

ベントナイト中における硫酸塩還元菌の
活性と硫化水素によるオーバーパック
材料の腐食への影響

(研究報告)

2001年3月

核燃料サイクル開発機構
東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転写する場合は、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)

2001

ベントナイト中における硫酸塩還元菌の活性と
硫化水素によるオーバーパック材料の腐食への影響
(研究報告)

*谷口直樹 **川崎学 ***藤原和雄

要 旨

自然環境で使用される金属材料の腐食が微生物の活動による影響を受ける場合のあることが知られている。高レベル放射性廃棄物処分においても、地下深部に生息する微生物や地上から持ち込まれた微生物がオーバーパックの腐食挙動に影響を及ぼすことが懸念される。そこで、本研究ではまず、腐食に影響を及ぼす代表的な微生物である硫酸塩還元菌について、オーバーパック周囲を取り囲む緩衝材の主成分であるベントナイト中における増殖挙動を調査した。人工海水とベントナイトを混合した培地での培養を行った結果、ベントナイト／水比が大きくなると硫酸塩還元菌の生菌数は低下し、約1000g/l以上ではほとんど増殖できないことがわかった。次に、保守的なケースとして硫酸塩還元菌の活性が高くなった場合を想定し、その活動によって生じるS(-II)によるオーバーパック候補材料の腐食挙動への影響を調査した。模擬地下水として人工海水を用い、分圧0.1MPaの硫化水素ガスを溶液中に吹き込み、炭素鋼、チタン、銅の浸漬試験を行い、窒素ガスを吹き込んだ場合の結果と比較した。その結果、硫化水素吹き込みによる炭素鋼の腐食への影響は小さいが、銅の腐食は数百倍以上加速されたことがわかった。また、硫化水素吹き込みによるチタンの水素吸収の加速は認められなかったが、水素吸収量は純チタンと0.06%Pd入りのチタン合金で異なる値となった。

*処分研究部 処分バリア性能研究グループ

** 検査開発株式会社

*** 株式会社 コベルコ科研

The Activity of Sulfate Reducing Bacteria in Bentonite and the Effect of Hydrogen Sulfide on the Corrosion of Candidate Materials for Overpacks

*N. Taniguchi, **M.Kawasaki, ***K.Fujiwara

Abstract

The corrosion of metallic materials used in natural environment are sometimes affected by microbial action. It is apprehended that microorganism living in deep underground or brought from ground surface during excavation makes an impact on overpack material for geological disposal of high-level radioactive waste. Sulfate reducing bacteria (SRB) is known to be one of the most representative microorganism which affects the corrosion of metals. In this study, the behavior of growth of SRB was investigated at first under the presence of bentonite as a main component of buffer material which encloses the overpack. The results of the tests showed that the population of SRB after the culture in synthetic sea water mixed with bentonite decreased with increasing the ratio of bentonite/solution. SRB was hardly grown in medium whose bentonite/solution ratio exceeded 1000g/l. As a conservative case, the effects of sulfide on the corrosion of overpack materials were also studied assuming high activity of SRB. Carbon steel, copper and titanium specimens were immersed in synthetic sea water purging 0.1MPa H₂S gas and the corrosion behavior was compared with the results in N₂ gas purging environment. Obvious effect of sulfide on the corrosion of carbon steel was not observed, but the corrosion rates of copper specimens were accelerated several hundred times by purging H₂S gas. The absorption of hydrogen into titanium specimens was not affected by purging H₂S gas, but the difference of hydrogen absorption between pure titanium and titanium alloy containing 0.06%-Pd was observed.

* Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division

** Inspection Development Corporation

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

目 次

1 はじめに -----	1
2 ベントナイト中の硫酸塩還元菌増殖試験 -----	3
2-1 試験の概要 -----	3
2-2 予備実験 -----	3
2-3 本実験 -----	4
2-4 考察 -----	5
3 硫化水素吹き込み下におけるオーバーパック候補材料の腐食試験 --	10
3-1 試験の概要 -----	10
3-2 実験方法 -----	10
3-3 実験結果 -----	11
3-4 考察 -----	13
4 まとめ -----	29
5 今後の課題 -----	30
参考文献 -----	31
付録-1 炭素鋼試験片の外観写真 -----	33
付録-2 炭素鋼試験片のX線回折パターン -----	38
付録-3 純銅試験片の外観写真 -----	43
付録-4 純銅試験片のX線回折パターン -----	48
付録-5 Grade 2チタン試験片の外観写真 -----	53
付録-6 Grade 17チタン試験片の外観写真 -----	58

1 はじめに

自然環境で使用される金属材料の腐食挙動が微生物の活動による影響を受ける場合がある。高レベル放射性廃棄物の地層処分においても、地下深部に生息する微生物や、地上から持ち込まれた微生物によって、オーバーパックの腐食挙動が影響を受ける可能性がある。オーバーパック候補材料である炭素鋼の腐食に影響を及ぼす代表的な微生物として、鉄細菌 (IB)、鉄酸化細菌 (IOB)、硫黄酸化細菌 (SOB)、硫酸塩還元菌 (SRB)、メタン生成菌 (MPB) などが知られており (梶山, 1994)，これらの細菌が共存する場合に激しい腐食の加速が生じると言われている (下平, 1973)。処分環境においては、緩衝材が地下水で飽和した後は微生物の移動が抑制されるため (嶺ほか, 1999)，その活動は抑制されると考えられる。処分後初期の緩衝材が不飽和でかつ酸化性期間では好気性細菌と嫌気性細菌の共存が成立し、腐食を一時的に加速する可能性は否定できないが、第2次とりまとめにおける酸化性環境での炭素鋼オーバーパックの腐食量は緩衝材中の酸素量より見積もられているため、微生物の活動によるトータルの腐食量への影響は小さい。仮に、好気性細菌が活動しても、酸素が消費されるため、トータルの腐食量はむしろ小さくなると考えられる。微生物による腐食の不均一化への影響も問題となるが、局在化の最も厳しい腐食形態の一つである、孔食、すきま腐食などの局部腐食のデータが第2次とりまとめにおける評価に反映されている。また、微生物の影響も含まれていると見なしうる天然の土壤中における鉄鋼材料の膨大な腐食データ (Romanoff, 1989) との比較により局在化の評価の妥当性、保守性が確認されている (谷口ほか, 1999)。以上のことから、微生物の活動を仮定しても第2次とりまとめにおける酸化性環境の腐食深さの評価は保守的であると考えられる。

一方、還元性環境での腐食量は脱気条件での浸漬試験結果に基づく腐食速度より評価されており (本田・谷口, 1999)，微生物の活動により腐食速度が変化すると、腐食寿命にも影響を及ぼす。よって、緩衝材中の嫌気性細菌の活動の可能性を把握する必要がある。これまで、最も代表的な嫌気性細菌のひとつである硫酸塩還元菌 (以下、「SRB」と記す) について、圧縮ペントナイト中で活性を維持できないことが確認されている (西村ほか, 1999)。しかし、その活性の維持されうる条件はほとんど検討されていない。そこで、本研究ではまずペントナイト／水比をパラメータとしてSRBの増殖試験を行い、SRBの活性な条件を見出すとともに、その活性が低下する条件を調査した。さらに、仮にSRBの活性が維持された場合を想定した場合の検討も行った。例えば、緩衝材中でSRBの活性が低い場合であっても、緩衝材外側の地下水で活性が高くなり、その影響を受けた地下水が緩衝材に浸潤し、オーバーパックの腐食に影響を及ぼす可能性がある。SRBが活動すると、S(VI)からS(II)への還元によって H_2S , HS^- , S^{2-} 等の化学種濃度が上昇すると考えられる。このような状態を模擬するため、溶液中に硫化水素ガスを吹き込み、溶液単独系および緩衝材共存系でオーバーパック材料 (炭素鋼、チタン、銅) の浸漬試験を行った。準耐食性金属である炭素鋼と銅については、オーバーパックの腐食寿命は腐食量により評価されるため、腐食速度に及ぼす硫化水素吹き込みの影響を調

査した。高耐食性金属であるチタンは腐食速度の極めて小さい金属であり、寿命評価上は腐食により発生した水素による脆化が問題となるため、水素吸収量に及ぼす硫化水素吹き込みの影響と合金種による違いを検討した。

2 ベントナイト中の硫酸塩還元菌増殖試験

2-1 試験の概要

ベントナイト中にもともと生息するSRBの数をあらかじめ測定する。次に予備実験として、固液比の比較的低い条件でベントナイトと栄養剤の添加された溶液を混合し、短期間にSRBが確実に増殖する条件を見出した。本実験として、確実に増殖する固液比条件から実際の処分で用いられる高密度の条件までいくつかの固液比条件でさらに長期の培養を行い、SRBが増殖可能な条件、活性が低下する条件を把握した。

2-2 予備実験

(1) 実験条件

- ・ 固液比 (g/l) : 100, 500, 1000
- ・ 培地：人工海水+栄養剤（ペプトン1g/l, 酵母エキス1g/l)
人工海水の組成を表2-1に示す。
- ・ ベントナイト：クニゲルV1
- ・ 霧囲気：窒素ガス吹き込み
- ・ 温度：30°C
- ・ 培養期間：7日間
- ・ 繰り返し数：1

(2) 実験手順

- 1) 培養液として人工海水に栄養剤（ペプトン, 酵母エキス各1g/l）を添加して調合し、オートクレーブで滅菌処理を行う。
- 2) あらかじめ滅菌処理した500mlの培養容器に、所定の固液比のベントナイトを入れ、さらに1)で調合した人工海水を入れ、攪拌する。
- 3) 培養液の一部を採取し、溶液のpHを測定する。
- 4) 図2-1に示すように、各フラスコの蓋に取り付けたガス投入口より窒素ガスを約10分間通気し、コックを閉める。
- 5) 各フラスコを30°Cの恒温室に7日間保持する。
- 6) フラスコより試料を採取してSRB菌数をMPN法により測定する。また、溶液のpHを測定する。MPN法による測定方法については、西村ほか（1999）にしたがう。

(3) 実験結果

各固液比におけるSRB菌数の測定結果を表2-2に示す。培養前のベントナイト中のSRB菌数は2個/g以下であった。固液比100g/lの条件では7日間の培養により増殖が認められ、3300個/gの菌体数が確認された。固液比が500, 1000と大きくなると、菌体数は減少し、1000g/lでは培養前からの増加は認められなかった。

2-3 本実験

(1) 実験条件

予備実験により、100g/lの固液比であれば明らかなSRBの増殖が認められ、固液比の増加とともに菌体数の減少が認められた。よって、100g/lから現時点の緩衝材仕様である3810g/l (1.6g/cm^3) の範囲で固液比を変えて30日間の増殖実験を行った。なお、ペントナイトとして、実際の処分に使用される緩衝材を想定してクニゲルV1とケイ砂の混合体を用いた。ケイ砂は3号ケイ砂と5号ケイ砂を1:1の比率で混合したものを用いた。実験条件を以下に示す。なお、770g/lと3810g/lの条件については図2-2に示すようにペントナイトをチタンカラム中に圧縮成型して充填し、溶液を浸潤させた。

- ・ 固液比 (g/l) : 100, 500, 770 (0.6g/cm^3 相当, チタンカラム使用), 3810 (1.6g/cm^3 チタンカラム使用)
- ・ 培地: 人工海水+栄養剤 (ペプトン1g/l, 酵母エキス1g/l)
- ・ ペントナイト: クニゲルV1 (70%) + ケイ砂 (30%)
- ・ 霧囲気: 窒素ガス吹き込み
- ・ 温度: 30°C
- ・ 培養期間: 30日間
- ・ 繰り返し数: 2

(2) 実験手順

実験手順は予備実験と同様であるが、チタンカラムを使用する場合は以下の手順で実験を行った。

- 1) チタンカラムを洗浄、滅菌する。
 - 2) 所定の密度になるようにペントナイトを秤量する。
 - 3) 窒素霧囲気のグローブボックス中にペントナイトとチタンカラムを搬入する。
 - 4) ボックス内でカラム内にペントナイトを充填する。
 - 5) 培養液として人工海水に栄養剤 (ペプトン, 酵母エキス各1g/l) を添加して調合し、オートクレーブで滅菌処理を行う。
 - 6) あらかじめ滅菌処理した500mlの培養容器に、5) で調合した人工海水と4) でペントナイトを充填したチタンカラムを入れ、培養容器を真空デシケータに入れる。
 - 7) チタンカラムと溶液の入った容器を真空デシケータ内で真空引きし、ペントナイトに溶液を浸潤させる。
- 以下、予備試験の3) 以降の手順に従う。

(3) 実験結果

各固液比におけるSRB菌数の測定結果を表2-3に示す。本実験も予備実験と同じペントナイトを使用したため、培養前のペントナイト中のSRB菌数は2個/g以下である。固液比100g/lの条件では30日間の培養により増殖が認められ、数万個/g以上の菌体数が確認された。固液比が500g/lと770g/lの場合には、数十~数百個/gであり、現在の緩衝材仕様である3810g/lでは増殖は認められなかった。また、固液比770g/l (0.6g/cm^3) の場合にはカラ

ムの外側に 10^6 個/mlのオーダーのSRB数が確認されており、ペントナイトの外側の溶液中で非常に高い活性が維持されていた。しかし、固液比3810 (1.6g/cm³) のペントナイト中ではカラムの外側にSRBの生存は確認されなかった。これらの実験結果を予備実験結果および西村ほか (1999) のデータとあわせて図2-3に示す。この図より、固液比が約1000g/l以上になるとSRBはほとんど増殖しなくなると考えられる。

2-4 考察

以上の実験により、固液比すなわちペントナイトの密度が大きくなるとSRBの活性は低下し、約1000g/l以上のペントナイト中ではほとんど増殖しなくなることがわかった。よって、ペントナイトにはSRBの活動を抑制する作用があると考えられる。ペントナイトが微生物の活動を抑制する要因として、

- 1) 膨潤による菌体の圧迫
- 2) ペントナイト空隙水の化学的な影響
- 3) ペントナイト粒子表面の作用 (例えば表面電荷など)
- 4) 栄養剤の供給の抑制

などが考えられる。比較的密度の低い固液比500g/lや770g/l程度のペントナイト中でも顕著な増殖は認められておらず、膨潤による菌体の圧迫が活動を抑制していることは考え難い。よって、2)、3)、4)などによりSRBの増殖が抑制されているのではないかと考えられる。現時点では活動抑制要因は不明であり、実際の処分において普遍的にSRBの活性が低いという断定はできないが、栄養剤の添加や最適な温度条件など、微生物にとって至適な環境を与えてペントナイト中では活動が抑制されていることから高い活性が達成されることはない。

表2-1 人工海水の組成

成分	濃度 (mg/l)
Mg ²⁺	1340
Ca ²⁺	369
Sr ²⁺	18.3
Na ⁺	12200
K ⁺	453
B	4.3
Cl ⁻	19300
F ⁻	1.2
Br ⁻	66
SO ₄ ²⁻	2800
HCO ₃ ⁻	113
pH	8.2

表2-2 予備実験におけるSRB数測定結果

固液比 (g/l)	培養期間 (日)	培養前SRB菌数 (個/g)	培養後SRB菌数 (個/g)
100	7	<2.0	3.3×10^3
500	7	<2.0	6.6×10^2
1000	7	<2.0	<2.0

表2-3 本実験におけるSRB数測定結果

固液比 (g/l)	培養期間 (日)	培養前SRB菌数 (個/g)	培養後SRB菌数 (個/g)	備考
100	30	<2.0	1.1×10^5 7.0×10^4	
500	30	<2.0	9.4×10^1 2.3×10^2	
770	30	<2.0	1.5×10^2 6.1×10^1	カラム外に 4.9×10^6 個/ml
3810	30	<2.0	<2.0 <2.0	カラム外に <2.0個/ml

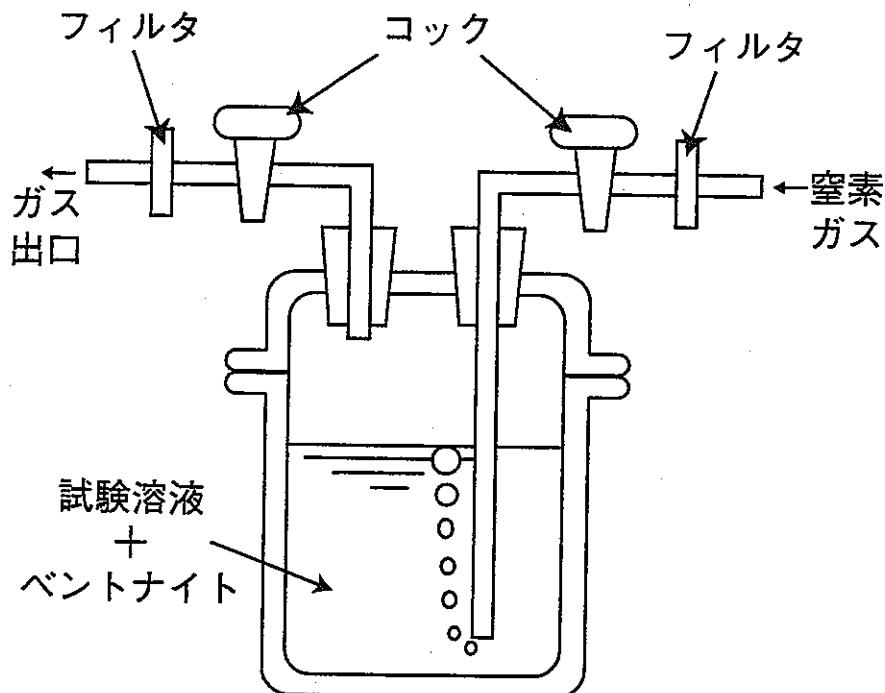


図2-1 スラリー状のベントナイト中におけるSRB増殖試験の培養試験容器の模式図

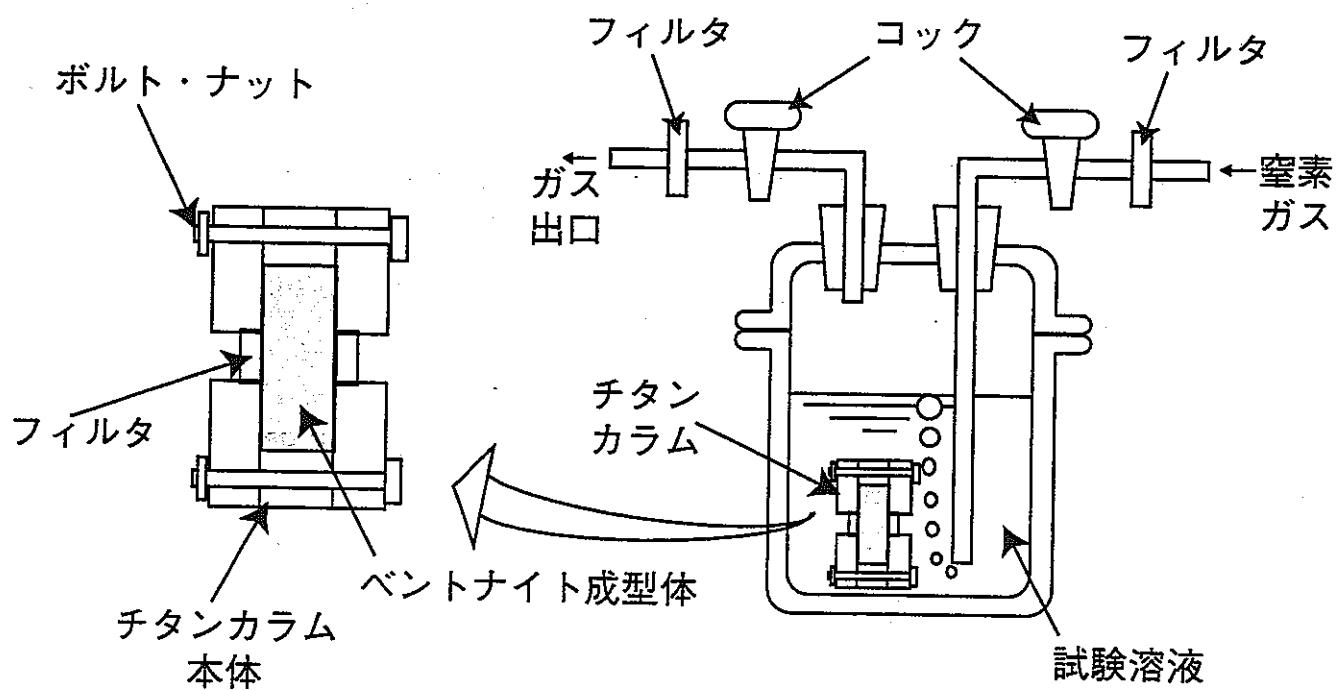


図2-2 圧縮ベントナイト中におけるSRB増殖試験の培養試験容器の模式図

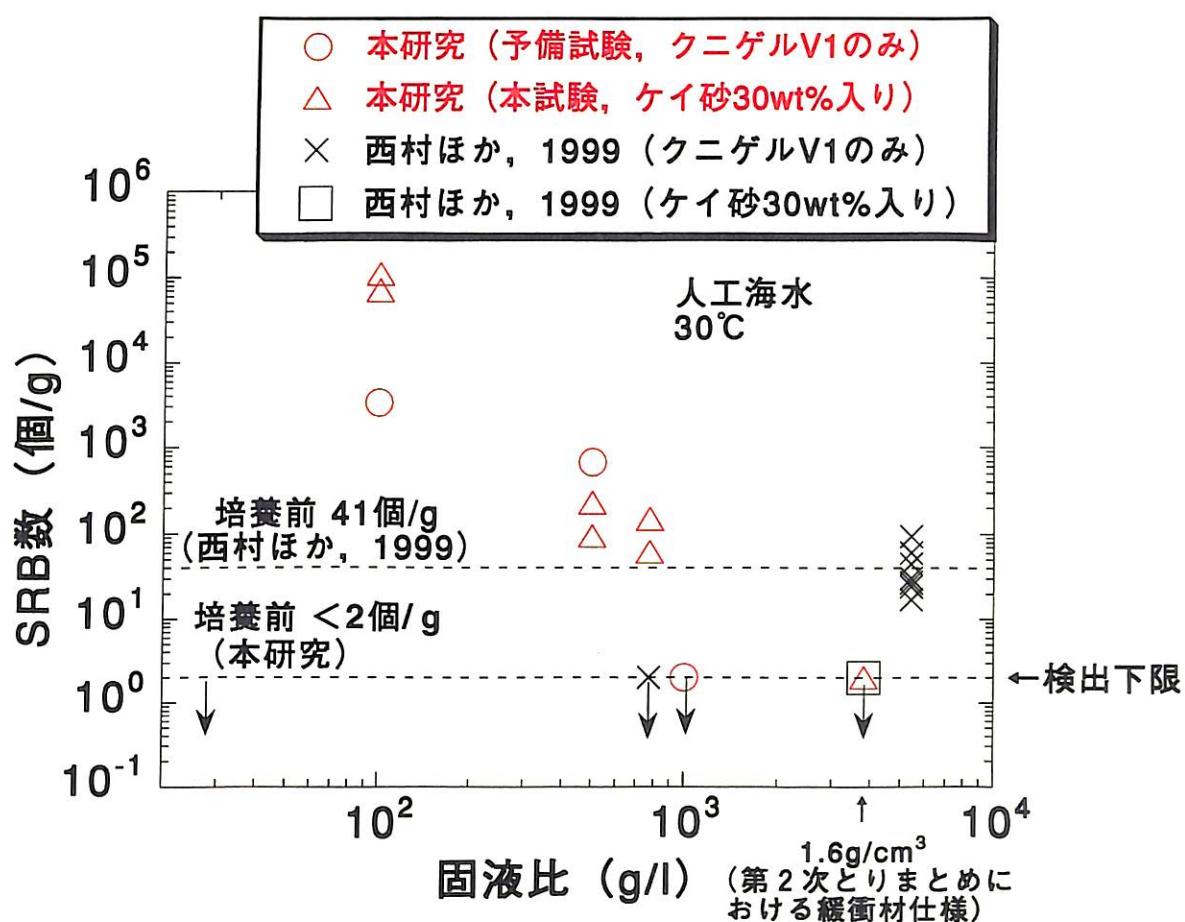


図2-3 固液比とSRB数の関係

3 硫化水素吹き込み下におけるオーバーパック候補材料の腐食試験

3-1 試験の概要

前章までに示したとおり、緩衝材中でSRBの活性が高くなることは考え難い。ここでは仮に緩衝材中でSRBの活性が高くなった場合や、緩衝材外側でSRBの活性が高くなり、その影響を受けた地下水が緩衝材に浸潤することなどを想定して溶液中に硫化水素ガスを吹き込み、オーバーパック候補材料である炭素鋼、銅およびチタンの浸漬試験を実施した。比較のため窒素ガス吹き込み下での浸漬試験も行った。

3-2 実験方法

(1) 試験片

1) 材質、形状

以下4種類の試験片を用いた。

- ・炭素鋼：JIS G3106 SM400B（表3-1），30×30×2mm
- ・純銅：JISC1020P-1/2H（表3-2），30×30×2mm
- ・純チタン：ASTM Grade2（表3-3），30×30×0.1mm
- ・チタン合金：ASTM Grade17（表3-4）30×30×0.1mm

2) 表面仕上げ

- ・炭素鋼：エメリーア#800乾式研磨
- ・純銅：ダイヤモンドペースト（ $1\mu\text{m}$ ）鏡面仕上げ
- ・チタン、チタン合金：エメリーア#800乾式研磨

3) 表面洗浄

いずれの試験片もアセトンで超音波洗浄を行った。

4) 試験片数

1条件あたりの試験片数は3とした。

(2) ベントナイト

ベントナイトとしてクニゲルV1にケイ砂を30wt%混合したものを用い、図3-1に示すように、チタン製カラムに試験片とともに充填した。ケイ砂は3号ケイ砂と5号ケイ砂を1:1の比率で混合したもの用いた。

(3) 溶液

試験溶液として人工海水を用いた。その組成は第2章に記載した表2-1と同様である。温度は従来よりオーバーパック材料の腐食試験で最も多く設定されている条件である80°Cとした。

(4) 試験条件

表3-5に試験条件をまとめて示す。

(5) 実験手順

- 1) 表面仕上げと洗浄を行った炭素鋼および純銅試験片の重量を測定する。チタン材料については、試験片中の初期水素濃度をJIS H 1619-1995に準じ、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法により分析する。
- 2) 試験片、試験溶液、ベントナイトを窒素雰囲気のグローブボックスに搬入する。
- 3) ベントナイト中の試験についてはボックス内でベントナイトと試験片をチタンカラムに充填する。
- 4) 試験溶液に窒素ガスを24時間以上通気して脱氣する。
- 5) 図3-2に示すように、試験容器に試験片（またはチタンカラム）と試験溶液を入れ、容器の蓋と本体はピセインにより接着する。
- 6) 試験容器をグローブボックスの外に出し、所定のガスを溶液中に吹き込む。
- 7) 所定期間試験容器を80°Cに保持する。
- 8) 試験開始時、14日経過後、30日経過後および試験終了時にそれぞれ溶液のpHを測定する。
- 9) 試験片を取りだし、外観を観察する。
- 10) 炭素鋼と純銅については試験片の脱スケールを行い、重量を測定する。チタン材料については試験後の水素濃度を不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法により分析する。
- 11) 炭素鋼と純銅については腐食生成物のX線回折による分析を行う。

なお、腐食生成物の分析以外の実験作業は（株）コベルコ科研で実施し、腐食生成物の分析はサイクル機構にて行った。（株）コベルコ科研からサイクル機構への試料の輸送の過程でベントナイトの乾燥や金属試料の酸化などの変質が生じた可能性があり、分析結果はそのような影響を含んだものである。

3-3 実験結果

(1) 試験溶液のpH

炭素鋼の浸漬試験における溶液中のpHの経時変化を図3-3に示す。窒素ガス吹き込み下では試験開始時のpHは8.2～8.5であるが、時間の経過とともにやや低下し、試験終了時には6.5～7.3となった。硫化水素吹き込み下では試験開始時には5.8～6.2であったが、試験終了時にはやや上昇し、6.2～7.0の値を示した。銅、チタンの試験についてもほぼ同様であった。

(2) 外観観察およびX線回折結果

1) 炭素鋼

各試験条件における試験前後の外観写真を付録-1に添付した。窒素ガス吹き込みでは黒色の皮膜の形成が認められており、硫化水素ガス吹き込みでは一部褐色の腐食生成物が認められた。ベントナイト中の試験でも同様の傾向であったが、溶液中の試験の場合よりも色調が薄くなっていた。腐食形態はいずれの場合にもほぼ均一な全面腐食であつ

た。次にX線回折により同定された腐食生成物を表3-6に示す。X線回折パターは付録-2に添付した。溶液中の窒素ガス吹き込み下では Fe_3O_4 （マグネタイト）のみが同定され、硫化水素吹き込み下ではそのほかに FeS , $\text{Fe}_8(\text{O},\text{OH})_{16}\text{Cl}_{13}$ （アカガネアイト）などが同定された。一方、ペントナイト中の窒素吹き込み下ではペントナイトに起因する成分である SiO_2 （クォーツ）のみが確認された。硫化水素吹き込み下では $\text{Fe}(\text{OH},\text{Cl})_{255}$ が同定された。

2) 純銅

各試験条件における試験前後の外観写真を付録-3に添付した。溶液中の窒素ガス吹き込み下ではほとんど腐食が認められなかつたが、硫化水素ガス吹き込みでは厚い黒色の腐食生成物が認められた。ペントナイト中の試験では、窒素ガス吹き込み下ではわずかに表面の変色が認められているのみであったが、硫化水素吹き込み下では灰色の厚い腐食生成物が付着していた。腐食形態は全面腐食であり、不均一な腐食は認められなかつた。次にX線回折により同定された腐食生成物を表3-7に示す。X線回折パターは付録-4に添付した。窒素ガス吹き込み下では溶液中、ペントナイト中いずれもCu以外の成分は同定されなかつた。硫化水素ガス吹き込み下では溶液中では Cu_2S , Cu_7S_4 などの硫化物が、ペントナイト中では Cu_2S , Cu_2O が同定された。

3) チタンおよびチタン合金

各試験条件における試験前後の外観写真を付録-5 (Grade 2), 付録-6 (Grade 17) に添付した。窒素ガス吹き込み下では干渉皮膜の形成が確認されたが、硫化水素ガス吹き込み下では目視で確認できるような皮膜の成長は認められなかつた。ペントナイト中ではいずれのガス吹き込み下でもケイ砂によるきずのみが認められ、皮膜の成長は目視では確認できなかつた。

(3) 炭素鋼および純銅の腐食速度

重量減少量より算出された平均腐食速度を表3-8に示す。また、各条件での腐食速度の比較を図3-4に示す。

炭素鋼については溶液中、ペントナイトとともに吹き込みガスによる明確な影響は認められないが、硫化水素吹き込み下のほうがやや大きな値を示した。また、ペントナイト中のほうが、腐食速度は小さくなる傾向があつた。

純銅については硫化水素の吹き込みによる腐食の加速が認められ、溶液中では3桁、ペントナイト中でも2桁大きな値となつた。

(4) チタン材料の水素吸収量

試験片中の水素濃度測定結果を表3-9に示す。また、各条件での水素吸収量の比較を図3-5に示す。試験前の水素濃度は3枚の平均値であり、Grade 2, Grade 17とともに10ppm前後の水素が試験片中に含まれていた。試験後はいずれの材質でも溶液中では窒素ガス吹き込み下のほうが水素吸収量は大きく、数十ppm以上の水素を吸収していた。硫化水

素ガス吹き込み下では数ppm～10ppm程度の吸収量であった。また、純チタンであるGrade 2チタンよりもPdの添加されたGrade 17チタンのほうが水素吸収量は大きな値を示した。ペントナイト中ではいずれも水素吸収量が小さく、吹き込みガスによる明確な影響は認められなかった。また、ペントナイト中でもGrade 17チタンのほうがGrade 2チタンよりもより多くの水素を吸収する傾向が認められた。

3-4 考察

(1) 炭素鋼の腐食に及ぼす硫化水素の影響

従来より油井、ガス井に用いられる鋼管の腐食が硫化水素ガス（サワーガス）により加速される現象が知られている。硫化水素による炭素鋼、低合金鋼の腐食加速は主に硫化水素ガスの水への溶解によるpHの低下に起因すると言われている（石油公団石油開発技術センター、1997）。本試験で用いたような0.1MPaの硫化水素ガスが純水に溶解すると、pHは約4まで低下するが（小玉、1982），炭酸塩が存在すると、pHの低下は抑えられる。 10^{-3} M以上の炭酸水素イオンが存在すれば、1気圧の硫化水素を吹き込んでもpHは5以上に維持される（Miyasaka, 1992）。本試験で使用した人工海水には約 2×10^{-3} Mの炭酸水素イオンが含まれており、浸漬期間中における溶液のpHは硫化水素ガスを吹き込んでも5.8～7.0の中性付近に維持されていた。窒素ガス吹き込み時と比較すると試験開始時には約2程度のpHの差が生じていたが、終了時にはほぼ同等のpHであった。炭素鋼の腐食速度に及ぼす硫化水素吹き込みによる影響が小さいのはこのようにpH低下が抑制されたためと考えられる。ペントナイト中においても、空隙水のpH測定は実施していないが、溶液のpHの大きな低下ではなく、空隙水中に含まれる炭酸水素イオンや CaCO_3 などの炭酸塩によるpH緩衝性によってpHの顕著な低下が生じることは考え難い。実際の処分環境においても緩衝材空隙水のpHは5.8～8.4と評価されており（小田ほか、1999），中性付近のpH条件が維持されていれば高濃度のS(-II)環境がもたらされても炭素鋼の腐食速度への影響は小さいと考えられる。

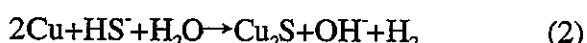
(2) 銅の腐食に及ぼす硫化水素の影響

銅は図3-6の電位-pH図（Brookins, 1988）に示すように、酸素のない水溶液環境では熱力学的に安定であり、水を酸化剤とした腐食を起こさない。また、酸素が存在する場合であっても中性近傍では幅広い環境で表面に Cu_2O などの不溶性の皮膜を形成して高い耐食性を示し、土壌中でも多くの場合は数 $\mu\text{m}/\text{y}$ 程度の腐食速度である。しかし、硫化物との平衡を考慮すると、図3-7（Brookins, 1988）に示すように Cu_2S が安定となる領域が現れ、水を酸化剤とした腐食を生じうる。本実験の行われた環境は酸素が除去されており、酸素による腐食はほとんど生じないと考えられる。窒素ガス吹き込み下では溶液中、ペントナイト中いずれもほとんど腐食は認められておらず、Cuが安定であったと考えられる。一方、硫化水素ガスを吹き込んだ場合には、溶液中で約1mm/y、ペントナイト中でも約0.17mm/yといずれの場合にも激しい腐食が観察されており、X線回折では Cu_2S が確認されている。また、表面の腐食生成物は容易に剥離し、ほとんど保護性を持たなかつた。このように、熱力学的な安定性の喪失と、保護性に乏しい腐食生成物により非常に

大きな腐食速度が達成されたものと考えられる。Escobar et al (1999)も、90℃の水溶液中において、硫化物イオン濃度の増加により腐食速度が急激に大きくなることを確認している。ベントナイト中では溶液中の腐食速度よりも1桁小さな値が算出されているが、これはベントナイトによる物質移行の抑制の効果が可能性のひとつとして考えられる。そこで、実験条件を想定してHS⁻のベントナイト中の拡散に基づいて腐食速度を計算し、実験結果と比較した。図3-8に示すように、厚さ6mmのベントナイト層における1次元の拡散を想定した。0<x<1の領域でx=0, x=1での境界条件がそれぞれC₁, C₂, 初期条件がC₀ (0<x<1) における時間t後のx=1でのトータルフラックスQは以下の式で表される (Crank, 1999)。

$$Q = D(C_1 - C_2)t/l + (2l/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} C_1 \cos n\pi - C_2 \{1 - \exp(-Dn^2\pi^2 t/l^2)\} \\ + 4C_0 l/\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \{1 - \exp(-D(2n+1)^2\pi^2 t/l^2)\}/(2n+1)^2 \quad (1)$$

ここで、溶液側をx=0, C₁=4.1×10¹mol/m³, 金属側をx=1, C₂=0mol/m³, 初期のベントナイト層中の濃度をC₀=4.1×10¹mol/m³とした。ベントナイト中のHS⁻の拡散係数はデータがないため、電荷の等しいイオンであるCl⁻, I⁻の拡散係数を準用し（佐藤, 1998），活性化エネルギーを15.05kJ/molとして温度補正を行い, 1.0×10⁻¹⁰m²/s (80℃)とした。銅とHS⁻の反応は以下のように、Cu₂Sの生成を仮定した。



(1)式により得られたHS⁻のフラックスから、90日後の銅の腐食量は約0.08mmと算出された。これはベントナイト中の実験値約0.04mmよりも大きいが、同じオーダーの値であった。第2次取りまとめ行ったような緩衝材中のS-IIの拡散に基づく銅オーバーパックの腐食量の評価は（本田・谷口），高S-II環境においては概ね妥当と考えられる。

(3) チタン材料の水素吸収挙動

チタン材料の水素吸収量は硫化水素ガス吹き込み下では加速されず、むしろ小さな値となった。この原因は不明であるが、窒素ガスと硫化水素ガスに含まれる不純物としての酸素濃度の違いによる影響が考えられる。今回使用したガス中の酸素濃度の測定は行っていないが、窒素ガスは99.999%の純度、硫化水素ガスは99.9%の純度であり、硫化水素ガスのほうがより多くの不純物を含んでいる。窒素ガス中の酸素濃度は2ppm未満（規格値）とされている。一方、硫化水素ガスの酸素濃度は不明であり（メーカの分析では1ppm程度と評価された例もあるが、今回用いたガスでも同様の値かどうかは不明）、より酸素分圧が高くなっていた可能性を否定できない。また、ベントナイト中でも同様に、ベントナイトにトラップされて除去しきれなかった酸素により電位の貴化が生じた可能性がある。実験を行った条件の中では窒素ガス吹き込み／水溶液中で最も良好な還元性

環境が維持されたと考えられ、水素吸収量が最も大きな値を示した。これまで、厚さ0.1mmのチタン箔中の水素吸収量は泊里ほか（1999），和田ほか（2000）により測定されており、本実験に近い条件では以下の経験式が得られている。

$$\text{Grade2, pH6, } -0.38\text{V vs.SHE : } C=5.48+0.44t^{0.5} \quad (3)$$

$$\text{Grade2, pH8, } -0.51\text{V vs.SHE : } C=0.68+0.63t^{0.5} \quad (4)$$

$$\text{Grade17, pH6, } -0.38\text{V vs.SHE : } C=2.22+0.78t^{0.5} \quad (5)$$

$$\text{Grade17, pH8, } -0.51\text{V vs.SHE : } C=0.55+0.48t^{0.5} \quad (6)$$

ここで、Cは水素濃度（ppm）、tは時間（h）であり、いずれも50℃の水溶液中の実験で得られた式である。この式にt=2160（90日）を代入すると、水素濃度はそれぞれ次のようにになる。

$$\text{Grade2, pH6, } -0.38\text{V vs.SHE : } C=26\text{ppm} \quad (7)$$

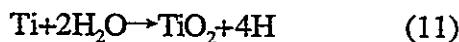
$$\text{Grade2, pH8, } -0.51\text{V vs.SHE : } C=30\text{ppm} \quad (8)$$

$$\text{Grade17, pH6, } -0.38\text{V vs.SHE : } C=38\text{ppm} \quad (9)$$

$$\text{Grade17, pH8, } -0.51\text{V vs.SHE : } C=23\text{ppm} \quad (10)$$

一方、本実験の値はGrade 2が44～52ppm、Grade 17が50～90ppmであり、上記の経験式による値よりも高くなる傾向があった。この原因の詳細は不明であるが、温度や溶液組成の違いによる影響などが考えられる。また、本実験ではGrade 17のほうがGrade 2よりも水素吸収量が多くなる傾向があった。この原因が水素発生速度が異なるためか、水素吸収率が異なるためかは明らかではないが、同一の環境条件では純チタンよりもPd入りチタンのほうが水素吸収が促進される可能性が示唆された。不動態域における純チタンとPd入りチタンの水素吸収挙動の比較は希塩酸中で行われた例がある（福塚ほか、1980）。それによると、同一の腐食速度で比較すると、大気中では純チタンのほうが水素吸収量が大きい。しかし、脱気溶液中ではPd入りチタンのほうが水素吸収量が大きいとされている。そのメカニズムはPdにより表面に吸着する水素原子が多くなること、Pdの水素吸収能が大きいことなどによるとされている。オーバーパック材料としてチタンを使用する場合、すきま腐食の起こさない材料が選定されると考えられ、海水レベルの塩化物イオン濃度を想定すると、現時点では純チタンよりもPdの添加されたチタンが有力である。しかし、水素吸収はPdの添加によって加速される可能性があり、今後より長期的なデータが必要である。

ここで、本実験結果よりチタンの腐食速度の算出を試みた。実験は自然浸漬状態で行われており、測定された水素濃度は自然状態での腐食に伴うものである。腐食反応式と水素吸収率の値を仮定すれば、測定された水素濃度より腐食速度が算出される。ここでは以下のように、チタン1原子に対して水素4原子を生成する反応を仮定した。



水素吸収率については、数ppm～数十ppmの水素濃度に対して約1%～80%の値が得られており（和田ほか, 2000），ここでは100%とした場合と1%とした場合の値を求めた。Grade 2チタンの窒素ガス吹き込み下，水溶液中の水素濃度（3枚の平均：49ppm）より腐食速度を算出すると，水素吸収率100%の場合が $0.13 \mu\text{m/y}$, 1%とすると $13 \mu\text{m/y}$ となった。Grade 17チタンの窒素ガス吹き込み下，水溶液中の水素濃度（3枚の平均：72ppm）より腐食速度を算出すると，水素吸収率100%の場合が $0.17 \mu\text{m/y}$, 1%とすると $17 \mu\text{m/y}$ となった。試験片の外観から判断して $10 \mu\text{m/y}$ のオーダーの速度で腐食が進展したことは考え難いが，最も小さな値でも $0.1 \mu\text{m/y}$ のオーダーの腐食速度であり，第2次取りまとめにおいてチタンの腐食速度として設定された値， $2.8 \times 10^3 \mu\text{m/y}$ （本田・谷口, 1999）よりも2桁大きい。還元性環境ではチタンの耐食性に劣化が生じている可能性があり，今後はより直接的な方法（皮膜厚さの測定など）により，チタンの長期的な腐食速度を評価する必要がある。

表3-1 炭素鋼試験片の化学組成と機械的性質（化学成分の単位：mass%）

C	Si	Mn	P	S	降伏点 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	伸び (%)
0.12	0.14	0.73	0.014	0.005	299	425	30

表3-2 純銅試験片の化学組成と機械的性質（化学成分の単位：mass%）

Cu	引張強さ (N/mm ²)	伸び (%)
99.99	255	40

表3-3 Grade 2チタン試験片の化学組成と機械的性質（化学成分の単位：mass%）

H	O	N	Fe	0.2%耐力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	伸び (%)
0.003	0.09	0.01	0.06	314	430	39

表3-4 Grade 17チタン試験片の化学組成と機械的性質（化学成分の単位：mass%）

H	O	N	C	Fe	Pd	0.2%耐力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	伸び (%)
0.002	0.04	0.001	0.01	0.033	0.064	221	317	37

表3-5 試験条件

材料	ベントナイト	試験期間（日）	吹き込みガス
炭素鋼	なし	90	0.1MPa 硫化水素
			0.1MPa 窒素
炭素鋼	1.6g/cm ³	90	0.1MPa 窒素
			0.1MPa 硫化水素
純銅	なし	90	0.1MPa 窒素
			0.1MPa 硫化水素
純銅	1.6g/cm ³	90	0.1MPa 窒素
			0.1MPa 硫化水素
Grade 2チタン	—	0	(試験前水素濃度 測定用)
Grade 2チタン	なし	90	0.1MPa 窒素
			0.1MPa 硫化水素
Grade 2チタン	1.6g/cm ³	90	0.1MPa 窒素
			0.1MPa 硫化水素
Grade 17チタン	—	0	(試験前水素濃度 測定用)
Grade 17チタン	なし	90	0.1MPa 窒素
			0.1MPa 硫化水素
Grade 17チタン	1.6g/cm ³	90	0.1MPa 窒素
			0.1MPa 硫化水素

表3-6 X線回折により同定された炭素鋼の腐食生成物

ペントナイト	吹き込みガス	腐食生成物
	窒素	Fe_3O_4 (マグネットイト)
なし		Fe_3O_4 (マグネットイト)
	硫化水素	FeS
		$\text{Fe}_8(\text{O},\text{OH})_{16}\text{Cl}_{1.3}$ (アカガネタイト)
あり	窒素	(SiO_2 のみ)
	硫化水素	$\text{Fe}(\text{OH},\text{Cl})_{2.55}$

表3-7 X線回折により同定された銅の腐食生成物

ペントナイト	吹き込みガス	腐食生成物
	窒素	—
なし		Cu_2S
	硫化水素	Cu_7S_4
あり	窒素	—
	硫化水素	Cu_2S
		Cu_2O

表3-8 炭素鋼および純銅試験片の腐食速度測定結果

材料	ペントナイト	吹き込みガス	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	平均腐食速度 (mm/y)
炭素鋼	なし	窒素	15.3405	15.2457	0.0236
			15.2447	15.0184	0.0564
			15.2893	15.0716	0.0544
炭素鋼	なし	硫化水素	15.1906	14.9552	0.0589
			15.288	15.0545	0.0583
			15.0672	14.8526	0.0538
炭素鋼	1.6g/cm ³	窒素	15.1481	15.0547	0.0234
			15.2898	15.1977	0.0230
			15.1363	15.0472	0.0223
炭素鋼	1.6g/cm ³	硫化水素	15.229	15.1112	0.0295
			15.1736	15.0545	0.0298
			15.237	15.0638	0.0432
純銅	なし	窒素	14.763	14.7591	0.00883
			13.711	13.7055	0.0125
			15.0346	15.029	0.0126
純銅	なし	硫化水素	13.9804	9.4915	1.02
			15.0691	10.5112	1.02
			13.977	9.7493	0.959
純銅	1.6g/cm ³	窒素	14.7536	14.7497	0.000880
			14.8849	14.8811	0.000855
			14.3213	14.3175	0.000872
純銅	1.6g/cm ³	硫化水素	14.671	13.9262	0.169
			14.8325	14.1125	0.163
			14.7724	13.9946	0.177

表3-9 チタン材料の水素吸収量測定結果

材料	ペントナイト	吹き込みガス	試験前 水素濃度 (ppm)	試験後 水素濃度 (ppm)	水素吸収量 (ppm)
Grade 2	なし	窒素	10	62	52
				54	44
				60	50
Grade 2	なし	硫化水素	10	16	6
				16	6
				12	2
Grade 2	1.6g/cm ³	窒素	10	13	3
				11	1
				10	0
Grade 2	1.6g/cm ³	硫化水素	10	15	5
				14	4
				12	2
Grade 17	なし	窒素	7	83	76
				97	90
				57	50
Grade 17	なし	硫化水素	7	16	9
				21	14
				14	7
Grade 17	1.6g/cm ³	窒素	7	14	7
				12	5
				15	8
Grade 17	1.6g/cm ³	硫化水素	7	14	7
				11	4
				16	9

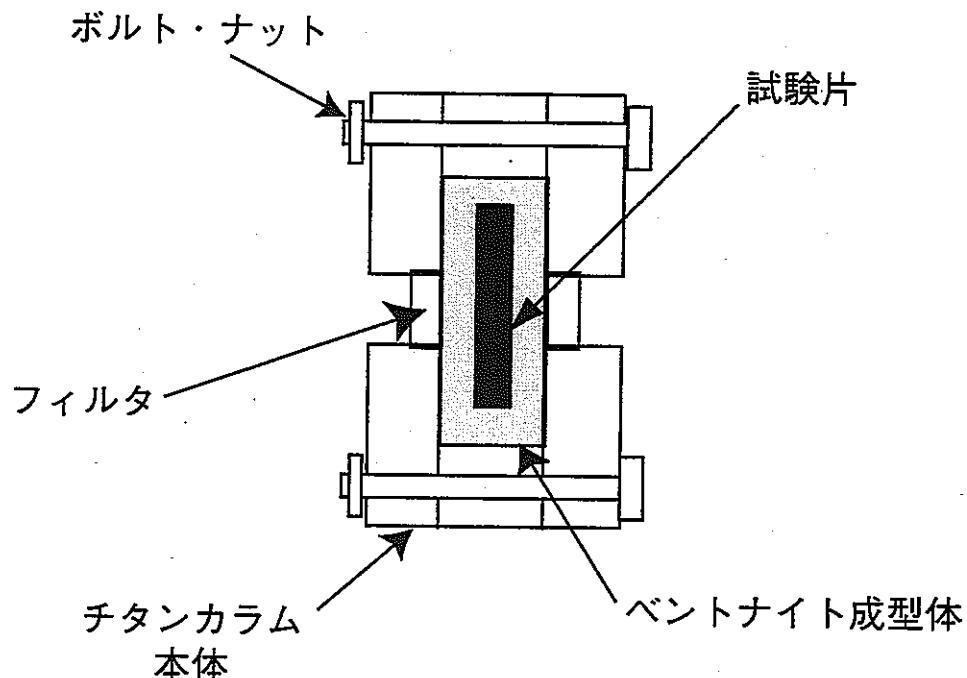


図3-1 ベントナイト中の試験に用いる
チタンカラムの模式図

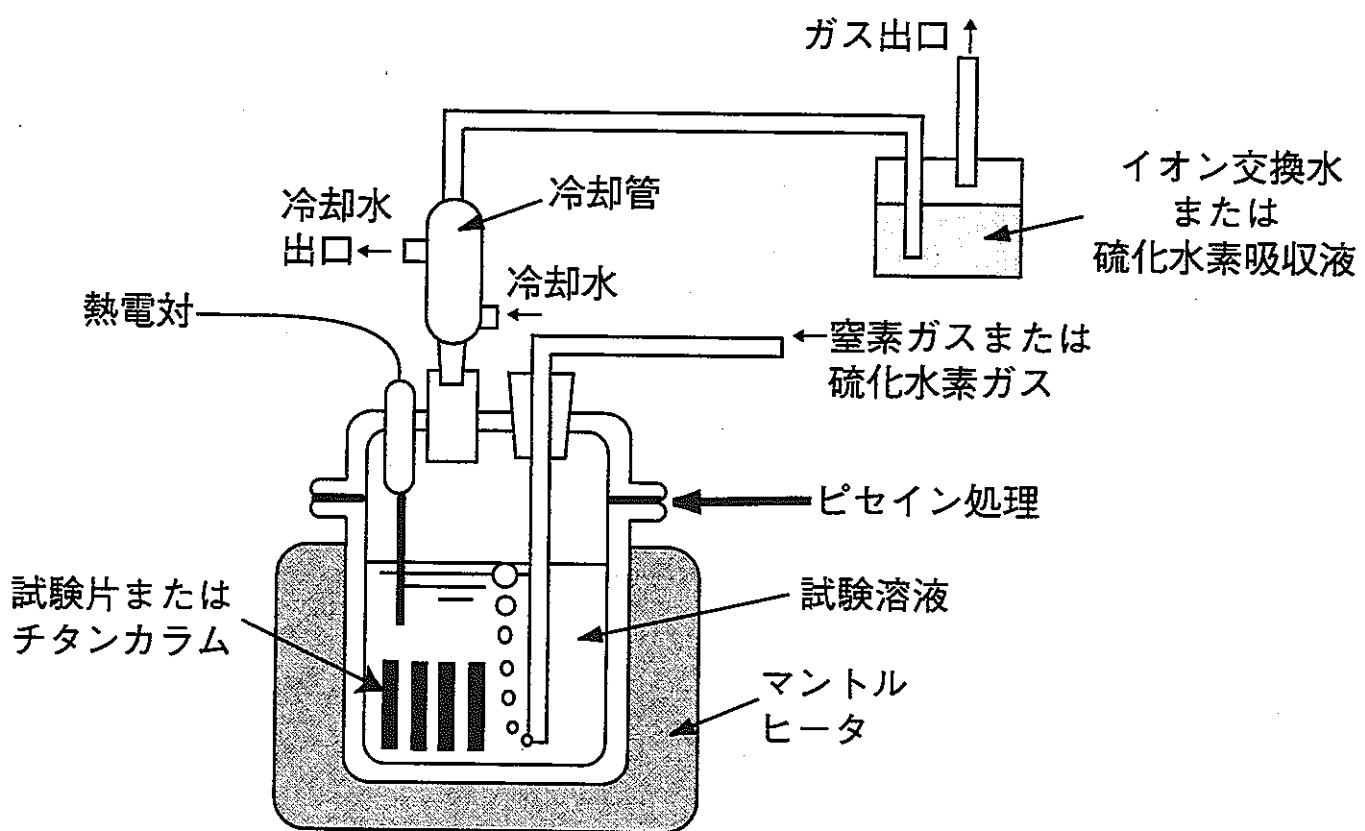


図3-2 浸漬試験装置の模式図

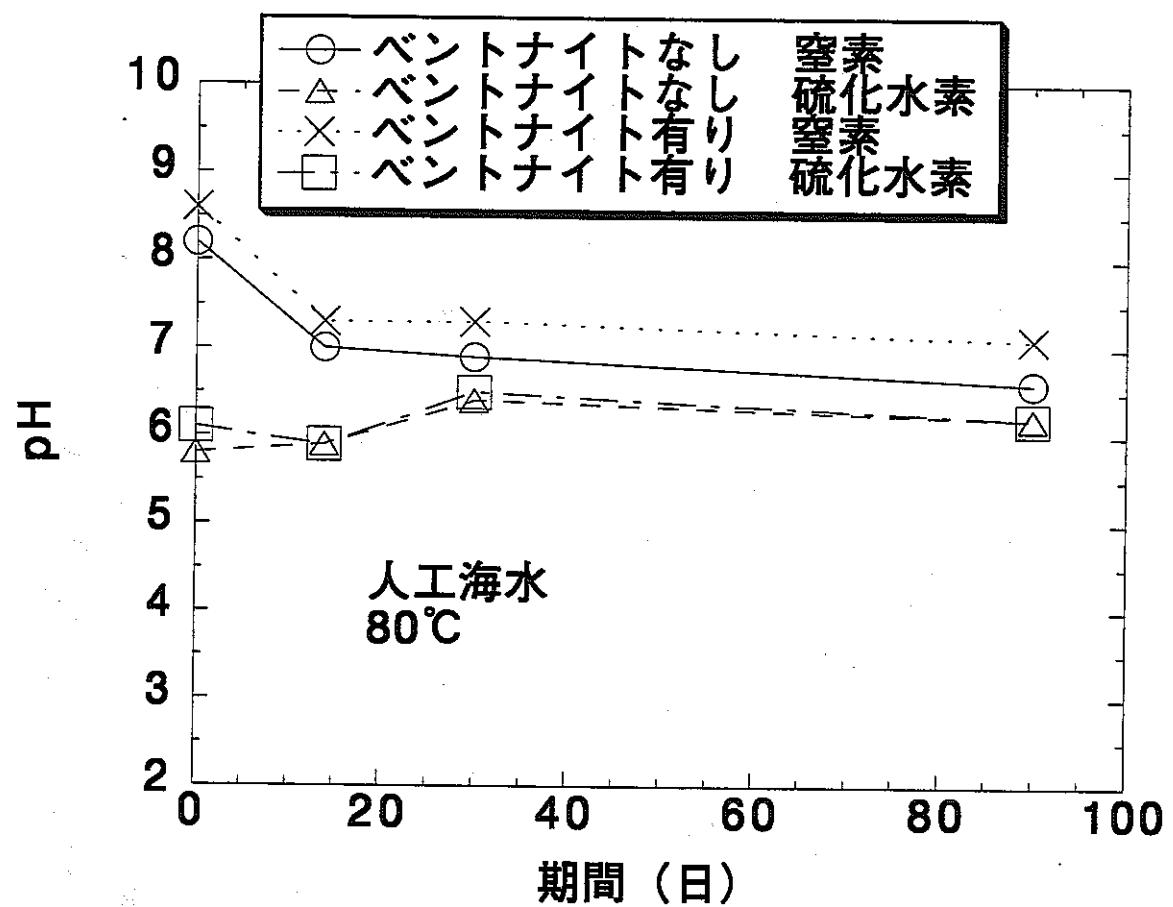


図3-3 炭素鋼の浸漬試験溶液におけるpHの経時変化

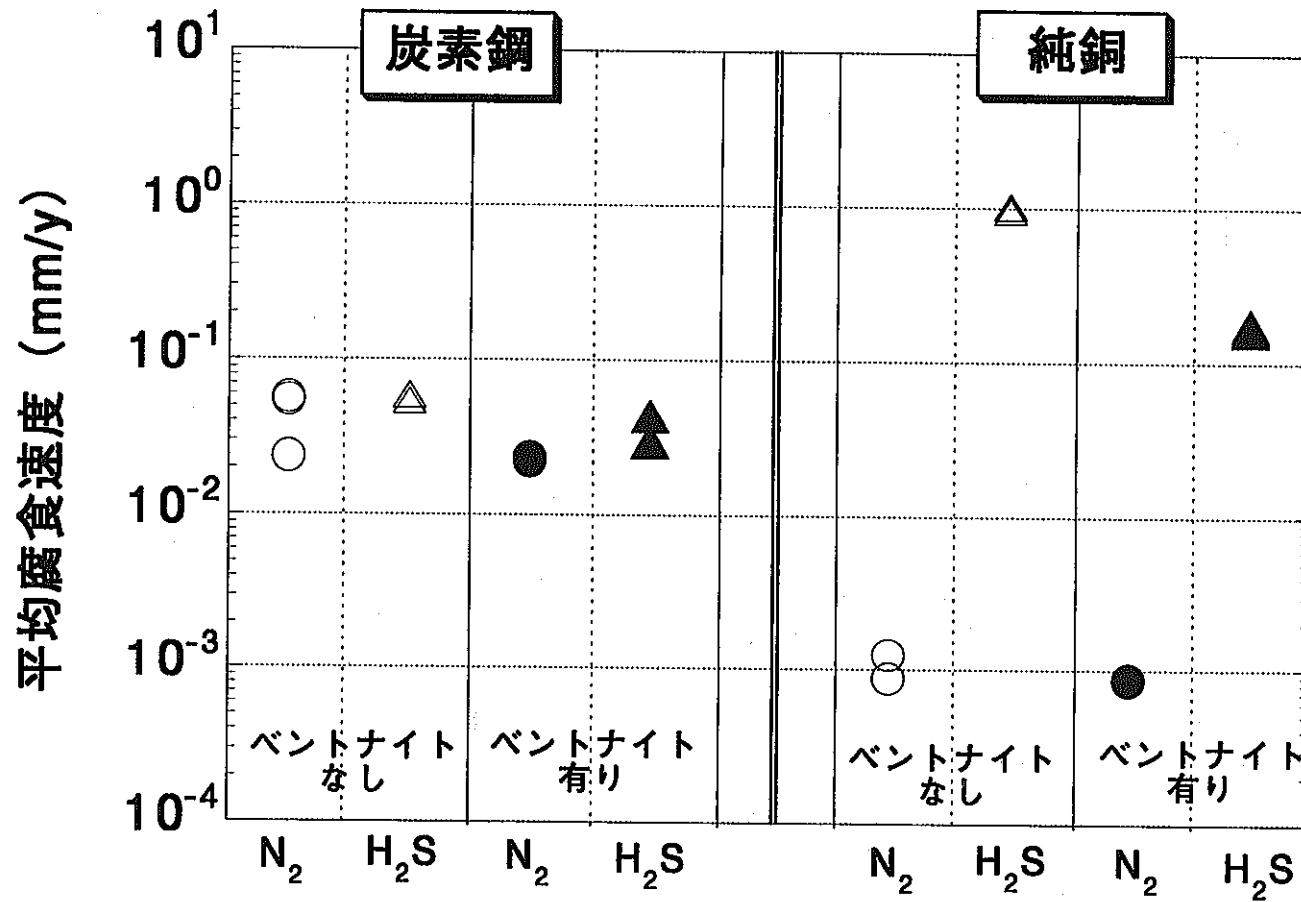


図3-4 各試験条件における炭素鋼と
純銅試験片の平均腐食速度

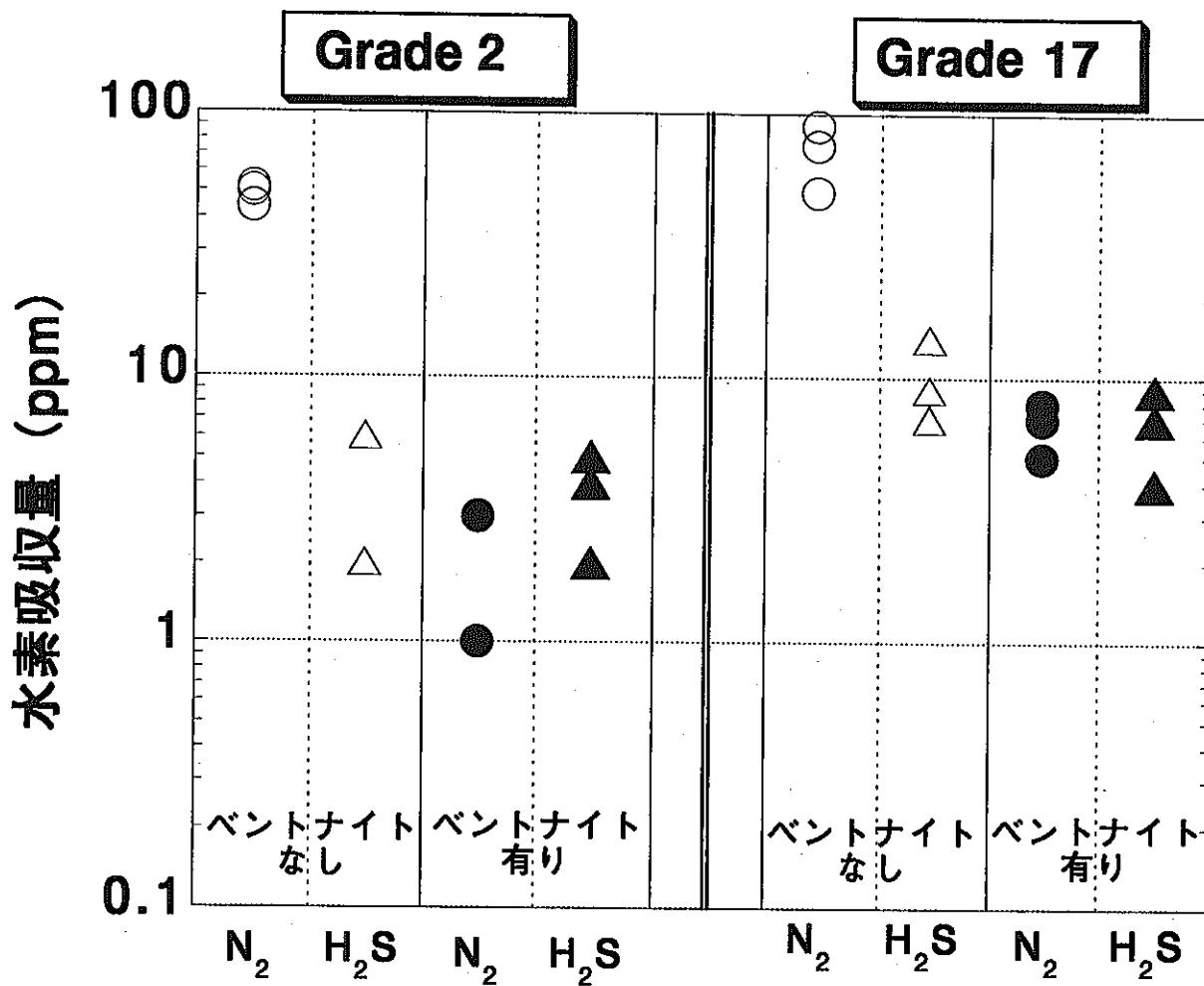


図3-5 各試験条件におけるチタン材料の
水素吸収量

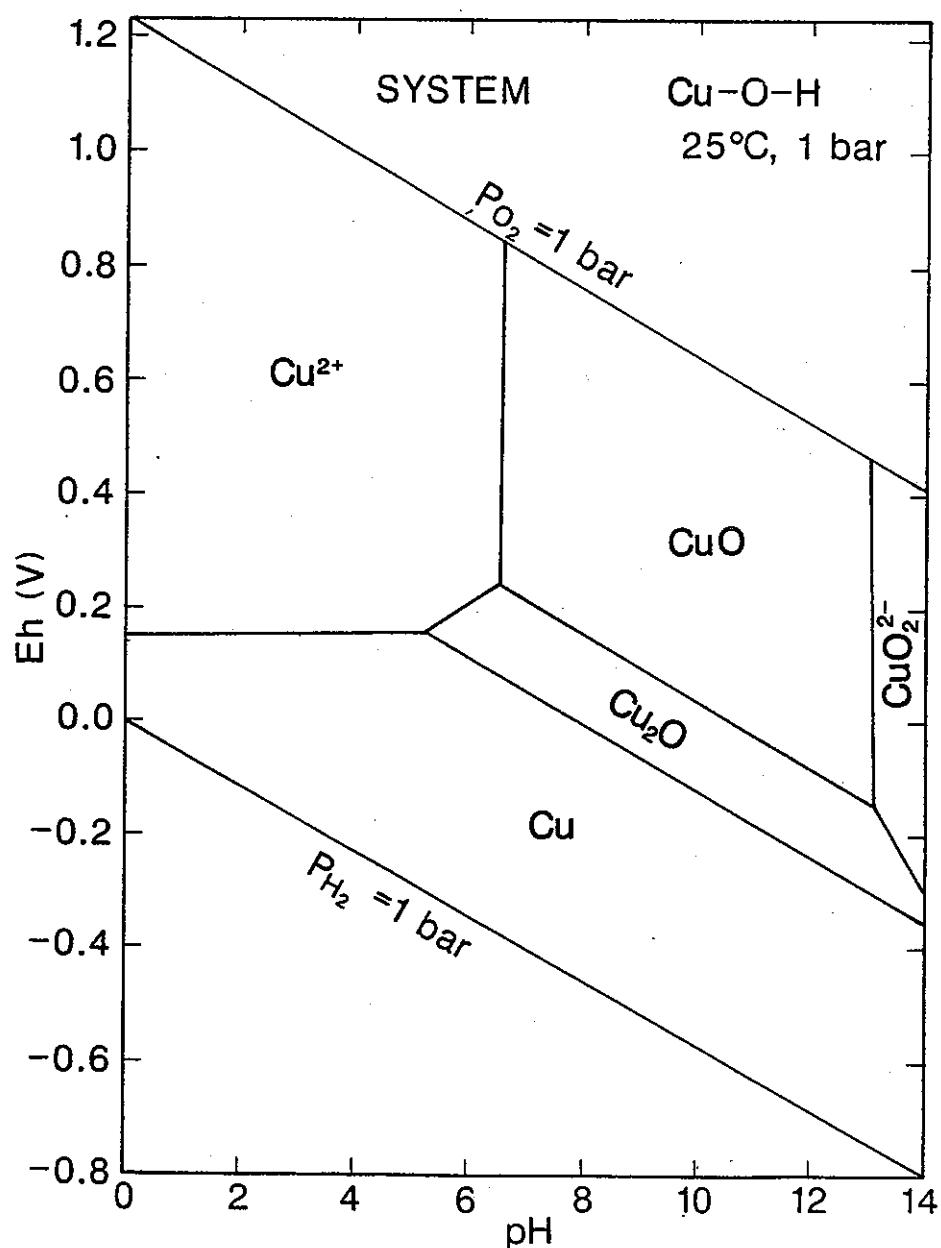


図3-6 Cu-H₂O系における電位-pH図
(Brookins, 1988)

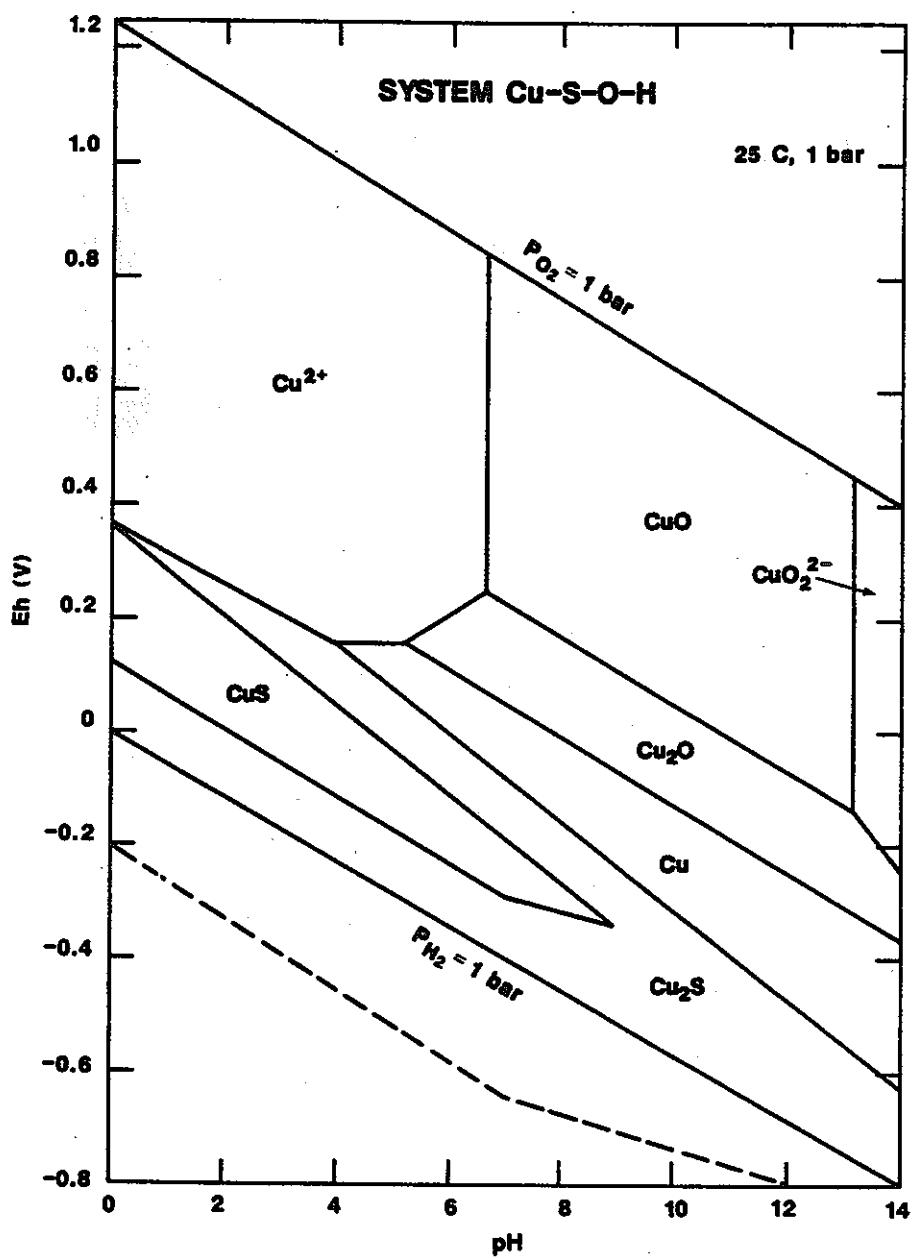


図3-7 Cu-S-H₂O系における電位-pH図
(Brookins, 1988)

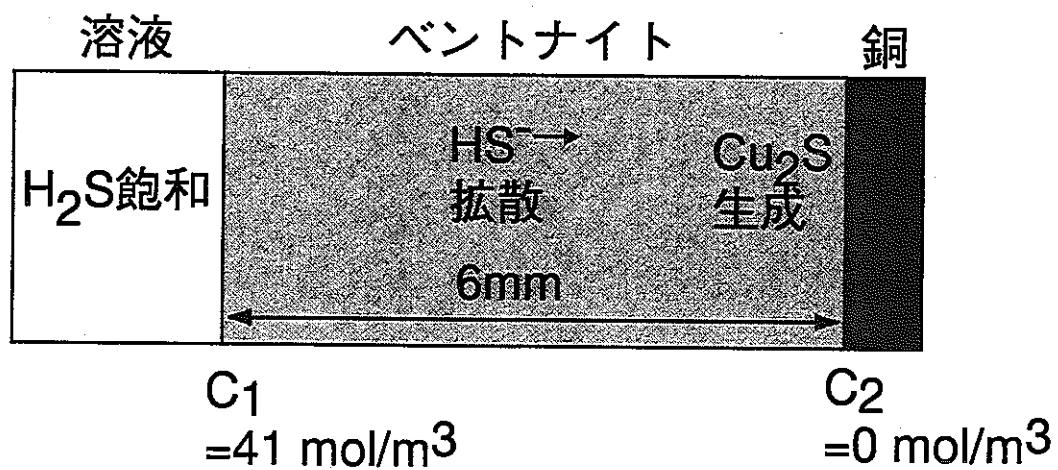


図3-8 ベントナイト中の硫化物の拡散に基づく
純銅の腐食量評価の概念図

4 まとめ

- 1 栄養剤の添加された人工海水中（30℃）において、ペントナイト中に生息するSRBの増殖試験を行った。その結果、ペントナイト／水比が大きくなるとSRBの活性は低下し、約1000g/l以上ではほとんど増殖できなかった。
- 2 SRBの活性が高くなった場合を仮定して、硫化水素を吹き込んだ人工海水中（80℃）で炭素鋼、銅、チタンの浸漬試験を行い、窒素吹き込み下での結果と比較した。その結果、硫化水素吹き込みによる炭素鋼の腐食速度への明確な影響は認められなかった。銅の腐食速度は硫化水素吹き込みにより2桁～3桁大きくなかった。チタンの水素吸収は硫化水素吹き込みにより加速されなかった。しかし、材質による水素吸収量への影響が確認され、純チタン（Grade 2）よりもPdの添加されたチタン（Grade 17）のほうが水素吸収量が大きな値であった。

5 今後の課題

微生物またはS(-II)による影響については以下のような課題が挙げられる。

- (1) ベントナイトによるSRBの活動抑制要因の把握
- (2) 温度, ケイ砂混合率, 溶液条件など固液比以外の因子に着目したSRBの増殖条件の把握
- (3) 実際の処分環境での地下水条件と緩衝材の組み合わせにおける微生物増殖の可能性の評価(処分候補地または予定地選定後)
- (4) 腐食速度のS(-II)濃度依存性の把握(特に銅)

また、チタンについては還元性環境における長期的な腐食速度と水素吸収速度およびそれらに及ぼす合金成分の影響について、より詳細な検討が必要である。

参考文献

- Brookins, D.G. : Eh-pH Diagrams for Geochemistry, Spronger-Verlag (1988) .
- Crank, J. : The Mathematics of Diffusion, Oxford Science Publications (1975) .
- Escobar, I.S., Silva, C. and Ubal, A : "Study of the Effect of Sulfide Ions on the Corrosion Resistance of Copper for use in Containers for High-Level Waste" , Proceedings of Copper 99-Cobre 99 International Conference Volume I, pp.371-386 (1999) .
- 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤廣士: “Ti-Pd合金の水素吸収現象におけるパラジウムの役割” , 防食技術, Vol.29, pp.622-628 (1980) .
- 本田明・谷口直樹: “高レベル放射性廃棄物の地層処分におけるオーバーパックの腐食寿命評価” , JNC TN8400 99-082 (1999) .
- 梶山文夫: “土壤埋設管の微生物腐食とその抑制” , 第100回腐食防食シンポジウム資料, p.55 (1994) .
- 小玉俊明: 防食技術, 31, p.421 (1982) .
- 嶺達也, 三原守弘, 大井貴夫: “微生物の珪砂混合ペントナイト中の移行に関する実験的検討” , JNC TN8430 99-013 (1999) .
- Miyasaka, M. : Corrosion92, NACE, Paper No.5 (1992) .
- 西村務, 和田隆太郎, 西本英敏, 藤原和雄, 谷口直樹, 本田明: “ペントナイト中における炭素鋼の腐食挙動に及ぼす微生物の影響” , JNC TN8400 99-077 (1999) .
- 小田知恵, 柴田雅博, 油井三和: “地層処分研究開発第2次とりまとめにおける緩衝材間隙水化学の評価” , JNC TN8400 99-078 (1999) .
- 佐藤治夫: “高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価におけるリファレンスケースのためのペントナイト中の核種の実効拡散係数 (De) の入力データの設定 (I) 降水系還元性高pH型地下水に対する実効拡散係数のデータセット” , PNC TN841098-097 (1998) .
- Romanoff, M. : Underground Corrosion, originally issued by NBS in 1957, reprinted by NACE (1989) .

石油公団石油開発技術センター：石油開発における腐食と耐食性材料（1997）。

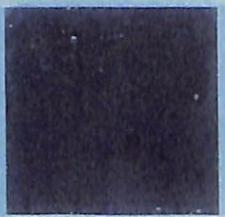
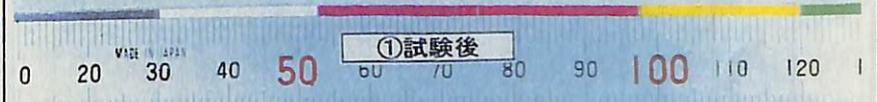
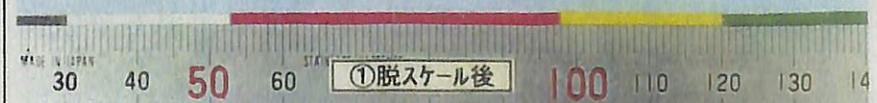
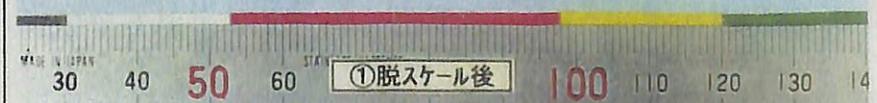
下平三郎：“細菌による金属の腐食”，防食技術Vol.22, No.1, pp.2-9 (1973)。

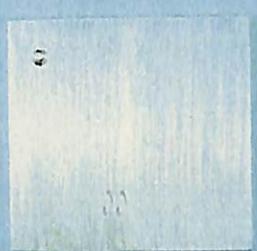
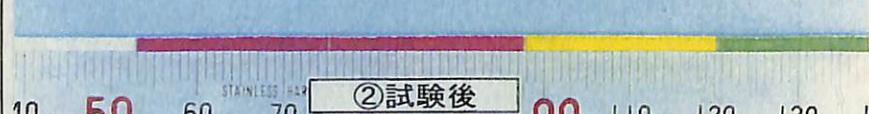
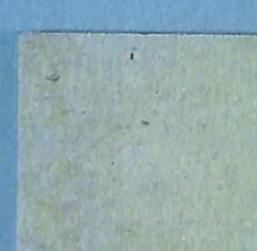
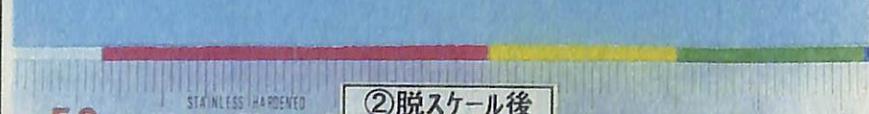
谷口直樹，本田明，川崎学，森田光男，森本昌孝，油井三和：“炭素鋼オーバーパックにおける腐食の局在化の検討”，JNC TN8400 99-003 (1999)。

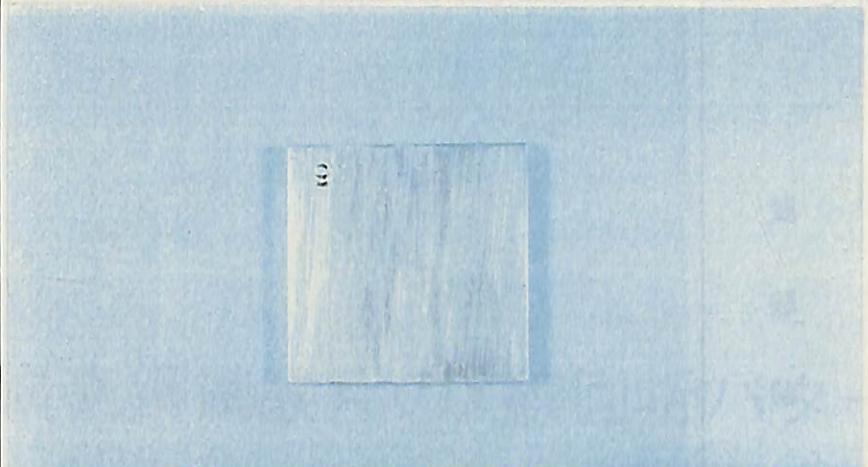
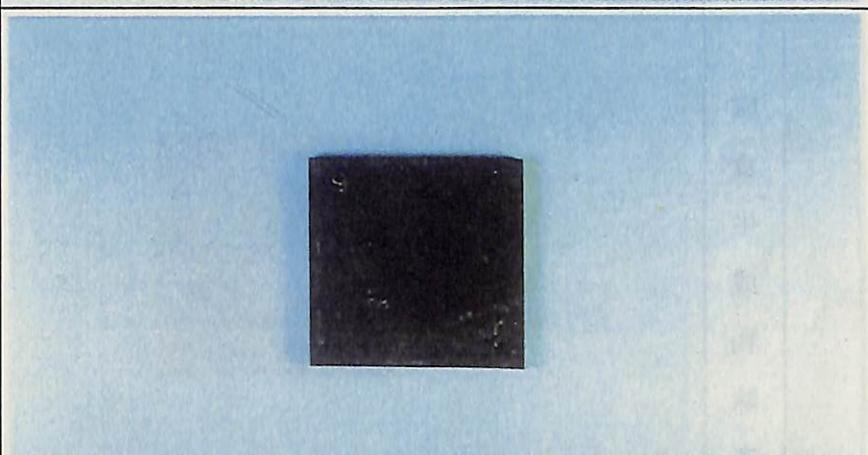
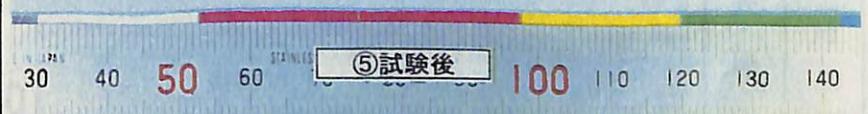
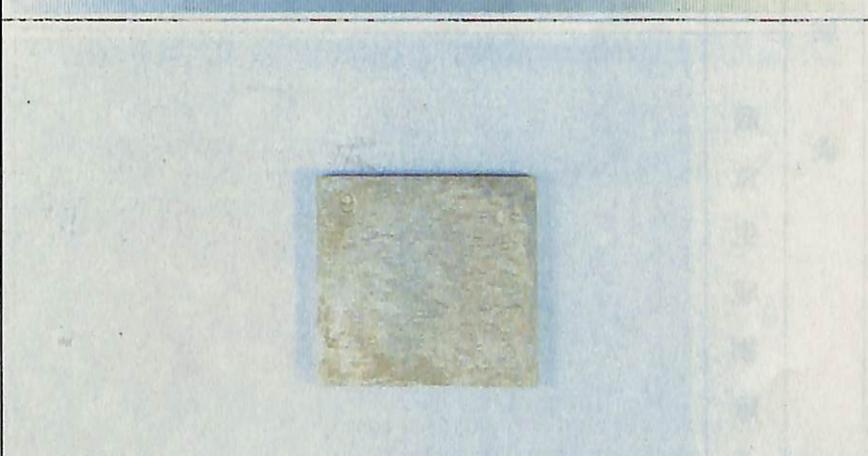
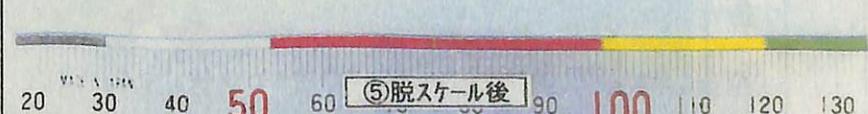
泊里治夫，舛形剛，下郡一利，西村務，和田隆太郎，本田明，谷口直樹：“還元性環境におけるチタンオーバーパックの水素吸収”，JNC TN8400 99-076 (1999)。

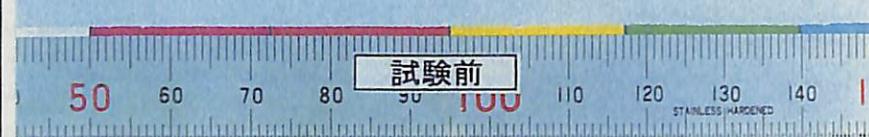
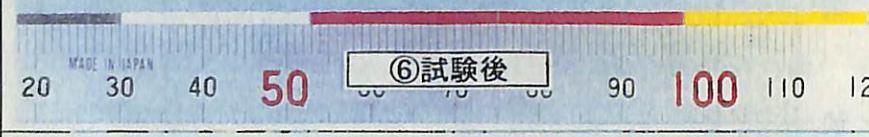
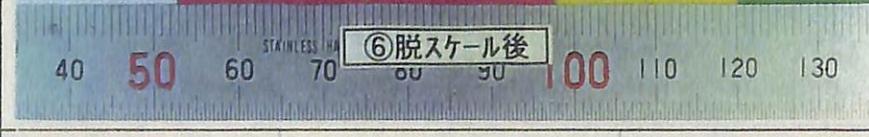
和田隆太郎，西村務，下郡一利，泊里治夫，舛形剛，下田秀明：“還元環境下におけるチタンオーバーパックの耐食性に関する研究（III）”，JNC TJ8400 99-046 (1999)。

付録-1 炭素鋼試験片の外観写真

試 驗 前	 		
腐 食 生 成 物 除 去 前	 		
試 驗 後	 		
腐 食 生 成 物 除 去 後	 		
条 件	吹き込みガス	ペントナイト	期間 (日)
	N ₂	なし	90

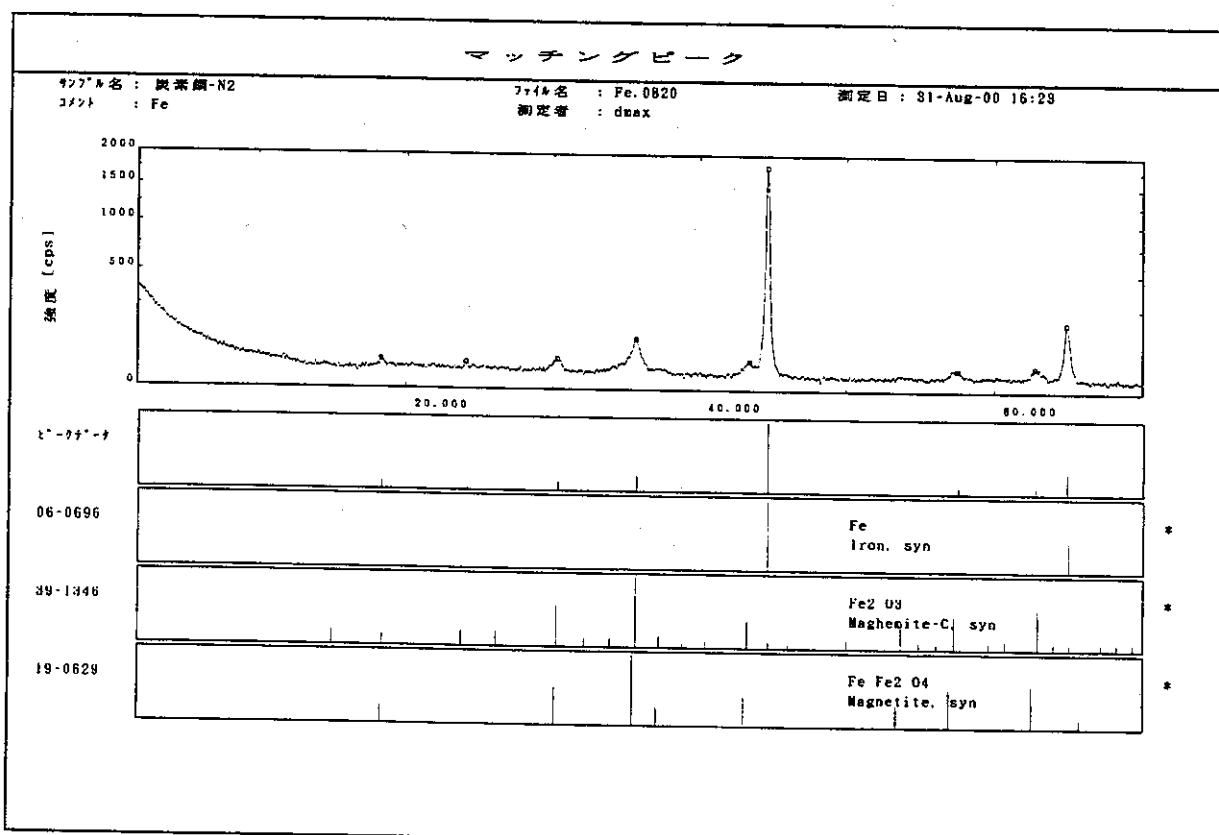
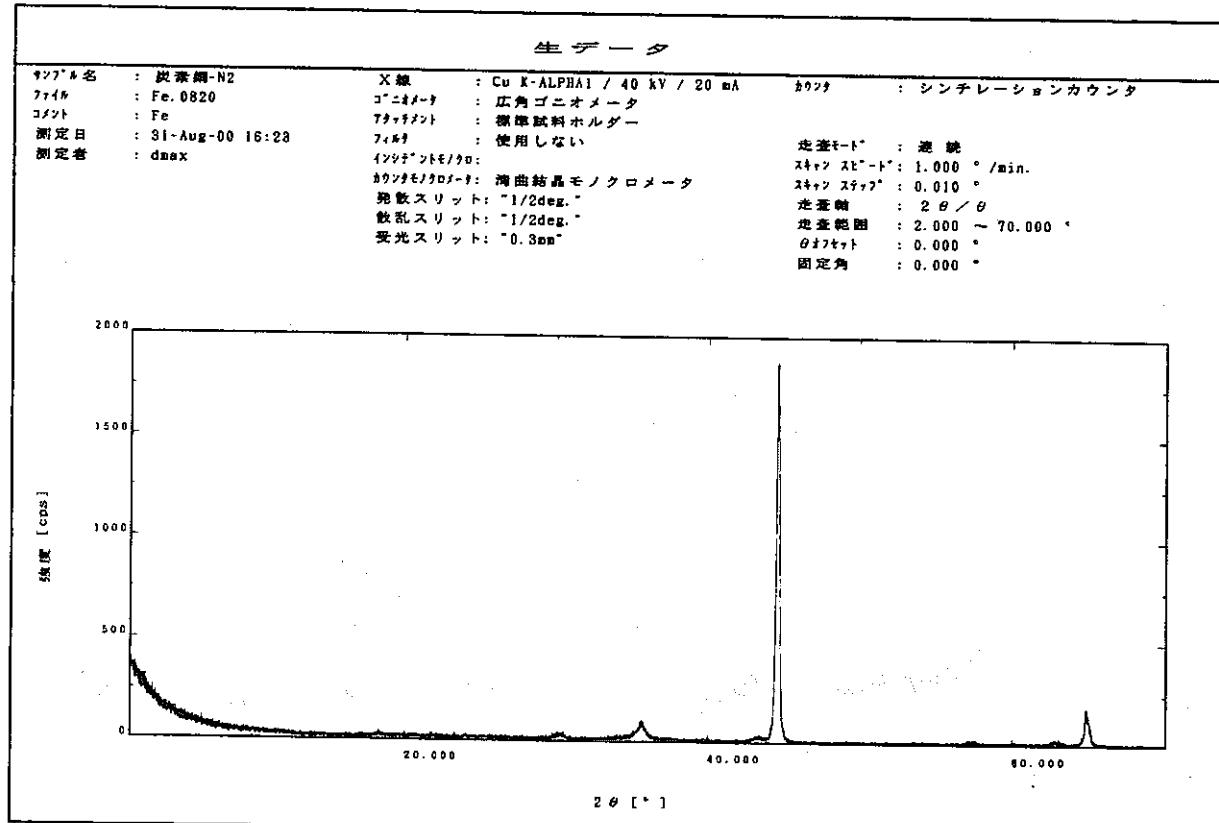
試 驗 前			
	 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 STAINLESS HARDENED		
腐 食 生 成 物 除 去 前			
	 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 STAINLESS HARDENED		
試 驗 後			
腐 食 生 成 物 除 去 後	 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 STAINLESS HARDENED		
条 件	吹き込みガス	ペントナイト	期間(日)
	H ₂ S	なし	90

試 驗 前			
腐 食 生 成 物 除 去 前			
試 驗 後			
条件	吹き込みガス	ペントナイト	期間 (日)
	N ₂	乾燥密度 : 1.6g/cm ³	90

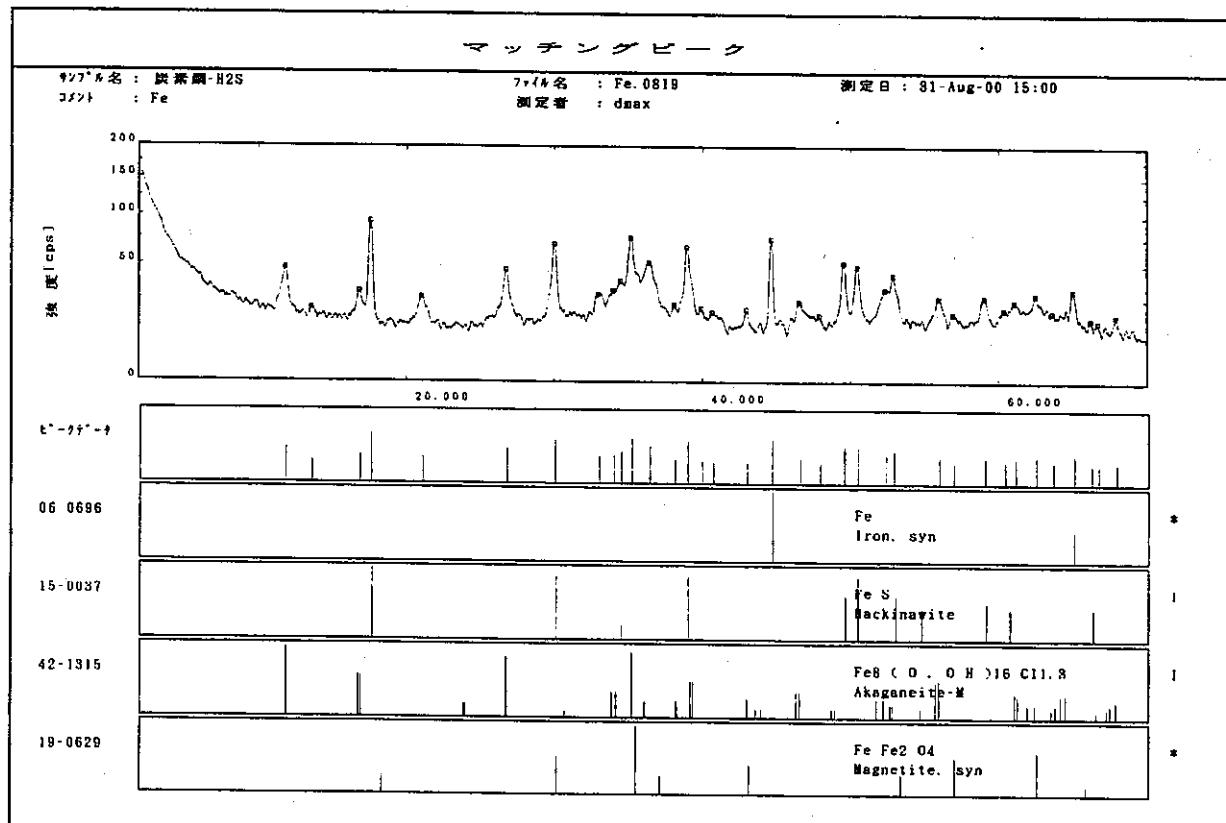
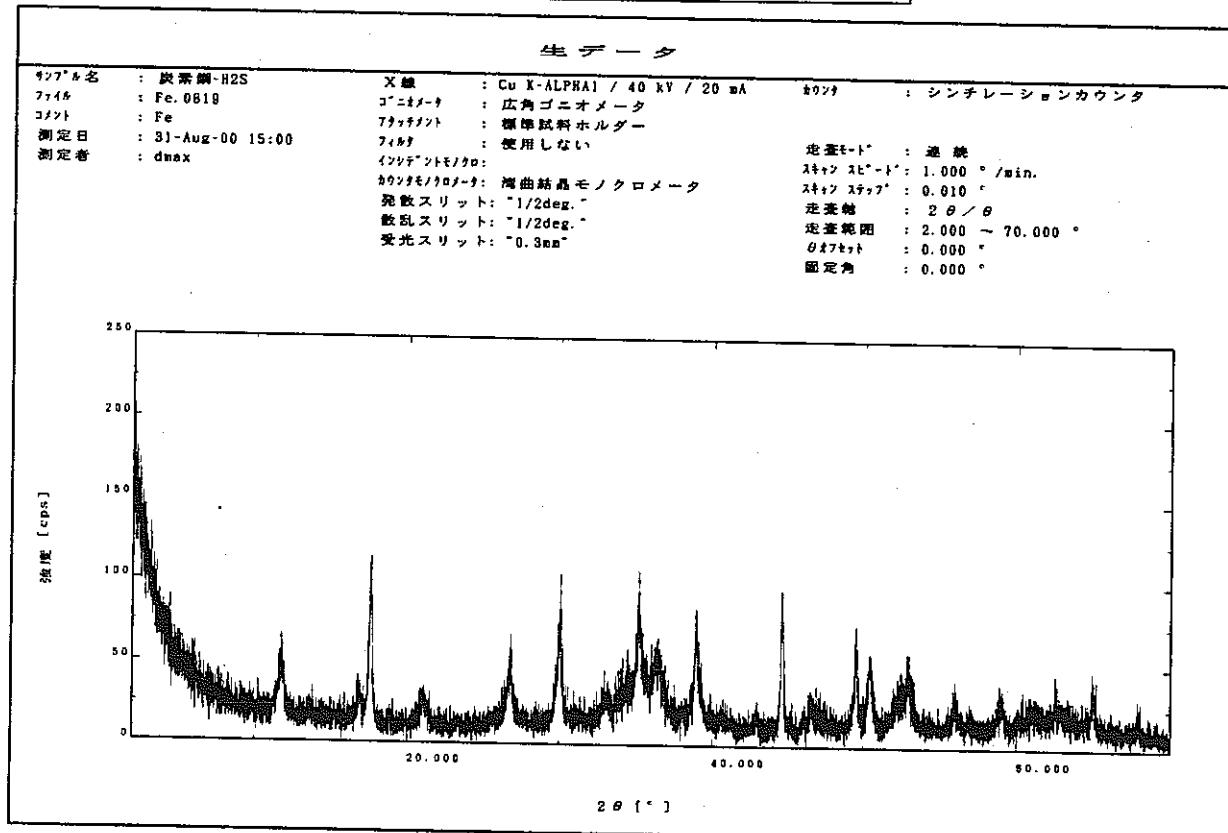
試験前		
		
腐食生成物除去前		
		
試験後		
腐食生成物除去後		
条件		吹き込みガス ベントナイト 期間(日)
		H ₂ S 乾燥密度 : 1.6g/cm ³ 90

付録-2 炭素鋼試験片のX線回折パターン

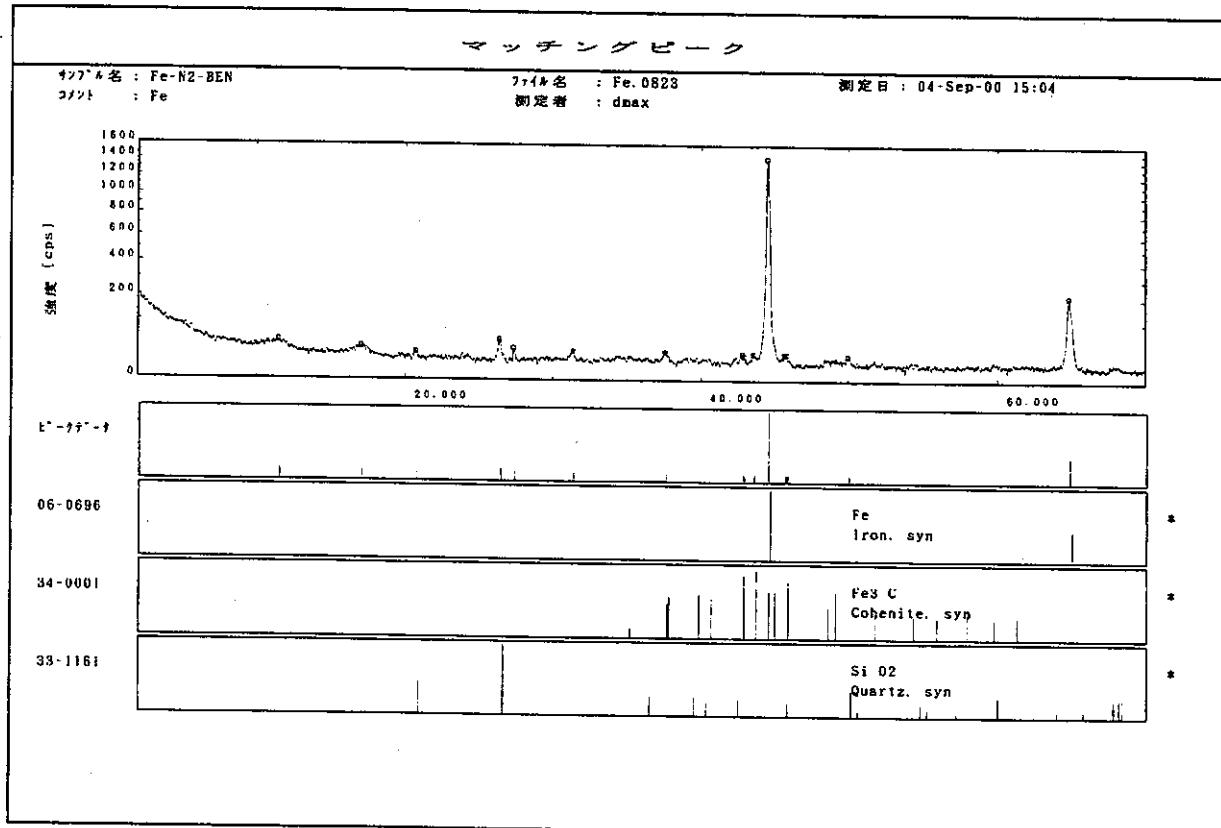
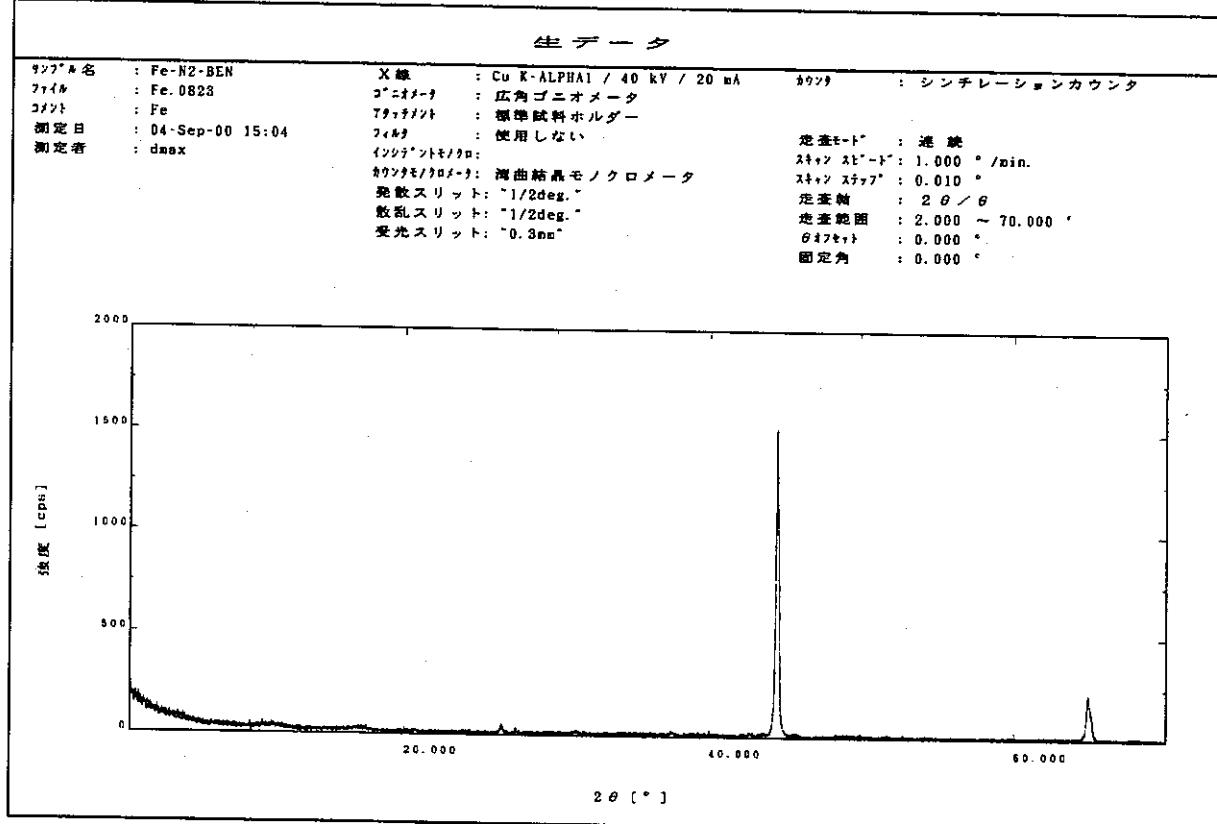
吹き込みガス	ベントナイト
窒素	なし



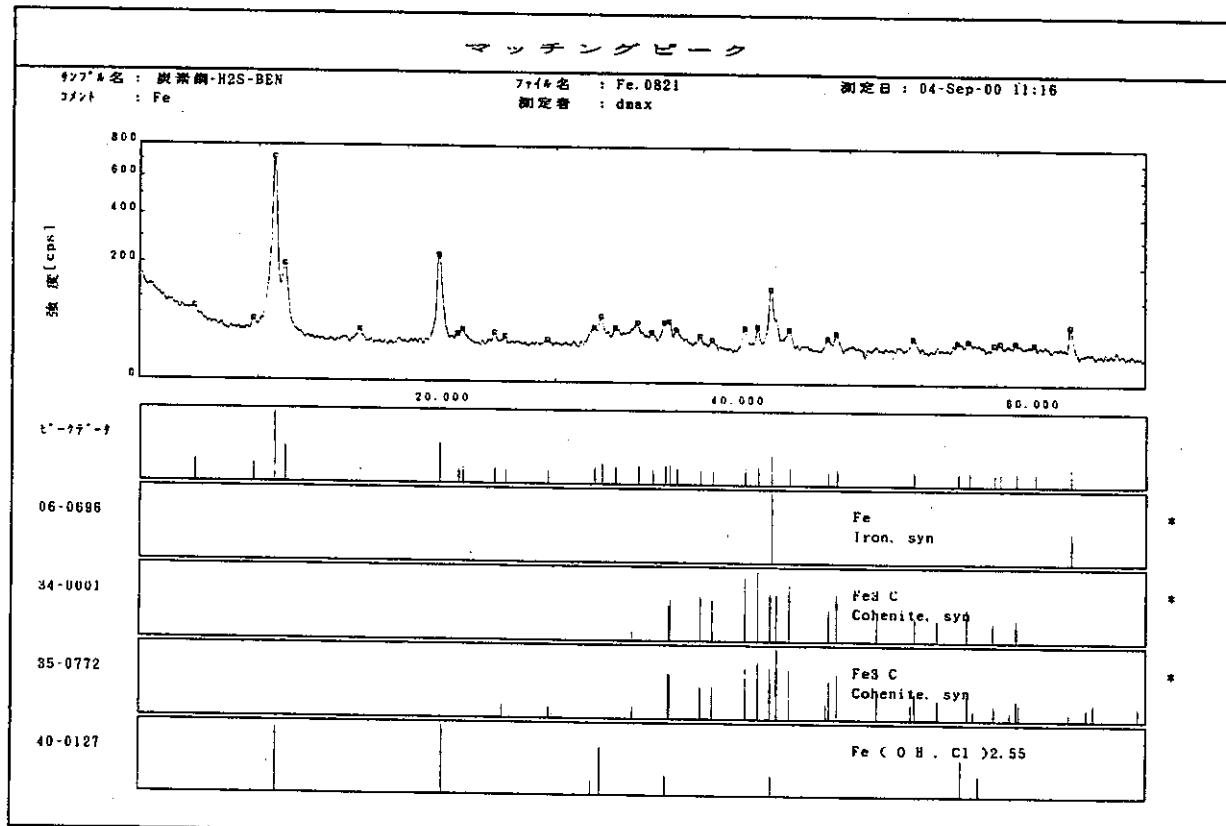
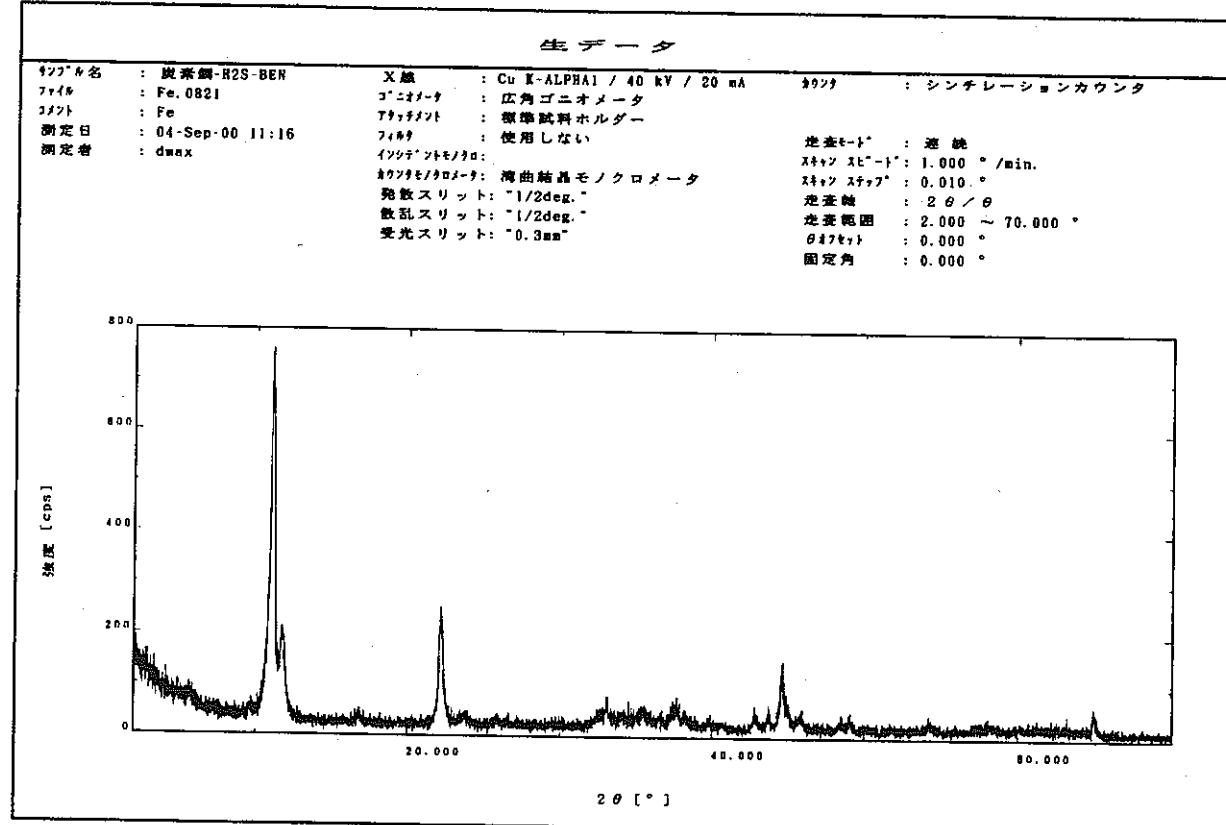
吹き込みガス	ベントナイト
硫化水素	なし



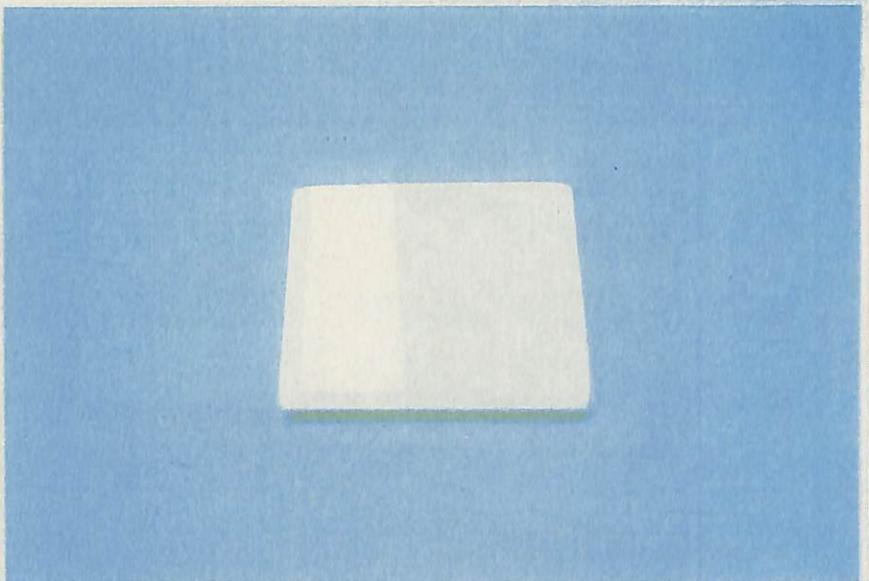
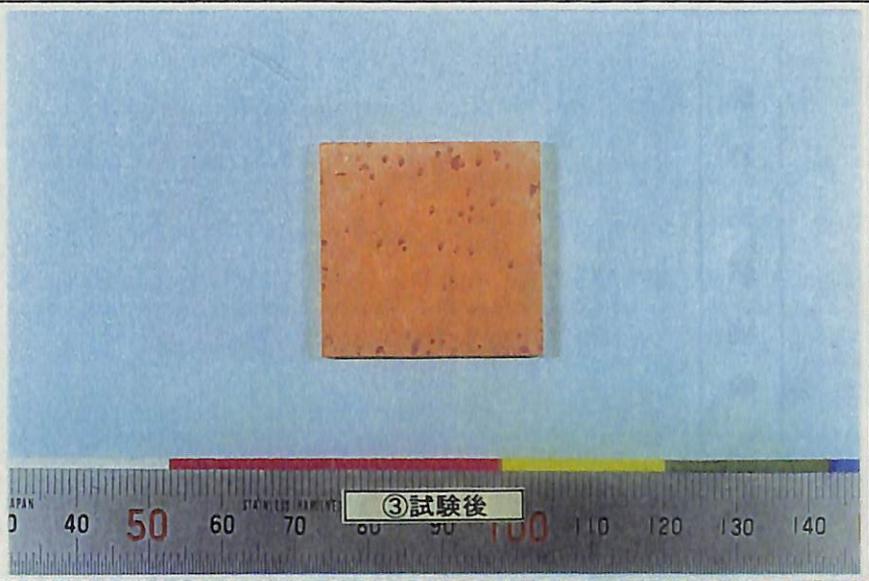
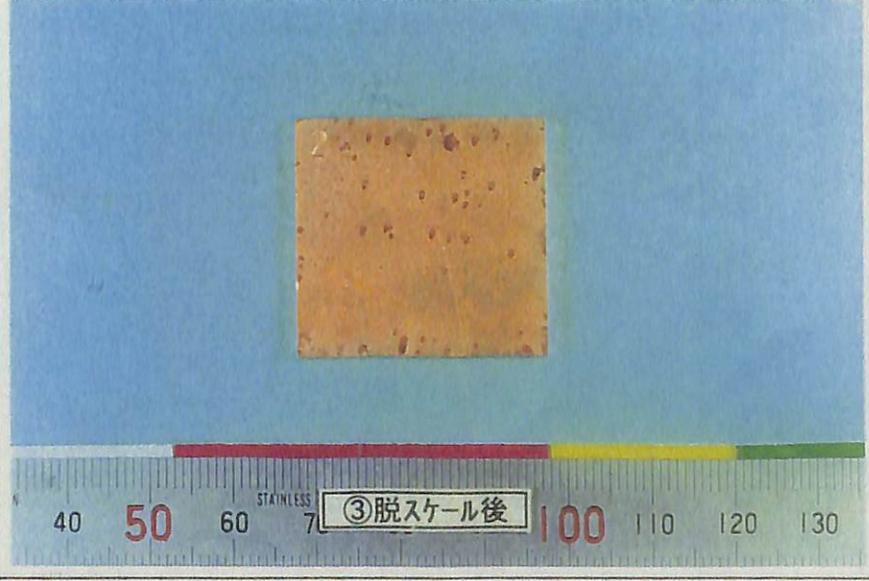
吹き込みガス	ベントナイト
窒素	1.6 g/cm ³



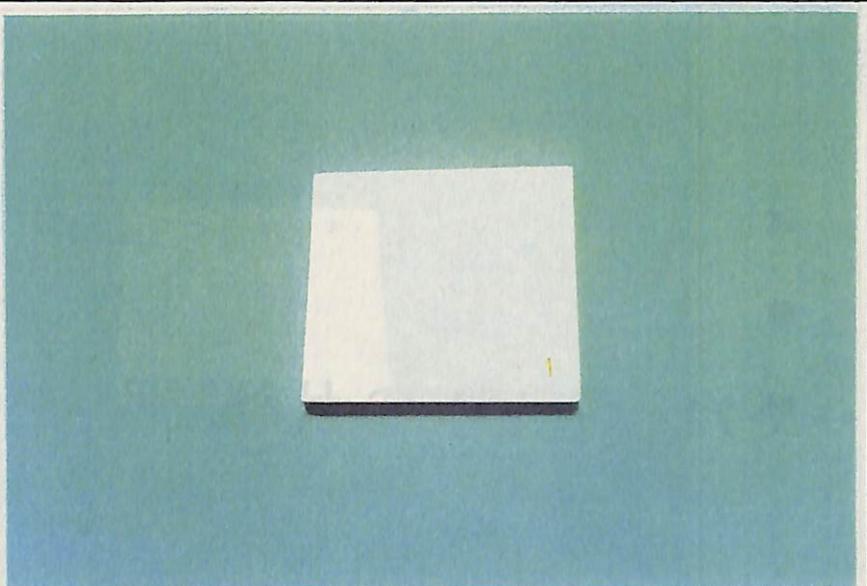
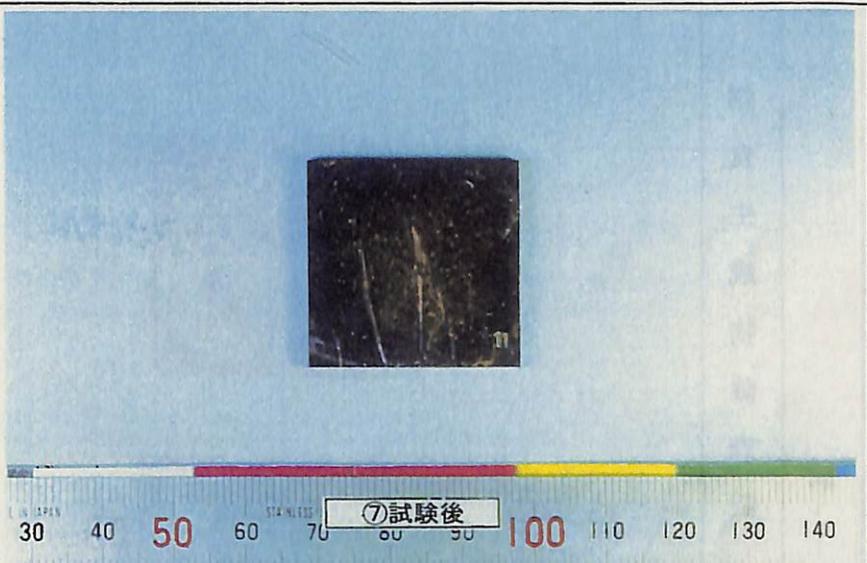
吹き込みガス	ベントナイト
硫化水素	1.6 g/cm ³

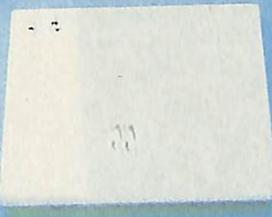
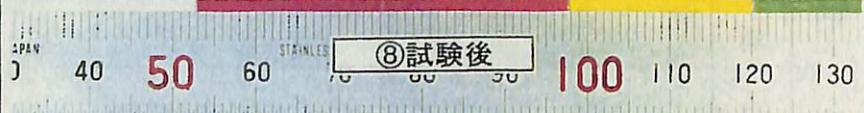


付録-3 純銅試験片の外観写真

試験前	
腐食生成物除去前	 ③試験後
腐食生成物除去後	 ③脱スケール後
条件	吹き込みガス ベントナイト 期間（日）
	N ₂ なし 90

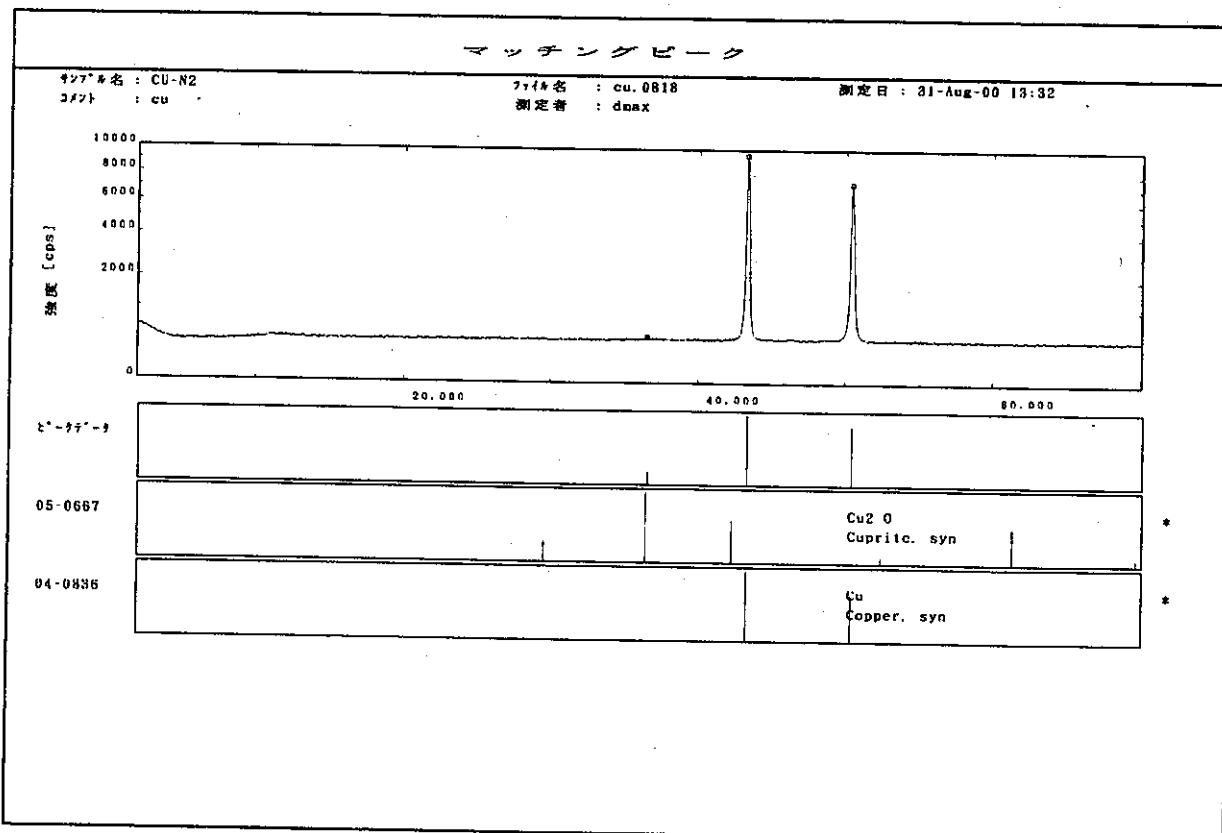
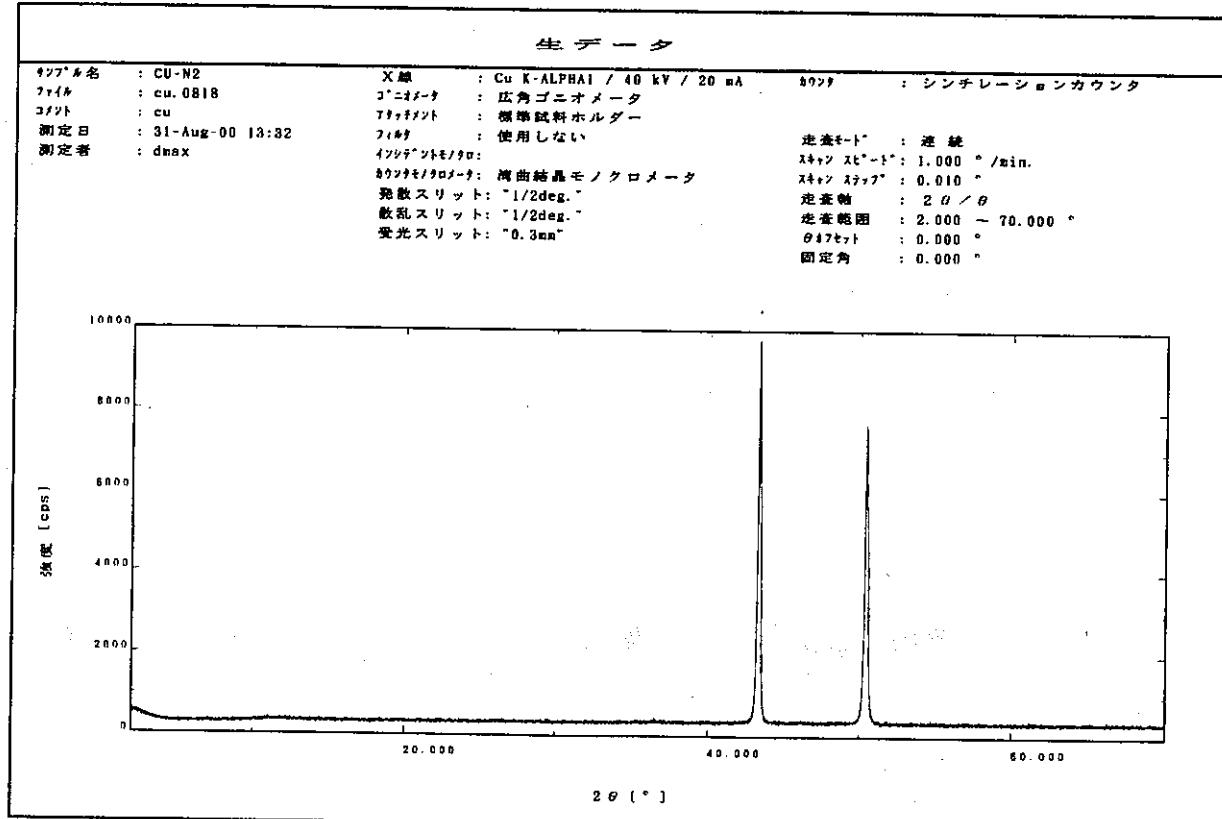
試験前		
腐生成物除去前		
試験後		
条件	吹き込みガス	ペントナイト
	H ₂ S	なし
		期間(日)
		90

試 驗 前			
試 驗 前 腐 食 生 成 物 除 去 前	 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 ⑦試験後		
試 驗 後 腐 食 生 成 物 除 去 後	 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 ⑦脱スケール後		
条 件	吹き込みガス	ベントナイト	期間（日）
	N ₂	乾燥密度 : 1.6g/cm ³	90

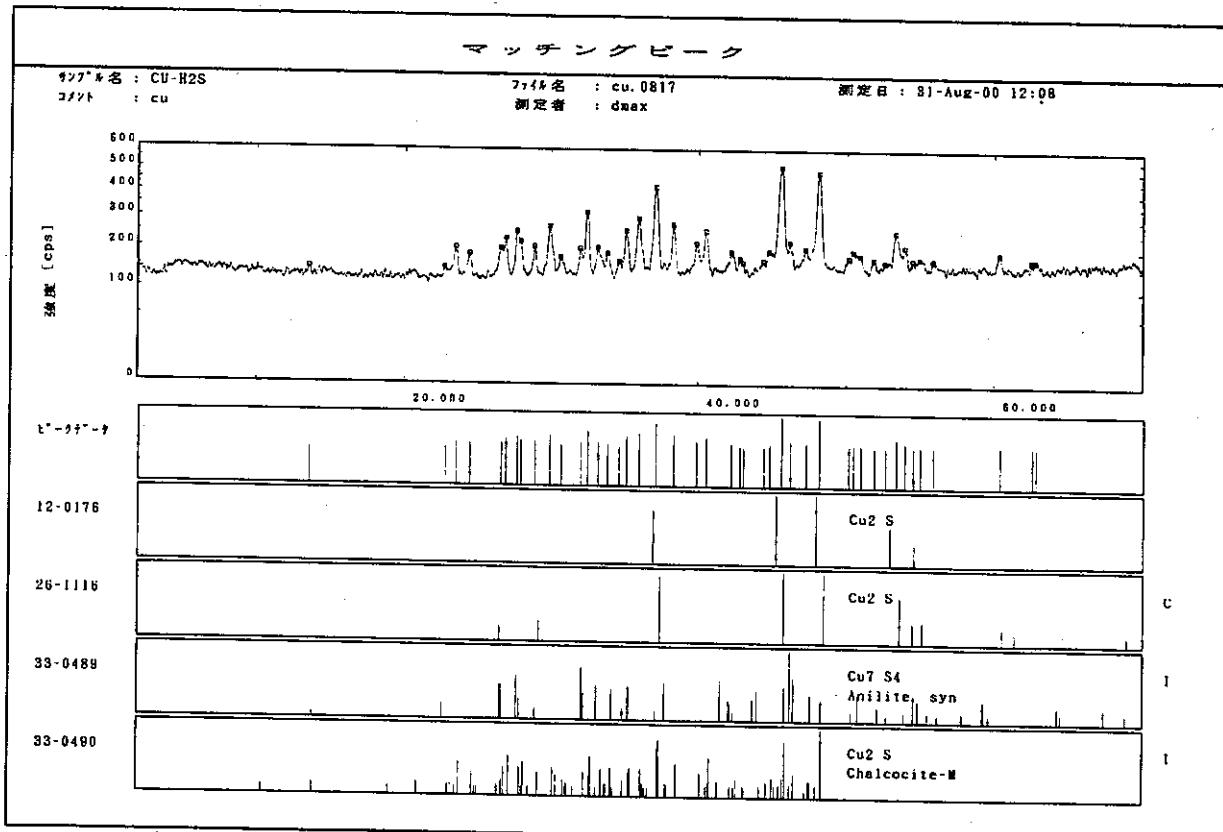
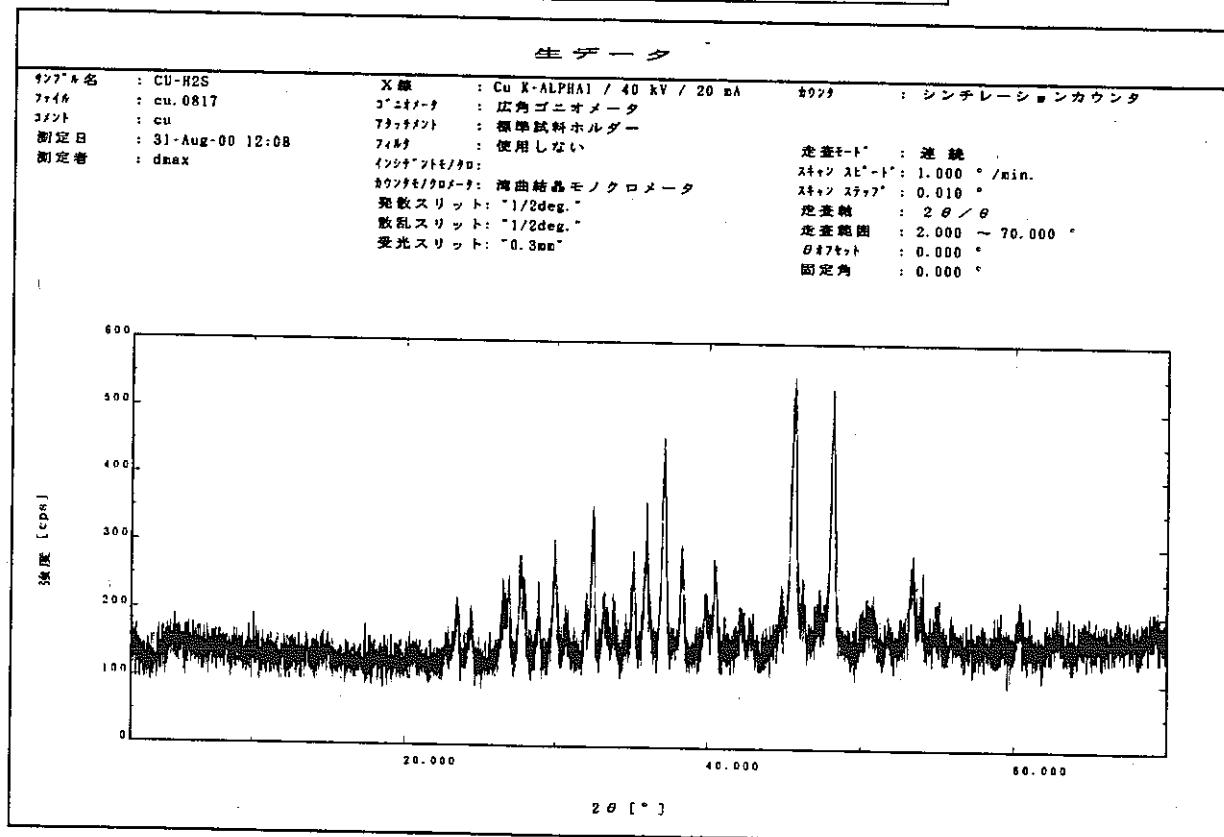
試験前			
腐食生成物除去前			
試験後			
腐食生成物除去後			
条件	吹き込みガス H ₂ S	ペントナイト 乾燥密度 : 1.6g/cm ³	期間 (日) 90

付録-4 純銅試験片のX線回折パターン

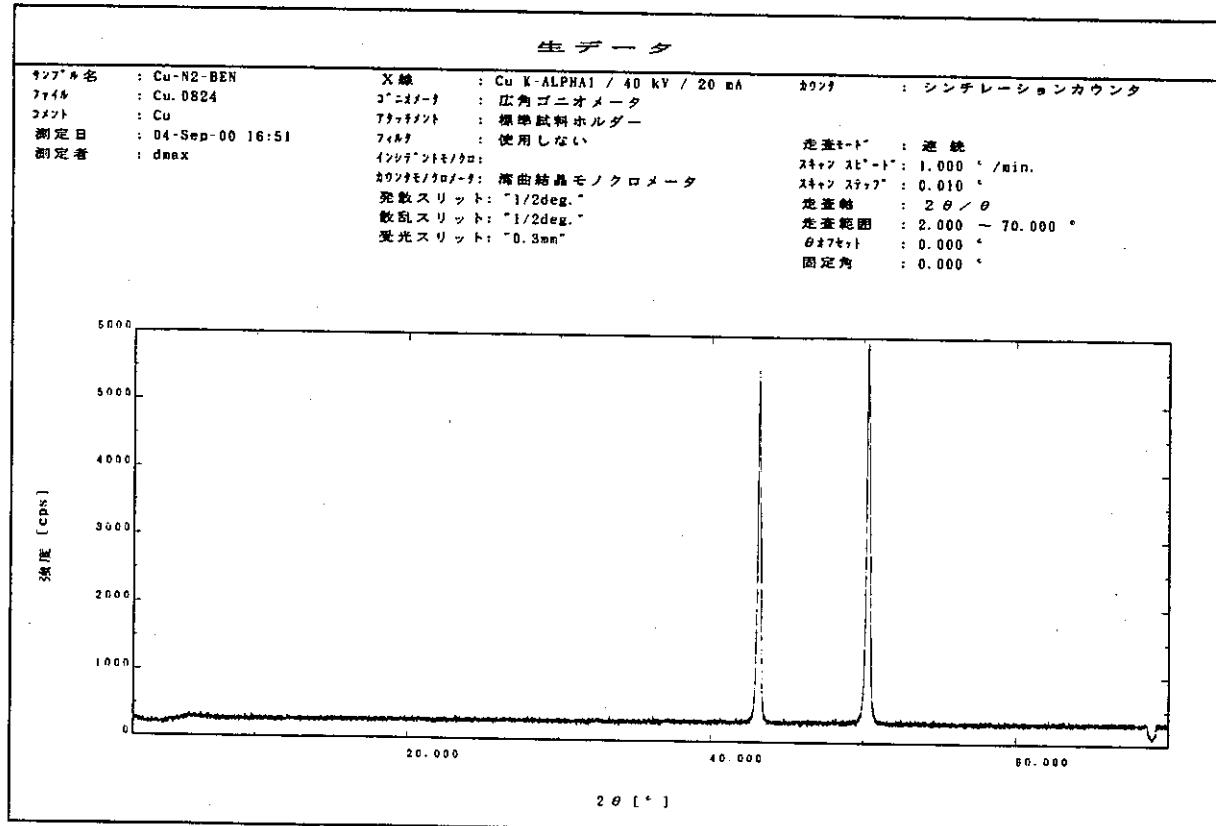
吹き込みガス	ベントナイト
窒素	なし



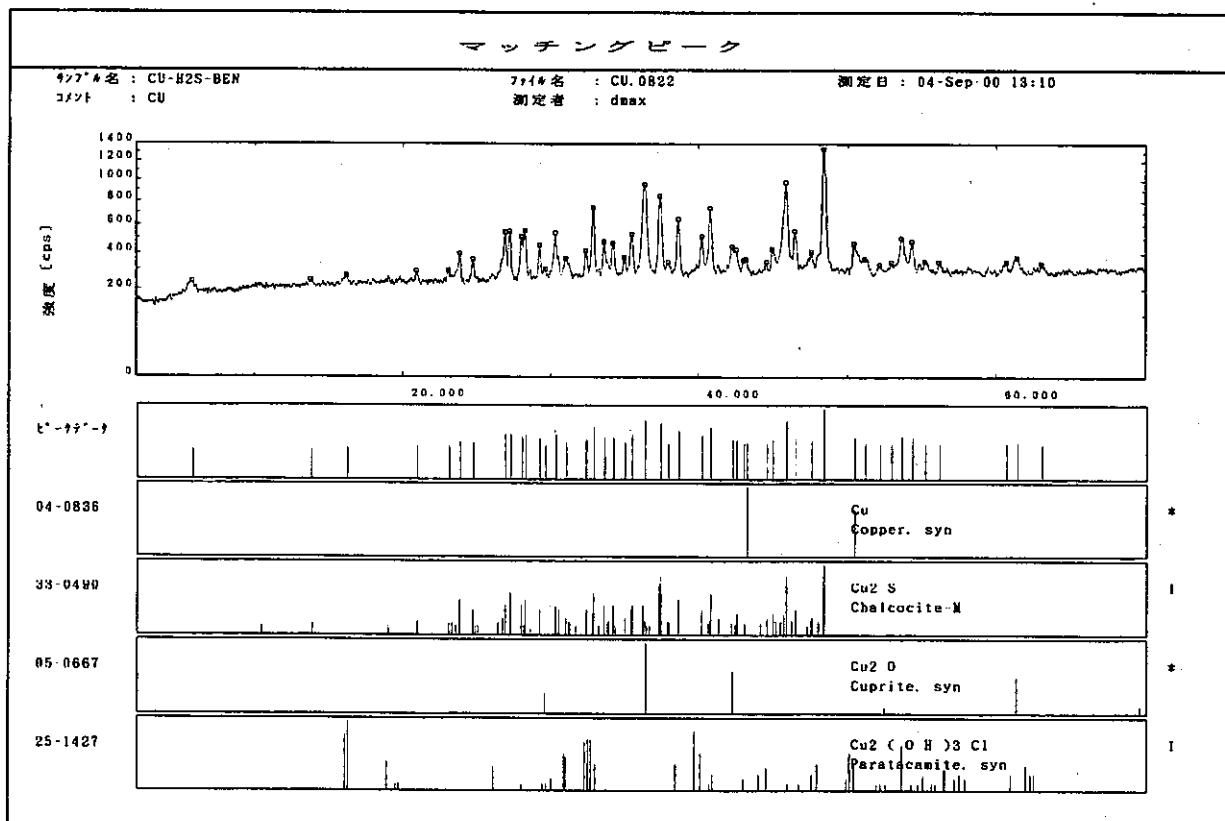
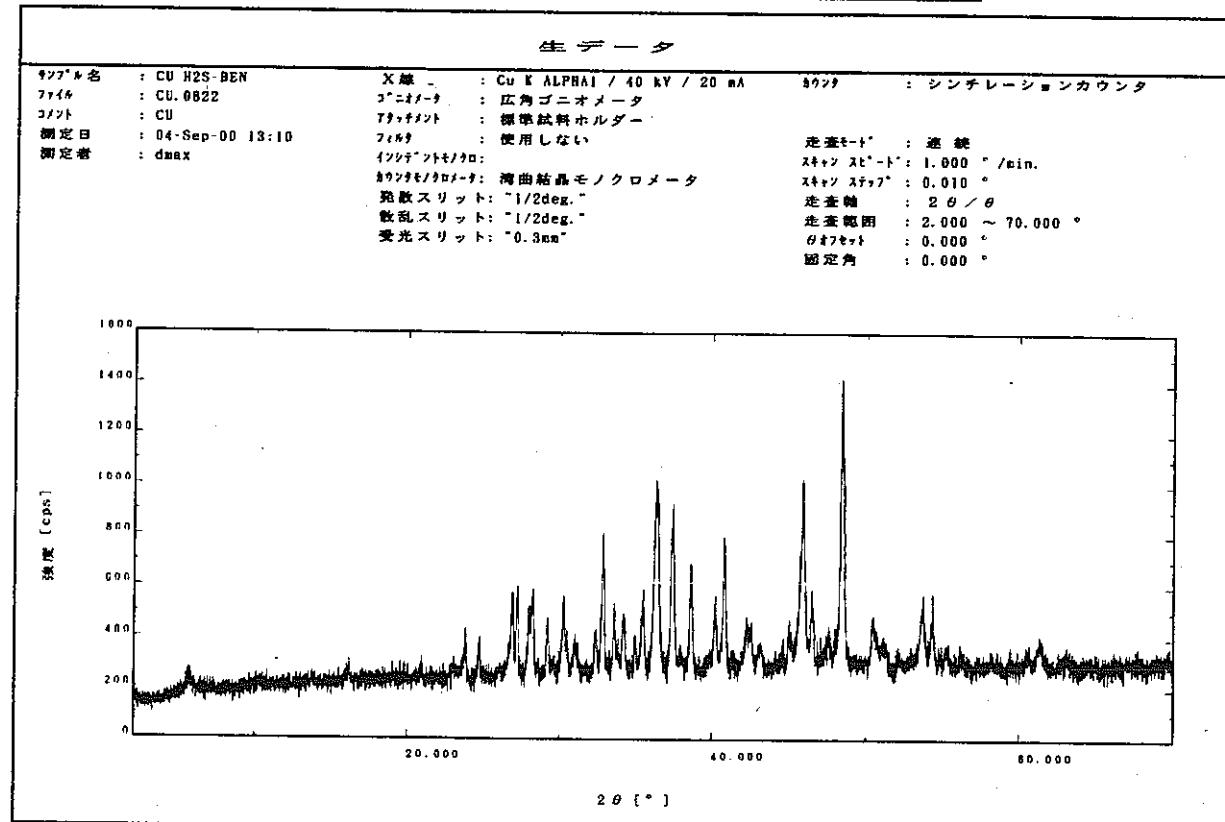
吹き込みガス	ベントナイト
硫化水素	なし



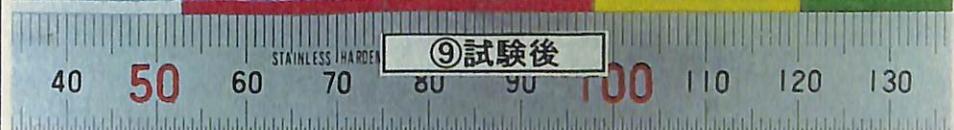
吹き込みガス	ベントナイト
窒素	1.6 g/cm ³

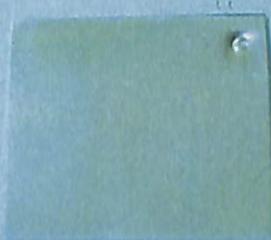
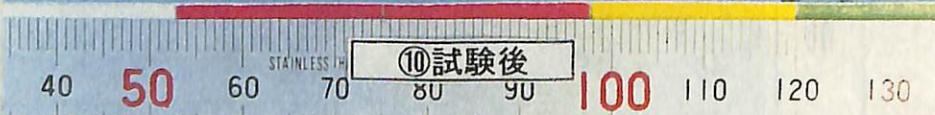


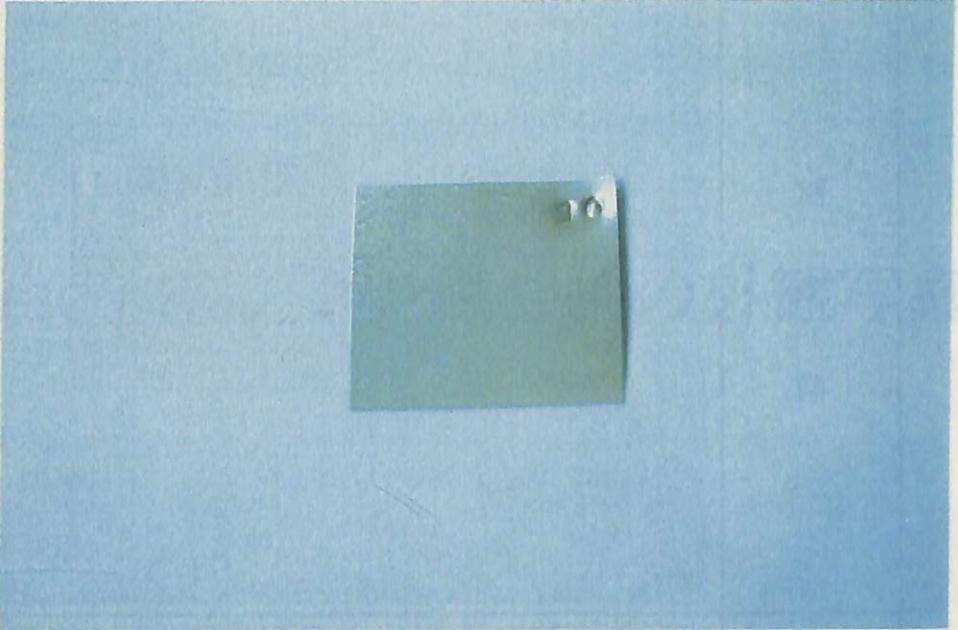
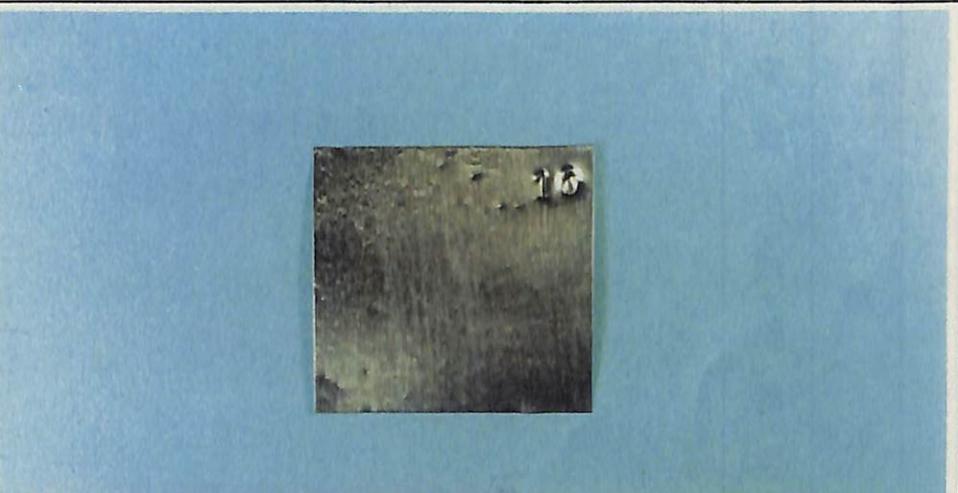
吹き込みガス	ベントナイト
硫化水素	1.6 g/cm ³

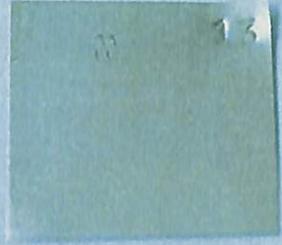
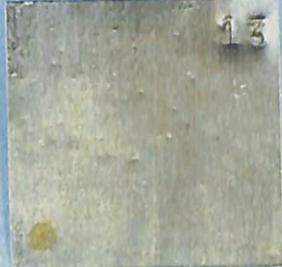
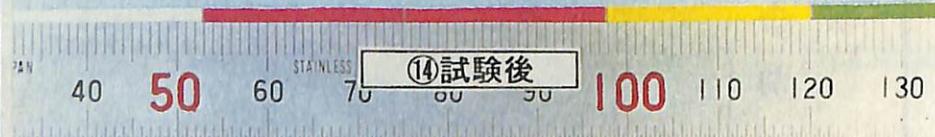


付録-5 Grade 2 チタン試験片の外観写真

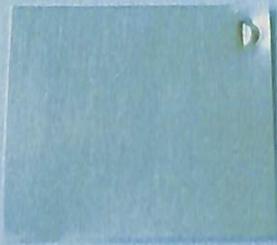
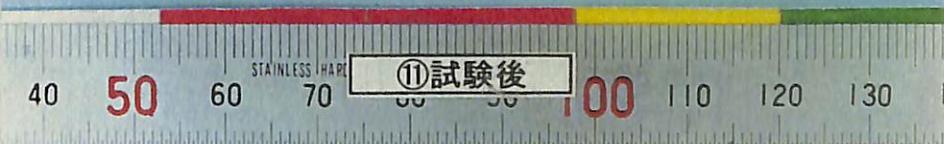
試 驗 前			
試 驗 後			
腐食生成物除 去 前			
条件	吹き込みガス N ₂	ベントナイト なし	期間 (日) 90

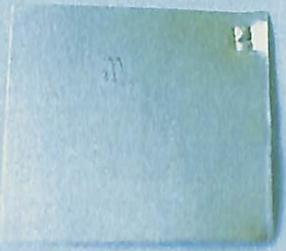
試 驗 前			
試 驗 後	 <div style="text-align: center;">  40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 (10) 試験後 </div>		
条件	吹き込みガス	ベントナイト	期間（日）
	H ₂ S	なし	90

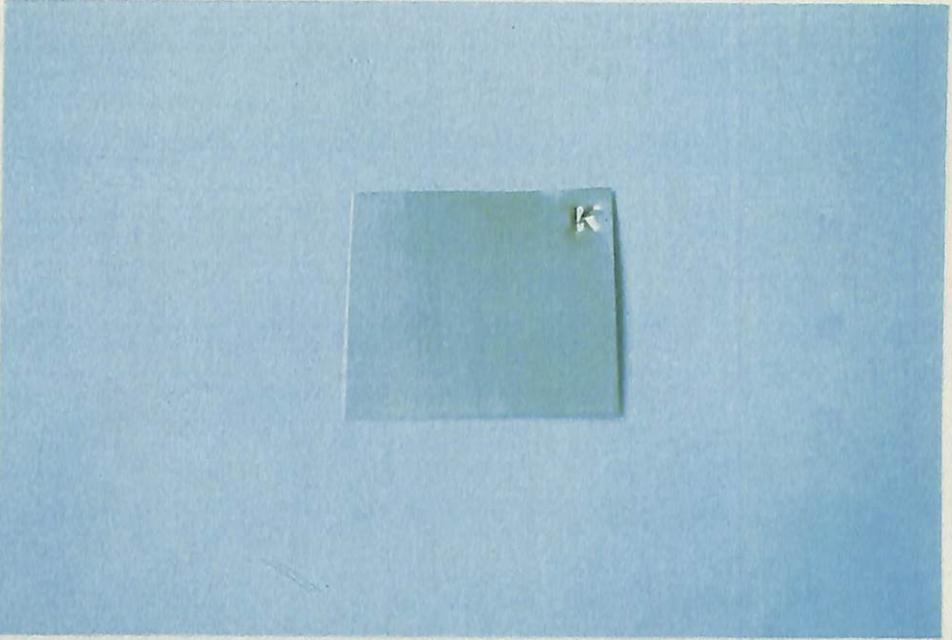
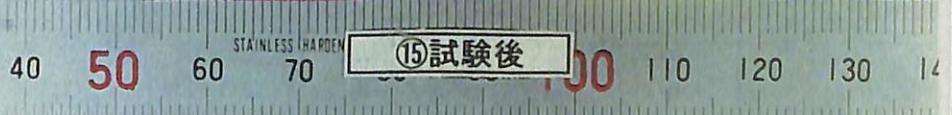
試験前			
試験後			
腐食生成物除去前			
条件	吹き込みガス N ₂	ベントナイト 乾燥密度 : 1.6 g/cm ³	期間 (日) 90
	(13) 試験後		

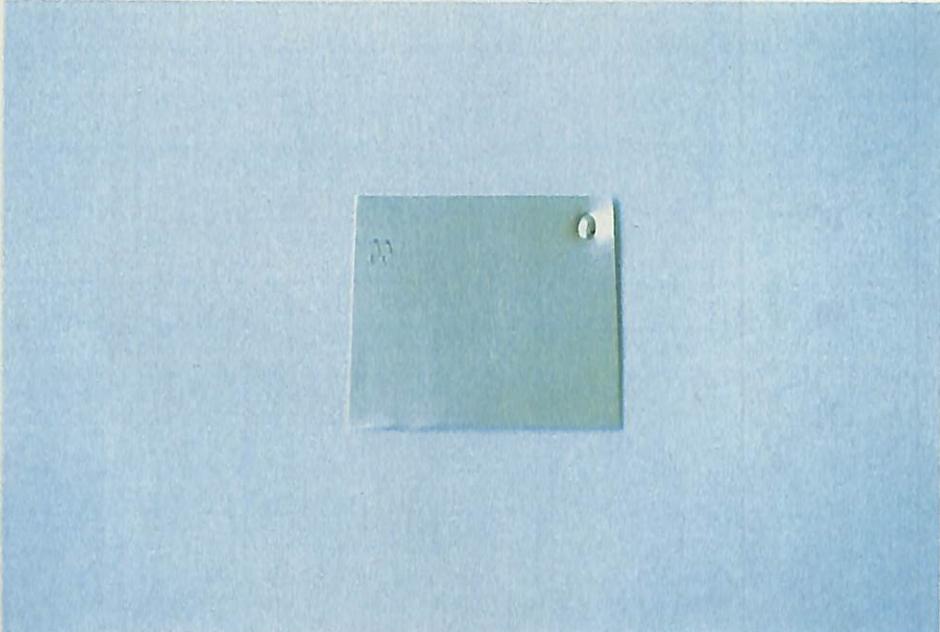
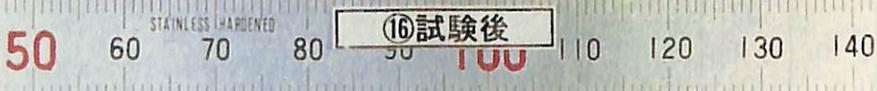
試 驗 前							
試 驗 後							
腐食生成物除去前	 <p>40 50 60 STAINLESS 70 80 90 100 110 120 130</p> <p>(14) 試験後</p>						
条件	<table border="1"> <thead> <tr> <th>吹き込みガス</th> <th>ベントナイト</th> <th>期間 (日)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H₂S</td> <td>乾燥密度 : 1.6 g/cm³</td> <td>90</td> </tr> </tbody> </table>	吹き込みガス	ベントナイト	期間 (日)	H ₂ S	乾燥密度 : 1.6 g/cm ³	90
吹き込みガス	ベントナイト	期間 (日)					
H ₂ S	乾燥密度 : 1.6 g/cm ³	90					

付録-6 Grade 17 チタン試験片の外観写真

試 驗 前			
試 驗 後		 	
条件	吹き込みガス N ₂	ベントナイト なし	期間 (日) 90

試 驗 前		
試 驗 後	腐 食 生 成 物 除 去 前	 
条 件	吹き込みガス H ₂ S	ペントナイト なし
		期間 (日) 90

試験前			
試験後 腐食生成物除去前		 	
条件	吹き込みガス N ₂	ペントナイト 乾燥密度 : 1.6g/cm ³	期間 (日) 90

試 驗 前			
試 驗 後	 		
条 件	吹き込みガス H ₂ S	ベントナイト 乾燥密度 : 1.6 g/cm ³	期間 (日) 90