

還元性環境下における  
チタンの腐食速度と水素吸収挙動  
( 研 究 報 告 )

2003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

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

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)

2003

## 還元性環境下におけるチタンの腐食速度と水素吸収挙動 (研究報告)

鈴木宏幸\*、谷口直樹\*\*、川上進\*\*

### 要 旨

チタンは高耐食性金属としてオーバーパック候補材料のひとつとされている。チタンをオーバーパックとして用いる場合に評価する事項は、主に隙間腐食と水素脆化である。処分後初期の環境は、建設時に持ち込まれた酸素により酸化性環境となっているが、やがてオーバーパック周辺の酸素がオーバーパックの腐食過程、緩衝材に含まれる不純物の酸化過程による消費、ならびに岩盤中への散逸などによって酸素濃度が低下し、還元性環境になると考えられる。還元性環境では水素発生型の腐食が支配的となり、発生した水素を吸収することによって水素脆化が起こることが懸念される。しかし地層処分で想定される中性から弱アルカリ性の還元性環境におけるチタンの耐食性および水素吸収挙動についてはほとんど知られていない。そこで溶液中及びベントナイト中で浸漬試験を行い SIMS 分析等により水素濃度分布および皮膜の成長挙動を検討した。また、腐食に伴って発生するトータル水素量とチタン中に吸収される水素量について信頼性の高いデータを得るため完全密封容器試験を実施した。さらに長期経過後のチタンオーバーパックの水素吸収量を見積もるため定電流加速試験を実施した。

以上の試験結果、1 年間までの短期浸漬試験から求められた腐食速度は溶液中では  $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{m}/\text{y}$  のオーダー、ベントナイト中では  $10^{-3} \sim 10^{-2} \mu\text{m}/\text{y}$  のオーダーであった。完全密封容器中の 90 日間の試験では、腐食に伴って発生したほとんど (<99%) の水素が吸収されていた。また、定電流加速試験から、電流密度が小さいほど水素吸収率は大きくなる傾向が観察された。定電流加速実験結果より、自然状態での腐食速度相当の電流密度における 1000 年間の水素吸収率を推定した。その結果、第 2 次取りまとめで見積もられた腐食速度 ( $2.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{y}$ ) に対し、水素吸収率は数十%以上となる可能性が示唆された。

---

\* : 原子力システム株

\*\* : 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

The corrosion rate and the hydrogen absorption behavior of  
Titanium under reducing condition  
(Research Document)

H.Suzuki\*,N.Taniguchi\*\*,and S.Kawakami\*\*

Abstract

Titanium is one of the candidate materials for overpacks as a high corrosion resistance metal. Crevice corrosion and hydrogen embrittlement are main causes of the damage of long term integrity of titanium overpack. At the initial stage of repository, oxidizing condition will be given around the overpack because oxygen will be brought from the ground. The oxygen will be consumed by the reaction with impurities in buffer material or corrosion of overpack, and reducing condition will be achieved around the overpack. With the changing of redox condition, the H<sub>2</sub>O reduction becomes to dominate the cathodic reaction accompanying hydrogen generation. However, it is not known about the corrosion resistance and hydrogen absorption behavior of titanium under reduction condition. In this study, the immersion test of titanium in aqueous solution and bentonite was carried out. Based on the SIMS analysis, the hydrogen concentration distribution and the oxide film growth behavior were investigated. In order to obtain reliable data about the hydrogen generation rate and the ratio of hydrogen absorption in titanium, the immersion test was carried out in completely sealed ampoule. In addition, galvanostatic acceleration tests were examined to estimate hydrogen absorption ratio after a long time.

From the result of short term (<1 year) immersion tests, corrosion rate of titanium were estimated to be in the order of  $10^{-2}$ ~ $10^{-1}$ µm/y in the aqueous solution, and  $10^{-3}$ ~ $10^{-2}$  µm/y in bentonite. Almost all the hydrogen generated by corrosion was absorbed in titanium in the immersion tests in completely sealed ampoule for 90days. From the results of electrochemical acceleration tests by galvanostatic method, it was observed that the hydrogen absorption ratio became large with decreasing supplied current density. Based on the acceleration test, we estimated hydrogen absorption ratio of titanium after 1000 years. It was implied that several tens of percent or more hydrogen will possibly be absorbed in titanium overpack when the corrosion rate is assumed to be  $2.8 \times 10^{-3}$ µm/y which is estimated in the second progress report by JNC.

---

\* :Nuclear Energy System Inc.

\*\* :Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center.

## 目 次

1.	はじめに .....	1
2.	水溶液中およびベントナイト中における長期浸漬試験 .....	3
2.1	目的と概要 .....	3
2.2	試験 .....	3
2.2.1	試料 .....	3
2.2.2	条件 .....	3
2.2.3	試験方法 .....	4
2.2.4	分析および測定項目 .....	5
2.3	結果 .....	5
2.3.1	試料の外観 .....	5
2.3.2	重量測定結果 .....	5
2.3.3	X線光電子分光分析 ( X P S ) 結果 .....	6
2.3.4	二次イオン質量分析 ( S I M S ) および水素吸収量測定結果 .....	7
2.3.5	研磨と溶液種類の影響 .....	7
2.3.6	ベントナイト有無の影響 .....	8
2.3.7	温度による影響 .....	8
2.3.8	雰囲気による影響 .....	9
2.3.9	材質の違いによる影響 .....	9
2.3.10	最外面水素濃度の時間依存性 .....	9
2.3.11	水素侵入深さの時間依存性 .....	9
2.3.12	水素吸収量の時間依存性 .....	10
2.3.13	各試験条件における酸化皮膜厚さの比較 .....	10
2.3.14	自然電位測定結果 .....	10
2.3.15	透過電子顕微鏡分析結果 .....	11
2.4	まとめ .....	11
3.	完全密封容器試験 .....	13
3.1	目的と概要 .....	13
3.2	試験 .....	13
3.2.1	試料 .....	13
3.2.2	条件 .....	13
3.2.3	方法 .....	13
3.2.4	分析・測定項目 .....	14

3.3	試験結果	14
3.3.1	外観変化	14
3.3.2	重量変化測定	14
3.3.3	試験期間中の発生水素ガス量の評価	14
3.3.4	水素吸収全量	14
3.3.5	水素吸収量の比較	15
3.3.6	水素吸収率	15
3.4	まとめ	15
4.	定電流加速試験	16
4.1	目的と概要	16
4.2	試験	16
4.2.1	試料	16
4.2.2	条件	16
4.2.3	方法	16
4.2.4	分析・測定項目	16
4.3	水素吸収量と吸収率測定結果	17
4.4	まとめ	17
5.	考察	18
5.1	還元性環境下におけるチタンの腐食速度	18
5.2	腐食に伴うチタンの水素吸収率	19
5.3	1000年間の水素吸収量の推定	19
6.	おわりに	21
7.	謝辞	22
8.	参考文献	23
付録-1	X線光電子分光分析(XPS)結果	付-1(1)
付録-2	水素深さ方向濃度分布図	付-2(31)
付録-3	酸素深さ方向二次イオン強度図	付-3(44)

## 表目次

表.2-2-1	試験試料の組成	24
表.2-3-1-1	試料観察結果（大気条件,G2）	24
表.2-3-1-2	試料観察結果（大気条件,G17）	24
表.2-3-1-3	試料観察結果（還元条件,G2）	25
表.2-3-1-4	試料観察結果（還元条件,G17）	26
表.2-3-2-1	重量測定結果（大気条件,G2）	27
表.2-3-2-2	重量測定結果（大気条件,G17）	27
表.2-3-2-3	重量測定結果（還元条件,G2）	28
表.2-3-2-4	重量測定結果（還元条件,G17）	29
表.2-3-3-1	X P S分析結果（N03）	30
表.2-3-3-2	X P S分析結果（T03）	30
表.2-3-4-1	標準試料の化学組成	31
表.2-3-4-2	水素濃度分布測定結果（大気条件,G2）	32
表.2-3-4-3	水素濃度分布測定結果（大気条件,G17）	32
表.2-3-4-4	水素濃度分布測定結果（還元条件,G2）	33
表.2-3-4-5	水素濃度分布測定結果（還元条件,G17）	34
表.2-3-4-6	酸化皮膜厚さ測定結果（大気条件,G2）	35
表.2-3-4-7	酸化皮膜厚さ測定結果（大気条件,G17）	35
表.2-3-4-8	酸化皮膜厚さ測定結果（還元条件,G2）	36
表.2-3-4-9	酸化皮膜厚さ測定結果（還元条件,G17）	37
表.3-3-2-1	試験前後の重量測定結果	38
表.3-3-3-1	完全密封容器試験後のチタン水素ガス発生量測定結果	38
表.3-3-4-1	完全密封容器試験後のチタン水素濃度分布測定結果	39
表.3-3-6-1	完全密封容器試験における腐食速度の比較	39
表.4-2-2-1	定電流加速試験条件	40
表.4-3-1	定電流加速試験後の水素濃度分布測定結果（G2）	41
表.4-3-2	定電流加速試験後の水素濃度分布測定結果（G17）	41
表.5-3	チタンオーバーパックスの従来までの評価	42

## 目次

図.1-1	高レベル放射性廃棄物の地層処分モデル	43
図.1-2	従来のチタン水素脆化評価	43
図.2-2-3-1	テフロン製試料フォルダ	44
図.2-2-3-2	デシケータ	44
図.2-2-3-3	80 恒温水槽	44
図.2-2-3-4	チタンカラム	45
図.2-2-3-5	チタンカラム断面図	45
図.2-2-3-6	還元条件浸漬試験フロー	46
図.2-2-3-7	テフロン容器（溶液単独系）	46
図.2-2-3-8	雰囲気制御グローブボックス内恒温槽	47
図.2-2-3-7	テフロン容器（ベントナイト系）	47
図.2-2-4-1	二次イオン質量分析装置（SIMS）	48
図.2-2-4-2	水素吸収量分析装置	48
図.2-2-4-3	光電子分光分析複合装置（XPS）	49
図.2-2-4-4	透過型電子顕微鏡（TEM）	49
図.2-3-1	干渉模様が観察された試料	50
図.2-3-4-1	チタン標準試料の検量線	50
図.2-3-5-1	研磨と溶液の影響（最外面水素濃度）	51
図.2-3-5-2	研磨と溶液の影響（水素侵入深さ）	51
図.2-3-5-3	研磨と溶液の影響（水素吸収量）	51
図.2-3-5-4	研磨と溶液の影響（酸化皮膜厚さ）	51
図.2-3-5-5	溶液の影響（G2、大気条件）	52
図.2-3-5-6	溶液の影響（G17、大気条件）	52
図.2-3-5-7	溶液の影響（G2、還元条件）	52
図.2-3-5-8	溶液の影響（G17、還元条件）	52
図.2-3-6-1	ベントナイトの影響（最外面水素濃度）	53
図.2-3-6-2	ベントナイトの影響（水素侵入深さ）	53
図.2-3-6-3	ベントナイトの影響（水素吸収量）	53
図.2-3-6-4	ベントナイトの影響（酸化皮膜厚さ）	53
図.2-3-6-5	ベントナイトの影響（G2）	54
図.2-3-6-6	ベントナイトの影響（G17）	54
図.2-3-7-1	温度による影響（最外面水素濃度）	55
図.2-3-7-2	温度による影響（水素侵入深さ）	55
図.2-3-7-3	温度による影響（酸化皮膜厚さ）	55



図.2-3-8-1	雰囲気の影響（最外面水素濃度）	56
図.2-3-8-2	雰囲気の影響（水素侵入深さ）	56
図.2-3-8-3	雰囲気の影響（水素吸収量）	56
図.2-3-8-4	雰囲気の影響（酸化皮膜厚さ）	56
図.2-3-8-5	雰囲気の影響（G2）	57
図.2-3-8-6	雰囲気の影響（G17）	57
図.2-3-9-1	材質の違いによる影響（最外面水素濃度）	58
図.2-3-9-2	材質の違いによる影響（水素侵入深さ）	58
図.2-3-9-3	材質の違いによる影響（水素吸収量）	58
図.2-3-9-4	材質の違いによる影響（酸化皮膜厚さ）	58
図.2-3-10-1	最外面水素濃度の時間依存性（G2、大気条件）	59
図.3-3-10-2	最外面水素濃度の時間依存性（G2、還元条件）	59
図.2-3-10-3	最外面水素濃度の時間依存性（G17、大気条件）	59
図.3-3-10-4	最外面水素濃度の時間依存性（G17、還元条件）	59
図.2-3-11-1	水素侵入深さの時間依存性（G2、大気条件）	60
図.2-3-11-2	水素侵入深さの時間依存性（G2、還元条件）	60
図.2-3-11-3	水素侵入深さの時間依存性（G17、大気条件）	60
図.2-3-11-4	水素侵入深さの時間依存性（G17、還元条件）	60
図.2-3-12-1	水素吸収量の時間依存性（G2、大気条件）	61
図.2-3-12-2	水素吸収量の時間依存性（G2、還元条件）	61
図.2-3-12-3	水素吸収量の時間依存性（G17、大気条件）	61
図.2-3-12-4	水素吸収量の時間依存性（G17、還元条件）	61
図.2-3-13-1	酸化皮膜厚さの時間依存性（G2,80 ,大気条件）	62
図.2-3-13-2	酸化皮膜厚さの時間依存性（G2,80 ,還元条件）	62
図.2-3-13-1	酸化皮膜厚さの時間依存性（G17,80 ,大気条件）	62
図.2-3-13-2	酸化皮膜厚さの時間依存性（G17,80 ,還元条件）	62
図.2-3-14-1	自然電位測定（0～900日間、G2,80 ,還元条件）	63
図.2-3-14-2	自然電位測定（0～1000日間、G2,80 ,還元条件）	63
図.2-3-14-3	自然電位測定（0～900日間、G17,80 ,還元条件）	63
図.2-3-14-4	自然電位測定（0～1000日間、G17,80 ,還元条件）	63
図.2-3-15-1	試験後試験片(V32)の断面透過電子顕微鏡像（×300,000）	64
図.2-3-15-2	試験後試験片の透過電子顕微鏡組織のEDS分析結果（A点、酸化皮膜）	64
図.2-3-15-3	試験後試験片の透過電子顕微鏡組織のEDS分析結果（B点、金属部）	64
図.2-3-15-4	制限視野回折像（皮膜部）	65
図.2-3-15-5	制限視野回折像（金属部）	65
図.3-2-3-1	完全密封容器試験フロー	66

図.3-2-3-2	溶封アンプル	66
図.3-4-5-1	水素吸収量比較 (G2)	67
図.3-4-5-2	水素吸収量比較 (G17)	67
図.4-2-3-1	定電流加速試験フロー	68
図.4-2-3-2	電気化学試験装置	69
図.4-2-3-3	定電流加速試験装置外観	69
図.4-3-1	定電流加速試験結果	70
図.4-3-2	電流密度違いによる水素吸収率の比較	70
図.5-1-1	酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性 (G2, 80 , 大気条件)	71
図.5-1-2	酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性 (G2, 80 , 還元条件)	71
図.5-1-3	酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性 (G17, 80 , 大気条件)	71
図.5-1-4	酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性 (G17, 80 , 還元条件)	71
図.5-3-1	1 0 0 年後の水素脆化評価 (30 )	72
図.5-3-2	1 0 0 0 年後の水素脆化評価 (30 )	72
図.5-3-3	1 0 0 0 0 年後の水素脆化評価 (30 )	72
図.5-3-4	1 0 0 年後の水素脆化評価 (80 )	73
図.5-3-5	1 0 0 0 年後の水素脆化評価 (80 )	73
図.5-3-6	1 0 0 0 0 年後の水素脆化評価 (80 )	73

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムは、ガラス固化体、オーバーパック、緩衝材からなる人工バリアと、地下数百メートルの地層からなる天然バリアで構成されており、それぞれが安全機能を発揮することが期待されている（図. 1-1 参照）。これら個々のバリア機能が働くことにより、放射性核種が人間環境に移行するまで非常に長い時間を要するため、有害な影響を及ぼさないと考えられている<sup>(1)</sup>。

オーバーパックには、地層処分システムの人工バリアとして 1000 年にわたり高レベル放射性廃棄物と地下水との接触を防止し、放射性核種を閉じこめておく機能が必要とされている。オーバーパック候補材として、炭素鋼、銅、チタンが挙げられている。

チタンは本来非常に活性な金属であるが、水中では非常に広い範囲で酸化物が安定<sup>(2)</sup>で、この酸化物の皮膜が金属表面を覆い、安定な不動態皮膜として下地金属を保護するため、耐食性に優れている。

カナダの AECL の評価によると、処分環境ではチタンは孔食は受けないとされた<sup>(3)</sup>。チタンの塩化物水溶液中の孔食電位は室温で 5~10V vs. SHE であり、150°C の 0.5M NaCl 溶液中での孔食電位は 2V vs. SHE 以上である。これらの孔食電位は水の安定領域を貴側に超えており、処分環境におけるチタンの自然浸漬電位はこれらの孔食電位より卑である。したがって処分環境では孔食は発生しない。応力腐食割れについても処分環境ではありえない条件（例えば無水メタノール/ハロゲン化物環境、赤色発煙硝酸中）では応力腐食割れを起こす場合もあるが、処分環境では応力腐食割れは起こさないとされている<sup>(3)</sup>。また、チタンは唯一バクテリアによる腐食が報告されていない金属で、その電子構造のため生物学的触媒として働く可能性は低い<sup>(3)</sup>。よって、チタンはバクテリア腐食は受けないと考えられる。以上のことから、チタンをオーバーパックとして用いる場合に評価する事項は、主に隙間腐食と水素脆化である。

処分後初期の環境は建設時に持ち込まれた酸素により酸化性環境となっているため、隙間腐食の生起が懸念される。隙間腐食は生起する臨界条件が存在し、種々のチタン合金についてそのデータが蓄積されつつある<sup>(4)(5)(6)</sup>。したがって処分環境条件に応じて適切なチタン材料を選定することにより隙間腐食をさけることが可能になると思われる。やがてオーバーパック周辺の酸素がオーバーパックの腐食過程、緩衝材に含まれる不純物の酸化過程による消費、ならびに岩盤中への散逸などによって酸素濃度が低下し、還元性環境となった後はすきま腐食など不動態皮膜の局所的破壊に起因する局部腐食は起こらないと考えられる。しかし、このような還元性環境下では水の反応をカソード反応とする水素発生型の腐食が支配的となり、発生した水素を吸収することによって脆化（水素脆化）する恐れがある。チタンの水素脆化が生じる臨界水素濃度は約 500ppm と報告されている<sup>(3)</sup>。また 300ppm 程度の水素を吸収するとチタンの伸びが低下するという報告もある<sup>(7)</sup>。

「第 2 次取りまとめ」<sup>(1)</sup>では、チタンの腐食速度を  $2.8 \times 10^{-3} \mu \text{m/y}$ 、腐食に伴って発生した水素はすべてチタン中に 100% 吸収され、拡散によって厚さ 6mm のチタンオーバーパック中を移

行すると仮定して、チタン中の水素濃度分布を求めた(図. 1-2 参照)。これによると 1000 年後のチタン最外面の水素濃度は 340ppm、平均水素濃度は約 90ppm と求められた。水素脆化の起こる臨界水素濃度を 500ppm とすると、1000 年後のチタン中の水素濃度はこれより小さいため、水素脆化は起こらないと評価された。しかし、地層処分で想定される中性から弱アルカリ性の還元性環境におけるチタンの耐食性や水素吸収挙動についてはほとんど知られていない。還元性環境ではチタンの耐食性の劣化を示唆する報告もある<sup>(8)</sup>。

還元性環境でチタンを使用した場合の破損原因である水素脆化を評価する上で、チタンの腐食速度及び水素吸収挙動について、より信頼性の高いデータを取得する必要があると考えられる。そこで水溶液中およびベントナイト中で浸漬試験を行い皮膜の成長挙動より腐食速度を推定するとともに水素濃度分布、水素吸収量を測定した。また、完全密封容器を用いて閉鎖系での浸漬試験を行い、腐食に伴って発生した水素ガス量とチタン中に吸収された水素量を測定した。トータルの水素量より腐食速度を算出するとともに、水素吸収率を評価した。さらに長期経過後のチタンオーバーパックの水素吸収量の評価するため定電流加速試験を実施し、1000 年間分に相当するカソード電荷を付与し、水素吸収率を評価した。

## 2. 水溶液中およびベントナイト中における長期浸漬試験

### 2.1 目的と概要

チタンの腐食速度（皮膜成長速度）と水素吸収挙動を把握することを目的として、純チタン（ASTM Grade 2Ti 相当以下 G2）および低合金チタン（ASTM Grade 17Ti 以下 G17）の長期浸漬試験を行っている（最長 5 年間の予定）。

今回は、還元条件及び大気条件下での比較的短期（90, 180, 360 日間）の試験の取り出しを行いチタン表面の皮膜厚さ、H, O, Ti の深さ方向の濃度分布及びベントナイト有無による皮膜成長の影響を調べた。

### 2.2 試験

#### 2.2.1 試料

- ①試料材質 : G2 (化学組成は表. 2-2-1 参照)  
G17 (化学組成は表. 2-2-1 参照)
- ②形状 : 板状 (10×10×t1 mm)
- ③表面仕上げ : 耐水研磨紙 #600~1200 で研磨後、ダイヤモンドコンパウンド鏡面研磨  
試験前にエタノールで脱脂、蒸留水で洗浄を行い供試した。

#### 2.2.2 条件

大気条件と還元条件で試験を行った。各試験での実験条件は次のとおり

##### I. 大気条件

- ①試験溶液 : 人工海水  
0.1M NaHCO<sub>3</sub> 水溶液  
(各溶液は窒素雰囲気下で 24 時間以上脱気を施した)
- ②雰囲気 : 大気下
- ③温度 : 80℃
- ④期間 : 90 日  
180 日  
360 日
- ⑤繰り返し数 : n=1

##### II. 還元条件

- ①試験溶液 : 人工海水  
0.1M NaHCO<sub>3</sub> 溶液  
0.1M NaHCO<sub>3</sub>+0.5M NaCl 溶液  
(各溶液は窒素雰囲気下で 24 時間以上脱気を施した)

- ②雰囲気 : 高純度 N<sub>2</sub> (酸素濃度 0.1ppm 以下)
- ③温度 : 80℃  
50℃
- ④期間 : 90 日  
360 日  
(180 日の試験はグローブボックスの故障のため取り出しができず 360 日まで延長)
- ⑤繰り返し数 : n=2 (うち一枚をグローブボックス内で #1200 乾式再研磨し、大気中生成皮膜を除去した)

## 2.2.3 試験方法

### I. 大気条件

#### ①圧縮ベントナイトを用いない単純浸漬試験 (以下溶液単独系)

自作のテフロン製試料フォルダ (図. 2-2-3-1 参照) をデシケータ (図. 2-2-3-2 参照) に取り付け各溶液を入れた後、試料フォルダに試料をはさんで浸漬させた。試料と溶液を入れたデシケータを 80℃恒温水槽内で各期間静置させた (図. 2-2-3-3 参照)。

#### ②圧縮ベントナイトに埋設する試験 (以下ベントナイト系)

チタンカラム (図. 2-2-3-4 参照) に試料と所定の密度 (1.6g/cm<sup>3</sup>) になるようにベントナイト (けい砂混合) を詰め (図. 2-2-3-5 参照) デシケータに各溶液を入れてチタンカラムを浸漬させた。試料と溶液を入れたデシケータを 80℃恒温水槽内で各期間静置させた。

### II. 還元条件

還元条件浸漬実験フローを図. 2-2-3-6 に示す。

#### ①溶液単独系試験

試料と雰囲気制御グローブボックス内で #1200 乾式の再研磨を行った試料を一枚ずつ試料フォルダにセットし、テフロン容器に取付けた (図. 2-2-3-7 参照)。テフロン容器に各溶液を入れ、雰囲気制御グローブボックス内の 80℃恒温槽 (図. 2-2-3-8 参照) に入れて各期間静置させた。

#### ②ベントナイト系試験

チタンカラム内に試料と雰囲気制御グローブボックス内で #1200 乾式の再研磨した試料を一枚ずつ入れ、所定の密度 (1.6g/cm<sup>3</sup>) になるようにベントナイト (けい砂混合) を雰囲気制御グローブボックス内で圧縮成形し、テフロン容器に各溶液を入れチタンカラムを浸漬させた (図. 2-2-3-9 参照)。テフロン容器をボックス内の 80, 50℃恒温槽内に各期間静置させた。

## 2.2.4 分析および測定項目

### ①試料の外観

試験前後の外観上の表面変化を観察した

### ②重量測定

天秤を用いて試料の重量変化を測定した。

### ③二次イオン質量分析 (SIMS)

Cs イオンビームを試料に照射し、スパッタリングによって放出される二次イオンを質量分析し、スパッタリング時間を深さに置き換えて各元素の深さ方向濃度分布を測定した。

分析装置：PHYSICAL ELECTRONICS PHI 6600 SIMS System (図. 2-2-4-1 参照)

### ④水素吸収量測定

不活性ガス中で加熱融解し、試料中の水素量を測定した。

分析方法：不活性ガス溶融-ガスクロマトグラフ法

(チタン及びチタン合金中の水素定量方法 JIS H 1619-1955)

分析装置：LECO 社製 RH-404 (図. 2-2-4-2 参照)

### ⑤光電子分光分析複合装置 (XPS)

試料表面に X 線を照射して生成する光電子のエネルギーを分析し、元素の化学結合状態を測定した。

分析装置：アルバック・ファイ製 ESCA5700ci (図. 2-2-4-3 参照)

### ⑥透過型電子顕微鏡 (TEM)

試料に電子線を照射して、電子が試料を透過する際に受ける散乱・回折の差を用いて試料表面の皮膜を観察した。エネルギー分散 X 線分光分析 (EDS) を用いて元素分析を行った。

分析装置：日本電子製 JEM-4010 (図. 2-2-4-4 参照)

## 2.3 結果

### 2.3.1 試料の外観

試験後試料の外観観察結果を表. 2-3-1-1~4 に示す。

ベントナイト系の試料は大気条件、還元条件に関わらずカラム詰め圧縮成型の際に緩衝材中のケイ砂によってできた傷が観られた以外は外観上の変化はなかった。

溶液系試料の幾つかは表面に変化があり、白色の膜や干渉模様が観られた(図. 2-3-1 参照)。干渉模様が見られたものは後述する SIMS での分析においてもチタン酸化皮膜の成長が比較的大きかったことから腐食に伴う変化によるものと考えられる。

### 2.3.2 重量測定結果

重量測定結果及び平均腐食速度の算出結果を表. 2-3-2-1~4 に示す。

大気条件試験の幾つかの試料で重量増加が確認できた。特に目視からも溶液単独系で表面に

干渉模様が観察された試料は、重量増加が比較的大きかった。

この重量増加が  $\text{TiO}_2$  の形成によるものと仮定して平均腐食速度を求めると、最大値は溶液単独系の人工海水で  $1.7 \mu\text{m/y}$  となった。

還元条件試験の試料は、重量が増加したものもあれば減少したものもあった。これも大気条件と同様に重量増加が  $\text{TiO}_2$  の形成によるものと仮定し、平均腐食速度を求めると、最大値は溶液単独系の人工海水で  $5.4 \mu\text{m/y}$  となった。

なお、試験片の重量変化は溶液中の成分の沈殿、減少の原因と考えられるベントナイト中ケイ砂の傷など腐食以外の原因で生じたものも含んでいるため算出された腐食速度の信頼性は高くないと考えられる。

### 2.3.3 X線光電子分光分析 (XPS) 結果

溶液単独系の浸漬試験後の試料表面に存在する白色の膜を調査するため、組成分布及び存在状態を測定した。試料は N03 (G2) 及び T03 (G17) を分析した。

測定結果を付録-1、表. 2-3-3-1 および表. 2-3-3-2 に示す。

N03 試料 (人工海水、溶液単独系、浸漬期間 90 日) 表面を分析した結果、Mg, Ca, Si, O, C で表面が覆われていることが分かった。Mg, Ca は人工海水の成分で、Si はデシケーターのガラスに起因すると考えられる。この表面の膜を除くためスパッタリングを行った。Ti のピークが現れたのはスパッタリング 30 分後であった。現れた Ti のピークは Ti 金属のピークを示しており、チタン酸化物ではなかった。水素化物についてはリファレンスがないため判断できなかった。

次に T03 試料 (人工海水、溶液単独系、浸漬期間 90 日) の分析を行った。N03 と同様に表面は Mg, Ca, Si, O, C で覆われていた。膜を除くためスパッタリングを行った。スパッタリング 30 分後に現れたチタンのピークは最初からチタン金属のピークを示していた。しかし 60 分スパッタ後の  $01s$  ピークは、 $528.5\text{eV}$  に小さいピークが見られた。このピークの位置はチタン酸化物の可能性が考えられる。

これらの結果より、試料表面を覆っていた白い膜は人工海水からの堆積物であることが分かった。N03 の Ti ピークは最初から Ti 金属のピークを示していたことから、浸漬試料の幾つかは Ti 金属表面に人工海水の膜が覆い被さっているだけで、金属自体は何の変化も起きていないと思われる。しかし、後述する SIMS 測定では酸化物の存在が確認されており、T03 でも僅かではあるがチタン酸化物の存在が確認できている。XPS 分光分析法によると多成分系試料では、スパッタリングによって表面元素組成が変化することがあり、金属酸化物がイオンスパッタリングによって低酸化数の酸化物に還元されることがあることを報告している<sup>(9)</sup>。 $\text{TiO}_2$  を  $\text{Ar}^+$  でスパッタリングした場合は  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  などの還元種の生成が推測される。よって今回は表面の膜を除去するために Ti ピークが出るまでスパッタを行ったことで還元が生じ、酸化皮膜が観察されなかった可能性がある。



#### 2.3.4 二次イオン質量分析 (SIMS) および水素吸収量測定結果

浸漬試験後の試料表面層について、SIMS を用いた深さ方向濃度分布測定および不活性溶融-ガスクロマトグラフを用いた水素吸収量測定を行った。

SIMS により水素濃度分布を求めるために、表. 2-3-4-1 に示す組成のチタン標準試料を用いて検量線を作成し(図. 2-3-4-1 参照)、水素の二次イオン強度からチタンの水素濃度を求めた。また、スパッタ穴の深さを測定し、測定時間を深さ方向に換算して各試料の水素深さ方向濃度分布を求めた。水素の深さ方向濃度分布図を付録-2 に、酸素の深さ方向二次イオン強度図を付録-3 に示す。

なお、白色の膜の付着していた試料 (N01~06, T01~06) は、SIMS 結果より最外表面から 0.1 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  までの範囲は Ti が検出されていないことから、厚さ 1  $\mu\text{m}$  程度の沈殿物が堆積していると思われるため、SIMS で掘り始めてから約 1  $\mu\text{m}$  の地点を試験片の最表面地点とした。

酸化皮膜厚さは、酸素の二次イオン強度ピークトップの強度が 1/2 となる深さを酸化皮膜厚さとして求めた。この値から試験前試料の酸化皮膜厚さを差し引いた値を腐食によって成長した皮膜厚さとした。

試験に用いたチタン試料中の試験前水素濃度は G2、G17 とも 15ppm であり、水素吸収等価腐食速度は試験後の水素濃度からこれらの値を差し引いた後、チタンの水素吸収反応を仮定して算出した。

SIMS 測定結果より求めた最外面水素濃度、水素侵入深さ、不活性ガス溶融-ガスクロマトグラフ法から求めたチタン中の水素吸収量と水素増加量を表. 2-3-4-2~5 に、酸化皮膜厚さを表. 2-3-4-6~9 に示す。

この結果に基づき試験条件によるチタンの腐食、水素吸収量の影響を調べた。その結果を次の 2.3.5 以降に示す。

#### 2.3.5 研磨と溶液種類の影響

例として G2、溶液単独系、80°C、還元条件の再研磨と溶液の影響を図. 2-3-5-1~4 に示す。また、G2 と G17 について大気および還元条件下での各溶液の影響について図. 2-3-5-5~8 に示す。

これらの結果より再研磨の有無による水素吸収、皮膜成長への影響は認められなかった。

溶液の違いによる影響については、まず最外面水素濃度は、浸漬期間 3 ヶ月では溶液による差はそれほどみられなかった。浸漬期間 360 日間では人工海水で高い値を示した (図. 2-3-5-1 参照)。

水素侵入深さは、浸漬期間 90 日間の場合は  $\text{NaHCO}_3$  溶液と  $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$  溶液で試料内部まで水素が浸入していた。浸漬期間 1 年の場合は人工海水と  $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$  溶液で試料内部まで水素が浸入していた。その他の条件では試験前と余り変化はみられなかった (図. 2-3-5-2 参照)。ここで他の試験条件での結果を含めて、最外面水素濃度と水素吸収深さについて溶液による違いを調べた結果、概ね人工海水系において最外面水素濃度、水素吸収深さが大きい領域に分布

しているということがわかった(図. 2-3-5-5~8 参照)。

水素吸収量は、人工海水と  $\text{NaHCO}_3$  溶液の 2 条件の分析を実施した。人工海水と  $\text{NaHCO}_3$  溶液では人工海水の方が若干ではあるが水素を多く吸収していた(図. 2-3-5-3 参照)。

酸化皮膜については、90 日間の場合は  $\text{NaHCO}_3$  溶液で最も成長が大きくなったが、360 日間の試験では塩化物イオンを含む他の条件のほうが大きくなった。その中でも浸漬期間 360 日の  $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$  溶液系で厚い酸化皮膜がみられた(図. 2-3-5-4 参照)。

溶液の種類による明確な違いは把握できなかったが、360 日間の結果をみると人工海水、 $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$  溶液のように塩化物イオンを含む水溶液のほうが水素吸収、皮膜成長とも大きくなる傾向があると考えられる。

### 2.3.6 ベントナイト有無による影響

例として G2、80℃、還元条件の試料のベントナイト有無の影響について図. 2-3-6-1~4 に示す。また、G2 と G17 のベントナイトの影響について図. 2-3-6-5 および図. 2-3-6-6 に示す。

最外面水素濃度は溶液単独系、ベントナイト系とも浸漬期間 90 日では差が見られない。浸漬期間 360 日では概ね溶液単独系の表面水素濃度のほうが高い値を示しており、特に人工海水は大きな値を示した(図. 2-3-6-1 参照)。

水素侵入深さは、浸漬期間 90 日では溶液系とベントナイト系の差も浸漬前とほとんど変化がなく確認できなかった。浸漬期間 360 日では溶液系の人工海水と  $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$  溶液で水素侵入深さが大きな値となったが、ベントナイト系はほとんど変化が見られなかった(図. 2-3-6-2 参照)。ここで他の試験条件での結果を含めて、G2 と G17 の最外面水素濃度と水素侵入深さについて溶液による違いを調べた。溶液単独系のほうがベントナイト系よりも最外面水素濃度および水素侵入深さが大きい領域に分布していることが分かった(図. 2-3-6-5 および図. 2-3-6-6 参照)。

このように最外面水素濃度、水素侵入深さは溶液系のほうが大きくなる傾向があった。一方、水素吸収量は、浸漬期間 90 日、360 日では溶液系とベントナイト系の差はほとんど見られなかった(図. 2-3-6-3 参照)。

酸化皮膜は明らかに溶液系のほうが大きな成長がみられ、浸漬期間 360 日では特に  $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$  溶液で大きな皮膜の成長がみられた(図. 2-3-6-4 参照)。

全体的な傾向としては溶液系のほうがベントナイト系よりも水素吸収量、皮膜成長ともに大きくなる傾向があった。

### 2.3.7 温度による影響

例として G2、ベントナイト系、還元条件の結果を図. 2-3-7-1~3 に示す。

異なった温度(80, 50℃)での試験は、還元条件のベントナイト系試験のみ行い、溶液単独系試験は行わなかった。

何れの分析結果も試験前試料との差は小さく、温度による影響は把握できなかった。

### 2.3.8 雰囲気による影響

例として G2、溶液単独系、80℃の結果を図. 2-3-8-1~4 に示す。いずれも試験雰囲気に関わらず人工海水系での値が突出しており、明確な違いは把握することが困難であった。特に水素吸収に関する最外面水素濃度、水素吸収深さ、水素吸収量については雰囲気の違いによる差が明確ではなかった。図. 2-3-8-5 および図. 2-3-8-6 に示すように、最外面水素濃度、水素吸収深さについては他の条件を合わせて比較しても違いは明らかではなかった。また、表 2-3-4-6 ~2-3-4-9 を見ると、大気条件では試験前試料に比較して皮膜厚さの増加が認められなかった試料が多く、特にベントナイト系ではほとんど増加していなかった。一方、還元性では多くの試料である程度の皮膜成長が確認されていることから、大気中に比較してより腐食が進展していたことが示唆された。

### 2.3.9 材質の違いによる影響

例として溶液単独系、80℃、還元条件の結果を図. 2-3-9-1~4 に示す。

最外面水素濃度は、浸漬期間 90 日では G2 より G17 の方が若干ではあるが大きな値を示した。浸漬期間 360 日では人工海水で G17 より G2 の方が大きな値を示したが、他はあまり差がなかった (図. 2-3-9-1 参照)。

水素浸入深さは、浸漬期間 90 日では G2 より G17 の方がかなり大きな値を示した。浸漬期間 360 日では、G2 は人工海水と  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液で G17 の同溶液条件よりも侵入深さが大きな値を示した。G17 は  $\text{NaHCO}_3$  溶液で G2 の同溶液条件よりも侵入深さは深かった (図. 2-3-9-2 参照)。

水素吸収量は、浸漬期間 90 日では G17 の方が水素吸収量は大きな値を示した。浸漬期間 360 日では、G2 は人工海水で水素吸収量が大きく、G17 は  $\text{NaHCO}_3$  溶液で水素吸収量が大きな値を示した (図. 2-3-9-3 参照)。

酸化皮膜は、浸漬期間 90 日ではどちらの材質も  $\text{NaHCO}_3$  溶液と  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液とで酸化皮膜の成長がみられたが、人工海水については変化が見られなかった。浸漬期間 360 日ではすべての条件皮膜の成長がみられた (図. 2-3-9-4 参照)。

以上のように材質の違いによる水素吸収、皮膜成長への明確な違いは観察できなかった

### 2.3.10 最外面水素濃度の時間依存性

試料最外面水素濃度の時間依存性を図. 2-3-10-1~4 に示す。

概ね、90 日から 360 日の間で水素濃度の増加は少なく、むしろ低下しているものもあった。

### 2.3.11 水素侵入深さの時間依存性

水素侵入深さ時間依存性を図. 2-3-11-1~4 に示す。

幾つかの試料では期間が経過して水素侵入深さが浅くなった試料もあり、今回の浸漬期間では時間依存性を把握することは出来なかった。

### 2.3.12 水素吸収量の時間依存性

水素吸収量の時間依存性を図. 2-3-12-1~4 に示す。

G2 の還元条件での人工海水-ベントナイト系及び人工海水-溶液単独系の 2 条件では、直線的に水素吸収量の増加が認められたものがあつたが、他の条件では 90 日と 360 日でほとんど変化はみられなかった。

### 2.3.13 各試験条件における酸化皮膜厚さの比較

成長皮膜厚さの経時変化を図. 2-3-13-1~4 に示す。図中には試験前試料の酸化皮膜よりも皮膜成長が観察された条件についてプロットした。酸化皮膜厚さが試験前のものよりも薄い原因としては測定誤差などが考えられる。皮膜の成長が確認できなかった試料は特に大気条件中の試験で多く見られた。

図中には Mattsson らの純チタンと Ti-0.2Pd 合金の浸漬試験結果<sup>(10)</sup>もプロットした。Mattsson らは XPS によりチタン中の元素濃度分布を測定し、皮膜厚さを推定している。

これらの図より溶液単独系のほうがベントナイト系よりも皮膜成長が大きくなる傾向がみられた。Mattsson らのデータ（大気下、ベントナイト中）と比較すると大気下のベントナイト系ではほぼ同程度であった。還元条件のベントナイト系では G2 では同程度であるが、G17 では数倍大きな値となった。溶液単独系では Mattsson らに比べて数倍から数十倍の皮膜成長が観察された。SIMS 分析に基づく皮膜厚さの推定では試験片表面粗さ、皮膜以外の成分に起因する元素のカウントなどの影響を含む可能性があると考えられるが、後述するように、比較的皮膜成長の大きい人工海水（還元性、365 日）中に浸漬させた試料について、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察をおこなった結果、ほぼ同等の皮膜厚さが観察されていることから、SIMS による皮膜厚さの推定は概ね妥当と考えられる。

### 2.3.14 自然電位測定結果

還元環境下における G2 および G17 についてチタン自然電位を測定した。現在も継続して測定を実施している。自然電位は飽和カロメル電極を参照電極として測定しているが各試験で pH 条件が同一でないため、pH 補正した可逆水素電極電位 (RHE) に変換して自然電位を示した (図. 2-3-14-1~4 参照)。この電位の値は水素分圧 1atm における水素平衡電位を基準 (ゼロ) としたときの電位である。なお、試験開始 100 日から 400 日までの期間は雰囲気制御グローブボックスの故障によりデータが欠落している。

この図より、G2、G17 ともに水溶液中では浸漬初期には水素平衡電位付近の値を示したが、経時的に貴化しており、数百日以降は 300~500mV vs. RHE の値となった。この電位の貴化の原因について、試験中の酸素濃度はほぼ 50ppb (気相部濃度) 以下を維持していることから (設備が故障していた時期を除く)、酸化還元性の変化に伴うものではないと考えられる。したがって、皮膜の成長によるアノード反応の抑制が反映されていると考えられる。Azumi et al.<sup>(8)</sup>も脱気した中性溶液中における純チタンの電位が時間とともに貴化することを観察しており、

これが皮膜の成長に対応すると報告している。

一方、ベントナイト中では浸漬初期より比較的高い値を示しており、水素平衡電位 ( $P_{H_2}=1\text{atm}$ ) よりも 400mV 以上貴な値になっている。これはベントナイト中では窒素雰囲気下での試験にも関わらず、水以外の酸化性物質がカソード反応に寄与している可能性がある。例えば、ベントナイト中に除去されずに残った微量の空気や吸着酸素、ベントナイト中の 3 価鉄などがカソード反応を担っていることなどが考えられる。しかし、長期的には時間とともに低下していく傾向があるように見え、特に人工海水よりも  $\text{NaHCO}_3$  水溶液を浸潤させた条件では明確である。この電位の低下については環境が還元性に向かっていることを反映していることや、チタンのアノード反応が徐々に促進されていることを反映しているなどの原因が考えられるが現時点では詳細は不明である。

### 2.3.15 透過電子顕微鏡分析結果

還元条件下、人工海水中で 360 日間浸漬させた V32 試料 (G2) の透過電子顕微鏡分析を実施した。結果を図. 2-3-15-1 に示す。この図から試料表面に皮膜が観察された。

EDS 分析結果を図. 2-3-15-2 および図. 2-3-15-3 示す。表面皮膜の成分は主として Ti と O で構成されており、試料内部の結果と比較すると O のピークが内部よりも大きいことからこの皮膜は酸化皮膜であると考えられる。

この試料の酸化皮膜厚さは約  $0.2\mu\text{m}$  で、SIMS 結果から求めた酸化皮膜厚さ (V32:  $0.18\mu\text{m}$ ) とほぼ近い値が得られた。皮膜の厚さは観察位置によって異なると考えられるが、酸化皮膜は  $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$  程度の厚さであると考えられる。

Ti 皮膜の制限視野回折像を図. 2-3-15-4 および図. 2-3-15-5 に示す。図. 2-3-15-4 から円状の回折線が確認され、さらにその外側に薄い円が確認できる。中心よりこれらの円までの距離は 1 周 24.5nm、2 週 40.5nm で、この距離を格子面間隔として表すと、1 周 0.26nm、2 週 0.16nm となる。Ti (V32) の表面皮膜はこの構造を持つ多結晶 (結晶が色々な方向を向いている: 回折線は円状に広がっている事より判断) と考えられる。EDS の分析結果では酸素が確認された事より、酸化物が想定されるが、 $\text{TiO}_2$  の代表とされる Rutile, Anatase は 0.32、0.35nm の格子面間隔を持つため、写真上では 20、18nm の場所に回折線が現れることになるが、写真上では確認することはできなかった。この 0.26、0.16nm が当てはまる Ti 化合物を検討した結果、 $\text{TiH}_{1.924}$  が有力と考えられる。

## 2.4 まとめ

以下に今回の浸漬試験結果のまとめを示す。

①溶液単独系の試料では人工海水系で主に干渉模様が観察されたものがあり、比較的大きな速度で皮膜成長が進んだことが示唆された。SIMS による分析結果からも皮膜厚さ、水素吸収ともに高 NaCl 溶液系のほうが大きくなる傾向があった。

- ②ベントナイトが存在することにより酸化皮膜成長が抑制された。
  
- ③Mattsson らの観察した皮膜成長挙動と比較してベントナイト系ではほぼ同程度から数倍程度大きな皮膜厚さが観察され、溶液系では一桁以上大きな皮膜成長が観察された。

### 3. 完全密封容器試験

#### 3.1 目的と概要

還元性環境下におけるチタンの腐食に伴う水素発生速度（腐食速度）と水素吸収率を把握することを目的として完全密封容器を用いた浸漬試験<sup>(1)</sup>を行った。

この試験ではチタン試験片と溶液入ったガラス容器を密封することにより試験期間中に発生した水素はすべて容器内に閉じ込められる。試験期間終了後、ガスとして発生した水素量とチタン中に吸収された水素量を測定し腐食速度に換算した。またトータルの水素量に対する吸収量より水素吸収率を求めた。

#### 3.2 試験

##### 3.2.1 試料

- ①試料材質 : G2  
G17
- ②表面積 : 124cm<sup>2</sup> (3×80×t0.1mm)
- ③表面仕上げ : 乾式エメリー#800 研磨

##### 3.2.2 条件

- ①試験溶液 : 人工海水  
0.1M NaHCO<sub>3</sub> 溶液  
(各溶液は窒素雰囲気下で 24 時間以上脱気を施した)
- ②雰囲気 : 高純度 N<sub>2</sub> (O<sub>2</sub><0.1ppm)
- ③温度 : 80°C
- ④期間 : 90 日
- ⑤繰り返し数 : n=2

##### 3.2.3 方法

完全密封容器試験のフローを図. 3-2-3-1 に示す。

試験溶液は雰囲気制御グローブボックス内で 24 時間以上脱気して試験に用いた。試料をコック付きのガラス製アンプル瓶（図. 3-2-3-2 参照）に入れ、雰囲気制御グローブボックス内で溶液を注入してコックを閉じて、グローブボックスの外に出し、アンプル瓶のネック部分をバーナーで溶着し、完全密封した。これを 80°C の恒温水槽で 90 日間静置した後、ガスクロマトグラフに接続された気密チャンバー内でアンプル瓶のネックを破壊し、アンプル内に発生した水素ガス発生量と試料の水素吸収量を測定した。

### 3.2.4 分析・測定項目

#### ①試料の外観

試験前後の試料を撮影し、表面変化を観察した。

#### ②重量測定

天秤を用いて試料の重量変化を測定した。

#### ③水素吸収量測定

不活性ガス中で加熱融解し、試料中の水素量を測定した。

分析方法：不活性ガス溶融-ガスクロマトグラフ法

(チタン及びチタン合金中の水素定量方法 JIS H 1619-1955)

分析装置：LECO 社製 RH-404

### 3.3 試験結果

#### 3.3.1 外観変化

試験後の試験片はいずれも金属光沢があり、顕著な変化は見られなかった。

#### 3.3.2 重量変化測定

試験前後の重量測定結果を表. 3-3-2-1 に示す。チタンの酸化皮膜の除去は困難であるため、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で超音波洗浄のみを行った。腐食速度は腐食されたチタンが溶液中に溶出せず、すべて表面に酸化皮膜を形成するものと仮定し、脱スケール後の重量から試験前の重量を差し引いた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 G2 が G17 よりも腐食速度は大きい傾向にあった。溶液の影響については 0.1M NaHCO<sub>3</sub> 溶液よりも人工海水の方が僅かに大きい傾向にあった。

重量増より算出したチタンの平均腐食速度は G2 が  $9 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{y}$ 、G17 が  $4 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{y}$  となった。

#### 3.3.3 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及び水素ガス発生量から算出した等価腐食速度を表. 3-3-3-1 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 ( $\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$ ) と仮定して算出した。水素ガス発生量から算出した等価腐食速度は、チタン材質により僅かに差異が認められ、G2 が  $2.5 \sim 3.8 \times 10^{-4} \mu\text{m}/\text{y}$ 、G17 が  $1.3 \sim 1.9 \times 10^{-4} \mu\text{m}/\text{y}$  となった。また、溶液の種類による水素ガス発生量の差は小さいことが判った。

#### 3.3.4 水素吸収全量

試験後の試料の水素濃度分布結果を表. 3-3-4-1 に示す。試験に用いたチタン材中の試験前水素濃度は G2 が 4ppm、G17 が 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、チタンの水素吸収反応 ( $\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{H}$ ) と仮定して算出し



た。水素吸収量から算出した等価腐食速度は、材質による差異は認められず、各材質の等価腐食速度は G2 が  $2.5 \times 10^{-4} \sim 4.5 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$ 、G17 が  $3.3 \sim 4.3 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$  となった。

溶液の種類による水素吸収量の差異も小さいが、若干人工海水の方が大きい傾向があった。

### 3.3.5 水素吸収量の比較

浸漬試験及び完全密封試験から得られた水素吸収量を、既存のデータである窒素ガス吹き込み浸漬試験<sup>(12)</sup>及び定電位試験<sup>(13)</sup>結果とあわせて、縦軸を水素吸収量、横軸を期間として水素吸収量の比較を行った（図.3-3-5-1 および図.3-3-5-2 参照）。

窒素ガス吹き込み浸漬試験及び浸漬試験の水素吸収量が同程度だったのに対し、完全密封容器試験の水素吸収量は少なく、同じ溶液条件でもばらつきが見られた。

定電位試験結果と比較すると完全密封試験は電位の貴な条件に近く、浸漬試験は電位の卑な結果に近い値となった。

材質による大きな違いは観られなかった。

溶液の種類の違いについて G2 の場合は人工海水系で僅かに水素吸収量が大きくなる傾向があるが、G17 では違いが観られなかった。

### 3.3.6 水素吸収率

溶封アンプルを用いて浸漬試験を行い、試料の重量変化、水素ガス発生量及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.3-3-6-1 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方が水素ガス発生等価腐食速度よりも 100 倍以上大きく、水素吸収率は 99%以上と推定された。

## 3.4 まとめ

以下に今回の完全密封容器試験結果のまとめを示す。

- ① 90 日間の試験結果、腐食に伴うトータルの水素発生量（ガス発生量＋チタン中吸収量）より、水の還元によるチタンの腐食速度は  $10^{-2} \mu\text{m/y}$  のオーダーと見積もられた。
- ② 水素ガス発生量とチタン中水素吸収量の比較より、圧倒的にチタン中水素吸収量のほうが大きいことから、腐食によって生じた水素のほとんど（99%以上）がチタン中に吸収されることが示された。

## 4. 定電流加速試験

### 4.1 目的と概要

ここでは1000年後のチタンオーバーパックの水素吸収量の評価に資するため1000年間分に相当するカソード電荷を試験片にチャージし水素吸収量を測定した。なお、水素吸収率は電位や電流密度により異なることが考えられるため、電荷量を一定として電流密度及び時間を変化させてチタンの水素吸収率を測定した。

### 4.2 試験

#### 4.2.1 試料

- ①材質 : G2  
G17
- ②形状 : 旗状 (10×10×t1mm、柄 300mm)
- ③表面地上げ : 耐水研磨紙 #1200 後、ダイヤモンドコンパウンド鏡面研磨  
柄の部分は熱収縮チューブで被覆した。  
試験前にエタノールで脱脂、蒸留水で洗浄を行い供試した。

#### 4.2.2 条件

- ①試験溶液 : 人工海水  
(窒素雰囲気下で24時間以上脱気を施した)
- ②雰囲気 : 高純度 N<sub>2</sub>
- ③温度 : 80°C
- ④繰り返し数 : n=2 (試験期間が 10<sup>7</sup>s の条件のみ n=1)
- ⑤通電電気量 : チタンの腐食速度 (2.8×10<sup>-3</sup> μm/y)<sup>(1)</sup> から 1000 年間分の水素発生量に相当する電荷量 10.15C/cm<sup>2</sup> とした。また前章までの実験で、その数十倍の腐食速度が実験的に確認されていることから、100 倍の腐食速度を想定して算出した電荷量 1015C/cm<sup>2</sup> を求めた。これら電荷量を一定として、電流密度及び通電時間を変化させて加速試験を実施した (表. 4-2-2-1 参照)。

#### 4.2.3 方法

定電流加速試験フローを図. 4-2-3-1 に示す。

雰囲気制御グローブボックス内で電解セルを組み立て、あらかじめ脱気を施した溶液を入れ、マントルヒーターに設置した。試料及び参照電極をポテンショスタット (図. 4-2-3-2 参照) に接続し、定電流測定を実施した (図. 4-2-3-3 参照)。

#### 4.2.4 分析・測定項目

水素吸収量測定

不活性ガス中で加熱融解し、試料中の水素量を測定した。

分析方法：不活性ガス溶融-ガスクロマトグラフ法

(チタン及びチタン合金中の水素定量方法 JIS H 1619-1955)

分析装置：LECO 社製 RH-404

#### 4.3 水素吸収量と吸収率測定結果

定電流加速試験結果を表. 4-3-1 および 4-3-2 に示す。

全体的にばらつきが大きい結果となったが、短時間で多くの電流加えた試料は水素を余り吸収していないのに対し、少ない電流を長時間加えた試料は多くの水素を吸収した。材質による違いは観察されなかった。

ここで水素吸収量を電荷量から算出される水素量で除して水素吸収率としてその電流密度依存性を調べた (図. 4-3-1 参照)。この結果より、データのばらつきは大きいものの、電流密度が小さいほど水素吸収率は増加する傾向にあった。また、同一の電流密度の条件 ( $10\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ) で  $10.15\text{C}/\text{cm}^2$  チャージした場合と、 $1015\text{C}/\text{cm}^2$  チャージした場合で比較すると、図 4-3-2 に示すように後者のほうが水素吸収率は小さいことがわかる。したがって、水素吸収量の増加に伴って吸収率は低下していくものと考えられる。ここでは今回の実験データに基づいて予察的に自然状態での腐食速度において 1000 年間の水素吸収率を推定した。図 4-3-2 に示すように今回得られた水素吸収率の電流密度依存性から、腐食速度相当の電流密度付近まで内挿すると、 $10.15\text{C}$  のチャージ ( $2.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{y}$ ) については数十%~100%に近い水素吸収率、 $1015\text{C}$  のチャージ ( $2.8 \times 10^{-1} \mu\text{m}/\text{y}$ ) では数%~数十%程度の水素吸収率が見積もられる。

今回、いくつかの試料で水素吸収率が 100%を超えた結果が得られた。この原因としては水素吸収量分析の前処理が不十分で付着した溶液が十分に除去されず水素が検出された可能性が考えられる。またこの試料はいくつかに切断して分析を実施しており、切断の際に水素が浸入し吸収率が増加した可能性も考えられる。吸収率が 100%を超えた試料については信頼性が低いと考えられるが、図からは全体的な水素吸収の傾向を見ることができた。

#### 4.4 まとめ

以下に今回の定電流加速試験のまとめを示す。

- ①電流密度 (加速の度合い) が小さいほど水素吸収率は増加する傾向があった。
- ②印可する電荷量が大きいほど、水素吸収率は小さくなる傾向があった。
- ③水素吸収率の電流密度依存性より自然状態での腐食速度付近における 1000 年後の水素吸収率を見積った。その結果、第 2 次取りまとめにおいて設定された腐食速度 ( $2.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{y}$ ) で水素が吸収された場合、数十%以上の水素吸収率になる可能性が示唆された。

## 5. 考察

### 5.1 還元性環境下におけるチタンの腐食速度

第2章の実験結果として図2-3-13-1～図2-3-13-4に示された皮膜厚さを「第2次取りまとめ」<sup>(1)</sup>にしたがい、以下のような手順で腐食深さに換算し、試験期間中の腐食速度を算出した。既往の研究ではチタンの不動態皮膜の密度は2.5～4.0g/cm<sup>3</sup>であるとされており<sup>(14)(15)</sup>、実際の腐食量は皮膜厚さの25～50%程度と考えられる。一方、不動態皮膜の密度が結晶質TiO<sub>2</sub>の密度に等しいと仮定すると、酸化皮膜の厚さの60%が腐食深さに対応する。保守側の評価としてここでは皮膜厚さの60%を腐食深さと仮定した。この腐食深さを試験期間で除すことにより、腐食速度を求めた。その結果を図.5-1-1～図.5-1-4に示す。図中には第3章の実験で得られた90日間の平均腐食速度およびMattssonらのデータから算出された値もプロットした。この図より、腐食速度は経時的に低下する傾向があり、ベントナイト中の平均腐食速度は10<sup>-3</sup>μm/y～10<sup>-2</sup>μmのオーダー、水溶液中の腐食速度は10<sup>-2</sup>～10<sup>-1</sup>μm/yである。また、人工海水系での腐食速度が比較的大きくなる傾向のあることがわかる。

ベントナイトの有無による違いについてはチタンの置かれていた酸化還元性の違いによる影響が可能性として考えられる。第2章に述べたとおり、自然電位測定結果によるとベントナイト中では溶液中よりも酸化性雰囲気であったことが示唆される。酸化性環境と還元性環境でのチタンの耐食性の違いについては、従来、純チタンは非酸化性酸の環境で比較的耐食性が劣ることが知られているほか、中性環境でも還元性環境では耐食性の劣化が示唆されている<sup>(8)</sup>。本試験でも大気中に比べて還元性環境でより皮膜成長が促進される傾向が観察されている。このように、酸化還元性の違いがベントナイト中と水溶液中の皮膜成長速度に影響及ぼしている可能性がある。処分環境は本来、還元性環境と考えられているが、処分場の建設に伴って地上から酸素が持ち込まれる。この酸素はベントナイト中の鉄鉱物との反応によって消費され、いずれは還元性に戻ると考えられている。しかし、全ての酸素が消費されずに緩衝材中に残った場合には、チタンのアノード反応速度に対応する不動態保持電流密度は非常に小さく、これとバランスするカソード反応によって消費される酸化性物質の消費速度も小さいと考えられるため、長期にわたって酸素がカソード反応を担う可能性がある。また、鉄鉱物によって酸素がすべて消費される場合であっても鉄鉱物と酸素の反応で生成した3価鉄が酸化剤となり、長期にわたってカソード反応を担う場合も考えられる。このようにチタン周辺が長期にわたって比較的酸化性となる場合などには良好な耐食性が維持されるとともに、水素発生領域まで電位が低下せず、水素吸収が起こらない可能性もある。このようなシナリオが成り立つ場合にはチタンオーバーパックに対してより長期の寿命を期待できる可能性がある。

溶液条件の違いについても現時点では詳細は不明であるが、これまで、硫酸イオンによる皮膜の電子的バリア性の低下<sup>(16)</sup>、フッ化物イオンによる腐食の促進<sup>(17)</sup>の報告がある。人工海水中にはこれらのイオンが含まれており、耐食性に変化をもたらした可能性がある。

## 5.2 腐食に伴うチタンの水素吸収率

浸漬期間 90 日間の完全密封容器中での試験では、発生した水素のほとんど (99%以上) がチタン中に吸収されていた。また、加速実験から予察的に見積もられた 1000 年間の水素吸収率は腐食速度  $2.8 \times 10^1 \mu\text{m/y}$  の場合が数%~数十%、 $2.8 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$  の場合には数十%以上になる可能性も示唆されている。これらの水素吸収率はカナダ AECL において推定された水素吸収率<sup>(3)</sup>と比較しても大きい。しかし、本実験は比較的温度の高い条件 (80°C) で実施されており、チタン中への水素の拡散も比較的速かったものと考えられる。実際には処分開始初期には 100°C 近くまで温度が上昇するものの、時間とともに温度は低下し、水素の拡散も抑制されてくると考えられる。それに伴い、金属表面付近で水素化物 ( $\text{TiH}_x$ ) が形成されるようになると考えられる。この水素化物は泊里らの報告したように、水素吸収の障壁になると予想される。したがって、実際の処分環境では長期的にはさらに小さな水素吸収率になると考えられる。今後水素吸収率について信頼性を向上させるためには、より自然状態に近い条件での長期の水素吸収率についてデータを取得するとともに、温度条件による影響、表面水素化物形成による影響などをより詳細に検討することが望まれる。

## 5.3 1000 年間の水素吸収量の推定

前述 (5.1) のとおり、ベントナイト中では長期にわたって水素吸収が生じない場合も考えられるが、ここでは今回得られた腐食速度と水素吸収率を基に第 2 次取りまとめでの評価に準じて拡散によるチタン中への水素の移行を想定して 6mm 厚さのチタンについて 1000 年間の水素吸収量を検討した。今回得られた腐食速度は  $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{m/y}$  のオーダーであり、第 2 次取りまとめでの設定値を含めて腐食速度を  $2.8 \times 10^{-3}$ 、 $2.8 \times 10^{-2}$ 、 $2.8 \times 10^{-1} \mu\text{m/y}$  の 3 通りを設定し、1000 年間一定とした。水素吸収率は水素発生速度 (腐食速度) が大きいほど小さくなる傾向があったものの、データのばらつきが大きいことなどを考慮してここでは保守的に 100%とした。温度は 30°C と 80°C の 2 ケースとし、各温度での拡散係数を Phillips ら<sup>(18)</sup>に基づき、それぞれ  $2.4 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $6.8 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$  とした。なお、初期条件としてチタン中にあらかじめ 50ppm の水素が含まれているものとした。計算結果を表.5-3 に示す。また 100~10000 年後の水素脆化評価を図.5-3-1~5-3-6 に示す。水素脆化の臨界濃度を 500ppm とすると、腐食速度を 100 倍とした場合には平均濃度、最外面濃度ともにこの濃度を大きく超えた。また、腐食速度 10 倍のケースでは 30°Cでの最外面濃度が 500ppm を超える結果となった。ただし、和田ら<sup>(7)</sup>によると、同じ水素濃度条件に対し、水素が表面層に分布している場合よりも内部まで均一に分布しているほうが脆化の度合いは大きい。したがって、このケースでチタンオーバーパックが 1000 年未満で脆化しうるとは一概には言えない。表.5-3 に示した結果は非常に保守的な設定であり、実際には腐食速度が大きいほど水素吸収率も小さくなると考えられる。今回の実験データを参考に、仮に腐食速度 10 倍 ( $2.8 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$ ) での水素吸収率を 50%とすると、平均水素濃度は 235ppm と計算される。また、腐食速度 100 倍 ( $2.8 \times 10^{-1} \mu\text{m/y}$ ) のケースについても今回の実験で予察的に推定された水素吸収率の代表値として 10%を用いると、平均水素濃度と

しては脆化するレベル以下の約 440ppm である。初期水素濃度 (50ppm) も安全側の設定であり、通常は今回の実験で用いた試料のように数 ppm～十数 ppm 程度と考えられるため、実際のオーバーパックでの 1000 年間の水素濃度は更に小さいと考えられる。

以上のように、今回得られた実験データのうち、安全側のデータを組み合わせて評価すると、水素脆化の可能性を否定できないが、腐食速度、水素吸収率などのパラメータについて更に実験データを整備し、より信頼性の高い値を求めることにより現実的な 1000 年間の寿命評価が可能となると考えられる。

## 6. おわりに

浸漬試験、完全密封容器試験および定電流加速試験の結果より得られた結果を以下にまとめる。

### ①腐食速度

今回の1年間までの浸漬試験から求められたチタンG2, G17の腐食速度は水溶液単独系で $10^{-2}$ ～ $10^{-1}$   $\mu\text{m}/\text{y}$  のオーダー、ベントナイト共存系で $10^{-3}$ ～ $10^{-2}$   $\mu\text{m}/\text{y}$  のオーダーと推定され、人工海水系では他の溶液条件に比べて大きな皮膜成長が観察された。

### ②水素吸収率

完全密封容器を用いた90日間の浸漬試験では水素吸収率は99%以上であった。また、定電流加速試験から、電流密度および通電量が大きいほど水素吸収率は小さくなった。加速実験結果より、第2次取りまとめにおいて設定された腐食速度 ( $2.8 \times 10^{-3}$   $\mu\text{m}/\text{y}$ ) に対する1000年間の水素吸収率は数十%以上となる可能性が示唆された。

## 7. 謝辞

本研究における実験の一部は(株)神戸製鋼所において実施されたものであり、ご協力いただいた和田隆太郎氏、藤原和雄氏をはじめ関係者の方々と、SIMS や XPS、TEM 観察にご協力いただいた検査開発(株)の久保田満氏、根本一昭氏に感謝いたします。



## 8. 参考文献

- (1) 核燃料サイクル開発機構：“地層処分研究開発第 2 次取りまとめ（分冊 2 地層処分工学技術）”，JNC TN1400 99-022(1999).
- (2) M. Pourbaix. : Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon Press(1966).
- (3) L. H. Johnson. et al. : “The Disposal of Canada’ s Nuclear Fuel Waste. The Vault Model for Postclosure Assessment” , AECL-10714, COG-93-4(1994).
- (4) 辻川茂男：“耐食金属タイプと腐食形態からみた長期健全性予測の難易” 腐食防食’ 93 講演集, p. 431(1993).
- (5) 貴堂高德、他：“低合金チタンのすきま腐食臨界条件に及ぼす Ni、Mo 添加の影響” 鉄と鋼, 75, p. 1332(1989).
- (6) 中山元、他：“高レベル放射性廃棄物処分容器としての Ti 合金のすきま腐食感受性評価に基づく材料選定” 第 44 回材料と環境討論会講演集, p. 429(1997).
- (7) 和田隆太郎、他：“還元性環境下におけるチタンオーバーパックスの耐食性に関する研究” JNC TJ 8400 99-046(1999).
- (8) K. Azumi et al. : “Changes in the properties of anodic oxide films formed on titanium during long-term immersion in deaerated neutral solutions” Corrosion Science, 42, p. 885(2000).
- (9) 表面分析技術選書 XPS 光電子分光法、日本表面科学学会編、丸善, p. 188(1997).
- (10) H. Mattsson et al : “Analysis of oxide formed on Ti during exposure in bentonite clay. I. The oxide growth” , Werkstoffe und Korrosion 41 , p. 383(1990).
- (11) 本田明、他：長期間試験システム、試験用容器及び測定用容器、公開特許公報、特開 2000-009898(2000).
- (12) 谷口直樹、他：“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ス材料の腐食への影響” JNC TN 8400 2001-011(2001).
- (13) 泊里治夫、他：“還元性条件下におけるチタンオーバーパックスの水素吸収” 材料と環境, 48, p. 807(1999).
- (14) E. T. Fitzgibbons et al. : “Vapor Deposited Titanium Dioxide Thin Film Some Properties as a Function of rystalline Phase” .NASA Tch. Rep, No. 86(1970).
- (15) D. Lasteret al. : “Electrochemical and Optical Properties of Thin Oxide Layers Formed on Fresh Titanium Surfaces in Acid Solution” . J. Electrochem. Soc, 125, No. 3, p358(1978).
- (16) K. Azumi et al. : “Charge in Electrochemical Properties of Anodic Oxide Films Formed on Titanium during Potential Sweep” , Corrosion Science, Vol. 43, p533(2001).
- (17) C. S. Brrossia et al. : “Effects of Environmental and Metallurgical Conditions on the Passive and Localized Dissolution of Ti-0.15%Pd” , Corrosion Science, Vol. 57, No. 9, p. 768(2001).
- (18) I. I. Phillips et al. : “Hydride formation during cathodic polarization of Ti-II. effect of temperature and pH of solution on hydride growth” . Corros. Sci, Vol. 14, p533(1974).

表.2-2-1 試験試料の組成

単位：wt%

	H	O	N	C	Fe	Pd	Ti
G2	0.0019	0.106	0.0036	0.007	0.059	-	BAL.
G17	0.002	0.04	0.002	0.01	0.033	0.064	BAL.

表.2-3-1-1 試料観察結果（大気条件、G2）

	溶液	温度 (°C)	条件	期間 (日)	再研磨	観察結果
Z01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	緩衝材の傷
Z02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	緩衝材の傷
Z03	人工海水			180	無	緩衝材の傷
Z04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	緩衝材の傷
Z05	人工海水			360	無	緩衝材の傷
Z06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	緩衝材の傷
N01	人工海水	80	溶液単独系	90	無	表面に白い膜。試料ホルダー跡。干渉模様
N02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	干渉模様
N03	人工海水			180	無	表面に白い膜。試料ホルダーの跡。干渉模様
N04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	干渉模様
N05	人工海水			360	無	干渉模様
N06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	干渉模様。試料ホルダーの跡

表.2-3-1-2 試料観察結果（大気条件、G17）

	溶液	温度 (°C)	条件	期間 (日)	再研磨	観察結果
A01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	緩衝材の傷
A02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	緩衝材の傷
A03	人工海水			180	無	緩衝材の傷
A04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	緩衝材の傷
A05	人工海水			360	無	緩衝材の傷
A06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	緩衝材の傷
T01	人工海水	80	溶液単独系	90	無	表面に白い膜。試料ホルダーの跡
T02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	干渉模様。試料ホルダーの跡
T03	人工海水			180	無	表面に白い膜。試料ホルダーの跡
T04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	干渉模様
T05	人工海水			360	無	干渉模様。再研磨の傷
T06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	干渉模様。試料ホルダーの跡

表.2-3-1-3 試料観察結果（還元条件、G2）

	溶液	温度 ( )	条件	期間 (日)	再研磨	観察結果
V01	人工海水	80	ペントナイト系	90	無	鏡面。緩衝材の傷
V02					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V03	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	鏡面。緩衝材の傷
V04					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V05	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl 溶液				無	鏡面。緩衝材の傷
V06					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V07	人工海水	50	ペントナイト系	90	無	鏡面。緩衝材の傷
V08					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V09	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	鏡面。緩衝材の傷
V10					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V11	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl 溶液				無	鏡面。緩衝材の傷
V12					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V13	人工海水	80	溶液単独系	90	無	表面に白い膜。ざらざらしている
V14					有	表面に白い膜。ざらざらしている
V15	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	表面に白い膜
V16					有	表面に白い膜
V17	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl 溶液				無	表面に白い膜。干渉模様
V18					有	表面に白い膜
V19	人工海水	80	ペントナイト系	360	無	鏡面。緩衝材の傷
V20					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V21	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	鏡面。緩衝材の傷
V22					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V23	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl 溶液				無	鏡面。緩衝材の傷
V24					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V25	人工海水	50	ペントナイト系	360	無	鏡面。緩衝材の傷
V26					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V27	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	鏡面。緩衝材の傷
V28					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V29	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl 溶液				無	鏡面。緩衝材の傷
V30					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
V31	人工海水	80	溶液単独系	360	無	表面に白い膜。ざらざらしている。
V32					有	再研磨傷。表面に白い膜。ざらざらしている
V33	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	表面に白い膜。干渉模様
V34					有	表面に白い膜
V35	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl 溶液				無	表面に白い膜。干渉模様
V36					有	表面に白い膜

表.2-3-1-4 試料観察結果（還元条件、G17）

	溶液	温度 (°C)	条件	期間 (日)	再研磨	観察結果
H01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	緩衝材の傷
H02					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H03	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	緩衝材の傷
H04					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H05	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	緩衝材の傷
H06					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H07	人工海水	50	ベントナイト系	90	無	表面にうっすらと膜。緩衝材の傷
H08					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H09	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	表面にうっすらと膜。緩衝材の傷
H10					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H11	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	表面にうっすらと膜。緩衝材の傷
H12					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H13	人工海水	80	溶液単独系	90	無	表面に白い膜。干渉模様
H14					有	表面に白い膜。ざらざらしている
H15	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	表面に白い膜
H16					有	表面に白い膜
H17	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	表面に白い膜
H18					有	表面に白い膜
H19	人工海水	80	ベントナイト系	360	無	緩衝材の傷
H20					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H21	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	緩衝材の傷
H22					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H23	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	緩衝材の傷
H24					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H25	人工海水	50	ベントナイト系	360	無	緩衝材の傷
H26					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H27	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	緩衝材の傷
H28					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H29	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	緩衝材の傷
H30					有	再研磨の細かい傷。緩衝材の傷
H31	人工海水	80	溶液単独系	360	無	表面に白い膜。ざらざらしている。
H32					有	表面に白い膜
H33	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	表面に白い膜。干渉模様
H34					有	表面に白い膜
H35	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	表面に白い膜。干渉模様
H36					有	表面に白い膜。干渉模様

表.2-3-2-1 重量測定結果 (大気条件、G2)

	溶液	温度 ( )	条件	期間 (日)	再研磨	試験前(g) (a)	試験後(g) (b)	重量変化(g) (b)-(a)	平均腐食速度 ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )
Z01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	0.48857	0.48863	0.00006	0.22266
Z02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.49525	0.49525	0.00000	0.00000
Z03	人工海水			180		0.46779	0.46784	0.00005	0.18555
Z04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.49153	0.49154	0.00001	0.03711
Z05	人工海水			360		0.46816	0.46822	0.00006	0.22266
Z06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.49239	0.49241	0.00002	0.07422
N01	人工海水	80	溶液単独系	90	無	0.47278	0.47314	0.00036	1.33594
N02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.47296	0.47299	0.00003	0.11133
N03	人工海水			180		0.47978	0.48025	0.00047	1.74415
N04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.47700	0.47700	0.00000	0.00000
N05	人工海水			360		0.46694	0.46737	0.00043	1.59571
N06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.46375	0.46378	0.00003	0.11133

表.2-3-2-2 重量測定結果 (大気条件、G17)

	溶液	温度 ( )	条件	期間 (日)	再研磨	試験前(g) (a)	試験後(g) (b)	重量変化(g) (b)-(a)	平均腐食速度 ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )
A01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	0.42012	0.42017	0.00005	0.18555
A02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.37913	0.37921	0.00008	0.29688
A03	人工海水			180		0.38458	0.38462	0.00004	0.14844
A04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.43861	0.43865	0.00004	0.14844
A05	人工海水			360		0.44549	0.44554	0.00005	0.18555
A06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.44499	0.44506	0.00007	0.25977
T01	人工海水	80	溶液単独系	90	無	0.38491	0.38531	0.00040	1.48438
T02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.38077	0.38083	0.00006	0.22266
T03	人工海水			180		0.44710	0.44757	0.00047	1.74415
T04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.39456	0.39459	0.00003	0.11133
T05	人工海水			360		0.42284	0.42327	0.00043	1.59571
T06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.42517	0.42521	0.00004	0.14844

表.2-3-2-3 重量測定結果（還元条件、G2）

	溶液	温度 ( )	条件	期間 (日)	再研磨	試験前(g) (a)	試験後(g) (b)	重量変化(g) (b)-(a)	平均腐食速度 ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )
V01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	0.43952	0.43954	0.00002	0.07422
V02					有	0.44337	0.44330	-0.00007	0.00000
V03	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.44080	0.44075	-0.00005	0.00000
V04					有	0.43895	0.43882	-0.00013	0.00000
V05	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.44094	0.44040	-0.00054	0.00000
V06					有	0.44191	0.44178	-0.00013	0.00000
V07	人工海水	50	ベントナイト系	90	無	0.43470	0.43468	-0.00002	0.00000
V08					有	0.43324	0.43315	-0.00009	0.00000
V09	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.43991	0.43993	0.00002	0.07422
V10					有	0.43637	0.43631	-0.00006	0.00000
V11	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.43680	0.43682	0.00002	0.07422
V12					有	0.43704	0.43696	-0.00008	0.00000
V13	人工海水	80	溶液単独系	90	無	0.43815	0.43918	0.00103	3.82228
V14					有	0.44130	0.44275	0.00145	5.38088
V15	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.44074	0.44069	-0.00005	0.00000
V16					有	0.43954	0.43948	-0.00006	0.00000
V17	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.44183	0.44177	-0.00006	0.00000
V18					有	0.44124	0.44113	-0.00011	0.00000
V19	人工海水	80	ベントナイト系	360	無	0.43385	0.43385	0.00000	0.00000
V20					有	0.43661	0.43656	-0.00005	0.00000
V21	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.43815	0.43816	0.00001	0.00928
V22					有	0.43643	0.43641	-0.00002	0.00000
V23	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.43789	0.43796	0.00007	0.06494
V24					有	0.43880	0.43872	-0.00008	0.00000
V25	人工海水	50	ベントナイト系	360	無	0.43496	0.43496	0.00000	0.00000
V26					有	0.44321	0.44323	0.00002	0.01855
V27	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.44244	0.44235	-0.00009	0.00000
V28					有	0.44274	0.44266	-0.00008	0.00000
V29	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.44288	0.44289	0.00001	0.00928
V30					有	0.44052	0.44047	-0.00005	0.00000
V31	人工海水	80	溶液単独系	360	無	0.43244	0.43304	0.00060	0.55664
V32					有	0.43763	0.43876	0.00113	1.04834
V33	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.43778	0.43793	0.00015	0.13916
V34					有	0.43828	0.43837	0.00009	0.08350
V35	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.43248	0.43267	0.00019	0.17627
V36					有	0.43715	0.43718	0.00003	0.02783

表.2-3-2-4 重量測定結果(還元条件、G17)

	溶液	温度 (°C)	条件	期間 (日)	再研磨	試験前(g) (a)	試験後(g) (b)	重量変化(g) (b)-(a)	平均腐食速度 ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )
H01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	0.44672	0.44663	-0.00009	0.00000
H02					有	0.45166	0.45150	-0.00016	0.00000
H03	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.44760	0.44750	-0.00010	0.00000
H04					有	0.45779	0.45770	-0.00009	0.00000
H05	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.46231	0.46227	-0.00004	0.00000
H06					有	0.44020	0.44012	-0.00008	0.00000
H07	人工海水	50	ベントナイト系	90	無	0.45180	0.45176	-0.00004	0.00000
H08					有	0.45233	0.45224	-0.00009	0.00000
H09	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.45889	0.45890	0.00001	0.03711
H10					有	0.45733	0.45727	-0.00006	0.00000
H11	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.45312	0.45313	0.00001	0.03711
H12					有	0.46463	0.46453	-0.00010	0.00000
H13	人工海水	80	溶液単独系	90	無	0.45758	0.45785	0.00027	1.00196
H14					有	0.46135	0.46185	0.00050	1.85548
H15	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.44155	0.44157	0.00002	0.07422
H16					有	0.46121	0.46121	0.00000	0.00000
H17	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.45540	0.45548	0.00008	0.29688
H18					有	0.45760	0.45760	0.00000	0.00000
H19	人工海水	80	ベントナイト系	360	無	0.45539	0.45539	0.00000	0.00000
H20					有	0.45985	0.45990	0.00005	0.04639
H21	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.45586	0.45592	0.00006	0.05566
H22					有	0.45152	0.45145	-0.00007	0.00000
H23	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.52879	0.52880	0.00001	0.00928
H24					有	0.52888	0.52888	0.00000	0.00000
H25	人工海水	50	ベントナイト系	360	無	0.52949	0.52943	-0.00006	0.00000
H26					有	0.53154	0.53143	-0.00011	0.00000
H27	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.53323	0.53323	0.00000	0.00000
H28					有	0.53051	0.53036	-0.00015	0.00000
H29	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.52456	0.52452	-0.00004	0.00000
H30					有	0.52681	0.52670	-0.00011	0.00000
H31	人工海水	80	溶液単独系	360	無	0.52050	0.52194	0.00144	1.33594
H32					有	0.52386	0.52450	0.00064	0.59375
H33	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.52094	0.52097	0.00003	0.02783
H34					有	0.52774	0.52761	-0.00013	0.00000
H35	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.52072	0.52075	0.00003	0.02783
H36					有	0.51972	0.51969	-0.00003	0.00000

表.2-3-3-1 XPS 分析結果 ( N03 )

Sp Time	Ti2p3/2	Ti2p2/1	C1s	O1s	Ar2p3/2	Survey結果
0	459.875	464.875	285.875	533.25	-	Mg,Ca,Si,C,Oが多量に検出、Na,Ar,Kは少量
5	-	-	-	-	-	Mg,Ca,Si,Oが多量、F,C,Al,Ar,Cl,Kは少量
10	-	-	-	-	-	Mg,Ca,Si,Oが多量、Na,C,Al,Ar,Cl,Kは少量
20	-	-	-	-	-	Mg,Ca,Si,Oが多量、C,Al,Ar,Kは少量
30	454.125	460.25	287	534.5	245.75	Mg,Ca,Si,O,Tiが多量、C,Al,Ar,Kは少量
40	454.125	460.25	284.75	533.375	243.5	Mg,O,Tiが多量、Ca,Si,C,Ar,Alは少量
50	454	460.25	285.5	534.125	243.375	Mg,O,Tiが多量、Ca,Si,C,Arは少量
70	-	-	-	-	-	Tiが多量、Mg,O,Ca,Si,C,Arは少量
80	-	-	-	-	-	Tiが多量、Mg,O,Ca,C,Arは少量
90	454.125	460.25	284.375	532.25	243.375	Tiが多量、Mg,O,Ca,C,Arは少量
100	-	-	-	-	-	Tiが多量、Mg,O,Ca,C,Arは少量
110	454.125	460.25	284.625	531.75	243.25	Tiが多量、Mg,O,Ca,C,Arは少量

Sp Time は分、ピークは eV

表.2-3-3-2 XPS 分析結果 ( T03 )

Sp Time	Ti2p3/2	Ti2p2/1	C1s	O1s	Ar2p3/2	Survey結果
0	-	-	-	-	-	Mg,Ca,Si,C,Oが多量に検出、Ar,Kは少量
10	-	-	-	-	-	Mg,Ca,Si,C,Oが多量、K,Ar,Cl,Alは少量
20	-	-	-	-	-	Mg,Ca,Si,C,Oが多量、K,Ar,Cl,Alは少量
30	-	-	-	-	-	Mg,Ca,Si,C,Oが多量、K,Ar,Cl,Alは少量
40	454.125	460.25	284.75	533.75	244.5	Mg,Ca,Si,O,Tiが多量、C,Ar,Al,K は少量
60	454	460.125	284.25	532.625	243.25	Mg,O,Tiが多量、Ca,Si,C,Ar,Alは少量
70	-	-	-	-	-	Tiが多量、Mg,O,Ca,Si,C,Arは少量
90	-	-	-	-	-	Tiが多量、Mg,O,Ca,Arは少量
100	454.000	460.125	-	532	243.25	Tiが多量、Mg,O,Ca,Arは少量

Sp Time は分、ピークは eV



表.2-3-4-1 標準試料の化学組成

サンプル名	チタンの種類	水素濃度 (ppm)	試験片形状 (mm)	水素以外の含有元素	規格名 / スペック表タイトル等	会社
SRM352c	純チタン	49.9 ± 0.9	4 × 4 × 1	不明	National Institute of Standards & Technology Certificate of Analysis Standard Reference Material 352c Hydrogen in Unalloyed	NIST
GST-8	純チタン	18( = 1)	4 × 110	酸素747ppm 窒素37ppm 鉄1000ppm以下	神戸製鋼ガス分析標準試料 / GST-8、KS50	神戸製鋼
GST-9	純チタン	20( = 1)	4 × 103	酸素1830ppm 窒素55ppm 鉄1000ppm以下	神戸製鋼ガス分析標準試料 / GST-9、KS70	神戸製鋼
GSH-4	チタン合金	147( = 2)	7 × 108 × 1	炭素0.1%、鉄0.2% クロム3%、すず3% バナジウム15% アルミニウム3.4%	神戸製鋼ガス分析標準試料 / GSH-4	神戸製鋼

表.2-3-4-2 水素濃度分布および水素吸収量の測定結果（大気条件、G2）

	溶液	温度 ( )	条件	期間 (日)	再研磨	最外表面 水素濃度 (ppm)	水素侵入 深さ ( $\mu\text{m}$ )	水素吸収 量 (ppm)	水素増加 量* (ppm)
試験前	-	-	-	-		35.0	1.3	15.0	-
Z01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	80.0	0.4	19.0	4.00
Z02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					80.0	0.6	-	-
Z03	人工海水			180		60.0	0.6	18.0	3.00
Z04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					80.0	1.0	-	-
Z05	人工海水			360		23.0	2.2	20.0	5.00
Z06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					15.0	2.5	-	-
N01	人工海水	80	溶液単独系	90	無	140.0	3.5	19.0	4.00
N02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					70.0	0.6	-	-
N03	人工海水			180		100.0	3.3	19.0	4.00
N04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					78.0	0.6	-	-
N05	人工海水			360		80.0	3.1	21.0	6.00
N06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					17.0	2.6	-	-

\* 試験後の水素吸収量から試験前の水素吸収量 15ppm を差し引いた値

表.2-3-4-3 水素濃度分布および水素吸収量の測定結果（大気条件、G17）

	溶液	温度 ( )	条件	期間 (日)	再研磨	最外表面 水素濃度 (ppm)	水素侵入 深さ ( $\mu\text{m}$ )	水素吸収 量 (ppm)	水素増加 量* (ppm)
試験前	-		-	-		30.0	1.0	15.0	-
A01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	80.0	0.5	22.0	7.00
A02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					80.0	0.5	-	-
A03	人工海水			180		80.0	0.6	19.0	4.00
A04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					80.0	0.7	-	-
A05	人工海水			360		65.0	5.4	19.0	4.00
A06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					70.0	2.0	-	-
T01	人工海水	80	溶液単独系	90	無	130.0	3.3	19.0	4.00
T02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					80.0	1.0	-	-
T03	人工海水			180		130.0	2.2	19.0	4.00
T04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					80.0	0.5	-	-
T05	人工海水			360		83.0	4.2	19.0	4.00
T06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					85.0	3.1	-	-

\* 試験後の水素吸収量から試験前の水素吸収量 15ppm を差し引いた値

表.2-3-4-4 水素濃度分布および水素吸収量の測定結果（還元条件、G2）

	溶液	温度 (°C)	条件	期間 (日)	再研磨	最外表面 水素濃度 (ppm)	水素侵入 深さ ( $\mu\text{m}$ )	水素吸収 量 (ppm)	水素増加 量* (ppm)
試験前	-	-	-	-	-	35.0	1.30	15.00	-
V01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	70.0	1.40	19.00	4.00
V02					有	60.0	1.80	-	-
V03	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	50.0	1.50	20.00	5.00
V04					有	95.0	1.30	-	-
V05	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	50.0	1.20	-	-
V06					有	50.0	1.20	-	-
V07	人工海水	50	ベントナイト系	90	無	40.0	1.70	-	-
V08					有	50.0	2.00	-	-
V09	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	40.0	1.80	-	-
V10					有	40.0	2.20	-	-
V11	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	40.0	1.70	-	-
V12					有	40.0	1.00	-	-
V13	人工海水	80	溶液単独系	90	無	60.0	1.00	21.00	6.00
V14					有	60.0	1.00	-	-
V15	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	60.0	1.70	18.00	3.00
V16					有	90.0	2.50	-	-
V17	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	60.0	1.60	-	-
V18					有	80.0	1.70	-	-
V19	人工海水	80	ベントナイト系	360	無	40.0	1.00	33.00	8.00
V20					有	40.0	1.00	-	-
V21	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	60.0	0.80	20.00	5.00
V22					有	60.0	1.00	-	-
V23	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	50.0	1.00	-	-
V24					有	50.0	1.60	-	-
V25	人工海水	50	ベントナイト系	360	無	40.0	1.40	-	-
V26					有	40.0	1.50	-	-
V27	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	40.0	0.80	-	-
V28					有	40.0	1.20	-	-
V29	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	40.0	1.50	-	-
V30					有	40.0	1.50	-	-
V31	人工海水	80	溶液単独系	360	無	280.0	3.30	32.00	17.00
V32					有	210.0	3.00	-	-
V33	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	120.0	1.20	20.00	5.00
V34					有	120.0	1.10	-	-
V35	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	100.0	3.00	-	-
V36					有	70.0	2.20	-	-

\* 試験後の水素吸収量から試験前の水素吸収量 15ppm を差し引いた値

表.2-3-4-5 水素濃度分布および水素吸収量の測定結果（還元条件、G17）

	溶液	温度 ( )	条件	期間 (日)	再研磨	最外表面 水素濃度 (ppm)	水素侵入 深さ ( $\mu\text{m}$ )	水素吸収 量 (ppm)	水素増加 量* (ppm)
試験前	-	-	-	-	-	30.0	1.0	15.00	-
H01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	50.0	2.0	22.00	7.00
H02					有	50.0	1.8	-	-
H03	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	50.0	2.0	19.00	4.00
H04					有	50.0	2.4	-	-
H05	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	60.0	2.0	-	-
H06					有	40.0	2.2	-	-
H07	人工海水	50	ベントナイト系	90	無	40.0	2.5	-	-
H08					有	40.0	3.0	-	-
H09	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	40.0	3.0	-	-
H10					有	35.0	2.4	-	-
H11	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	35.0	1.7	-	-
H12					有	40.0	2.4	-	-
H13	人工海水	80	溶液単独系	90	無	110.0	5.0	21.00	6.00
H14					有	150.0	3.1	-	-
H15	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	70.0	2.6	27.00	12.00
H16					有	70.0	2.3	-	-
H17	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	80.0	3.7	-	-
H18					有	70.0	2.3	-	-
H19	人工海水	80	ベントナイト系	360	無	50.0	2.3	20.00	5.00
H20					有	70.0	1.9	-	-
H21	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	55.0	2.0	20.00	5.00
H22					有	45.0	1.7	-	-
H23	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	60.0	1.0	-	-
H24					有	60.0	1.1	-	-
H25	人工海水	50	ベントナイト系	360	無	35.0	2.0	-	-
H26					有	40.0	2.0	-	-
H27	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	35.0	2.0	-	-
H28					有	40.0	2.2	-	-
H29	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	40.0	1.5	-	-
H30					有	35.0	1.6	-	-
H31	人工海水	80	溶液単独系	360	無	145.0	1.5	21.00	6.00
H32					有	100.0	2.8	-	-
H33	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	70.0	2.7	26.00	11.00
H34					有	75.0	1.8	-	-
H35	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	90.0	1.7	-	-
H36					有	75.0	1.3	-	-

\* 試験後の水素吸収量から試験前の水素吸収量 15ppm を差し引いた値

表.2-3-4-6 酸化皮膜厚さ測定結果（大気条件、G2）

	溶液	温度 (°C)	条件	期間 (日)	再研磨	酸化皮膜の 厚さ* ( $\mu\text{m}$ )	酸化皮膜成 長厚さ ( $\mu\text{m}$ )
試験前	-	-	-	-		0.0516	-
Z01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	0.0496	0.0000
Z02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0523	0.0007
Z03	人工海水			180		0.0298	0.0000
Z04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0345	0.0000
Z05	人工海水			360		0.0256	0.0000
Z06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0305	0.0000
N01	人工海水	80	溶液単独系	90	無	0.3647	0.3131
N02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0549	0.0033
N03	人工海水			180		0.1738	0.1222
N04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0241	0.0000
N05	人工海水			360		0.2451	0.1935
N06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0354	0.0000

\* O<sub>2</sub>の2次イオン強度ピークトップの1/2強度となる深さ

表.2-3-4-7 酸化皮膜厚さ測定結果（大気条件、G17）

	溶液	温度 (°C)	条件	期間 (日)	再研磨	酸化皮膜の 厚さ* ( $\mu\text{m}$ )	酸化皮膜成 長厚さ ( $\mu\text{m}$ )
試験前	-		-	-		0.0486	-
A01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	0.0507	0.0021
A02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0544	0.0058
A03	人工海水			180		0.0257	0.0000
A04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0274	0.0000
A05	人工海水			360		0.0274	0.0000
A06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0255	0.0000
T01	人工海水	80	溶液単独系	90	無	0.2818	0.2332
T02	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0851	0.0365
T03	人工海水			180		0.2279	0.1793
T04	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0272	0.0000
T05	人工海水			360		0.2129	0.1643
T06	NaHCO <sub>3</sub> 溶液					0.0337	0.0000

\* O<sub>2</sub>の2次イオン強度ピークトップの1/2強度となる深さ

表.2-3-4-8 酸化皮膜厚さ測定結果（還元条件、G2）

	溶液	温度 (°C)	条件	期間 (日)	再研磨	酸化皮膜の 厚さ* ( $\mu\text{m}$ )	酸化皮膜成 長厚さ ( $\mu\text{m}$ )
試験前	-	-	-	-	-	0.0516	-
V01	人工海水	80	ペントナイト系	90	無	0.0831	0.0315
V02					有	0.0791	0.0275
V03	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.0547	0.0031
V04					有	0.0637	0.0121
V05	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.0504	0.0000
V06					有	0.0750	0.0234
V07	人工海水	50	ペントナイト系	90	無	0.0525	0.0009
V08					有	0.0890	0.0374
V09	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.0609	0.0093
V10					有	0.0615	0.0099
V11	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.0672	0.0156
V12					有	0.0722	0.0206
V13	人工海水	80	溶液単独系	90	無	0.0641	0.0125
V14					有	0.1020	0.0504
V15	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.2430	0.1914
V16					有	0.3050	0.2534
V17	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.2180	0.1664
V18					有	0.1430	0.0914
V19	人工海水	80	ペントナイト系	360	無	0.0598	0.0082
V20					有	0.0781	0.0265
V21	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.0667	0.0151
V22					有	0.0609	0.0093
V23	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.0911	0.0395
V24					有	0.0678	0.0162
V25	人工海水	50	ペントナイト系	360	無	0.0562	0.0046
V26					有	0.0762	0.0246
V27	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.0593	0.0077
V28					有	0.0640	0.0124
V29	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.0713	0.0197
V30					有	0.0905	0.0389
V31	人工海水	80	溶液単独系	360	無	0.2770	0.2254
V32					有	0.1780	0.1264
V33	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.1240	0.0724
V34					有	0.0997	0.0481
V35	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.5600	0.5084
V36					有	0.1970	0.1454

\* O<sub>2</sub>の2次イオン強度ピークトップの1/2強度となる深さ

表.2-3-4-9 酸化皮膜厚さ測定結果（還元条件、G17）

	溶液	温度 ( )	条件	期間 (日)	再研磨	酸化皮膜の 厚さ** ( $\mu\text{m}$ )	酸化皮膜成 長厚さ ( $\mu\text{m}$ )
試験前	-	-	-	-	-	0.0486	-
H01	人工海水	80	ベントナイト系	90	無	0.0599	0.0113
H02					有	0.0782	0.0296
H03	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.0672	0.0186
H04					有	0.0731	0.0245
H05	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.0631	0.0145
H06					有	0.0813	0.0327
H07	人工海水	50	ベントナイト系	90	無	0.0664	0.0178
H08					有	0.0702	0.0216
H09	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.0777	0.0291
H10					有	0.0850	0.0364
H11	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.0731	0.0245
H12					有	0.0648	0.0162
H13	人工海水	80	溶液単独系	90	無	0.0181	0.0000
H14					有	0.0234	0.0000
H15	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.2184	0.1698
H16					有	0.1821	0.1335
H17	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.2135	0.1649
H18					有	0.1993	0.1507
H19	人工海水	80	ベントナイト系	360	無	0.0624	0.0138
H20					有	0.0556	0.0070
H21	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.0667	0.0181
H22					有	0.0636	0.0150
H23	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.0552	0.0066
H24					有	0.0637	0.0151
H25	人工海水	50	ベントナイト系	360	無	0.0672	0.0186
H26					有	0.0865	0.0379
H27	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.0965	0.0479
H28					有	0.0896	0.0410
H29	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.0633	0.0147
H30					有	0.0691	0.0205
H31	人工海水	80	溶液単独系	360	無	0.1470	0.0984
H32					有	0.0336	0.0000
H33	NaHCO <sub>3</sub> 溶液				無	0.2710	0.2224
H34					有	0.2450	0.1964
H35	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl溶液				無	0.2010	0.1524
H36					有	0.1760	0.1274

\* O<sub>2</sub>の2次イオン強度ピークトップの1/2強度となる深さ

表.3-3-2-1 アンブル試験前後の重量測定結果

	材質	溶液	試験期間 (日)	試験片重量 (g)			平均腐食速度* ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )
				試験前 (a)	脱スケール後 (b)	重量増 (b)-(a)	
T1-1	G2	人工海水	90	3.2180	3.2184	0.0004	$2 \times 10^{-2}$
T1-2				3.0504	3.0510	0.0006	$3 \times 10^{-2}$
T2-1		0.1M $\text{NaHCO}_3$ 溶液		3.2220	3.2224	0.0004	$3 \times 10^{-2}$
T2-2				3.1713	3.1715	0.0002	$9 \times 10^{-3}$
T3-1	G17	人工海水		2.8340	2.8343	0.0003	$1 \times 10^{-2}$
T3-2				2.7606	2.7608	0.0002	$9 \times 10^{-3}$
T4-1		0.1M $\text{NaHCO}_3$ 溶液		2.6870	2.6871	0.0001	$4 \times 10^{-3}$
T4-2				2.6908	2.6909	0.0001	$4 \times 10^{-3}$

\* 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  $\text{TiO}_2$  皮膜を形成するものと仮定し、重量増加量より算出した。

表.3-3-3-1 アンブル試験後のチタンからの水素ガス発生量測定結果

	材質	溶液	試験期間 (日)	水素ガス発生量		水素ガス発生率 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{y}$ )	水素ガス発生 等価腐食速度* ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )
				( $\text{ml}/\text{アンプル}$ )	( $\text{g}/\text{アンプル}$ )		
T1-1	G2	人工海水	90	$4.9 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-7}$	1.6	$3.8 \times 10^{-4}$
T1-2				$3.7 \times 10^{-3}$	$3.3 \times 10^{-7}$	1.2	$2.9 \times 10^{-4}$
T2-1		0.1M $\text{NaHCO}_3$ 溶液		$3.7 \times 10^{-3}$	$3.3 \times 10^{-7}$	1.2	$2.9 \times 10^{-4}$
T2-2				$3.2 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-7}$	1.0	$2.5 \times 10^{-4}$
T3-1	G17	人工海水		$2.5 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-7}$	$8.0 \times 10^{-1}$	$1.9 \times 10^{-4}$
T3-2				$1.7 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-4}$
T4-1		0.1M $\text{NaHCO}_3$ 溶液		$2.0 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-7}$	$6.6 \times 10^{-1}$	$1.6 \times 10^{-4}$
T4-2				$2.1 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-7}$	$6.7 \times 10^{-1}$	$1.6 \times 10^{-4}$

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



表.3-3-4-1 アンブル試験後のチタンの水素濃度測定結果

	材質	溶液	試験期間 (日)	試料重量 (g)	全水素濃度		全水素吸収量 (g/アンブル)	水素吸収 等価腐食速度** ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )
					試験後 (ppm)	増加量* (ppm)		
T1-1	G2	人工海水	90	3.2180	19	15	$4.8 \times 10^{-5}$	$4.2 \times 10^{-2}$
T1-2				3.0504	21	17	$5.2 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-2}$
T2-1		0.1M NaHCO <sub>3</sub> 溶液		3.2220	15	11	$3.5 \times 10^{-5}$	$3.1 \times 10^{-2}$
T2-2				3.1713	13	9	$2.9 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-2}$
T3-1	G17	人工海水		2.8340	19	17	$4.8 \times 10^{-5}$	$4.2 \times 10^{-2}$
T3-2				2.7606	20	18	$5.0 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-2}$
T4-1		0.1M NaHCO <sub>3</sub> 溶液		2.6870	16	14	$3.8 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-2}$
T4-2				2.6908	18	16	$4.3 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-2}$

\* 試験前の水素濃度 G2:4ppm G17:2ppm

\*\* 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

表.3-3-6-1 アンブル試験における腐食速度の比較

	材質	溶液	試験期間 (日)	腐食速度 ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )			水素吸収率 (%)
				重量法*	水素ガス発生**	水素吸収***	
T1-1	G2	人工海水	90	$2 \times 10^{-2}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-2}$	>99
T1-2				$3 \times 10^{-2}$	$2.9 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-2}$	>99
T2-1		0.1M NaHCO <sub>3</sub> 溶液		$3 \times 10^{-2}$	$2.9 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-2}$	>99
T2-2				$9 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-2}$	>99
T3-1	G17	人工海水		$1 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-2}$	>99
T3-2				$9 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-2}$	>99
T4-1		0.1M NaHCO <sub>3</sub> 溶液		$4 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-2}$	>99
T4-2				$4 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-2}$	>99

\* 腐食されたチタンがすべて表面に酸化皮膜として形成するものと仮定し算出した

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

表.4-2-2-1 定電流加速試験条件

	電荷量 (C/cm <sup>2</sup> )	電流 (mA)	時間 (s)	溶液	温度 ( )	雰囲気
1	10.15	24.26	1.0 × 10 <sup>3</sup>	人工海水	80	還元条件
2						
4		2.43	1.0 × 10 <sup>4</sup>			
5						
6		0.24	1.0 × 10 <sup>5</sup>			
7						
9		0.024	1.0 × 10 <sup>6</sup>			
10						
11		0.0024	1.0 × 10 <sup>7</sup>			
14	1015	2426	1.0 × 10 <sup>3</sup>	人工海水	80	還元条件
15						
17		242.6	1.0 × 10 <sup>4</sup>			
18						
19		24.26	1.0 × 10 <sup>5</sup>			
20						
22		2.43	1.0 × 10 <sup>6</sup>			
23						
24		0.24	1.0 × 10 <sup>7</sup>			

表.4-3-1 定電流加速試験後の水素濃度測定結果(G2)

	電荷量 (C/cm <sup>2</sup> )	電流 (mA)	時間 (s)	全水素濃度		吸収率 (%)	
				試験後 (ppm)	増加量* (ppm)		
K01	10.15	24.26	1.0 × 10 <sup>3</sup>	19.94	10.25	9.757	
K02		24.26		15.64	5.95	5.662	
K04		2.43	1.0 × 10 <sup>4</sup>	18.17	8.48	8.071	
K05		2.43		22.98	13.29	12.652	
K06		0.24	1.0 × 10 <sup>5</sup>	18.31	8.62	8.205	
K07		0.24		17.38	7.69	7.319	
K09		0.024	1.0 × 10 <sup>6</sup>	26.22	16.53	15.738	
K10		0.024		26.51	16.82	16.014	
K11		0.0024	1.0 × 10 <sup>7</sup>	140.58	130.89	124.652	
K14		1015	1000	2426	245.36	235.67	2.244
K15			1000		177.94	168.25	1.602
K17	242.6		1.0 × 10 <sup>4</sup>	316.93	307.24	2.926	
K18	242.6			621.08	611.39	5.823	
K19	24.26		1.0 × 10 <sup>5</sup>	187.42	177.73	1.693	
K20	24.26			176.22	166.53	1.586	
K22	2.43		1.0 × 10 <sup>6</sup>	152.38	142.69	1.359	
K23	2.43			123.99	114.30	1.089	
K24	0.24		1.0 × 10 <sup>7</sup>	962.08	952.39	9.070	

\* 試験前の水素濃度 9.695ppm

表.4-3-2 定電流加速試験後の水素濃度測定結果(G17)

	電荷量 (C/cm <sup>2</sup> )	電流 (mA)	時間 (s)	全水素濃度		吸収率 (%)	
				試験後 (ppm)	増加量* (ppm)		
L01	10.15	24.26	1.0 × 10 <sup>3</sup>	25.00	13.01	12.390	
L02		24.26		13.36	1.37	1.305	
L04		2.43	1.0 × 10 <sup>4</sup>	16.44	4.45	4.238	
L05		2.43		13.07	1.08	1.029	
L06		0.24	1.0 × 10 <sup>5</sup>	29.34	17.35	16.524	
L07		0.24		79.80	67.81	64.581	
L09		0.024	1.0 × 10 <sup>6</sup>	288.50	276.51	263.343	
L10		0.024		22.80	10.81	10.295	
L11		0.0024	1.0 × 10 <sup>7</sup>	39.25	27.26	25.962	
L14		1015	1000	2426	90.98	78.99	0.752
L15			1000		37.75	25.76	0.245
L17	242.6		1.0 × 10 <sup>4</sup>	425.60	413.61	3.939	
L18	242.6			191.80	179.81	1.712	
L19	24.26		1.0 × 10 <sup>5</sup>	185.66	173.67	1.654	
L20	24.26			298.64	286.65	2.730	
L22	2.43		1.0 × 10 <sup>6</sup>	422.30	410.31	3.908	
L23	2.43			207.74	195.75	1.864	
L24	0.24		1.0 × 10 <sup>7</sup>	433.21	421.22	4.012	

\* 試験前の水素濃度 11.99ppm

表.5-3 チタンオーバーパックの従来までの評価結果

	第2次取りまとめ	腐食速度 10倍		腐食速度 100倍	
腐食速度 ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )	$2.8 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-2}$		$2.8 \times 10^{-1}$	
水素吸収率 (%)	100	100	50	100	10
1000年後の平均水素濃度 (ppm)	89	440	235	3947	440
1000年後の最外面水素濃度 30 (ppm)*	354	3086	1568	30411	3086
1000年後の最外面水素濃度 80 (ppm)**	90	449	249	4045	449

チタン層：6mm、初期水素量：50ppm

\* 金属中水素拡散係数を  $2.4 \times 10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$  として計算

\*\* 金属中水素拡散係数を  $6.8 \times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$  として計算

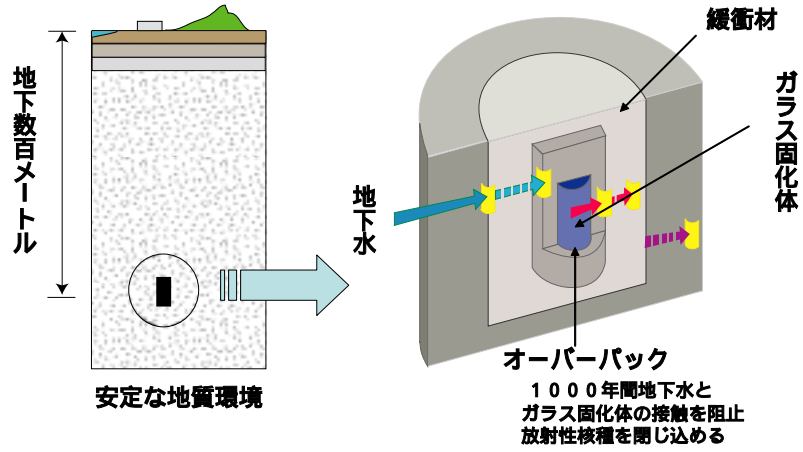


図.1-1 高レベル放射性廃棄物の地層処分モデル

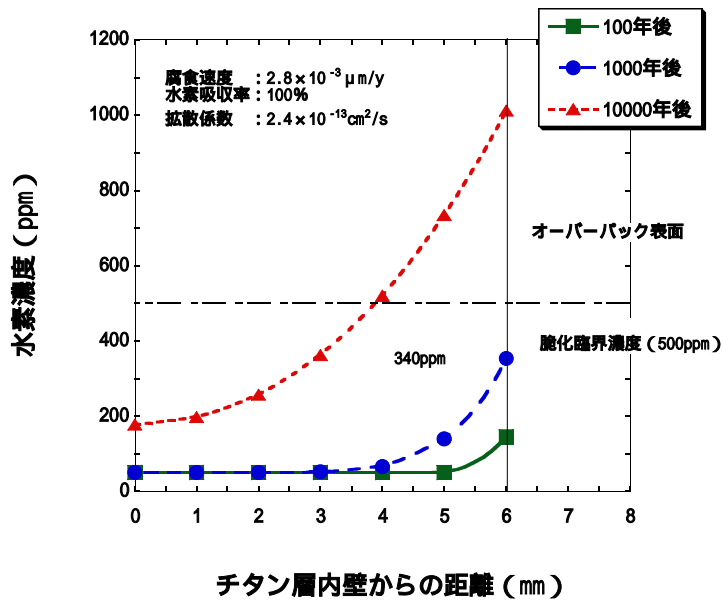


図.1-2 従来のチタン水素脆化評価

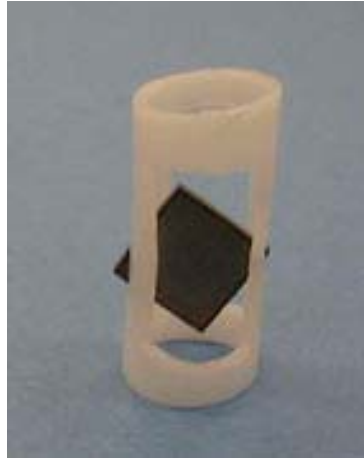


図.2-2-3-1 テフロン製試料フォルダー



図.2-2-3-2 デシケータ



図.2-2-3-3 80 恒温水槽



図.2-2-3-4 チタンカラム

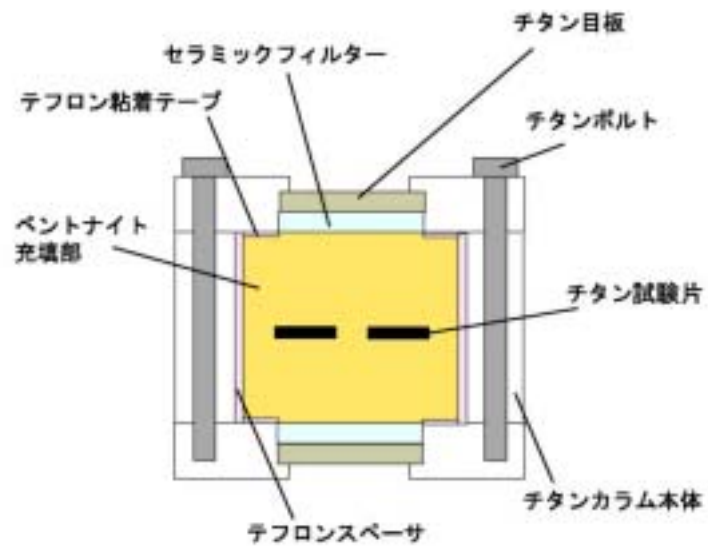


図.2-2-3-5 チタンカラム断面図





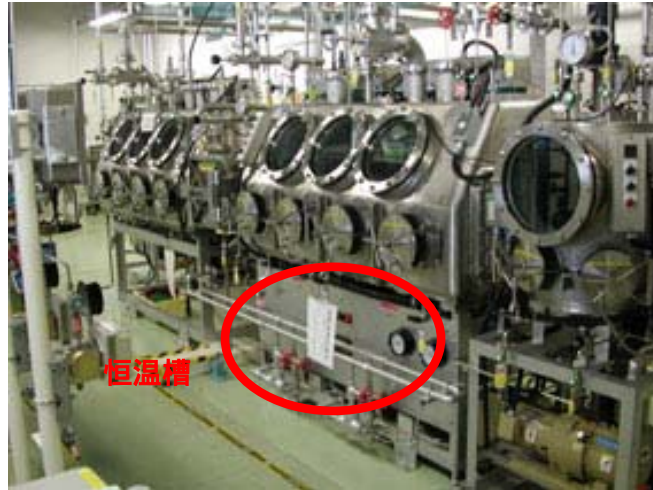


図.2-2-3-8 雰囲気制御グローブボックス内恒温槽



図.2-2-3-9 テフロン容器（ベントナイト系）



図.2-2-4-1 二次イオン質量分析装置 (SIMS)



図.2-2-4-2 水素吸収量分析装置



圖.2-2-4-3 光電子分光分析複合裝置 (XPS)



圖.2-2-4-4 透過型電子顯微鏡 (TEM)

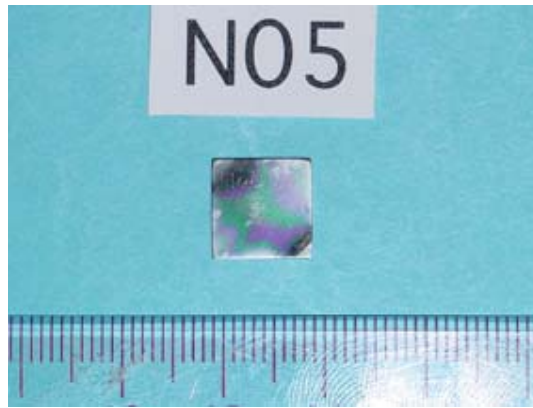


写真.2-3-1 干渉模様が観察された試料

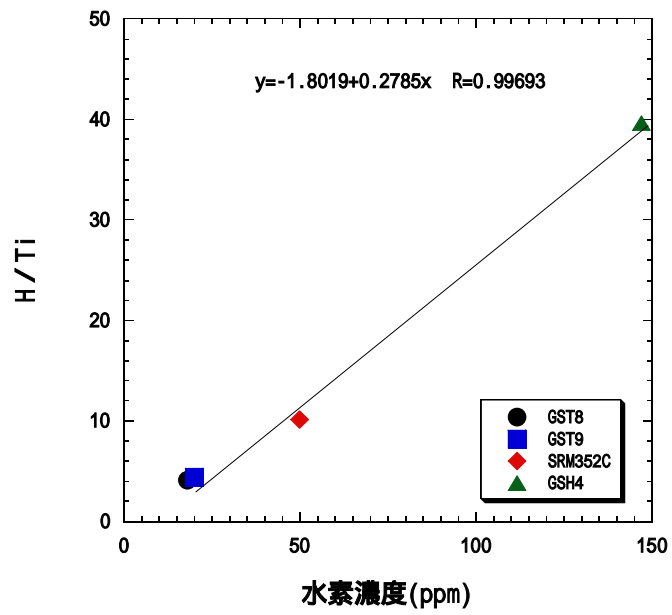


図.2-3-4-1 チタン標準試料の検量線

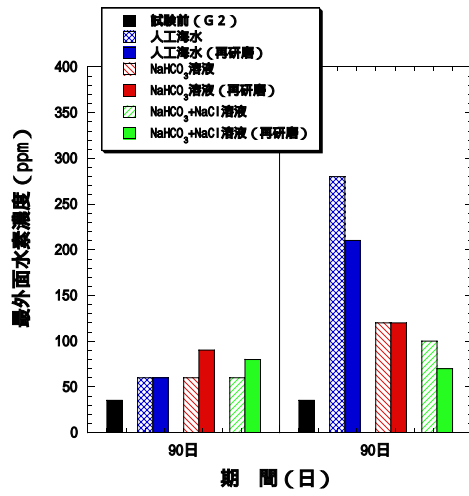


図. 2-3-5-1 研磨と溶液の影響  
(最外面水素濃度)

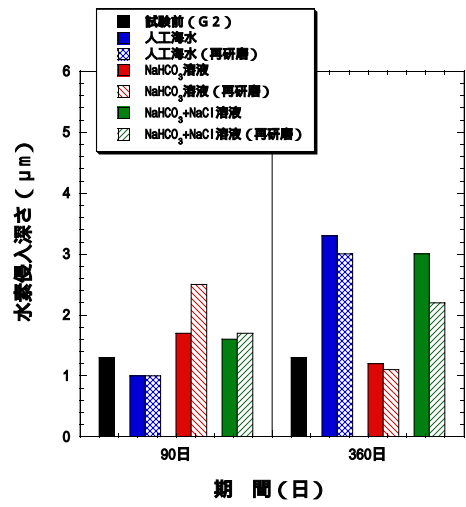


図. 2-3-5-2 研磨と溶液の影響  
(水素侵入深さ)

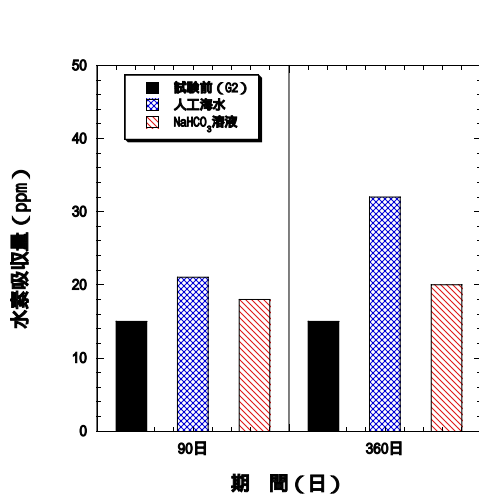


図. 2-3-5-3 研磨と溶液の影響  
(水素吸収量)

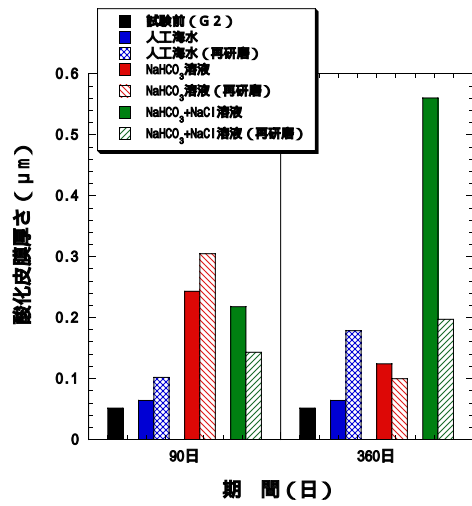


図. 2-3-5-4 研磨と溶液の影響  
(酸化皮膜厚さ)

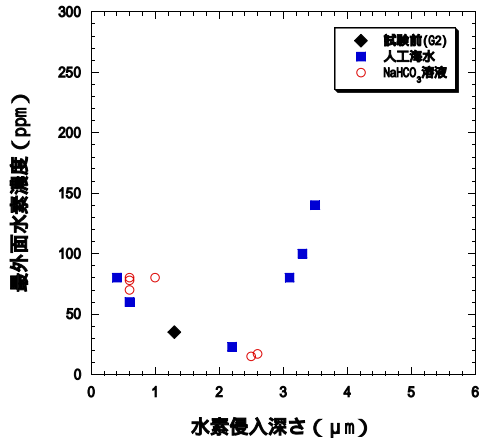


図. 2-3-5-5 溶液の影響  
(G2、大気条件)

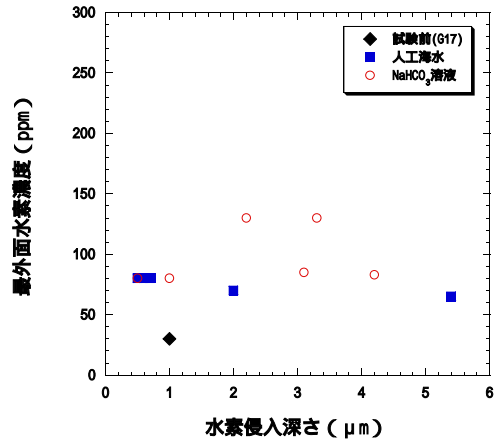


図. 2-3-5-6 溶液の影響  
(G17、大気条件)

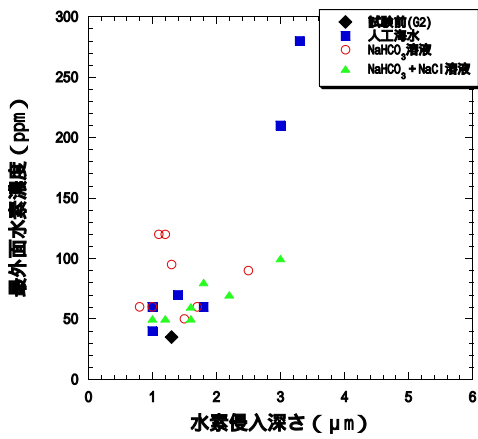


図. 2-3-5-7 溶液の影響  
(G2、還元条件)

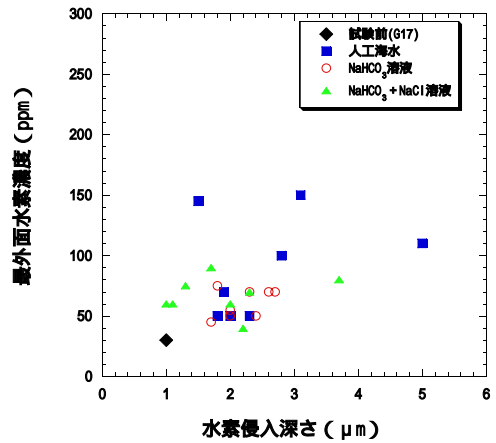


図. 2-3-5-8 溶液の影響  
(G17、還元条件)

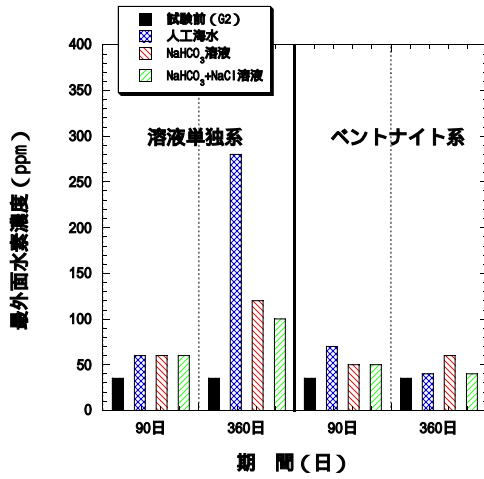


図. 2-3-6-1 ベントナイト有無の影響  
(最外面水素濃度)

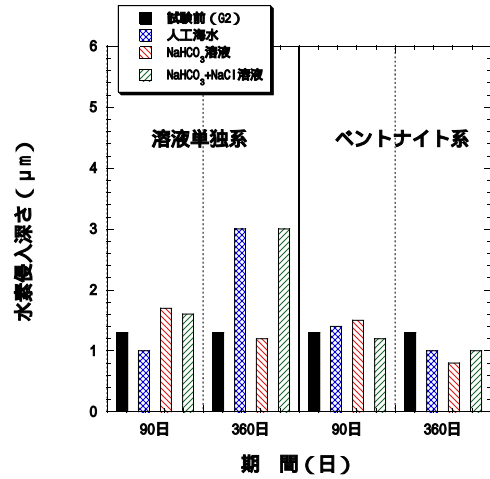


図. 2-3-6-2 ベントナイト有無の影響  
(水素侵入深さ)

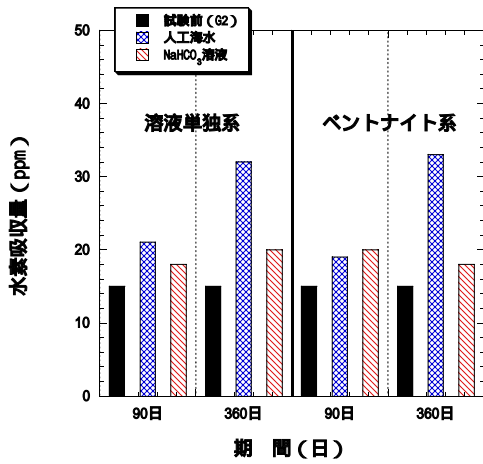


図. 2-3-6-3 ベントナイト有無の影響  
(水素吸収量)

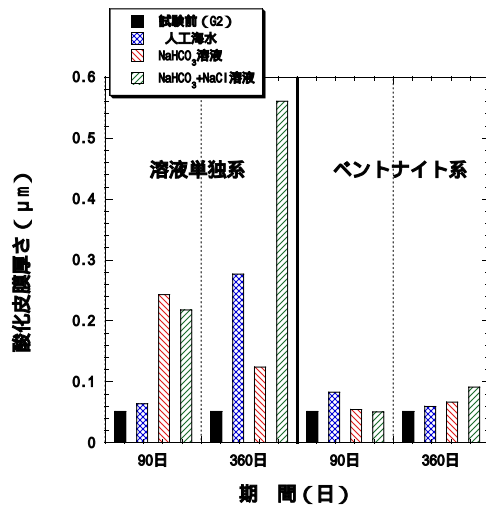


図. 2-3-6-4 ベントナイト有無の影響  
(酸化皮膜厚さ)

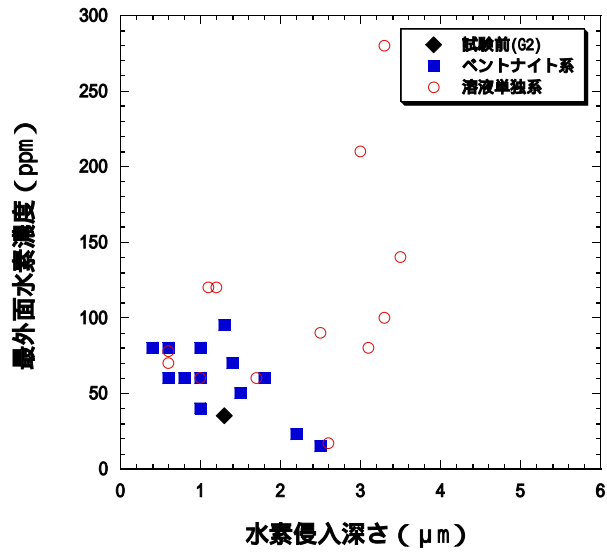


図. 2-3-6-5 ベントナイトの影響 (G2)

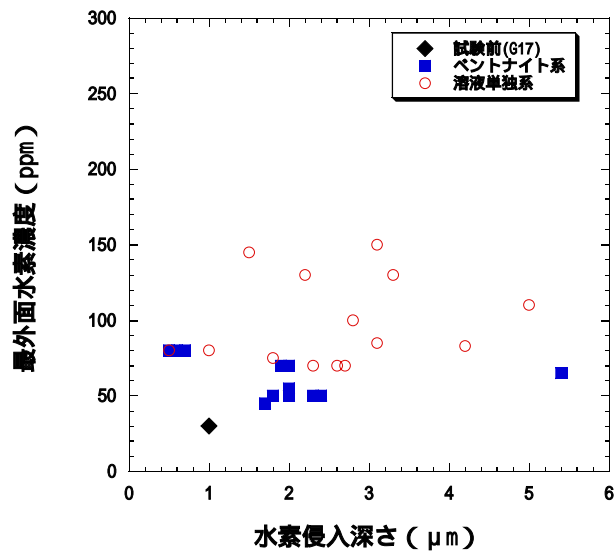


図. 2-3-6-6 ベントナイトの影響 (G17)



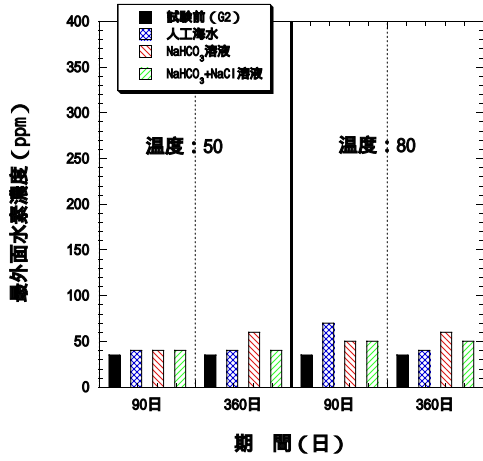


図. 2-3-7-1 温度の影響  
(最外面水素濃度)

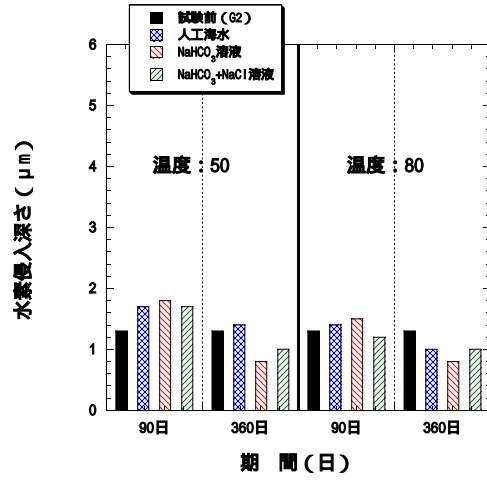


図. 2-3-7-2 温度の影響  
(水素侵入深さ)

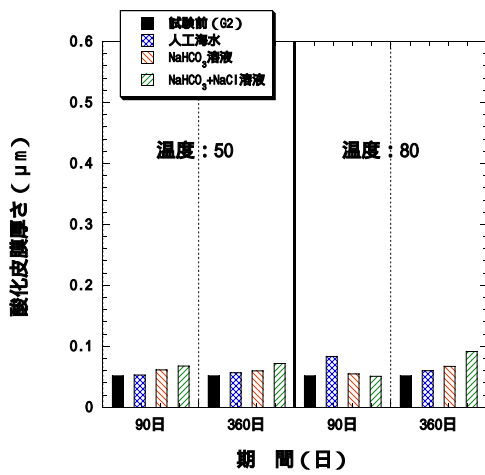


図. 2-3-7-3 温度の影響  
(水素吸収量)

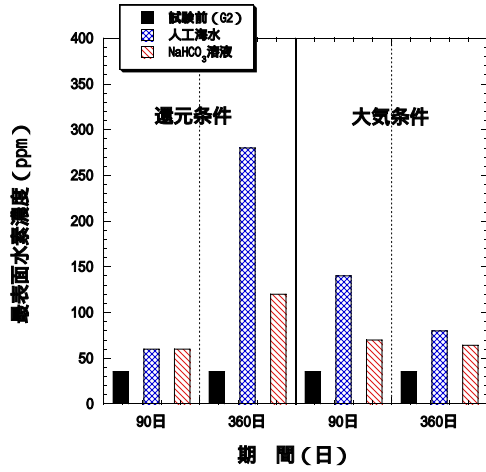


図. 2-3-8-1 雰囲気の影響  
(最外面水素濃度)

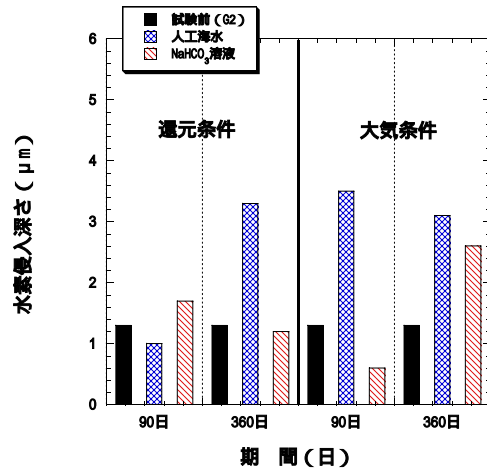


図. 2-3-8-2 雰囲気の影響  
(水素侵入深さ)

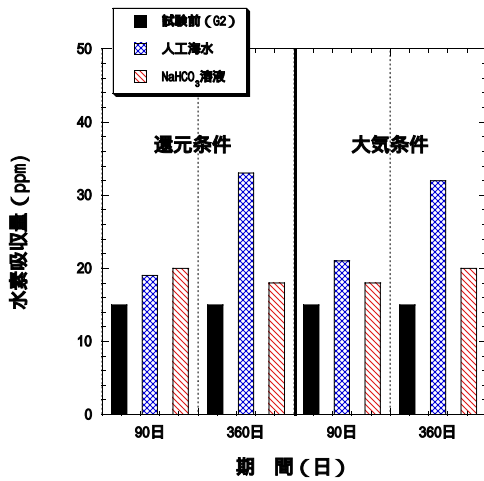


図. 2-3-8-3 雰囲気の影響  
(水素吸収量)

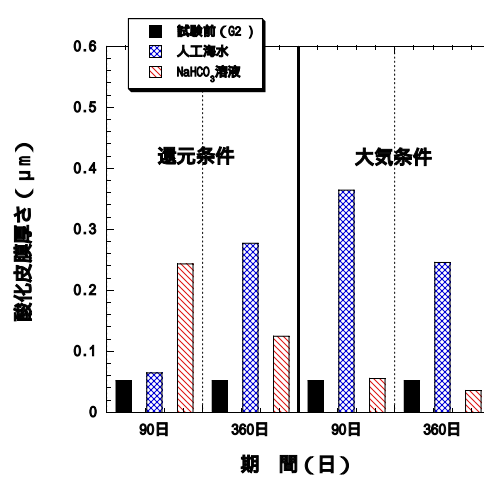


図. 2-3-8-4 雰囲気の影響  
(酸化皮膜厚さ)

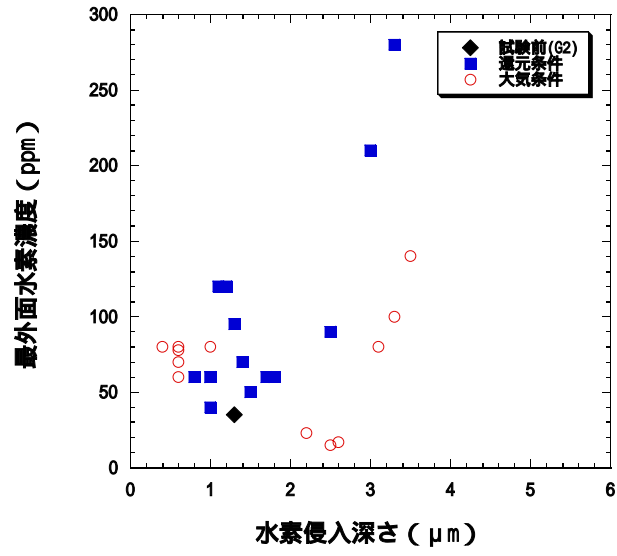


図. 2-3-8-5 雰囲気の影響 (G2)

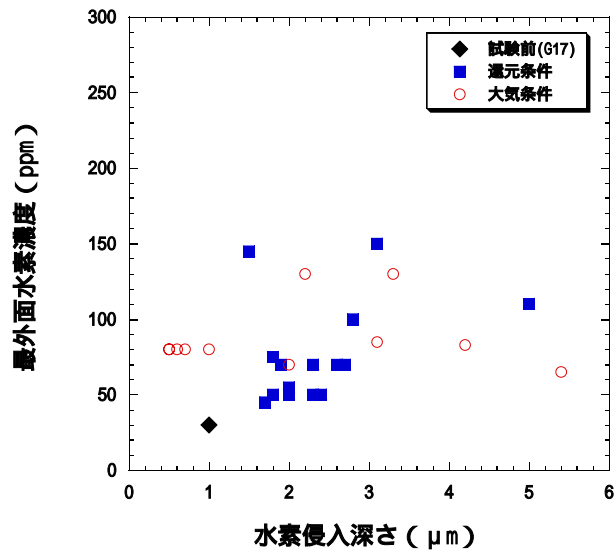


図. 2-3-8-6 雰囲気の影響 (G17)

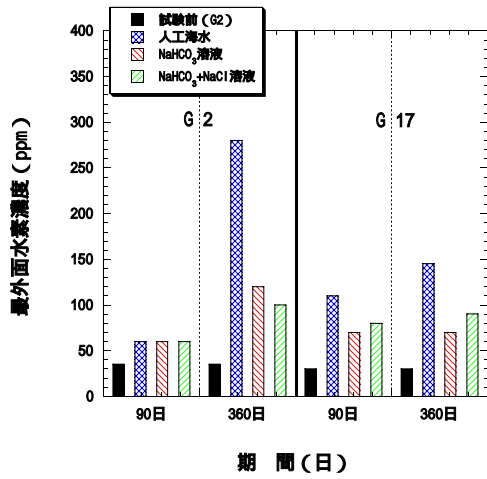


図. 2-3-9-1 材質による違い  
(最外面水素濃度)

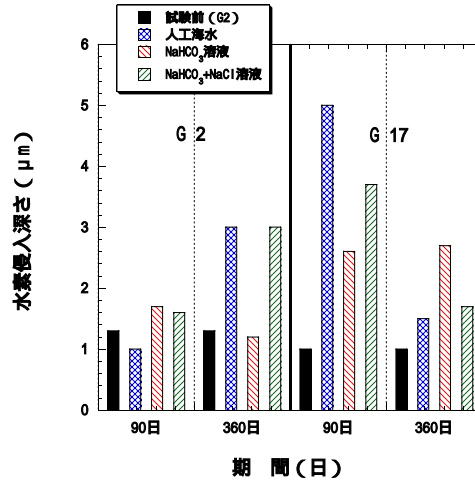


図. 2-3-9-2 材質による違い  
(水素侵入深さ)

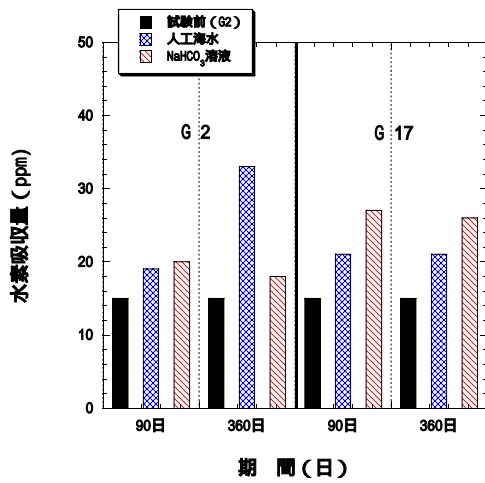


図. 2-3-9-3 材質による違い  
(水素吸収量)

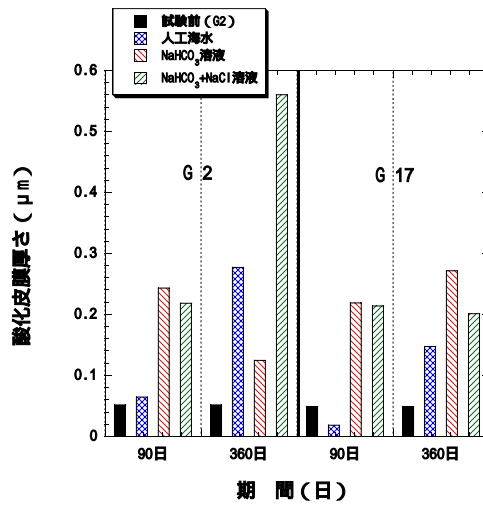


図. 2-3-9-4 材質による違い  
(酸化皮膜厚さ)

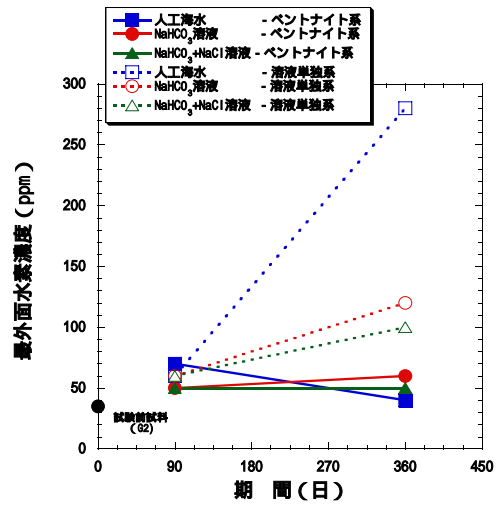
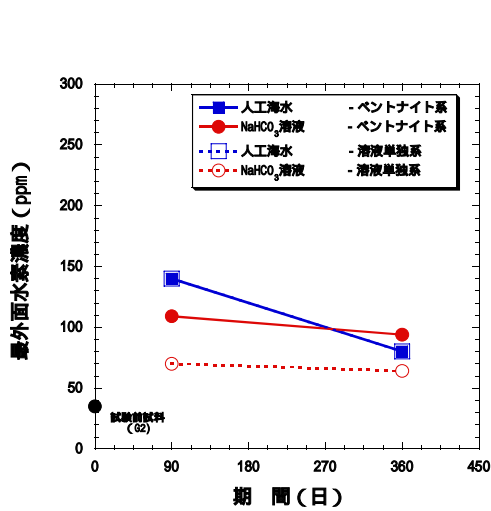


図. 2-3-10-1 最外面水素濃度時間依存性 (G2、大気条件)

図. 2-3-10-2 最外面水素濃度時間依存性 (G2、還元条件)

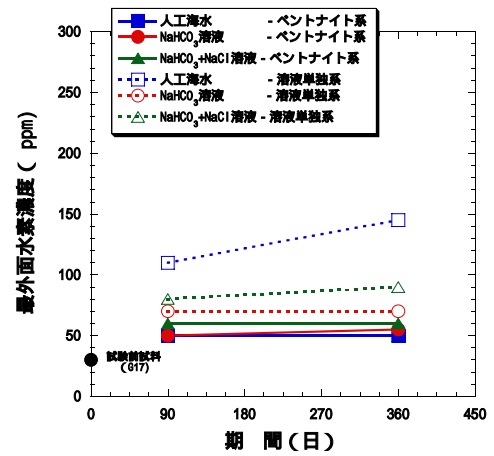
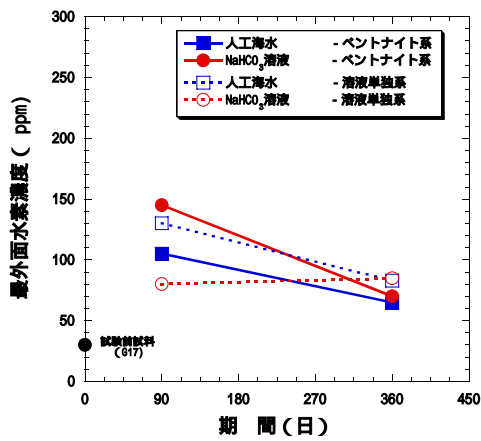


図. 2-3-10-3 最外面水素濃度時間依存性 (G17、大気条件)

図. 2-3-10-4 最外面水素濃度時間依存性 (G17、還元条件)

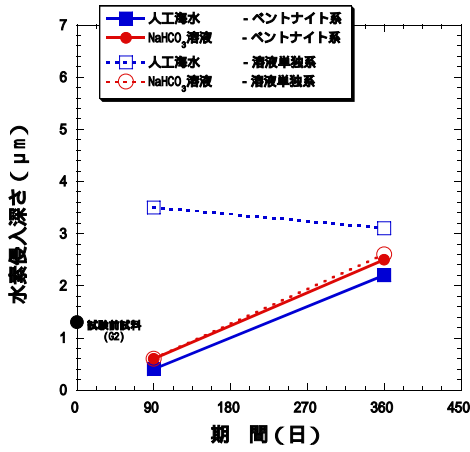


図. 2-3-11-1 水素侵入深さ時間依存性 (G2、大気条件)

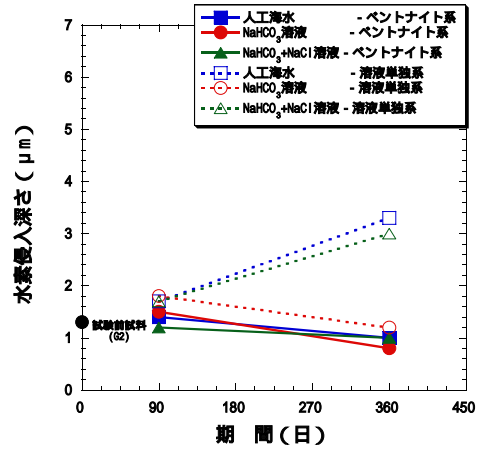


図. 2-3-11-2 水素侵入深さ時間依存性 (G2、還元条件)

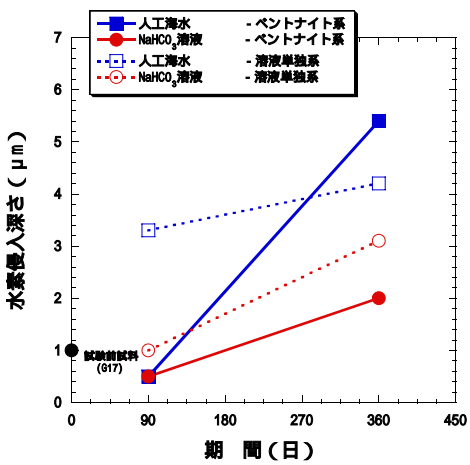


図. 2-3-11-3 水素侵入深さ時間依存性 (G17、大気条件)

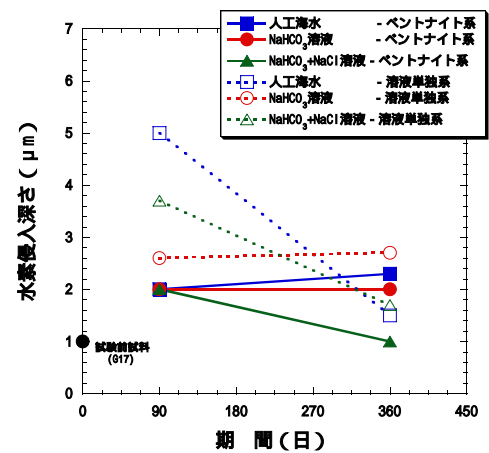


図. 2-3-11-4 水素侵入深さ時間依存性 (G17、還元条件)

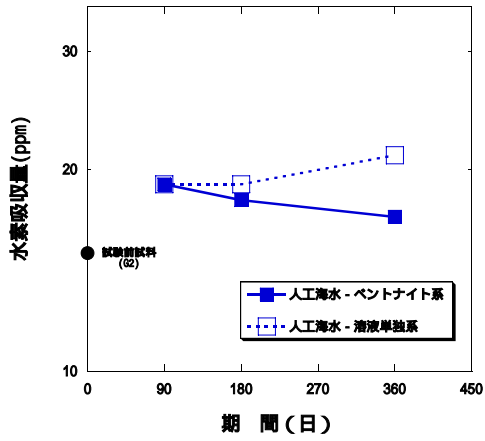


図. 2-3-12-1 水素吸収量時間依存性 (G2、大気条件)

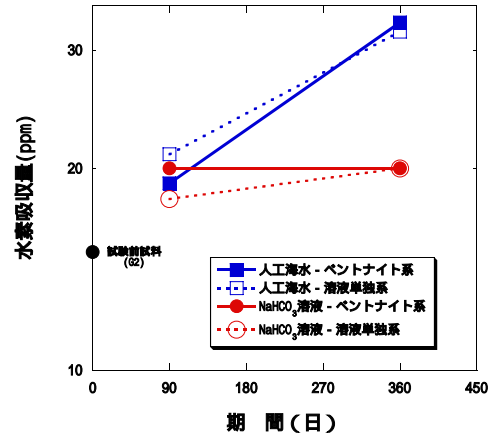


図. 2-3-12-2 水素吸収量時間依存性 (G2、還元条件)

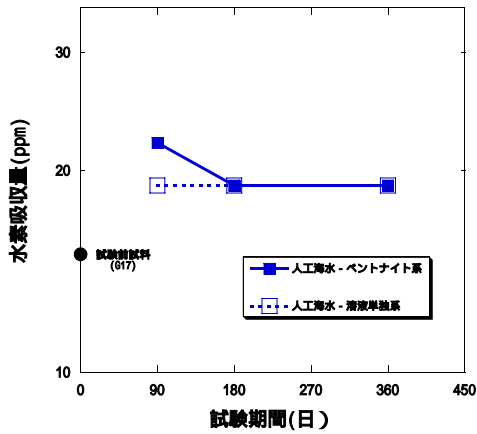


図. 2-3-12-3 水素吸収量時間依存性 (G17、大気条件)

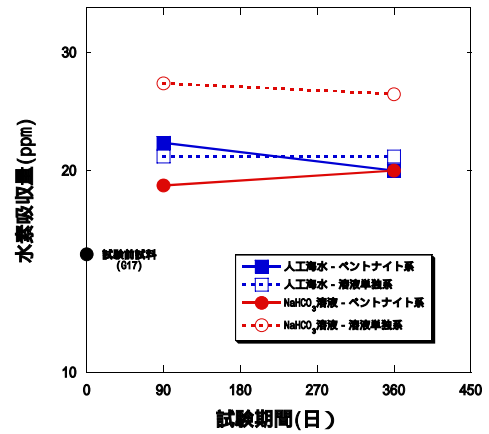


図. 2-3-12-4 水素吸収量時間依存性 (G17、還元条件)

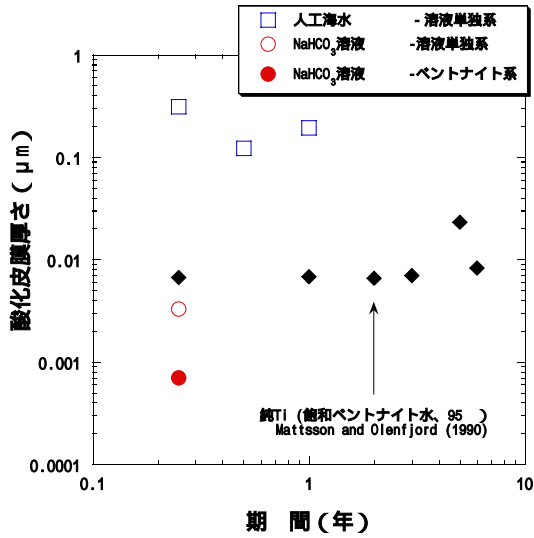


図. 2-3-13-1 酸化皮膜厚さの時間依存性 (G2、80、大気条件)

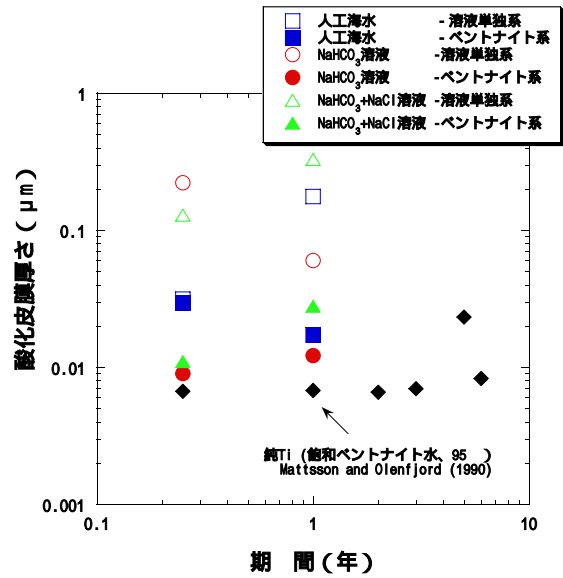


図. 2-3-13-2 酸化皮膜厚さの時間依存性 (G2、80、還元条件)

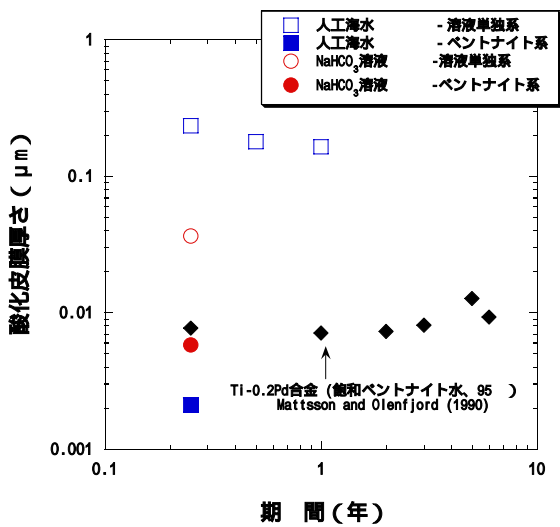


図. 2-3-13-3 酸化皮膜厚さの時間依存性 (G17、80、大気条件)

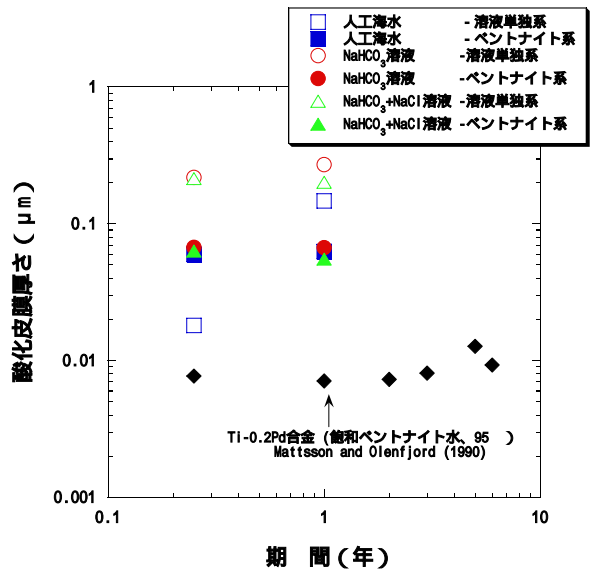


図. 2-3-13-4 酸化皮膜厚さの時間依存性 (G17、80、還元条件)



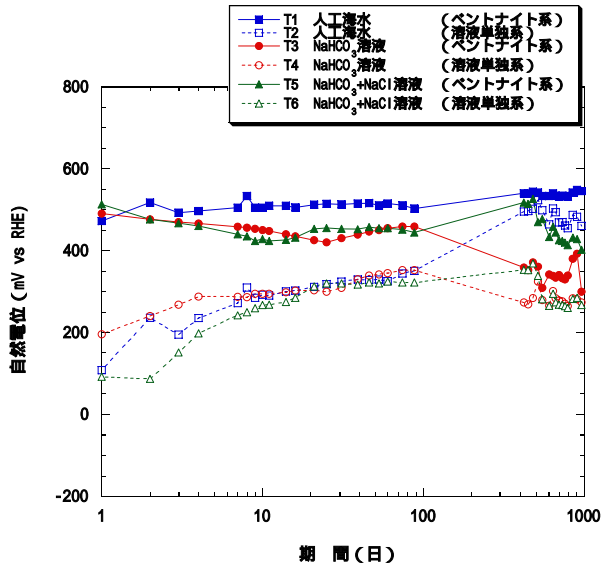


図.2-3-14-1 自然電位測定  
(G2、80、還元条件)

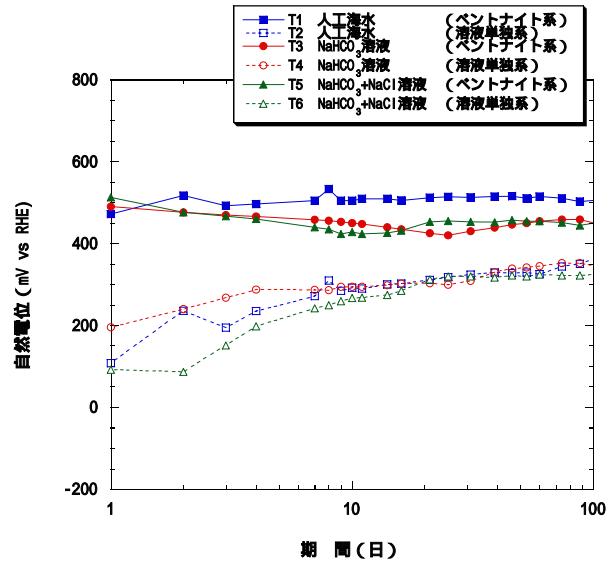


図.2-3-14-2 自然電位測定(0~100日間)  
(G2、80、還元条件)

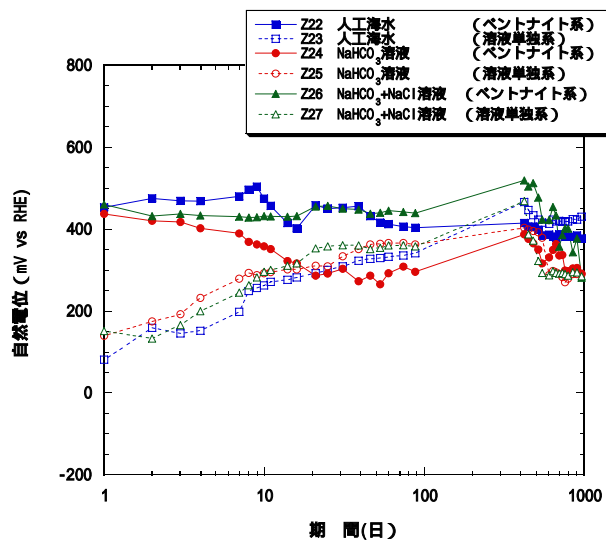


図.2-3-14-3 自然電位測定  
(G17、80、還元条件)

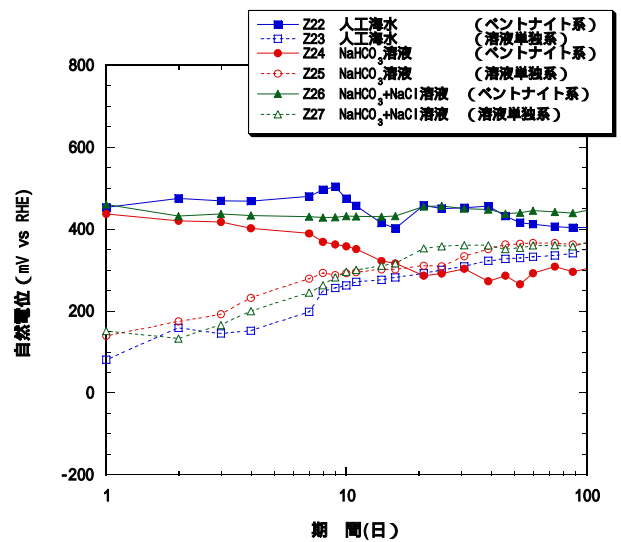


図.2-3-14-4 自然電位測定(0~100日間)  
(G17、80、還元条件)

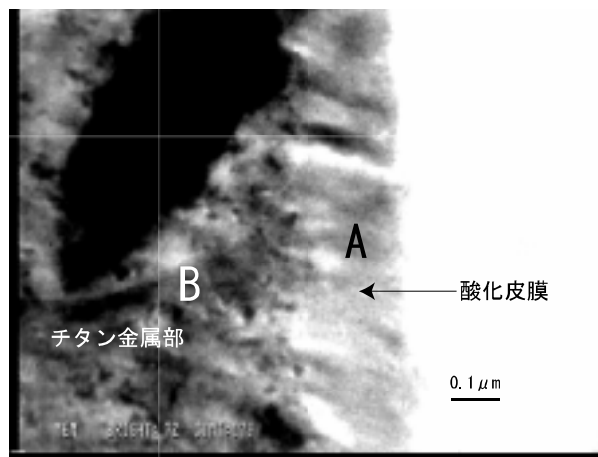


図.2-3-15-1 試験後試験片(V32)の断面透過電子顕微鏡像 (  $\times 300,000$  )

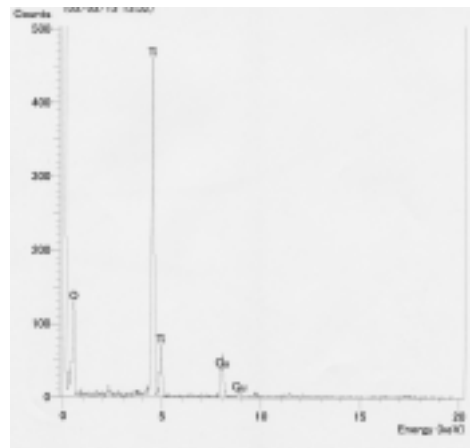


図.2-3-15-2 試験後試験片の透過電子顕微鏡組織のEDS分析結果 ( A点,酸化皮膜 )

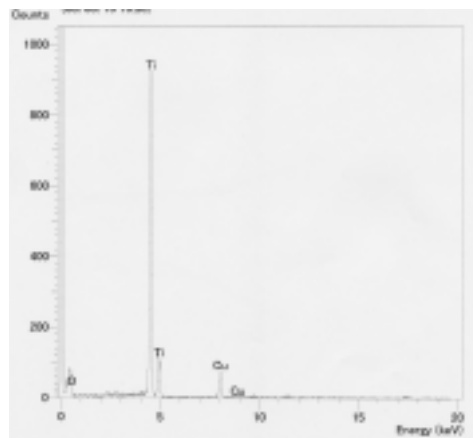


図.2-3-15-3 試験後試験片の透過電子顕微鏡組織のEDS分析結果 ( B点,金属部 )

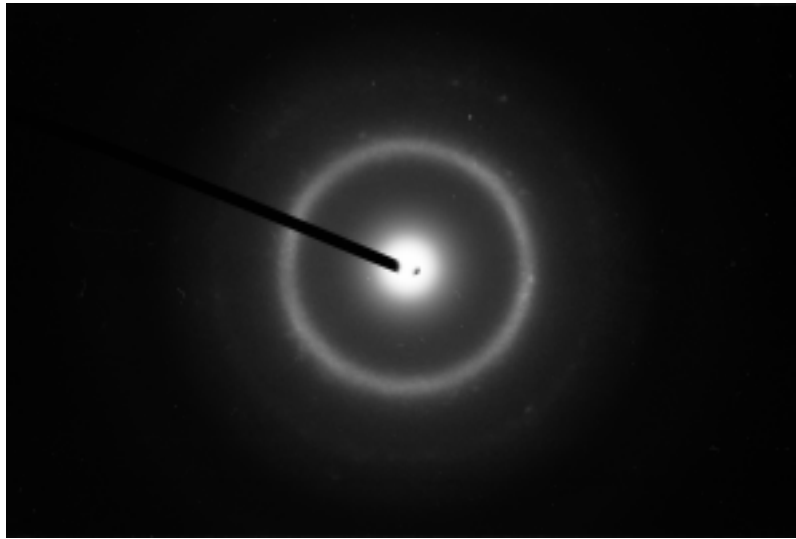


图.2-3-15-4 制限視野回折像（皮膜部）

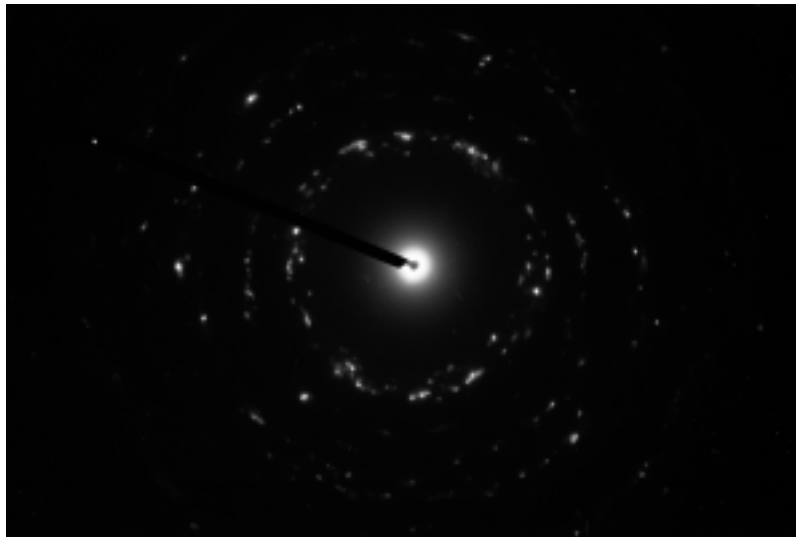


图.2-3-15-5 制限視野回折像（金属部）

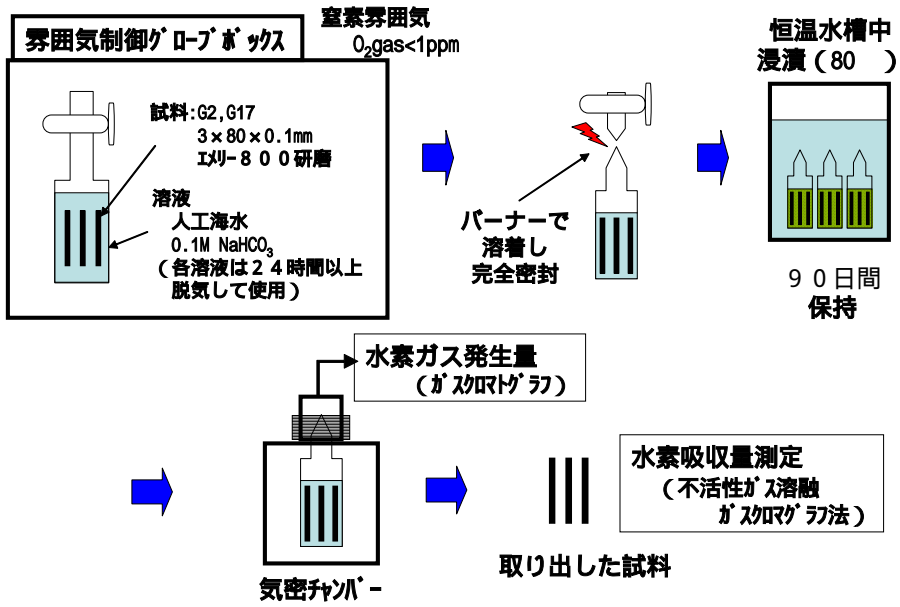


図.3-2-3-1 完全密封容器試験フロー



図.3-2-3-2 溶封アンプル

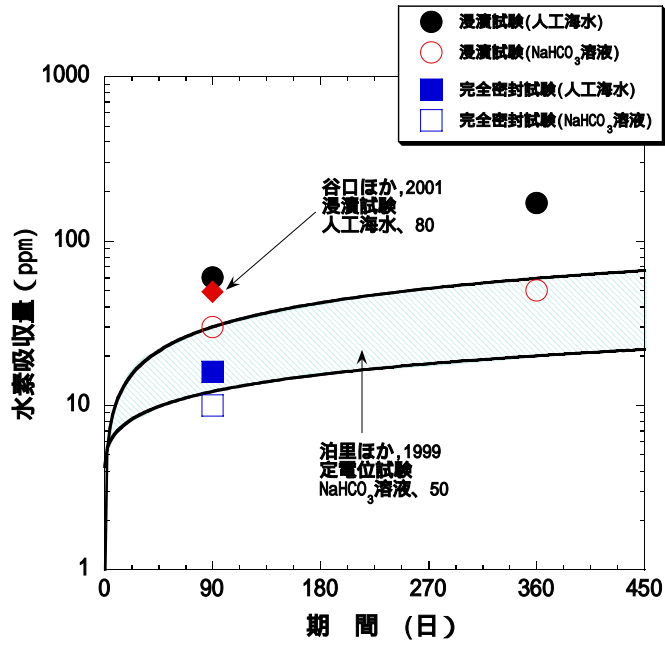


図.3-3-5-1 水素吸収量比較(G2)

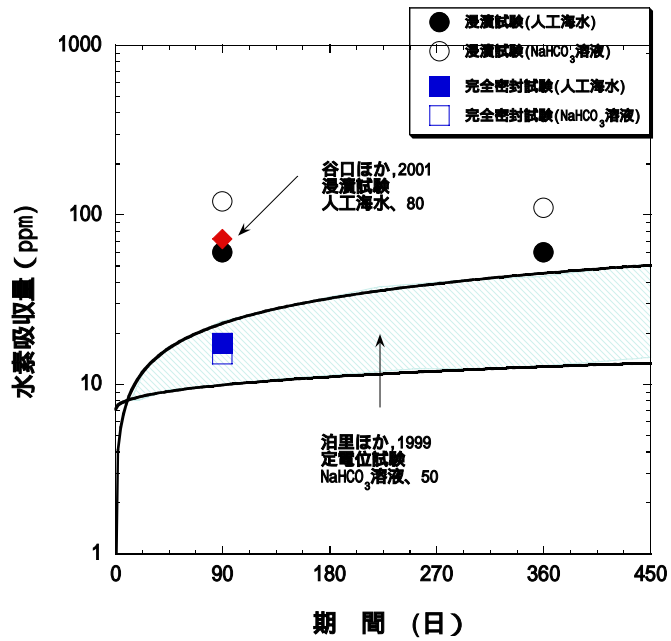


図.3-3-5-2 水素吸収量比較(G17)

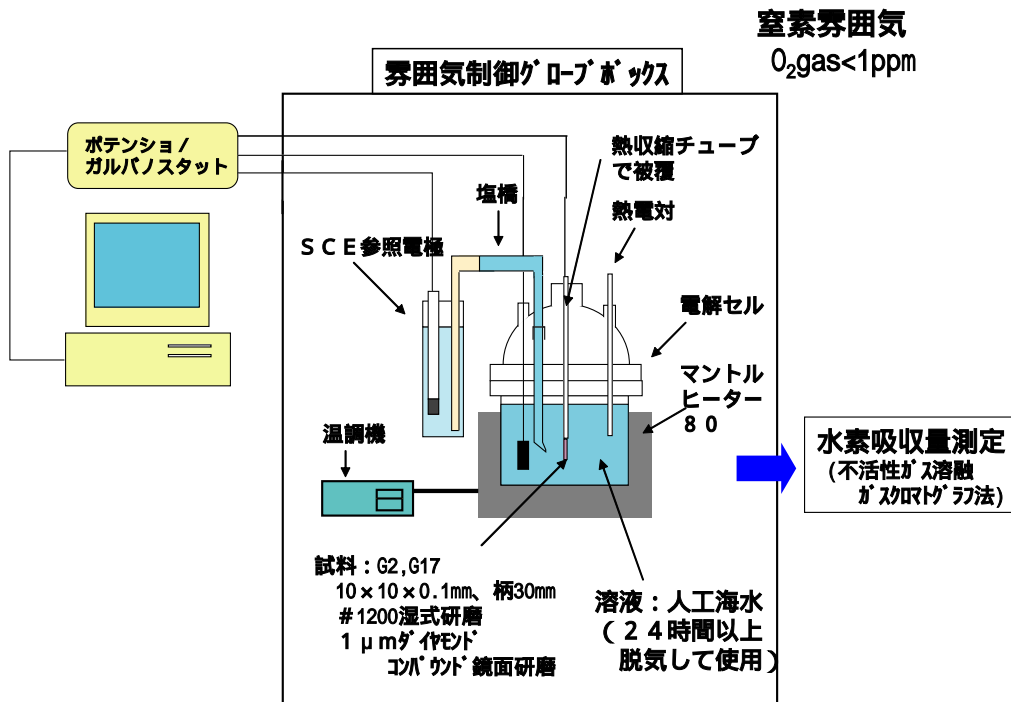


図.4-2-3-1 定電流加速試験フロー



図.4-2-3-2 電気化学試験装置



図.4-2-3-3 定電流加速試験装置外観

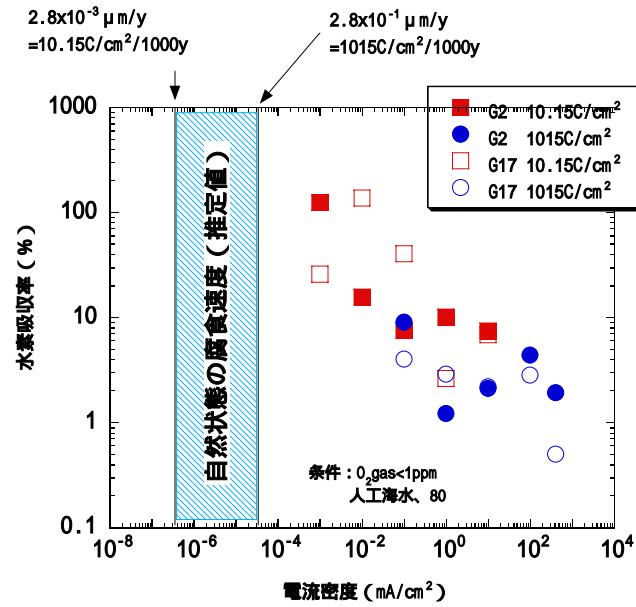


図.4-3-1 定電流加速試験結果

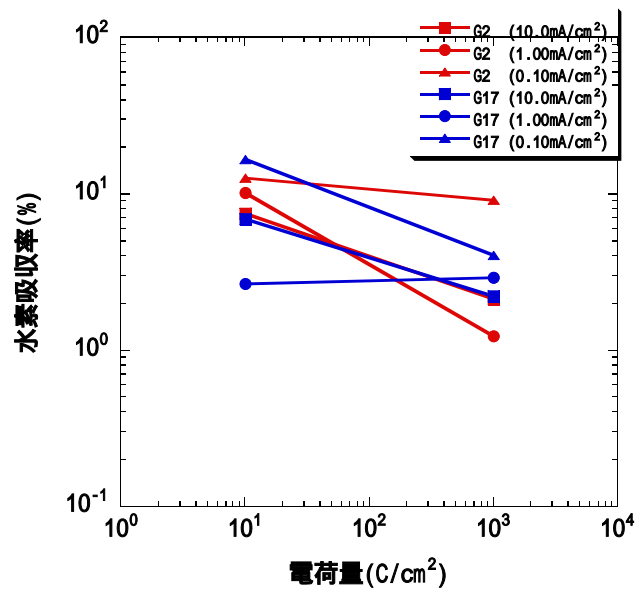


図. 4-3-2 電流密度の違いによる水素吸収率の比較



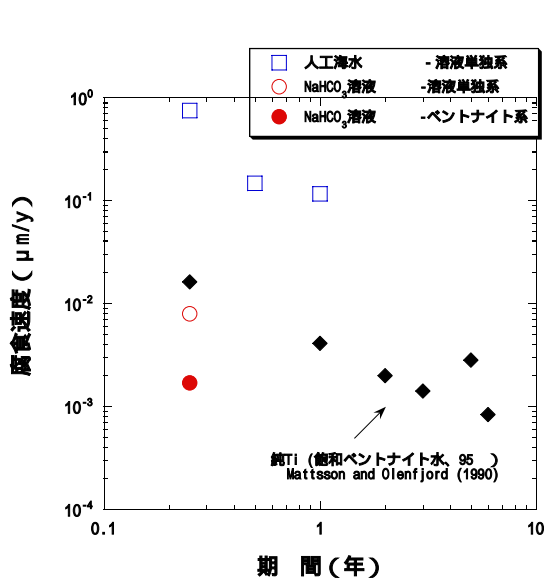


図.5-1-1 酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性 (G2、80、大気条件)

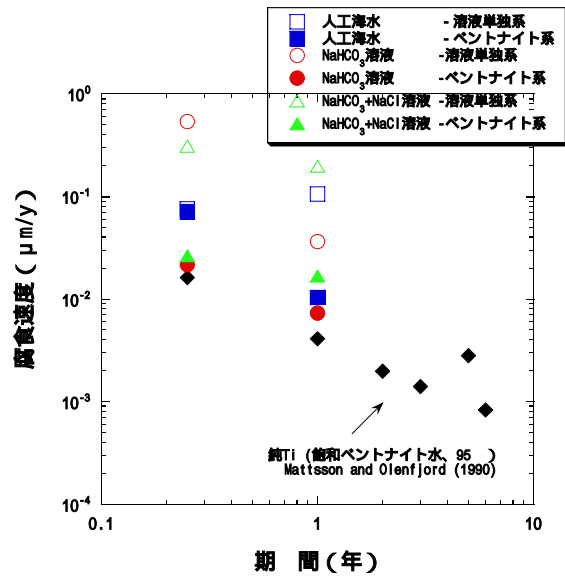


図.5-1-2 酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性 (G2、80、還元条件)

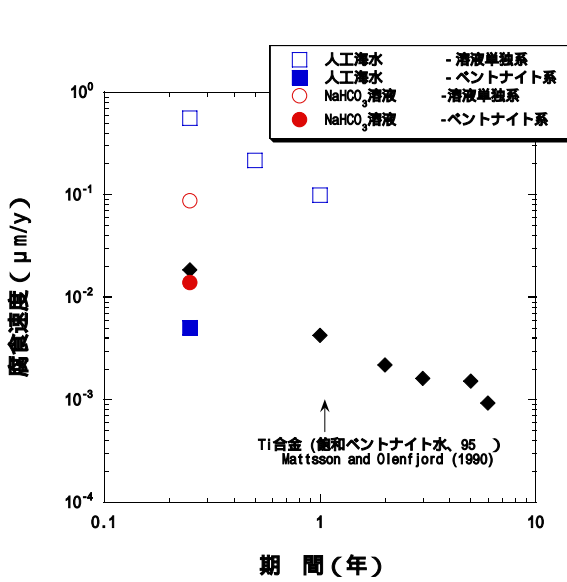


図.5-1-3 酸化皮膜厚さのから求めた腐食速度の時間依存性 (G17、80、大気条件)

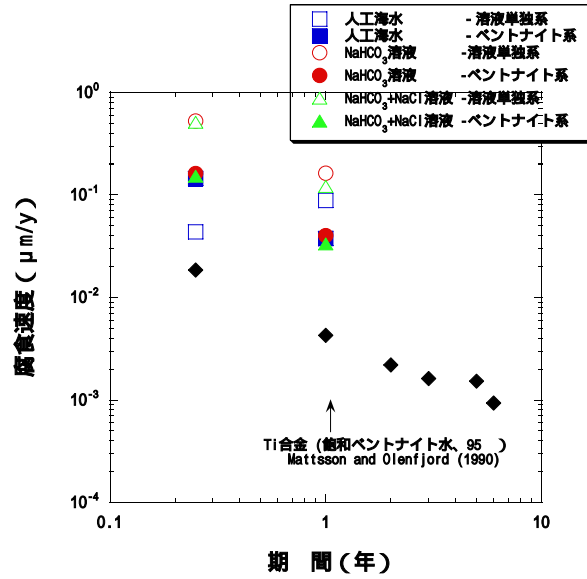


図.5-1-4 酸化皮膜厚さのから求めた腐食速度の時間依存性 (G17、80、還元条件)

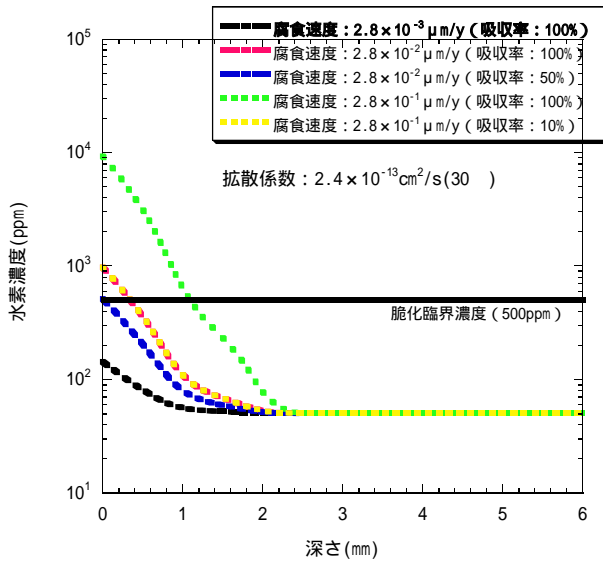


図.5-3-1 100年後の水素脆化評価 (30)

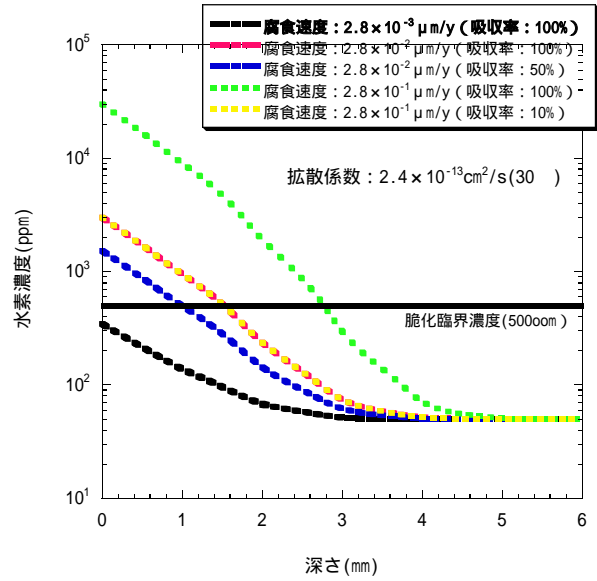


図.5-3-2 1000年後の水素脆化評価 (30)

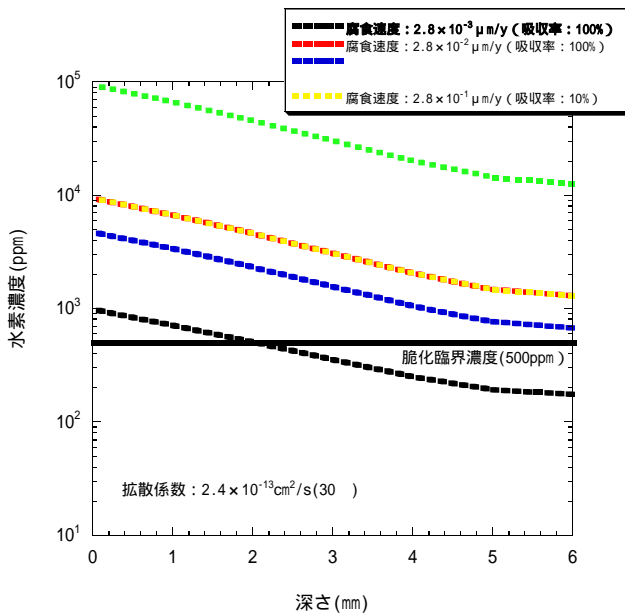


図.5-3-3 10000年後の水素脆化評価 (30)

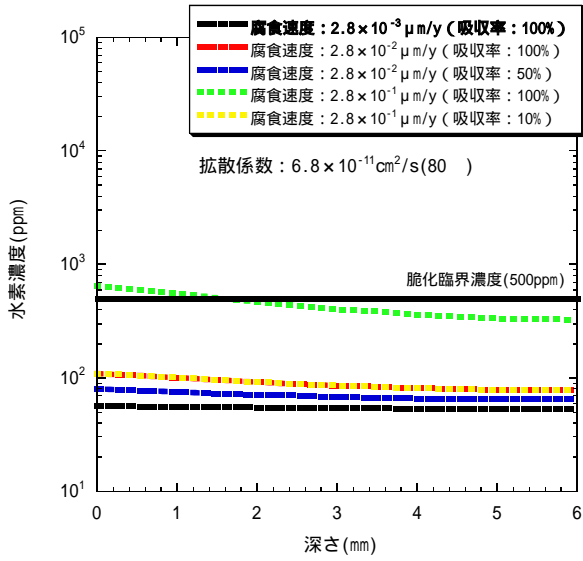


図.5-3-4 100年後の水素脆化 (80 )

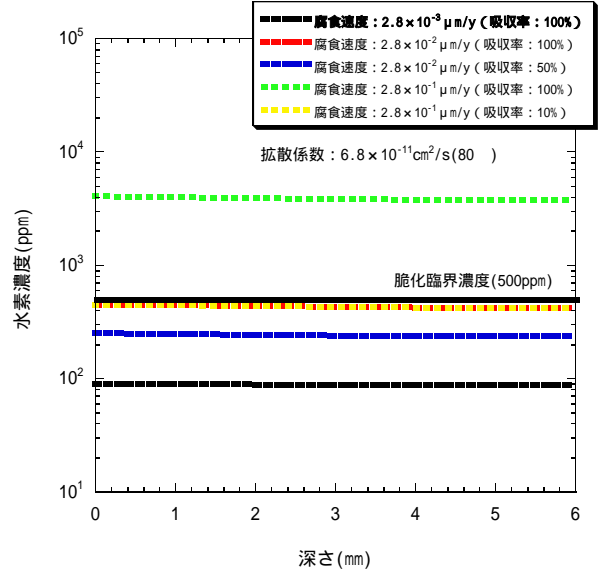


図.5-3-5 1000年後の水素脆化 (80 )

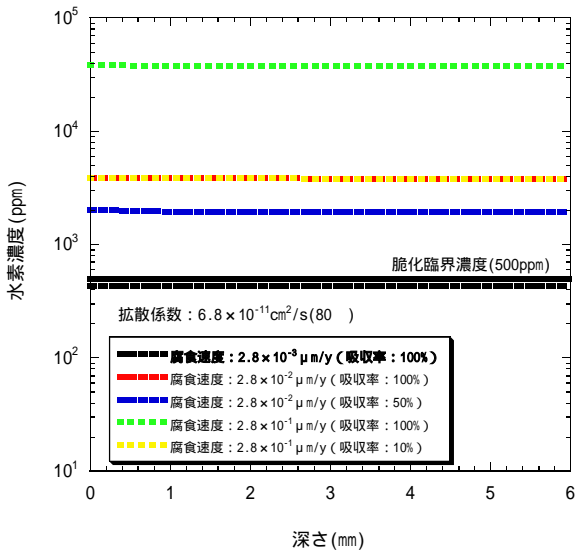
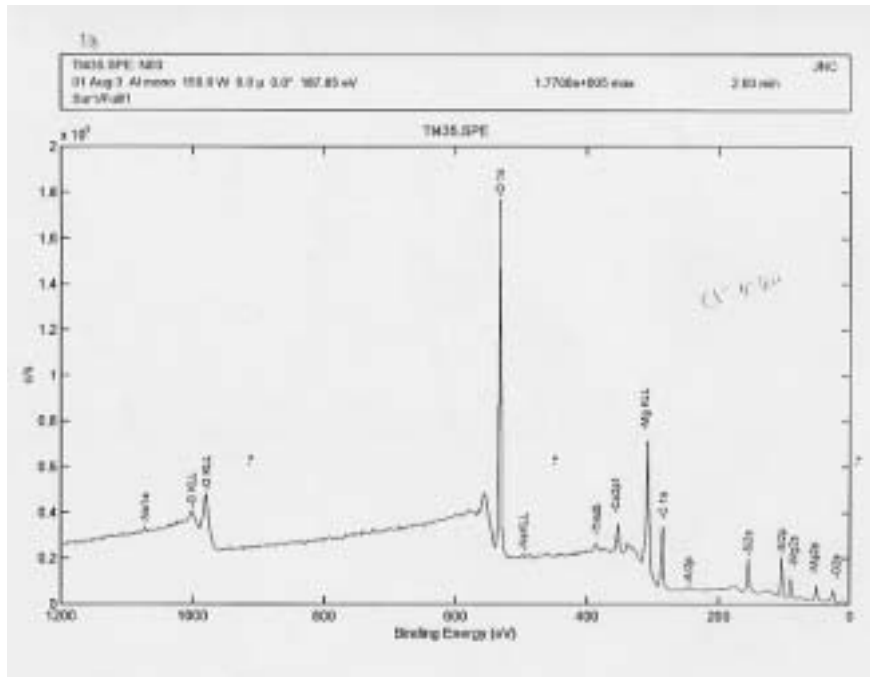


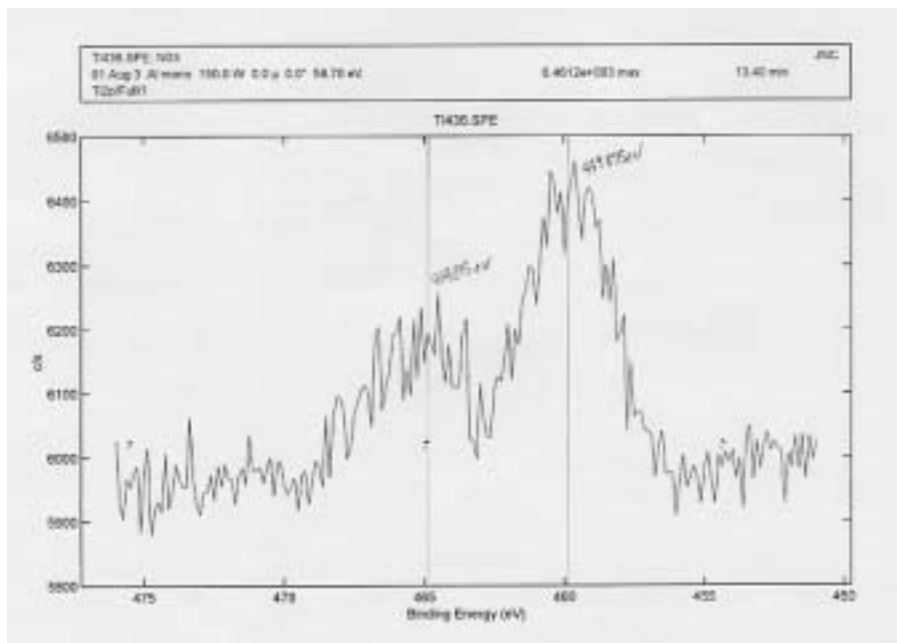
図. 5-3-6 10000年後の水素脆化 (80 )

付録 - 1

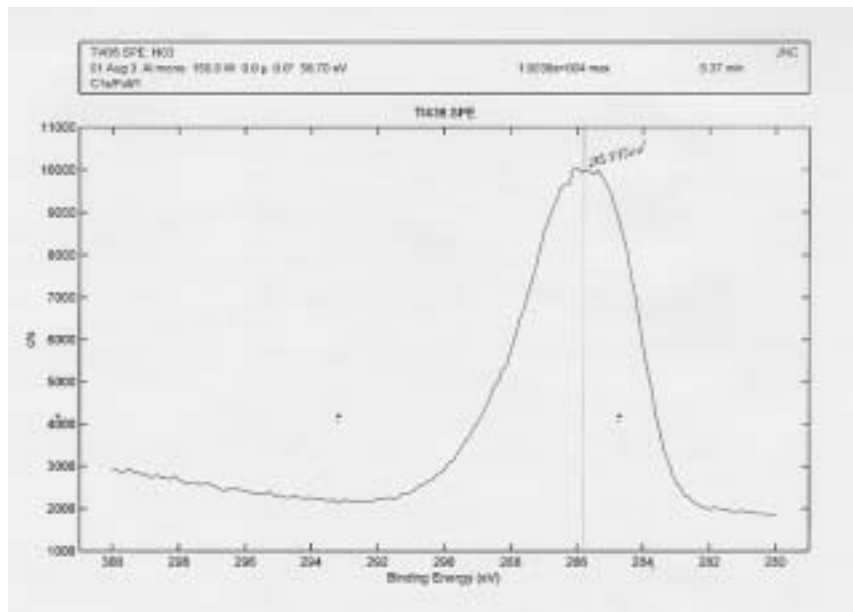
X線光電子分光分析 (XPS) 結果



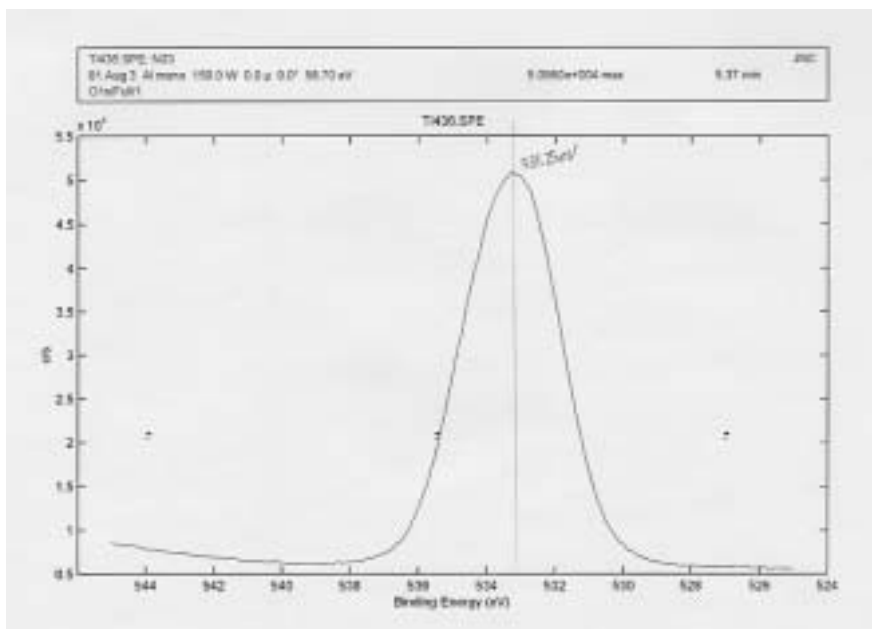
N03 の最表面の広域光電子スペクトル



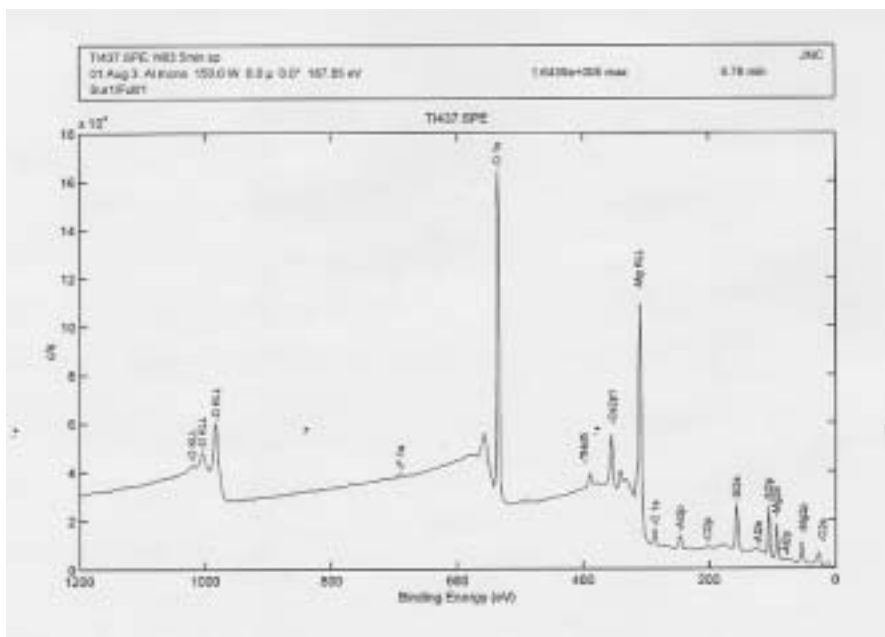
N03 の Ti2p 狭域光電子スペクトル



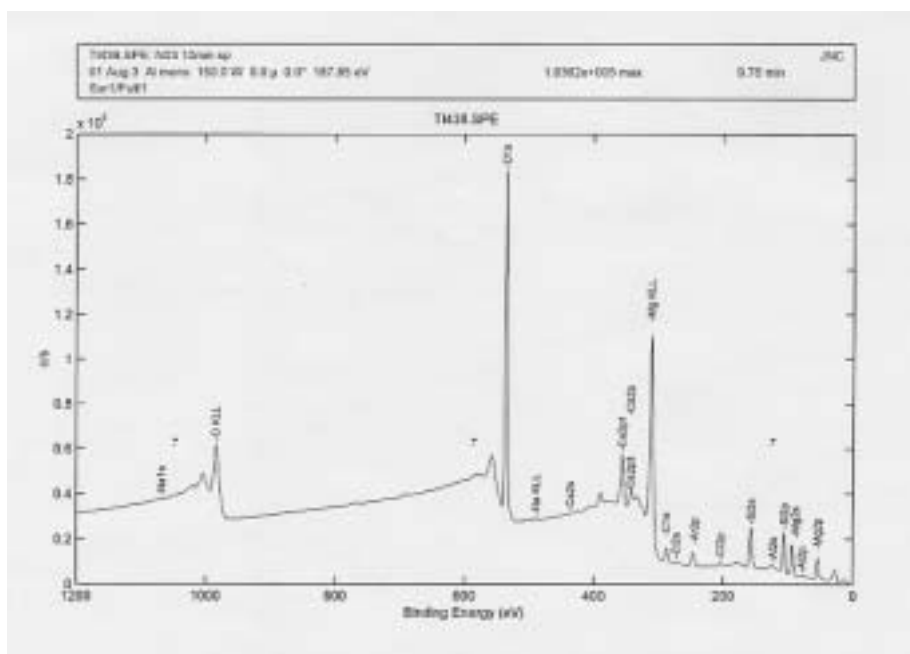
N03 の C1s 狭域光電子スペクトル



N03 の O1s 狭域光電子スペクトル



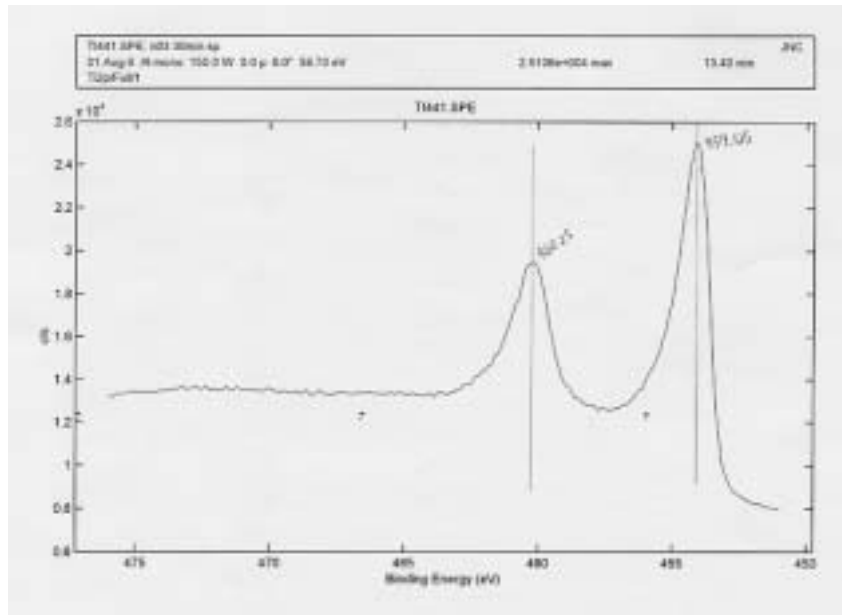
N03 ( SP Time:5min ) の広域光電子スペクトル



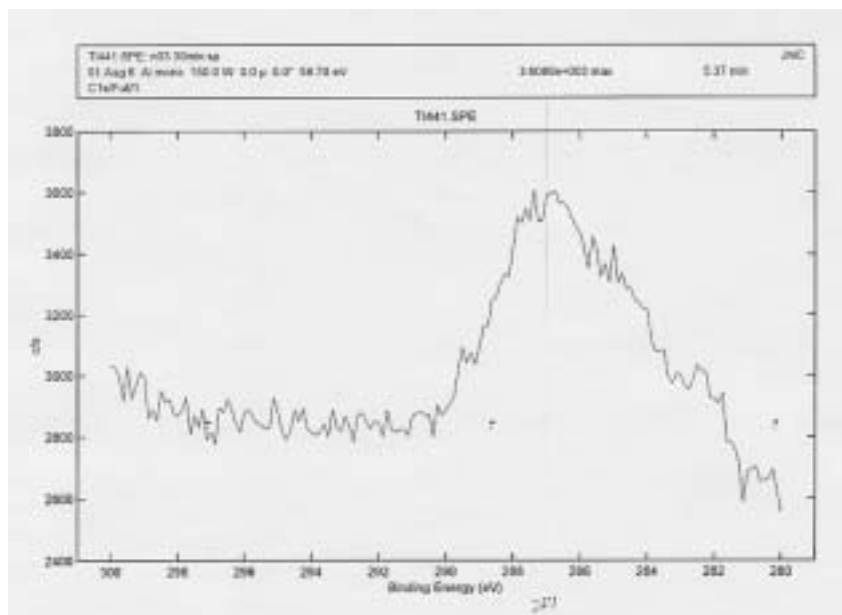
N03 ( SP Time:10min ) の広域光電子スペクトル



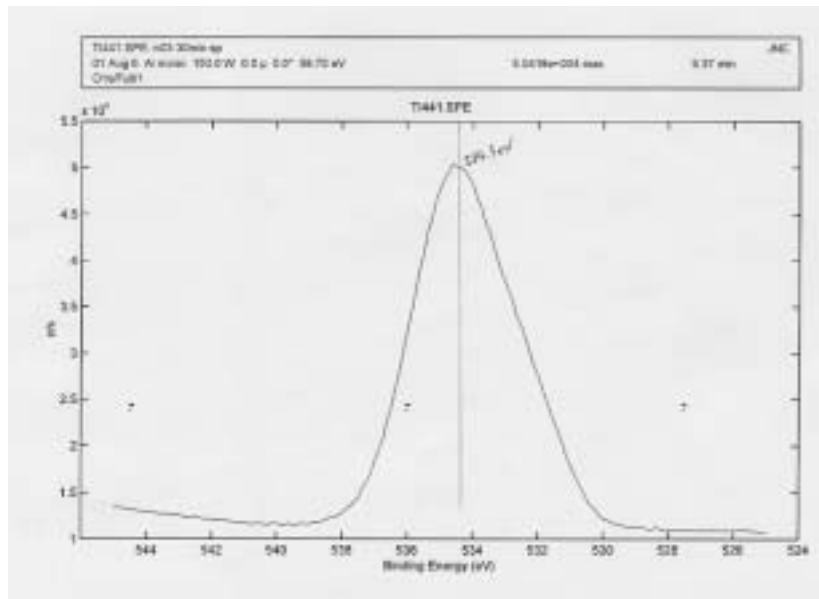




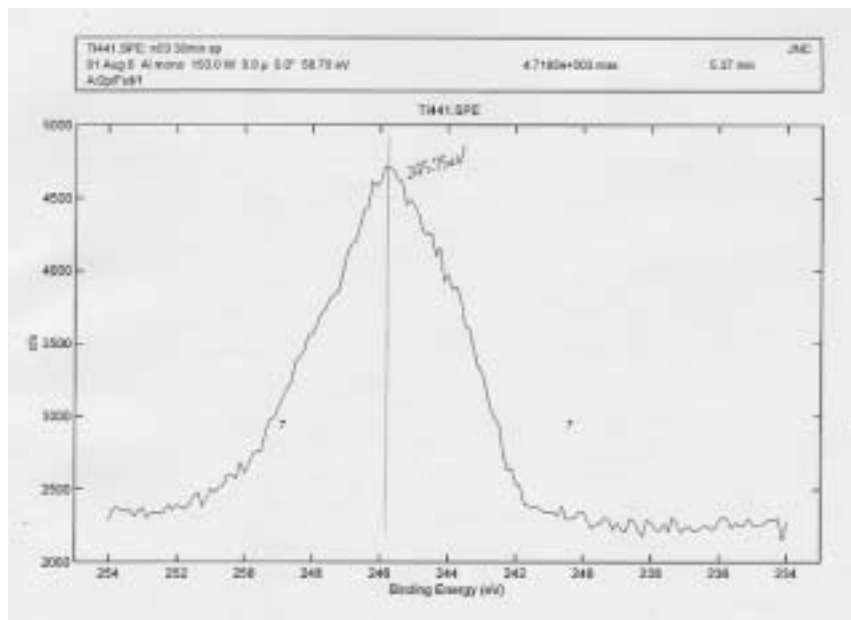
N03 ( SP Time:30min ) の Ti2p 狭域光電子スペクトル



N03 ( SP Time:30min ) の C1s の狭域光電子スペクトル

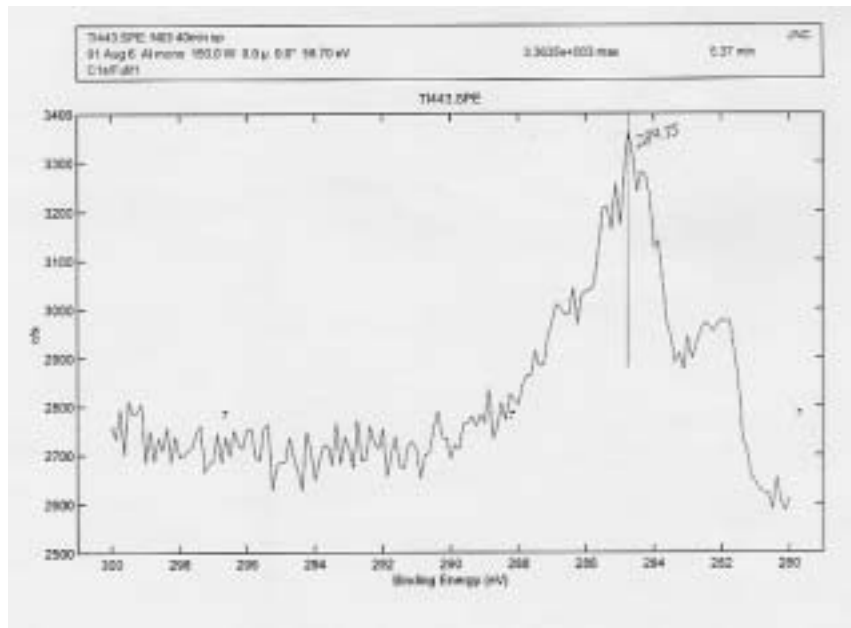


N03 ( SP Time:30min ) の 01s 狭域光電子スペクトル

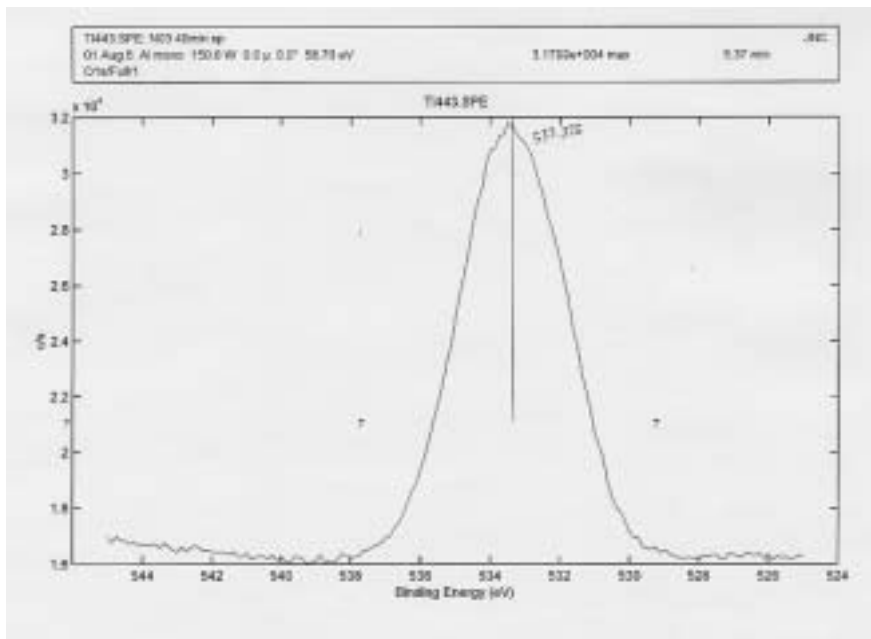


N03 ( SP Time:30min ) の Ar2p の狭域光電子スペクトル

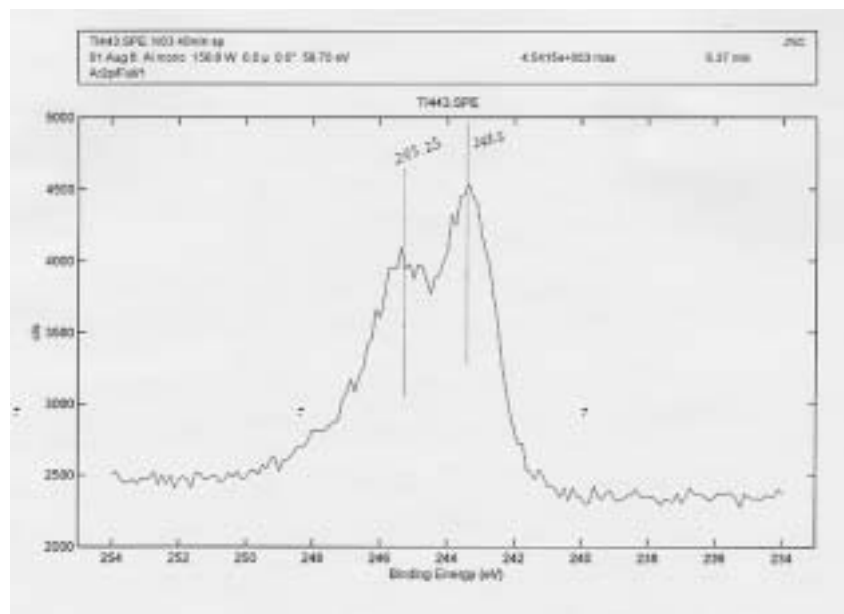




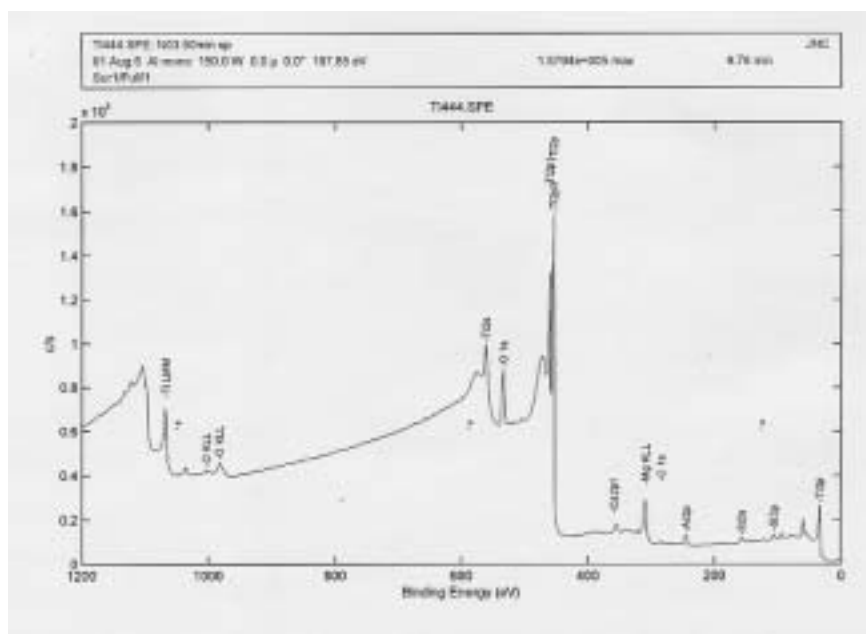
N03 ( SP Time:40min ) の C1s 狭域光電子スペクトル



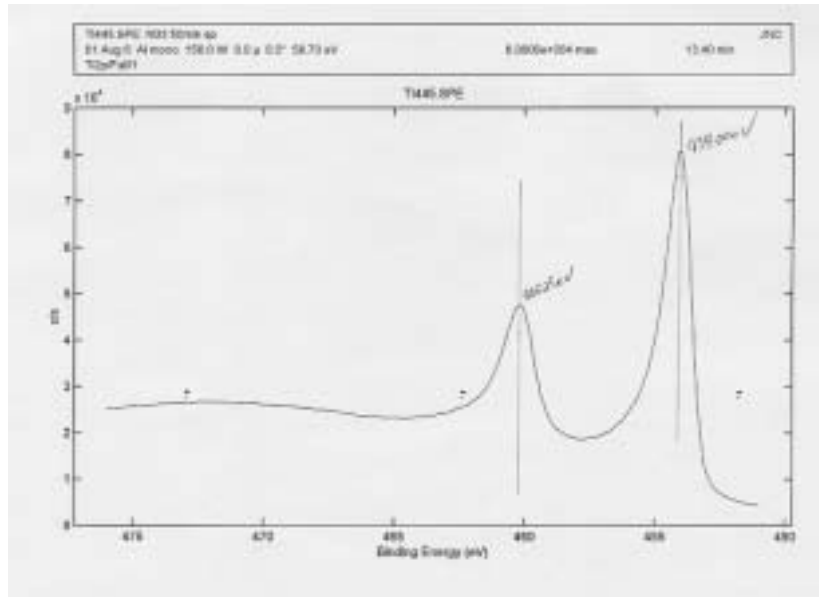
N03 ( SP Time:40min ) の O1s 狭域光電子スペクトル



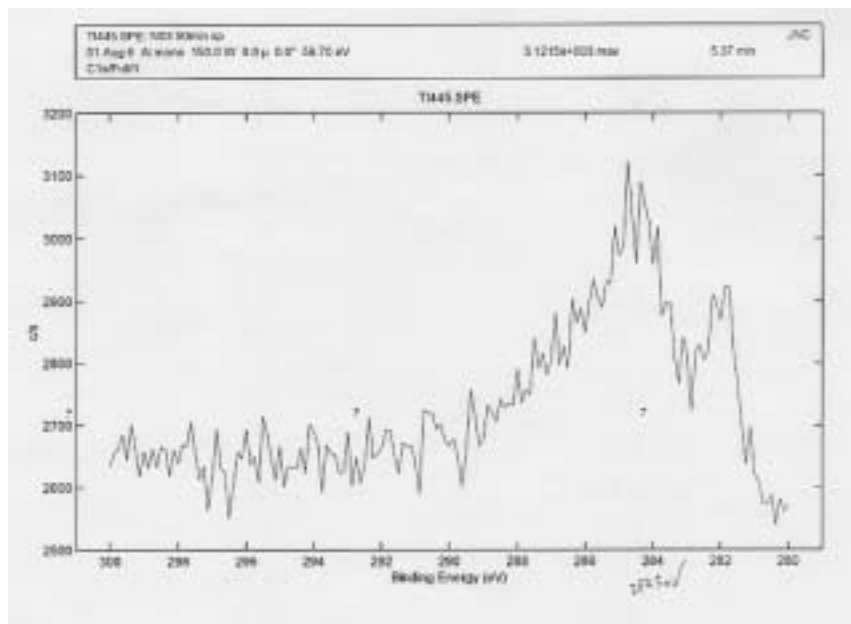
N03 (SP Time:40min) の Ar2p 狭域光電子スペクトル



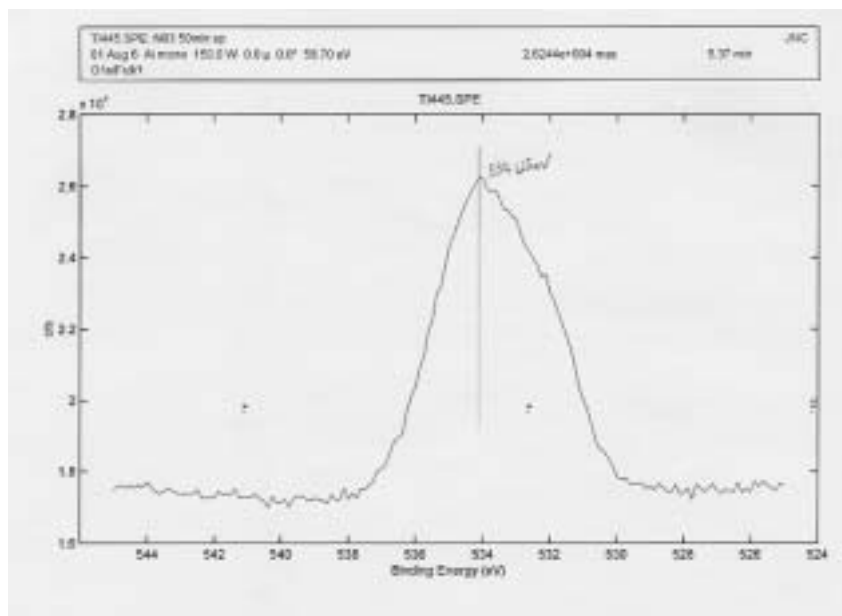
N03 (SP Time:50min) の広域光電子スペクトル



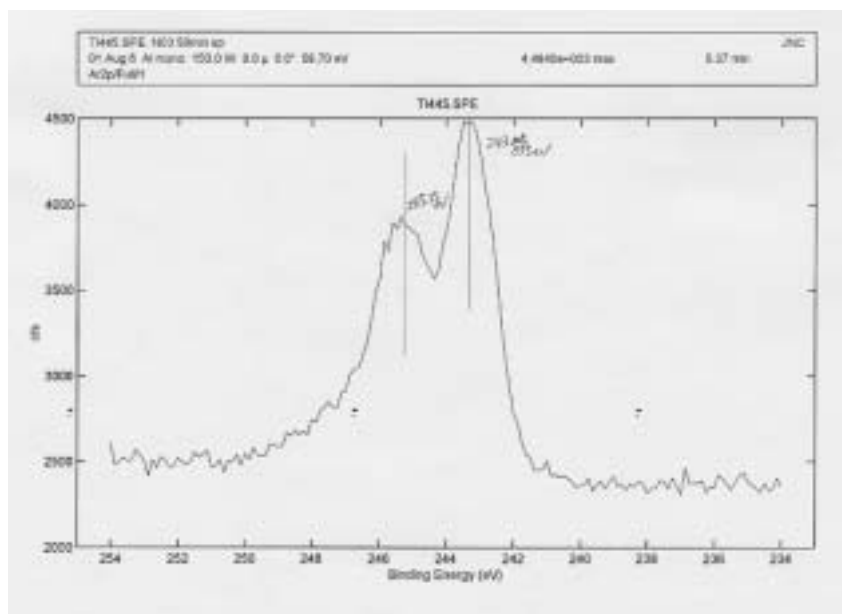
N03 ( SP Time:50min ) の Ti2p 狭域光電子スペクトル



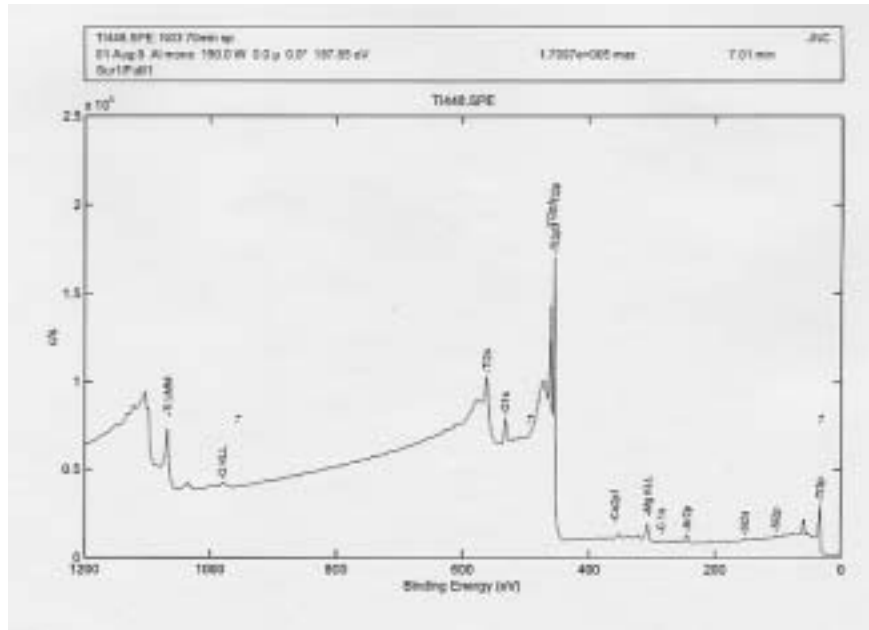
N03 ( SP Time:50min ) の C1s 狭域光電子スペクトル



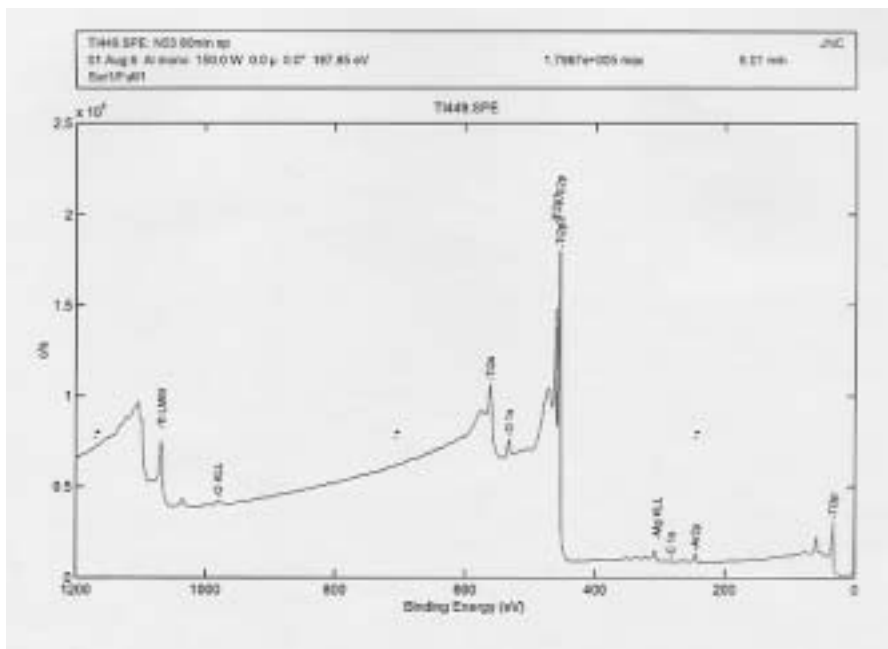
N03 ( SP Time:50min ) の O1s 狭域光電子スペクトル



N03 ( SP Time:50min ) の Ar2p 狭域光電子スペクトル

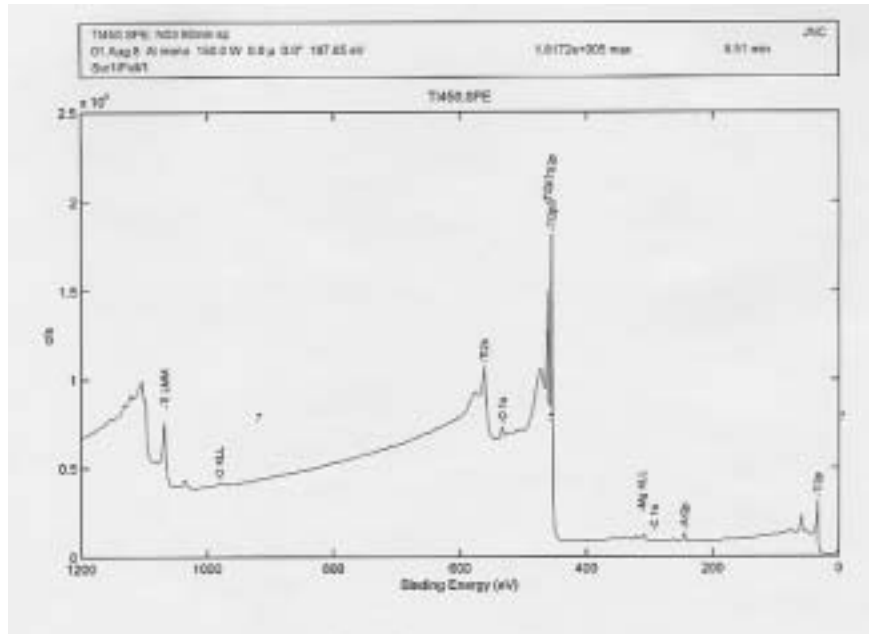


N03 ( SP Time:70min ) の広域光電子スペクトル

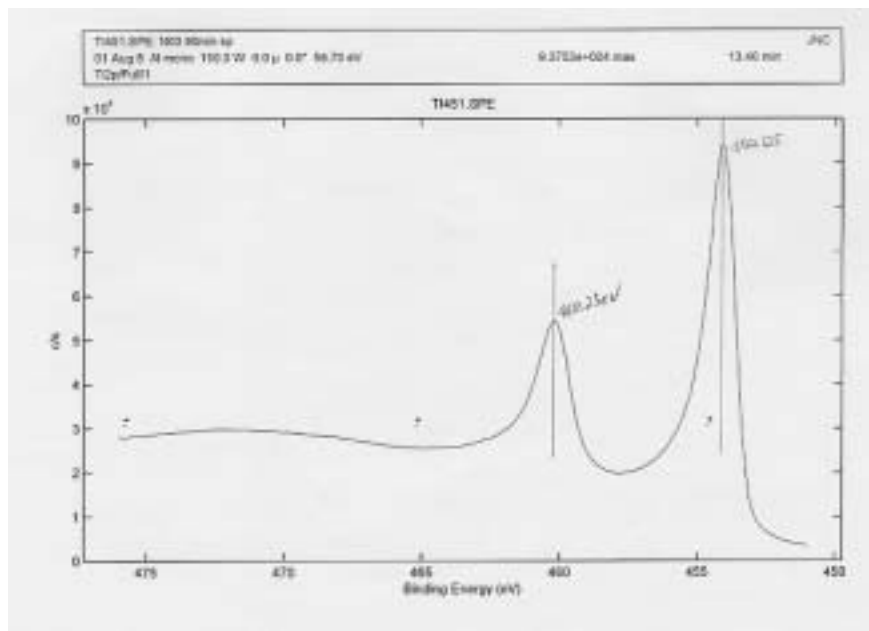


N03 ( SP Time:80min ) の広域光電子スペクトル

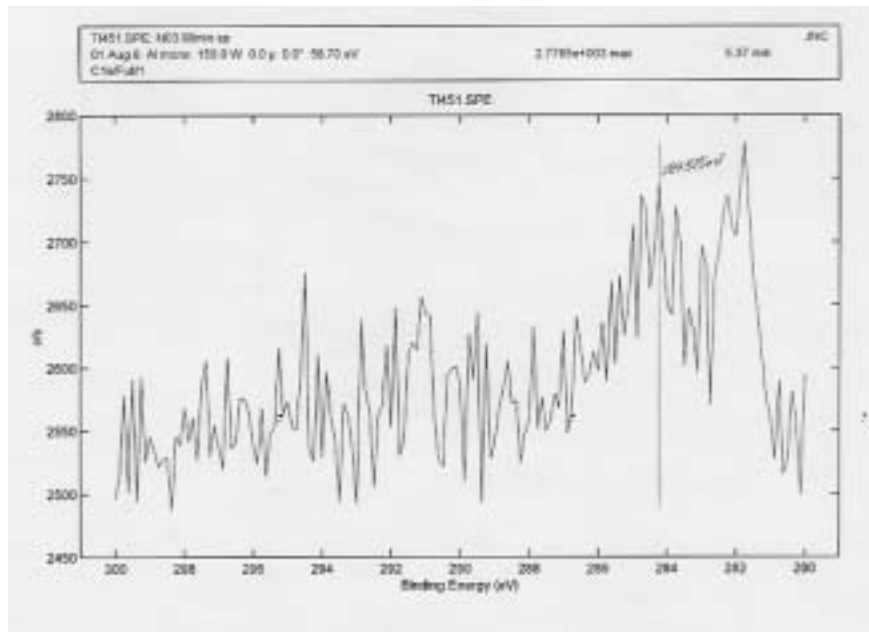




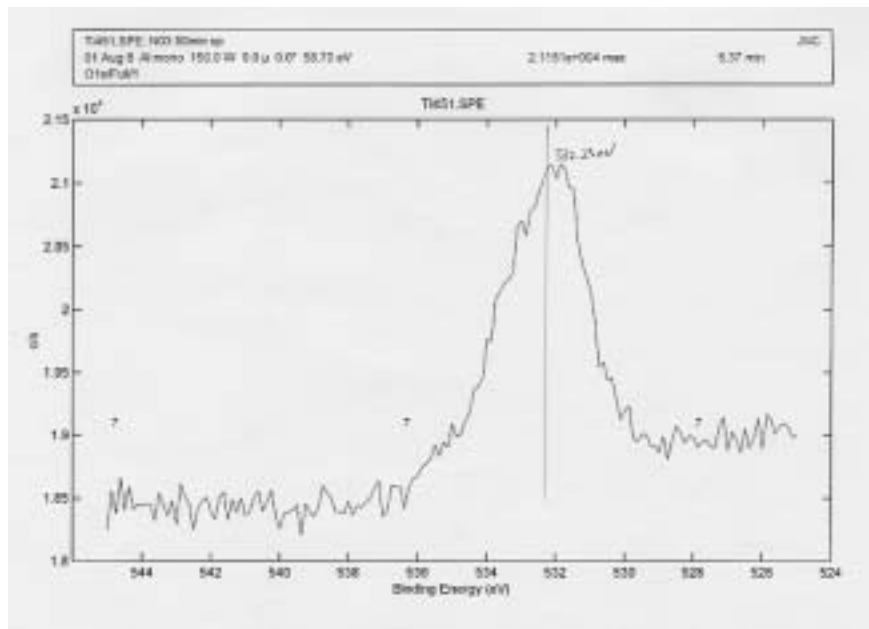
N03 ( SP Time:90min ) の広域光電子スペクトル



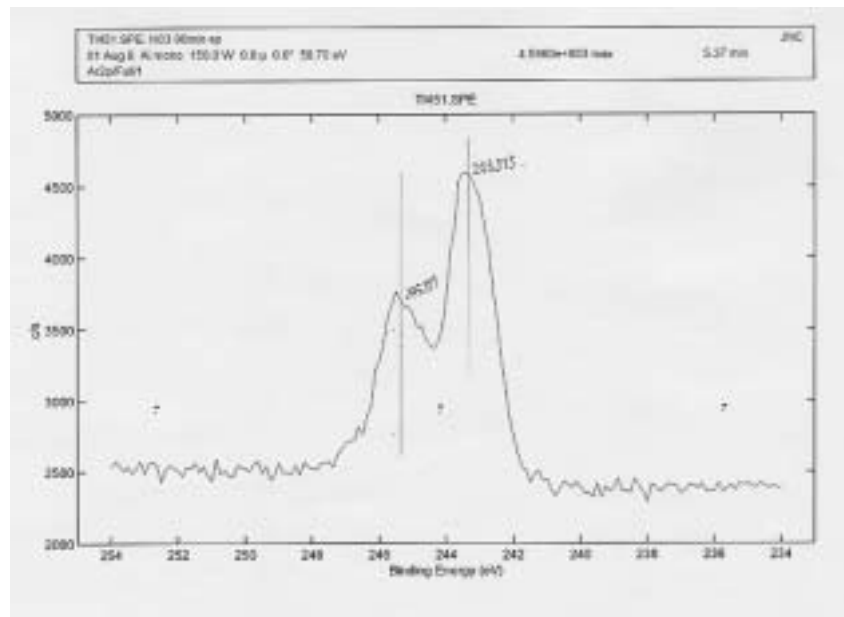
N03 ( SP Time:90min ) の Ti2p 狭域光電子スペクトル



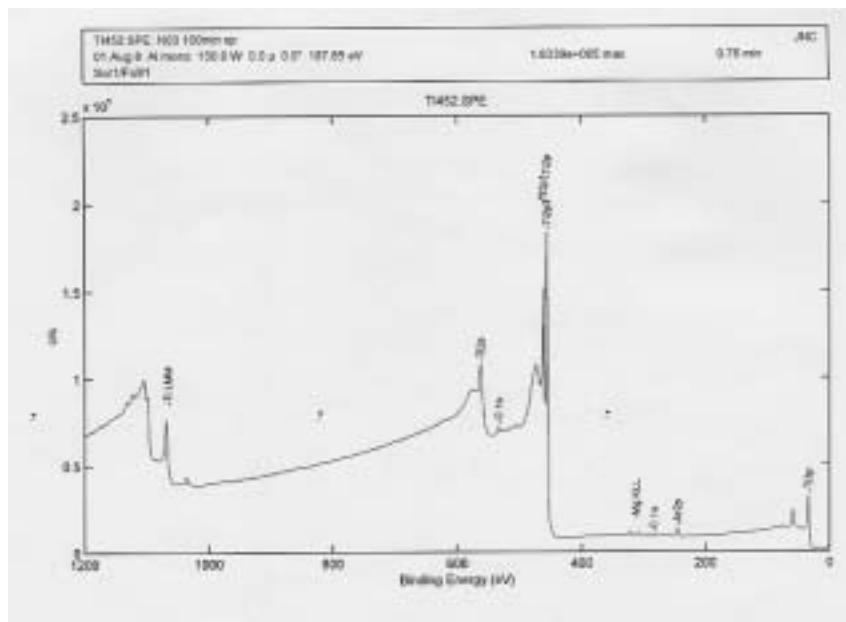
N03 ( SP Time:90min ) の C1s 狭域光電子スペクトル



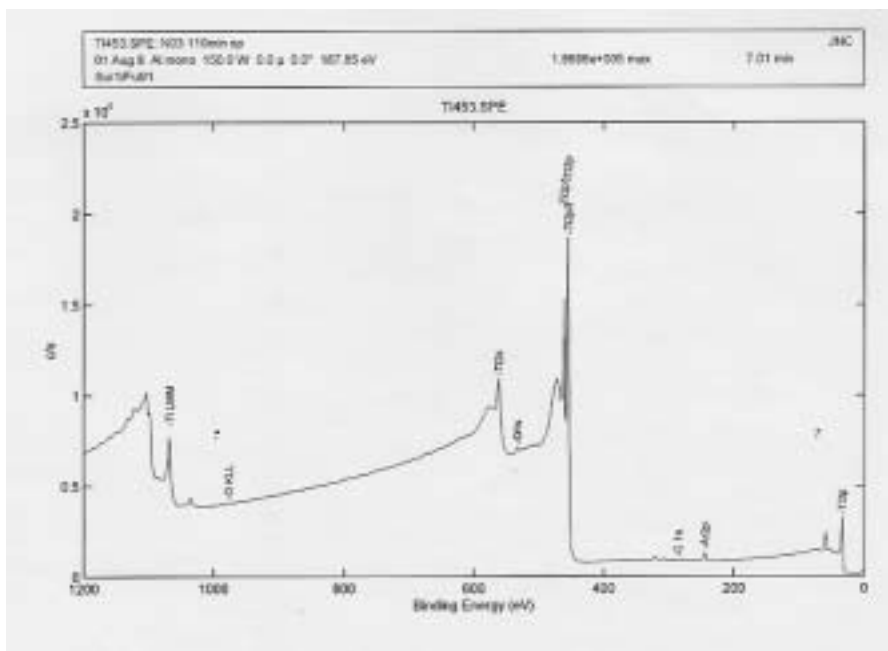
N03 ( SP Time:90min ) の O1s 狭域光電子スペクトル



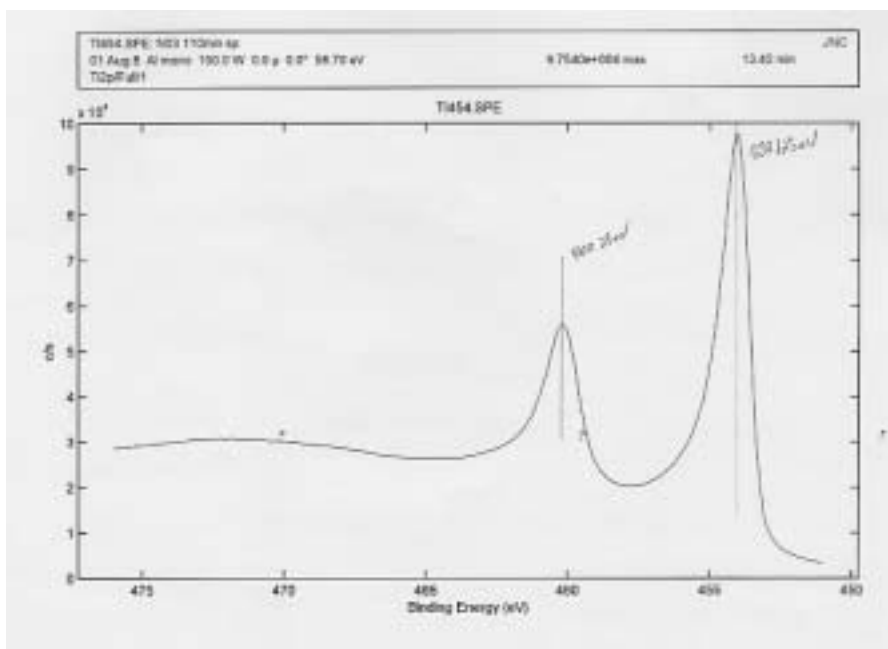
N03 (SP Time:90min) の Ar2p 狭域光電子スペクトル



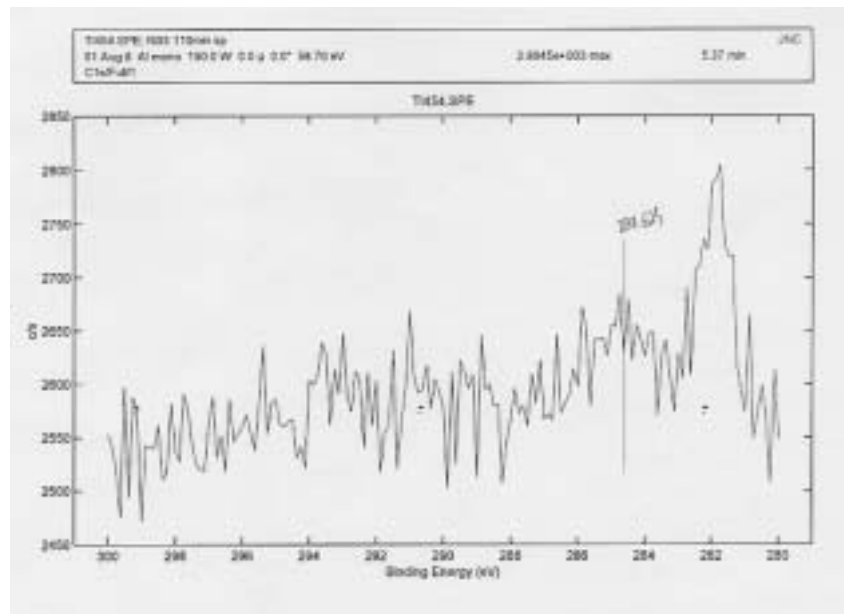
N03 (SP Time:100min) の広域光電子スペクトル



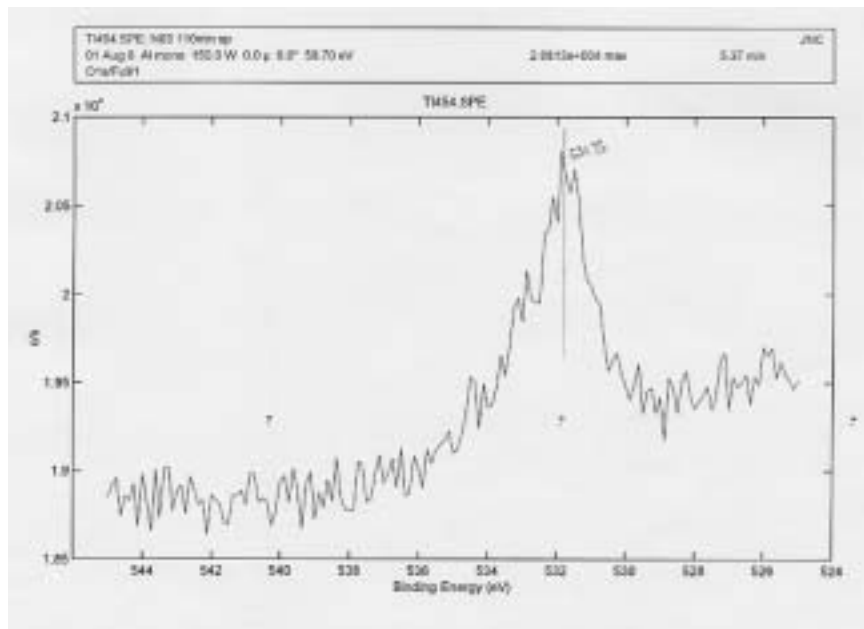
N03 ( SP Time:110min ) の広域光電子スペクトル



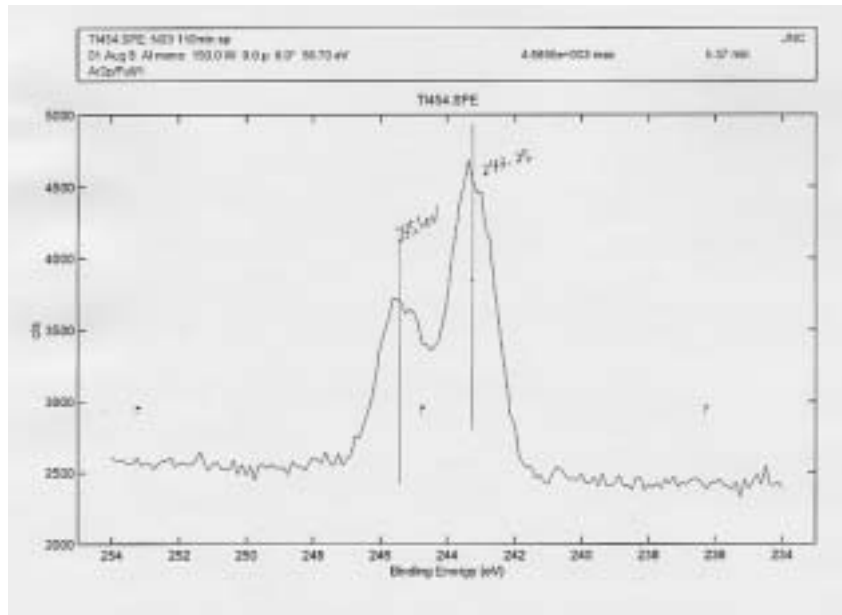
N03 ( SP Time:110min ) のTi2p 狭域光電子スペクトル



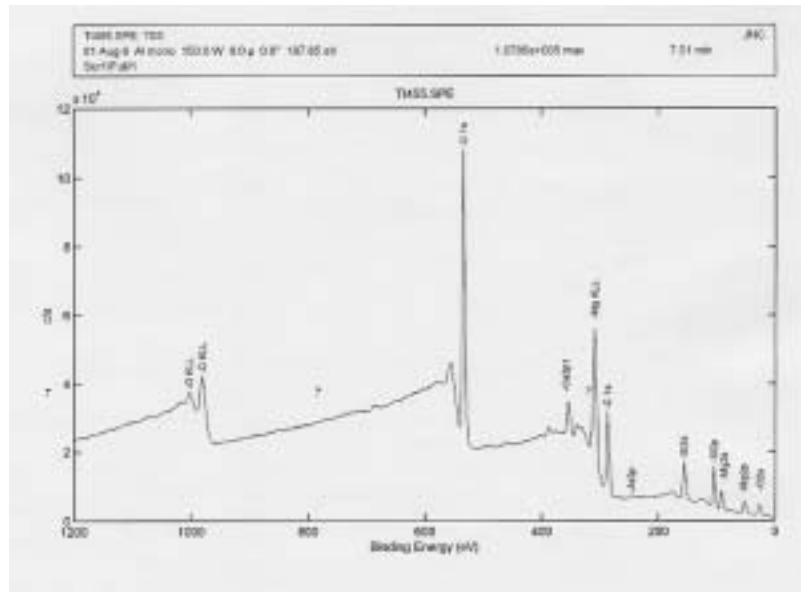
N03 ( SP Time:110min ) の C1s 狭域光電子スペクトル



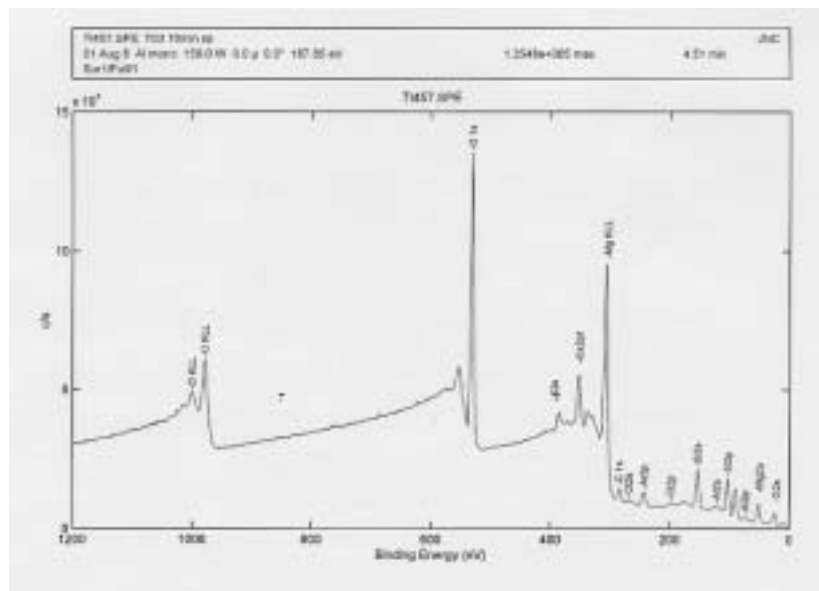
N03 ( SP Time:110min ) の O1s 狭域光電子スペクトル



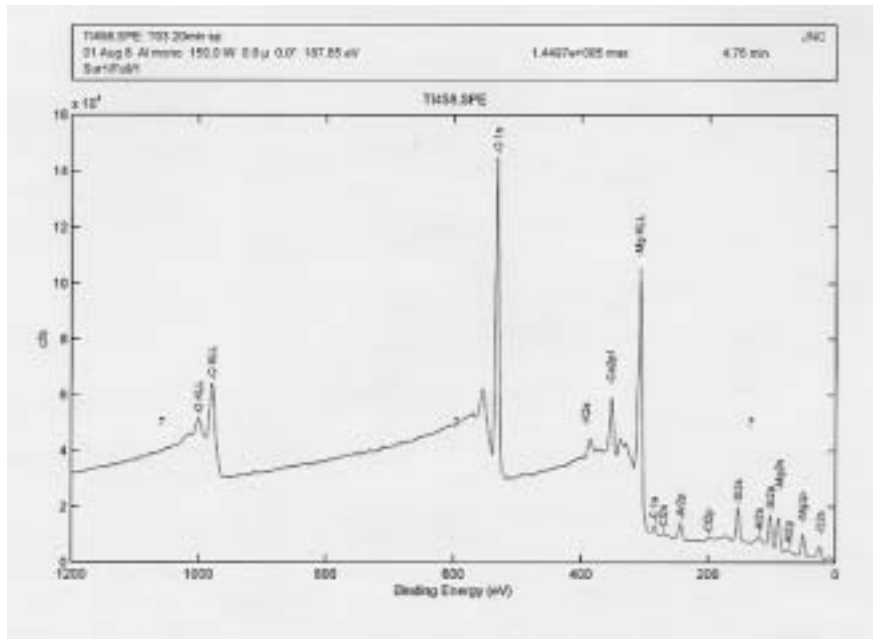
N03 ( SP Time:110min ) の Ar2p 狭域光電子スペクトル



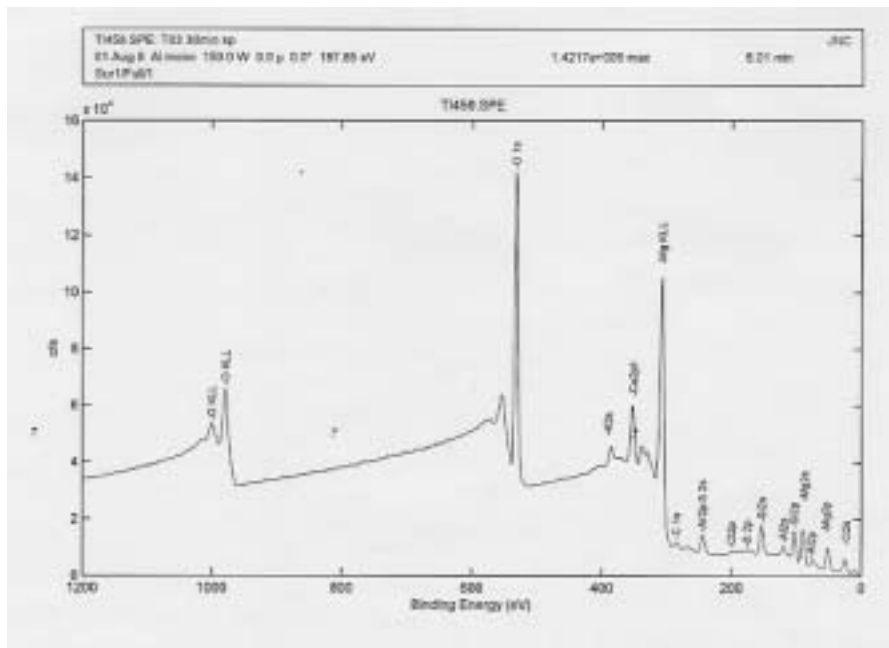
T03 の最表面の広域光電子スペクトル



N03 (SP Time: 10min) の広域光電子スペクトル

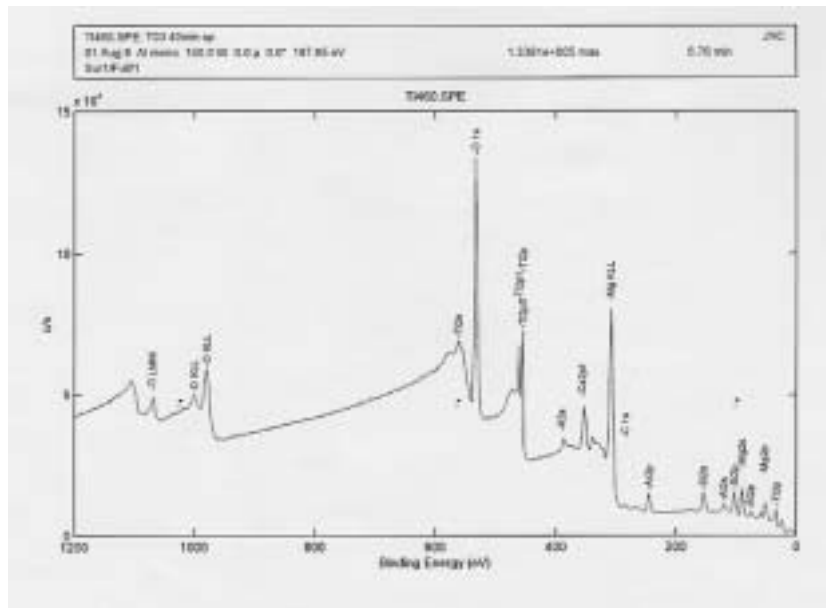


N03 ( SP Time:20min ) の広域光電子スペクトル

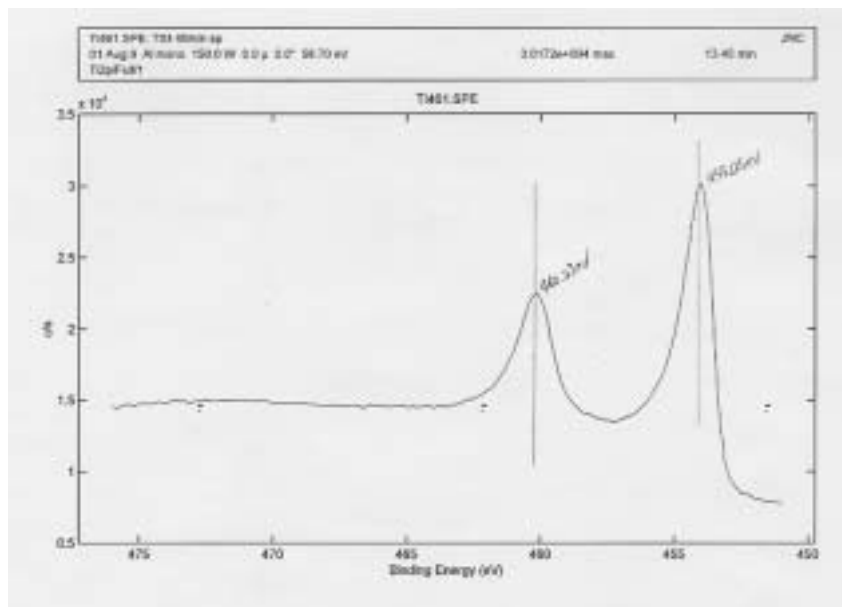


N03 ( SP Time:30min ) の広域光電子スペクトル

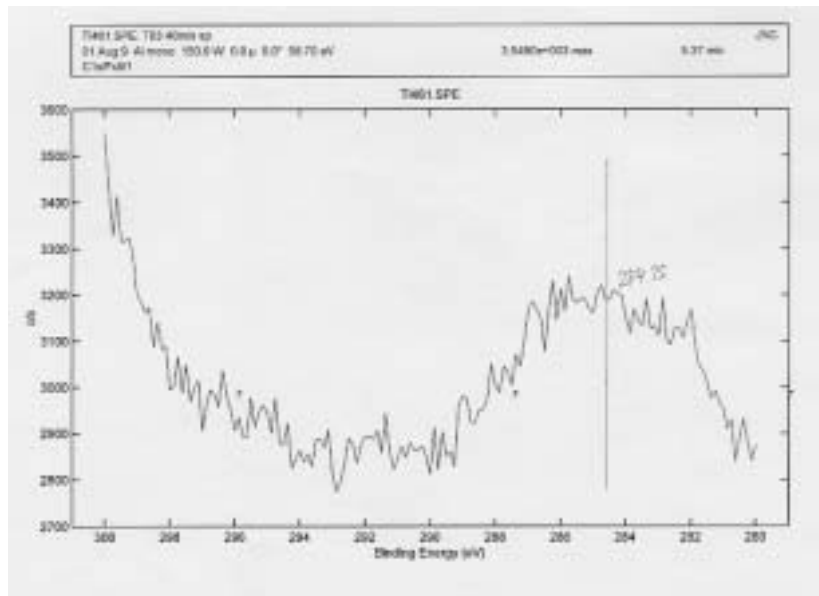




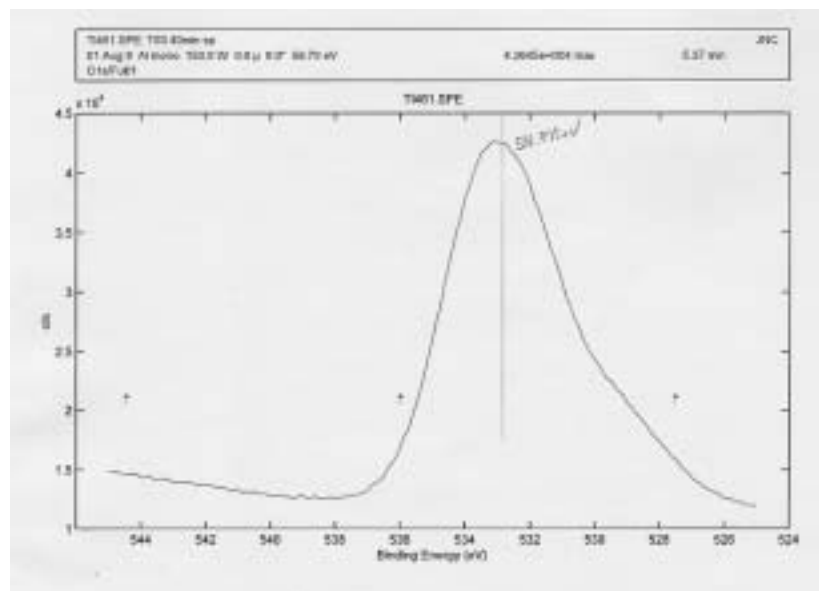
N03 ( SP Time:40min ) の広域光電子スペクトル



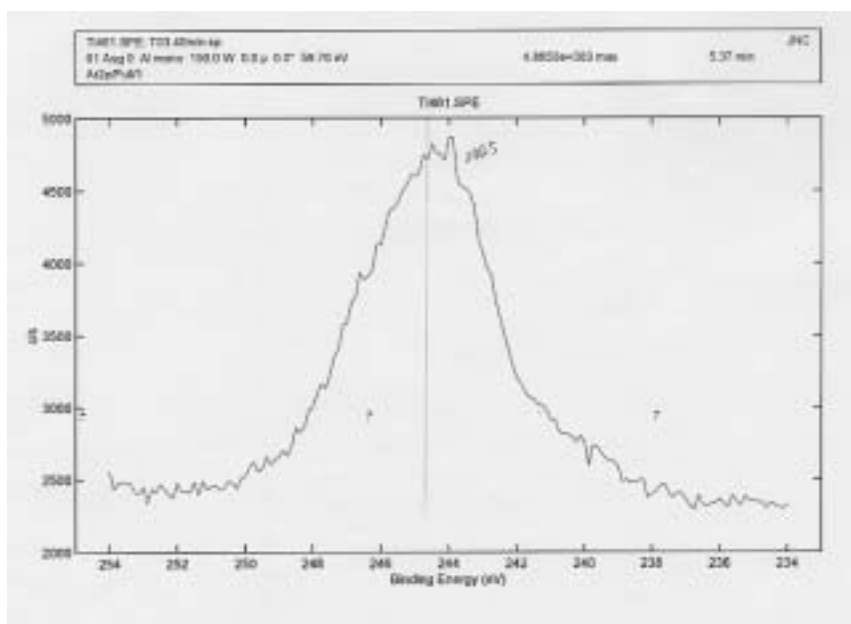
T03 ( SP Time:40min ) の Ti2p 狭域光電子スペクトル



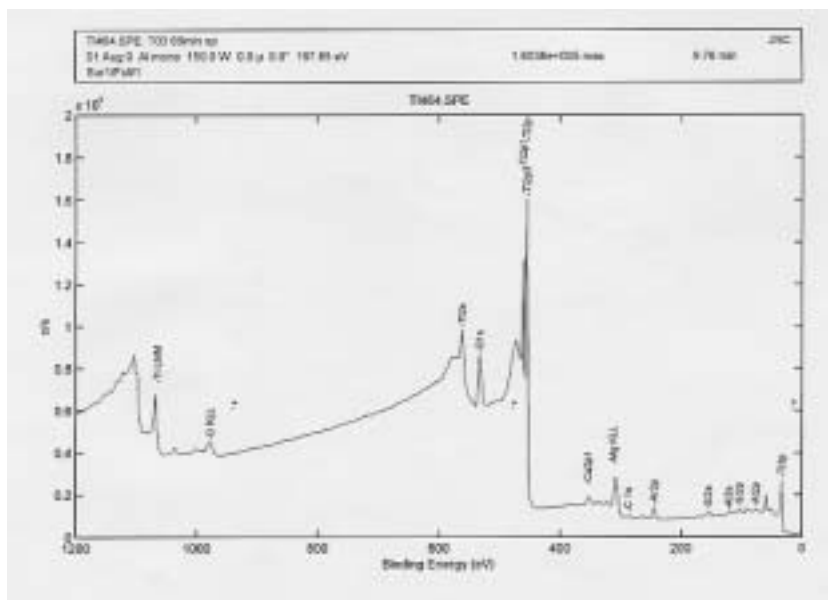
T03 ( SP Time:40min ) の C1s 狭域光電子スペクトル



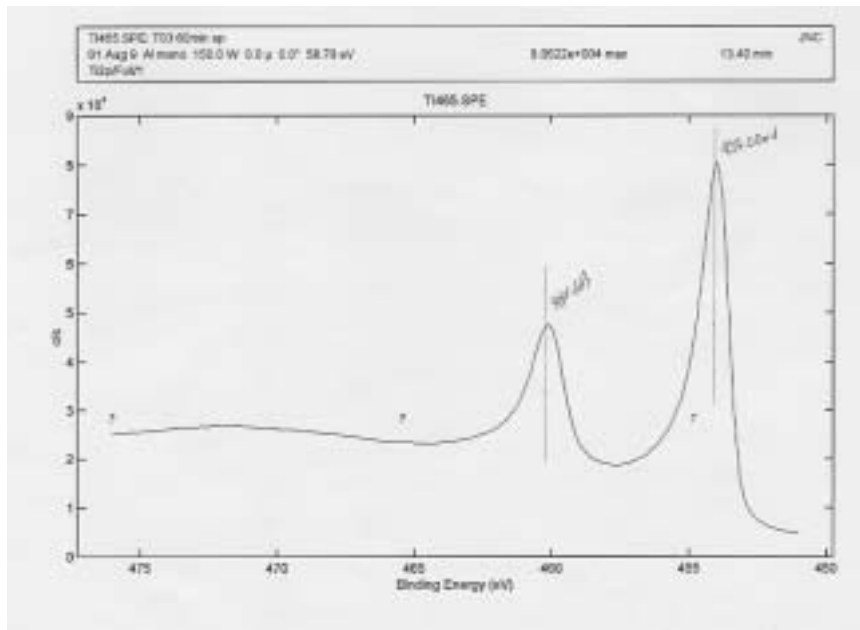
T03 ( SP Time:40min ) の O1s 狭域光電子スペクトル



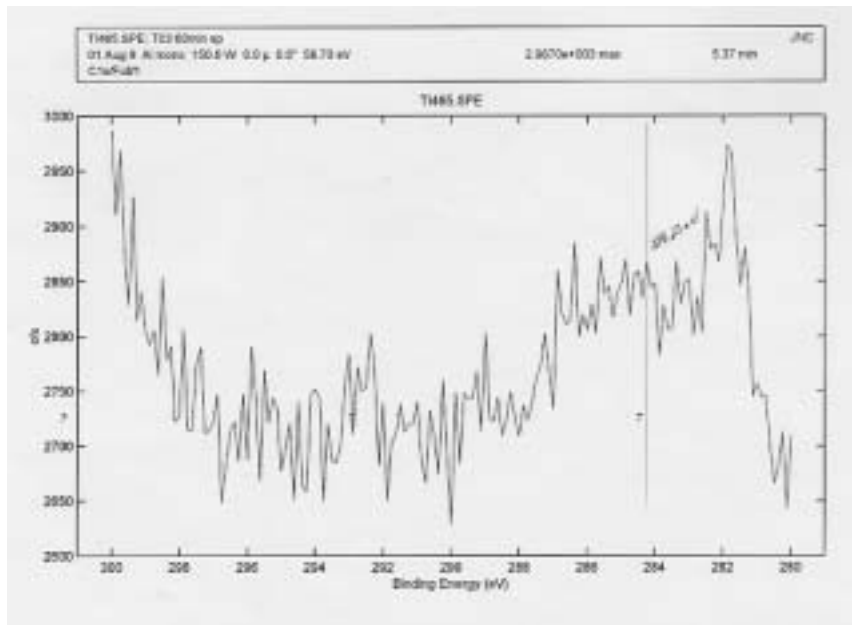
T03 ( SP Time:40min ) の Ar2p 狭域光電子スペクトル



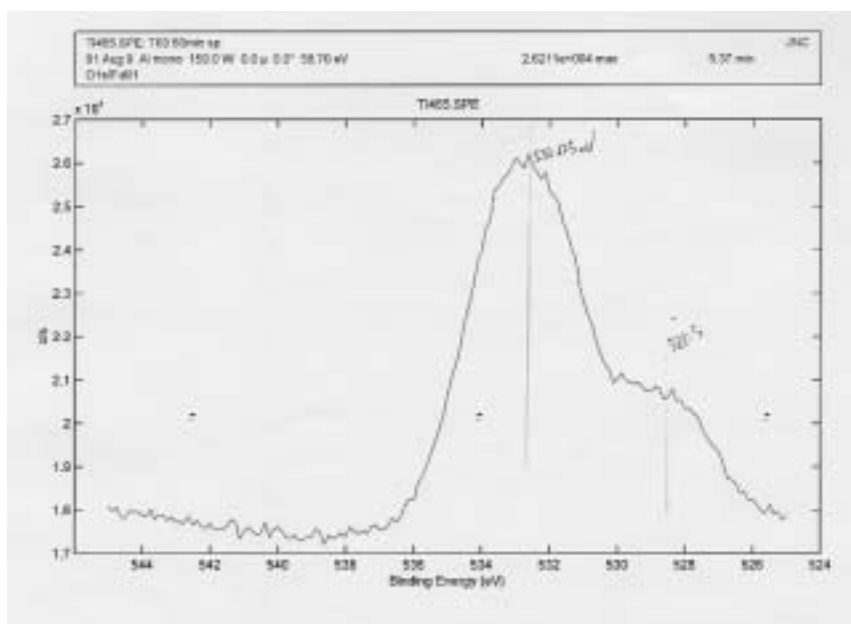
T03 ( SP Time:60min ) の広域光電子スペクトル



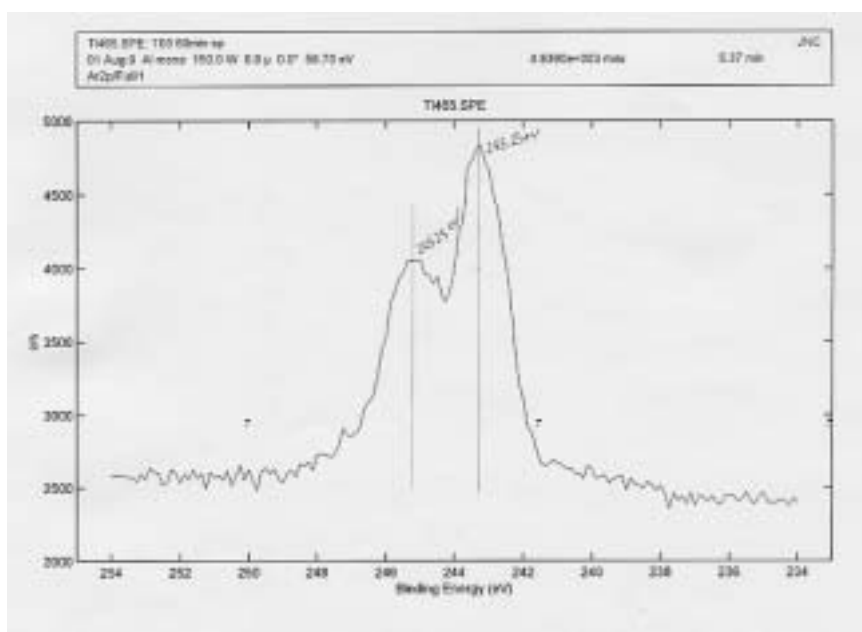
T03 ( SP Time:60min ) の Ti2p 狭域光電子スペクトル



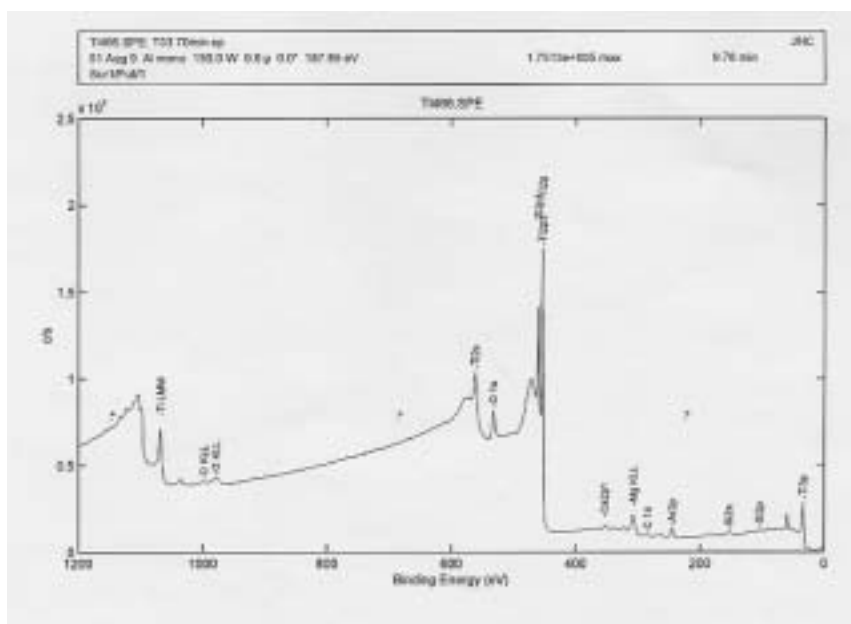
T03 ( SP Time:60min ) の C1s 狭域光電子スペクトル



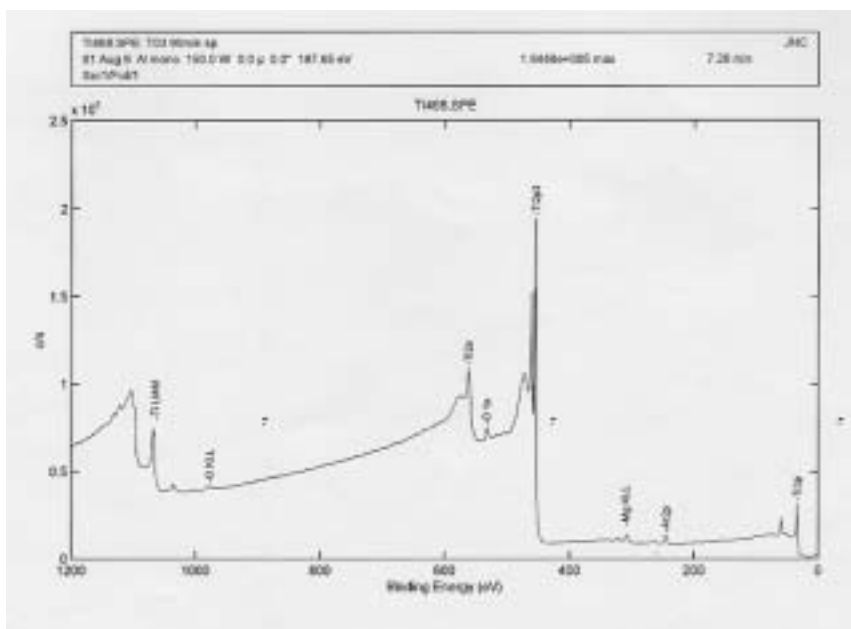
T03 ( SP Time:60min ) の O1s 狭域光電子スペクトル



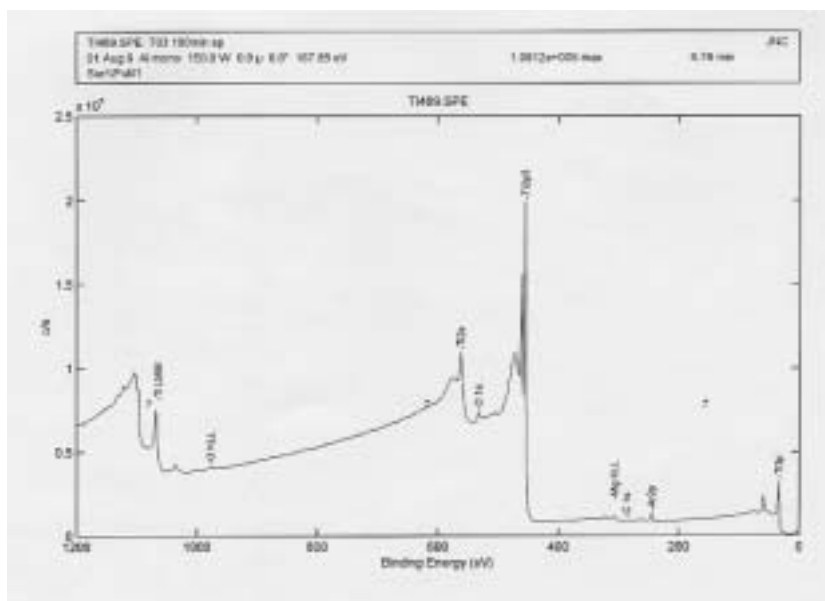
T03 ( SP Time:60min ) の Ar2p 狭域光電子スペクトル



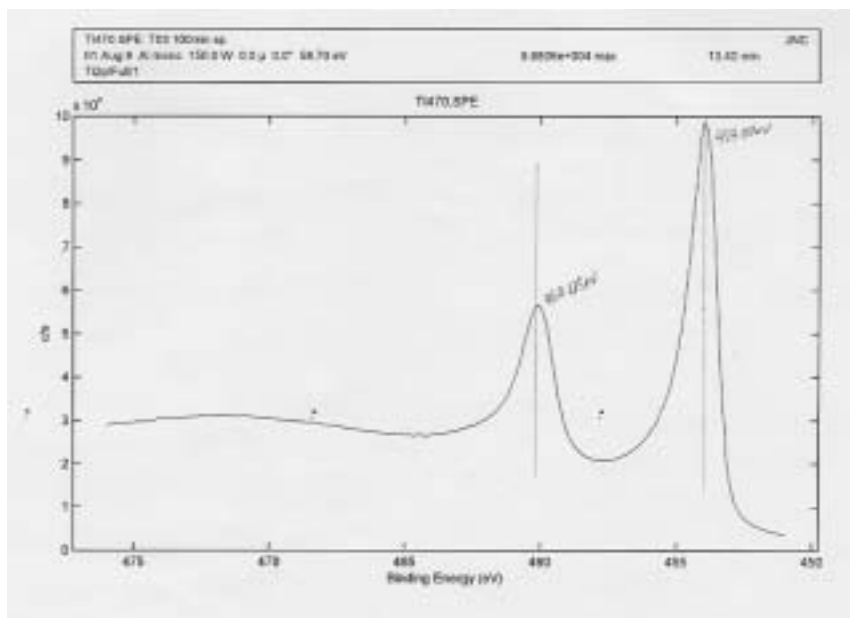
T03 ( SP Time:70min ) の広域光電子スペクトル



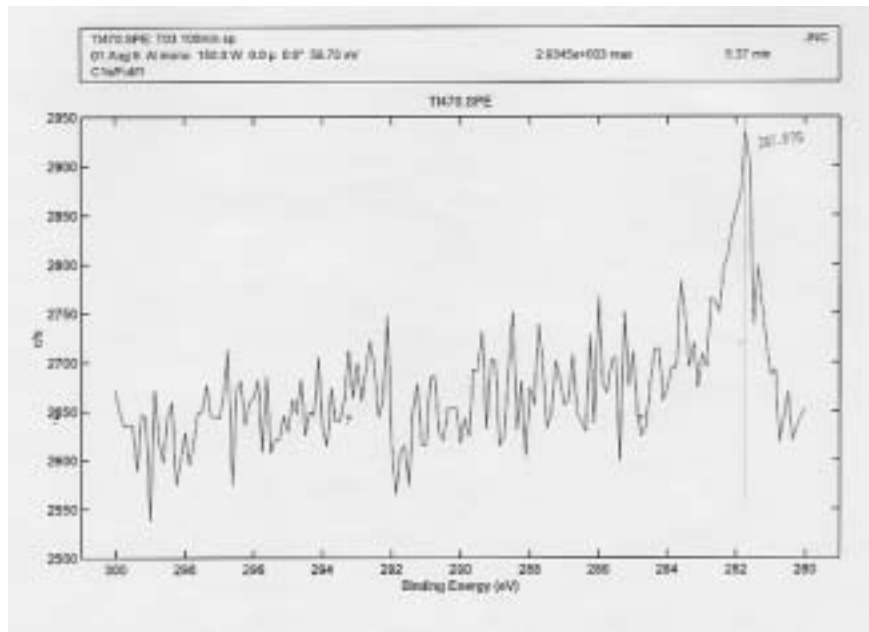
T03 ( SP Time:90min ) の広域光電子スペクトル



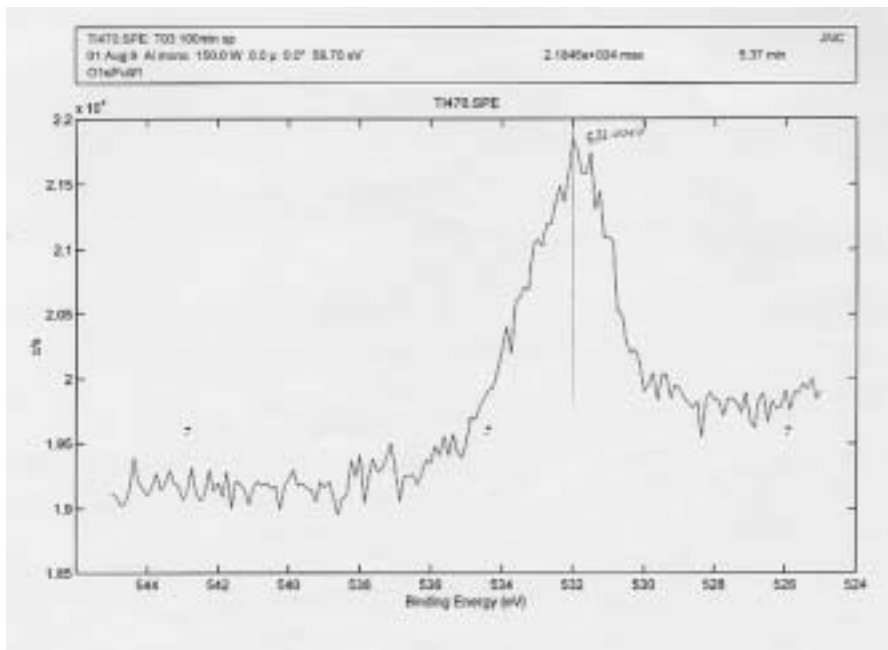
T03 (SP Time:100min) の広域光電子スペクトル



T03 (SP Time:100min) のTi2p 狭域光電子スペクトル

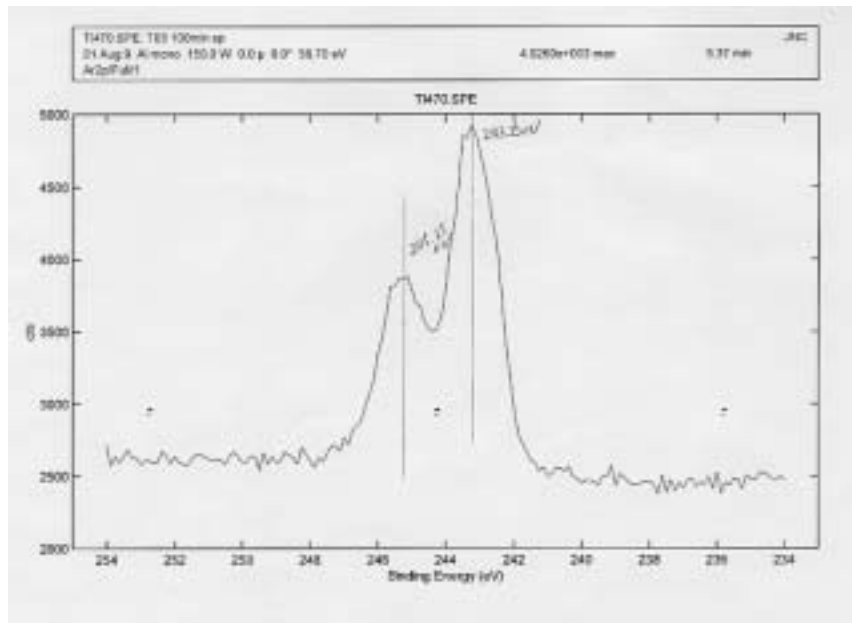


T03 ( SP Time:100min ) の C1s 狭域光電子スペクトル



T03 ( SP Time:100min ) の O1s 狭域光電子スペクトル

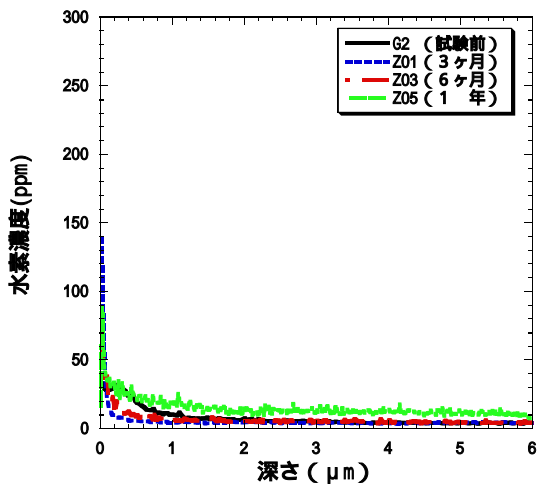




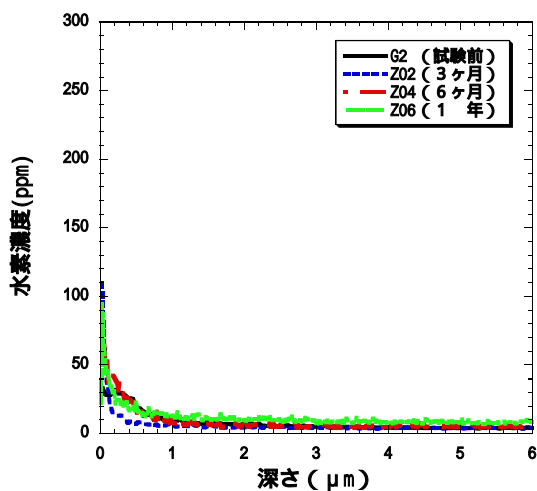
T03 (SP Time:100min) の Ar2p 狭域光電子スペクトル

付録 - 2

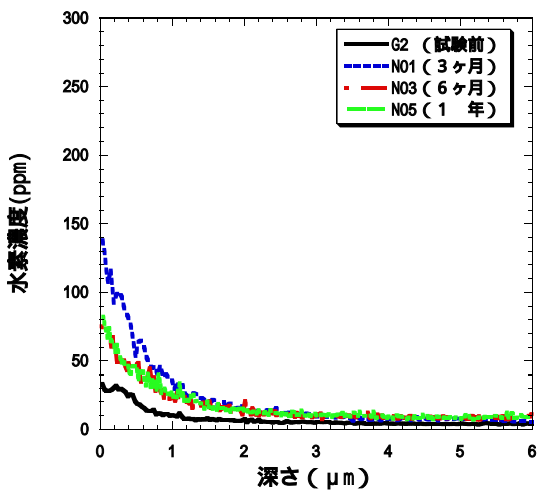
水素深さ方向濃度分布図



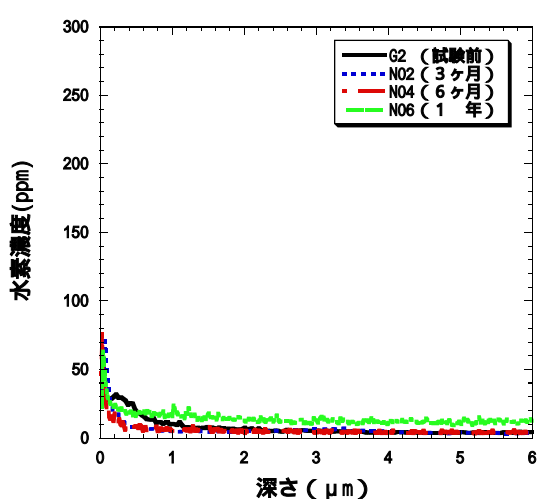
水素の深さ方向濃度分布  
規格：G2  
条件：大気条件、人工海水、80、  
ペントナイト系



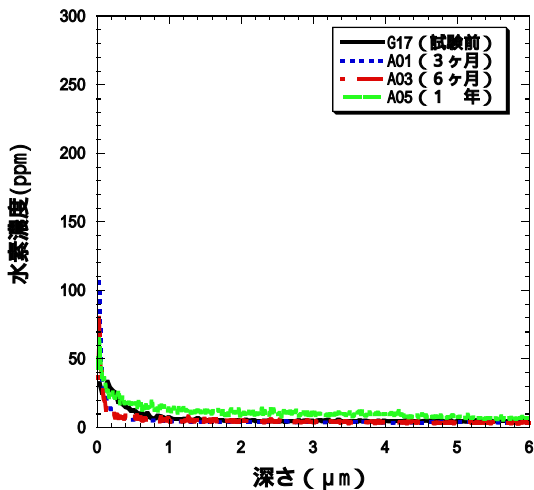
水素の深さ方向濃度分布  
規格：G2  
条件：大気条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
ペントナイト系



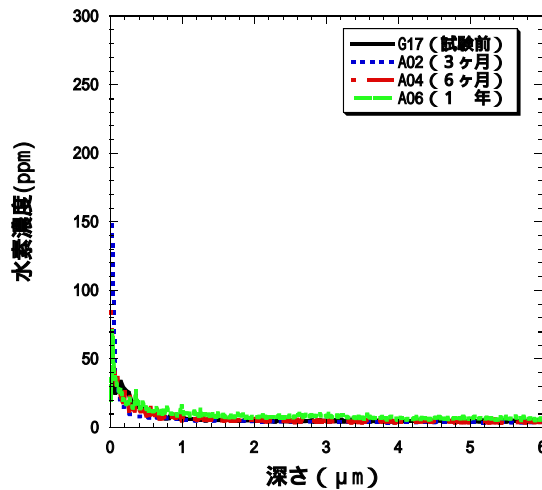
水素の深さ方向濃度分布  
規格：G2  
条件：大気条件、人工海水、80、  
溶液単独系



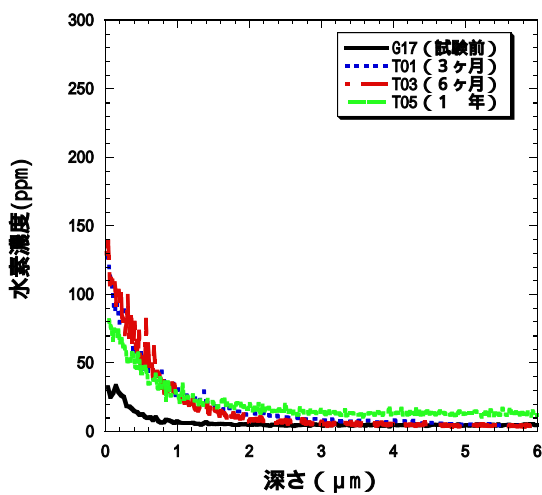
水素の深さ方向濃度分布  
規格：G2  
条件：大気条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
溶液単独系



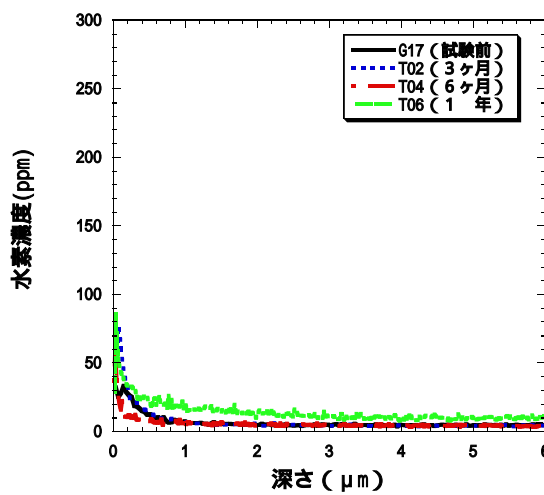
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：大気条件、人工海水、80、  
 ペントナイト系



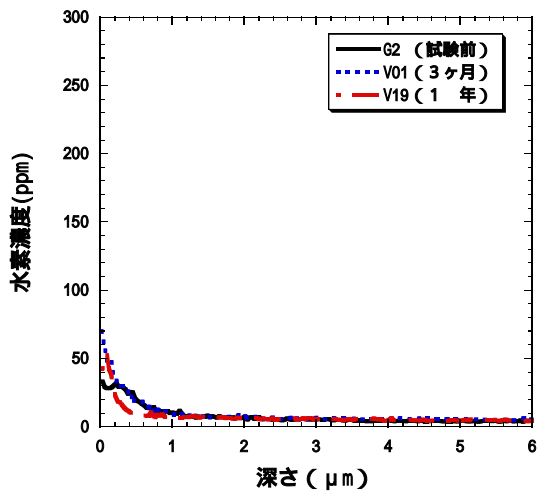
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：大気条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
 ペントナイト系



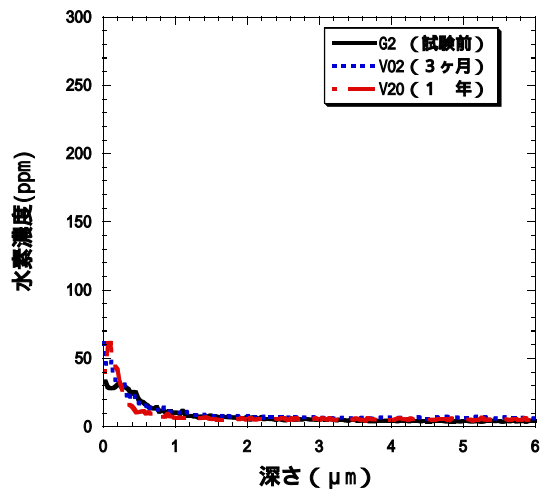
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：大気条件、人工海水、80、  
 溶液単独系



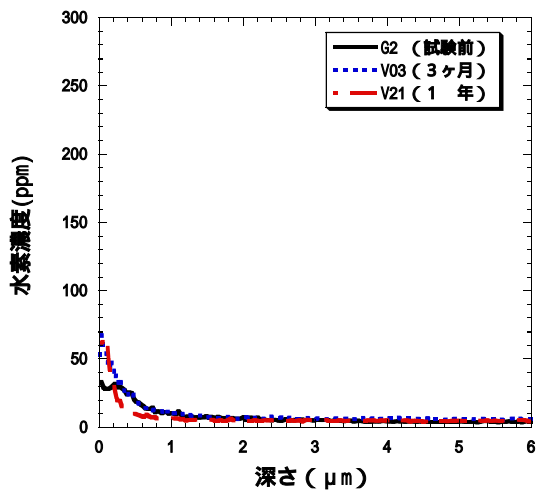
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：大気条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
 溶液単独系



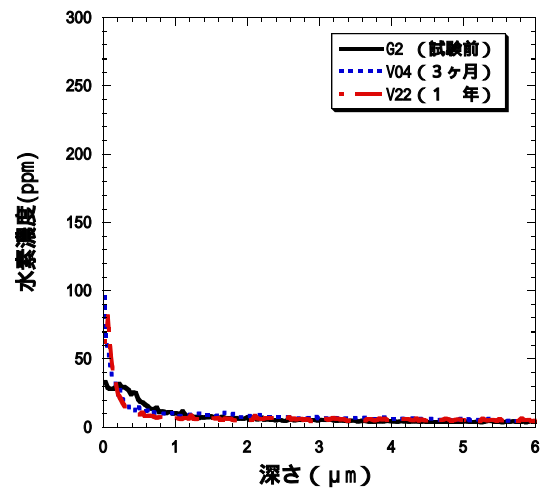
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、人工海水、80、  
 ベントナイト系



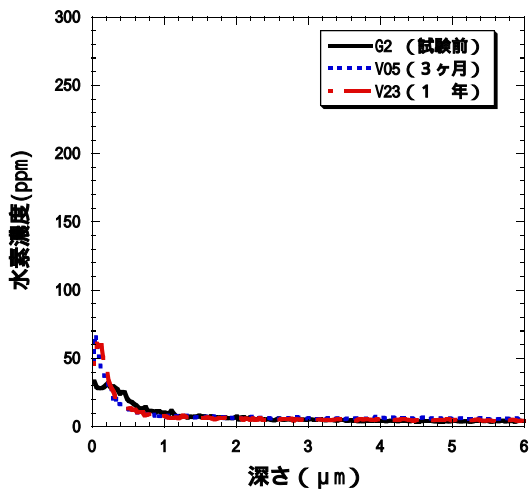
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、人工海水、80、  
 ベントナイト系、再研磨



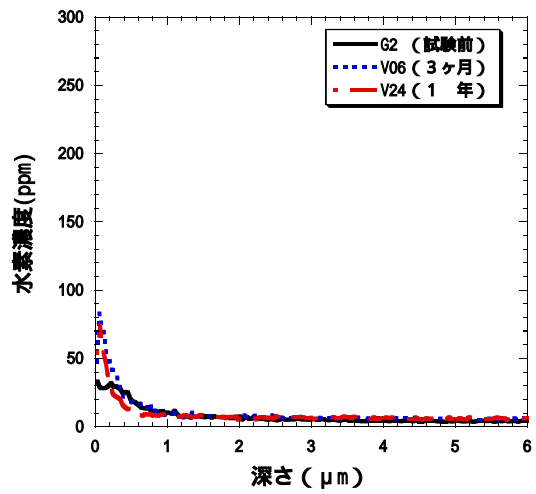
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
 ベントナイト系



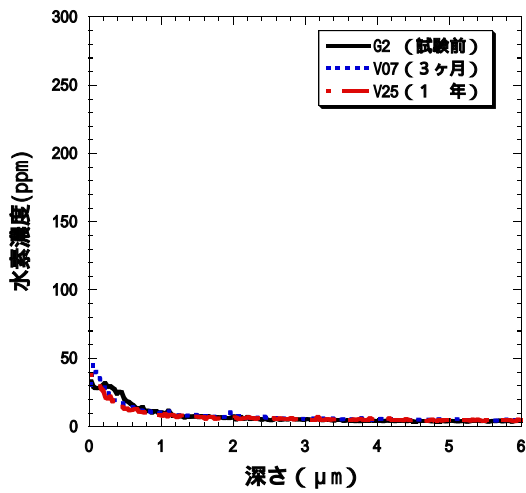
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
 ベントナイト系、再研磨



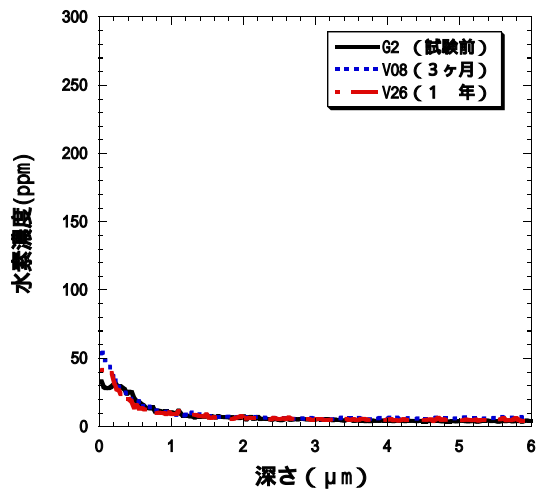
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>+NaCl 溶液、80 、  
 ベントナイト系



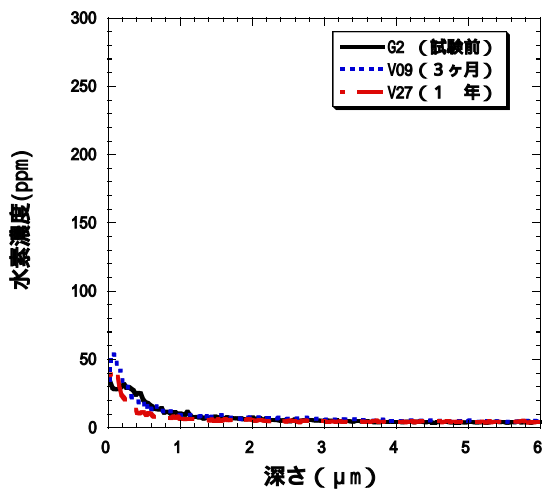
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>+NaCl 溶液、80 、  
 ベントナイト系、再研磨



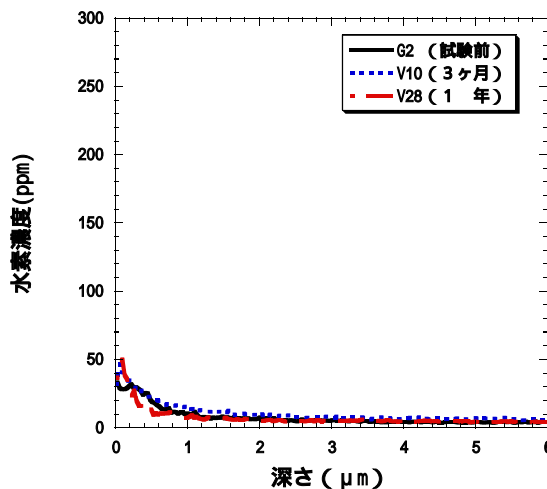
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、人工海水、50 、  
 ベントナイト系



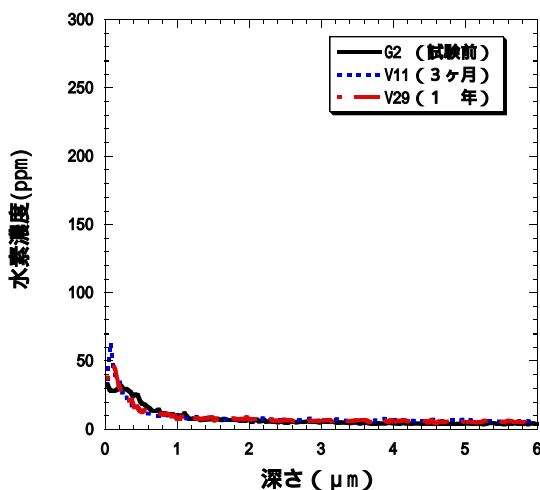
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、人工海水、50 、  
 ベントナイト系、再研磨



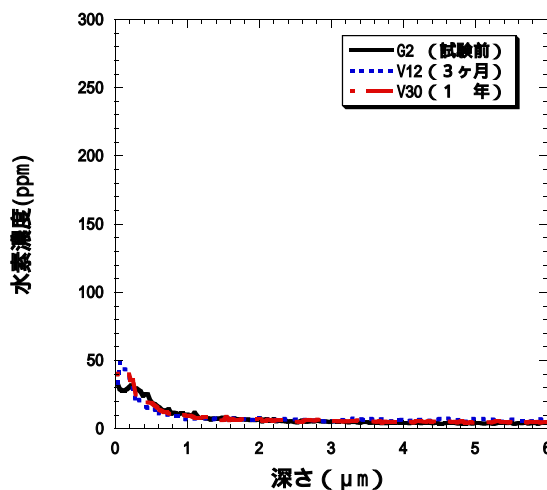
水素の深さ方向濃度分布  
規格：G2  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、50 、  
ペントナイト系



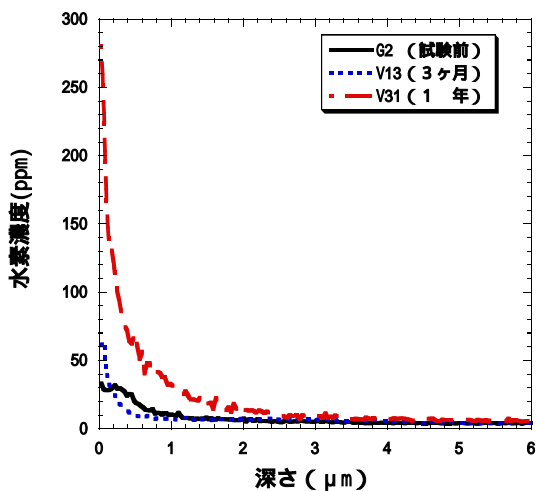
水素の深さ方向濃度分布  
規格：G2  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、50 、  
ペントナイト系、再研磨



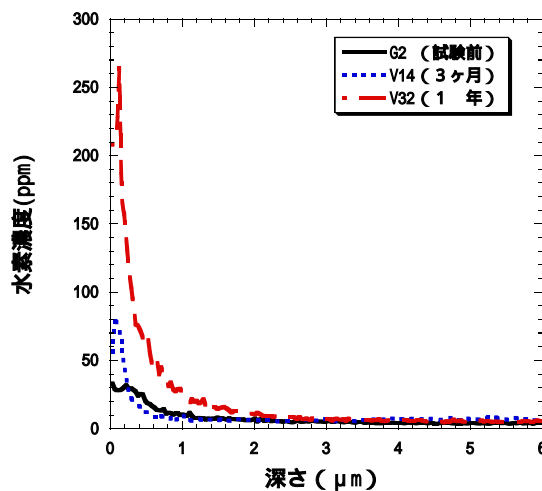
水素の深さ方向濃度分布  
規格：G2  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>+NaCl溶液、50 、  
ペントナイト系



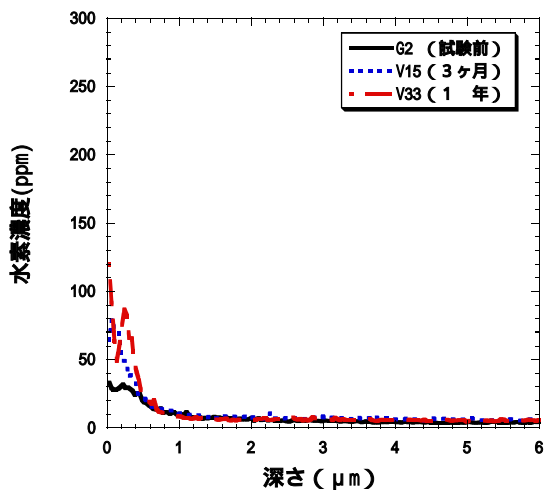
水素の深さ方向濃度分布  
規格：G2  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>+NaCl溶液、50 、  
ペントナイト系、再研磨



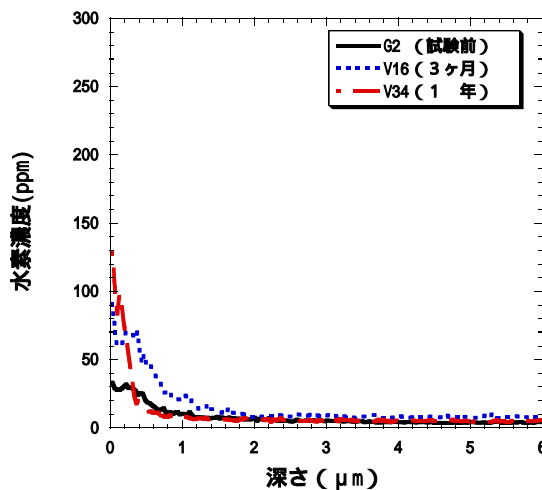
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、人工海水、80、  
 溶液単独系



水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、人工海水、80、  
 溶液単独系、再研磨

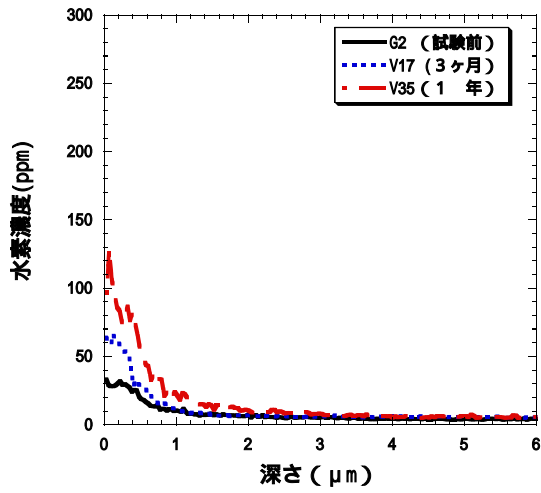


水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
 溶液単独系

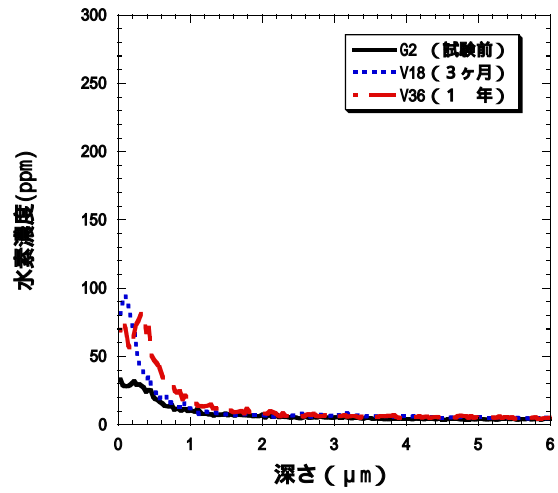


水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
 溶液単独系、再研磨

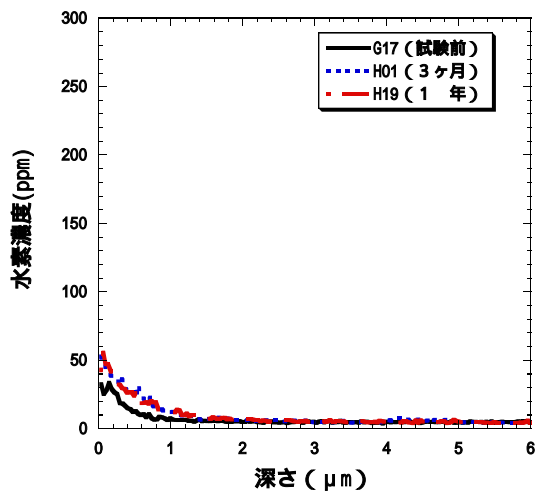




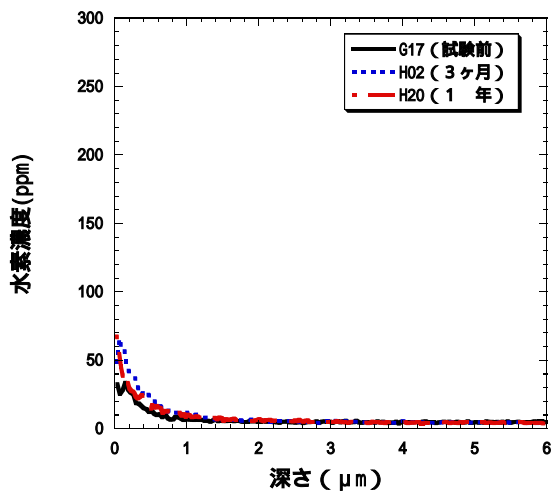
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、 $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液、80℃、  
 溶液単独系



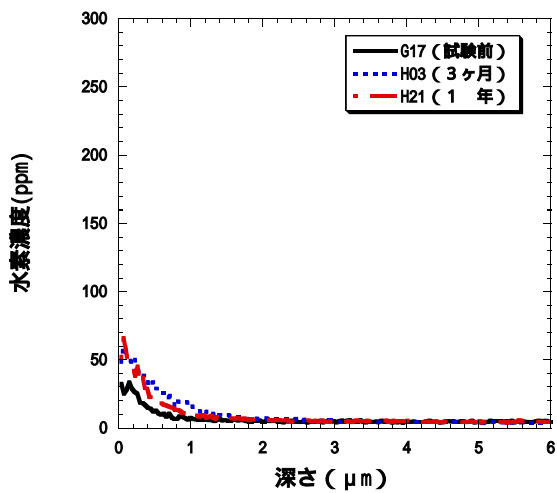
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G2  
 条件：還元条件、 $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液、80℃、  
 溶液単独系、再研磨



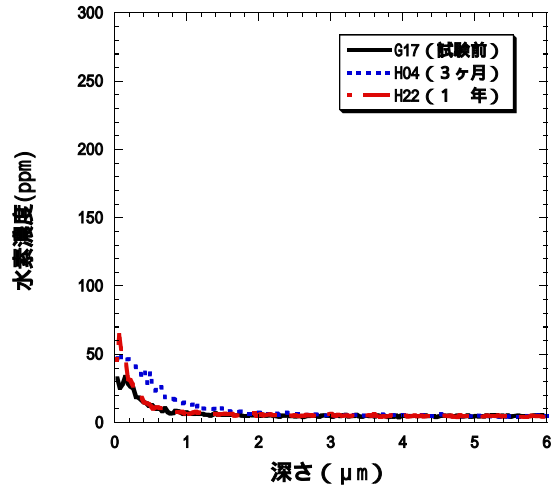
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、人工海水、80、  
 ペントナイト系



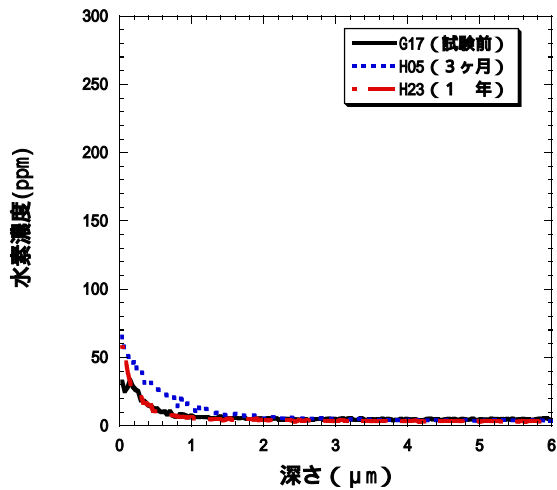
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、人工海水、80、  
 ペントナイト系、再研磨



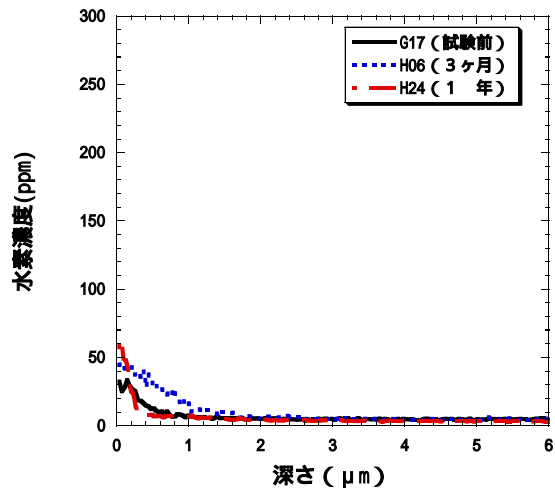
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
 ペントナイト系



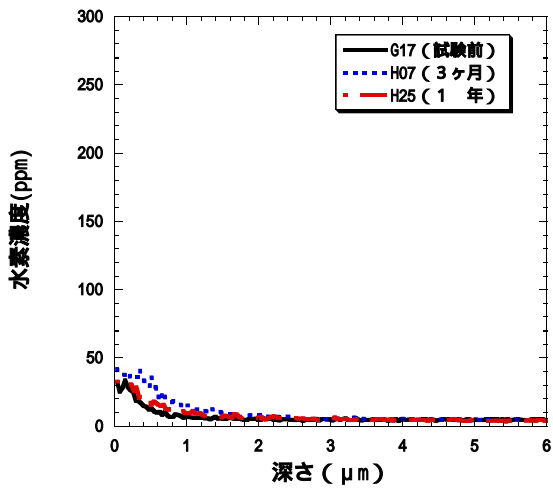
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
 ペントナイト系、再研磨



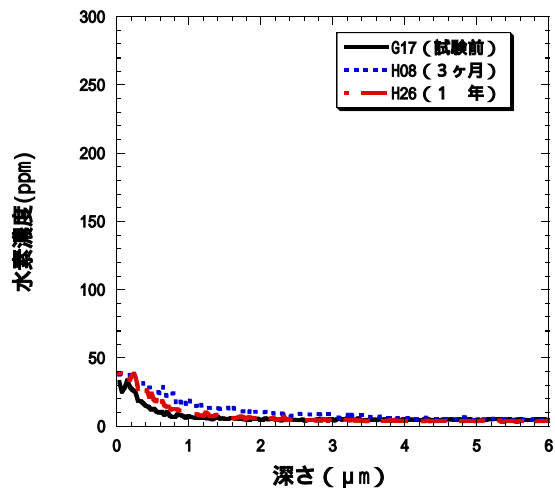
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液、80 、  
 ペントナイト系



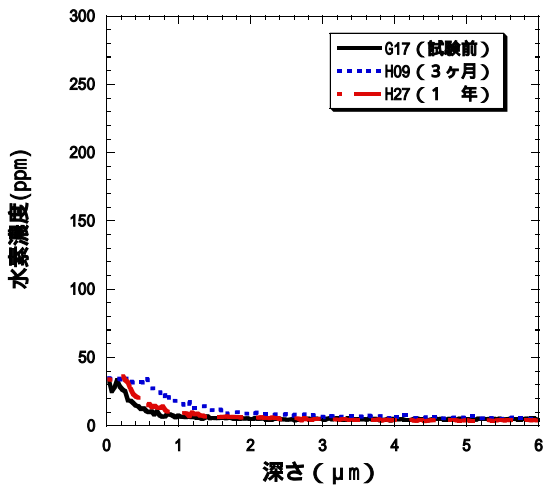
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液、80 、  
 ペントナイト系、再研磨



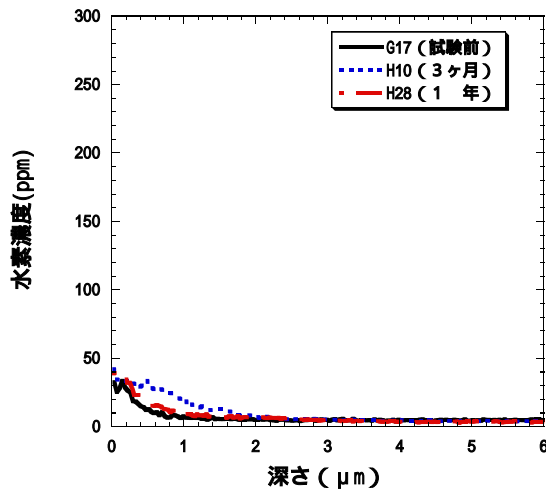
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、人工海水、50 、  
 ペントナイト系



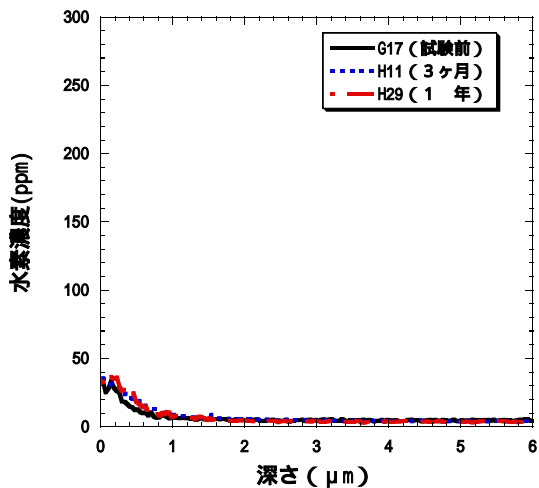
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、人工海水、50 、  
 ペントナイト系、再研磨



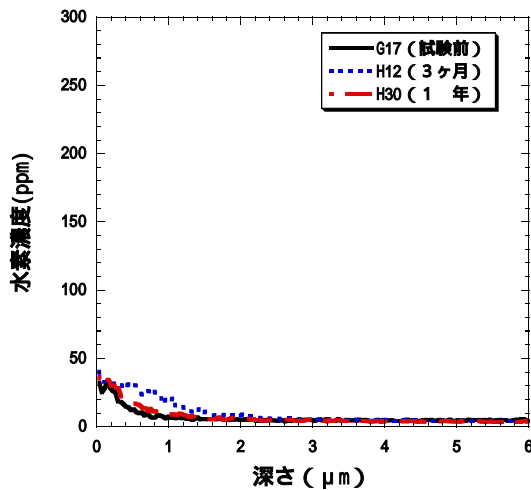
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $\text{NaHCO}_3$  溶液、50 、  
 ペントナイト系



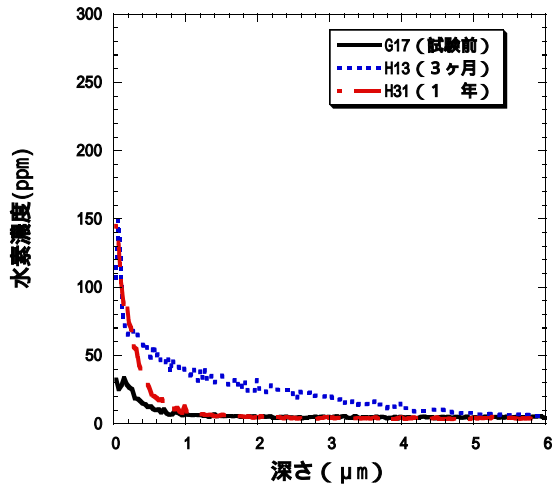
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $\text{NaHCO}_3$  溶液、50 、  
 ペントナイト系、再研磨



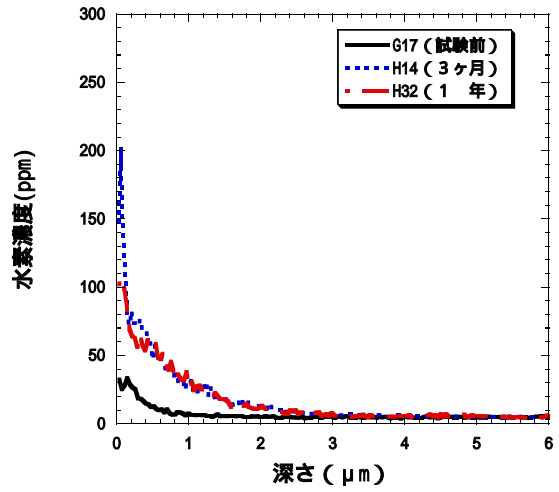
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液、50 、  
 ペントナイト系



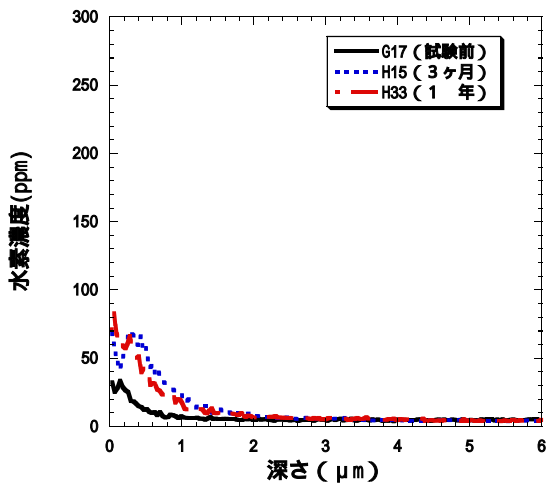
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液、50 、  
 ペントナイト系、再研磨



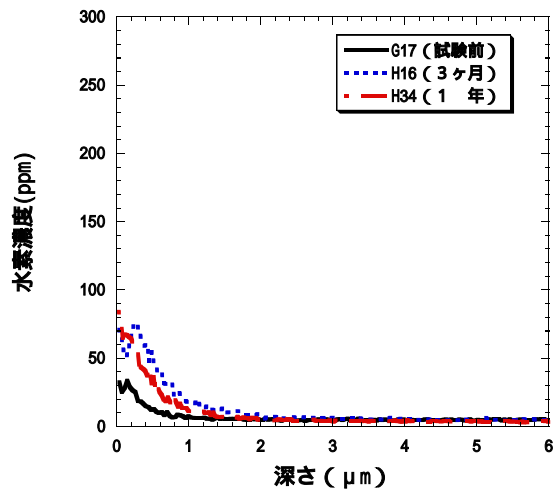
水素の深さ方向濃度分布  
規格：G17  
条件：還元条件、人工海水、80、  
溶液単独系



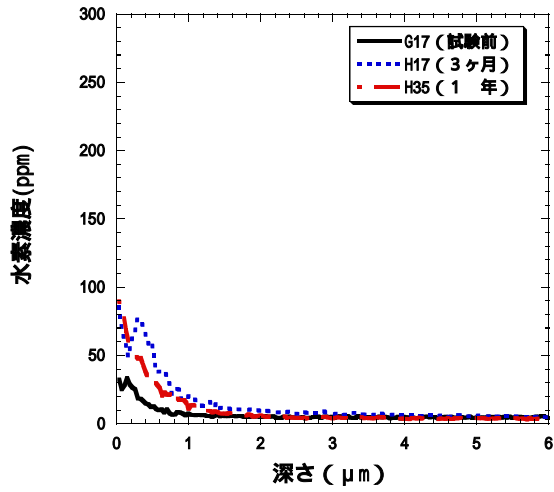
水素の深さ方向濃度分布  
規格：G17  
条件：還元条件、人工海水、80、  
溶液単独系、再研磨



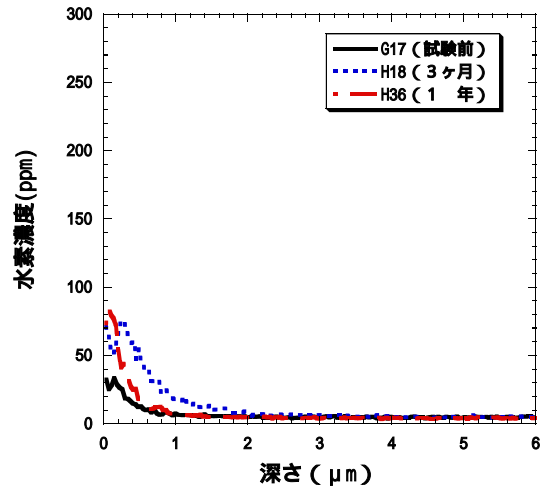
水素の深さ方向濃度分布  
規格：G17  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
溶液単独系



水素の深さ方向濃度分布  
規格：G17  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
溶液単独系、再研磨



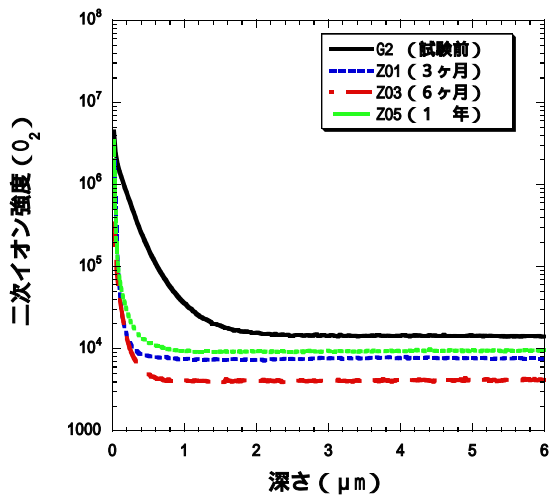
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液、80℃、  
 溶液単独系



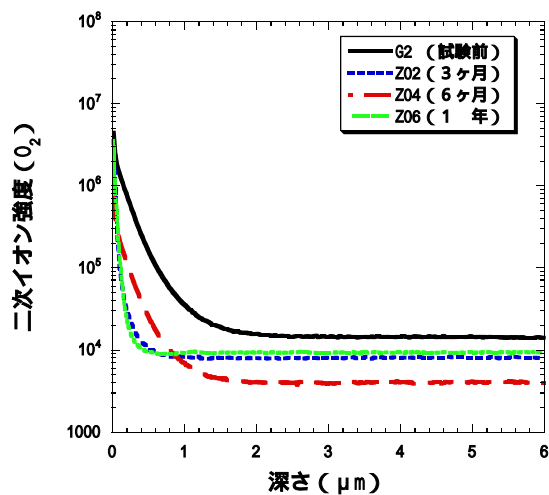
水素の深さ方向濃度分布  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液、80℃、  
 溶液単独系、再研磨

付録 - 3

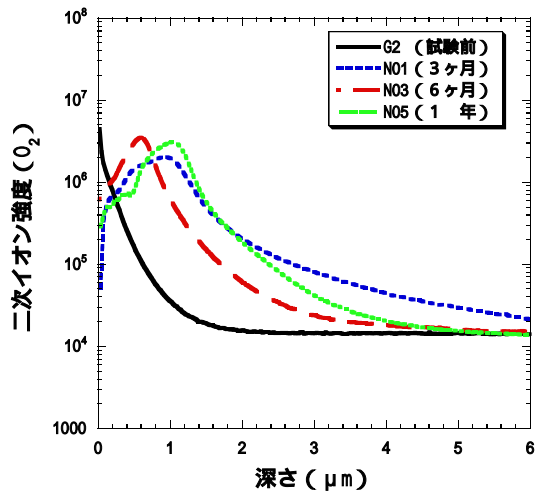
酸素深さ方向二次イオン強度図



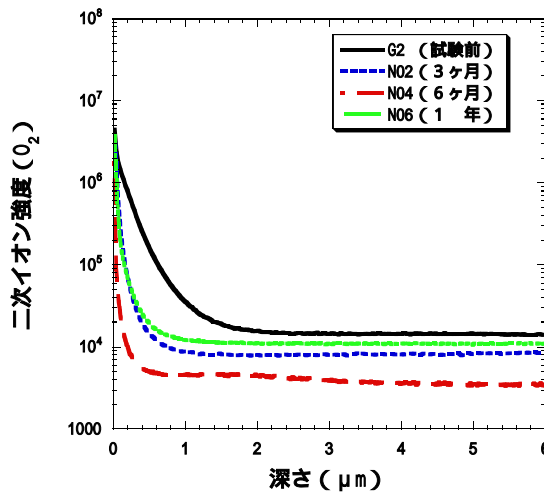
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：大気条件、人工海水、80℃、  
ベントナイト系



酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：大気条件、 $NaHCO_3$ 溶液、80℃、  
ベントナイト系

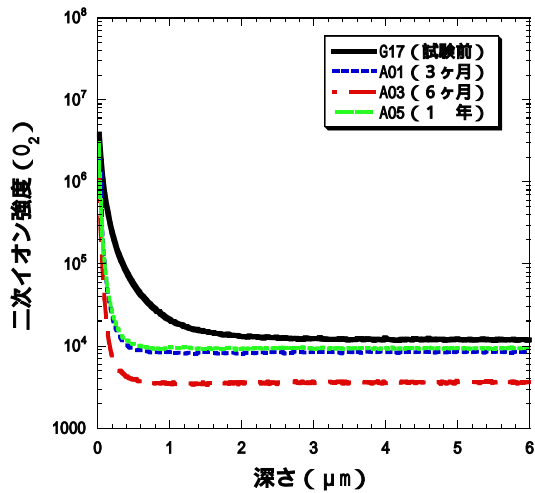


酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：大気条件、人工海水、80℃、  
溶液単独系

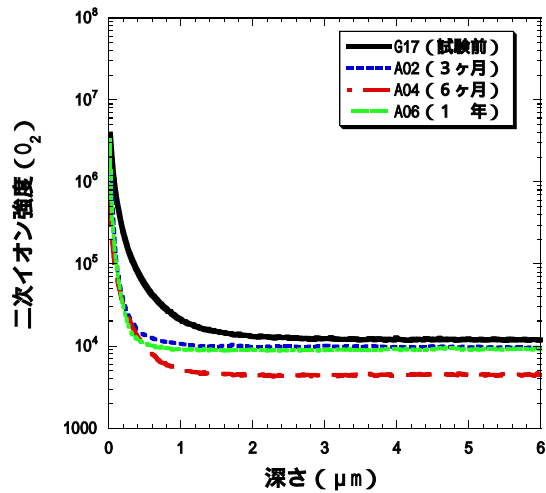


酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：大気条件、 $NaHCO_3$ 溶液、80℃、  
溶液単独系

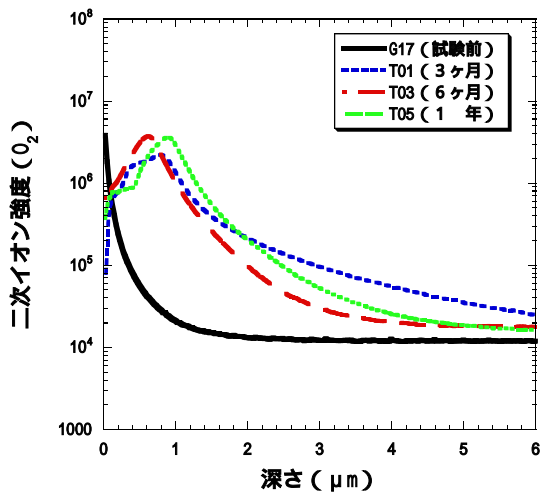




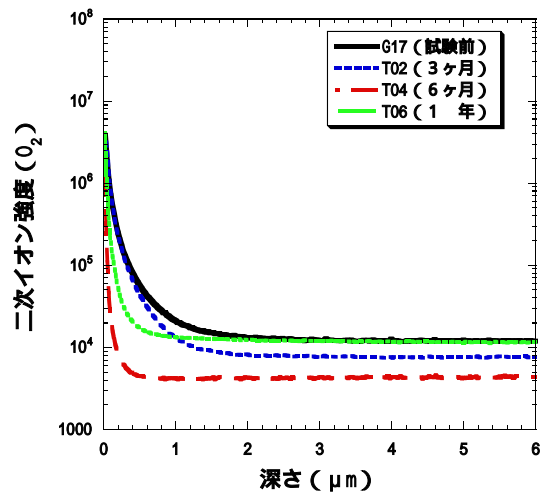
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：大気条件、人工海水、80、  
ベントナイト系



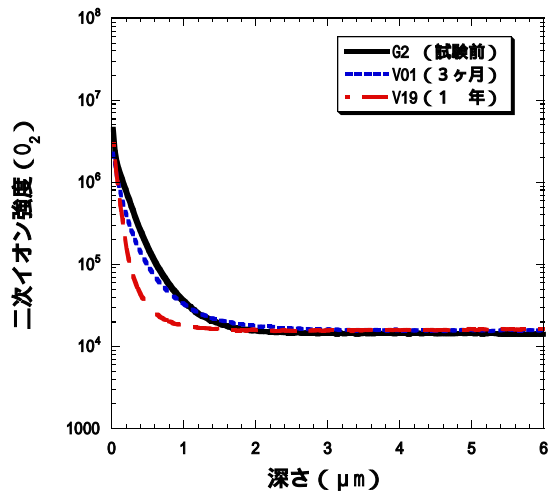
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：大気条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
ベントナイト系、再研磨



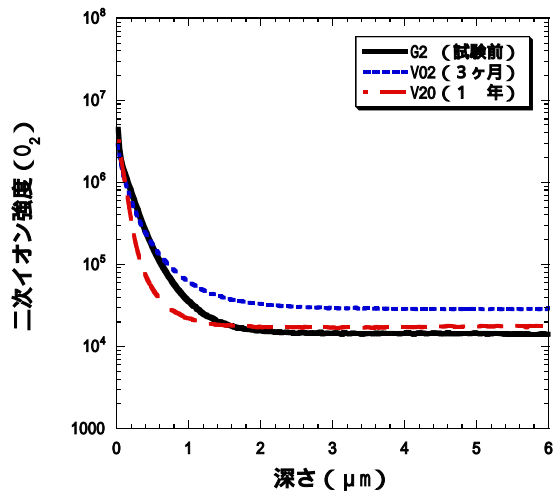
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：大気条件、人工海水、80、  
溶液単独系



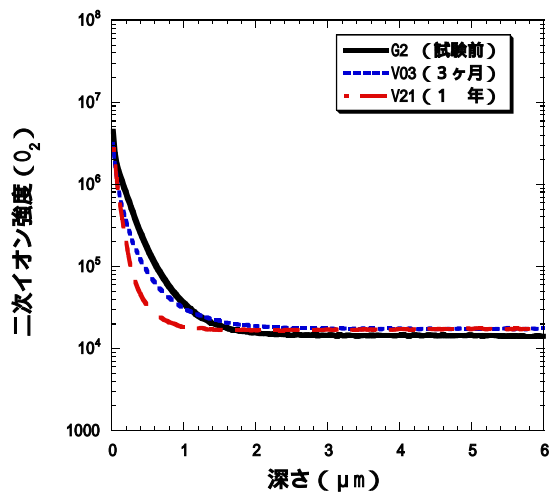
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：大気条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
溶液単独系



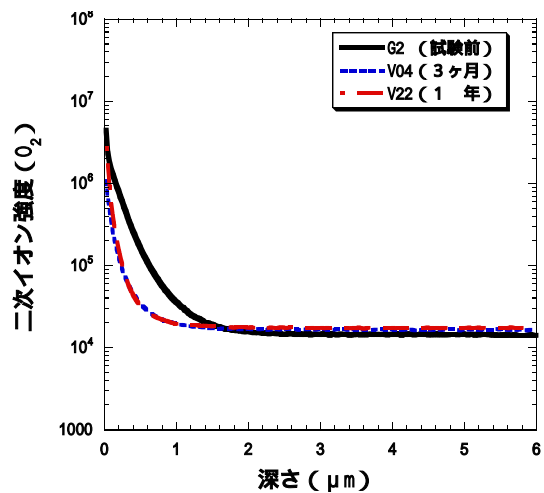
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、人工海水、80℃、  
ベントナイト系



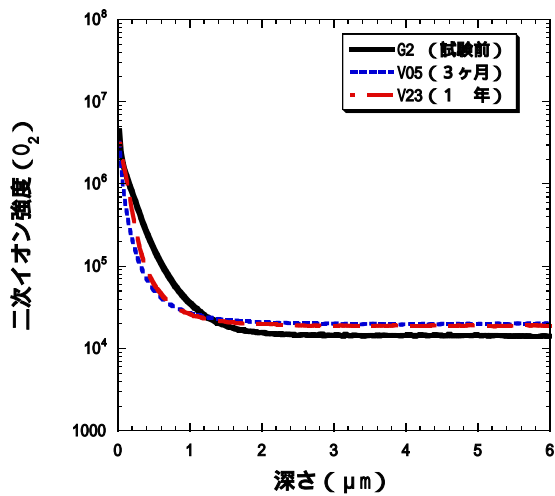
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、人工海水、80℃、  
ベントナイト系、再研磨



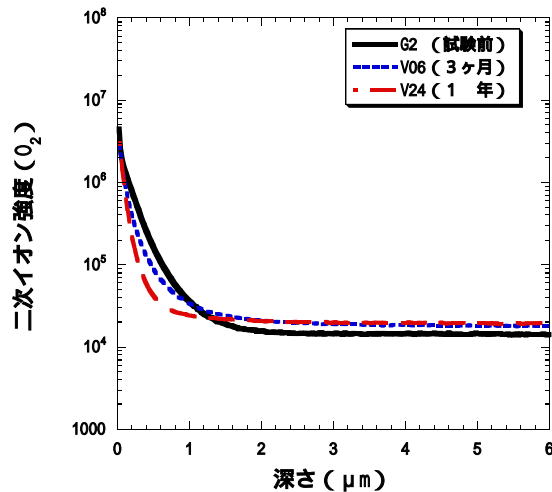
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80℃、  
ベントナイト系



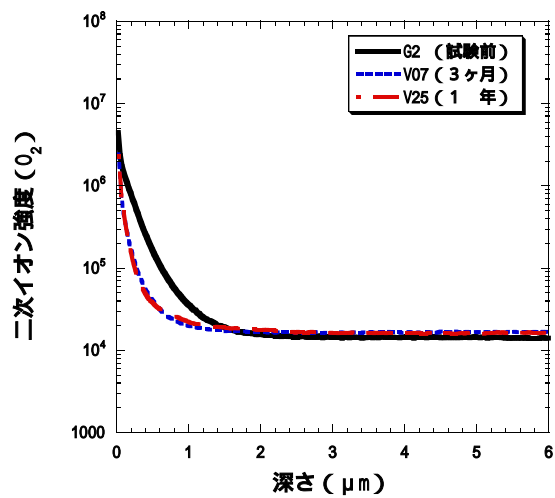
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80℃、  
ベントナイト系、再研磨



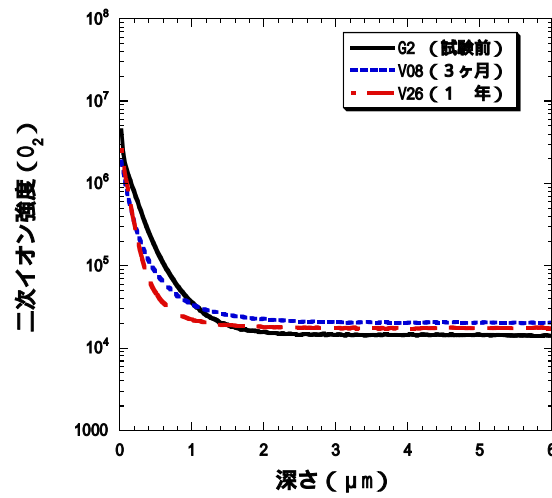
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、 $NaHCO_3+NaCl$  溶液、80 、  
ベントナイト系



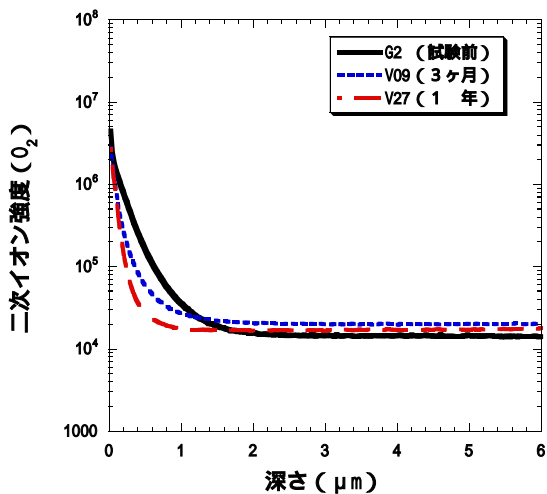
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、 $NaHCO_3+NaCl$  溶液、80 、  
ベントナイト系、再研磨



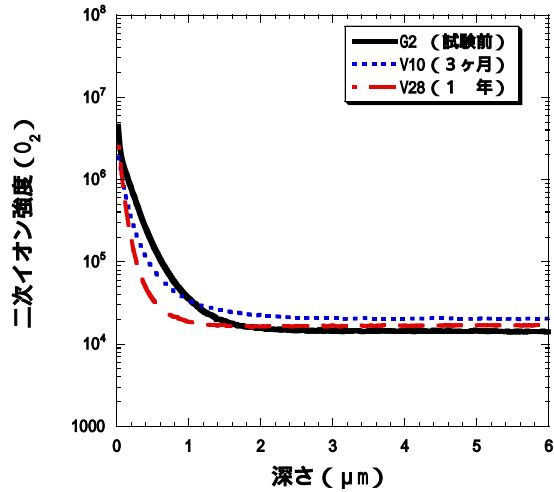
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、人工海水、50 、  
ベントナイト系



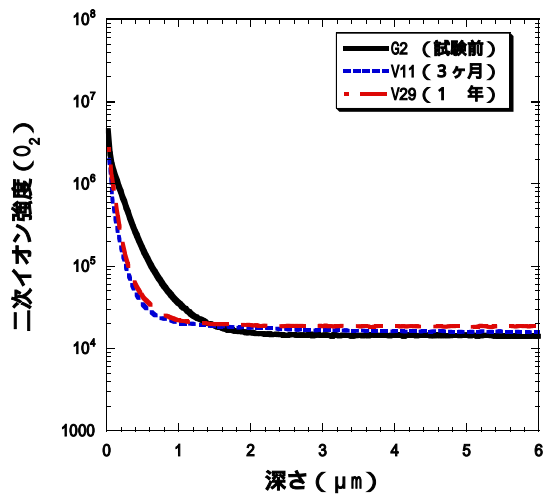
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、人工海水、50 、  
ベントナイト系、再研磨



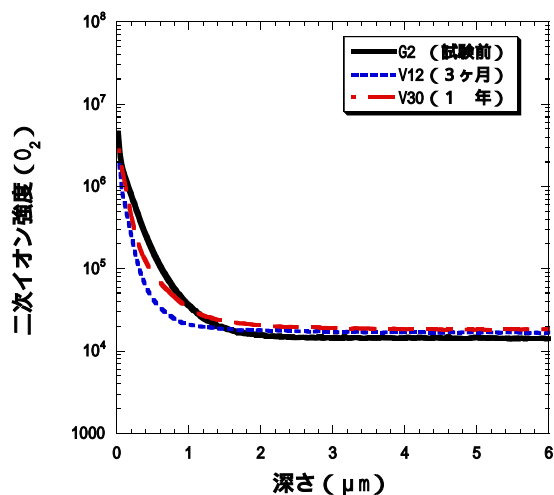
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、 $NaHCO_3$  溶液、50 、  
ベントナイト系



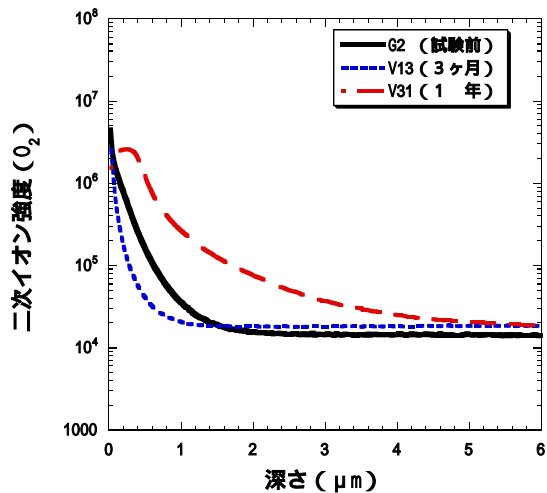
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、 $NaHCO_3$  溶液、50 、  
ベントナイト系、再研磨



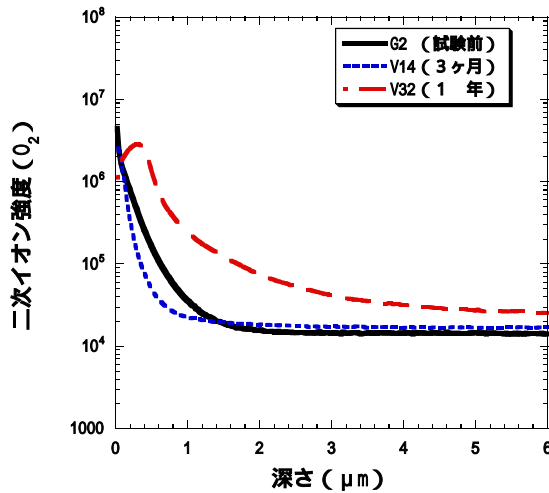
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、 $NaHCO_3+NaCl$  溶液、50 、  
ベントナイト系



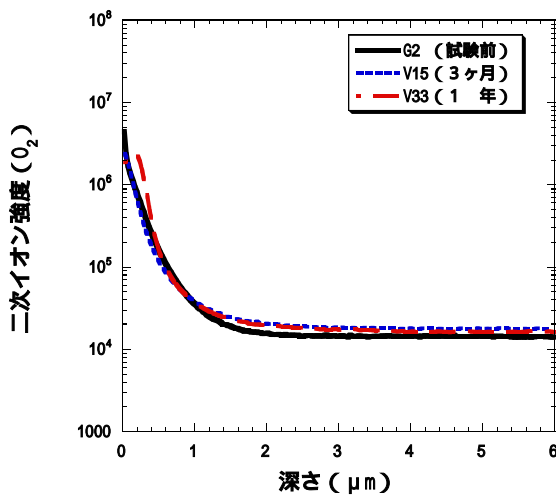
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、 $NaHCO_3+NaCl$  溶液、50 、  
ベントナイト系、再研磨



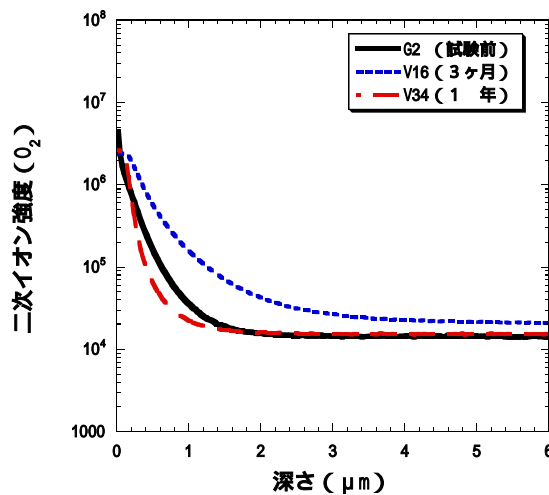
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、人工海水、80、  
溶液単独系



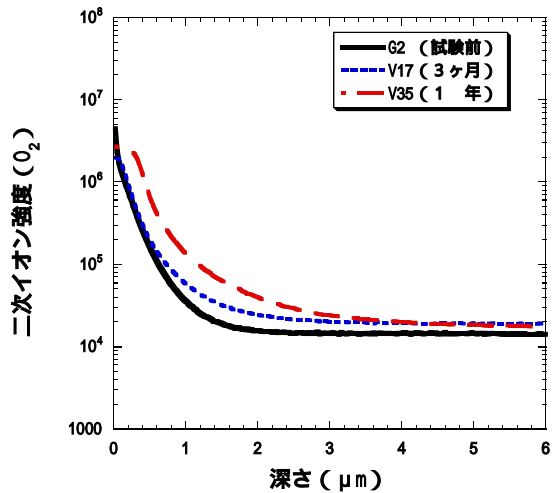
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、人工海水、80、  
溶液単独系、再研磨



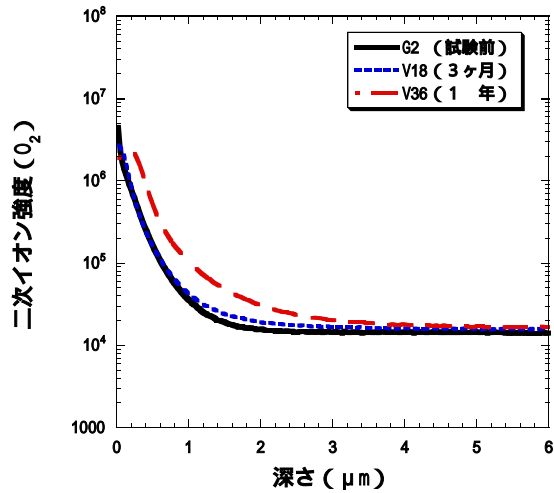
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
溶液単独系



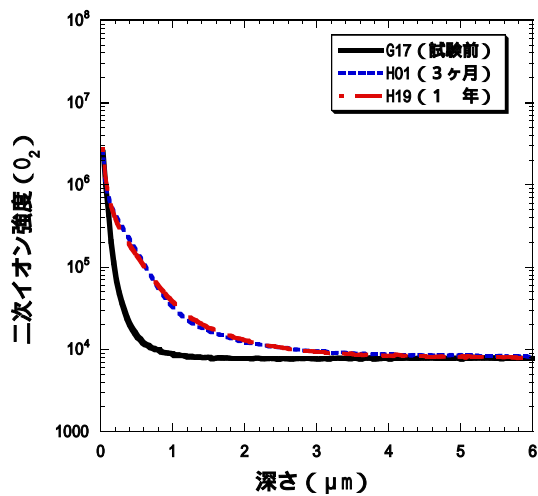
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G2  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
溶液単独系、再研磨



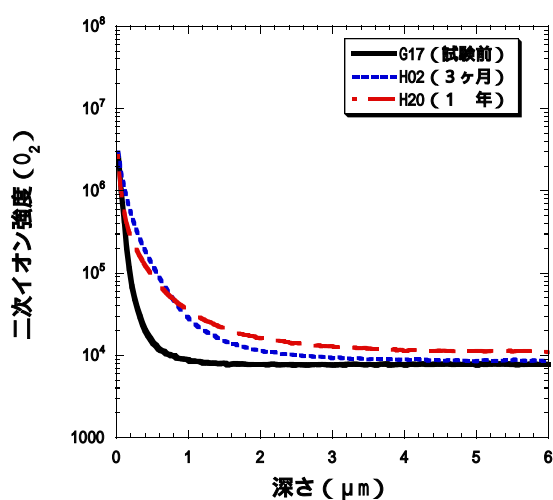
酸素の深さ方向二次イオン強度  
 規格：G2  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>+NaCl溶液、80℃、  
 溶液単独系



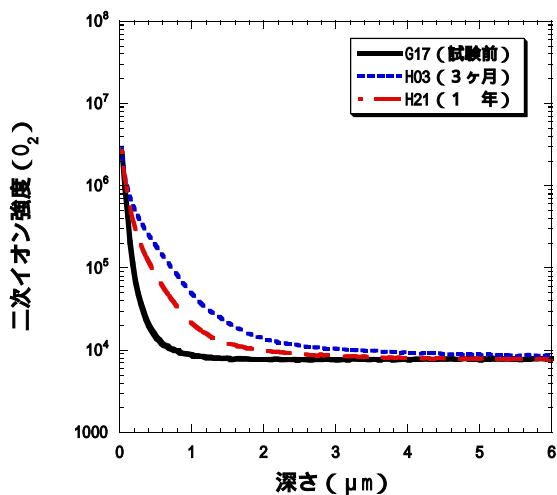
酸素の深さ方向二次イオン強度  
 規格：G2  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>+NaCl溶液、80℃、  
 溶液単独系、再研磨



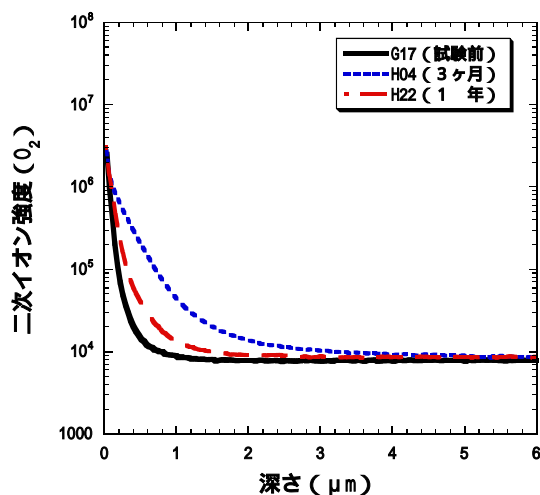
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：還元条件、人工海水、80、  
ペントナイト系



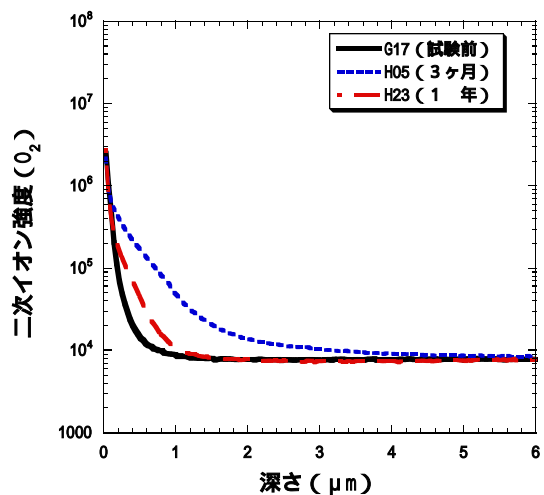
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：還元条件、人工海水、80、  
ペントナイト系、再研磨



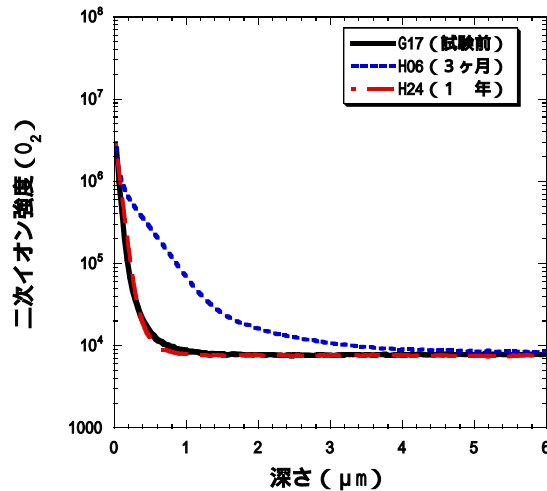
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
ペントナイト系



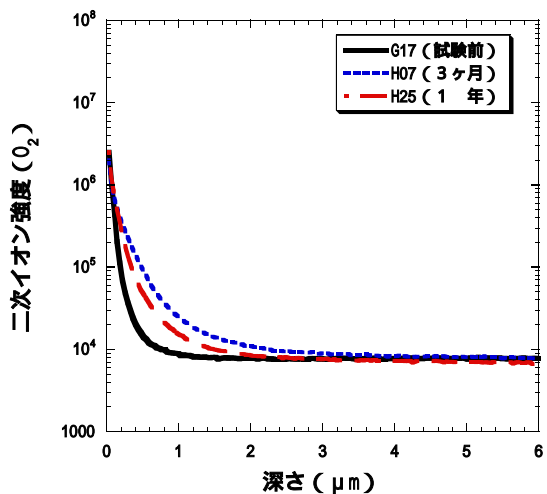
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>溶液、80、  
ペントナイト系、再研磨



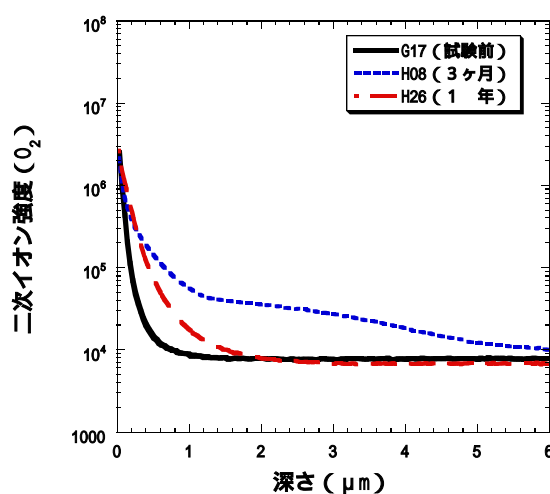
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>+NaCl溶液、80、  
ペントナイト系



酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>+NaCl溶液、80、  
ペントナイト系、再研磨

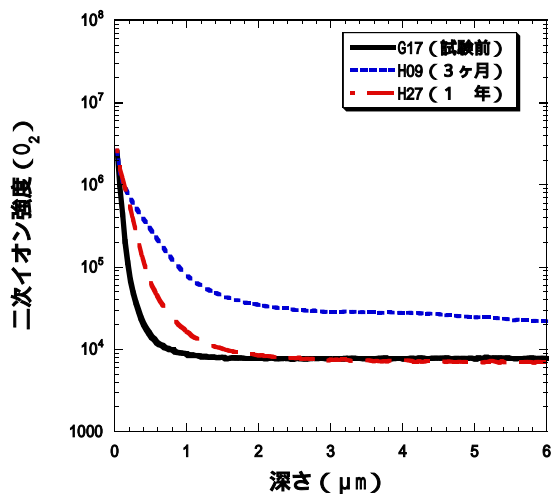


酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：還元条件、人工海水、50、  
ペントナイト系

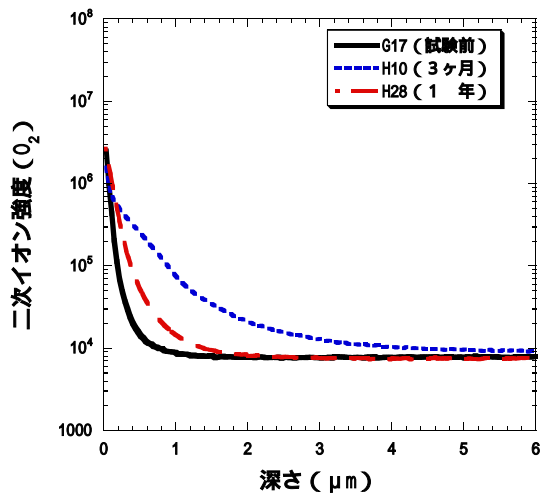


酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格：G17  
条件：還元条件、人工海水、50、  
ペントナイト系、再研磨

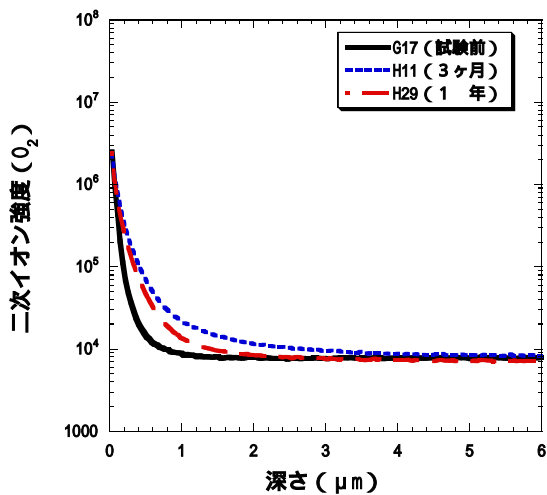




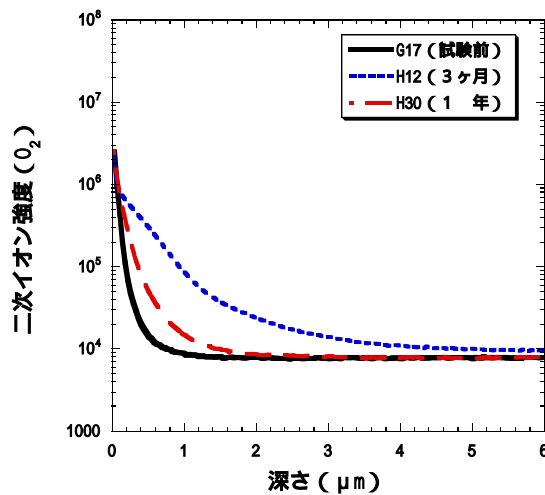
酸素の深さ方向二次イオン強度  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $NaHCO_3$  溶液、50、  
 ペントナイト系



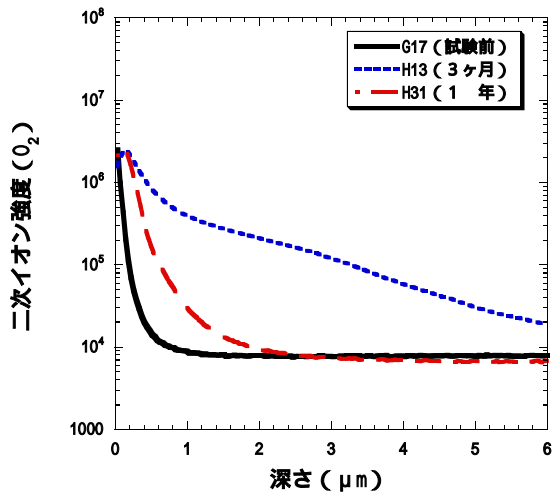
酸素の深さ方向二次イオン強度  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $NaHCO_3$  溶液、50、  
 ペントナイト系、再研磨



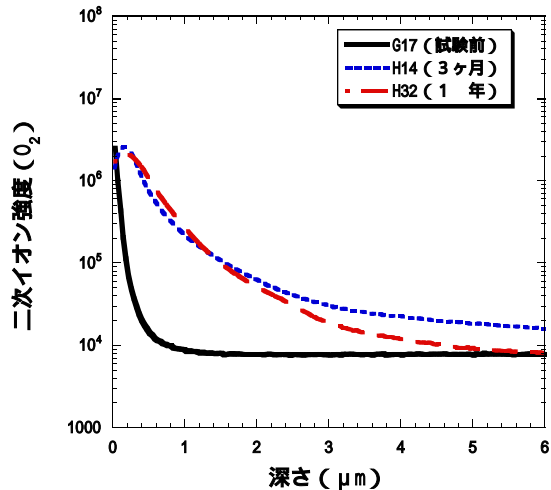
酸素の深さ方向二次イオン強度  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $NaHCO_3+NaCl$  溶液、50、  
 ペントナイト系



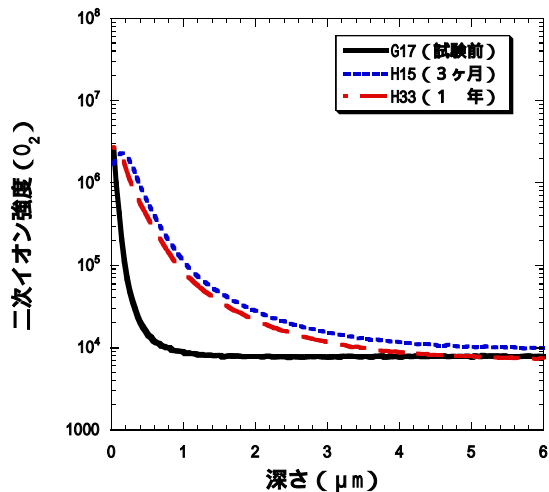
酸素の深さ方向二次イオン強度  
 規格：G17  
 条件：還元条件、 $NaHCO_3+NaCl$  溶液、50、  
 ペントナイト系、再研磨



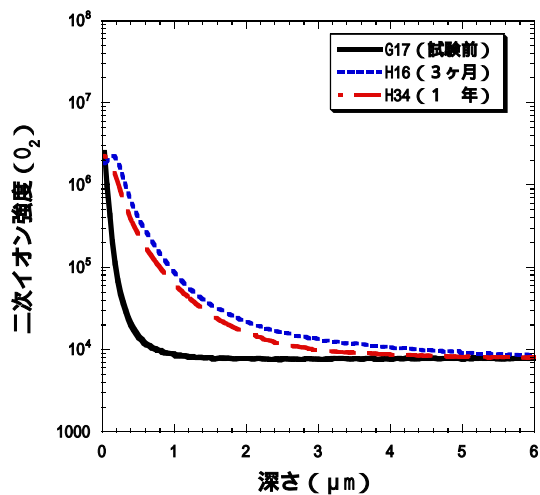
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格: G17  
条件: 還元条件、人工海水、80、  
溶液単独系



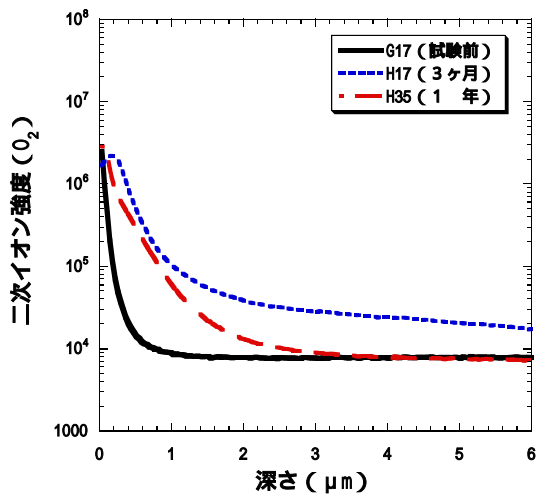
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格: G17  
条件: 還元条件、人工海水、80、  
溶液単独系、再研磨



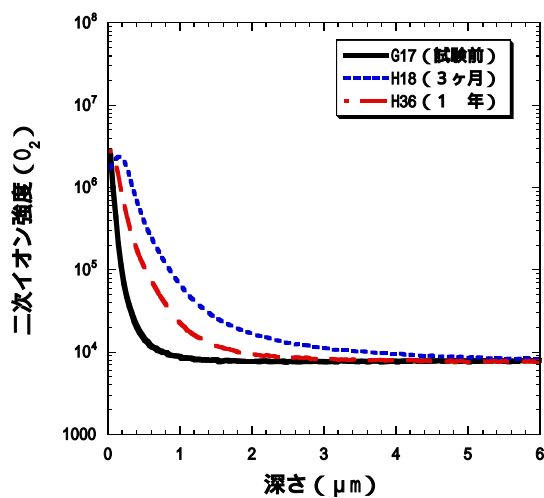
酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格: G17  
条件: 還元条件、 $NaHCO_3$  溶液、80、  
溶液単独系



酸素の深さ方向二次イオン強度  
規格: G17  
条件: 還元条件、 $NaHCO_3$  溶液、80、  
溶液単独系、再研磨



酸素の深さ方向二次イオン強度  
 規格：G17  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>+NaCl溶液、80℃、  
 溶液単独系



酸素の深さ方向二次イオン強度  
 規格：G17  
 条件：還元条件、NaHCO<sub>3</sub>+NaCl溶液、80℃、  
 溶液単独系、再研磨