

金属系廃棄物からのガス発生評価(Ⅳ)

-処分施設閉鎖直後の条件におけるガス発生速度の取得・評価-
(研究概要)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2000年2月

株式会社 神戸製鋼所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

金属系廃棄物からのガス発生評価(IV)

—処分施設閉鎖直後の条件におけるガス発生速度の取得・評価— (研究概要)

和田隆太郎*、西村務*、稻葉雅之*
藤原和雄**、建石剛**

要　　旨

TRU廃棄物を構成する金属材料の腐食による水素ガス発生量を定量的に評価することを目的として、平成10年度に引続いて完全密閉容器方式(ガラス製アンプル中に試験溶液と試験片を封入して恒温に保持)によるガス発生評価試験を行った。本年度は、処分施設閉鎖直後の酸素が残存する条件下において、ジルカロイ、ステンレス鋼、炭素鋼の腐食によるガス発生評価試験を行った。

- (1) 高酸素条件下の模擬地下水中(pH8~13.5)においてステンレス鋼(SUS304)の腐食による水素ガス発生率は酸素濃度20%の場合は $0.01\sim 0.15 \mu \text{m}/\text{y}$ 、酸素濃度1%の場合は $<0.1 \mu \text{m}/\text{y}$ の範囲にあった。
- (2) 高酸素条件下の模擬地下水中(pH8~13.5)において炭素鋼(SPHC)の腐食による水素ガス発生率は30~180日間浸漬後には等価腐食速度で溶液組成に依存して酸素濃度20%の場合は、約 $0.02\sim 12 \mu \text{m}/\text{y}$ 、酸素濃度1%の場合は $<0.3 \mu \text{m}/\text{y}$ の範囲にあり、溶液のpH間の序列はpH8>pH10>pH13.5>pH12.5の順であった。
- (3) 高酸素条件下の模擬地下水中(pH8~13.5)においてジルカロイ(Zry-4)の腐食による水素ガス発生率は、30~180日間浸漬後の等価腐食速度は $0.004 \mu \text{m}/\text{y}$ 以下であった。
- (4) ステンレス鋼、炭素鋼、ジルカロイのいずれも酸素消費型の腐食速度が水素ガス発生型の腐食速度よりも顕著に大きいことが分かった。

本報告書は、㈱神戸製鋼所が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

契約番号：110D0147

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部
システム解析グループ

*：株式会社神戸製鋼所 エンジニアリング事業部
エネルギー・原子力センター プラント技術部

**：株式会社コベルコ科研 受託研究事業部 腐食防食研究部

JNC TJ8400 2000-039
February, 2000

An Evaluation of Gas Generation from Metal Wastes (IV)

-Data acquisition and evaluation of gas generation rate under aerobic condition-

Ryutaro Wada*, Tsutomu Nishimura*, Masayuki Inaba*
Kazuo Fujiwara**, and Tsuyoshi Tateishi**

ABSTRACT

In order to evaluate the hydrogen gas generation rate due to the corrosion of metallic materials contained in TRU wastes, the ampoule type immersion tests (the test specimen and test solution are enclosed into a glass ampoule) have been performed following the last year. The gas generation tests on zircaloy, stainless steel and carbon steel were performed under the aerobic condition in this year.

- (1) The hydrogen gas generation rates due to the corrosion of stainless steel (SUS304) in simulated underground water (pH8~13.5) were $0.01\text{--}0.15 \mu \text{ m/y}$ (oxygen concentration =20%) and $<0.1 \mu \text{ m/y}$ (oxygen concentration =1%).
- (2) The hydrogen gas generation rate due to the corrosion of carbon steel (SPHC) in simulated underground water (pH8~13.5) ranged in equivalent corrosion rate of about $0.02\text{--}12 \mu \text{ m/y}$ (oxygen concentration =20%) and $<0.3 \mu \text{ m/y}$ (oxygen concentration =1%) depending on the composition of test solution, and the ranking by pH of solution was pH8>>pH10>pH13.5>pH12.5.
- (3) The hydrogen gas generation rate due to the corrosion of zircaloy in simulated underground water (pH10~13.5) decreased with the immersion time, and the equivalent corrosion rate after immersion of 30 ~ 180 days was $<0.004 \mu \text{ m/y}$.
- (4) The corrosion rates of zircaloy, stainless steel and carbon steel based on oxygen were higher than that on the hydrogen gas generation.

This work was performed by Kobe Steel, Ltd. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Repository System Analysis Group, Waste Isolation Research Division,
Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

* : Plant Engineering Dept., Energy & Nuclear Center, Engineering Division, Kobe Steel Ltd.

** : Corrosion & Protection Research Department, Contracted Research Division,
KOBELCO Research Institute, Inc.

<目 次>

1. まえがき	1
2. アンプルビンを用いた長期ガス発生試験	1
2.1 目的	1
2.2 試験方法	2
2.3 試験結果	14
2.3.1 水素ガス発生量の測定結果	14
2.3.2 酸素消費速度の測定結果	15
2.3.3 試験片の表面観察	16
2.3.4 試験片の重量変化	17
2.3.5 腐食生成物分析	17
2.3.6 試験溶液のpHおよび溶出金属分析	17
2.4 考察	36
3. まとめ	53
4. あとがき	55
5. 参考文献	56
6. 予備試験結果	57
7. 試験片写真集	61

<図目次>

図2. 2-1	完全密閉容器による水素ガス発生量評価試験のフロー図- 1	6
図2. 2-2	完全密閉容器による水素ガス発生量評価試験における アンプル作製方法の模式図	7
図2. 2-3	完全密閉容器による水素ガス発生量評価試験における アンプル製作状況	8
図2. 2-4	完全密閉容器による水素ガス発生量評価試験のフロー図- 2	9
図2. 2-5	水素ガス発生量計測方法の模式図	10
図2. 2-6	アンプル開封装置の概略図	11
図2. 2-7	アンプル開封機（写真）	12
図2. 2-8	完全密封容器によるガス発生試験用のガラス製アンプルの外観状況	13
図2. 3-1	酸素を含む条件下における水素ガス発生量に基づく 等価腐食速度の比較	20
図2. 3-2	水素ガス発生量から算出したステンレス鋼の等価腐食速度の 経時変化	21
図2. 3-3	水素ガス発生量から算出した炭素鋼の等価腐食速度の経時変化	22
図2. 3-4	酸素を含む条件下における酸素消費量に基づく等価腐食速度の比較	24
図2. 3-5	酸素消費量から算出したステンレス鋼の等価腐食速度の経時変化	25
図2. 3-6	酸素消費量から算出した炭素鋼の等価腐食速度の経時変化	26
図2. 3-7	炭素鋼における平均腐食速度の経時変化	28
図2. 3-8	炭素鋼の腐食生成物のX線回折結果- 1	29
図2. 3-9	炭素鋼の腐食生成物のX線回折結果- 2	30
図2. 3-10	炭素鋼の腐食生成物のX線回折結果- 3	31
図2. 3-11	炭素鋼の腐食生成物のX線回折結果- 4	32
図2. 4-1	ステンレス鋼および炭素鋼の水素ガス発生量、酸素消費量、 重量減から算出した等価腐食速度の比較（1ヶ月試験）	42
図2. 4-2	ステンレス鋼および炭素鋼の水素ガス発生量、酸素消費量、 重量減から算出した等価腐食速度の比較（3ヶ月試験）	43
図2. 4-3	F e と C r の電位-p H平衡図の重ね合わせ	44
図2. 4-4	アルカリ性溶液環境におけるステンレス鋼（S U S 3 0 4）の 腐食反応に関する電気化学的模式図	45
図2. 4-5	局部腐食の先端部における水素ガス発生状況の模式図	46
図2. 4-6	ステンレス鋼の浸漬試験後の外観状況の比較（試験溶液：Na系人工海水）	47
図2. 4-7	炭素鋼の浸漬試験後の外観状況の比較（試験溶液：Na系人工海水）	48
図2. 4-8	Z r - H ₂ O径の電位-p H平衡図（25℃）	51
図2. 4-9	アルカリ性溶液環境におけるZ r の腐食反応に関する 電気化学的模式図	52
図7. 1-1	試験前後の各試験片の外観状況- 1	62
図7. 1-2	試験前後の各試験片の外観状況- 2	63
図7. 1-3	試験前後の各試験片の外観状況- 3	64
図7. 1-4	試験前後の各試験片の外観状況- 4	65
図7. 2-1	試験前後の各試験片の表面拡大観察- 1	66
図7. 2-2	試験前後の各試験片の表面拡大観察- 2	67

図7. 2-3	試験前後の各試験片の表面拡大観察－3	68
図7. 2-4	試験前後の各試験片の表面拡大観察－4	69
図7. 3-1	試験後の各試験片表面のS E M観察－1	70
図7. 3-2	試験後の各試験片表面のS E M観察－2	71

<表目次>

表2. 2-1	本試験に用いたジルカロイの化学組成	4
表2. 2-2	本試験に用いたステンレス鋼の化学組成	4
表2. 2-3	本試験に用いた炭素鋼の化学組成	4
表2. 2-4	酸化条件下における長期ガス発生試験の試験条件／評価項目の一覧表（平成11年度）	5
表2. 3-1	酸化性条件下における水素ガス発生率とそれに基づく等価腐食速度算出結果	19
表2. 3-2	試験前後の酸素濃度変化測定結果および酸素消費量からの等価腐食速度算出結果	23
表2. 3-3	試験前後の試験片の重量変化測定結果および平均腐食速度算出結果	27
表2. 3-4	炭素鋼の腐食生成物のX線回折結果	33
表2. 3-5	試験前後の溶液のpH測定結果	34
表2. 3-6	試験後の溶液中の金属成分分析結果	35
表2. 4-1	水素ガス発生量、酸素消費量、重量変化に基づく等価腐食速度の比較	40
表2. 4-2	水素ガス発生寄与率の比較	41
表2. 4-3	完全密閉容器（アンプル）を用いたガス発生量評価試験におけるステンレス鋼局部腐食挙動のまとめ	49
表2. 4-4	完全密閉容器（アンプル）を用いたガス発生量評価試験における炭素鋼局部腐食挙動のまとめ	50
表6. 2-1	予備試験I-a)におけるアンプル内の酸素濃度測定結果	59
表6. 2-2	予備試験I-b)におけるアンプル内の酸素濃度測定結果	59
表6. 2-3	予備試験IIにおけるアンプル内の酸素濃度の変化と腐食速度計算結果	59

金属廃棄物からのガス発生評価（IV）

1. まえがき

TRU廃棄物等金属廃棄物を深地層に処分した場合、廃棄物の腐食に伴い発生するガスにより、処分場の内圧が上昇し、人工バリア構成材料に影響を及ぼす可能性がある。このため、金属廃棄物を構成する主要な金属について、長期的なガス発生試験を行い、信頼性の高いデータを取得するとともに処分システムの性能評価に用いるガス発生率を設定する必要がある。

昨年度までの研究においては、金属廃棄物を構成する主要な金属（ジルカロイ、ステンレス鋼、炭素鋼）を対象として、処分後長期的に予想される環境を模擬した試験条件（低酸素雰囲気、pH10～13.5、海水系模擬地下水）におけるガス発生量評価試験を実施し、処分システムにおけるガス発生速度を設定した。

しかしながら、処分施設閉鎖直後の施設内に酸素が残存している環境におけるガス発生も否定できない。また、現状では酸素濃度が高い領域におけるガス発生データはあまり取得されていない。

そこで、本研究では、廃棄物処分施設閉鎖直後に残存する処分施設内の酸素量を考慮して、昨年度と同様にガラス製アンプルビンを用いた完全密閉系試験条件におけるガス発生試験を実施し、処分施設閉鎖直後の酸素が残存する環境条件下におけるガス発生速度の測定を行い、処分施設の性能評価に反映させるための基礎データを取得した。

2. アンプルビンを用いた長期ガス発生試験

2.1 目的

平成8～10年度までの試験では、金属廃棄物の主要構成材料であるジルカロイ、ステンレス鋼および炭素鋼それぞれの単独系および混合系について低酸素条件下におけるガス発生試験を実施してきた。本年度は、昨年度までと同様の試験材を用い、処分施設閉鎖直後の酸素の残存する条件を模擬した条件下におけるガス発生量を評価するため、以下の試験を行う。また、下記試験データをもとに、処分施設閉鎖直後の炭素鋼のガス発生速度を設定する。

- (1) 炭素鋼については、酸素が残存する条件下においては、酸素消費型の腐食反応のみが進行し、水素ガスは発生しないはずであるが、実際には局部腐食を生じてガスが発生することが知られている^{1), 2)}。本研究においては、局部腐食も考慮したガス発生データをアンプル試験によって評価する。
- (2) 酸化性条件下におけるステンレス鋼からのガス発生は、基本的には炭素鋼と同様に孔食等の局部腐食の発生によるものであるが、局部腐食が発生する条件は、炭素鋼とは異なることが予想される。本研究においては、局部腐食発生条件も考慮したガス発生データをアンプル試験によって評価する。
- (3) ジルカロイについては、酸化性条件下では不動態が強固に保持され局部腐食が発生しないこと予想されるため、ガス発生量が極めて小さいことを確認する。

2.2 試験方法

ガス発生評価試験は平成10年度に確立したガラス製アンプルビンを用いた完全密閉型容器によるガス発生試験方法 (PNC ZJ1058 98-004参照) に準拠して行った。

(1) 試験手順

本年度の試験では昨年度までの試験と異なり、アンプル内の初期酸素濃度を精度良く制御する必要があるため、試験材および溶液を入れたアンプルを真空引きして内部の酸素を除去した後、所定酸素濃度の標準ガス（窒素ガスベース）を導入した。アンプル作製工程のフロー図、アンプル作製概要図および作製状況をそれぞれ図2.2-1～2.2-3に示す。また、試験後のアンプル開封手順、ガス発生量の計測方法模式図を図2.2-4～2.2-5に示す。更に、試験に用いたアンプル開封器の概略図と外観を図2.2-6～2.2-7に示す。

また、試験期間中大きな変動を生じない試験条件を設定する必要があるため、本試験の実施に先立って以下の手順で予備試験を実施した後、本試験を実施した。

1) 予備試験

i) 気相部の酸素濃度のコントロール精度の確認試験（予備試験Ⅰ）

アンプル内に封入する気相部の酸素濃度を精度良く制御する方法を確立するため、気相部の酸素濃度のコントロール精度を確認した。

ii) ガス発生量および酸素消費量の確認試験（予備試験Ⅱ）

アンプル内の酸素濃度が、試験期間中大きく変動しないための試験条件（試験片表面積、溶液量、気相部容積等）を決定するため、ガス発生量および酸素消費量の確認試験を実施した。

2) 本試験

i) 上記予備試験の検討結果を踏まえて本試験の試験条件（試験片表面積、溶液量、気相部容積等）を決定し、1ヶ月間の試験を実施した。

ii) 3ヶ月以上の試験条件については、1ヶ月の試験結果を考慮して試験条件を再設定することとした。

(2) 試験条件

本年度に開始した試験条件を表2.2-1にまとめて示す。本年度に開始した試験条件の詳細は次のようである。

- ① 供試材料 : 3 材料
 i) ジルカロイ : ジルカロイ-4 (表2. 2-1に化学組成を示す。)
 ii) ステンレス鋼 : SUS304 (表2. 2-2に化学組成を示す。)
 iii) 炭素鋼 : SPHC (表2. 2-3に化学組成を示す。)
- ② 供試材サイズ : L10×W3×t2 (mm) (表面積 : 1cm²)
- ③ 供試材本数/アンプル : 1 本
- ④ 表面仕上げ : 1 水準 (乾式エメリ一研磨#800)
- ⑤ 試験溶液 : 4 水準
 i) 人工海水 (pH8) ^{注1)}
 ii) 人工海水 (pH10) ^{注1)}
 iii) 人工海水 (pH12.5) ^{注1)}
 iv) 人工海水 (pH13.5) ^{注1)}
- 注 1) 人工海水は"ASTM D-1141-52"をもとに、Na塩ベースで調製し、NaOHを用いてpH10～13.5に調整した。
- ⑥ 気相部酸素濃度 : 2 水準 (全圧を 1 atm とし、酸素以外は窒素とした。)
 i) 20vol%
 ii) 1vol%
- ⑦ 試験温度 : 50°C (1 水準)
- ⑧ 試験期間 : 1 ヶ月、 3 ヶ月、 6 ヶ月
- ⑨ 試験点数 : 38点 (予備試験4点 + 本試験34点)
- ⑩ 水素ガス分析点数 : 38点 (予備試験4点 + 本試験34点)
- ⑪ 溶液分析点数 : 4点 (分析対象元素 : 例Zr、Fe、Cr、Ni [金属主成分])
- ⑫ アンプル形状 : 図2. 2-8に示したものを使用した。(溶着後の内容積: 60ml)

(3) 分析項目

- ① アンプル内のガス量の分析
 水素、酸素ガス量 : 試験後に測定 (38点)
- ② 溶液分析
 溶液の pH : 試験前後に測定 (試験前4点 + 試験後34点)
 溶解金属量 : 主要金属濃度 (Fe, Cr, Ni, Zr等) を試験後に測定 (本試験4点)
- ③ 試験前後の試験片の表面状態
 外観写真 : 試験前後に撮影 (試験前38点 + 試験後38点)
 拡大写真 (x6) : 試験前後に撮影 (試験前34点 + 試験後34点)
 SEM写真 : 試験後、水素ガス発生が認められ、孔食が発生している可能性
 が示唆された試験片について撮影 (12点)
- ④ 腐食速度の算出
 試験片の重量 : 試験前後、脱スケール後^{注2)} に測定 (試験前38点 + 試験後38点)
 脱スケールは10%クエン酸二アンモニウム水溶液中で陰極電解
 を行った。
- ⑤ 表面皮膜解析 : X線回折法を用いて皮膜の解析を行う。 (本試験4点)

(4) 評価項目

- ① 水素ガス発生量および気相部酸素濃度の経時変化
- ② 腐食進展速度
- ③ 浸出液の元素濃度
- ④ 腐食形態
- ⑤ 過去のデータとの比較

表2.2-1 本試験に用いたジルカロイの化学組成*

(単位: wt%)

材質	S n	F e	C r	N i	Z r
ジルカロイ-4	1.51	0.20	0.11	0.06	残部

表2.2-2 本試験に用いたステンレス鋼の化学組成*

(単位: wt%)

材質	C	S i	M n	P	S	C r	N i	F e
SUS304	0.056	0.86	1.23	0.023	0.021	18.24	8.16	残部

表2.2-3 本試験に用いた炭素鋼の化学組成*

(単位: wt%)

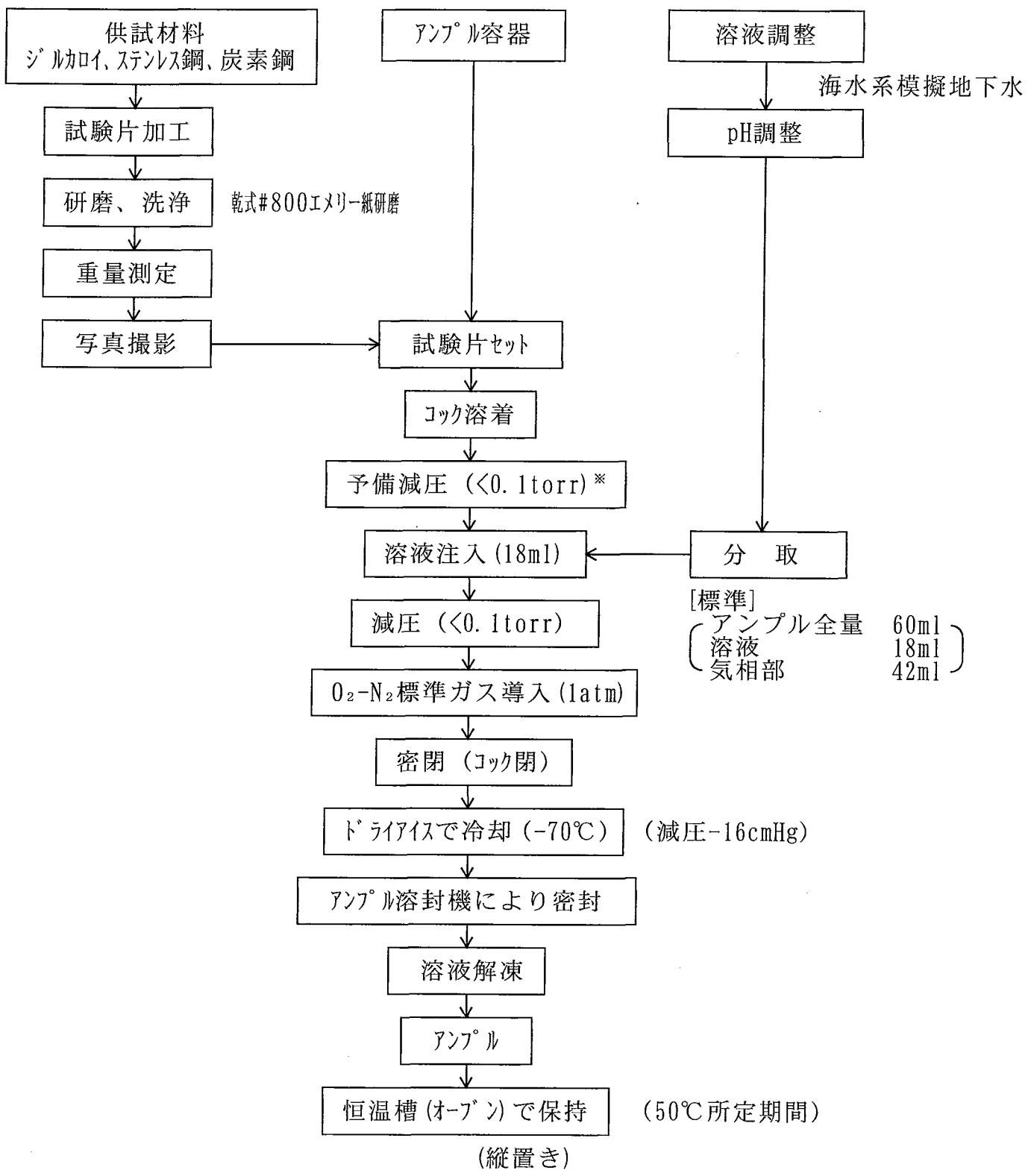
材質	C	S i	M n	P	S	F e
SPHC	0.10	0.01	0.47	0.028	0.005	残部

* : 分析値

表2.2-4 酸化条件下における長期ガス発生試験の試験条件／評価項目の一覧表（平成11年度）

No.	試験項目	繰返 n数	供試材種			浸漬液のpH				溶液組成			酸素濃度		前処理		温度(°C)		測定項目						試験期間(か月)								
			なし (Blank)	Zr	SUS304	Fe	8	10	12.5	13.5	人工海水	人工海水 +Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	人工海水 +Cl	1%	20%	なし	研磨 処理	酸洗	30	50	水素ガス 供試材 重量	供試材 重量	写真撮影	溶液pH	SEM 観察	溶液 組成	皮膜 解析	1	3	6		
予備試験	I H11年度実施	1				○			○		○				○		○		○		○		○						○ ^{注1)}				
	II	1				○			○		○				○		○		○		○		○					○ ^{注1)}					
	III	1				○			○		○				○		○		○		○		○					○ ^{注1)}					
	IV	1				○			○		○				○		○		○		○		○					○ ^{注1)}					
本試験	1 H11年度実施	1	○						○		○				○						○		○						○				
	2	1	○						○		○				○						○		○						○				
	3	1			○				○		○				○						○		○						○				
	4	1			○				○		○				○						○		○						○				
	5	1			○				○		○				○						○		○						○				
	6	1			○				○		○				○						○		○						○				
	7	1			○				○		○				○						○		○						○				
	8	1			○				○		○				○						○		○						○				
	9	1			○				○		○				○						○		○						○	12	4	4	
	10	1			○				○		○				○						○		○						○	試	試	試	
	11	1			○						○				○						○		○						○	料	料	料	
	12	1			○						○				○						○		○						○	に	に	に	
	13	1			○				○		○				○						○		○						○	つ	つ	つ	
	14	1			○				○		○				○						○		○						○	い	い	い	
	15	1			○				○		○				○						○		○						○	て	て	て	
	16	1			○				○		○				○						○		○						○	測	測	測	
	17	1			○				○		○				○						○		○						○	定	定	定	
	18	1			○				○		○				○						○		○						○	を	を	を	
	19	1			○				○		○				○						○		○						○	実	実	実	
	20	1			○				○		○				○						○		○						○	施	施	施	
	21	1			○				○		○				○						○		○										○
	22	1			○				○		○				○						○		○										○
	23	1			○				○		○				○						○		○										○
	24	1			○				○		○				○						○		○										○
	25	1			○				○		○				○						○		○										○
	26	1			○				○		○				○						○		○										○
	27	1			○				○		○				○						○		○										○
	28	1			○				○		○				○						○		○										○
	29	1			○				○		○				○						○		○										○
	30	1			○				○		○				○						○		○										○
	31	1			○				○		○				○						○		○										○
	32	1			○				○		○				○						○		○										○
	33	1			○				○		○				○						○		○										○
	34	1			○				○		○				○						○		○										○

注1) 予備試験の試験期間は4日間とした。



**図2.2-1 完全密閉容器による水素ガス発生量評価試験の概略フロー図-1
(アンプル製作工程)**

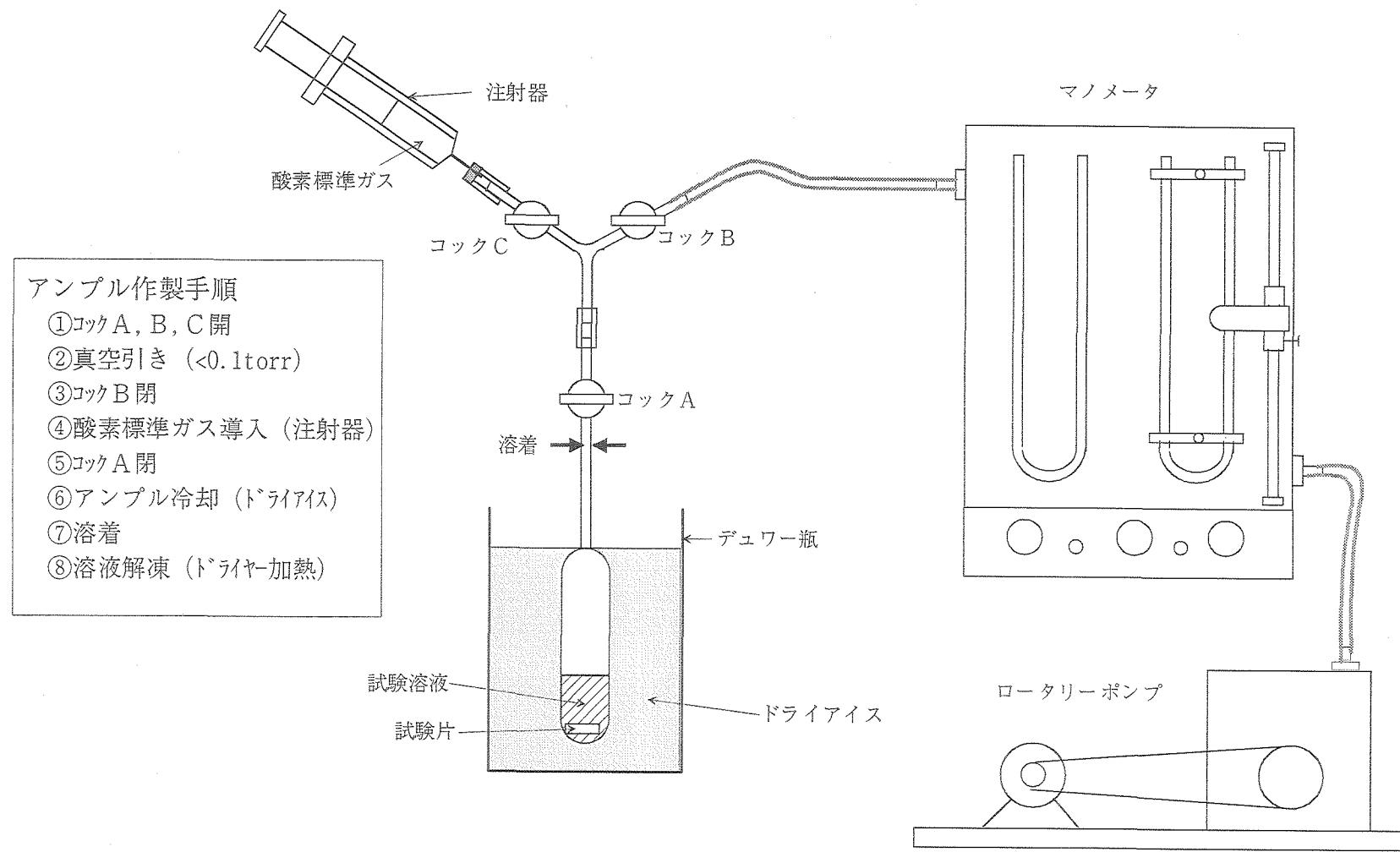
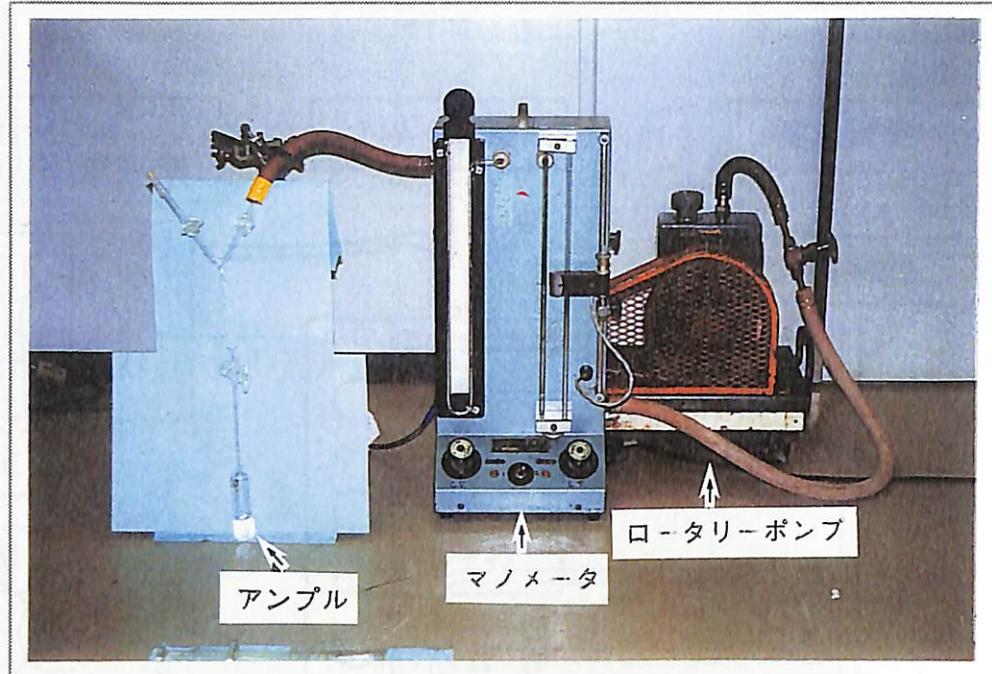
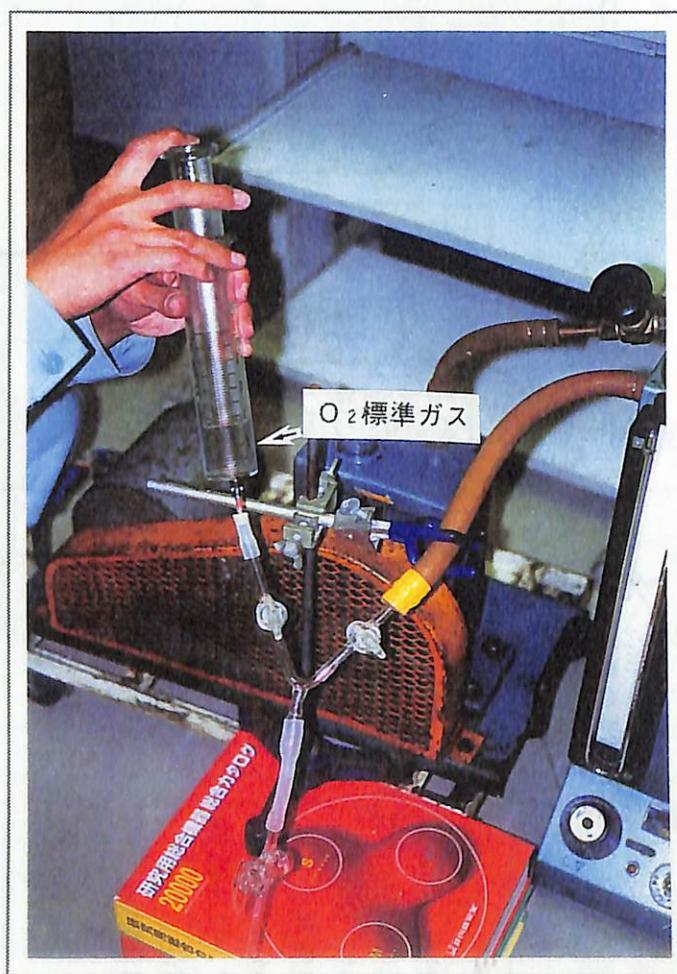


図2.2-2 完全密閉容器による水素ガス発生量評価試験におけるアンプル作製方法の模式図



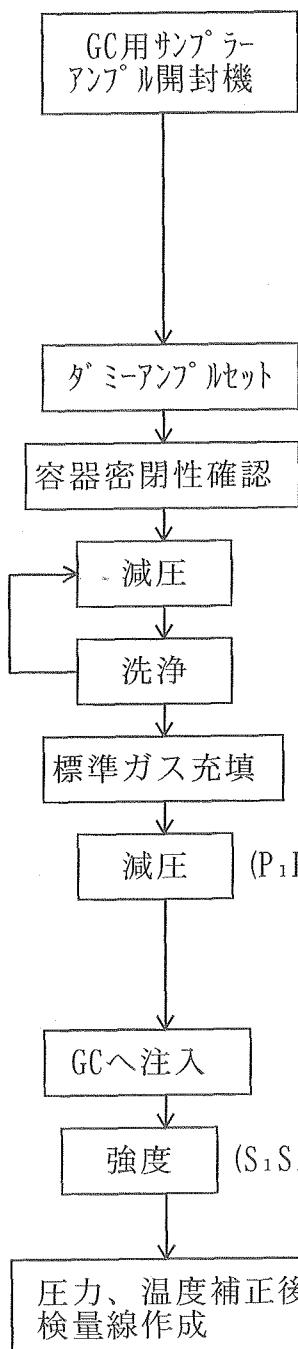
アンプル内減圧状況



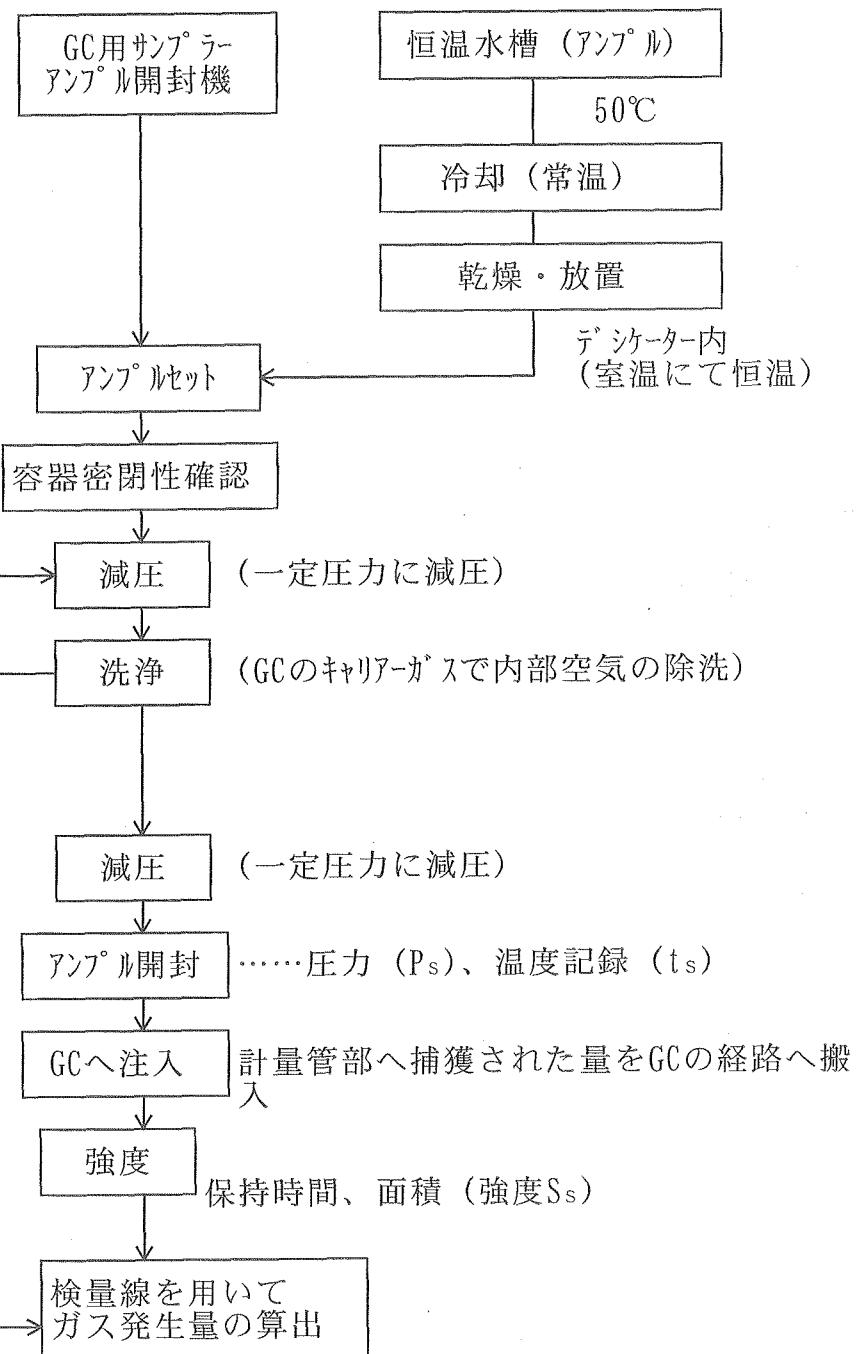
O₂標準ガス充填状況

図2.2-3 完全密閉容器による水素ガス発生量評価試験における
アンプル製作状況

[検量線の作成]



[サンプル測定]



GC : ガスクロマトグラフ

図2.2-4 完全密閉容器による水素ガス発生量評価試験のフロー図-2
(アンプル開封工程)

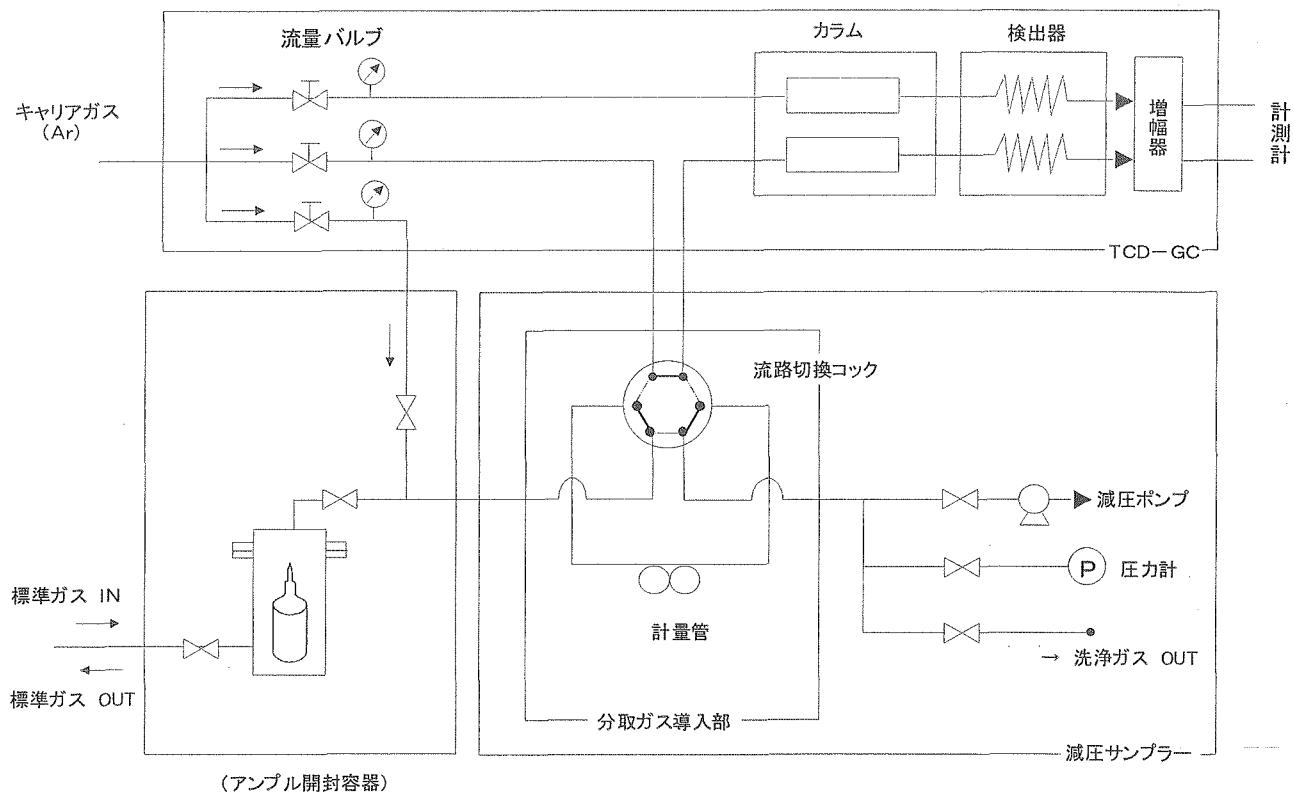


図2.2-5 水素ガス発生量計測方法の模式図

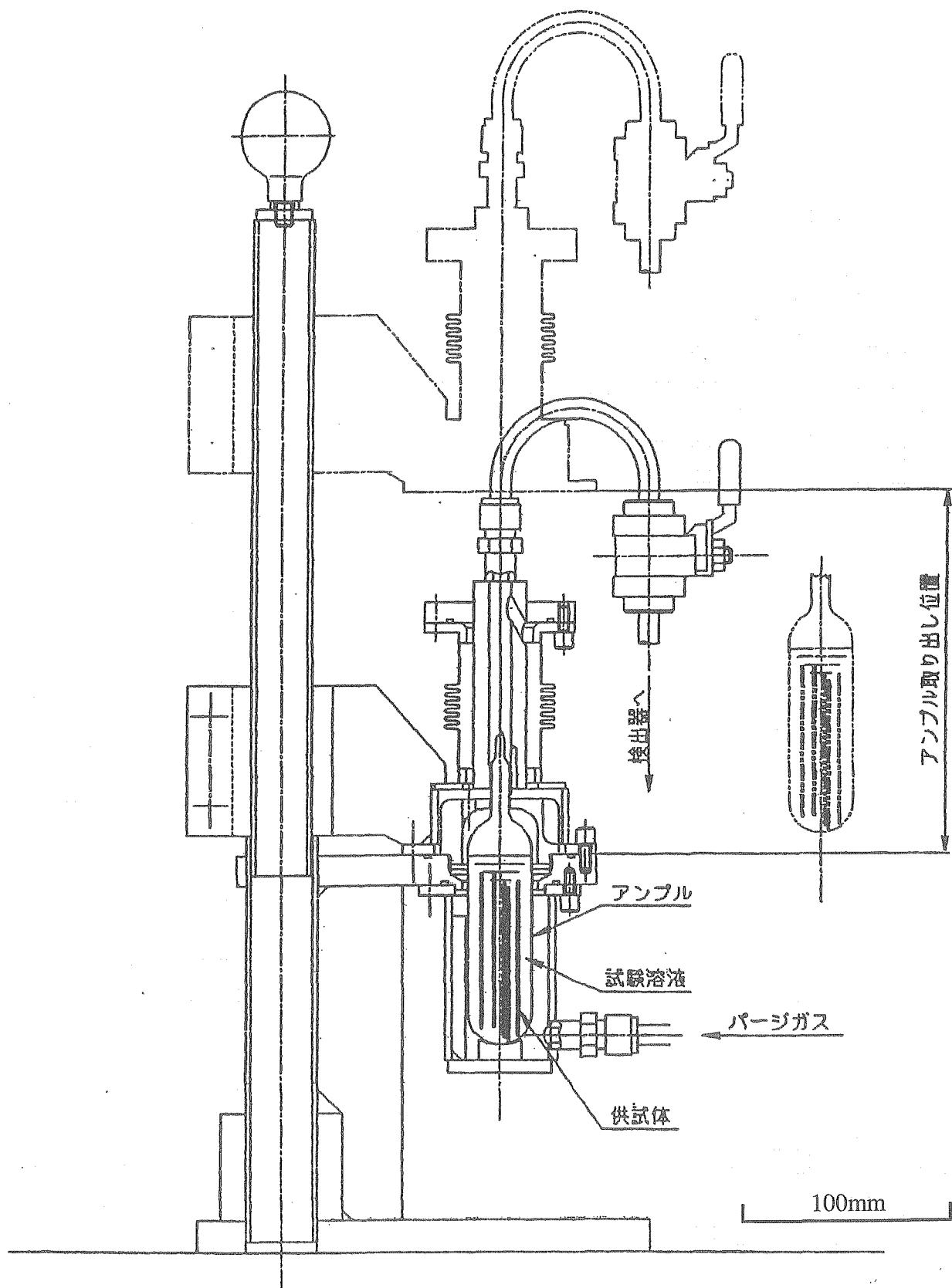


図2.2-6 アンプル開封装置の概略図

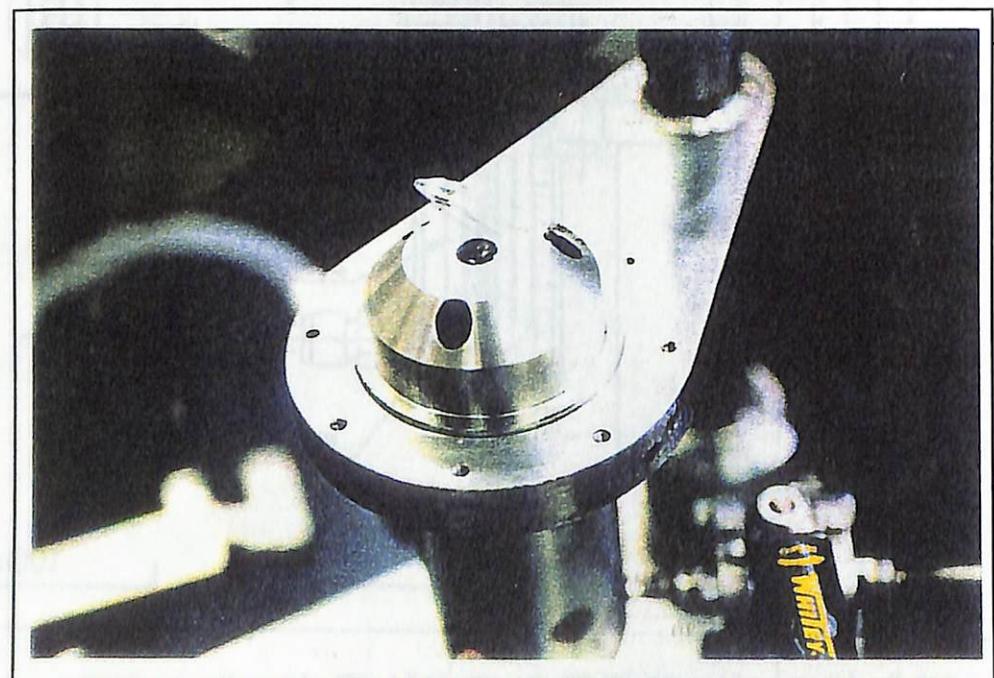
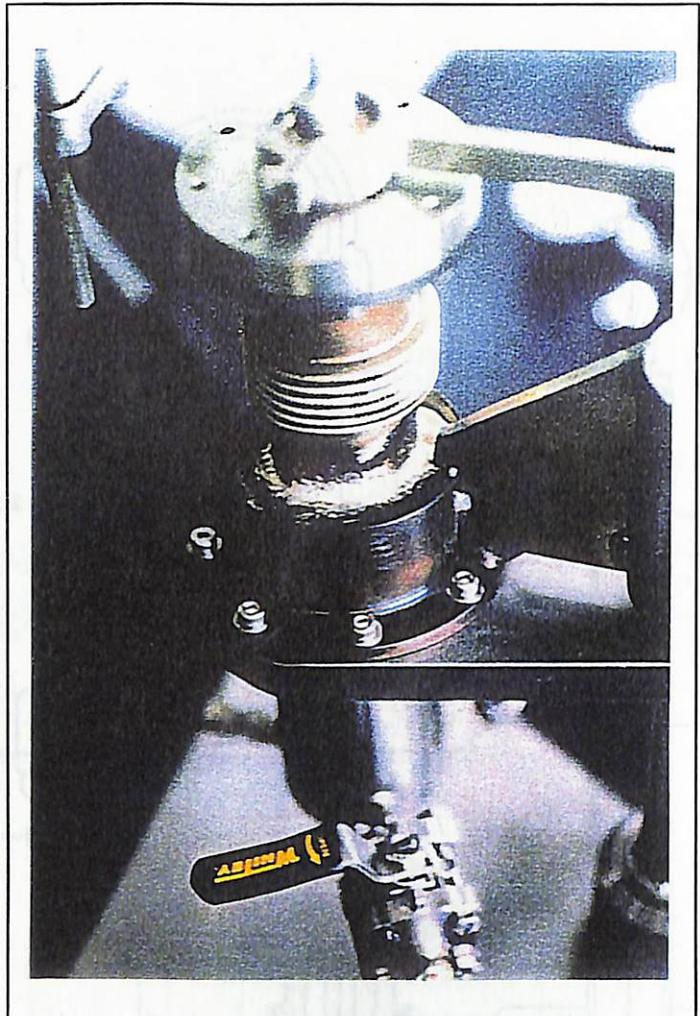
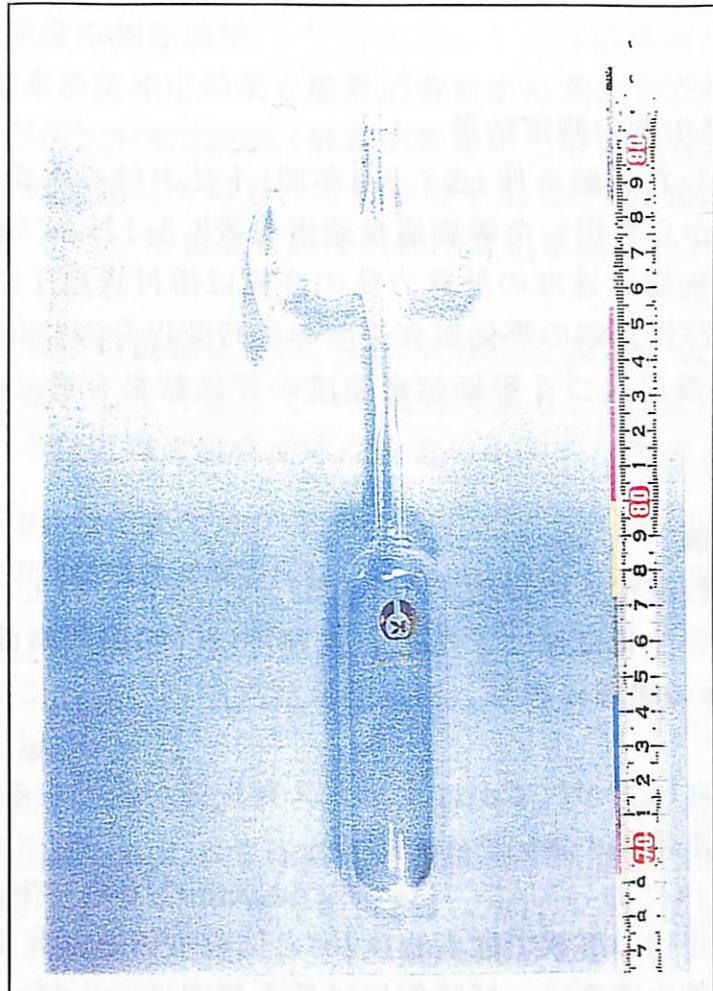


図2.2-7 アンプル開封機（写真）



だるまコック付きアンプル
(パイレックスガラス製)



完全密封容器(アンプル)の一例
(溶着密封後)

図2.2-8 完全密封容器によるガス発生試験用のガラス製アンプルの外観状況

2.3 試験結果

2.3.1 水素ガス発生量の測定結果

本年度に開始した試験条件(表2.2-1参照)下における水素ガス発生量測定結果と水素ガス発生率から算出した等価腐食速度を表2.3-1および図2.3-1に示す(水素ガス発生率から等価腐食速度の計算方法の詳細は添付資料1に記述した)。また、ステンレス鋼および炭素鋼の等価腐食速度の経時変化を図2.3-2~3に示す。

水素ガス発生量に基づく等価腐食速度の評価結果をまとめると以下のようになる。

(1) ステンレス鋼

- ① 酸素を含む海水系模擬地下水中(pH8~13.5)において、ステンレス鋼(SUS304)の水素ガス発生量に基づく等価腐食速度は、初期酸素濃度が20%の場合は0.01~0.15 $\mu\text{m}/\text{y}$ の範囲にあり、初期酸素濃度が1%の場合には0.1 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下であった。
- ② 溶液pHの高い方がわずかに水素ガス発生率が低下する傾向が認められるが、pH依存性は非常に小さい。
- ③ 酸素濃度1%においては、1ヶ月では水素ガスの発生が認められなかったが3ヶ月後にpH10の溶液で酸素濃度20%と同程度の水素発生が認められた。
- ④ 水素ガス発生速度は、経時的には低下傾向にあるが、上記のように初期酸素濃度1%、溶液のpHが10の場合には、増加している。

(2) 炭素鋼

- ① 酸素を含む条件下の海水系模擬地下水中(pH8~13.5)において炭素鋼(SPHC)の腐食による水素ガス発生率から算出した等価腐食速度は、初期酸素濃度20%の場合には0.02~11.4 $\mu\text{m}/\text{y}$ 、酸素濃度1%においては0.34 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下であった。
- ② 炭素鋼の腐食による水素ガス発生率から算出した等価腐食速度は、溶液のpH依存性が大きく、初期酸素濃度20%においてpH8~12.5までは、pHの上昇と共に顕著に小さくなっているが、pH13.5ではpH12.5よりもわずかに大きい。
- ③ 初期酸素濃度1%においては、pH10では初期酸素濃度20%の場合とほぼ同程度の水素ガス発生量であるが、pH12.5では、水素ガス発生が認められない。
- ④ 水素ガス発生速度は、いずれの条件においても経時的には低下傾向にある。

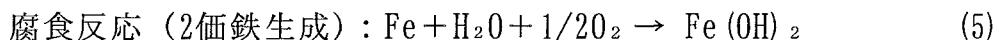
(3) ジルカロイ

- ① 酸素を含む条件下の海水系模擬地下水中(pH10~13.5)においてジルカロイ(Zry-4)の腐食による水素ガス発生は認められなかった。

2.3.2 酸素消費速度の測定結果

試験前後の酸素濃度測定結果と酸素消費量から算出した等価腐食速度の評価結果を表2.3-2および図2.3-4に示す（酸素消費量から等価腐食速度の計算方法の詳細は8.添付資料-1に記述しており、これらは下記(5), (6)式から求めた腐食速度の平均値を示した）。また、等価腐食速度の経時変化を図2.3-5～6に示す。

なお、酸素消費型の腐食反応は、以下に示した反応を仮定した。(5)式は溶解した鉄がすべて2価として存在している場合であり、(6)式は3価まで酸化された場合を仮定している。実際の腐食反応は両者の中間的なものと考えられる。



試験結果をまとめると以下のようになる。

(1) ステンレス鋼

- ① 酸素を含む海水系模擬地下水中(pH8～13.5)においてステンレス鋼(SUS304)の酸素消費型腐食による等価腐食速度は、初期酸素濃度が20%の場合は、2～15 $\mu\text{m}/\text{y}$ の範囲にあり、初期酸素濃度が1%の場合には0.07～1.4 $\mu\text{m}/\text{y}$ の範囲にあった。
- ② 初期酸素濃度20%における酸素消費型の腐食速度は、溶液pHが高い方がわずかに小さくなる傾向が認められるが、pH依存性は小さい。
- ③ 初期酸素濃度1%における酸素消費型の腐食速度は、溶液pHが高い方が小さくなる傾向が認められる。
- ④ 酸素消費型の腐食速度は、初期酸素濃度20%の場合には経時的にほとんど変化していないが、初期酸素濃度20%の場合には経時的に減少傾向にある。

(2) 炭素鋼

- ① 酸素を含む海水系模擬地下水中(pH8～13.5)において炭素鋼(SPHC)の酸素消費型腐食による等価腐食速度は、初期酸素濃度が20%の場合は11～240 $\mu\text{m}/\text{y}$ 、1%の場合には1.4～12 $\mu\text{m}/\text{y}$ の範囲にあった。
- ② 溶液pHが高い方が酸素消費型の腐食速度が顕著に僅かに低下する傾向が認められる。
- ③ 酸素消費型の腐食速度は、初期酸素濃度の影響が大きく、初期酸素濃度に比例して大きくなっている。
- ④ 酸素消費型の腐食速度は、いずれの条件下でも経時的に減少傾向にある。

2.3.3 試験片の表面観察

a) 供試材の外観状況

代表的な試験条件下における試験前後の試験片の外観状況を添試験片付写真集の図7.1-1~4、ビデオマイクロスコープによる試験片表面の拡大観察状況を添付試験片写真集の図7.2-1~4に示す。

(1) ステンレス鋼

- ① pH8~13.5の溶液中における浸漬試験後の外観はいずれも金属光沢を呈しており、浸漬試験による変化はほとんど認められず、外観上明らかに孔食と分かれる腐食は観察されない。
- ② 酸素濃度20%の試験条件においては水素ガスの発生が認められることから、非常に微細な孔食が発生し、その先端部で水素ガスが発生している可能性もあり、SEM観察により確認することとした。

(2) 炭素鋼

- ① 初期酸素濃度20%、pH8の溶液中では、全面にほぼ黒色および赤褐色の鏽が生成しており、腐食形態は全面腐食である。しかし、一部金属光沢面が残存しており、腐食が局在化している。なお、pH8の溶液は赤褐色に変色しており、鉄の溶出量が多く、水酸化鉄の沈殿を生じているものと推察される。
- ② 初期酸素濃度20%、pH10の溶液中では、1ヶ月試験では試験片表面の約1/2の領域に局部腐食を生じており、黒色の厚い鏽（表層部は赤褐色のさびも付着している）が生成している。3ヶ月以後ではほぼ全面に腐食を生じている。
- ③ 初期酸素濃度20%、pH12.5の溶液中ではごく一部に局部腐食（孔食）が発生し、赤褐色（内層部は黒色）の鏽こぶが観察される。
- ④ 初期酸素濃度20%、pH13.5の溶液中ではステンレス鋼と同様に外観上からは明らかに孔食と分かれる腐食は認められない。非常に微細な孔食が発生し、その先端部で水素ガスが発生している可能性もある。3ヶ月試験後では表面にピンク色（光の干渉色と推察される）に変色しており皮膜が成長したものと考えられる。
- ⑤ 初期酸素濃度1%、pH10の溶液条件では、アンプル容器と接触した試験片両端黒色の鏽が観察されすき間腐食を生じたものと判断される。
- ⑥ 初期酸素濃度1%、pH12.5の溶液条件では、試験片は金属光沢を保持しており、顕著な腐食は観察されない。

b) 供試材表面のSEM観察

代表的な試験条件下における試験後の試験片表面のSEM観察結果を添試験片付写真集の図7.3-1~2に示す。

- ① 3ヶ月試験後のステンレス鋼試験片表面は、いずれの条件においても研磨加工面が残存しており、腐食は軽微と判断される。
- ② 水素ガス発生が認められたステンレス鋼試験片表面にも顕著な孔食は認められない。

- ③ pH13.5の人工海水中に3ヶ月間浸漬した炭素鋼表面には、クラックのある表面皮膜が認められる。水素ガス発生は、皮膜下のすき間腐食の可能性も示唆されるが、この皮膜が試験中に生成したか、試験後乾燥時に付着したかをX線光電子法等の表面分析により皮膜分析を行い確認する必要があると考えられる。

2.3.4 試験片の重量変化

各試験条件下における試験前後の試験片の重量変化およびその値からの平均腐食速度算出結果を表2.3-2～3に示す。重量減少量に基づく腐食速度をまとめた結果を以下に示す。

(1) ステンレス鋼

重量減少量に基づく腐食速度は、0～3.1 $\mu\text{m}/\text{y}$ の範囲にあり、酸素消費速度より換算した腐食速度と比較すると小さい。溶液中で生成するCrリッチな保護皮膜が強固なため、脱錆が困難なためと考えられる。

(2) 炭素鋼

脱スケール後の重量はいずれも試験前よりも減少しており、腐食減量から算出した平均腐食速度を比較した結果を図2.3-7に示す。

- ① 酸素条件下の模擬地下水中(pH8～13.5)において炭素鋼(SPHC)の平均腐食速度は、酸素濃度20%において23～164 $\mu\text{m}/\text{y}$ 、酸素濃度1%においては1.6～11 $\mu\text{m}/\text{y}$ である。
- ② 初期酸素濃度20%の試験条件における炭素鋼の平均腐食速度は、水素ガス発生率とほぼ同様の傾向にあり、溶液のpH間の序列はpH8>pH10>pH13.5>pH12.5の順である。
- ③ 重量減少量に基づく腐食速度は、いずれの条件においても酸素消費速度より換算した腐食速度の2価鉄の場合と3価鉄の場合の中間にある。

2.3.5 腐食生成物分析

炭素鋼材の腐食生成物のX線回折結果を図2.3-8～11に示す。検出された物質を表2.3-4に示す。

検出された腐食生成物は、結晶形態の異なる2種類(α および γ)のオキシ水酸化鉄[FeO(OH)]とマグネタイト[Fe₃O₄]であり、通常の大気条件下で生成する鉻である。オキシ水酸化鉄の鉄の価数は3価であり、マグネタイトは2価3価混合であることから、腐食生成物中の鉄は2価と3価の混合物と考えられる。

また、pH10の人工海水中において、酸素濃度が1%では、ほぼマグネタイトのみとなっており、オキシ水酸化鉄は微量であることから、酸素濃度20%の条件よりも2価鉄の割合が多い。

2.3.6 試験溶液のpHおよび溶出金属分析

(1) 試験溶液のpH

各試験条件下における試験前後の試験溶液のpH測定結果を表2.3-5に示す。

いずれの条件下においても試験前後でpHの変化は小さく(0.5以下)、試験期間中ほぼ一定のpHが保たれていたことが判る。

(2) 溶出金属分析

代表的な試験条件下における試験溶液中の金属成分分析結果を表2.3-6に示す。

ステンレス鋼の溶出成分はFeが主成分であり、pH10とpH12.5ではpHによる差はあまり大きくない。CrはpH12.5の高pH条件で検出されており、強アルカリ側で溶出しやすいことを示唆している。溶出したFeとCrの割合は、母材金属の組成比と比較するとFe割合が多い傾向が認められる。炭素鋼からの溶出鉄量は、pH10の方がpH12.5よりも顕著に大きく、重量減少量から求めた腐食速度と同様の傾向にある。

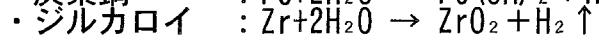
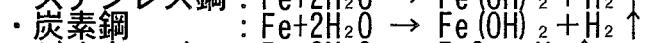
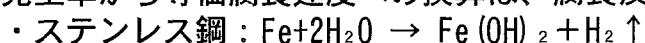
表2.3-6には、主要金属(ステンレス鋼および炭素鋼はFe、ジルカロイはZr)溶出量から換算した等価腐食速度を併せて示しているが、酸素消費量および重量減少量から算出した等価腐食速度の1/10~1/50程度と小さく、腐食により溶出した金属成分の大部分は、皮膜として金属表面に付着していると考えられる。

ガラスからの溶出成分と考えられるシリカ(SiO₂)濃度は、pHの増加と共に顕著に増加しており、pH13.5の溶液では2000ppm以上の高濃度溶解していることが分かる。溶出したシリカがガス発生および腐食に対してどの様な影響を及ぼしているか今後明らかにしてゆく必要がある。

表2.3-1 酸化性条件下における水素ガス発生率とそれに基づく等価腐食速度算出結果

試験番号	試験条件					水素ガス発生量	
	供試材料 (表面積 : 1cm ²)	溶液組成	酸素濃度 (vol%)	溶液のpH	試験期間 (日)	水素ガス発生率 (ml/m ² ·y)	等価腐食速度*
1	ブランク	人工海水	20	12.5	30	(水素検出せず)	(水素検出せず)
2					90	(水素検出せず)	(水素検出せず)
3		人工海水	20	10	30	3.27×10 ²	1.1×10 ⁻¹
4					90	1.41×10 ²	4.5×10 ⁻²
5					180	7.12×10 ¹	2.3×10 ⁻²
6		人工海水	20	12.5	30	2.62×10 ²	8.4×10 ⁻²
7					90	1.15×10 ²	3.7×10 ⁻²
8					180	3.02×10 ¹	9.7×10 ⁻³
9		人工海水	20	8	30	4.56×10 ²	1.5×10 ⁻¹
10					90	2.42×10 ²	7.7×10 ⁻²
11		人工海水	20	13.5	30	2.19×10 ²	7.0×10 ⁻²
12					90	1.30×10 ²	4.2×10 ⁻²
13		人工海水	1	10	30	(水素検出せず)	<4×10 ⁻³
14					90	3.22×10 ²	1.0×10 ⁻¹
15		人工海水	1	12.5	30	(水素検出せず)	<4×10 ⁻³
16					90	(水素検出せず)	<1×10 ⁻³
17	炭素鋼	人工海水	20	10	30	1.07×10 ³	3.4×10 ⁻¹
18					90	1.71×10 ³	5.5×10 ⁻¹
19					180	3.46×10 ³	1.1×10 ⁰
20		人工海水	20	12.5	30	2.93×10 ²	9.4×10 ⁻²
21					90	1.27×10 ²	4.1×10 ⁻²
22					180	5.82×10 ¹	1.9×10 ⁻²
23		人工海水	20	8	30	3.57×10 ⁴	1.1×10 ¹
24					90	1.70×10 ⁴	5.5×10 ⁰
25		人工海水	20	13.5	30	5.73×10 ²	1.8×10 ⁻¹
26					90	1.83×10 ²	5.8×10 ⁻²
27		人工海水	1	10	30	1.08×10 ³	3.4×10 ⁻¹
28					90	7.61×10 ²	2.4×10 ⁻¹
29		人工海水	1	12.5	30	(水素検出せず)	<4×10 ⁻³
30					90	(水素検出せず)	<1×10 ⁻³
31	ジルカロイ	人工海水	20	10	90	(水素検出せず)	<4×10 ⁻³
32				13.5	90	(水素検出せず)	<1×10 ⁻³
33	ステンレス鋼	人工海水	1	10	180	6.44×10 ¹	2.1×10 ⁻²
34				12.5	180	(水素検出せず)	<6×10 ⁻⁴

* : 水素ガス発生率から等価腐食速度への換算は、腐食反応を次のように仮定した。



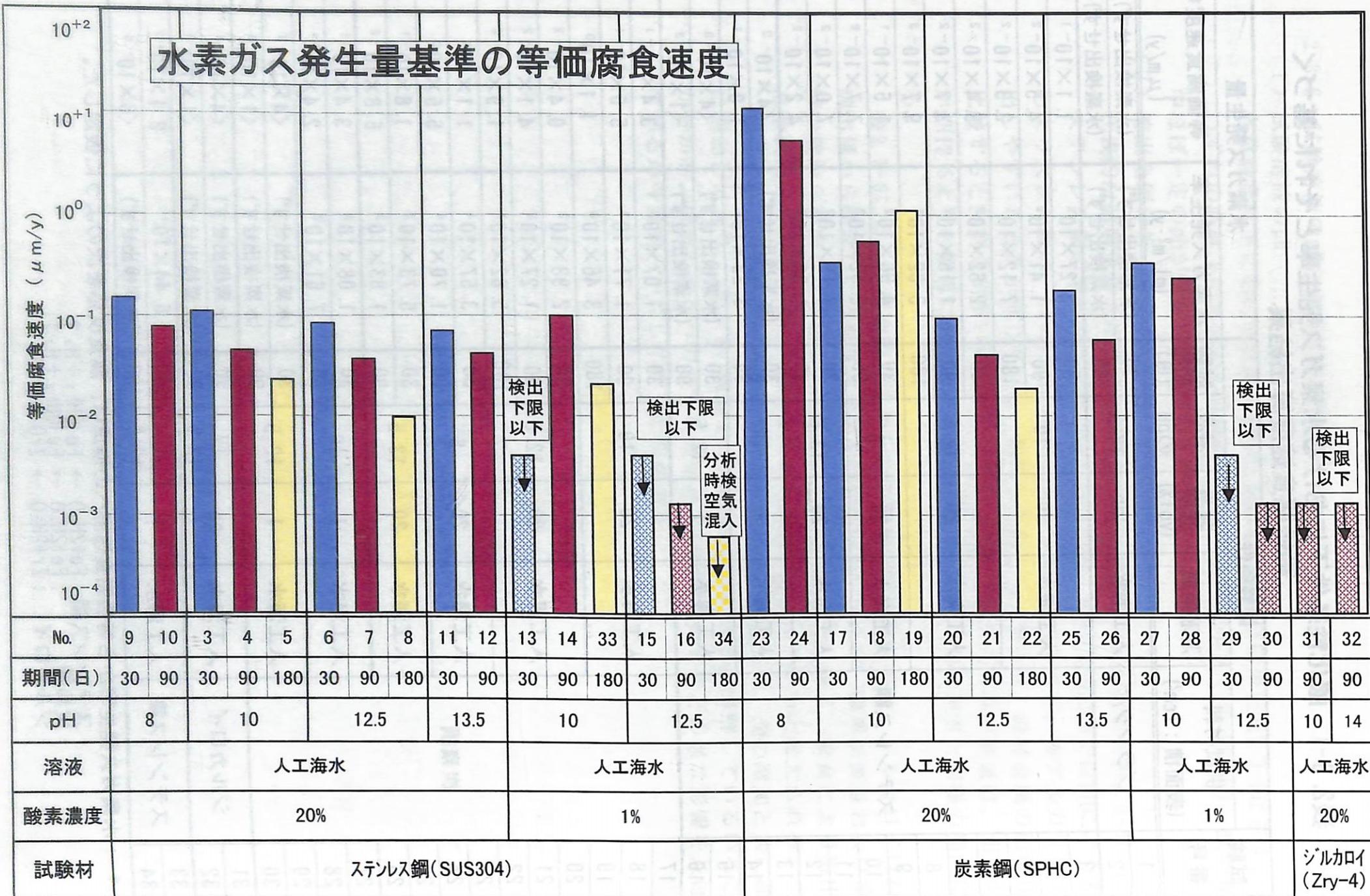


図2.3-1 酸素を含む条件下における水素ガス発生量に基づく等価腐食速度の比較

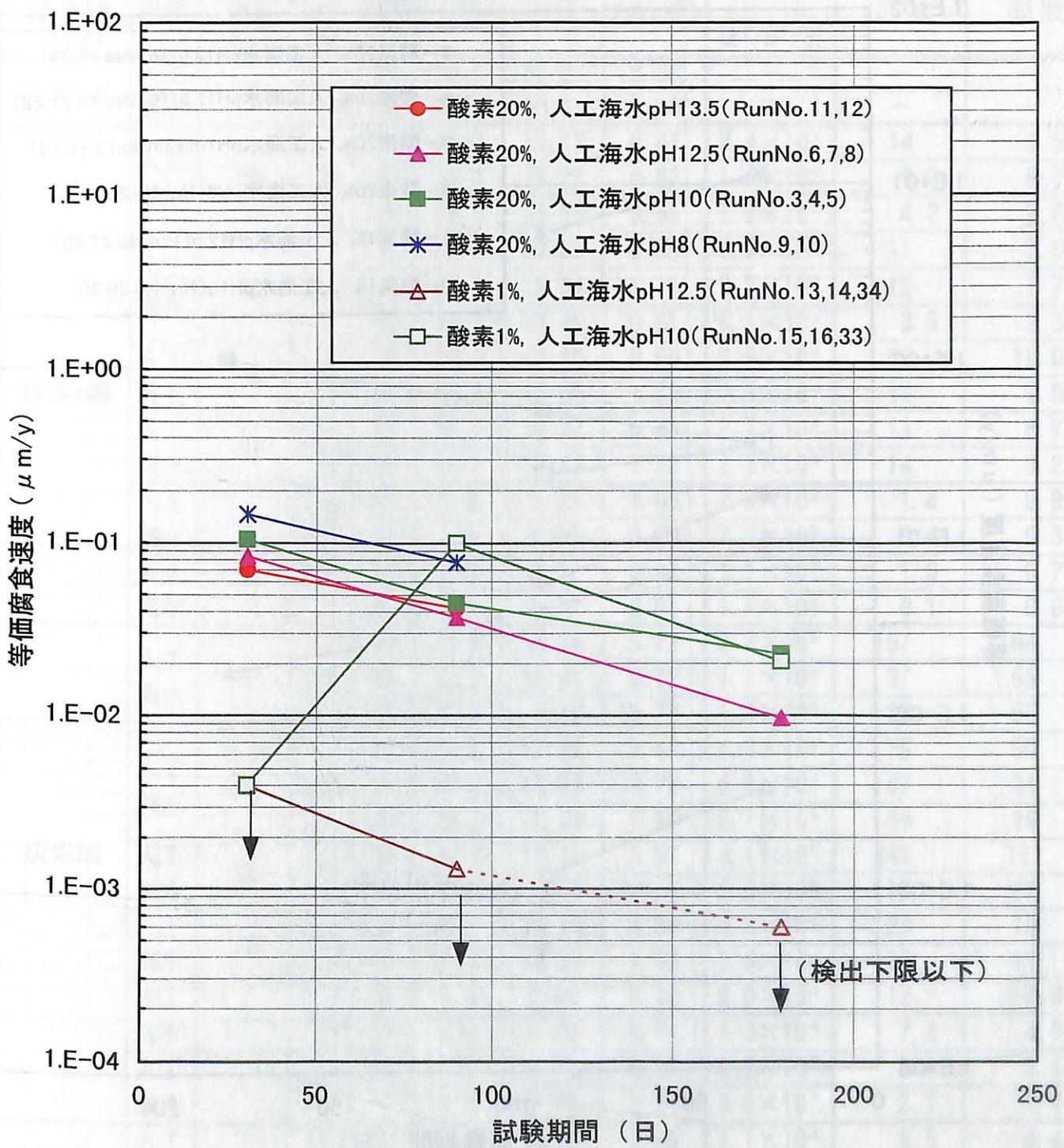


図2.3-2 水素ガス発生量から算出したステンレス鋼の等価腐食速度*の経時変化
(* 腐食反応を $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ と仮定して算出)

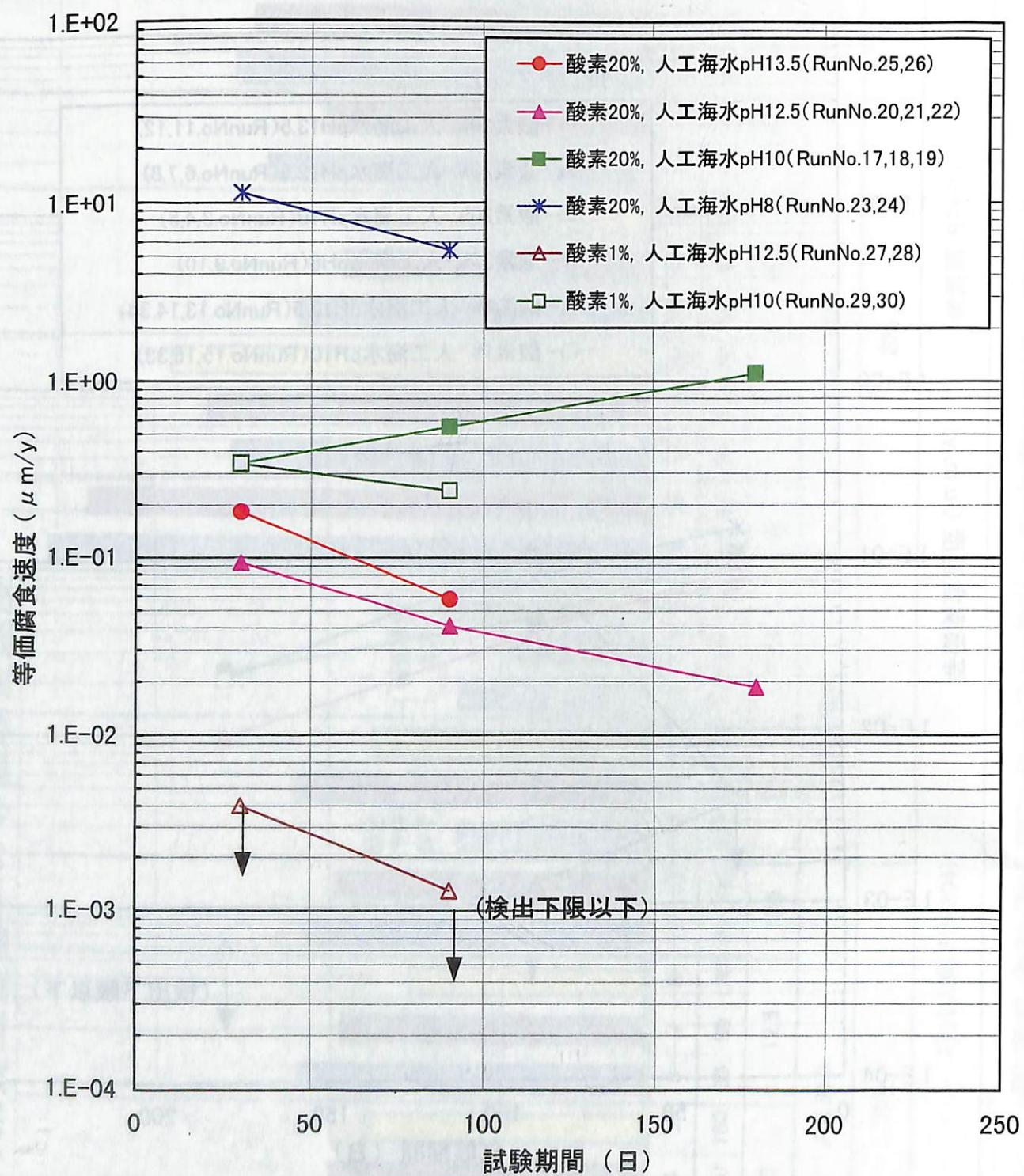


図2.3-3 水素ガス発生量から算出した炭素鋼の等価腐食速度*の経時変化
(* 腐食反応を $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ と仮定して算出)

表2.3-2 試験前後の酸素濃度変化測定結果および
酸素消費量からの等価腐食速度算出結果

試験番号	試験条件				酸素濃度 (vol%)			酸素ガス消費率 (ml/m ² ·y)	等価腐食速度 (μm/y)	
	供試材料 (表面積: 1cm ²)	溶液組成	酸素濃度 (vol%)	溶液のpH	試験期間 (日)	試験前 (A)	試験後 (B)		2価鉄 [*] (5)式	3価鉄 [*] (6)式
1	ブランク	人工海水	20	12.5	30	20.2	20.2	0.00	—	—
2					90	20.2	20.1	0.10	—	—
3	ステンレス鋼	人工海水	20	10	30	20.2	19.73	0.47	2.4×10 ⁴	14
4					90	20.2	19.28	0.92	1.6×10 ⁴	9.2
5					180	20.2	19.35	0.65	7.2×10 ³	4.2
6		人工海水	20	12.5	30	20.2	19.85	0.35	1.8×10 ⁴	11
7					90	20.2	19.04	1.16	2.0×10 ⁴	12
8					180	20.2	19.49	0.51	6.1×10 ³	3.5
9		人工海水	20	8	30	20.2	19.70	0.50	2.6×10 ⁴	15
10					90	20.2	18.85	1.35	2.3×10 ⁴	14
11		人工海水	20	13.5	30	20.2	19.77	0.43	2.2×10 ⁴	13
12					90	20.2	18.82	1.38	2.3×10 ⁴	14
13		人工海水	1	10	30	1.0	0.95	0.05	2.3×10 ³	1.4
14					90	1.0	0.96	0.04	7.3×10 ²	0.4
15		人工海水	1	12.5	30	1.0	0.97	0.03	1.7×10 ³	1.0
16					90	1.0	0.99	0.01	1.7×10 ²	0.1
17	炭素鋼	人工海水	20	10	30	20.2	14.98	5.22	2.7×10 ⁵	157
18					90	20.2	10.48	9.72	1.7×10 ⁵	97
19					180	20.2	3.42	16.78	1.4×10 ⁵	83
20		人工海水	20	12.5	30	20.2	17.71	2.49	1.3×10 ⁵	75
21					90	20.2	15.48	4.72	8.0×10 ⁴	47
22					180	20.2	12.30	7.90	6.7×10 ⁴	39
23		人工海水	20	8	30	20.2	12.13	8.07	4.1×10 ⁵	242
24					90	20.2	8.65	11.55	2.0×10 ⁵	116
25		人工海水	20	13.5	30	20.2	19.26	0.94	4.8×10 ⁴	28
26					90	20.2	18.57	1.63	2.8×10 ⁴	16
27		人工海水	1	10	30	1.0	0.60	0.40	2.0×10 ⁴	12
28					90	1.0	0.26	0.74	1.3×10 ⁴	7.4
29		人工海水	1	12.5	30	1.0	0.72	0.18	9.2×10 ³	5.4
30					90	1.0	0.79	0.21	3.6×10 ³	2.1
31	ジルコニア	人工海水	20	10	90	20.2	19.55	0.65	1.1×10 ⁴	6.5
32				13.5	90	20.2	19.38	0.82	1.4×10 ⁴	8.2
33	ステンレス鋼	人工海水	1	10	180	1.0	0.94	0.06	5.1×10 ²	0.29
34				12.5	180	1.0	15.84	-14.84	—注)	—注)

* : 酸素消費量から等価腐食速度への換算は腐食反応を次のように仮定した。

・ステンレス鋼、炭素鋼 (2価鉄生成) : $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_2$

$$(3\text{価鉄生成}): 4\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3$$

・ジルカロイ : $Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$

注) 分析時に外気が混入したため、酸素濃度が増加した。

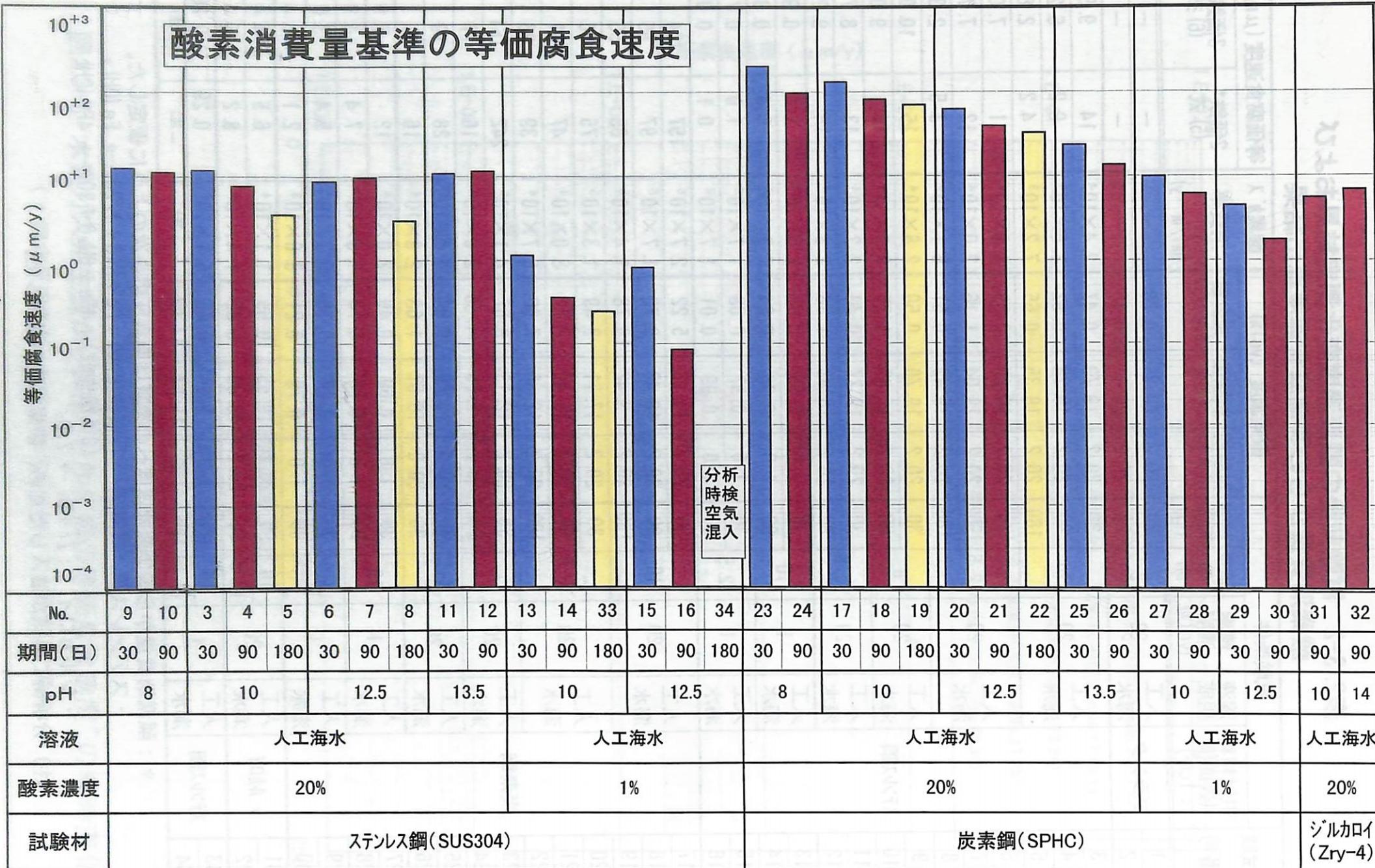


図2.3-4 酸素を含む条件下における酸素消費量に基づく等価腐食速度の比較

表2.3-3 試験前後の試験片の重量変化測定結果および
平均腐食速度算出結果

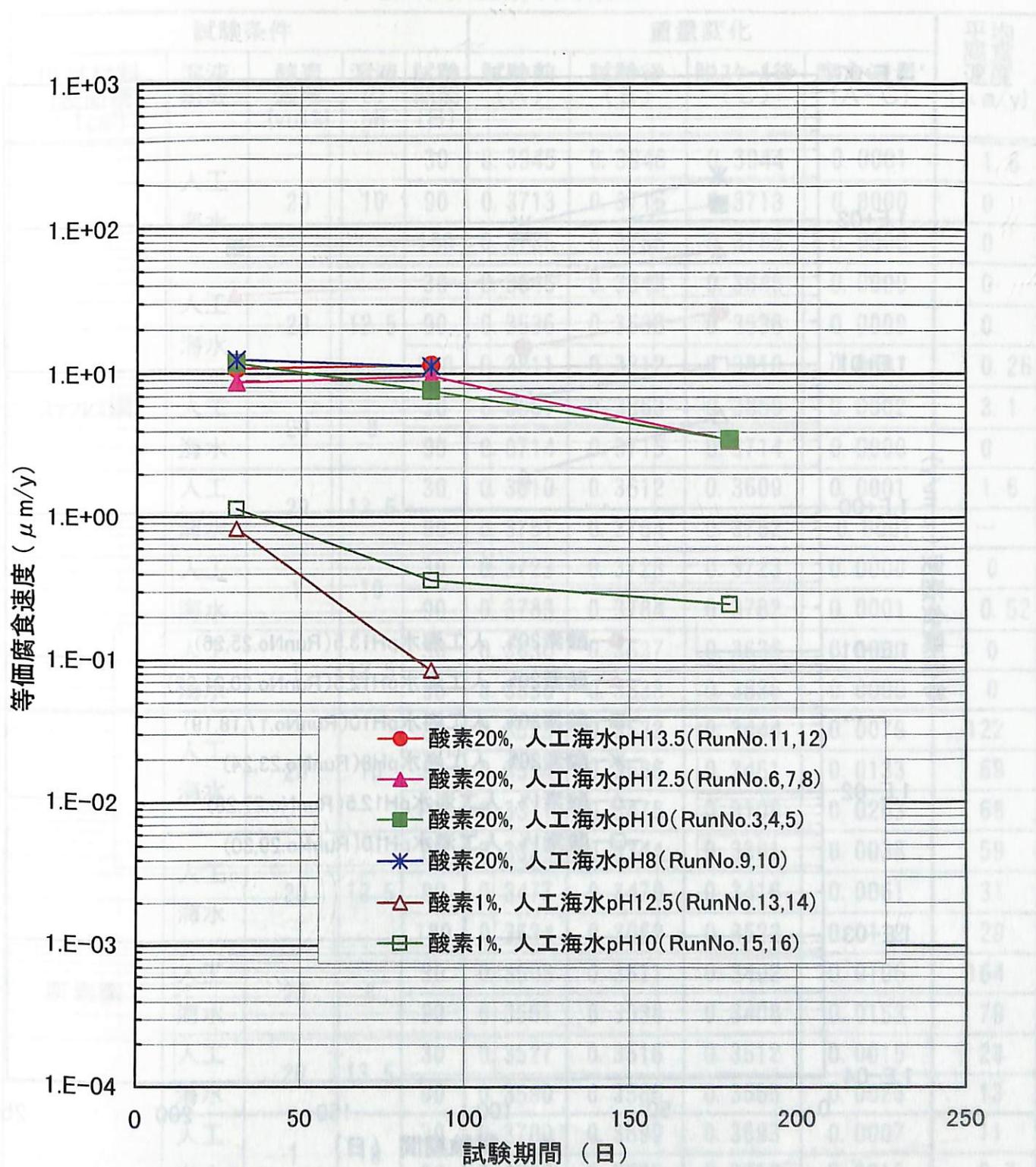
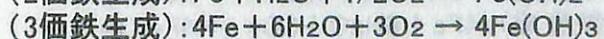
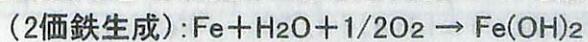


図2.3-5 酸素消費量から算出したステンレス鋼の等価腐食速度*の経時変化

(* 下記腐食反応をと仮定して算出した値の平均値をプロットした。)



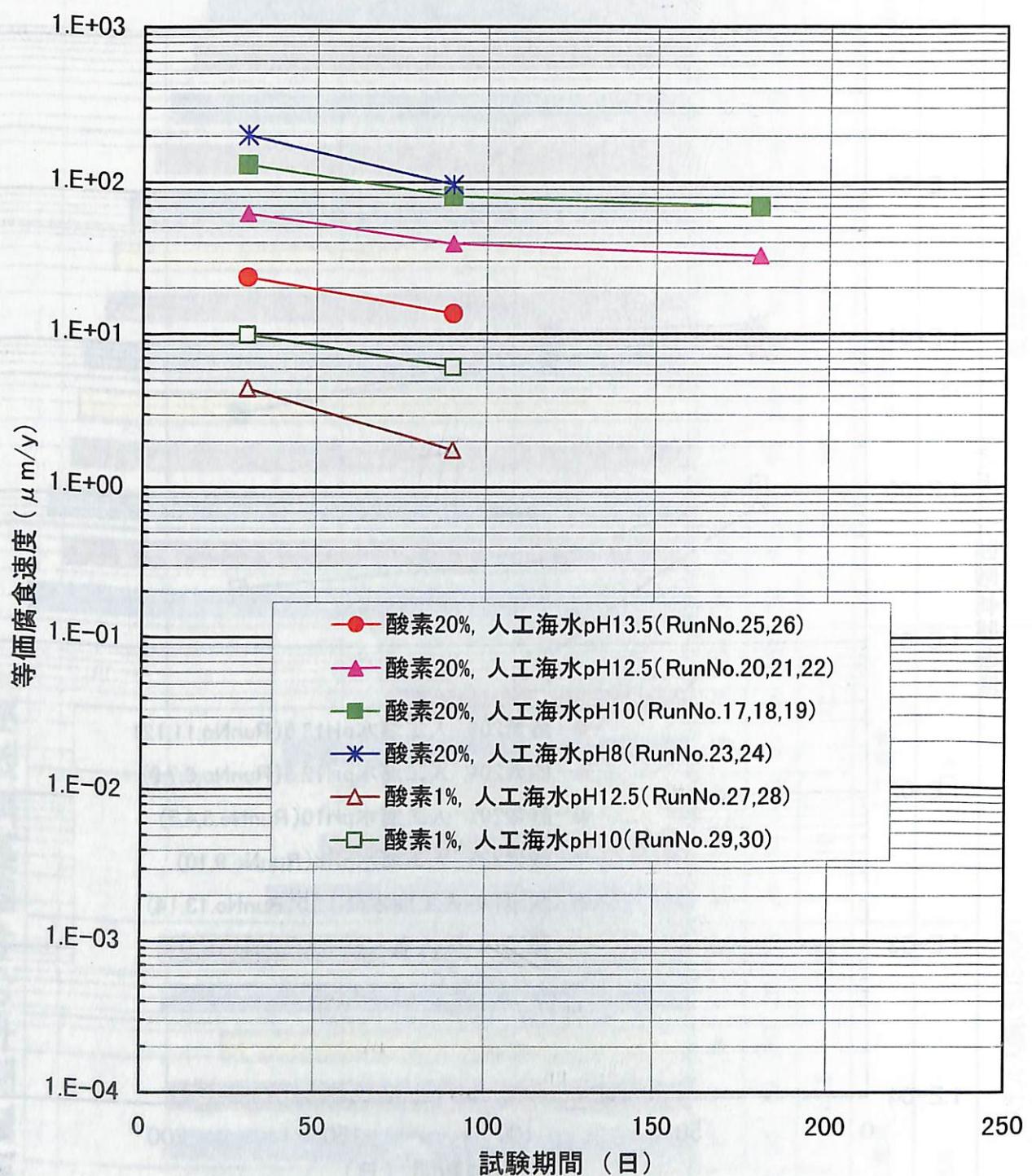


図2.3-6 酸素消費量から算出した炭素鋼の等価腐食速度*の経時変化

(* 下記腐食反応をと仮定して算出した値の平均値をプロットした。)

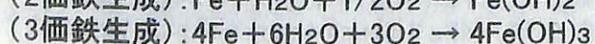
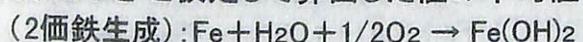


表2.3-3 試験前後の試験片の重量変化測定結果および
平均腐食速度算出結果

試験番号	試験条件					重量変化				平均腐食速度(μm/y)
	供試材料(表面積:1cm ²)	溶液組成	酸素濃度(vol%)	溶液のpH	試験期間(日)	試験前(A)	試験後(B)	脱スケル後(C)	腐食減量*(A-C)	
3	ステンレス鋼	人工海水	20	10	30	0.3945	0.3946	0.3944	0.0001	1.6
4					90	0.3713	0.3716	0.3713	0.0000	0
5					180	0.3785	0.3786	0.3785	0.0000	0
6		人工海水	20	12.5	30	0.3645	0.3648	0.3645	0.0000	0
7					90	0.3536	0.3538	0.3536	0.0000	0
8					180	0.3811	0.3812	0.3810	0.0001	0.26
9		人工海水	20	8	30	0.3861	0.3863	0.3859	0.0002	3.1
10					90	0.0714	0.3715	0.3714	0.0000	0
11		人工海水	20	13.5	30	0.3610	0.3612	0.3609	0.0001	1.6
12					90	0.3751	0.3754	0.3752	-0.0001	-
13		人工海水	1	10	30	0.3723	0.3723	0.3723	0.0000	0
14					90	0.3783	0.3784	0.3782	0.0001	0.52
15		人工海水	1	12.5	30	0.3636	0.3637	0.3636	0.0000	0
16					90	0.3836	0.3838	0.3836	0.0000	0
17	炭素鋼	人工海水	20	10	30	0.3523	0.3532	0.3444	0.0079	122
18					90	0.3594	0.3586	0.3461	0.0133	69
19					180	0.3371	0.3476	0.3108	0.0263	68
20		人工海水	20	12.5	30	0.3339	0.3344	0.3301	0.0038	59
21					90	0.3477	0.3470	0.3416	0.0061	31
22					180	0.3634	0.3669	0.3522	0.0112	29
23		人工海水	20	8	30	0.3508	0.3511	0.3402	0.0106	164
24					90	0.3561	0.3538	0.3408	0.0153	79
25		人工海水	20	13.5	30	0.3527	0.3516	0.3512	0.0015	23
26					90	0.3590	0.3586	0.3565	0.0025	13
27		人工海水	1	10	30	0.3700	0.3699	0.3693	0.0007	11
28					90	0.3732	0.3735	0.3719	0.0013	6.7
29		人工海水	1	12.5	30	0.3828	0.3830	0.3827	0.0001	1.6
30					90	0.3807	0.3808	0.3802	0.0005	2.6
31	ジルコイ	人工海水	20	10	90	0.5093	0.5094	0.5093	0.0000	0
32				13.5	90	0.5248	0.5250	0.5249	-0.0001	-
33	ステンレス鋼	人工海水	1	10	180	0.3679	0.3681	0.3679	0.0000	0
34				12.5	180	0.3812	0.3813	0.3812	0.0000	0

* : -表示は重量増

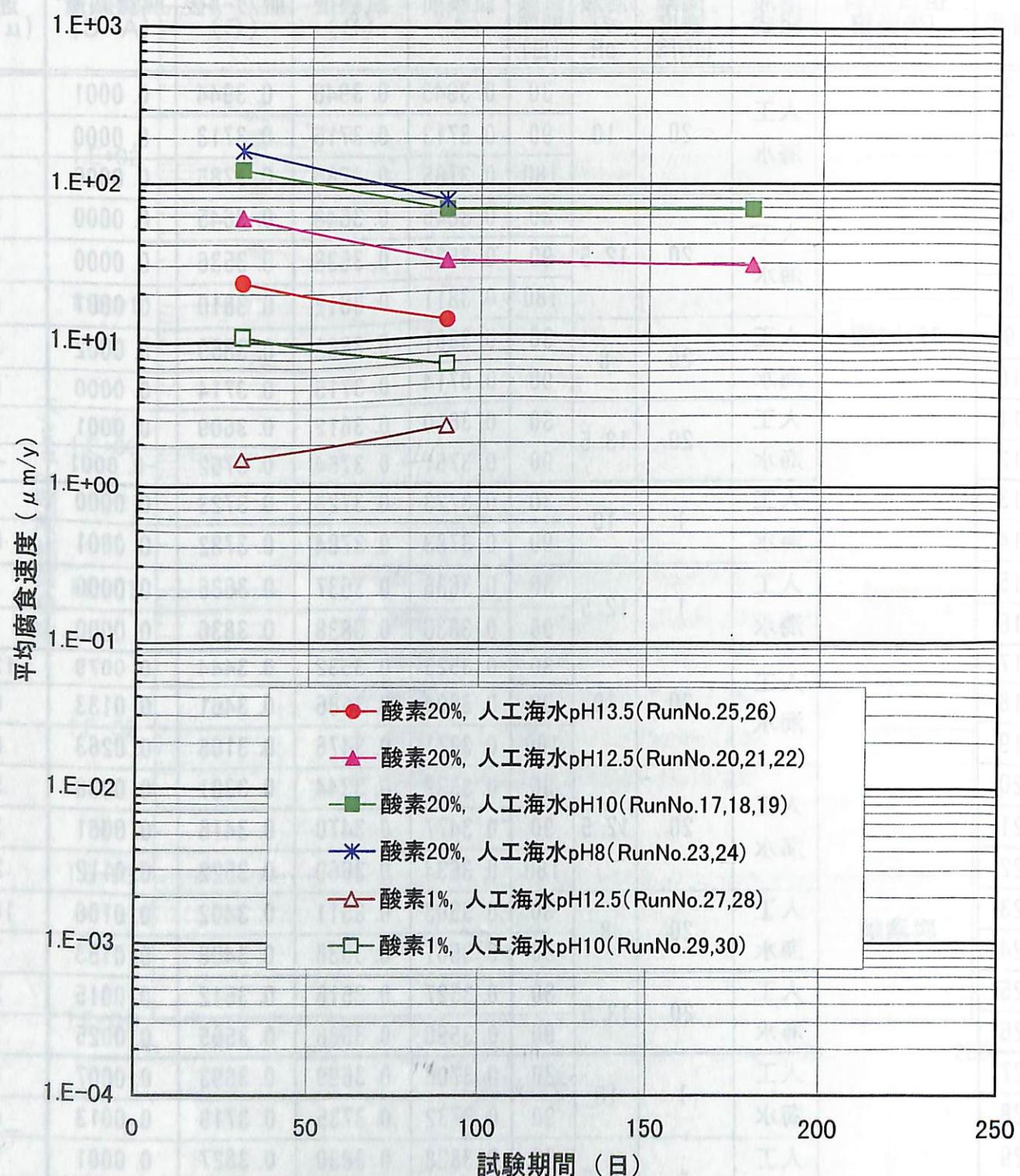


図2.3-7 炭素鋼における平均腐食速度の経時変化
(試験前後の重量変化より算出)

定性分析（二次検索）

サンプル名 : No. 19 (錆)
ファイル名 :

コメント :

平滑化点数 : 7
バックグランド除去:
K α 2除去 : 実行
系統誤差補正 :

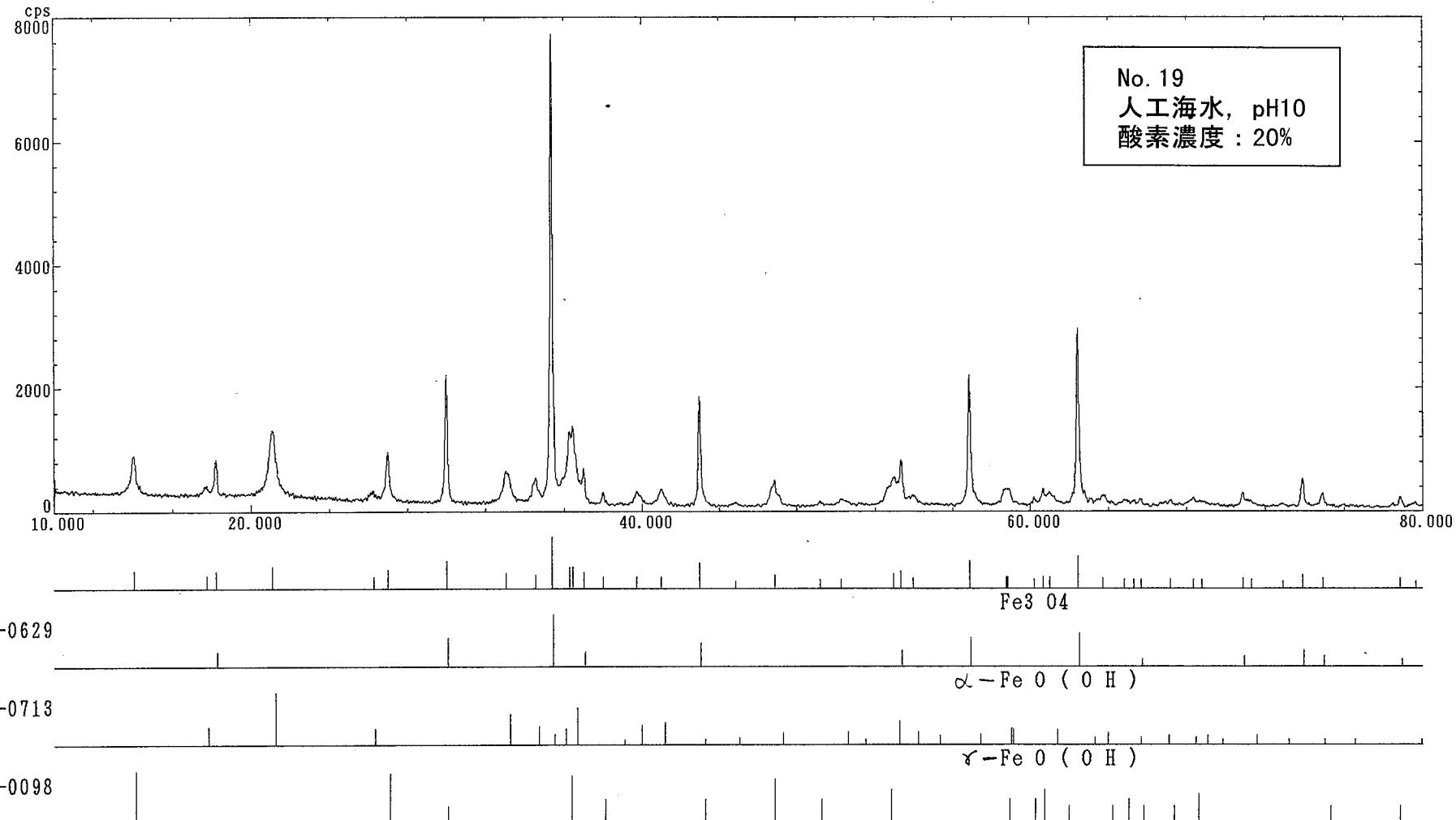


図2.3-8 炭素鋼の腐食生成物のX線回折結果－1

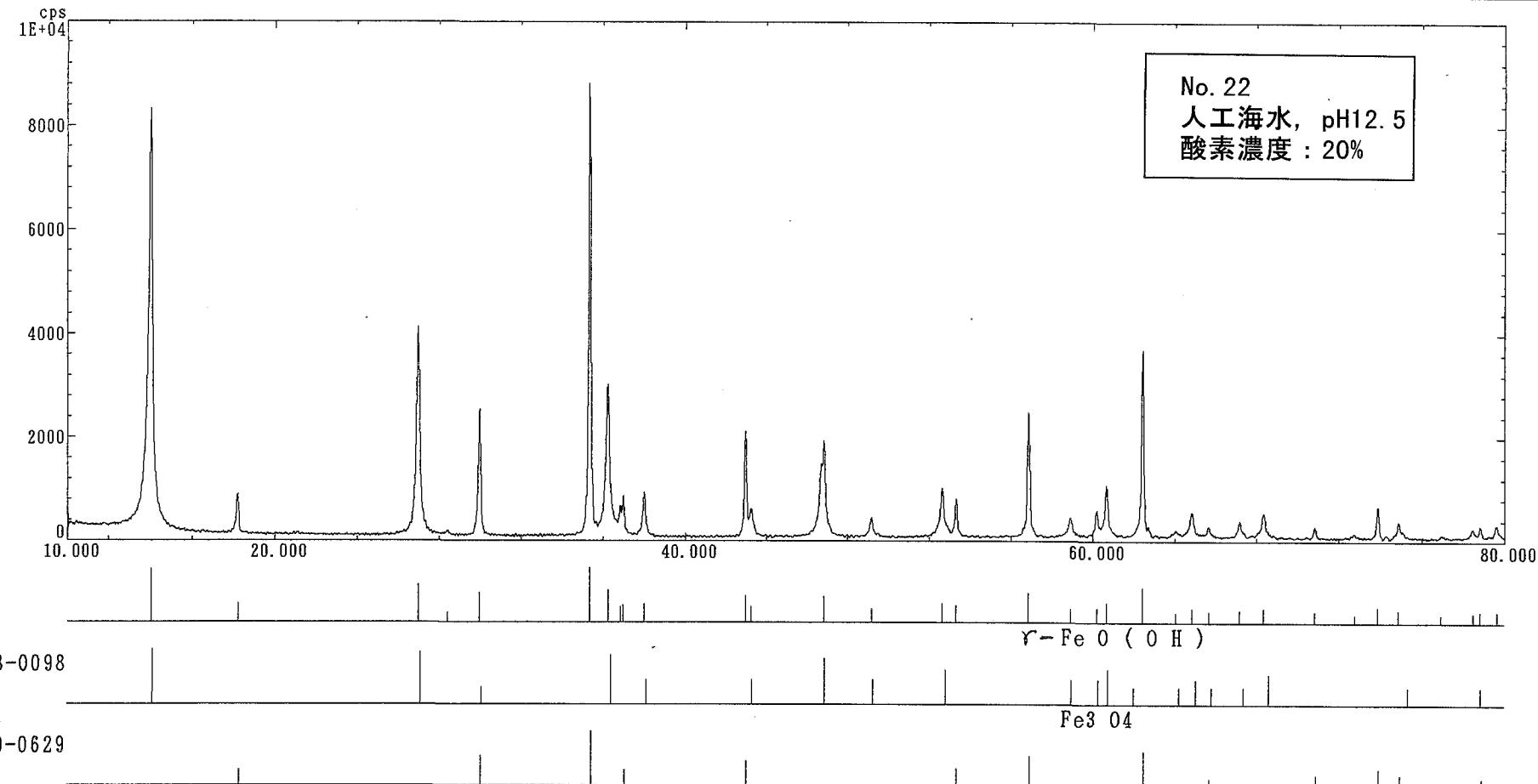
定性分析(二次検索)

サンプル名 : No. 22 (錆)
ファイル名 :

コメント :

平滑化点数 : 7
バックグランド除去:

K α 2除去 : 実行
系統誤差補正 :



定性分析(二次検索)

サンプル名 : No. 24 (錆)
ファイル名 :

コメント :

平滑化点数 : 7
K α 2除去 : 実行
バックグランド除去: 系統誤差補正:

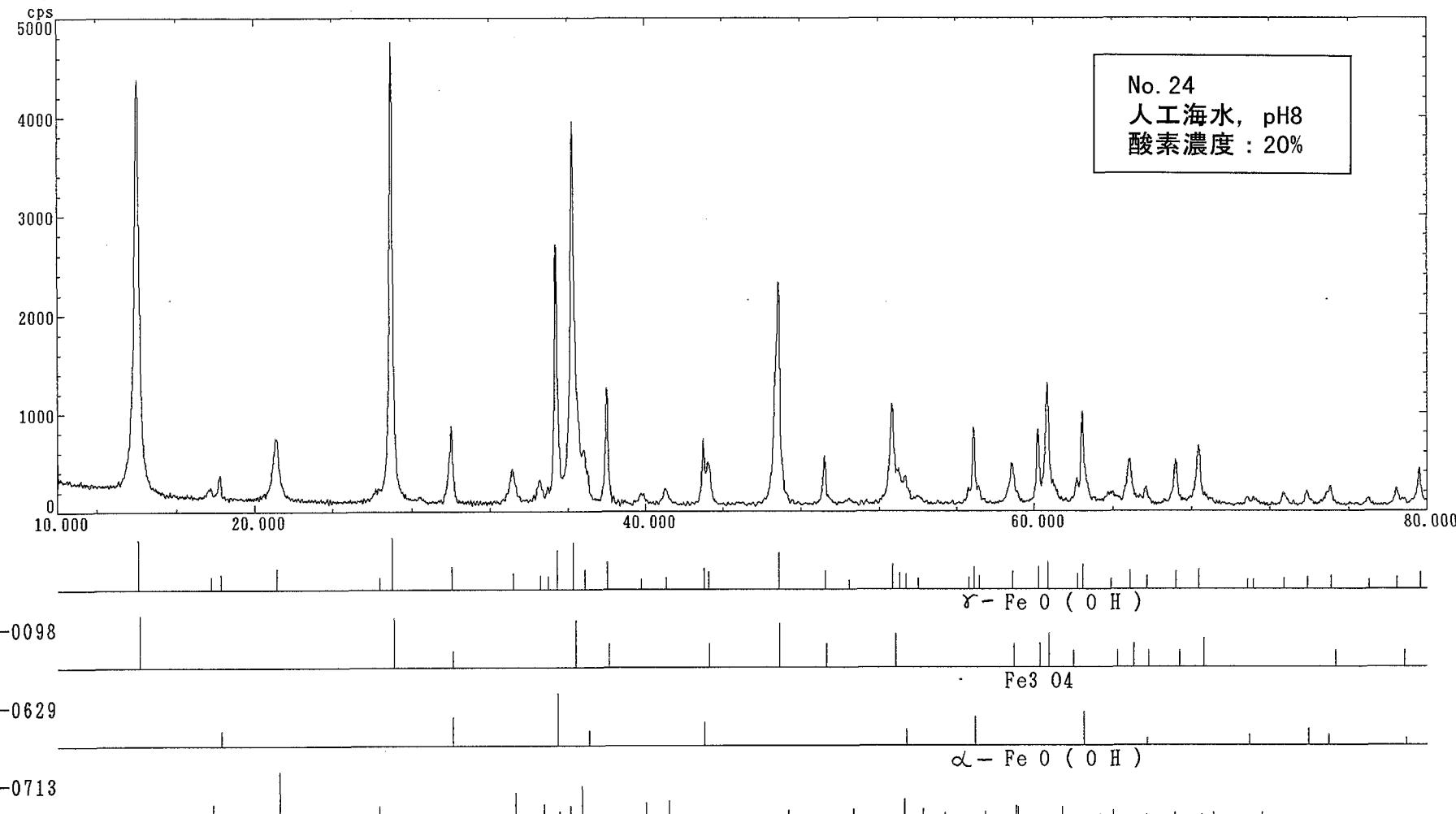


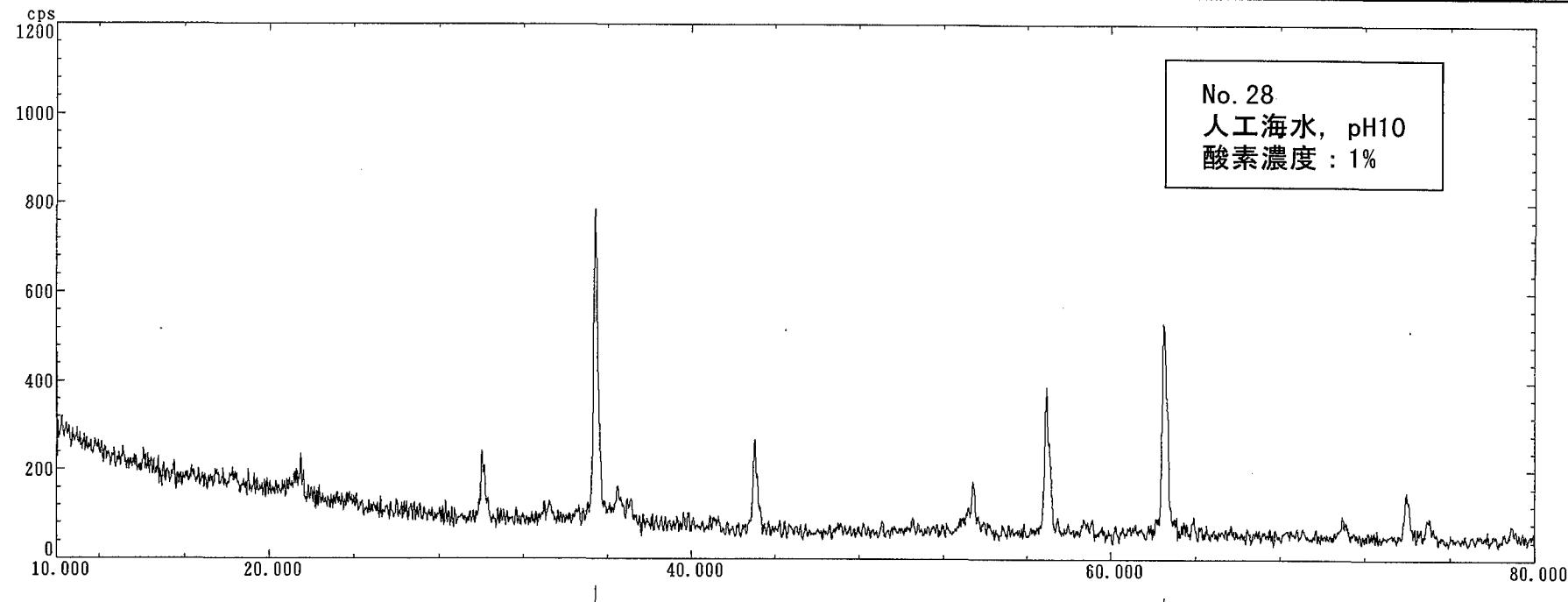
図2.3-10 炭素鋼の腐食生成物のX線回折結果－3

定性分析(二次検索)

サンプル名 : No. 28 (錆)
ファイル名 :

コメント :

平滑化点数 : 7
K α 2除去 : 実行
バックグランド除去:
系統誤差補正:



19-0629

Fe3 O4

29-0713

α -Fe O (O H)

表2. 3-4 炭素鋼の腐食生成物のX線回折結果

試験番号	試験条件					X線回折結果	
	供試材料 (表面積 : 1cm ²)	溶液組成	酸素濃度 (vol%)	溶液のpH	試験期間 (日)	検出された物質	備考
19	炭素鋼	人工海水	20	10	180	Fe ₃ O ₄ (マグネタイト) α-FeOOH (αオキシ水酸化鉄) γ-FeOOH (γオキシ水酸化鉄)	主成分
22		人工海水	20	12.5	180	γ-FeOOH (γオキシ水酸化鉄) Fe ₃ O ₄ (マグネタイト)	主成分 主成分
24		人工海水	20	8	90	γ-FeOOH (γオキシ水酸化鉄) Fe ₃ O ₄ (マグネタイト) α-FeOOH (αオキシ水酸化鉄)	主成分 主成分
28		人工海水	1	10	90	Fe ₃ O ₄ (マグネタイト) α-FeOOH (αオキシ水酸化鉄)	主成分 微量

表2. 3-5 試験前後の溶液のpH測定結果

試験番号	試験条件					溶液のpH		
	供試材料 (表面積 : 1cm ²)	溶液組成	酸素濃度 (vol%)	溶液 のpH	試験期間 (日)	試験前 (A)	試験後 (B)	pHの 変化 (B-A)
1	ブランク	人工海水	20	12.5	30	12.5	12.5	0.0
2					90	12.5	12.4	-0.1
3	ステンレス鋼	人工海水	20	10	30	10.0	9.8	-0.2
4					90	10.0	9.6	-0.4
5					180	10.0	9.6	-0.4
6		人工海水	20	12.5	30	12.5	12.2	-0.3
7					90	12.5	12.3	-0.2
8					180	12.5	12.1	-0.4
9		人工海水	20	8	30	8.0	8.1	+0.1
10					90	8.0	7.8	-0.2
11		人工海水	20	13.5	30	13.5	13.2	-0.3
12					90	13.5	13.1	-0.4
13		人工海水	1	10	30	10.0	9.9	-0.1
14					90	10.0	9.6	-0.4
15		人工海水	1	12.5	30	12.5	12.1	-0.4
16					90	12.5	12.2	-0.3
17	炭素鋼	人工海水	20	10	30	10.0	9.6	-0.4
18					90	10.0	9.6	-0.4
19					180	10.0	9.5	-0.5
20		人工海水	20	12.5	30	12.5	12.1	-0.4
21					90	12.5	12.0	-0.5
22					180	12.5	12.0	-0.5
23		人工海水	20	8	30	8.0	7.9	-0.1
24					90	8.0	7.7	-0.3
25		人工海水	20	13.5	30	13.5	13.0	-0.5
26					90	13.5	13.1	-0.4
27		人工海水	1	10	30	10.0	9.6	-0.4
28					90	10.0	9.7	-0.3
29		人工海水	1	12.5	30	12.5	12.4	-0.1
30					90	12.5	12.3	-0.2
31	ジルコニア	人工海水	20	10	90	10.0	9.7	-0.3
32				13.5	90	13.5	13.2	-0.2
33	ステンレス鋼	人工海水	1	10	180	10.0	9.6	-0.4
34				12.5	180	12.5	12.0	-0.5

表2.3-6 試験後の溶液中の金属成分分析結果

(溶液量: 24ml/アンプル)

試験番号	供試材料	溶液組成	溶液のpH	酸素濃度(%)	試験時間(日)	試験後の溶液中の金属成分* ($\mu\text{g}/\text{ml}$)							主要金属成分の溶出量から換算**した等価腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$)
						Fe	Zr	Sn	Mn	Cr	Ni	SiO_2	
5	ステンレス鋼	人工海水	10	20	180	1.3	—	—	—	<0.1	<0.1	0.4	0.08
8	ステンレス鋼	人工海水	12.5	20	180	2.6	—	—	—	0.2	<0.1	89	0.16
19	炭素鋼	人工海水	10	20	180	77	—	—	0.3	—	—	0.3	4.7
22	炭素鋼	人工海水	12.5	20	180	2.3	—	—	<0.1	—	—	95	0.14
32	ジルカロイ	人工海水	13.5	20	90	—	2.2	0.1	—	—	—	2370	0.02

* : 一印は分析せず

** : ステンレス鋼、炭素鋼はFe溶出量、ジルカロイはZr溶出量から計算した。

2.4 考察

本年度実施したアンプルビンを用いたガス発生試験結果において、水素ガス発生量、酸素消費量、重量変化に基づく等価腐食速度を比較した結果を表2.4-1および図2.4-1～2に示す。

また、水素ガス発生寄与率を以下のように定義して計算した結果を表2.4-2に示す。

$$\text{水素ガス発生寄与率(1)} = R_{H_2} / (R_{O_2} + R_{H_2})$$

$$\text{水素ガス発生寄与率(2)} = R_{H_2} / R_w$$

R_{H_2} : 水素ガス発生に基づく等価腐食速度

R_{O_2} : 酸素消費に基づく等価腐食速度

R_w : 重量変化に基づく平均腐食速度

以上の試験結果等をもとに酸化条件下のアルカリ性溶液中におけるステンレス鋼、炭素鋼およびジルカロイの腐食機構および水素ガス発生挙動について考察を加える。

(1) ステンレス鋼の腐食および水素ガス発生挙動

a) 酸素を含む条件下におけるステンレス鋼の水素ガス発生機構

ステンレス鋼(SUS304)の主要成分であるFe、Crの電位-pH平衡図(図2.4-3)³⁾および実測の分極曲線⁴⁾に基づいて、アルカリ性溶液環境におけるステンレス鋼(SUS304)の腐食反応を電気化学的に模式化すると図2.4-4のようになる。ステンレス鋼の腐食による水素ガス発生機構は以下のように考えられる。

①内部アノード分極曲線は、 E^0_{Cr} の近傍では $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ 皮膜の生成により直ちに不動態化する。電位が貴になり溶液中に Cl^- イオンが存在すると孔食／すきま腐食発生電位に達して局部腐食を発生する。

②内部カソード分極曲線は、高酸素濃度条件下では以下のように考えられる。
 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ が主として生じるが、酸素濃度が低いと $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$ も共存する。酸素存在下で局部腐食が発生すると、局部腐食の下部で $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$ が生じる。

③ステンレス鋼(SUS304)の腐食速度は内部アノード分極曲線と内部カソード分極曲線の交点の電流密度($i_{corr.}$)に相当し、図2.4-4では腐食電位($E_{corr.}$)が孔食／すきま腐食発生電位に達しない場合には、不動態保持電流に相当する。
(E^0_{Cr} と $E^0_{H_2O}$ は大きく離れているので、不動態域で交差する。) 腐食電位($E_{corr.}$)が孔食／すきま腐食発生電位を超えると $i_{corr.}$ は大きくなる。

④局部腐食(孔食／すきま腐食)が発生すると局部腐食の下部で、 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$ の反応により多量の水素ガスが発生する(図2.4-5⁵⁾参照)。

b) ステンレス鋼の腐食における水素発生型と酸素消費型腐食速度

酸素を含む条件下におけるステンレス鋼の腐食において、水素ガス発生型の腐食の寄与率は酸素濃度20%においては、ほぼ0.4～1.2%の範囲にあり、酸素消費型腐食が主な腐食反応であることが判る（表2.4-2）。なお、今回の試験では溶液のpHの影響は顕著には現れていない。図2.4-5に試験後の試験片の外観状況をしめしたように、認められない。

酸素濃度1%においては、溶液のpH10の条件で水素ガス発生が認められ、pH12.5では水素ガス発生が認められなかった。また、試験期間1ヶ月では水素ガスは発生しなかったが、pH10の人工海水において3ヶ月に等価腐食速度で $0.1 \mu\text{m}/\text{y}$ の水素ガス発生が検出された。このときの局部腐食感度は30%と非常に大きく、酸素濃度が20%の場合よりも、1%程度の領域の方が局部腐食が発生しやすいことが考えられる。酸素濃度が低い方が水素ガス発生開始が遅い理由として酸素濃度が低いとカソード反応 ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$) の電流が小さく、酸素濃淡電池に基づく塩化物の濃縮速度が小さく、孔食／すきま腐食電位を越えるまでに長期間要することが考えられる。

また、平成9～10年度に実施した低酸素条件下における水素ガス発生速度と比較すると（表2.4-3）、酸素を含む場合の水素ガス発生率は、低酸素条件下よりも1桁大きい。

c) ステンレス鋼の局部腐食挙動

ステンレス鋼の局部腐食挙動についてのまとめを表2.4-3に示す。水素ガス発生が確認された条件で局部腐食が発生している可能性が高く、特に酸素濃度1%、溶液のpH10の条件で水素ガス発生の寄与が大きく局部腐食性が大きいことが考えられる。これは、酸素濃度が低いと、ステンレス鋼の不働態皮膜が不安定になりやすく、局部的な欠陥を生じやすいためと考えられる。

ただし、本年度実施した試験のステンレス鋼の外観状況を比較して図2.4-6に示したが、いずれの試験片も金属光沢を保っており、マクロ的には顕著な腐食（局部腐食）は観察されてない。また、SEMを用いてミクロ的な表面観察からも、孔食等の局部腐食は観察されていない。これは、腐食量が非常に小さいために孔食が微細で確認できないか、すき間腐食を生じたのではないかと考えられるが、微細な孔食等を検出するためには、試験片表面を鏡面にして試験を実施することや長期試験を行うことが必要と考えられる。また、電気化学試験により孔食等の局部腐食が発生する状態にあるのかを確認する必要もあると考えられる。

なお、pH13.5の溶液条件では、わずかに変色しており、皮膜が成長し厚くなっている可能性があり、表面分析（例えばX線光電子分光法等）で皮膜の分析を行い局部腐食する必要があると考えられる。

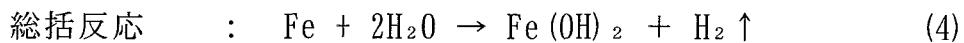
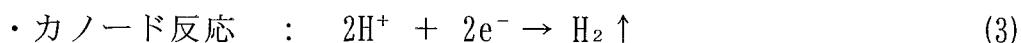
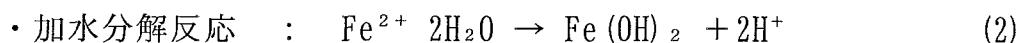
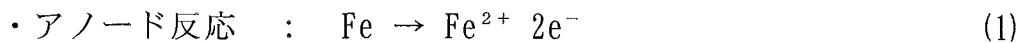
(2) 炭素鋼の腐食および水素ガス発生挙動

a) 酸素を含む条件下における炭素鋼の水素ガス発生機構

酸化性条件下における水素ガス発生機構は、ステンレス鋼と同様に局部腐食先端部でpH低下することによるものであり、水素ガス発生状況の模式図を図2.4-5⁵⁾に示す。

酸化性環境下で溶液中に塩化物イオンが存在すると孔食等の局部腐食を生じる。局部腐食の先端部では下図に示すように(1)式のアノード反応により溶出した Fe^{2+} が孔食内に留まり、電気的中性を保つため、 Cl^- が孔食内部に呼び込まれると同時に Fe^{2+} は(2)式のように加水分解し孔食内部のpHが低下する。この時のカソード反応は、pHが低いため(3)式の水素ガス発生反応が生じる。

反応を総括すると(4)式のようになり、 $\text{Fe} : \text{H}_2$ の比は1:1となる。



b) 炭素鋼の水素発生型および酸素消費型腐食速度

炭素鋼の水素ガス発生に基づく等価腐食速度は、図2.4-1~2に示したようにpHの影響が大きく、pHが低い方が等価腐食速度が大きく、水素ガス発生型腐食の寄与率が高い。これは、局部腐食が溶液中 Cl^-/OH^- 比が大きいほど発生し易いためと考えられ、同時に局部腐食面積が大きくなり局所的にpHの低下を生じる面積が大きいためと考えられる。図2.4-5に示した試験後の炭素鋼試験片の外観からもように、実際、pHが高くなるほど腐食面積が小さくなっている、ガス発生量と対応していることが判る。なお、pH12.5と13.5の溶液で比較すると、13.5の方が水素ガス発生量が大きいのは、 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 系の電位-pH平衡図ではpH10~13.5では不動態域にあるものの、pH13.5以上では、Feは錯イオン(HFeO_2^-)を形成して活性溶解する領域があるためと考えられる。

酸素濃度1%の条件下においては、pH10の溶液中で水素ガスが発生しており、腐食部位が試験片端部の容器との接触面にあることから、すき間腐食を生じたのではないかと考えられる。pH12.5の溶液中においては、水素ガスは検出されておらず、長期的に水素ガスが発生しないかを今後確認する必要があると考えられる。

c) 炭素鋼の局部腐食挙動

炭素鋼の局部腐食挙動については、表2.4-6および図2.4-5に示したように、酸素濃度20%においては、pH8~12.5で局部腐食が発生しており、溶液のpHが高くなるほど腐食面積が小さく腐食が局在化する傾向にある。

酸素濃度1%においては、pH10で局部腐食(すきま腐食)が認められるが、pH12.5では局部腐食を生じていない。ただし、pH12.5においても長期浸漬すると局部腐食を生じる可能性も否定できず、今後確認が必要と考えられる。

(3) ジルカロイの腐食および水素ガス発生挙動

a) 酸素を含む条件下におけるジルカロイの水素ガス発生機構

ジルカロイの主成分であるZrについての電位-pH平衡図(図2.4-8)^⑥および実測の分極曲線^⑦に基づいて、アルカリ性溶液環境におけるZrの腐食反応を電気化学的に模式化すると図2.4-9のようになる。

- ①内部アノード分極曲線上では強アルカリ性溶液では活性態域の存在する可能性はあるものの、直ちに $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ 皮膜を生成して不動態化する。電位が極めて貴になり溶液中に Cl^- イオンが存在すると孔食発生電位に達して局部腐食を発生する。
- ②内部カソード分極曲線は高酸素条件下においては、次のように考えられる。 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ が主として生じるが、酸素濃度が低い場合 $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$ も共存する。
- ③Zrの腐食速度は内部アノード分極曲線と内部カソード分極曲線の交点の電流密度($i_{corr.}$)に相当し、図2.4-7では酸素濃度に関わらず不動態保持電流に相当する(E^0_{Zr} と $E^0_{H_2O}$ は大きく離れているので、不動態域で交差する)。
- ④すなわち、酸素を含む条件下では、局部腐食が発生しない限りZrの腐食によって水素ガスは発生しない。

b) ジルカロイの腐食速度および局部腐食挙動

上述の如く酸化性条件下におけるジルカロイの水素ガス発生量は局部腐食を生じない限り極めて小さいと予想され、事実上本年度の試験では水素ガスの発生は認められなかった。これはジルカロイ表面に生成する ZrO_2 の不動態皮膜が非常に強固であり、局部腐食を生じ難いためと考えられる。

(4) 水素ガス発生率および酸素消費率の比較

ステンレス鋼、炭素鋼およびジルカロイの水素ガス発生、酸素消費（重量変化）に基づく腐食速度を比較するとでは以下の傾向が認められる。

いずれの試験材においても、水素ガス発生速度は、酸素の減少速度の1/10以下と小さく、処分施設閉鎖直後の酸素を充分含む条件下においては、ガス発生による処分施設内の内圧上昇の可能性は少ないものと推察される。

ステンレス鋼：酸素消費速度>水素ガス発生速度

炭素鋼 : 酸素消費量=重量変化>水素ガス発生量

ジルカロイ : 酸素消費量>水素ガス発生量

表2.4-1 水素ガス発生量、酸素消費量、重量変化に基づく等価腐食速度の比較

No.	供試材	試験条件			酸素濃度減少量(%)	等価腐食速度(μm/y)			水素ガス発生量(3), (4)式		
		溶液のpH	初期酸素濃度(vol%)	試験期間(日)		酸素消費量		重量変化			
						2価鉄(1)式	3価鉄(2)式				
1	なし	12.5	20	30	0.0	---	---	---	<0.004		
2	なし	12.5	20	90	0.0	---	---	---	<0.001		
3	ステンレス鋼	10	20	30	0.47	14	9.5	1.6	0.10		
4	"	10	20	90	0.92	9.2	6.2	0.0	0.045		
5	"	10	20	180	0.65	4.2	2.8	0.0	0.023		
6	"	12.5	20	30	0.35	11	7.0	0.0	0.084		
7	"	12.5	20	90	1.16	12	7.7	0.0	0.037		
8	"	12.5	20	180	0.51	3.5	2.3	0.3	0.010		
9	"	8	20	30	0.50	15	10	3.1	0.15		
10	"	8	20	90	1.35	14	9.0	0.0	0.077		
11	"	13.5	20	30	0.43	13	8.7	1.6	0.070		
12	"	13.5	20	90	1.38	14	9.2	---	0.042		
13	"	10	1	30	0.05	1.4	0.9	0.0	<0.004		
14	"	10	1	90	0.04	0.43	0.29	0.0	0.10		
15	"	12.5	1	30	0.03	1.0	0.66	0.0	<0.004		
16	"	12.5	1	90	0.01	0.10	0.07	0.0	<0.001		
17	炭素鋼	10	20	30	5.22	157	104	122	0.34		
18	"	10	20	90	9.72	97	65	68.6	0.55		
19	"	10	20	180	16.78	83	55	68.6	1.1		
20	"	12.5	20	30	2.49	75	50	58.8	0.09		
21	"	12.5	20	90	4.72	47	31	31.5	0.04		
22	"	12.5	20	180	7.90	39	26	31.5	0.019		
23	"	8	20	30	8.07	242	161	164	11.4		
24	"	8	20	90	11.55	116	77	78.9	5.4		
25	"	13.5	20	30	0.94	28	19	23.2	0.18		
26	"	13.5	20	90	1.63	16	11	12.9	0.058		
27	"	10	1	30	0.40	12	7.9	10.8	0.34		
28	"	10	1	90	0.74	7.4	4.9	6.7	0.24		
29	"	12.5	1	30	0.18	5.4	3.6	1.6	<0.004		
30	"	12.5	1	90	0.21	2.1	1.4	2.6	<0.001		
31	ジルコイ	12.5	1	90	0.65	6.5	—	0.0	<0.001		
32	"	12.5	1	90	0.82	8.1	—	---	<0.001		
33	ステンレス鋼	10	1	180	0.06	0.29	0.20	0.0	0.021		
34	"	12.5	1	180	-14.84	—注)	—注)	---	<0.0006		

注) 空気混入 ---: 重量増

腐食反応(1) : $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe(OH)}_2$
腐食反応(3) : $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ 腐食反応(2) : $4\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3$
腐食反応(4) : $\text{Zr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2$

表2.4-2 水素ガス発生寄与率の比較

No.	供試材	試験条件			酸素濃度 減少量 (%)	腐食の寄与率 (%)		
		溶液 のpH	初期酸 素濃度 (vol%)	試験 期間 (日)		水素ガス発生寄与率		
						① $R_{H_2} / (R_{O_2} + R_{H_2})$	② R_{H_2} / R_w	
3	ステンレス鋼	10	20	30	0.47	0.91	6.77	
4	〃	10	20	90	0.92	0.60	---	
5	〃	10	20	180	0.65	0.65	---	
6	〃	12.5	20	30	0.35	0.99	---	
7	〃	12.5	20	90	1.16	0.40	---	
8	〃	12.5	20	180	0.51	0.35	0.35	
9	〃	8	20	30	0.50	1.20	4.72	
10	〃	8	20	90	1.35	0.71	---	
11	〃	13.5	20	30	0.43	0.67	4.53	
12	〃	13.5	20	90	1.38	0.38	---	
13	〃	10	1	30	0.05	<0.36	---	
14	〃	10	1	90	0.04	22.8	19.9	
15	〃	12.5	1	30	0.03	<0.50	---	
16	〃	12.5	1	90	0.01	<1.24	---	
17	炭素鋼	10	20	30	5.22	0.27	0.28	
18	〃	10	20	90	9.72	0.70	0.80	
19	〃	10	20	180	16.78	1.38	1.59	
20	〃	12.5	20	30	2.49	0.16	0.16	
21	〃	12.5	20	90	4.72	0.11	0.13	
22	〃	12.5	20	180	7.90	0.06	0.06	
23	〃	8	20	30	8.07	5.56	6.96	
24	〃	8	20	90	11.55	5.56	6.90	
25	〃	13.5	20	30	0.94	0.81	0.79	
26	〃	13.5	20	90	1.63	0.45	0.45	
27	〃	10	1	30	0.40	3.50	3.18	
28	〃	10	1	90	0.74	3.96	3.63	
29	〃	12.5	1	30	0.18	<0.09	<0.26	
30	〃	12.5	1	90	0.21	<0.06	<0.04	
31	ジルカロイ	10	20	90	0.65	<0.02	---	
32	〃	13.5	20	90	0.82	<0.01	---	
33	ステンレス鋼	10	1	180	0.06	7.89	---	
34	〃	12.5	1	180	-14.84	<0.01	---	

--- : 重量増

水素ガス発生寄与率(1) = $R_{H_2} / (R_{O_2} + R_{H_2})$ 、水素ガス発生寄与率(2) = R_{H_2} / R_w R_{H_2} : 水素ガス発生に基づく等価腐食速度 R_{O_2} : 酸素消費に基づく等価腐食速度 R_w : 重量変化に基づく平均腐食速度

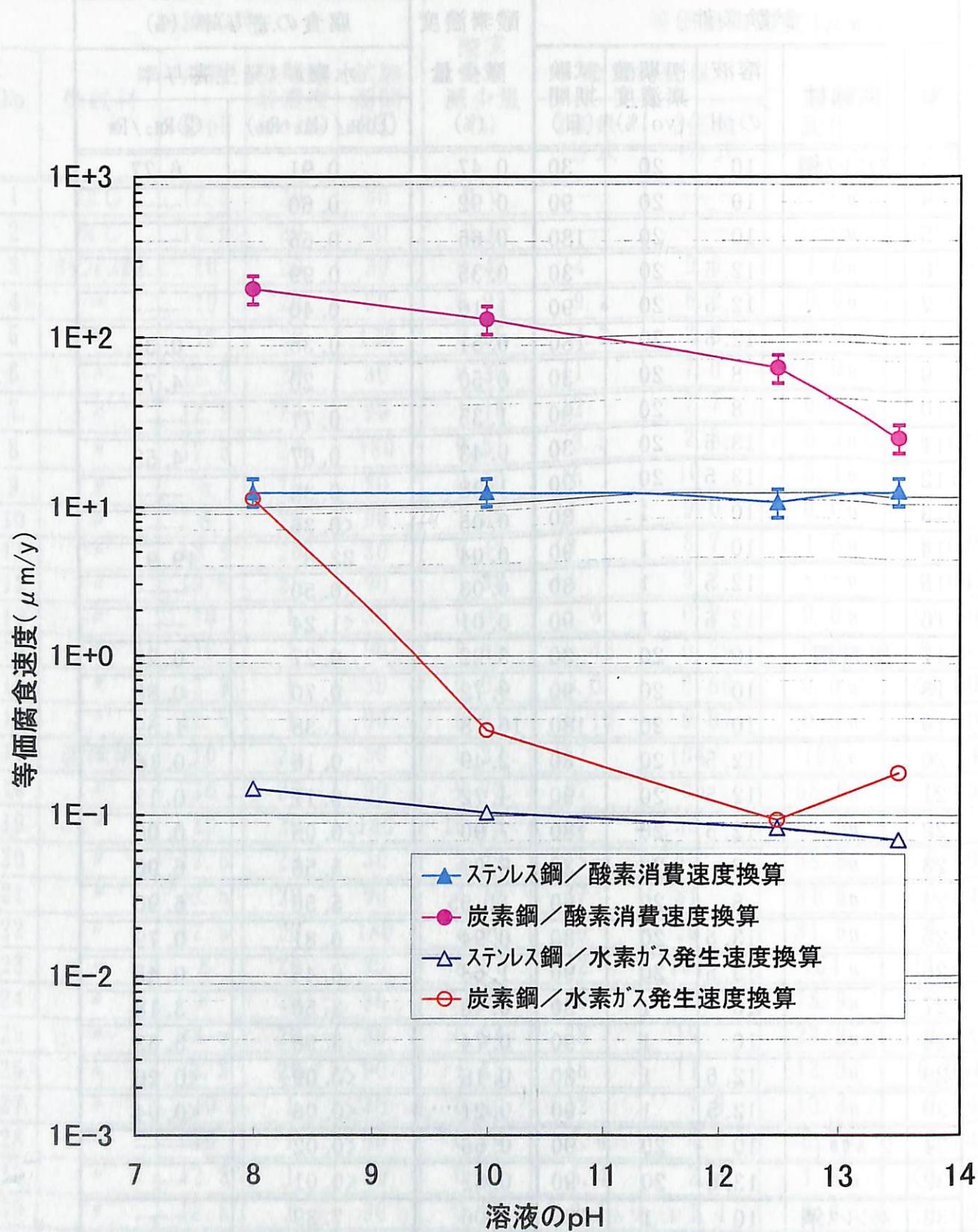


図2.4-1 ステンレス鋼および炭素鋼の水素ガス発生量、酸素消費量、重量減から算出した等価腐食速度の比較
(酸素濃度:20%、1ヶ月試験)

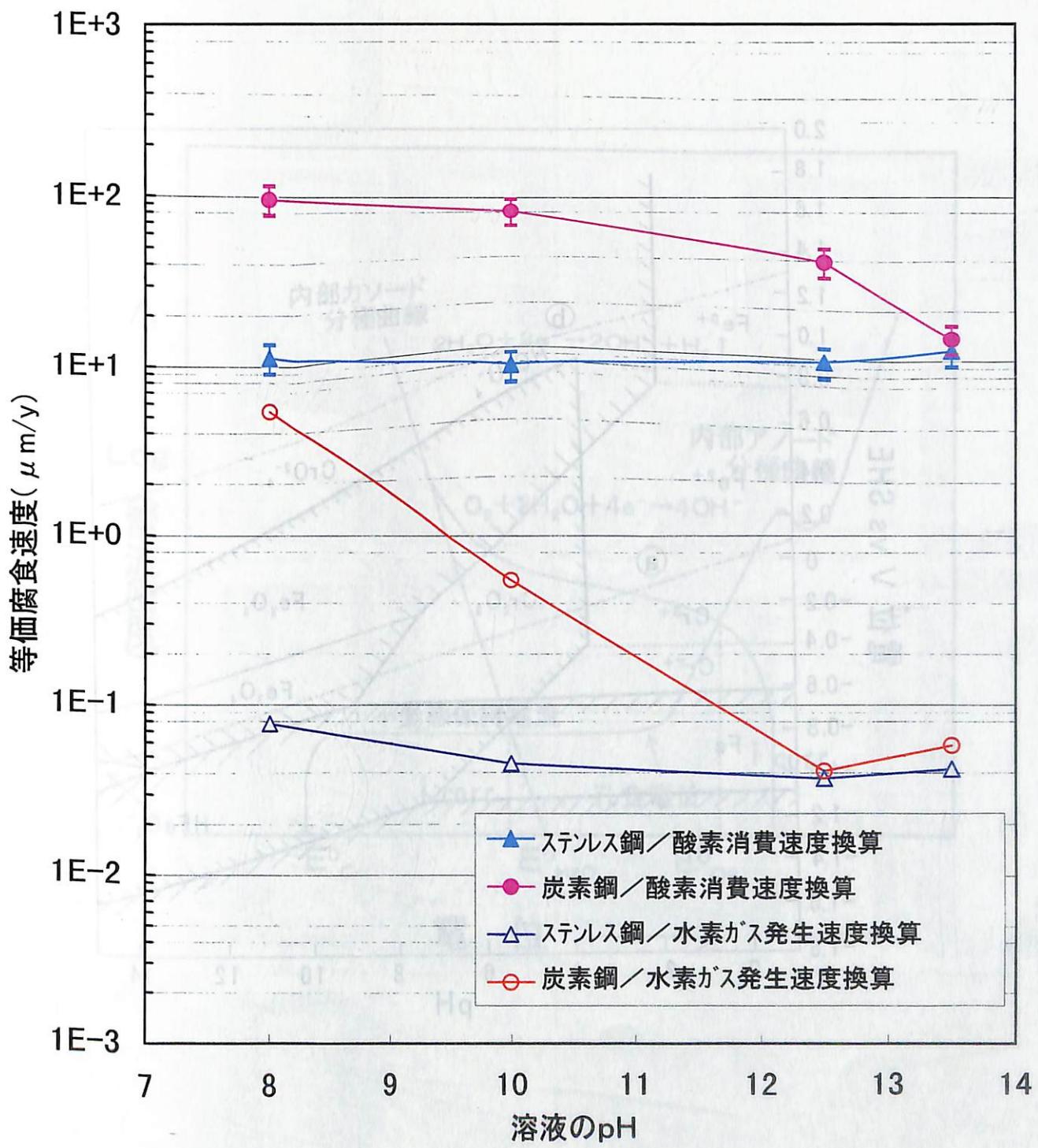


図2.4-2 ステンレス鋼および炭素鋼の水素ガス発生量、酸素消費量、重量減から算出した等価腐食速度の比較
(酸素濃度:20%、3ヶ月試験)

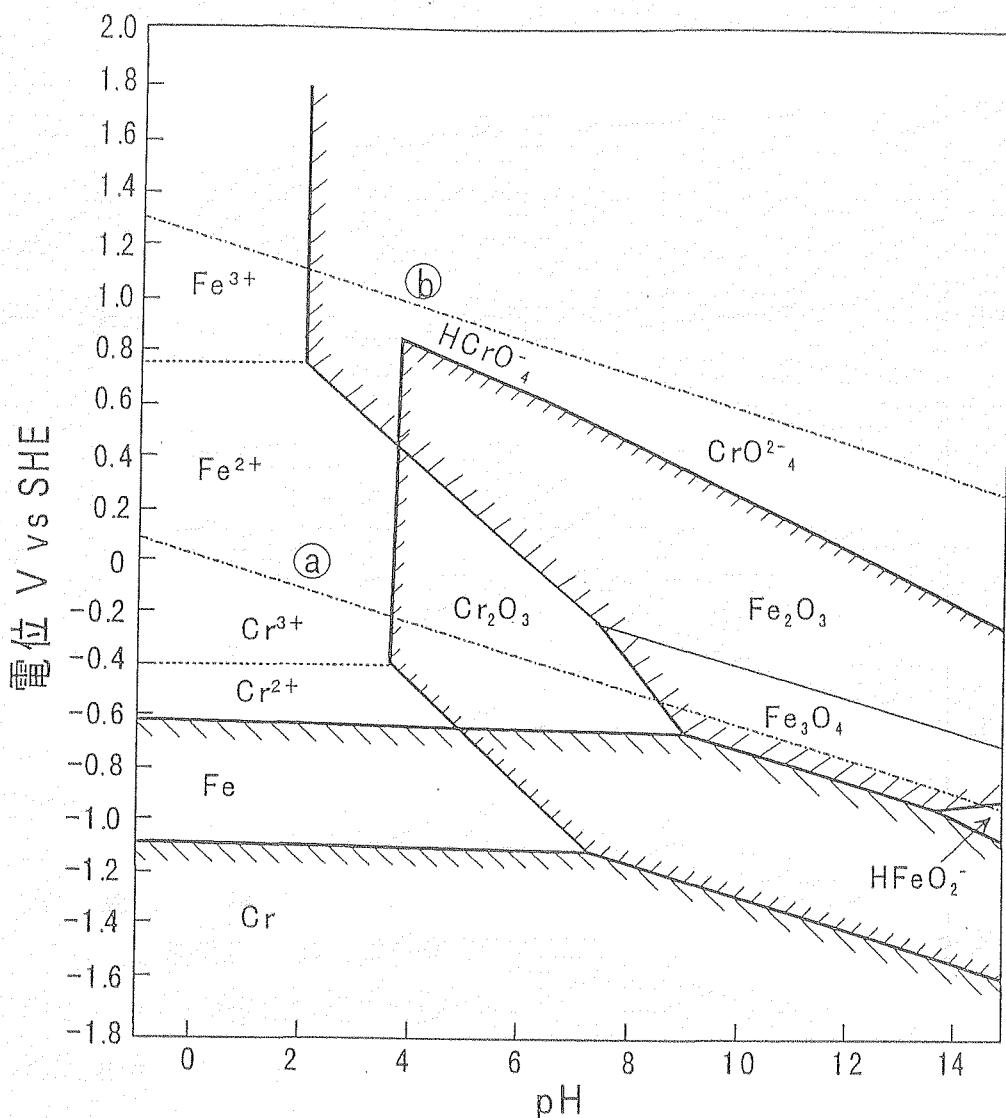


図2.4-3 FeとCrの電位-pH平衡図の重ね合わせ¹⁾
(25°C、可溶性イオン濃度： $10^{-6}\text{kmol}/\text{m}^3$)

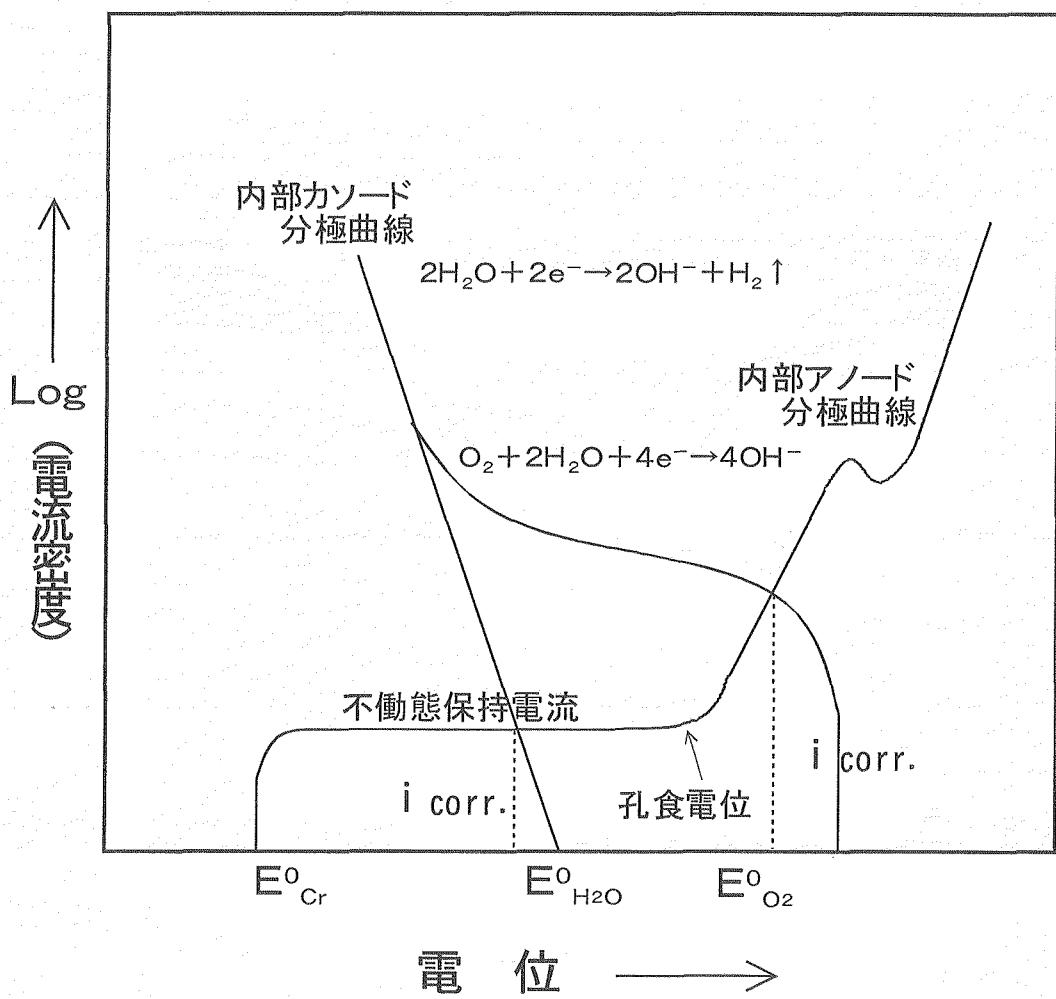


図2.4-4 アルカリ性溶液環境におけるステンレス鋼(SUS304)の腐食反応に関する電気化学的模式図⁴⁾

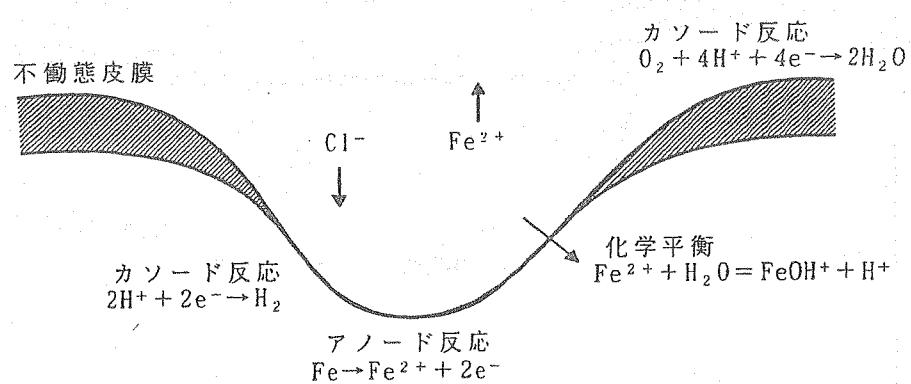


図2.4-5 局部腐食の先端部における水素ガス発生状況の模式図³⁾

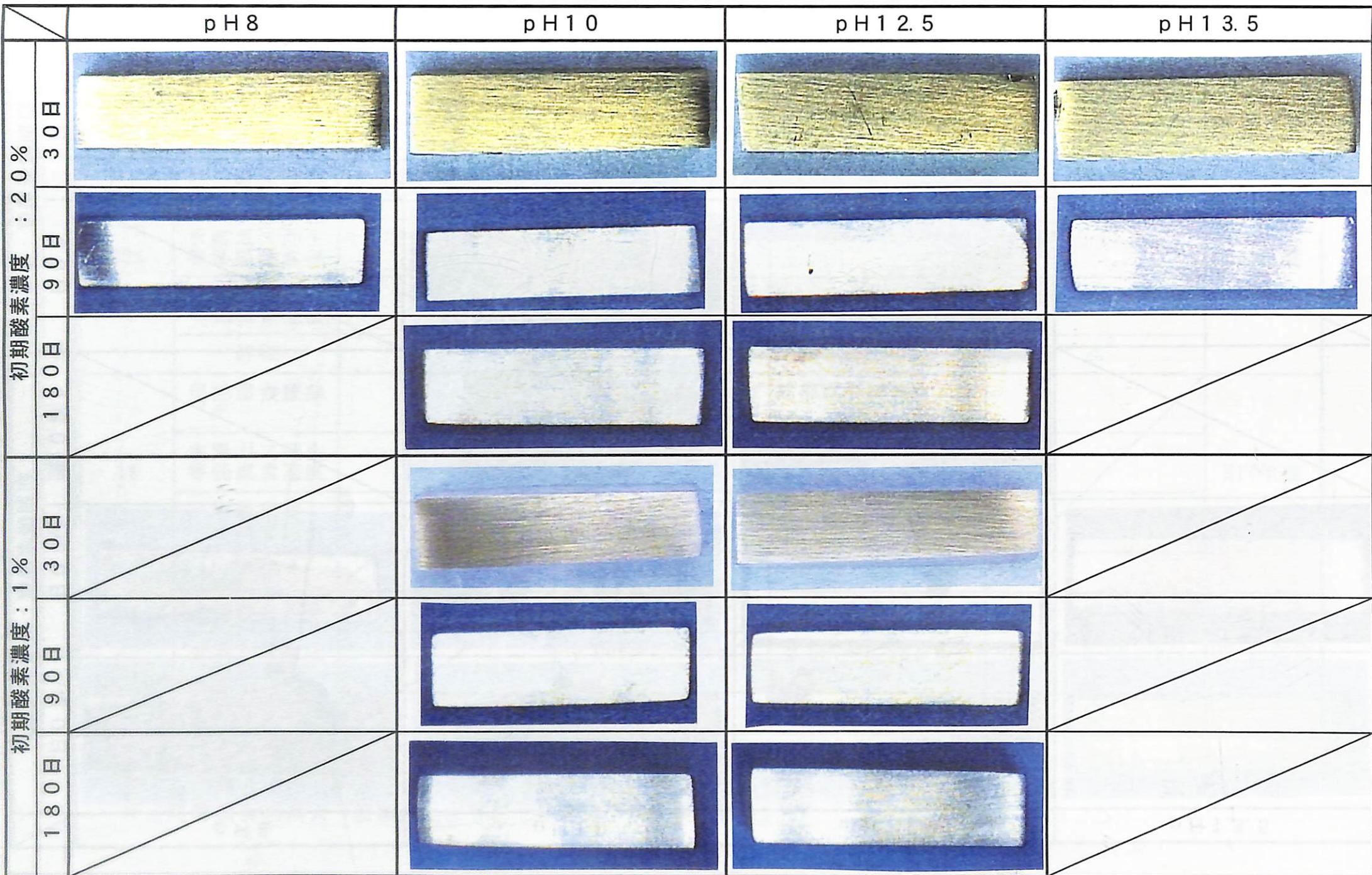


図2.4-6 ステンレス鋼の浸漬試験後の外観状況の比較（試験溶液：Na系人工海水）

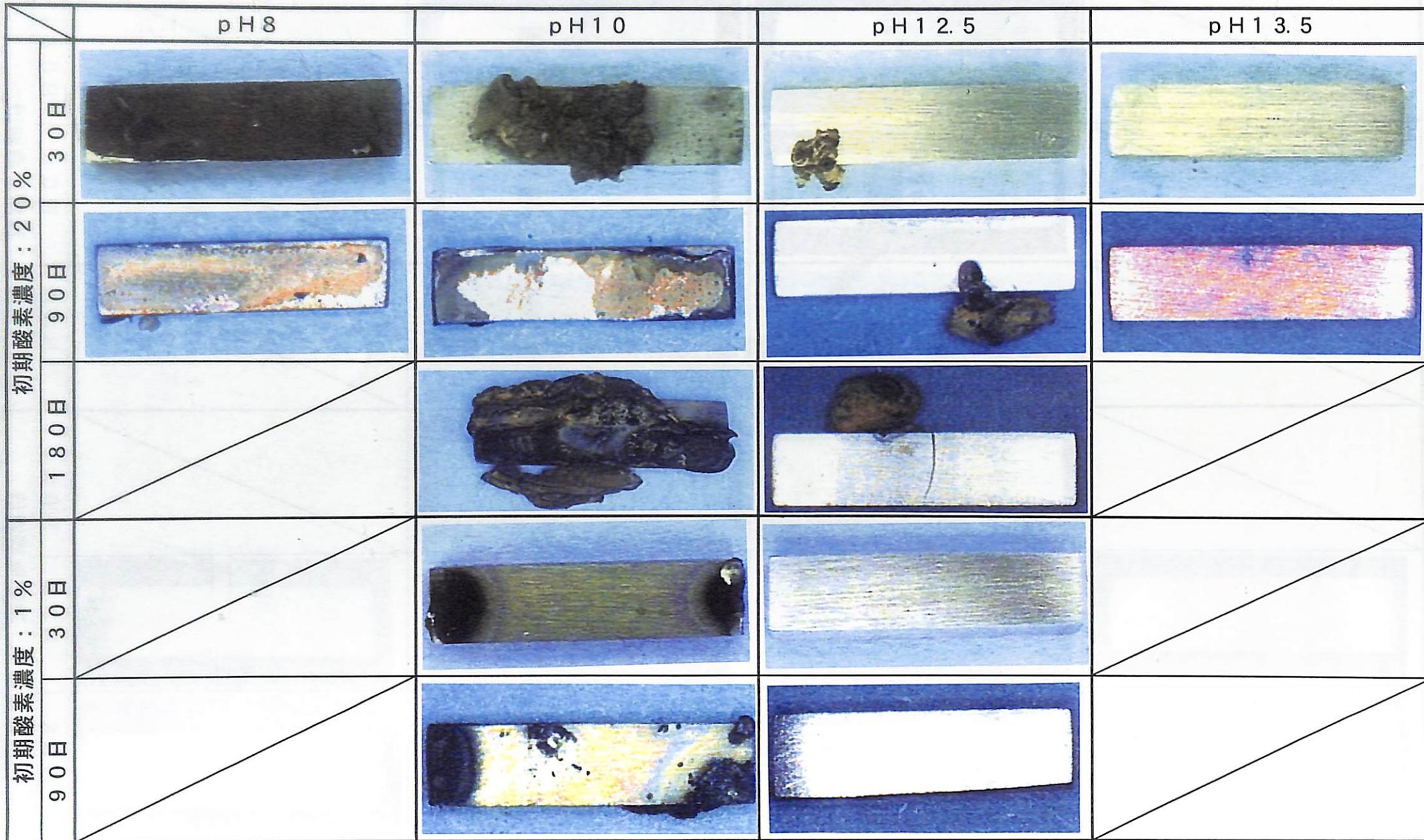


図2.4-7 炭素鋼の浸漬試験後の外観状況の比較（試験溶液：Na系人工海水）

表2.4-3 完全密閉容器(アンプル)を用いたガス発生量評価試験におけるステンレス鋼の局部腐食挙動のまとめ

		溶液のpH				実施年度
		pH8	pH10	pH12.5	pH13.5	
酸素濃度	20%	局部腐食観察	局部腐食観察されず	局部腐食観察されず	局部腐食観察されず	H11年度
		水素ガス発生等価腐食速度	0.08~0.15 $\mu\text{m}/\text{y}$	0.02~0.1 $\mu\text{m}/\text{y}$	0.01~0.08 $\mu\text{m}/\text{y}$	
		酸素消費等価腐食速度	9~15 $\mu\text{m}/\text{y}$	3~14 $\mu\text{m}/\text{y}$	2~12 $\mu\text{m}/\text{y}$	
		評価	△	△	△	
	1%	局部腐食観察		局部腐食観察されず 3ヶ月でガス発生上昇	局部腐食観察されず	H11年度
		水素ガス発生等価腐食速度		0~0.1 $\mu\text{m}/\text{y}$	<0.004 $\mu\text{m}/\text{y}$	
		酸素消費等価腐食速度		0.2~1.4 $\mu\text{m}/\text{y}$	0.07~1.0 $\mu\text{m}/\text{y}$	
		評価		×	○	
(参考)	<0.1 ppm	局部腐食観察		局部腐食観察されず	局部腐食観察されず	H9, 10年度
		水素ガス発生等価腐食速度		0.006~0.04 $\mu\text{m}/\text{y}$	0.001~0.03 $\mu\text{m}/\text{y}$	
		評価		○	○	

○：局部腐食感度低（試験片に錆の発生が観察されず、酸素を含む条件下で水素ガスが発生していないもの）

△：局部腐食不明（酸素を含む条件下で試験片に局部腐食は観察されていないが水素ガス発生しているもの）

×：局部腐食感度大（試験片に部分的な錆の発生が観察される）

表2.4-4 完全密閉容器(アンプル)を用いたガス発生量評価試験における炭素鋼の局部腐食挙動のまとめ

		溶液のpH				実施年度
		pH8	pH10	pH12.5	pH13.5	
酸素濃度	20%	局部腐食観察	全面腐食および局部腐食発生	全面腐食および局部腐食発生	局部腐食発生	局部腐食観察されず皮膜の成長の可能性あり
		水素ガス発生等価腐食速度	5~11 μm/y	0.3~1.1 μm/y	0.02~0.09 μm/y	0.06~0.18 μm/y
		酸素消費等価腐食速度	77~240 μm/y	55~160 μm/y	26~75 μm/y	11~28 μm/y
		評価	×	×	×	△
	1%	局部腐食観察		局部腐食発生 すき間腐食の可能性あり	局部腐食観察されず	
		水素ガス発生等価腐食速度		0.24~0.34 μm/y	<0.004 μm/y	
		酸素消費等価腐食速度		5~12 μm/y	1~5 μm/y	
		評価		×	△	
<0.1 ppm (参考)	局部腐食観察		局部腐食観察されず	局部腐食観察されず	局部腐食観察されず	H9, 10年度
	水素ガス発生等価腐食速度		0.3~2.4 μm/y	0.02~0.2 μm/y	0.02~0.3 μm/y	
	評価		○	○	○	

○：局部腐食感度低（試験片に錆の発生が観察されず、酸素を含む条件下で水素ガスが発生していないもの）

△：局部腐食不明（酸素を含む条件下で試験片に局部腐食は観察されていないが水素ガス発生しているもの）

×：局部腐食感度大（試験片に部分的な錆の発生が観察される）

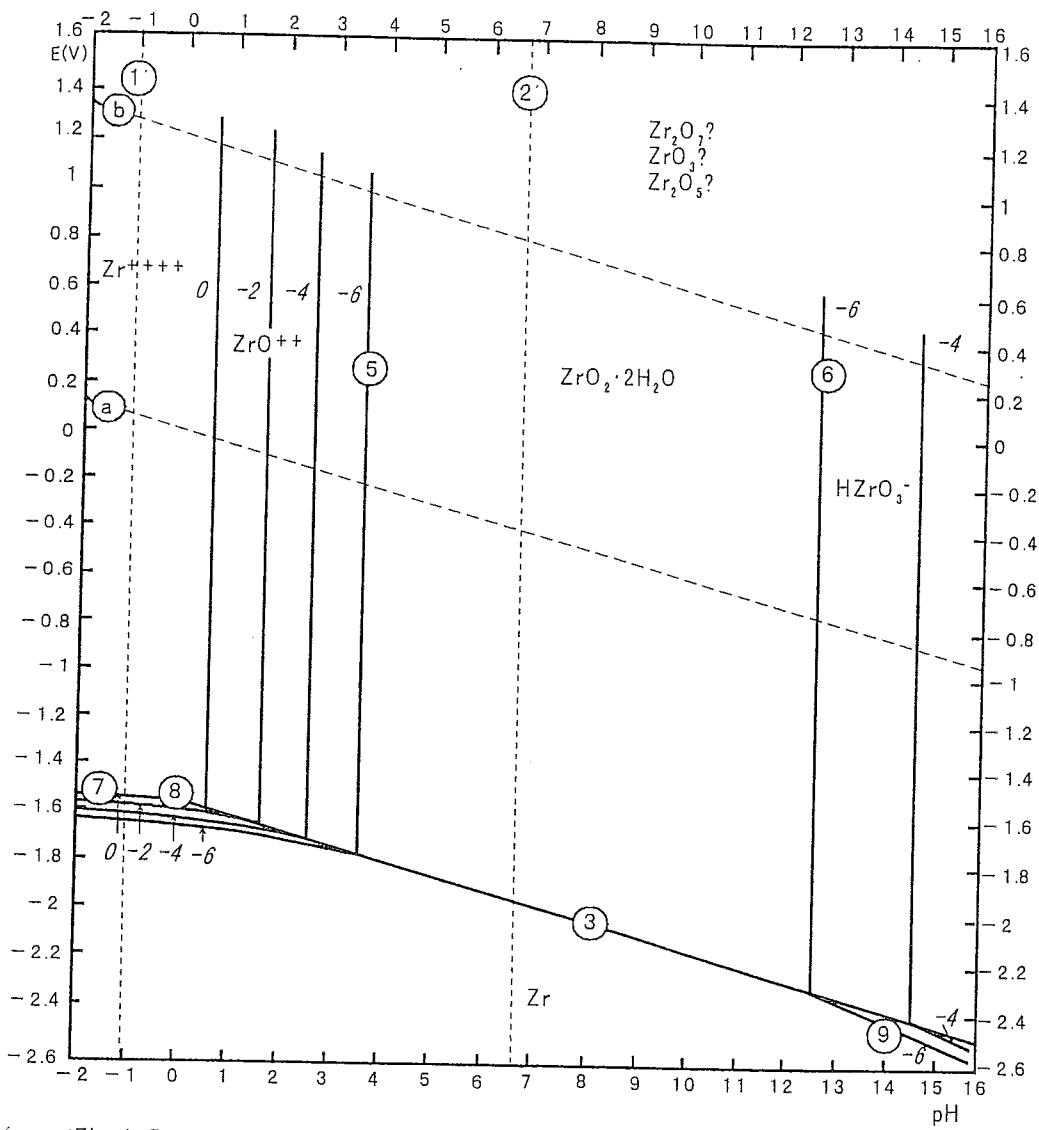


Fig. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system zirconium-water, at 25°C
(Considering $ZrO_2 \cdot 2H_2O$.)

図2.4-8 Zr-H₂O系の電位-pH平衡図 (25°C)⁴⁾

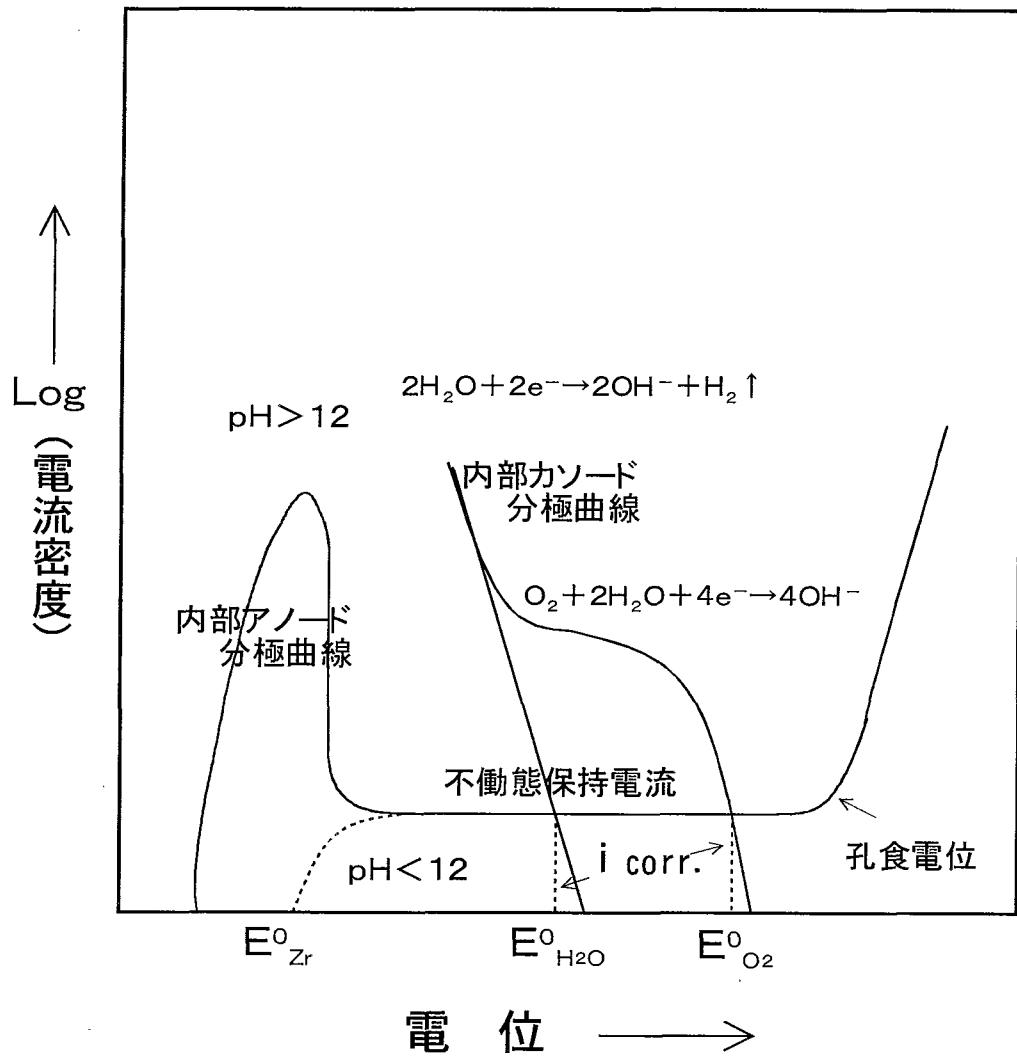


図2.4-9 アルカリ性溶液環境におけるZrの腐食反応に関する電気化学的模式図⁷⁾

3.まとめ

TRU廃棄物のうち金属廃棄物であるハル・エンドピース圧縮体中にはジルカロイ、ステンレス鋼、および炭素鋼が含まれる。本研究では、それらの金属について処分施設初期段階を想定した酸素残存環境下での腐食に伴うガス発生挙動を把握することを目的に、密閉容器を用いたガス発生試験を行い、以下の知見を得た。

1) ジルカロイ

- ① 初期酸素濃度20%の条件下で3ヶ月の浸漬試験（溶液のpH10, 13.5）を行っても、水素ガス発生は認められなかった。
- ② 酸素消費及び重量変化に基づく等価腐食速度は初期酸素濃度20%の条件下においては約6～8 $\mu\text{m}/\text{y}$ であった。
- ③ 酸化性条件下においてジルカロイは局部腐食を生じがたいことが確認された。

2) ステンレス鋼

- ① 水素ガス発生に基づく等価腐食速度は初期酸素濃度20%の条件下において0.15 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下であり、pH依存性は顕著には認められなかった。
- ② 初期酸素濃度1%の条件下において、pH10の人工海水中で3ヶ月以後に等価腐食速度で0.1 $\mu\text{m}/\text{y}$ の水素ガスが発生した。
- ③ 水素ガス発生に基づく等価腐食速度は、高酸素条件下では、低酸素条件下よりも約1桁大きい傾向が認められた。
- ④ 酸素消費に基づく等価腐食速度は、経時的にほぼ同等又は減少傾向にあり、初期酸素濃度20%の条件下において2～15 $\mu\text{m}/\text{y}$ 、初期酸素濃度1%においては1.4 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下の範囲にあり、水素ガス発生基準の腐食速度の約100倍大きいことが判った。
- ⑤ 表面観察結果から、pHに関わらず顕著な孔食は認められなかったが、水素ガス発生機構を解明する上で今後詳細な検討が必要である。
- ⑥ 酸素を含む条件下においては溶液のpH10、酸素濃度1%で局部腐食傾向が大きいことが推定された。

3) 炭素鋼

- ① 初期酸素濃度20%の条件下において、水素ガス発生に基づく等価腐食速度は、0.01～11.4 $\mu\text{m}/\text{y}$ に範囲にあり、pHの上昇と共に減少する傾向が認められた。その序列は、pH8>>pH10>>pH13.5>pH12.5 であった。
- ② 初期酸素濃度1%の条件下においては pH10の溶液中で0.3 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下であり、pH 12.5では水素ガスは検出されなかった。
- ③ 酸素消費及び重量変化に基づく等価腐食速度は初期酸素濃度20%の条件下においては約11～240 $\mu\text{m}/\text{y}$ であり、pHの上昇と共に等価腐食速度は減少する傾向を示した。また、初期酸素濃度1%の条件下においては1.4～12 $\mu\text{m}/\text{y}$ の範囲にあった。

- ④ 酸素濃度20%における腐食形態はpH8では全面腐食（ただし腐食が局在化）、pH10、12.5では局部腐食であった。pH13.5では表面観察からは局部腐食は認められなかった。
- ⑤ 酸素濃度1%における炭素鋼の腐食形態は、pH10の溶液中は局部腐食（すき間腐食）を生じ、pH12.5では顕著な腐食を生じなかった。

4. あとがき

TRU廃棄物を構成する金属材料の、腐食による水素ガス発生量を定量的に評価することを目的として、平成10年度に引き続いて完全密閉容器方式(ガラス製アンプル中に試験溶液と試験片を封入して恒温に保持)によるガス発生評価試験を行った。本年度は昨年度までと異なり酸素を含む条件下におけるジルカロイ、ステンレス鋼(SUS304)、炭素鋼単体金属からのガス発生評価試験を行った。

これらの金属の高酸素条件下の海水系地下水による腐食によって発生する水素ガス発生挙動については大略の傾向を把握できたが、今後はこれらの試験を更に長期に渡って継続することによりデータの信頼性を高めて行く必要がある。

5. 参考文献

- 1) (財)原子力環境整備センター : 平成6年度TRU廃棄物処理貯蔵対策調査報告書(1995年)。
- 2) (財)原子力環境整備センター : 平成7年度TRU廃棄物処理貯蔵対策調査報告書(1996年)。
- 3) M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" (1966) p261, 312.
- 4) (株)神戸製鋼所 : 動力炉・核燃料開発事業団殿委託研究成果報告書、PNC ZJ1058 98-004 (1998年)。
- 5) ニューマテリアルセンター編 : 損傷事例で学ぶ腐食・防食、ニューマテリアルセンター、(1990年) p11。
- 6) M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" (1966) p226.
- 7) (株)神戸製鋼所 : 動力炉・核燃料開発事業団殿委託研究成果報告書、PNC ZJ1058 98-004 (1998年)。

6. 予備試験結果

予備試験結果

6.1 目的

本年度の試験では、処分施設閉鎖直後の酸素が残存した環境下におけるガス発生速度を評価するため、アンプルビンを用いた完全密閉系試験条件におけるガス発生試験を実施する。そこで、昨年度までの低酸素条件下における試験と異なり、以下の条件を満たす試験方法、試験条件を選定する必要があり、そのための予備試験を実施した。

- ①気相部の酸素濃度を精度良く制御したアンプルを作製する。
- ②試験期間中、アンプル内の酸素濃度が大きな変動を生じない試験条件（気相部体積、溶液量、試験片表面積）を設定する。

6.2 予備試験結果の概要

6.2.1 気相部の酸素濃度のコントロール精度の確認試験（予備試験Ⅰ）

a) アンプル内充填ガス中の酸素濃度の精度確認試験

目的：溶着前のアンプル内に充填したガス中の酸素濃度の精度を確認する。

方法：アンプル内にガス充填($O_2=2\%, 20\%$)→コック閉→1hr、24hr後酸素濃度分析

結果：表6.2-1に試験結果を示す。ガス充填後の酸素濃度の変化は、以下の通りで大きな変動がないことが確認された。

ガス充填 1hr経過の酸素濃度の変化：約0.1%

ガス充填24hr経過後酸素濃度の変化：約0.3%

b) アンプル溶着後の酸素濃度の精度確認試験

目的：アンプルにガスを充填して溶着した後の、酸素濃度の精度を確認する。

方法：アンプル内にガス充填($O_2=2\%, 20\%$)→溶着→96hr後酸素濃度分析

結果：表6.2-2に試験結果を示すが、酸素濃度の大きな変化を生じていない。

アンプル溶着後の酸素濃度の変化量

初期酸素濃度 2%の場合：+0.4%、

初期酸素濃度20%の場合：-0.2%

6.2.2 ガス発生量および酸素消費量の確認試験（予備試験Ⅱ）

目的：アンプル内の酸素濃度が、試験期間大きく変動しないための試験条件（試験片表面積、溶液量、気相部容積等）を決定する。

方法：アンプル内に溶液、試験片充填→ガス充填($O_2=20\%$)→溶着→50°C, 91hr保持
→水素ガス濃度、酸素濃度分析、試験片評価(写真、重量)

結果：表6.2-3に試験結果を示す。

酸素消費量から換算した腐食速度： 最大 $210 \mu \text{m}/\text{y}$ (炭素鋼, pH10)

1ヶ月後のアンプル気相部の酸素濃度の減少(腐食速度一定と仮定)：最大約10%
水素ガス発生量から換算した等価腐食速度： 最大 $4 \mu \text{m}/\text{y}$ (炭素鋼, pH10)

予備試験結果一覧

表6.2-1 予備試験 I - a) におけるアンプル内の酸素濃度測定結果（溶着無し）

No.	ガス導入後の経過時間	初期ガスの酸素濃度(%)	ガス導入後のアンプル内の酸素濃度(%)	酸素濃度の平均値(%)	酸素濃度の変化量(%)	標準偏差 σ (%)
1	1hr	2.09	2.07	2.19	+0.10	0.16
2			2.43			
3			2.07			
4	1hr	19.95	19.77	19.76	-0.12	0.008
5			19.75			
6			19.75			
1	24hr	2.09	2.11	2.37	+0.28	0.31
2			2.17			
3			2.84			
4	24hr	19.95	19.61	19.58	-0.30	0.025
5			19.54			
6			19.57			

表6.2-2 予備試験 I - b) におけるアンプル内の酸素濃度測定結果（溶着後）

No.	ガス導入後の経過時間	初期ガスの酸素濃度(%)	ガス導入後のアンプル内の酸素濃度(%)	酸素濃度の平均値(%)	酸素濃度の変化量(%)	標準偏差 σ (%)
1	96hr	2.21	2.23	2.62	+0.41	0.39
2			3.01			
3	96hr	19.95	19.71	19.77	-0.18	0.06
4			19.83			

表6.2-3 予備試験 II におけるアンプル内の酸素濃度の変化と腐食速度計算結果

No.	試験材	溶液のpH	初期ガスの酸素濃度(%)	ガス導入後のアンプル内の酸素濃度(%)	酸素濃度の変化量(%)	酸素消費量からの腐食速度 ^{注1)} ($\mu\text{m}/\text{y}$)	重量変化からの腐食速度($\mu\text{m}/\text{y}$)	水素ガス発生率($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{y}$)	等価腐食速度 ^{注3)} ($\mu\text{m}/\text{y}$)
1	炭素鋼	10	20.061	18.717	-1.344	211	257	12900	4.13
2	炭素鋼	12.5	20.061	19.808	-0.253	40	24	0	0
3	SUS304	10	20.061	19.961	-0.100	16	0	0	0
4	SUS304	12.5	20.061	19.991	-0.070	11	— ^{注2)}	0	0

注1) 腐食反応を $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3$ と仮定した。

注2) 重量増加のため評価しなかった。

注3) 水素ガス発生反応を $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ と仮定した。

6.3まとめ

1) アンプル気相部の酸素濃度のコントロール精度

- ①酸素濃度20%では、0.1%以内の変動で制御可能である。
- ②酸素濃度2%では、0.4%以内の変動で制御可能である。
- ③1%以下の酸素濃度を制御するためには、雰囲気の制御が必要である。

2) アンプル内の酸素消費量（初期酸素濃度20%）

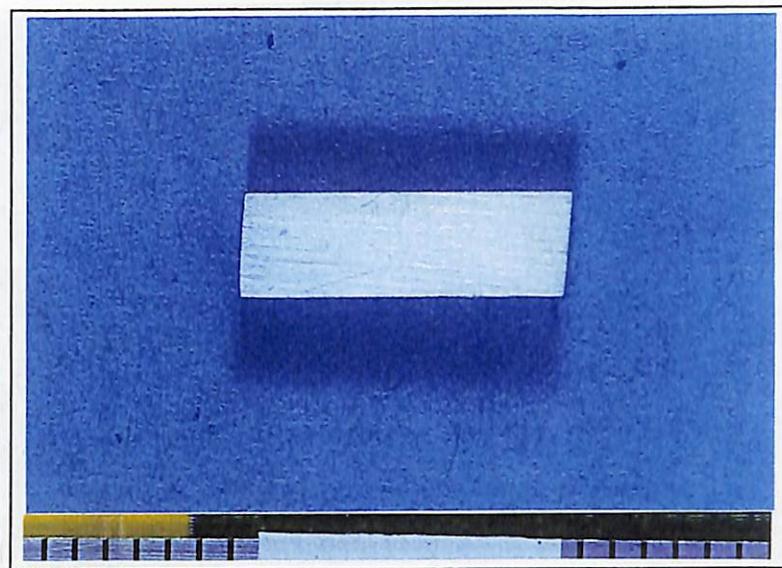
- ①酸素消費量から換算した腐食速度は最大 $210 \mu\text{m}/\text{y}$ (炭素鋼, pH10) である。
- ②腐食速度一定と仮定した場合の1ヶ月後のアンプル気相部の酸素濃度の減少は、最大で約10%である。
→酸素消費型の腐食速度は酸素濃度に比例するため、実際にはこれより小さい可能性がある。

3) 水素ガス発生量（初期酸素濃度20%）

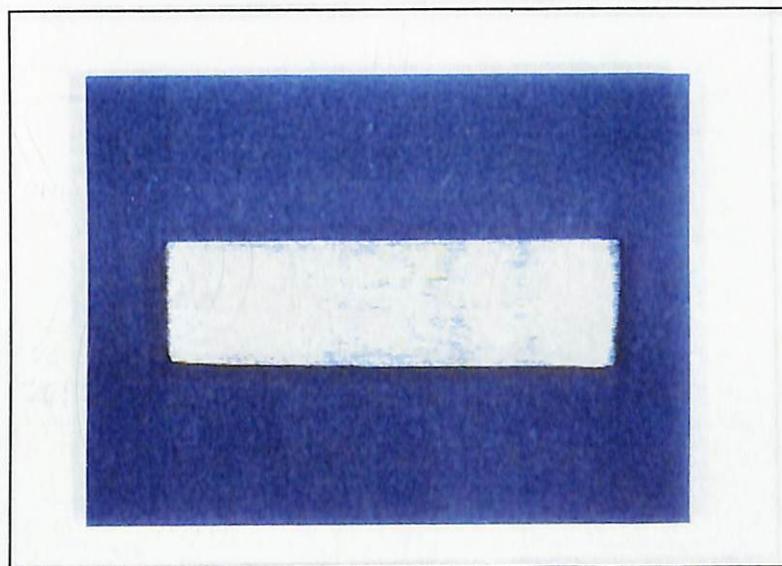
- ①水素ガス発生量から換算した等価腐食速度は、最大 $4 \mu\text{m}/\text{y}$ (炭素鋼, pH10) である。
→酸素消費型の腐食速度と比較すると非常に小さく (1/20以下)、ガス発生によるアンプル内圧の上昇は生じない。

7. 試験片写真集

- 7.1 試験片外観写真
- 7.2 試験片表面拡大写真
- 7.3 試験片表面SEM写真



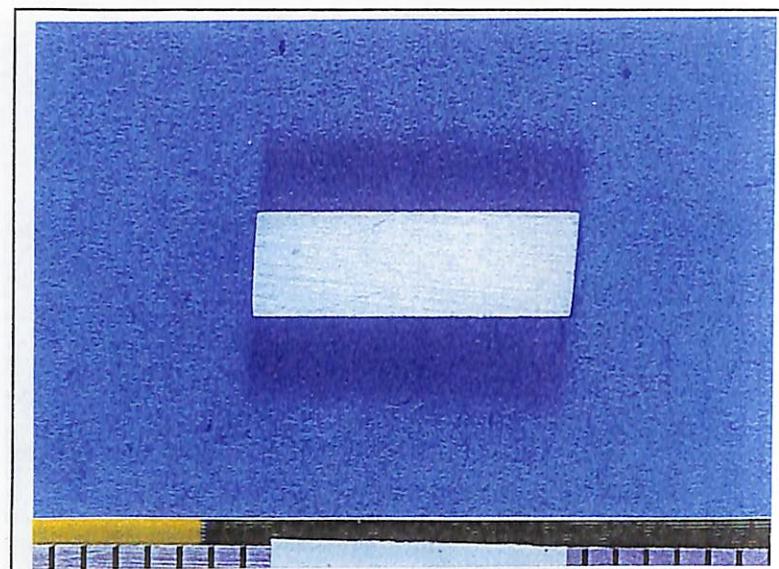
試験前



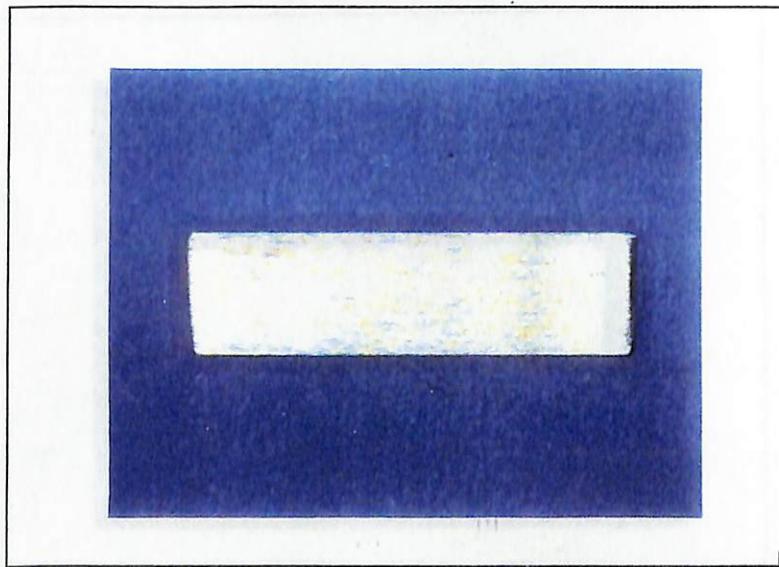
試験後

図7.1-1 試験前後の各試験片の外観状況 - 1

・ No.	:	5
・ 供試材料	:	SUS304
・ 溶液組成	:	人工海水
・ 溶液のpH	:	10
・ 酸素濃度	:	20%
・ 試験期間	:	180日



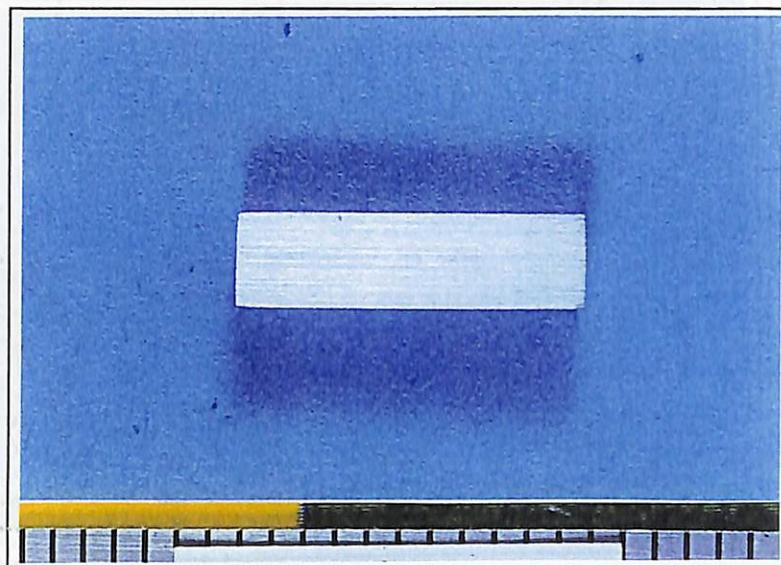
試験前



試験後

図7.1-2 試験前後の各試験片の外観状況－2

・ N o.	:	8
・ 供試材料	:	SUS304
・ 溶液組成	:	人工海水
・ 溶液のpH	:	12.5
・ 酸素濃度	:	20%
・ 試験期間	:	180日



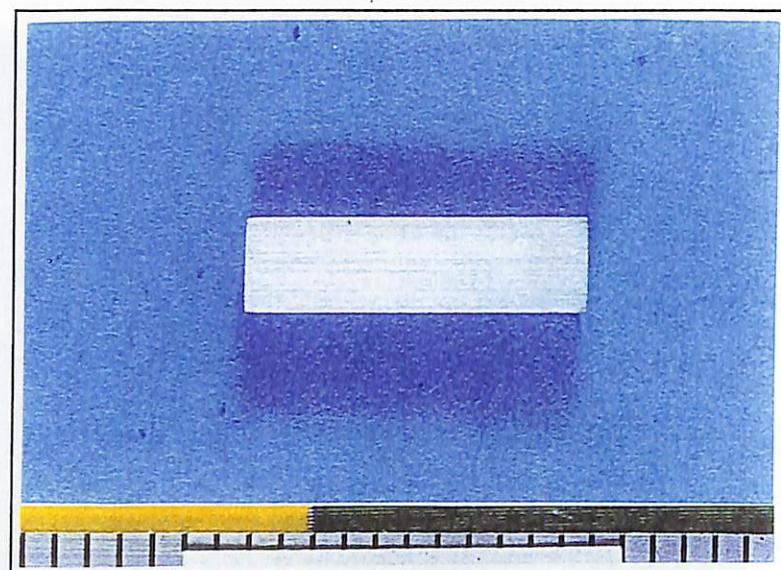
試験前



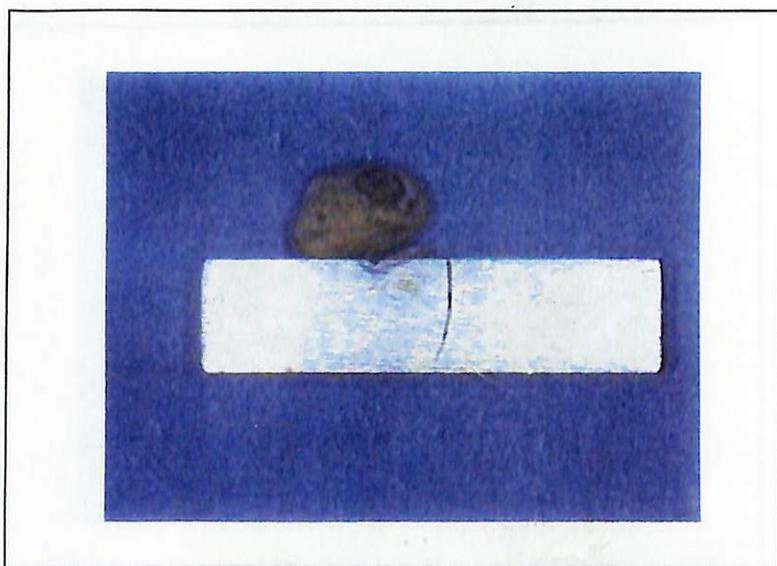
試験後

図7.1-3 試験前後の各試験片の外観状況－3

・ N.O.	:	19
・ 供試材料	:	炭素鋼
・ 溶液組成	:	人工海水
・ 溶液のpH	:	10
・ 酸素濃度	:	20%
・ 試験期間	:	180日



試験前



試験後

図7.1-4 試験前後の各試験片の外観状況 - 4

・ No.	:	22
・ 供試材料	:	炭素鋼
・ 溶液組成	:	人工海水
・ 溶液のpH	:	12.5
・ 酸素濃度	:	20%
・ 試験期間	:	180日

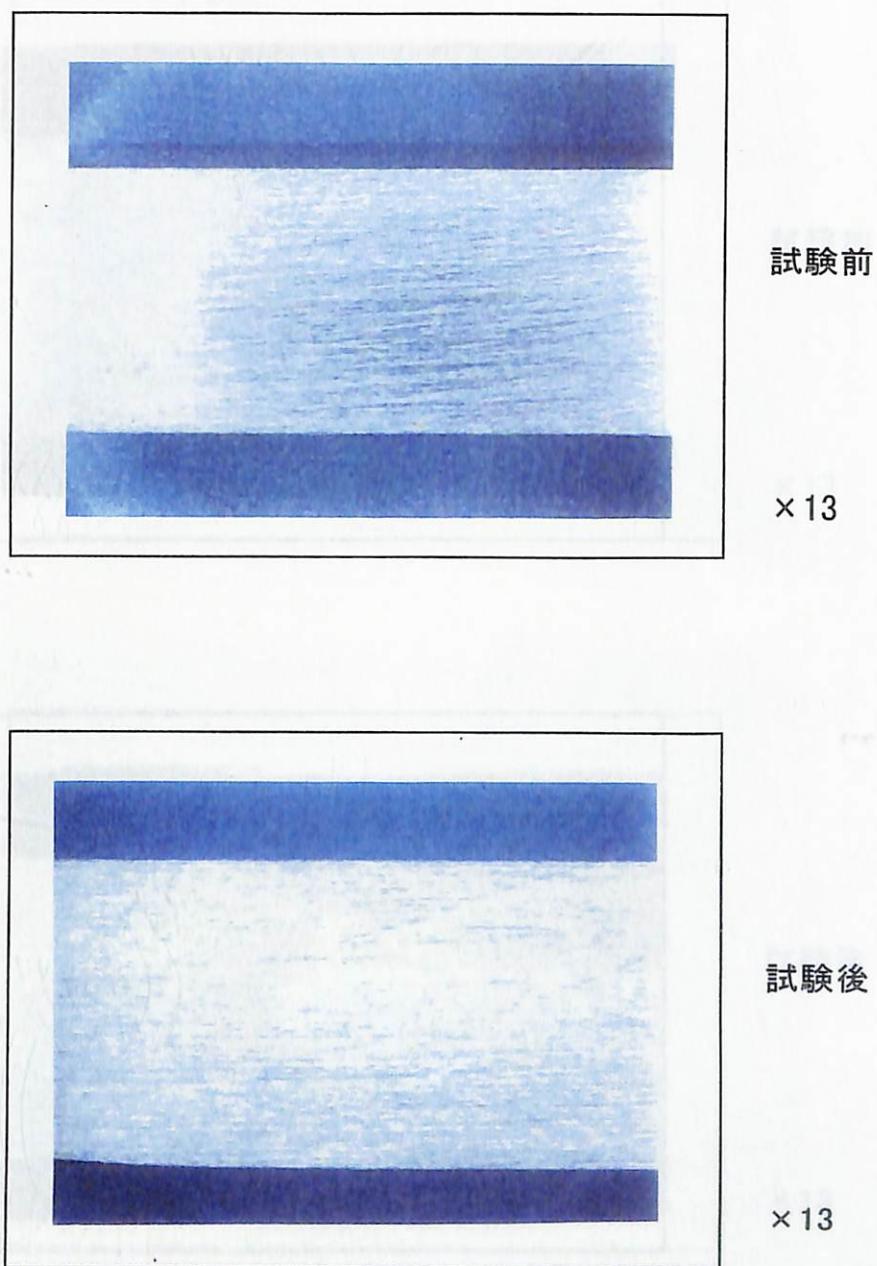


図7.2-1 試験前後の各試験片の表面拡大観察－1

・ N o.	:	5
・ 供試材料	:	SUS304
・ 溶液組成	:	人工海水
・ 溶液のpH	:	10
・ 酸素濃度	:	20%
・ 試験期間	:	180日

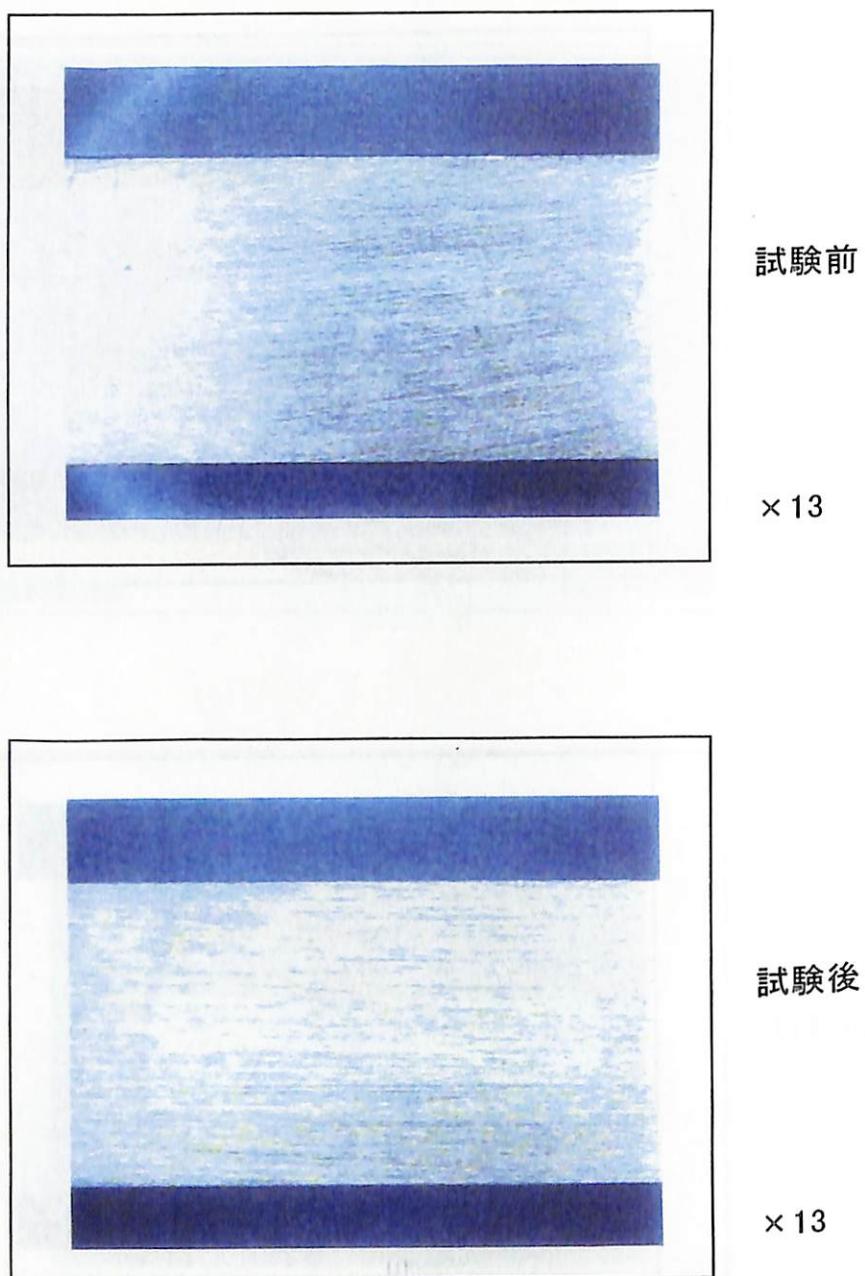
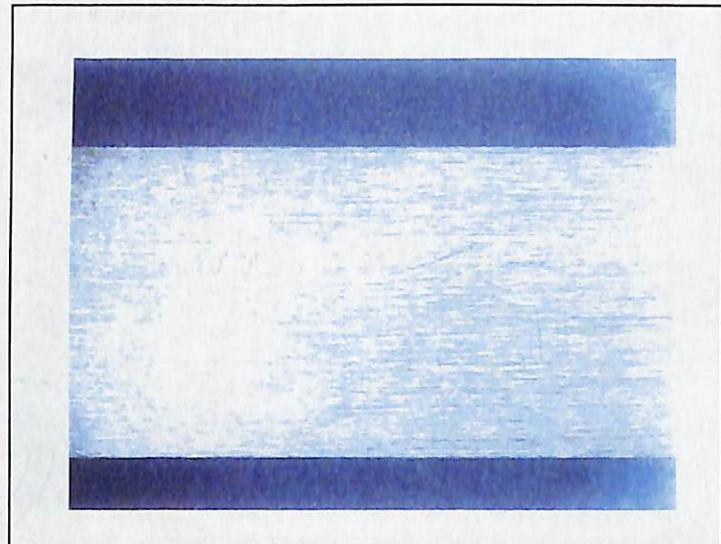


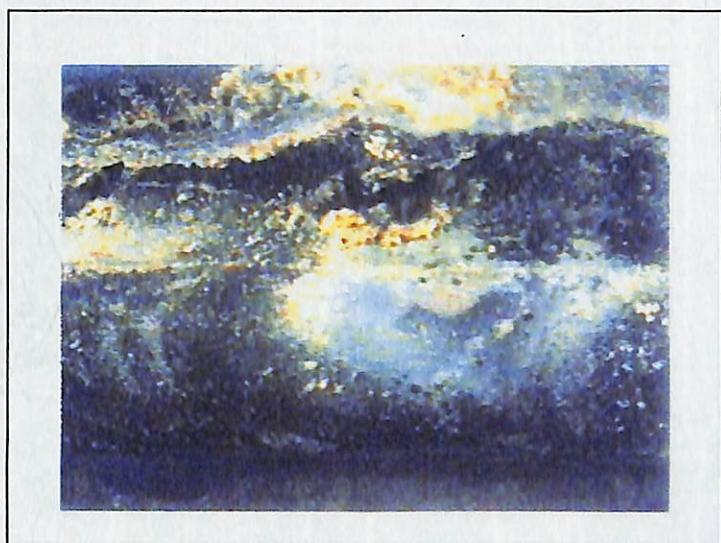
図7.2-2 試験前後の各試験片の表面拡大観察－2

・ No.	:	8
・ 供試材料	:	SUS304
・ 溶液組成	:	人工海水
・ 溶液のpH	:	12.5
・ 酸素濃度	:	20%
・ 試験期間	:	180日



試験前

× 13



試験後

× 13

図7.2-3 試験前後の各試験片の表面拡大観察－3

・ N o .	:	19
・ 供試材料	:	炭素鋼
・ 溶液組成	:	人工海水
・ 溶液の pH	:	10
・ 酸素濃度	:	20%
・ 試験期間	:	180日

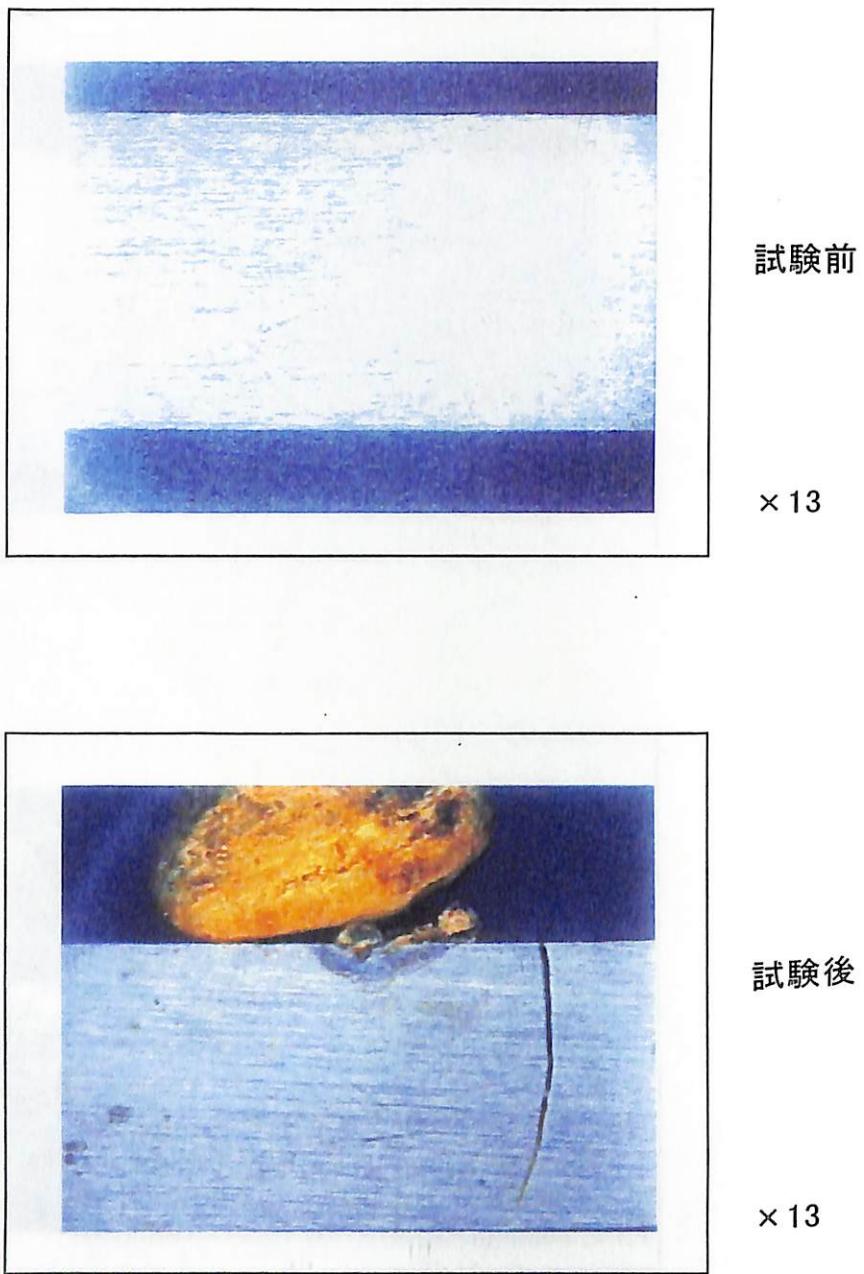


図7.2-4 試験前後の各試験片の表面拡大観察－4

・ No.	:	22
・ 供試材料	:	炭素鋼
・ 溶液組成	:	人工海水
・ 溶液のpH	:	12.5
・ 酸素濃度	:	20%
・ 試験期間	:	180日

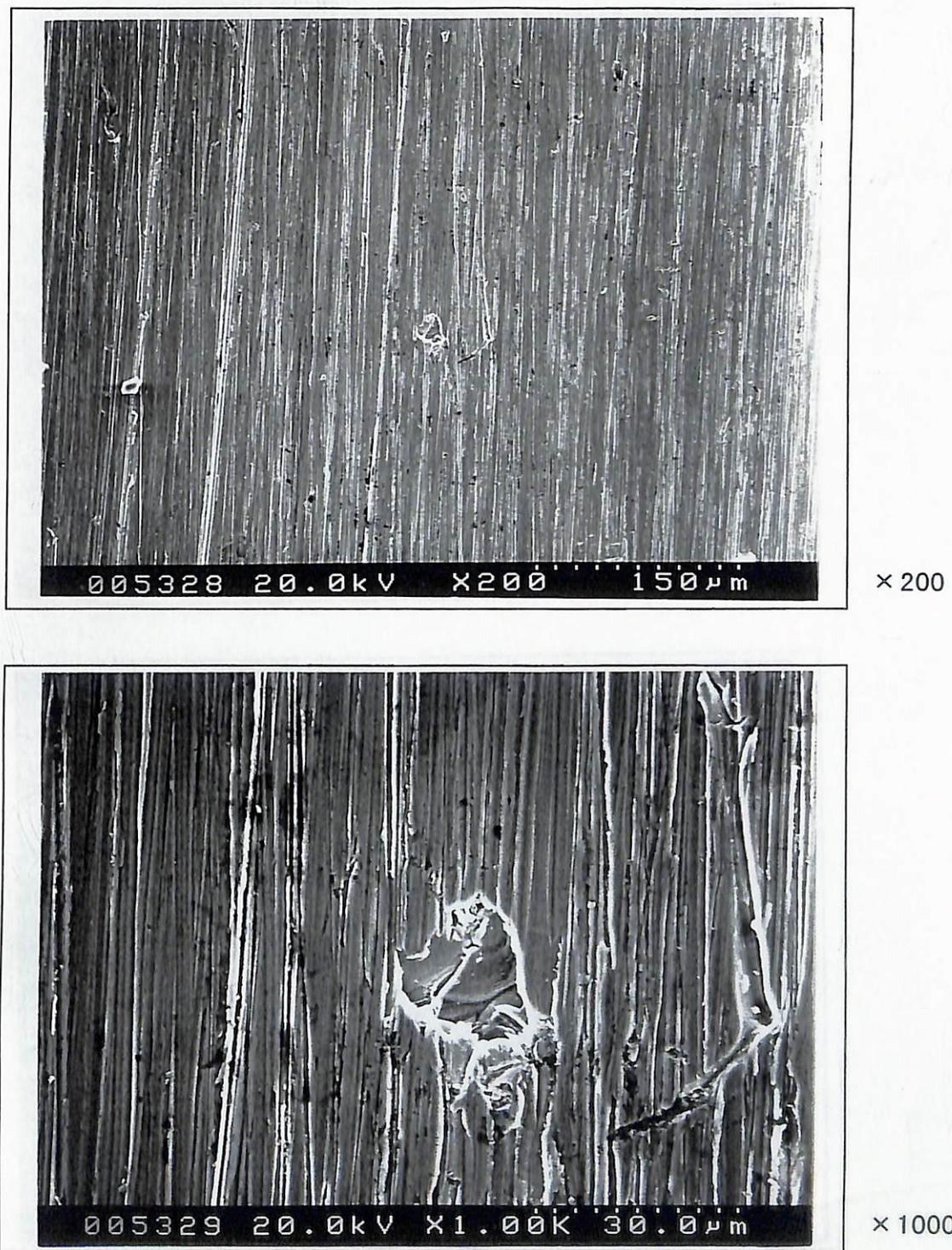


図7.3-1 試験後の各試験片表面のSEM観察－1

・ N.O.	:	4
・ 供試材料	:	SUS304
・ 溶液組成	:	人工海水
・ 溶液のpH	:	10
・ 酸素濃度	:	20%
・ 試験期間	:	90日

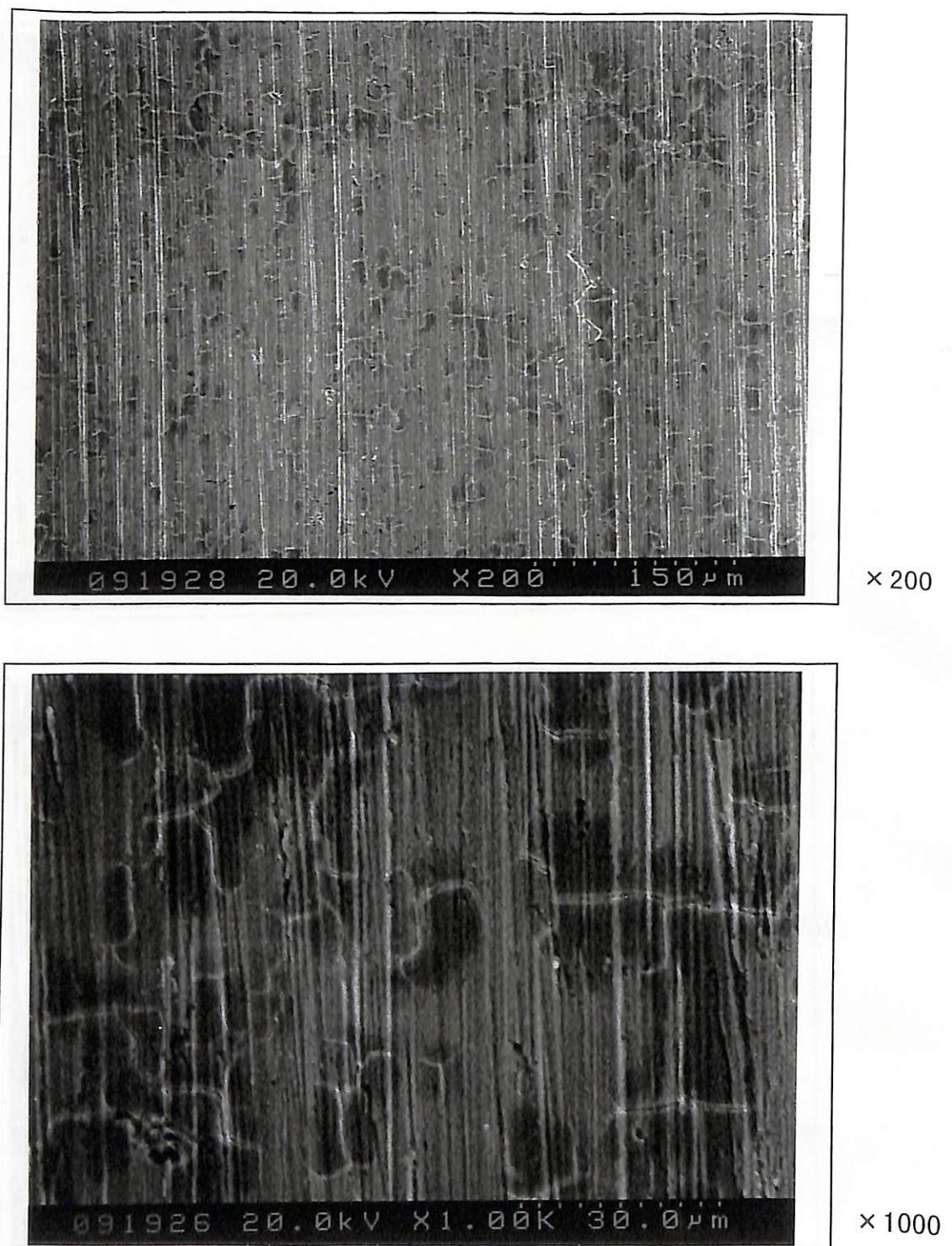


図7.3-11 試験後の各試験片表面のSEM観察－2

・ No.	:	26
・ 供試材料	:	炭素鋼
・ 溶液組成	:	人工海水
・ 溶液のpH	:	13.5
・ 酸素濃度	:	20%
・ 試験期間	:	90日