

東京電機大学

博士論文

〔論文題目〕

地下空間におけるベントナイト状態変化が炭素鋼
オーバーパックの腐食メカニズムに及ぼす影響に
ついての研究

〔論文題目（英文）〕

Corrosion Mechanism of Carbon Steel Overpack
Under Several Bentonite Condition Change in
Underground Space

2021年3月

(鵜山 雅夫)

目 次

| | |
|------------------------------------|----|
| 1. 序論..... | 1 |
| 1.1 研究の背景..... | 1 |
| 1.2 人工バリア材料の特徴..... | 8 |
| 1.3 炭素鋼腐食メカニズム評価手法..... | 11 |
| 1.3.1 金属腐食と電気化学..... | 11 |
| 1.3.2 炭素鋼腐食と水膜厚さ..... | 18 |
| 1.3.3 ベントナイト内部に含まれる酸素量..... | 22 |
| 1.3.4 オーバーパック材料の腐食速度と腐食生成物の観察..... | 23 |
| 1.3.5 炭素鋼腐食と酸素拡散..... | 23 |
| 1.4 充填されたベントナイトの密度計測..... | 26 |
| 1.5 光ファイバを利用した計測手法（OFDR方式）..... | 28 |
| 1.6 理想的な充填方法について..... | 30 |
| 1.7 本論文の構成..... | 31 |
| 2. オーバーパック周辺に設置されたベントナイトの密度測定..... | 39 |
| 2.1 緒言..... | 39 |
| 2.2 ベントナイト充填方法と定置後の評価..... | 40 |
| 2.3 予備試験..... | 42 |
| 2.3.1 試験条件の設定..... | 42 |
| 2.3.2 予備試験内容..... | 42 |
| 2.4 狭隘部を模擬した土槽での計測..... | 45 |
| 2.5 試験結果..... | 49 |
| 2.5.1 予備試験結果..... | 49 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 2.5.2 狭隘部を模擬した土槽での計測結果 | 53 |
| 2.6 考察 | 55 |
| 2.7 結言 | 56 |
| 3. オーバーパック周辺環境変化とその腐食特性 | 58 |
| 3.1 緒言 | 58 |
| 3.2 電気化学手法による炭素鋼腐食評価予備試験 | 60 |
| 3.2.1 分極測定試験 | 60 |
| 3.2.2 EIS 試験 | 61 |
| 3.3 異なるベントナイト材料の含水比による腐食評価 | 62 |
| 3.3.1 試験方法 | 63 |
| 3.3.2 試験結果 | 65 |
| 3.3.3 考察 | 67 |
| 3.3.4 結言 | 70 |
| 3.4 ベントナイト粒径が影響する炭素鋼腐食の影響評価 | 72 |
| 3.4.1 粒径に対する腐食モデル | 72 |
| 3.4.2 粒径別腐食モデル実証試験 | 73 |
| 3.4.3 試験結果 | 76 |
| 3.4.4 考察 | 80 |
| 3.4.5 結言 | 82 |
| 4. オーバーパック周辺情報から得る腐食特性 | 85 |
| 4.1 緒言 | 85 |
| 4.2 酸素拡散試験方法 | 86 |
| 4.3 試験結果 | 88 |
| 4.4 考察 | 91 |
| 4.5 結言 | 92 |

| | |
|---|-----|
| 5. 地層処分時を想定した高温オーバーパック環境下での腐食特性..... | 94 |
| 5.1 緒言..... | 94 |
| 5.2 試験内容..... | 94 |
| 5.2.1 ベントナイト内の熱拡散解析..... | 94 |
| 5.2.2 供試体の作製..... | 96 |
| 5.2.3 EIS 測定法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) | 97 |
| 5.3 試験結果..... | 99 |
| 5.3.1 ベントナイト内の熱拡散解析結果..... | 99 |
| 5.3.2 EIS 試験結果..... | 99 |
| 5.3.3 炭素鋼腐食状況結果..... | 101 |
| 5.4 考察..... | 102 |
| 5.5 結言..... | 105 |
| 6. 人工バリア試験を想定した炭素鋼腐食再現試験..... | 107 |
| 6.1 緒言..... | 107 |
| 6.2 試験方法..... | 107 |
| 6.2.1 腐食促進試験..... | 107 |
| 6.2.2 腐食量観察..... | 111 |
| 6.3 試験結果..... | 115 |
| 7. 実規模人工バリア試験の実施による炭素鋼腐食メカニズムの解明..... | 126 |
| 7.1 緒言..... | 126 |
| 7.2 FEBEX 試験..... | 126 |
| 7.3 分析対象供試体..... | 127 |
| 7.4 分析手法..... | 130 |
| 7.5 分析結果..... | 131 |

| | |
|-----------------------|-----|
| 7.5.1 M-S-35-1 | 131 |
| 7.5.2 BM-C-35-1 | 132 |
| 7.6 考察 | 135 |
| 7.7 結言 | 140 |
| 8. 結論 | 143 |
| 添付資料 (Appendix) | 145 |

図目次

| | | |
|--------|---|----|
| 図 1-1 | 人工バリアの概念図 ²⁾ | 1 |
| 図 1-2 | 炭素鋼オーバーパック写真 ⁸⁾ | 2 |
| 図 1-3 | 圧縮ベントナイトの乾燥密度と有効粘土密度 | 3 |
| 図 1-4 | 圧縮ベントナイトの有効粘土密度と透水係数の関係 ¹²⁾ | 4 |
| 図 1-5 | 最適含水比算出方法（乾燥密度と含水比の関係例） | 4 |
| 図 1-6 | PEM 方式処分概念図 ¹²⁾ | 5 |
| 図 1-7 | PEM 方式定置における処分坑道断面図 ¹²⁾ | 6 |
| 図 1-8 | 地層処分におけるオーバーパック詳細仕様図 | 8 |
| 図 1-9 | 地層処分に関するオーバーパック状態変化想定フロー図 | 9 |
| 図 1-10 | 各プロジェクトにおけるベントナイト写真 | 10 |
| 図 1-11 | ベントナイト内の腐食モデル | 12 |
| 図 1-12 | 三電極系を用いた計測方法 | 13 |
| 図 1-13 | 三電極法による分極曲線 | 14 |
| 図 1-14 | ターフェル外挿法を用いた分極特性図 | 15 |
| 図 1-15 | 炭素鋼表面とベントナイトの界面に生じる電荷移動現象 | 16 |
| 図 1-16 | R_{ct} 並列回路と R_{sol} を並列にした等価回路モデル図 | 16 |
| 図 1-17 | ナイキスト線図（例） | 17 |
| 図 1-18 | ボード線図（例） | 17 |
| 図 1-19 | 土質力学におけるベントナイト粒子に存在する水と空気の関係図 | 19 |
| 図 1-20 | 炭素鋼表面におけるベントナイトを構成している粒子と水分のモデル | 19 |
| 図 1-21 | Tomashov model 説明図 ³⁵⁾ | 20 |
| 図 1-22 | 炭素鋼ーベントナイト界面に形成される水膜の厚さモデル | 20 |
| 図 1-23 | ベントナイト粒子における水膜モデル | 22 |
| 図 1-24 | 円柱炭素鋼周辺の酸素拡散 | 24 |
| 図 1-25 | ベントナイト内の 2 次元酸素拡散モデル | 25 |
| 図 1-26 | 砂置換法による密度計測方法 | 26 |
| 図 1-27 | RI 計器による密度測定方法 | 27 |
| 図 1-28 | FBG センサを利用した OFDR 方式システム図 | 29 |
| 図 1-29 | 最大粒径 10 mm 場合の Fuller 曲線 ($x=0.5$) | 30 |
| 図 2-1 | 予備試験から未知のベントナイト密度計測までの計測フロー図 | 41 |
| 図 2-2 | 予備試験模式図（恒温槽内での試験） | 43 |

| | | |
|--------|---|----|
| 図 2-3 | 予備試験用ベントナイト充填容器 | 43 |
| 図 2-4 | 加熱用ケーブル断面図 | 44 |
| 図 2-5 | 鋼線入り光ファイバ保護管断面図 | 45 |
| 図 2-6 | FBI-Guage センシングシステム | 45 |
| 図 2-7 | 密度計測試験容器と計測装置配置図 | 46 |
| 図 2-8 | レファレンス供試体内のベントナイト充填状況説明図 | 47 |
| 図 2-9 | 各ベントナイト充填容器内の温度上昇状況図 | 48 |
| 図 2-10 | ベントナイト土槽内の温度計測位置図 | 48 |
| 図 2-11 | レファレンス供試体の温度計測位置図 | 49 |
| 図 2-12 | 各加熱条件におけるベントナイト内温度上昇 | 50 |
| 図 2-13 | 各加熱条件における温度上昇率 | 51 |
| 図 2-14 | ベントナイト内部と外部の温度差 | 52 |
| 図 2-15 | 外乱影響を与えた場合の各加熱条件と熱伝導率変化 | 53 |
| 図 2-16 | 熱伝導率と乾燥密度の相関図（レファレンス容器内） | 54 |
| 図 2-17 | OFDR 方式による乾燥密度計測結果とシンウォール計測結果の比較 | 54 |
| 図 2-18 | 理想的な計測用ケーブル配線位置図 | 55 |
| 図 3-1 | スクリーフィーダによるモックアップ充填試験写真結果 | 59 |
| 図 3-2 | スクリーフィーダによるベントナイト充填状況写真 | 59 |
| 図 3-3 | 分極測定試験用供試体説明図 | 60 |
| 図 3-4 | 各含水比における腐食電位測定結果 | 61 |
| 図 3-5 | ベントナイト上澄み液中鋼線の EIS 測定試験結果 | 62 |
| 図 3-6 | 含水比試験用供試体写真と寸法図 | 64 |
| 図 3-7 | 分極測定試験模式図 | 64 |
| 図 3-8 | 分極曲線結果（含水比 25%，乾燥密度 1.60 Mg/m ³ ） | 65 |
| 図 3-9 | 含水比と腐食電流密度の相関図（乾燥密度 1.60 Mg/m ³ ） | 66 |
| 図 3-10 | ベントナイト含水比別の腐食電流密度（乾燥密度 1.37 Mg/m ³ ） | 67 |
| 図 3-11 | 水膜厚さと腐食電流密度計測結果の相関図 | 68 |
| 図 3-12 | 水膜厚さと腐食電流密度の相関図（再掲） | 69 |
| 図 3-13 | 水膜厚さと腐食電位の相関図 | 70 |
| 図 3-14 | 炭素鋼周辺の粒径ベントナイトによる水膜腐食モデル図 | 73 |
| 図 3-15 | 粒径別ベントナイト試料写真 | 73 |
| 図 3-16 | 粒径別ベントナイト中における炭素鋼鋼線の各種試験用供試体写真 | 74 |
| 図 3-17 | 分極測定試験模式図（再掲） | 75 |
| 図 3-18 | EIS 測定試験模式図 | 76 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 図 3-19 | ベントナイト粒径サイズの違いにおける腐食電位相関図 | 76 |
| 図 3-20 | ベントナイト粒径サイズの違いによる EIS 測定試験結果 | 77 |
| 図 3-21 | 等価回路モデル図 | 77 |
| 図 3-22 | ベントナイト粒径サイズの違いにおける腐食電位相関図 | 78 |
| 図 3-23 | ベントナイト粒径サイズの違いにおける鋼線表面の腐食観察結果 | 79 |
| 図 3-24 | ベントナイト粒径サイズの違いにおける鋼線表面腐食量相関図 | 79 |
| 図 3-25 | ベントナイト粒径サイズの違いにおける腐食電流密度の相関図 | 81 |
| 図 3-26 | ベントナイト粒径サイズの違いにおける腐食速度の相関図 | 81 |
| 図 4-1 | 酸素拡散試験用供試体写真と寸法図 (再掲) | 86 |
| 図 4-2 | 密閉型供試体概要図 | 87 |
| 図 4-3 | 分極測定試験模式図 (再掲) | 87 |
| 図 4-4 | 鋼線単体で実施した分極測定試験の模式図 | 88 |
| 図 4-5 | カソード側の分極曲線 (1 回目) | 89 |
| 図 4-6 | カソード側の分極曲線 (1~4 回目) | 90 |
| 図 4-7 | カソード電流の $1/\sqrt{t}$ プロット (-0.750 V _{vs} SSE 時) | 90 |
| 図 4-8 | 1D と 2D モデルとの腐食速度比較 | 91 |
| 図 4-9 | 横置き方式の地層処分概念と各寸法 | 92 |
| 図 5-1 | 内点における各格子点温度変化 (時間 k との関係性含む) | 95 |
| 図 5-2 | ベントナイト内の熱拡散解析説明図 | 96 |
| 図 5-3 | 高温環境下での腐食特性試験で用いた供試体概要図 | 97 |
| 図 5-4 | 高温環境下で実施した EIS 測定試験配線図 | 98 |
| 図 5-5 | EIS 測定試験状況図 | 98 |
| 図 5-6 | ベントナイト内の熱拡散解析結果 | 99 |
| 図 5-7 | 高温環境下での EIS 試験結果 | 100 |
| 図 5-8 | ベントナイト含水比と電荷移動抵抗の関係 | 100 |
| 図 5-9 | 試験終了後の炭素鋼腐食状況 | 101 |
| 図 5-10 | 腐食量と含水比の関係 | 102 |
| 図 5-11 | 異なる含水比における腐食速度 | 103 |
| 図 5-12 | 加熱試験前後におけるベントナイト内水分の状況図 | 104 |
| 図 5-13 | 各ベントナイト含水比における腐食生成物除去後の炭素鋼表面状況写真 | 104 |
| 図 6-1 | 腐食促進予備試験詳細図 | 108 |
| 図 6-2 | 腐食促進試験における加圧電位説明図 | 108 |
| 図 6-3 | 腐食促進試験用供試体 | 109 |
| 図 6-4 | FEDEX 試験中の酸素濃度変化 ²⁾ | 110 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 図 6-5 | 腐食促進試験実施後の各供試体内部分析フロー図 | 111 |
| 図 6-6 | 白色 X 線を利用した非破壊 CT 説明図 | 112 |
| 図 6-7 | 非破壊 CT 法による内部観察フロー図 | 113 |
| 図 6-8 | 鋼線未腐食部の体積量計算フロー図 | 114 |
| 図 6-9 | 白色 X 線を利用した非破壊 XRD 説明図 | 115 |
| 図 6-10 | 試験後 SEM 画像分析結果 | 115 |
| 図 6-11 | 非破壊 CT による鋼線未腐食部計測結果 | 116 |
| 図 6-12 | アノード側試験経過日数と未腐食部 Voxel 数の相関図 | 117 |
| 図 6-13 | 各ベントナイト表面写真 | 117 |
| 図 6-14 | アノード側鋼線の腐食状況断面図 | 118 |
| 図 6-15 | 腐食促進試験各供試体の Raman 分析位置図 | 118 |
| 図 6-16 | 腐食促進試験後の Raman 分析結果と腐食生成物発生状況図 | 119 |
| 図 6-17 | 腐食促進試験後の非破壊 XRD 分析結果 | 120 |
| 図 6-18 | TOF-SIMS 分析結果 | 121 |
| 図 6-19 | アノード側炭素鋼周辺の赤錆発生状況写真 | 122 |
| 図 6-20 | 圧縮 Serrata cray ベントナイト内の炭素鋼腐食メカニズム | 123 |
| 図 7-1 | グリムゼル研究所における FEBEX 試験坑道側面図 | 127 |
| 図 7-2 | 腐食観察対象とした試験供試体位置図 | 128 |
| 図 7-3 | 観察対象供試体詳細図 (BM-C-35-1) | 128 |
| 図 7-4 | 観察対象供試体詳細図 (M-S-35-1) | 128 |
| 図 7-5 | 各供試体観察における分析フロー図 | 130 |
| 図 7-6 | ヒータ表面の腐食状況 (M-S-35-1) | 131 |
| 図 7-7 | M-S-35-1 供試体の腐食状況説明図 (プラグセメント側) | 131 |
| 図 7-8 | EDX 分析を利用した境界面の各イオン分析結果 | 132 |
| 図 7-9 | ライナとベントナイト接触面の腐食状況説明図 | 133 |
| 図 7-10 | Raman 分光法観測位置と腐食生成物観察結果 | 134 |
| 図 7-11 | FEBEX 試験で確認されたヒータ周辺の含水比変化グラフ | 136 |
| 図 7-12 | 坑道設置前の各種炭素鋼材料状況写真 ¹³⁾ | 137 |
| 図 7-13 | 各種材料の設置前表面状況写真 ¹³⁾ | 137 |
| 図 7-14 | 模擬オーバーパック設置状況図 (初期設置時) | 138 |
| 図 7-15 | 模擬オーバーパック設置状況図 (ベントナイト膨張後) | 138 |
| 図 7-16 | 模擬オーバーパック設置状況図 (飽和状態後) | 139 |
| 図 7-17 | ライナ底部の腐食状況写真 ¹⁴⁾ | 139 |
| 図 7-18 | FEBEX 試験で確認されたベントナイト周辺の赤錆発生状況写真 ¹³⁾ | 140 |

表目次

| | | |
|-------|--|-----|
| 表 1-1 | 乾燥密度と含水比別のベントナイト内酸素量 | 22 |
| 表 2-1 | 処分坑道へのベントナイト定置・充填方法一覧..... | 41 |
| 表 2-2 | 加熱用 DC 電源装置仕様 | 44 |
| 表 2-3 | 加熱した温度がベントナイト容器の外側に到達するまでの時間 | 51 |
| 表 2-4 | 土槽内密度計測位置と各計測方法による密度計測結果..... | 54 |
| 表 3-1 | 各含水比における鋼板の腐食電位..... | 61 |
| 表 3-2 | 炭素鋼 (SWRS82A) の化学組成 (mass %) | 63 |
| 表 3-3 | ベントナイト (クニゲル V1) の化学組成 (mass %) | 63 |
| 表 3-4 | 各含水比の分極測定結果 (乾燥密度 1.60 Mg/m ³) | 65 |
| 表 3-5 | 各含水比の分極測定結果 (乾燥密度 1.37 Mg/m ³) | 66 |
| 表 3-6 | 各含水比における水膜厚さおよび飽和度の関係..... | 68 |
| 表 3-7 | ベントナイト粒径サイズ別の電荷移動抵抗値 (EIS 試験結果より) | 78 |
| 表 3-8 | 鋼線と接触する水膜厚さと鋼線全体接触面積の関係 | 81 |
| 表 5-1 | SM400 (JIS G 3106) の化学組成 | 97 |
| 表 6-1 | Serrata Cray ベントナイト材料の化学組成 (mass%)..... | 110 |
| 表 7-1 | ライナ材の化学組成 (SB480M) | 129 |
| 表 7-2 | ヒータ材の化学組成 (SB490YA, YB, SM520B, C) | 129 |
| 表 7-3 | ヒータ材の化学組成 (SBH400) | 129 |
| 表 7-4 | 圧縮ベントナイト材料の化学組成 (再掲) | 129 |

添付図目次

| | | |
|--------|---|-----|
| 添付図 1 | 含水比別分極測定結果 1 (乾燥密度 1.37 Mg/m ³) | 148 |
| 添付図 2 | 含水比別分極測定結果 2 (乾燥密度 1.37 Mg/m ³) | 149 |
| 添付図 3 | 含水比別分極測定結果 1 (乾燥密度 1.60 Mg/m ³) | 150 |
| 添付図 4 | 含水比別分極測定結果 2 (乾燥密度 1.60 Mg/m ³) | 151 |
| 添付図 5 | 含水比別分極測定結果 3 (乾燥密度 1.60 Mg/m ³) | 152 |
| 添付図 6 | 含水比別分極測定結果 1 (乾燥密度 1.37 Mg/m ³) | 153 |
| 添付図 7 | 含水比別分極測定結果 2 (乾燥密度 1.37 Mg/m ³) | 154 |
| 添付図 8 | 含水比別分極測定結果 3 (乾燥密度 1.37 Mg/m ³) | 155 |
| 添付図 9 | 含水比別分極測定結果 4 (乾燥密度 1.37 Mg/m ³) | 156 |
| 添付図 10 | 粒径含分極測定結果 1 | 157 |
| 添付図 11 | 粒径含分極測定結果 2 | 158 |
| 添付図 12 | 粒径含分極測定結果 3 | 159 |
| 添付図 13 | 粒径含分極測定結果 4 | 160 |

1. 序論

1.1 研究の背景

エネルギー問題として、その自給率が低い日本においては、エネルギーを多様化し安定的に資源を確保していくことが重要な課題となっており、その選択肢の1つとして原子力発電が採用されてきた。しかしながら、そのエネルギーを発生させる燃料の再利用により高レベル放射性廃棄物が発生し、解決するには処分場の決定を含めた多くの課題が残されている。その処分方法の1つとして、深い安定な地層中に埋設する方法である地層処分が、今現在の最有力な方法として考えられており、最適に処分できる地層やその周辺環境、そして運搬方法や使用材料に関連する利用方法が引続き議論されている¹⁾。

その地層処分として現在考えられている方法は、以下の手順である¹⁾。高レベル放射性廃棄物を地層処分する前に地上設備においてステンレス鋼の収納容器（キャニスター）に収納し、鉄製のオーバーパック容器に格納する方法である。そして地層深くに運搬されたオーバーパック容器は、直接的な外力や直接的な地下水の接触により、損傷または腐食を促進する恐れがあるため、粘土質のベントナイトを緩衝材として利用しオーバーパック周辺に設置または充填する。最終的には、アクセストンネルとの隔離を目的としてコンクリート製のプラグにより封じ込める（図 1-1 参照）²⁾。これは1つの処分方法であり、スイス・グリムゼル³⁾の実規模人工バリア試験である FEBEX 試験（Full-scale Engineered Barriers Experiment）⁴⁾や国内では幌延の EBS 試験（Engineered Barrier System）⁵⁾において、地下空間内にて処分方法や各種材料の挙動を一定の期間調査し、その後の再取り出し方法も含めて研究が進められている。

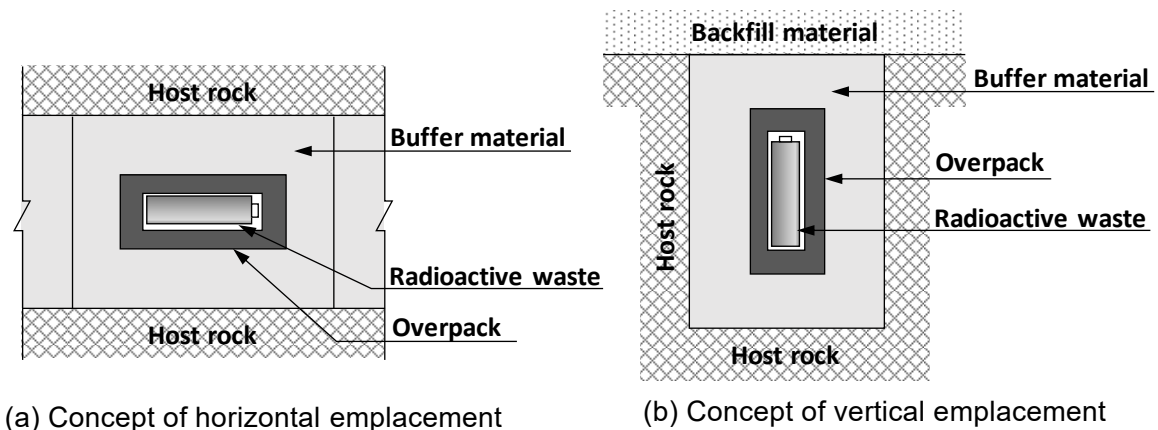


図 1-1 人工バリアの概念図²⁾

本論文の研究対象である金属材料のオーバーパックは、長期間外部環境とガラス固化体の接触を妨げる機能が求められており、材料として炭素鋼(図 1-2)、チタンや銅などが候補に挙げられている^{2),6)}。また、このオーバーパックには約 1,000 年間、外部環境とガラス固化体の接触を防ぐ機能が要求されている。オーバーパックの機能を最も劣化させるのは、ベントナイト内に含まれる水分や酸素、埋設場所に浸透してくる地下水とそれに含まれている溶存酸素による腐食である。このため、埋設環境を模擬した環境での腐食特性が求められている。炭素鋼は地中埋設状態での腐食速度が比較的遅くかつ全面腐食性を持つため、約 1,000 年間分の腐食による厚みを考慮することで耐食安全性を保証可能な材料である。チタンは不働態皮膜の耐食性が極めて高く、多くの自然環境中での腐食速度が小さいため、不働態皮膜が健全である限り、約 1,000 年間の腐食量は極めて小さいことが予想される。しかしながら、経済性を考えると多くの利用が困難である。銅は電極反応の平衡電位が水素発生反応の平衡電位よりも高く、溶存酸素が欠乏している大深度地下では、水素発生反応がカソード側で起こり得ないため、高い耐食性を期待できる。しかし、硫化物を含む環境では熱力学的な安定性を失い、濃度条件などの環境条件に応じて腐食が進展する可能性がある。そのため酸素を含む環境では腐食が進展し、条件によっては孔食や応力腐食割れなどの短期破損要因となる腐食を生じることがある⁷⁾。その中で特に炭素鋼は、機械的強度や加工性に優れることや経済性で有利であることから、現在有力な候補となっている。このように炭素鋼は、オーバーパックに求められる性能を発揮させるために十分な厚さを設定させるが、周辺環境により腐食状況が大きく異なるため、周辺に設置するベントナイトや地下坑道内の岩盤による影響を考えなければならない。



図 1-2 炭素鋼オーバーパック写真⁸⁾

次に緩衝材として使用されるベントナイトは、モンモリロナイトを主成分とする粘土質材料であり、力学的な外乱を阻止するための緩衝材の機能を持ち、水と接触した際に多くの水分を取り込み膨張する「膨潤」という性質を有している。膨潤した状態では透水性が非常に小さく、また欠損などが生じても膨潤作用により変位し欠損部分を補うなどの性質があるため、腐食の原因となる地下水をオーバーパックに到達させない役割が期待できる⁹⁾。一方、腐食と共に発生する Fe イオンにより、このベントナイトの膨潤機能が損なわれる可能性があるため^{10),11)}、材料との境界の影響範囲を調査することは重要な課題である。

次に、処分坑道に設置する際のベントナイト材料に関する仕様は、今後決定される処分地の地質やその岩盤の透水性によって決定する必要があるが、現段階では決定していない。最終的には放射性廃棄物の長期間における安全性を考慮して、物質移行の観点から透水性によって決定される。現在検討されている透水性は埋め戻し周辺の岩盤相当であり、核燃料サイクル機構が取りまとめた地層処分機構開発第 2 次取りまとめ（以下、第 2 次取りまとめ）¹⁾において、岩盤の透水係数は岩種によらず $10^{-8} \sim 10^{-10}$ m/s で設定されている。そして考えられている緩衝材の仕様は、岩盤の透水性より低い 10^{-11} m/s を想定しており、ベントナイト 70%と砂 30%を混合し、乾燥密度 1.6 Mg/m^3 に締め固めた状態を基本としている。なお、この配合で有効粘土密度は 1.37 Mg/m^3 となる。図 1-3 では、圧縮ベントナイトの乾燥密度と有効粘土密度の関係性について、図 1-4 に圧縮ベントナイトの有効粘土密度と透水係数の関係を示す¹²⁾。

また、ベントナイトには水分を含んでおり自然含水比で 10%程度である。実施に坑道へ定置または充填する際は、最大の乾燥密度で充填するために図 1-5 で示すように最適含水比¹³⁾になるよう設定され、事前にベントナイト内の水分調整が行われる。地層処分され坑道閉鎖となった後は、岩盤からの湧水が侵入しベントナイトの含水比は上昇する。

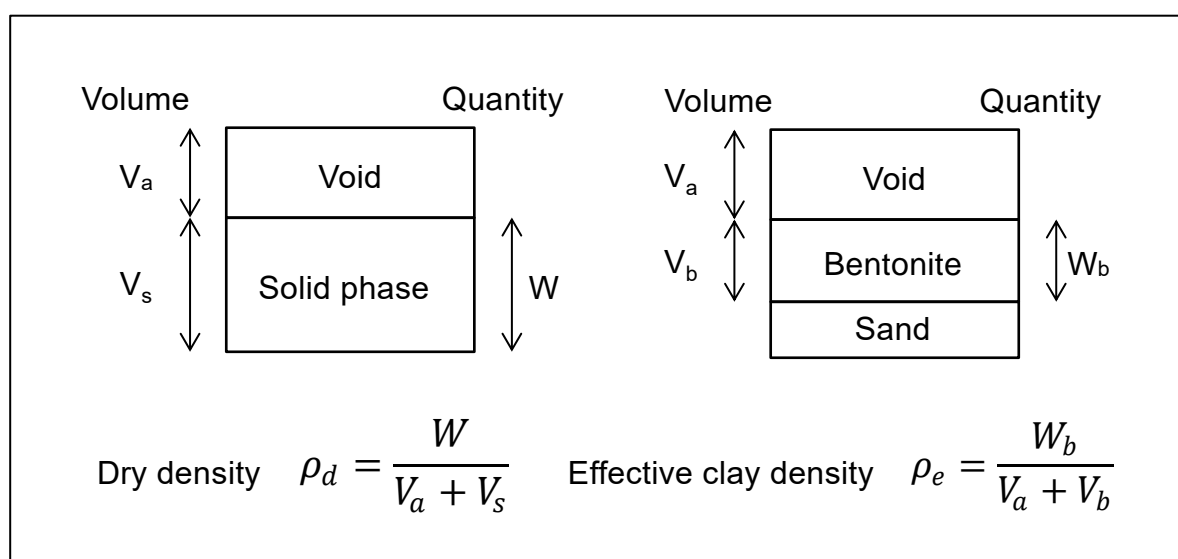


図 1-3 圧縮ベントナイトの乾燥密度と有効粘土密度

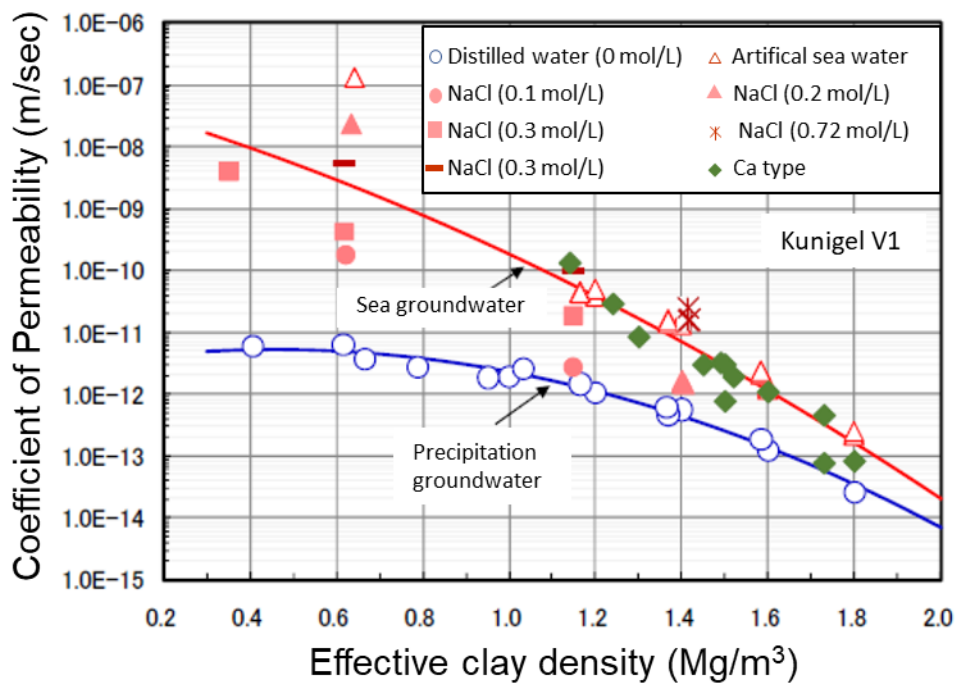


図 1-4 圧縮ベントナイトの有効粘土密度と透水係数の関係¹²⁾

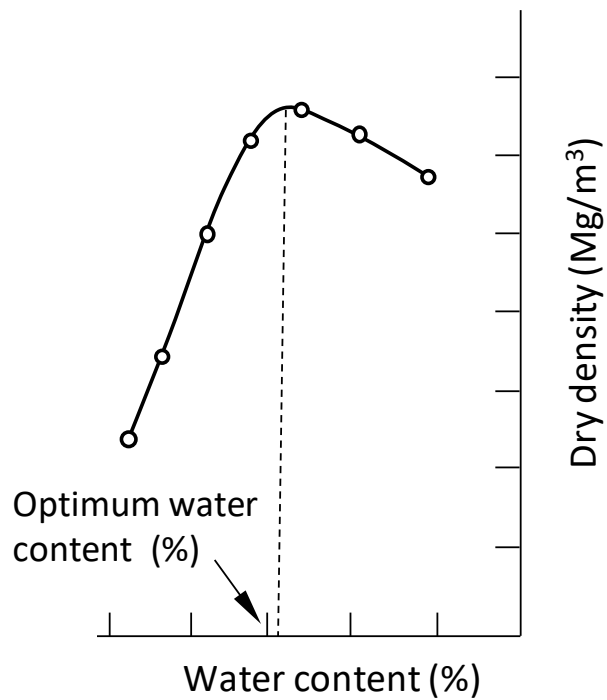


図 1-5 最適含水比算出方法 (乾燥密度と含水比の関係例)

次に、緩衝材の機能を持ったベントナイトは、決定した仕様で処分坑道へ定置または充填する必要がある。代表的な定置や充填方法は、圧縮ベントナイトをブロック型にして定置する方法、原位置にベントナイト材料を搬送し原位置で転圧する転圧方式、ベレットや粉体又はその混合材料を吹付やスクリーフィーダで定置する方法やオーバーパッカー一体型にして搬送定置する PEM 方式（Pre-fabricated Engineer barrier system Module, 以下 PEM）である¹²⁾。PEM 方式とは、図 1-6 で示すように緩衝材を含むすべての人工バリア材料を、地上設備にて金属容器にパッケージ化し、地下の所定の位置に定置する方式である。以上の方式から、処分場の特徴を考慮した上で定置充填方式を決定後、各施工方式の特徴を十分理解して緩衝材ベントナイトの仕様を満たす施工機械や設備の設計をしなければならない。

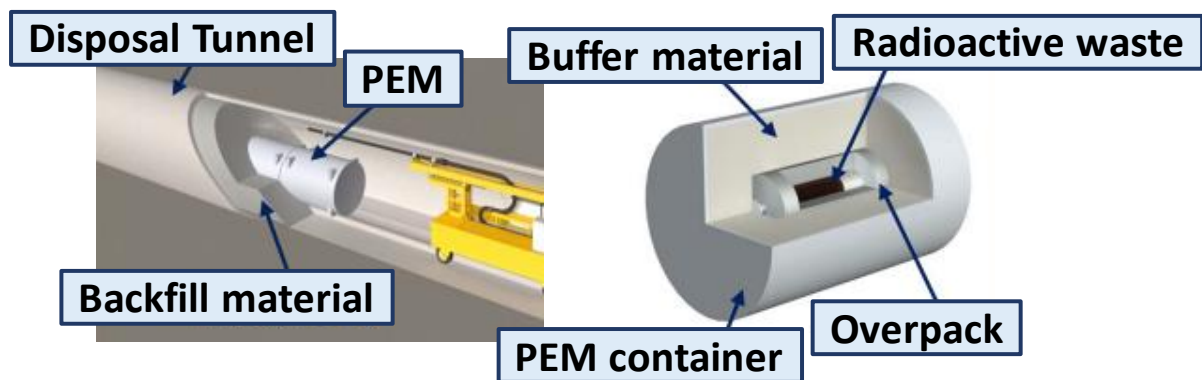


図 1-6 PEM 方式処分概念図¹²⁾

緩衝材の仕様を決定するための項目は、材料の種類、含水比や乾燥密度であり、合理的な緩衝材仕様の設計及び緩衝材施工システムの構築を行うには、これらの仕様項目と施工特性の把握が重要である。ベントナイトを処分坑道に定置または充填した後は、施工後の品質管理として上記の含水比や密度を確認することが必要であり、直接サンプリングまたはセンサを利用した計測が実施される。しかし人工バリア材料の正確な挙動を捉えるためには、多くの場所での計測が必要であり、直接計測する場合で利用実績がある砂置換法では、放射性廃棄物付近での作業となり危険が伴うことや、PEM 方式においては図 1-7 で示すように計測対象の空間が狭隘部であり充填後の計測が困難な場合がある。そのため、この問題を解決する新しい手法の計測技術が求められている。

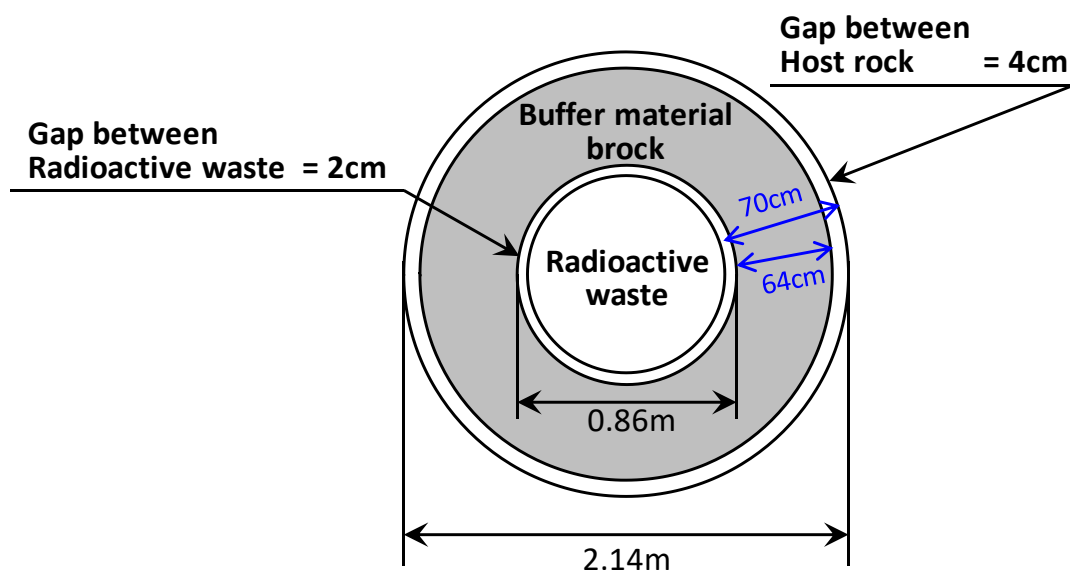


図 1-7 PEM 方式定置における処分坑道断面図¹²⁾

また、放射性廃棄物の地層処分を検討するには、放射性核種の崩壊熱の影響で生じるオーバーパックからの温度影響も考慮しなければならない。処分時の表面温度は、地層処分時に周辺の緩衝材による変質の観点から 100℃を超えない状態を設定しており¹⁴⁾、それまで処分前に地上設備で一時貯蔵される。さらに地層処分後は放射性廃棄物からの放射線影響も考慮しなければならない。スイス・グリムゼル試験場等では、様々な放射性核種を利用した試験が実施されており、長期変質セメント内の移行挙動試験である CIM 試験 (Carbon-14 and Iodine-129 Migration in cement introduction)¹⁵⁾において、微量な放射性物質 (C¹⁴, I¹²⁹) を使用し岩盤内の放射性物質の拡散試験を実施している。この試験で放射性物質を利用した試験の難しさを研究過程で学んでいるが、現段階において国内での放射性物質を利用した実証試験は困難であることから、この研究の対象外とする。

次に、オーバーパックの腐食メカニズムの評価手法について説明する。腐食メカニズムを評価する方法としては、近年利用されている電気化学手法が挙げられる。金属腐食分野では、電気化学反応としてとらえる腐食科学が発展しており、例として金属材料間の電池作用 (アノードとカソードの電位差) で腐食が進行するモデルから解析が行われている。このモデルは、物理的に分離されたアノードとカソードにより構成され、綿密に制御された条件下で電流と電位の関係を測定することにより、腐食の進行を測定することができる¹⁶⁾。基本的な利用方法として三電極法があり、三つの電極を用いて参照極に対する測定対象の電極電位を測定する方法である¹⁷⁾。この測定方法から、電位をアノード側カソード側に変化させ、得られた電流密度より分極特性を表示する。この分極特性から、腐食電流や拡散限界電流を求めることにより、測定時における腐食のしやすさや、最大の腐食速度を求めることができる。また、電気化学インピ

ーダンス分光法（Electrochemical Impedance Spectroscopy：以下，EIS 測定法）により，測定した分極抵抗から腐食程度を判断する方法がある．腐食現象を電気回路としてモデル化する手法である¹⁸⁾．この手法を応用して，建設業においては鉄筋コンクリートの腐食診断¹⁹⁾が行われている．

以上の背景から，オーバーパック腐食メカニズム解明と評価で重要なことは，最初にベントナイト密度に注目し，充填後の密度を正確に計測する技術を確立することである．そして得られたベントナイト密度情報を基本情報として，腐食に関連するベントナイトに含まれる水分や空気の量を理解し，地層処分後の環境の違いに対応する金属材料の1つである炭素鋼腐食メカニズムを解明することとした．設定する環境としては，オーバーパック周辺環境のパラメータとなるベントナイトの含水比の違い，充填後のベントナイト粒径の偏りが発生した場合を想定する．また，地層処分時のオーバーパックは内部の放射性核種が崩壊し続けているため発熱しており，この環境下での腐食試験も実施する．最後に実施した地下空間における人工バリア試験の腐食分析結果を，上記実施した試験結果を用いて炭素鋼オーバーパックの腐食メカニズムを総合的に解明し評価する．

1.2 人工バリア材料の特徴

(1) オーバーパック

原子力発電所で使用された使用済み燃料は、再利用可能なウランやプルトニウムを取り出した後、残った放射性物質はガラス材料と一緒に固化（ガラス固化体）させ、キャニスターと呼ばれるステンレス製の容器に注入充填される。このガラス固化体は、発掘された数千年前のガラス装飾品やガラスからもわかるように、長期間安定していることが実証されている。実在しているガラス固化体の本数は、日本国内では2020年時点で2,000本近くあり、地上施設に返還され保管されている²⁰⁾。これらガラス固化体は、地下空間へ地層処分をする前に、放射能によって生じる崩壊熱を冷却する必要があるため、30年から50年間地上設備保管しなければならない。そして地層処分開始時に、このガラス固化体は金属製のオーバーパック容器に入れられ、地下坑道へと運搬される。このオーバーパック材料の性能は、腐食特性、材料強度、耐放射線性、製造に関わる特性、調達性、コスト、使用実績等、様々な観点で要求されており、現在候補材料として、炭素鋼、銅、チタン材料が挙げられている。この候補材料のうち炭素鋼は、経済性を含む調達の容易さや加工性の関連から、現在最も有力となっており、オーバーパックの形状は図1-8で示すように、高さ約170cm、直径約80cmで、重さは約6tonで設計されている^{14),21)}。

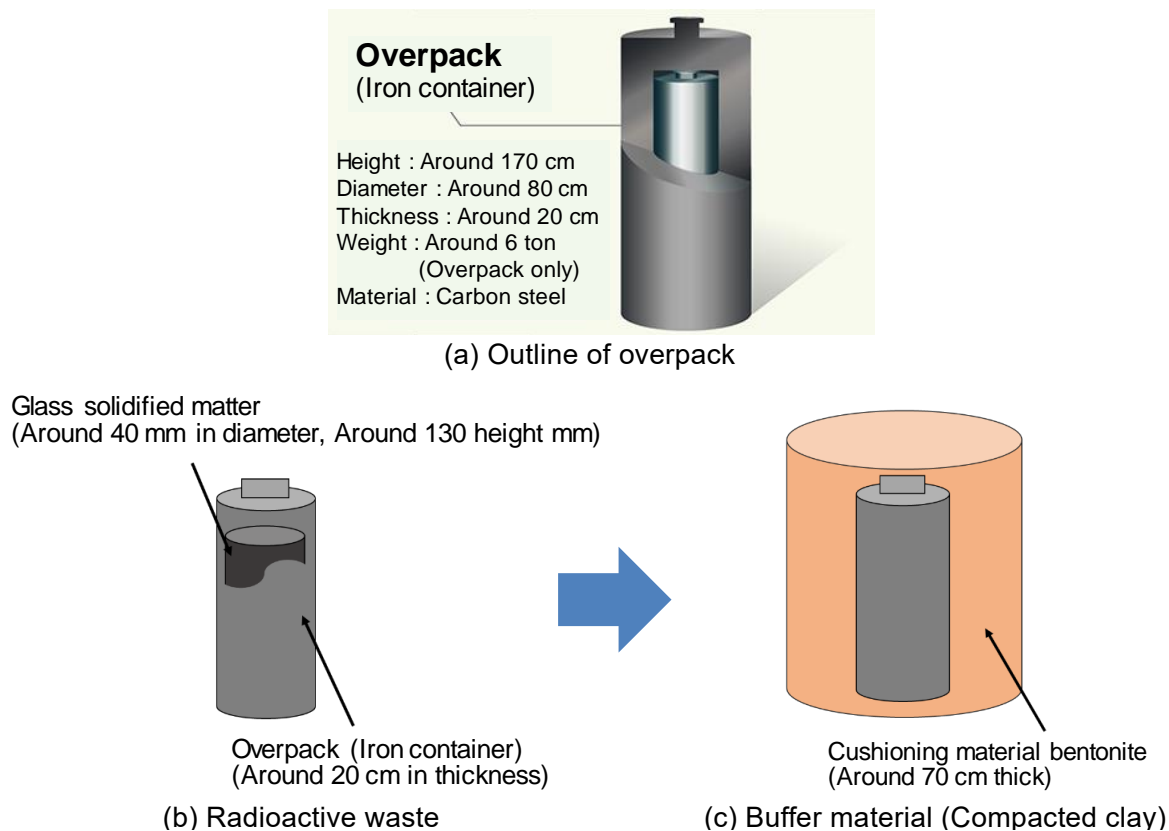


図 1-8 地層処分におけるオーバーパック詳細仕様図

地下空間の処分坑道に処分されたオーバーパックは、直接的な外力・地下水の接触により損傷または腐食促進される恐れがあるため、周辺に緩衝材として粘土を配置することが検討されている。埋設時に緩衝材として使われる粘土として、モンモリロナイトを主成分とするベントナイトが候補に挙げられている。他の研究成果により²²⁾ベントナイトには pH 緩衝作用があることが分かり、ベントナイト周辺のコンクリートを通じて侵入するアルカリ性の地下水を強アルカリ性から弱アルカリ性にする効果が期待できる。また、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、水と接触した際に水分を取り込み膨張する「膨潤」という性質を持っている。膨潤が生じた状態では透水性が乾燥密度 1.37 Mg/m³において 1×10^{-11} m/s²³⁾と非常に小さく、欠損が生じても膨潤作用により変位し欠損部分を補うなどの性質があるため、腐食の原因となる地下水をオーバーパックに到達させない役割が期待できる。第 2 次取りまとめ¹⁾の基本シナリオにおけるオーバーパックの機能としては、安全機能として発熱が著しい期間のガラス固化体への地下水接触の防止が目的として述べられている。オーバーパックが、設計から地層処分後の状態まで想定されているフロー図を図 1-9 に示す。

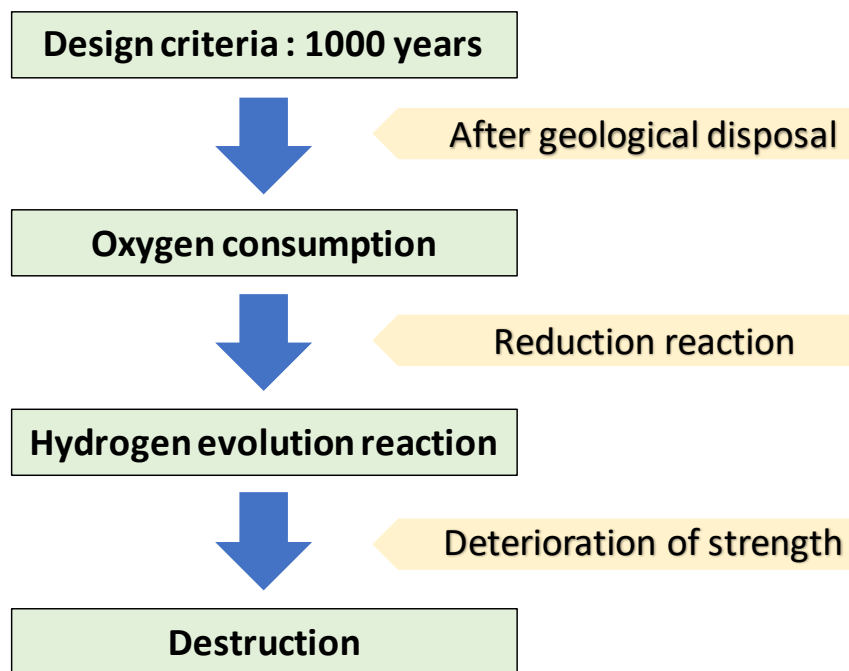


図 1-9 地層処分に関するオーバーパック状態変化想定フロー図

(2) ベントナイト

ベントナイトはモンモリロナイトを主成分とする粘土である。モンモリロナイトは、層間の交換性陽イオンの種類により Na 型と Ca 型に分けられている。このうち、Na 型モンモリロナイトを含有するベントナイトは、緩衝材として膨潤性能、止水性能に優れた性質を有しており、地層処分のバリア材としての採用が検討されている。ベントナイトの性質について以下に詳細を述べる。

- ・水を吸収して膨張する性質

層間に水が入ることによって、見かけ上体積が増加する現象である。この性質は、間隙等があれば密閉させる働きがある。モンモリロナイトのように相対的に低い電荷密度の場合、水のような双極性分子が基面間に入り、結晶の膨潤を引き起こす。

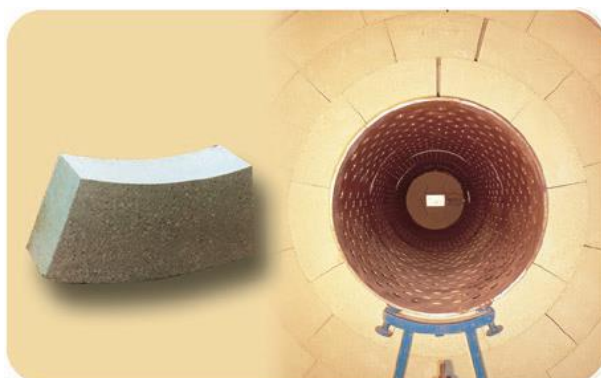
- ・非常に低い透水性

水の働きを抑制する。地下水がベントナイト中をゆっくり移動する。

- ・高い陽イオン交換能

高い陽イオン交換性により、Cs⁺などの陽イオンは、層間イオンの Na⁺などと交換することによって層間に取り込まれる。

国内においては膨潤性、増粘性や懸濁安定性に優れている Na 型ベントナイトを対象とし、日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）等、各研究施設で実績の多いクニミネ工業製のクニゲル V1²⁴⁾が使用される場合が多い。海外では FEBEX 試験において、Ca 型であるスペイン産の Serrata Clay⁴⁾や、スイスのモンテリ試験場の FE 試験で使用されている Na 型ベントナイトであるアメリカ・ワイオミング産の MX-80²⁵⁾などが採用され、研究が進められている。



(a) Serrata Cray Bentonite Block
(FEBEX)



(b) MX-80 Bentonite
(FE experiment)

図 1-10 各プロジェクトにおけるベントナイト写真

1.3 炭素鋼腐食メカニズム評価手法

金属腐食メカニズム評価手法¹⁷⁾として、70年代後半から80年代初頭にかけて電気化学手法を用いた試験が、有益な方法として活用されてきた。電気化学的特性値を計測することで腐食特性や腐食挙動を評価する手法である。この研究で対象となる水分を含むベントナイト環境での炭素鋼腐食は、水分が存在する環境下における湿食となり、水が関与する酸化反応と還元反応が進む電極反応と考えることができる。そして、地層処分後における地下空間の環境下では、低酸素状態になることが予想されることから、炭素鋼の腐食速度は酸素の濃度に比例することとなり、イオンの生成速度は、炭素鋼表面に到達する酸素の量、すなわちフィックの法則に従う酸素の拡散束 (flax) に依存し、酸化還元反応の速度定数には依存しないことが予想される。

以上から、ここでは炭素鋼腐食と電気化学の関係性と、炭素鋼腐食に関係するベントナイト内の酸素拡散現象について述べる。次に、この研究では水分を含んだベントナイト環境下であり湿食となるため、土壌中や大気中における炭素鋼表面に形成された液体状の水膜による腐食反応の場として考えられる。そのため水膜厚さの理論についても整理する。

1.3.1 金属腐食と電気化学

金属腐食とは、周囲環境と金属が化学反応を起こし、金属材料がエネルギー的に安定な腐食生成物を発生する状態に進行することである。それらの腐食生成物は、製品としての性能は低く、金属材料本来の強度や耐久性が期待できない。これらの腐食現象は、金属表面と環境物質との界面反応として進行し、水や湿気のない状態で金属と空気または酸素が関与する腐食である乾食 (dry corrosion) と、水や湿気が存在している条件で生じる湿食 (wet corrosion) とに大別される。乾食は、金属表面に高温のガスが接触することで生じる腐食であり、地層処分では水分を含んだベントナイトが対象となるため、この研究では湿食を中心に考える。湿食の反応は、液体状態の水が存在するために起こる金属の腐食である。

その金属の代表的な材料である炭素鋼の溶解反応は、反応(1.1)の単一電極反応と、水素発生反応である反応(1.2)、または溶存酸素や外部からの酸素の供給がある場合は反応(1.3)の単一電極反応が、同一の表面で同時に起こることが知られている。



これらの反応は、炭素鋼材料と周囲環境での電池作用で腐食が進行するモデルとして考えることができる。図 1-11 で示すアノード (Anode) では電子が生成する反応が生じ、一方カソード (Cathode) では水溶液中の H^+ イオンが電子を受け取り水素が発生する反応や、酸素と水が電子を受け取る反応が生じて外部回路に電流が流れる。このモデルは、物理的に分離されたアノードとカソードにより構成され、電流の出入りを測定し電位差と電流を求めることで、腐食の進行を測定することができる。

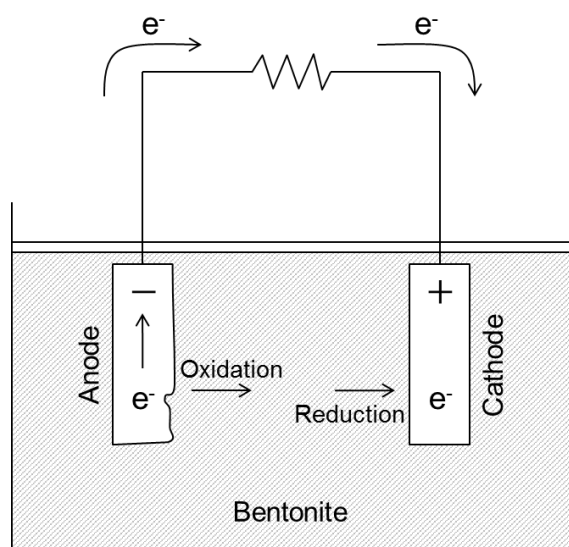


図 1-11 ベントナイト内の腐食モデル

(1) 分極特性の測定

電気化学手法を用いた腐食特性を求める方法として、三電極式測定がある。そこで、この研究で対象となるベントナイト内における腐食現象を、この測定方法を用いて再現する。図 1-12 に三電極系の測定法の模式図を示す。作用極 (WE)、参照極 (RE)、対極 (CE) の3つの電極を組み合わせて行う電気化学測定での一般的な測定方法である。作用極は金属腐食を観察する電極であり、作用極からの電流が生じるよう設置する電極を対極とする。ここで示す作用極と対極は、図 1-11 の場合アノード (Anode) とカソード (Cathode) となる。また参照極を用いることにより、一方の電極の反応だけを観察することができる。三電極系による分極測定においては、作用極をアノードまたはカソードとして分極したときの電流密度に対する電位として、参照極では電位を基準とした Volt の単位として考えることができる²⁶⁾。

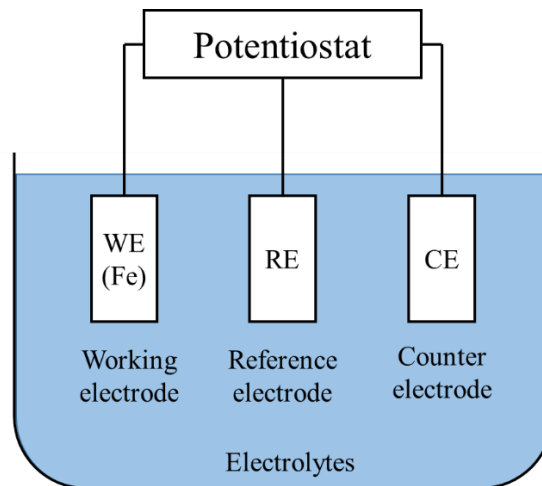


図 1-12 三電極系を用いた計測方法

次に図 1-11 で生じるアノード反応とカソード反応について考える．図 1-11 ではアノード反応とカソード反応が同時に進行しており，電極としての電位は各反応の標準電極電位間の電位となる．自然腐食では，式(1.1)と式(1.2)または式(1.3)の反応速度が等しい電位で起こり，腐食系では，この電位が腐食電位(E_{corr})となり，そのときの電流は腐食電流密度(i_{corr})となる．

對馬ら²⁷⁾の研究では，この腐食電位を求めることにより，腐食傾向を示している．炭素鋼の酸化被膜が分極挙動に及ぼす影響調査において， 0.5 kmol/m^3 NaCl 入り脱気模擬ベントナイト液中で酸化被膜がある場合で試験を実施した結果，腐食電位が約 -0.4 VvsSSE （飽和塩化銀電極²⁸⁾，酸化被膜無しの場合で -0.8 VvsSSE の結果を得ている．この腐食電位計測結果から，酸化被膜無しの状態がより腐食しやすい傾向にあることが判断できる．このようにして，分極特性によって得られた情報が，腐食傾向を特定する指標として利用できる．

また図 1-11 の回路に流れる外部電流(i)は，各電極に流れる電流を内部アノード電流(i_a)と内部カソード電流(i_c)を合計($i_a + i_c$)した値となり，電極反応速度を表す基本式 Butler-Volmer 式²⁹⁾として式(1.4)として示すことができる．

$$i = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (1.4)$$

T : 絶対温度， n : 電極反応に関わる電子数， F : ファラデー定数， R : 気体定数， η : 活性化過電圧 ($\eta =$ 各反応の電極電位(E) - 腐食電位(E_{corr}))， α_a , α_c : アノード反応，カソード反応の電荷移動係数

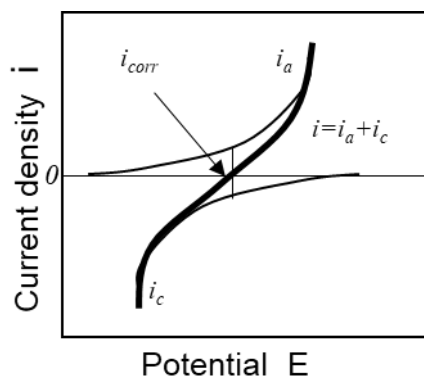


図 1-13 三電極法による分極曲線

外部電流は全体の電流であり，この回路中に電流計を入れることで測定できるが，各内部電流 i_a ， i_c は直接測定することはできない．そこで実測される分極曲線から推定する必要がある．分極測定より得られた外部電流と電極電位の関係を分極曲線という³⁰⁾．分極曲線は式(1.4)の外部電流 i と電位 E の関係を表した模式図である(図 1-13)．過電圧 η が大きい ($|\eta| \geq 70 \text{ mV}$) ときは，式(1.4)の右辺の第一項または第二項のいずれかを省略することができる．すなわち，アノード過電圧が大きい場合 ($\eta \gg RT/\alpha_a nF$) は，電流値は式(1.5)となり，この式の両辺の対数を取り整理すると式(1.6)になる．

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\alpha_a nF\eta}{RT}\right) \quad (1.5)$$

$$\eta = -\left(\frac{RT}{\alpha_a nF}\right) \ln i_{\text{corr}} + \left(\frac{RT}{\alpha_a nF}\right) \ln i_a \quad (1.6)$$

一方，カソード過電圧が大きい場合 ($\eta \ll -RT/\alpha_c nF$) は，電流値が式(1.7)となり，同様に両辺の対数を取り整理すると式(1.8)になる．

$$i_c = -i_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{\alpha_c nF\eta}{RT}\right) \quad (1.7)$$

$$\eta = \left(\frac{RT}{\alpha_c nF}\right) \ln i_{\text{corr}} - \left(\frac{RT}{\alpha_c nF}\right) \ln |i_c| \quad (1.8)$$

式(1.6)と式(1.8)は、一般的に次式のような形で表すことができる。

$$\eta = a \pm b \log|i| \quad (1.9)$$

ここで、 a と b はいずれも定数であり、この式をターフェル式 (Tafel equation) ²⁹⁾という。この場合には、電流の対数 $\log i$ と過電圧 η または電極電位 E との間に直線関係 (ターフェル直線) が成り立つ。 $E - E_{\text{corr}}$ が正または負に十分大きければプロットは直線となり、直線の勾配がターフェル勾配 (Tafel slope) となる。このアノード、カソード反応ともに電位と電流密度の対数はターフェル直線で表され、両者の電位が等しくなる交点が、両者を接続したときの腐食電位 E_{corr} および腐食電流密度 i_{corr} となる。外部から計測を行って得られるのは図 1-14 の実線のような関係が測定されるため、実測される曲線の直線部 (ターフェル域) を外挿して交点を求めることにより、腐食電流密度すなわち腐食速度が求められる ³⁰⁾。なお CR は腐食速度、 F をファラデー定数、 K をモル数、 z を価数とすると式(1.10)で表せる。これがターフェル外挿法である。

$$CR = Ki_{\text{corr}}/zF \quad (1.10)$$

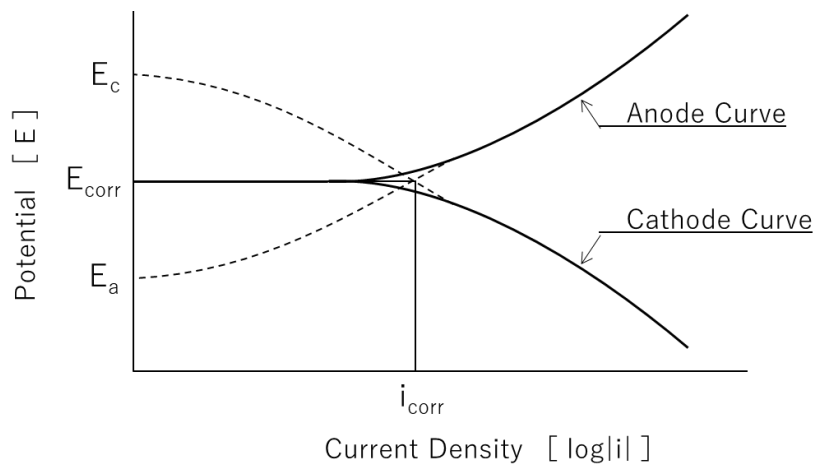


図 1-14 ターフェル外挿法を用いた分極特性図

(2) EIS 測定試験

EIS 測定試験において、アノード側電極を対象としてベントナイト中における腐食環境を理解する。図 1-15 に対象とする金属材料の炭素鋼表面とベントナイトの界面に生じる電荷移動の現象を示す。異相界面では各相の内部電位の差から界面電位差が生じ、電極/ベントナイト界面では電解液側に電気二重層が確認できる。この界面電気容量を電気二重層容量 C_{dl} ³¹⁾と呼ぶ。図 1-15 に示すように、電極/電解液界面において電荷移動が起こると、電極電位に依存

して電気二重層に界面電位差が生じ、それが駆動力となり電荷移動反応が発生する。電解移動反応の速度は電流と比例関係にあるため、界面電位差と電流の比は電荷移動抵抗 R_{ct} となる。

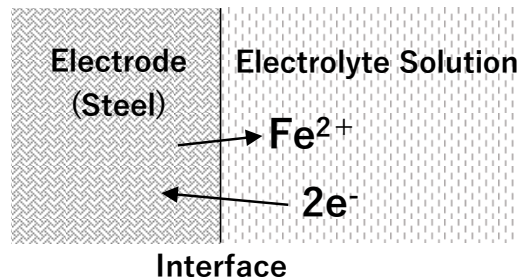
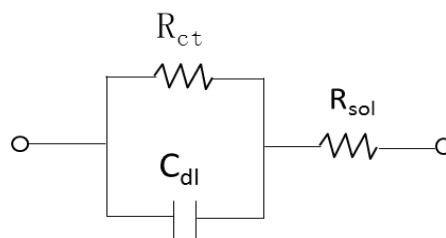


図 1-15 炭素鋼表面とベントナイトの界面に生じる電荷移動現象

EIS 測定法では、腐食現象を炭素鋼／水溶液界面と溶液側で生じる電荷移動の現象とし、図 1-16 に示すような電気回路モデルとして置き換え解析を行うことができる。電気的回路は R 抵抗、C コンデンサー、L コイルなどの電気回路素子の組合せ（等価回路）により表すことができ、これらの電気的な情報を得ることによって腐食現象を解明できる。 R_{ct} は電荷移動抵抗、 C_{dl} は電気二重層容量、 R_{sol} は溶液抵抗である。



R_{sol} : Solution resistance
 R_{ct} : Charge Transfer Resistance
 C_{dl} : Double Layer Capacitance

図 1-16 R_{ct} 並列回路と R_{sol} を並列にした等価回路モデル図

この等価回路のインピーダンスは、式(1.11)で示すことができる。なお ω は角周波数で式(1.12)となる。

$$Z = R_{sol} + R_{ct} / (1 + j\omega R_{ct} C_{dl}) \quad (1.11)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (1.12)$$

ここで、 j は複素数、 f は周波数である。高周波数の正弦波交流電圧を印加すると、コンデンサーのインピーダンス ($1/\omega C_{dl}$) は非常に小さくなるため電流は C_{dl} 側に流れ、全体のインピーダンスは $Z \approx R_{sol}$ となる。一方、低周波では先程のコンデンサーのインピーダンスは無限大なり、電流は R_{ct} 側を流れることにより、 $R_{sol} + R_{ct}$ となる。また頂点の周波数 f_m から電気二重層容量 C_{dl} ($=1/2\pi f_m R_{ct}$) が求まる³⁾。これをグラフ化し、虚数値 ($\text{Im}|Z|$) と実数値 ($\text{Re}|Z|$) で示したものを、ナイキスト線図 (図 1-17)、周波数と実数値で表したものがボード線図 (図 1-18) となる¹⁸⁾。

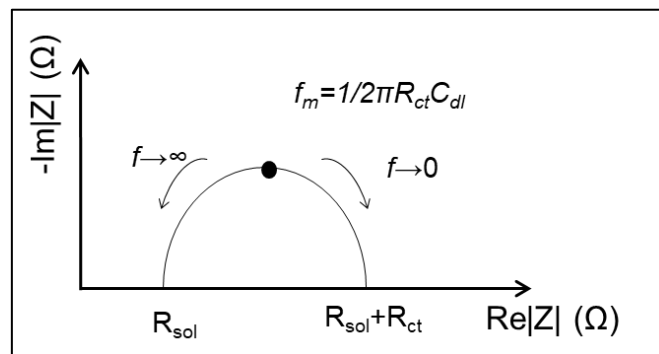


図 1-17 ナイキスト線図 (例)

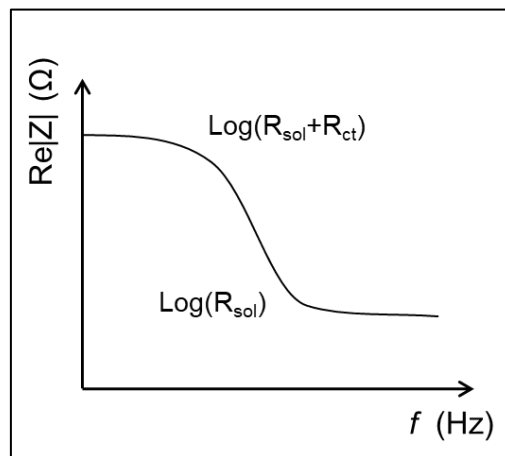


図 1-18 ボード線図 (例)

(3) 腐食促進試験

炭素鋼腐食を評価するには、実環境下で起こる現象をとらえ正確に把握する必要があり、その検証には時間を要する。そのため腐食を促進させるために、より腐食しやすい環境下での暴露試験や電食を利用した腐食促進試験等の工夫が必要である。腐食現象とは、炭素鋼腐食の酸化還元反応により表面の金属が電子を失ってイオン化し、炭素鋼表面から脱落していくことで進行する現象であるため、腐食促進試験ではこれを電氣的に模擬し腐食状態を再現させ、腐食

を促進させる試験として利用することができる。例えば、コンクリート内の鉄筋腐食における耐久性の確認試験では、一般的に電食試験として利用されており、外部の低電位装置を用いて一定のアノード電流を流し鉄筋の腐食を誘導している^{32)~34)}。また、電食時間と印加電流密度を乗じて積算電流量を求めることにより、腐食進行における鉄筋の腐食状況や腐食後の質量減少を算出することができ、定量的な評価が可能となる。質量減少量 $m(\text{g})$ に関しては、試験中に流れた電流の合計が炭素鋼の腐食となるため、ファラデーの法則より以下の式(1.13)により算出する。

$$m = \frac{ItM}{Fz} \quad (1.13)$$

I : 試験時の電流, t : 流れた電流の時間, F : ファラデー定数, M : 鉄の原子量, z : 電子数,
 Q : 通過した電気量

1.3.2 炭素鋼腐食と水膜厚さ

水膜厚さの研究は、大気腐食の環境下において金属腐食速度が、金属表面に形成される液膜の厚さに対し依存するとして Tomashov により証明されており³⁵⁾、この理論を用いて、水分を含む土壌中の金属腐食³⁶⁾や、金属表面に給水能力のある海塩が付着した場合の金属腐食³⁷⁾等の研究が進められている。また西方ら³⁸⁾及び山本ら³⁹⁾の研究では、水膜厚さと EIS 測定法による腐食速度の関係性に関する研究を実施しており、水溶液中の溶存酸素の供給が水膜厚さの増加とともに遅れ始めると説明している。この水膜厚さの理論を用いて、ベントナイト内のオーバーパック候補材料である炭素鋼腐食メカニズムを解明する。

(1) 水膜厚さと腐食に関する Tomashov モデル

オーバーパック材料の候補材料である炭素鋼の腐食は、酸素と水の化学反応であるが、この腐食の速度を決めるのは化学反応速度ではなく、同じく処分坑道内に存在するベントナイトから供給される酸素の量で決定する。このベントナイトは固体の土粒子、液体の水、気体の空気の3種類で構成されており、外部からの湧水の影響を少なくするため、低透水性となるよう高密度に圧密される。圧密施工の品質管理としては土質力学⁴⁰⁾の考え方を採用しており、充填後の含水比と密度等を計測する。これら3種類の物質は図 1-19 に示すように、独立して存在していると考えられている。また、ベントナイトを構成している粒子と水は、図 1-20 で示すモデルのように、水分がベントナイト粒子を覆うように存在すると仮定すると、炭素鋼と接触している部分では、腐食速度に関係する酸素は水分から供給される。その結果炭素鋼表面への酸素供給は、炭素鋼表面を周辺の水の形態により大きく異なる。これらは大気腐食⁴¹⁾と同

じ考えで、腐食は炭素鋼表面上の薄い電解質膜を介して進行する現象となり、大気中の水分は炭素鋼表面に吸着・凝結後に水膜を形成して腐食を起こす。またこの現象での大気腐食の腐食速度は、表面水膜の厚さによって変化することが知られている。炭素鋼材料の腐食速度と表面水膜の厚さの関係について、Tomashov³⁵⁾によって示された概念的説明を図 1-21 に示す。

Tomashov は経験に基づき以下のように説明している。

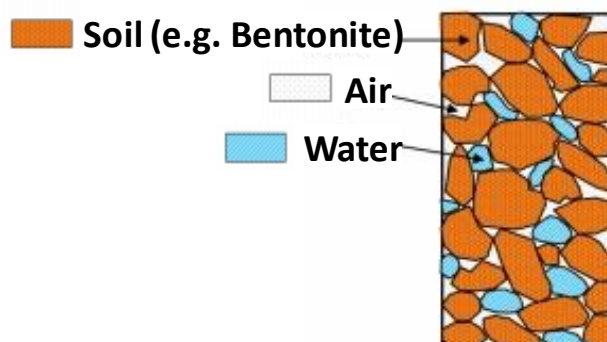


図 1-19 土質力学におけるベントナイト粒子に存在する水と空気の関係図

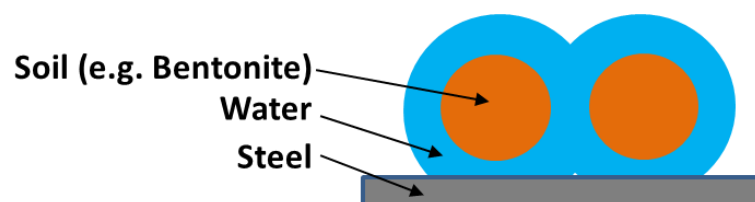


図 1-20 炭素鋼表面におけるベントナイトを構成している粒子と水分のモデル

領域Ⅰ：水膜厚さ 10 nm 以下。水分子が吸着した状態。乾いた大気中での腐食に相当し、腐食速度は極めて小さい。

領域Ⅱ：水膜厚さ 10 nm ~ 1 μm。肉眼では見えない薄い水膜が存在する状態。湿った大気中の腐食に相当し、水膜厚さが増すほど腐食速度が増加する。

領域Ⅲ：水膜厚さ 1 μm ~ 1 mm。肉眼でも見える凝結水の膜が存在する状態。金属表面が濡れた状態の腐食に相当し、水膜厚さが増すほど腐食速度は減少する。

領域Ⅳ：水膜厚さ 1 mm 以上。水溶液中に浸漬されたときと同じ状態になり、金属の腐食速度は水膜厚さと無関係になる。腐食速度は、領域Ⅲの水膜厚さ 1 mm 付近の速度で同じである。

図 1-21 に示すように領域 I では、金属は乾燥空気によって酸化され、表面に保護被膜を形成し、ほとんど腐食しない。領域 II では、水膜が電解質液として機能するようになり、厚さが増すほど局部電池機構による腐食が促進される。大気からの酸素は薄い水膜を容易に拡散し、金属表面に速やかに供給される。領域 III では、水膜厚さが酸素拡散層厚さ以上になり、大気から金属表面への酸素の供給が困難になる。そのため、腐食速度は水膜厚さが増すほど低下し、やがて酸素の拡散限界速度に相当する一定値になる。領域 IV では、腐食速度は水膜厚さに関係なく溶存酸素の拡散限界速度に相当する一定値を示す⁴²⁾。

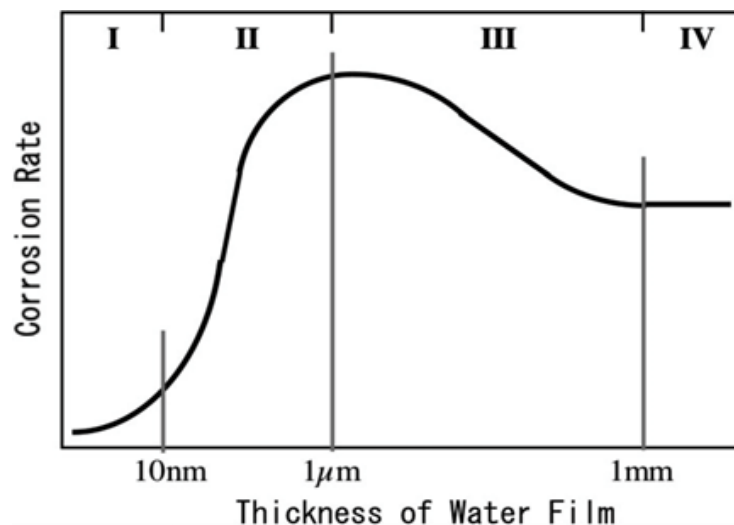


図 1-21 Tomashov model 説明図³⁵⁾

(2) 鋼線とベントナイト界面に形成される水膜の厚さ

前節で説明した水膜厚さを、炭素鋼材料とベントナイト界面の場合でモデル化する。図 1-22 にその水膜の厚さモデル図を示す。

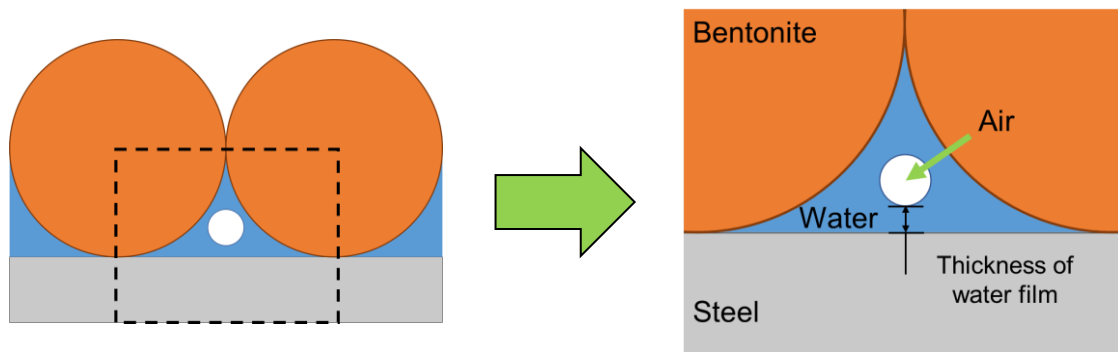


図 1-22 炭素鋼-ベントナイト界面に形成される水膜の厚さモデル

炭素鋼とベントナイトからなる供試体の全体の体積を V 、炭素鋼を除いた体積を V' 、ベントナイト体積を V_b 、水の体積を V_w 、空気の体積を V_a とすると、ベントナイトの全体積は式(1.14)のようになる。

$$V' = V_b + V_w + V_a \quad (1.14)$$

V' 、 V_b 、 V_w はそれぞれ以下の式(1.15)~(1.17)のように求めることができる。なお、ベントナイトの比重は2.6とする。

$$V' = V - \text{炭素鋼の体積} \quad (1.15)$$

$$V_b = \frac{V' + \text{乾燥密度}}{\text{真比重}} \quad (\text{真比重 : 2.6}) \quad (1.16)$$

$$V_w = V_b \times \frac{\text{含水比}}{100} \quad (1.17)$$

使用したクニミネ工業のベントナイト（クニゲル V1）の1粒を球と近似し、クニゲル V1 の最小粒度の直径 $63 \mu\text{m}$ ⁴³⁾とした。ベントナイト1粒の体積 V_g は式(1.18)のようになる。

$$V_g = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{63}{2}\right)^3 \quad (1.18)$$

この水膜モデルでは、水膜厚さを dw とし、この水膜はベントナイト粒子の周りを包むように存在すること、またそのときの体積を V_{gw} として図 1-23 で示す状態を仮定した。炭素鋼を除いた供試体体積 V' は式(1.19)のように示すことができる。

$$\frac{V' - V_a}{V_b} = \frac{V_{gw}}{V_g} \text{ の関係より, } V' = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{63}{2} + dw\right)^3 \times \frac{V_b}{V_g} + V_a \quad (1.19)$$

よって含水比別の水膜厚さ dw は、式(1.19)を変形し以下の式(1.20)のように求めることができる。

$$dw = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \times \frac{V_g}{V_b} \times (V' - V_a) - \frac{63}{2}} = \frac{63}{2} \sqrt[3]{\frac{V' - V_a}{V_b} - \frac{63}{2}} \quad (1.20)$$

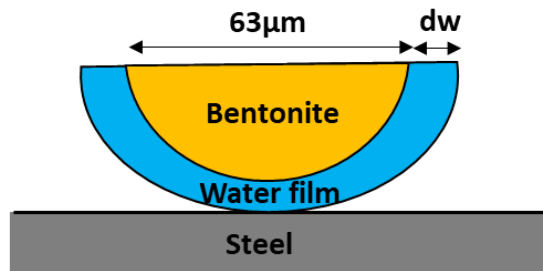


図 1-23 ベントナイト粒子における水膜モデル

1.3.3 ベントナイト内部に含まれる酸素量

ベントナイト単体で構成されている場合、ベントナイト内部に含まれる空気量は、1.3.2 にて説明した通りベントナイト材料とそれに含まれる水分を除いた量になる。そのうち、炭素鋼腐食に影響する酸素濃度は、空気中の体積の割合で 21%程度である。つまり、ベントナイト酸素量内に含まれる酸素量は、ベントナイト密度と含水比に関係することが分かる。表 1-1 で示すように、乾燥密度や含水比が低い程ベントナイト内の酸素量が多くなる。また、この空間は外部からの酸素が通る空間となり、酸素拡散が速くなる要因にもなる。含水比は、ベントナイト定置充填前に図 1-5 で示した最適含水比に調整し処分坑道に設置されるが、密度については要求される透水性が得られる基準値を設定しても、施工上全ての範囲で基準を満たすことが難しい。そのため、施工後や施工中に密度を計測することが求められている。計測方法については、1.4 で説明する。

表 1-1 乾燥密度と含水比別のベントナイト内酸素量

| Bentonite Dry density Mg/m ³ | Bentonite water content % | Oxygen volume L |
|---|---------------------------------|-----------------------|
| 1.20 | 14.0 | 77.8 |
| | 17.0 | 70.2 |
| | 21.0 | 60.2 |
| 1.30 | 14.0 | 66.8 |
| | 17.0 | 58.6 |
| | 21.0 | 47.7 |
| 1.37 | 14.0 | 59.1 |
| | 17.0 | 50.4 |
| | 21.0 | 38.9 |
| 1.50 | 14.0 | 44.7 |
| | 17.0 | 35.3 |
| | 21.0 | 22.7 |
| 1.60 | 14.0 | 33.7 |
| | 17.0 | 23.6 |
| | 21.0 | 10.2 |

1.3.4 オーバーパック材料の腐食速度と腐食生成物の観察

オーバーパックの設計基準に関して、各研究機関では炭素鋼腐食メカニズムに関する研究を実施し、以下に示すように腐食寿命評価を行っている。炭素鋼オーバーパックのナチュラルアナログ研究としては、低酸素濃度と推定される環境に長期間埋設されていた考古学的鉄製品の腐食量が調査されている。それによると、約 700～1,500 年間で数 mm 以下の腐食量が評価されている^{44),45)}。炭素鋼オーバーパックの腐食挙動モデルでは、動力炉・核燃料開発事業団(1993)において、全面腐食について 1,000 年で 74 mm という腐食速度が得られている⁴⁶⁾。また、第 2 次取りまとめでは 10 $\mu\text{m}/\text{y}$ の評価⁴⁷⁾、さらに低酸素濃度下での腐食速度（水素発生型腐食）に関する 10 年間の室内試験結果では、1.4 $\mu\text{m}/\text{y}$ という腐食速度が得られており、これに基づいてオーバーパックの腐食寿命を単純に計算すると、20,000 年以上となる。しかしながら、埋設初期の過渡期における複合的要因の関与する条件（飽和状態・不均一緩衝材、放射線、高温条件など）での腐食挙動について十分な現象理解を進めることが重要である。

腐食生成物に関しては、對馬ら²⁷⁾が炭素鋼 SM400B に対して脱気模擬ベントナイト接触水を含んだ圧縮ベントナイト中で実施した試験においては、低酸素下であるため FeCO_3 （シデライト）と $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ の腐食生成物が確認されている。スウェーデンの Äspö 研究所で実施された ABM1 試験⁴⁸⁾では、炭素鋼に MX80 圧縮ベントナイトを長期接触させ境界部の観察を行っている。この試験では、初期の段階で配管とベントナイトとの間に隙間が存在しており酸素が多い環境下での試験であったため、最初に 3 価の赤錆である Fe_2O_3 （ヘマタイト）や FeOOH （ゲータイト）が確認された。次第に周辺の酸素が消費されて、2 価の FeCO_3 が確認されている。次に原子力機構の試験において、低酸素下における炭素鋼の人工海水を利用した浸漬試験⁴⁹⁾を実施している。炭素鋼試験片として SM400B、ベントナイトはクニゲル V1 やクニピア F⁵⁰⁾を使用している。ここでも低酸素のため、2 価の腐食生成物である FeCO_3 や、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ のような炭酸塩含む 2 価鉄が確認されている。

1.3.5 炭素鋼腐食と酸素拡散

炭素鋼周辺に存在する酸素が腐食に影響することは式(1.3)により確認できており、炭素鋼周辺の酸素がどのように炭素鋼側へ拡散していくかを確認が必要である。ここでは炭素鋼材料の一つである炭素鋼の腐食に影響がある、ベントナイト内部の酸素拡散を考える。宮田ら⁵¹⁾が行ったコンクリート中の酸素拡散に関する研究を参考にベントナイト中の酸素拡散を求める。

拡散による酸素の供給量は炭素鋼表面近傍における酸素濃度の濃度勾配により与えられる。この酸素濃度 C が満たすべき拡散方程式は一般に式(1.21)で表される。

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.21)$$

D はベントナイト材料内における酸素の拡散係数である。腐食は時間的に変化しない定常状態で進行すると考えられることから、 $\partial C/\partial t=0$ で解けばよいことになる。境界条件は炭素鋼表面上で酸素が全て消費されるとして $C=0$ 、材料表面では大気中の酸素と平衡になるものとして $C=C_0$ とする。図 1-24 のように 1 方向に無限長で太さが一様な円柱状の炭素鋼に対しては、2次元の拡散として扱うことができる。さらに炭素鋼材料の長手方向を Z 軸とする円柱座標系(r, ϕ)で表すと、式(1.22)になる。

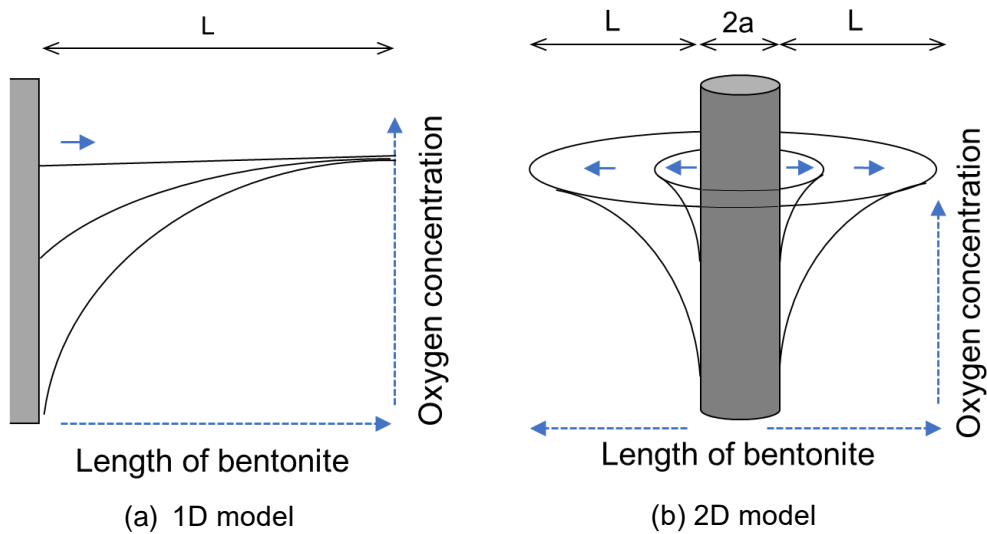


図 1-24 円柱炭素鋼周辺の酸素拡散

$$D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.22)$$

無限長の円柱モデルでは長手方向に加えて円周方向の酸素濃度分布が等方的になることから、式(1.22)はさらに簡略化され、式(1.23)で表すことができる。

$$D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.23)$$

図 1-25 のようなモデルを想定すると、単位面積当たりの拡散による酸素供給量 Q は式(1.24)となる。なお、円柱状の炭素鋼の半径は a 、ベントナイト材料の厚みを L とする。

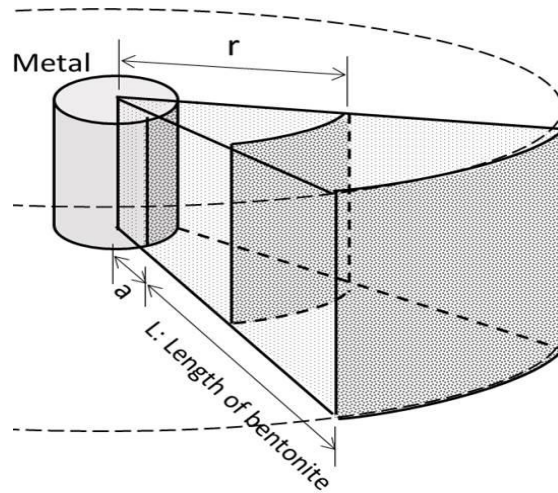


図 1-25 ベントナイト内の2次元酸素拡散モデル

$$Q = D \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{DC_0}{a \log\left(\frac{a+L}{a}\right)} \quad (1.24)$$

供試体の電極表面で酸素が消費され、酸素の濃度変化領域が拡大していくことに伴って、濃度勾配が減少してカソード電流も減衰する。これは式(1.22)を解くことによって得ることができるが、濃度変化が電極の半径に比べて十分に小さい領域に限定される初期段階においては、式(1.25)によって近似することができる。

$$I(t) = \frac{4F}{\sqrt{\pi}} C_0 \sqrt{D} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (1.25)$$

(I : 電流 F : ファラデー定数)

式(1.25)によれば分極の初期には電流は時間の平方根に反比例して減少することがわかる。これにより式(1.24), (1.25)から材料内の酸素拡散係数を求め、腐食速度を算出することができる。

1.4 充填されたベントナイトの密度計測

施工中や施工後に密度計測することは、要求されたベントナイト材料の透水性を得るための品質管理として重要な項目であり、その結果が炭素鋼腐食の要因となる酸素量やベントナイト内の酸素拡散に影響を与えることがあることは 1.3.3 で述べた。計測する方法としては、道路工事の盛土や路盤工事で用いられている、砂置換法や微量の放射性同位元素を用いた RI 測定器による計測が考えられる。従来実施されている技術であるこの 2 つの計測方法について整理する。

砂置換法とは、掘り取った試験孔に密度が既知の砂材料を充填し、その充填した質量から試験孔の体積を求める方法である^{52),53)}。図 1-26 のように、現場に直径 10 cm 程度、深さ 10 cm 程度の円筒状の穴を掘る。掘り出した土の質量や標準砂を注入することで得られる穴の体積、また掘り出した土の含水比を測定し、自然含水状態における土の湿潤密度 ρ_t と、そのときの乾燥密度 ρ_d を求める。この砂置換法は幅広い土質に適用でき、測定精度が比較的高く、標準的な試験方法として広く用いられているが、複数の場所で密度を求めたい場合は多くの時間を有すること、充填後に使用した砂を回収する必要があるため手間がかかる。

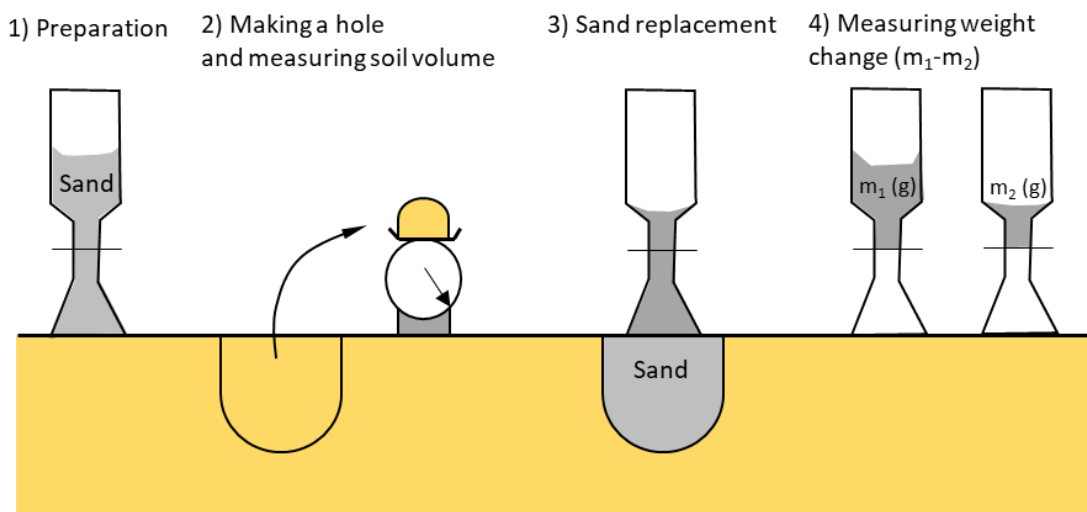


図 1-26 砂置換法による密度計測方法

次に RI 計器による密度計測は、RI (Radio Isotope : 放射性同位元素) を装備した装置を用いた計測法である。コバルト-60 から放出される γ 線が、計測対象材料の中を透過すると、その数が減少する。この減少の割合と密度の関係性を求め、材料中を透過してきた γ 線の数から密度を求める。砂置換法などの従来法に比べ、非破壊であるため同一箇所でも繰り返し測定が可能、測定時間が短く取り扱いが簡単、個人誤差が少なく高い精度などの利点がある。ただし、これも広い範囲の密度を求めるには、複数箇所でも測定する必要があるため、時間を要する。

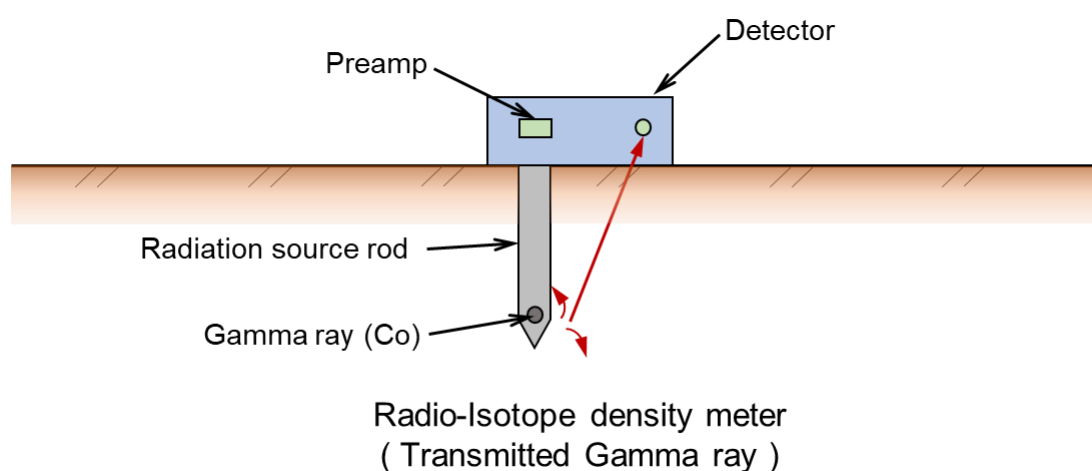


図 1-27 RI 計器による密度測定方法

その他の計測方法による密度測定として、材料内における熱伝導率の違いによる密度計測方法が考えられる。密度や含水比の違いで、ベントナイト内の熱特性が変わることは、原子力機構にて測定試験が実施されており報告されている⁵⁴⁾。含水比一定のベントナイト材料に対して、この密度-熱伝導率の関係性を求めていくことにより、計測対象のベントナイト密度を知ることができる。本論文では、このベントナイト密度の違いで生じる熱伝導率の変化を利用し密度を求めることとした。光ファイバ自体を温度センサとして利用し、ファイバ周辺の温度を上昇させることにより、温度計測場所での上昇する温度を計測して熱伝導率を求め、複数箇所のベントナイト密度を実現した。

1.5 光ファイバを利用した計測手法（OFDR 方式）

第 2 章にて光ファイバを利用した密度計測を実施するが、利用した光ファイバ計測技術の 1 つである OFDR 方式（Optical Frequency Domain Reflectometry）について説明する。

光ファイバ自体をセンサとして機能する技術として、DTS（Distributed Temperature Sensing）計測があり、温度計測と測定位置確認が可能となる技術⁵⁵⁾である。これは、光ファイバを仮想的に所定の距離ごとに分割し、そのそれぞれから反射してくる散乱光の温度依存性を利用して、光ファイバに沿った温度分布を推定する方法である。計測原理やそれらの特性によって、数 mm から数 m までの空間分解能と、数秒から数時間のサンプリング時間で、数 km までの長さにわたって、光ファイバに沿って連続的な温度プロファイルを測定することが出来る。この技術を利用して、インフラ対象物の火災や機械の不具合による熱発生を検出することができ、様々な産業で利用されている⁵⁵⁾。最近では光ファイバケーブル周辺を加熱することによりその材料の熱伝導率を求め、土壌水分の調査^{56)~60)}、または帯水層内の透水係数の違いを確認する試験⁶¹⁾に利用されている。また、粒状ベントナイトの熱伝導率が乾燥密度や含水率に依存することを利用し、充填された空間内のベントナイトの挙動を確認方法として採用されている⁶²⁾。

DTS 計測方法として、代表的なのが OTDR 方式（Optical Time Domain Reflectometry）と OFDR 方式がある。OTDR 方式は、超音波や光を物体に当てて、帰ってくるまでの時間から距離を測定する方式であり、光ファイバ中の伝搬ロスや反射点の分布測定に利用されてきた。しかしながら計測できる空間分解能が広い場合が多く、高い空間分解能が必要な場合は、OFDR 方式が採用される場合が多い。

OFDR は、レーザ光の可干渉性を利用した光計測手法の一つであり、レーザ光の出射位置から測定対象点までの距離を非接触かつ高精度に計測でき、ファイバ中の伝搬ロスや反射点の分布測定に以前から利用されている。OFDR 方式の原理は、波長可変光源を使用し入射光の周波数をスイープさせ、回折格子または光ファイバ内のガラス分子によって反射してくる微小な反射光と全反射させた光を干渉させて、その結果から位置情報とその位置における波長変化量を求める方式である⁶³⁾。図 1-28 に、FBG（Fiber Bragg Grating）センサを用いた OFDR 方式システム図を示す⁶⁴⁾。FBG とは光ファイバのコア内に短いセグメントで構築された屈折率変調（回折格子）である。

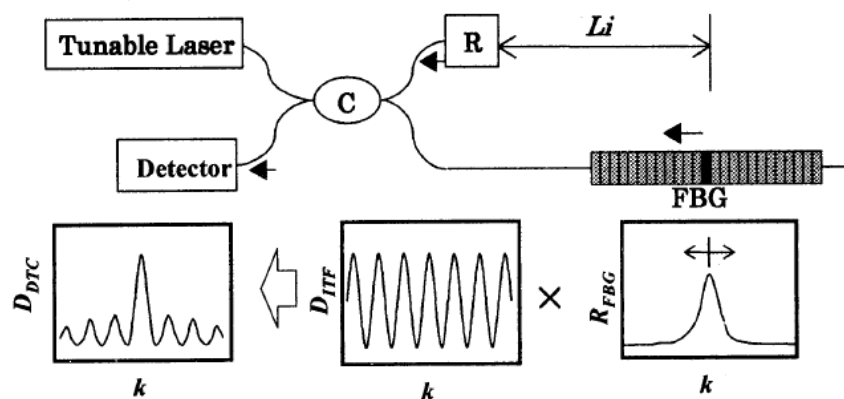


図 1-28 FBG センサを利用した OFDR 方式システム図

光ファイバケーブルを利用した温度計測の 1 つである FBI-Gauge (Fiber Beam Investigation : 富士テクニカルリサーチ)⁶⁵⁾は、波長可変レーザー (1,510~1,570nm) を光ファイバに入射し、光ファイバ内のガラス分子によって反射してくる微小な反射光 (レイリー散乱光) を検出分析する光センシングシステムである。光ファイバのガラス分子は微小な密度ムラがあり、このムラは光ファイバ 1 本 1 本で異なる。また、密度ムラによる光の屈折率の違いにより、レイリー散乱する光の波長が異なる。この光ファイバの各位置でのムラを固有指紋情報と言い、光ファイバの状態が変わらない限りいつも同じ波長の反射光が生じる。ここで、光ファイバのある位置にひずみが発生すると、その位置だけ反射光の波長がずれる。FBI-Gauge はひずむ前の反射光とひずんだ後の反射光を比較することで、どの位置がどのくらい歪んだのかを検出できる測定器である。この原理を利用して、温度の変化により光ファイバがひずみを計測し、温度計測を実施する。

1.6 理想的な充填方法について

充填するベントナイト材料は形状から区別をすると、粉体、固体の2種類に分かれ、岩盤からの湧水侵入や地震等の外部インパクトに対するバリア機能を達成するために、充填後の密度を高くし充填する場合が多い。そのような背景から、ベントナイト材料は高密度での充填を達成させるために、ベントナイト粉体だけでなく、理論曲線である Fuller 曲線を持った複数の粒径材料で構成させて施工する必要がある⁶⁶⁾。理想的な充填材の粒度分布は、以下の式(1.26)で示す Fuller's Curve により実証されている⁶⁶⁾。図 1-29 に 10 mm 以下の粒径サイズの場合で、最密充填となる条件である $x = 0.5$ 時 ($0.75 \mu\text{m}$ が 7%以上存在する場合)⁶⁷⁾の Fuller 曲線を示す。このような粒度分布を充填施工前と施工後に計測し、施工の品質として管理することが重要である。

$$P = 100 \left(\frac{d}{D} \right)^x \quad (\%) \quad (1.26)$$

P = 通過百分率 (%), d = 網のサイズ (mm), D = 最大粒径 (mm)

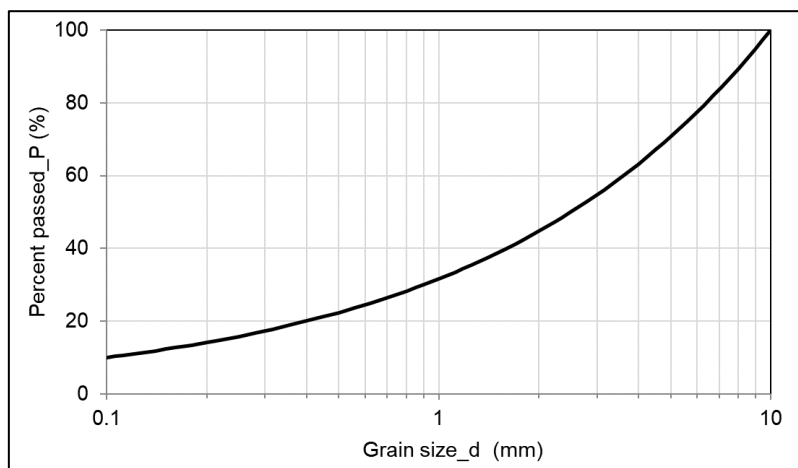


図 1-29 最大粒径 10 mm 場合の Fuller 曲線 ($x=0.5$)

しかし現状は、締固め充填作業の場合では狭隙部での密充填が難しいことや、粉粒体混合ベントナイト材料の場合では、充填までの過程において各粒径のベントナイト質量の影響で分粒が生じやすくなり、要求された密度を確保することが困難な場合がある。オーバーパックスの腐食挙動に関しては、この状況の発生によりベントナイトと隣接する炭素鋼材料との接触状況に違いが発生し、炭素鋼腐食速度に影響することが考えられる。つまりベントナイトは水分がある状態で充填されることから、炭素鋼材料界面とベントナイト間の水膜厚さが関係し、充填後の状態により炭素鋼材料との接触状態が変化すれば、水分における表面張力の要因から水膜厚さが変化し、炭素鋼腐食速度に影響を及ぼすことになる。

1.7 本論文の構成

本論文では、地層処分において人工バリア材料として有力な候補となっている炭素鋼とその周辺に設置させる緩衝材としての役割を持つベントナイト材料を対象として、炭素鋼腐食メカニズムを、電気化学手法を用いて解明する^{68),69)}。

第2章において、処分後のオーバーパックの腐食速度や腐食状況を予測するために、ベントナイト密度計測を行った。処分坑道に定置する炭素鋼周辺のベントナイトは、要求される品質によって設定値が異なる。また、施工方法や定置後の環境によって、初期状態からの炭素鋼腐食に関する設定値変化が生じる。この研究では、正確な情報を得ることと多くの場所での計測を実現するために、多点計測が可能な光ファイバとアクティブヒーティングを利用した密度計測を実施し、その結果について説明する⁷⁰⁾。

第3章では、ベントナイト密度を2種類に固定し、その密度以外のベントナイト状態を変化させた場合における炭素鋼腐食特性に関する実験を行った。ベントナイト充填時や充填後に変換する含水比を想定した含水比別の腐食試験、そして施工によって生じるベントナイト材料の粒度バラつきを想定したベントナイト粒径別の腐食変化を調査した⁷¹⁾。

第4章では、炭素鋼本体から直接腐食特性を求めるのではなく、オーバーパック周辺情報から得られる情報から腐食速度を求めた。大気腐食において炭素鋼腐食は、供給される酸素の状況によって変化する。また、ベントナイトは本体の含水比や密度により、ベントナイト内部の酸素量が異なり酸素拡散係数も異なる。これら背景から、ベントナイト内の酸素拡散情報を求め炭素鋼腐食速度を算出した⁷²⁾。

第5章では、地層処分時にオーバーパックが放射性廃棄物の崩壊熱により熱を持っており、この熱がベントナイト内の水分に与える影響と腐食状況の変化について調査した。炭素鋼設置時に発生している熱の影響を、オーバーパックを模擬した炭素鋼にヒータを用いて模擬し、この環境下で腐食状況を観察すると同時に腐食メカニズムを解明する⁷³⁾。

第6章では、スイス・グリムゼルで実施した人工バリア試験を対象に、同ベントナイト材料を使用した模擬腐食試験を実施した。腐食速度を一定にして各段階での腐食状況を確認するため、ベントナイト内に設置した2本の炭素鋼材料に一定の電流を流し、ベントナイト内部の炭素鋼に対して腐食促進させる。腐食促進試験後は、非破壊 CT-XRD 手法等の最先端技術⁷⁴⁾を用いて内部の炭素鋼腐食状況を観察した。

最後の第7章では、坑道内で実施された実規模レベルの人工バリア試験で採取された供試体の分析を実施した⁷⁵⁾。長期間坑道内に設置された炭素鋼供試体の腐食状態を観察することで、実規模レベルでの腐食メカニズム評価ができる。そして同一材料を利用した腐食試験を実施し、第2章から第6章までに得た成果と比較し、総合的に地下空間における炭素鋼オーバーパックの腐食メカニズムを評価する。

電気化学測定としては、腐食速度を一定にすることを目的とした定電流を作用電極に流し腐

食を促進させる試験，電極間の電位を利用した分極測定法による腐食状況の測定，電極間のインピーダンスを測定しモデル化した等価回路より腐食状況を把握する EIS 測定を実施した。

腐食試験後の最先端分析手法としては，実規模試験を実施したスイス・グリムゼル研究施設での FEBEX 試験で使用された人工バリア材料を対象に，兵庫県の大型高輝度放射光施設（SPring-8）を利用し開発した非破壊 CT-XRD 分析を実施した。この分析結果と室内試験の実施により，坑道内で 20 年程度経過したベントナイト環境下の炭素鋼腐食メカニズムを解明した。

参考文献

- 1) NUMO:放射性廃棄物の地層処分, <<https://www.numo.or.jp/chisoushobun/mokuji.html>>, (参照: 2020年11月1日).
- 2) 核燃料サイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—, <<https://www.jaea.go.jp/04/tisou/houkokusyo/dai2jitoimatome.html>>, (参照: 2020年11月1日).
- 3) GRIMSEL TEST SITE: <<https://www.grimsel.com/gts-information/japanee-section/grimsel-test-site-intro-japanese>>, (参照: 2020年11月1日).
- 4) Full-scale Engineered Barriers Experiment (FEBEX): <<https://www.grimsel.com/gts-phase-v/febex/febex-i-introduction->>, (参照: 2020年11月1日).
- 5) 日本原子力研究開発機構: 幌延深地層研究計画における人工バリア性能確認試験, JAEA-research, 2016-002, (2016), <<https://jopss.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Research-2016-002.pdf>>, (参照: 2020年11月1日).
- 6) 北山一美, 油井三和: 放射性廃棄物の処分 第3回高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する工学技術, 日本原子力学会誌, 45巻, 12号, pp.787-797, (2003).
- 7) 杉本克久: 公益社団法人腐食防食学会: オーバーパック材料としての炭素鋼, チタン, 銅の地層処分模擬環境中における腐食特性研究の現状, 材料と環境, 62巻, 6号, pp.207-218 (2013).
- 8) 原子力環境整備促進・資金管理センター: 地層処分実規模試験施設 HP, <<https://fullscaledemo.rwmc.or.jp/information/tenjibutsu.html>>, (参照: 2020年11月1日).
- 9) 鬼形正伸: 粘土基礎講座 I ワーキンググループ連載解説 ベントナイトの特性とその応用, 一般社団法人日本粘土学会, 第46巻, 第2号, pp.131-138, (2007).
- 10) 笹本広, James Wilson, 佐藤努: 鉄との相互作用による緩衝材への変質影響評価, 影響要因に関する解析的検討, 原子力バックエンド研究会, Vol.20, No.2, pp.39-52, (2013).
- 11) 篠崎知子, 小田治恵, 柴田雅博, 亀井玄人/動力炉・核燃料開発事業団: Na型スメクタイトと Fe²⁺の相互作用—スメクタイト層間の Na⁺/Fe²⁺イオン交換—, PNC TN8410 98-026, (1998).
- 12) 包括的技術報告: わが国における安全な地層処分の実現, —適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築—, レビュー版, 2018年11月, <https://www.numo.or.jp/technology/technical_report/tr180203/NUMO-SC18-

- ES_rev190906.pdf>, (参照：2020年11月1日).
- 13) (一財)新潟県建設技術センターHP :
<<http://www.niigata-ctc.or.jp/shiken/mamechishiki/index.html#category35>>, (参照：2020年11月1日).
 - 14) 谷口直樹：高レベル放射性廃棄物処分におけるオーバーパック腐食研究の現状，材料と環境，Vol.54, No.12, pp.951-956, (2003).
 - 15) Carbon-14 and Iodine-129 Migration in Cement (CIM):
<<https://grimsel.com/gts-phase-vi/cim-carbon-14-and-iodine-129-migration-in-cement/cim-introduction-aims>>, (参照：2020年11月1日).
 - 16) McCafferty: E., Introduction to Corrosion Science, Chapter 1, pp.1-11, Springer, New York, (2010).
 - 17) 公益社団法人電気化学会：電気化学測定マニュアル 基礎編，pp.14-16, (2002).
 - 18) 板垣昌幸：電気化学的インピーダンス法 第2版 原理・測定・解析，pp.1-50, 丸善出版株式会社, (2011).
 - 19) 高谷哲，西沢彩，中村士郎，山本貴司，宮川豊章：コンクリート中における鉄筋の腐食生成物の生成プロセスおよび電気化学的特性，土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造)，Vol.71, No.3, pp.235-247, (2015).
 - 20) 日本原燃株式会社 HP :
<<https://www.jnfl.co.jp/ja/business/about/hlw/daily/storage.html>>, (参照：2020年11月1日).
 - 21) 原子力発電環境整備機構：オーバーパックの材質は何ですか？ :
<https://www.numo.or.jp/q_and_a/faq/faq100021.html>, (参照：2020年11月1日).
 - 22) 小池充，広谷卓也，赤尾昇，原信義，杉本克久：材料と環境：アルカリ性水溶液を含む圧縮ベントナイト中での炭素鋼の耐食性に及ぼす微量合金元素の影響，55, pp.445-451, (2006).
 - 23) 伊藤弘之，三原守弘：ベントナイト系材料の飽和透水係数の変遷評価式，JNC TN8400 2005 029, (2005).
 - 24) クニミネ工業 HP : <<https://www.kunimine.co.jp/bent/basic.html>>, (参照：2020年11月1日).
 - 25) Herwig R. Mueller, Benoit Garitte, Tobias Vogt, Sven Kohler, Toshihiro Sakaki, Hanspeter Weber, Thomas Spillmann, Marian Hertrich, Jens K. Becker, Niels Giroud, Veerle Cloet, Nikitas Diomidis, Tim Vietor: Implementation of the full-scale emplacement (FE) at the Mont Terri rock laboratory experiment, Swiss J Geosciences , pp.287-306, (2017).

- 26) H. H ユーリック, R. W. レヴィー: 腐食反応とその制御 (第 3 版), 産業図書株式会社, pp.40, (1989).
- 27) 對馬卓, 原信義, 杉本克久: オーバーパック容器用低合金鋼の含水圧縮ベントナイト中での耐食性, 材料と環境, 52, pp.545-553, (2003).
- 28) 電気化学会: 電気化学測定マニュアル 基礎編, 丸善出版株式会社, pp.90-101, (2002).
- 29) 西方篤: I. 腐食の電気化学基礎—腐食の速度論—, 材料と環境, 66, pp.341-345, (2017).
- 30) 水流徹: 腐食の電気化学と測定法, 丸善出版株式会社, pp.58, (2017).
- 31) 泉生一郎, 石川正司, 片倉勝己, 青井芳史, 長尾恭孝, 笹本忠, 高橋三男: 物質工学入門シリーズ 基礎からわかる電気化学 第 2 版, 森北出版株式会社, pp.27-29, 148-149, (2015).
- 32) 大西弘志, 守屋裕兄, 梅原由紀夫, 松井繁之: 表面被覆された鉄筋コンクリート部材の耐久性に関する実験的研究, 応用力学論文集, Vol.5, pp. 935-944, (2002).
- 33) El Maaddawy, T.A. and Soudki, K.A.: Effectiveness of Impressed Current Technique to Simulate Corrosion of Steel Reinforcement in Concrete, Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 15, No. 1, pp. 41-47, (2003).
- 34) 山本貴士: 鋼材腐食を生じたコンクリート構造物の構造性能研究—宮川豊章博士, 武若耕司博士らのアプローチ—, コンクリート工学, Vol. 51, No. 9, pp.769-776, (2014).
- 35) Nikon Danilovich Tomashov: Theory of Corrosion Protection of Metals, pp.367, Macmillan, (1966).
- 36) 大木翔太, 峯田真悟, 水沼守, 東康弘, 加々見修: 埋設鋼材の腐食速度に及ぼす土壌粒子径と土壌含水率の影響, 材料と環境, 67, pp.118-120, (2018).
- 37) 細矢雄司, 篠原正, 押川渡, 元田慎: 炭素鋼の腐食速度と海塩を含む水膜の厚さの関係, 材料と環境, 54, pp.391-395, (2005).
- 38) A. Nishikata, Y. Ichihara, Y. Hayashi and T. Tsuru: Influence of Electrolyte Layer Thickness and pH on the Initial Stage of the Atmospheric Corrosion of Iron, J. Electrochem.Soc., 144, 1244, (1997).
- 39) 片山英樹, 野田和彦, 山本正弘, 小玉俊明: 人工海水液薄膜下での鋼の腐食速度と水膜厚さの関係, 日本金属学会誌, 第 65 巻, 第 4 号, pp.298-302, (2001).
- 40) 石原研而: 土質力学 第 1 章 土の基本的性質, 丸善出版, (2018).
- 41) 篠原正: 大気腐食評価手法に関する最近の進歩, 表面科学, 公益社団法人日本表面科学会, Vol.36, No.1, pp.4-11, (2015).
- 42) 杉本克久: 材料学シリーズ 金属腐食工学, 株式会社内田老鶴圃, pp.4-5, 37, 156-158, (2009).
- 43) クニミネ工業株式会社: クニゲル V1 カタログ,

- <https://www.kunimine.co.jp/download/pdf/catalog/catalog_kunigel_v1.pdf>, (参照 : 2020年11月1日).
- 44) T. Honda, S. Yamaguchi, H. Yoshikawa, K. Ueno and M. Yui, Proc. of 13th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, JSCE, H-05, (2003).
 - 45) H. Yoshikawa, E. Gunji and M. Tokuda: Long term stability of iron for more than 1500 years indicated by archaeological samples from the Yamato 6th tumulus, Journal of Nuclear Materials, vol.379, pp.112-117, (2008).
 - 46) 本田明, 井上邦博, 小畑政道: 動力炉・核燃料開発事業団東海事務所, 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 TN8410 93-299, (1993).
 - 47) 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二次とりまとめ—, TN1400 99-020, 第IV章, pp.70-76, (1999)
 - 48) Wersin, P., Jenni, A. and Mäder U. K.: Interaction of corroding iron with bentonite in the ABM1 experiment at Äspö, Sweden: a microscopic approach. Clays and Clay Minerals, 63, pp.51-68, (2015).
 - 49) 谷口直樹, 川崎学, 内藤守正: 日本原子力開発機構: 緩衝材中における炭素鋼の腐食挙動の実験的検討-1, JAEA-Research 2008-11, (2008)
 - 50) クニピア-Fカタログ, クニミネ工業株式会社:
<https://www.kunimine.co.jp/download/pdf/catalog/catalog_fain-01.pdf>, (参照 : 2020年11月1日).
 - 51) 宮田恵守, 齋藤博之, 高井健一, 高沢寿佳, 山内五郎: コンクリート中鋼材の腐食速度に関する酸素拡散律速からの考察, 材料試験技術, vol.43 No.3, pp.198-203, (1998).
 - 52) 日本工業規格: 砂置換法による土の密度試験方法, JIS A1214:2013, (2013).
 - 53) キンキ地質センターHP: 現場密度試験,
<<https://nougyoudoboku.com/sand-replacement-method/>>, (参照 : 2020年11月1日).
 - 54) 菊池広人, 棚井憲治: 緩衝材の熱物性測定試験 (Ⅲ) —面熱源法による緩衝材熱物性の取得—, サイクル機構技術資料, JNC TN8430, 2003-009(2003), pp.11, (2003).
 - 55) Inaudi, D. and, Glisic, B.: Fibre optic methods for structural health monitoring, John Wiley & Sons, Ltd, (2007).
 - 56) Cao, D., Chen, J., Shi, H., Wei, SE., Zhu, G. and Yan, B.: A distributed measurement method for in-situ soil moisture content by using carbon-fiber heated cable, J Rock Mech Geotech Eng, pp.700-707, (2015), <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jrmge.2015.08.003>>.
 - 57) Ciocca, F., Lunati, N., Giesenand, N., and Parlange, MB.: Heated optical fiber for distributed soil-moisture measurements, A lysimeter experiment, Vadose ZoneJ, (2015), <<http://dx.doi.org/10.2136/vzj2011.0199>>.

- 58) Loheide, SP. And Striegl, AM.: Heated distributed temperature sensing for field scale soil moisture monitoring, *Ground Water*, pp.340–347, (2012),
<<http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-6584.2012.00928.x>>.
- 59) Cuenca, R., English, M., Gil-Rodriguez, M., Giesen, N., Gregory, Ch., Sayde, C., Selker, J., Tuffillaro, N. and Tyler, S.: Feasibility of soil moisture monitoring with heated fiber optics, *Water Resour Res*, (2010), <<http://dx.doi.org/10.1029/2009WR007846>>.
- 60) Weiss JD: Using fiber optics to detect moisture intrusion into a landfill cap consisting of a vegetative soil barrier, *J Air Waste Manage Assoc*, pp.1130–1148, (2003),
<<http://dx.doi.org/10.1080/10473289.2003.10466268>>.
- 61) Bense, V.F, Borgne, T., Bour, O., Chalari, A., Ciocca, F., Coleman, T., Krause S., Mondanos M., Read, T., and Selker, J.S.: Distributed temperature sensing as a downhole tool in hydrogeology. *Water Resour Res.*, pp.9259–9273, (2016),
<<http://dx.doi.org/10.1002/2016WR018869>>.
- 62) Berrak, F., Niunoya, S., Sakaki, T., Tobias, V. and Uyama, M.: Heated fiber-optic cables for distributed dry density measurements of granulated bentonite mixtures, Feasibility experiments, *Geomechanics for Energy and environment*, 17, pp.57-65, (2019).
- 63) 田仲正弘, 斉藤義弘, 藤井弘和, 村山英晶 : OFDR 方式を用いた FBG センサによる高位置分解能計測の適用性の検討, 土木学会第 65 回年次学術講演会, VI-82, pp.363-364, (2010).
- 64) 井川寛隆, 太田圭一, 葛西時雄, 山口功, 村山英晶, 影山和郎 : OFDR を用いた長ゲージ FBG による分布計測の研究, 日本機械学会論文集, 72 巻, 724 号 pp.1912-1920, (2006).
- 65) 富士テクニカルリサーチ : FBI-Gauge,
<<https://ftr.co.jp/wp/wp-content/uploads/2019/08/FBI-Gauge.pdf>>, (参照 : 2020 年 11 月 1 日).
- 66) Fuller, W. B, and Thompson, S. E.: *The Law of Proportioning Concrete*, Transactions, American Society of Civil Engineers, Vol.59, pp.67-143, (1907).
- 67) 沼田晋一 : 粗骨材の粒度の標準の数式解析と粒度規格の評価に関する研究, 土木学会, 634 号, pp.55-70, (1999).
- 68) Masao Uyama, Takashi Hitomi, Hiroyuki Saito, Kazuki Aoshima and Motoaki Osawa: Oxide Scale Analysis of the Carbon Steel Exposed to Bentonite after Electrochemical Test, *ECS Transactions*, The Electrochemical Society, 75 (26) pp.25-32, DOI: 10.1149/07526.0025ecst, (2017).
- 69) 鶴山雅夫, 人見尚, 岡本翔, 齋藤博之 : 材料試験技術協会 : 電気化学手法を利用したベントナイト中における炭素鋼腐食メカニズムの解明と評価, Vol.62, No.4, pp.202-206 (2017).
- 70) 鶴山雅夫, 榊利博 : 日本機械学会論文集 : アクティブヒーティングを利用した OFDR 計測

- によるベントナイト密度測定, Vol.86, No.882, 2020, DOI: 10.1299/transjsme.19-00225, (2019).
- 71) Masao Uyama, Hiroyuki Saito: Estimating corrosion rate of carbon steel by clarification of oxygen diffusion mechanism in compacted bentonite, Journal of Material Testing Research Association of Japan, Vol.65 No.3, pp.155-160, (2020).
- 72) 鶴山雅夫, 齋藤博之: 材料試験技術協会: ベントナイト材料の充填方法によって生じる粒度の偏りと炭素鋼腐食速度の関係, Vol.66, No.1, 掲載決定, (2021).
- 73) Masao Uyama, Hiroyuki Saito: HEATING IMPACT ON CORROSION MECHANISM OF CARBON STEEL SURROUNDED BY BENTONITE, ICONE28-POWER2020-16765, (2020).
- 74) 鶴山雅夫, 齋藤博之: 材料試験技術協会: 非破壊 CT を利用した圧縮ベントナイト内の炭素鋼腐食挙動観察, Vol.66, No.1, 掲載決定, (2021).
- 75) Masao Uyama, Takashi Hitomi, Sayaka Hayagane, Naoe Kadota, Hiroyuki Saito, Sho Okamoto, Kazuki Aoshima and Motoaki Osawa: Geological Society London Special Publications: Analysis of corrosion mechanisms of carbon steel in contact with FEBEX bentonite, Volume 482, pp.301-312, DOI:10.1144/SP482-2018-6, (2019).

2. オーバーパック周辺に設置されたベントナイトの密度測定

2.1 緒言

高レベル廃棄物を坑道内に処分する際に緩衝材として利用されるベントナイトは、要求されたベントナイトの透水性を確保するために、最適な密度で定置または充填されなければならない。また充填後のベントナイトの密度情報を正確に知ることは、施工後の品質管理として重要である。このベントナイト密度情報は第1章でも述べたが、オーバーパック材料内の酸素量や酸素供給状態を見積ることが可能であり、地層処分後の炭素鋼腐食メカニズムを解明するのに役立つ。つまり、酸素供給量と密接な関係がある炭素鋼腐食状況は、ベントナイト定置・充填後の品質状態により、オーバーパック周辺や接触面のベントナイト密度に変化が生じて、ベントナイト内部を通過する酸素量変化とともに変化する。室内試験では、事前に設定されたオーバーパックの周辺環境を変化させた炭素鋼腐食影響や、その周辺環境情報から炭素鋼腐食メカニズムを評価してその違いを確認できるが、実際の処分坑道では、坑道内に充填されたベントナイトは施工後でないと密度を確認できない。地下空間内への地層処分完了後における、人工バリア材料の健全性をより正確に長期予測をするためには、正確な情報を基に評価することが求められる。

一方、地層処分後の坑道にて温度変化や流入した間隙水の水質調査、土圧計を用いたベントナイト材料の膨張圧は、処分坑道においてベントナイト充填後の各材料がどのように変化するかを確認するために、地層処分後もモニタリングを実施する必要がある。幌延深地層研究センター内の地下350m坑道では、実規模の人工バリア試験をEBS試験として実施しており、各種材料の挙動を長期モニタリングしている¹⁾。特に初期状態における密度測定は、要求される非透水性を確保するために重要な情報であり、充填施工の際に生じる空隙の発生や、特に施工困難な坑道やオーバーパックの端部そして天端部では空隙の発生が生じやすく、密度のムラが発生するリスクがあるため、施工後に正確な情報を知る必要がある。このような背景から、施工後の密度を計測するために、充填されたベントナイト全体量として施工中の充填量（充填量－残った量）を直接計測する方法はあるが、計測結果は平均値でしかなく部分的な密度計測ができない。また各センサを設置し計測することも考えられるが、計測対象場所ごとに必要となり台数が増えること、またケーブル自体が処分坑道外からの地下水移行経路になる可能性や、狭隘部によっては複数のセンサを設置することが困難であるため、複数箇所での計測ができない。その他の手法としては、1.4で示した坑道内で計測する砂置換方やRI計器による密度測定方法はあるが、複数点計測するには手間や時間が必要であることと、トンネルの天端やオーバーパック端部の狭隘部で計測することが困難である。このような背景から、オーバーパック材料の腐食メカニズムを予測するために必要なベントナイト定置充填後の密度を、ベントナイトに強制的に加熱を与えその熱特性を得るためのアクティブヒーティングと、その熱変化をとら

える光ファイバ温度分布計測システム (DTS 計測 : Distributed Temperature Sensor) により、複数場所で密度計測する方法を採用した。つまり、ベントナイト密度の違いによって材料内部の熱特性が異なる現象から熱伝導率－密度の関係を求め、複数場所における密度を求める手法である。

2.2 ベントナイト充填方法と定置後の評価

ベントナイト充填方法として複数のオプションが示されており²⁾、代表的な方法を表 2-1 に示す。ブロック以外の充填は、施工後の品質管理として、設計の密度や含水比を、供試体を取り出し測定する方法、充填箇所に各種センサを事前に設置し直接計測する方法や事後に測定器を用意して計測する方法が考えられる。これらの環境測定の結果より長期の腐食速度や腐食生成物を予測するが、サンプリングを実施すると少なくとも採取時の影響があること、センサによる計測はその数が多くなる場合が多く、充填作業の状況を変えてしまうリスクがある。また、地上施設で鋼製容器に包まれた人工バリア材料の容器を一体化し、地下に搬送し処分坑道に定置する PEM 方式 (Prefabricated Engineered barrier system Module)³⁾も地層処分方法の 1 つであり、PEM 容器定置後にバリア機能の向上のため、ベントナイト系材料からなる材料を、岩盤と PEM 容器の狭隙部空間に送り込み充填することが検討されている。しかしながら、ここでの充填は数 10 cm の狭隙部であるため、計測機器を入れることが困難であり、充填後のベントナイト系材料が設定条件で充填されたかを確認することが難しい。また狭隙部の多くの部分を専有することや、多数のケーブルなどが充填そのものを阻害してしまうことが考えられる。密度計測に関しては、投入質量と充填体積の情報から密度を求める方法があるが、平均的な充填密度しか得られず、充填領域に不均一性があった場合にはこれを評価することが出来ない。土木施工分野でよく用いられている 1.4 で説明した砂置換方式は、直接的に各場所の充填状況を確認する方法等も考えられるが、坑道内に PEM 容器が大きく占有しており、充填部内部の密度を計測することも困難である。これら要因により、従来法では狭隙部での緩衝材密度計測が非常に困難な状況であった。

そこで充填後のベントナイト情報を、光ファイバ計測技術を利用した密度計測より上記問題を低減させ、狭隙部での緩衝材密度分布を計測する。この研究で用いた光ファイバ温度分布計測技術は、光ファイバの持つ多点計測、DTS 計測手法のうち光ファイバ内のレイリー散乱光を利用した OFDR 方式での高空間解像度計測を有している。なお OFDR 方式とは 1.5 で説明した通りであり、入射光の周波数を掃引し特定の距離における光ファイバ内のひずみによって発生する反射光と入射光を比較して測定する方式である。

表 2-1 処分坑道へのベントナイト定置・充填方法一覧

| Filling method | Material type |
|----------------|---|
| Compacter | Particulate material |
| Screw Feeder | Powder material Particulate material |
| Shotcrete | Powder material Particulate material |
| Block | Compacted block |

本研究では、オーバーパック周辺に充填されたベントナイト密度を、光ファイバセンシング技術を利用することにより、狭隘部を想定した空間内を多点計測した。実施した試験方法は図 2-1 に示す通り、適正ヒーティング条件の算出（ヒーティング予備試験）の実施、取得された温度上昇データの最適な利用範囲（ヒーティング予備試験後のデータ評価）、未知の空間に充填されたベントナイトの乾燥密度を定量評価（模擬試験）の順で実施した。

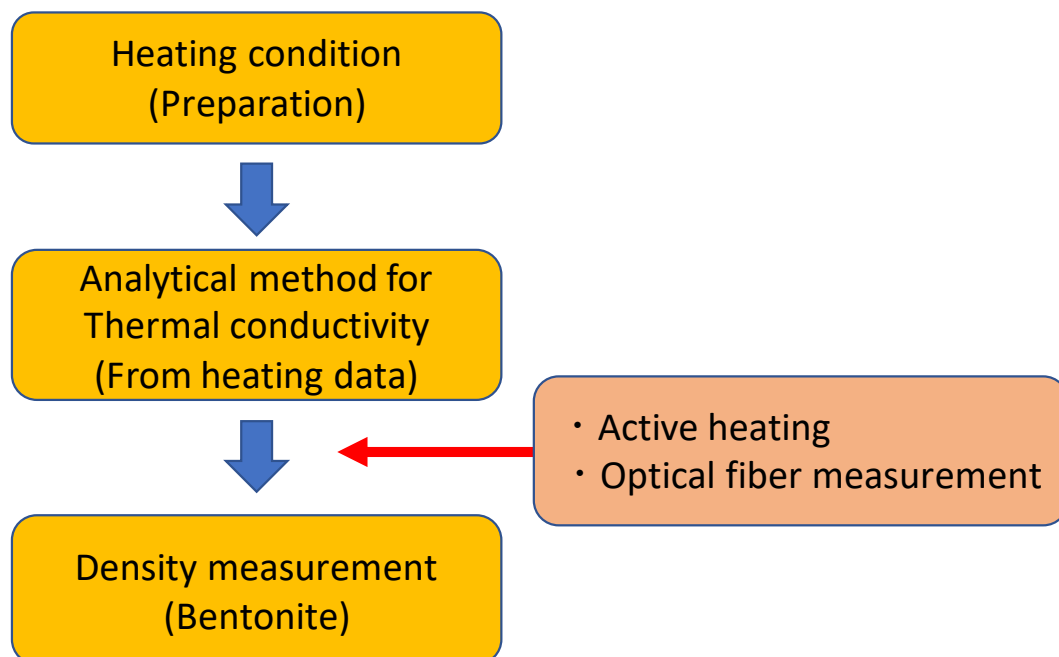


図 2-1 予備試験から未知のベントナイト密度計測までの計測フロー図

2.3 予備試験

2.3.1 試験条件の設定

最適な試験条件や取得したデータの評価手法を設定しベントナイト内の熱特性を正確に計測するために、以下の予備室内試験を実施した。また実施する試験は、試験中の周辺環境における温度外乱影響を受けやすいため、予備試験では恒温槽内で試験を実施した。予備試験で確認する項目は以下の通りである。

(1) 加熱条件の設定

加熱量が大きいほど温度上昇率の勾配が大きくなることから、S/N比の向上とともに計測可能な密度に対する分解能が大きくなる。また計測時における外乱温度変化の影響も考えられるため、外乱変化よりも大きな加熱を発生させることが有効である。しかし温度が50℃以上に高温になると、ベントナイト内の水分が蒸発や移動へのエネルギーに利用され温度上昇特性を正しく評価できない可能性があるとして報告されている⁴⁾。よって、密度計測試験中は、加熱に対する最高温度が50℃以下になるよう条件を設定した。

(2) 加熱計測時間の設定

所定の容器に充填されたベントナイト内部に設置された光ファイバケーブル熱源からの熱移動は、一定時間後には容器境界に到達する。それ以降の時間は光ファイバで計測される温度上昇挙動は外部境界の影響を受けることになる。その影響を排除することを目的として、供試体中心部に与えた温度が外側境界に到達するまでを把握し、これを試験時の加熱対象時間とする。

(3) 外乱に対する影響評価

ベントナイト内の熱伝導を利用した試験のため、外乱の影響を受けやすい。外乱の影響が少ない条件下での試験の実施が理想的であるが、利用する環境によってはそれが困難な場合がある。そこで、人工的に制御した外乱を与えた条件下で加熱させ、ベントナイト内の温度上昇に対し影響が少ない条件を選定する。

2.3.2 予備試験内容

試験装置を図 2-2 に示す。外乱の影響を最小限にするために恒温槽内での試験とした。熱伝導率の計測対象となるベントナイト材料は、クミネ工業製のクニゲルV1を(平均含水比8.8%)を使用し、狭隘部を想定した直径10.1 cm、長さ30 cmの円柱容器に(図 2-3)、平均密度1.33 Mg/m³で充填した。この乾燥密度は、均一に充填できる最小乾燥密度ベントナイトであり、空気相が多いため熱伝導率が低く内部温度が早く高温になりやすい。そのため、最高温度になるまでの時間が最も速いため、一定温度以下で試験を実施する場合の最大温度条件として利用で

きる。また予備試験では、使用するベントナイト材料での温度上昇特性を調査する目的のため多点計測する必要がないことから、計測精度が高い白金抵抗温度センサを使用し外部境界とベントナイト材料中心部に設置した。また加熱体は、図 2-3 右に示す直径 4 mm のケーブルをベントナイト材料中心部に設置し利用した。なお、この加熱体はこの後実施する模擬試験で使用するものと同様であり、中心のステンレス鋼管に光ファイバを設置して温度計測するケーブルである。加熱装置は直流電源装置を用い、仕様を表 2-2 に示す。

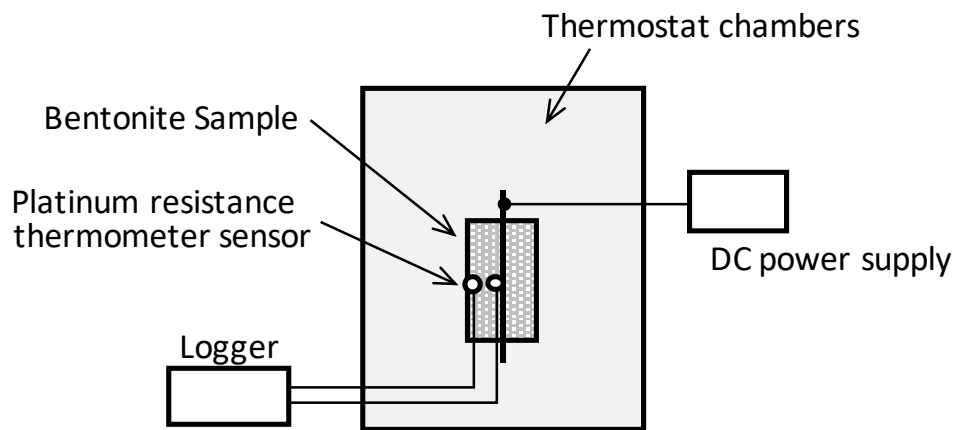


図 2-2 予備試験模式図（恒温槽内での試験）

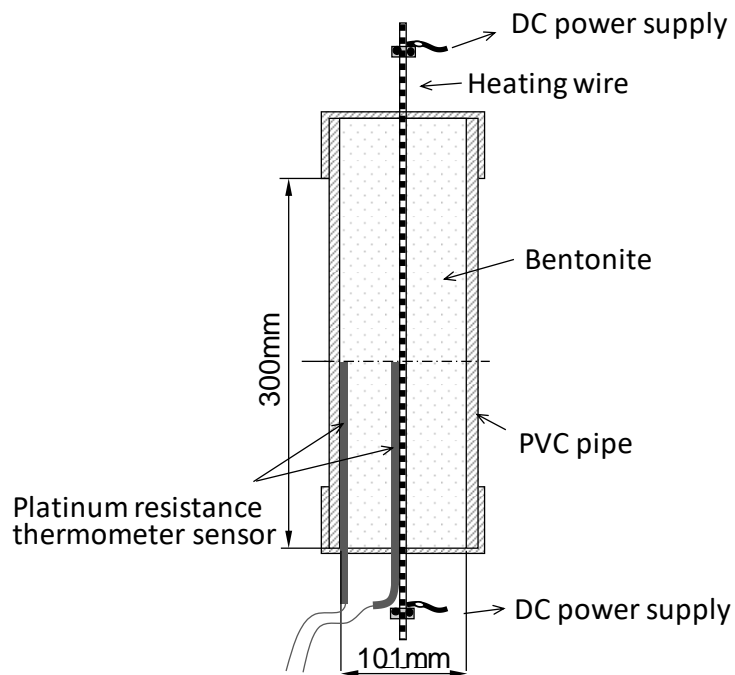


図 2-3 予備試験用ベントナイト充填容器

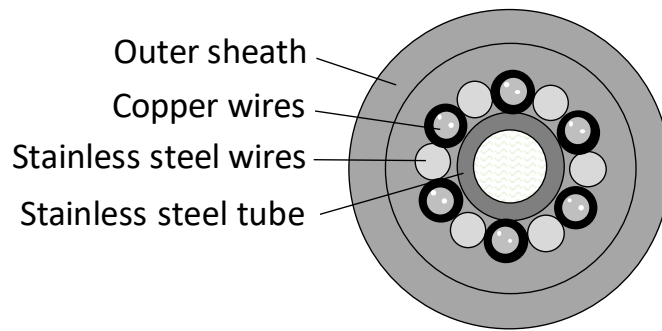


図 2-4 加熱用ケーブル断面図

表 2-2 加熱用 DC 電源装置仕様

| Type | Manufacture/Model | Specification |
|-----------------|---------------------------------|--|
| DC power supply | Takasago corporate /ZX-800LA | <ul style="list-style-type: none"> • Rated output Voltage : DC 0~80V • Rated output Current : 0~80A • Maximum output Voltage : 800W |

(1) 加熱条件設定試験

図 2-3 のベントナイト入り容器を利用し加熱条件を設定するための試験を実施した。加熱は、4, 6, 8, 10, 20 W/m の 5 種類としベントナイト内の温度上昇率を計測した。計測時の周辺環境温度としては、一般的なトンネル内の作業環境を考慮し、炉内 20 °C に設定。加熱は 1 時間実施した。

(2) 加熱計測時間の設定

図 2-3 のベントナイト入り容器を利用し、外部環境や容器の違いによる影響を受けないように、加熱したベントナイトの外部に到達するまでの計測を実施した。

(3) 外乱に対する影響評価

供試体周辺温度の外乱に対する影響評価として、トンネル坑内における温度計測試験期間中の温度変化を想定する。評価手法として、恒温槽雰囲気温度の急激な変化を生じさせ、その際の供試体温度（外装部，中心部）を計測する。そして供試体温度（外装部，中心部）の変化が最大時の時にベントナイト内のヒーティング試験開始し、最も影響が少ない加熱条件や解析するデータ範囲を決定する。

温度外乱の温度変化は、実際のトンネル内での平均温度を 20 °C と想定し、試験中の 1 時間の変化を調整できる温度として ±5 °C の変化とした。また最大外乱とは、その周辺環境温度変化と供試体内の温度差（外装部と中心部）が一番大きくなった時とした。この条件でヒーティ

ング試験を行い，温度変化がない条件と比べて影響の出にくい条件を最適加熱条件とする．

2.4 狭隘部を模擬した土槽での計測

ここでは，実際に PEM 周辺の狭隘部を模擬した土槽を利用し，その中に充填したベントナイト材料の充填状況を，アクティブヒーティングと光ファイバ計測による OFDR 計測による試験により確認した．

(1) 使用光ファイバケーブル

温度計測は，シングルモードの光ファイバケーブルを予備試験で使用した鋼線入り保護管(図 2-6) の中に挿入し使用した．加熱は加熱用直流電源装置を用い，光ファイバ保護管の鋼線部分に直接接続して加熱させた．温度計測ユニットには，高精度分解能をもつ OFDR 方式を利用した FBI-Gauge センシングシステム (㈱富士テクニカルリサーチ) ⁶⁾ を使用する．

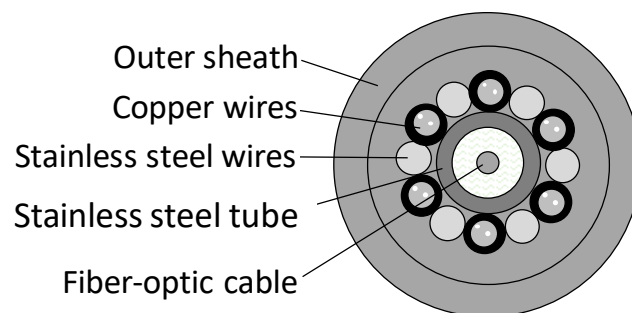


図 2-5 鋼線入り光ファイバ保護管断面図

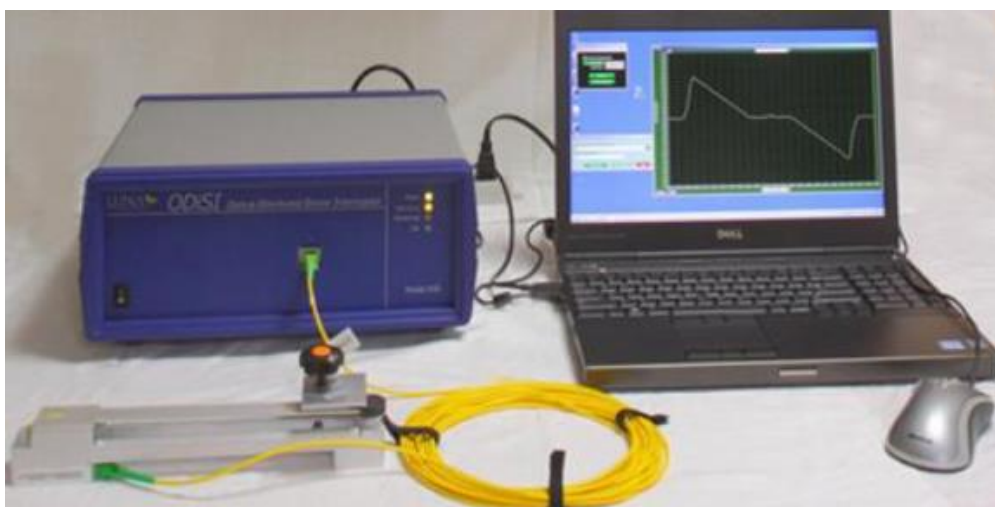


図 2-6 FBI-Gauge センシングシステム

狭隘部を幅 10 cm と仮定し、断面 10.5 cm×10.5 cm、計測対象の長さ 2 m の土槽（以下、計測対象区間）を用意した。2 m の土槽の中には異なるベントナイト密度になるよう充填し、断面中央部には供試体の全長に加熱体も含む図 2-6 左図の光ファイバケーブルを設置した。図 2-7 に計測概要図を示す。本研究では新しい手法として、予め設定したベントナイト密度（1.35~1.52 Mg/m³）に充填したレファレンス供試体を温度計測ラインに接続した。レファレンスと 2 m の計測対象区間の温度上昇率を同時に求めることにより、計測対象区間の未知のベントナイト充填状況を定量的に評価する。また充填方法による品質の違いを確認し理解するとともに、得られる各点の乾燥密度値の精度を高めることを目的として、図 2-8 に示すようにレファレンス供試体を光ファイバケーブルに平行に圧密した平行型と、90°異なる方向で圧密した垂直型の 2 種類を用意した。室内は、外気温度の影響がないように、閉鎖された温度調整が可能な空間で実施し、設定温度は前述の条件と同じ 20 °C で実施した。

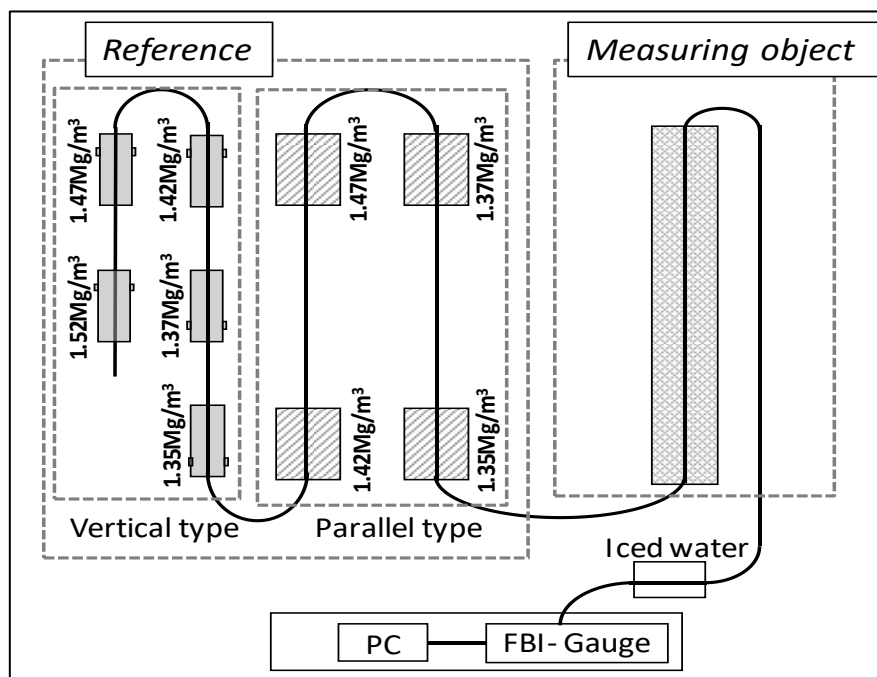
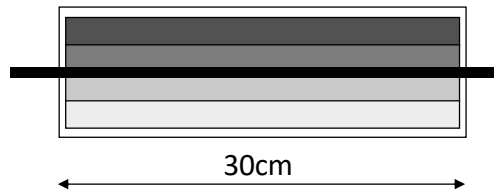
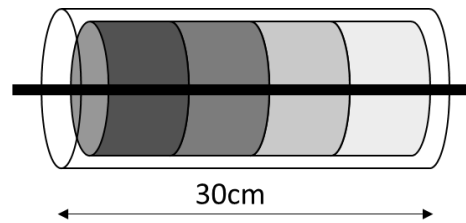


図 2-7 密度計測試験容器と計測装置配置図



(a) Parallel type of compacted bentonite



(b) Vertical type of compacted bentonite

図 2-8 レファレンス供試体内のベントナイト充填状況説明図

(2) 加熱方法

加熱方法は、上述の予備試験で得られた最適条件を採用する。図 2-9 が加熱時の光ファイバ長さ方向の温度分布を示したモニタ画面である。加熱用の電線ケーブルの接続区間が外側にあり、その周辺の熱たまりにより外部各土槽の両端の温度がベントナイト中央部より上昇している。そのことから、この部分は本来の温度上昇率とは異なるため、この両端区間は計測対象外とした。計測対象の土槽では 4 区間を設定し、その中心部の 5 cm 区間、レファレンス供試体では中心部の 5 cm 区間の範囲を計測間隔 10 分で割った 5 点の平均温度から、温度上昇率を算出した (図 2-10～図 2-11)。計測対象の土槽では、計測結果と比較するために、計測後に小型シンウォールサンプラー (φ 30 mm) を用いて計測対象部の乾燥密度を得ることとした。

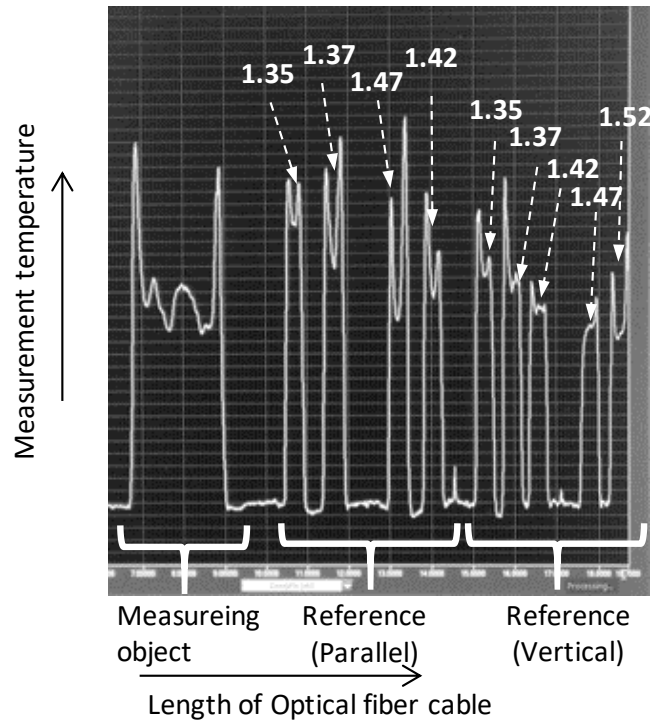


図 2-9 各ベントナイト充填容器内の温度上昇状況図

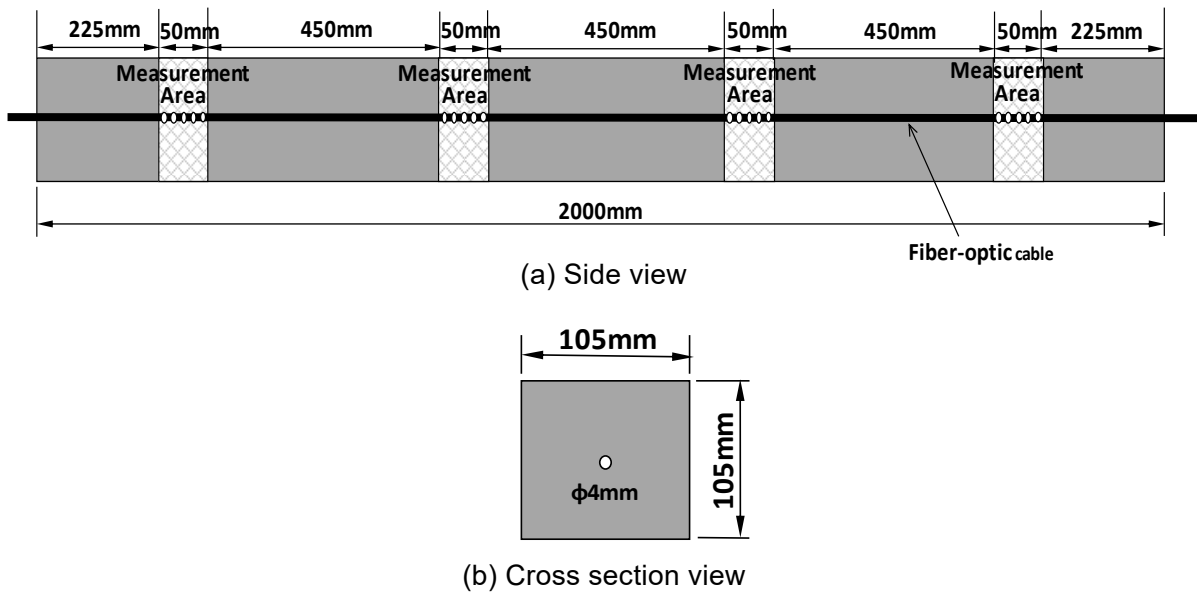
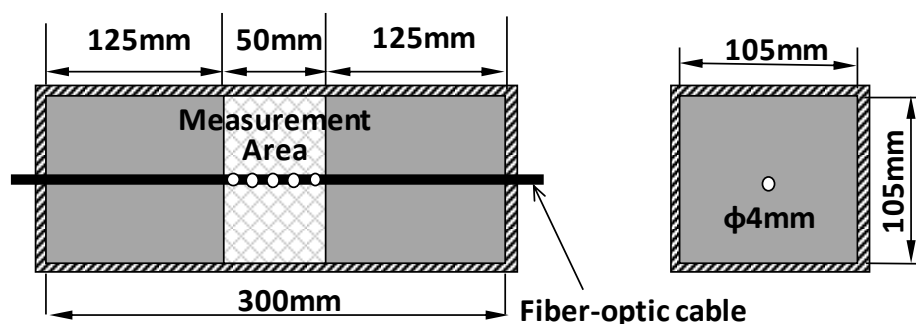
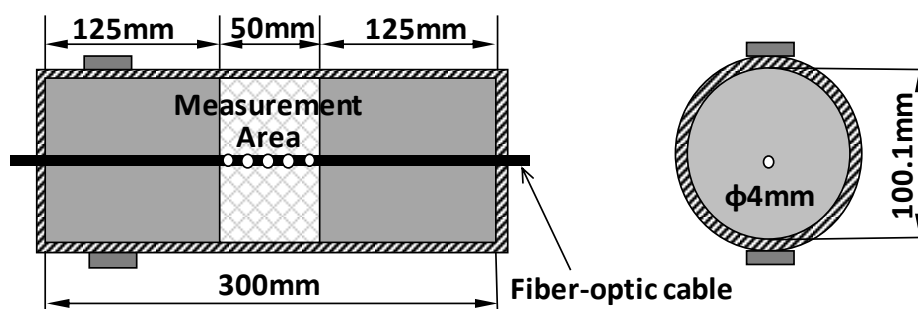


図 2-10 ベントナイト土槽内の温度計測位置図



(a) Horizontally-filled Bentonite



(b) Vertically-filled Bentonite

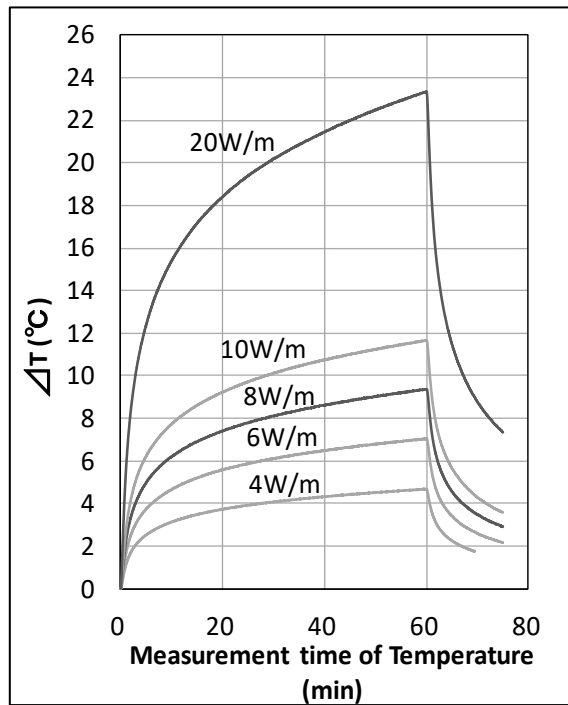
図 2-11 レファレンス供試体の温度計測位置図

2.5 試験結果

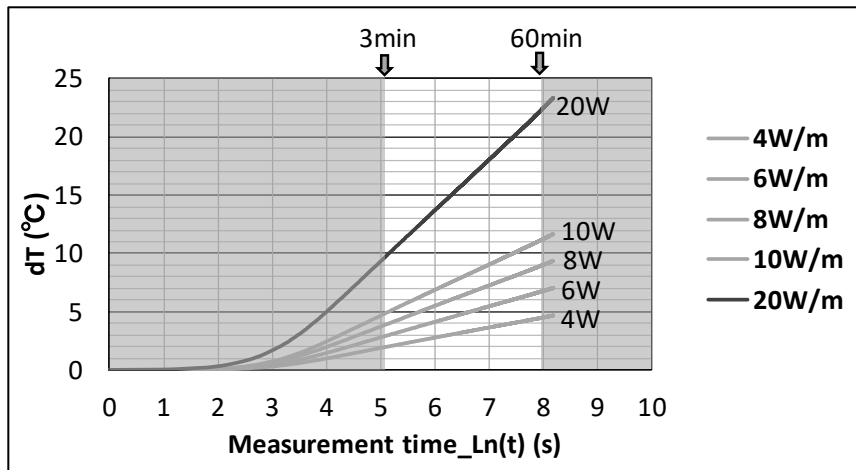
2.5.1 予備試験結果

(1) 加熱条件設定試験

試験結果を図 2-12 に示す。図 2-13 には、各加熱条件に対する温度上昇速度を示す。温度の上昇量は加熱量に比例していることが確認できる。最高温度は加熱条件 20 W/m の条件であり、加熱から 1 時間後の温度上昇量が 23℃であった。室温を 20℃とした場合 50℃以下となることから、加熱条件を発熱量最大 20 W/m で 60 分間までとした。また、図 2-12(b)より加熱後 3 分以降で一定した温度上昇が確認でき、他の試験結果⁷⁾と一致した。なお、このときの dT/dt の勾配よりベントナイトの熱伝導率を算定することができる。計算方法については後述する(3)で説明する。各加熱量に関しては、使用する光ファイバでの温度計測分解能が 0.1℃と一定であることから、与えた熱量に対する温度上昇勾配が大きい程、区別できる温度上昇率が大きく、そして急激に温度変化を与える方法が外乱温度の影響に対しても、有効であると予測できる。



(a) $dT-t$



(b) $dT-\ln(t)$

図 2-12 各加熱条件におけるベントナイト内温度上昇

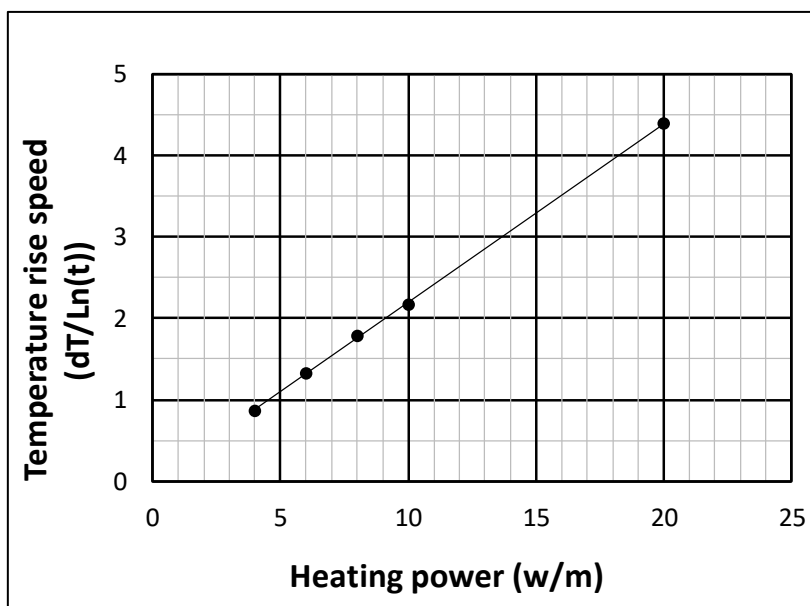


図 2-13 各加熱条件における温度上昇率

(2) 加熱計測時間の設定

表 2-3 に、各加熱条件においてベントナイト容器外面に設置した温度センサが反応開始した時間を示す。加熱量が小さい条件では容器内密度の偏りによる影響の関係で、到達の時間に一定の傾向が見られないが、加熱量 10 W/m までは熱の到達が容器外側に達する時間が一定しており、それ以上の加熱量で到達時間が、急激に減少していることが確認できた。加熱量 20 W/m のときで加熱開始から 8 分後、10 W/m の場合では 15 分後であり、加熱開始から 8～15 分で熱が外縁部に到達している。以上より 8 分以内のデータを利用すると、外部環境の影響を確実に受けない結果となる。

表 2-3 加熱した温度がベントナイト容器の外側に到達するまでの時間

| Heating Volume W/m | Average arrival time of Heating min |
|-----------------------|---|
| 4 | 14.5 |
| 6 | 15.5 |
| 8 | 12.0 |
| 10 | 14.3 |
| 20 | 8.0 |

(3) 外乱に対する影響評価

図 2-14 に恒温槽雰囲気温度と供試体温度の差（恒温槽内中心温度－供試体外縁部または中心部）を示す．供試体内部の温度は周囲にベントナイトが存在するため上昇しにくく，時間とともに恒温槽内部との温度差は大きくなる傾向にある．一方，外縁部は炉内温度と直接接触しているため温度影響があり，約 10 分後に平衡状態となった．2 つの温度データより，供試体外縁部の温度差が，恒温槽昇温開始 10 分後で最大となり，この時間がより外乱温度の影響が最大となる時間と想定し，熱伝導率を求めるための加熱開始時間とした．加熱条件は，外乱のないケースと同じく各 4, 6, 8, 10, 20 W/m とした．

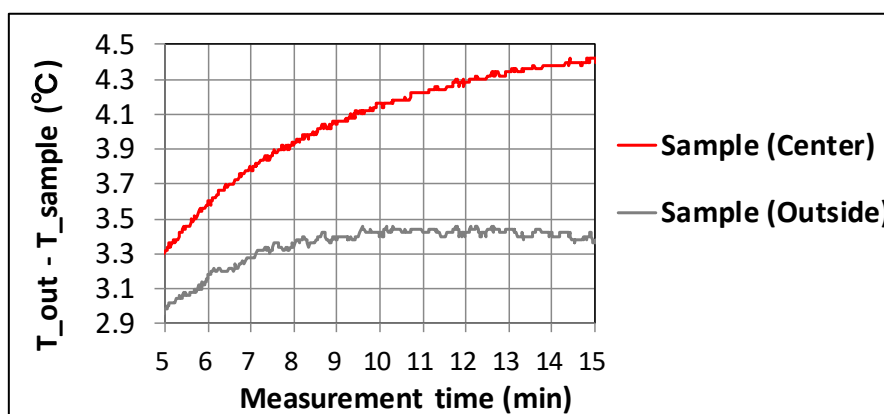


図 2-14 ベントナイト内部と外部の温度差

試験終了後に計測した温度データを基に，各加熱条件における温度上昇率を求め，下記の式 (2.1)により熱伝導率を計算した． λ は熱伝導率 (W/mK)， Q は与えた熱量 (W/m)， θ は各時間における温度 (K)， t はその時間 (sec) とする．

$$\lambda = \frac{Q}{4\pi} \left(\frac{\ln \frac{t_2}{t_1}}{\theta_2 - \theta_1} \right) \quad (2.1)$$

図 2-15 に，各加熱条件における外乱による熱伝導率への影響を整理した．ここでは周辺温度変化がない場合の熱伝導率と外乱時の熱伝導率の差を，その影響として評価した．図 2-15 より，10 W/m の場合が温度外乱の影響誤差は最も小さかった．最も高温になる 20 W/m の場合，前述の論文⁴⁾による原因で最高温度が 50°C に近くなると，他の要エネルギー変換の影響を受ける可能性があるため，測定時の周辺温度変化が生じると，よりセンシティブになる傾向があると考えられる．熱伝導率算定に用いるデータの時間区間については，どのケースも 10 W/m で同じ誤差ではあるが，加熱開始後 3～7 分間が最も誤差が少ない．

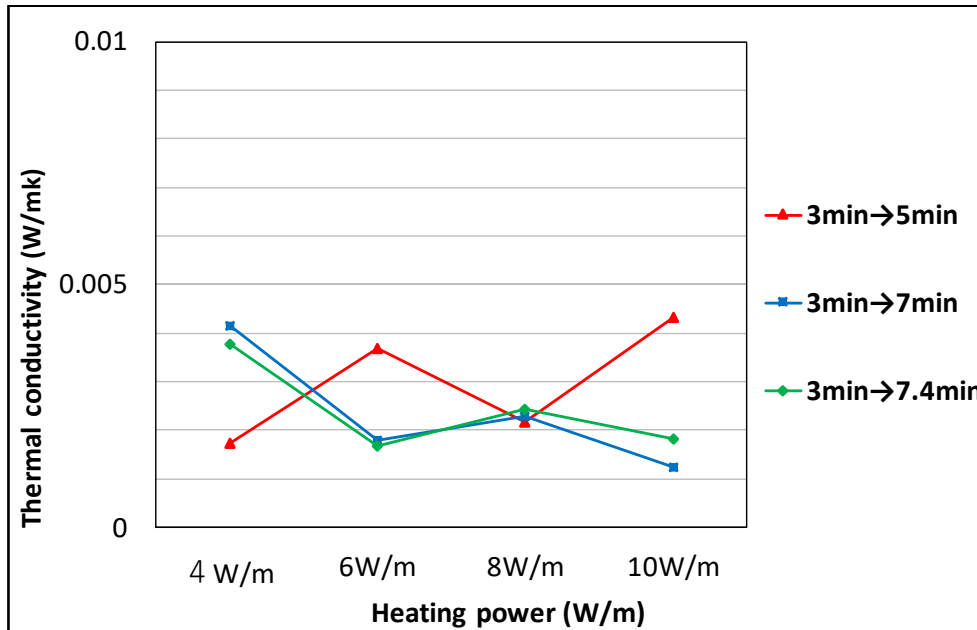


図 2-15 外乱影響を与えた場合の各加熱条件と熱伝導率変化
(外乱影響なしで行った試験結果との熱伝導率差)

2.5.2 狭隘部を模擬した土槽での計測結果

予備試験の結果、熱量は外乱が少ない 10 W/m とし、加熱時間に関しては加熱後の温度が 50°C 以下の範囲で、外部に加熱が達する 8 分以内かつ外乱が少ない加熱開始後 3~7 分間のデータを採用した。

まずは、既知の乾燥密度に充填したレファレンス供試体から得た結果より乾燥密度と熱伝導率の関係式を求めた。得られた温度上昇率データから計算式(1)により熱伝導率を求め、図 2-16 に示す乾燥密度-熱伝導率を作成した。図中より、ベントナイトを水平に充填した場合と垂直に充填した場合で若干の差異が見られた。レファレンス容器から得られた関係式は、計測対象内部のベントナイトは不均一で作製時のベントナイトの圧縮方向性が不確定であったため、レファレンス供試体から得られた換算式は平行・垂直型を平均化した値を利用することとした。求める計測対象の土槽は、レファレンス供試体同様に図 2-15 で設定した位置の温度上昇率から各熱伝導率を求め、レファレンス供試体で得られた乾燥密度-熱伝導率の関係より、各位置の乾燥密度を算出した。図 2-17 に、狭隘部模擬容器内の乾燥密度分布図を示す。

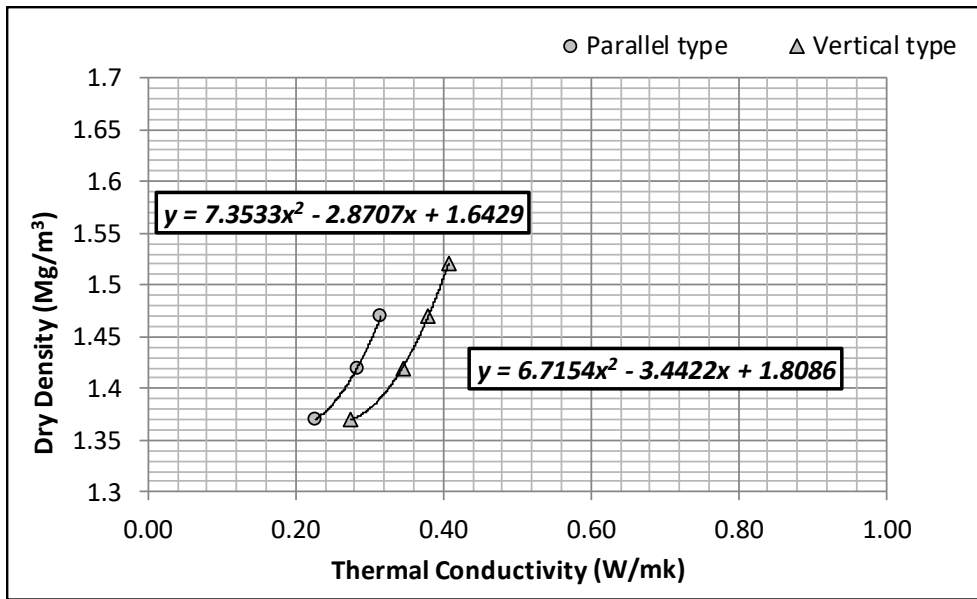


図 2-16 熱伝導率と乾燥密度の相関図（レファレンス容器内）

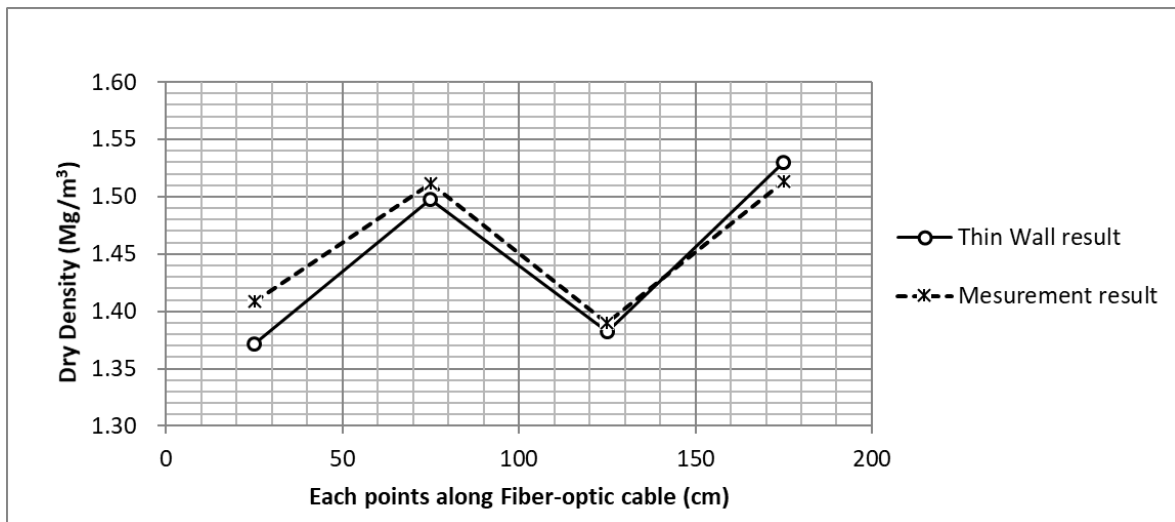


図 2-17 OFDR 方式による乾燥密度計測結果とシンウォール計測結果の比較

表 2-4 土槽内密度計測位置と各計測方法による密度計測結果

| Measuring Point cm | Dry density (Thin wall result) Mg/m ³ | Dry density (Measurement result) Mg/m ³ | Measurement difference Mg/m ³ |
|-----------------------|--|--|--|
| 25 | 1.37 | 1.41 | 0.04 |
| 75 | 1.50 | 1.51 | 0.01 |
| 125 | 1.38 | 1.39 | 0.01 |
| 175 | 1.53 | 1.51 | 0.02 |

図 2-17 には、試験終了後に実施したシンウォールサンプラーの乾燥密度計測結果も同様に記載した。この 2 種類の結果比較 (表 2-4) により、若干の誤差 (最大で 0.04 Mg/m^3) は生じたが、光ファイバで求めた乾燥密度を求めることができた。

2.6 考察

狭隘部を模擬し人為的に不均質に充填したベントナイトの乾燥密度分布を、直径 4 mm の光ファイバケーブル 1 本のスペースで忠実に再現できることが確認できた。シンウォールサンプラーにより求めた乾燥密度との僅かな誤差 (最大で 0.04 Mg/m^3) は、光ファイバ近辺の平均値であるため、このような誤差が生じた原因として考えられる。予備試験の結果でも確認できたが、計測対象の熱伝導率の違いを利用していることから、周辺環境の影響が関係する。 5°C 異なることで、発熱させる状態により図 2-15 の情報から熱伝導率 $1\sim 4 \times 10^{-3} \text{ W/mK}$ の違いがあり、密度に換算すると、予備試験で使用した低密度側 (0.33 Mg/m^3 付近) では、密度誤差は約 $4 \times 10^{-3} \text{ Mg/m}^3$ である。この誤差は大きくはないが、図 2-16 から高密度になるとその誤差は大きくなる、よって正確な密度を求めるためには、同じ環境と時刻に計測するレファレンス供試体を用いることが必要である。また充填方法によっても、同じ乾燥密度で熱伝導率が約 0.04 W/mK 異なるため、求めるベントナイト材料の充填方法を理解して、使用するレファレンスの充填方法を検討する必要がある。

また、本研究で実施した技術を狭隘部のベントナイト密度計測に利用する際は、土槽内で実施した試験と同じく、充填されたベントナイトの中心に計測用ケーブルを設置する必要がある (図 2-18)。そのためには、ワイヤー入りケーブルを用いて張力を与え、ベントナイト内に設置することが必要である。

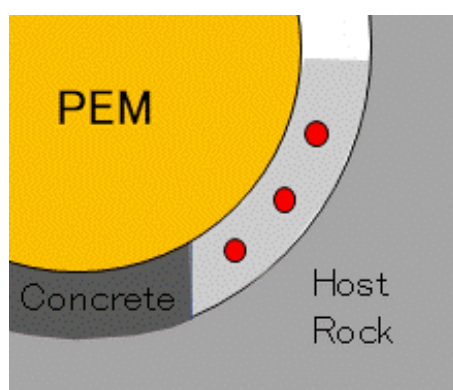


図 2-18 理想的な計測用ケーブル配線位置図
(PEM 本体と岩盤の狭隘部を想定)

2.7 結言

密度測定試験により、オーバーパック材料の腐食メカニズムを予測するパラメータとして必要なベントナイト密度を複数点計測することを証明できた。またこの手法では、10cm 幅の狭隘部を想定した計測が可能となった。ベントナイト充填後は、この手法により得た多くのオーバーパック周辺のベントナイト密度情報から、次章から説明するベントナイト含水比等のオーバーパック周辺環境変化や高温オーバーパック熱影響、そしてオーバーパック周辺情報から得られる炭素鋼腐食の影響を評価し、複数箇所のオーバーパック腐食メカニズムを予測することが可能である。

また、密度計測技術として実施したアクティブヒーティング利用による OFDR 計測では、試験条件を決めるための予備試験および狭隘部を模擬した供試体を用いた加熱試験により、次の結論が得られた。

- (1) 予備試験により、適切な加熱量条件と熱特性や密度算定に用いる温度データの区間を同定することが重要
- (2) ベントナイト内に直径 4 mm の 1 本の光ファイバケーブルを設置することにより、充填後のベントナイトの充填状態を複数箇所で知ることが可能
- (3) 特に狭隘部においては、計測可能な有効体積が小さいため、センサ設置等による設置の困難さや、その本体やケーブルの存在に起因するベントナイトの流動の阻害による密度の低下が懸念されるが、この手法であればセンサによる擾乱を最小限に抑えることが可能
- (4) ベントナイトを既知の乾燥密度に充填したレファレンス供試体を複数設置し、狭隘部を模した試験体と同時にアクティブヒーティングによる OFDR 計を実施することにより、ベントナイト充填状況の定性的な不均質状況だけでなく、正確な乾燥密度の分布を求めることが可能

ただし、この手法はベントナイト材料の持つ特性（粒度分布偏りや含水比）によって温度上昇率が変化すること、計測する場所の周辺温度条件によっても温度計測結果が変化することから、各条件の決定後に、適切な試験条件を事前に確認する必要がある。以上にして処分坑道に充填されたベントナイト密度情報を、炭素鋼腐食のパラメータとして利用し、より正確な炭素鋼腐食メカニズムの予測をすることが可能となる。

参考文献

- 1) 日本原子力開発機構：幌延深地層研究計画における人工バリア性能確認試験, JAEA-research, 2016-002, (2016), <<https://jopss.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Research-2016-002.pdf>>, (参照：2020年11月1日).
- 2) 原子力発電環境整備機構：原子力発電環境整備機構:地層処分事業の安全確保（2010年度版）－確かな技術による安全な地層処分の実現のために－, NUMO-TR-11-01, (2010).
- 3) 森拓雄, 丹生屋純夫, 小林正人, 西村政展, 中山雅：ベントナイトペレットによる PEM 隙間充填技術の実規模実証試験, 2019年度土木学会全国大会第74回年次学術講演会, (2019).
- 4) Smits, K.M., Sakaki, T., Howington, S.C., Peters, J.F. and Illangasekare, T.H.: Temperature dependence of thermal properties of sands across a wide Rrange of temperatures (30-70° C), Vadose zone Journal, Vol.12, No.1, (2012).
- 5) 浜田登喜夫：白金抵抗温度計を用いた精密温度計測, 精密工学会誌, Vol.76, No.8, pp.885-891, (2010).
- 6) 富士テクニカルリサーチ：FBI-Gauge, <<https://ftr.co.jp/wp/wp-content/uploads/2019/08/FBI-Gauge.pdf>>, (参照：2020年11月1日).
- 7) Berrak, F., Niunoya, S., Sakaki, T., Tobias, V. and Uyama, M.: Heated fiber-optic cables for distributed dry density measurements of granulated bentonite mixtures, Feasibility experiments, Geomechanics for Energy and environment, 17, pp.57-65, (2019).

3. オーバーパック周辺環境変化とその腐食特性

3.1 緒言

緩衝材としての機能が要求されているベントナイトは、その機能を満たすために、低透水性、膨潤性や核種吸着性を満たす配合や密度等で、処分坑道に定置充填する必要がある。代表的な緩衝材の仕様は、第2次とりまとめ¹⁾にて透水係数 10^{-11} m/s と示されており、その条件で検討された配合と乾燥密度は、ベントナイト 70%、砂 30%質量比で乾燥密度 1.60 Mg/m^3 となる。この表記では、乾燥密度と配合率の双方に依存しているため、有効粘土密度で表現されることが多い。つまりベントナイト部分が、透水性や膨潤性を支配しているからである。なお上記の配合と乾燥密度で有効粘土密度を求めると 1.37 Mg/m^3 になる。この要求された密度で、ベントナイトが坑道内に充填されたかを判断する手法、また正確に密度計測する手法に関しては第2章で述べた。次に、腐食に影響するベントナイト内の水分について考える。ベントナイトは鉱山から採掘され、元々の含水比のバラつきはあるが 10%以下である。しかしながら施工性を考慮すると、要求されている有効粘土密度をトンネル坑道内に設置するには、一定量の含水比が必要であり、1.1 で示したように、事前に最適含水比になるよう加水する必要がある。また、この充填されたベントナイトは定置後、坑道内の湧水により含水比が上昇する。一方、炭素鋼が腐食する原因としては酸素と水分が影響し、酸素に関しては 1.3.3 で記述した通りベントナイト密度や含水比から得られ、水分に関しては含水比から求められる。つまりベントナイト密度以外の部分は水や空気であり、乾燥密度や含水比が低いと酸素量が多くなる。炭素鋼腐食速度を求めるには、様々なベントナイトの充填状況や定置後の状況によって変化するため、その情報を知ることは重要である。

ベントナイトを充填する方法は、数多く研究実施されており^{2)~4)}、透水係数等のバリア機能を達成するために、充填後の密度を高く設定している。この充填されるベントナイトは形状から分類をすると粉体、固体の2種類に分かれており、粉体においては圧縮させたブロック状にする以外は、粉体だけで目標とする密度に達成させることは困難である。そのため、充填材料は複数の粒径材料で構成させている場合が多く⁵⁾、理論曲線である Fuller 曲線を持った状態で充填される。しかし実際は、充填方法によって事前に粒度調整した材料が、充填後に粒度分布の偏りを生じてしまう場合がある。スイス・モンテリ試験場ではトンネル坑内で FE 試験 (Full-Scale Emplacement experiment)³⁾ を実施しており、実規模レベルのベントナイト充填試験と充填後に人工バリア材料のモニタリング計測を行っている。この試験では、オーバーパック容器の横置き方式を採用しており、そのオーバーパック周辺にベントナイト材料を5連のスクリーフィーダを用いて充填している。使用されているベントナイト材料は米国ワイオミング州の MX-80 材料 (Na 型) で、粉粒体からなる固形物であるペレット材料である。この坑道内試験前に、モックアップ試験を実施し模擬坑道内にベントナイト材料を充填したが、図 3-1 で示

すように粒度分布の偏りが確認された⁴⁾。安息角に沿ってベントナイトは充填されるが、充填表面において粒径サイズが大きいベントナイトが転がり、縞模様のように粒度分布の偏りが発生する。このような現象は、我々が実施したスクリーフィーダによるベントナイト充填試験でも確認された（図 3-2）。

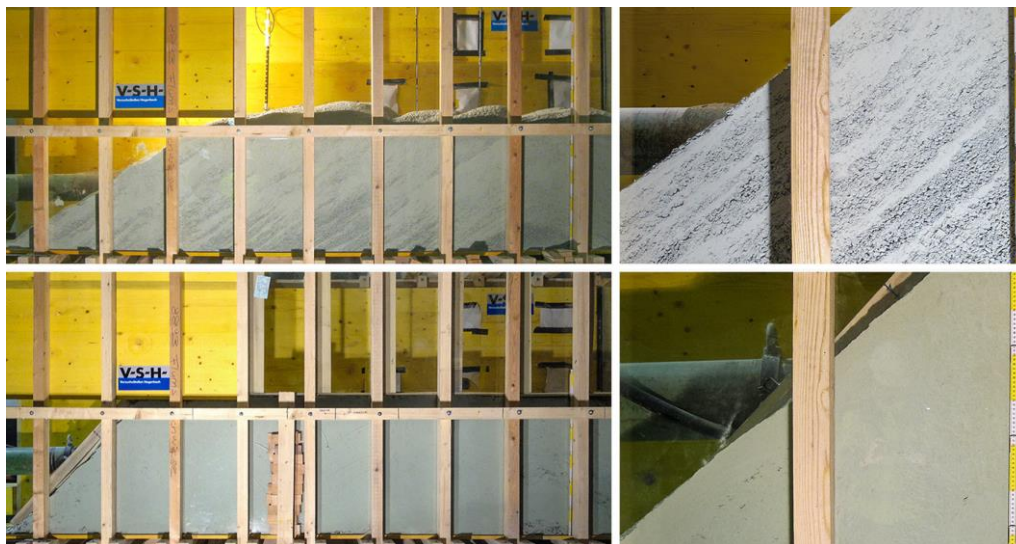


図 3-1 スクリューフィーダによるモックアップ充填試験写真結果
(At a workshop in Grono, Switzerland⁴⁾)

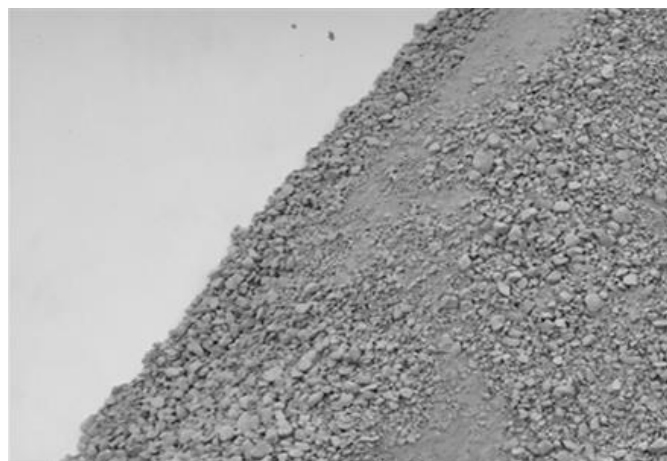


図 3-2 スクリューフィーダによるベントナイト充填状況写真

このように充填する際に、充填方法によっては粒度分布の偏りが発生し、中心側に存在する炭素鋼材料であるオーバーパックとベントナイトの接触状態が変化して、その結果炭素鋼材料の腐食挙動に影響を与えることが予測される。また対象となるベントナイトは含水されており、1.3.2 で述べたように炭素鋼表面と水膜を持った粒子として考えることができる。オーバーパ

ック周辺の充填後状態によって、炭素鋼表面と接触するベントナイト粒子の大きさが変化し、同様に水膜の表面張力などの要因から水膜厚さも変化する。この現象により炭素鋼の腐食速度が、1.3.2 (1) で述べたように水膜厚さの違いにより変化することになる。本実験では4種類の粒径サイズに分けたベントナイトを用意し、粒径サイズの違いによる炭素鋼の腐食挙動の変化をモデル化し、電気化学手法を用いて評価した。

3.2 電気化学手法による炭素鋼腐食評価予備試験

電気化学手法による測定に関しては、炭素鋼腐食メカニズムを評価する手法として分極測定試験と EIS 試験があり、この理論に関することは 1.3.1 で述べた。ここでは、本試験を実施する前に、ベントナイトと炭素鋼材料が接した状態で分極測定試験や EIS 試験が成立するかを確認するために、予備試験を実施した。

3.2.1 分極測定試験

電気化学手法を用いた分極測定試験が、ベントナイトと接触させた炭素鋼材料に対して成立すること、また測定設定値の取得のために予備試験を実施した。図 3-3 に示すアクリル容器の中に円柱状の直径 60 mm 圧縮ベントナイト（クニゲル V1）を設置し、円柱の片側に炭素鋼（SS400）を接触させた状態の供試体を使用した。なお、地層処分後の地層内密閉状態を想定するため、アクリル製の板で蓋をする。作用電極（WE）はこの炭素鋼とし、対極（CE）は白金電極（Pt）を用いてベントナイトの中心位置に接触させ、参照電極（RE）はベントナイト側面に飽和銀塩化銀電極（SSE）接触させられるようアクリルに貫通孔を設けベントナイト端部に設置した。用意したベントナイトの含水比は 17, 21%とし、炭素鋼は酸化被膜を残し試験を実施した。

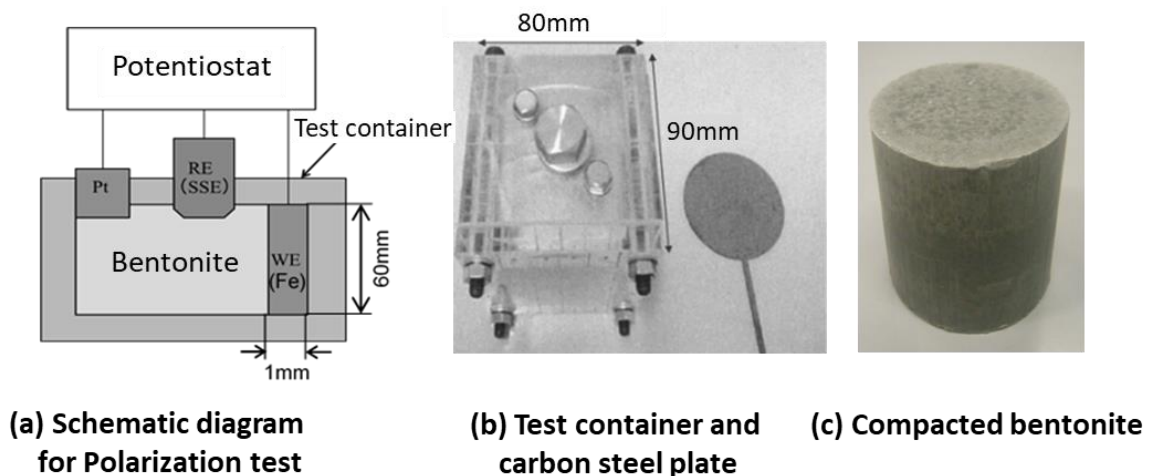


図 3-3 分極測定試験用供試体説明図

表 3-1, 図 3-4 に分極測定によって得られた腐食電位を示す. 含水比による腐食電位の差が極めて少ないことが判断できるが, 含水比が上昇するに従い腐食電位が上昇していることが確認できた. 得られた腐食電位は-0.60 から-0.65 VvsSSE であり, 對馬ら⁶⁾の試験結果である酸化被膜ありと無しの結果の中間となった. なお各含水比で実施した分極測定試験結果は, 添付資料 1 で示す.

表 3-1 各含水比における鋼板の腐食電位

| Water content | Corrosion potential |
|---------------|---------------------|
| % | VvsSSE |
| 17 | -0.60 |
| 21 | -0.63 |
| 100 | -0.65 |

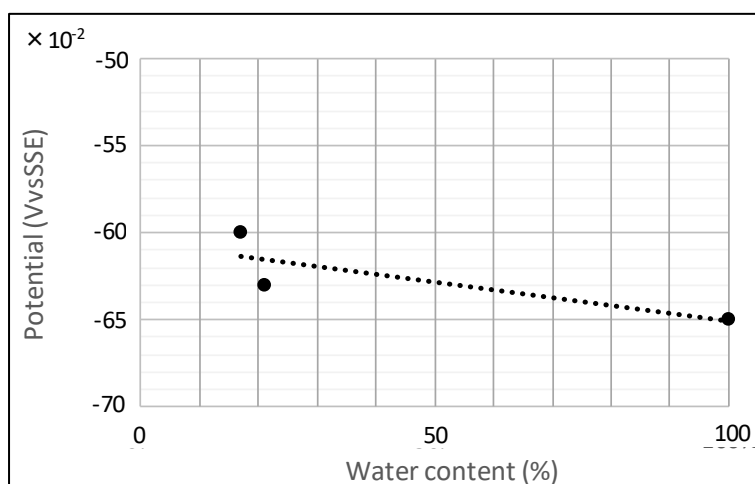


図 3-4 各含水比における腐食電位測定結果

3.2.2 EIS 試験

次にベントナイト環境中の炭素鋼について, 1.3.1 (2) で説明した EIS 測定試験が成立することの確認, また測定設定値を取得するために予備試験を実施した. 蒸留水にベントナイトを浸しその上澄み液に作用極となる炭素鋼の鋼線 (JIS G3502 SWRS82A) を浸漬した. 対極として白金電極を用い, 両極をポテンショスタットに接続しインピーダンスを測定した. 関数発生器により開始周波数 (高周波数側) 20 kHz, 終了周波数 (低周波数側) 20 mHz の周波数を与えて変化させ, 振幅を±10 mV として二電極間の EIS 測定を行った. 試験結果を図 3-5 に示す.

図 3-5 の EIS 測定の結果から、ベントナイト上澄み液中鋼線の電荷移動抵抗は $600 \Omega\text{cm}^2$ となった。次に Stern-Geary の式より、電荷移動抵抗を単位面積あたりに換算した分極抵抗と腐食電流密度の比である K 値を求めた。その結果、ベントナイト水中炭素鋼における K 値は 1.8 mV となった。従来研究で K 値はコンクリート中鉄筋が不働態になる状態では $K=52 \text{ mV}$ 、活性化状態で $K=26 \text{ mV}$ ^{7),8)} になることが報告されており、その結果と比較すると、本条件のベントナイト上澄み液中の炭素鋼は、コンクリート内に設置した炭素鋼より活性状態であることが分かった。このようにして、EIS 試験を実施することにより、その段階での炭素鋼の腐食状態を示すことができる。

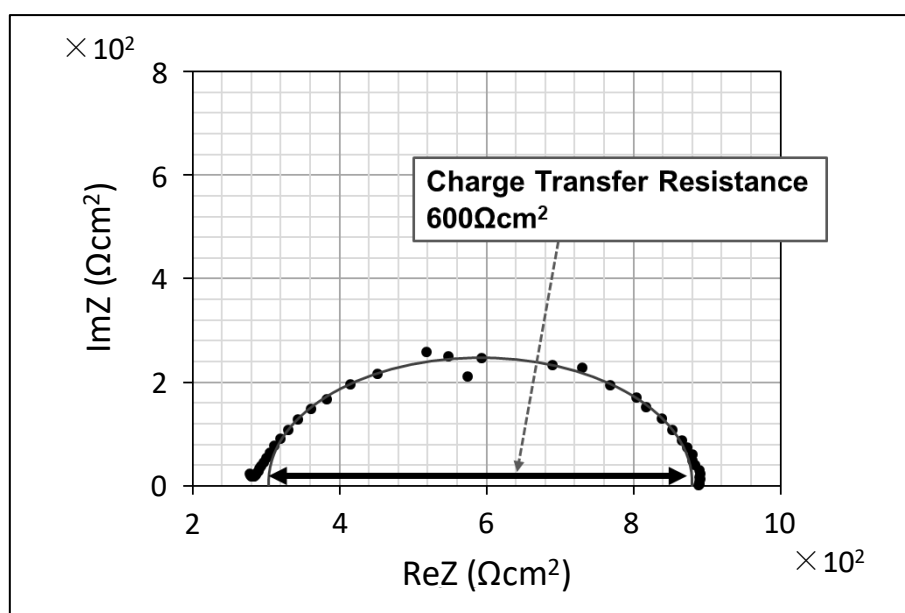


図 3-5 ベントナイト上澄み液中鋼線の EIS 測定試験結果

以上の試験結果より、ベントナイトと炭素鋼材料が接した状態で電気化学を用いた腐食評価として、分極特性試験と EIS 試験の 2 方式による試験が成立することが確認できた。

3.3 異なるベントナイト材料の含水比による腐食評価

人工バリア材料の候補材料であるベントナイト材料は膨潤性粘土であり、水と接触するとモンモリロナイトの結晶内に水分子を取り込み、体積を数倍から数十倍に増大させる膨潤性がある。また、膨潤して水の通り道となる隙間を充填するため、著しく低い透水係数を示す。そのベントナイトは、鉱山から採取され自然の状態では水分を含んでいるが、処分坑道に定置する際に、転圧工法やペレット方式等では、要求される密度を得るために加水し最適含水比にする場合が多い⁹⁾。つまり土やベントナイトには、よく締固まる含水比の値があり、その含水比付近で締固めたときに最も安定性を発揮する。そのため締固めの際に、最適な含水比範囲を規定し、

施工時に含水比がこの範囲から外れる場合は含水比調整を行う。また処分後においては、岩盤からの地下水の流入により、ベントナイト内の水分が時間と共に変化する。また、この水分は式(3.1)に示される通り炭素鋼腐食の1つの要因であり、この量によって腐食速度が変化する。この章では、各供試体のベントナイトに含まれる水分量を、水の質量を固体質量で除して物質に含まれる水分の割合を示す含水比を用いて、腐食傾向を解明する。実施する試験として、對馬ら⁶⁾で実施した成果等多くの文献が存在するため、分極測定試験を採用した。



3.3.1 試験方法

(1) 供試体の作製

異なる含水比の供試体を作製後に各供試体の分極測定を実施し、その分極曲線からターフェルプロットにより腐食電流密度と腐食電位を求めた。本実験では、直径1mm炭素鋼鋼線（JIS G 3502 SWRS 82 A）を使用し、組成を表3-2に示す。またベントナイトはクニミネ工業製クニゲルV1を使用し組成を表3-3に示す。ベントナイト乾燥密度1.60 Mg/m³においては含水比14, 17, 21, 25, 28%の供試体5種類と、乾燥密度を下げた1.37 Mg/m³で含水比を25, 28, 30, 33%とした供試体の4種類用意し、合計9種類の供試体による腐食試験を実施した。

各供試体は、中央に鋼線を設置し、鋼線周囲に粉体ベントナイトを直径30mm、高さ45mmで指定の乾燥密度になるように圧縮形成した。図3-6に完成した供試体を示す。なお供試体作製後、地層処分後の状況を想定して閉鎖型とするため、供試体全体をエポキシ樹脂で覆い外部との接触がない状態とした。また最大となる含水状況での鋼線腐食を把握するため、蒸留水にベントナイトを浸した後に発生する上澄み液を電解質として用いた分極測定試験も同時に実施した。なおこの研究では、溶液に鋼線を浸した状態を含水比100%とする。

表 3-2 炭素鋼（SWRS82A）の化学組成（mass %）

| C | Si | Mn | P | S | Cu |
|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------|-----------------|
| 0.80~0.85 | 0.12~0.32 | 0.30~0.60 | 0.025 or less | 0.025 or less | 0.20 or less |

表 3-3 ベントナイト（クニゲルV1）の化学組成（mass %）

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----|-----|-------------------|------------------|
| 69.4 | 15.6 | 2.0 | 0.1 | 2.2 | 2.1 | 2.0 | 0.3 |

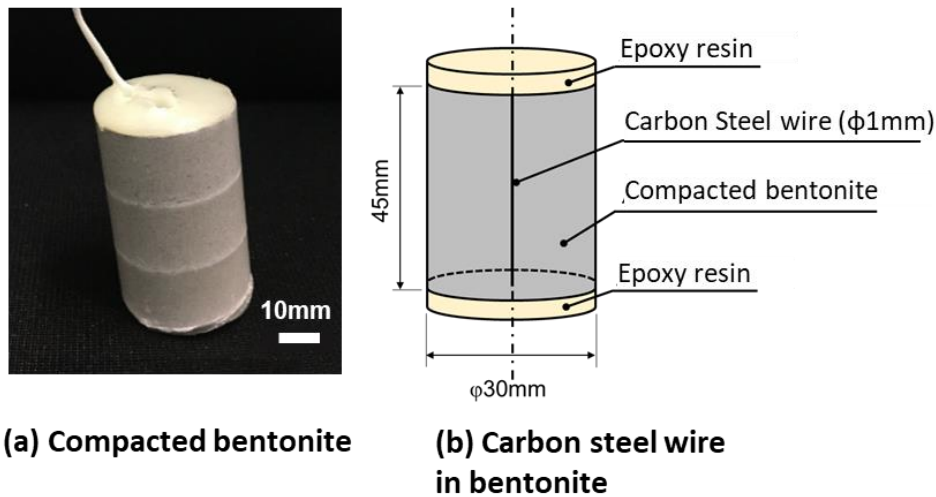


図 3-6 含水比試験用供試体写真と寸法図

(2) 分極測定試験

本実験ではポテンショスタットを用いた三電極法の分極測定より、ベントナイト中心に設置した鋼線の分極特性を測定した。作用電極 (WE) は供試体のベントナイト中鋼線である。対極 (CE) として白金電極を使用し、参照電極 (RE) として飽和銀塩化銀電極 (SSE) を使用した。図 3-7 に実験系模式図を示す。参照極と対極は飽和塩化カリウム水溶液 (濃度 34%) で満たしたビーカー内に設置し、ビーカーとサンプルは塩橋によって電氣的に接続した。最後に各電極をポテンショスタット (北斗電工製/HZ-7000) に接続し、電位のスキャン速度を 1 mV/s とし設定し自然電位より ± 250 mV の範囲で加圧した。

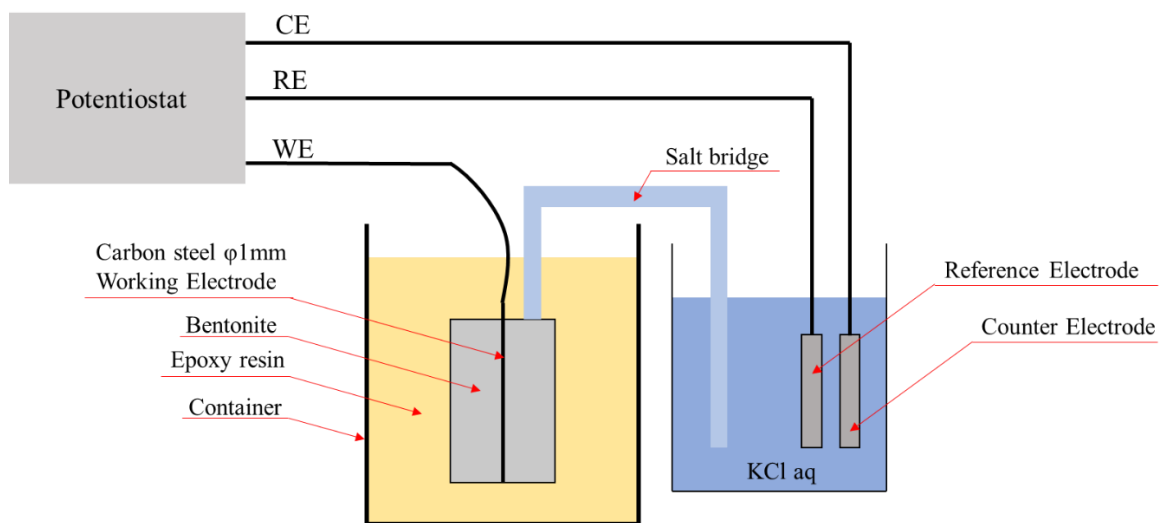


図 3-7 分極測定試験模式図

3.3.2 試験結果

図 3-8 に、含水比 25%、乾燥密度 1.60 Mg/m³ の供試体から得られた分極測定結果を示す。このグラフの分極曲線から、ターフェルプロットにより腐食電流密度と腐食電位を求めた。その他の条件における分極曲線については、添付資料 2 に示す。全ての含水比別の分極測定によって得られた腐食電位、腐食電流密度を表 3-4 に、得られた腐食電流密度と含水比の関係を図 3-9 でグラフ化した。また含水比 100% の分極特性結果は、腐食電位が -0.590 VvsSSE、腐食電流密度が 3.00×10^{-2} A/m² であった。この結果を同図に示した。この図から含水比 100% における腐食電流密度は、含水比 28% よりも減少していることから、腐食電流密度は含水比が増加するほど上昇するが、ピークを迎えるとそれ以降は減少する傾向となる。一方、乾燥密度 1.37 Mg/m³ の分極測定結果を表 3-5 と図 3-10 に示す。乾燥密度 1.60 Mg/m³ と同様、含水比 28% で腐食電流密度が最大となり、それ以上の含水比では減少していることから、腐食電流密度は含水比が増加するほど上昇するが、ピークを迎えるとそれ以降は減少する傾向となった。

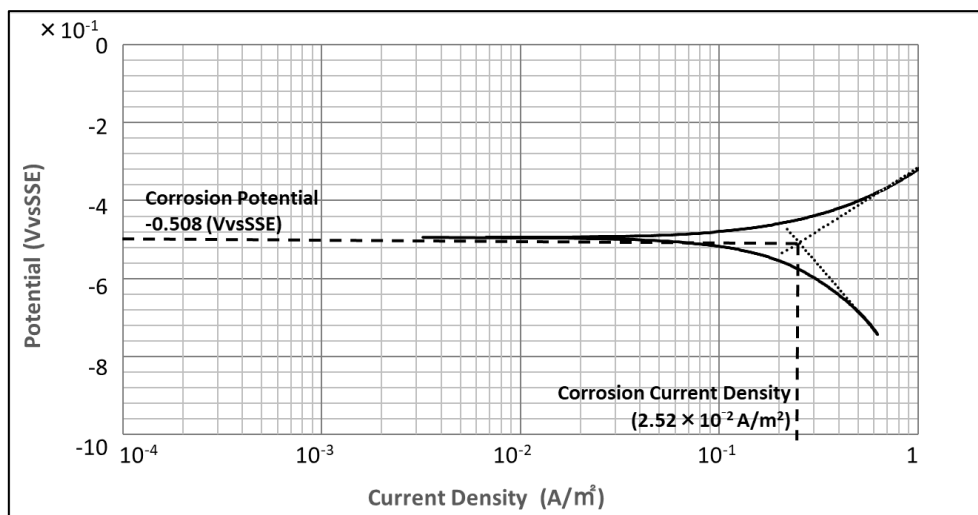


図 3-8 分極曲線結果（含水比 25%、乾燥密度 1.60 Mg/m³）

表 3-4 各含水比の分極測定結果（乾燥密度 1.60 Mg/m³）

| Water content | Corrosion current density | Corrosion potential |
|---------------|---------------------------|---------------------|
| % | A/m ² | VvsSSE |
| 14 | 4.00×10^{-2} | -0.310 |
| 17 | 8.10×10^{-2} | -0.397 |
| 21 | 2.20×10^{-2} | -0.424 |
| 25 | 2.52×10^{-1} | -0.508 |
| 28 | 4.34×10^{-1} | -0.504 |
| | 3.95×10^{-1} | -0.505 |
| | 3.64×10^{-1} | -0.494 |

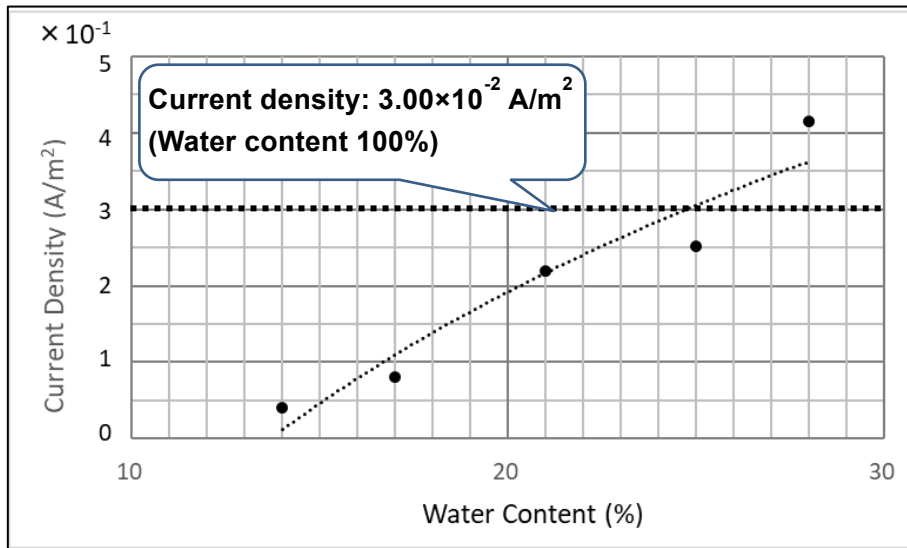


図 3-9 含水比と腐食電流密度の相関図（乾燥密度 1.60 Mg/m³）

表 3-5 各含水比の分極測定結果（乾燥密度 1.37 Mg/m³）

| Water content % | Current density A/m ² | Corrosion potential VvsSSE |
|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| 25 | 1.76×10 ⁻¹ | -0.397 |
| | 1.71×10 ⁻¹ | -0.357 |
| | 1.95×10 ⁻¹ | -0.367 |
| 28 | 5.13×10 ⁻¹ | -0.446 |
| | 2.97×10 ⁻¹ | -0.425 |
| | 3.16×10 ⁻¹ | -0.373 |
| 30 | 2.41×10 ⁻¹ | -0.350 |
| | 1.99×10 ⁻¹ | -0.351 |
| | 2.78×10 ⁻¹ | -0.377 |
| 33 | 1.87×10 ⁻¹ | -0.309 |
| | 2.93×10 ⁻¹ | -0.375 |
| | 2.78×10 ⁻¹ | -0.377 |

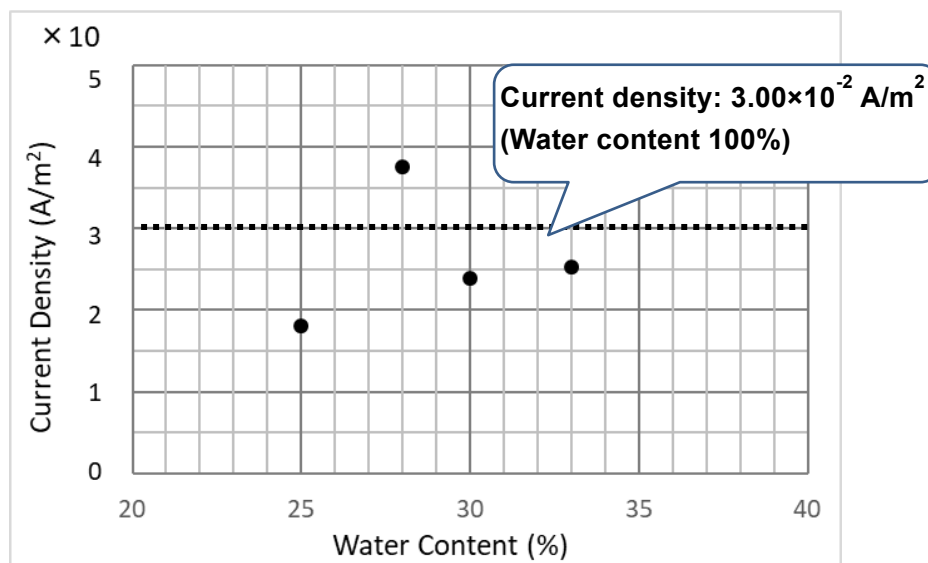


図 3-10 ベントナイト含水比別の腐食電流密度（乾燥密度 1.37 Mg/m³）

3.3.3 考察

(1) 含水比と鋼線境界の水膜厚さ

含水比の変化させたときの腐食電流密度の変化を、分極測定によって傾向を捉えることができた。この含水比の変化とともに、供試体内の鋼線とベントナイト界面に形成される水膜厚さも同時に変化する。ここでは、この水膜厚さと腐食電流密度の関係性について、Tomashov モデル¹⁰⁾を用いて考察する。1.3.2 で示したように、ベントナイト環境下の炭素鋼腐食は大気腐食であり、腐食は炭素鋼表面上の薄い電解質膜を介して進行する。この時の水膜の厚さは、Tomashov モデルに示されるように腐食速度に密接に関連し、水膜厚さが厚くなるに従い、乾き大気腐食、湿り大気腐食、濡れ大気腐食、浸漬腐食と分類される。各供試体内に形成される各含水比の水膜厚さは、1.3.2 で示した算出方法で求めた。含水比および乾燥密度の供試体における、水膜厚さ dw および飽和度 S_r を表 3-6 に示す。また、含水比別の腐食電流密度と算出した水膜厚さの相関を図 3-11 に示す。ファラデーの法則により腐食速度と腐食電流密度は比例の関係にあり、腐食電流密度が上昇すると腐食速度が上昇する。水膜厚さが 3~6 μm の範囲においては、水膜厚さの増加に伴い腐食速度は増加し、この傾向は図 3-12 の Tomashov モデルにおける領域 II に相当する結果となった^{10),11)}。この水膜厚さに関する最近の報告としては、西方らの研究^{12),13)}で実施した大気腐食環境下の EIS 試験では、水膜厚さ数 10 μm の場合で最大の腐食速度になると報告されている。図 3-11 に示す実験結果は、ベントナイト環境下で行っているため大気腐食と比べて酸素の供給が遅れる。その結果、腐食速度が最大を示す水膜厚さは、Tomashov の報告 (1 μm) よりも厚くなる。また実施した試験は、地層処分を想定した閉鎖型の試験であることから、酸素の供給量が制限され最近の研究成果である数 10 μm まで増加しない結果となった。これらは、本研究で実施した試験条件から判断できることである。

表 3-6 各含水比における水膜厚さおよび飽和度の関係

| Water content % | Dry density Mg/m ³ | Water film μm | Saturation % |
|--------------------|----------------------------------|------------------|-----------------|
| 14 | 1.60 | 3.43 | 58.2 |
| 17 | 1.60 | 4.09 | 70.7 |
| 21 | 1.60 | 4.92 | 87.4 |
| 25 | 1.60 | 5.72 | 104.0 |
| | 1.37 | 5.72 | 72.4 |
| 28 | 1.60 | 6.30 | 116.5 |
| | 1.37 | 6.30 | 81.1 |
| 30 | 1.37 | 6.68 | 86.9 |
| 33 | 1.37 | 7.23 | 95.6 |

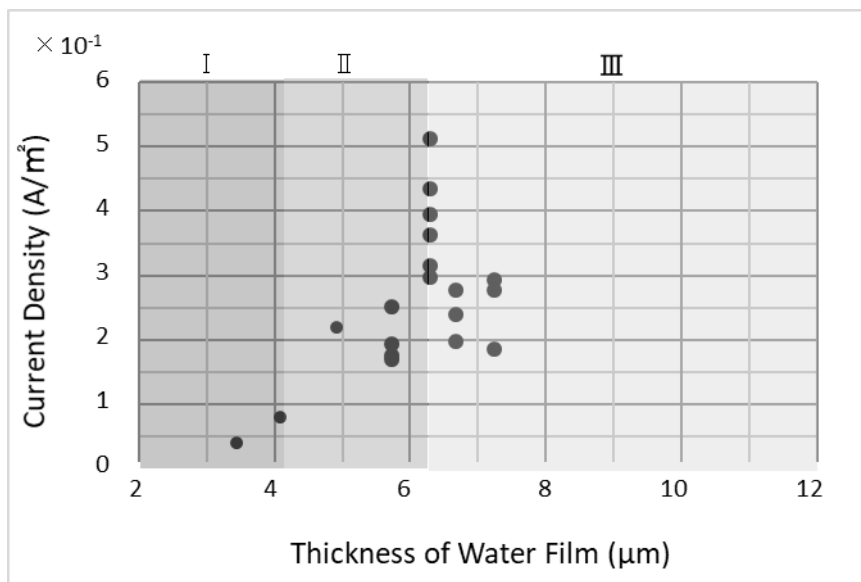


図 3-11 水膜厚さと腐食電流密度計測結果の相関図

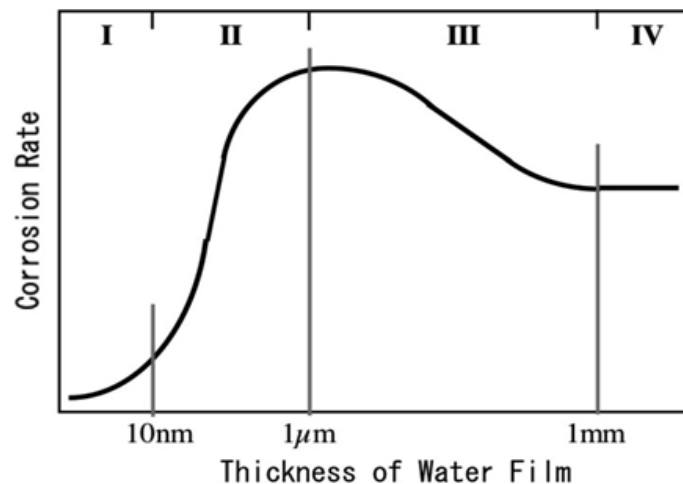


図 3-12 水膜厚さと腐食電流密度の相関図（再掲）
 (Tomashov model の模式図¹⁰⁾)

(2) 含水比別の腐食電位と算出した水膜厚さの相関性

本実験で得られた含水比別の腐食電位と算出した水膜厚さの相関を図 3-13 に示す。供試体によって含水比および乾燥密度が異なるため、供試体内の飽和度は異なる。図 3-13 によれば、得られた腐食電位は水膜厚さに影響しておらず、供試体が飽和度 100%未満の環境下において腐食電位は $-0.3 \sim -0.45 \text{ VvsSSE}$ の間で一定であった。また飽和度 100%以上の環境下では -0.5 VvsSSE 近辺で一定の腐食電位となり水膜厚さは $9 \mu\text{m}$ 付近となった。また、鋼線をベントナイトで覆った供試体を直接蒸留水に浸漬した試験では、測定された腐食電位が -0.590 VvsSSE であり低い腐食電位であること、この場合鋼線周辺の水分量はさらに高い状態であることを考えると、水分量が上昇するに従い腐食電位が徐々に増加することになる。これにより、腐食のしやすさの指標である腐食電位結果から、最大の腐食電位は、 -0.590 VvsSSE であり、鋼線周辺の水分の割合が上昇すると腐食しやすい状況になる。

次に、腐食電流密度測定結果と合わせて評価する。ベントナイト環境下にある鋼線は、含水比が多くなると腐食しやすい状態となるが、その水分により鋼線付近の水膜厚さが形成され厚さが増加する。この水膜厚さが腐食電流密度計測結果に関連し、最大なる腐食電流密度は、実施した試験の場合 $6 \mu\text{m}$ 程度までは腐食速度は増加するが、それ以上の厚さになると減少する。これは水膜厚さの影響で、カソード側の酸素供給が律速され、腐食電流密度つまり腐食速度が減少することになる。この現象は他の研究でも確認されており、水膜厚さが大きくなると溶存酸素の拡散によって律速され、その結果腐食速度が下がる領域が現れる現象となる^{14)~16)}。

以上より、水膜モデルを用いた評価手法により、含水比の違いによる腐食メカニズムを証明することができた。

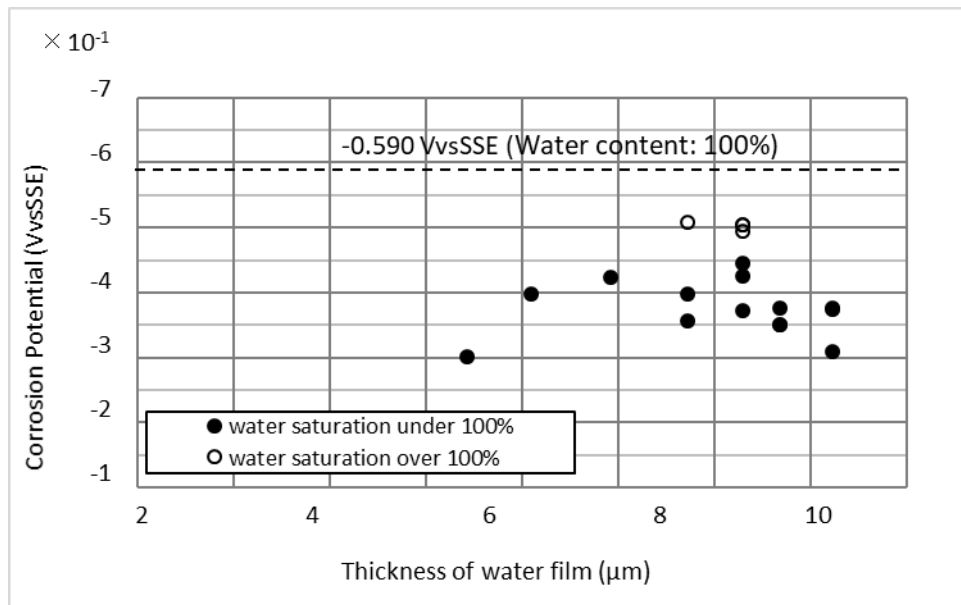


図 3-13 水膜厚さと腐食電位の相関図

3.3.4 結言

ベントナイト材料の乾燥密度を 2 種類で固定し、地層処分環境下において変化する含水比を変化させ炭素鋼腐食傾向を分極特性試験により求めた。その分極測定試験から得られた腐食電位の結果では、ベントナイトの含水比が高くなるほど腐食しやすい状態となる。一方、腐食電流密度結果では、水膜モデルを用いて水膜厚さと腐食電流密度の関係性を求めた結果、Tomashov モデルと傾向が一致し、ある水膜厚さにおいて腐食速度の指標となる腐食電流密度が最大となる。実施した圧縮ベントナイト環境下の鋼線では、腐食電流密度が最大となる水膜厚さは 6 μm であり、この最大値を超えるとカソード側の酸素供給が律速されることにより、腐食電流密度は減少する。このように、ベントナイト内に存在する水分を、水膜モデルに適用することにより、各段階で想定される腐食速度を見積もることができ、周辺環境が変化する場合に利用できる。また、地層処分後の含水比の変化に関しては、岩盤からの湧水の侵入以外にオーバーパックからの熱の影響によっても変化することが想定されるが、この影響に関する腐食メカニズムの変化に関しては、第 5 章で説明する。

本研究で実施した、ベントナイト環境下における炭素鋼の腐食試験により、腐食メカニズムを評価した結果、以下の成果を得ることができた。

- (1) 腐食電位を用いた腐食メカニズム評価においては、ベントナイト乾燥密度 1.37 Mg/m³ と 1.60 Mg/m³において、含水比が増大するほど腐食速度が速くなる傾向であったが、飽和度が 100%に近い含水比で最大値となり、それ以上に含水比が上昇すると減少傾向になる。
- (2) 腐食速度を評価する手法として水膜厚さを用い、含水比と乾燥密度の異なる供試体の腐食

速度を求めた。その結果、供試体の腐食速度は、ベントナイトの含水比の変化に伴う炭素鋼－ベントナイト界面に形成される水膜厚さの変化に伴って腐食速度が変化し、Tomashov のモデルの傾向に一致する。また地層処分を想定した閉鎖環境では、水膜厚さが 6 μm 程度で腐食速度が極大となる。

- (3) 腐食電位計測結果は、飽和度に影響することが確認された。飽和度 100%以下では-0.3 ～ -0.5 VvsSSE の間で一定となるが、飽和 100%になると-0.59 VvsSSE まで上昇し、鋼線周辺の水分上昇に比例して腐食電位も上昇する。

3.4 ベントナイト粒径が影響する炭素鋼腐食の影響評価

3.4.1 粒径に対する腐食モデル

ここでは、粒度調整された粉粒体からなるベントナイトが、オーバーパック周辺に充填されたあと、3.1 の図 3-1 や図 3-2 で示したように粒度分布の偏りが生じた場合を想定する。オーバーパック周辺でのベントナイト充填作業において、粒径サイズの大きいベントナイトは、重力差の関係でオーバーパックの表面や充填材表面で早く転がり、ベントナイト粒子が分級されやすい状況となる¹⁷⁾。その結果、粒径サイズの大きいベントナイトがオーバーパック下部等に集中して充填されることが予想される。この状況における腐食メカニズムの違いを評価するために、オーバーパック周辺に集積した均一粒径のベントナイトを想定し、式(3.3)のモデル式を設定した。このモデルとして示した半径 R のベントナイトは、図 3-14 のように炭素鋼の表面と接しており、このときの炭素鋼の腐食挙動は、電位 E で表され式(3.3)で与えられる。

$$E = \frac{2rn}{a} E_1 + \frac{a - 2rn}{a} E_2 \quad (3.3)$$

r : 水膜の半径, a : 鋼線の長さ, n : 水膜の個数, E_1 : ベントナイト近傍の水膜と接している箇所の電位, E_2 : ベントナイト近傍の水膜と接触していない箇所の電位

炭素鋼表面と接触しているベントナイト粒子の単体電位は、水膜厚さの直径 $2r$ の部分であり、全体電位 E_1 に対して $2r/a$ 倍となる。また、接触点全体の電位は、各電位が直列で接続されているため n 倍となり、 $(2rn/a)E_1$ で表せる。その他の炭素鋼表面と接していない部分に関しても、同様に考えることができ、その全体電位は E_2 と $(a-2rn)/a$ の積となる。そして各電位を合計した電圧 E は式(3.3)となる。なお式(3.3)で示す E_2 は、ベントナイト近傍の水膜と接触していない場所のため、電気抵抗が大きくなり流れる電流は無視できる。その結果、式(3.3)は以下の式(3.4)となる。つまり、この式から電位は水膜の個数 n に比例することとなる。

$$E = \left(\frac{2rn}{a}\right) E_1 \quad (3.4)$$

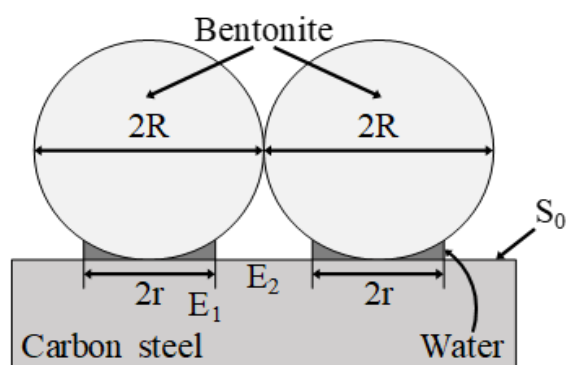


図 3-14 炭素鋼周辺の粒径ベントナイトによる水膜腐食モデル図

3.4.2 粒径別腐食モデル実証試験

(1) 供試体作製

ベントナイトを粒径別にするため、粒径 10 mm 以下のクミネ工業製クニゲル GX を使用した。設定含水比に関しては、地層処分後に岩盤からの地下水により含水比が上昇した状態を想定し 21%とした。この含水比であれば表 3-6 で示したように、飽和度 100%以下となり水分が分離されない状態で、3.3 示した結果のように腐食速度が速い条件となる。

分級方法は、JIS Z 8801-1 に規定する金属製ふるいを用いて、礫の部類で中礫となる粒径 4.75 ~ 9.50 mm、同じく礫の部類で粗礫となる 2.00 ~ 4.75 mm、砂の分類で粗砂分類である 0.85 ~ 2.00 mm、同じく砂の分類での中砂以下である 0.00 ~ 0.85 mm、に分け、最終的に 4 種類の粒径サイズ別ベントナイトを作製した (図 3-15)¹⁸⁾。内径 30 mm の容器中心にオーバーパックを模擬した $\phi 1 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ の鋼線 (JIS SWRS82A) を配置し、その鋼線周辺に高さ 45 mm まで、粒状ベントナイトを充填した。充填効率向上のため、超音波振動発生装置 (アズワン/AS-38A 42kHz) で振動 (8 分間) を与え密充填させた。図 3-16 に試験前の作製した供試体を示す。

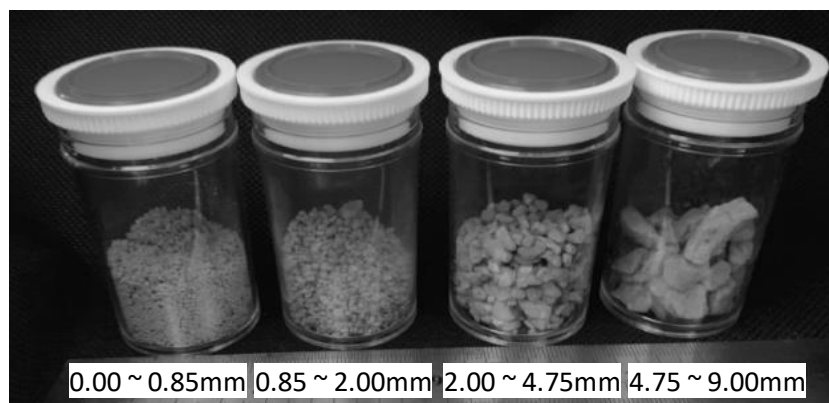


図 3-15 粒径別ベントナイト試料写真

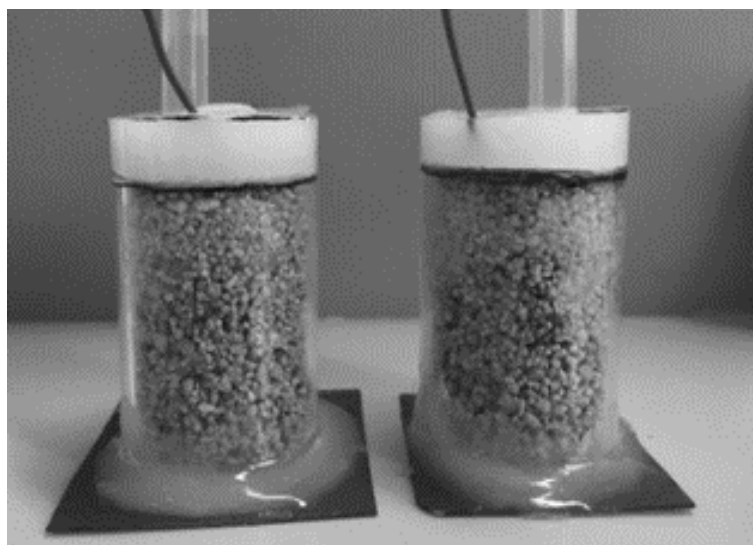


図 3-16 粒径別ベントナイト中における炭素鋼鋼線の各種試験用供試体写真
(分極測定用)

(2) 電気化学特性試験

炭素鋼腐食の状態を確認する手法として、電気化学的特性値を測定する方法がある。本研究ではその中で利用されている分極測定と EIS 測定の 2 種類を用いて、各粒径サイズ別のベントナイトにおける炭素鋼腐食速度の関係を調べた。

(i) 分極測定法による試験方法

実施した分極測定法は、3.3 で述べたベントナイト含水比の違いによる腐食試験と同じく、供試体中の鋼線を作用電極 (WE) とし、対極には白金電極 (CE)、参照電極 (RE) には飽和銀塩化銀電極 (SSE) を用い、ポテンシオスタット (北斗電工製/HZ-7000) に接続して計測した。分極測定の測定条件は、3.3 同様にスキャン速度を 1 mV/s 、測定範囲を自然電位より $\pm 250 \text{ mV}$ に設定し測定を行った。図 3-17 に分極測定試験模式図を示す。

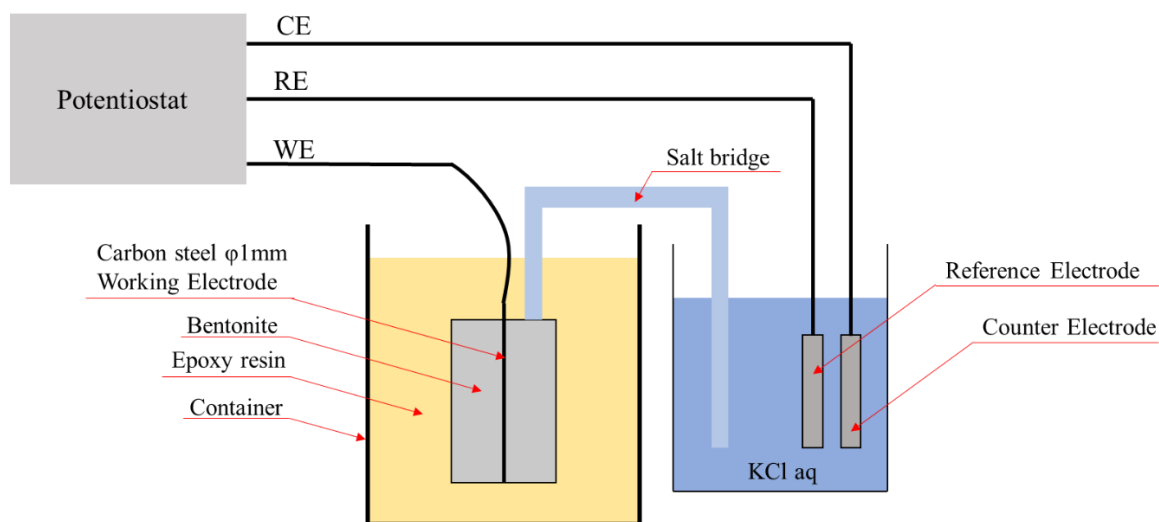


図 3-17 分極測定試験模式図 (再掲)

(ii) EIS 測定試験による試験方法

EIS 測定法は電気化学系の研究において、界面で起こる反応の性質を理解するために使用される有効な測定手法であり、電位または電流の正弦波を印加することで得られる測定系の線形応答解析測定である¹⁹⁾。その特徴を利用して、ベントナイトと炭素鋼の界面の腐食状態をコンデンサーと抵抗から成る電気回路の等価回路モデルとして考える。ポテンショスタットを用いて、微小な交流信号を印加してその応答信号から電気回路としてのインピーダンスを測定する。実験系を図 3-18 に示す。鋼線 (JIS G3502 SWRS82A) を各粒径のベントナイト内に 2 本設置し、ポテンショスタットへ接続した。なおポテンショスタットには北斗電工製/HZ-7000 を用いた。3.3 で示した含水比の試験と同様に関数発生器により開始周波数 20 kHz (高周波数側)、終了周波数 1 mHz (低周波数側) の周波数を与えて変化させた。変調電位は通常は、10 mV 程度以下として電極反応を線形近似することで測定を行う。理由としては、一般の電極反応において、電位と電流の関係は本質的には非線形であるが、入力信号が微小な場合は線形として考えられるからである^{20),21)}。しかしながら、鋼線との境界接点が限られる試験の場合は、インピーダンスの絶対値が数 100 kΩ に近い高インピーダンスになると予想され、電流が僅かしか流れなくインピーダンスの測定誤差が大きくなることから²²⁾、変調電位 50 mV とした。

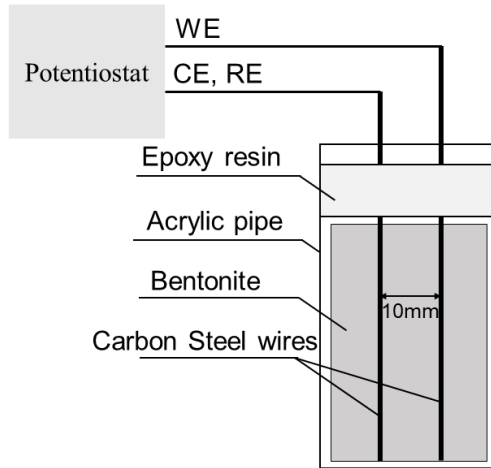


図 3-18 EIS 測定試験模式図

3.4.3 試験結果

(1) 分極測定結果

本実験により得られたベントナイト粒径の逆数と腐食電位との相関を図 3-19 に示す。ベントナイト粒径に関しては、各粒径幅の平均とした。ベントナイト粒径が大きくなるのに伴って、腐食電位が低下していることが分かる。各供試体における分極測定結果は、添付資料 3 に示す。

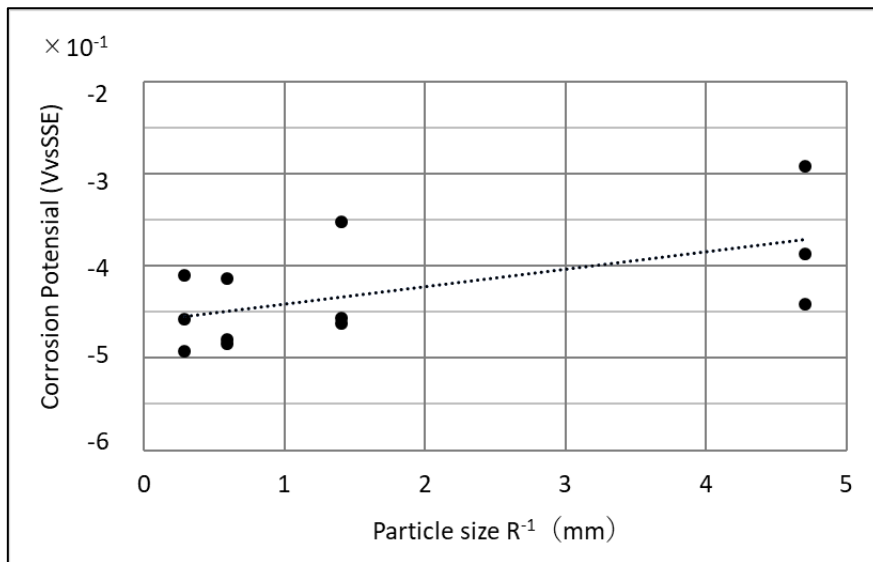


図 3-19 ベントナイト粒径サイズの違いにおける腐食電位相関図
(分極測定試験結果より)

(2) EIS 測定結果

ベントナイト粒径サイズの違いによる EIS 測定結果から、複素平面上に標記したナイキストプロットを図 3-20 に示す。図 3-21 に示した界面反応の等価回路をモデル化し、このモデルの

界面反応のインピーダンス Z は式(3.5)となる。

$$Z = R_{sol} + R_{ct}/(1 + j2\pi R_{ct}C_{dl}) \quad (3.5)$$

ここでは、電荷移動抵抗 R_{ct} 、ベントナイト側の溶液抵抗を R_{sol} 、電気二重層容量である。この等価回路よりインピーダンスを実数部 $\text{Re}|Z|$ と虚数部 $\text{Im}|Z|$ に分け、高周波数極限 ($\omega \rightarrow \infty$) では、ベントナイト内を流れる抵抗 R_{sol} が得られる。また低周波数極限 ($\omega \rightarrow 0$) では $R_{sol} + R_{ct}$ が得られ、その結果から電極付近の電荷移動抵抗 R_{ct} を求めた。

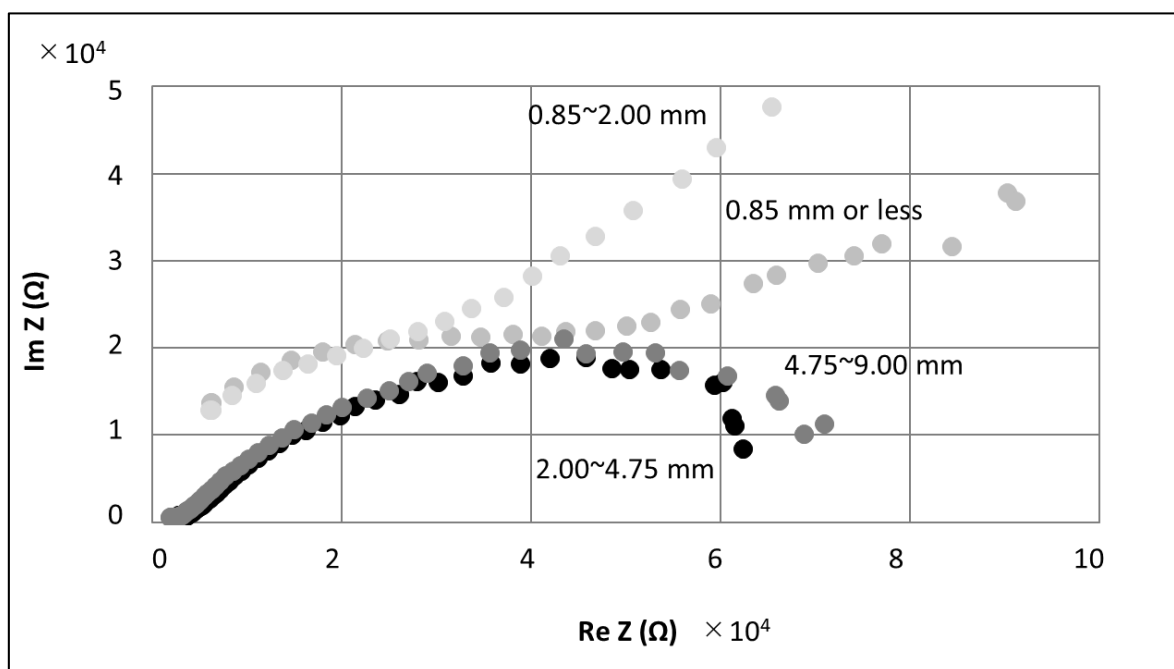
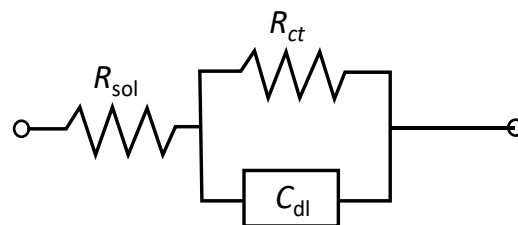


図 3-20 ベントナイト粒径サイズの違いによる EIS 測定試験結果



R_{sol} : Solution resistance
 R_{ct} : Charge Transfer Resistance
 C_{dl} : Double Layer Capacitance

図 3-21 等価回路モデル図

表 3-7 ベントナイト粒径サイズ別の電荷移動抵抗値 (EIS 試験結果より)

| Particle size | Charge transfer resistance (R_{ct}) |
|---------------|---|
| mm | k Ω |
| 0~0.85 | 63 |
| 0.85~2.00 | 45 |
| 2.00~4.75 | 62 |
| 4.75~9.00 | 71 |

設定した粒径に対する腐食モデルの整合性検討を行うために、ベントナイト粒径サイズ別の電荷移動抵抗値と分極測定時得られた腐食電流密度 (A/m^2) からオームの法則を利用して、理論値の電位 ΔE を求める。ここで理論値の電位 ΔE は、式 (3.6) で表すことができる。

$$\Delta E = I\rho \quad (3.6)$$

ここで、 I は各ベントナイト粒径の分極測定により得られた腐食電流密度、 ρ は電極の表面積 S と電荷移動抵抗 R_{ct} の積であり、式(3.7)で表される。

$$\Delta E = ISR_{ct} \quad (3.7)$$

図 3-22 に各材の粒径サイズにおける試験時の降下電圧を示す。分極測定の結果の図 3-19 と同様の傾向で、粒径が大きいくほど腐食電位が低くなり腐食しやすい状況となった。

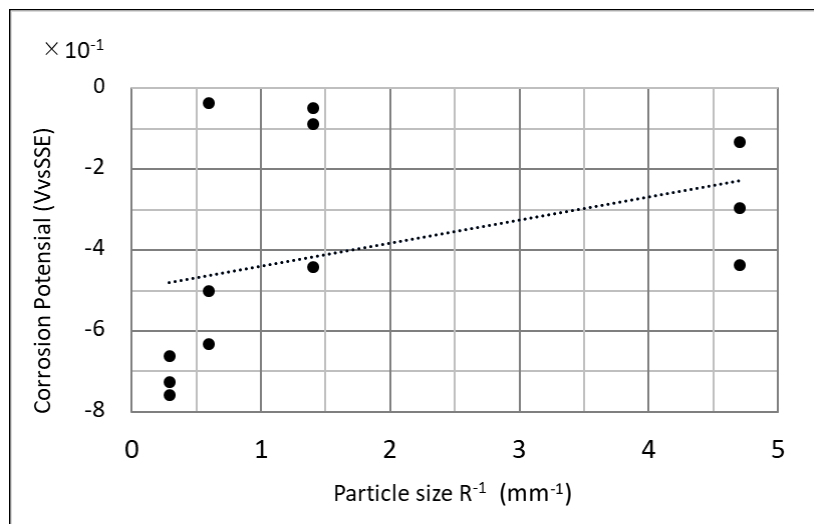


図 3-22 ベントナイト粒径サイズの違いにおける腐食電位相関図 (EIS 測定試験結果より)

(3) 腐食量測定結果

試験後の炭素鋼の腐食状況を確認するため、各供試体から鋼線を取り出し鋼線表面を確認した。図 3-23 に各粒径サイズにおける表面の腐食状況写真，図 3-24 に各粒径サイズにおける各腐食面積の関係を示す。細かいベントナイト粒子と接していた鋼線ほど，腐食されている面積が増加していることが確認でき，その傾向は図 3-24 に示す通り比例関係であった。

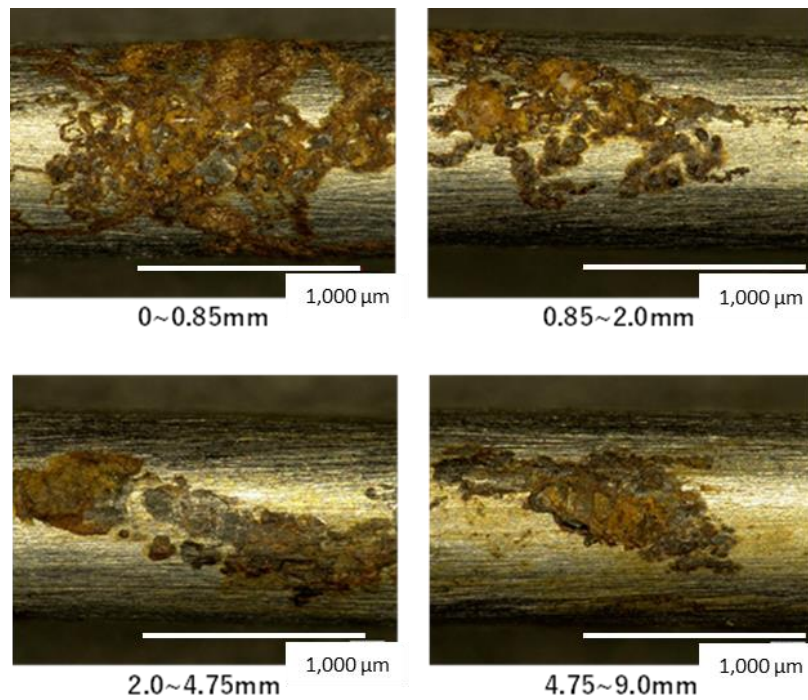


図 3-23 ベントナイト粒径サイズの違いにおける鋼線表面の腐食観察結果

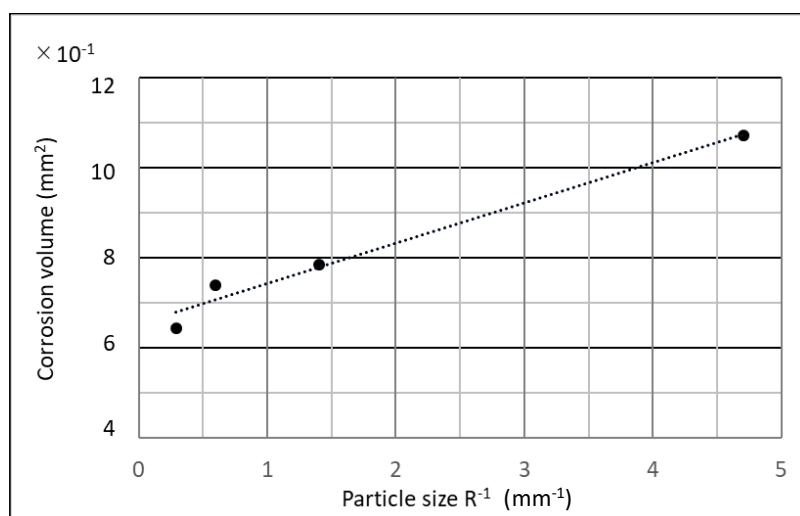


図 3-24 ベントナイト粒径サイズの違いにおける鋼線表面腐食量相関図

3.4.4 考察

2種類の電気化学計測手法により、腐食電位を求めベントナイトと接触する点の炭素鋼腐食状況を推測することが出来た。その分極測定試験結果では、ベントナイト粒径の違いにより、腐食の傾向が異なることが確認でき、各接触点における腐食のしやすさは図 3-22 で示したように、平均約 0.3 V の腐食電位差で、粒径が大きいベントナイトが腐食しやすい状況であった。

次にこの現象をモデル式(3.4)から評価する。式(3.4)の分母である a は鋼線の長さであり、充填は振動装置を使用し最大としているため、ベントナイトの直径の個数分と一致し $2Rn$ とすることができる。そのため、式(3.8)となり、粒径が大きい程腐食電位 E は低くなる。つまり、粒径寸法と反比例関係にあり、試験結果と一致する。

$$E = \left(\frac{r}{R}\right) E_1 \quad (3.8)$$

次に各ベントナイト粒径における腐食量を、分極測定試験で得られた腐食電流密度から算出する。腐食電流密度を求めるには、図 3-14 に示す鋼線と接触する面積と腐食電流を求める必要がある。接触点の面積は、個々の接触点を水膜半径より面積を求め、全体面積は鋼線全体と接書している点数の積で求められる。水膜の半径 r は式(3.4)より計算し、鋼線のみ腐食電位 E_1 は對馬らの研究結果⁹⁾であるベントナイト接触水中で実施した Fe_3O_4 被膜ありの場合の腐食電位 -750 mVvsSSE を用いた。 E は分極測定試験から得られた腐食電位の平均値、 a は鋼線の長さ、 n は鋼線が粒径ベントナイトと接触する最大点数として求めた。接触点数に関しては、試験前に高密度になるように設定していることから最大接触点数となる条件とした。各粒径別の水膜半径と接触点数、そして 2 つの結果から求めた面積を表 3-8 に示す。この結果と分極測定試験で得られた腐食電流により、腐食電流密度を求め図 3-25 にベントナイト粒子における腐食電流密度の結果を示す。ベントナイト粒径サイズと腐食電流密度の関係、図 3-24 で得られたベントナイト粒径サイズと鋼線の腐食面積の傾向が一致し、ベントナイト粒径サイズが小さいほど腐食量が多くなることが証明できた。以上より、接触点で腐食しやすいのはベントナイト粒径が大きい場合であったが、実際は鋼線と接触する部分はベントナイト粒径が小さい条件が多くなり、全体の腐食面積は大きくなる。そのため、図 3-25 に示す通り、ベントナイト粒径が小さい条件で腐食電流密度が大きくなることとなった。

また、最大と最小のベントナイト粒径サイズの平均における腐食電流の差は、図 3-25 よりファラデーの法則を利用し、各粒径別の腐食速度を求めた。図 3-26 にその結果を示す。粒径サイズが小さい場合で、平均 11 $\mu\text{m}/\text{year}$ となった。ベントナイト粒径が大きいサイズでの平均が約 1 $\mu\text{m}/\text{year}$ であるため、約 10 倍の違いとなる。このように実際の充填状況に応じ、ベントナイトとオーバーパックの接触状況を想定し詳細な腐食速度を求めると僅かであるが違い

が生じ、特に長期での腐食量を換算する場合にはその差が大きくなることから、粒径サイズによる影響を考慮する必要がある。

表 3-8 鋼線と接触する水膜厚さと鋼線全体接触面積の関係

| Particle size | Water Film | Contact surface area | Total Contact number |
|---------------|------------|----------------------|----------------------|
| | mm | mm ² | |
| 0~0.85mm | 0.03 | 1.03 | 384 |
| 0.85~2.00mm | 0.07 | 2.74 | 185 |
| 2.00~4.75mm | 0.26 | 11.05 | 54 |
| 4.75~9.00mm | 0.62 | 26.42 | 22 |

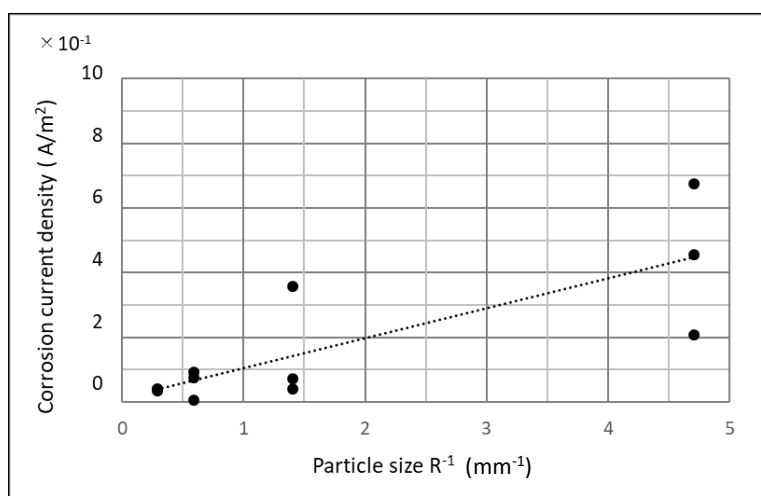


図 3-25 ベントナイト粒径サイズの違いにおける腐食電流密度の相関図

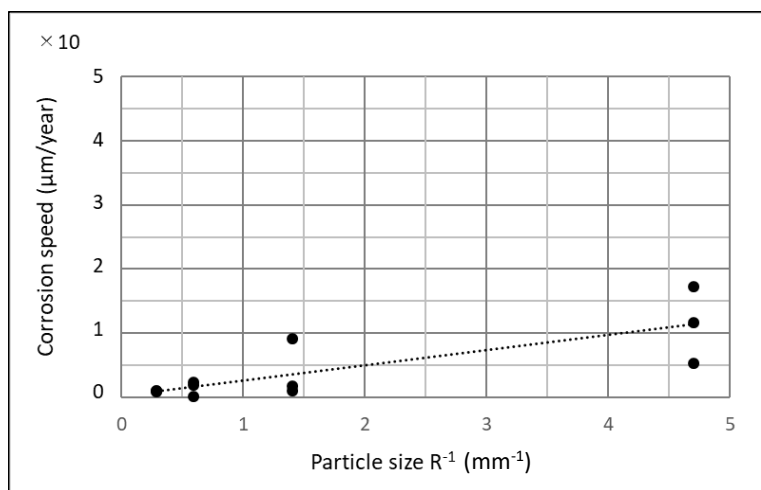


図 3-26 ベントナイト粒径サイズの違いにおける腐食速度の相関図

3.4.5 結言

粒度調整された粉粒体からなるベントナイトが、オーバーパック周辺に充填された後に粒径の偏りが生じた場合を想定し、簡易的なモデル設定としてベントナイト粒径サイズ別での炭素鋼腐食試験を実施した。腐食試験としては、分極測定試験と EIS 試験の 2 種類の電気化学手法を実施した。また、ここで得られた電気化学試験結果を、設定したベントナイト粒径と炭素鋼の接触点における腐食モデルにより証明することができた。

分極測定試験における成果は、以下の通りである。

- (1) 粒径サイズ異なるベントナイト材料が、オーバーパックを想定した炭素鋼と接触した場合、大きい粒径サイズのベントナイトが腐食しやすい傾向にある
- (2) 分極測定試験により得た腐食電位と粒径寸法の大きさの関係が反比例関係にあることから、設定した炭素鋼腐食傾向を評価したモデルは成立する

一方、EIS 試験における成果は、以下の通りである。

- (1) EIS 試験結果から求めたベントナイト粒子における腐食電流密度は、腐食試験後の炭素鋼表面の腐食面積比例するため、多くの接点をもつ粒径サイズが小さいベントナイトにおいて腐食速度が速くなる
- (2) EIS 試験から求めた腐食電流密度により腐食速度を算出した結果、求めた結果ベントナイト粒径サイズが最小の場合で平均 11 $\mu\text{m}/\text{year}$ となり、粒径サイズが最大の結果では平均が約 1 $\mu\text{m}/\text{year}$ であった。これを比較すると、腐食速度は約 10 倍の違いが生じることになる

以上のように、ベントナイトと炭素鋼の接触状況を想定した試験の実施により、ベントナイト粒径サイズ別の条件で、腐食傾向や腐食速度が異なることが証明された。その結果、ベントナイト充填状況により生じる炭素鋼材料周辺の環境変化を捉えて、その違いをモデル化し炭素鋼腐食メカニズムを証明することが必要である。特に長期での腐食量を想定する場合は、その差が大きくなる。よって、これらの違いを考慮し地層処分の設計や安全性を向上することが重要である。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構：
わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性-地層処分研究開発第 2 次
取りまとめ, <<https://www.jaea.go.jp/04/tisou/houkokusyo/dai2jitoimatome.html>>, (参
照：2020 年 11 月 1 日).
- 2) 森拓雄, 武内邦文, 大沼和弘, 松村勝秀, 寺田賢二：地下空洞型処分施設性能確証試験に
おけるベントナイト混合土締固め工法に関する検討, 土木学会第 63 回年次学術講演会, 平
成 20 年 9 月, CS05-08 (2008).
- 3) Full-scale Engineered Barriers Experiment (FEBEX),: <<https://www.grimsel.com/gts-phase-v/febex/febex-i-introduction->>, (参照：2020 年 11 月 1 日).
- 4) Herwig R. Mueller, Benoit Garitte, Tobias Vogt, Sven Kohler, Toshihiro Sakaki,
Hanspeter Weber, Thomas Spillmann, Marian Hertrich, Jens K. Becker, Niels Giroud,
Veerle Cloet, Nikitas Diomidis, Tim Vietor: Implementation of the full-scale
emplacement (FE) at the Mont Terri rock laboratory experiment, Swiss J Geosciences,
pp.287-306, (2017).
- 5) Fuller, W. B, and Thompson, S. E.: The Law of Proportioning Concrete, Transactions,
American Society of Civil Engineers, Vol.59, pp.67-143 (1907).
- 6) 對馬卓, 原信義, 杉本克久：オーバーパック容器用低合金鋼の含水圧縮ベントナイト中
での耐食性, 材料と環境, 52, pp.545-553, (2003).
- 7) Andrade,C., Gonzalez,J,A.: Quantitative measurements of reinforcing steels embedded
in concrete using polarization resistance measurements, Werkstoffe und Korrosion
Vol.29, pp.515-519, (1978).
- 8) 米澤敏男, 押田文雄, 本間大輔, 山口善弘, 岡本博史, 中尾正純：コンクリートの中
性化後における鉄筋の腐食速度に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, pp.1405-1414, (2014).
- 9) 社団法人地盤工学学会編：盛土の調査・設計から施工まで, 第 1 回改訂版, (1990).
- 10) N. D. Tomashov: Atmospheric Corrosion of Metals, MacMillan, pp.367, (1966).
- 11) 篠原正：大気腐食評価手法に関する最近の進歩, 表面科学, 公益社団法人日本表面科学会,
Vol.36, No.1, pp.4-11, (2015).
- 12) 西方篤：薄膜水下的電気化学計測と待機腐食研究への応用, 材料と環境, 公益社団法人
腐食防食学会, 65 巻, 4 号, pp.120-126, (2016).
- 13) Yanzhuo Shi, Eiji Tada, Atsushi Nishikata: A Method for Determining the Corrosion
Rate of a Metal under a Thin Electrolyte Film, Journal of The Electrochemical Society,
Volume 162, Issue 4, C135-C139, (2015).
- 14) A. Nishikata, Y. Ichihara, Y. Hayashi and T. Tsuru: Influence of Electrolyte Layer

Thickness and pH on the Initial Stage of the Atmospheric Corrosion of Iron, Journal of Electrochemical Society, Volume 144, No.4, pp.1244-1252, (1997).

- 15) 山本正弘, 片山英樹, 小玉俊明: 交流インピーダンス法を用いた屋外環境における鋼の腐食速度の測定, 日本金属学会誌, 第 65 巻, 第 6 号, pp.465-469, (2001).
- 16) 細矢雄司, 篠原正, 押川渡, 元田慎一: 炭素鋼の腐食速度と海塩を含む水膜の厚さの関係, 材料と環境, 54, pp.391-395, (2005).
- 17) 山本英夫, 田村俊彦: 分級, 神鋼パンテック技報, Vol.34, No.3, (1990),
<<https://www.kobelco-eco.co.jp/development/docs/121.pdf>>, (参照: 2020 年 11 月 1 日).
- 18) 社団法人地盤工学会: 地盤工学会基準書, ISBN 978-4-88644-083-9, (2009).
- 19) 板垣昌幸: 電気化学インピーダンス法, pp.1-50, 丸善出版株式会社, (2011).
- 20) 板垣昌幸: 電気化学的インピーダンスの測定とその解釈, 材料と環境, 48, pp.681-685, (1999).
- 21) 生田博将: 交流インピーダンス法, electrochemistry, pp.356-360, (2000).
<https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/68/5/68_356/_pdf/-char/ja>.
- 22) 服部雅典, 西方篤, 水流徹: 重防食塗膜の防食特性に及ぼす下地鋼材表面の残留さびの影響, 材料と環境, 60, pp.15-21, (2011).

4. オーバーパック周辺情報から得る腐食特性

4.1 緒言

炭素鋼材料に対して供給される酸素や水がオーバーパックの腐食要因として挙げられ、地層処分の場合では岩盤中に含まれる地下水やその中に含まれる溶存酸素、そしてベントナイト材料内に含まれる水分や空隙部に含まれる酸素が、その供給源となる。このうち水分の影響に関する炭素鋼腐食の影響は、3.3にて各含水比別における炭素鋼腐食傾向の試験を実施した通りである。一方、酸素が炭素鋼腐食に対して与える影響を考えるには、酸素の炭素鋼表面での還元反応速度と、圧縮ベントナイト中における溶存酸素の輸送パラメータである酸素拡散係数を把握することが必要である。このベントナイト内の酸素拡散は、3.3で述べたようにベントナイト内に含まれている水分に影響され、炭素鋼材料表面近くでは水膜厚さの影響が関係する。また想定する放射性廃棄物処分後の坑道は、コンクリートプラグで封じられ、アクセスのための坑道も埋戻し材で充填されるため、酸素が供給されにくい状況であることも考慮に入れる必要がある。この酸素量や水分の関係は、3.3.3で説明したようにベントナイトの密度と関係することから、地下空間の処分坑道に設置または充填後にその情報を得る必要がある。このベントナイト密度を効率よく測定する方法については、第2章で述べた通りである。

また、材料内における酸素拡散に関する研究は、1.3.4で記述したように宮田ら¹⁾によってコンクリート材料を使用して実施されており、内部を通過する酸素の拡散がコンクリート内の鉄筋腐食速度律要因として重要な役割を果たしていることが証明されている。報告ではコンクリート中における酸素拡散律速の特徴的な性質、およびカソード電流を用いて見積もった酸素拡散係数と腐食速度に関して、3次元を模擬した2次元のモデルを用いて算出している。また、ベントナイト中における酸素の拡散係数測定に関する研究では、川崎ら²⁾によって実施された報告があり、1次元のモデルを用いて地下水に含まれる溶存酸素のベントナイト中における酸素の拡散を求める試験を実施しており、Na型ベントナイトの一種であるクニピアFと人工海水系における溶存酸素の拡散係数とベントナイト乾燥密度の関係性を算出している。

炭素鋼の腐食挙動は、通常第3章で示したようにアノード側から求める場合が多いが、炭素鋼腐食には酸素が大きな影響を与えることから、この章ではカソード側から還元剤である酸素量に着目しオーバーパックの候補材料である炭素鋼の腐食速度を求める。また酸素の供給源としては、還元剤として存在するベントナイト中の酸素を対象とし、地層処分後の閉鎖型環境下を模擬した試験を実施する。その試験結果より鋼線周辺の酸素の拡散限界を解析し、そこから得た酸素拡散係数より鋼線の腐食速度を求めた。なお使用するモデルは、1.3.4で示したようにオーバーパックは円柱状の容器であるため、1次元ではなく現実の状態に近い3次元を簡略した2次元モデルを用いた。

4.2 酸素拡散試験方法

本実験ではポテンシオスタットを用いて三電極法の電気化学測定により、鋼線の分極曲線測定を実施した。3.3 の異なる含水比や、3.4 の異なるベントナイト粒径での腐食挙動観察結果と比較するために、直径 1 mm の鋼線 (JIS SWRS82A) を用い、ベントナイトを含めた供試体の外径を 30 mm とした (図 4-1)。式(4.1)に示した a は鋼線の半径、 L はベントナイト厚さ (かぶり厚さ) としている。ベントナイトの状態は、乾燥密度 1.60 Mg/m^3 とし、含水比に関しては 3.4 同様にベントナイト内に酸素が存在し飽和度 100%に近い含水比 21%を採用した。

$$a = 0.5 \text{ mm}, \quad L = 14.5 \text{ mm} \quad (4.1)$$

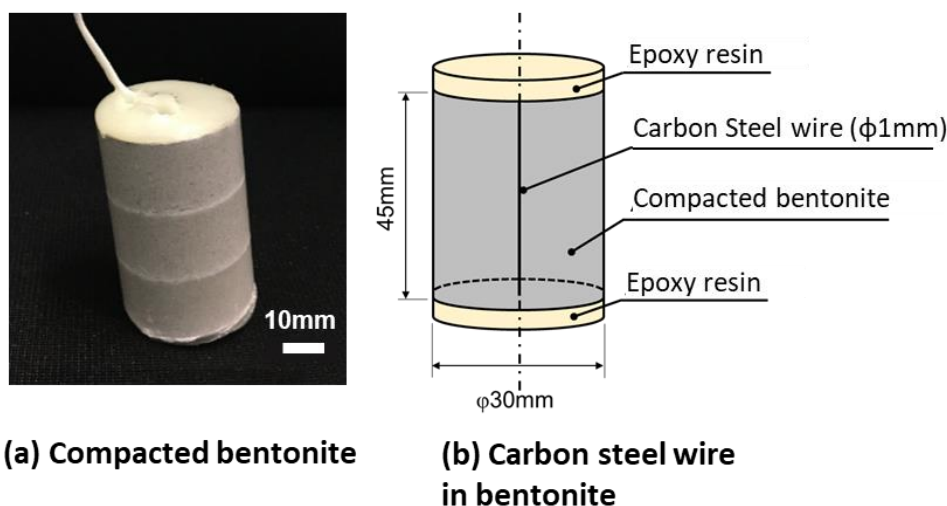


図 4-1 酸素拡散試験用供試体写真と寸法図 (再掲)

試料作製後は、地層処分後の状況を再現するために、図 4-2 に示すように供試体全体をエポキシ樹脂で覆った。これにより地層処分した閉鎖型とし、供試体外部からの酸素の流入を遮断させる。作用電極となる鋼線はリード線を用いて接続した。

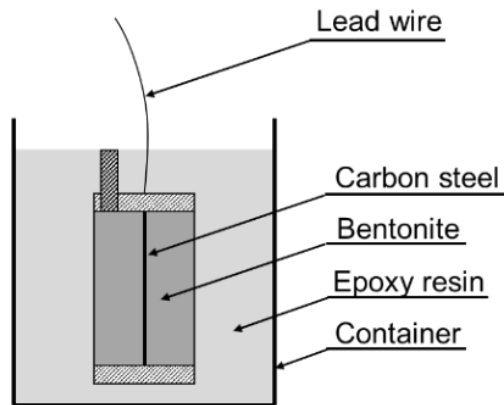


図 4-2 密閉型供試体概要図

図 4-3 に実験模式図を示す。作用極 (WE) は、供試体のベントナイト中の鋼線とし、対極 (CE) として白金電極を使用、参照電極 (RE) として飽和銀塩化銀電極 (Ag/AgCl) を使用した。なお参照極と対極は飽和塩化カリウム水溶液 (濃度 34%) で満たしたビーカー内に設置し、ビーカーと供試体とは塩橋で接続した。これら設定した各電極をポテンシostatに接続し分極測定実験を実施する。ポテンシostatは北斗電工/HZ-7000 を用い、スキャン速度は 3.2 と 3.3 で実施した分極測定試験と同じ 1 mV/s とし、自然電位より -250 mV の範囲にて行った。なお分極測定は 1 回だけではなく複数回実施し、供試体内部の酸素を消費させると同時に限界電流密度を測定し、その減少傾向をとらえた。また、拡散限界電流値を示す電位域を確認するために、鋼線単体を飽和塩化カリウム水溶液に浸漬した分極測定を同時に実施した。図 4-4 に示す。

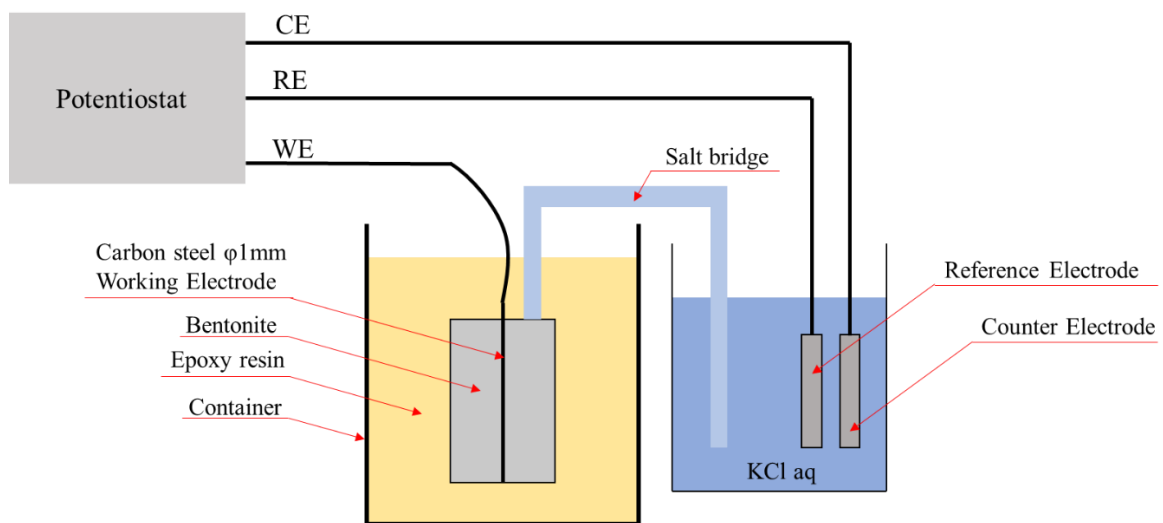


図 4-3 分極測定試験模式図 (再掲)

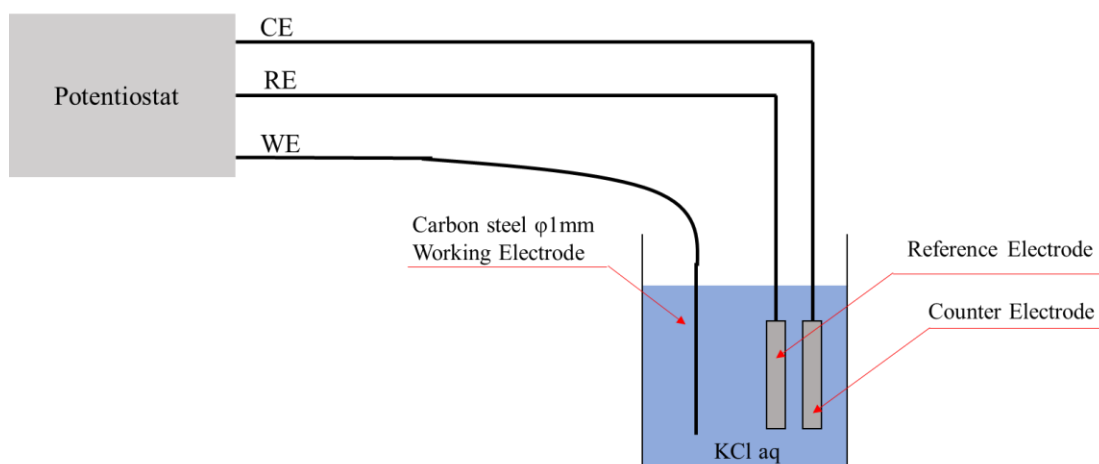


図 4-4 鋼線単体で実施した分極測定試験の模式図

4.3 試験結果

図 4-5 は、ベントナイト密度 1.60 Mg/m^3 、含水比 21% で作製した供試体のカソード側の分極測定結果である。また同図に鋼線単体のカソード分極測定結果を示す。鋼線単体での得られた分極測定結果から、拡散限界電流値を示す電位域は -0.750 VvsSSE であると判断できる。また、ベントナイト内に設置された鋼線の 1 回目分極測定試験データでは、電圧を変化させても電流密度が変化しないこと、鋼線の曲線との類似していることから、グラフ上の $8.0 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ が酸素拡散限界電流密度であると判断できる。この 2 つの分極測定結果から、液体中の鋼線に比べてベントナイト内に設置された鋼線のほうが、酸素拡散限界電流密度が低いことが確認できる。

次にこの結果から得られた酸素拡散電流値と式(4.2)から、材料内における酸素拡散係数 D と初期酸素濃度 C_0 の関係式(4.3)を算出した。なお、式(4.2)を算出する方法は、1.3.4 で示した通りである。

$$Q = D \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{DC_0}{\text{alog}\left(\frac{a+L}{a}\right)} \quad (4.2)$$

$$C_0 D = 3.53 \times 10^{-11} \text{ mol/m/s} \quad (4.3)$$

次に 1 回目以降の分極測定を実施した結果を図 4-6 に示す。分極測定試験を繰り返すに従い、酸素拡散限界電流が減少している。この結果よりベントナイト内部の酸素は、腐食反応によって消費され減少していると判断できる。次に、拡散電流密度の減少変化を求めるために、拡散限界電流を示す電位域を求めた。図 4-5 より電位域が、 -0.750 VvsSSE であることから、この電位における電流密度を記録し、拡散電流密度の減少変化を求めた。X 軸を $1/\sqrt{t}$ とし、

得られた各拡散電流値をプロットしたグラフを図 4-7 に示す。このグラフ上の電流密度変化の傾きと式(4.4)より、酸素拡散係数 D と初期酸素濃度 C_0 の関係式(4.5)を得ることができた。式(4.5)を算出する方法は、1.3.4 で示した通りである。

$$I(t) = \frac{4F}{\sqrt{\pi}} C_0 \sqrt{D} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (4.4)$$

(I : 電流 F : ファラデー定数)

$$C_0 \sqrt{D} = 9.88 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2/\sqrt{\text{s}} \quad (4.5)$$

以上、式(4.3)と式(4.5)の結果から、ベントナイト中における酸素の拡散係数 D を $1.27 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ として求めることができた。これにより 2次元モデルの採用で、より現実に近い円柱状のオーバーパック周辺の酸素拡散係数を求めることができた。なお川崎ら²⁾は乾燥密度 1.52 Mg/m^3 で 1次元の場合で、拡散係数が $1.13 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ と報告されており、2次元での試験結果と近い結果であった。

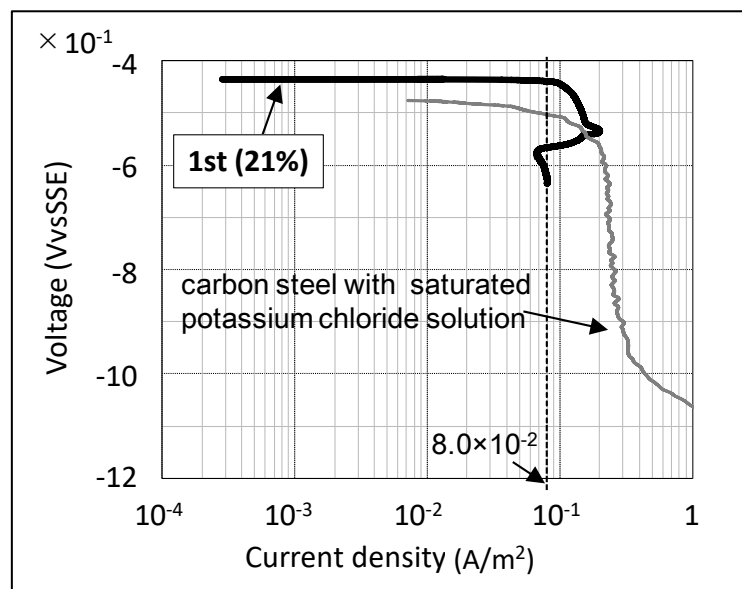


図 4-5 カソード側の分極曲線 (1回目)

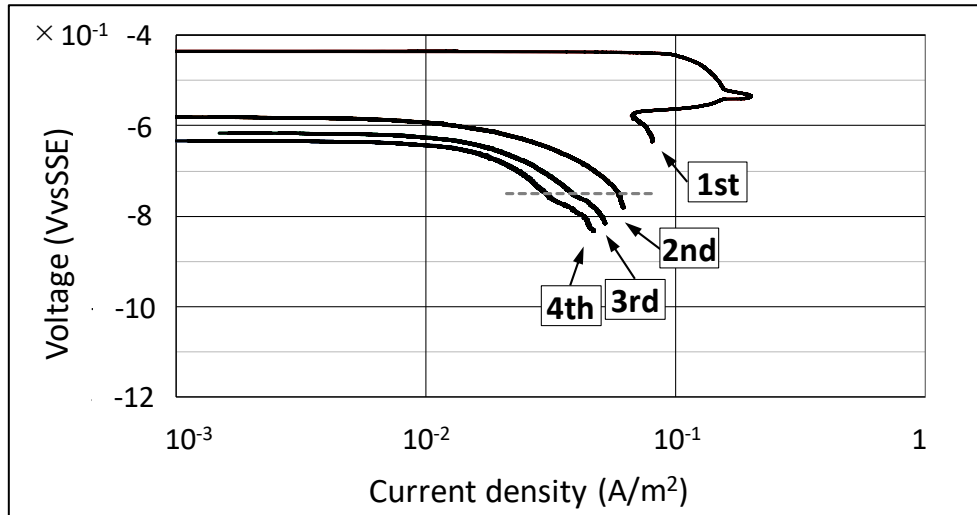


図 4-6 カソード側の分極曲線 (1~4 回目)

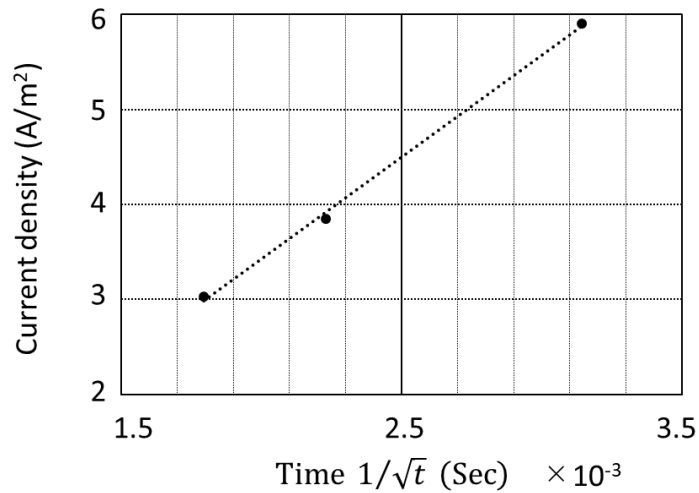
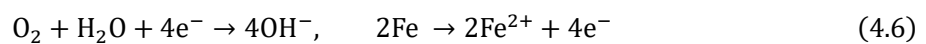


図 4-7 カソード電流の $1/\sqrt{t}$ プロット (-0.750 VvsSSE 時)

次に、求めた酸素拡散係数結果より腐食速度を求める。図 4-5 より腐食電流密度は、 $8.0 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ であり、カソード側の反応式(4.6)とファラデーの法則から得られる式(4.7)を用いて、電極上で反応した鋼線の質量 m (g) を求めた。その結果直径 1mm 鋼線の腐食速度は、酸素拡散律速条件下において、 $93 \mu\text{m/year}$ となった。



$$m = \frac{Q M}{F z} = \frac{It M}{F z} \quad (4.7)$$

m : 鉄 (鋼線) の腐食量, Q : 使用した電気量, F : ファラデー定数, M : 酸素 1mol に対して必要な鉄の原子量, z : 酸素 1 mol に対して必要な電子数, I : 試験時の電流, t : 流れた電流の時間,

4.4 考察

得られた初期酸素濃度 C_0 と酸素拡散係数 D , また式(4.2)を用いてベントナイトの厚みと炭素鋼の半径を変化させた腐食速度を求める. 図 4-8 にその結果を示す. 1次元 (1D) モデルと比較するためにも, 鋼線の半径が同じ 0.5 mm の結果も同図に示す. また 2次元 (2D) モデルでは, 鋼線の半径 a を使用した 0.5 mm の他に, 1.0 mm, 10 mm と変化させた場合の結果を示す. この結果から 1D よりも 2D モデル結果で腐食速度が速くなり, 実施した試験結果と一致した. また, このグラフではベントナイトの厚さが小さくなるに従って, 腐食速度が大きく増加することがわかる. 使用した鋼線半径はベントナイトの厚みに対して約 1:30 であったため, 大きな影響はなかったが, 実際の処分場合は約 1:1.7 となる. このためベントナイトの厚みが薄い場合, 腐食速度に大きく影響してくることから, 腐食速度を求める場合は十分注意が必要である. 鋼線のサイズを同じで, 実際の地層処分概念³⁾のベントナイト厚みで, 腐食速度を求めると 318 $\mu\text{m}/\text{year}$ となり, NUMO のレポート⁴⁾で 10 $\mu\text{m}/\text{year}$ より大きな腐食速度となっている. ここでの試験は酸素が存在している初期の状態での試験であったこと, また小さなサイズでの試験であったためにベントナイトの粒径等に影響されていることが関係しており, 腐食速度が速くなったが, スイス・グリムゼルで実施された FEBEX 試験⁵⁾のように実規模レベルの試験を実施し, 実際の酸素拡散係数を求めることが必要である.

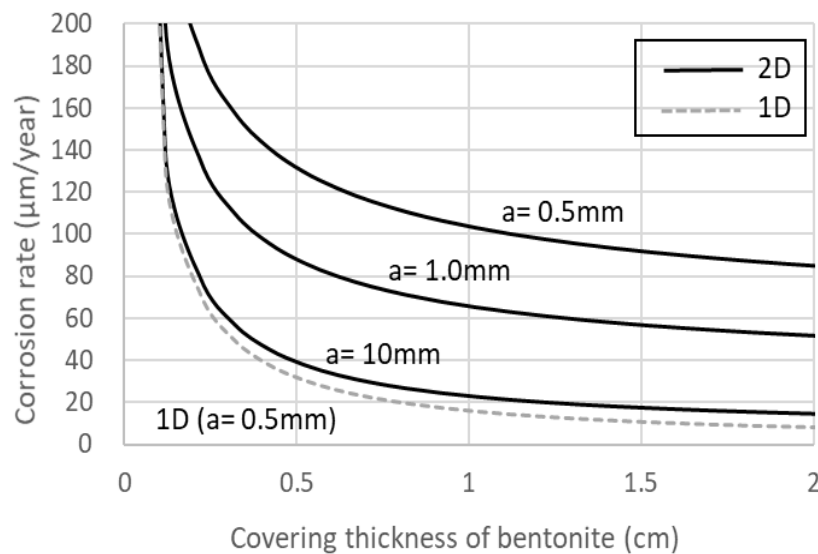


図 4-8 1D と 2D モデルとの腐食速度比較

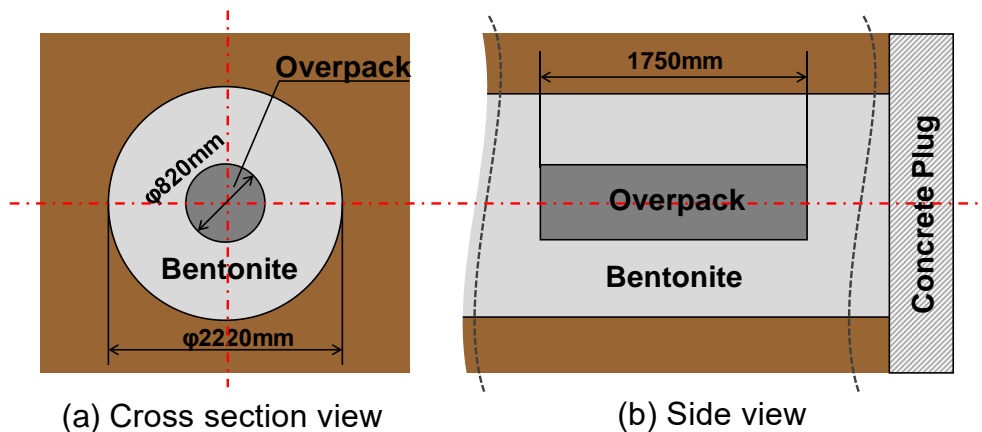


図 4-9 横置き方式の地層処分概念と各寸法

4.5 結言

炭素鋼腐食には酸素が大きな影響を与えることから、カソード側から還元剤である酸素量に着目し炭素鋼の腐食速度を求めた。最初に実施した分極測定試験で、拡散限界電流密度を求め、次に複数回実施した分極測定試験ではベントナイト内の酸素を消費させたことによる腐食電流密度の減少傾向を求めた。その減少速度と最初の拡散限界電流によりベントナイト内の酸素拡散係数を算出することを証明できた。この試験で得られた酸素拡散係数は、酸素減少に伴う腐食電流密度の計測を実施しているため、第3章で述べた水膜厚さや地層処分を想定した密閉型モデルも含めた試験と同条件であるが、酸素が減少していく過程を想定し、その傾向から腐食速度を求められたことは、瞬間的な状態での腐食速度ではなく、地層処分を想定した現象をとらえており、現実の腐食速度に近い現象での結果となる。また、使用した酸素拡散モデルは、1次元ではなく現実の状態に近い3次元を簡略した2次元モデルを使用したため、オーバーパックは円柱状の容器であることを考慮すると、より現実に近いモデルである。

以上より、この章で得られた研究成果は以下である。

- (1) 現実の地層処分を想定した2次元モデルを採用し、ベントナイト中の酸素の拡散係数を求めることで、より現実に近いベントナイト内の酸素拡散係状況をとらえることができる
- (2) ベントナイト内の拡散係数を求めることで、酸素消費と密接に関係する炭素鋼腐食速度を算出することは、減少していく酸素を想定した地層処分の現象に近い結果となる
- (3) 使用した乾燥密度 1.60 Mg/m^3 、含水比 21%のベントナイトにおいて、拡散係数は $1.27 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、直径 1 mm の鋼線腐食速度は $93 \text{ }\mu\text{m}/\text{year}$ となる
- (4) 横置き型の地層処分を想定した実寸の各人工バリア寸法と同じ比率で考えると、直径 1 mm の鋼線腐食速度は、 $318 \text{ }\mu\text{m}/\text{year}$ である

参考文献

- 1) 宮田恵守, 齋藤博之, 高井健一, 高沢寿佳, 山内五郎: コンクリート中鋼材の腐食速度に関する酸素拡散律速からの考察, 材料試験技術, vol.43, No.3, pp.198-203, (1998).
- 2) 川崎学, 本田明: ベントナイト中における溶存酸素の実効拡散係数測定, PNC TN8410 94-143, 核燃料サイクル開発機構, (1994),
<<http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/PNC-TN8410-94-143.pdf>>.
- 3) NUMO: Geological Disposal Concepts, Safe Disposal and its Repository for HLW and TRU Waste, <<https://www.numo.or.jp/en/jigyuu/geological.html>>, (参照: 2020年11月1日).
- 4) 原子力発電環境整備機構: 概要調査段階における設計・性能評価手法の高度化, NUMO-JAEA 共同研究報告書, NUMO-TR-12-03, (2012).
- 5) Full-scale Engineered Barriers Experiment (FEBEX):
<<https://www.grimself.com/gts-phase-v/febex/febex-i-introduction->>, (参照: 2020年11月1日).

5. 地層処分時を想定した高温オーバーパック環境下での腐食特性

5.1 緒言

高レベル放射性廃棄物は、再処理で使用済燃料からウラン、プルトニウム等の有用物を分離した後に残存する放射能レベルの高い廃棄物で、核燃料の核分裂によって生じた物質（核分裂生成物）等を含む。これをガラスで固化した後、30～50年間冷却のために貯蔵され、そのあと地下300m以深に地層処分することが現在有力候補となっている。しかし地層処分時のオーバーパックは、冷却後も100℃前後の高い温度を保持しており¹⁾、この環境が人工バリア材料に与える影響は大きいと考えられる。この環境下においては、ベントナイト内部の含水比が変化することや、その結果としてオーバーパックの腐食挙動に影響を与える可能性があり、これらは第2章の含水比の違いにおける炭素鋼腐食試験結果からも予測できる。スイス・グリムゼル試験場で実施されたFEBEX試験²⁾では、高温状態の模擬オーバーパック環境下において、ベントナイトの内側と外側で含水比の上昇傾向が異なる結果が報告されている³⁾。以上の背景から、この章ではベントナイト内部の熱拡散状況を把握し、地層処分時を想定した高温オーバーパック環境下での炭素鋼腐食特性の試験を実施する。

次に、現在検討されている放射性廃棄物の地層処分概念について整理する。地層処分する方式は第2次とりまとめ⁴⁾において、横置き方式と縦置き方式が検討されており、今後決定される地下空間の地質情報等によって決定される。縦置き方式に関しては、坑道底面に処分孔を掘削しその中に定置し処分する方式、横置きに関しては処分坑道に対して平行に定置する方法である。横置き方式の寸法図は、4.4で記載した通りであり、処分坑道の直径が2.22m、その中にガラス固化体を封入したオーバーパックが、長さ1.75m、直径0.82mの容器として坑道中央部分に定置される。そのオーバーパック周辺にはベントナイト緩衝材が定置され、最終的に処分坑道を隔離するためコンクリートプラグを用いて封じ込められる。高温化での炭素鋼の腐食試験では、4.5の研究結果より供試体内部の各材料寸法比が炭素鋼腐食速度に影響を与える結果となっていることから、処分坑道やオーバーパック等の寸法を考慮し、その寸法比での試験を実施する。作製する供試体については、5.2.2にて説明する。

5.2 試験内容

5.2.1 ベントナイト内の熱拡散解析

オーバーパックからの熱影響による炭素鋼の腐食挙動を評価するために、最初にベントナイト内での熱拡散について予測解析する。式(5.1)は、1次元の非定常熱伝導方程式である。また用いた初期条件と境界条件は、式(5.2)～(5.4)にて表す。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\delta^2 T}{\delta x^2}, \quad (\alpha = \frac{\lambda}{\rho C}) \quad (5.1)$$

T : 温度, t : 加熱時間, x : 炭素鋼からの距離, α : 各ベントナイト含水比における熱拡散率, λ : 各ベントナイト含水比における熱伝導率, ρ : 各ベントナイト含水比における密度, C : 各ベントナイト含水比における比熱

$$\text{初期条件: } t=0, 0 \leq x \leq L \text{ で } T=T_0 \quad (5.2)$$

$$\text{境界条件: } t>0, x=0 \text{ で } T=T_h \quad (5.3)$$

$$\text{境界条件: } t>0, x=L \text{ で } \partial T/\partial x=0 \quad (5.4)$$

ベントナイト内に等間隔 (間隔: Δx) で格子点を設け, 時間差 Δt 毎に計算を進める. 位置と時間に関してそれぞれ記号 i, k を用い, ベントナイト内の点の左面と右面を除く内点の格子点の温度を図 5-1 のように表す. 完全陰解法を用いると, 式(5.1)は次式のように差分化される.

$$T_i^{k+1} = \frac{1}{1+2C_x} \{C_x(T_{i+1}^{k+1} + T_{i-1}^{k+1}) + T_i^k\}, \quad (C_x = \frac{\alpha \Delta t}{\Delta x^2}) \quad (5.5)$$

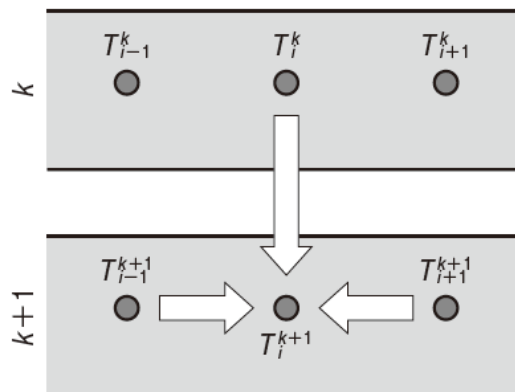


図 5-1 内点における各格子点温度変化 (時間 k との関係性含む)

式(5.5)は, 任意点の温度 T_i^{k+1} を周辺の 3 点の格子点における温度 T_{i+1}^{k+1} T_{i-1}^{k+1} T_i^k から求めるようになり, すべての内点に対して適用する. 起点となるヒータを含む炭素鋼の温度は設定温度であり, ベントナイト外部の温度は試験時に計測した温度となる. この計算式によりベントナイト内の熱拡散状況を解析した. 実施する熱拡散解析状況を図 5-2 に示す.

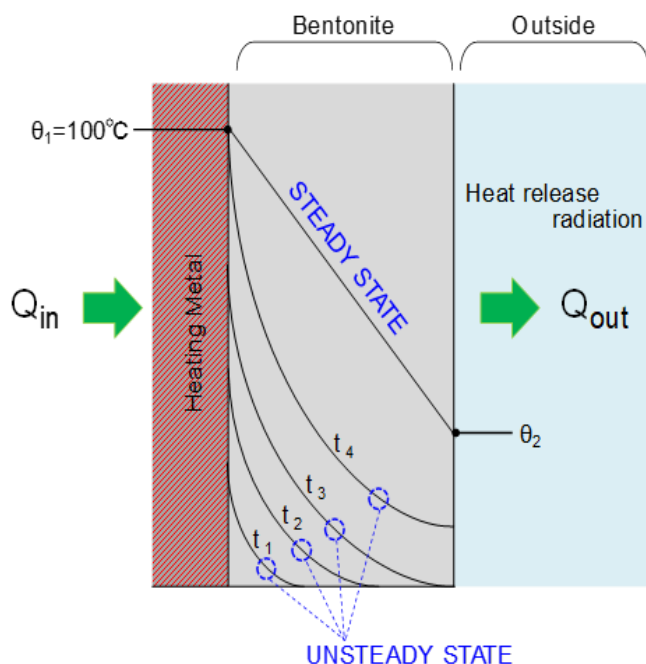
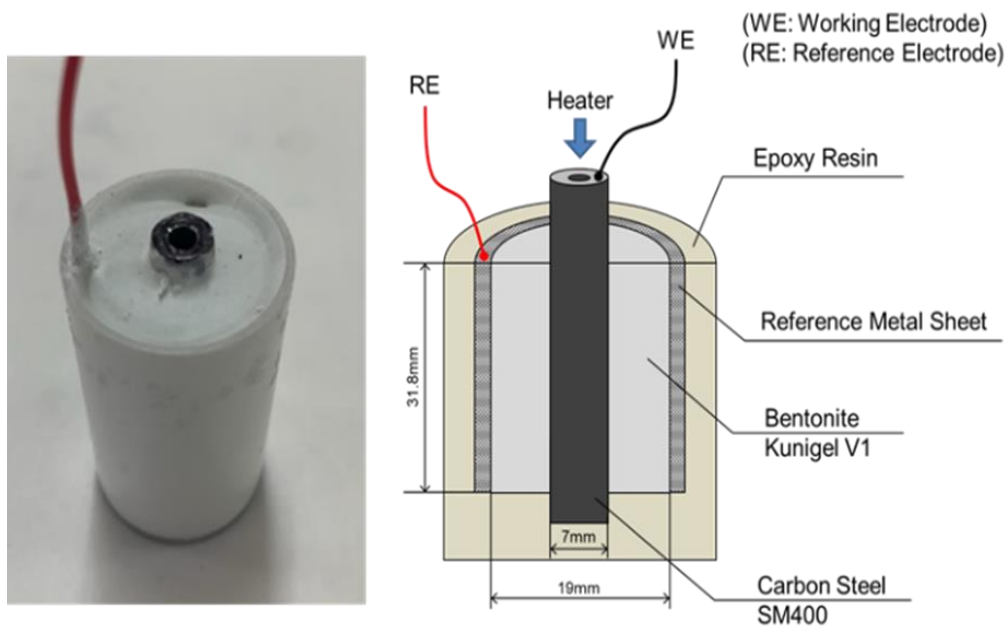


図 5-2 ベントナイト内の熱拡散解析説明図

5.2.2 供試体の作製

本実験では、熱環境下における地層処分時を想定した高温オーバーパックとその環境下での炭素鋼腐食特性を調査する。試験に用いる供試体は、腐食の対象となる炭素鋼を 100 °C に設定するために、炭素鋼内部に小型ヒータが格納できる構造とした。供試体の寸法は、実規模レベルの試験に近づけるため、5.1 で示した第 2 次とりまとめ⁴⁾で示されている横置き方式の坑道とオーバーパックの寸法比を参考に、実規模サイズの 1/117 で作製した。その概要図を図 5-3 に示す。炭素鋼周辺のベントナイトは、第 2～4 章で採用したクニミネ工業製クニゲル V1⁵⁾を採用し、含水比別 14, 17, 21% の 3 種を用意した。また炭素鋼材料は現在オーバーパックの材料として検討されている低炭素鋼の溶接構造用圧延鋼材 SM400 (JIS G 3106) を使用した。SM400 の化学成分を表 5-1 に示す。ベントナイトと炭素鋼を成形後、ベントナイトの側面に対極として SPCC 箔 (JIS G 3141) を巻き付け、地層処分後の閉鎖状態を再現するためにエポキシ樹脂とポリカーボネート容器を用い、供試体全体を覆い被せた。



(a) Heating test sample (b) Carbon steel wire in bentonite

図 5-3 高温環境下での腐食特性試験で用いた供試体概要図

表 5-1 SM400 (JIS G 3106) の化学組成

(Mass%)

| Type | C | Si | Mn | P | S |
|-------|--------------|----|----------|---------------|---------------|
| SM400 | 0.23 or less | — | 2.5 over | 0.035 or less | 0.035 or less |

5.2.3 EIS 測定法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)

本実験では、ヒータによって内部からヒーティングを行った状態での炭素鋼の腐食挙動を検討する。内部の炭素鋼を加熱させ、ポテンショスタットを用いた EIS 測定法により 2 電極間の電荷移動抵抗を測定した。供試体のベントナイト中の炭素鋼を作用極、ベントナイト外周に設置した SPCC 箔を対極とした。図 5-4 に供試体とポテンショスタットおよびヒータを変圧器に接続した配線を示す。ポテンショスタットには北斗電工/HZ-7000 を用いた。設定値は 3.4.2 (2) (ii) で実施した粒径の違いによる試験と同じ設定値を用い、開始周波数 (高周波側) を 20 kHz, 終了周波数 (低周波数側) を 1 mHz で変化させ、AC 振幅を ±50 mV として EIS 測定を行った。加熱用ヒータは、変圧器 (山菱電機/ボルトスライダ V-130-3) を用いて炭素鋼表面の温度を 100°C になるよう設定した。測定間隔は加熱から 1 時間毎に行い、加熱を炭素鋼温度が 100°C に達してから 12 時間継続させた。図 5-5 は実施した実験状況を示した写真である。以後、炭素鋼温度の 100°C 到達を加熱開始時間とする。

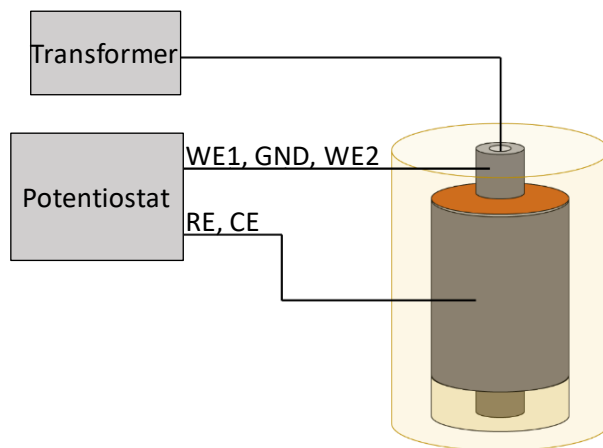
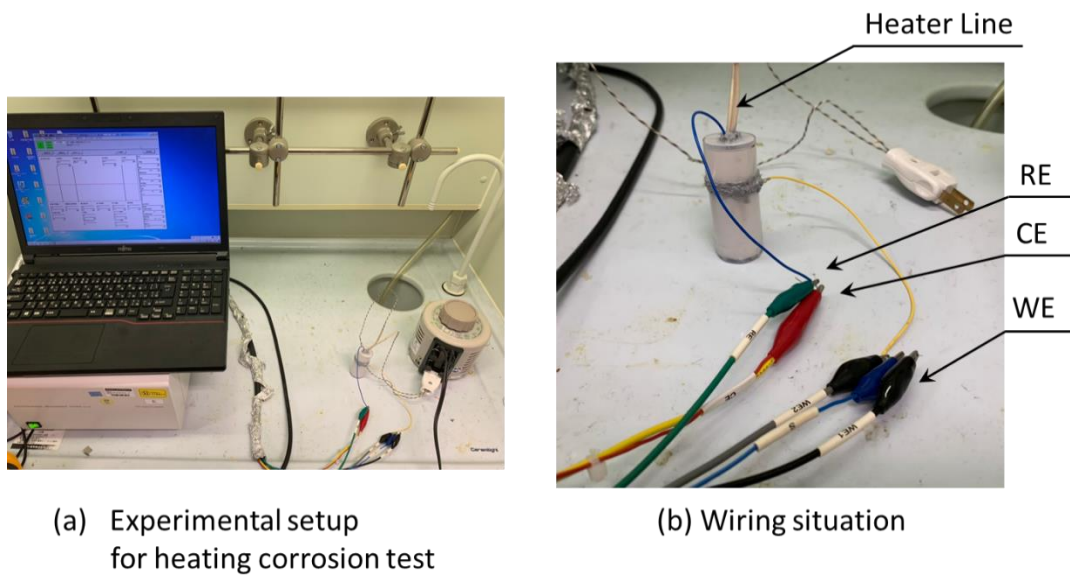


図 5-4 高温環境下で実施した EIS 測定試験配線図



(a) Experimental setup for heating corrosion test

(b) Wiring situation

図 5-5 EIS 測定試験状況図

5.3 試験結果

5.3.1 ベントナイト内の熱拡散解析結果

実施したベントナイト内の熱拡散解析結果を図 5-6 に示す。採用した乾燥密度 1.60 Mg/m^3 での各含水比における比熱 C と熱伝導率 λ は、原子力開発機構 (JAEA) の報告書で得られた結果 ⑥ を採用した。加熱開始 60 分後になるとベントナイト内部の温度が 50°C 以上に達することが確認できる。榊ほかのレポート ⑦ より、最高温度が 50°C に近くなると、他のエネルギー変換の影響を受ける可能性があるため、この温度より高くなる場合は内部の含水比や空気の移動が変化する可能性があり、EIS 計測結果にも変化が生じることが予想される。

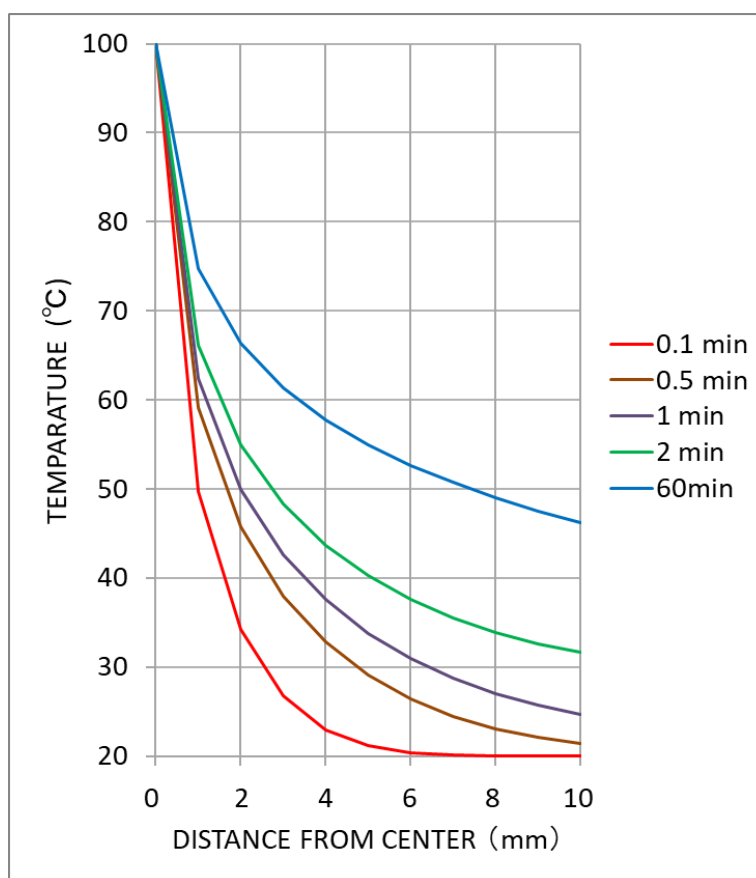


図 5-6 ベントナイト内の熱拡散解析結果

5.3.2 EIS 試験結果

図 5-7 に実施した高温環境下での EIS 試験結果を示す。図 5-8 はベントナイト含水比と加熱後の電荷移動抵抗平均値の関係を示す。加熱前は、各含水比の電荷移動抵抗値に大きな違いは無かったが、加熱後はその差が大きくなり、各含水比における加熱後の電荷移動抵抗平均値を求めると、図 5-8 で示されるように含水比に対して比例関係になることが確認された。加熱後の電荷移動抵抗値の変化は、含水比が小さいほど大きくなることを確認できる。低含水量ベ

ントナイトは、その中の空気相が高含水比より多いため、ベントナイト内部の温度が 50℃になることで生じる変化の影響を受けやすく、電荷移動抵抗が変動する結果になったと判断できる。

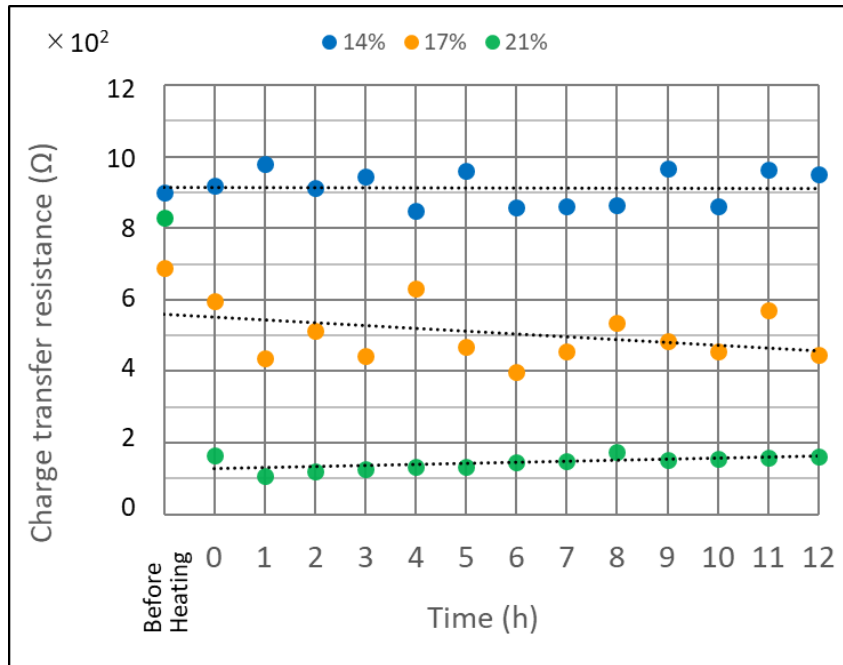


図 5-7 高温環境下での EIS 試験結果

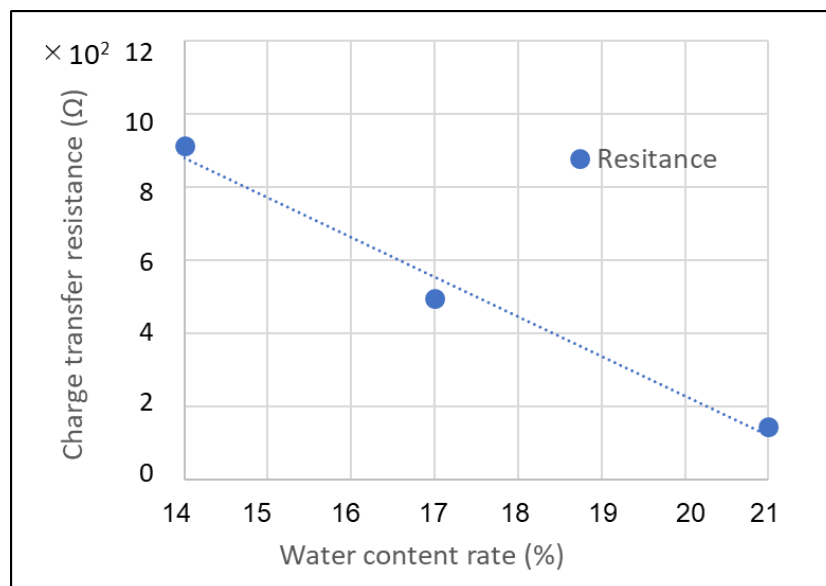


図 5-8 ベントナイト含水比と電荷移動抵抗の関係

5.3.3 炭素鋼腐食状況結果

EIS 測定試験終了後、図 5-9 のように供試体を解体し、炭素鋼周辺の腐食状況を確認した。含水比が高くなるに従ってベントナイト側への腐食量が増加している。実際に腐食量を採取し計測した結果を図 5-10 に示す。確認された腐食量と含水比の関係は比例しており、含水比が高い供試体がより腐食していることが確認できた。次に腐食生成物を特定するために、腐食量が多い含水比 17 と 21%の供試体に関しては X 線回折、腐食量の少ない含水比 14%の供試体は、X 線回折に必要な錆の量を採取できなかったため、炭素鋼の表面を Raman 分光法により分析した。

含水比 14 と 17%の供試体では、腐食生成物 FeOOH (ゲータイト) が存在し、一方含水比 21%の供試体に関しては、 Fe_3O_4 (マグネタイト) が確認された。つまり、図 5-9 で確認できた赤い部分が FeOOH であり、黒い部分が Fe_3O_4 であると推測される。確認できる通り、含水比が少ない供試体は酸素量が多く、3 価の腐食生成物が存在し、その 2 つの供試体に比べてベントナイト内の酸素量が少ない供試体は、2 価と 3 価の複合である腐食性生物が発生する現象となった。この結果は、スウェーデンので Äspö 試験場で実施された ABI 試験結果⁸⁾と一致する。

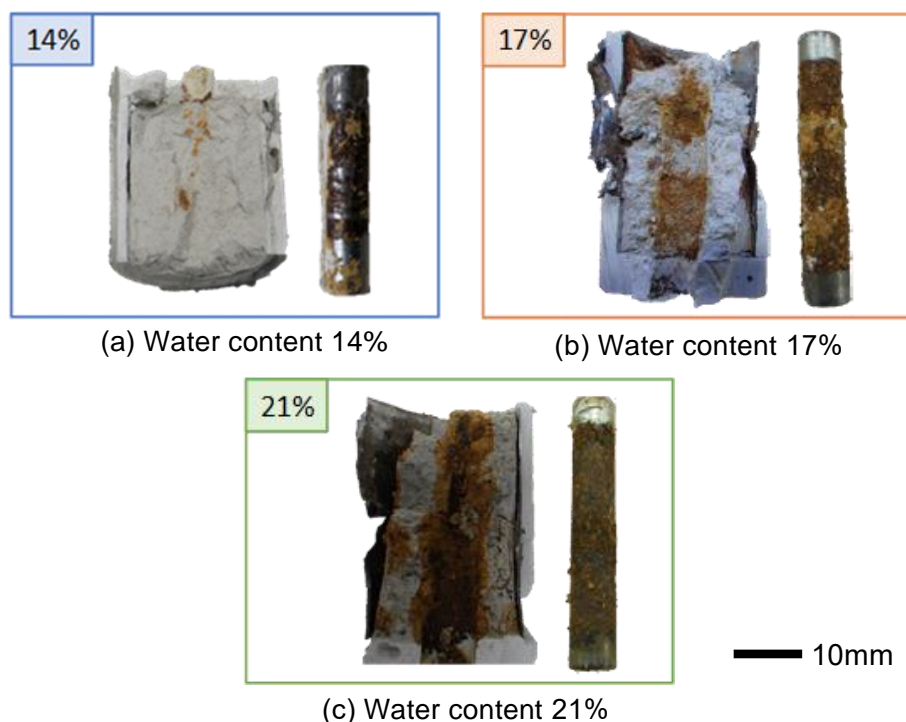


図 5-9 試験終了後の炭素鋼腐食状況

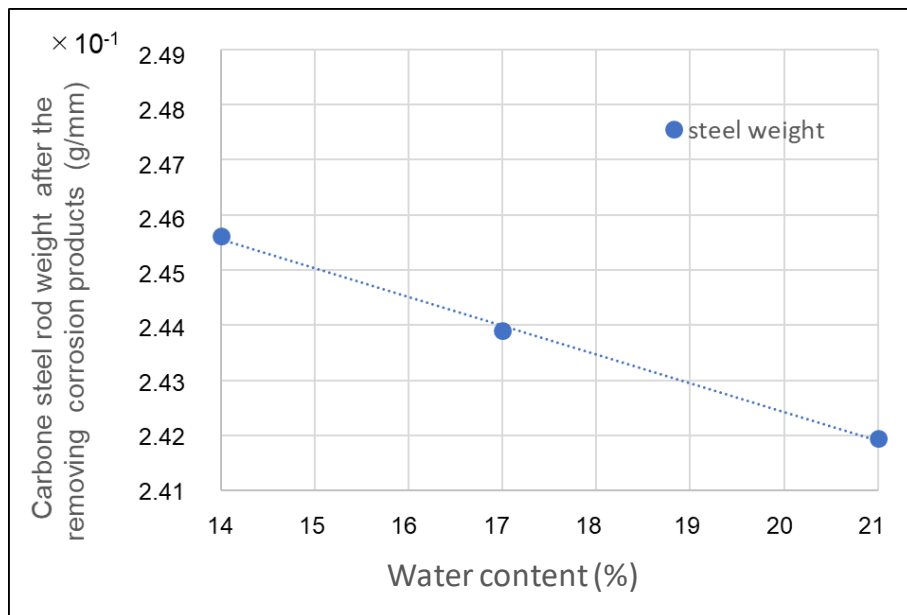


図 5-10 腐食量と含水比の関係
(縦軸：腐食部分を取り除いた炭素鋼棒の質量)

5.4 考察

図 5-7 より、ベントナイト中の炭素鋼を 12 時間の加熱をした結果、電荷移動抵抗には変化は無かったが、含水比によって電荷移動抵抗に相関があった。EIS 測定から得られた電荷移動抵抗を Stern-Geary の式 ($i_{corr} = K/Rc$)により腐食速度に換算し、含水比別の腐食速度の平均値を図 5-11 に示す。ここでは反応が活性化状態であることを考慮し、 K 値 = 0.026 (V)とした^{9)~11)}。3.3 で実施した試験により得られた各含水比の腐食速度の相関と同様の傾向で、含水比が増加するほど腐食速度が増加した。このことから、ベントナイトの含水比によって腐食が進行しやすい環境が存在し、12 時間では炭素鋼を加熱した状態でも変化は無いことが分かる。また最も早い腐食速度は、含水比 21 %のベントナイトにおいて、直径 1mm の鋼線では 305 $\mu\text{m}/\text{year}$ になる。

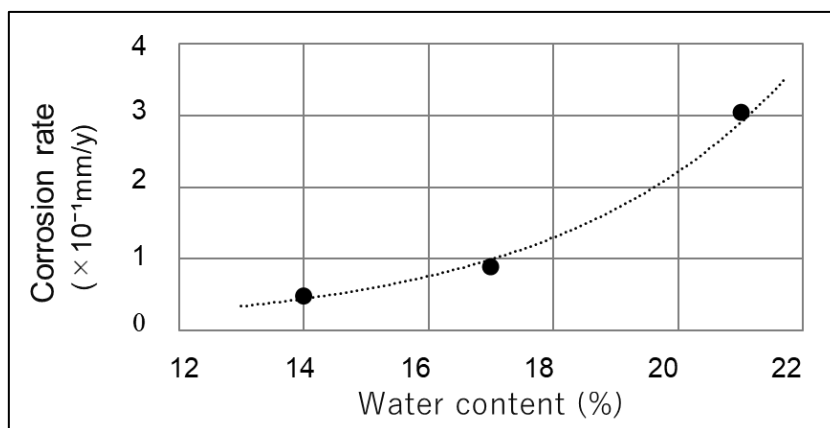


図 5-11 異なる含水比における腐食速度

次に、図 5-7 にて確認された低含水比における電荷移動抵抗値が加熱後に継続的に変化している原因について考察する。図 5-12 に低含水比の場合と高含水比の場合のベントナイト内における水分の変化について示す。ベントナイト内部は、ヒータの影響を受けて、1 時間で 50°C 以上になる。その結果よりベントナイト内の水分が空気相の熱によって、基本的に不安定な状況になることが想定される。特に低含水比のベントナイトの場合は、図 5-12 のように高含水比よりも空気相の割合が高いため、その水分の移動がベントナイトの粒子の影響を受けやすい。一方、含水比 21% のベントナイトの場合、空気相が少ないため水分の移動速度が抑制され、一定の電荷移動抵抗変化になる。

また初期の段階で、高含水比のベントナイトによる試験では、電荷移動抵抗の値は加熱前の低含水率とほぼ同じ高い値を示していたが、加熱後は急激に低下した。高含水比のベントナイトの場合、内部の空気が少なく水分移動が困難な状況から、ベントナイト内の水分は炭素鋼周辺に留まり、電荷移動抵抗が小さくなったと想定できる。図 5-13 に腐食生成物除去後の各ベントナイト含水比における炭素鋼表面状況写真を示す。右の拡大写真で確認できるように、高含水比のベントナイトの炭素鋼表面では孔食が発生しており、このことが原因で電荷移動抵抗が増加したと推測する。地層処分直後の段階を想定すると、まだ岩盤からの地下水の影響を受けていない状況では、ベントナイトの含水比は 10~15% と低く、オーバーパックのからの熱の影響を受け、次第に水分が外周に向かう。岩盤の透水性が高い環境下でオーバーパックやベントナイトを定置している場合では、初期段階でベントナイトの含水比が上昇して孔食を発生させる危険性があるため注意が必要である。

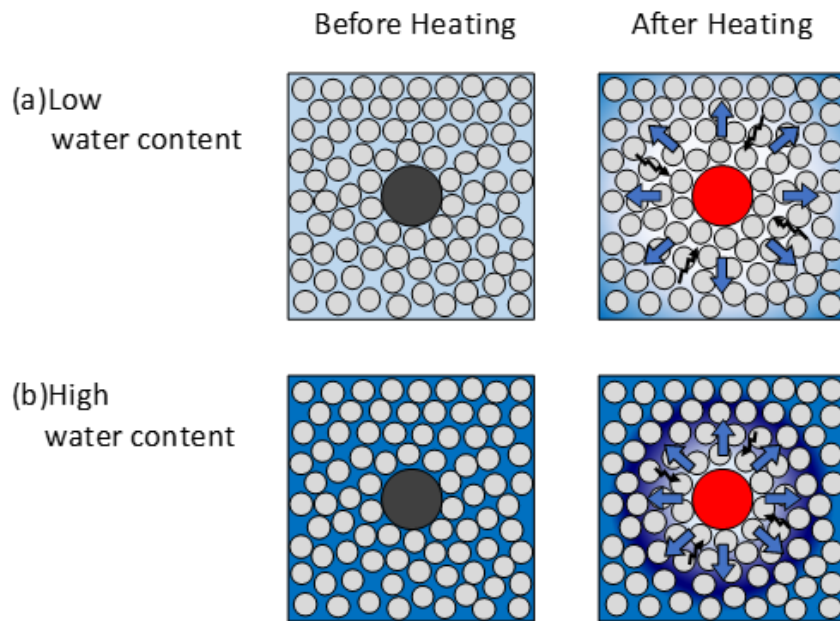


図 5-12 加熱試験前後におけるベントナイト内水分の状況図

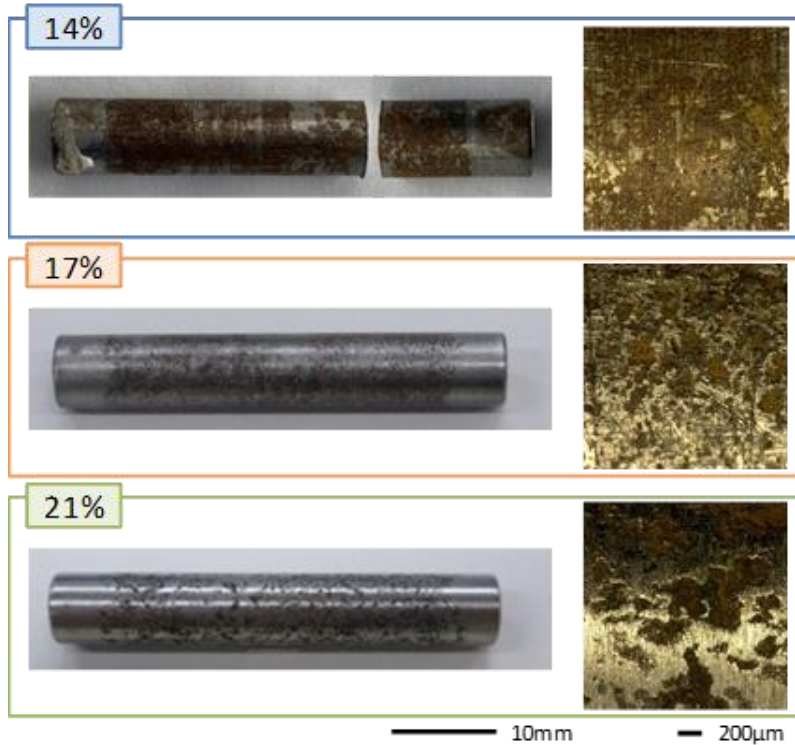


図 5-13 各ベントナイト含水比における腐食生成物除去後の炭素鋼表面状況写真

5.5 結言

実施した電気化学手法の 1 つである EIS 試験とベントナイト内部の炭素鋼腐食状況により、高温環境下での各含水比における炭素鋼の腐食メカニズムを解明し評価することができた。またベントナイトの密度や含水比から、内部の液相や空気相の関係性を算出することができ、その結果から内部の腐食状況を評価可能となる。特に密度に関しては、充填方法によって密度の偏りや想定した密度にならない可能性があるため、第 2 章で実施した充填後の密度測定等用いて情報を入手することが必要となる。

以上より得られた成果は、以下の通りである。

- (1) 炭素鋼を加熱し腐食状況を確認した結果、初期のベントナイトの含水比が高いほど、腐食が進行しやすい環境が存在する。その傾向は 100°C の加熱後は大きな変化がない
- (2) 低含水比のベントナイトの場合、ベントナイト内に存在する空気相が影響し電解移動抵抗が安定しない状況となる
- (3) 得られた電荷移動抵抗より求めた腐食速度は、高温環境下のベントナイト（乾燥密度 1.37 Mg/m³，含水比 21%）において 305 μm/year である
- (4) 上記における腐食生成物は、3 価である FeOOH や Fe₂O₃ 以外に、低酸素状態で発生する Fe₃O₄ のような 2 価と 3 価の腐食生成物が発生する

参考文献

- 1) NUMO: Geological Disposal Concepts, Safe Disposal and its Repository for HLW and TRU Waste, <<https://www.numo.or.jp/en/jigyuu/geological.html>>, (参照：2020年11月1日).
- 2) ENRESA: FEBEX full-scale engineered barriers experiment in crystalline host rock, pre-operational stage, Summary Report, (1998).
- 3) 榊利博, Florian Kober, Irina Gaus, SCHLAEGER mathematical solutions&engineering Stefan Schlaeger : グリムゼル試験場 FEBEX におけるベントナイトの熱-水挙動の18年間モニタリング, 土木学会第71回年次学術講演会, CS13-038, pp.75-76, (2018).
- 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二次とりまとめ－, JNC-TN1400 99-020, 第II章, pp.1-10, 第III章, pp.4-9, 第IV章, pp.70-76, (1999).
- 5) クニミネ工業株式会社：クニゲル V1 カタログ, <https://www.kunimine.co.jp/download/pdf/catalog/catalog_kunigel_v1.pdf>, (参照：2020年11月1日).
- 6) 菊池広人, 棚井憲治：緩衝材の熱物性測定試験（Ⅲ）－面熱源法による緩衝材熱物性の取得－：サイクル機構技術資料, JNC TN8430, 2003-009, pp.11, (2003).
- 7) Smits, K.M., Sakaki, T., Howington, S.C., Peters, J.F. and Illangasekare, T.H.: Temperature dependence of thermal properties of sands across a wide range of temperatures (30-70°C), Vadose Zone Journal, Vol.12, No.1, DOI:10.2136/vzj2012.0033, (2012).
- 8) Wersin, P., Jenni, A. and Mäder U. K.: Interaction of corroding iron with bentonite in the ABM1 experiment at Äspö, Sweden: a microscopic approach. Clays and Clay Minerals, 63, pp.51-68, (2015), <<https://doi.org/10.1346/CCMN.2015.0630105>>. <<https://doi.org/10.1346/CCMN.2015.0630105>>
- 9) Andrade, C. and Gonzales, J. A.: Quantitative measurements of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, Werkstoffe und Korrosion, Vol.29, pp.515-519, (1978).
- 10) 米澤敏男, 押田文雄, 本間大輔, 山口善弘, 岡本博史, 中尾正純：コンクリートの中酸化後における鉄筋の腐食速度に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, pp.1405-1414, (2014).
- 11) 朝瀬康平, 金子聡志, 関博：酸化性環境及び還元性環境でのコンクリート中鉄筋の腐食速度に関する実験的研究, 日本土木学会論文集, Vol.69, No.1, pp.16-32, (2013).

6. 人工バリア試験を想定した炭素鋼腐食再現試験

6.1 緒言

高レベル放射性廃棄物の処分後の長期的予測のために、実規模レベルの人工バリア試験が行われ、人工バリア材料の定置方法の確認や各材料の長期挙動や観察が、国内外の地下坑道内で実施されている。代表的な試験としては、スイス・グリムゼル試験場で実施した FEBEX 試験^{1),2)}であり、国内では北海道幌延町の幌延超深地層研究センターで実施している深度 350 m 坑道での EBS 試験³⁾がある。これら試験場では、各種材料設置後にコンクリートプラグで閉鎖し、処分坑道内の挙動を複数のセンサを用いてモニタリングしている。FEBEX 試験においては、試験終了後は実施したモニタリング結果との比較や各材料の詳細な挙動変化を確認する目的のため、施設の解体と同時に多くの材料のサンプリングを実施している。ここで得られた結果を評価するためには、坑道内で計測された含水比や膨潤圧等のデータとの比較や別途模擬試験結果との比較が必要である。

本章では、FEBEX 試験で採取される供試体の分析を実施する前に、同試験で使用されたベントナイト材料を使用して、炭素鋼の腐食挙動を観察した。また、時間変化における炭素鋼腐食挙動を把握するため、炭素鋼の腐食速度を制御した腐食促進試験を実施し、その結果から炭素鋼腐食メカニズムを評価する。

6.2 試験方法

6.2.1 腐食促進試験

炭素鋼の腐食現象は、腐食時の酸化還元反応により表面の Fe が電子を失ってイオン化することであり、腐食促進試験とは腐食を電氣的に模擬し、実際の腐食状態を再現させる試験である。最初に予備試験として、ベントナイトと接する炭素鋼材料の腐食促進試験を実施し、その結果を参考に本試験を実施する。

(1) 腐食促進予備試験

実施した腐食促進試験の概要を示す。試験容器および試験片はベントナイト材料としてクニゲル V1、炭素鋼材料としては SS400 の平板を使用した。また、試験片周辺に設置したベントナイトの含水比は、飽和状態に近い 21%とした。ポテンショスタット装置には北斗電工/HA-151B を使用し、図 6-2 に示すように分極測定にて得られた腐食電位 -0.63 VvsSSE から 100 mV アノード側に分極させた電位 (-0.53 VvsSSE) を保持させ、13 日間腐食促進試験を実施した。

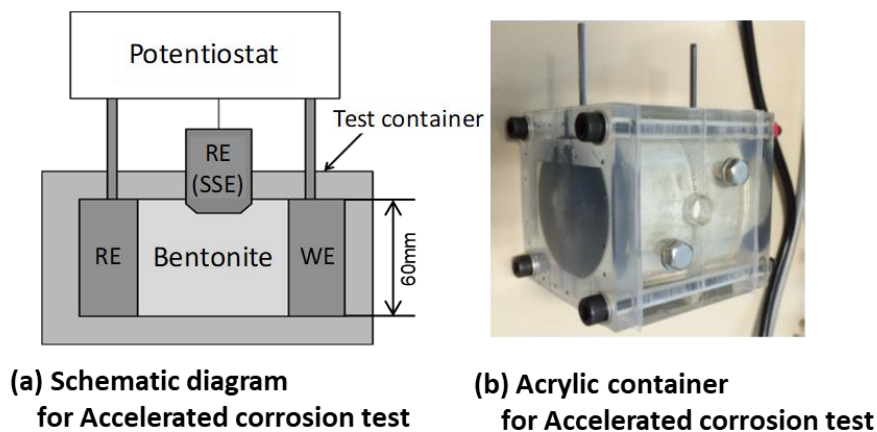


図 6-1 腐食促進予備試験詳細図

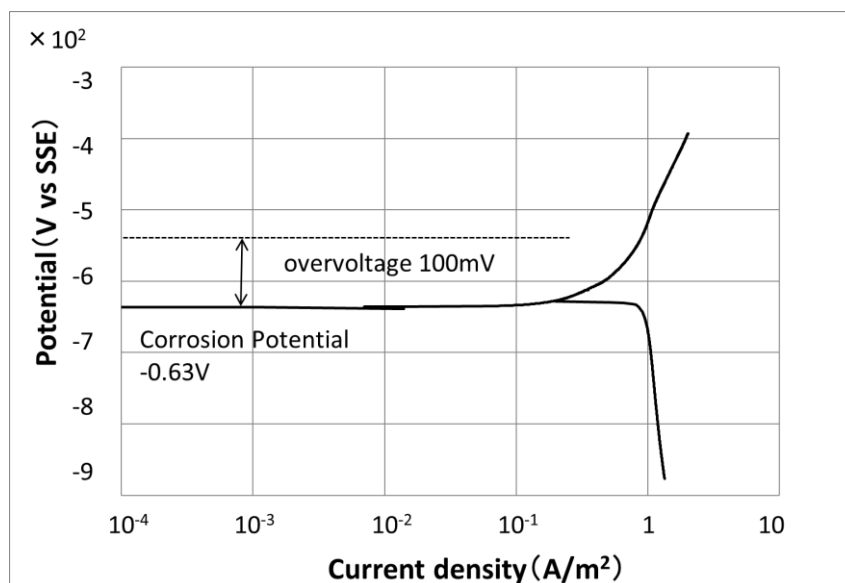


図 6-2 腐食促進試験における加圧電位説明図

腐食促進予備試験終了後は、ベントナイトと炭素鋼をエポキシ樹脂にて固定し、切断後に腐食面を含む供試体の断面を観察した。腐食状況や腐食生成物に関しては、SEM-EDX と Raman 分光法により確認した。SEM で腐食面の構造を確認し、EDX 分析では得られた Fe イオン分布により腐食された領域判断した、腐食生成物の特定として Raman 分光法を実施した。

(2) 腐食促進本試験

炭素鋼腐食の腐食現象を解明するために、小型モデルを作製し室内試験で解明する。内部の腐食量を含む状況観察を観察するために、通常は供試体を切断し断面を観察する必要があるが、切断作業による影響を極力発生させないために、非破壊による内部観察を行った。低出力の非

破壊装置では、対象となる分析位置の分解能が悪くなるため、高出力の X 線が発生させ非破壊で観測可能な高輝度放射光施設 (SPring-8) ⁴⁾ を利用した分析を採用した。数 μm の画像分解能を得るためには、供試体のサイズを直径 3.5 mm 以下にする必要があり、図 6-3 に示す供試体とした。FEBEX 試験において、岩盤内から供給される酸素は、酸素濃度計測結果 ²⁾ から試験開始 800 日以降に減少していることから (図 6-4)、外気との接触が無い密閉型容器とした。使用した材料は、炭素鋼 (SWRS82, carbon content 0.82%) 鋼線で直径 0.1 mm を腐食側作用極、対極の 2 本を 2 mm 間隔で平行に設置、その炭素鋼鋼線周辺には FEBEX 試験でも使用したベントナイト (Serrata Clay) ⁵⁾ を使用した。なお、表面の酸化化学組成を表 6-1 に示す。ベントナイトは乾燥密度 1.60 Mg/m^3 に圧縮し、含水比は FEBEX 試験における 800 日以降の酸素が減少した状態で岩盤から湧水が侵入してきた状態を模擬し、高含水比の 21% とした。

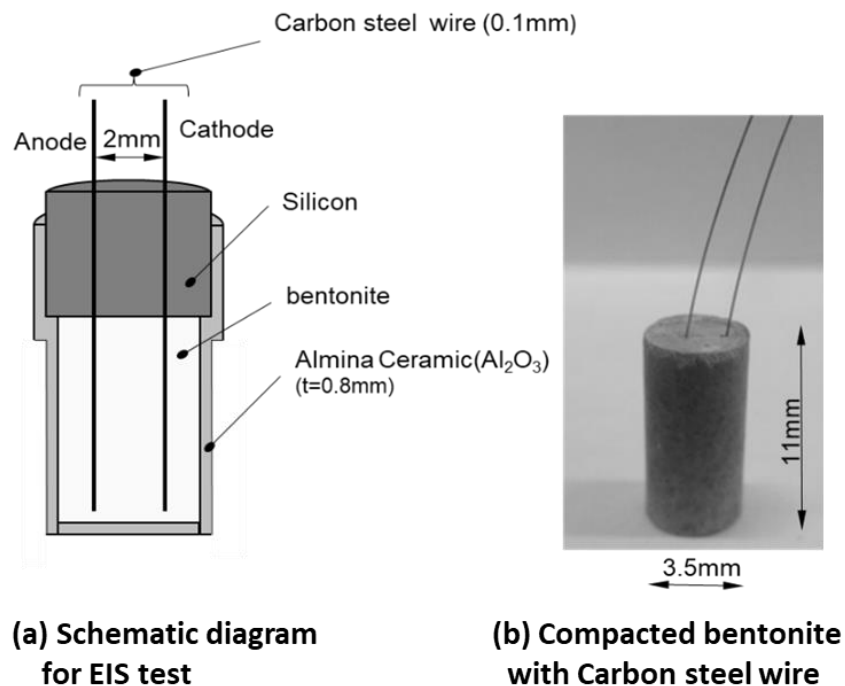


図 6-3 腐食促進試験用供試体

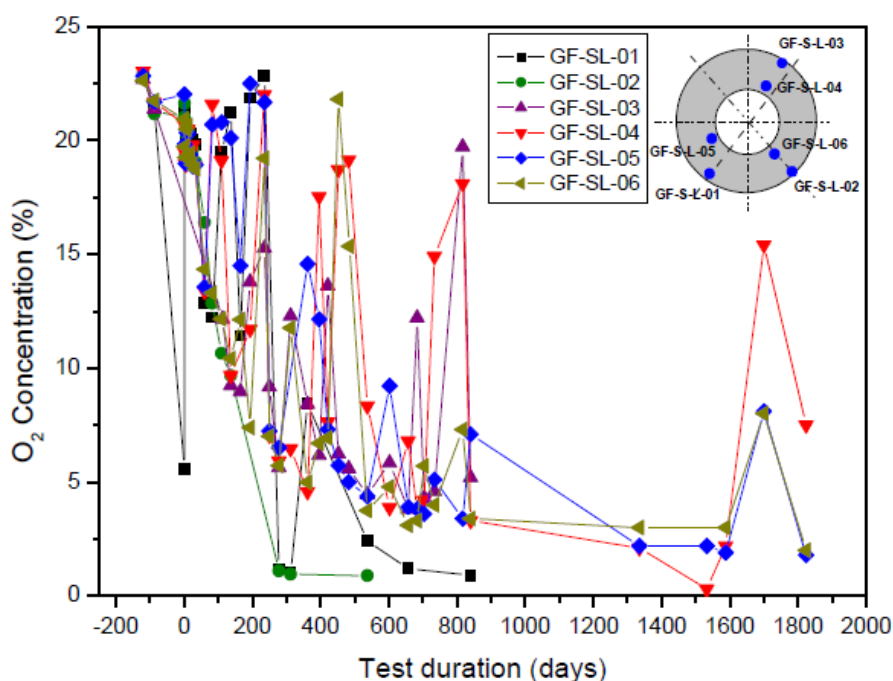


図 6-4 FEBEX 試験中の酸素濃度変化²⁾

表 6-1 Serrata Cray ベントナイト材料の化学組成 (mass%)

| Name | Ca | Mg | Na | K |
|--------------|----|----|----|----|
| Serrata Cray | 42 | 33 | 23 | 22 |

腐食促進試験では、設置した炭素鋼ワイヤーをポテンシostatに接続し、与える電流値を計算式(6.1)から試験時間約 10 日間で鋼線が全腐食する条件と、ポテンシostatで制御できる最小電流を考慮し、2.5 μA を 2 本の鋼線間に生じさせることとした。この時の腐食電流密度は鋼線の表面積から計算すると約 1 A/m² である。第 4 章の酸素拡散での試験において、図 4-5 に示す腐食電流密度が、同密度同含水比で 0.08 A/m² であったことから、約 10 倍の速さで腐食促進したことになる。

$$\omega = KIt = KQ \quad (6.1)$$

$\omega(g)$ = 腐食量, K = 電気化学当量 (比例定数), $I(A)$ = 電流, $t(s)$ = 時間, $Q(C)$ = 電気量

6.2.2 腐食量観察

(1) 分析方法

腐食促進試験実施後の各供試体内部の腐食状況やベントナイト側への影響を観察するため、以下の手順により分析した。炭素鋼側の分析としては、(2) (i) で示す非破壊 CT 分析手法を用い、腐食促進試験後の供試体内部観察を非破壊で実施した。これにより内部炭素鋼鋼線の腐食量を観察する。分析後は、供試体を切断し断面を SEM-EDX と Raman 分光手法により観察する。SEM-EDX 分析にて、腐食生成物の発生範囲と Fe イオンのベントナイト側への広がりを観察、Raman 分光により腐食生成物の特定を行った。

次に、同供試体のベントナイト側への Fe イオンの拡散を観察した。非破壊 CT 分析実施後に分析点を複数設定し、(2) (ii) で説明する非破壊 XRD にて、ベントナイト内の腐食生成物の広がりを観察する。次に、供試体を切断し断面を TOF-SIMS 分析により、ベントナイト内の Fe イオンの分布を観察した。炭素鋼側の観察、ベントナイト側の観察手順フロー図を図 6-5 に示す。

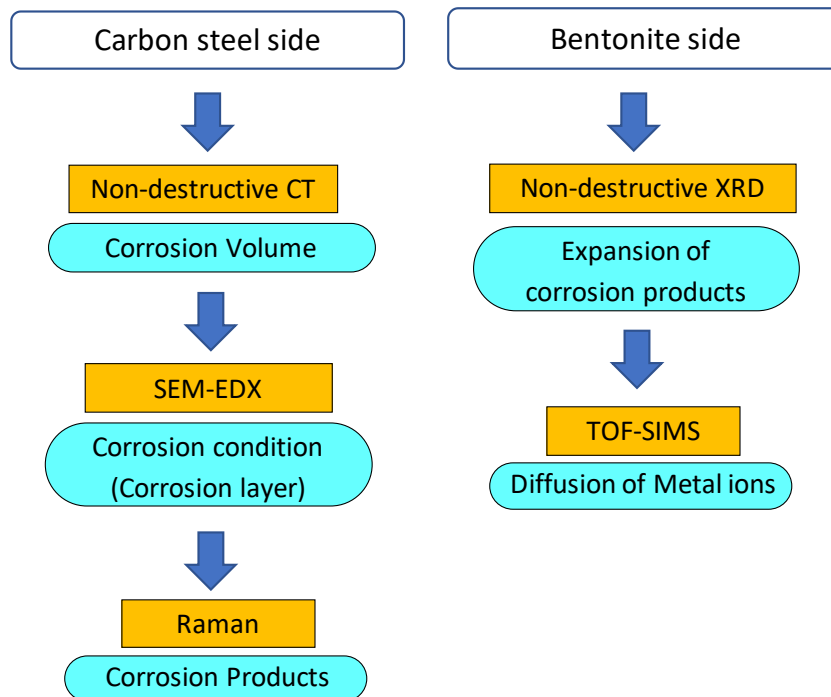


図 6-5 腐食促進試験実施後の各供試体内部分析フロー図

(2) 非破壊分析手法

(i) 非破壊 CT 分析

圧縮ベントナイト中の鋼線腐食の状態を定量的に観察することを目的として、大型放射光施設（以下 SPring-8）を利用した非破壊 CT 法を用いて観察を行った。SPring-8 は、兵庫県播磨

科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出すことが可能な施設である。放射光とは、電子を光に等しい速度まで加速し、磁石によって進行方向を曲げたときに発生する細く強力な電磁波のことである。また SPring-8 の名前の由来は Super Photon ring-8 GeV (80 億電子ボルト) に由来している。その SPring-8 施設内にある BL28B2 では、試料に対して光源に特定のエネルギー (単色) でなく、さまざまなエネルギーが含まれる白色 X 線が利用できる。この白色 X 線を利用した非破壊 CT 法は、物質の内部構造を観察することが可能である。この研究では、この非破壊 CT 法を用いて、圧縮ベントナイト中の炭素鋼腐食状況を非破壊分析で観察した。

図 6-6 に白色 X 線を利用した非破壊 CT 法の詳細図を示す⁶⁾。集積リングから発生された白色 X 線が、ビーム径を絞るためスリットを通過し試験片に照射される。試料を透過した白色 X 線はシリコン結晶で反射し、最後に X 線カメラにて補足する。ここで用いたシリコン結晶は特定のエネルギーの X 線のみ X 線カメラに反射するように設置されている。次に試験片を回転させ、同様に X 線カメラにて異なる断面の画像を取得し、試験終了後に複数の画像を解析し、試験片の断面画像を出力する。これにより、非破壊にて試験片内部の構造や変質状態を観察できる。

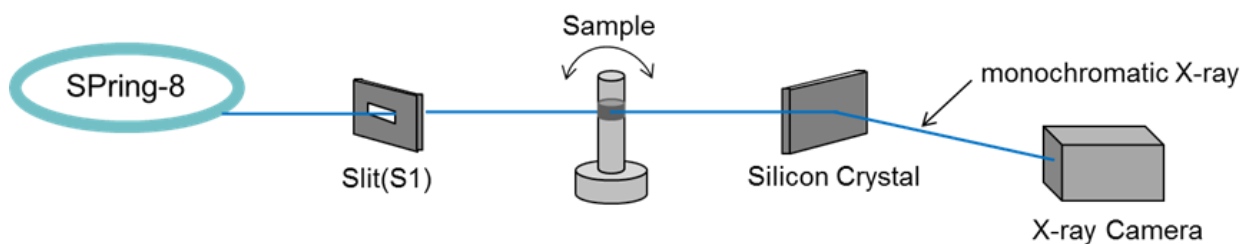


図 6-6 白色 X 線を利用した非破壊 CT 説明図

SPring-8 施設の BL28B2 を用いた X 線エネルギーは、内部の炭素鋼腐食状態を観察にするため低出力の 45 keV に設定した。図 6-7 に白色 X 線による CT 画像観察から 3D 画像取得までの手順を示す。設定した画素数は、使用エネルギーと得られる画像の品質を考慮し、上下方向に 788、左右方向に 651、画素長は水平鉛直方向に 5.22 μm とした。この条件により観測可能範囲は、縦方向に 4.0 mm、横方向が 3.4 mm となる。以上の条件より試験片に X 線を照射させ、X 線カメラにより 1,518 枚の縦断面の画像を出力する。観察後は画像解析を実施し 787 枚の断面画像データを取得し、断面画像データを構成し 3D 画像を出力した。

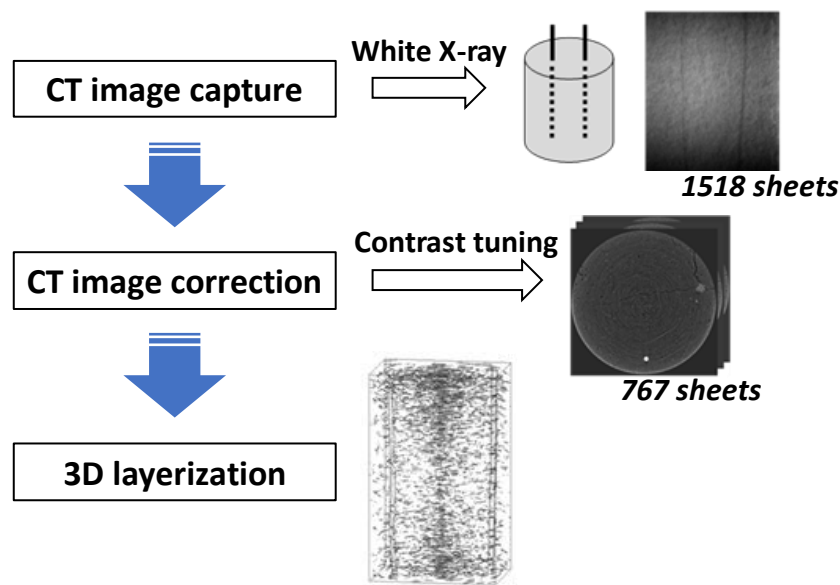


図 6-7 非破壊 CT 法による内部観察フロー図

次に、鋼線部とそれ以外のベントナイト部とを区別するための手法を記述する（図 6-8）。CT 断面画像を吸収係数 $0.0 \sim 10.0 \text{ cm}^{-1}$ に相当するコントラスト調整し、輝度の大きな $200 \sim 255$ 画素値（線吸収係数 $7.8 \sim 10.0 \text{ cm}^{-1}$ に相当）を持つ画素を鋼線未腐食部とした。ただし、その断面画像中の鋼線部以外に線吸収係数を示す画素がノイズなどにより存在したため、線吸収係数を示す画素のうち、鋼線の断面と連続していない画素をクラスターラベリングで選別を行い除外した。最終的にその 3D 画素数（Voxel 数）を計算し、鋼線未腐食部の体積量とした。なお、初期の鋼線未腐食部の体積量は、腐食促進試験を実施していない試験片を用いて、同様の手法により算出し、 $235,000 \text{ Voxel}$ とした。

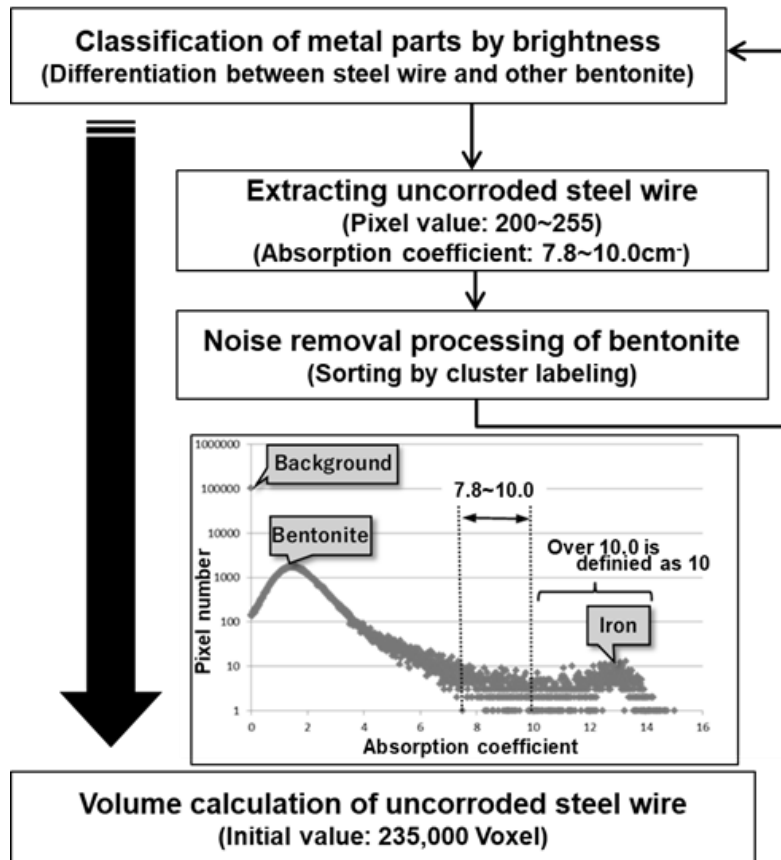


図 6-8 鋼線未腐食部の体積量計算フロー図

(ii) 非破壊 XRD 分析

非破壊 XRD 分析は、非破壊 CT 分析と同じ装置の共有で SPring-8 施設の BL28B2 ビームラインで実施した非破壊手法である。CT 観察から得られた画像より分析位置を特定した後に、供試体内部の物質特定をする XRD 分析である。図 6-9 に白色 X 線を利用した非破壊 XRD 法の詳細図を示す。X 線回折では、様々なエネルギーを含む白色 X 線をビームの大きさ絞って照射し、回折角度(2θ)を固定し回折チャートの取得を行った。

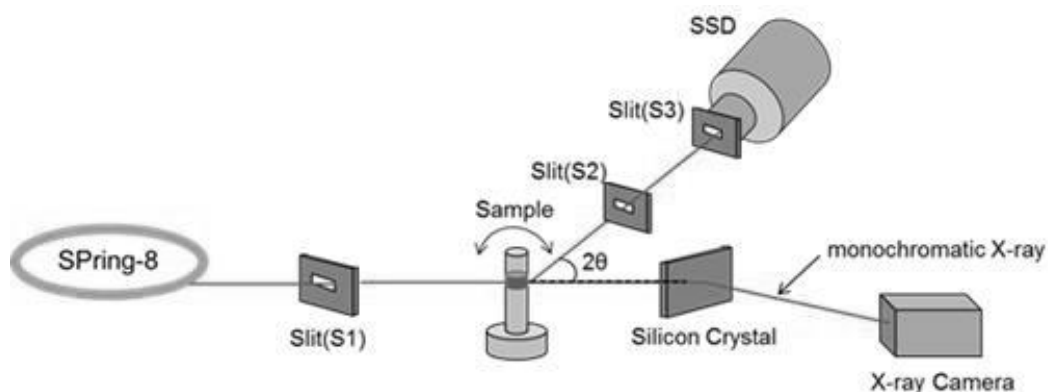


図 6-9 白色 X 線を利用した非破壊 XRD 説明図

6.3 試験結果

(1) 腐食促進予備試験

図 6-10 は供試体断面の SEM 画像であり, 上部が炭素鋼側で下部がベントナイト側である. この断面図において試験前と試験後を比較する. 試験前では酸化被膜 Fe_3O_4 が被膜を形成していたが, 試験後の断面ではスケール Fe_3O_4 の内側にて腐食生成物が生成されていることが分かった. 腐食促進試験の SEM 画像から酸化被膜である Fe_3O_4 に空隙やマイクロクラックが存在し水分が浸入しやすい状況であることから, 水分が浸入すると内部の Fe と酸化被膜の Fe_3O_4 がともに導通する. 水中での Fe と Fe_3O_4 の酸化還元電位は, 對馬らの文献⁷⁾で与えられており, その値を比較すると Fe がより低い電位なので Fe をアノード, Fe_3O_4 をカソードとする電池が形成される. その結果アノードである Fe が溶解するので外側にある Fe_3O_4 より先に内側での Fe の腐食が進行したと説明できる. このように腐食促進試験を実施することにより, 時間変化における炭素鋼の腐食メカニズムを捉えることを確認できる.

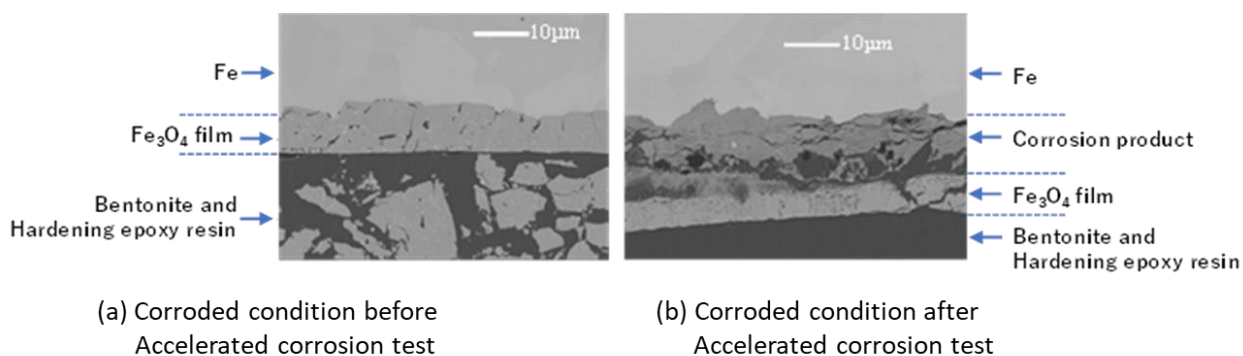


図 6-10 試験後 SEM 画像分析結果

(2) 非破壊 CT 法による炭素鋼腐食状況観察

非破壊 CT によるベントナイト内の鋼線未腐食部画像処理結果を図 6-11 に示す。各画像には、作用極で腐食側であるアノードと対極であるカソードを示す。左図が試験開始から 3 日後の鋼線未腐食部、右図が 7 日後の結果である。試験開始から 10 日目の供試体は、非破壊 CT 分析で観察した結果、アノード側の鋼線を確認できなかったため、完全腐食していると判断した。日数が経過するとアノード側の鋼線の未腐食部が減少していることが確認できる。これらアノード側の未腐食部を試験経過日数と Voxel 数として計算した結果を図 6-12 に示す。得られた未腐食部 Voxel 数を平均するとファラデーの法則により計算した炭素鋼がイオン化する際の化学変化 2 価 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) と 3 価 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$) の中間であることが確認できる。この結果より、求められる実際の腐食速度の幅は 0.8 ~ 1.2 倍で見積もる必要がある。

定電流腐食促進試験の実施時間が多い場合では、残った未腐食部の量にバラつきが生じているが、平均した結果がクニゲル V1 の試験結果⁸⁾と同様に 2 と 3 価の間であるため、内部の腐食生成物はこれら価数の混合であると判断できる。これについては、後述する分析結果で確認する。未腐食部の量にバラつきがあった原因としては、図 6-13 に示すように、先行技術で使用したクニゲル V1 と比べて *Serrata cray* は、内部に存在する鉱物の粒子径が大きく、これと接触する炭素鋼の腐食速度が各接触点の鉱物の性質に依存し、腐食速度が変化すると判断する。

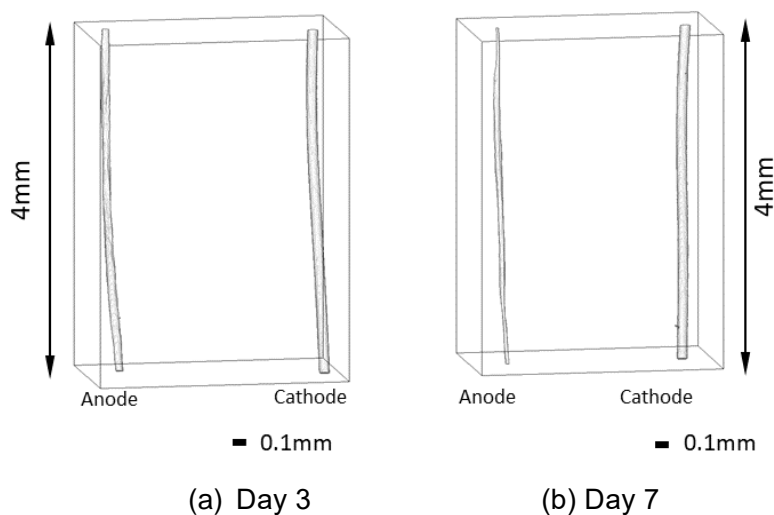


図 6-11 非破壊 CT による鋼線未腐食部計測結果
(a) 試験から 3 日後, (b) 試験から 7 日後)

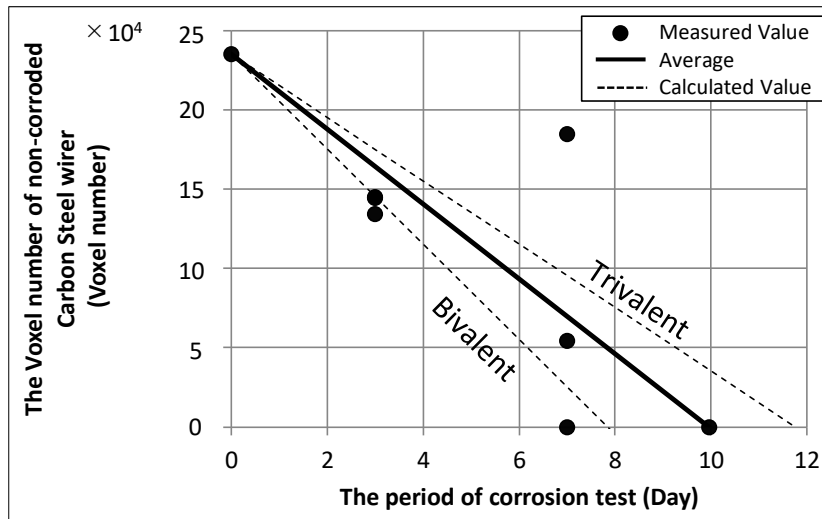


図 6-12 アノード側試験経過日数と未腐食部 Voxel 数の相関図

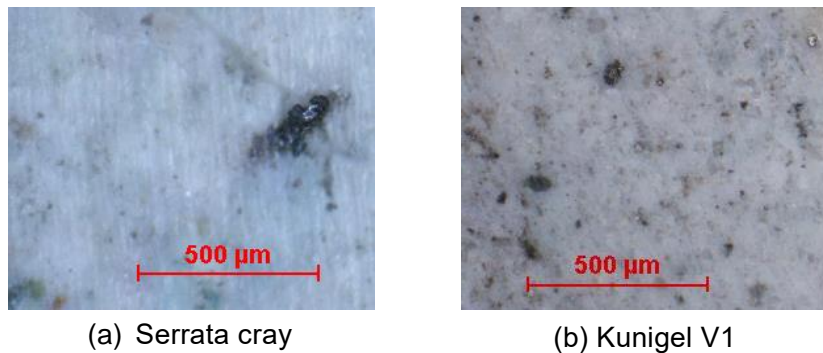


図 6-13 各ベントナイト表面写真

(3) 試験後の炭素鋼腐食断面観察

(i) SEM-EDX 分析結果

次に、試験後の供試体を切断し、断面露出させ腐食状況を観察した。SEM-EDX 分析の結果を図 6-14 に示す。上段が腐食促進試験開始から 3 日後、下段に 7 日後の試験供試体で、左図に両極の状況を確認できる断面写真、中央に SEM 画像、右図に Fe イオンの EDX 分析結果を示す。

ここでは、非破壊観察で確認した腐食量結果との比較、この後に腐食生成物を得するための分析位置決定判断を目的とした。まずは中央の SEM-EDX 分析結果より、SEM 画像の中央部白色が未腐食部であることが EDX 分析結果と比較すると判断できる。また未腐食部周辺は EDX の結果より薄く Fe イオンが残っていることから、この部分が腐食した箇所であることが判断できる。未腐食部の面積を集計すると、試験日数と 7:3 で反比例しており、非破壊 CT の結果と一致していることが確認できた。次に腐食生成物を特定するための分析位置を決定した。図 6-15 で示すように 3 日後の供試体に関しては腐食部が少ないことから 1 点、7 日後に関し

ては複数点分析位置を特定した.

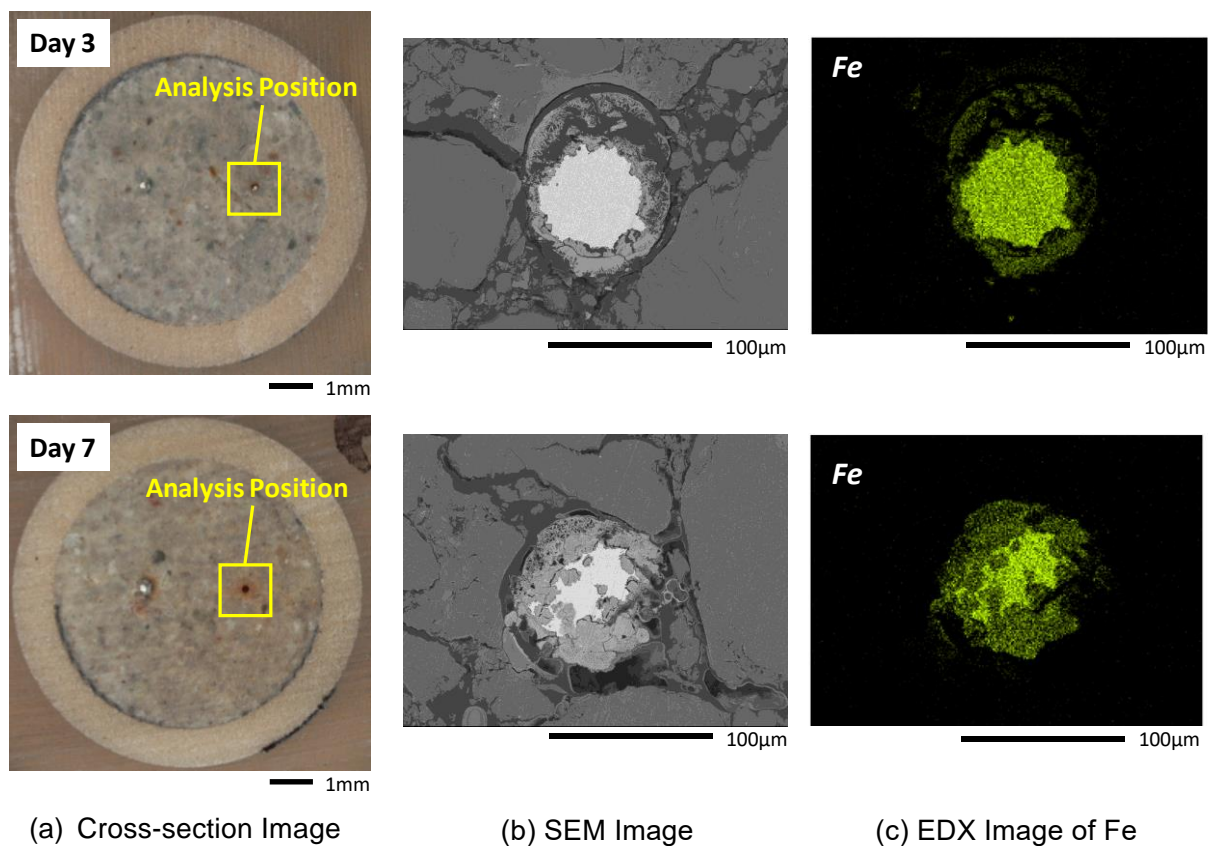


図 6-14 アノード側鋼線の腐食状況断面図
 ((a) 供試体断面画像, (b) SEM 画像, (c) EDX 画像(Fe))

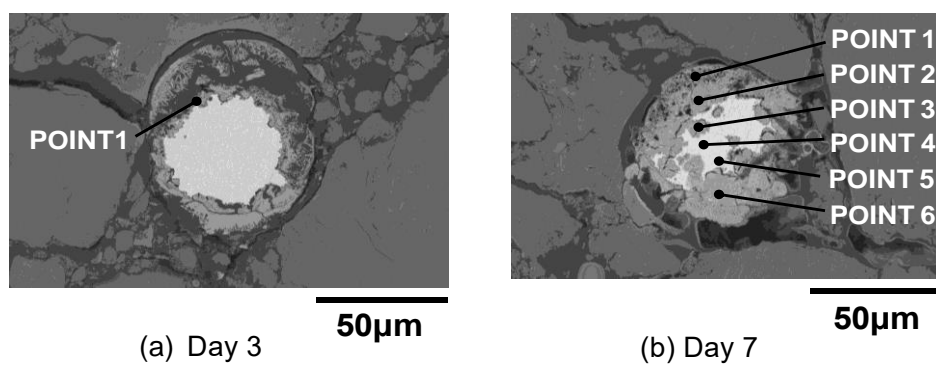


図 6-15 腐食促進試験各供試体の Raman 分析位置図
 ((a) 試験から 3 日後, (b) 試験から 7 日後)

(ii) Raman 分光分析結果

腐食生成物を特定するために、Raman 分光法による分析を実施した。図 6-16 に、腐食試験開始から 3 日後と 7 日後の結果を示し、SEM-EDX の結果と合わせた各腐食生成物発生状況図も示す。

3 日後に関しては酸化被膜が残った状態の Fe_3O_4 と赤錆である Fe_2O_3 が確認された。7 日の供試体に関しては、以下の結果となった。分析点①の左上部は赤錆である Fe_2O_3 、内部の全周に渡った位置（分析点②と⑥）は、 Fe_3O_4 と赤錆である Fe_2O_3 と $\text{FeO}(\text{OH})$ 、内部の分析点③と④、⑤は、 Fe_2O_3 又は $\text{FeO}(\text{OH})$ であることが確認できた。(1) の腐食促進予備試験の結果と同じく、外側の酸化被膜の内部に赤錆が発生する状況と一致し、その後は赤錆が酸化被膜を通りベントナイト側に広がっていることが確認できた。

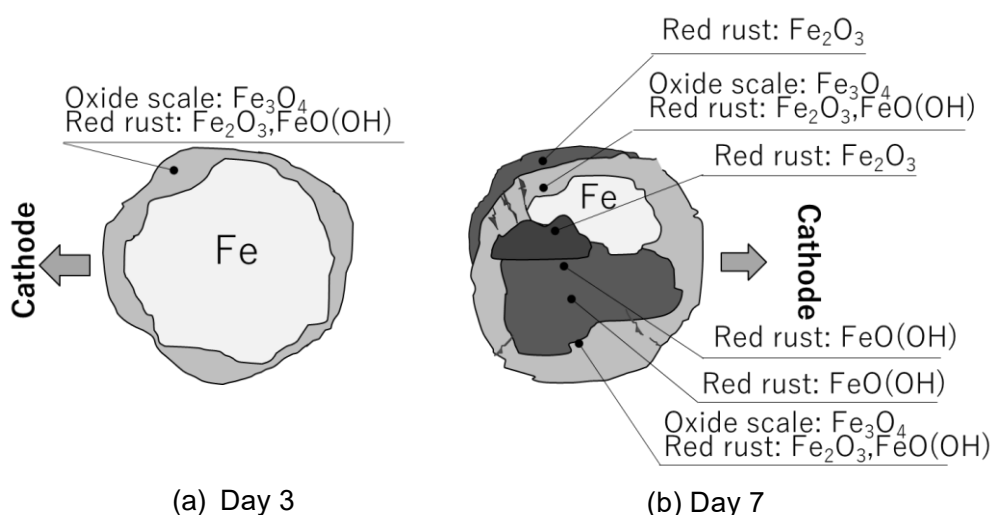


図 6-16 腐食促進試験後の Raman 分析結果と腐食生成物発生状況図

(a) 試験から 3 日後, (b) 試験から 7 日後)

(4) ベントナイト側への Fe イオンの拡散状況観察

ベントナイト側への Fe イオン拡散が、ベントナイトに期待する緩衝材としての機能に影響があることは第 1 章にて記述した。その背景から Fe イオンの影響範囲と傾向を、非破壊 XRD 分析と TOF-SIMS 分析によりベントナイト内部の観察を行った。

(i) 非破壊 XRD 分析結果

図 6-17 に観察した結果を示す。(a)と(b)が非破壊 CT 画像より分析位置を示した図であり、(c)がそれぞれの供試体と既知成分の XRD 分析結果と比較したグラフである。(c)の左図がベントナイトの主成分であるモンモリロナイト (Montmorillonite) との X 線強度のピーク比較、右図が赤錆の腐食生成物である Fe_2O_3 (ヘマタイト) である。3 日後の X 線強度の波形はモン

モリロナイトのピークと一致しているが、同 7 日後の結果では赤錆である Fe_2O_3 のピークを確認することができた。この結果より、鋼線周辺に Fe イオンの拡散があることが確認できた。

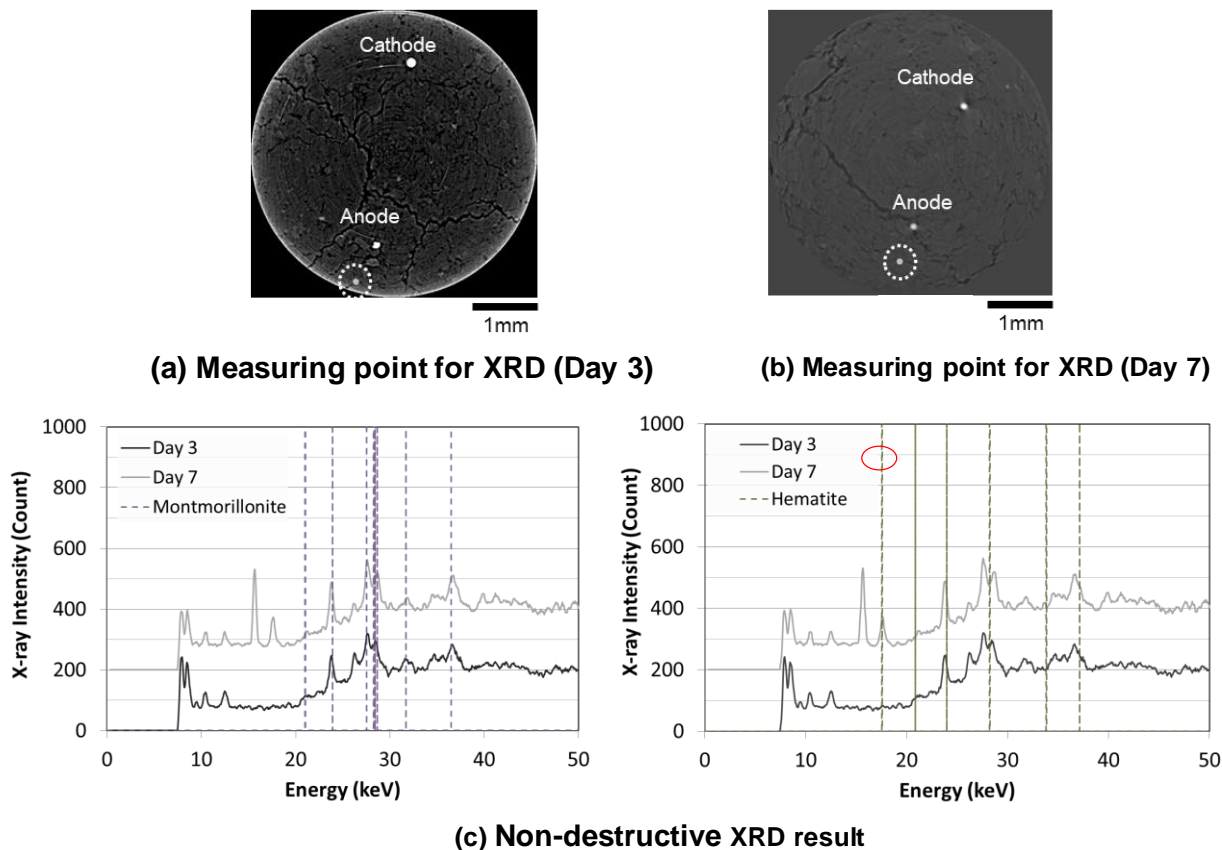
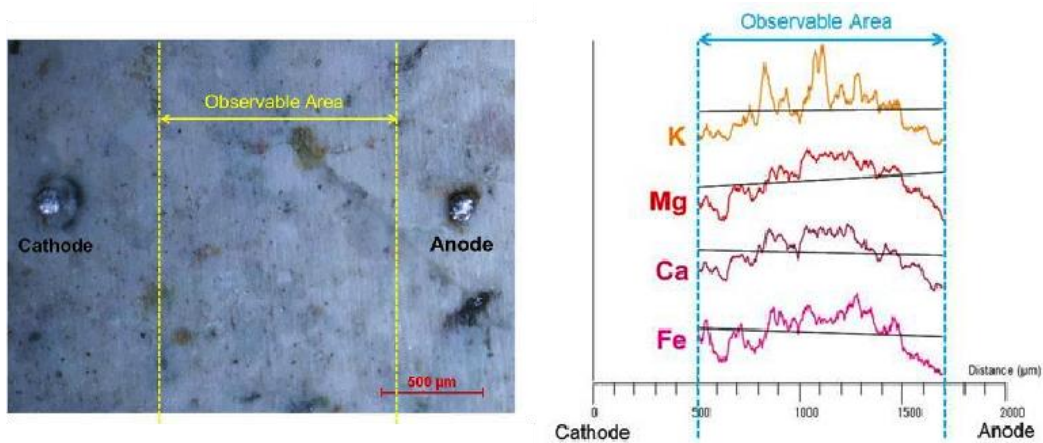


図 6-17 腐食促進試験後の非破壊 XRD 分析結果

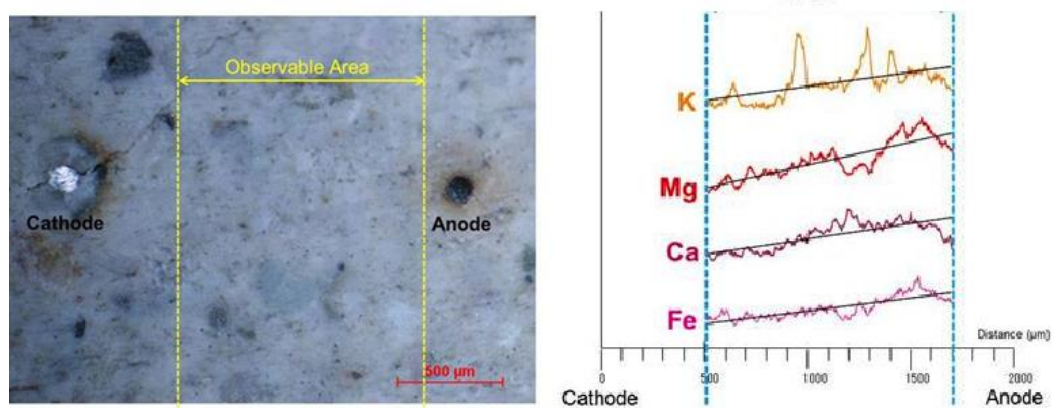
((a), (b) 腐食試験 3, 7 日後分析位置, (c) XRD 分析結果)

(ii) TOF-SIMS 分析結果

TOF-SIMS は、Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry の略で、飛行時間型 2 次イオン質量分析である。供試体にパルス化された 1 次イオンビームを照射すると、スパッタリング現象により 2 次イオンが放出され、質量に応じた速度を有するイオンを飛行時間型 (TOF 型) 質量分析計で質量分離して検出する手法である。この手法では、1 次イオン照射量の小さい低ダメージの測定で、最表面の元素組成や化学構造情報が得ることができる。しかし腐食試験後の断面にある鋼線付近は、鋼線の影響により周辺の微小な Fe イオンの拡散傾向が観察できないことから、その部分を除いた中央部分の観察を行った。腐食試験開始から 3 日後では平均化した Fe イオン部分分布であったが、同 7 日後の結果ではアノード側の Fe イオン濃度が高くなっている。また K, Mg, Ca についても同様に結果が得られた。この結果より、炭素鋼腐食の影響が、ベントナイト内部のイオン拡散を生じさせていると判断できる。



(a) Day 3



(b) Day 7

図 6-18 TOF-SIMS 分析結果

((a) 試験開始から 3 日後, (b) 試験開始から 7 日後)

6.4 考察

腐食促進試験によって腐食速度を一定にし、その時間経過における腐食状況を、各分析手法によって分析を実施した。ここではその複数実施した分析結果より、各過程の腐食メカニズムを評価する。用意した供試体は、FEBEX 試験の炭素鋼と同じ状況を模擬するために、表面に酸化被膜を残した状態で試験を実施した。腐食促進試験 3 日後では、その酸化被膜より内側で赤錆である Fe_2O_3 や $\text{FeO}(\text{OH})$ が確認されており、腐食促進予備試験結果でも同様に確認された現象である。對馬らの文献⁷⁾の結果を引用すると、内部の未腐食部鋼線は電気化学的に外部の酸化被膜より腐食電位が低く、腐食しやすい環境であることが原因で、酸化被膜下での内部腐食進行の現象となったことが判断できる。その腐食の原因となる酸素や水分は、SEM 画像からも確認できるように、酸化被膜の中に存在するマイクロクラックから供給されると推測できる。これは、塗装構造物に生じる塗膜下腐食⁹⁾や酸化被膜下の腐食試験結果¹⁰⁾で確認されている状況とも一致する。

次に、腐食促進試験開始 3 日後の供試体で実施した SEM-EDX 分析結果で確認された、外側の酸化被膜が内部未腐食部から剥がれる現象について考察する。酸化被膜の内側に発生した腐食生成物の発生は、その反応により内部の体積が膨張し、外側に酸素被膜を押し出す。これは、コンクリート内の鉄筋腐食によるコンクリート構造物亀裂の発生¹¹⁾で確認されるように、腐食生成物の発生から酸化被膜下の体積が膨張し、表面の酸化被膜に亀裂を発生させる現象と一致する。またこの現象により、さらに外部からの酸素と水分が内部に供給されやすくなり腐食速度が増加する。これは 7 日後の分析結果でも確認されており、内部の腐食生成物は非常に脆く、ベントナイト側へ広がる傾向となる。そして水分が多い領域に到達すると、 Fe_2O_3 は $\text{FeO}(\text{OH})$ となる。これら腐食生成物は、ベントナイト側の非破壊 XRD の分析結果から、ベントナイト側に広がっていることが確認されている。このベントナイト側では、TOF-SIMS の結果でも見られたように、炭素鋼腐食によりベントナイト内での Fe イオンの移動が発生し、また炭素鋼側の Fe イオンの拡散も同時に発生していることから、炭素鋼と離れた場所でピークとなった場所に Fe の凝縮が生じる。これは図 6-19 に示す供試体の断面で確認された、炭素鋼と離れた場所のリング状の赤錆の現象と一致する。

最後に、腐食時間の経過とともに内部の酸素が消費された状況について考察する。閉鎖された状態である供試体内部の酸素は、内部の炭素鋼腐食により消費され、3 価の腐食反応から低酸素状態になると生じる 2 価への腐食反応に支配される。これは第 5 章で確認できた、酸素量が少ない高含水比の供試体で確認された 2 価の腐食生成物発生から判断できる。また非破壊 CT 分析結果では、この現象が原因で腐食速度が 2 と 3 価となったと判断できる。この結果を腐食速度に換算した場合、2 価と 3 価では 0.8~1.2 倍に変化することから、このようリスクを考慮しオーバパックの設計をする必要がある。以上より、この章で得られたベントナイト環境下にある炭素鋼鋼材の腐食メカニズムを整理した。そのフロー図を図 6-20 に示す。



図 6-19 アノード側炭素鋼周辺の赤錆発生状況写真

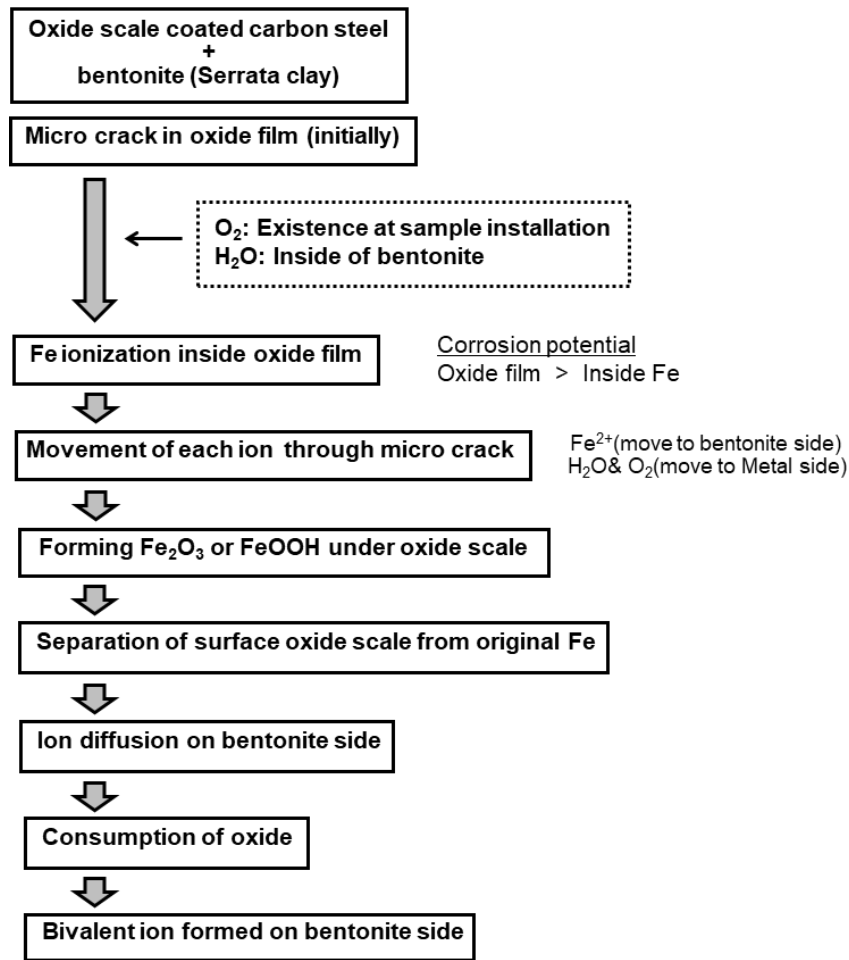


図 6-20 圧縮 Serrata clay ベントナイト内の炭素鋼腐食メカニズム

6.5 結言

オーバーパックスの候補材料である炭素鋼の経過時間による腐食メカニズムを、実規模の人工バリア試験であるスイス・グリムゼル研究所の FEBEX 試験と、同じベントナイト材料である Serrata Clay を使用し、電気化学手法を用いた腐食促進試験により評価した。また、最先端の分析手法を用いることで、ベントナイト内部の腐食状況を観察することもできた。この成果を基に、第 7 章では実規模人工バリア試験で採取された炭素鋼材料の供試体の炭素鋼腐食メカニズムを評価する。

以上より、この章で得られた成果は以下の通りである。

- (1) 電気化学手法を利用した腐食促進試験と高度分析結果により、ベントナイト内の腐食メカニズム評価が可能である
- (2) 非破壊 CT 分析と電気化学手法を用いることで、ベントナイト内の炭素鋼腐食反応がどの価数に依存していることが確認できる

- (3) 上記結果から、想定すべき腐食速度は、リスクを考慮しその結果の0.8~1.2倍の幅で見積もる必要がある
- (4) 高輝放射光度施設を利用した非破壊 CT や非破壊 XRD 分析手法は、非破壊で供試体の内部構造を観察できることから、分析の準備に必要なプロセスが不要となるため、より正確な分析手法として利用できる

参考文献

- 1) ENRESA: FEBEX: Final design and installation of the in-situ test at Grimsel, Enresa Tech Publication, 12/98, (1998).
- 2) ENRESA: FEBEX full-scale engineered barrier experiment, updated final report 1994-2004. Publication Tecnica, ENRESA 05-0/2006, (2006).
- 3) 日本原子力研究開発機構, :幌延深地層研究計画における人工バリア性能確認試験計測データ集, DOI:10.11484/jaea-data-code-2015-013, (2015),
<<https://jopss.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Data-Code-2015-013.pdf>>
- 4) 国立研究開発法人理化学研究所: 公益財団法人高輝度光科学研究センター, 大型放射光施設 <<http://www.spring8.or.jp/ja/>>, (参照: 2020年11月1日).
- 5) ENRESA: Bentonite: Origin, Properties and Fabrication of Blocks. ENRESA, Madrid. Technical publication, number 05/98, (1998).
- 6) 人見尚, 梶原堅太郎, 杉山隆文: 非破壊 CT—XRD 連成観察によるモルタル内部の化学成分詳細観察, セメント技術大会講演要旨, pp.80-81, (2013).
- 7) 對馬卓, 原信義, 杉本克久: オーバーパック容器用低合金鋼の含水圧縮ベントナイト中の耐食性, 材料と環境, 52, pp.545-553, (2003).
- 8) 鶴山雅夫, 人見尚, 岡本翔, 齋藤博之: 電気化学手法を利用したベントナイト中における炭素鋼腐食メカニズムの解明と評価, 材料試験技術, Vol.62, No.4, pp.196-200, (2017).
- 9) Y.Akage, H.Saito: ECS transactions, 50(50), pp.7-10, (2013).
- 10) Masao Uyama, Takashi Hitomi, Hiroyuki Saito, Kazuki Aoshima and Motoaki Osawa: Oxide Scale Analysis of the Carbon Steel Exposed to Bentonite after Electrochemical Test, ECS Transactions, 75 (26)25-32(2017), DOI: 10.1149/07526.0025ecst, The Electrochemical Society, (2017).
- 11) 竹子賢士郎, 山本悟, 高谷哲: コンクリート中における鉄筋の腐食生成物の生成プロセスおよび電気化学的組成, 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), Vol.71, No.3, pp.235-247, (2015).

7. 実規模人工バリア試験の実施による炭素鋼腐食メカニズムの解明

7.1 緒言

地層処分を想定した地下空洞内での実規模レベルの試験は、今後実施される地層処分の理解をより深める為に、人工バリア材料を地下空間に運搬定置する施工技術の取得、決定した人工バリア材料の機能確認を目的として各国で実施されている。また坑道内に設置された人工バリア材料は、設置後の挙動を観察するために、坑道内に複数のセンサを取り付け、試験期間中継続して各パラメータをモニタリングしている。その中で、スイス・グリムゼル試験場で実施された FEBEX 試験^{1),2)}では、花崗岩の岩盤内で約 20 年の長期モニタリングを経て、試験体解体と同時に各材料を分析評価する FEBEX-DP (FEBEX Dismantling Project)³⁾の試験を実施している。このプロジェクトでは、各種人工バリア材料をコアリングサンプリングによって採取し、各材料単体の挙動変化や材料境界で生じている変化を観察し、その成果を取り纏めている。金属材料においては、模擬オーバーパック、それらを定置するために用いた筒状のガイド（ライナ）として用いられた炭素鋼を研究対象材料として、単体材料の分析やベントナイト材料との境界部を対象とした分析を実施し腐食メカニズムを調査している。また、国内における地下坑道内での金属材料の腐食試験は、幌延深地層研究センターの地下坑道内で実施されたオーバーパック腐食試験⁴⁾がある。

本章では、参加した FEBEX-DP プロジェクトのうち、採取されたベントナイト材料を含む炭素鋼材料の供試体を分析し、坑道内で生じた炭素鋼腐食メカニズムを、これまで実施してきた室内試験の結果を用い総合評価する。

7.2 FEBEX 試験

実規模の人工バリア試験の実施により、地層処分に関する施工性の確認や各物質の力学的な挙動と化学的な変化等、現状に近い環境下での観察が実施されている。しかしながら、地層処分で求められている長期間の試験を実施することは難しいため、短期間の試験でそれらの挙動を観察し、その変化を参考に長期予測することが必要とされる。その長期予測を行うためには、原位置の状態を詳細に精度良く分析することが必要であり、そして同条件による室内試験結果と比較することにより、正確な評価が可能となる。スイス国内のグリムゼル試験場において実施された FEBEX 試験は、結晶質岩中でスペインのコンセプトと実施された実規模人工バリア試験であり、ベントナイトやコンクリート、炭素鋼といった人工バリア材料と結晶質岩中の挙動を理解することを主目的として、スペイン放射性廃棄物管理公社 (ENRESA) の主導及び各国の協力のもと、1997 年から開始された。図 7-1 に示す坑道内に模擬廃棄体ヒータ（表面温度 100℃）を 2 体設置し、熱・水・応力・化学場の長期変遷を観測するプロジェクトである。5 年後の 2002 年に 1 回目の解体が実施され、1 つ目のヒータ (HEATER#1) を取り出し、2015 年

4 月には残りのヒータを含む解体試験を開始し、同年の 9 月に終了した。FEBEX の試験終了後に FEBEX-DP 試験として各人工バリア材料のサンプリングを実施し、参加機関によって分析と評価を実施してきた。参加した機関は、スイス放射性廃棄物管理共同組合（以下、NAGRA）やスペインのエネルギー・環境・技術研究センター（以下、CIEMAT）等ヨーロッパの関係機関が中心で、日本国内では大林組がプロジェクトとして参加し、材料分析の他に原位置での供試体採取から、分析までのマネージメントを実施してきた⁵⁾。

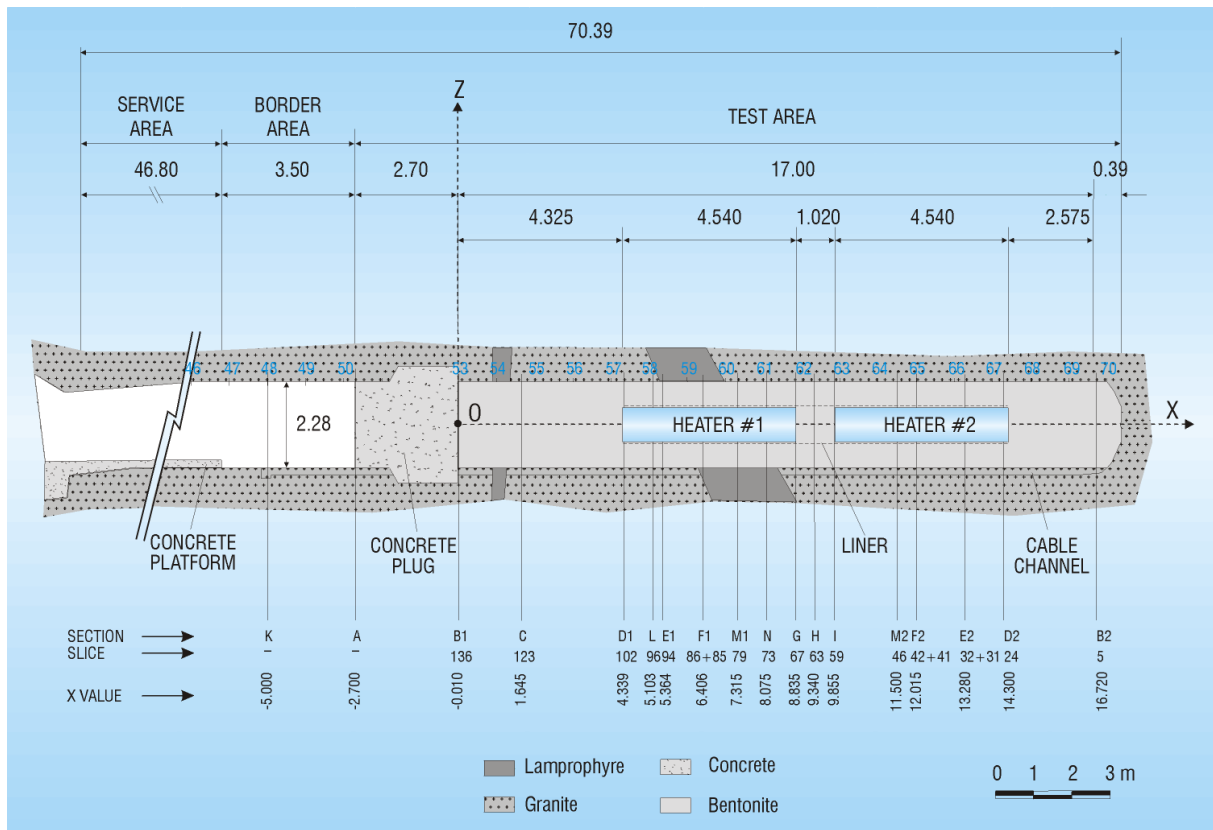


図 7-1 グリムゼル研究所における FEBEX 試験坑道側面図

7.3 分析対象供試体

本論文での分析対象となる材料は、図 7-1 の 2 つ目のヒータ (HEATER #2) 付近である (図 7-2)。1 つはヒータ前面の部分 (M-S-35-1)、もう 1 つはヒータ外周に設置された鋼製ライナとそれに接触されていたベントナイト材料 (BM-C-35-1) である。鋼製ライナの内側にベントナイトが存在していた理由は、ベントナイトが岩盤からの湧水により水分を吸収し膨潤したことで、ヒータの自重により底部のベントナイトが押し出されてきたことが原因として考えられる。各供試体はスイス・グリムゼルから真空パック梱包後に日本国内へ輸送され、供試体の腐食状態観察を実施した。

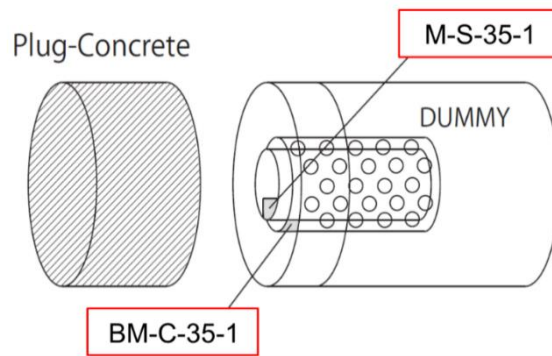
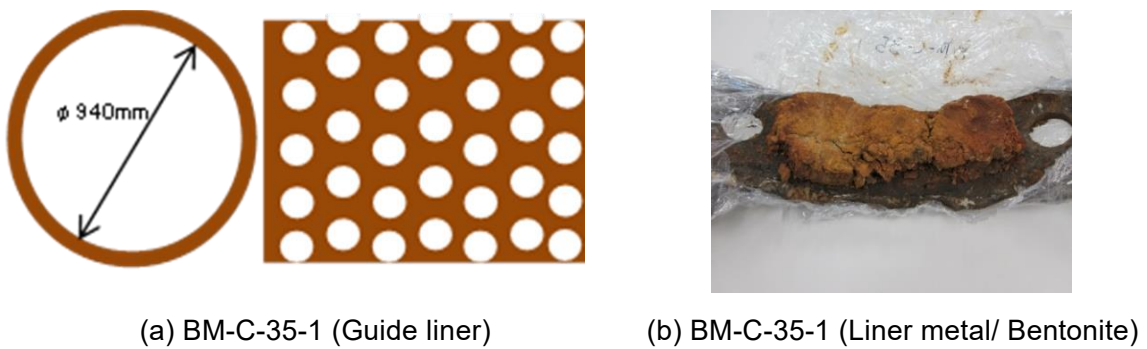


図 7-2 腐食観察対象とした試験供試体位置図



(a) BM-C-35-1 (Guide liner)

(b) BM-C-35-1 (Liner metal/ Bentonite)

図 7-3 観察対象供試体詳細図 (BM-C-35-1)

((a) 鋼製ライナ, (b) 腐食観察対象供試体)



(a) Heater #2
(Front cover of Dummy Metal)

(b) M-S-35-1
(t=4.5mm)

図 7-4 観察対象供試体詳細図 (M-S-35-1)

((a) 供試体位置, (b) 腐食観察対象供試体)

ライナは、厚さ 15 mm の規格 15 Mo 3 after DIN 17 155 (DIN & VDEh) であり、JIS 規格では SB480M のボイラ及び圧力容器用鋼板 (低合金鋼) と同等である (表 7-1)。

一方ヒータは、DIN17100, St 52-3 (DIN & VDEh) であり、JIS 規格では JIS:SM490YA,

SM490YB, SM520B, C, または SBH400 の構造用鋼板と同等である (表 7-2, 表 7-3)。一方, ベントナイトは, スペイン産の Serrata cray⁶⁾でありモンモリロナイト含有率は約 93%, 粒子真密度 2.70 Mg/m³, 表 7-4 の成分を含んでいる。試験当時は圧縮されたブロック状で, 平均乾燥密度は 1.60 Mg/m³, 含水比 14.4%である。

表 7-1 ライナ材の化学組成 (SB480M)

(mass%)

| Name | Type analysis | Chemical composition | | | | | | | |
|--------|-------------------|----------------------|------|------|----|------|------|------|--------|
| | | Cu | Ni | Cr | Mo | Nb | V | T | B |
| SB480M | Cast analysis | 0.40 | 0.40 | 0.30 | — | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.0010 |
| | Products analysis | 0.43 | 0.43 | 0.34 | — | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.0015 |

表 7-2 ヒータ材の化学組成 (SB490YA, YB, SM520B, C)

(mass%)

| Name | Thickness | C | Si | Mn | P | S |
|---------|-----------|---------|---------|----|---------|---------|
| SM490YA | 100~150mm | 0.20 | 0.55 | — | 0.035 | 0.035 |
| SM490YB | | or less | or less | — | or less | or less |
| SM520B | 100~150mm | 0.20 | 0.55 | — | 0.035 | 0.035 |
| SM520C | | or less | or less | — | or less | or less |

表 7-3 ヒータ材の化学組成 (SBH400)

(mass%)

| Name | C | Si | Mn | P | S | Cu | Ni | Cr | Mo | V | B | N |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|----|----|----|----|---|---|---------------------|
| SBHS400 | 0.15 or less | 0.55 or less | 2.00 or less | 0.020 or less | 0.006 or less | — | — | — | — | — | — | 0.006 or less |

表 7-4 圧縮ベントナイト材料の化学組成 (再掲)

(mass%)

| Name | Ca | Mg | Na | K |
|--------------|----|----|----|----|
| Serrata Cray | 42 | 33 | 23 | 22 |

7.4 分析手法

ヒータ前面炭素鋼板 (M-S-35-1) とヒータ外周に設置された鋼製ライナと、これらと接触したベントナイト材料 (BM-C-35-1) の分析手法について述べる。M-S-35-1 の供試体は、炭素鋼単体であるため、表面の錆が剥離しないように表面にエポキシ材を塗布した後、高速切断機を用いてドライカッティングし、炭素鋼断面をキーエンス製マイクロ스코ープにて観察した。BM-C-35-1 は、炭素鋼とベントナイトの境界を観察するため、供試体の接触断面が確認できるよう切断した。しかし炭素鋼に付着しているベントナイトが脆く、炭素鋼と剥がれる可能性があったため、分析可能なサイズに切断する前に、前処理としてエポキシ材で全体を固定させた。その後は、炭素鋼側の腐食生成物の範囲とベントナイト側への影響を確認するため、SEM-EDX 分析、その腐食生成物を特定するために、Raman 分光法による分析を実施した。図 7-5 に各供試体観察における分析フロー図を示す。

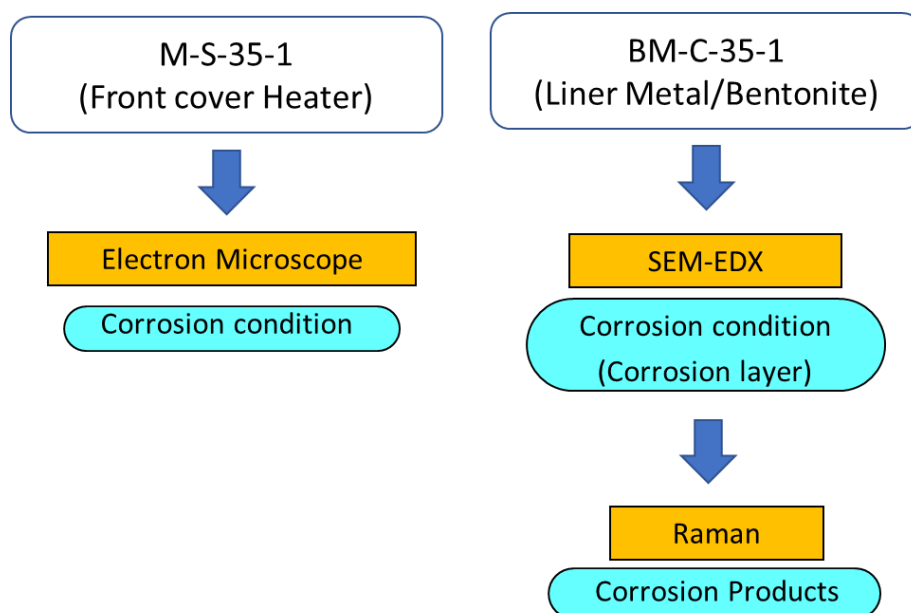


図 7-5 各供試体観察における分析フロー図

7.5 分析結果

7.5.1 M-S-35-1

M-S-35-1 の試験片を一部切断後、断面の腐食状況を電子顕微鏡により観察した。

上側がヒータ側、下側がセメントプラグ側の表面の画像である。これはベントナイトと接触した断面ではないが、ヒータ本体の腐食状況評価の参考として観察を実施した。

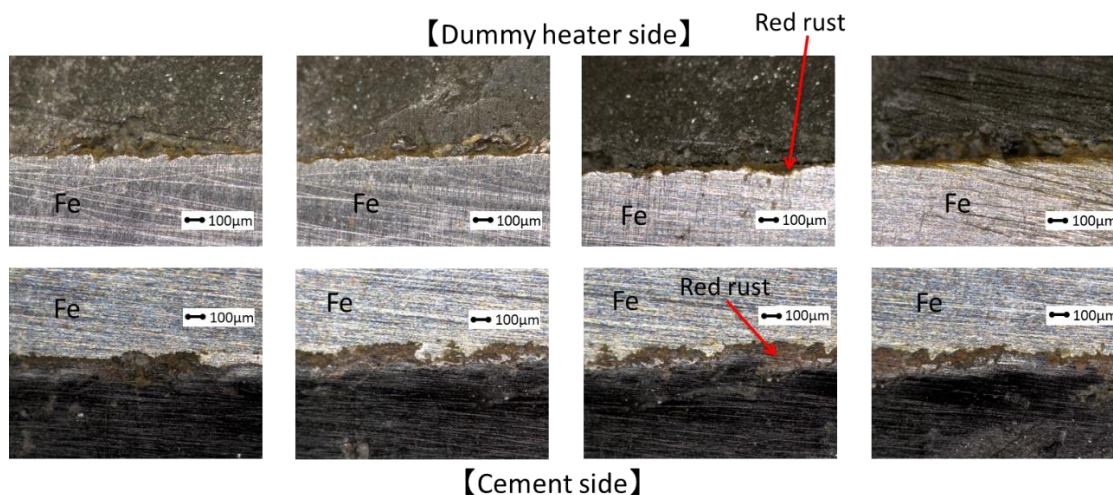


図 7-6 ヒータ表面の腐食状況 (M-S-35-1)

図 7-6 によりヒータ側の腐食は、表面に赤錆が発生している状況であるが、セメント側の腐食は表面に腐食していない部分が存在しており、赤錆がその内部に 100 μm 程度存在していることが確認できた。セメント側の腐食は、室内試験で実施した試験と一致しており^{7,8)}、図 7-7 に示す酸化被膜が存在する炭素鋼において、腐食電位がより低い内部に発生した状況である。酸化被膜の僅かな隙間から外部の水分や空気が通り、内部の未腐食部が先に腐食する現象となった。

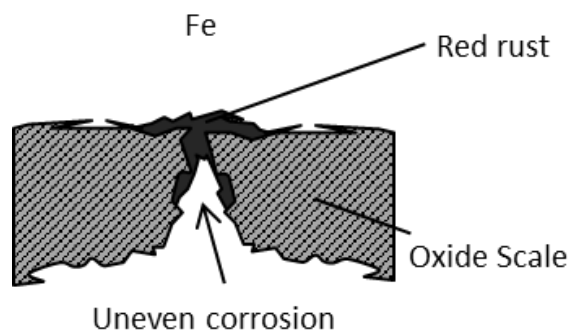


図 7-7 M-S-35-1 供試体の腐食状況説明図 (プラグセメント側)

7.5.2 BM-C-35-1

BM-C-35-1 は、炭素鋼ライナとベントナイトが接触面した供試体であり、ここでは境界面を含んだ各材料の状況を観察する。炭素鋼側の分析では、腐食深さと腐食生成物を調査することを目的とするため、材料を切り出し腐食表面からの断面を SEM-EDX による断面観察、Raman 分光法による断面観察を実施した。SEM-EDX においては、断面の詳細画像取得とベントナイト部分を含む炭素鋼接触面の腐食状況を確認するための Fe イオン元素や酸化物に関係する O イオン元素等の量を観測した。Raman 分光法においては SEM-EDX で分類された部分の腐食生成物の特定とベントナイト側への Fe イオンの広がりを観測した。図 7-8 が EDX 観察結果であり、画面上側が炭素鋼側で下側がベントナイトとの接触側である。ベントナイトに含まれる Si や Ca が画像中央部亀裂付近まで存在することが確認でき、それより下側がベントナイトとの混合領域、それより上側が炭素鋼側であることが分かる。ベントナイトとの混合領域内では、Fe イオンのみ存在している部分と、ベントナイト成分である Si や Ca イオンが存在しない部分があることから、腐食生成物等がベントナイト側に膨張拡散していることが理解できる。以上の結果より図 7-9 で示す分類であると判断し、Raman 分光法にて腐食生成物の特定を行った。

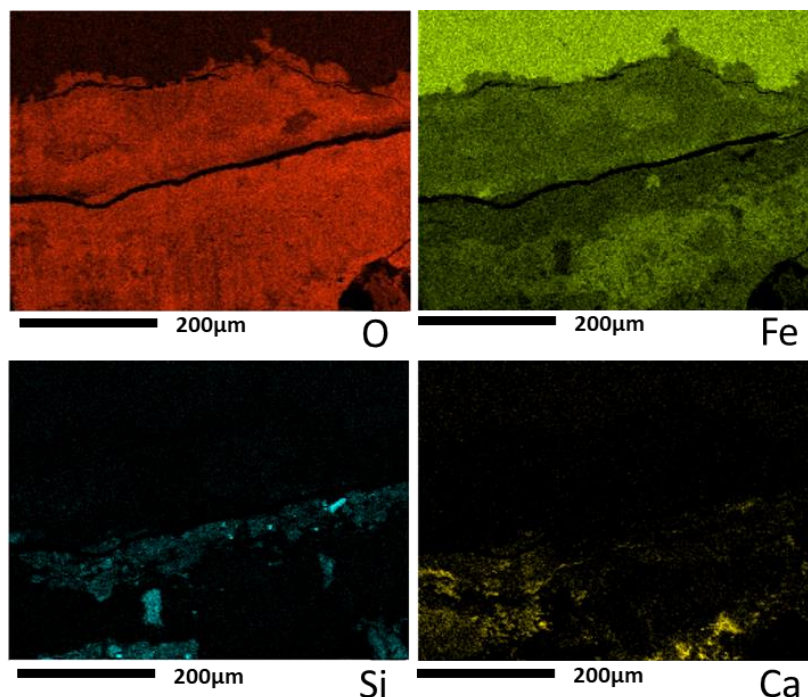


図 7-8 EDX 分析を利用した境界面の各イオン分析結果

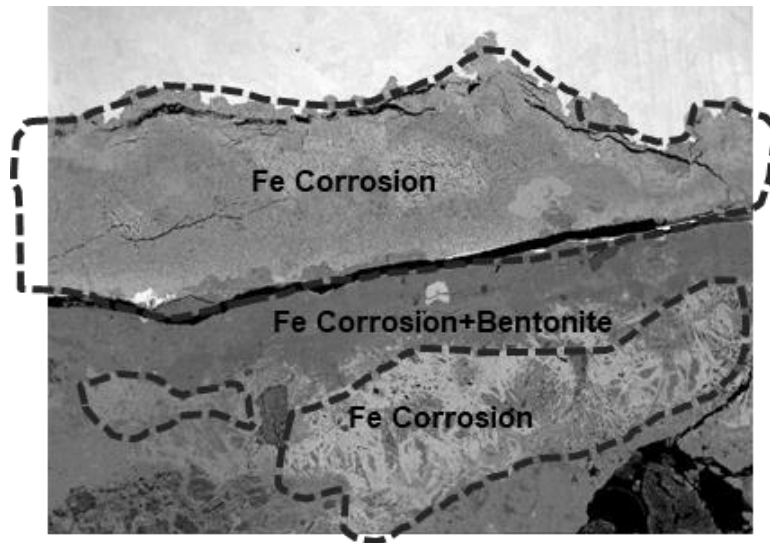
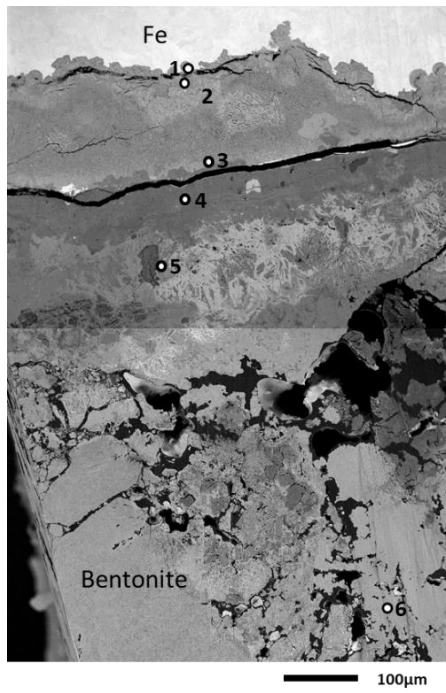


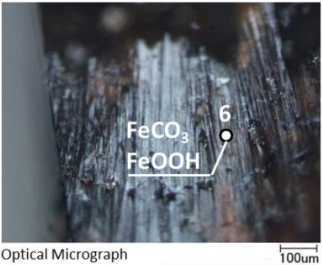
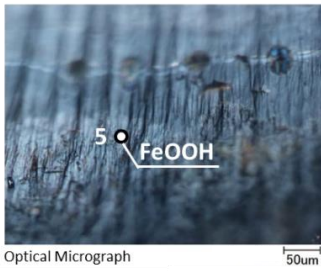
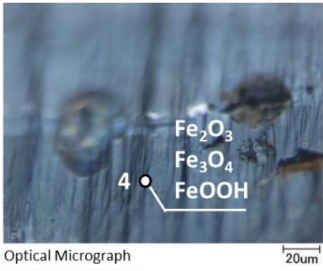
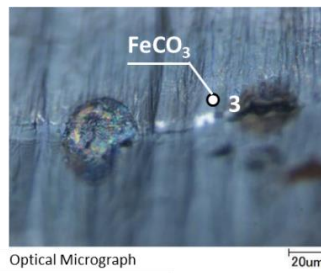
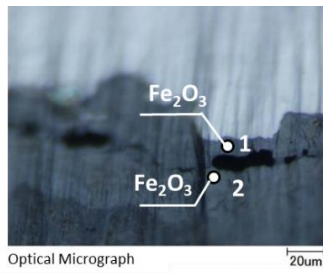
図 7-9 ライナとベントナイト接触面の腐食状況説明図

次に、Raman 分光法による分析結果について説明する。図 7-10 (a)では実施した分析位置を示し、観察点 1, 2 は接触面の腐食状況分と観察点 3 は、亀裂付近の炭素鋼部分と判断できた位置、観察点 4 はベントナイトと炭素鋼の混合部分、観察点 5 はベントナイト側に存在が確認できた炭素鋼部分として分析位置を決定した。また高分解能 SEM 画像において、炭素鋼との接点から離れたベントナイト側位置に赤錆と思われる物質が確認できたことから、この位置を 6 として観察点を追加した。

図 7-10 (b)に拡大 SEM 画像と Raman 分光法による分析結果を示す。炭素鋼の部分である観察点 1, 2 では赤錆の原因となる Fe_2O_3 が確認された。ベントナイトとの混合部分の観測点 4 では、 Fe_2O_3 と水分を含んだ FeOOH 、当初の酸化被膜と推測される Fe_3O_4 が確認された。ベントナイト側である亀裂から $600 \mu\text{m}$ 程離れた観測点 6 で確認できた酸化物は、 FeOOH である赤錆と酸素が少ない環境下で確認される 2 価の腐食生成物である FeCO_3 であった。なお、この 2 価の腐食生成物は観測点 3 でも確認されている。この結果からも、腐食生成物がベントナイト側に広がっていることが確認できた。



(a) SEM image
RAMAN spectroscopy result



(b) RAMAN spectroscopy result

図 7-10 Raman 分光法観測位置と腐食生成物観察結果

7.6 考察

ここでは、FEBEX 試験から得られた情報と各室内試験の結果より、地層処分後のベントナイト緩衝材に覆われた炭素鋼の腐食挙動について考察する。

ヒータ表面の供試体 M-S-35-1 で確認できた酸化被膜下の腐食生成物は、第 6 章の腐食促進予備試験での炭素鋼補表面や腐食促進本試験の炭素鋼鋼線で確認できた状況と一致する。また、この後の腐食状況として、酸化被膜が剥がれベントナイト側に拡散することが、第 6 章の結果から判断できる。

腐食とともに酸素が消費されて酸素量が減少するが、図 6-4 で示されたように FEBEX 試験内の酸素濃度が減少していないことから、外部からの湧水の供給とともに酸素も供給され、約 800 日までは酸素還元反応が発生していると判断できる。それ以降は、酸素量が減少していることから、これ以降は酸素の減少とともに水素イオンの還元反応へと徐々に変化したと推測される。よって 800 日以降は、閉鎖型酸素拡散試験での酸素消費と同じ状況であり、酸素の消費とともに腐食速度が減少する段階であると判断できる。そしてこの段階は、第 5 章の高温環境下での腐食試験や第 6 章の腐食促進試験で確認されたように、炭素鋼の腐食反応は 3 価から 2 価の反応が支配する状態に変化している。このように酸素存在が腐食速度を算出する基準となるため、第 2 章の密度計測から初期の酸素量を算出することや、その後の岩盤からの供給をセンサにより計測し情報を取得することが重要になる。

また FEBEX の試験結果では、ベントナイト内の含水比を計測しており、図 7-11 に示すように岩盤からの湧水により内部の体積含水比が上昇していることが確認できる⁹⁾。外周側のベントナイトは試験開始後の数年で飽和状態となるが、内側のベントナイトではヒータの影響が関係し、体積含水比は徐々に飽和状態となる。なおヒータ近傍の上部に設置した No.9 の結果は、飽和状態を超えても急速に上昇し続けていることから、飽和付近後はセンサ異常である。このように水分が僅かであるが上昇していることは、第 3 章での含水比が異なる試験で述べたようにヒータ表面の水膜厚さも同時に増加していると判断できる。2012 年の飽和までベントナイト内部の水分は増加しており、第 3 章の含水比上昇による腐食速度の上昇や、第 4 章での高温環境下での腐食試験で含水比の上昇による腐食速度増加と同じように、炭素鋼の腐食速度は上昇している可能性が高い。しかし、ベントナイト内の酸素が消費され 800 日後（2002 年頃）には減少傾向にあることから、実際は水分と酸素の関係性を理解し総合的な腐食速度の判断をすることが必要である。

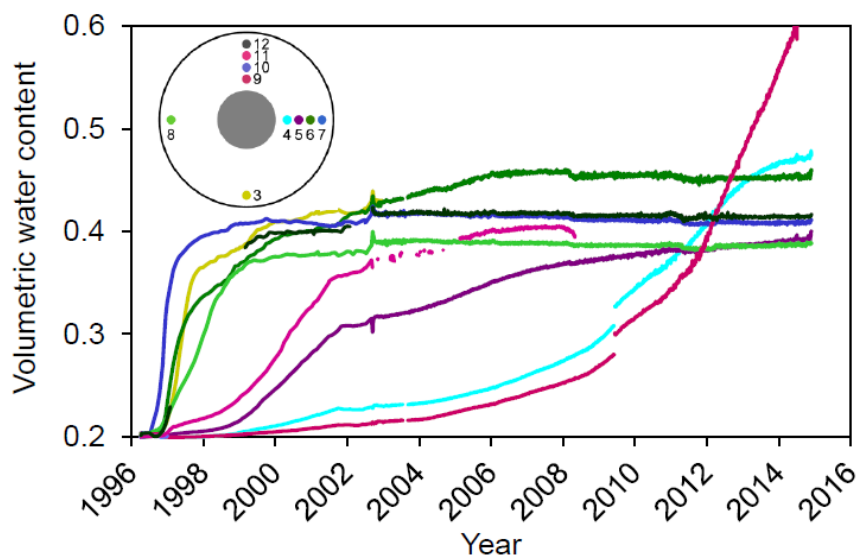


図 7-11 FEBEX 試験で確認されたヒータ周辺の含水比変化グラフ

一方ベントナイト側への影響は、FEBEX 供試体を SEM-EDX や Raman 分光で分析した結果より、発生した腐食生成物はベントナイト側へ広がる。そして酸素の減少とともに、3 価から 2 価の腐食反応が支配することとなり、発生した腐食生成物が Fe_3O_4 や FeCO_3 になったと考える。スウェーデンの地下トンネル内で実施した ABM 試験¹⁰⁾では、炭素鋼容器をヒータにより温度を最大で 130°C 程度上昇させ、種々のベントナイトの安定性を比較するための原位置試験を実施している。この試験ではヒータである炭素鋼とベントナイト境界部に腐食生成物が確認されている。初期の人工バリア材料は設置後に抜気しない状態で試験を実施しており、このベントナイト内や各材料の隙間に酸素が存在した環境下において、最初は 3 価イオンの腐食生成物が生成され、次の段階として周辺環境が低酸素状態となった状態で、2 価の腐食生成物 FeCO_3 等が発生したと報告している。また、対馬ほか¹¹⁾の室内において実施したクニゲル V1 ベントナイトと酸化被膜付き炭素鋼 SM400B との試験では、抜気した環境で確認された腐食生成物は FeCO_3 と $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ であり、2 価の腐食生成物であることが報告されている。供試体表面に酸化被膜を残した状態での試験では、密閉型の試験であったが初期設置時に存在した酸素が存在していたため、3 価の腐食生成物 (Fe_2O_3 や FeOOH) が発生したと報告されている¹²⁾。

以上の背景から、FEBEX 試験で用いた炭素鋼の腐食生成物は、以下のように腐食が進行したと判断する。初期に存在していた酸素やベントナイト内に含まれた水分は、図 7-12 や図 7-13 で確認できる炭素鋼表面の損傷部や、第 6 章の SEM 画像で確認できた酸化被膜内部のマイクロクラックから侵入し、酸化被膜より内側に 3 価の腐食生成物である赤錆 (Fe_2O_3 や FeOOH) が最初に発生する。またベントナイト側では水分を含み FeOOH が多く発生する。そ

して内部の酸素は徐々に腐食により消費され、炭素鋼付近は低酸素下で発生する炭酸塩を含む 2 価の腐食生成物 FeCO_3 が発生する状況となる。第 4 章でも確認できた Fe_3O_4 は 2 価と 3 価の複合腐食生成物であるため、これも酸素が減少されてから発生する腐食生成物となる。そしてその腐食生成物は、腐食時の膨張現象によりベントナイト側に押し出される結果となった。

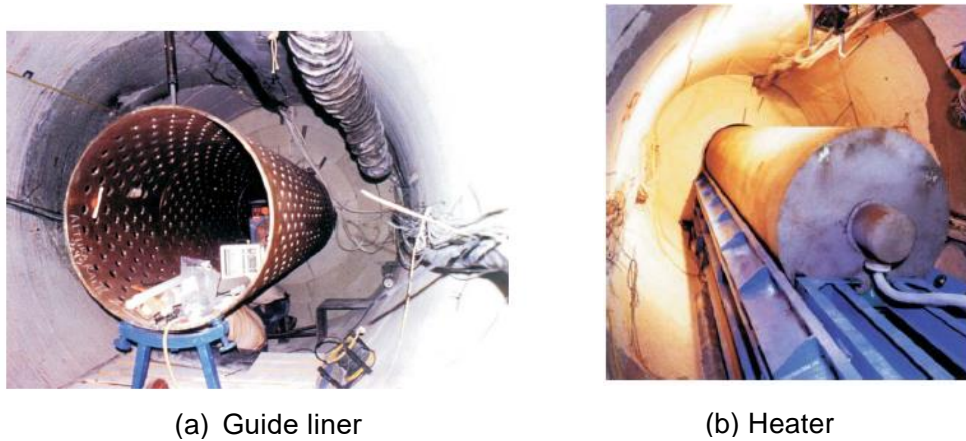


図 7-12 坑道設置前の各種炭素鋼材料状況写真¹³⁾

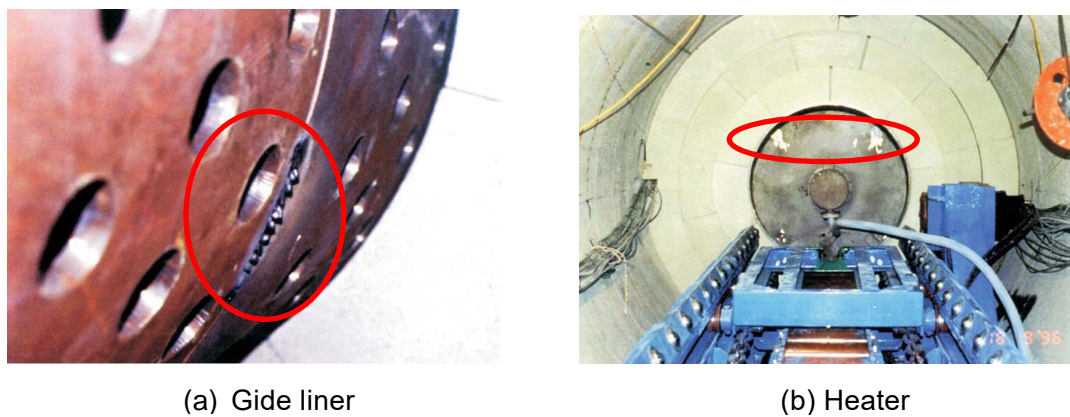


図 7-13 各種材料の設置前表面状況写真¹³⁾

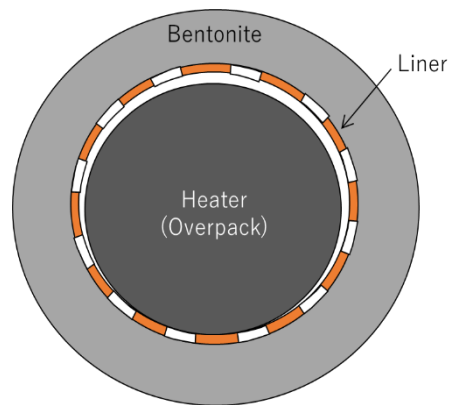
次に、炭素鋼とベントナイトとの接点について考察する。初期設置時は、ベントナイトとライナや模擬オーバーパックの隙間が設置の際に必要なため、接点は底部の部分だけとなる。

(図 7-14) 次に、図 7-11 で示したように岩盤から湧水がベントナイト内部に侵入してくることから、ベントナイトの膨張により図 7-15 に示すようにライナの開口部からベントナイトが侵入する^{14),15)}。これにより炭素鋼である模擬オーバーパックとの接点の数と接触面積が増える。最後には、ベントナイトがさらに内部に侵入し、図 7-16 に示すように多くの面積で接触することになる。これは、3.4 で実施したベントナイト粒径が影響する炭素鋼の影響評価結果

と関連付けることができ、初期の状態では粒径の大きい状態での試験、ベントナイトが膨張し模擬オーバーパックとの接触が多くなるに従い粒径が小さい場合の試験と同様に考えることができる。よって、均等な腐食状況ではなく、初期段階では腐食電位が低く腐食しやすい状況、徐々に接触面積が増えることにより腐食電流が増え模擬オーバーパックの腐食面積が増加することが予測できる。また、水膜厚さの関係を考慮すると、特に底面部分は重力の関係で水分が溜まりやすく、水膜厚さが増加し図 7-17 に示すように、腐食が進行し錆が集中しやすい状況であったと判断できる。



(a) Installation status of heater

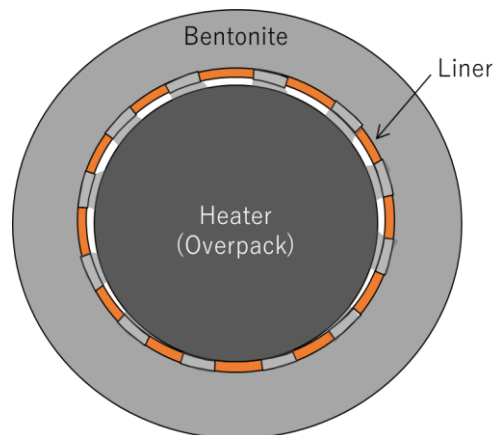


(b) Image of Installation status

図 7-14 模擬オーバーパック設置状況図（初期設置時）



(a) Expanded bentonite status inside of liner

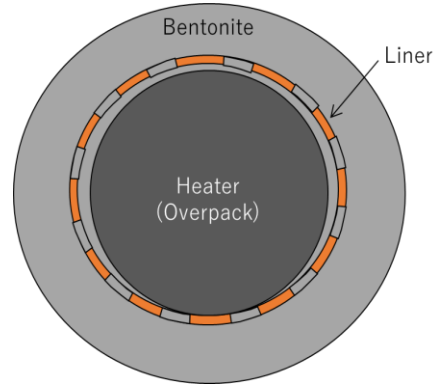


(b) Image of expanded bentonite status

図 7-15 模擬オーバーパック設置状況図（ベントナイト膨張後）



(a) Bentonite status after saturation



(b) Image of bentonite status after saturation

図 7-16 模擬オーバーパック設置状況図（飽和状態後）



図 7-17 ライナ底部の腐食状況写真¹⁴⁾

次に、FEBEX 試験の他の場所でも確認できた赤錆の発生について考察する。図 7-18 にその状況を示す。計測用鉄製容器周辺に確認された赤錆の状況である。鉄製容器から離れた場所で、赤錆が存在していることが確認できる。この現象は第 6 章で確認された炭素鋼鋼線から離れたベントナイト側の領域での赤錆と同じ現象である。この現象は、小型腐食試験で実施したベントナイト側の TOF-SIMS 分析結果で理解したように、腐食が進行するとともに酸素も消費され、ベントナイト内でイオンの移動が進み、一方炭素鋼からは腐食生成物が広がることで、内側と外側のバランスが取れた位置で Fe イオンがピークとなる。その結果、図 7-18 で確認される現象が発生したと判断できる。



図 7-18 FEBEX 試験で確認されたベントナイト周辺の赤錆発生状況写真¹³⁾
(計測用鉄製容器周辺)

7.7 結言

実規模の人工バリア試験から採取された供試体の分析を実施し、その分析結果と第 3 章から第 6 章までの研究成果により、各段階における圧縮ベントナイト内の炭素鋼の腐食メカニズムを評価することができた。また、初期の状態を第 2 章で実施した密度計測等で確認すること、そして試験中はセンサが湧水や酸素の水みちにならないように注意し酸素濃度や含水比の変化を随時計測することで、人工バリア試験後の採取された供試体を正確に評価でき、その場所でのベントナイト内部に存在する炭素鋼の腐食メカニズムを解明することができる。

この章で得た成果は、以下の通りである。

- (1) 地下空間における実規模試験で得られた供試体の腐食メカニズム評価は、室内試験の結果比較により総合的に評価することが重要である
- (2) 特に原位置処分坑道内における模擬オーバーパック腐食メカニズムは複雑であり、得られた結果や多くの知見を整理して、総合的な評価をすることが重要である
- (3) 各条件を模擬した室内試験の実施は、地層処分後の腐食メカニズムを正確に予測するのに有効である

参考文献

- 1) ENRESA: FEBEX: Final design and installation of the in-situ test at Grimsel, Enresa Tech Publication, 12/98, (1998).
- 2) ENRESA: FEBEX full-scale engineered barrier experiment, updated final report, 1994-2004. Publication Tecnica, ENRESA 05-0/2006, (2006).
- 3) F. Kober & N. van Meir: FEBEX-DP Dismantling related supplementary documents, March, NAB 16-68, (2017).
- 4) 幌延深地層研究センター：オーバーパック腐食試験,
<https://www.jaea.go.jp/04/horonobe/old/kenkyu_op.html>, (参照：2020年11月1日)。
- 5) Masao Uyama, Takashi Hitomi, Sayaka Hayagane, Naoe Kadota, Hiroyuki Saito, Sho Okamoto, Kazuki Aoshima and Motoaki Osawa: Geological Society London Special Publications: Analysis of corrosion mechanisms of carbon steel in contact with FEBEX bentonite, Volume 482, pp.301-312, DOI:10.1144/SP482-2018-6., (2019).
- 6) ENRESA: Bentonite: Origin, Properties and Fabrication of Blocks. ENRESA, Madrid. Technical publication, number 05/98, (1998).
- 7) Y.Akage, H.Saito: ECS transactions, 50(50), pp.7-10, (2013).
- 8) Masao Uyama, Takashi Hitomi, Hiroyuki Saito, Kazuki Aoshima and Motoaki Osawa: Oxide Scale Analysis of the Carbon Steel Exposed to Bentonite after Electrochemical Test, ECS Transactions, 75 (26)25-32(2017), DOI: 10.1149/07526.0025ecst, The Electrochemical Society, (2017).
- 9) T. Sakaki, F. Kober, S. Schlaeger: Bentonite TDR probe inspection and data verification report, NAB16-21 pp.23 (2017).
- 10) Wersin, P., Jenni, A. and Mäder U. K.: Interaction of corroding iron with bentonite in the ABM1 experiment at Äspö, Sweden: a microscopic approach., Clays and Clay Minerals, 63, pp.51-68, (2015), <<https://doi.org/10.1346/CCMN.2015.0630105>>.
- 11) 對馬卓, 原信義, 杉本克久：オーバーパック容器用低合金鋼の含水圧縮ベントナイト中での耐食性, 材料と環境, 52, pp.545-553, (2003).
- 12) Masao Uyama, Takashi Hitomi, Sayaka Hayagane, Naoe Kadota, Hiroyuki Saito, Sho Okamoto, Kazuki Aoshima and Motoaki Osawa: Geological Society London Special Publications: Analysis of corrosion mechanisms of carbon steel in contact with FEBEX bentonite, Volume 482, pp.301-312, DOI:10.1144/SP482-2018-6., (2019).
- 13) F. Kober & N. van Meir: FEBEX-DP Dismantling related supplementary documents, March, NAB 16-68, (2017).
- 14) Kaufhold, S., Dohrmann, R., Ufer, K., Kober, F.: Interactions of bentonite with metal

and concrete from the FEBEX experiment (mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites), *Clay Minerals*, pp.1-19, (2018).

- 15) James Wilson, FEBEX-DP: Geochemical Modelling of Iron Bentonite Interactions, QRS-1713A-R3, vol. 1.3, (2017).

8. 結論

高レベル放射性廃棄物の地層処分分野において、使用される材料の長期安定性を評価することは、信頼性を確保するために重要な要素である。そのうち人工バリア材料の1つである炭素鋼の腐食メカニズムは、地下空間内で生じる多くの条件を設定して、電気化学手法による腐食状況確認や腐食速度を算出、また腐食速度を制御した腐食促進試験により模擬腐食試験を実施し、生じた腐食生成物や腐食速度を求めて、総合的に評価しなければならない。また炭素鋼腐食メカニズムを解明するために必要な地下空間内充填後のベントナイト密度計測については、ベントナイトが充填された空間を極力乱すこと無く計測できることが重要であり、さらに得られた情報を基に正確な炭素鋼腐食メカニズムの解明と評価を実施することで、坑道内処分後の信頼性向上となる。

実施した個々の試験成果としては、本論文の第2章においてオーバーパック周辺に充填されたベントナイトの密度を、事前に設置したケーブル沿いに対し複数点計測することができた。今までオーバーパックを模擬した腐食試験では、既知のベントナイト密度条件で模擬試験を実施してきたが、実際は坑道に定置または充填状況によってベントナイト密度の変化が生じるため、施工後も測定し正確なデータを基に実験をする必要があった。採用したアクティブヒーティングを利用した OFDR 計測では、ベントナイト内部に直径 4 mm の光ファイバケーブルを設置することで、充填後のベントナイト密度を複数点得ることができた。特に狭隘部においては、計測対象の幅や体積が小さいため、センサ設置等による設置の困難さや、その本体やケーブルの存在に起因するベントナイトの流動の阻害による密度の低下が懸念されているため、この手法の採用により計測時のセンサによる擾乱を最小限に抑えることができる。また、ベントナイトを既知の乾燥密度に充填したレファレンス供試体を複数設置し、狭隘部を模した試験体と同時にアクティブヒーティングによる OFDR 計測を実施することにより、ベントナイト充填状況の不均質状況だけでなく、正確な乾燥密度の分布を求めることも確認できる。これらの実績を基本に実際処分坑道で計測する際は、ベントナイト材料の持つ特性（粒度の状態や含水比）によって温度上昇率が変化すること、また計測する場所の周辺温度条件によって温度計測結果が変化することから、使用するベントナイトの特性を理解するために予備試験を実施し、適切な条件で測定を実施しなければならない。

第3章では、オーバーパック周辺に設置されるベントナイト材料の状況を変化させて、オーバーパックの候補材料である炭素鋼の腐食特性を評価した。オーバーパック周辺に人工バリア材料の候補材料であるベントナイトを定置や充填するが、施工方法によって設定する含水比が異なることや、定置後も処分坑道の岩盤からの湧水によって含水比が変化する。この状況から、各含水比における炭素鋼腐食速度を求めた。まず設定したベントナイト密度は、求める透水性 10^{-11} m/s を確保するために必要な乾燥密度 1.37 Mg/m^3 の場合と、それよりも高い乾燥密度で

ある 1.60 Mg/m^3 に設定した。この密度環境下で炭素鋼鋼線は飽和度 100%に近い含水比で腐食速度が極大となり、それ以上の含水比で減少傾向であった。これは、炭素鋼材料とベントナイト界面に形成される水膜厚さが影響しており、この水膜によって腐食の原因となる酸素拡散が決定される。試験で用いた鋼線の腐食速度は、水膜厚さが約 $6 \mu\text{m}$ で腐食速度が極大となった。

次にベントナイトを坑道内に充填する際、施工方法によって密度だけでなく粒度分布の偏りが生じる場合を想定した試験を実施した。ベントナイト粒径の偏りを、簡易モデルとして粒径サイズ別の状況として考え、このベントナイトと鋼線の接触における腐食モデルを設定し腐食試験を評価した。粒径サイズの違いにおける鋼線腐食のしやすさは、分極測定結果や EIS 試験の結果から粒径が大きいベントナイトの場合で腐食電位が低い結果となり、より腐食しやすい状況であった。しかし腐食電流密度測定結果では、粒径が小さいベントナイトの場合、鋼線との接点数や接点における水膜面積の関係から腐食電流密度が高くなり、その結果として鋼線表面の腐食面積が多くなる結果となった。得られた結果から腐食速度を算出した結果、ベントナイト粒径が最小の場合で平均 $11 \mu\text{m/year}$ であり、粒径サイズが最大の結果で平均が約 $1 \mu\text{m/year}$ であることから、腐食速度に約 10 倍の違いが生じる。このように、充填後のベントナイト充填状況により腐食速度が異なることから、正確な品質管理をもって充填することとその状況を施工後に確認することが、長期のバリア機能を保証するために重要となる。

第 4 章では、オーバーパック周辺に設置させるベントナイト材料の情報から腐食速度を求めた。放射性廃棄物を坑道内に処分した閉鎖後の低酸素状態を想定し、ベントナイト内に含まれる酸素を消費傾向から酸素拡散係数を求め、腐食速度を算出した。また 3 次元円柱モデルを簡略した 2 次元モデルを用いることにより、円柱であるオーバーパックの形状を正確に模擬し、より現実に近いモデルでの酸素拡散状況や、その環境下における腐食速度を求めることができた。試験で用いた乾燥密度 1.60 Mg/m^3 、飽和状態近い含水比 21%の圧縮ベントナイトでは、拡散係数が $1.27 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、その中に設置された直径 1 mm の鋼線腐食速度は、 $93 \mu\text{m/year}$ であった。また、横置き型の地層処分を想定した各人工バリアの寸法比で考えると、直径 1 mm の鋼線に対してベントナイトの厚みを小さくする必要があり、計算すると腐食速度は $318 \mu\text{m/year}$ になる。実際の正確な腐食速度を求める場合は、酸素拡散 2 次元モデルの計算式よりオーバーパック材料の大きさが影響することから、実寸大での試験実施が重要となる。

第 5 章では、地層処分後を想定した高温オーバーパック環境下での腐食特性を評価した。地層処分時にオーバーパックが 100°C の高温になることが報告されていることから、この条件下での炭素鋼腐食特性試験を実施した。この温度では、ベントナイト内の水分が蒸発や移動へのエネルギーに利用され、ベントナイト内の液相分布に変化が生じることがことから、事前にベントナイトの密度や含水比の比率により内部の液相や空気相を計算することと、内部の熱拡散状況を解析し得られる試験結果を評価することが重要である。特に密度に関しては、充填方法によって密度の偏りや想定した密度にならない場合があるため、第 2 章で実施した充填後の密

度情報が重要となる。EIS 試験によって得られた結果は、初期のベントナイトの含水比が高いほど、腐食が進行しやすい環境であり、その傾向は 100℃に加熱後も変化することは無かった。しかし、高含水比のベントナイトの場合、EIS 試験の結果と同じく腐食量は含水比と比例し増加傾向であったが、熱の影響もありベントナイト内部の水分が活性化し孔食が発生する結果となった。なお、この飽和状態に近い含水比 21%の環境下で腐食速度を計算した結果、実験初期の段階における鋼線では 305 $\mu\text{m}/\text{year}$ となる。

第 6 章では、実規模人工バリア試験での炭素鋼腐食メカニズム評価を実施する前に、人工バリア試験と同材料を用いた腐食促進試験を実施した。試験後は、ベントナイト内設置された鋼線の腐食量変化を非破壊 CT 手法やその他分析手法により試験後の腐食生成物を観察し、Serrata Cray 内での腐食は、2 価と 3 価の混合反応であることが確認できた。その結果、腐食速度を予測する際はリスクを考慮して、腐食反応から腐食速度幅を見積もる必要がある。また、実施した非破壊 CT-XRD 分析手法は、分析の準備に必要なプロセスが不要であり、貴重な供試体を損失するリスクがなく、その後の分析結果と組み合わせることにより、腐食メカニズムの評価に有効である。

最後に第 7 章では、地下空間におけるベントナイト状態変化が炭素鋼オーバーパックスの腐食メカニズムに及ぼす影響を総合的に評価するため、実規模の人工バリア試験であるスイス・グリムゼル研究所の FEBEX 試験から採取された供試体の分析を実施した。この研究では、20 年程度経過した供試体の腐食メカニズム評価となる。実施した室内試験と同様に、腐食生成物が酸化被膜の内側に発生していたこと、ベントナイト側に腐食生成物が広がっていることが確認できた。また、使用された圧縮ベントナイトブロックは、高密度で要求される透水性を満たす密度で作製されたが、オーバーパックスとの隙間に空気層が存在し、容易に酸素がオーバーパックス側に供給されやすい状態であったこと、岩盤からも酸素の供給があり 800 日程度は、酸素が存在していたことが、現地の観察やモニタリングの結果によって得られており、また外部からは岩盤からの湧水が侵入し、模擬オーバーパックスのヒータの熱影響はあったが、ヒータ付近でも水分は上昇していた。その環境下、圧縮ベントナイト内に設置させた炭素鋼材料は、実施した室内試験の結果から判断できるように、初期の状態ですぐ腐食しやすい環境であった。そのため、初期の状態を第 2 章で実施した密度計測等を確認すること、そして試験中はセンサが湧水や酸素の水みちにならないように注意し酸素濃度や含水比の変化を随時計測することが重要である。また、試験開始か 800 日後は、腐食反応による内部酸素の低下、外部からの湧水により含水比が上昇する環境下であり、処分坑道内での腐食メカニズムは複雑であった。この環境下を、第 4 章で実施した閉鎖型供試体における酸素拡散試験、第 3 章で実施した含水比の上昇による腐食の傾向結果、第 5 章で実施した熱影響の試験結果、また第 6 章による同材料を使用した模擬腐食試験結果により、総合的な評価をできたことは大きな成果である。また実規レベルの試験の実施は、より現実に近い現象を捉えることができ、またスケールの違いによる腐食挙動の違

いが無いため、これからも多くの模擬試験実施し成果を取りまとめることが重要である。

本論文によって、電気化学手法と最先端技術の分析手法により、ベントナイト内の炭素鋼腐食試験を、多くのベントナイト環境下で実施することができた。ここで得られた手法や結果、実際の処分地が決定後、人工バリア材料の条件を決定する要素となる。今後も、将来決定する処分場所の地下環境を調査し、得られたデータを基に多くの条件を想定して、地層処分が決定するまで実規模レベルの人工バリアを含めた実証試験を実施し、長期安全性を担保するためのデータや現象を把握することが重要となる。今後、高レベル放射性廃棄物の処分地が決定した後は、この研究で得られた計測技術や試験成果を利用し、オーバーパックの設計や処分後の長期予測に役立つことを期待する。

謝 辞

本研究の全般にわたり多大なご指導，ご協力いただきました諸先生方に厚く御礼申し上げます。全般的な研究の推進，および電気化学計測における分野にて，東京電機大学工学部機械工学科教授大澤基明先生と齋藤博之先生に多大なご指導を頂いたこと深く感謝申し上げます。

大澤基明先生に関しましては，1994年度までの学位課程と1995~1996年度の修士課程において，同大学工学部の大澤研究室，レーザ熱処理を施したオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動について研究を実施し，先生のご指導のもと応力腐食試験や，オーステナイト系ステンレス鋼の熱によりひずみについて有限要素法を用いて解析実施致に関して，ご指導頂き深く感謝申し上げます。この過程において，炭素鋼腐食の基礎から熱応力解析手法を習得することができました。この結果は1997年に腐食防食学会主催の材料と環境において発表しております。また，本論文の論文作成に当たり，審査委員としてご助言を頂きました，辻裕一先生・五味健二先生に対しても深く感謝いたします。

材料分析にあたっては，様々な材料の分析手法にアドバイスをいただきました大林組技術研究所の人見尚博士，高輝度放射光施設を利用した非破壊 CT-XRD の実験に関しては放射光利用研究基盤センター施設の梶原健太郎主幹研究員，同時期に CT-XRD 分析作業に関してご協力いただきました北海道大学の杉山隆文先生，北海道大学の学生の皆様に感謝申し上げます。

試験片の供試体作製に当たっては，大林組技術研究所の方々には，作製計画から実際の供試体作製まで，多くの時間を費やして頂きましたことを感謝しております。また FEBEX 試験でのサンプリングにご協力いただきました，スイス NAGRA の Dr. Florian，その他 Grimsel 試験場のスタッフの皆様にもご協力を頂きましたことを感謝申し上げます。

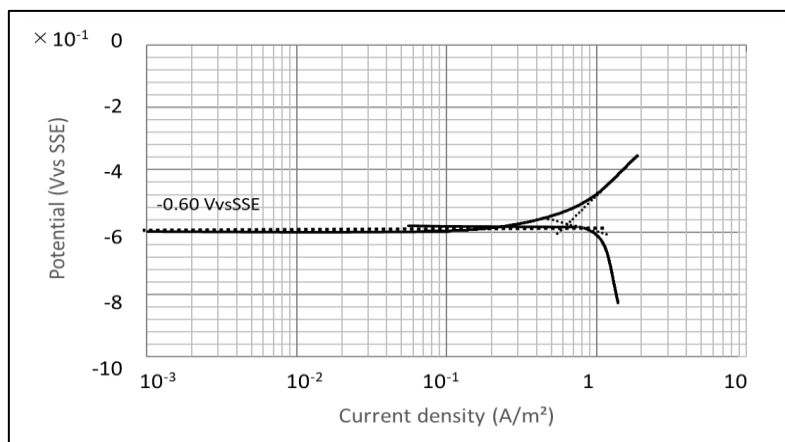
電気化学試験においては，東京電機大学大学院の飯岡智哉様を代表としてその他の学生の皆様，試験データの取りまとめに関しては，大林組の早金紗綾香様にご協力いただけたこと深く感謝いたします。

以上，多くの方のご協力なくして本研究，本論文は成り立ち得ず，ここに記して感謝の意を表します。

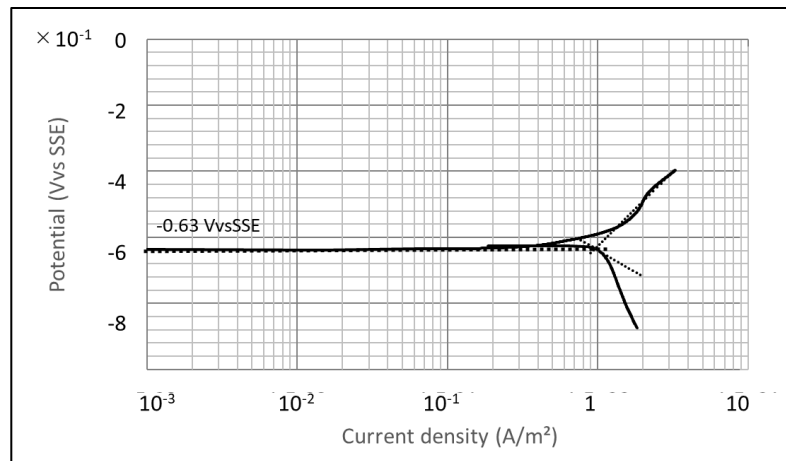
【添付資料】 (Appendix)

1. 含水比別分極測定結果

鋼板サイズが直径 $\phi 60$ mm, 厚さ 1mm, ベントナイトサイズは直径 $\phi 60$ mm, 長さ 60mm, 乾燥密度 1.60 Mg/m^3 の供試体で, 含水比別 (含水比 17~100%) の分極測定結果を添付図 1~添付図 2 に示す.

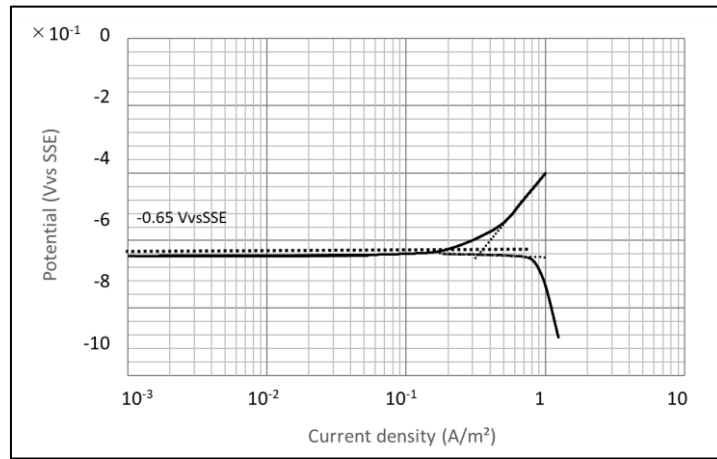


(含水比 : 17%)



(含水比 : 21%)

添付図 1 含水比別分極測定結果 1 (乾燥密度 1.37 Mg/m^3)

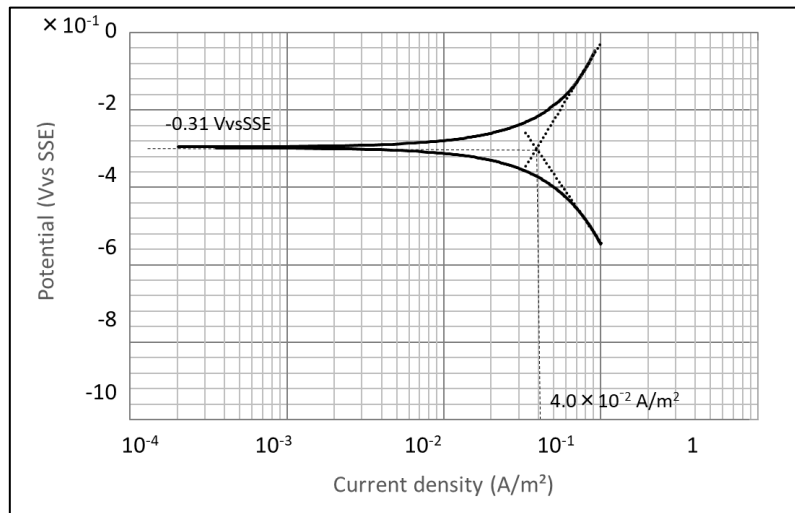


(含水比 : 100%)

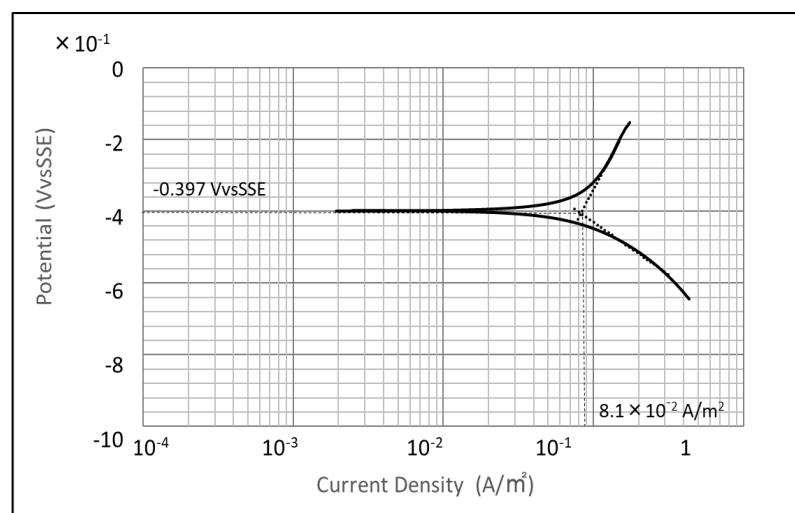
添付図 2 含水比別分極測定結果 2 (乾燥密度 1.37 Mg/m³)

2. 含水比別分極測定結果

鋼線サイズが直径 $\phi 1$ mm, 長さ 45mm, ベントナイトサイズは $\phi 30$ mm, 長さ 45mm の供試体を用いた分極測定結果を以下に示す. 乾燥密度 1.60 Mg/m^3 で含水比 14~100%の結果は添付図 3~添付図 5, 乾燥密度 1.37 Mg/m^3 で含水比 25~33%の結果は添付図 6~添付図 9 に示す.

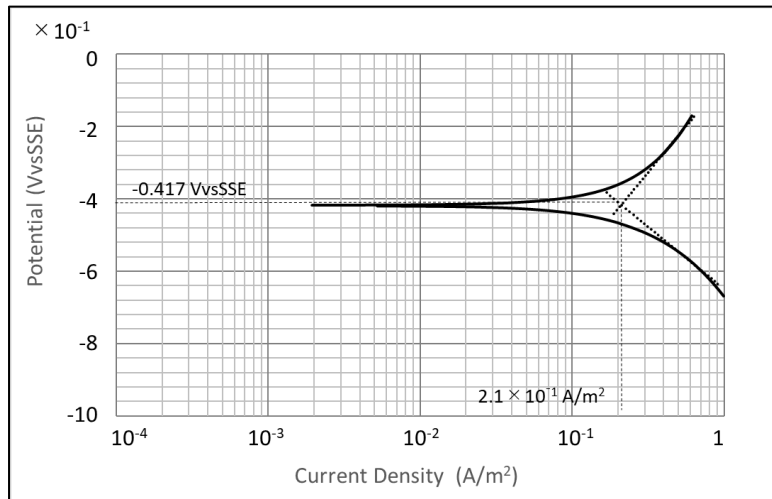


(乾燥密度 1.60 Mg/m^3 , 含水比 14%)

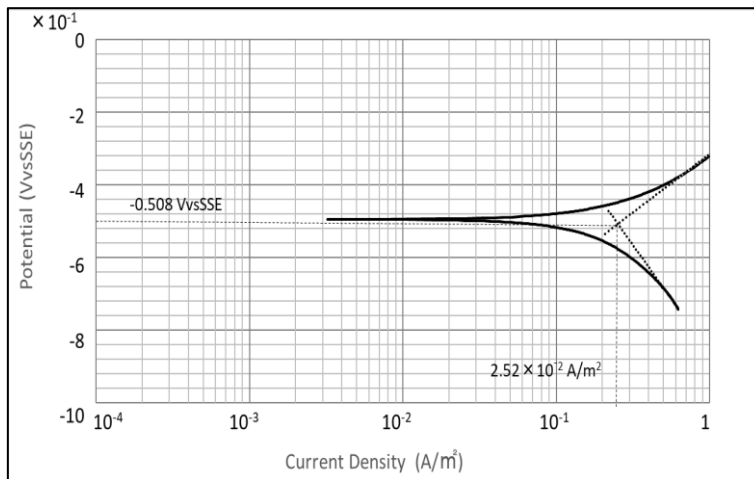


(乾燥密度 1.60 Mg/m^3 , 含水比 17%)

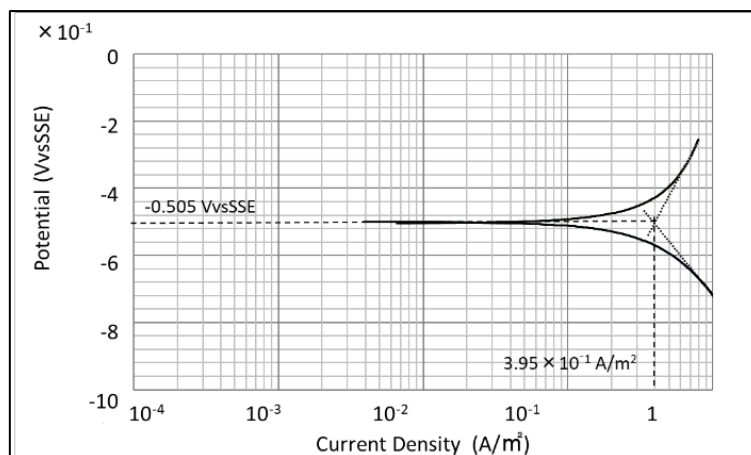
添付図 3 含水比別分極測定結果 1 (乾燥密度 1.60 Mg/m^3)



(乾燥密度 1.60 Mg/m³, 含水比 21%)

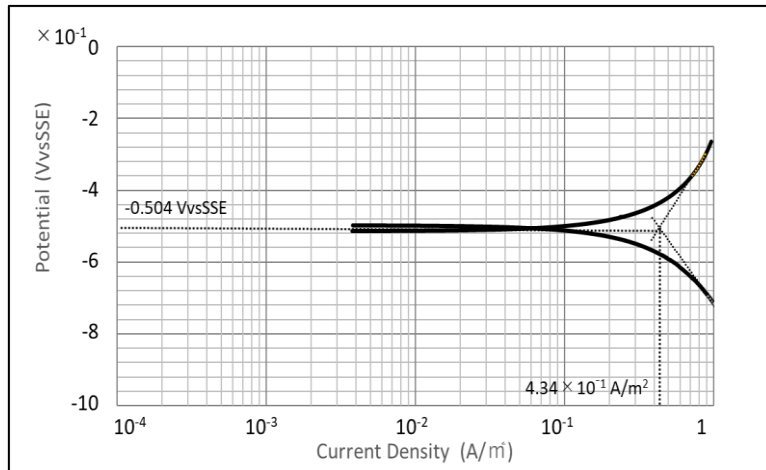


(乾燥密度 1.60 Mg/m³, 含水比 25%)

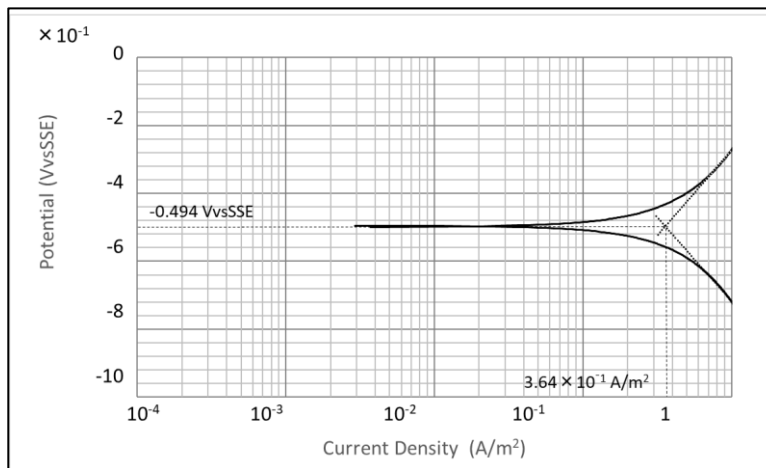


(乾燥密度 1.60 Mg/m³, 含水比 28% ①)

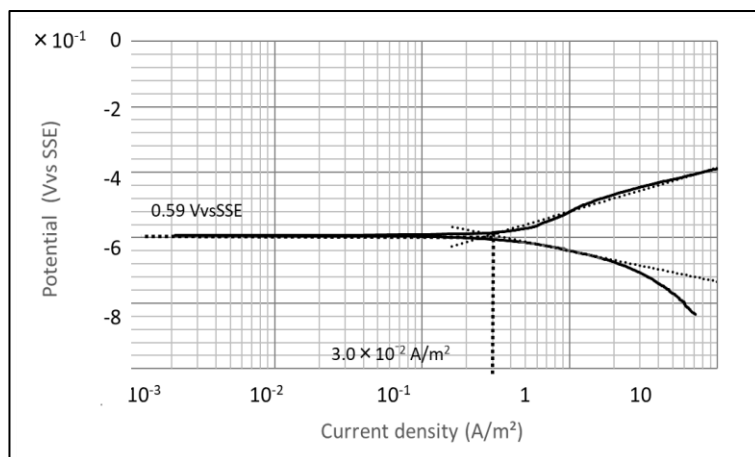
添付図 4 含水比別分極測定結果 2 (乾燥密度 1.60 Mg/m³)



(乾燥密度 1.60 Mg/m³, 含水比 28% ②)

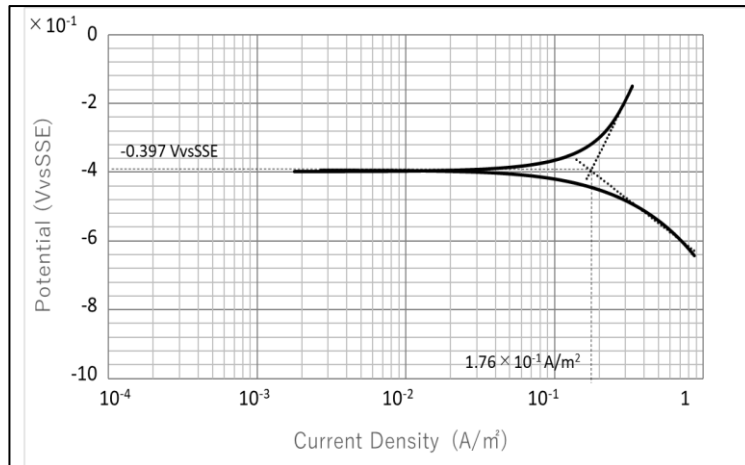


(乾燥密度 1.60 Mg/m³, 含水比 28% ③)

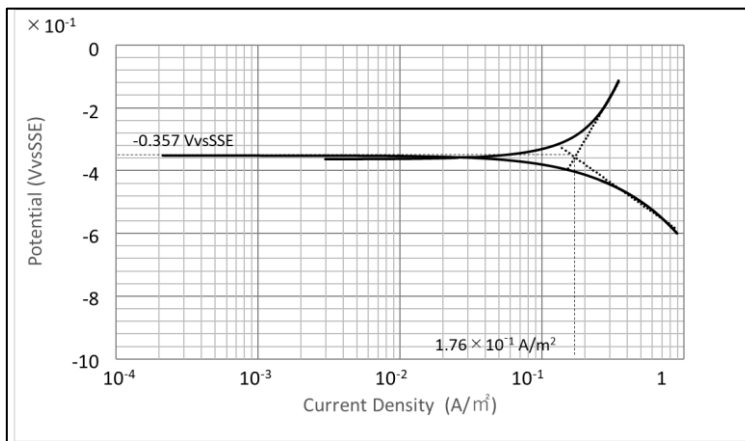


(乾燥密度 1.60 Mg/m³, 含水比 100%)

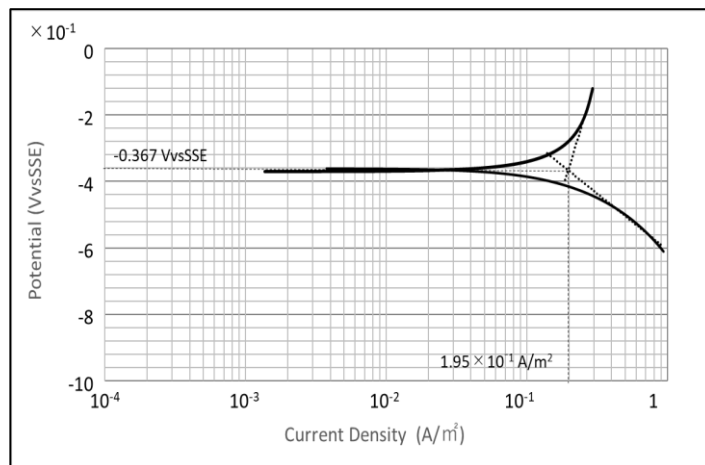
添付図 5 含水比別分極測定結果 3 (乾燥密度 1.60 Mg/m³)



(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 25% ①)

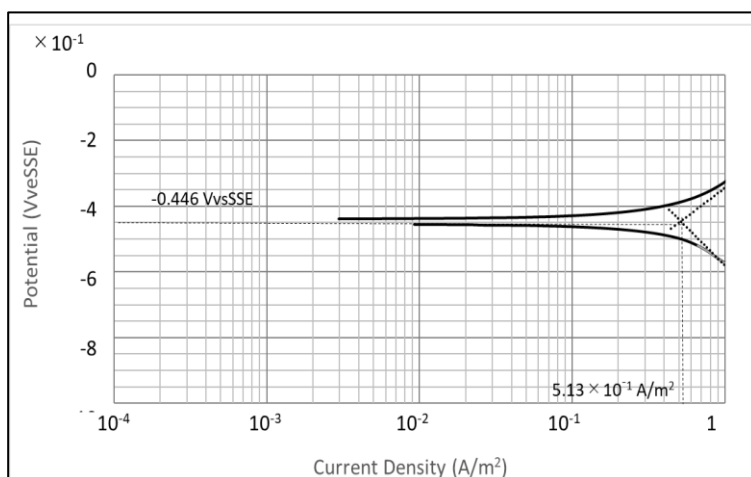


(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 25% ②)

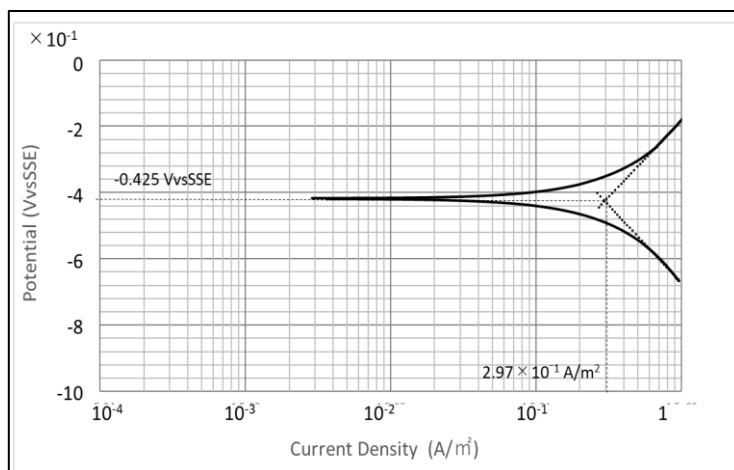


(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 25% ③)

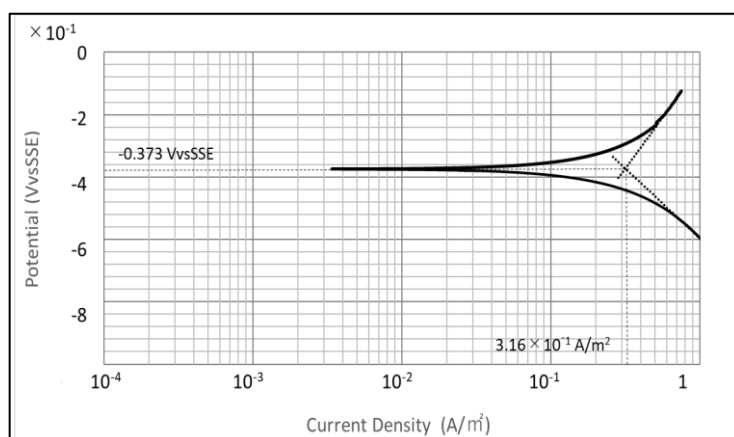
添付図 6 含水比別分極測定結果 1 (乾燥密度 1.37 Mg/m³)



(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 28% ①)

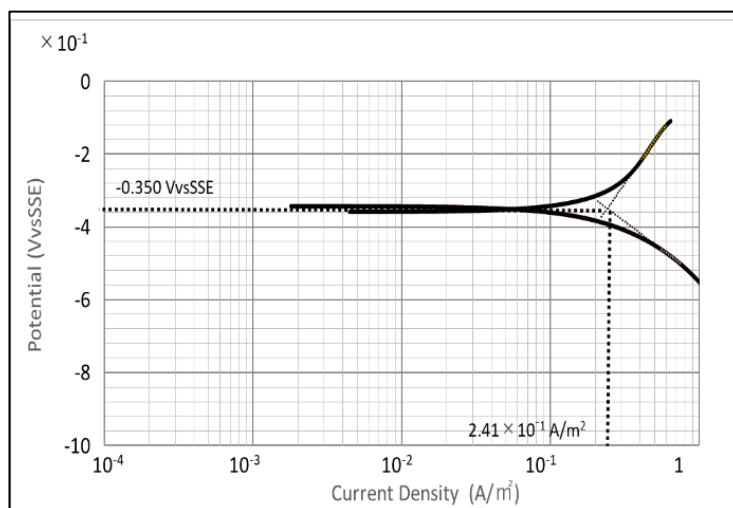


(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 28% ②)

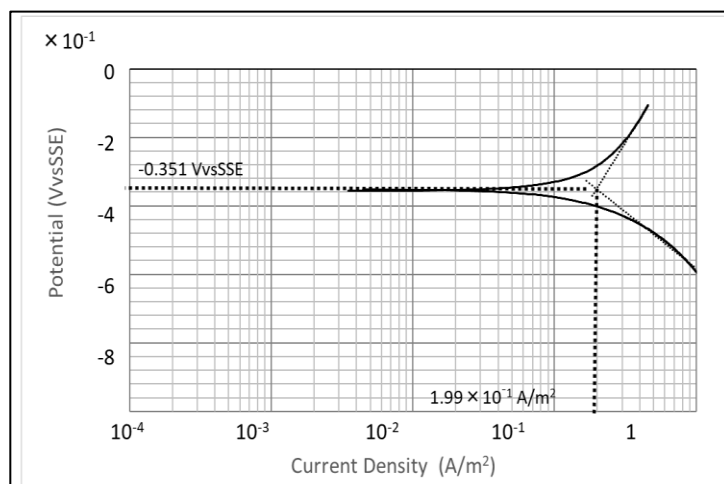


(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 28% ③)

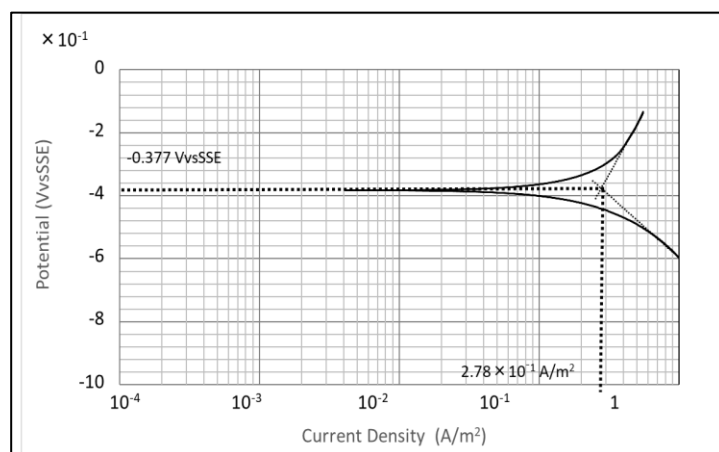
添付図 7 含水比別分極測定結果 2 (乾燥密度 1.37 Mg/m³)



(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 30% ①)

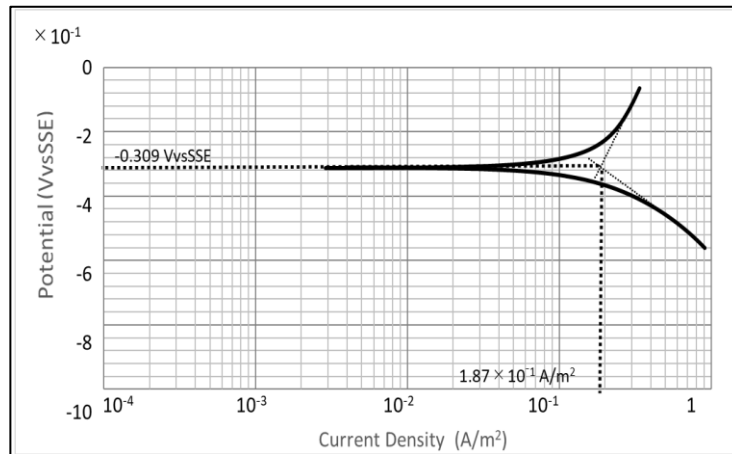


(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 30% ②)

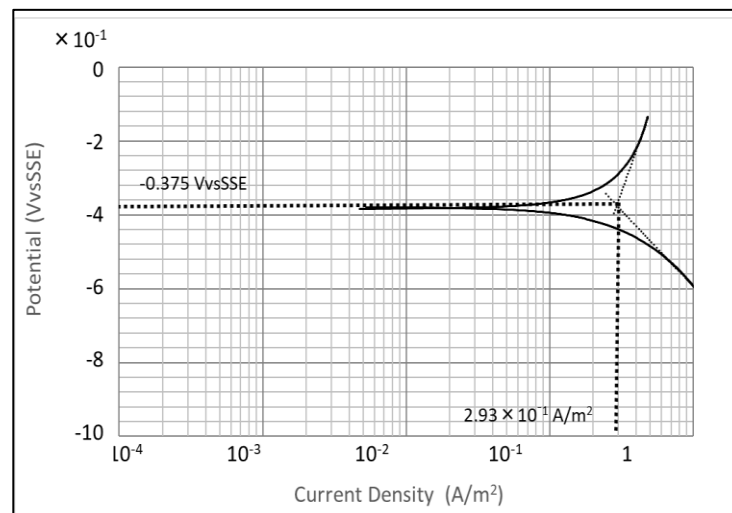


(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 30% ③)

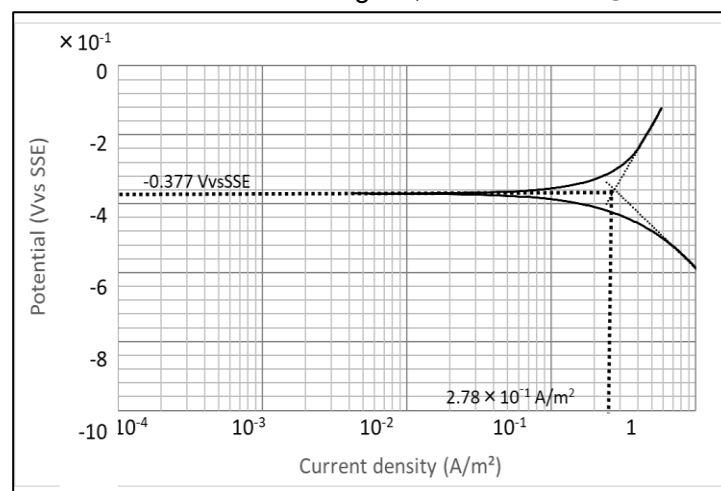
添付図 8 含水比別分極測定結果 3 (乾燥密度 1.37 Mg/m³)



(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 33% ①)



(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 33% ②)

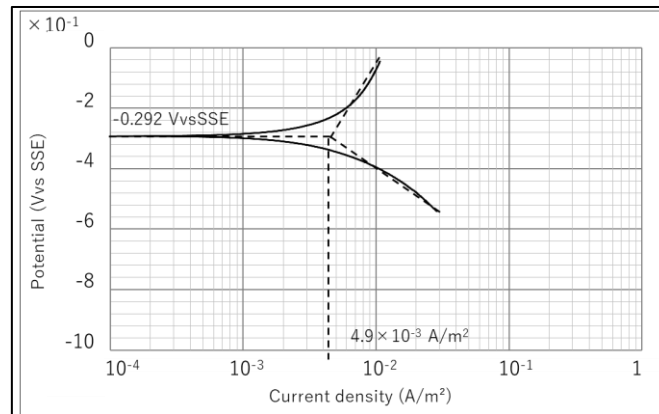


(乾燥密度 1.37 Mg/m³, 含水比 33% ③)

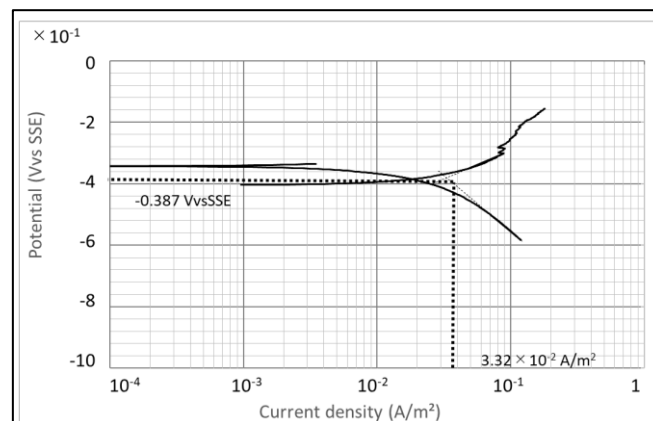
添付図 9 含水比別分極測定結果 4 (乾燥密度 1.37 Mg/m³)

3. 粒径別分極測定結果

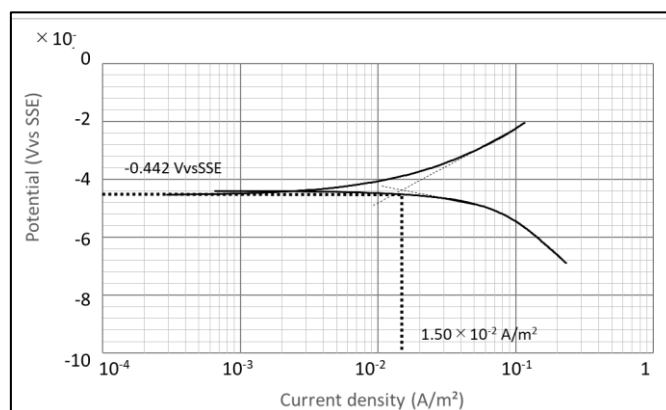
鋼線サイズ直径 $\phi 1$ mm, 長さ 45mm, ベントナイトサイズ直径 $\phi 30$ mm, 長さ 45mm, 含水比 21% の供試体を用いた分極測定結果を添付図 10~添付図 13 に示す. 粒径は 0~0.85mm, 0.85~2.00 mm, 2.00~4.75 mm, 4.75~9.00 mm の 4 種類を用いた.



(粒径 0~0.85mm ①)

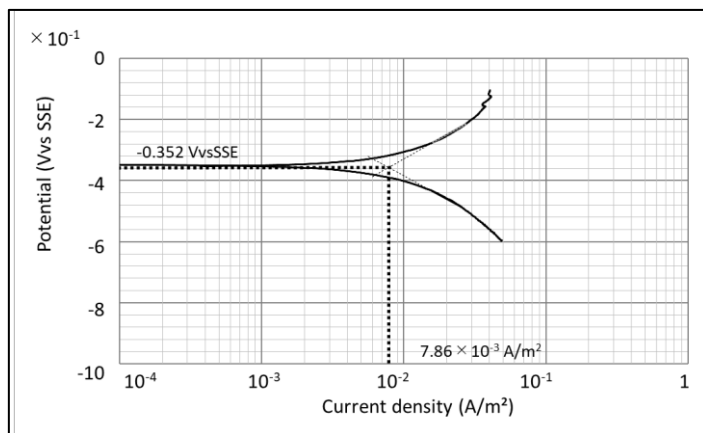


(粒径 0~0.85mm ②)

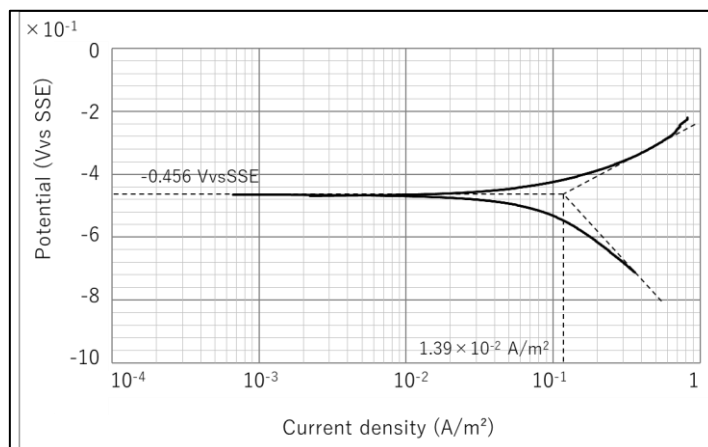


(粒径 0~0.85mm ③)

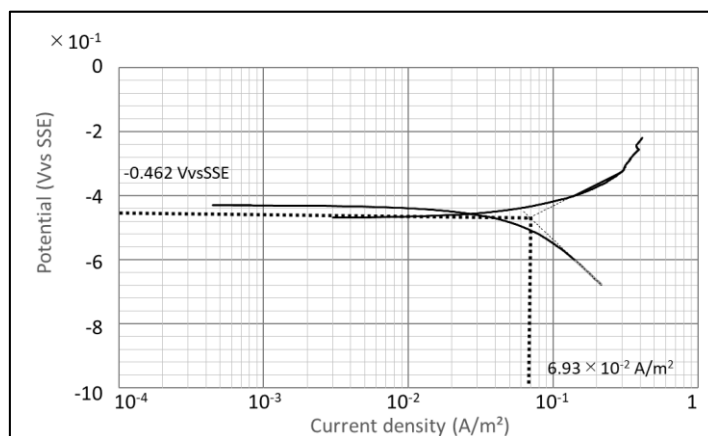
添付図 10 粒径含分極測定結果 1



(粒径 0.85~2.00 mm ①)

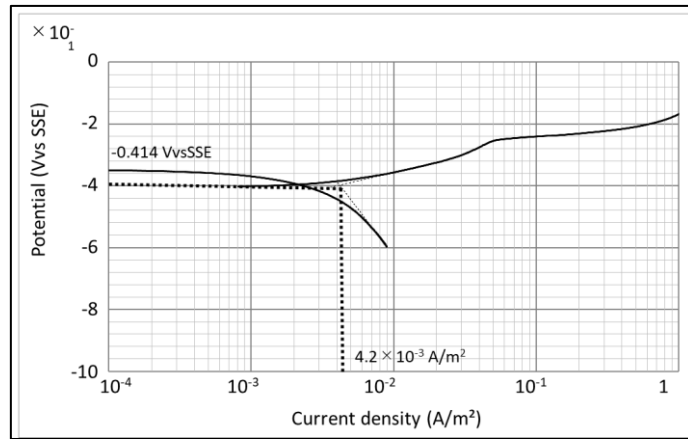


(粒径 0.85~2.00 mm ②)

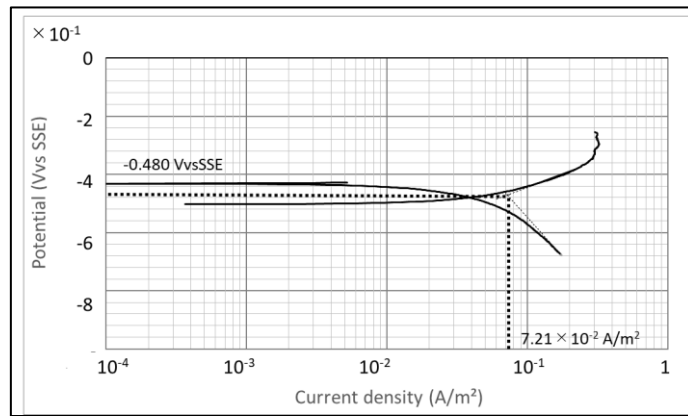


(粒径 0.85~2.00 mm ③)

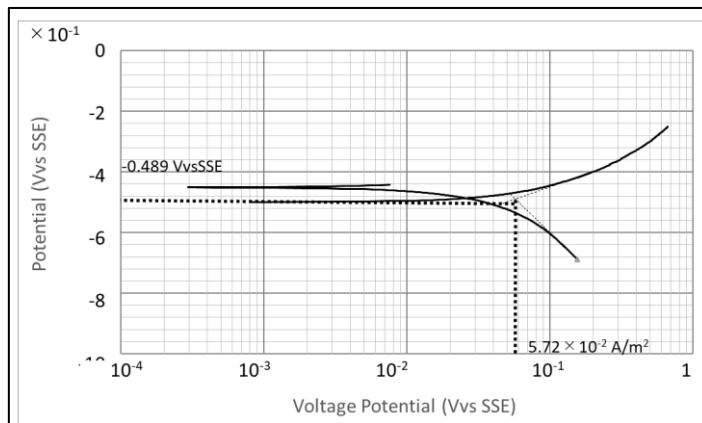
添付図 11 粒径含分極測定結果 2



(粒径 2.00~4.75 mm ①)

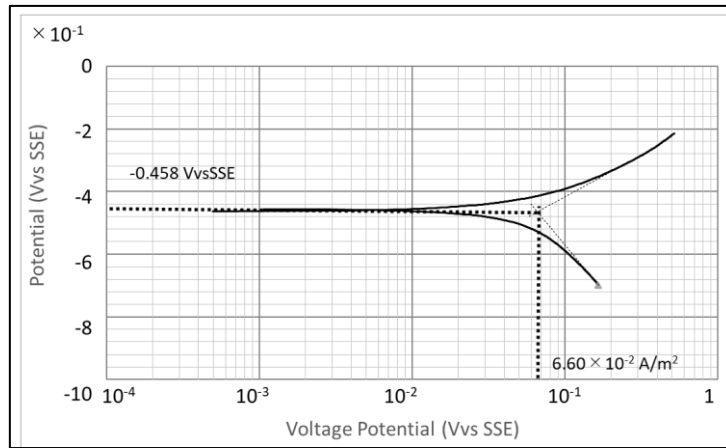


(粒径 2.00~4.75 mm ②)

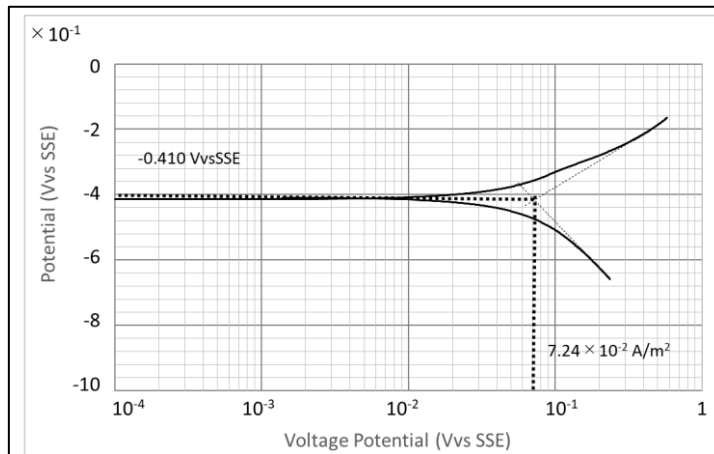


(粒径 2.00~4.75 mm ③)

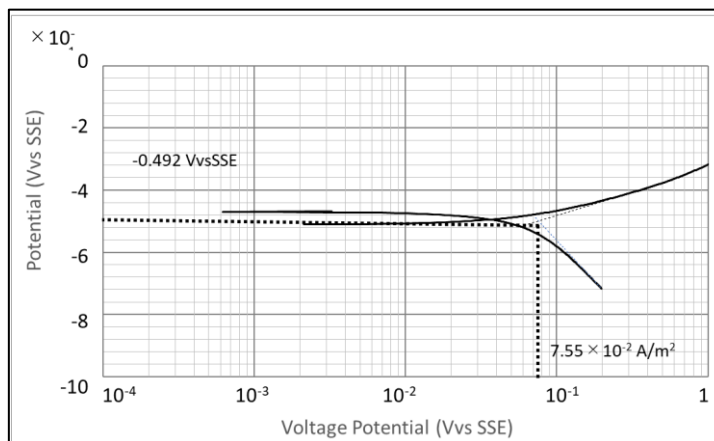
添付図 12 粒径含分極測定結果 3



(粒径 4.75~9.00 mm ①)



(粒径 4.75~9.00 mm ②)



(粒径 4.75~9.00 mm ③)

添付図 13 粒径含分極測定結果 4