

水素ガス環境下における
炭素鋼の水素吸収量の測定
(研究報告)

1999年11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。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

核燃料サイクル開発機構 東海事業所

運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Information Section,

Administration Division,

Tokai Works,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194,

Japan

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

1999

水素ガス環境下における炭素鋼の水素吸収量の測定

(研究報告)

*谷口 直樹、**市川史郎

要 旨

高レベル放射性廃棄物処分において、還元性環境下では炭素鋼オーバーパックに水の還元による腐食が進展し、それによって水素ガスが発生する。水溶液中や水素ガス環境中で金属中に水素が吸収された場合、水素脆化により破損する可能性がある。ここでは水素ガスとの接触による脆化の可能性を評価することを目的として、処分環境で最も厳しいと想定される 10MPa、100℃の水素ガス環境に置かれた炭素鋼試験片中の水素吸収量を大気圧イオン化質量分析計を用いて測定した。その結果、吸収された炭素鋼中の水素濃度は 0.02～0.03ppm の範囲であり、処分環境において水素ガスの接触による炭素鋼オーバーパックの水素脆化は起こらないと考えられる。

* 核燃料サイクル開発機構 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

**株式会社 コベルコ科研 受託研究事業部 腐食防食研究部

Measurement of Hydrogen Content in Carbon Steel Exposed to Hydrogen Gas Environment

*N. Taniguch, **S. Ichikawa

Abstract

Carbon steel overpacks for high level radioactive waste disposal would be attacked corrosion due to water reduction under reducing condition and the hydrogen would be generated by the corrosion reaction. When the hydrogen is absorbed into metal in the solution or in the hydrogen gas environment, the metal is sometimes damaged by the hydrogen embrittlement. In this study, hydrogen content in carbon steel specimens were measured after the exposure to hydrogen gas environment of 10MPa, 100 °C which is regarded as the most severe case under repository condition. As the results of measurement, the absorbed hydrogen concentration in carbon steel was 0.02~0.03 ppm and it was concluded that the hydrogen embrittlement due to the contact with hydrogen gas would not be likely to occur on carbon steel overpack under the repository condition.

* Waste Isolation Research Division, Japan Nuclear Cycle Development Institute Tokai Works

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

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
3. 実験結果と考察	3
4. あとがき	4
参考文献	5
別添1	1 2

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分におけるオーバーパックスの候補材料のひとつとして炭素鋼が挙げられている。オーバーパックス周囲は、処分開始初期には地上から持ち込まれた大気により酸化性の環境がもたらされるものの、オーバーパックスの腐食や緩衝材であるベントナイト中の鉄鉱物などにより酸素が消費されるため、徐々に還元性環境になると考えられる[1]。このような還元性環境において、炭素鋼オーバーパックスには、以下の式に示すような水の還元をカソード反応とする水素発生型の腐食が進展する。



このような反応により発生した水素の一部は炭素鋼中に吸収され、その濃度によっては脆化する恐れがある。処分環境を想定した水溶液中における炭素鋼の水素吸収挙動については西村らの研究がある[2]。それによると、脱気した中性付近の水溶液における炭素鋼中の水素濃度は 10^2ppm のオーダーであり、脆化する可能性は低い。一方、処分環境を想定した条件での水素ガスと接した炭素鋼の水素吸収挙動はほとんど知られていない。水素ガスと接した金属中の水素濃度は以下に示す Sievelts の式で表されると言われている[3]。

$$C = C_0 P^{1/2} \exp(-\Delta H_s / RT) \quad (1)$$

C：水素濃度（原子分率）、 C_0 ：定数、P：水素ガス圧（atm）、 ΔH_s ：溶解熱、T：絶対温度（K）、R：気体定数

この式によると、水素分圧が高いほど、温度が高いほど、水素を吸収する。オーバーパックス／緩衝材界面における水素分圧は最大で 10MPa 程度まで達しうることが実験的に確認されている[4]。オーバーパックス表面の温度については、100℃近くまで上昇しうる[1]。そこで処分環境において最も厳しい条件である 10MPa、100℃の水素ガス環境に炭素鋼試料を置いたのち、金属中の水素濃度を分析した。

2. 実験結果と考察

図3に10時間水素チャージした試験片の水素放出速度と温度の関係を示す。図中にはブランク試験片の結果も示した。この図に示すように、水素チャージした試験片では120~130℃にピークが認められたが、ブランク試験片には認められなかった。また、いずれの試料でも約270℃以上で水素放出速度が温度と共に大きくなった。120℃~130℃のピークはブランク試料には認められなかったことから、水素チャージにより金属中に吸収された拡散性水素の放出に相当するものと考えられる。また、より高温領域で観察された水素はブランク試料でも観察されたことから、非拡散性水素の放出に相当すると考えられる。次に図4と図5に50時間、100時間水素チャージした場合の水素放出曲線をそれぞれ示す。水素チャージ時間が長くなると、約120℃以上で水素放出速度の低下の程度が緩くなる傾向があった。100時間の試験ではよりそれが顕著であり、約240℃付近で2番目のピークが現れる場合もあった。これは水素チャージ時間が長くなることにより水素が鋼中の格子欠陥や析出物へトラップされたこと、水素チャージ処理中に鋼表面に形成された皮膜によって、より高温側にならないと水素が放出されなかったなどの原因が考えられるが、現時点では不明である。

これらの曲線より、約270℃以下の温度で放出された水素が水素チャージによる吸収された拡散性の水素に対応するものと判断し、室温~270℃の範囲の水素放出速度を積分することにより水素量を評価した。その結果を表2に示す。10時間、50時間、100時間ともに大きな差はなく、本試験期間で十分に金属中に飽和していると考えられる。この表に示すように炭素鋼の水素量は約0.02~0.03ppmであった。

本試験と類似した条件で炭素鋼中の水素濃度を測定した例は見当たらなかったが、水素ガスと接した純鉄中の水素濃度は以下に示すQuick-Johnsonの式が知られている[5]。

$$C=0.00185P^{1/2}\exp(-3440/T) \quad (2)$$

C：水素濃度（原子分率）、 C_0 ：定数、P：水素ガス圧（atm）、 ΔH_s ：溶解熱、T：絶対温度（K）、R：気体定数

この式によると、100℃、10MPaでの金属中の水素濃度は約0.033ppmと求められ、本試験結果とほぼ同等である。

本試験で用いたような試験片の強度の場合、脆化に至る水素濃度は数ppm以上と考えられる[6]。今回測定された値はこれよりも十分低く、水素ガスとの接触により炭素鋼オーバーパックが脆化する可能性は低いといえる。

3. 実験結果と考察

図3に10時間水素チャージした試験片の水素放出速度と温度の関係を示す。図中にはブランク試験片の結果も示した。この図に示すように、水素チャージした試験片では120～130℃にピークが認められたが、ブランク試験片には認められなかった。また、いずれの試料でも約270℃以上で水素放出速度が温度と共に大きくなった。120℃～130℃のピークはブランク試料には認められなかったことから、水素チャージにより金属中に吸収された拡散性水素の放出に相当するものと考えられる。また、より高温領域で観察された水素はブランク試料でも観察されたことから、非拡散性水素の放出に相当すると考えられる。次に図4と図5に50時間、100時間水素チャージした場合の水素放出曲線をそれぞれ示す。水素チャージ時間が長くなると、約120℃以上で水素放出速度の低下の程度が緩くなる傾向があった。100時間の試験ではよりそれが顕著であり、約240℃付近で2番目のピークが現れる場合もあった。これは水素チャージ時間が長くなることにより水素が鋼中の格子欠陥や析出物へトラップされたこと、水素チャージ処理中に鋼表面に形成された皮膜によって、より高温側にならないと水素が放出されなかったなどの原因が考えられるが、現時点では不明である。

これらの曲線より、約270℃以下の温度で放出された水素が水素チャージによる吸収された拡散性の水素に対応するものと判断し、室温～270℃の範囲の水素放出速度を積分することにより水素量を評価した。その結果を表2に示す。10時間、50時間、100時間ともに大きな差はなく、本試験期間で十分に金属中に飽和していると考えられる。この表に示すように炭素鋼の水素量は0.03ppm以下と求められた。

本試験と類似した条件で炭素鋼中の水素濃度を測定した例は見当たらなかったが、水素ガスと接した純鉄中の水素濃度は以下に示すQuick-Johnsonの式が知られている[5]。

$$C=0.00185P^{1/2}\exp(-3440/T) \quad (2)$$

C：水素濃度（原子分率）、 C_0 ：定数、P：水素ガス圧（atm）、 ΔH_s ：溶解熱、T：絶対温度（K）、R：気体定数

この式によると、100℃、10MPaでの金属中の水素濃度は約0.033ppmと求められ、本試験結果とほぼ同等である。

本試験で用いたような試験片の強度の場合、脆化に至る水素濃度は数ppm以上と考えられる[6]。今回測定された値はこれよりも十分低く、水素ガスとの接触により炭素鋼オーバーパックが脆化する可能性は低いといえる。

4. あとがき

水素ガスとの接触による炭素鋼オーバーパックの脆化の可能性を評価するため、10MPa、100℃の水素ガス環境に置かれた炭素鋼 SFVC1 試験片中の水素濃度を大気圧下イオン化質量分析計 (API-MS) により分析した。その結果、水素濃度は 0.02~0.03ppm の範囲であり、炭素鋼が脆化に至る濃度よりも十分小さい。

参考文献

- [1]動力炉・核燃料開発事業団：地層処分研究開発の技術報告書 平成3年度
- [2]西村六郎、山川宏二、錦織弘宣：炭酸ガス環境における炭素鋼の水素吸蔵、
題 44 回材料と環境討論会講演集、p. 429(1997).
- [3]腐食防食協会編：防食技術便覧、日刊工業新聞社 (1986).
- [4]棚井憲治、佐藤治夫：地層処分場におけるガスの拡散・移行に関する検討、
JNC TN8400 99-045(1999).
- [5]N. R. Quick and H. H. Johnson : Hydrogen and Deuterium in iron, 49-506°C、
Acta Metallurgica, Vol.26, pp903-907(1978).
- [6]村田朋美：鉄鋼材料の環境強度とその評価、第 78・79 回西山記念技術講座、
日本鉄鋼協会、p. 227(1990).

表1 試験片の化学組成(単位 wt%)と機械的特性

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.22	0.26	0.93	0.013	0.005	0.06	0.07	0.01	0.05
降伏点 (N/mm ²)			引張り強さ (N/mm ²)			伸び (%)		
351			517			36		

表2 各水素チャージ処理材の拡散性水素量計算結果 (単位: ppm)

チャージ時間	拡散性水素量	平均値
10 時間	0.022	0.024
	0.026	
	0.025	
50 時間	0.029	0.027
	0.026	
	0.027	
100 時間	0.021	0.022
	0.018	
	0.026	

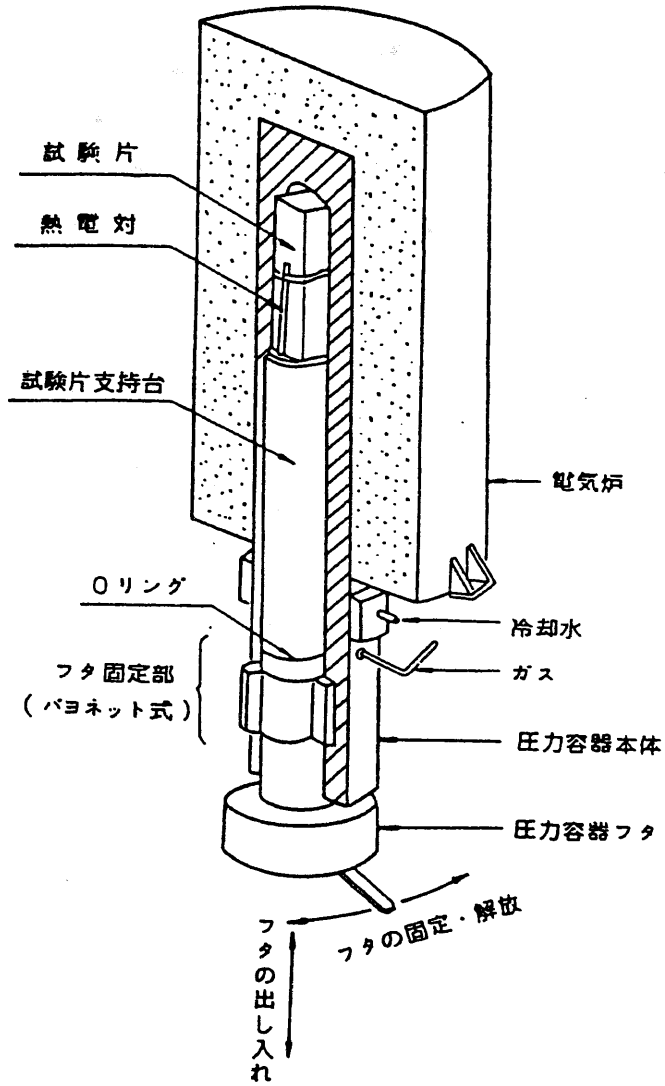


図1 水素チャージに用いたオートクレーブの模式図

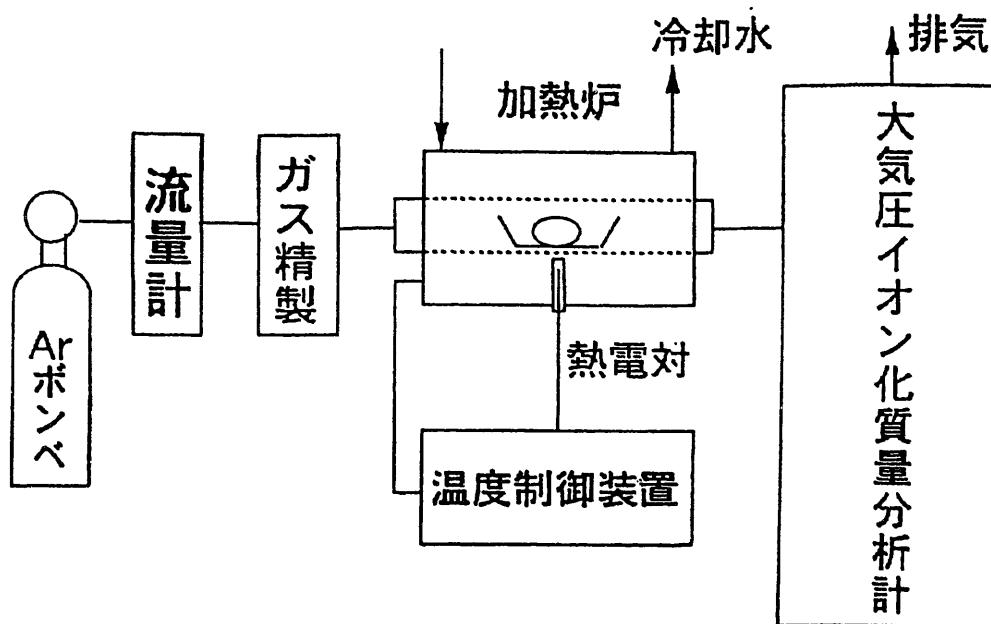


図 2 水素分析装置の構成

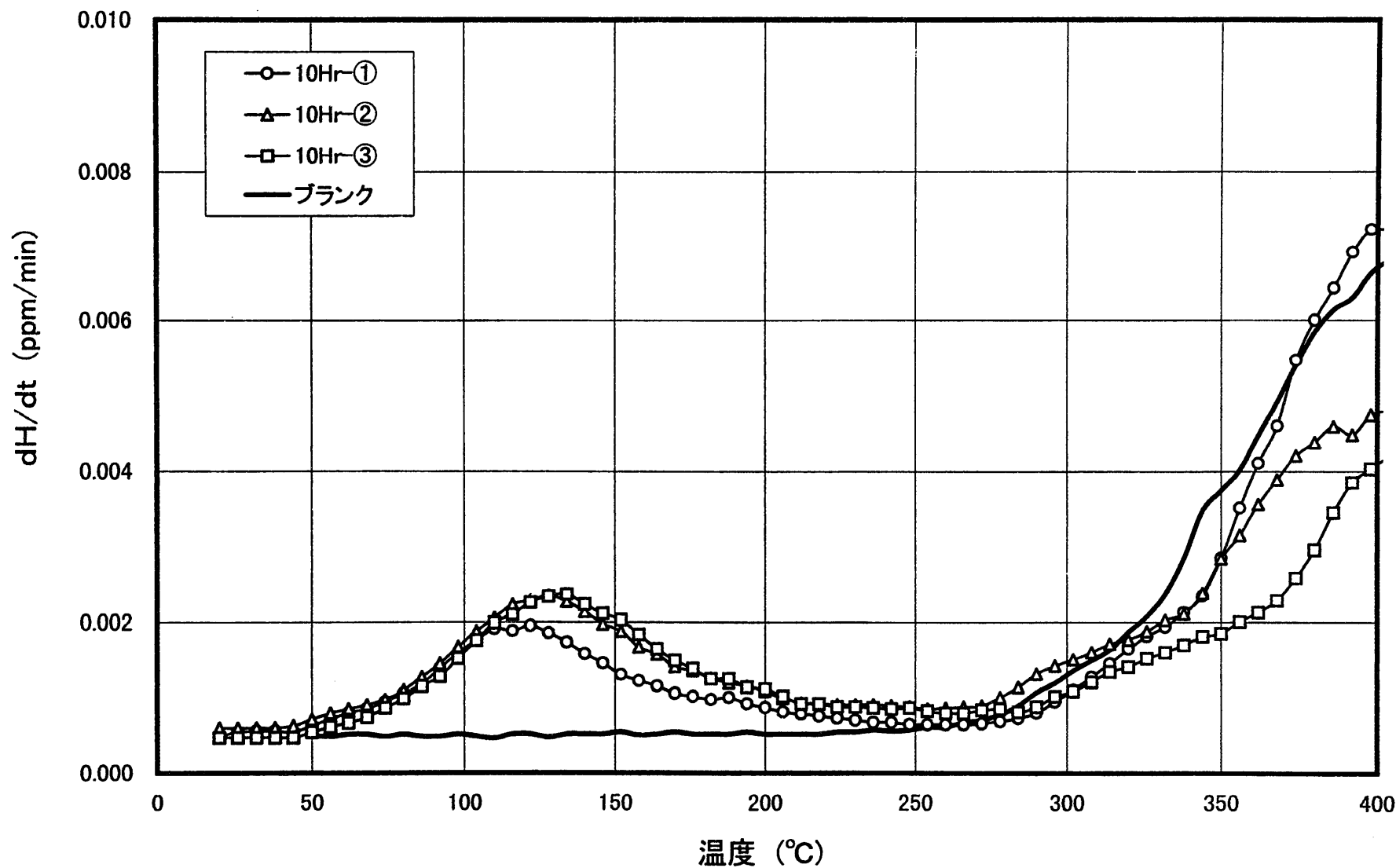


図 3 10時間水素チャージ処理材の水素放出速度と温度の関係(API-MS分析)

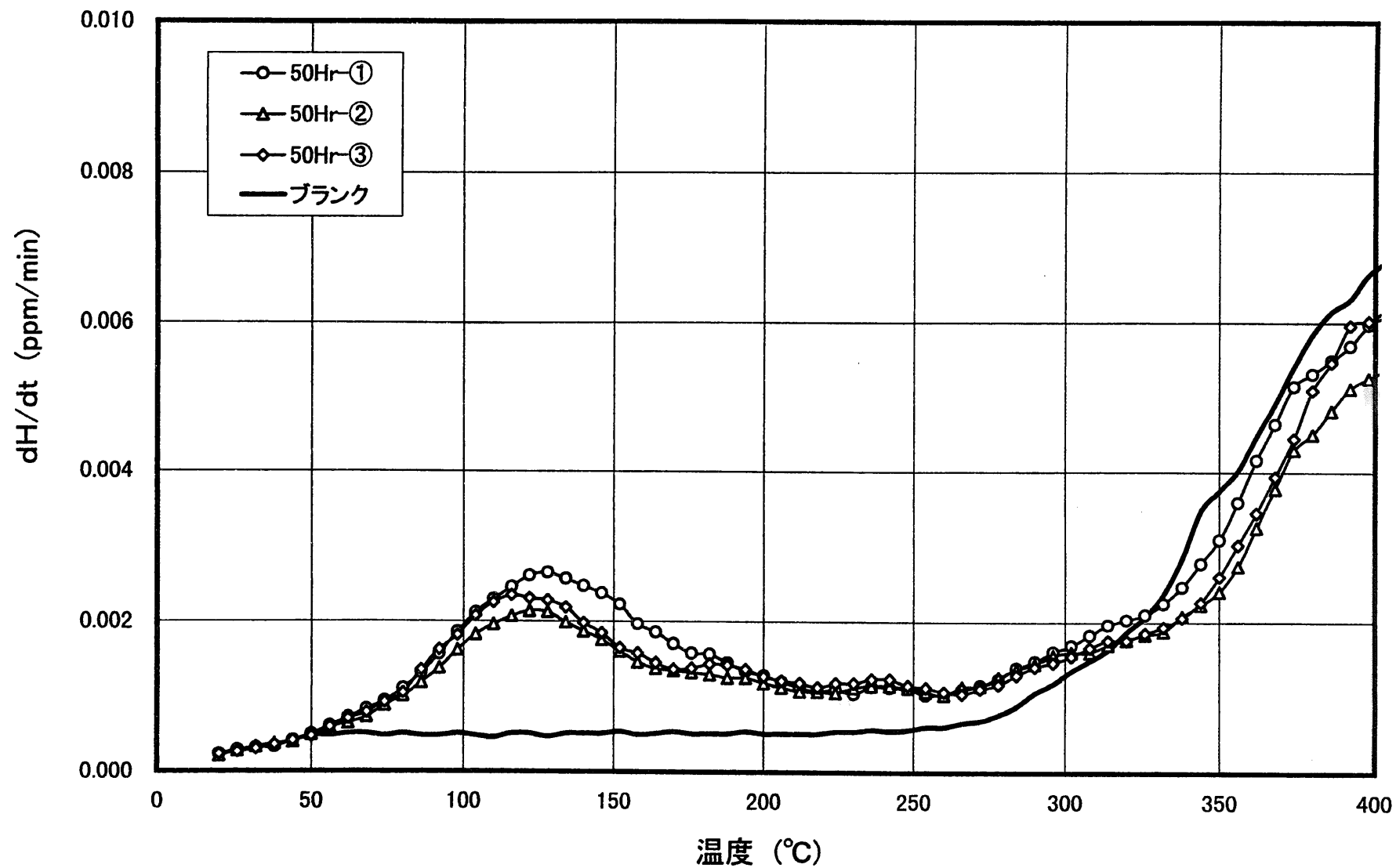


図 4 50時間水素チャージ処理材の水素放出速度と温度の関係(API-MS分析)

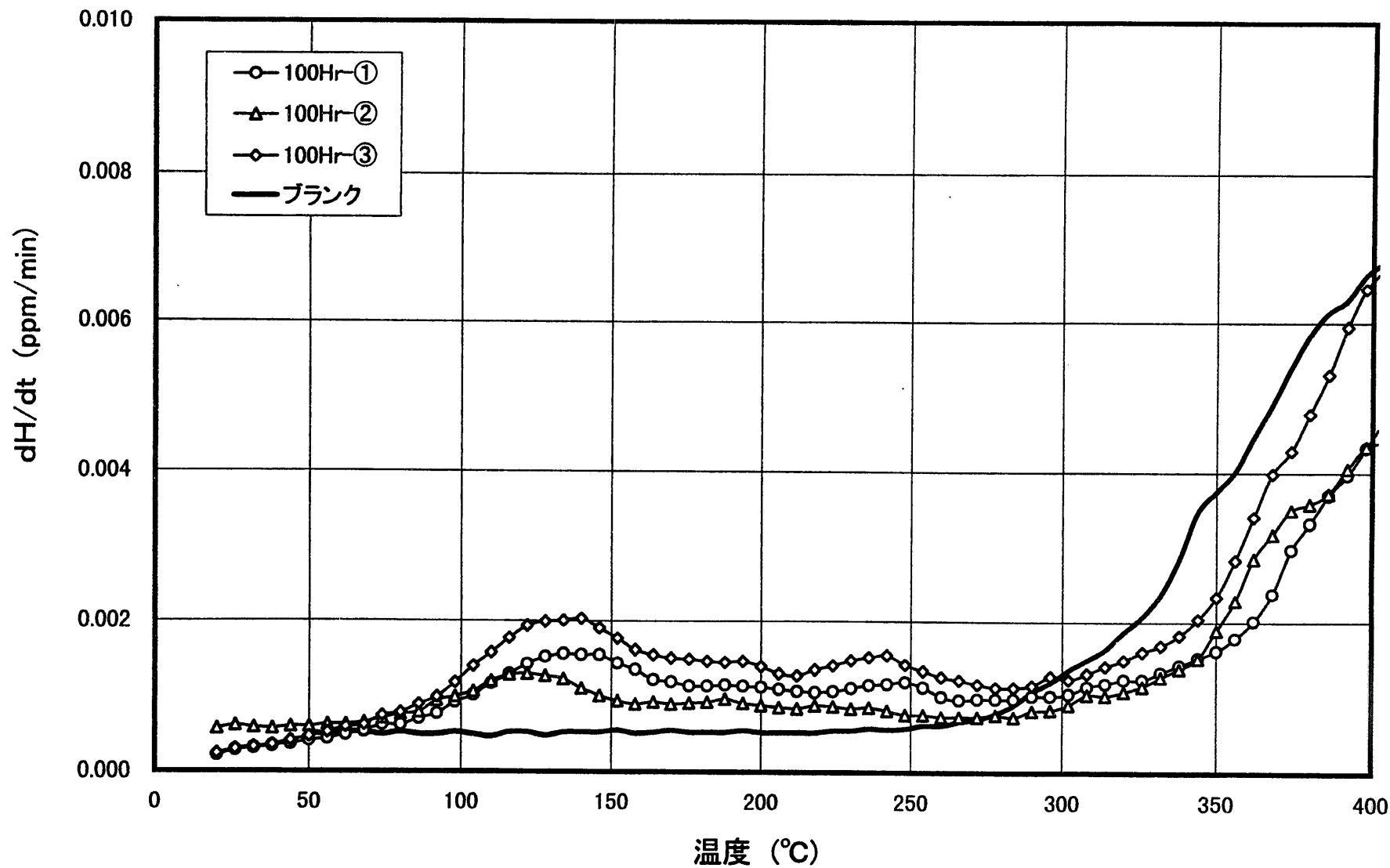


図5 100時間水素チャージ処理材の水素放出速度と温度の関係(API-MS分析)

別添1 水素チャージ処理時間の設定

(1) 金属中の水素拡散係数

本試験で用いられた試料とは材質が異なるが、純鉄中の水素拡散係数の温度依存性より¹⁾、100℃における拡散係数は $0.018\text{cm}^2/\text{hr}$ と求められる。

(2) 濃度勾配の時間依存性

図1に拡散係数を一定とした場合の板材表面から板厚中央部にかけての拡散物質の濃度勾配を示す²⁾。縦軸は表面での濃度に対する比、横軸は中心からの距離（表面を1.0として）である。曲線に付された数字は以下の式により表されるTの値である。

$$T = D t / l^2 \quad (1)$$

D: 拡散係数、t: 時間、l: 板厚の1/2

この図より、 $T=1.5$ 以上ではほぼ濃度勾配がなくなることがわかる。よってここでは $T=2$ として(1)式を変形し、以下の式により飽和に達するまでの時間を計算した。

$$t = T l^2 / D \quad (2)$$

Dを $0.018\text{cm}^2/\text{hr}$ 、lを 0.2cm 、Tを2としてtを計算すると、22時間と算出される。よって20時間以上保持すればほぼ飽和に達すると考えられる。

1) K. Ono, L. A. Rosales: Trans. Met. Soc. AIME, 242, 244(1968).

2) J. Crank: The Mathematics of Diffusion, 45, Oxford University Press. (1956)

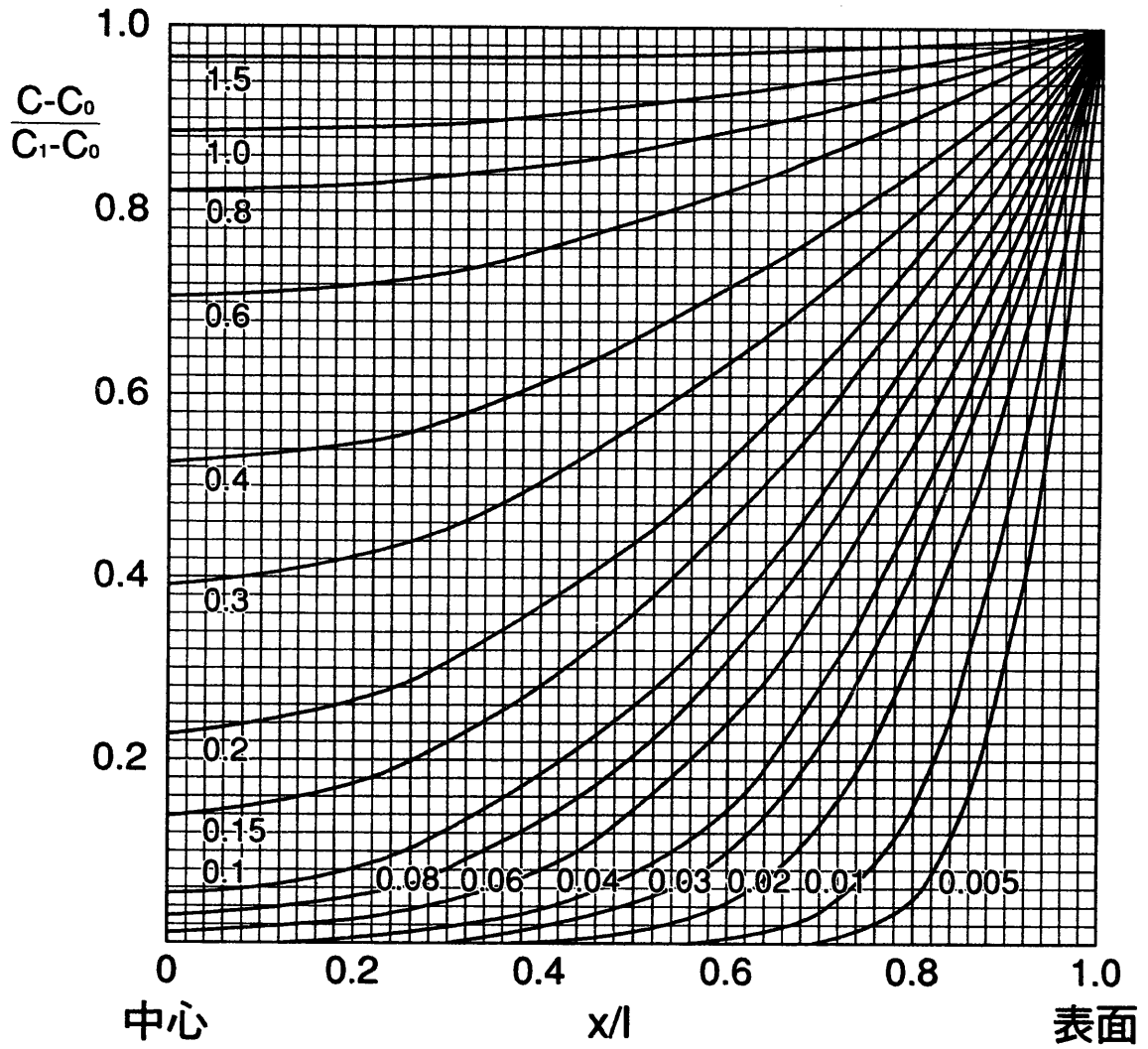


図1 拡散係数を一定とした場合の板材中の
拡散性物質の濃度分布