

極低酸素濃度条件下における炭素鋼の  
腐食挙動の実験的検討

1996年11月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

## 極低酸素濃度条件下における炭素鋼の腐食挙動の実験的検討

\*本田 明、楠戸 伊緒里、谷口 直樹  
藤原 和雄

### 要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分においてオーバーパックスの候補材料のひとつとして炭素鋼が挙げられており、炭素鋼オーバーパックスの腐食寿命を評価するための研究が進められている。オーバーパックスの周囲の環境は処分開始初期には地上から持ち込まれた酸素により比較的酸化性の環境がもたらされる。しかし、オーバーパックスの腐食や緩衝材中の鉄鉱物による酸素の消費によって地下本来の還元性の環境がもたらされると考えられる。このような還元性の環境では、炭素鋼には水の還元による水素発生型の腐食が進行する。そこでオーバーパックスの置かれる酸素のほとんど含まれない地下水環境での、水素の発生挙動を含めた炭素鋼の腐食挙動評価を目的として低溶存酸素濃度下での浸漬試験を行った。その結果、次のことが確認された。

- ・低溶存酸素濃度下では孔食、すきま腐食の生起は観察されなかった。
- ・低溶存酸素濃度下では腐食速度のpH、炭酸/炭酸水素イオン濃度、塩化物イオン濃度に対する依存性はなかった。
- ・80℃の人工淡水および海水中で炭素鋼に生成する皮膜の外層は主にマグネタイトからなる。
- ・腐食速度は浸漬期間が長くなるにつれて小さくなり、平均腐食深さの増加は鈍化する。
- ・中性から弱アルカリ性の静止した脱気水中において、短期の試験では炭素鋼の腐食速度は比較的大きいものの、1年間の浸漬試験では、Neretnieksが示した「ベントナイト中を拡散により放出されうる水素発生速度に対応した腐食速度」の上限値に近い値が得られた。

目 次

1. はじめに	-----	1
2. 水素発生速度評価試験	-----	3
2-1 実験方法	-----	3
2-2 実験結果	-----	3
3. ループ型浸漬試験	-----	5
3-1 実験方法	-----	5
3-2 実験結果	-----	6
4. 密封容器浸漬試験	-----	9
4-1 実験方法	-----	9
4-2 実験結果	-----	9
5. 考察	-----	11
5-1 低溶存酸素濃度下における炭素鋼の腐食形態	-----	11
5-2 低溶存酸素濃度下で生成する腐食生成物	-----	11
5-3 平均腐食速度と浸漬期間の関係	-----	11
5-4 試験方法による腐食速度への影響	-----	12
5-5 腐食速度に及ぼす溶液条件の影響	-----	13
5-6 脱気水溶液中における炭素鋼の腐食にともなう水素ガス発生挙動	-----	14
6. まとめ	-----	16
参考文献	-----	17

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、多重バリアシステムによりその安全性が確保される。この多重バリアシステムの一部として、オーバーバックが考えられている。オーバーバックは金属製の密封された容器が考えられており、その主たる機能は、放射能レベルの高い一定期間、高レベル放射性廃棄物を内部に封入しておくことにより地下水との接触を防止することである<sup>1)</sup>。このオーバーバックの機能は腐食により失われると考えられることから、オーバーバック候補材料の腐食挙動評価が重要な研究課題となっている。日本においては、炭素鋼がオーバーバックの候補材料の一つとして考えられており、その腐食挙動を評価するための研究が行なわれている<sup>2)</sup>。

日本では、処分場となるような数百メートル以深の環境は、酸素のほとんどない還元性の環境と考えられる<sup>3)</sup>。したがって、オーバーバック埋設直後にはオーバーバック周辺環境は地上から持ち込まれた酸素により酸化性になるが、オーバーバックの腐食やベントナイト中の鉄鉱物の酸化によりオーバーバック周辺の酸素が消費されるにつれて、オーバーバックの周辺環境は地下本来の酸素のほとんどない還元性の環境になると予測される。このような還元性の環境では、水素発生型の腐食が進行する。

ベントナイトに浸潤した地下水はベントナイトの化学的緩衝性により、中性から弱アルカリ性になると考えられる。中性から弱アルカリ性で100℃程度までの静止水中では、炭素鋼の水素発生型の腐食による腐食速度は0.01mm/y以下<sup>2)</sup>と極めて小さいので通常の工学的構造物では問題とはならない。しかしオーバーバックのように極めて長期の寿命が期待される構造物について、その腐食寿命を評価するためには、腐食速度の定量的な把握が必要である。また炭素鋼オーバーバックの腐食にとともない発生する水素はニアフィールド環境への物理的影響を与える可能性がある。この影響を評価するためには腐食による水素発生速度を定量的に評価しておくことが必要である。

これまで炭素鋼（鉄）の水素発生型腐食に関する研究がなされてきているが<sup>3)4)</sup>、その長期的な腐食機構は明らかではない。鉄のアノード溶解反応機構については幾つかの提案<sup>5)6)</sup>がなされているが、これらの研究も、清浄な金属表面を環境に暴露したときの純鉄や炭素鋼電極について測定された電気化学的反応速度に関するものであり、直接的に長期の腐食速度や水素発生速度に関する情報を与えるものではない。現実には、pHが極端に低いか流速が速い場合を除いて、浸漬時間の経過とともに炭素鋼表面には腐食生成物の皮膜が形成され、腐食生成物をともなった状態で腐食が進行する。この腐食生成物皮膜が形成されれば、清浄な金属とは、腐食反応機構それ自体が変化する可能性もある。しかしながら、このような酸素のほとんどない中性から弱アルカリ性の条件下で、腐食生成物皮膜に覆われた状態での炭素鋼の腐食挙動を評価した例はほとんどない。

そこで高レベル放射性廃棄物の地層処分においてオーバーバックの置かれる酸素のほとんど含まれない中性から弱アルカリ性の地下水環境での、水素の発生挙動を含めた炭素鋼の腐食挙動評価を目的として以下の実験的検討を行った。

まず、腐食速度と水素発生速度の関係を調査するため純窒素吹き込み条件で、水素発生量を測定しながら浸漬試験（水素発生速度評価試験）を実施した。本実験では濃厚な

地下水を想定した溶液として用いられてきた人工海水を試験溶液とした。

次に脱気条件が達成されていることを確認しながらより長期の試験を行うため、気密ループ試験装置を用い浸漬試験を行った(ループ型浸漬試験)。この試験では溶存酸素濃度をモニタリングすることによって試験期間を通じて溶存酸素濃度が10ppb以下になっていることを確認した。試験溶液としては人工海水のほか、希薄な地下水を想定した溶液として人工淡水を用い、結果を比較した。

さらに、より詳細に溶液条件に対する腐食速度への影響を調査するため、密封容器を用いてpH、炭酸イオン/炭酸水素イオン濃度および塩化物イオン濃度をパラメータとした浸漬試験を実施した(密封容器試験)。この試験は酸素の試験系への侵入を防止するため窒素雰囲気( $O_2 \leq 1\text{ppm}$ )の雰囲気制御ボックスに付属する恒温槽を用いて行った。

## 2. 水素発生速度評価試験

### 2-1 実験方法

試験片には日本工業規格に基づく溶接構造用圧延鋼材SM400Bを用いた。その組成を表1に示す。試験片の形状は短冊型で、その寸法は120×60×5t(mm)である。試験片表面をエメリー紙(600番)で湿式研磨した後、アセトンによる脱脂・洗浄と重量測定を行い試験に供した。

試験装置の構成を図1に示す。試験装置はガラス器具により構成した。試験溶液を入れた試験槽(内容積2.5リットルのセパラブルフラスコ)に上記試験片を2枚浸漬した。試験片は完全に溶液中に浸るよう試験槽側面に立てかけ、試験片同士が接触しないようにテフロンシートを試験片間に挟んだ。試験中は試験槽を水浴中で所定の温度に保持し、純窒素ガスを図1中のコック1を介して吹き込んだ。吹き込みガスは、試験槽からコンデンサを通りコック2、水封を介して外部に放出した。試験中に発生する水蒸気はコンデンサで凝縮・還流させた。大気から試験系への酸素の侵入および発生した水素の試験系外への漏洩を防止するため試験槽接合部をピセイン樹脂で封着した。

本試験ではASTM規格に定める人工海水を試験溶液として用いた。その組成を表2に示す。表2にはループ型浸漬試験で用いる人工淡水の組成も示した。試験温度は80℃とした。吹き込みガス中の酸素濃度は1ppm以下である。試験期間は14日および30日とした。

水素ガス発生速度の測定は以下の要領で行った。試験期間中に図1の装置のコック1とコック2を閉じて試験槽を密封し、1時間放置した後、高純度窒素ガス(99.9999%)をキャリアーガスとして試験槽内のガスを全量、ガスクロマトグラフ用テドラバック(1リットル)に採取し、ガスクロマトグラフ(柳本製作所G-2800)で全量分析することにより、単位時間あたりの水素発生量(水素ガス発生速度)を測定した。

浸漬試験終了後、試験片表面の腐食生成物の大部分を機械的に除去した。その後、60℃のクエン酸アンモニウム溶液中でカソード脱錆した。脱錆された試験片の重量を測定し、試験前後の重量変化から、平均腐食深さと平均腐食速を算定した。

### 2-2 実験結果

浸漬試験期間中における水素発生速度とマグネタイトの生成を仮定して換算した腐食速度の経時変化を図2に示す。浸漬当初は比較的水素発生速度が大きいのが、経時的に水素発生速度は低下し、数日後には低い値で安定した。

試験片の重量変化から評価した平均腐食深さと浸漬時間の関係を図3に示す。浸漬期

間とともに平均腐食深さの増加のしかたは鈍化していることがわかる。このことから明らかなように平均腐食速度は経時的に低下している。14日試験での平均腐食速度は $7.7 \times 10^3 \text{ mm/y}$ であり30日試験では $4.1 \times 10^3 \text{ mm/y}$ であった。試験片の腐食形態は均一腐食であった。

### 3. ループ型浸漬試験

#### 3-1 実験方法

試験片は日本工業規格に基づく溶接構造用圧延鋼材SM400Bを用いた。その組成を表1に示す。試験片の形状は短冊型で、その寸法は $70 \times 40 \times 5t(\text{mm})$ である。試験片表面をエメリー紙(600番)で湿式研磨した後、アセトンによる脱脂・洗浄と重量測定を行い試験に供した。すきま付の試験片も本試験では用いられた。前述の試験片の下半分に、半分の大きさの試験片( $35 \times 40 \times 5t(\text{mm})$ )を、ポリサルフォンのマルチクレビスすきま形成材とともに一对のボルト/ナットでとめた。試験片のすきまの構成は、ポリサルフォン/炭素鋼/炭素鋼/ポリサルフォンとなる。試験片の形状を図4に示す。各条件あたり4枚の平板試験片(内1枚は皮膜解析用)と3枚のすきま付試験片を浸漬した。試験片はチタン製の試験片ホルダに固定した。ホルダと試験片および試験片同士は直接接触しないようにテフロンにより互いに絶縁した。

ループ式浸漬試験装置の構成を模式的に図5に示す。試験装置は試験槽であるオートクレーブ、試験溶液を窒素吹き込みにより脱気する貯水タンクおよび試験溶液を循環させる配管等から構成される。溶存酸素濃度は貯水タンクに接続された測定用のループ中の溶存酸素計により測定した。試験中に、試験溶液はポンプにより $5\text{l/h}$ の流量で貯水タンクと試験槽の間を循環させた。試験槽と貯水タンク間には往復いずれのラインにも $5\mu\text{m}$ のフィルタが取付られている。試験槽からの戻りのラインは $15^\circ\text{C}$ に保持された恒温水槽内を通過する。これにより貯水タンクへ戻る試験溶液は冷却される。試験槽にはルギン管、白金電極および炭素鋼電極が挿入されており、白金電極の自然浸漬電位と炭素鋼の自然浸漬電位が測定できる構造となっている。

本試験ではASTM規格に定める人工海水と任意にきめた組成の人工淡水を試験溶液として用いた。その組成を表2に示す。試験温度は $80^\circ\text{C}$ である。試験期間の溶存酸素濃度は、フィルター交換時以外は $10\text{ppb}$ 以下に保った。浸漬期間は海水系については1カ月、3カ月および6カ月であり、淡水系は1カ月および3カ月である。また白金電極の電位、炭素鋼電極の電位、試験期間の溶存酸素濃度および試験溶液のpHを断続的に測定した。なお試験溶液のpHは、試験ループの中で試験溶液が室温に冷却されたポイントでガラス電極により測定した。浸漬試験終了後、皮膜解析用の試験片以外は、1章に記載した方法により脱錆し、重量変化を測定した。

皮膜解析用の試験片についてはX線回折、レーザーラマン分光分析に供した。分析装置等の条件は下に列記する。また試験片表面のSEM観察を行った。

##### (1) X線回折

・装置：リガクRINT1500型X線回折装置

- ・管球ターゲット: Cu
- ・管電圧: 50kV
- ・管電流: 240mA
- ・サンプリング幅:  $0.020^\circ$
- ・走査速度:  $4^\circ / \text{min}$
- ・発散スリット:  $1^\circ$
- ・散乱スリット:  $1^\circ$
- ・受光スリット: 0.15mm

## (2) レーザーラマン分光分析

- ・装置: 日本分光工業製NR-1000型レーザーラマン分光光度計
- ・測定波数範囲:  $150 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$
- ・励起光源: アルゴンイオンレーザー  $5145 \text{ \AA}$ 、500mW
- ・レーザービーム径: 約  $200 \mu\text{m } \phi$
- ・分解能: 約  $8 \text{ cm}^{-1}$

## 3-2 実験結果

### (1) 海水浸漬試験

試験期間中の溶存酸素濃度溶液のpHと白金電極の電位の経時変化を図6に、炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化を図7にそれぞれ示す。溶液のpHは、試験期間を通じてほとんど8.0～8.4程度の安定した値で推移した。一方環境の酸化還元性の指標となる白金電極の電位は、初期には $-600 \text{ mV (vs. SSE)}$ 程度の卑な値を示したが、およそ50日後から貴側にシフトしはじめ約160日後には $0 \text{ mV (vs. SSE)}$ 程度の値となった。白金電極が示した初期の卑な値は、溶存酸素が十分低い値に維持されていたことを示している。しかし試験期間後半に白金電極の電位が貴側にシフトした理由は明らかではない。試験系内に酸素が侵入した可能性は、試験期間中に実施した溶存酸素濃度の連続測定結果(フィルタ交換時以外ほぼ10ppb以下)から否定される。一つの可能性として、試験後の白金電極表面が付着物で覆われていたことから、この付着物による影響が考えられる。炭素鋼の自然電位は浸漬開始時点では約 $-600 \text{ mV (vs. SSE)}$ 程度であったが、80～90日頃にいったん貴側(約 $-540 \text{ mV (vs. SSE)}$ )程度にシフトした後に $-720 \text{ mV (vs. SSE)}$ 程度の卑な電位を示し安定した。

本浸漬試験では、平板試験片およびすきま付試験片いずれにも局部腐食の生起は観察されなかった。試験片には黒色の皮膜が生成していた(別添-写真1～3参照)。ただし、すきま部はほとんど皮膜の形成はみとめられず、金属光沢がのこされており研磨痕も見られた(別添-写真4～6参照)。

1カ月、3カ月および6カ月試験の平板試験片表面の二次電子像をそれぞれ図8～10に示

す。いずれの場合においても皮膜が微細な粒子からなっていることがわかった。また1ヵ月、3ヵ月および6ヵ月試験の平板試験片のX線回折パターンを、各々図11, 12および13に示す。いずれの場合も、炭酸カルシウムとマグネタイトが検出された。X線回折によりマグネタイトが同定されたことは、皮膜が黒色であることと良く対応する。1ヵ月、3ヵ月および6ヵ月試験のレーザーラマンスペクトルを各々図14, 15および16に示す。いずれの試料にも $710\text{ cm}^{-1}$ 、 $675\text{ cm}^{-1}$ および $205\text{ cm}^{-1}$ にラマンピークが認められた。また1ヵ月の試験片には $540\text{ cm}^{-1}$ にもラマンピークが認められた。標準試料による分析では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が $665\text{ cm}^{-1}$ と $540\text{ cm}^{-1}$ にラマンピークを示すことから、 $540\text{ cm}^{-1}$ と $675\text{ cm}^{-1}$ は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のラマンピークに対応すると考えられる。 $710\text{ cm}^{-1}$ および $205\text{ cm}^{-1}$ のラマンピークの帰属は不明であるが、X線回折の結果を考慮すると炭酸カルシウムの可能性がある。以上の検討から $80^\circ\text{C}$ の極低酸素条件にある人工海水中で炭素鋼表面に生成する皮膜は、炭酸カルシウムを含むマグネタイトであると推定された。ただし分析が大気中で実施されたことに注意しておく必要がある。

平板試験片およびすきま付試験片について重量変化から算定した平均腐食速度の時間変化を図17に示す。1ヵ月の浸漬試験では、 $5 \times 10^2\text{ mm/y}$ 程度の平均腐食速度となった。その後、腐食速度は時間に対してほぼ直線的に減少し、6ヵ月後には $2 \times 10^2\text{ mm/y}$ 程度の平均腐食速度を示した。すきま付試験片については試験片大と試験片小ともに平板試験片の腐食速度よりやや小さい腐食速度を示した。これは試験片のすきま内部がほとんど腐食していなかったことに関連すると思われる。すなわち、すきま内部がほとんど腐食しなかったため、見かけ上平均腐食速度が小さく算定されたことによると思われる。平板試験片およびすきま付試験片について平均腐食深さの時間変化を図18に示す。腐食速度の低下に伴って平均腐食深さの増加は鈍化した。

## (2) 淡水浸漬試験

試験期間中の溶存酸素濃度溶液のpHと白金電極の電位の経時変化を図19に、炭素鋼の自然浸漬電位の経時変化を図20にそれぞれ示す。溶液のpHは、試験期間を通じてほとんど8.3～9.1程度の値で推移した。一方環境の酸化還元性の指標となる白金電極の電位は、初期1ヵ月間は炭素鋼試験片の一つと接触していたことが判明したためデータからは除外した。なお白金電極が接触していた炭素鋼試験片に関する測定値もデータからは除外した。1ヵ月後からの白金電極の電位は $-150$ から $-280\text{ mV(vs.SSE)}$ 程度の値となった。白金電極が示した卑な値は、溶存酸素が十分低い値に維持されていたことを示している。炭素鋼の電位は、初期には $-800\text{ mV(vs.SSE)}$ 程度の卑な値を示したが、浸漬中にやや貴化し、 $-500$ から $-600\text{ mV(vs.SSE)}$ 程度の範囲で推移した。

本浸漬試験では、平板試験片およびすきま付試験片いずれにも局部腐食の生起は観察されなかった。試験片には薄い灰色あるいは黒色の皮膜が生成していた(写真7～10参照)。

1 ヶ月試験および3 ヶ月試験の平板試験片のX線回折パターンを、各々図21および22に示す。いずれの場合も、腐食生成物としてマグネタイトが検出された。1 ヶ月および3 ヶ月試験の平板試験片のレーザーラマンスペクトルを各々図23および24に示す。いずれの試料にも $675\text{ cm}^{-1}$ および $540\text{ cm}^{-1}$ にラマンピークが認められた。標準試料による分析では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が $665\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ と $540\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ にラマンピークを示すことから、 $675\text{ cm}^{-1}$ と $540\text{ cm}^{-1}$ は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のラマンピークに対応すると考えられる。ただし人工淡水の場合も、海水の場合と同様に分析が大気中で実施されたことおよびX線回折、レーザーラマン分光分析はほとんど最外表面の情報しか与えないことに注意しておく必要がある。

平板試験片およびすきま付試験片について重量変化から算定した平均腐食速度の時間変化を図25に、平均腐食深さの時間変化を図26に示す。ただし前述のように白金電極と接触していた試験片に関する測定値は除外してある。平板試験片の1 ヶ月の浸漬試験では、 $9 \times 10^3\text{ mm/y}$ 程度の平均腐食速度となった。平板試験片の3 ヶ月後の平均腐食速度は $4 \times 10^3\text{ mm/y}$ 程度まで低下した。一方、1 ヶ月試験において平板試験片とすきま付試験片を比較すると、平均腐食速度には大きな差はないがすきま付試験片の方がやや小さな腐食速度を示した。とくに試験片面積に占めるすきま部面積の割合の大きなすきま付試験片小について顕著であり平板試験片の2/3程度の平均腐食速度を示した。これはすきま部の腐食速度がすきま外表面の腐食速度と比較して小さかったことによると思われる。3 ヶ月試験では平板試験片の平均腐食速度とすきま付試験片の平均腐食速度にはほとんど差はなかった。

## 4. 密封容器試験

### 4.1 実験方法

塩化物イオンおよび炭酸/炭酸水素イオンの濃度とpHをパラメータとして極低溶存酸素条件下で浸漬試験を実施した。塩化物イオンおよび炭酸/炭酸水素イオンはナトリウム塩の形で試験溶液に添加した。塩化物イオンおよび炭酸/炭酸水素イオンの濃度範囲はそれぞれ10～10000ppm および60～6000ppmである。pHは炭酸/炭酸水素イオンを全量炭酸イオンとして添加するか、あるいは全量炭酸水素イオンとして添加するかにより変えた。試験前の試験溶液のpHは8.2～11.7の範囲になった。このpHはガラス電極式のpH計により測定した値である。浸漬前の溶存酸素濃度は10ppb以下であった。試験温度は80℃、浸漬期間は365日である。

浸漬試験は外側ステンレス製/内側ガラス製の2重構造の浸漬容器を用いた。この容器に平板試験片とすきま付試験片各1枚を浸漬した。試験片同士が互いに接触しないようにガラス製の試験片ホルダーに試験片をセットした。試験片の材質はJISに定めるSM400Bを用いた。その組成を表1に示す。平板試験片の形状は、30mmφ×2mmtの円盤である。すきま付試験片はこの平板試験片の中央に5mmφの孔を開け、15mmφ×10mmtのテフロン製すきま形成材をボルト/ナットで締めつけることにより作製した。このときの締めつけトルクは0.9kg・mであった。試験片は浸漬前に#600のエメリー紙で湿式研磨した。試験片の形状と試験片の浸漬状況の模式図をそれぞれ図27、図28に示す。試験片の試験液への浸漬と試験容器の閉蓋は窒素雰囲気(酸素濃度1ppm以下)のグローブボックス内で行った。浸漬期間は、前述のグローブボックスに付属した窒素雰囲気槽内に試験容器を保持した。

### 4.2 試験結果

全ての条件で孔食・すきま腐食の発生はなく、平板試験片も均一腐食であった。試験後の溶存酸素濃度は試験開始前と同様に10ppb以下であり、試験期間中に試験溶液中の溶存酸素濃度は低く保たれたと考えられる。試験バッチNo、試験前後のpH、炭酸/炭酸水素イオン濃度、塩化物イオン濃度、平板試験片の腐食減量および腐食減量から算定した平均腐食速度を表3に示す。試験後のpH範囲は7.1～10.2の範囲であり、1バッチを除き試験後のpHが低下していた。平均腐食速度は2.4μm/yから3.7μm/yの範囲であった。

塩化物イオン濃度と腐食速度との関係と、炭酸/炭酸水素イオン濃度と平均腐食速度の関係を図29と図30にそれぞれ示す。これらの図から塩化物イオン濃度および炭酸/炭酸水素イオン濃度と炭素鋼の平均腐食速度には相関が見られない。すなわち塩化物イオンは、酸素のほとんどない条件ではほとんど腐食に影響しないといえる。試験後のpH

と平均腐食速度の関係を図31に示す。pHが低い領域ではひとつの条件を除いて腐食速度はほぼ一定( $10^3$  mm/y程度)であるが、最もpHが高い2条件では他の条件と比較して顕著な平均腐食速度の低下( $4 \times 10^4$  mm/y程度)が見られた。

## 5. 考察

### 5-1 低溶存酸素濃度下における炭素鋼の腐食形態

pH、炭酸イオン/炭酸水素イオン濃度および塩化物イオン濃度をパラメータとした浸漬試験（密封容器試験）およびループ型浸漬試験では、実験した中性から弱アルカリ性の条件で、不動態破壊型の陰イオンである塩化物イオンの濃度、不動態化促進型の陰イオンである炭酸/炭酸水素イオンの濃度およびその濃度比(Larson parameter)によらず、孔食およびすきま腐食の生起は観察されなかった。孔食およびすきま腐食などの不動態破壊型の局部腐食が炭素鋼に生起するためには、炭素鋼表面が不動態化する必要がある。炭素鋼が不動態化するためには、不動態化電位より貴な電位に自然電位を押し上げ得る酸化剤が、不動態化電流密度に対応するカソード電流を供給することが必要である。また、たとえ不動態化したとしても、孔食やすきま腐食の進展を維持するためには、その駆動力として前述の酸化剤によるカソード電流の供給が必要である。この実験条件ではこの酸化剤としての役割を果たす酸素がほとんどないことから、不動態破壊型の局部腐食は生起しなかったと考えられる。

### 5-2 低溶存酸素濃度下で生成する腐食生成物

腐食生成物の分析は、ループ型試験でのみ行った。海水系では黒色の皮膜が生成しており、SEMによる観察では微細な粒子の集合体であることがわかった。これは少なくとも外側の層は沈澱物であることを示している。X線回折からはマグネタイトと炭酸カルシウムの回折線が得られ、レーザーラマン分光分析からは、マグネタイトが検出された。皮膜が黒いことも勘案すると皮膜の最外層は、主にマグネタイトからなると推定される。試験温度が80℃であることから、腐食生成物としてマグネタイトが検出されることは、従来の報告と良い一致を示している。淡水系では皮膜の色調は黒灰色から黒色であった。X線回折およびレーザーラマン分光分析の結果は、海水系と同様に皮膜表面は、主にマグネタイトからなると推定される。海水系の腐食速度が淡水系の場合の約10倍程度であることを考えると、淡水系の皮膜の色調が海水系と比較するとやや明るいのは、皮膜の厚さによると考えられる。

### 5-3 平均腐食速度と浸漬期間の関係

水素発生速度評価試験では、図2に示すように水素発生速度は初期には大きい数日間のうちに経時的に減少してほぼ安定な値となった。重量減少から得られた平均腐食速度が14日間浸漬の場合より、より浸漬期間の長い30日間試験の場合で低下している事実はこの水素発生速度の経時変化と整合している。Jelinekらが60～90℃の脱イオン水中で行った実験<sup>3)</sup>でも重量減少と水素発生速度は初期には大きい、2～7日で低い定常値を示すことが確認された。この場合数日で腐食生成物が生じることが観察されており、腐食速度および水素発生速度が低下する時期に対応している。今回の実験結果も、このJelinekらの実験結果<sup>3)</sup>と水素発生速度の経時変化の点で良く対応している。浸漬初期の腐食速度が比較的大きいことは、NodaらがpH6.48の水溶液（0.3M NaHCO<sub>3</sub>+ 0.0055M

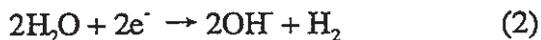
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 中で測定した浸漬初期1hまでの電析鉄の溶解速度が $0.14\sim 0.20\text{mm/y}^9$ であることも支持している。今回の実験でも初期には腐食速度が大きいが腐食生成物が表面を覆うにつれて腐食速度が低下していったと考えられる。したがって短期の腐食試験で測定される平均腐食速度が比較的大きいのは、浸漬初期に皮膜が安定化する期間の腐食量が大きいことによると考えられる。

今回の実験で測定された炭素鋼の平均腐食速度と浸漬期間の関係を図32に示す。この図より、浸漬期間が長くなるにつれて腐食速度が低下していることがわかる。また浸漬開始から経時的に腐食速度が低下していくことは、Blackwoodら<sup>10)</sup>、Simpsonら<sup>11)2)</sup>が地下水を想定した水溶液中で行った実験でも確認されている。平均腐食速度が浸漬期間の増加とともに小さくなっていることから、図18および図26では当然浸漬期間が長くなるにつれて平均腐食深さの増加は鈍化している。平均腐食深さの時間依存性のデータをもっと多く測定しなければ明確にはならないが図18および図26から平均腐食深さは浸漬時間に対して放物線則 ( $t^{1/2}$ 則)あるいは対数則に従っているように見える。このことは長期的な腐食速度が金属表面に生成する皮膜内の物質輸送が律速していることを示唆しているものと思われる。N.Plattsらも脱気条件での炭素鋼の腐食に関する文献をレビューし、皮膜内における腐食反応生成物である水素の輸送過程を律速段階と推定した<sup>13)</sup>。

#### 5-4 試験方法による腐食速度への影響

ここで同じ温度で同じ溶液（人工海水）を使用した実験であるにもかかわらず、水素発生速度評価試験で測定された平均腐食速度はループ型浸漬試験（海水浸漬試験）で測定された平均腐食速度の1/5から1/10であることがわかる。水素発生速度評価試験とループ型浸漬試験の最も大きな相違は、水素発生速度評価試験では試験溶液が更新されないのに対して、ループ型浸漬試験では試験溶液が貯水タンクと試験槽（オートクレーブ）からなるループ内を循環することで試験槽内の溶液が更新される点にある。図5に示されたループ型試験装置の構成からわかるように、試験槽からのもどりの溶液は $80^\circ\text{C}$ から $15^\circ\text{C}$ に冷却された後、 $5\ \mu\text{m}$ のフィルターでろ過される。冷却されることで試験溶液内に溶存する鉄イオンの一部が固相として析出してフィルターでろ過されることにより除去される。この一連の過程を経ることで溶液中の鉄イオンの一部が除去された試験溶液が貯水タンクを経て試験槽に戻される。また腐食反応で生成した溶存水素も貯水槽での窒素吹き込みによりパーズされる。従ってループ型浸漬試験では、腐食反応生成物である鉄イオンや溶存水素の濃度が水素発生試験のような溶液更新のない系と比較して低い濃度に保たれたと考えられる。この腐食反応生成物の濃度の差が腐食速度に反映された可能性がある。影響の与え方はいくつか可能性があるが、ここでは表面皮膜内の反応生成物の輸送が腐食速度を律速するという仮定のもとに論を進める。鉄イオンの濃度の違いは皮膜の厚さや性状に影響を与える可能性がある。水以外の酸化剤が存在しない系では炭素鋼は不動態化しないので、酸素をほとんど含まないこれらの試験系では生成する皮膜は保護性のあまりよくない沈澱皮膜と考えられる。この沈澱皮膜内の物質輸送が腐食反応の速度を律速する場合には、この皮膜が厚く、緻密なほど物質輸送を強く制限し腐食速度をより低下させると考えられる。

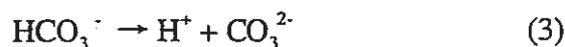
ここで溶液内の鉄イオン濃度が高いほど沈澱速度は大きく皮膜の成長速度は大きいと考えられる。また沖合溶液内の鉄イオン濃度が高いほど腐食反応で生成した鉄イオンの拡散が困難になるため皮膜空隙中の鉄イオン濃度は高く維持され皮膜空隙中の腐食生成物の沈澱速度が大きいと考えられるから、溶液中の鉄イオン濃度が高いほど速やかに皮膜空隙が狭隘になり、より緻密な皮膜が形成されると考えられる。したがって溶液中の鉄イオン濃度が高いほど皮膜が厚く緻密になり、皮膜内の物質輸送を強く制限すると考えられることから、皮膜内の物質輸送が腐食速度を律速するという仮定のもとでは、鉄イオン濃度の高い場合の方が腐食速度は小さくなると考えられる。また腐食反応生成物の皮膜内の輸送が腐食速度を律速する場合に、たとえ皮膜の厚さや構造が同一であっても、溶液内の腐食反応生成物たる鉄イオンや溶存水素の濃度が直接に腐食反応に影響している可能性もある。すなわち皮膜外側溶液中の腐食反応生成物の濃度が高い方が、同じ腐食生成物のフラックスを維持するためには皮膜/金属界面での腐食反応生成物（鉄イオン、溶存水素）の濃度が高くなると考えられる。このことによりアノード反応(式(1))およびカソード反応(式(2))が右辺側に進行しにくくなり腐食速度が低下する可能性もある。



以上のように閉鎖系である水素発生速度評価試験より溶液が更新されるループ型浸漬試験における腐食速度の方が大きいことを、皮膜内の物質輸送が腐食速度を律速するという仮定のもとで腐食反応生成物の濃度の相違に基づき定性的に説明することができた。実際のオーバーパックは物質輸送を強く制限する圧縮ベントナイト中に置かれることから、溶液が循環する系より閉鎖系の環境の方が実際のオーバーパックの置かれる環境に近いと考えられる。

### 5-5 腐食速度に及ぼす溶液条件の影響

閉鎖系に1年間炭素鋼を浸漬した密封容器試験では、 $2.4 \times 10^3 \text{ mm/y}$  から  $3.7 \times 10^4 \text{ mm/y}$  の範囲の腐食速度が得られた。この実験では、図29と図30からわかるように塩化物イオン濃度および炭酸/炭酸水素イオン濃度と炭素鋼の平均腐食速度には相関が見られない。すなわちこれらのイオンは、酸素のほとんどない条件ではほとんど腐食に影響しないといえる。これはGouldらの報告<sup>14)</sup>と一致する。また炭酸水素イオン濃度と炭素鋼の平均腐食速度には相関がないことは、炭酸水素イオンが(3)の解離反応によりカソード反応物質である $\text{H}^+$ を供給する過程が律速しているのではないことを示している。



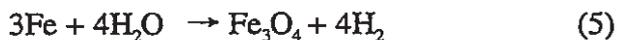
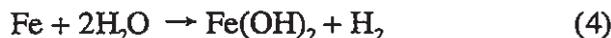
しかしpHについては図31に示すようにpHが10以下の条件では、平均腐食速度はpHには依存しないが、pHが10を超える条件では顕著な平均腐食速度の低下が見られた。一

般に腐食生成物の溶解度と下地金属の腐食速度の間には正の相関がある。腐食生成物の溶解度の低下により密封容器試験においてpHが高い条件で腐食速度が低下した可能性がある。

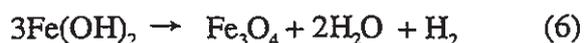
密封容器試験においてpHが10以下の条件では、塩化物イオン濃度および炭酸/炭酸水素イオン濃度などの溶液組成によらず炭素鋼の平均腐食速度はほぼ一定であるのに対して、ループ試験では海水系、淡水系いずれの場合もpHが8~9程度であるにもかかわらず海水系での平均腐食速度が淡水系の5倍から10倍であった。すなわち密封試験では塩化物イオンや炭酸/炭酸水素イオンの濃度は腐食速度に影響を与えないことが示されたが、溶液更新のあるループ試験では希薄な淡水より濃厚な海水の方が腐食速度が大きかった。この理由としては、塩化物イオンや炭酸/炭酸水素イオン以外の溶質が腐食速度に影響したことがあるいは、溶液の更新がなされる系と閉鎖系では腐食機構が異なり、液更新のある系では塩化物イオンが腐食速度に影響を与えることなどが考えられるが、現時点では不明である。

#### 5-6 脱気水溶液中における炭素鋼の腐食にともなう水素ガス発生挙動

脱気された中性から弱アルカリ性の環境では、以下の(4)式あるいは(5)式で示される反応により水素が発生すると考えられる<sup>15)</sup>。



すなわち(4)式にしたがい腐食する場合はFeが1mol腐食するのに対してH<sub>2</sub>が1mol生成することになる。これに対して(5)式にしたがい腐食する場合はFeが1mol腐食するのに対してH<sub>2</sub>が1.33mol生成する。この(4)式および(5)式の反応が停止するのに必要な水素分圧は、化学反応の標準自由エネルギー変化から、それぞれ140atmと630atmと計算される<sup>16)</sup>。すなわち水素発生型の腐食が熱力学的に停止するためにはかなりの水素分圧が必要である。マグネタイトが生成する場合に、(5)の反応により直接マグネタイトが生成するのか、(4)式を経て水酸化第一鉄が生成した後に(6)式に示すSchikorr反応を経てマグネタイトが生成するのか、あるいは両方の過程が平行して起こるのかは不明である。



なおSchikorr反応速度は温度が高いほど大きく、60℃以上ではマグネタイトが腐食生成物として卓越すると言われている<sup>17)</sup>。ループ型浸漬試験においては腐食生成物としてマグネタイトが同定されたことから、水素発生速度評価試験において30日試験についてマグネタイトの生成する反応式(5)を仮定して全水素発生量から平均腐食深さを算定し、試験片の重量変化から算定した平均腐食深さと比較した。その結果、全水素発生量から算定した平均腐食深さは $2.95 \times 10^{-4}$ mmであり、重量減少から算定した平均腐食深さ $3.38 \times 10^{-4}$ mmとほぼ同等の値となった。このことから、脱気条件下ではほぼ100%水素発生

型の腐食反応により腐食が進行したことがわかる。

6-4に示したとおり、脱気条件下において炭素鋼の腐食速度は時間とともに低下し、1年後には $10^3$  mm/y程度の速度が得られている。一方Neretnieks<sup>18)</sup>は、ベントナイト中を拡散により放出されうる水素発生速度に対応した腐食速度を $8 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$  mm/yと計算している。短期の試験では腐食速度は比較的大きいものの、1年間の浸漬試験で得られた腐食速度はこの速度の上限に近い値が得られた。さらに長期経過後には腐食速度がもっと低下する可能性がある。また金属界面での水素分圧上昇は水素過電圧を小さくすると考えられるので、高圧の水素が蓄積した状況では、今回報告した腐食速度より、さらに低い腐食速度を示す可能性がある。また、Blackwood<sup>10)</sup>は5000h後の水素発生速度から算定される腐食速度は $7 \times 10^4$  mm/y以下であるとしている。この腐食速度は上記した拡散により放出されうる水素発生速度に対応した腐食速度とほぼ同等である。また、Simpson<sup>11)12)</sup>は4000hから6000hの間には腐食深さの増加はないとしている。以上のことから腐食により発生した水素ガスが拡散で放出されるのか、あるいはオーバーパックと緩衝材の界面に蓄積し、ある圧力以上になってブレイクスルーにより放出されるのかは一概には決められない。今後より長期の試験や水素分圧の上昇による腐食速度への影響評価を行う必要がある。

## 6. まとめ

- ・酸素濃度が10ppb以下では、処分場で想定されるpH、炭酸イオン/炭酸水素イオン濃度および塩化物イオン濃度の範囲において、孔食およびすきま腐食の生起は観察されなかった。これは、炭素鋼が不動態化するのに十分な酸化剤がないことおよび孔食やすきま腐食の進展を維持するのに十分な酸化剤がないことによると考えられる。
- ・80℃の人工淡水および人工海水中で、炭素鋼に生成する腐食皮膜の外層は、主にマグネタイトからなる。
- ・浸漬期間が長くなるにつれて平均腐食速度は小さくなり、平均腐食深さの増加は鈍化し、浸漬時間に対して放物線則 ( $t^2$ 則) あるいは対数則に従っているように見える。このことは長期的な腐食速度が金属表面に生成する皮膜内の物質輸送が律速していることを示唆しているものと思われる。
- ・中性から弱アルカリ性の静止した脱気水中において、短期の試験では炭素鋼の腐食速度は比較的大きいものの、1年間の浸漬試験ではNeretnieksが示したベントナイト中を拡散により放出されうる水素発生速度に対応した腐食速度の上限値に近い値が得られた。ただし、さらに長期経過後や高圧の水素が蓄積した状況では、今回報告した腐食速度より、さらに低い腐食速度を示す可能性があり、腐食により発生した水素ガスが拡散で放出されるのか、あるいはオーバーパックと緩衝材の界面に蓄積し、ある圧力以上になってブレイクスルーにより放出されるのかは一概には決められない。

## 参考文献

- 1)動力炉・核燃料開発事業団; 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書、PNC TN1410 92-081(1991).
- 2)石川博久、本田明、鶴留浩二、井上博久、小畑政道、佐々木憲明; オーバーパックスの候補材料と炭素鋼オーバーパックスの寿命評価、PNC TN8410 92-139(1992).
- 3)J.Jelenik and P Neufeld; Corrosion,38,98(1982).
- 4)A.J.Gould and U.R.Evans; J.Iron and Steel Inst.,155,195(1947).
- 5)M.Seo, G.Hultquist, L.Grasjo and N.Sato;10th International Conference on Metallic Corrosion, Paper231, page481.
- 6)K.E.Heusler;Z.Electrochem.Ber.Bunsenges.Physik.Chem,62,582(1958).
- 7)J.O'M Bockris, D.Drazic and A.R.Despic;Electrochimica Acta,4,325(1961).
- 8)G.Bech-Nielsen;Electrochimica Acta,21,627(1976).
- 9)K.Noda, Y.Hirota and M.Seo; Draft Proceeding of International Symposium on Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures, Paper No.B IV 11(1995).
- 10)B.J.Blackwood, A.R.Hock, C.C.Naish, A.Rance and S.M.Sharland; "Research on Corrosion Aspects of the Advanced Cold Process Canister, SKB TR94-12(1994).
- 11)J.P.Simpson; NAGRA Technical Report 86-25(1984).
- 12)J.P.Simpson;NAGRA Technical Report 84-1(1984).
- 13)N.Platts, D.J.Blackwood and C.C.Naish; "Anaerobic Oxidation of Carbon Steel in Granitic Groundwater:A Review of the Relevant Literature",SKB TR94-01(1994).
- 14)A.J.Gould and U.R.Evans; J.Iron and Steel Inst. 155,195(1947).
- 15)J.P.Simpson; NAGRA Technical Report 86-25(1984).
- 16)本田明、井上邦博、小畑政道; 腐食メカニズムに基づく炭素鋼オーバーパックスの腐食モデル開発(1) PNC PN8410 93-299(1993).
- 17)V.J.Linnenbow; J.Electrochem.Soc.,105,322(1958).
- 18)I.Neretnieks;NAGRA Technical Report 85-35(1985).

表1 試験片 (SM400B) の材質 (%)

C	0.20以下
Si	0.35以下
Mn	0.60~1.40
P	0.035以下
S	0.035以下
Fe	bal.

表2 人工海水および人工淡水の組成 (ppm)

	人工海水	人工淡水
Na <sup>+</sup>	10500	115
K <sup>+</sup>	380	
Ca <sup>2+</sup>	400	
Mg <sup>2+</sup>	1300	
Sr <sup>2+</sup>	13	
Cl <sup>-</sup>	19990	88
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2700	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140	153
F	1.3	
Br <sup>-</sup>	65	
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	26	
pH	8.2	8.5

表3 塩化物イオンと炭酸/炭酸水素イオンの濃度の組み合わせ  
および平均腐食速度の測定結果

塩化物イオン 濃度 (ppm)	炭酸/炭酸水素 イオン濃度 (ppm)	pH (試験前)	pH (試験後)	平均腐食速度 (mm/y)
10	60	8.52	8.07	$2.37 \times 10^{-3}$
10	600	8.69	7.13	$8.62 \times 10^{-4}$
10	6000	8.38	9.11	$1.43 \times 10^{-3}$
10	60	11.14	7.13	$8.98 \times 10^{-4}$
10	600	11.32	9.46	$1.24 \times 10^{-3}$
10	6000	11.68	10.14	$3.74 \times 10^{-4}$
100	60	8.73	7.65	$1.03 \times 10^{-3}$
1000	60	8.54	7.48	$8.79 \times 10^{-4}$
10000	60	8.18	7.05	$8.65 \times 10^{-4}$
100	60	10.50	8.89	$1.21 \times 10^{-3}$
1000	60	10.20	8.49	$1.18 \times 10^{-3}$
10000	60	10.34	7.05	$1.18 \times 10^{-3}$
10000	6000	11.62	10.21	$3.85 \times 10^{-4}$

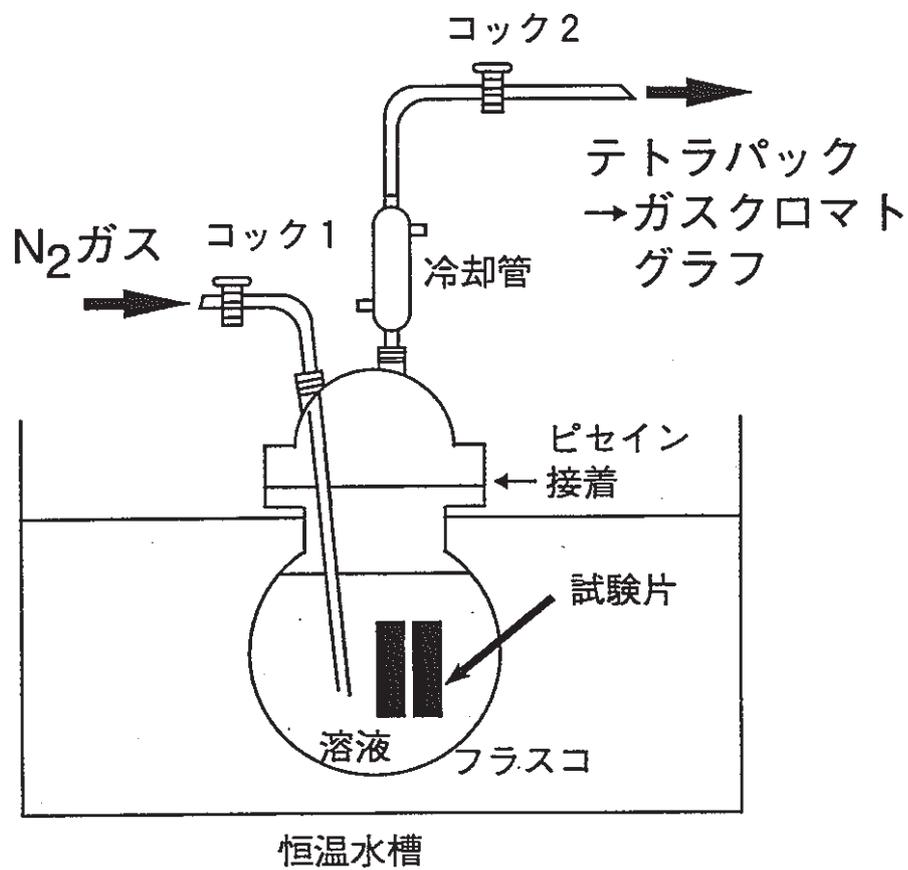


図1. 水素発生量測定試験装置の模式図

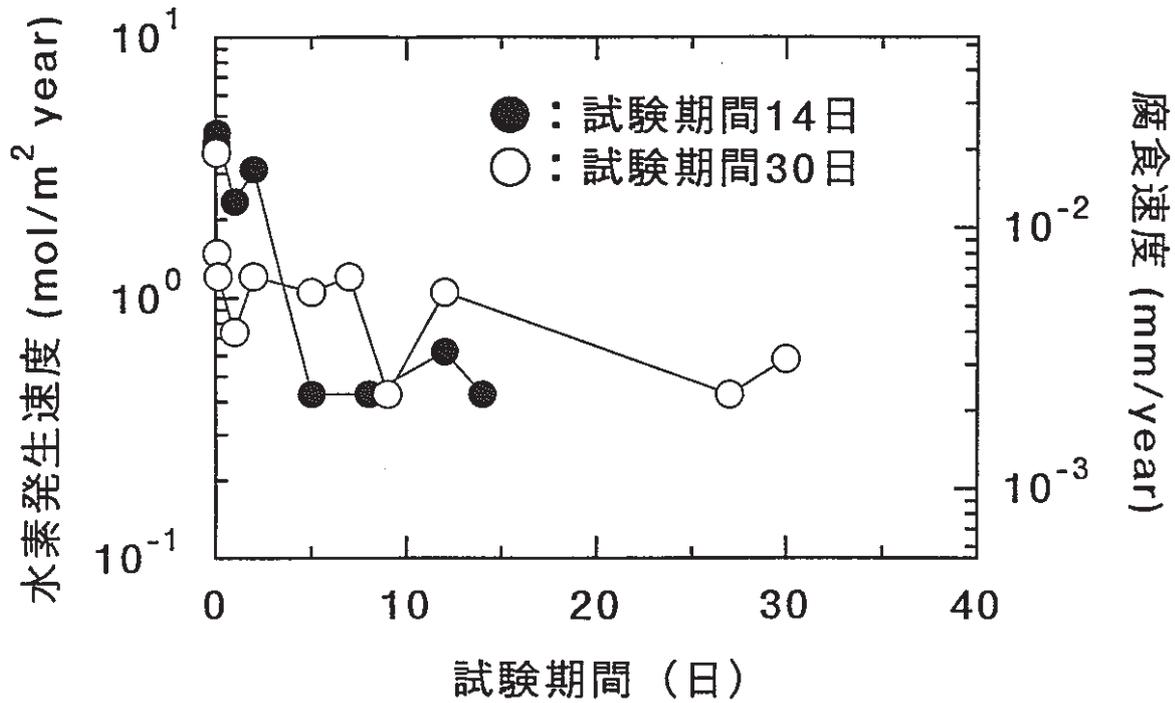


図2 水素発生速度の経時変化

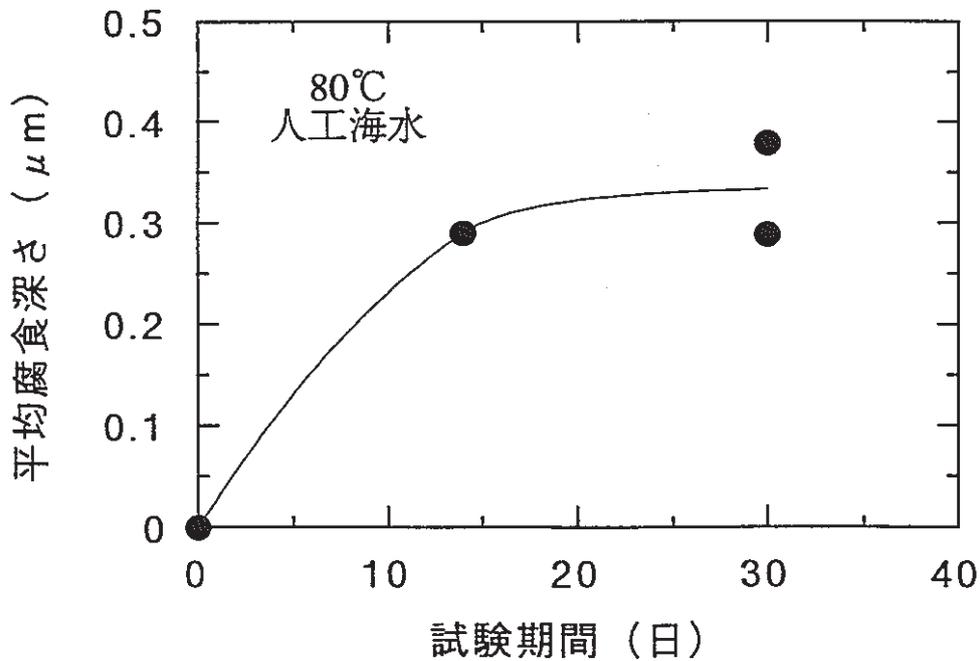


図3 水素発生速度評価試験で試験片の重量減少量から得られた平均腐食深さの経時変化

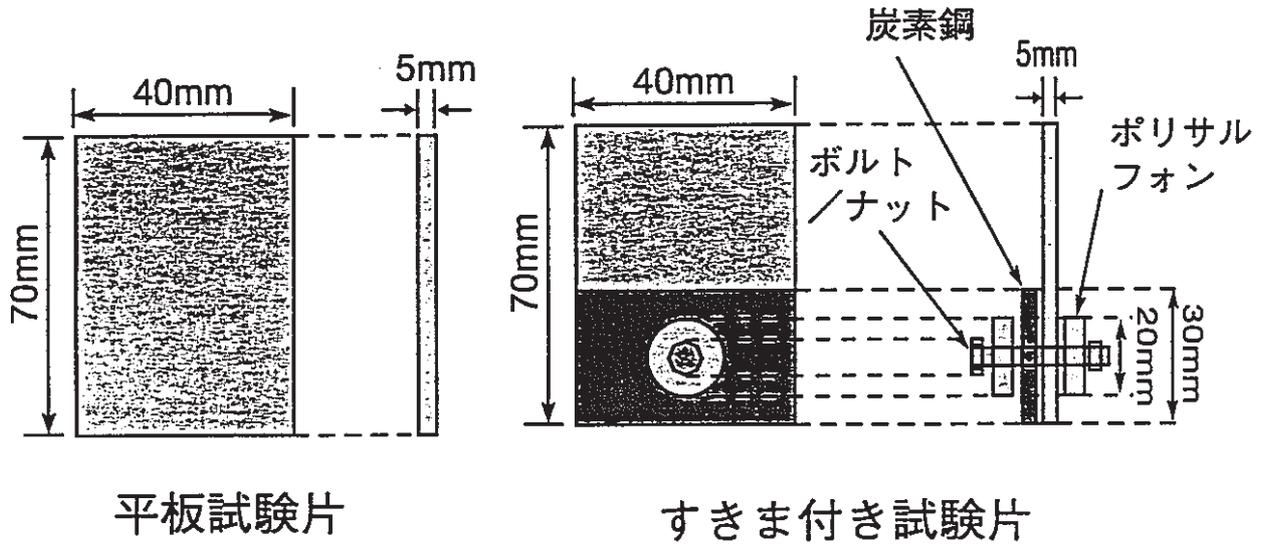


図4 試験片の形状、寸法

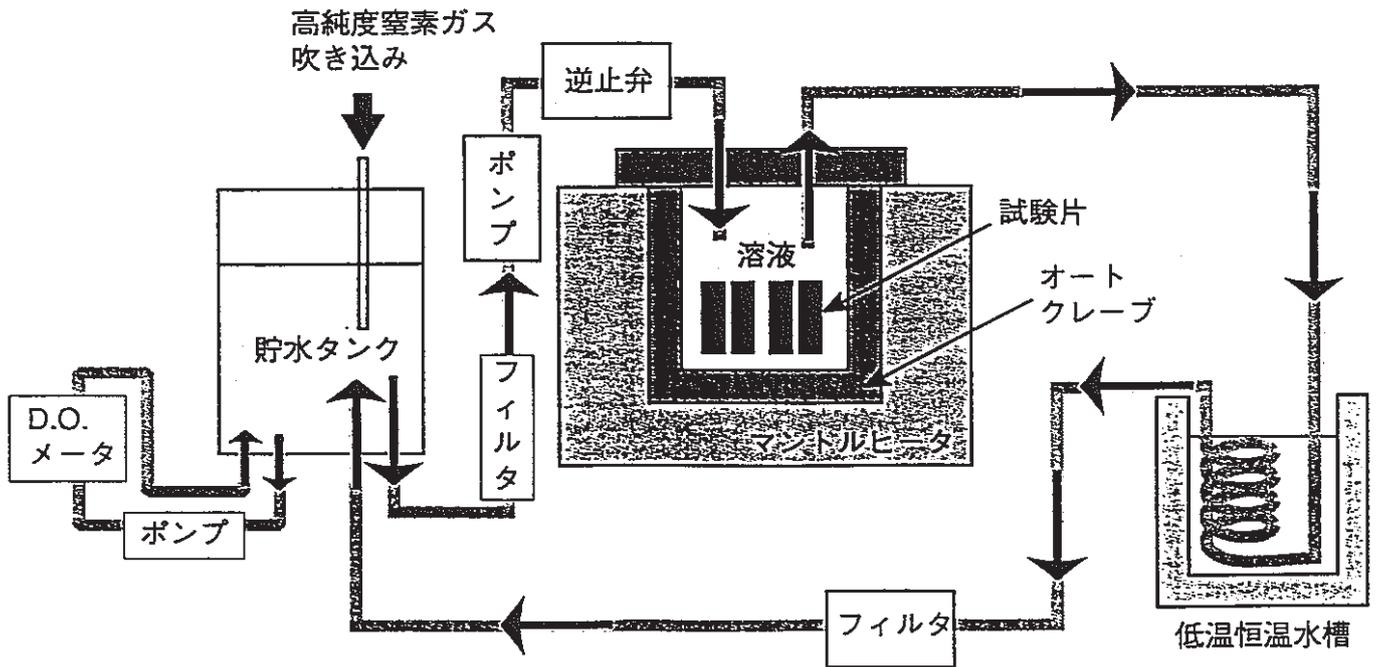


図5 ループ型浸漬試験装置の模式図

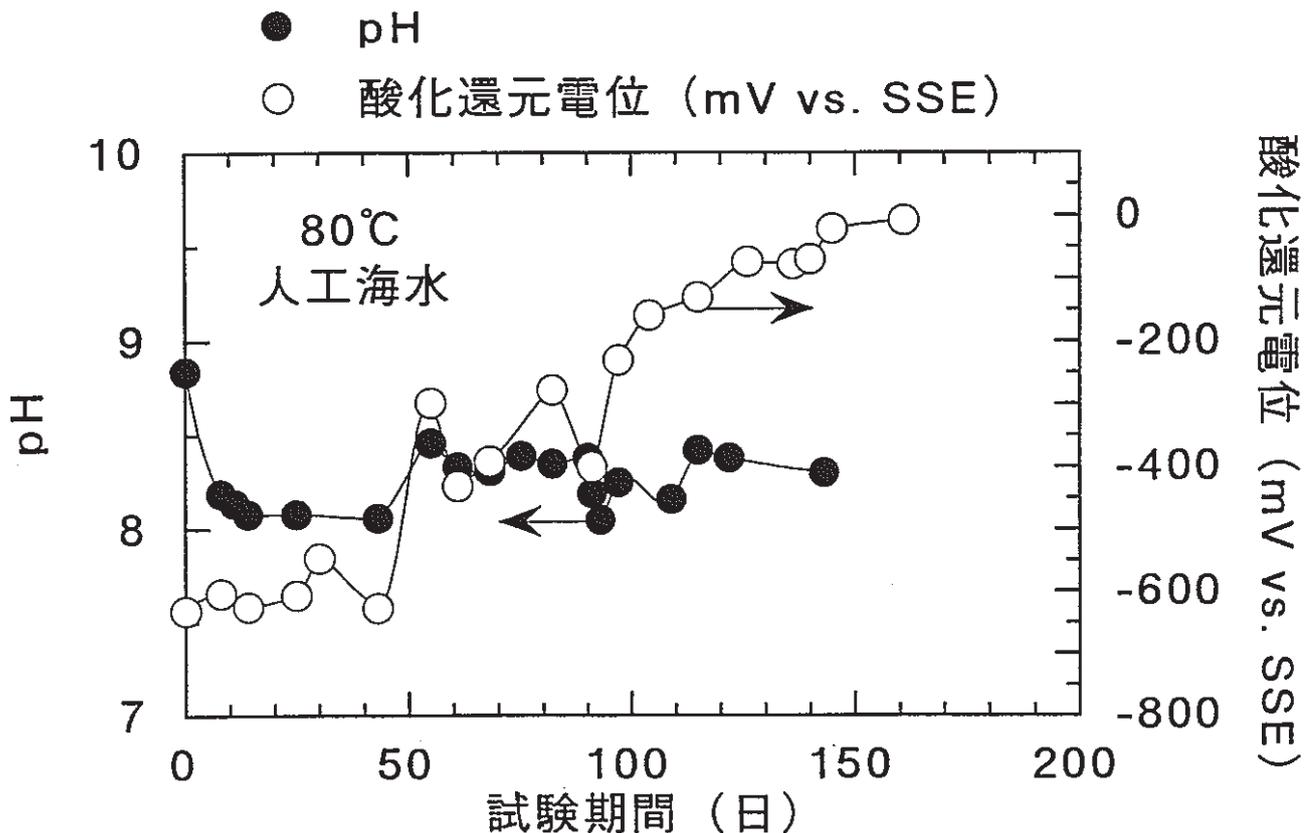


図6 ループ型試験におけるpHと酸化還元電位の経時変化 (人工海水)

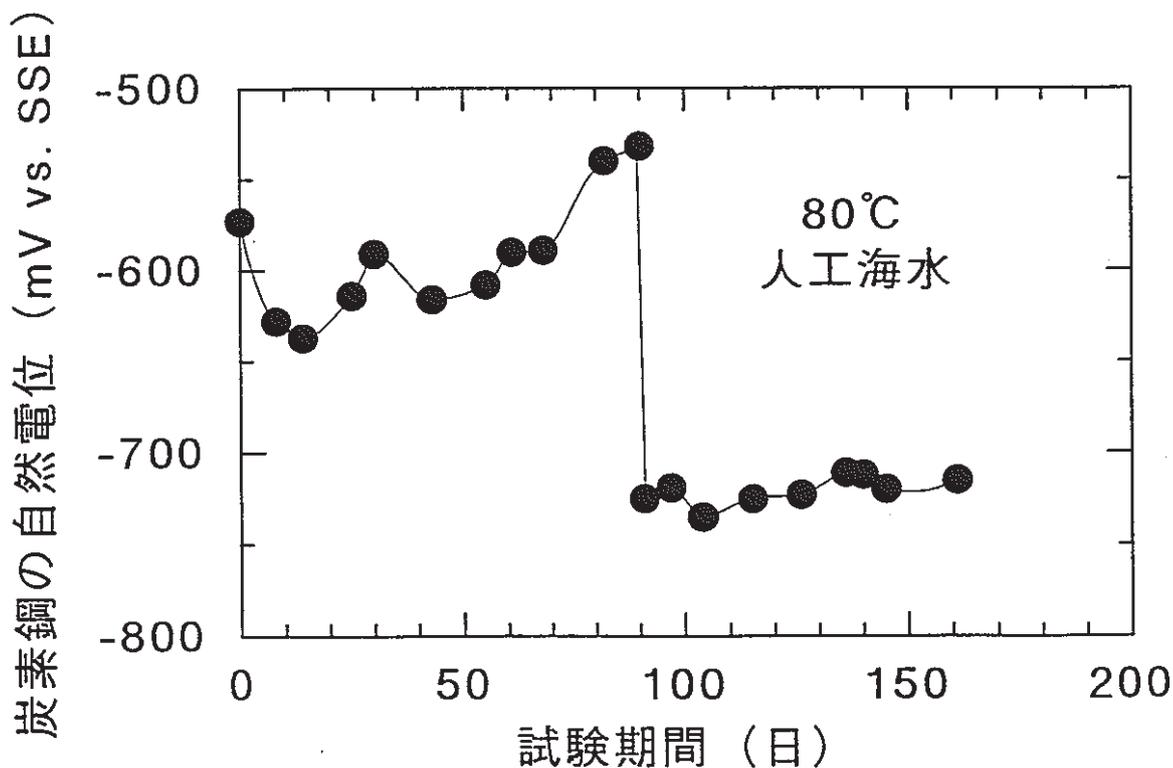
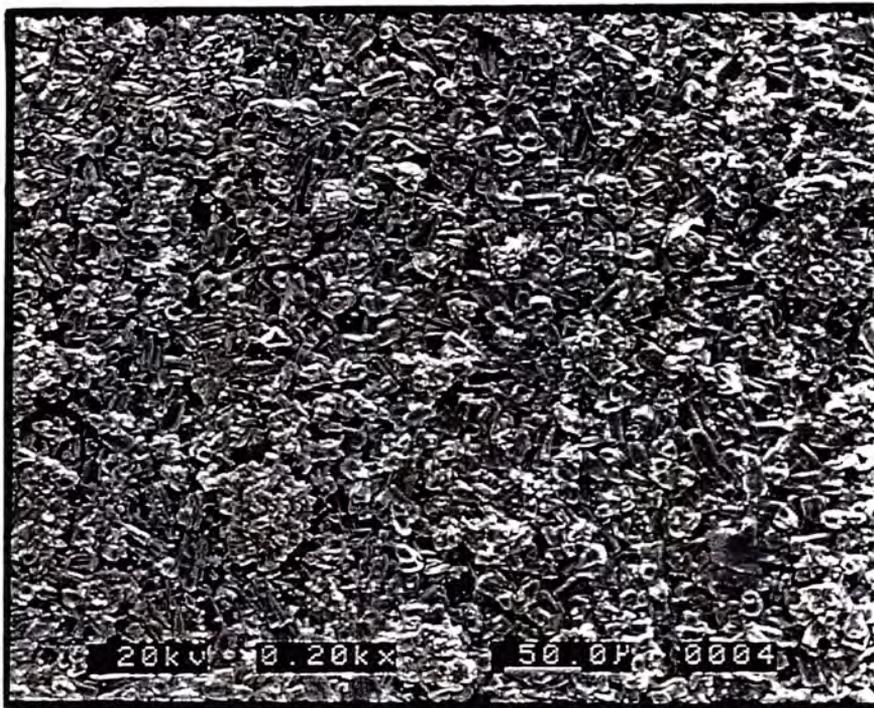


図7 ループ型試験における炭素鋼の自然電位の経時変化 (人工海水)

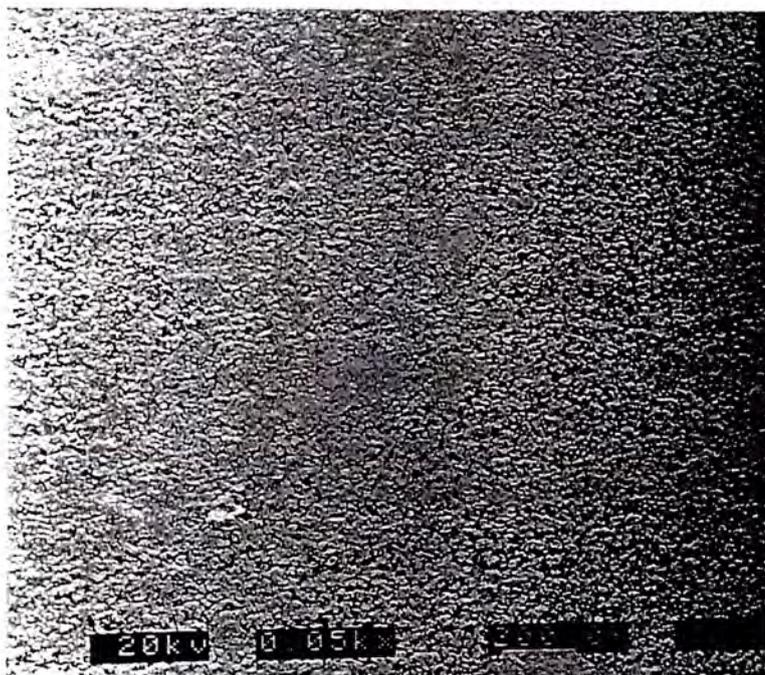


×50

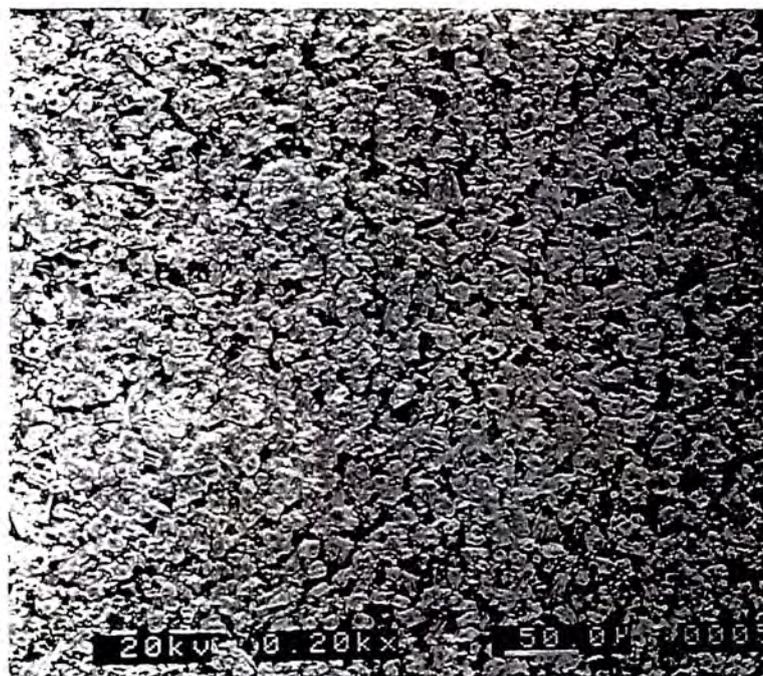


×200

図8 ループ型試験における試験後試験片表面のSEM観察結果  
(人工海水 1カ月後 平板)

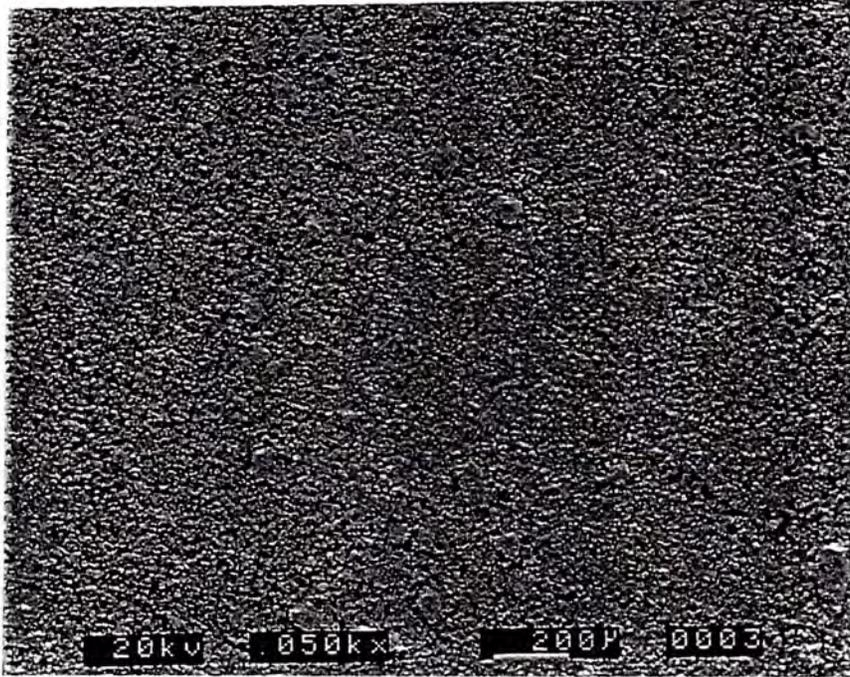


×50

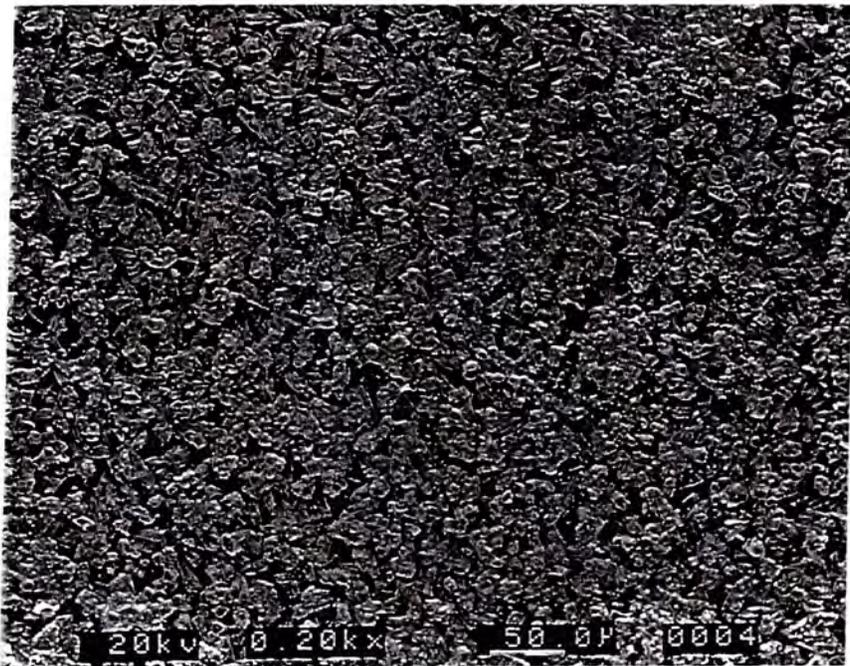


×200

図9 ループ型試験における試験後試験片表面のSEM観察結果  
(人工海水 3カ月後 平板)



×50



×200

図10 ループ型試験における試験後試験片表面のSEM観察結果  
(人工海水 6カ月後 平板)

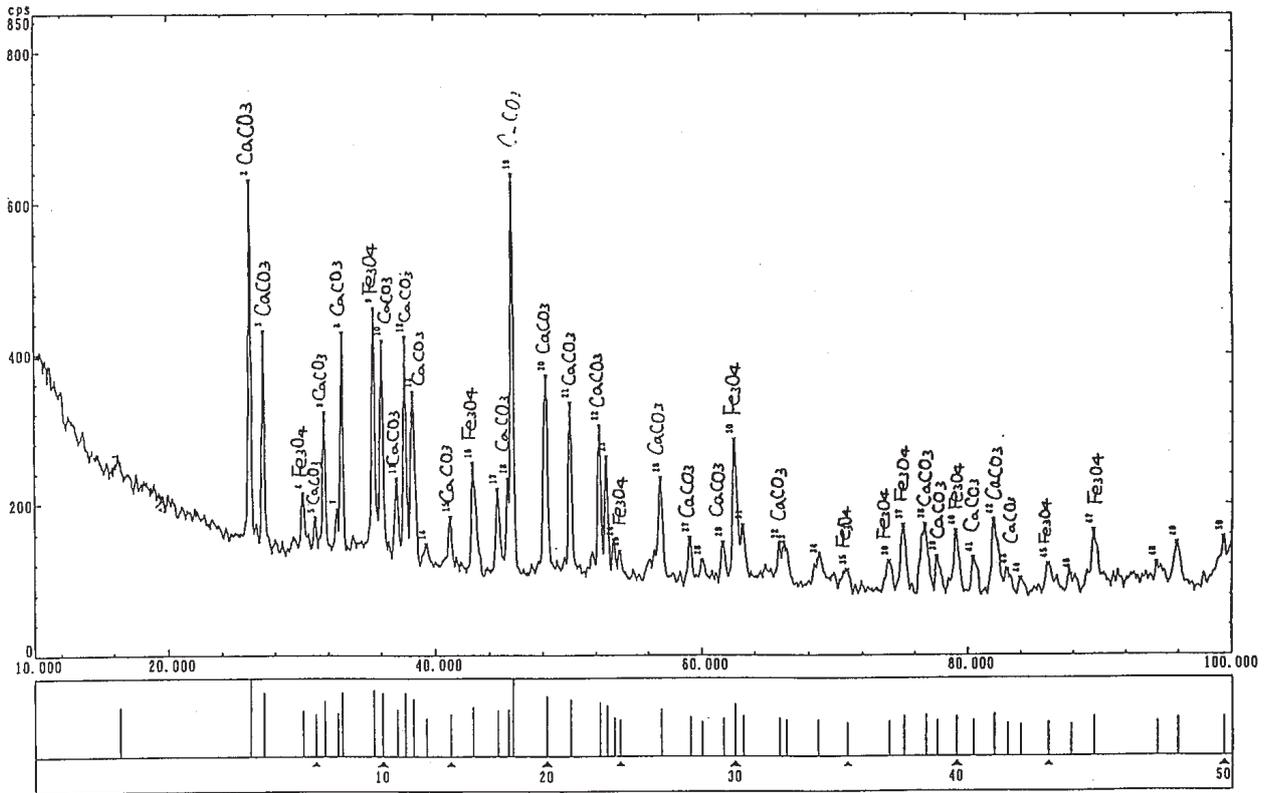


図11 ループ型試験における試験後試験片表面のX線回折結果  
(人工海水 1カ月後 平板)



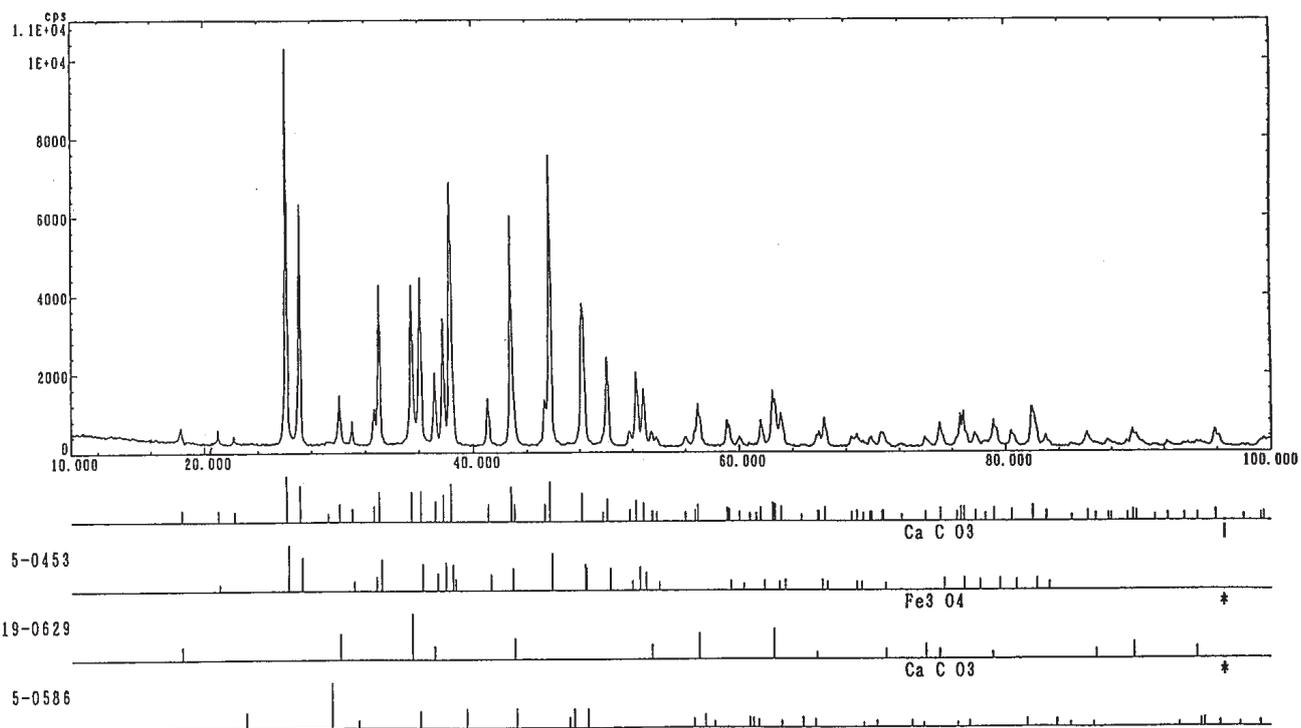


図13 ループ型試験における試験後試験片表面のX線回折結果  
(人工海水 6カ月後 平板)

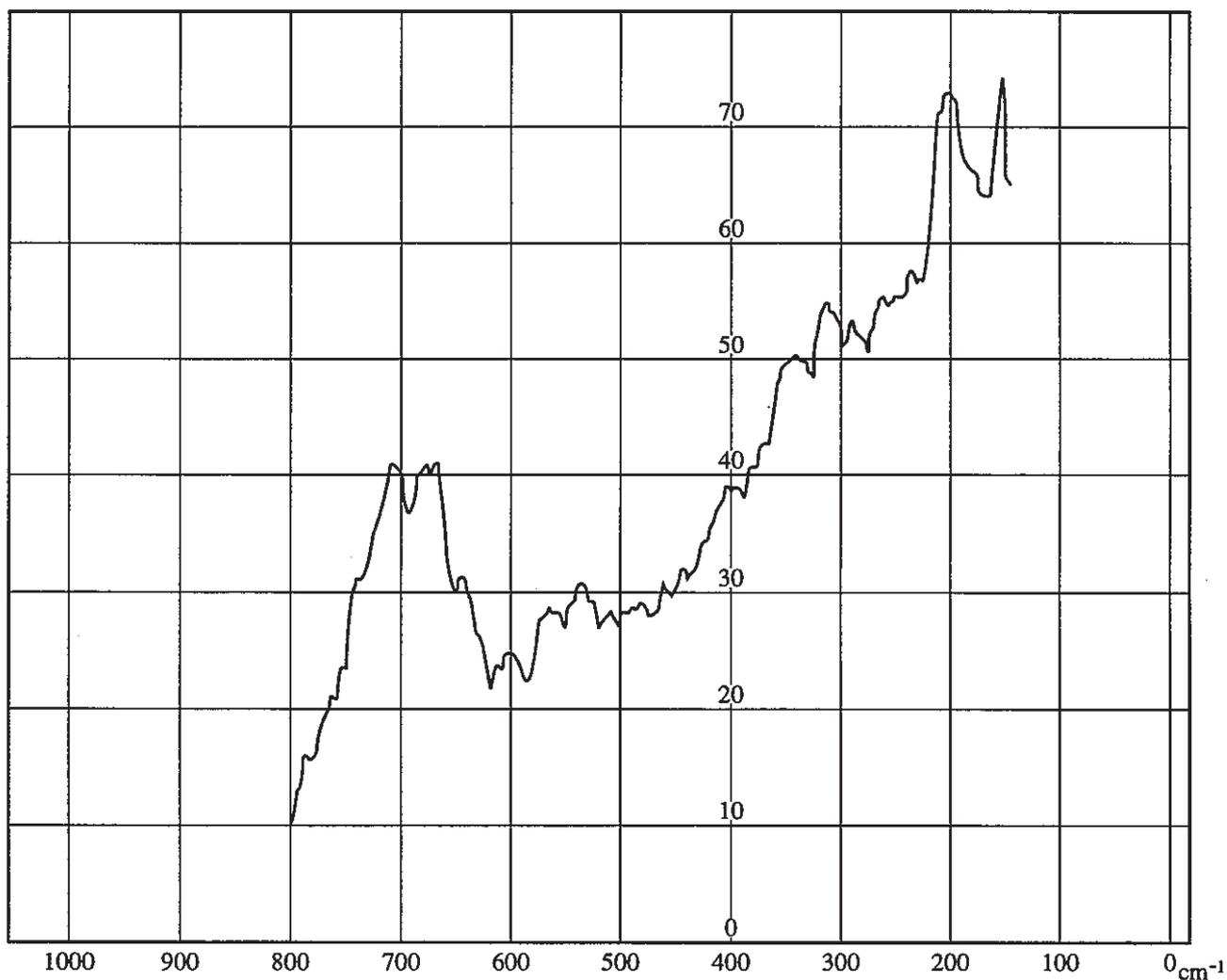


図14 ループ型試験における試験後試験片のレーザーラマンスペクトル  
(人工海水 1 カ月後 平板)

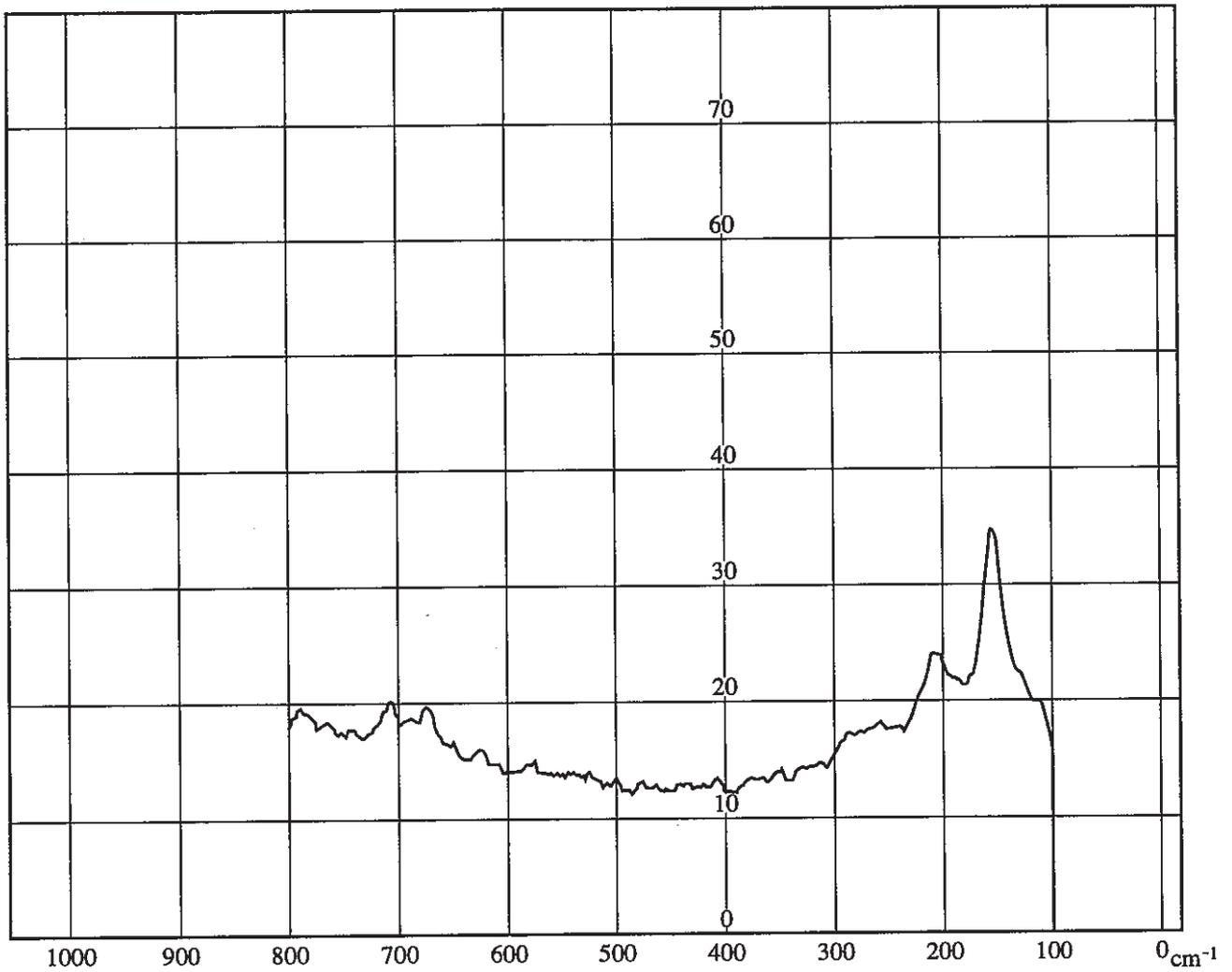


図15 ループ型試験における試験後試験片のレーザーラマンスペクトル  
(人工海水 3カ月後 平板)

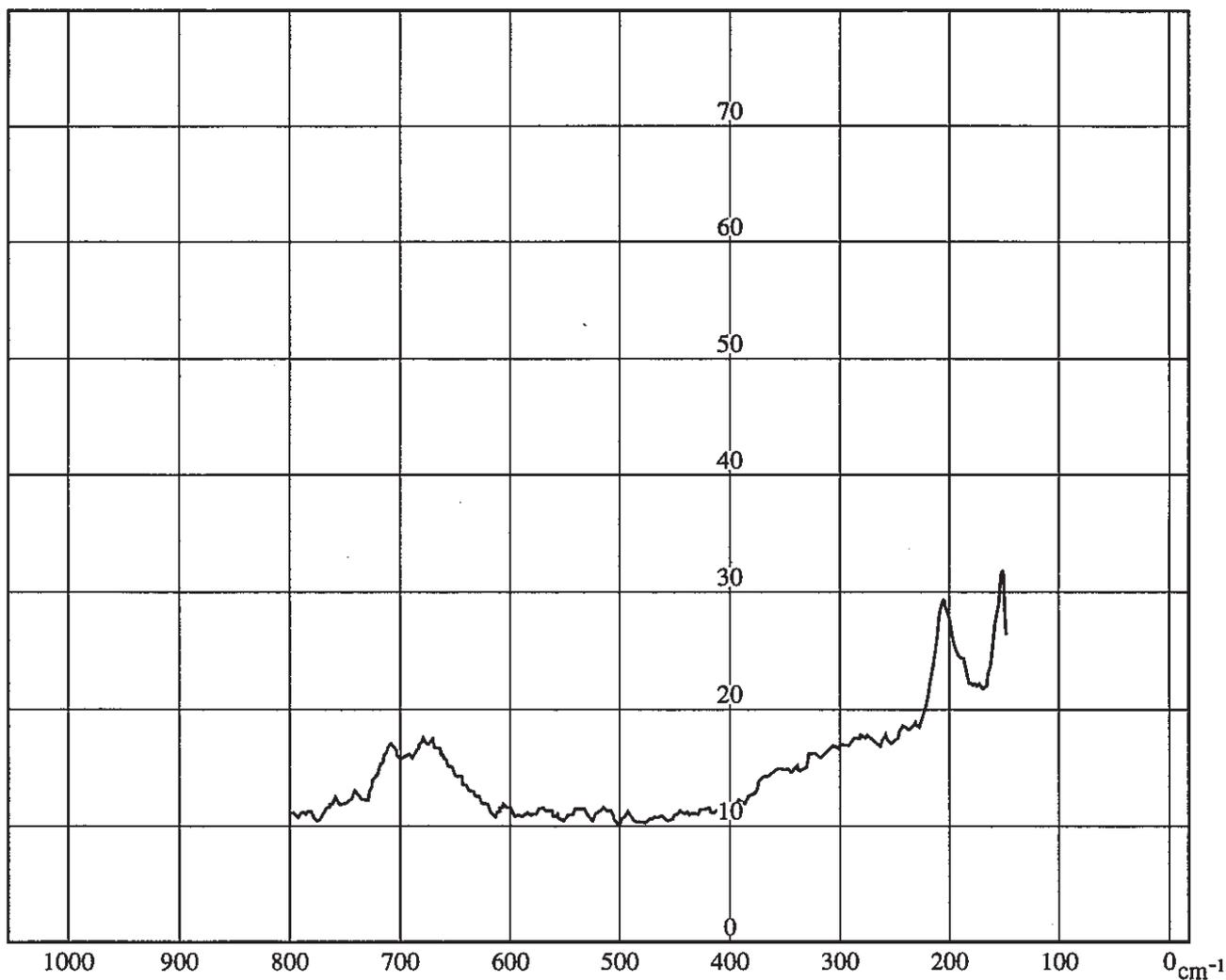


図16 ループ型試験における試験後試験片のレーザーラマンスペクトル  
(人工海水 6 カ月後 平板)

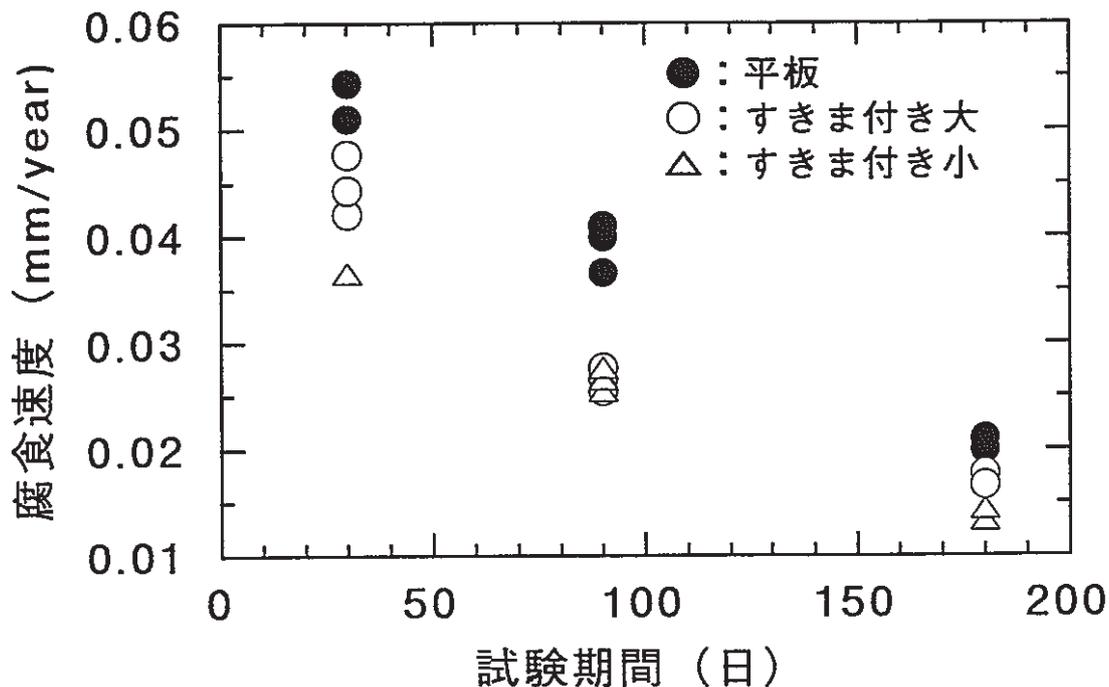


図17 ループ型試験における腐食速度の経時変化 (人工海水)

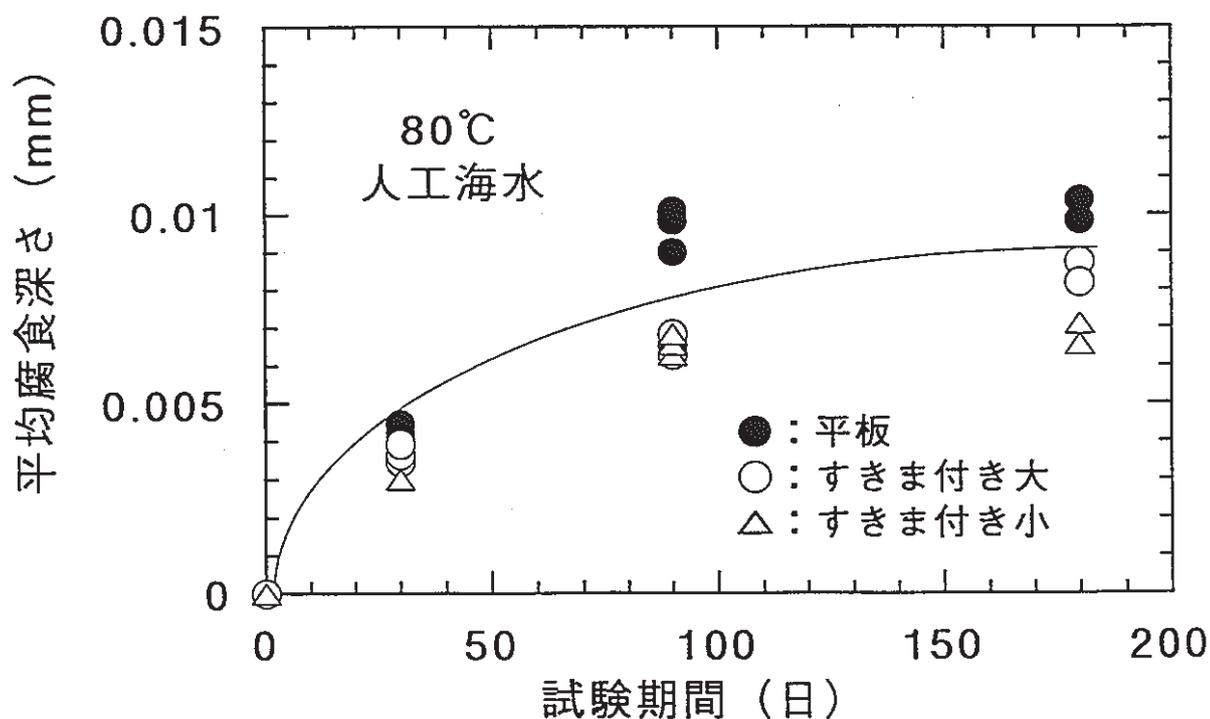


図18 ループ型試験における平均腐食深さの経時変化 (人工海水)

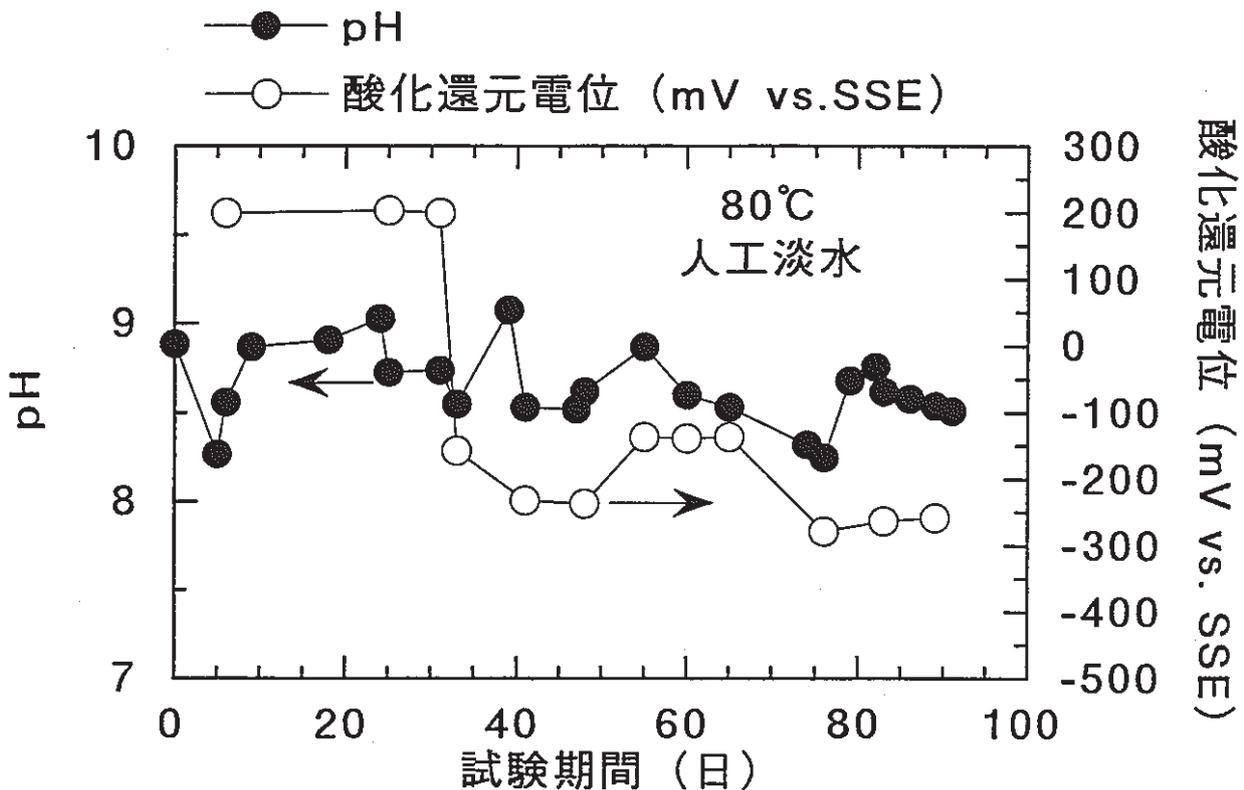


図19 ループ型試験におけるpHと酸化還元電位の経時変化 (人工淡水)

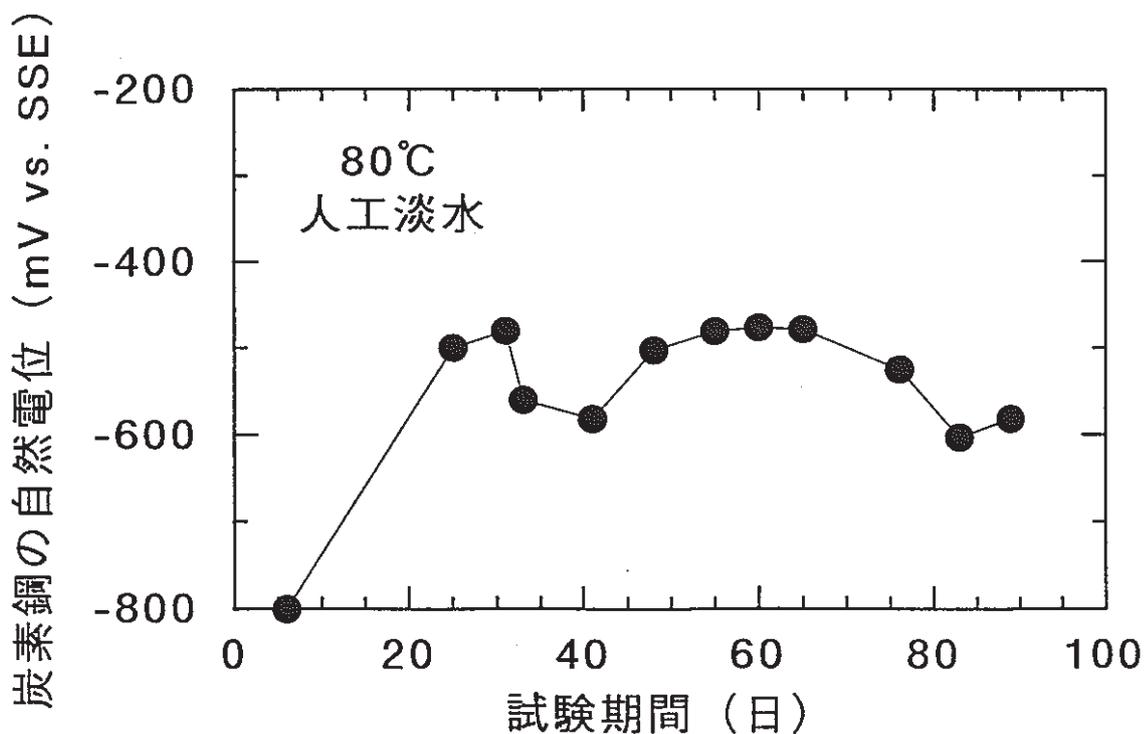


図20 ループ型試験における炭素鋼の自然電位の経時変化 (人工淡水)

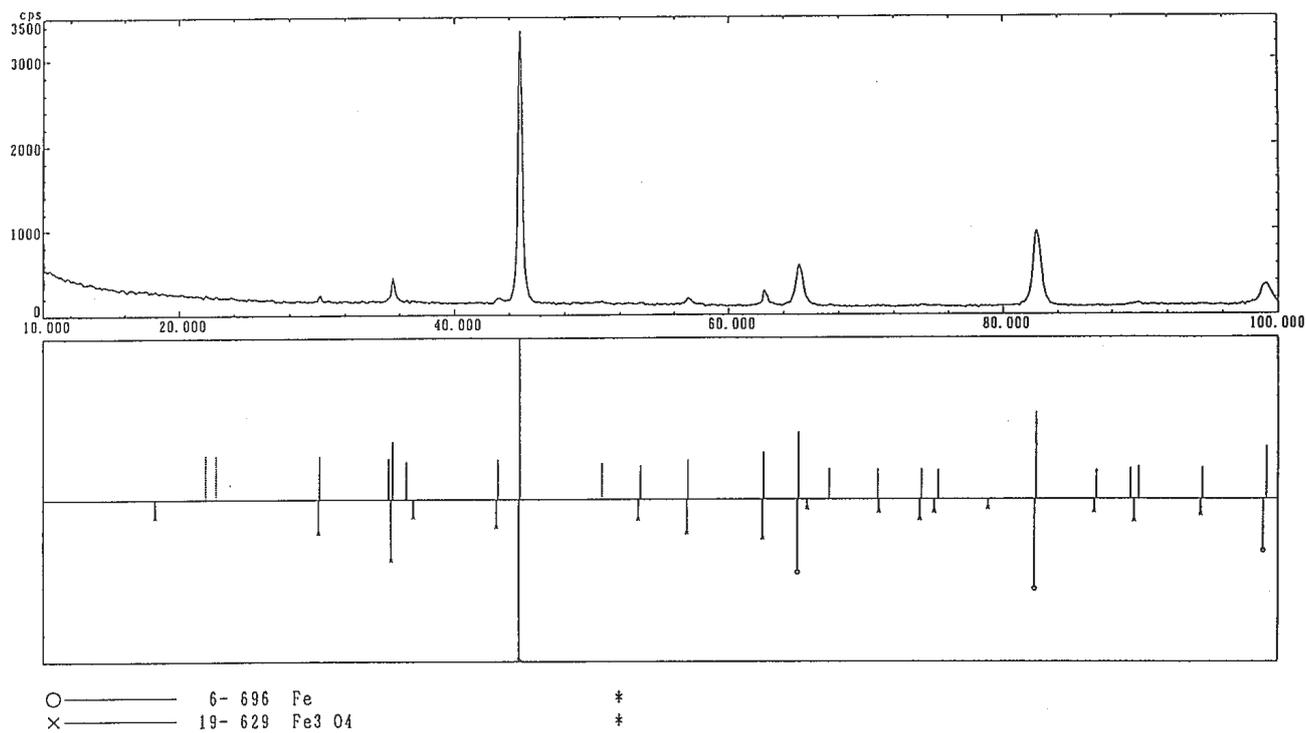


図21 ループ型試験における試験後試験片表面のX線回折結果  
(人工淡水 1カ月後 平板)

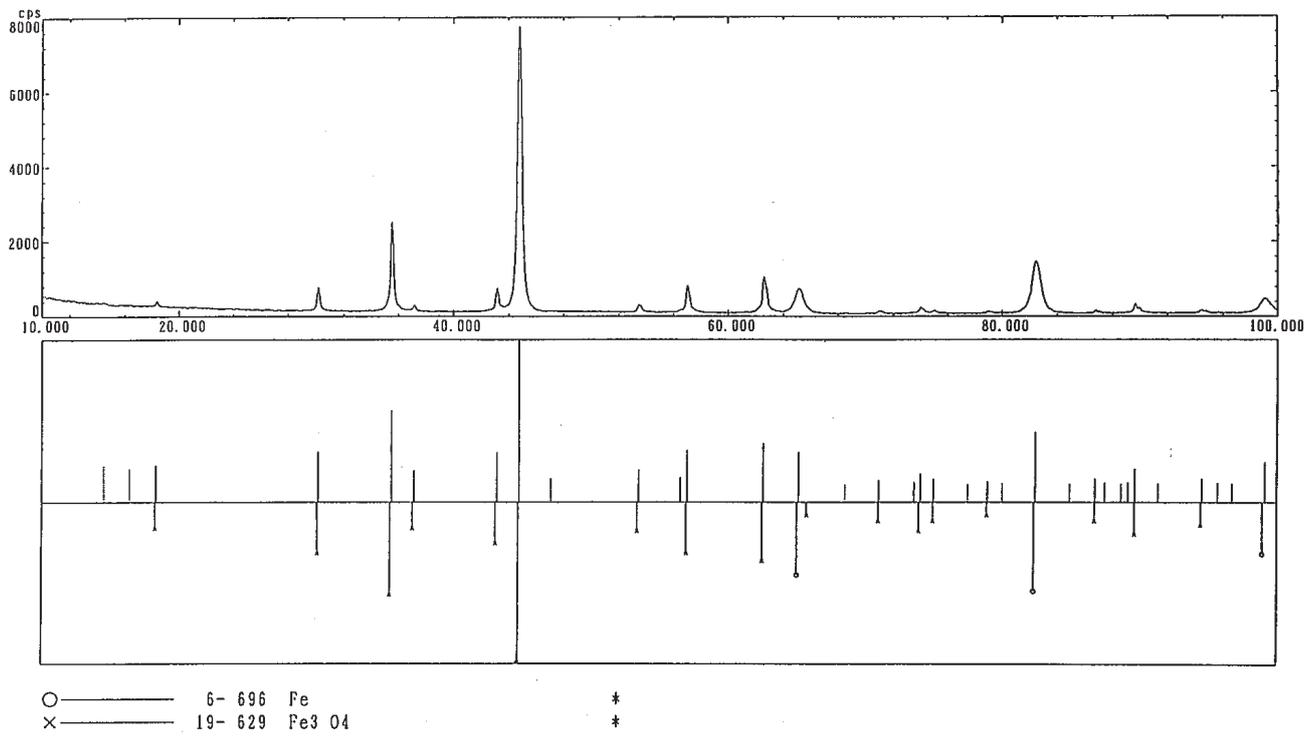


図22 ループ型試験における試験後試験片表面のX線回折結果  
(人工淡水 3カ月後 平板)

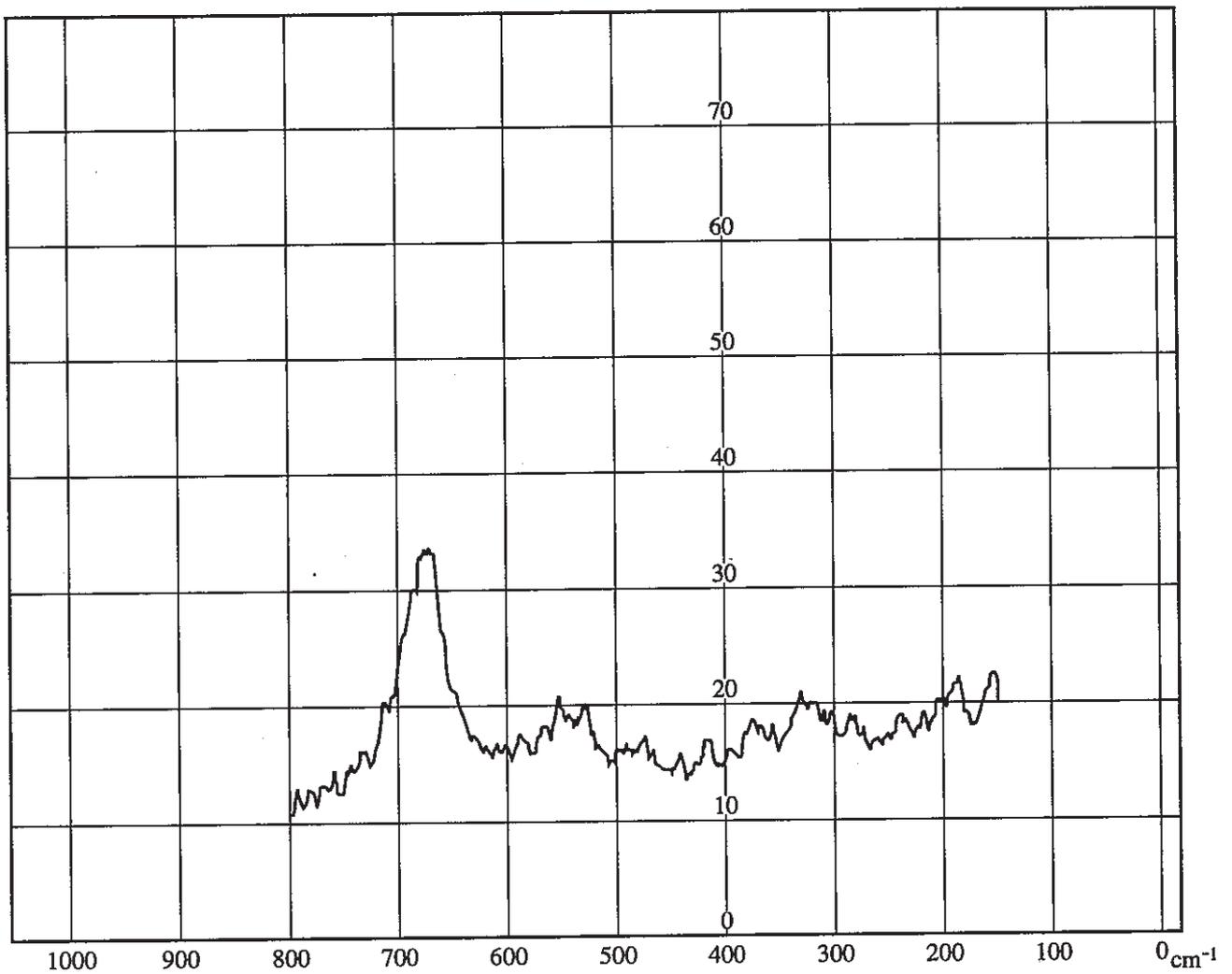


図23 ループ型試験における試験後試験片のレーザーラマンスペクトル  
(人工淡水 1 カ月後 平板)

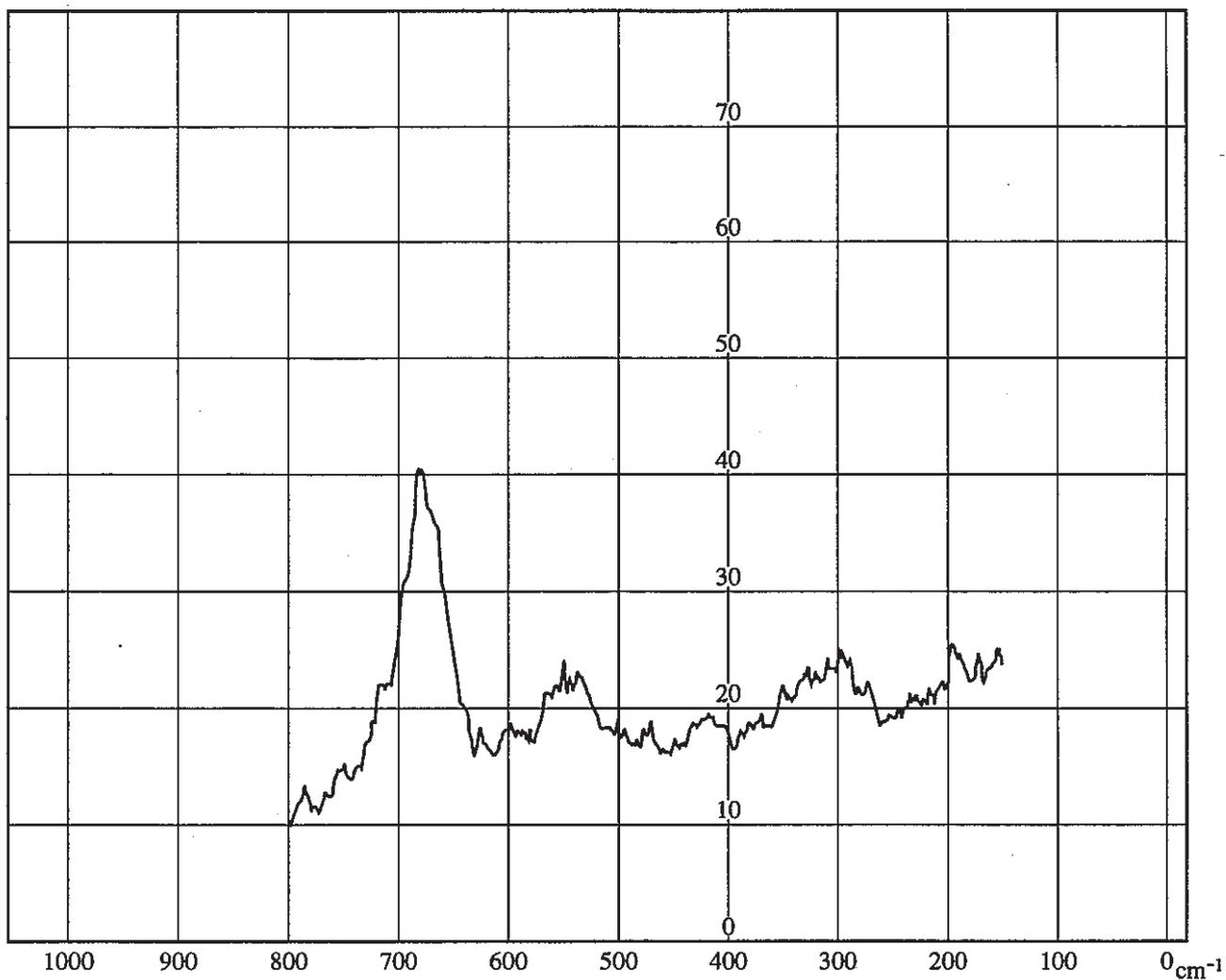


図24 ループ型試験における試験後試験片のレーザーラマンスペクトル  
(人工淡水 3カ月後 平板)

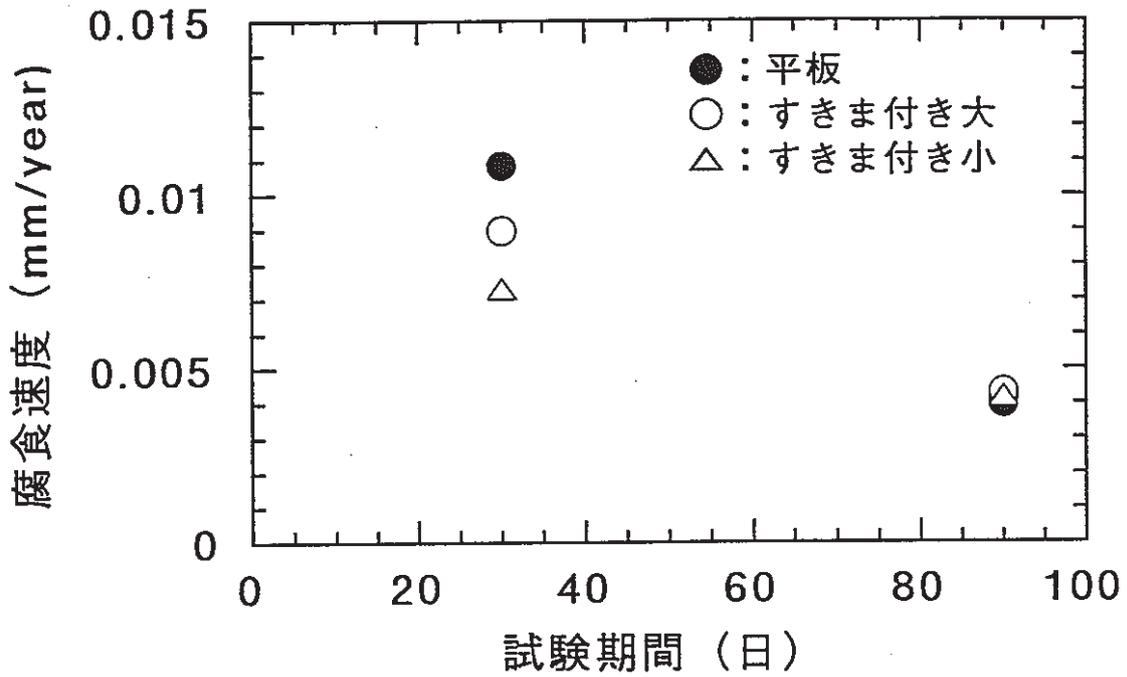


図25 ループ型試験における腐食速度の経時変化 (人工淡水)

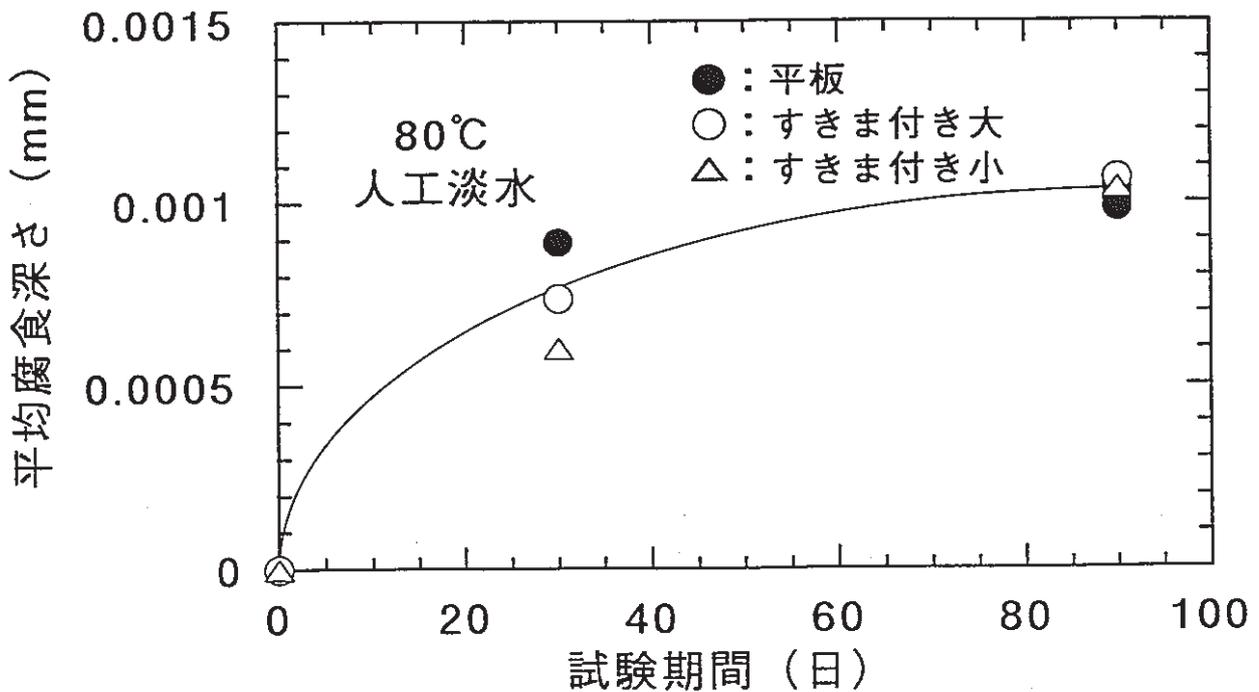


図26 ループ型試験における平均腐食深さの経時変化 (人工淡水)

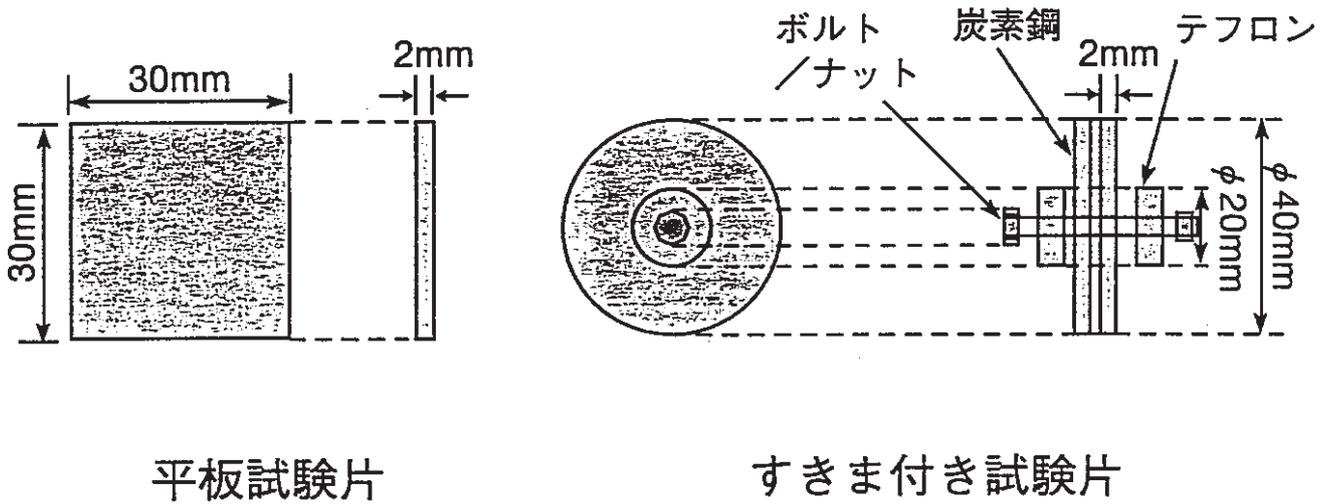


図27 密閉容器試験における試験片の形状、寸法

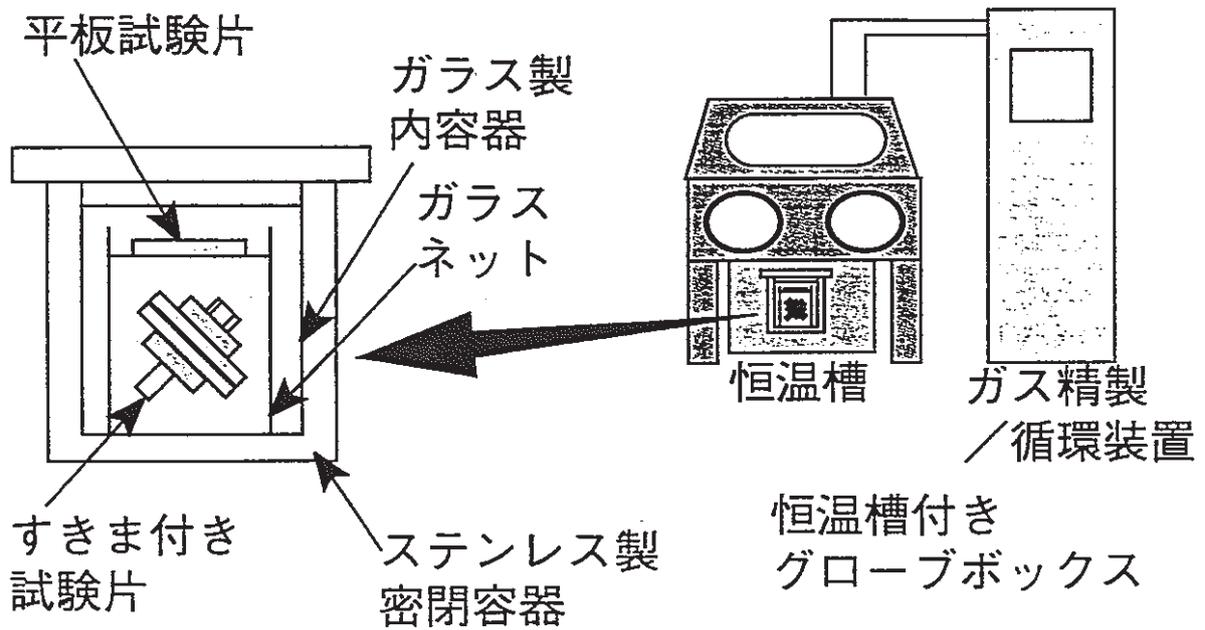


図28 密閉容器試験における試験装置の模式図

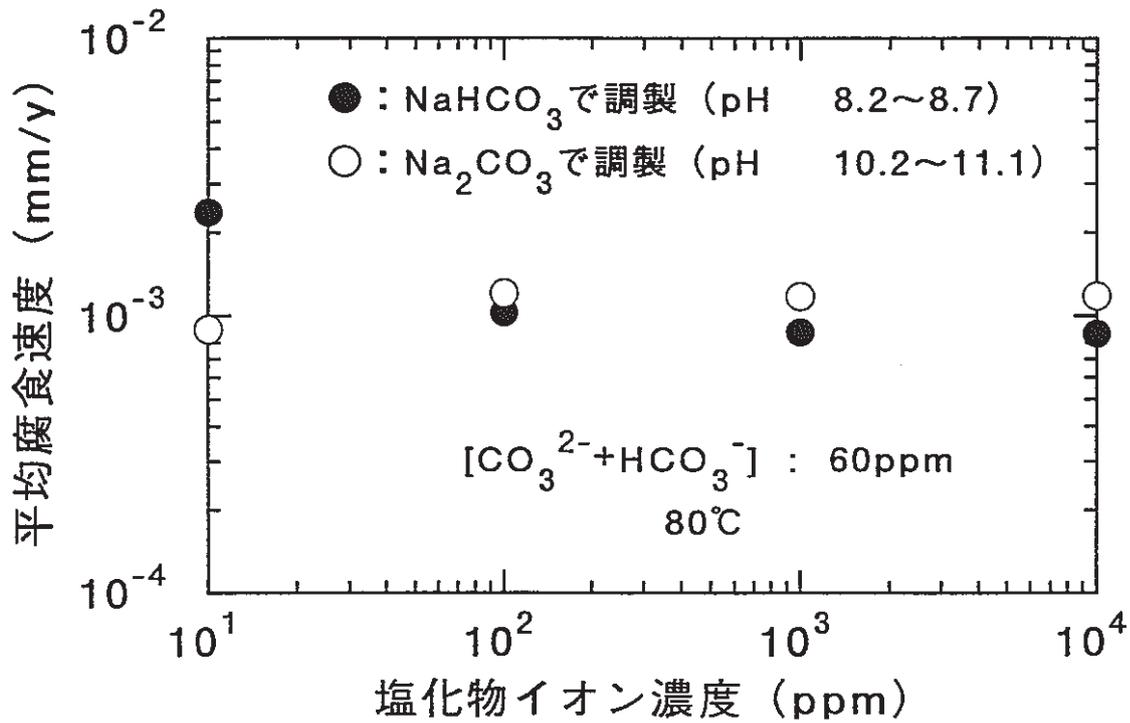


図29 密閉容器試験における平均腐食速度の塩化物イオン濃度依存性

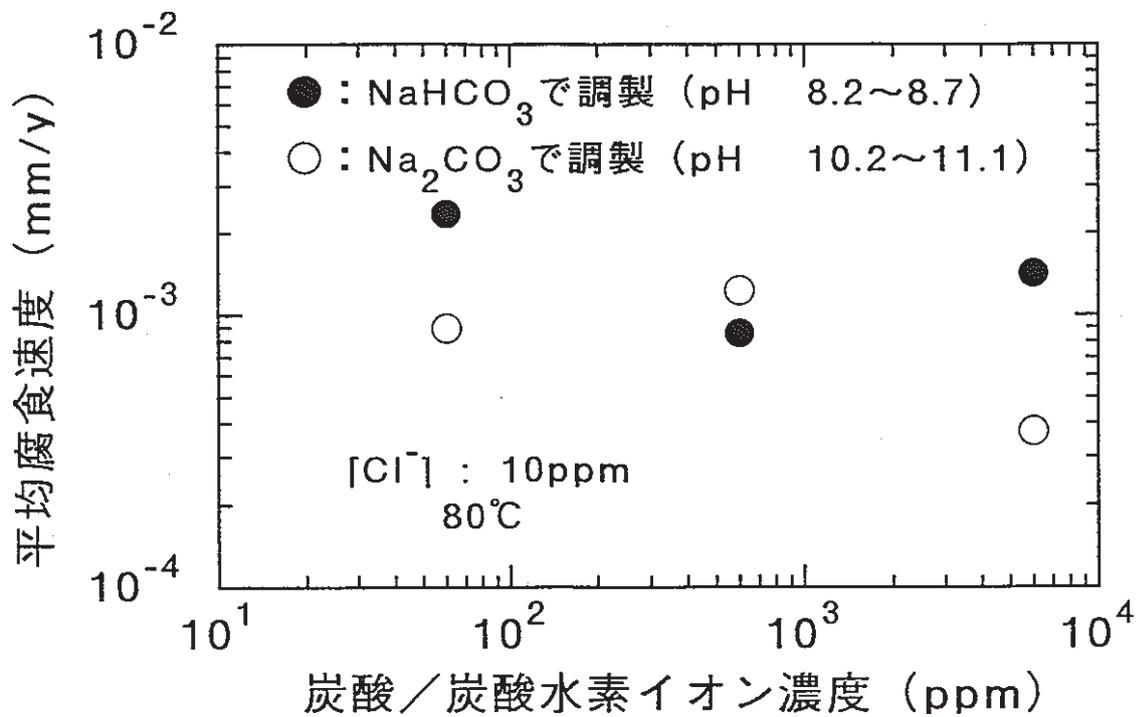


図30 密閉容器試験における平均腐食速度の炭酸/炭酸水素イオン濃度依存性

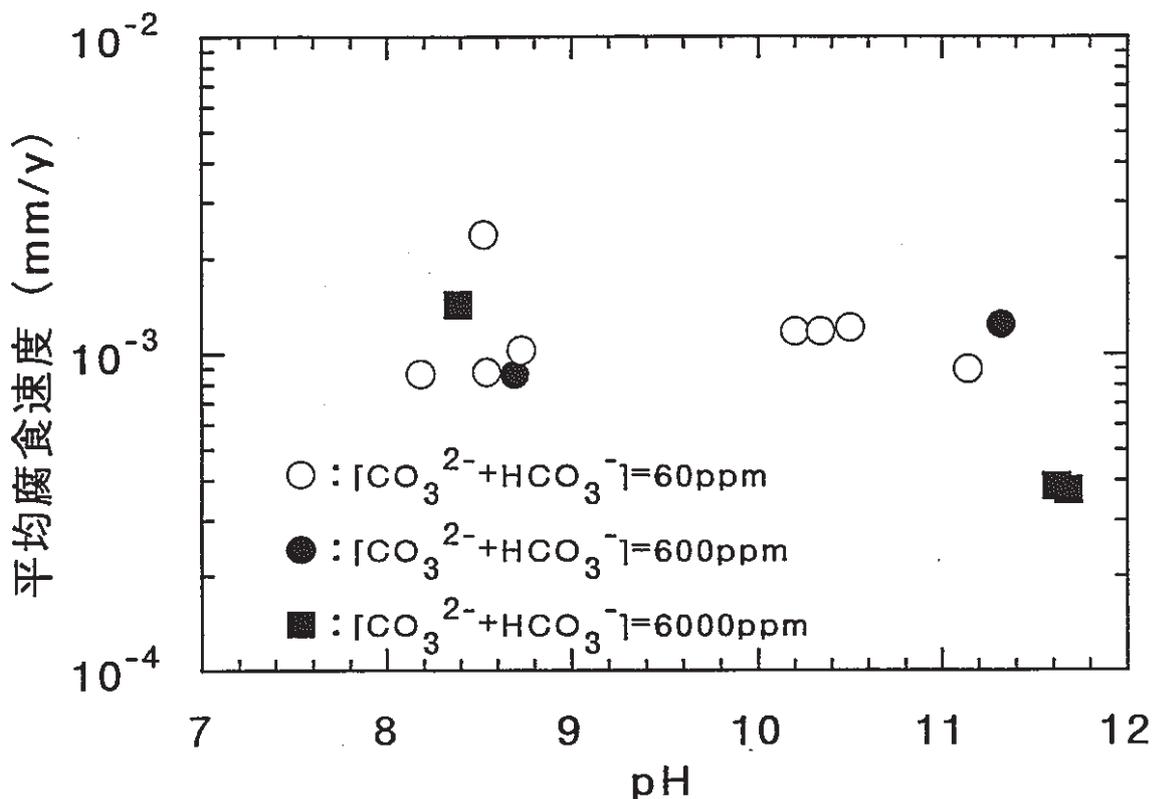


図31-1 密閉容器試験における試験前pHと平均腐食速度の関係

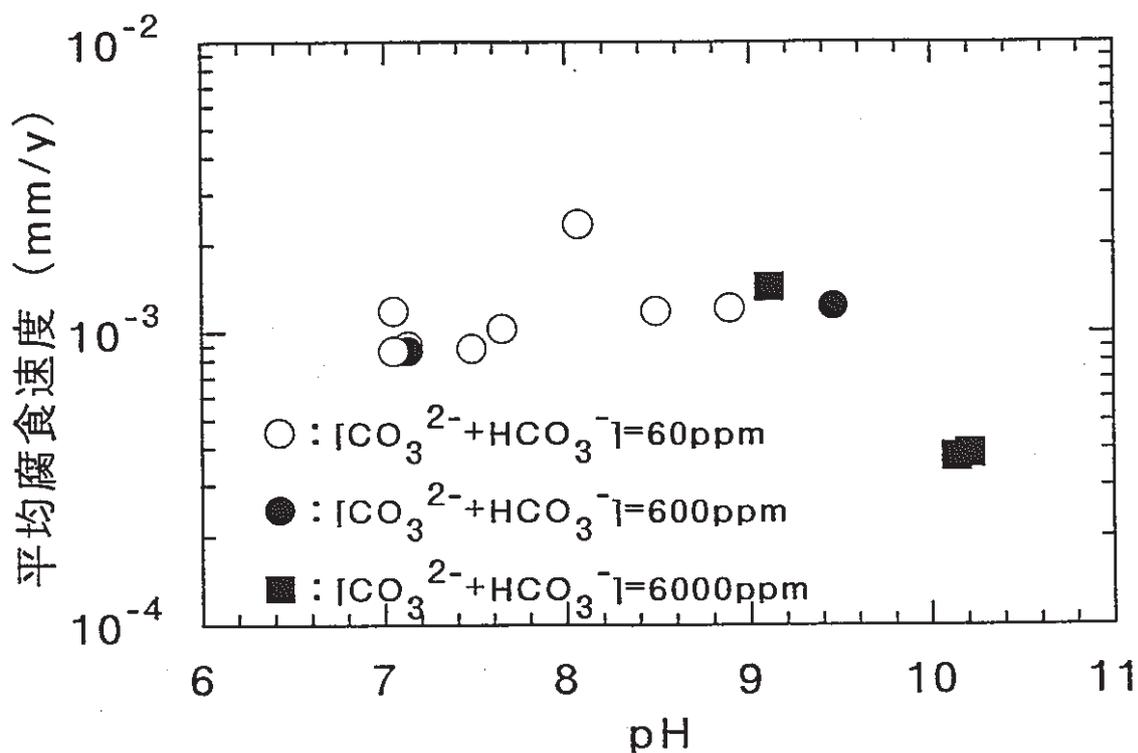


図31-2 密閉容器試験における試験後pHと平均腐食速度の関係

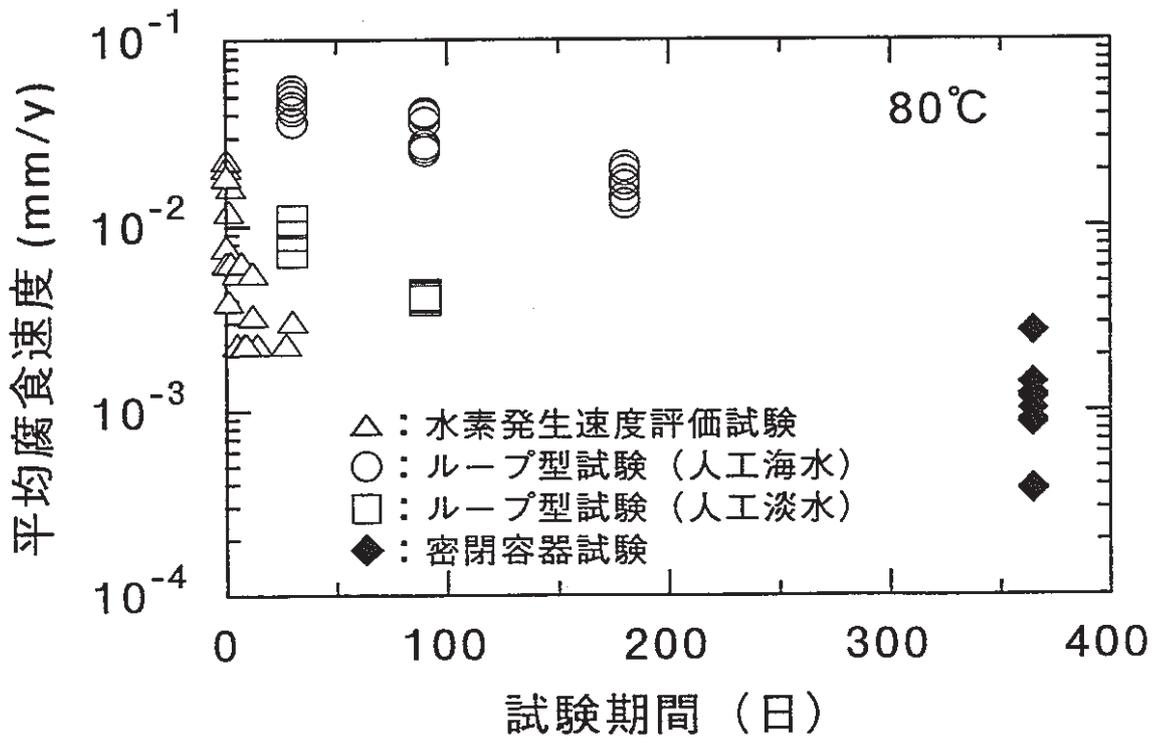
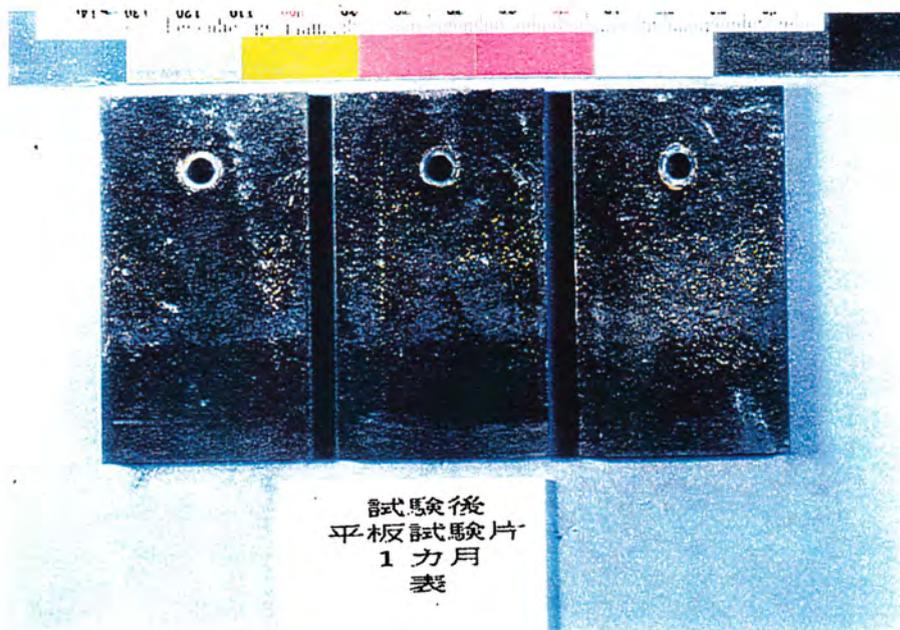
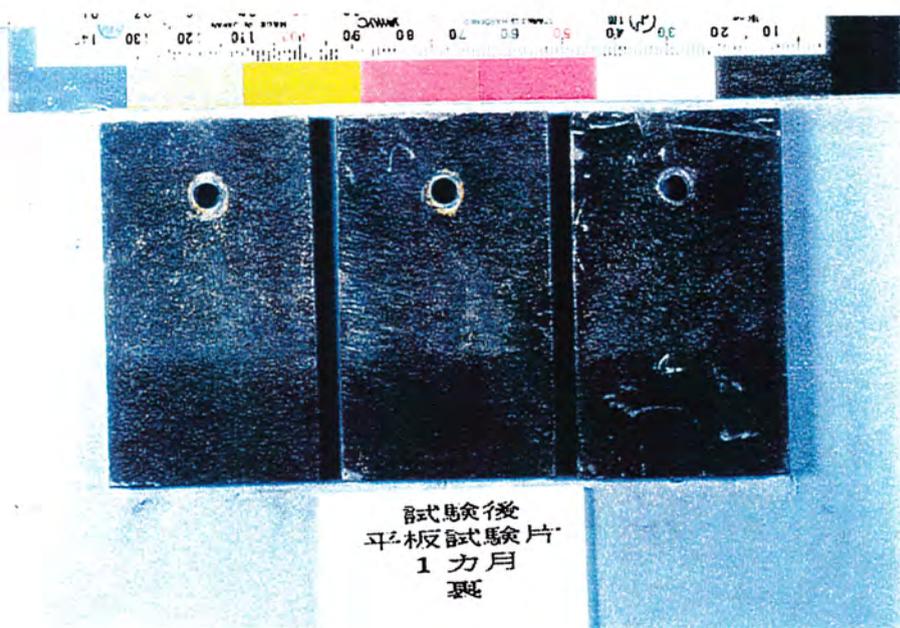


図32 今回得られた炭素鋼の平均腐食速度の経時変化

別添 ループ型試験における試験後試験片の外観写真

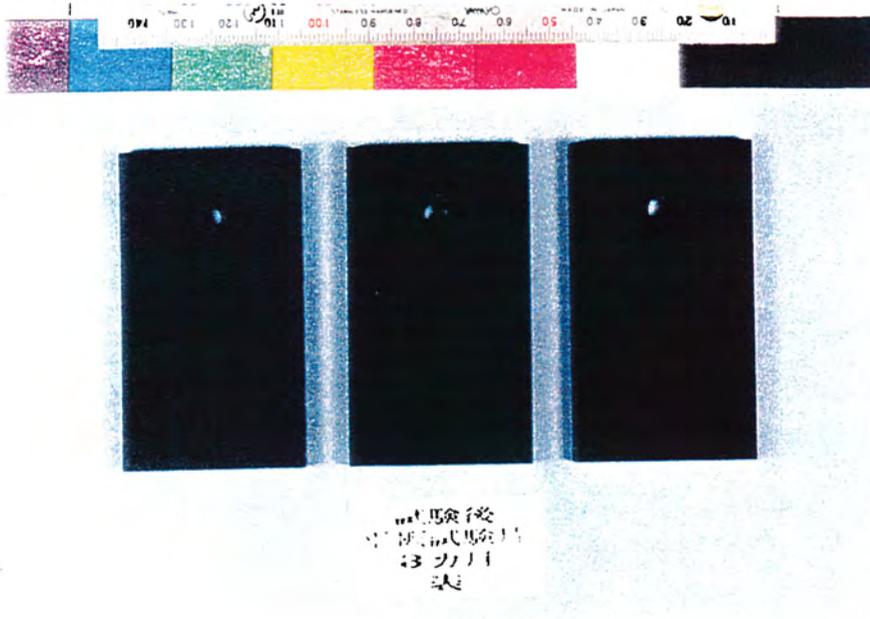


表

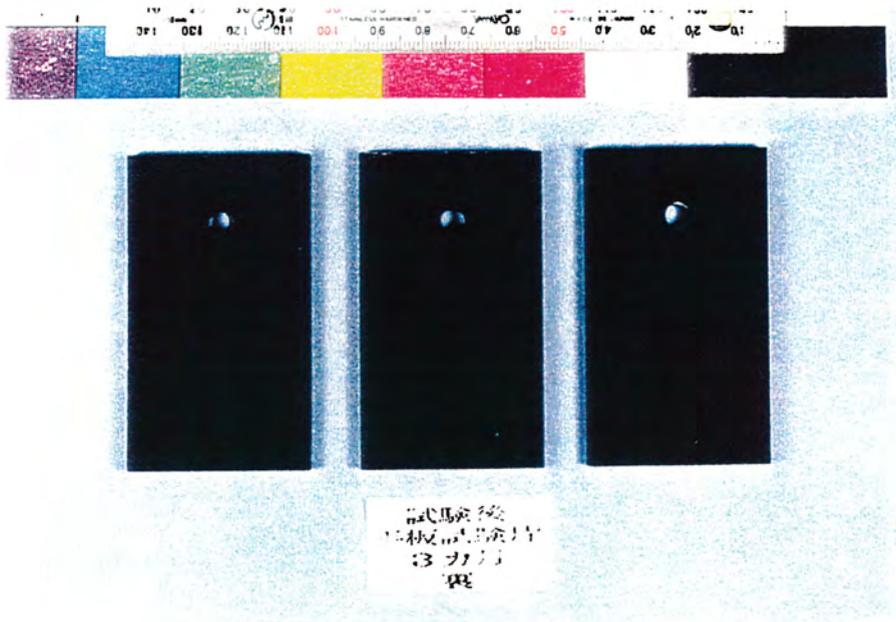


裏

写真1 ループ型試験における試験後試験片の外観  
(人工海水 1カ月後 平板)

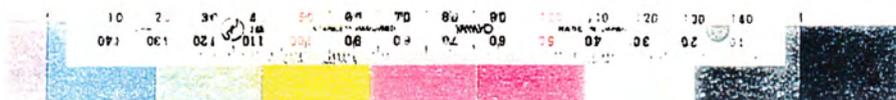


表



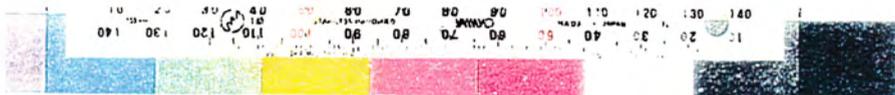
裏

写真2 ループ型試験における試験後試験片の外観  
(人工海水 3カ月後 平板)



試験後  
試験片  
表

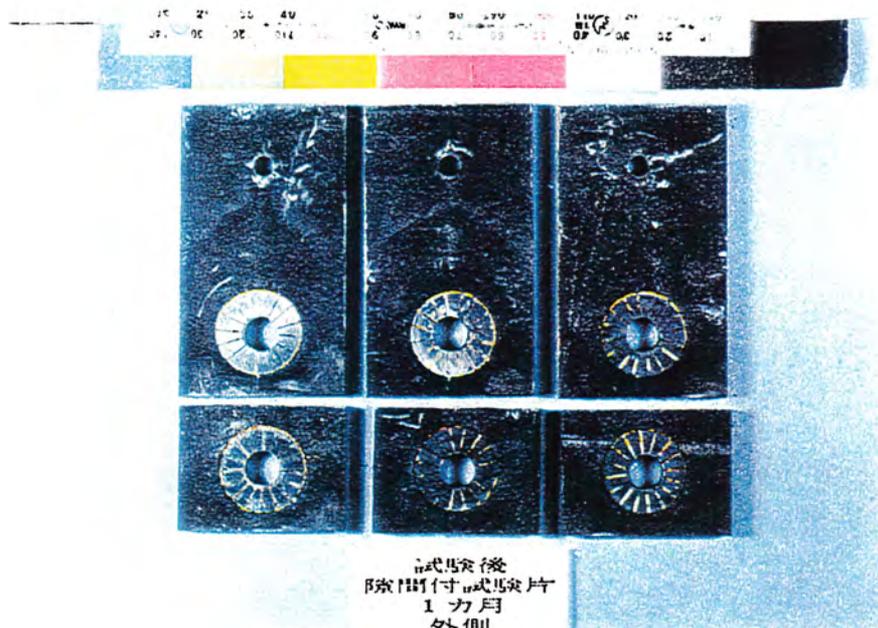
表



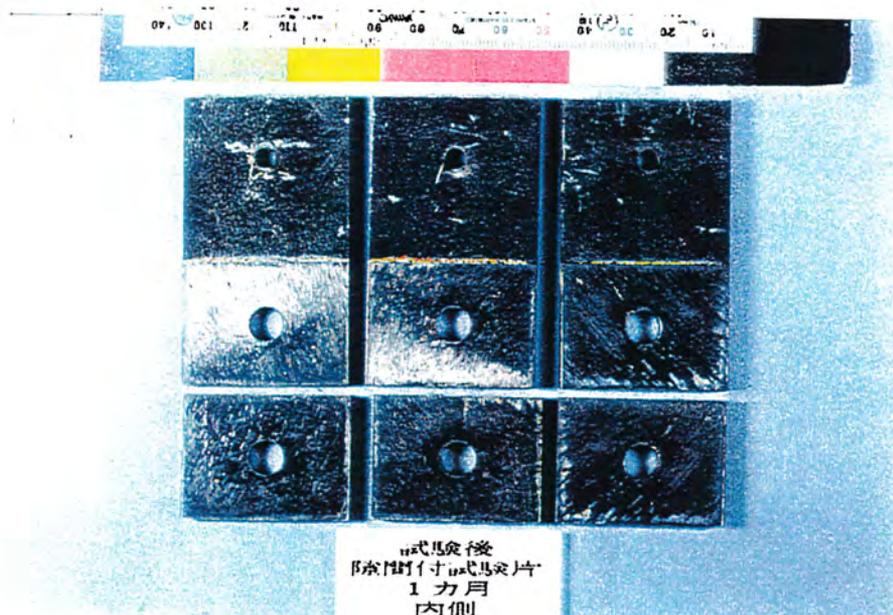
試験後  
試験片  
裏

裏

写真3 ループ型試験における試験後試験片の外観  
(人工海水 6カ月後 平板)

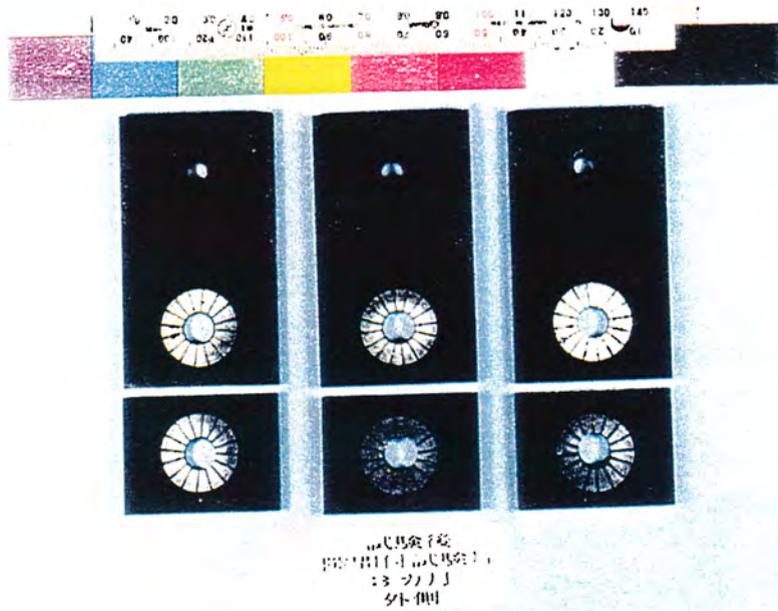


外側

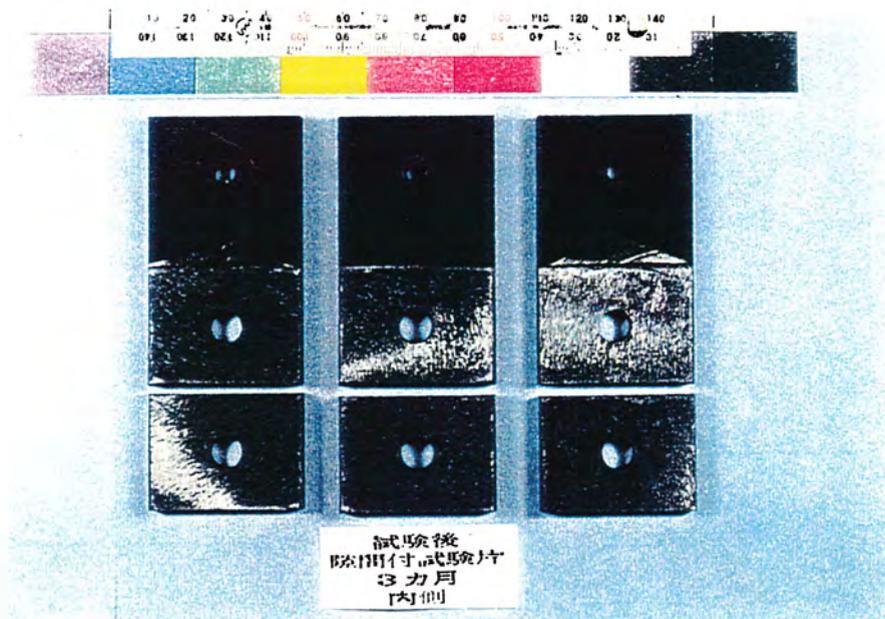


内側

写真4 ループ型試験における試験後試験片の外観  
(人工海水 1カ月後 すきま付き)

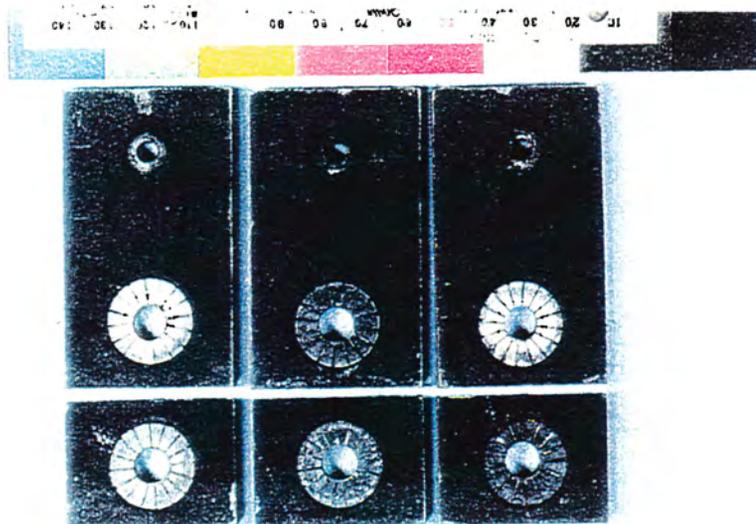


外側



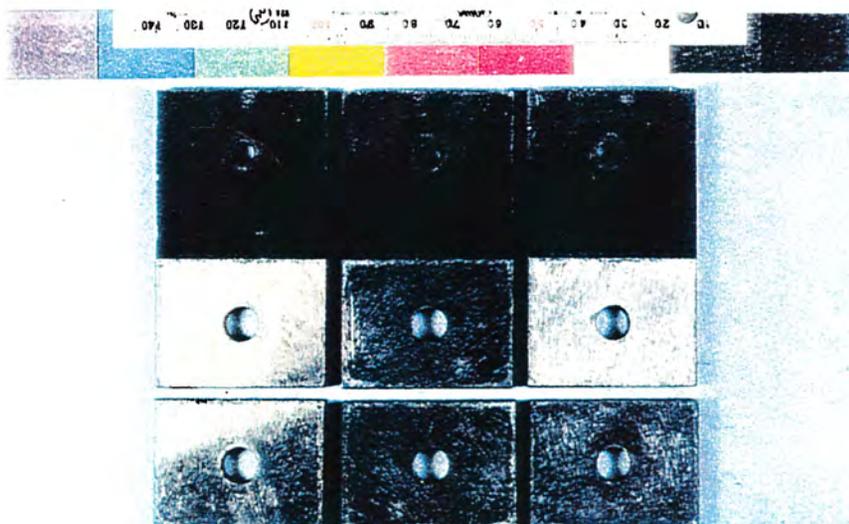
内側

写真5 ループ型試験における試験後試験片の外観  
(人工海水 3カ月後 すきま付き)



試験後  
6ヶ月後人工海水  
すきま付き

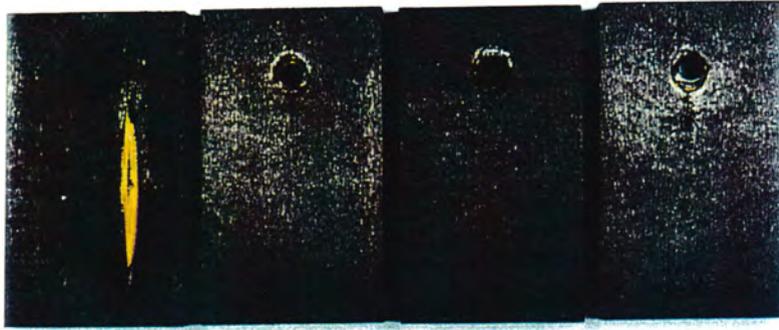
外側



試験後  
6ヶ月後人工海水  
すきま付き

内側

写真6 ループ型試験における試験後試験片の外観  
(人工海水 6カ月後 すきま付き)



試験後  
平板試験片  
1ヵ月  
表



表

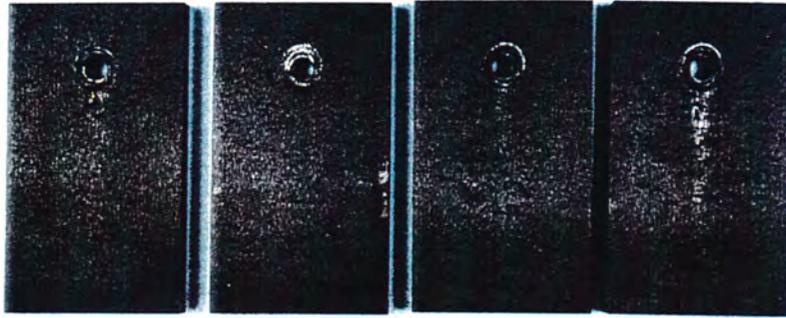


試験後  
平板試験片  
1ヵ月  
裏



裏

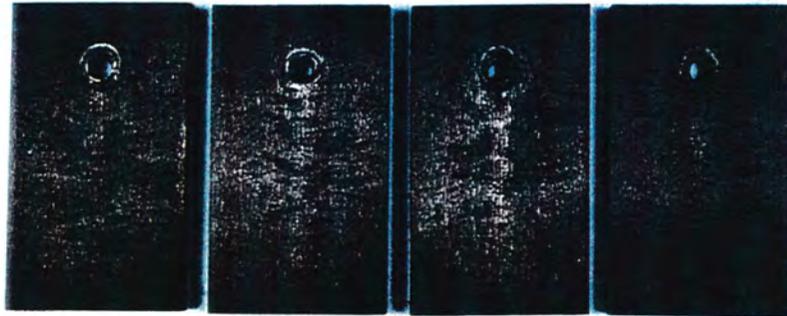
写真7 ループ型試験における試験後試験片の外観  
(人工淡水 1ヵ月後 平板)



試験後  
平板試験片  
3ヵ月  
裏



表



試験後  
平板試験片  
3ヵ月  
表



裏

写真8 ループ型試験における試験後試験片の外観  
(人工淡水 3ヵ月後 平板)

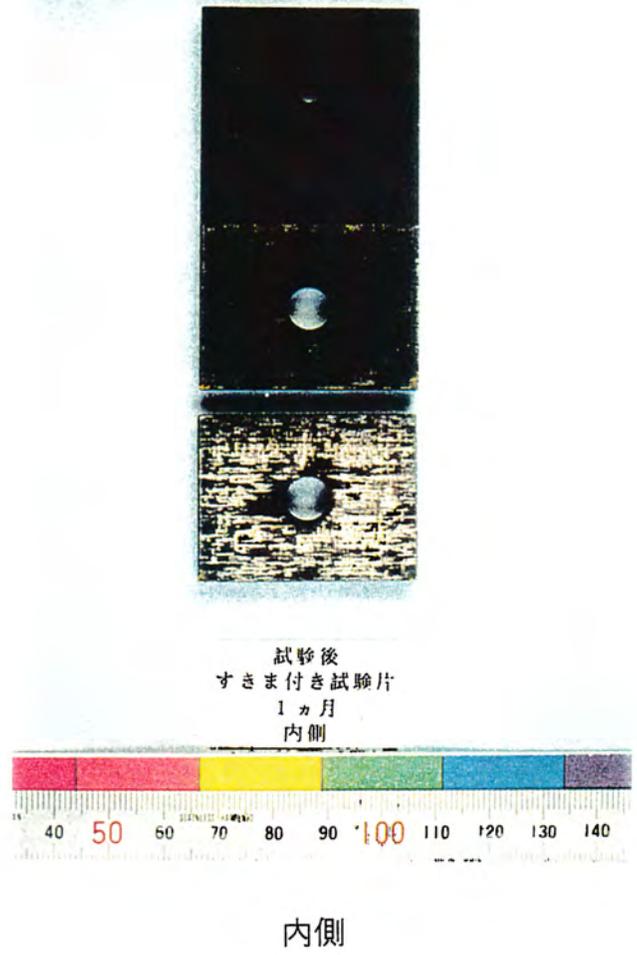
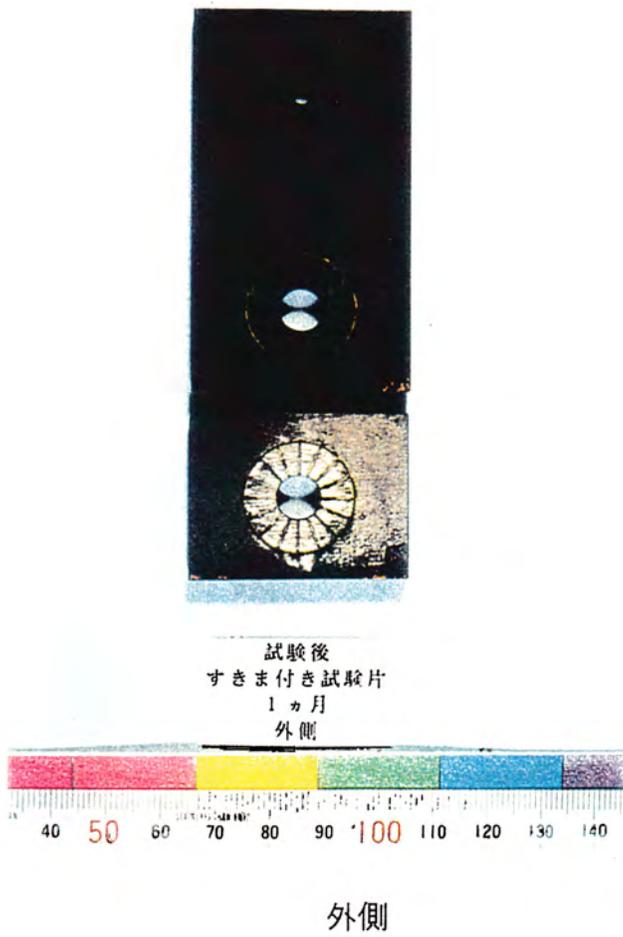


写真9 ループ型試験における試験後試験片の外観  
(人工淡水 1ヵ月後 すきま付き)

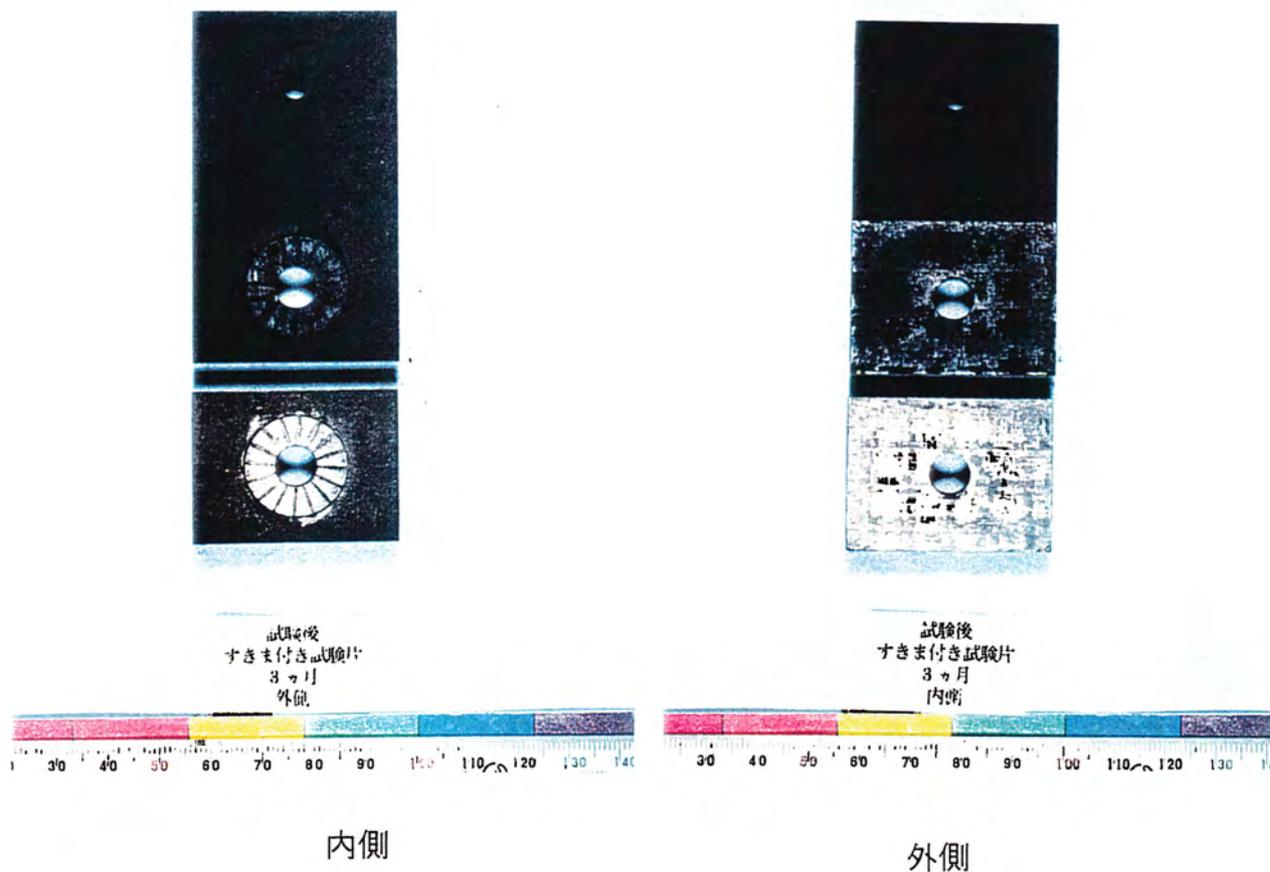


写真10 ループ型試験における試験後試験片の外観  
(人工淡水 3カ月後 すきま付き)