

ベントナイト／ケイ砂混合体における
炭素鋼の不動態化条件

(研究報告)

2002年3月

核燃料サイクル開発機構
東 海 事 業 所

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大字村松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

ベントナイト／ケイ砂混合体における炭素鋼の不動態化条件 (研究報告)

*谷口直樹、*川上進、**森田光男

要 旨

炭素鋼オーバーパックの寿命評価では処分環境における炭素鋼の腐食形態を把握することが重要である。日本における地下水条件を想定した場合、第2次取りまとめにおいて設定された仕様の緩衝材中で炭素鋼は不動態化せず、全面腐食の進展する可能性が高いことがこれまでの研究により確認されている。しかし、軟岩系岩盤における処分では緩衝材のまわりにコンクリート製の支保工を施工することが想定され、緩衝材に浸潤する地下水のpHが高くなることによって、腐食形態に変化を及ぼす可能性がある。そこでコンクリート材料として普通ポルトランドセメントおよび低アルカリ性セメントを用い、アノード分極測定によりセメントと接触した水溶液中での炭素鋼の不動態化条件を検討した。その結果、第2次とりまとめにおける緩衝材の仕様において炭素鋼が不動態化するのは外部から浸潤する地下水のpHが約13以上の場合であり、支保工として低アルカリ性セメントを使用すれば炭素鋼は不動態化しないことが確認された。また、緩衝材の因子（乾燥密度とケイ砂混合率）に対する炭素鋼の不動態化条件を検討した。その結果、第2次取りまとめにおいて設定された緩衝材仕様は十分に裕度をもって炭素鋼が不動態化せず、全面腐食を受ける領域にあることが確認された。

* 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

** 検査開発株式会社

Passivation condition of carbon steel in bentonite/sand mixture

*Naoki Taniguchi, *Susumu Kawakami, **Mitsuo Morita

Abstract

It is essential to understand the corrosion type of carbon steel under the repository conditions for the lifetime assessment of carbon steel overpack used for geological isolation of high-level radioactive waste. According to the previous study, carbon steel is hard to passivate in buffer material assuming a chemical condition range of groundwater in Japan. However, concrete support will be constructed around the overpack in the case of repository in the soft rock system and groundwater having a higher pH may infiltrate to buffer material. There is a possibility that the corrosion type of carbon steel will be influenced by the rise of the pH in groundwater. In this study, anodic polarization experiments were performed to understand the passivation condition of carbon steel in buffer material saturated with water contacted with concrete. An ordinary concrete and a low-alkalinity concrete were used in the experiment. The results of the experiments showed that the carbon steel can passivate under the condition that water having $\text{pH} > 13$ infiltrate to the buffer material assuming present property of buffer material. If the low-alkalinity concrete is selected as the support material, passivation can not occur on carbon steel overpack. The effect of the factors of buffer material such as dry density and mixing ratio of sand on the passivation of carbon steel was also studied. The results of the study showed that the present property of buffer material is enough to prevent passivation of carbon steel.

* Barrier performance group, waste isolation research division

** Inspection development corporation

目次

1	はじめに	1
2	実験方法	5
2.1	コンクリート接触水系におけるアノード分極試験	5
2.2	緩衝材因子パラメータアノード分極試験	6
3	実験結果と考察	10
3.1	コンクリート接触水系におけるアノード分極試験結果	10
3.2	緩衝材因子パラメータアノード分極試験結果	10
4	おわりに	25
	参考文献	26

1 はじめに

炭素鋼オーバーパックの腐食寿命を評価するうえで、処分環境での炭素鋼の腐食形態を評価することが不可欠である。Figure 1-1 に示すように、炭素鋼の腐食形態は不動態化するか否かで異なる。炭素鋼が不動態化した場合、塩化物イオンなどの不動態皮膜を破壊する作用を有する化学種の存在下では孔食、すきま腐食、応力腐食割れなどの局部腐食を受ける可能性がある[1][2]。一方、炭素鋼が不動態化しない場合には全面腐食が進行し、顕著な腐食の局在化は生じないと考えられる。炭素鋼は一般に天然水環境では不動態化しにくく、全面腐食を受ける。地層処分環境を想定したこれまでの研究では、水溶液中で炭素鋼が容易に不動態化するような条件でも、圧縮ベントナイト中では不動態化しないことが確認されている[3]。このようなことからベントナイトは炭素鋼の不動態化を阻害する作用を有すると考えられる。また、第2次とりまとめでは主に緩衝材の乾燥密度、炭酸塩濃度、pH に対する不動態化条件が検討されている。Figure 1-2、Figure 1-3 に示すように炭素鋼が不動態化するのには緩衝材空隙水の pH が約 9.5 以上、または炭酸塩濃度が 0.5M 以上の場合とされた[2]。また、Figure 1-4 に示すように緩衝材に浸潤後の地下水の pH は低下するため、現時点の緩衝材仕様を想定した乾燥密度 1.6g/cm^3 のベントナイト/ケイ砂混合体中で空隙水 pH が 9.5 に達するのは pH 約 11.5 以上の地下水が浸潤した場合とされた[2]。しかし、この不動態化の臨界 pH の値は低密度の緩衝材中でのデータを含めた概略的な値であり、乾燥密度依存性は詳細に検討されていない。現時点の仕様である 1.6g/cm^3 の条件についても、この空隙水中 pH9.5 付近のデータは少ない。特に軟岩系岩盤における処分では支保工としてコンクリートの使用が想定されており[4]、普通セメントを使用した場合などには地下水の pH が 11.5 以上（空隙水中 pH9.5 以上）に達する可能性がある。第2次とりまとめでは、低アルカリ性セメントを使用すれば不動態化は生じないことが確認されているが、不動態化の臨界 pH に関して高 pH 条件でより詳細な検討が必要である。よって、本研究では乾燥密度 1.6g/cm^3 の緩衝材について実際にコンクリートを接触させた水溶液を用い、従来よりも高い pH 条件における炭素鋼の不動態化条件を検討した。

また、第2次とりまとめでは主に締め固め特性とコロイドフィルトレーション機能の観点から緩衝材のケイ砂混合率と乾燥密度が設定されている[4]。しかし、実際の処分では同一仕様の緩衝材が用いられるとは限らない。オーバーパック耐食性の観点からも緩衝材仕様について検討が必要である。そこで緩衝材の密度とケイ砂混合率をパラメータとして炭素鋼のアノード分極測定を行い、緩衝材因子に対する炭素鋼の不動態化条件を調査した。

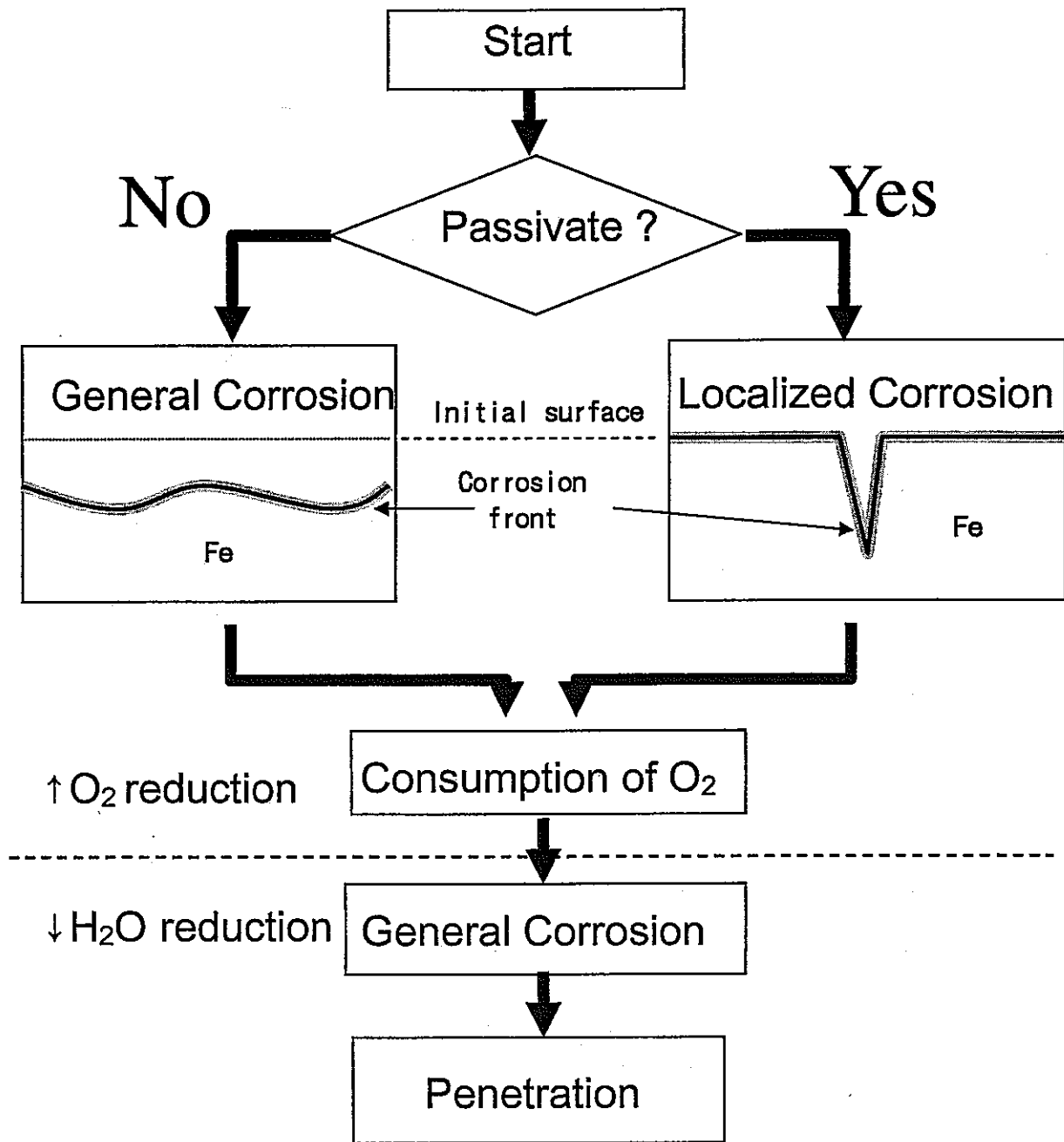


Figure 1-1 Time-series diagram of corrosion behavior of carbon steel overpack

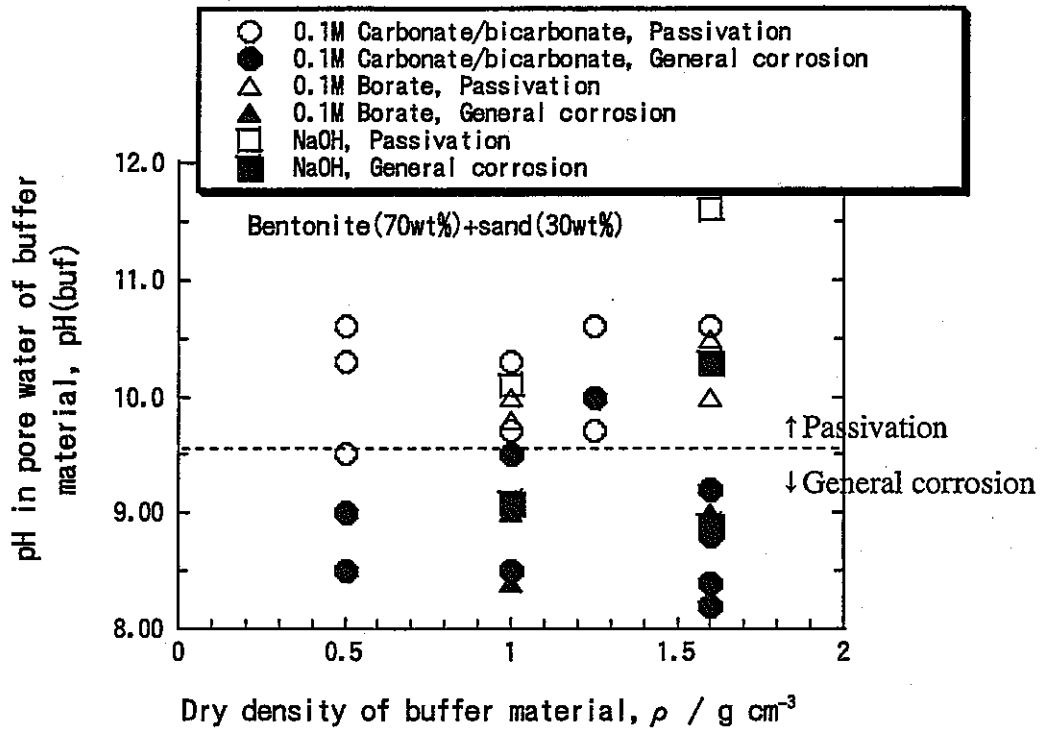


Figure 1-2 Passivation behavior of carbon steel in buffer material saturated with various solutions

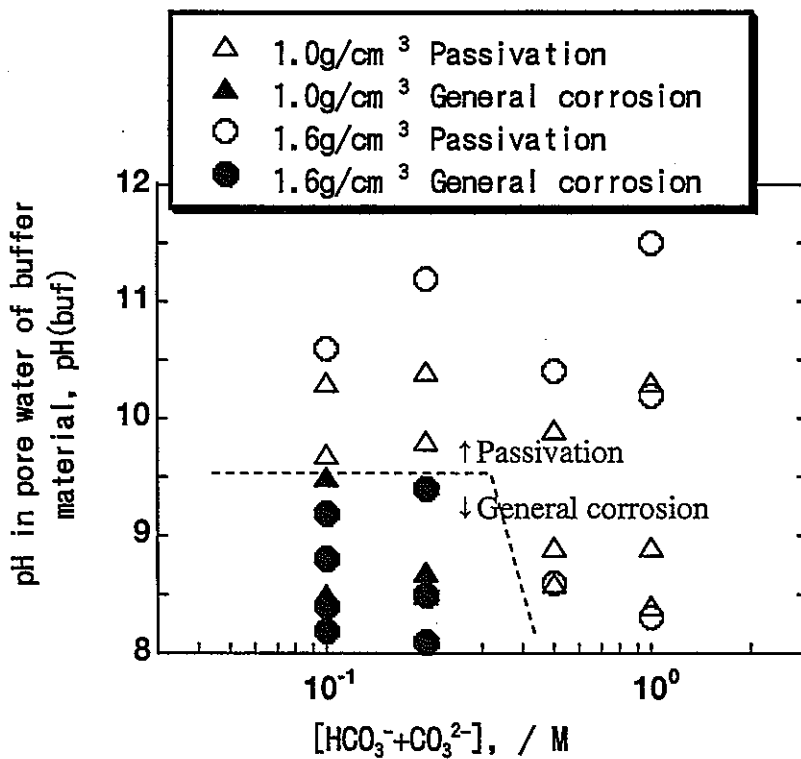


Figure 1-3 Passivation behavior of carbon steel in buffer material having the dry density of 1.0g/cm³ and 1.6g/cm³ with changing the carbonate/bicarbonate concentration

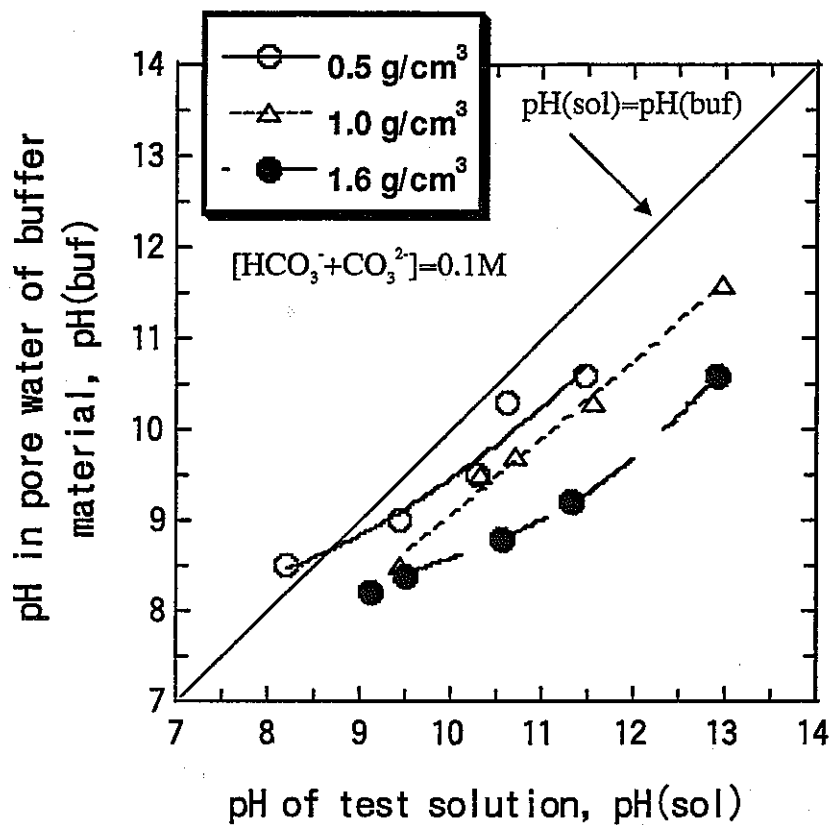


Figure 1-4 Relationship between the pH of test solution and the pH of pore water of buffer material in 0.1M carbonate/bicarbonate solution

2. 実験方法

2.1 コンクリート接触水系におけるアノード分極試験

(1) 試験片およびベントナイト

炭素鋼試験片の材質として溶接構造用圧延鋼材 SM400B (JIS G3160) を用いた。その化学組成を Table 2-1 に示す。試験片は Figure 2-1 に示すように内径 25mm、外径 35mm、厚さ 2mm のドーナツ型のものを用い、チタン製のカラムに充填された緩衝材 (ベントナイトとケイ砂の混合体) 中に埋め込んだ。ベントナイトとして Na 型ベントナイト (クニゲル VI) を用い、ケイ砂を 30wt% 混合した。ケイ砂は 3 号ケイ砂 (愛知県瀬戸市産) と 5 号ケイ砂 (西豪州産) を 1:1 の重量比で混合したものを用いた。なお、比較のため緩衝材を用いず、溶液単独系での試験も行った。

(2) 試験溶液およびセメント

試験溶液として蒸留水、0.1MNaHCO₃ 水溶液、0.1MNa₂CO₃ 水溶液を用いた。セメントは普通ポルトランドセメントおよび、低アルカリ性セメントを用いた。普通ポルトランドセメント (以下、「OPC」と記す) については、水セメント比 50%にて水と混合し、28 日間養生してセメントペーストを作成した。低アルカリ性セメントとしてフライアッシュ高含シリカフェームセメント (普通セメント、フライアッシュ、シリカフェームの混合比 4:4:2、以下、「HFSC」と記す) を用い、水セメント比 45%にて水と混合し、28 日間養生してセメントペーストを作成した。それぞれのセメントペーストを粒度 1mm 以下に粉碎し、試験溶液と液固比 100 で混合させ、約 10 日間静置した。実験はこの上澄みを用いて行った。水/セメント反応試験では数 10 時間程度で浸出液の pH、Ca 濃度が一定になることが確認されており [5]、本試験での浸出期間は十分と考えられる。本試験で用いた上澄み溶液中の主な化学成分の分析値と pH を Table 2-2 に示す。陰イオン (炭酸/炭酸水素イオンを除く) はイオンクロマトグラフィーで、陽イオンは ICP 発光分析法で分析した。炭酸/炭酸水素イオンについては TOC 計により総炭素量と有機炭素量を測定し、その差を求めることにより算出した。温度は 353K (80℃) とした。ただし、蒸留水系については 323K (50℃) でも実施した。試験条件を Table 2-3 に示す。

(3) 実験手順

水溶液単独 (ベントナイトなし) の試験については、(2) で作成した水溶液を気相部酸素濃度 1ppm 以下の窒素雰囲気グローブボックスに搬入し、ボックス内のガスを吹き込むことにより脱気した。室温での pH を測定後、溶液を所定温度に加熱し、加熱後の pH を測定したのち、自然電位から走査速度 20mV/min にてアノード分極した。

ベントナイト中の試験については、(2) で作成した水溶液を同様の窒素雰囲気グローブボックス中で脱気し、(1) で作成したカラムを真空引き、窒素置換したのち 2 週間以上試験溶液に浸漬させてベントナイト空隙を試験溶液で満たした。次に試験溶液とカラムを電解セルに入れ、pH を測定後、所定温度に加熱した。次に、自然電位にて 10kHz または 1kHz にて交流インピーダンスを測定し、液抵抗を求めたのち、自然電位から走査速度 20mV/min でアノード分極した。試験終了後は室温まで冷却後、カラムを解体し、緩衝材空隙水の pH を pH 試験紙にて次の手順で測定した。カラムの蓋を外し、フィルタを介して溶液と接していた最外表面の緩衝材を削り、その上にテフロン布を敷き、pH 試験紙を置いた。さらにテフロン布で覆い、その上から油圧式のプレス機により圧力を加えた。3 分間程度放置し、空隙水を pH 試験紙にしみ出させ、試験紙の色より pH を判定した。アノード分極曲線については液抵抗補正を行った。

2.2 緩衝材因子パラメータアノード分極試験

(1) 試験片

試験片の化学組成、形状等については、2.1の試験と同様である。

(2) 試験溶液

試験溶液として、炭素鋼が容易に不動態化する溶液である炭酸塩を含む水溶液とし（炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウムで調製）、その濃度は日本における地下水中の濃度の最大レベルである 0.1M とした[6]。pH は日本における地下水で最も高いレベルである約 10 となるように[6] 炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合比により調整した。この溶液と OPC および HFSC をそれぞれ液固比 100 で 10 日間接触させた上澄み溶液を用いた試験も行った。試験温度は処分開始初期の比較的高い温度を想定し、353K(80℃)とした。

(3) 試験条件

試験条件を Table 2-4 に示す。ベントナイトとして (株)クニミネ工業製の Na 型ベントナイト、クニゲル VI を使い、ケイ砂を 0、10、30、50、70wt% 混合した。ケイ砂は 3 号ケイ砂 (愛知県瀬戸市産) と 5 号ケイ砂 (西豪州産) を 1:1 の重量比で混合したものを用いた。3 号ケイ砂のみ、または 5 号ケイ砂のみ加えた試験も行った。緩衝材の乾燥密度は 0.5、1.0、1.6、2.0g/cm³ とした。

(4) 試験手順

試験溶液を窒素雰囲気グローブボックス中で 2 時間以上脱気し、試験片とベントナイトの充填されたカラムを真空引き、窒素置換 (3 回以上) したのちグローブボックス内で 2 週間以上試験溶液に浸漬させてベントナイト空隙を試験溶液で満たした。次に試験溶液とカラムを電解セルに入れ、溶液の pH を測定したのち、所定温度に加熱した。次に自然電位にて 10kHz または 1kHz にて交流インピーダンスを測定し、液抵抗を求めたのち、自然電位から走査速度 20mV/min にてアノード分極した。試験終了後はカラムを解体し、ベントナイト空隙水の pH を 2.1 と同様の方法で pH 試験紙にて測定した。アノード分極曲線は液抵抗補正を行った。

Table 2-1 Chemical composition of carbon steel specimen (wt%)

C	Si	Mn	P	S
0.13	0.19	0.69	0.011	0.007

Table 2-2 The pH and the concentration of chemical species in water contacted with cement paste powder for 10 days (unit of concentration : mM)

Solution	Concrete	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na	K	Ca	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻
Distilled water	OPC	12.6	0.0141	0.114	0.870	0.664	6.49	0.108
0.1M NaHCO ₃	OPC	10.8	0.141	0.260	100	0.235	0.0374	91.7
0.1M Na ₂ CO ₃	OPC	13.0	0.141	0.177	200	0.253	0.0125	91.7
Distilled water	HFSC	10.9	0.0141	0.323	0.0783	0.0358	0.299	0.267
0.1M NaHCO ₃	HFSC	9.7	0.141	0.573	100	0.166	0.0424	91.7
0.1M Na ₂ CO ₃	HFSC	11.7	0.141	0.354	200	0.128	0.0674	100

Table 2-3 Experimental condition of anodic polarization measurement of carbon steel in water contacted with OPC and HFSC

Solution	Concrete	Temperature (K)	Dry density of buffer material (g/cm ³)
Distilled water	OPC	353	0
Distilled water	OPC	353	1.6
Distilled water	OPC	323	0
Distilled water	OPC	323	1.6
0.1M NaHCO ₃	OPC	353	0
0.1M NaHCO ₃	OPC	353	1.6
0.1M Na ₂ CO ₃	OPC	353	0
0.1M Na ₂ CO ₃	OPC	353	1.6
Distilled water	HFSC	353	0
Distilled water	HFSC	353	1.6
Distilled water	HFSC	323	0
Distilled water	HFSC	323	1.6
0.1M NaHCO ₃	HFSC	353	0
0.1M NaHCO ₃	HFSC	353	1.6
0.1M Na ₂ CO ₃	HFSC	353	0
0.1M Na ₂ CO ₃	HFSC	353	1.6

Table 2-4 A list of experimental condition of anodic polarization measurement of carbon steel in buffer material with changing the dry density of buffer material and the sand mixing ratio

Dry density of buffer material (g/cm ³)	Sand mixing ratio (%)	Sand No.3 : No.5
0.5	0	1:1
	10	1:1
	30	1:1
	50	1:1
	70	1:1
	100	1:1
1.0	0	1:1
	10	1:1
	30	1:1
	50	1:1
	70	1:1
	100	1:1
1.6	0	1:1
	10	1:1
	30	0:1
		1:1
		1:0
	50	1:1
	70	1:1
100	1:1	
2.0	0	1:1
	10	1:1
	30	1:1
	50	1:1
	70	1:1
	100	1:1

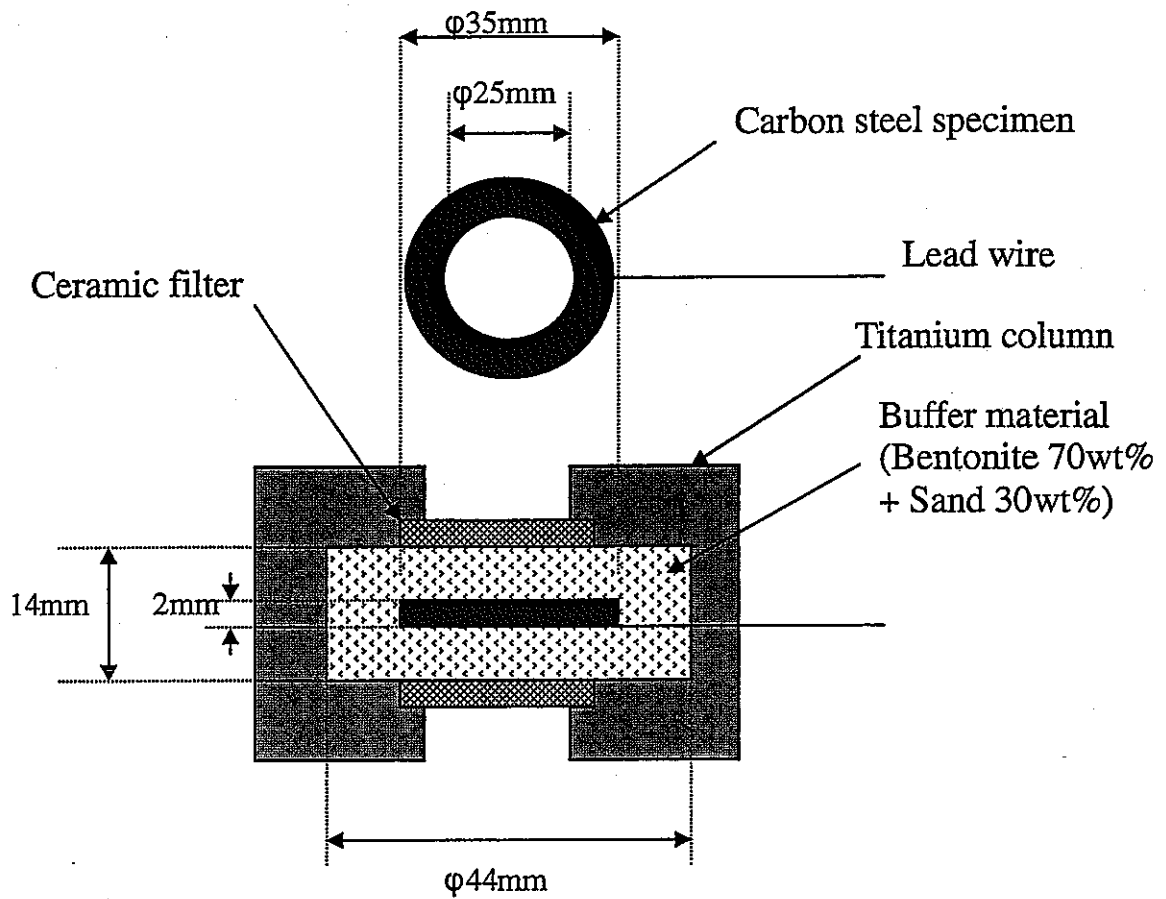


Figure 2-1 Schematic appearance of the carbon steel specimen and the test column used in anodic polarization measurement in buffer material

3 実験結果と考察

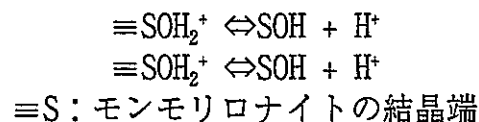
3.1 コンクリート接触水系におけるアノード分極試験結果

(1) アノード分極試験結果

コンクリート接触水系における炭素鋼のアノード分極曲線を Figure 3-1~3-6 に示す。水溶液中の試験では、すべての条件で炭素鋼は不動態化した。一方、緩衝材中の試験においては、試験溶液、セメントの種類に関わりなくすべての条件で不動態化に伴う電流密度の低下は観察されなかった。Figure 3-5 に示す結果では、ごくわずかに不動態化の兆候と思われる電流増加の停滞が見られるがほぼ全面腐食の挙動である。

(2) 試験溶液の pH と空隙水 pH の関係

各試験溶液条件における pH、不動態化の有無を Table 3-1 にまとめた。表には比較のため以前行った試験データ[2]のうち、炭酸塩濃度 0.1M 以下のデータも記載した。温度 353K で分極測定を行った結果について、試験溶液 pH (pH(buf)) とベントナイト空隙水 pH (pH(sol)) の関係を Figure 3-7 に示す。なお、図中の pH は室温で測定された値である。図には以前の研究[2]において本試験と同じベントナイト乾燥密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ の条件で取得されたデータも記載した。ただし、0.1M ホウ酸塩溶液を用いた試験結果は本試験条件や処分環境から大きく逸脱しているため[6][7]、除外した。空隙水の pH は試験溶液の pH よりも低くなる傾向がみられた。これらの実験結果より、空隙水の pH が約 10.5 以上で不動態化しうると考えられる。Figure 3-7 より、空隙水の pH が 10.5 以上に達するのは外部から浸潤する溶液の pH が約 13 以上の場合である。実際の処分環境において Na、K を含む可溶性塩によって pH が高い (約 13.5) 状態のセメント細孔水がそのまま緩衝材に押し出される形で浸潤した場合には炭素鋼は不動態化しうると考えられる。しかし、セメントの細孔水が地下水で希釈された状態で緩衝材に浸潤した場合や Na、K を含む可溶性塩が十分流出して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に pH が支配された水が緩衝材に浸潤した場合など、pH 約 13 以下の水が緩衝材に浸潤した場合には炭素鋼は不動態化しないと考えられる。圧縮された緩衝材へ浸潤後に溶液の pH が低下することは小田ほか[8]によっても確認されているほか、モデル計算でも示されている[9]。この pH 低下は以下に示すようにベントナイトの主成分であるモンモリロナイトの結晶端における OH 基からのプロトンの脱離によるものとされており[9]、固液比が大きいほど (密度が高いほど) その効果は大きいと考えられる。



なお、小田ほか[8]によると、空隙水の pH は経時的に緩衝材外側の溶液の pH に近づく。実際の緩衝材中でも長期的には溶出成分の拡散により空隙水の pH が外側の水の pH に近づくことが考えられる。しかし、炭素鋼オーバーパックが不動態化し、局部腐食が進展しうるのは緩衝材が飽和に至るまでの期間である[10]。不飽和の期間において、オーバーパック表面近傍の緩衝材の溶出成分が外側に流出して pH の上昇をもたらすことは考えにくい。また、前述のとおり不飽和緩衝材では固液比が大きく飽和時よりも pH は低いと考えられる。本実験は飽和した緩衝材を用いてアノード分極測定を行っており、pH 条件に関しては、より保守側の評価になっていると考えられる。

3.2 緩衝材因子パラメータアノード分極試験結果

(1) アノード分極曲線測定結果

各乾燥密度条件における炭素鋼のアノード分極曲線を Figure 3-8～3-12 に示す。また、各試験条件における pH および不動態化の有無を Table 3-2 にまとめた。乾燥密度 0.5g/cm^3 の場合、ケイ砂を混合しない場合には不動態化の兆候と思われる電流値の停滞が -700mV vs. SCE 付近で認められ、ケイ砂混合率 10%以上で明らかに不動態化と思われる電流値の減少が認められた。乾燥密度 1.0g/cm^3 の場合、ケイ砂混合率 10%までは不動態化の兆候は認められず、 -500mV vs. SCE 付近まで電位とともに電流が単調に増加した。ケイ砂を 30%混合すると、不動態化の兆候と思われる電流値の停滞が認められ、ケイ砂混合率 50%以上で明らかに不動態化と思われる電流値の減少が認められた。乾燥密度 1.6g/cm^3 の場合には、ケイ砂混合率 50%までは不動態化の兆候は認められなかったが、70%混合すると、不動態化の兆候と思われる電流値の停滞が認められ、ケイ砂混合率 100% では明らかに不動態化した。乾燥密度 1.6g/cm^3 については、ケイ砂として 3号ケイ砂のみ用いた場合と、5号ケイ砂のみ用いた場合についても実験を行ったが、分極曲線に違いは認められなかった。乾燥密度 2.0g/cm^3 の場合には、ケイ砂混合率 100%の場合にのみ不動態化した。このように、ベントナイトの密度、含有量が大きいほど不動態化が抑制された。従来からベントナイトには炭素鋼の不動態化を阻害する効果が確認されているが[2][3]、本試験でも従来と同様の結果であった。ベントナイトによる炭素鋼の不動態化の阻害効果の要因として、ベントナイトの化学的性質によるものと、ベントナイト粒子の接触による物理的要因が可能性として挙げられる。しかし、乾燥密度 2.0g/cm^3 と強く圧縮された状態であっても、ケイ砂 100%の場合には炭素鋼は不動態化していることから、粒子が接触しているという物理的な要因による効果は小さいと考えられる。よって、ベントナイトの化学的な作用が炭素鋼の不動態化を阻害する主要因と考えられる。炭素鋼の不動態化を阻害する化学的な作用として、空隙水中における炭酸塩濃度の低下や硫酸イオン、塩化物イオンなど不動態化を阻害する不純物成分の影響などが考えられる。大場ほか[11]は硫酸イオンと炭酸水素イオンを含む模擬ベントナイト接触水中で炭素鋼は不動態化しにくいとしている。炭酸塩は炭素鋼の不動態化を促進する化学種であるから[1]、硫酸イオンにより不動態化が阻害されていると考えられる。また、ベントナイト中では水の特性が自由水や希薄溶液とは異なり、一部は氷のようにベントナイトに束縛された状態で存在することが確認されている[12]。よって溶存化学種の存在形態やその不動態化への影響も水溶液中とは異なっている可能性がある。今後、緩衝材中における炭素鋼の腐食形態に関する信頼性をより向上させるためには緩衝材による不動態化阻害の機構を検討する必要がある。

(2) 炭素鋼の不動態化条件

アノード分極測定結果に基づいて乾燥密度とケイ砂混合率に対する炭素鋼の不動態化条件を Figure 3-13 に示した。明らかに不動態化したものを○、わずかに不動態化の兆候が認められたものを▲、不動態化しなかったものを●で示した。この図に示すように、乾燥密度が高く、ケイ砂混合率が小さいほど不動態化しにくいことがわかる。図中の線より上部が不動態化する領域、下部が全面腐食の領域と判断できる。この全面腐食／不動態化の条件を Figure 3-14 に示すように第2次とりまとめの緩衝材仕様の設定において検討されたコロイドフィルトレーション機能を満足する条件[13]および締め固めの可能な条件[14][15]と比較した。炭素鋼が不動態化しない領域はコロイドフィルトレーション機能を満足する条件よりもやや厳しいものの、現時点で機械成型加工が可能な領域と現地締め固めが可能な領域の範囲にあることが確認された。また、現時点の緩衝材仕様（乾燥密度 1.6g/cm^3 、ケイ砂混合率 30%）[4]は十分に裕度をもって全面腐食の領域にあることが確認された。ただし、この領域は炭酸塩濃度 0.1M 、pH 約 10、 353K の水溶液に対するものであり、地下水の化学組成、コンクリート支保工の有無や支保工の材料、使用するベントナイ

トの種類などにより変化しうるため、将来的には実際の処分の条件に合わせて確認が必要である。

次に、ケイ砂混合率 30%の条件について、本試験結果とコンクリート接触水中での試験結果を Figure 1-2 に追加し、緩衝材空隙水の pH と緩衝材の乾燥密度に対する不動態化条件を再検討した。その結果を Figure 3-15 に示す。ここでも 0.1M ホウ酸塩水溶液中での結果は処分環境から大きく逸脱しているため[6][7]除外した。Figure 1-2 ではホウ酸塩水溶液中での結果を含めて緩衝材の乾燥密度に関わらず、空隙水の pH が約 9.5 以上で炭素鋼が不動態化しうるとしてきたが、処分環境で想定される範囲に条件を絞り、本試験結果を加えると、乾燥密度が高いほど不動態化に必要な pH は高くなる傾向が認められた。前述のとおり、乾燥密度 1.6g/cm^3 の緩衝材では空隙水の pH が約 10.5 以上で不動態化しうると考えられる。

Table 3-1 A list of experimental result of anodic polarization measurements of carbon steel in buffer material saturated with water contacted with OPC and HFSC

Solution	Concrete	Temp. (K)	pH at room temperature		○: Passivation ●: General corrosion
			Test solution, pH(sol)	Pore water of buffer material, pH(buf)	
Results of this study					
Distilled water	OPC	353	12.6	9.7	●
Distilled water	OPC	323	12.6	9.0	●
0.1M NaHCO ₃	OPC	353	10.8	8.6	●
0.1M Na ₂ CO ₃	OPC	353	13.0	10.6	●
Distilled water	HFSC	353	10.9	8.6	●
Distilled water	HFSC	323	10.8	8.4	●
0.1M NaHCO ₃	HFSC	353	9.7	8.6	●
0.1M Na ₂ CO ₃	HFSC	353	11.7	10.0	●
Results of previous study [2]					
0.1M NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	-	353	9.1	8.2	●
0.1M NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	-	353	9.5	8.4	●
0.1M NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	-	353	10.6	8.8	●
0.1M NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	-	353	11.3	9.2	●
0.1M NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	-	353	12.9	10.6	○
NaOH	-	353	11.6	8.9	●
NaOH	-	353	13.0	10.3	●
NaOH	-	353	13.2	11.6	○
0.1M NaOH+0.1M KOH+0.002M Ca(OH) ₂	(Simulated pore water of OPC)	353	13.4	12.5	○
Distilled water	HFSC	353	10.9	8.0	●

Table 3-2 A list of experimental results of anodic polarization measurement of carbon steel in buffer material with changing the dry density of buffer material and the sand mixing ratio

Dry density (g/cm ³)	Sand mixing ratio (%)	N0.3 : N0.5	pH at room temperature		○: Passivation ●: General corrosion ▲: Transient of passivation and general corrosion
			Test solution, pH(sol)	Pore water of buffer material, pH(buf)	
0.5	0	-	10.61	8.8	▲
	10	1 : 1	10.44	9.4	○
	30	1 : 1	10.52	9.7	○
	50	1 : 1	10.14	9.7	○
	70	1 : 1	10.16	9.7	○
	100	1 : 1	10.44	10.0	○
1.0	0	-	10.19	9.2	●
	10	1 : 1	10.60	9.7	●
	30	1 : 1	10.10	9.0	▲
	50	1 : 1	10.65	9.7	○
	70	1 : 1	10.65	9.2	○
	100	1 : 1	10.14	10.0	○
1.6	0	-	10.50	9.0	●
	10	1 : 1	10.42	8.8	●
	30	1 : 0	10.44	8.6	●
		1 : 1	10.28	8.8	●
		0 : 1	10.28	8.8	●
	50	1 : 1	10.53	9.0	●
	70	1 : 1	10.26	9.2	▲
	100	1 : 1	10.57	10.0	○
2.0	0	-	10.49	8.8	●
	10	1 : 1	10.42	9.0	●
	30	1 : 1	10.42	8.8	●
	50	1 : 1	10.45	10.0	●
	70	1 : 1	10.54	10.0	●
	100	1 : 1	10.46	10.0	○

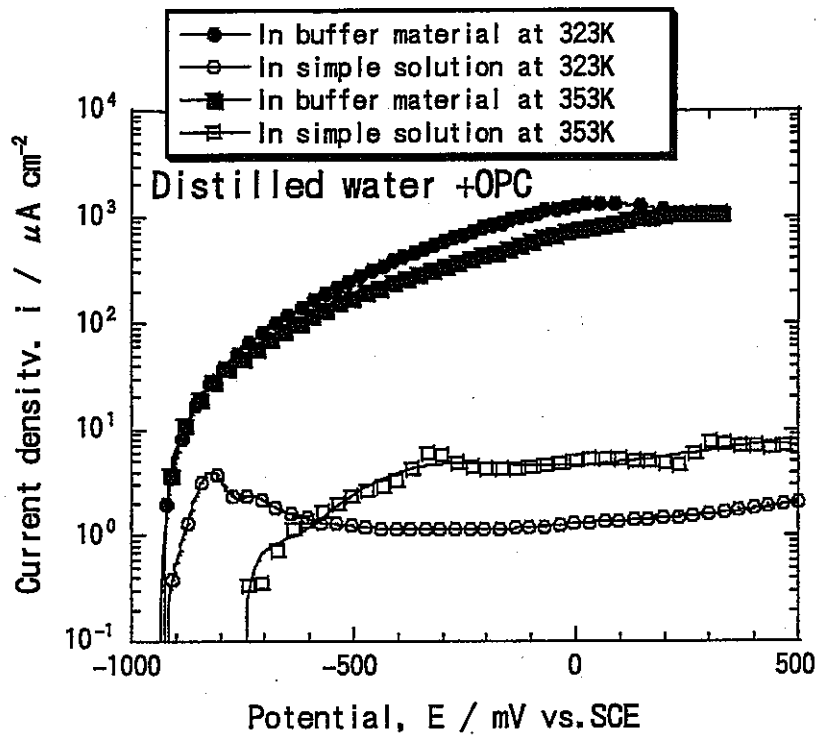


Figure 3-1 Anodic polarization curves of carbon steel in simple solution (distilled water + OPC) and in buffer material

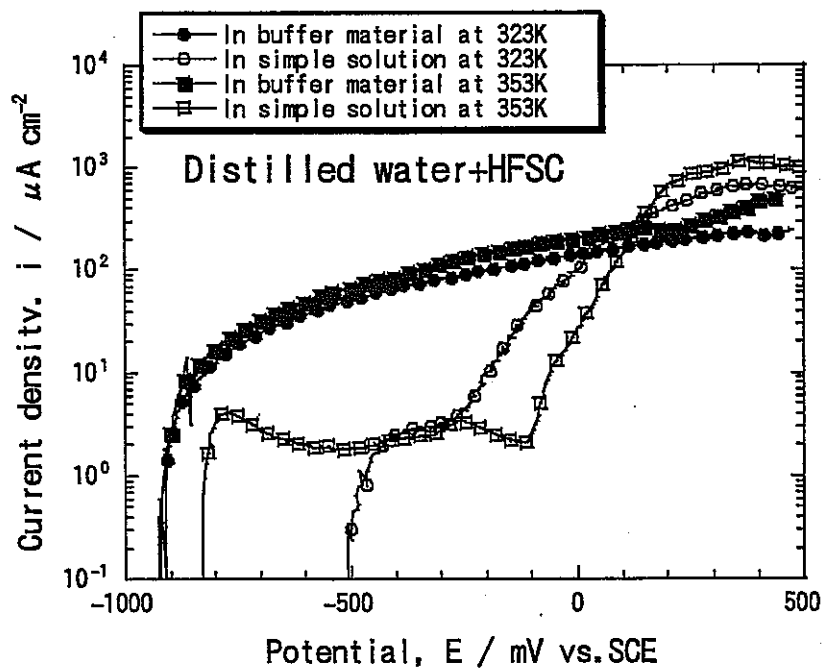


Figure 3-2 Anodic polarization curves of carbon steel in simple solution (distilled water + HFSC) and in buffer material

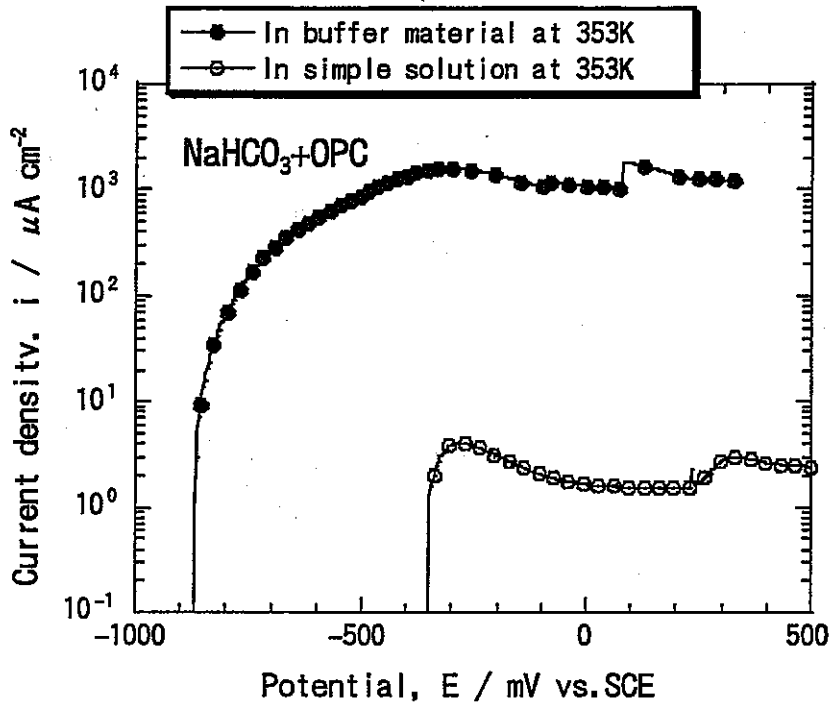


Figure 3-3 Anodic polarization curves of carbon steel in simple solution (0.1M NaHCO₃ + OPC) and in buffer material

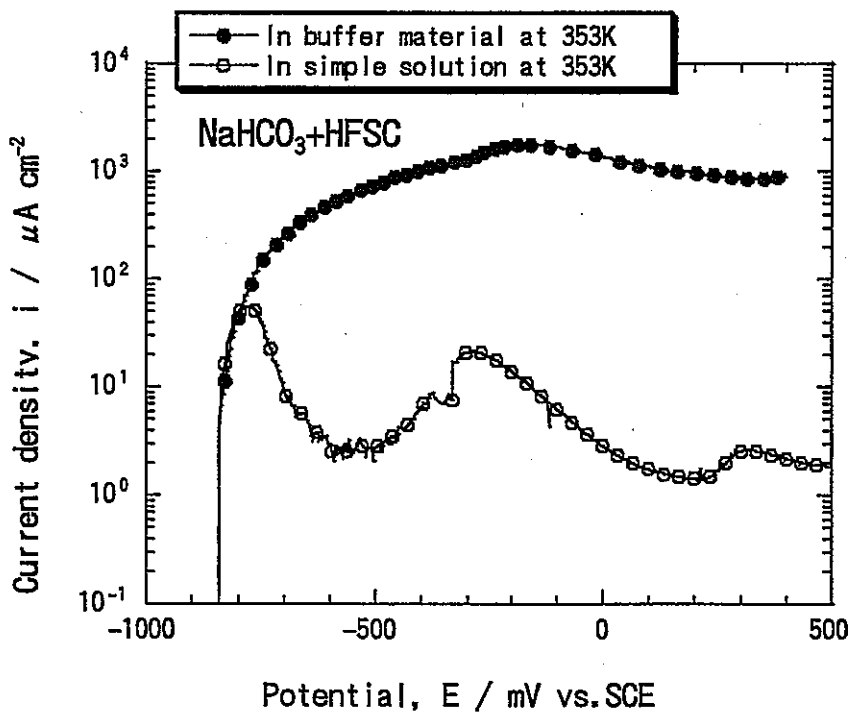


Figure 3-4 Anodic polarization curves of carbon steel in simple solution (0.1M NaHCO₃ + HFSC) and in buffer material

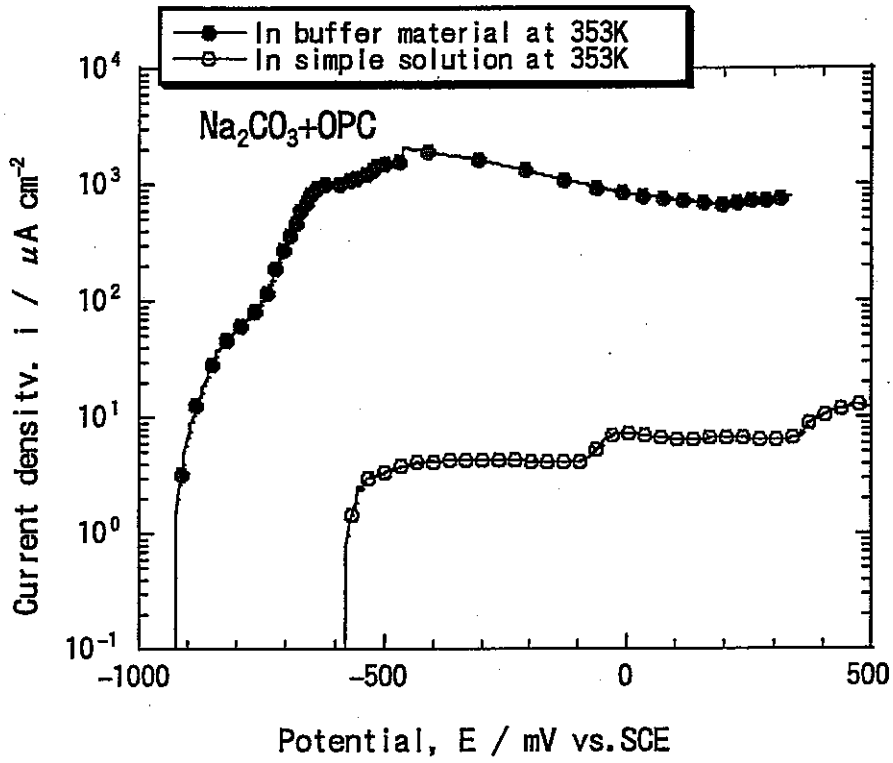


Figure 3-5 Anodic polarization curves of carbon steel in simple solution (0.1M Na₂CO₃ + OPC) and in buffer material

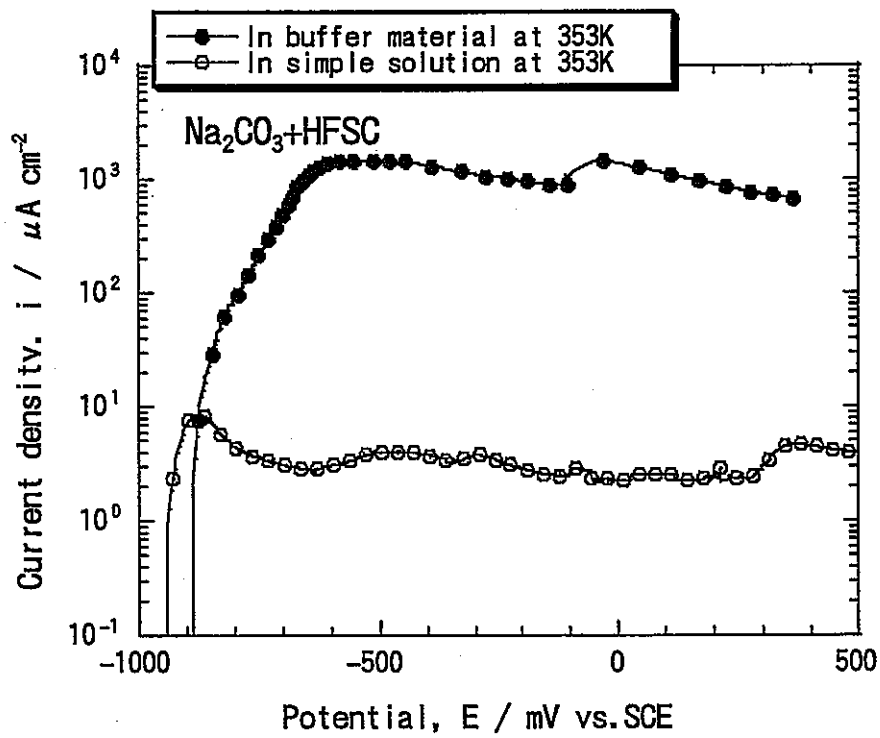


Figure 3-6 Anodic polarization curves of carbon steel in simple solution (0.1M Na₂CO₃ +HFSC) and in buffer material

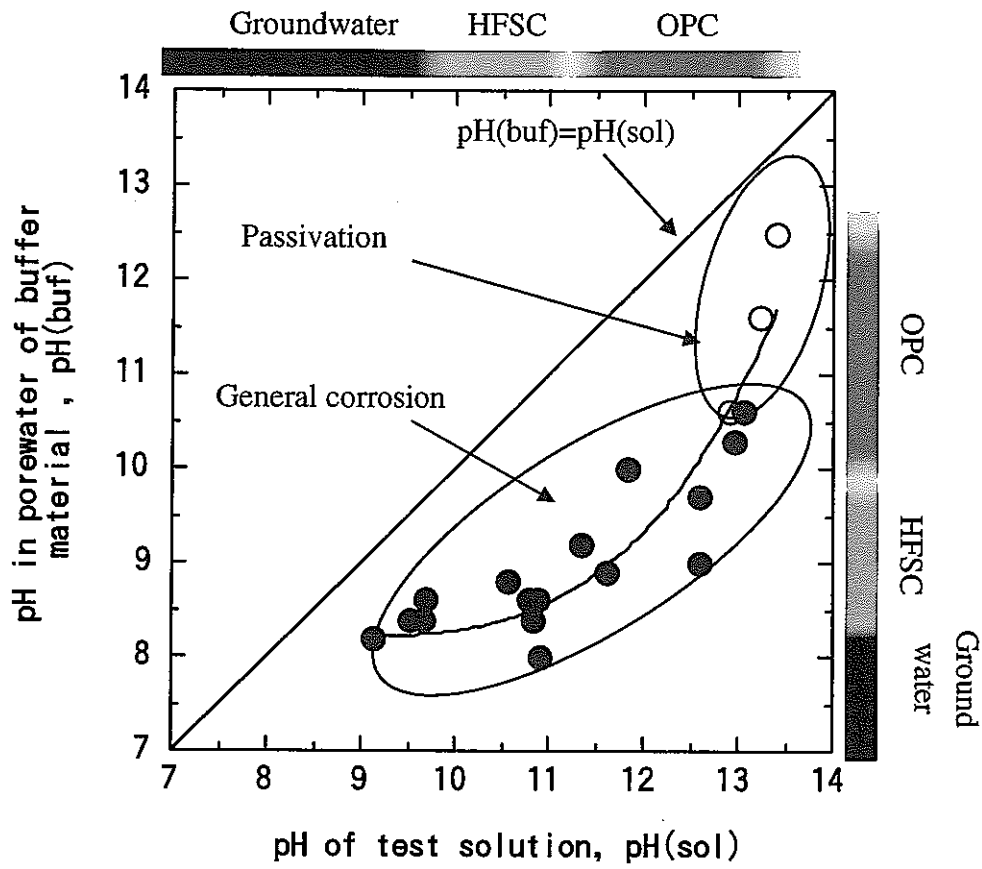


Figure 3-7 Passivation behavior of carbon steel in buffer material and the relationship between the pH of test solution and those in pore water of buffer material.

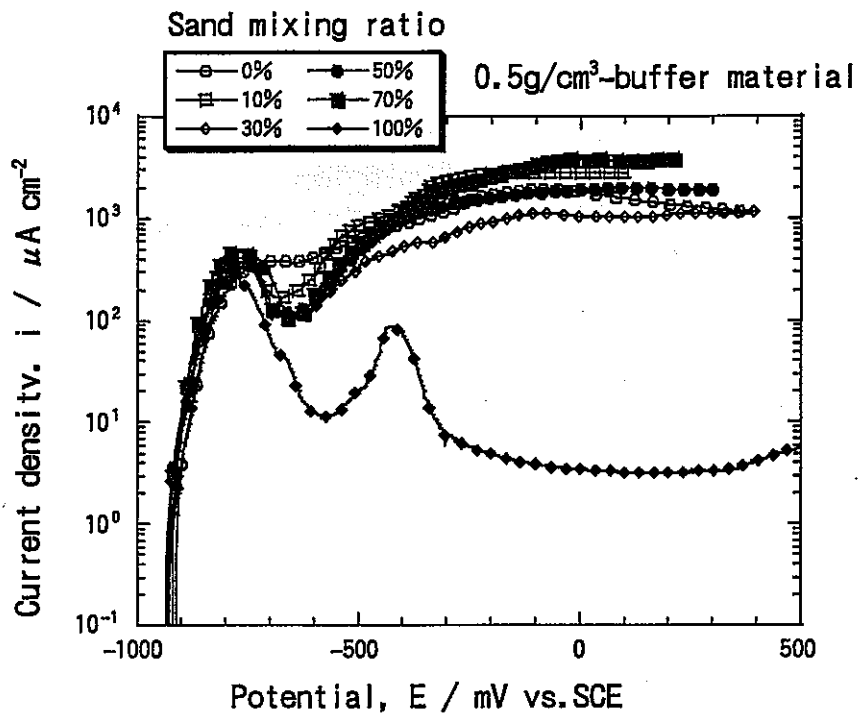


Figure 3-8 Anodic polarization curves of carbon steel in 0.5g/cm³-buffer material with changing the sand mixing ratio.

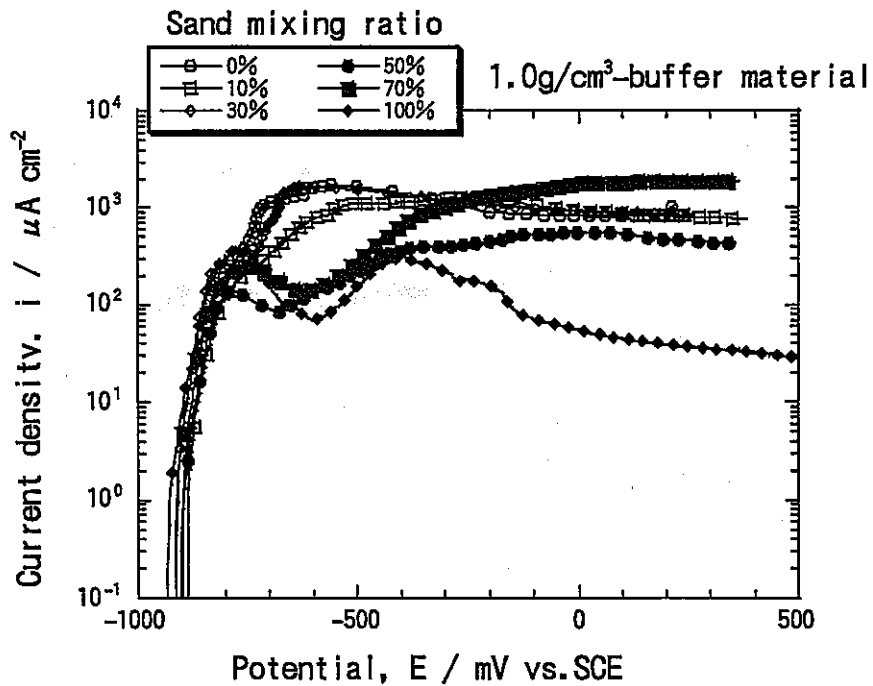


Figure 3-9 Anodic polarization curves of carbon steel in 1.0g/cm³-buffer material with changing the sand mixing ratio.

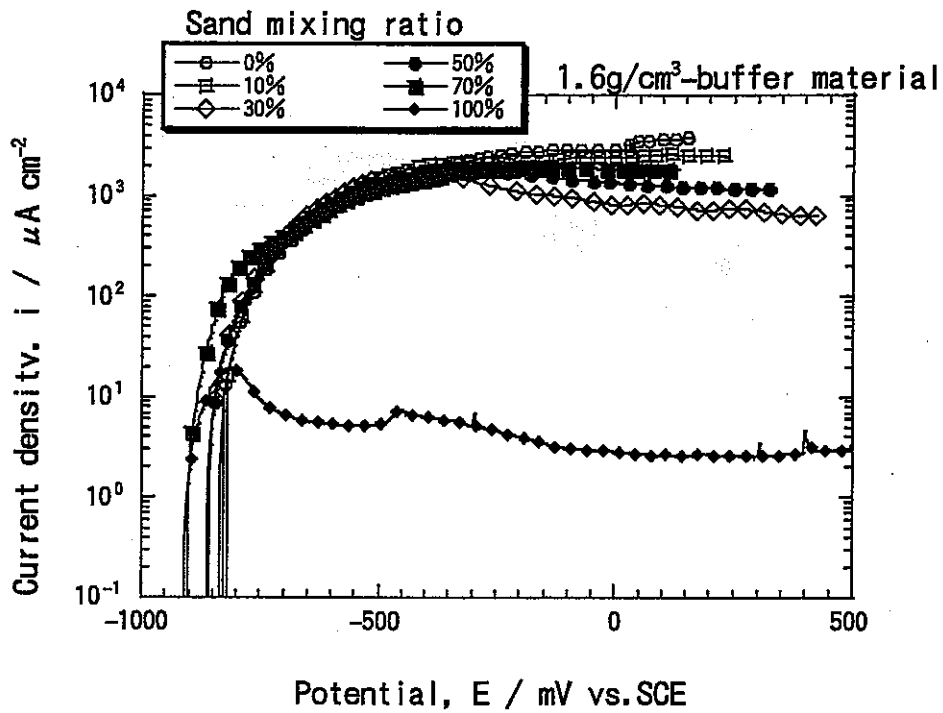


Figure 3-10 Anodic polarization curves of carbon steel in 1.6g/cm^3 -buffer material with changing the sand mixing ratio.

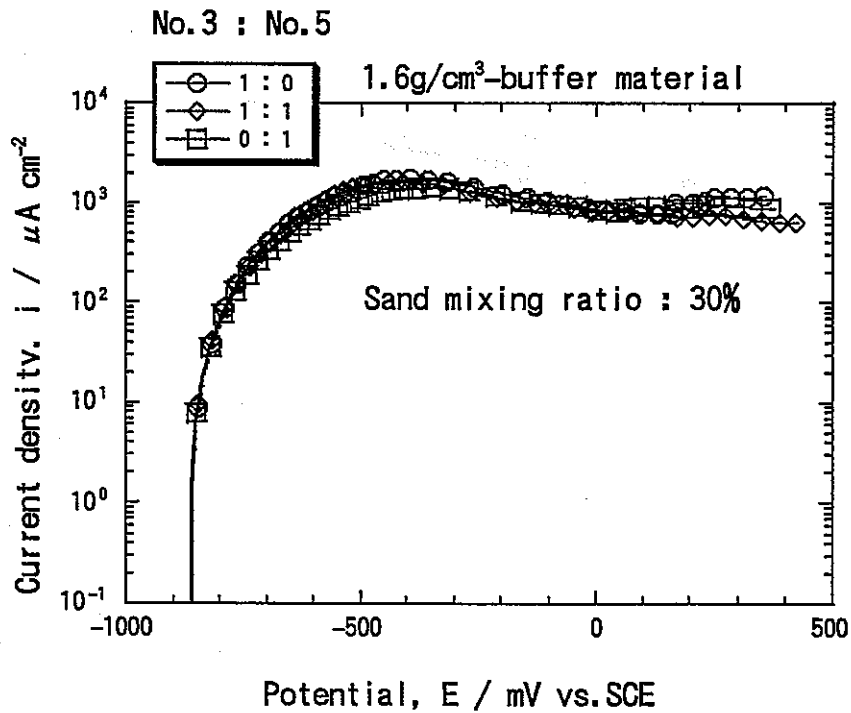


Figure 3-11 Anodic polarization curves of carbon steel in 1.6g/cm^3 -buffer material with changing the mixing ratio of No.3-sand and No.5 sand

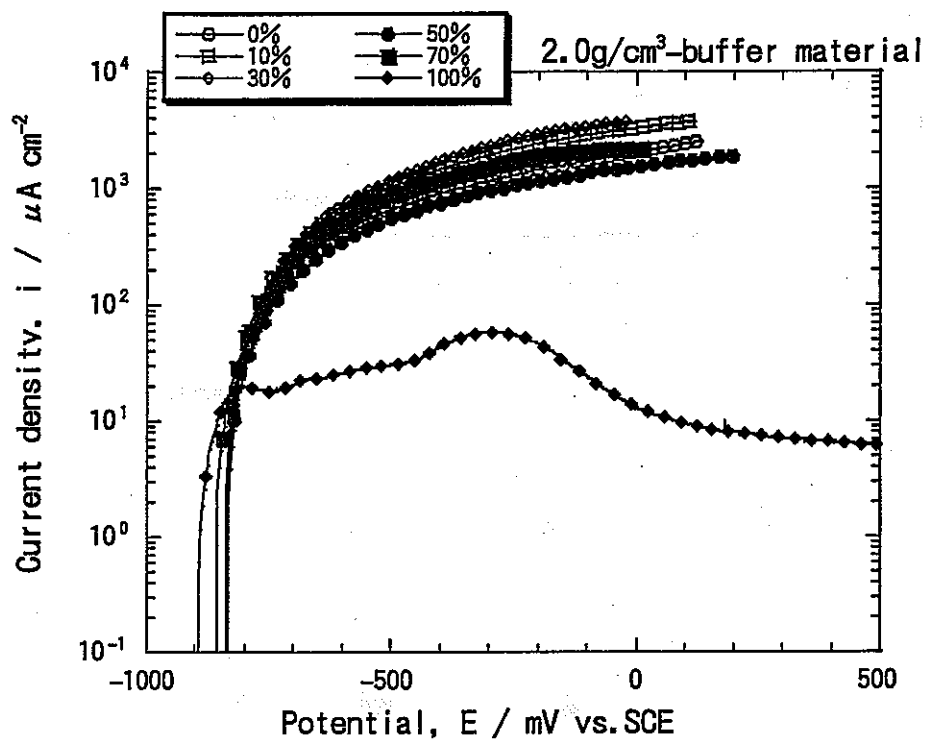


Figure 3-12 Anodic polarization curves of carbon steel in 2.0g/cm³-buffer material with changing the sand mixing ratio.

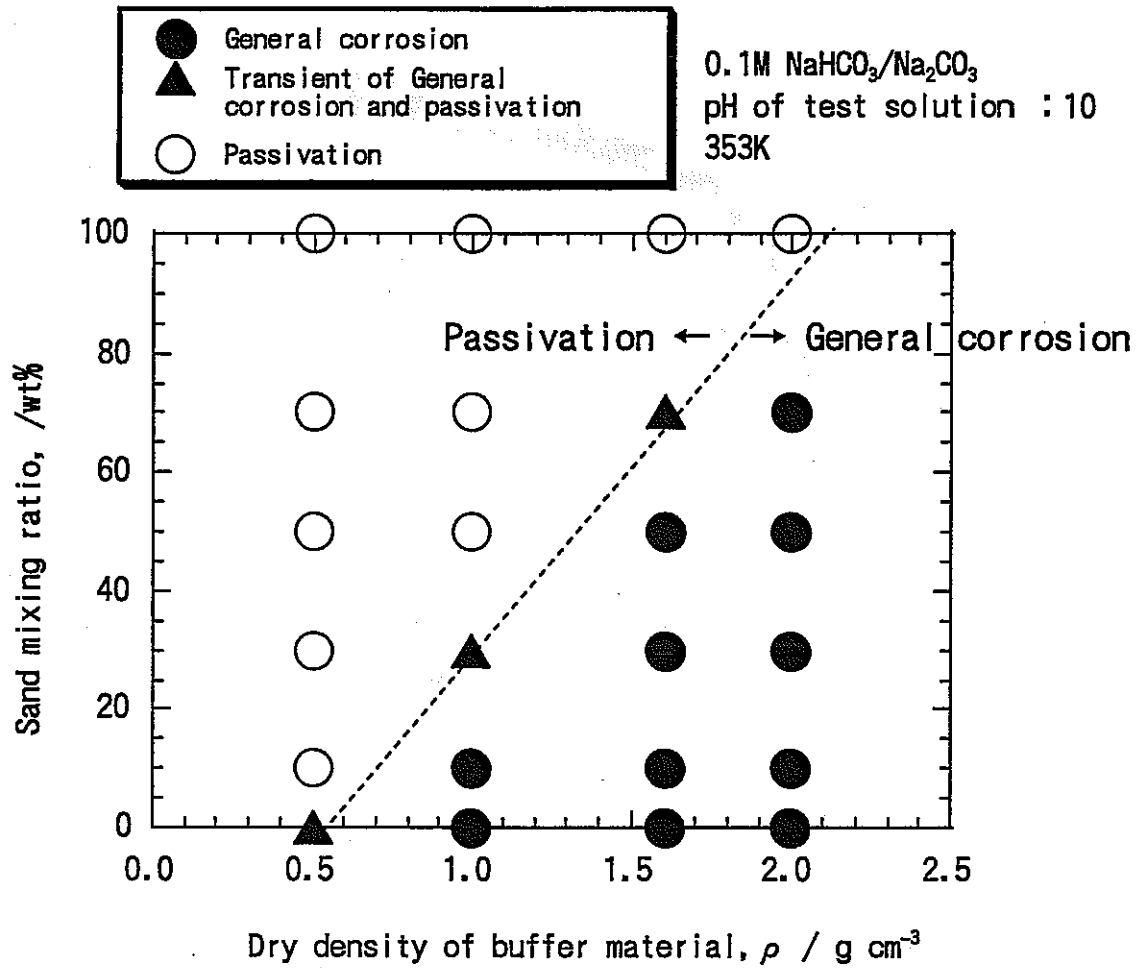


Figure 3-13 Passivation behavior of carbon steel in buffer material with various dry density and sand mixing ratio.

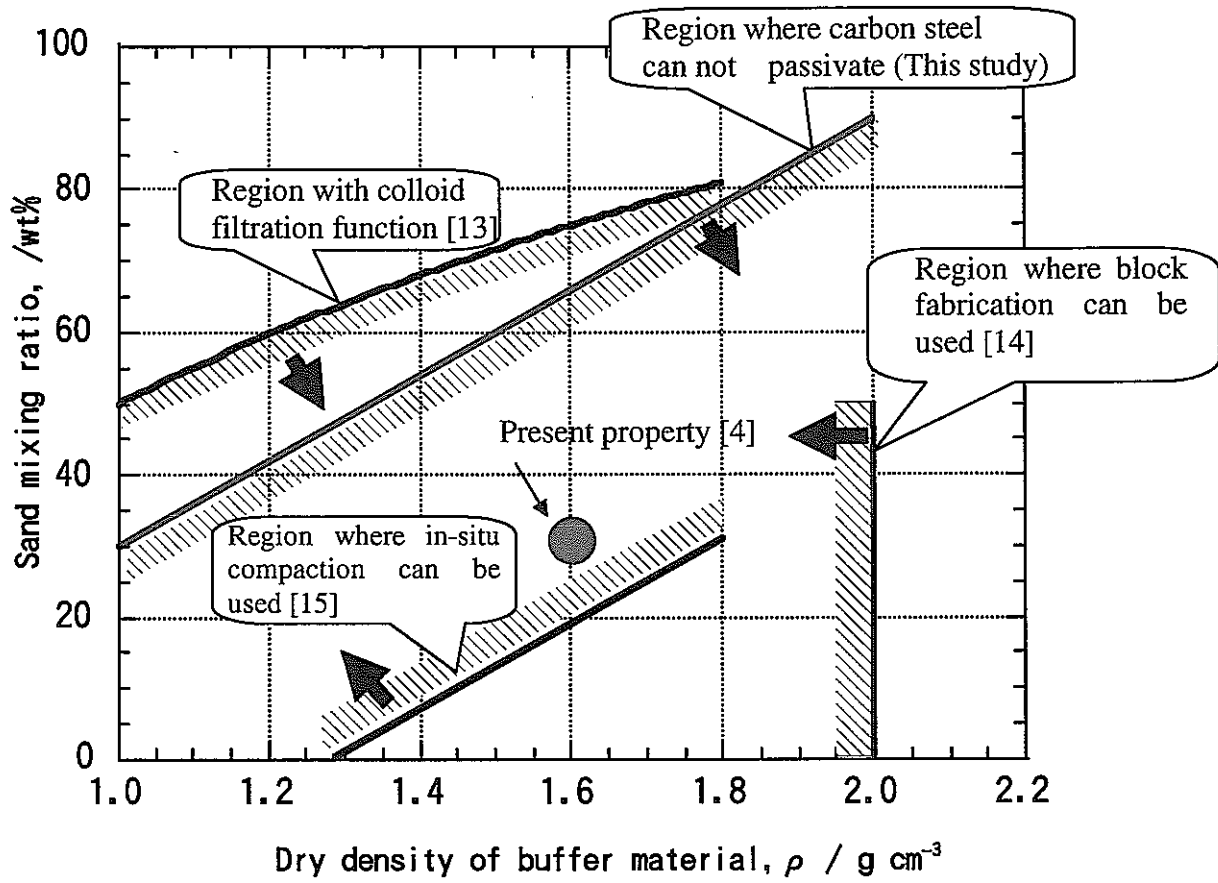


Figure 3-14 Relationship between dry density and sand mixing ratio for satisfying the design requirements.

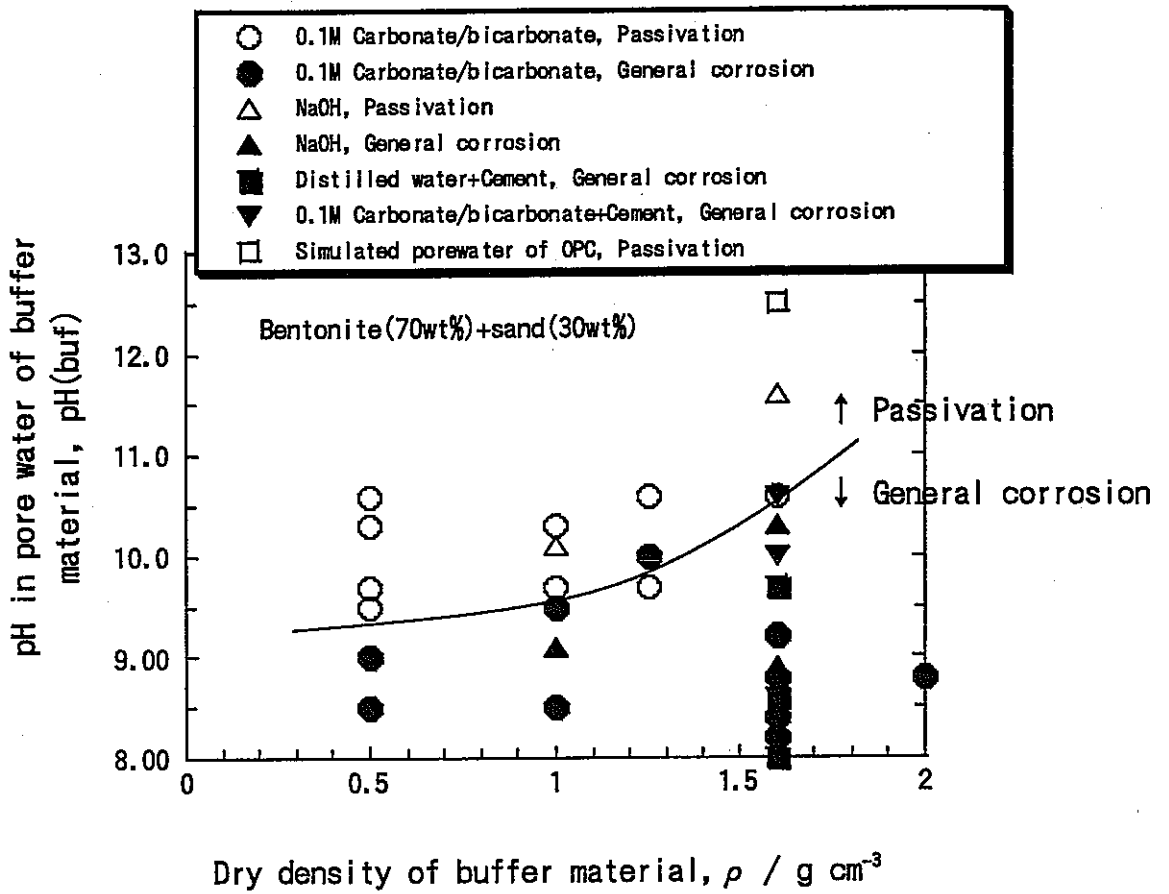


Figure 3-15 Revised diagram of passivation behavior of carbon steel in buffer material.

4 おわりに

- (1) 日本における地下水中の炭酸塩濃度において、乾燥密度 1.6g/cm^3 の緩衝材中で炭素鋼が不動態化するのには空隙水の pH が 10.5 以上に達した場合 (外部から浸潤する地下水の pH が約 13 以上の場合) と考えられる。よって低アルカリ性セメントを支保工として使用すれば炭素鋼はほとんど不動態化しえないと考えられる。
- (2) 第2次とりまとめにおいて設定された緩衝材仕様は、十分に裕度をもって炭素鋼が全面腐食を受ける領域にあるといえる。

参考文献

- [1] G.P.Marsh, I.W.Bland, J.A.Desport, C.Naish, C.Westcott and K.J.Taylor : “Corrosion Assessment of Metal Overpacks for Radioactive Waste Disposal”, European Appl. Res. Rept.-Nucl.Sci.Technol. Vol.5, No.2 pp223-252 (1983).
- [2] 谷口直樹、本田明、川崎学、森田光男、森本昌孝、油井三和：“炭素鋼オーバーパックにおける腐食の局在化の検討”、JNC TN8400 99-067 (1999a)
- [3] 谷口直樹、本田明、川崎学、森田光男、森本昌孝、油井三和：“圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食形態と腐食速度の評価”、JNC TN8400 99-003 (1999b) .
- [4] 核燃料サイクル開発機構：“我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次とりまとめ 分冊2 地層処分の工学技術”、JNC TN1400 99-022 (1999) .
- [5] 三原守弘、入矢桂史郎、根山敦史、伊藤勝：“シリカフェームを混合したセメントペーストの浸出試験とモデル化”、放射性廃棄物研究 vol.3, No.2 (1997) .
- [6] M.Yui, H.Sasamoto, R.C.Arther : “Groundwater evolution modeling for the second progress performance assessment (PA) report” , JNC TN8400 99-030(1999).
- [7] 小田治恵、柴田雅博、油井三和：“地層処分研究開発第2次取りまとめにおける緩衝材間隙水化学の評価”、JNC TN8400 99-078 (1999a) .
- [8] 小田治恵、磯貝武司、佐藤光吉、柴田雅博：“圧縮ベントナイト間隙水の pH 測定 (II) 雰囲気制御下における樹脂埋め込み測定”、JNC TN8400 99-015 (1999b) .
- [9] E.Wieland, H.Wanner, Y.Albinsson, P.Wersin and O.Karland: “A surface chemical model of the bentonite-water interface and its implications for modeling the near field chemistry in a repository for spent fuel” , SKB Technical Report 94-26(1994).
- [10] A.Honda, N.Taniguchi, and H.Ishikawa : “ A modeling study for long term life prediction of carbon steel overpack for geological isolation of high-level radioactive waste” , proc. of international symposium on plant aging and life prediction of corrodible structures (1995).
- [11] 大場和博、原信義、杉本克久、本田明、石川博久：“ベントナイト接触水中における炭素鋼の不動態化と脱不動態化”、材料と環境、vol. 45, pp. 209-219 (1996).
- [12] 鳥養祐二、佐藤正知、大橋弘士：“ベントナイト中の水の熱力学的性質”、放射性廃棄物研究、Vol.1, No.1, pp85-90 (1994) .
- [13] S.kurosawa, M.Yui and H.Yoshikawa : “Experimental study of colloid filtration by compacted bentonite” , Mat.Res.Soc.Symp.Proc.,vol.465, pp.967-970(1997).
- [14] 志村聡、赤坂秀成、山中裕美子、朝野英一、川上進、二宮伸雄、加藤一行：“冷間等方圧プレスによる一体型緩衝材の試作研究 (その4) まとめと実規模緩衝材成型の可能性” 日本原子力学会「1995秋の大会」、p.651 (1995) .

- [15] 千々松正和、杉田裕、雨宮清：“緩衝材の製作・施工技術に関する検討”、JNC TN8400-99-035 (1999) .