

オーバーパック腐食生成物の弾性係数の測定

(研究報告)

2002年4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・転写する場合は、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

オーバーパック腐食生成物の弾性係数の測定 (研究報告)

本間信之* 谷口直樹** 川崎 学*** 川上 進**

要 旨

第2次取りまとめにおいては、炭素鋼オーバーパックの腐食膨張による緩衝材のクリープ破壊挙動の解析を行っているが、腐食膨張量はもとの体積の3倍、腐食生成物の弾性係数は健全な炭素鋼と同じ値とするなど、安全側の評価となるよう条件設定している。今後より現実的な評価を行うためには、炭素鋼オーバーパックの腐食膨張率および腐食生成物の弾性係数を正確に把握する必要があるが、他の研究例はほとんど存在していないのが現状である。今回、圧縮ベントナイト存在下での炭素鋼腐食試験によって得られた腐食生成物の弾性係数を、薄膜状態の金属の弾性係数測定に実績のあるナノインデント法を用いて測定し、腐食生成物の弾性係数は健全部の値と比較して50～70%程度となる傾向を確認した。健全部の測定結果は通常の炭素鋼の弾性係数である200 GPa程度を示した。これは本測定法の適用の妥当性を示す一つの結果であると考えられる。

腐食膨張率の測定に関しては、短期間になるべく多くの腐食生成物を生成・堆積させるべく、三角波の波形の電流で加速を行い供試体を作成した。供試体断面による生成物の厚さ測定結果、およびEPMAによる元素分析結果からは、腐食生成物の厚さが予想された厚さより少ないことが判明し、腐食膨張率を求めることが出来なかった。同条件で作成した別の供試体のX線回折結果からはベントナイト中の自然浸漬では生成しないマグネタイトが確認され、還元性である処分環境を模擬しつつ必要な生成物を得るという点では加速試験の方法に課題を残した結果となった。

今回の結果はデータ数が少なく試検討の枠を出ないが、今後の本方法による腐食生成物の弾性係数、腐食膨張率の検討の為には、供試体の作成方法の検討や、局所的に取得された力学特性と腐食生成物のマクロな力学特性の関係の検討などを含めて、さらなる測定数の充実が重要であると考えられる。

*石川島播磨重工業株式会社

**東海事業所 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

Mesurement of Mechanical Characteristics
Of Corrosion Products of Overpack
(Research Document)

Nobuyuki HONMA* Naoki TANIGUCHI** Manabu KAWASAKI*** and Susumu KAWAKAMI**

Abstruct

In the 2nd progress report, the analysis of the creep rapture of buffer material by the expansion of the overpack corrosion product was carried out. In the analysis, the expansion ratio of corrosion products was assumed three times the initial volume of the steel, also the elasticity was equal to the material of the overpack for conservative evaluation. For more realistic evaluation, these parameters must be understood more correctly, but there are few results of other researches because of it was very difficult to get elasticity by the ordinary method from very few corrosion products through the corrosion test. In this study, we have try to get elasticity directly from corrosion products by the Nano-Indentation Method As a result, the elasticity were 50~70% of the bulk metal. The elasticity of the bulk metal were measured about 200GPa, ordinary value of carbon steel, it seems reasonable to apply this measuring method. About corrosion expansion, we have made test piece by the corrosion acceleration to have much more product in the short period, However, from EPMA and X-ray analysis of the products, it appeared that the acceleration of the test piece was not adequate for the simulation of expansion ratio. It is insufficient to argue the elasticity and corrosion expansion only from tentative results of this study, we must have much more results through the evaluation of corrosion acceleration method and relation of macroscopic characteristics of corrosion products and microscopic data, and so on.

*Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd

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

***Inspection Development Corporation

目 次

1. はじめに	1
2. 弾性係数の測定について	1
2.1 金属材料の弾性係数の測定	1
2.1.1 静的測定法	2
2.1.2 動的測定法	2
2.2 ナノインデント法	2
3. ナノインデント法による腐食生成物の弾性係数の測定	3
3.1 予備試験	3
3.2 予備試験の測定結果	5
3.3 予備試験のまとめ	7
4. 供試体の作成	8
5. 弾性係数の測定	11
5.1 測定方法	11
5.2 測定結果	11
5.2.1 腐食生成物の弾性係数	11
5.2.2 元素分析結果	12
5.2.3 腐食生成物の厚さ測定	13
5.2.4 X線回折による腐食生成物の同定	13
6. 今後の課題	15
7. おわりに	17
参考文献	37

目 次

図 1	ナノインデント法による弾性係数の測定	3
図 2	弾性係数の測定結果（予備試験）	6
図 3	供試体断面の顕微鏡写真（予備試験）	7
図 4	腐食加速試験・カラム概念図	8
図 5	腐食加速試験（予備試験 1）・カラム概念図	9
図 6	腐食加速試験（予備試験 2）・カラム概念図	10
図 7	電位-pH 図上における鉄-シデライト-マグネタイトの平衡条件	16
図 8-1	弾性係数測定結果（測定ポイント 1：腐食生成物）	18
図 8-2	弾性係数測定結果（測定ポイント 2：腐食生成物）	18
図 8-3	弾性係数測定結果（測定ポイント 3：腐食生成物）	19
図 8-4	弾性係数測定結果（測定ポイント 4：腐食生成物）	19
図 8-5	弾性係数測定結果（測定ポイント 5：腐食生成物）	20
図 8-6	弾性係数測定結果（測定ポイント 6：腐食生成物）	20
図 8-7	弾性係数測定結果（測定ポイント 7：腐食生成物）	21
図 8-8	弾性係数測定結果（測定ポイント 8：腐食生成物）	21
図 8-9	弾性係数測定結果（測定ポイント 9：腐食生成物）	22
図 8-10	弾性係数測定結果（測定ポイント 10：腐食生成物）	22
図 8-11	弾性係数測定結果（測定ポイント 11：腐食生成物）	23
図 8-12	弾性係数測定結果（測定ポイント 12：腐食生成物）	23
図 8-13	弾性係数測定結果（測定ポイント 13：健全部）	24
図 8-14	弾性係数測定結果（測定ポイント 14：健全部）	24
図 8-15	弾性係数測定結果（測定ポイント 15：健全部）	24
図 8-16	弾性係数測定結果（測定ポイント 16：健全部）	24
図 9-1	供試体断面観察(1)	25
図 9-2	供試体断面観察(2)	26
図 9-3	供試体断面観察(3)	27
図 9-4	供試体断面観察(4)	28
図 9-5	供試体断面観察(5)	29
図 10	EPMA 分析位置	30
図 11-1	EPMA 面分析結果（Ca, Si）	31
図 11-2	EPMA 面分析結果（C）	32
図 11-3	EPMA 面分析結果（Mg, K）	33
図 11-4	EPMA 面分析結果（O, Fe）	34

圖 11-5 EPMA 面分析結果 (S, Cl) 35
圖 12 X 線定性分析結果 36

表 目 次

表 1	弾性係数の測定方法	1
表 2	供試体作成時の条件（予備試験）	4
表 3	測定結果（予備試験）	5
表 4	供試体作成時の条件	9
表 5	弾性係数の測定結果	11
表 6	腐食生成物の厚さ測定結果	13

1. はじめに

第2次取りまとめ（核燃料サイクル開発機構，1999）においては，炭素鋼オーバーパックの腐食膨張による緩衝材のクリープ破壊挙動の解析を行っているが，腐食膨張量はもとの体積の3倍，腐食生成物の弾性係数は健全な炭素鋼と同じ値とするなど，安全側の評価となるよう条件設定している。今後より現実的な評価を行うためには，炭素鋼オーバーパックの腐食膨張率および腐食生成物の弾性係数（縦弾性係数）を正確に把握する必要があるが，弾性係数の測定に関しては，現在実施されている腐食試験のように短期間の室内試験で得られる腐食生成物は微量であり，通常実施されている測定法が適用出来ないため，他の測定結果はほとんど存在していないのが現状である。

今回，圧縮ベントナイト存在下での炭素鋼腐食試験によって得られた腐食生成物の弾性係数を，薄膜状態の金属の弾性係数測定に実績のあるナノインデント法を用いて直接測定することの試みとして，まずナノインデント法そのものの適用性を確認するため予備試験を実施した。次に腐食膨張率算出のため腐食量を増大させた供試体の作製およびその生成物の弾性係数をナノインデント法を用いて測定した。同時に，供試体断面の顕微鏡写真撮影と，生成物の化学組成分析のためのEPMAによるマッピングを行った。

2. 弾性係数の測定について

2.1 金属材料の弾性係数の測定

金属材料の弾性係数の測定方法としては，供試体に一定の荷重をかけて，発生する歪みを測定する静的測定法と，供試体の振動が弾性係数に関連する事を利用した動的測定法がある。代表的なものを以下の表1に示す。

表1 弾性係数の測定方法

分類	測定原理	
静的測定	引張り試験 圧縮試験 曲げ試験	
動的測定	超音波法	超音波パルス試験
	固有振動法	自由共振試験
		片持ち共振試験

2.1.1 静的測定法

試料に一定の荷重を加え測定する。その結果得られる応力-ひずみの関係から弾性率を求める。引張試験、圧縮試験、曲げ試験などがあり、等方性材料、異方性材料におけるマクロな弾性率を求めることが出来る。

2.1.2 動的測定法

振動と弾性率の物理的関係を利用して測定する。試料の等方性を前提としている。

超音波が物体内を伝播する際に、その伝播速度が物質の弾性率に依存することを用いる超音波パルス試験や、試料のもつ固有振動数とヤング率の関係を利用して、試料を外部から振動させ周波数を変えて固有振動数を求め、固有振動数からヤング率を計算する共振試験などがある。

2.2 ナノインデント法

上記の通り、材料の弾性係数の測定は、機械力を载荷して供試体の変形を測定し弾性係数を求める静的測定法と、供試体を振動させて振動と弾性率との関係から弾性係数を求める動的測定法とに分類されるが、ナノインデント法は静的測定法に分類される。

ナノインデント法は、mN オーダー以下の微小荷重で圧子を試料に押し込み、除荷する際の微小変形を測定することによって、材料の微小領域の力学特性を評価する測定法であり、一般に材料表面の局所的な力学特性や薄膜の力学特性の測定を対象とした技術である。

ナノインデント法による弾性係数の測定では、材料の表面や薄膜にも適用可能なように、その押し込み深さが通常の硬さ試験機より小さく载荷重が微小であることを特徴とする超微小押し込み硬さ試験機を使用する。通常の硬さ試験機では 5g 程度の荷重で圧子を押し込み、その圧痕を光学顕微鏡で観察、試料表面の硬さの算出を行うのに対して、本試験機では微小荷重 (10mg) で押し込んだ圧子の進入深さを分解能 0.3nm (ナノメートル) の変位計で直接測定する。基本的に従来の硬さ試験機と同様の方法で、材料の表面に固い圧子を押し込み、引き抜いた後の押し込み深さを測定し、弾性係数を求める。

室内試験で得られる腐食生成物は、試験期間の制約によりごく微量であり、その組織も Polus であるため、微小荷重で測定が可能なナノインデント法による弾性係数の把握を試みる。

一般に材料が変形する時には、弾性変形と塑性変形を伴う。金属材料の硬さ試験においては、圧子を引き抜いた後にできる圧痕の大きさから硬度を求めるが、圧子を引き抜く際に圧痕の大きさ変化しないという仮定をしているが、実際には圧子を引き抜く際に弾性変形を伴う。載荷～除荷時の荷重と押し込み深さの関係を以下の図1に示す。

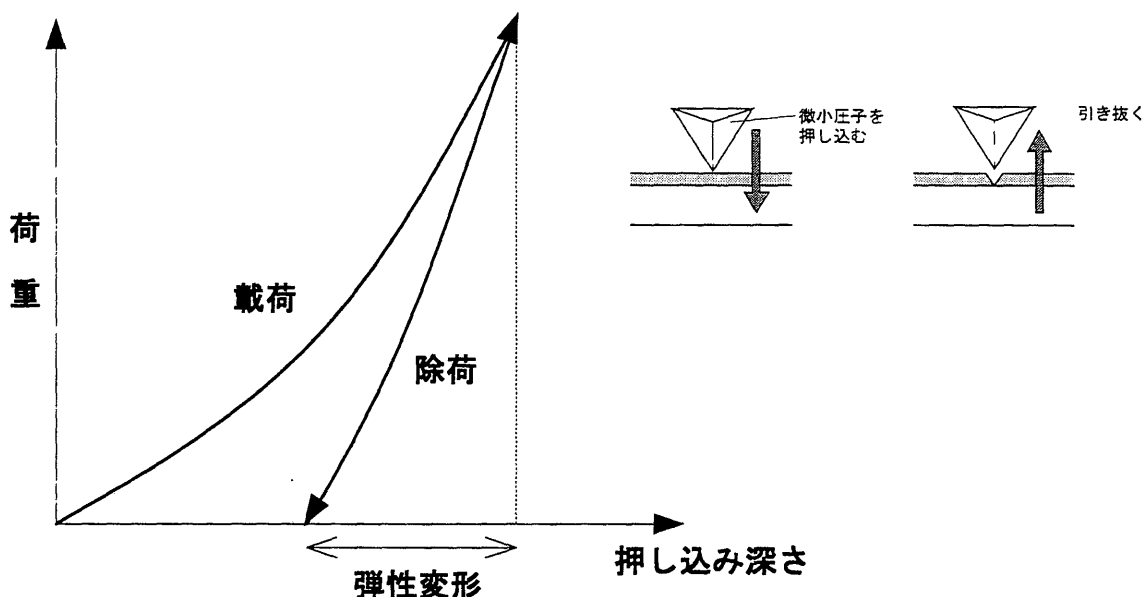


図1 ナノインデント法による弾性係数の測定

得られたグラフの除荷時の勾配をもとに弾性係数を算出する。

3. ナノインデント法による腐食生成物の弾性係数の測定

3.1 予備試験

ナノインデント法による腐食生成物の弾性係数の測定への適用性を確認するために、予備試験を行った。

今回は腐食生成物の弾性係数のナノインデント法による測定が可能かどうか確認、判断する予備試験として、別の試験用に作製された供試体を流用して測定を行った。腐食生成物は拘束下で生じたものと、非拘束下で生じたものでは、その力学特性も異なることが指摘されている（吉岡・米澤，1982）。地層処分の実環境ではベントナイトの膨潤応力などによる拘束を受けた状態で腐食が進行するため、これを模擬した圧縮ベントナイト存在下で得られる腐食生成物を供試体とした。

本供試体作製時の試験条件を以下の表2に示す。

表 2 供試体作製時の条件（予備試験）

試験片	SM400B
試験溶液	人工海水
溶液温度	試験中は 80°C
圧縮ベントナイト	クニゲル V1 1.8 g/cm ³
通電量	腐食厚さとして約 0.1mm となる 値を設定

本供試体は腐食加速試験時に樹脂埋めされ、電極がハンダ付けられていたため、測定に先立ち樹脂ならびに電極を除去した上、表面に付着した圧縮ベントナイトを蒸留水で洗浄し、供試体単体にした後、あらためて弾性係数測定および断面観察用に樹脂埋めと切断を行った。

供試体の準備の後、ナノインデント法により弾性係数の測定を行った。測定は腐食生成物の部分に対して3箇所、健全部に対して3箇所実施した。測定後、押し込み深さ-荷重のグラフを取得し、弾性係数を算出した。同時に供試体断面の顕微鏡写真を撮影した。

3.2 予備試験の測定結果

測定の結果を以下の表 3 に示す。

表 3 測定結果（予備試験）

部位	弾性係数 (GPa)
腐食生成物 1	138
腐食生成物 2	91
腐食生成物 3	105
健全部 1	190
健全部 2	201
健全部 3	194

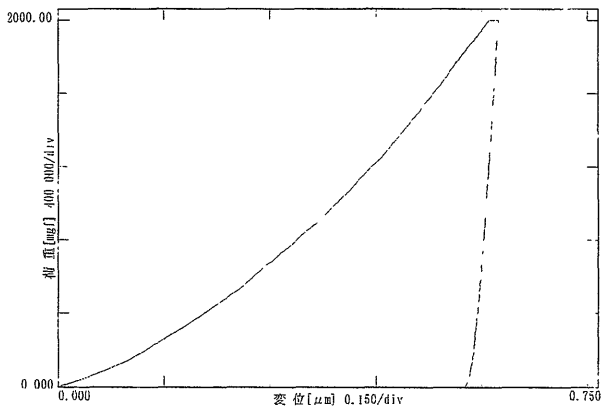
一般に炭素鋼の弾性係数は 206 GPa 前後 (21000 kgf/mm²) とされている。上記結果を見ると、健全部の測定結果は腐食生成物の測定結果に比べ 190~200 GPa に近い値が得られた。健全部に比べ腐食生成物の弾性係数は結果のばらつきが大きいですが、健全部の 50%~70%の値となった。

測定結果のグラフを図 2 に、断面の顕微鏡写真を図 3 に示す。

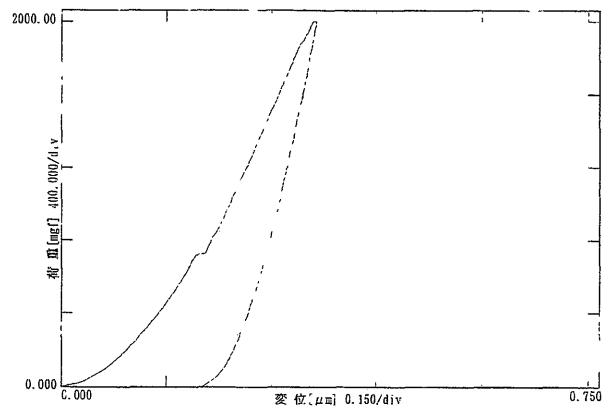
図 2 のグラフから、腐食生成物のデータは健全部のデータと比較すると、除荷時の傾きが緩やかになっており、弾性係数が小さくなっていることを示している。

断面の顕微鏡写真から腐食生成物の厚さを求め、試験条件から算定した腐食量とから腐食膨張率を求めようと試みた。図 3 から確認できる腐食生成物の厚さは約 0.02mm であり、通電量からの予想厚さの 0.1mm よりも少ない結果であった。

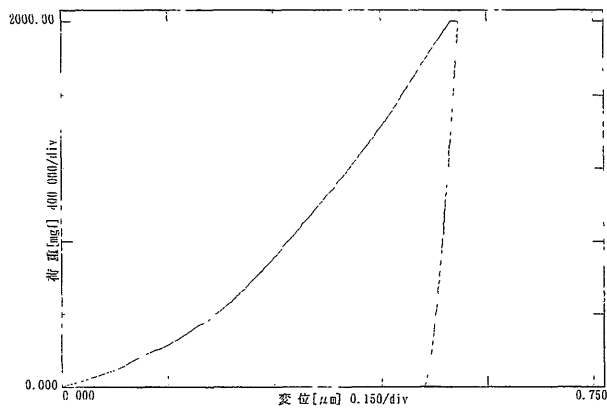
加速試験により生成する腐食生成物は、圧縮ベントナイトと接しており、境界部はベントナイトと腐食生成物の混合体となっていると考えられる。この部分は試験片に付着したベントナイトを洗浄する際に剥離したと考えられ、そのために腐食生成物の厚さが少ない結果になったと考えられる。腐食膨張の定量的検討を行う際には生成物の剥離に十分注意する必要がある。



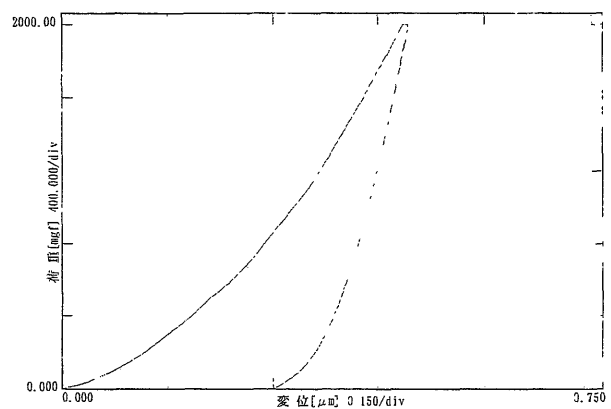
健全部 (1)
(弾性係数 190 GPa)



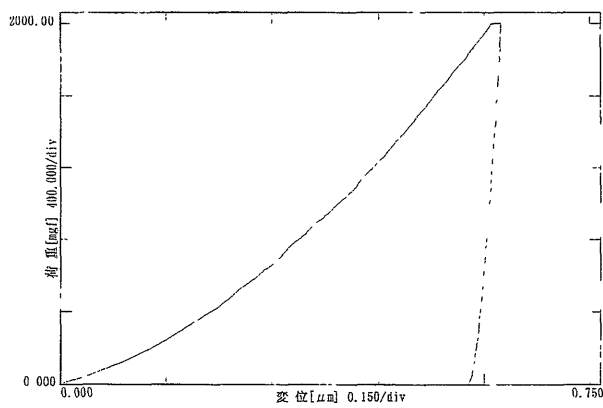
腐食生成物 (1)
(弾性係数 138 GPa)



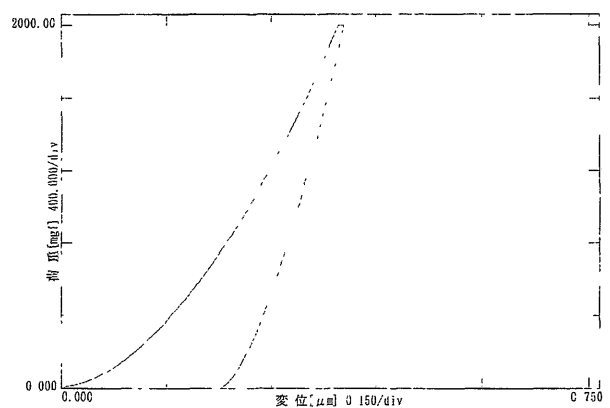
健全部 (2)
(弾性係数 201 GPa)



腐食生成物 (2)
(弾性係数 91 GPa)



健全部 (3)
(弾性係数 194 GPa)



腐食生成物 (3)
(弾性係数 105 GPa)

図 2 弾性係数の測定結果 (予備試験)

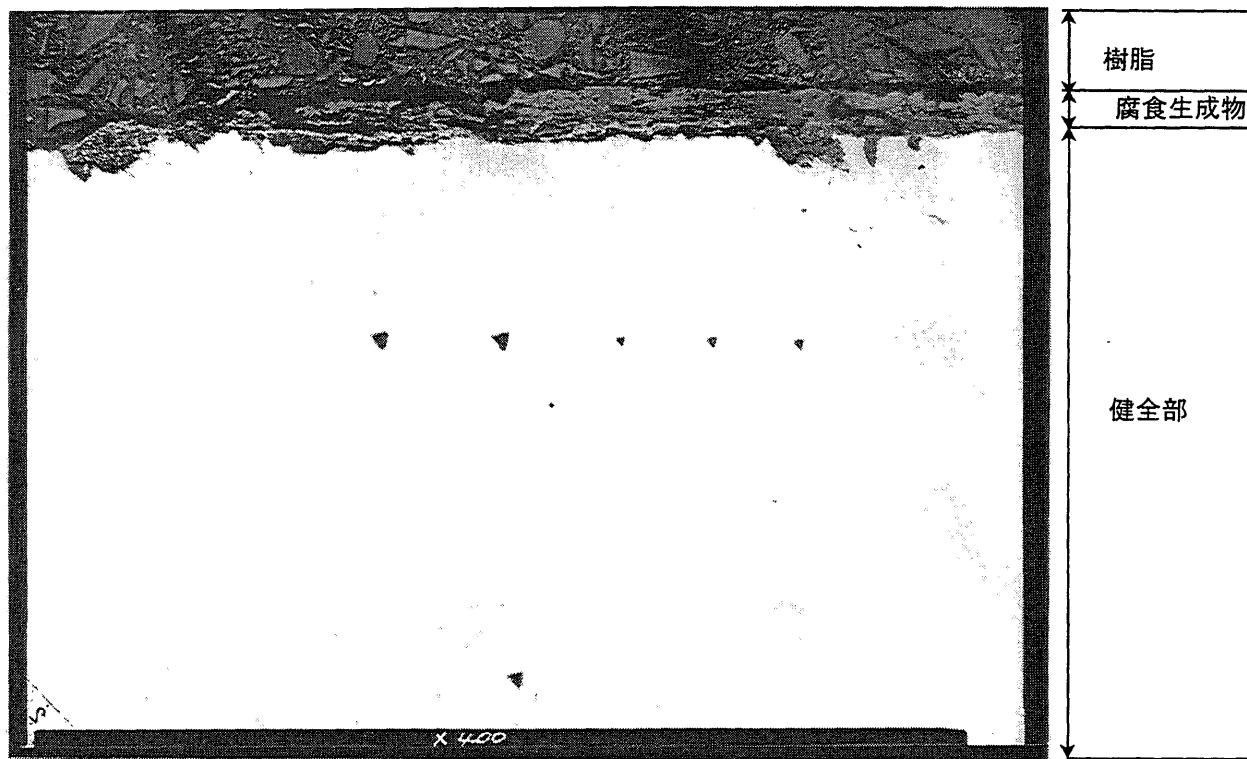


図3 供試体断面の顕微鏡写真（予備試験）
 （腐食生成物厚さは約 0.02mm）

3.3 予備試験のまとめ

ナノインデント法を用いた腐食生成物の弾性係数測定の予備試験を実施した結果、測定が可能であることが分かった。また腐食生成物の測定結果のばらつきが大きかったが、同時に測定した健全部の弾性係数は、炭素鋼の一般的な値によく一致し、腐食生成物に比較してばらつきも少なかった。これは、ナノインデント法を用いることの妥当性を示す一つの結果と言える。腐食生成物の測定結果のばらつきについては、腐食生成物の組織構造が持つばらつきなのか、場所により生成している物質が異なっていることに起因するばらつきなのかどうかは現段階で断言はできない。

予備試験の結果を受け、供試体の作製とその生成物の弾性係数の測定、および供試体断面の顕微鏡写真撮影と EPMA によるマッピングによる生成物の化学組成の分析結果を次項以降に示す。

4. 供試体の作製

供試体作製のための腐食加速試験の模式図を図4に示す。チタンカラムにリード線をハンダ付けした炭素鋼を樹脂埋めし、ベントナイトを充填した。ベントナイトにはクニゲルV1を使用し、その充填密度は 1.8g/cm^3 とした。充填後、人工海水を真空含水させ、3週間以上浸潤させた。その後、電解セルにチタンカラムと人工海水および白金電極をセットし、ポテンシヨ・ガルバナスタッドに接続した。電気化学的に炭素鋼の腐食を加速させるため、三角波の電流幅を $\pm 400\ \mu\text{A/cm}^2$ で2週間通電した。今回の試験で目標とした腐食量は $0.05\ \text{mm}$ とした。表4にまとめて示す。

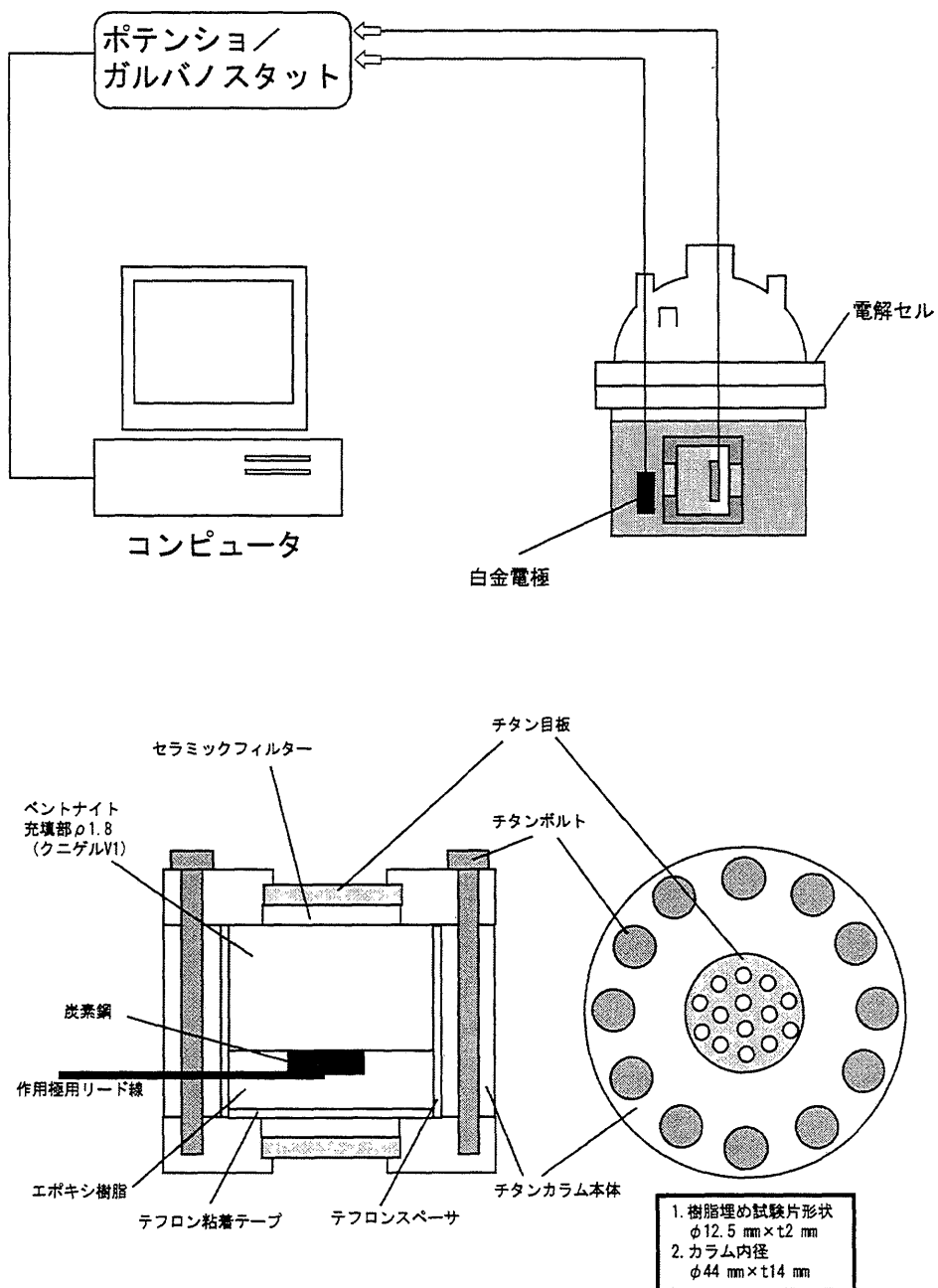


図4 腐食加速試験・カラム模式図

表 4 供試体作製時の条件

試験片	SM400B
試験溶液	人工海水
溶液温度	室温
圧縮ベントナイト	クニゲル V1 1.8 g/cm ³
通電量	腐食厚さとして 約 0.05mm・となるよう設定
通電方法	三角波(電流幅±400 μA/cm ²)

今回の電気化学試験で三角波を用いた経緯については次のとおりである。最初は定電流アノード分極による加速を図 5 に示す試験方法で行った。この試験系では、ベントナイト中に埋め込まれた炭素鋼をアノード分極することにより、強制的に腐食を加速した。その結果、溶出した Fe イオンがベントナイト中を拡散し、溶液中にある白金電極に引かれるため、溶液中に大量の赤錆が析出してしまい炭素鋼表面に加速しただけの腐食生成物が堆積しなかった。

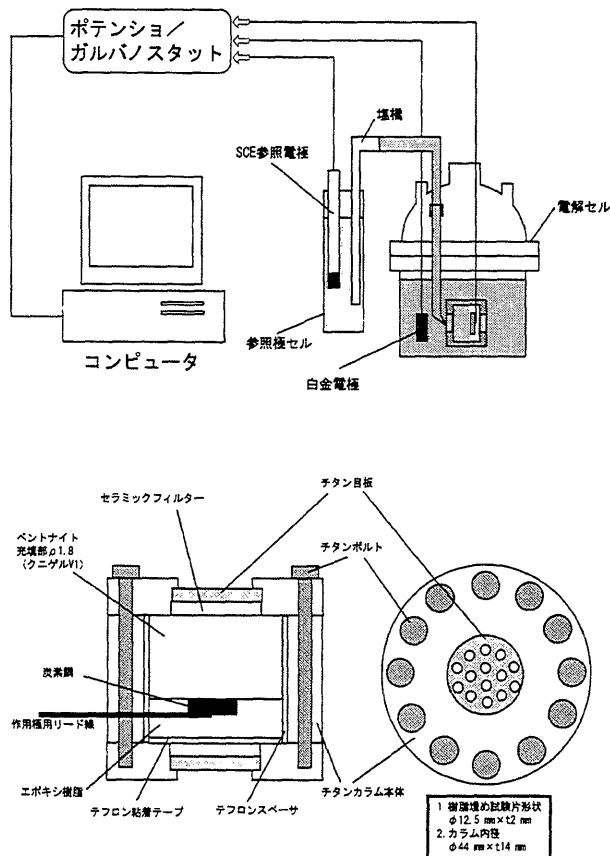


図 5 加速腐食試験（予備試験 1）・カラム概念図

この問題を解決するため、カラム内の炭素鋼表面に腐食生成物が堆積するように図 6 に示す試験を実施した。

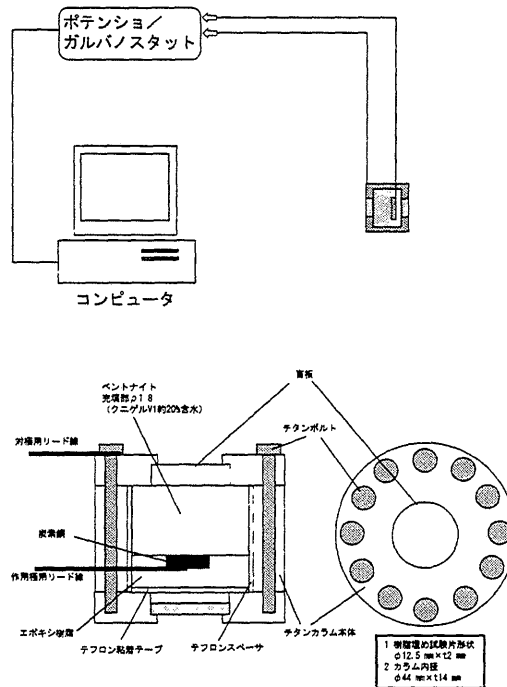


図6 加速腐食試験（予備試験2）・カラム概念図

この試験では、溶出した Fe イオンがベントナイト中を拡散して溶液中に析出するのを防ぐため、チタンカラム自体を対極とし、試験溶液は使用しないこととした。試験溶液の代わりとなるよう、ベントナイトはあらかじめ 20%程度含水させた。加速のために通電する期間は 2 週間とし、目標にする腐食量は 0.05mm とした。その結果、カラムの外側に試験溶液が無いので Fe イオンがカラム外に移行することは無くなったが、印加したい電流密度を保持するには電極間の電位差を大きくする必要があった。しかし、装置の性能以上に電位差が必要となり制御不能となったため、試験期間途中で終了した。この原因は不明であるが、通電によって水が消費される等のことにより溶液抵抗が増加した可能性がある。カラムを解体したところベントナイト中で対極と炭素鋼電極の間に腐食生成物と思われるものが析出していた。図 5 の試験と同様に炭素鋼表面上に腐食生成物を堆積させることができなかつたため本方法による加速試験も断念した。

次に図 4 の方法における通電方法を再検討した。Fe イオンが連続的に溶出し、対極に向かって移行することを制御するため、断続的に Fe イオンを溶出させる方法を検討した。その方法として、

- 1) アノード電流をある程度通電した後に通電を停止する。
- 2) アノード電流をある程度通電した後にカソード電流を通電する。

以上の 2 通りが考えられるが、ここでは以下の理由により 2) の方法を採用した。

- ・金属溶出による界面の pH 低下を抑制する効果が期待できること。
- ・アノード分極によってある程度 3 価鉄の腐食生成物が生じてても、カソード分極によって 2 価鉄に還元され、より実環境に近い腐食生成物を堆積させることが期待できること。

通電の波形としては、パルス波、三角波、正弦波が考えられたが、パルス波は電流の変化が急激であり、環境条件が大きく乱される可能性があるため除外した。三角波と正弦波を比較すると三角波の方が試験途中であってもトータルの通電量の計算等が容易であるため、今回は三角波による通電を採用した。

5. 弾性係数の測定

5.1 測定方法

予備測定の場合と同様に、試験終了後に試験カラムを解体し、得られた供試体を樹脂埋め・切断し、断面の平滑化を施した後、断面方向から弾性係数を測定した。また弾性係数の測定とあわせて、測定断面の写真撮影と EPMA 元素分析を実施した。EPMA 分析元素は Ca, Si, C, Mg, K, O, Fe, S, Cl の 9 元素とした。また厚さおよび X 線回折による腐食生成物の同定を行った。

5.2 測定結果

5.2.1 腐食生成物の弾性係数

以下の図 8-1～8-16 に弾性係数測定結果のグラフを、図 9-1～9-5 に断面観察の写真を示す。グラフに注記した「測定ポイント」はナノインデント法による弾性係数の測定ポイントの区分を示し、図 9-1～9-5 に示した断面観察写真の中に示した数字に対応する。

弾性係数の測定結果を以下の表 5 に示す。

表 5 弾性係数の測定結果

測定ポイント	弾性係数 (GPa)	
	腐食生成物	健全部
1	122	—
2	82	—
3	98	—
4	76	—
5	100	—
6	31	—
7	46	—
8	93	—
9	98	—
10	36	—
11	114	—
12	102	—
13	—	234
14	—	224
15	—	219
16	—	247

測定ポイント 1～12 は腐食生成物の結果としているが、後述する元素分析の結果によりポイント 1, 5, 11, 12, 以外は腐食生成物でない可能性が高い (Fe がほとんど検出されなかった) 部分の値である。いずれもそれ以外の部分に比べて 1 桁小さい値を示している。健全部の測定結果であるポイント 13～16 の値は 220～250 GPa 程度の値を示し、腐食生成物であると考えられるポイント 1, 5, 11, 12 については 100～120 GPa (健全部の 50%程度) の値を示した。腐食生成物の弾性係数が健全部に比較して 50%程度小さくなることは、事前に行った予備試験でも同じ傾向を示している。健全部の測定結果は炭素鋼の一般的な値である 206GPa を若干上回っているが、腐食生成物のデータに比べてばらつきも少ない。

5.2.2 元素分析結果

供試体断面を EPMA により元素分析した。分析した断面の写真を図 10 に、分析結果をマッピングしたものを図 11-1～11-5 に示す。

図 10 の写真において、生成層の間に剥離が見られた。供試体の樹脂埋めから表面研磨する間に剥離してしまったものと考えられる。図 11-1 において、剥離した層 (図 10 “B” の部分) には Ca, Si が多く含有されていることが分かる。また、図 11-3 からは Mg, K も含有されていることが確認できた。一方、図 11-4 に示す Fe の分析結果から、この剥離した層に含まれる Fe は健全部側へ残った層 (図 10 “A” の部分) に含まれる Fe より含有量が低いことが確認された。また健全部側へ残った層には、Ca, Si, Mg, K などがほとんど検出されないことから、剥離した生成層は主としてベントナイトから構成され、そこに微量な Fe が混合している層であり、腐食生成物とみなせる層は健全部側へ残った薄い層 (図 10 “A” の部分) であることが考えられる。上述した弾性係数の測定結果では、ベントナイト層と思われる部分 (図 10 “B” の部分) の測定結果は腐食生成物の層 (図 10 “A” の部分) の結果と比較して 1 桁小さい値を示している。

5.2.3 腐食生成物の厚さ測定

図 9-1～9-5 に示した断面観察写真(1)～(15)のそれぞれについて、写真の中央部における腐食生成物の厚さを測定した。ここで生成物の厚さとしては、図 10 における“A”の部分の厚さとした。測定結果を以下の表 6 に示す。

表 6 腐食生成物の厚さ測定結果

写真	生成物の厚さ(μm)
写真(1)	6.75
写真(2)	8.75
写真(3)	7
写真(4)	8.5
写真(5)	4.75
写真(6)	7.25
写真(7)	7
写真(8)	8
写真(9)	7.75
写真(10)	4.5
写真(11)	5.5
写真(12)	4
写真(13)	4.5
写真(14)	8
写真(15)	6.5
平均	6.58

表 4 に示した加速試験の電流から求めた腐食量は 0.05 mm (50 μm) である。腐食生成物の厚さは、生成した腐食生成物がすべて堆積すれば、腐食膨張により 50 μm より厚くなると予想されるが、測定結果はいずれも 50 μm を下回っていた。このことにより、何らかの理由で腐食生成物の散逸が起こったか、あるいは通電した電流のすべてが腐食に使用されず、一部が別の反応(水の分解など)に使われた可能性が考えられる。

5.2.4 X線回折による腐食生成物の同定

加速試験により生成する腐食生成物が処分環境で想定されているものと同様かどうかを確認するために X 線回折による同定を行った。今回の供試体作製時に同じ試験条件、同じ試験期間で作製した別の供試体を用いて、金属側に残った腐食生成物の層(図 10 “A”の部分)の表面の X 線分析を行った。図 12 にその結果を示す。分析結果からこの層は主に Fe₂O₄ (マグネタイト) から構成されていることが分かった。

今回の供試体作製時には短期間に腐食量を増大させるべく加速試験を実施したが、加速の度合いが強いと Fe イオンが連続的に溶出し対極に向かって移行してしまう。このことを制御し、より多くの生成物を堆積させるため、またより実環境に近い腐食環境、すなわ

ち酸化性となった溶液を還元性に戻すことをねらい、電流の制御によりアノード電流の通電後にカソード電流を通電する方法を採用した。

本来の処分環境で生成すると考えられるのは初期の酸化性環境を除き FeCO_3 (シデライト) のような 2 価鉄であると考えられる。マグネタイトは 3 価と 2 価の生成物を 2:1 の割合で含んでおり、比較的酸化性環境で生成しうる。またアルカリ性の環境でも生じうる。このように今回マグネタイトが生成したことは、今回の通電条件によってやや酸化性環境またはアルカリ性環境がもたらされた可能性がある。また、水の分解などの別の反応が起こり、実際の腐食量が予想より減少した可能性が考えられる。

6. 今後の課題

ナノインデント法を用いた腐食生成物の弾性係数の測定については、本方法を用いた局所的な弾性係数の取得は可能であることが分かった。腐食生成物の弾性係数は健全部の値と比較して 50~70%程度となる傾向が確認されたが、データ数が少ないため、定量的な検討には今後のデータの拡充が求められる。

今回の弾性係数の測定では、試験機の制約から測定面を研磨する必要があり供試体を板厚方向に切断した面を研磨して測定した。本来の処分環境を考えれば、炭素鋼の表面に堆積した腐食生成物に対して、外力はその厚さ方向に作用する。腐食生成物の弾性係数に異方性があるとするれば、腐食生成物の面に垂直な方向から測定する必要があり、今後検討が必要と考えられる。

また、今回のように腐食量が微量で薄膜状態である腐食生成物の弾性係数が、その下に存在する健全部の影響を受けていないこと、逆にどこまで腐食生成物が堆積すれば健全部の影響を受けなくなるかを確認する必要がある。

これらに加え、生成する腐食生成物の種類によって弾性係数に違いが見られるかどうか、局所的に取得された力学特性と腐食生成物のマクロな力学特性の関係なども、今後検討していく必要があると考えられる。

今回の供試体作製においては、より多くの腐食生成物を堆積させるべく三角波の波形の通電による加速試験を実施した結果、供試体表面にはマグネタイト (Fe_3O_4) が検出された。本来、処分環境では初期の酸化性環境を除きシデライト (FeCO_3) などの 2 価鉄が生成すると考えられる。今回の試験で Fe_3O_4 が生成した原因としては以下が挙げられる。

- ・炭素鋼電極をアノード分極することにより比較的酸化性の環境がもたらされた。
- ・当初期待されたカソード分極による 3 価鉄の腐食生成物の 2 価鉄への還元が十分行われなかった。
- ・水の還元や酸素の消費に伴い炭素鋼界面の pH が上昇した。

今回の供試体作製においては、電流の制御によりより多くの生成物の堆積と、還元性環境の模擬をねらったが、今後の課題としては、図 7 に示すような、今回採用した試験系に対する電位-pH のグラフを用い、シデライト (FeCO_3) の安定領域内に電極の電位を制御しながら加速試験を実施することが挙げられる。しかしながら、この方法では自然浸漬試験で実施する場合と比較して加速の程度が小さく、短期間でより多くの腐食生成物堆積量を得ることは難しくなる。したがって、今後は加速試験方法の検討も含め腐食膨張の評価に必要な堆積量はどの程度か検討することが必要と考えられる。その一方で、自然浸漬試験で得られた供試体の腐食膨張の測定もあわせて実施することが望ましいと考えられる。

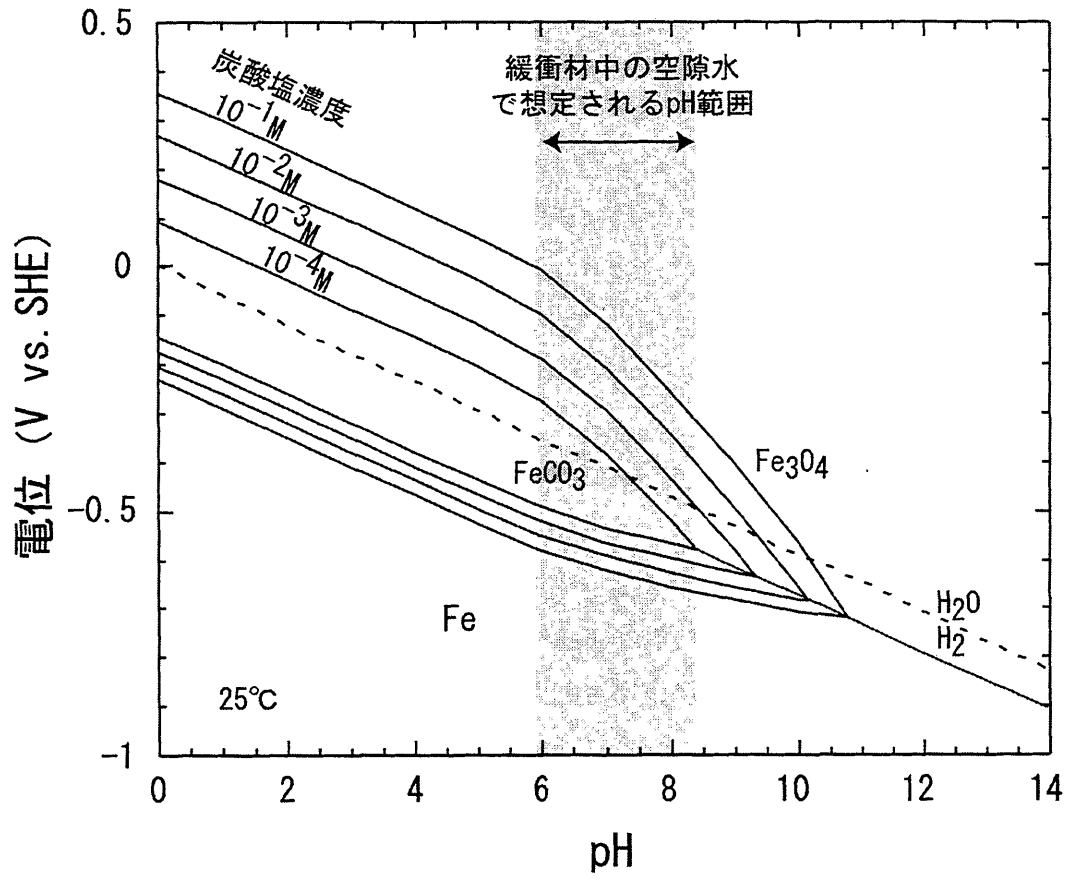


図7 電位-pH 図上における鉄-シデライト-マグネタイトの平衡条件
(谷口ほか, 2000)

7. おわりに

圧縮ベントナイト中で生成するオーバーパック材料の腐食生成物の弾性係数の把握のための基礎的検討を実施した結果、以下のことが分かった。

- ・ ナノインデント法による腐食生成物の弾性係数測定を行った結果、測定の見通しが得られた。腐食生成物の弾性係数は健全部の 50%程度であり、健全部の測定結果は炭素鋼の一般的な値が得られた。これはナノインデント法を適用することの妥当性を示す一つの結果と言える。
- ・ 腐食生成物を炭素鋼表面上に堆積させるための加速試験方法の検討を実施したが、予想した腐食生成物の堆積が得られなかった。今後の供試体の作製方法の検討が課題となった。

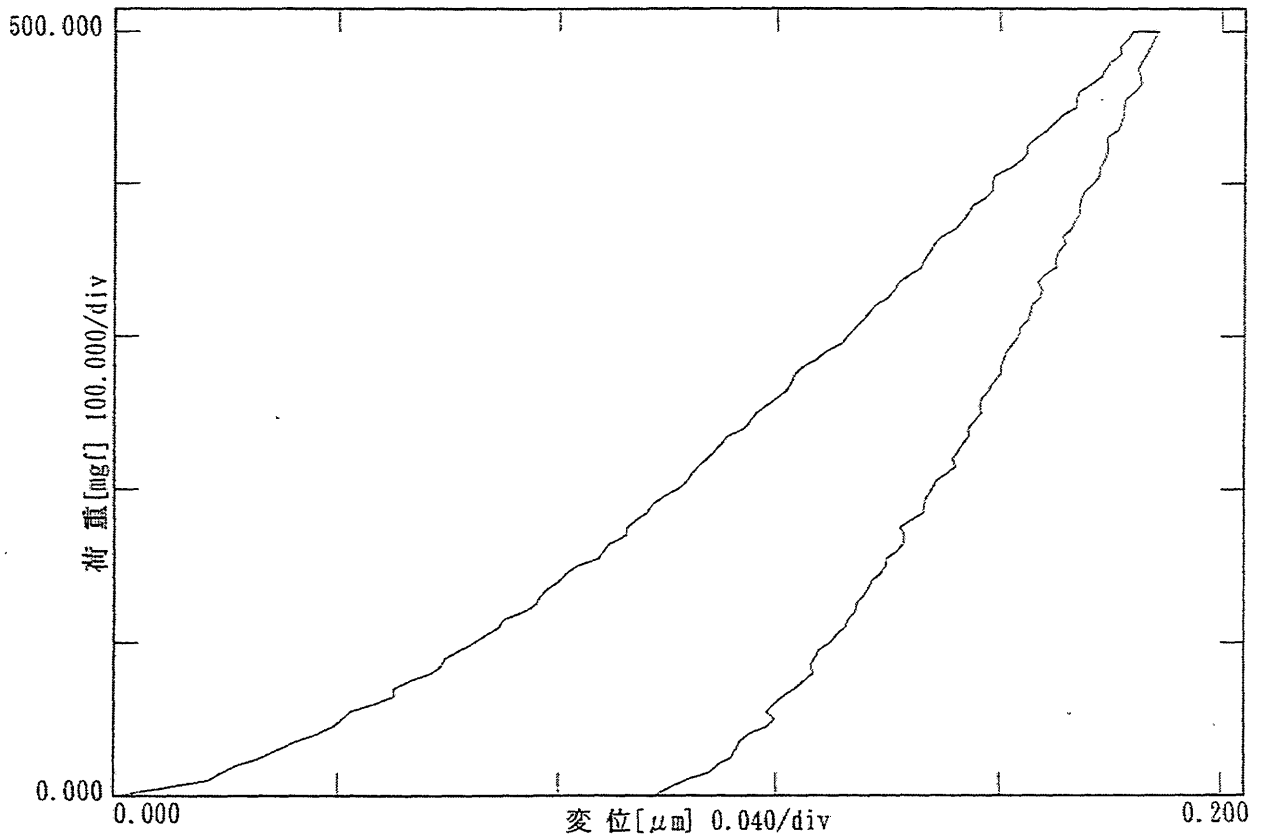


図 8-1 弾性係数測定結果 (測定ポイント 1 : 腐食生成物)

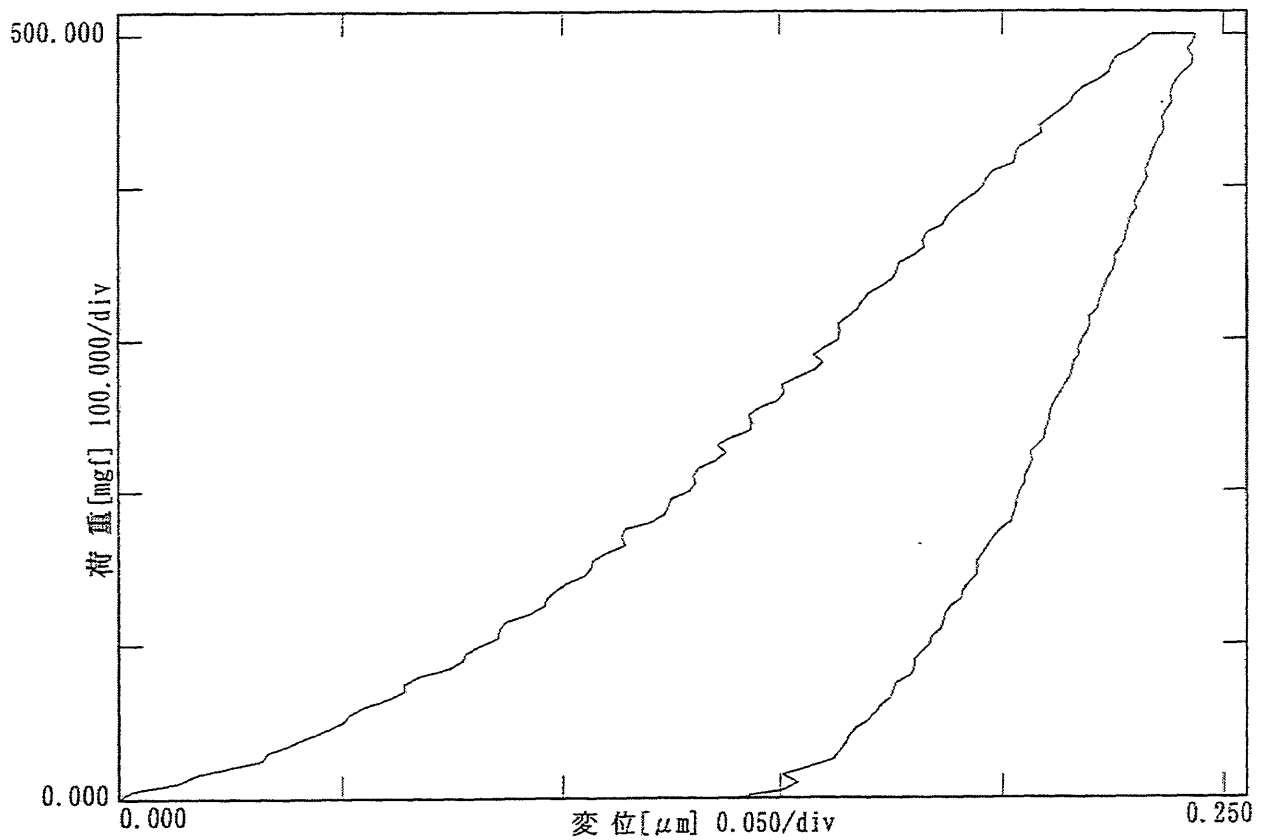


図 8-2 弾性係数測定結果 (測定ポイント 2 : 腐食生成物)

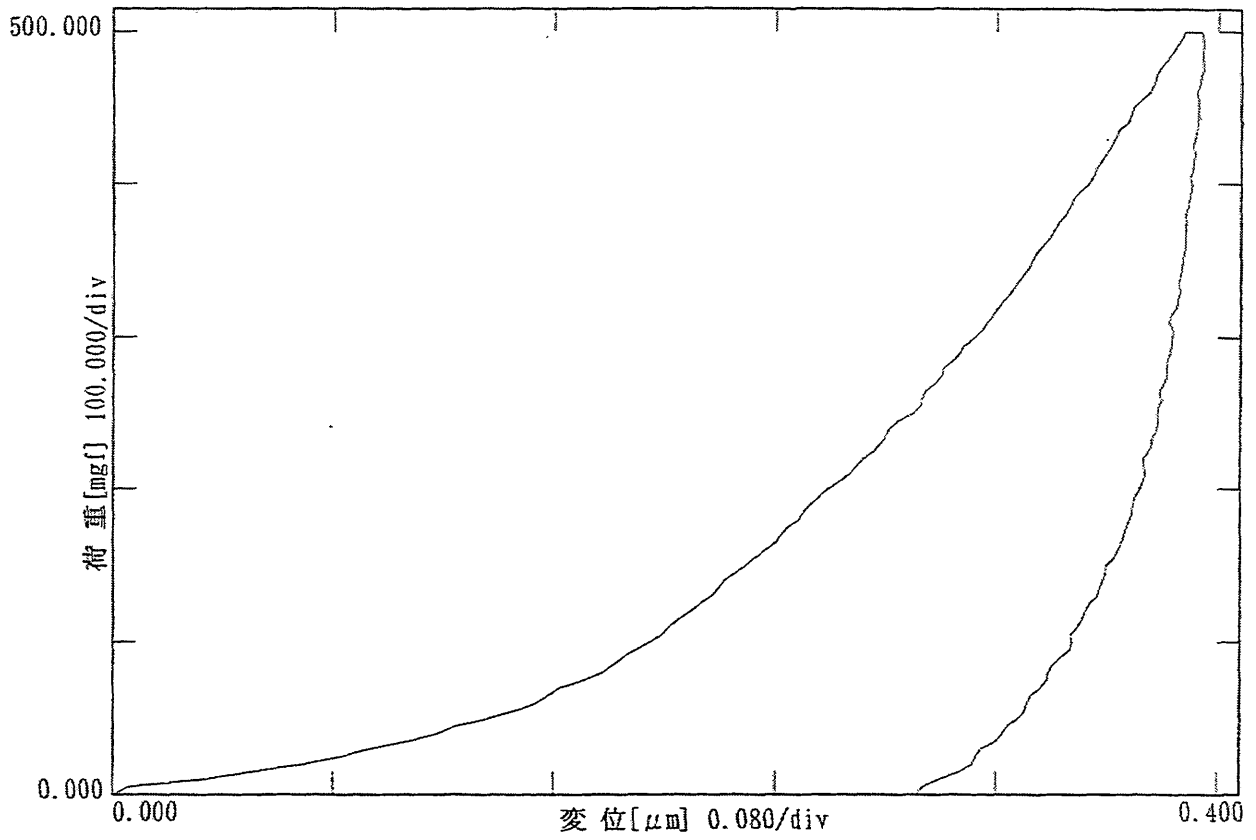


図 8-3 弾性係数測定結果 (測定ポイント 3 : 腐食生成物)

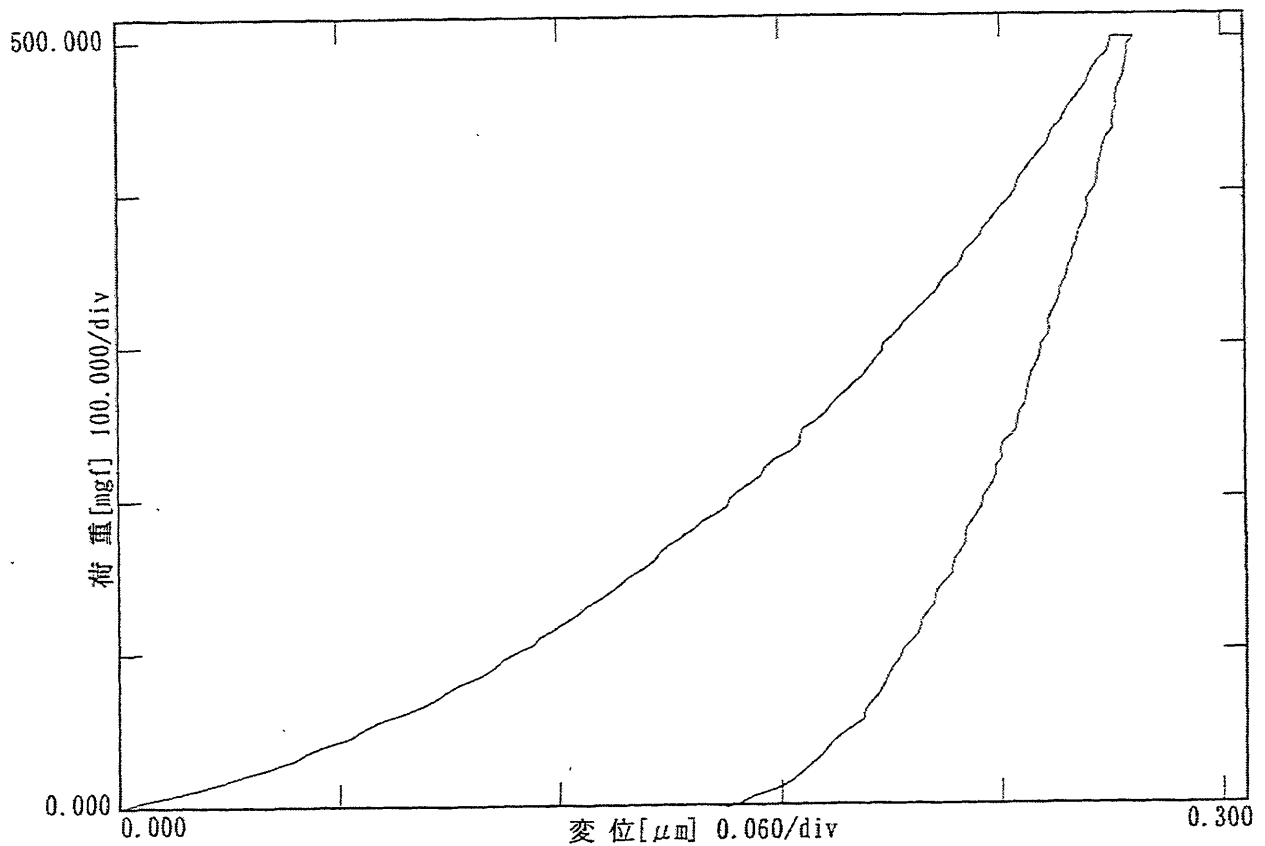


図 8-4 弾性係数測定結果 (測定ポイント 4 : 腐食生成物)

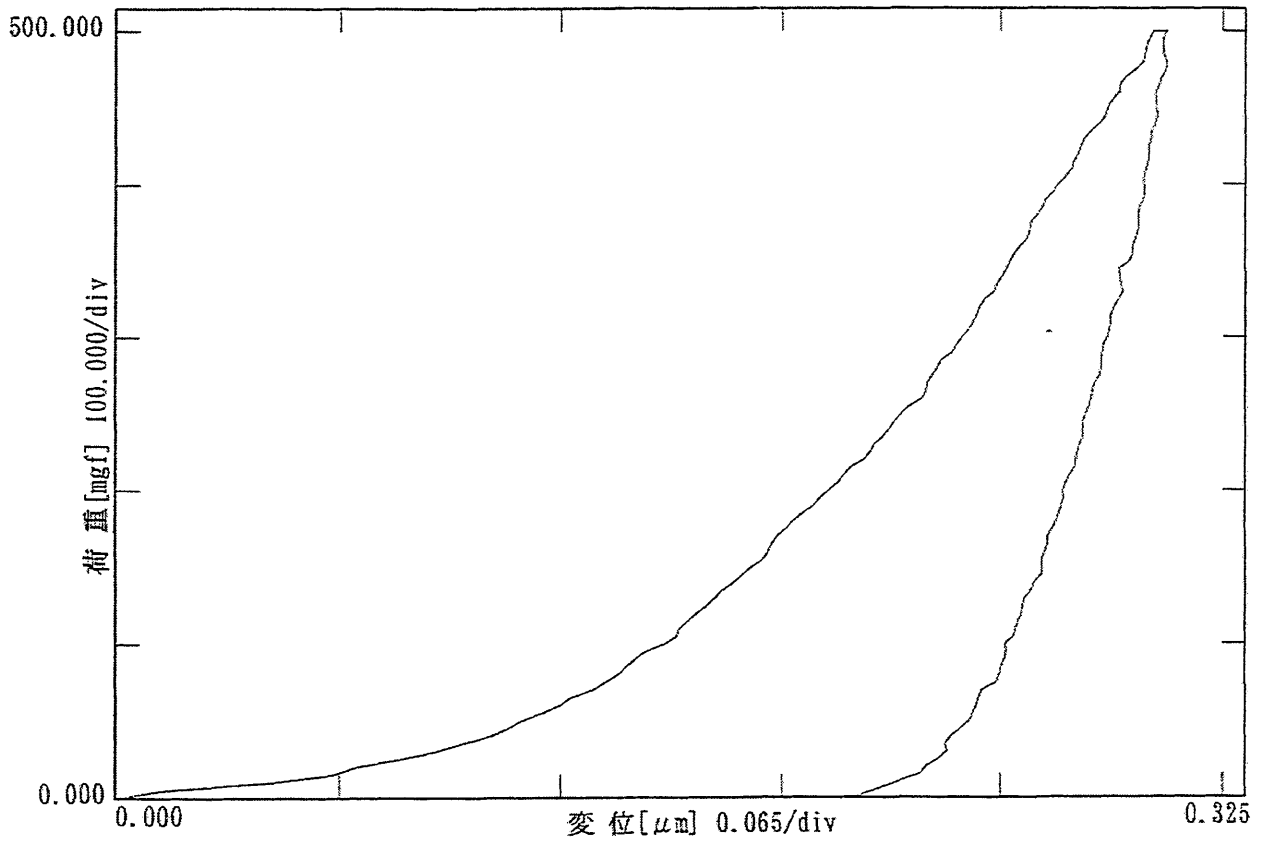


図 8-5 弾性係数測定結果 (測定ポイント 5 : 腐食生成物)

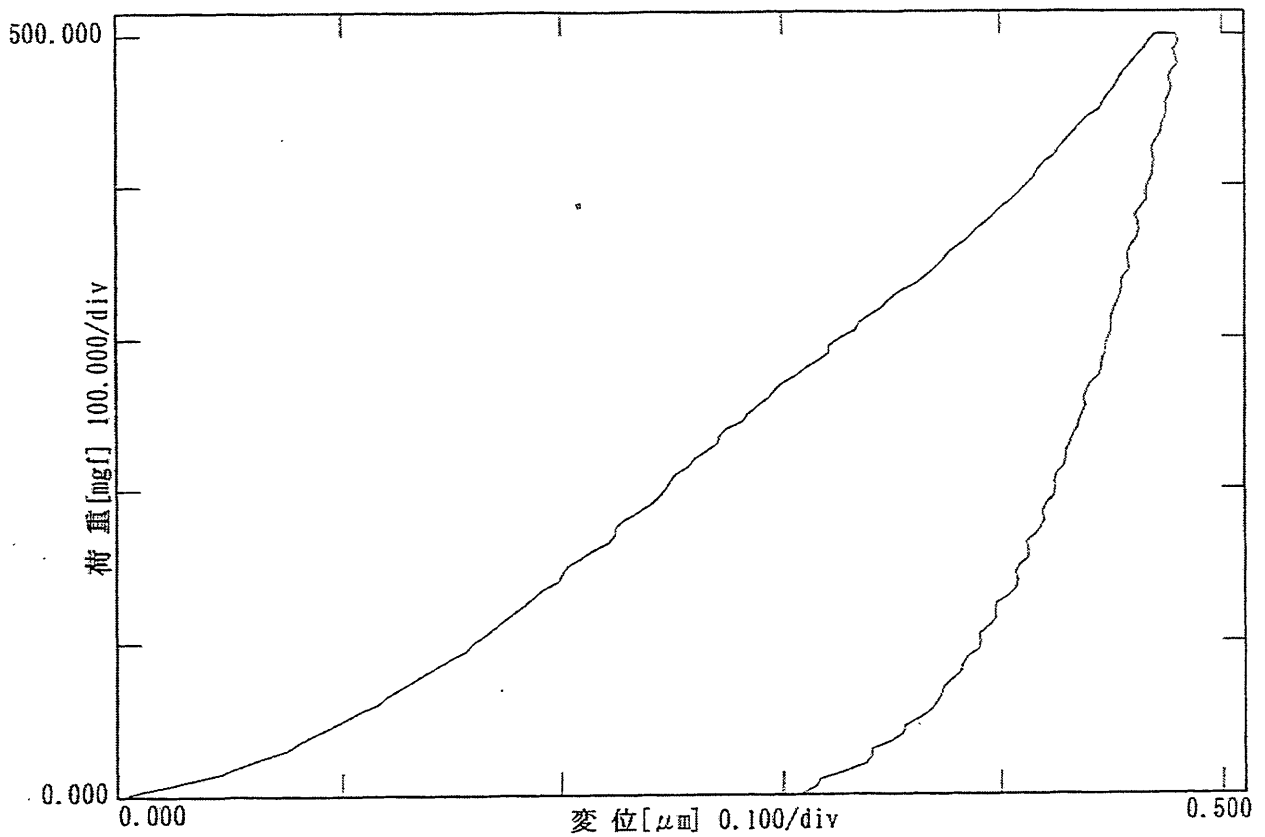


図 8-6 弾性係数測定結果 (測定ポイント 6 : 腐食生成物)

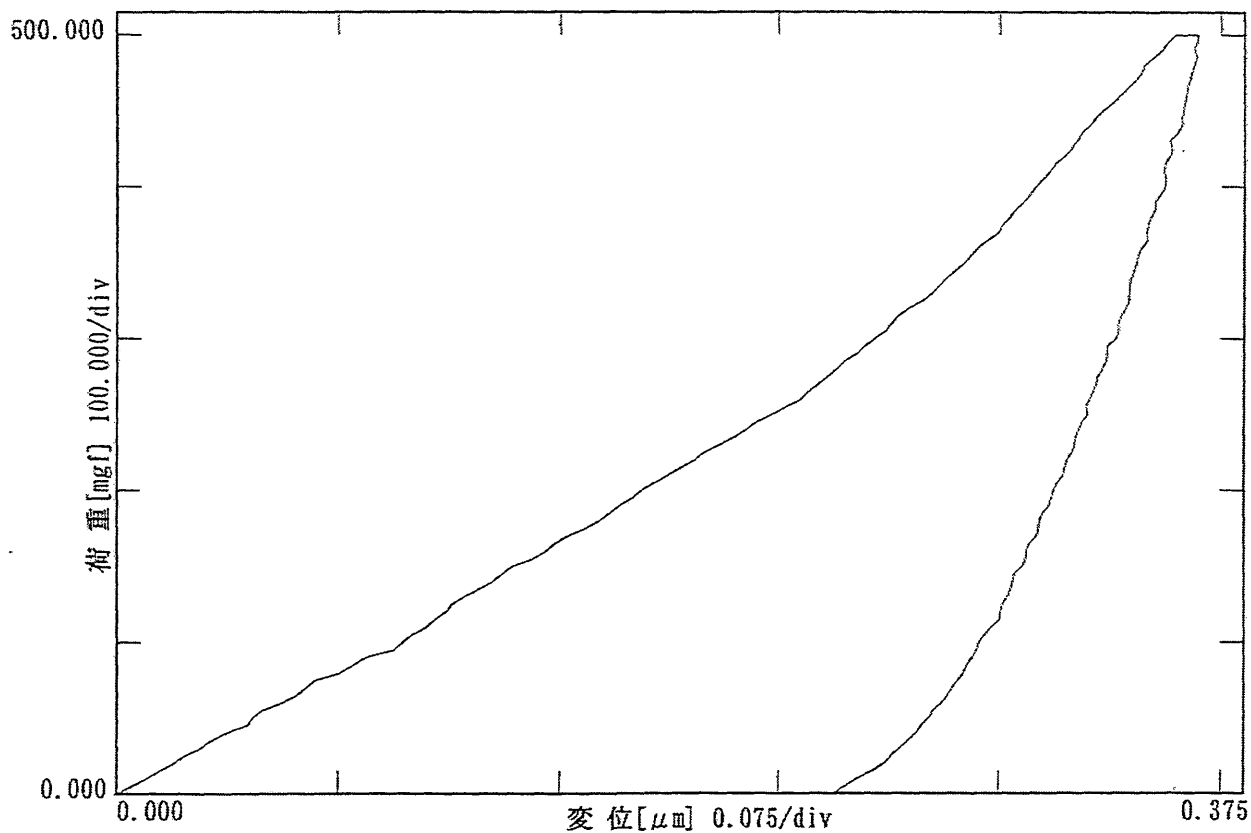


図 8-7 弾性係数測定結果 (測定ポイント 7 : 腐食生成物)

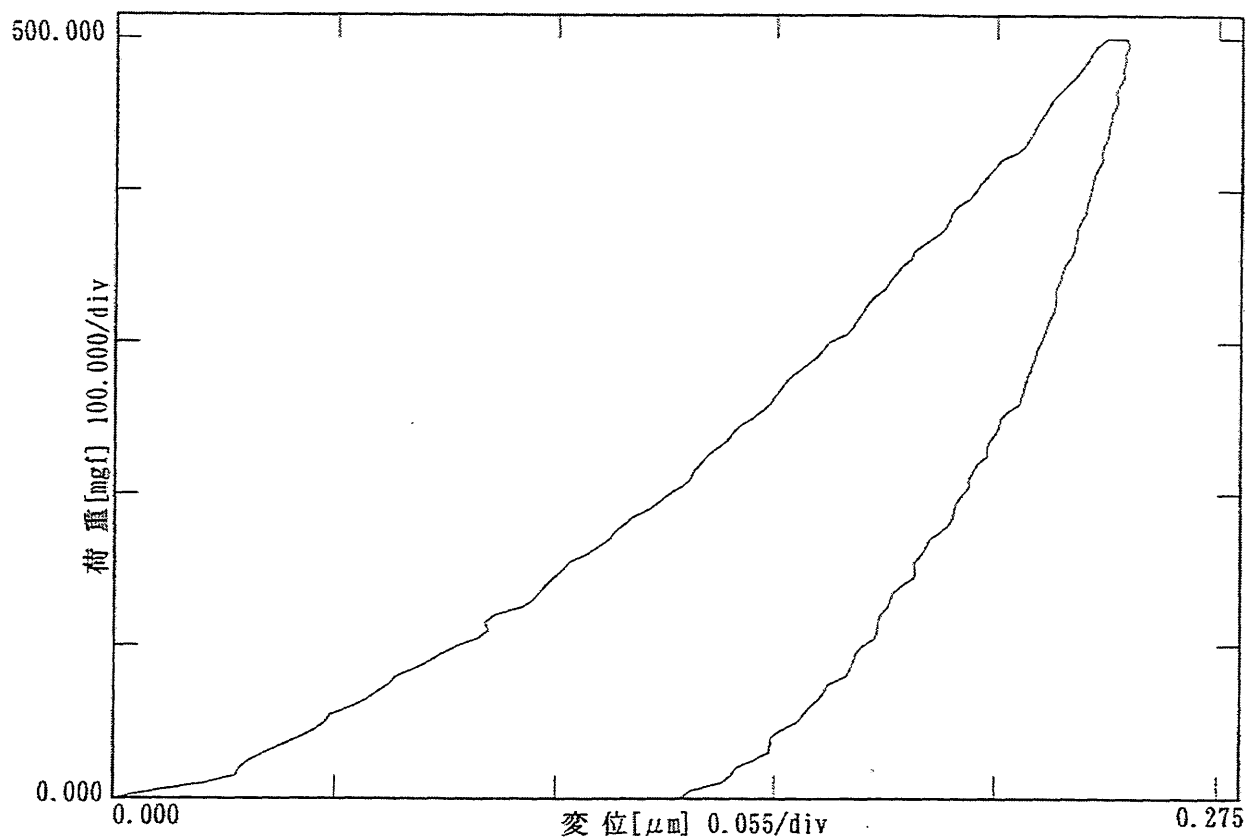


図 8-8 弾性係数測定結果 (測定ポイント 8 : 腐食生成物)

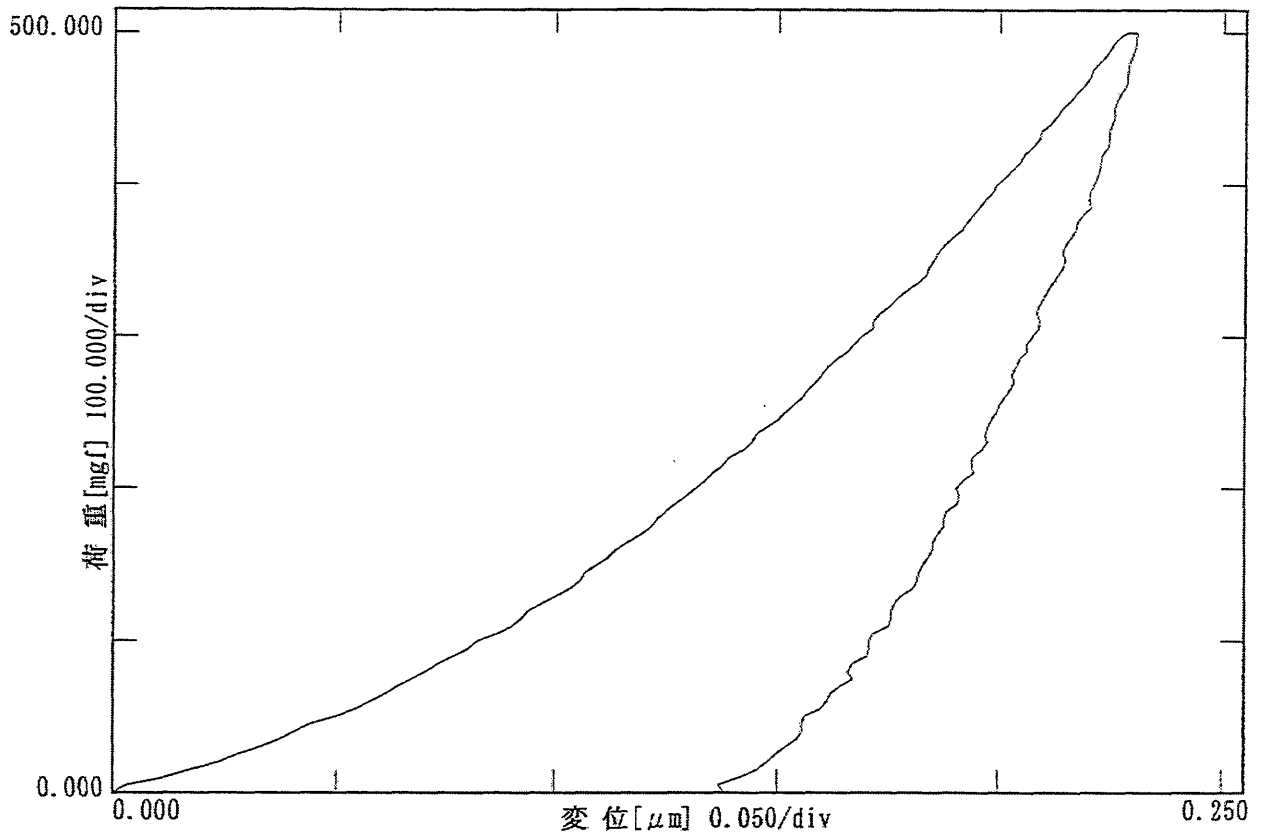


図 8-9 弾性係数測定結果 (測定ポイント 9 : 腐食生成物)

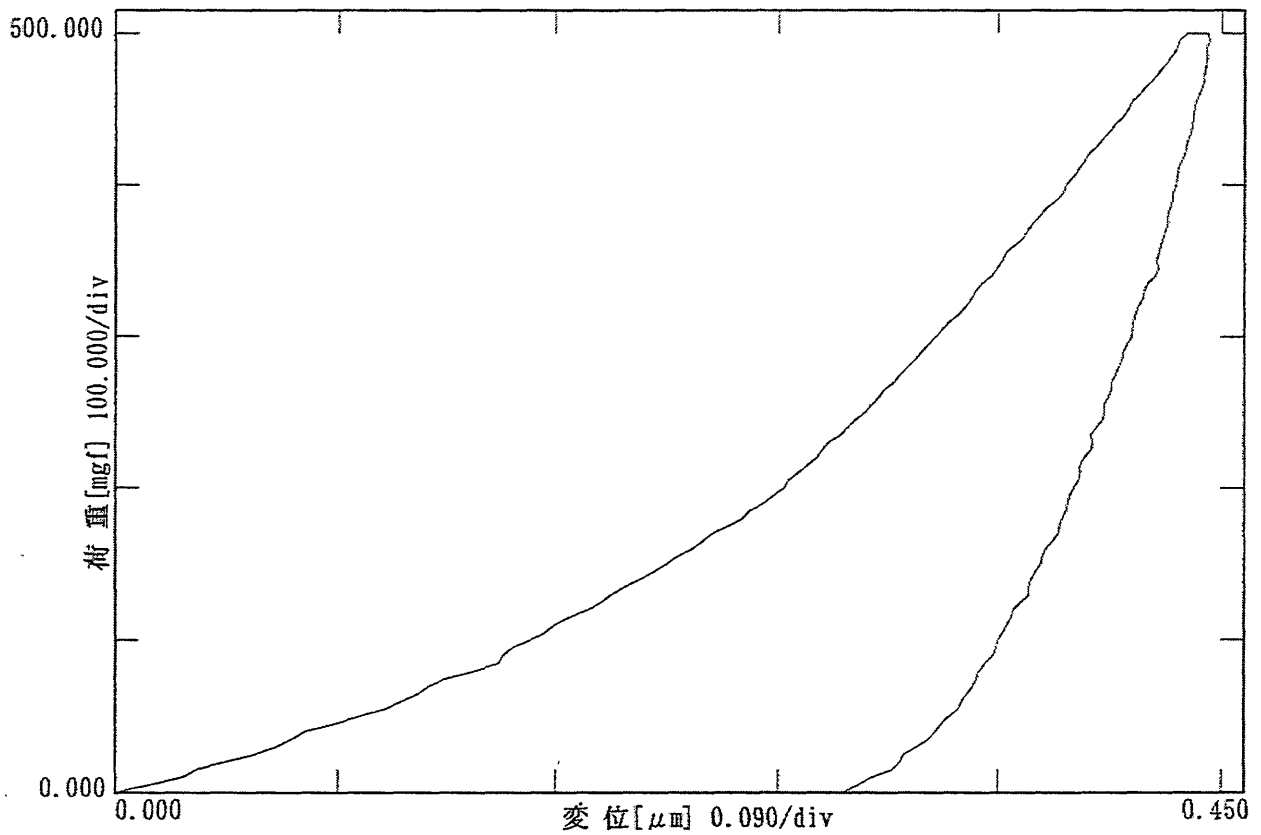


図 8-10 弾性係数測定結果 (測定ポイント 10 : 腐食生成物)

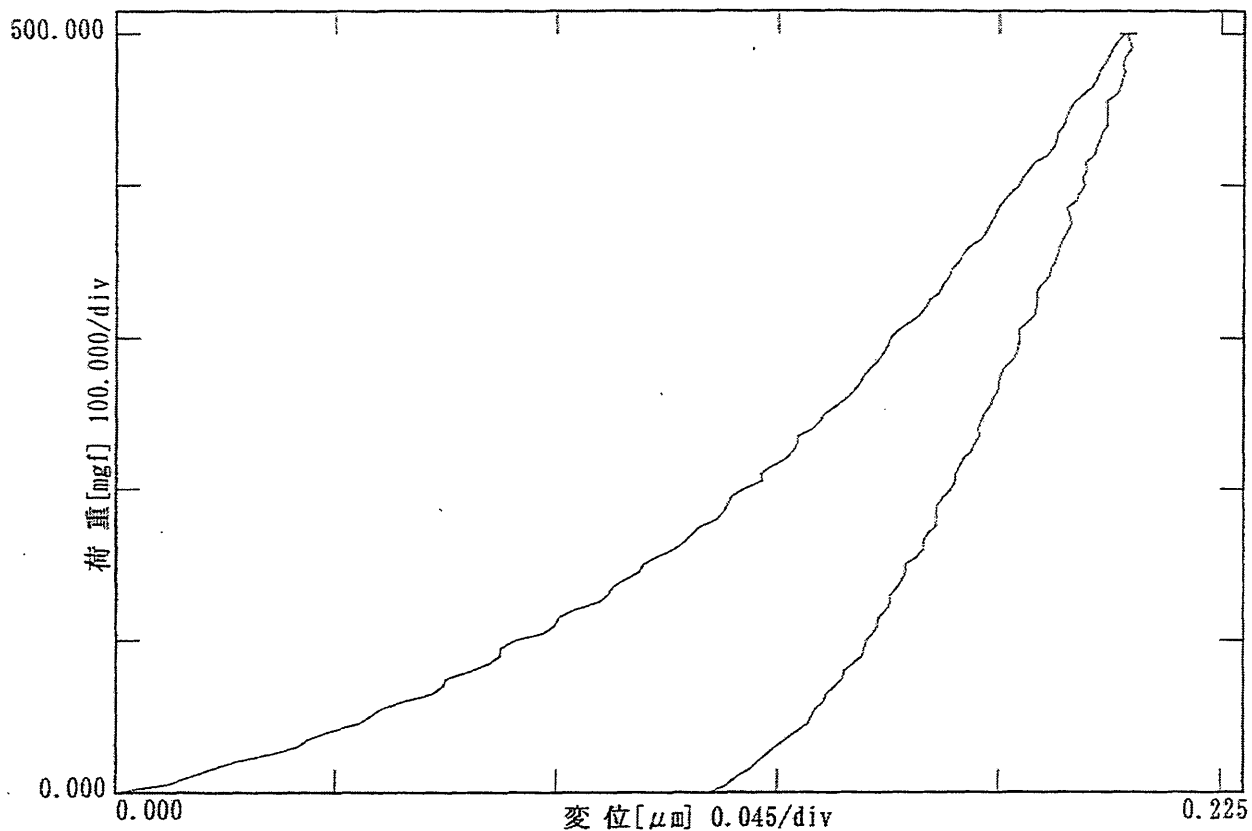


図 8-11 弾性係数測定結果 (測定ポイント 11 : 腐食生成物)

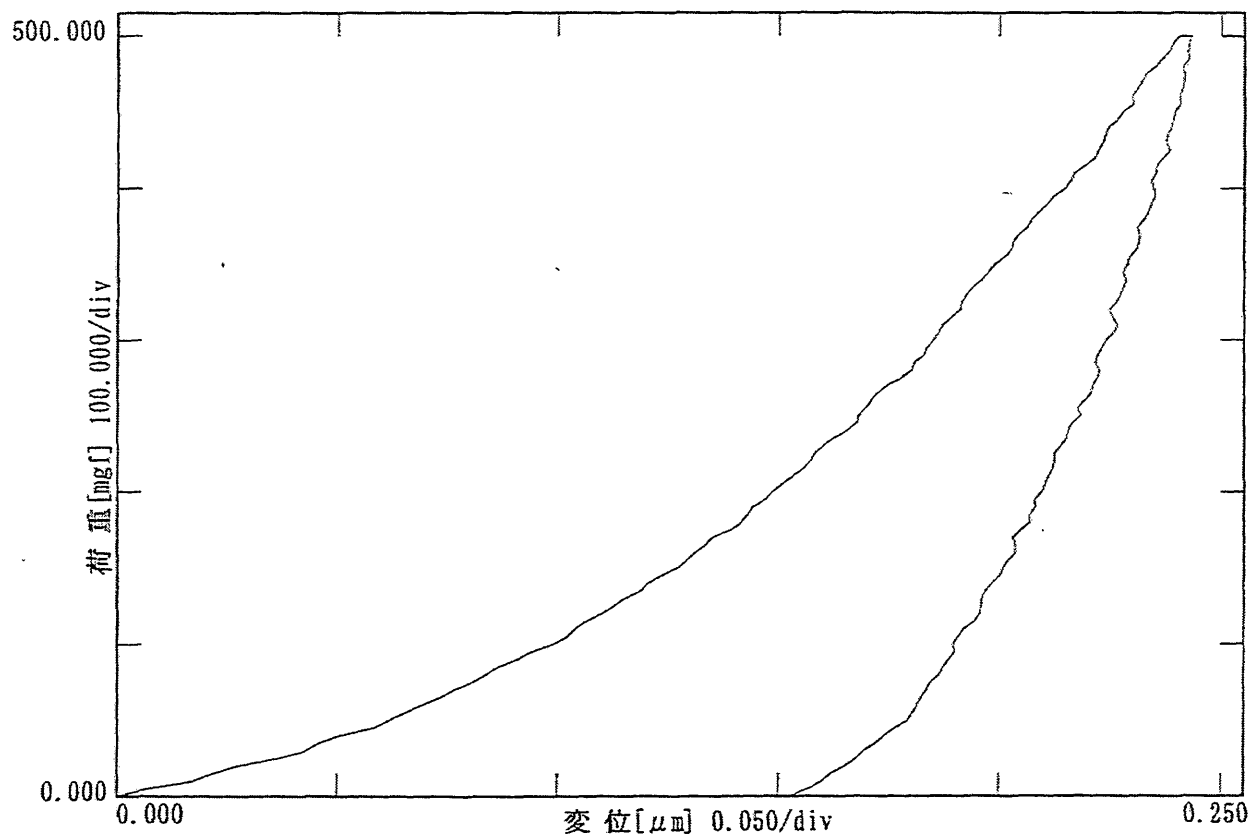


図 8-12 弾性係数測定結果 (測定ポイント 12 : 腐食生成物)

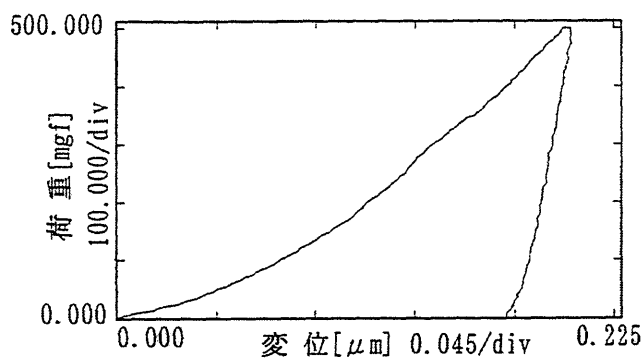


図 8-13 弾性係数測定結果 (測定ポイント 13:健全部)

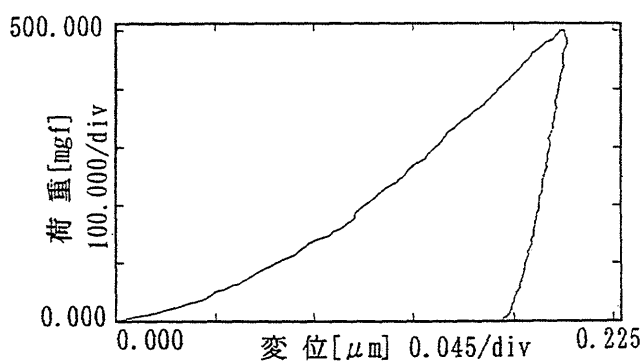


図 8-14 弾性係数測定結果 (測定ポイント 14:健全部)

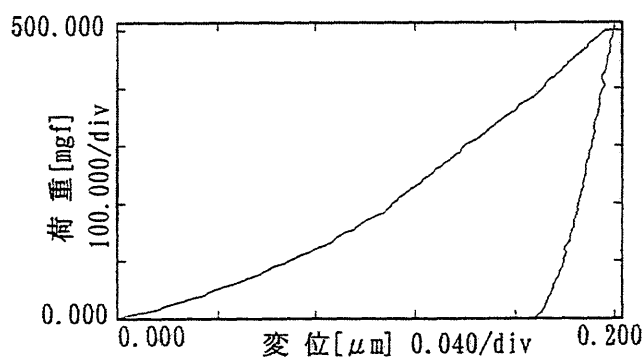


図 8-15 弾性係数測定結果 (測定ポイント 15:健全部)

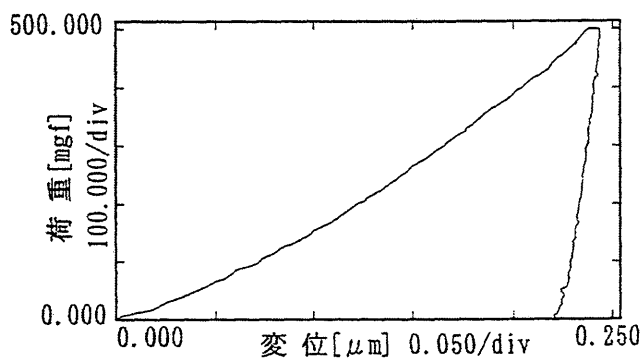
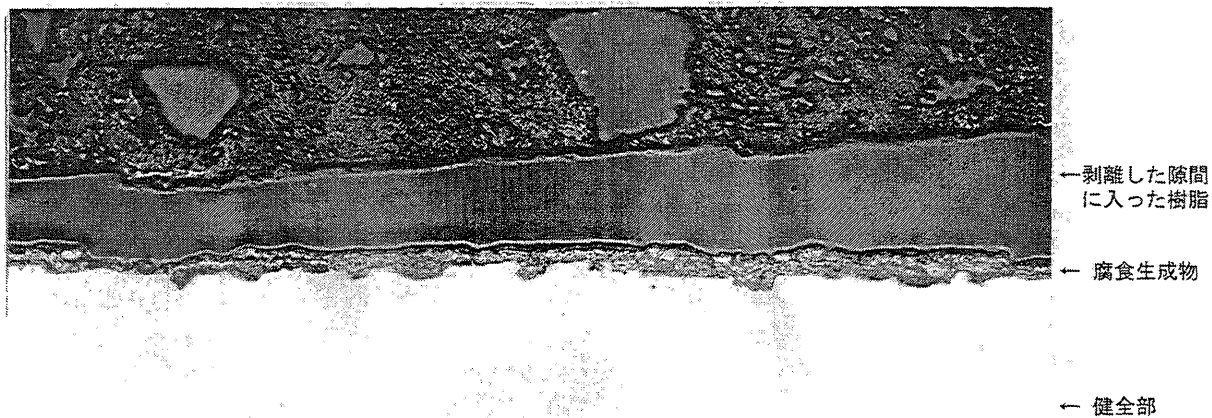
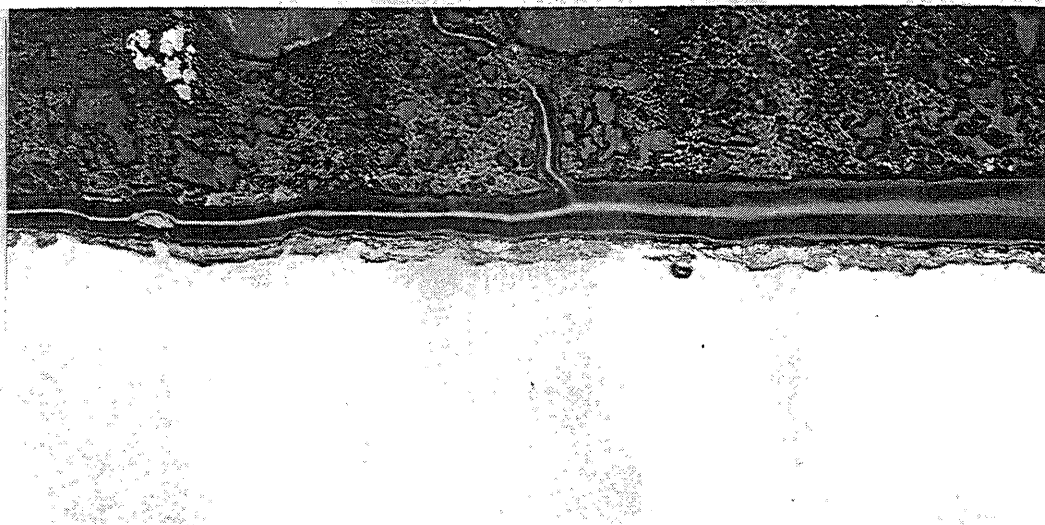


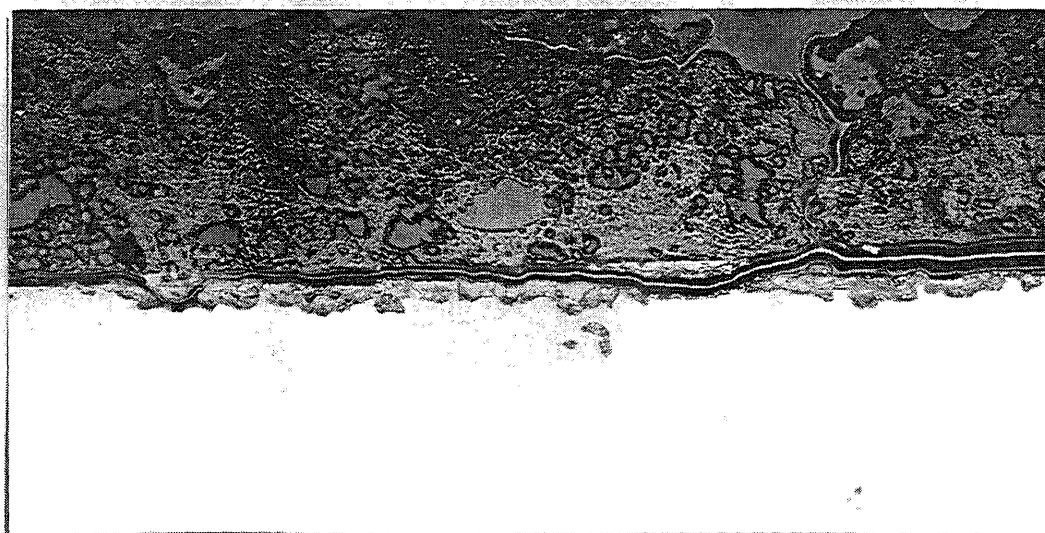
図 8-16 弾性係数測定結果 (測定ポイント 16:健全部)



写真(1)



写真(2)



写真(3)

50 μm

図 9-1 供試体断面観察(1)

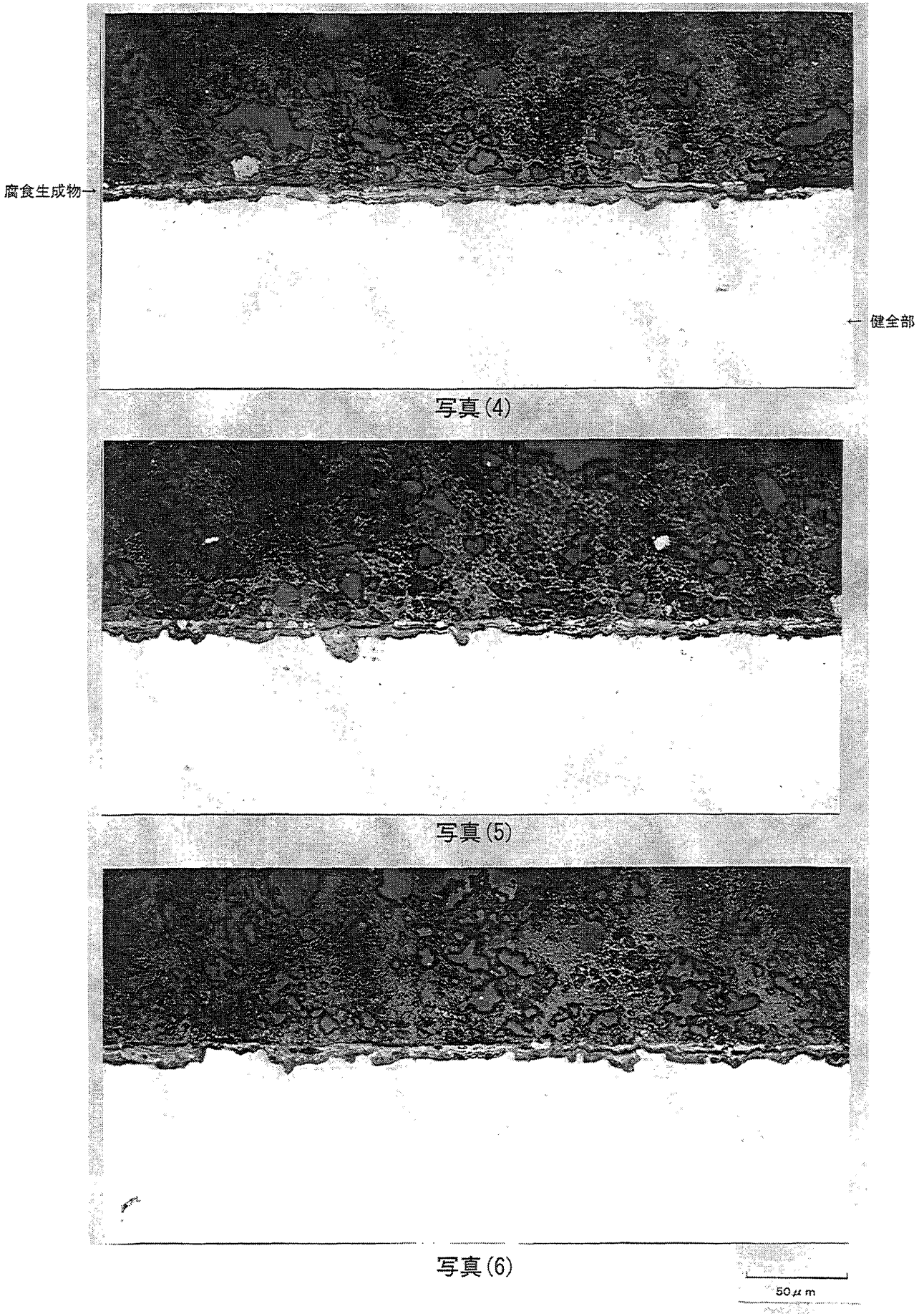
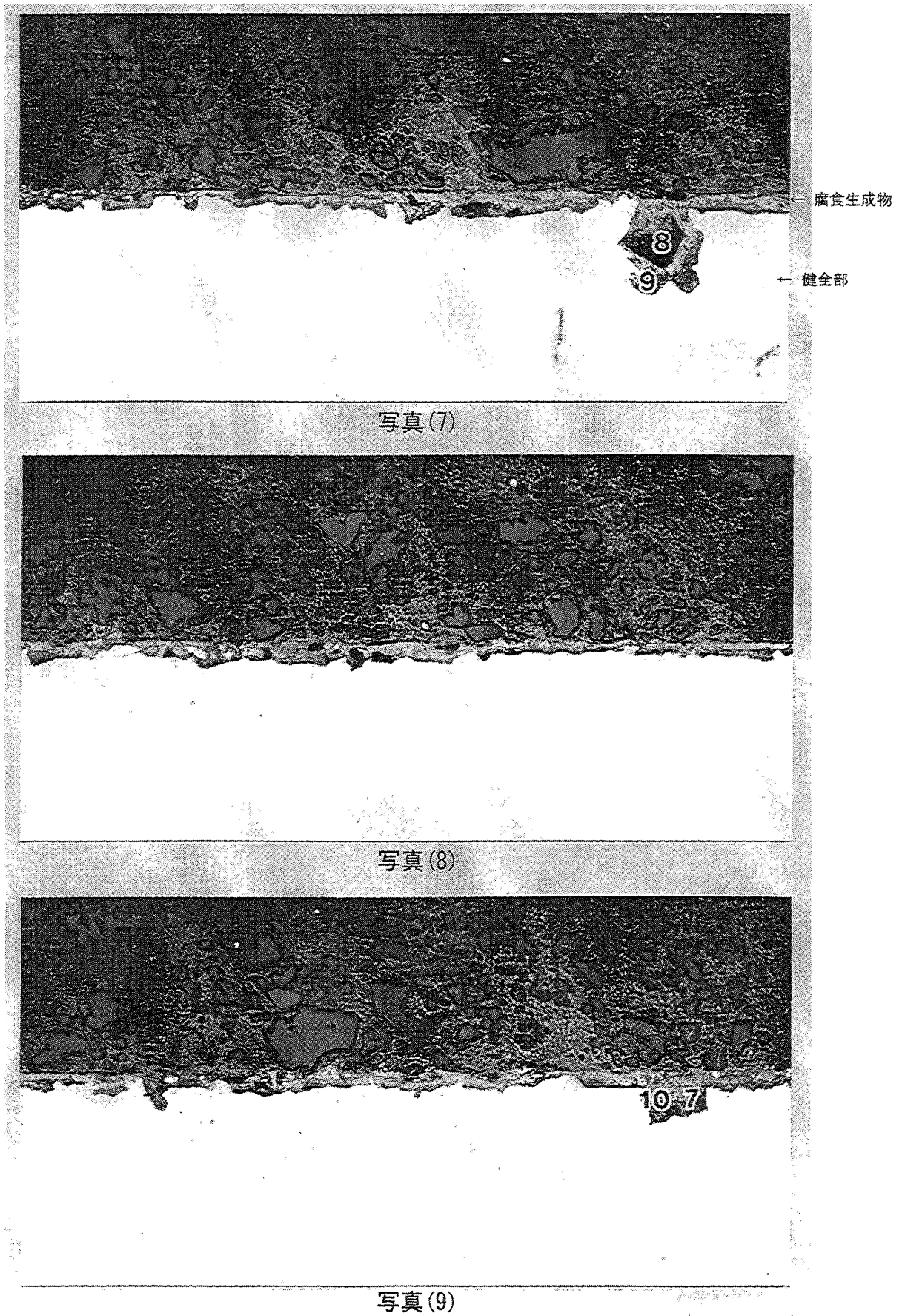


図 9-2 供試体断面観察(2)



注) 写真中の数字は弾性係数の測定ポイントを示す。

図 9-3 供試体断面観察

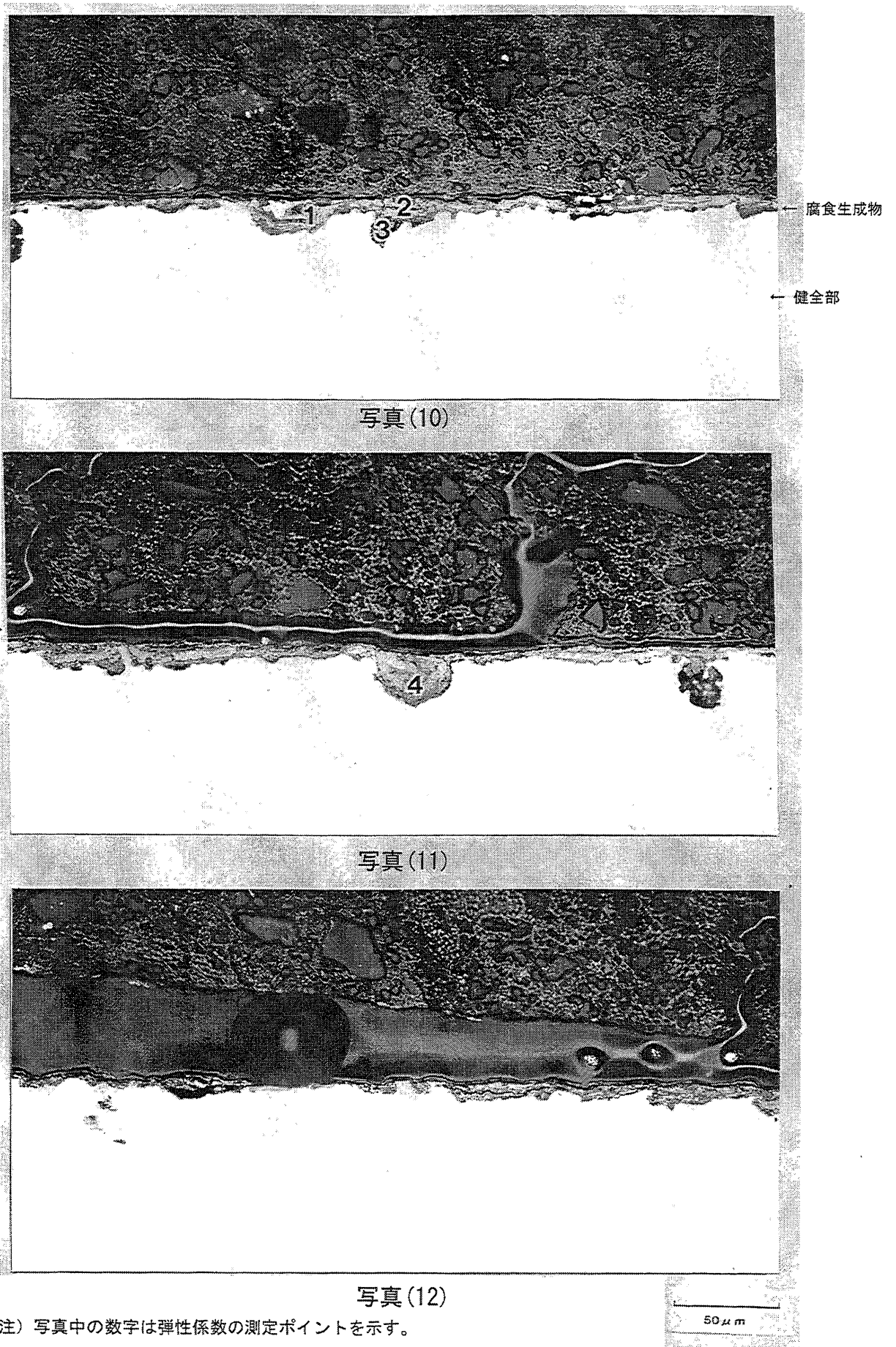
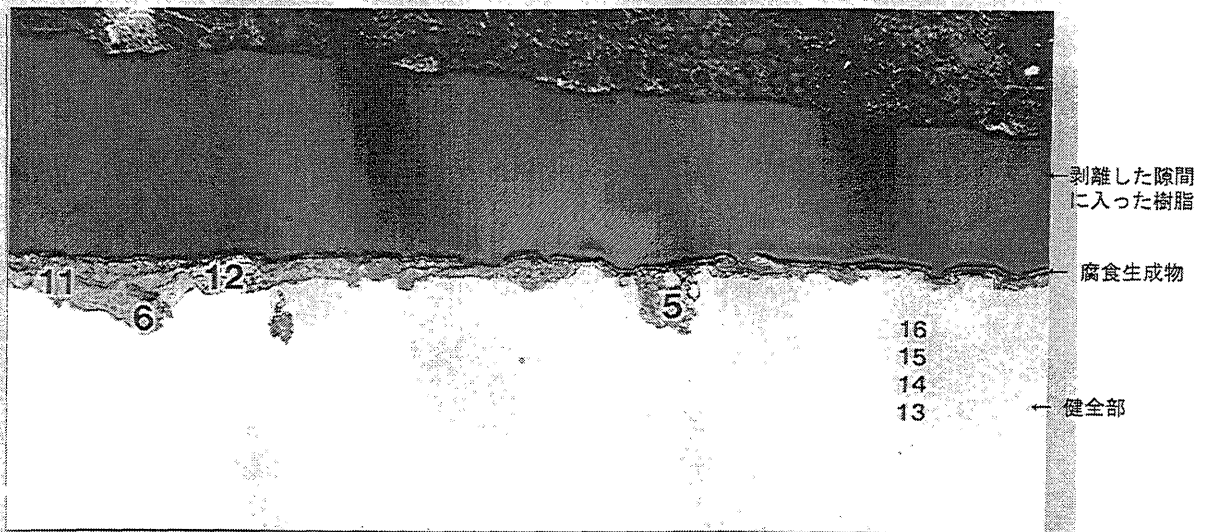
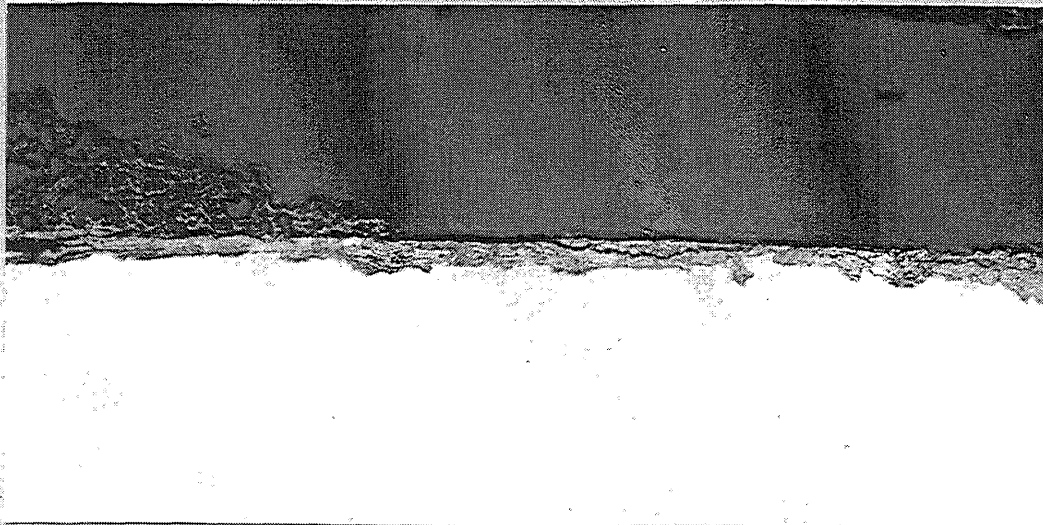


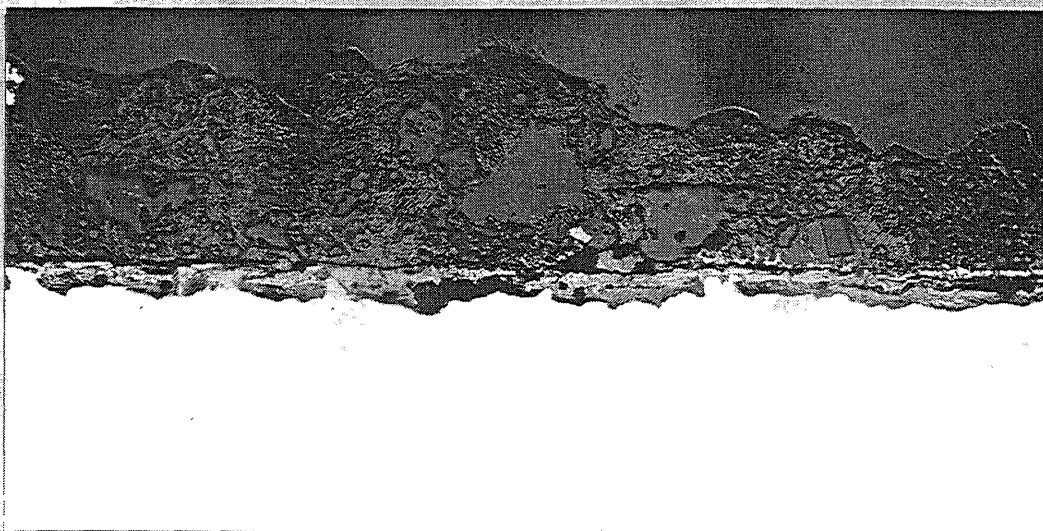
図 9-4 供試体断面観察



写真(13)



写真(14)



写真(15)



注) 写真中の数字は弾性係数の測定ポイントを示す。

図 9-5 供試体断面観察

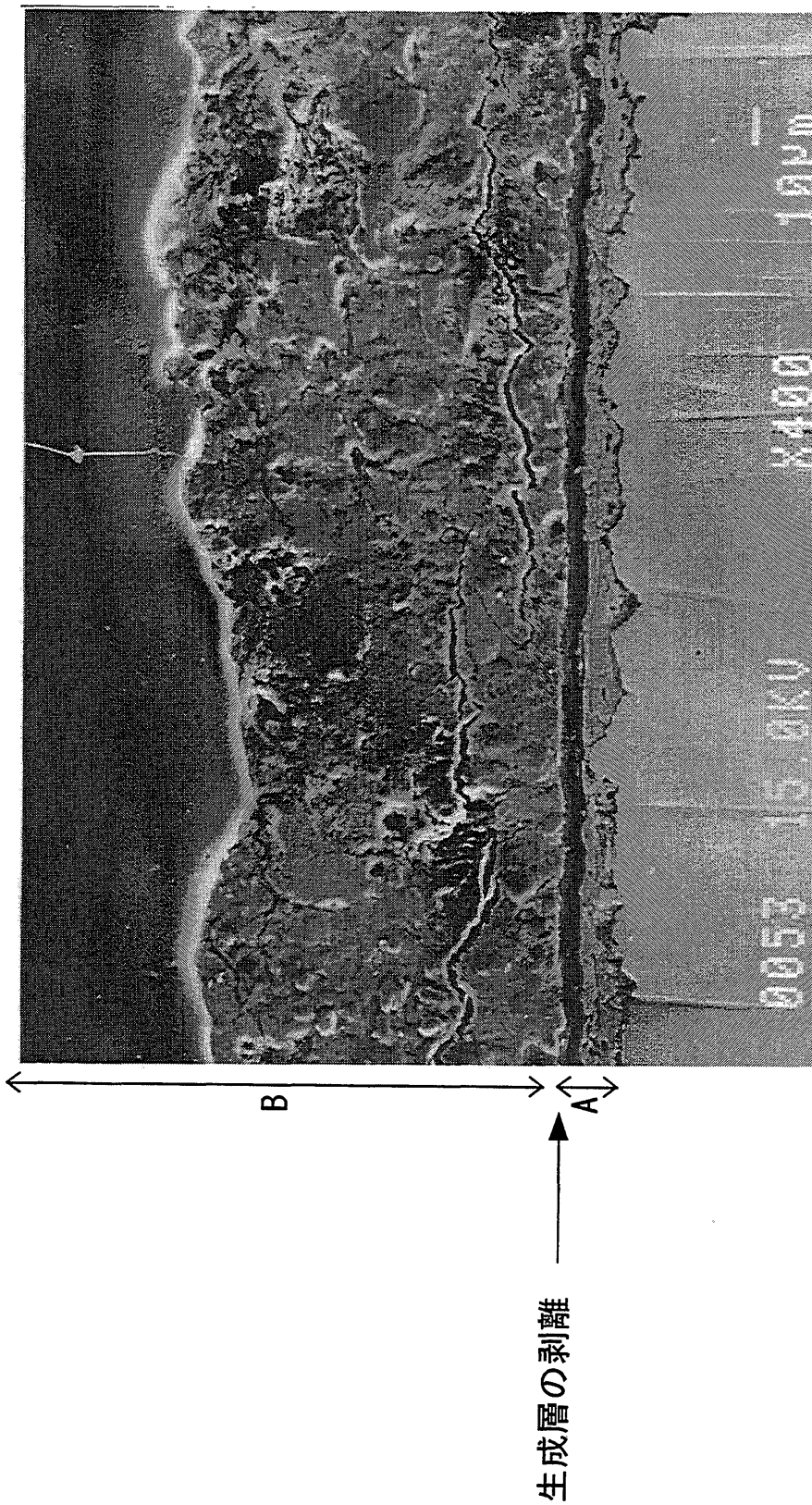


图 10 EPMA 分析位置

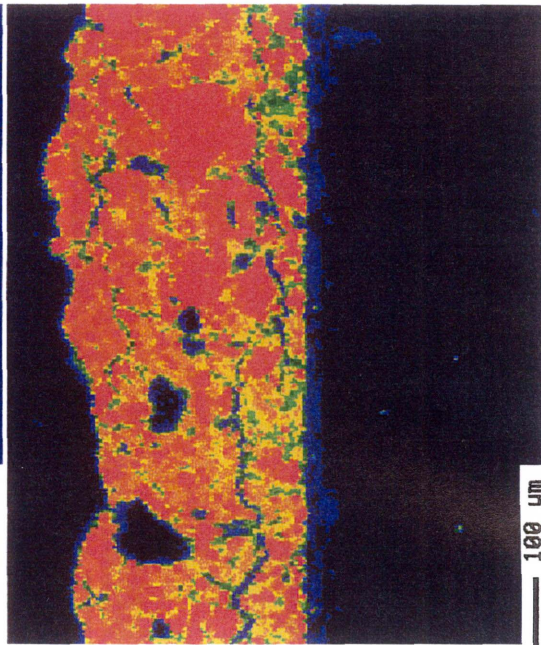
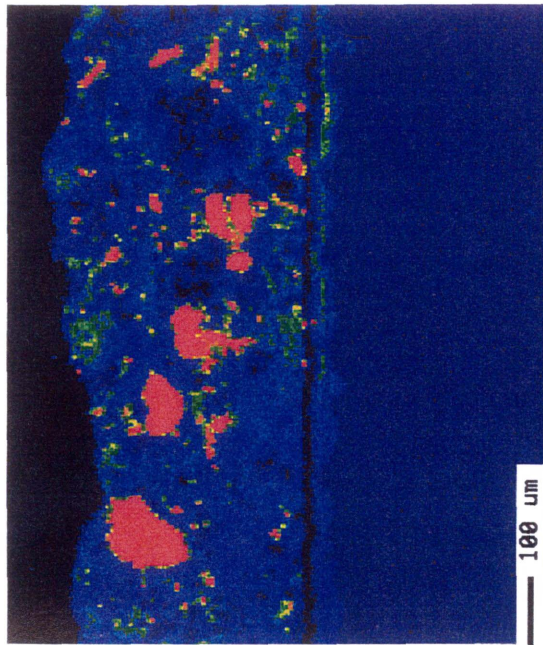
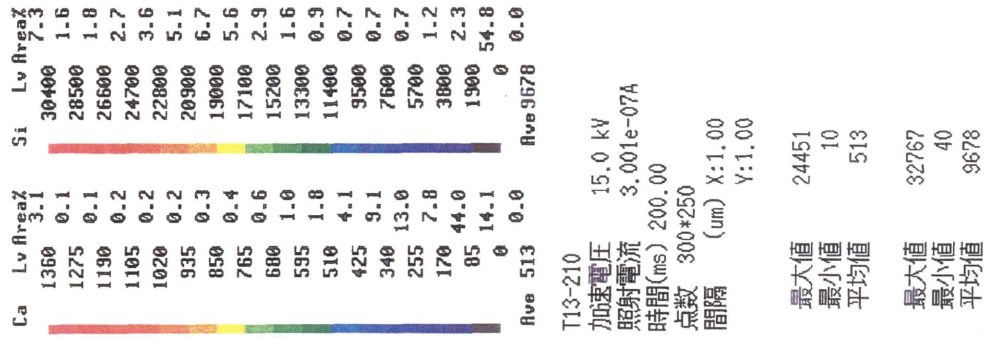


图 11-1 EPMA 面分析結果 (Ca, Si)

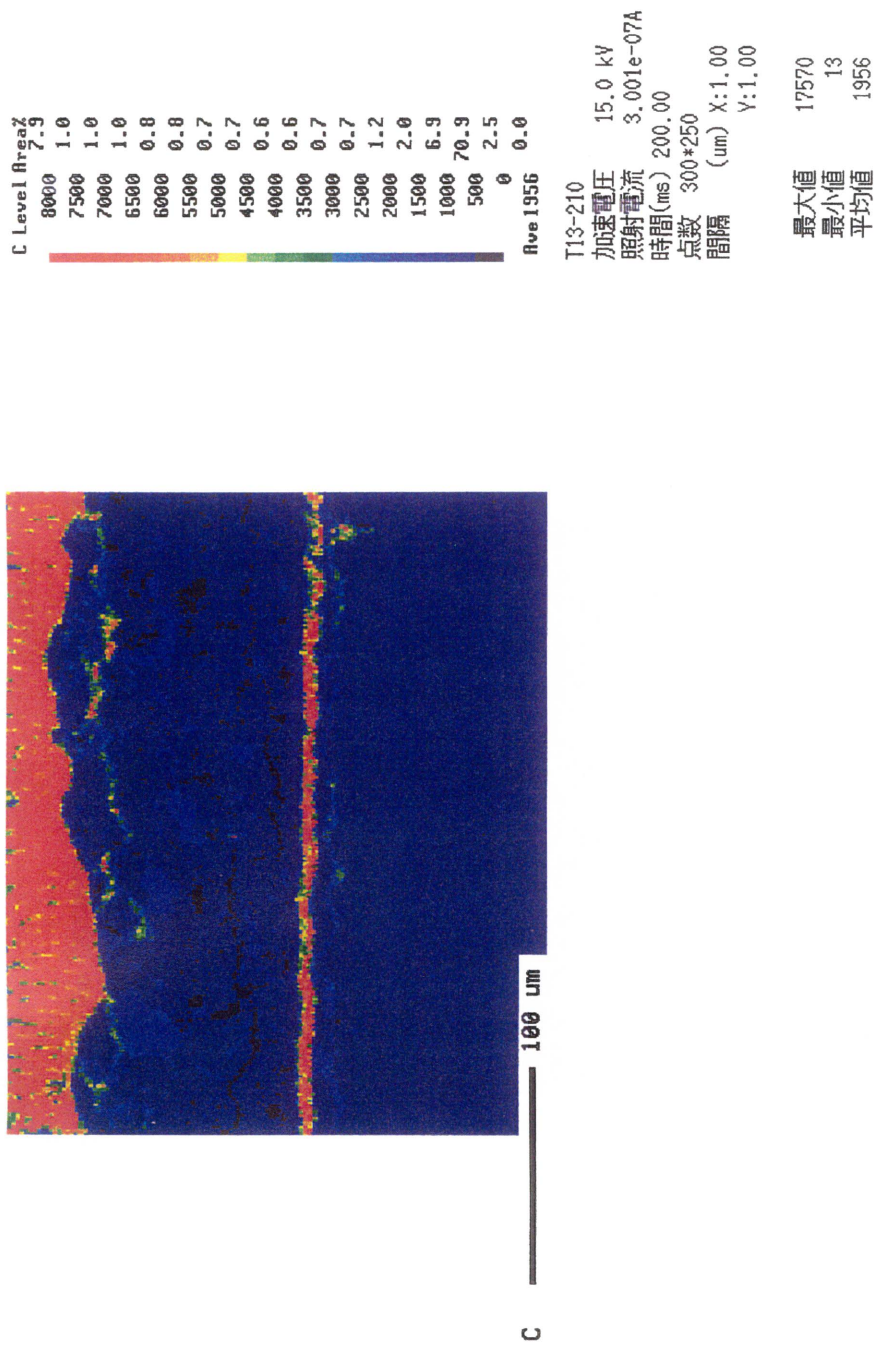


图 11-2 EPMA 面分析結果 (C)

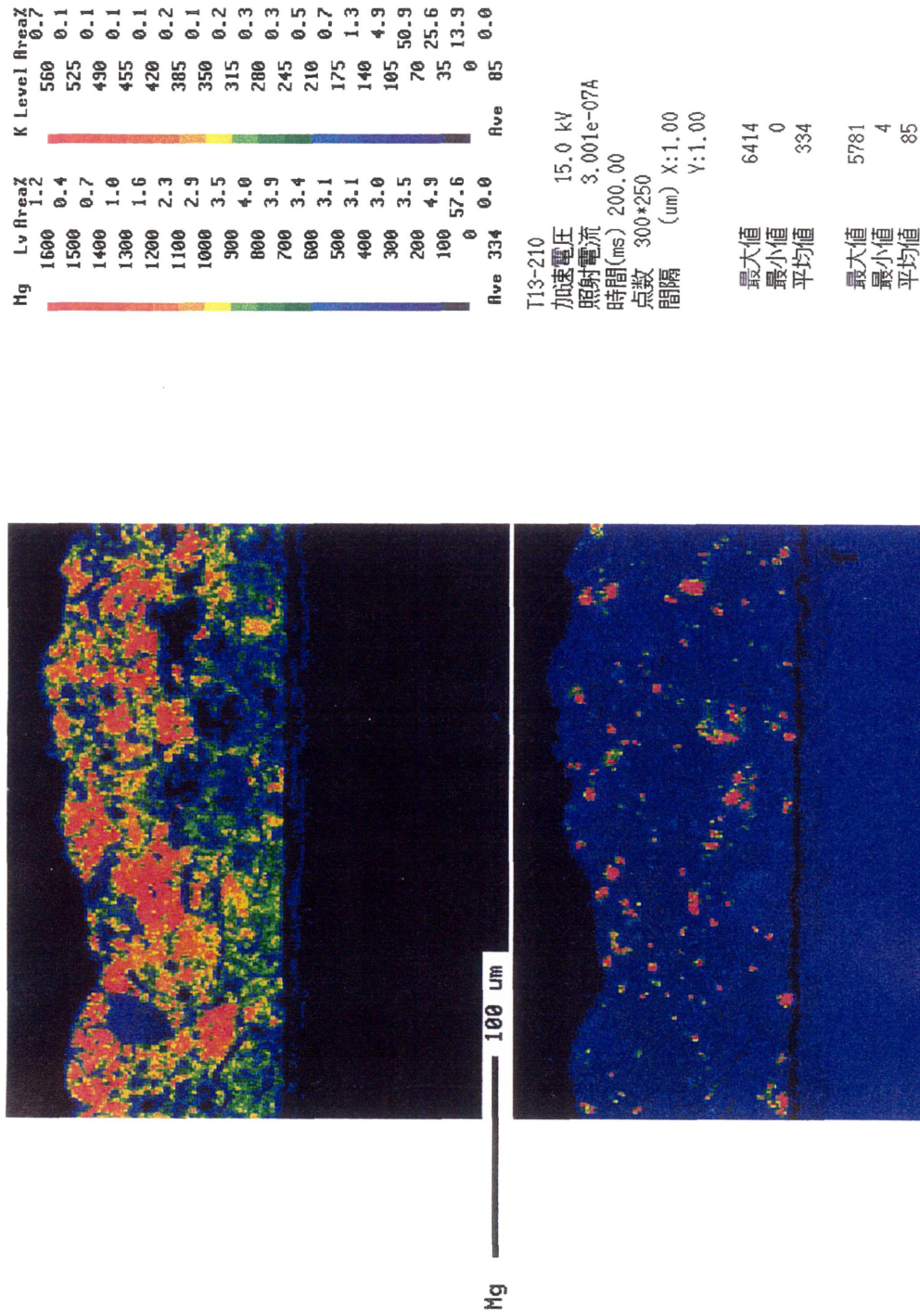
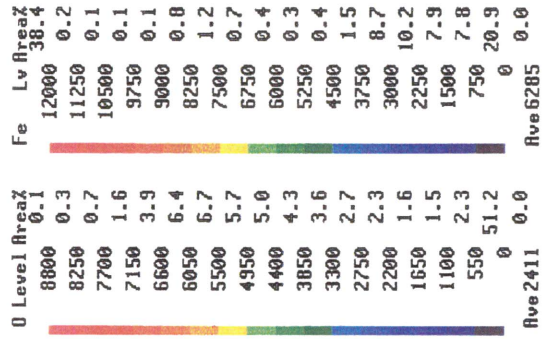


图 11-3 EPMA 面分析結果 (Mg, K)



T13-210
 加速電圧 15.0 kV
 照射電流 3.001e-07A
 時間(ms) 200.00
 点数 300*250
 間隔 (um) X:1.00
 Y:1.00

最大値 9949
 最小値 37
 平均値 2411

最大値 13622
 最小値 4
 平均値 6285

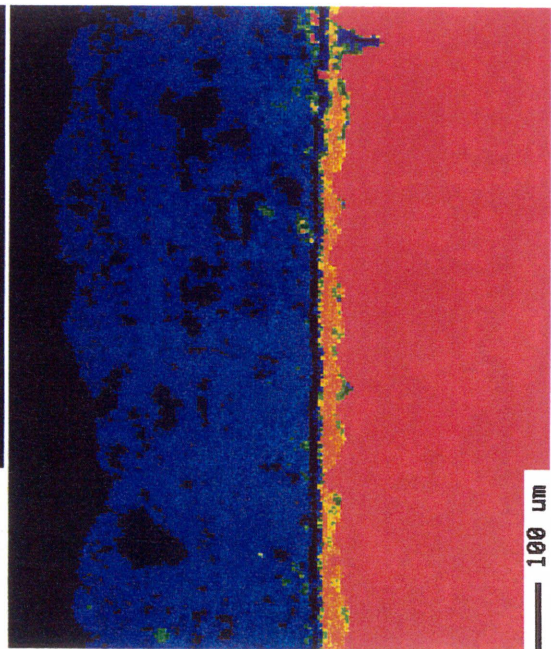
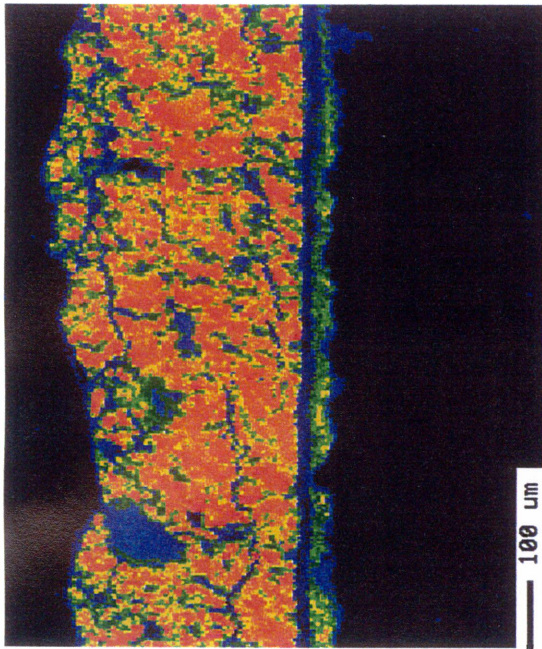


図 11-4 EPMA 面分析結果 (0, Fe)

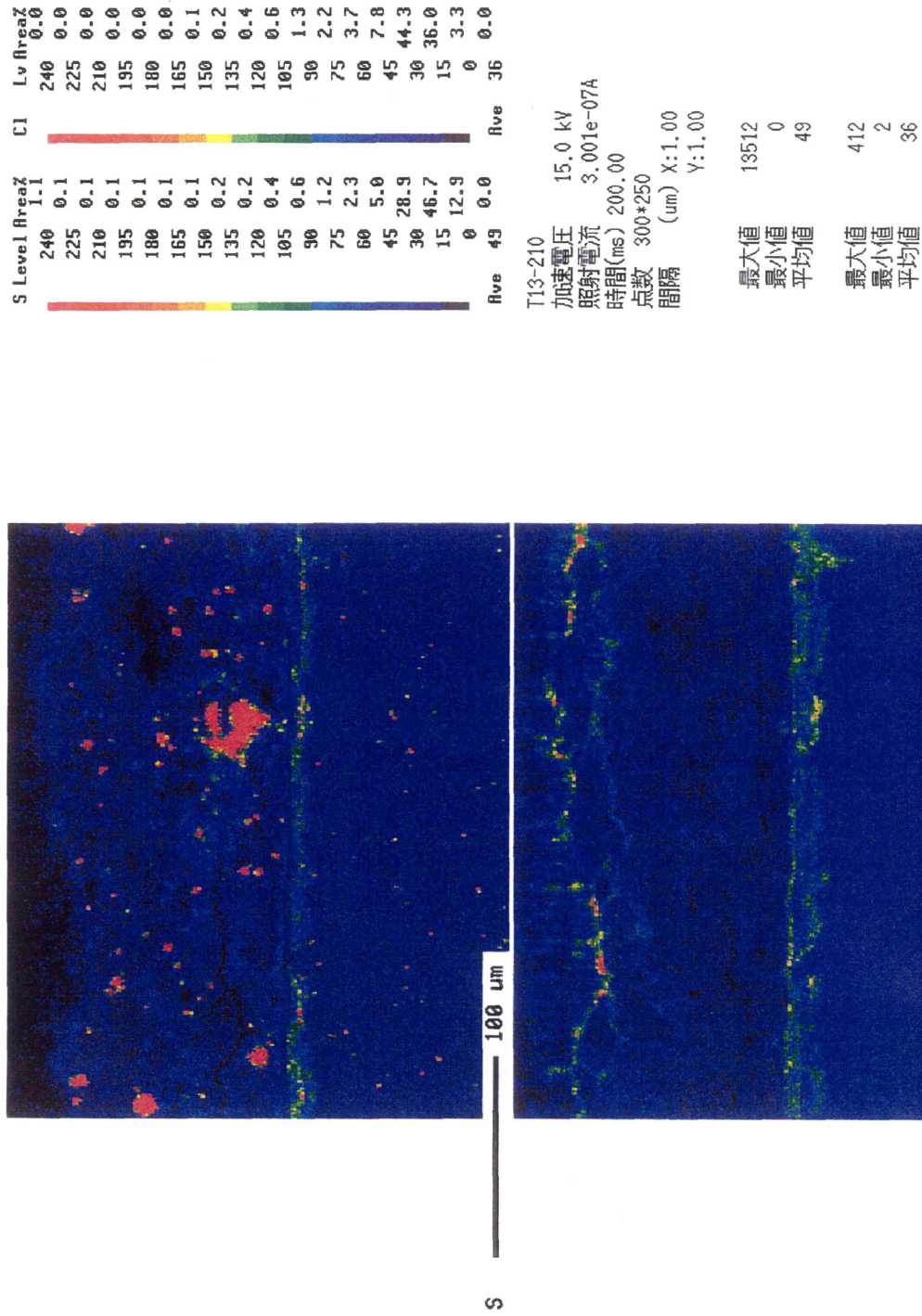


图 11-5 EPMA 面分析结果 (S, Cl)

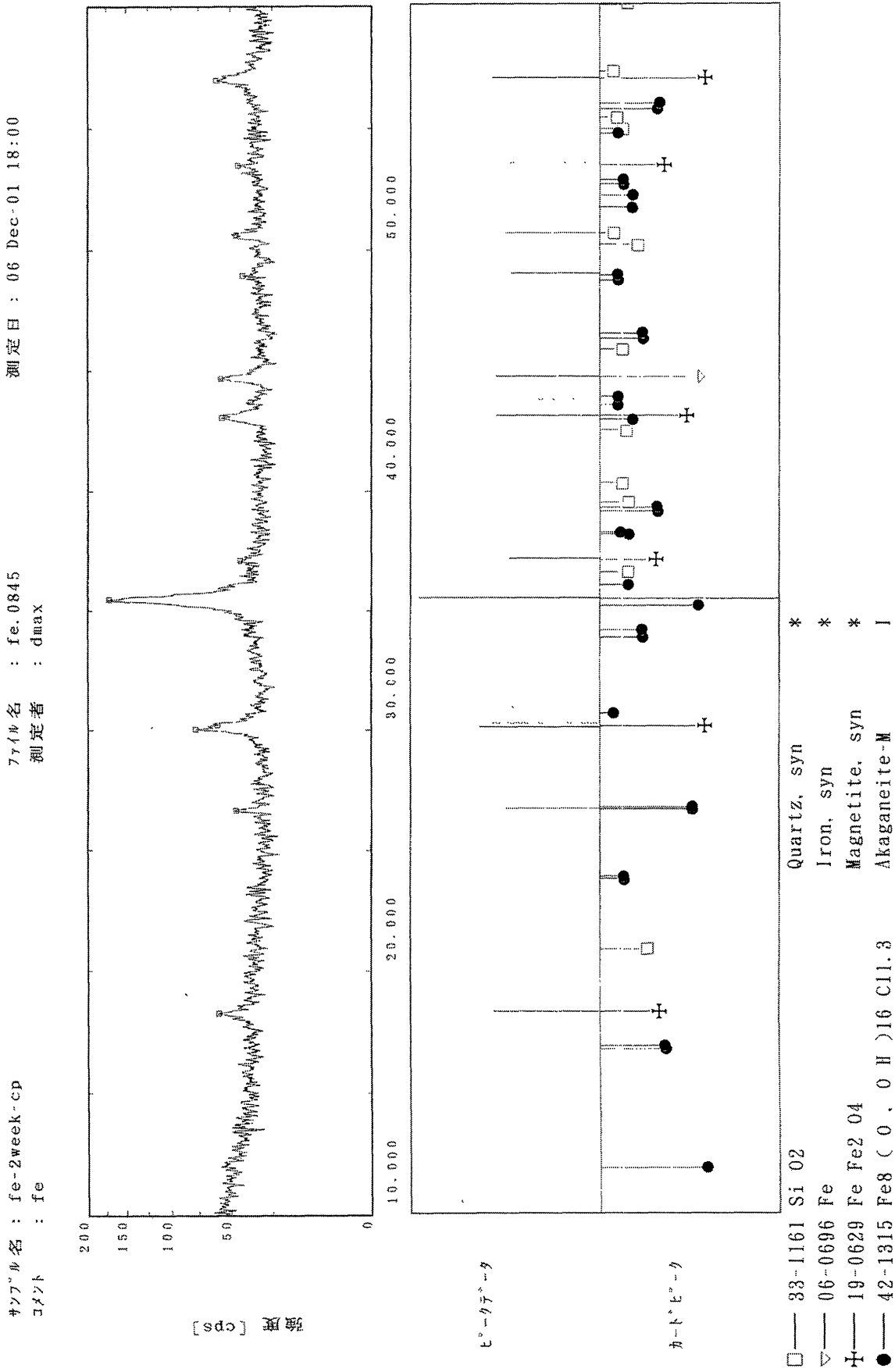


図 12 X 線定性分析結果

参考文献

核燃料サイクル開発機構：地層処分研究開発第2次取りまとめ一分冊2 地層処分の工学技術－，JNC TN1400 99-022（1999）

須田久美子，Sudhir, M., 本橋賢一：腐食ひびわれ発生限界腐食量に関する解析的検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.14, NO.1, pp.751-756,（1992）

吉岡保彦，米澤敏男：鉄筋の腐食生成物の力学特性に関する基礎的な検討，土木学会年次学術講演会，第37回第V部門，pp271-272,（1982）

谷口直樹，本田明，川崎学，舛形剛，建石剛，藤原和雄：腐食生成物としてのマグネタイトによる炭素鋼オーバーパックの腐食への影響，JNC TN8400 2001-001（2000）