

JNC TJ8400 99-014

金属廃棄物からのガス発生評価 (Ⅲ)

(核燃料サイクル開発機構 研究概要)

1999年2月

株式会社 神戸製鋼所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松4番地33
核燃料サイクル開発機構 東海事業所
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Information Section,
Administration Division, Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatsu, Tokai-Mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1194,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 1999

金属廃棄物からのガス発生評価(Ⅲ)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

和田隆太郎*、西村務*、稲葉雅之*
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9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。すなわち、平成9年度に開始したジルカロイおよびステンレス鋼単体金属からのガス発生評価試験を長期に渡って継続すると共に、平成10年度からは新たに炭素鋼単体金属や異種金属接触試験体を追加してガス発生評価試験を行った。

- (1) 低酸素条件下の模擬地下水中(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率は浸漬時間と共に低下し、230日間浸漬後の等価腐食速度は 10^{-4} ~ 10^{-3} $\mu\text{m}/\text{y}$ の範囲であった。
- (2) 低酸素条件下の模擬地下水中(pH10~13.5)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全般的には浸漬時間と共に低下する傾向にあったが、高pH域では一端低下後に増加する傾向も認められた。230日間浸漬後の等価腐食速度は 10^{-3} ~ 10^{-2} $\mu\text{m}/\text{y}$ の範囲にあった。
- (3) 低酸素条件下の模擬地下水中(pH10~13.5)において炭素鋼(SS400)の腐食による水素ガス発生率は30~110日間浸漬後には等価腐食速度で溶液組成に依存して約0.02~3 $\mu\text{m}/\text{y}$ の範囲にあり、溶液のpH間の序列はpH10>>pH13.5>pH12.5の順であった。
- (4) 炭素鋼とジルカロイあるいはステンレス鋼との接触の水素ガス発生率に及ぼす影響は顕著には認められなかった。
- (5) 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更に高めて高めて行く必要がある。また、今後の課題として処分初期の不飽和状態における金属からのガス発生速度を評価する必要がある。

本報告書は、(株)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：100D0221

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・原子力プラント技術部 原子力プラント室

**：株式会社コベルコ科研 受託研究事業部 腐食防食研究部

An Evaluation of Gas Generation from Metal Wastes (Ⅲ)

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 single metal of zircaloy and stainless steel were continued for longer immersion time, and the gas generation tests on single metal of carbon steel and dissimilar metals were added in this year.

- (1) 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 230 days ranged in $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu \text{ m/y}$.
- (2) The hydrogen gas generation rate due to the corrosion of stainless steel (SUS304) in simulated underground water (pH10~13.5) generally tended to decrease with immersion time, but increasing tendency was also recognized in the high pH range. The equivalent corrosion rate after immersion of 230 days ranged in $10^{-3} \sim 10^{-2} \mu \text{ m/y}$.
- (3) The hydrogen gas generation rate due to the corrosion of carbon steel (SS400) in simulated underground water (pH10~13.5) ranged in equivalent corrosion rate of about $0.02 \sim 3 \mu \text{ m/y}$ depending on the composition of test solution, and the ranking by pH of solution was $\text{pH}10 \gg \text{pH}13.5 > \text{pH}12.5$.
- (4) The effects of electrical contact of zircaloy or stainless steel on the hydrogen gas generation rate from carbon steel have not remarkably been recognized.
- (5) By continuing these tests for longer time hereafter, the reliability of these data must furthermore be raised. In addition as a theme hereafter, gas generation rate under unsaturated condition considering the first stage of disposal should be evaluated.

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

* : Nuclear Plant Engineering, Energy & Nuclear Plant Engineering Dept., 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. アンブルピ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	1
2.3 試験結果	11
2.4 考察	41
2.5 まとめ	46
3. あとがき	47

< 図目次 >

図 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	4
図 2	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-2	5
図 3	水素ガス発生量計測方法の模式図	6
図 4	アンプル開封装置の概略図	7
図 5	アンプル開封機 (写真)	8
図 6	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	10
図 7	平成 10 年度に開始した試験条件下における等価腐食速度の比較	15
図 8	ジルカロイの等価腐食速度の経時変化	16
図 9	ステンレス鋼の等価腐食速度の経時変化	17
図 10	炭素鋼の等価腐食速度の経時変化	18
図 11	混合系の等価腐食速度の経時変化	19
図 12	試験片の外観状況の代表例-1	20
図 13	試験片の外観状況の代表例-2	21
図 14	試験片の表面拡大観察状況の代表例-1	22
図 15	試験片の表面拡大観察状況の代表例-2	23
図 16	炭素鋼単独系における平均腐食速度の経時変化	27
図 17	混合系における炭素鋼の平均腐食速度の経時変化	28
図 18	ジルカロイおよびステンレス鋼の腐食による水素ガス発生率の経時変化 (平成 9 年度からの継続試験)	34
図 19	ジルカロイおよびステンレス鋼の等価腐食速度の経時変化 (平成 9 年度からの継続試験)	35
図 20	試験片の外観状況の代表例-1	36
図 21	試験片の外観状況の代表例-2	37
図 22	試験片の表面拡大観察状況の代表例-1	38
図 23	試験片の表面拡大観察状況の代表例-2	39
図 24	低酸素条件下におけるジルカロイ-4 の等価腐食速度の経時変化	44
図 25	低酸素条件下におけるステンレス鋼の等価腐食速度の経時変化	45

<表目次>

表 1	本試験に用いたジルカロイの化学組成	3
表 2	本試験に用いたステンレス鋼の化学組成	3
表 3	本試験に用いた炭素鋼の化学組成	3
表 4	長期ガス発生試験における試験条件／評価項目の一覧表 (平成10年度)	9
表 5	平成10年度に開始した試験条件下における水素ガス発生率 および等価腐食速度算出結果	14
表 6	試験前後の試験片の重量変化測定結果 (1ヶ月試験)	24
表 7	試験前後の試験片の重量変化測定結果 (3ヶ月試験)	25
表 8	試験前後の試験片の重量変化測定結果 (6ヶ月試験)	26
表 9	試験前後の溶液のpH測定結果	29
表10	試験片より試験溶液中に溶出した金属成分の分析結果	30
表11	溶出金属、重量変化およびガス発生量からの腐食速度の比較	31
表12	長期ガス発生試験における試験条件／評価項目の一覧表 (平成9年度)	33
表13	ジルカロイおよびステンレス鋼の腐食による水素ガス発生率の経時変化 (平成9年度からの継続試験)	34
表14	ジルカロイおよびステンレス鋼の等価腐食速度の経時変化 (平成9年度からの継続試験)	35
表15	試験前後の重量変化測定結果 (平成9年度からの継続試験)	40

金属廃棄物からのガス発生評価（Ⅲ）

1. まえがき

TRU廃棄物等の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。本研究では昨年度に引き続いて金属廃棄物を構成する主要な金属材料について、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、国内外における試験結果も併せて考察し、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ことを目的として実施した。

本年度の評価試験では昨年度までに得られたガス発生率の信頼性を高めるため、完全に密閉されたガラス製アンプルビンを用いて長期ガス発生試験を実施することを目的とする。

2. アンプルビンを用いた長期ガス発生試験

2.1 目的

昨年度は、ジルカロイとステンレス鋼それぞれの単独系について人工海水中で試験を実施しているが、本年度はこれを長期に渡って継続するとともに更に以下の試験を実施する。

- (1) ジルカロイとステンレス鋼については、炭酸の影響を評価するため、人工海水に炭酸ナトリウムを添加した溶液と炭酸ナトリウム単独の溶液を用いて試験を実施する。
- (2) TRU廃棄物中に含まれる可能性があり、水素ガス発生率が大いいと予想される炭素鋼について、昨年度と本年度に実施するジルカロイおよびステンレス鋼の試験条件と同様の条件で試験を実施する。
- (3) 異種金属接触によるガルバニック腐食の影響を評価するため、ジルカロイ、ステンレス鋼、炭素鋼を共存させた系にて炭素鋼の場合と同様の試験を実施する。一部供試材の混合比率を変えた試験片を用いて同様の試験を実施する。

2.2 試験方法

ガス発生評価試験は昨年度に確立した方法(PNC ZJ1058 98-004参照)に準拠して行った。

(1) 試験手順

試験の準備はガス発生試験が極力酸素の影響を受けないように、極低酸素濃度に制御されたグローブボックス(酸素濃度0.1ppm以下に制御)内にて行った。また、試験および分析フロー図、装置概略図および試験装置の外観写真をそれぞれ図1～5に示す。

(2) 試験条件

本年度に開始した試験条件を表4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 1 に化学組成を示す)
 - ii) ステンレス鋼 : SUS304 (表 2 に化学組成を示す)
 - iii) 炭素鋼 : SS400相当材 (表 3 に化学組成を示す)
 - iv) ジルカロイ+ステンレス鋼+炭素鋼 (表面積比1:1:1)
 - v) ジルカロイ+炭素鋼 (表面積比2:1)
 - vi) ステンレス鋼+炭素鋼 (表面積比2:1)
- ② 供試片サイズ : $\phi 1.0 \times 90 \text{ l (mm)}$
- ③ 供試片本数/アンプル : 45本
- ④ 表面仕上げ : 1 水準 (乾式エメリー研磨#800)
- ⑤ 試験溶液 : 5 水準
- i) 人工海水 (pH13.5) 注1)
 - ii) 人工海水 (pH12.5) 注1)
 - iii) 人工海水 (pH10) 注1)
 - iv) 人工海水+0.2mol/l CO_3^{2-} (pH10) 注2)
 - v) 0.2mol/l CO_3^{2-} 水溶液 (pH10) 注2)
- 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。
- 注 2) 人工海水またはイオン交換水 1 l に0.1molの Na_2CO_3 と0.1molの NaHCO_3 を加えた後、NaOHを用いてpH10に調整した。
- ⑥ 試験温度 : 1 水準 (50℃)
- ⑦ 試験期間 : 1 ヶ月、3 ヶ月、6 ヶ月
- ⑧ 試験件数 : 40件
- ⑨ 水素ガス分析件数 : 40件
- ⑩ 溶液分析件数 : 8 件
- ⑪ アンプルサイズ : アンプルの外観状況を図 6 に示す。

(3) 測定項目

- ① 水素ガス発生量 : 所定の浸漬試験後に測定 (40件)
- ② 試験溶液の温度 : 恒温水槽の温度を試験期間中記録
- ③ 試験溶液のpH : 試験前後に測定
(試験前 5 件+試験後40件)
- ④ 試験終了後の溶解金属量 : 試験後の試験溶液の分析 (8 件)
- ⑤ 試験前後の試験片の外観、
表面拡大写真($\times 6$) : 腐食形態(全面/局部)の確認記録
(試験前40件+試験後40件)
- ⑥ 試験前後の試験片の重量 : 腐食速度推定
(試験前38件+試験後38件)

(4) 評価項目

- ① 水素ガス発生量の経時変化
- ② 腐食進展速度
- ③ 試験溶液中の溶出金属濃度
- ④ 腐食形態
- ⑤ 過去のデータとの比較

表1 本試験に用いたジルカロイの化学組成*

(単位: mass%)

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

表2 本試験に用いたステンレス鋼の化学組成*

(単位: mass%)

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

表3 本試験に用いた炭素鋼の化学組成*

(単位: mass%)

材質	C	S i	M n	P	S
SS400	0.11	0.02	0.42	0.012	0.021

*: 分析値

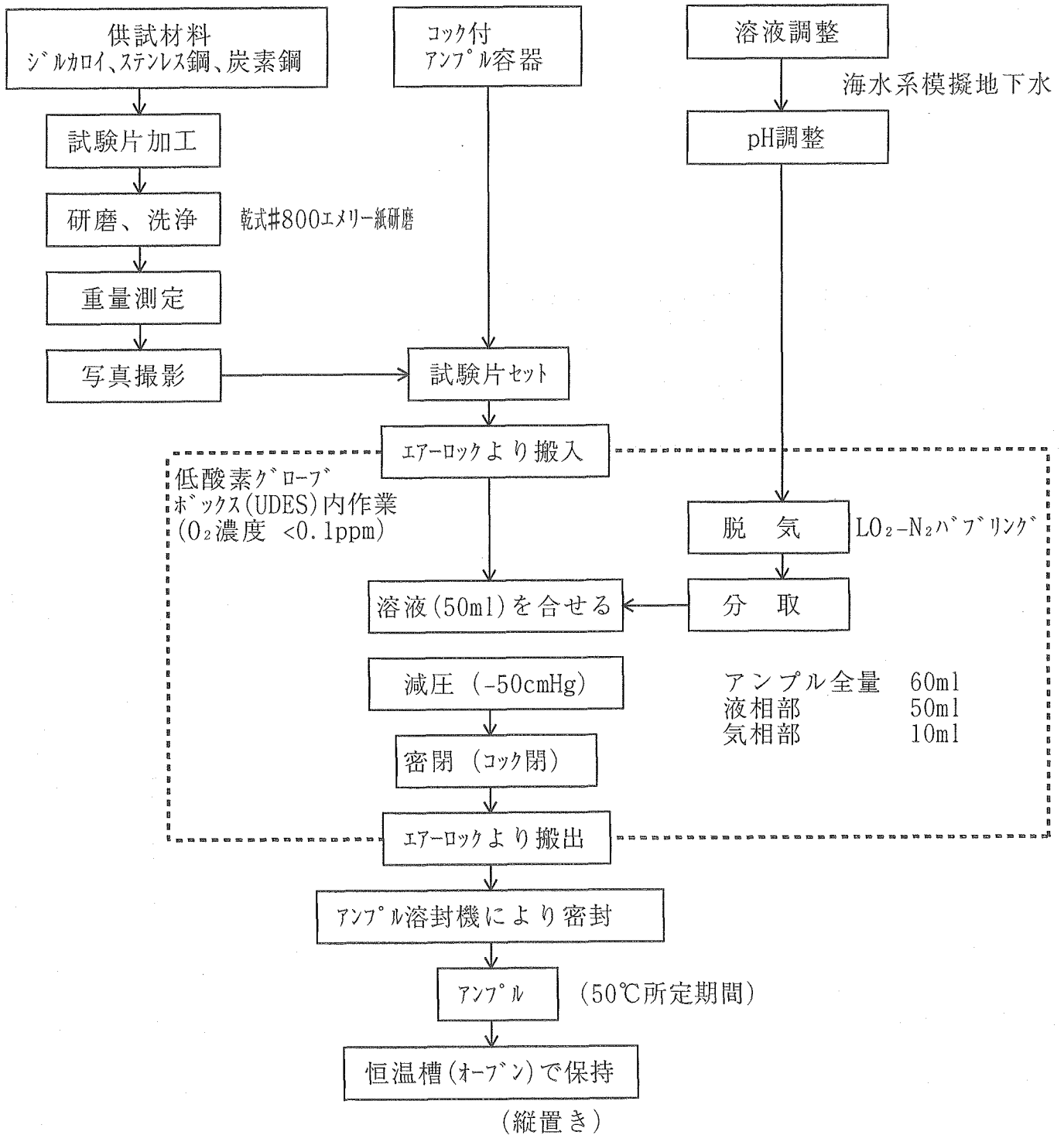
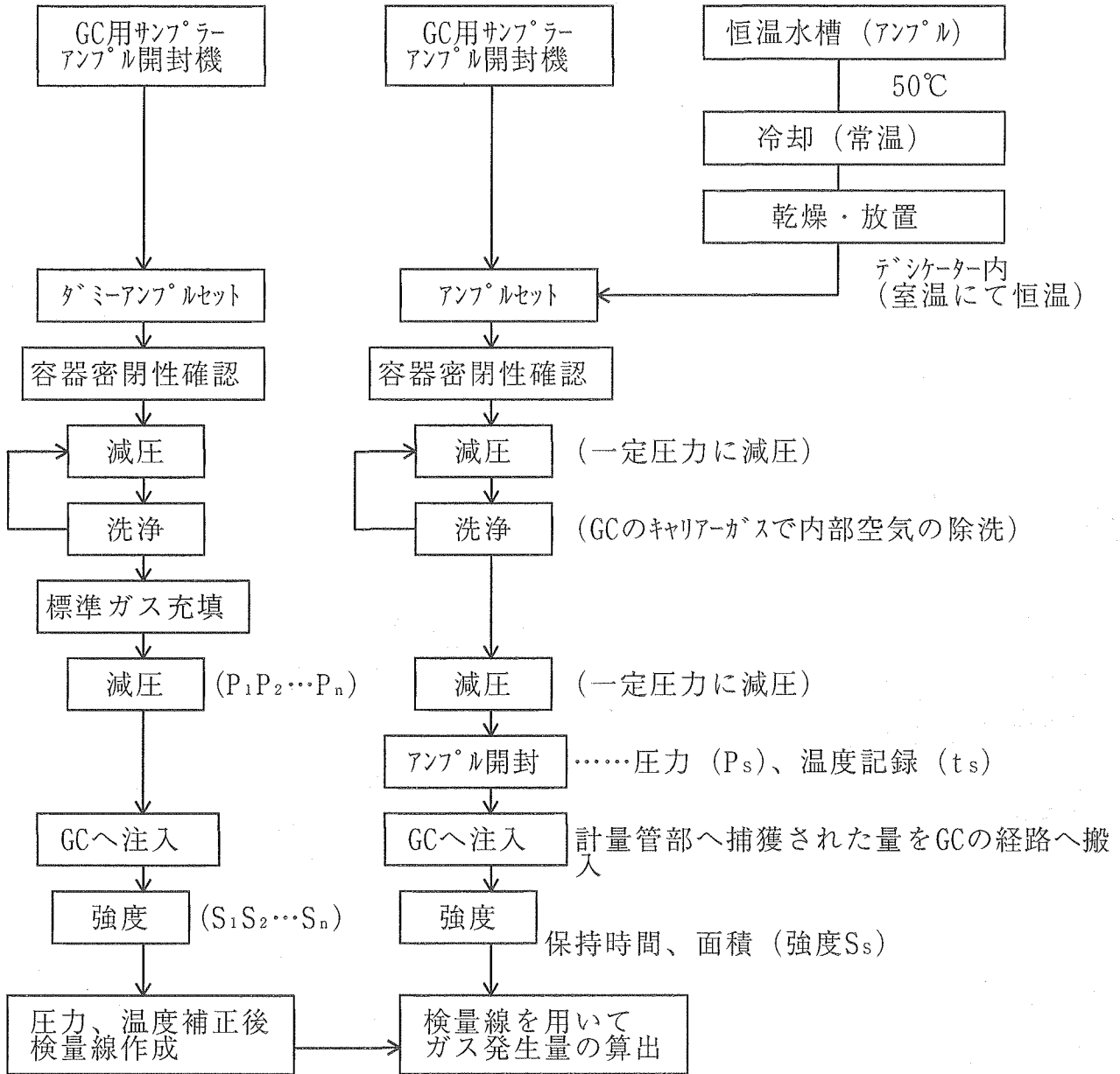


図1 完全密閉容器による水素ガス発生量評価試験の概略フロー図-1
(アンプル製作工程)

[検量線の作成]

[サンプル測定]



GC：ガスクロマトグラフ

図2 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)

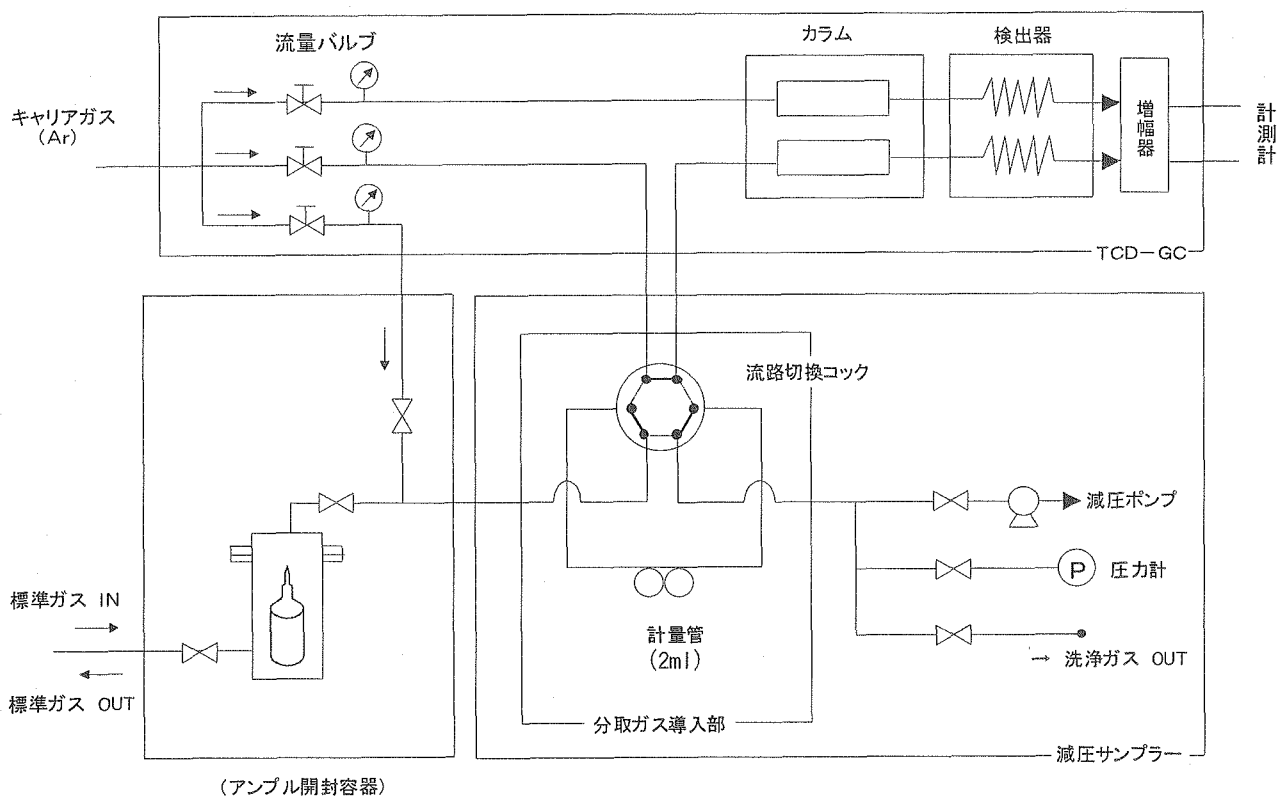


図3 水素ガス発生量計測方法の模式図

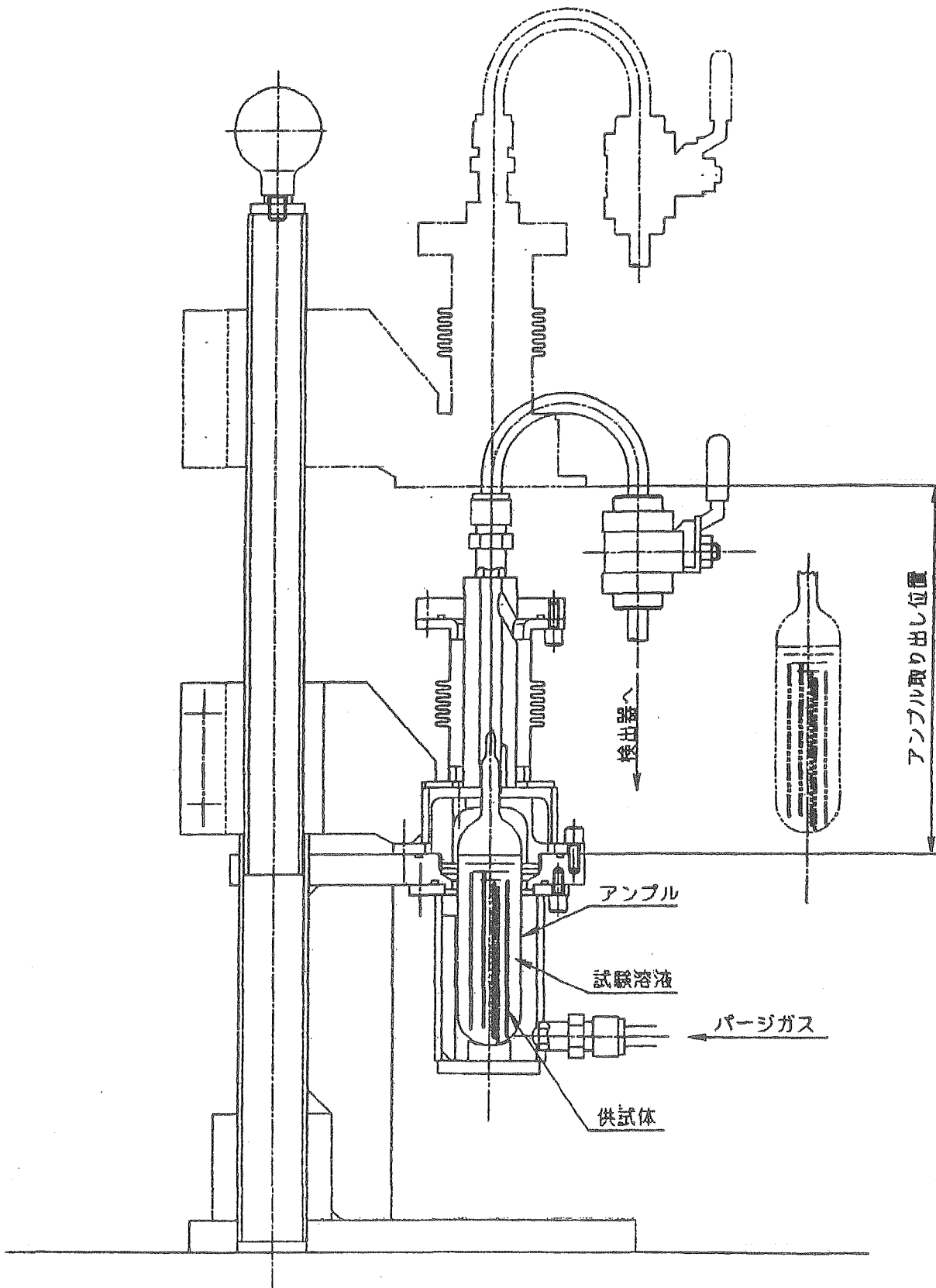


図4 アンプル開封装置の概略図

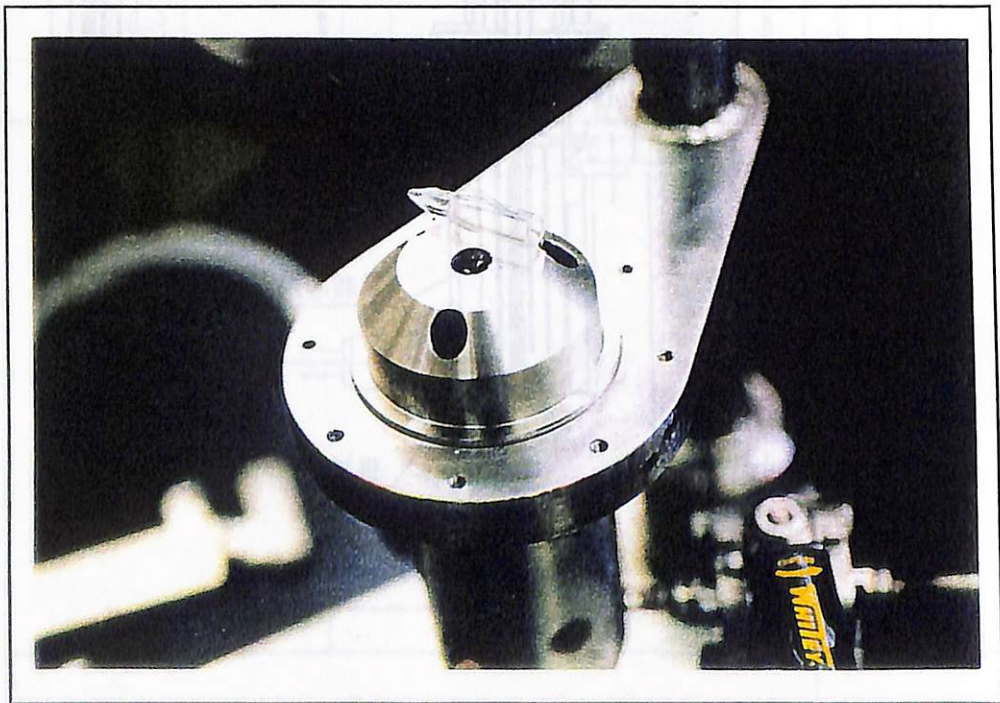
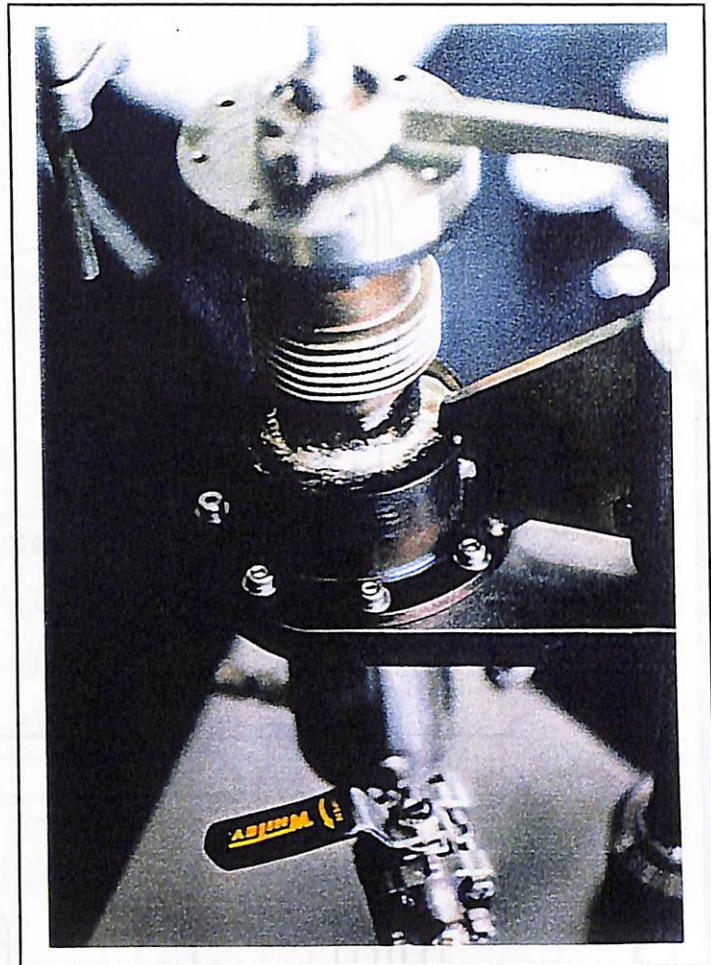
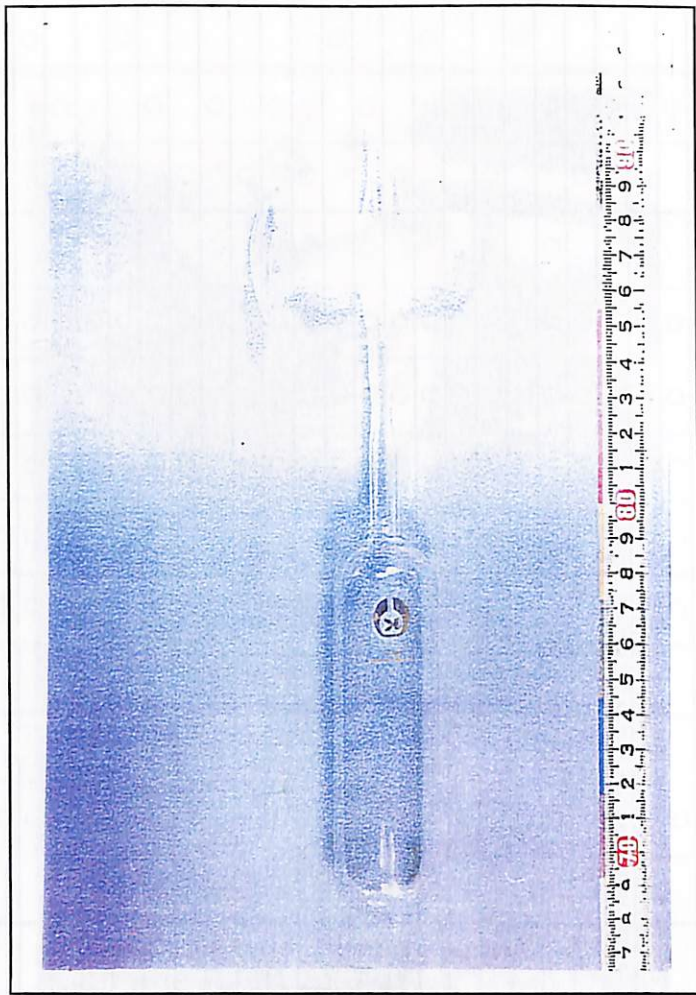


図5 アンブル開封機（写真）

表4 長期ガス発生試験における試験条件／評価項目の一覧表（平成10年度）

No.	試験項目	繰返 n数	供試材種						浸漬液のpH			溶液組成			前処理			温度（℃）		測定項目				試験期間（カ月）				
			なし (Blank)	Zr	SUS304	Fe	SUS+Zr +Fe	SUS+Fe	SUS+Zr	Zr+Fe	10	12.5	13.5	人工海水	人工海水 +Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	なし	研磨処理	酸洗	30	50	水素ガス	供試材 重量	写真撮影	溶液pH	溶液組成	1	3
1	H10年度実施	1	○								○	○							○	○			○		○			
2	〃	1	○								○	○							○	○			○				○	
3	〃	1		○						○			○			○			○	○	○	○	○			○		
4	〃	1		○						○			○			○			○	○	○	○	○				○	
5	〃	1		○						○				○		○			○	○	○	○	○			○		
6	〃	1		○						○				○		○			○	○	○	○	○	○			○	
7	〃	1			○					○			○			○			○	○	○	○	○			○		
8	〃	1			○					○			○			○			○	○	○	○	○				○	
9	〃	1			○					○				○		○			○	○	○	○	○			○		
10	〃	1			○					○				○		○			○	○	○	○	○				○	
11	〃	1				○						○			○				○	○	○	○	○			○		
12	〃	1				○						○			○				○	○	○	○	○	○			○	
13	〃	1				○						○			○				○	○	○	○	○	○				○
14	〃	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○			○		
15	〃	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○	○			○	
16	〃	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○	○				○
17	〃	1				○				○			○			○			○	○	○	○	○			○		
18	〃	1				○				○			○			○			○	○	○	○	○	○			○	
19	〃	1				○				○			○			○			○	○	○	○	○					○
20	〃	1				○				○			○			○			○	○	○	○	○			○		
21	〃	1				○				○			○			○			○	○	○	○	○			○		
22	〃	1				○				○				○		○			○	○	○	○	○			○		
23	〃	1				○				○				○		○			○	○	○	○	○	○			○	
24	〃注1)	1				○						○			○				○	○	○	○	○			○		
25	〃注1)	1				○						○			○				○	○	○	○	○	○			○	
26	〃注1)	1				○						○			○				○	○	○	○	○				○	
27	〃注1)	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○			○		
28	〃注1)	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○				○	
29	〃注1)	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○				○	
30	〃注1)	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○			○		
31	〃注1)	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○				○	
32	〃注1)	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○				○	
33	〃注1)	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○			○		
34	〃注1)	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○				○	
35	〃注1)	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○			○		
36	〃注1)	1				○					○			○		○			○	○	○	○	○				○	
37	〃注2)	1								○			○			○			○	○	○	○	○			○		
38	〃注2)	1								○			○			○			○	○	○	○	○	○			○	
39	〃注3)	1										○		○					○	○	○	○	○			○		
40	〃注3)	1										○		○					○	○	○	○	○			○		

注1) 供試材料の表面積比は Zr : SUS : Fe = 1 : 1 : 1 とした。 注2) 供試材料の表面積比は Zr : Fe = 2 : 1 とした。 注3) 供試材料の表面積比は SUS : Fe = 2 : 1 とした。



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6 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

平成10年度に開始した試験条件(表4参照)下における水素ガス発生量測定結果を表5および図7に示す。また、等価腐食速度の経時変化を図8～11に示す。各材質毎に水素ガス発生量の経時変化を要約すると次のようである。

なお、水素ガス発生量から等価腐食速度への算出に際しては、各供試材料の低酸素条件下における腐食反応を次式のように仮定して求めた。

- ・ジルカロイ : $Zr+2H_2O \rightarrow ZrO_2+2H_2 \uparrow$
- ・ステンレス鋼 : $3Fe+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+4H_2 \uparrow$
- ・炭素鋼 : $3Fe+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+4H_2 \uparrow$

(1) ジルカロイ単独系

- ① 低酸素条件下の炭酸を含む模擬地下水中(pH10)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浸漬時間と共に低下し、人工海水系および純水系のいずれにおいても30日間および110日間浸漬後の等価腐食速度は大略 $10^{-3} \sim 10^{-2} \mu m/y$ の範囲である。
- ② 炭酸を含むpH10の溶液中においては人工海水系および純水系で有意な差異は認められなかった。

(2) ステンレス鋼単独系

- ① 低酸素条件下の炭酸を含む模擬地下水中(pH10)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試験期間によって大きな変化はなく、人工海水系および純水系のいずれにおいても30日間および110日間浸漬後の等価腐食速度は $1 \sim 2 \times 10^{-2} \mu m/y$ の範囲にある。
- ② 炭酸を含むpH10の溶液中においては人工海水系および純水系で有意な差異は認められなかった。

(3) 炭素鋼単独系

- ① 低酸素条件下の模擬地下水中(pH10～13.5)において炭素鋼(SS400)の腐食による水素ガス発生率はいずれの条件においても浸漬時間と共に低下し、30日～180日間浸漬後には等価腐食速度で約 $0.02 \sim 3 \mu m/y$ の範囲にある。
- ② 炭素鋼の腐食による水素ガス発生率は溶液のpHに大きく依存しており、水素ガス発生率の溶液のpH間の序列は $pH10 >> pH13.5 > pH12.5$ の順である。
- ③ pH10の溶液では人工海水単独系と炭酸添加系では水素ガス発生率に及ぼす溶液組成の影響は顕著には認められなかった。

(4) 異種金属混合系

- ① 炭素鋼とジルカロイおよびステンレス鋼との3種材質混合系の水素ガス発生率は炭素鋼とほぼ同じ傾向を示し、異種金属接触による影響は顕著には認められない。
- ② 炭素鋼とジルカロイが接触した場合の水素ガス発生率は、炭素鋼とステンレス鋼の接触の場合に比べて3～5倍程度大きい。

2.3.2 試験片の外観観察

各試験条件下における試験前後の試験片の外観状況の代表例を図12～13、ビデオマイクروسコープによる試験片表面の拡大観察状況の代表例を図14～15に示す。

(1) ジルカロイおよびステンレス鋼

- ① pH10～12.5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ない。
- ② pH13.5の溶液中ではいずれの試験片表面も干渉色を呈しており非常に薄い皮膜が形成されているものと考えられる。

(2) 炭素鋼

- ① 炭素鋼の試験後の外観はpH13.5ではジルカロイおよびステンレス鋼と同様な干渉色を呈しており、薄い皮膜が形成されているものと考えられる。
- ② pH12.5の溶液中では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ない。
- ③ 炭酸を含まないpH10の溶液中では黒色の皮膜が全面を覆っており、マグネタイト(Fe_3O_4)が生成しているものと推察される。
- ④ 炭酸を含む溶液(pH10)では、黒色の皮膜以外に白色の皮膜もほぼ全面に認められ、取り出した後大気中に放置すると黒色に変化することから、シデライト(FeCO_3)が生成している可能性がある。

2.3.3 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6～8に示す。

(1) ジルカロイおよびステンレス鋼

いずれの条件下においても重量増を示すものがほとんどであり、腐食により酸化皮膜が成長したことを示唆している。

(2) 炭素鋼

陰極電解法により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試験条件間で比較した結果を図16～17に示す。

- ① 低酸素条件下の模擬地下水中(pH10～13.5)において炭素鋼(SS400)の平均腐食速度は浸漬時間と共に低下し、180日間浸漬後には溶液組成(特にpH)に依存して約0.2～2 $\mu\text{m}/\text{y}$ の範囲にある。
- ② 各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pH10>>pH13.5>pH12.5の順である。pH10の溶液中では溶液組成(人工海水系と純水系、炭酸添加の有無)の影響はほとんど認められない。
- ③ 炭素鋼とジルカロイおよびステンレス鋼との接触による腐食速度への影響は顕著には認められない。

2.3.4 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9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(pH変化で0.5以下)、試験期間中はほぼ一定の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(試験片には付着分は含まず)を表10に示す。

- ① ジルカロイの単位表面積当たりの溶液中への溶出Zr量は、pH13.5ではpH10の約20倍であり、錯イオン(ZrO_3^-)の形成により溶出Zr量が増加したことを示唆している。
- ② 炭素鋼からの溶出Fe量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pH10>>pH13.5>pH12.5の順である。pH10の溶液中での溶出Fe量は溶液組成によってほとんど影響を受けない。
- ③ ジルカロイおよびステンレス鋼との接触による炭素鋼からの溶出Fe量はpH13.5においては炭素鋼単独系の場合と顕著な差は認められない。また、異種金属混合系においてもFe以外にジルカロイおよびステンレス鋼の成分の溶出が認められ、ガルバニック作用はほとんど認められないことが確認される。

溶出金属量から算出した腐食速度と試験片の重量変化および水素ガス発生量から算出した腐食速度を比較して表11に示す。

算出方法の違いによる各腐食速度の大きさは、重量変化>ガス発生量>溶出金属量の順であり、腐食した金属は主に金属表面に腐食生成物として沈着しているものと考えられる。また、重量変化から算出した腐食速度がガス発生量から算出した腐食速度より大きい1つの要因として、発生した水素の金属中への吸収も考えられるが、これについては今後の検討課題である。

表5 平成10年度に開始した試験条件下における水素ガス発生率
および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)	溶液組成	溶液 のpH	試験 期間 (日)	水素ガス発生率 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{y}$)	等価腐食速度* ($\mu\text{m}/\text{y}$)
1	ブランク	人工海水	13.5	30	(水素検出せず)	(水素検出せず)
2				110	(水素検出せず)	(水素検出せず)
3	ジルカロイ (120cm^2)	人工海水 +CO ₃	10	30	4.12×10^1	1.3×10^{-2}
4				110	1.25×10^1	3.9×10^{-3}
5		CO ₃	10	30	3.84×10^1	1.2×10^{-2}
6				110	2.17×10^1	6.7×10^{-3}
7	ステンレス鋼 (120cm^2)	人工海水 +CO ₃	10	30	9.80×10^1	2.4×10^{-2}
8				110	5.56×10^1	1.3×10^{-2}
9		CO ₃	10	30	7.09×10^1	1.7×10^{-2}
10				110	5.50×10^1	1.3×10^{-2}
11	炭素鋼 (120cm^2)	人工海水	13.5	30	1.22×10^3	2.9×10^{-1}
12				110	3.79×10^2	9.1×10^{-2}
13				180	7.64×10^1	1.8×10^{-2}
14		人工海水	12.5	30	1.05×10^3	2.5×10^{-1}
15				110	3.09×10^2	7.4×10^{-2}
16				180	7.09×10^1	1.7×10^{-2}
17		人工海水	10	30	9.96×10^3	2.4×10^0
18				110	3.37×10^3	8.1×10^{-1}
19				180	1.29×10^3	3.1×10^{-1}
20		人工海水 +CO ₃	10	30	1.08×10^4	2.6×10^0
21				110	3.45×10^3	1.0×10^0
22		CO ₃	10	30	1.59×10^4	3.8×10^0
23				110	3.17×10^3	1.0×10^0
24		ジルカロイ (40cm^2) +ステンレス鋼 (40cm^2) +炭素鋼 (40cm^2)	人工海水	13.5	30	1.49×10^2
25	110				5.70×10^1	1.4×10^{-2} (4.2×10^{-2})
26	180				1.52×10^1	3.6×10^{-3} (1.1×10^{-2})
27	人工海水		12.5	30	6.91×10^1	1.7×10^{-2} (5.0×10^{-2})
28				110	1.97×10^1	4.7×10^{-3} (1.4×10^{-2})
29				180	1.03×10^1	2.5×10^{-3} (7.4×10^{-3})
30	人工海水		10	30	1.61×10^3	3.9×10^{-1} (1.2×10^0)
31				110	8.22×10^2	2.0×10^{-1} (6.0×10^{-1})
32				180	2.93×10^2	7.0×10^{-2} (2.1×10^{-1})
33	人工海水 +CO ₃		10	30	3.81×10^3	7.6×10^{-1} (2.3×10^0)
34				110	9.40×10^2	2.3×10^{-1} (6.9×10^{-1})
35	CO ₃		10	30	3.48×10^3	8.4×10^{-1} (2.5×10^0)
36				110	9.70×10^2	2.3×10^{-1} (6.9×10^{-1})
37	ジルカロイ (80cm^2) +炭素鋼 (40cm^2)		人工海水	13.5	30	4.63×10^2
38		90			2.25×10^2	5.4×10^{-2} (1.6×10^{-1})
39	ステンレス鋼 (80cm^2) +炭素鋼 (40cm^2)	人工海水	13.5	30	1.07×10^2	2.6×10^{-2} (7.8×10^{-2})
40				90	8.81×10^1	2.1×10^{-2} (6.3×10^{-2})

()は炭素鋼の表面積換算

* : 水素ガス発生率から等価腐食速度への換算は低酸素条件下の腐食反応を次のように仮定した。

- ・ ジルカロイ : $\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$
- ・ ステンレス鋼 : $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \uparrow$
- ・ 炭素鋼 : $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \uparrow$

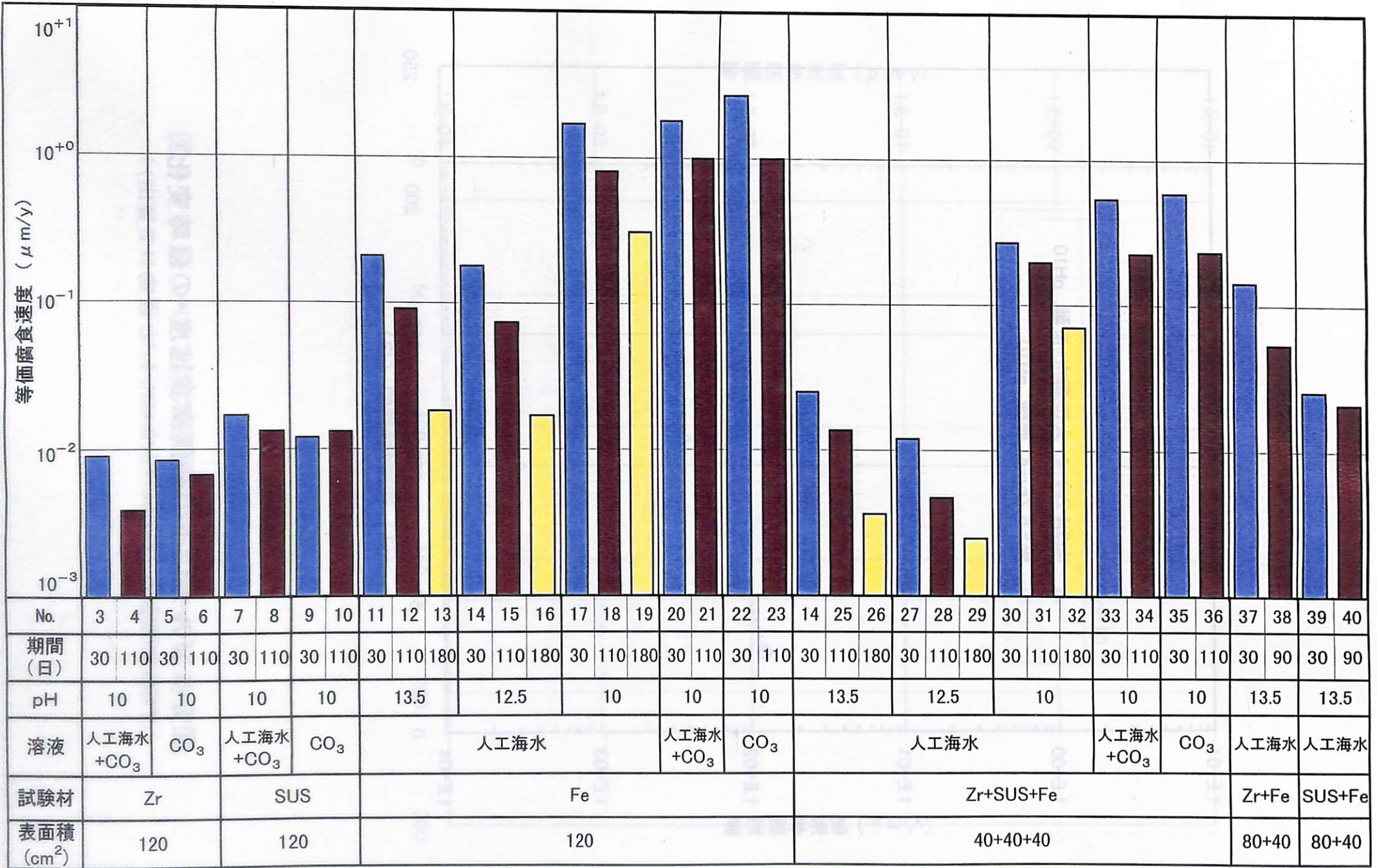


図7 平成10年度に開始した条件下における等価腐食速度の比較

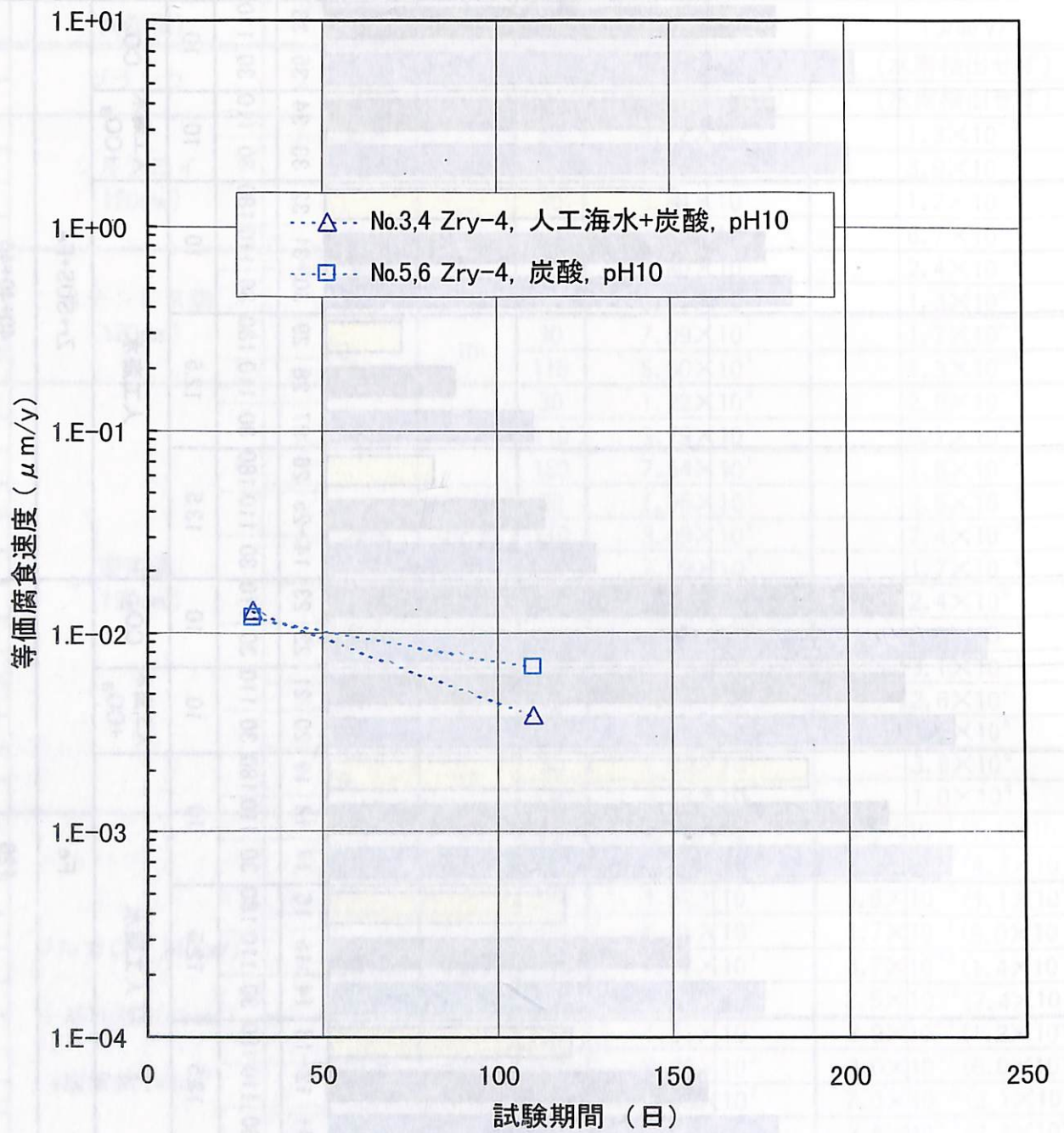


図8 ジルカロイの等価腐食速度*の経時変化
 (* 腐食反応を $Zr+2H_2O \rightarrow ZrO_2+2H_2 \uparrow$ と仮定して算出)

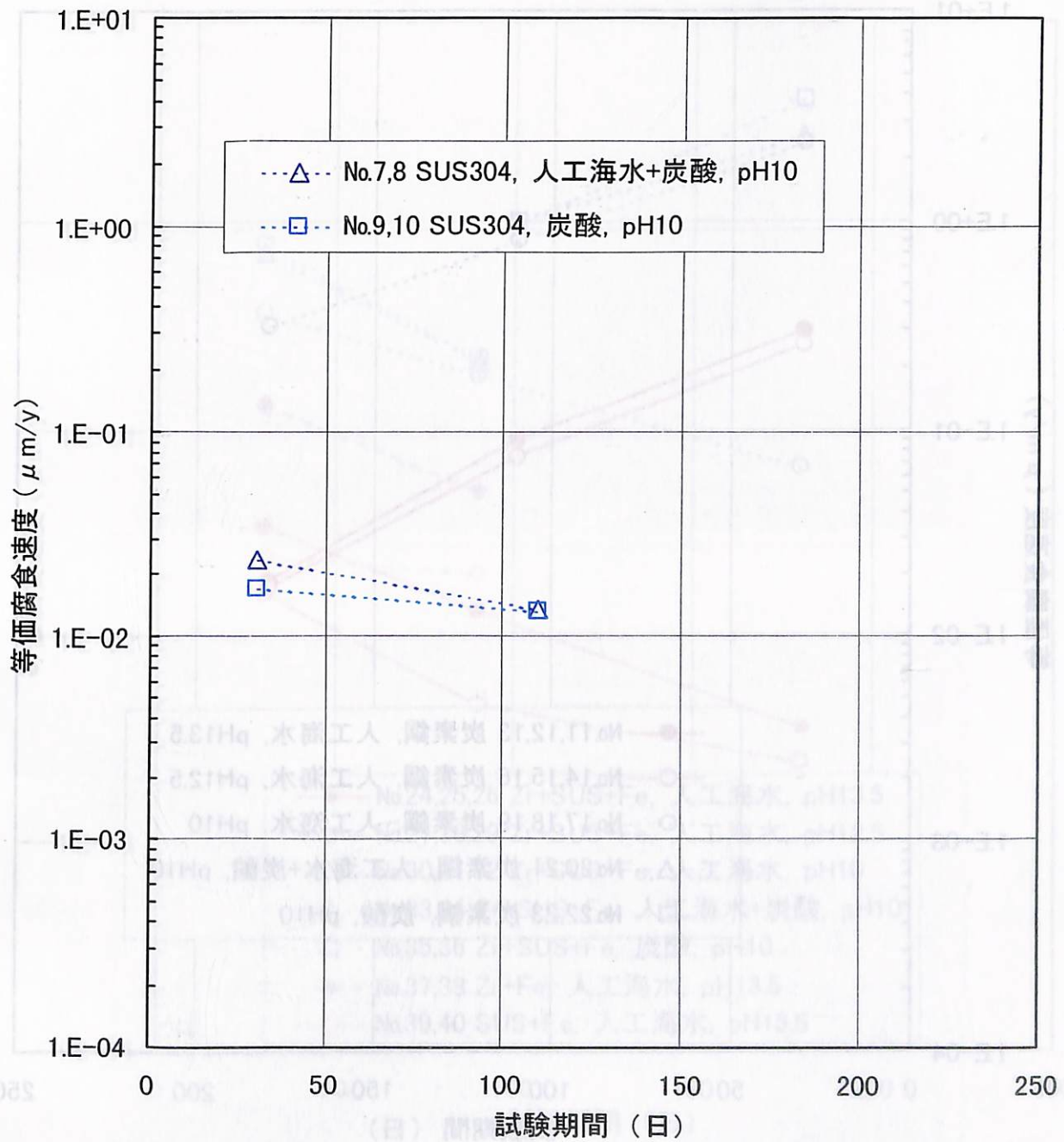


図9 ステンレス鋼の等価腐食速度*の経時変化
 (* 腐食反応を $3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2\uparrow$ と仮定して算出)

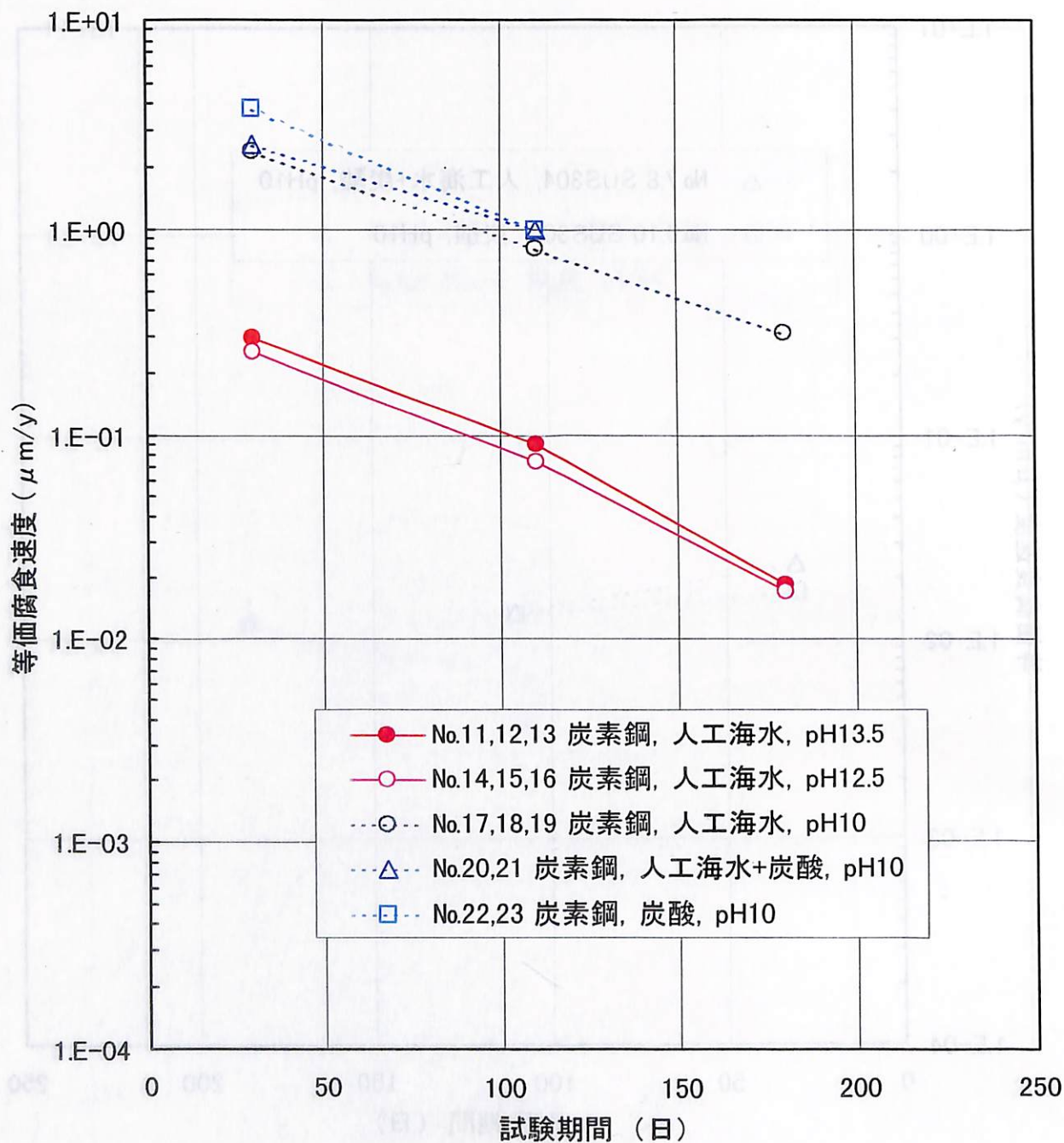


図10 炭素鋼の等価腐食速度*の経時変化
 (* 腐食反応を $3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2\uparrow$ と仮定して算出)

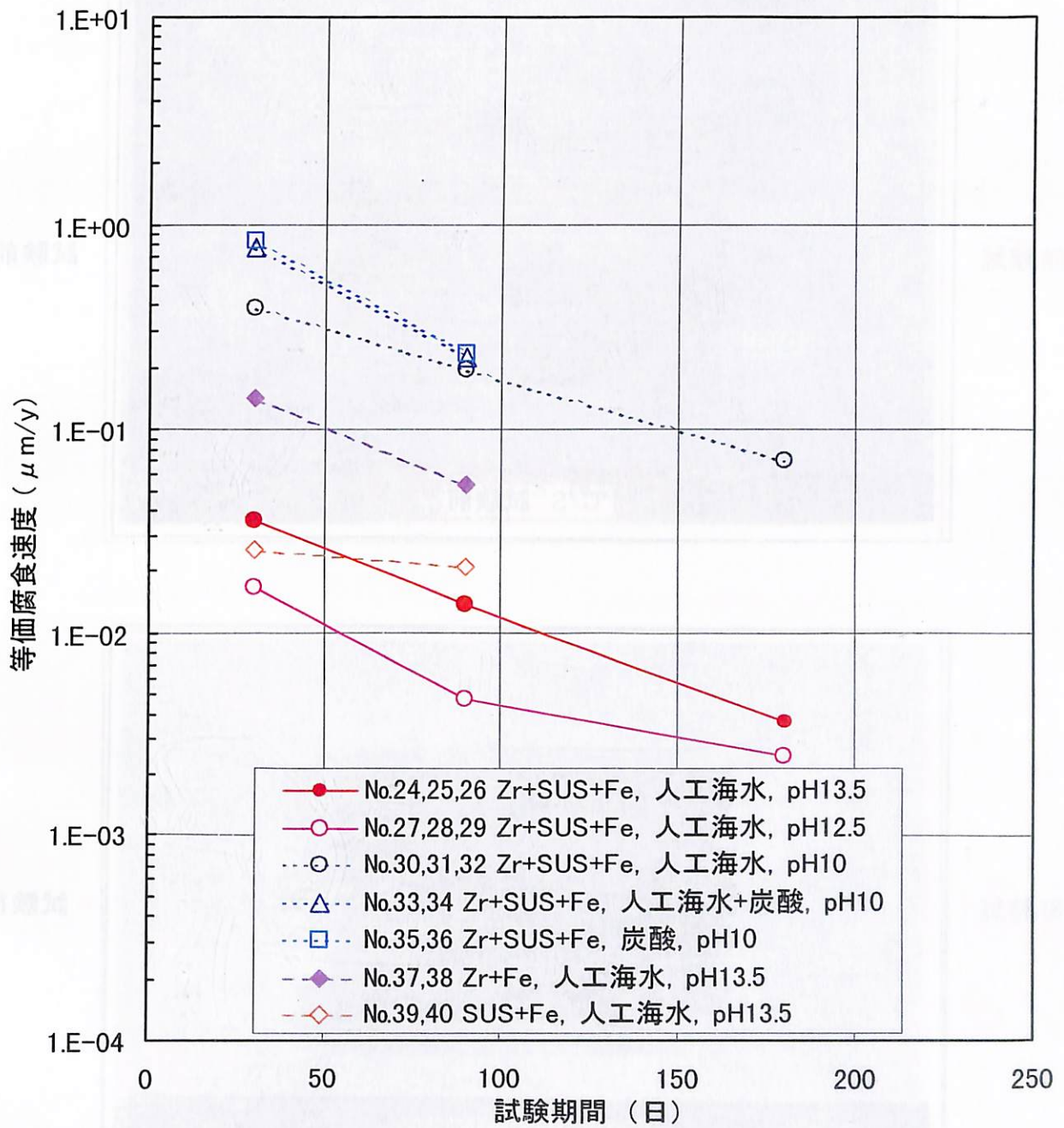
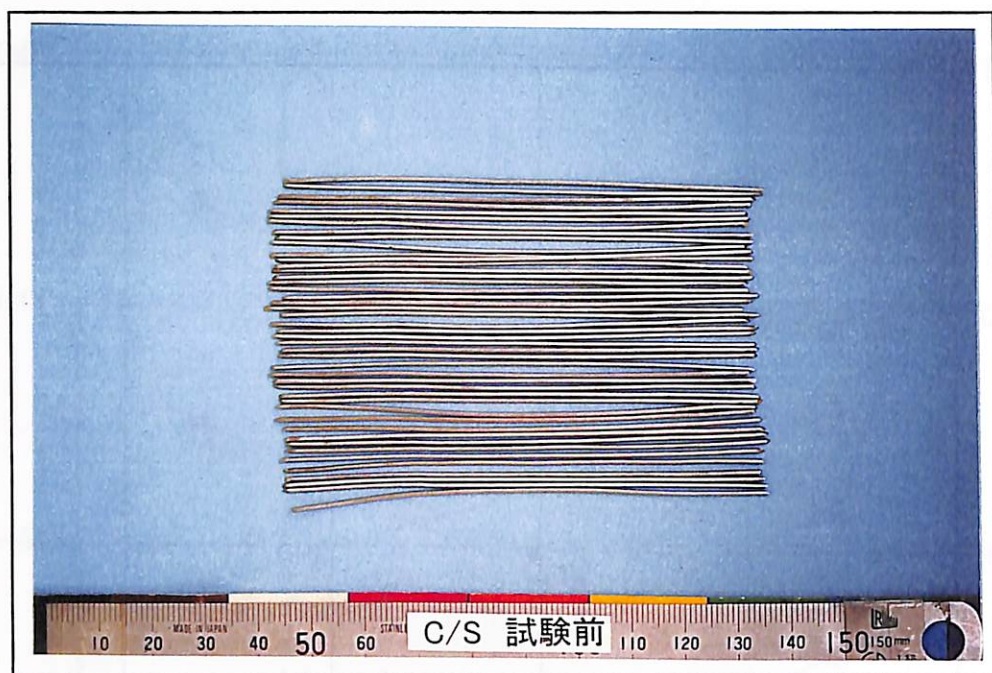
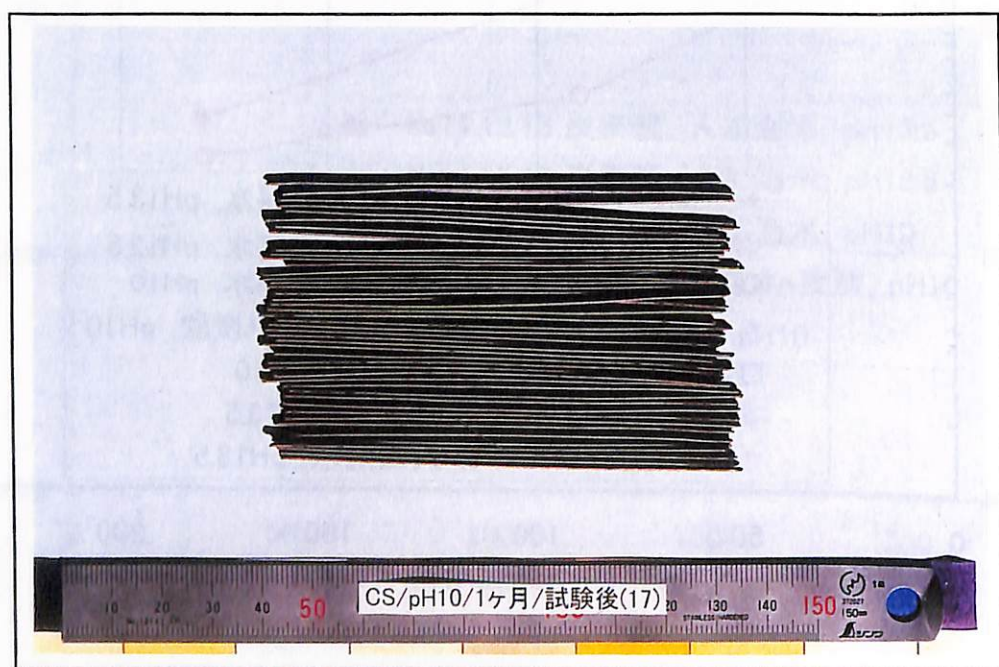


図11 混合系の等価腐食速度*の経時変化
 (* 腐食反応を $3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2\uparrow$ と仮定して算出)



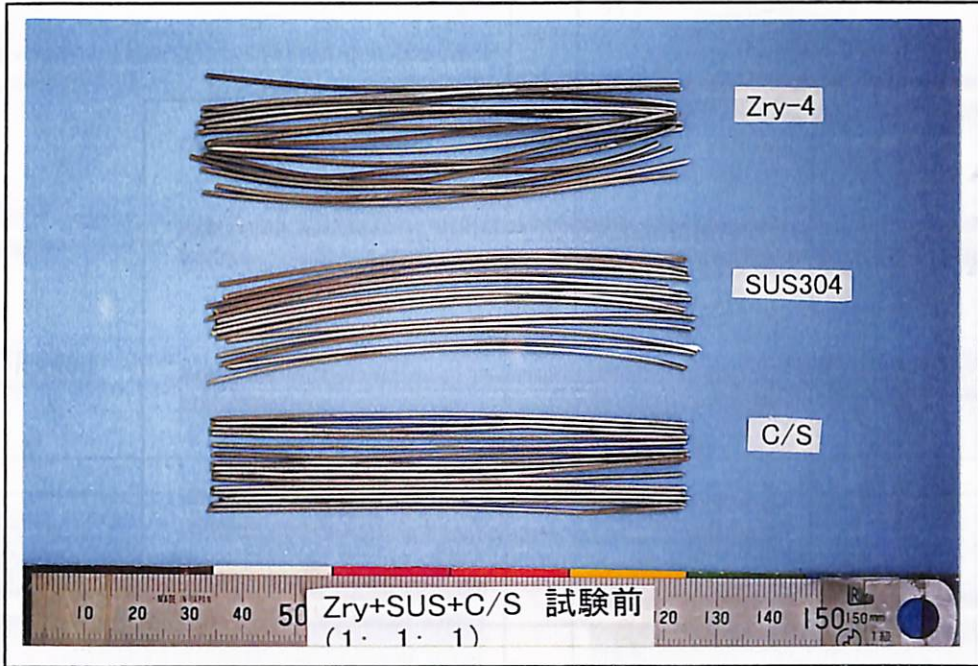
試験前



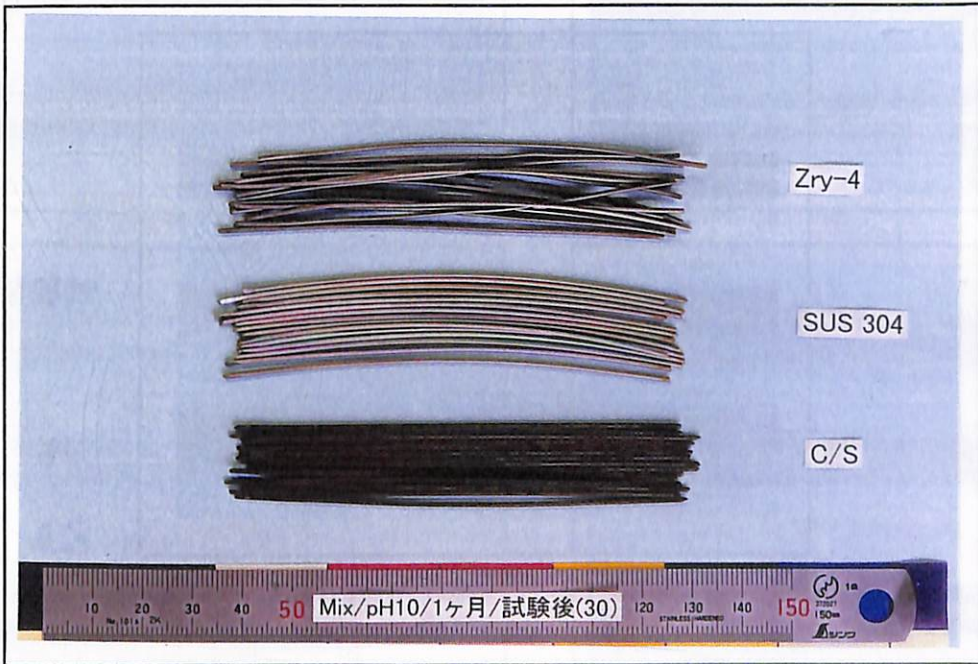
試験後

図12 試験片の外観状況の代表例-1

- | | | |
|---------|---|------|
| ・ 試験番号 | ： | 17 |
| ・ 供試材料 | ： | 炭素鋼 |
| ・ 溶液組成 | ： | 人工海水 |
| ・ 溶液のpH | ： | 10 |
| ・ 試験時間 | ： | 30日 |



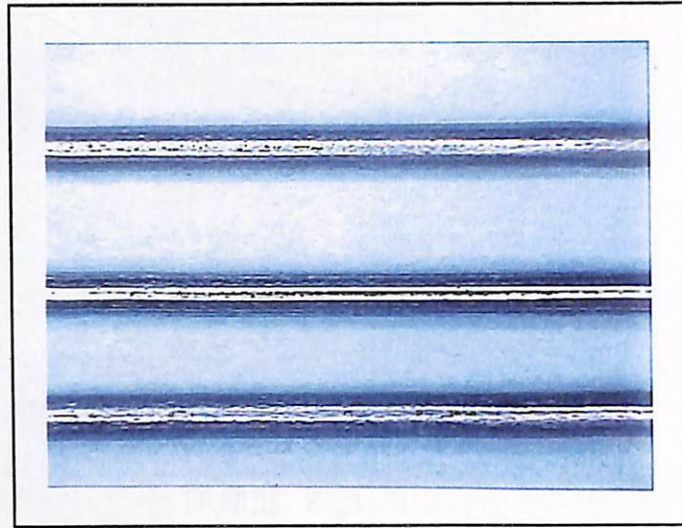
試験前



試験後

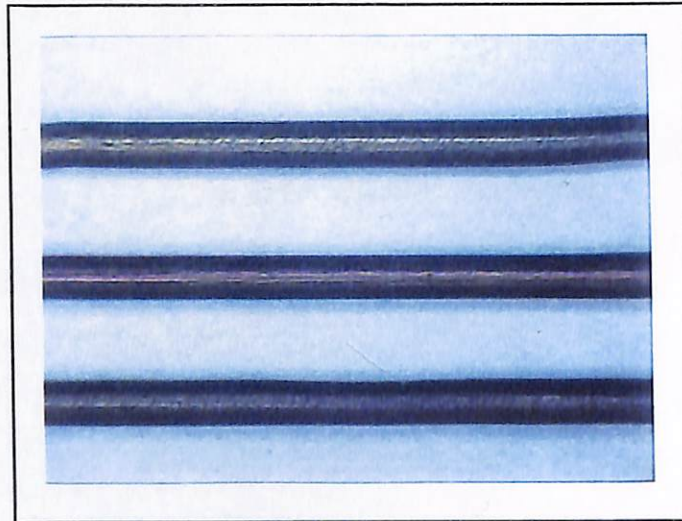
図13 試験片の外観状況の代表例-2

- | | | |
|---------|---|-----------------|
| ・ 試験番号 | ： | 30 |
| ・ 供試材料 | ： | ジルコイ+SUS304+炭素鋼 |
| ・ 溶液組成 | ： | 人工海水 |
| ・ 溶液のpH | ： | 10 |
| ・ 試験時間 | ： | 30日 |



試験前

× 6



試験後

× 6

図14 試験片の表面拡大観察状況の代表例-1

- | | |
|---------|--------|
| • 試験番号 | : 17 |
| • 供試材料 | : 炭素鋼 |
| • 溶液組成 | : 人工海水 |
| • 溶液のpH | : 10 |
| • 試験時間 | : 30日 |

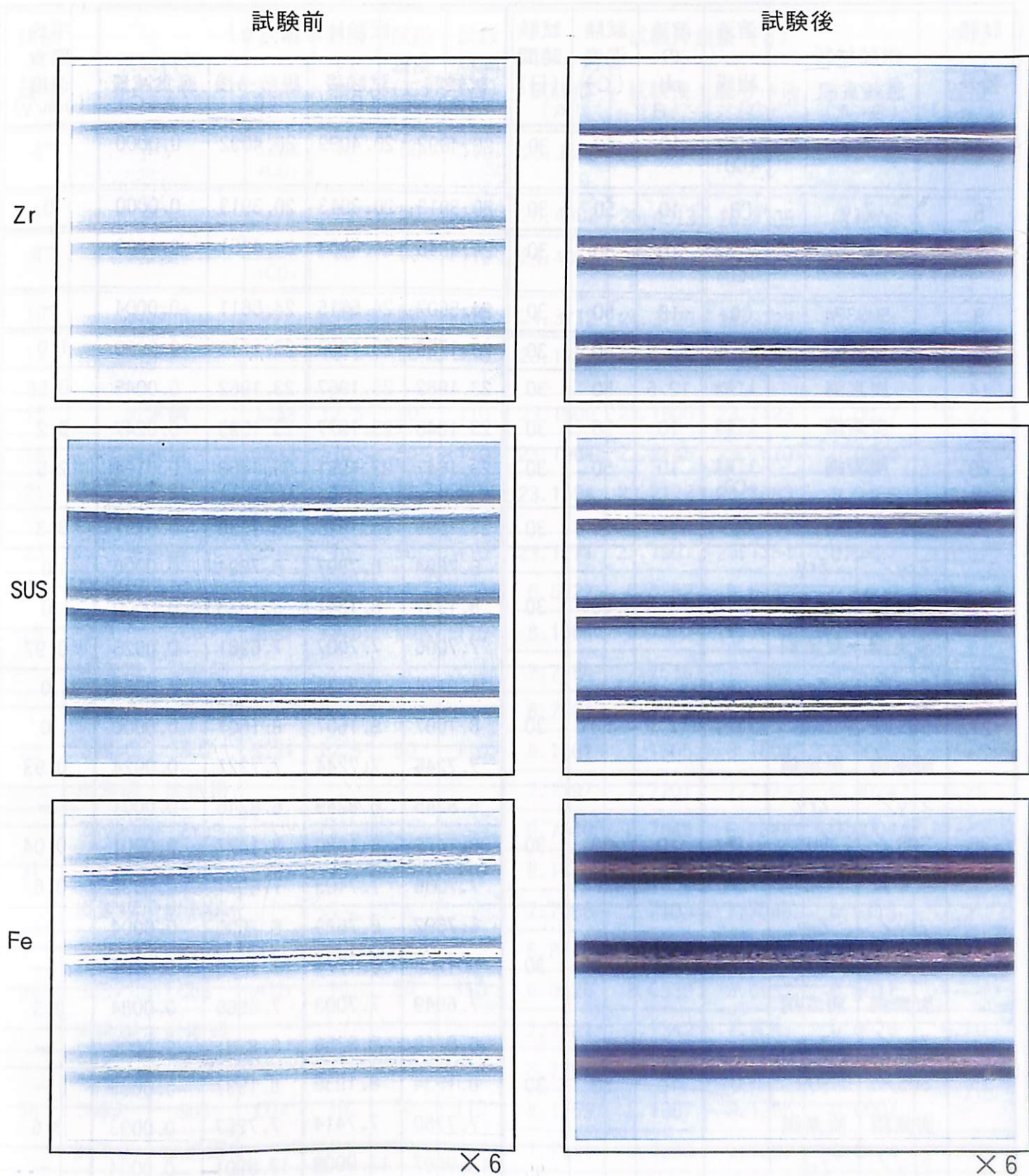


図15 試験片の表面拡大観察状況の代表例-2

- | | | |
|---------|---|-------------|
| • No. | ∴ | 30 |
| • 供試材料 | ∴ | Zry+SUS+炭素鋼 |
| • 溶液組成 | ∴ | 人工海水 |
| • 溶液のpH | ∴ | 10 |
| • 試験期間 | ∴ | 30日 |

表6 試験前後の試験片の重量変化測定結果（1ヶ月試験）

試験 番号	供試材料		溶液 組成	溶液 の pH	試験 温度 (°C)	試験 時間 (日)	試験片重量 (g)				平均 腐食 速度* ($\mu\text{m}/\text{y}$)
							試験前 (A)	試験後 (B)	脱スケール後 (C)	腐食減量 (A-C)	
3	Zry		人工海水 +CO ₃	10	50	30	20.4092	20.4099	20.4092	0.0000	—
5	Zry		CO ₃	10	50	30	20.3913	20.3913	20.3913	0.0000	0
7	SUS304		人工海水 +CO ₃	10	50	30	24.4848	24.4853	24.4851	-0.0003	—
9	SUS304		CO ₃	10	50	30	24.5607	24.5615	24.5611	-0.0004	—
11	炭素鋼		人工海水	13.5	50	30	23.1798	23.1807	23.1718	0.0080	1.0
14	炭素鋼		人工海水	12.5	50	30	23.1982	23.1957	23.1962	0.0045	0.58
17	炭素鋼		人工海水	10	50	30	23.1840	23.1977	23.1593	0.0247	3.2
20	炭素鋼		人工海水 +CO ₃	10	50	30	23.1647	23.1961	23.1453	0.0194	2.5
22	炭素鋼		CO ₃	10	50	30	23.1595	23.1814	23.1338	0.0257	3.3
24	Zry/	Zry	人工海水	13.5	50	30	6.7894	6.7897	6.7894	0.0000	0
	SUS/	SUS					8.1337	8.1341	8.1337	0.0000	0
	炭素鋼	炭素鋼					7.7006	7.7007	7.6981	0.0025	0.97
27	Zry/	Zry	人工海水	12.5	50	30	6.8174	6.8176	6.8174	0.0000	0
	SUS/	SUS					8.1607	8.1607	8.1607	0.0000	0
	炭素鋼	炭素鋼					7.7245	7.7244	7.7221	0.0024	0.93
30	Zry/	Zry	人工海水	10	50	30	6.8245	6.8249	6.8246	-0.0001	—
	SUS/	SUS					8.1478	8.1480	8.1477	0.0001	0.04
	炭素鋼	炭素鋼					7.7066	7.7103	7.6974	0.0092	3.6
33	Zry/	Zry	人工海水 +CO ₃	10	50	30	6.7692	6.7699	6.7696	-0.0004	—
	SUS/	SUS					8.1766	8.1771	8.1770	-0.0004	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.6949	7.7003	7.6865	0.0084	3.3
35	Zry/	Zry	CO ₃	10	50	30	6.8346	6.8358	6.8351	-0.0005	—
	SUS/	SUS					8.1934	8.1939	8.1937	-0.0003	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.7360	7.7414	7.7267	0.0093	3.6
37	Zry/	Zry	人工海水	13.5	50	30	13.9897	13.9908	13.9901	-0.0004	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.7216	7.7243	7.7156	0.0060	2.3
39	SUS/	SUS	人工海水	13.5	50	30	16.3334	16.3349	16.3343	-0.0009	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.7420	7.7419	7.7376	0.0044	1.7

* : —表示は重量増につき評価せず

表7 試験前後の試験片の重量変化測定結果（3ヶ月試験）

試験 番号	供試材料		溶液 組成	溶液 の pH	試験 温度 (°C)	試験 時間 (日)	試験片重量 (g)				平均 腐食 速度* ($\mu\text{m}/\text{y}$)
							試験前 (A)	試験後 (B)	脱スケール後 (C)	腐食減量 (A-C)	
4	Zry		人工海水 +CO ₃	10	50	110	20.3599	20.3599	20.3597	0.0002	0.009
6	Zry		CO ₃	10	50	110	20.4302	20.4313	20.4308	-0.0006	—
8	SUS304		人工海水 +CO ₃	10	50	110	24.4958	24.4967	24.4964	-0.0006	—
10	SUS304		CO ₃	10	50	110	24.3712	24.3726	24.3723	-0.0011	—
12	炭素鋼		人工海水	13.5	50	110	23.1777	23.1874	23.1693	0.0084	0.30
15	炭素鋼		人工海水	12.5	50	110	23.1500	23.1500	23.1423	0.0077	0.27
18	炭素鋼		人工海水	10	50	110	23.1964	23.2145	23.1610	0.0354	1.3
21	炭素鋼		人工海水 +CO ₃	10	50	110	23.1594	23.2172	23.1083	0.0466	1.6
23	炭素鋼		CO ₃	10	50	110	23.1871	23.1901	23.1384	0.0487	1.7
25	Zry/	Zry	人工海水	13.5	50	110	6.8227	6.8252	6.8232	-0.0005	—
	SUS/	SUS					8.1664	8.1690	8.1666	-0.0002	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.7484	7.7518	7.7452	0.0032	0.34
28	Zry/	Zry	人工海水	12.5	50	110	6.7924	6.7925	6.7924	0.0000	0
	SUS/	SUS					8.1601	8.1605	8.1604	-0.0003	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.7197	7.7201	7.7173	0.0024	0.25
31	Zry/	Zry	人工海水	10	50	110	6.7840	6.7845	6.7844	-0.0004	—
	SUS/	SUS					8.1478	8.1480	8.1480	-0.0003	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.7066	7.7103	7.7048	0.0113	1.2
34	Zry/	Zry	人工海水 +CO ₃	10	50	110	6.8110	6.8119	6.8116	-0.0006	—
	SUS/	SUS					8.0926	8.0939	8.0937	-0.0011	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.7121	7.7342	7.7045	0.0076	0.80
36	Zry/	Zry	CO ₃	10	50	110	6.7794	6.7805	6.7804	-0.0010	—
	SUS/	SUS					8.1359	8.1367	8.1366	-0.0007	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.7221	7.7350	7.7097	0.0124	1.3
38	Zry/	Zry	人工海水	13.5	50	90	13.5839	13.5897	13.5861	-0.0022	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.7502	7.7564	7.7454	0.0048	0.62
40	SUS/	SUS	人工海水	13.5	50	90	16.3013	16.3077	16.3047	-0.0034	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.7459	7.7522	7.7413	0.0046	0.59

* : —表示は重量増につき評価せず

表 8 試験前後の試験片の重量変化測定結果 (6ヶ月試験)

試験 番号	供試材料		溶液 組成	溶液 の pH	試験 温度 (°C)	試験 時間 (日)	試験片重量 (g)				平均 腐食 速度* ($\mu\text{m}/\text{y}$)
							試験前 (A)	試験後 (B)	脱スケール後 (C)	腐食減量 (A-C)	
13	炭素鋼		人工海水	13.5	50	180	23.1969	23.2125	23.1871	0.0098	0.21
16	炭素鋼		人工海水	12.5	50	180	23.1980	23.2004	23.1897	0.0083	0.18
19	炭素鋼		人工海水	10	50	180	23.1728	23.1943	23.1336	0.0392	0.84
26	Zry/	Zry	人工海水	13.5	50	180	6.7387	6.7428	6.7387	0.0000	0
	SUS/	SUS					8.1878	8.1921	8.1886	-0.0008	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.7320	7.7370	7.7272	0.0048	0.31
29	Zry/	Zry	人工海水	12.5	50	180	6.7895	6.7896	6.7895	0.0000	0
	SUS/	SUS					8.1645	8.1649	8.1646	-0.0001	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.6965	7.6967	7.6933	0.0032	0.21
32	Zry/	Zry	人工海水	10	50	180	6.7901	6.7907	6.7903	-0.0002	—
	SUS/	SUS					8.1170	8.1174	8.1172	-0.0002	—
	炭素鋼	炭素鋼					7.6975	7.7028	7.6842	0.0133	0.86

* : 一表示は重量増につき評価せず

表9 試験前後の溶液のpH測定結果

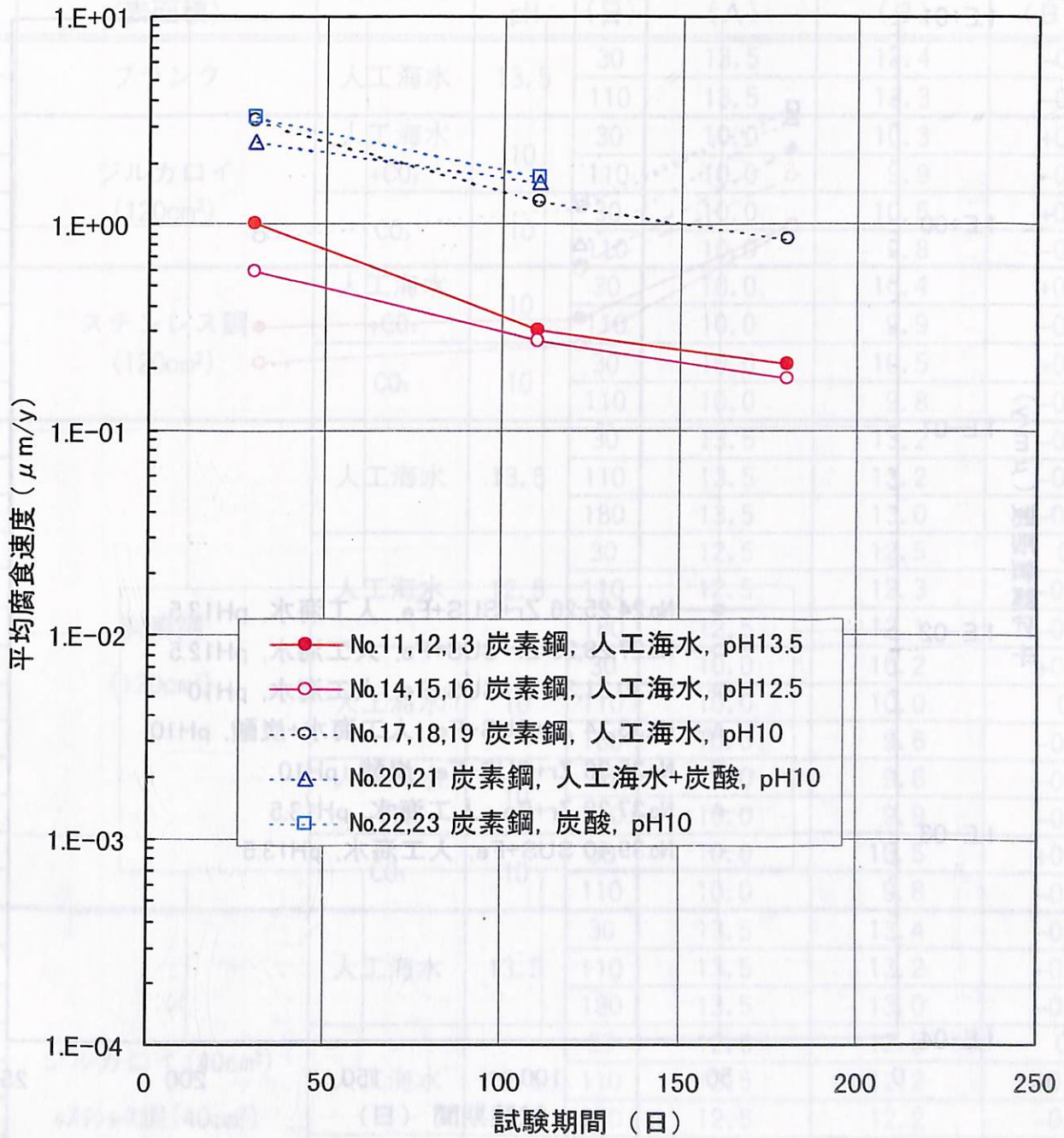


図16 炭素鋼単独系における平均腐食速度の経時変化
(試験前後の重量変化より算出)

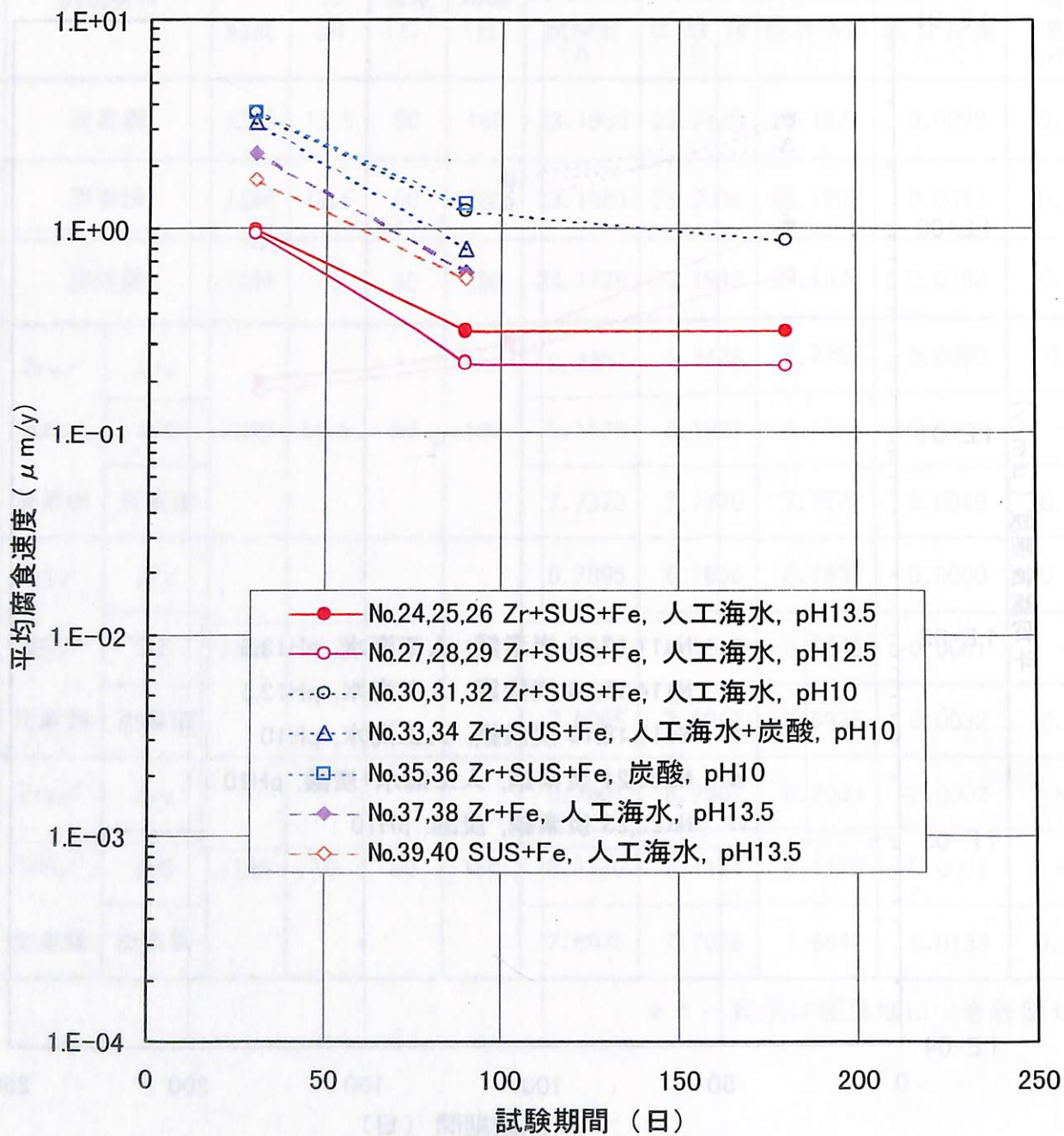


図17 混合系における炭素鋼の平均腐食速度の経時変化
(試験前後の重量変化より算出)

表9 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)	溶液組成	設定 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	13.5	30	13.5	13.4	-0.1	
2				110	13.5	13.3	-0.2	
3	ジルカロイ (120cm ²)	人工海水 +CO ₃	10	30	10.0	10.3	+0.3	
4				110	10.0	9.9	-0.1	
5		CO ₃	10	30	10.0	10.5	+0.5	
6				110	10.0	9.8	-0.2	
7	ステンレス鋼 (120cm ²)	人工海水 +CO ₃	10	30	10.0	10.4	+0.4	
8				110	10.0	9.9	-0.1	
9		CO ₃	10	30	10.0	10.5	+0.5	
10				110	10.0	9.8	-0.2	
11	炭素鋼 (120cm ²)	人工海水	13.5	30	13.5	13.2	-0.3	
12				110	13.5	13.2	-0.3	
13				180	13.5	13.0	-0.5	
14		人工海水	12.5	10	30	12.5	12.5	0
15					110	12.5	12.3	-0.2
16					180	12.5	12.1	-0.4
17		人工海水	10	10	30	10.0	10.2	+0.2
18					110	10.0	10.0	0
19					180	10.0	9.6	-0.4
20		人工海水 +CO ₃	10	10	30	10.0	9.6	-0.4
21					110	10.0	9.9	-0.1
22					180	10.0	9.6	-0.4
23		CO ₃	10	10	30	10.0	10.5	+0.5
24	110				10.0	9.8	-0.2	
25	ジルカロイ(40cm ²) +ステンレス鋼(40cm ²) +炭素鋼(40cm ²)	人工海水	13.5	30	13.5	13.4	-0.1	
26				110	13.5	13.2	-0.3	
27				180	13.5	13.0	-0.5	
28		人工海水	12.5	10	30	12.5	12.5	0
29					110	12.5	12.2	-0.3
30					180	12.5	12.2	-0.3
31		人工海水	10	10	30	10.0	9.6	-0.4
32					110	10.0	9.5	-0.5
33					180	10.0	9.5	-0.5
34		人工海水 +CO ₃	10	10	30	10.0	10.2	+0.2
35					110	10.0	9.9	-0.1
36		CO ₃	10	10	30	10.0	10.2	+0.2
37					110	10.0	9.9	-0.1
38	ジルカロイ(80cm ²) +炭素鋼(40cm ²)	人工海水	13.5	30	13.5	13.4	-0.1	
39				90	13.5	13.3	-0.2	
40	ステンレス鋼(80cm ²) +炭素鋼(40cm ²)	人工海水	13.5	30	13.5	13.4	-0.1	
41				90	13.5	13.3	-0.2	

表10 試験片より試験溶液中に溶出した金属成分の分析結果

(溶液量：50ml/アンフル)

試験 番号	供試材料 (面積比)	溶液組成	溶液 の pH	試験 温度 (℃)	試験 時間 (日)	試験後の試験溶液中の金属成分*					
						Fe (μg/ml)	Zr (μg/ml)	Sn (μg/ml)	Mn (μg/ml)	Cr (μg/ml)	Ni (μg/ml)
6	ジルカロイ	CO ₃	10	50	110	—	0.3	<0.1	—	—	—
12	炭素鋼	人工海水	13.5	50	110	4.9	—	—	<0.1	—	—
15	炭素鋼	人工海水	12.5	50	110	0.9	—	—	<0.1	—	—
18	炭素鋼	人工海水	10	50	110	20.4	—	—	0.3	—	—
23	炭素鋼	CO ₃	10	50	110	26.4	—	—	0.2	—	—
25	ジルカロイ+ステンレス鋼+炭素鋼 (1:1:1)	人工海水	13.5	50	110	2.4	1.6	0.4	<0.1	0.2	0.1
38	ジルカロイ+炭素鋼 (2:1)	人工海水	13.5	50	110	3.0	1.8	0.4	<0.1	—	—
40	ステンレス鋼+炭素鋼 (2:1)	人工海水	13.5	50	110	3.6	—	—	0.1	0.2	0.1

* : 試験片付着分は含まず、一印は分析せず

表11 溶出金属、重量変化およびガス発生量からの腐食速度の比較

試験 番号	供試材料	溶液組成	pH	試験期間 (日)	供試材料	溶出金属量		溶出金属量からの 平均腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$)	重量減少からの 平均腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$)	ガス発生量からの 等価腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$)
						($\mu\text{g}/\text{ml}$)	($\text{mg}/\text{アンプル}$)			
6	ジルカロイ	CO_3	10	110	Zr	0.3	0.012	5.15E-04	-	6.7E-03
12	炭素鋼	人工海水	13.5	110	Fe	4.9	0.196	6.90E-03	3.0E-01	9.1E-02
15	炭素鋼	人工海水	12.5	110	Fe	0.9	0.036	1.27E-03	2.7E-01	7.4E-02
18	炭素鋼	人工海水	10	110	Fe	20.7	0.828	2.91E-02	1.3E+00	8.1E-01
23	炭素鋼	CO_3	10	110	Fe	26.6	1.064	3.74E-02	1.7E+00	1.0E+00
25	ジルカロイ+ステンレス鋼+ 炭素鋼(1:1:1)	人工海水	13.5	110	Zr	2	0.08	1.03E-02	-	-
					SUS	0.3	0.012	5.04E-03	-	-
					Fe	2.4	0.096	1.01E-02	3.4E-01	1.4E-02
38	ジルカロイ+炭素鋼 (2:1)	人工海水	13.5	90	Zr	2.2	0.088	6.93E-03	-	-
					Fe	3	0.12	1.55E-02	6.2E-01	5.4E-02
40	ステンレス鋼+炭素鋼 (2:1)	人工海水	13.5	90	SUS	0.3	0.012	3.08E-03	-	-
					Fe	3.7	0.148	1.91E-02	5.9E-01	2.1E-02

2.3.5 平成9年度からの継続試験

平成9年度に開始したアンプルビンによる試験について、約1年間の浸漬試験が終了したので、以下にその結果を述べる。

(1) 水素ガス発生量

平成9年度に開始し平成10年度まで継続している試験条件(表12参照)下におけるジルカロイおよびステンレス鋼単体金属の腐食による水素ガス発生量の経時変化測定結果を表13および図18に示す。

また、これらの水素ガス発生率より低酸素条件下の腐食反応を仮定して算出した等価腐食速度の経時変化を表14および図19に示す。

ジルカロイ(Zry-4)の腐食による水素ガス発生率は全体的には浸漬時間と共に低下し、約1年間浸漬後の等価腐食速度は $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu\text{m/y}$ の範囲である。

ステンレス鋼(SUS304)の腐食による水素ガス発生率はジルカロイよりも1桁程度大きく、約1年間浸漬後の等価腐食速度は $10^{-3} \sim 10^{-2} \mu\text{m/y}$ の範囲にある。

(2) 試験片の外観観察

各試験条件下における試験前後の試験片の外観状況の代表例を図20～21、ビデオマイクروسコープによる試験片表面拡大観察状況の代表例を図22～23に示す。

ジルカロイおよびステンレス鋼ともに金属光沢を呈しており、試験前後で外観上の変化はほとんど認められなかった。

(3) 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をまとめて表15に示す。

ジルカロイおよびステンレス鋼ともに重量増加を示しており、浸漬試験による酸化皮膜の成長が示唆された。

表12 長期ガス発生試験における試験条件/評価項目の一覧表 (平成9年度)

No.	試験項目	繰返 n数	供試材種						浸漬液のpH			溶液組成			前処理			温度 (°C)		測定項目					試験期間 (ヵ月)				
			なし (Blank)	Zr	SUS304	Fe	SUS+Zr +Fe	SUS+Fe	SUS+Zr	Zr+Fe	10	12.5	13.5	人工海水	人工海水 +Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	なし	研磨処理	酸洗	30	50	水素ガス	供試材 重量	写真撮影	溶液pH	溶液組成	1	3	6
1	H9年度実施	1		○							○	○				○			○	○	○	○	○		○				
2	〃	1		○							○	○				○			○	○	○	○	○				○		
3	〃	1		○							○	○				○			○	○	○	○	○					○	
4	〃	1		○							○	○				○			○	○	○	○	○					○	
5	〃	1		○								○	○			○			○	○	○	○	○		○				
6	〃	1		○								○	○			○			○	○	○	○	○				○		
7	〃	1		○								○	○			○			○	○	○	○	○					○	
8	〃	1		○								○	○			○			○	○	○	○	○					○	
9	〃	1		○						○			○			○			○	○	○	○	○		○				
10	〃	1		○						○			○			○			○	○	○	○	○				○		
11	〃	1		○						○			○			○			○	○	○	○	○					○	
12	〃	1		○						○			○			○			○	○	○	○	○					○	
13	〃	1			○							○	○			○			○	○	○	○	○		○				
14	〃	1			○							○	○			○			○	○	○	○	○				○		
15	〃	1			○							○	○			○			○	○	○	○	○					○	
16	〃	1			○							○	○			○			○	○	○	○	○					○	
17	〃	1			○							○	○			○			○	○	○	○	○		○				
18	〃	1			○							○	○			○			○	○	○	○	○				○		
19	〃	1			○							○	○			○			○	○	○	○	○					○	
20	〃	1			○							○	○			○			○	○	○	○	○					○	
21	〃	1			○						○		○			○			○	○	○	○	○		○				
22	〃	1			○						○		○			○			○	○	○	○	○				○		
23	〃	1			○						○		○			○			○	○	○	○	○					○	
24	〃	1			○						○		○			○			○	○	○	○	○					○	
25																													
26																													
27																													
28																													
29																													
30																													
31																													
32																													
33																													
34																													
35																													
36																													
37																													
38																													
39																													
40																													

表13 ジルカロイおよびステンレス鋼の腐食による水素ガス発生率の経時変化
(平成9年度からの継続試験)

(ml/m²・y)

供試材	試験溶液	pH	浸漬期間 (日)			
			30	90	230	365
ジルカロイ	人工海水	10	7.85E+01	6.46E+00	2.49E+00	1.17E+00
		12.5	2.69E+01	8.42E+00	5.90E-01	8.94E-01
		13.5	1.37E+01	3.68E+00	1.14E+00	1.85E+00
ステンレス鋼	人工海水	10	1.84E+02	1.09E+02	3.74E+01	2.53E+01
		12.5	1.29E+02	4.21E+00	2.27E+01	2.29E+01
		13.5	3.52E+02	1.42E+01	2.62E+01	2.32E+01

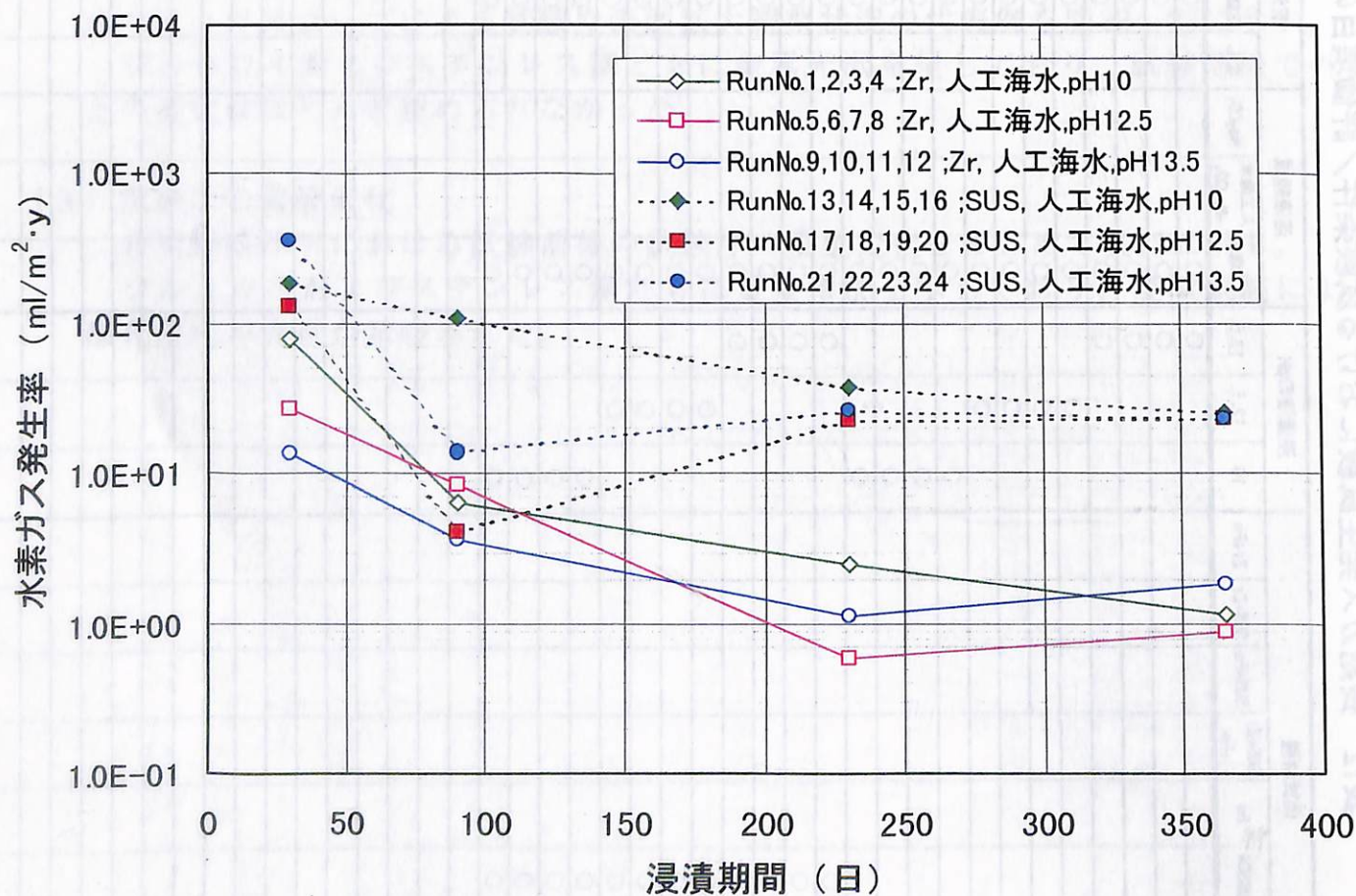


図18 ジルカロイおよびステンレス鋼の腐食による水素ガス発生率の経時変化
(平成9年度からの継続試験)

表14 ジルカロイおよびステンレス鋼の等価腐食速度の経時変化
(平成9年度からの継続試験)

($\mu\text{m}/\text{year}$)

供試材	試験溶液	p H	浸漬期間 (日)			
			30	90	230	365
ジルカロイ	人工海水	10	2.5E-02	2.0E-03	7.7E-04	3.62E-04
		12.5	8.4E-03	2.6E-03	1.8E-04	2.77E-04
		13.5	4.3E-03	1.2E-03	3.5E-04	5.74E-04
ステンレス鋼	人工海水	10	4.4E-02	2.6E-02	9.0E-03	6.08E-03
		12.5	3.1E-02	1.0E-03	5.5E-03	5.49E-03
		13.5	8.4E-02	3.4E-03	6.3E-03	5.56E-03

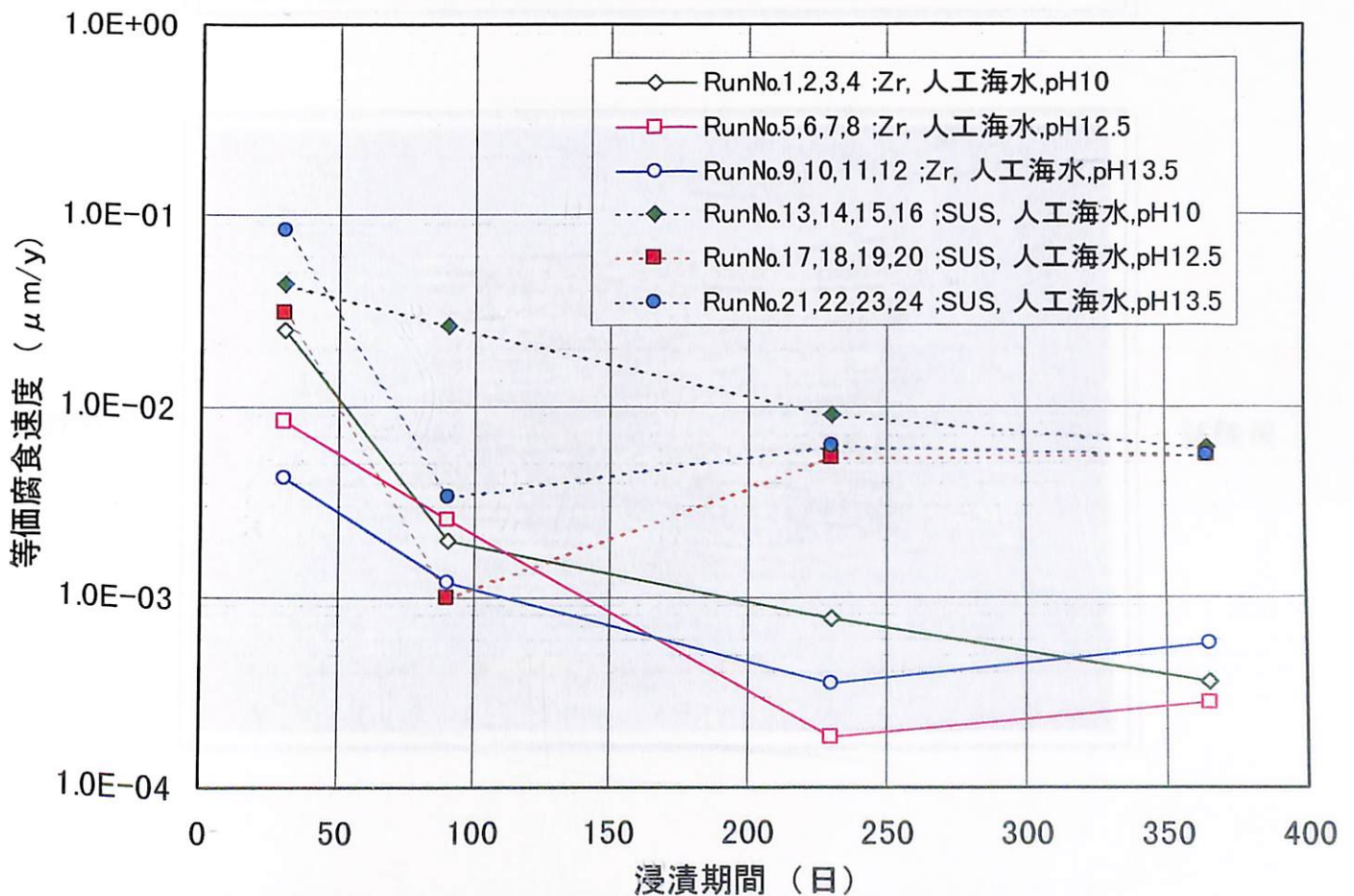
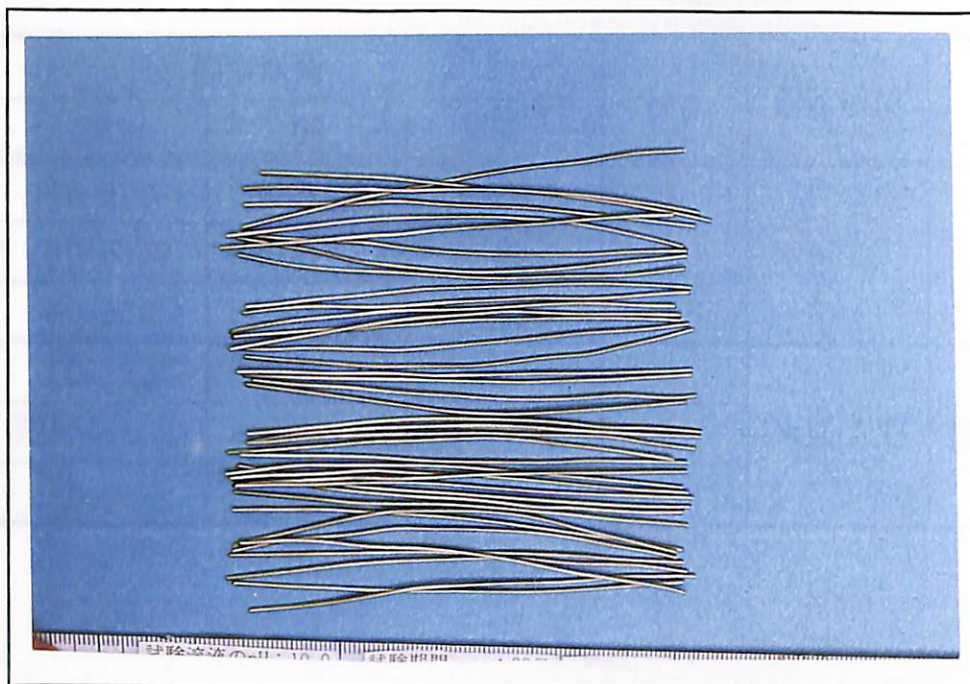
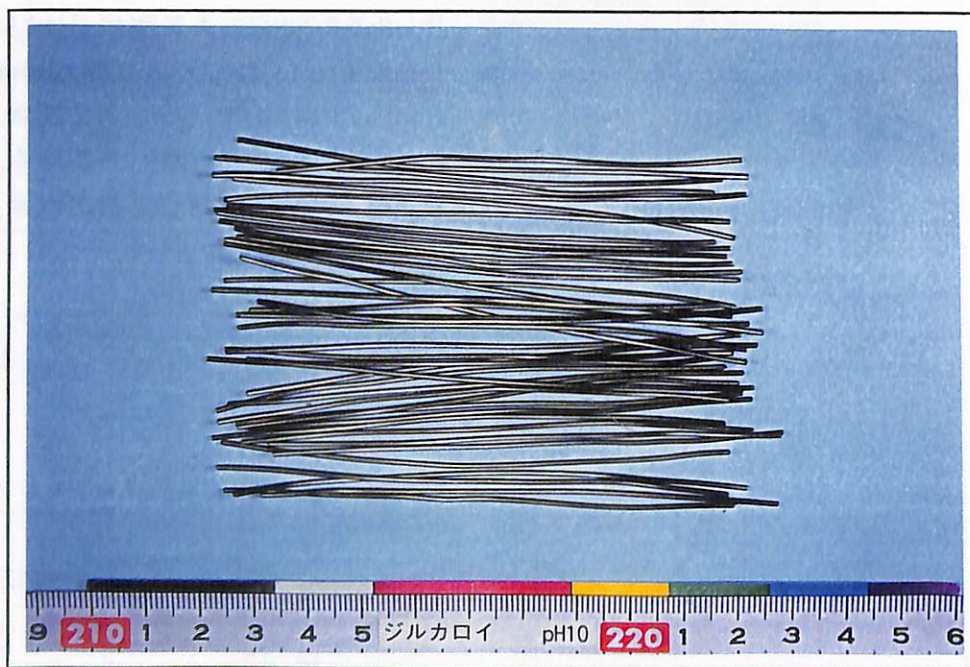


図19 ジルカロイおよびステンレス鋼の等価腐食速度の経時変化
(平成9年度からの継続試験)



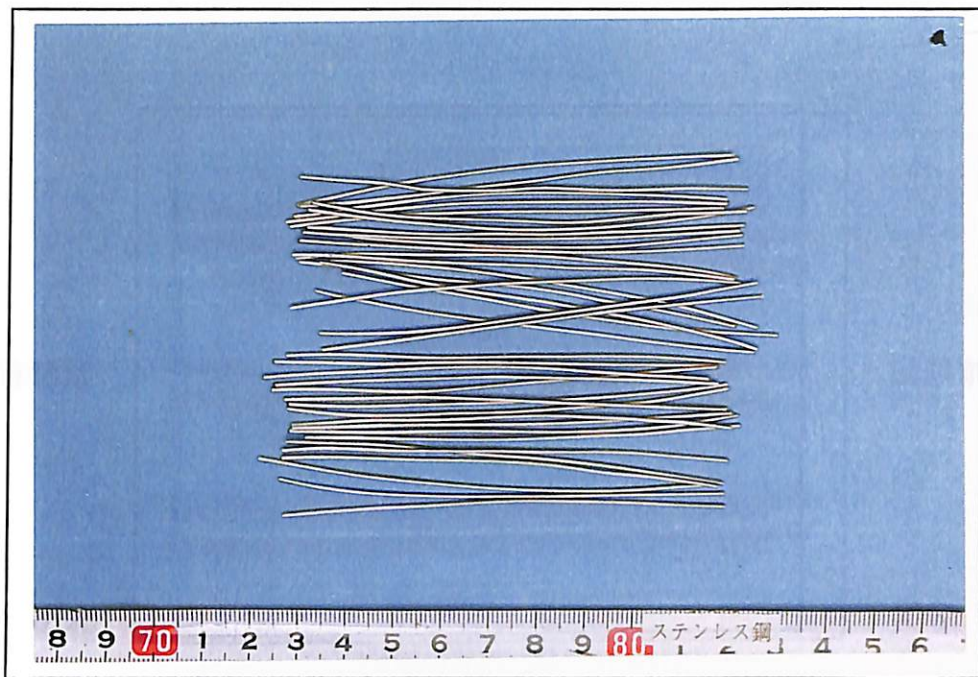
試験前



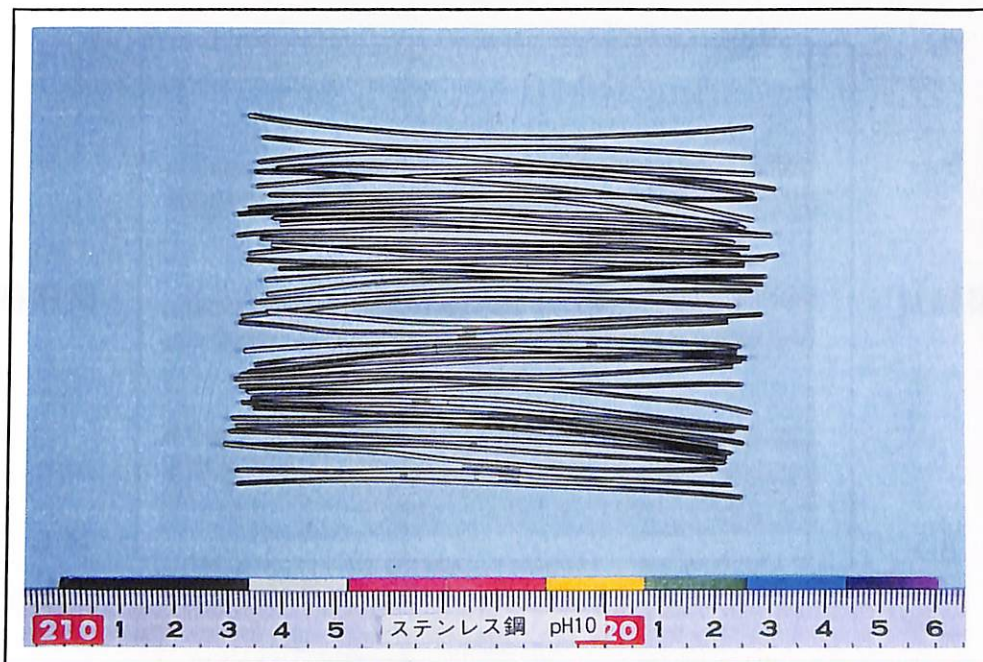
試験後

図20 試験片の外観状況の代表例-1

- | | | |
|---------|---|---------|
| • 供試材料 | ： | ジルカロイ-4 |
| • 溶液組成 | ： | 人工海水 |
| • 溶液のpH | ： | 10 |
| • 試験時間 | ： | 230日 |



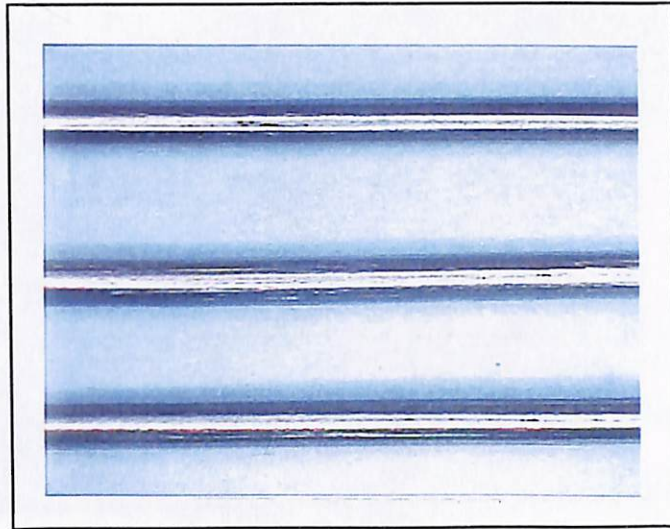
試験前



試験後

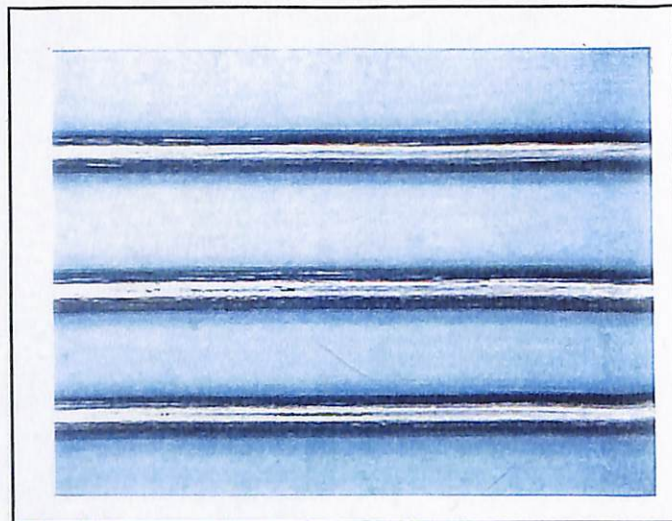
図21 試験片の外観状況の代表例-2

- | | | |
|---------|---|-----------------|
| • 供試材料 | ： | ステンレス鋼 (SUS304) |
| • 溶液組成 | ： | 人工海水 |
| • 溶液のpH | ： | 10 |
| • 試験時間 | ： | 230日 |



試験前

× 6

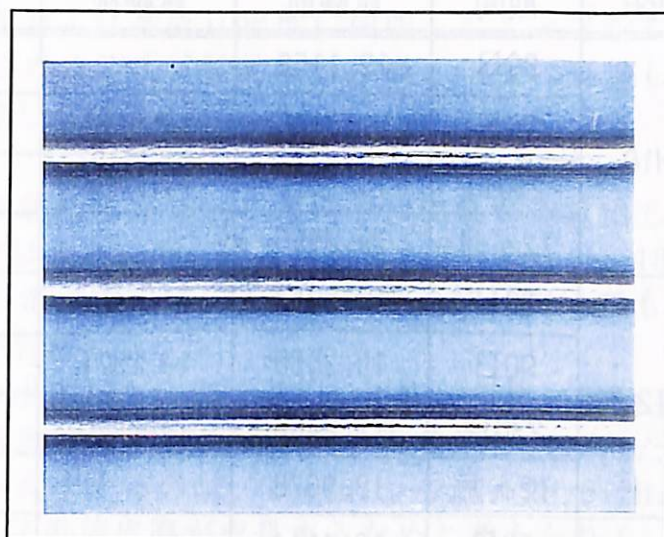


試験後

× 6

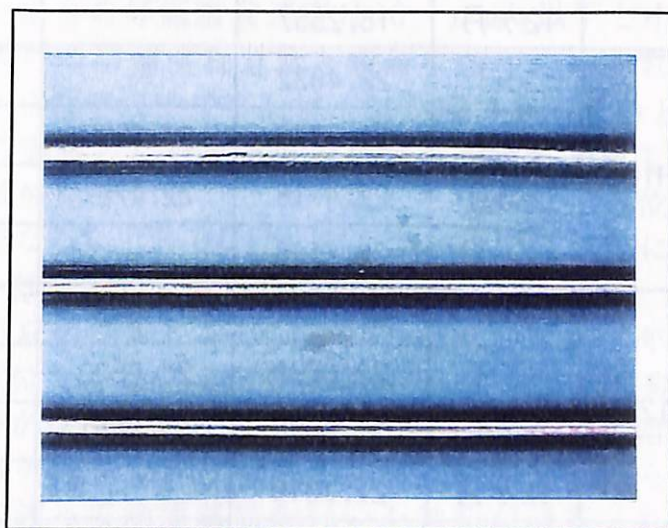
図22 試験片の表面拡大観察状況の代表例-1

- | | | |
|---------|---|---------|
| • 供試材料 | ： | ジルカロイ-4 |
| • 溶液組成 | ： | 人工海水 |
| • 溶液のpH | ： | 10 |
| • 試験時間 | ： | 230日 |



試験前

× 6



試験後

× 6

図23 試験片の表面拡大観察状況の代表例-2

- | | | |
|---------|---|-----------------|
| • 供試材料 | : | ステンレス鋼 (SUS304) |
| • 溶液組成 | : | 人工海水 |
| • 溶液のpH | : | 10 |
| • 試験時間 | : | 230日 |

表15 試験前後の重量変化測定結果
(平成9年度からの継続試験)

供試材料	溶液のpH	試験期間	試験片重量 (g)			No.
			試験前	試験後	重量減*	
Zry-4	pH10	30日	19.1156	—	—	1
		90日	19.0140	19.0172	-0.0032	2
		230日	19.7082	19.7108	-0.0026	3
		12ヶ月	19.2555			4
	pH12.5	30日	19.2043	—	—	5
		90日	19.2550	19.2571	-0.0021	6
		230日	19.2403	19.2410	-0.0007	7
		12ヶ月	18.9678			8
	pH13.5	30日	18.4114	—	—	9
		90日	18.1628	18.1674	-0.0046	10
		230日	18.3153	18.3319	-0.0166	11
		12ヶ月	18.2557			12
SUS304	pH10	30日	22.4832	—	—	13
		90日	22.6770	22.6809	-0.0039	14
		230日	22.4718	22.4767	-0.0049	15
		12ヶ月	22.7148			16
	pH12.5	30日	22.5014	—	—	17
		90日	22.6798	22.6820	-0.0022	18
		230日	22.8528	22.8551	-0.0023	19
		12ヶ月	22.7019			20
	pH13.5	30日	22.7795	—	—	21
		90日	22.8946	22.9018	-0.0072	22
		230日	22.4093	22.4330	-0.0237	23
		12ヶ月	22.5197			24

* : —表示は重量増

2.4 考察

以上の試験結果等をもとに低酸素条件下のアルカリ性溶液中におけるジルカロイ、ステンレス鋼および炭素鋼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) ジルカロイの腐食機構および水素ガス発生挙動

平成9年度および平成10年度に開始したアンプルビンを用いた完全密閉容器方式によるガス発生試験結果と平成8年度に実施した密閉型容器による試験結果を比較した結果を図24に示す。

これらの試験結果では、水素ガス発生量から算出した等価腐食速度は、溶液に浸漬直後は大きいのが、時間の経過と共に低下し、180日間以上浸漬すると、pH10~13.5の溶液中ではいずれの試験方法においても 10^{-4} ~ 10^{-3} $\mu\text{m}/\text{y}$ の範囲にあることが判る。

浸漬初期の水素ガス発生量が特に平成10年度に開始した試験で大きいのは、表面仕上げ研磨後の金属表面が活性な状態にあったためであり、経時的に等価腐食速度が減少するのは、 $\text{Zr}+4\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{ZrO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}+2\text{H}_2\uparrow$ の反応によりジルカロイの表面に不動態皮膜が成長するためと考えられる。

Zr-H₂O系の電位-pH平衡図によるとpH13以上の強アルカリ溶液中では、腐食域にあり、 $\text{Zr}+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{HZrO}_3^-+\text{H}^++2\text{H}_2\uparrow$ の反応によりZrが錯イオンとして溶出しやすい傾向にあるとされている。しかし、pH13.5の溶液中で230日以上浸漬試験を行った場合の等価腐食速度は 10^{-3} $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下と小さく、pH10および12.5の溶液中における等価腐食速度と顕著な差が認められないことから、このような強アルカリ性溶液中でもZrは不動態域にあるものと推察される。これは、平成9年度に実施した自然電位の測定結果とも一致している。電位-pH平衡図と実際の試験結果が必ずしも一致しないのは、電位-pH平衡図では熱力学的に最も安定な $\text{ZrO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ だけを考えているが、実際にはこれ以外にもっと溶解度の少ない酸化物ができるためと考えられている。

しかし、上記の試験結果はいずれも浸漬期間が1年以内のものであり、Zrは極めて卑な電位では活性域が存在する²⁾ことから、長期間にわたり不動態が維持されるか否かは不明である。実際にpH13.5と12.5の溶液中では365日目では、わずかながら等価腐食速度が大きくなる傾向も認められる。したがって、今後、超長期に渡って浸漬試験を行い不動態が維持されるかを確認する必要があると考えられる。

(2) ステンレス鋼の腐食機構および水素ガス発生挙動

平成9年度および平成10年度に開始したアンプルビンを用いたガス発生試験結果と平成8年度に実施した密閉型容器による試験結果を比較した結果を図25に示す。

水素ガス発生量から算出した等価腐食速度は、浸漬初期に大きく経時的に等価腐食速度が減少する傾向がみられるのは、 $2\text{Cr}+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Cr}_2\text{O}_3+3\text{H}_2\uparrow$ の反応によりステンレス鋼表面に保護性皮膜が成長するためと考えられる。

ステンレス鋼の等価腐食速度は、完全密閉型の試験では、230日以上経過す

ると $10^{-2} \sim 10^{-3} \mu\text{m/y}$ の範囲にあり、ジルカロイよりも約1桁大きい。

また、pH12.5と13.5の溶液中では、90日目には一度減少した腐食速度が230日目では増加しており、365日目ではほとんど変化が認められない。pH10の溶液中では経時的に減少傾向にある。一方、平成8年に実施した密閉型の180日までの浸漬試験結果では、pH12.5の溶液中の腐食速度は $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu\text{m/y}$ の範囲にありジルカロイとほぼ同レベルにあるが、pH10、50℃の溶液中では40日目以後は腐食速度が増加しほぼ180日目にはほぼ1桁大きくなっている。

このようにステンレス鋼で途中に等価腐食速度が大きくなる傾向がみられるのは、浸漬後一度は不動態化するものの溶液中に塩化物イオン(Cl^-)が存在するために局部腐食(孔食、すき間腐食)が生じ、局部腐食の底部で水素ガスが多量に発生するためと考えられる。

局部腐食は Cl^-/OH^- 比が大きいほど発生し易く平成8年度の結果はその傾向が現れているものと考えられる。アンプルピンを用いた試験ではpH10において増加傾向が認められなかったのは、累積ガス発生量を測定しているため短期間の腐食速度の変化が現れなかったためと推察される。一方、pH12.5と13.5の溶液中ではこのような腐食速度の増加が現れるまでの期間が長いために腐食速度が一旦低下した後増加する傾向が認められたものと考えられる。

なお、腐食形態ではアンプルピンを用いた場合には顕著な孔食は観察されていないことから、すき間腐食を生じたのではないかと考えられるが、低酸素条件下で不動態皮膜が不安定になったとの考え方もできる。

いずれにしても、今後とも腐食速度がほぼ一定となるのか、あるいは不動態被膜の破壊や局部腐食により更に腐食速度が増加するのかは、長期試験を行い確認する必要があると考えられる。

(3) 炭素鋼の腐食機構および水素ガス発生挙動

炭素鋼の等価腐食速度は、図7および図10に示したように経時的には減少傾向にあるが、pH12.5と13.5の溶液中では、ステンレス鋼やジルカロイと比較すると約1桁大きく、pH10の溶液中では約2桁大きい。このように炭素鋼において腐食速度が大きいのは、Fe- H_2O 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、溶液中で生成する $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の皮膜はステンレス鋼表面に生成する Cr_2O_3 皮膜と比較すると皮膜の溶解性が大きく不動態保持電流が大きいいためと考えられる。

低酸素条件下における炭素鋼の腐食のアノード反応は、マグネタイト生成反応である $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ と考えられる。ただし、炭酸ナトリウムを含む溶液中ではシデライト(FeCO_3)の生成反応： $\text{Fe} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{FeCO}_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$ の可能性も考えられる。pH13.5の強アルカリ溶液中では、Feは錯イオン(HFeO_2^-)を形成して活性溶解する領域があり、pH12.5の溶液と比較して腐食速度が大きく溶出鉄量が多いのはそのためと考えられる。一方、カソード反応はいずれの場合もジルカロイやステンレス鋼と同様に水の分解反応である $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$ と考えられる。これらの反応を考えると腐食反応式は以下ようになり、腐食生成物の種類により腐食速度と水素ガス発生量の割合が異なることが判る。今後、腐食生成物をin situで分析して確認することが必要と考えられる。また、炭素鋼の水素ガス発生量は、ジルカロイやステンレス鋼と比較すると溶液のpH依存性が大きく、長期的にこの傾向がどのよう

に変化するののかについても評価する必要があると考えられる。

- ・ マグネタイト生成反応： $3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2 \uparrow$
- ・ シデライト生成反応： $\text{Fe}+\text{Na}_2\text{CO}_3+2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCO}_3+2\text{Na}^++\text{OH}^-+\text{H}_2 \uparrow$

(4) 混合系における腐食機構および水素ガス発生挙動

混合系における水素ガス発生量から算出した等価腐食速度は、表5に示したように水素ガスがすべて炭素鋼から発生したものと仮定すれば、炭素鋼単独の場合の等価腐食速度とほぼ一致していることが判る。すなわち、混合系における水素ガス発生量は、炭素鋼単独の場合に近く、ガルバニック作用による水素ガス発生量の増加は顕著には認められない。

上記のように異種金属接触による腐食速度の変化が顕著に現れなかった原因としては、ジルカロイおよびステンレス鋼と炭素鋼の低酸素条件下におけるアルカリ溶液中では自然電位があまり変わらないことが考えられる。

Fe-H₂O系の電位-pH平衡図によると炭素鋼の腐食のアノード反応であるマグネタイト生成反応($3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4+8\text{H}^++8\text{e}^-$)の平衡電位はカソード反応である水素ガス発生反応($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-+2\text{e}^-+\text{H}_2 \uparrow$)の平衡電位と100mV程度の差しかなく、炭素鋼が腐食して水素ガスを発生する時の自然電位は水素ガス発生反応の平衡電位に近い電位となる。一方、ジルカロイやステンレス鋼は、酸化性条件下では貴な電位を示すが、還元性雰囲気では水素ガスを発生するような条件下では水素ガス発生反応の平衡電位以下となる。その結果として、ジルカロイやステンレス鋼は炭素鋼と顕著な電位差を生じないために、水素ガス発生率は単独系の場合とあまり変わらなかったのではないかと考えられる。

この推論を確認するためには、今後極低酸素条件下において単独系と混合系の自然浸漬電位の比較等を行いメカニズムを解明する必要がある。

(5) ジルカロイおよびステンレス鋼の腐食速度の設定値

図24および図25には、研究委託報告書(JNC TJ8400 99-013)の3章で詳細な検討を行った処分環境下でジルカロイおよびステンレス鋼の腐食速度の設定値(0.01 μm/yおよび0.04 μm/y)を矢印で示してある。

アンプルピンを用いた完全密閉容器によるガス発生量の試験結果では、浸漬直後の水素ガス発生量が多いため、30日のような短期の試験では、一部この設定値よりも大きなものもあるが、90日以上 of 長期間浸漬したものではいずれも設定値よりも小さい。したがって、本試験結果からも後述するこれらの設定値は保守的であると考えられる。

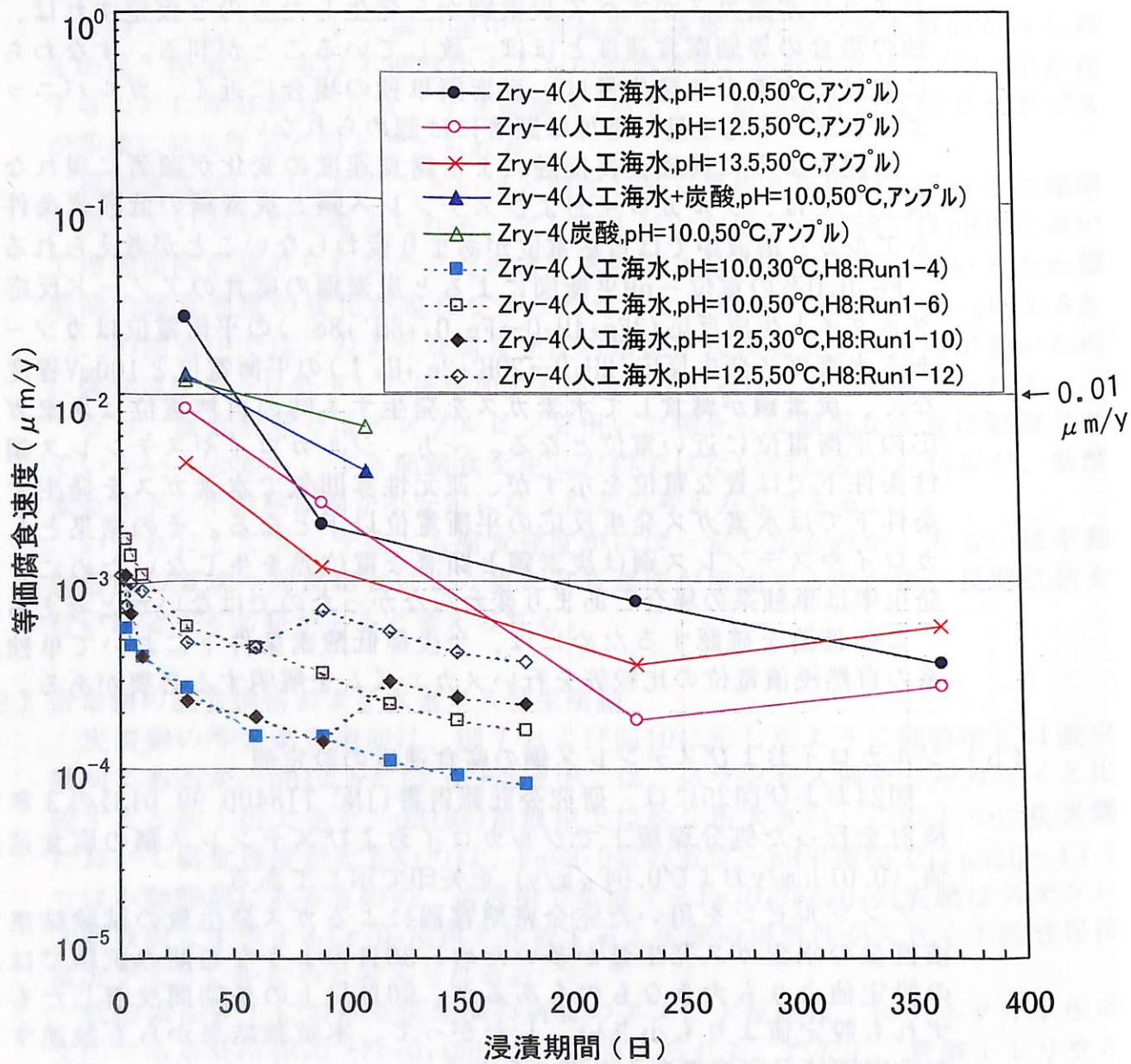


図24 低酸素条件下におけるジルカロイ-4の等価腐食速度の経時変化 (pH10.0~13.5)

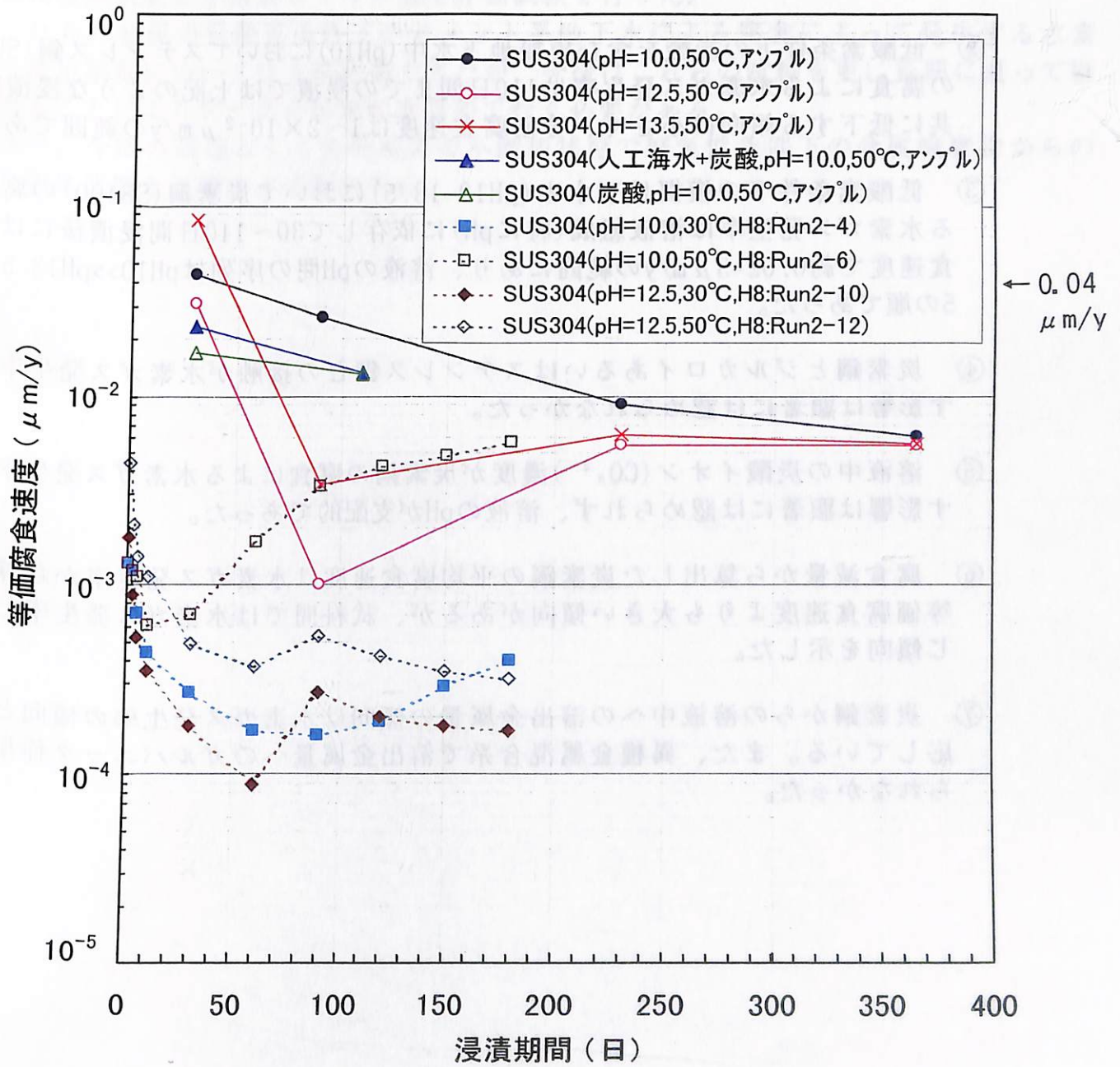


図25 低酸素条件下におけるステンレス鋼の等価腐食速度の経時変化 (pH10.0~13.5)

2.5 まとめ

アンプルビンを用いた長期ガス発生試験の結果を要約すると次のようである。

- ① 低酸素条件下の炭酸を含む模擬地下水中 (pH10) 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浸漬時間と共に低下し、110日間浸漬後の等価腐食速度は $10^{-3} \sim 10^{-2} \mu\text{m/y}$ の範囲であった。
- ② 低酸素条件下の炭酸を含む模擬地下水中 (pH10) 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110日間までの浸漬では上記のような浸漬時間と共に低下する傾向は小さく、等価腐食速度は $1 \sim 2 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$ の範囲であった。
- ③ 低酸素条件下の模擬地下水中 (pH10~13.5) において炭素鋼 (SS400) の腐食による水素ガス発生率は溶液組成 (特にpH) に依存して30~110日間浸漬後には等価腐食速度で約 $0.02 \sim 3 \mu\text{m/y}$ の範囲にあり、溶液のpH間の序列は $\text{pH}10 > \text{pH}13.5 > \text{pH}12.5$ の順であった。
- ④ 炭素鋼とジルカロイあるいはステンレス鋼との接触が水素ガス発生率に及ぼす影響は顕著には認められなかった。
- ⑤ 溶液中の炭酸イオン (CO_3^{2-}) 濃度が炭素鋼の腐食による水素ガス発生率に及ぼす影響は顕著には認められず、溶液のpHが支配的であった。
- ⑥ 腐食減量から算出した炭素鋼の平均腐食速度は水素ガス発生率から算出した等価腐食速度よりも大きい傾向があるが、試料間では水素ガス発生率とほぼ同じ傾向を示した。
- ⑦ 炭素鋼からの溶液中への溶出金属量の傾向は水素ガス発生率の傾向と良く対応している。また、異種金属混合系で溶出金属量へのガルバニック作用は認められなかった。

3. 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9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。すなわち、平成9年度に開始したジルカロイおよびステンレス鋼(SUS304)単体金属からのガス発生評価試験を長期に渡って継続すると共に、平成10年度からは新たに炭素鋼単体金属や異種金属接触試験体を追加してガス発生評価試験を行った。

これらの金属の低酸素条件下のセメント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。

また、今後の課題として処分初期の不飽和状態で好気性条件下の金属廃棄物からのガス発生速度を評価する必要がある。