

緩衝材とオーバーパックスの相互作用に関する 腐食挙動評価研究（ ）

（核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書）

2002年3月

鋼管計測株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2002

緩衝材とオーバーパックスの相互作用に関する
腐食挙動評価研究()
(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

鈴木 治雄*、畑 祐二*、島田 透*、山田 眞*

要 旨

昨年度に引き続き遠隔定置概念に基づく緩衝材の施工で生ずると考えられる隙間を模擬した室内要素試験を実施した。本年度は、試験水の pH および緩衝材の隙間幅をパラメータとした試験、および昨年度と同じ試験条件でさらに長時間の試験を実施し、オーバーパックスの腐食挙動に与える影響についてのデータを取得した。また、試験で取得したデータと、炭素鋼の腐食速度および腐食深さの測定結果に基づいて、緩衝材の隙間幅と環境条件が炭素鋼の腐食挙動に与える影響について検討した。その結果、隙間幅の腐食挙動への影響は小さいこと、また、環境条件の影響については、人工海水に比べて高 pH となるセメント飽和人工海水の方が、腐食速度が減少する傾向が認められた。

炭素鋼の腐食局在化の程度に関しては、昨年度取得したデータと合わせて、第2次取りまとめで用いたデータとの比較を行い、オーバーパックスの腐食寿命への影響について検討を実施した。その結果、平均腐食深さと最大孔食深さの比である孔食係数は、今回得られたいずれのデータも、種々の溶液中あるいは土壤中での従来データに比べ、同等または小さくなり、本試験で実施した緩衝材の隙間の幅、試験期間および試験水溶液の条件の範囲では、顕著な局部腐食は生じないことが分かった。

また、昨年度および本年度の成果をもとに、室内要素試験についての今後の課題、搬送定置装置への要求事項および大型試験実施の必要性を検討した。

本報告書は鋼管計測株式会社が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：環境保全・研究開発センター処分研究部処分バリア性能研究グループ

* 鋼管計測株式会社

Study on the corrosion behavior of the overpack material
in the buffer environment()
(Document Prepared by Other Institute, Based on the Contract)

Haruo Suzuki* , Yuji Hata* , Tohru Shimada* and Makoto Yamada*

Abstract

Laboratory scale test was conducted in order to investigate the corrosion behavior of carbon steel overpack material by simulating gaps between buffer materials, which are supposed to be generated when the buffer material is set in the disposal facility. Fifty-eight day tests were performed under various aqueous solutions in the buffer material by changing the pH of the solutions and the width of the gaps simulated. The longer period of 150 day test was also conducted, and the data on the corrosion behavior of the overpack carbon steel were obtained. Based on the test results such as corrosion rates, depth profiles, electrode potential etc. of the carbon steel test specimens, the corrosion behavior was discussed taking into account of the aqueous solution environment and the gap width of the buffer material.

As a test result, the influence of the gap width of the buffer material was very little and the higher pH condition of the aqueous solutions as being contact with cement gave the higher corrosion rate to the carbon steel than the ordinary seawater.

The extent of local corrosion in the present test was compared with those of the former reports. The result showed the extent of the local corrosion, a ratio of maximum and average depth, was not influenced by the width of the gap between buffer material or by the aqueous environment. All the ratios obtained in the present study were below or within the data band of the former data taken in the various aqueous conditions and natural soils, implying that the corrosion safety was preserved even when the gaps were generated between the buffer materials.

Furthermore, problems of the laboratory scale test and needs for a large scale test were also discussed.

This work was performed by Kokan Keisoku K.K. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Waste Technology Development Division, Geological Isolation Technology Section

* Kokan Keisoku K.K.

目 次

1 . はじめに.....	1
2 . 室内要素試験.....	2
2 . 1 試験方法	
2 . 1 . 1 供試材および緩衝材.....	3
2 . 1 . 2 試験装置.....	3
2 . 1 . 3 試験条件.....	3
2 . 1 . 4 試験溶液.....	3
2 . 1 . 5 測定項目	
(1)炭素鋼の自然電位測定.....	3
(2)緩衝材の酸化還元電位測定.....	4
(3)電極間の抵抗測定.....	4
(4)炭素鋼および緩衝材中の温度測定.....	4
(5)緩衝材の含水比測定.....	4
(6)試験後の炭素鋼および緩衝材の外観観察.....	5
(7)炭素鋼の腐食速度測定.....	5
(8)炭素鋼の腐食深さ分布の測定.....	5
(9)炭素鋼の腐食生成物の分析.....	5
(10)補足試験(溶液単独系における電気化学測定).....	6
2 . 2 試験結果	
2 . 2 . 1 炭素鋼の自然浸漬電位.....	7
2 . 2 . 2 緩衝材の酸化還元電位.....	7
2 . 2 . 3 電極間の抵抗値.....	8
2 . 2 . 4 炭素鋼および緩衝材中の温度.....	8
2 . 2 . 5 試験後の炭素鋼および緩衝材の外観.....	8
2 . 2 . 6 緩衝材の含水比.....	9
2 . 2 . 7 炭素鋼の腐食速度.....	9
2 . 2 . 8 炭素鋼表面粗さ.....	10
2 . 2 . 9 炭素鋼の腐食生成物.....	10
2 . 2 . 10 補足試験(溶液単独系における電気化学測定).....	11
3 . 室内要素試験データの解釈、課題の抽出および搬送定置への要求事項の検討...13	
3 . 1 炭素鋼オーバーパックの腐食挙動について.....	13

3 . 2 炭素鋼の自然浸漬電位と緩衝材中の金、白金および塩化銀の電位について...	14
3 . 3 室内要素試験についての今後の課題.....	14
3 . 4 搬送定置への要求事項および大型試験実施の必要性についての検討.....	16
4 . おわりに.....	17
参考文献	18

表 目 次

表 2 . 1 - 1	供試材の成分.....	19
表 2 . 1 - 2	緩衝材の加工条件.....	19
表 2 . 1 - 3	緩衝材に加工を施した酸化還元電位電極および熱電対用の 孔位置と深さ	20
表 2 . 1 - 4	試験装置の仕様と各部の名称.....	21
表 2 . 1 - 5	腐食試験条件 (1)	22
表 2 . 1 - 6	腐食試験条件 (2)	22
表 2 . 1 - 7	試験溶液の pH および導電率測定結果.....	22
表 2 . 2 - 1	緩衝材中の電極と参照電極間の電気抵抗測定結果.....	23
表 2 . 2 - 2	全電極間の電気抵抗測定結果.....	24
表 2 . 2 - 3	緩衝材の含水比測定結果.....	25
表 2 . 2 - 4	炭素鋼の腐食速度測定結果.....	26
表 2 . 2 - 5	試験後の炭素鋼の腐食深さ分布測定結果.....	26
表 2 . 2 - 6	試験後の炭素鋼に発生した腐食生成物の分析結果.....	27
表 2 . 2 - 7	炭素鋼の自然浸漬電位測定結果.....	27

目 次

図 2 . 1 - 1	緩衝材の含水比測定用試料採取位置.....	28
図 2 . 2 - 1	炭素鋼の自然電位の経時変化.....	29
図 2 . 2 - 2	酸化還元電位（金電極）の経時変化（No. 1、電極 No. 1 ~ 5）.....	30
図 2 . 2 - 3	酸化還元電位（金電極）の経時変化（No. 1、電極 No. 6 ~ 9）.....	31
図 2 . 2 - 4	酸化還元電位（金電極）の経時変化（No. 3、電極 No. 1 ~ 5）.....	32
図 2 . 2 - 5	酸化還元電位（金電極）の経時変化（No. 3、電極 No. 6 ~ 9）.....	33
図 2 . 2 - 6	酸化還元電位（金電極）の経時変化（No. 5、電極 No. 1 ~ 5）.....	34
図 2 . 2 - 7	酸化還元電位（金電極）の経時変化（No. 5、電極 No. 6 ~ 9）.....	35
図 2 . 2 - 8	酸化還元電位（白金および塩化銀電極）の経時変化 （No. 7、電極 No. 1 ~ 5）.....	36
図 2 . 2 - 9	酸化還元電位（白金電極）の経時変化（No. 7、電極 No. 6 ~ 9）...37	
図 2 . 2 - 10	酸化還元電位（白金および塩化銀電極）の経時変化 （No. 9、電極 No. 1 ~ 5）.....	38
図 2 . 2 - 11	酸化還元電位（白金電極）の経時変化（No. 9、電極 No. 6 ~ 9）...39	
図 2 . 2 - 12	炭素鋼および緩衝材中の温度の経時変化（No. 1）.....	40
図 2 . 2 - 13	炭素鋼および緩衝材中の温度の経時変化（No. 3）.....	41
図 2 . 2 - 14	炭素鋼および緩衝材中の温度の経時変化（No. 5）.....	42
図 2 . 2 - 15	炭素鋼および緩衝材中の温度の経時変化（No. 7）.....	43
図 2 . 2 - 16	炭素鋼および緩衝材中の温度の経時変化（No. 9）.....	44
図 2 . 2 - 17	炭素鋼中の温度の経時変化（No. 2 , 4 , 6 , 8 , 10）.....	45
図 2 . 2 - 18	炭素鋼の表面粗さ測定結果（No. 1）.....	46
図 2 . 2 - 19	炭素鋼の表面粗さ測定結果（No. 2）.....	47
図 2 . 2 - 20	炭素鋼の表面粗さ測定結果（No. 3）.....	48
図 2 . 2 - 21	炭素鋼の表面粗さ測定結果（No. 4）.....	49
図 2 . 2 - 22	炭素鋼の表面粗さ測定結果（No. 5）.....	50
図 2 . 2 - 23	炭素鋼の表面粗さ測定結果（No. 6）.....	51
図 2 . 2 - 24	炭素鋼の表面粗さ測定結果（No. 7）.....	52
図 2 . 2 - 25	炭素鋼の表面粗さ測定結果（No. 8）.....	53
図 2 . 2 - 26	炭素鋼の表面粗さ測定結果（No. 9）.....	54
図 2 . 2 - 27	炭素鋼の表面粗さ測定結果（No.10）.....	55
図 2 . 2 - 28	No. 1 の付着物から得られた EDX スペクトル.....	56
図 2 . 2 - 29	No. 2 の付着物から得られた EDX スペクトル.....	57

図 2 . 2 - 30	No. 5 の付着物から得られた EDX スペクトル.....	58
図 2 . 2 - 31	No. 6 の付着物から得られた EDX スペクトル.....	59
図 2 . 2 - 32	No. 7 の付着物から得られた EDX スペクトル	60
図 2 . 2 - 33	No. 8 の付着物から得られた EDX スペクトル	61
図 2 . 2 - 34	No. 9 の付着物から得られた EDX スペクトル	62
図 2 . 2 - 35	No. 10 の付着物から得られた EDX スペクトル.....	63
図 2 . 2 - 36	No. 1 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの 照合結果	64
図 2 . 2 - 37	No. 2 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの 照合結果	65
図 2 . 2 - 38	No. 5 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの 照合結果	66
図 2 . 2 - 39	No. 6 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの 照合結果	67
図 2 . 2 - 40	No. 7 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの 照合結果	68
図 2 . 2 - 41	No. 8 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの 照合結果	69
図 2 . 2 - 42	No. 9 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの 照合結果	70
図 2 . 2 - 43	No. 10 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの 照合結果	71
図 2 . 2 - 44	SiO ₂ (Quartz) , Na _{0.3} Al ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ 2H ₂ O (Beidellite) および CaSO ₄ (Anhydrite) の ICDD 回折パターン.....	72
図 2 . 2 - 45	(Ca, Ns)(SiAl) ₄ O ₈ (Anorthite) と (ZnCu) ₂ Al(OH) ₆ (SO ₄) _{0.5} 3H ₂ O (Woodwardite) の ICDD 回折パターン	73
図 2 . 2 - 46	NaCl (Halite) と Fe ₃ O ₄ (Magnetite) の ICDD 回折パターン	74
図 2 . 2 - 47	Ca _{0.2} (AlMg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ 4H ₂ O (Montmorillonite) と CaSO ₄ 0.5H ₂ O (Bassanite) の ICDD 回折パターン	75
図 2 . 2 - 48	人工海水中の酸化還元電位測定結果 (1)	76
図 2 . 2 - 49	人工海水中の酸化還元電位測定結果 (2)	77
図 2 . 2 - 50	炭素鋼の自然電位の経時変化 (大気開放)	78
図 2 . 2 - 51	炭素鋼の自然電位の経時変化 (窒素飽和)	79
図 3 . 1 - 1	低溶存酸素環境下での炭素鋼の平均腐食速度の経時変化	80
図 3 . 1 - 2	初期隙間幅と平均腐食深さおよび孔食係数の関係	81

図 3 . 1 - 3	平均腐食深さと孔食係数の関係	82
図 3 . 2 - 1	鉄の電位 - pH 線図	83

写 真 目 次

写真 2 . 1 - 1	試験前の緩衝材の外観 (No. 1)	84
写真 2 . 1 - 2	試験前の緩衝材の外観 (No. 2)	84
写真 2 . 1 - 3	試験前の緩衝材の外観 (No. 3)	85
写真 2 . 1 - 4	試験前の緩衝材の外観 (No. 4)	85
写真 2 . 1 - 5	試験前の緩衝材の外観 (No. 5)	86
写真 2 . 1 - 6	試験前の緩衝材の外観 (No. 6)	86
写真 2 . 1 - 7	試験前の緩衝材の外観 (No. 7)	87
写真 2 . 1 - 8	試験前の緩衝材の外観 (No. 8)	87
写真 2 . 1 - 9	試験前の緩衝材の外観 (No. 9)	88
写真 2 . 1 - 10	試験前の緩衝材の外観 (No.10)	88
写真 2 . 1 - 11	試験中の試験装置の状況	89
写真 2 . 2 - 1	試験後 (解体直後) の緩衝材および炭素鋼の外観 (No. 1)	90
写真 2 . 2 - 2	試験後 (解体直後) の緩衝材および炭素鋼の外観 (No. 2)	91
写真 2 . 2 - 3	試験後 (解体直後) の緩衝材および炭素鋼の外観 (No. 3)	92
写真 2 . 2 - 4	試験後 (解体直後) の緩衝材および炭素鋼の外観 (No. 4)	93
写真 2 . 2 - 5	試験後 (解体直後) の緩衝材および炭素鋼の外観 (No. 5)	94
写真 2 . 2 - 6	試験後 (解体直後) の緩衝材および炭素鋼の外観 (No. 6)	95
写真 2 . 2 - 7	試験後 (解体直後) の緩衝材および炭素鋼の外観 (No. 7)	96
写真 2 . 2 - 8	試験後 (解体直後) の緩衝材および炭素鋼の外観 (No. 8)	97
写真 2 . 2 - 9	試験後 (解体直後) の緩衝材および炭素鋼の外観 (No. 9)	98
写真 2 . 2 - 10	試験後 (解体直後) の緩衝材および炭素鋼の外観 (No.10)	99
写真 2 . 2 - 11	試験後の炭素鋼の外観 (No. 1)	100
写真 2 . 2 - 12	試験後の炭素鋼の外観 (No. 2)	101
写真 2 . 2 - 13	試験後の炭素鋼の外観 (No. 3)	102
写真 2 . 2 - 14	試験後の炭素鋼の外観 (No. 4)	103
写真 2 . 2 - 15	試験後の炭素鋼の外観 (No. 5)	104
写真 2 . 2 - 16	試験後の炭素鋼の外観 (No. 6)	105
写真 2 . 2 - 17	試験後の炭素鋼の外観 (No. 7)	106
写真 2 . 2 - 18	試験後の炭素鋼の外観 (No. 8)	107
写真 2 . 2 - 19	試験後の炭素鋼の外観 (No. 9)	108
写真 2 . 2 - 20	試験後の炭素鋼の外観 (No.10)	109
写真 2 . 2 - 21	試験後の炭素鋼の拡大観察結果 (No.1)	110
写真 2 . 2 - 22	試験後の炭素鋼の拡大観察結果 (No.2)	113

1. はじめに

実岩盤条件下における工学規模の人工バリアの挙動を評価するため、現在、幌延深地層研究センターにおける原位置試験の中で定置精度確認試験が計画されており、そこで用いる緩衝材の仕様への制限等に関する知見が必要となっている。

高レベル放射性廃棄物地層処分において、人工バリアの健全性評価のひとつとして、オーバーパックスの腐食挙動がある。「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ」¹⁾ (以下「第2次取りまとめ」) で示された遠隔定置概念に基づく緩衝材の施工技術では、定置初期にはオーバーパックスと緩衝材は全面で接触しているわけではなく、部分的に緩衝材の接触していない隙間部がある。このような隙間はいずれ膨潤した緩衝材で充填され、オーバーパックスは全面で緩衝材と密着すると考えられる。しかし、この全面密着までの過程や密着の不備により隙間が残るような場合には、オーバーパックスの腐食挙動に何らかの影響が生ずる可能性がある。

このような影響を理解・評価するため、遠隔定置概念に基づく緩衝材の施工で生ずると考えられる隙間を模擬した室内要素試験を昨年度から実施している。昨年度の研究²⁾により、隙間の形状による腐食の発生状況の基礎データを取得した。

本年度は、試験水の pH および緩衝材の隙間幅をパラメータとした試験および昨年度と同じ試験環境条件で試験期間を長くとした試験を実施し、オーバーパックスの腐食挙動への影響を把握する。さらに室内要素試験で得られたデータをもとに、隙間の存在によるオーバーパックスの腐食挙動への影響を評価するとともに、定置装置に対する要求事項についての検討を行う。

2. 室内要素試験

昨年度製作した6台の試験装置を用いて、室内要素試験を実施した。昨年度の試験と同様に、緩衝材はサイクル機構殿からのご支給材を用い、オーバーパックを模擬した炭素鋼は、加熱温度90に加熱して試験を行った。供給水の組成は昨年度用いた人工海水に加え、0.1M NaHCO₃、普通セメントと人工海水の平衡水（以後、普通セメント+人工海水）および低アルカリ性セメントと人工海水の平衡水（以後、低アルカリ性セメント+人工海水）の計4種類とした。隙間設定条件は、幅5mmとしたが、人工海水については10mmの条件でも実施した。なお、本試験では、隙間部分にガラスフィルターを設置しなかった。試験中は、炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化を測定するとともに緩衝材中の酸化還元電位、温度分布とその経時変化を測定した。

炭素鋼はセル金属部および各電極と絶縁構造になるように設置し、自然浸漬電位の測定を行った。緩衝材の酸化還元電位測定は、昨年度の試験では白金電極のみしか用いなかったが、今回の試験では、一部の試験において金および塩化銀電極を試みた。酸化還元電位の測定箇所は全部で9箇所とした。また、炭素鋼および緩衝材中の上部、下部のそれぞれ2箇所について温度測定を実施した。

試験期間は60および150日間とし、その後、すべての炭素鋼試験片を取り出し、腐食生成物の分析、平均腐食速度、腐食深さ分布の測定を行った。腐食生成物の分析はX線回折により、平均腐食速度は炭素鋼の腐食減量により、そして腐食深さ分布の測定は表面粗さ計を用いて行った。

また、緩衝材中の酸化還元電位および温度分布測定を実施した試料については緩衝材のサンプルを複数ポイントから取り出し、含水比を測定した。緩衝材サンプルの取り出しにあたっては、緩衝材が乾燥しないように、温度が十分に下がった後にセルから取り出し、所定の位置からサンプリングを行った。

以下に試験方法についての詳細を示す。

2.1 試験方法

2.1.1 供試材

オーバーパックを模擬した炭素鋼腐食試験片には、JIS G 3106 SM400B(板厚 16mm) (以下炭素鋼)の供試材を用いた。化学成分(ミルシート値)を表 2.1-1 に示す。試験片は、226 × 9 t (mm)の寸法とし、試料表面はエメリー紙#800 番仕上げとした。また、温度測定および温度制御用シース熱電対を挿入するため、試験片板厚中心に 3.4mm の孔あけ加工を施した。緩衝材と接する腐食試験対象部分の寸法は、直径が 147mm、腐食試験対象面積は 169.6cm²とした。

2.1.2 緩衝材

試験に用いた緩衝材(サイクル機構殿よりのご支給材)は、乾燥密度 1.8Mgm⁻³の 70%ベントナイト - 30%ケイ砂混合体である。寸法は、146mm × 50mmである。緩衝材については、半割りおよび隙間加工、酸化還元電位測定用の電極および熱電対を挿入する 1.2mm の孔あけ加工をそれぞれ施した。緩衝材の加工仕様を表 2.1-2、酸化還元電位電極用の孔位置および深さを表 2.1-3、試験前に緩衝材をセルに装着した状況を写真 2.1-1 ~ 写真 2.1-10 に示す。

2.1.3 試験装置

昨年度の試験で製作・使用した試験装置を用いた。試験装置の仕様と各部の名称を表 2.1-4 に示す。また、試験中の装置の外観を写真 2.1-11 に示す。

2.1.4 試験条件

主な試験条件を表 2.1-5 および表 2.1-6 に示す。

2.1.5 試験溶液

人工海水、0.1M NaHCO₃、普通セメント+人工海水および低アルカリ性セメント+人工海水の 4 種類をそれぞれ作製した。普通セメント+人工海水および低アルカリ性セメント+人工海水は、細かく砕いて粉末にしたセメントを人工海水に約 10 日間浸した後、上澄み液をろ過してそれぞれ作製した。作製した各溶液のpHおよび導電率を表 2.1-7 に示す。

2.1.6 測定項目

以下に測定項目を記す。

(1) 炭素鋼の自然浸漬電位測定

試験No. 1、3、5、7、9 について、炭素鋼の自然浸漬電位測定を実施した。ヒーター加熱により、炭素鋼の温度が 90 に達した時点で、溶液注入口から所定の試験溶液をゆっくりと注入し、リザーブタンク(100m l)を満たすようにした。この時点を測定開始とし、電位差計(北

斗電工製 HA151、入力インピーダンス： $>10^{10}$)を用いて試験期間終了まで、それぞれの電位を記録した。参照電極は、試験装置の上部から塩橋により接続した同一の参照電極（Ag/AgCl飽和KCl）を用いた。なお、自然浸漬電位の記録は、電位差計からの出力をデータロガー（キーエンス社製 NR1000）により取得した。

（2）緩衝材の酸化還元電位測定

試験 No. 1、3、5、7、9 について、いくつかの酸化還元電位測定用の電極を用い（表 2.1 - 6）緩衝材中の酸化還元電位測定を行った。測定位置は前掲の表 2.1 - 3 を参照されたい。緩衝材中の高さ方向および中心からの距離方向に 9 箇所における酸化還元電位測定を実施した。電極は、0.6mm のワイヤーを 0.2mm 厚みのテフロンチューブでコーティングし、先端を 3mm 露出したものを用いた。いずれも、試験装置の外部に塩橋により接続した同一の参照電極（Ag/AgCl 飽和 KCl）を用い、ポテンショスタットにより電位差を測定した。測定は、炭素鋼の自然浸漬電位を含めて全部で 10 個の電極について、測定時の干渉を防ぐために、1 系統ずつ順番に測定できるようにプログラムされた自動計測装置を用いて実施した。測定間隔は 20 分とした。なお、No. 1、No. 3 および No. 5 については、1200 時間までは手動により 1 日に 3 回測定し電位差計の値を読み取った。それ以後は自動計測装置を用いた。

（3）炭素鋼および電極間の抵抗測定

試験 No. 1、3、5、7、9 について、緩衝材中の酸化還元電位電極、炭素鋼および参照電極間の抵抗をテスターでそれぞれ測定した。なお、測定は試験終了直後に行った。以下に測定組合せを示す。

- ・酸化還元電位電極および炭素鋼と参照電極
- ・緩衝材中の酸化還元電位電極および炭素鋼と溶液注入口に浸漬した金もしくは白金電極
- ・酸化還元電位電極全ての組合せ

（4）炭素鋼および緩衝材中の温度測定

全 10 セルのうち、試験 No. 1、3、5、7、9 は、炭素鋼および緩衝材中の上部、下部 2 の箇所、残りの No. 2、4、6、8 は、炭素鋼中のみの温度測定をそれぞれ実施した。測定は、緩衝材中が 1.2mm、炭素鋼中が 3mm のシース熱電対をそれぞれ用いて、自然浸漬電位測定の場合と同様に、ヒーターコントローラーから出力された熱電対の温度データを、データロガーにより採取して行った。

（5）緩衝材の含水比測定

No. 1、3、5、7、9 について、緩衝材の含水率測定を実施した。試験終了後、緩衝材の中心部から外周側にかけて 18 箇所（ $n = 2 \times 9$ 箇所）の位置から四角状のサンプルを切り出して

重量を測定した。採取位置を図 2 . 1 - 1 に示す。その後、切り出した緩衝材サンプルを炉に入れて、110 で 24 時間乾燥処理を行った。取り出し後、約 2 時間大気中で放冷して室温に達してから重量を測定し、乾燥前の重量と比較して、含水比を求めた（土質試験法：JSF T121）。含水比の算出方法を以下に示す。

$$\text{含水比}(\%) = \{(A - B) / B\} \times 100$$

A：乾燥前重量（g）

B：乾燥後重量（g）

なお、試験No. 3 の 0.1M NaHCO₃水溶液のケースについては、緩衝材の高さの約 1 / 2 より下の部分では水溶液の浸潤がほとんど見られず、サンプリング時に供試体全体が上下部分に分離したため、上部と下部についての測定とした。

（ 6 ） 試験後の炭素鋼および緩衝材の外観観察

試験後の緩衝材および炭素鋼試験片の外観観察を行った。

（ 7 ） 炭素鋼の腐食速度測定

炭素鋼の腐食速度測定は、全ての試験片について実施した。試験終了後、炭素鋼試験片に付着していた緩衝材を取り除き、ASTM に記載されるクエン酸ニアンモニウム水溶液中（ASTM G1 C.3.4）で除錆を行った後重量測定を行い、試験前後の重量差から腐食速度を算出した。

（ 8 ） 炭素鋼の腐食深さ分布の測定

全ての試験片について、試験終了後、表面に付着した腐食生成物を除去した後、粗さ測定計（エスポレシジョン ペルトメーター C5D）を用いて、腐食深さ分布の測定を行った。

（ 9 ） 炭素鋼の腐食生成物の分析

試験終了後、表面に付着した腐食生成物を採取して分析を行った。炭素鋼の腐食生成物の採取は、全ての試験片について実施した。しかしながら、採取された腐食生成物は昨年度と同様、微量であった。なお、試料 No.3 および 4 については、分析可能な量が採取できなかった。

以下に測定条件を示す。

(a) 走査型電子顕微鏡（SEM - EDX）による付着物の定性分析

試料調製：粉碎混合した試料を、C テープに圧着した。

装 置：日本電子製 JSM-840A（SEM）、OXFORD 製 Link ISIS（EDX）

測定条件：加速電圧 15 kV、照射電流 3×10^{-10} A

(b) X 線回折による付着物の同定

試料調製：粉碎混合した。

装 置：Philips 社製 X'Pert-MPD

線 源：Cu K α 、管電圧×管電流 40 kV×50 mA

(10) 補足試験（溶液単独系における電気化学測定）

室内要素試験で実施した、緩衝材中の酸化還元電位および緩衝材と接触した炭素鋼の浸漬電位の測定結果と比較するために、溶液単独系において同様の測定を行った。以下に試験方法を示す。

(a) 人工海水中の酸化還元電位測定

室内要素試験で用いた人工海水に対して、単独溶液中における酸化還元電位を測定した。試料は、10l×10w×0.1t(mm)に切り出した金および白金を旗型電極にしたものを用いた。測定は、25℃における大気開放下（空気飽和）の人工海水中に、浸漬電位が安定するまで、金電極は約20時間、白金電極は約2時間それぞれ浸漬した。その後、それぞれ窒素ガスを20時間通気して飽和させた後に、ガラスセルの蓋を開放して空気飽和するまで行った。この間の溶存酸素濃度（DO）および浸漬電位（酸化還元電位）の経時変化を測定してDOと浸漬電位の関係を調べた。

(b) 炭素鋼の自然浸漬電位測定（溶液単独系）

室内要素試験で実施した4種類の試験溶液の窒素飽和および空気飽和雰囲気における炭素鋼の自然浸漬電位測定を行った。試料は、10l×10w×0.1t(mm)に切り出した炭素鋼を試験面である一面のみを露出させ、その他の全面をエポキシ系樹脂で被覆した埋め込み型電極を用いた。試験は、窒素および空気飽和した各溶液中に、試料電極を浸漬して、90℃において約72時間、自然浸漬電位の経時変化測定を行った。試料表面は、浸漬試験直前に研磨した。

2.2 試験結果

2.2.1 炭素鋼の自然浸漬電位

炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化を図2.2-1に示す。人工海水における隙間幅5mmのケース(No.1)では、試験開始直後は0~200mV vs Ag/AgClであるが、試験時間の経過とともに低くなり、200h程度で約-720mVまで卑化した。その後、緩やかに上昇して2500hを超える頃には-650mVまで貴化し、試験期間終了までその電位で安定した。隙間幅10mmのケースでは、電位は試験開始直後から約-720mVの安定した電位を示した。200hから1400hの領域では、時間経過にともなう挙動は隙間幅5mmのケースと同様の傾向であった。

低アルカリ性セメント+人工海水のケースでは、開始直後は0V付近であったが、約500hには、-0.72Vまで卑化し、そのまま安定し、人工海水のケースと同様の傾向を示した。

一方、0.1M NaHCO₃では、開始直後に-600mV付近まで卑化した。200hあたりで、約-200mVまで貴化した。その後は、電位の上昇と下降を繰り返し、1200hを超えるあたりでは-400mV付近の値を示した。普通セメント+人工海水のケースでは、試験開始から比較的短時間で、約-900mVまで達したが、その後は、徐々に卑化し、約700hでは-1200mV付近まで達して安定した。これらふたつのケースは、緩衝材の含水比が他のケースに比べて非常に低くなっており(後述)本来の電位を示していない可能性が高いと考えられる。因みに、補足試験として実施した溶液単独系の試験(後述)では、0.1M NaHCO₃水溶液の場合、炭素鋼の浸漬電位は約-200mV、また、その他の人工海水、普通セメント+人工海水および低アルカリ性セメント+人工海水の3ケースについては、いずれも約-720mVの値を示す結果が得られている。この電位は、SHEでは約-520mVに相当する。

2.2.2 緩衝材の酸化還元電位

緩衝材の酸化還元電位の経時変化を図2.2-2~図2.2-11に示す。2種類の隙間設定条件において、電極の位置について、隙間表面からの距離を変化させたもの(緩衝材の径方向:電極No.1~5)と炭素鋼からの距離を変化させたもの(緩衝材の高さ方向:電極No.6~9)を分けて図示してある。

試験No.3(0.1M NaHCO₃)および試験No.7(普通セメント+人工海水)のケースについては、緩衝材の含水比が他のケースに比べて非常に低くなっており(後述)本来の電位を示していない可能性が高いと考えられるため、ここでの議論からは除外した。

金電極を用いた試験No.1(人工海水、隙間5mm)とNo.3(人工海水、隙間10mm)の場合は、図2.2-2、3および図2.2-6、7に示すように、試験時間に伴う変化は無く、-250~100mVの範囲の電位が測定された。一方、白金電極(1本のみ塩化銀電極)を用いた試験No.9では、白金電極の電位は、全体として400hまでにかけて一旦低下し、その後上昇していくという、昨年度の白金電極を用いた試験と同様の傾向が認められた。塩化銀電極(電極No.3)の電位については、100mV程度から-50mVの値まで、試験時間とともに徐々に減少していく傾向であった。

いずれの電極の場合においても、隙間表面からの距離に関しては、電位の系統的变化は認められなかったが、炭素鋼からの距離については、一番近い(電極 No.9)のデータはその他のものに比べて電位が低くなる傾向が認められた。この傾向は昨年度の試験と同様の結果であった。

2.2.3 電極間の抵抗値

電極間の抵抗値測定の結果を表 2.2-1 および表 2.2-2 に示す。試験 No.9 を除いて、参照電極と各電極間の抵抗値は $10^1 M$ オータであり、試験条件ならびに電極間の距離依存性は認められなかった。また、参照電極と炭素鋼との間の抵抗値も $10^1 M$ のオータとなり、金および白金電極と同様の値を示した。試験 No.9 の値が高くなった理由は不明である。一方、金あるいは白金電極間の抵抗値は $10^{-1} \sim 10^0 M$ オータであり、これについても系統的な依存性は認められなかった。

各電位の測定誤差は、セルの内部抵抗 R_1 、エレクトロメータの入力抵抗を R_2 とすると、測定誤差 $E(\%)$ は、 $E(\%) = R_1 / (R_1 + R_2)$ となる。 $R_2 > 10^{10}$ であるから、炭素鋼自然電位および酸化還元電位に相当する金、白金電極の電位については、 $E(\%) < 0.1\%$ となり、いずれも問題にならない測定誤差のレベルと判断される。

2.2.4 炭素鋼および緩衝材中の温度

炭素鋼および緩衝材中の温度の経時変化を図 2.2-12 ~ 図 2.2-17 に示す。いずれの試験も、炭素鋼の温度はほぼ安定して $90^\circ C$ に保持されていた。緩衝材の温度についても特に大きな変動は認められなかった。試験条件にかかわらず、試験開始後(液注入後)約 400h 以上ではいずれの温度分布もほぼ定常状態となった。このとき、炭素鋼に近い緩衝材の下側(炭素鋼から 11mm 上)の温度は $85 \sim 88^\circ C$ 、緩衝材の上側(炭素鋼から 38mm 上)の温度は $76 \sim 79^\circ C$ であった。

2.2.5 試験後の炭素鋼および緩衝材の外観

試験終了後セルを開放した直後の緩衝材および炭素鋼試験片の外観を写真 2.2-1 ~ 写真 2.2-10 にそれぞれ示す。試験セル開放直後においては、緩衝材の上面はいずれの試料とも均一に濡れている状況であった。また、いずれの試験においても、緩衝材の上面は隙間がほぼ閉じている状態であった。しかし下面側については、隙間が残っているケースもあった。特に、 $0.1M NaHCO_3$ 水溶液のケース(試験 No. 3、4)では、水溶液が浸透しているのは緩衝材の厚みの半分程度で、目視観察では、下面側はほとんど濡れていない状態であり、下面側の隙間はほとんど閉じずに残っていた。また、人工海水 + 普通セメントのケース(試験 No. 7、8)でも、下面側近傍は濡れていない状態であり、隙間は残っていたと観察された。次に、人工海水のケースでは、隙間幅 10mm の場合は、5mm の時に比べると下面側の隙間は完全に閉じていない状態が見受けられた。人工海水(試験 No. 1、2)および人工海水 + 低アルカリ性セメント(試験 No. 9、10)のケースについては、隙間は概ね閉じていたと判断された。

試験セル開放直後の炭素鋼の状況に関しては、人工海水のケース（試験No. 1、2、5、6）では、炭素鋼に緩衝材が付着しており、炭素鋼と緩衝材下面の接触していた部分は黒緑色を、また、隙間部分は黒褐色を呈していた。低アルカリ性セメント+人工海水（試験No. 9、10）のケースも同様の状態であった。普通セメント+人工海水（試験No. 7、8）のケースでは、炭素鋼の付着物は黒褐色を呈していた。一方、0.1M NaHCO₃水溶液のケース（試験No. 3、4）では、炭素鋼の表面状態は、隙間部分には黒褐色の腐食生成物が観察され、それ以外の大部分の領域は変色が観察されたが、試験片の機械加工跡が残っており、ほとんど腐食を生じていなかった。また、緩衝材が濡れていなかったため、炭素鋼に緩衝材は付着していなかった。

付着していた緩衝材を除去した後の除錆前後における炭素鋼試験片外観を写真2.2-11～写真2.2-20にそれぞれ示す。人工海水（試験No. 1、2、5、6）および低アルカリ性セメント+人工海水（試験No. 9、10）のケースでは、炭素鋼試験片は、隙間部に相当する位置では試験片の機械加工跡が残っており、腐食が発生していなく、緩衝材と接していた部分で腐食がみられた。これは昨年度得られた結果と同様の傾向である。腐食生成物の色は、おおむね黒緑色を呈していた。普通セメント+人工海水（試験No. 7、8）のケースでも同様の傾向であった。一方、0.1M NaHCO₃水溶液のケース（試験No. 3、4）では、上述したように、炭素鋼の表面は、ほとんど腐食を生じていなかった。

除錆後の試験片観察では、いずれの試験片においても孔食等の局部腐食は認められなかった。ただし、長時間の人工海水試験（試験No. 1、2）においては、他の試験片に比べて顕著な腐食部分が観察されたので、その部分を拡大して写真2.2-21および写真2.2-22に示す。

なお、いずれの試験片も、セル内側面と接する円周上の部分には、腐食が観察されたが、これは、試験初期の段階で、緩衝材とセル内側面との間の隙間から浸透した水溶液に起因した腐食であると考えられる。

2.2.6 緩衝材の含水比

緩衝材の含水比測定の結果を表2.2-3に示す。150日間および60日間での人工海水（試験No. 1、5）では、試験期間を問わず含水比は、ともに15～25%であった。また、低アルカリ性セメント+人工海水（試験No. 9）においては16～22%であった。緩衝材の中心から外周側への分布については、採取位置による違いは顕著には認められなかったが、緩衝材の上下方向では、上部の方が含水比が高くなる傾向が認められた。

この傾向は、0.1M NaHCO₃（試験No. 3）および普通セメント+人工海水（試験No. 7）の場合について顕著となり、緩衝材の上部が17～20%であるのに対し、下部が8%程度であり、上下部に大きな差が認められた。緩衝材製作時の含水比（7%）を考慮すると、下部では含水比がほとんど変化していない結果であった。ちなみに、飽和状態での含水比は25%程度である。

2.2.7 炭素鋼の腐食速度

炭素鋼試験片の腐食減量を測定し、各試験での平均腐食速度を求めた結果を表2.2-4に

示す。参考として昨年度のデータも掲載した。腐食試験面積は 169.6cm^2 、また炭素鋼の比重は 7.8 とした。人工海水、隙間幅 10mm のケースでは、試験期間 60 日の平均腐食速度は $0.07 \sim 0.08\text{mm/year}$ の範囲となり、昨年度の隙間幅 5mm で試験期間 58 日のケースと同等の腐食速度となり、隙間幅の影響は認められなかった。また、試験時間の影響については、長時間条件のほうが平均腐食速度は小さくなる傾向が認められた。

一方、緩衝材下側まで試験水溶液の浸透が見られなかった 0.1M NaHCO_3 のケースでは、腐食速度は更に小さくなり、 $0.04 \sim 0.05\text{mm/year}$ であった。また、同様に試験水溶液の浸透の大きくなかった普通セメント + 人工海水のケースでは、 $0.03 \sim 0.04\text{mm/year}$ の平均腐食速度となった。低アルカリ性セメント + 人工海水のケースでは、腐食速度は $0.06 \sim 0.07\text{mm/year}$ となり、人工海水のケースに近い値となった。以上の結果から、平均腐食速度は、いずれのケースについても 0.1mm/year 以下の小さい腐食速度となっている。

2.2.8 炭素鋼の腐食深さ分布

試験後の炭素鋼の表面粗さ測定結果を図 2.2-18 ~ 図 2.2-27 に示す。図に示したのは、試料中心部 $50 \times 50\text{mm}$ の範囲における表面プロファイルを測定した結果である。図から分かるように、隙間の位置に相当する場所では腐食による侵食が起きておらず、隙間近傍の緩衝材と接していた部分に腐食による侵食が認められた。この傾向は昨年度の結果と同様である。ただし、 0.1M NaHCO_3 (試験No.3、4) と普通セメント + 人工海水のケース (No.7、8) については、腐食による表面のプロファイルは非常に小さかった。緩衝材と接している部分は、全体的に不規則な凹凸を示していたが、局部腐食は観察されなかった。

測定データの中での最大深さを最大腐食深さとし、それを平均腐食深さで除した値を孔食係数として求めた。その結果を表 2.2-5 に示す。平均腐食深さは試験片の重量減少より計算により求めた。参考として昨年度のデータも掲載した。

2.2.9 炭素鋼の腐食生成物

炭素鋼の腐食生成物の分析結果を表 2.2-6 に示す。

(a) 形態観察および定性分析結果

図 2.2-28 ~ 図 2.2-35 に、試料から得られた EDX スペクトルをそれぞれ示す。図の横軸は、特性 X 線のエネルギー (keV) を、縦軸は、その強度 (cps) を表わしている。いずれの試料からも、主に Si、O が、このほかに Al、C、Na、Mg、S、Cl、K、Ca、Fe が検出された。

(b) X 線回折結果

図 2.2-36 ~ 図 2.2-43 に試料から得られた X 線回折パターンと、ICDD データベースにより検索された化合物のパターン (図 2.2-44 ~ 47) との照合結果を示した。なお、横軸は回折角 (deg) を、縦軸は X 線強度 (cps) を表わしている。

試料から得られたピークは、 SiO_2 (Quartz ICDD番号 46-1045)、 $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ (Beidellite ICDD番号 43-688)、 CaSO_4 (Anhydrite ICDD番号 37-1496)、 $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ (Anorthite ICDD番号 41-1481)、 $(\text{Zn},\text{Cu})_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_{0.5}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Woodwardite ICDD番号 45-690) にそれぞれ帰属された。この他に $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Montmorillonite ICDD番号 13-135)、 $\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Montmorillonite ICDD番号 29-1498) も存在している可能性がある。このほかに、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite ICDD番号 33-664) が存在する可能性がある。ただし、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は $\alpha\text{-FeOOH}$ が約 200 程度の加熱を受けて 2 次的に形成される場合を除いては、生成し難い鉄化合物とされている³⁾。したがって、本試験条件では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は生成しないとされているが²⁾、オーバーパックの腐食生成物として存在した可能性については、本試験結果からははっきりとは言えない。

2. 2. 10 補足試験 (溶液単独系における電気化学測定)

(a) 人工海水中の酸化還元電位

人工海水中での白金および金電極についての酸化還元電位測定結果を図 2. 2 - 48 に示す。白金電極については、大気開放状態の人工海水中での初期浸漬電位は約 230mV vs Ag/AgCl であり、60 分後に 280mV vs Ag/AgCl となりほぼ安定したため、100 分後に窒素による通気を開始した。通気開始直前に溶存酸素メータを用いて測定した溶存酸素量 (DO) は約 6.5mg/l であった。約 20 時間の通気を行った後の DO は 0.1mg/l 以下、電位は約 150mV vs Ag/AgCl であった。その後試験溶液を大気開放し、電位と溶存酸素量の経時変化を測定した。電位および DO とともに時間とともに上昇し、70 時間後にはほぼ初期状態に戻る結果が得られた。ただし、電位については初期に安定した値に比べて、20mV vs Ag/AgCl 程度高い値となった。

一方、金電極については、初期浸漬電位は約 340mV であったが、浸漬時間とともに卑化していく現象が認められた。この原因については不明であるが、繰り返し試験の結果でも同様の現象が得られた。浸漬 22 時間後に約 80mV vs Ag/AgCl の電位でほぼ安定したことから、窒素通気を開始した。このときの DO は同じく 6.5mg/l であった。約 20 時間の窒素通気後試験溶液を大気開放し、電位と溶存酸素量の経時変化を測定した。このときの DO は 0.1mg/l 以下、電位は約 20mV vs Ag/AgCl であった。大気解放後、電位および DO とともに時間とともに上昇し、70 時間後にはほぼ初期状態に戻る結果が得られた。ただし、電位については、白金とは逆に、初期に安定した値に比べて、15mV vs Ag/AgCl 程度低い値となった。

以上の結果を整理すると、窒素飽和 (DO=0.1mg/l 以下) の時の酸化還元電位は、白金が約 150mV vs Ag/AgCl、金は約 20mV vs Ag/AgCl であった。また、空気飽和 (DO=6.5mg/l) では白金が約 300mV vs Ag/AgCl、金が約 70mV vs Ag/AgCl までそれぞれ貴化した。窒素飽和と空気飽和との酸化還元電位の差を比較した場合、白金は約 150mV であるのに対し、金は約 50mV にとどまった。

窒素飽和状態から大気中に放置している間の DO と電位の関係を示したのが図 2. 2 - 49 である。白金電位の方が金電位に比べると、DO の変化に対する感受性がより大きい結果になって

いる。

(b) 炭素鋼の自然浸漬電位

炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化を図 2.2-50 および図 2.2-51 にそれぞれ示す。また、これらの溶液単独系と室内要素試験で得られた浸漬電位を比較した結果を表 2.2-7 に示す。

大気開放下での人工海水、普通セメント+人工海水、低アルカリ性セメント+人工海水の浸漬電位は、いずれも -650 ~ -750 mV vs Ag/AgCl 付近でほぼ安定した。電位変化の範囲は小さいが、人工海水 > 低アルカリ性セメント+人工海水 > 普通セメント+人工海水と pH に依存して卑な電位を示した。一方、0.1M NaHCO₃ は、約 -250 mV vs Ag/AgCl で安定し、他の 3 種類の溶液と比較して貴な値を示した。次に、窒素飽和の条件においては、人工海水、普通セメント+人工海水、低アルカリ性セメント+人工海水の浸漬電位は、-750 ~ -900 mV vs Ag/AgCl の範囲の電位を示した。電位のレベルは、大気開放と同様に pH に依存して卑になる傾向をより強く示した。0.1M NaHCO₃ は、約 -850 mV vs Ag/AgCl で安定し、上記人工海水をベースとする条件と同様の値を示した。大気開放と比較して窒素飽和による電位の低下は、人工海水、普通セメント+人工海水および低アルカリ性セメント+人工海水は 100 ~ 150 mV 程度、また、0.1M NaHCO₃ では約 600mV であった。

人工海水と人工海水 + 低アルカリ性セメントについて、緩衝材環境と溶液単独系での定常状態における浸漬電位を比較した場合(含水比の小さい他の条件については除外) いずれの条件とも、緩衝材環境においては -720mV vs Ag/AgCl を示すのに対し、溶液単独系では、窒素飽和条件の場合、人工海水の方が人工海水+低アルカリ性セメントよりも 100mV vs Ag/AgCl 程度貴な電位を示した。

3．室内要素試験データの解釈、課題抽出および搬送定置への要求事項の検討

3．1 炭素鋼オーバーパックの腐食挙動について

本試験で得られた平均腐食速度を、昨年度試験データおよび低溶存酸素環境下における炭素鋼の腐食速度の従来データ⁴⁾⁵⁾⁶⁾と比較した結果を図3．1 - 1に示す。本試験の環境は、試験開始当初は溶存酸素が存在しており、厳密な比較にはならないと考えられるが、本試験結果はオーダー的には従来データと同等のレベルにあるといえる。また、昨年度の結果と比較すると、試験時間60日間の結果については、すべての条件において、昨年度と同等あるいはそれ以下の平均腐食速度となっている。個々には、表2．1 - 4に示したように、60日間の試験結果で比較すると、人工海水のケースが最も腐食速度が大きく、低アルカリ性セメント+人工海水、普通セメント+人工海水および0.1M NaHCO₃水溶液のケースにおいては、それよりも小さい値を示した。低アルカリ性セメント+人工海水のケースについては、pHの値が大きいことが腐食速度の小さかった原因であると推定される。ただし、後のふたつのケースについては、試験期間中に緩衝材への水分の浸透が不十分であったことが原因であると考えられる。

次に、試験期間60日における、初期隙間幅と平均腐食速度および孔食係数の関係を図3．1 - 2に示す。試験水はいずれも人工海水で、初期隙間幅は、0、5、10mmである。初期隙間幅5mmについては、試験期間150日のデータも併せてプロットした。平均腐食速度孔食係数とも、データのばらつきはあるものの、60日の結果では、今回の初期隙間幅の設定範囲においては、隙間幅の依存性は認められず、ほぼ一定値を示した。また、試験期間の影響については、初期隙間幅5mmの試験結果の比較から、長時間試験の方が平均腐食速度は小さくなる傾向が認められた。平均腐食速度は時間の経過に伴い減少していく傾向を示すが、本試験の条件においても、同様の挙動を示すことが確認できた。一方、孔食係数に関しては、試験期間の長い方が大きな値となった。150日の試験では、比較的深い局部腐食が観察されていることと一致する。

2．2．8項の炭素鋼の表面粗さ測定結果から、昨年度と同様、隙間部においては腐食が認められず、緩衝材と接していた部分で腐食が生じる現象が認められた。これは、隙間が完全に閉じない限りは、隙間部には溶存酸素が供給されるのに対し、緩衝材と接する部分では、酸素が炭素鋼の腐食等により消費された後は、酸素が供給されにくいいため、両者間で酸素濃度の差異が生じ、隙間部では酸素還元のカソード反応が、緩衝材接触部では鉄の溶解を伴うアノード反応が起きたことを示唆していると考えられる。緩衝材中の金および白金電極電位測定の結果においても、炭素鋼近傍での電位低下（溶存酸素の減少に伴う酸化還元電位の低下）の傾向が認められている（後述）。

炭素鋼の腐食局在化の程度について、昨年度および従来データとの比較を行い、オーバーパックの腐食寿命への影響について検討した。図3．1 - 3は、炭酸塩/塩化物水溶液中および種々の土壌中における炭素鋼の平均腐食深さと孔食係数の関係⁷⁾についての従来データ上に、本試験結果および昨年度試験結果をプロットしたものである。今回得られたいずれのデータも、従来データよりも孔食係数が小さい傾向にあり、土壌中データの最大腐食深さ推定値（最頻値）ライン²⁾より小さい孔食係数となっている。以上の結果から、腐食局在化の程度は、本試験で

実施した緩衝材の隙間の幅、試験期間および試験水溶液の条件の範囲では、土壤中データのバンド内かそれ以下であり、顕著な局部腐食は生じないことが分かった。

3.2 炭素鋼の自然浸漬電位と緩衝材中の金、白金および塩化銀の電位について

炭素鋼の自然浸漬電位については、昨年度試験結果と同様に、浸漬当初は 0V 付近の高い電位を示すものの、500h 以降の定常状態では $-720\text{mV vs Ag/AgCl} (-520\text{mV, SHE})$ の値が得られた。この電位は、昨年度報告にもあるように、鉄の電位 - pH 線図上 (図 3.2-1) において、緩衝材中の pH を 7.5 程度と仮定して、Fe 安定領域と $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 安定領域の境界線上にあり、溶存酸素の低い状態での鉄の浸漬電位を示していると考えられる。1000 年間のスパンでの腐食を考えた場合には、今回の条件の範囲では、500h 以降は隙間の有無の影響が無く、いずれも酸素還元カソード反応から水還元カソード反応による全面腐食へと移行するものと推測できる。

金、白金、塩化銀等の電極電位については、試験開始当初は、まだ緩衝材中に溶液が浸透していないためと考えられるが、測定データとして変動するが多かった。いずれの電極の場合においても、隙間表面からの距離に関しては、電位の系統的変化は認められなかったが、炭素鋼からの距離については、一番近いデータはその他のものに比べて電位が低くなる傾向が認められ、昨年度の試験と同様の傾向が得られた。溶存酸素との関連で解釈を試みると、炭素鋼に一番近い白金の電位が低くなる傾向は、溶存酸素の減少に伴い酸化還元電位が低下したことを示唆している可能性もあると考えられる。しかし、他のデータの解釈については本研究でははっきりとしたことは言えない。

3.3 室内要素試験についての今後の課題

昨年度報告においては、今後の室内要素試験の検討課題として以下の項目を挙げた。

- (1) さらに長時間側での腐食挙動
- (2) 緩衝材の隙間幅の影響
- (3) オーバーパックの温度、加熱されている時間の影響
- (4) 緩衝材の環境条件の影響 (コンクリートの成分溶出による影響 (pH の影響))
- (5) オーバーパック溶接部の腐食挙動

本年度の試験では、(1)、(2) および (4) の項目について、これらの影響の調査を実施した。その結果として、今回調査した範囲では、これらの影響は問題ないという結果を得ている。

個々にこれらの影響を見ていくと、項目の (1) については、今回 150 日間の試験を実施し、基本的に問題となる結果ではないが、60 日間試験のデータと比較すると、孔食係数の値が高くなる傾向が認められる。これまでの試験で、緩衝材の隙間は試験水の浸入後数百時間でほぼ閉塞するものと考えられるので、孔食係数の増減を確認するために、もう 1 水準長時間 (300 日程度) のデータ取得が必要であると考えられる。

次に項目 (2) については、さらに大きい隙間を想定する必要性については議論を要するが、室内要素試験での実施を前提とすると、セルの寸法と比べてあまりに大きい隙間 (例えば 30mm

程度以上)の設定は、隙間の充填による緩衝材密度の極端な減少等、模擬試験をする上で問題を生じると考えられる。さらに大きい隙間寸法の影響については実規模試験の中で検討するほうが適切であると考ええる。

次に項目(4)については、コンクリートの成分が緩衝材中に溶出した場合、緩衝材の pH が上がり、オーバーパックの腐食挙動に影響を与える可能性がある。炭素鋼の腐食形態は、緩衝材に浸潤する水溶液の pH に依存して変化することが報告されており、pH が 9.5 以下では炭素鋼は不動態化しないために全面腐食の形態をとるとされている。しかし、pH が高くなると、不動態化が生じ、条件によっては、不動態皮膜の局所的破壊に起因する局部腐食発生の可能性もある。このような観点から、高 pH 環境でのオーバーパックの腐食挙動を今回調査したが、低アルカリ性セメント+人工海水(pH=11.9)の場合には、局部腐食が助長されることはなく、むしろ、人工海水条件よりも小さい孔食係数の値を示した。また、平均腐食速度についても人工海水条件よりも低い値であった。

一方、pHの高い普通セメント+人工海水の条件では、試験水が緩衝材中を十分に浸透しない現象が認められた。同様の現象は、0.1M NaHCO₃の水溶液についても発生した。その原因については現在のところ不明であるが、緩衝材中の温度勾配の影響で、試験水の反応・析出が起こり、緩衝材の空隙が閉塞した可能性もあると考えられる。いずれにせよ、このメカニズムについては、改めて調査をする必要があると考ええる。

残りの項目である(3)と(5)については、昨年度報告でも述べたように、今後検討する必要がある。昨年度の繰り返しになるが、以下にその必要性について記述する。

まず、(3)については、オーバーパックの周辺温度はガラス固化体の発熱により処分直後から徐々に上昇し、10年から20年程度で最高温度(100以下で設計)に達するとされている。したがって、本試験の対象となる処分初期の段階では、温度が今回試験した90よりも低くなることも想定される。オーバーパックの腐食挙動は温度の影響を受ける可能性も有り、その影響について調査しておく必要がある。また、オーバーパックの表面酸化皮膜の状態は、埋設後に地下水が浸入するまでの期間中に、オーバーパックの温度、時間、雰囲気等により変化すると考えられる。地下水進入後のオーバーパックの腐食挙動は表面酸化皮膜の影響を受ける可能性があることから、この影響についても調査しておく必要があると考えられる。

また、オーバーパックは溶接部を含む構造になっており、局部腐食の発生を評価するうえでは、溶接部について調査することは重要である。したがって、検討課題の一つとして上記(5)に挙げたように、溶接部についても腐食挙動データを採取しておく必要があると考えられる。

3.4 搬送定置への要求事項および大型試験実施の必要性についての検討

昨年度に引き続き、緩衝材の施工時に生じる隙間がオーバーパックの腐食挙動に及ぼす影響を検討しが、今回実施した検討結果では、試験期間の長期化、緩衝材の隙間の幅および試験水の種類（pH など）の影響はほとんどないという結果が得られた。したがって、今回得られた試験結果からは、新たに搬送定置へ要求すべき事項は特には抽出できなかった。

しかしながら、これらは室内要素試験装置を用いての結果であり、さらに大きい緩衝材の隙間寸法の影響を調査するには、前述のごとく、試験セルの大きさに伴う制約が生じる。実規模を想定した場合は、緩衝材の隙間の幅や緩衝材の厚みが増大する。このことは、地下水や酸素がオーバーパック表面へ浸入しにくくなり、腐食を抑制する方向であるが、隙間の幅が大きくなることは逆に局部腐食を助長させる可能性がある。これらの影響を確認するためには、やはり実規模での試験による検証が重要になると考えられる。

また、すでに述べたように、オーバーパックの表面酸化皮膜の状態は、埋設後に地下水が浸入するまでの期間中に、オーバーパックの温度、時間、雰囲気等により変化すると考えられる。地下水進入後のオーバーパックの腐食挙動は表面酸化皮膜の影響を受ける可能性があることから、実際のオーバーパックハンドリング中に生成するオーバーパック表面の酸化皮膜状況を想定して、この影響についても調査しておく必要があると考えられる。

4. おわりに

本年度は、試験水をパラメータとした試験および昨年度と同様の試験環境条件で試験期間を長くした試験を実施し、腐食挙動への影響を調査した。さらに室内要素試験で得られたデータを解釈し、隙間の存在によるオーバーパックスの腐食挙動への影響を評価するとともに、定置装置への要求事項についての検討を行った。

炭素鋼の腐食局在化の程度に関しては、昨年度取得したデータと合わせて、第2次取りまとめで用いたデータとの比較を行い、オーバーパックスの腐食寿命への影響について検討を実施した。その結果、平均腐食深さと最大孔食深さの比である孔食係数は、今回得られたいずれのデータも、種々の溶液中あるいは土壌中での従来データに比べ、同等または小さくなり、本試験で実施した緩衝材の隙間の幅、試験期間および試験水溶液の条件の範囲では、顕著な局部腐食は生じないことが分かった。

また、小型要素試験から得られたデータをもとに、室内要素試験についての今後の課題、搬送定置への要求事項および大型試験実施の必要性を検討した。その結果、今後の室内要素試験の検討課題として、・さらに長時間側（300日程度以上）での腐食挙動、・オーバーパックスの温度、加熱されている時間の影響、・オーバーパックス溶接部の腐食挙動といった昨年度にも抽出した項目について、継続して検討を進める必要性を挙げた。

搬送定置への要求事項については、今回実施した検討結果では、試験期間の長期化、緩衝材の隙間の幅および試験水の種類（pHなど）の影響はほとんどなかったことから、新たに搬送定置へ要求すべき事項は特には抽出できなかった。しかしながら、昨年度報告でも指摘したように、地下水進入後のオーバーパックスの腐食挙動は表面酸化皮膜の影響を受ける可能性があることから、実際のオーバーパックスハンドリング中に生成するオーバーパックス表面の酸化皮膜状況を想定して、この影響についても調査しておく必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ 分冊2 ”、JNC TN1400 99-022(1999)
- 2) 鈴木治雄、畑祐二、山田眞：“緩衝材とオーバーパックスの相互作用に関する腐食挙動評価研究”、JNC TJ1400 2002-002(2001)
- 3) 三沢俊平：“鉄鋼の湿食形態と腐食生成物”、日本金属学会報、第24巻、第3号(1985)
- 4) 本田明、谷口直樹：“高レベル放射性廃棄物の地層処分におけるオーバーパックスの腐食寿命評価”、JNC TN8400 99-082(1999)
- 5) Simpson, J. P. and Valloton, P. H. : “Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal project part III”, NAGRA Technical Report 86-25(1984)
- 6) Marsh, G. P. et al. : “An assessment of carbon steel overpacks for radio active waste disposal”, EUR10437(1986)
- 7) Ramanoff, M.: “Underground corrosion”, NACE(1989)

表 2 . 1 - 1 供試材 (JIS G 3106 SM400B 炭素鋼板) の成分 (ミルシート)(wt%)

成分	C	Si	Mn	P	S
含有量	0.14	0.20	0.66	0.018	0.004

表 2 . 1 - 2 緩衝材の加工条件

緩衝材 (試験 No.) の No.	白金電極および熱電対 の孔あけ加工 (電位、温度測定)	緩衝材の隙間幅 (mm)
No. 1	有り	5
No. 2	無し	5
No. 3	有り	5
No. 4	無し	5
No. 5	有り	10
No. 6	無し	10
No. 7	有り	5
No. 8	無し	5
No. 9	有り	5
No. 10	無し	5

表 2 . 1 - 3 緩衝材に加工を施した酸化還元電位電極および熱電対用の孔位置と深さ

電極および熱電対の 番号 *		下端よりの 距離 (mm)	隙間端か らの距離 (mm)	孔深さ (mm)	
				隙間 5mm	隙間 10mm
金電極 (1mm)	1	24.5	10	56.0	52.5
	2	24.5	20	49.2	46.5
	3	24.5	40	31.0	28.5
	4	24.5	30	38.4	35.7
	5	24.5	15	49.0	45.5
	6	38	15	54.6	51.9
	7	29	15	56.0	53.5
	8	20	15	54.6	51.9
	9	11	15	49.0	45.5
熱電対 (1mm)	1 (下側)	11		45.0	38.5
	2 (上側)	38		45.0	38.5

* 電極番号は下図参照

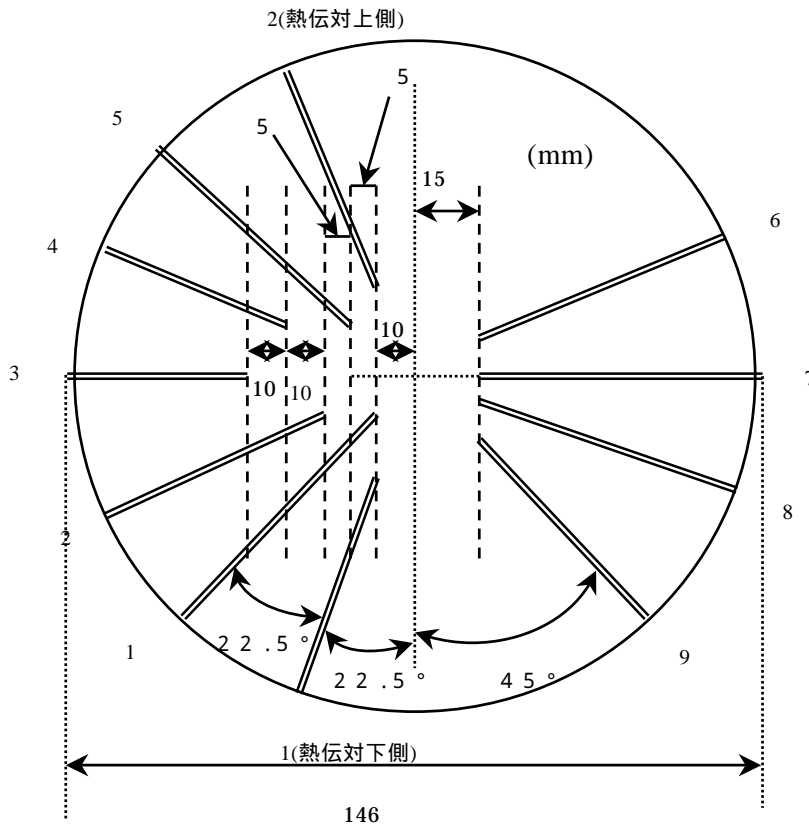


表 2 . 1 - 4 試験装置の仕様と各部の名称

図の番号	名称および仕様
	試験溶液タンク (100ml ポリ広口びんを加工して使用)
	寒天ブリッジ
	銀・塩化銀参照電極 (Ag/AgCl 飽和 KCl)
	液浴 (飽和塩化カリウム)
	上蓋 (SUS304) 20mmt
	上蓋 (テフロン) 23mmt
	シリコンゴムパッキング 223mm × 3t
	底板 (テフロン) 28mmt
	底板 (SUS304) 20mmt
	炭素鋼試料 (表面をエメリー紙 # 800 番研磨)
	緩衝材 146mm × 50mm
	埋め込みヒーター (PID 温度調節器により所定の温度に安定保持)
	酸化還元電位電極 0.6mm (先端 3mm を露出させその他はテフロン収縮チューブ (収縮後内径: 0.57mm 、肉厚 0.2mm) で被覆)、シース熱電対それぞれの挿入孔 (SUS304 フィッティングで固定)
	フィルター (上段: チタン製 2mmt、下段: セラミック製 3mmt)
	ろ紙
	緩衝材の隙間 (5 もしくは 10mm)
	ボルト・ナット (SUS304) M10 × 185L、FEP 熱収縮チューブ付き

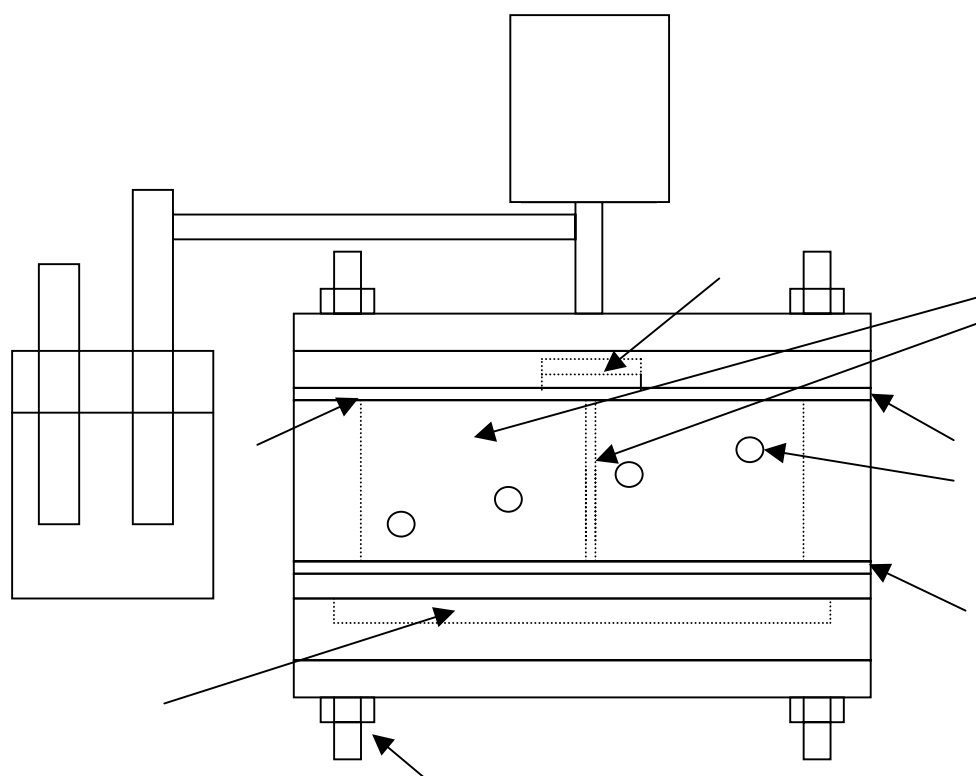


表 2 . 1 - 5 腐食試験条件 (1)

試験条件 試験 No.	試験溶液	試験期間 (日)	緩衝材の隙間 (mm)	緩衝材中の酸化 還元電位および 温度測定
No. 1	人工海水	150	5	有り
No. 2				無し
No. 3	0.1M NaHCO ₃	60	5	有り
No. 4				無し
No. 5	人工海水	60	10	有り
No. 6				無し
No. 7	普通セメント + 人工海水	60	5	有り
No. 8				無し
No. 9	低アルカリ性セメント + 人工海水	60	5	有り
No. 10				無し

表 2 . 1 - 6 腐食試験条件 (2)

項目	条件
試験温度	90 (炭素鋼内部温度)
酸化還元電位用電極 の種類	金電極：試験 No. 1、3、5 白金電極：試験 No. 7、9 塩化銀電極：試験 No. 7、9 の電極 No.3 のみ
参照電極	銀・塩化銀電極 (Ag/AgCl 飽和 KCl)

表 2 . 1 - 7 試験溶液の pH および導電率測定結果 (25)

試験溶液	pH	導電率 (mS/cm)
人工海水	8.20	51.5
0.1M NaHCO ₃	8.36	7.41
普通セメント + 人工海水	13.22	56.7
低アルカリ性セメント + 人工海水	11.87	38.4

表 2 . 2 - 1 緩衝材中の電極と参照電極間の電気抵抗測定結果

白金電極番号 および炭素鋼	抵抗値 (× M)				
	No. 1 (金電極)	No. 3 (金電極)	No. 5 (金電極)	No. 7 (白金電極)	No. 9 (白金電極)
1	36	100	53	38	80
2	36	83	40	42	100
3	35	80	40	5 ^{注1)}	20 ^{注1)}
4	36	80	45	38	160
5	35	86	41	32	170
6	34	64	37	34	180
7	36	68	37	36	220
8	36	100	43	900	220
9	35	115	47	70	220
炭素鋼	5	28	23	26	180

注 1) : 塩化銀電極

表 2 . 2 - 2 全電極間の電気抵抗測定結果

電極の組合わせ番号	抵抗値 (× M)				
	No. 1 (金電極)	No. 3 (金電極)	No. 5 (金電極)	No. 7 (白金、塩化銀電極)	No. 9 (白金、塩化銀電極)
1-2	0.5	1.5	0.8	0.5	0.3
1-3	0.4	1.5	0.5	0.1 ^{注2)}	0.3 ^{注2)}
1-4	0.4	1.3	0.8	1.5	1.0
1-5	0.5	1.7	0.8	1.4	1.0
1-6	0.4	1.6	0.7	1.6	0.5
1-7	0.5	1.4	0.6	1.3	0.3
1-8	0.5	1.9	0.5	1.5	0.3
1-9	0.2	1.7	1.7	1.5	1.4
2-3	0.4	1.1	0.3	0.1 ^{注2)}	0.2 ^{注2)}
2-4	0.4	1.1	0.4	1.4	0.5
2-5	0.4	1.5	0.3	1.3	0.5
2-6	0.4	1.4	0.3	1.0	0.7
2-7	0.5	1.4	0.3	1.4	0.3
2-8	0.5	1.5	0.4	1.5	0.4
2-9	0.3	1.6	1.7	1.5	1.0
3-4	0.4	1.1	1.6	0.1 ^{注2)}	0.05 ^{注2)}
3-5	0.4	1.4	1.6	0.1 ^{注2)}	0.05 ^{注2)}
3-6	0.4	1.5	0.4	0.1 ^{注2)}	0.05 ^{注2)}
3-7	0.5	1.5	0.4	0.1 ^{注2)}	0.05 ^{注2)}
3-8	0.5	1.5	0.3	1.0 ^{注2)}	0.05 ^{注2)}
3-9	0.01	1.5	0.5	0.1 ^{注2)}	0.05 ^{注2)}
4-5	0.1	1.5	0.4	0.5	0.3
4-6	0.2	1.5	0.4	0.8	0.4
4-7	0.2	1.6	0.4	1.0	0.6
4-8	0.2	1.7	0.3	1.5	0.5
4-9	0.2	1.7	0.5	1.5	0.6
5-6	0.3	1.4	0.3	0.4	0.2
5-7	0.4	1.5	0.3	0.5	0.3
5-8	0.4	1.6	0.3	1.5	0.3
5-9	0.3	1.8	1.6	1.0	0.3
6-7	0.4	1.4	0.3	0.4	0.2
6-8	0.5	1.5	0.3	0.5	0.3
6-9	0.3	1.7	1.7	0.4	0.3
7-8	0.1	1.5	0.3	0.9	0.2
7-9	0.1	1.4	0.4	0.5	0.2
8-9	0.3	1.5	0.5	1.0	0.2

注 2) : 白金と塩化銀の組合せ

表 2 . 2 - 3 (a) 緩衝材の含水比^{注)}測定結果 (その 1)

番号	No. 1				No. 3				No. 5			
	乾燥前 (g)	乾燥後 (g)	減量 (g)	含水比 (%)	乾燥前 (g)	乾燥後 (g)	減量 (g)	含水比 (%)	乾燥前 (g)	乾燥後 (g)	減量 (g)	含水比 (%)
1U-1	18.8014	15.1585	3.6429	24.0	17.4039	14.6026	2.8013	19.2	14.7626	12.2871	2.4755	20.1
1U-2	17.7911	14.2612	3.5299	24.8	-	-	-	-	18.2283	14.6969	3.5314	24.0
1M-1	13.3417	11.0471	2.2946	20.8	-	-	-	-	13.9415	11.3696	2.5719	22.6
1M-2	8.0772	6.6629	1.4143	21.2	-	-	-	-	8.3802	7.0035	1.3767	19.7
1L-1	24.6262	20.8830	3.7432	17.9	31.4625	29.2537	2.2088	7.6	13.5642	10.9567	2.6075	23.8
1L-2	15.0412	13.0054	2.0358	15.7	-	-	-	-	15.1970	12.4802	2.7168	21.8
2U-1	17.1313	13.9489	3.1824	22.8	34.3146	29.2240	5.0906	17.4	15.1571	12.5359	2.6212	20.9
2U-2	18.4777	15.0598	3.4179	22.7	-	-	-	-	13.4433	11.1963	2.2470	20.1
2M-1	13.3727	11.1132	2.2595	20.3	-	-	-	-	16.7126	14.0361	2.6765	19.1
2M-2	9.3473	7.8328	1.5145	19.3	-	-	-	-	11.7639	9.9038	1.8601	18.8
2L-1	13.3557	11.3593	1.9964	17.6	46.2365	42.9600	3.2765	7.6	18.3155	15.5702	2.7453	17.6
2L-2	12.5831	10.8027	1.7804	16.5	-	-	-	-	12.7140	10.7900	1.9240	17.8
3U-1	16.4454	13.3021	3.1433	23.6	36.4993	30.3488	6.1505	20.3	22.1200	18.2254	3.8946	21.4
3U-2	17.3103	14.0771	3.2332	23.0	-	-	-	-	14.1278	11.6287	2.4991	21.5
3M-1	12.3541	10.2927	2.0614	20.0	-	-	-	-	21.9219	18.4089	3.5130	19.1
3M-2	21.7750	18.1857	3.5893	19.7	-	-	-	-	21.2648	17.8033	3.4615	19.4
3L-1	25.0762	21.0117	4.0645	19.3	38.7919	35.9665	2.8254	7.9	10.9487	9.2277	1.7210	18.7
3L-2	11.8201	10.0952	1.7249	17.1	-	-	-	-	10.7831	9.1028	1.6803	18.5

注) - : データ採取不可 (上部浸潤部と下部未浸潤部と分離したため)

表 2 . 2 - 3 (b) 緩衝材の含水比^{注)}測定結果 (その 2)

番号	No. 7				No. 9			
	乾燥前 (g)	乾燥後 (g)	減量 (g)	含水比 (%)	乾燥前 (g)	乾燥後 (g)	減量 (g)	含水比 (%)
1U-1	10.3295	8.6272	1.7023	19.7	19.1738	15.6906	3.4832	22.2
1U-2	17.2461	14.6148	2.6313	18.0	20.3457	16.8332	3.5125	20.9
1M-1	14.2111	12.5705	1.6406	13.1	18.8934	15.9639	2.9295	18.4
1M-2	9.5571	8.6144	0.9427	10.9	31.0339	26.3018	4.7321	18.0
1L-1	11.8215	10.9469	0.8746	8.0	15.5148	13.3907	2.1241	15.9
1L-2	22.5311	20.8327	1.6984	8.2	13.1520	11.3419	1.8101	16.0
2U-1	10.2144	8.6696	1.5448	17.8	20.3951	17.0377	3.3574	19.7
2U-2	16.1372	13.7861	2.3511	17.1	16.0769	13.4983	2.5786	19.1
2M-1	11.5372	10.2082	1.3290	13.0	11.7607	10.0064	1.7543	17.5
2M-2	20.3192	18.2598	2.0594	11.3	28.7741	24.5536	4.2205	17.2
2L-1	15.4310	14.2468	1.1842	8.3	8.2467	7.1123	1.1344	15.9
2L-2	17.3030	16.0082	1.2948	8.1	12.3031	10.5888	1.7143	16.2
3U-1	9.8676	8.3102	1.5574	18.7	18.7021	15.4765	3.2256	20.8
3U-2	11.5362	9.8396	1.6966	17.2	16.1267	13.5141	2.6126	19.3
3M-1	7.2064	6.2915	0.9149	14.5	16.3028	13.7031	2.5997	19.0
3M-2	9.1110	8.0414	1.0696	13.3	19.9362	16.6119	3.3243	20.0
3L-1	6.7484	6.2578	0.4906	7.8	9.2282	7.9515	1.2767	16.1
3L-2	7.6355	7.0999	0.5356	7.5	14.4173	12.2089	2.2084	18.1

注) 含水比 (%) = {(A - B) / B} × 100

A : 乾燥前重量 (g)

B : 乾燥後重量 (g)

表 2 . 2 - 4 炭素鋼の腐食速度測定結果 (今年度 : No.1 ~ 10、昨年度 : No. ~ 、)

試験 No.	試験溶液	試験時間 (hr)	試験片重量(g)		腐食減量 ^{注1)} (g)	腐食速度 ^{注2)}	
			試験前	試験後		(g/m ² ・hr)	(mm/year)
No. 1	人工海水 (隙間5mm)	3600	3090.39	3088.38	2.01	0.033	0.037
No. 2			3090.10	3087.88	2.22	0.036	0.041
No. 3	0.1M NaHCO ₃ (隙間5mm)	1440	3110.82	3109.87	0.95	0.039	0.044
No. 4			3082.39	3081.33	1.06	0.043	0.049
No. 5	人工海水 (隙間10mm)	1440	3102.93	3101.35	1.58	0.065	0.073
No. 6			3104.74	3102.97	1.77	0.072	0.081
No. 7	普通セメント + 人工海水 (隙間5mm)	1440	3109.64	3108.99	0.65	0.027	0.030
No. 8			3088.71	3087.84	0.87	0.036	0.040
No. 9	低アルカリ性セメント + 人工海水 (隙間5mm)	1440	3109.75	3108.56	1.19	0.049	0.055
No. 10			3089.86	3088.45	1.41	0.058	0.065
No.	人工海水 (隙間5mm、閉塞しない)	1392	3058.04	3056.51	1.53	0.0648	0.0728
No.			3092.09	3090.54	1.55	0.0657	0.0738
No.	人工海水 (隙間5mm、閉塞する)	1392	3057.46	3055.89	1.57	0.0665	0.0747
No.			3059.16	3055.76	3.40	0.144	0.161
No.	人工海水 (隙間無し)	1392	3057.89	3056.45	1.44	0.0610	0.0685
No.			3057.59	3055.61	1.98	0.0839	0.0942

注1) 腐食減量 = 試験片重量 (試験前) - 試験片重量 (試験後)

注2) 腐食速度 = 腐食減量 / (試験片試験面積 × 試験時間) 試験片試験面積 : 0.01696m²、炭素鋼の密度 : 7.8g/cm³

表 2 . 2 - 5 試験後の炭素鋼の腐食深さ分布測定結果と孔食係数

(今年度 : No.1 ~ 10、昨年度 : No. ~ 、)

試料 番号	試験溶液	試験時間 (hr)	最大深さ M (μm)	平均腐食深さ A ^{注1)} (μm)	孔食係数 ^{注2)} M/A
No. 1	人工海水 (隙間5mm)	3600	410.5	15.2	27.0
No. 2			198.5	16.8	11.8
No. 3	0.1M NaHCO ₃ (隙間5mm)	1440	55.1	7.18	7.67
No. 4			22.4	8.01	2.80
No. 5	人工海水 (隙間10mm)	1440	119.7	11.9	10.06
No. 6			61.6	13.4	4.60
No. 7	普通セメント + 人工海水 (隙間5mm)	1440	32.6	4.91	6.64
No. 8			40.6	6.58	6.17
No. 9	低アルカリ性セメント + 人工海水 (隙間5mm)	1440	49.3	9.00	5.48
No. 10			50.3	10.7	4.70
No.	人工海水 (隙間5mm、閉塞しない)	1392	54.6	11.6	4.71
No.			95.1	11.7	8.13
No.	人工海水 (隙間5mm、閉塞する)	1392	116.9	11.9	9.82
No.			231.2	25.5	9.03
No.	人工海水 (隙間無し)	1392	123.3	10.9	11.3
No.			131.3	15.0	8.75

注1) 平均腐食深さ : 試験片の重量減少より求めた計算値

注2) 孔食係数 = 最大深さ / 平均腐食深さ

表 2 . 2 - 6 試験後の炭素鋼に発生した腐食生成物の分析結果

試料 No.	SiO ₂ Quartz 46-1045	Na _{0.3} Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·2H ₂ O Beidellite 43-688	CaSO ₄ Anhydrite 37-1496	(Ca,Na)(SiAl) ₄ O ₈ Anorthite 41-1481	(ZnCu) ₂ Al(OH) ₆ (SO ₄) _{0.5} ·3H ₂ O Woodwardite 45-690
No. 1					()
No. 2					()
No. 5					
No. 6					
No. 7					()
No. 8					()
No. 9					()
No. 10					()

試料 No.	NaCl Halite 5-628	Fe ₃ O ₄ Magnetite 19-629	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O Bassanite 41-224	Fe ₂ O ₃ Hematite 33-664	Ca _{0.2} (AlMg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O Montmorillonite 13-135
No. 1	()	()			
No. 2		()			
No. 5				()	()
No. 6				()	()
No. 7					()
No. 8					()
No. 9		()			
No. 10		()			

：回折ピークとして明確に検出されたもの

()：回折ピークが小さく明確ではないが、ピーク存在の可能性のあるもの

表 2 . 2 - 7 炭素鋼の自然浸漬電位測定結果

環境 溶液	空気飽和 (溶液単独系)	窒素飽和 (溶液単独系)	室内要素試験
人工海水	-650	-700	-720 (60日間試験)
0.1M NaHCO ₃	-250	-850	- (含水比小)
普通セメント +人工海水	-750	-900	- (含水比小)
低アルカリ性セメント +人工海水+	-700	-800	-720

単位：mV vs Ag/AgCl sat.

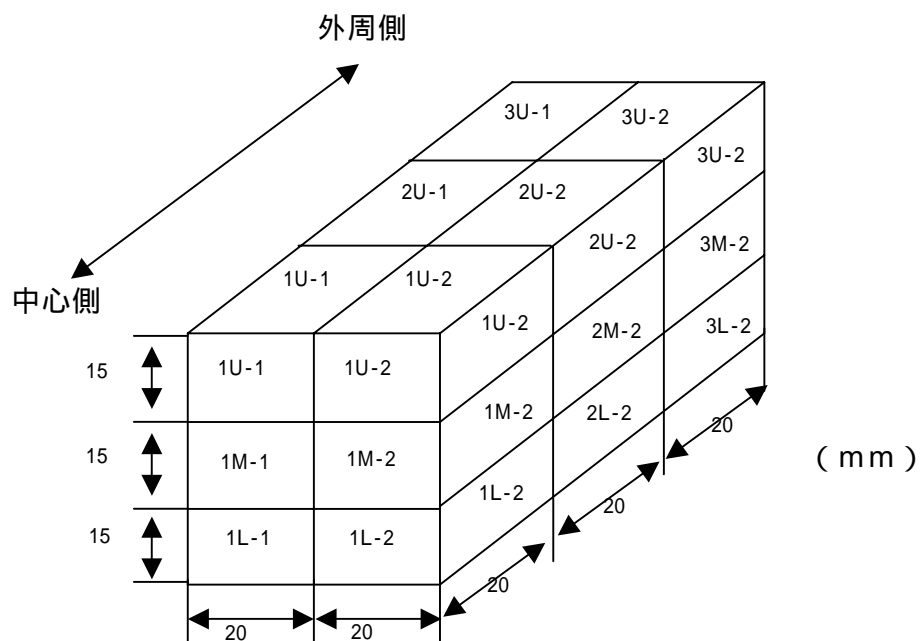


図 2 . 1 - 1 緩衝材の含水比測定用試料採取位置

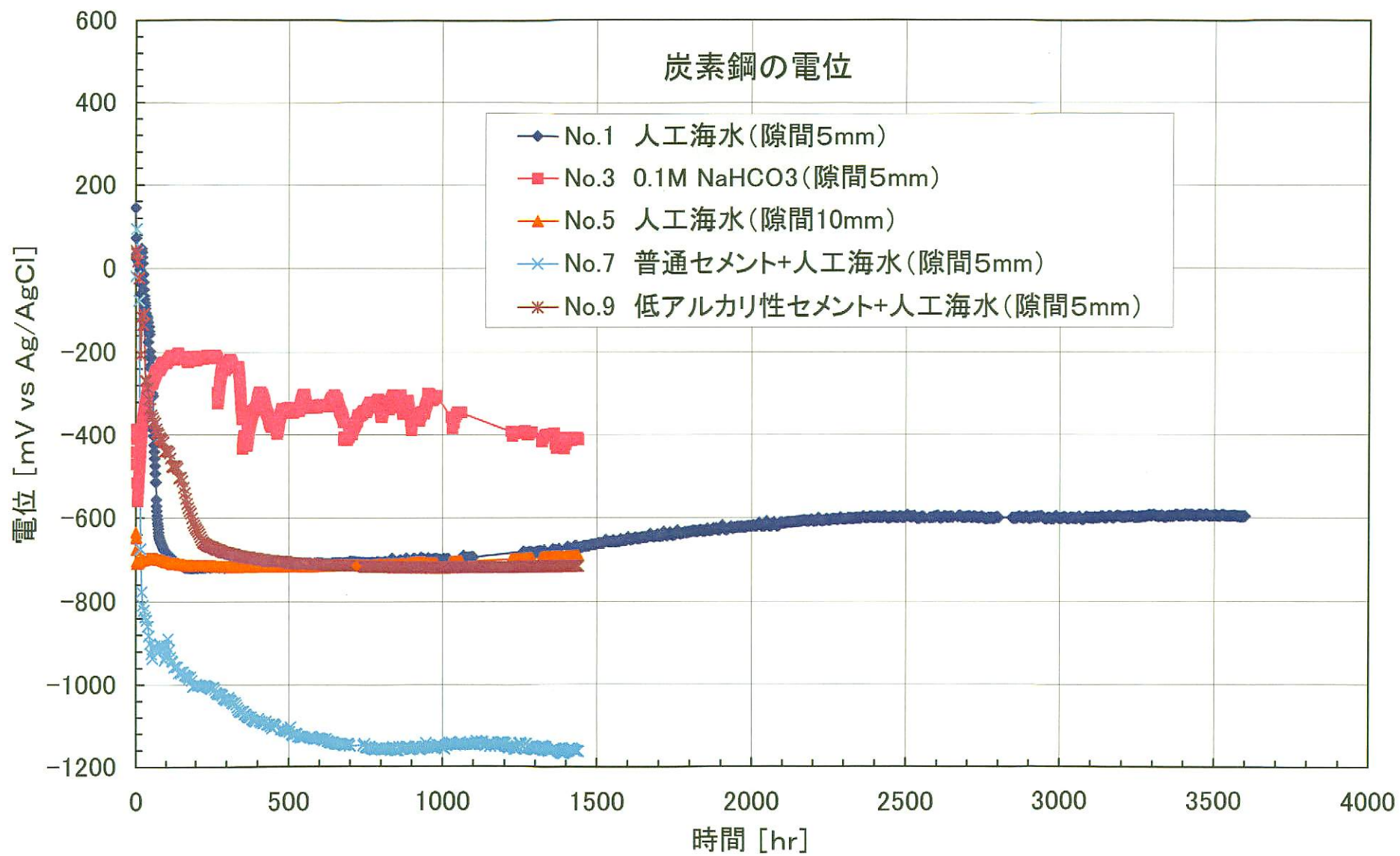


図2. 2-1 炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化

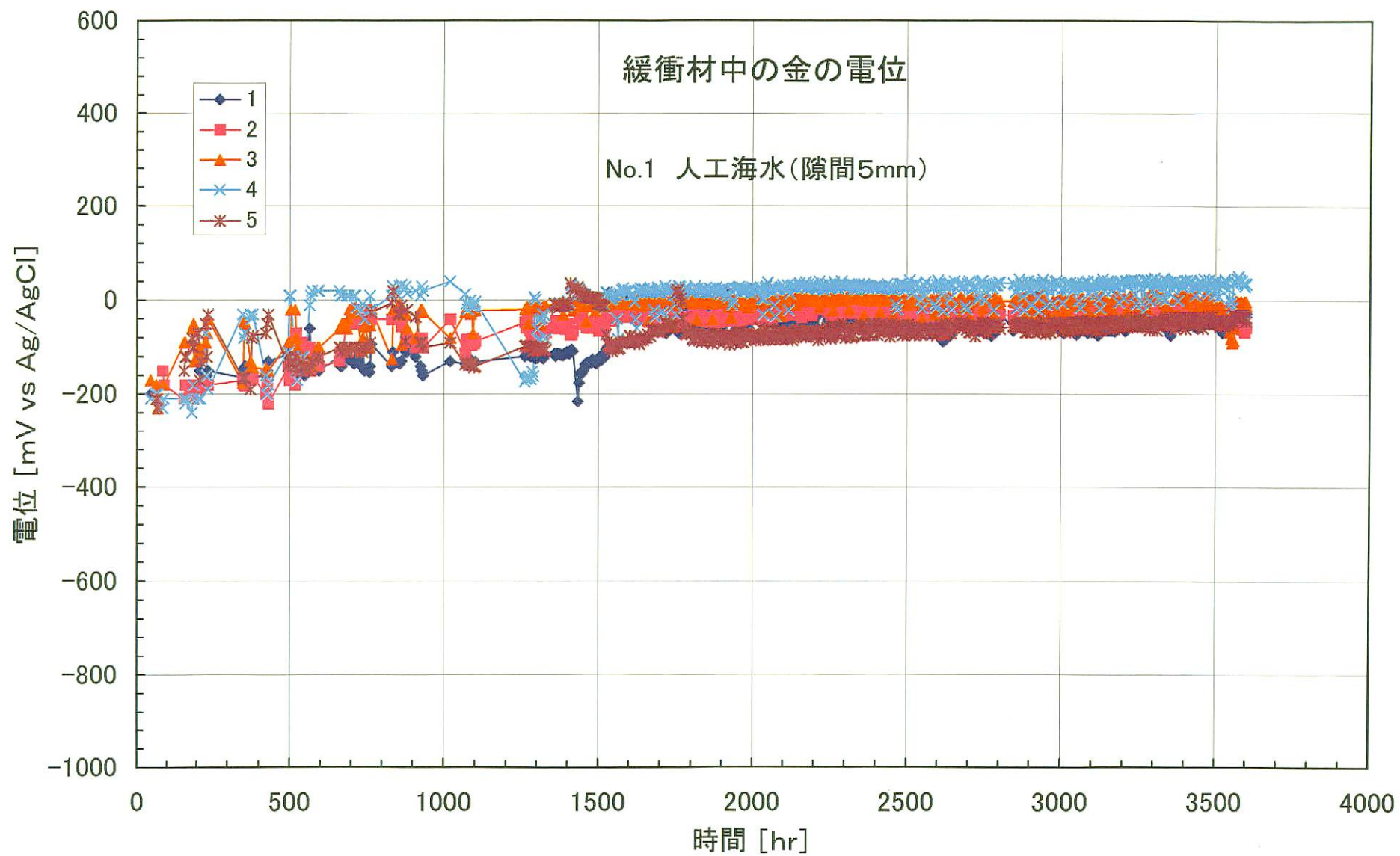


図 2. 2-2 酸化還元電位 (金電極) の経時変化 (No. 1、電極No. 1~5)

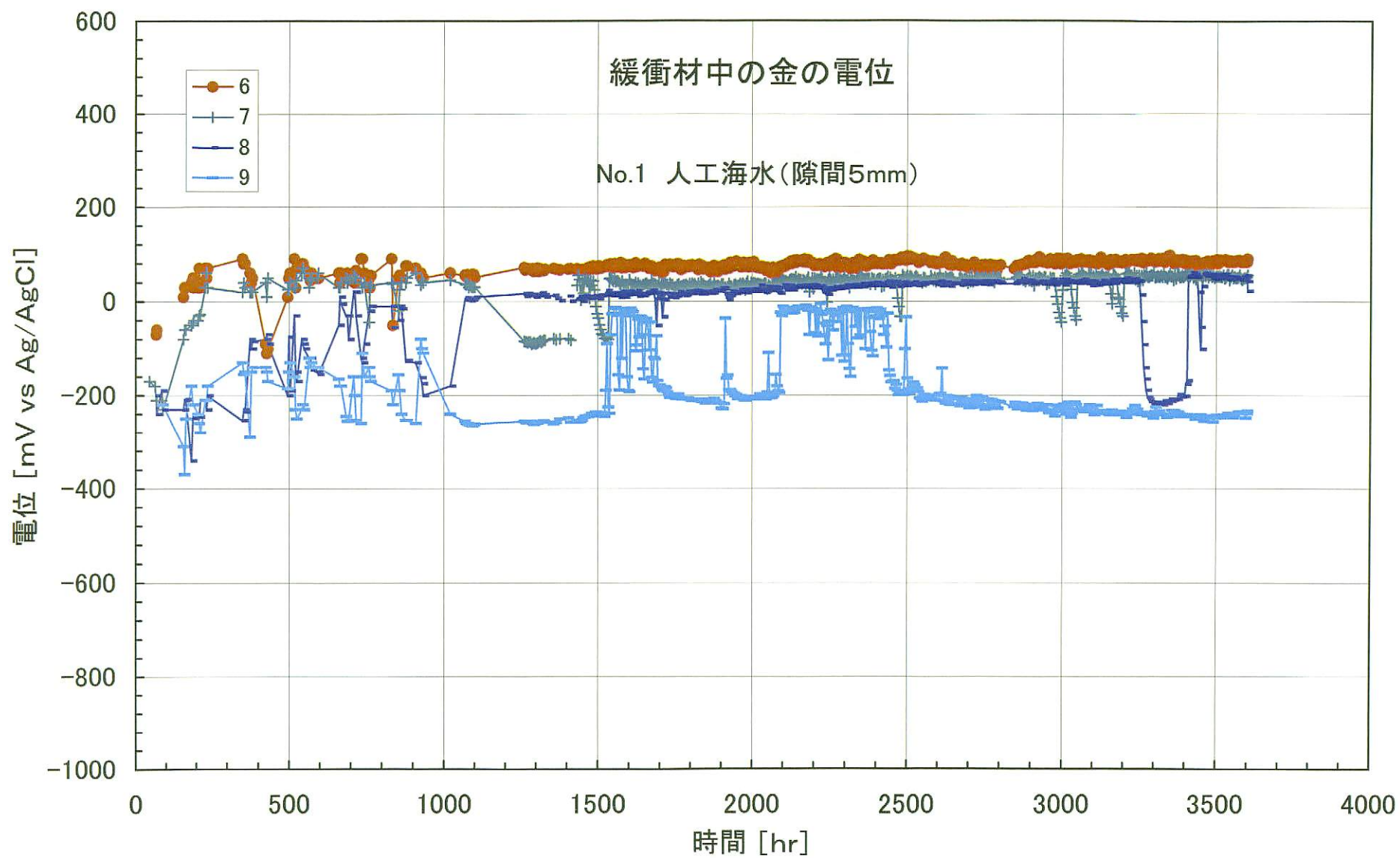


図2. 2-3 酸化還元電位(金電極)の経時変化(No. 1、電極No. 6~9)

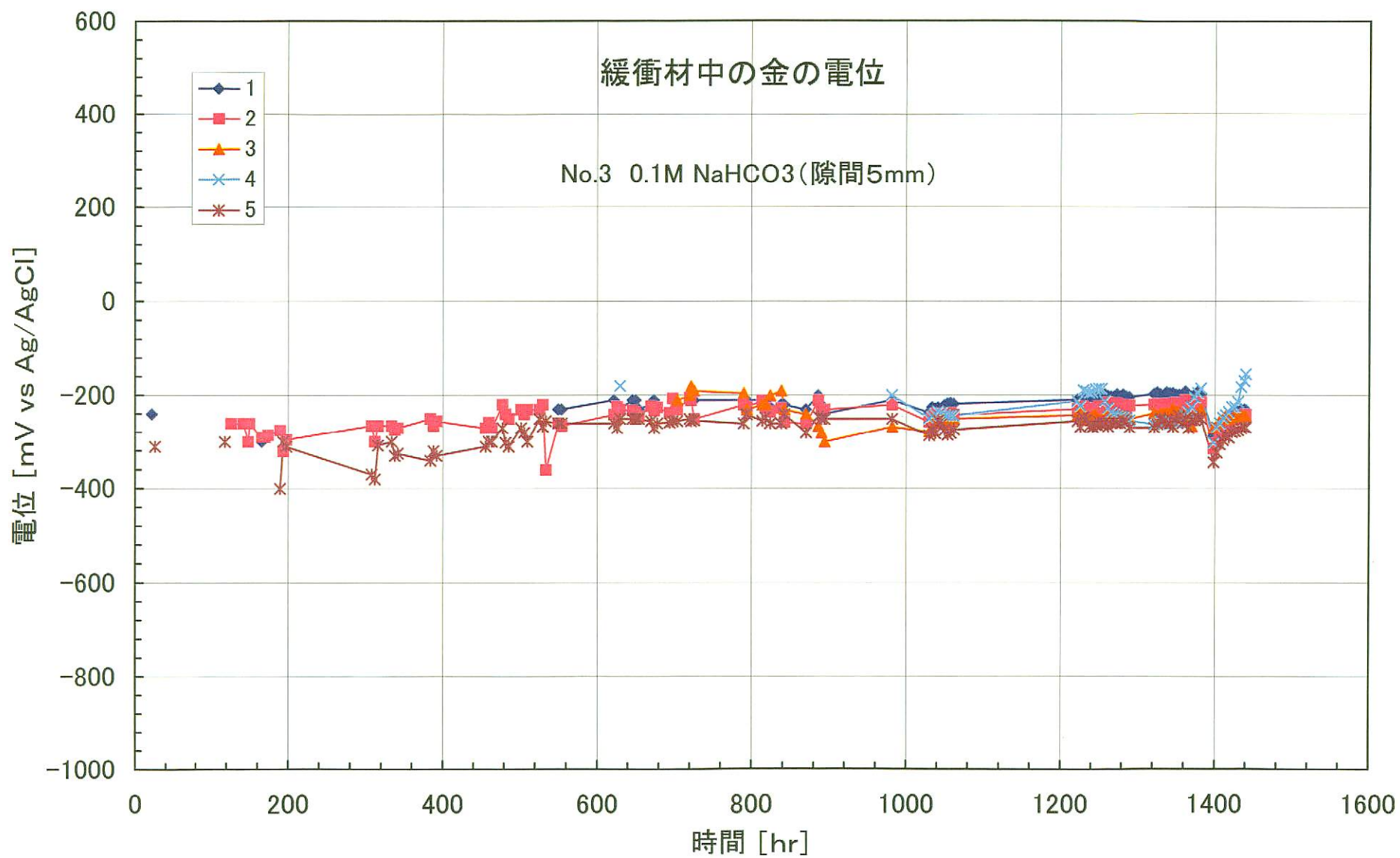


図 2. 2-4 酸化還元電位 (金電極) の経時変化 (No. 3、電極No. 1~5)

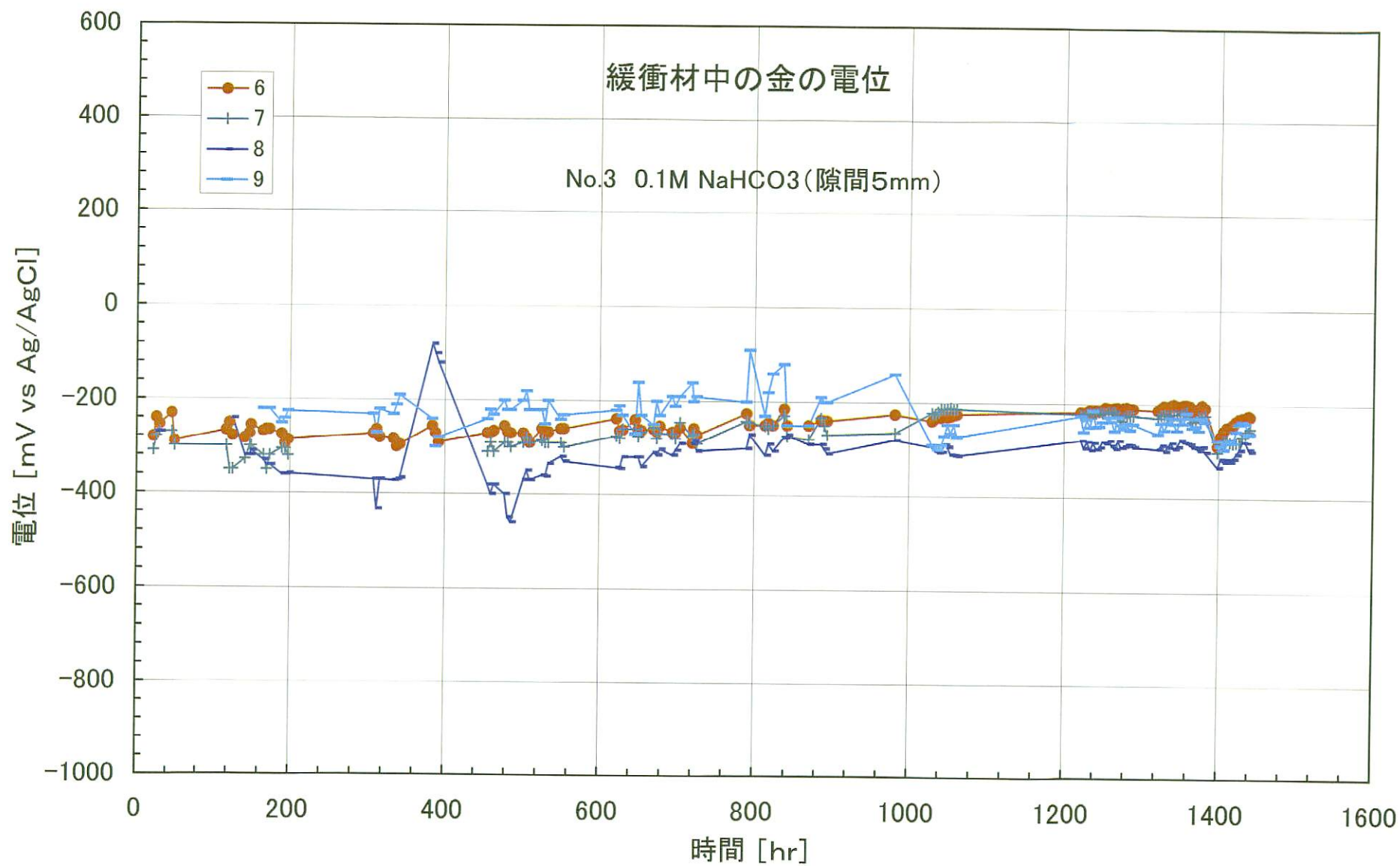


図2. 2-5 酸化還元電位 (金電極) の経時変化 (No. 3、電極No. 6~9)

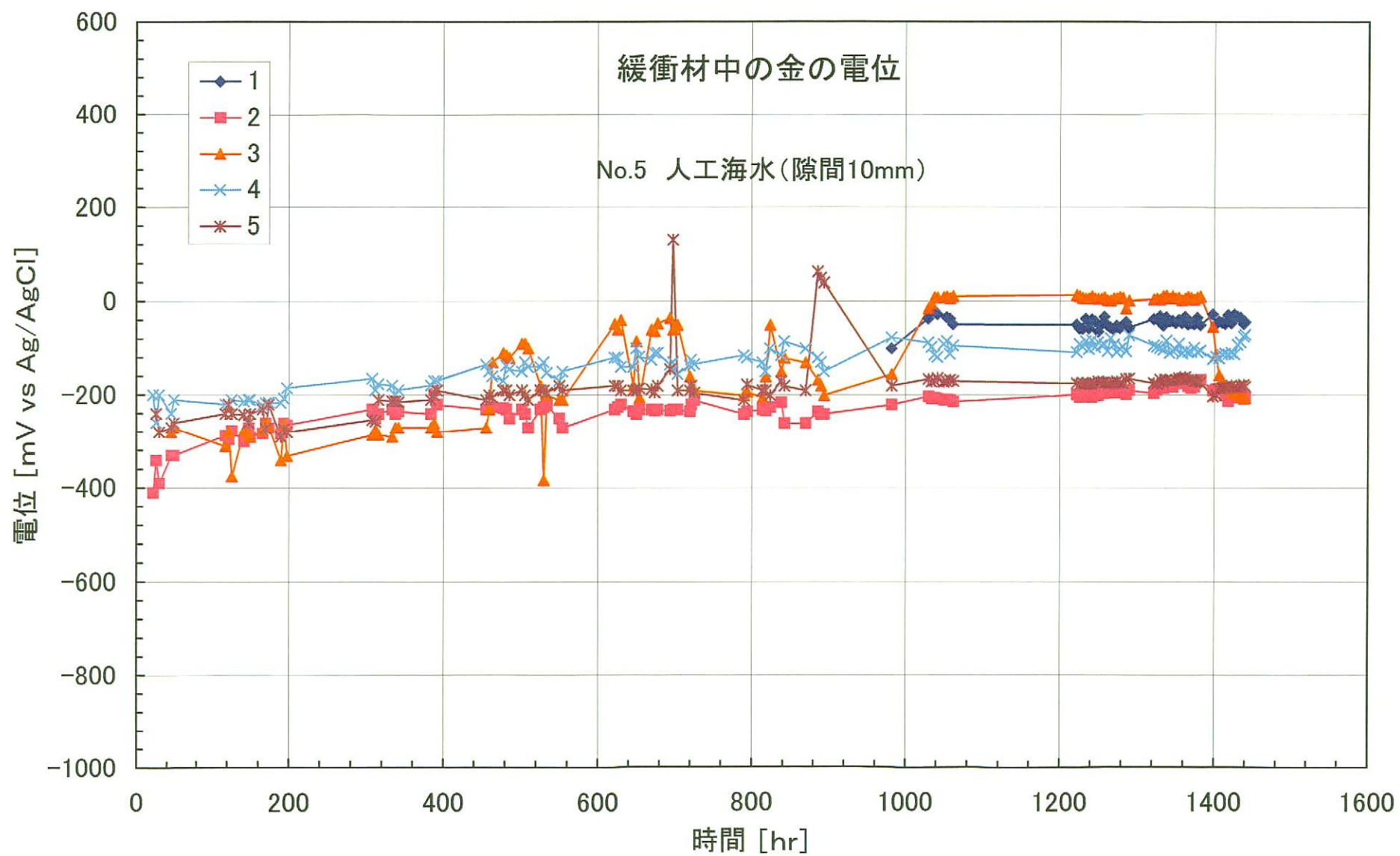


図2. 2-6 酸化還元電位(金電極)の経時変化(No. 5、電極No. 1~5)

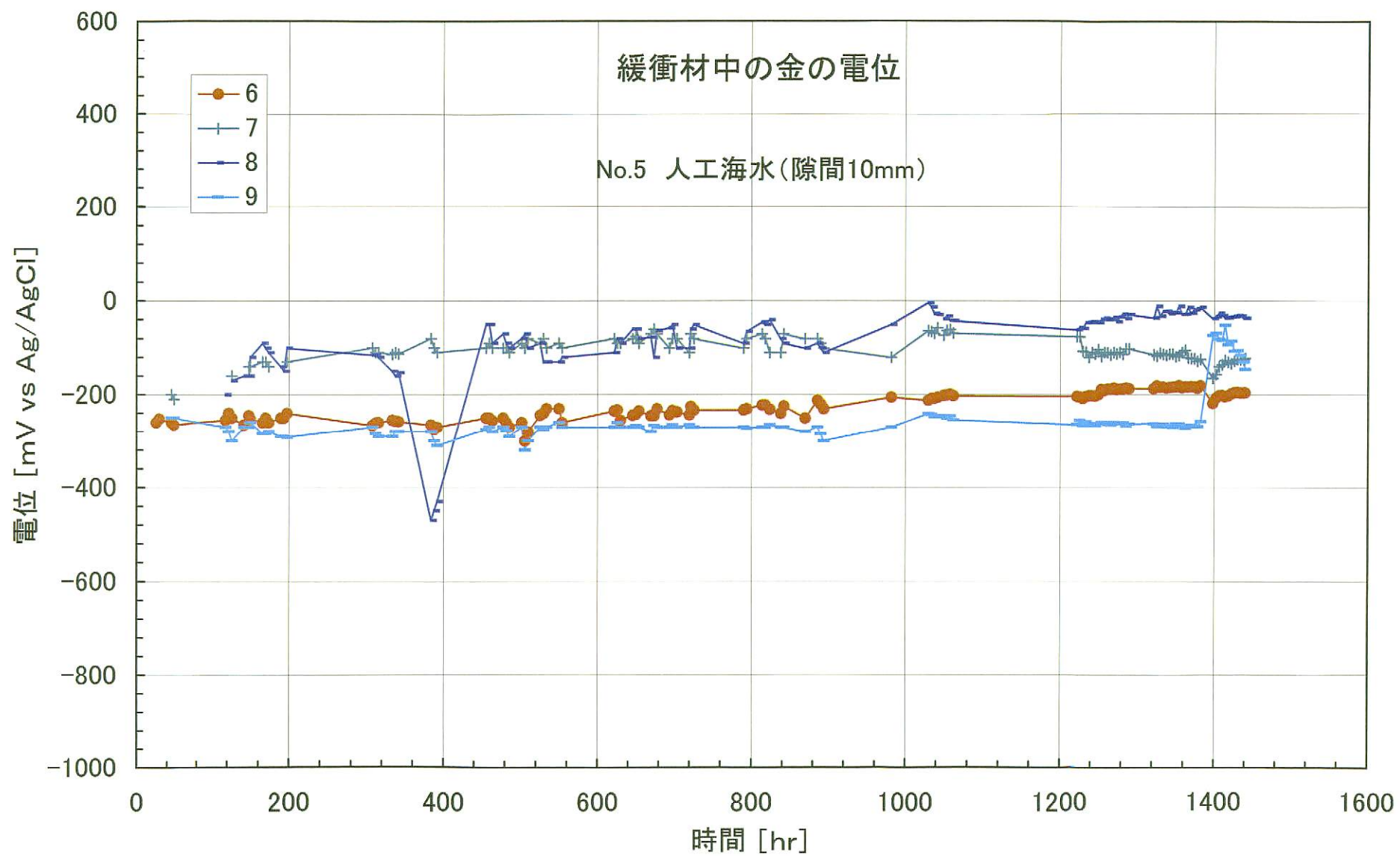


図2. 2-7 酸化還元電位 (金電極) の経時変化 (No. 5、電極No. 6~9)

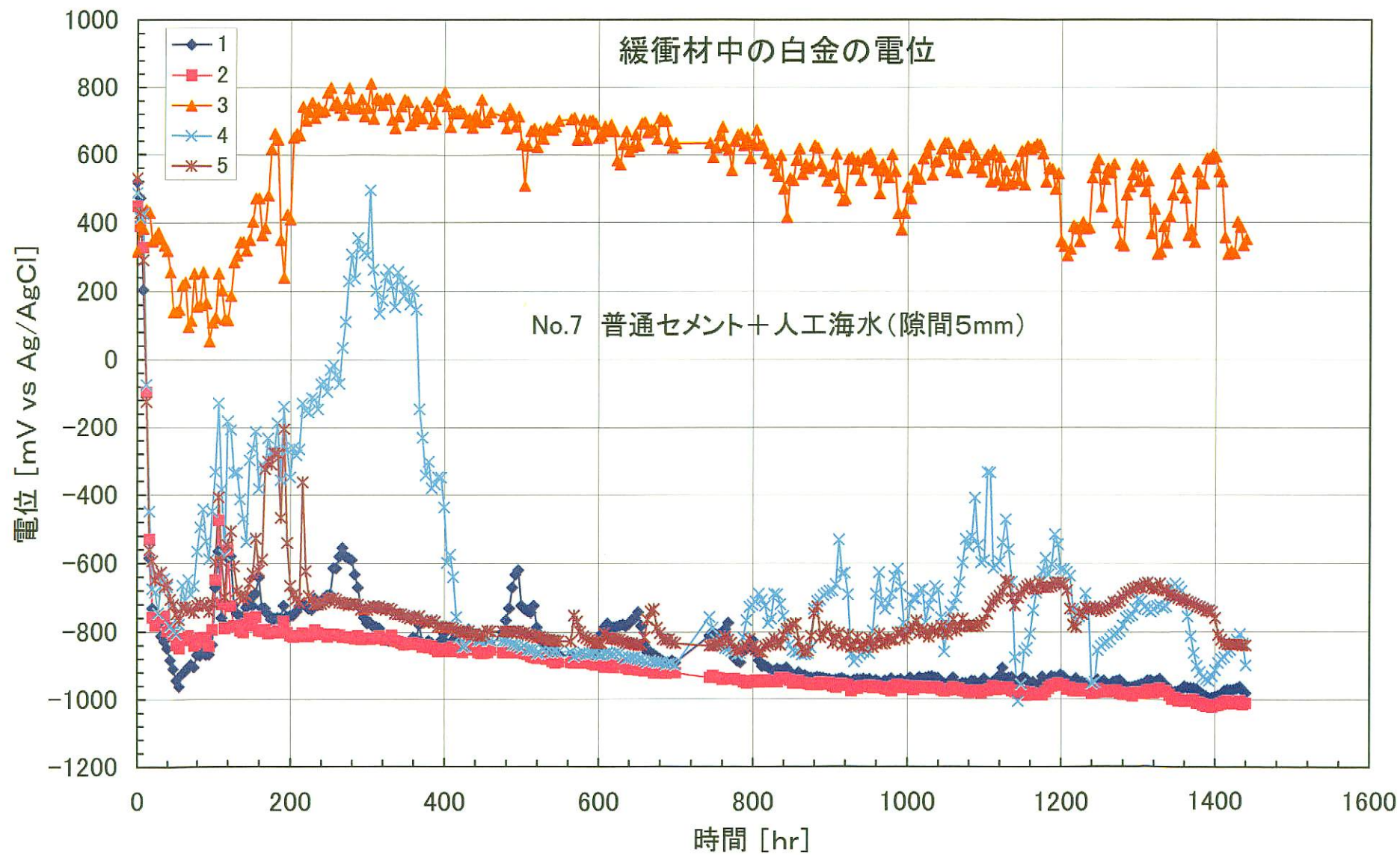


図2. 2-8 酸化還元電位（白金および塩化銀電極）の経時変（No. 7、電極No. 1～5）

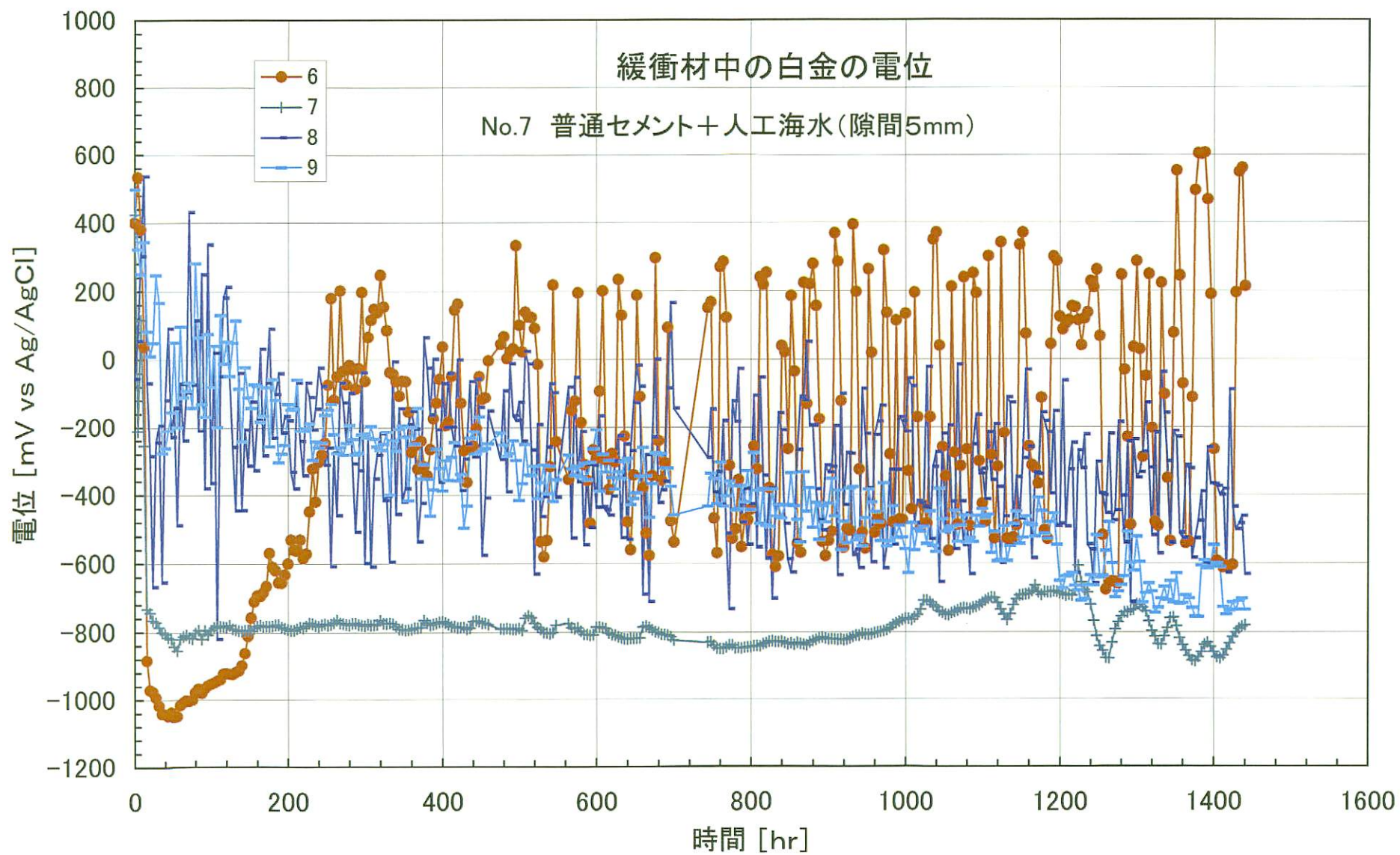


図2. 2-9 酸化還元電位(白金電極)の経時変化(No. 7、電極No. 6~9)

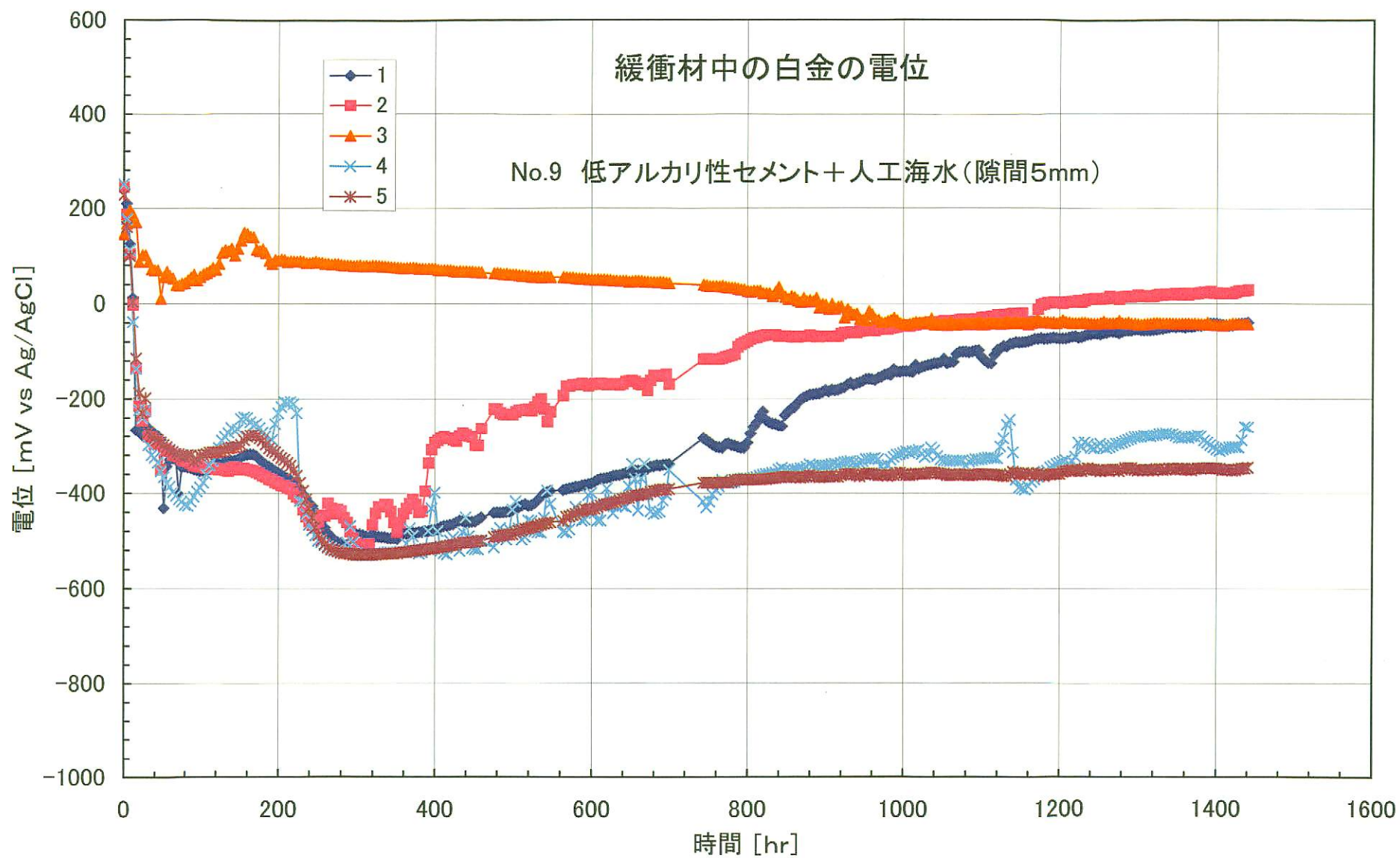


図2. 2-10 酸化還元電位 (白金および塩化銀電極) の経時変化 (No. 9、電極No. 1~5)

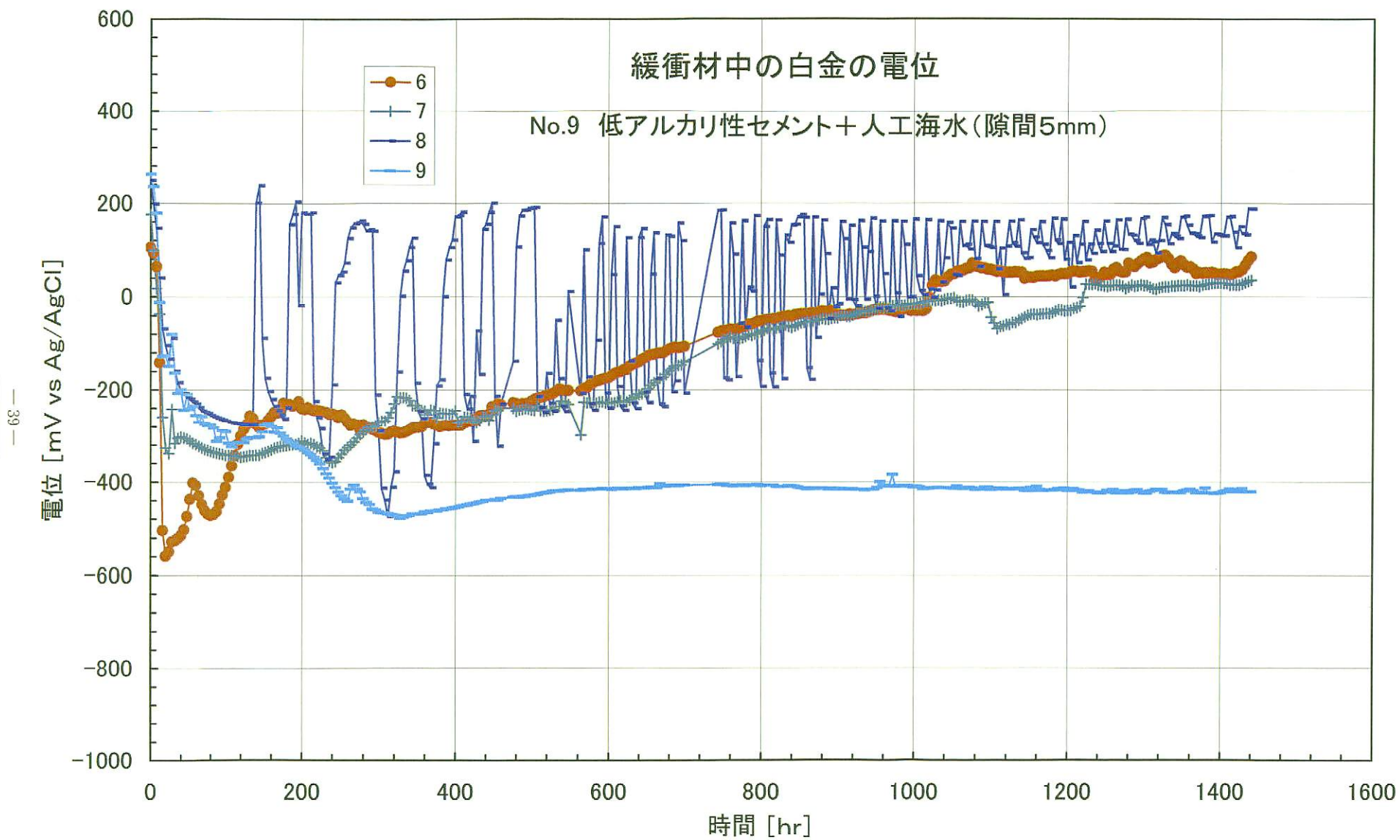


図2. 2-11 酸化還元電位 (白金電極) の経時変化 (No. 9、電極No. 6~9)

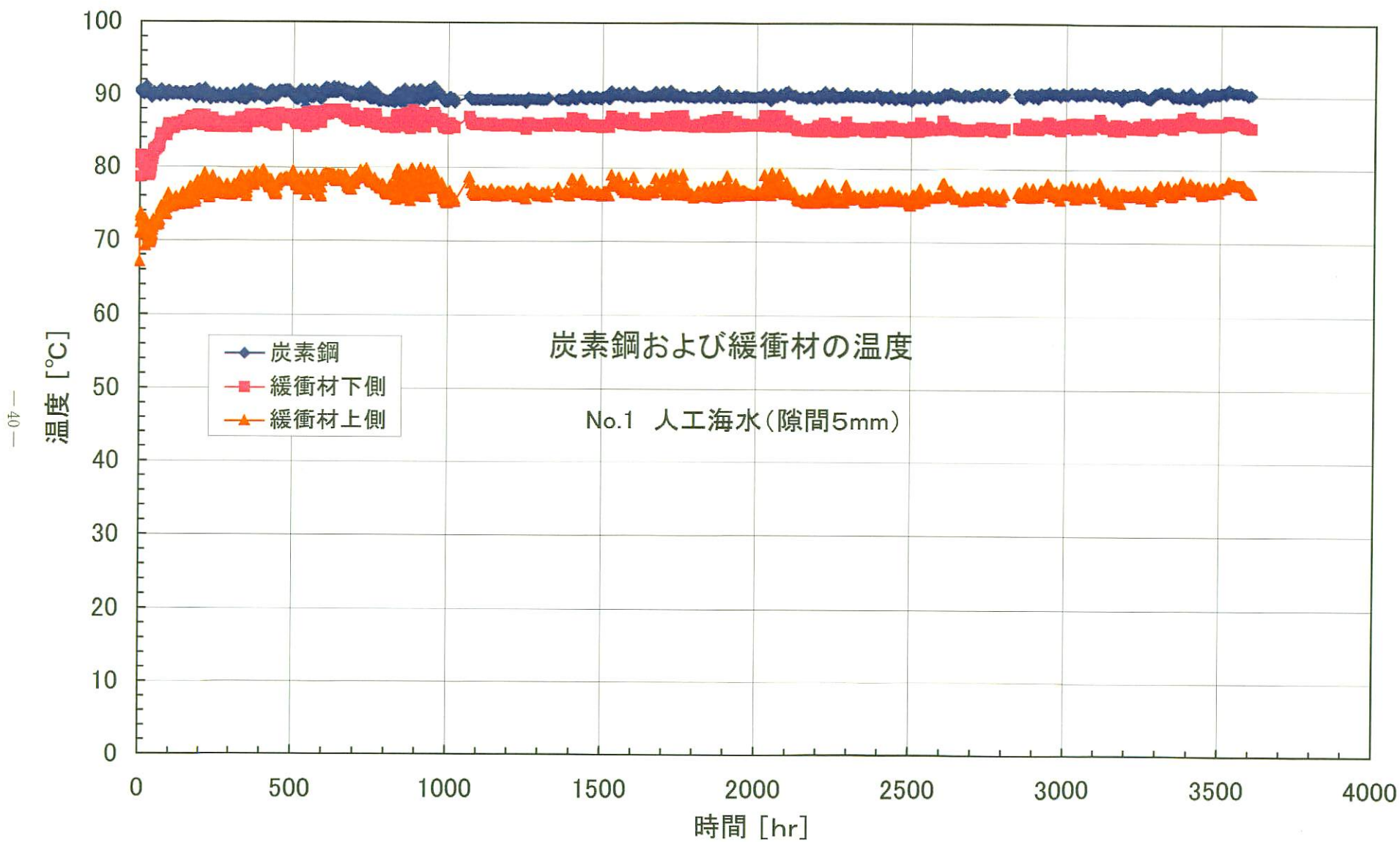


図2. 2-12 炭素鋼および緩衝材中の温度の経時変化 (No. 1)

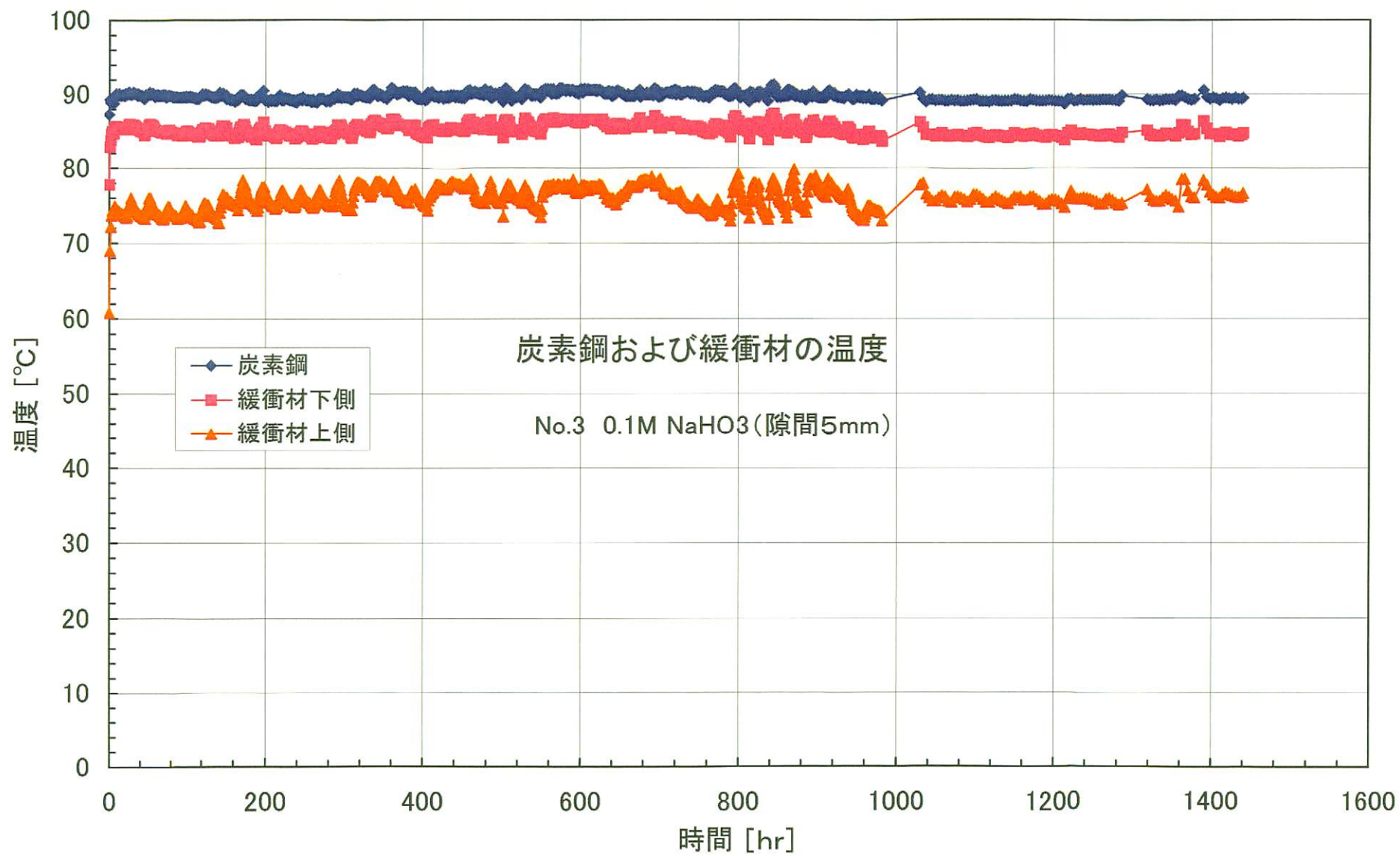


図2. 2-13 炭素鋼および緩衝材中の温度の経時変化 (No. 3)

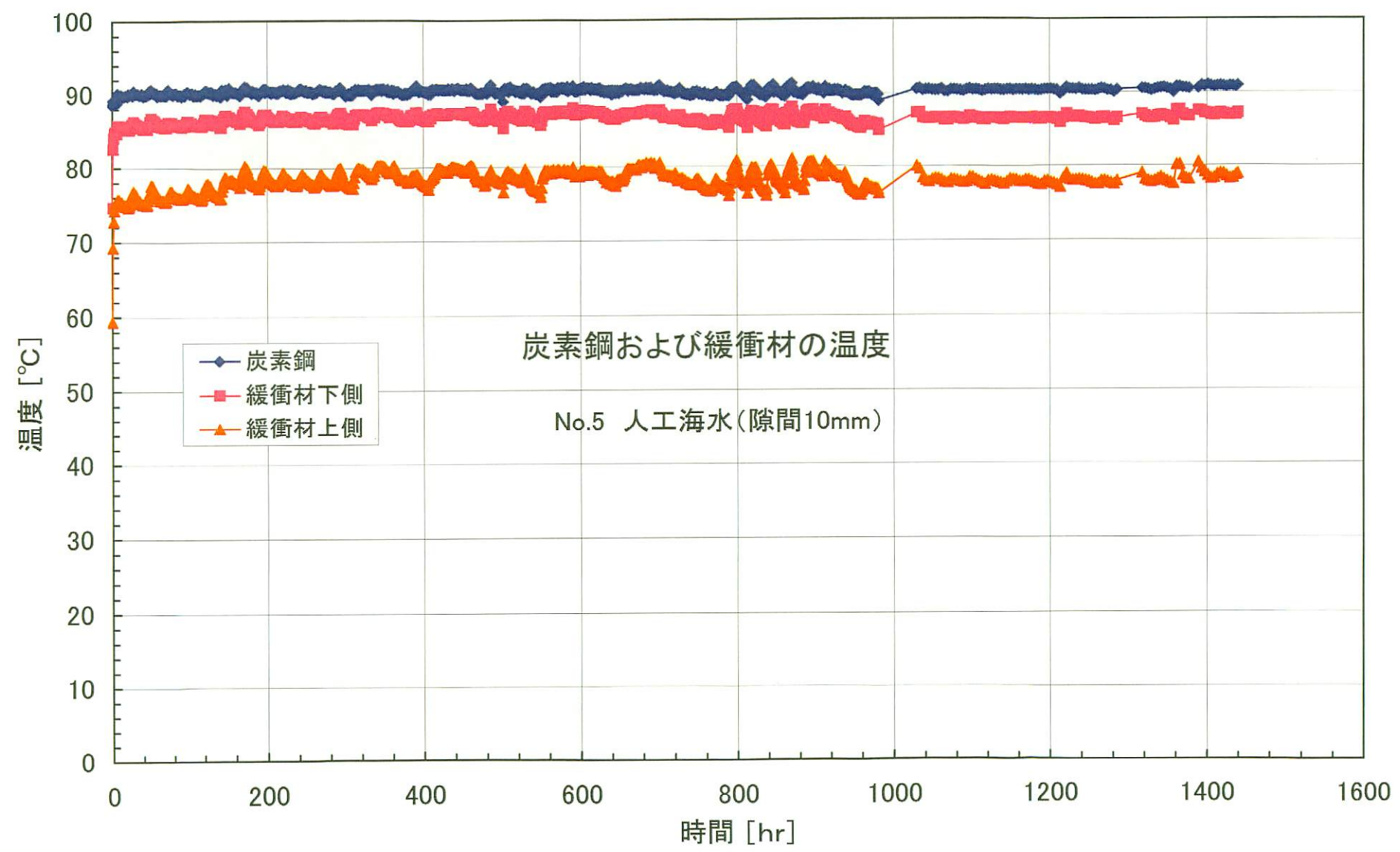


図 2. 2-14 炭素鋼および緩衝材中の温度の経時変化 (No. 5)

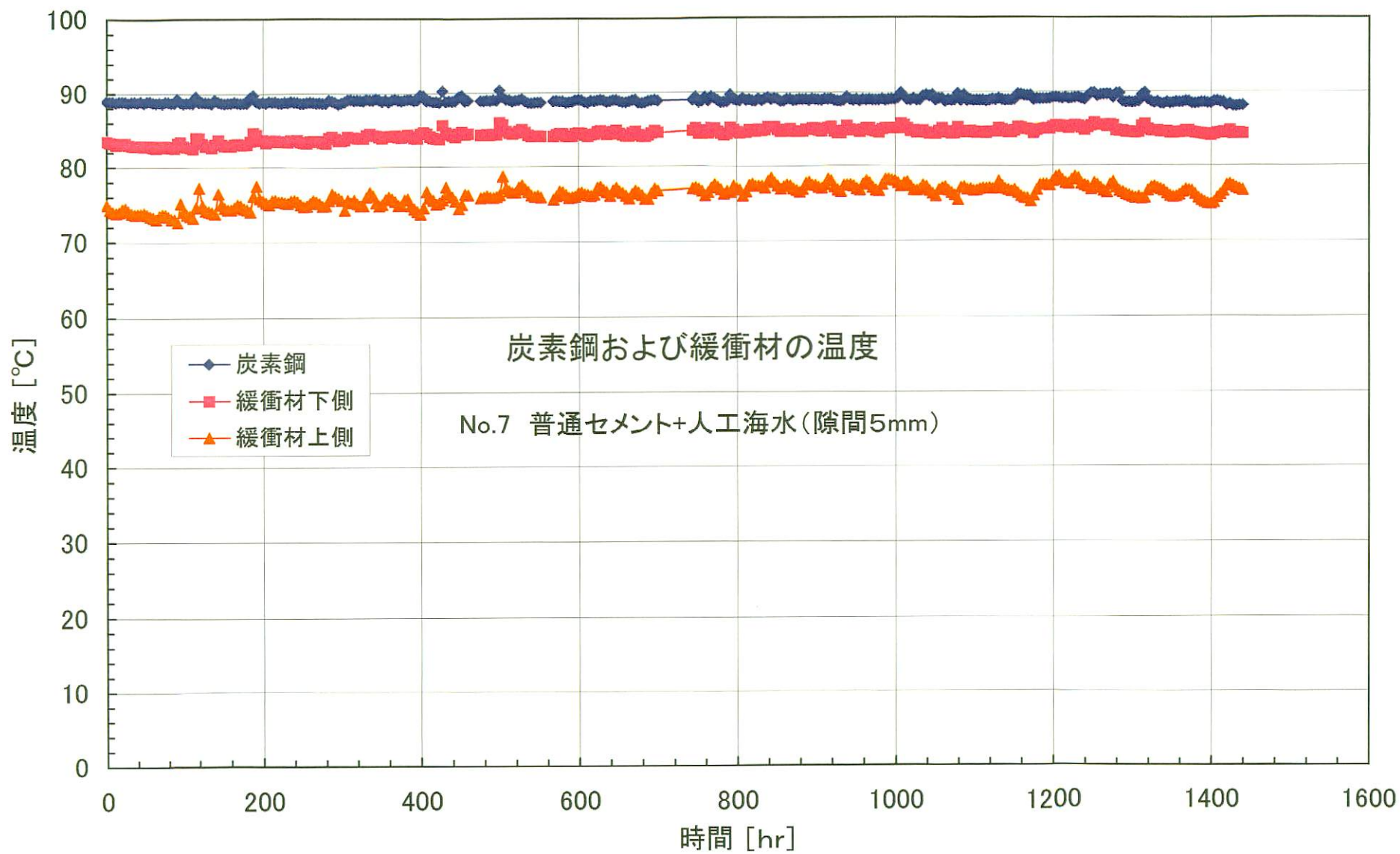


図 2. 2-15 炭素鋼および緩衝材中の温度の経時変化 (No. 7)

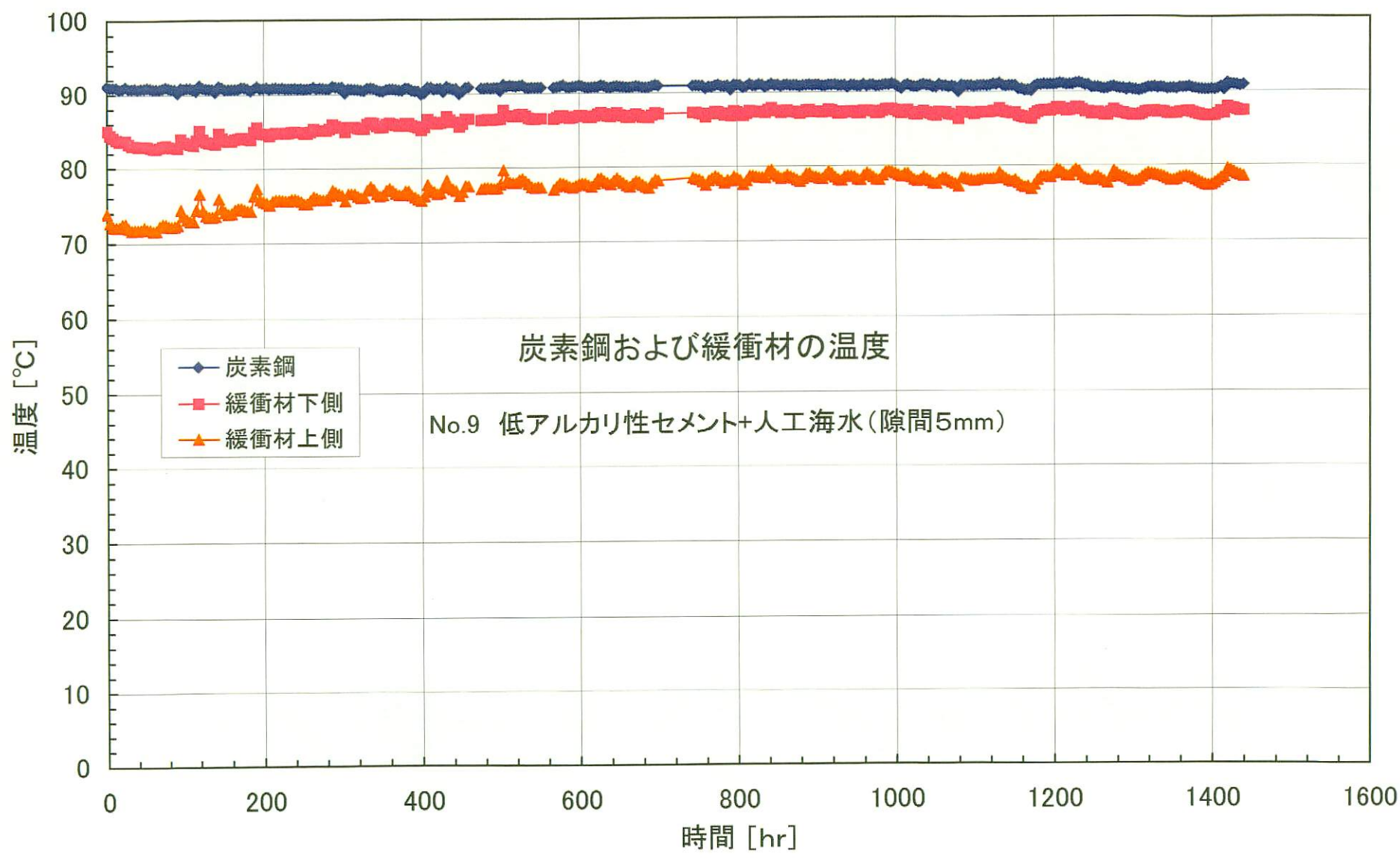


図2. 2-16 炭素鋼および緩衝材中の温度の経時変化 (No. 9)

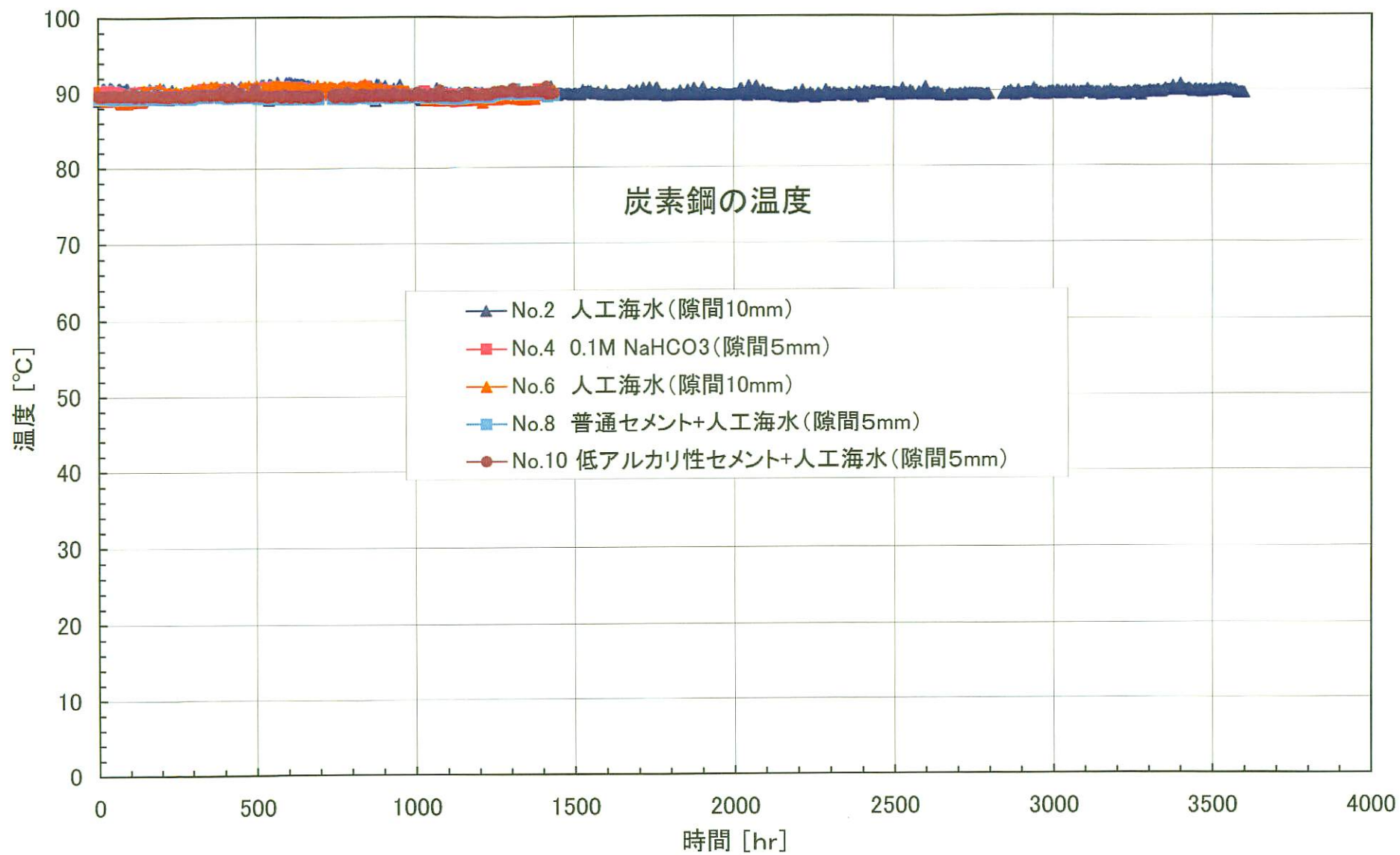


図2. 2-17炭素鋼の温度の経時変化 (No. 2, 4, 6, 8, 10)

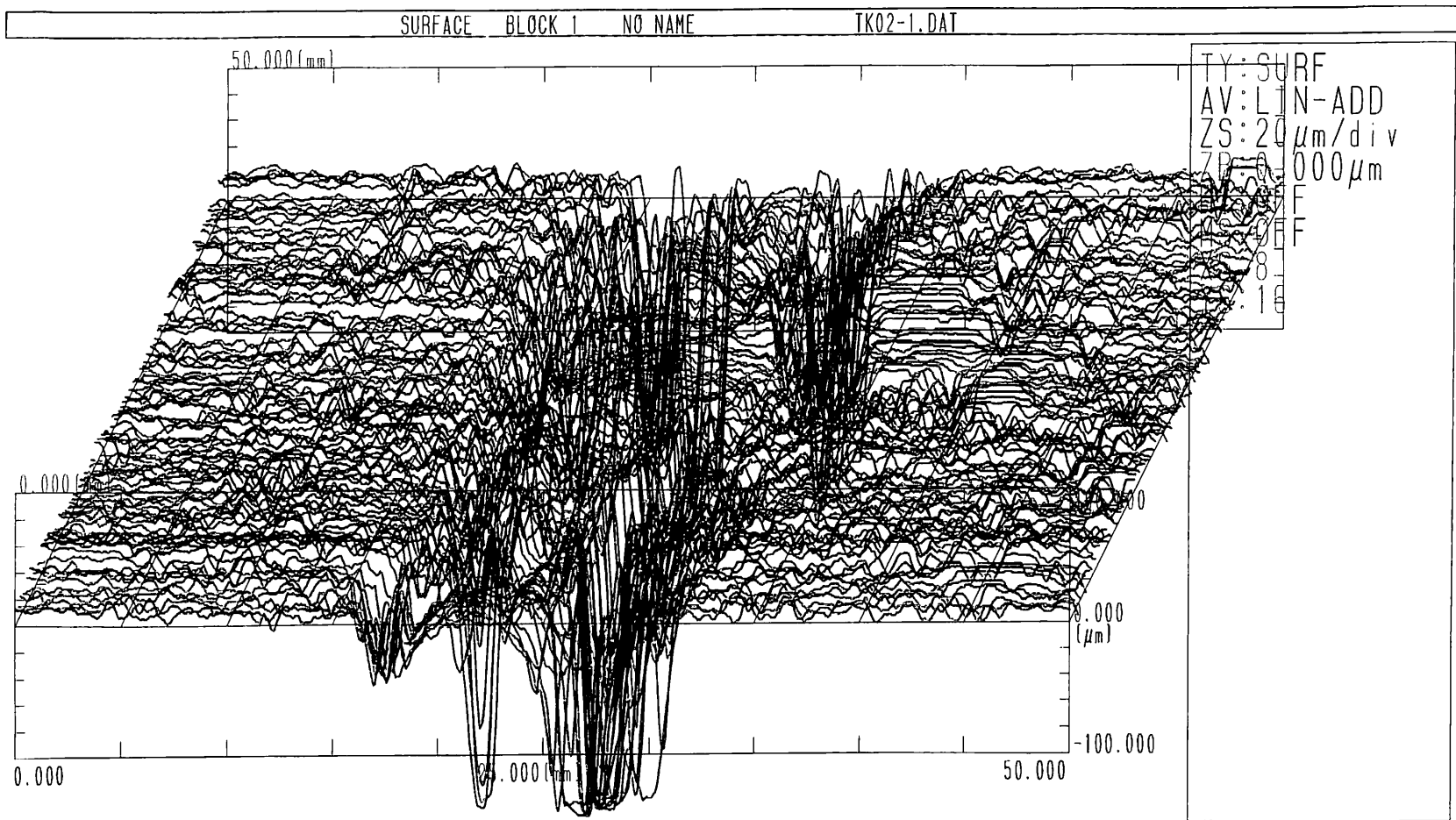


図2. 2-18 炭素鋼の表面粗さ測定結果 (No. 1)

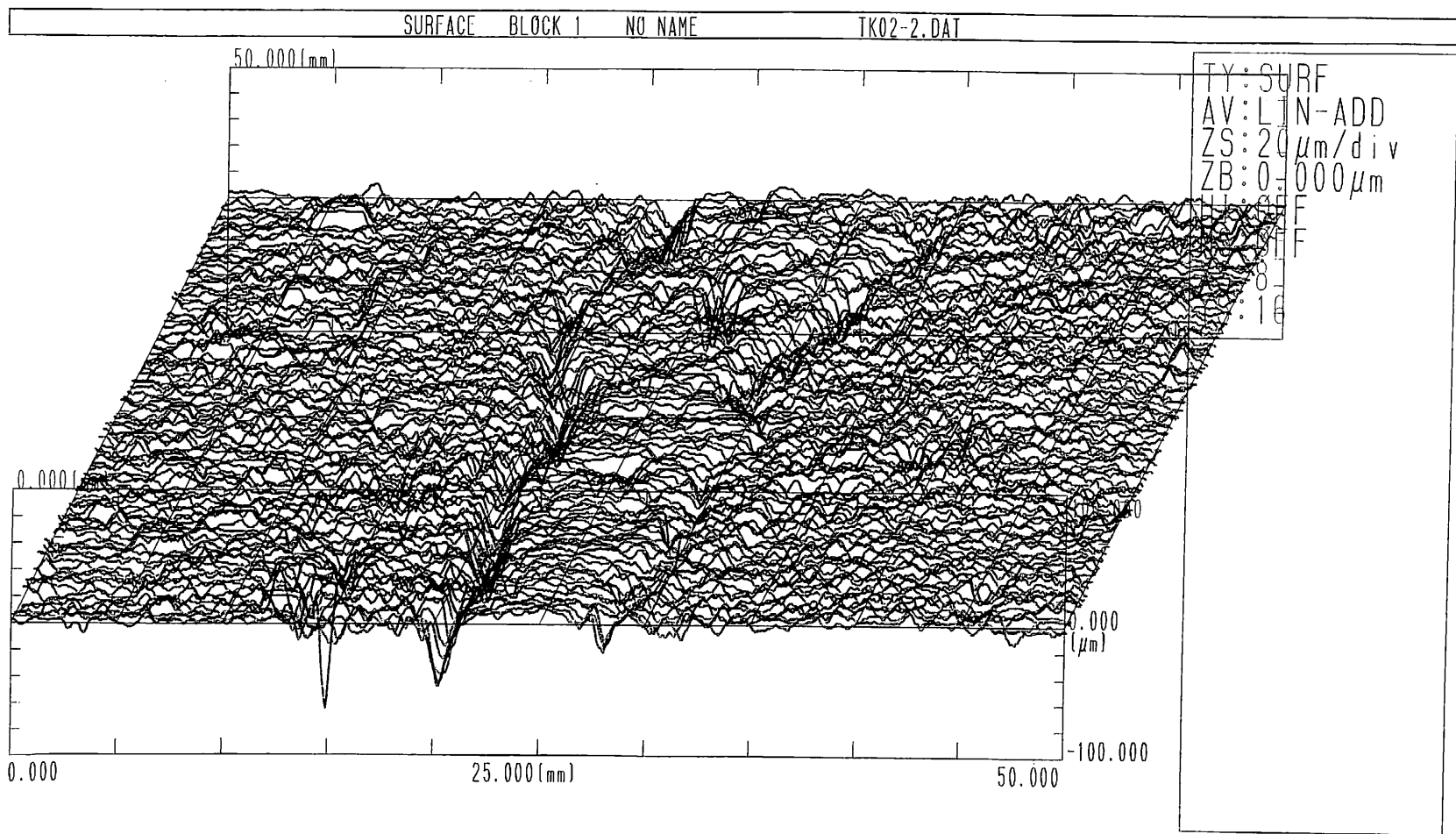


図 2. 2-19 炭素鋼の表面粗さ測定結果 (No. 2)

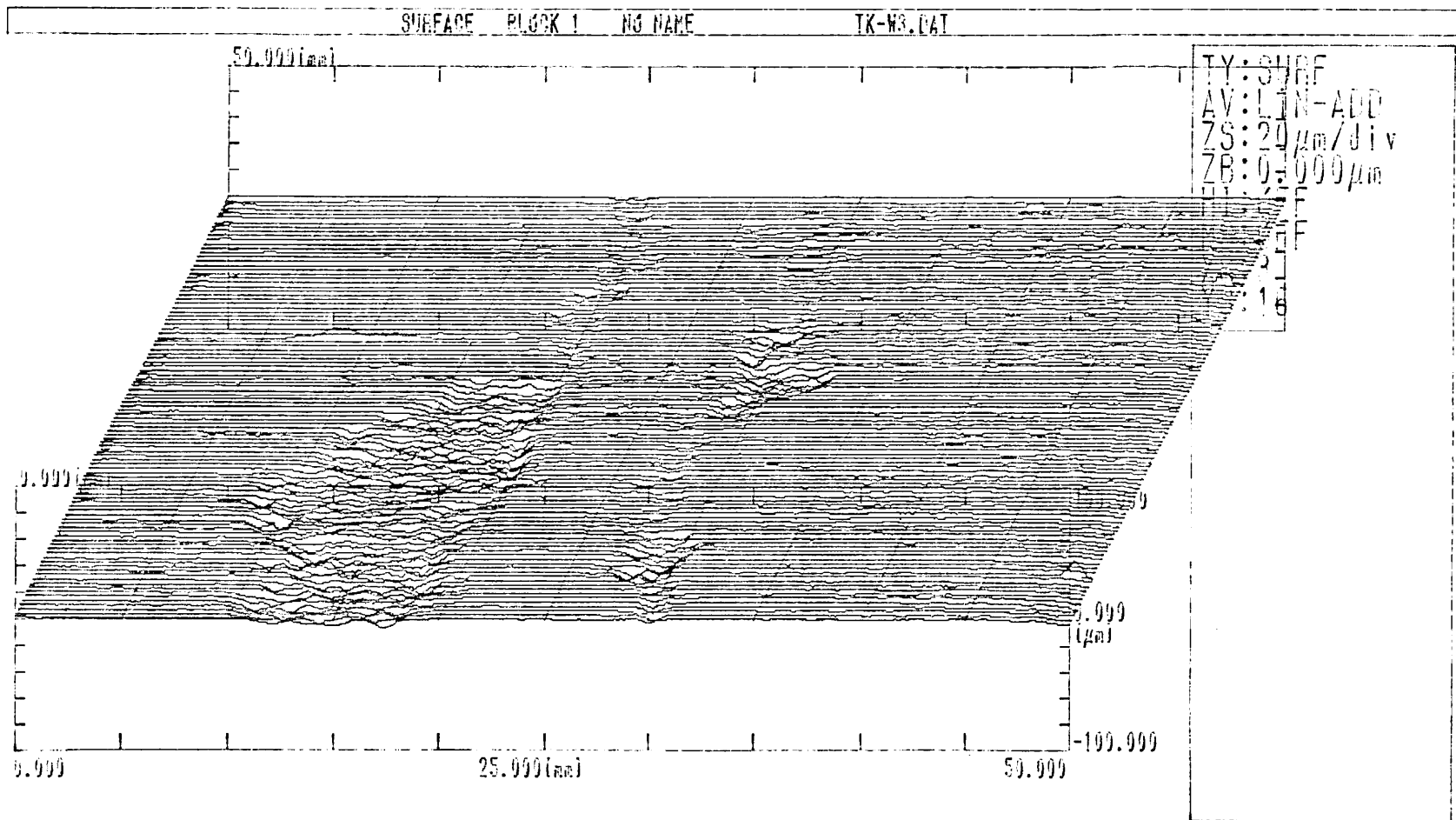


図 2. 2-20 炭素鋼の表面粗さ測定結果 (No. 3)

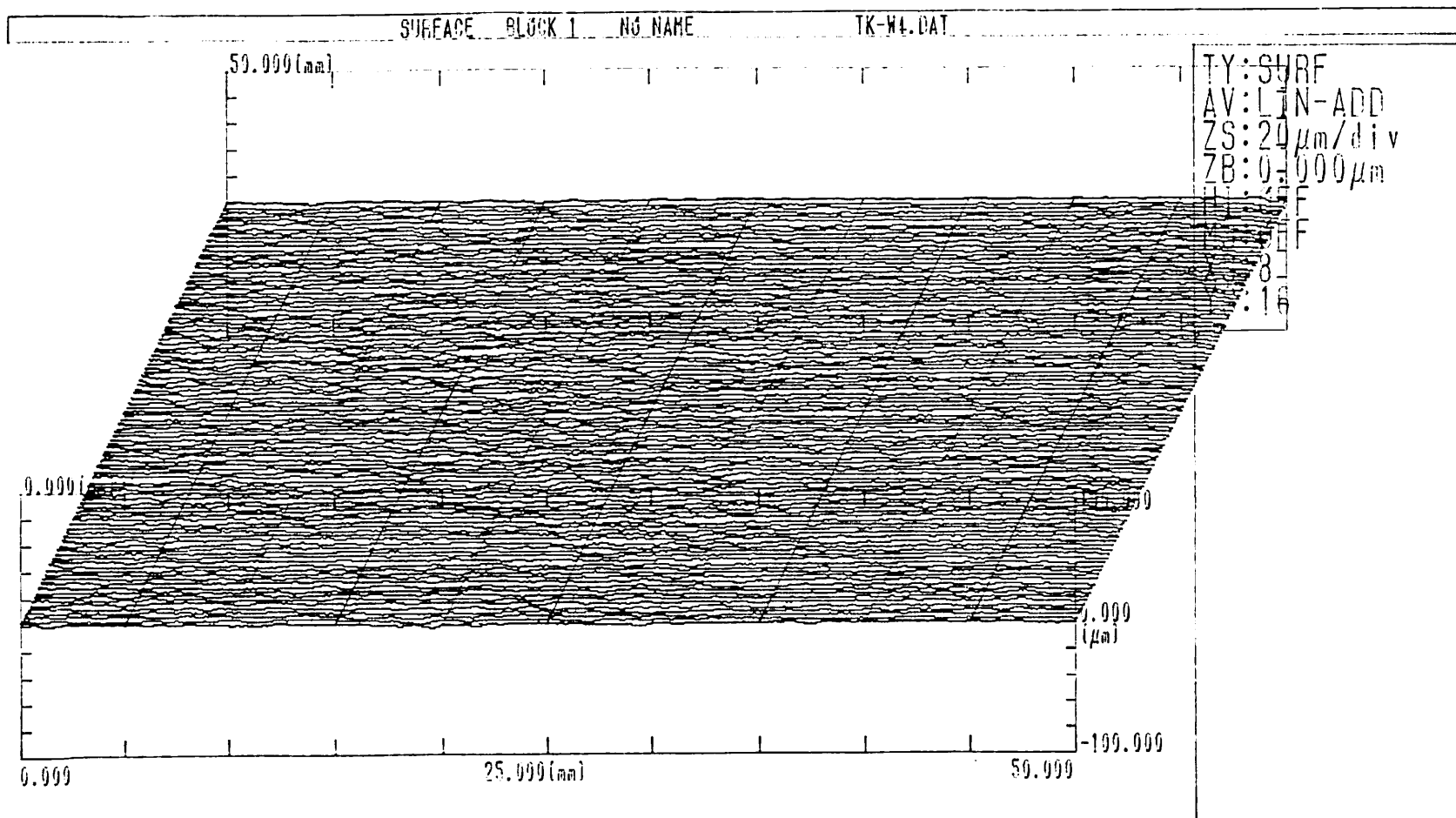


図 2. 2-21 炭素鋼の表面粗さ測定結果 (No. 4)

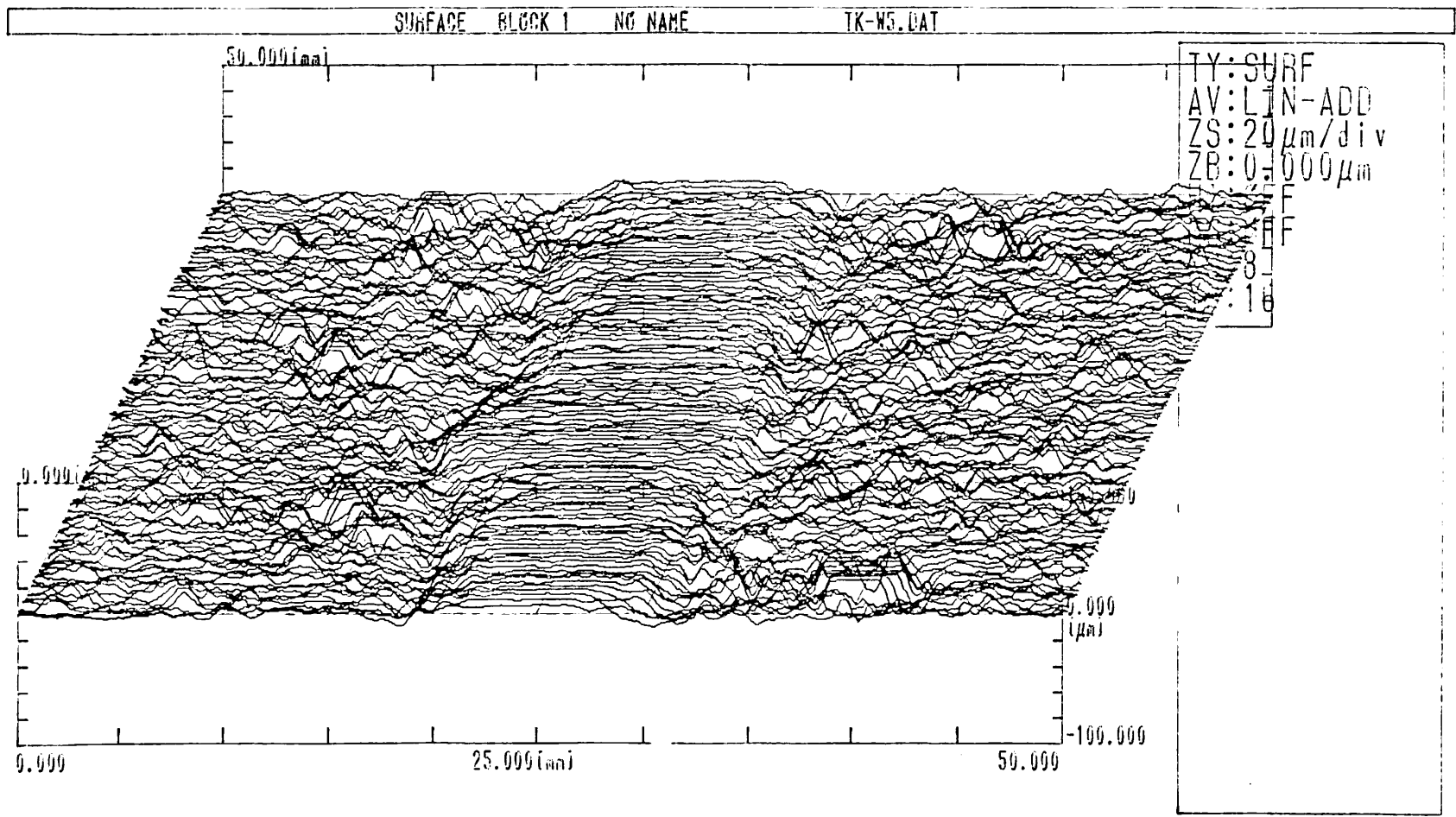


図 2. 2-22 炭素鋼の表面粗さ測定結果 (No. 5)

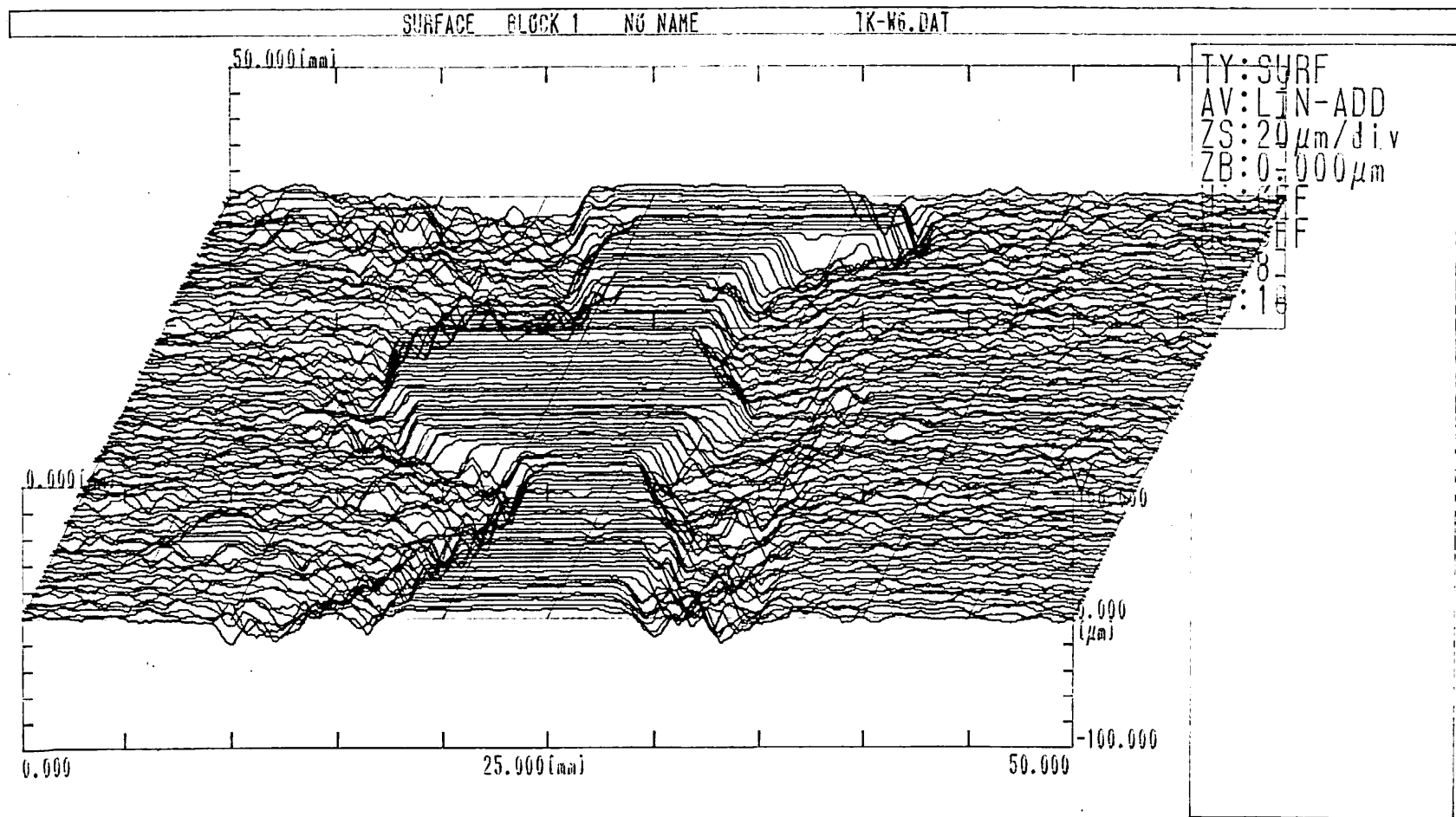


図2. 2-23 炭素鋼の表面粗さ測定結果 (No. 6)

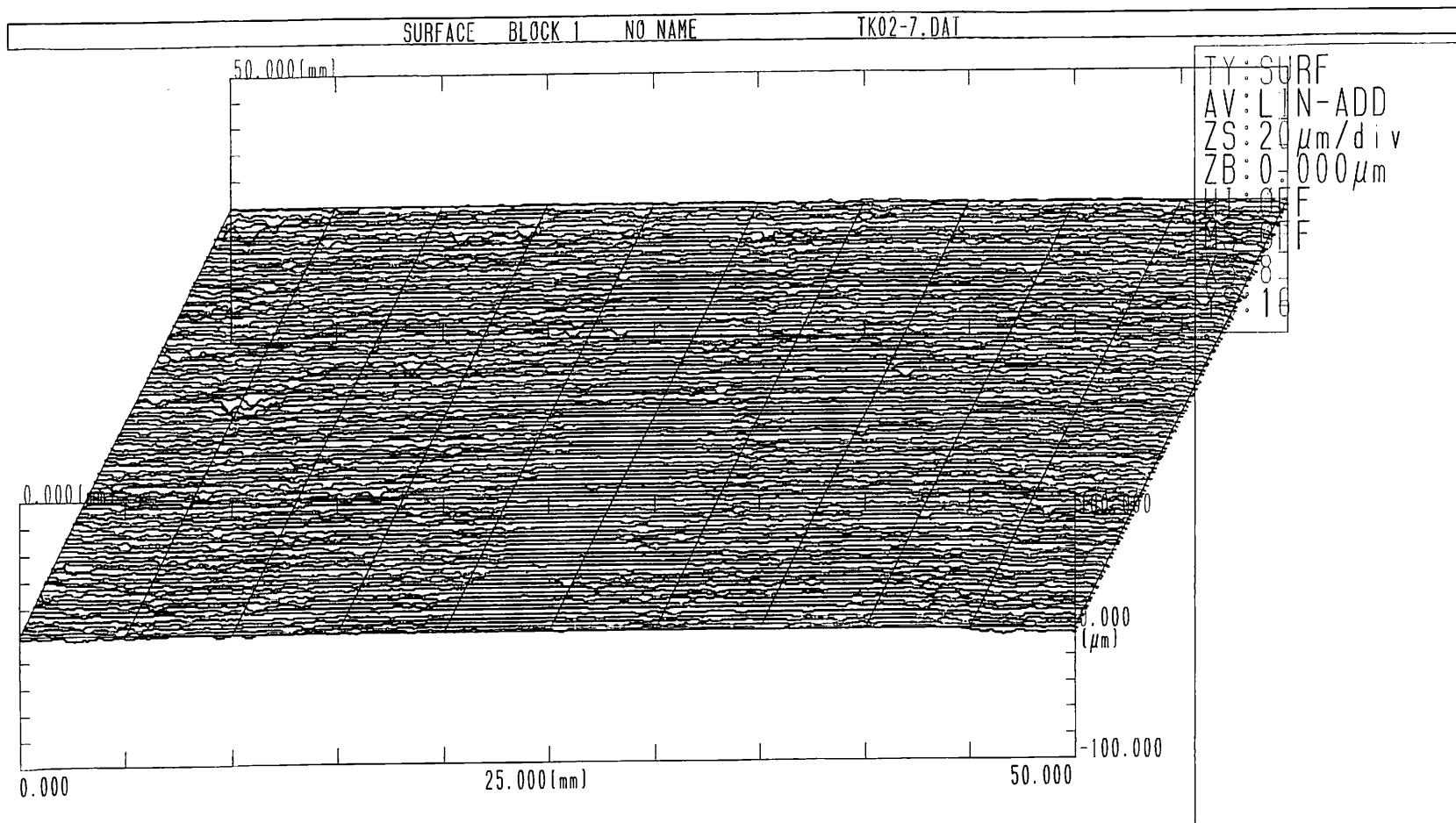


図 2. 2-24 炭素鋼の表面粗さ測定結果 (No. 7)

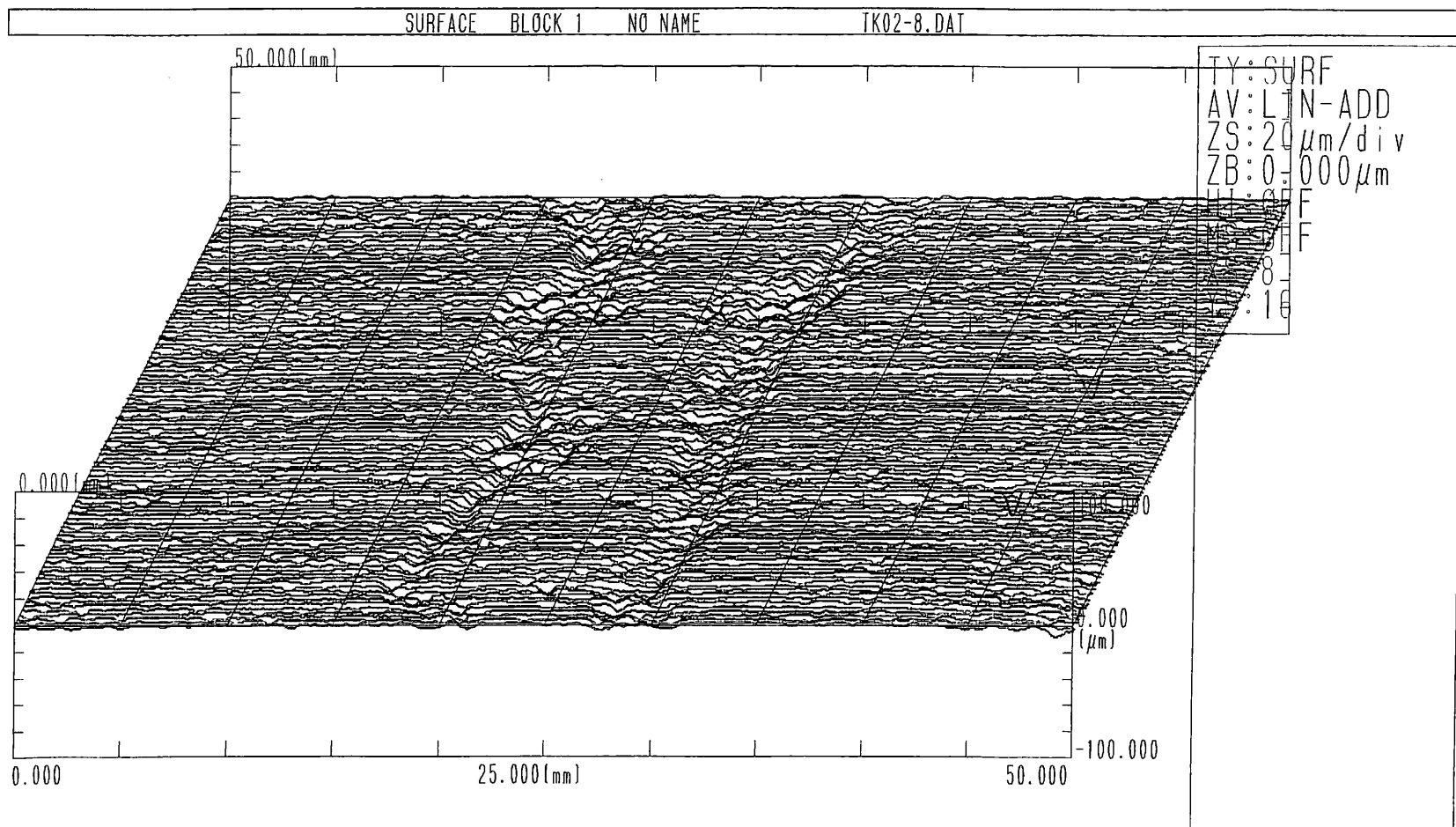


図 2. 2-25 炭素鋼の表面粗さ測定結果 (No. 8)

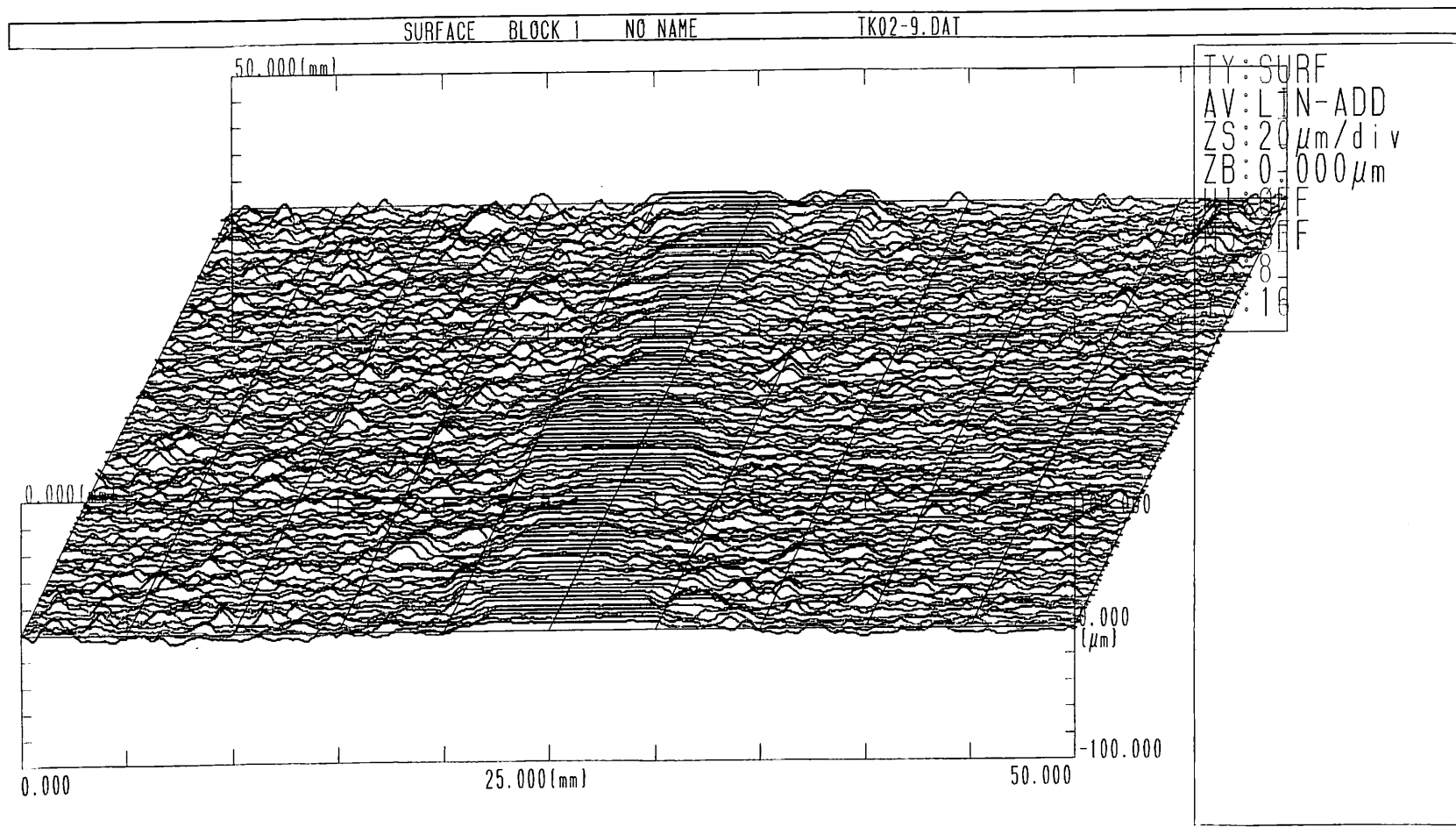


図2. 2-26 炭素鋼の表面粗さ測定結果 (No. 9)

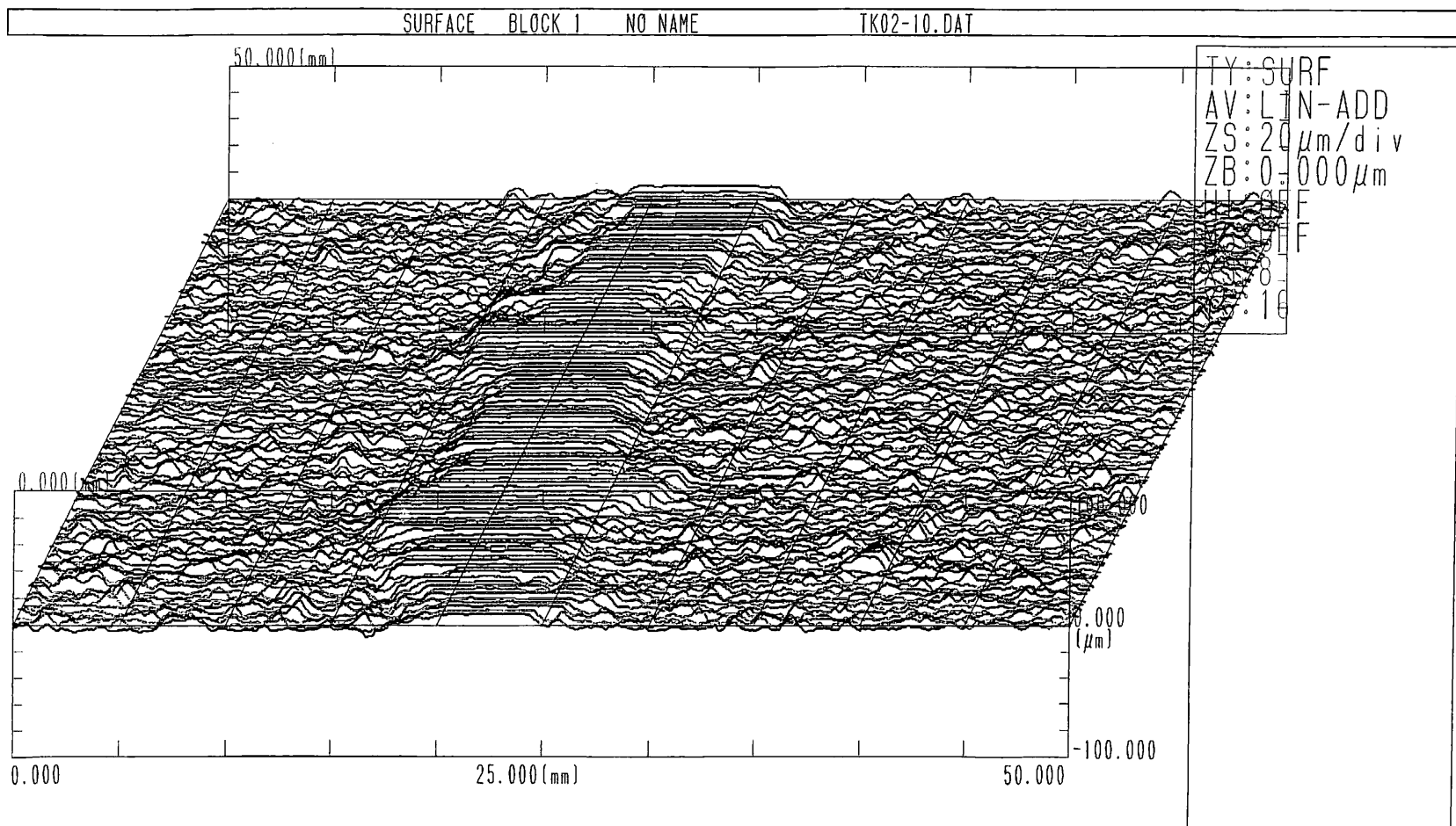


図2. 2-27 炭素鋼の表面粗さ測定結果 (No.10)

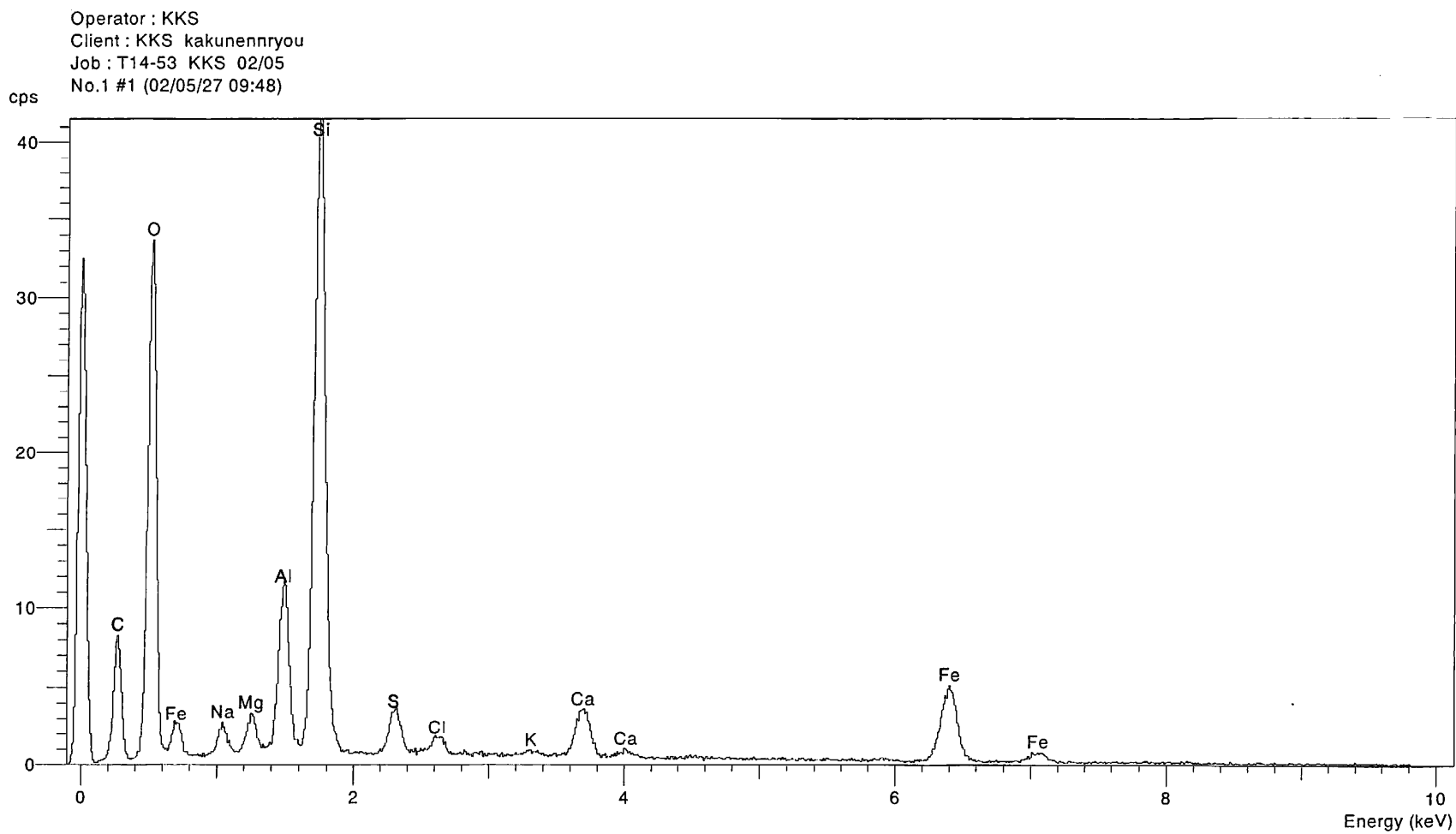


図2. 2-28 No.1の付着物から得られたEDXスペクトル

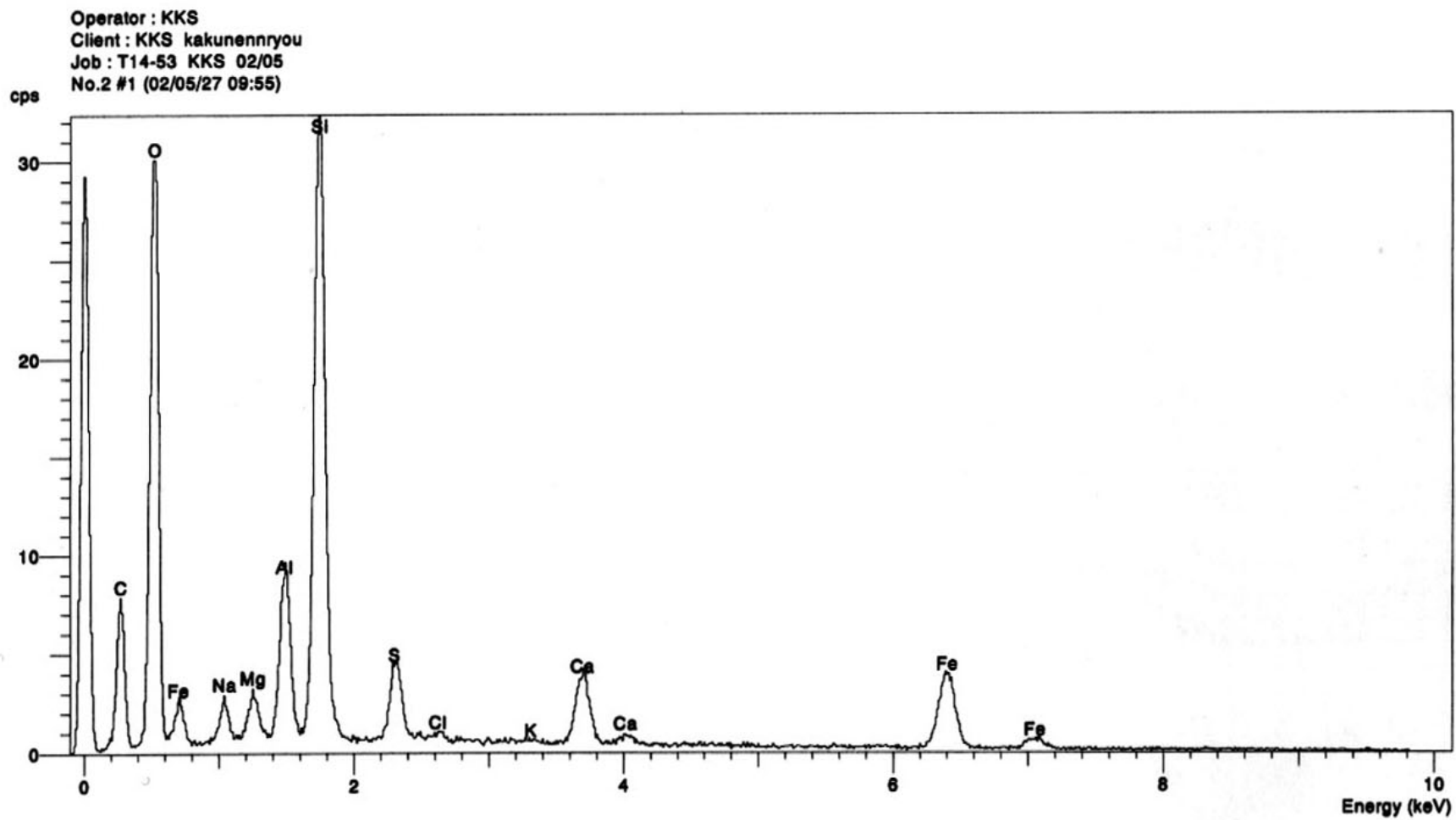


図 2. 2-29 No. 2 の付着物から得られた EDX スペクトル

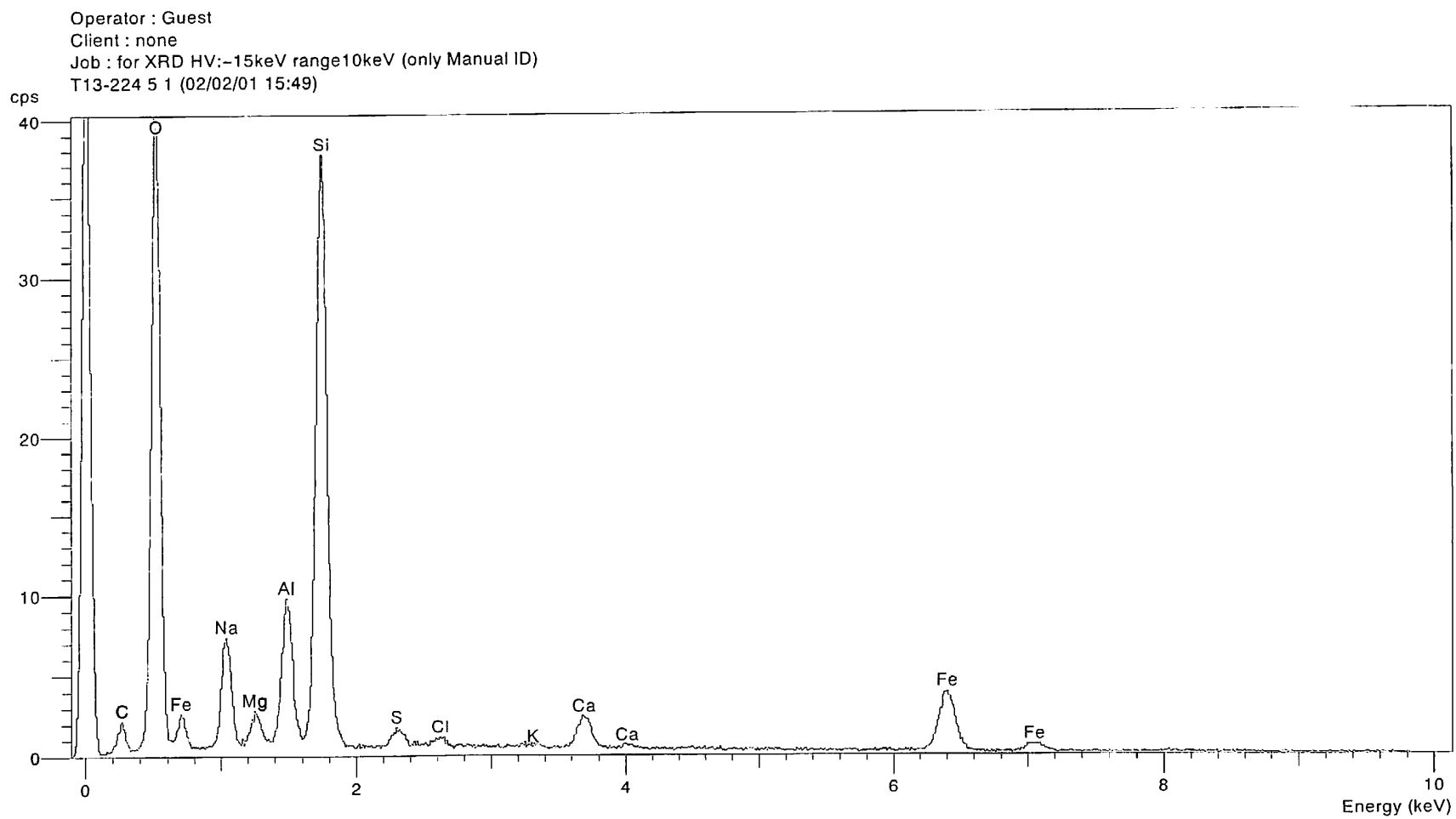


図2. 2-30 No. 5の付着物から得られたEDXスペクトル

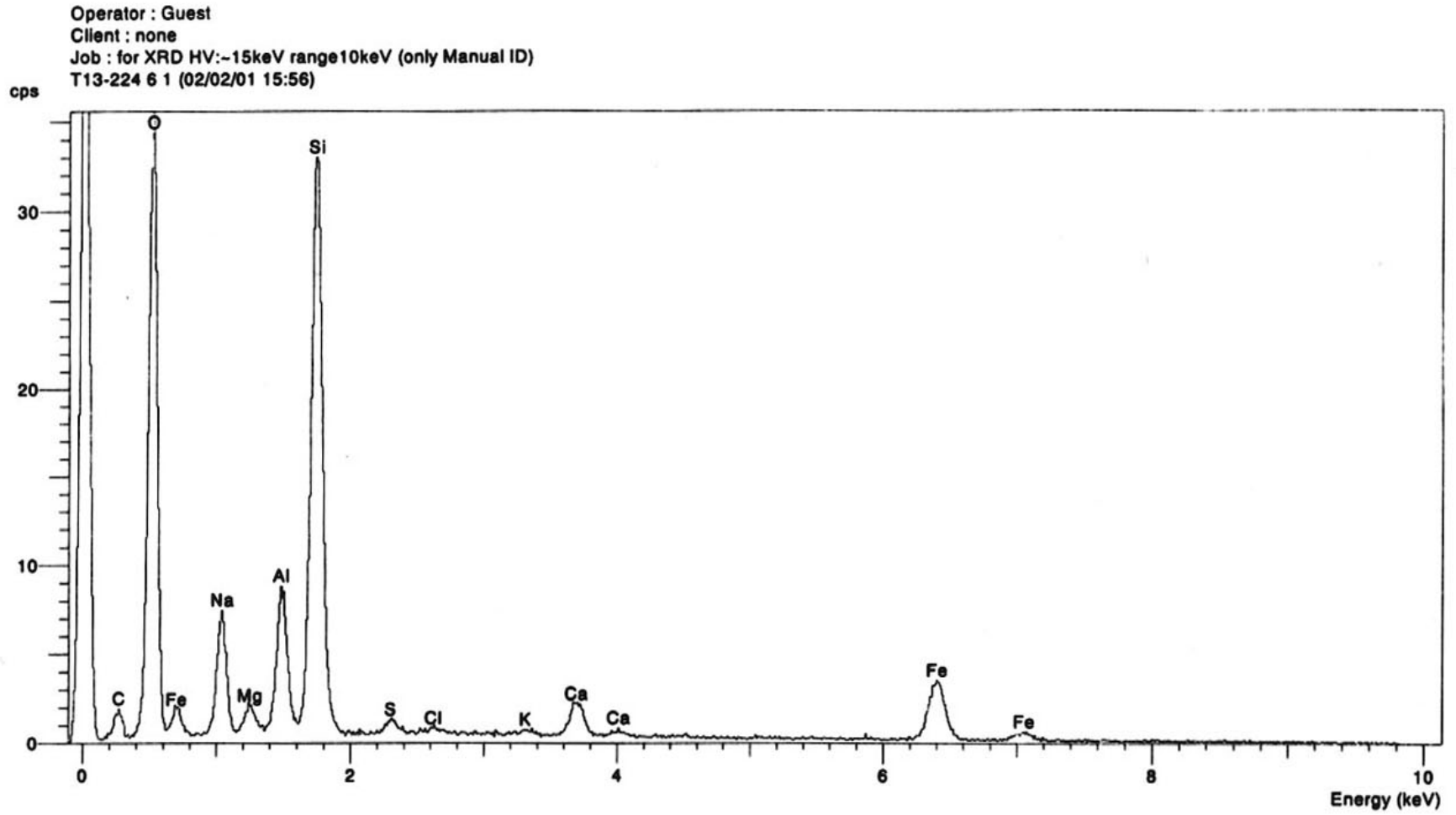


図2. 2-31 No. 6の付着物から得られたEDXスペクトル

Operator : KKS
Client : KKS kakunennryou
Job : T14-53 KKS 02/05
No.7 #1 (02/05/27 10:02)

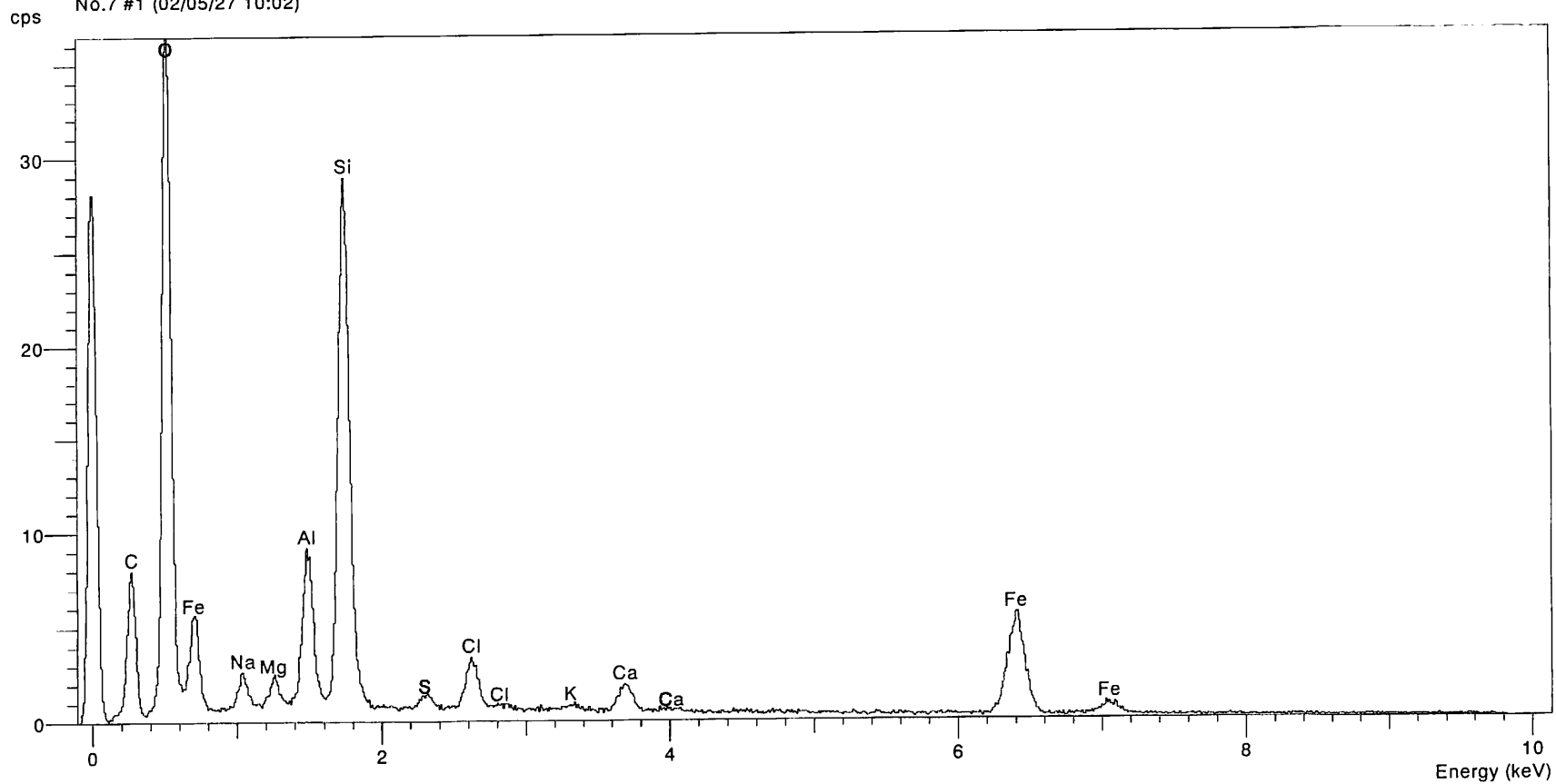


図2. 2-32 No. 7 の付着物から得られた EDX スペクトル

Operator : KKS
Client : KKS kakunennryou
Job : T14-53 KKS 02/05
No.8 #1 (02/05/27 10:09)

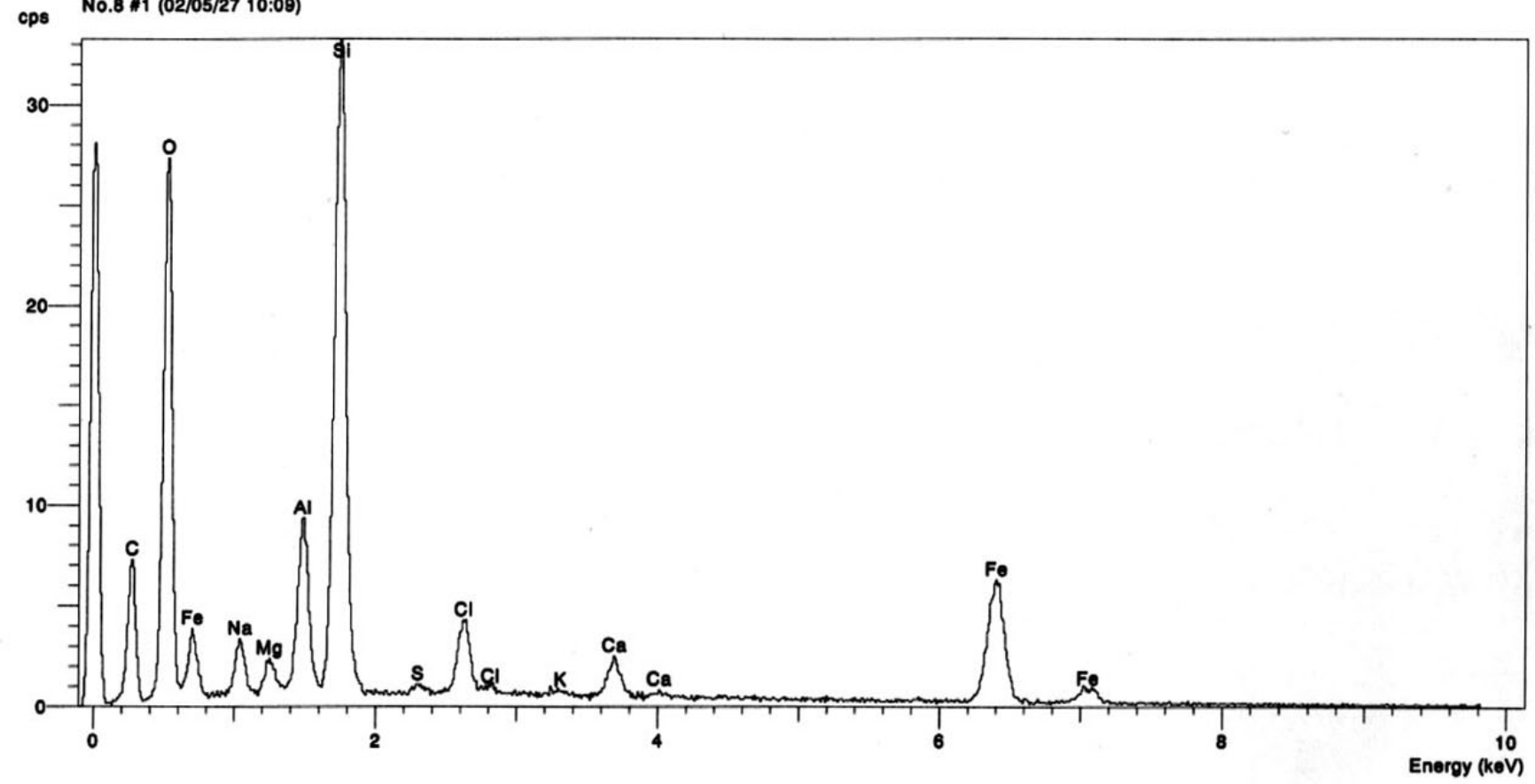


図2. 2-33 No. 8の付着物から得られたEDXスペクトル

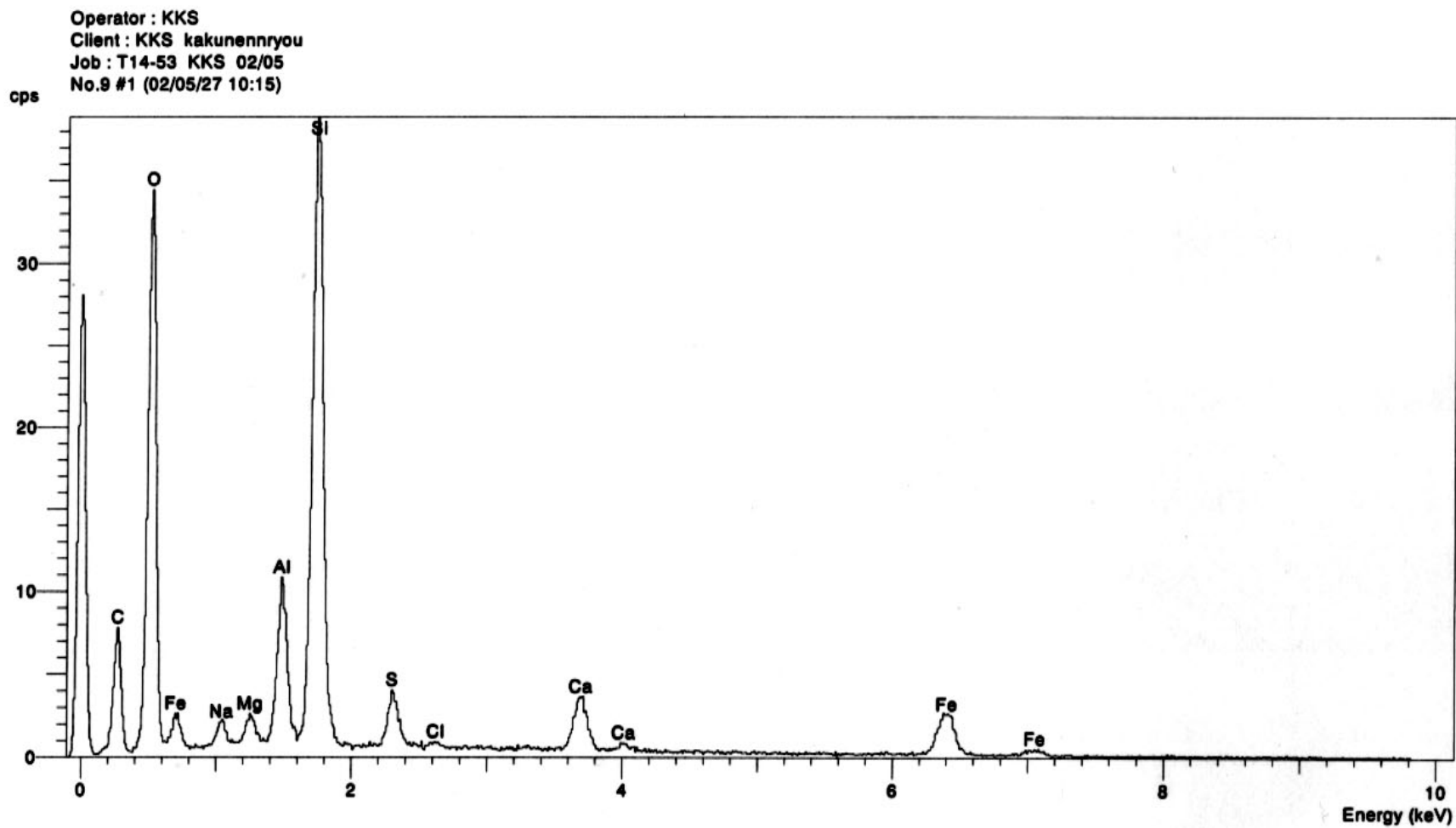


図 2. 2-34 No. 9 の付着物から得られた EDX スペクトル

Operator : KKS
Client : KKS kakunennryou
Job : T14-53 KKS 02/05
No.10 #1 (02/05/27 10:22)

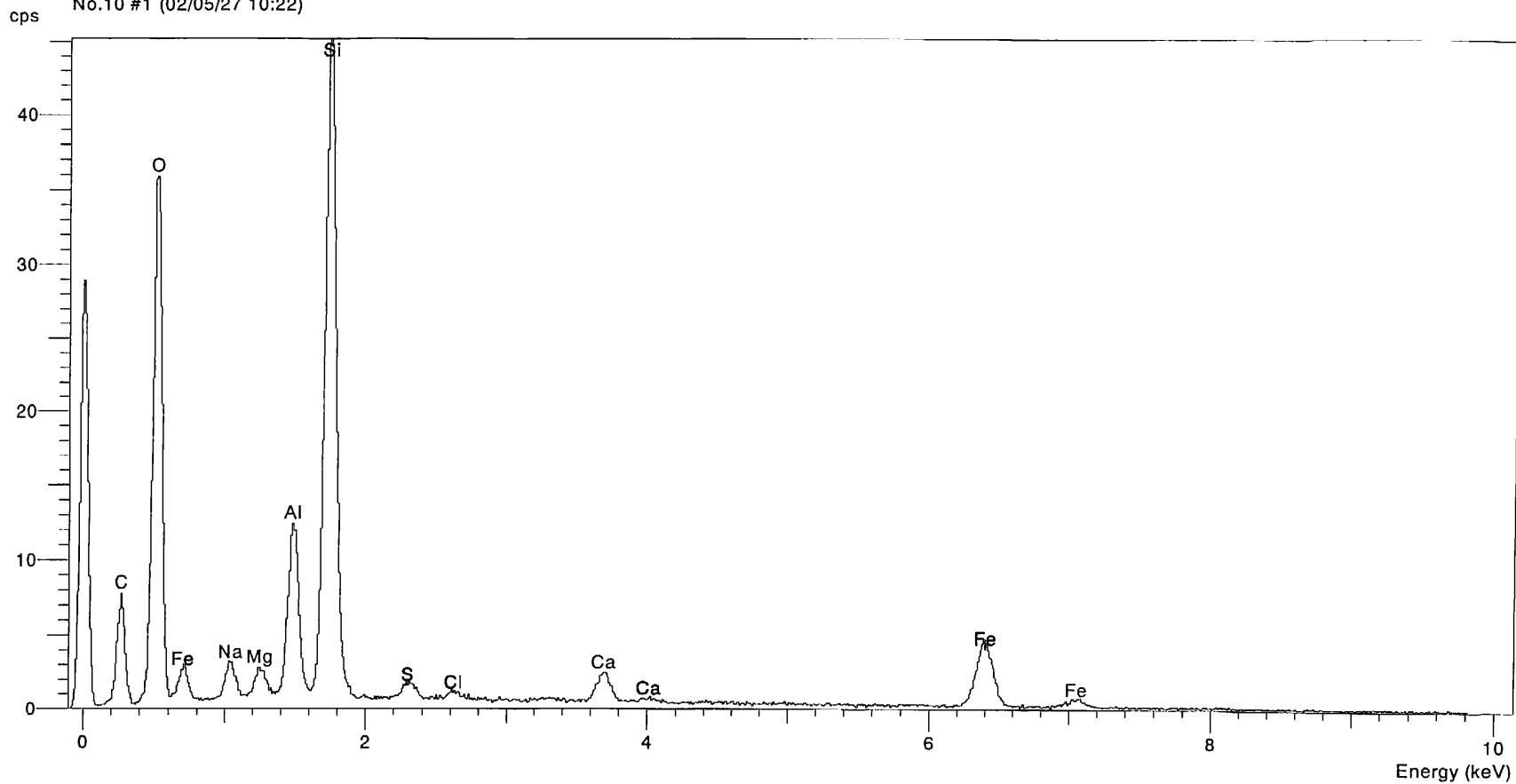
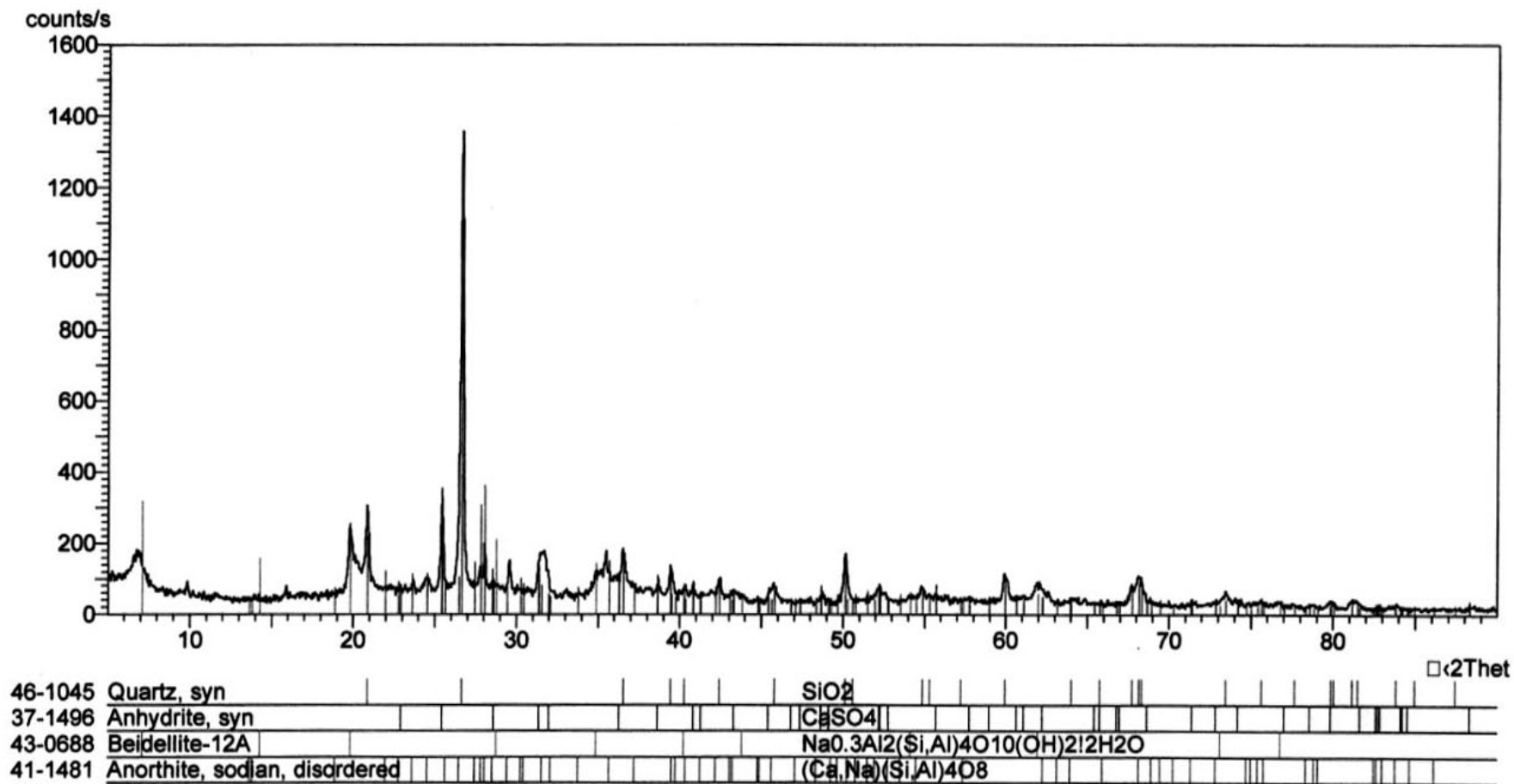
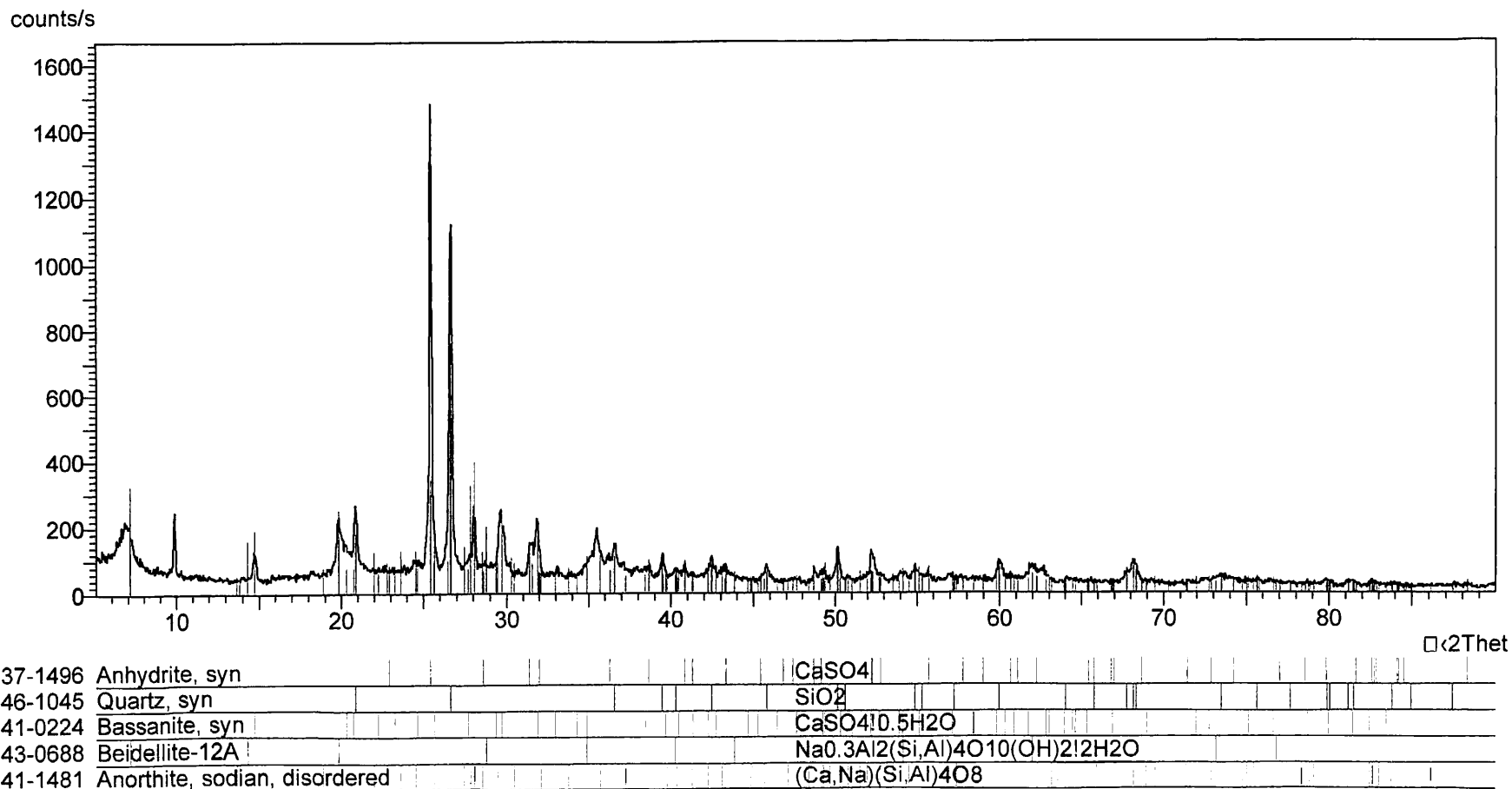


図2. 2-35 No.10の付着物から得られたEDXスペクトル



KKS Physical Analysis

図 2. 2-36 No. 1 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの照合結果

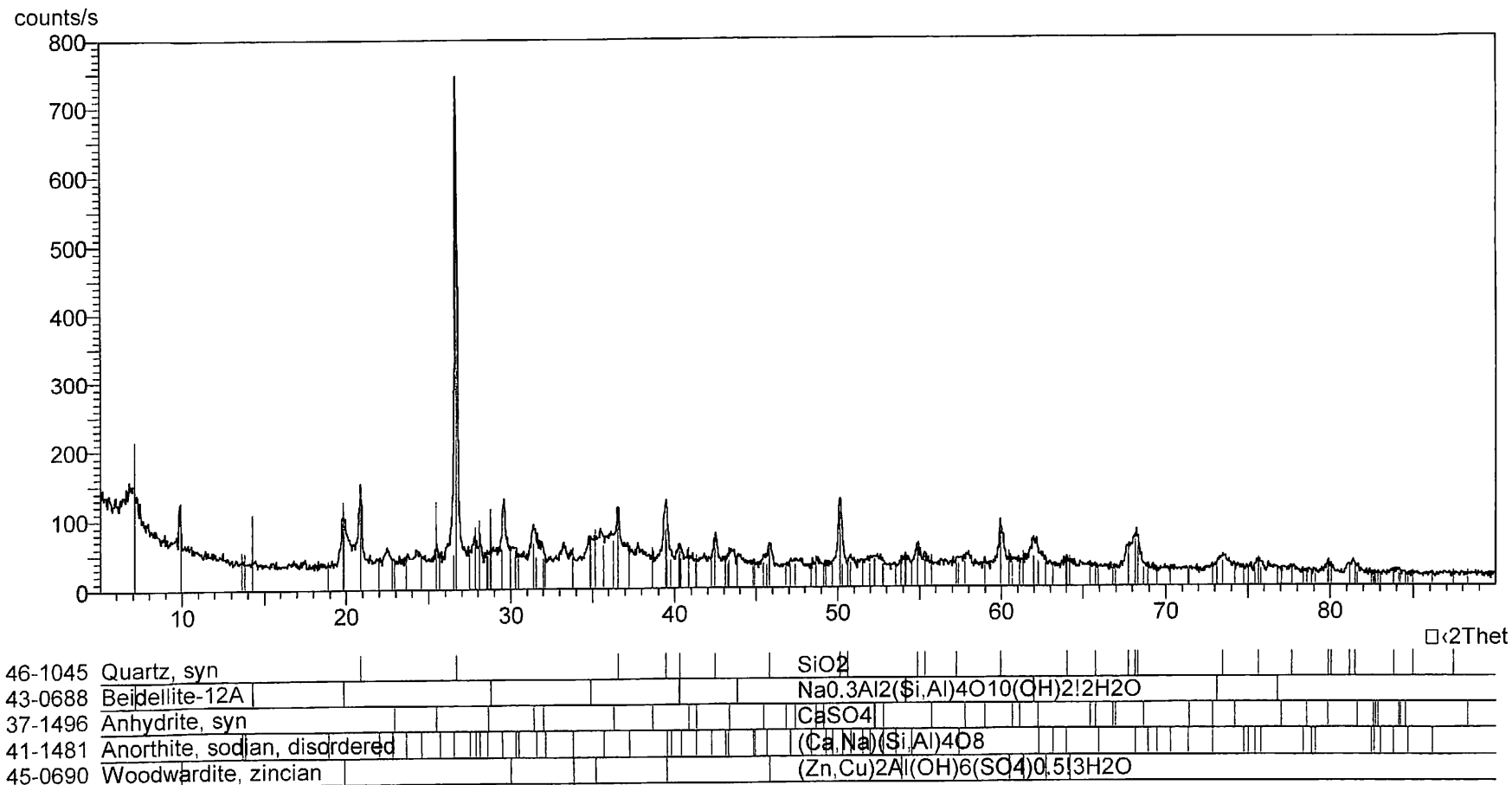


— 65 —

KKS Physical Analysis

図 2. 2-37 No. 2 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの照合結果

— 96 —

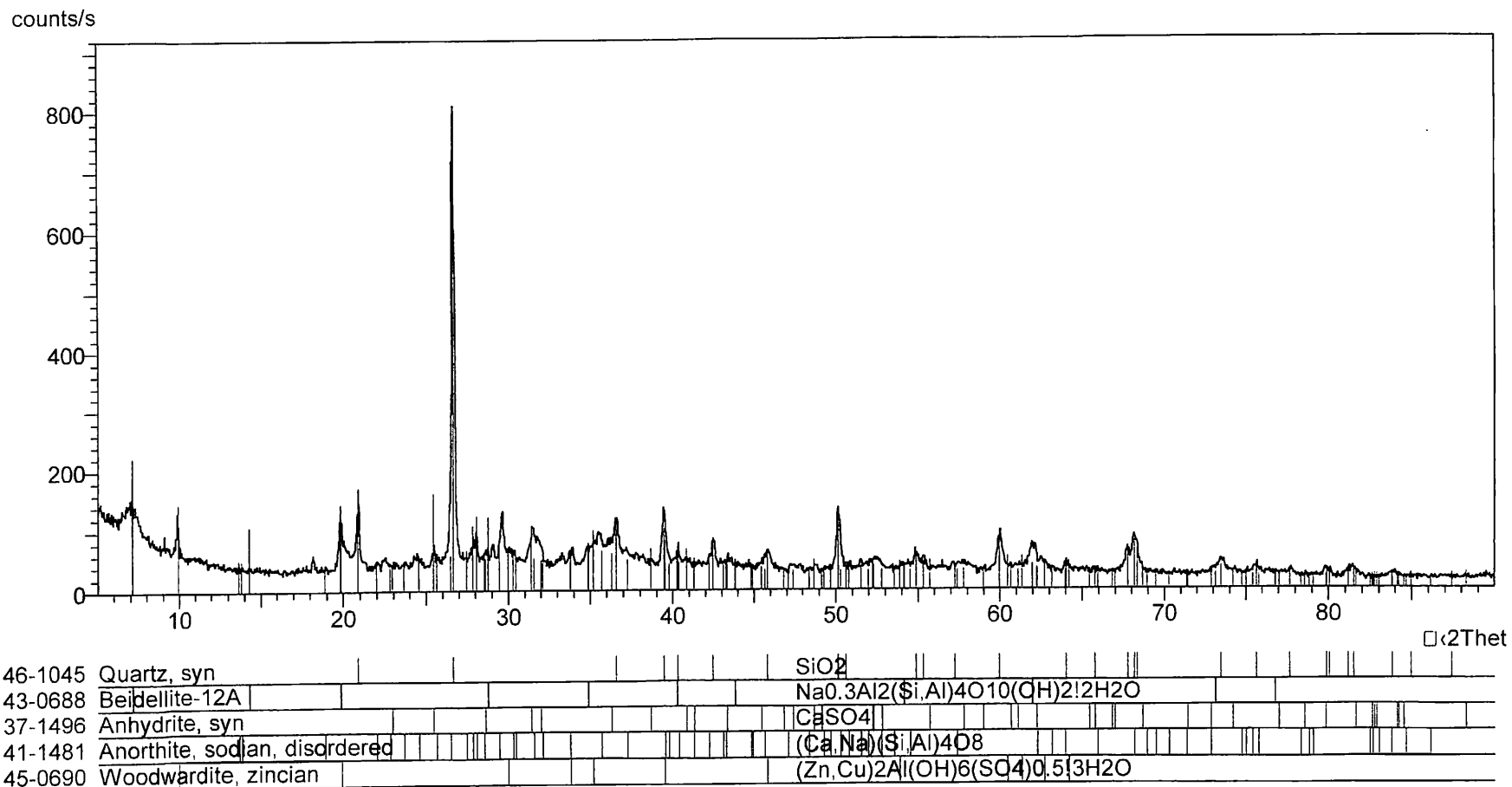


KKS Physical Analysis

図 2. 2-38 No. 5 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの照合結果

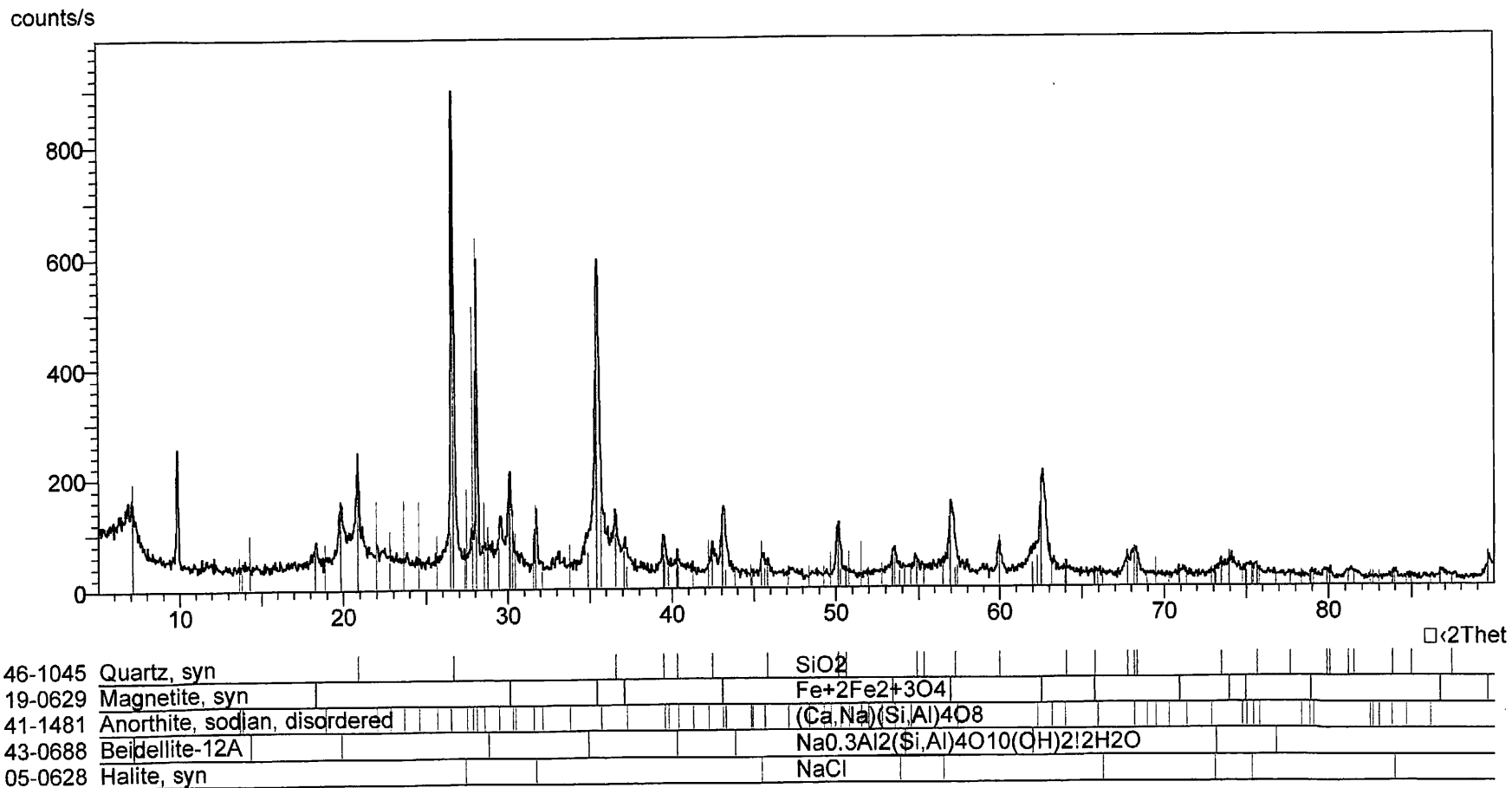
X'Pert Graphics & Identify
Graph: t13-2246

kks
02/01/31 18:37



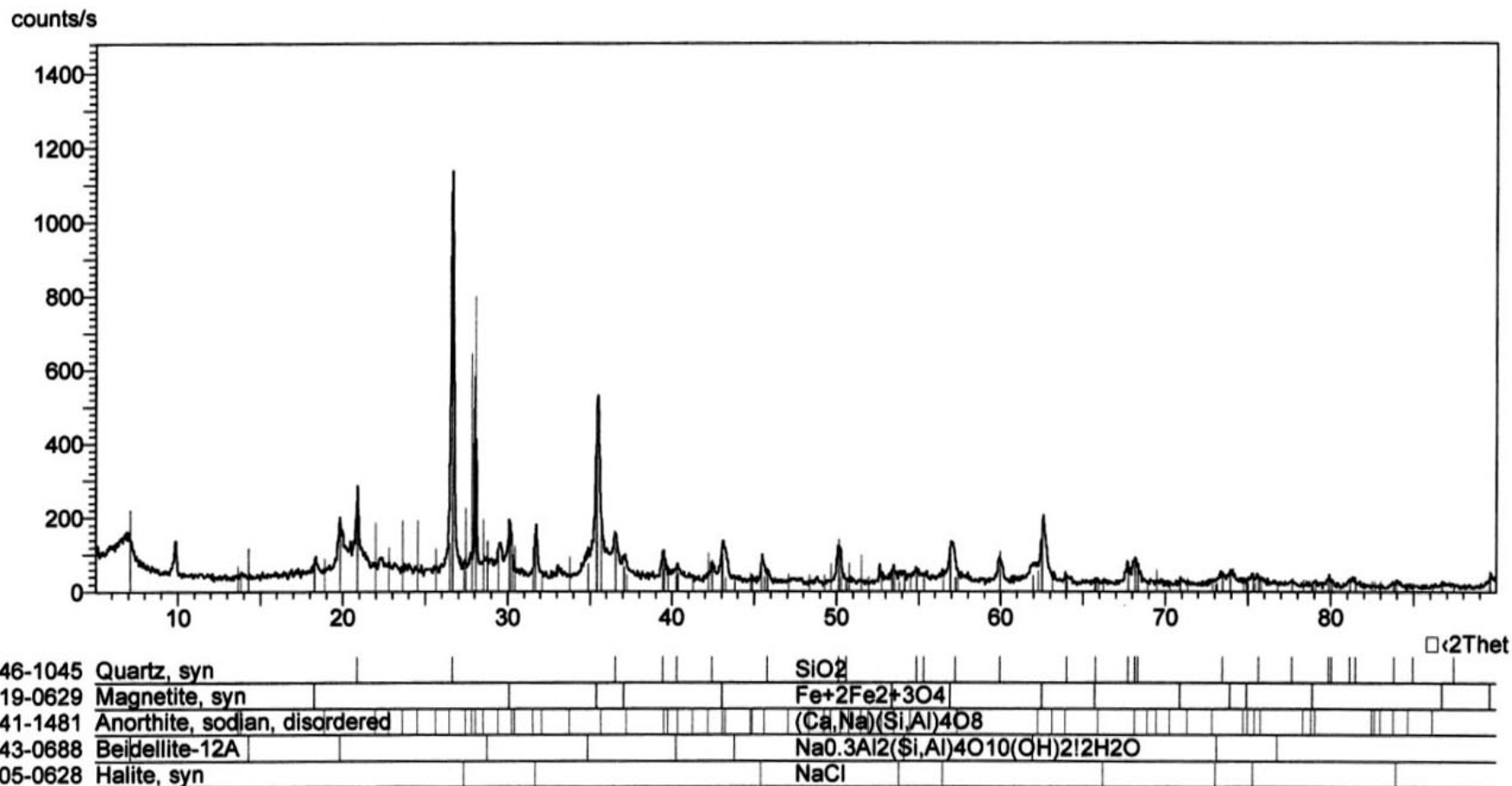
KKS Physical Analysis

図2. 2-39 No. 6の付着物の広角X線回折パターンとICDD回折パターンの照合結果



— 68 —

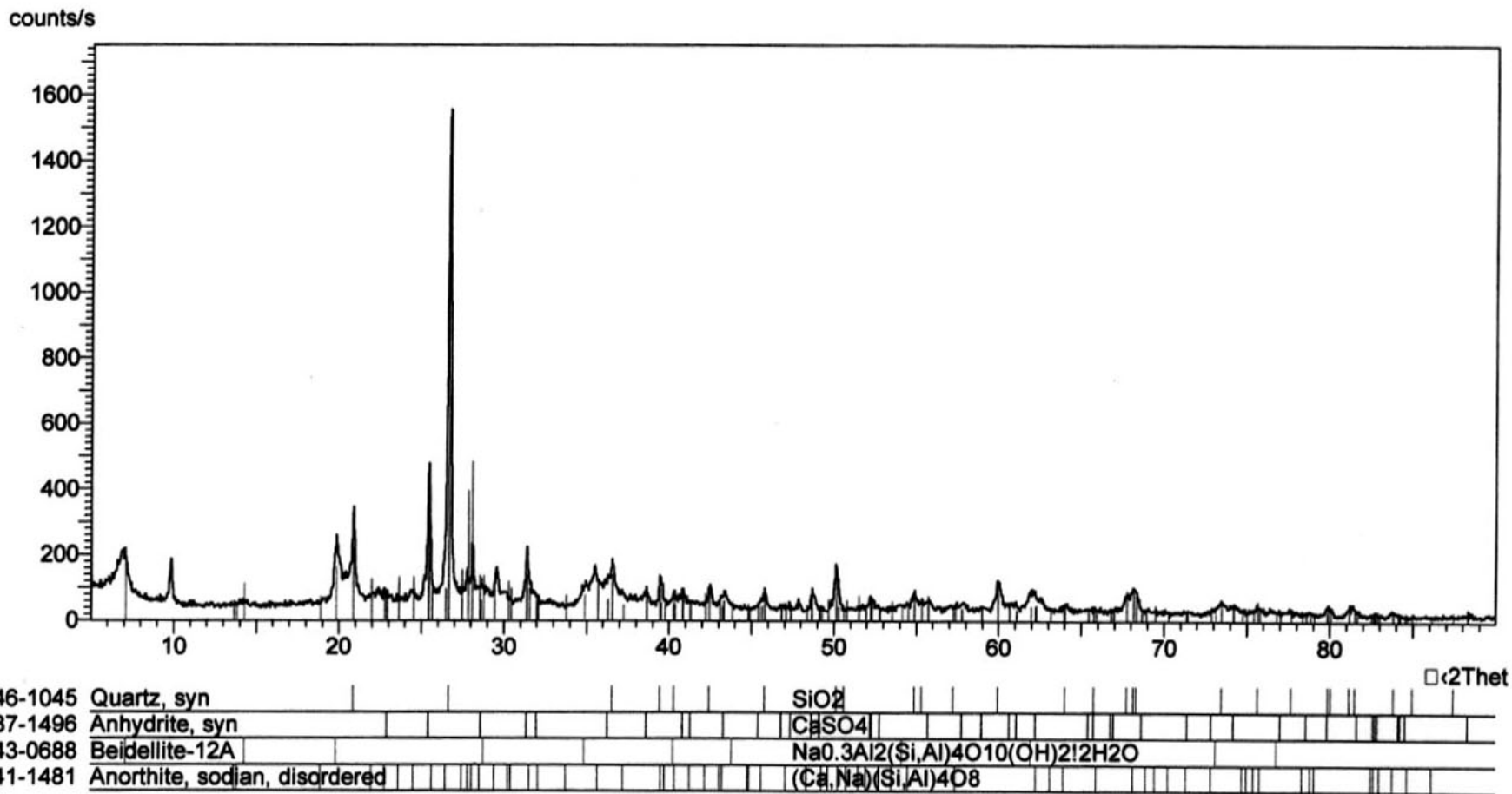
図 2. 2-40 No.7 の付着物の広角 X線回折パターンと ICDD 回折パターンの照合結果



KKS Physical Analysis

図 2. 2-41 No. 8 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの照合結果

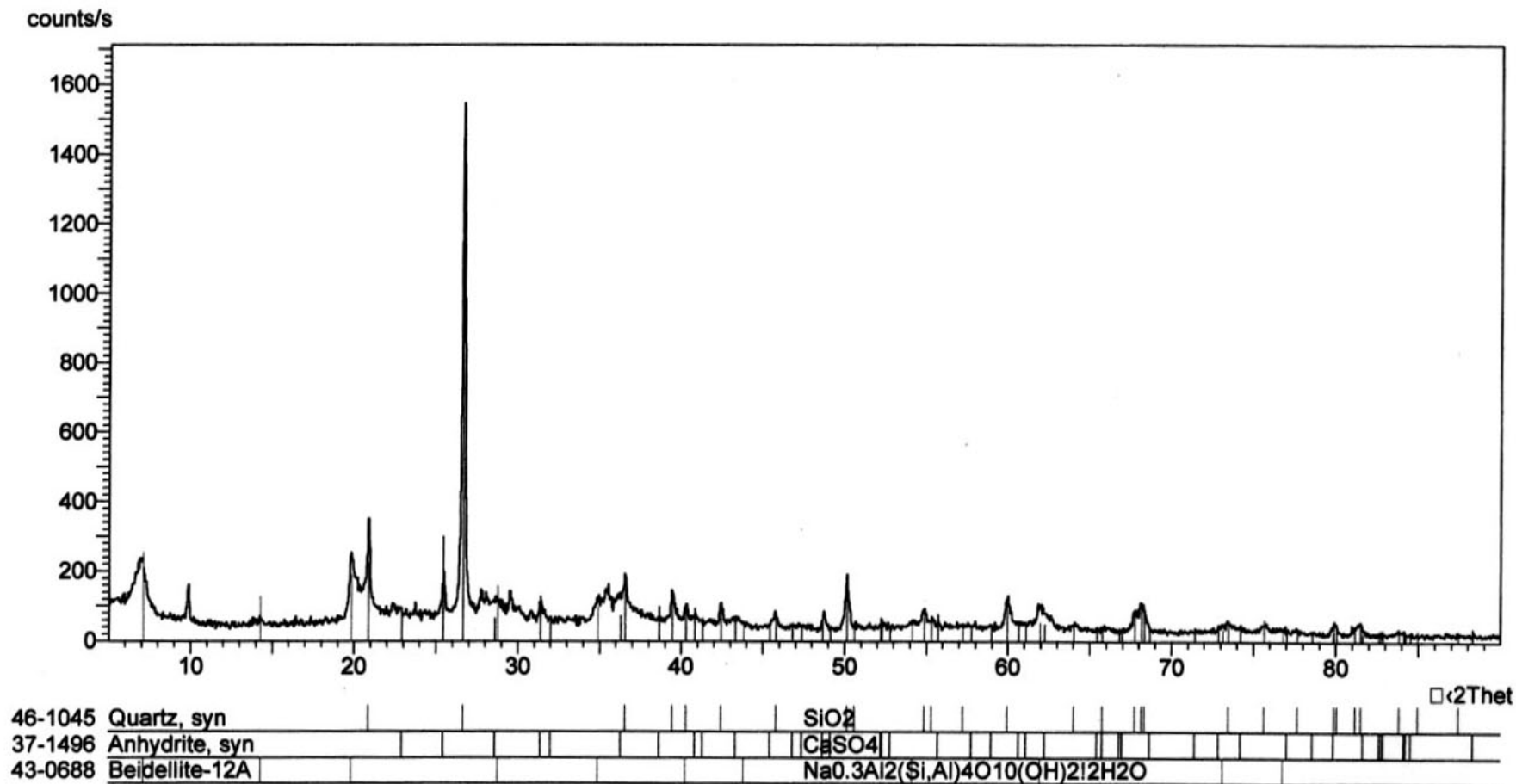
-70-



KKS Physical Analysis

図 2. 2-42 No. 9 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの照合結果

- 71 -



KKS Physical Analysis

図 2. 2-43 No.10 の付着物の広角 X 線回折パターンと ICDD 回折パターンの照合結果

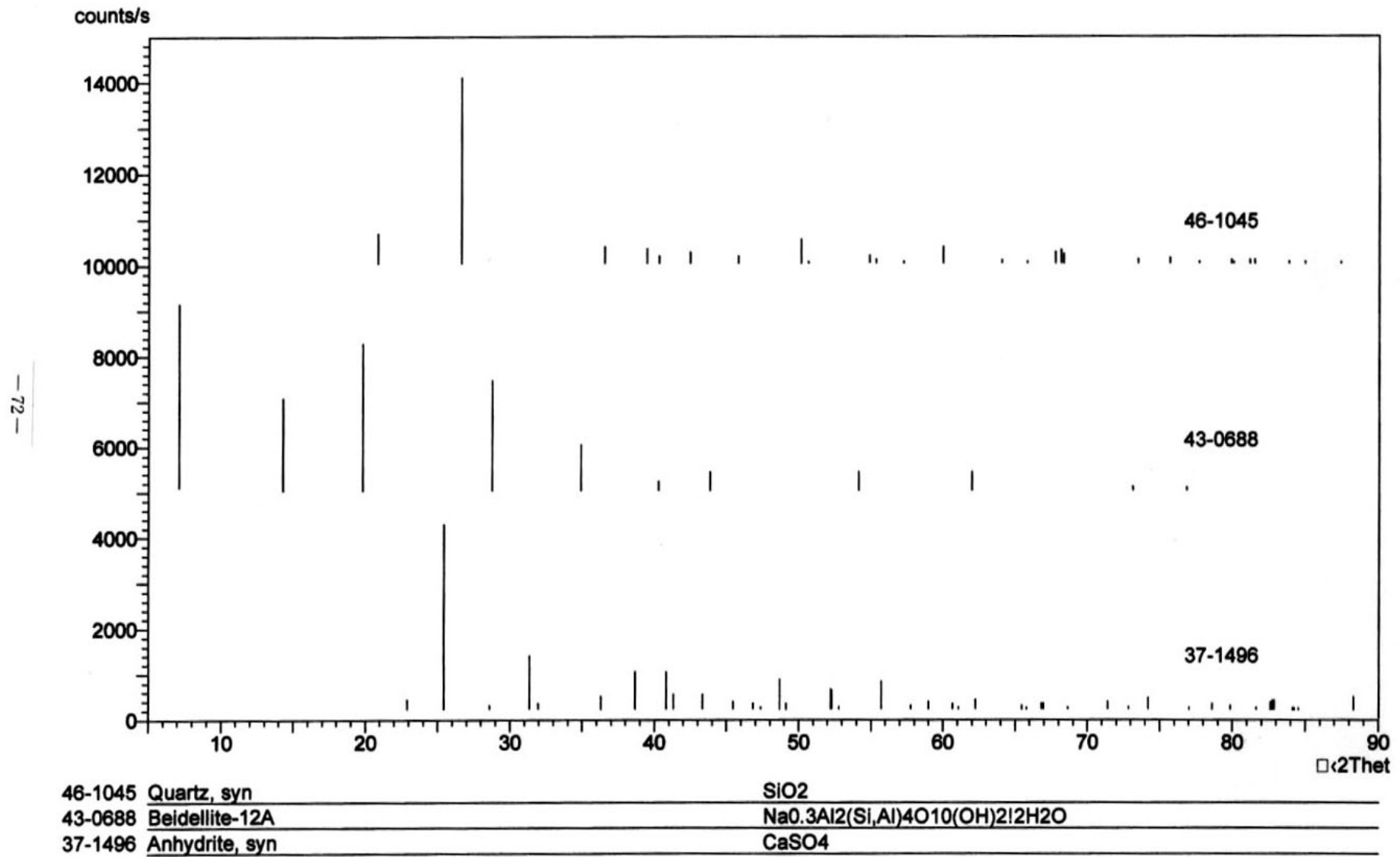


図 2. 2-44 SiO₂ (Quartz)、Na_{0.3}Al₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂·2H₂O (Beidellite) および CaSO₄ (Anhydrite) の ICDD 回折パターン

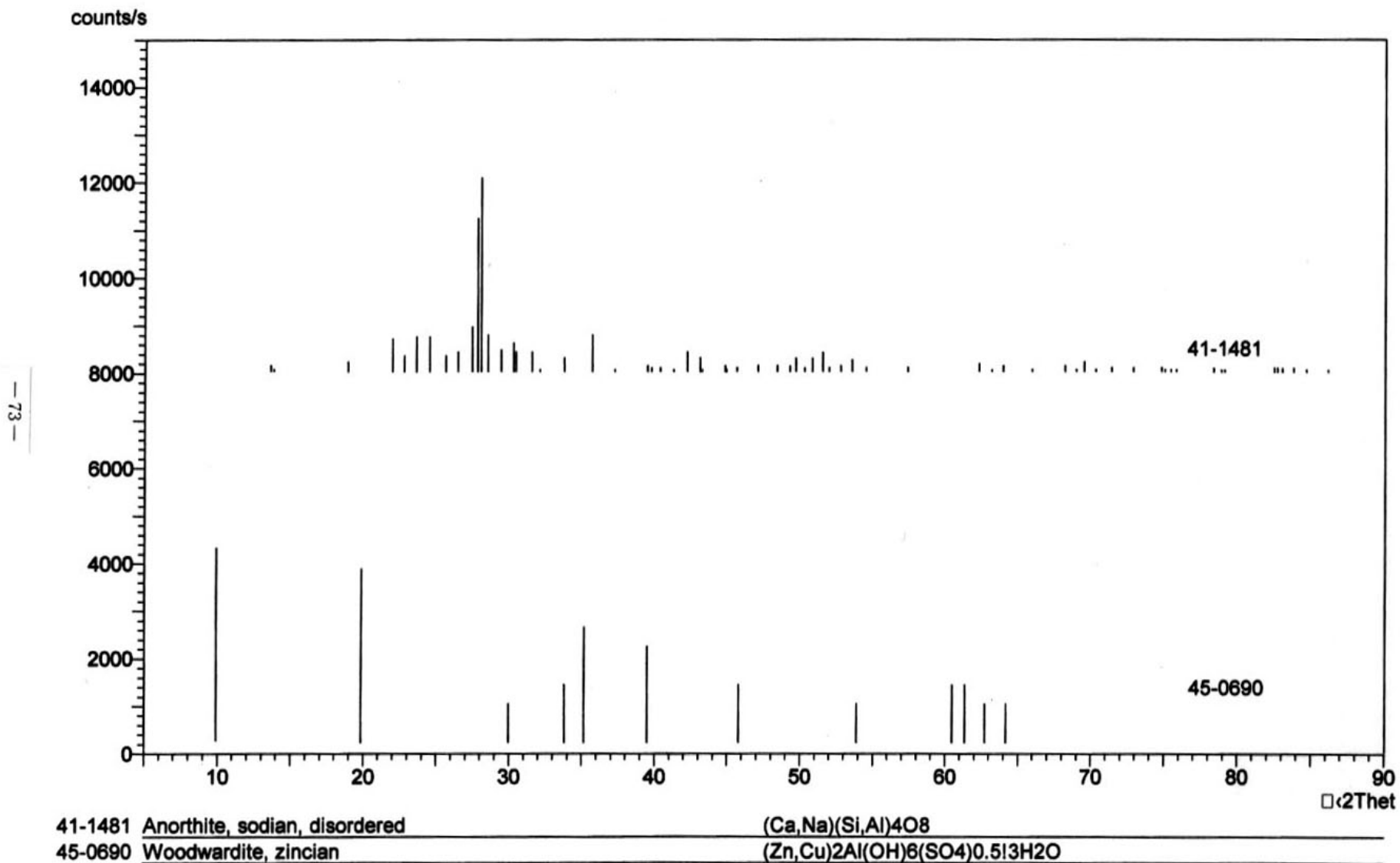


図 2. 2-45 $(\text{Ca,Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ (Anorthite) と $(\text{Zn,Cu})_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Woodwardite) の ICDD 回折パターン

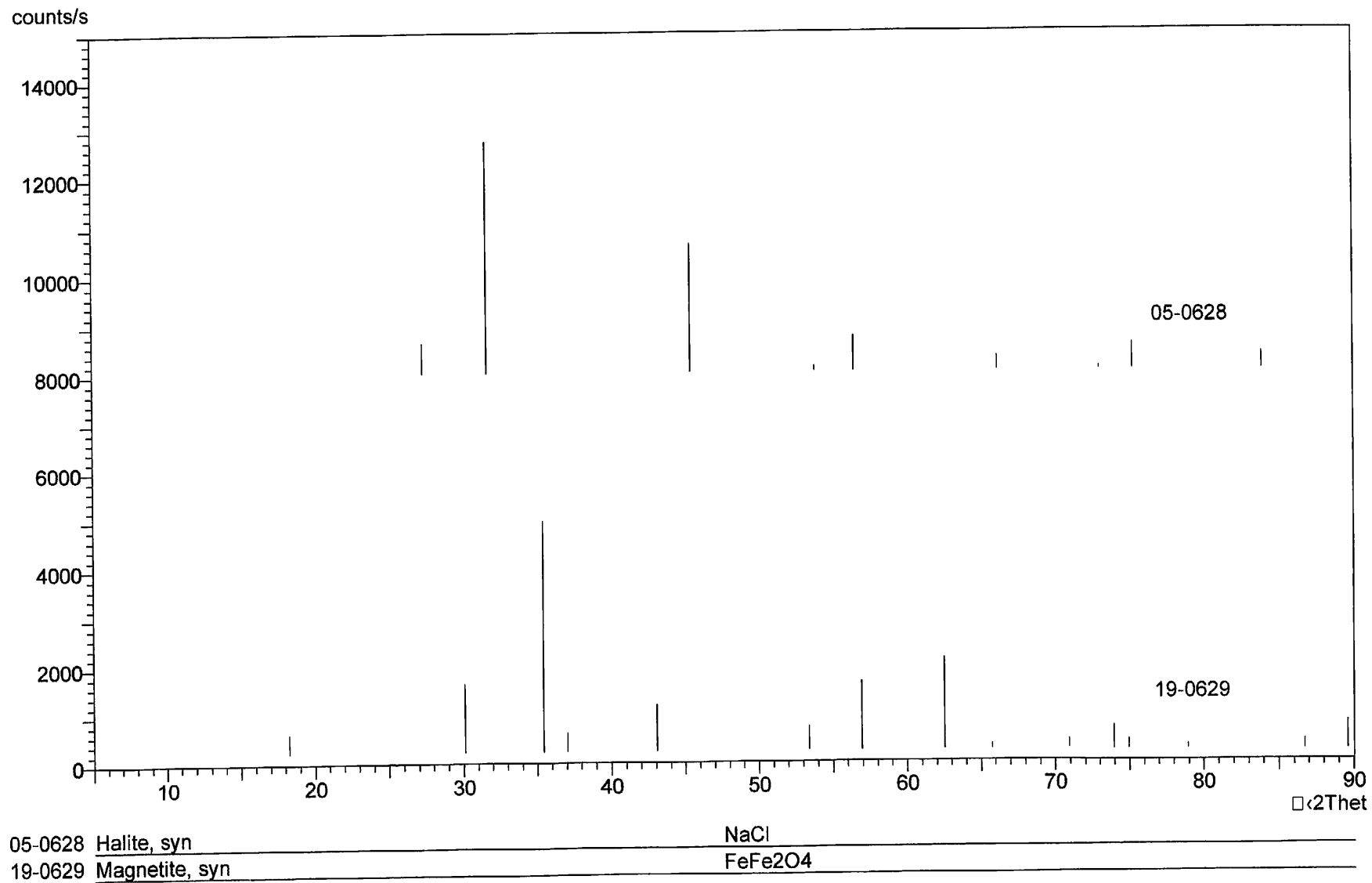


図 2. 2-46 NaCl (Halite) と Fe₃O₄ (Magnetite) の ICDD 回折パターン

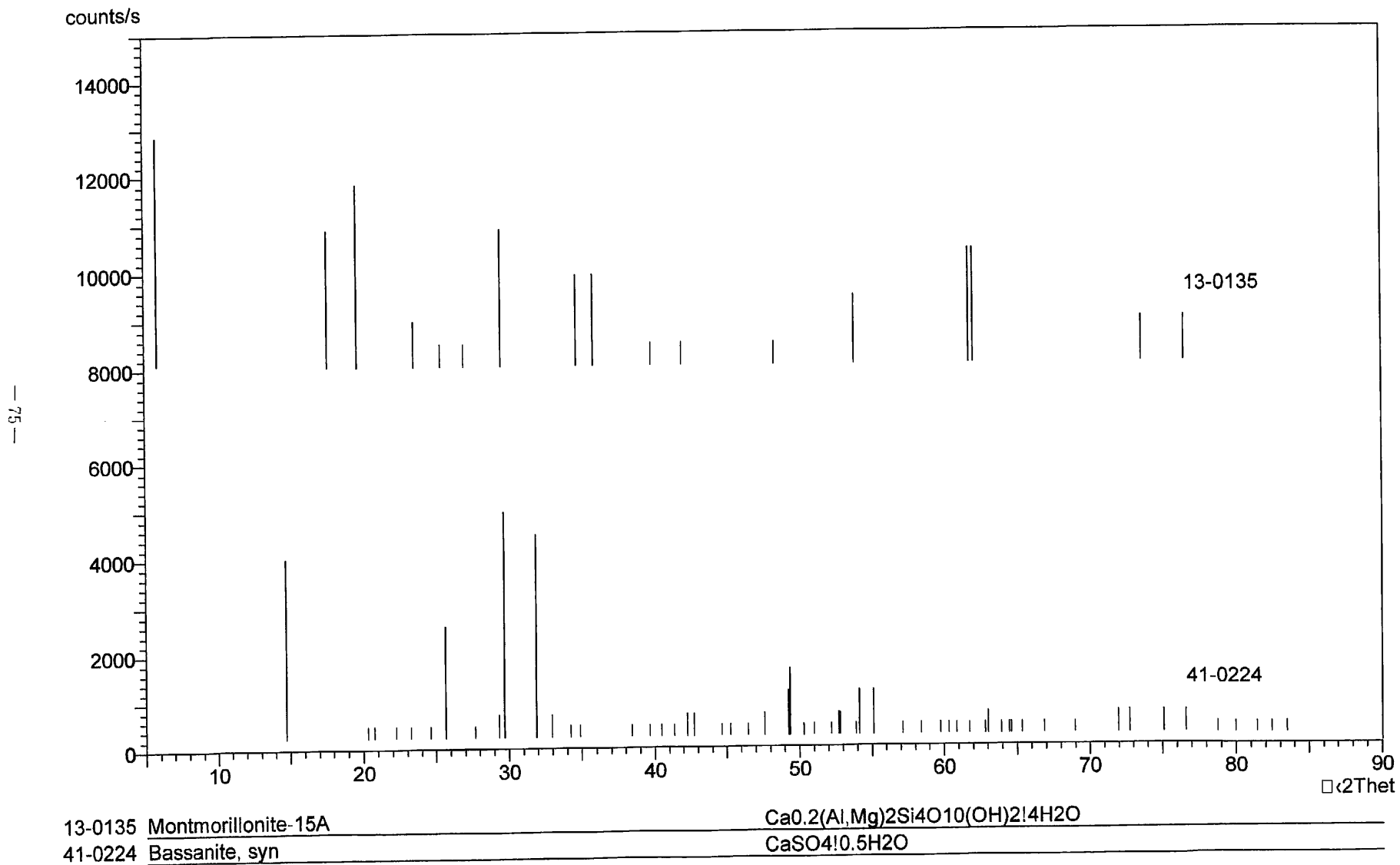


図 2. 2-47 $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Montmorillonite) と $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) の ICDD 回折パターン

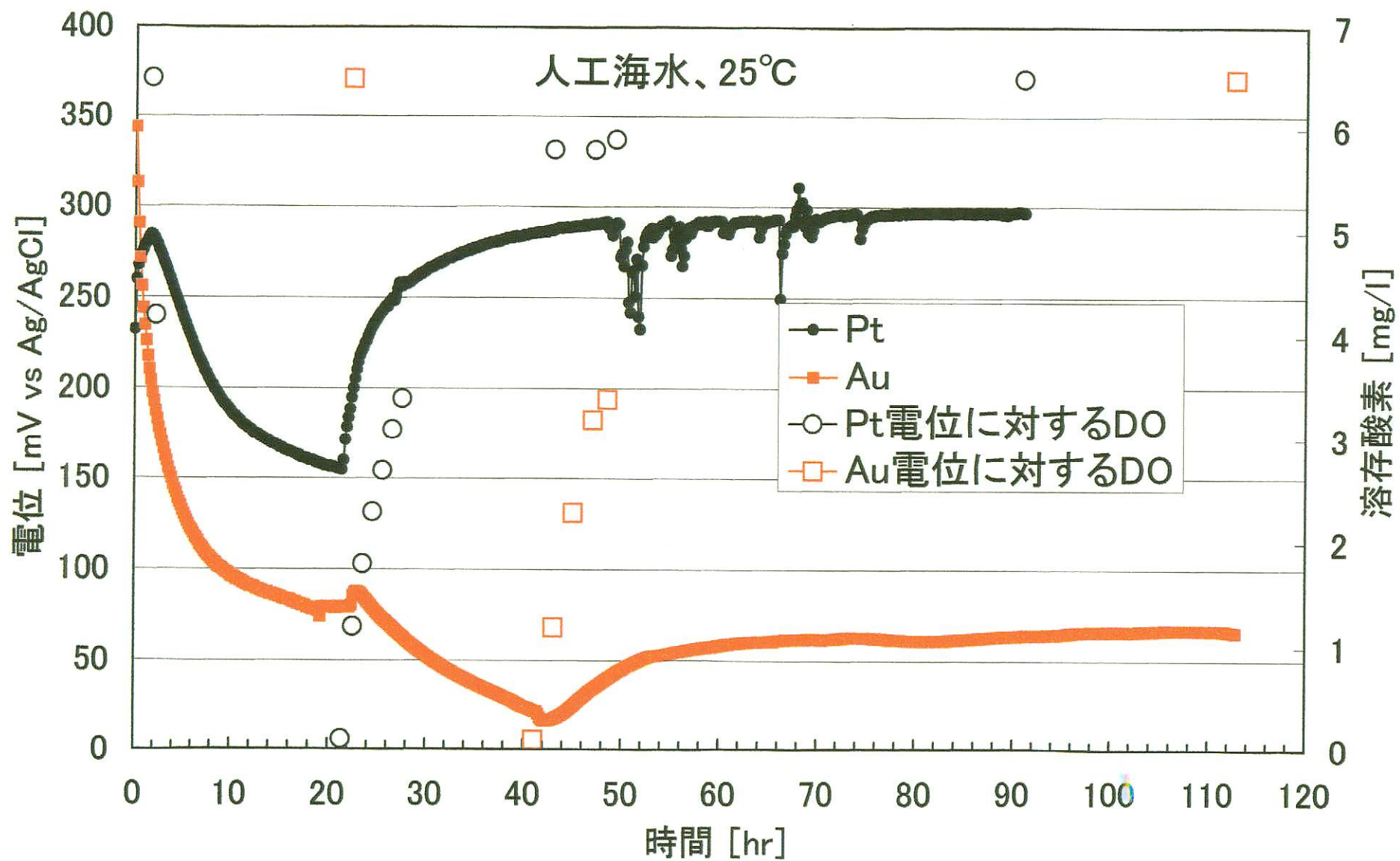


図2. 2-48 人工海水中の酸化還元電位測定結果

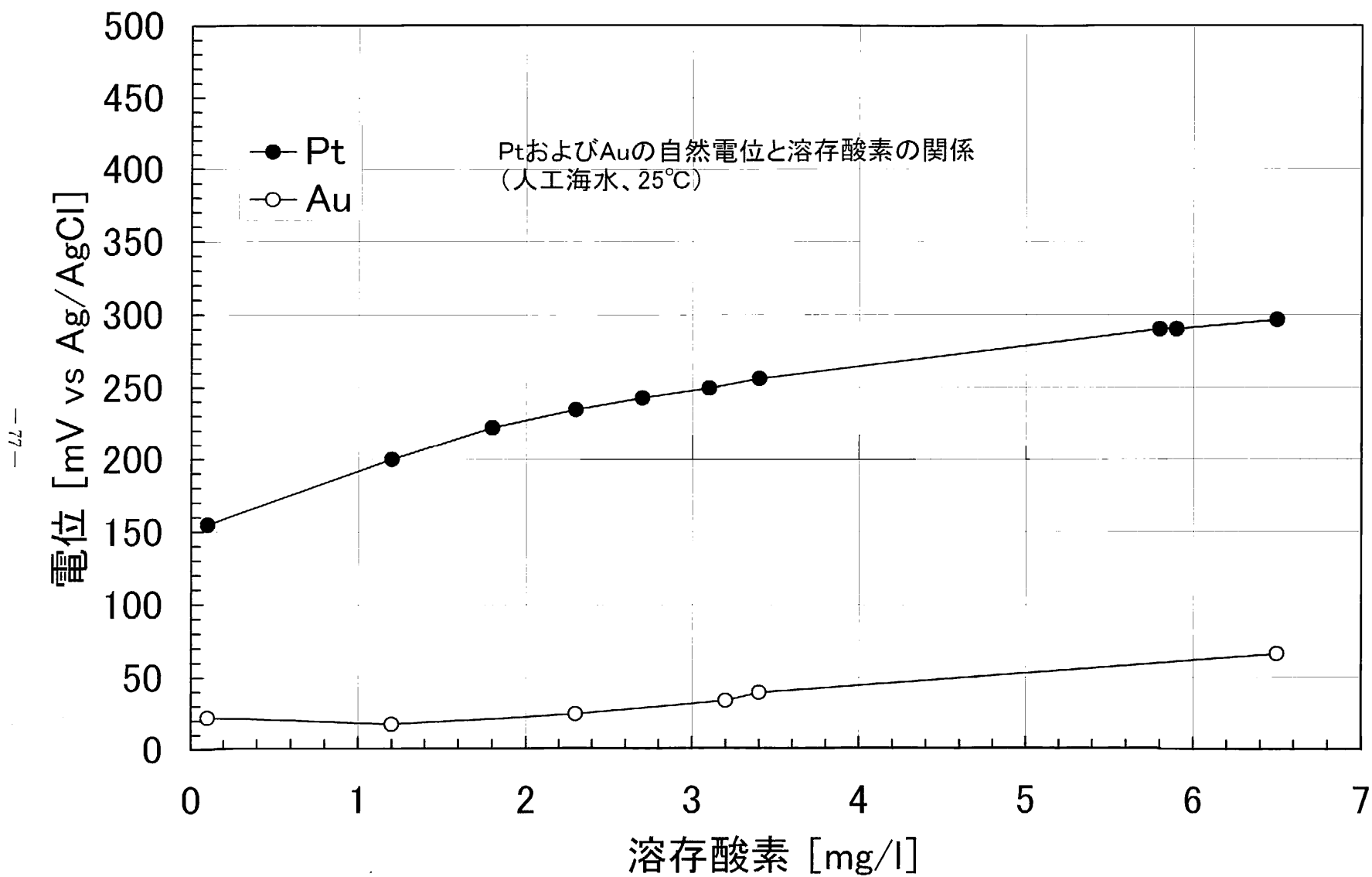


図2. 2-49 人工海水中の酸化還元電位測定結果

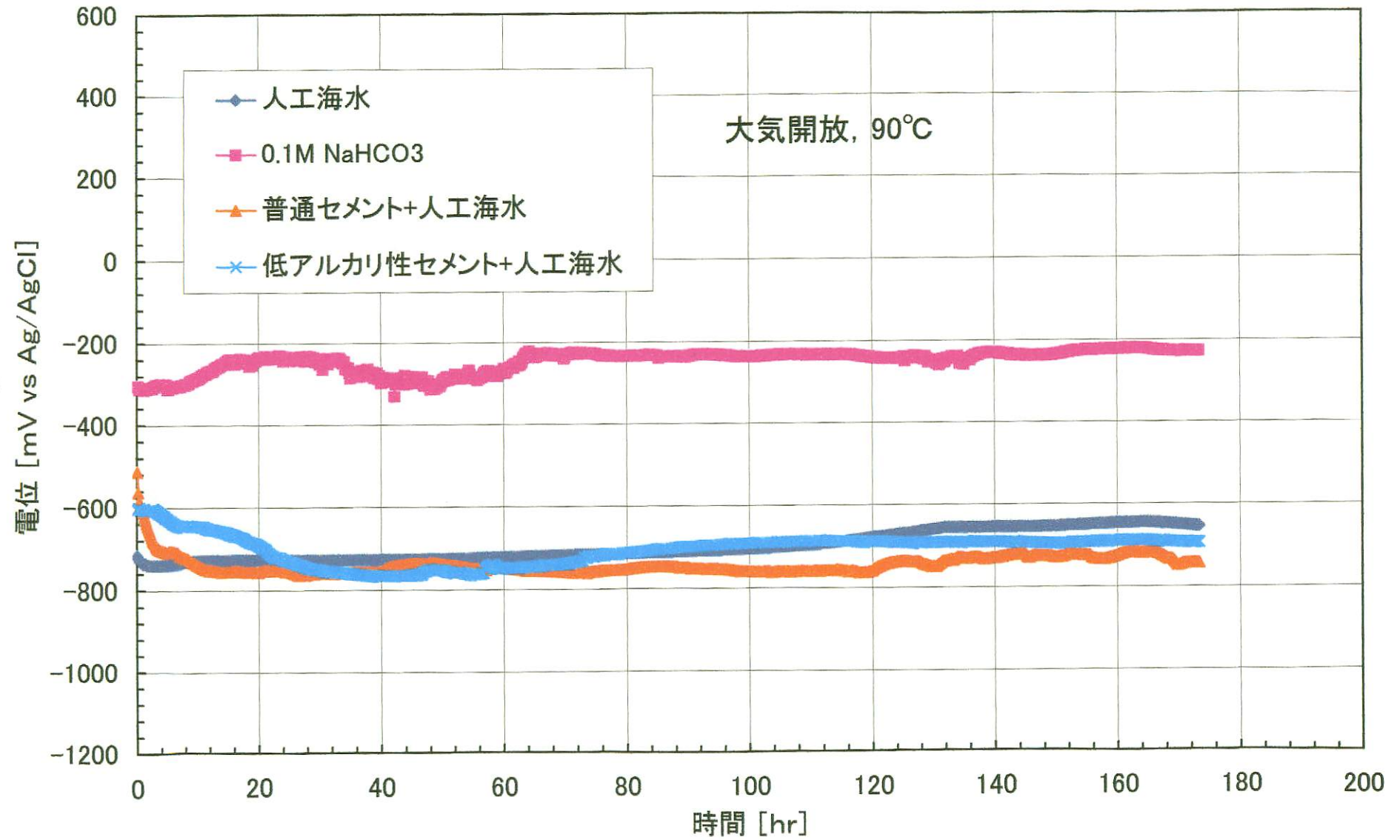


図2. 2-50 炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化 (大気開放)

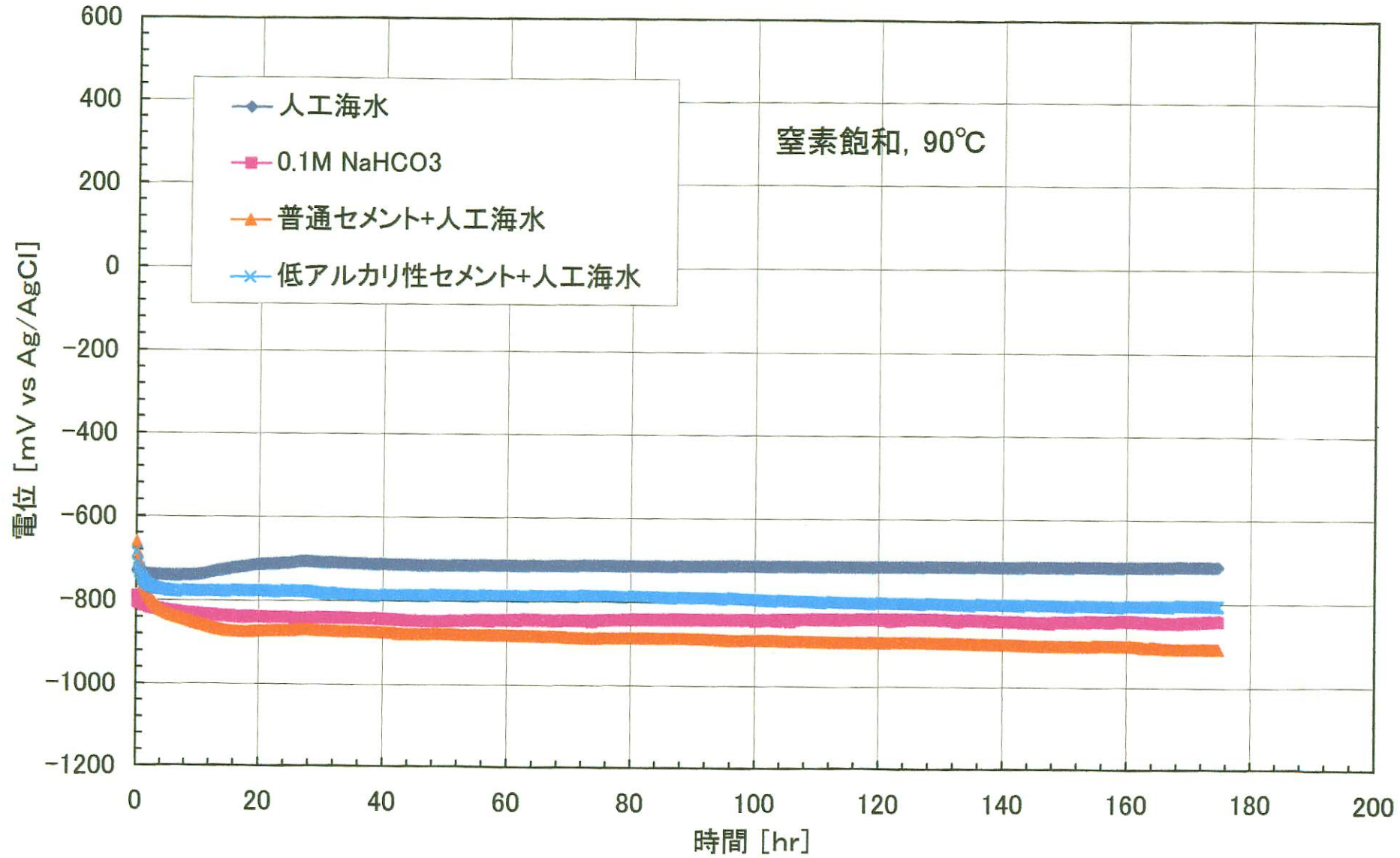


図 2. 2-51 炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化 (窒素飽和)

圧縮ベントナイト中

- ◆ : 人工海水 80℃
- ◇ : 塩化物/炭酸塩 80℃

水溶液中

- △ : 水素発生速度評価試験 (人工海水 80℃)
- : ループ型浸漬試験 (人工海水 80℃)
- : ループ型浸漬試験 (塩化物/炭酸塩 80℃)
- × : 密閉容器浸漬試験 (塩化物/炭酸塩 80℃)
- ▲ : Simpson and Valloton, 1984 (人工地下水 90℃)
- ⊕ : Marsh et al., 1986 (人工海水 90℃)

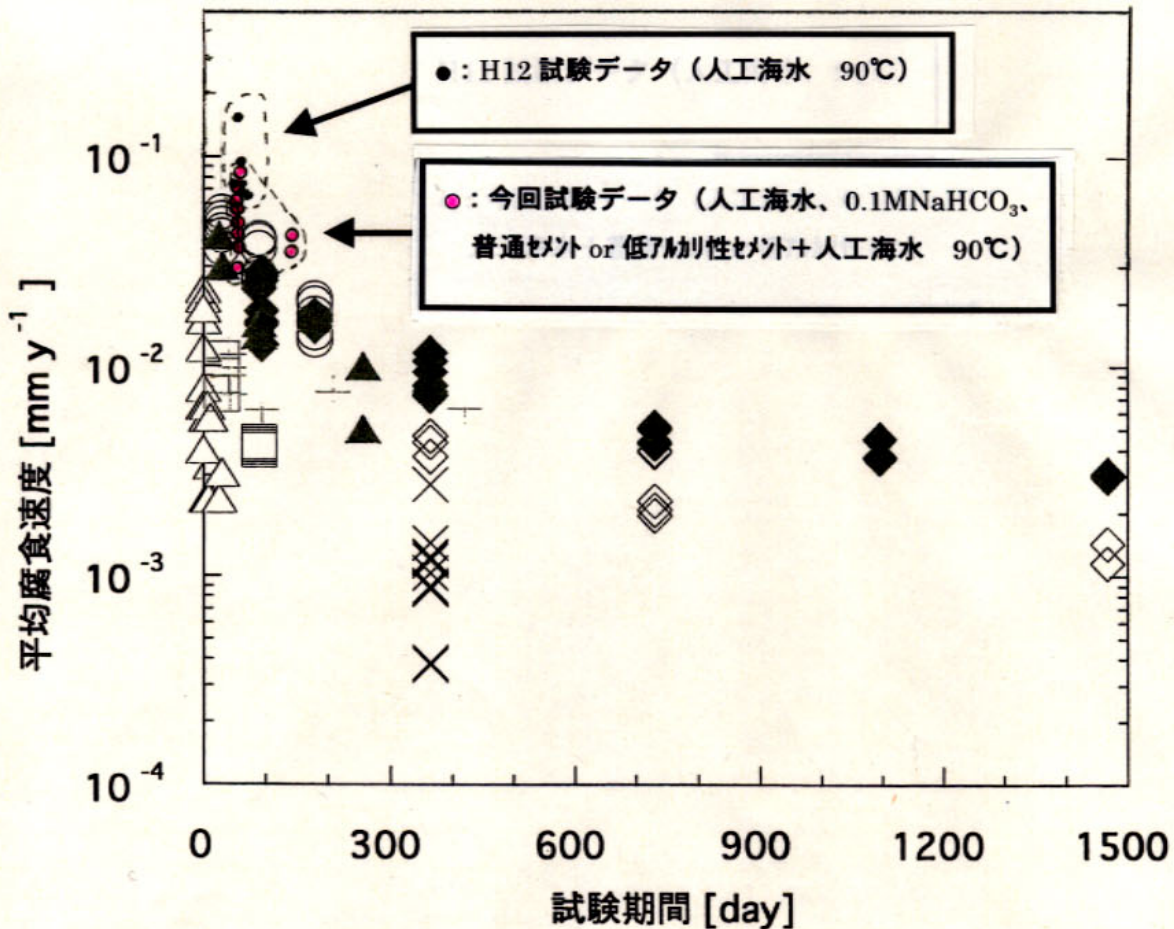
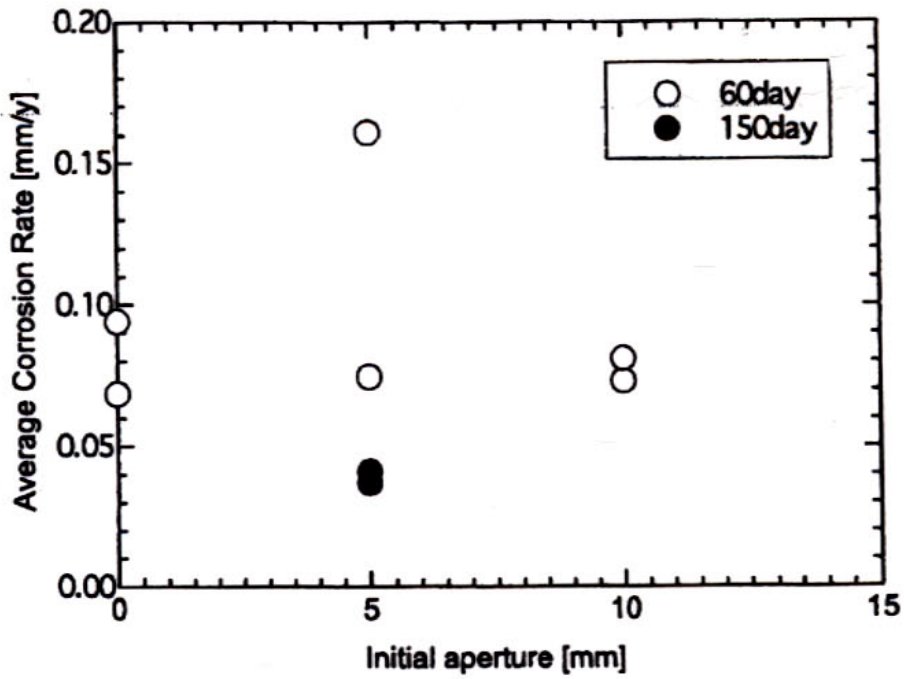
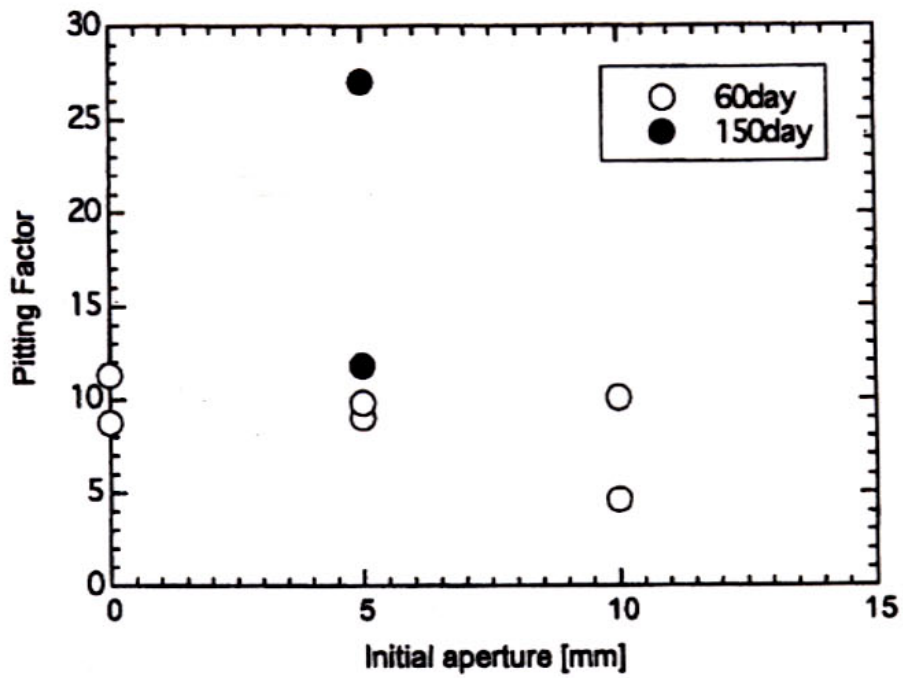


図 3. 1 - 1 低溶存酸素環境下での炭素鋼の平均腐食速度の経時変化



初期隙間幅と平均腐食速度の関係



初期隙間幅と孔食係数の関係

図 3. 1 - 2 初期隙間幅と平均腐食深さおよび孔食係数の関係

- : 今回試験データ (面積 : 169.6cm²)
- × : H12 試験データ (面積 : 169.6cm²)
- : 炭酸塩/塩化物水溶液中試験データ (面積 : 182 cm²として解析)
- △ : 炭酸塩/塩化物水溶液中試験データ (面積 : 364 cm²として解析)
(谷口ほか, 1999)
- ・ : 種々の土壌中データ (面積 : 182, 364 cm²)
(Romanoff, 1989)

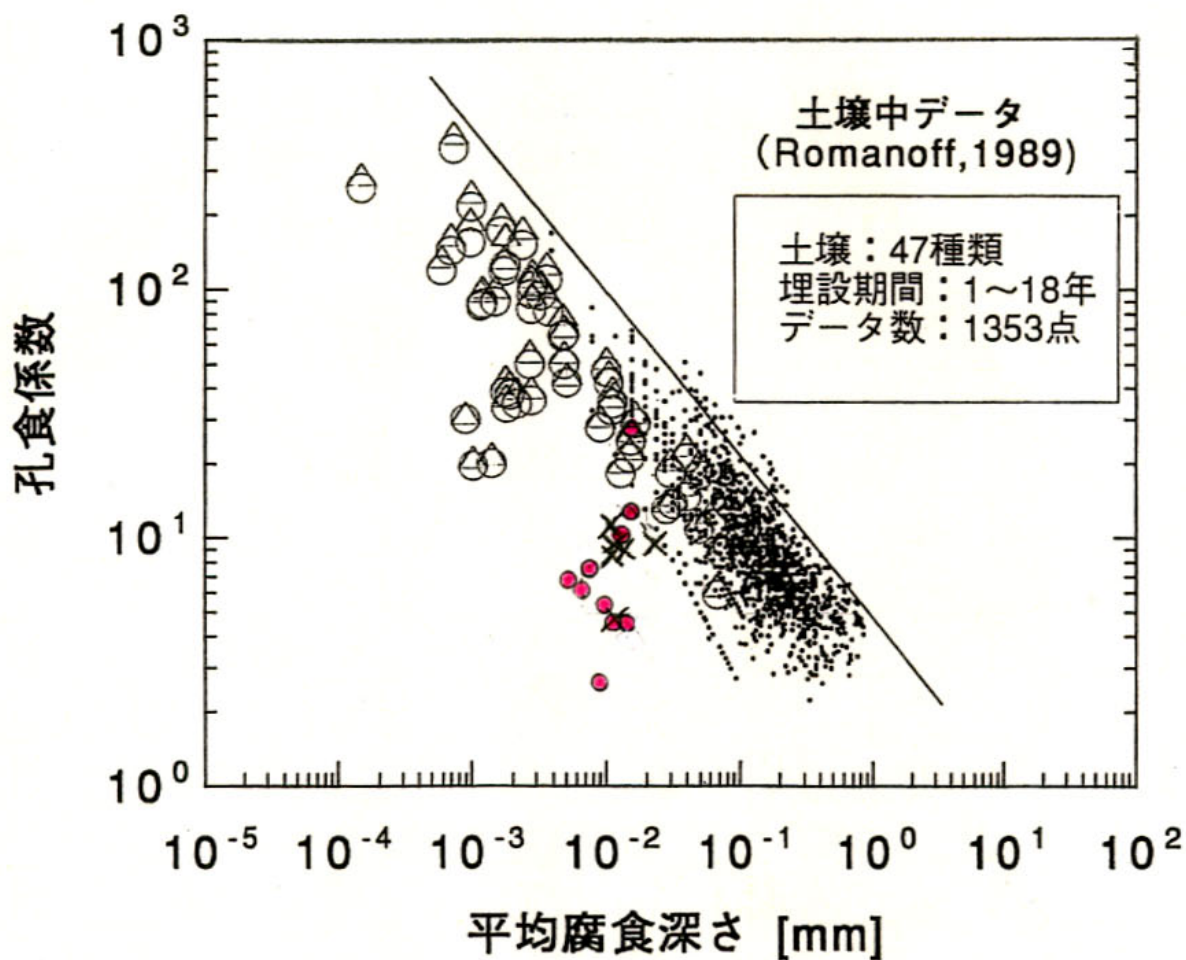


図3. 1-3 平均腐食深さと孔食係数の関係

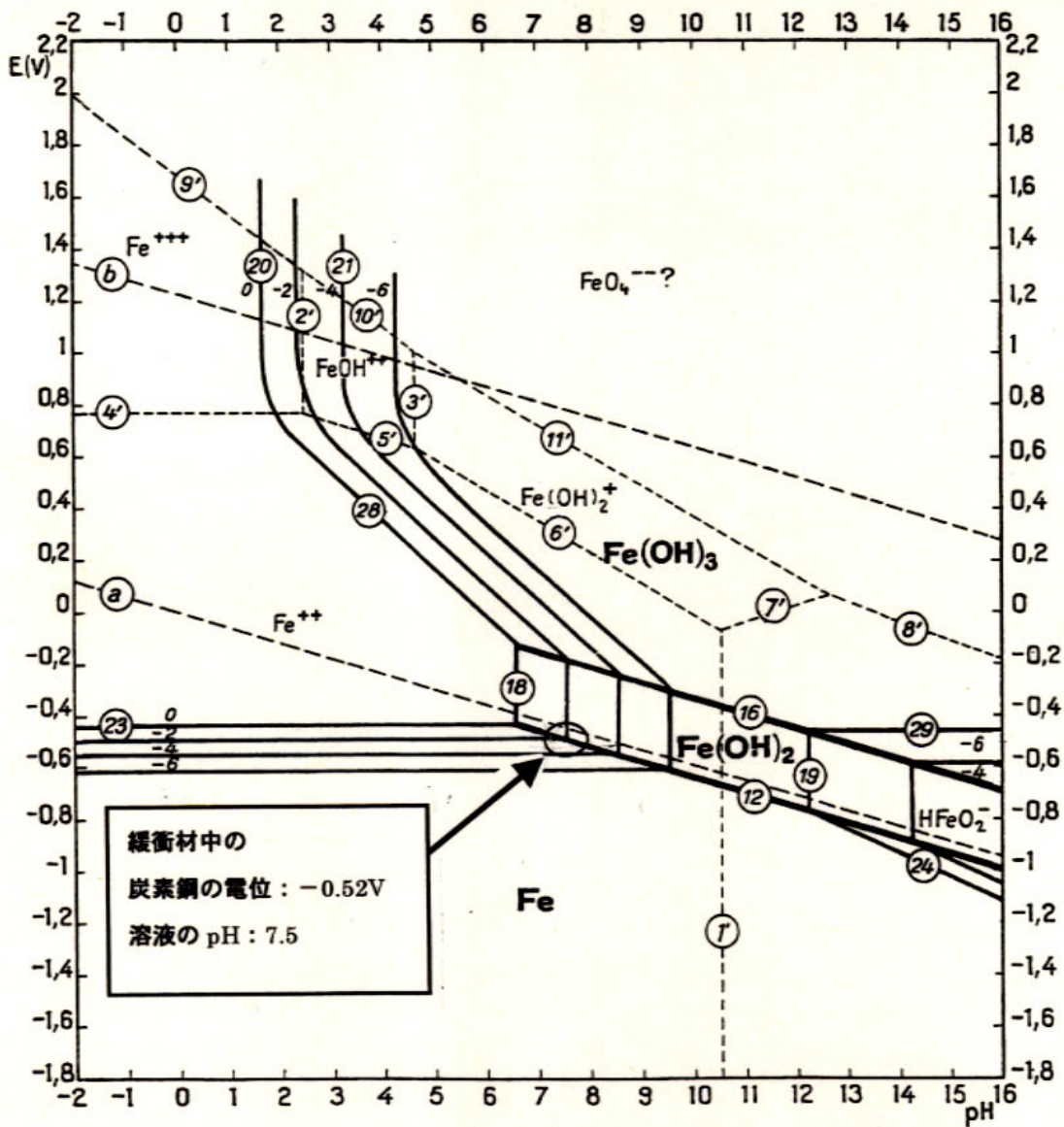


図3. 2-1 鉄の電位-pH線図

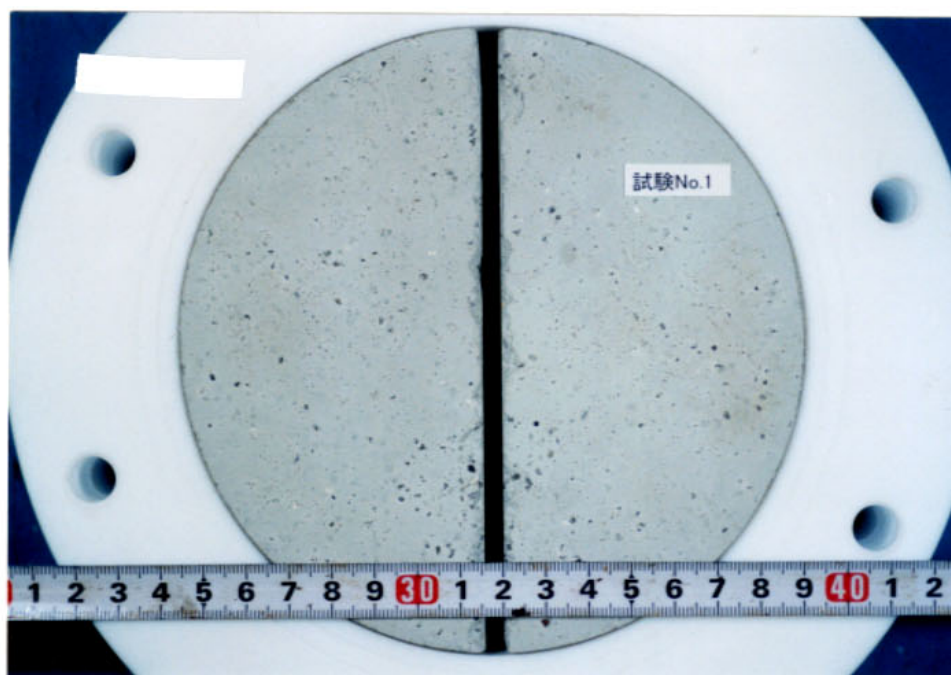


写真2. 1-1 試験前の緩衝材の外観 (No. 1)

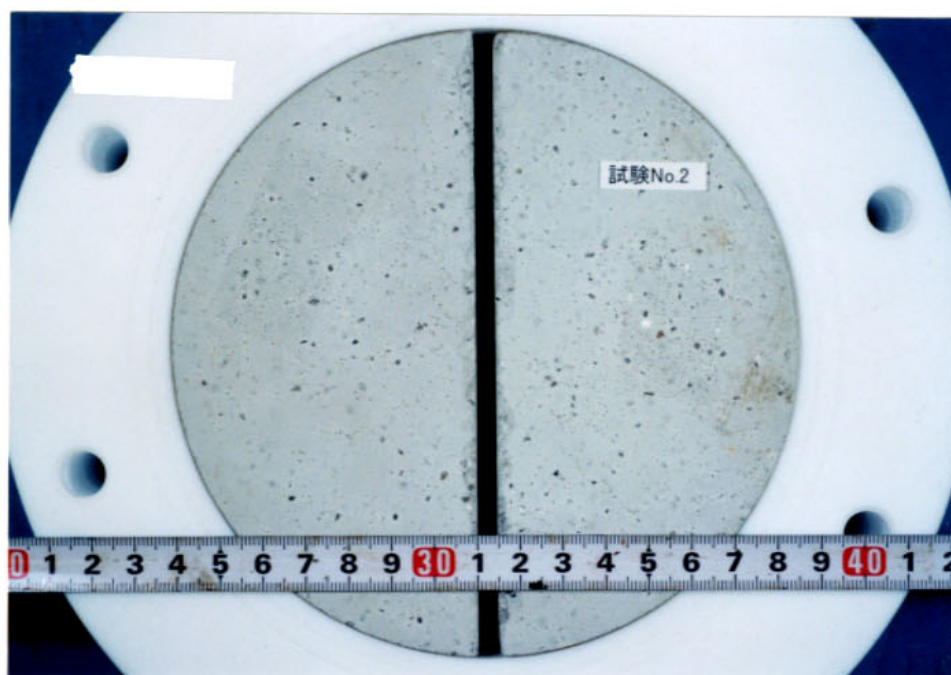


写真2. 1-2 試験前の緩衝材の外観 (No. 2)

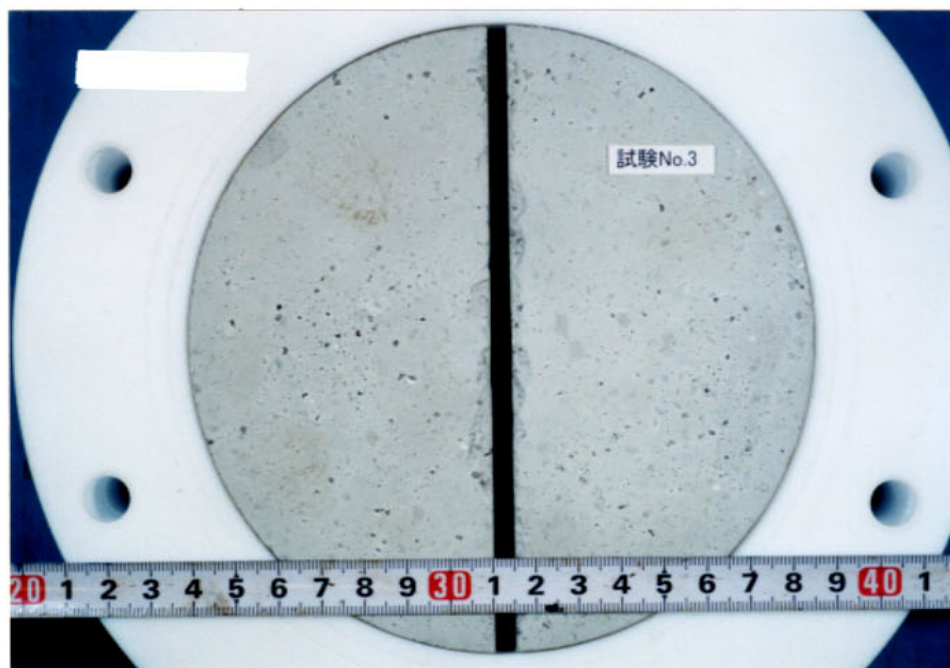


写真2. 1-3 試験前の緩衝材の外観 (No. 3)

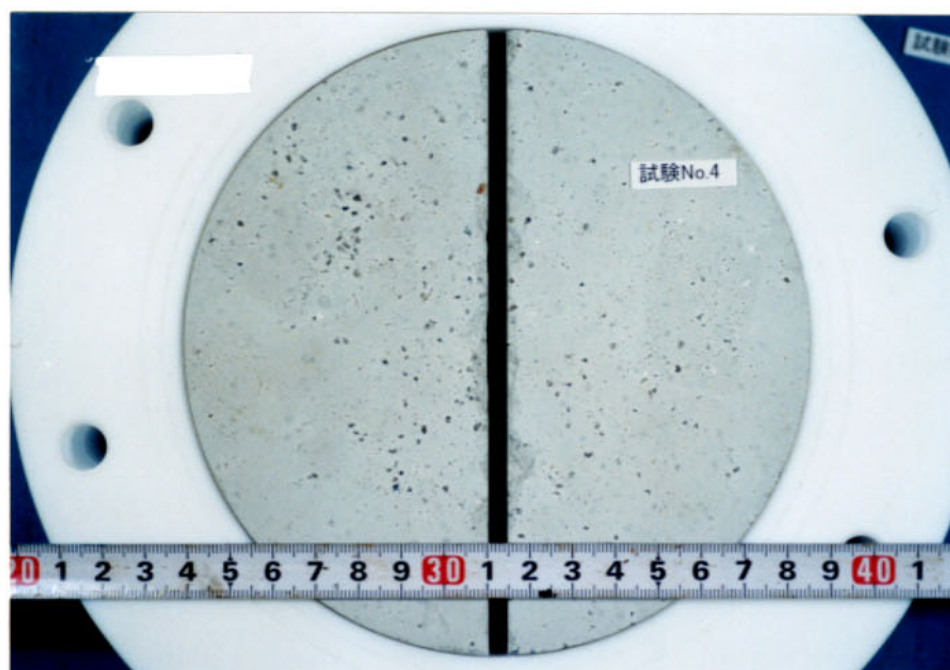


写真2. 1-4 試験前の緩衝材の外観 (No. 4)

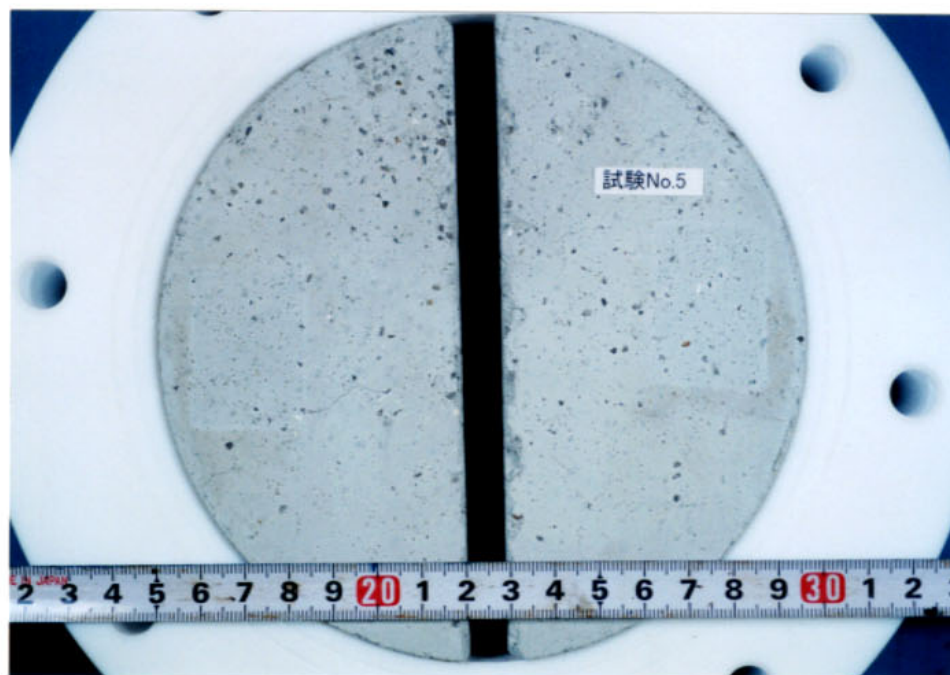


写真2. 1-5 試験前の緩衝材の外観 (No. 5)

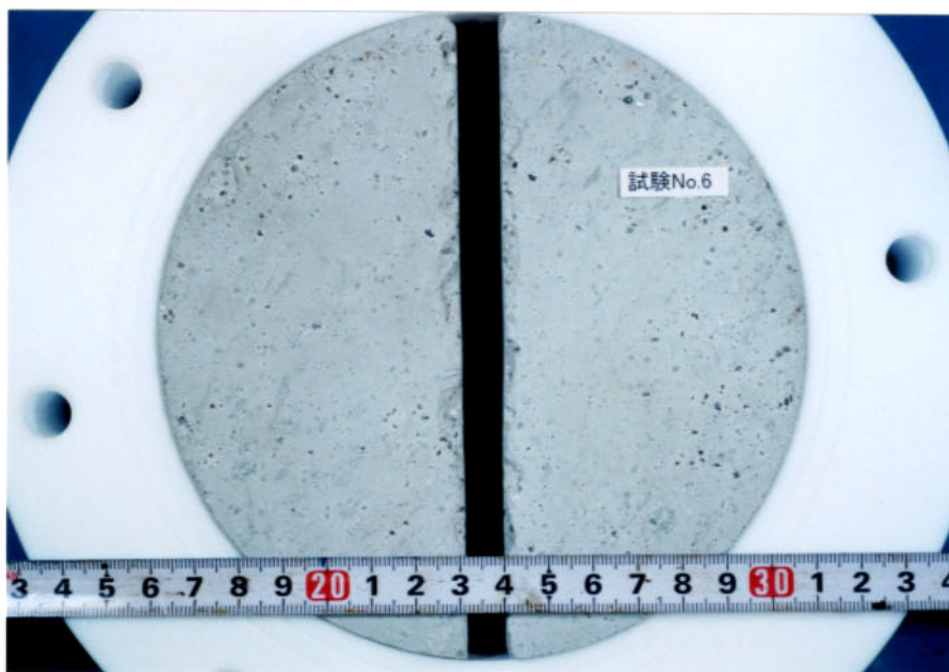


写真2. 1-6 試験前の緩衝材の外観 (No. 6)

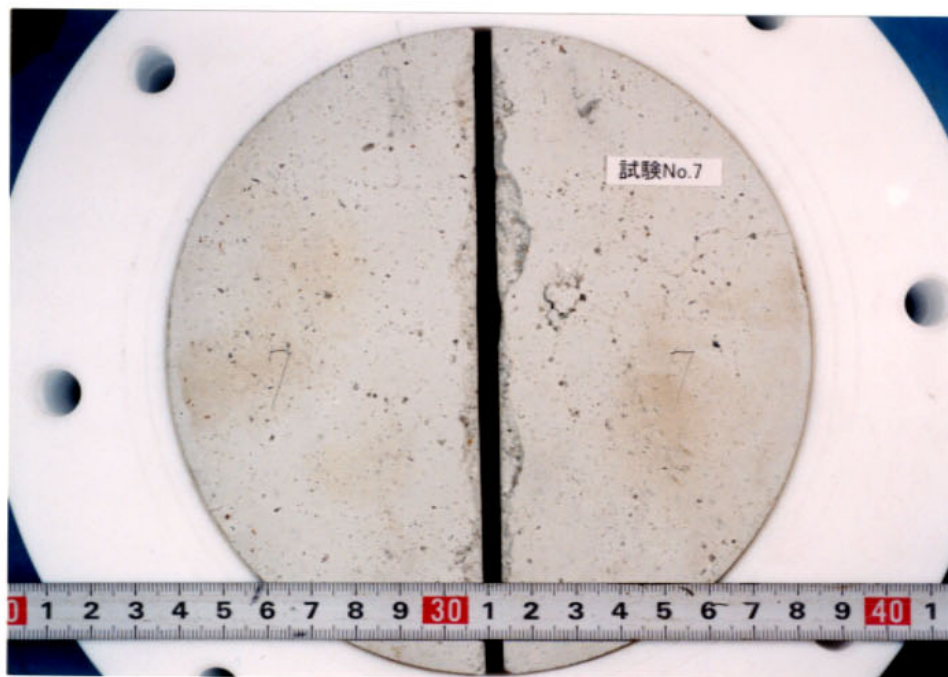


写真2. 1-7 試験前の緩衝材の外観 (No. 7)

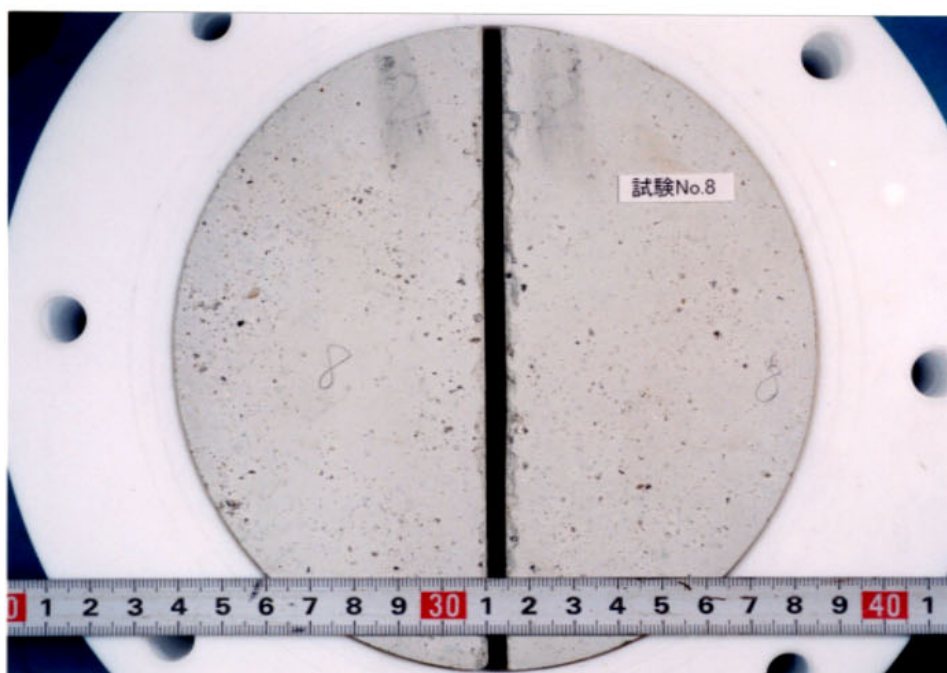


写真2. 1-8 試験前の緩衝材の外観 (No. 8)

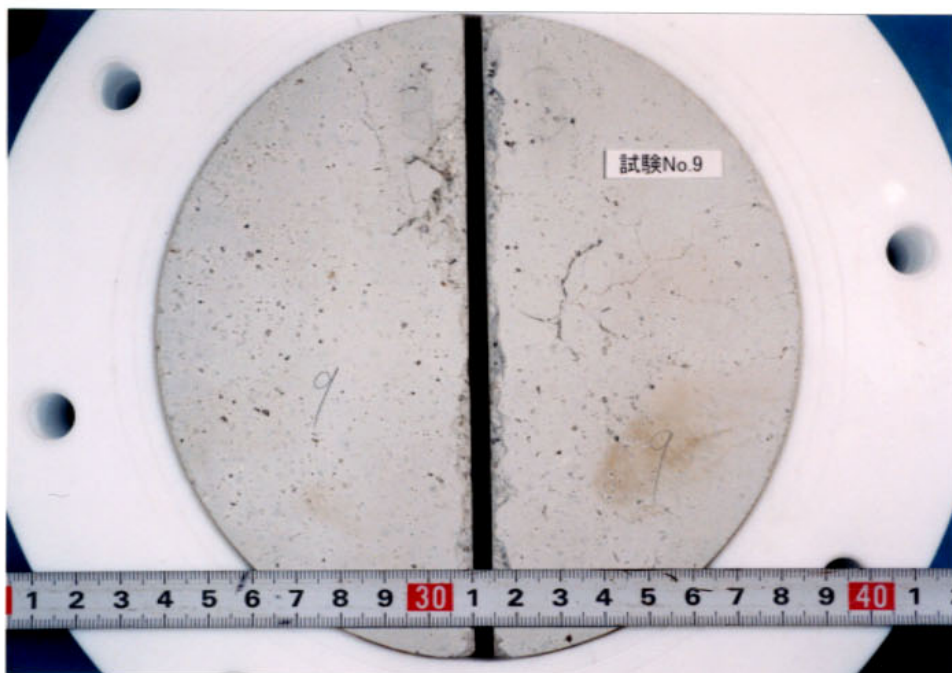


写真2. 1-9 試験前の緩衝材の外観 (No. 9)

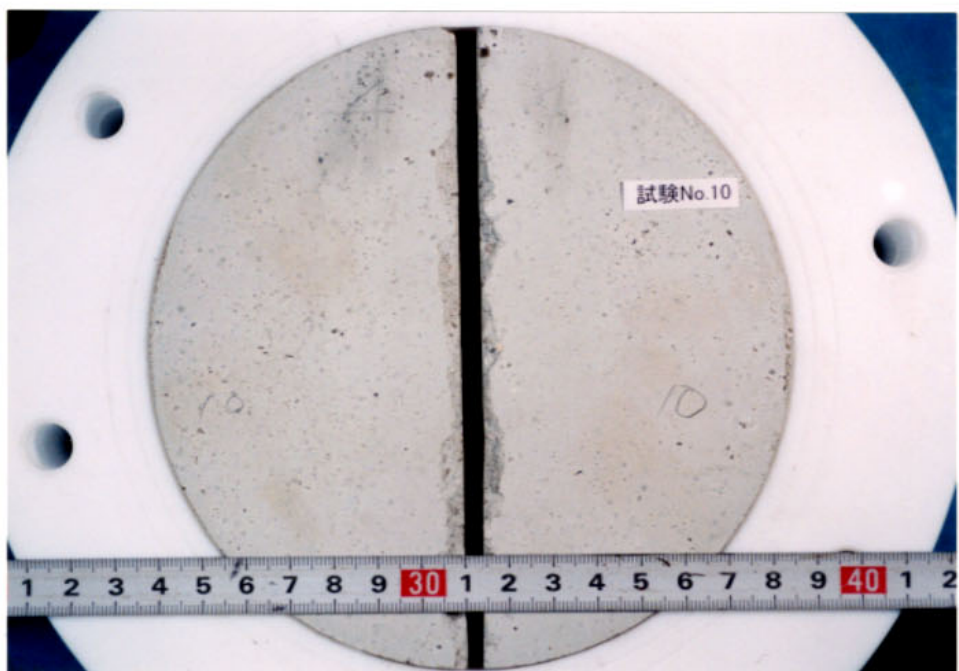
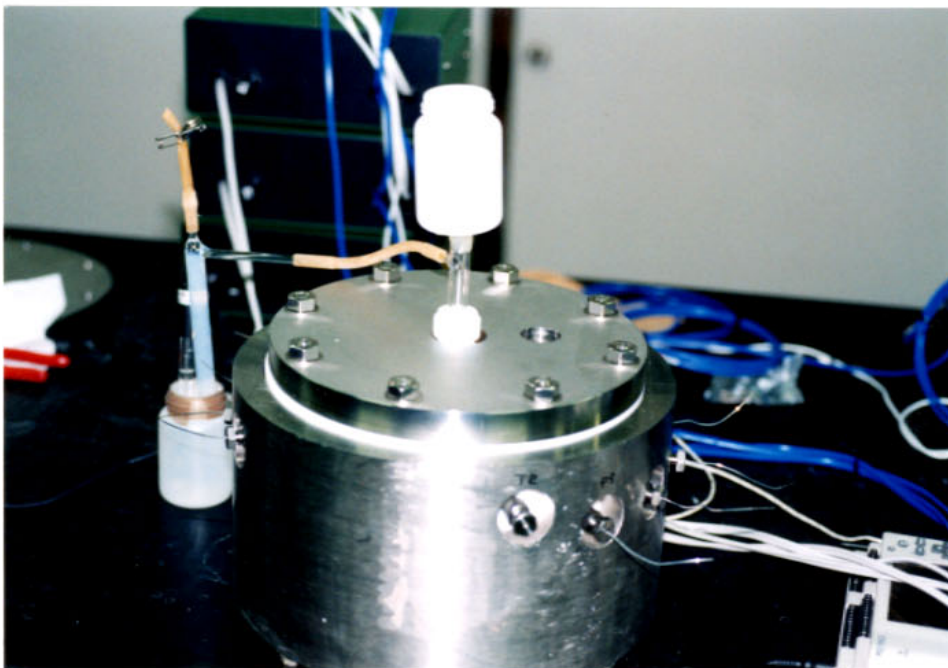


写真2. 1-10 試験前の緩衝材の外観 (No. 10)

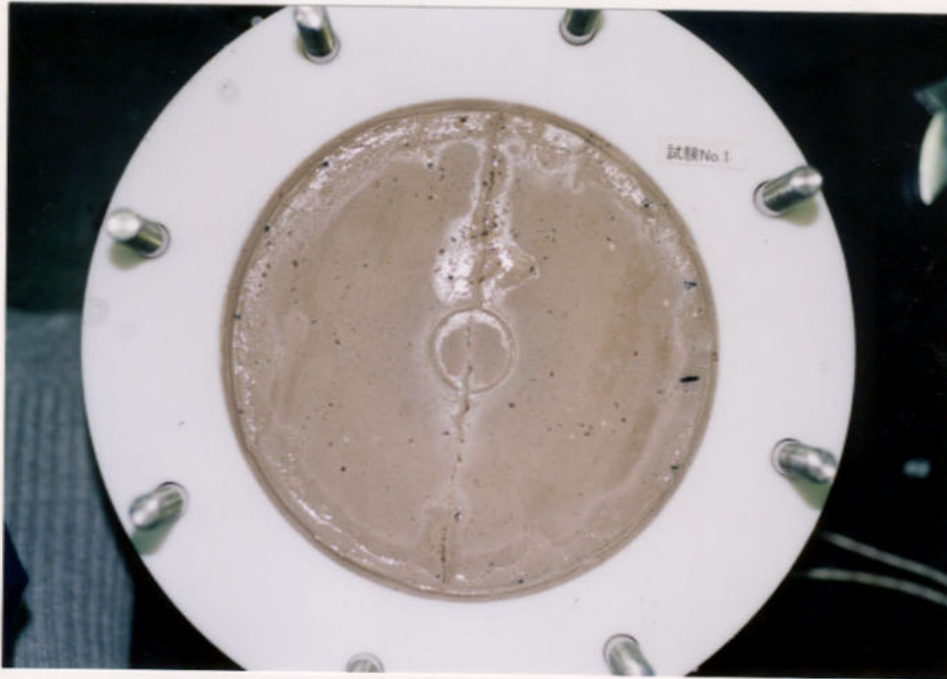


その 1



その 2

写真 2. 1-11 試験中の試験装置の状況

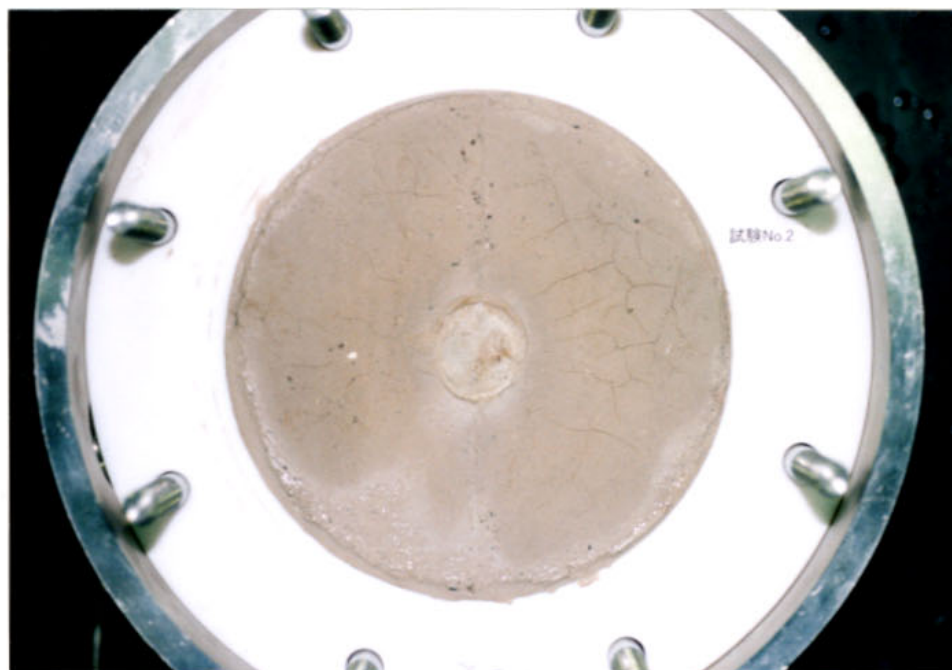


緩衝材表面（上側）



炭素鋼

写真2. 2-1 試験後（解体直後）の緩衝材および炭素鋼の外観（No. 1）

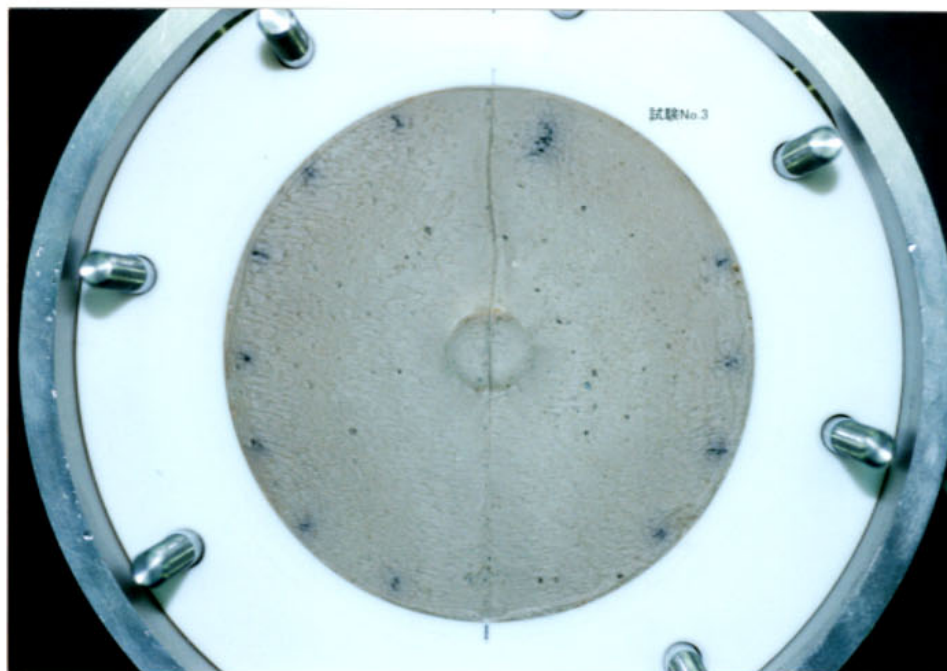


緩衝材表面（上側）

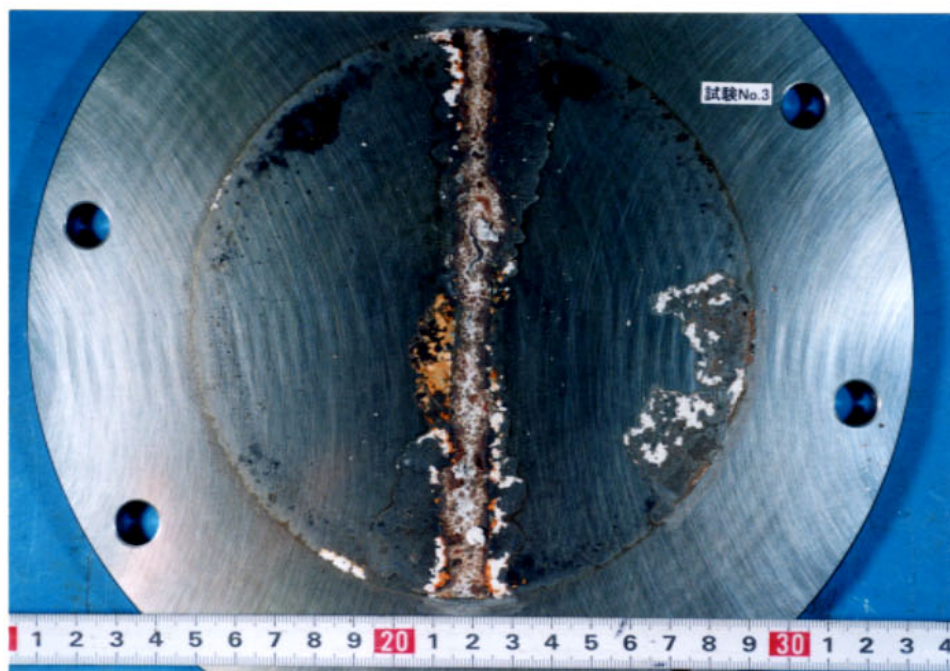


炭素鋼

写真2. 2-2 試験後（解体直後）の緩衝材および炭素鋼の外観（No. 2）

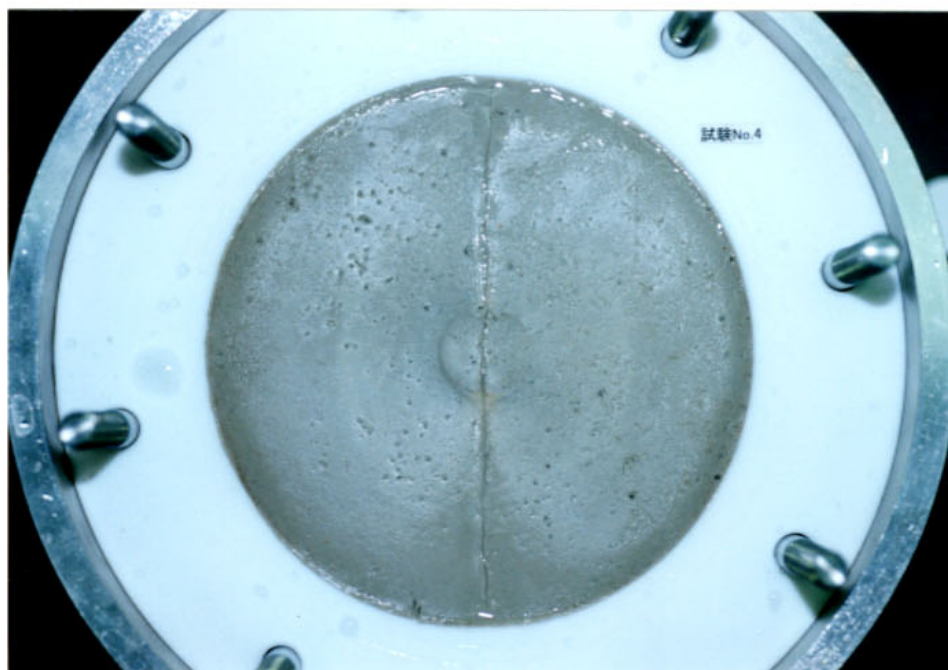


緩衝材表面（上側）

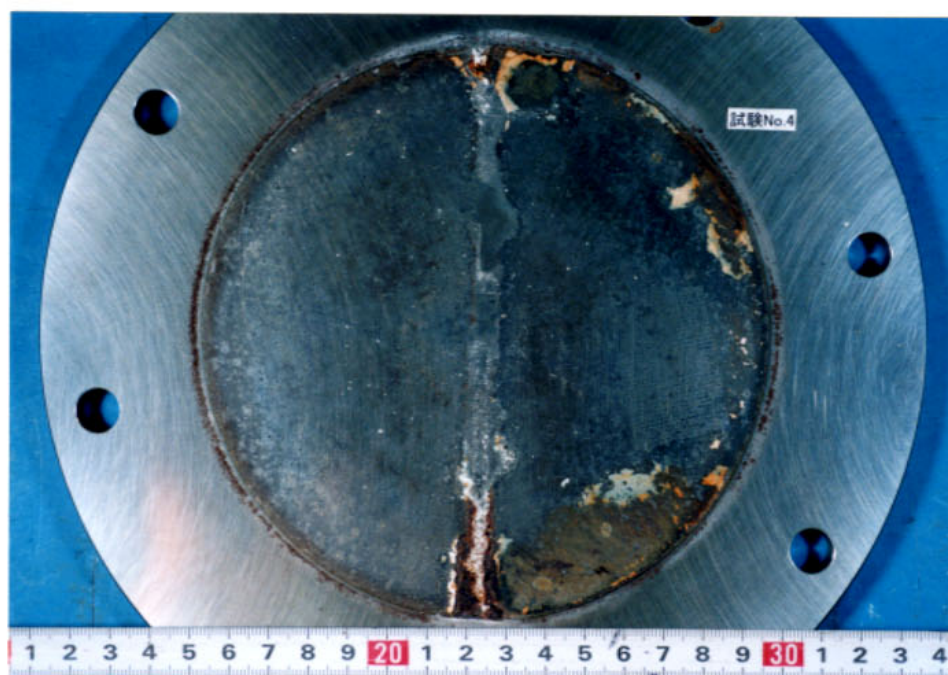


炭素鋼

写真2. 2-3 試験後（解体直後）の緩衝材および炭素鋼の外観（No. 3）

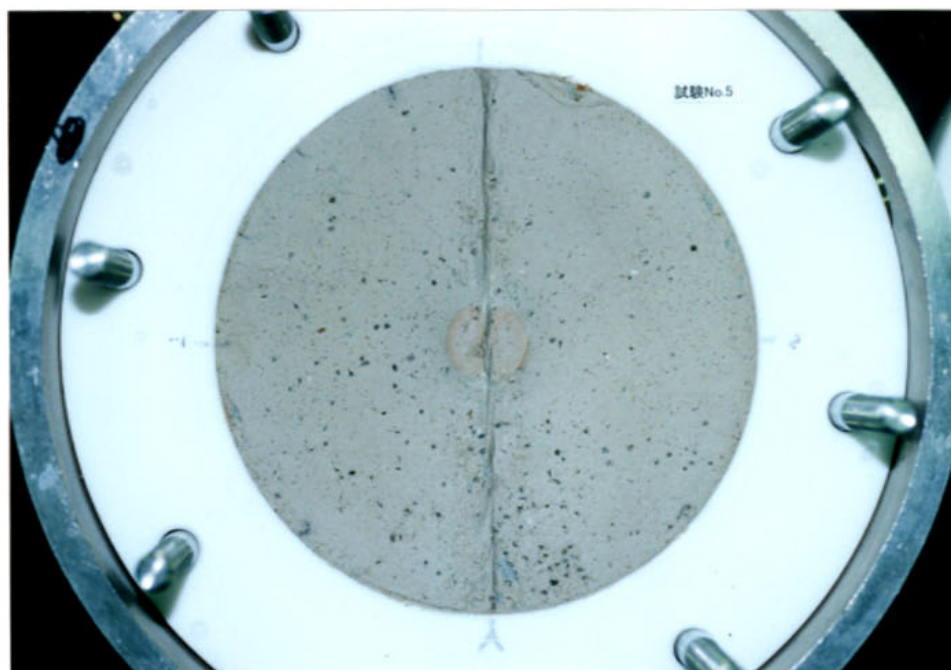


緩衝材表面（上側）

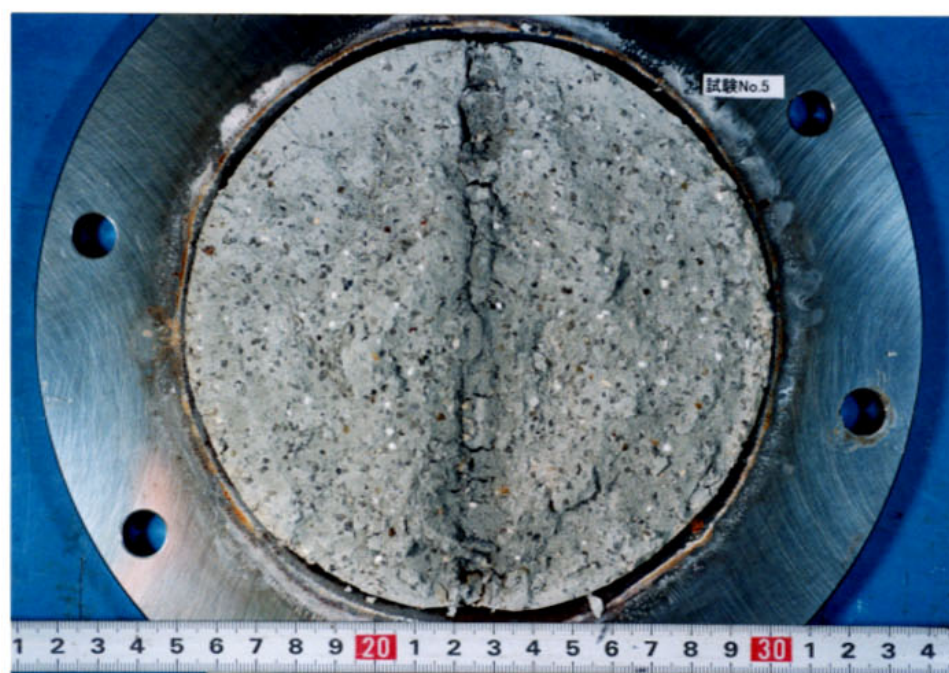


炭素鋼

写真2. 2-4 試験後（解体直後）の緩衝材および炭素鋼の外観（No. 4）

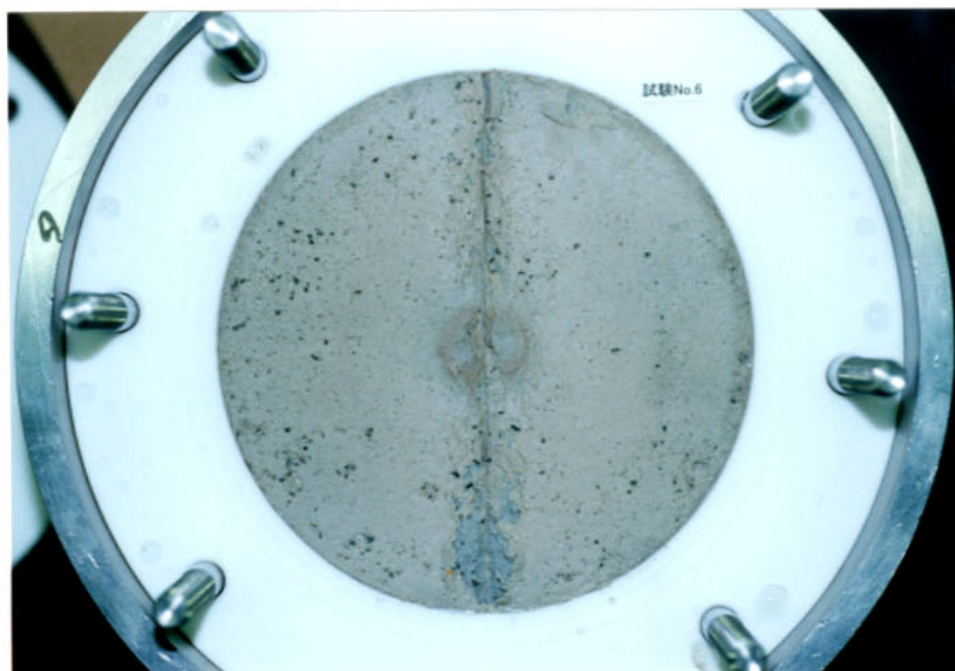


緩衝材表面（上側）

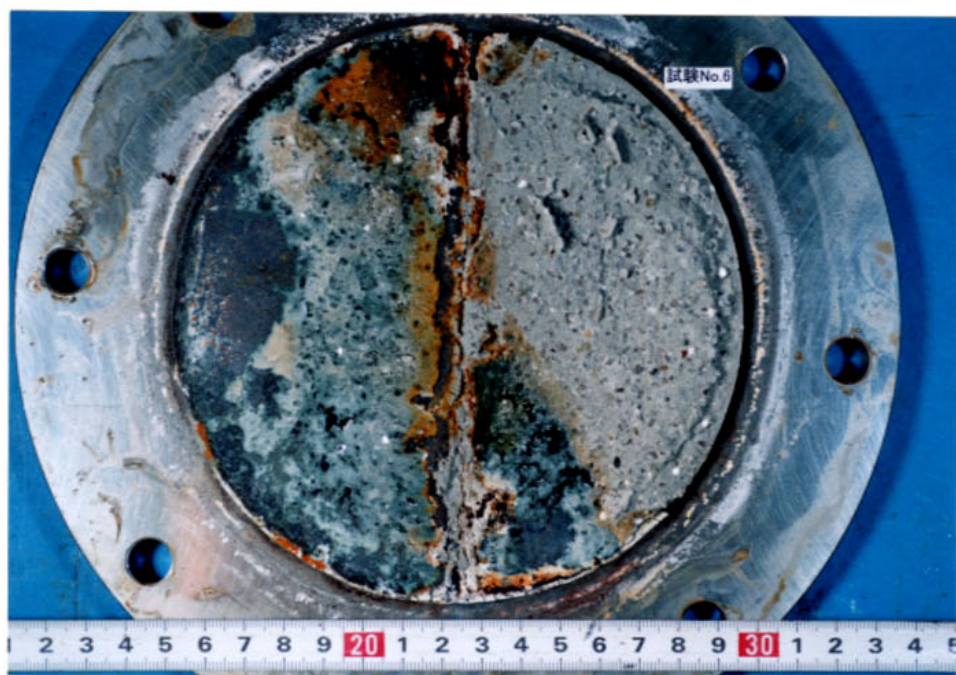


炭素鋼

写真2. 2-5 試験後（解体直後）の緩衝材および炭素鋼の外観（No. 5）

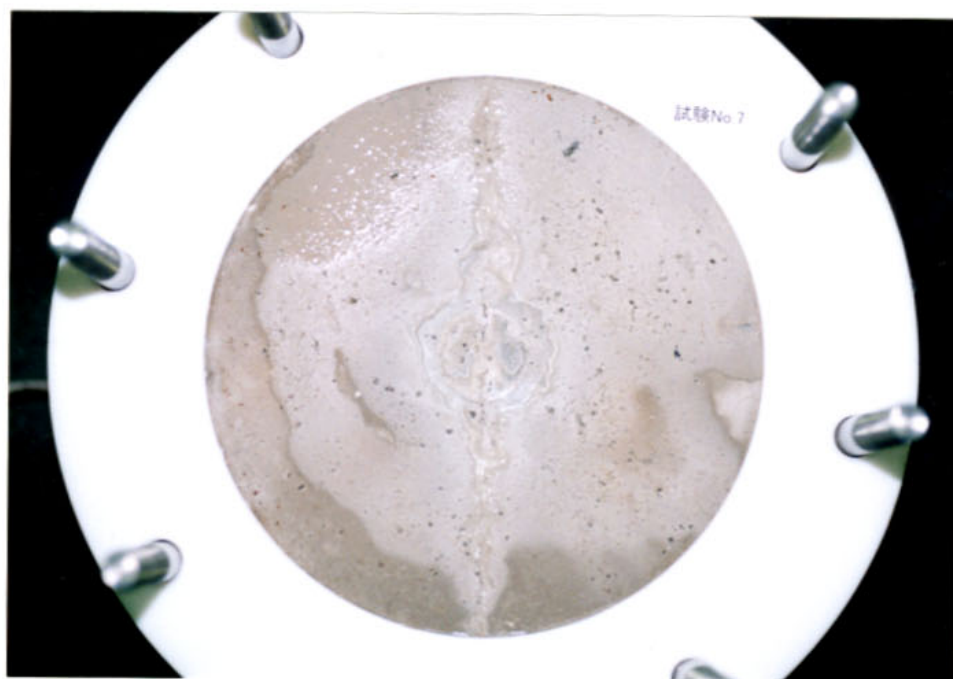


緩衝材表面（上側）

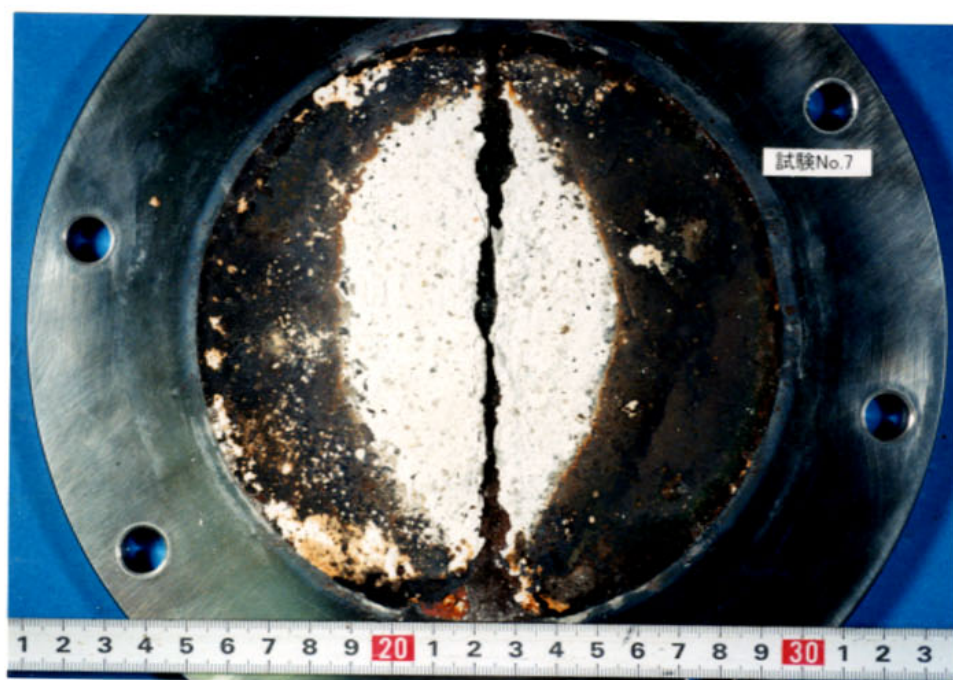


炭素鋼

写真2. 2-6 試験後（解体直後）の緩衝材および炭素鋼の外観（No. 6）

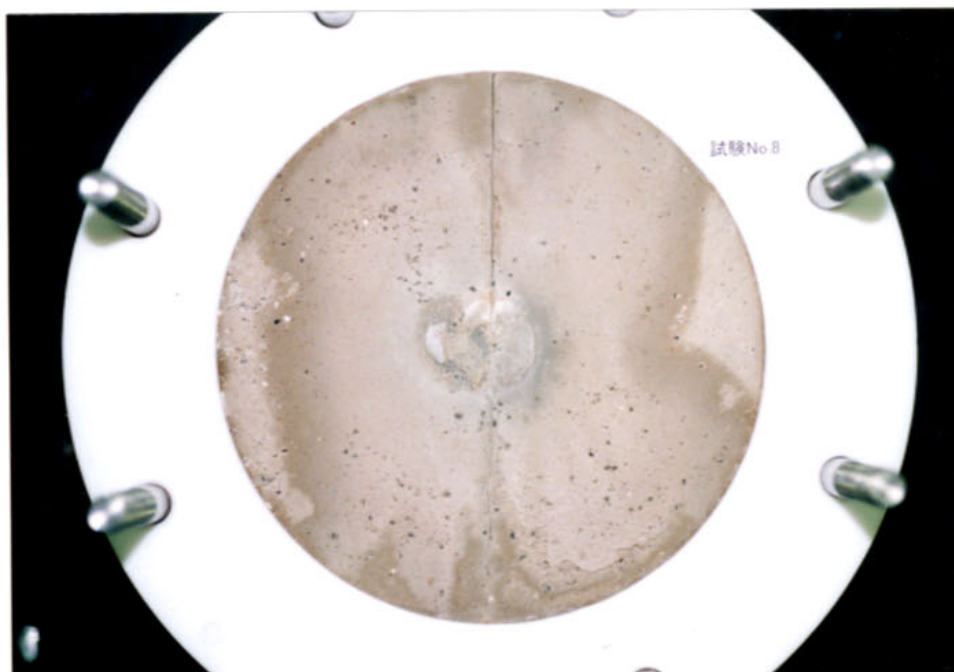


緩衝材表面（上側）



炭素鋼

写真2. 2-7 試験後（解体直後）の緩衝材および炭素鋼の外観（No. 7）

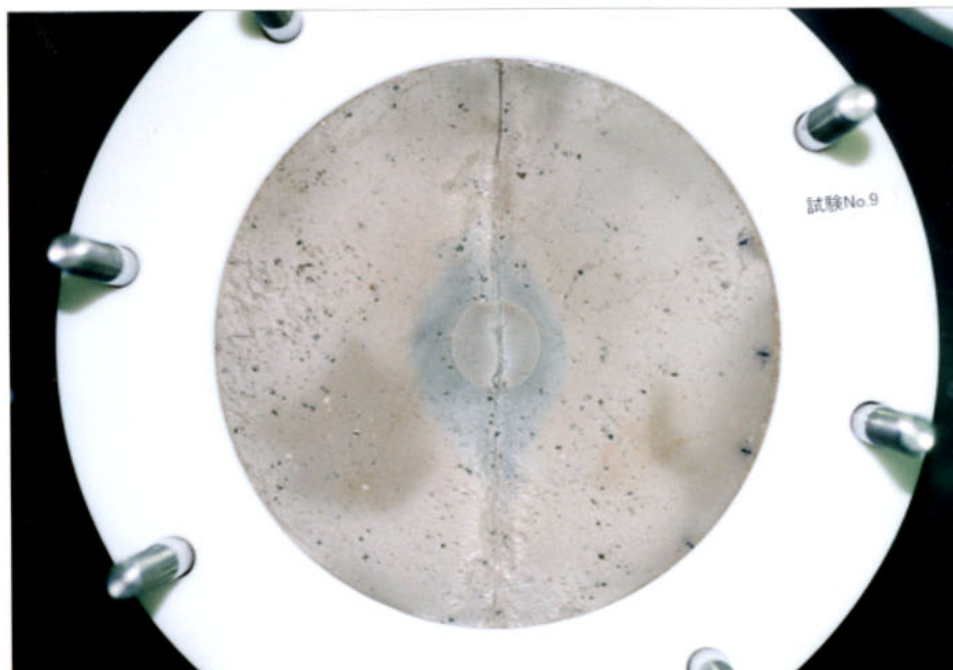


緩衝材表面（上側）

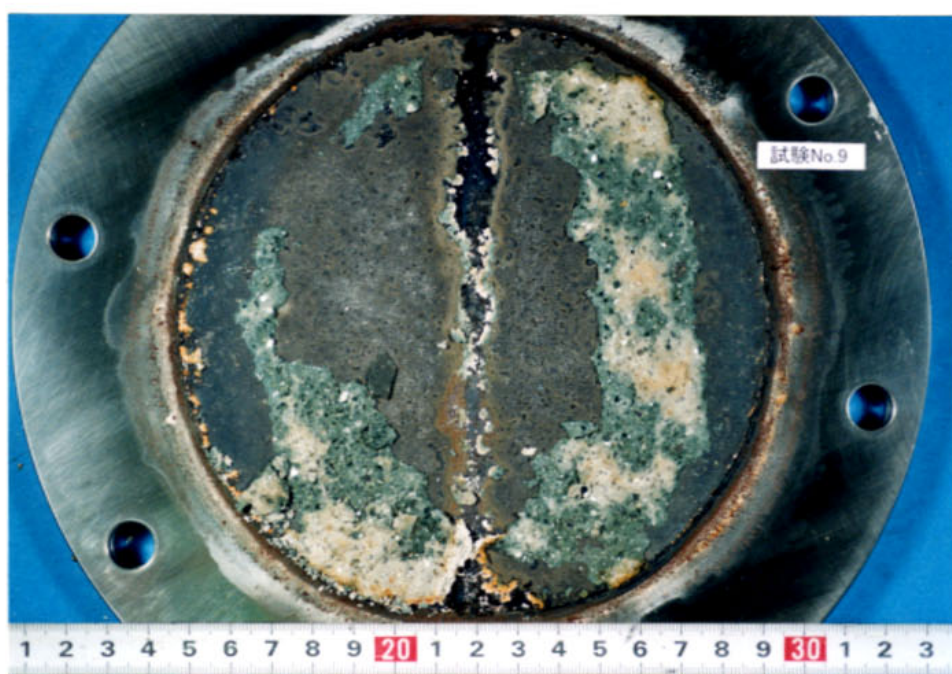


炭素鋼

写真2. 2-8 試験後（解体直後）の緩衝材および炭素鋼の外観（No. 8）

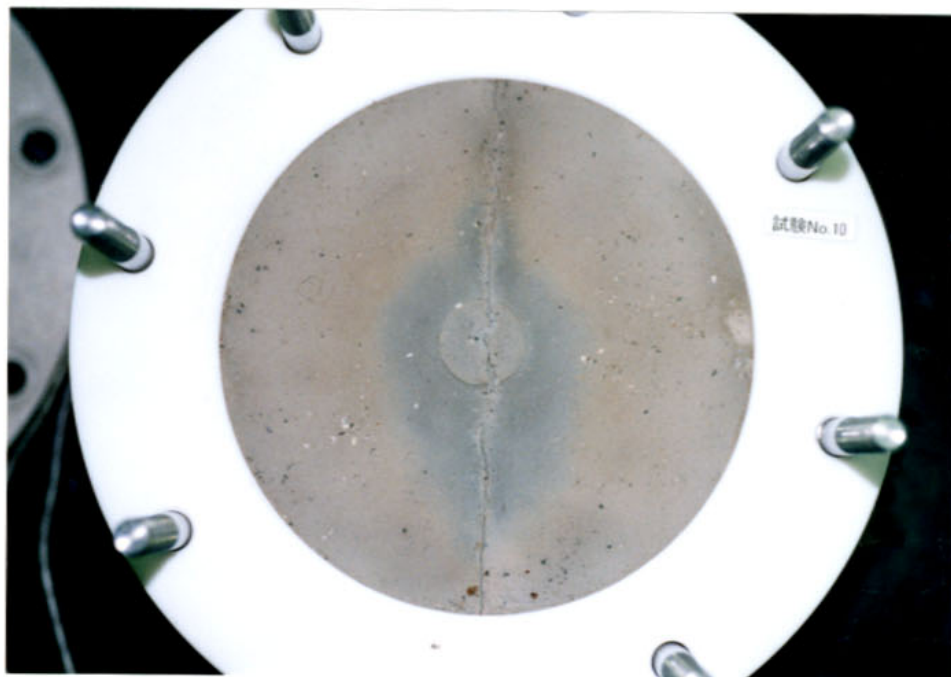


緩衝材表面（上側）



炭素鋼

写真2. 2-9 試験後（解体直後）の緩衝材および炭素鋼の外観（No. 9）

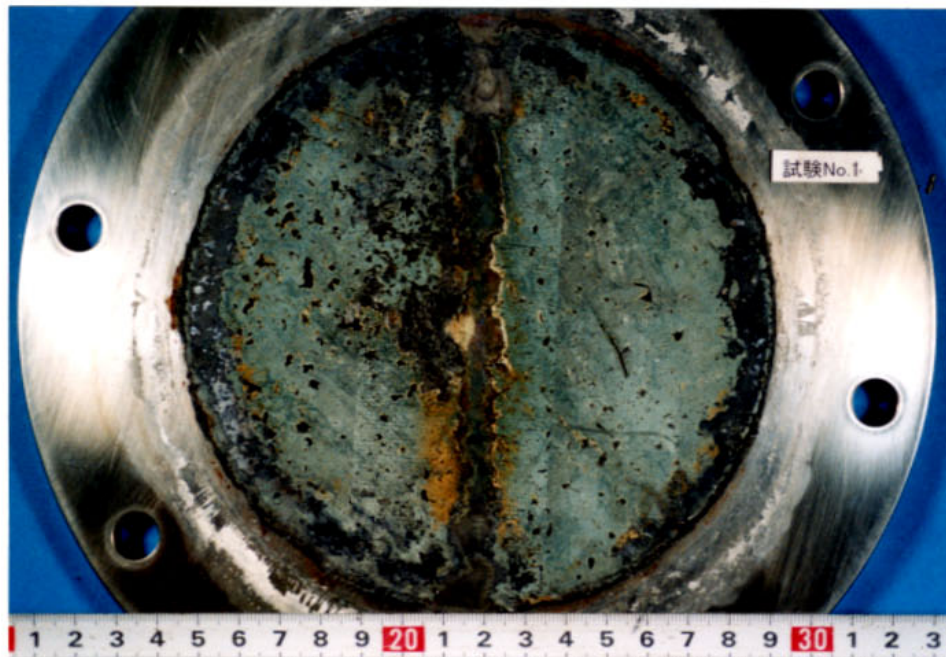


緩衝材表面（上側）

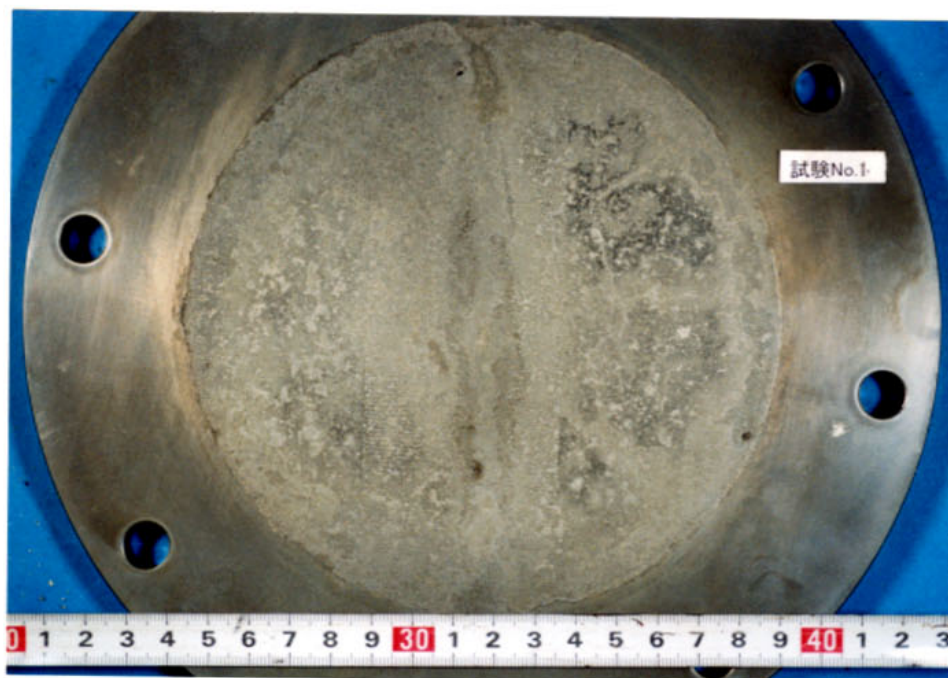


炭素鋼

写真2. 2-10 試験後（解体直後）の緩衝材および炭素鋼の外観（No.10）



除錆前（付着した緩衝材除去後）



除錆後

写真2. 2-11 試験後の炭素鋼の外観 (No. 1)

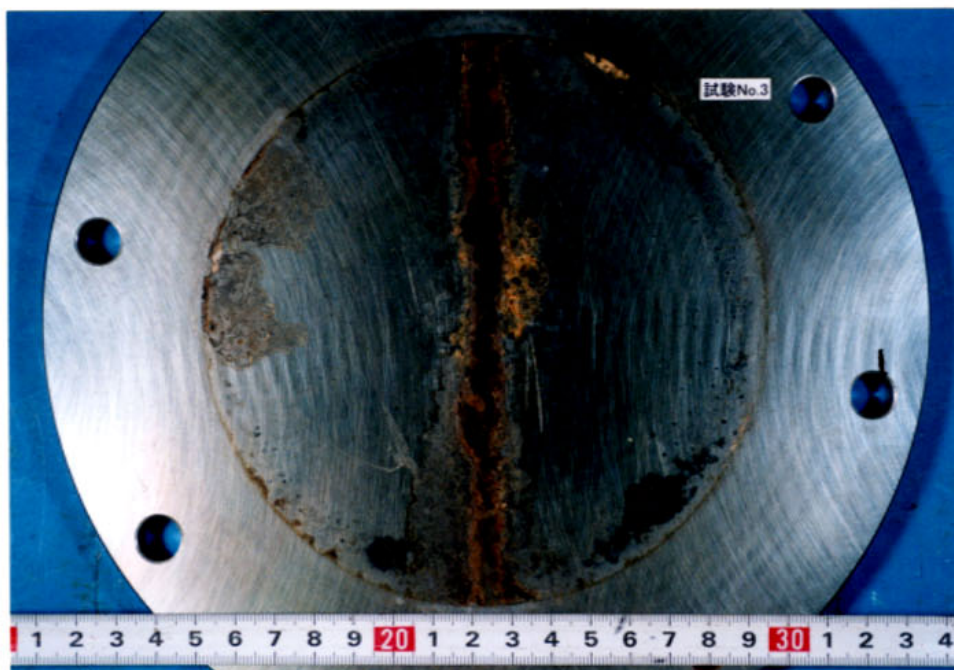


除錆前（付着した緩衝材除去後）

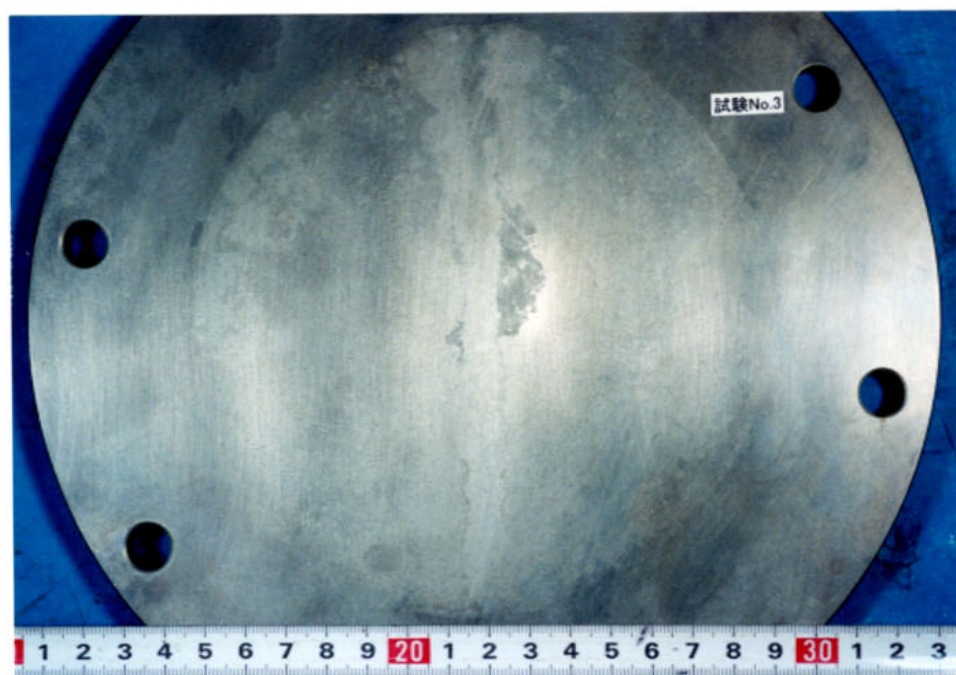


除錆後

写真2. 2-12 試験後の炭素鋼の外観 (No. 2)



除錆前（付着した緩衝材除去後）

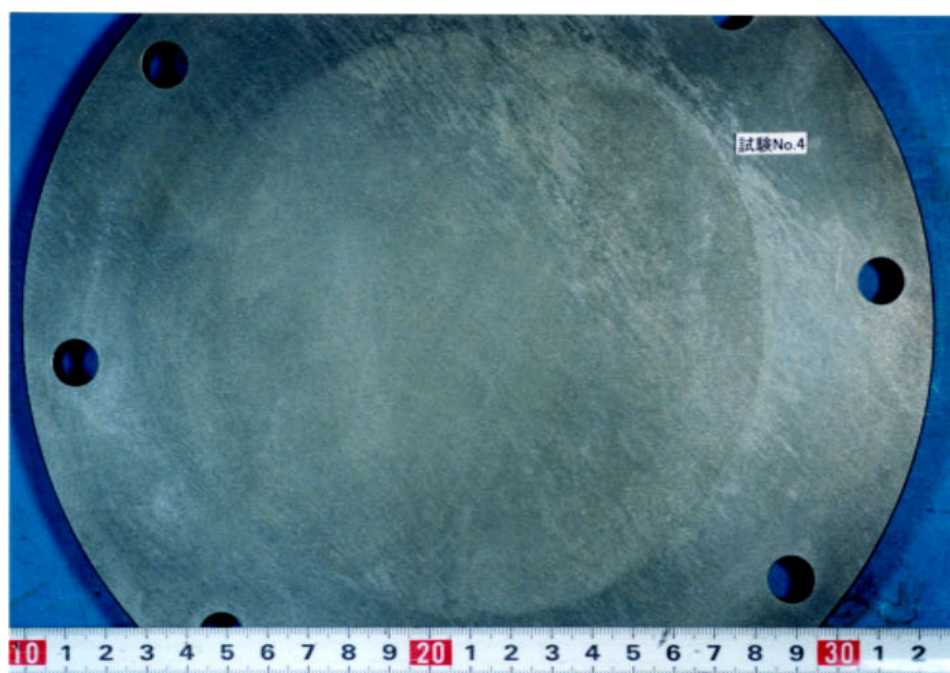


除錆後

写真2. 2-13 試験後の炭素鋼の外観 (No. 3)

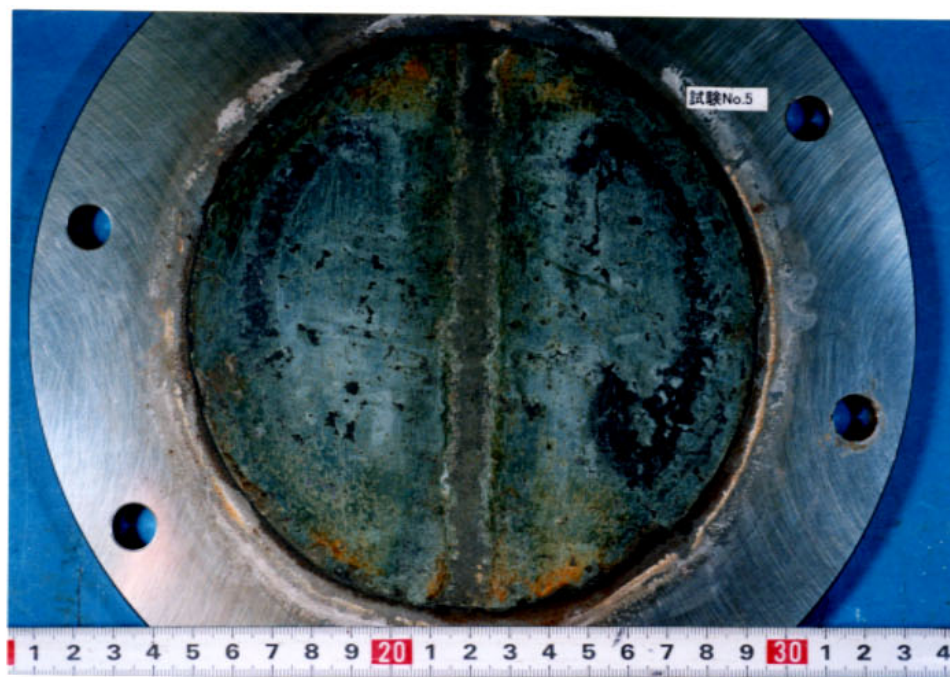


除錆前（付着した緩衝材除去後）

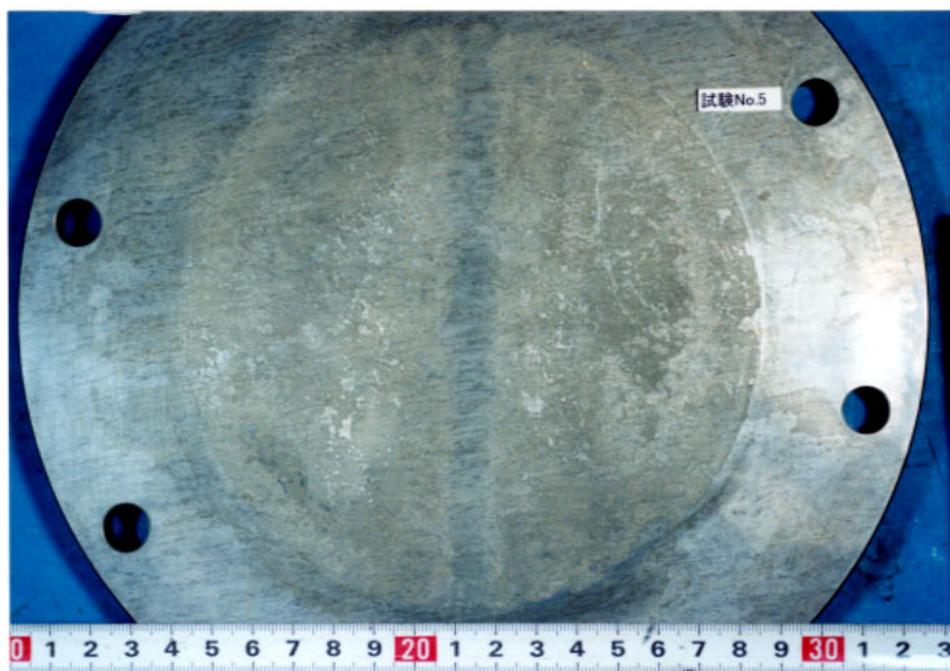


除錆後

写真2. 2-14 試験後の炭素鋼の外観 (No. 4)



除錆前（付着した緩衝材除去後）

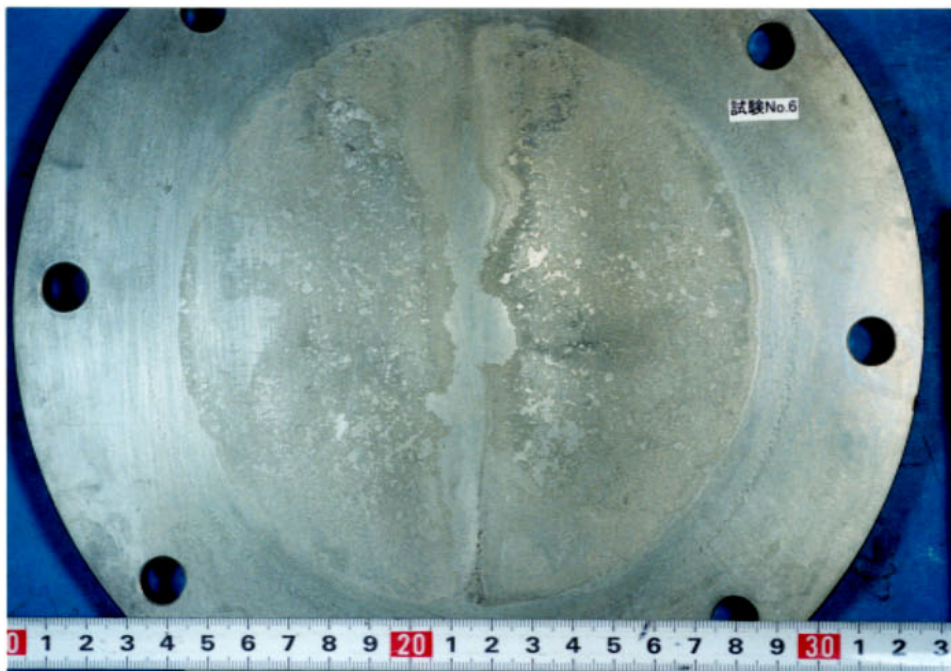


除錆後

写真2. 2-15 試験後の炭素鋼の外観 (No. 5)



除錆前（付着した緩衝材除去後）



除錆後

写真2. 2-16 試験後の炭素鋼の外観（No. 6）



除錆前（付着した緩衝材除去後）

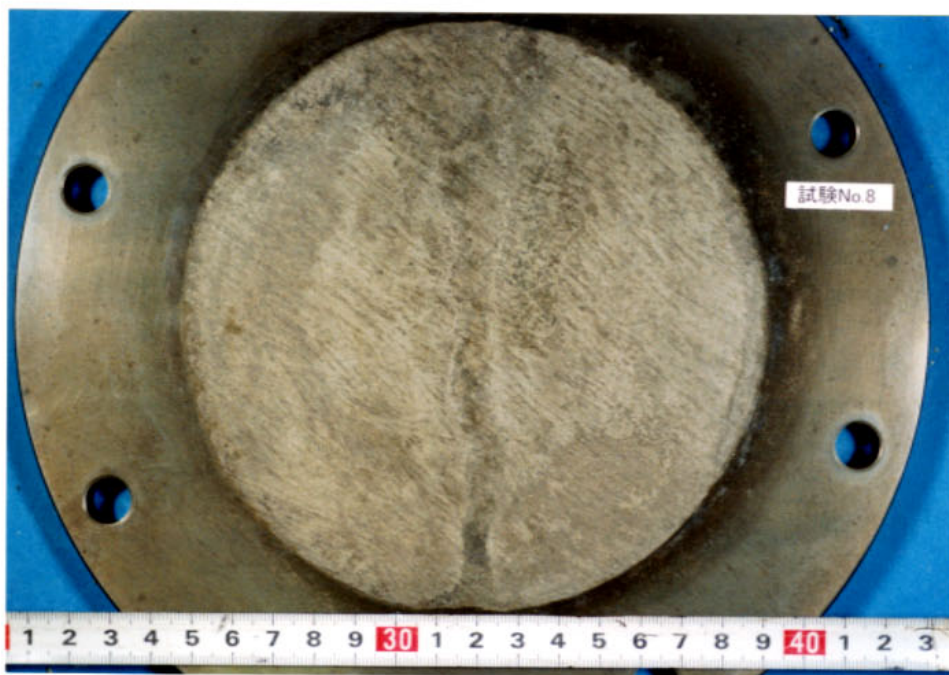


除錆後

写真2. 2-17 試験後の炭素鋼の外観（No. 7）



除錆前（付着した緩衝材除去後）

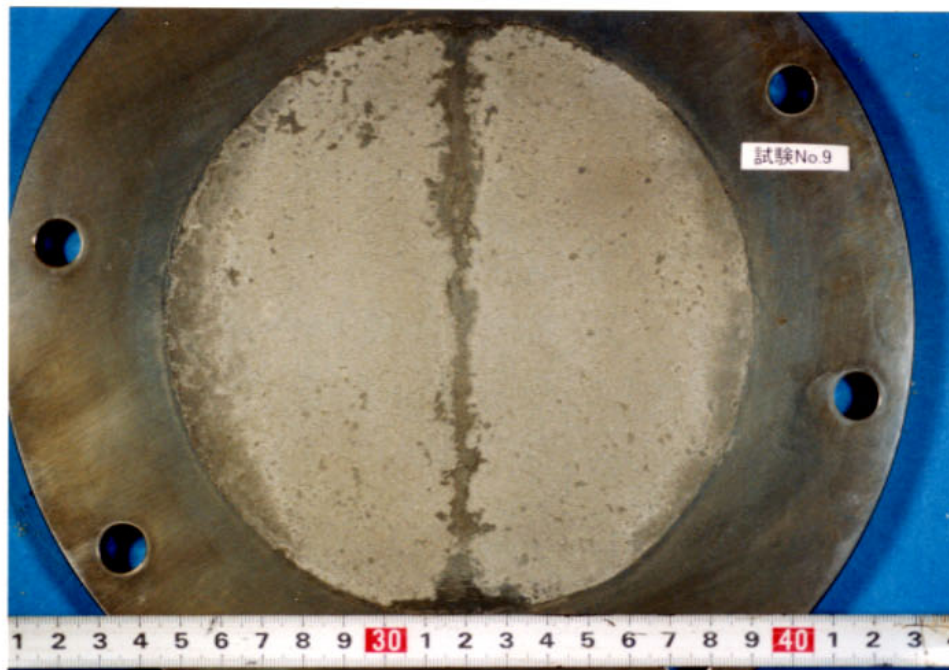


除錆後

写真2. 2-18 試験後の炭素鋼の外観 (No. 8)



除錆前（付着した緩衝材除去後）

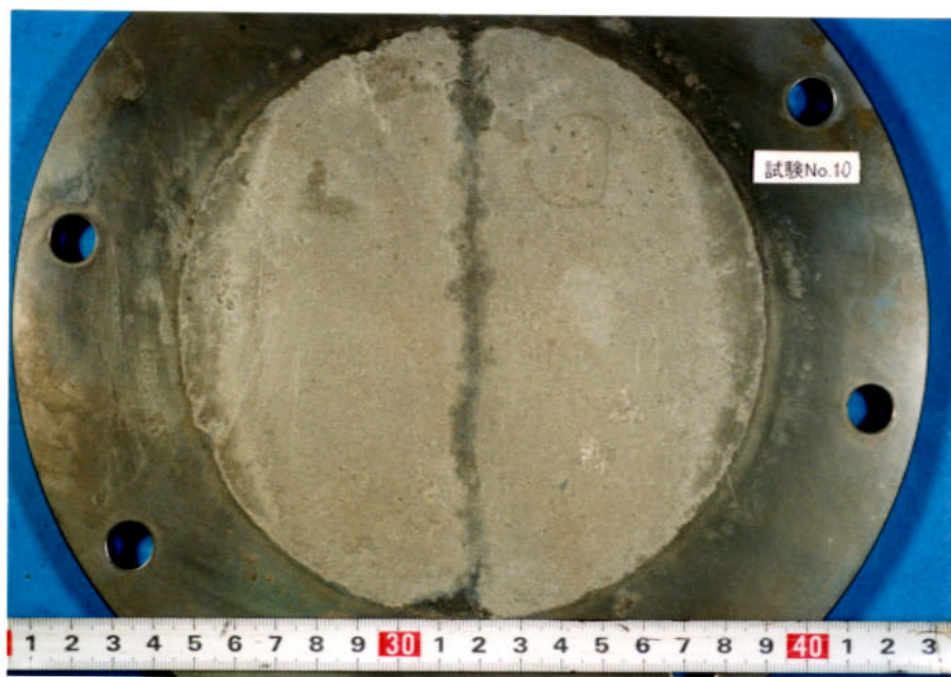


除錆後

写真2. 2-19 試験後の炭素鋼の外観 (No. 9)

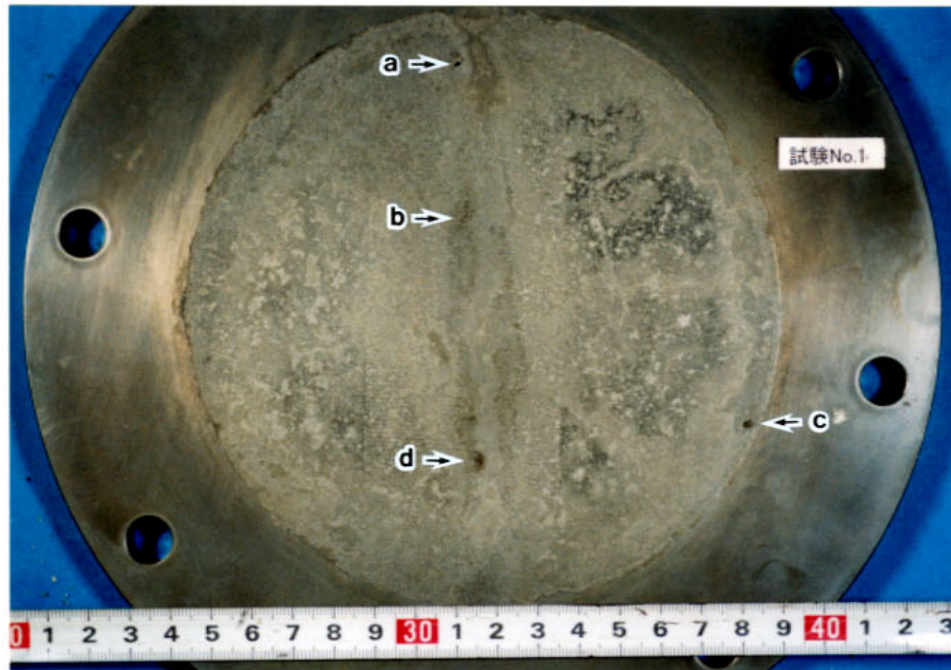


除錆前（付着した緩衝材除去後）



除錆後

写真2. 2-20 試験後の炭素鋼の外観 (No. 10)

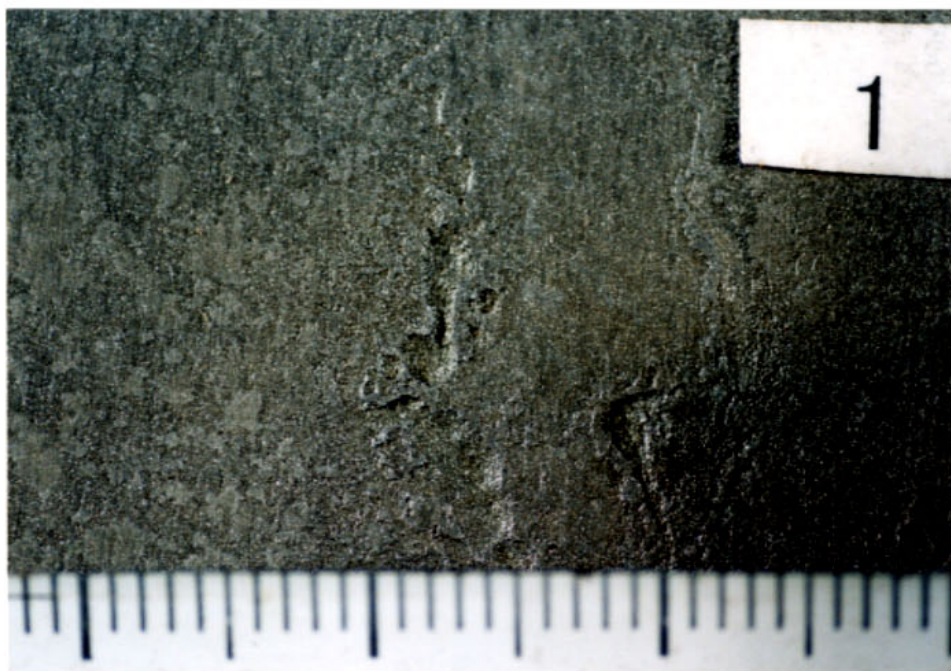


拡大観察を行った各観察位置（観察位置：a～d）

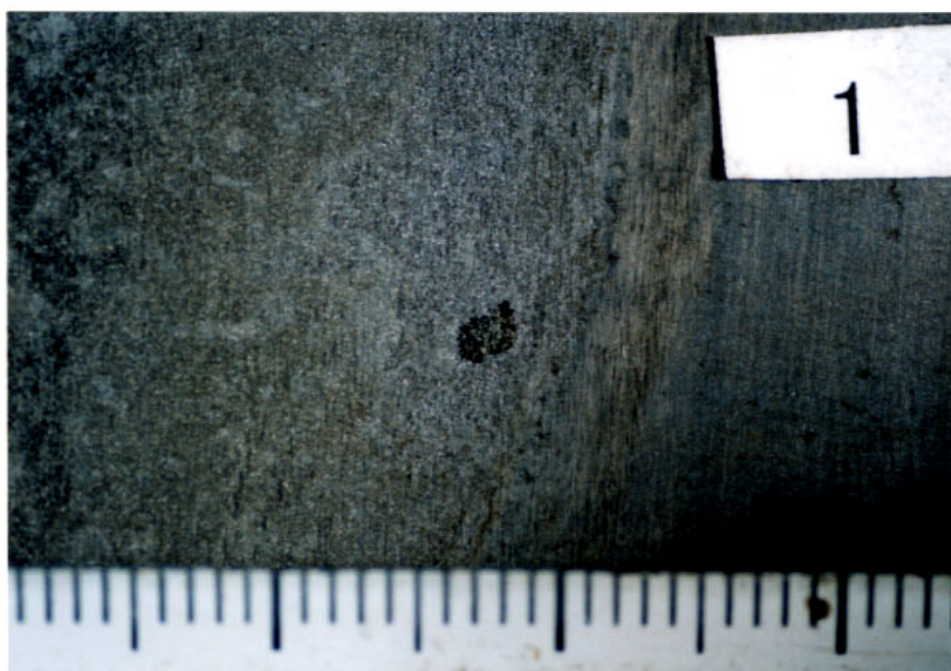


観察位置：a

写真2. 2-21(1) 試験後の炭素鋼の拡大観察結果 (No. 1)

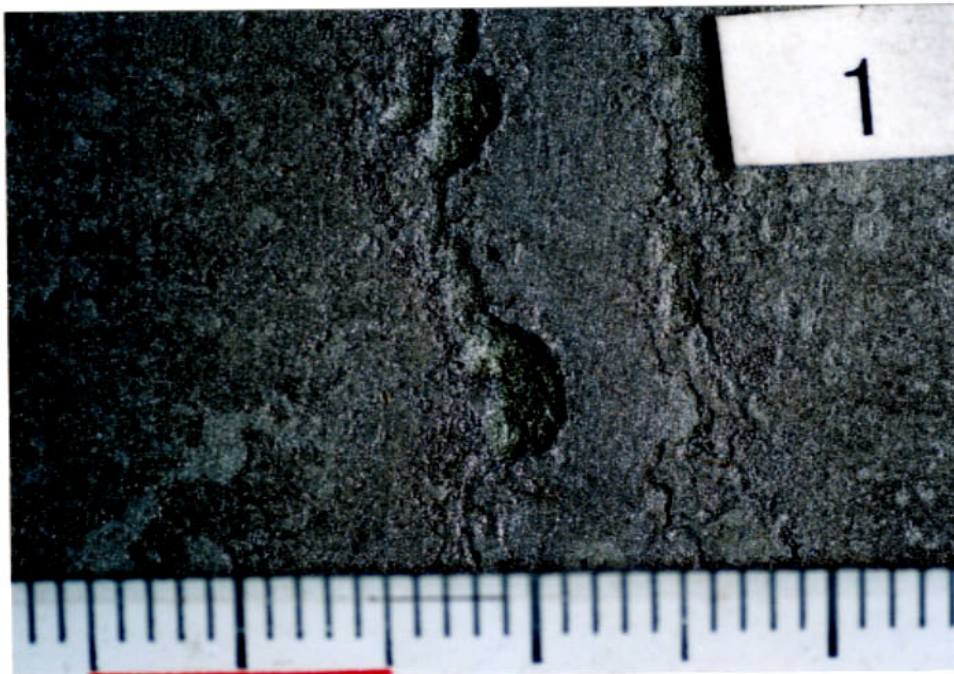


観察位置：b



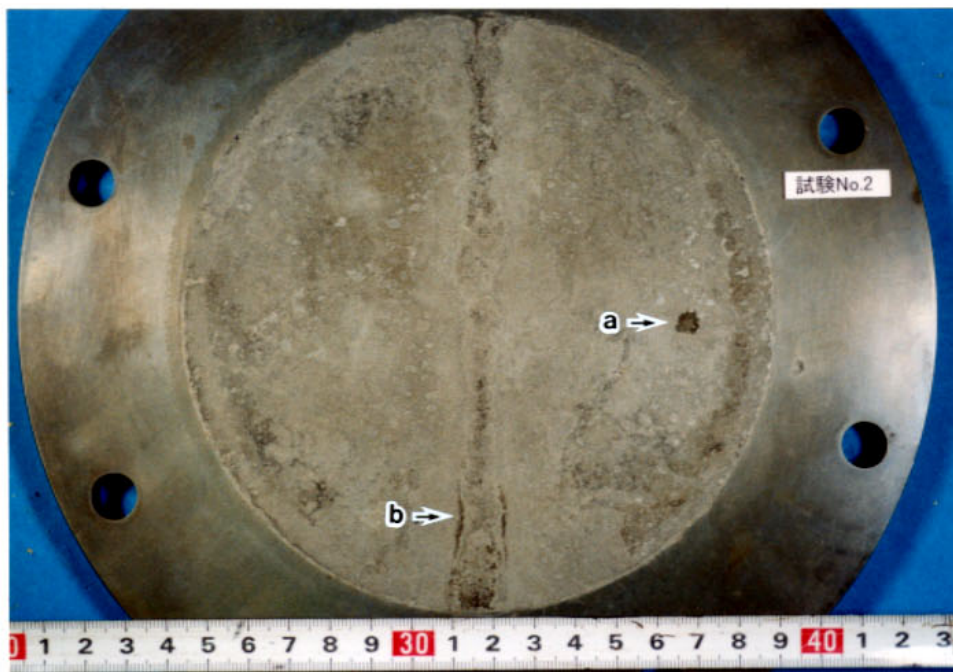
観察位置：c

写真2. 2-21(2) 試験後の炭素鋼の拡大観察結果 (No. 1)

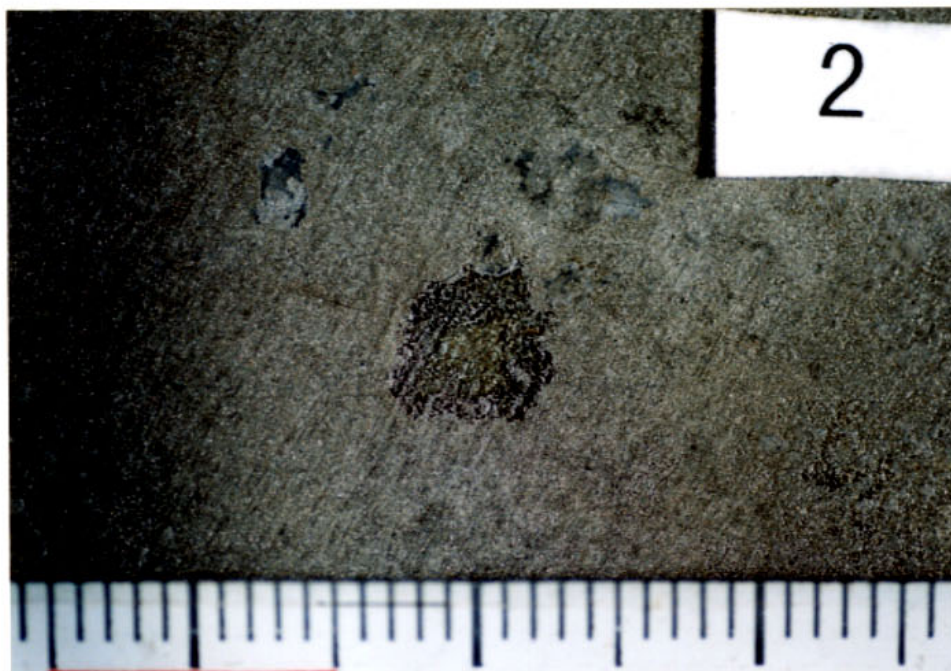


観察位置：d

写真2. 2-21(3) 試験後の炭素鋼の拡大観察結果 (No. 1)

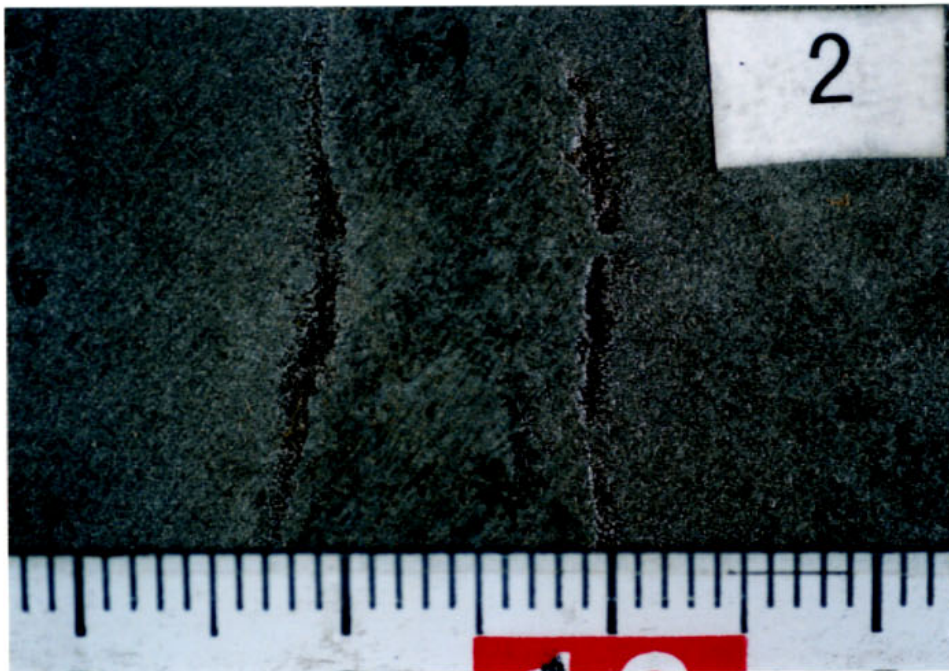


拡大観察を行った各観察位置（観察位置：a, b）



観察位置：a

写真2. 2-22(1) 試験後の炭素鋼の拡大観察結果 (No. 2)



観察位置：b

写真2. 2-22(2) 試験後の炭素鋼の拡大観察結果 (No. 2)