

JNC TN7430 2000-002

東濃鉱山における工学材料長期浸漬試験
—金属材料編—

2001年1月

核燃料サイクル開発機構

東濃地科学センター

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。

〒319-1194 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

4-9 Muramatsu,Naka-gun,Ibaraki 319-1194

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2001

2001年1月

東濃鉱山における工学材料長期浸漬試験

—金属材料編—

報告者 濱克宏^{*}、谷口直樹^{**}、本田明^{***}

要 旨

地下水中に金属材料が存在する場合の、地質環境への影響と金属材料の耐久性を評価する目的で、東濃鉱山坑内の花崗岩岩盤中において、非加熱条件での10年間の浸漬試験を実施した。平板状(30×30×2t mm)の金属試験片(軟鋼および工業用純チタン)を有孔の容器に入れ地下水に浸漬させた。

本報告では、金属材料の耐久性を調査するために、所定の期間後に回収した試験片の外観観察、軟鋼試験片についてはその重量変化の測定、各種方法による腐食形態および腐食生成物の観察・分析の結果を示す。主な結果は以下のとおりである。

(1)軟鋼試験片の重量減少量から、10年間の平均腐食速度は 4.36×10^{-3} mm/yと求められた。

(2)軟鋼試験片の腐食生成物は、緻密な皮膜状の物質の上に、多孔質な物質が堆積している形態であった。皮膜状の物質はマグネタイト等の2価の鉄を含む鉄酸化物、多孔質な物質はゲーサイトなどの3価の鉄を含む鉄酸化物でそれぞれ構成されたことが分かった。

(3)チタン試験片は試験開始時の研磨痕が保持されており、局部腐食等の発生は観察されなかった。

* 東濃地科学センター 地質環境特性研究グループ

** 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

Long-term immersion tests of engineered materials in the Tono Mine
- Results for Metals -

ABSTRACT

The burial tests of mild steel and pure titanium were performed in a gallery at Tono mine to assess the corrosion resistance of these materials under groundwater environment. Specimens were placed in the container and immersed into groundwater. After the immersion period, the appearance of the surface of these specimens were observed. The corrosion product of mild steel specimen was analysed by various methods. The average corrosion rate of mild steel for 10 years was assessed by the measurement of the weight loss of carbon steel specimen. The results of the test were summarised as follows :

- (1) The average corrosion rate of mild steel for 10 years was assessed to be 4.36×10^{-3} mm/y by the weight loss of the specimen.
- (2) The corrosion product consists of outer porous substance and inner tight corrosion product film. The former contains ferric oxide such as goethite and the latter contains ferrous oxide such as magnetite.
- (3) The evidence of the initiation of localised corrosion was not observed on the titanium specimens.

* Geoscience Research Group, Tono Geoscience Center

** Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

目 次

1. はじめに -----	1
2. 試験条件 -----	1
3. 腐食形態および腐食生成物の評価 -----	1
3-1 試験片の外観および分析ポイント -----	1
3-2 SEM観察/EDS分析 -----	2
3-3 X線回折 -----	2
3-4 EPMA -----	3
3-5 腐食生成物の堆積状態の推察 -----	4
4. 平均腐食深さ／速度の評価 -----	4
5. 考察 -----	5
6. まとめ -----	6
7. 謝辞 -----	7
参考文献 -----	7
別添-1 SEM観察／EDS分析結果	
別添-2 X線回折パターン	

1. はじめに

地下水中に金属材料が存在する場合の、地質環境への影響と金属材料の耐久性を評価する目的で、東濃鉱山坑内の花崗岩岩盤地下水中において、非加熱条件下での10年間の浸漬試験を行った。平板状(30×30×2tmm)の金属試験片(軟鋼および工業用純チタン)を有孔の容器に入れ地下水に浸漬した。今回、取り出された金属材料のうち、炭素鋼については溶液単独系の試料についての腐食生成物の分析と重量減少量からの平均腐食速度/深さの評価を行った。またチタンについては溶液単独系の試料の外観観察を行った。

2. 試験条件

今回取り出された試験片および試験条件は以下のとおりである。

(1)炭素鋼

- ・試験片：軟鋼S20C (30×30×2t mm) 成分については表1参照
- ・地下水組成：表2参照
- ・pH：9.41 (試料採取時)
- ・Eh：360mV vs. SHE (試料採取時)
- ・ベントナイト：なし
- ・温度：約20°C
- ・試験方法：花崗岩岩盤に掘削した試験孔を利用した浸漬試験 (図1参照)

(2)チタン

- ・試験片：工業用純チタン (30×30×2t mm)
- ・他については上記炭素鋼と同様

3. 腐食形態および腐食生成物の評価

試験片の外観を観察したのち、代表的な部分について以下の分析を行った。

- ・SEM観察/EDS分析：腐食生成物の形状および堆積状態の観察
 - 腐食生成物を構成する元素の確認
- ・X線回折 : 結晶性腐食生成物の同定
- ・EPMA : 腐食生成物中の元素分布の確認

3-1 試験片の外観および分析ポイント

(1)炭素鋼

図2に取り出し後の試験片の写真およびスケッチを示す(裏の面はフィルムの装着ミスにより写真なし)。試験片は概略的に赤黒い部分と暗緑色の部分に分けられるが、一部には黒い部分も認められた。また、その厚さは、概ね赤黒い部分、黒い部分、暗緑色の部分の順に厚くなっていた。表の面の中央部には白い粉状の物質が付着していた。

試験片表面の代表的と思われる①～⑫の各部について分析を行った。①～⑥についてはSEM観察およびEDS分析を行った。このうち、④および⑤については表面をかきとつてEPMAによる分析を併せて行った。⑥の部分についてはX線回折とSEM観察/EDS分析

を行った。裏の面⑦～⑫についてはX線回折を行った。各分析点と分析方法を表3に示す。

(2)チタン

チタンについては局部腐食などの発生は認められていない。表面は試験開始時の研磨痕が認められ全く腐食していない状況である。また、皮膜の着色などもなく不動態皮膜が極端に厚くなることもなかったことがわかる。チタンの不動態皮膜の厚さはnmオーダーであり、以下に示す炭素鋼の腐食生成物に対して行ったような分析では何の情報は得られないでX線回折、SEM観察/EDS分析およびEPMAによる分析は行わなかった。

3-2 SEM観察/EDS分析

(1) SEM観察/EDS分析方法

①～③については堆積物をかきとったのち、図3に模式的に示すように表面、断面、地金付近の3つの部分についてSEM観察/EDS分析を行った。④および⑤については対象部分に接着剤を滴下し、腐食生成物を固めたのち、それをかきとり、地金付近のSEM観察/EDS分析を行った。④および⑤のかきとった腐食生成物については樹脂を含浸させ、EPMA分析に供した(3-4に示す)。⑥については表面をそのまま観察し、腐食生成物と思われる部分と白い付着物と思われる部分についてそれぞれEDS分析を行った。

(2) SEM観察/EDS分析結果

各部分のSEM観察／EDS分析結果の詳細については別添1に示す。各部分のEDS分析結果についてはまとめて表4に示した。SEM観察結果の概略は以下のとおりである。

図4-1に一例として①の部分における表面～地金付近におけるSEM観察結果を示す。この図に示すように表面～断面付近は多孔質な物質が堆積した状態であることがわかる。その粒子の形状はばらばらで粒子の集まり方も不規則であった。また表面側になるほど粒子は大きく、地金側になるほど小さくなっている様子が観察された。また、地金に近い部分は緻密な皮膜状の腐食生成物から成っており、その上に多孔質な物質が堆積しているように見える。また地金側の部分では場所によってはドーナツ型の物質が付着していた。図4-2に断面～地金付近のSEM観察結果を示す。この写真から多孔質な堆積物が緻密な皮膜状の物質の上に積もっている様子がより明確に観察された。表4より堆積物を構成する成分としては、表面～断面の部分からはFe、Si、Clのほか、腐食生成物以外の鉱物に起因すると思われるK、Ca、Alなどの成分が認められた。地金に近い部分のEDS分析結果からはFe、Cl、Siのみが確認された。

3-3 X線回折

(1) X線回折方法

⑥、⑦、⑩については試験片を雰囲気制御グローブボックス中で雰囲気制御セルにそのまま固定し、測定を行った。⑧、⑪については雰囲気制御グローブボックス中で堆積物をかきとり、乳鉢で混合したのち、ガラス板に密着させ、測定した。⑨、⑫については堆積物または皮膜をかきとて地金付近を露出させたのち、試験片を雰囲気制御セル

に固定し、測定を行った。さらに、試験片全体から採取した腐食生成物をエタノールに浸し、沈殿物と上澄みそれぞれをガラス板に密着させてX線回折を行った。

(2) X線回折結果

各部分のX線回折パターンを別添2に示す。またX線回折により同定された腐食生成物を表5に示す。ただし、いずれの測定結果においても同定のできなかったピークがあった。⑥～⑫の結果から、表面および採取物からはゲーサイト、マグヘマイトなどの3価の腐食生成物が同定された。地金付近からはマグнетタイトなどの2価鉄を含む腐食生成物が同定され、3価の腐食生成物は同定されなかった。また、石英や雲母鉱物などの外部からの混入物と思われる鉱物が同定された。試験片全体から採取してエタノールに浸漬させた試料については、沈殿物からはゲーサイト、マグヘマイトなどの腐食生成物と石英が同定された。上澄みからはスメクタイト鉱物などの腐食生成物以外の鉱物が同定された。

3-4 EPMA

(1) 測定方法

前述したとおり、④および⑤の部分よりかきとり、樹脂を含浸させた腐食生成物についてEPMAによる分析を行った。2次電子像および反射電子像を観察したのち、Fe、Cl、Siについて分布状態を調べた。また、腐食生成物中の元素の存在比を概略的に評価した。

(2) EPMA分析結果

a. ④の部分（赤く厚い堆積物）

かきとった腐食生成物断面の2次電子像および反射電子像を図5に示す。この図より地金側の緻密な皮膜と思われる部分と表面側（溶液側）の多孔質な堆積物の部分に分けられるように見える。また皮膜状になっている部分の地金に最も近い部分には、すきまが存在しているように見える。Fe、Si、Clについてのカラーマッピングを図6に示す。Feについては地金側の皮膜と思われる部分に多く存在している様子が確認された。Siについては地金側よりも溶液側により多く存在している傾向があった。Clについては地金側に濃縮されていることがわかった。図5のA～Fの各点における元素の存在比を表6に示す。地金側ほどClの存在比率が大きく、溶液側に近いほどSiの比率が大きい傾向が認められた。また、酸化物に換算してClは1～5%程度、Siは15～30%程度含まれていることがわかった。

b. ⑤の部分（緑の薄い堆積物）

腐食生成物の断面写真を図7に示す。この図より地金側に近い緻密な皮膜と思われる部分と表面側（溶液側）の多孔質な堆積物の部分に分けられるように見える。Fe、Si、Clについてのカラーマッピングを図8に示す。Feについては地金側の皮膜と思われる部分に多く存在している様子が確認された。Siについては地金側よりも溶液側により多く存在している傾向があった。Clについては④の部分ほど顕著ではなかったが、地金側の

ほうが高濃度になっていた。

3-5 腐食生成物の堆積状態の推察

今回の分析結果に基づいて推察すると、腐食生成物は図9に模式的に示すような状態で堆積していると考えられる。SEM観察結果から、試料に付着していた腐食生成物は外側は多孔質な形状であり、表面側（溶液側）ほどより多孔質である。この表面側の腐食生成物はあまり保護性を持たないと考えられる。この部分の腐食生成物の組成についてはX線回折結果から、ゲーサイト、マグヘマイトなどの3価の鉄化合物を含むと考えられる。また、表面側の部分のEDS分析からはFe、Clのほか、Si、Al、Ca、Kなど腐食生成物以外の鉱物に起因すると思われる成分が確認された。X線回折結果からこの鉱物は石英、長石、雲母、スメクタイト、カオリン鉱物、緑泥石などであると考えられる。東濃鉱山における花崗岩岩盤の風化帯は、スメクタイト、雲母鉱物、緑泥石などを含む¹⁾。また、岩石は主成分として石英、斜長石、カリ長石、黒雲母を含む¹⁾。よって今回確認された腐食生成物以外の鉱物は試験孔壁面の花崗岩を構成する鉱物またはその風化変質鉱物が地下水に運ばれて腐食生成物中に混入したものと考えられる。

地金に近い部分は緻密な皮膜状の腐食生成物で覆われているように見える。この部分の腐食生成物は物質移行を抑制し、比較的保護性が高いと考えられる。X線回折結果からはゲーサイト、マグヘマイトなどの3価の鉄化合物は確認されず、マグнетタイトなどの2価鉄を含む鉄化合物が同定された。なお、場所によっては地金に近い部分からドーナツ状の付着物が確認された。これはガス発生による気泡の痕跡、微生物の痕跡などが考えられるが不明である。また、EPMAによるカラーマッピング結果等より、地金側にはClが濃縮されていると考えられる。Clの濃縮については、腐食生成物のより厚く堆積した赤黒い部分でより顕著であったことから、図10に示すようなすきま腐食に類似した機構が考えられる。腐食生成物の堆積した部分に酸素の供給が制限されることによってその部分がアノードとなり、外側がカソードとなる。アノードの部分では溶解した鉄イオンの移行が妨げられ、金属表面は鉄イオンが過剰な状態になる。そこに電気的中性を保つために塩化物イオンが外部より引きよせられ、金属表面付近に濃縮されたと考えられる。なお、今回とりだされた試験片には局部腐食のような顕著な腐食の局在化は観察されていないことから、明確なアノードとカソードの分離はなかったと考えられるが、ある程度の腐食の局在化が生じたことによってこのようなClの濃縮が起こったものと考えられる。

4. 平均腐食深さ／速度の評価

(1) 腐食速度／深さ算出方法

取り出された試験片をクエン酸2アンモニウム水溶液中で脱スケールしたのち、試験片の重量を測定した。試験前後の重量変化から、平均腐食深さを以下の式により算出した。

$$P = (W_1 - W_2) / (\rho \times S) \quad (1)$$

P : 平均腐食深さ (mm)

W1 : 試験前重量 (g)

W2 : 試験後重量 (g)

ρ : 鉄の密度 (g/mm³)

S : 試験片表面積 (mm²)

この値を浸漬期間 (10年) で除すことによって平均腐食速度 (mm/y) が得られる。

(2) 腐食速度／深さ算出結果

試験前後の重量および算出された腐食速度／腐食深さを表7に示す。平均腐食速度は 4.36×10^{-3} mm/y と求められた。既に得られている 0.5 年、1 年および 2 年浸漬のデータ²⁾と併せて平均腐食速度および平均腐食深さの経時変化を図11に示す。腐食速度は 0.5 年から 1 年までは増加したが、その後は時間とともに低下した。また、平均腐食深さは以下の式で近似された。

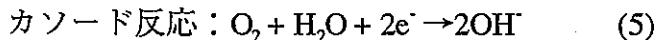
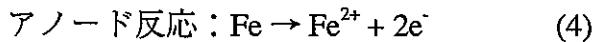
$$P = 5.72 \times 10^{-3} T^{0.89} \quad (2)$$

P : 平均腐食深さ

T : 時間 (年)

5 考察

溶存酸素を含む中性付近の水溶液中では以下に示すように鉄の溶解反応 (アノード反応) 酸素の還元反応 (カソード反応) がバランスして腐食反応が進行する。



溶出した鉄イオンは OH⁻、H⁺、H₂O、共存アニオンなどと配位結合して錯体となり、様々な環境因子の影響を受けながら加水分解、縮重合、凝集、沈殿などの過程を経てコロイド状および固体の腐食生成物を形成する。この生成過程は複雑多岐であるが、常温における鉄さびの生成経路は簡略的に図12のようにまとめられる。酸素供給が十分な場合、可溶性の鉄イオン Fe(OH)⁺ から γ -FeOOH (レピドクロサイト) を経て安定な α -FeOOH (ゲーサイト) が生成される。一方酸素量が不十分な場合にはグリーンルストなどの中间生成物を経て Fe₃O₄ (マグネタイト) が生成する。このように、常温における酸化性環境での安定な代表的腐食生成物はゲーサイト、還元性の環境での安定な代表的腐食生成物はマグネタイトであると考えられる。ただし、鉄さび中にはこれらの結晶性の成分のほか、20%~70% の非晶質な物質が含まれており、X線回折では同定できない成分が存在する。今回取り出された炭素鋼試験片において、溶液側に近い部分からはゲーサイトが同定されており、溶存酸素を含む地下水と接していたため比較的酸化性であったことが反映されていると考えられる。また、地金に近い部分からはゲーサイト、マグヘマ

トなどの3価の鉄化合物は確認されず、マグнетタイトなどの2価鉄を含む鉄化合物が同定された。これは堆積物によって酸素の供給が制限されたため比較的還元性の環境であったことが反映されていると考えられる。なお、今回の測定では溶液側に近い部分からはゲーサイトとともに γ -Fe₂O₃（マグヘマイト）が同定された。マグヘマイトは一般にレピドクロサイトが約200で脱水して生成するが、マグネットタイトの酸化によっても生成する⁴⁾。試験の行われた温度条件は20℃程度であるから、今回同定されたマグヘマイトはマグネットタイトの酸化によって生じたものと考えられる。

大気平衡の淡水系において、(5)式の反応をカソード反応とする鉄の平均腐食速度は0.1mm/y程度（室温）である³⁾。一般に大気平衡相当の酸素濃度以下では鉄の平均腐食速度は酸素濃度に比例すると言われている³⁾。本試験では地下水の溶存酸素濃度の測定を行っていないが、本試験の行われた試験場の地下水の溶存酸素濃度は概ね1ppm以下であるという報告がある¹⁾。本試験においてもこの条件が維持されたと仮定すると、試験片の置かれていた地下水中の溶存酸素濃度は大気平衡下における濃度の約1/10以下であると考えられる。前述したとおり平均腐食速度が酸素濃度に比例すると仮定すると、本試験における炭素鋼の平均腐食速度は0.01mm/y以下であると予測できる。一方、今回取り出された試験片において、重量減少量から算出された平均腐食速度は 4.36×10^{-3} mm/yと0.01mm/y以下であり、妥当な値と考えられる。より短期の試験においても、 10^{-3} mm/yのオーダーの平均腐食速度が得られており、試験片が大気平衡よりも低い酸素濃度下に置かれていたことが反映されていると考えられる。また、平均腐食速度は1年間および2年間の浸漬試験結果に比べて今回の平均腐食速度が小さくなっていた。SEM観察結果に示されるように試験片の地金に近い側には緻密な皮膜状の物質が形成されていた。従って保護性の皮膜の形成により時間とともに腐食反応抵抗が大きくなり、10年間の試験では腐食速度が低下したと考えられる。浸漬期間の最も短い0.5年の試験で平均腐食速度が小さくなっている理由は不明であるが、試験期間中の溶存酸素濃度の変化や温度の変化などの影響が原因として考えられる。より長期の試験ではこれらの影響が平均化され、皮膜の形成による腐食抑制の効果が結果に反映されていると考えられる。

6. まとめ

東濃鉱山における10年間の野外試験試料のうち、溶液単独系の炭素鋼について腐食生成物の分析を行った。また、重量減少量から平均腐食速度を算出した。その結果以下のことが確認された。

- ・腐食生成物は緻密な皮膜状の物質の上に多孔質な物質が堆積している状態であると考えられる。
- ・多孔質な腐食生成物は表面側（溶液側）ほど粒子が大きくなっていると考えられる。この多孔質な腐食生成物はX線回折結果から、ゲーサイト、マグヘマイトなどの3価の鉄化合物を含むと考えられる。また、表面側（溶液側）からは石英、長石、雲母、スメクタイト、カオリリン鉱物、緑泥石などが同定された。これは試験孔壁面の花崗岩を構成する鉱物またはその風化変質鉱物が地下水に運ばれて腐食生成物中に混入したものと考えられる。

- ・緻密な皮膜状の腐食生成物で覆われている、地金に近い部分からは3価の鉄化合物は同定されず、マグнетイトなどの2価の鉄を含む化合物が同定された。また、この部分にはClが濃縮されていた。
- ・試験前後の重量減少量から10年間の平均腐食速度は 4.36×10^{-3} mm/yと求められた。
チタンについては局部腐食などの発生は認められていない。表面は試験開始時の研磨痕が認められ全く腐食していない状況であった。また、皮膜の着色などもなく不動態皮膜が極端に厚くなることもなかった。

7. 謝辞

炭素鋼試料の分析において多大なご協力を賜りました、検査開発株式会社久保田満様、原子力システム株式会社青木里栄子様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1)H.Yoshida, T.Seo, T.Nohara, K.Ota, K.Hama, K.Kodama and T.Iwatsuki : Data Compilation of Geoscientific Studies of Tono Uranium Deposits, Central Japan, PNC TN7410 94-015 (1994).
- 2)動力炉・核燃料開発事業団：動燃技報No.85 PNC TN1340 93-001 (1993).
- 3)腐食防食協会編：防食技術便覧、日刊工業新聞社 (1986) .
- 4)片山信夫、森本良平、木村敏雄、竹内均：鉱物辞典第2巻、古今書院 (1970) .

表1 S20C炭素鋼の組成 (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.2	0.2	0.43	0.022	0.016	0.02	0.02	0.04

表2 東濃鉱山の地下水成分

成分	濃度 (ppm)
Na	47.5~48.9
Mg	<0.1
Al	<0.2~0.3
Si	4.8~5.6
K	<0.3~1.1
Ca	1.9~2.4
Fe	<0.2
F	7.4~7.9
Cl ⁻	0.7~2.1
NO ₃ ⁻	<0.4~0.5
SO ₄ ²⁻	<0.4~0.8
HCO ₃ ⁻	100~106

表3 分析ポイントと分析方法

面	ポイント	外観（色）	分析方法		
			XRD	SEM/EDS	EPMA
	① (表面、断面、地金付近)	赤黒		○	
	② (表面、断面、地金付近)	暗緑		○	
	③ (表面、断面、地金付近)	黒		○	
表	④	赤黒		○	○
			(地金付近)	(表面～地金付近)	
裏	⑤	暗緑		○	○
			(地金付近)	(表面～地金付近)	
	⑥ (表面)	暗緑 (白い異物混入)		○	○
	⑦ (表面)	赤黒		○	
	⑧ (かきとった採取物)	赤黒		○	
裏	⑨ (地金付近)	赤黒		○	
	⑩ (表面)	暗緑		○	
	⑪ (かきとった採取物)	暗緑		○	
	⑫ (地金付近)	暗緑		○	

表4 EDS分析結果

面	ポイント	外観 (色)	SEM観察場所	EDS 分析点	EDS分析結果								
					Fe	Si	Al	Ca	K	Na	Ti	Cl	O
表	①	赤	表面 (A点)	*1	○	○	○	○	○	○		○	○
			断面 (B点)	*2	○	○	○	○	○	○		○	○
			地金付近 (C点)	*3	○	○				○		○	○
			地金付近 (C点)	*4,*5	○	○				○		○	○
			断面～地金 (D点)	*6	○	○	○	○	○	○		○	○
	②	緑	表面 (A点)	*7	○	○	○	○	○	○		○	○
			断面 (B点)	*8	○	○	○	○	○	○		○	○
			地金付近 (C点)	*9	○	○						○	○
	③	黒	表面 (A点)	*10	○	○	○		○			○	○
			断面 (B点)	*11	○	○	○	○	○	○		○	○
			断面 (B点)	*12	○	○						○	○
			地金付近 (C点)	*13	○	○						○	○
			地金付近 (D点)	*14	○	○						○	○
	④	赤	地金付近	*15	○	○						○	○
			地金付近	*16	○	○						○	○
			地金付近	*17	○	○						○	○
	⑤	緑	地金付近	*18	○	○						○	○
			地金付近	*19	○	○						○	○
	⑥	緑	表面	*20	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			表面	*21	○	○		○		○		○	○

表5 X線回折により同定された腐食生成物など

面 位置	外観 (色)	同定された化学種	
		化学式	鉱物名
表 ⑥ (表面)	暗緑 (白い異物 混入)	SiO ₂	石英
		FeO(OH)	ゲーサイト
		(K,Na)Al ₂ (Si,Al) ₄	ムスカバイト (雲母鉱物)
		(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃	アルバイト (長石類)
		Na _{0.3} Fe ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	ノントロナイト (スメクタイト鉱物)
⑦ (表面)	赤黒	FeO(OH)	ゲーサイト
		Fe ₃ O ₄	マグネタイト
		Fe(OH,Cl) _{2.55}	
⑧ (採取物)	赤黒	FeO(OH)	ゲーサイト
		Fe ₂ O ₃	マグヘマイト
		(Mg,Al)(Si,Al) ₄ O ₁₀	緑泥石類
⑨ (地金 付近)	赤黒	Fe ₃ O ₄	マグネタイト
		Fe _{3.6} Fe _{0.9} (O,OH,Cl)	
		Fe ₃ Si ₂ O ₅ OH ₄	グリーナライト
⑩ (表面)	暗緑	SiO ₂	石英
		Fe ₃ O ₄	マグネタイト
		Na ₂ CaAl ₄ Si ₄ O ₁₆	リセタイト
⑪ (採取物)	暗緑	Fe ₂ O ₃	マグヘマイト
		FeO(OH)	ゲーサイト
⑫ (地金 付近)	暗緑	Fe ₃ O ₄	マグネタイト
		Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	ハロイサイト (カオリン鉱物)
		Fe Fe ₂ (PO ₄) ₂ (OH) _{3.5}	
試験片全体 より採取後、 エタノール に浸漬	沈殿物 上澄み	SiO ₂	石英
		FeO(OH)	ゲーサイト
		Fe ₂ O ₃	マグヘマイト
		Na _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	スメクタイト鉱物
		または(Mg,Al)(Si,Al) ₄ O ₁₀	または緑泥石
		Al ₂ Si ₂ (OH) ₄	カオリン鉱物

表6 A～F各点での元素の概略的存在比（酸化物換算 %）

	地金側←			→表面（溶液）側		
	A	B	C	D	E	F
FeO	80.0	69.6	73.3	84.6	69.5	66.6
SiO ₂	13.6	28.1	24.4	14.2	28.2	31.8
Cl ₂ O	5.8	2.4	1.5	1.2	1.3	0.7
Al ₂ O ₃	0.51	0	0.78	0	0.99	0.83

表7 試験前後の試験片重量および算出された平均腐食速度／深さ

試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	重量減少量 (g)	試験片面積 (cm ²)	平均腐食速度 (mm/year)	平均腐食深さ (mm)
14.42212	13.72062	0.7015	20.4	0.00436	0.0436

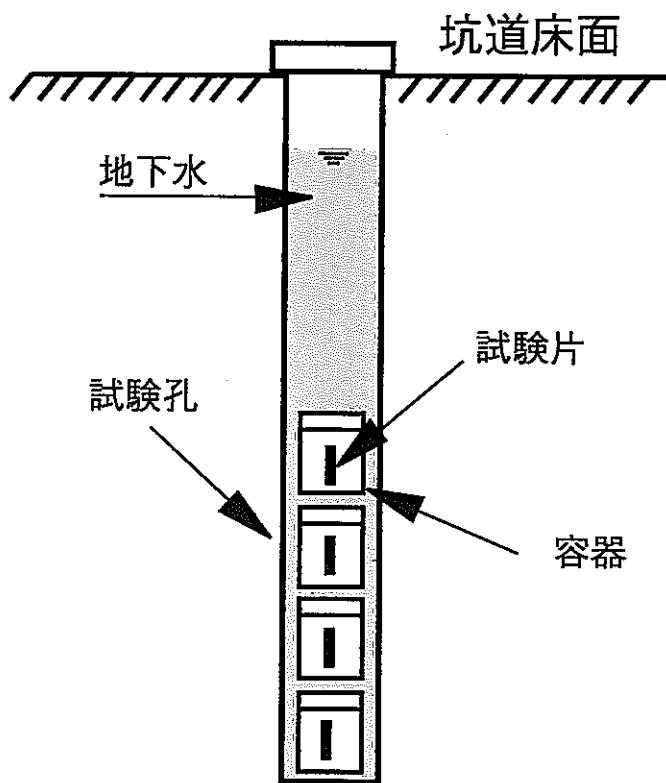


図1 試験方法の概要

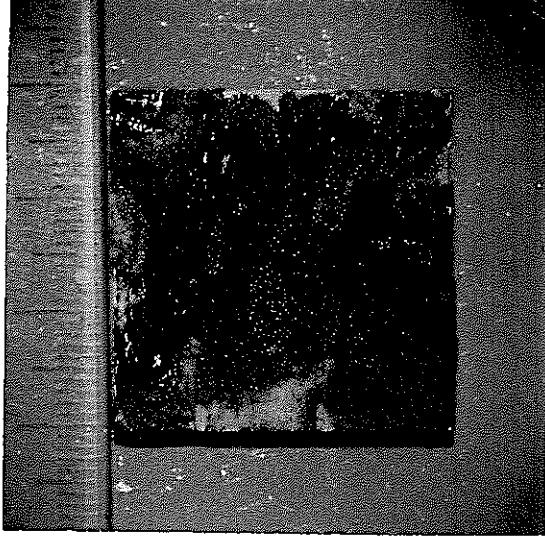
	表	裏
写真	<p>一部かき取り後</p> 	<p>フィルム装着ミスのため 写真なし</p>
スケッチ	<p>白い粉の 異物混入</p>	

図2 試験片の外観および測定点 (①～⑫)

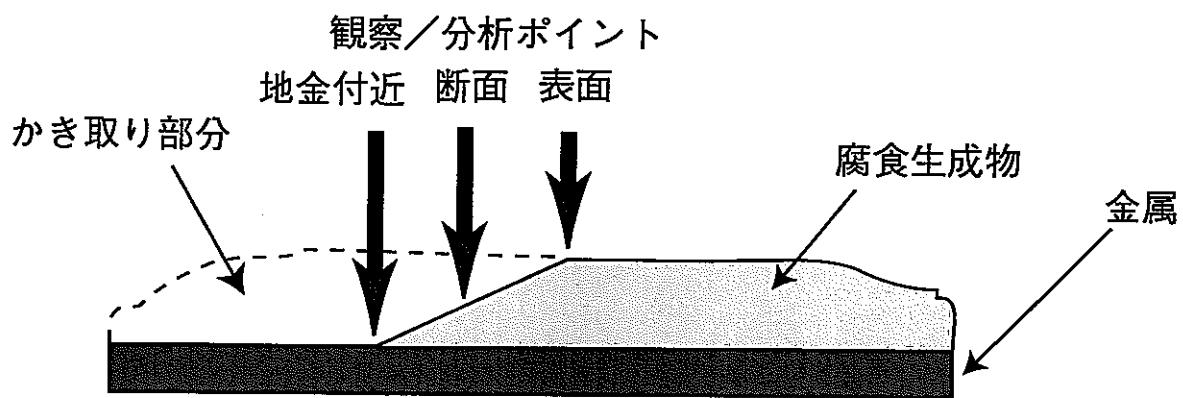
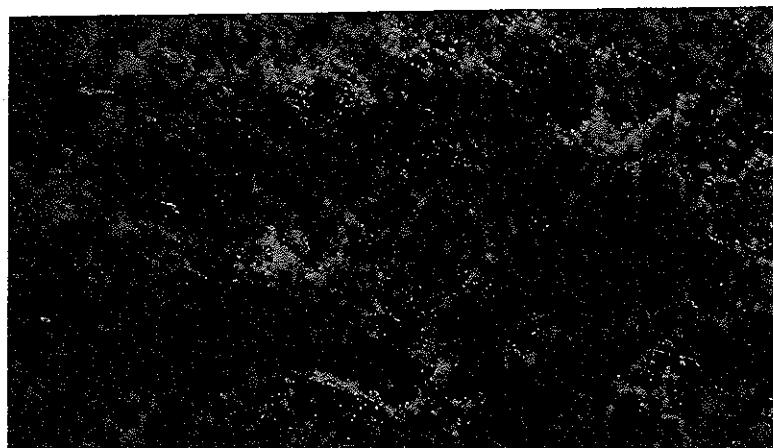


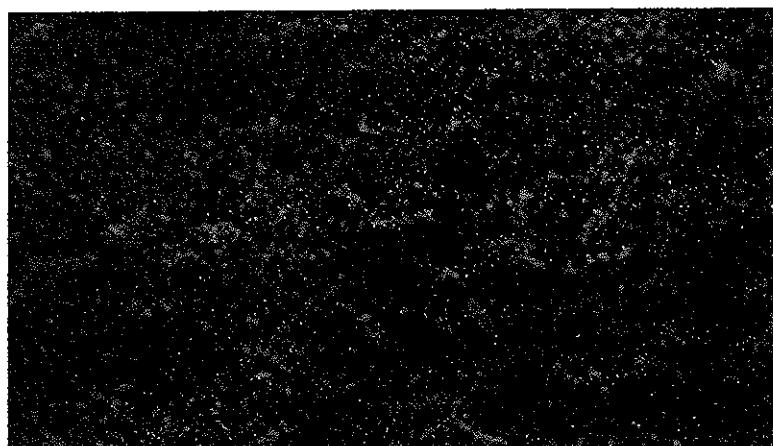
図3 SEM観察／EDS分析ポイントの模式図

50 μm

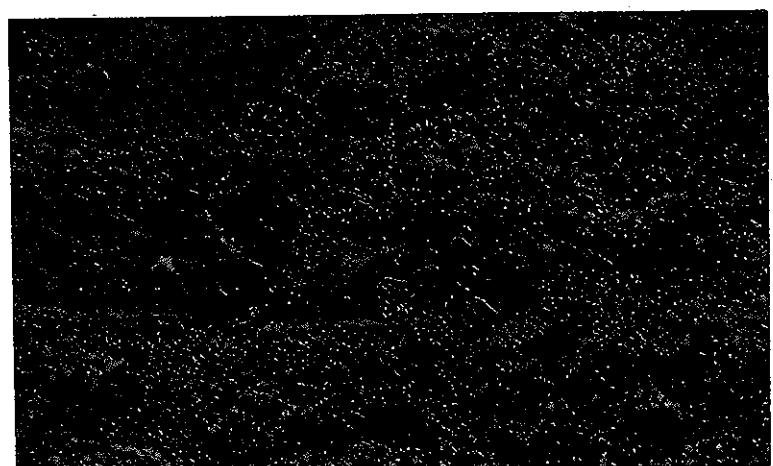


表面側

50 μm



50 μm



地金側

図 4-1 ①の部分の表面～下地付近のSEM観察結果 (311～315倍)

$50 \mu\text{m}$

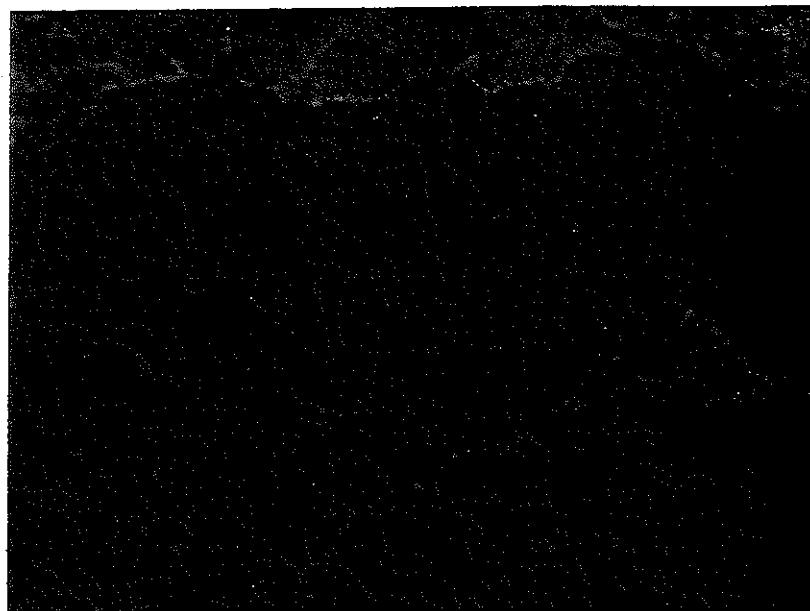


図 4-2 ①の部分の断面～地金付近のSEM観察結果（313倍）

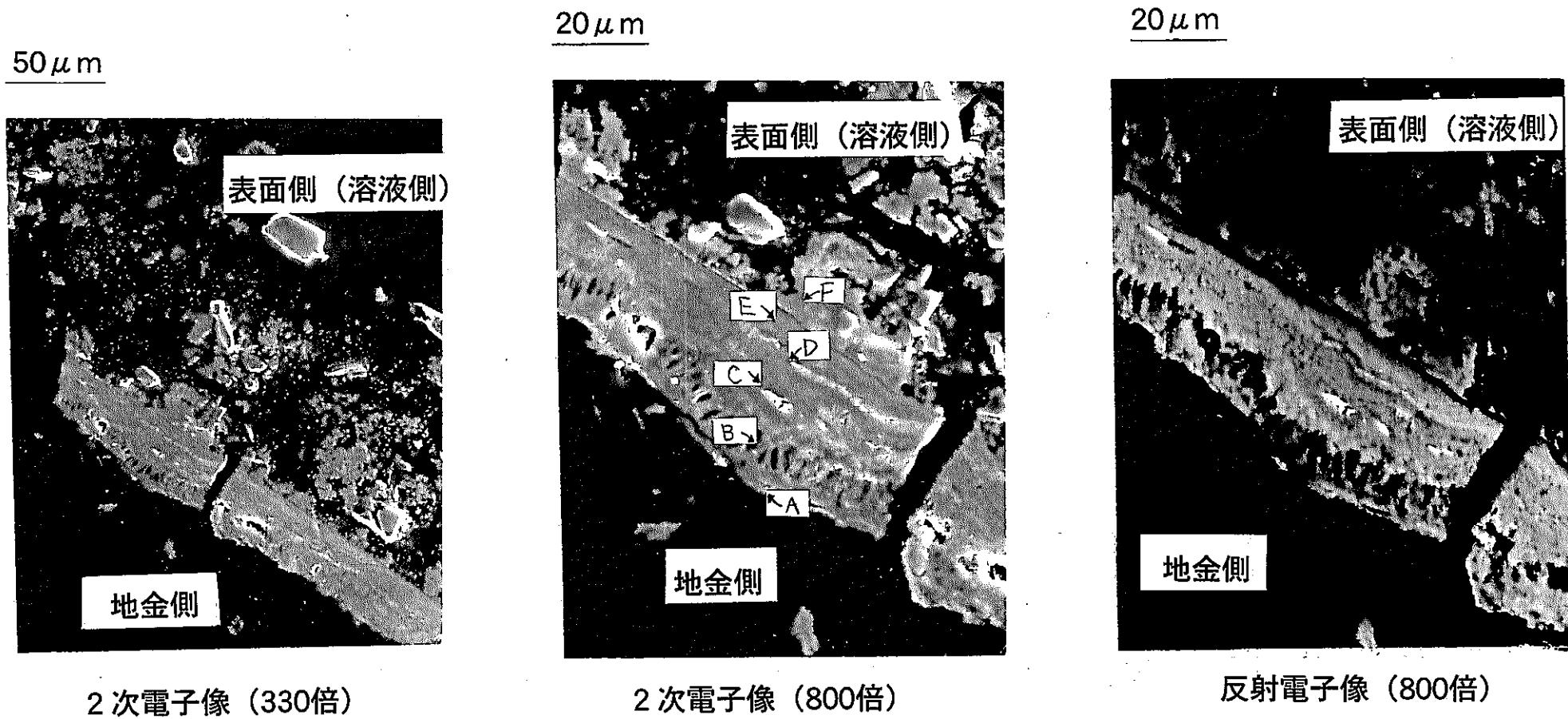
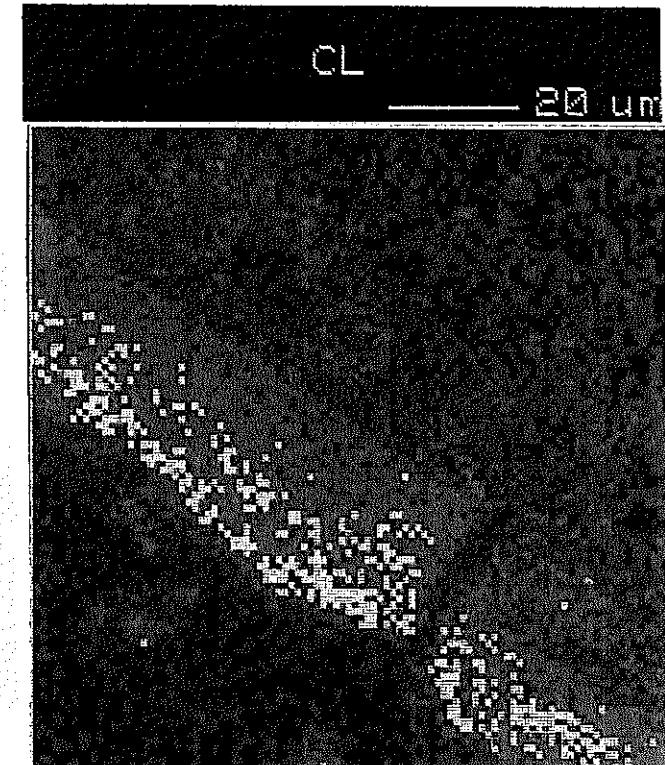
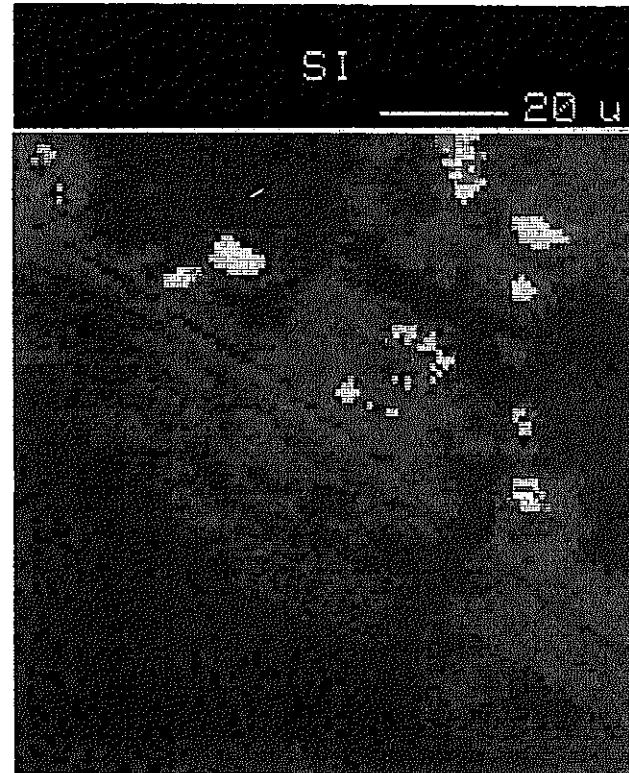
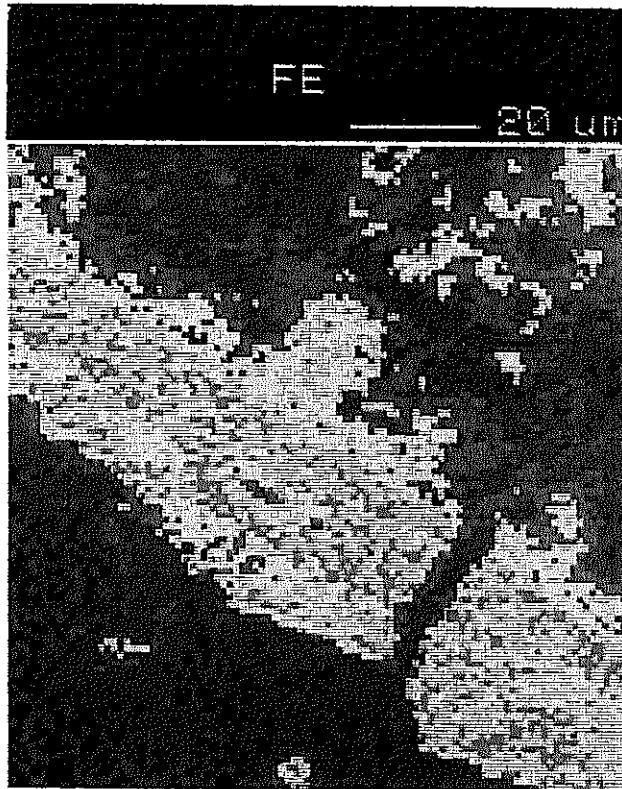


図 5 ④における腐食生成物（かきとったもの）の断面写真



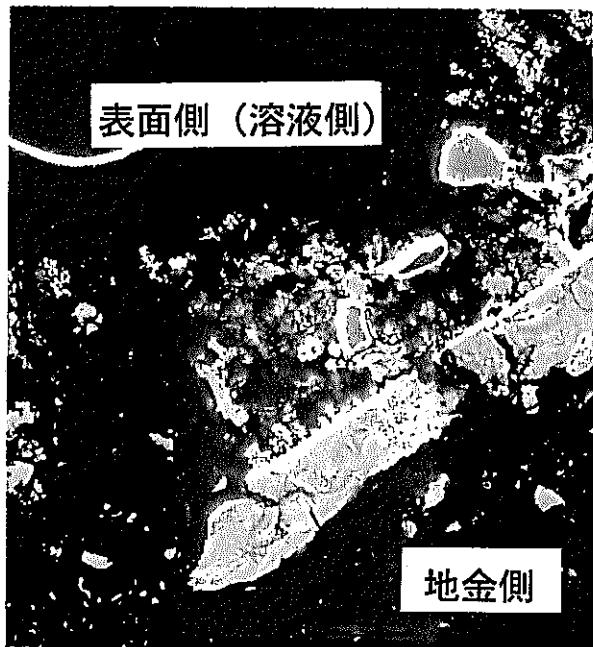
低濃度



高濃度

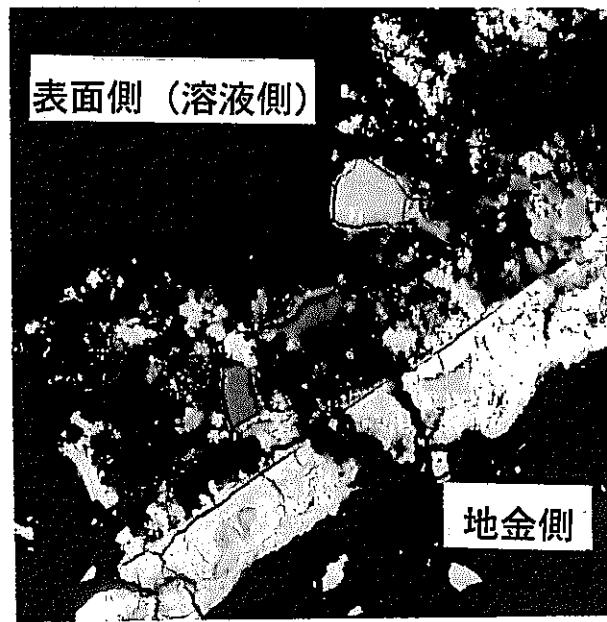
図 6 Fe,Si,C の各成分濃度のカラーマッピング

50 μm



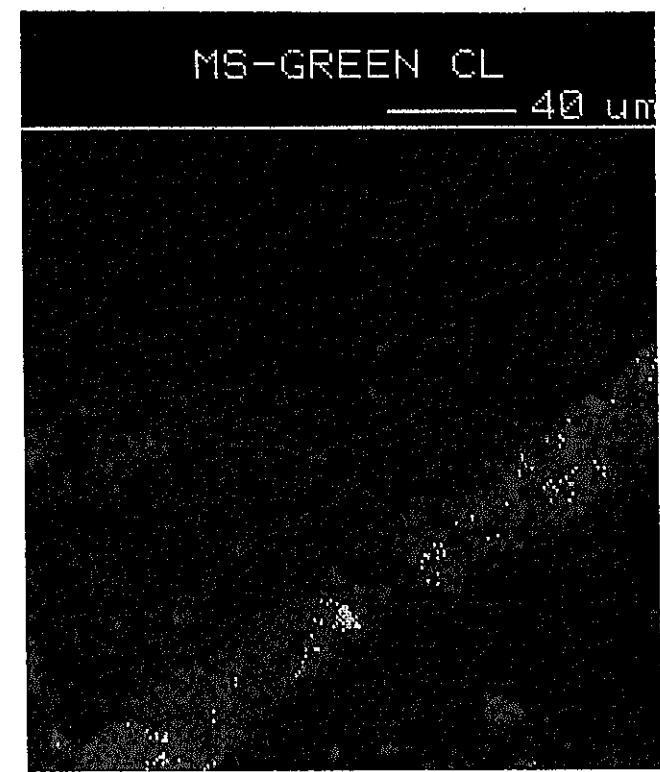
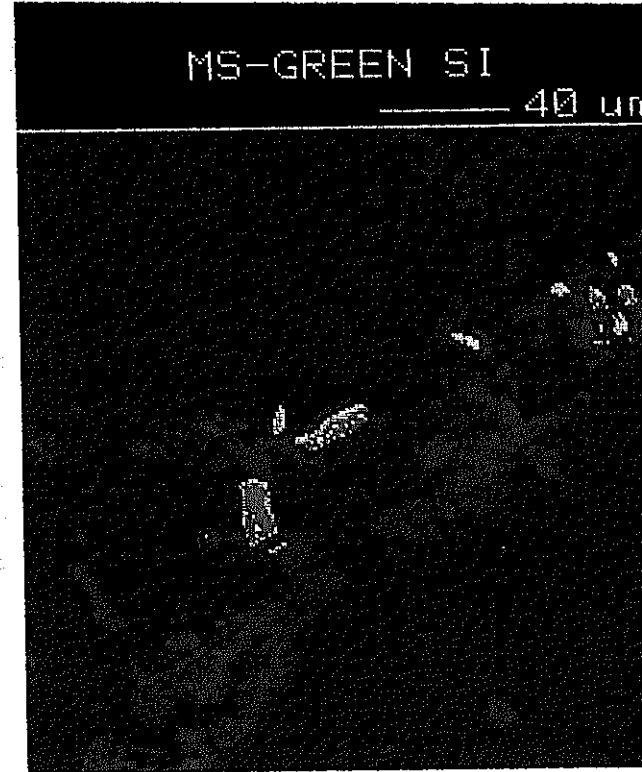
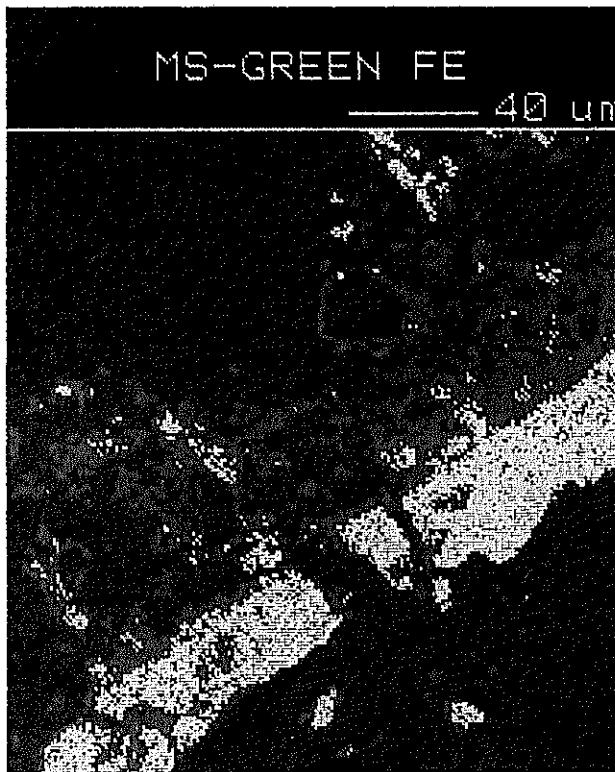
2次電子像（300倍）

50 μm



反射電子像（350倍）

図 7 ⑤における腐食生成物（かきとったもの）の断面写真



低濃度



高濃度

図 8 Fe,Si,C の各成分濃度のカラーマッピング

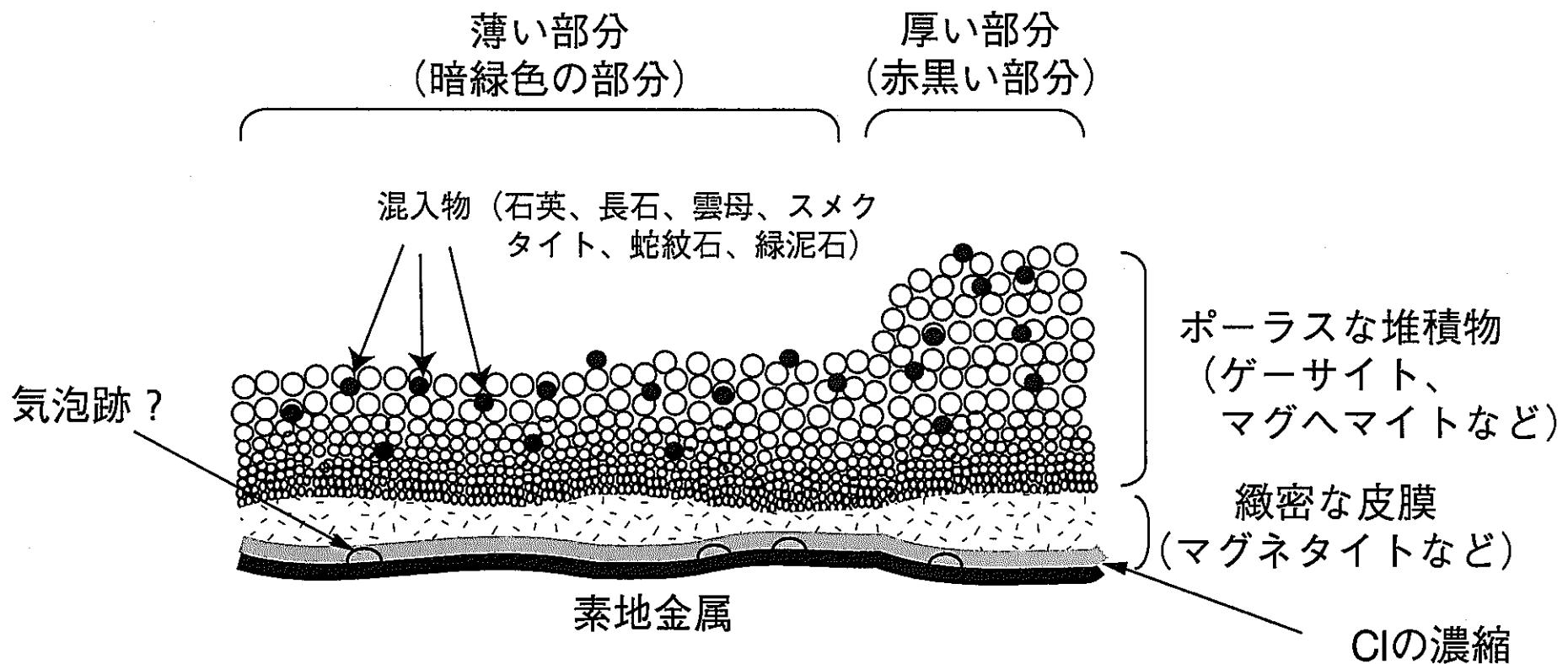


図9 腐食生成物の堆積状態の模式図

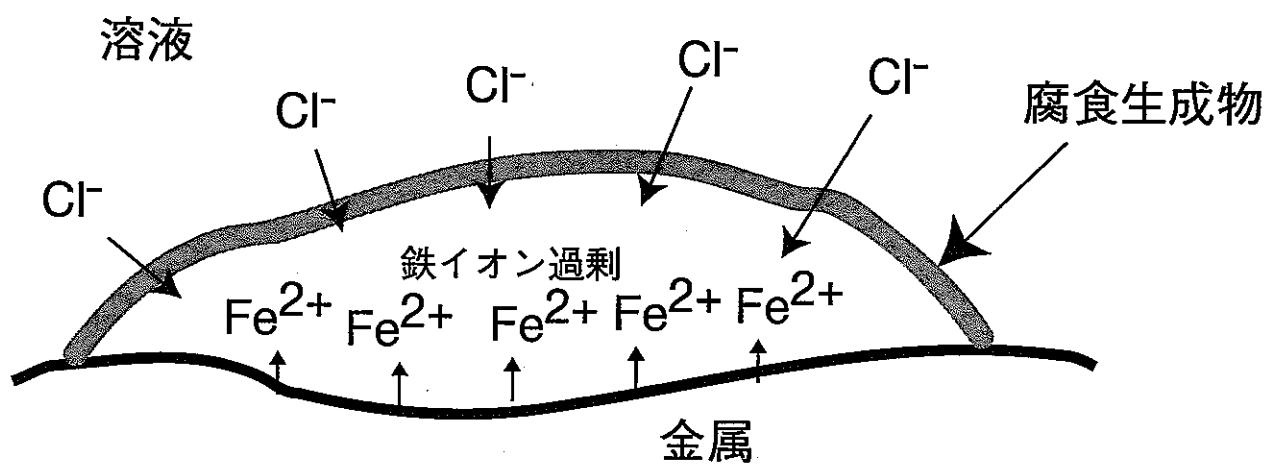


図10 金属表面付近への塩化物の濃縮機構の模式図

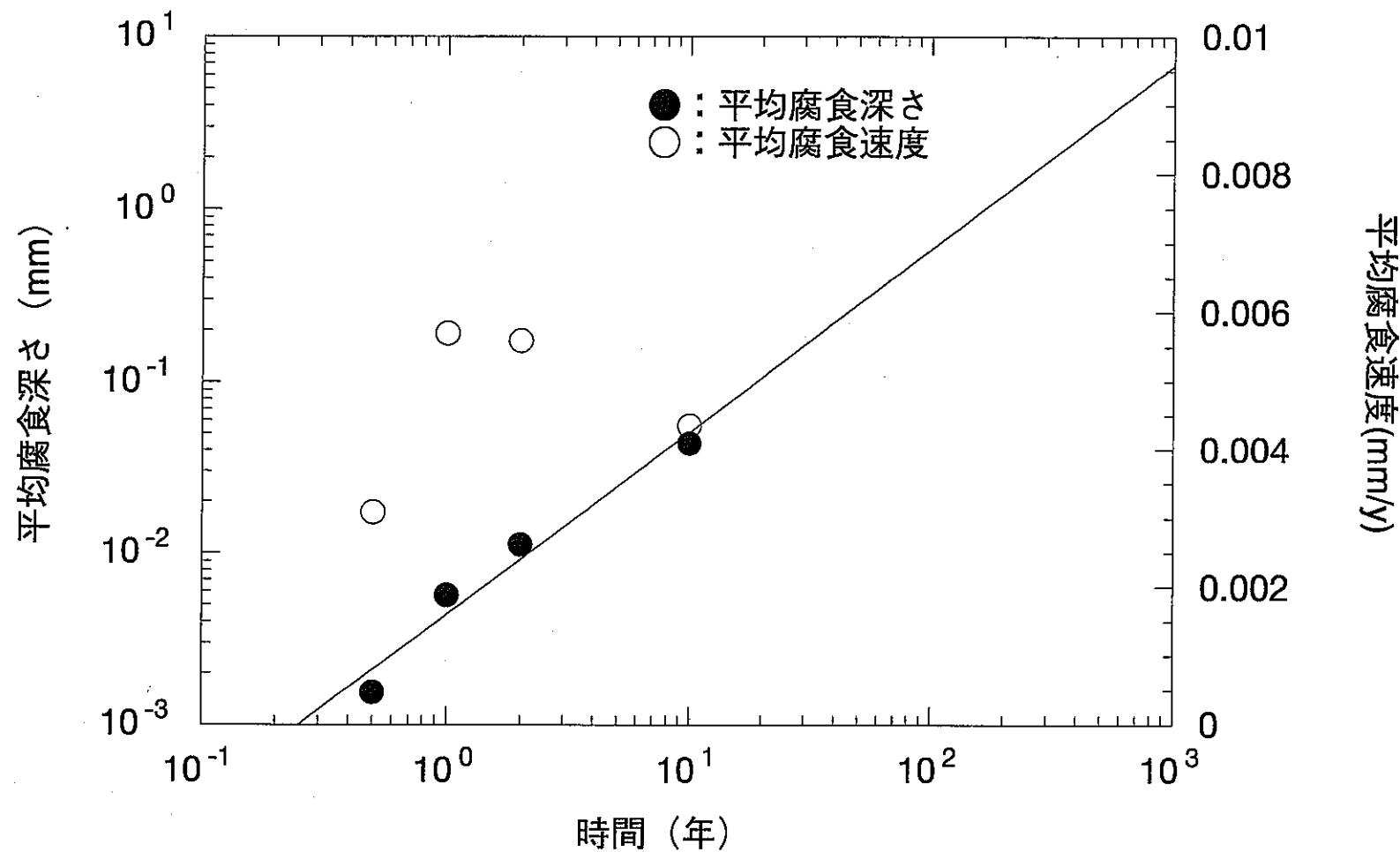


図11 東濃鉱山における軟鋼試料の平均腐食速度／腐食深さの経時変化

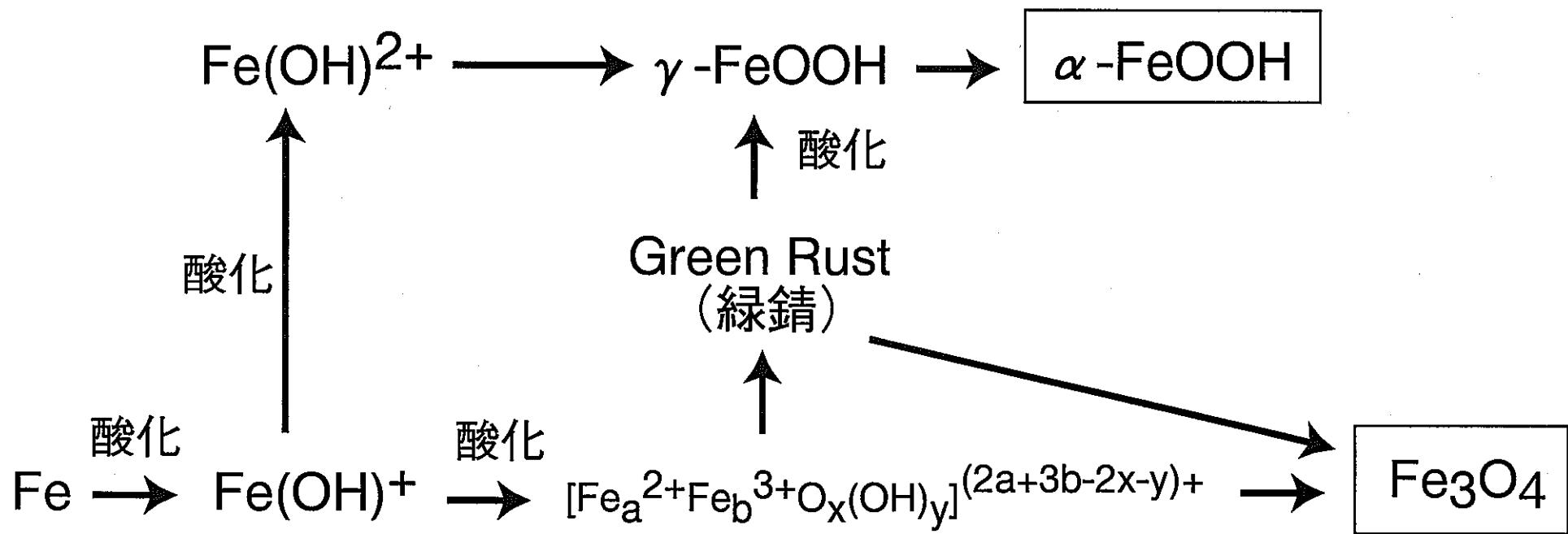
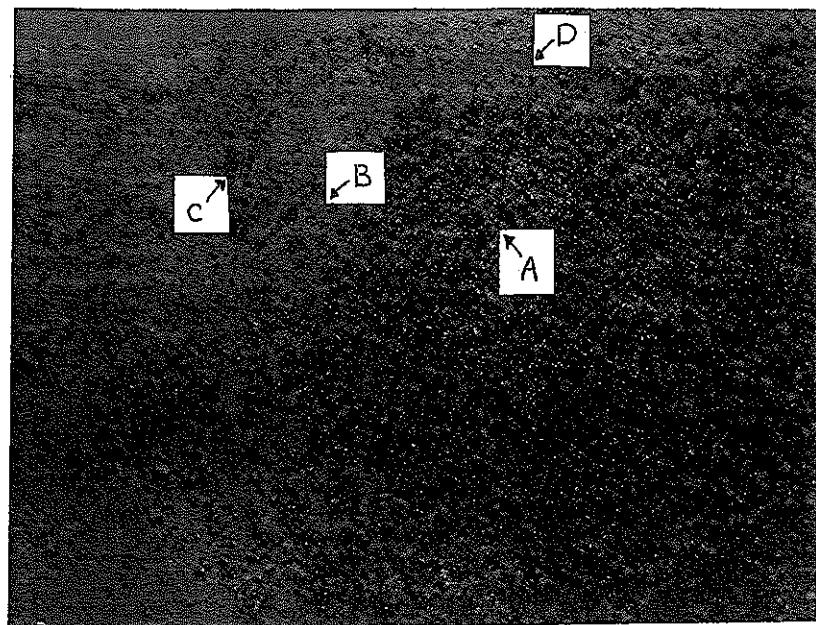


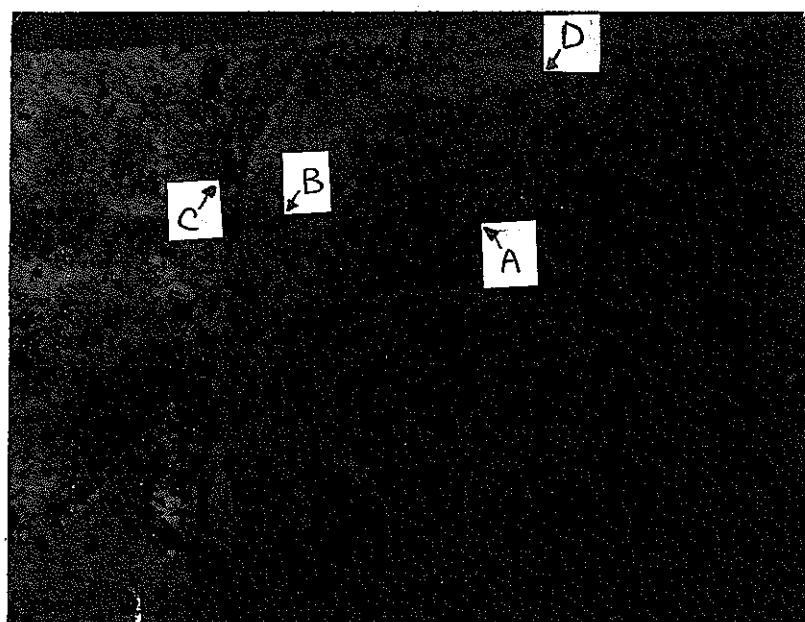
図12 常温の水溶液中における鉄鏽の生成経路

500 μm



2次電子像 (24倍)

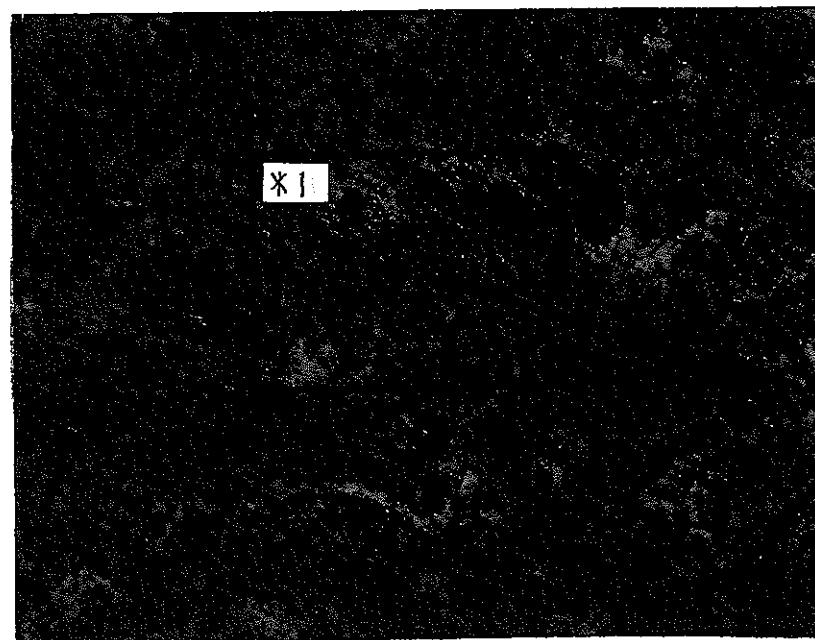
500 μm



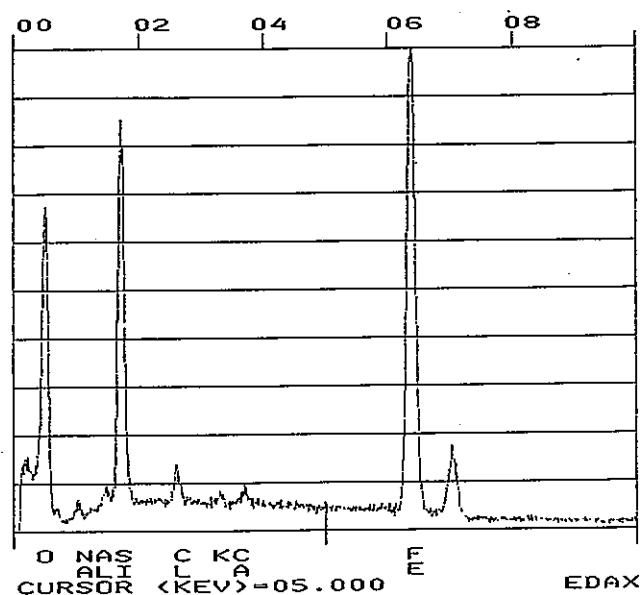
反射電子像 (24倍)

図 1 ①の部分の全体写真および観察位置 (A~D)

50 μm



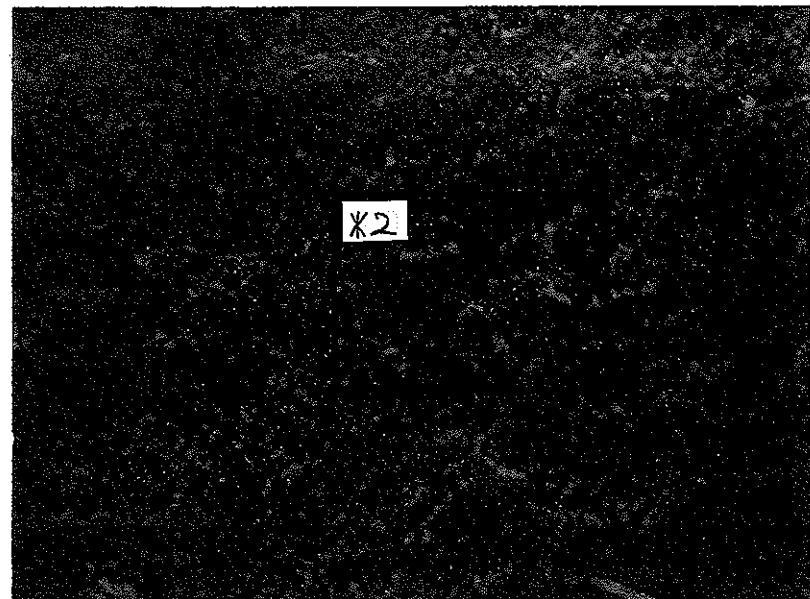
①-A点における2次電子像(315倍)



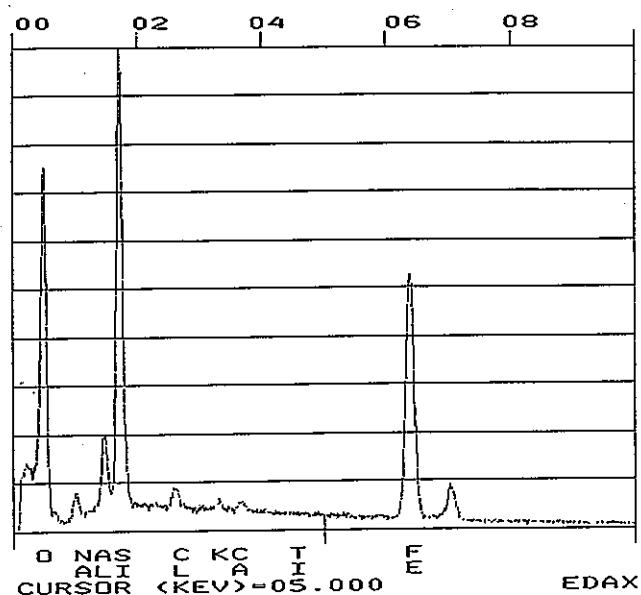
*1におけるEDS分析結果

図2 ①-A点におけるSEM観察/EDS分析結果

50 μm



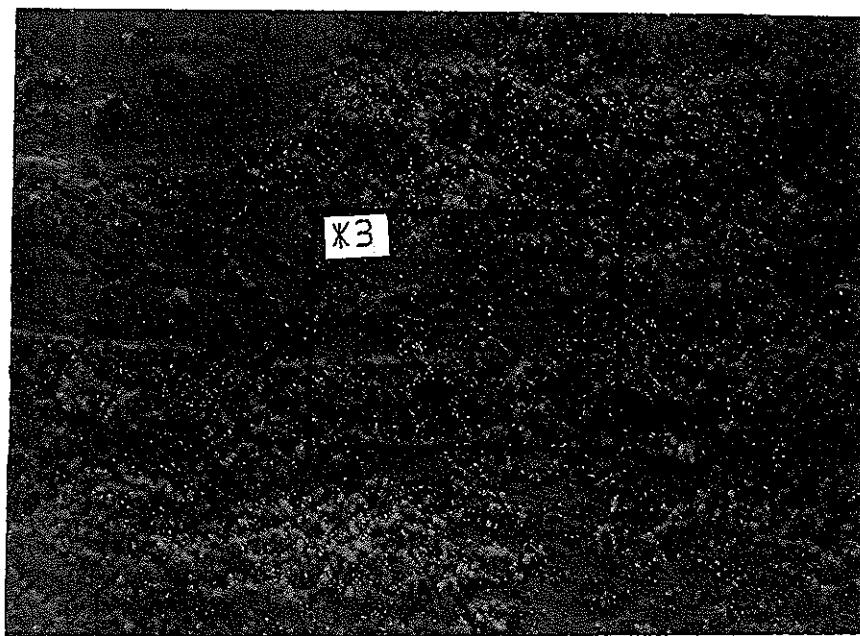
①-B点における2次電子像(312倍)



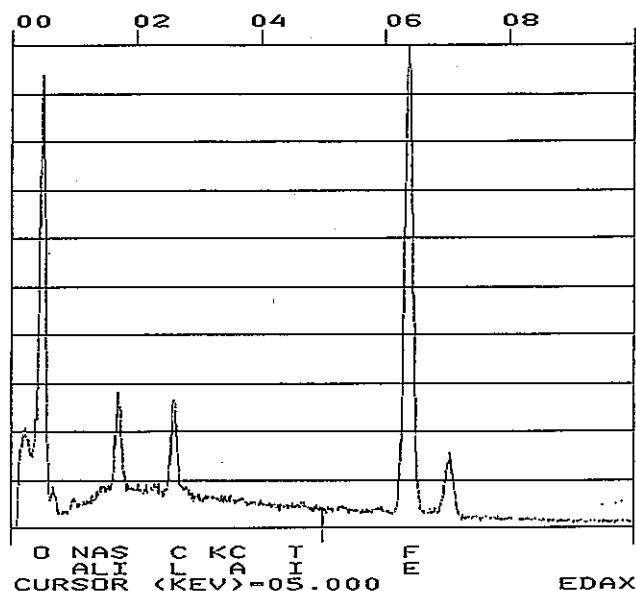
*2におけるEDS分析結果

図 3 ①-B点におけるSEM観察/EDS分析結果

50 μm



①-C点における2次電子像(311倍)



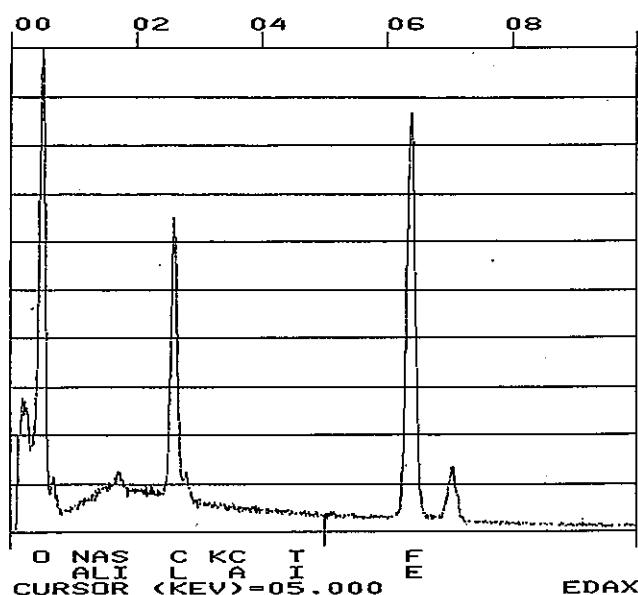
*3におけるEDS分析結果

図4 ①-C点におけるSEM観察/EDS分析結果

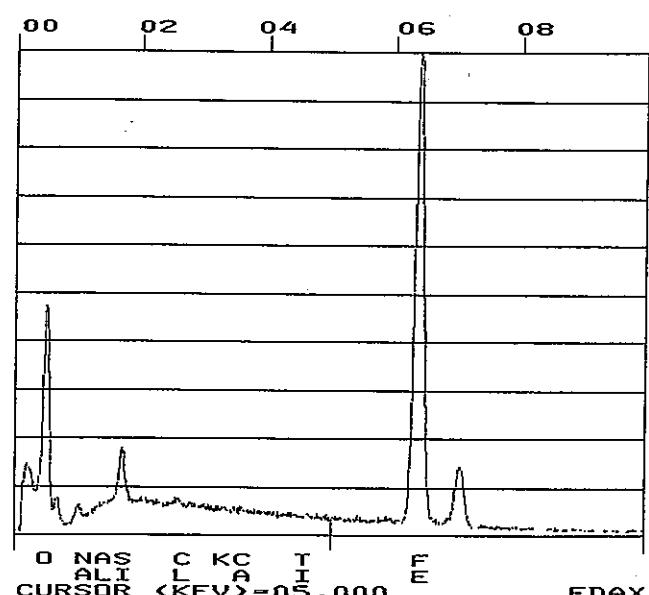
10 μ m



ドーナツ部分の拡大(1560倍)



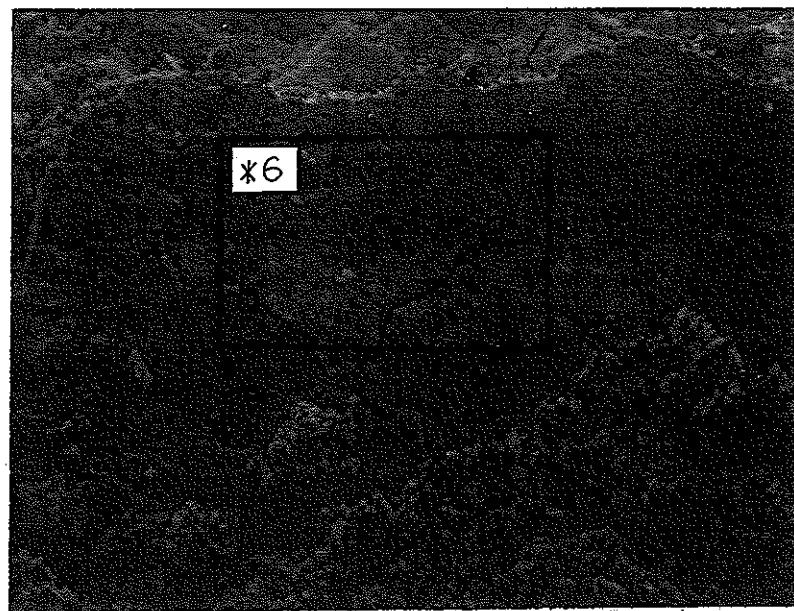
*4におけるEDS分析結果



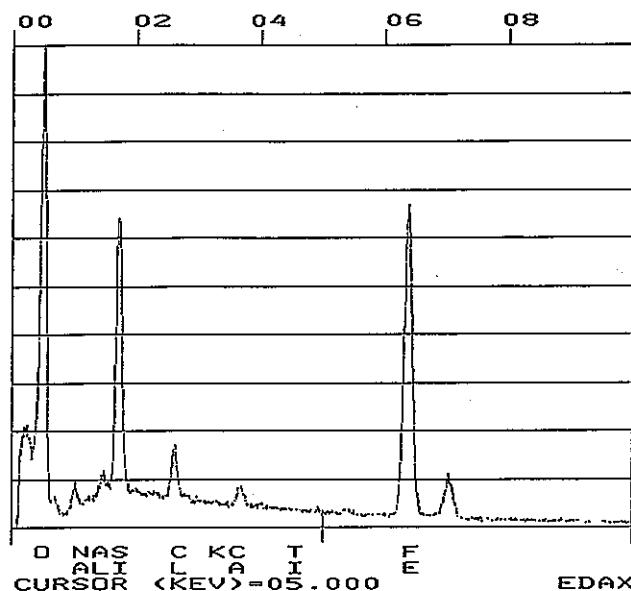
*5におけるEDS分析結果

図5 ドーナツ部のSEM観察/EDS分析結果

50 μm



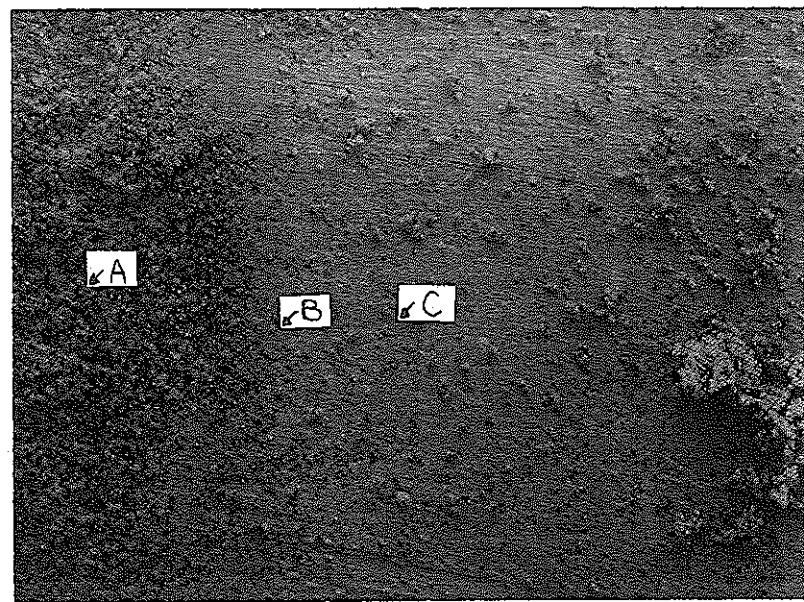
①-D点における2次電子像(311倍)



*6におけるEDS分析結果

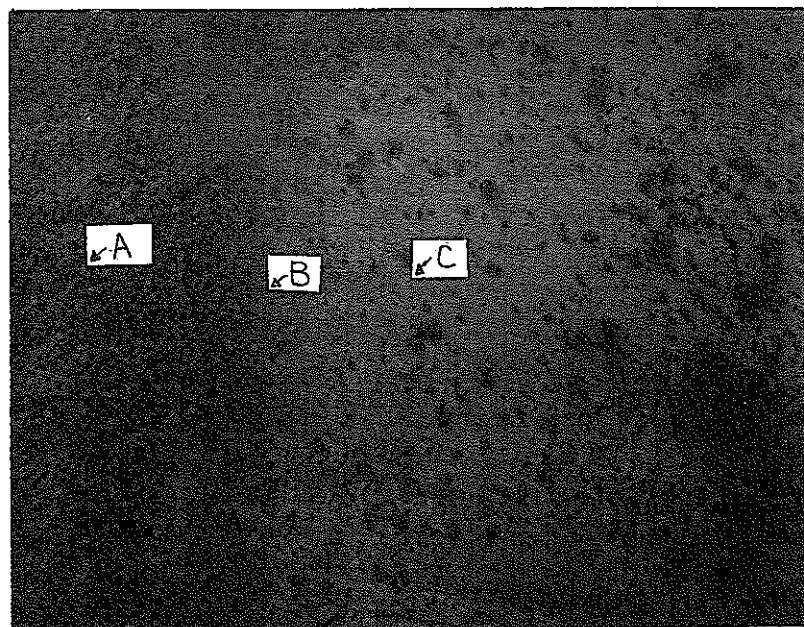
図 6 ①-D点におけるSEM観察/EDS分析結果

500 μm



2次電子像（32倍）

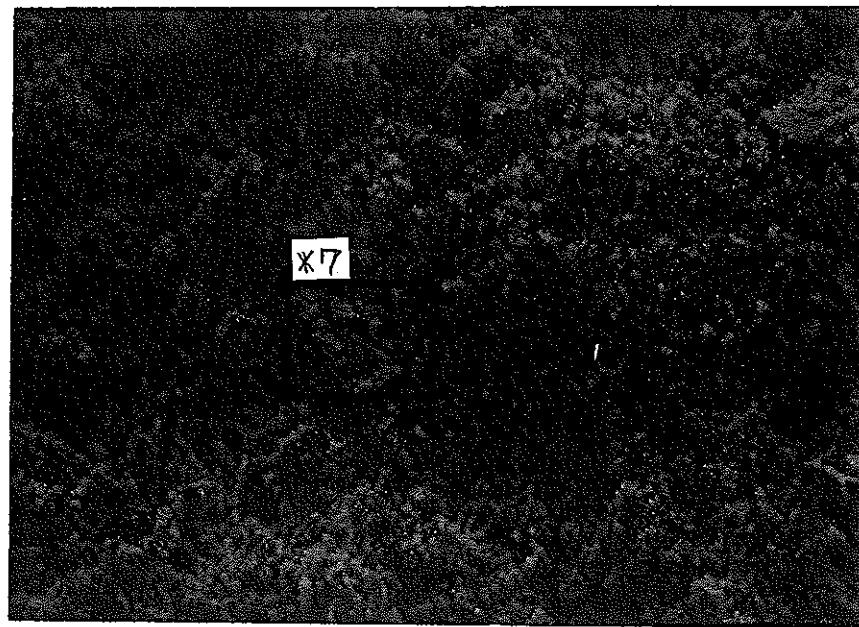
500 μm



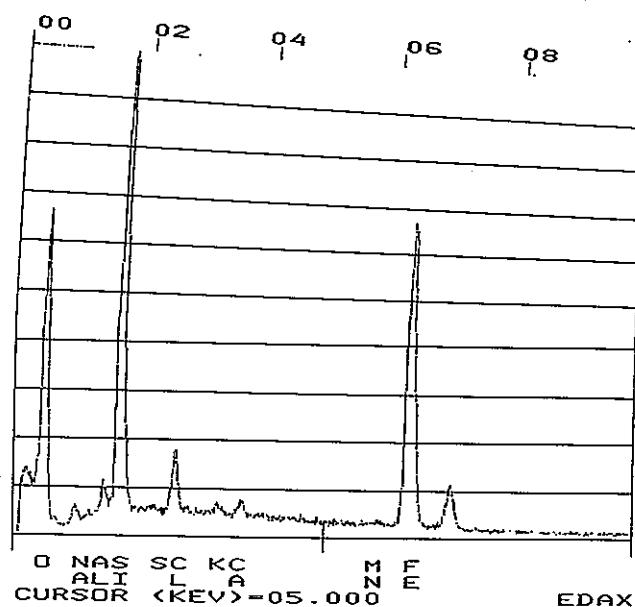
反射電子像（32倍）

図 7 ②の部分の全体写真および観察位置 (A～C)

50 μ m



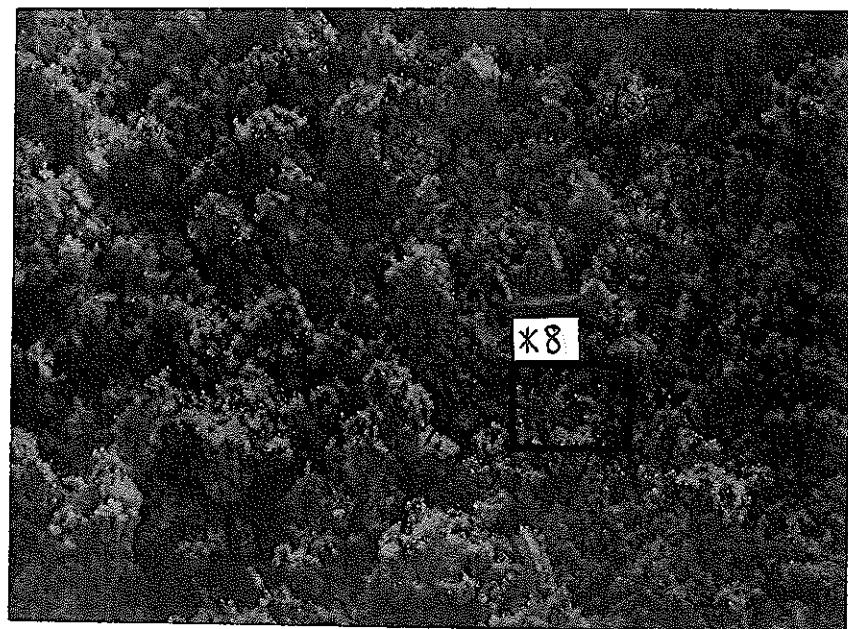
②-A点における2次電子像(316倍)



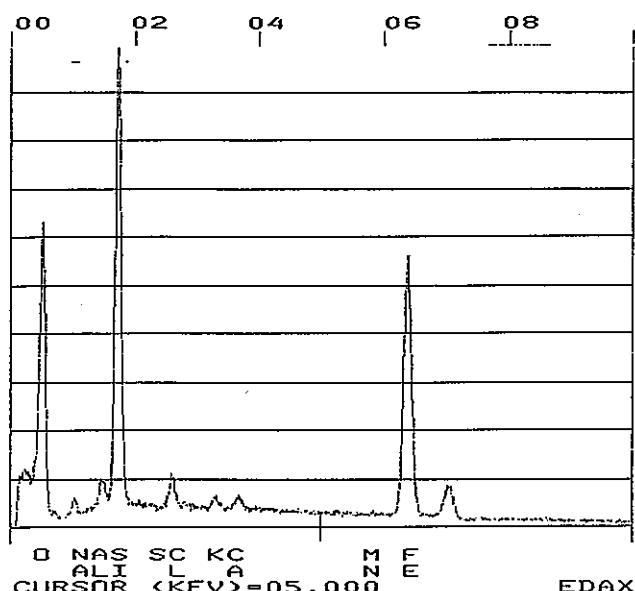
*7におけるEDS分析結果

図 8 ②-A点におけるSEM観察/EDS分析結果

50 μm



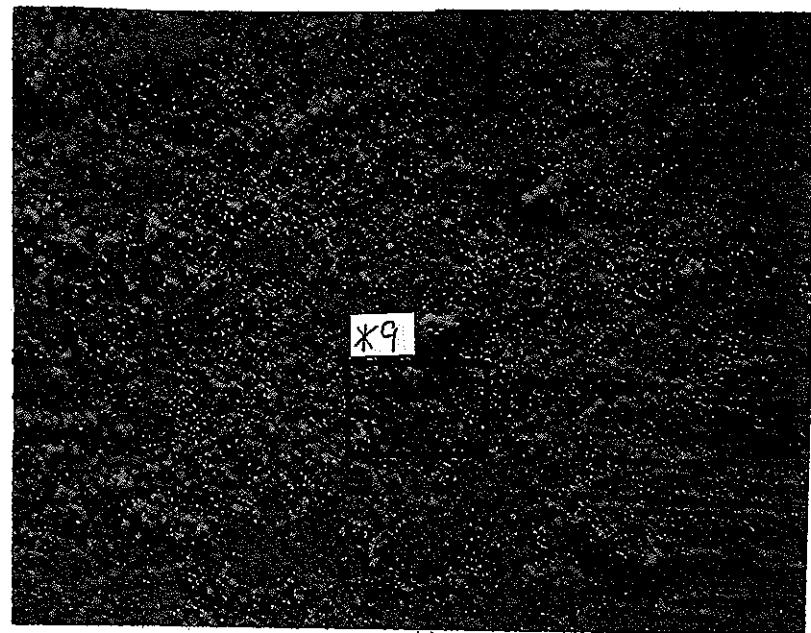
②-B点における2次電子像(315倍)



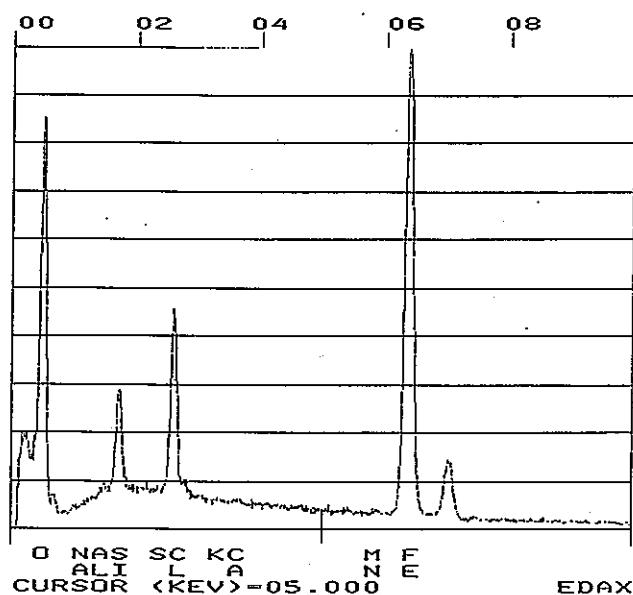
*8におけるEDS分析結果

図 9 ②-B点におけるSEM観察/EDS分析結果

50 μm



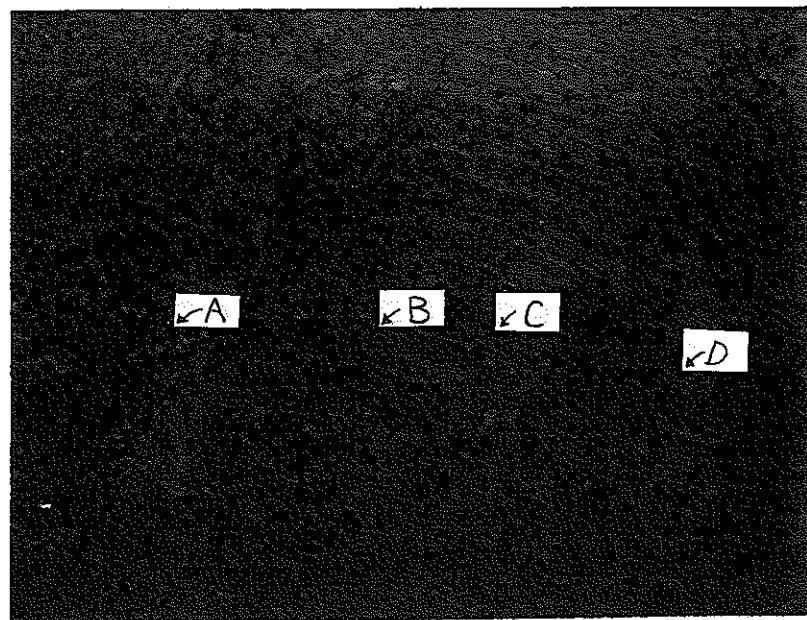
②-C点における2次電子像(315倍)



*9におけるEDS分析結果

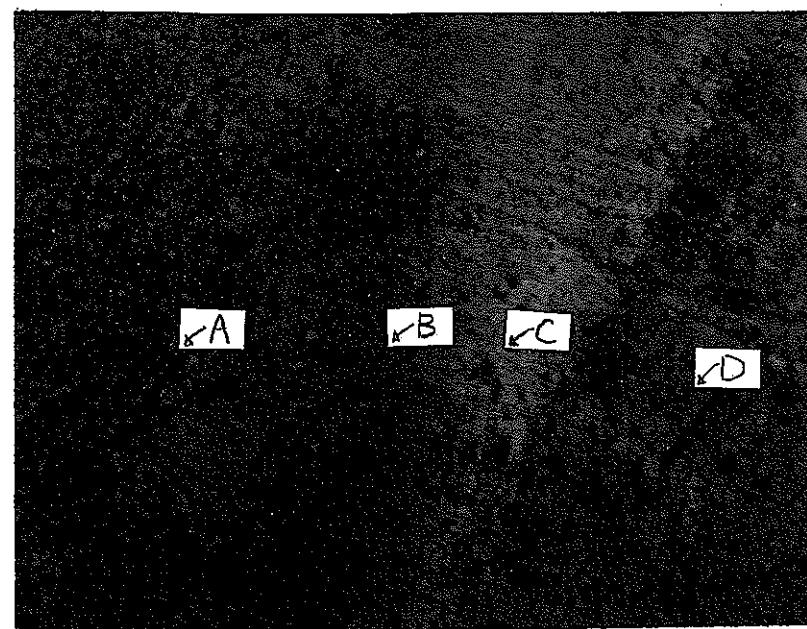
図 10 ②-C点におけるSEM観察/EDS分析結果

500 μm



2次電子像（32倍）

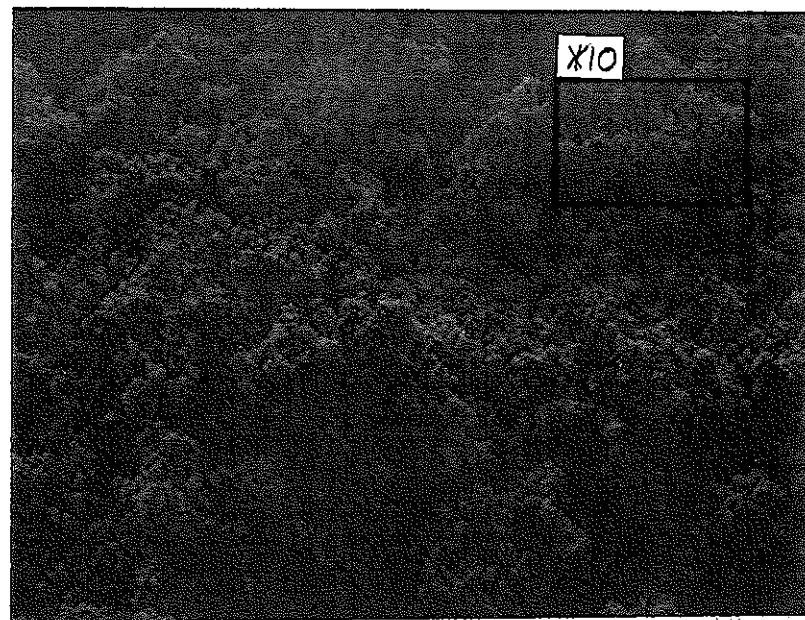
500 μm



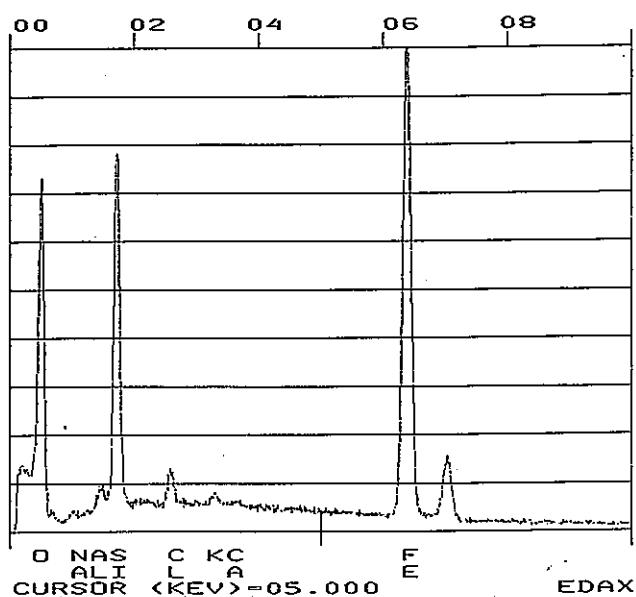
反射電子像（32倍）

図 11 ③の部分の全体写真および観察位置（A～D）

50 μm



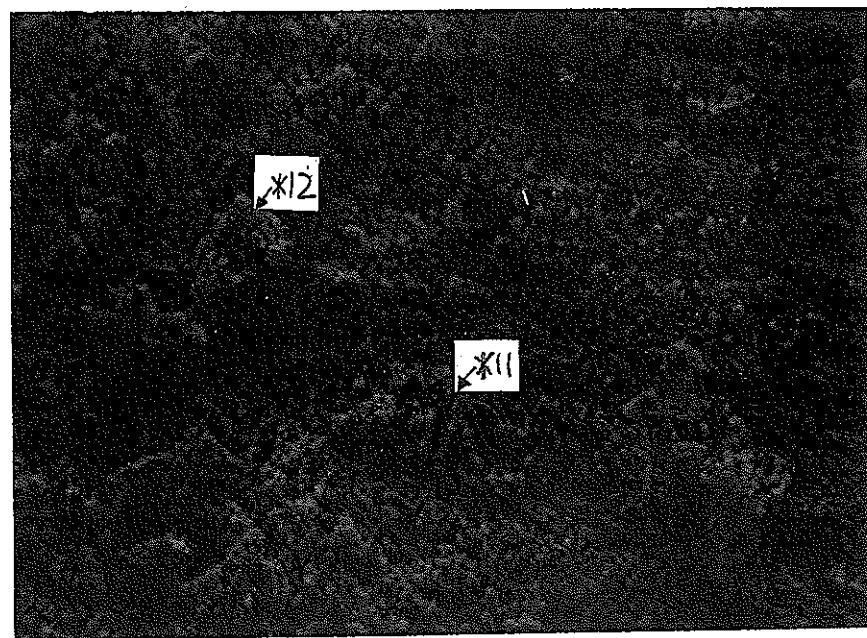
③-A点における2次電子像(319倍)



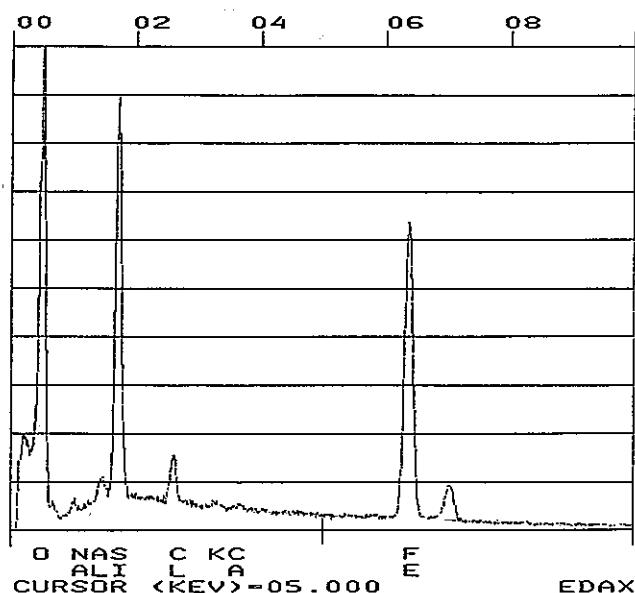
* 10におけるEDS分析結果

図 12 ③-A点におけるSEM観察/EDS分析結果

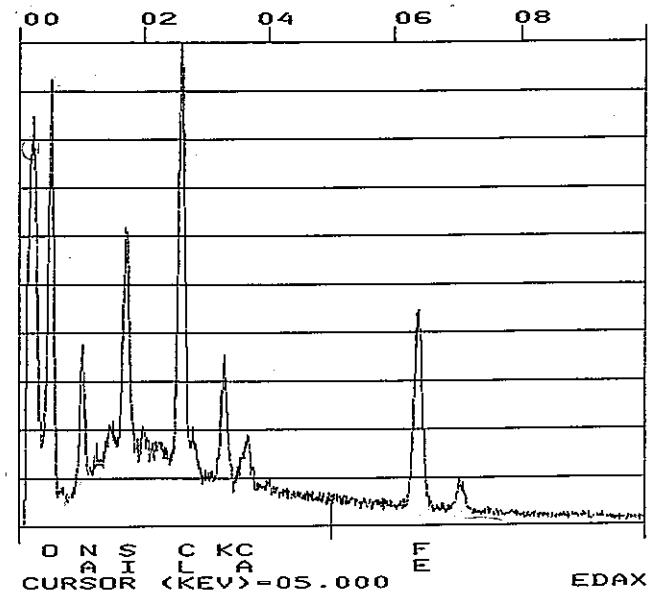
50 μm



③-B点における2次電子像(317倍)



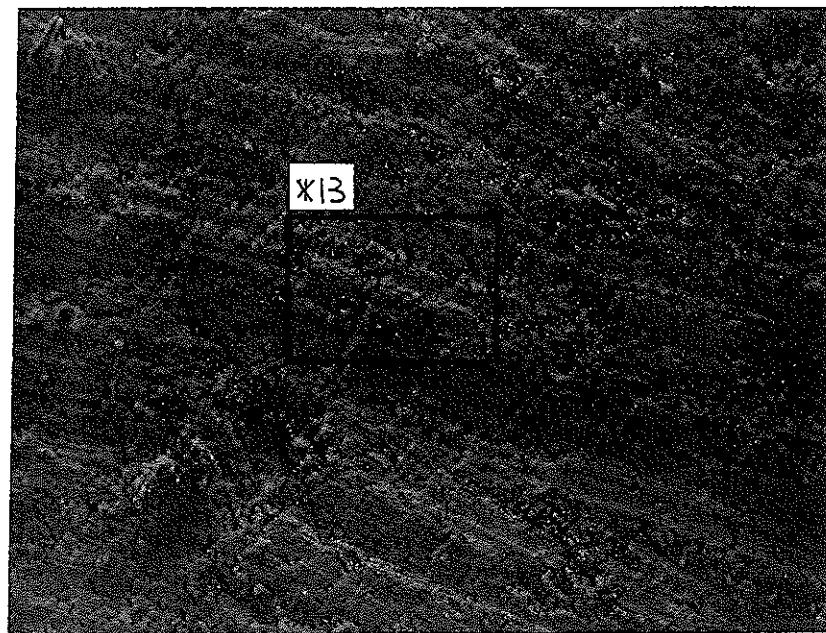
*11におけるEDS分析結果



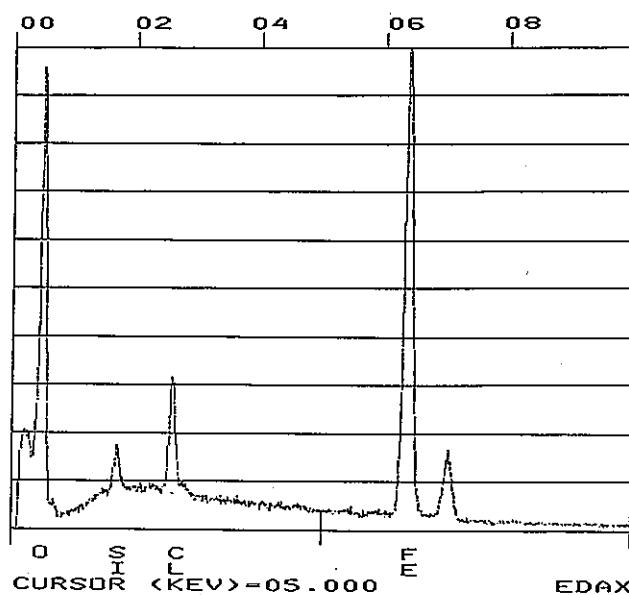
*12におけるEDS分析結果

図 13 ③-B点におけるSEM観察/EDS分析結果

50 μm



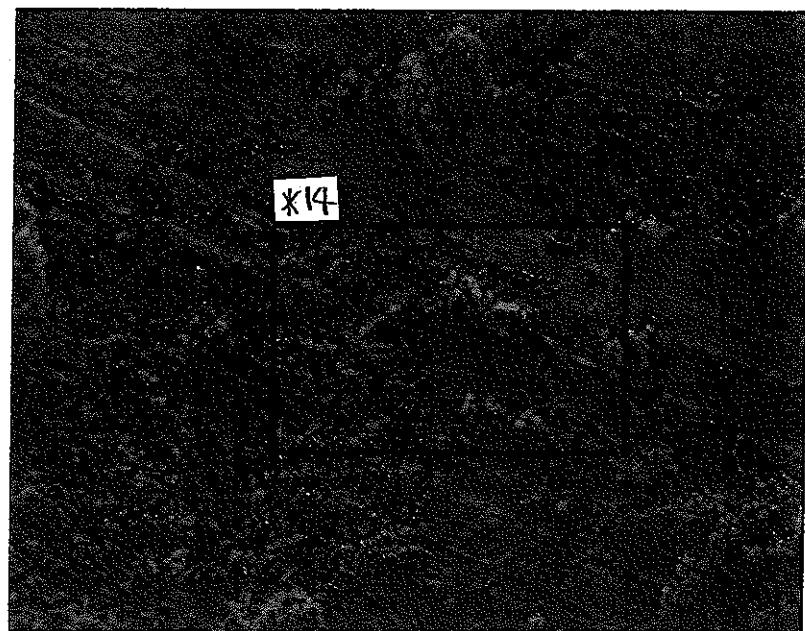
③-C点における2次電子像(317倍)



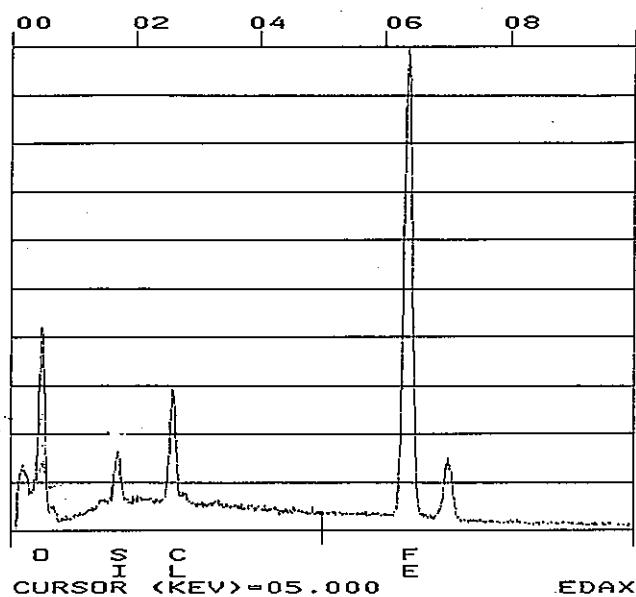
*13におけるEDS分析結果

図 14 ③-C点におけるSEM観察/EDS分析結果

50 μm



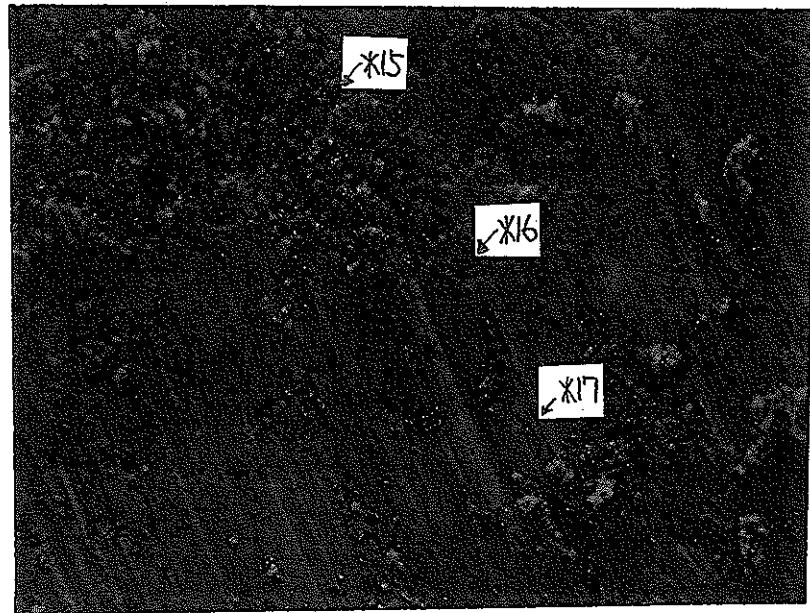
③-D点における2次電子像(316倍)



* 14におけるEDS分析結果

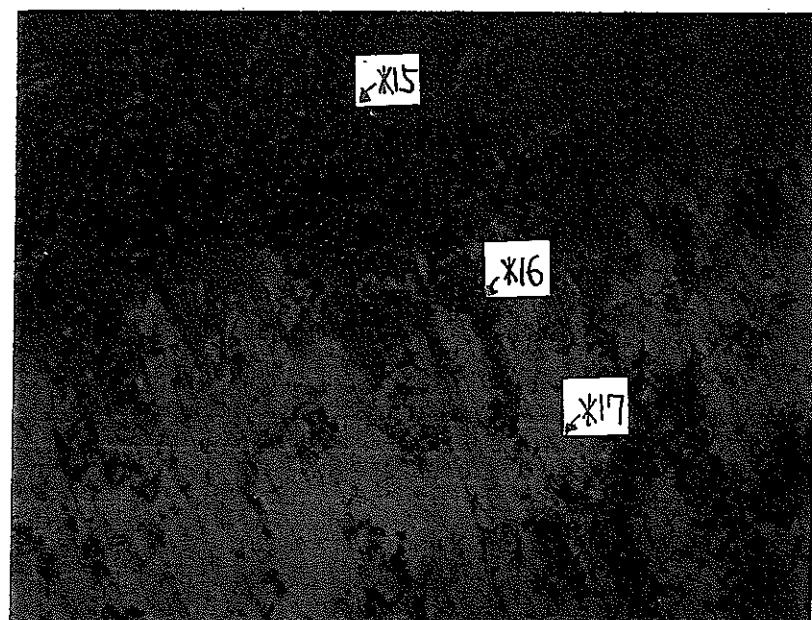
図 15 ③-D点におけるSEM観察/EDS分析結果

50 μm



2次電子像（314倍）

50 μm



反射電子像（314倍）

図 16-1 ④におけるSEM観察結果およびEDS分析位置 (*15~17)

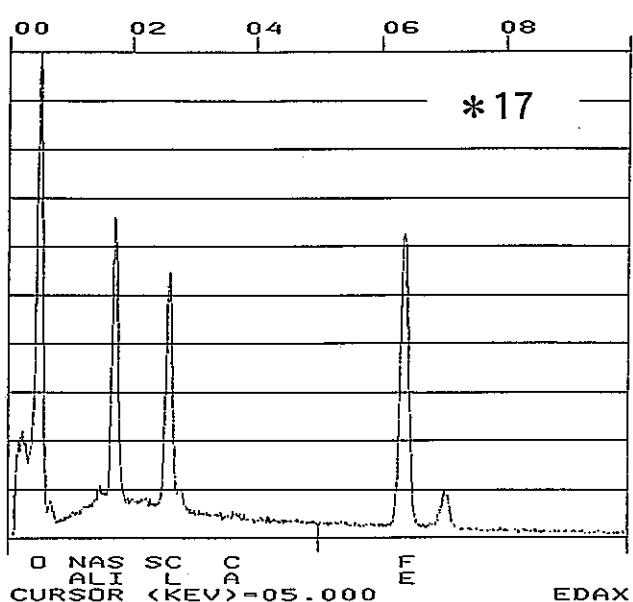
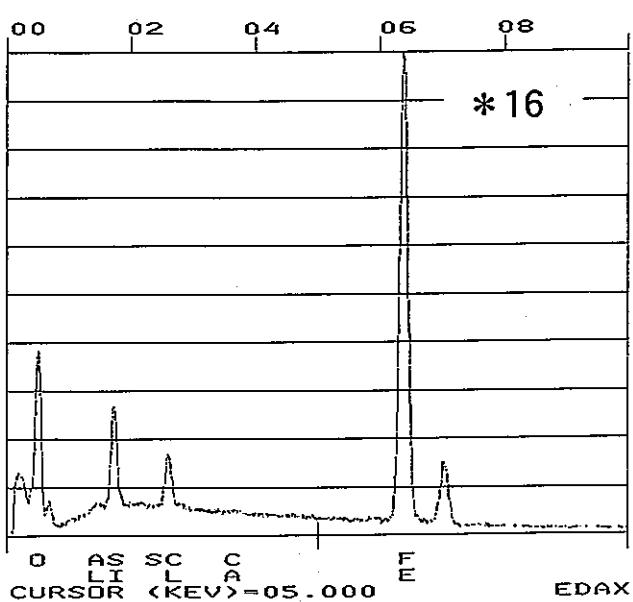
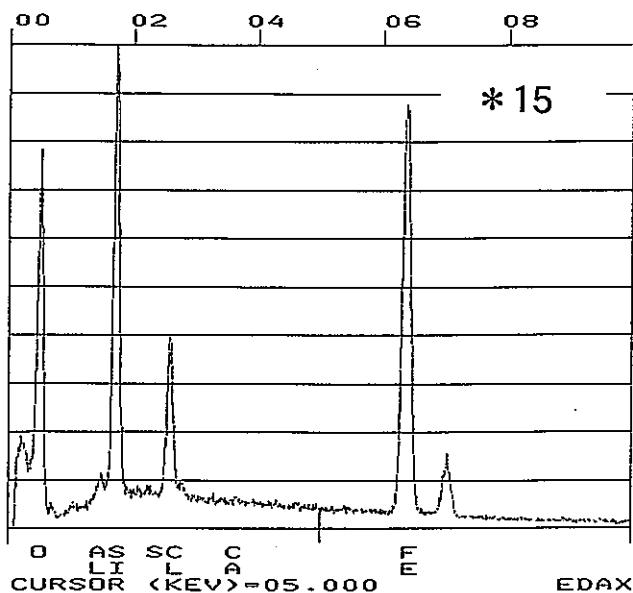
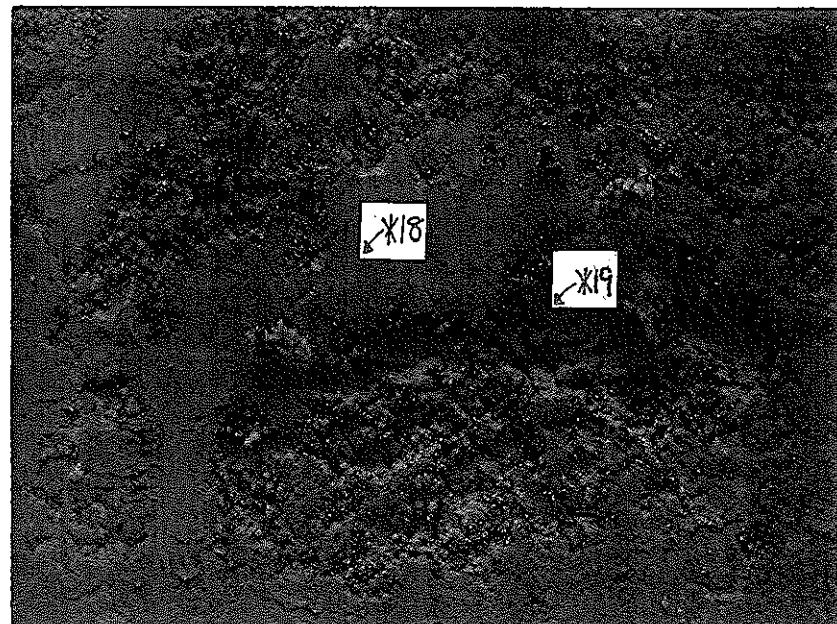


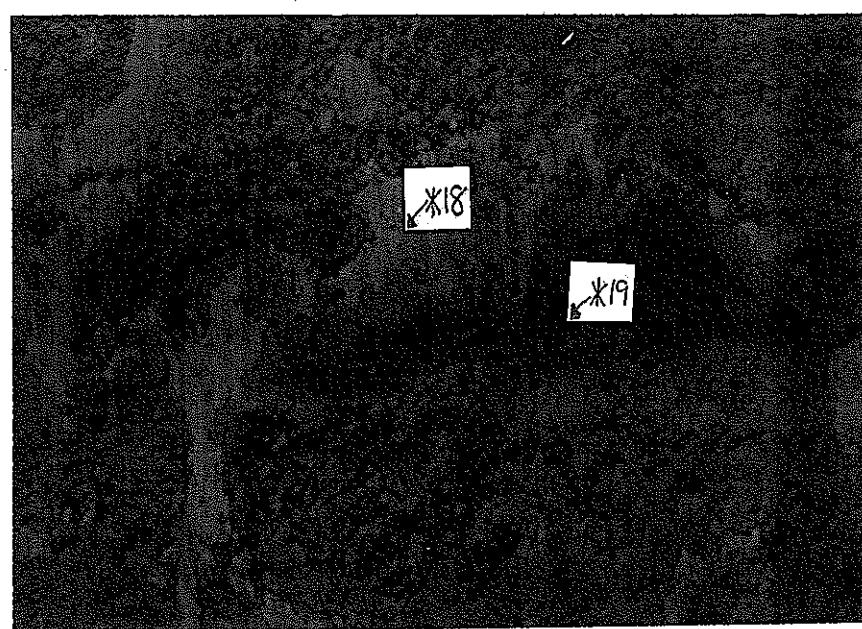
図 16-2 *15,16,17におけるEDS分析結果

100 μm



2次電子像（159倍）

100 μm



反射電子像（159倍）

図 17-1 ⑤におけるSEM観察結果およびEDS分析位置 (*18,19)

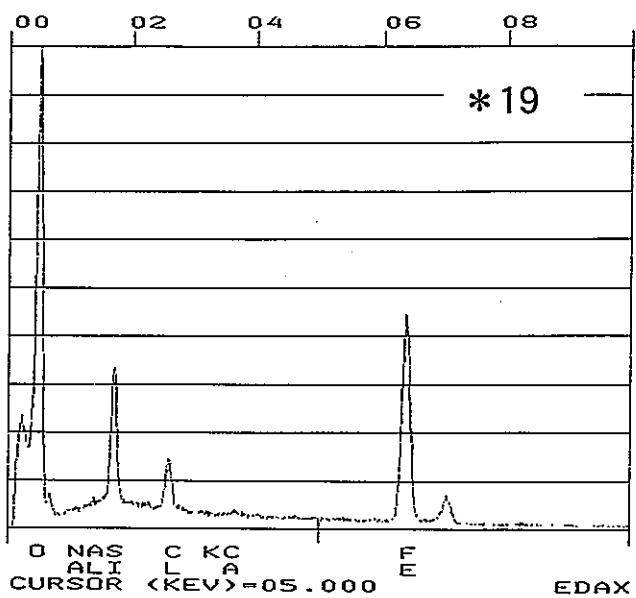
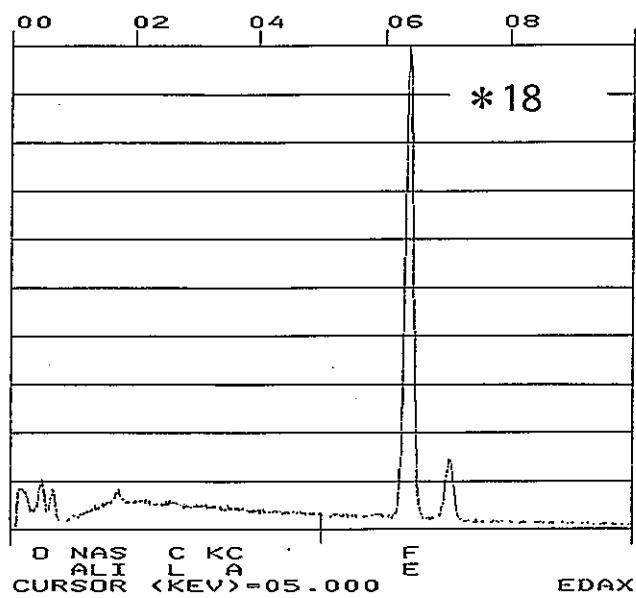
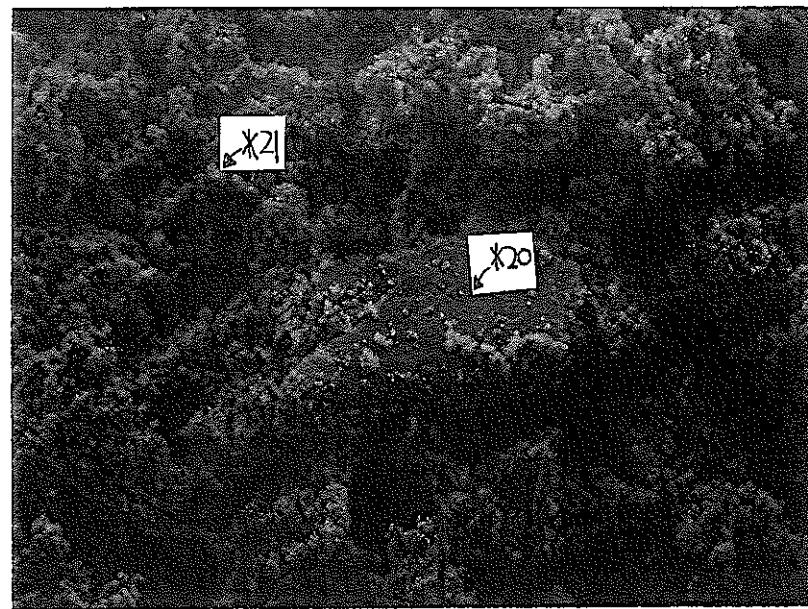
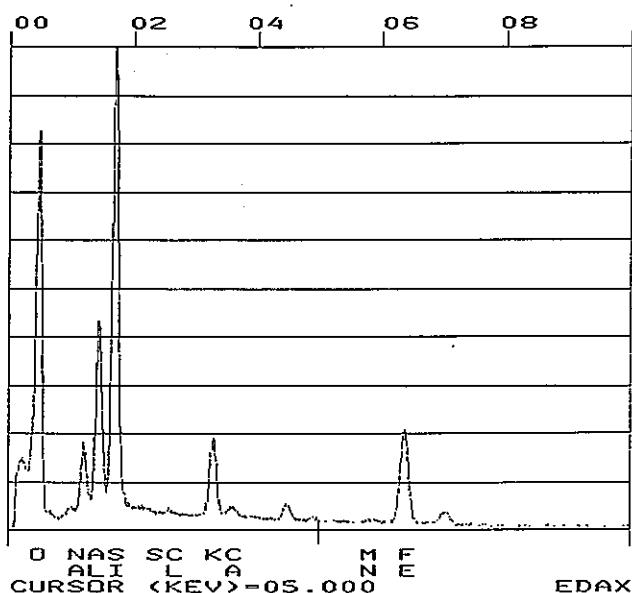


図 17-2 *18,19におけるEDS分析結果

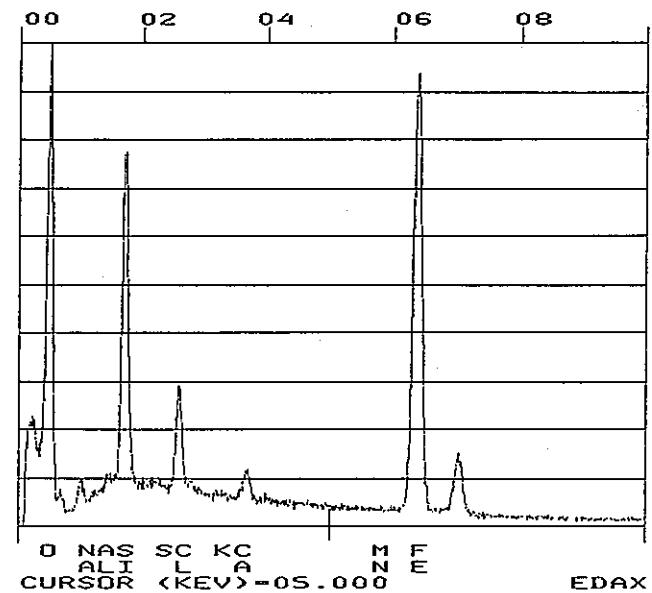
50 μm



⑥における2次電子像 (318倍)



*20におけるEDS分析結果



*21におけるEDS分析結果

図 18 ⑥におけるSEM観察結果およびEDS分析位置

別添-1 SEM観察／EDS分析結果

1. ①の部分の結果

①の部分の全体写真（2次電子像と反射電子像）を図1に示す。表面～断面のA～Fの6つのポイントについて測定を行った。

(1) 表面（A点）の分析結果

A点における約300倍の2次電子像を図2に示す。また、*1におけるEDS分析結果も図中に示す。表面は多孔質な物質が堆積した状態であることがわかる。その粒子の形状はばらばらで粒子の集まり方も不規則であった。EDS分析から、Fe、Ca、K、Cl、Si、Al、Naの存在が確認された。

(2) 断面（B点）の分析結果

B点における約300倍の2次電子像を図3に示す。また、*2におけるEDS分析結果も図中に示す。SEM写真より、表面と同様に多孔質な堆積物から成る様子が認められた。ただし、その粒子の大きさは表面（A点）よりやや細かく見える。EDS分析から、A点と同様にFe、Ca、K、Cl、Si、Al、Naが確認された。

(3) 地金付近（C点）の分析結果

E点における約300倍の2次電子像を図4に示す。また、*3におけるEDS分析結果も図中に示す。E点はより地金に近い部分であり、より細かく、多孔質な堆積物が確認された。また、多孔質な堆積物は緻密な皮膜の上に付着しているように見える。EDS分析から、A点と同様にFe、Cl、Siの存在が確認された。また、地金付近にはドーナツ型の物質が付着していた。ドーナツ部分の拡大を図5に示す。ドーナツの輪の部分*4およびその外側の部分*5におけるEDS分析結果も図中に示す。、いずれの部分からもFe、Cl、Siが確認された。

(4) 断面～地金付近（D点）

C点における約300倍の2次電子像を図5に示す。また、*4におけるEDS分析結果も図中に示す。この写真からは緻密な皮膜状の物質の上に多孔質な堆積物が積もっている様子がより明確に観察された。EDS分析からはFe、Ca、K、Cl、Si、Al、Naが確認された

2. ②の部分の結果

②の部分の全体写真（2次電子像と反射電子像）を図7に示す。A～Cの3つのポイントについて測定を行った。

(1) 表面（A点）の分析結果

A点における約300倍の2次電子像を図8に示す。また、*7におけるEDS分析結果も図中に示す。表面は不規則な形状の多孔質な腐食生成物が堆積した状態であることがわかる。EDS分析から、Fe、Ca、K、Cl、Si、Al、Naが確認された。

(2) 断面 (B点) の分析結果

B点における約300倍の2次電子像を図9に示す。また、*9におけるEDS分析結果も図中に示す。SEM写真において、左側は表面側であり、右側は地金側である。左から右にかけて多孔質な腐食生成物が徐々に細かくなっている様子が確認された。EDS分析から、A点と同様にFe、Ca、K、Cl、Si、Al、Naが確認された。

(3) 地金付近 (C点) の分析結果

C点における2次電子像（約300倍、約1500倍）を図10に示す。*10におけるEDS分析結果も図中に示す。皮膜状の腐食生成物に多孔質な堆積物が付着しているように見える。EDS分析より、Fe、Cl、Siが確認された。Clについては表面、断面よりも高いピークが確認された。

3. ③の部分の結果

③の部分の全体写真（2次電子像と反射電子像）を図11に示す。A～Dの3つのポイントについて測定を行った。

(1) 表面 (A点) の分析結果

A点における約300倍の2次電子像を図12に示す。また、*10におけるEDS分析結果も図中に示す。表面は不規則な形状の多孔質な腐食生成物が堆積した状態であることがわかる。EDS分析から、Fe、K、Cl、Si、Alが確認された。

(2) 断面 (B点) の分析結果

B点における約300倍の2次電子像を図13に示す。また、*11および*12におけるEDS分析結果も図中に示す。SEM写真において左が表面側であり、右が地金側である。表面側は粒子の粗い堆積物から成り、地金側になるほどより細かくなっている様子が認められた。また、写真の右側では皮膜状の物質の上に多孔質な堆積物が付着してよう見える。表面に近い部分の*11のEDS分析ではFe、Ca、K、Cl、Si、Al、Naが確認された。地金に近い部分の*12ではFe、Cl、Siが確認された。

(3) 地金 (C、D点) の分析結果

C点における約300倍の2次電子像を図14に示す。また、*13におけるEDS分析結果も図中に示す。皮膜状の物質が表面を削り取られたように見える。また、所々に多孔質な堆積物が残っているように見える。この部分のEDS分析結果から、Fe、Cl、Siが確認された。

D点における約300倍の2次電子像を図15に示す。また、*14におけるEDS分析結果も図中に示す。皮膜上に多孔質な堆積物が付着しているように見える。また、この部分にも皮膜上にドーナツ型の物質が付着していた。EDS分析結果から、Fe、Cl、Siが確認された。

4. ④の部分の結果

④の部分の地金付近における約300倍の2次電子像および反射電子像を図16-1に示す。また、*15、*16、*17におけるEDS分析結果を図16-2に示す。図16-1の写真上部は断面であり、多孔質な腐食生成物が堆積していることがわかる。また、いずれの点からもFe、Cl、Siが確認された。

5. ⑤の部分の結果

⑤の部分の地金付近における約160倍の2次電子像および反射電子像を図17-1に示す。また、*18、*19におけるEDS分析結果を図17-2に示す。反射電子像において白く見える部分はほとんど素地金属に近いと考えられ、FeとSiのみが確認された。黒い部分からはFe、Cl、Siが確認された。

6. ⑥の部分の結果

⑥の部分の表面の約300倍の2次電子像を図18に示す。また、*20、*21におけるEDS分析結果を図中に示す。写真中央*20の部分は外観上白い粉状の物質である。この部分からはFe、Ti、Ca、K、Si、Al、Naが確認された。*21は腐食生成物と思われる堆積物であり、Fe、Ca、Cl、Si、Naが確認された。

別添-2 X線回折パターン

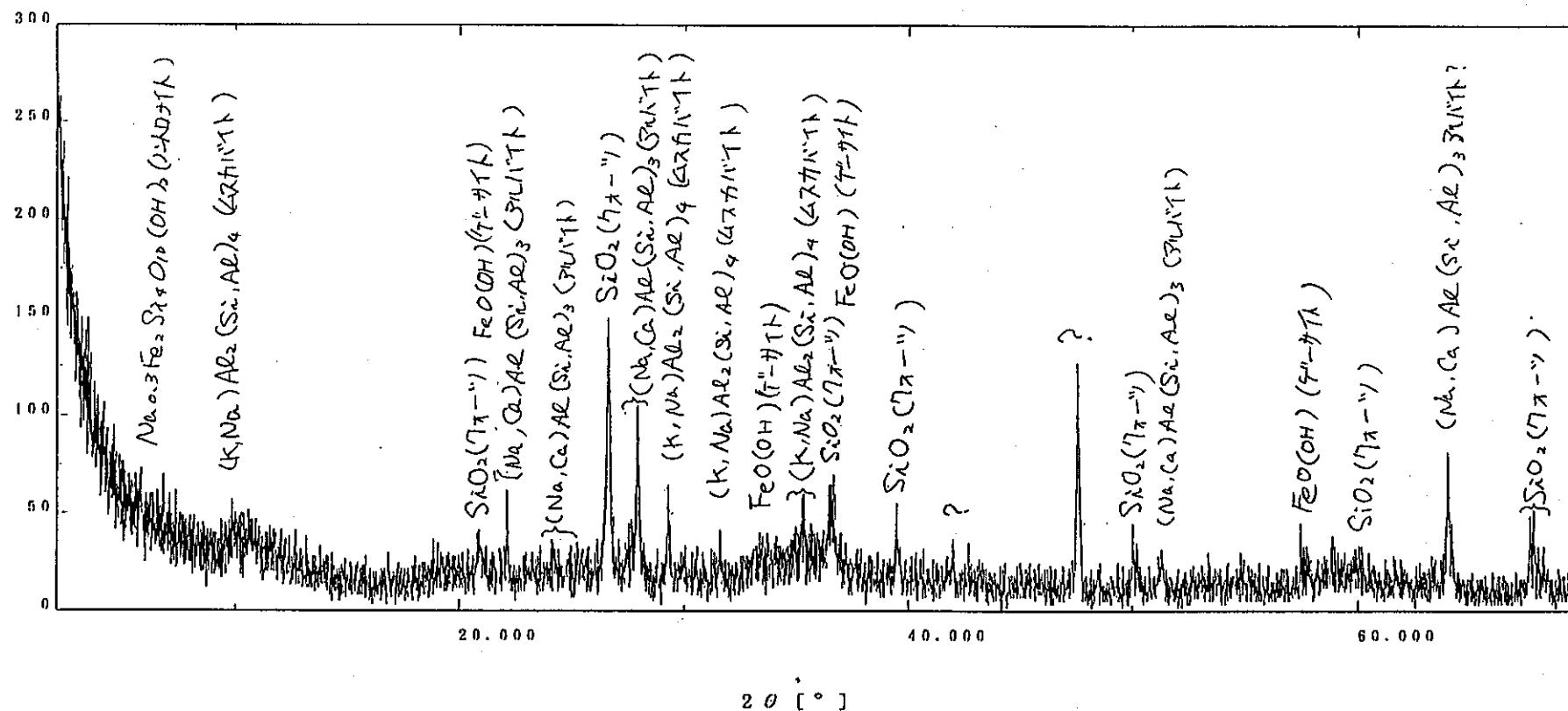
⑥におけるX線回折パターン

生データ

サンプル名 : MS-1-裏-粉
ファイル : YAGAI-1.0650
コメント : 野外溶液單軟鋼-1
測定日 : 23-Jun-97 18:35
測定者 : dmax

X 線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA
 ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ
 アタッチメント : 標準試料ホルダー
 フィルタ : 使用しない
 インシテュットモノクロ:
 カウンタモノクロメータ: 使用しない
 発散スリット: "1/2deg."
 散乱スリット: "1/2deg."
 受光スリット: "0.3mm"

カウンタ	:	シンチレーションカウンタ
走査モード	:	連続
スキャンスピード	:	1.000 °/min.
スキャンステップ	:	0.010 °
走査軸	:	2θ / θ
走査範囲	:	2.000 ~ 70.000 °
θオフセット	:	0.000 °
固定角	:	0.000 °



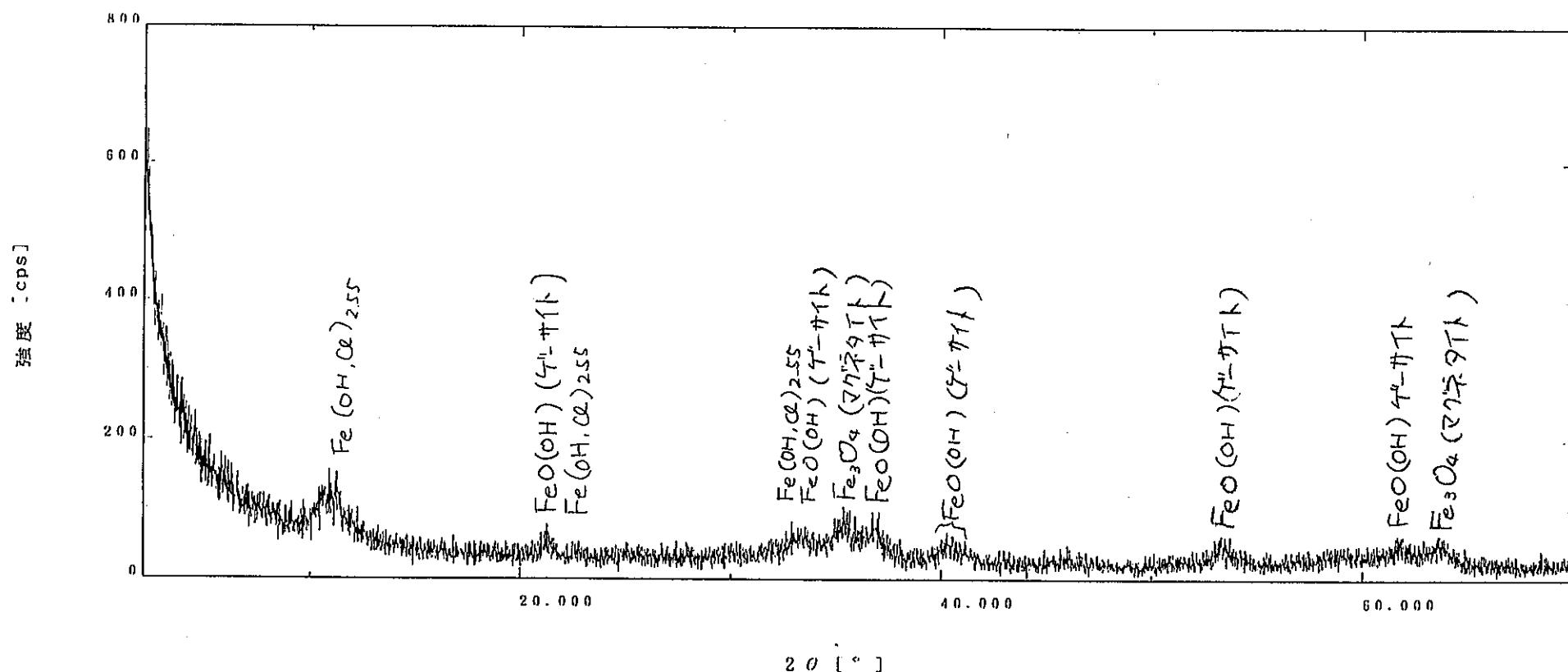
⑦におけるX線回折パターン

生データ

サンプル名 : MS-1
 ファイル : YAGAI-1.0657
 コメント : 野外溶液単軟鋼-1
 測定日 : 23-Jun-97 15:18
 測定者 : dmax

X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA
 ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ
 アタッチメント : 標準試料ホルダー
 フィルタ : 使用しない
 インシテシットモノクロ:
 カウントモノクロメータ: 使用しない
 発散スリット: "1deg."
 散乱スリット: "1deg."
 受光スリット: "0.3mm"

カウント : シンチレーションカウンタ
 走査モード : 連続
 スキャンスピード : 1.000 °/min.
 スキャンステップ : 0.010 °
 走査軸 : 2θ / 0
 走査範囲 : 2.000 ~ 70.000 °
 オフセット : 0.000 °
 固定角 : 0.000 °

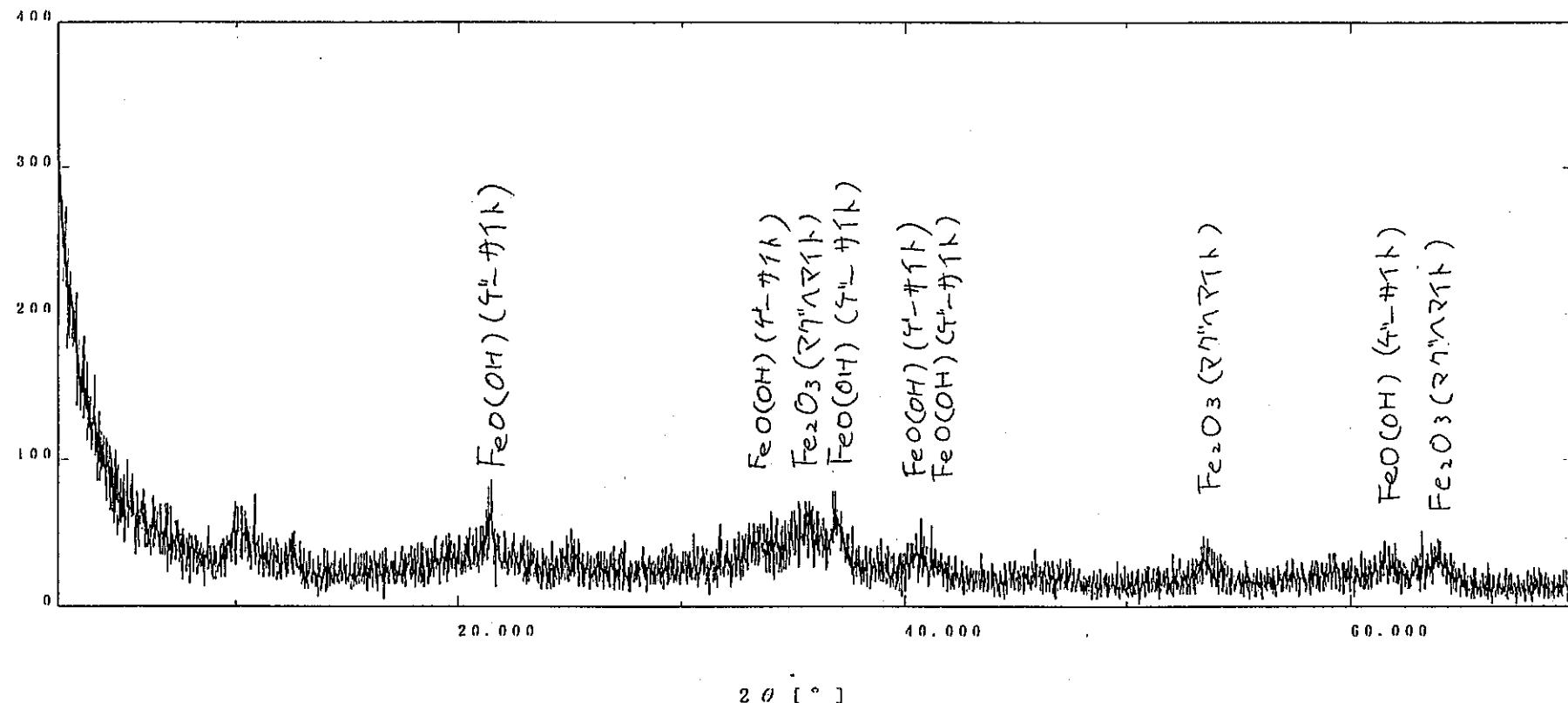


⑧におけるX線回折パターン

スケーリング

サンプル名	MS-1-RE-POW	X線	Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	カウント	シンチレーションカウンタ
ファイル	YAGAI-1.0662	コニオメータ	広角コニオメータ		
コメント	野外軟鋼かきとり	アタッチメント	標準試料ホルダー		
測定日	24-Jun-97 13:16	フィルタ	使用しない	走査モード	連続
測定者	dmax	インシテナントモノクロ:	カウントモノクロメータ: 使用しない	スキャンスピード:	1.000 °/min.
		発散スリット:	"1/2deg."	スキャンステップ:	0.010 °
		散乱スリット:	"1/2deg."	走査軸	2θ / 0
		受光スリット:	"0.3mm"	走査範囲	2.000 ~ 70.000 °
				0イフセット	0.000 °
				固定角	0.000 °

強度 [cps]



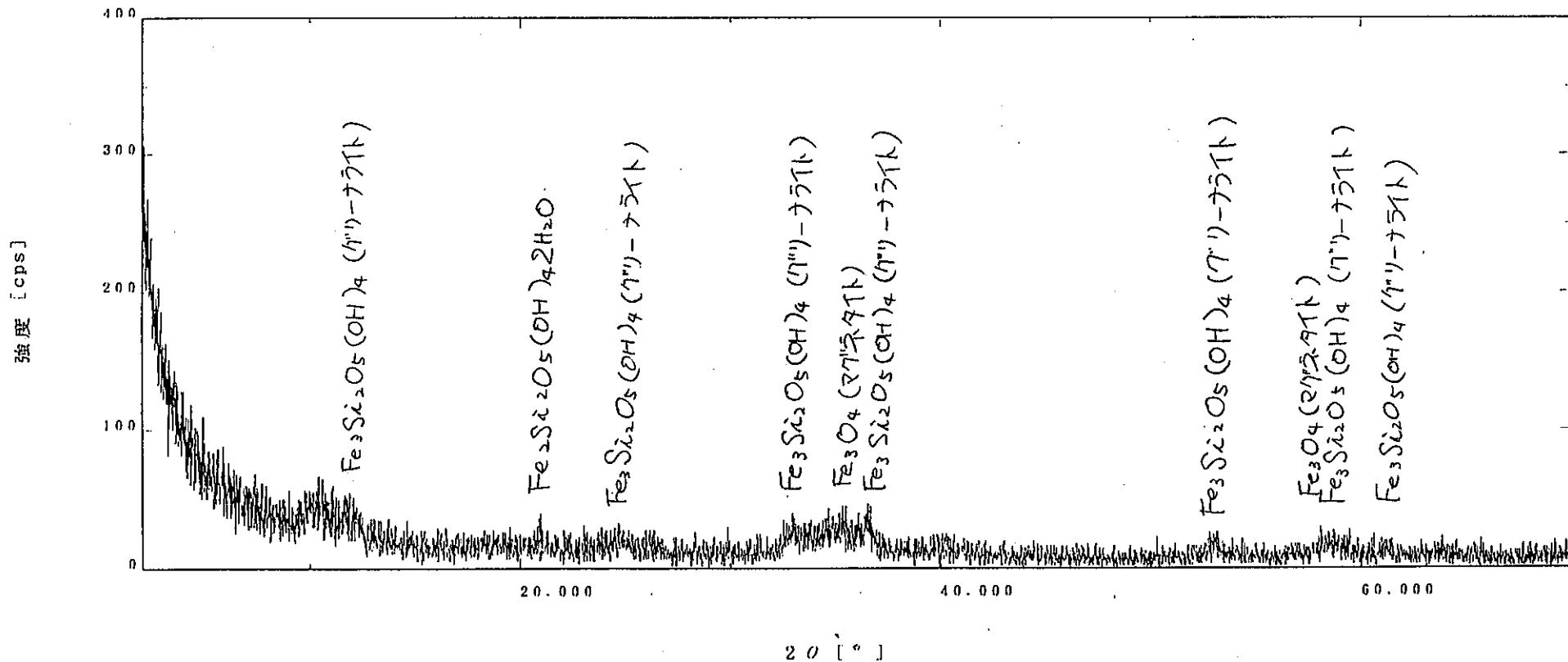
⑨におけるX線回折パターン

スニーデータ

サンプル名 : MS-1-RE-UNDER
 ファイル : YAGAI-1.0663
 コメント : 野外軟鋼かきとり後
 測定日 : 24-Jun-97 15:28
 測定者 : dmax

X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 KV / 20 mA
 ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ
 アタッチメント : 標準試料ホルダー
 フィルタ : 使用しない
 インシテントモノクロ :
 カウンタモノクロメータ : 使用しない
 発散スリット : "1/2deg."
 散乱スリット : "1/2deg."
 受光スリット : "0.3mm"

カウント : シンチレーションカウンタ
 走査モード : 連続
 スキャンスピード : 1.000 °/min.
 スキャンステップ : 0.010 °
 走査軸 : 20 °
 走査範囲 : 2.000 ~ 70.000 °
 オフセット : 0.000 °
 固定角 : 0.000 °



⑩におけるX線回折パターン

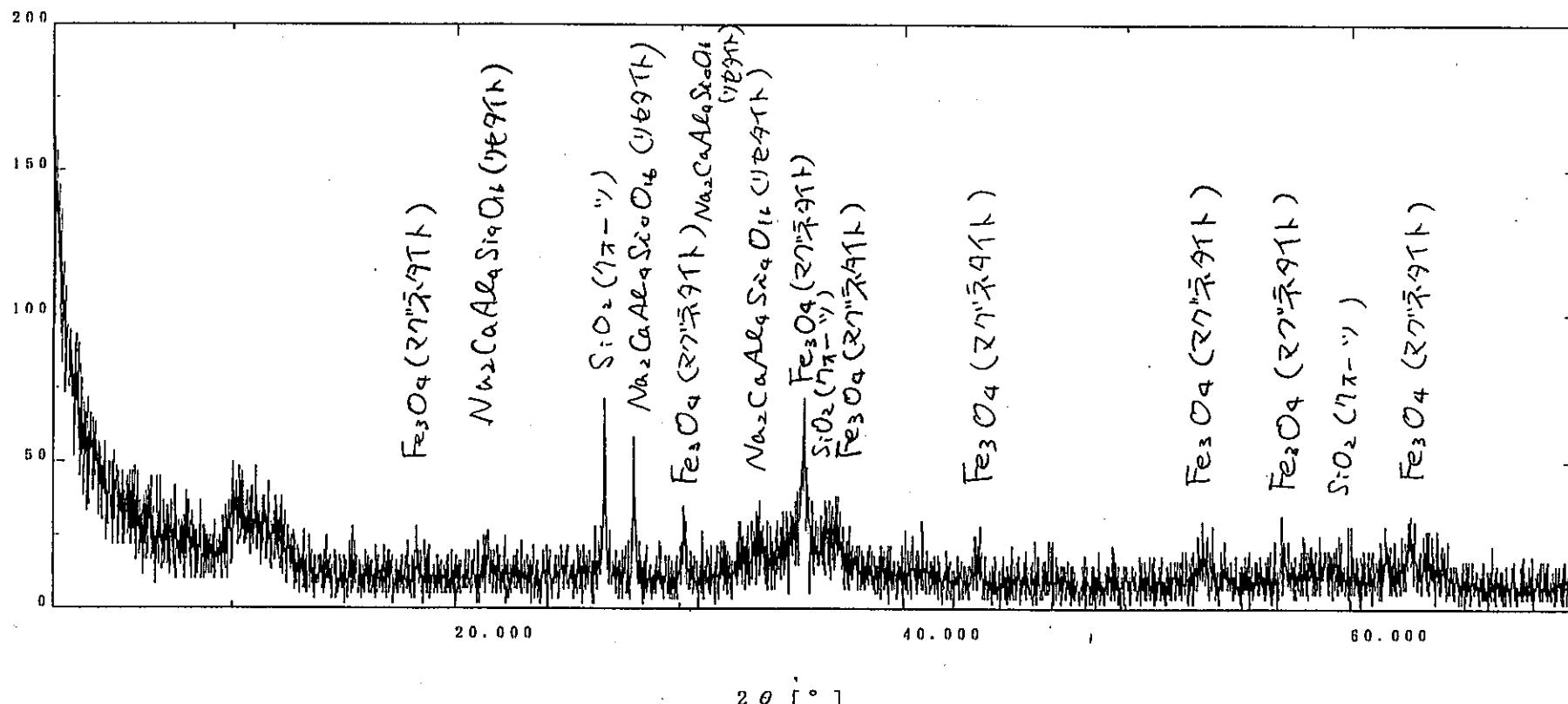
生データ

サンプル名 : MS-1-GR-2
 ファイル : YAGAI-1.0660
 コメント : 野外溶液用軟鋼-1
 測定日 : 23-Jun-97 19:59
 測定者 : dmax

X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 KV / 20 mA
 コニオメータ : 広角コニオメータ
 アタッチメント : 標準試料ホルダー
 フィルタ : 使用しない
 インシエントモノクロ:
 カウンタモノクロメータ: 使用しない
 発散スリット: "1/2deg."
 散乱スリット: "1/2deg."
 受光スリット: "0.3mm"

カウント : シンチレーションカウンタ
 走査モード : 連続
 スキャンスピード : 1.000 °/min.
 スキャンステップ : 0.010 °
 走査軸 : 20 / 0
 走査範囲 : 2.000 ~ 70.000 °
 θオフセット : 0.000 °
 固定角 : 0.000 °

強度 [cps]



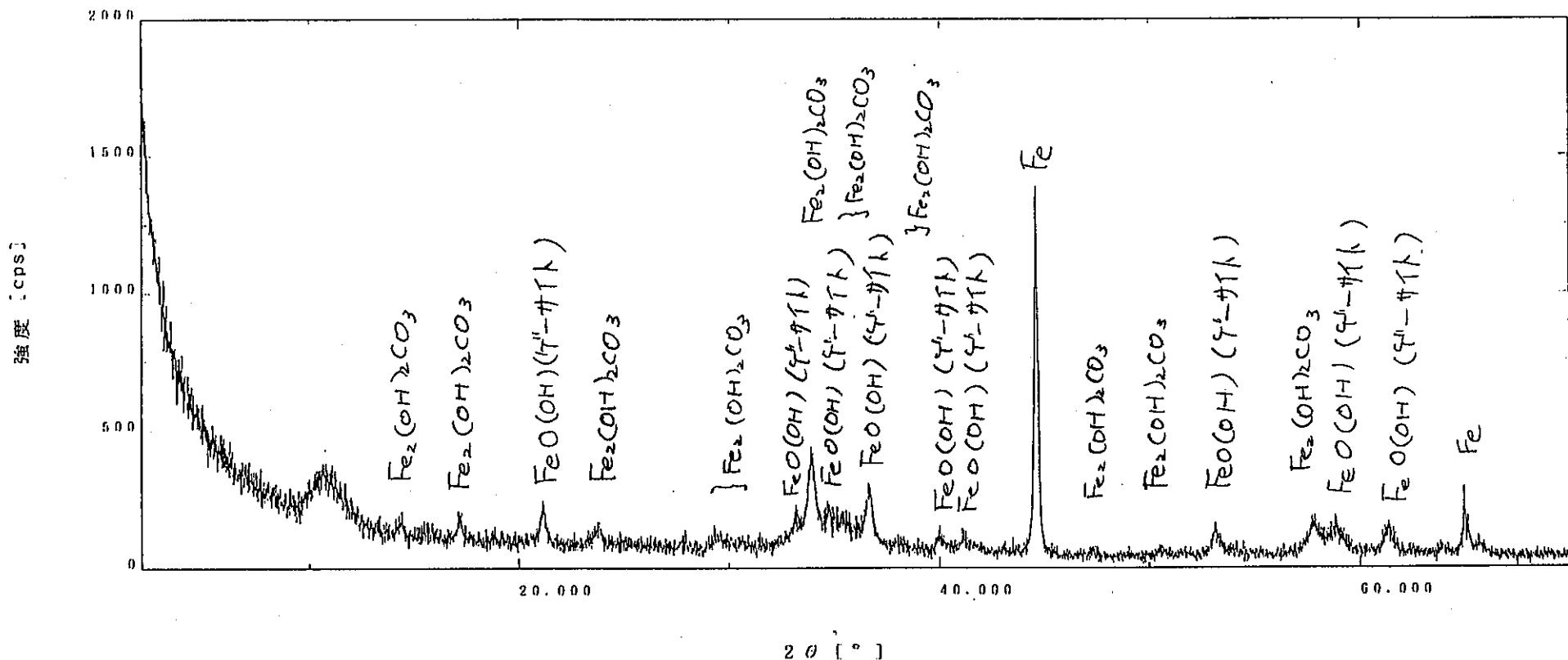
⑪におけるX線回折パターン

生データ

サンプル名 : MS-1-いっぱい剥取り
ファイル : yagai_0673
コメント : 野外軟鋼かきとり
測定日 : 01-Jul-97 11:38
測定者 : dmax

X 線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA
 ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ
 アタッチメント : 標準試料ホルダー
 フィルタ : 使用しない
 インシテントモノクロ :
 カウンタモノクロメータ : 使用しない
 発散スリット : "1deg."
 散乱スリット : "1deg."
 受光スリット : "0.3mm"

カウンタ	:	シンチレーションカウンタ
走査モード	:	連続
スキャンスピード	:	1.500 °/min.
スキャンステップ	:	0.010 °
走査軸	:	20 / 0
走査範囲	:	2.000 ~ 70.000 °
0オフセット	:	0.000 °
固定角	:	0.000 °



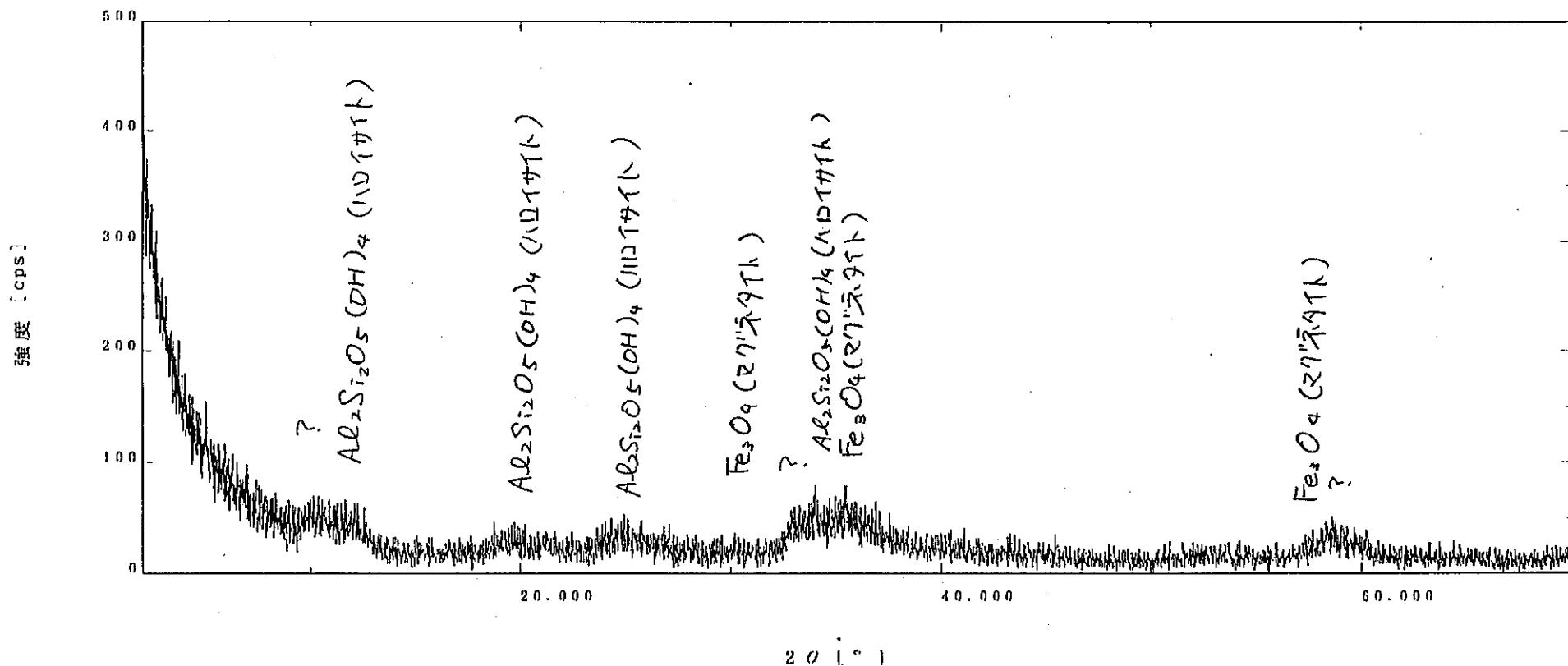
⑫におけるX線回折パターン

メモ

サンプル名 : MS-1-GR POW-下地
 ファイル : .0666
 コメント : 野外軟鋼かきとり下
 測定日 : 24-Jun-97 18:32
 測定者 : dmax

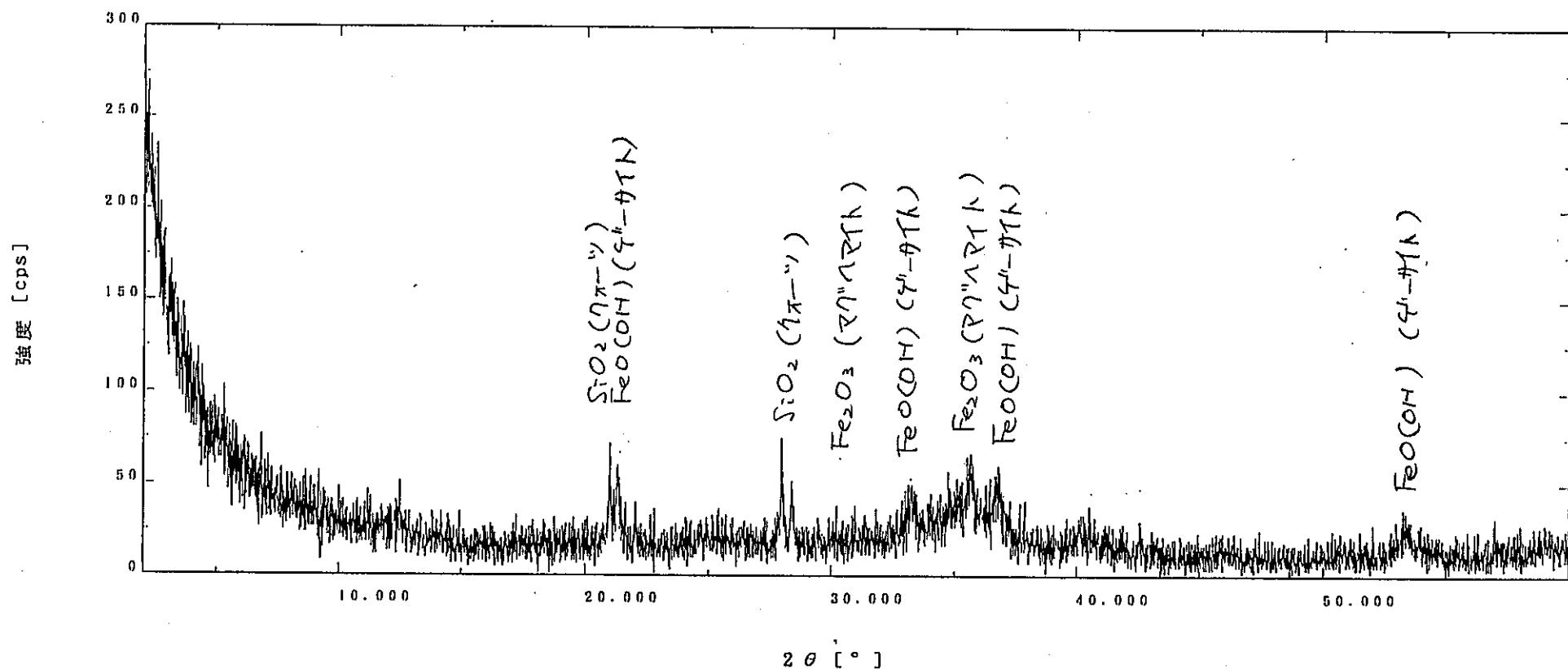
X 線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA
 ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ
 アタッチメント : 標準試料ホルダー
 フィルタ : 使用しない
 インシテシットモノクロ:
 カウンタモノクロメータ: 使用しない
 発散スリット: "1/2deg."
 散乱スリット: "1/2deg."
 受光スリット: "0.3mm"

カウント : シンチレーションカウンタ
 走査モード : 連続
 スキャンスピード : 1.000 °/min.
 スキャンステップ : 0.010 °
 走査軸 : 20 / 0
 走査範囲 : 2.000 ~ 70.000 °
 オフセット : 0.000 °
 固定角 : 0.000 °



エタノール中に浸漬させた試料のX線回折パターン（沈殿物）

サンプル名	: yagai-suihi	X 線	: Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	カウント	: シンチレーションカウンタ
ファイル	: 0.0688	コニオメータ	: 広角コニオメータ		
コメント	: 0	アタッチメント	: 標準試料ホルダー		
測定日	: 22-Dec-97 16:53	フィルタ	: 使用しない	走査モード	: 連続
測定者	: dmax	インシテシメントモノクロ:		スキャンスピード	: 1.000 °/min.
		カウントモノクロメータ: 使用しない		スキャンステップ	: 0.010 °
		発散スリット: "1/2deg."		走査軸	: 2θ / θ
		散乱スリット: "1/2deg."		走査範囲	: 2.000 ~ 60.000 °
		受光スリット: "0.3mm"		θオフセット	: 0.000 °
				固定角	: 0.000 °



エタノール中に浸漬させた試料のX線回折パターン（上澄み）

サンプル名 : yagai-suihi
 ファイル : 0.0687
 コメント : 0
 測定日 : 22-Dec-97 15:50
 測定者 : dmax

X 線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA
 ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ
 アタッチメント : 標準試料ホルダー
 フィルタ : 使用しない
 インシテントモノクロ :
 カウンタモノクロメータ : 使用しない
 発散スリット : "1/2deg."
 散乱スリット : "1/2deg."
 受光スリット : "0.3mm"

カウタ : シンチレーションカウンタ
 走査モード : 連続
 スキャンスピード : 1.000 °/min.
 スキャンステップ : 0.010 °
 走査軸 : 2θ / θ
 走査範囲 : 2.000 ~ 40.000 °
 オフセット : 0.000 °
 固定角 : 0.000 °

