

PNC TJ 1058 98-002

還元条件下におけるチタンオーバーパックの
耐食性に関する研究－Ⅱ
【概要版】

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

1998年2月

株式会社 神戸製鋼所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また、今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107-0052 東京都港区赤坂 1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

還元条件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 (II)

和田隆太郎*、西村 務*
下郡一利**、泊里治夫**、舩形 剛**、下田秀明**
藤原和雄**、西本英敏**、小田正彦**

要 旨

チタンは高耐食性金属としてオーバーパックス候補材の一つとされている。本研究では地下深部本来の環境とされる還元性環境における水素脆化挙動を明らかにすることを目的として、50℃の脱気炭酸塩溶液含浸ベントナイト中ならびに炭酸塩溶液中において1440時間までの電気化学的試験を行い、チタンの還元性環境における腐食電位と水素吸収との関係について検討した。また、文献調査を行い、水素脆化モデルならびに腐食電位評価モデルの考え方をとりまとめた。

さらに、炭素鋼オーバーパックスの微生物腐食に関してベントナイト中での微生物の繁殖挙動とともに好気性/嫌気性細菌混合系の腐食への影響を調べた。その結果、硫酸塩還元菌は圧縮ベントナイト中では生育し難いことが判った。また、混合系(SRB/IB)でのベントナイト中の炭素鋼の腐食速度は昨年度のIB単独系とほぼ同様0.02mm/y以下であることが判った。

本報告書は、神戸製鋼所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：090D0260

事業団担当部課室及び担当者名：東海事業所環境技術開発部 地層処分開発室
石川博久

* : 株式会社神戸製鋼所 機械エンジニアリング事業本部
エネルギー・化学本部原子力プラント部

** : 株式会社コベルコ科研 受託研究事業部 腐食防食研究部

Corrosion Resistance of Titanium for Nuclear Waste Container in Non-oxidizing Condition— (II)

Ryutaro Wada*, Tsutomu Nishimura*
Kazutoshi Shimogori**, Haruo Tomari**
Tsuyoshi Masugata**, Hideaki Shimoda**
Kazuo Fujiwara**, Hidetoshi Nishimoto**
and Masashi Oda**

Abstract

The corrosion-resistant material, titanium, is one of the candidate materials for nuclear fuel waste container. The purpose of this report is to investigate hydrogen embrittlement behavior of titanium in non-oxidizing solution saturated with bentonite clay estimated to be original condition of deep underground. The electrochemical tests were performed in bentonite clay to be saturated de-aerated carbonate solution and deaerated carbonate solution at 50°C by 1440 hours, and hydrogen absorption behavior of titanium was investigated in with relation applied potential. The thoughts of hydrogen embrittlement and corrosion potential model of titanium were also described.

Furthermore, as to micro-organism influence corrosion of carbon steel overpack in bentonite, the effect of coexistence of aerobic and anaerobic bacteria on corrosion of carbon steel were examined. As the result, it was observed that sulfate reducing bacteria is difficult to grow in compact bentonite, and corrosion rate of carbon steel in coexisting of SRB and IB was same level, <0.0 2mm/y, as compared with that in IB alone described in last year report.

Work performed by Kobe Steel, Ltd under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
PNC Liaison: Hirohisa Isikawa, Geological Isolation Technology Section, Tokai Works
* : Nuclear Plant Engineering Dept. Engineering & Machinery Division, Kobe Steel Ltd.
** : Chemistry & Corrosion Research Dep.
Contracted Research Division, KOBELCO Research Institute, INC.

<目 次>

1.	まえがき	1
2.	還元性環境でのチタンの腐食モデル及び水素脆化の検討	2
2.1	チタンの腐食モデルの検討	2
2.1.1	水素脆化の評価モデル	2
2.1.2	腐食電位の評価モデル	6
2.2	チタンの水素脆化の検討	11
2.2.1	予備試験	11
	(1)腐食生成皮膜厚・皮膜組成の検討	11
	(2)箔材の製作・熱処理条件の検討	11
	(3)表面仕上げの水素吸収に及ぼす影響の検討	12
	(4)微量水素分析法の検討	12
2.2.2	促進試験	13
	(1)目的	13
	(2)試験方法	13
	(3)試験条件	13
	(4)試験結果および検討	14
2.3	まとめ	26
2.4	参考文献	28
3.	ベントナイト中の炭素鋼腐食に及ぼす微生物影響の検討	94
3.1	ベントナイト中での微生物の挙動調査	94
3.1.1	文献調査	94
3.1.2	ベントナイト中での微生物の挙動確認試験	94
	(1)予備試験	94
	(a)ベントナイトからの溶出イオン分析	94
	(b)ベントナイトからの溶出有機物分析	95
	(c)SRB, IBカウント方法	95
	(2)ベントナイト中での微生物の挙動確認試験	102
	(a)目的及び試験方法	102
	(b)プランク試験	108
	(c)ベントナイト共存系でのSRB挙動調査	110
	(ア)予備試験	110
	(i)ベントナイト中へのSRBの均質混合方法の検討	110
	a. 圧密ベントナイトへの均質混合方法 (1)ー凍結乾燥方法の検討ー	110
	b. 圧密ベントナイトへの均質混合方法 (2)ースプレー法ー	111
	c. 圧密ベントナイトへの均質混合方法 (3)ーベントナイト中SRBの適用検討ー	112
	d. SRBの均質混合方法のまとめ	113
	(ii)ベントナイト中に存在するSRBの挙動確認	113
	a. プレス成形の影響確認	113
	b. ベントナイト中SRBの耐海水性試験	114
	(イ)ベントナイト共存系でのSRB挙動調査試験	115
3.1.3	まとめ	116
3.2	炭素鋼の微生物腐食試験 (好気性/嫌気性菌)	117
	(1)目的	117
	(2)試験方法	117
	(3)試験結果	122
	(4)まとめ	150
3.3	総括	152

<目 次>

図2-1-1	チタンオーバーパックの腐食シナリオ	38
図2-1-2	チタンの酸化皮膜厚さと浸漬期間との関係	39
図2-1-3	チタンの水素吸収曲線	39
図2-1-4	実処分環境におけるチタンの水素吸収の経時変化の概念図	40
図2-1-5	高レベル放射性廃棄物容器の酸化還元及び腐食電位を計算するための薄膜混成電位モデルの概念図	44
図2-1-6	地下貯蔵条件において予想される環境条件の進展及びチタンのすきま腐食感受性に対する起こりうる腐食シナリオの概念図	45
図2-2-1	イオンミリング法により調整した試験後試験片の断面透過電子顕微鏡像例(還元性環境試験材；平成8年度)	51
図2-2-2	イオンミリング法により調整した試験後試験片の断面透過電子顕微鏡像例(還元性環境試験材)	52
図2-2-3	イオンミリング法により調整した試験後試験片の断面透過電子顕微鏡像例(還元性環境試験材；図2-2-5の拡大)	53
図2-2-5	促進試験の試験フローチャート	76
図2-2-6-1	促進試験試験容器の概念図(TYPE a: 1重容器)	77
図2-2-6-2	促進試験試験容器の概念図(TYPE b: 2重容器)	77
図2-2-7	圧縮ベントナイト試験片の概略形状	78
図2-2-8	電位及びpHの試験条件	80
図2-2-9	ベントナイトなしにおけるASTM G 2の印加電位と水素含有量との関係	96
図2-2-10	ベントナイトなしにおけるASTM G 1 7の印加電位と水素含有量との関係	97
図2-2-11	ベントナイトなしにおけるASTM G 2のpHと水素含有量との関係	98
図2-2-12	ベントナイトなしにおけるASTM G 1 7のpHと水素含有量との関係	99
図2-2-13	ベントナイトなしにおけるASTM G 2の試験時間と水素含有量との関係	100
図2-2-14	ベントナイトなしにおけるASTM G 1 7の試験時間と水素含有量との関係	101
図2-2-15	ベントナイトなしにおけるASTM G 2の試験時間と水素含有量との関係(放物線則)	102
図2-2-16	ベントナイトなしにおけるASTM G 1 7の試験時間と水素含有量との関係(放物線則)	103
図2-2-17	ベントナイトなしにおけるASTM G 2の印加電位と水素吸収率との関係	106
図2-2-18	ベントナイトなしにおけるASTM G 1 7の印加電位と水素吸収率との関係	107
図2-2-19	ベントナイトなしにおけるASTM G 2のpHと水素吸収率との関係	108
図2-2-20	ベントナイトなしにおけるASTM G 1 7のpHと水素吸収率との関係	109
図2-2-21	ベントナイトなしにおけるASTM G 2の試験時間と水素吸収率との関係	110
図2-2-22	ベントナイトなしにおけるASTM G 1 7の試験時間と水素吸収率との関係	111
図2-2-23	ベントナイトありにおけるASTM G 2の印加電位と水素含有量との関係	118
図2-2-24	ベントナイトありにおけるASTM G 1 7の印加電位と水素含有量との関係	119
図2-2-25	ベントナイトありにおけるASTM G 2の試験時間と水素含有量との関係	120
図2-2-26	ベントナイトありにおけるASTM G 1 7の試験時間と水素含有量との関係	121
図2-2-27	ベントナイトありにおけるASTM G 2の試験時間と水素含有量との関係(放物線則)	122

図2-2-28	ベントナイトありにおけるASTM G 1 7の試験時間と水素含有量との関係(放物線則).....	123
図2-2-29	ベントナイトありにおけるASTM G 2の印加電位と水素吸収率との関係.....	124
図2-2-30	ベントナイトありにおけるASTM G 1 7の印加電位と水素吸収率との関係.....	125
図2-2-31	ベントナイトありにおけるASTM G 2の試験時間と水素吸収率との関係.....	126
図2-2-32	ベントナイトありにおけるASTM G 1 7の試験時間と水素吸収率との関係.....	127
図2-2-33	7-2におけるHの深さ方向濃度分布.....	133
図2-2-34	8-2におけるHの深さ方向濃度分布.....	134
図2-2-35	9-2におけるHの深さ方向濃度分布.....	135
図2-2-36	試験後試験片の断面ミクロ組織-1 (1-3, 3-3).....	217
図2-2-37	試験後試験片の断面ミクロ組織-2 (7-3, 8-3).....	218
図2-2-38	試験後試験片の断面ミクロ組織-3 (9-3, 12-3).....	219
図2-2-39	試験後試験片の断面ミクロ組織-4 (16-3, 18-3).....	220
図2-2-40	試験後試験片の断面ミクロ組織-5 (39-3, 42-3).....	221
図2-2-41	実機チタンオーバーパックの厚さを6mmと仮定した場合の水素吸収速度(G2、ベントナイト無し).....	222
図2-2-42	実機チタンオーバーパックの厚さを6mmと仮定した場合の水素吸収速度(G2、ベントナイト有り).....	223
図2-2-43	実機チタンオーバーパックの厚さを6mmと仮定した場合の水素吸収速度(G17、ベントナイト無し).....	224
図2-2-44	実機チタンオーバーパックの厚さを6mmと仮定した場合の水素吸収速度(G17、ベントナイト有り).....	225
図2-2-45	同一試験時間における単位面積当たりの電流の対数と水素吸収量との関係(G2).....	227
図2-2-46	同一試験時間における単位面積当たりの電流の対数と水素吸収量との関係(G17).....	228
図2-2-47	電流の対数と水素吸収量の勾配と試験時間の平方根との関係(G2).....	229
図2-2-48	電流の対数と水素吸収量の勾配と試験時間の平方根との関係(G17).....	230
図3-1-1	SRB及びIBカウント方法の検討.....	97
図3-1-2	バイアル瓶を用いた最確数(MPN)法による判定.....	96
図3-1-3	菌体破碎時間とIB生菌数の関係.....	99
図3-1-4	層位別鉄細菌数とC1 ⁻ の層位別変化.....	101
図3-1-5	ベントナイト中での微生物の挙動確認試験フロー.....	103
図3-1-6	微生物のSEM観察-1(IF013699:SRB).....	106
図3-1-7	微生物のSEM観察-3(IF013543:IB).....	107
図3-1-8	人工海水中RB生菌数の経時変化.....	108
図3-1-9	栄養剤添加量と生菌数の関係.....	109
図3-1-10	人工海水中におけるSRB生菌数の経時変化.....	110
図3-2-1	試験片のチタンカラム中への充填状況.....	119
図3-2-2	炭素鋼腐食への微生物の影響調査フロー.....	120
図3-2-3	炭素鋼の微生物腐食試験装置.....	121
図3-2-4	炭素鋼の微生物腐食評価(腐食試験液のEhの経時変化).....	128
図3-2-5	炭素鋼の微生物腐食評価(腐食試験液のpHの経時変化).....	129
図3-2-6	炭素鋼の微生物腐食における腐食液中のSRB数の経時変化.....	130

図3-2-7	炭素鋼の微生物腐食評価(炭素鋼試験片のE _{corr} の経時変化)……………	131
図3-2-8	炭素鋼の微生物腐食評価(ACインピーダンスの経時変化)……………	132
図3-2-9	炭素鋼の微生物腐食評価(腐食電流密度の経時変化)……………	133
図3-2-10	炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆前の外観状況-1)……………	134
図3-2-11	炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆前の外観状況-2)……………	135
図3-2-12	炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆前の外観状況-3)……………	136
図3-2-13	炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後の外観状況-1)……………	137
図3-2-14	炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後の外観状況-2)……………	138
図3-2-15	炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後の外観状況-3)……………	139
図3-2-16	炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後の外観状況-4)……………	140
図3-2-17	炭素鋼の微生物腐食評価(ベントナイト密度と腐食速度の関係)……………	141
図3-2-18	炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後断面-1)……………	142
図3-2-19	炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後断面-2)……………	143
図3-2-20	炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後断面-3)……………	144
図3-2-21	炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後断面-4)……………	145
図3-2-22	炭素鋼の微生物腐食評価(腐食生成物のX線回折プロファイル-1)……………	146
図3-2-23	炭素鋼の微生物腐食評価(腐食生成物のX線回折プロファイル-2)……………	147
図3-2-24	炭素鋼の微生物腐食評価(腐食生成物断面のEPMA面分析-1)……………	148
図3-2-25	炭素鋼の微生物腐食評価(腐食生成物断面のEPMA面分析-2)……………	149

<目 次>

表2-1-1	チタンオーバーパックの水素脆化寿命評価の例	40
表2-1-2	混成電位モデルを用いて予測されたチタン合金の腐食電位及び腐食速度	46
表2-2-1	予備試験の試験点数表	47
表2-2-2	各表面仕上げにおける水素含有量	73
表2-2-3	各前処理方法で調整した試験片の水素含有量	75
表2-2-4	促進試験の試験条件、水準と点数一覧	79
表2-2-5	促進試験におけるASTM G 2 各試験条件の水素含有量	94
表2-2-6	促進試験におけるASTM G 1 7 各試験条件の水素含有量	95
表2-2-7	促進試験におけるASTM G 2 各試験条件の水素発生量, 水素吸収量および水素吸収率	104
表2-2-8	促進試験におけるASTM G17各試験条件の水素発生量, 水素吸収量および水素吸収率	105
表2-2-9	陰極電解試験後の各試料の酸化膜厚さ及び水素進入深さ	156
表2-2-10	全48条件の試験結果から算出した平均電流、水素発生量、吸収水素量及び吸収率	226
表3-1-1	ベントナイトからの溶出陰イオン分析結果	95
表3-1-2	ベントナイトからの溶出陽イオン分析結果	95
表3-1-3	ベントナイト溶出有機物の測定結果	95
表3-1-4	ベントナイト中での微生物の挙動確認試験条件	104
表3-1-5	試験に用いたSRB(硫酸塩還元菌)の明細	105
表3-1-6	試験に用いたIB(鉄細菌)の明細	105
表3-1-7	SRB(IF013699)の人工海水ブランクテスト	109
表3-1-8	SRB(IF013699)の凍結乾燥による損傷の調査結果	111
表3-1-9	淡水性SRB(IF013699)の耐乾燥性試験結果(箇/g-BN)	112
表3-1-10	ベントナイト中SRB数測定結果	112
表3-1-11	滅菌処理後のベントナイト中SRB数測定結果	113
表3-1-12	SRB挙動におけるベントナイト密度の影響調査	115
表3-1-13	ベントナイト中での微生物の挙動調査結果のまとめ	117
表3-2-1	炭素鋼の微生物腐食評価(腐食減量)	125
表3-2-2	炭素鋼の微生物腐食評価(H8&H9年度の比較)	126
表3-2-3	炭素鋼の微生物腐食評価(腐食生成物のEPMA半定量分析)	127
表3-2-4	微生物腐食試験結果のまとめ	151

1. まえがき

チタンは高耐食性金属材料としてオーバーパック候補材料の一つに挙げられている。オーバーパック周囲は、処分開始初期には比較的酸化性の環境がもたらされるが、徐々に地下深部本来の還元性の環境に戻ると考えられている。チタンは酸化性の環境では金属表面に形成される不働態皮膜により、全面腐食に対して優れた耐食性を有することは一般に認められている。耐久性上の課題は局部腐食の生起であるので、事業団殿においてその限界条件の検討がなされている。一方、還元性の環境では使用実績も少なく、耐食性についての調査例も少ない。予想される耐久性上の検討課題は全面腐食と水素吸収・脆化である。

平成8年度は、還元性環境におけるチタンの耐食性について前者の全面腐食を評価することを目的として行い、その結果、腐食速度は $0.01 \sim 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ オーダーとなり、酸化性環境下よりかなり大きな値を示すことが判った。平成9年度は還元性環境におけるチタンの耐食性について後者の水素吸収・脆化を評価することを目的として行った。

炭素鋼オーバーパックの腐食寿命を評価する上で、微生物による影響の有無を評価する必要がある。平成8年度は処分初期を想定した好気性細菌（IB）による腐食挙動への影響を調査した。平成9年度は、①ベントナイト中での微生物の生育挙動調査を行うと共に、処分開始からある程度時間経過した環境下を想定し、②好気性／嫌気性細菌混合系（IB/SRB）による腐食挙動への影響を評価することを目的として、圧縮ベントナイト中において微生物共存下で腐食試験を行った。

2. 還元性環境でのチタンの腐食モデル及び水素脆化の検討

2.1 チタン腐食モデルの検討

前述のように地層処分環境におけるチタンオーバーパックの寿命評価上の検討課題はすきま腐食と水素脆化と考えられる。図2-1-1(H 8年度報告書記載のものを一部修正したものは腐食シナリオを図示したものである。

本研究の課題である水素脆化およびこの現象と密接な関連がある腐食電位に関して、まず公表文献調査から寿命評価の考え方をとりまとめた。

2.1.1 水素脆化の評価モデル

地層処分環境においてチタンが水素吸収・脆化する可能性は次の2過程である。

- ①処分初期の酸化性環境では、すきま部でのすきま内に蓄積された H^+ がカソード反応の一部を担い水素発生反応を起こす。このときその一部を吸収・脆化する。
- ②処分中後期の還元性環境ではチタンは不働態であるが、極微小の溶解速度に対応するカソード反応は全量水素発生反応で、①と同様に発生水素の一部を吸収・脆化する。

これらの過程で、処分容器が構造強度上の許容量以上に水素を吸収したとき寿命に到る。以下水素脆化評価の考え方を項目別に述べる。

(1) すきま内での水素吸収

到達する地下水の組成によっては処分初期の酸化性環境においてすきま腐食の生起が問題点の一つとなる。このため、事業団殿ではその限界条件の検討と対策が検討されている¹⁾。

すきま内では、溶存酸素が消費されるとともにすきま内溶液は低pH、高 Cl^- 濃度になるとされている。すなわち、すきま腐食はすきま内外の酸素濃淡電池形成により、すきま内アノード反応に対応するカソード反応は主としてすきま外での溶存酸素の還元反応であるが、一部はすきま内 H^+ (すきま内では $Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^-$ のアノード反応で H^+ が蓄積される)の還元反応も担う²⁾。すきま腐食の腐食底のチタン組織には水素化物析出が認められることから、すきま内で水素発生反応が起こっていることが立証されている³⁾。

すきま腐食が起こると水素吸収・脆化の問題以前にチタンが減肉し容器寿命に到るので、事業団殿ではチタンはすきま腐食が起こらない条件下での使用を前提としている。このため、処分地が高塩化物濃度地下水系の条件下ではG7、12あるいは17などの耐すきま腐食性材料の選定が一つの対応策とされている。

しかしながらこれらの対策材料は、すきま内金属が活性溶解を起こす脱不働態化pH(pH_d)が低いことを特長とするものである⁴⁾。このため、すきま部での活性腐食が抑えられたとしても低pH溶液に曝されることにはなる。すなわち全体的には酸化性環境でもすきま内は、還元性の低pH溶液中不働態の状態に置かれることになり、その微小腐食速度に対応するカソード反応の一部は水素発生反応であることに変わりないと推定される。

従って、A E C Lの報告書(Shoosmithら、1997)³⁾においても、すきま腐食に伴う水素吸収は問題視しているが、すきま内が再不働態化した後は不働態腐食による水素発生量が少ないことと、生成する不働態皮膜の水素侵入に対するバリア効果によ

り水素吸収速度は低下するだろうとして問題視していない。しかし超長期の処分においては、低吸収速度でも無視できない量になる可能性があり、正しく評価すべきと考える。

還元性の低pH溶液(ただしpH_a以上)におけるチタンの腐食速度について、公表データでは短時間データしかない(たとえば福塚ら 1979)⁵⁾。また水素吸収に直接関係する i_{H^+} や、吸収率など長期予測評価に有用なデータは見当たらないので今後の調査研究が必要である。

一方、処分を想定したMattssonらの実験データ⁶⁾は、圧縮ベントナイト中に6年間浸漬したものであるが、このチタンの酸化皮膜成長速度データは本課題に直接利用できることから、本田ら(1997)⁷⁾、Shoesmithら(1994)⁸⁾は、このMattssonらのデータからの水素吸収・脆化予測を行っているが、それらはこの酸化性環境におけるすきま内の水素吸収・脆化予測とみなせる。

(2) 還元性不動態域腐食に伴う水素吸収

深い地層処分環境では、処分初期に持ち込まれた大気(酸素)は周りの有機物、2価の鉄化合物あるいは容器の腐食によって長期的には消費されつくし、本来の還元性地層環境になるとされている⁹⁾。

そのときもチタンは不動態と推定されるが、その微小腐食速度に対応するカソード反応は水の分解しかなく、そのため i_{H^+} により発生した水素の一部を吸収する。

不動態域の腐食であるのでアノード支配型の腐食であり、不動態腐食速度に見合う水素発生速度になると考えられる。水素発生速度についての直接的なデータはないので、不動態腐食速度より求めることになる。Mattssonらの実験において、チタン試験片近辺のベントナイト中にチタンは検出されていない。このため、溶出チタンイオンは全量酸化皮膜化すると考えてよからう。

酸化皮膜厚の研究例は分析機器が進歩した比較的新しいものが多い。大気中(Andreevaら、1964)¹⁰⁾。酸中(福塚ら、1979)⁵⁾。ベントナイト中(Mattssonら、1990)⁶⁾のものがある。事業団殿およびA E C LはどちらもMattssonらの実験データを引用して水素発生速度を推定されている。

一方、Macdonaldら(1994)¹¹⁾はベントナイト中におけるチタンの腐食速度を数種のモデルによる計算で求めているが、それらの値は、Mattssonらの6年の実験データにより約3桁大きい腐食速度となっている。しかし、Macdonaldらの計算値は溶存酸素が多く、還元性条件とは考えられない。また腐食因子として酸素のみを考えているのも問題である。

また、本受託研究の平成8年度研究における500時間浸漬試験(50℃, (CO₃²⁻+HCO₃⁻)0.2M/l, pH10, -0.89VvsSCE)後の試験片について改めてFE-TEMによる皮膜観察した結果によると、皮膜厚は約800Å(500hrs)であった。単純に比例外挿すると腐食速度 y (Å)=8400t(年)となり、数値としてはむしろMacdonaldらの予測値に近い値となった。

ここでは、皮膜厚の60%が腐食深さと対応(Mattsson)するとして求めているが、皮膜密度が結晶質TiO₂と同一との仮定によっている。不動態皮膜の密度については3.8g/cm³(Koverら、1967)¹²⁾や、3.4±0.2g/cm³(Laserら、1978)¹³⁾の値が報告されているのでこれを加味するとさらにその0.4~0.8倍に見積る方がよいと考えられる。

Mattssonらのベントナイト中6年間に及ぶ腐食試験結果を図2-1-2に示す。

皮膜厚は

$$y_1(\text{Å}) = 71.7 + 3.65 \ln t(\text{年}) \quad \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

で成長することが示されている。また酸化皮膜が結晶化すると $233 \text{ Å} / 5 \text{ 年}$ ($y_2(\text{Å}) = 46.6 t(\text{年})$ 相当)と大きくなるとしている。厚い酸化皮膜、成長則の後者をとっても、本年度受託研究の結果は同じく図2-1-2に示したように、さらに約300倍の皮膜成長則($y_3 = 1.4 \times 10^4 t(\text{年})$)に相当する。

腐食試験片の表面皮膜の色彩(干渉色)からの皮膜厚推定(約30nm)は本年度の測定値と一致はしないが、近いもので、Mattssonらの結果からは予想できないものであった。

また上記Mattssonらの仮定の中皮膜の密度に関して文献値の中間をとって 3.0 g/cm^3 として外挿評価すると、本年度測定値の500時間80nmの酸化皮膜は $0.5 \mu\text{m}/\text{年}$ ($0.06 \mu\text{A/cm}^2$)の腐食速度に相当することになる。平成8年度のACインピーダンス測定結果は測定上の問題点もあるものの $0.02 \mu\text{A/cm}^2$ の腐食速度値が得られており、本年度測定 of 皮膜厚からの腐食速度とかなり近い値である。

以上のように、色調、皮膜厚、およびACインピーダンス測定より、還元性環境下チタンの腐食速度はMattssonらが求めた値より2桁大きいと考えざるをえない。しかし値自体は小さく、耐食性を問題視するものではないと考えられる。

次に水素吸収量は水素発生量の一部であるので、パラメータとして水素吸収率が必要となる。酸溶液中(Okada, 1983)¹⁴⁾、酸～アルカリ溶液中(Phillipsら, 1972¹⁵⁾、1974¹⁶⁾、酸溶液中(水野ら, 1977¹⁷⁾、1995¹⁸⁾あるいは酸溶液中(Noëlら, 1996)¹⁹⁾でのカソードチャージ下のチタンの水素吸収挙動の研究結果によると、図2-1-3のように初期は水素吸収率が高く、水素発生量に比例(直線則)して水素吸収を起こすが、チタン表面が水素化物層で覆われると、その層が内部への水素の拡散障壁となって水素吸収率が低下(放物線則または対数則に従う¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁸⁾する例が多い。

水素吸収が拡散律速とすると、Fickの拡散第2法則が適用できる。その式を境界条件としてチタン表面の水素濃度が一定であるとして解くと¹⁴⁾、吸収水素量は時間の1/2乗に比例(放物線則)すると説明できる。しかしながら水素の拡散障壁である水素化物層は経時的に表面から成長して厚くなるので、拡散定数Dは一定でなく、経時的に小さくなると推定される。これらを考え併せると、比較的薄い試験片による実験データは放物線則で整理できるが、Dの変化要因に関するデータがないので不確実であるが、厚肉になると吸収量が少なくなり、対数則に近づいていくものと推察される。

また、吸収率に対する影響因子としてカソード電流密度¹⁴⁾¹⁵⁾、電気量¹⁹⁾、温度¹⁴⁾¹⁶⁾¹⁹⁾、pH¹⁶⁾、材質¹⁶⁾が検討されている。

この中で特に注目される電気量あるいはpHの影響について述べる。まずNoëlらの実験結果によると95℃の酸溶液中定電流密度カソードチャージ条件で、水素吸収率は初期20～70%であるが 1000 C/cm^2 以降2～3%に低下している。また、Phillipsの実験結果によるとアルカリ性になると水素吸収率が大幅に低下する。しかしその理由については充分明らかとなっておらず、不働態皮膜のバリア効果や吸着水素の被覆率からの説明が試みられている程度である。

このように水素吸収率は経時的に、また影響因子により変化するものであるが、処分容器の水素脆化寿命予測を行うに当たっては長期予測であるので、表面は水素化物で覆われた後の拡散支配域での吸収率を用いるのがよいと考えられる。

(3) 水素脆化寿命評価のための限界水素量

25～300℃におけるチタン中水素の固溶量は、電気抵抗測定より②式のように

$$C_{ppm} = 8.60 \times 10^4 \exp(-2.52 \times 10^3 / T) \quad \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

求められている²⁰⁾。常温では約20 ppmの固溶量しかなくそれ以上の水素は水素化物として析出する。この水素化物は脆く、延性は常温で高々3～4%であるとされている²¹⁾。このため純チタンの水素脆化は応力負荷によりこの水素化物内あるいは水素化物と母材との境界に割れが発生する現象で、変形速度の早い場合でも生じる(衝撃脆性)。

しかし近年純チタンでもクラック先端の応力場で水素化物が析出し、その水素化物または水素化物と母材との境界が割れるという応力誘起水素化物破壊説も有力となっている²¹⁾。これは $\alpha + \beta$ 型チタン合金にみられる現象と類似の現象が純チタンでも起こるとするもので、純チタン中の不純物の一つである β 安定元素の鉄の影響と考えられているようである。

カナダの水素脆化モデル²²⁾においてもG2は $\alpha + \beta$ チタン合金と同様の挙動を示すとの仮定に立っており、CT試験片の低歪速度引張試験結果より限界水素量を求めている。それによると水素の低濃度域でも低速割れ(Slow Crack Growth, 延性的破壊)は起こるが、310～1380 ppmになると急速割れ(Fast Crack Growthの脆性的破壊)が発生する²³⁾。この限界値は材料のマイクロ組織など製造履歴の影響を受けるようであり、かなりの変動が認められている。しかしカナダでは、G12で求めた500 ppmの値をG2についても安全側限界値としている³⁾。

Clarkeらの実験データ²³⁾によると急速割れの破壊じん性値として20～40 MPa \cdot m^{1/2}が、また低速割れのそれは40～60 MPa \cdot m^{1/2}が得られている。平面歪状態として、これらの値を $K = \sigma \sqrt{\pi c}$ の式のK値に、また σ の発生源は溶接残留応力で耐力値相当より30 kgf/mm²を入れると、潜在欠陥寸法 c は急速割れで1.47 mm、低速割れで5.89 mmとなる。オーバーパックの製造、検査およびハンドリング時に残る表面キズが重要な管理項目となる。もし許容範囲を越えたキズが残るとすると、吸収水素が上記のクラック先端での応力誘起水素化物破壊説でクラックを進展させることが考えられる(一種のtarnish説)。一方、許容範囲内のキズの残存ではクラックの段階的進展は考えられない。

カナダにおける限界水素量500 ppmはオーバーパックの検査による残存キズの程度、オーバーパックにかかる応力値より急速割れのみが発生しだす条件が限界として設定されているが、我が国においても構造強度からの限界水素量の基準を別途検討し考え方をまとめる必要がある。

(4) 水素脆化寿命評価モデルと必要パラメータ値

処分環境を対象としたチタンの水素吸収脆化について概念図として図2-1-4を示す。曲線aはチタン/ベントナイト境界に溶存イオンなどの拡散が抑制されたすきま構造ができると仮定したときの水素吸収進展曲線であり、曲線bはaのようなすきま構造にはならないと仮定したときの水素吸収進展曲線である。

既に事業団およびAEC Lより寿命評価結果が継続的に報告されている。(毎年改訂、最近のものより抜粋したものを表2-1-1に示す。) それらによると、(1)項に述

べたすきま腐食に伴う水素吸収・脆化を外すと基本的には曲線bによる評価である。評価はいずれも水素発生量一定、水素吸収率一定の直線則外挿法である。直線則外挿法は安全側評価であるが、今後パラメータ値としての水素発生速度および水素吸収率の信頼性向上が課題である。

他方、曲線aはチタン/ベントナイト境界において、すきま構造を想定したときの水素吸収進展曲線である。上記と同様、パラメータ値が明らかでなく今後の検討が必要である。

2.1.2 腐食電位の評価モデル

従来の構造材料としてのチタンの使用に関連して、常温の海水中でチタンをカソード分極した場合に水素を吸収する臨界電位は $-700 \sim -750$ mV(vs. SCE)近傍、 100 °Cの脱気塩水中では -650 mV(vs. SCE近傍)付近であるという報告がなされている¹⁾⁻³⁾。従って、外部から強制的に電位を印加せずとも、自然状態での腐食電位がそれらの電位まで卑側に移行すればチタンは水素吸収を来すことになる。

冒頭に述べたように、放射性廃棄物の処分初期は酸化性環境であるため、チタンは水素の平衡電位より高い腐食電位を示すが、環境中の溶存酸素低下とともに電位は低下し、還元性環境に移行すると腐食電位は水素平衡電位より卑側で安定するものと考えられる。

従って、自然放置状態ではチタンの腐食反応におけるカソード反応は水素の発生反応が支配的となり、チタンは微量ながらも水素吸収を生じ、時間と共に吸収量は増加するものと考えられる。それ故、処分環境での長期間経過後のチタンが取り得る腐食電位(自然電位)はチタンの耐久性に重要な意味を持つてくる。

しかしながら、中性から弱アルカリ性の還元性環境におけるチタンの腐食挙動については不明の点が多く、特に、還元性となった処分環境での長期に渡るチタンの腐食電位に関するデータは存在しないし、また実質上測定も不可能である。

従って処分環境下での長期に渡るチタンの腐食電位決定プロセスのモデルが必要であるが、これに関してもD.D. Macdonaldらの混成電位モデルが報告されているのみで、他には見当たらない。

そこで、先ず、短期間の実験による還元性環境でのチタンの腐食電位に関する報告を調査すると共に、D.D. Macdonaldらの混成電位モデルの問題点及び今後検討を必要とする項目を抽出し、今後の事業団殿でのモデル確立に資する。

(1) 還元性環境における不動態チタンの腐食電位と水素平衡電位の関係

濱田ら⁴⁾は、「高レベル放射性廃棄物処分におけるチタン材料のすきま腐食発生臨界条件の評価」のなかで、窒素ガス吹き込みによる脱気条件の処分環境を模擬した水溶液中(pH 8~12)におけるチタンの腐食電位を測定している。それによると最も卑な値を示す腐食電位は約 -600 mV(vs. SCE)であることが判る。

また、高橋ら⁵⁾も、「ベントナイト接触水中におけるチタンの不動態皮膜のカソード劣化過程」の報告のなかで、窒素ガス脱気したpH 8.2、常温の模擬ベントナ

イト接触水中におけるチタンの腐食電位は、約 -600 mV (vs. Ag/AgCl)程度、即ち約 -650 mV (vs. SCE)であるとしている。

更に、深谷⁶⁾らは、「処分環境下での金属腐食による水素ガス発生評価」の報告のなかで、ヒドラジン添加により溶存酸素を 0.01 ppm 以下にした $\text{pH}12$ の常温水溶液中におけるType 304 ステンレス鋼のカソード分極曲線を報告しているが、その自然電位は約 -700 mV (vs. SCE)であるとしている。不動態にあるチタンとステンレス鋼の腐食電位は同程度の値を示すものと思われることから、この条件下でのチタンの腐食電位も約 -700 mV (vs. SCE)程度であると推察される。

以上のように、常温近傍でかつ中性から弱アルカリ性の還元性水溶液中における比較的短期間の浸漬では、チタンの腐食電位は約 $-600\sim-700\text{ mV}$ (vs. SCE)であるものと思われる。

一方、水素発生反応の平衡電位は、

$$E_{\text{H}} = -0.0591 \text{ pH} - 0.0591 / 2 (\log P_{\text{H}_2})$$

であることから、処分環境の pH を $6\sim10$ 、水素分圧を 1 atm と仮定した場合、 $E_{\text{H}} = -355\sim-591\text{ mV}$ (vs. SHE) $\equiv -600\sim-835\text{ mV}$ (vs. SCE)となる。実環境では水素分圧は 1 atm 以下であり、分圧の低下に伴って平衡電位は貴側に移行する(上記の式から、分圧が一桁低下するに従って約 30 mV 貴に移行することになる)。

この水素発生反応の平衡電位と上記のチタンの腐食電位はほぼ一致することから、チタン電極表面では水素の発生反応が生じる可能性が存在する。チタンの腐食電位がより卑側に移行すれば水素の発生反応はより進み、チタンが水素吸収により脆化を来すことが懸念される。従って、処分環境において、初期の酸化性環境から、溶存酸素が腐食反応により消費され、長期的にはゼロになった条件下でのチタンの取り得る腐食電位が極めて重要となる。

(2) D.D. Macdonaldらの混成電位モデルの内容と問題点

D.D. Macdonald & M.U. Macdonald⁷⁾は、米国ネバダ州ユカマウンテンの凝灰岩中に処分される高レベル放射性廃棄物(HLW)容器環境の酸化還元電位および容器の腐食電位を予測(計算)するために、薄膜混成電位モデル(Thin-Layer Mixed-Potential Model. 以下、TLMPM と略す)を開発している。このTLMPMで酸化還元電位、腐食電位を計算する際の仮定として、

- ①容器表面は厚さ 0.1 cm の薄い水膜で覆われているものとする。
- ②水の膜厚は薄いので、膜全体は容器表面の温度と同等であるものとする。
- ③中性化学種(O_2 、 H_2)の物質移動は水膜と外部環境の界面で起こるものとする。
- ④水の放射性分解は水膜内でのみ生じるものとする。
- ⑤容器表面温度と γ 線量率(初期線量率： $6.1 \times 10^5\text{ rad/h}$ 、崩壊定数： $0.001161/\text{y}$)は 指数関数的に減少するものとする。
- ⑥容器表面上の水膜と平衡している酸素分圧は 0.2 atm であり、時間的变化はないものとする。

ことが挙げられている。TLMPMの概念図を図2-1-5に示す。

D.D. Macdonaldらは上記仮定の基に、系の水化学反応モデル、図2-1-5に示した水膜/気相界面及び金属/水膜界面における化学種の移動、酸化還元電位の導入を行い、系の酸化還元電位及び容器材料の腐食電位の計算を行っている。この論文で対象とした容器材料は、Type 304、Type 316L、Alloy 825及び3種類の銅及び銅合金である。

計算に用いるデータとしては、水膜で起こりうる33の反応に対する標準速度定数、拡散係数、水の放射線分解生成物のG値、活性化エネルギー、容器表面での電荷移動反応に対する標準交換電流密度、移動係数及び腐食パラメータを用いている。

以上の仮定、反応モデル、化学種の移動、各種採用データのなかで、処分環境でのチタンの腐食電位の評価モデルを構築する上で、今後再考、再検討を要すると思われる問題点を以下に述べる。

〈水膜厚さ〉

上記のように、水膜厚さについては、0.1cmと仮定し、これは容器表面での厚い腐食生成物膜の存在に相当するとしている。この値は著者らも認めているように、炭素鋼や銅・銅合金に対しては適切な数値であるが、ステンレス鋼や高Ni合金に対しては不適切な値であると思われる。

〈酸素含有量〉

容器表面上の水膜と平衡している酸素分圧は0.2atmであり、時間的変化はないものとする仮定は、本研究の目的とする還元性環境におけるチタンの腐食電位評価モデルの構築に対しては根本的に相反する仮定である。

処分環境における溶存酸素の消費速度に関しては、容器表面に水が到達したときにはペントナイト中に含まれる硫化鉄の酸化反応により消費され尽くしゼロであるとする場合⁸⁾や、図2-1-6に示されている(ABCLのレポート⁹⁾)のように、50年(緩衝材や埋め戻し材中の有機物による還元の場合)或いは670年(地層処分環境中の無機質として含有するFe(II)による還元の場合)と種々の相違はあるが、何れにしてもある期間経過後には消費去れ尽くしてしまうものと考えられている。

従って、本研究の目的である還元性環境におけるチタンの腐食性電位評価モデルの構築を行うためには、処分開始直後は酸素分圧が0.2atmであるが、時間と共に酸素分圧が減少し、ある時間以降は0atmで一定(還元性環境)であると仮定する必要がある。

〈正方向、逆方向不均一反応速度定数〉

金属/水膜界面における各々の電荷移動反応に対する正方向、逆方向不均一反応速度定数に関する定量的データは殆ど存在しない。特に放射性分解生成種に関するものは全く見当たらない。それら必要とする情報のなかで、炭素鋼、ステンレス鋼、同合金の反応速度定数、即ち標準交換電流密度に関する定量的データは存在しない。従って、その反応が速いか普通か遅いかどうかに基づいて、適当に割り当て計算している。今後の検討を要する。

〈不均一反応における移動係数〉

不均一反応における移動係数は、これらは最も重要なパラメータの一つであるが、本モデルにおいては殆ど判っていない。移動係数は0.0～1.0の間の値を持つ。本モデルで計算された酸化還元電位および腐食電位は、移動係数の値により大きく変化している。また、上記の交換電流密度、移動係数、G値の温度の温度依存性に関するデータも殆ど利用できないため、本モデル作成に際しては、それら多くのパラメータに対し温度非依存の値を用いたとのことである。

従って、本モデルで計算された腐食電位はあくまで予備的なものに過ぎず、正確な値を求めるためには、上記の各パラメータの正確な値が測定されるまで待たねばならないと著者ら自身も認めているところである。

以上の如く、1990年に発表されたD.D. Macdonaldらの混成電位モデルを用いて、還元性環境におけるチタンの腐食電位を評価するためには、以上に述べた多くの各種パラメータの正確な値に関する検討が必要である。ところで、D.D. Macdonaldらは1994年に発行されたASTM Special Publication STP-1194において、チタンの腐食電位にも最も影響を及ぼすと考えられる溶存酸素量を考慮した上で、本モデルによるチタンの腐食電位の評価をした論文¹⁰⁾を発表している。従って、以下にその論文についても評価を行った。

本論文は、AECL/Ontario Hydro HLNW disposalにおけるチタン合金製容器の腐食について、4つの予測モデルを用いて検討を行った結果の報告である。これら4つの予測モデルのうちの一つが先述した混成電位モデル(Mixed Potential Model, MPM)であり、このモデルを用いて各溶存酸素濃度におけるチタンの腐食電位及びそのときの腐食速度を算出している。その結果は表2-1-2のようにまとめられている。

この計算を行うに際しての仮定やインプットデータの取り扱い及び計算結果の値の評価等について以下に検討する。

著者らの腐食電位評価モデル確立の目的は、高レベル放射性廃棄物容器の孔食や隙間腐食といった局部腐食発生及びそれらの腐食速度を予測するためであり、AECLでの水素脆化の検討においても、隙間腐食プロセスの中での水素吸収を問題にしているため、酸化性環境に主眼をおいている。従って、このような観点から、仮定を置いていることに注意を要する。

Mixed Potential Modelを用いて、実際の容器の温度低下モデルに従って低下する各温度において各溶存酸素濃度におけるチタンの腐食電位を計算するに際しての最も重要な仮定は、酸化還元種としては「酸素」のみを考慮していることである。

酸素濃度は10 ppmから0.001 ppmの範囲においてTiの自然電位を計算より求めている。酸素10 ppmは空気飽和の地下水より大きな値であるが、空気が封じ込められた場所の地下水ではあり得るかもしれないこと、また、0.001 ppmの値は本質的には脱気された環境に相当するが、これは腐食に伴う酸素の消費或いは容器処分近傍のマトリックス(岩盤中)に存在する還元された鉄種と酸素との放射線分解反応による消費の結果としてあり得る濃度であるとしている。

そして、0.001 ppmより少ない場合の腐食電位(腐食速度も)の計算は行われて

いないが、酸素濃度の低下に従って腐食電位の低下する割合は小さくなり、例えば100℃で溶存酸素0.01ppmの場合の-0.368Vが、溶存酸素0.001ppmの場合では-0.370V(vs. SHE)と、僅かに2mV低下するに過ぎない。従って、溶存酸素濃度が更に一桁低下した0.0001ppm=0.1ppbで計算しても、腐食電位は、-0.370V(vs. SHE)より2mV以上も低下しないはずである。

従って、上述の仮定や各種パラメータが適切なものであるとすると、還元性に移行した処分環境でのチタンの腐食電位は、約-0.370~-0.300V(vs. SHE)⇐-0.620~-0.550V(vs. SCE)となる。この値は、本項の冒頭で検討した脱気条件下での実測値に近い。従って、侵入してきた地下水等のpHが弱酸性である場合には、チタンの腐食電位は水素発生平衡電位より卑である。即ち、水素吸収を起こし得る可能性があることになる。

定性的には、チタンの腐食電位が水素発生反応の平衡電位より卑であればあるほど水素発生反応量は増加し水素吸収量も増加するものと考えられる。上述のように還元性環境下でのチタンの腐食電位は水素発生平衡電位の前後となる可能性が高いため、実環境の実際の酸化力を把握した上で、腐食電位を評価することが極めて重要となる。

(3) 今後の検討課題

上述のように、Macdonaldらの混成電位モデルによる腐食電位の計算には、酸化種としては酸素のみを考慮しており、一方最大全面腐食量の計算に用いているRadiolytic Maximum Rate Model(RMRM)では酸素と共に酸化性放射性分解生成種を考慮している。

本研究の対象とする還元性環境での水素脆化モデル構築のための腐食電位評価モデルには、Macdonaldらが最大全面腐食速度を計算するのに用いた溶存酸素の消費に加えて放射線分解生成種を考慮した混成電位モデルが必要と思われる。

また、後者の計算モデルに使用する処分環境における水の放射線分解モデルについても著者らも述べているように、“maximum”ではなく“actual”に、すなわち、矛盾の無い実際的なモデルが必要である。

更に、処分環境下におけるチタンの腐食に対する動力学的パラメータである定常状態の分極曲線、交換電流密度、酸素並びに過酸化水素の還元反応及び水素の酸化反応におけるTafel定数の実測データが必要である。

(4) まとめ

以上のように、脱気環境におけるチタンの腐食電位及びD. D. Macdonaldらの提唱する薄膜混成電位モデルによるチタンの腐食電位予測の評価を行った。その結果、実験室的測定及び混成電位モデルから計算したチタンの腐食電位は水素発生平衡電位近傍まで低下する可能性のあることが判った。

しかしながら、実測値は実処分環境で想定され還元性環境では無いこと、また混成モデルによる計算は、局部腐食発生に対する臨界電位を対象としているため、環境の酸化力を強めに(安全側)に設定している場合と、逆に放射線分解生成種を無視

した場合について行っている。

従って、TLMPMモデルでは、容器表面の水膜に接している酸素の分圧を0.2 atmで一定とするのではなく、処分開始直後は酸素分圧が0.2 atmであるが、時間とともに酸素分圧が減少し、ある時間以降は酸素分圧は0 atmで一定(還元性環境)であるという仮定を行う必要がある。

一方、MPMでは酸素とともに放射線分解種の生成とそれら両者の経時変化(減少)を仮定に折り込む必要がある。

両モデルとも、水の放射線分解による酸化還元種の生成について、最大値を採るのではなく、より矛盾の無い実際的なモデルを構築し、それら実際的な値を採用すると共に、チタンの電気化学的パラメータの正確なデータを求め、それらによるチタンの腐食電位の計算を行う必要がある。

2.2 チタンの水素脆化の検討

2.2.1 予備試験

促進試験に先立ち、促進試験の詳細パラメータを設定するために、以下の4項目の試験を実施した。表2-2-1に予備試験における試験点数を示す。

(1) 腐食生成皮膜厚・皮膜組成の検討

供試材(平成8年度に実施した試験片)の腐食生成皮膜厚・皮膜分析方法・条件について検討することを目的として、張り合わせた供試材をイオンミリング法およびFIB法を用いて試料調整し、透過電子顕微鏡を用いて皮膜膜厚を行った。

イオンミリング法により調整した試験後試験片の断面透過電子顕微鏡像の場合、平成8年度の報告(PNC ZJ 1058 97-004)では図2-2-1に示すように、表面皮膜が約5 nm程度であると考えられた。

今年度の観察結果では図2-2-2および図2-2-3に示すように、100 nm程度の皮膜が観察され、EDS分析においてこの表面皮膜は主としてTiおよびOで構成されていることが確認されたことから、平成8年でチタン部として報告された箇所も酸化皮膜であると考えられる。

FIB法により調整した試験後試験片の断面透過電子顕微鏡像の場合、代表例として図2-2-4に示すように、表面皮膜が明瞭に観察される。酸化性環境試験材における表面皮膜厚さは約20 nmであるが、還元性環境試験材における表面皮膜厚さは約70 nmであった。従って、還元性環境試験材の表面皮膜の膜厚は観察位置によって異なり、約70~100 nmの幅を有しているものと判断される。

EDS分析結果から酸化性環境試験材の表面皮膜は1層構造を有し、主としてTiとOで構成され、Siが微かに認められた。一方、還元性環境試験材の表面皮膜は2層構造を有し、主としてTiとOで構成され、SiやFeが微かに認められた。

(2) 箔材の製作・熱処理条件の検討

市販の供試材から、シャーを用いて約70×1000 mm×tの板材を採取した。この板材を冷間圧延し、真空雰囲気(約 1×10^{-5} Torr)にて、G2については中間焼鈍(700℃×15 min→炉冷)並びに最終焼鈍(700℃×1 hr→炉冷)を行い、また、

G17については最終焼鈍(700℃×1hr→炉冷)を行うことによって、それぞれ約0.1^t×70^w×1000mm:10枚の板材を製作した。

G2のミクロ組織はL断面および下断面とも同程度の大きさの結晶粒径を示し、その径は約35μmであった。G17に関しても、G2と同様のミクロ組織を有していることが確認された。

(3) 表面仕上げの水素吸収に及ぼす影響の検討

供試材の表面仕上げ状態により、水素吸収量が異なると考えられ、かつ本研究は微量水素分析を行うため、供試材としては水素が吸収され易い表面状態で試験を行う必要がある。そこで、以下に示す3条件の表面状態の試験片(G2)について定電解試験を行った後、水素含有量を分析し、表面状態を決定した。結果を表2-2-1に示す。

試験条件

- ・表面仕上げ：3条件
 - ①焼鈍肌
 - ②酸洗肌
 - ③#600研磨肌
- ・印加電位：-1.5V vsSCE
- ・時間：240hrs
- ・試験溶液：ナトリウム塩 [CO₃²⁻+HCO₃⁻] = 0.2M/L
+ [C⁻] 1000ppm, (pH≒10, 未調整)
- ・温度：50℃

これらの表面仕上げで試験を行った結果、#600エメリー紙乾式研磨仕上げを施したTi箔材が他の表面仕上げ材より数倍程度水素吸収量が多くなった。従って、促進試験の試験片の表面仕上げは#600研磨とした。

(4) 微量水素分析法の検討

本研究では微量水素ガス分析が必要であるため、極力コンタミネーションの少ない分析方法(前処理)を採用する必要がある。そこで異なった前処理を行った場合の水素分析を実施した。

水素チャージ条件は前項と同様で#600研磨仕上げとし、分析の前処理方法として、①そのままの表面状態、②表面を軽く研磨および③そのままの表面状態で分析時の昇温を制御する方法の検討を行った。その結果を表2-2-2に示す。

そのままの状態で行った場合は、n3の試料でほぼ同様の値を示した。一方、表面を軽く研磨した場合は、試験片毎のバラツキが大きくなった。これは人が研磨しているため、研磨程度にバラツキが生じたためであると考えられる。また、分析時に昇温を制御する方法は、他の分析方法よりも極端に小さい値を示した。これは、昇温時にTi中の水素が拡散逃避したためであると考えられる。

以上のことから、バラツキや水素含有量の低下を懸念する必要のない、そのままの表面状態で水素分析することとした。

2.2.2 促進試験

図2-2-5に促進試験の試験フローチャートを示す。

(1) 目的

腐食電位と水素吸収速度との関係性を評価することを目的として、試験溶液中において、試験片をカソード分極下で浸漬し、カソード電流の測定を行うと共に、所定期間後試験片を取り出し、水素分析ならびに表面皮膜分析を行った。

(2) 試験方法

試験に用いる容器の概念図を図2-2-6-1および図2-2-6-2に示す。電位と水素吸収速度の関係評価には図2-2-6-1に示す1重容器を使用した(電気化学測定容器と同様)。また、水素の平衡電位付近の電位での溶液中の溶存酸素による水素吸収速度への影響評価には図2-2-6-2に示す2重容器を用いた試験も実施した。試験中は高純度窒素ガスを吹き込み、1重容器よりも低酸素雰囲気を保持した。図2-2-7に圧縮ベントナイト試験片の概略形状を示す。

材質は2種類のチタン板(G 2、G 1 7)とし、定電位を印加するためのリード線を取り付け、更に表面調整(予備試験で決定)し、脱脂処理を行った後供試した。

この板状試験片および対極をグローブボックス内で脱気溶液が入ったガラス製容器中にセットし、所定期間カソード分極下で浸漬した。なお、5ヶの試験片を1つの容器にセットし、それぞれをリード線を用いて接続して行った。

但し、圧縮ベントナイトに試験片および参照電極をセットする場合もグローブボックス内でベントナイト中に埋め込んだ後プレスを用いて圧縮した。試験に用いるTi製カラムならびにフィルターは事業団殿所有のものを借用して行った。

(3) 試験条件 (表2-2-3に促進試験における試験条件、水準および点数一覧を示す)

- ①供試材料：2材料 (ASTM G 2、1 7)
- ②試験片形状：箔状試験片 (30×30×0.1 (mm)程度、押し切りカッターで切断) (試験片の作製はチタンプレートの圧延等による)
- ③試験片数：240枚 (1水準に対し、n 5測定)
- ④ベントナイト：2水準 (ベントナイト密度；1.8 g/cm³、ベントナイトなし)
- ⑤試験溶液：3水準 (pH 8.10；炭酸塩・塩化物溶液；ナトリウム塩、[CO₃²⁻+HCO₃⁻] = 0.2 M/L+ [Cl]⁻ = 1000 ppm 但しpHによりCO₃²⁻とHCO₃⁻の比を変化させるものとする。pH 6；リン酸系の模擬溶液)
- ⑥電位：3水準 (図2-2-8参照)
- ⑦溶液pH：6、8、10 (ベントナイトあり；1水準、ベントナイトなし；2水準 (図2-2-8参照))
- ⑧温度：1条件 (50℃)
- ⑨試験時間：150、720、1440時間
- ⑩試験容器：2種類

(4) 試験結果および検討

①ベントナイトなしの促進試験結果

表2-2-4および表2-2-5に各材料の各試験条件における水素含有量、図2-2-9および図2-2-10に各材料のpH 8における印可電位と水素含有量との関係、図2-2-11および図2-2-12に各材料の水素含有量と溶液pHの関係、図2-2-13～図2-2-16に各材料の水素含有量と試験時間(陰極電解時間)との関係を示す。

以下に、各パラメータ毎に結果を検討する。

<試験後の外観状況>

外観観察から、試料により卑な電位を印加するほど試料表面は青色に変色しているようであるが、水素発生反応線近傍の電位印加試験では変色はほとんど認められなかった。また、pH 6からpH 10になるに従い、表面の色は薄くなっている傾向が窺えた。

<水素吸収量に及ぼす印加電位の影響>

図2-2-9及び図2-2-10に示したように、ベントナイトなし、pH 8の水溶液中におけるASTMG 2及びG 17の水素吸収量は、印加電位が卑になるほど増加するという従来から知られている傾向と一致した。また、ASTMG 2とG 17とは殆ど同様の傾向であった。

但し、印加電位が $-0.81\text{V}(\text{vs. SHE})$ から $-1.11\text{V}(\text{vs. SHE})$ に増加させても、水素含有量は殆ど増加していないが、これは、Shoesmithら(AECL-11770, COG-97-035-1)も報告しているように電解電気量(即ち電解時間或いは水素吸収量)に伴い水素吸収率が低下する結果であり、従って本実験よりも短時間試験では印加電位の影響がより明瞭に現れるものと思われる。

水素分圧が1 atmと仮定した場合の水素発生反応の平衡電位に相当する $-0.51\text{V}(\text{vs. SHE})$ の電位を印加した場合のG 2の水素含有量は、150時間試験が約10 ppm、720時間試験が約18 ppm、1440時間試験が約24 ppmであり、G 17の水素含有量は、150時間試験が約9 ppm、720時間試験が約13 ppm、1440時間試験が約16 ppmであった。これらの結果が示すように確実に水素吸収が生じていることから、本実験における水素平衡電位は $-0.51\text{V}(\text{vs. SHE})$ よりは貴であったことが推察される。

このpH 8における $-0.51\text{V}(\text{vs. SHE})$ 試験において、上記水素含有量から予備試験のブランクのG 2の値約4 ppmおよびG 17の値約2 ppmをそれぞれ差し引くと、G 2の水素吸収量はそれぞれ約6 ppm、15 ppmおよび20 ppm、G 17ではそれぞれ約7 ppm、11 ppm及び14 ppmとなる。

本実験に用いた試験片の厚さは約0.1 mmであり、且つ両面浸漬であるが、実際のオーバーパックの厚さを10 mmと仮定し、また実機では片面が地下水と接触するとすると、G 2はそれぞれ0.03 ppm/150h、0.08 ppm/720h及び0.10 ppm/1440hとなる。従って、厚さ10 mmのG 2のチタン板では、150時間試験の結果からの水素吸収速度は1.8 ppm/year、720時間試験の結果からでは同0.9 ppm/year、1440時間試験からでは同0.6 ppm/yearとなる。G 17もほぼ同様の結果であり、それぞれ2.1 ppm/year、0.7 ppm/year及び0.43 ppm/

yearとなる。この結果は、試験時間とともに水素吸収速度が低下することを示しているが、詳細は後程検討する。

〈水素吸収量に及ぼす溶液 pH の影響〉

次に、陰極電解によるASTM G 2 及び G 1 7 の水素吸収に及ぼす溶液 pH の影響を図 2-2-11 及び図 2-2-12 にそれぞれ示す。

これらの試験における印加電位は、水素の平衡電位よりそれぞれ 300 mV 低い $-0.68 \text{ V (vs. SHE) / pH 6}$ 、 $-0.81 \text{ (vs. SHE) / pH 8}$ 、 $-0.94 \text{ V (vs. SHE) / pH 10}$ であるため、上記の pH 8 における $-0.51 \text{ V (vs. SHE)}$ より水素吸収量はかなり増加した。

全体の傾向としては、ASTM G 2 と G 1 7 とは殆ど同様の挙動を示し、いずれも pH 値の増加に伴って水素吸収は減少した。但し、pH 6 と pH 8 ではその減少度合いは大きいが pH 8 と pH 10 とではほぼ同程度の水素吸収量レベルであった。

Phillips ら (Corrosion Science, vol. 14, p. 533, 1974) の報告によれば、陰極電解によるチタンの水素吸収量に及ぼす溶液 pH の影響は顕著であり、pH 7.3 では 50 時間電解で約 $3 \mu\text{g/cm}^2$ の水素吸収を生じるのに対して、pH 10.3 では同じ電解時間で水素吸収量が 0 であったとしている。詳細は不明であるが、やはり電解時間の違いによるものと思われる。

pH 6 及び pH 10 では、水素の平衡電位に相当する電位での試験は行わなかったが、pH 8 における結果と同様の水素吸収挙動を示すと仮定して、平衡電位での G 2 の水素吸収量を推定すると、 $\langle \text{pH 6, } -0.68 \text{ V (vs. SHE)} \rangle$ では $(3400-4) \times 24$ (pH 8, -0.51 V , 1440 h 試験での水素吸収量) $\div 680$ (pH 8, -0.81 V , 1440 h 試験での水素吸収量) = 120 ppm、 $\langle \text{pH 10, } -0.64 \text{ V (vs. SHE)} \rangle$ では $(460-4) \times 24 \div 680 = 16.1 \text{ ppm}$ となる。

これらの値から、前述したのと同様の仮定で、水素吸収速度を求めると、pH 6 では 3.6 ppm/year、pH 10 では 0.50 ppm/year となる。pH 6 では 140 年間で 500 ppm を越えてしまうことになるが、pH 10 では 500 ppm を越えるのに 1000 年以上必要となる。

以上のように、G 2 及び G 1 7 の水素吸収が直線則に従うとすると、最も遅い 1440 時間の結果を採用しても、何れの pH の溶液中でも約 1000 年前後で 500 ppm を越え、1000 年以上の使用には耐え得ないことになる。しかしながら、上記の結果が示すように、試験時間に伴い確実に水素吸収速度は低下していることから、安全側の評価をするにしても直線則の適用は非現実的であると考えられる。そこで、以下に水素吸収速度の経時変化を詳細に検討することにする。

〈水素吸収速度の経時変化と 1,000 年後及び 10,000 年後の水素吸収量〉

図 2-2-13 及び図 2-2-14 に、ASTM G 2 及び G 1 7 の水素吸収量に及ぼす電解時間の影響をそれぞれ示す。これらの図の中の式は、水素吸収の経時変化が対数側に従うと仮定したものである。

全体的には G 1 7 より G 2 の方が若干水素吸収量が多いものの、ほぼ同様の挙動を示した。即ち、何れの試験条件においても電解時間の経過に伴い水素吸収速度は低下

した。これら水素吸収速度の経時変化が対数則に従うと仮定した場合に成立する式から、1,000年後、10,000年後の10mm厚のTiオーバーパックの水素吸収量を試算すると、今回の試験範囲内で最も厳しい条件である《pH6, -0.68V(vs. SHE)》においても、10,000年後の水素吸収量はたかだか85ppmに過ぎず、水素量の許容値を500ppmと仮定しても、十分耐え得ることになる。しかしながら、対数則は危険サイド(即ち、緩めの評価)の評価との考えもあり得るため、以下ではもう一つの可能性として、対数則より安全サイドと思われる放物線則に従うと仮定した場合の検討を行うことにする。

対数則での検討と同様に、水素吸収量の経時変化が放物線則に従うと仮定した場合の各試験条件で成立する式を図2-2-15、図2-2-16に示す。それらの式は以下の通りとなった。

ASTMG 2 :

《pH8, -0.51V(vs. SHE)》	$Y(\text{ppm})=0.631 X(\text{hour})^{1/2} +0.682$ (1)
《pH8, -0.81V(vs. SHE)》	$Y(\text{ppm})=22.10 X(\text{hour})^{1/2} -134$ (2)
《pH8, -1.11V(vs. SHE)》	$Y(\text{ppm})=17.20 X(\text{hour})^{1/2} -33.8$ (3)
《pH6, -0.68V(vs. SHE)》	$Y(\text{ppm})=32.70 X(\text{hour})^{1/2} +1410$ (4)
《pH10, -0.94V(vs. SHE)》	$Y(\text{ppm})=20.60 X(\text{hour})^{1/2} -40$ (5)

ASTMG 17 :

《pH8, -0.51V(vs. SHE)》	$Y(\text{ppm})=0.4381 X(\text{hour})^{1/2} +0.553$ (6)
《pH8, -0.81V(vs. SHE)》	$Y(\text{ppm})=9.990 X(\text{hour})^{1/2} +59.9$ (7)
《pH8, -1.11V(vs. SHE)》	$Y(\text{ppm})=10.10 X(\text{hour})^{1/2} +65.4$ (8)
《pH6, -0.68V(vs. SHE)》	$Y(\text{ppm})=28.50 X(\text{hour})^{1/2} +1100$ (9)
《pH10, -0.94V(vs. SHE)》	$Y(\text{ppm})=9.060 X(\text{hour})^{1/2} +75.9$ (10)

これらの式に従って、1,000年後及び10,000年後の水素吸収量を算出すると、以下ようになる(但し、本実験は0.1mm厚の箔を使用しており、下記の数値は実機の10mm厚に均一に分散すること及び片面吸収と仮定した値である)。

ASTMG 2

《pH8, -0.51V(vs. SHE)》	1,000年後:約 10ppm、10,000年後:約 30ppm
《pH8, -0.81V(vs. SHE)》	1,000年後:約 327ppm、10,000年後:約1034ppm
《pH8, -1.11V(vs. SHE)》	1,000年後:約 255ppm、10,000年後:約 805ppm
《pH6, -0.68V(vs. SHE)》	1,000年後:約 491ppm、10,000年後:約1538ppm
《pH10, -0.94V(vs. SHE)》	1,000年後:約 305ppm、10,000年後:約 964ppm

ASTMG 17

《pH8, -0.51V(vs. SHE)》	1,000年後:約 7ppm、10,000年後:約 21ppm
《pH8, -0.81V(vs. SHE)》	1,000年後:約 148ppm、10,000年後:約 468ppm
《pH8, -1.11V(vs. SHE)》	1,000年後:約 150ppm、10,000年後:約 473ppm
《pH6, -0.68V(vs. SHE)》	1,000年後:約 428ppm、10,000年後:約1340ppm
《pH10, -0.94V(vs. SHE)》	1,000年後:約 135ppm、10,000年後:約 425ppm

以上のように、水素吸収が放物線則に従うと仮定した場合には、当然のことながら、

対数則の場合より長期間後の水素吸収量が多く見積もられ、G 2 及び G 1 7 とも -0.51V 試験以外の条件では $10,000$ 万年後の水素吸収量は 500ppm を遙かに越えてしまうことになる。しかしながら、 $\text{pH} 8$ 溶液における水素発生の平衡電位近傍の電位である -0.51V 試験では両材料とも $10,000$ 万年後でも約 30ppm 以下と算出され問題の無い値である。

〈水素吸収率に及ぼす印加電位、溶液 pH 及び試験時間の影響〉

表2-2-6及び表2-2-7に各試験条件における電解に要した電気量、それによって発生した水素量の計算値、及び上述の水素吸収量を吸収量の絶対値に換算した値を求め、さらにそれらの値から算出した水素吸収率の値を纏めて示す。また、ベントナイトなしの場合の水素吸収率と印加電位との関係を図2-2-17及び図2-2-18に、溶液 pH との関係を図2-2-19及び図2-2-20に、及び試験時間との関係を図2-2-21及び図2-2-22に示す。

印加電位と水素吸収率の関係は、二三のバラツキが認められるものの、全体的傾向としてはベントナイトの有無に関わらず印加電位が卑になるほど水素吸収率が低下することが明らかである。これは、2.1.1水素脆化の評価モデルの項でも述べたように、電解初期は水素吸収率が高く、水素発生量に比例して水素吸収を起こすが、チタン表面が水素化物で覆われると、その層が内部への水素の拡散障壁となって水素吸収率が低下することに良く対応している。

また、溶液 pH と水素吸収率との関係では、結果が大きくばらついており傾向を読み取り難いが、全体的には pH 6 よりも pH 8 の方が吸収率が大きくなり、pH 10 になると急激に小さくなる傾向にある。水素吸収率に及ぼす pH の影響としては、pHillipsら (Corr. Sci., 12, 855(1972) 及び Corr. Sci., 14, 533(1974) など) は、理由については十分な説明がつかないものの、溶液がアルカリ性になると水素吸収率が大幅に低下することを報告しているが、本試験もそれを裏付ける結果となった。

更に、試験時間と水素吸収率との関係は、水素の平衡電位近傍での試験《 $\text{pH} 8$, -0.51V (vs. SHE)》では試験時間依存性を示さない場合が多いが、それ以外の試験では殆どの場合試験時間とともに水素吸収率が低下した。この理由は、試験時間の経過とともに水素吸収量が増加し、上述の如く試料表面に生成した水素化物がその後の水素の拡散進入の障壁となるためであろう。

Noëlら (AECLレポート、AECL-11608, 1996) も、陰極電解試験での初期は水素吸収率が $20\sim 70\%$ であるが、電解の電気量が $1000\text{C}/\text{cm}^2$ 以降(即ち、ある時間以降、或いはある水素吸収量以降)では $2\sim 3\%$ に低下する実験結果を得ている。また、Okadaの報告 (Electrochem. Acta, 28, No8, 1113(1983)) によると、水素吸収率は $0.1\sim 0.02\%$ まで低下するとされている。

何れにしても、本試験でも試験時間が短く、且つ水素吸収量の少ない場合では水素吸収率は約 $1\sim 10\%$ 程度であり、試験時間に係わらず水素吸収量の多い場合は約 $0.001\sim 0.01\%$ 程度であった。従って、水素脆化の評価モデルの検討の項でも述べた如く、水素吸収率をパラメータとして水素脆化寿命予測を検討する場合には、 100% では実際の現象とは大きく遊離しており、拡散支配域での吸収率を用いるべきであろう。

②ベントナイトありの加速試験

〈試験後の外観状況〉

ベントナイトありの試験は、pH 8の溶液中、 -0.51V 、 -0.81V 及び -1.11V (vs. SHE)の印加電位による電解試験のみで、pH 6及び10での試験は行っていないが、外観の変化状況は概ねベントナイトなしの場合と同様の傾向を無しの場合と同様の傾向を示した。即ち、印加電位が卑になるほど試料表面は変色している傾向にあった。

〈水素吸収量におよぼす印加電位の影響〉

水素吸収量に及ぼす印加電位の影響を図2-2-23及び図2-2-24に示す。

ベントナイトありの条件においても、ASTMG 2及びG 17ともに、印加電位が卑になるほど水素含有量が増加するという傾向を示した。また、印加電位が -0.81V (vs. SHE)から -1.11V (vs. SHE)に増加させても水素含有量がそれほど増加していないという傾向もベントナイトなしの場合と同様であった。

更に、水素分圧が1 atmの場合の水素発生反応の平衡電位に相当する -0.51V (vs. SHE)の電位を印加したときのG 2の水素含有量は、150時間試験が約18 ppm、720時間試験が約26 ppm、1440時間試験が約27 ppmであり、G 17の水素含有量は150時間試験が約14 ppm、720時間試験が約16 ppm、1440時間試験が約15 ppmであり、何れも確実に水素を吸収していることもベントナイトなしの場合と同様であり、本試験環境における水素平衡電位は -0.51V (vs. SHE)よりは貴であったことが推察される。

ベントナイトなしの場合と同様、上記水素含有量から予備試験のブランクのG 2の値約4 ppmおよびG 17の値約2 ppmをそれぞれ差し引くと、G 2の水素吸収量はそれぞれ約14 ppm、約22 ppmおよび23 ppm、G 17ではそれぞれ約12 ppm、約14 ppm及び13 ppmとなる。本実験に用いた試験片の厚さは約0.1 mmであり、且つ両面浸漬であるが、実際のオーバーパックの厚さを10 mm、且つ片面浸漬と仮定すると、G 2の場合ではそれぞれ0.07 ppm/150 h、0.11 ppm/720 h及び0.07 ppm/1440 hとなる。G 17では、同様に0.06 ppm/150 h、0.07 ppm/720 h及び0.07 ppm/1440 hとなる。

即ち、厚さ10 mmのG 2のチタン板では、150時間試験の結果からの水素吸収速度は4.1 ppm/year、720時間試験の結果からでは同1.4 ppm/year、1440時間試験からでは同0.7 ppm/yearとなる。G 17では同様に、それぞれ約3.5 ppm/year、同0.9 ppm/year及び同0.4 ppm/yearとなる。これらの結果も、試験時間とともに水素吸収速度は低下することを示している。

ベントナイトありの場合、水素吸収速度の経時変化が直線則に従うと仮定すると、最も安全サイドの遅い1440時間試験での吸収速度で試算した場合、G 2では約720年弱、G 17では約1250年程度で500 ppmを越えることになる。しかしながら、直線則に従うことはベントナイトなしの場合と同様あり得ないものと考えられる。従って、ベントナイトなしの場合と同様に、水素吸収速度の経時変化と1,000年後及び10,000年後の水素吸収量の推定を対数則及び放物線則に従う

としたそれぞれの場合について行うことにする。

〈水素吸収速度の経時変化と1,000年後及び10,000年後の水素吸収量〉

先ず、水素吸収が対数則に従うとした場合について、図2-2-25及び図2-2-26に、ASTM G 2 及び G 1 7 の水素吸収量に及ぼす電解時間の影響をそれぞれ示す。

全体的には、ベントナイトなしの場合と異なり、G 1 7 より G 2 とでは殆ど同様の挙動を示した。即ち、何れの試験条件においても電解時間の経過に伴い水素吸収速度は低下した。これら水素吸収速度式から1,000年後、10,000年後の10mm厚のTi オーバーパックの水素吸収量を試算すると、ベントナイト有りの試験は全てpH 8 の溶液中試験であるが、その中で最も卑な電位である-1.11V(vs. SHE)に設定した場合でも、10,000年後の水素吸収量はたかだかG 2 で約20ppm、G 1 7 では約15ppmにも満たない微量のものと算出された。

次に、水素吸収が放物線則に従うと仮定した場合の各試験条件で成立する式を図2-2-27、図2-2-28に示す。それらの式は以下の通りとなった。

ASTM G 2 :

$$\langle \text{pH}8, -0.51\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad Y(\text{ppm})=0.81X(\text{hour})^{1/2} +0.81 \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\langle \text{pH}8, -0.81\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad Y(\text{ppm})=6.51X(\text{hour})^{1/2} +14.6 \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$\langle \text{pH}8, -1.11\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad Y(\text{ppm})=12.0X(\text{hour})^{1/2} +118 \quad \dots\dots\dots(13)$$

ASTM G 1 7 :

$$\langle \text{pH}8, -0.51\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad Y(\text{ppm})=0.35X(\text{hour})^{1/2} +4.56 \quad \dots\dots\dots(14)$$

$$\langle \text{pH}8, -0.81\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad Y(\text{ppm})=13.9X(\text{hour})^{1/2} -129 \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$\langle \text{pH}8, -1.11\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad Y(\text{ppm})=10.5X(\text{hour})^{1/2} +74.1 \quad \dots\dots\dots(16)$$

これらの式に従って、1,000年後及び10,000年後の水素吸収量を算出すると、以下ようになる(但し、本実験は0.1mm厚の箔を使用しており、下記の数値は実機の10mm厚に均一に分散し、且つ片面吸収と仮定した値であることは上述と同様である)。

ASTM G 2

$$\langle \text{pH}8, -0.51\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad 1,000\text{年後:約 } 12\text{ppm}, 10,000\text{年後:約 } 38\text{ppm}$$

$$\langle \text{pH}8, -0.81\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad 1,000\text{年後:約 } 97\text{ppm}, 10,000\text{年後:約 } 309\text{ppm}$$

$$\langle \text{pH}8, -1.11\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad 1,000\text{年後:約 } 178\text{ppm}, 10,000\text{年後:約 } 564\text{ppm}$$

ASTM G 1 7

$$\langle \text{pH}8, -0.51\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad 1,000\text{年後:約 } 5\text{ppm}, 10,000\text{年後:約 } 17\text{ppm}$$

$$\langle \text{pH}8, -0.81\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad 1,000\text{年後:約 } 205\text{ppm}, 10,000\text{年後:約 } 651\text{ppm}$$

$$\langle \text{pH}8, -1.11\text{V}(\text{vs. SHE}) \rangle \quad 1,000\text{年後:約 } 156\text{ppm}, 10,000\text{年後:約 } 492\text{ppm}$$

以上のように、ベントナイトありの場合、チタンの水素吸収が放物線則に従うと仮定すると、G 2, G 1 7 とともに1000年後では、何れの設定電位条件においても50ppmを越えないことになる。特に、還元性環境でチタンが取り得ると思われる水素発生平衡電位近傍に相当する電位-0.51V(vs. SHE)では、10,000年後においても50ppm未満であり、殆ど問題の無い量であると考えられる。

〈水素吸収率に及ぼす印加電位及び試験時間の影響〉

ベントナイトなしの表に併記した。即ち、表2-2-6及び表2-2-7に、各試験条件における電解に要した電気量、それによって発生した水素量の計算値、及び上述の水素吸収量の絶対値に換算した値を求め、さらにそれらの値から算出した水素吸収率の値を纏めて示した。また、ベントナイトありの場合の水素吸収率と印加電位との関係を図2-2-29及び図2-2-30に、及び試験時間との関係を図2-2-31及び図2-2-32に示す。

ベントナイトありの場合の水素吸収率と印加電位との関係、及び試験時間との関係も、先述したベントナイトなしの場合と殆ど同様の結果である。従って、ここでは詳細検討は省略する。

結論的には、試験時間が短く、且つ水素吸収量の少ない場合では水素吸収率は約1～10%程度であり、試験時間に係わらず水素吸収量の多い場合は約0.001～0.01%程度であった。従って、ベントナイトなしの項で述べたことと同様、水素吸収率をパラメータとして水素脆化寿命予測を検討する場合には、100%では実際の現象とは大きく遊離しており、拡散支配域での吸収率を用いる方が良いと考えられる。

③2重容器による陰極電解試験の結果

以上の陰極電解試験は全て図2-2-6-1に示した1重容器を用いた試験であるが、水素発生平衡電位近傍の電位での溶液中のごく微量の溶存酸素による水素吸収速度への影響を評価する目的で、図2-2-6-2に示した2重容器を用いた試験を行った。

詳細は正の報告書を参照頂くが、試験片外観は1重容器と同様の状態であり、また、同条件の1重容器における試験結果のG2の水素含有量24ppmに対して2重容器による試験の結果は25ppm、同様にG17は16ppmに対して16ppmと、両試験結果とも、殆ど同じ値であった。

この結果は、1重容器内の溶液中に溶存している酸素量が極めて微量であるため、その還元反応と同時に起こる水素の発生反応に及ぼす影響は無視できるほどの微小のものであるものと考えられる。

④電解試験後試験片表面のSIMS分析

上記陰極電解試験後の試験片表面層について、SIMSによる水素の深さ方向濃度分布と酸化層の厚さを調査した。調査した試験片は、ASTM G2が、試験No1、試験No3、試験No7、試験No8、試験No9、試験No39、及び試験No42の7条件、また、G17が試験No12、試験No16及び試験片No18の3条件、合計10条件の陰極電解試験後のものである。分析対象元素はH、O、及びTiとした。

〈水素の深さ方向濃度分布に及ぼす印加電位の影響〉

先ず、(G2、ベントナイトあり、pH8、試験時間1440h)の陰極電解試験における試験No.7(印加電位-0.51V⇒水素含有量25ppm)、試験No.8(印加電位-0.81V⇒水素含有量240ppm)及び試験No.9(印加電位-1.11V⇒水素含有量780ppm)の試験片を用いて、その表面層の水素の深さ方向濃度分布を調査し結果を図2-2-33～図2-2-35に示す。

これら試料の全水素量は、上述のように25 ppm、240 ppm及び780 ppmであるが、深さ方向の濃度分布では、何れの試料においても最表面では10,000 ppmを越えており、深さ方向に急激に減少し、バルクの濃度に達する深さは、全水素量25 ppmの試料では約0.25 μm 、全水素量240 ppmの試料では約1.0 μm 、全水素量780 ppmの試料では約1.5 μm であることが判る。

但し、バルクの水素濃度は、全水素量分析結果では約4 ppmであるのに対して本SIMS分析結果では10~20 ppmとなっているが、詳細にデータを見ると、2 μm 前後深さの部分でも水素濃度は減少傾向の途中であり、水素進入層厚さはもう少し大きいものと思われる。

特に、全水素量780 ppmの試料(印加電位-1.11 VvsSHE)ではスパッタリング最終時点の2.3 μm の深さの部分でも約20 ppmの水素が測定されていることから、水素の進入層は更に内部まで存在することが推察される。また、この試料の最表面の水素濃度は約30000 ppmと他の2試料(何れも約12000~13000 ppm程度)の数倍にもなっていること、更に、他の2試料では最表面からバルク濃度近くまで連続的に減少しているのに対して、水素濃度約1000 ppm程度から50 ppm程度にかけてプラトー部をもつ分布となっている。

水野ら(DENKI KAGAKU, 63, No. 8, 719(1995))によると、陰極電解によりチタンに水素を吸収させた場合の水素濃度分布は、①表面付近の高濃度水素層、②濃度変化の小さい平坦部、③最深部の急な変化の層に分けられ、この3層の成長は水素吸収過程で③、②、①と順次形成され、表面の高濃度層は最後に形成され、長時間強くカソード水素吸収されると現れると報告している。更に、水素吸収の第1段階は直線則、表面が水素化物で覆われた第2段階では放物線則や対数則の拡散支配的な水素吸収を示す段階に入るとも報告している。

図2-2-33~図2-2-35に示した結果は、水野らの報告とよく一致している。即ち、最も弱いカソードチャージ試験(図2-2-33、-0.51 VvsSHE)では最表面から深さ約0.25 μm まで水素濃度は直線的に減少しているのに対して、より強いカソードチャージ試験(図2-2-34、-0.81 VvsSHE)では1000 ppmの水素濃度を示す約0.1 μm の深さ以降でややプラトーな濃度分布を示す傾向が認められ且つ水素の進入深さは約1.0 μm となっており、最も強いカソードチャージ試験(図2-2-35、-1.11 VvsSHE)では上述の如く明瞭なプラトー部を示し且つ水素の進入深さは約1.5 μm となっている。

後述のように、これら試料の断面マイクロ観察の結果でも、比較的弱いカソードチャージ試験では光学顕微鏡観察レベルでは水素化物は認められないのに対し、明瞭なプラトー部を示した-1.11 VvsSHE試験後の試料断面には刃状の水素化物が明瞭に観察されたことも、吸収水素濃度の深さ方向分布挙動とよい対応が認められ、水野らの報告とよく一致した。

〈水素の深さ方向濃度分布に及ぼす電解時間の影響〉

以下に、水素の深さ方向濃度分布に及ぼす電解時間の影響を検討するが、上述のごとく、Csイオン照射による負の相対二次イオン強度のみのデータであり、定量化が不可能であるため、定性的な評価である。前記の結果を含めて、分析結果から水素の

進入深さとして整理したものを表2-2-8に示す。

まず、(G 2、ベントナイトあり、pH 8、 -0.51VvsSHE)試験は、本研究範囲内では水素吸収にとって最もマイルドな条件であり、150h試験では平均25ppm、1440h試験では平均37ppmの水素吸収量であった。これらの深さ方向の水素濃度分布は、試験時間の短いほうが水素の進入が深く、1440h試験の約 $0.25\mu\text{m}$ に対し約 $0.45\mu\text{m}$ であった。

しかしながら、最表面の水素濃度は、二次イオンの強度比では1440h試験の方が4倍近くも強く(図2-2-77の結果から約12000ppm程度)、150h試験では3000ppm程度であることが推定される。従って、全水素濃度分析では試験時間の長いほうが多かったことは頷ける結果であり、一方、試験時間の短いほうが水素の進入深さが大きかったのは、本試験では、水素の還元反応が少なく(全吸収量が少なく)、上述の水野らの報告にあるように、表面の水素の吸収サイト或いは光学顕微鏡では識別出来ない小さな刃状晶水素化物が析出している部分をたまたま分析した結果であることも考えられるが、詳細は今後の検討を要するものと思われる。

一方、(G 2、ベントナイトあり、pH 8、 -1.11VvsSHE)条件での150h試験と1440h試験の対比においては、かなり強いカソードチャージ試験であるため、前者では平均67ppm程度、後者試験では平均780ppm程度の水素吸収量であり、前者における吸収水素の進入深さ約 $0.5\mu\text{m}$ に対し、後者では約 $0.4\mu\text{m}$ の深さまで明瞭なプラトー部分が認められ、分析深さの最終点である $1.1\mu\text{m}$ 深さの部分でも水素イオン強度はかなり強く、それ以上の進入深さであることが推察される。

〈ASTM G 17の水素の進入挙動〉

G 17に関する水素濃度の深さ方向分布の分析は、(ベントナイトあり、pH 8、 -0.51VvsSHE 、150h)条件、(ベントナイトあり、pH 8、 -0.51VvsSHE 、1440h)条件、及び(ベントナイトあり、pH 8、 -1.11VvsSHE 、1440h)条件での電解試験後試料についてのみ実施した。

これらの分析は、酸素の深さ方向濃度分布を求めるのが主目的で、Csイオン照射による負の二次イオン強度のみを求めたため、定量的な評価は出来ないが、定性的にはそれぞれの同条件によるG 2に関する電解試験後の水素の濃度分布とほぼ同様の挙動を示した。

G 17に関しては、測定件数が少ないため明確なことは言いがたいものの、全体的にはASTM G 2と同様の傾向を示し、後述するように試験片板厚断面のミクロ組織とも対応が認められ、また全水素吸収量とにより相関が認められた。G 17は合金ではあるものの合金量は僅か $0.05\%Pd$ と約 $0.3\%Co$ の計約 0.35% と微量であり、組織的にもG 2と同様ほぼ α 単相であることから、その水素吸収機構もまたG 2と変わらないものと考えられる。

〈試験片中酸素の深さ方向濃度分布測定〉

次に、酸化物層の厚さを求めるために、上記10種類の試料について、酸素の負の相対二次イオン強度の深さ方向分布を測定した。その結果は省略するが、酸素の進入深さとして整理したものを表2-2-9に併記した。

この表から、酸化皮膜の厚さは0.02～0.16 μm まで大きくばらついていることが判る。また、水素吸収量の多いものが必ずしも酸化皮膜が厚くはなっていない。しかしながらベントナイトなしのものは、酸化皮膜の厚さが0.04及び0.05 μm とバラツキが少なく、また、予備検討の項で述べた如く、透過電子顕微鏡観察から得た酸化皮膜の厚さ0.05 μm と一致している。ベントナイトありでの試験後表面の酸化皮膜にバラツキが大きいことは、次に検討するXPS分析から、表面層にはSiやAlの酸化物が認められているように、ベントナイトの構成物質等他の酸化物中の酸素を検出しているためと考えられる。

一方、水素の侵入深さは、上記した以外の試料においても、全水素吸収量の多いものは深くまで達している傾向が強く、ベントナイトの有無に係わらず、チタン表面での水素発生反応が、溶液pHと印加電位に強く依存していることを示していると考えられる。

⑤陰極電解試験後試験片表面のXPS分析

上記陰極電解試験後の試験片表面層について、XPSのよる深さ方向の組成の分布及びTiの存在状態を調査した。調査に供した試験片は、ASTM G2が試験No1、試験No3、試験No7、試験No8、試験No9、試験No39、及び試験No42の7条件、また、G17が、試験No12、試験No16及び試験No18の3条件、合計10条件の陰極電解試験後のものである。

分析結果のチャートは省略するが、何れの試料においても、最表面のTiはTiO₂となっていると推定されるが、皮膜内部のTiの存在状態に関しては、Tiはスパッタにより還元が生じるため推定は不可能であった。

また、各試料の表面層には、Ti及びO以外にC、Si、Al、Na、Fe、S、Pt、Ag、Pが検出された。Si、Al、Na、Fe、Sの検出されたものは、ベントナイトに埋没させた試験片にのみ検出されたことからベントナイト構成物質の付着が考えられ、また、Pt及びAgはベントナイトなしの試験片にのみ検出されたことから、電解の対極に用いたPt及び照合電極に用いたAgClが微小溶けだしたものが試験片表面に析出したものと考えられる。更に、Pは試料No39の試験片のみに検出されたが、この試験片はpH6の条件での電解に供したもので、pHの調整に燐酸を用いており、このPが残留していたためと考えられる。

⑥電解試験後試験片断面のマイクロ組織

ASTM G2については、試験No1、試験No3、試験No7、試験No8、試験No9、試験No39、及び試験No42の7条件、また、G17については、試験No12、試験No16及び試験No18の3条件、合計10条件の試験後試験片断面のマイクロ観察を行った。結果を図2-2-36～図2-2-40に示す。なお、エッチング溶液は硝酸(室温の約10% HNO₃+2% HF溶液中に約30秒前後浸漬)を用いた。

試験No1(G2、ベントナイトあり、pH8、電位-0.51V、試験時間150h)では、設定電位が水素発生平衡電位近傍であり、且つ試験時間も150hと短いため、試験後の水素含有量が18ppmであり、その断面組織からも水素化物は認められなかった。

試験No 3 (G 2、ベントナイトあり、pH 8、電位-1.11V、試験時間150h)では、設定電位が卑な条件であったことから試験後の水素含有量が43ppmであったが、その断面組織からは明瞭な水素化物は認められなかった。

試験No 7 (G 2、ベントナイトあり、pH 8、電位-0.51V、試験時間1440h)では、試験時間が長いものの設定電位が水素の平衡電位に近いことから試験後の水素含有量が35ppmと少なく、その断面組織からも水素化物は認められなかった。

試験No 8 (G 2、ベントナイトあり、pH 8、電位-0.81V、試験時間1440h)では、試験後の水素含有量が180ppmと比較的多く、チタン中の固容量を超えているものと思われるが、マイクロ組織からは、明瞭な水素化物は認められようである。但し、2箇所にも水素化物らしき針状の析出物が認められた。

試験No 9 (G 2、ベントナイトあり、pH 8、電位-1.11V、試験時間1440h)は、設定電位が水素の平衡電位より600mVも卑側であり、且つ試験時間も長いことから、試験後の水素含有量が980ppmと多いため、そのマイクロ組織にも水素化物が明瞭に認められた。

試験No 39 (G 2、ベントナイトなし、pH 6、電位-0.68V、試験時間1440h)は、今回の試験の中では最も水素吸収の生じやすい条件であり、試験後の水素含有量も3500ppmと多量であったもので、断面のマイクロ組織でも試験片表面層には多量の水素化物が析出していた。

試験No 42 (G 2、ベントナイトなし、pH 10、電位-0.94V、試験時間1440h)では、試験後の水素含有量が450ppmと比較的多く、そのマイクロ組織にも水素化物の析出が明瞭に認められた。

一方、G 17については試験No 12 (G 2、ベントナイトあり、pH 8、電位-1.11V、試験時間150h)、試験No 16 (ベントナイトあり、pH 8、電位-0.51V、試験時間1440h)、及び試験No 18 (ベントナイトあり、pH 8、電位-1.11V、試験時間1440h)の試験後水素含有量はそれぞれ78ppm、11ppm及び900ppmであり、それらのマイクロ組織も水素含有量に対応し、前者2条件の場合には水素化物は認められず、後者の900ppm含有試験片では明瞭な水素化物の析出が認められた。

以上のように、水素分析結果と水素化物の析出状況とは良い対応が認められた。

⑦実機チタンオーバーパックの厚さを6mmと仮定した場合の水素吸収速度式

先述のように、0.1mm厚さの試験片を用いた全48条件にわたる陰極電解試験の結果から求めた水素吸収速度式(放物線則)に関しては、先に述べた通りである。また、これらの式から実機オーバーパックの厚さを10mmと仮定し、且つ実機では片面から水素吸収が生じるため、実験結果による水素吸収量を200で除した値を用いて、1,000年後の水素吸収量を算出した。

ところで、実機チタンオーバーパックの厚さに関しては6mm厚さにするとの案も有力視されている。従って、ここではチタンオーバーパックの厚さを6mmと仮定した場

合の経験式について算出した結果を述べることにする。

上記したように、実機オーバーパックの厚さを10mmと仮定した場合には、0.1mm厚さの試験片を用いた結果から得られた水素吸収量を200で除したが、実機オーバーパックの厚さを6mmと仮定した場合には、 $(6 \div 0.1) \times 2 = 120$ で除した値を用いて、経験式を算出することになる。

それら算出結果を実験値のプロットとともに図示したものを図2-2-41～図2-2-44に示す。これらの式から、G2のベントナイト無しの場合(図2-2-41)の1,000年後の水素吸収量を試算すると以下のようなになる。

- ・ pH 8 / -0.51V : 1,000年後 \approx 17ppm
- ・ pH 8 / -0.81V : 1,000年後 \approx 545ppm
- ・ pH 8 / -0.11V : 1,000年後 \approx 425ppm
- ・ pH 6 / -0.68V : 1,000年後 \approx 813ppm
- ・ pH 10 / -0.94V : 1,000年後 \approx 508ppm

この結果を先に述べた実機オーバーパックの厚さを10mmと仮定した場合の結果と比較すると、当然の結果として、何れも10/6倍の値になっていることが判る。従って、実機チタンオーバーパックの厚さを6mmと仮定した場合には、pH 8 / -0.51V vs SHE条件以外は1,000年後のチタンの水素吸収量は約500ppmを越えることになり脆化する可能性があるが、これも先に述べたように、還元性の地下水を想定した溶液中でのチタンの電位の実測値やMacdonaldらの混成電位モデルによる処分環境でのチタンの採りうる電位は最も卑な値でも-0.45V vs SHE程度であることから、上記結果から推察してpH 10ではもちろんのこと、pH 6の場合においても水素の平衡電位近傍では1,000年後でも水素吸収による脆化は生じないものと考えられる。

⑧放物線則の仮定及び試験時間(1,440時間)の妥当性に関する検討

上述のごとく、チタンの水素吸収はその初期では水素吸収率が高く水素発生量に比例(直線則)して水素吸収を起こすが、チタン表面が水素化物層で覆われるとその層が内部への水素の拡散障壁となって水素吸収率が低下(放物線則または対数則に従う)するとされている。本研究においても、1,440hまでのカソードチャージから、安全側である放物線則に従うとして評価した。しかしながら、本研究の目的の一つが高レベル放射性廃棄物の地層処分という極めて長時間にわたる水素吸収量の予測を行うことにあるため、オーバーパックに求められる長期の寿命に比して極めて短時間の試験とその結果を放物線則に従って評価することの妥当性が問題となる。そこで、以下の検討を行った。

チタンの表面における水素発生反応速度、すなわち電流密度と吸着水素の表面被覆率(θ)との関係はPhillipsら(水素脆化モデルの参考文献¹⁵⁾)によって以下の式で表されている。

$$\log i = a + b \theta \quad \dots\dots\dots (17)$$

また、チタン中に吸着水素が入る速度は θ に比例し、一方チタン中に入った水素がそのsiteの水素濃度 C_0 に比例して出てくると仮定すると、netの水素吸収速度は次の(18)式となる。

$$v = k_1 \theta - k_2 C_0 \quad \dots\dots\dots (18)$$

一方、Okada(水素脆化モデルの参考文献¹⁴⁾)によれば単位面積当たりの水素吸収量 Q はチタン最外表面の濃度が C_0 で一定であり、且つ半無限の拡散場を考えると次の

(19)式が成立するとされる。

$$Q = 2 C_0 (D t / \pi t)^{0.5} \dots\dots\dots (19)$$

D : チタン中の水素の拡散係数、 t : 時間

また、上記の水素吸収速度 v は吸収量の時間微分であるので次の(20)が得られる。

$$v = dQ / dt = C_0 (D / \pi t)^{0.5} \dots\dots\dots (20)$$

(18)式と(20)式から次の(21)式が得られる。

$$C_0 = k_1 \theta / [k_2 + (D / \pi t)^{0.5}] \dots\dots\dots (21)$$

ここで、(17)式を(21)式に代入すると次式となる。

$$C_0 = k_1 [\log i - a] / b / [k_2 + (D / \pi t)^{0.5}] \dots\dots\dots (22)$$

この(22)式を更に(19)式に代入すると、

$$Q = k_1 [\log i - a] / b / [k_2 + (D / \pi t)^{0.5}] (D t / \pi)^{0.5} \dots\dots\dots (23)$$

となり、この式は t が一定の場合は次の(24)式のように単純化できる。

$$Q = c \log i - d \dots\dots\dots (24)$$

表2-2-9に示した本研究の実験結果から得られた同一時間の試験における単位面積当たりの電流の対数と水素吸収量との関係について、G 2に関するものを図2-2-45に、G 1 7に関するものを図2-2-46に示す。G 2、G 1 7ともに各試験条件での同一試験時間の結果はほぼ直線上にあり、(40)式から予測される結果と一致している。

また(24)式の c は次の式として表せる。

$$c = 2 k_1 (D t / \pi)^{0.5} / b [k_2 + (D / \pi t)^{0.5}] \dots\dots\dots (25)$$

従って、図2-2-45および図2-2-46の勾配は、 $t \gg 0$ では $t^{0.5}$ と直線関係にあるはずである。図2-2-45および図2-2-46の勾配と $t^{0.5}$ の関係をそれぞれ図2-2-47および図2-2-48に示す。G 2、G 1 7ともにベントナイト系での最も短時間試験(150 h)の結果を除いてほぼ直線関係にあることがわかる。

以上のことから、 $\log i = \text{const.}$ 、すなわち陰極電解によって流れる電流が一定であるとの仮定のもとでは、水素吸収量の時間依存性が放物線則に従うと仮定したことは妥当であり、また試験時間が最長1, 440 hであってもほぼ正確に評価が可能であると考えられる。

2.3 まとめ

以上の検討結果のように、地層処分環境で想定される pH 6 ~ pH 10 の模擬地下水環境でのASTM G 2及びG 1 7の水素吸収挙動を把握し、それらの結果からチタンの水素吸収速度の経時変化が直線則、対数則あるいは放物線則に従うと仮定した場合のそれぞれの水素吸収速度式を求めた。それらの水素吸収速度式から、1, 000年後の水素吸収量を試算し、寿命を推定した。

その結果、500 ppmを臨界値とした場合のチタン製オーバーパックの寿命は、直線則に従うと仮定した場合では、何れの条件でも500年前後で寿命となるが、対数則に従うと仮定した場合には、今回の試験範囲においては何れの条件においても1, 000年以上の寿命を有することになる。

一方、放物線則に従うと仮定した場合は、一部の条件では1, 000年の寿命は無いが、処分環境で取り得るチタンの電位に近い、即ち水素の平衡電位近傍の印加電位-0.51V vsSHE(但し、溶液pH 8の条件のみ)での結果は、チタンオーバーパックの

厚さが10mmの場合はもとより、6mmの場合でも1,000年以上の寿命を有することが推察された。

さらに、放物線則の仮定および試験時間(1,440時間)の妥当性を検討した結果、同一時間の試験における単位面積当たりの電流の対数と水素吸収量との関係はG2、G17ともにほぼ直線上に乗り、それら各直線の勾配は $t \gg 0$ では $t^{0.5}$ とほぼ直線関係が得られ、それぞれ理論式から予測される結果に一致した。すなわち、水素吸収量の時間依存性が放物線則に従うとの仮定は妥当であり、また試験時間が最長1,440時間であってもほぼ正確な評価が可能であると考えられた。

従って、今後の検討事項として、地下水等が取りうるpH6或いは隙間内を想定したpH2の溶液中における印加電位が見かけの水素平衡電位での電解試験、更には、それらpH条件にpH8を加えた条件における実際の水素平衡電位での電解試験による水素吸収速度を求め、同様の検討を加え、今回の結果と併せて、水素脆化の評価モデルに反映させる必要があると考えられる。

2.4 参考文献

【水素脆化モデルに関する参考文献】

- 1) 濱田啓志、谷口直樹、石川博久：第43回腐食防食討論会(腐食防食協会)A302(1996)
- 2) 鈴木紹夫：防食技術、28、38(1979)
- 3) D.W.Shoesmith, D. Hardie, B.M.Ikeda and J.J.Noël: Atomic Energy Of Canada Limited Report, AECL-11770, COG-97-035-1
- 4) 上窪文生, 佐藤廣士、下郡一利：鉄と鋼, 72, No6, 701(1986)
- 5) 福塚敏夫、下郡一利、佐藤廣士、泊里治夫：防食技術, 28, 379(1979)
- 6) H.Mattsson and I.Olefjord: Werkstoff und Korrosion, 41, 383(1990)
- 7) 本田明、谷口直樹、濱田啓志、石川博久：第44回材料と環境討論会(腐食防食協会) D-102(1997)
- 8) D.W.Shoesmith, F.King and B.M.Ikeda: Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-10972, COG-94-534
- 9) 例えばM.Kolář[∨] and F.King: Mat.Res.Soc.Symp.Proc, 412, 547(1996)
- 10) V.V.Andereeva: Corrosion, 20, 35t(1964)
- 11) D.D.Macdonald, M.Urquidi-Macdonald and J.Lolcame: ASTM STP1194, 143(1994)
- 12) F.Kover, and M.J.Musselin: Thin Solid Films, 2(1968)211
- 13) D.Laser, M.Yaniv and S.Gottesfeld: J.Electrochem.soc., 125, No3, 358(1978)
- 14) T.Okada: Electrochim.Acta., 28, No8, 1113(1983)
- 15) I.I.Phillips, P.Poole and L.L.Shreir.: Corr.Sci., 12, 855(1972)
- 16) I.I.Phillips, P.Poole and L.L.Shreir.: ibid, 14, 533(1974)
- 17) 水野忠彦、新藤紀一、諸住高：防食技術, 26, 185(1977)
- 18) 水野忠彦、延與三知夫：第42回腐食防食討論会(腐食防食協会)D-302(1995)
- 19) J.J.Noël, M.G.Bailey, J.P.Crosthwaite, B.M.Ikeda, S.R.Ryan and D.W.Shoesmith : Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-11608, COG-96-249
- 20) R.S.Vitt and K.Ono: Metall.Trans., 2, 608(1971)
- 21) 沼倉宏：日本金属学会会報, 31, No6, 525(1992)
- 22) D.W.Shoesmith, B.M.Ikeda, M.G.Bailey, M.J.Quinn and D.M.LeNeveui: Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-10973, COG-94-558
- 23) C.F.Clarke, D.Hardie and B.M.Ikeda: ibid AECL-11284, COG-95-113

【腐食電位モデルに関する参考文献】

- 1) 鈴木勝美, 丹野和夫, 富田彰, 大島義邦: 火力原子力発電, 28, No 1 (1975)
- 2) 佐藤史郎: 日本金属学会会報, 第17巻, 第7号(1978)
- 3) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤廣士, 上窪文生: Desalnation, 31, 403(1979)
- 4) 濱田啓志, 谷口直樹, 石川博久:
第43回腐食防食討論会(腐食防食協会), A302(1996)
- 5) 高橋次元, 赤尾昇, 原信義, 杉本克久:
第44回材料と環境討論会(腐食防食協会), D109(1997)
- 6) 渋谷裕一, 中山元, 明石正恒:
第44回腐食防食討論会(腐食防食協会), D114(1997)
- 7) D.D.Macdonald and M.U.Macdonald: Corrosion, 46, No5, 381(1990)
- 8) 亀井玄人: PNC TN8410 96-312(1996)
- 9) D.W.Shoesmith, D.Hardie, B.M.Ikeda, J.J.Noël: AECL-11770, COG-97-035-1.
- 10) D.D.Macdonald, M.V.Macdonald and J.Lolecama: ASTM Technical Publication,
[SERVICE LIFE PREDICTION OF MATERIALS], STP-1194, 143(1994)

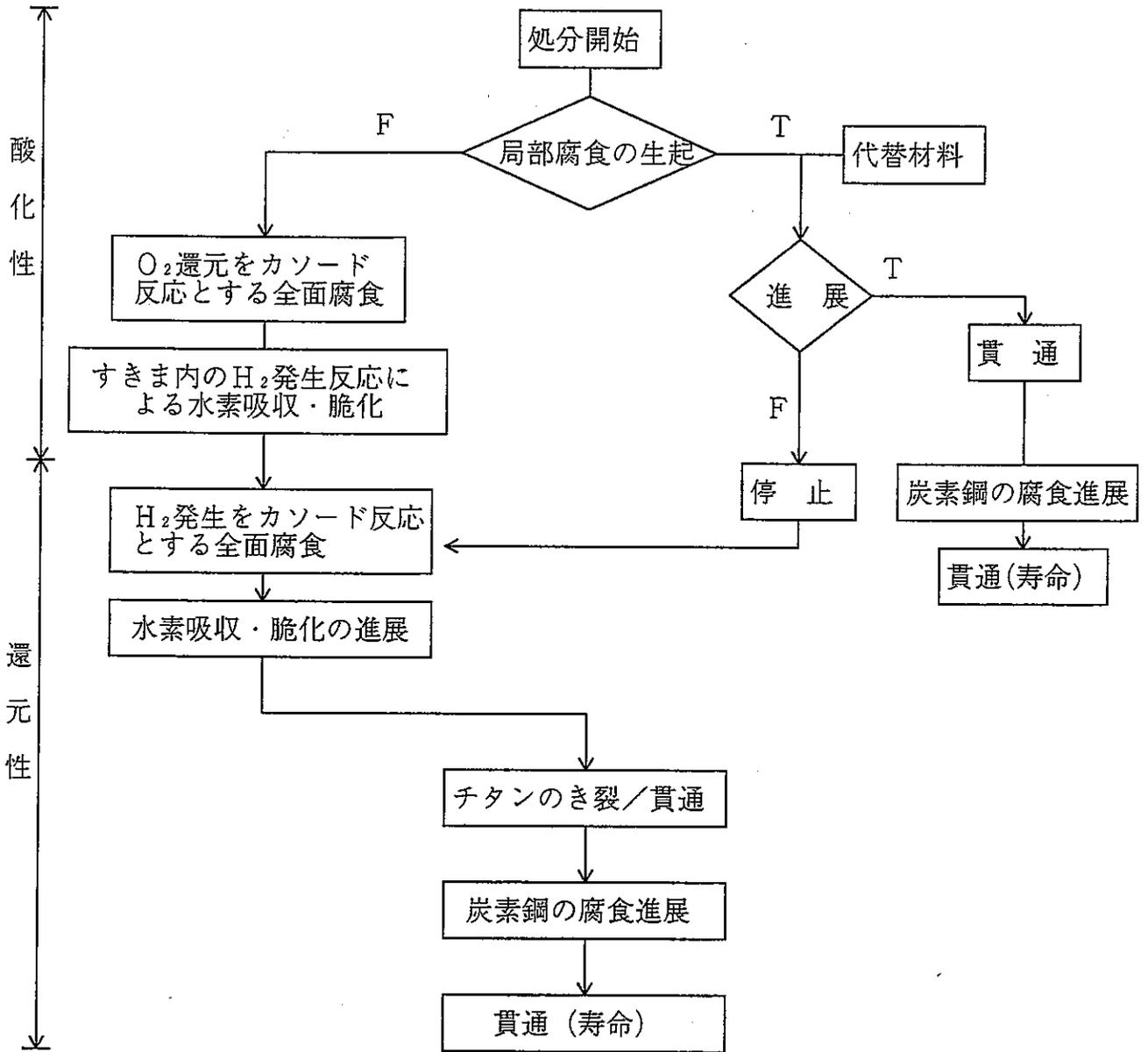


図2-1-1 チタンオーバーパックの腐食シナリオ

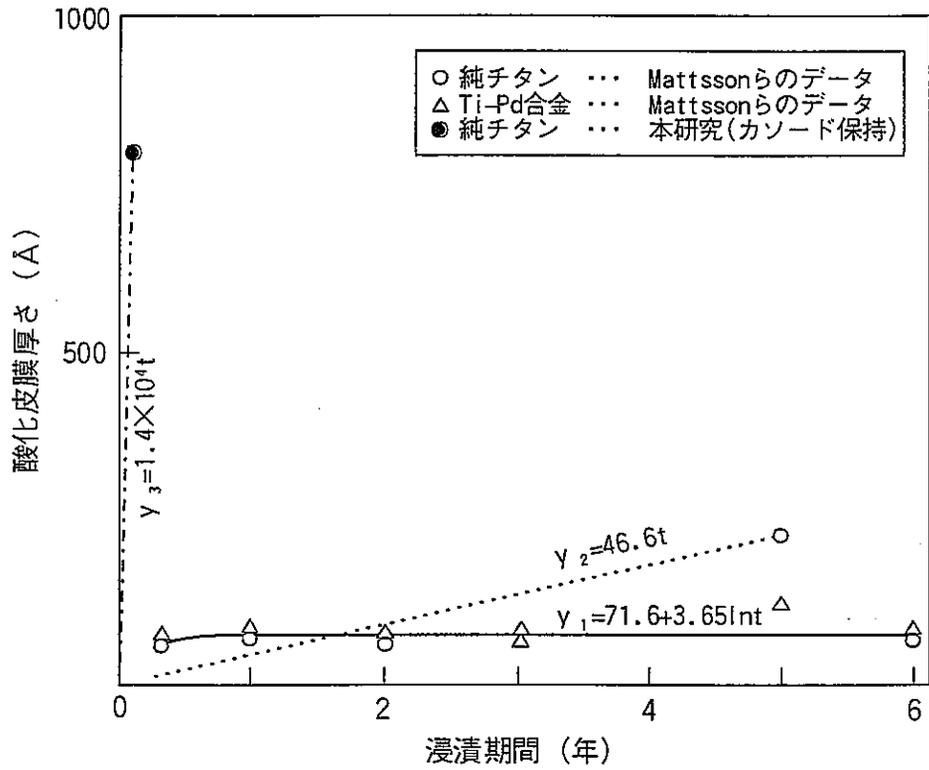


図2-1-2 チタンの酸化皮膜厚さと浸漬期間との関係

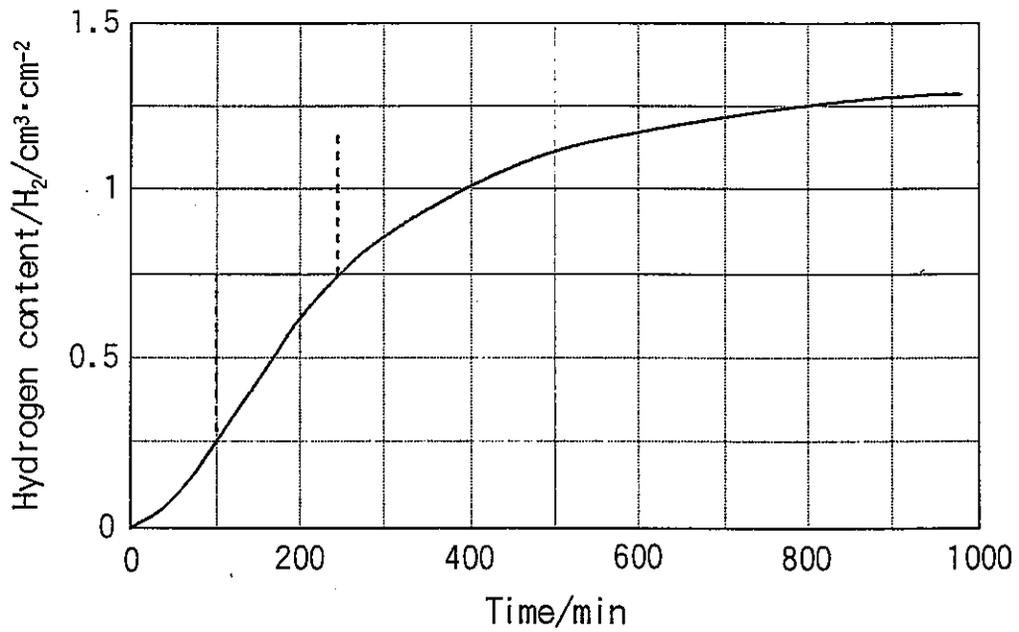


図2-1-3 チタンの水素吸収曲線

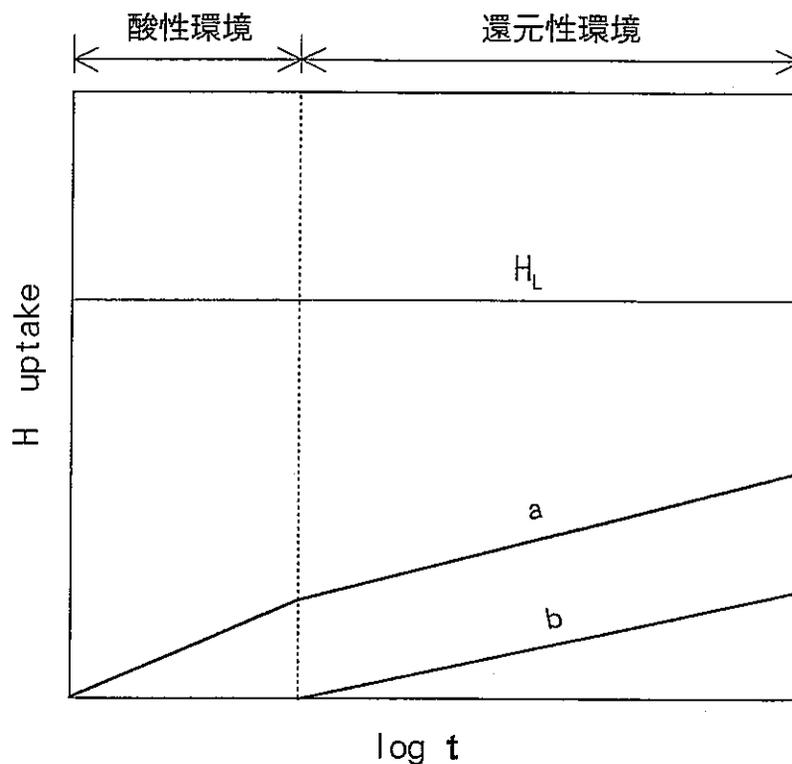


図2-1-4 実処分環境におけるチタンの水素吸収の経時変化の概念図

表2-1-1 チタンオーバーパックの水素脆化寿命評価の例

パラメータ	事業団 (1997)	A E C L (1997)	備考 (引用データ)
チタン腐食代 mm	10	4.3	
不働態腐食速度 Å/y	G 2 28	G12 4~33 G16 4~11	mattsson 1990
水素吸収率 %	100	0.02 0.1	Okada 1982
水素許容限 μg/g	500	500	shoesmith 1997
寿命 y	>1000	G16 >10 ^{※5}	

(注)※ G 2 は水素脆化よりすきま腐食で寿命となる。

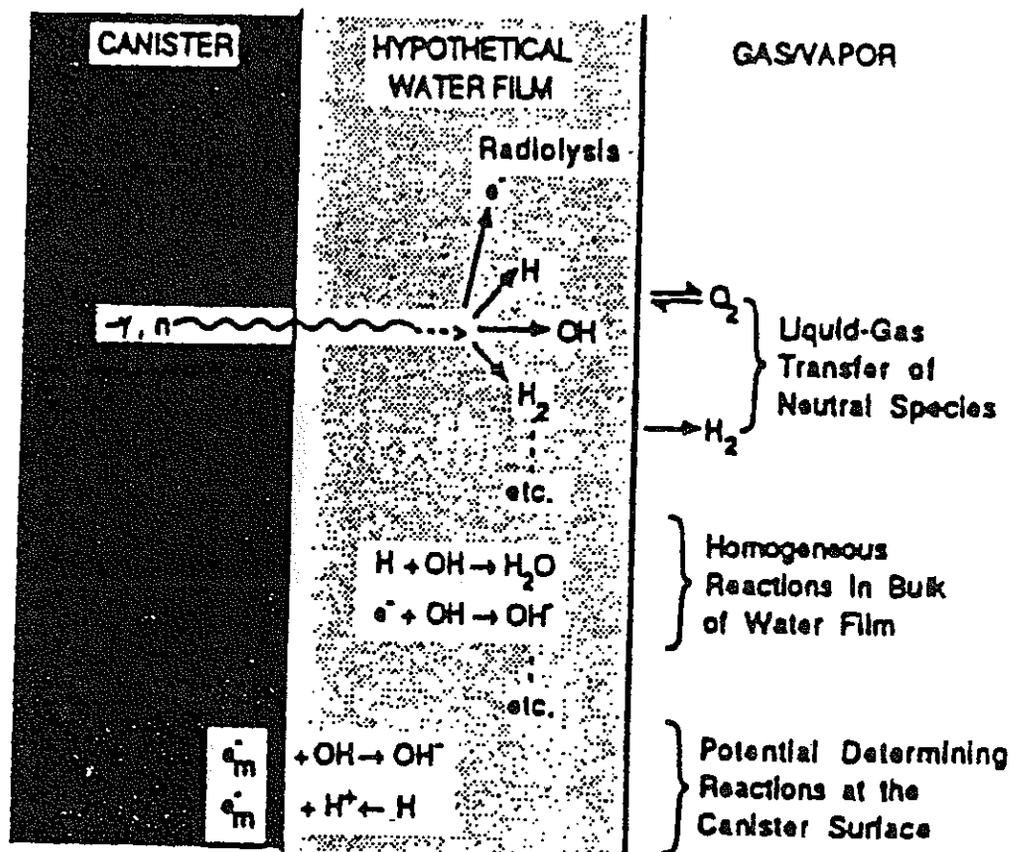


図2-1-5 高レベル放射性廃棄物容器の酸化還元及び腐食電位を計算するための薄膜混成電位モデルの概念図⁷⁾

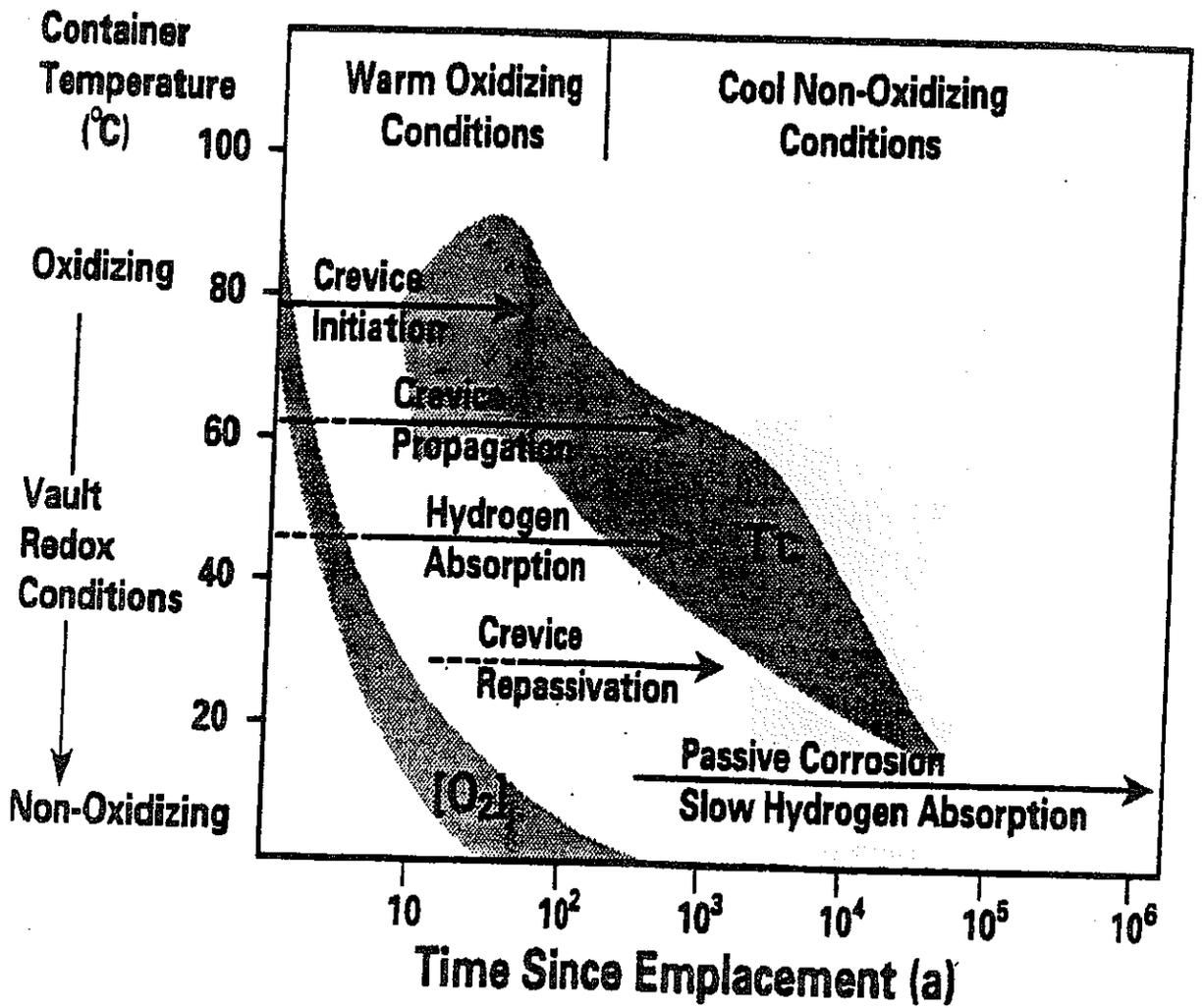


図2-1-6 地下貯蔵条件において予想される環境条件の進展及びチタンのすきま腐食感受性に対する起こりうる腐食シナリオの概念図⁹⁾

表 2-1-2 混成電位モデルを用いて予測されたチタン合金の腐食電位及び腐食速度¹⁰⁾

[O ₂] ppm	Time After Closure (Years)							L (mm) (c)
	0 T(°C) 100	50 85.4	100 75.1	200 62.6	500 51.6	1000 50.1		
10	0.301 (a) 1.76 x 10 ⁻⁷ (b)	0.302 1.08 x 10 ⁻⁷	0.302 7.41 x 10 ⁻⁸	0.298 4.58 x 10 ⁻⁸	0.294 2.91 x 10 ⁻⁸	0.293 2.72 x 10 ⁻⁸	0.08	
1	0.189 1.69 x 10 ⁻⁷	0.234 1.05 x 10 ⁻⁷	0.197 7.17 x 10 ⁻⁸	0.197 4.46 x 10 ⁻⁸	0.194 2.85 x 10 ⁻⁸	0.194 2.67 x 10 ⁻⁸	0.07	
0.1	-0.336 7.19 x 10 ⁻⁸	-0.296 5.88 x 10 ⁻⁸	-0.257 5.02 x 10 ⁻⁸	-0.163 4.02 x 10 ⁻⁸	-0.019 2.78 x 10 ⁻⁸	-0.009 2.61 x 10 ⁻⁸	0.05	
0.01	-0.368 7.10 x 10 ⁻⁹	-0.345 5.35 x 10 ⁻⁹	-0.328 4.91 x 10 ⁻⁹	-0.308 3.87 x 10 ⁻⁹	-0.289 3.56 x 10 ⁻⁹	-0.286 3.41 x 10 ⁻⁹	0.005	
0.001	-0.370 1.79 x 10 ⁻⁹	-0.348 4.36 x 10 ⁻¹⁰	-0.332 4.04 x 10 ⁻¹⁰	-0.313 4.01 x 10 ⁻¹⁰	-0.296 3.08 x 10 ⁻¹⁰	-0.294 1.43 x 10 ⁻¹⁰	0.0006	

(a) Corrosion potential vs. Standard Hydrogen Electrode
(b) Corrosion rate in m/yr
(c) Corrosion loss in mm

表2-2-1 予備試験の試験点数表

項目		検討項目および点数			
1)	腐食生成皮膜厚・皮膜組成の検討	試料調整		観察方法	
		方法	n数		
		イオンリング法	1	TEM	
		FIB法	1		
2)	表面仕上げの水素吸収に及ぼす影響の検討	表面調整		水素チャージ法	水素分析
		方法	n数		
		焼鈍肌	3	定電解試験 n 9	不活性ガス融解法 n 9
		酸洗肌	3		
		#600研磨肌	3		
3)	微量水素分析法の検討	表面調整		水素チャージ法	水素分析
		方法	n数		
		未処理	3	定電解試験 n 9	不活性ガス融解法 n 9
		表面研磨	3		
		未処理+温度制御	3		

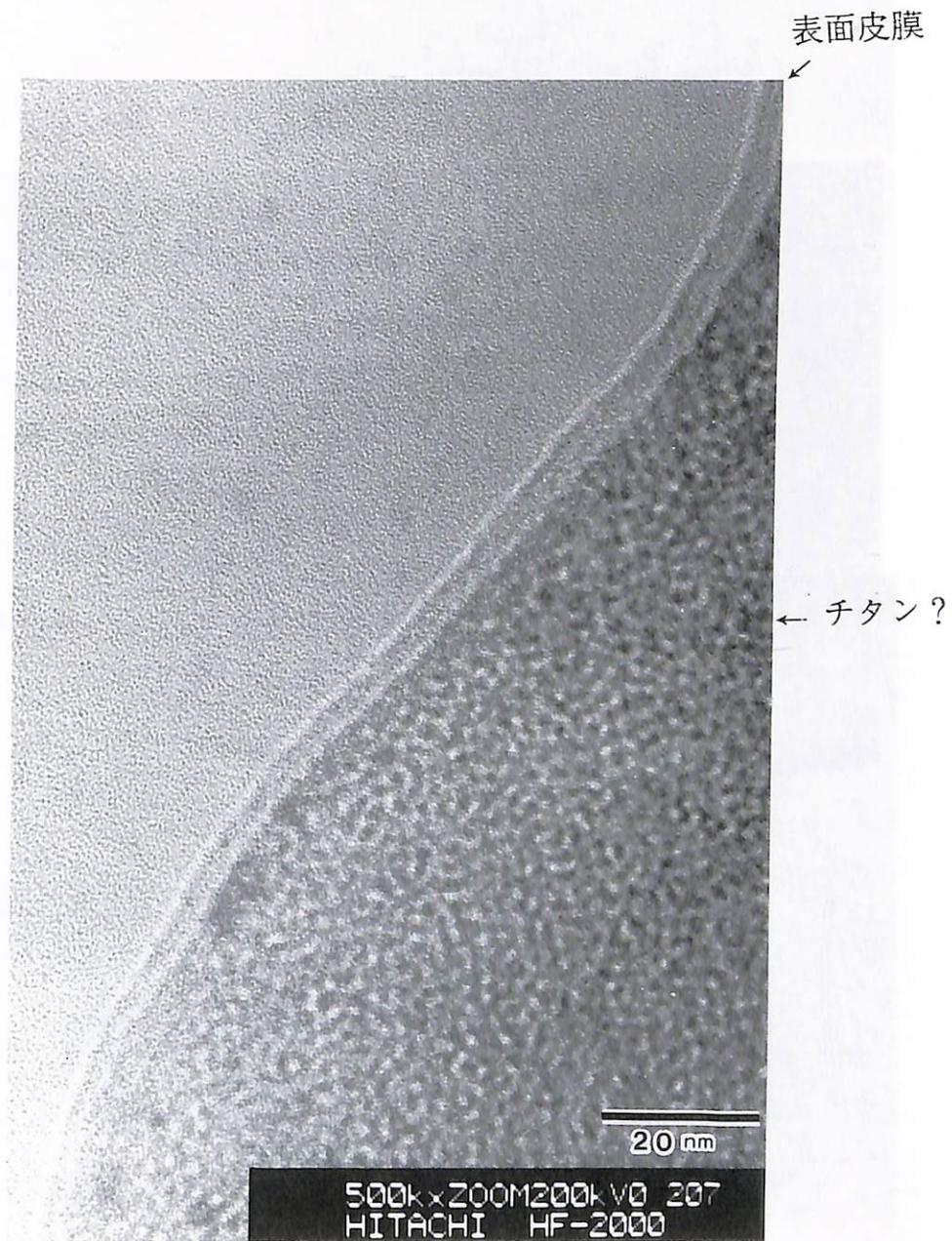
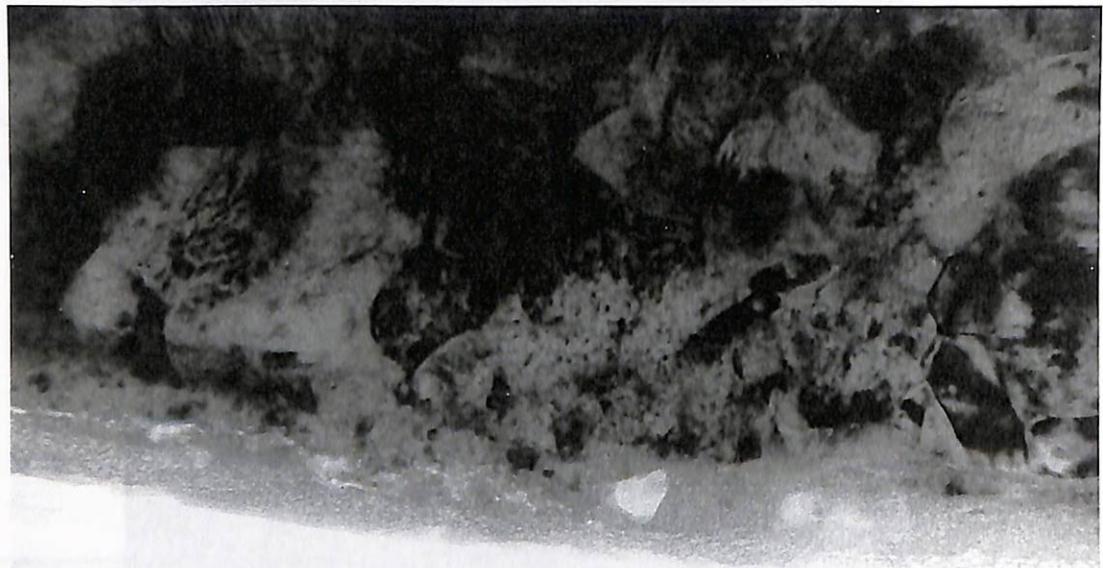


図2-2-1 イオンミリング法により調整した試験後試験片の断面透過電子顕微鏡像例
(還元性環境試験材；平成8年度)



↑
図2-2-6(a)

↑
図2-2-6(b)

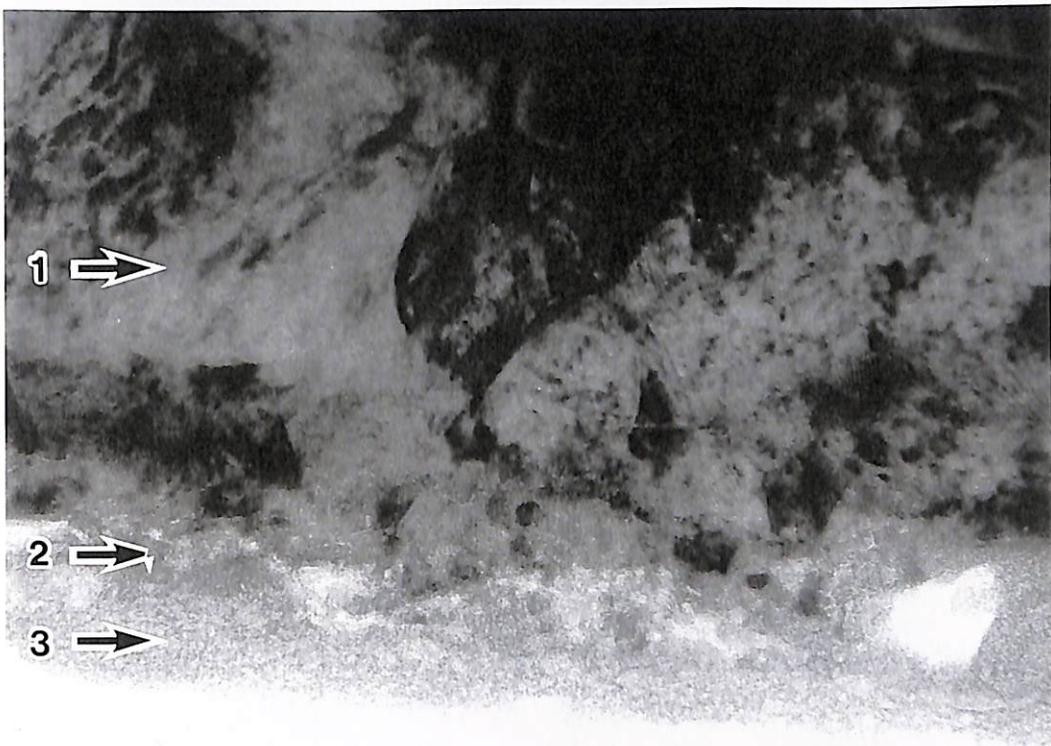
試料作成時
用いた接着

200 nm

1001・2001E001 V01851

×150000

図2-2-2 イオンミリング法により調整した試験後試験片の断面透過電子顕微鏡像例
(還元性環境試験材)



100 nm

300k · 20001300k · 01993

× 300000

(a)



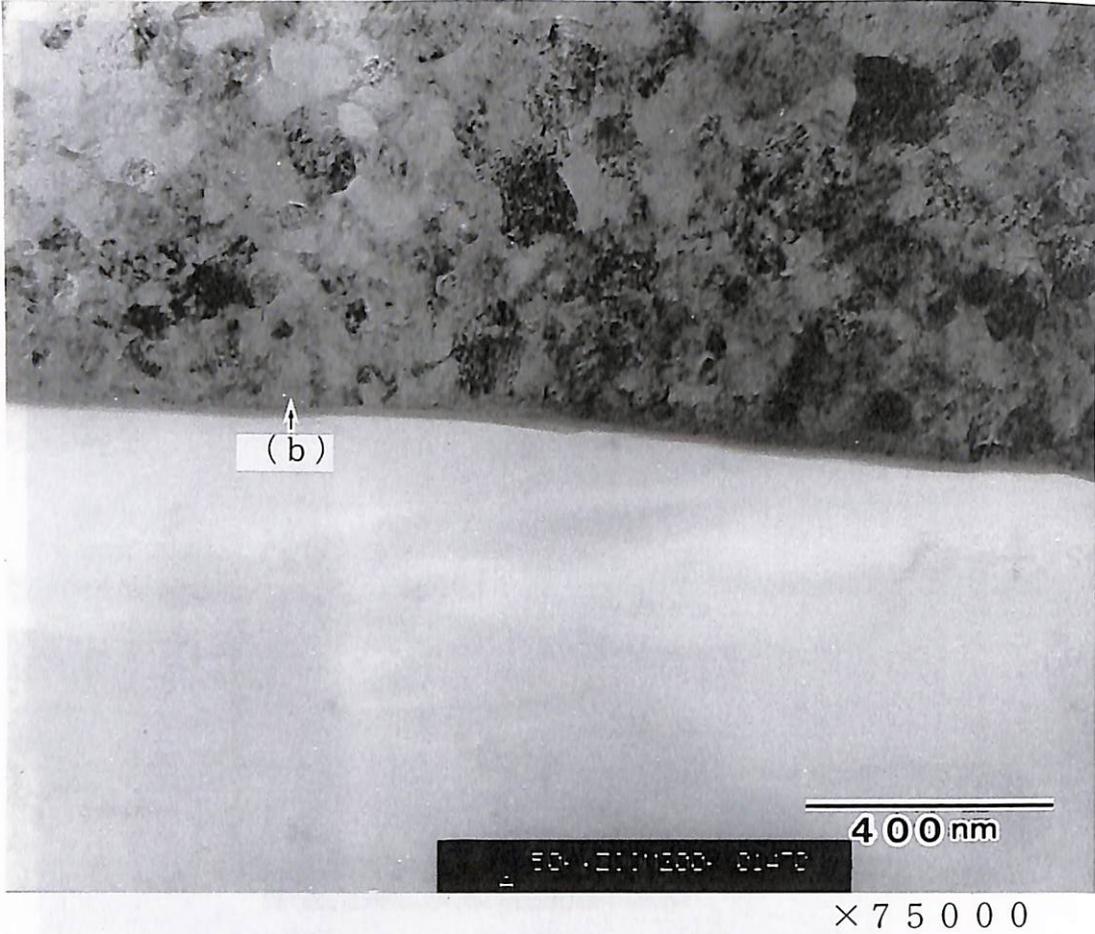
100 nm

300k · 20001300k · 01993

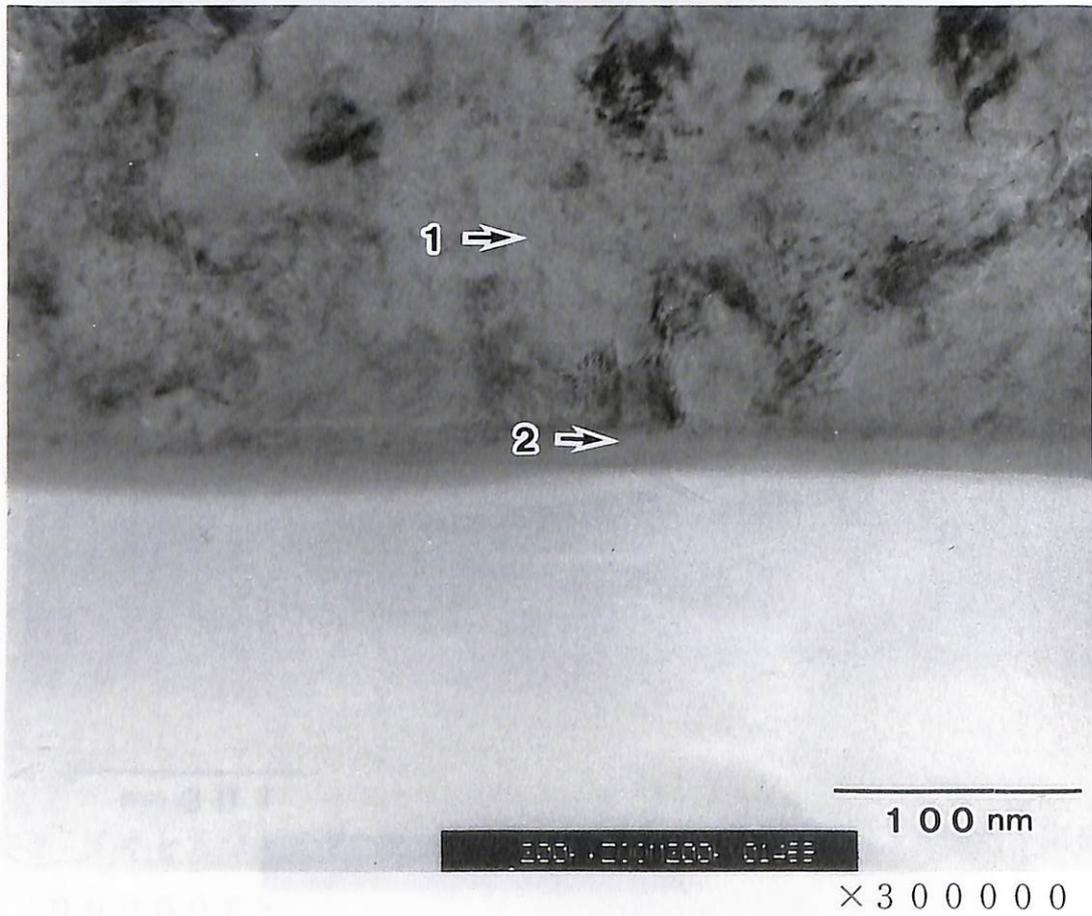
× 300000

(b)

図2-2-3 イオンミリング法により調整した試験後試験片の断面透過電子顕微鏡像例
(還元性環境試験材；図2-2-5の拡大)



(a)



(b)

図2-2-4 F I B法により調整した試験後試験片の断面透過電子顕微鏡像例
(酸化性環境試験材；平成8年度)

表2-2-2 各表面仕上げにおける水素含有量 (ppm)

表面仕上げ	ブランク		水素チャージ後	
	分析値	平均	分析値	平均
焼鈍肌	3.5 4.3 3.0	3.6	489 322 386	399
酸洗肌	3.8 3.5 2.8	3.4	65 62 57	61
#600研磨肌	—	—	1244 1257 1235	1245

表2-2-3 各前処理法で調整した試験片の水素含有量
(ppm)

前処理方法	水素含有量	
	分析値	平均
そのままの状態	1 2 5 4 1 2 6 7 1 2 3 8	1 2 5 3
表面を軽く研磨	1 2 2 8 1 2 0 0 1 1 9 1	1 2 4 0
そのままの表面で 分析時に昇温し制御 (160℃、2min)	5 5 0 6 4 7 4 9 5	5 6 4

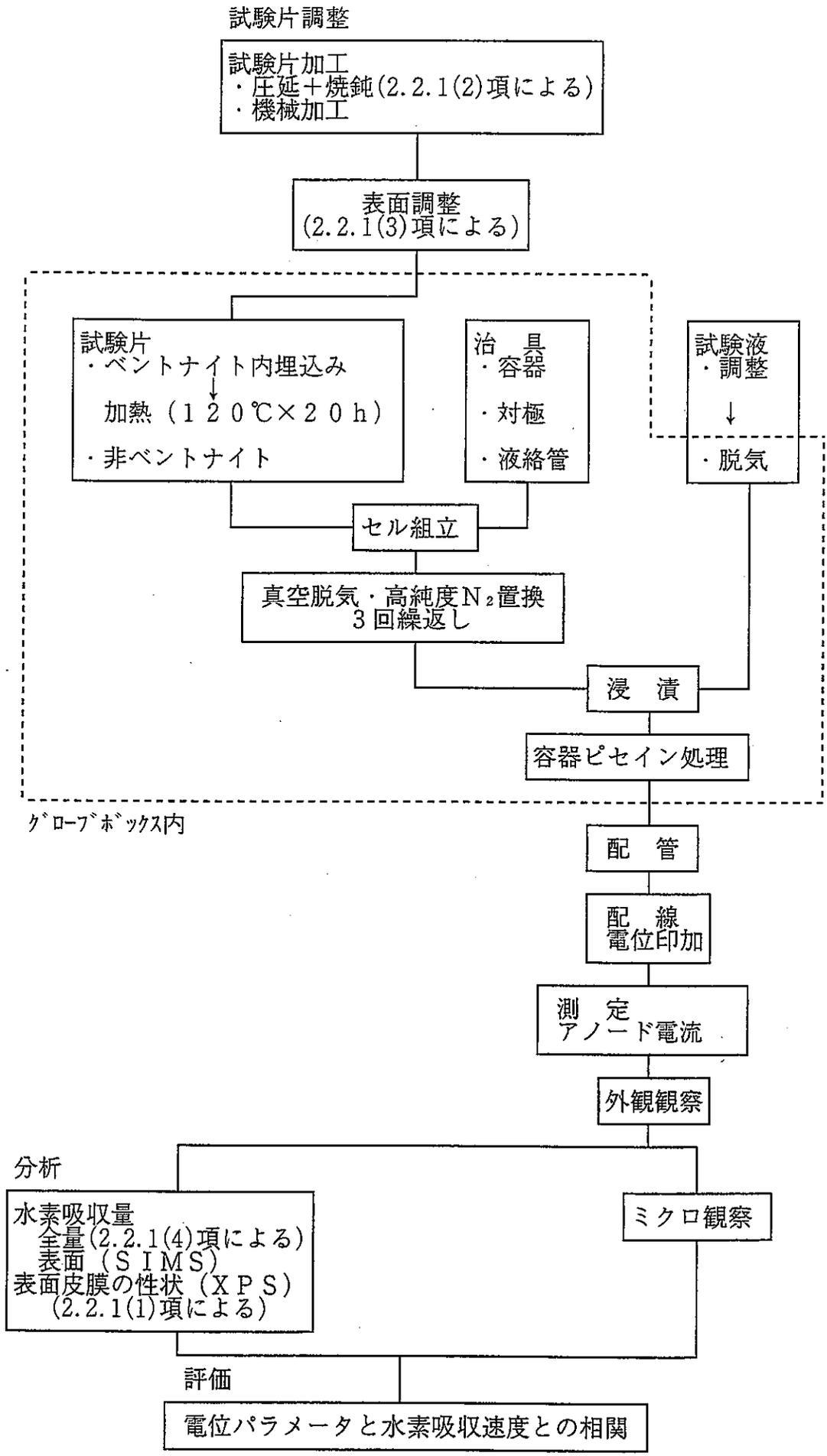


図2-2-5 促進試験の試験フローチャート

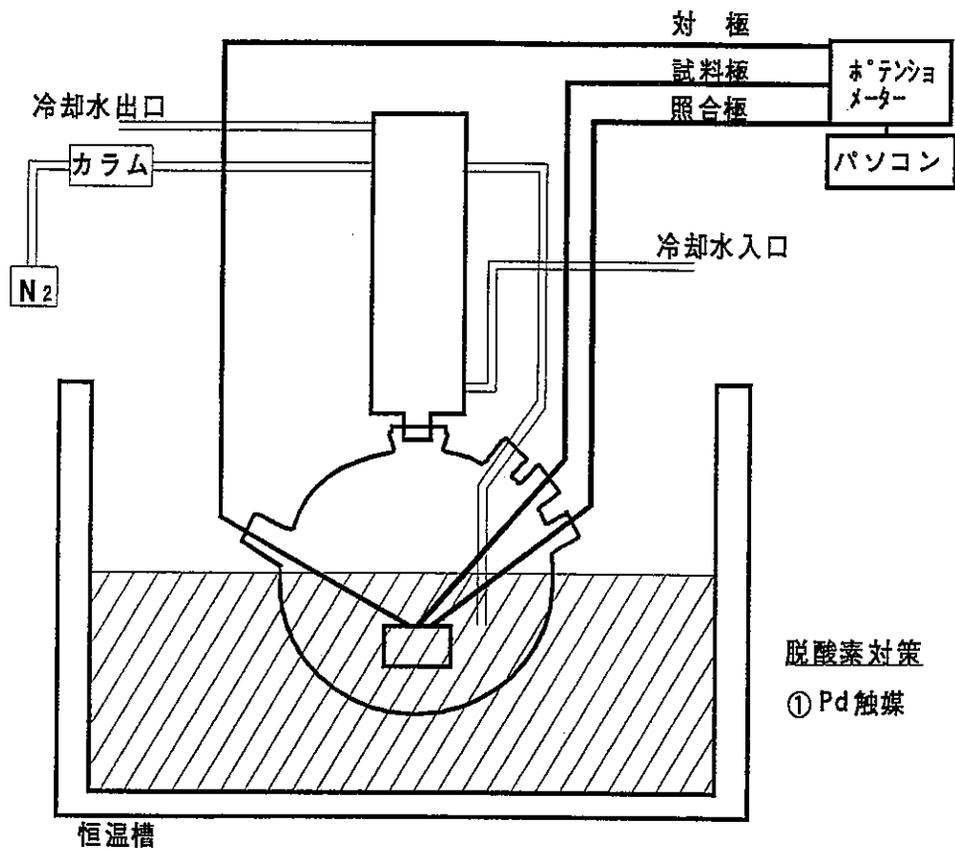


図2-2-6-1 促進試験試験容器の概念図 (TYPE a : 1重容器)

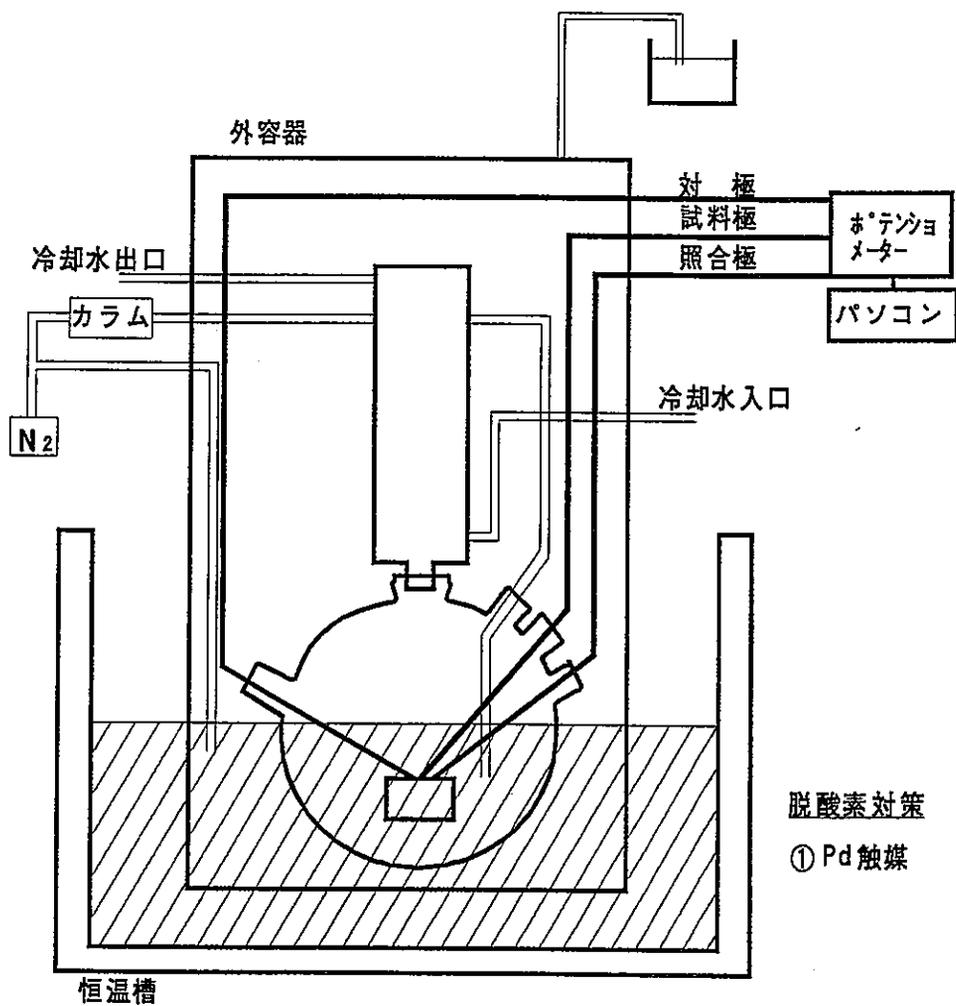


図2-2-6-2 促進試験試験容器の概念図 (TYPE b : 2重容器)

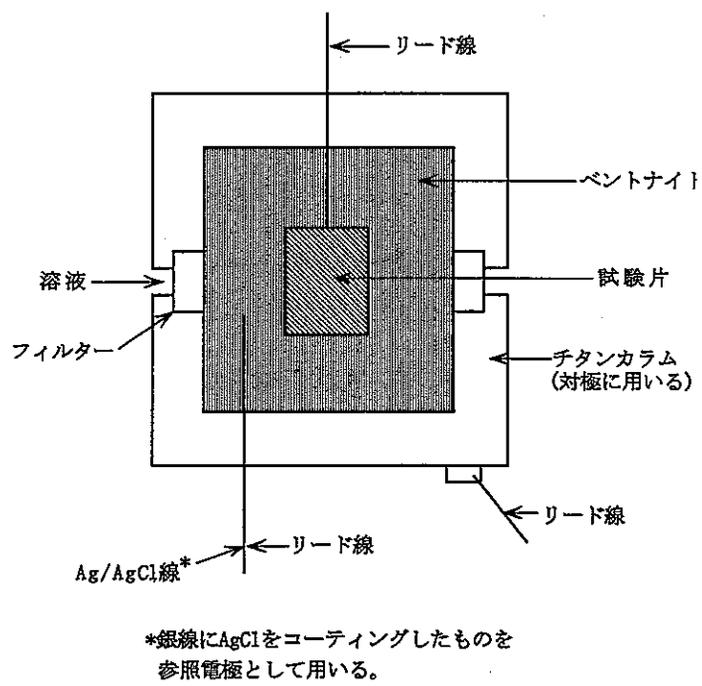


図2-2-7 圧縮ベントナイト試験片の概略形状

表2-2-4 促進試験の試験条件、水準と点数一覧

No.	材料 (規格)	枚数 (枚)	ペントナイトの有無 (2水準)	電位 (3水準)	試験条件・水準						試験点数				
					試験容器	試験時間 (時間)	雰囲気 (環境)	浸漬溶液 (1水準)	pH	温度 (1水準)	水素量	表面水素分析 (SIMS)	表面皮膜解析 (XPS)	ミクロ観察	
1	ASTM G2	5	あり	A	a	150	還元	1	8	1	5	○		○	
2	ASTM G2	5	あり	B	a	150	還元	1	8	1	5				
3	ASTM G2	5	あり	C	a	150	還元	1	8	1	5	○			
4	ASTM G2	5	あり	A	a	720	還元	1	8	1	5		○		○
5	ASTM G2	5	あり	B	a	720	還元	1	8	1	5				
6	ASTM G2	5	あり	C	a	720	還元	1	8	1	5				
7	ASTM G2	5	あり	A	a	1440	還元	1	8	1	5	○			
8	ASTM G2	5	あり	B	a	1440	還元	1	8	1	5	○		○	○
9	ASTM G2	5	あり	C	a	1440	還元	1	8	1	5	○		○	○
10	ASTM 17	5	あり	A	a	150	還元	1	8	1	5				
11	ASTM 17	5	あり	B	a	150	還元	1	8	1	5				
12	ASTM 17	5	あり	C	a	150	還元	1	8	1	5	○			
13	ASTM 17	5	あり	A	a	720	還元	1	8	1	5		○		○
14	ASTM 17	5	あり	B	a	720	還元	1	8	1	5				
15	ASTM 17	5	あり	C	a	720	還元	1	8	1	5				
16	ASTM 17	5	あり	A	a	1440	還元	1	8	1	5	○			
17	ASTM 17	5	あり	B	a	1440	還元	1	8	1	5		○		○
18	ASTM 17	5	あり	C	a	1440	還元	1	8	1	5	○			○
19	ASTM G2	5	なし	A	a	150	還元	1	8	1	5			○	
20	ASTM G2	5	なし	B	a	150	還元	1	8	1	5				
21	ASTM G2	5	なし	C	a	150	還元	1	8	1	5				
22	ASTM G2	5	なし	A	a	720	還元	1	8	1	5				
23	ASTM G2	5	なし	B	a	720	還元	1	8	1	5				
24	ASTM G2	5	なし	C	a	720	還元	1	8	1	5				
25	ASTM G2	5	なし	A	a	1440	還元	1	8	1	5				
26	ASTM G2	5	なし	B	a	1440	還元	1	8	1	5				
27	ASTM G2	5	なし	C	a	1440	還元	1	8	1	5				
28	ASTM 17	5	なし	A	a	150	還元	1	8	1	5				
29	ASTM 17	5	なし	B	a	150	還元	1	8	1	5				
30	ASTM 17	5	なし	C	a	150	還元	1	8	1	5				
31	ASTM 17	5	なし	A	a	720	還元	1	8	1	5				
32	ASTM 17	5	なし	B	a	720	還元	1	8	1	5				
33	ASTM 17	5	なし	C	a	720	還元	1	8	1	5				
34	ASTM 17	5	なし	A	a	1440	還元	1	8	1	5				
35	ASTM 17	5	なし	B	a	1440	還元	1	8	1	5				
36	ASTM 17	5	なし	C	a	1440	還元	1	8	1	5				
37	ASTM G2	5	なし	一定	a	150	還元	1	6	1	5				
38	ASTM G2	5	なし	一定	a	720	還元	1	6	1	5				
39	ASTM G2	5	なし	一定	a	1440	還元	1	6	1	5	○		○	○
40	ASTM G2	5	なし	一定	a	150	還元	1	10	1	5				
41	ASTM G2	5	なし	一定	a	720	還元	1	10	1	5				
42	ASTM G2	5	なし	一定	a	1440	還元	1	10	1	5	○		○	○
43	ASTM 17	5	なし	一定	a	150	還元	1	6	1	5				
44	ASTM 17	5	なし	一定	a	720	還元	1	6	1	5				
45	ASTM 17	5	なし	一定	a	1440	還元	1	6	1	5				
46	ASTM 17	5	なし	一定	a	150	還元	1	10	1	5				
47	ASTM 17	5	なし	一定	a	720	還元	1	10	1	5				
48	ASTM 17	5	なし	一定	a	1440	還元	1	10	1	5				
49	ASTM G2	5	なし	一定	b	1440	低酸素	1	8	1	5				
50	ASTM 17	5	なし	一定	b	1440	低酸素	1	8	1	5				

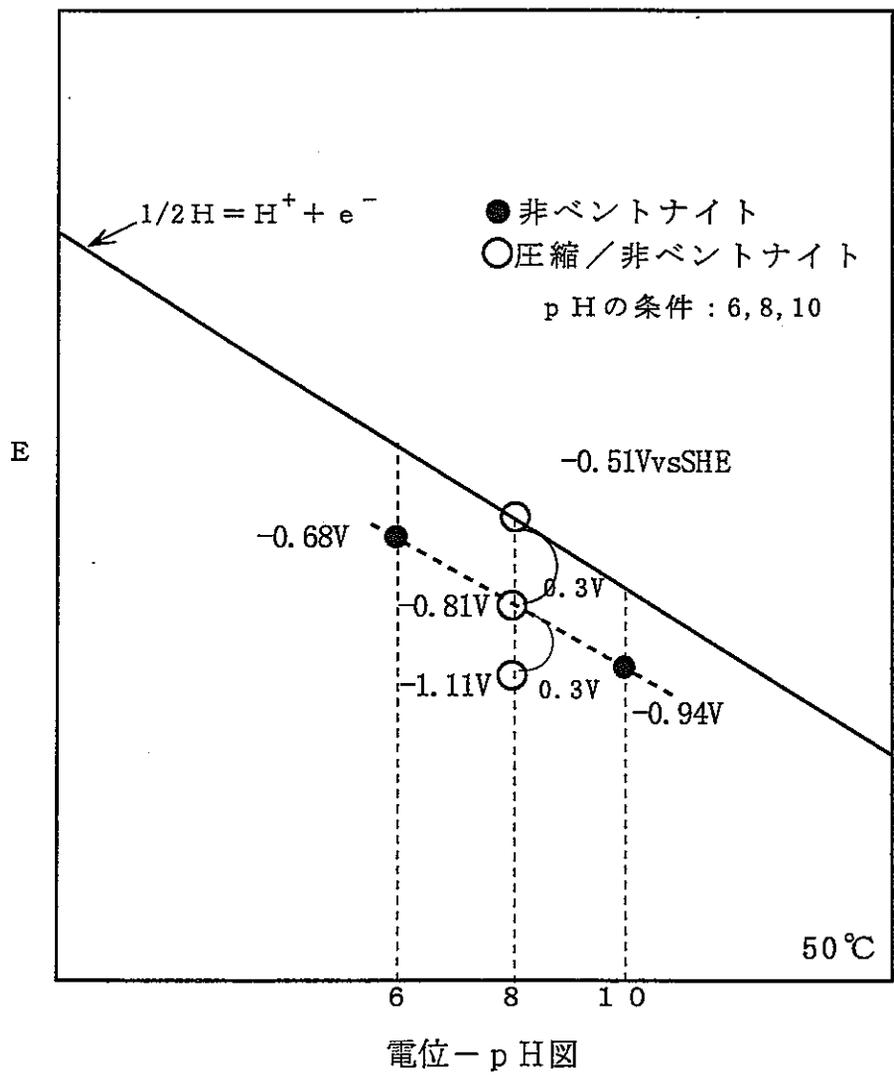


図2-2-8 電位及び pH の試験条件

表2-2-5 促進試験におけるASTM G2各試験条件の水素含有量

(ppm)

ヘントナイトの有無	電位(Vvs.SHE)	試験時間(h)	pH	水素含有量					平均	
				1	2	3	4	5		
なし	-0.51	150	8	14	8	11	7	10	10	
		720	8	15	11	25	18	23	18	
		1440	8	27	28	19	14	30	24	
		1440*	8	21	19	31	28	27	25	
	-0.81	150	8	210	190	230	190	180	200	
		720	8	260	290	300	300	210	270	
		1440	8	490	780	930	590	600	680	
	-1.11	150	8	180	240	210	190	230	210	
		720	8	300	150	150	200	290	220	
		1440	8	360	730	540	490	660	560	
	-0.68	150	6	660	530	840	700	690	684	
		720	6	2700	2300	2900	2800	2700	2700	
		1440	6	3400	3400	3500	3100	3500	3400	
	-0.94	150	10	260	300	340	440	280	324	
		720	10	340	460	410	250	370	370	
		1440	10	370	440	450	610	420	460	
	あり	-0.51	150	8	13	25	18	15	17	18
			720	8	22	21	29	30	27	26
1440			8	23	37	35	19	23	27	
-0.81		150	8	56	46	73	51	45	54	
		720	8	200	140	120	240	250	190	
		1440	8	330	240	180	340	410	300	
-1.11		150	8	52	67	43	82	50	59	
		720	8	570	590	450	470	490	510	
		1440	8	600	780	980	580	630	710	

*:2重容器

表2-2-6 促進試験におけるASTM G17各試験条件の水素含有量

(ppm)

ペントナイトの有無	電位(Vvs.SHE)	試験時間(h)	pH	水素含有量					平均	
				1	2	3	4	5		
なし	-0.51	150	8	7	10	10	10	7	9	
		720	8	11	21	7	14	12	13	
		1440	8	13	24	17	14	11	16	
		1440*	8	11	18	21	20	12	16	
	-0.81	150	8	110	120	99	110	120	112	
		720	8	270	210	210	330	290	260	
		1440	8	650	570	500	470	640	570	
	-1.11	150	8	120	150	110	190	120	138	
		720	8	370	540	370	230	180	340	
		1440	8	460	450	490	380	330	420	
	-0.68	150	6	600	430	300	440	360	426	
		720	6	2200	2100	2200	2000	2100	2100	
		1440	6	2500	2800	2500	3100	4100	3000	
	-0.94	150	10	230	240	240	320	420	290	
		720	10	340	300	310	490	350	360	
		1440	10	500	270	430	330	250	360	
	あり	-0.51	150	8	13	13	11	16	15	14
			720	8	15	18	17	14	16	16
1440			8	15	16	16	14	14	15	
-0.81		150	8	67	58	50	49	46	54	
		720	8	160	150	190	150	140	160	
		1440	8	430	510	380	550	480	470	
-1.11		150	8	69	53	78	98	64	72	
		720	8	430	330	480	350	340	390	
		1440	8	460	340	900	400	310	480	

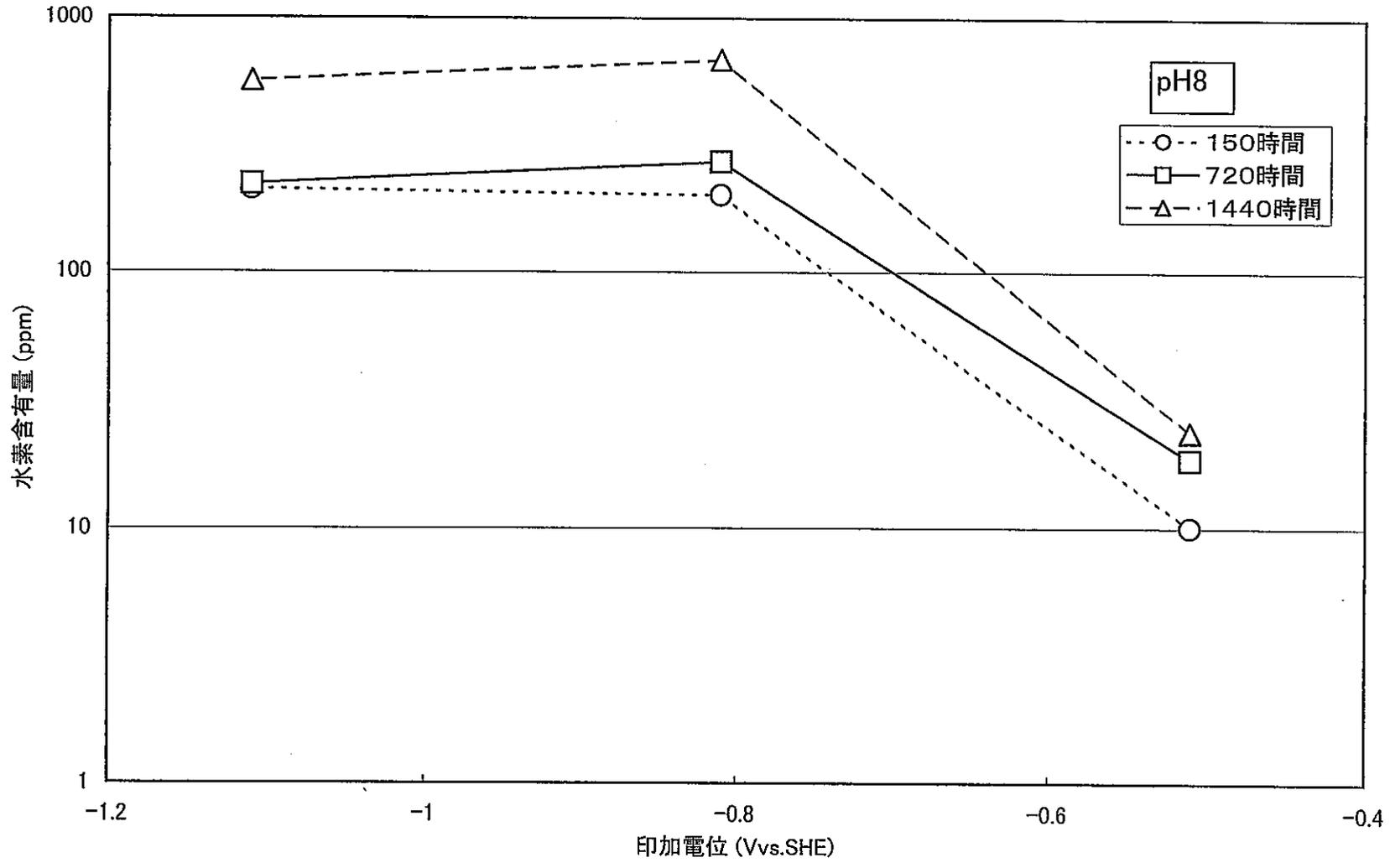


図2-2-9 ベントナイトなしにおけるASTM G2の印加電位と水素含有量との関係

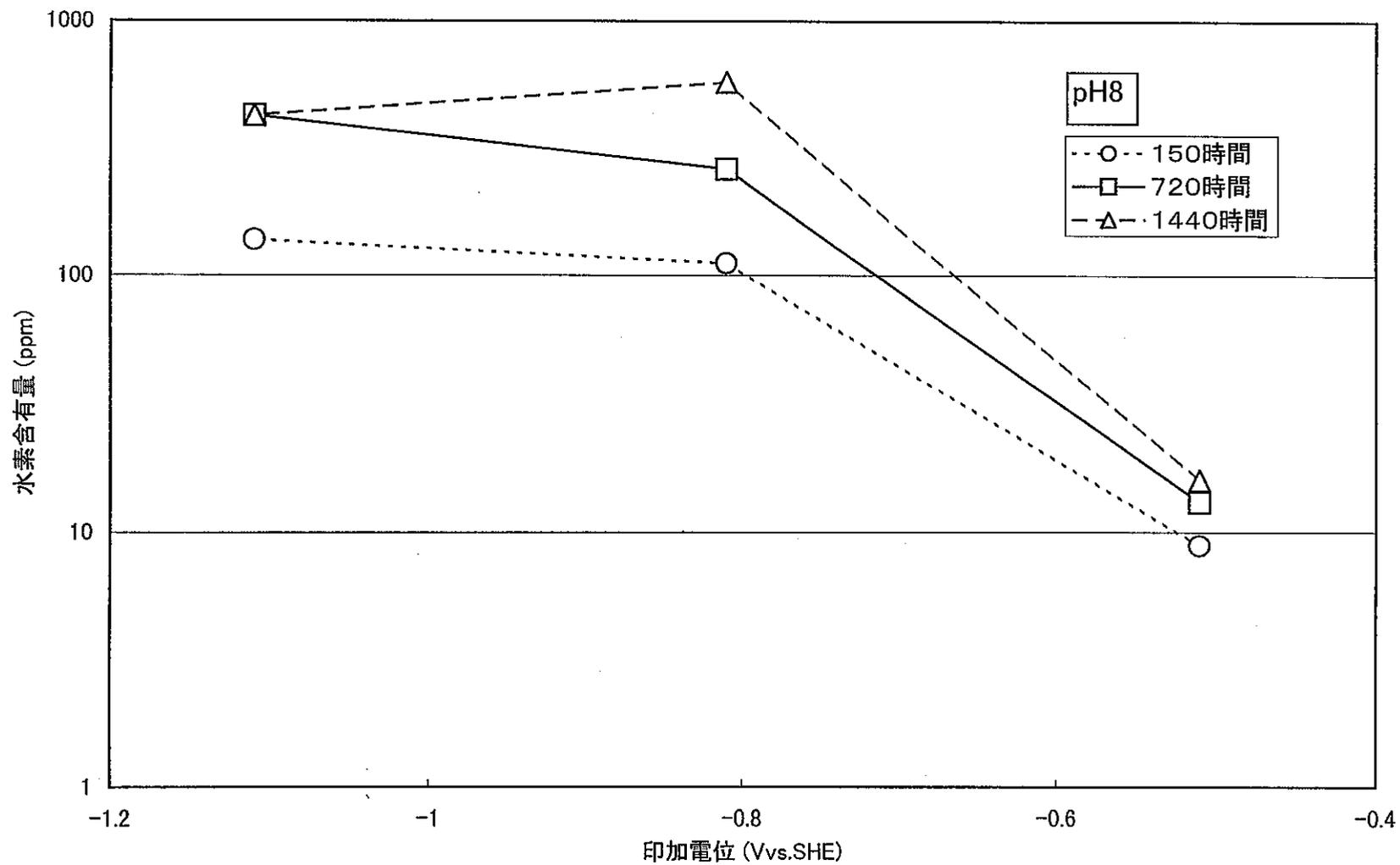


図2-2-10 ベントナイトなしにおけるASTM G17の印加電位と水素含有量との関係

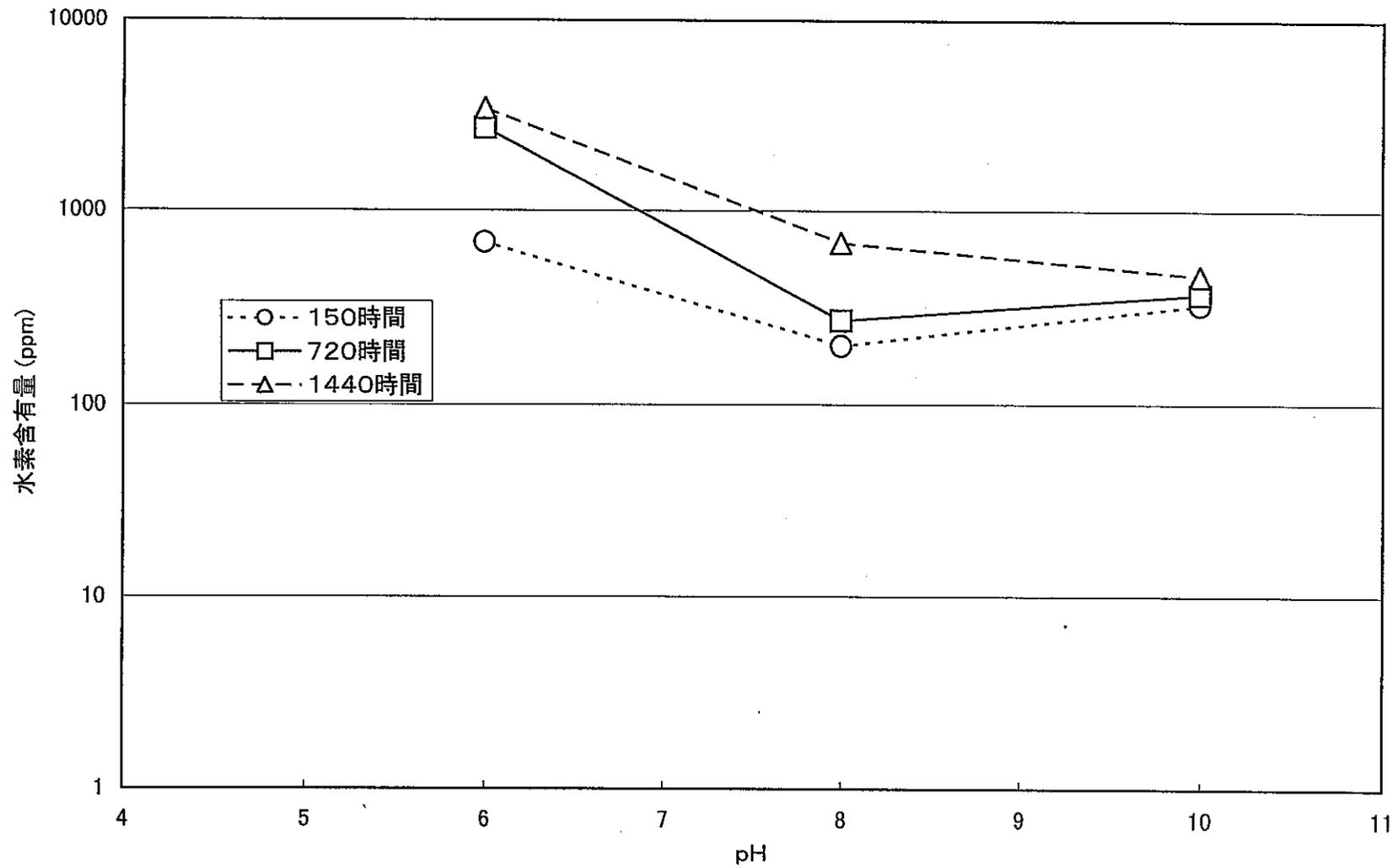


図2-2-11 ベントナイトなしにおけるASTM G2のpHと水素含有量との関係

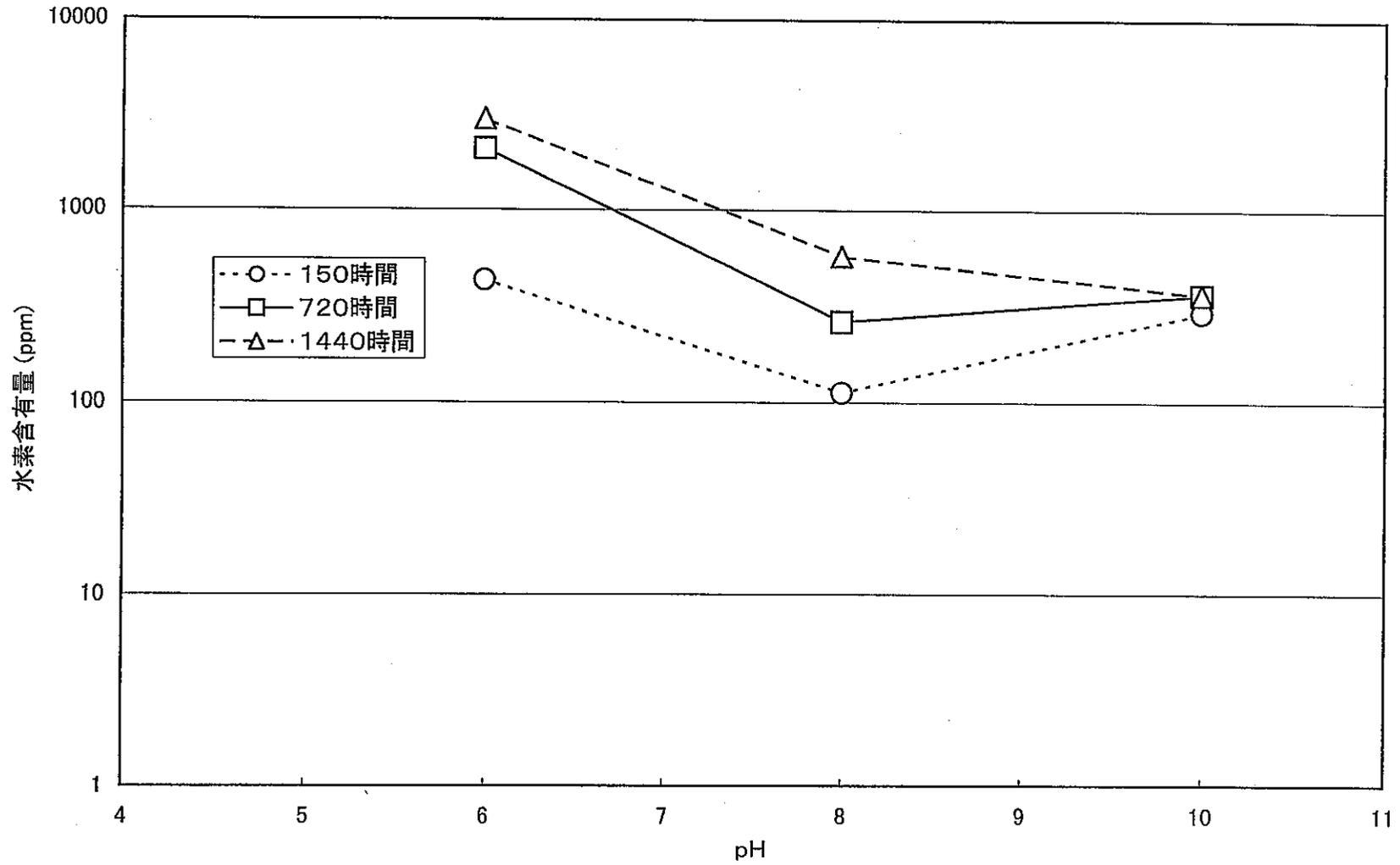


図2-2-12 ベントナイトなしにおけるASTM G17のpHと水素含有量との関係

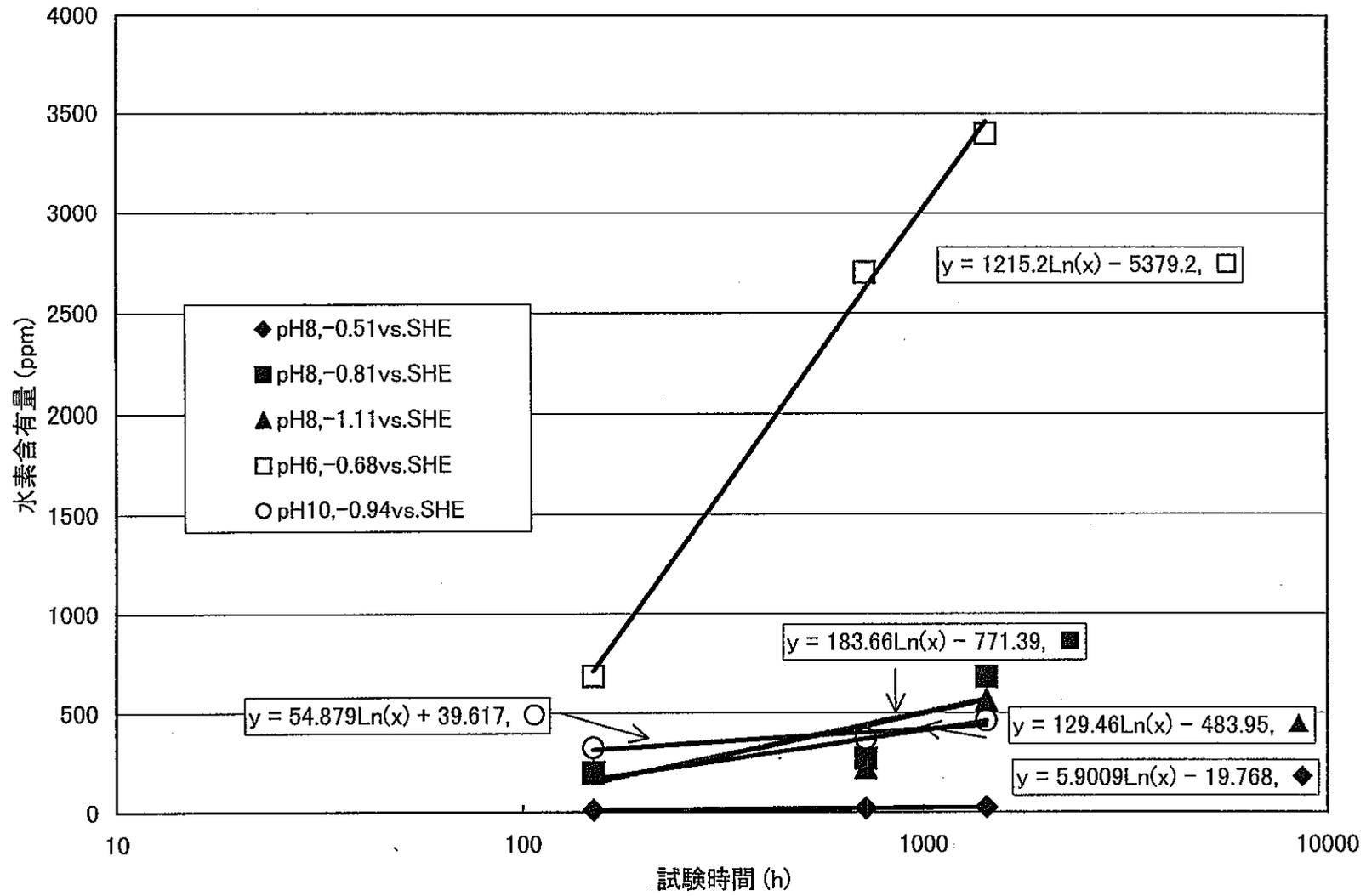


図2-2-13 ベントナイトなしにおけるASTM G2の試験時間と水素含有量との関係

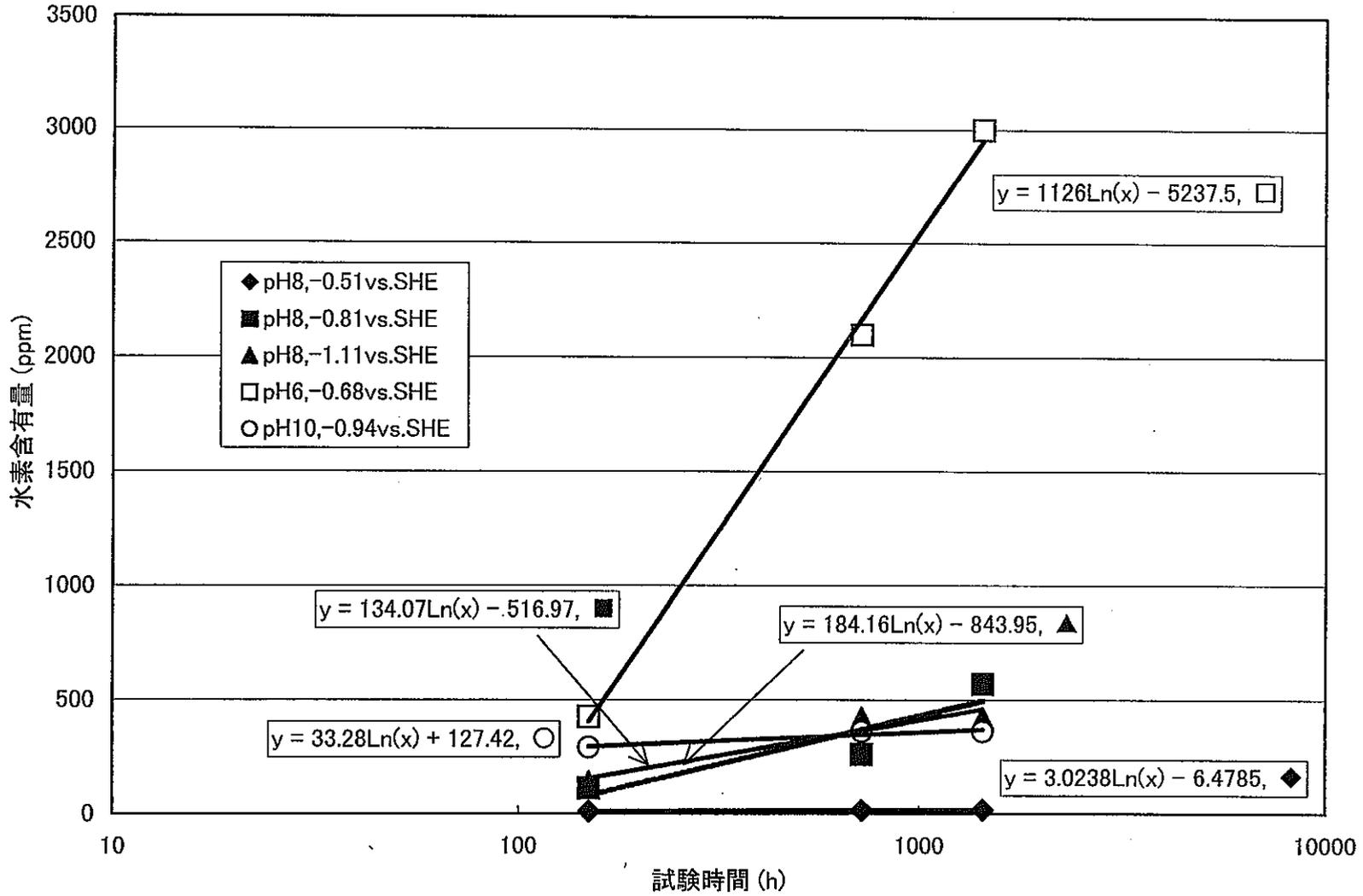


図2-2-14 ベントナイトなしにおけるASTM G17の試験時間と水素含有量との関係

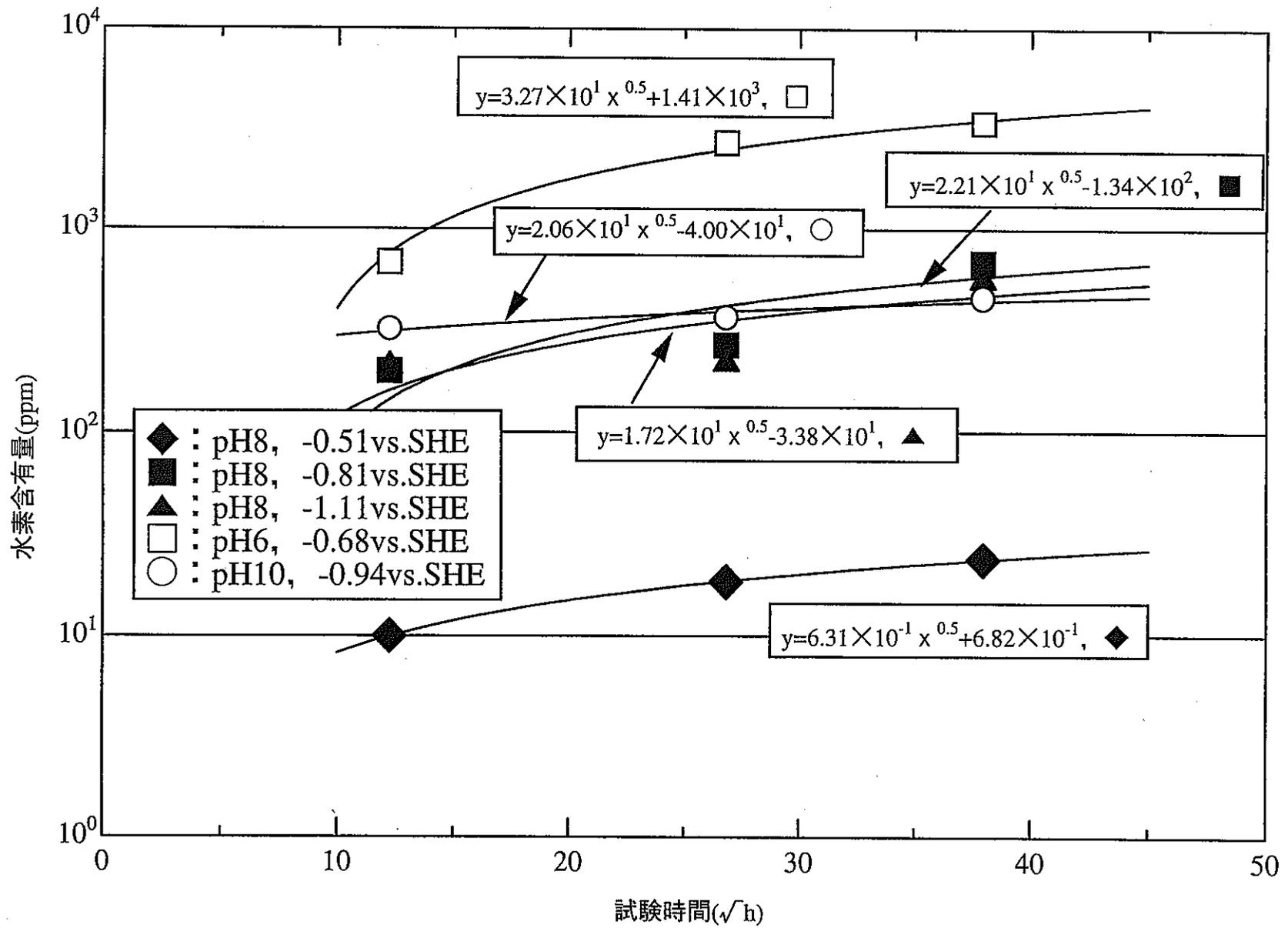


図2-2-15 ベントナイトなしにおけるASTM G2の試験時間と水素含有量との関係(放物線則)

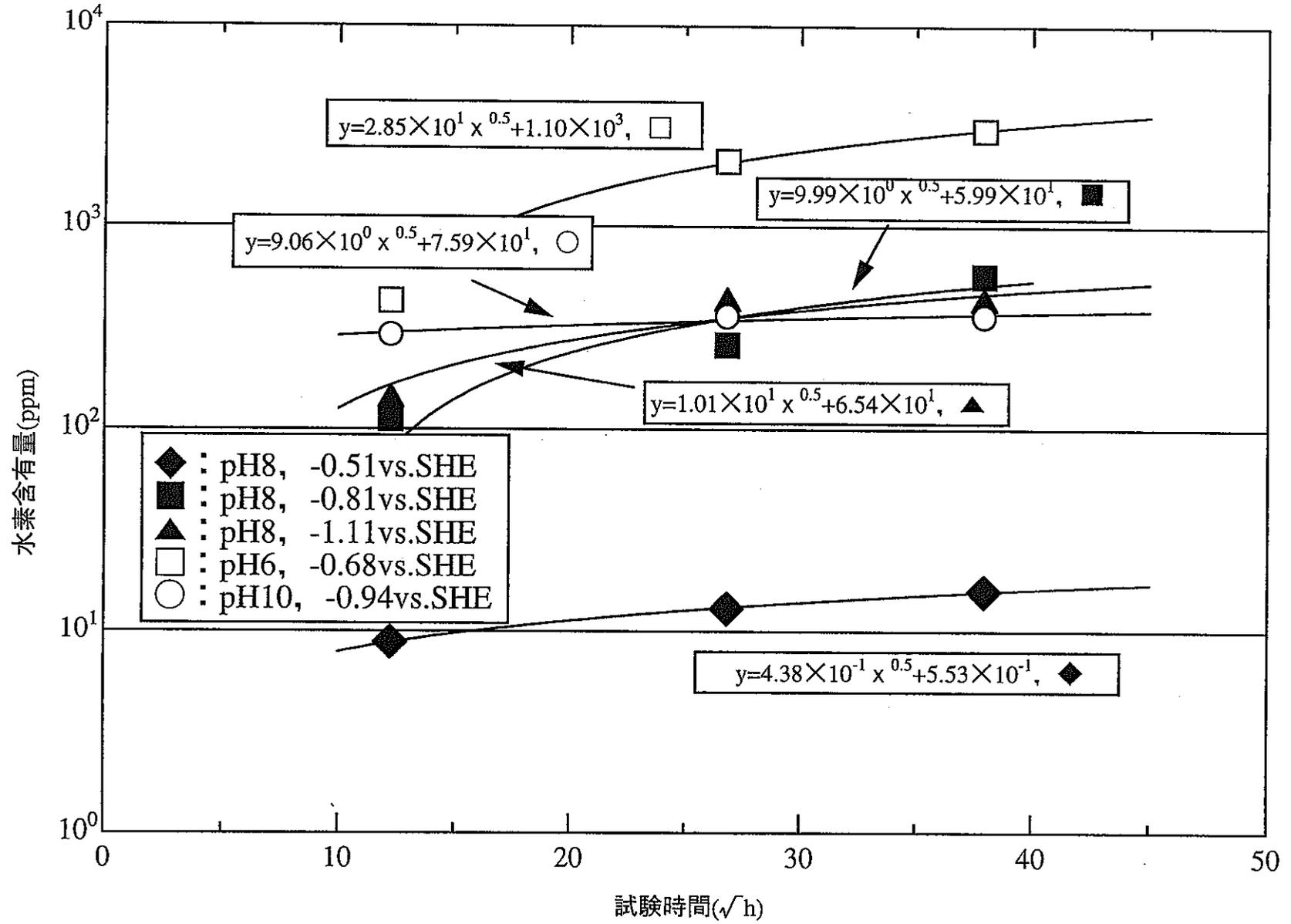


図2-2-16 ベントナイトなしにおけるASTM G17の試験時間と水素含有量との関係(放物線則)

表2-2-7 促進試験におけるASTM G 2各試験条件の水素発生量,水素吸収量および水素吸収率

ペントナイトの有無	電位(Vvs.SHE)	試験時間(h)	pH	水素発生量 (g)	水素吸収量 (g)	吸収率 (%)
なし	-0.51	150	8	3.580E-04	2.430E-05	6.7877
		720	8	5.921E-04	4.471E-05	7.5514
		1440	8	6.254E-04	5.735E-05	9.1698
		1440*	8	2.086E-04	6.124E-05	29.3557
	-0.81	150	8	2.566E-01	4.860E-04	0.1894
		720	8	6.116E-02	6.561E-04	1.0728
		1440	8	6.527E+00	1.652E-03	0.0253
	-1.11	150	8	8.176E+00	5.103E-04	0.0062
		720	8	5.913E+01	5.346E-04	0.0009
		1440	8	1.037E+02	1.361E-03	0.0013
	-0.68	150	6	8.353E-01	1.662E-03	0.1990
		720	6	1.221E+01	6.561E-03	0.0537
		1440	6	3.555E+01	8.262E-03	0.0232
	-0.94	150	10	4.295E-01	7.873E-04	0.1833
		720	10	1.598E+00	8.991E-04	0.0563
		1440	10	3.654E+01	1.118E-03	0.0031
あり	-0.51	150	8	4.318E-04	4.239E-05	9.8165
		720	8	5.254E-04	6.214E-05	11.8266
		1440	8	6.822E-04	6.599E-05	9.6731
	-0.81	150	8	9.312E-03	1.305E-04	1.4018
		720	8	2.345E-02	4.576E-04	1.9514
		1440	8	2.178E-02	7.225E-04	3.3174
	-1.11	150	8	2.997E-01	1.416E-04	0.0473
		720	8	1.795E+00	1.228E-03	0.0684
		1440	8	3.387E+00	1.710E-03	0.0505

*:2重容器

表2-2-8 促進試験におけるASTM G17各試験条件の水素発生量,水素吸収量および水素吸収率

ベンツナイトの有無	電位(Vvs.SHE)	試験時間(h)	pH	水素発生量 (g)	水素吸収量 (g)	吸収率 (%)
なし	-0.51	150	8	7.222E-04	1.782E-05	2.4675
		720	8	4.532E-04	2.633E-05	5.8087
		1440	8	2.227E-01	3.200E-05	0.0144
		1440*	8	6.214E-04	3.321E-05	5.3444
	-0.81	150	8	2.529E-02	2.264E-04	0.8952
		720	8	1.046E-01	5.265E-04	0.5033
		1440	8	1.553E+00	1.154E-03	0.0743
	-1.11	150	8	9.356E+00	2.795E-04	0.0030
		720	8	5.130E+01	6.885E-04	0.0013
		1440	8	9.599E+01	8.505E-04	0.0009
	-0.68	150	6	6.953E-01	8.627E-04	0.1241
		720	6	1.324E+01	4.253E-03	0.0321
1440		6	4.758E+01	6.075E-03	0.0128	
-0.94	150	10	1.268E-01	5.873E-04	0.4631	
	720	10	1.793E+00	7.290E-04	0.0407	
	1440	10	2.286E+01	7.290E-04	0.0032	
あり	-0.51	150	8	8.199E-04	2.730E-05	3.3291
		720	8	6.428E-04	3.211E-05	4.9956
		1440	8	4.318E-04	3.011E-05	6.9720
	-0.81	150	8	9.117E-03	1.084E-04	1.1887
		720	8	1.940E-02	3.211E-04	1.6553
		1440	8	3.860E+00	9.433E-04	0.0244
	-1.11	150	8	2.234E-01	1.453E-04	0.0650
		720	8	2.213E+00	7.827E-04	0.0354
		1440	8	5.180E+00	9.634E-04	0.0186

*:2重容器

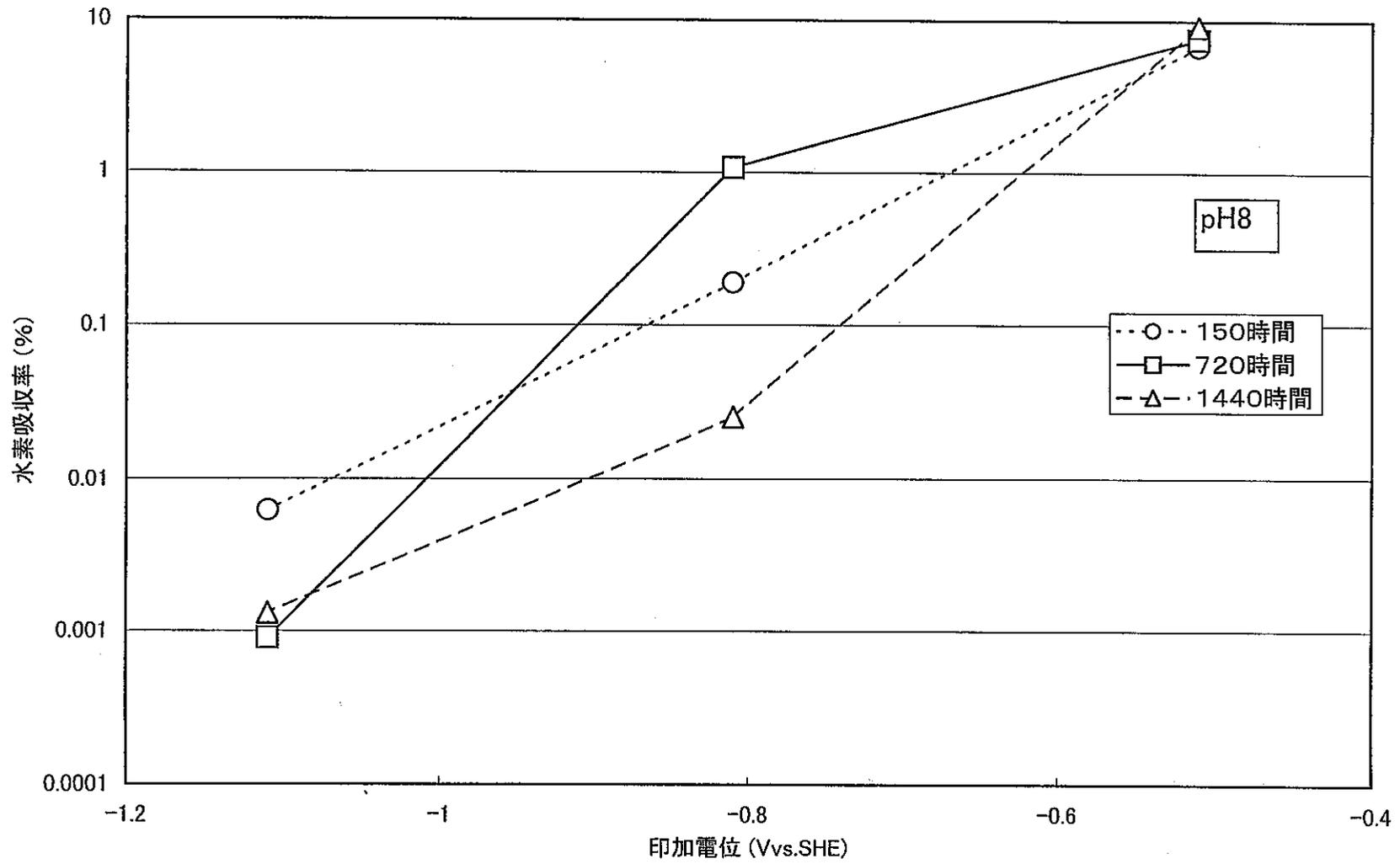


図2-2-17 ベントナイトなしにおけるASTM G2の印加電位と水素吸収率との関係

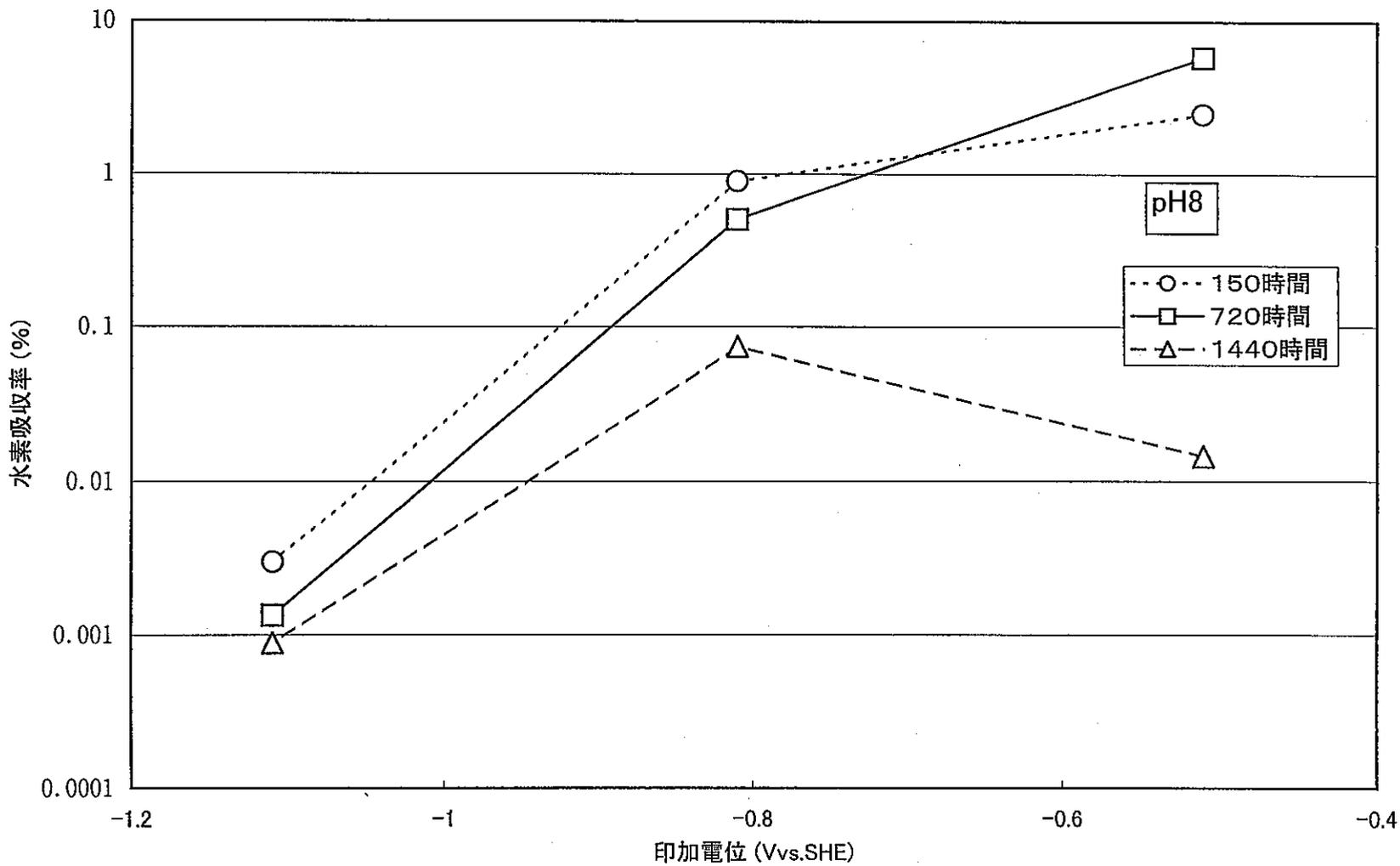


図2-2-18 ベントナイトなしにおけるASTM G17の印加電位と水素吸収率との関係

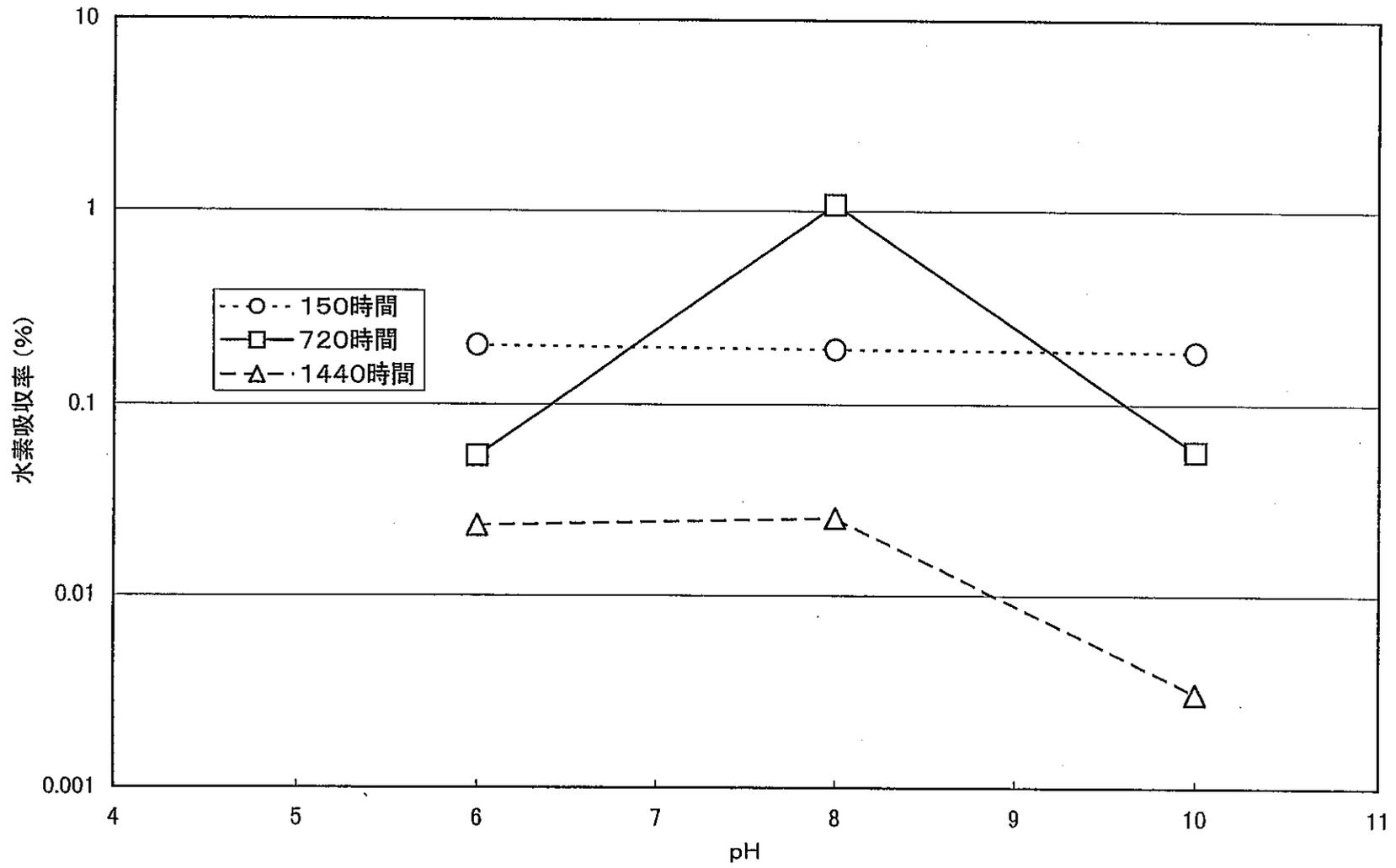


図2-2-19 ペントナイトなしにおけるASTM G2のpHと水素吸収率との関係

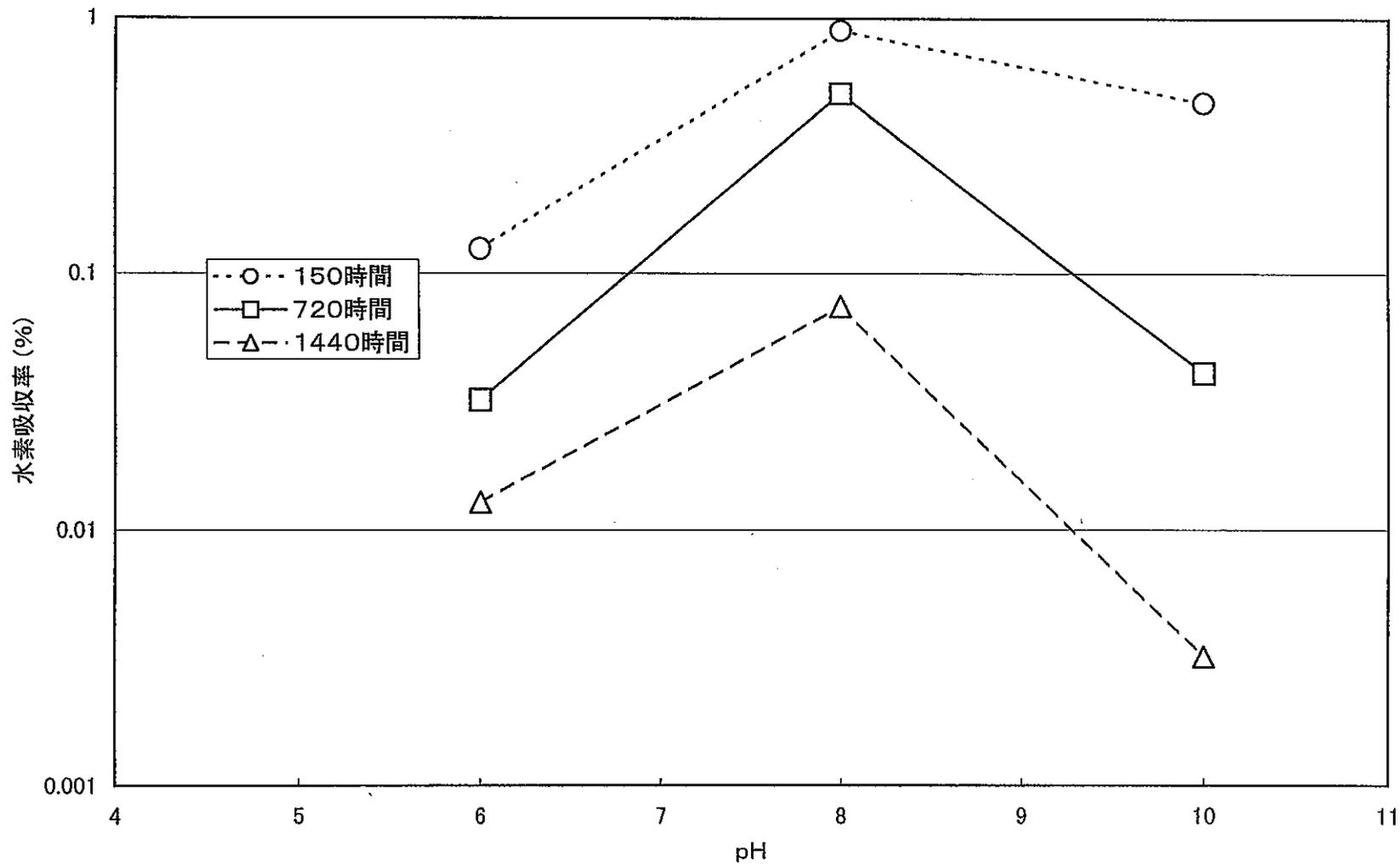


図2-2-20 ベントナイトなしにおけるASTM G17のpHと水素吸収率との関係

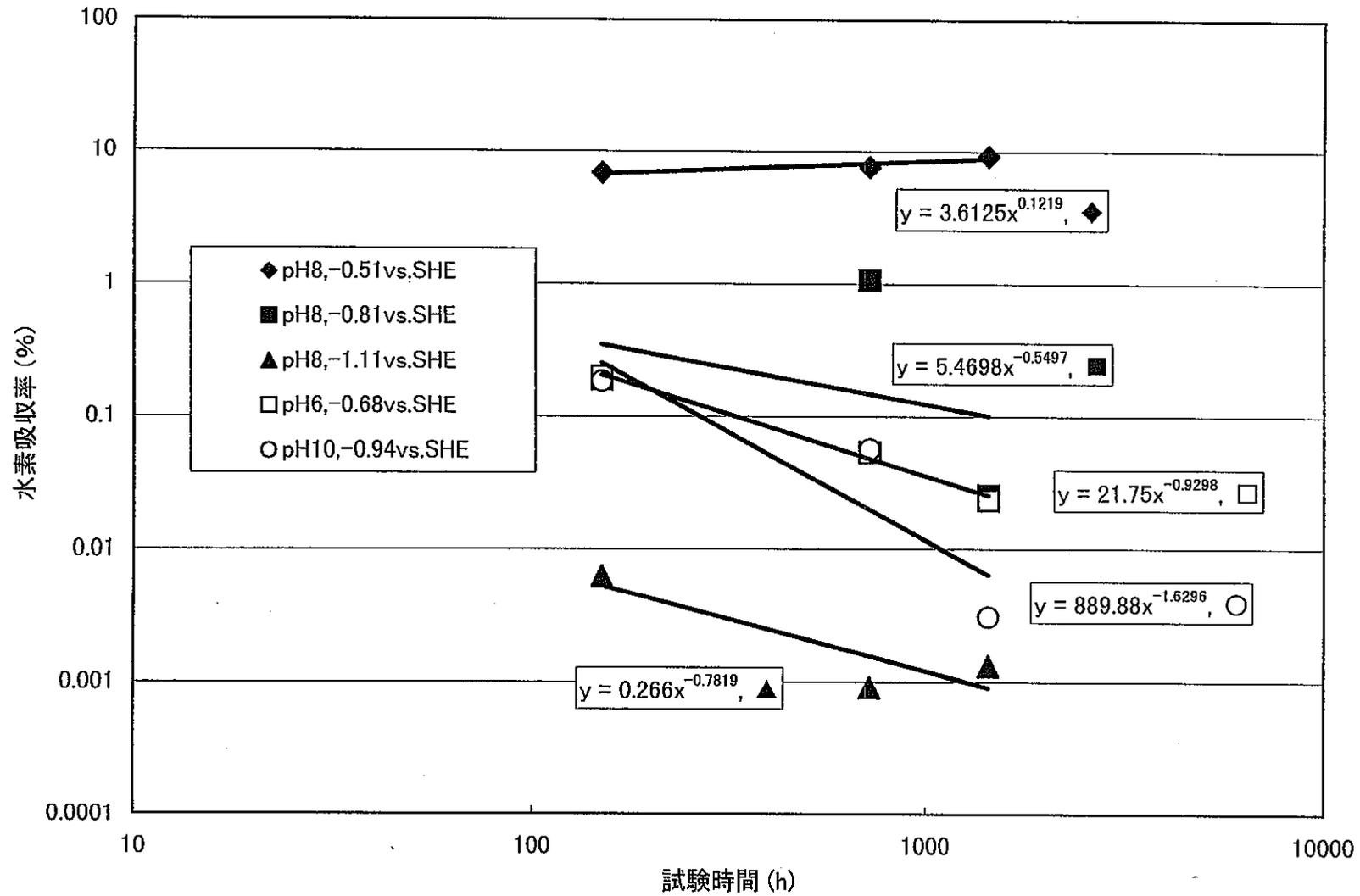


図2-2-21 ベントナイトなしにおけるASTM G2の試験時間と水素吸収率との関係

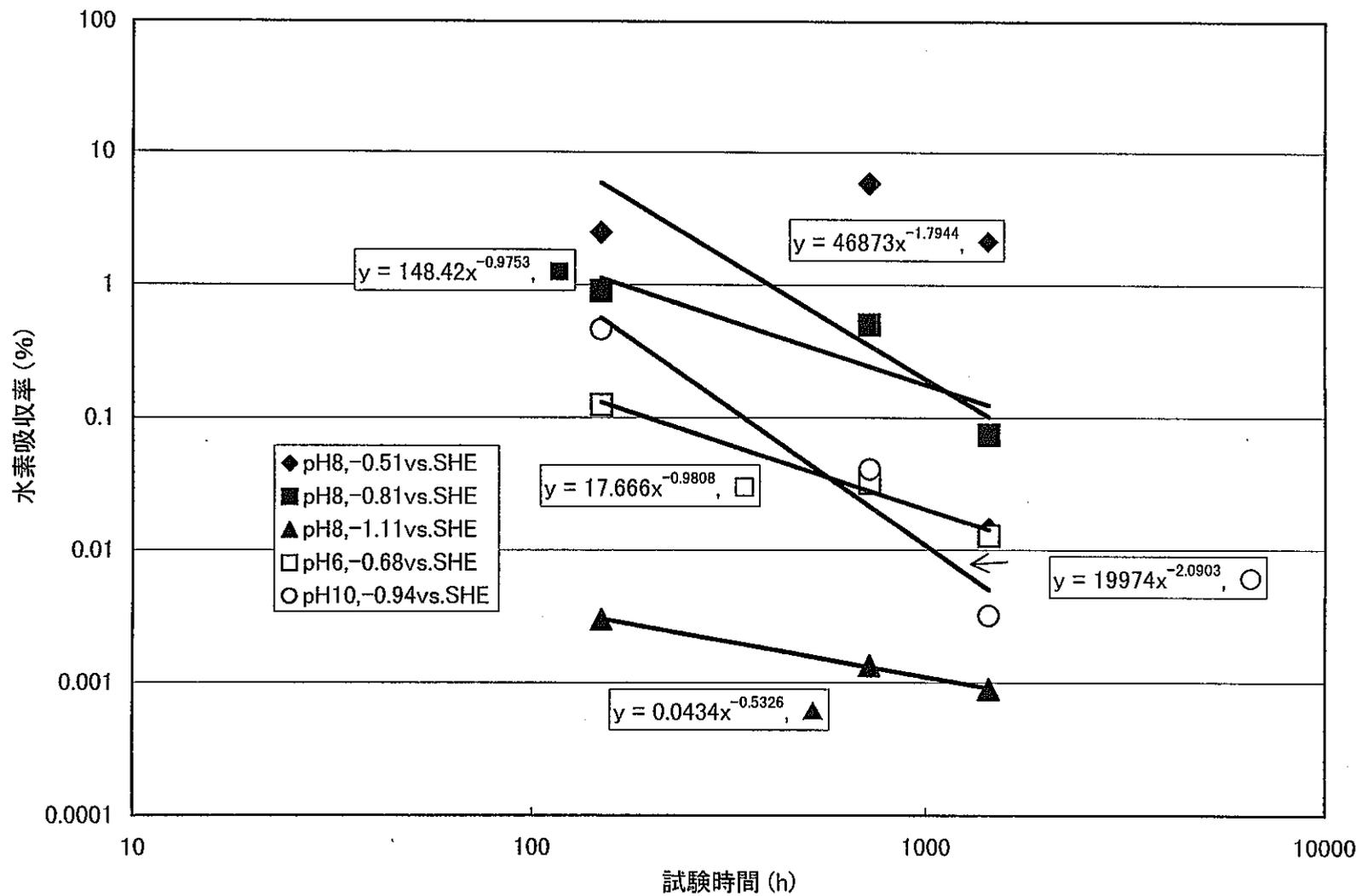


図2-2-22 ベントナイトなしにおけるASTM G17の試験時間と水素吸収率との関係

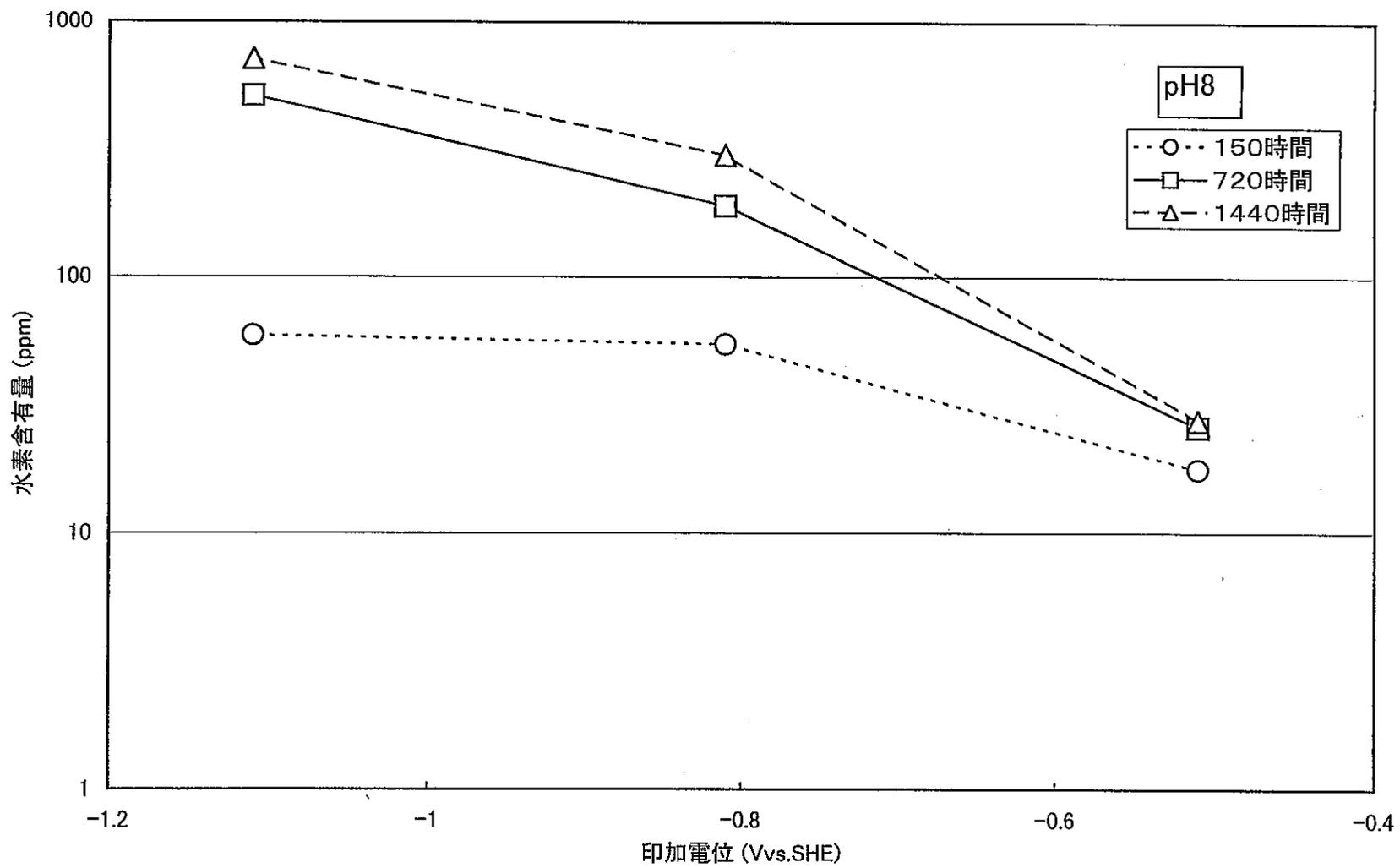


図2-2-23 ベントナイトありにおけるASTM G2の印加電位と水素含有量との関係

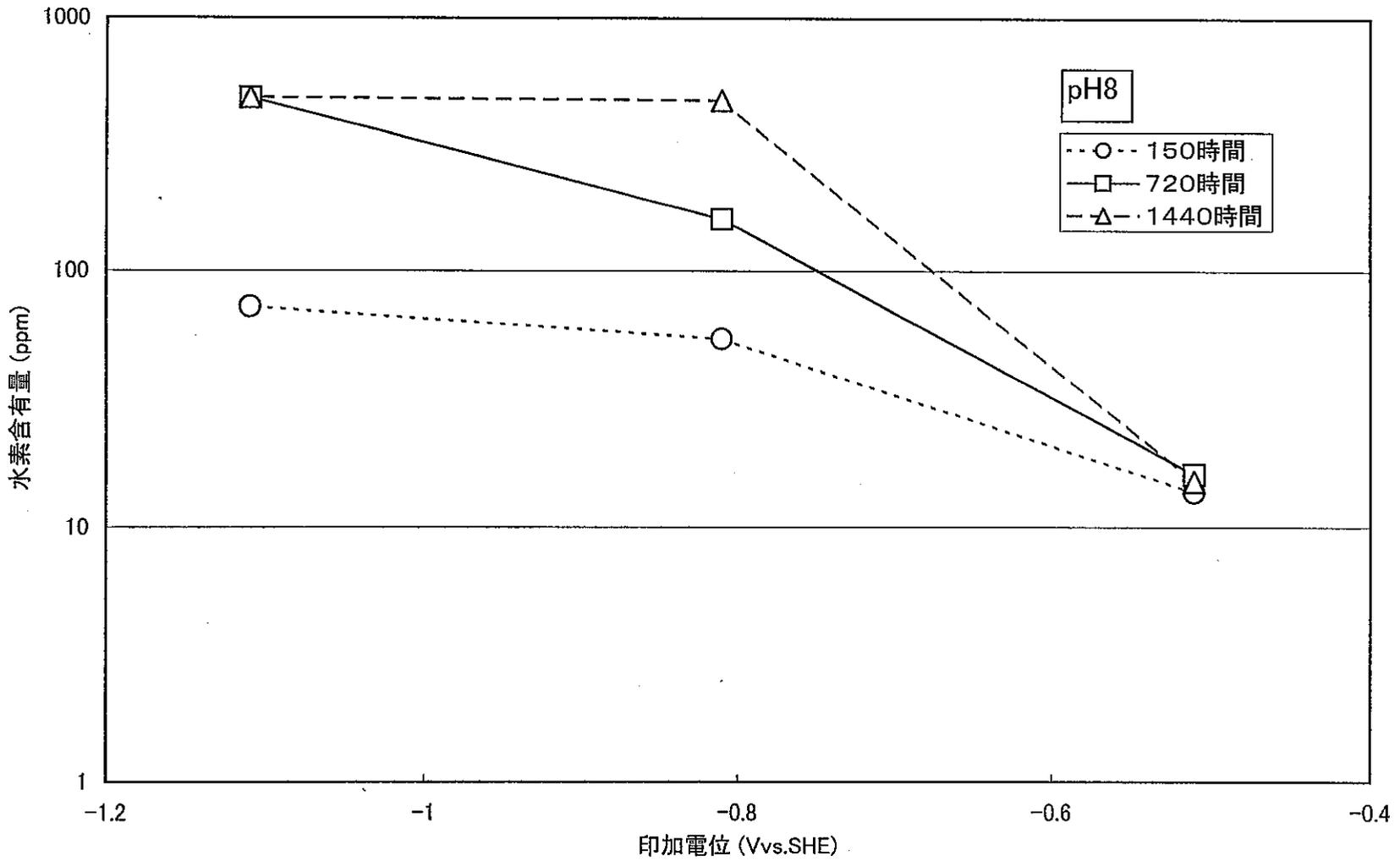


図2-2-24 ベントナイトありにおけるASTM G17の印加電位と水素含有量との関係

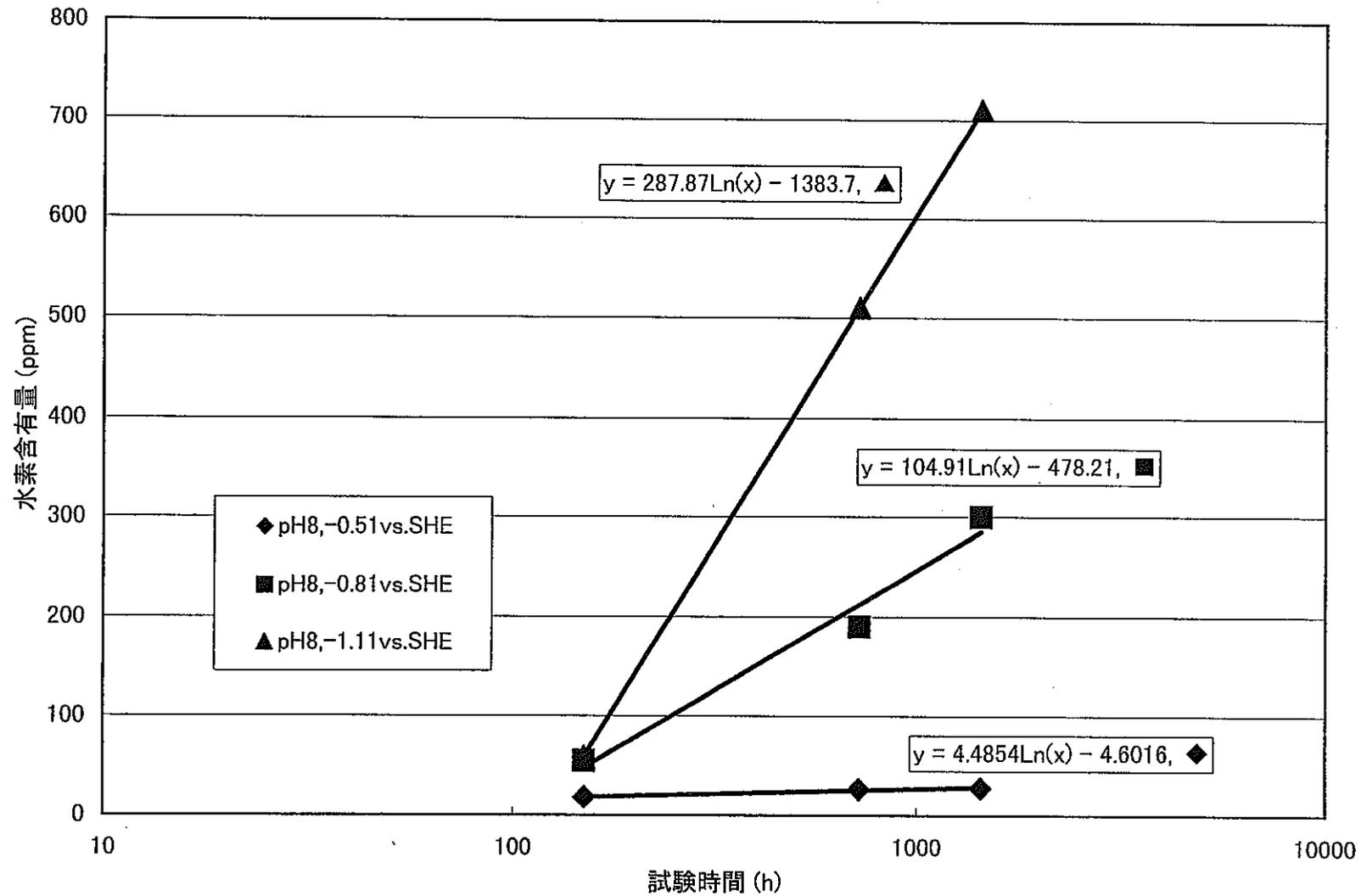


図2-2-25 ベントナイトありにおけるASTM G2の試験時間と水素含有量との関係

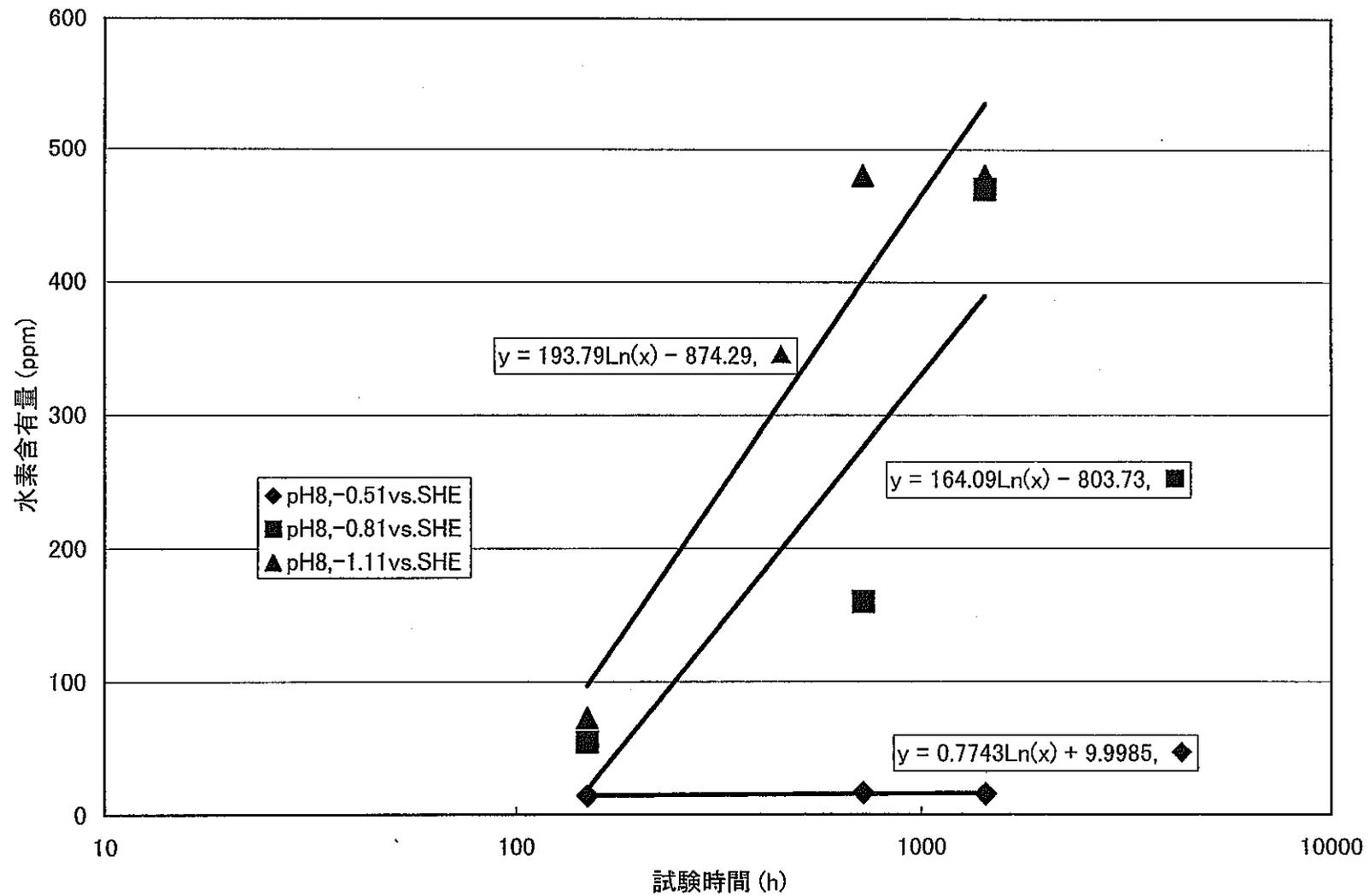


図2-2-26 ベントナイトありにおけるASTM G17の試験時間と水素含有量との関係

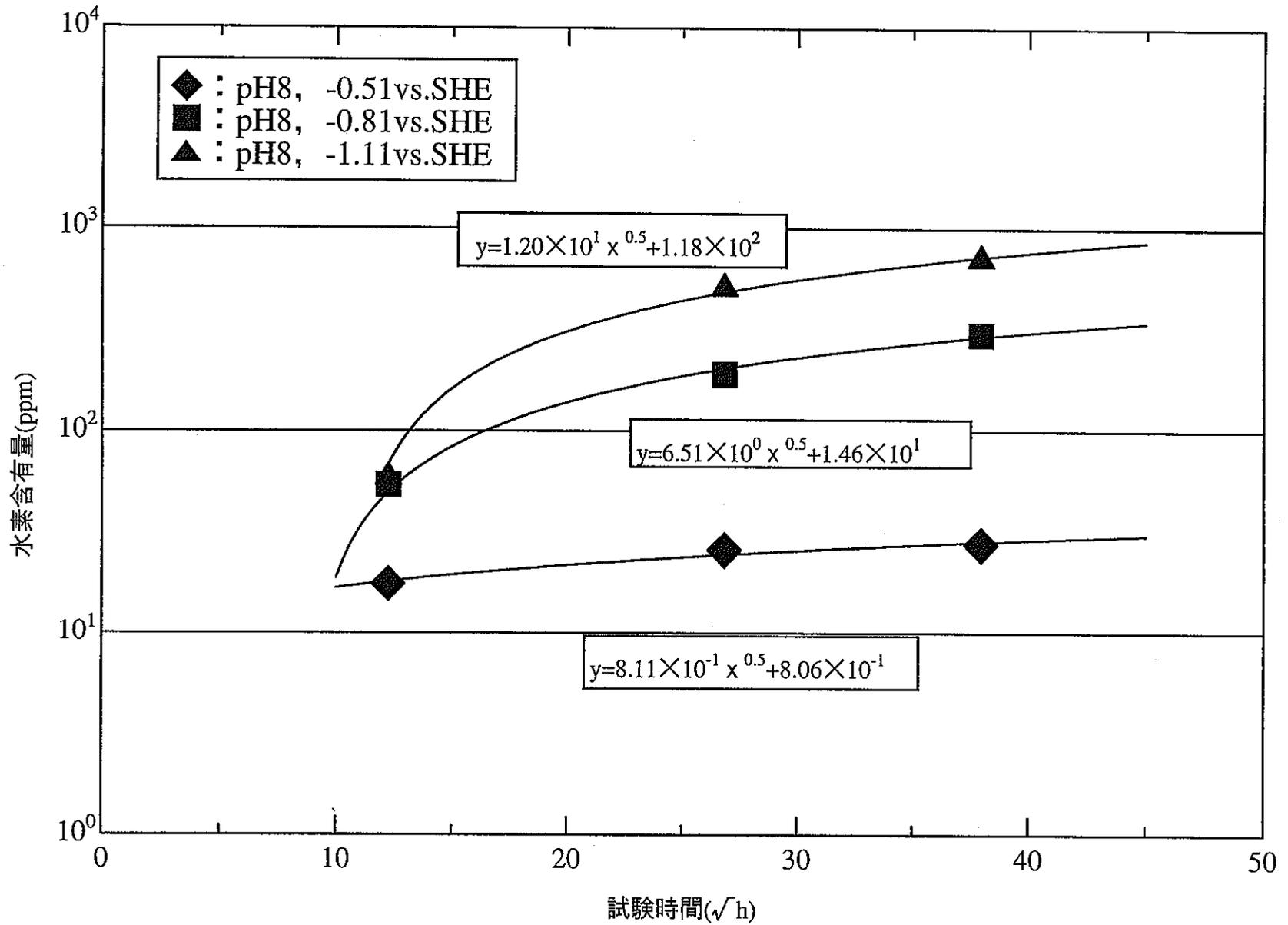


図2-2-27 ベントナイトありにおけるASTM G2の試験時間と水素含有量との関係(放物線則)

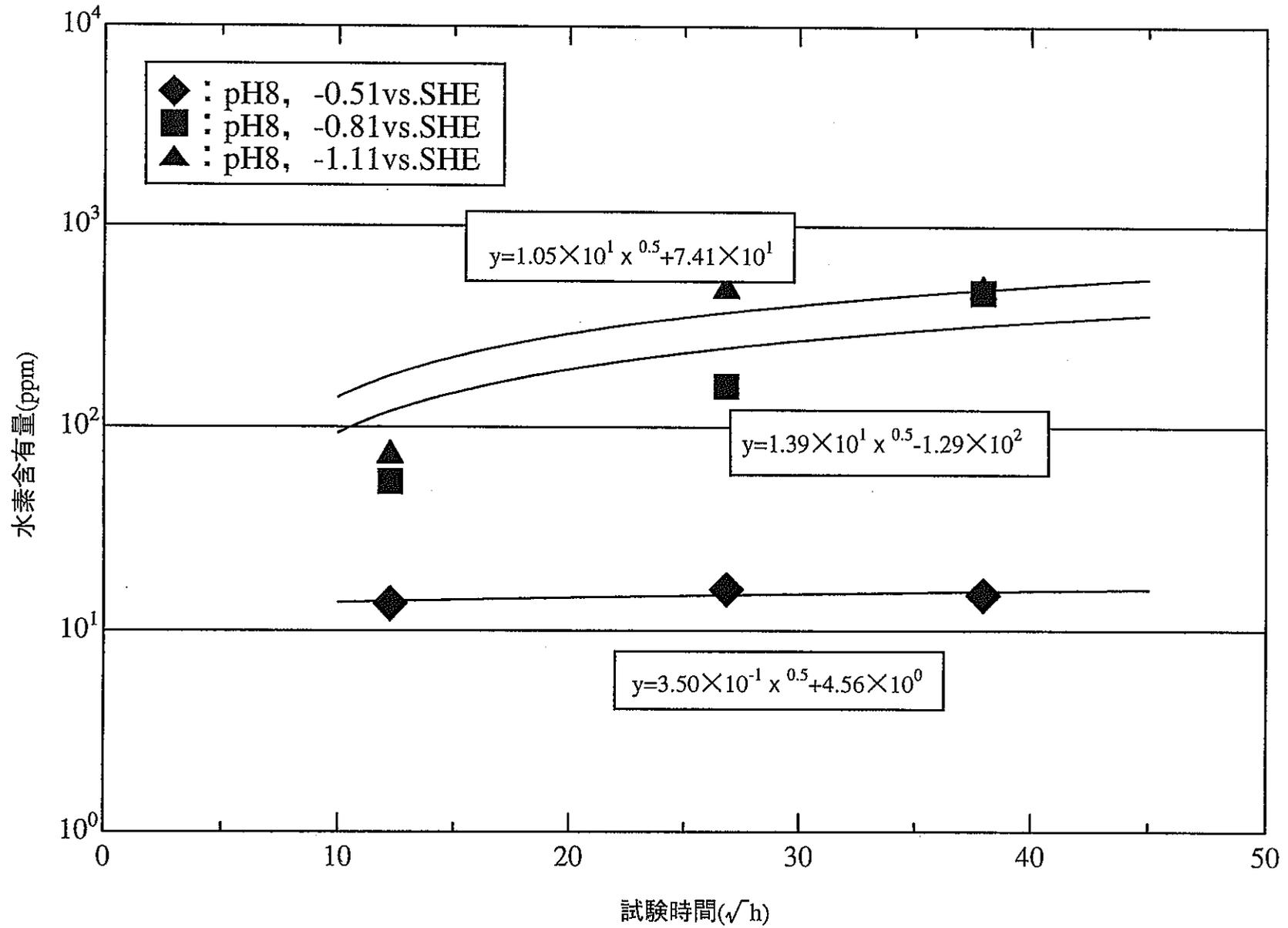


図2-2-28 ベントナイトありにおけるASTM G17の試験時間と水素含有量との関係(方物線則)

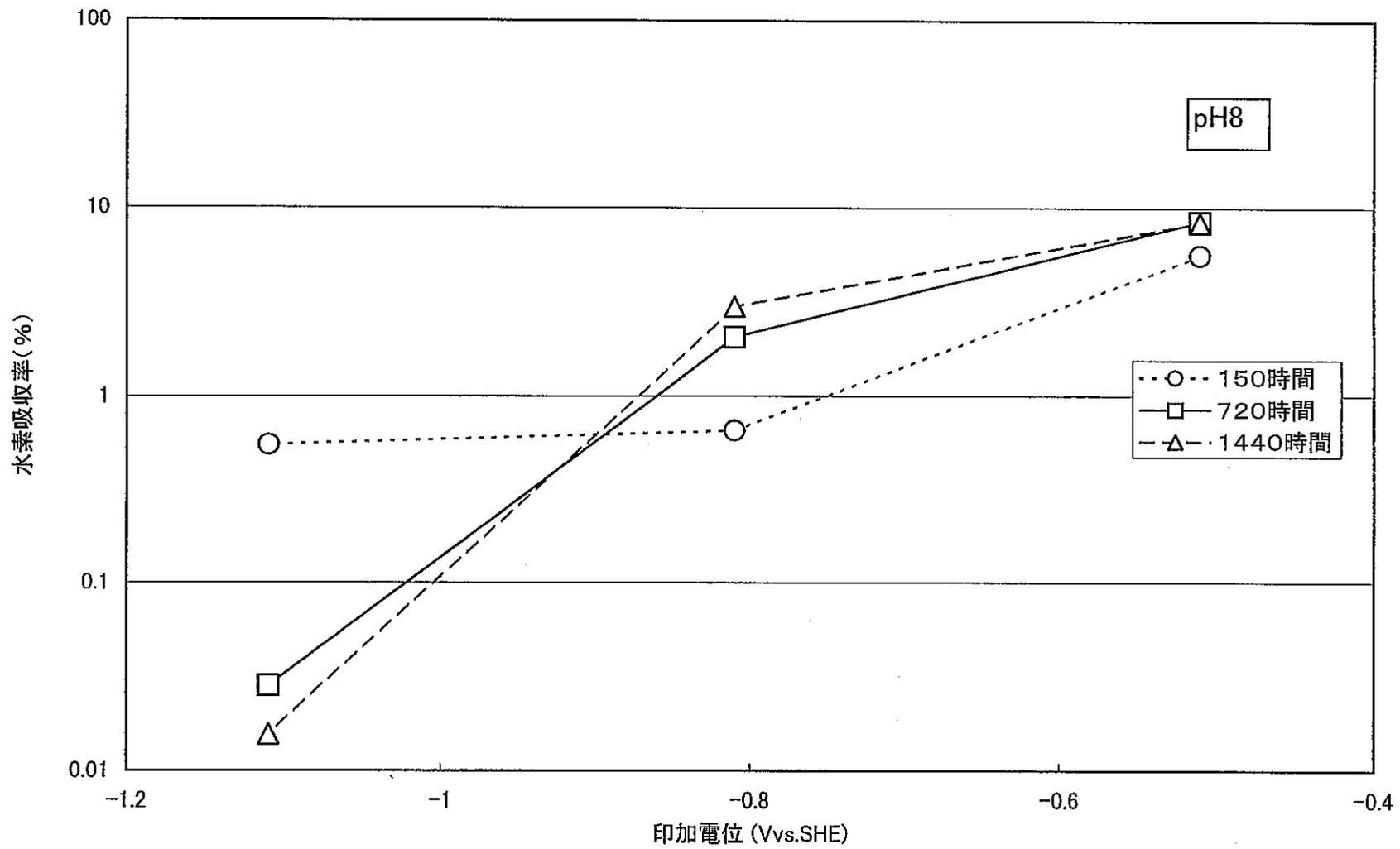


図2-2-29 ベントナイトありにおけるASTM G2の印加電位と水素吸収率との関係

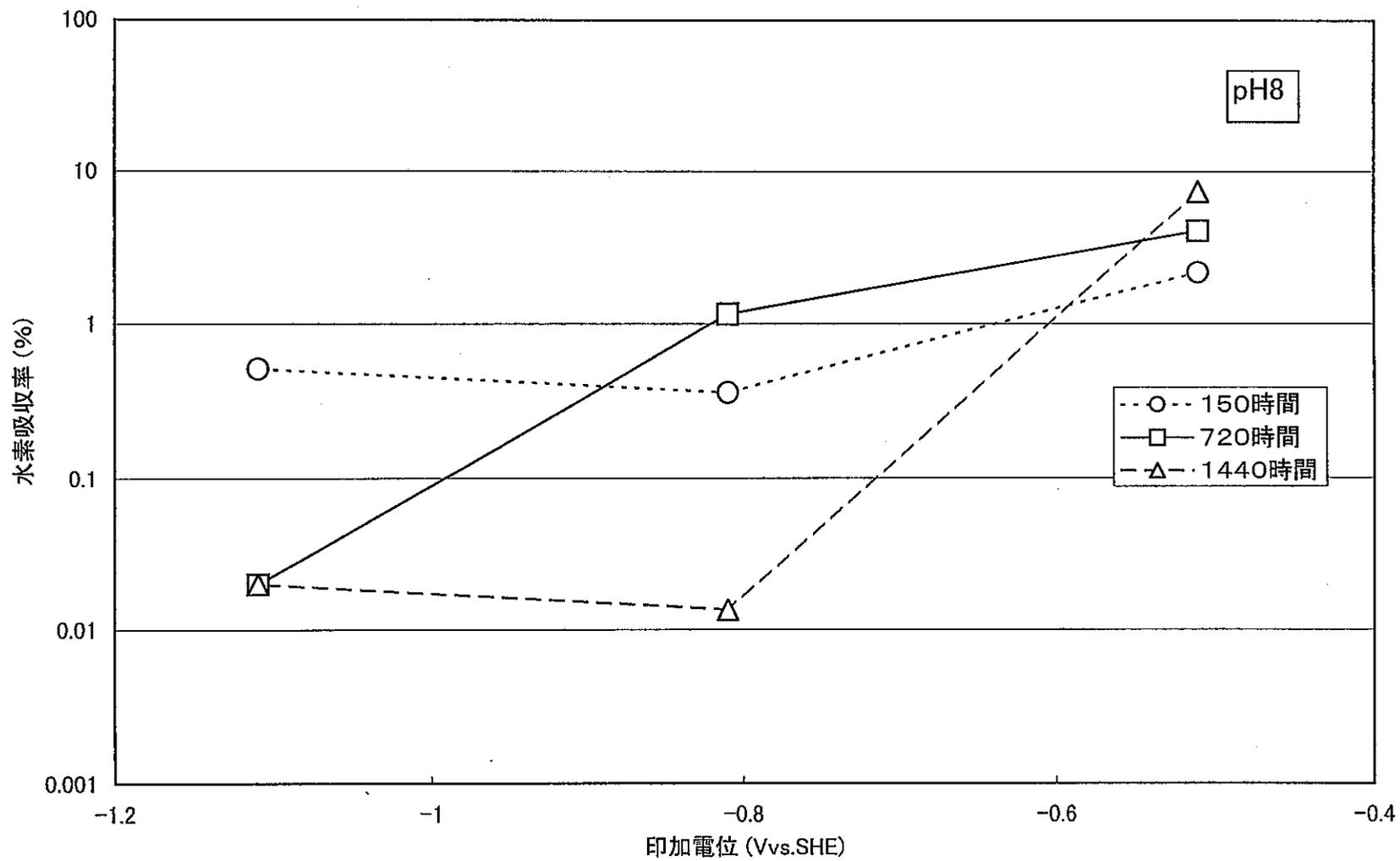


図2-2-30 ベントナイトありにおけるASTM G17の印加電位と水素吸収率との関係

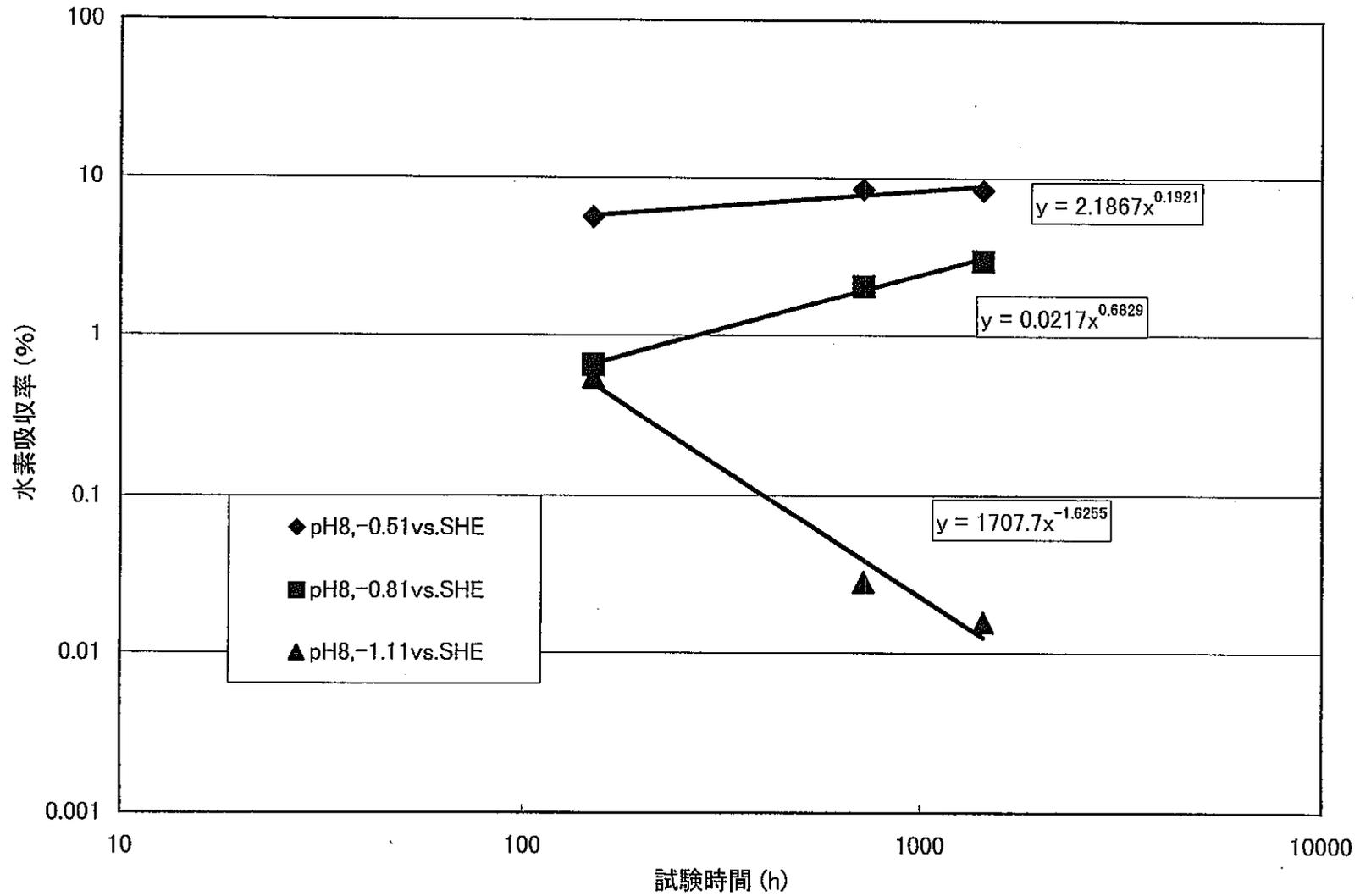


図2-2-31 ベントナイトありにおけるASTM G2の試験時間と水素吸収率との関係

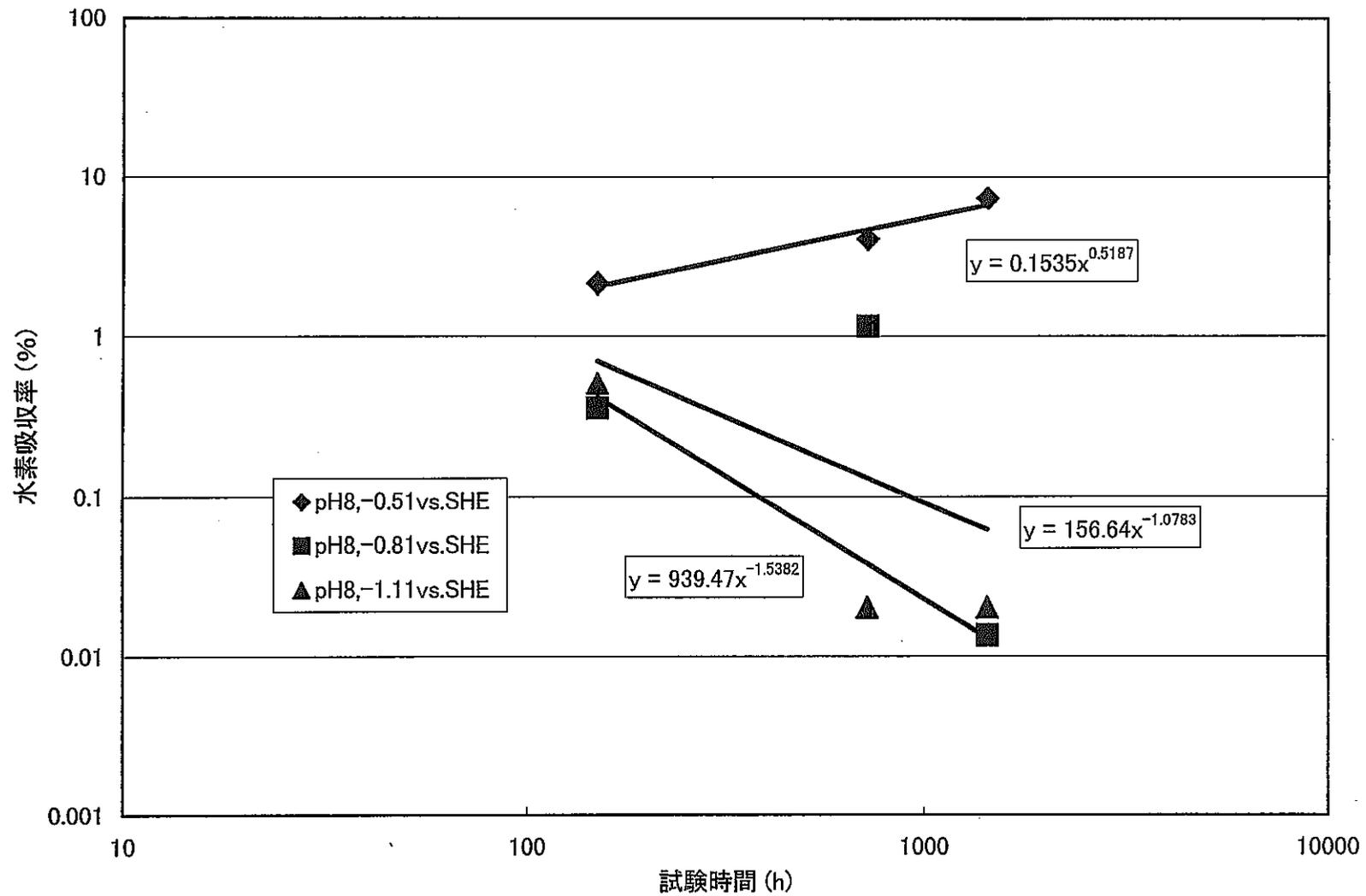


図2-2-32 ベントナイトありにおけるASTM G17の試験時間と水素吸収率との関係

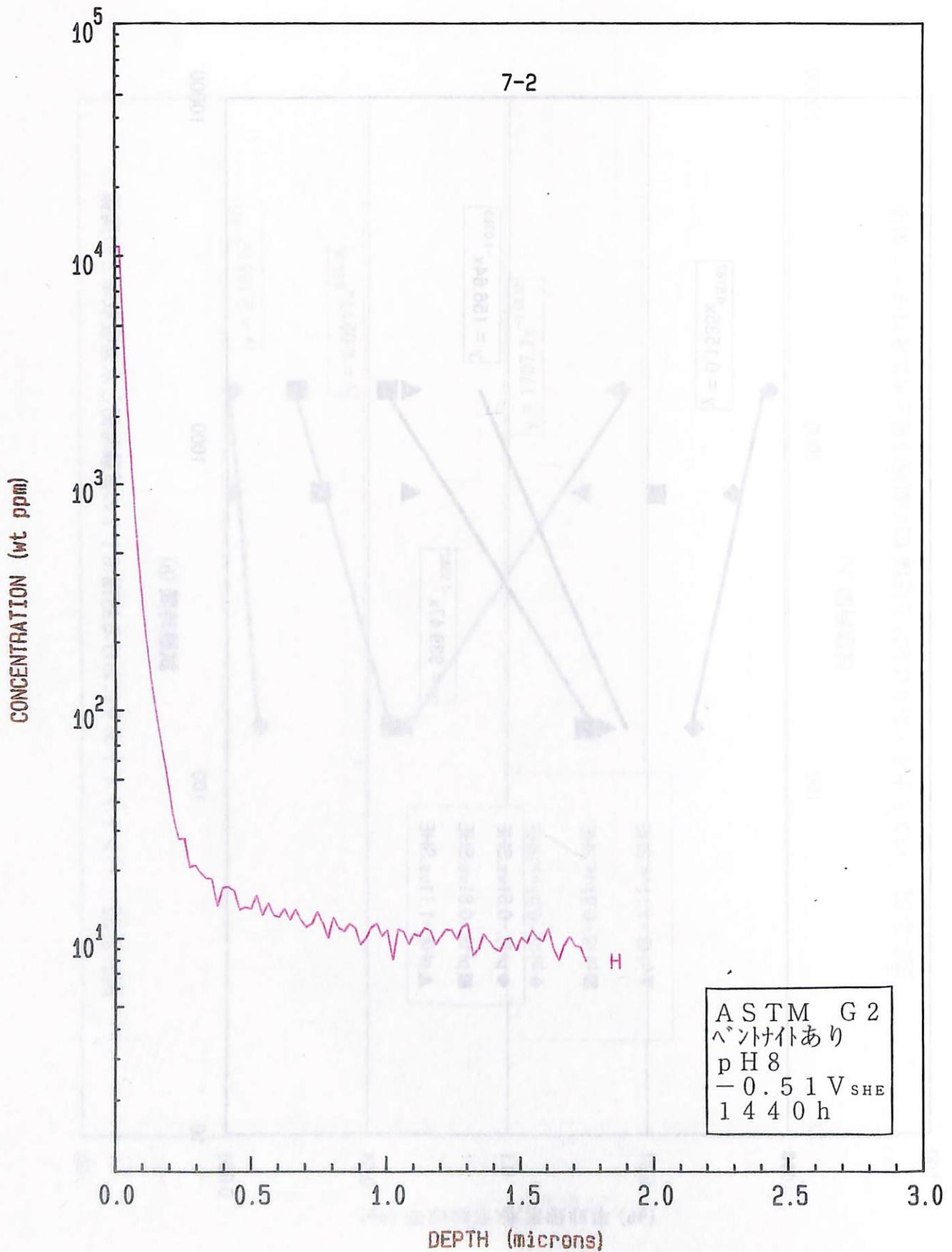


図2-2-33 7-2におけるHの深さ方向濃度分布

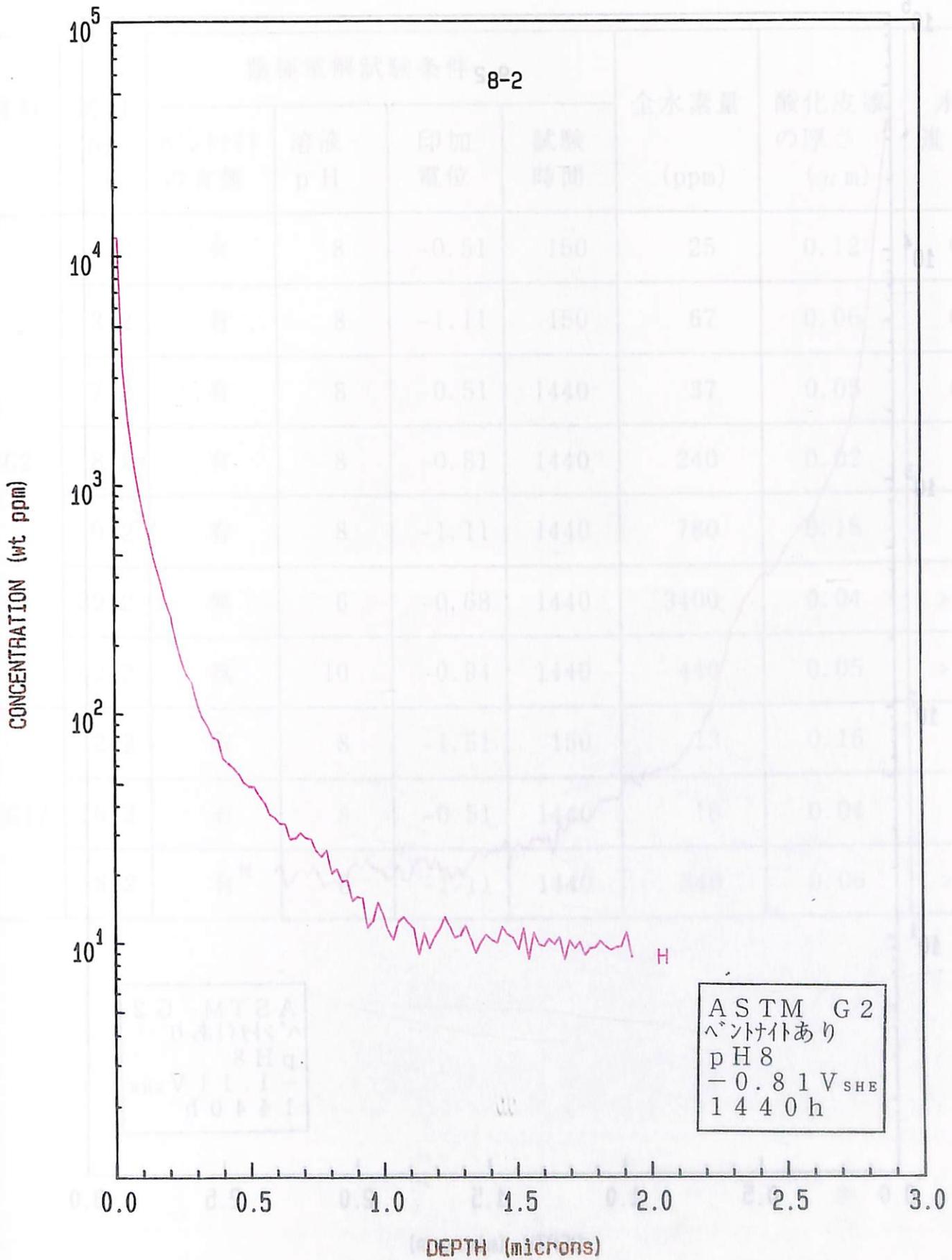


図2-2-34 8-2におけるHの深さ方向濃度分布

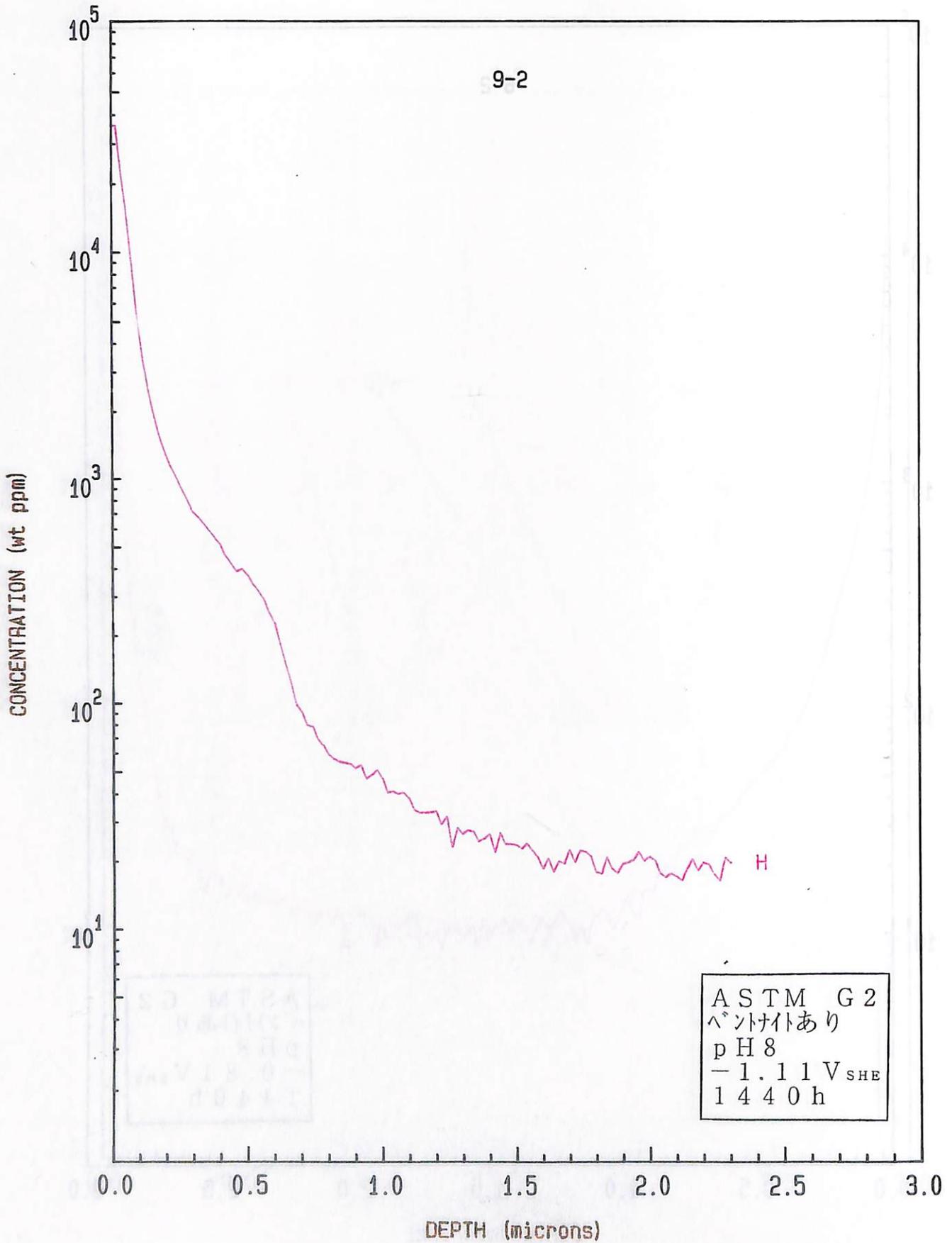


図2-2-35 9-2におけるHの深さ方向濃度分布

表2-2-9 陰極電解試験後の各試料の酸化膜厚さ及び水素の進入深さ

材料	試料 No	陰極電解試験条件				全水素量 (ppm)	酸化皮膜 の厚さ (μm)	水素の 進入深さ (μm)
		ペントナイト の有無	溶液 pH	印加 電位	試験 時間			
G2	1-2	有	8	-0.51	150	25	0.12	0.45
	3-2	有	8	-1.11	150	67	0.06	0.50
	7-2	有	8	-0.51	1440	37	0.05	0.25
	8-2	有	8	-0.81	1440	240	0.02	1.00
	9-2	有	8	-1.11	1440	780	0.15	1.50
	39-2	無	6	-0.68	1440	3400	0.04	>1.80
	42-2	無	10	-0.94	1440	440	0.05	>1.30
G17	12-2	有	8	-1.51	150	13	0.16	0.50
	16-2	有	8	-0.51	1440	16	0.04	0.50
	18-2	有	8	-1.11	1440	340	0.06	>1.40

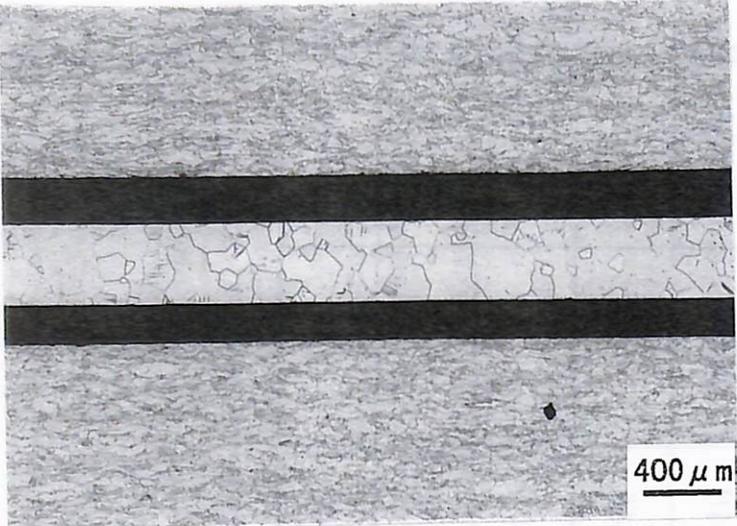
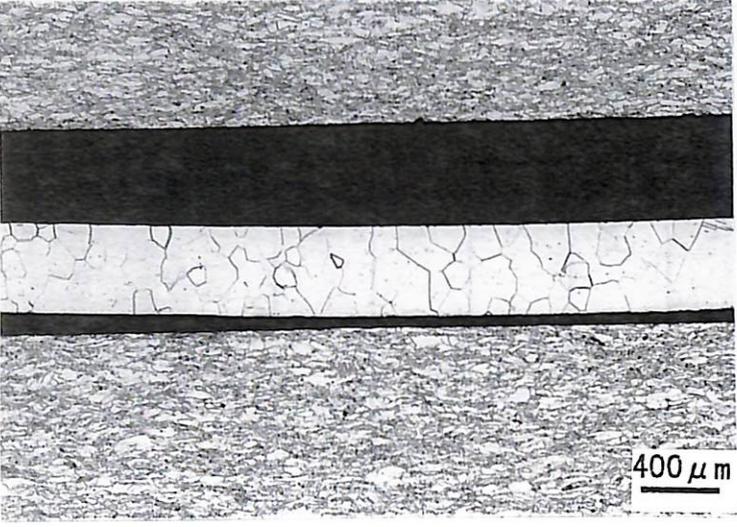
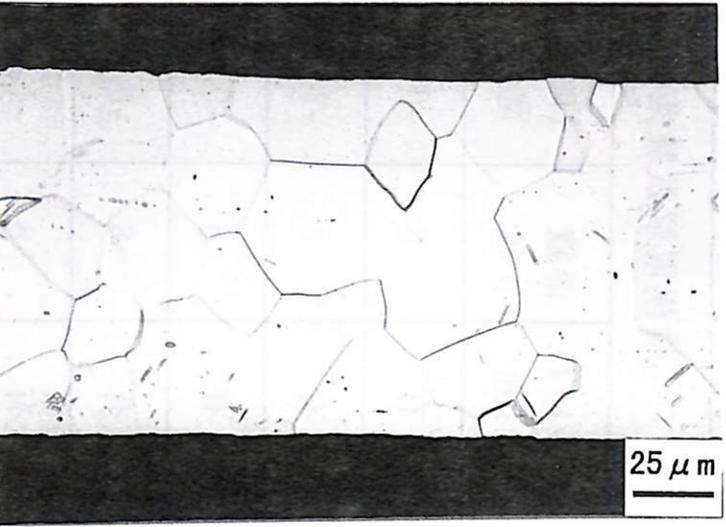
<p>No1-3 ベントナイト あり G 2 pH8 -0.51V 150h</p>		
<p>No3-3 ベントナイト あり G 2 pH8 -1.11V 150h</p>		
<p>倍率</p>	<p style="text-align: center;">× 1 0 0</p> <p style="text-align: right;">× 4 0 0</p>	

図2-2-36 試験後試験片の断面マイクロ組織-1

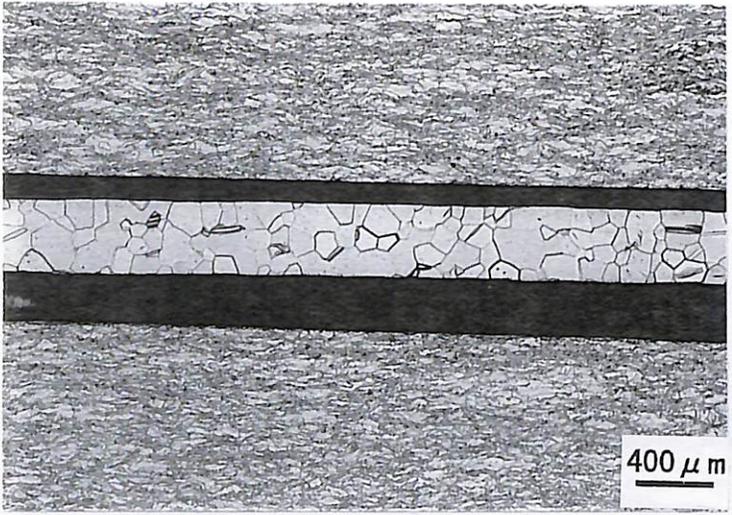
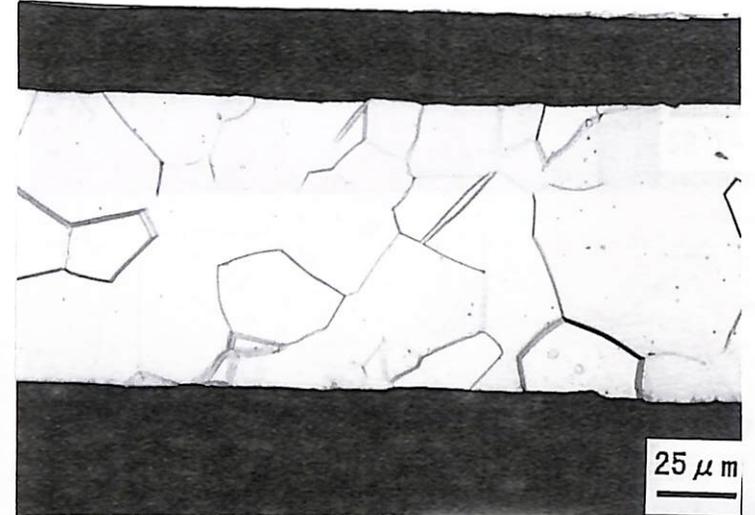
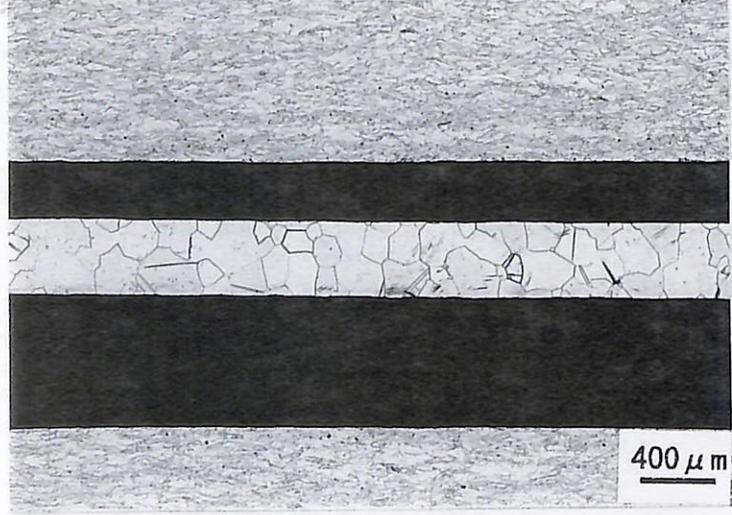
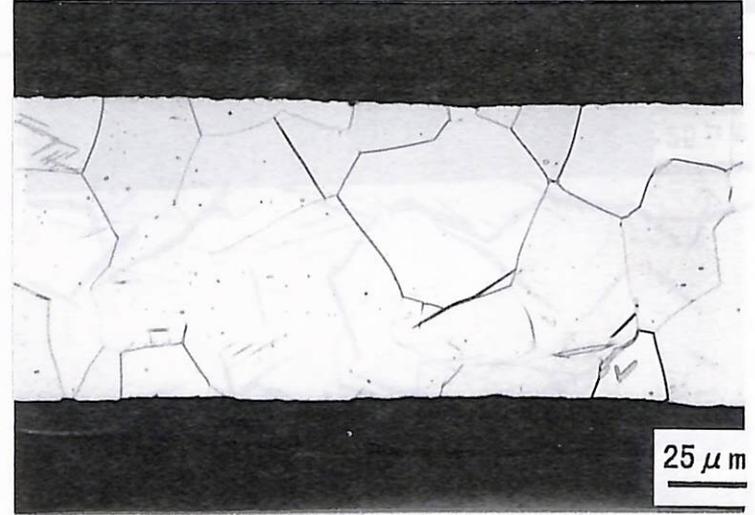
<p>No7-3 ベントナイト あり G 2 pH8 -0.51V 1440h</p>	 <p>400 μm</p>	 <p>25 μm</p>
<p>No8-3 ベントナイト あり G 2 pH8 -0.81V 1440h</p>	 <p>400 μm</p>	 <p>25 μm</p>
<p>倍率</p>	<p>× 1 0 0</p>	<p>× 4 0 0</p>

図2-2-37 試験後試験片の断面マイクロ組織-2

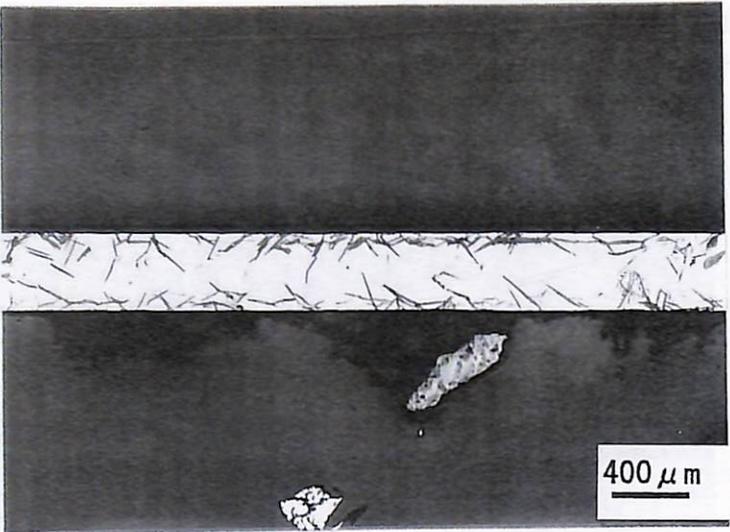
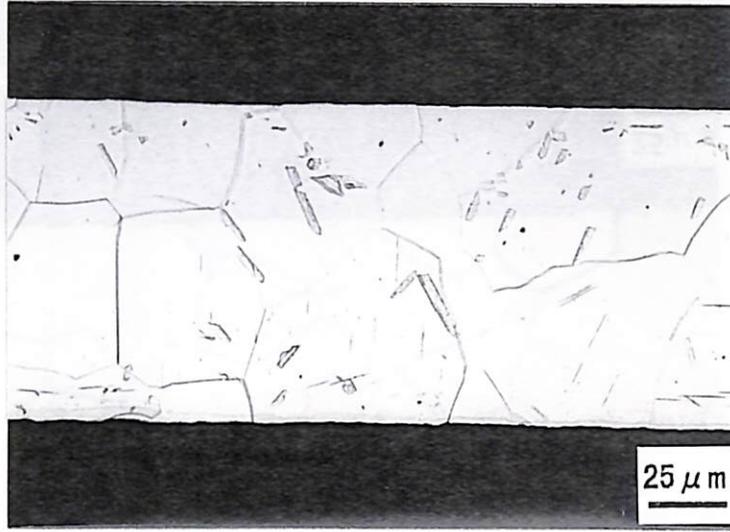
<p>No9-3 ベントナイト あり G 2 pH8 -1.11V 1440h</p>	 <p>400 μm</p>	 <p>25 μm</p>
<p>No12-3 ベントナイト あり G 1 7 pH8 -0.51V 150h</p>	 <p>400 μm</p>	 <p>25 μm</p>
<p>倍率</p>	<p>$\times 100$</p>	<p>$\times 400$</p>

図2-2-38 試験後試験片の断面マイクロ組織-3

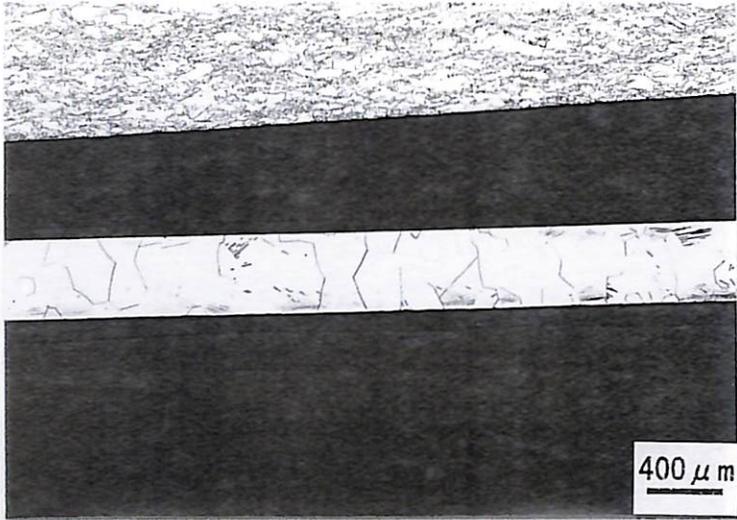
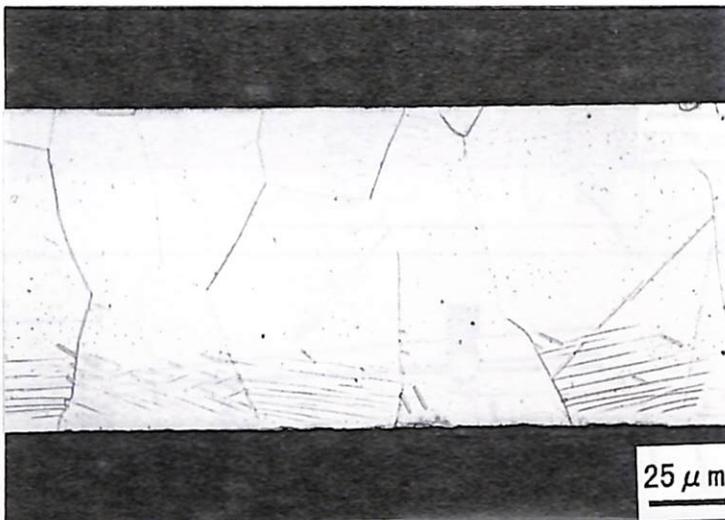
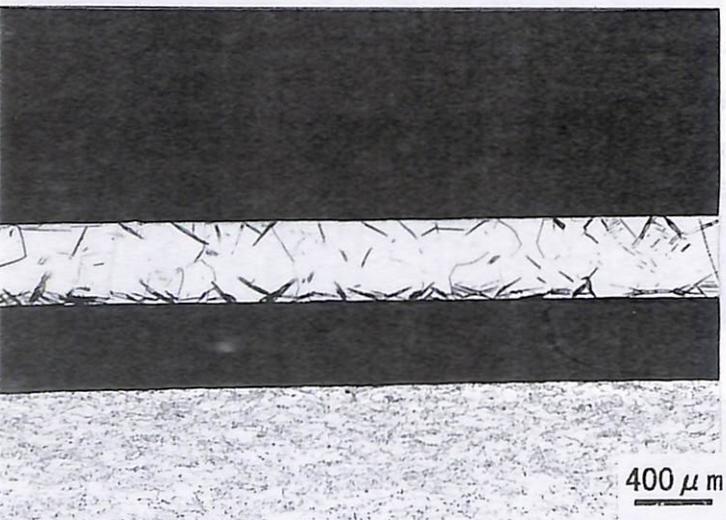
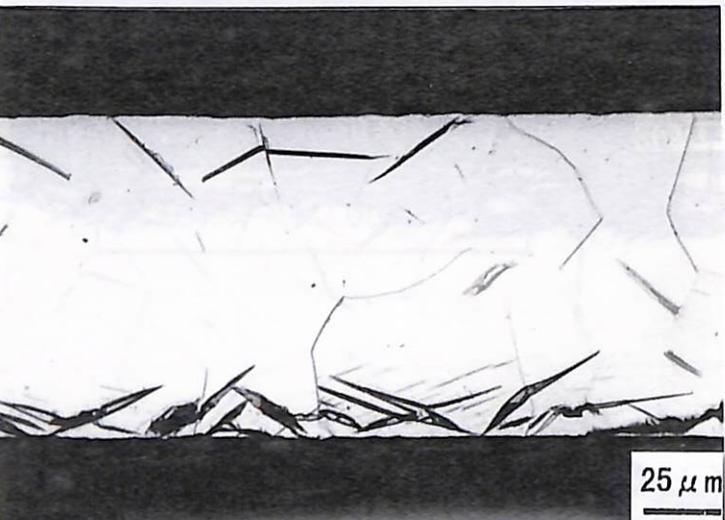
<p>No16-3 ベントナイト あり G 1 7 pH8 -0.51V 1440h</p>	 <p>400 μm</p>	 <p>25 μm</p>
<p>No18-3 ベントナイト あり G 1 7 pH8 -1.11V 1440h</p>	 <p>400 μm</p>	 <p>25 μm</p>
<p>倍率</p>	<p>× 1 0 0</p>	<p>× 4 0 0</p>

図2-2-39 試験後試験片の断面マイクロ組織-4

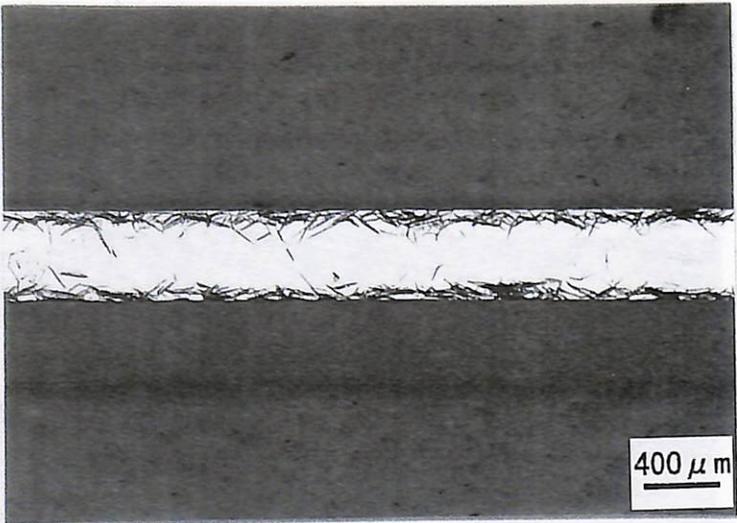
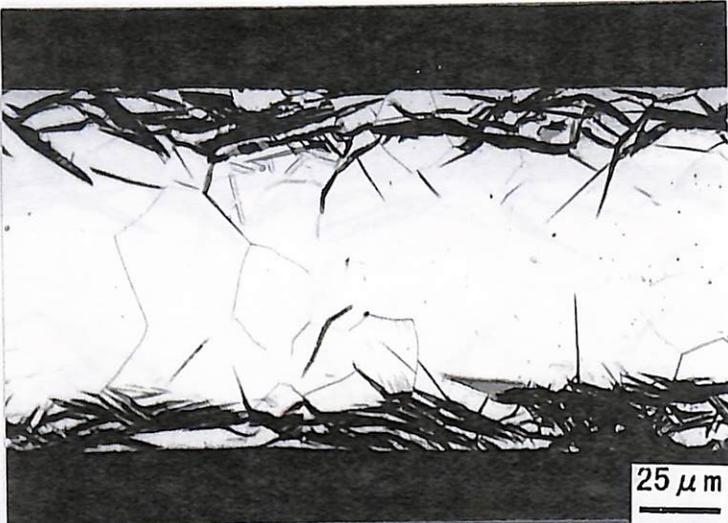
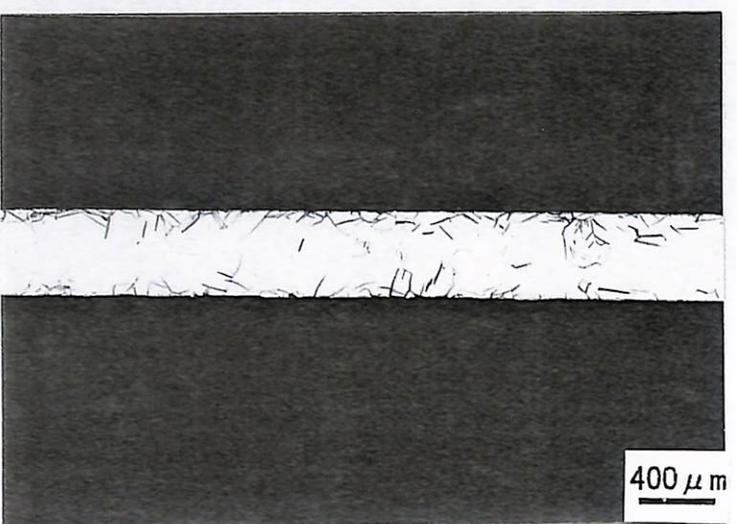
<p>No39-3 ベントナイト なし G 2 pH6 -0.68V 1440h</p>	 <p>400 μm</p>	 <p>25 μm</p>
<p>No42-3 ベントナイト なし G 2 pH10 -0.94V 1440h</p>	 <p>400 μm</p>	 <p>25 μm</p>
<p>倍率</p>	<p>× 1 0 0</p>	<p>× 4 0 0</p>

図2-2-40 試験後試験片の断面マイクロ組織-5

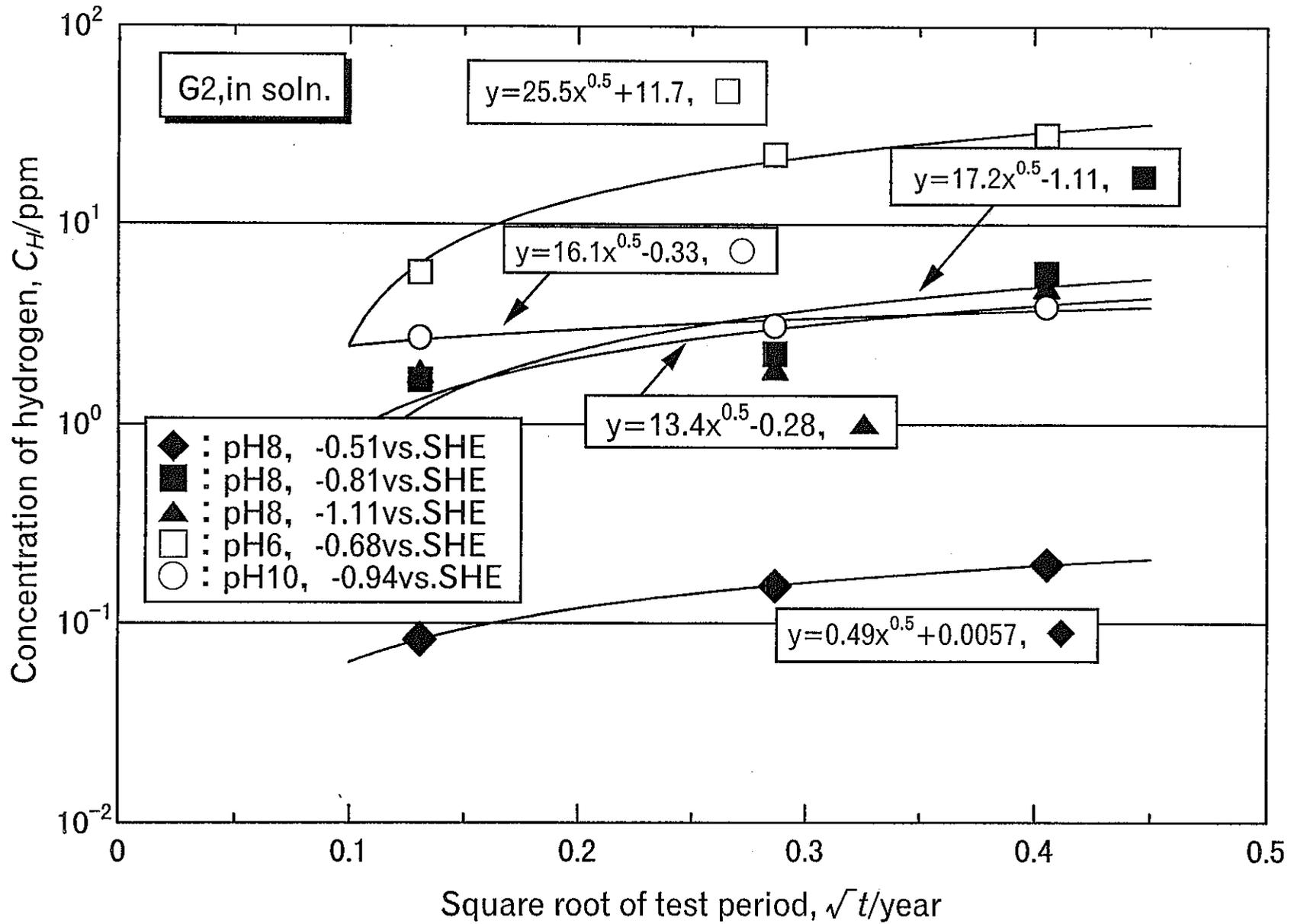


図2-2-41 実機ファンオーバーパックの厚さを6mmと仮定した場合の水素吸収速度(G2、ベントナイト無し)

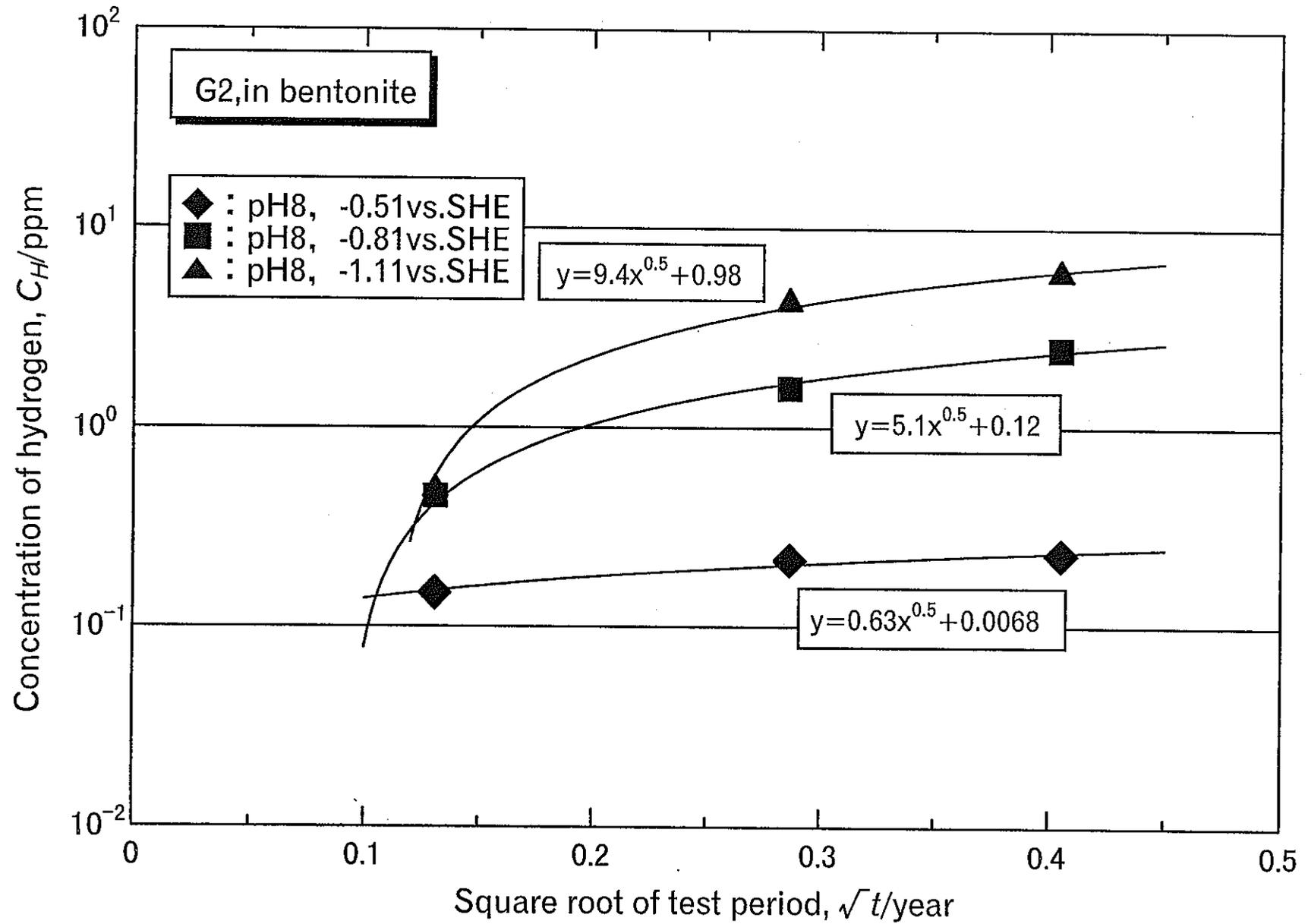


図2-2-42 実機タンクオーバーパックの厚さを6mmと仮定した場合の水素吸収速度(G2、ベントナイト有り)

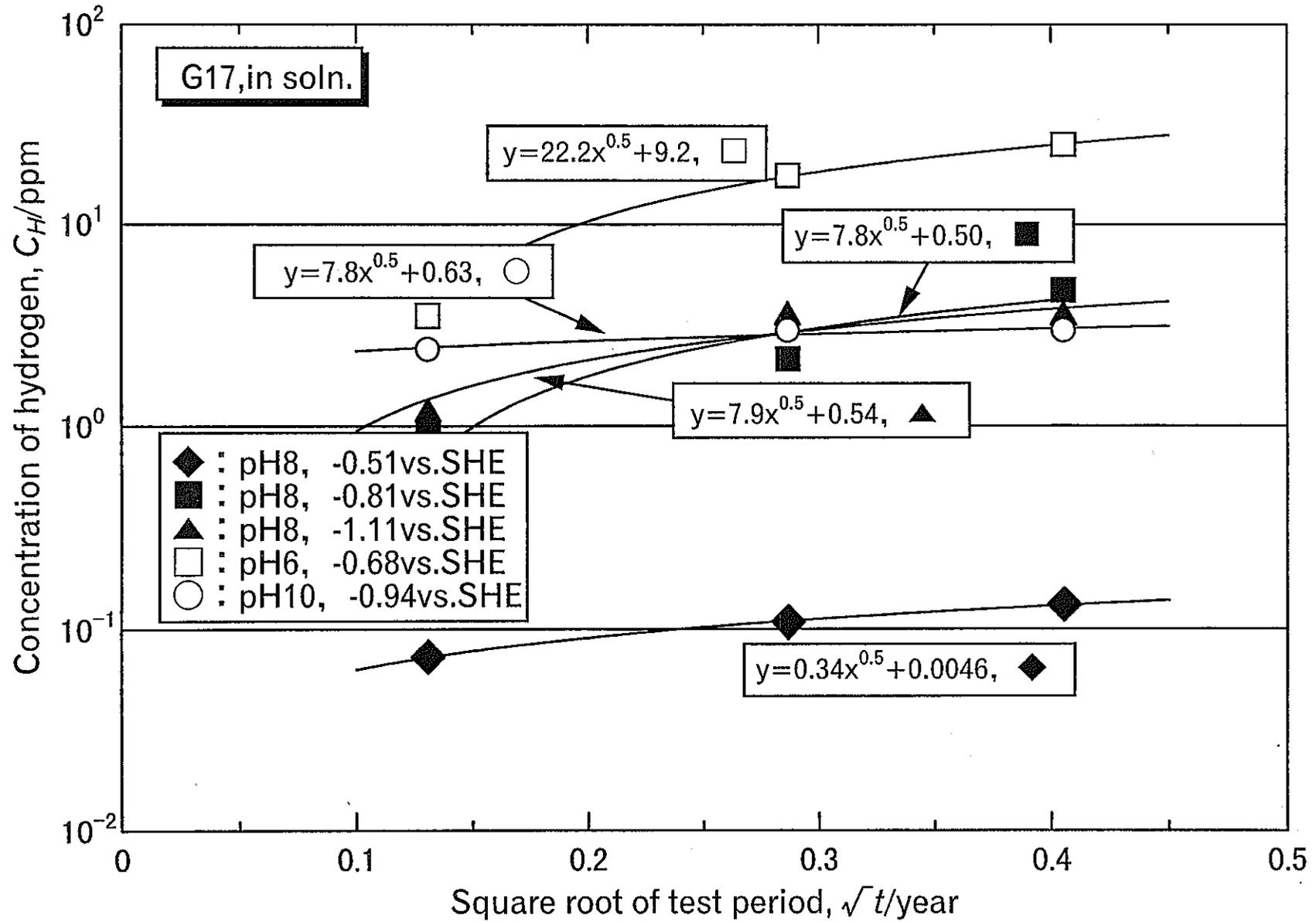


図2-2-43 実機タンクオーバーパックの厚さを6mmと仮定した場合の水素吸収速度(G17、ベント付無し)

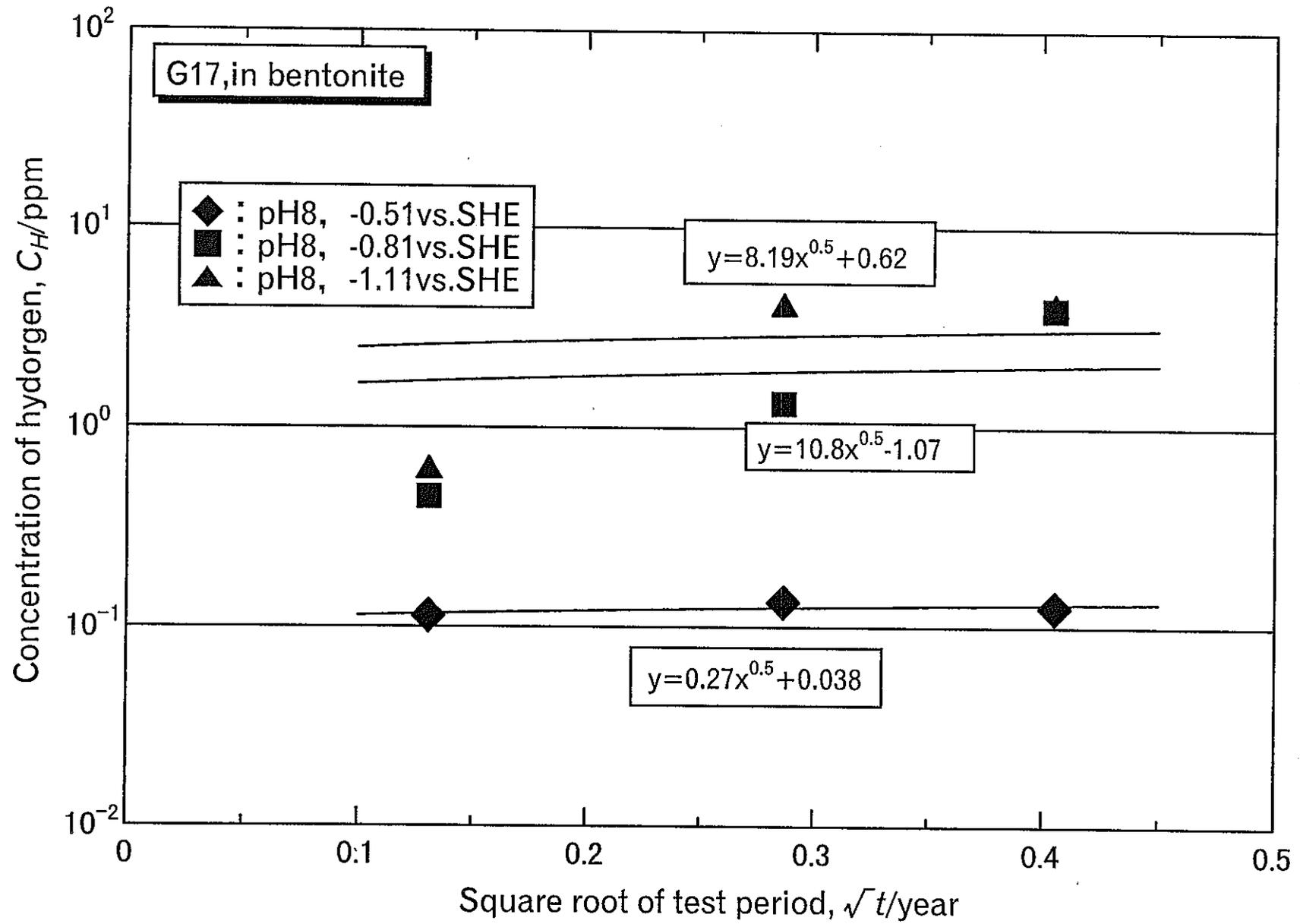


図2-2-44 実機タンクオーバーパックの厚さを6mmと仮定した場合の水素吸収速度(G17、ベントナイト有り)

表2-2-10 全48条件の試験結果から算出した平均電流、水素発生量、吸収水素量及び吸収率

System	Applied potential (Vvs. SHE)	Test period (h)	pH of soln.	Average current (A)		Generated hydrogen (g)		Absorbed hydrogen (g)		Ratio of absorp. (%)	
				G2	G17	G2	G17	G2	G17	G2	G17
in solution	-0.51	150	8	3.2E-05	6.4E-05	3.6E-04	7.2E-04	2.4E-05	1.8E-05	6.788	2.468
		720		1.1E-05	8.3E-06	5.9E-04	4.5E-04	4.5E-05	2.6E-05	7.551	5.809
		1440		5.8E-06	2.1E-03	6.3E-04	2.2E-01	5.7E-05	3.2E-05	9.170	0.014
	-0.81	150	8	2.3E-02	2.2E-03	2.6E-01	2.5E-02	4.9E-04	2.3E-04	0.189	0.895
		720 1440		1.1E-03 6.0E-02	1.9E-03 1.4E-02	6.1E-02 6.5E+00	1.1E-01 1.6E+00	6.6E-04 1.6E-03	5.3E-04 1.2E-03	1.073 0.025	0.503 0.074
-1.11	150	8	7.3E-01	8.3E-01	8.2E+00	942E+00	5.1E-04	2.8E-04	0.006	0.0030	
	720 1440		1.1E+00 9.6E-01	9.5E-01 8.9E-01	5.9E+01 1.0E+02	5.1E+01 9.6E+01	5.3E-04 1.4E-03	6.9E-04 8.5E-04	0.0009 0.0013	0.0013 0.0009	
-0.68	150	6	7.4E-02	6.2E-02	8.4E-01	7.0E-01	1.7E-03	8.6E-04	0.199	0.124	
	720 1440		2.3E-01 3.3E-01	2.4E-01 4.4E-01	1.2E+01 3.6E+01	1.3E+01 4.8E+01	6.6E-03 8.3E-03	4.3E-03 6.1E-03	0.054 0.023	0.032 0.013	
-0.94	150	10	3.8E-02	1.1E-02	4.3E-01	1.3E-01	7.9E-04	5.9E-04	0.183	0.463	
	720 1440		3.0E-02 3.4E-01	3.3E-02 2.1E-01	1.6E+00 3.7E+01	1.8E+00 2.3E+01	9.0E-04 1.1E-03	7.3E-04 7.3E-03	0.056 0.0031	0.041 0.0032	
in Bentonite	-0.51	150	8	3.8E-05	7.3E-05	4.3E-04	8.2E-04	4.2E-05	2.7E-05	9.817	3.329
		720		9.7E-06	1.2E-05	5.3E-04	6.4E-04	6.2E-05	3.2E-05	11.827	5.000
		1440		6.3E-06	4.0E-06	6.8E-04	4.3E-04	6.6E-05	3.0E-05	9.673	6.972
-0.81	150	8	8.3E-04	8.1E-04	9.3E-03	9.1E-03	1.3E-04	1.1E-04	1.402	1.190	
	720 1440		4.3E-04 2.0E-04	3.6E-04 3.6E-02	2.3E-02 2.2E-02	1.9E-02 3.9E+00	4.6E-04 7.2E-04	3.2E-04 9.4E-04	1.951 3.32	1.655 0.024	
-1.11	150	8	2.7E-02	2.0E-02	3.0E-01	2.2E-01	1.4E-04	1.5E-04	0.047	0.065	
	720 1440		3.3E-02 3.1E-02	4.1E-02 4.8E-02	1.8E+00 3.4E+00	2.2E+00 5.2E+00	1.2E-03 1.7E-03	7.8E-04 9.6E-04	0.068 0.051	0.043 0.028	

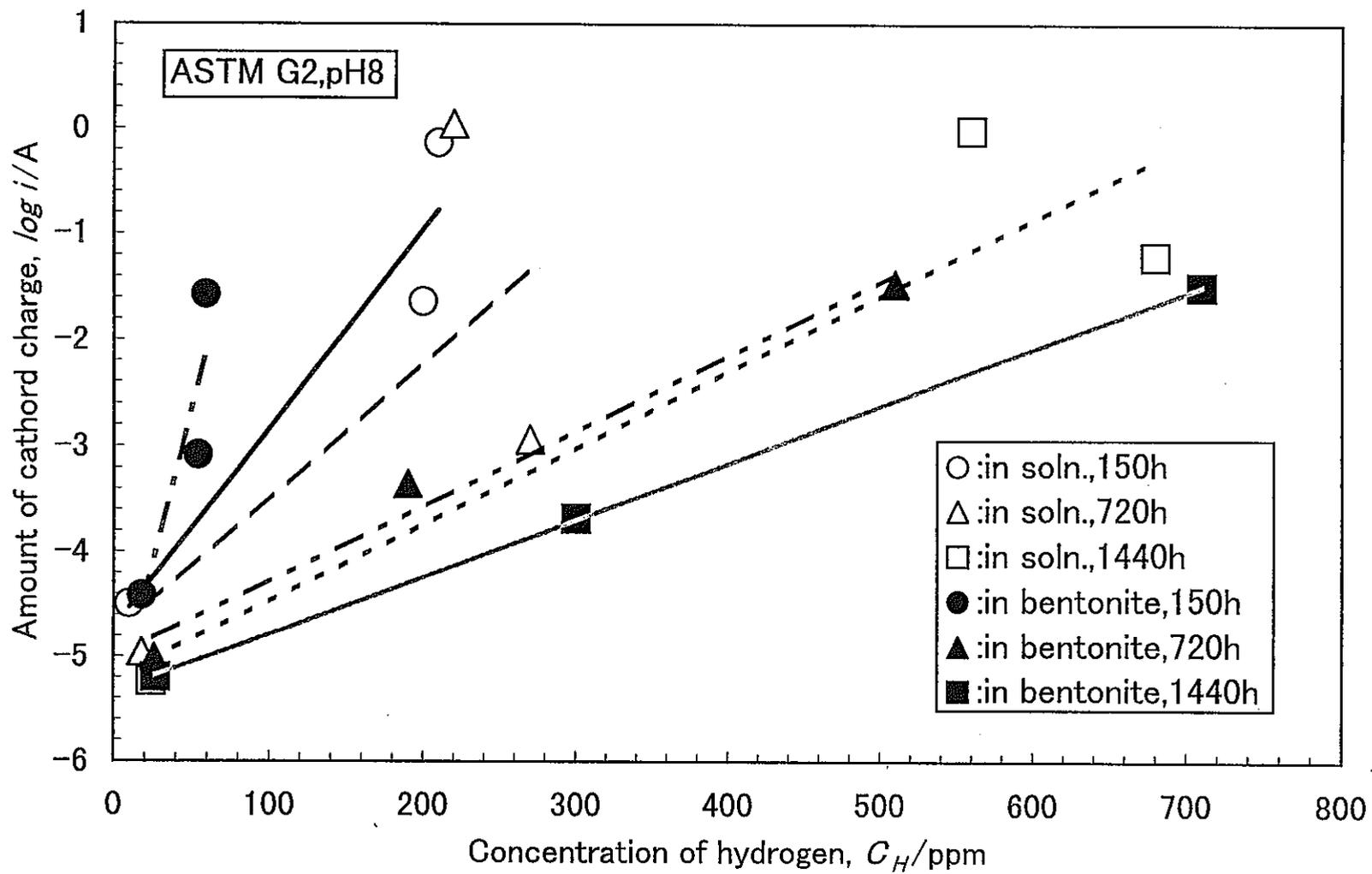


図2-2-45 同一試験時間における単位面積当たりの電流の対数と水素吸収量との関係(G2)

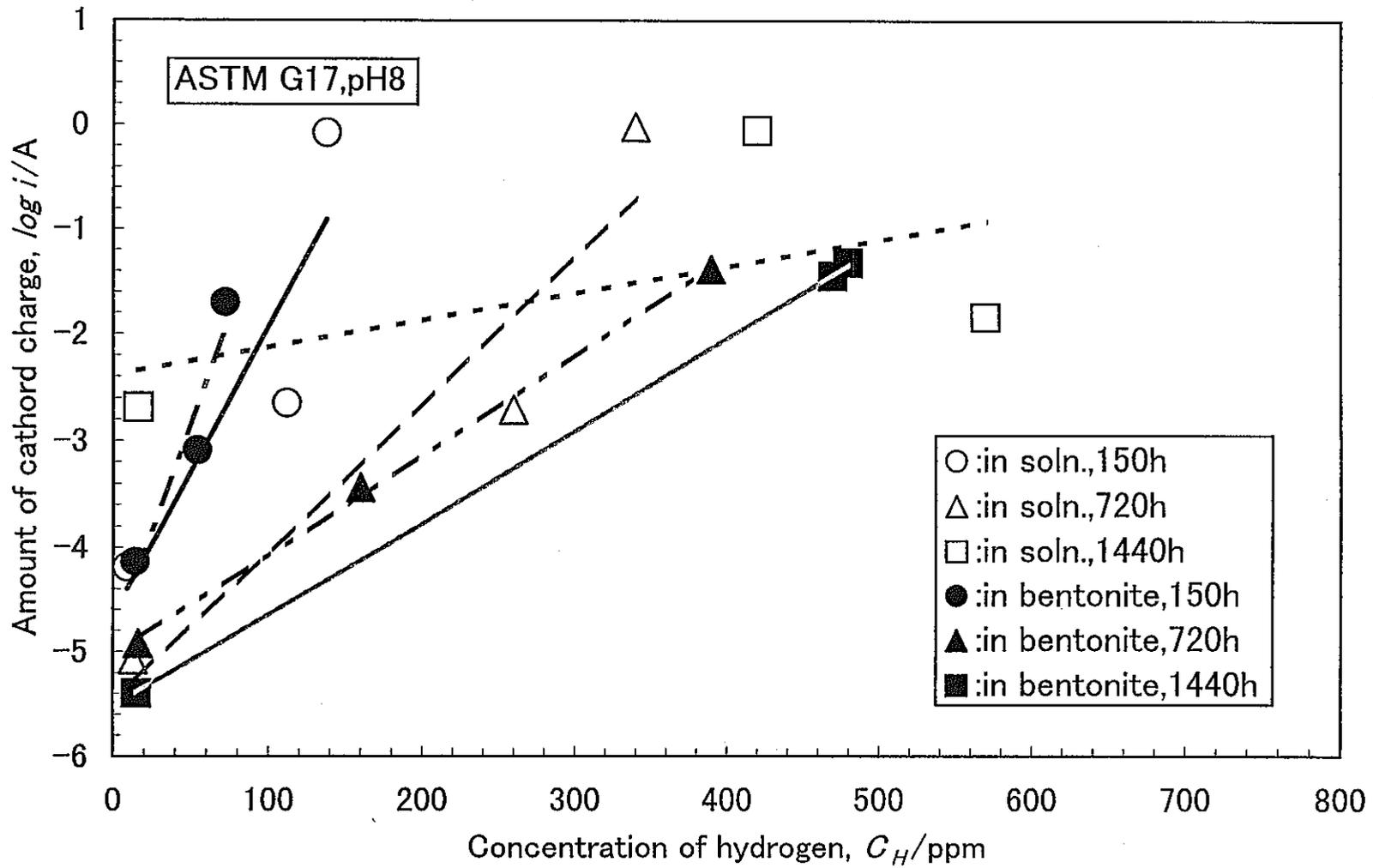


図2-2-46 同一試験時間における単位面積当たりの電流の対数と水素吸収量との関係(G17)

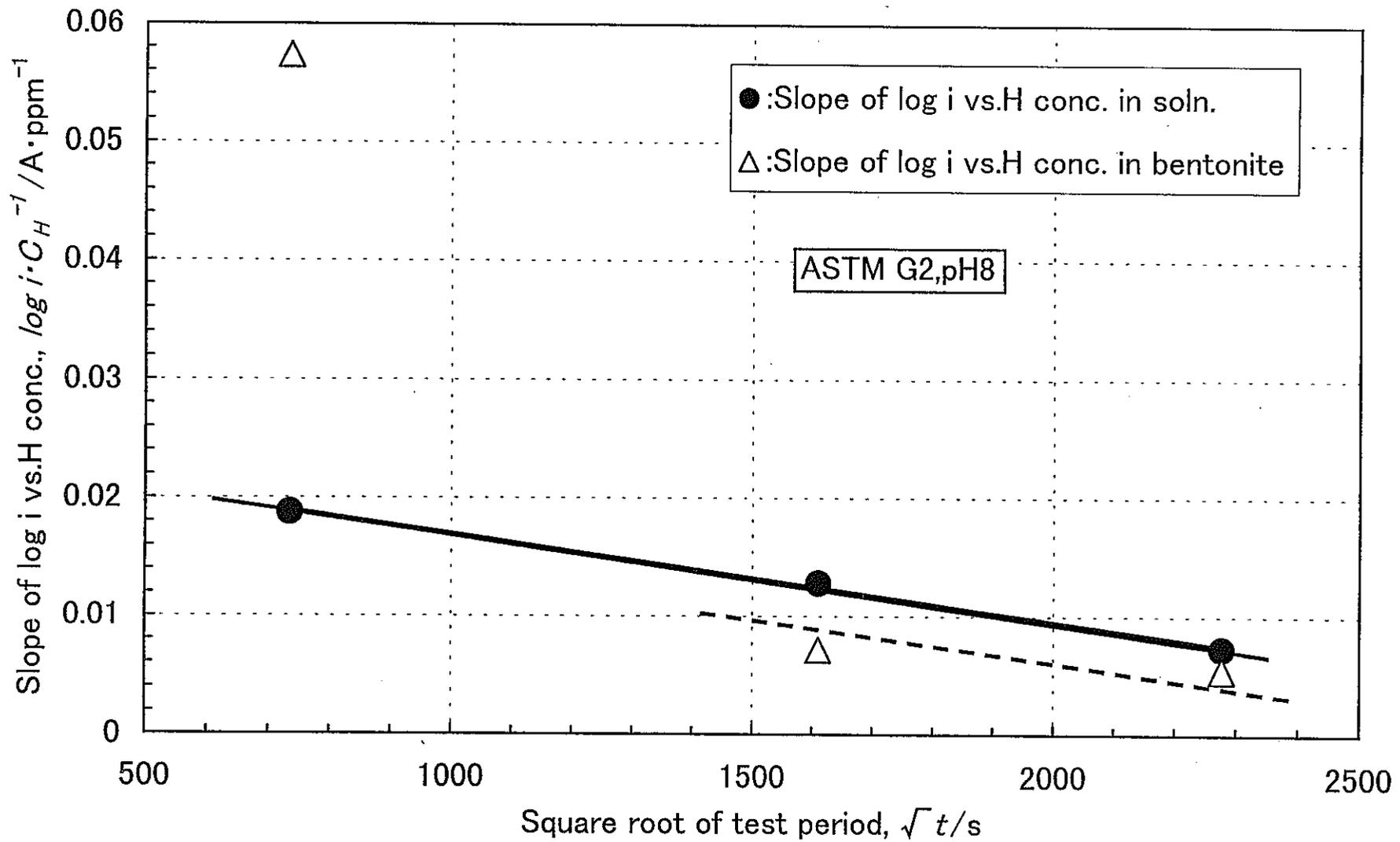


図2-2-47 電流の対数と水素吸収量の勾配と試験時間の平方根との関係(G2)

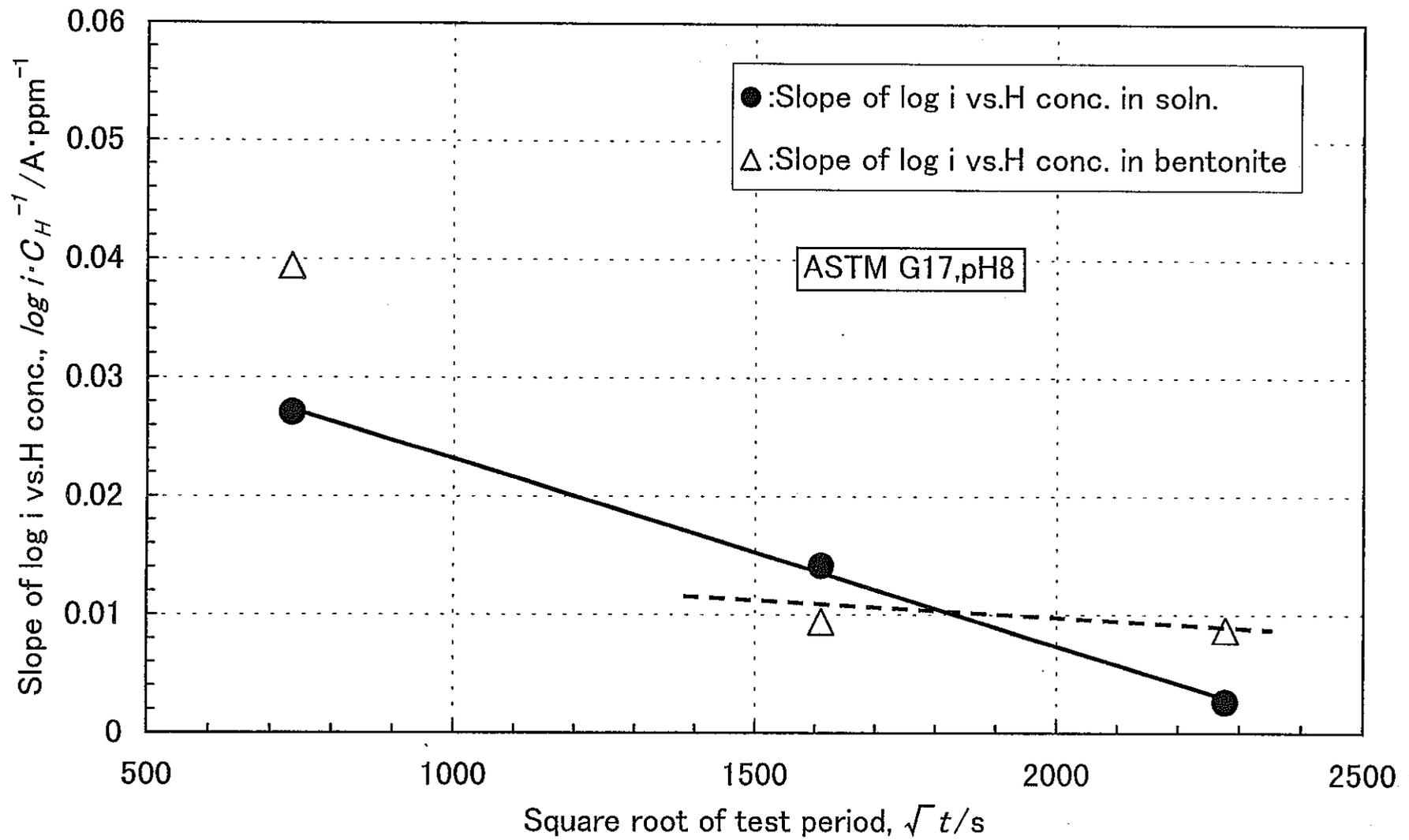


図2-2-48 電流の対数と水素吸収量の勾配と試験時間の平方根との関係 (G17)

3. ベントナイト中の炭素鋼腐食に及ぼす微生物影響の検討

3.1 ベントナイト中での微生物の挙動調査

3.1.1 文献調査

3.2.2.で述べるベントナイト中での微生物の挙動確認試験を実施するに当たって、事前に微生物の挙動に影響を与える因子(空隙サイズ、圧力、共存イオン等)に関する微生物研究分野の文献を対象に調査し、試験の詳細要領・パラメーター等を設定するための指針とした。

人工バリア中における炭素鋼オーバーパックの腐食に及ぼす微生物の影響を調査するうえで、ベントナイト中での微生物の挙動を把握する意義は深い。ベントナイト中には細菌が含まれていることが示されており、また深層地層中にも細菌は存在している。地層中あるいはベントナイト中の細菌が、人工バリア内で生育または増殖する可能性に関しては、若干の報告があるもののスラリー状態での検討にとどまっており、現実的な条件設定で、系統立てて検討した例はない。

本事前調査では微生物学的な観点に立って、ベントナイト中における腐食性の微生物の代表として硫酸塩還元菌を用いる場合について、挙動に影響を与える因子を抽出し、事前検討を行った。

(1) 検討項目の抽出

地下埋蔵人工バリア中におけるSRBの挙動調査に当たり影響因子として以下の4点を挙げた。

- ・物理的因子として、(a) 圧密ベントナイトの密度による微生物の生育への影響、
(b) 深層埋蔵による加圧状態の微生物生育への影響
- ・化学的因子として、(c) ベントナイトに含有される有機物および金属による微生物生育への影響
(d) 圧密ベントナイトへの地下水からの有機物等、栄養源供給速度による微生物生育への影響

3.1.2 ベントナイト中での微生物の挙動確認試験

「3.2項 炭素鋼の微生物腐食試験」の実施に先立ち、ベントナイト中での微生物(SRB)の活性、増殖等を確認することとした。

(1) 予備試験

ベントナイト共存溶液環境を把握するためにベントナイトからの溶出イオン分析と溶出有機物の分析を行った。

また、試験に用いる溶液環境(人工海水)下での微生物(SRB, IB)のカウント方法について検討を行った。

(a) ベントナイトからの溶出イオン分析

(ア) 分析方法

3gのベントナイトを100mlのイオン交換水中に投入後24h振とうした後、溶出した陽イオン及び陰イオンをそれぞれICP発光分光法及びイオンクロマトグラフにより濃度分析した

(イ) 分析結果

ベントナイトからイオン交換水中に抽出される陰イオン及び陽イオンの分析結果をそれぞれ表3-1-1及び表3-1-2に示す。

表3-1-1 ベントナイトからの溶出陰イオン分析結果 (ppm)

試料名	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
クニゲルV1	10	10	10	40	1100
人工海水*	1	19000	—	—	2900

*人工海水のイオン濃度は文献値

表3-1-2 ベントナイトからの溶出陽イオン分析結果 (ppm)

試料名	Mg	Al	Si	Na	Ca	F
クニゲルV1	63	306	913	150	18	32
人工海水*	1300	—	—	11000	410	—

人工海水中の主要イオン濃度はCl⁻19000ppm、SO₄²⁻2900ppm、Na⁺11000ppm、Mg²⁺1300ppmで上記のベントナイト溶出イオンの分析結果とかなり異なることが判る。特にベントナイト溶出イオンに比較してCl⁻、Na⁺、Mg²⁺が高濃度であった。

(b) ベントナイトからの溶出有機物分析

ベントナイトからイオン交換水中に抽出されるTOC濃度を調べ、ベントナイト中の水溶性有機物の濃度を把握する。

(ア) 分析方法

3gのベントナイトを100mlのイオン交換水中に投入後24時間振とうし、抽出されるTOC濃度をTOC分析装置を用いて分析した。

(イ) 分析結果

ベントナイトから溶出したTOC濃度分析結果をを表3-1-3に示す。

文献値約10ppm(BN10g/蒸留水100mlで溶出)程度とほぼ同レベルであることが判った。

表3-1-3 ベントナイト溶出有機物(TOC)の測定結果

3.7 mg/l = (12.2mg/l : BN10g/蒸留水100ml換算)

(c) SRB, IBカウント方法

図3-1-1に示すSRB及びIB数カウント方法の検討フローに従って行った。

(ア) SRBカウント方法

SRBのカウント方法について2、3種類の培地を用いて検討し最も良好なカウント方法を選定することとした。

SRB菌数を計測するために最適な方法(プレート法及びMPN法)の選択及び培地

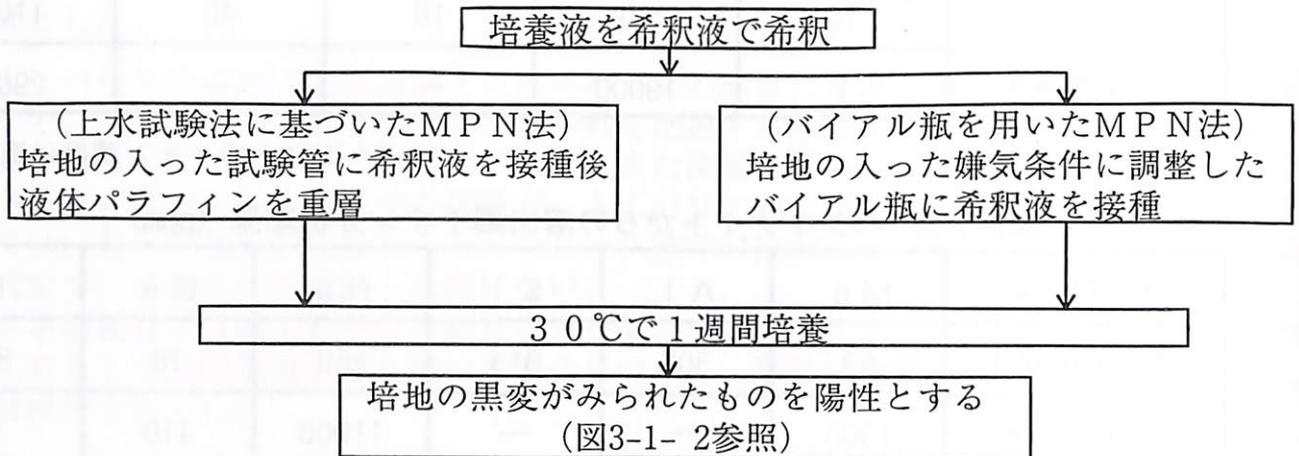
組成を検討した。次に検討した方法で培養液中のSRB数を測定し、方法の有効性を確認した。

(i) MPN法

SRB種としてIF013699(ATCC7757相当)を用いた。

a. 操作方法

以下にMPN法の操作フローを示す。



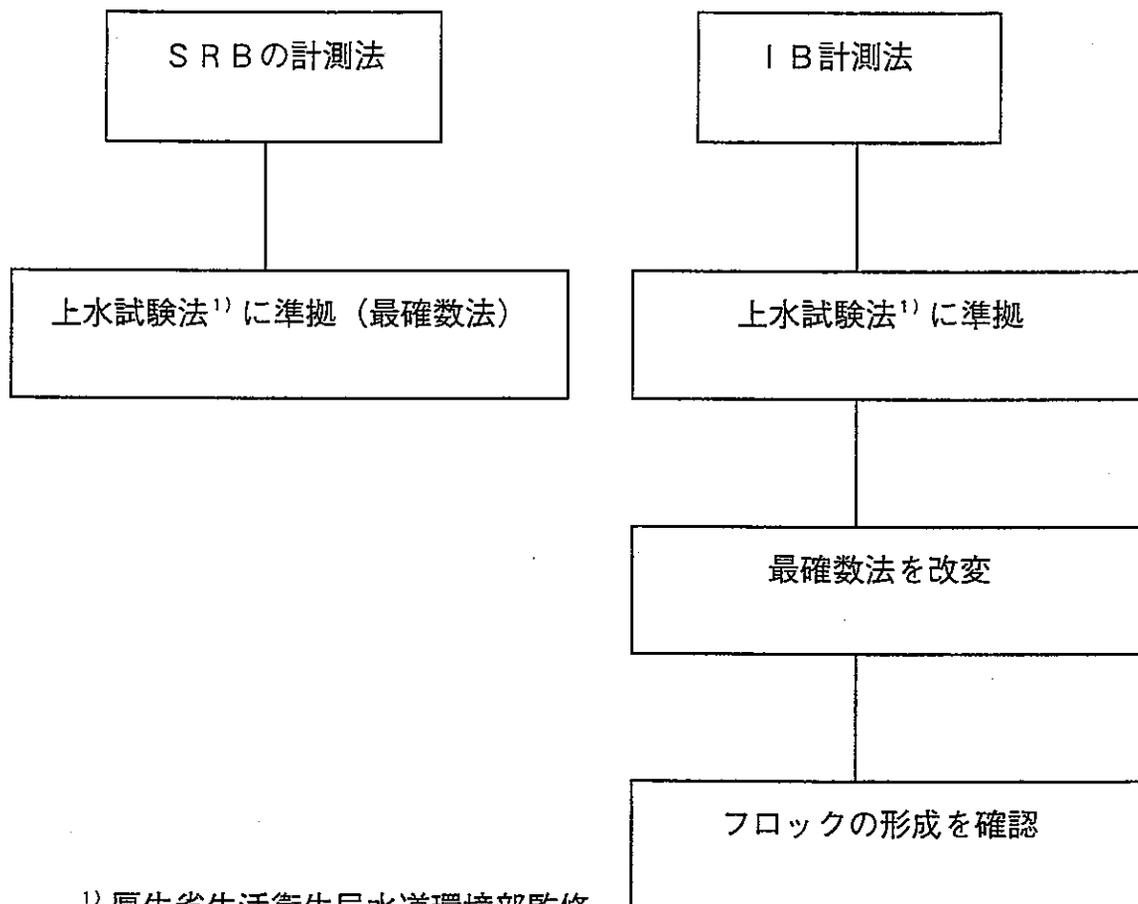
陽性
(黒変)



陰性



図3-1-2 バイアル瓶を用いた最確数(MPN)法による判定



¹⁾ 厚生省生活衛生局水道環境部監修
社団法人日本水道協会発行

- 培地には、上水試験法以外のものを使用する可能性あり
- IBについてはフロック形成する性質のため微生物（細胞）を1箇単位で計測できないため、フロック単位となる。
SRBは基本的な試験方法がある

図3-1-1 SRB及びIBカウント方法の検討

b. 結果

プレート法および種々の溶液におけるMPN法による試験を検討した結果、SRBのカウント方法には17-1(オートクレーブ後チオグリコール酸ナトリウム添加)培地を用いたバイアル瓶使用MPN法が最も適していると考えられる。そのため、以後の実験においては本方法を採用することにした。

17-1

NH ₄ Cl	1.0g
Na ₂ SO ₄	1.0g
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.1g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.5g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	2.0g
70%乳酸ナトリウム溶液	3.5g
K ₂ HPO ₄	0.5g
(チオグリコール酸Na)	0.45g)
蒸留水	1.0ℓ
pH7.0	

* 還元剤：チオグリコール酸ナトリウム

(イ) IBカウント方法

IBは一般的にフロックを形成し、菌数のカウントが困難である。そこで、IBをカウントするのに有効な方法を検討した。

a. 培地の選択 — 培養可能性 —

IBはフロックを形成することが判った。そこで、フロックを効率よく破碎できる時間の検討を行った。IBは細胞が連鎖したものであるため、細胞数を測定するためには、これを切断する必要がある。(図3-1-7参照)

b. 粉碎時間の検討

7. 目的と方法

IBは鎖状であるためカウントが困難である。そこでホモジェナイザーを用いて破碎時間を変化させてバラバラにしたものを培養した。破碎時間とカウントの結果から最適破碎時間を決定することにした。

4. 結果

図3-1-3に破碎時間とIB生菌数の関係を示す。

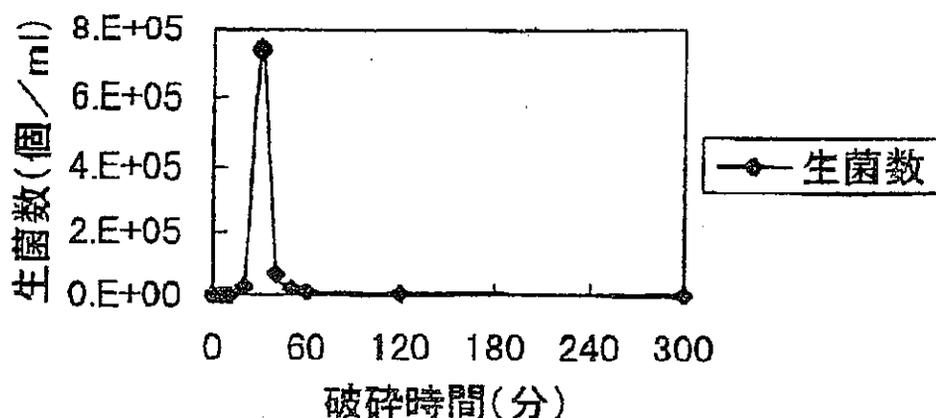


図3-1-3 菌体破碎時間と I B 生菌数の関係

- 1) 培地③の平板培地にはカビ様のコロニーが生育し容易にカウントできた。
- 2) 菌体の破碎は30分間で効率よく行えることが判った。よって破碎時間は30分間とした。

I B をカウントするには、菌液を濃縮して30分間破碎した後培地③(ストークス培地)によるプレート法を行うのが良いことが判った。

c. I B の耐人工海水性試験 (培地、振とう、F e 粉の影響)

7. 目的と方法

I B が人工海水(腐食液)中で生存できるか否かを調査し、生存菌コロニーの形態を観察する。

- ・ 使用菌株：IF013543
- ・ 使用培地：①人工海水 (栄養剤*1g/l添加) *栄養剤：ペプトン、酵母エキス各1g/l
 ②人工海水 (栄養剤*1g/l添加) +Fe粉
 ③ストークスの培地
 ④ストークスの培地+Fe粉
 ⑤ストークスの培地+3%NaCl
- ・ プレート使用培地：ストークスの培地、3%NaCl添加ストークスの培地

試験手順は次の通りである。

- 1) 破碎した I B 菌液を1mlづつ上記の培地(300ml三角フラスコ中に培地100ml)に接種し、20日間振とう又は静置培養した。
- 2) 培養液を5mlに濃縮して破碎した。
- 3) 破碎液を用いてプレート法を行った。

4. 結果

I B はFe粉の有無、培養条件(振とう、静置)の違いに関わらず人工海水では極めて生育しにくいことが判った。そのため顕微鏡では I B らしき細胞が観察されたが、平板培地で生育しにくかったものと考えられる。

I B は3%NaCl添加ストークスの平板培地では生育しないことが判った。

I B はストークスの培地でFe粉を添加せず、振とう培養した場合に最も生育が良かった。

d. IBカウント方法のまとめ

以上のIBカウント方法検討結果をまとめると次のようである。

- ・ ストークス培地を用いたプレート法の適用がIB数のカウントに適用可能であることが判った。
但し、本方法はIB数を単独で測定することはできないので、他の微生物との共存系ではカウントの定量性は下がることになる。また、IBの生存を確認するためには顕微鏡観察などの適用が考えられる。
- ・ IBは人工海水中では極めて生育しにくいことが判った。
鉄細菌 (IB) が高濃度 Cl^- の環境では増殖 (or 生育) し難いと推定されるデータとして高井等の発表文献がある。著者等はpHとの関連においてIB数の関係を述べているが、図3-1-4に示す様にIB数と Cl^- 濃度との関係で整理すると Cl^- 濃度が高いほどIB数は減少する傾向が認められた。
この結果は前記の本研究での実験結果と良く一致した。

深さ (cm)	Cl ⁻ (me/100g乾土)	深さ (cm)	鉄細菌数 /g乾土
19.5	2.73	10	1.8x10 ⁴
25.5	7.9	25	3.5x10 ⁴
37.5	29.5	30	3.1x10 ³
61.0	30.9	50	8.0x10 ¹
		70	6.0x10 ²

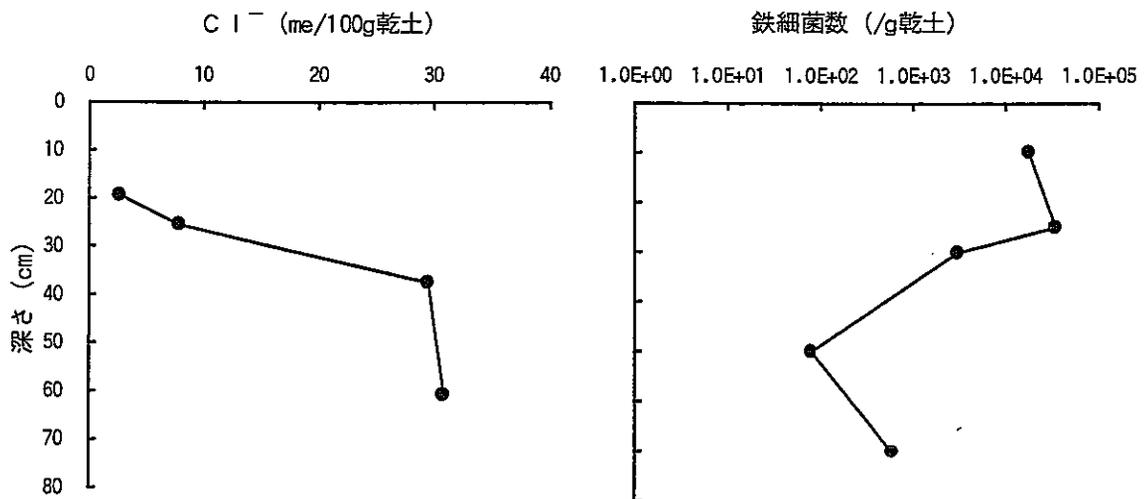


図3-1-4 層位別鉄細菌数とCl⁻の層位別変化²¹⁾

(2) ベントナイト中での微生物の挙動確認試験

(a) 目的及び試験方法

ベントナイトと微生物を共存させ、ベントナイトの密度・有機物、イオン濃度等をパラメーターとして、以下の試験条件で所定の時間経過後の微生物数の増減を試験により調査した。これにより圧密ベントナイト中での微生物挙動への影響因子の感度を評価することを目的とした。以下に示す①～⑤項目についての試験フローを図3-1-5に示す。

また、各項目についての試験条件を表3-1-4に示す。

- ①ブランク(試験No. (1))：人工海水＋栄養剤、N₂ガス雰囲気培地中において30℃で培養しSRB数の増殖の有無を調べた。
- ②ベントナイト共存系でのSRB挙動調査(試験No. (2)～(4))：ベントナイト中のSRBを利用してチタンカラム中に充填(0.6、1.8)し、N₂ガス雰囲気培地中において30℃で培養しSRB数の増殖の有無を調べた。比較として1.6g/cm³の密度の珪砂＋ベントナイトについても調査した。

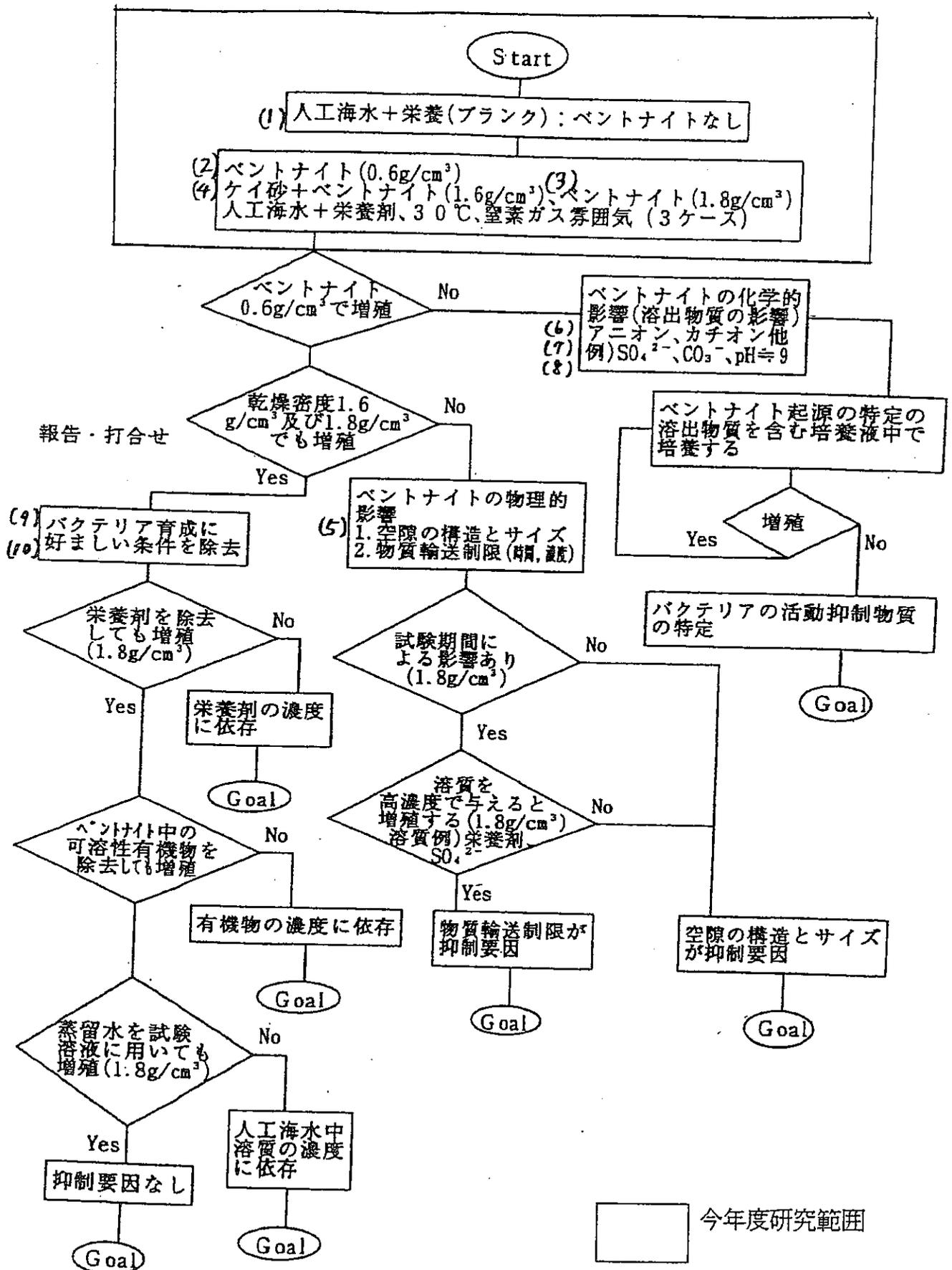


図3-1-5 ベントナイト中での微生物の挙動確認試験フロー

表3-1-4 ベントナイト中での微生物の挙動確認試験条件

	内 容	測 定 数
(1)人工海水+栄養剤 (ブランク)	— n 5 測定	初期値と2 week 後 2×5 n=10
(2)ベントナイト中 人工海水+栄養剤	0.6g/cm ³ n 5 測定	初期値と2 week 後 2×5 n=10
(3)ベントナイト中 人工海水+栄養剤	1.8g/cm ³ n 5 測定	初期値と2 week 後 2×5 n=10
(4)ベントナイト+ケイ砂 人工海水+栄養剤	1.6g/cm ³ n 5 測定	初期値と2 week 後 2×5 n=10
(5)ベントナイト中 物質移動の影響(長期間)	1.8g/cm ³ n 5 測定	初期値と4 week 後 4×2×5 n=40
(6)ベントナイト溶出物質の (アニオン: SO ₄ ²⁻ 、CO ₃ ²⁻)	— n 5 測定	初期値と2 week 後 2×2×5 n=20
(7)ベントナイト溶出物質 (カチオン:)	— n 5 測定	初期値と2 week 後 2×2×5 n=20
(8)ベントナイト溶出物質 (pH: 9)	— n 5 測定	初期値と2 week 後 2×2×5 n=20
(9)バクテリア育成に好ましい条 件の除去(栄養剤)	1.8g/cm ³ n 5 測定	初期値と2 week 後 2×2×5 n=20
(10)バクテリアの育成に好ましい 条件の除去(可溶性有機物)	1.8g/cm ³ n 5 測定	初期値と2 week 後 2×2×5 n=20



今年度研究範囲

各種評価試験に用いたSRBを表3-1-5に、IBを表3-1-6に示す。

表3-1-5 試験に用いたSRB(硫酸塩還元菌)の明細

No.	記号	学名	入手先	備考
1	IF013699	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	発酵研究所	淡水系とされている
2	ATCC14563	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	ATCC	海水系
3	ATCC14944	<i>Desulfovibrio salexigens</i>	ATCC	海水系
4	IF013692	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	東京都立大	海水系
5	DSM2059	<i>Desulfococcus multivorans</i>	東京都立大	海水系
6	BN中SRB	不明	—	海水系、淡水系

図3-1-6にIF013699(SRB)のSEM観察結果を示す。

表3-1-6 試験に用いたIB(鉄細菌)の明細

No.	記号	学名	入手先	備考
6	IF013543	<i>Sphaerotilus natans</i>	発酵研究所	発酵研 唯一の菌種

図3-1-7にIF013543(IB)のSEM観察結果を示す。

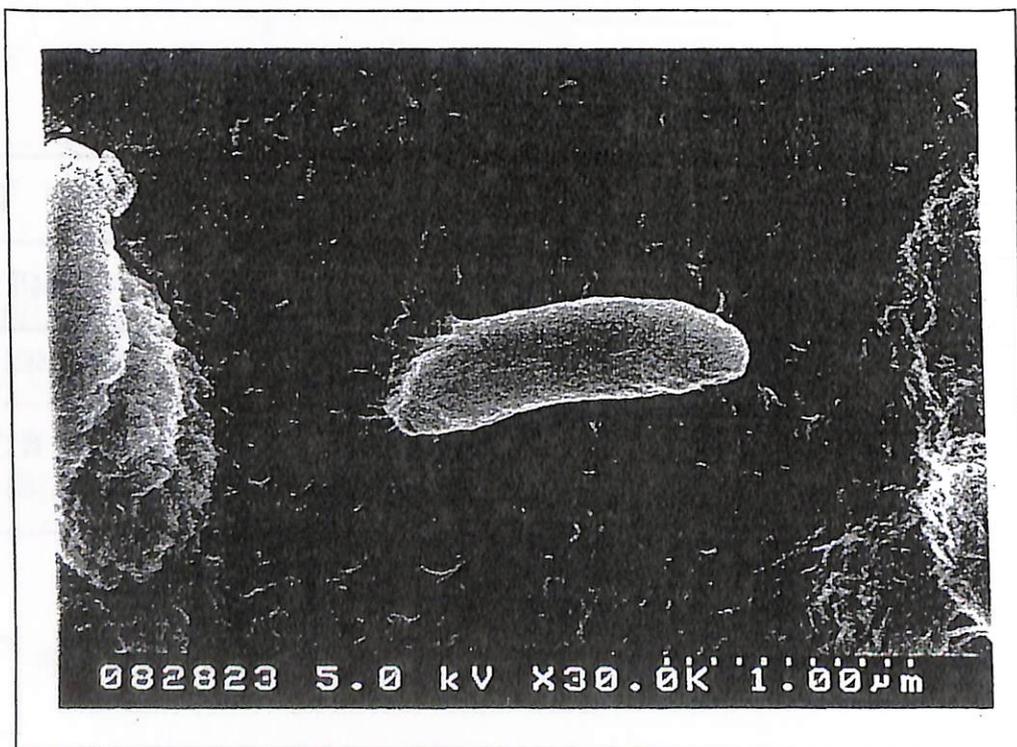
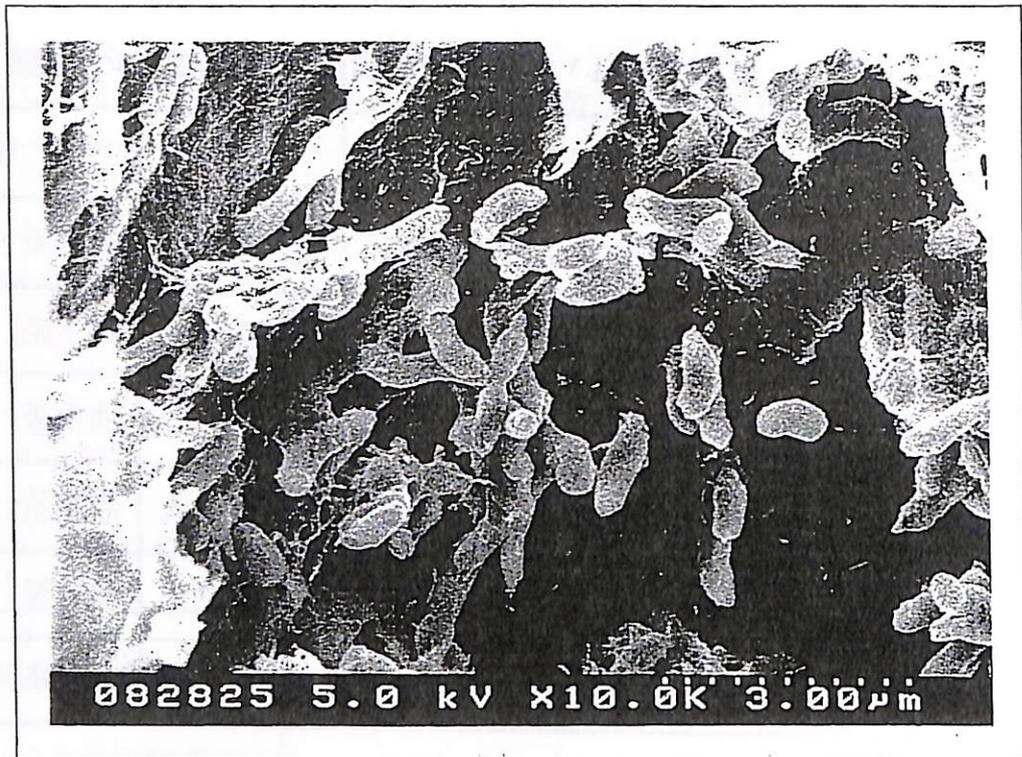


図3-1-6 微生物のSEM観察-1 (IF013699 : S R B)

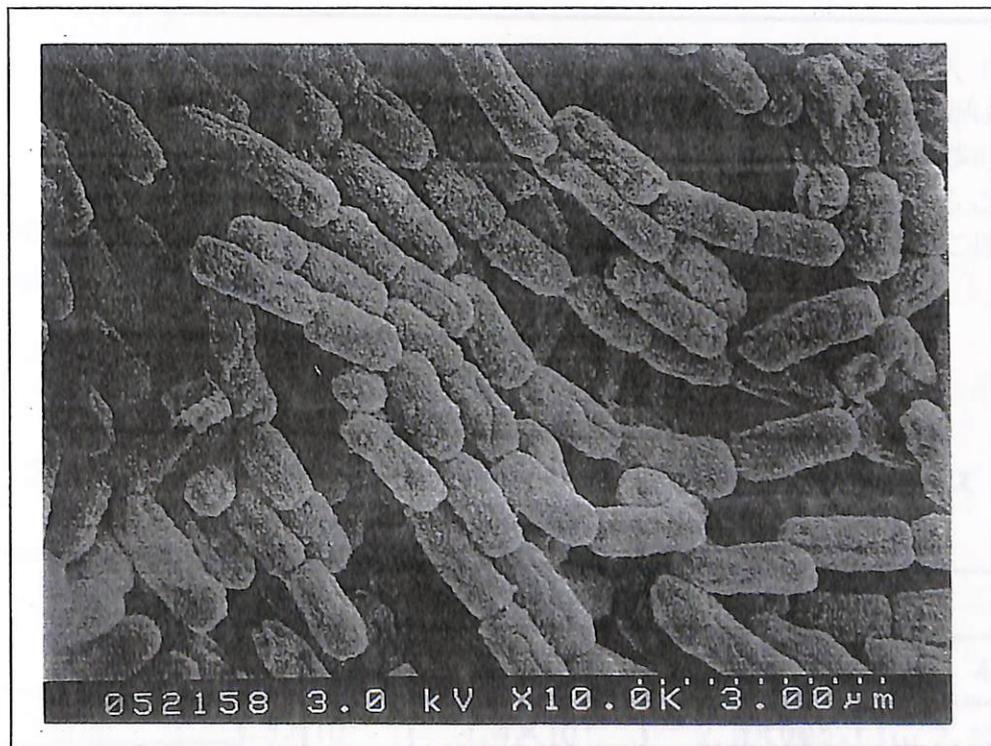
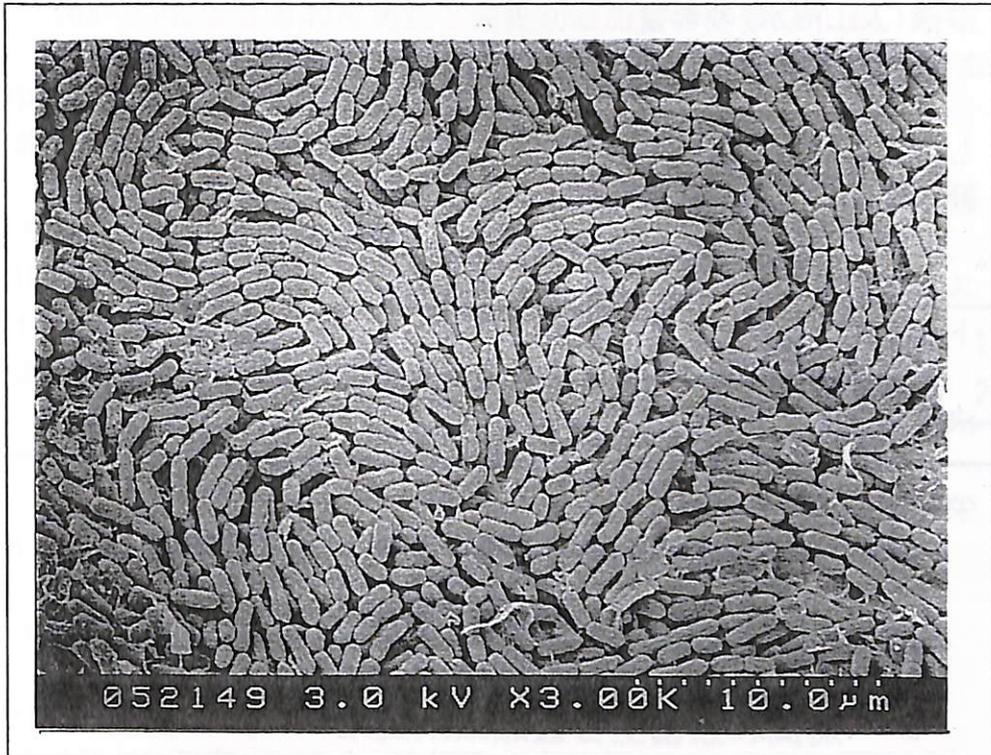


図3-1-7 微生物のSEM観察-3 (IF013543: I B)

(b) ブランク試験

(ア) 溶液(人工海水)の影響

(i) 目的と方法

ベントナイト共存系での挙動確認試験あるいは腐食試験(3.2項)では、試験液として人工海水を用いた。そこで、同試験に用いるSRBの人工海水中での増減の経時変化について試験を行った。

バイアル瓶(30ml)を用いて培地(人工海水+栄養剤*)にSRBを添加しN₂ガス、30℃で培養した。7日後、14日後にサンプリングしMPN法を用いてカウントした。

* 栄養剤：ペプトン、酵母エキス

栄養剤の添加量はベントナイトから溶出するTOC濃度(約1g/l)を基準にして決定した。

栄養剤添加量の算出

- ・ベントナイト(ケゲルV1)含水量=0.193ml/g (計算値 密度1.8g/cm³)
- ・ベントナイト(ケゲルV1)TOC=0.123mg/g (分析値)
- ・0.193mlの含有水中に0.123mgのTOC溶出するものと仮定すると1000ml当たりのTOC溶出量は $0.123\text{mg} \div 0.193\text{ml} \times 1000\text{ml} = 637\text{mg}$ である。
- ・また、栄養剤 ペプトン5mg+酵母エキス5mgのTOCは 3.7mg(分析値)である。
- ・したがって、1000ml当たりの栄養剤(ペプトン+酵母エキス)添加量は、 $637\text{mg} \div 3.7\text{mg} \times 10\text{mg} = 1721\text{mg}$ である。

(ii) 結果

a. 溶液の影響

図3-1-8に人工海水中SRB数の生菌数の経時変化を示す。

図から、試験開始後約7日間微生物は減少し、7日後に試験初期生菌数の約半分にまで減少した。試験開始7日以降生菌数は増加し、試験終了時(14日)には初期生菌数とほぼ同数となった。

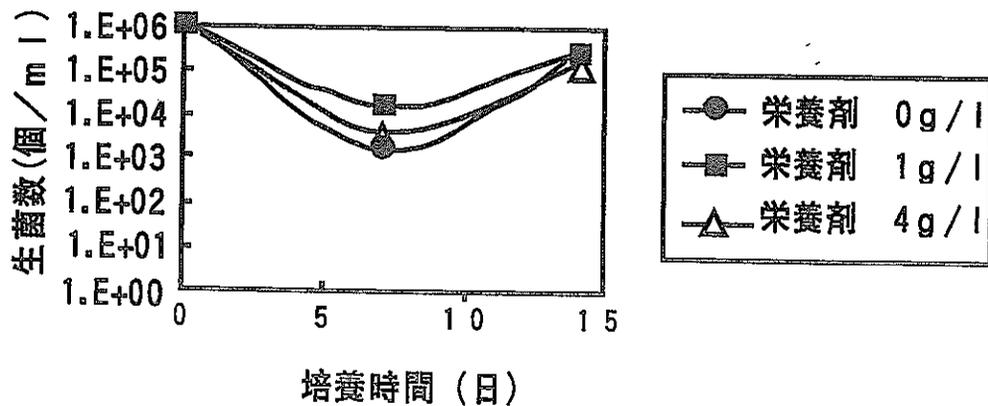


図3-1-8 人工海水中SRB生菌数の経時変化

b. 栄養剤濃度の影響

図3-1-9にSRBの生菌数と栄養剤添加量の関係を示す。

図から、栄養剤濃度0～4 g/lの範囲では、その影響は顕著には認められなかった。

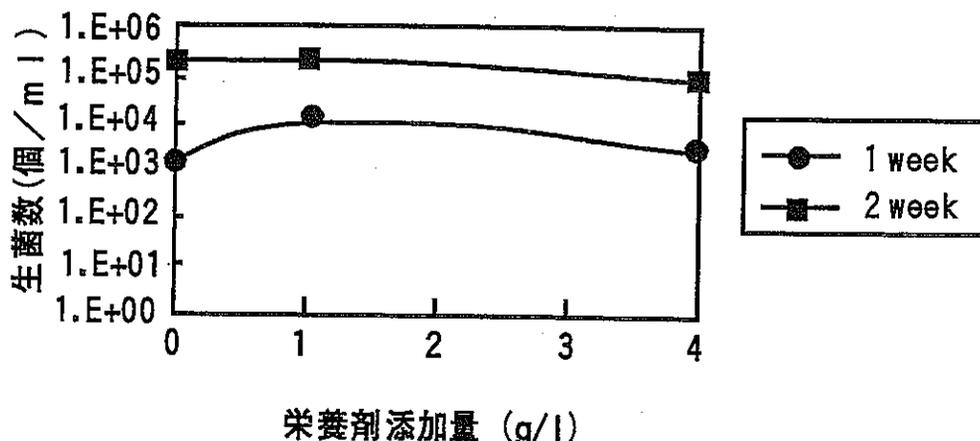


図3-1-9 栄養剤添加量と生菌数の関係

(イ) 長期試験

(i) 目的と方法

上述の試験((ア)溶液の影響)に用いたSRB (IF013699)では、人工海水中で生菌数をほぼ一定に保持する程度の活性を有することを確認した。以降に実施する試験では、用いるSRB種の活性が高い程その影響を明確に評価できる可能性がある。

ここでは、更に数種類のSRBについてブランク試験を実施することとした。そこで、(ア)と同様のSRBを用いて人工海水ブランク試験をさらに長期間(4週間)実施しその挙動を調査した。

(ii) 試験結果

表3-1-7、及び図3-1-10に培養期間とSRB数の関係を示す。

表3-1-7 SRB (IF013699) の人工海水ブランクテスト

	栄養剤添加量 (g/l)			
	0	0.16	1.0	4.0
0 日間	3.3 × 10 ⁶	1.4 × 10 ⁶	2.2 × 10 ⁶	2.1 × 10 ⁶
8 日間	3.3 × 10 ⁶	5.4 × 10 ⁷	4.9 × 10 ⁶	1.3 × 10 ⁷
14 日間	1.3 × 10 ⁶	5.4 × 10 ⁷	7.9 × 10 ⁶	3.3 × 10 ⁶
21 日間	2.4 × 10 ⁵	4.9 × 10 ⁵	1.3 × 10 ⁷	2.2 × 10 ⁷
28 日間	1.3 × 10 ³	6.1 × 10 ³	1.1 × 10 ⁷	2.4 × 10 ⁷

本試験結果から、菌体数の増減は栄養剤添加量の影響を受ける傾向のあることが判った。栄養剤添加量が 0.16g/l 以下のものは培養時間14日間以降で多少減少する傾向を示した。一方、栄養剤添加量が 1.0g/l 以上では、著しい増加傾向は示さず、初期投入菌体数(10^7 個/ml)と同等数を保持した。

そこで、3.3項の微生物腐食試験では、初期投入菌体数が保持可能な栄養剤添加量として、 1.0g/l を添加することにした。添加量 1.0g/l は地下数百メートルの地下水中の $\text{TOC} \div 10\text{ppm}$ (3.1.1節の文献調査参照)と比較すると高めの設定値であるといえる。

また、微生物の培養試験において、 $>1.0\text{g/l}$ の栄養剤の添加は一般的に加速的に菌体数を増殖させる試験で用いられる添加量である。今回の結果で 4.0g/l の場合でも菌体数が著しく増加しなかったことから、本試験系では菌体数の増加を抑制する要因がある可能性が考えられる。

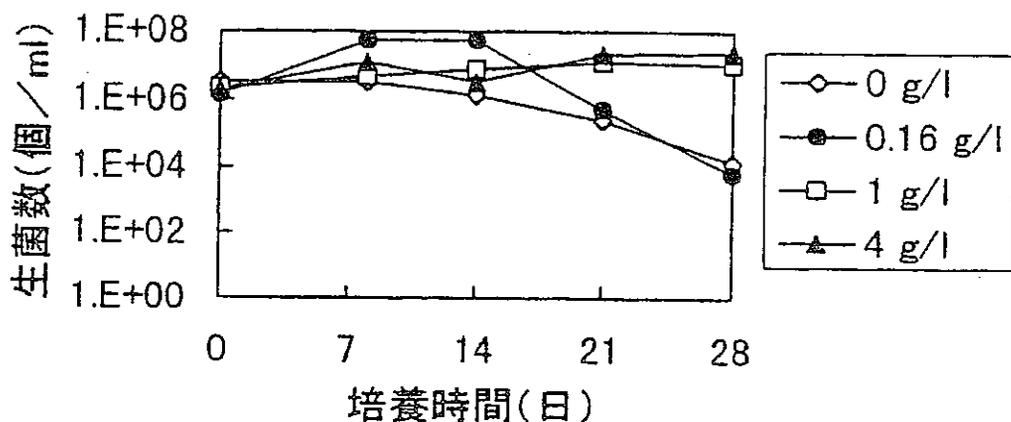


図3-1-10 人工海中におけるSRB生菌数の経時変化

(c) ベントナイト共存系でのSRB挙動調査

(ア) 予備試験

(i) ベントナイト中へのSRB均質混合方法の検討

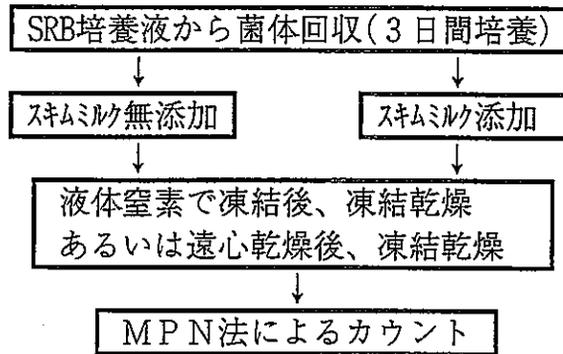
ベントナイト中でのSRBの挙動を正確に把握するためには、圧密ベントナイト中にできるだけ均質の混合をする必要がある。ここでは、最適な均質混合方法を選定するため各種試験を行うこととした。

a. 圧密ベントナイトへの均質混合方法(1) -凍結乾燥方法の検討-

ア. 目的と方法

凍結乾燥方法は長期的に微生物を保存する場合に用いられる方法である。この方法を用いれば乾燥状態でSRBを均質混合できる可能性がある。そこで、凍結乾燥方法によりベントナイトへの均質混合方法を検討する必要がある。

以下に試験手順フローを示す。



イ. 結果

表3-1-8にSRBの凍結乾燥前後の菌体数変化を示す。

表3-1-8 SRB (IF013699)の凍結乾燥による損傷の調査結果

処理方法	凍結乾燥前	凍結乾燥後	判定
①液体窒素で凍結後、凍結乾燥 (スキムミルク無添加) 培地：m-ISA	2.4×10 ¹⁰ 個/100ml	5.4×10 ⁸ 個/100ml	△
②液体窒素で凍結後、凍結乾燥 (スキムミルク添加) 培地：m-ISA	2.4×10 ¹⁰ 個/100ml	4.9×10 ⁶ 個/100ml	×
③凍結せず、遠心乾燥 (スキムミルク無添加) 培地：m-ISA	2.4×10 ¹⁰ 個/100ml	0個	××
④凍結せず、遠心乾燥 (スキムミルク添加) 培地：m-ISA	2.4×10 ¹⁰ 個/100ml	5.8×10 ⁵ 個/100ml	××

判定：○減少なし、△2桁以下の減少、×4桁の減少、××5桁以上の減少

スキムミルク添加有無、凍結乾燥有無(遠心乾燥)に関わらず、いずれの方法においても凍結乾燥前の菌数2.4×10¹⁰個/mlから凍結乾燥後の菌数は著しく減少することが判った。SRBは凍結乾燥及び遠心乾燥することによって、大きな損傷を受けるため、この方法はベントナイト中へのSRBの均一混合方法としては採用できないことが判った。

b. 圧密ベントナイトへの均質混合方法(2) -スプレー法-

ア. 目的と方法

上述の試験結果から、SRBには凍結乾燥方法の適用が困難であることが判った。そこで、ベントナイトのプレスが可能な程度ベントナイトを湿潤する方法としてスプレー法を選定した。ここでは、乾燥したベントナイトに湿潤状態のSRBをスプレー可能かどうかを確認する。

これらの操作は以下に示すように嫌気性のグローブボックス内で行った。

- 1) 160℃×3 hの滅菌処理した約40 gのベントナイトをA 1箱上に拡げる。
- 2) アトマイザーを用いてSRB菌液($n \times 10^7$ 箇/ml)をベントナイト表面に均一に約2 ml(10回)スプレーする。
- 3) 菌液をスプレーしたベントナイトを蓋付き容器に入れ、気相部をN₂ガスで置換した後、15分間振とうして混合する。
- 4) 混合後、ベントナイトの一部をサンプリングし、MPN法でSRBの菌数をカウントする。

イ. 結果

表3-1-9に淡水性SRB (IF013699)の耐乾燥性試験結果を示す。

表3-1-9 淡水性SRB (IF013699)の耐乾燥性試験結果 (箇/gBN)

	①	②	③	平均値	計算値
耐乾燥性試験	4.5	<2.0	9.3	4.6	1.7×10^8

耐乾燥性試験では計算値を大きく下回る菌数のSRBしか生存していなかった。この原因はベントナイトの吸湿性によって菌体の水分が吸収脱水された結果大部分のSRBが死滅したものと考えられる。

c. 圧密ベントナイトへの均質混合方法 (3) ベントナイト中SRBの適用性検討-
ア. 目的と方法

上述の均質混合方法(1)、(2)では、圧密ベントナイトへのSRBの均質混合は困難であることが判った。そこで、ベントナイト中に存在するSRBの適用可能性を検討するために、生菌数を測定した。

イ. 結果

表3-1-10にベントナイト中に存在する菌体数を示す。菌体数は30~50(菌体数/g)であり、ほぼ均質にベントナイト中に存在することを確認した。

表3-1-10 ベントナイト中SRB数測定結果 (箇/g)

1	2	3	平均値
4.9×10	3.3×10	4.6×10	4.3×10

滅菌(160℃×3 h)処理後の菌体数測定結果を表3-1-11に示す。滅菌処理を施したベントナイト中のSRB数は $<2 \times 10^{-1}$ であることが判った。

表3-1-11 滅菌処理後のベントナイト中SRB数測定結果 (箇/g)

1	2	3	平均値
$<2 \times 10^{-1}$	$<2 \times 10^{-1}$	$<2 \times 10^{-1}$	$<2 \times 10^{-1}$

d. SRBの均質混合方法のまとめ

圧密ベントナイトへのSRBの均質混合方法について評価を行ったが、いずれの方法でも、均質混合は困難であった。

ベントナイト中に存在するSRBの菌体数と分布を測定したところ、ベントナイト中にはSRBは30~50(菌体数/g)存在し、ほぼ均質に分布していることを確認した。従って、ベントナイト中のSRBを用いてベントナイト共存系でのSRB挙動調査を行うこととした。

(ii) ベントナイト中に存在するSRBの挙動確認

ベントナイト共存系でのSRB挙動確認試験に先立ち、試験に使用するベントナイト中SRBについて、「プレス成形の影響」についての確認試験を実施した。

a. プレス成形の影響確認

ア. 目的と方法

圧密ベントナイト作製時のプレス圧力による、SRBの減少のないことを確認する。

以下に試験条件を示す。

・ 試料

- ①無処理 (クニゲルV1)
- ②密度 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ (面圧: $216\text{kgf}/\text{cm}^2$)
- ③密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ (面圧: $432\text{kgf}/\text{cm}^2$)

・ 操作

試料①、②、③について各0.5gを50ml容プラスチックチューブに入れ、希釈液10mlに懸濁した。懸濁する際 N_2/CO_2 ガスで気層を置換し、ベントナイトを均一に懸濁した。17-1培地を用いたMPNによるSRB数計測を行った。

イ. 試験結果

試験結果を以下に示す。

①無処理

	1	2	3	平均値
S R B 菌体数(個/g-BN)	4.4×10	4.6×10	2.2×10	3.8×10

②密度 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ (面圧: $216\text{kgf}/\text{cm}^2$)

	1	2	3	平均値
S R B 菌体数(個/g-BN)	6.6×10	3.4×10	1.4×10	8.0×10

③密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ (面圧: $432\text{kgf}/\text{cm}^2$)

	1	2	3	平均値
S R B 菌体数(個/g-BN)	4.6×10	3.4×10	4.6×10	4.2×10

- ・ベントナイトの密度、プレス圧力にかかわらず無処理と同程度の菌数が存在することが判ったことから、プレスによるSRBの損傷は無視できると考えられる。

〔備考) 上水試験法によるBN(無処理)中SRB菌体数測定の結果
 $\dots 4.3 \times 10$ 個/g-BN〕

- ・上記の結果より、上水試験法とバイアル瓶を用いたMPN法による測定結果はほぼ同等であった。

b. ベントナイト中SRBの耐海水性試験

ア. 目的と方法

ベントナイト中に存在する海水性SRBの菌数を測定し、淡水性SRBの菌数と比較する。

以下に試験条件を示す。

・試料

- ①無処理 (クニゲルV1)
- ②密度 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ (面圧: $216\text{kgf}/\text{cm}^2$)
- ③密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ (面圧: $432\text{kgf}/\text{cm}^2$)

・操作

試料①、②、③について各0.5gを50ml容プラスチックチューブに入れ、希釈液10mlに懸濁した。懸濁する際 N_2/CO_2 ガスで気層を置換し、ベントナイトを均一に懸濁した。3%NaCl添加17-1培地を用いたMPNによるSRB数計測を行った。

イ. 試験結果

試験結果を以下に示す。

ベントナイト中に存在するSRB菌体数(海水性/淡水性)との比較

	①無処理 (クニゲルV1)	②密度1.2g/cm ³ (216kgf/cm ²)	③密度1.8g/cm ³ (432kgf/cm ²)
淡水性SRB菌体数	3.8×10	8.0×10	4.2×10
海水性SRB菌体数	4.1×10	4.3×10	3.5×10

ベントナイト中には海水性のSRBが存在しており、その菌体数は3% NaCl無添加で測定した淡水性SRBとほぼ同程度であることが判った。

(イ) ベントナイト共存系でのSRB挙動調査試験

(i) 目的

前述のようにベントナイトへの均質混合方法は①凍結乾燥による損傷が大きいこと及び②乾燥ベントナイトによる脱水によると考えられる損傷が大きいことのため非常に困難である。そこでベントナイト中に存在するSRBを用いてベントナイト中の挙動を調査した。

ベントナイト中の空隙は非常に小さくバクテリアの活動も制限されることが予想される。本調査ではベントナイト中のSRBの増殖の可能性は低いことを確認することとした。

(ii) 試験方法

入手ままのベントナイトをN₂ガス雰囲気中でチタンカラム中に一定量充填した。

N₂ガス吹き込み培地(人工海水)中にて30℃×2週間保持した後、ベントナイト中央部より試料採取してSRB菌数を測定し増殖の有無を調査する。

ベントナイト密度は0.6、1.8g/cm³とした。比較として1.6g/cm³の密度のケイ砂+ベントナイトについても調査した。

(iii) 試験結果

試験結果を表3-1-12に示す。

表3-1-12 SRB挙動におけるベントナイト密度の影響調査

BN密度 (g/cm ³)	MPN法 培地	SRB生菌数(箇/g-BN)			
		No.	初期	7日後	14日後
0.6	17-1	①	4.1×10	<2.0	<2.0
		②	4.1×10	<2.0	<2.0
	17-1+3%NaCl	①	4.1×10	<2.0	<2.0
		②	4.1×10	<2.0	<2.0
1.8	17-1	①	4.1×10	1.7×10	6.0×10
		②	4.1×10	2.4×10	3.0×10
	17-1+3%NaCl	①	4.1×10	2.7×10	9.4×10
		②	4.1×10	2.7×10	4.4×10
1.6 (珪砂含む)	17-1	①	2.9×10	<2.0	<2.0
		②	2.9×10	<2.0	<2.0
	17-1+3%NaCl	①	2.9×10	<2.0	<2.0
		②	2.9×10	<2.0	<2.0

BN中のSRBを用いてベントナイト密度の影響を調査した。初期ベントナイト密度が 1.8g/cm^3 の場合においてのみ7日～14日間浸漬後も初期値とほとんど同レベルのSRB数の生息が確認されたが、 0.6 、 1.6g/cm^3 の場合にはいずれも <2.0 であった。

したがって、ベントナイト中においてはSRBの増殖はベントナイト密度の依存性は小さくいずれの密度においても増殖せず、初期菌体数を維持あるいは多少減少する傾向が見られた。

3.1.3 まとめ

表3-1-13に以上で行ったベントナイト中での微生物の挙動調査結果をまとめて示す。

1) 予備試験

- (1) SRBのカウント方法には17-1培地を用いたMPN法の適用が最適であることが判った。本方法では、微生物共存系においてもSRBのみをカウントすることが可能である。
- (2) IBのカウント方法にはストークス培地を用いたプレート法の適用が可能であることが判った。
- (3) IBは溶液組成により増殖に影響を受ける傾向があり、海水系溶液中では生育が困難であることが判った。

2) ベントナイト中での微生物の挙動確認試験

- (1) 数種類のSRBについて、人工海水中でブランク試験を行ったところ、試験期間14日以上でSRB菌体数はほぼ初期数を保持し、著しい増殖は認められなかった(表3-1-7参照)。
- (2) また、栄養剤濃度($\sim 4.0\text{g/l}$)の影響も認められず、上述と同様の傾向を示した。
- (3) ベントナイト中でのSRBの増殖挙動を調べるために、ベントナイトの乾燥密度による増殖への影響を調査試験したところ、いずれの密度においてもSRBの増殖は認められなかった(表3-1-12参照)。
増殖を抑制した要因としては、試験溶液のイオンあるいはベントナイトからの溶出イオンの影響等が考えられる。

表3-1-13 ハントナイト中での微生物の挙動調査結果のまとめ

試験項目	試験条件	結果
ハントナイトからの溶出有機物分析	3gのハントナイトを100mlのイオン交換水に入れ室温で24h振とうTOC濃度を分析	12.2mg/10g-BN
ハントナイトからの溶出イオン分析	3gのハントナイトを100mlのイオン交換水に入れ室温で24h振とうアニオン、カチオンを分析	SO ₄ ⁻ : 1100ppm, Si : 913ppm Cl ⁻ : 10ppm, Na ⁺ : 150ppm Al ³⁺ : 306ppm
SRBカウント方法の検討	培地：上水試験法, 17-1, m-ISA MPN法	最も短期間で判定可能な17-1を選定
ハントナイト中SRB数のカウント (プレス圧力0~432kgf/cm ²)	淡水性SRB 海水性SRB	38~80箇/g-BN : プレス圧力の影響認められず 35~43箇/g-BN : プレス圧力の影響認められず
SRBの耐海水性調査 IF013699, IF013692	人工海水+栄養剤1g/l	IF013699 : 6日で生育 IF013692 : 1日で生育
①フランク試験 IF013699	①人工海水+栄養剤(0~4g/l) 30℃X4week	栄養剤0.16g/l以下は減少傾向 栄養剤1g/l以上は保持あるいは増加傾向
ハントナイト中へのSRB混合方法の検討 凍結乾燥法(IF013699)	17-1 17-1+スキムミルク	凍結乾燥によりSRB激減(ダメージ大) 〃
耐乾燥性調査(IF013699) (ATCC14563)	BN40gにSRB濃縮液2ml添加	1.7X10 ⁸ 箇/g-BN→4.6箇/g-BN SRBは脱水によるダメージが大きい
耐湿潤性調査(IF013699) (ATCC14563)	人工海水16.6ml+BN12.7g 〃	1.5X10 ⁸ 箇/g-BN→5.0X10 ⁷ 箇/g-BN 4.3X10 ⁸ 箇/g-BN→7.2X10 ⁷ 箇/g-BN SRBは湿潤によるダメージは小
②ハントナイト共存系でのSRB挙動 (BN中SRB使用)	①人工海水+栄養剤(1g/l) 30℃X2week BN中のSRB初期値：41箇/g-BN	BN密度0.6g/cm ³ : <2.0箇/g-BN BN密度1.6g/cm ³ : <2.0箇/g-BN BN密度1.8g/cm ³ : 44~94箇/g-BN SRBはBN中での増殖は微小あるいはなし

3.2 炭素鋼の微生物腐食試験（好気性／嫌気性菌）

(1) 目的

大気環境における微生物(好気性／嫌気性細菌)による炭素鋼の腐食挙動への影響を評価することを目的として、圧密ベントナイト(BN)中において微生物共存下で腐食試験を行う。

(2) 試験方法

大気開放環境下の好気性/嫌気性微生物を含む培地及び含まない培地中で圧密ベントナイトに挟み込まれた炭素鋼試験片の浸漬試験を行い、微生物混合系の有無による炭素鋼の腐食挙動(腐食形態及び腐食速度)への影響を評価する。また、昨年度の結果と比較し、微生物の種類、雰囲気の影響を評価する。

① 試験片

炭素鋼平板試験片を圧密ベントナイトで挟み込んだ物を用いる。

炭素鋼試験片には自然電位測定のためのリード線を取り付ける。カラムは動燃事業団殿所有の物を借用する。

試験片の材質は炭素鋼SM400Bとし、表面はエメリー#800研磨及び脱脂による処理を行う。図3-2-1に試験片のチタンカラムへの組み込み状況を示す。

SM400Bの検査証明書(ミルシート)を末尾の添付資料に示す。

② 試験装置及び試験条件

溶液中にカラムを浸漬させる。溶液は恒温槽により一定の温度に保持する。

図3-2-2及び図3-2-3に炭素鋼の微生物腐食試験フロー及び試験装置の概略を示す。

また、表3-2-1に炭素鋼の微生物腐食試験条件と測定項目をまとめて示す。

腐食試験液にはSRB：IF013699(表3-1-7)、IB：IF013543(表3-1-8)を添加した。

ア. 試験条件（好気性／嫌気性細菌）

a. 試験方法：大気雰囲気（開放系）

b. 供試材料：1材料（炭素鋼：SM400B）

c. 試験溶液：1溶液（人工海水＋細菌有、無）

d. ベントナイト：2密度（圧密ベントナイト乾燥密度：0、1.8g/cm³）

e. 温度：1条件（30℃）

f. 試験期間：3ヶ月

g. 試験片数：8枚（2溶液×2密度×2n）

イ. 測定項目

試験中の試験液の酸化還元電位(Eh)、pH、微生物量及び炭素鋼の腐食電位、交流インピーダンスを測定する。

試験後の試験片(炭素鋼)の外観観察、重量変化、埋込研磨後断面観察、腐食生成物の分析も実施する。

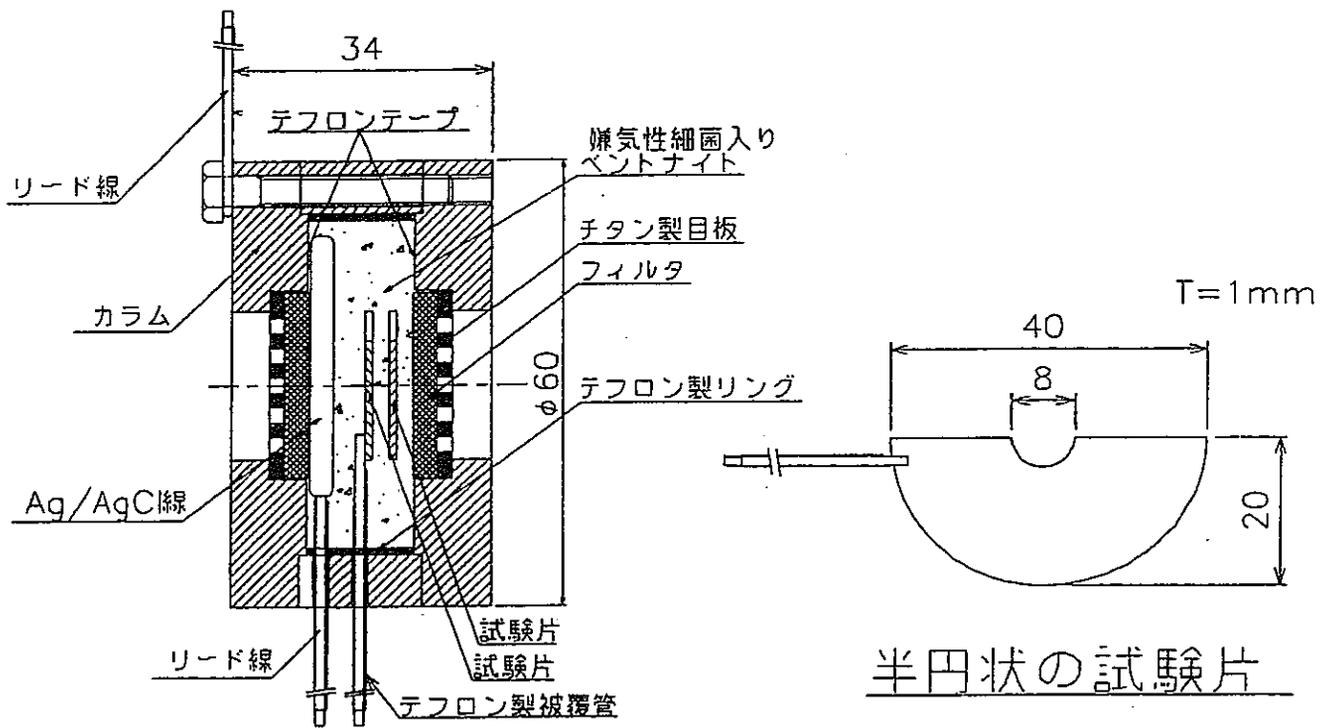


図3-2-1 試験片のチタンカラム中への充填状況

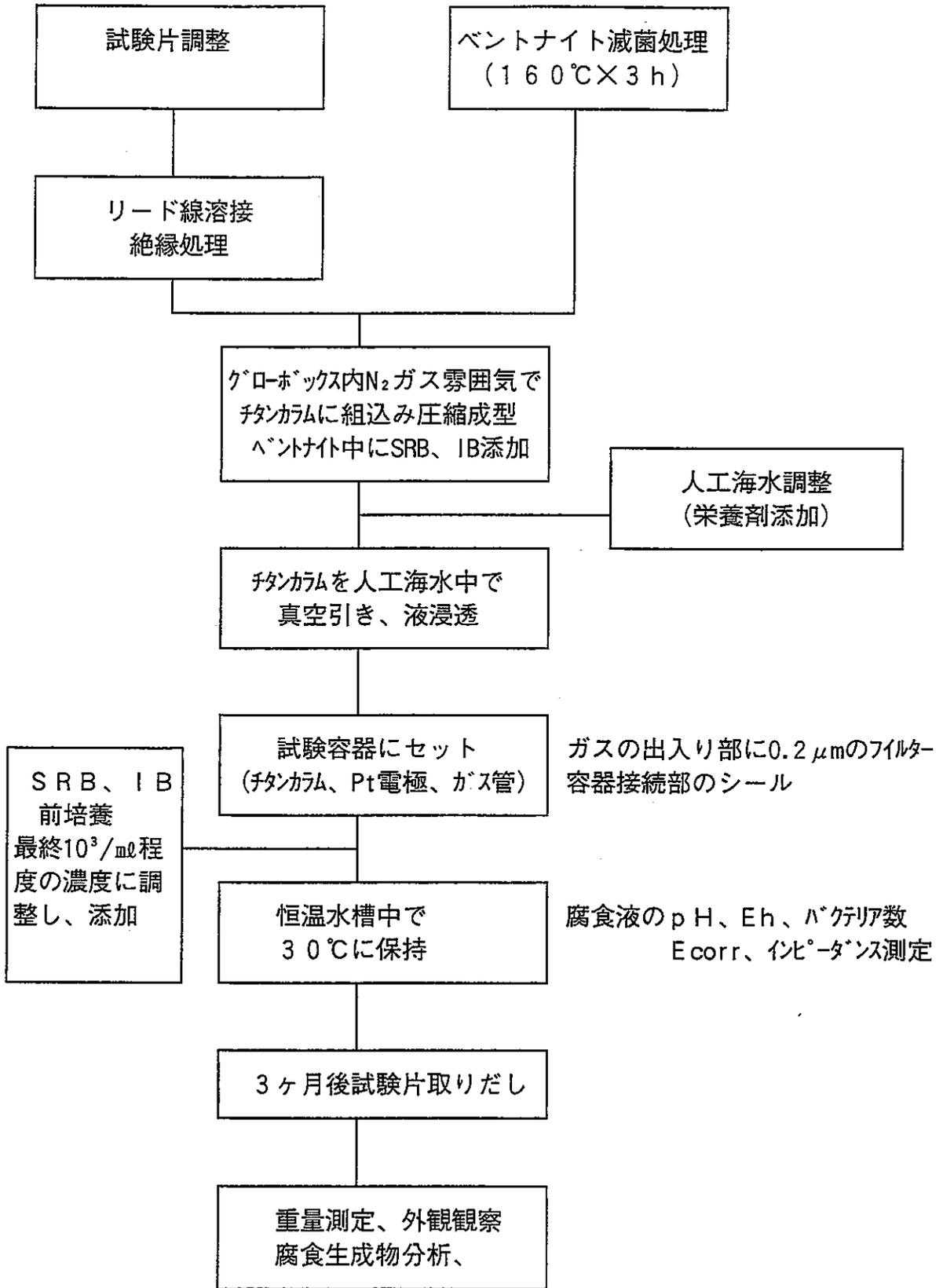


図3-2-2 炭素鋼腐食への微生物の影響調査フロー

(3) 試験結果

各種測定項目についての経時変化を以下に記す。

a. 試験液の酸化還元電位(E_h)の経時変化

図3-2-4に腐食試験液のE_hの経時変化を示す。

S R Bを添加したフラスコNo.1のE_hはS R Bの生育に好適な電位(+50~-400 mV)である-100mV以下を保持していたが、フラスコNo.2のE_hは試験時間の経過と共に上昇した。

b. 試験液のpHの経時変化

図3-2-5に腐食試験液のpHの経時変化を示す。

pHの値は試験期間を通じていずれも安定しており7.05~7.96の間を維持していた。

c. 試験液中微生物(SRB)数の経時変化

図3-2-6に腐食試験液中S R B数の経時変化を示す。

S R Bを添加したフラスコNo.1及びNo.3は試験期間を通じて $n \times 10^5 \sim n \times 10^7$ 箇/mlを維持していた。

腐食試験液にはI B及びS R Bを添加したがS R Bは 10^5 箇/ml程度を維持しており、フラスコNo.1及びフラスコNo.3には明らかに硫化物と推定される黒色沈殿物が観察された。これはS R Bの作用によって硫化鉄が形成されているためと思われる。

前述のようにI Bは海水系では長時間生存することができないものと考えられること、また、複数のバクテリアが共存する場合には、そのカウント方法が確立できないことが判ったため以後のカウントは実施しないこととした。

腐食試験終了後のベントナイト中S R B数は $< 2.0 \times 10$ であった。ベントナイトへの混合時に脱水され生育されなかったものと考えられる。

d. 炭素鋼の腐食電位(E_{corr})の経時変化

表3-2-6及び図3-2-9に腐食電位の経時変化を示す。

試験期間を通じていずれも-697~-766mVAg/AgClの範囲で安定していた。

e. 炭素鋼の交流インピーダンスの経時変化

表3-2-2及び図3-2-8に炭素鋼の交流インピーダンスの経時変化を示す。また、図3-2-9にインピーダンスの測定結果から算出した腐食電流密度の経時変化を示す。

ベントナイト無しについてはS R B添加あり($6.2 \sim 10.0 \mu A/cm$)に比べてS R B添加なし($2.9 \sim 3.1 \mu A/cm^2$)の方が腐食電流密度が小さい値を示した。また、ベントナイトありについてはS R B添加なし($0.7 \sim 1.2 \mu A/cm^2$)の方がS R Bあり($3.3 \sim 3.69 \mu A/cm^2$)よりも小さな腐食電流密度を示した。

f. 炭素鋼の腐食形態及び腐食速度

① 腐食試験後の試験片表面状況観察

腐食試験後脱錆前の試験片外観状況を図3-2-10~図3-2-12に示す。

・フラスコNo.1(BNなし、SRBあり)

表面は茶褐色を呈していた。

- ・フラスコNo.2(BNなし、SRBなし)
表面は灰白色部分と茶褐色部分が混在していた。
- ・フラスコNo.3(BNあり、SRBあり)
表面は茶褐色と灰白色部分が混在していた。
- ・フラスコNo.4(BNあり、SRBなし)
表面は茶褐色と灰白色部分が混在していた。

腐食試験後脱錆後の試験片外観状況を図3-2-13～図3-2-16に示す。

- ・フラスコNo.1(BNなし、SRBあり)
腐食によってやや凹凸が認められる。
- ・フラスコNo.2(BNなし、SRBなし)
腐食損傷は微小で比較的平滑である。
- ・フラスコNo.3(BNあり、SRBあり)
腐食は極微小で平滑面を呈していた。
- ・フラスコNo.4(BNあり、SRBなし)
腐食は極微小で平滑面を呈していた。

② 腐食減量

脱錆処理後試験前後の重量差から腐食減量及び腐食速度を算出して表3-2-1及び図3-2-17に示す。腐食速度の平均値はベントナイトなし、SRBありでは0.0418mm/yで、ベントナイトなし、SRBなしの0.0184mm/yの約2倍の腐食速度であった。しかし、ベントナイト1.8g/cm³ではSRBあり、SRBなしの腐食速度はそれぞれ0.0092、0.0099mm/yでありほとんど差違が認められなかった。

また、H8年度の試験で得られた腐食速度と今年度の試験で得られた腐食速度との関係を表3-2-2及び図3-2-17に示す。

- ・ベントナイトなしではバクテリアなしの場合H8年度の方が腐食速度がかなり大きいですが、この原因としてはH8年度の腐食試験では空気の吹き込みを行ったのに対してH9年度では大気開放であったため腐食液中の溶存酸素濃度および攪拌効果が異なったためであると考えられる。また、後述するようにH9年度の試験ではベントナイトなし、バクテリアなしの場合試験片の表面にCaCO₃皮膜が形成されたことも腐食速度が抑制された一因であると考えられる。
- ・ベントナイトありの場合には、SRBあり、なしではH8年度と同様に腐食速度に差異が認められずいずれも腐食速度は0.01mm/y以下であった。圧密ベントナイト中の場合、SRBの有無に関わらず炭素鋼の腐食速度が小さいとの結果は、前述のベントナイト中におけるSRBの増殖が大きくなかった結果と一致する。

③ 腐食試験後の断面状況観察

腐食試験後の断面ミクロ観察結果を図3-2-18～図3-2-21に示す。

- ・フラスコNo.1(BNなし、SRBあり)
全面均一腐食であるが、一部孔食状の部分も観察された。
- ・フラスコNo.2(BNなし、SRBなし)
全面均一腐食であるが、一部孔食状の部分も観察された。

- ・ フラスコNo.3 (BNあり、SRBあり)
全面均一腐食であった。
- ・ フラスコNo.4 (BNあり、SRBなし)
全面均一腐食であった。

g. 腐食生成物の分析

① X線回折

図3-2-22及び図3-2-23に腐食生成物のX線回折結果を示す。

No.1 (BNなし、SRBあり)の腐食生成物はブロードなプロファイルであることから Fe_3O_4 が主体であるが殆どが非晶質であると考えられる。

一方、No.2 (BNなし、SRBなし)の付着物は殆どが $CaCO_3$ であり、わずかに(Ca, Fe) $Fe_4O_9 \cdot 3H_2O$ が認められる。主成分が $CaCO_3$ であることは図3-2-45、表3-2-11に示すように付着物のE P M A定性・半定量分析結果においても確認された。

② E P M A面分析

図3-2-24 (BNなし、SRBあり)、図3-2-25 (BNなし、SRBなし)に腐食生成物の断面E P M A面分析結果を示す。前者ではF e、O、Sが主成分の腐食生成物であり、後者ではC a、O、C、Sが主成分の腐食生成物であることがわかる。

鋼板表面への $CaCO_3$ の析出挙動は淡水中においてランゲリア指数に依存することが知られており、その計算式に準じて算出したランゲリア指数は+であり、 $CaCO_3$ の析出条件を満たしている。

しかし、下平²⁰⁾はランゲリア指数の判定は大体の傾向を示すものであって成り立たない場合が少なくない。コロイドシリカ、有機物含有量の高い水、食塩を含む水、ポリリン酸(インヒビター)を含む水、高流速水、高温水などではランゲリア指数の判定は成り立たないとしている。

③ E P M A定性・半定量分析

表3-2-3にフラスコNo.2 (BNなし、SRBなし)の腐食生成物のE P M A半定量分析結果を示す。

付着物の主成分はO、C a、F e、Cであることが判った。

大気(空気)吹き込みを行ったH 8年度の腐食試験においては Fe_3O_4 主体の腐食生成物であった。

H 9年度の大気開放における腐食試験においては攪拌効果が小さいため鋼板表面に $CaCO_3$ 皮膜が形成されたものと考えられる。

表3-2-1 炭素鋼の微生物腐食評価(腐食減量)

試験条件*	試験片 No.	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	腐食減量 (g)	腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$)	平均値
BNなし SRBあり	5	8.6863	8.4933	0.1930	41.8	41.8
	6	8.2092	8.1051	0.1041	22.5	
	7	8.1223	7.9011	0.2212	47.9	
	8	8.6041	8.4056	0.1986	43.0	
	9	8.2603	8.0991	0.1612	34.9	
	10	8.5854	8.3754	0.2100	45.5	
	11	8.3831	8.0673	0.3159	68.4	
	12	7.9437	7.8021	0.1416	30.7	
BNなし SRBなし	13	8.5132	8.4301	0.0832	18.0	18.4
	14	7.9719	7.8885	0.0834	18.1	
	15	8.1429	8.0521	0.0909	21.4	
	16	8.6777	8.5956	0.0821	17.8	
	17	8.7266	8.6542	0.0725	15.7	
	18	8.5298	8.4497	0.0801	17.3	
	19	8.4639	8.3732	0.0907	19.6	
	20	8.3773	8.2896	0.0878	19.0	
BN1.8g/cm ³ SRBあり	F J	4.4078 4.1567	4.3823 4.1396	0.0255 0.0169	11.0 7.3	9.2
BN1.8g/cm ³ SRBなし	I K	4.3333 4.3213	4.3002 4.3085	0.0331 0.0128	14.3 5.5	9.9

* : 試験片表面積 No.5~20 : 24cm²、No.F~K : 12cm²

表3-2-2 炭素鋼の微生物腐食評価 (H8 & H9年度の比較)
(腐食減量より算出した腐食速度)

年度	BN密度 (g/cm ³)	バクテリアの 有無	平均腐食速度 (mm/y)
H8	0	IBあり	0.081
		IBなし	0.077
	0.6	IBあり	0.037
		IBなし	0.036
	1.8	IBあり	0.008
		IBなし	0.008
H9	0	SRBあり	0.042
		SRBなし	0.018
	1.8	SRBあり	0.009
		SRBなし	0.010

表3-2-3 炭素鋼の微生物腐食評価(腐食生成物のE P M A半定量分析)

元素	wt%	atom%	元素	wt%	atom%
C	7.848	14.2138	C l	0.066	0.0404
O	45.726	62.1643	C a	32.077	17.4082
N a	0.371	0.3510	M n	0.194	0.0768
M g	0.535	0.4778	F e	11.562	4.5030
A l	0.086	0.0690	Z n	0.631	0.2102
S i	0.417	0.3226	S r	0.389	0.0965
S	0.098	0.0662			

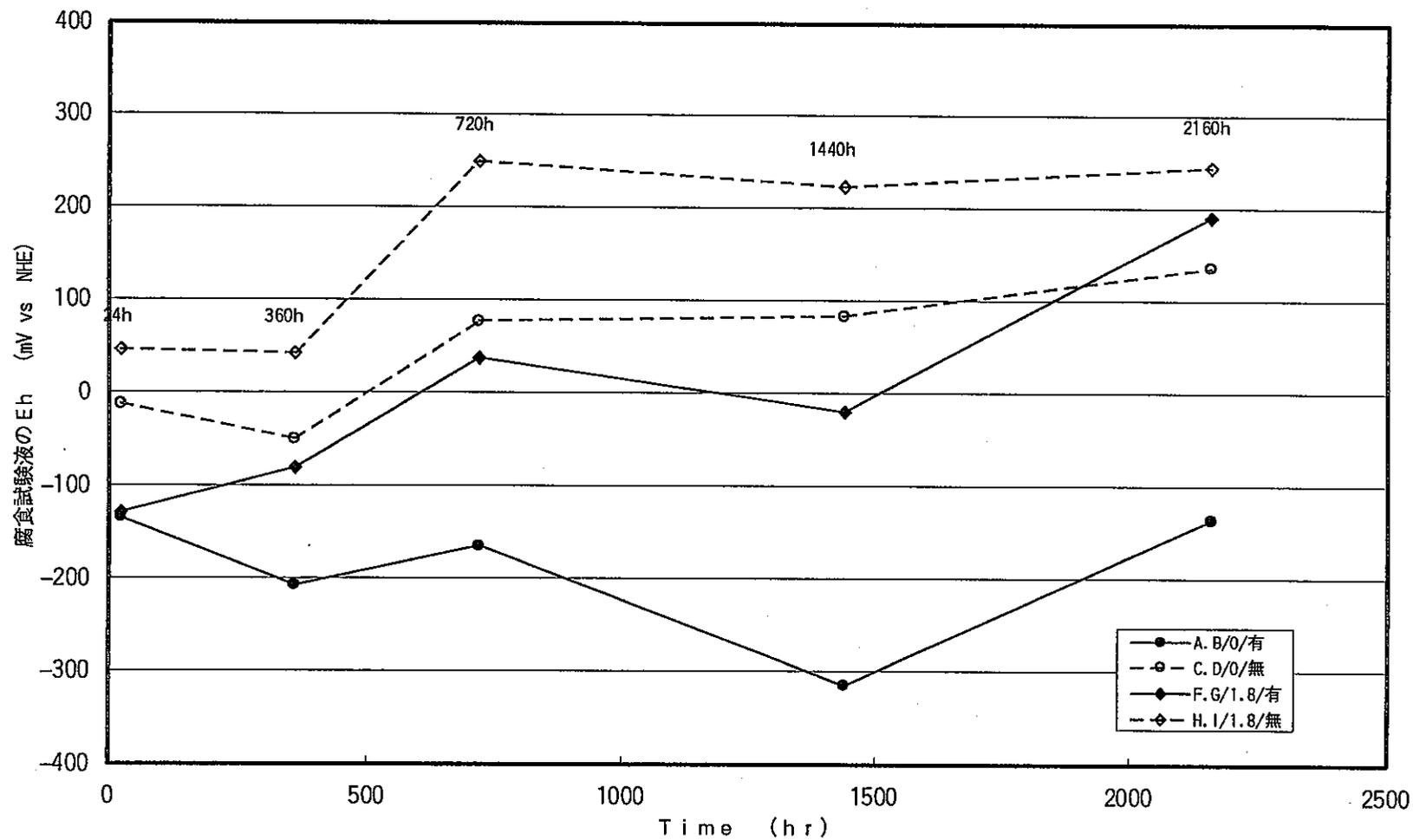


図3-2-4 炭素鋼の微生物腐食評価 (腐食試験液のEhの経時変化)

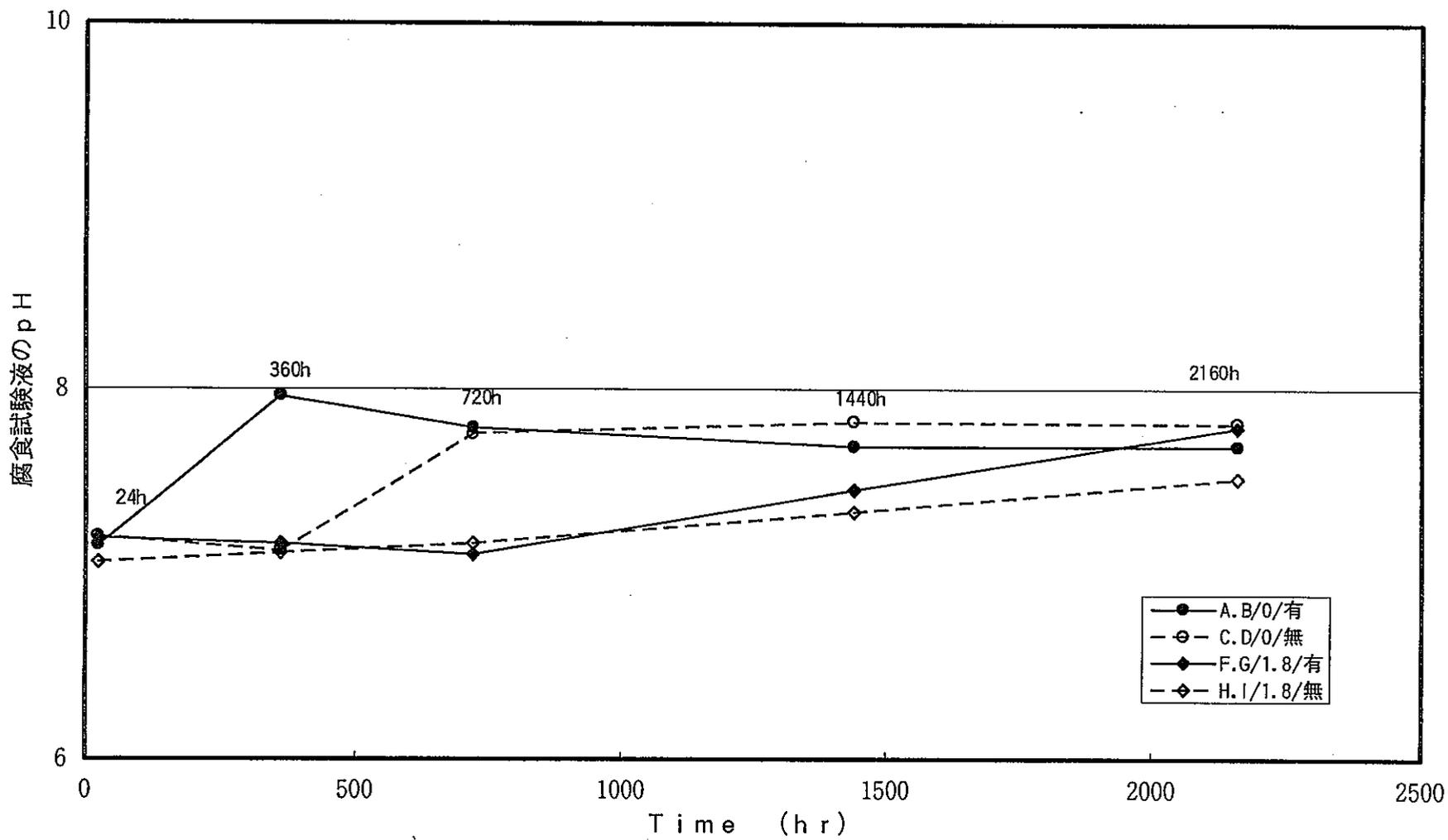


図3-2-5 炭素鋼の微生物腐食評価 (腐食試験液のpHの経時変化)

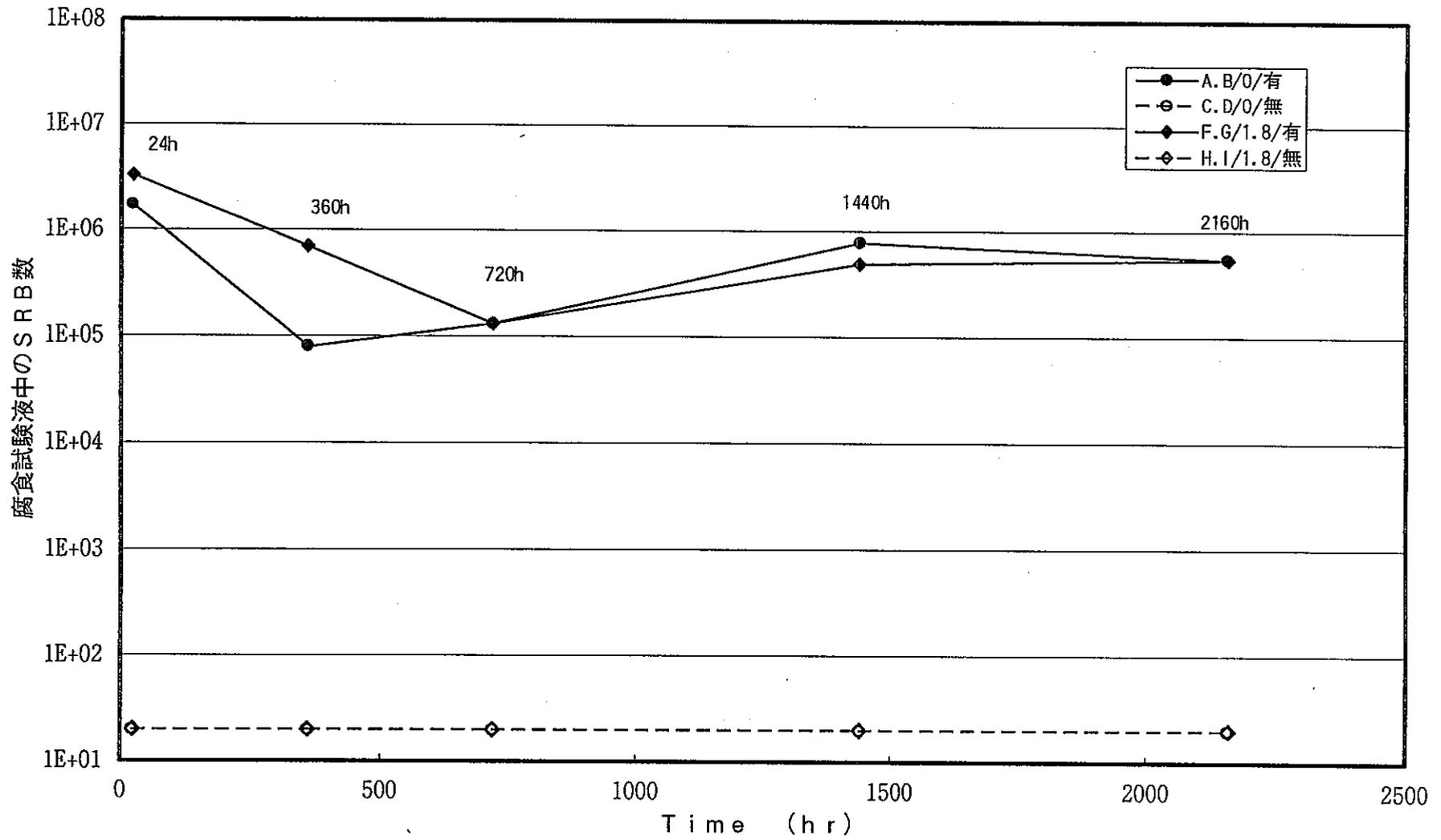


図3-2-6 炭素鋼の微生物腐食における腐食液中のSRB数の経時変化

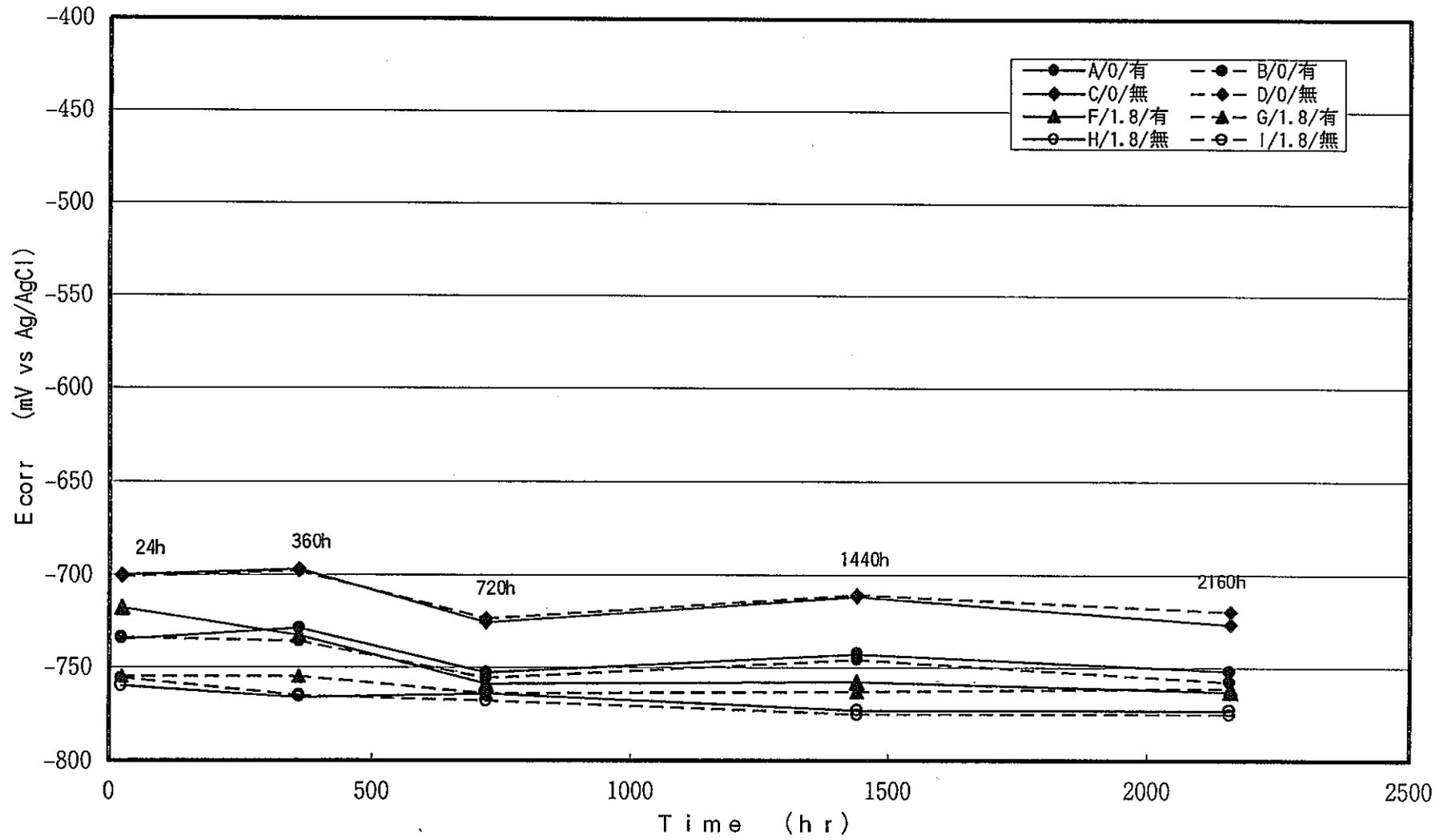


図3-2-7 炭素鋼の微生物腐食評価 (炭素鋼試験片の E_{corr} の経時変化)

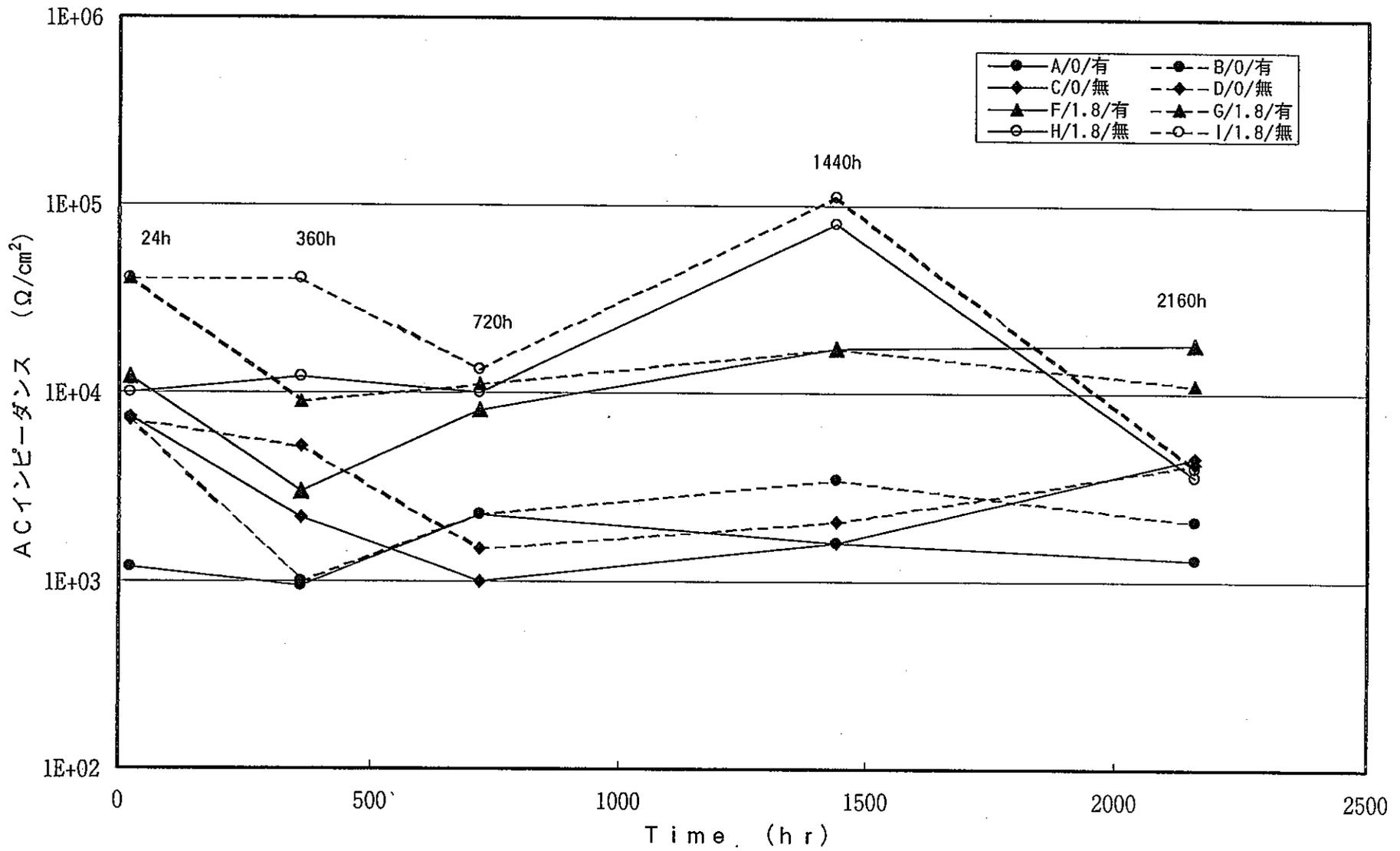


図3-2-8 炭素鋼の微生物腐食評価 (ACインピーダンスの経時変化)

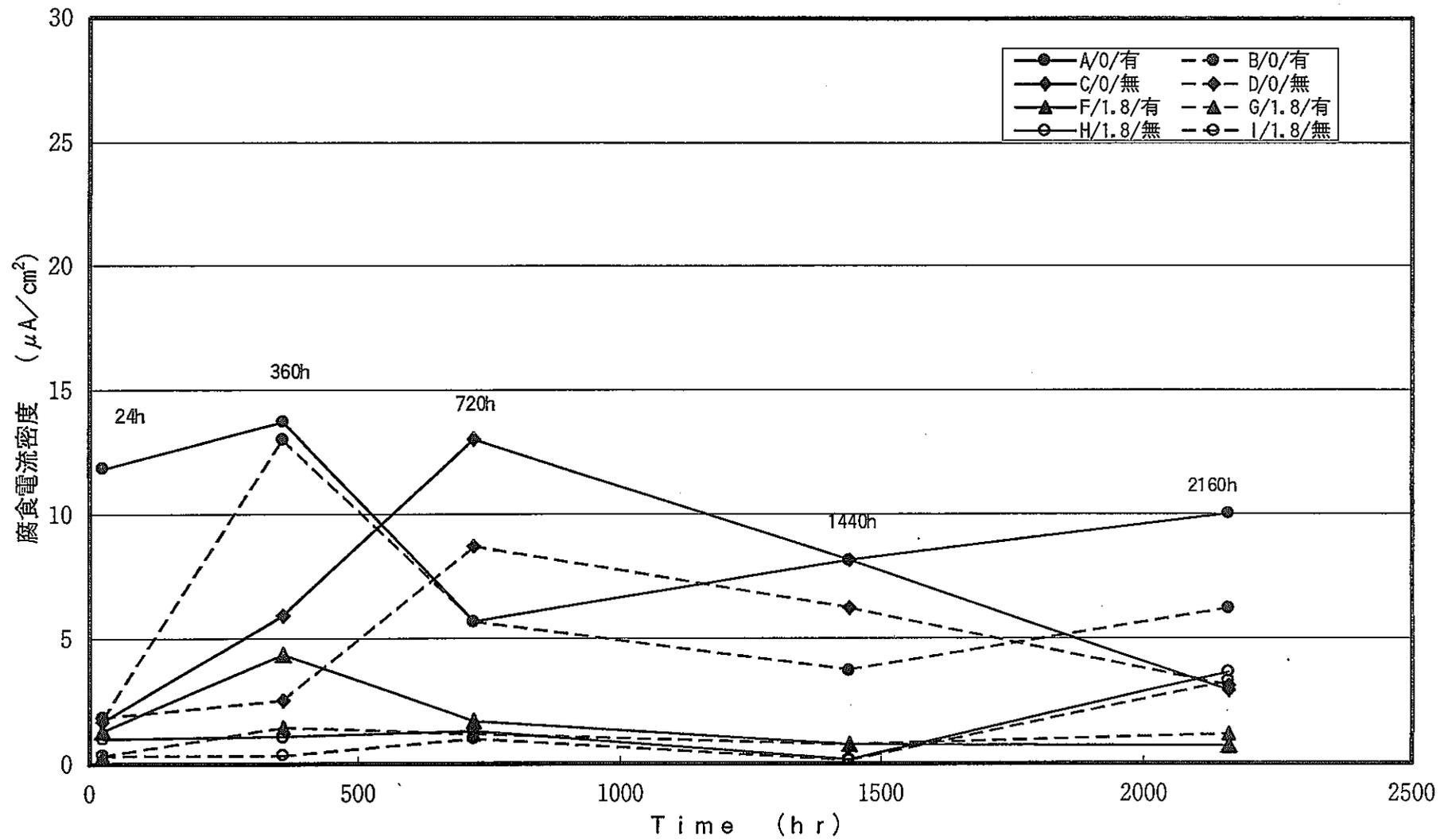


図3-2-9 炭素鋼の微生物腐食評価 (腐食電流密度の経時変化)

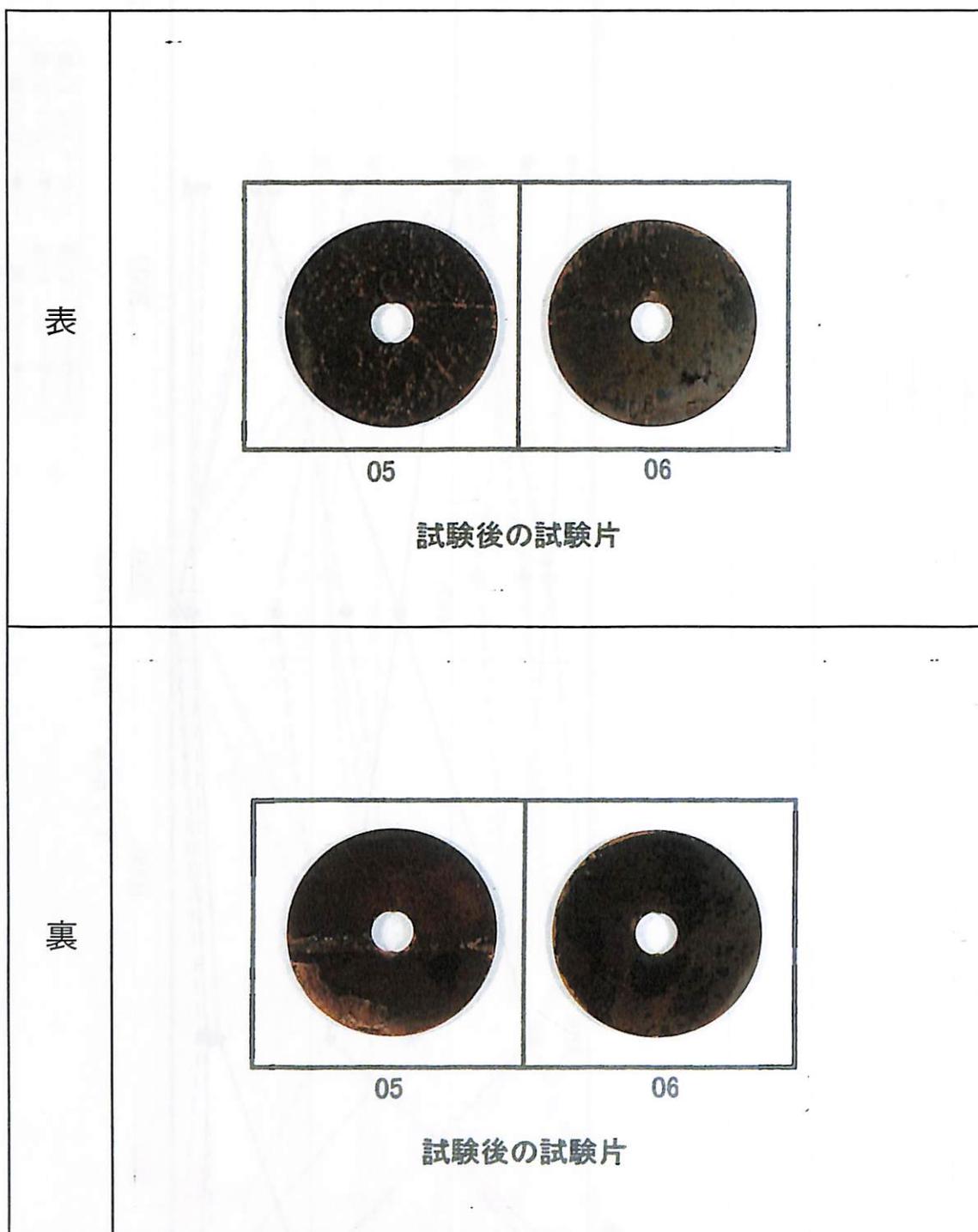


図3-2-10 炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆前の外観状況-1)
 (フラスコ No.1 BN なし、SRB あり)

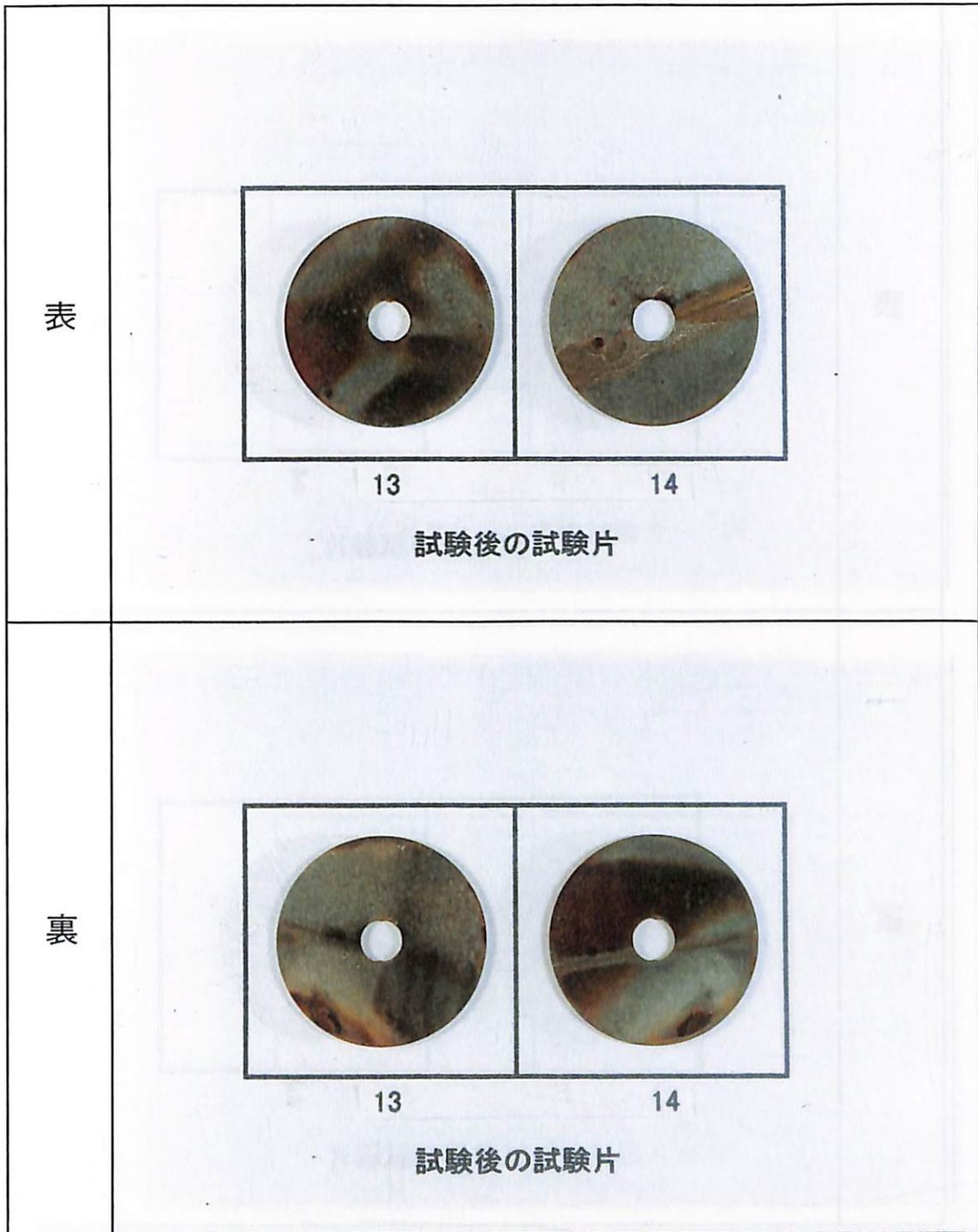


図3-2-11 炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆前の外観状況-2)
 (フラスコ No.2 BN なし、SRB なし)

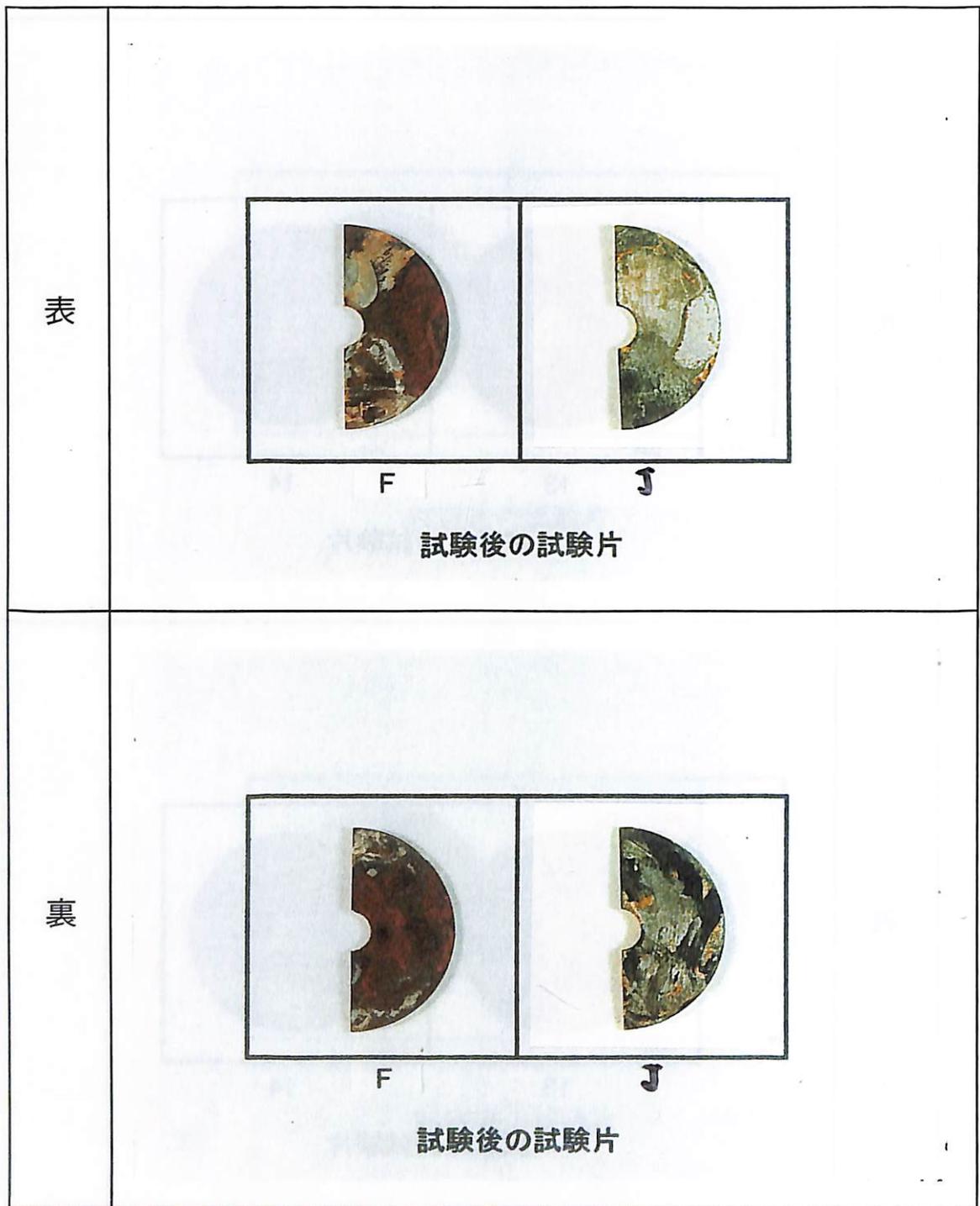


図3-2-12 炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆前の外観状況-3)
 (フラスコ No.3 BN あり、SRB あり)

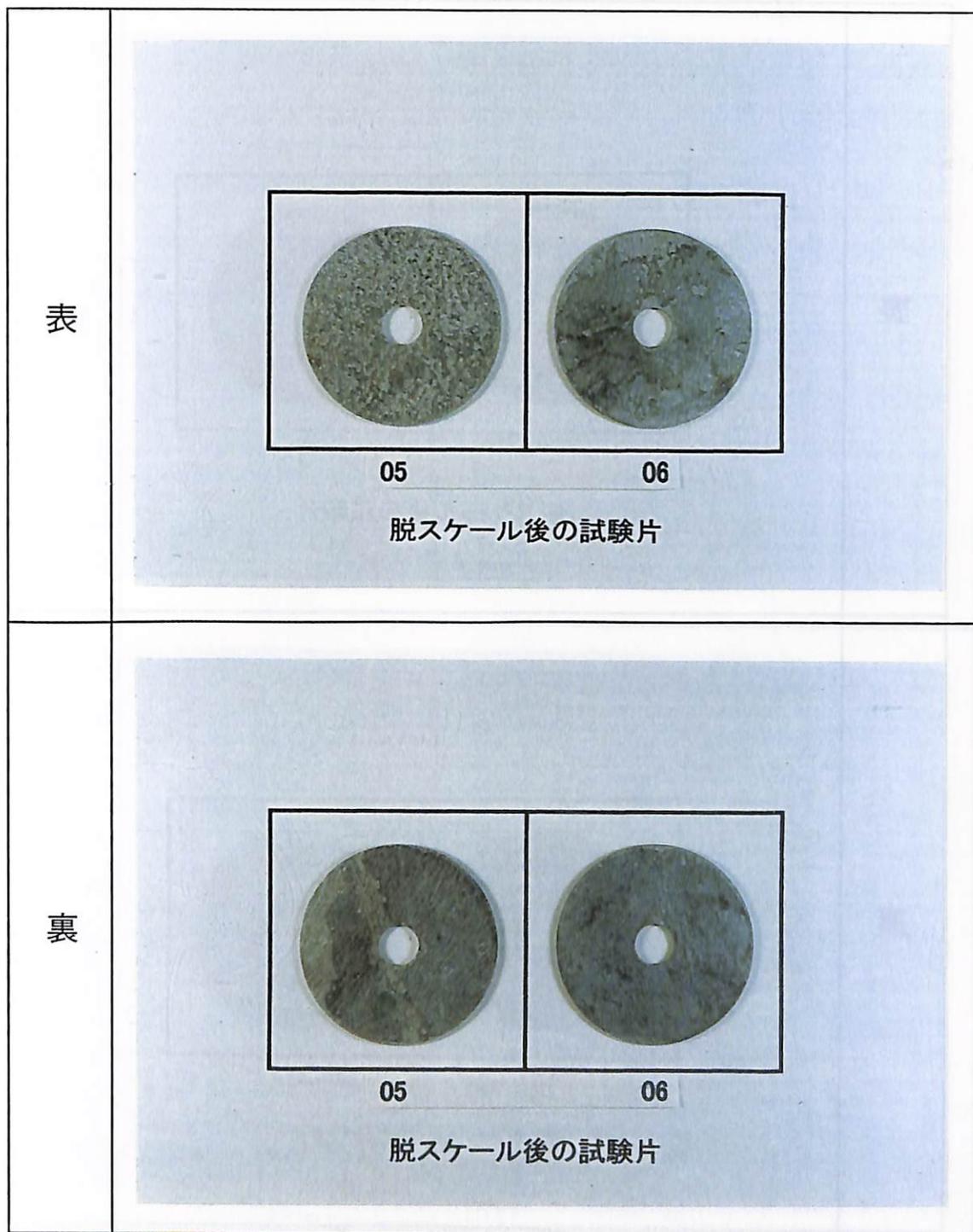


図3-2-13 炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後の外観状況-1)
 (フラスコ No.1 BN なし、SRB あり)

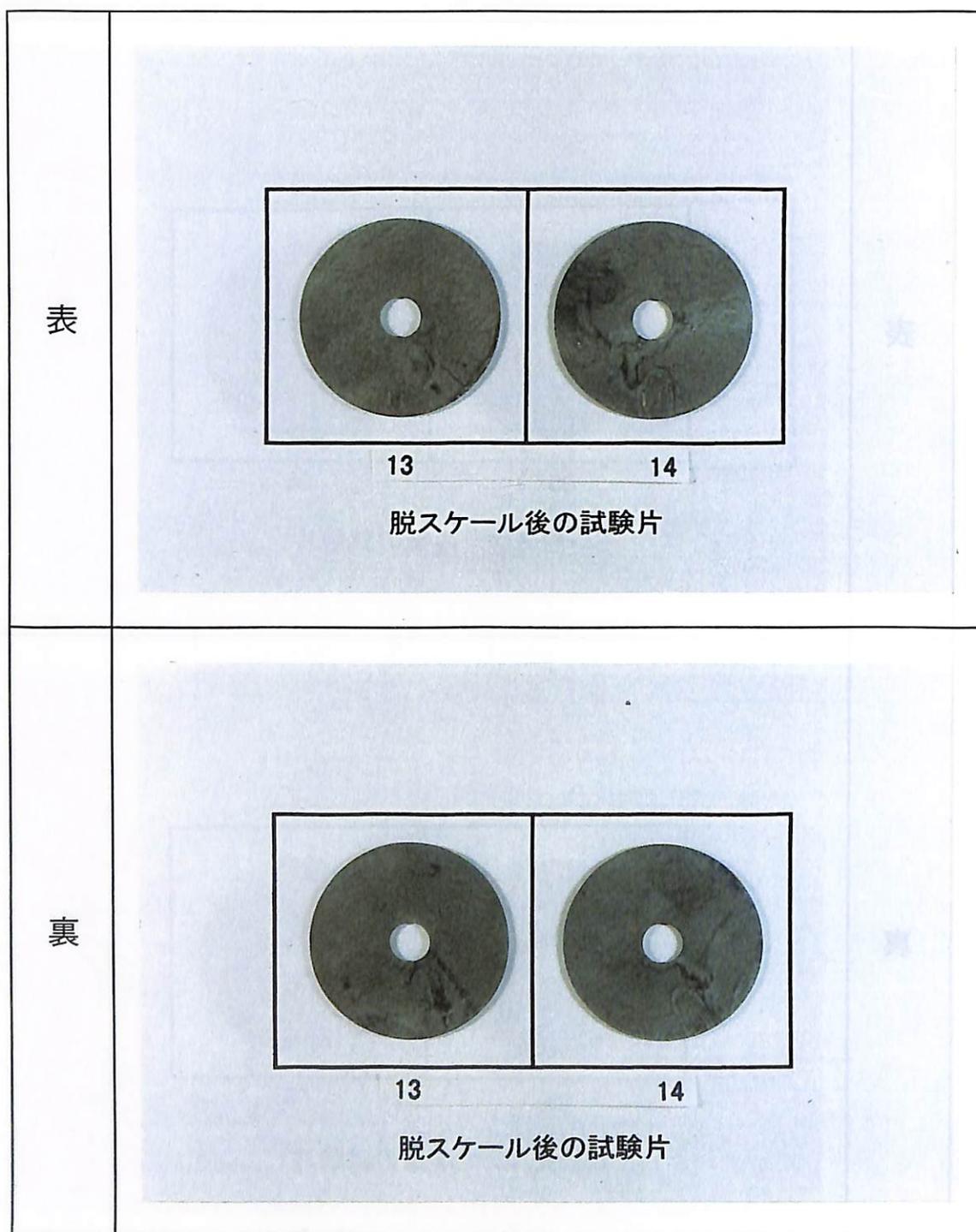


図3-2-14 炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後の外観状況-2)
(フラスコ No.2 BN なし、SRB なし)

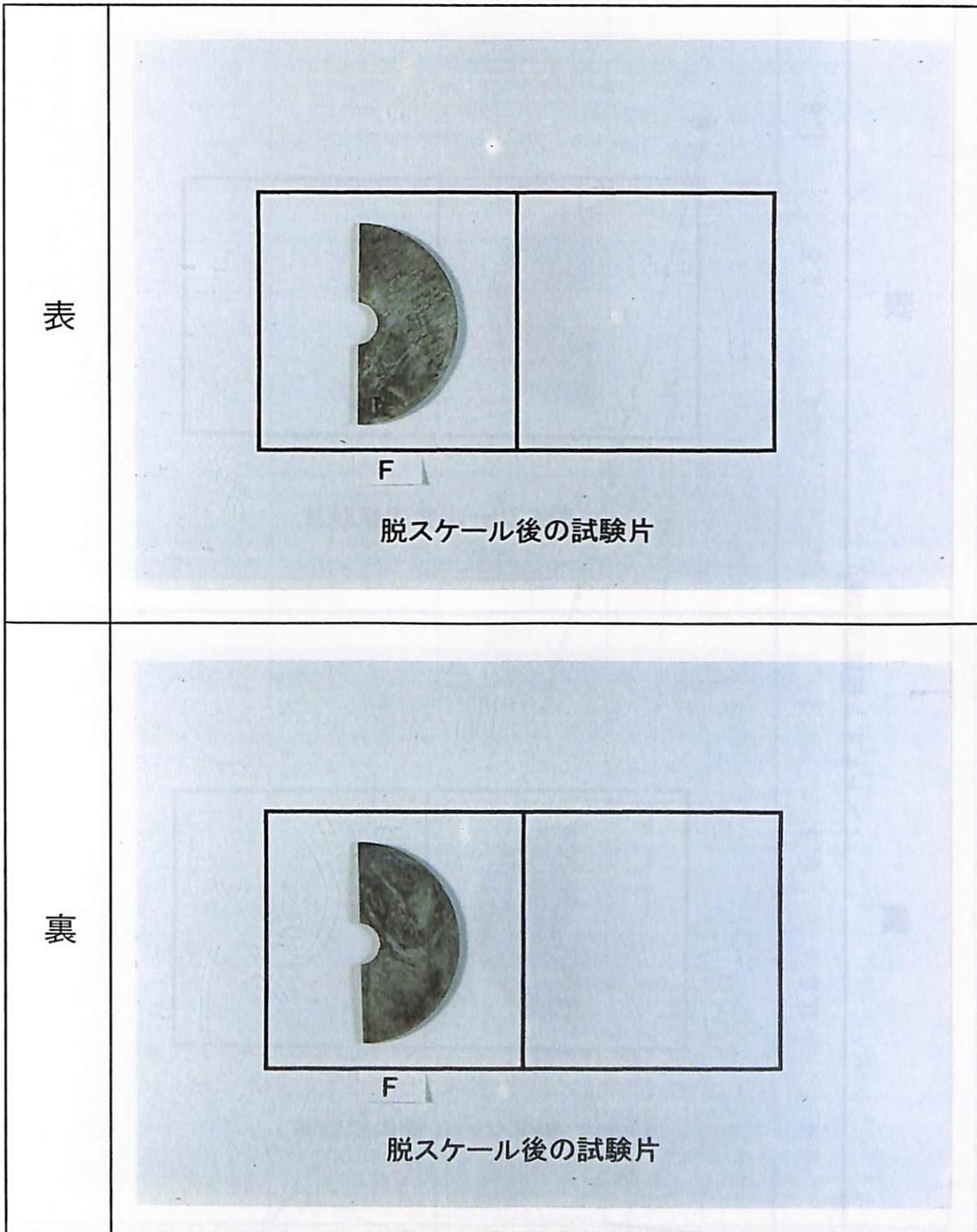


図3-2-15 炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後の外観状況-3)
 (フラスコ No.3 BN あり、SRB あり)

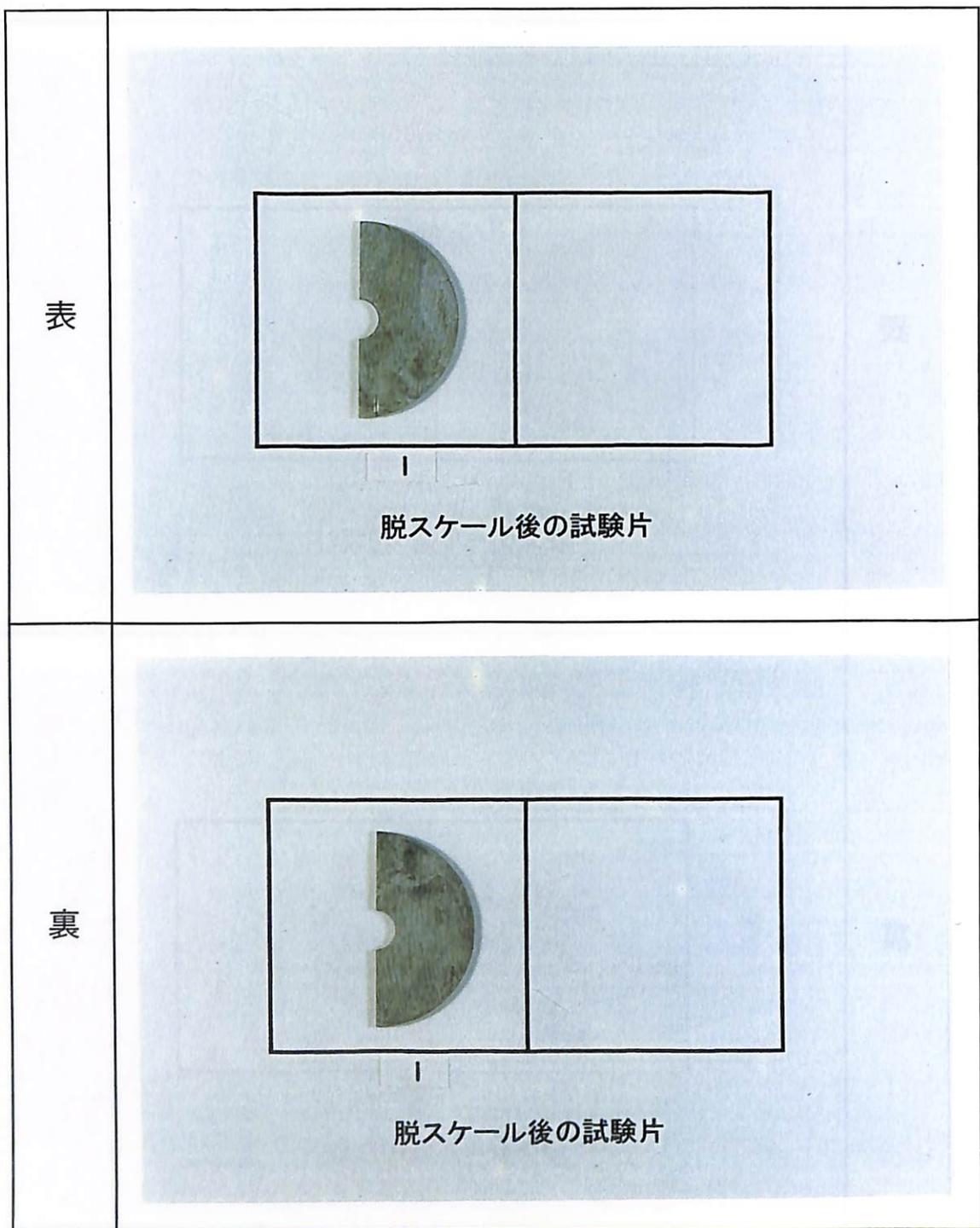


図3-2-16 炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後の外観状況-4)
(フラスコ No.4 BN あり、SRB なし)

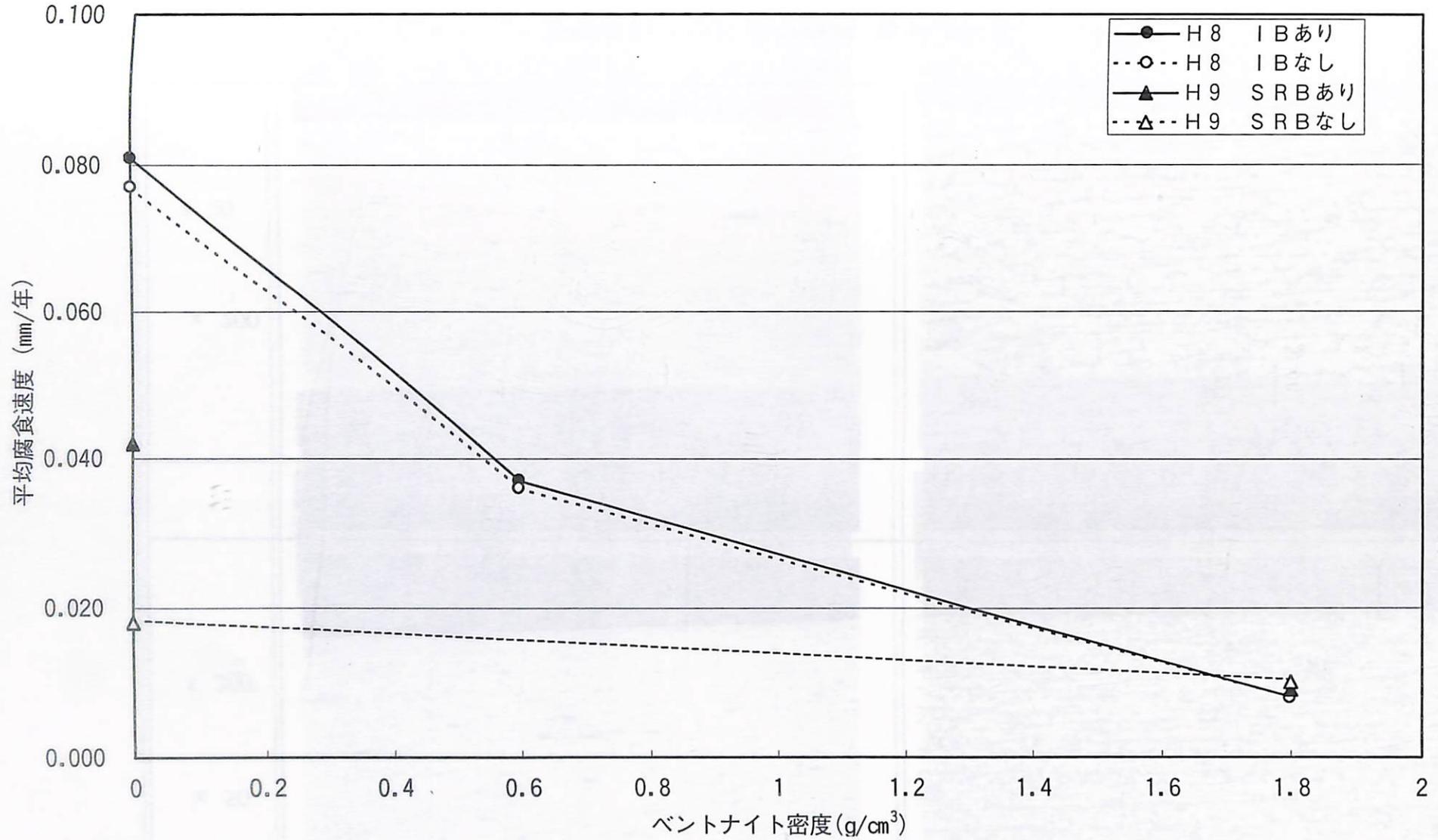


図3-2-17 炭素鋼の微生物腐食評価 (ベントナイト密度と腐食速度の関係)

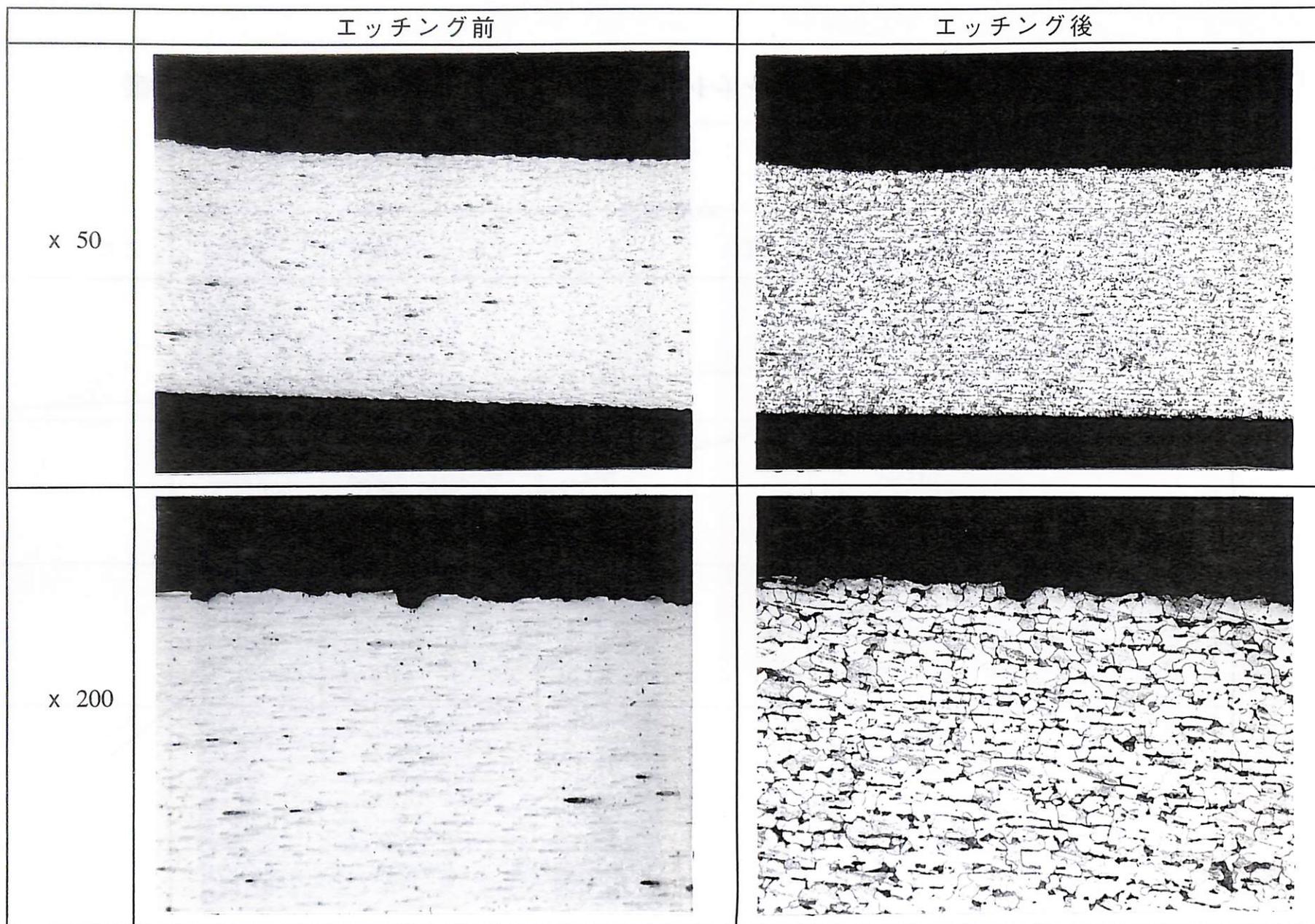


図3-2-18 炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後断面-1)
 (バクテリア有り、ベントナイト無し、刻印 No.11)

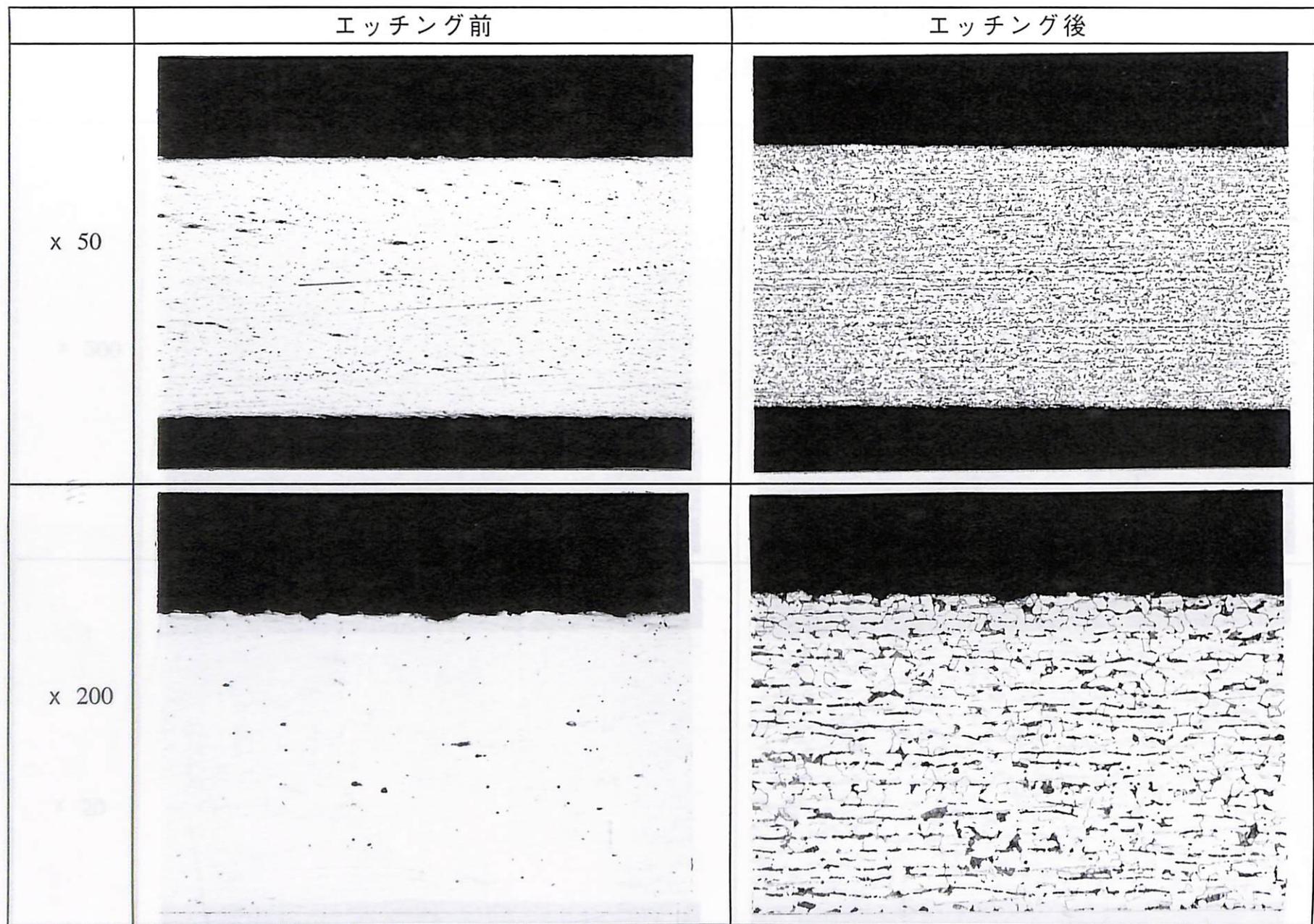


図3-2-19 炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後断面-2)
 (バクテリア無し、ベントナイト無し、刻印 No.19)

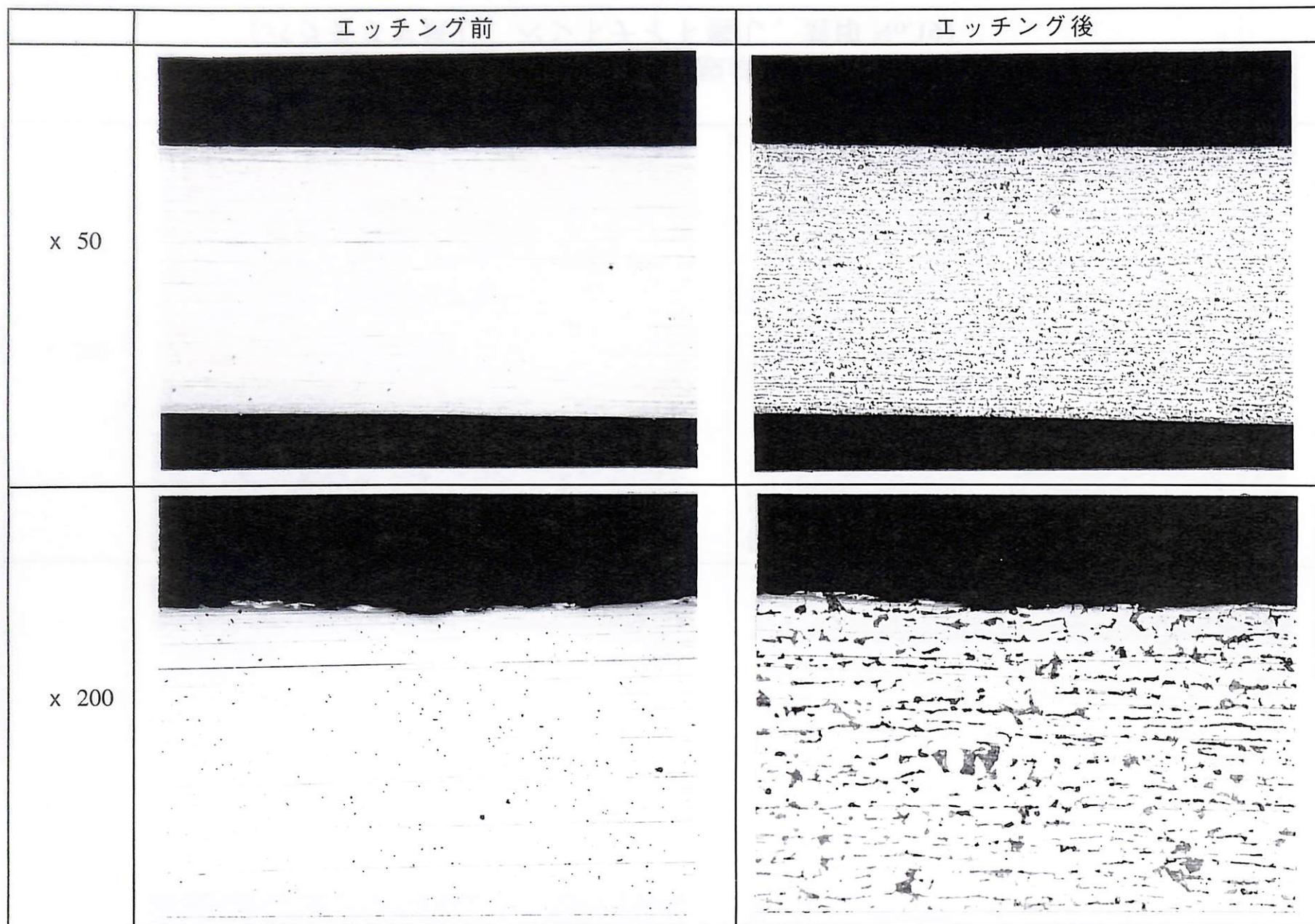


図3-2-20 炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後断面-3)
 (バクテリア有り、ベントナイト 1.8g/cm³、刻印 No. F)

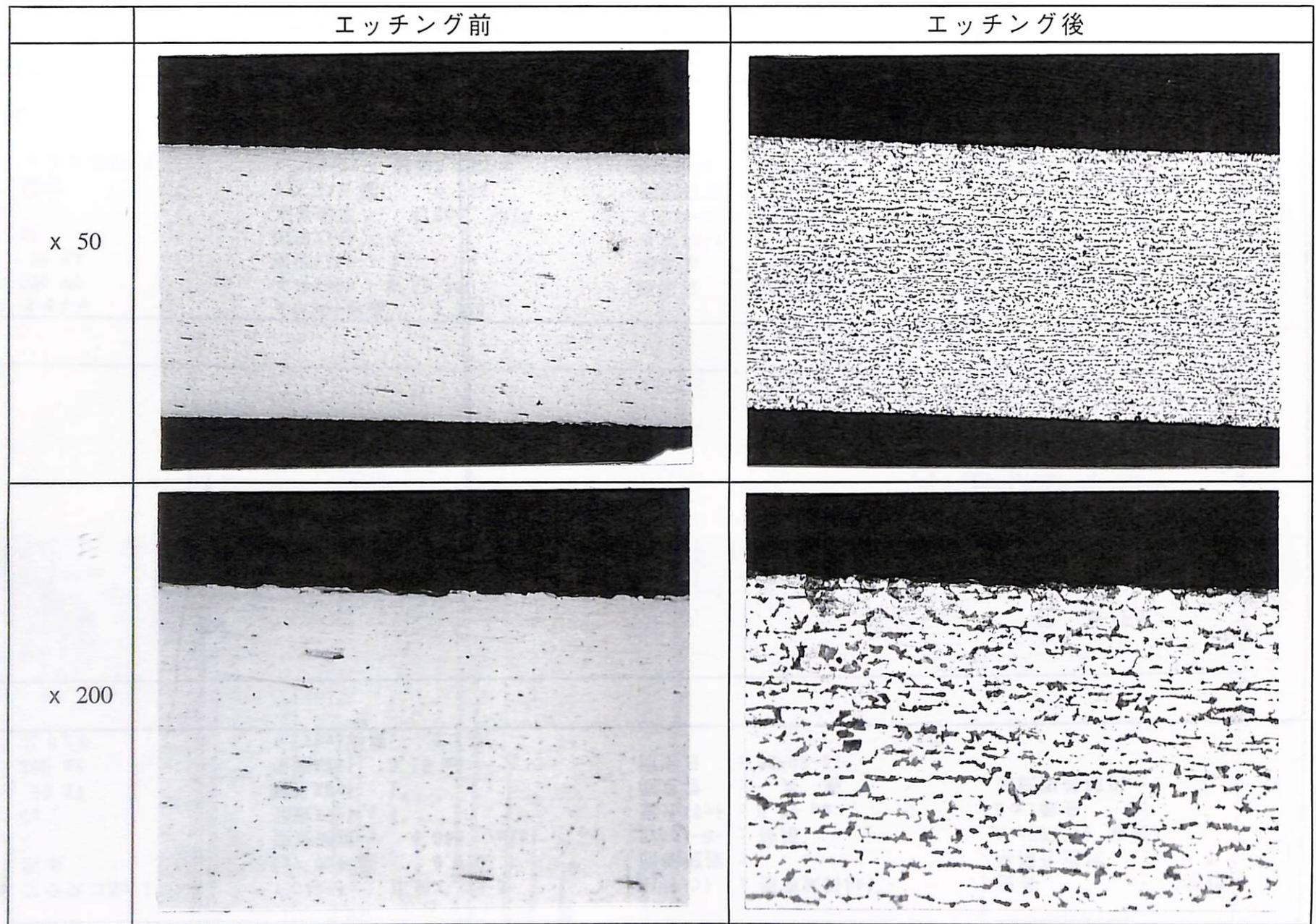


図3-2-21 炭素鋼の微生物腐食評価(脱錆後断面-4)
(バクテリア無し、ベントナイト 1.8g/cm³、刻印 No. K)

定性分析 (平滑化)

測定条件

サンプル名 : フラスコNo.1
 ファイル名 : 西本
 コメント :
 管球 : Cu
 管電圧 : 50 KV
 管電流 : 200 mA
 走査軸 : $2\theta/\theta$

ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ
 サンプル幅 : 0.020°
 走査速度 : $4.000^\circ/\text{min}$
 発散スリット : 1°
 散乱スリット : 1°
 受光スリット : 0.15 mm
 θ オフセット角度 : 0.000°

アタッチメント : 標準試料ホルダ-
 回転速度 :
 モノクロメータ : 使用
 受光スリット : 0.60 mm
 測定者 : 共通
 測定日 : 98-08-27

処理条件

波長 : 1.54056 Å
 平滑化点数 : 7
 ハックゲラント除去 :
 K α 2除去 :
 系統誤差補正 :

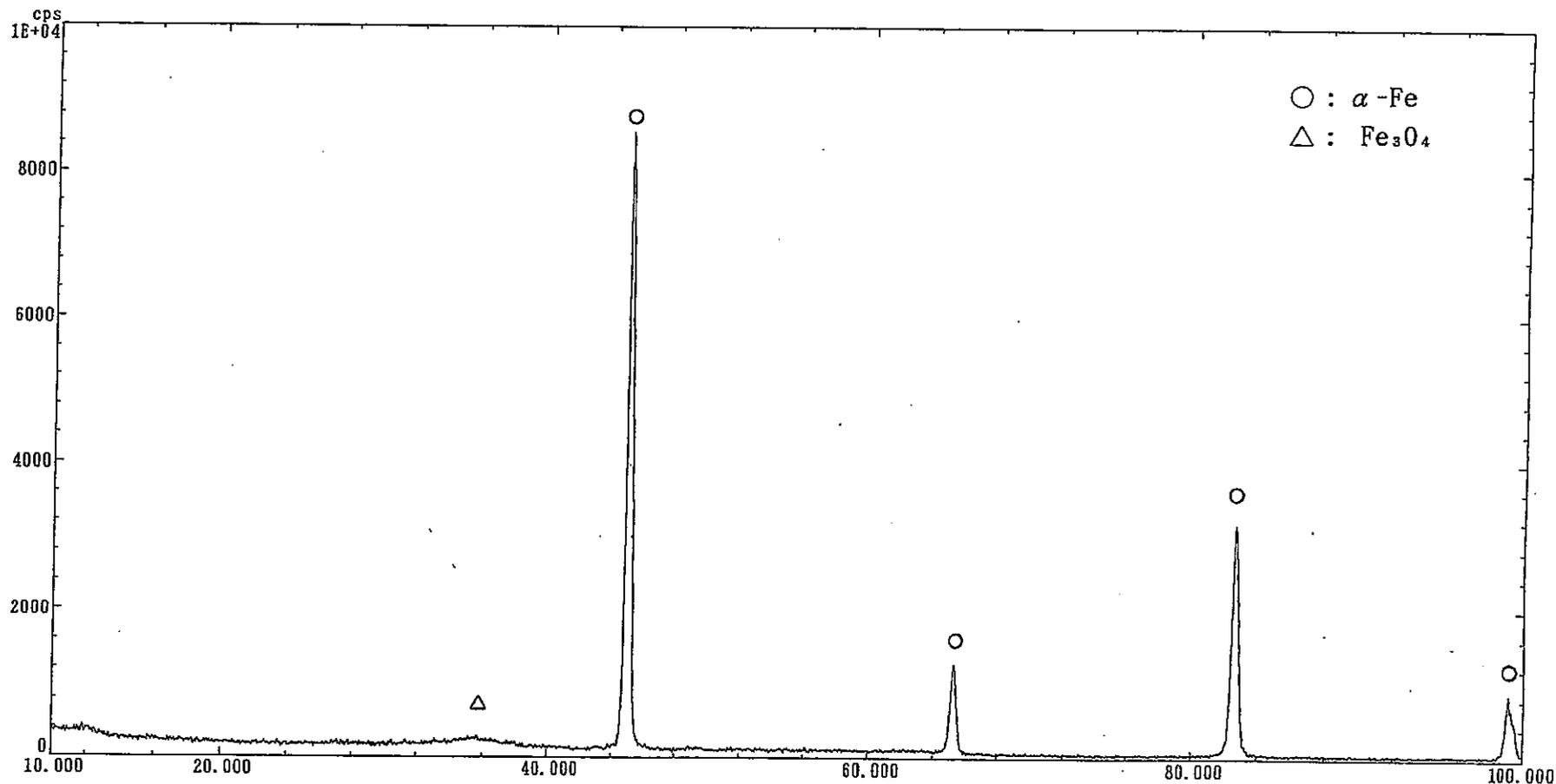


図3-2-22 炭素鋼の微生物腐食評価(腐食生成物のX線回折プロファイル-1)

定性分析 (平滑化)

測定条件

サンプル名 : フラスコNo. 2
 ファイル名 : 西本
 コメント :
 管球 : Cu
 管電圧 : 50 KV
 管電流 : 200 mA
 走査軸 : $2\theta/\theta$

ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ
 サンプル幅 : 0.020°
 走査速度 : $4.000^\circ/\text{min}$
 発散スリット : 1°
 散乱スリット : 1°
 受光スリット : 0.15 mm
 θ オフセット角度 : 0.000°

アタッチメント : 標準試料ホルダー
 回転速度 :
 モノクロメータ : 使用
 受光スリット : 0.60 mm
 測定者 : 共通
 測定日 : 98-08-27

処理条件

波長 : 1.54056 \AA
 平滑化点数 : 7
 ハッカゲメント除去 :
 $K\alpha 2$ 除去 :
 系統誤差補正 :

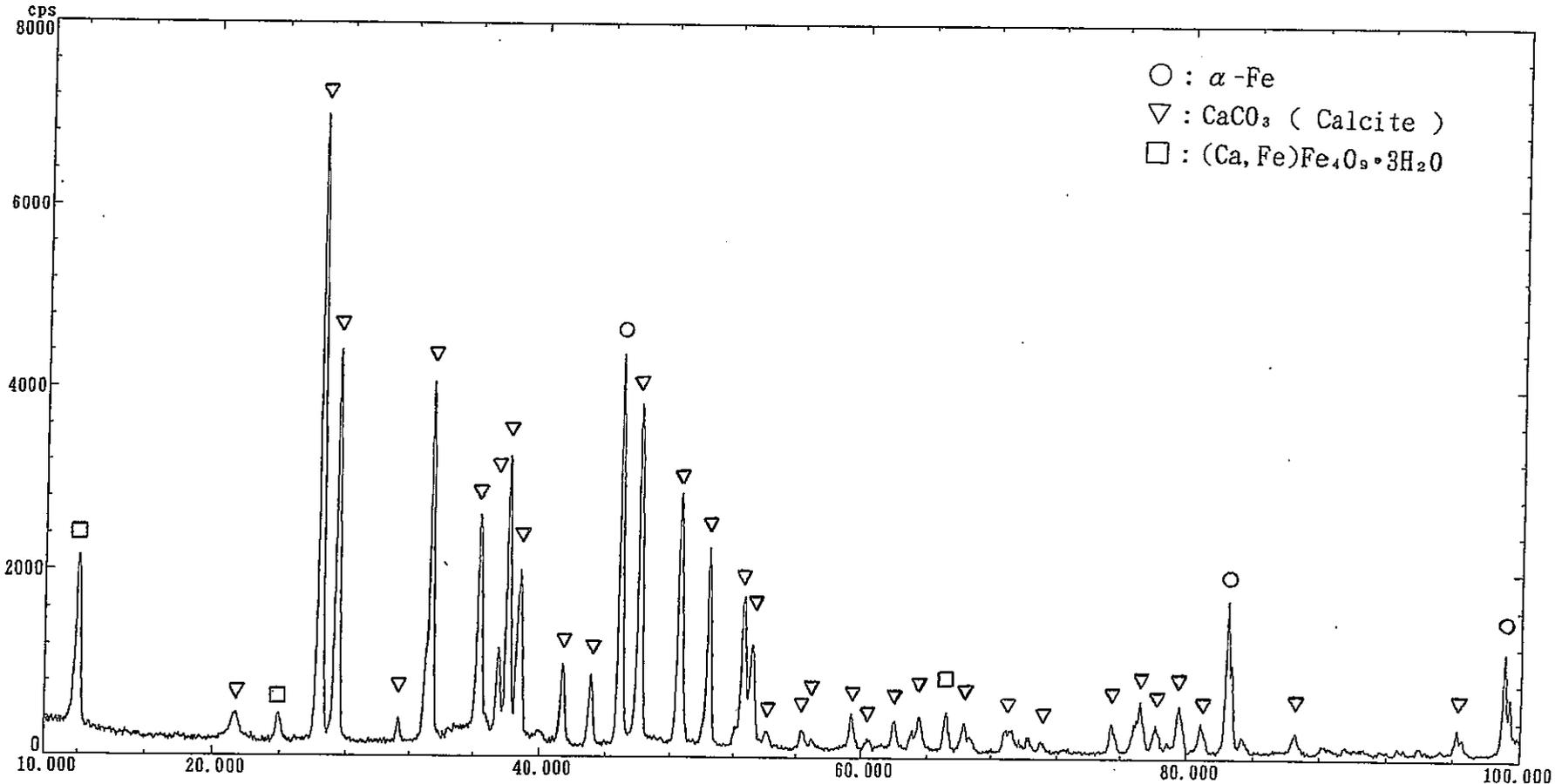
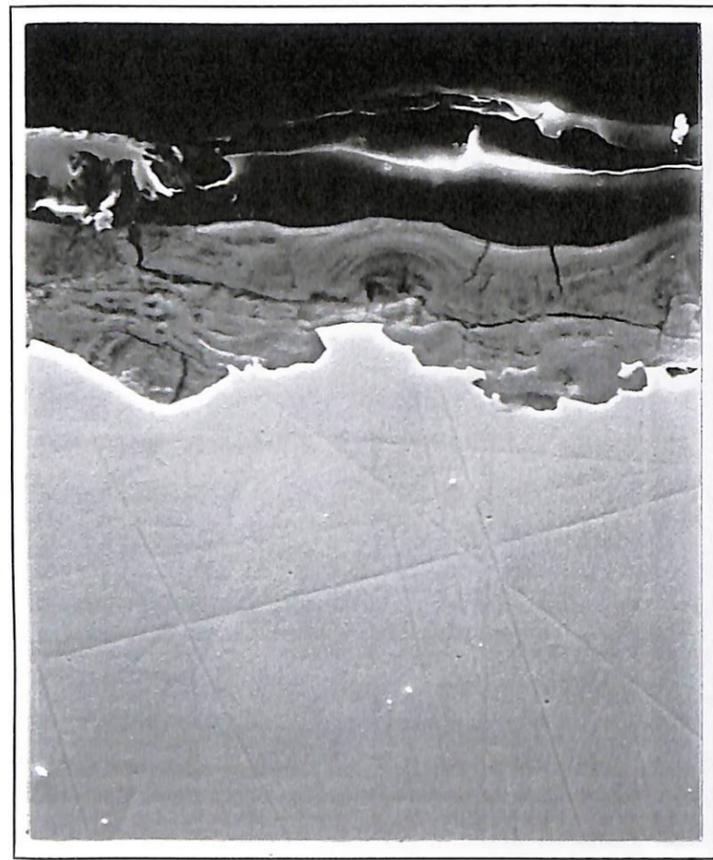
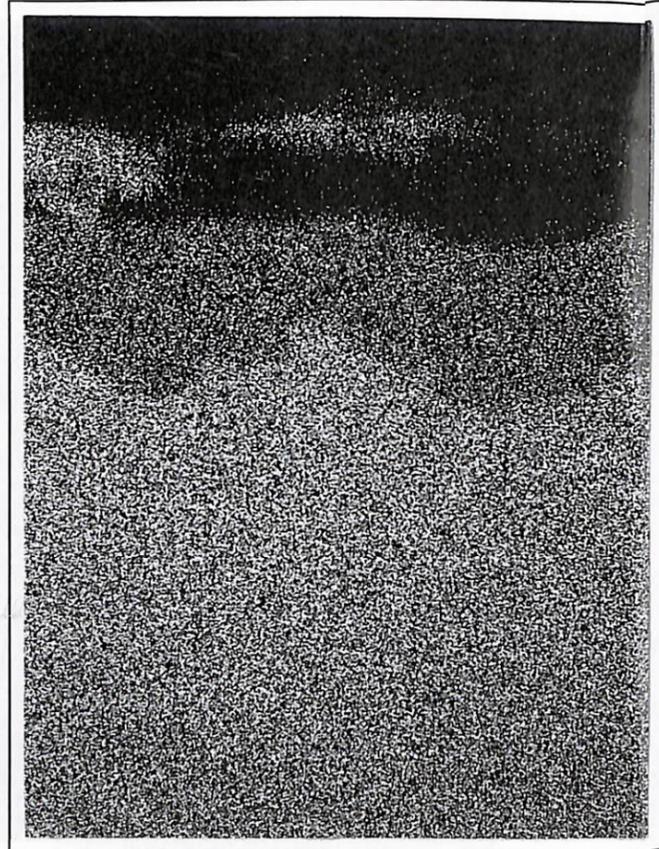


図3-2-23 炭素鋼の微生物腐食評価(腐食生成物のX線回折プロファイル-2)



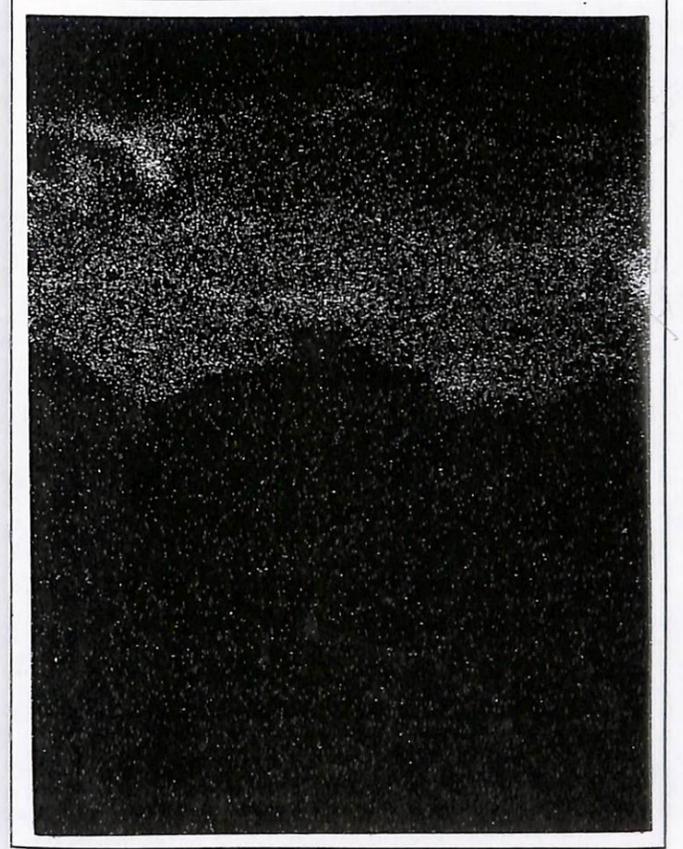
Fe



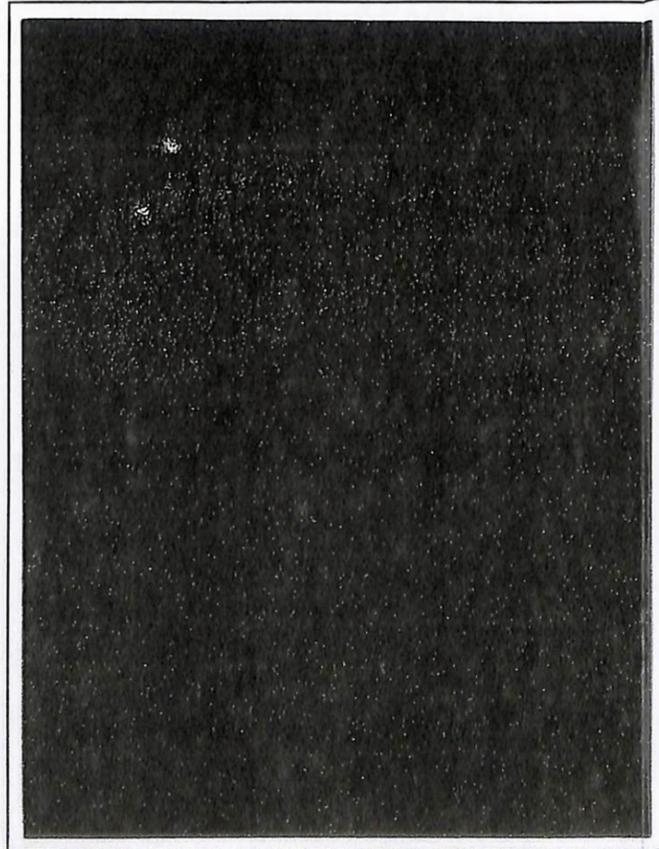
O



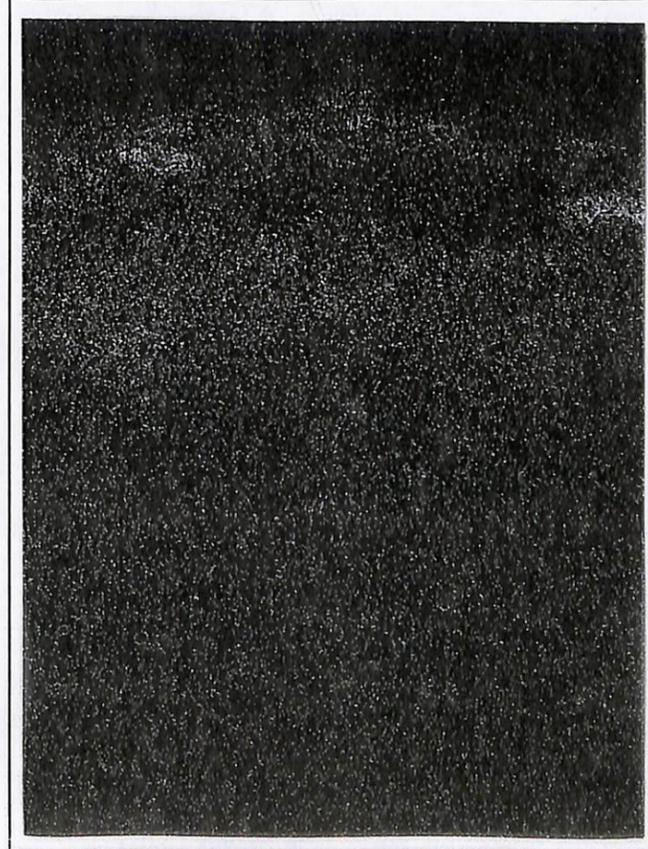
S



Ca



Cl



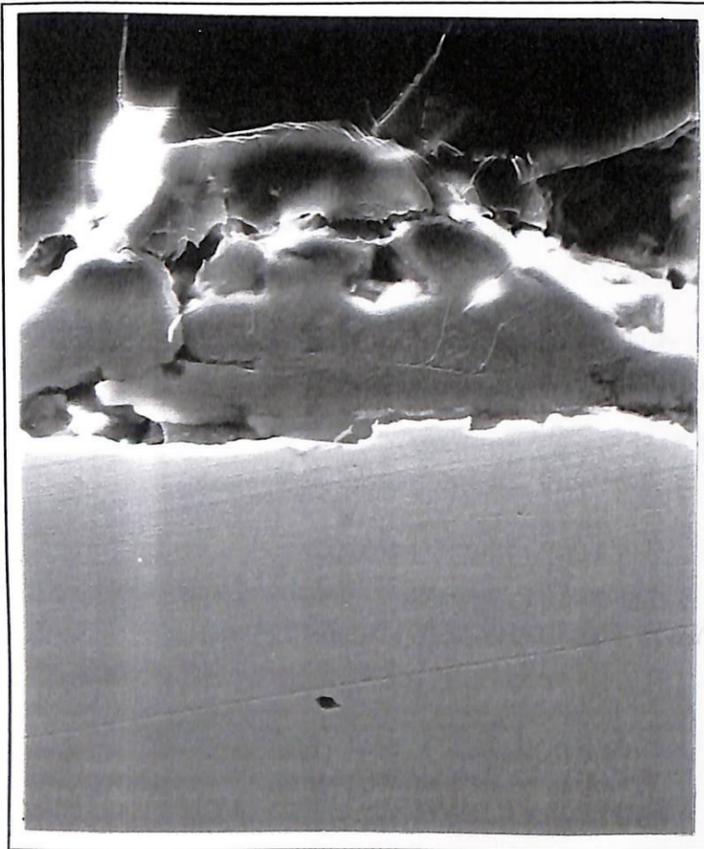
C



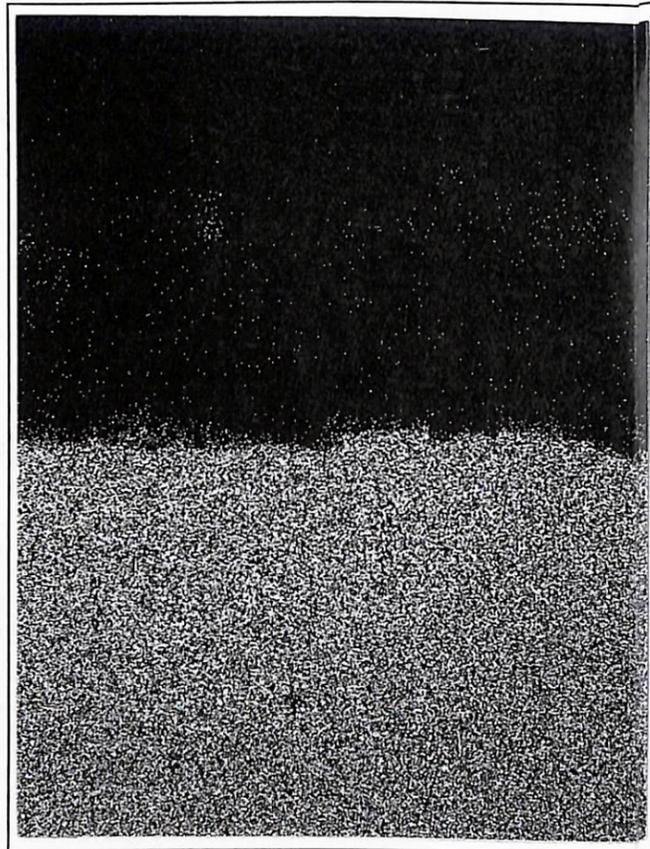
図3-2-24 炭素鋼の微生物腐食評価(腐食生成物断面のEPMA面分析-1: BN なし、SRB あり)

x 1 0 0 0

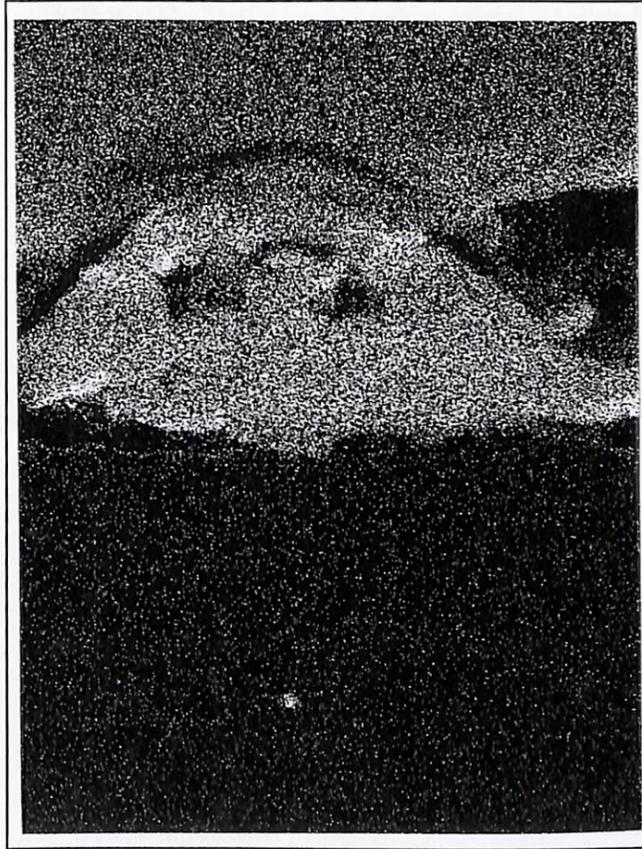
Fe



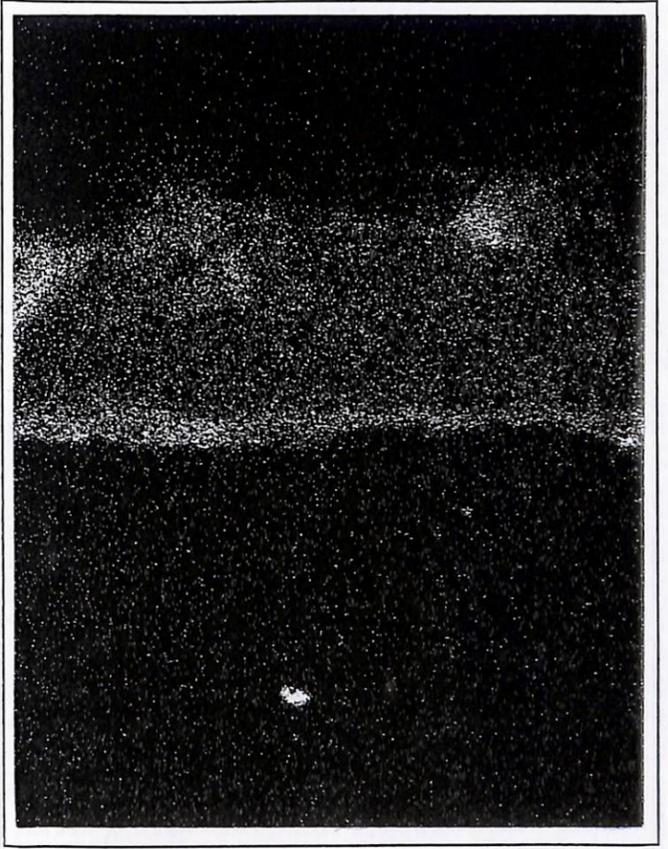
O



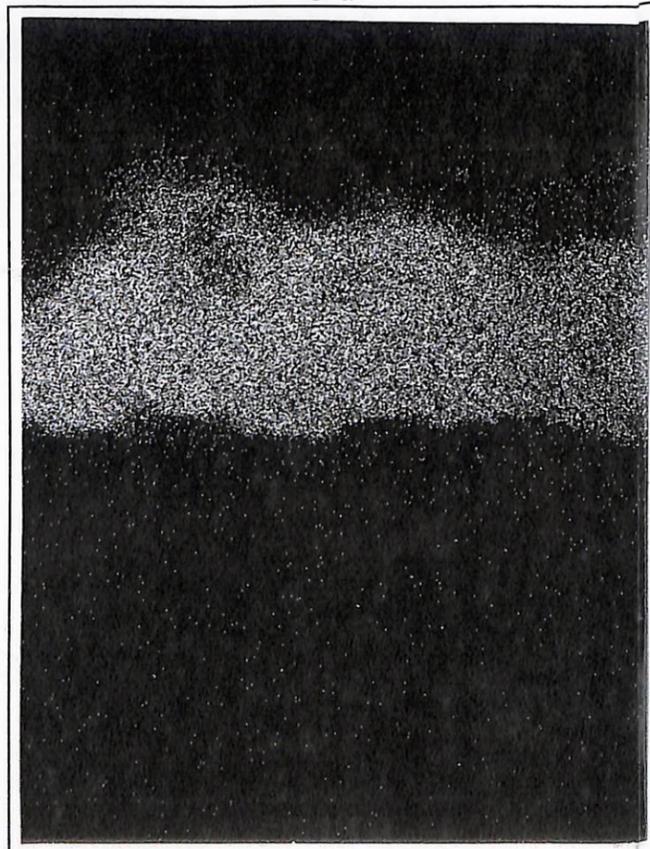
S



Ca



Cl



C

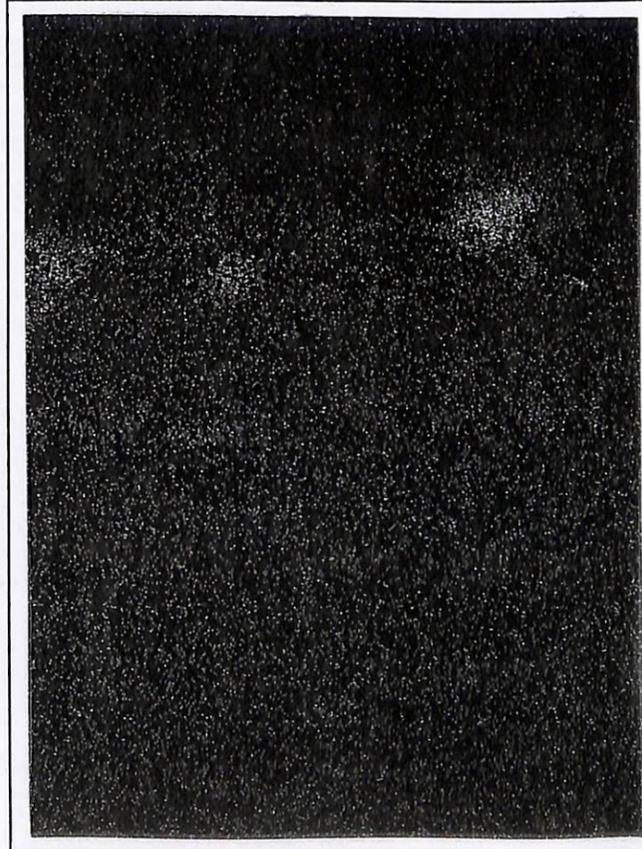


図3-2-25 炭素鋼の微生物腐食評価(腐食生成物断面のEPMA面分析-2: BN なし、SRB なし)

x 1 0 0 0

(4) まとめ

以上の微生物腐食試験結果をまとめると表3-2-4に示すようである。

- | | | |
|---------------------|--------------------|---|
| 1) 平均腐食速度
(重量変化) | バクテリア添加あり、ベントナイトなし | 0.042mm/y |
| | バクテリア添加なし、ベントナイトなし | 0.018mm/y |
| | バクテリア添加あり、ベントナイトあり | 0.009mm/y |
| | バクテリア添加なし、ベントナイトあり | 0.010mm/y |
| 2) 腐食生成物 | バクテリア添加あり、ベントナイトなし | Fe ₃ O ₄ (アモルファス) |
| | バクテリア添加なし、ベントナイトなし | CaCO ₃ |
- 3) 圧密ベントナイト中(1.8g/cm³)における炭素鋼の平均腐食速度はバクテリア添加の有無に関わらず0.01mm/y以下であることが判った。
- 4) また、人工海水中(ベントナイトなし)における炭素鋼の平均腐食速度はバクテリア添加の場合0.042mm/y、バクテリア添加なしの場合0.018mm/yであることが判った。後者の場合には炭素鋼の表面にCaCO₃皮膜が形成されたため腐食が抑制されたものと推定される。
- 5) 腐食試験後のベントナイト中SRB, IBの生存をSEMで観察したところ、それらの生存は認められなかったことからベントナイト中でのSRB, IBの生存は困難であり、短期間(3ヶ月)でのベントナイト中への移行はないものと考えられる。
- 6) H8年度(IB単独添加)に比較して、H9年度(IB/SRB添加)の方が腐食速度が大きかったが、これはH8年度には空気吹き込みであったのに対して、H9年度は大気開放であったため攪拌効果及び溶存酸素濃度に差異があったためではないかと推定される。

表3-2-4 微生物腐食試験結果のまとめ

試験項目	試験条件	結果				
IBカウント方法の検討 IF013543	プレート法(ストークス) プレート法(ストークス+3%NaCl)	ストークスでは振とう静置いずれも生育する 人工海水中ではFe有無、振とう有無いずれも生育せず				
腐食液中IBのカウント	人工海水+栄養剤、30℃、大気開放 SRBと共存?	複数の菌種が共存する場合に混合状態でのIBの分離カウントは困難				
腐食液中のSRB数カウント	人工海水+栄養剤、30℃、大気開放	$n \times 10^5 \sim n \times 10^7$ 菌/g-BNを維持				
pHの経時変化	人工海水+栄養剤、30℃、大気開放 SRB添加有り、なし	pH 7.05~7.96で安定				
Ehの経時変化	人工海水+栄養剤、30℃、大気開放 SRB添加有り、なし	フラスコNo. 1は-100mVNHE以下を維持 他は、時間の経過と共に上昇				
Ecorrの経時変化	人工海水+栄養剤、30℃、大気開放 SRB添加有り、なし	-697~-766mV vs Ag/AgClで安定				
腐食速度	人工海水+栄養剤、30℃、大気開放 SRB添加有り、なし	腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$)				
①ACインピーダンスによる腐食速度 (腐食試験3ヶ月後の測定値)		BN密度 g/cm^3	SRBあり		SRBなし	
			重量変化	交流 インピーダンス	重量変化	交流 インピーダンス
②重量変化による腐食速度		0	42	80	18	30
	1.8	9	10	10	34	
腐食生成物分析	人工海水+栄養剤、30℃、大気開放 期間3ヶ月	ケース	X線回折	EPMA分析		
No. 1 BNなし、SRBあり		No. 1	Fe_3O_4 アモルファス	Fe, O, S		
No. 2 BNなし、SRBなし		No. 2	CaCO_3	Ca, C, O		

3.3 総括

炭素鋼については、昨年度の処分初期を想定した好気性細菌による腐食挙動への影響の調査に引き続いて、本試験では、圧密ベントナイト中での微生物の挙動調査を行うと共に処分開始からある程度時間経過した環境下を想定し、微生物(好気性/嫌気性細菌)による腐食挙動への影響を評価することを目的として研究を実施した。

1) ベントナイト中での微生物の挙動調査

- (1) SRB、IBの耐人工海水性評価：IBは死滅する傾向にあり、SRBは初期菌体数を維持する程度増殖することがわかった。
- (2) SRBの栄養剤濃度の影響評価：人工海中では、栄養剤濃度(~4.0g/l)の影響も認められず、菌体数はほぼ初期数を保持し、著しい増殖は認められなかった。
- (3) ベントナイト中のSRBの挙動評価：ベントナイト中乾燥密度に関わらず、SRBの増殖は認められなかった。

2) 微生物腐食試験

(1) 腐食速度：

- ①人工海中における微生物共存、ベントナイトなし系での炭素鋼の腐食速度は、微生物共存系では微生物非共存系の約2倍(42 $\mu\text{m}/\text{y}$)の速度であることが確認された。
- ②人工海水中における微生物共存、ベントナイトあり系での炭素鋼の腐食速度は、微生物共存の有無に関わらず、ほぼ同等であることが確認された。

(2) 微生物(IB、SRB)のベントナイト中への移行：

腐食試験期間中(3カ月)を通じて、溶液中の微生物は圧密(1.8(kg/cm³))ベントナイト中への移行が認められないことが確認された。