

チタンオーバーパックの水素脆化に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2002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村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184
Japan

©核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2002

2002年2月

チタンオーバーパックの水素脆化に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

和田隆太郎*、栗本宜孝*
藤原和雄**、安倍 睦**、建石 剛**、舛形 剛**

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、オーバーパックには1000年の核種閉じ込め性が要求される。候補材料の一つであるチタンでは、地下深部本来の環境とされる還元性雰囲気での水素脆化挙動が寿命予測の課題である。

本研究では電解化学試験によってチタンに水素吸収処理を行い、吸収水素量をパラメーターとして機械的強度の劣化を引張試験、曲げ試験および衝撃試験で調べた。動的な応力を負荷(衝撃試験)した場合は、1000ppmの水素吸収量で明らかに水素脆化による機械特性の劣化が認められたものの、静的な応力を負荷(引張試験および曲げ試験)した場合は、ミクロ組織レベルで水素化物由来の割れが観察されたが、水素脆化による機械特性の顕著な劣化は認められなかった。

また、低酸素濃度条件でのチタン試験片の浸漬試験で水素発生型腐食による発生水素量とチタン材の水素吸収量を比較した結果、水素ガス発生量から求めた腐食速度が $10^{-4}\mu\text{m}/\text{年}$ オーダーに対して、水素吸収量から求められた腐食速度は $10^{-2}\mu\text{m}/\text{年}$ と見積られ、発生する水素はほとんどチタンに吸収されると考えられた。

チタン複合オーバーパックの強度部材である炭素鋼の腐食速度は、腐食生成物のマグネタイトが堆積することにより加速されると考えられるが、その腐食速度の加速に対する水素ガス発生反応の寄与率は約60%と見積られた。

本報告書は、株式会社神戸製鋼所が核燃料サイクル開発機構との委託研究により実施した研究成果に関するものである。

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
処分バリア性能研究グループ

*：株式会社神戸製鋼所

**：株式会社コベルコ科研

February 2002

Study on hydrogen embrittlement property of titanium for nuclear fuel waste container

(Document Prepared by other Institute, Based on the Trust Contract)

Ryutaro Wada*, Yoshitaka Kurimoto*
Kazuo Fujiwara**, Mutsumi Abe**, Tsuyoshi Tateishi**, Tsuyoshi Masugata**

Abstract

In geologic disposal system of high-level radioactive waste, confinement by waste container must be assured over a thousand years. Titanium is one of the candidate materials, so it is important to clarify hydrogen embrittlement property under geological environment for the container lifetime prediction.

The purpose of this study is to investigate hydrogen embrittlement behavior of titanium under reducing condition. Hydrogen was absorbed into titanium test pieces by electrochemical method, and tensile bending and impact tests were performed for mechanical property research. Under 1000ppm concentration of hydrogen, while distinct degradation of mechanical properties by hydrogen embrittlement occurred on dynamic stress, micro cracks induced by hydride were observed in fracture, but distinct degradation of mechanical properties by hydrogen embrittlement did not occur on static stress.

Under low oxygen circumstances, corrosion rates of titanium were estimated 10^{-2} micrometer/year by hydrogen absorption method, on the contrary to 10^{-4} micrometer/year by gas evolution method. These results indicated hydrogen generated by corrosion of titanium under reducing condition, is almost absorbed into material.

Carbon steel is regarded as reinforcement of the titanium nuclear fuel waste container. Magnetite, corrosion product of carbon steel, is considered to accelerate corrosion rate. Contribution of hydrogen evolution reaction to its acceleration is estimated to ca.60%.

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

JNC Liaison: Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

* : Kobe Steel, Ltd.

** : KOBELCO Research Institute, Inc.

目次

1.	はじめに	1
2.	実施内容	2
2.1	チタンオーバーパックの水素脆化の研究	2
2.1.1	研究概要	2
2.1.2	予備試験	2
(1)	水素吸収試験：トータル水素パラメータ試験	2
(i)	目的	2
(ii)	方法	3
(a)	1000-2000ppm 水素含有量の試験片作製の水素吸収条件	3
(b)	500ppm 水素含有量の試験片作製の水素吸収条件	3
(iii)	結果	4
(a)	1000-2000ppm 水素含有量の試験片作製の水素吸収条件	4
(b)	500ppm 水素含有量の試験片作製の水素吸収条件	5
(2)	水素拡散試験：均一化度パラメータ試験	6
(i)	目的	6
(ii)	方法	6
(a)	1mm ^t 試験片における水素拡散処理	6
(b)	0.1mm ^t 試験片における水素拡散処理	7
(iii)	結果	8
(a)	1mm ^t 試験片における水素拡散処理	8
(b)	0.1mm ^t 試験片における水素拡散処理	9
2.1.3	機械特性試験	10
(1)	目的	10
(2)	試験方法	10
(3)	結果	11
(i)	引張特性値	11
(ii)	曲げ特性値	11
(iii)	試験後試験片のSEM観察	12
(iv)	表面水素濃度3次元プロファイル測定結果	13

(4) 考察およびまとめ	14
2.2 ガス蓄積型溶封アンプル試験によるチタン水素吸収挙動評価	15
(1) 目的	15
(2) 方法	15
(3) 試験条件	16
(4) 評価方法	17
(5) 試験結果	17
(6) 考察	19
(7) まとめ	22
(8) 2.1 項および 2.2 項のまとめ	23
2.3 マグネタイト堆積による炭素鋼の加速腐食現象の評価	86
(1) 目的	86
(2) 方法	86
(3) 試験条件	87
(4) 評価方法	87
(5) 試験結果	88
(6) 考察およびまとめ	90
3. おわりに	91
4. 参考文献	110

表目次

表 2.1-1	供試材(ASTM G2)のミルシート	26
表 2.1-2	1000-2000ppm 試験片作製条件と水素含有量分析結果 および試験後溶液の pH	27
表 2.1-3	各水素吸収処理時間した試験片の水素含有量分析結果	29
表 2.1-4	各水素吸収、拡散試験での機械特性評価 試験条件 一覧	43
表 2.1-5	引張り試験結果(0.1mm ^t)	45
表 2.1-6	曲げ試験結果(1.0mm ^t)	48
表 2.1-7	1mmt : 1000ppm 水素吸収・拡散処理試験片の微小シャルピー試験結果	58
表 2.2-1	チタン水素吸収挙動評価のための溶封アンプル試験パラメータ	64
表 2.2-2	溶封アンプル試験 (90 日) 前後のチタン試験片の重量測定結果	64
表 2.2-3	溶封アンプル試験 (90 日) 後のチタンからの水素ガス発生量測定結果	65
表 2.2-4	溶封アンプル試験 (90 日) 後のチタン試験片の水素濃度分析結果	66
表 2.2-5	溶封アンプル試験 (90 日) 前後の試験用液の pH 測定結果	66
表 2.2-6	溶封アンプル試験 (90 日) におけるのチタンの腐食速度の比較	67
表 3-1	炭素鋼加速腐食現象評価のための溶封アンプル試験パラメータ	92
表 3-2	溶封アンプル試験 (90 日) 前後の炭素鋼試験片の重量測定結果	92
表 3-3	溶封アンプル試験 (90 日) 前後の炭素鋼からの水素ガス発生量測定結果	93
表 3-4	溶封アンプル試験 (90 日) 前後の試験用液の pH 測定結果	94
表 3-5	溶封アンプル試験(90 日)前後のマグネシウム試薬中の Fe(III)/Fe(II)比分析結果	95
表 3-6	試薬を含むアンプル内溶液中の残留酸素分析結果	95
表 3-7	溶封アンプル試験 (90 日) における炭素鋼の腐食速度の比較	95

図目次

図 2.1-1	水素吸収・均一化試験の試験フロー	24
図 2.1-2	水素吸収（陰極電解）試験装置の概念図および試験状況	25
図 2.1-3	試験前後の外観観察例	27
図 2.1-4	1.0mm ^t ：1000-2000ppm 水素吸収試験後試験片の断面ミクロ組織	28
図 2.1-5	水素吸収試験におけるカソード電流密度の経時変化例	29
図 2.1-6	1.0mm ^t 試験片の水素吸収処理時間と水素含有量との関係	30
図 2.1-7	0.1mm ^t 試験片の水素吸収処理時間と水素含有量との関係	30
図 2.1-8	500ppm 水素吸収試験後試験片の断面ミクロ組織	31
図 2.1-9	水素吸収処理試験片の外観例（引張および曲げ試験片）	32
図 2.1-10	水素均一化熱処理試験装置外観：オープン	33
図 2.1-11	水素均一化処理後の試験片の外観例	34
図 2.1-12	1mm ^t ：1000ppm 水素拡散処理試験片の断面ミクロ組織例 —水素化物の分布状況—	35
図 2.1-13	1mm ^t ：500ppm 水素拡散処理試験片の断面ミクロ組織例 —水素化物の分布状況—	36
図 2.1-14	断面 SIMS 分析による水素濃度分布(相対二次イオン強度分布)	37
図 2.1-15	0.1mm ^t ：500ppm 水素拡散処理試験片の断面ミクロ組織	38
図 2.1-16	0.1mm ^t ：1000ppm 水素拡散処理試験片の断面ミクロ組織	39
図 2.1-17	水素均一化処理試験後の引張および曲げ試験片の外観例	40
図 2.1-18	引張試験片（JIS Z 2201 13B 号）	41
図 2.1-19	曲げ試験片（JIS Z 2204 3 号）	41
図 2.1-20	引張試験装置の外観および概念図	42
図 2.1-21	曲げ試験装置の概念図	42
図 2.1-22	引張試験後試験片の外観	44
図 2.1-23	応力-ひずみ線図例	46
図 2.1-24	水素濃度およびその分布形態と 0.2%耐力との関係	47
図 2.1-25	水素濃度およびその分布形態と引張強さとの関係	47
図 2.1-26	水素濃度およびその分布形態と伸びとの関係	48

図 2.1-27	曲げ試験後試験片の外観例	49
図 2.1-28	曲げ試験チャート例	50
図 2.1-29	0.1mm ^t : ブランク材の引張試験片の破面 SEM 像	51
図 2.1-30	0.1mm ^t : 1000-2000ppm 水素吸収材の引張試験片の破面 SEM 像	52
図 2.1-31	0.1mm ^t : 500ppm 水素吸収材の引張試験片の破面 SEM 像	53
図 2.1-32	1.0mm ^t : ブランク材の曲げ試験後試験片の曲げ頂点部の表面 SEM 像	54
図 2.1-33	1.0mm ^t : 1000-2000ppm 水素吸収材の曲げ 試験後試験片の曲げ頂点部の表面 SEM 像	55
図 2.1-34	SIMS 分析位置と表面高濃度分布試験片の三次元水素濃度プロファイル	56
図 2.1-35	拡散過渡分布試験片の三次元水素濃度プロファイル	57
図 2.1-36	均一拡散分布試験片の三次元水素濃度プロファイル	57
図 2.1-37	ブランク材の微小シャルピー衝撃試験片の破面 SEM 像	59
図 2.1-38	1.0mm ^t : 1000-2000ppm 水素吸収表面高濃度材の 微小シャルピー衝撃試験片の破面 SEM 像	60
図 2.1-39	1.0mm ^t : 1000-2000ppm 水素吸収過渡的分布材の 微小シャルピー衝撃試験片の破面 SEM 像	61
図 2.1-40	1.0mm ^t : 1000-2000ppm 水素吸収均一分布材の 微小シャルピー衝撃試験片の破面 SEM 像	62
図 2.2-1	雰囲気制御グローブボックス(UDES)	63
図 2.2-2	溶封アンプルの外観図	63
図 2.2-3	アンプル開封-水素ガス定量装置(ガスクロマトグラフ)の外観図	63
図 2.2-4	溶封アンプルの作製フロー	63
図 2.2-5	低酸素条件下におけるチタン腐食による 水素ガス発生量から算出した等価腐食速度の比較	65
図 2.2-6	試験前後のチタン試験片の外観状況-1	68
図 2.2-7	試験前後のチタン試験片の外観状況-2	69
図 2.2-8	試験前後のチタン試験片の外観状況-3	70
図 2.2-9	試験前後のチタン試験片の外観状況-4	71
図 2.2-10	試験前後のチタン試験片の外観状況-5	72
図 2.2-11	試験前後のチタン試験片の外観状況-6	73

図 2.2-12	試験前後のチタン試験片の外観状況-7	74
図 2.2-13	試験前後のチタン試験片の外観状況-8	75
図 2.2-14	試験前後のチタン試験片の表面拡大観察-1	76
図 2.2-15	試験前後のチタン試験片の表面拡大観察-2	77
図 2.2-16	試験前後のチタン試験片の表面拡大観察-3	78
図 2.2-17	試験前後のチタン試験片の表面拡大観察-4	79
図 2.2-18	試験前後のチタン試験片の表面拡大観察-5	80
図 2.2-19	試験前後のチタン試験片の表面拡大観察-6	81
図 2.2-20	試験前後のチタン試験片の表面拡大観察-7	82
図 2.2-21	試験前後のチタン試験片の表面拡大観察-8	83
図 2.2-22	処分 1~1000 年後のチタン中の水素濃度分布	84
図 2.2-23	処分 1000 年後のチタン中の水素濃度分布(拡散係数 D による比較)	85
図 3-1	低酸素条件下におけるマグネシウム共存下の炭素鋼の 平均腐食速度とマグネシウム面密度の関係	93
図 3-2	低酸素条件下におけるマグネシウム共存下の炭素鋼の腐食による 水素ガス発生量から算出した等価腐食速度の比較	94
図 3-3	低酸素条件下におけるマグネシウム共存下の炭素鋼の平均腐食速度および 水素ガス発生量から算出した等価腐食速度の比較	96
図 3-4	試験片の重量変化から算出した平均腐食速度と 水素ガス発生量から算出した腐食速度の相関図	96
図 3-5	試験片の重量変化から算出した平均腐食速度と水素ガス発生量+ Fe(III)→Fe(II)還元量から算出した等価腐食速度の相関図	97
図 3-6	試験前後の炭素鋼試験片の外観状況-1	98
図 3-7	試験前後の炭素鋼試験片の外観状況-2	99
図 3-8	試験前後の炭素鋼試験片の外観状況-3	100
図 3-9	試験前後の炭素鋼試験片の外観状況-4	101
図 3-10	試験前後の炭素鋼試験片の外観状況-5	102
図 3-11	試験前後の炭素鋼試験片の外観状況-6	103
図 3-12	試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察-1	104
図 3-13	試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察-2	105

図 3-14	試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察-3	106
図 3-15	試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察-4	107
図 3-16	試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察-5	108
図 3-17	試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察-6	109

1. はじめに

本研究はチタン複合オーバーパックの 1000 年間の核種閉じ込め性評価に資するため、チタンの水素脆化が発生する水素吸収量を明らかにすることを目的とする。高レベル放射性廃棄物の地層処分におけるチタン複合オーバーパックでは、チタン材が処分環境での水の還元反応により生じる水素を吸収して、水素脆化による貫通欠陥が発生する可能性がある。

また、チタン複合オーバーパック破損後は強度部材である炭素鋼が地下水と接触し、水素を発生することが想定されるため、炭素鋼の腐食に伴う水素発生挙動を調査すると共に水素発生に及ぼす腐食生成物堆積の影響も評価する。

2. 実施内容

2.1 チタンオーバーパックの水素脆化の研究

2.1.1 研究概要

水溶液中に置かれたチタン試験片をカソード分極して水素を吸収させた後、水素濃度分布を制御するための熱処理を行い、トータルの水素濃度と均一化度（水素濃度分布度）をかえた試験片を作製する。その試験片を用いて機械特性試験を実施し、その結果に基づいてチタン水素脆化の機構および水素脆化生起条件を検討した。なお、水素吸収条件ならびに均一化処理条件は予備試験により決定した。

また、極低酸素濃度条件の維持された完全密封アンプル容器を用いて浸漬試験を行い、自然浸漬状態での水素発生／吸収挙動を評価した。

2.1.2 予備試験

図 2.1-1 に本研究のフロー図、図 2.1-2 に水素吸収試験装置の概念図および試験状況を示す。

以下の条件を満たす水素吸収試料を作製するためカソード分極における電位（または、電流）、電解時間、均一化処理における温度、時間等の検討を行った。

- ・ トータル水素濃度：① 明らかに脆化する濃度
 - ② 脆化の起こる臨界条件付近の濃度
 - ③ 脆化の起こる条件よりもやや低い水素濃度
- ・ 均一化度：① ほとんど表面にのみ水素が存在するもの（表面高濃度分布状態）
 - ② 表面(高濃度)から内部(低濃度)に分布しているもの(過渡的分布)
 - ③ 表面から内部まで均一に水素が分布しているもの（均一拡散）

(1) 水素吸収試験：トータル水素パラメータ試験

(i) 目的

チタンの水素脆化特性を定量的に把握することを目的として、以下の各水素吸収濃度の試験片を作製する条件を決定した。なお、水素脆化発生の臨界濃度としては、Johnson ら¹⁾が報告している 500ppm を参考として選定した。

- ① 明らかに脆化する濃度：1000-2000ppm
- ② 脆化の起こる臨界条件付近の濃度：500ppm

(ii) 方法

(a) 1000-2000ppm 水素含有量の試験片作製の水素吸収条件

試験片表面の前処理は所定の枚数(各 1 枚)の試験片に定電位を印加するためのリード線を取り付け、その後、試験片セット直前に#600 乾式研磨を行い、アセトンを用いて脱脂処理を行った。次いで、板状試験片および対極をグローブボックス内で脱気溶液が入ったガラス製容器にセットし、所定期間カソード分極(北斗電工製 HA-105 あるいは HA320) 下で浸漬した。

試験条件

- ・ 電解溶液 : pH2 (KCl+HCl=0.1M/L+[Cl⁻]=1000ppm)
- ・ 試験温度 : 80℃
- ・ 試験片 : Ti 箔 (ASTM G2(表 2.1-1 参照, 20×20×1^tmm)
- ・ 表面仕上げ : #600 エメリー紙乾式研磨
- ・ 印加電位 : -430mV(vs.SHE)
- ・ 試験時間 : 1mm^t…30.6, 169 時間×1 枚
0.1mm^t…3 時間×1 枚
- ・ 評価方法 :
 - ① 試験前後の外観マクロ観察
 - ② カソード電流値の経時変化
 - ③ 試験後の溶液の pH
 - ④ 試験後試験片の水素吸収量分析(不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法)
 - ⑤ 断面ミクロ観察

なお、0.1mm^tの 3 時間吸収条件は、1mm^tの 1000ppm 以上の吸収時間が 30.6 時間であり、1mm^tに対して板厚が 1/10 になるため、処理時間を約 1/10 とした試験時間とした。

(b) 500ppm 水素含有量の試験片作製の水素吸収条件

試験片表面の前処理は所定の枚数(各 1 枚)の試験片に定電位を印加するためのリード線を取り付け、その後、試験片セット直前に#600 乾式研磨を行い、アセトンを用いて脱脂処理を行った。次いで、板状試験片および対極をグローブボックス内で脱気溶

液が入ったガラス製容器にセットし、所定期間カソード分極下で浸漬した。

試験条件

- ・ 電解溶液 : pH2 (KCl+HCl=0.1M/L+[Cl⁻]=1000ppm)
- ・ 試験温度 : 80℃
- ・ 試験片 : Ti 箔 (ASTM G2, 20×20×1^tmm)
- ・ 表面仕上げ : #600 エメリー紙乾式研磨
- ・ 印加電位 : -430mV(vs.SHE)
- ・ 試験時間 : 1mm^t試験片…3, 6, 8, 9.6 時間×1 枚
0.1mm^t試験片…20, 40, 60, 70 分×1 枚
- ・ 評価方法 :
 - ① 試験後試験片の水素吸収量分析(不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法)
 - ② 断面ミクロ観察

なお、1.0mm^t試験片の 9.6 時間試験ならびに 0.1mm^t試験片の 70 分試験はそれぞれの他の 3 試験条件で試験し、その結果 500ppm に含有すると考えられた処理時間である。

(iii) 結果

(a) 1000-2000ppm 水素含有量の試験片作製の水素吸収条件

表 2.1-2 に 1000-2000ppm 試験片作製条件と水素含有量分析結果および試験後溶液の pH、図 2.1-3 に試験前後の試験片外観、図 2.1-4 に 1mm^t: 1000-2000ppm 試験片作製条件と断面ミクロ組織、図 2.1-5 にカソード電流の経時変化を示す。

表 2.1-2 に示すように、試験時間が 30.6 時間以上においては約 1000ppm 以上の水素が試験片に吸収されることが判明した。また、本試験範囲(最長で 168 時間)では pH は試験前後で変化が無いことから、試験中に溶液が変化することは無いことが確認された。よって、これらの条件は安定的に水素が供給されたものと思われる。

試験後の試験片は試験前と比較すると、若干光沢はなくなっているものの干渉色は観察されないことから、酸化皮膜膜厚は僅かであると思われる。

試験後試験片の断面ミクロ組織観察から、試験片に吸収された水素は試験片表面に水素化物として存在していることが確認され、処理時間の増加とともにその水素

化物層の厚みが増加している。

処理時間 30.6 時間の 1180ppm 水素含有量試験片ではその水素化物層の厚みが約 25 μ m であったのに対し、処理時間 169.6 時間の 2830ppm 水素含有量試験片ではその水素化物層の厚みが約 40~50 μ m と成長している。したがって、80℃程度の温度では強制的に水素を吸収させた場合、時間経過と共に水素化物層が厚くなりながら、試験片内部へ侵入していくものと考えられる。

カソード電流は約 30 時間までは試験時間ともに増加する傾向が認められるもののそれ以降は減少し、その減少した値でほぼ一定であった。この変化傾向は表面水素化物の濃度に比例するのではないかと思われるが、詳細は不明である。

これらの結果から

- ① 1.0mm^t 試験片：1000-2000ppm 水素含有量の試験片製作の処理時間は 30.6 時間
- ② 0.1mm^t 試験片：1000-2000ppm 水素含有量の試験片製作の処理時間は 3 時間

とした。

(b) 500ppm 水素含有量の試験片作製の水素吸収条件

表 2.1-3 に 500ppm 試験片作製条件と水素含有量水素含有量水素分析結果、図 2.1-6 および図 2.1-7 に各試験片の水素吸処理時間と水素含有量との関係、図 2.1-8 に 500ppm 試験片作製条件と断面マイクロ組織を示す。

各試験片の処理時間の平方根と水素含有量の関係は直線関係が得られていたことから、短時間における水素吸収量も平方根則に従うものと思われる。この傾向は泊里らの報告結果²⁾と同様であることから、今回の水素吸収試験結果は妥当であると推定される。

1.0mm^t 試験片に関して、3, 6, 8, 30.6, 169.6 時間処理した試験片の水素含有量を整理した結果から 500ppm 水素処理時間を推定した場合、処理時間は 9.6 時間であった。

そこで 9.6 時間処理したが、その試験片の水素含有量は 730ppm を示し、目標よりも多い水素含有量を示した。この結果も合わせて、再度 500ppm 程度含有される

と推定させる処理時間は 8.3 時間であることが確認され、その条件で水素吸収処理試験を行った試験片の水素含有量は 460ppm を示し、目標値とほぼ同じ水素含有量であることが判った。

一方、0.1mm^t 試験片に関しては、20、40、60、180 分処理した試験片の水素含有量を整理した結果から、500ppm 水素処理時間を推定した場合、処理時間は 70 分であった。そこで 70 分水素吸収処理を行った試験片の水素含有量は 450ppm を示し、目標値とほぼ同じ水素含有量であることが判った。

これらの結果から

- ① 1mm^t 試験片：500ppm 水素含有量の試験片製作の処理時間は 8.3 時間
- ② 0.1mm^t 試験片：500ppm 水素含有量の試験片製作の処理時間は 70 分とした。

上記の試験条件水素吸収処理した引張試験片および曲げ試験片の試験前後の外観マクロ写真を図 2.1-9 に示す。短時間の試験では金属光沢が残っているが、30.6 時間試験後試験片の表面は金属光沢が無く、灰色に変色していた。

(2) 水素拡散試験：均一化度パラメータ試験

(i) 目的

水素拡散処理条件を確定するために所定の水素吸収量を含むさせた試験片を用いて、水素拡散処理条件を把握し、以下の水素濃度分布の試験片を作製する条件を決定する。

- ① 表面高濃度分布状態
- ② 表面高濃度→均一拡散の過渡的分布状態
- ③ 均一拡散分布状態

(ii) 方法

(a) 1mm^t 試験片における水素拡散処理

図 2.1-10 に均一化処理のためのオープン炉を示す。

水素吸収処理は 2.1.2(1)項の 1000ppm 吸収処理条件で所定の試験片枚数(7 枚)について行った。その試験片が 1000ppm 程度の水素を含有していることを確認した後、

オープンの中に金属容器を入れ、その容器を用いて水素吸収処理したチタン箔試験片の熱処理を行い、所定の水素分布状態に処理できる処理条件を調べた。

まず、400℃での条件の処理試験を行い、その結果を確認した後、300℃の試験を実施した。

試験条件

- ・ 試験片：水素濃度 1000ppm
- ・ 雰囲気：高純度 Ar ガス
- ・ 保持圧力：大気圧
- ・ 保持温度×保持時間：300℃×1 時間, 400℃×8, 24, 48 時間
- ・ 評価方法：断面ミクロ組織観察ならびに断面 SIMS 分析

断面 SIMS 分析条件

- ・ 装置 : CAMECA IMS5F 二次イオン質量分析装置
- ・ 一次イオン種 : O_2^+
- ・ 一次イオンエネルギー : 8keV
- ・ 一次イオン電流量 : 60nA
- ・ 照射領域 : $50 \times 50 \mu m$
- ・ 分析領域 : $\phi 33 \mu m$
- ・ 二次イオン極性 : 正
- ・ 試料室真空度 : $9.3 \times 10^{-8} Pa$ (測定中)
- ・ スパッタ速度 : Ti 換算で約 $17 \text{ \AA}/sec.$
- ・ 分析元素 : $^1H, ^{46}Ti$
- ・ 分析箇所 : 表面から約 15, 125, 250, 375, $500 \mu m$

(b) 0.1mm^t 試験片における水素拡散処理

水素吸収処理は 2.1.2(1)項の 500ppm 吸収処理条件で所定の試験片枚数(9枚)について行った。その試験片が 500ppm 程度の水素を含有していることを確認した後、オープンの中に金属容器を入れ、その容器を用いて水素吸収処理したチタン箔試験片の熱処理を行い、所定の水素分布状態に処理できる処理条件を調べた。

Phillips ら³⁾による Ti 中の水素拡散係数から推定し、1.0mm^t 試験片より温度の低い条件で試験を行った。

試験条件

- ・ 試験片 : 水素濃度 500ppm
- ・ 雰囲気 : 高純度 Ar ガス
- ・ 保持圧力 : 大気圧
- ・ 保持温度×保持時間 : 150℃×30 分, 200℃×5 分
- ・ 評価方法 : 断面ミクロ組織観察

(iii) 結果

(a) 1mm^t 試験片における水素拡散処理

図 2.1-11 に試験後の外観観察例、図 2.1-12、図 2.1-13 に各水素吸収試験片の水素拡散処理後の断面ミクロ組織例、図 2.1-14 に断面 SIMS 分析による水素濃度分布を示す。なお、相対二次イオン強度は分析部表面から深さ方向で約 0.95 μm ~ 1.4 μm までの平均値を用いた。

拡散処理前の試験片には、表面部のみ水素化物が観察され、その厚さは 1000-2000ppm 試験片で約 25 μm 程度、500ppm 試験片で約 12 μm 程度であった。これらの試験片の水素含有量はそれぞれ 1180ppm、460ppm であることから、表面部の水素含有量はそれぞれ約 24000ppm、18000ppm と推定される。

400℃で拡散処理した試験片の水素化物の分布状況は、何れの処理時間においても同様であった。図 2.1-12 には処理時間の最も短い 8 時間処理試験片を示した。この試験片の表面部および中央部で水素化物の分布状況に差異は認められず、均一に分布していることが確認された。

400℃では均一に分布することが確認され、また、Ti 中の水素拡散係数から推定し、より温度の低い 300℃で 1 時間の試験を行った。その結果、1000-2000ppm 試験片の表面層には約 15 μm 程度の水素化物の濃化層が観察され、中央部では均一に分布していることが確認された。ただし、表面層の水素濃化層は未処理材のように緻密ではなく、母相も観察された。

断面 SIMS 分析から、未処理材は表面近傍部の相対二次イオン強度が高く、中央部では最も小さい値を示した。一方、400℃×8 時間処理では表面から中央部で差異

はなく、均一に水素化物が分布していること判る。

300℃×1 時間処理では表面近傍は未処理材と 400℃×8 時間処理材との間の相対二次イオン強度を示したが、試験片表面から約 100 μ m から内部側は、表面からの距離が大きくなるにつれ、徐々に相対二次イオン強度、つまり水素濃度が低下していることが判る。

以上の結果から、1.0mm^t試験片に関しては、

- ① 表面高濃度分布状態 → 水素吸収処理まま
- ② 表面高濃度→均一拡散の過渡的分布状態 → 300℃×1 時間
- ③ 均一拡散分布状態 → 400℃×8 時間

の拡散処理を行うことにより、所定の水素濃度分布状態が得られることが判った。

(b) 0.1mm^t試験片における水素拡散処理

図 2.1-15 に 500ppm 水素吸処理試験片の水素拡散処理後の断面ミクロ組織を示す。

表面高濃度→均一拡散の過渡的分布状態の水素濃度分布を得るため、Ti 中の水素拡散係数^りから推定し、1mm^t試験片よりも温度の低い 150℃×30 分および 200℃×5 分で試験を行った。

その結果、何れの試験片も試験片表層部に水素化物の濃化層が、試験片中央部には水素化物が観察され、表面高濃度→均一拡散の過渡的分布状態の水素濃度分布が得られていることが確認された。したがって、実験的に拡散処理の行いやすい 150℃×30 分で行うこととした。

以上の結果ならびに 1mm^t試験片の結果を考慮して、0.1mm^t試験片に関しては、

- ① 面高濃度分布状態 → 水素吸収処理まま
- ② 表面高濃度→均一拡散の過渡的分布状態 → 150℃×30 分
- ③ 均一拡散分布状態 → 400℃×8 時間

の拡散処理を行うことにより、所定の水素濃度分布状態が得られることが判った。

この結果から 0.1mm^t試験片の 1000ppm 水素吸収試験片の水素拡散処理も実施した。その断面ミクロ組織も図 2.1-16 に示す。また、引張および曲げ試験片の水素

拡散処理後の外観例を図 2.1-17 に示す。

2.1.3 機械特性試験

(1) 目的

従来の委託研究では、カナダの文献情報⁴⁾等の知見からチタン中での平均吸収水素量が 500ppm を超えた段階で水素脆化割れが生じるものと考えた。ここでは前述の仮定の精度を高めるために、水素吸収量及び母材内の水素濃度分布をパラメータとした脆化特性試験片の機械的特性として引張特性値・曲げ特性値を実測し、水素脆化のないチタンの機械的特性と比較検討した。これにより、水素吸収量の増加及び表面高濃度層の出現に伴う機械的特性の低下傾向を求め、水素脆化割れが生じる平均水素吸収量の予測値(しきい値)と水素濃度分布の影響を確認した。

また、水素濃度分布を 3 次元的に評価し、結果の可視化を行った。

(2) 試験方法

図 2.1-18、図 2.1-19 に引張ならびに曲げ試験片形状、図 2.1-20 に引張試験の外観と概念図および図 2.1-21 に曲げ試験装置の概要を示す。

浸漬後及び熱処理後の板状試験片は、なるべく大気・光に触れないように取り出し、曲げ試験片は機械加工および引張り試験片は放電加工により試験片を採取し、曲げ試験・引張試験(試験装置：精密万能試験機 インストロン社製 5566 型 伸び計：歪みゲージ式伸び計 GL50mm-50%タイプ 試験速度 2mm/min.クロスヘッド速度)を行った。

これらの試験片は電気化学的に水素を吸収させているため、試験片の端面部は電流密度が高く、水素濃度が高くなっている。そこでその端面部影響を取り除くために、水素吸収試験を行った後、試験片を加工することとした。

試験条件 (試験条件及び分析・測定条件一覧表を表 2.1-4 に示す)

① 試験片

- ・ 供試材料 : 1 水準 (ASTM G2)
- ・ 厚さ : 2 水準 (t= 0.1mm 及び t= 1.0mm 程度)
- ・ 形状 : 2 水準 (曲げ、引張の各試験片)

② 水素吸収条件 : 3 水準

- ・ 1000-2000ppm

- ・ 500ppm

- ・ ブランク

③ 水素均一化処理条件：3水準

- ・ 均一拡散分布

- ・ 表面高濃度→均一拡散分布の過渡的状态

- ・ 表面高濃度分布

④ 試験数量

- ・ 曲げ試験片 12点 (4水準、繰り返し数 n=3)

- ・ 引張試験片 21点 (7水準、繰り返し数 n=3)

⑤ 分析・測定項目 (試験条件及び分析・測定条件一覧表を表 2.1-4 に示す)

- ・ 曲げ特性値 (割れ発生の有無) (試験後)

- ・ 引張特性値 (耐力、引張強さ、伸び) (試験後)

- ・ 試験片の外観マクロ観察 (試験後)

- ・ 破面のミクロ観察(SEM) (破面形態の確認) (試験後)

- ・ 水素濃度 3次元プロファイル測定と可視化

(3) 結果

(i) 引張特性値

図 2.1-22 に引張試験後試験片の外観、表 2.1-5 に引張試験結果(0.2%耐力、引張強度および伸び)、図 2.1-23 に応力-ひずみ線図例、図 2.1-24～図 2.1-26 に水素濃度と引張試験特性値との関係を示す。

引張試験後試験片は何れも試験片平行部で局部伸びが生じて破断に至っていた。応力-ひずみ線図からも局部伸びによる応力の低下が観察された。また、水素濃度ならびに水素分布状態が異なっても、引張特性値である 0.2%耐力、引張強度ならびに伸びに差異は認められなかった。したがって、脆化による破断ではなく、延性破断が主体的であると思われる。

(ii) 曲げ特性値

図 2.1-27 に曲げ試験後試験片の外観、表 2.1-6 に曲げ試験結果、図 2.1-28 に曲げ試験チャート例を示す。

曲げ試験後試験片は何れも試験片の曲げ頂点部において、目視ではき裂発生が確認されなかった。また、曲げ試験チャートにおいても曲げ破断による変曲点は観察されないことから、マクロ的には破断が生じていないことが確認された。

(iii) 試験後試験片の SEM 観察

図 2.1-29～図 2.1-31 に引張試験後試験片の破面 SEM 像および図 2.1-32～図 2.1-33 に曲げ試験後試験片の表面 SEM 像を示す。

(a) 引張試験後試験片の破面において

ブランク材の破面は全域に渡ってディンプル模様が観察され、延性破壊であることが確認された。

一方、水素吸収させた試験片破面にはディンプル模様のほかに、ほぼ板厚方向に沿った線状の模様が観察された。この模様の長さが断面マイクロ組織で観察される水素化物の長さとはほぼ同じであり、また、C.F.Clarke らが報告した水素吸収させたき裂進展試験片破面も同様の模様が観察されている⁴⁾ことから、この模様が水素化物/水素化物との界面または水素化物と母相との界面を進展した破面であると考えられる。しかし、この SEM 観察からは水素化物と思われる物質が確認されていない。この原因としては以下の要因が考えられる。

一般的に、水素化物は脆く、かつ、水素脆化割れは水素化物中または水素化物と母相との界面を進展すると言われているため、破断時に破面上の水素化物が母相から剥離した可能性がある。また、水素濃度 1 原子%の α -チタン中における水素化物の TEM 像では、板状で長さ約 $10\mu\text{m}$ 厚さは $0.1\mu\text{m}$ 以下に成長した水素化物が観察されている⁵⁾。したがって、光学顕微鏡観察では水素化物が厚く成長しているように観察されているが、上記のような薄い水素化物が集合したものである可能性がある。そこで SEM 観察では水素化物そのもの自体が観察されなかった。その他に可能性は低いですが、水素化物の析出は水素の凝集（4 面体ならびに 8 面体位置の格子間に侵入）と金属母格子の構造変化（マルテンサイト型せん断変形が多い）と言われており、また、析出物の周囲にはひずみが存在する⁵⁾。そこで、水素化物を経路として破断すると、そのひずみエネルギーが開放されることによって、水素の放出ならびに水素化物の消滅が考えられる。

表面高濃度材は試験片表面部に上述の脆性破面が、試験片中央部にはディンプル模様が観察された。過渡的分布ならびに均一状態では試験片表面部ならびに試験片中央

部に脆性破面と延性破面が混在している状況であった。

(b) 曲げ試験後試験片の曲げ頂点部において

ブランク材の曲げ頂点部表面は介在物を起点とした割れが観察された。

一方、水素吸収材はこの介在物を起点とした割れの他に、明らかに脆性的に割れている箇所が多く観察された。この割れの数は表面高濃度、過渡的、均一分布状態の序列で少なくなっていることが判った。

(iv) 表面水素濃度 3次元プロファイル測定結果

水素拡散処理したチタン材中の水素の分布状態を SIMS 面分析法で 3次元プロファイル化した結果を、図 2.1-34～図 2.1-36 に示した。なお、図 2.1-34 には SIMS 分析位置（面）も併せて示した。

分析は試験片表面と 2つの断面に関して、分析範囲は約 $400 \times 400 \mu\text{m}$ で、断面は表面から約 $400 \mu\text{m}$ 深さまで行った。

表面高濃度分布状態の 3次元プロファイル（図 2.1-34）では表面から約 $20 \mu\text{m}$ まで水素が濃集しており、それ以上の深さでは水素濃度が極端に減少する。これは断面マイクロ観察結果（図 2.1-12）における水素化物の分布状況とよく一致しており、チタン中の水素が水素化物として存在することを示していると考えられる。

過渡的分布状態（図 2.1-35）と均一分布状態（図 2.1-36）では、表面高濃度分布状態で顕著に認められた表面濃集組織は認められなかったが、これはチタン材内部への水素の拡散が進行していることを反映している。また、拡散状態が均一化するにつれて、断面での水素濃度が低下する傾向が認められるが、これは本測定が 1mm 厚試験片の表面から $400 \mu\text{m}$ 程度を観察しており、拡散が進行してチタン材全体に水素濃度が平均化するにともなって、この領域の水素濃度が減少したことを反映していると考えられる。なお、過渡的分布状態と均一分布状態の試料表面の比較によれば、拡散進行にともなう水素濃度の低下が顕著に認められた。

(4) 考察およびまとめ

本実験範囲である 10(ブランク)~1000ppm 程度の水素含有量範囲では、静的な機械的強度に及ばずマクロ的な脆化は観察されなかった。したがって、マクロ的にはこの程度の水素含有量では脆性破壊は生じないと言える。

しかし、引張破面や曲げ頂点部表面のミクロ的な SEM 観察においては、水素化物による脆化割れが観察された。

この脆性的割れは約 500pm 程度以上の水素含有量で、かつ、均一分布でも生じていることから、この濃度以上でミクロ的な表面部の水素脆化割れ(以下、「ミクロ表面割れ」という)が生じると言える。したがって、オーバーパック表面部において、この含有量程度に水素が吸収され、かつ、静的な応力が負荷されるとミクロ表面割れが発生する可能性がある。また、割れ長さは水素化物の大きさ程度になると思われる。ただし、このミクロ表面割れはチタン材自体の静的な機械的特性(引張、曲げ等)と直接的な相関がないことから、ミクロ表面割れがチタンオーバーパックの水素脆化に伴う寿命に直接的に影響を与えるとは考えにくいと思われる。

一方、本実験では材料評価の一環として静的な応力に加えて衝撃的な応力が作用する場合について脆化傾向を調べた。衝撃応力が作用する場合は、より低濃度領域でマクロ的な脆性破壊が観察される^④ことから、本実験範囲の~1000ppm 程度の水素含有量で脆性破壊が生じる可能性がある。

そこで、曲げ試験に用いた試験片の曲げ部以外の部分から、衝撃試験用の微小シャルピー試験片の V ノッチが板厚方向になるように機械加工によって採取し、微小シャルピー試験を実施した。その結果を表 2.1-7 に、また、各試験後試験片の破面 SEM 像を図 2.1-37~図 2.1-40 に示す。

ブランク材の衝撃エネルギー値が 0.227J(n1)であったのに対し、1000ppm 水素吸収材はいずれも分布状態においても衝撃エネルギー値が低下していることから、程度の差異はあるが脆化していると考えられる。

吸収させた水素の分布状況によっても、衝撃エネルギー値に差異がみられ、表面高濃度分布材はブランク材の約 80%の 0.185J(n3)、過渡的分布材はブランク材の約 65%の 0.150J(n2)、均一分布材はブランク材の 10%の 0.024J(n2)を示した。均一分布材の衝撃エネルギー値が表面高濃度材、過渡的分布材のそれよりも低いことから、水素が

1000ppm 以上吸収した箇所は脆化し、その体積が多いほど脆化が大きくなる傾向がある。

破面観察においても、ブランク材や表面高濃度材や過渡的分布材はディンプルが大きく、かつ、き裂進展方向に流れている状況であるのに対し、均一分布材はそのディンプルが小さく、かつ、水素化物の痕跡と思われる破面形態も観察されたことから、1000ppm 水素濃度では脆化すると判断される。

以上のことから、水素を 1000ppm 程度含有した場合、衝撃的な応力が負荷されると脆化が観察された。また、水素の分布状況によって脆化挙動が異なっていることから、ある臨界の水素濃度以上の水素が吸収した箇所は脆化が生じ、臨界水素濃度以下の部分は脆化が生じず、それらの体積比によって、素材全体の衝撃脆性挙動が決定するものと思われる。

一方で、静的な応力ではミクロ的な割れの発生は見られるもののマクロ的には脆性破壊を生じないことがわかった。実際の処分場においてオーバーパックが衝撃的な荷重を受けることは考えにくいため、1000ppm までの水素濃度においては、静的な応力に対する脆化は起こらないものと見なせる。したがって、今後は 1000 ppm 以上の水素濃度において、チタン材の静的な機械的特性(引張、曲げ等)における脆化傾向を調べる必要があると思われる。

2.2 ガス蓄積型溶封アンブル試験によるチタン水素吸収挙動評価

(1) 目的

チタンオーバーパックで懸念される水素脆化特性評価のため、処分環境を模擬した低酸素条件下でのチタン材浸漬試験における水素発生量とチタン材の水素吸収量を調べる。

(2) 方法

ガス蓄積型溶封アンブル試験によりチタン材の浸漬試験を実施し、発生水素ガス量と試験後のチタン材の吸収水素全量分析を実施した。

(3) 試験条件

(i) 試験装置

- ① 雰囲気制御グローブボックス
(地下環境シミュレーション装置：UDES、図 2.2-1 参照)
- ② 溶封アンプル (図 2.2-2 参照)
- ③ 恒温水槽
- ④ アンプル開封装置 (図 2.2-3 参照)

(ii) アンプル試験体作製方法

溶封アンプルの作製フロー図を図 2.2-4 に示す。

(iii) 溶封アンプル作製本数：10 個 (表 2.2-1 参照)

(iv) 供試材料

- (a) 試験片材質 : チタン箔 2 水準
 - ① ASTM G2
 - ② ASTM G17
- (b) 試験片表面積：124cm² (3×80×t0.1mm：25 枚)
- (c) 表面仕上げ : 乾式エメリー # 800 研磨

(v) 浸漬試験

- (a) 試験溶液 : 2 水準 (溶液量：50ml)
 - ① 人工海水
 - ② 0.1M NaHCO₃ 水溶液
- (b) 気相部雰囲気 : 高純度 N₂(UDES 内雰囲気；O₂<0.1ppm)
- (c) 試験温度 : 80℃
- (d) 試験期間 : 90 日
- (e) 同一条件の繰り返し数：n=2 (ブランク試験を除く)

(iv) 分析・測定項目

- (a) 試験片外観変化
- (b) 試験片の重量変化測定
- (c) 試験期間中の発生水素ガス量の評価
- (d) 試験片の水素吸収全量
- (e) 溶液の温度

(f) 溶液の化学組成

(4) 評価方法

- ① チタン材種と吸収水素量を比較し、これまでの知見との整合性を評価する。
- ② 発生水素ガス量を測定し、この結果と①の吸収水素量から吸収反応の収率を評価する。
- ③ 別途実施のチタンの電気化学試験による水素脆化特性評価結果と比較し、水素脆化発生の可能性について検討する。
- ④ 最終的に、実際に処分環境にて起こる現象と上記模擬試験結果との整合性・差異を評価し、試験結果の意義・位置付けを理解・評価する。

(5) 試験結果

(i) 試験片外観変化

各試験材の 90 日間浸漬試験前後の外観状況を図 2.2-6~13 に示す。また、ビデオマイクロスコープを用いて表面状態を拡大観察した結果を図 2.2-14~21 に示す。いずれも金属光沢を有しており、顕著な変化は認められない。

(ii) 試験片の重量変化測定

試験前後の試験片の重量測定結果を表 2.2-2 に示す。なお、チタンの酸化皮膜の除去は困難なため、脱スケールは、ナイロンブラシでブラッシング後、純水およびアセトン中で超音波洗浄のみを行った。

各試験材とも、わずかに重量増となっていることが判る。そこで、腐食速度は、腐食されたチタンが溶液中に溶出せず、すべて試験片表面に TiO_2 皮膜を形成するものと仮定し、重量増加量より算出した。

重量増加量より算出した腐食速度は、おおよそ下記の範囲にあり、ASTM G2 材の方が ASTM G17 材よりも若干腐食速度が大きい傾向にある。また、試験溶液の影響については、0.1M NaHCO_3 水溶液よりも人工海水の方がわずかに大きい傾向にあるといえる。

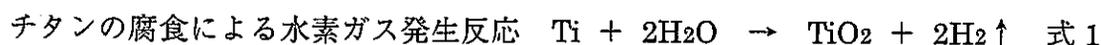
重量増より算出したチタンの平均腐食速度

・ ASTM G2 の平均腐食速度 $9 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \mu \text{m/y}$

・ ASTM G17 の平均腐食速度 $4 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \mu \text{m/y}$

(iii) 試験期間中の発生水素ガス量の評価

各溶封アンプルの水素ガス発生量測定結果および水素ガス発生量から算出した等価腐食速度を表 2.2-3 に示す。等価腐食速度は、チタンの腐食による水素ガス発生反応式を以下のように仮定して算出した。この場合、水素ガス発生率 $100 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{y}$ は、等価腐食速度 $0.024 \mu \text{m/y}$ に相当する。



チタン箔を入れたアンプルでは、いずれも微量の水素ガス発生が認められ、等価腐食速度の比較を図 2.2-5 に示した。

水素ガス発生量から算出した等価腐食速度は、チタン材質によりわずかに差異が認められ、各材質毎の等価腐食速度は以下の範囲にある。

水素ガス発生量より算出したチタンの等価腐食速度

・ ASTM G2 のガス発生等価腐食速度 $2.5 \sim 3.8 \times 10^{-4} \mu \text{m/y}$

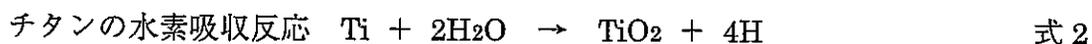
・ ASTM G17 のガス発生等価腐食速度 $1.3 \sim 1.9 \times 10^{-4} \mu \text{m/y}$

一方、同材質においては、溶液の種類（人工海水と 0.1M NaHCO_3 溶液）による水素ガス発生量の差が小さいことが判る。

(iv) 試験片の水素吸収全量

90 日試験後の試験片の水素濃度分析結果を表 2.2-4 に示す。

試験に用いたチタン材中の試験前の水素濃度は、ASTM G2 が約 4ppm、ASTM G17 が約 2ppm であり、水素吸収量等価腐食速度は、試験後の水素濃度よりこれらを差し引いた後、下記の反応を仮定して算出した。



水素吸収量から算出した等価腐食速度は、チタン材質による差異は顕著には認められず、材質毎の等価腐食速度は以下の範囲にある。

水素吸収量より算出したチタンの等価腐食速度

- ・ ASTM G2 のガス発生等価腐食速度 $2.5 \times 10^{-4} \sim 4.5 \times 10^{-2} \mu \text{ m/y}$
- ・ ASTM G17 のガス発生等価腐食速度 $3.3 \sim 4.3 \times 10^{-2} \mu \text{ m/y}$

一方、同材質においては、溶液の種類（人工海水と 0.1M NaHCO₃ 溶液）による水素吸収量の差異も小さいが、どちらかといえば人工海水の方が大きい傾向にあり、溶液の pH が水素吸収量に影響していると考えられる。

(v) 溶液の温度

溶液の温度は試験期間中 $80 \pm 1^\circ \text{C}$ の範囲にあった。

(vi) 溶液の化学組成

試験前後の溶液の pH 測定結果を表 2.2-5 に示す。試験後の溶液の pH は、人工海水系では、わずかに酸性側 (pH7.8→pH7.2~7.4) に、0.1M NaHCO₃ 水溶液ではわずかにアルカリ側 (pH8.2→pH8.5~8.6) にシフトする傾向が見られるが、顕著な変化は生じていない。

(6) 考察

(i) チタンの酸化による水素ガス発生量と吸収量

溶封アンプルを用いて90日間の浸漬試験を行い、試験片の重量変化、水素ガス発生量、および水素吸収量からそれぞれ算出した腐食速度の比較を表2.2-6に示す。

水素ガス発生量と水素吸収による等価腐食速度を比較すると、水素吸収による等価腐食速度のほうが水素ガス発生等価速度よりも100倍以上大きく、重量法と水素吸収量から算出した腐食速度はほぼ同じオーダーにある。これは腐食によって生じた水素のほとんどがチタンの吸収に寄与していることを示唆している。

次に、本年度実施した試験における水素吸収量を、平成9年度および10年度に実施したpH8の溶液中における陰極電解試験⁷⁾における水素吸収量と比較を行う。陰極電解試験における水素吸収量が放物線則に従うと仮定した場合の水素吸収速度式は以下のようなになる。

$$\text{G2} : [\text{pH}8, -0.46\text{Vvs. SHE}] \rightarrow Y = 0.17X^{0.5} + 4.24$$

$$[\text{pH}8, -0.51\text{V vs. SHE}] \rightarrow Y = 0.63X^{0.5} + 0.68$$

$$\text{G17} : [\text{pH}8, -0.46\text{V vs. SHE}] \rightarrow Y = 0.06X^{0.5} + 7.11$$

$$[\text{pH}8, -0.51\text{V vs. SHE}] \rightarrow Y = 0.48X^{0.5} + 0.55$$

Y : 水素吸収量 (ppm) X : 試験時間 (hr)

上記の式より、アンプルを用いた浸漬試験期間90日 (2160hr) に相当する水素吸収量を計算し、浸漬試験による水素吸収量を比較すると下の通りとなる。

$$\text{G2} : [\text{pH}8, -0.46\text{V vs. SHE 陰極電解試験}] \rightarrow \text{約}12\text{ppm}$$

$$[\text{pH}8, -0.51\text{V vs. SHE 陰極電解試験}] \rightarrow \text{約}30\text{ppm}$$

$$[\text{アンプルを用いた浸漬試験}] \rightarrow 13\sim 21\text{ppm}$$

$$\text{G17} : [\text{pH}8, -0.46\text{V vs. SHE 陰極電解試験}] \rightarrow \text{約}10\text{ppm}$$

$$[\text{pH}8, -0.51\text{V vs. SHE 陰極電解試験}] \rightarrow \text{約}23\text{ppm}$$

$$[\text{アンプルを用いた浸漬試験}] \rightarrow 16\sim 20\text{ppm}$$

本年度実施した浸漬試験における水素吸収量はASTM G2, ASTM G17ともに印加電位: -0.51V vs. SHE (水素の平衡電位に相当) と -0.46V vs. SHE 試験の間の値となっている。すなわち、アンプル中のチタンの自然電位は水素発生平衡電位に近い領域にあったものと考えられる。

(ii) 処分期間におけるチタンの水素吸収と拡散挙動

上述のとおり、処分環境におけるチタン材の腐食に伴い発生する水素の挙動としては、発生水素ガスとしての影響よりもチタン材への吸収による脆化への影響の寄与が大きく、腐食速度に換算して二桁大きいと考えられる結果であった。

核燃料サイクル開発機構⁸⁾では、処分期間: 1000年間のチタン中の水素濃度分布を、Mattsonら⁹⁾によるTi-Pdの酸化皮膜の成長速度から得られた腐食速度: $28.0\text{Å}/\text{年}$ とPhillipsら⁸⁾による拡散定数を用い1次元の拡散で評価している。本試験ではチタン材中の水素吸収全量から求めた腐食速度として、最大 $10^2\mu\text{m}/\text{年}$ オーダーの値が得られたことから、本試験結果を基にした処分期間中の水素の分布を1次元の拡散として検討した。なお、処分環境中でのチタンオーバーパックにおけるチタン材中の水素の拡散挙動を計算するにあたって、以下の仮定をおいた。

- ① 処分場閉鎖直後からオーバーパック周辺が低Eh環境となる。
- ② チタン材最表面の酸化皮膜はないものとする。
- ③ チタンの酸化水の分解反応は式2に従い、水素の発生速度は全期間に渡って一定（保守的に $0.1\mu\text{m}/\text{年}$ ）とする。
- ④ 発生する水素の全量がチタン材に吸収される。
- ⑤ チタン材の厚さは、核燃料サイクル開発機構⁹⁾でのチタン複合オーバーパック試作にあたって選定された 12mm とする。

(a) チタン腐食量および水素発生量

80℃においては、設定したチタンの腐食速度： $0.1\mu\text{m}/\text{年}$ から、単位時間・単位面積当たりのチタン腐食量は $3.01\times 10^{-10} [\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}]$ となる。チタンの腐食による水素発生量は式2から、 $3.01\times 10^{-10} [\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}]\times 4\times 1.01\times 10^{-3} [\text{kg}/\text{mol}] = 1.21\times 10^{-12} [\text{kg}/\text{s}]$ となる。

(b) チタン中の水素拡散係数

Phillips ら⁹⁾は、温度 25～100℃におけるチタン中の水素の拡散係数として式3を報告している。

$$D = 6.0\times 10^{-6} \exp\{(-14400\pm 800)/RT\} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad \text{式3}$$

ここで、Rは気体定数(1.986 cal/mol・K)、Tは絶対温度である。式3による計算例として、Lee ら¹⁰⁾は 25℃における拡散係数は平均で $D=3.2\times 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$ を報告している。また、80℃では平均で $7.2\times 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ と計算される。

(c) チタン中の水素濃度分布試算

(a)、(b)項の水素発生量および拡散係数(80℃)を用いて、表面水素流束が一定としてチタン中の水素濃度の計算を行った。チタン板厚を 12mm とし、1,000年までのチタン中の水素濃度の分布を図2.2-22に示す。1,000年後のチタン表面での水素濃度は、およそ630 ppm、拡散距離は約 12mm 以上、つまり板厚全域に拡散すると計算される。2.1項の結果では顕著に確認できなかったが、水素脆化割れ発生の臨界濃度を従来の知見のとおり500ppmとすると、1000年後に最表面から約 4mm までが臨界濃度の範囲と考えられる。

また式3によれば、チタン中の水素の拡散係数は、 $2.3 \times 10^{-15} \sim 2.26 \times 10^{-14}$ m²/s の範囲となるため、拡散係数が最小および最大の場合について、1,000年後のチタン中の水素濃度を推算した結果を図2.2-23に示す。

拡散係数が最小の場合、チタン表面での水素濃度は約1100 ppmで臨界濃度の範囲は表面から約7mm（拡散距離は約12mm以上）であるが、拡散係数が最大の場合は表面が約370 ppmで、最表面は臨界濃度に達しないと計算される。

この拡散計算にはチタンの腐食速度や、水素拡散バリアとしてのチタン酸化皮膜の効果、発生水素の吸収挙動を保守的に評価したが、この結果においても、1000年後にチタン材全体に臨界濃度以上の水素分布が達成される可能性は低いと考えられる。

一方2.1項の結果では水素化物層が表面から約25 μm（表面水素濃度：24000ppm）の状態では、1mm厚試験片の引張特性値に顕著な脆化の傾向は認められなかったが、衝撃特性値は低下する傾向が得られた。この結果から表面に1wt%程度の表面濃集層（水素化物層）が存在した場合、静的応力の場合は材料強度に及ぼす影響は小さいが、衝撃応力の場合は材料強度に影響を及ぼす。

したがって、1,000年後のチタンオーバーパックの水素脆化傾向は、変形速度、つまりひずみ速度によって異なる可能性があるかと推定される。

水素拡散速度はチタン材の材料種、組織、不純物等、および実際のオーバーパック製作工程での溶接や応力、オーバーパック形状（部位）によって異なることが一般的に知られている。また、今回の試算には腐食速度が処分期間にわたって一定としたが、一般には経時的に低下する。さらに腐食速度がオーバーパックの各部位で均一としたが、実際には定置状態に応じて各部位で異なると予想される。

このように、チタンオーバーパックの水素脆化挙動を精度よく予測するために、現実の系を考慮した水素拡散速度、腐食速度を見積もることが今後の検討課題と考えられる。

(7) まとめ

溶封アンブルを用いて90日間の浸漬試験の結果、水素ガス発生および水素吸収等価腐食速度は以下のように見積もられた。

・水素ガス発生量より算出したチタンの等価腐食速度

ASTM G2 : $3 \times 10^{-4} \mu\text{m/年}$ 、ASTM G17 : $1.6 \times 10^{-4} \mu\text{m/年}$

・水素吸収量より算出したチタンの等価腐食速度

ASTM G2 : $4 \times 10^{-2} \mu\text{m/年}$ 、ASTM G17 : $4 \times 10^{-2} \mu\text{m/年}$

(8) 2.1 項および 2.2 項のまとめ

水素濃度 1000ppm までは、静的な応力に対してマイクロ表面割れは見られるもののマクロ的には脆性破壊が生じないことがわかった。

一方、この水素吸収等価腐食速度と文献報告³⁾による水素拡散定数を用いて、処分期間でのチタン材中の水素の濃度分布を調べた結果、処分期間：1,000 年後のチタン表面での水素濃度は最大で約 1100ppm 程度、水素濃度が 1000ppm を超える範囲は表面から 1mm 程度となる可能性が示唆された。

今後は現実の系を考慮した水素拡散速度、腐食速度を見積もるとともに、1000ppm 以上の水素濃度における静的な機械的特性の脆化傾向を調べる必要がある。

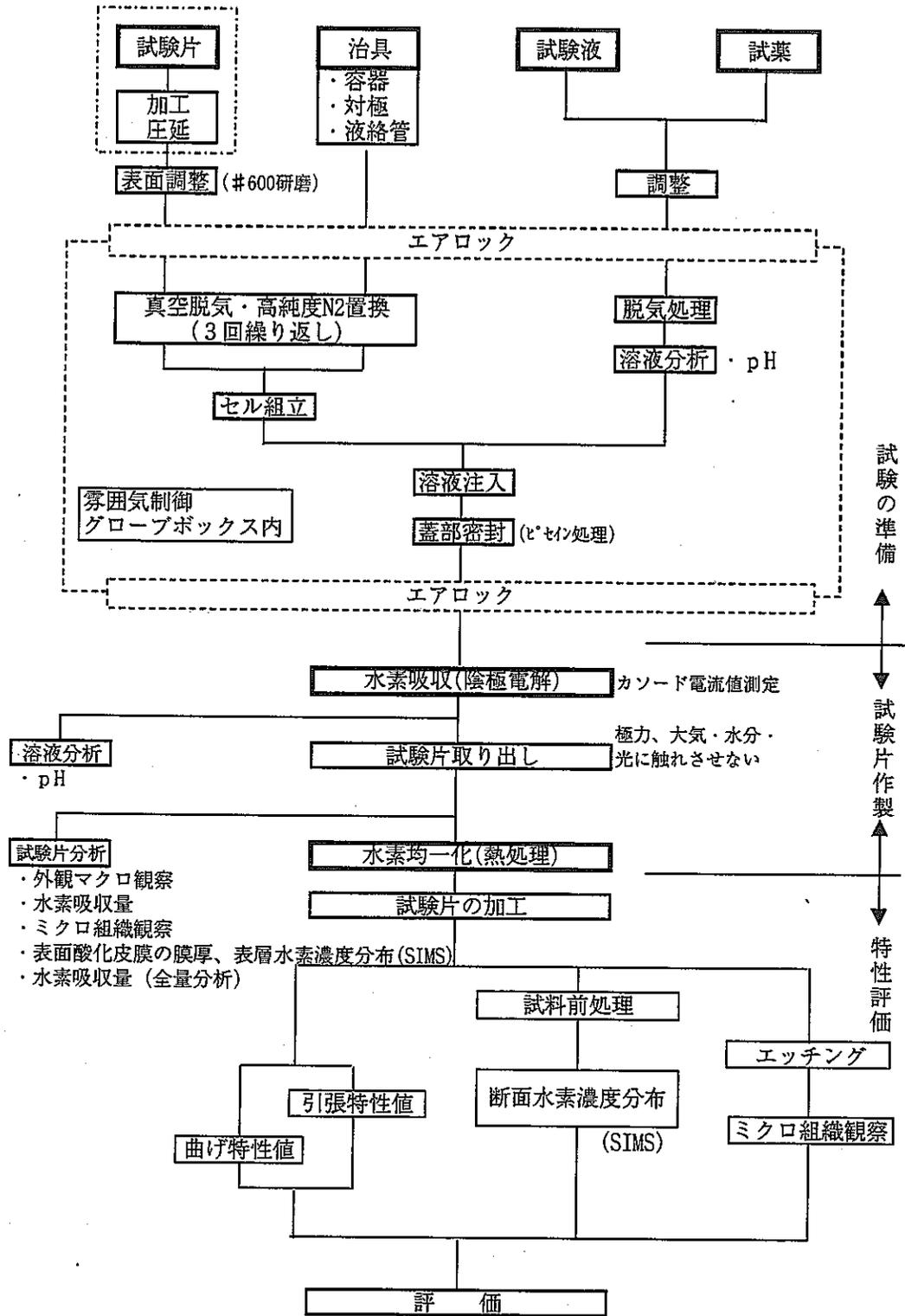


図2.1-1 水素吸収・均一化試験の試験フロー

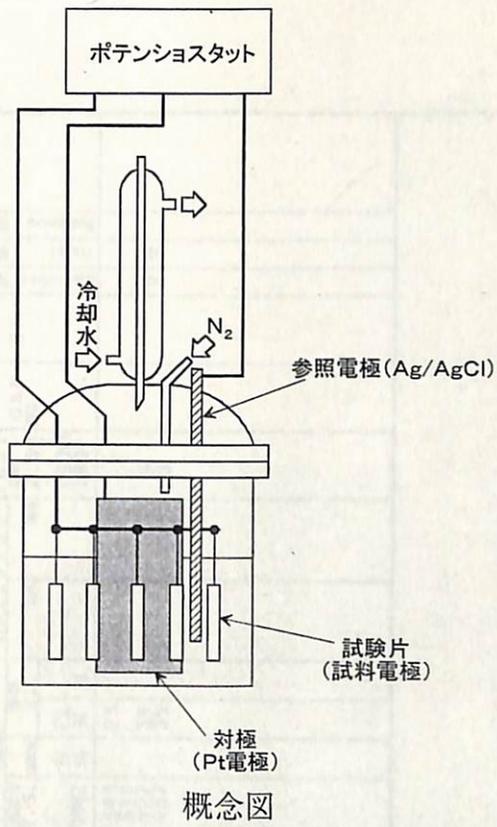


図2.1-2 水素吸収（陰極電解）試験装置の概念図および試験状況

表2.1-1 供試材(ASTM G2)のミルシート

発行者: SHINSHO CORPORATION (OSAKA)

チタン製品検査証明書

製作番号: 00-39Y02-0 01

TITANIUM INSPECTION CERTIFICATE

商 品 名: TITANIUM SHEET

需 要 家 名: ODA KOKI CO., LTD.

規 格 名: JIS H 4600-1993 TP340C

需 要 家 注 文 番 号:

仕 上: ANNEALED AND PICKLED

注 文 仕 様 番 号:



神戸製鋼所

加古川製鉄所 加古川市金沢町1番地
KOBEL STEEL, LTD.
KAKOGAWA WORKS
1, Kanasawa-cho, Kakogawa-city, Japan

証明書番号: KT01 01182 頁: 1
CERTIFICATE No PAGE

発行年月日: 2001-06-06 05
DATE OF ISSUE

ITEM NO	寸 法 SIZE 単位UNIT INCH: ", FBET: ", mm: SPACE	員 数 QUAN- TITY	質 量 MASS ACTUAL KG	管 理 番 号 CONTROL No 現品番号 Product No (コイル番号) (COIL No)	番 号 ITEM NO	※	※	引 張 試 験 TENSILE TEST (GL:A)				硬 さ HARDNESS		曲 げ BEND TEST R=2.00T (CS)※5 180°	結 晶 粒 度 GSN ※6	1977 ER	寸 外 観 Dimensioal Visual	粗 度 Roughness		
								引 力 Y. S.		引 張 強 さ T. S.		伸 び E.L.							※4	※4
								0.2%	%	N/MM2	YR %	E1 %	%							
1	1.0X1219X4050	106	2.346	AT5517011-013 (T3705701)	1	T	B	MIN. MAX:	215	340	23		GG				GG			
									308	510	39									
									325	427	39									
										457										

ITEM NO	化 学 成 分 率 CHEMICAL COMPOSITION												備 考 Remarks			
	H ※7 X1000	O X100	N X100	Fe X100	C X1000	X100	Other		TI							
													Each	Total		
1	MIN. MAX:	13	20	5	25											RE:
		11	9	1	8											

上記の注文品は御指定の規格または仕様に従って製造され、その要求事項を満足していることを証明します。
WE HEREBY CERTIFY THAT THE MATERIAL DESCRIBED HEREIN HAS BEEN
MADE TO THE APPLICABLE SPECIFICATION AND TESTED IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF THE RULES WITH SATISFACTORY RESULTS.

品質保証
MANAGER OF QUALITY SYSTEM SECTION

NOTES: YR:Yield/Tensile Ratio, ER:Erichsen, G:合格Good.
※1:標点距離 Gauge Length...A:50.0mm, B:50.8mm, C:5.85/30mm, D:11.3/50mm.
※2: T:頂部Top, M:中央部Middle, B:底部Bottom. ※3 L:圧延方向Longitudinal, T:直角方向Transverse.
※4:測定位置 Measuring Point D:断面Center of cross section, S:表層Surface of cross section, B:裏面Surface.
※5:表裏区分 Surface or Backface S:表Surface, B:裏Backface, B:表裏Both surface and backface.
※6:GSN Grain Size Number A:ASTM, H:比較法Comparison, J:実測Actual, N:NFA ※7:製法分析Product Analysis.

表 2.1-2 1000-2000ppm 試験片作製条件と水素含有量分析結果および試験後溶液の pH

試験片厚さ(mm)	試験時間(時間)	水素含有量(ppm)	試験後溶液の pH
1.0	30.6	1180	2.04
	169.6	2830	2.07
0.1	3.0	1130	2.01

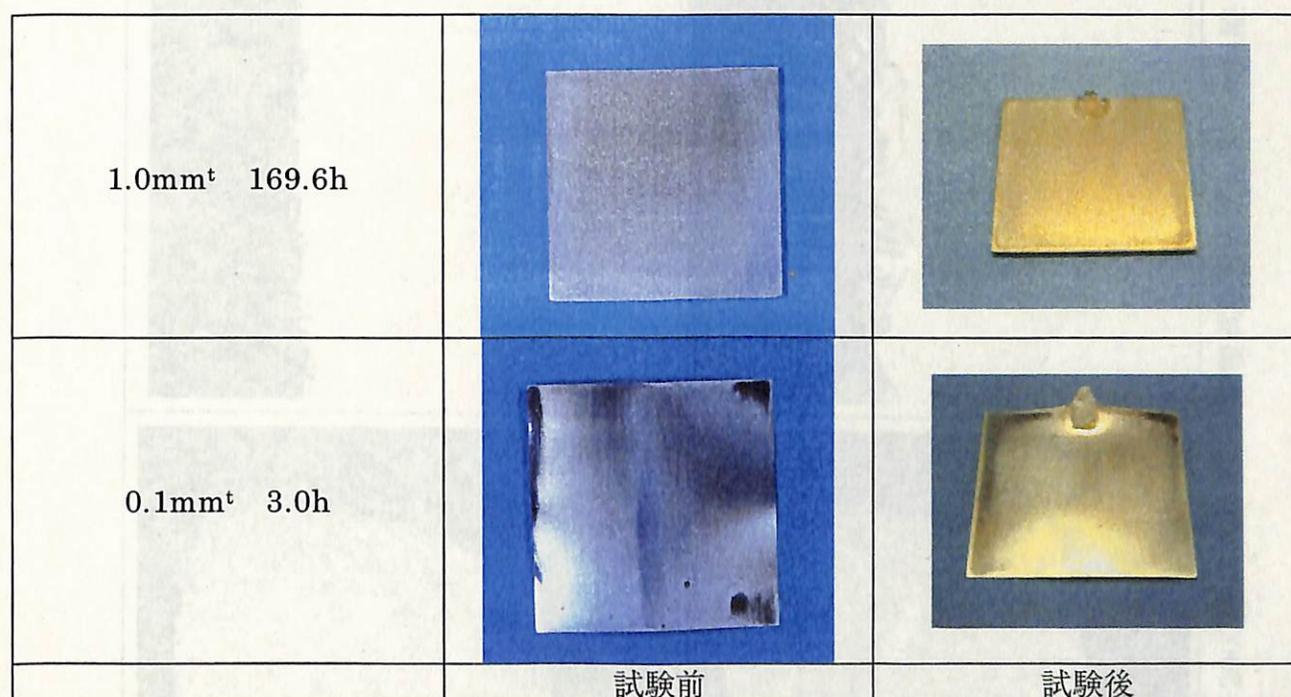


図2.1-3 試験前後の外観観察例

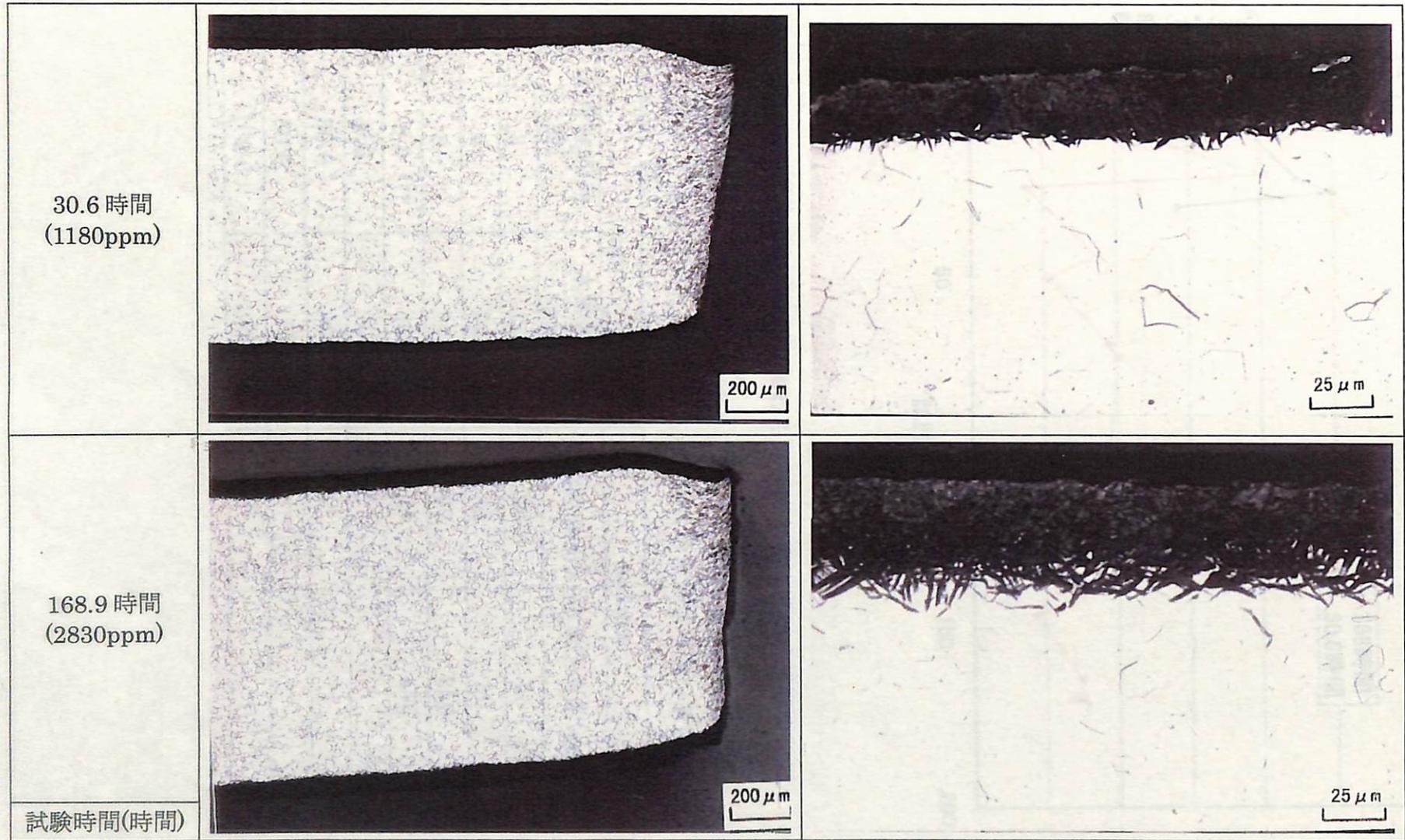


図 2.1-4 1.0mm^t : 1000-2000ppm 水素吸収試験後試験片の断面マイクロ組織

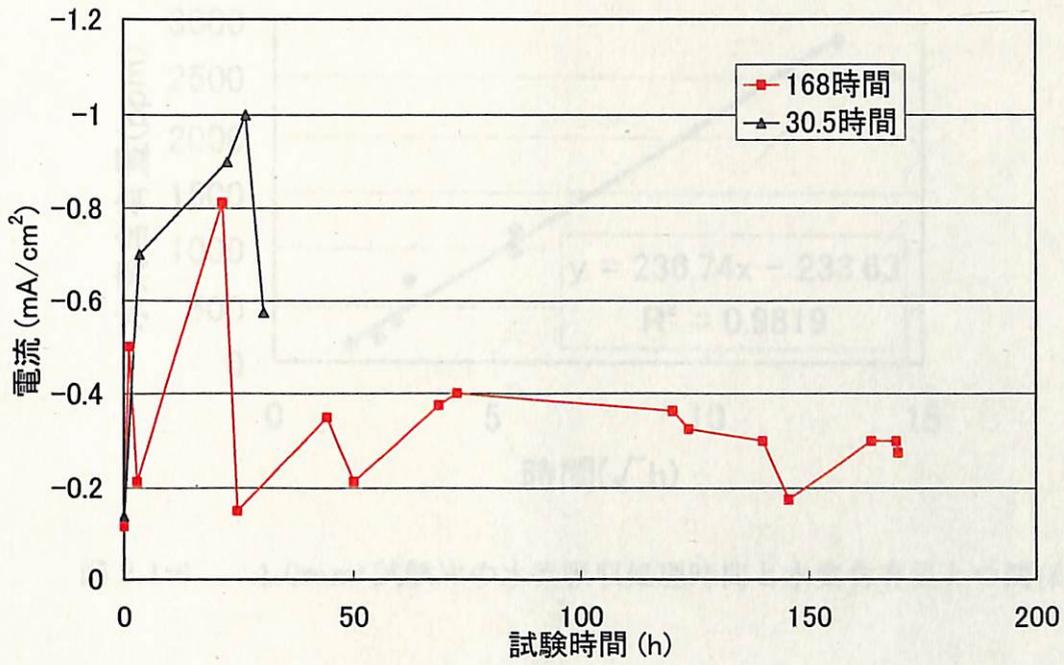


図2.1-5 水素吸収試験におけるカソード電流密度の経時変化例

表 2.1-3 各水素吸収処理時間した試験片の水素含有量分析結果

1.0mm ^t		0.1mm ^t	
処理時間(時間)	水素含有量(ppm)	処理時間(分)	水素含有量(ppm)
3	140	20	45
6	220	40	90
8	370	60	250
8.3	460	70	450
9.6	730	—	—
30.6	990	—	—
30.6	1180	—	—
169.6	2830	—	—

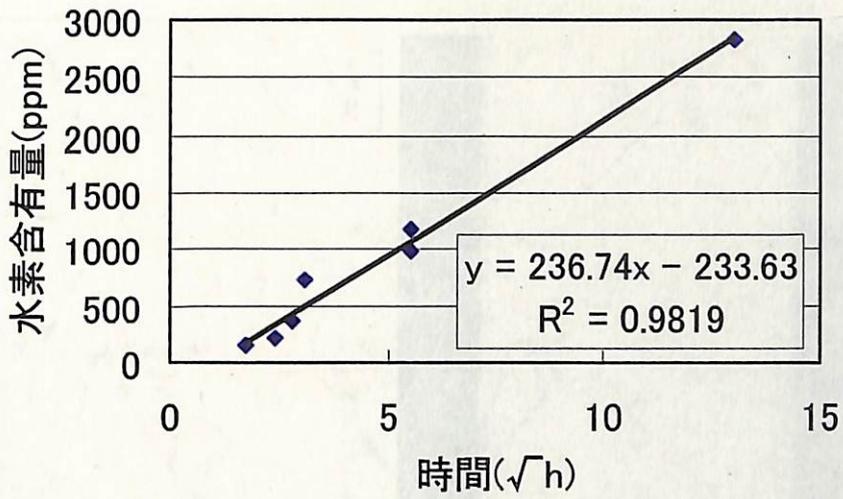


図 2.1-6 1.0mm^t 試験片の水素吸収処理時間と水素含有量との関係

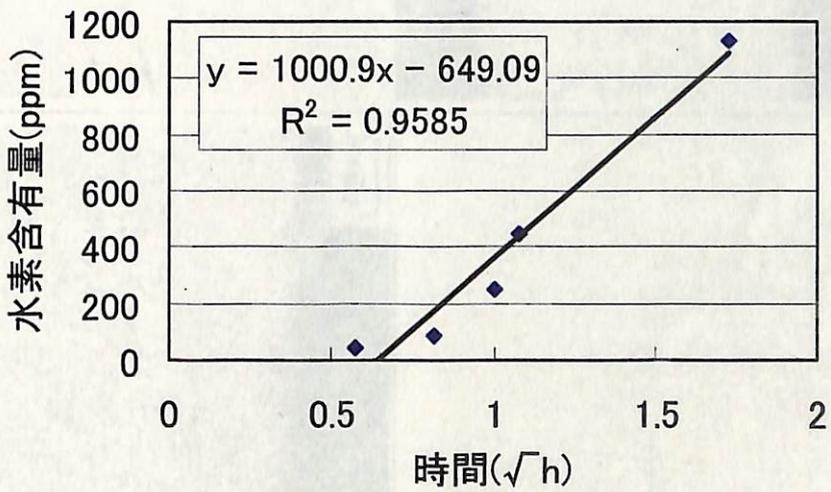


図 2.1-7 0.1mm^t 試験片の水素吸収処理時間と水素含有量との関係

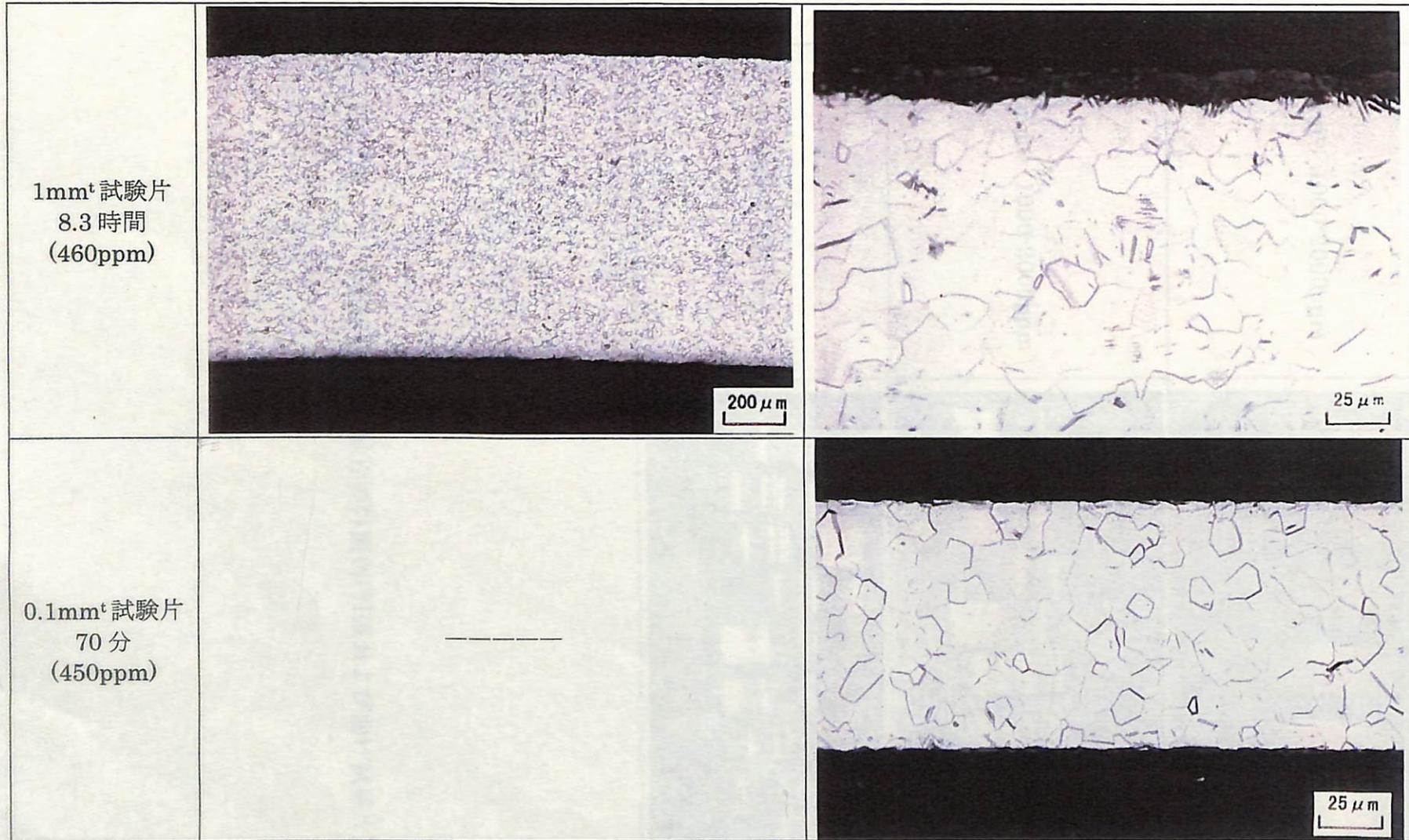


図 2.1-8 500ppm 水素吸収試験後試験片の断面マイクロ組織

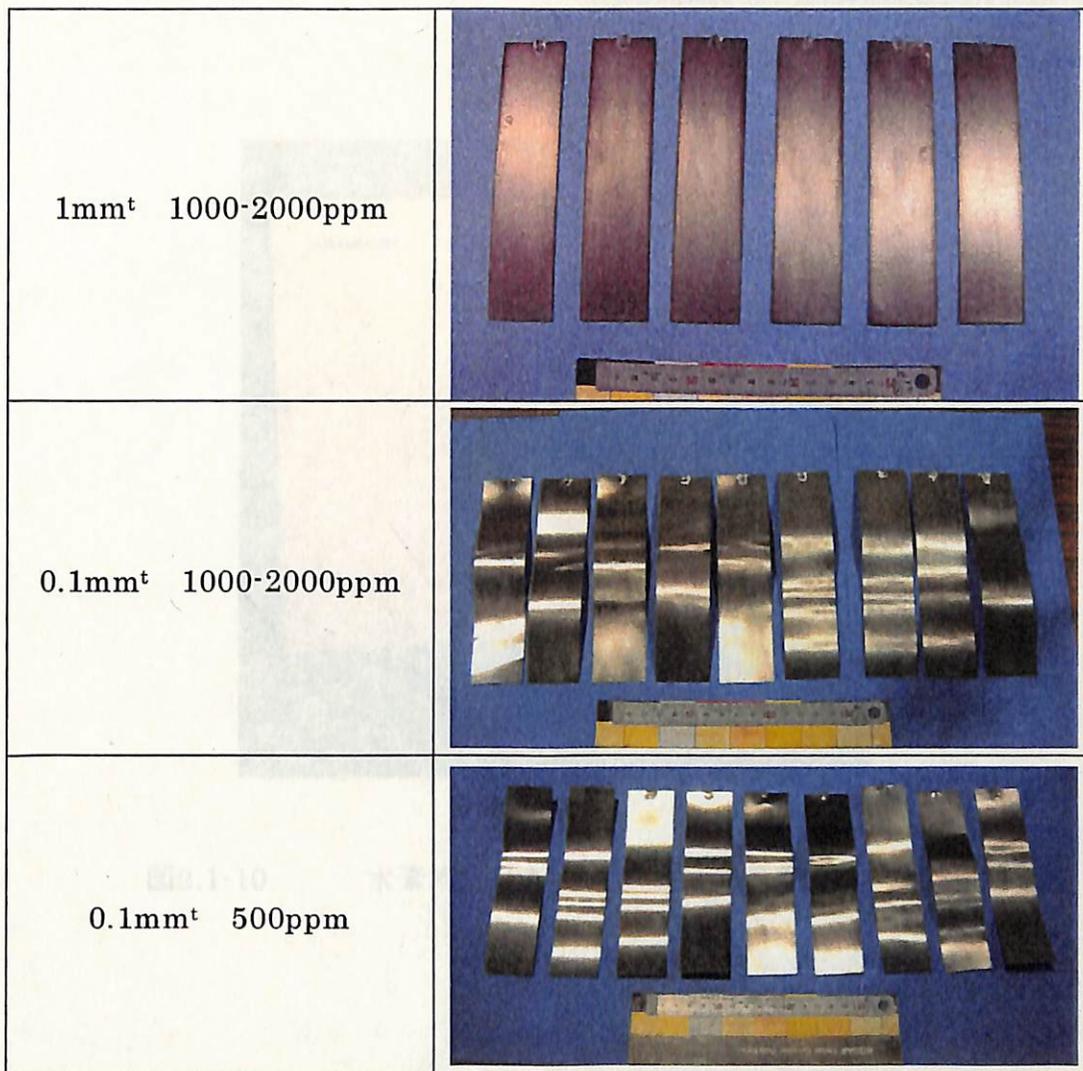


図2.1-9 水素吸収処理試験片の外観例(引張および曲げ試験片)

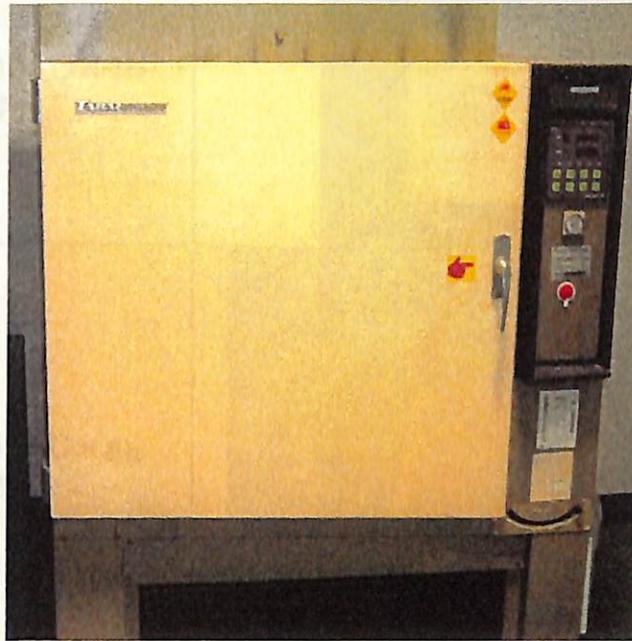


図2.1-10 水素均一化熱処理試験装置外観：オープン

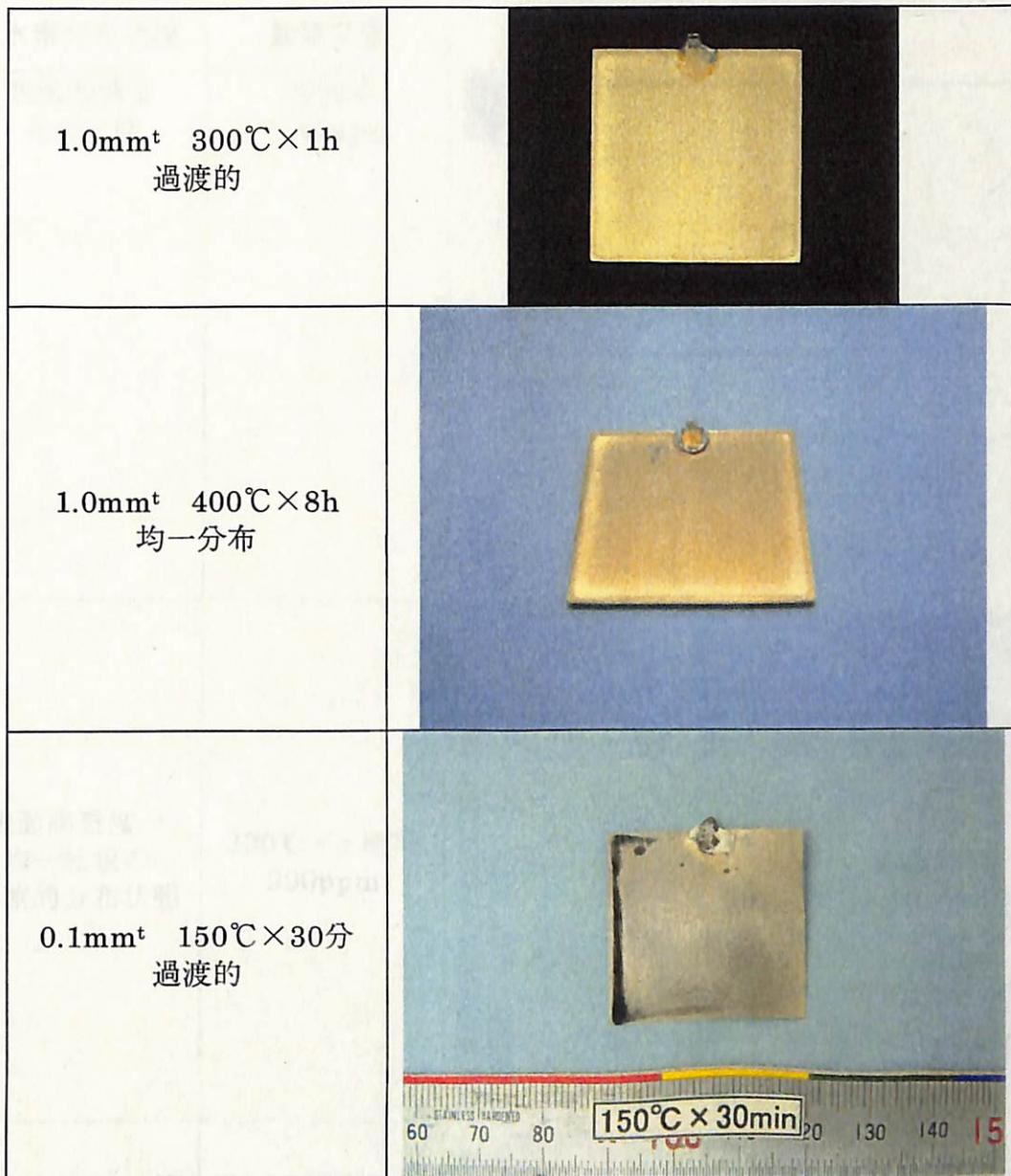


図2.1-11 水素均一化処理後の試験片の外観例

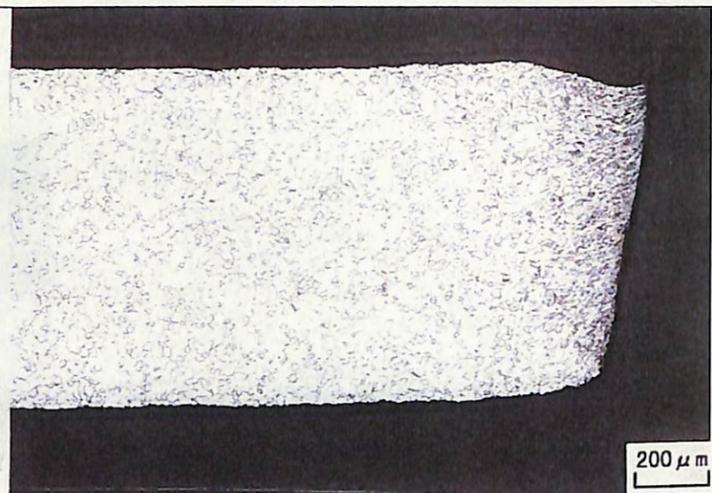
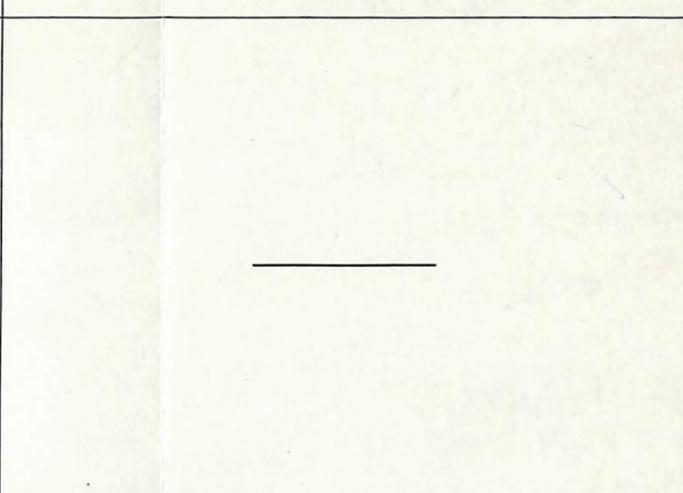
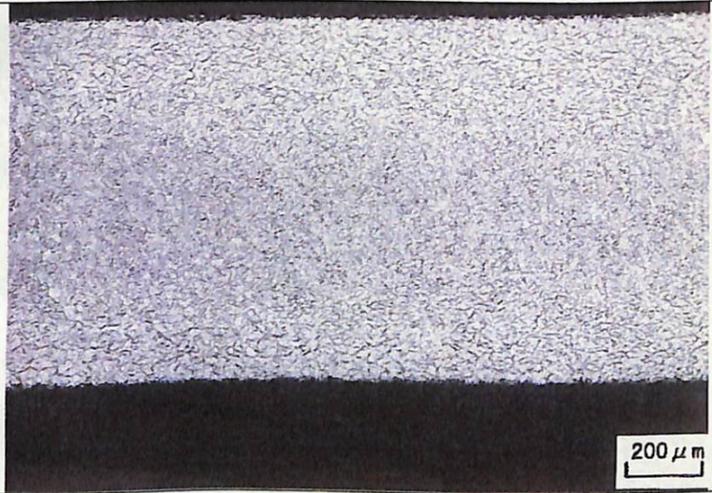
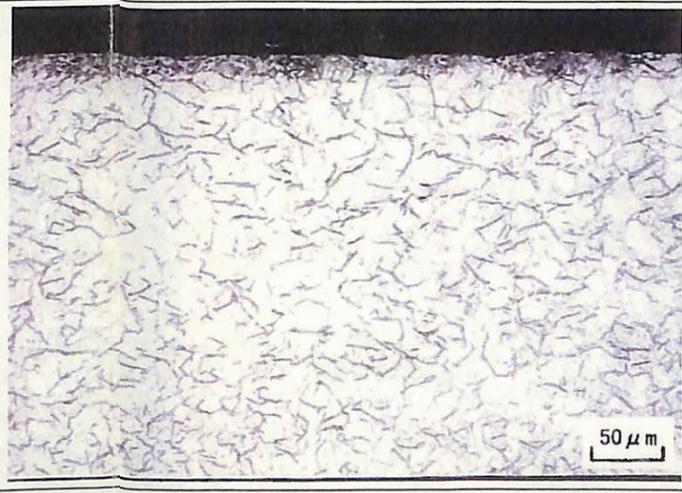
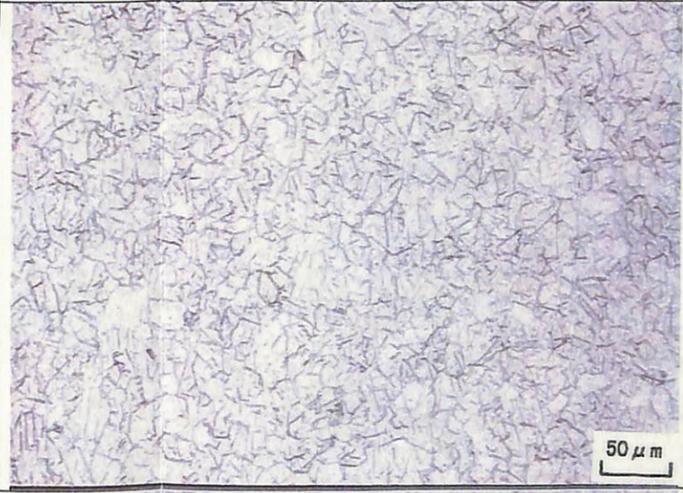
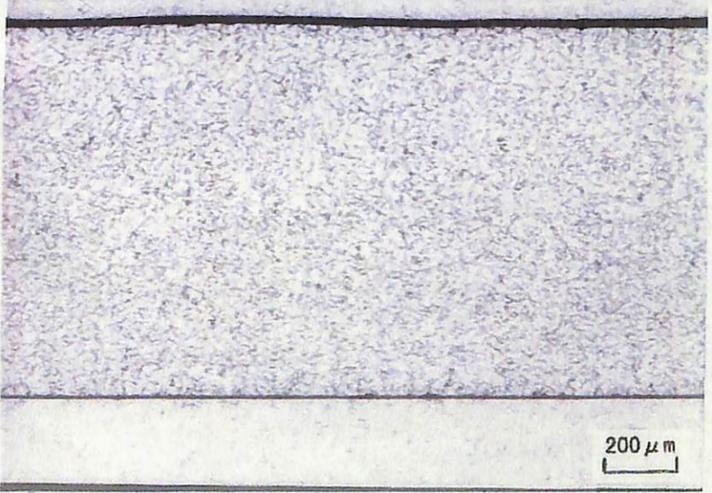
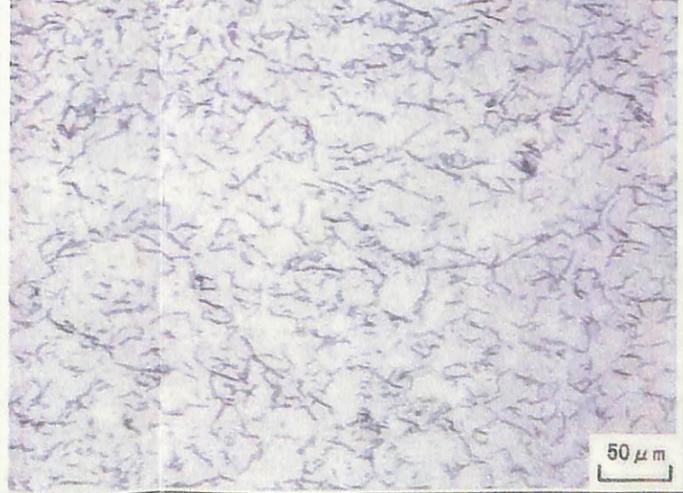
水素分布状況	観察位置	全景	表面部	中央部
表面高濃度 分布状態	未処理 1180ppm			
表面高濃度→ 均一拡散の 過渡的分布状態	300°C×1時間 990ppm			
均一拡散分布 状態	400°C×8時間 990ppm			
	温度×処理時間 水素含有量			

図 2.1-12 1mm^t : 1000ppm 水素拡散処理試験片の断面マイクロ組織例—水素化物の分布状況—

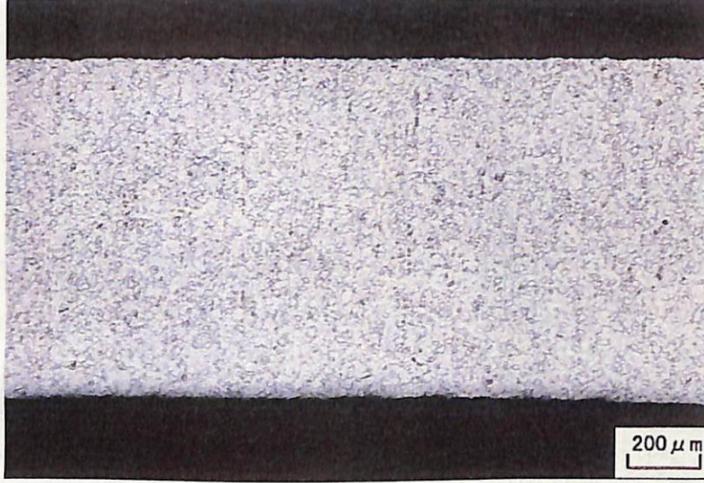
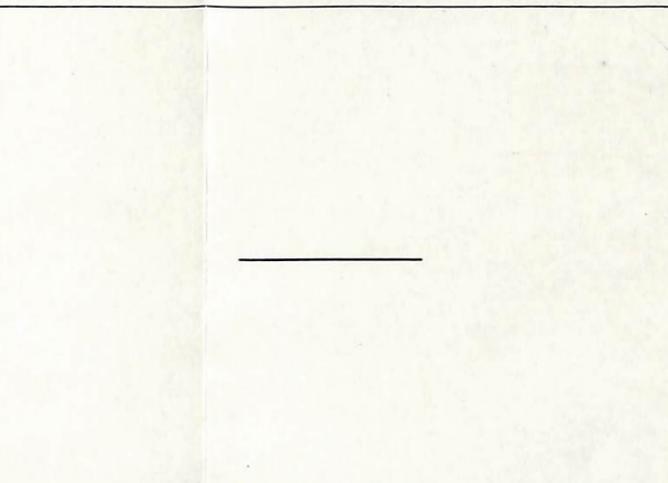
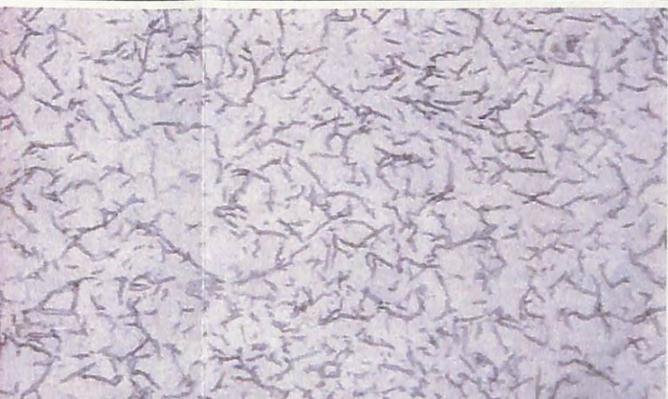
水素分布状況	観察位置	全景	表面部	中央部
表面高濃度分布状態	未処理 460ppm			
均一拡散分布状態	400°C × 8 時間 460ppm			
	温度 × 処理時間 水素含有量			

図2.1-13 1mm^t : 500ppm水素拡散処理試験片の断面マイクロ組織例—水素化物の分布状況—

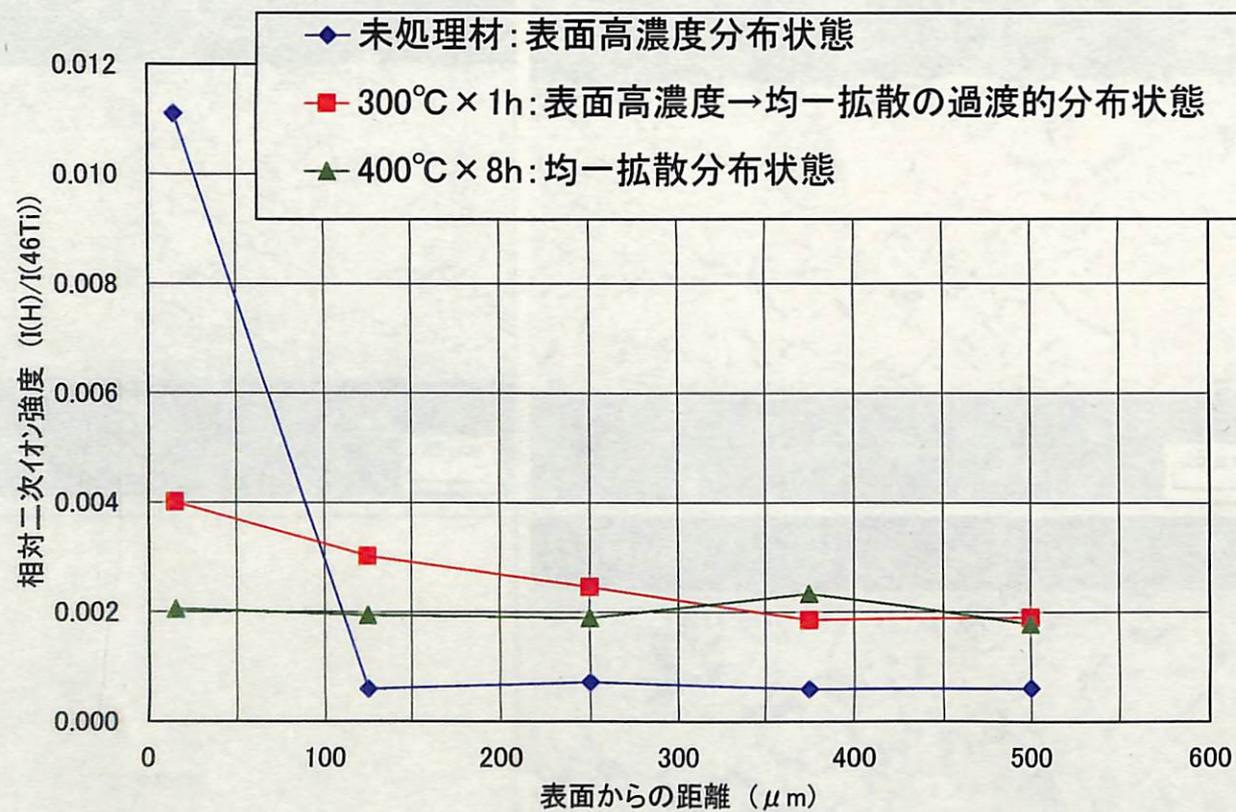


図 2.1-14 断面 SIMS 分析による水素濃度分布(相対二次イオン強度分布)

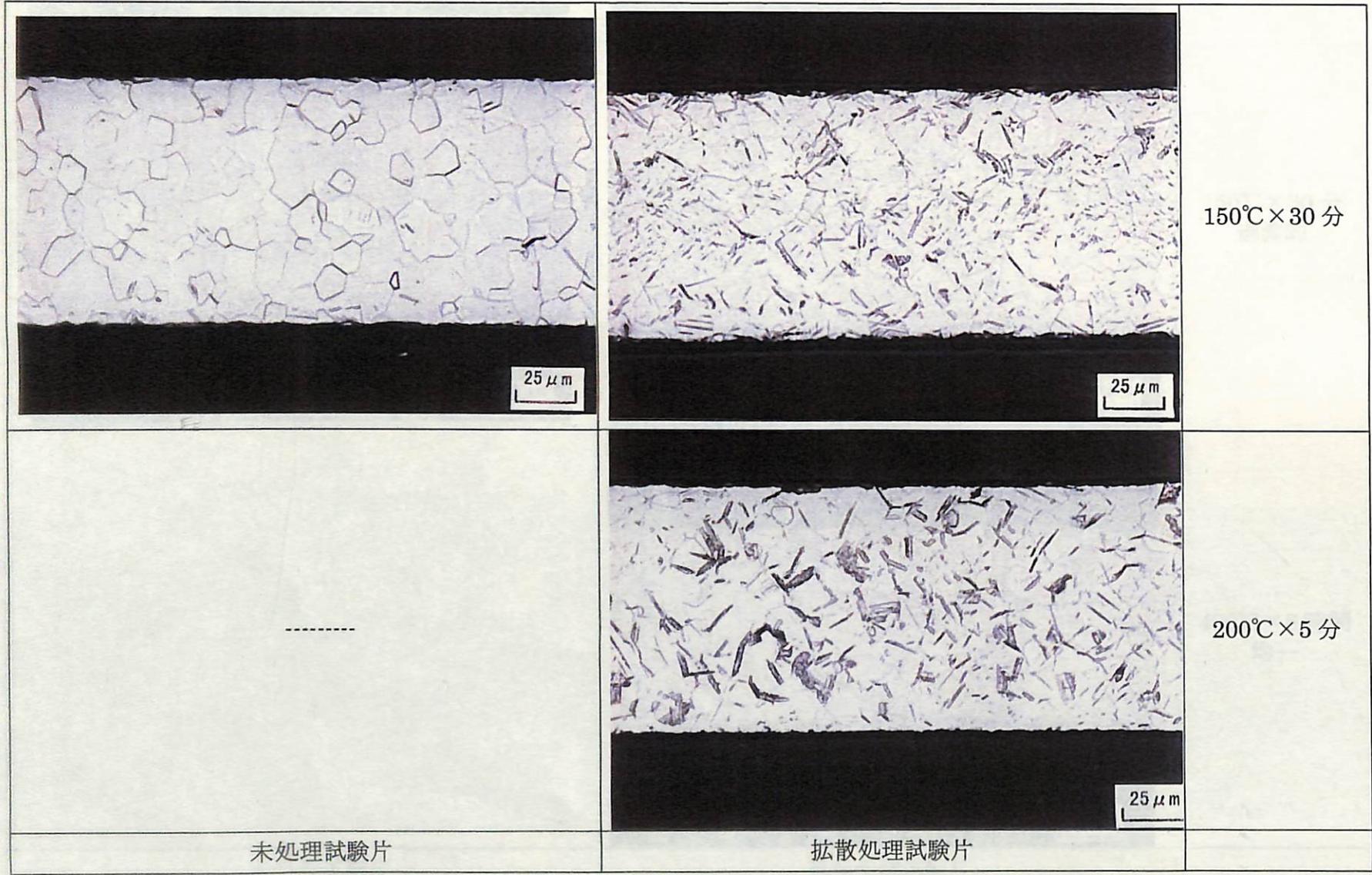


図 2.1-15 0.1mm^t : 500ppm 水素拡散処理試験片の断面マイクロ組織

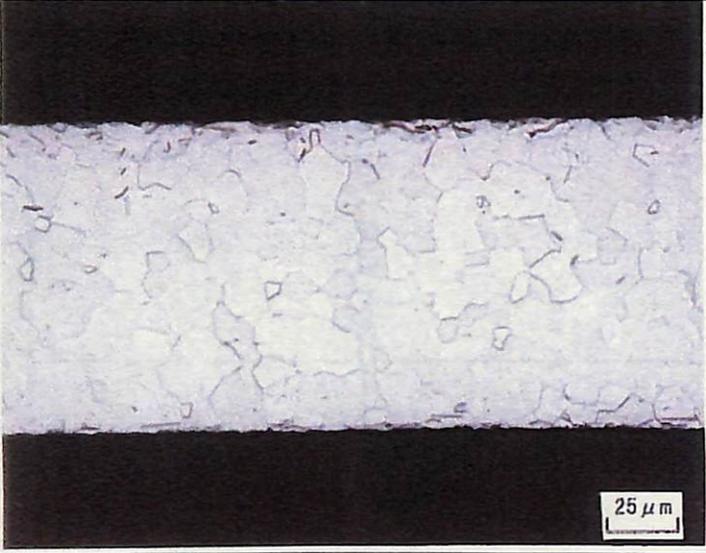
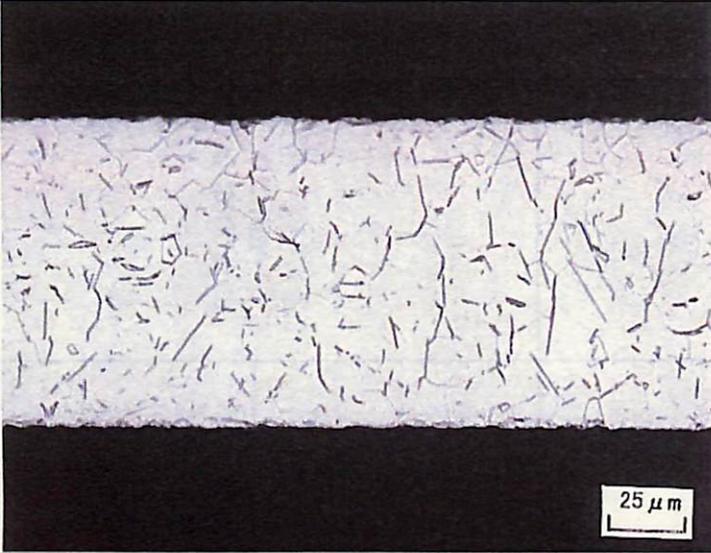
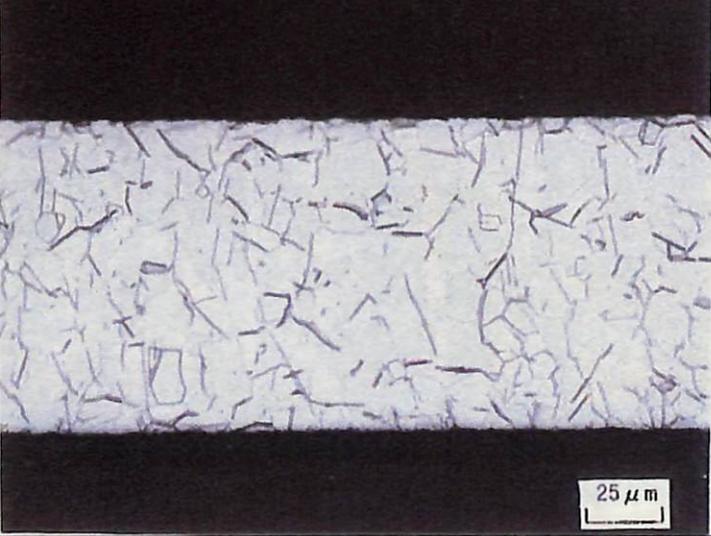
 <p>25 μm</p>	 <p>25 μm</p>	<p>150°C × 30 分 過渡的</p>
<p>未処理試験片</p>	 <p>25 μm</p>	<p>400°C × 8 時間 均一</p>

図 2.1-16 0.1mm^t : 1000ppm 水素拡散処理試験片の断面マイクロ組織

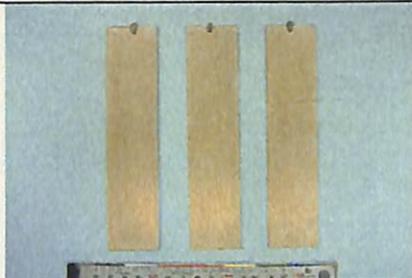
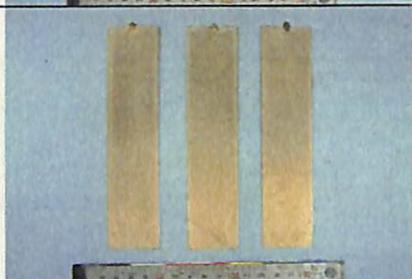
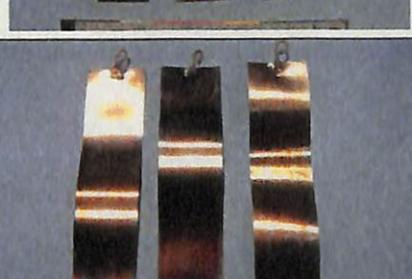
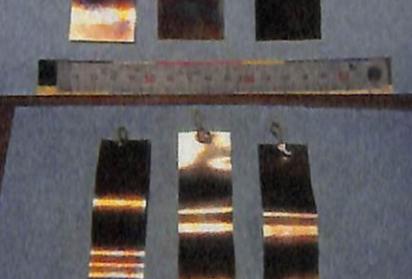
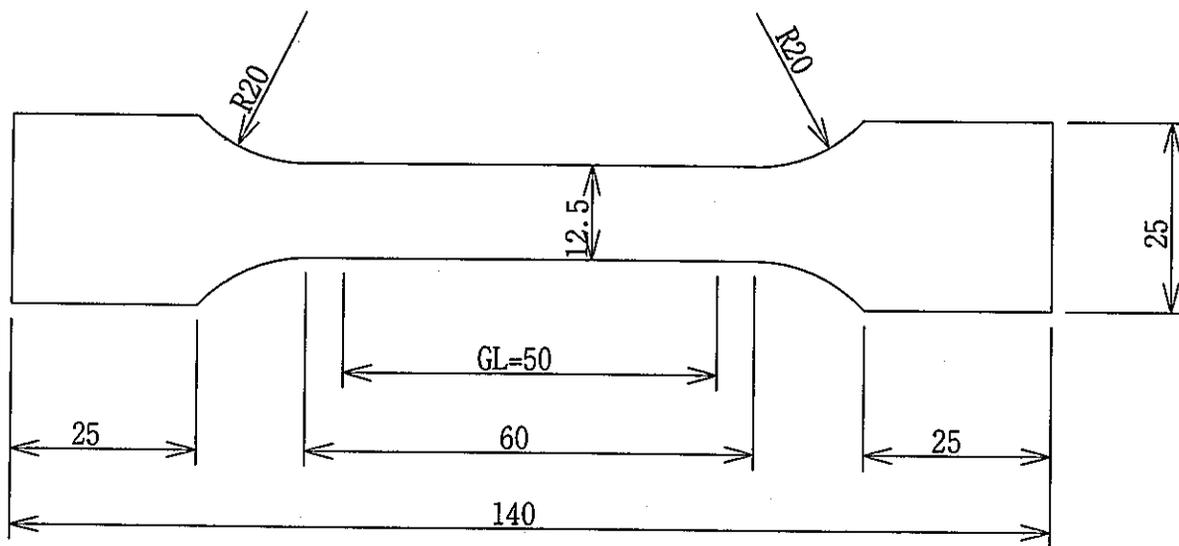
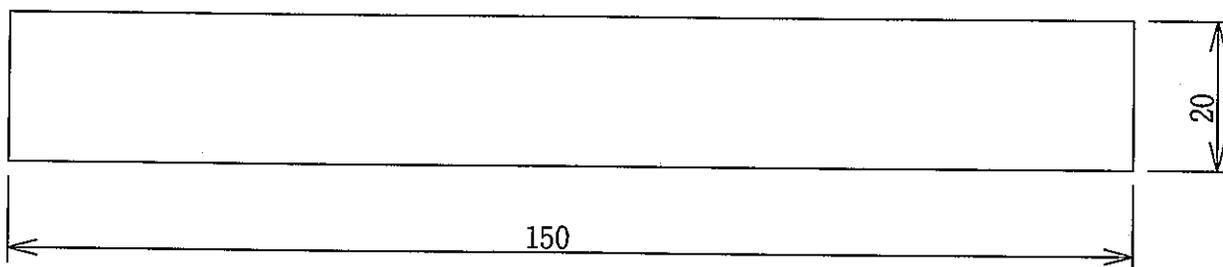
<p>1mm^t 1000-2000ppm</p>	<p>過渡的</p>	
	<p>均一</p>	
<p>0.1mm^t 1000-2000ppm</p>	<p>過渡的</p>	
	<p>均一</p>	
<p>0.1mm^t 500ppm</p>	<p>過渡的</p>	
	<p>均一</p>	

図 2.1-17 水素均一化処理試験後の引張および曲げ試験片の外観例



$t=0.1$ (単位: mm)

図 2.1-18 引張試験片 (JIS Z 2201 13B 号)



$t=1.0$ (単位: mm)

図 2.1-19 曲げ試験片 (JIS Z 2204 3号)

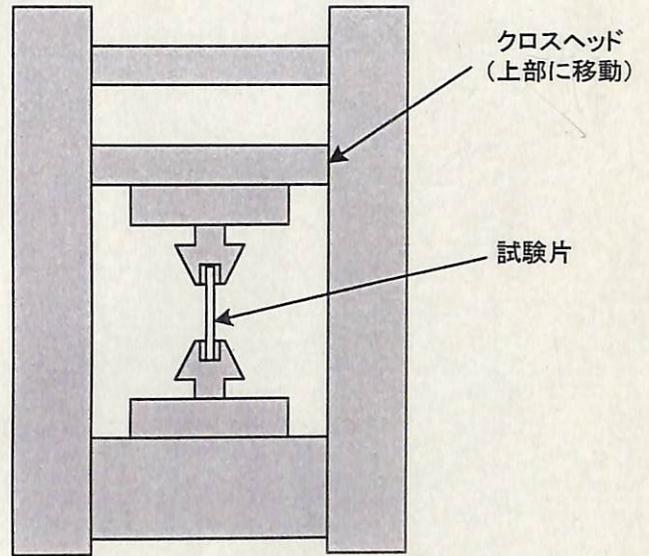


図 2.1-20 引張試験装置の外観および概念図

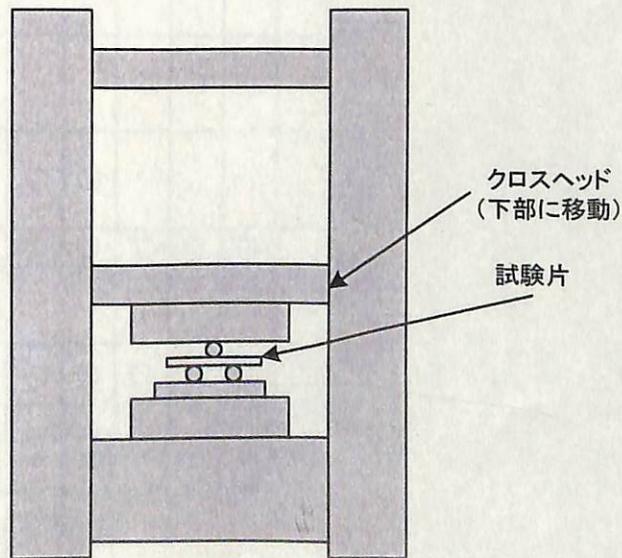


図 2.1-21 曲げ試験装置の概念図

表 2.1-4 各水素吸収、拡散試験での機械特性評価 試験条件 一覧

Run No.	目的	試験片			水素吸収処理*)			水素均一化処理**)			試験項目		分析			
		厚み (mm)	形状		処 理	水素吸収量/ppm			処 理	分布状態			引張 特性	曲げ 特性	マクロ 観察	破面 観察
			引張	曲げ		~2000	500	~10		均一拡散	拡散過渡	表面拡散				
P1-1-1	水素吸収量と引張試験強度	0.1	○		○	○					○	○		○	○	
P1-1-2		0.1	○		○	○					○	○				
P1-1-3		0.1	○		○	○					○	○				
P1-2-1		0.1	○		○		○				○	○		○	○	
P1-2-2		0.1	○		○		○				○	○				
P1-2-3		0.1	○		○		○				○	○				
P1-3-1		0.1	○					○			○	○		○	○	
P1-3-2		0.1	○					○			○	○				
P1-3-3		0.1	○					○			○	○				
P1-4-1	水素吸収量と曲げ強度	1.0		○	○	○					○		○	○	○	
P1-4-2		1.0		○	○	○					○		○			
P1-4-3		1.0		○	○	○					○		○			
P1-5-1		1.0		○				○			○		○	○	○	
P1-5-2		1.0		○				○			○		○			
P1-5-3		1.0		○				○			○		○			
P2-1-1	水素拡散と引張試験強度	0.1	○		○	○			○	○		○		○	○	
P2-1-2		0.1	○		○	○			○	○		○				
P2-1-3		0.1	○		○	○			○	○		○				
P2-2-1		0.1	○		○	○			○		○		○	○	○	
P2-2-2		0.1	○		○	○			○		○		○			
P2-2-3		0.1	○		○	○			○		○		○			
P2-3-1		0.1	○		○		○		○	○		○		○	○	
P2-3-2		0.1	○		○		○		○	○		○				
P2-3-3		0.1	○		○		○		○	○		○				
P2-4-1		0.1	○		○		○		○		○		○	○	○	
P2-4-2		0.1	○		○		○		○		○		○			
P2-4-3		0.1	○		○		○		○		○		○			
P2-5-1	水素拡散と曲げ強度	1.0		○	○	○			○	○			○	○	○	
P2-5-2		1.0		○	○	○			○	○			○			
P2-5-3		1.0		○	○	○			○	○			○			
P2-6-1		1.0		○	○	○			○		○		○	○	○	
P2-6-2		1.0		○	○	○			○		○		○			
P2-6-3		1.0		○	○	○			○		○		○			

*) 2.1.2項の水素吸収条件検討結果を反映させる。

**) 2.1.2項の水素拡散条件検討結果を反映させる

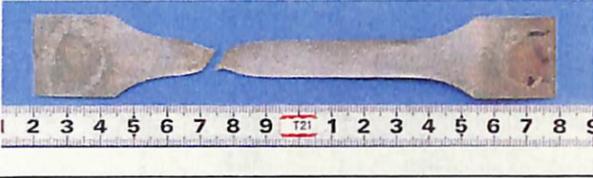
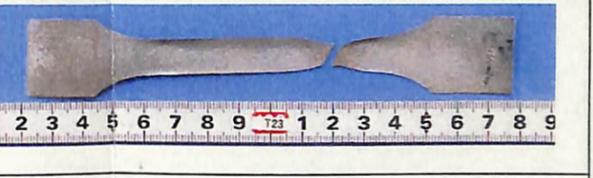
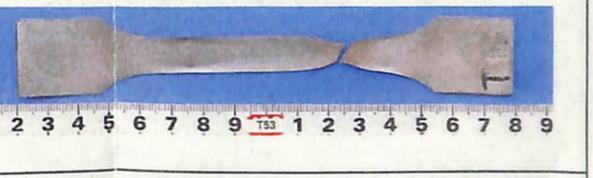
ブランク	—			
1000-2000ppm	表面高濃度			
	過渡的			
	均一分布			
500ppm	表面高濃度			
	過渡的			
	均一分布			

図2.1-22 引張試験後試験片の外観

表2.1-5 引張り試験結果(0.1mm²)

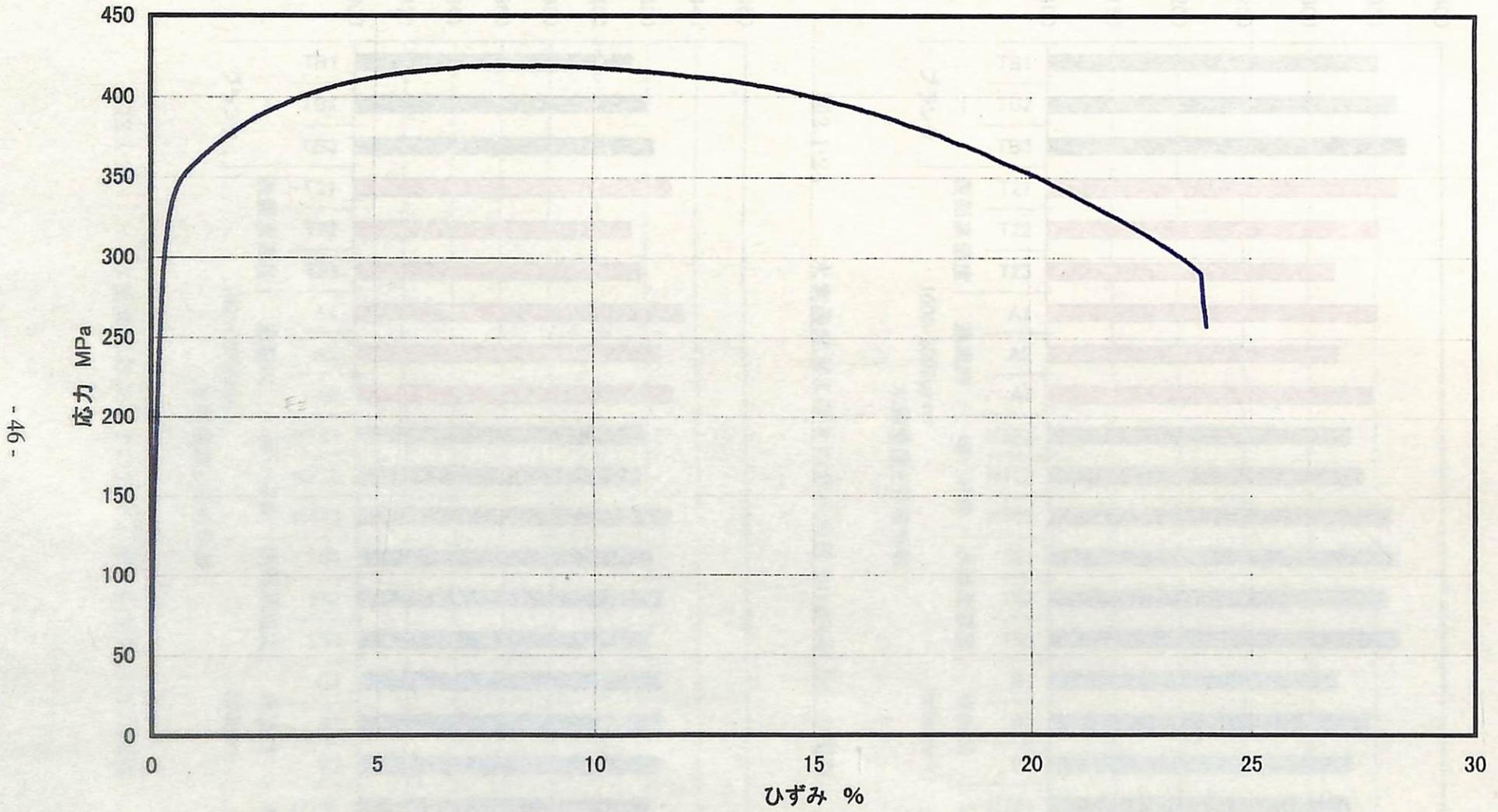
水素量	分布状態	試験片記号	0.2%耐力 MPa	引張強さ MPa	伸び %
ブランク	—	TB1	352	414	21
		TB2	366	420	26
		TB3	373	423	25
1000-2000ppm	表面高濃度	T21	367	430	23
		T22	353	414	20
		T23	320	418	23
	過渡的	A1	352	435	20
		A2	322	425	28
		A3	348	430	28
	均一分布	NT21	331	419	24
		NT22	340	417	23
		NT23	360	429	25
500ppm	表面高濃度	T51	364	421	26
		T52	358	425	23
		T53	366	420	25
	過渡的	B1	319	424	26
		B2	345	425	30
		B3	331	423	24
	均一分布	NT51	330	420	24
		NT52	325	427	30
		NT53	331	416	24

試験機：精密万能試験機（インストロン社製5566形）

伸び計：歪ゲージ式伸び計（GL50mm-50%タイプ）

試験温度：室温（22℃）

試験速度：2mm/minクロスヘッド速度



- 46 -

図2.1-23 応力-ひずみ線図例(No.NT21 : 1000~2000ppm : 均一分布)

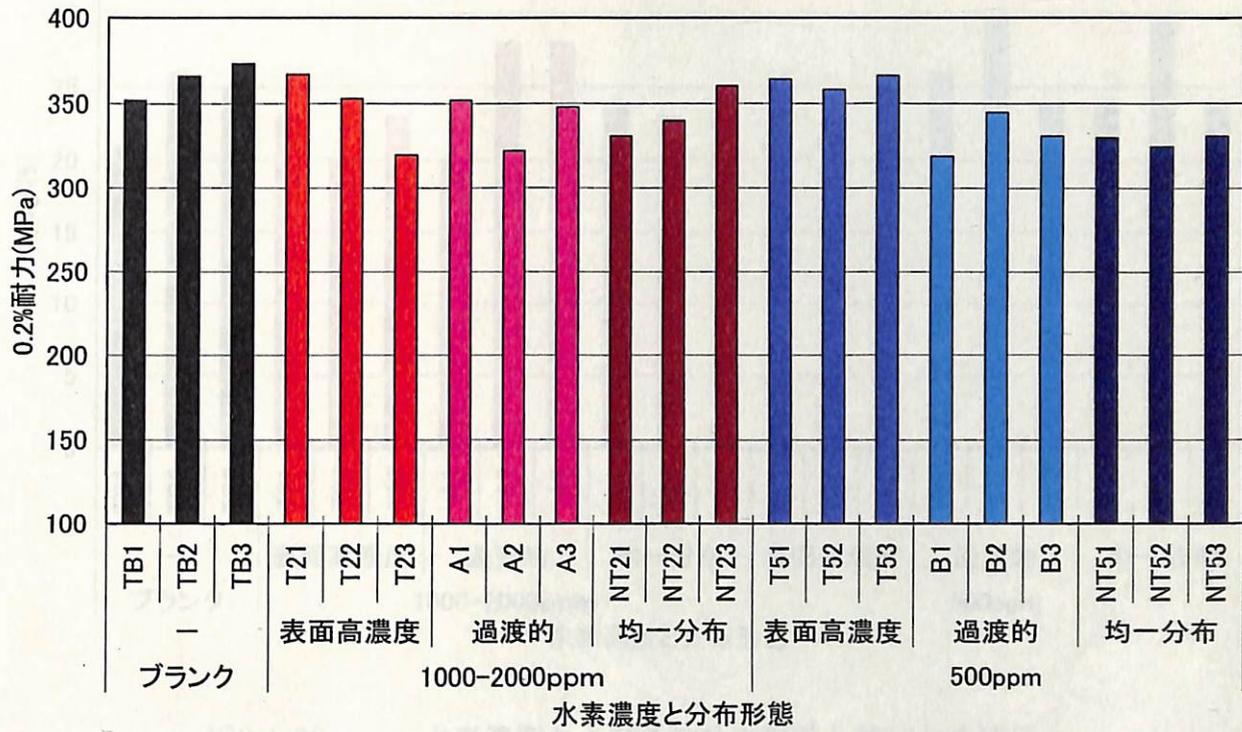


図2.1-24 水素濃度およびその分布形態と0.2%耐力との関係

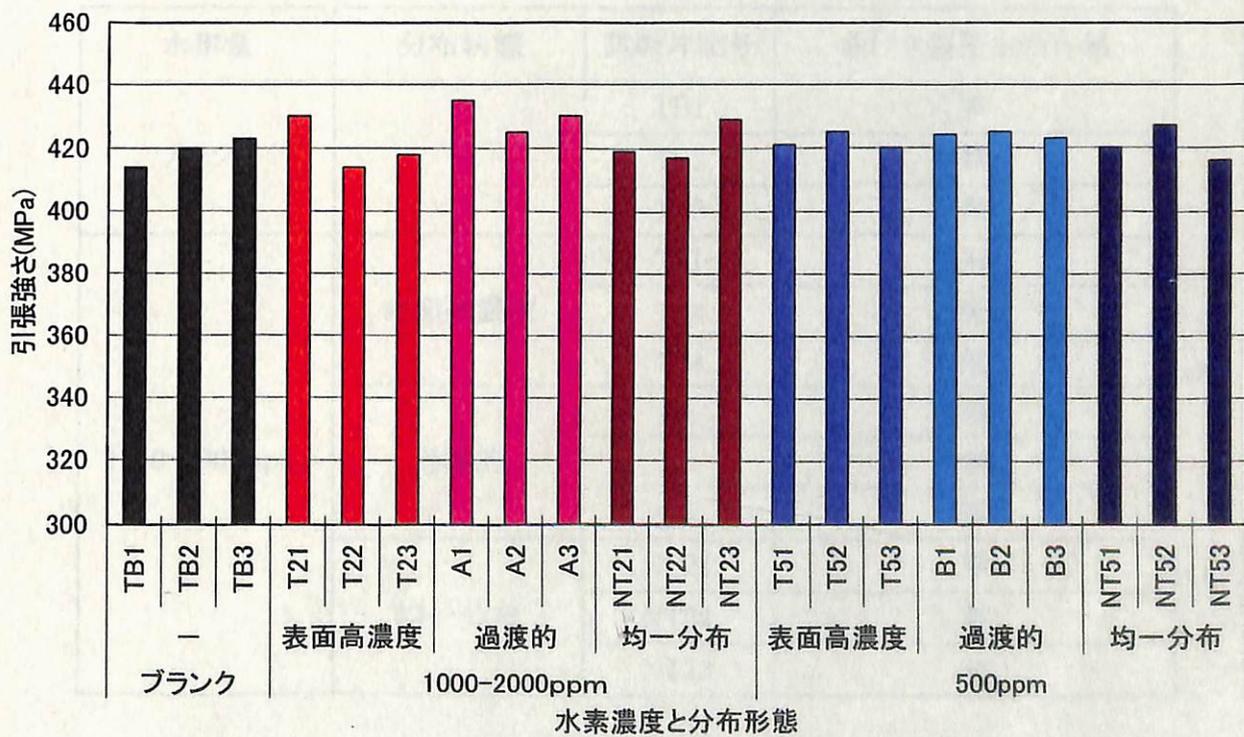


図2.1-25 水素濃度およびその分布形態と引張強さとの関係

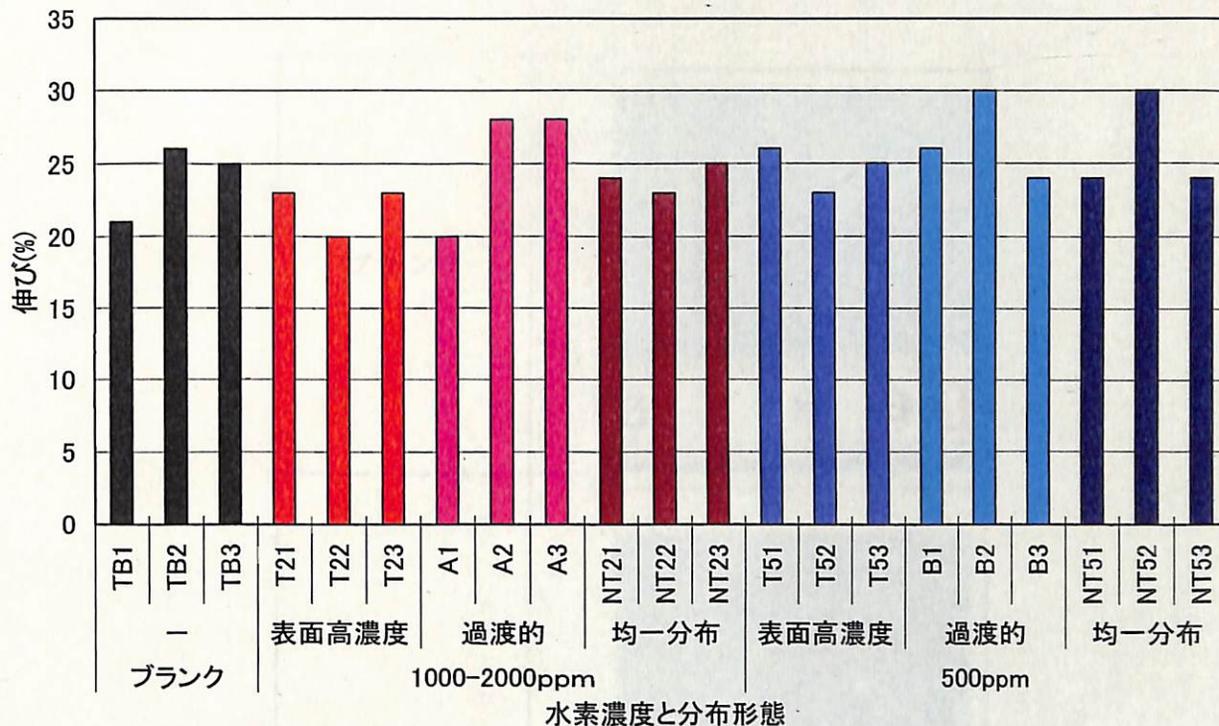


図2.1-26 水素濃度およびその分布形態と伸びとの関係

表2.1-6 曲げ試験結果(1.0mm^t)

水素量	分布状態	試験片記号	曲げき裂発生の有無
ブランク	—	TB1	無
		TB2	無
		TB3	無
1000-2000ppm	表面高濃度	T21	無
		T22	無
		T23	無
	過渡的	A1	無
		A2	無
		A3	無
	均一分布	NT21	無
		NT22	無
		NT23	無

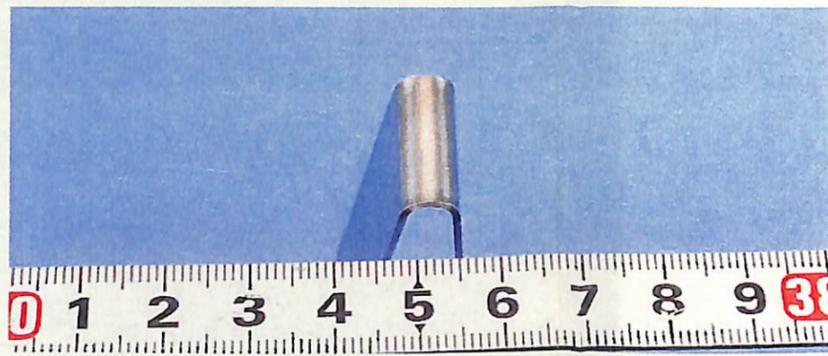
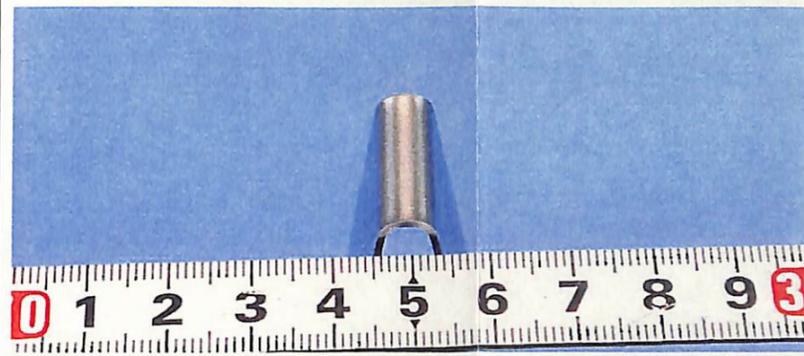
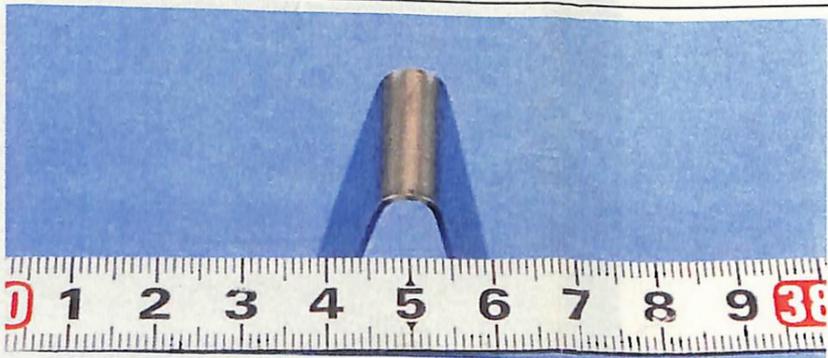
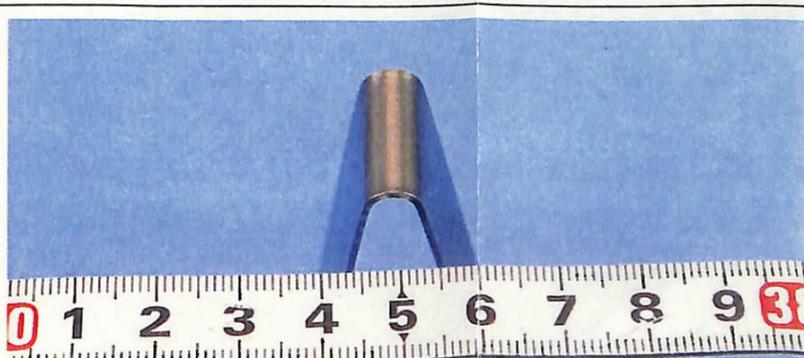
<p>ブランク</p>	<p>—</p>		
<p>1000-2000ppm</p>	<p>表面高濃度</p>		
	<p>過渡的</p>		
	<p>均一分布</p>		

図2.1-27 曲げ試験後試験片の外観例

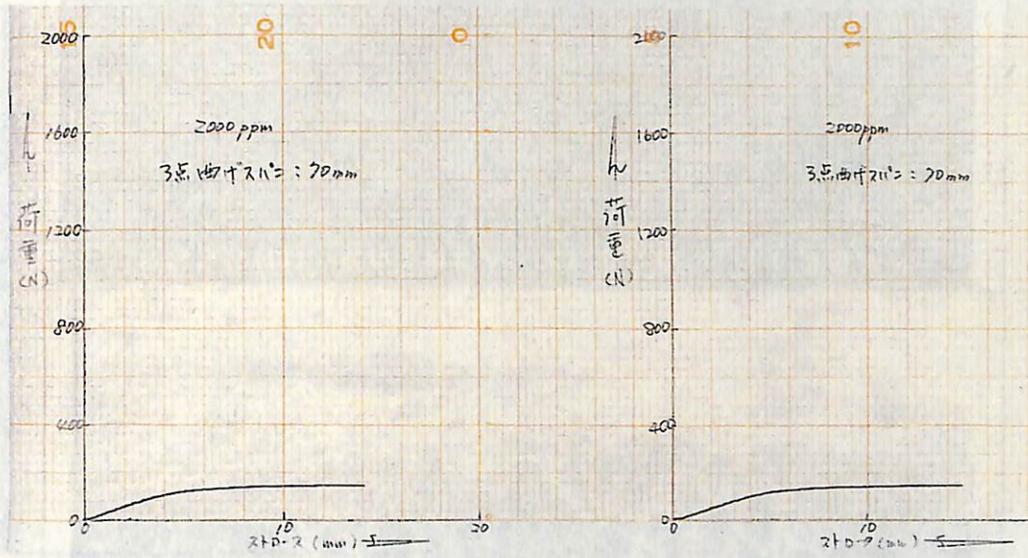


図2.1-28 曲げ試験チャート例

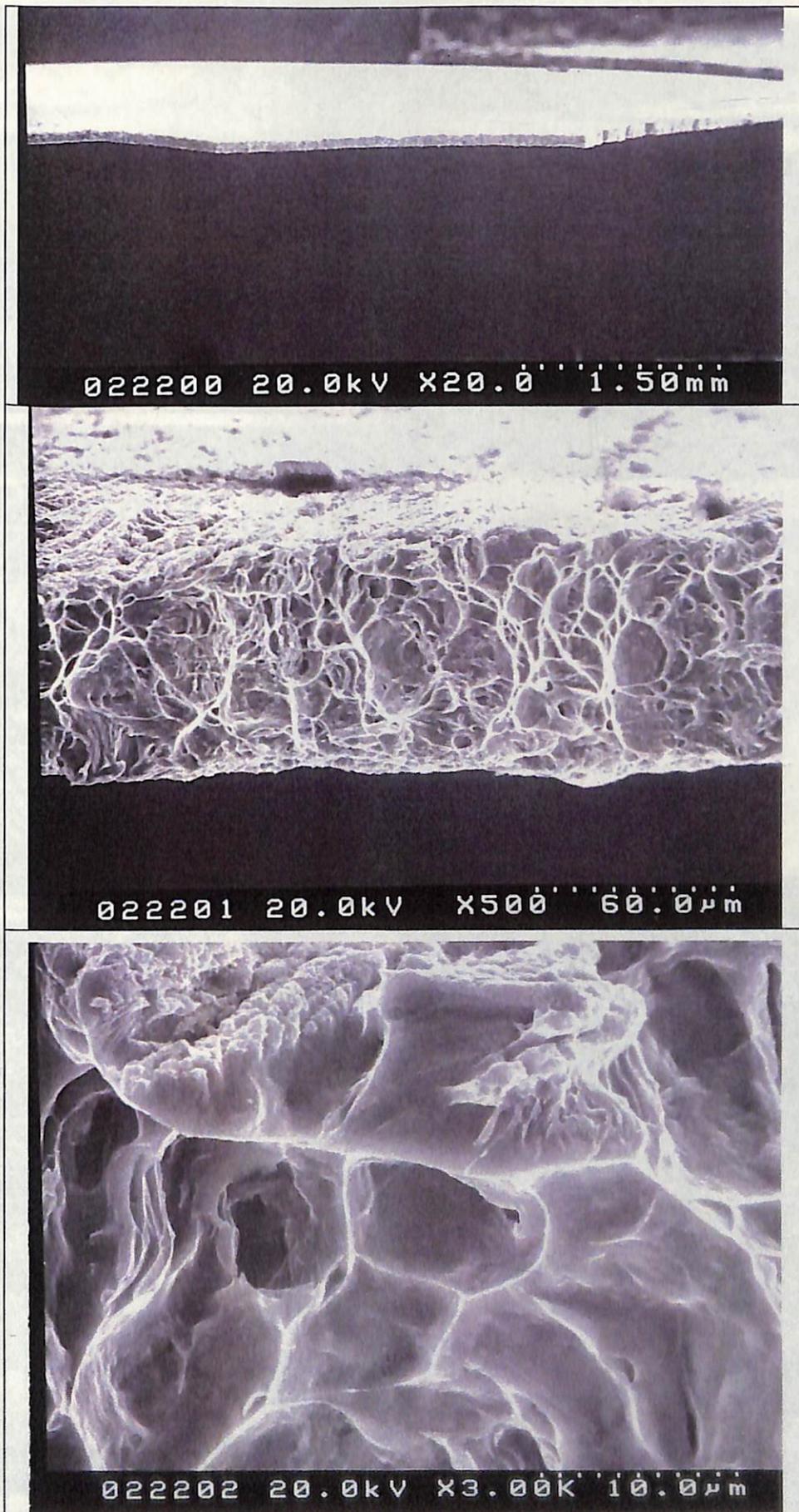


図2.1-29 0.1mm^t : ブランク材の引張試験片の破面SEM像

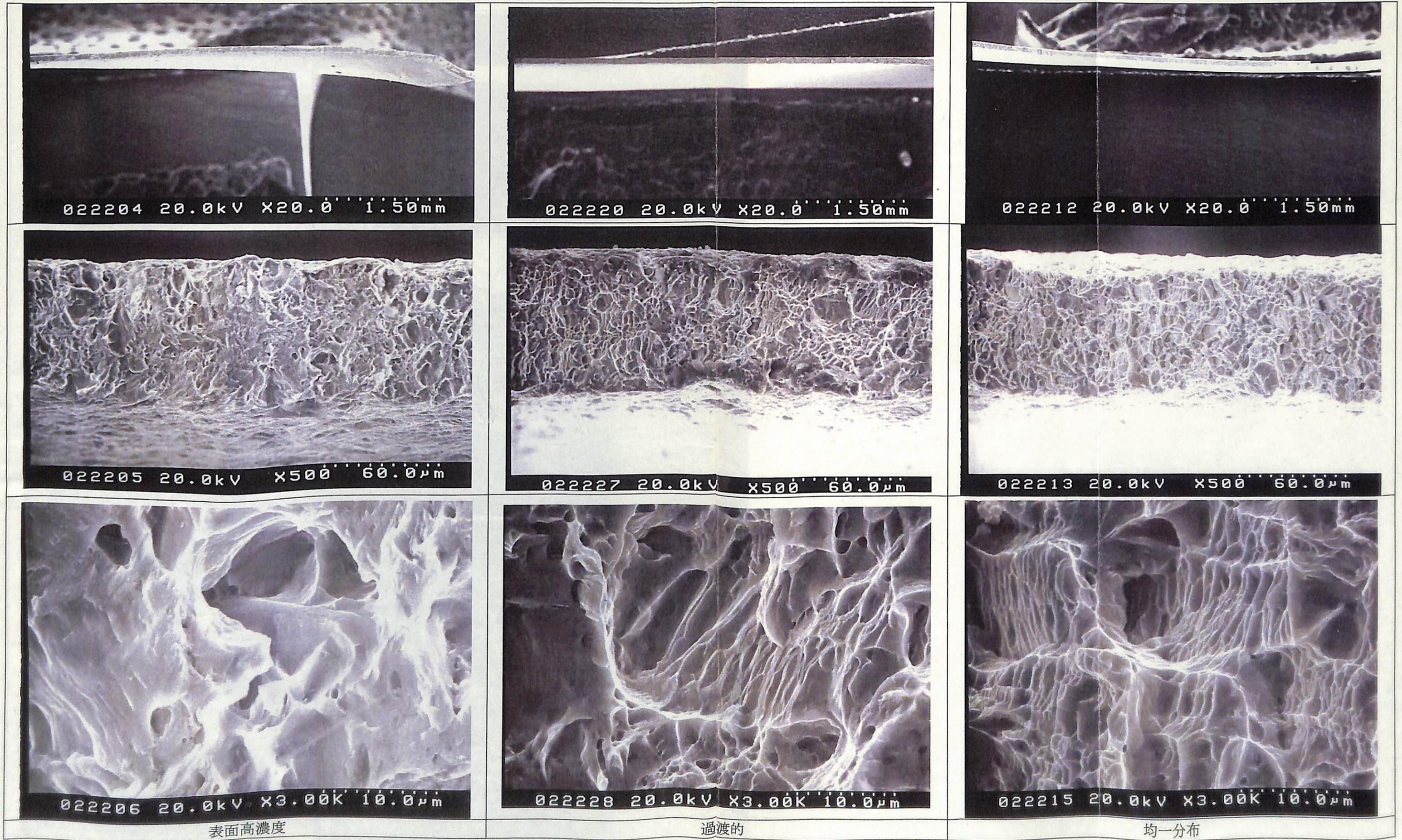


図2.1-30 0.1mm^t : 1000-2000ppm水素吸収材の引張試験片の破面SEM像

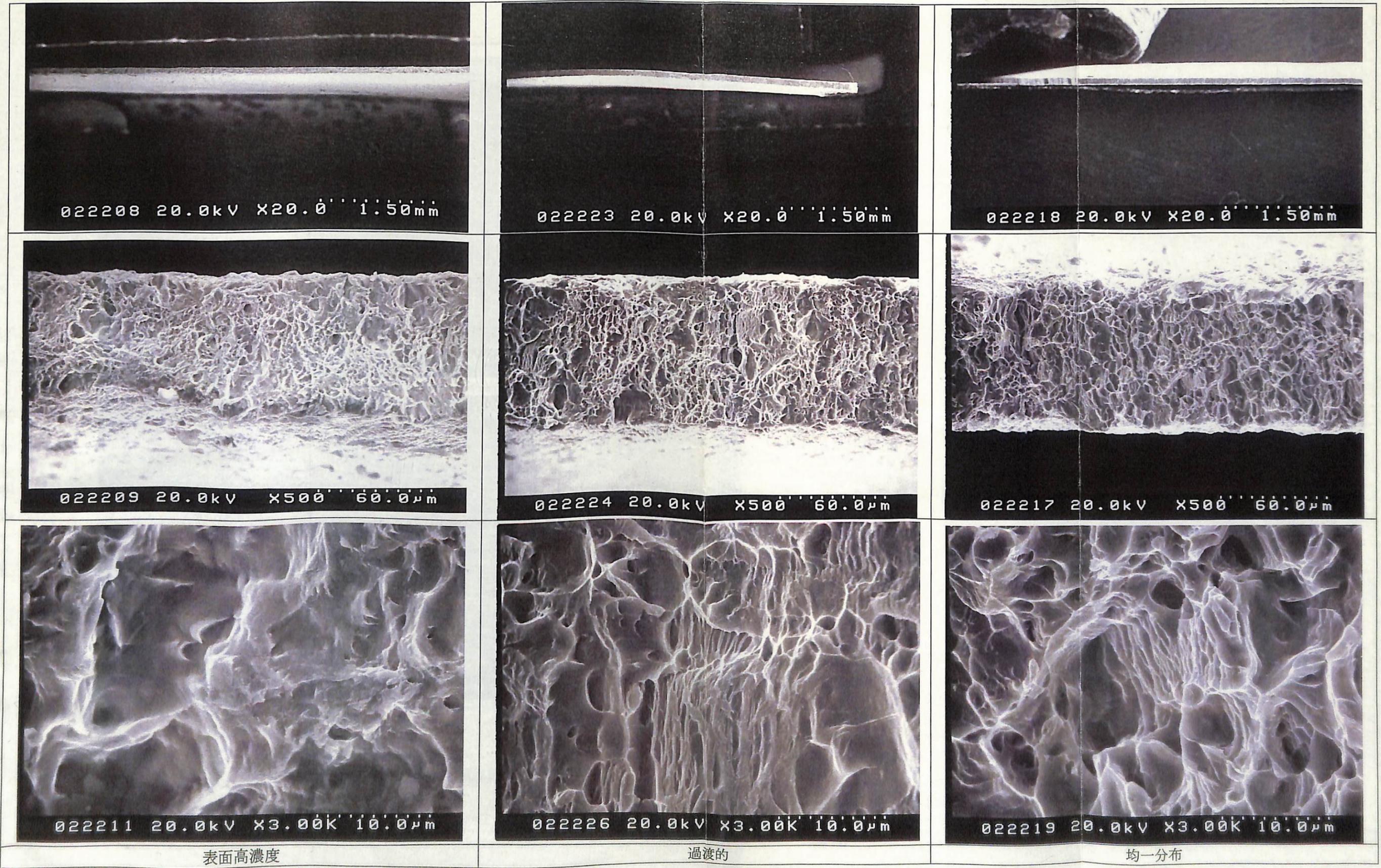


図2.1-31 0.1mm^t: 500ppm水素吸収材の引張試験片の破面SEM像

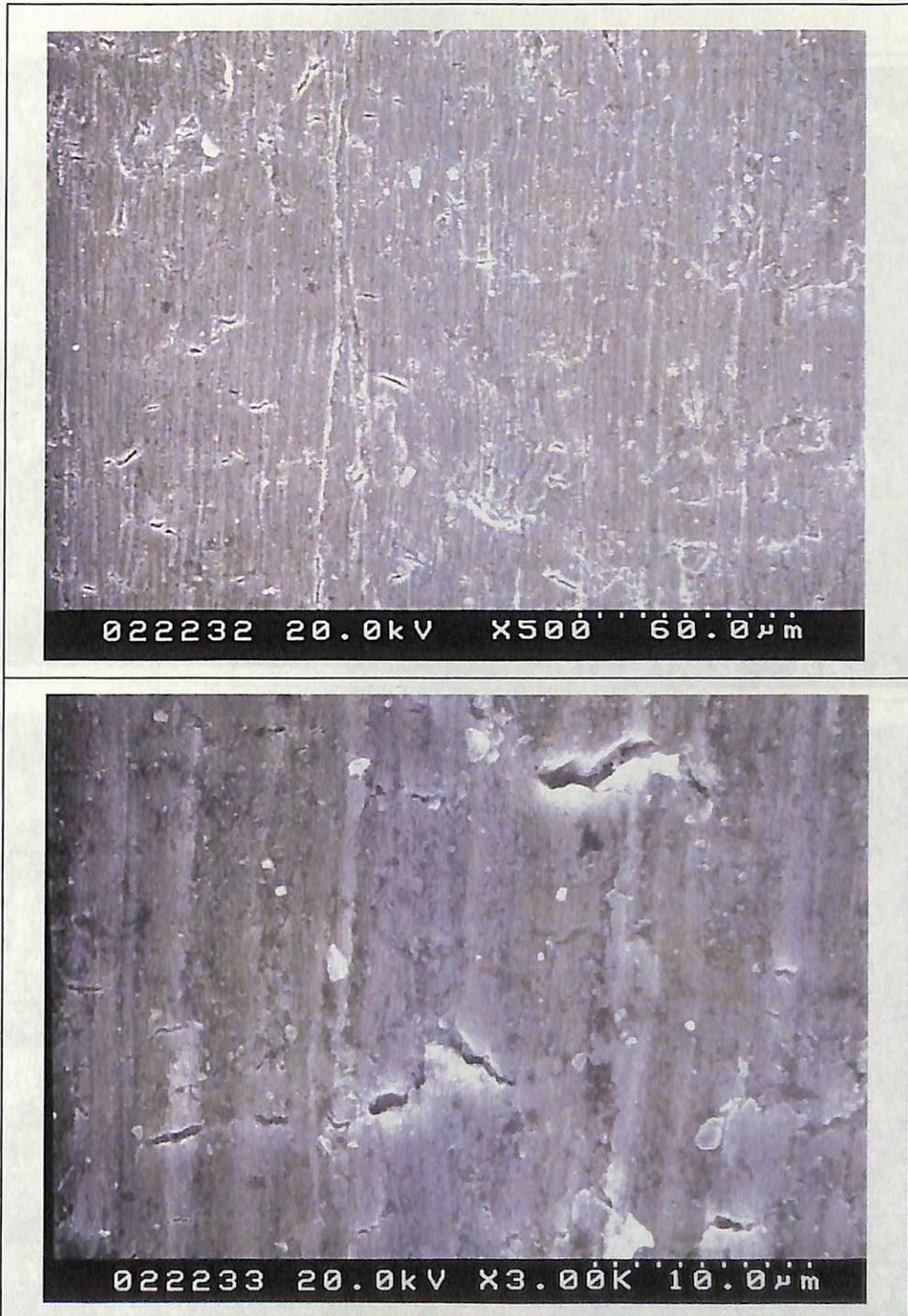


図2.1-32 1.0mm^t : ブランク材の曲げ試験後試験片の曲げ頂点部の表面SEM像

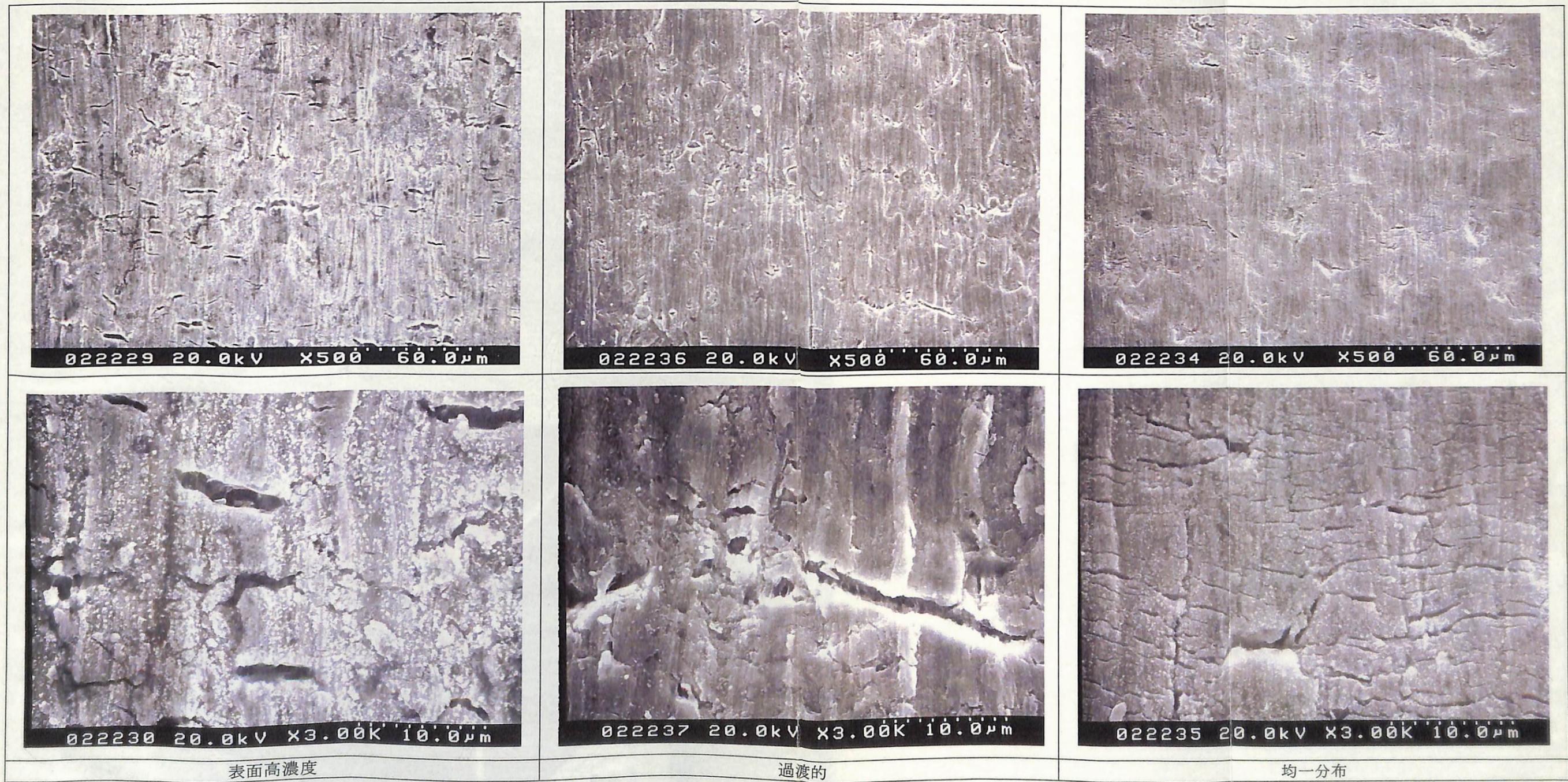


図2.1-33 1.0mm^t: 1000-2000ppm水素吸収材の曲げ試験後試験片の曲げ頂点部の表面SEM像

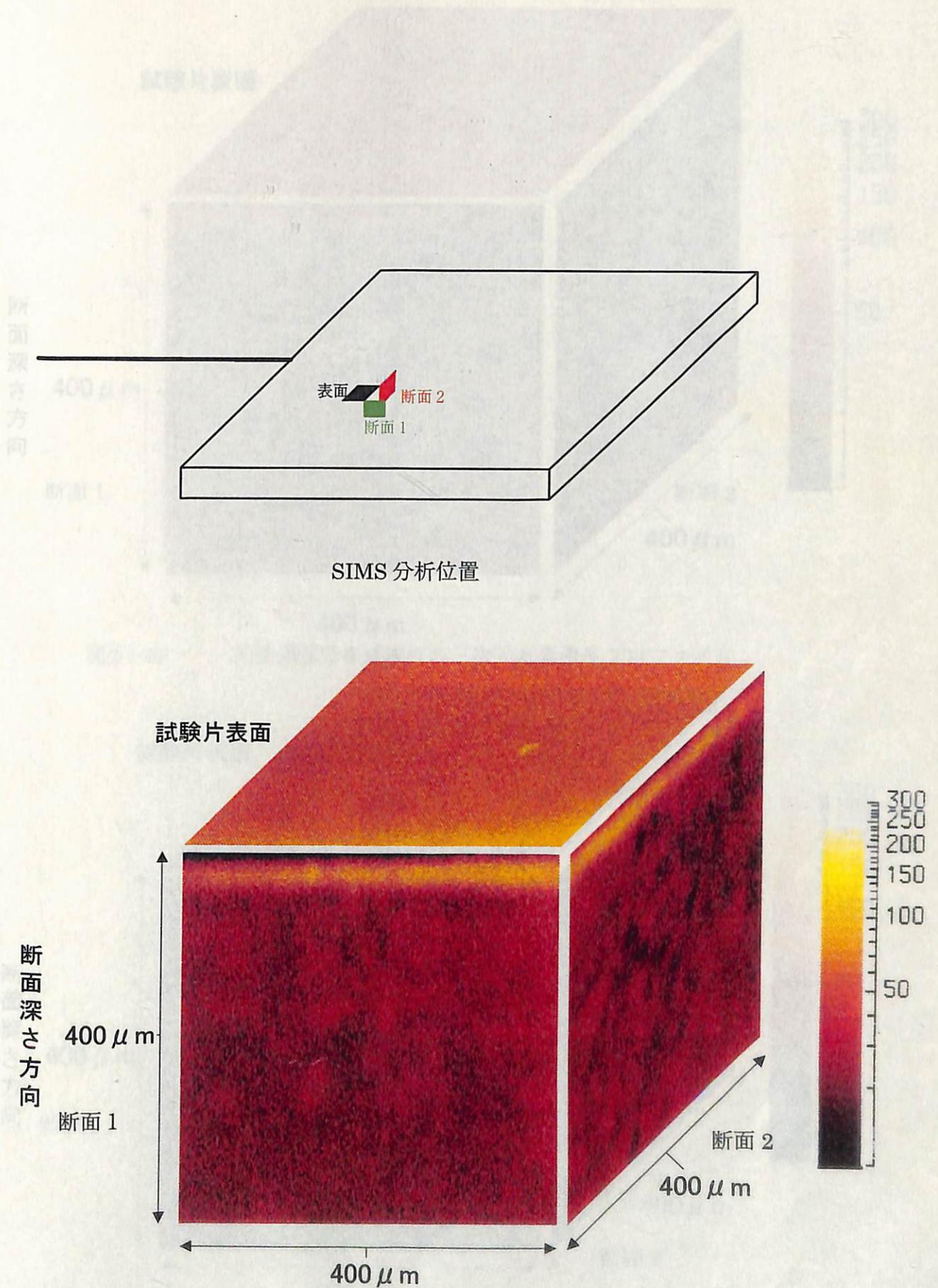


図 2.1-34 SIMS 分析位置と表面高濃度分布試験片の三次元水素濃度プロファイル

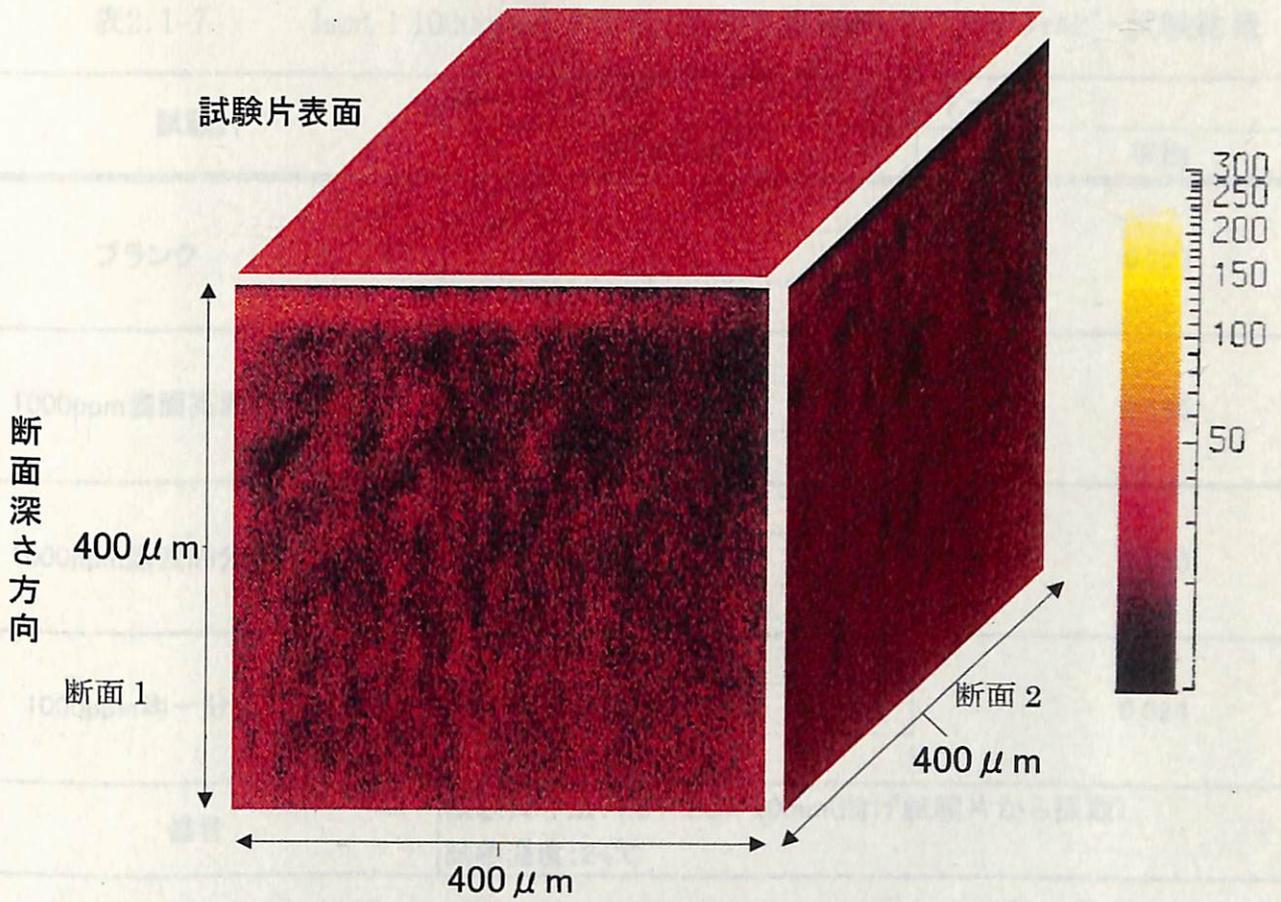


図2.1-35 拡散過渡分布試験片の三次元水素濃度プロファイル

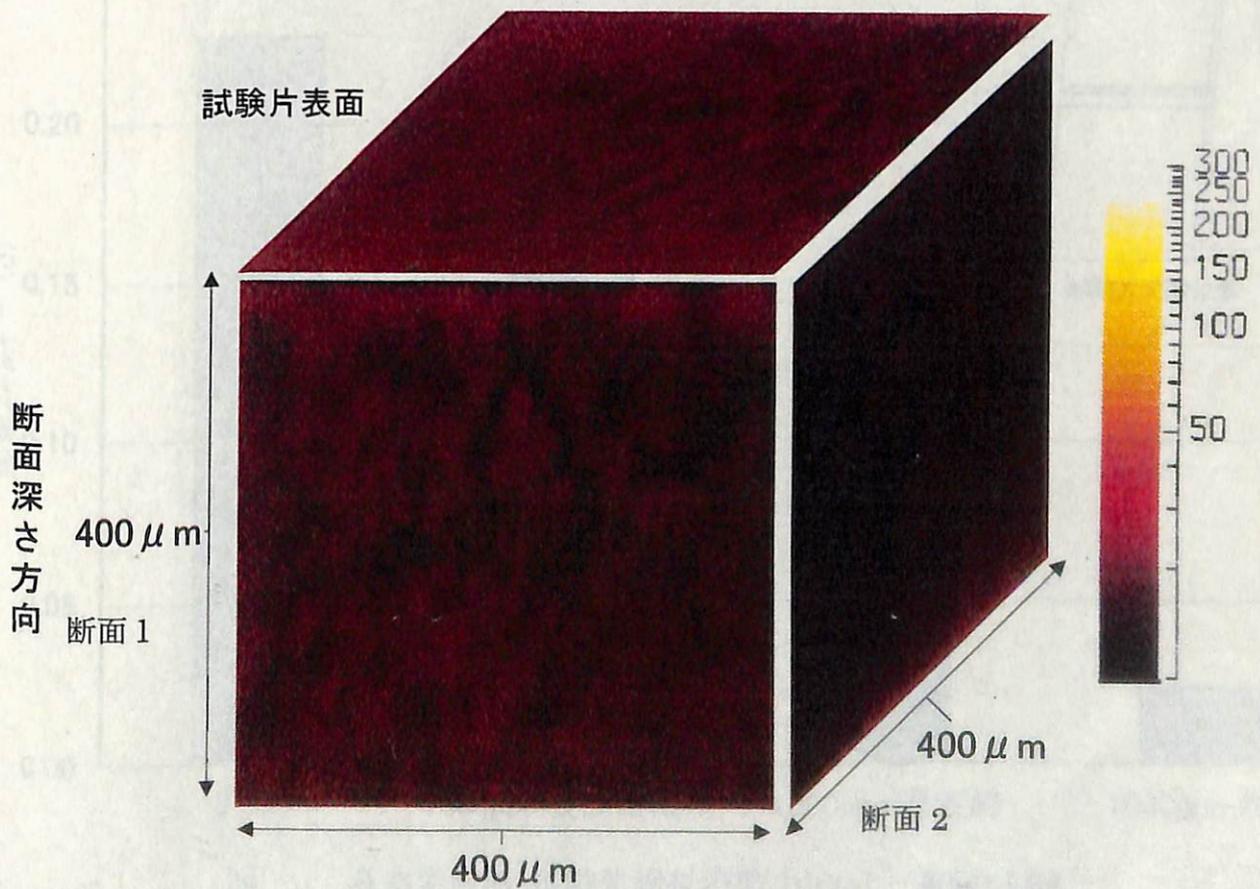


図2.1-36 均一拡散分布試験片の三次元水素濃度プロファイル

表2.1-7 1mmt : 1000ppm水素吸収・拡散処理試験片の微小シャルピ-試験結果

試験片		衝撃エネルギー(J)	
		測定値	平均
ブランク	1	-	0.227
	2	-	
	3	0.227	
1000ppm表面高濃度	1	0.195	0.185
	2	0.197	
	3	0.164	
1000ppm過渡的分布	1	-	0.150
	2	0.127	
	3	0.173	
1000ppm均一分布	1	0.016	0.024
	2	0.031	
	3	-	
備考		試験片寸法: 1.0 × 1.0 × 20mm(曲げ試験片から採取) 試験温度: 24°C	

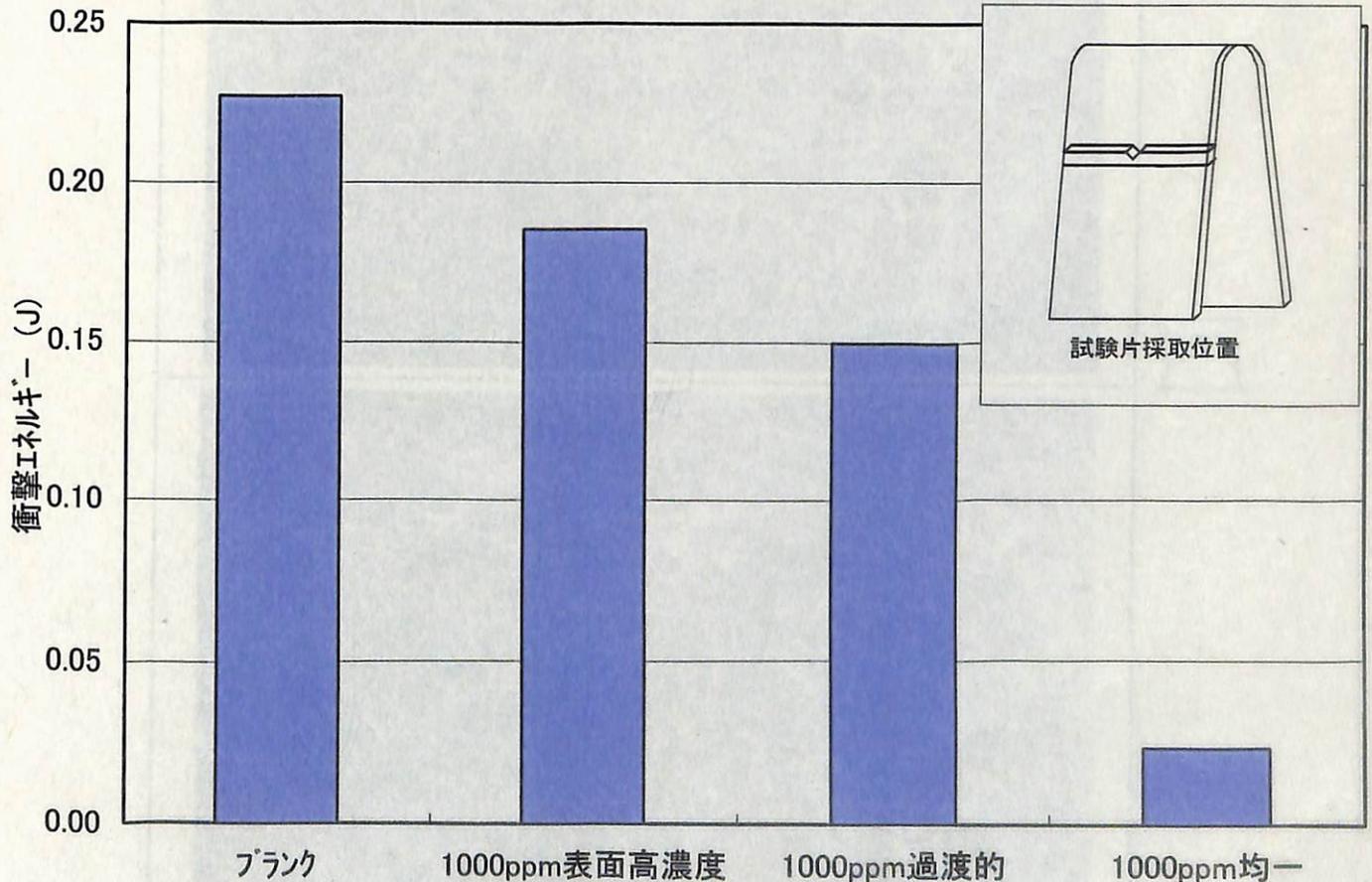


図 各水素吸収・拡散処理材の微小シャルピ-衝撃エネルギー

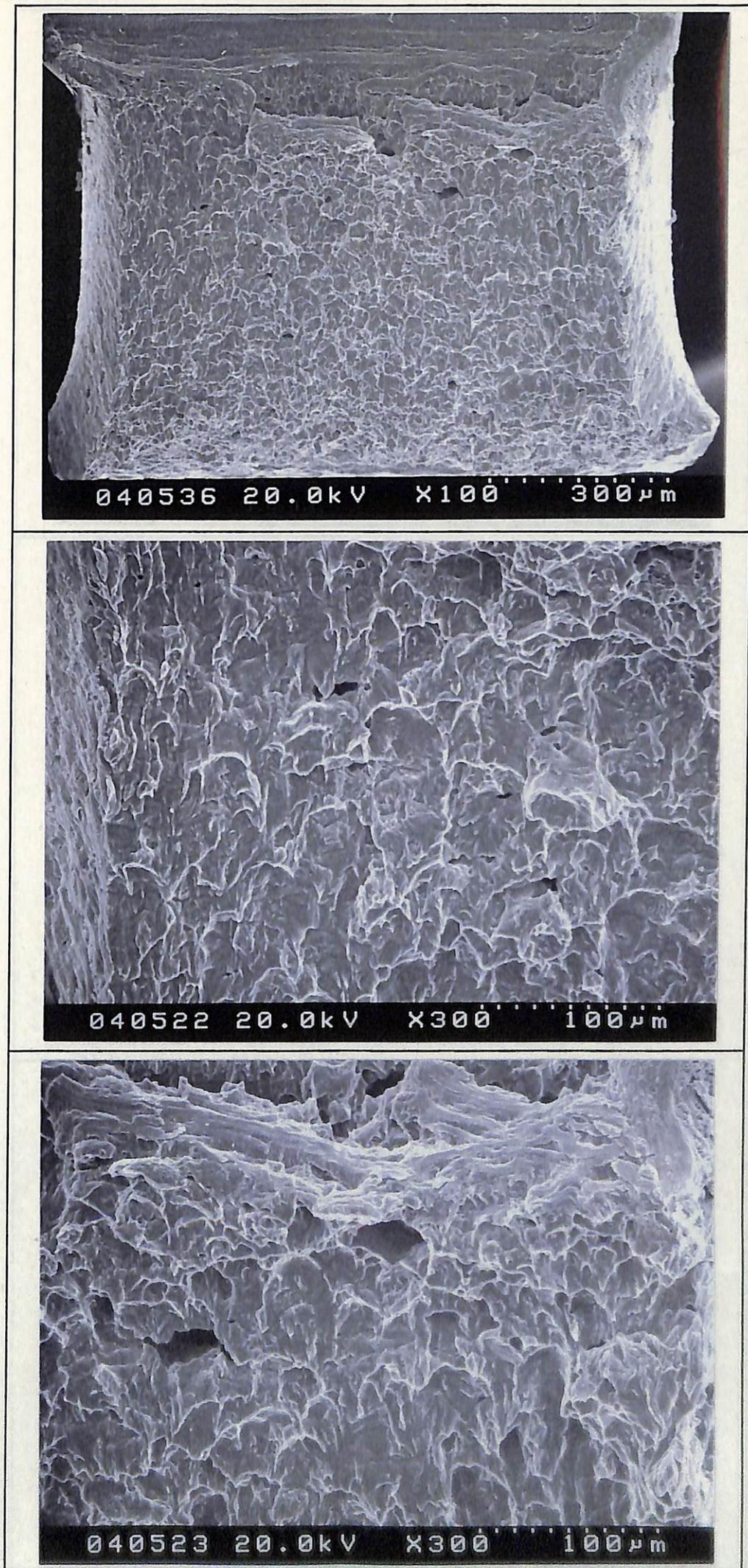


図2.1-37 プランク材の微小シャルピー衝撃試験片の破面SEM像

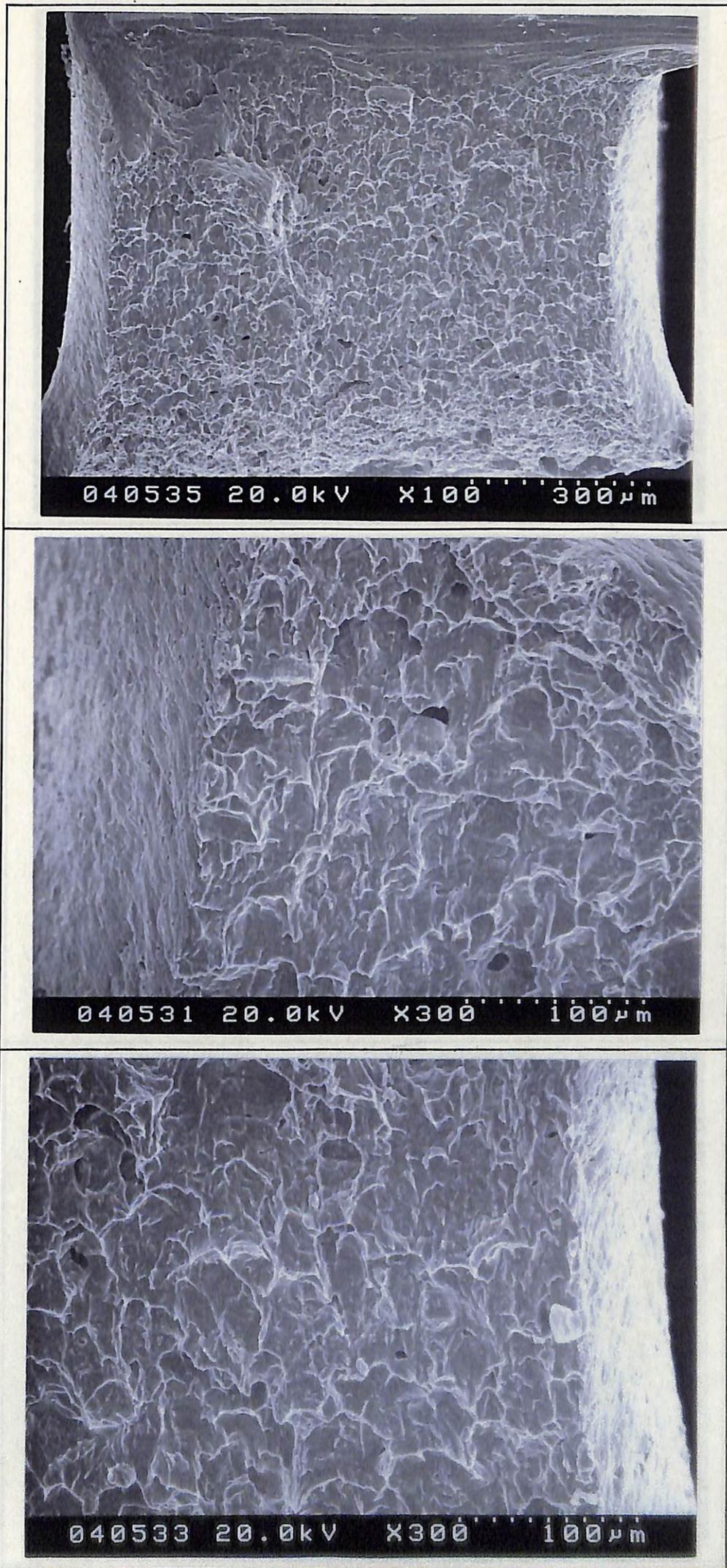


図2.1-38 1.0mmt : 1000-2000ppm水素吸収表面高濃度材の

微小ミセルの

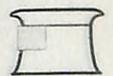
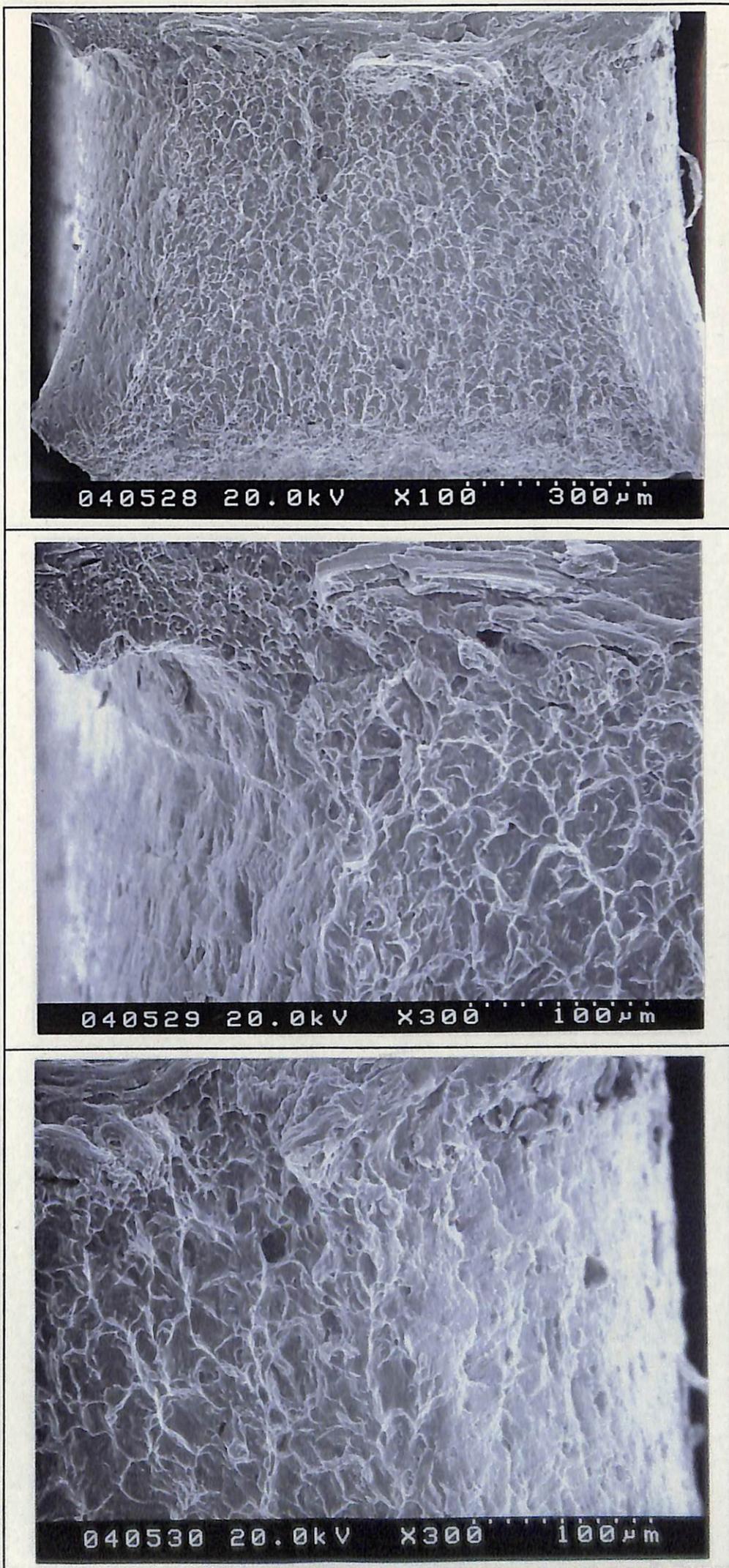


図2.1-39 1.0mmt : 1000-2000ppm水素吸収過渡的分布材の
微小シャルピー衝撃試験片の破面SEM像

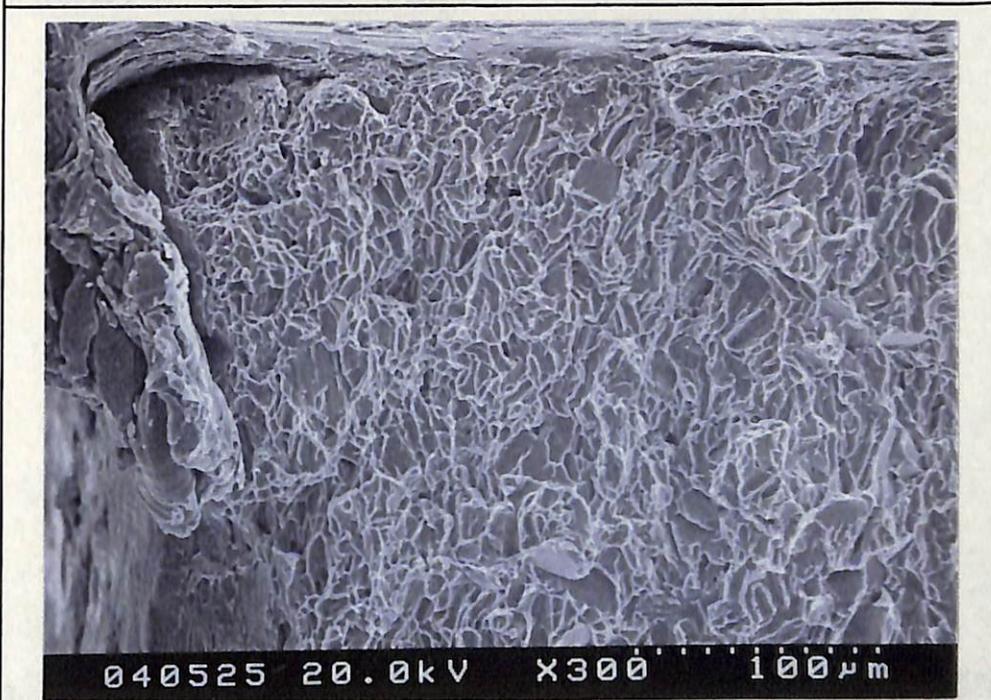
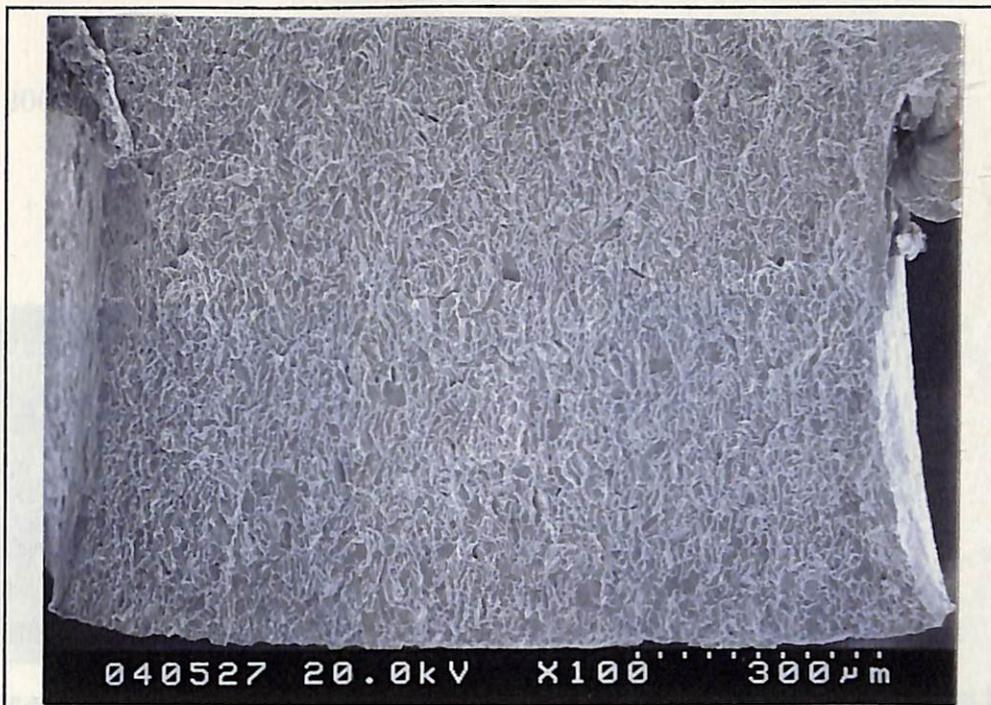


図2.1-40 1.0mmt : 1000-2000ppm水素吸収均一分布材の
微小シャルピー衝撃試験片の破面SEM像



図 2.2-1 雰囲気制御グローブボックス(UDES)



図 2.2-2 溶封アンプルの外観図

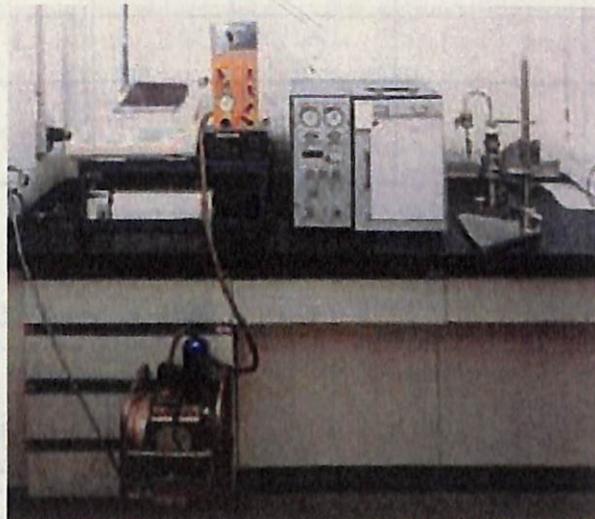


図 2.2-3 アンプル開封-水素ガス定量装置 (ガスクロマトグラフ) の外形図

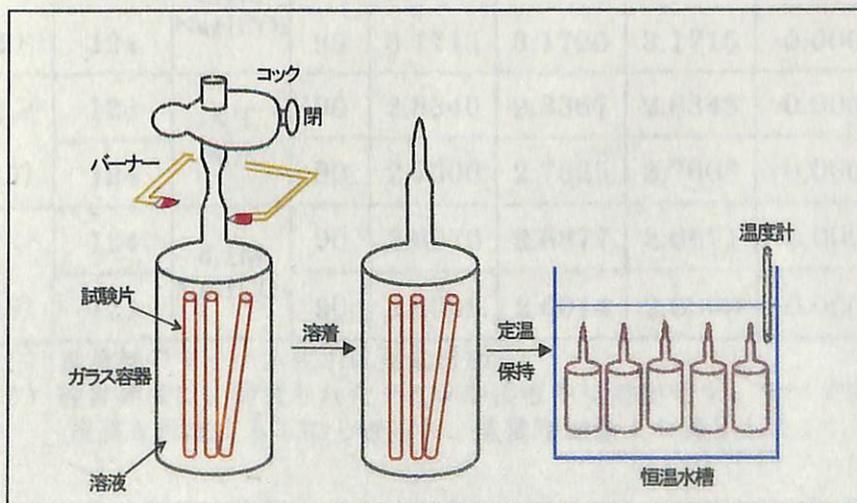


図 2.2-4 溶封アンプルの作製フロー

表 2.2-1 チタン水素吸収挙動評価のための溶封アンプル試験パラメータ

Run No.	チタン材質		試験溶液		備考
	ASTM G2	ASTM G17	人工海水	0.1M NaHCO ₃	
T1-1	○		○		
T1-2	○		○		
T2-1	○			○	
T2-2	○			○	
T3-1		○	○		
T3-2		○	○		
T4-1		○		○	
T4-2		○		○	
T5-1	-	-	○		人工海水参照ケース
T5-2	-	-		○	0.1M NaHCO ₃ 参照ケース

表 2.2-2 溶封アンプル試験 (90 日) 前後のチタン試験片の重量測定結果

No	試験材		溶液	試験期間 (日)	試験片重量 (g)				平均腐食速度 ^{注2)} (μm/y)
	材質	表面積 (cm ²)			試験前 (a)	試験後 (b)	脱スケール後 (c)	重量減 ^{注1)} (a)-(c)	
T1-1	チタン	124	人工海水	90	3.2180	3.2205	3.2184	-0.0004	2E-2
T1-2	(G2)	124		90	3.0504	3.0529	3.0510	-0.0006	3E-2
T2-1	チタン	124	0.1M NaHCO ₃	90	3.2220	3.2232	3.2224	-0.0004	3E-2
T2-2	(G2)	124		90	3.1713	3.1720	3.1715	-0.0002	9E-3
T3-1	チタン	124	人工海水	90	2.8340	2.8367	2.8343	-0.0003	1E-2
T3-2	(G17)	124		90	2.7606	2.7625	2.7608	-0.0002	9E-3
T4-1	チタン	124	0.1M NaHCO ₃	90	2.6870	2.6877	2.6871	-0.0001	4E-3
T4-2	(G17)	124		90	2.6908	2.6914	2.6909	-0.0001	4E-3

注1) 重量減のマイナス表示は重量増加。

注2) 腐食速度は、腐食されたチタンが溶液中に溶出せず、すべて試験片表面に TiO₂ 皮膜を形成するものと仮定し、重量増加量より算出した。

表 2.2-3 溶封アンブル試験 (90 日) 後のチタンからの水素ガス発生量測定結果

No	試験材		溶液	試験期間 (日)	水素ガス発生量		水素ガス発生率 (ml/m ² ・y)	水素ガス発生等価腐食速度* (μm/y)
	材質	表面積 (cm ²)			(ml/77°F・L)	(g/77°F・L)		
T1-1	チタン	124	人工海水	90	4.9E-3	4.3E-7	1.6E+0	3.8E-4
T1-2	(G2)	124		90	3.7E-3	3.3E-7	1.2E+0	2.9E-4
T2-1	チタン	124	0.1M NaHCO ₃	90	3.7E-3	3.3E-7	1.2E+0	2.9E-4
T2-2	(G2)	124		90	3.2E-3	2.9E-7	1.0E+0	2.5E-4
T3-1	チタン	124	人工海水	90	2.5E-3	2.2E-7	8.0E-1	1.9E-4
T3-2	(G17)	124		90	1.7E-3	1.5E-7	5.6E-1	1.3E-4
T4-1	チタン	124	0.1M NaHCO ₃	90	2.0E-3	1.8E-7	6.6E-1	1.6E-4
T4-2	(G17)	124		90	2.1E-3	1.8E-7	6.7E-1	1.6E-4
T5-1	なし	0	人工海水	90	ND	—	—	—
T5-2	なし	0	0.1M NaHCO ₃	90	ND	—	—	—

*水素ガス発生反応を $Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2 \uparrow$ と仮定して算出した。

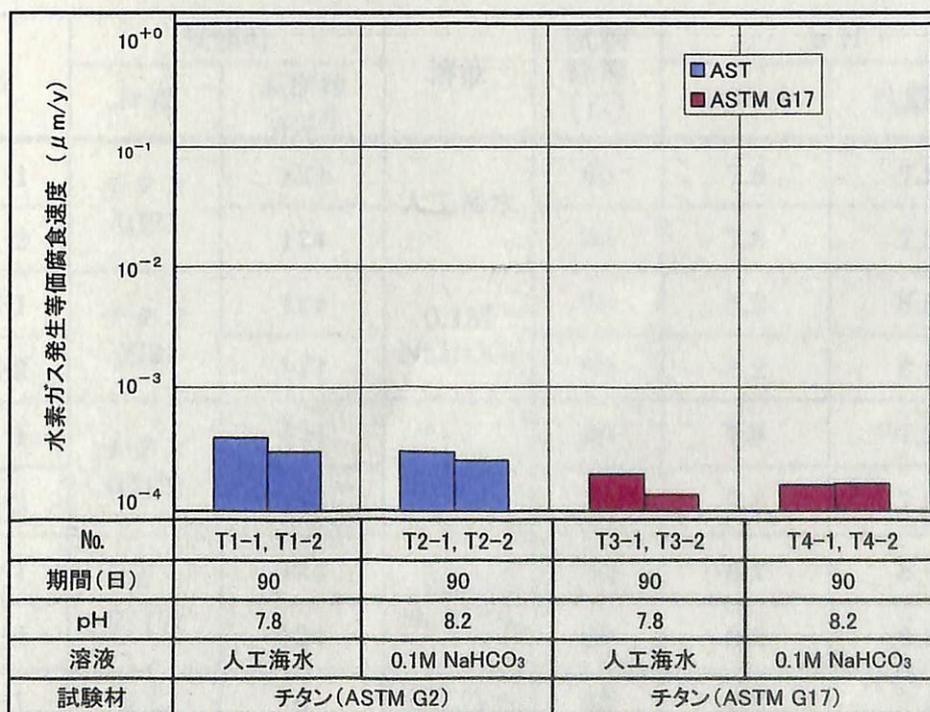


図 2.2-5 低酸素条件下におけるチタン腐食による水素ガス発生量から算出した等価腐食速度の比較 (水素ガス発生反応を $Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2 \uparrow$ と仮定)

表 2.2-4 溶封アンブル試験 (90 日) 後のチタン試験片の水素濃度分析結果

No	試験材		溶液	試験期間 (日)	試験片 重量 (g)	全水素濃度		全水素 吸収量 (g/77°ℓ)	水素吸収等価 腐食速度*** (μm/y)
	材質	表面積 (cm ²)				試験後 (ppm)	増加量** (ppm)		
T1-1	チタン (G2)	124	人工 海水	90	3.2180	19	15	4.8E-5	4.2E-2
T1-2		124		90	3.0504	21	17	5.2E-5	4.5E-2
T2-1	チタン (G2)	124	0.1M NaHC O ₃	90	3.2220	15	11	3.5E-5	3.1E-2
T2-2		124		90	3.1713	13	9	2.9E-5	2.5E-2
T3-1	チタン (G17)	124	人工 海水	90	2.8340	19	17	4.8E-5	4.2E-2
T3-2		124		90	2.7606	20	18	5.0E-5	4.3E-2
T4-1	チタン (G17)	124	0.1M NaHC O ₃	90	2.6870	16	14	3.8E-5	3.3E-2
T4-2		124		90	2.6908	18	16	4.3E-5	3.7E-2

**試験前の水素濃度 ASTM G2: 4ppm ASTM G17: 2ppm を差し引いた。

***チタンの水素吸収反応を $Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H$ と仮定して算出した。

表 2.2-5 溶封アンブル試験 (90 日) 前後の試験用液の pH 測定結果

No	試験材		溶液	試験 期間 (日)	pH	
	材質	表面積 (cm ²)			試験前	試験後
T1-1	チタン (G2)	124	人工海水	90	7.8	7.2
T1-2		124		90	7.8	7.2
T2-1	チタン (G2)	124	0.1M NaHCO ₃	90	8.2	8.5
T2-2		124		90	8.2	8.5
T3-1	チタン (G17)	124	人工海水	90	7.8	7.2
T3-2		124		90	7.8	7.2
T4-1	チタン (G17)	124	0.1M NaHCO ₃	90	8.2	8.6
T4-2		124		90	8.2	8.6
T5-1	なし	0	人工海水	90	7.8	7.4
T5-2	なし	0	0.1M NaHCO ₃	90	8.2	8.5

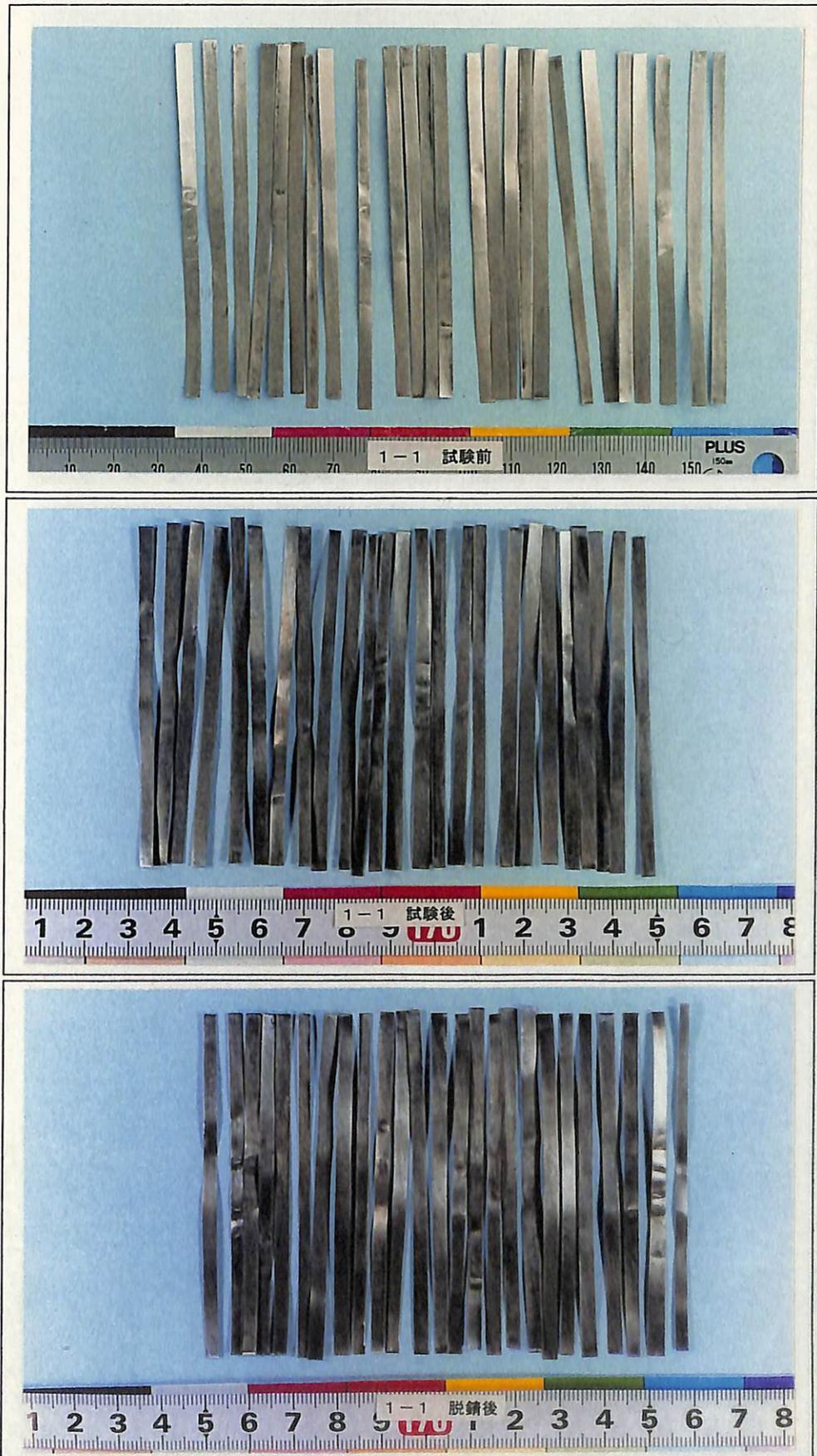
表 2.2-6 溶封アンブル試験 (90 日) におけるのチタンの腐食速度の比較

No	試験材		溶液	試験期間 (日)	腐食速度 ($\mu\text{m/y}$)		
	材質	表面積 (cm^2)			重量法*	水素ガス発生**	水素吸収***
T1-1	チタン (G2)	124	人工海水	90	2E-2	3.8E-4	4.2E-2
T1-2		124		90	3E-2	2.9E-4	4.5E-2
T2-1	チタン (G2)	124	0.1M NaHC O ₃	90	3E-2	2.9E-4	3.1E-2
T2-2		124		90	9E-3	2.5E-4	2.5E-2
T3-1	チタン (G17)	124	人工海水	90	1E-2	1.9E-4	4.2E-2
T3-2		124		90	9E-3	1.3E-4	4.3E-2
T4-1	チタン (G17)	124	0.1M NaHC O ₃	90	4E-3	1.6E-4	3.3E-2
T4-2		124		90	4E-3	1.6E-4	3.7E-2

*腐食されたチタンがすべて試験片表面に TiO_2 皮膜を形成するものと仮定し、重量増加量より算出した。

**水素ガス発生反応を $\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$ と仮定して算出した。

***チタンの水素吸収反応を $\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{H}$ と仮定して算出した。



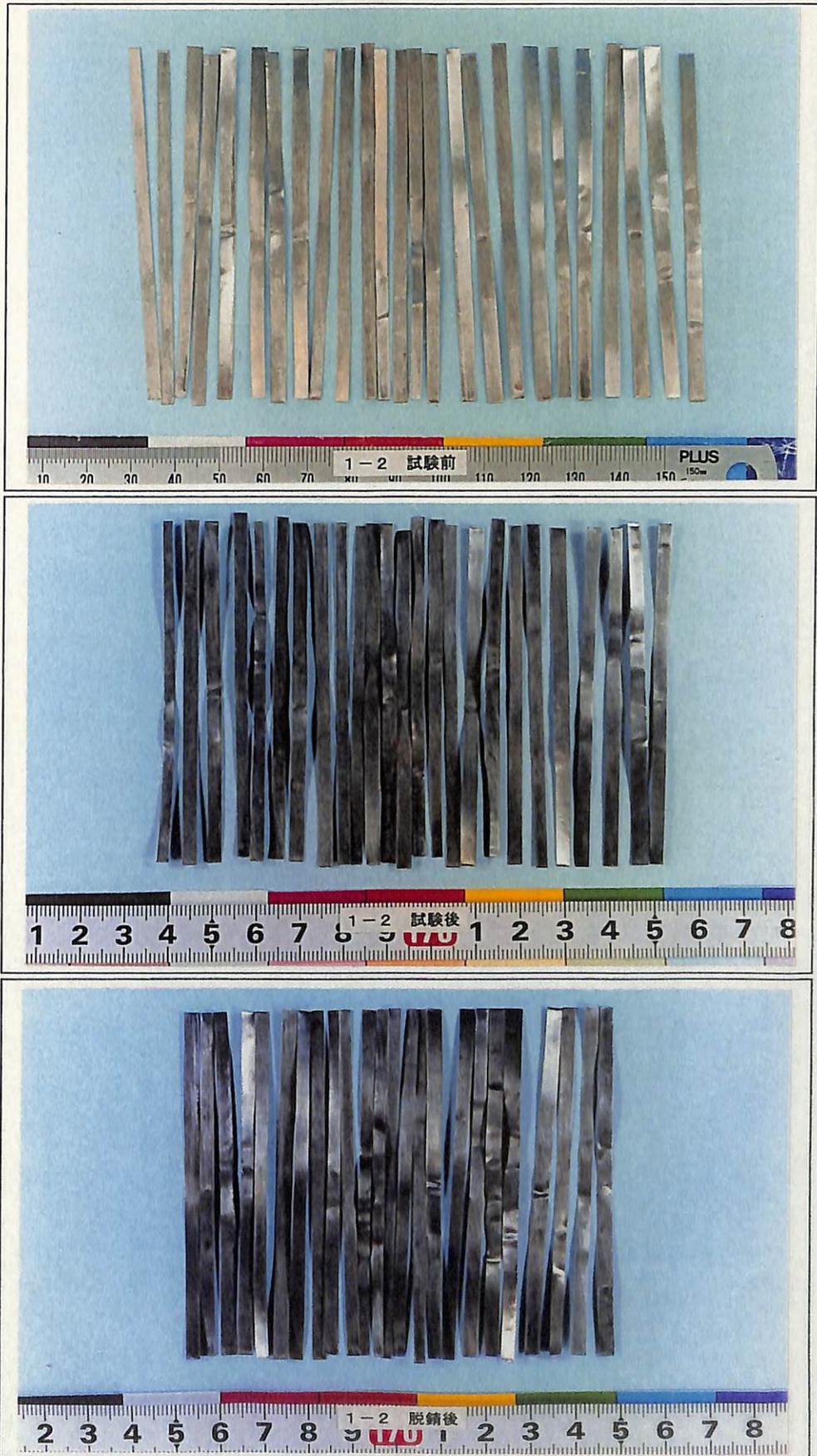
試験前

試験後

脱錆後

図2.2-6 試験前後のチタン試験片の外観状況-1

- ・ Run No. : T1-1
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G2)
- ・ 溶液 : 人工海水 (80°C)
- ・ 試験期間 : 90日



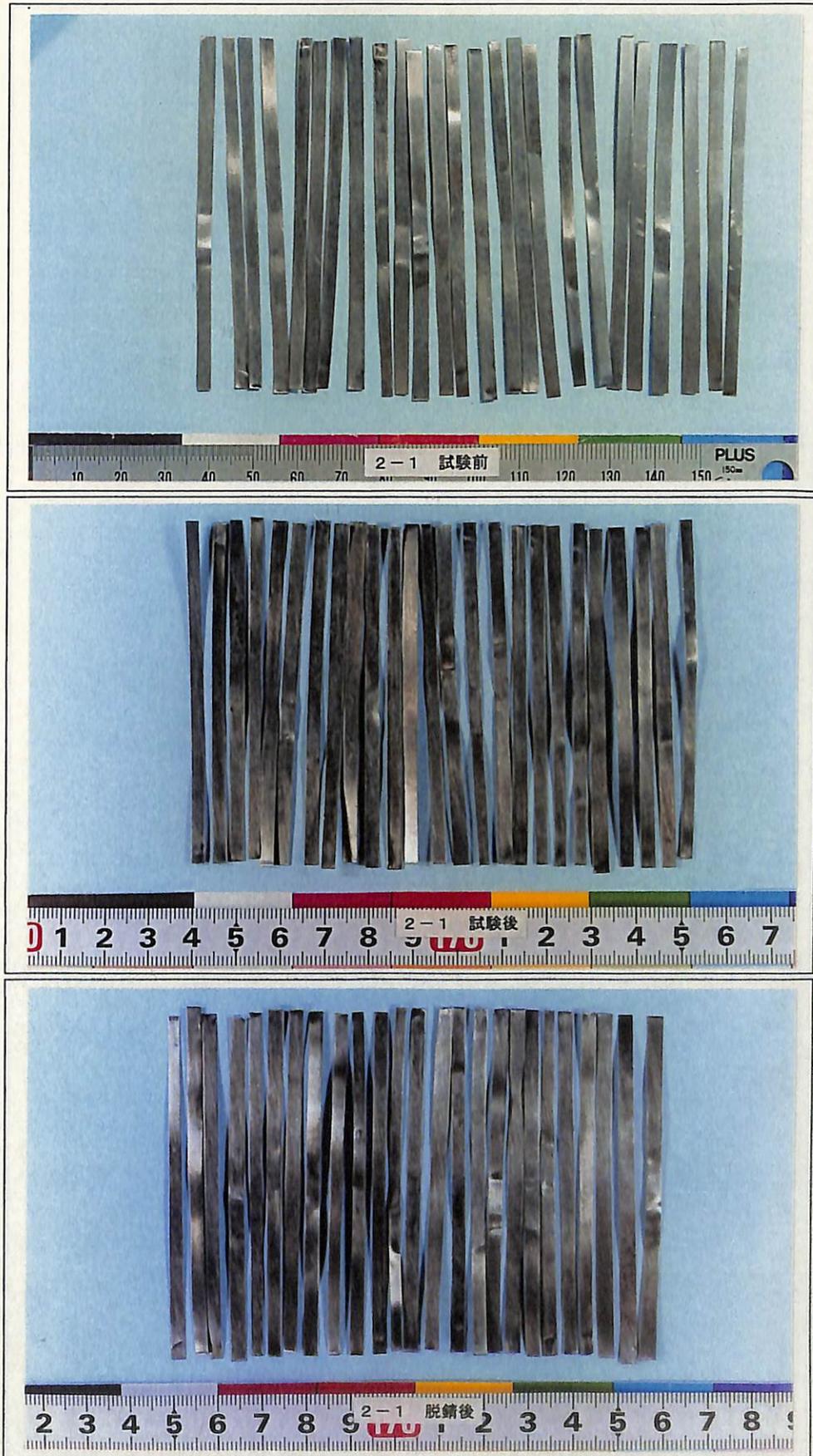
試験前

試験後

脱錆後

図2. 2-7 試験前後のチタン試験片の外観状況-2

- Run No. : T1-2
- 供試材料 : チタン (ASTM G2)
- 溶液 : 人工海水 (80°C)
- 試験期間 : 90日



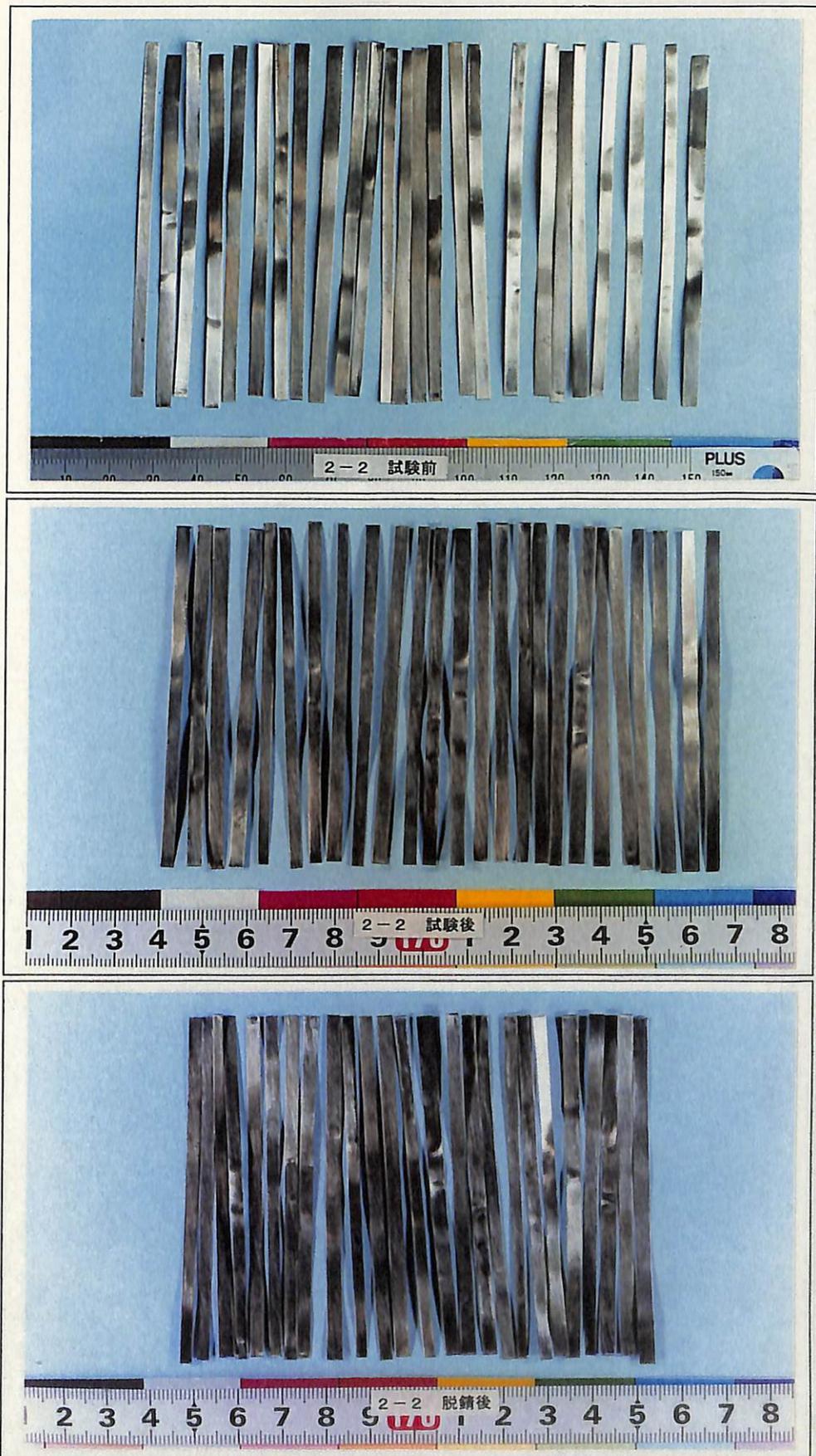
試験前

試験後

脱錆後

図2.2-8 試験前後のチタン試験片の外観状況-3

- Run No. : T 2 - 1
- 供試材料 : チタン (ASTM G2)
- 溶液 : 0.1M NaHCO₃水溶液
- 試験期間 : 90日



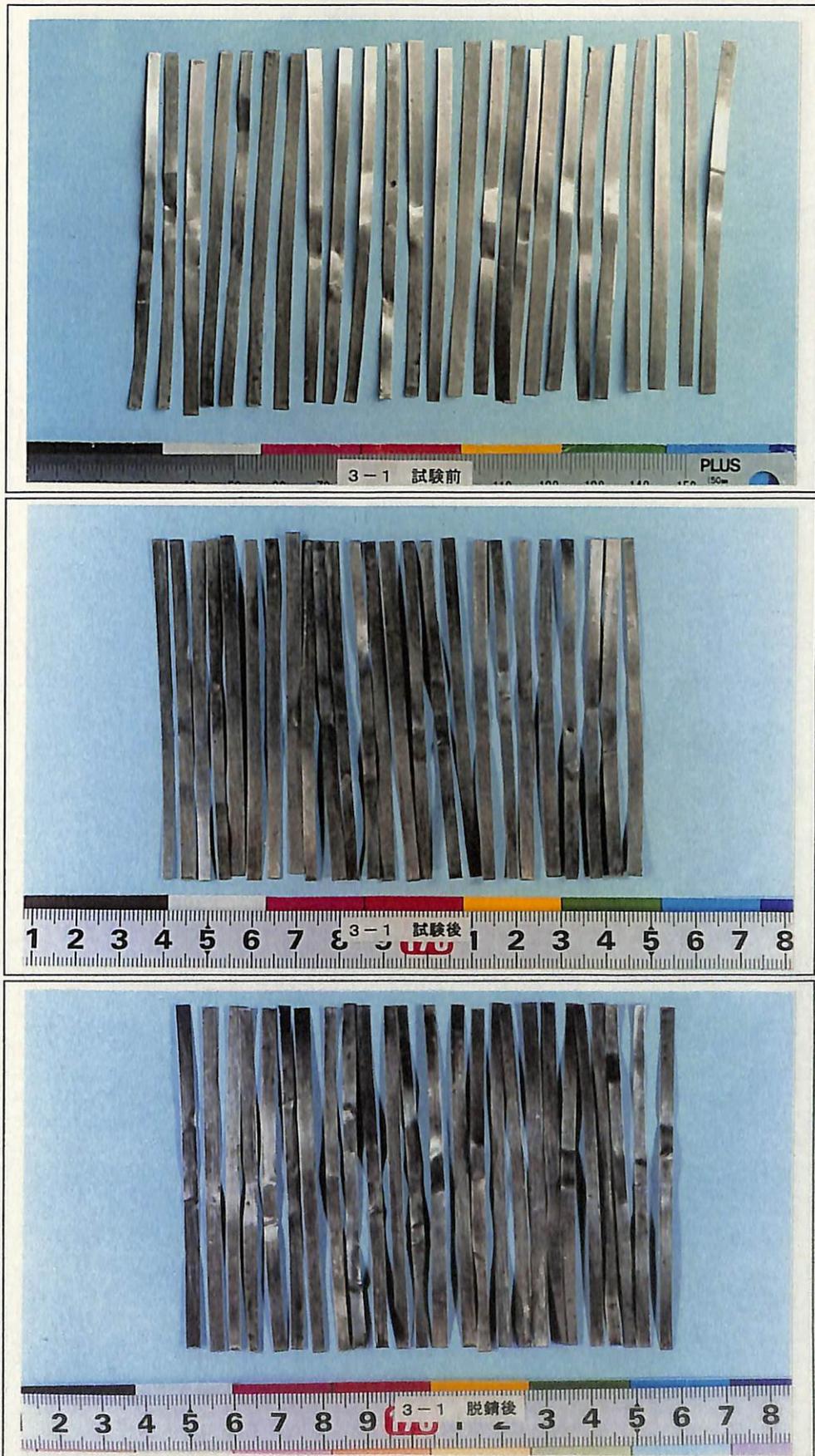
試験前

試験後

脱錆後

図2. 2-9 試験前後のチタン試験片の外観状況 - 4

- ・ Run No. : T 2 - 2
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G2)
- ・ 溶液 : 0. 1M NaHCO₃水溶液
- ・ 試験期間 : 90日



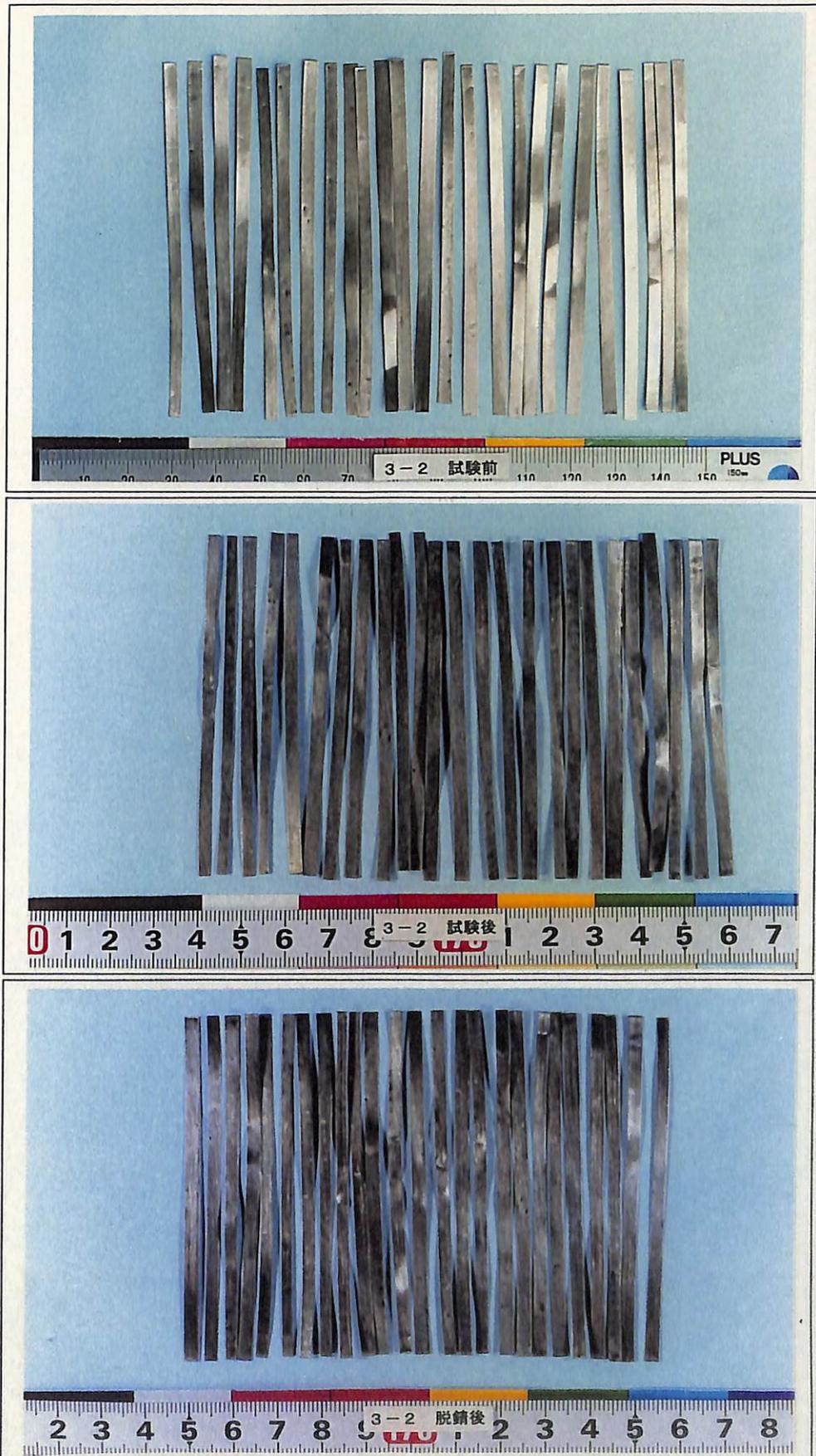
試験前

試験後

脱錆後

図2.2-10 試験前後のチタン試験片の外観状況-5

- Run No. : T3-1
- 供試材料 : チタン (ASTM G17)
- 溶液 : 人工海水 (80°C)
- 試験期間 : 90日



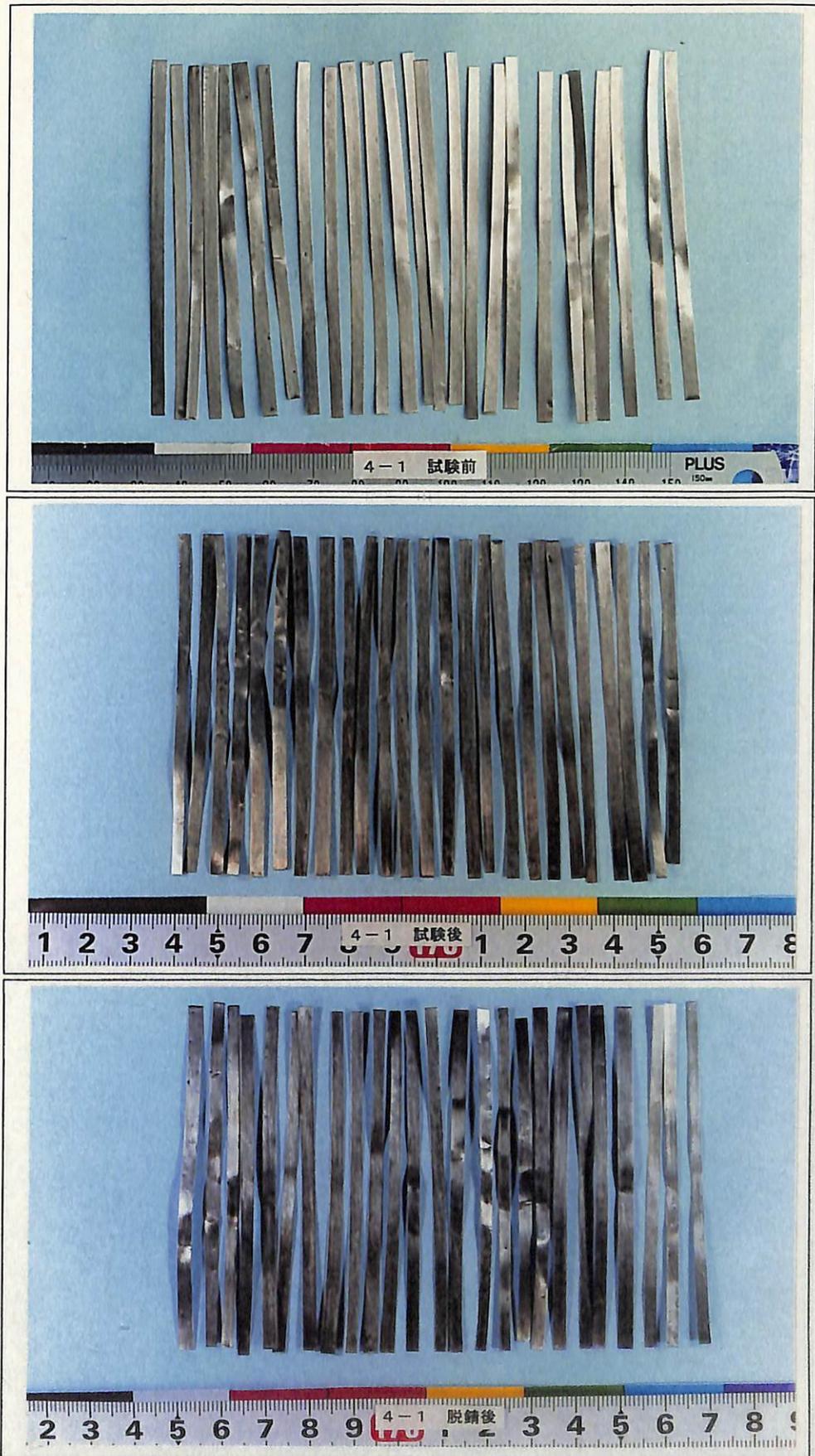
試験前

試験後

脱錆後

図2. 2-11 試験前後のチタン試験片の外観状況－6

- ・ Run No. : T 3 - 2
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G17)
- ・ 溶 液 : 人工海水 (80°C)
- ・ 試験期間 : 90日



試験前

試験後

脱錆後

図2. 2-12 試験前後のチタン試験片の外観状況－7

- ・ Run No. : T4-1
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G17)
- ・ 溶液 : 0.1M NaHCO₃水溶液
- ・ 試験期間 : 90日

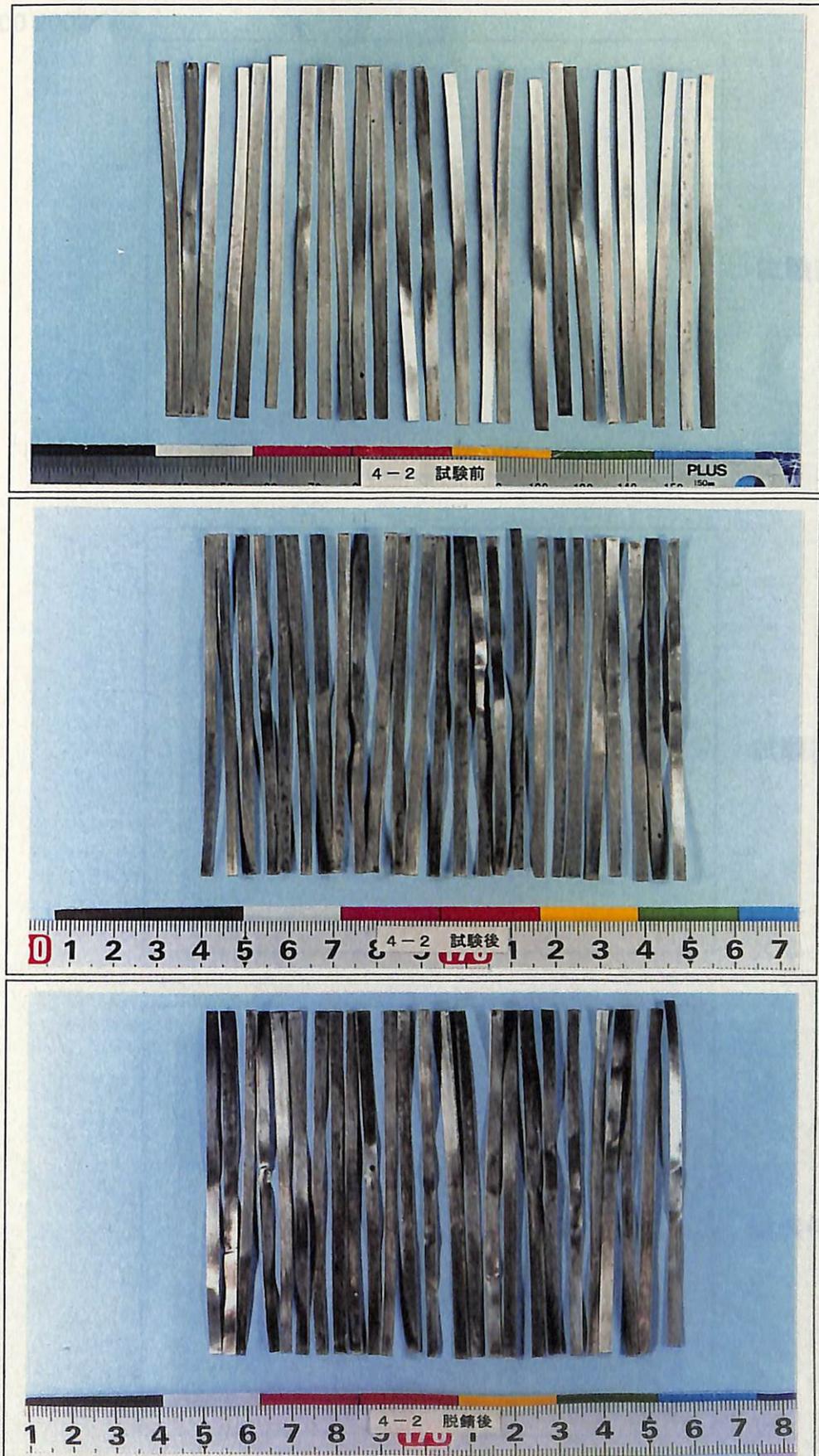
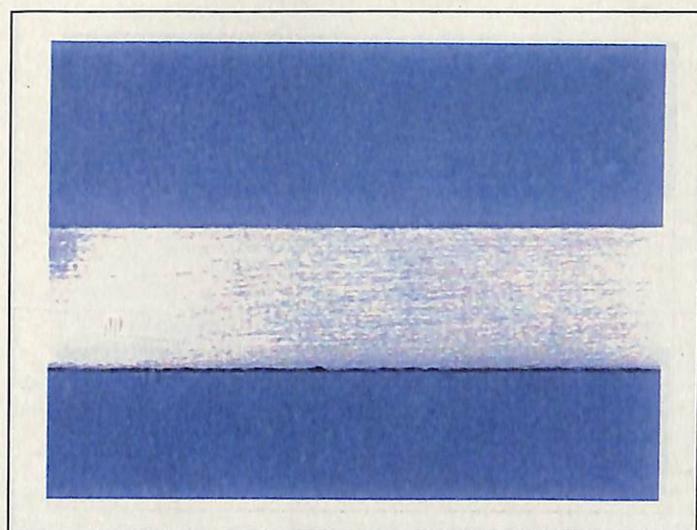


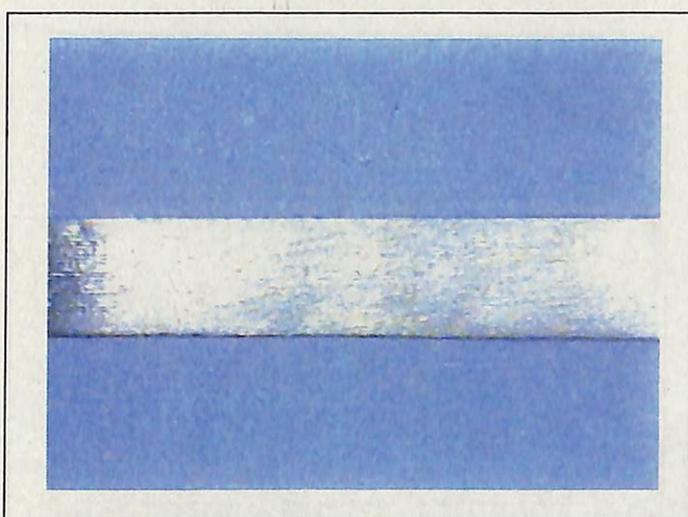
図2. 2-13 試験前後のチタン試験片の外観状況- 8

- Run No. : T4-2
- 供試材料 : チタン (ASTM G17)
- 溶液 : 0.1M NaHCO₃水溶液
- 試験期間 : 90日



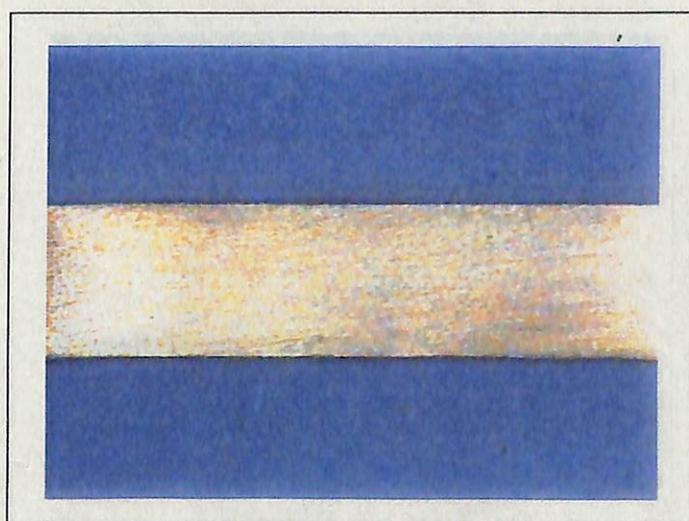
試験前

× 6



試験後

× 6

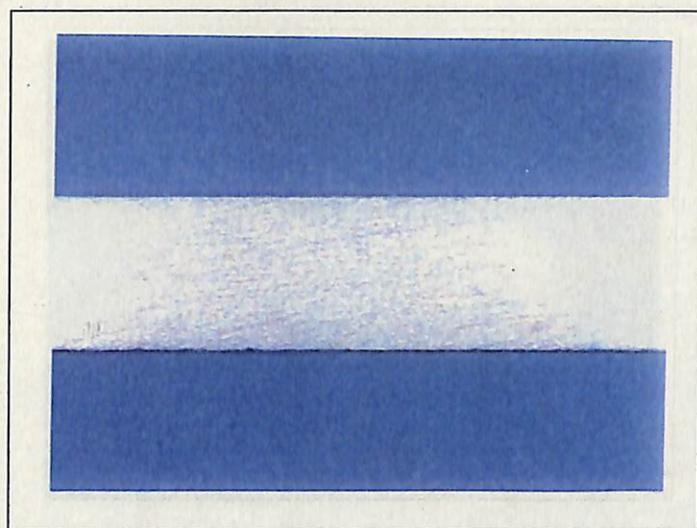


脱錆後

× 6

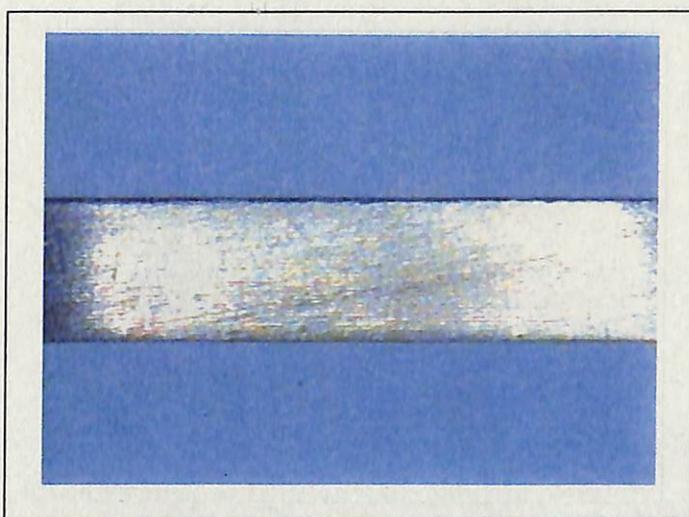
図2. 2-14 試験前後のチタン試験片の表面拡大観察 - 1

- ・ Run No. : T 1 - 1
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G2)
- ・ 溶 液 : 人工海水 (80°C)
- ・ 試験期間 : 90日



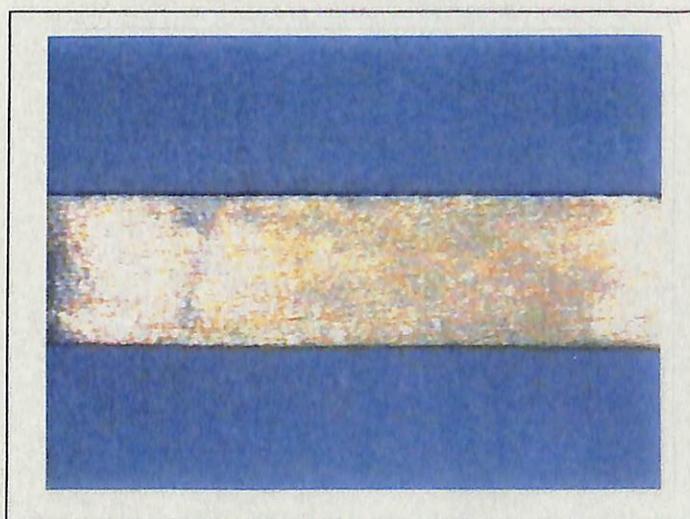
試験前

× 6



試験後

× 6

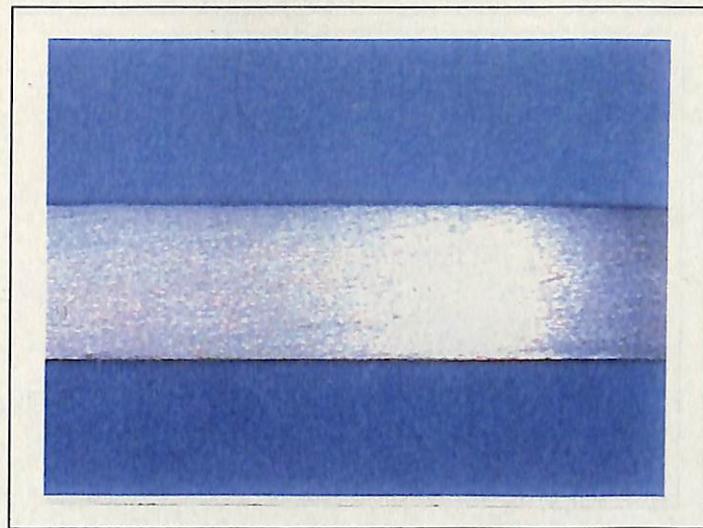


脱錆後

× 6

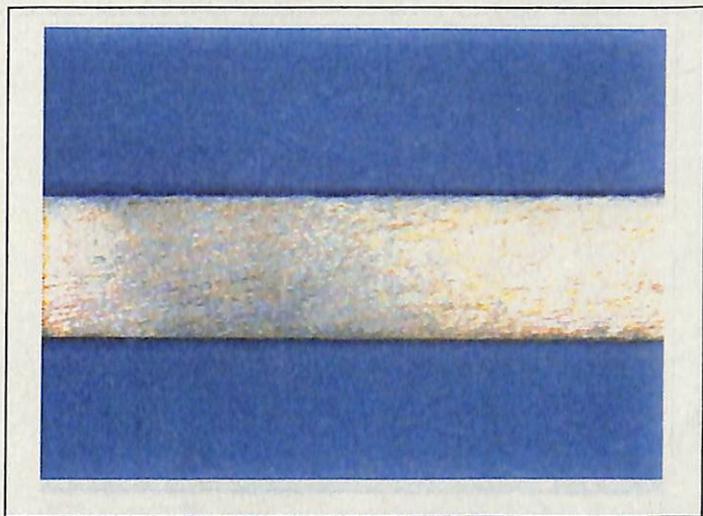
図2. 2-15 試験前後のチタン試験片の表面拡大観察－ 2

- ・ Run No. : T 1 - 2
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G2)
- ・ 溶 液 : 人工海水 (80°C)
- ・ 試験期間 : 90日



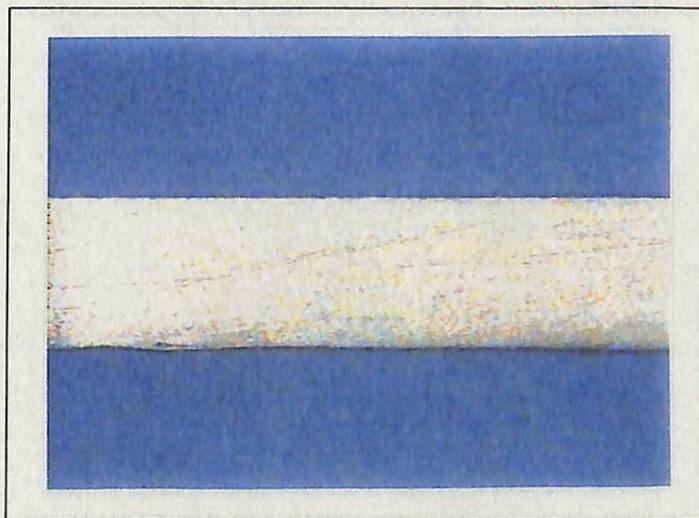
試験前

× 6



試験後

× 6

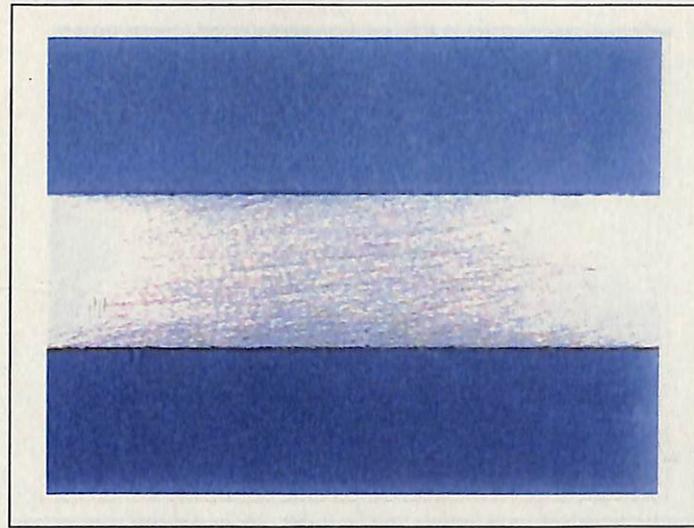


脱錆後

× 6

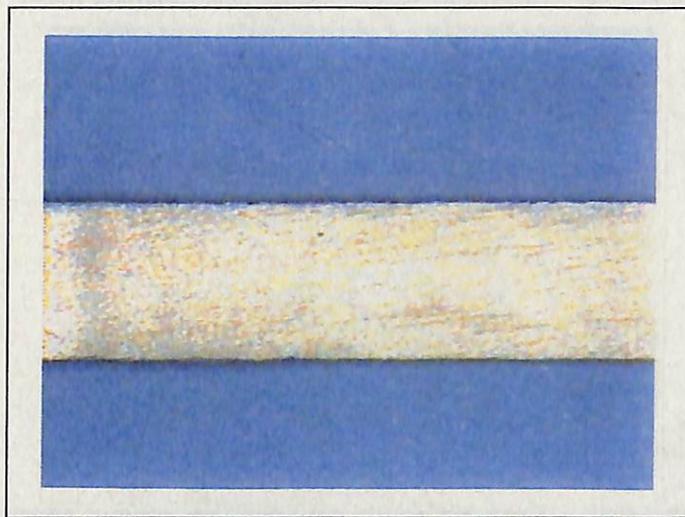
図2. 2-16 試験前後のチタン試験片の表面拡大観察 - 3

- ・ Run No. : T 2 - 1
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G2)
- ・ 溶 液 : 0. 1M NaHCO₃水溶液
- ・ 試験期間 : 90日



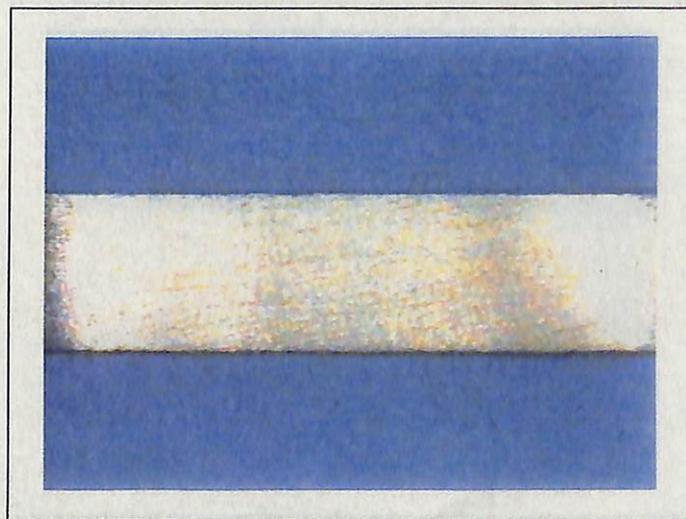
試験前

× 6



試験後

× 6

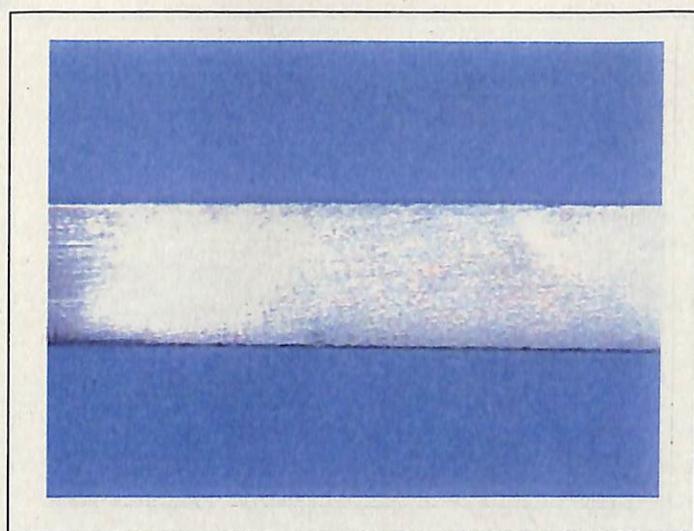


脱錆後

× 6

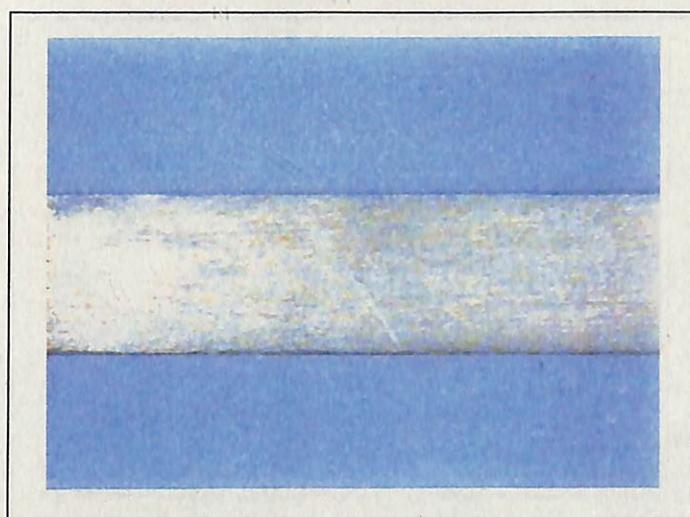
図2. 2-17 試験前後のチタン試験片の表面拡大観察 - 4

- ・ Run No. : T 2 - 2
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G2)
- ・ 溶 液 : 0. 1M NaHCO₃水溶液
- ・ 試験期間 : 90日



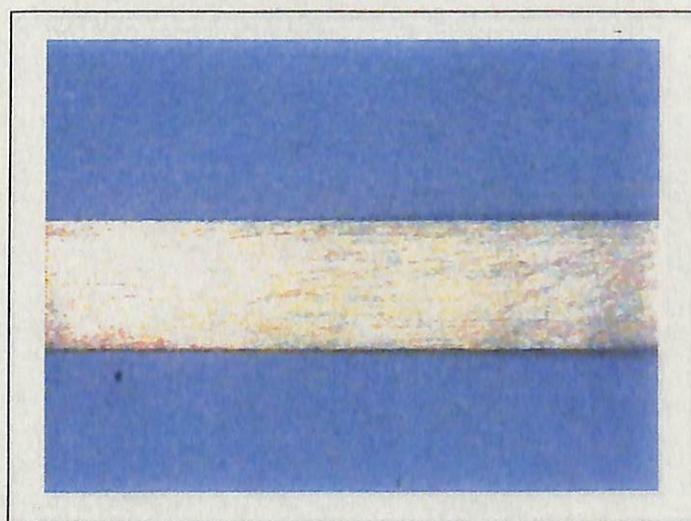
試験前

× 6



試験後

× 6

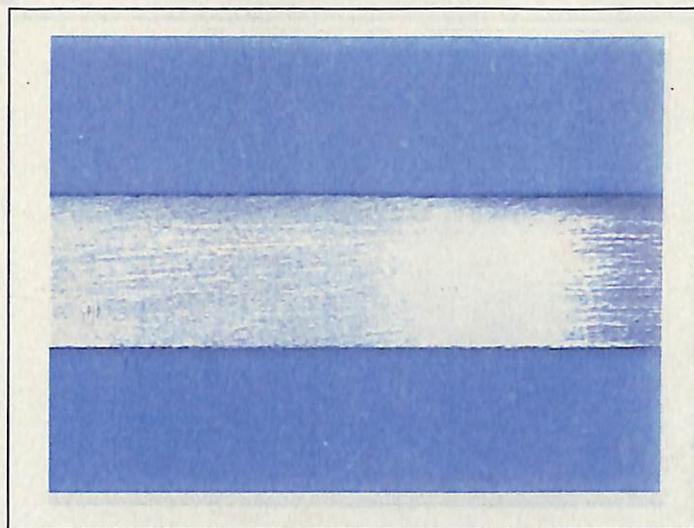


脱錆後

× 6

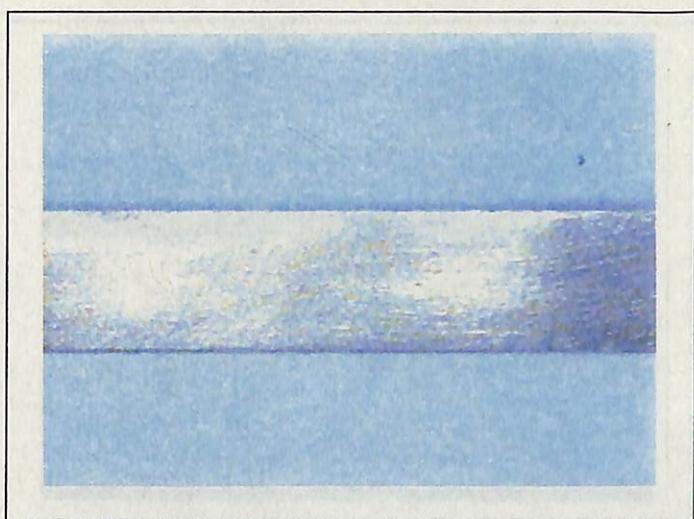
図2. 2-18 試験前後のチタン試験片の表面拡大観察 - 5

- ・ Run No. : T 3 - 1
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G17)
- ・ 溶 液 : 人工海水 (80°C)
- ・ 試験期間 : 90日



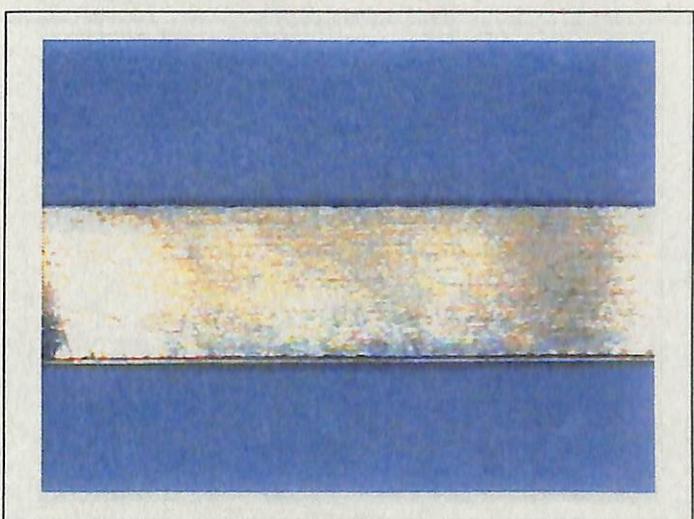
試験前

× 6



試験後

× 6

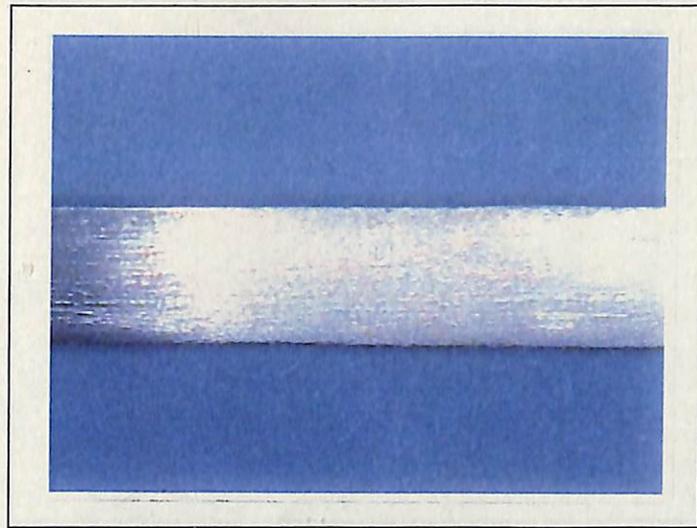


脱錆後

× 6

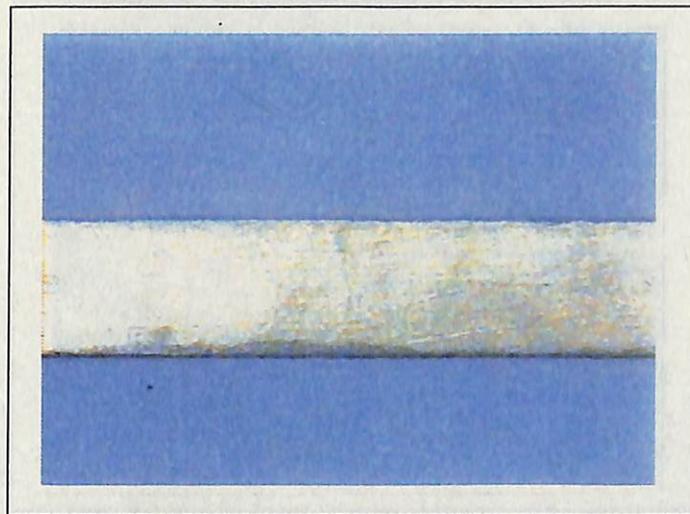
図2. 2-19 試験前後のチタン試験片の表面拡大観察 - 6

- ・ Run No. : T 3 - 2
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G17)
- ・ 溶 液 : 人工海水 (80°C)
- ・ 試験期間 : 90日



試験前

× 6



試験後

× 6

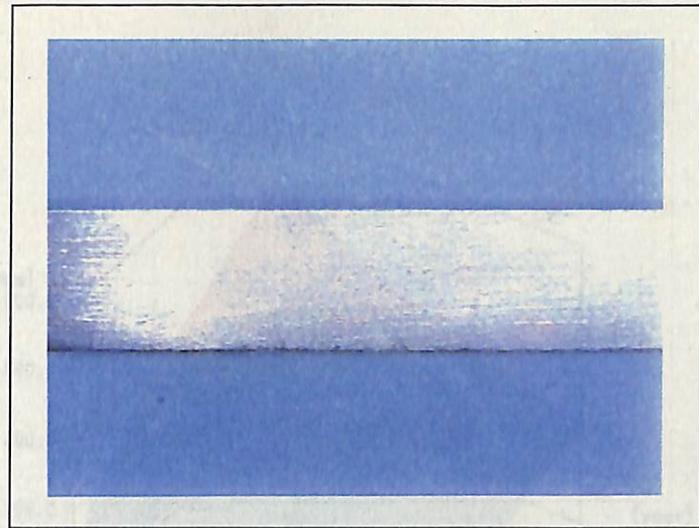


脱錆後

× 6

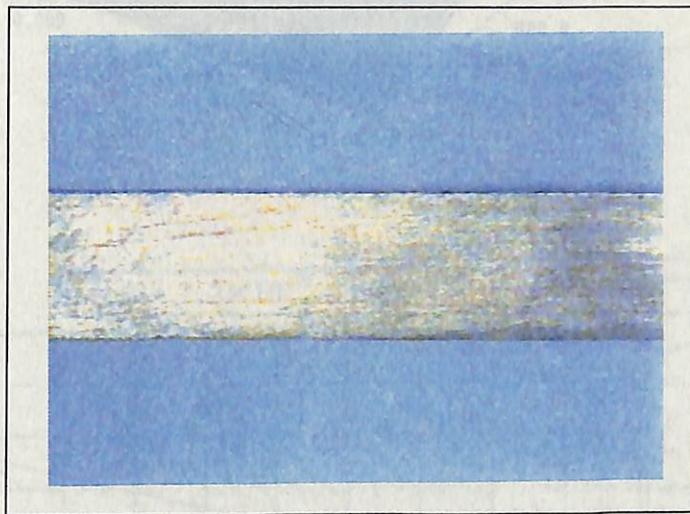
図2. 2-20 試験前後のチタン試験片の表面拡大観察 - 7

- ・ Run No. : T 4 - 1
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G17)
- ・ 溶 液 : 0. 1M NaHCO₃水溶液
- ・ 試験期間 : 90日



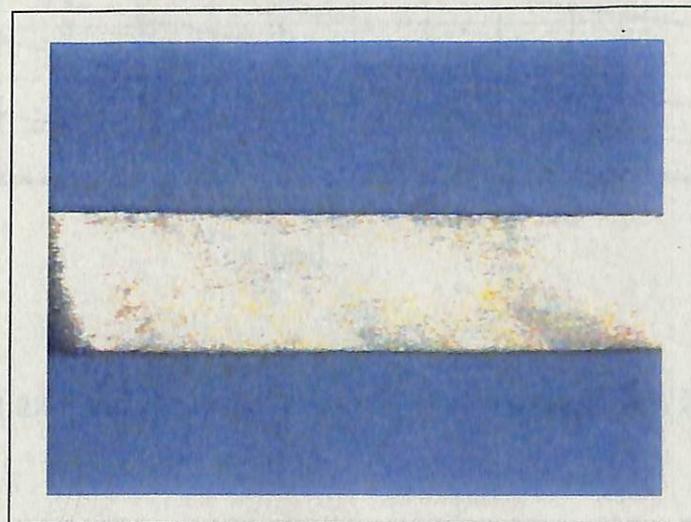
試験前

× 6



試験後

× 6



脱錆後

× 6

図2. 2-21 試験前後のチタン試験片の表面拡大観察－ 8

- ・ Run No. : T 4 - 2
- ・ 供試材料 : チタン (ASTM G17)
- ・ 溶 液 : 0. 1M NaHCO₃水溶液
- ・ 試験期間 : 90日

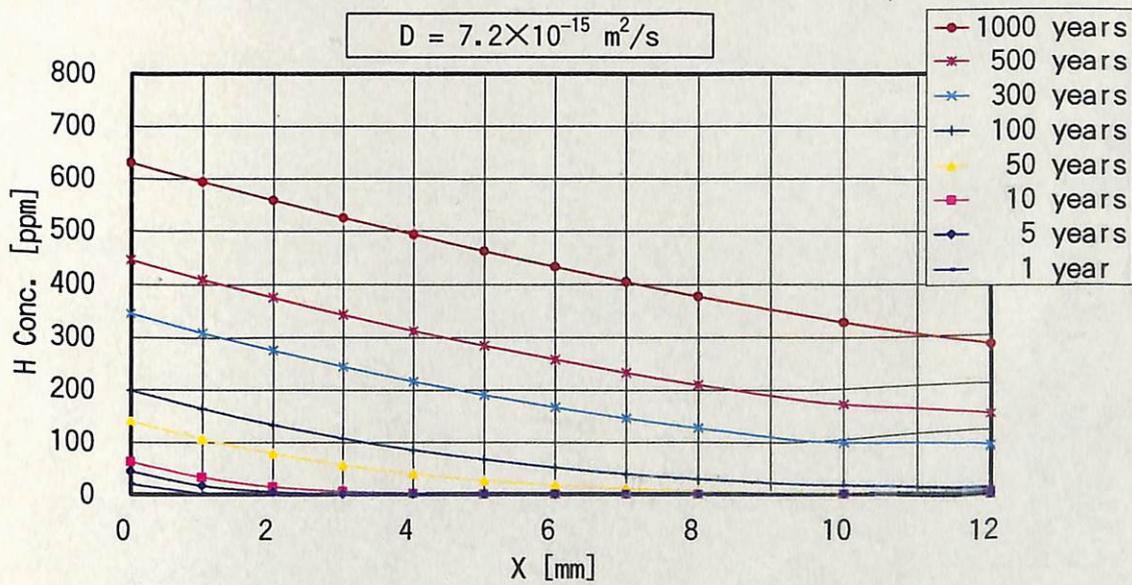
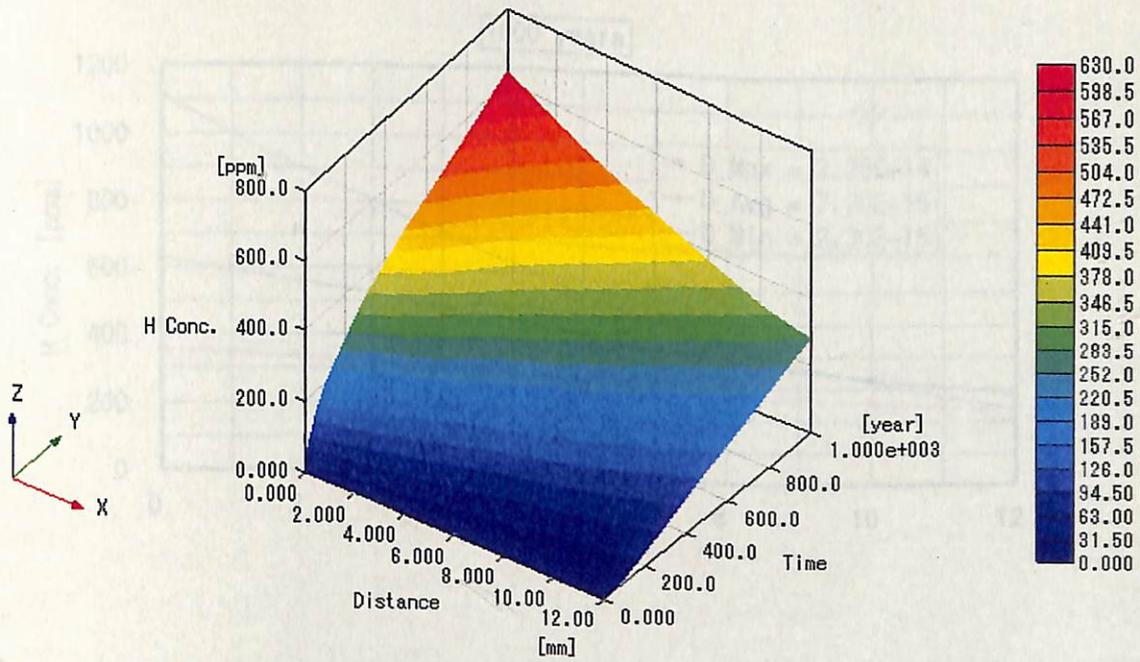


図 2.2-22 処分 1~1,000 年後のチタン中の水素濃度分布

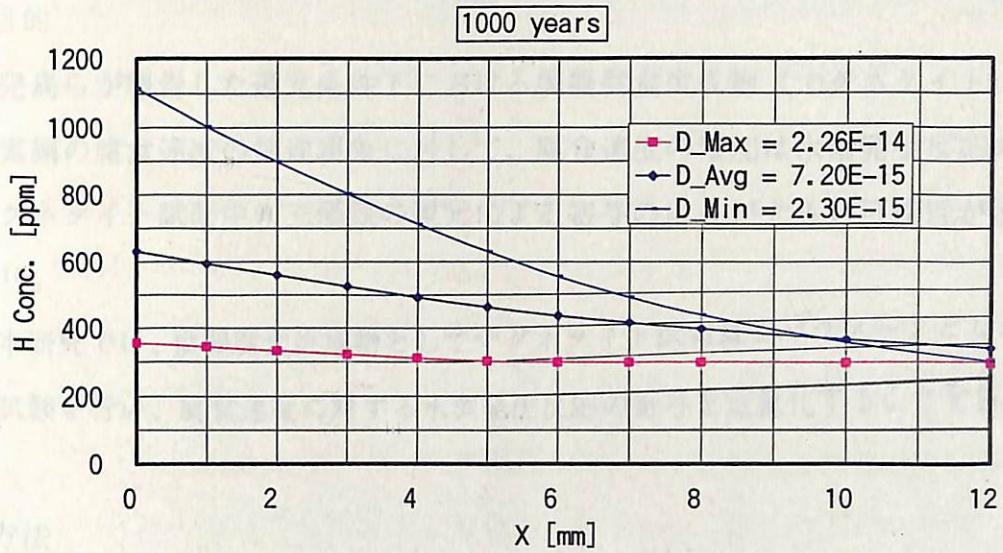


図 2.2-23 処分 1,000 年後のチタン中の水素濃度分布(拡散係数 D による比較)

2.3. マグネタイト堆積による炭素鋼の加速腐食現象の評価

(1) 目的

兒島らが報告した還元条件下における模擬腐食生成物（マグネタイト）堆積による炭素鋼の腐食速度の加速現象に対して、腐食速度の増加は水素発生反応の寄与よりもマグネタイト試薬中の三価鉄の還元による寄与のほうが大きい可能性が示されている^{10),11)}。

本研究では、模擬腐食生成物としてマグネタイト試薬量をパラメータとした炭素鋼の腐食試験を行い、腐食速度に対する水素発生反応の寄与を定量化することを目的とする。

(2) 方法

マグネタイト試薬量をパラメータとした模擬腐食生成物を炭素鋼と共存させ、溶封アンプル式ガス蓄積型腐食試験によって浸漬試験を実施する。水素ガス発生量から求められる等価腐食速度と試験前後の重量減少から求められる平均腐食速度、および鉄の二価／三価比を比較することにより、腐食速度への水素発生反応の寄与率を調べた。模擬腐食生成物として、マグネタイト試薬（特級：純度 99.5%）を用いた。

なお、残留酸素起源の炭素鋼腐食速度・水素ガス発生速度の増加を出来るだけ抑制するため、試験開始前に雰囲気ガスの不活性ガス置換、試薬への表面吸着酸素の脱気を徹底するため、以下の手順で試験を行った。

① 試験溶液の前処理

試験溶液は不活性雰囲気グローブボックス中で、24時間以上当該低酸素グローブボックス内のガスを吹き込み脱酸素を行った。

② 試験材の脱酸素処理

試験アンプルは試験片およびマグネタイトを充填後、試験溶液を入れる前に真空中で24時間以上保持して空隙中の酸素ガスを除去した。その後、大気に曝すことなく低酸素雰囲気グローブボックス中に持ち込んだ。

③ アンプルの封入

上記の脱酸素処理を行った試験溶液をアンプル内に注入し、-50mmHgまで減圧してコックを閉じた後、グローブボックス外に持ち出しアンプルのネックをバーナーで溶着して密封容器とした。

(3) 試験条件

試験装置，アンプル試験体作製方法は 2.2 項と同様に行った。

(i) 溶封アンプル作製本数：7 個

(ii) 供試材料

- (a) 試験片材質 : 炭素鋼(SS400)角材 (2mm×3mm×20mm)
- (b) 試験片表面積 : 2 条件 (21.2cm² (10 本)、63.6cm² (30 本))
- (c) 表面仕上げ : 乾式エメリー#800 研磨
- (d) 模擬腐食生成物 : 試薬マグネタイト (レタリック社製特級 純度 99.5%)
- (e) 模擬腐食生成物面密度 : 2 条件 (①0.2g/cm², ②0.6g/cm²)
- (f) 同一条件の繰り返し数 : n=2

(iii) 浸漬試験条件

- (a) 試験溶液組成 : 0.55M NaCl 水溶液
- (b) 気相部雰囲気 : 高純度 N₂(低酸素グローブボックス内雰囲気; O₂<0.1ppm)
- (c) 試験温度 : 80℃
- (d) 試験期間 : 90 日

(iv) 分析・測定項目

- (a) 試験片外観変化
- (b) 試験片及び試薬の重量変化測定
- (c) 試験期間中の発生水素ガス量の評価
- (d) 溶液の温度
- (e) 溶液の化学組成
- (f) 試薬性状分析 (マグネタイト試薬中の Fe(0)存在量、Fe(III)/Fe(II)比)
- (g) 試薬残留酸素分析 (マグネタイト試薬表面の吸着残留酸素量)

(4) 評価方法

- ① 試薬性状分析 (Fe(III)/Fe(II)定量分析) を行い、試薬中 γ -Fe₂O₃ の残留量を評価する。マグネタイト試薬表面の吸着残留酸素量及びマグネタイト試薬中の三価鉄酸化物混入量の測定結果より、本試験における酸素消費型腐食に基づく腐食速度へ

の影響を評価する。

- ② 試験片の腐食減量・水素ガス発生量を測定し、他の研究成果との腐食速度の絶対数値を比較する。また、本研究中のマグネタイト試薬共存あり／なしを比較し、マグネタイト共存影響の有無を評価する。
- ③ 試験後の試薬性状分析 (Fe(III)/Fe(II)定量分析) 及び表面皮膜解析 (X線回折) により、炭素鋼表面近傍の試薬マグネタイトの還元起因する酸素消費型腐食は生じていたか否かを確認する。これを基に、模擬のために実験的に添加したマグネタイト試薬と炭素鋼の身から出た錆との相違を評価・検討する。
- ④ マグネタイト量と三価鉄水素ガス発生量・(腐食減量) を測定・比較し、マグネタイト試薬共存による影響度の差異を評価する。
- ⑤ 最終的に、実際に処分環境にて起こる現象とマグネタイト試薬を接触させた模擬実験との整合性・差異を評価し、マグネタイト試薬共存ありの実験系における試験結果の意義・位置付けを理解・評価する。

(5) 試験結果

(i) 試験片外観変化

各試験材の 90 日間浸漬試験前後の外観状況を図 3-6~11 に示す。また、ビデオマイクروسコープを用いて表面状態を拡大観察した結果を図 3-12~-17 に示す。試験片の外観は試験後には、黒色の皮膜が全面に観察される。

(ii) 試験片及び試薬の重量変化測定

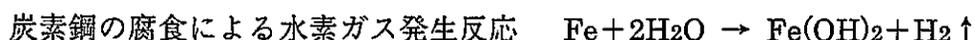
試験前後の試験片の重量測定結果および腐食減から算出した平均腐食速度を表 3-2 に示す。また、平均腐食速度とマグネタイト綿密度の関係を図 3-1 に示す。

重量減から算出した腐食速度は以下の範囲にあり、マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食速度は、マグネタイトが共存しない場合の約 3 倍の腐食速度となっている。ただし、マグネタイト面密度が 0.2g/cm^2 と 0.6g/cm^2 とでは、腐食速度に顕著な差異は認められない。

平均腐食速度 マグネタイト面密度 0g/cm^2 : $1.9\ \mu\text{m/y}$
 0.2g/cm^2 : $6.5\sim 6.9\ \mu\text{m/y}$
 0.6g/cm^2 : $5.4\sim 6.6\ \mu\text{m/y}$

(iii) 試験期間中の発生水素ガス量の評価

各溶封アンプルの水素ガス発生量測定結果および水素ガス発生量から算出した等価腐食速度を表 3-3 に示す。等価腐食速度は、炭素鋼の腐食による水素ガス発生反応式を以下のように仮定して算出した。この場合、水素ガス発生率 $100 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{y}$ は、等価腐食速度 $0.032 \mu \text{ m/y}$ に相当する。



なお、今回のマグネタイトは、試薬のみのアンプル (Run No.M4) においても水素ガスが発生しているため、この水素ガス発生量をブランク値として差し引いた値を用いて水素ガス発生率および等価腐食速度を算出した。等価腐食速度とマグネタイト綿密度の関係を図 3-2 に示す。

水素ガス発生量から算出した腐食速度は以下の範囲にあり、マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食速度は、マグネタイトが共存しない場合の約 2～3 倍の腐食速度となっている。ただし、マグネタイト面密度が 0.2 g/cm^2 と 0.6 g/cm^2 とでは、腐食速度に顕著な差異は認められない。

等価腐食速度	マグネタイト面密度 0 g/cm^2	: $1.5 \sim 1.7 \mu \text{ m/y}$
	0.2 g/cm^2	: $3.2 \sim 4.7 \mu \text{ m/y}$
	0.6 g/cm^2	: $3.4 \sim 3.9 \mu \text{ m/y}$

(iv) 溶液の温度

溶液の温度は試験期間中 $80 \pm 1^\circ \text{C}$ の範囲にあった。

(v) 溶液の化学組成

試験前後の溶液の pH 測定結果を表 3-4 に示す。試験後の溶液の pH は、わずかにアルカリ側にシフトする傾向が見られるが、顕著な変化は生じていない。

(vi) 試薬性状分析 (マグネタイト試薬中の Fe(0)存在量、Fe(III)/Fe(II)比)

試験前後のマグネタイト試薬中の Fe(III)/Fe(II)比を測定した結果を表 3-5 に示す。

試験前のマグネタイト試薬は、マグネタイトの化学量論比よりも Fe(II)の割合が約 4%多い。一方、試験後のマグネタイト試薬の Fe(III)/Fe(II)比は、マグネタイトの化

学量論比に近いものとなっていることが分かる。

これは、X線回折により試験前後のマグネタイト試薬を分析した結果より、試験前の試薬中にFeO(ウスタイト)が少量含まれていることと、金属鉄が微量検出されており、試験後に減少していることから、これらの影響によるものと判断される。また、試薬からのガス発生は、微量含有する金属鉄の腐食あるいは、FeO(ウスタイト)の酸化($3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \uparrow$)による可能性が考えられ確認が必要である。

(vii) 試薬残留酸素分析(マグネタイト試薬表面の吸着残留酸素量)

低酸素グローブボックス内でアンプル瓶にRun No.M4と同量のマグネタイト試薬と試験溶液を入れ、溶液中の溶存酸素濃度を測定した結果を表3-6に示す。

溶存酸素濃度は0.2~0.4ppbとかなり低いことがわかる。

(6) 考察およびまとめ

試験片の重量変化から算出した平均腐食速度と水素ガス発生量から算出した腐食速度の比較および水素ガス発生反応による腐食への寄与率を表3-7に示す。また、マグネタイト面密度と両腐食速度の比較を図3-3に示す。また、試験片の重量変化から算出した平均腐食速度と水素ガス発生量から算出した腐食速度の相関図を図3-4に示す。

マグネタイトが共存しない系における水素ガス発生反応の腐食反応への寄与率は76~89%であり、ほぼ、重量変化から算出した平均腐食速度と水素ガス発生量から算出した腐食速度は一致している。マグネタイトが共存する系における水素ガス発生反応の腐食反応への寄与率は約60%(50~70%)であり、ガス発生以外のカソード反応が寄与している可能性を示唆している。その原因として、マグネタイト試薬中のFe(III)→Fe(II)還元反応、試薬吸着酸素による腐食反応が考えられる。

マグネタイト試薬ブランクの試験後のFe(III)/Fe(II)比(2.04)を規準として、Fe(III)→Fe(II)還元反応に対応する腐食量を算出した結果を表3-6に示した。Fe(III)→Fe(II)還元反応の寄与率はばらつきがあるが、数十%程度と考えられる。

なお、平成10年度、マグネタイト試薬中のFe(III)量がFe₃O₄の化学量論比よりも大きな試薬を用いて実施した平均腐食速度は、同条件で22~37μm/yr(JNC TN8400 2001-001)であり、これと比較すると、本年度の平均腐食速度は顕著に小さく、約1/4~1/6である。一方、水素ガス発生量から求めた腐食速度は、平成10年度の結果

(7~10 $\mu\text{m}/\text{y}$) との差は小さい。これは、主に $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ 還元反応の寄与率の違いによるものと考えられる。なお、本年度実施した $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 比が比較的化学量論比に近いマグネタイト試薬を共存させた系の水素ガス発生に対する加速率はマグネタイトが共存しない系の約3倍程度であり、この場合にも $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ 還元反応の腐食への寄与が水素ガス発生量と同程度あることが示唆された。

3. おわりに

本研究では電気化学試験によってチタンに水素吸収処理を行い、吸収水素量をパラメーターとして機械的強度の劣化を引張試験、曲げ試験および衝撃試験で調べた。

- ① 動的な応力を負荷(衝撃試験)した場合には、1000ppmの水素吸収量で明らかに水素脆化による機械特性の劣化が認められたものの、静的な応力を負荷(引張試験および曲げ試験)した場合には、ミクロ組織レベルで水素化物由来の割れが観察されたが、水素脆化による機械特性の顕著な劣化は認められなかった。
- ② 低酸素濃度条件でのチタン試験片の浸漬試験で水素発生型腐食による発生水素量とチタン材の水素吸収量を比較した結果、水素ガス発生量から求めた腐食速度が $10^{-4} \mu\text{m}/\text{年}$ オーダーに対して、水素吸収量から求められた腐食速度は $10^{-2} \mu\text{m}/\text{年}$ と見積られ、発生する水素はほとんどチタンに吸収されることが考えられた。

また、チタン複合オーバーパックの強度部材である炭素鋼の腐食速度は、腐食生成物のマグネタイトが堆積することにより加速されると考えられるが、その腐食速度の加速に対する水素ガス発生反応の寄与率は約60%と見積られた。

表 3-1 炭素鋼加速腐食現象評価のための溶封アンブル試験パラメータ

Run No.	炭素鋼(SS400)		模擬腐食生成物 (試薬特級 Fe ₃ O ₄)	面密度 (g/cm ²)
	試験片数量	表面積		
M1-1	○(30本)	63.6cm ²	—	0
M1-2	○(30本)	63.6cm ²	—	0
M2-1	○(30本)	63.6cm ²	○(12.72g)	0.2
M2-2	○(30本)	63.6cm ²	○(12.72g)	0.2
M3-1	○(10本)	21.2cm ²	○(12.72g)	0.6
M3-2	○(10本)	21.2cm ²	○(12.72g)	0.6
M4	—	0cm ²	○(12.72g)	—

表 3-2 溶封アンブル試験 (90日) 前後の炭素鋼試験片の重量測定結果

No	試験材		マグネイト		溶液	試験期間 (日)	試験片重量 (g)				平均腐食速度 (μm/y)
	材質	表面積 (cm ²)	重量 (g/77°ℓ)	面密度 (g/cm ²)			試験前 (a)	試験後 (b)	脱錆後 (c)	重量減 (a)-(c)	
M1-1	炭素鋼	63.6	0	0	0.55M	90	24.3843	24.3843	24.3603	0.0240	1.9
M1-2	(SS400)	63.6	0	0	NaCl	90	24.2098	24.2098	24.1867	0.0231	1.9
M2-1	炭素鋼	63.6	12.72	0.2	0.55M	90	24.2060	24.2416	24.1253	0.0807	6.5
M2-2	(SS400)	63.6	12.72	0.2	NaCl	90	24.1846	24.2285	24.0996	0.0850	6.9
M3-1	炭素鋼	21.2	12.72	0.6	0.55M	90	8.1641	8.1752	8.1369	0.0272	6.6
M3-2	(SS400)	21.2	12.72	0.6	NaCl	90	8.0622	8.0760	8.0401	0.0221	5.4

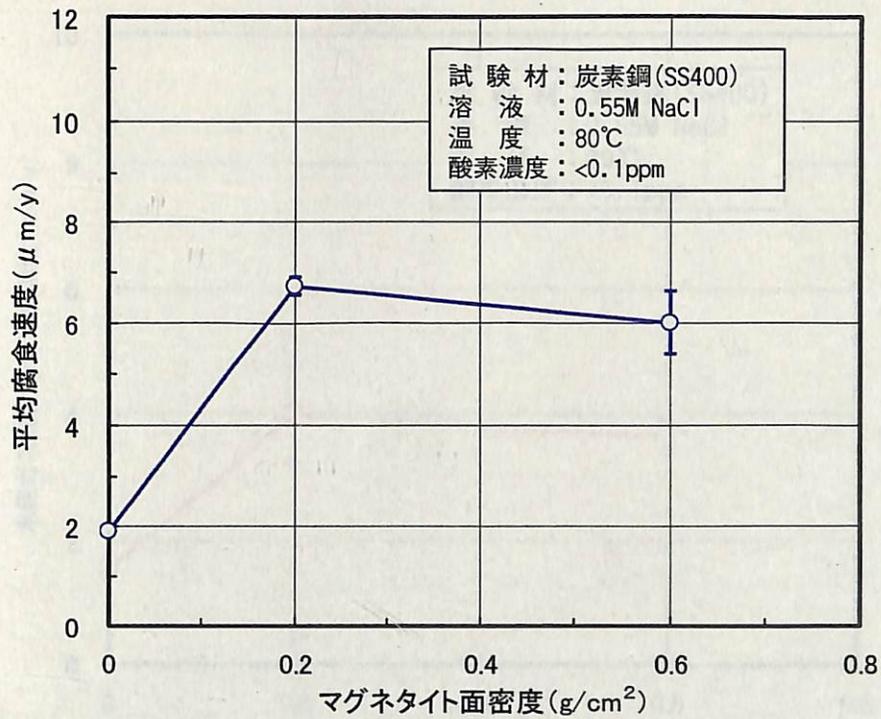


図 3-1 低酸素条件下におけるマグネタイト共存下の炭素鋼の平均腐食速度とマグネタイト面密度の関係

表 3-3 溶封アンブル試験（90 日）前後の炭素鋼からの水素ガス発生量測定結果

No	試験材		マグネタイト		溶液	試験期間 (日)	水素ガス発生量(ml)*		水素ガス発生率 (ml/m ² ・y)	等価腐食速度** (μm/y)
	材質	表面積 (cm ²)	重量 (g/777°K)	面密度 (g/cm ²)			測定値	ブランク差引後		
M1-1	炭素鋼	63.6	0	0	0.55M	90	7.3	7.3	4.6E+3	1.5
M1-2	(SS400)	63.6	0	0	NaCl	90	8.1	8.1	5.2E+3	1.7
M2-1	炭素鋼	63.6	12.72	0.2	0.55M	90	30	16	1.0E+4	3.2
M2-2	(SS400)	63.6	12.72	0.2	NaCl	90	38	23	1.5E+4	4.7
M3-1	炭素鋼	21.2	12.72	0.6	0.55M	90	20	5.6	1.1E+4	3.4
M3-2	(SS400)	21.2	12.72	0.6	NaCl	90	21	6.4	1.2E+4	3.9
M4	なし	0	12.72	—	0.55M NaCl	90	14	—	—	—

* 水素ガス発生量は 0℃、1atm に換算した値である。

**炭素鋼の腐食による水素ガス発生反応を $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2 \uparrow$ と仮定して算出した。

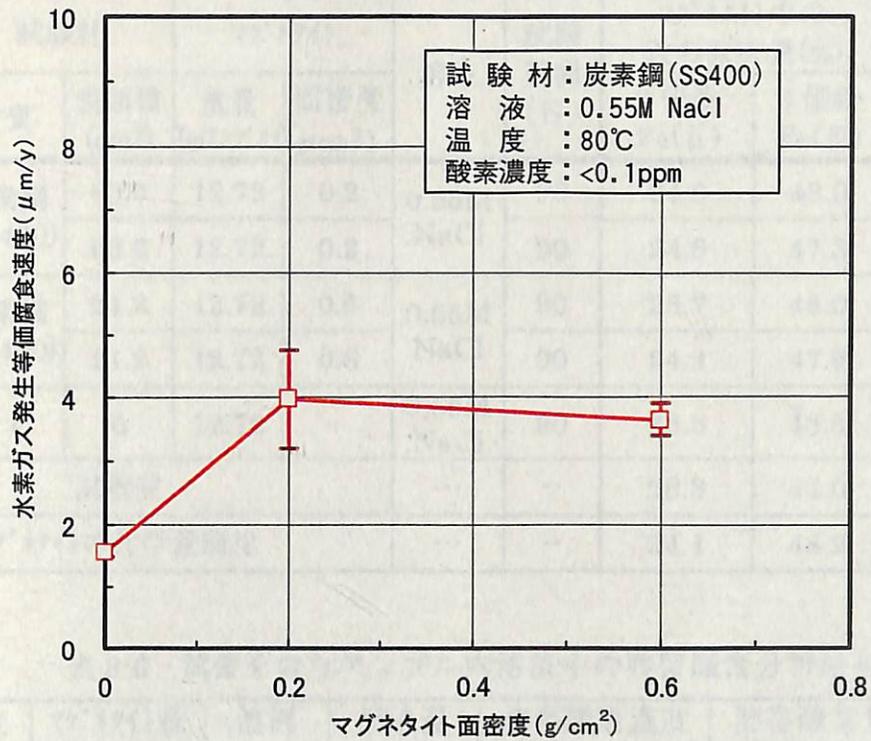


図 3-2 低酸素条件下におけるマグネタイト共存下の炭素鋼の腐食による水素ガス発生量から算出した等価腐食速度の比較 (水素ガス発生反応を $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2 \uparrow$ と仮定)

表 3-4 溶封アンブル試験 (90 日) 前後の試験用液の pH 測定結果

No	試験材		マグネタイト		溶液	試験期間 (日)	溶液の pH	
	材質	表面積 (cm ²)	重量 (g/777ℓ)	面密度 (g/cm ²)			試験前	試験後
M1-1	炭素鋼 (SS400)	63.6	0	0	0.55M NaCl	90	7.6	8.1
M1-2		63.6	0	0		90	7.6	8.1
M2-1	炭素鋼 (SS400)	63.6	12.72	0.2	0.55M NaCl	90	7.6	8.0
M2-2		63.6	12.72	0.2		90	7.6	8.1
M3-1	炭素鋼 (SS400)	21.2	12.72	0.6	0.55M NaCl	90	7.6	8.0
M3-2		21.2	12.72	0.6		90	7.6	7.9
M4	なし	0	12.72	—	0.55M NaCl	90	7.6	8.0

表 3-5 溶封アンブル試験(90日)前後のマグネイト試薬中の Fe(III)/Fe(II)比分析結果

No	試験材		マグネイト		溶液	試験期間(日)	マグネイト中の鉄の含有量(%)		Fe(III)/Fe(II)	
	材質	表面積(cm ²)	重量(g/777°ℓ)	面密度(g/cm ²)			2価鉄 Fe(II)	3価鉄 Fe(III)		
M2-1	炭素鋼(SS400)	63.6	12.72	0.2	0.55M NaCl	90	24.0	48.0	2.00	
M2-2		63.6	12.72	0.2		90	24.6	47.3	1.92	
M3-1	炭素鋼(SS400)	21.2	12.72	0.6	0.55M NaCl	90	23.7	48.0	2.03	
M3-2		21.2	12.72	0.6		90	24.3	47.9	1.97	
M4	なし	0	12.72	—	0.55M NaCl	90	23.8	48.5	2.04	
試験前						---	--	28.8	44.0	1.53
マグネイトの化学量論比						---	--	24.1	48.2	2.00

表 3-6 試薬を含むアンブル内溶液中の残留酸素分析結果

測定 No.	マグネイト量(g)	溶液	溶液量(ml)	溶存酸素濃度(ppb)	溶存酸素量(μg/777°ℓ)
1	12.72	0.55M NaCl	50	0.2	0.01
2	12.72	0.55M NaCl	50	0.4	0.02

表 3-7 溶封アンブル試験(90日)における炭素鋼の腐食速度の比較

No	試験材		マグネイト		溶液	試験期間(日)	平均腐食速度(μm/y)	水素ガス発生		Fe(III)→Fe(II)	
	材質	表面積(cm ²)	重量(g/777°ℓ)	面密度(g/cm ²)				等価腐食速度* (μm/y)	ガス発生寄与率(%)	等価腐食速度** (μm/y)	寄与率(%)
M1-1	炭素鋼(SS400)	63.6	0	0	0.55M NaCl	90	1.9	1.5	76	—	—
M1-2		63.6	0	0		90	1.9	1.7	89	—	—
M2-1	炭素鋼(SS400)	63.6	12.72	0.2	0.55M NaCl	90	6.5	3.2	49	1.5	24
M2-2		63.6	12.72	0.2		90	6.9	4.7	69	4.8	70
M3-1	炭素鋼(SS400)	21.2	12.72	0.6	0.55M NaCl	90	6.6	3.4	51	1.5	23
M3-2		21.2	12.72	0.6		90	5.4	3.9	72	8.3	154

*炭素鋼の腐食による水素ガス発生反応を $Fe+2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2+H_2\uparrow$ と仮定して算出した。

**炭素鋼の腐食による水素ガス発生反応を $Fe+2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2+H_2\uparrow$ と仮定して算出した。

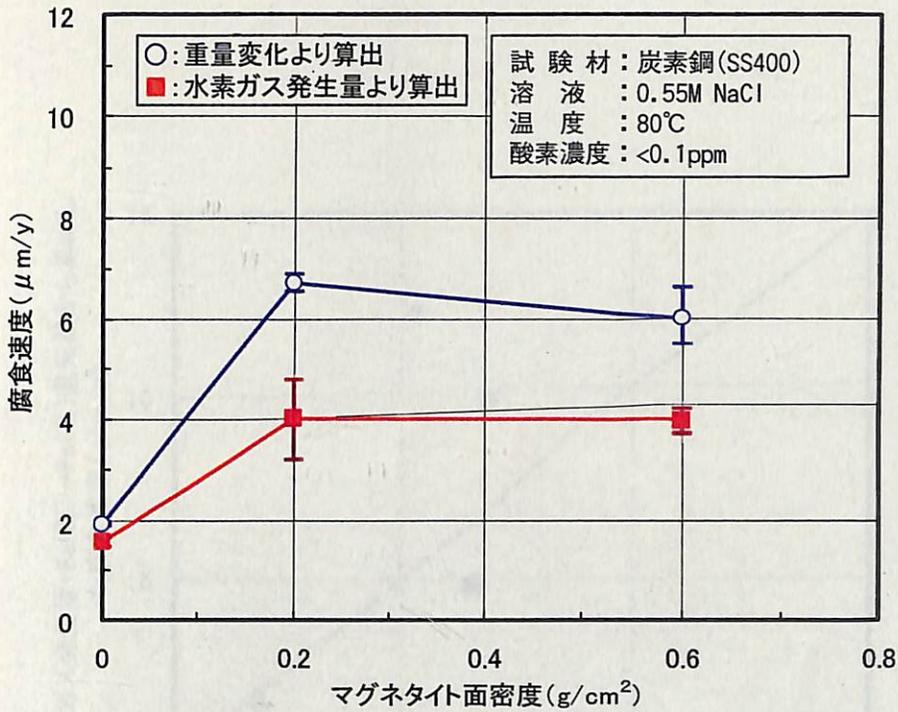


図 3-3 低酸素条件下におけるマグネタイト共存下の炭素鋼の平均腐食速度および水素ガス発生量から算出した等価腐食速度の比較 (水素ガス発生反応を $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$ と仮定)

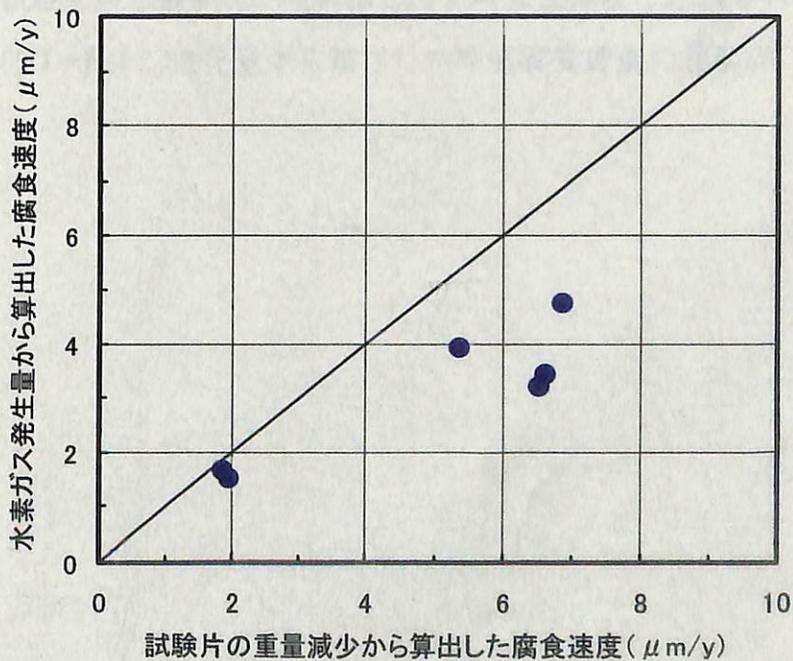


図 3-4 試験片の重量変化から算出した平均腐食速度と水素ガス発生量から算出した腐食速度の相関図

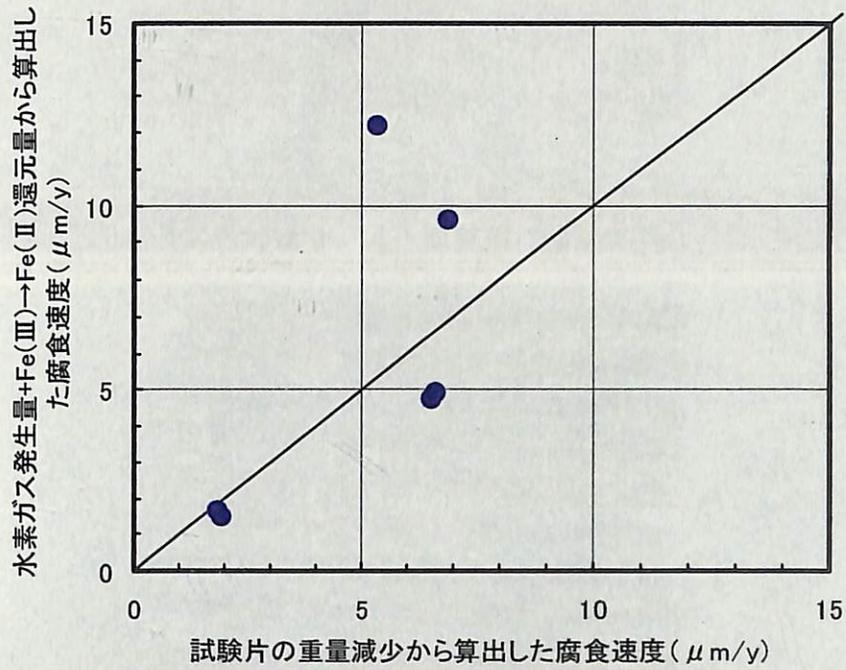


図 3-5 試験片の重量変化から算出した平均腐食速度と水素ガス発生量 + Fe(III)→Fe(II)還元量から算出した等価腐食速度の相関図

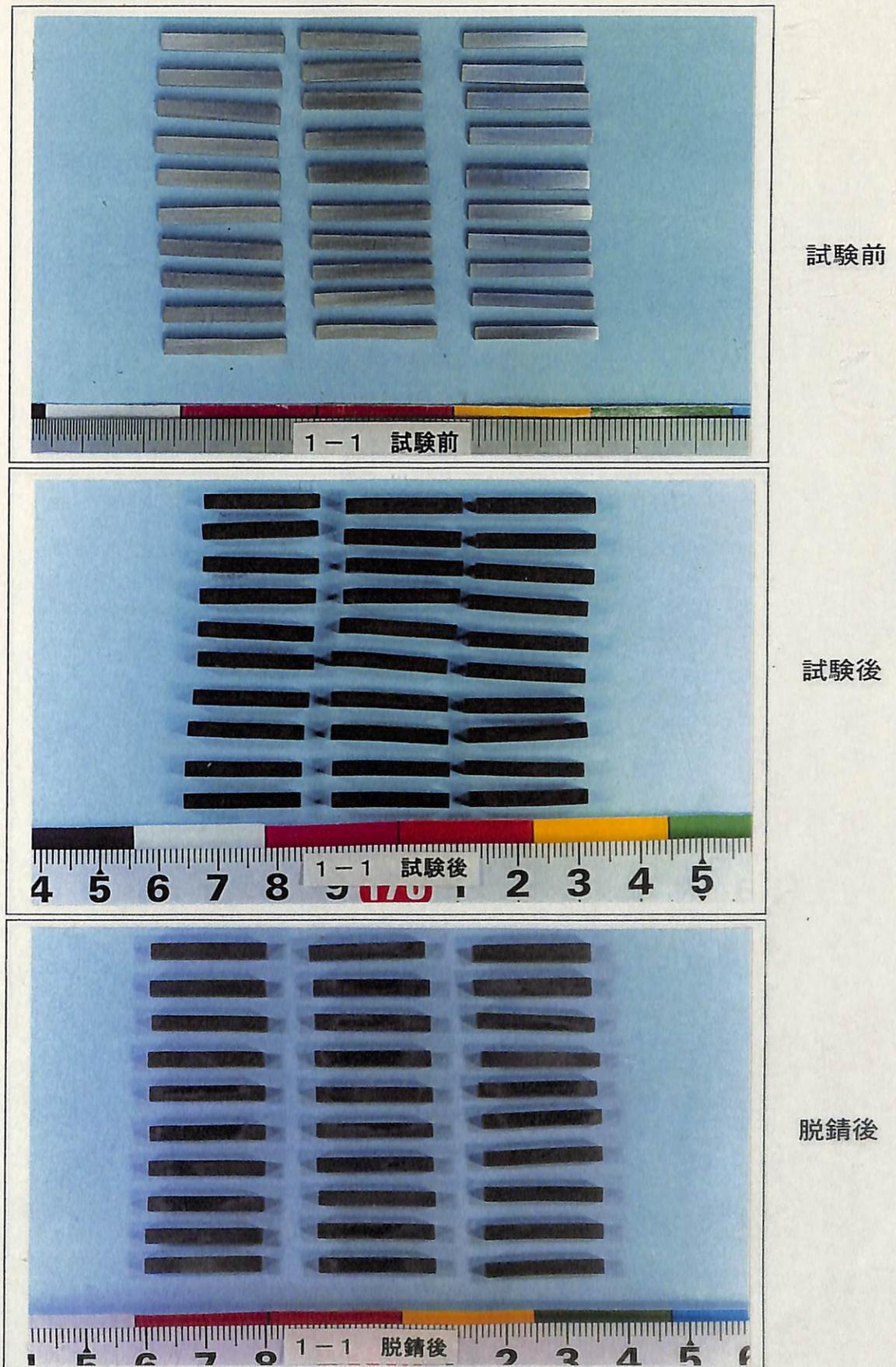
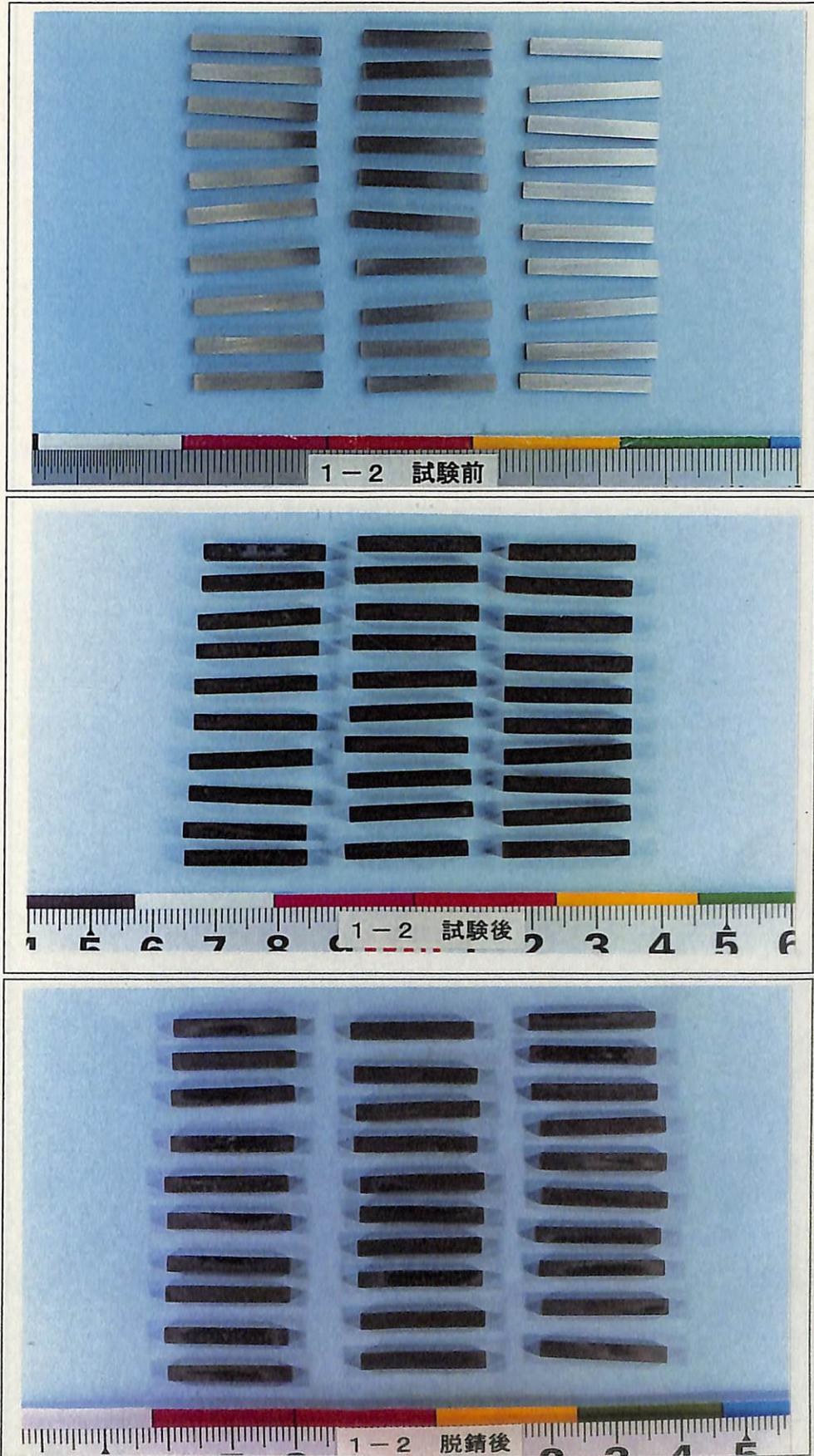


図3-6 試験前後の炭素鋼試験片の外観状況-1

- ・ Run No. : M 1 - 1
- ・ 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- ・ 溶液 : 0.55M NaCl 溶液 (80°C)
- ・ マグネシウム密度 : 0 g/cm²
- ・ 試験期間 : 90日



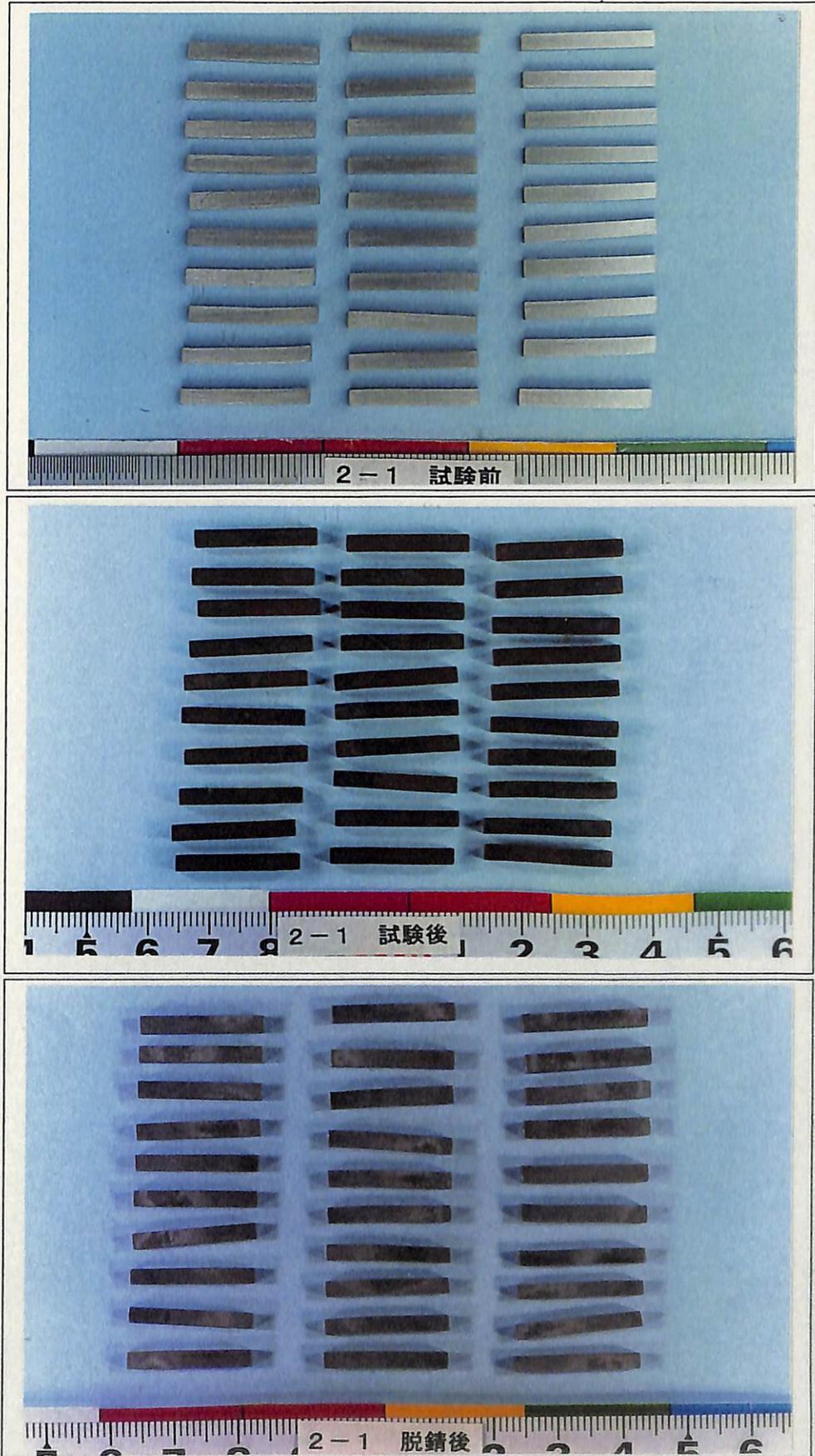
試験前

試験後

脱錆後

図3-7 試験前後の炭素鋼試験片の外観状況-2

- ・ Run No. : M 1 - 2
- ・ 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- ・ 溶液 : 0.55M NaCl溶液 (80°C)
- ・ マグ 衬付面密度 : 0 g/cm²
- ・ 試験期間 : 90日



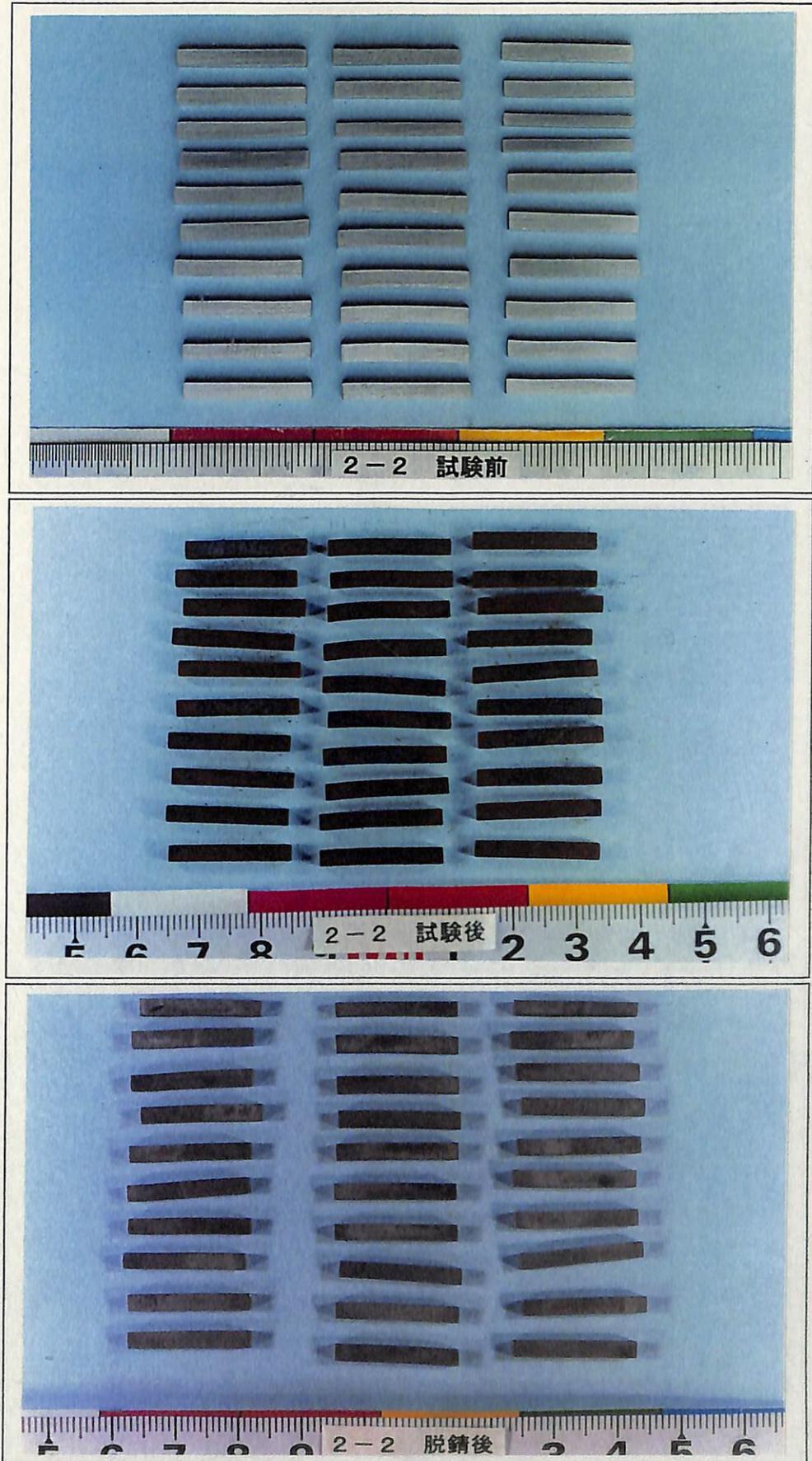
試験前

試験後

脱錆後

図3-8 試験前後の炭素鋼試験片の外観状況 - 3

- ・ Run No. : M 2 - 1
- ・ 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- ・ 溶液 : 0.55M NaCl溶液 (80°C)
- ・ マグネシウム表面密度 : 0.2 g/cm²
- ・ 試験期間 : 90日



試験前

試験後

脱錆後

図3-9 試験前後の炭素鋼試験片の外観状況 - 4

- Run No. : M 2 - 2
- 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- 溶液 : 0.55M NaCl溶液 (80°C)
- マグネシウム表面密度 : 0.2 g/cm²
- 試験期間 : 90日

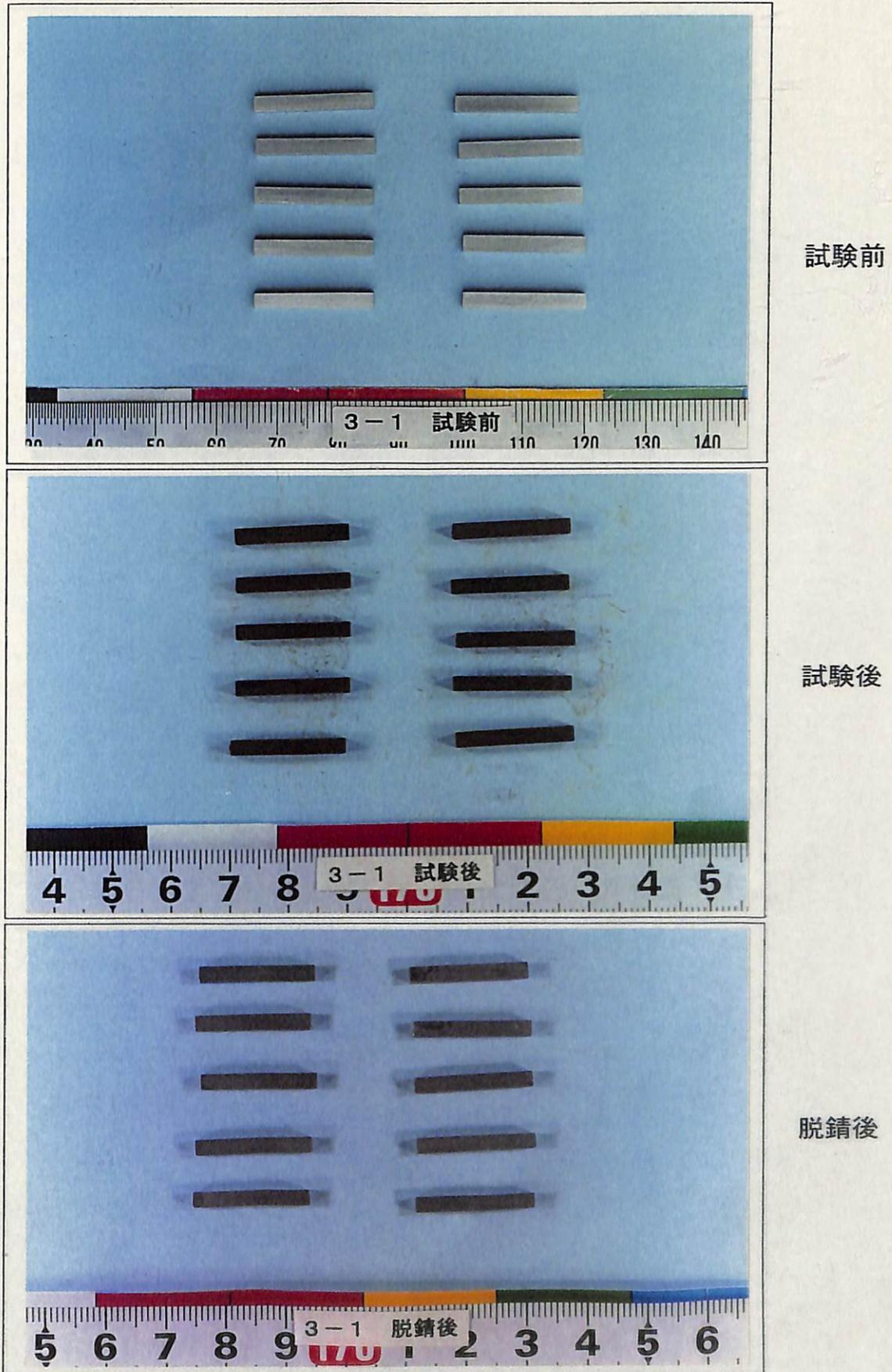
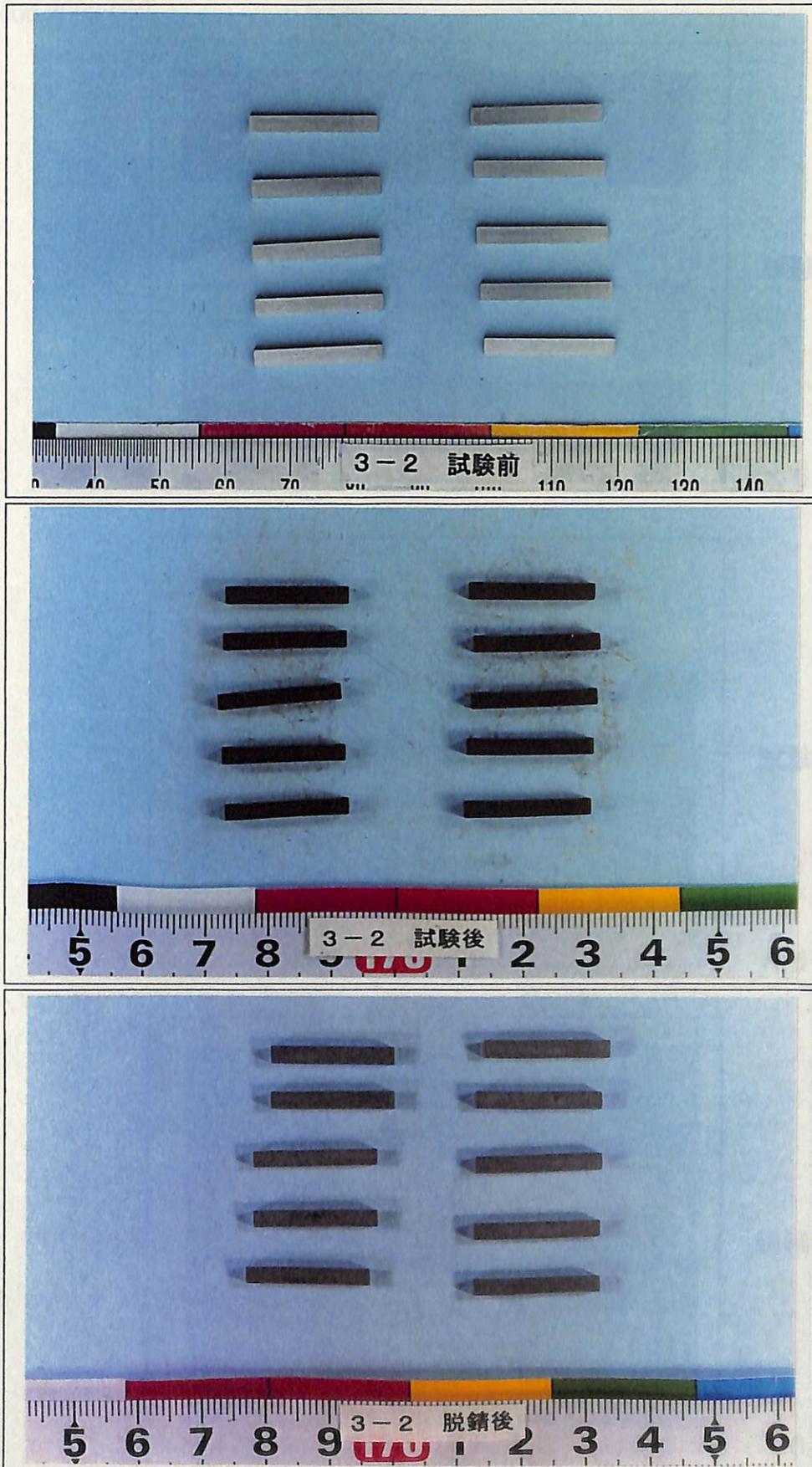


図3-10 試験前後の炭素鋼試験片の外観状況 - 5

- ・ Run No. : M 3 - 1
- ・ 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- ・ 溶液 : 0.55M NaCl溶液 (80°C)
- ・ マグネシウム密度 : 0.6 g/cm²
- ・ 試験期間 : 90日



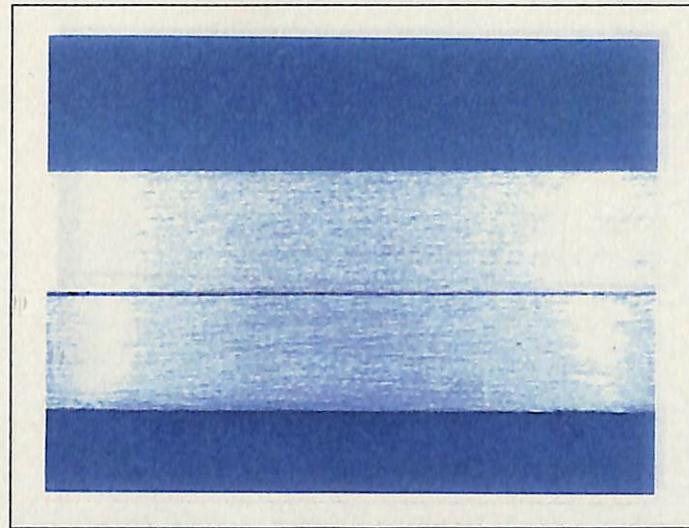
試験前

試験後

脱錆後

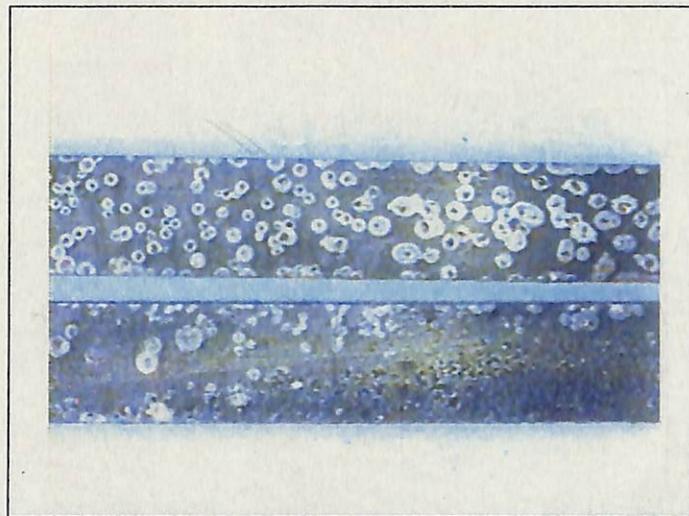
図3-11 試験前後の炭素鋼試験片の外観状況 - 6

- ・ Run No. : M 3 - 2
- ・ 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- ・ 溶液 : 0.55M NaCl溶液 (80°C)
- ・ マグネシウム密度 : 0.6 g/cm²
- ・ 試験期間 : 90日



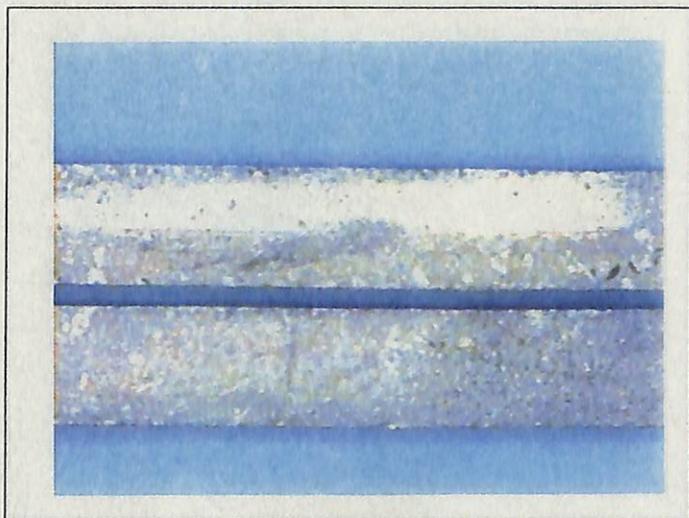
試験前

× 6



試験後

× 6

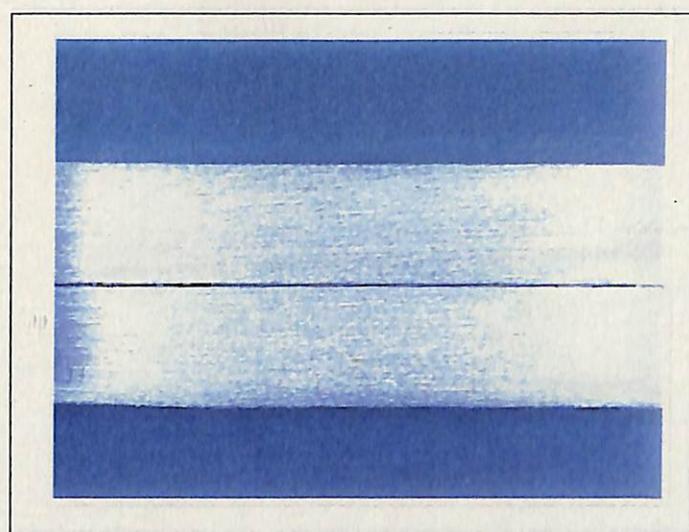


脱錆後

× 6

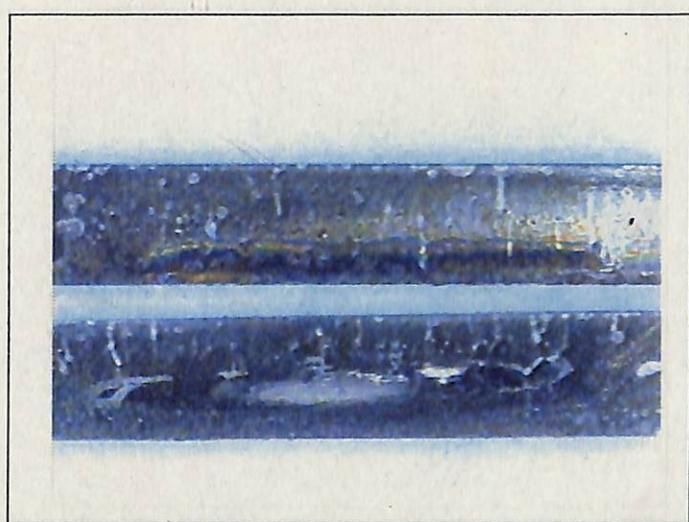
図3-12 試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察 - 1

- ・ Run No. : M 1 - 1
- ・ 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- ・ 溶 液 : 0.55M NaCl水溶液 (80°C)
- ・ マグネシウム密度 : 0 g/cm²
- ・ 試験期間 : 90日



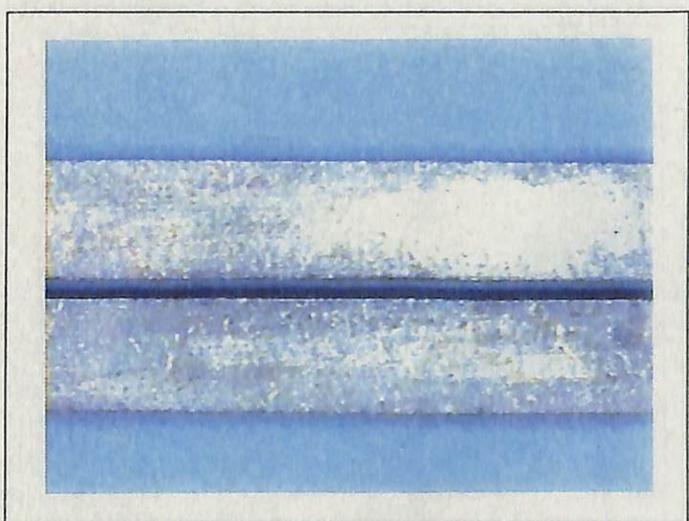
試験前

× 6



試験後

× 6



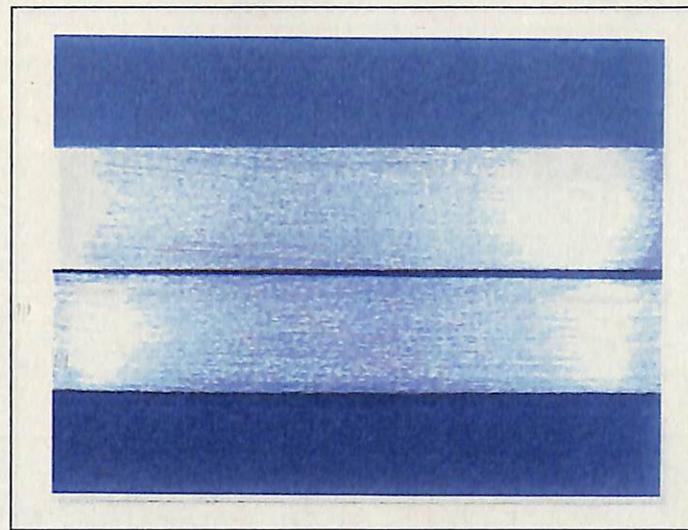
脱錆後

× 6

図3-13

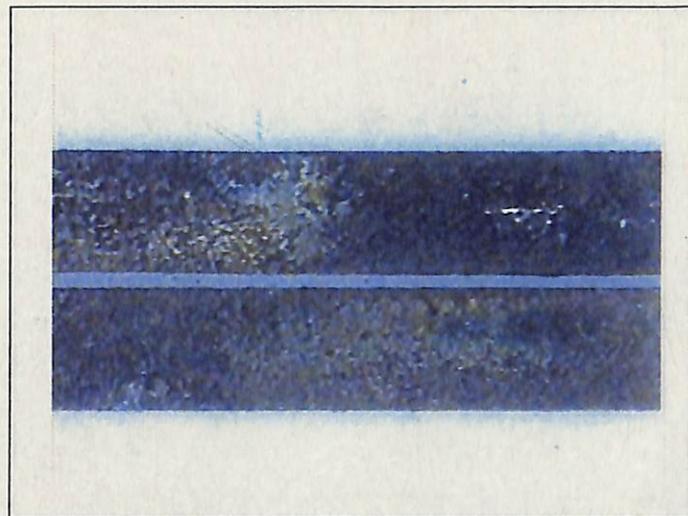
試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察 - 2

- ・ Run No. : M 1 - 2
- ・ 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- ・ 溶液 : 0.55M NaCl水溶液 (80°C)
- ・ マグネシウム表面密度 : 0 g/cm²
- ・ 試験期間 : 90日



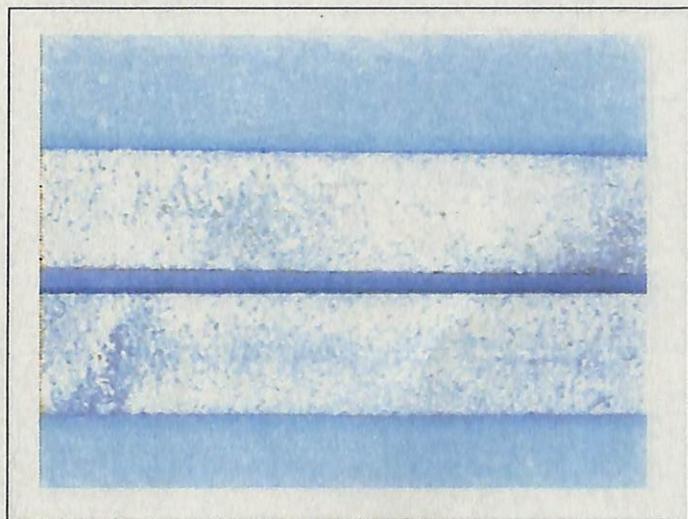
試験前

× 6



試験後

× 6



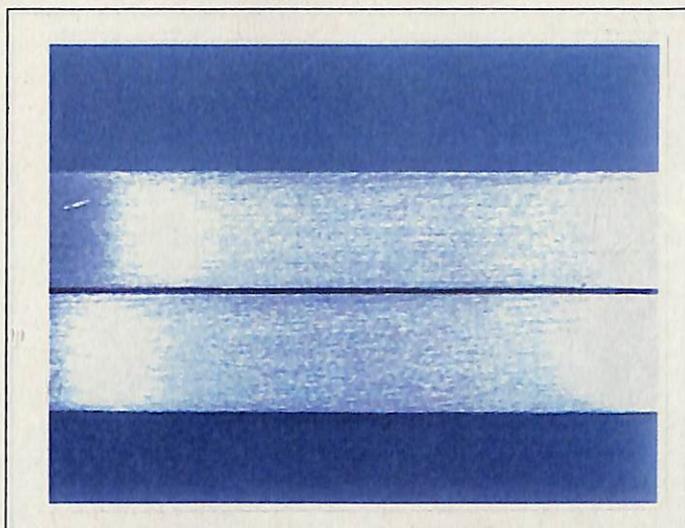
脱錆後

× 6

図3-14

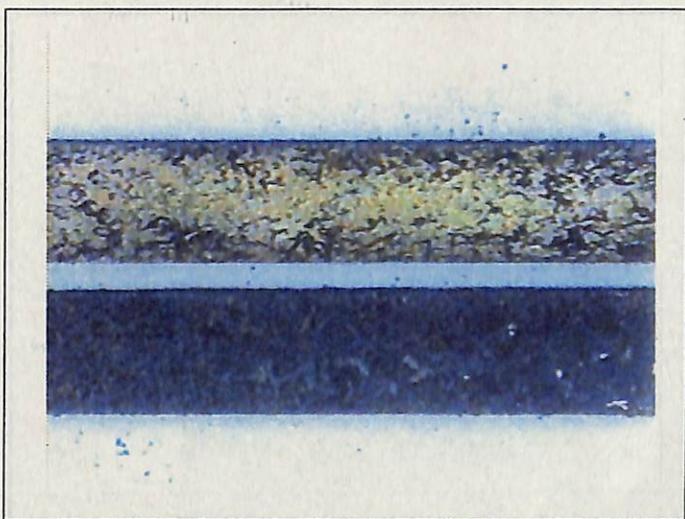
試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察 - 3

- ・ Run No. : M 2 - 1
- ・ 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- ・ 溶液 : 0.55M NaCl水溶液 (80°C)
- ・ マグネシウム密度 : 0.2 g/cm²
- ・ 試験期間 : 90日



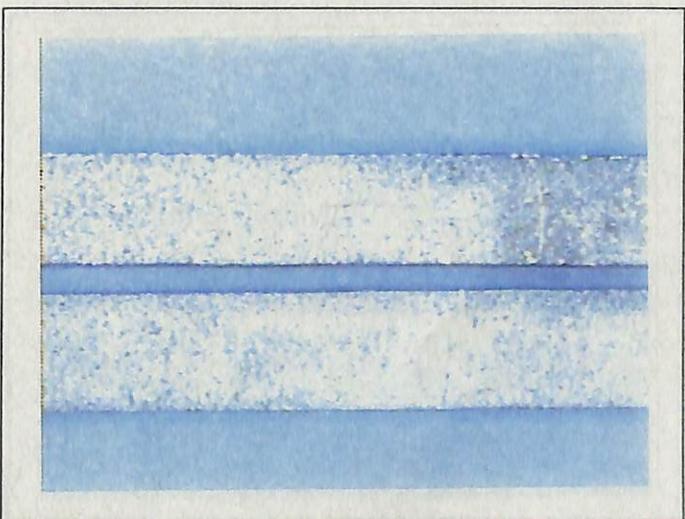
試験前

× 6



試験後

× 6



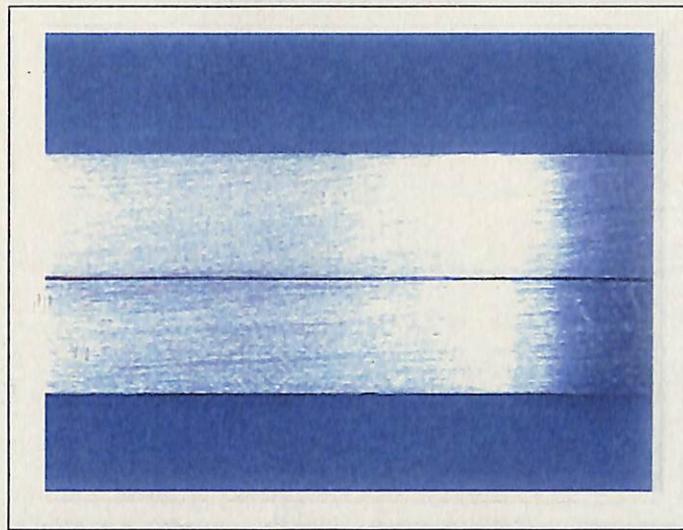
脱錆後

× 6

図3-15

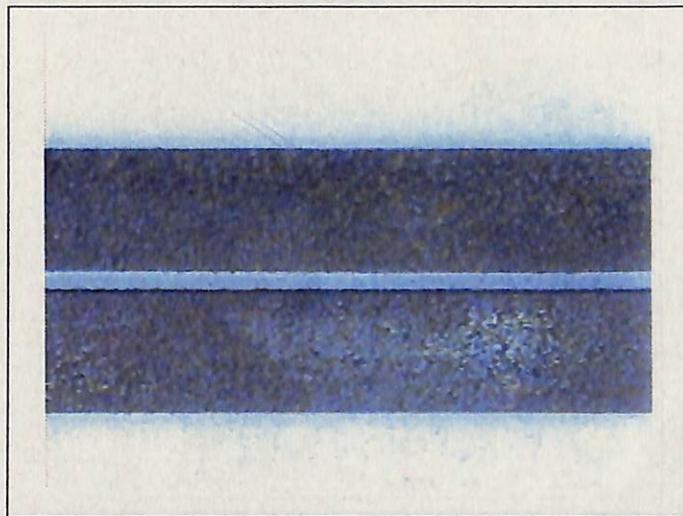
試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察 - 4

- ・ Run No. : M 2 - 2
- ・ 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- ・ 溶 液 : 0.55M NaCl水溶液 (80°C)
- ・ マグネシウム密度 : 0.2 g/cm²
- ・ 試験期間 : 90日



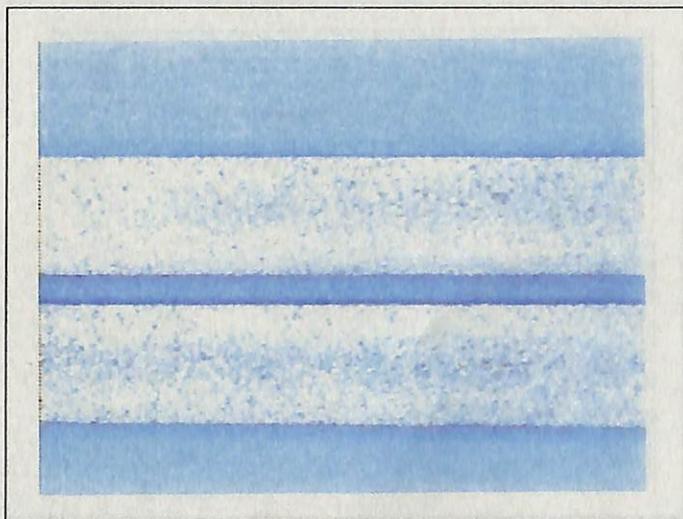
試験前

× 6



試験後

× 6

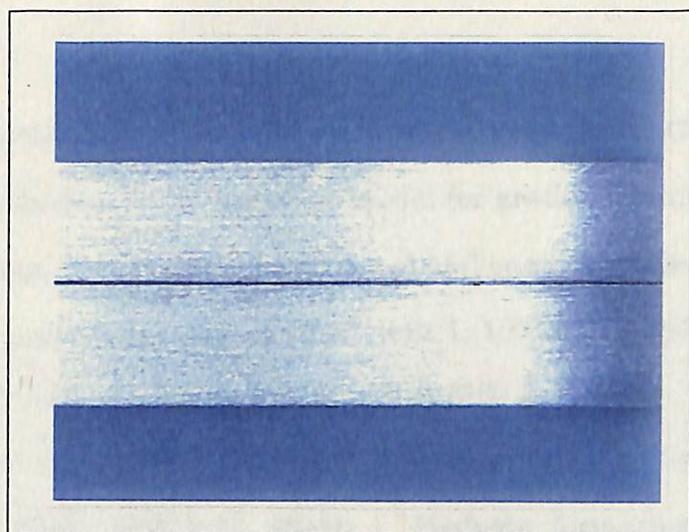


脱錆後

× 6

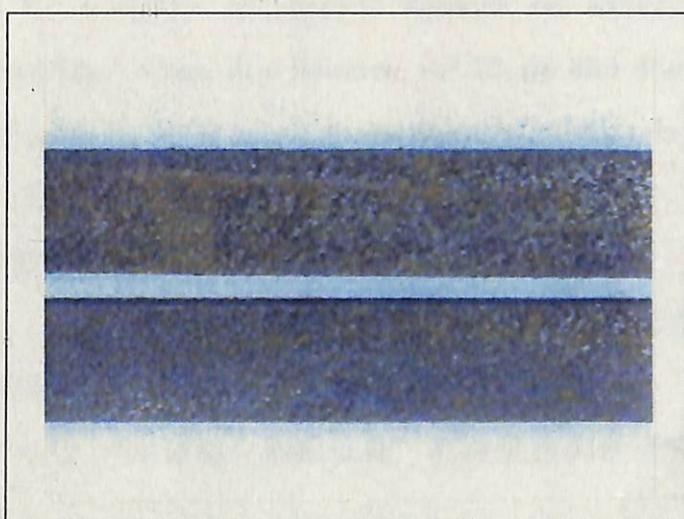
図3-16 試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察－ 5

- ・ Run No. : M 3 - 1
- ・ 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- ・ 溶 液 : 0.55M NaCl水溶液 (80℃)
- ・ マグネシウム密度 : 0.6 g/cm²
- ・ 試験期間 : 90日



試験前

× 6



試験後

× 6



脱錆後

× 6

図3-17

試験前後の炭素鋼試験片の表面拡大観察－ 6

- ・ Run No. : M 3 - 2
- ・ 供試材料 : 炭素鋼 (SS400)
- ・ 溶 液 : 0.55M NaCl水溶液 (80℃)
- ・ マグネシウム密度 : 0.6 g/cm²
- ・ 試験期間 : 90日

4. 参考文献

- 1) Johnson, L.H., LeNeveu, D.M., Shoesmith, D.W., Oscarson, D.W., Gray, M.N., Lemire, R.J. and Garisto, N.C.: "Lifetime model for grade-2 titanium containers for nuclear fuel waste, chapter 4 in the disposal of Canada's nuclear fuel waste: The vault model for postclosure assessment." AECL-10714, COG-93-4, (1994)
- 2) 泊里治夫, 舛形剛, 下郡一利, 西村務, 和田隆太郎, 本田明, 谷口直樹: "還元性環境におけるチタンオーバーパックの水素吸収" 材料と環境, vol.48, pp.807-814, (1999)
- 3) I.I. Phillips, P. Poole, and L.L. Shreir: "Hydride formation during cathodic polarization of Ti: I. Effect of current density on kinetics of growth and composition of hydride." Corrosion Science, vol.12, pp.855-866, (1972)
- 4) C.F. Clarke, D. Hardie, B. M. Ikeda: "Assessment of materials for containment of nuclear fuel waste: Environment-sensitive fracture of titanium." AECL-10477, COG-92-162, (1992)
- 5) 沼倉宏: "チタン、ジルコニウム、ハフニウム中の水素の挙動と水素化物形成" 日本金属学会会報, vol.31, No.6, pp.525-534, (1992)
- 6) 山田修二: "チタンチューブの水素脆化診断技術" 石油学会装置研究討論会, vol.30th, pp.23-27, (1999)
- 7) 泊里治夫, 舛形剛, 下郡一利, 西村務, 和田隆太郎, 本田明, 谷口直樹: "還元性環境におけるチタンオーバーパックの水素吸収" JNC TN8400 99-076, pp.17-18, (1999)
- 8) 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(分冊2) 地層処分の工学技術", TN1400 99-022, (1999)
- 9) Mattson, E. and Olefjord, I.: "Analysis of oxide formed on Ti during exposure in bentonite clay." Werkstoffe und Korrosion, p.41, (1990)
- 10) Jeih-Ing Lee, Paul Chung and Chuen-Hong Tsai: "A Study of Hydriding of Titanium in Sea Water under Cathodic Polarization." Corrosion '86, Paper No.259, (1986)
- 11) 兒島洋一, 辻川茂男: "圧縮ベントナイト環境中炭素鋼腐食速度の堆積腐食生成物層の加速" 第44回材料と環境討論会講演集, p.421, (1997)

12) 児島洋一, 藪内透, 辻川茂男: “圧縮ベントナイト環境中炭素鋼腐食速度の堆積腐食生成物層の加速” 材料と環境'98講演集, p.233, (1998)