

(14)

# 金属廃棄物からのガス発生評価（Ⅱ）

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

技 術 資 料		
開示区分	レポート No.	受 領 日
2	ZJ1058 98-005	1998.6.30
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です <small>動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室</small>		

1998年3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。については、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

限定資料  
PNC ZJ1058 98-005  
1998年3月

## 金属廃棄物からのガス発生評価（Ⅱ）

和田隆太郎\*，西村務\*  
藤原和雄\*\*，田邊誠\*\*

### 要　旨

TRU廃棄物を構成する金属材料の腐食による水素ガス発生量を定量的に評価することを目的として、平成8年度に引続いてTRU廃棄物の主要構成金属である炭素鋼の腐食機構やガス発生挙動等について文献調査を行うと共に、平成8年度の試験研究において残された課題の内で重要度の高いものについて試験研究を行った。

- (1) 還元条件下の模擬地下水水中におけるジルカロイの自然浸漬電位はpH10.0～14.0のいずれの溶液中においてもアノード分極曲線上の不働態域にあり、腐食によって発生する水素ガス量は極微量である。
- (2) 還元条件下の模擬地下水水中におけるステンレス鋼(SUS304)の自然浸漬電位はpH10.0～14.0のいずれの溶液中においてもアノード分極曲線上の不働態域にあり、腐食によって発生する水素ガス量は極微量である。
- (3) ガラス製アンプル中に試験溶液と試験片を封入し、完全密閉状態で金属腐食により発生する水素ガス量を超長期に渡って測定する手法を確立した。
- (4) 今後の検討課題  
以上の研究結果より今後検討すべき課題としては、実際のコンクリート／モルタル充填試験体による水素ガス発生挙動評価、還元条件下におけるステンレス鋼の局部腐食挙動評価、長期に渡る還元条件下の水素ガス発生挙動評価試験、材料側因子の影響評価等が挙げられた。

---

本報告書は、(株)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：090D0313

事業団担当部課室および担当者：環境技術開発部処分研究システム解析室  
室長 石黒勝彦

\*：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 化学・腐食研究部

COMMERCIAL PROPRIETARY  
PNC ZJ1058 98-005  
March, 1998

## An Evaluation of Gas Generation from Metal Wastes (II)

Ryutaro Wada\*, Tsutomu Nishimura\*  
Kazuo Fujiwara\*\*, and Makoto Tanabe\*\*

### ABSTRACT

In order to evaluate the hydrogen gas generation rate due to the corrosion of metallic materials contained in TRU wastes, literatural survey was performed on the corrosion mechanism and hydrogen gas generation behavior under disposal environments on carbon steel which is the main metallic material composing the TRU wastes. In addition, several important items among the thema residued from the study in fiscal 1997 were investigated by the examination.

- (1)The corrosion potential of Zircalloy in simulated underground water under reducing condition, was found to correspond to the passive region of anodic polarization curve in all pH range of 10.0~14.0, and so the hydrogen gas generation by corrosion was very little.
- (2)The corrosion potential of stainless steel (SUS304) in simulated underground water under reducing condition, was found to corrspond to the passive region of anodic polarization curve in all pH range of 10.0~14.0, and so the hydrogen gas generation by corrosion was very little.
- (3)The procedure to evaluate the hydrogen gas generation rate in the long year was established by capuseling the test solution and specimen in a glass ampoule.

#### (4)Future Works

Based on the results of study mentioned above, several thema to be investigated hereafter were proposed, i.e.. evaluation of hydrogen gas generation behavior due to the corrosion in actual concrete/mortal samples, evaluationof localized corrosion behavior of stainless steel in reducing environment, hydrogen gas generation behavior under reducing condition upto long period, and evaluation of effect of materials' factor, etc.

---

Work perfomed by Kobe Steel,Ltd under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison : Isolation System Analysis Section, Waste Technology Development Division, Tokai Works.

\* : Nuclear Plant Engineering Dept., Engineering & Machinery Division,  
Kobe Steel Ltd.

\*\* : Chemistry & Corrosion Research Department,  
Contracted Research Division, KOBELCO Research Institute, Inc.

## &lt;目 次&gt;

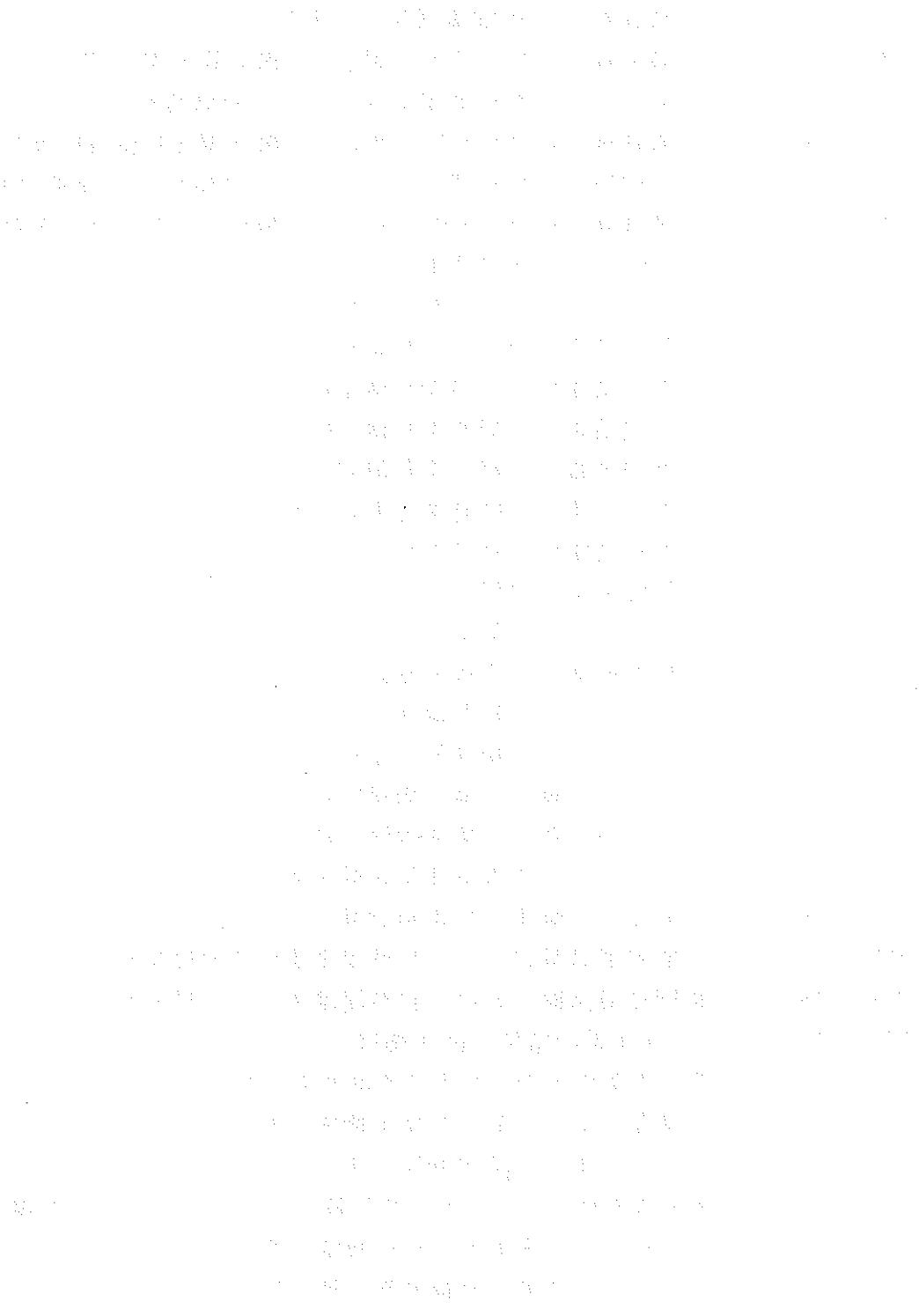
1. まえがき .....	1
2. ガス発生の調査.....	1
2.1 事前調査.....	1
(1) 目的.....	1
(2) ガス発生の事前調査結果.....	1
2.2 予備試験.....	2
2.2.1 電気化学試験容器の密閉性検討.....	2
(1) 目的.....	2
(2) 試験方法.....	2
(3) 試験結果.....	5
2.2.2 水素ガス発生量ベースライン調査のための密閉方式浸漬試験.....	9
(1) 目的.....	9
(2) 試験方法.....	9
(3) 試験結果.....	10
3. 金属腐食試験.....	10
3.1 電気化学試験による腐食挙動の調査.....	10
3.1.1 自然浸漬電位の経時変化測定.....	10
(1) 目的.....	10
(2) 試験方法.....	10
(3) 試験結果.....	12
3.1.2 分極曲線の測定 .....	20
(1) 目的.....	20
(2) 試験方法.....	20
(3) 試験結果.....	22
3.1.3 長期浸漬試験.....	28
(1) 目的.....	28
(2) 試験方法.....	28
(3) 試験結果.....	30
3.1.4 考察.....	33
3.1.5 まとめ.....	40
3.2 完全密閉容器によるガス発生試験 .....	41
(1) 目的.....	41
(2) 試験方法.....	41
(3) 試験結果.....	48
(4) 考察.....	51
(5) まとめ.....	55

4. あとがき	56
5. 参考文献	58

## <目 次>

図2.2-1	予備試験／UDES外での電気化学試験の概略フロー図	3
図2.2-2	ガスフロー方式電気化学試験装置の模式図	4
図2.2-3	予備試験用平板電極試験片の形状	4
図2.2-4	予備試験／UDES内で測定した酸化還元電位(Eh)及び SUS304の自然浸漬電位(Ecorr.)の経時変化	6
図2.2-5	予備試験／UDES外で測定した酸化還元電位(Eh)及び SUS304の自然浸漬電位(Ecorr.)の経時変化（通常の密閉方式）	7
図2.2-6	予備試験／UDES外で測定した酸化還元電位(Eh)及び SUS304の自然浸漬電位(Ecorr.)の経時変化（改良した密閉方式）	8
図3.1-1	ガスフロー方式電気化学試験装置の模式図	11
図3.1-2	自然浸漬電位測定用平板電極試験片の形状	11
図3.1-3	自然浸漬電位の経時変化測定結果－1	13
図3.1-4	自然浸漬電位の経時変化測定結果－2	14
図3.1-5	自然浸漬電位の経時変化測定結果－3	15
図3.1-6	自然浸漬電位の経時変化測定結果－4	16
図3.1-7	自然浸漬電位の経時変化測定結果－5	17
図3.1-8	自然浸漬電位の経時変化測定結果－6	18
図3.1-9	ガスフロー方式電気化学試験装置の模式図	21
図3.1-10	分極曲線測定用平板電極試験片の形状	21
図3.1-11	ジルカロイの分極曲線測定結果－1	24
図3.1-12	ジルカロイの分極曲線測定結果－2	25
図3.1-13	ステンレス鋼の分極曲線測定結果－1	26
図3.1-14	ステンレス鋼の分極曲線測定結果－2	27
図3.1-15	ガスフロー方式電気化学試験装置の模式図	29
図3.1-16	長期浸漬試験用平板電極試験片の形状	29
図3.1-17	長期浸漬試験における自然浸漬電位の経時変化－1	31
図3.1-18	長期浸漬試験における自然浸漬電位の経時変化－2	32
図3.1-19	Zr-H <sub>2</sub> O系の電位-pH平衡図(25℃)	36
図3.1-20	還元性条件下のアルカリ性溶液中におけるジルコニウムの 腐食による水素ガス発生機構の模式図	37
図3.1-21	FeとCrの電位-pH平衡図の重ね合わせ	38
図3.1-22	還元性条件下のアルカリ性溶液中におけるステンレス鋼の 腐食による水素ガス発生機構の模式図	39
図3.2-1	アンプル方式腐食試験装置の概念図	45
図3.2-2	アンプル方式ガスサンプリング状況の概念図	45
図3.2-3	完全密閉容器によるガス発生試験用のガラス製アンプルの外観状況	46

図3.2-4	ガラス製アンプルの開封状況	47
図3.2-5	密閉方式浸漬試験による水素ガス発生量の経時変化 (ジルカロイ) (平成8年度)	52
図3.2-6	密閉方式浸漬試験による水素ガス発生量の経時変化 (ステンレス鋼) (平成8年度)	53



## <目 次>

表3.1-1	自然浸漬電位( $E_{corr.}$ )と水素ガス発生平衡電位( $E_{H/H^+}$ ) との関係(直前研磨仕上げ) .....	19
表3.2-1	完全密閉容器を用いた長期浸漬試験による 水素ガス発生量(ジルカロイ) .....	49
表3.2-2	完全密閉容器を用いた長期浸漬試験による 水素ガス発生量(ステンレス鋼) .....	49
表3.2-3	完全密閉容器を用いた長期浸漬試験における試験前後の 重量変化と平均腐食速度の算出(ジルカロイ) .....	50
表3.2-4	完全密閉容器を用いた長期浸漬試験における試験前後の 重量変化と平均腐食速度の算出(ステンレス鋼) .....	50

## 金属廃棄物からのガス発生評価（II）

### 1. まえがき

金属廃棄物を深地層に処分した場合、廃棄物の腐食に伴い発生するガスにより処分場内の圧力が上昇し、人工バリア機能に影響を及ぼすおそれがある。そのため、廃棄物を構成する主な金属材料について基礎的なガス発生量データを取得することを目的とする評価試験の一貫として、今年度はハル廃棄体を構成するジルカロイ及びステンレス鋼の腐食によるガス発生挙動について評価を行った。

### 2. ガス発生の調査

#### 2.1 事前調査

##### (1) 目的

昨年度行ったハル廃棄体を構成するジルカロイ及びステンレス鋼からのガス発生に関する調査に引き続き、本年度はTRU廃棄物の主要構成金属である炭素鋼を加え、腐食機構、ガス発生機構について文献調査を行い、従来の情報・知見を取りまとめる。

##### (2) ガス発生量の調査結果

本事前調査では前年度に調査を行ったジルカロイ及びステンレス鋼に引き続いて、コンクリートやモルタルに充填された鉄鋼材料（炭素鋼）の腐食に伴う水素ガス発生量の評価を主たる対象として、アルカリ性水溶液環境下における炭素鋼の腐食機構について従来の知見の整理を行った。調査結果の詳細については本文（研究委託内容報告書）を参照して戴きたい。

## 2.2 予備試験

### 2.2.1 電気化学試験用容器の密閉性検討

#### (1) 目的

還元条件下での電気化学試験方法を決定するために一重構造の電気化学試験容器の密閉性を調査するための予備試験を実施する。

#### (2) 試験方法

低酸素グローブボックス（以下、UDESと略称する）の内外で、還元条件下の溶液の酸化還元電位（Eh）及びSUS304の自然浸漬電位（Ecorr.）を測定し、電気化学試験装置の密閉性を比較検討する。UDES外での電気化学試験の概略フローを図2.2-1に示す。

##### (a) 試験装置

1水準：一重構造のガスフロー方式電気化学試験装置（図2.2-2参照）

##### (b) 試験条件

- ① 供試材料 : 2水準（白金及びステンレス鋼（SUS304））
- ② 試験片形状 : 1水準；板状試験片（図2.2-3参照）
- ③ 試験溶液 : 1水準（海水系）
- ④ 溶液pH : 1水準（pH=13.5）
- ⑤ 吹き込みガス : 低酸素N<sub>2</sub>ガス（O<sub>2</sub><100ppb）
- ⑥ 試験期間 : 1週間
- ⑦ 温度 : 1水準（50°C）
- ⑧ 繰返し数 : n = 1

##### (c) 測定項目

- ① 自然浸漬電位（Ecorr.）：SUS304の腐食電位
- ② 溶液の酸化還元電位（Eh）：白金の自然浸漬電位

##### (d) 評価項目

- ① UDES内外での一重構造の電気化学試験容器中の自然浸漬電位の相互比較
- ② UDES内外での一重構造の電気化学試験容器中の酸化還元電位の相互比較

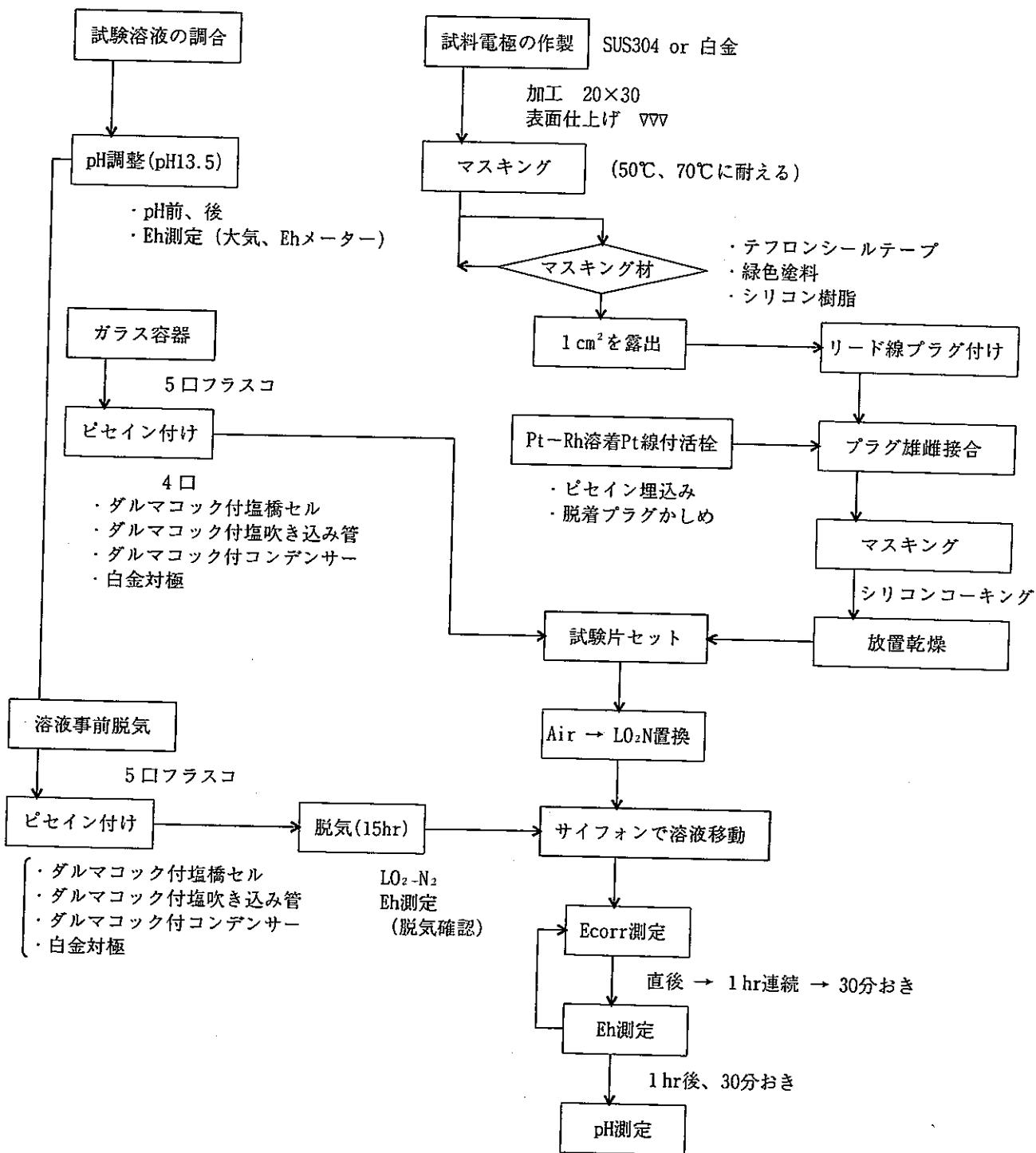


図2.2-1 予備試験／UDE S外での電気化学試験の概略フロー図

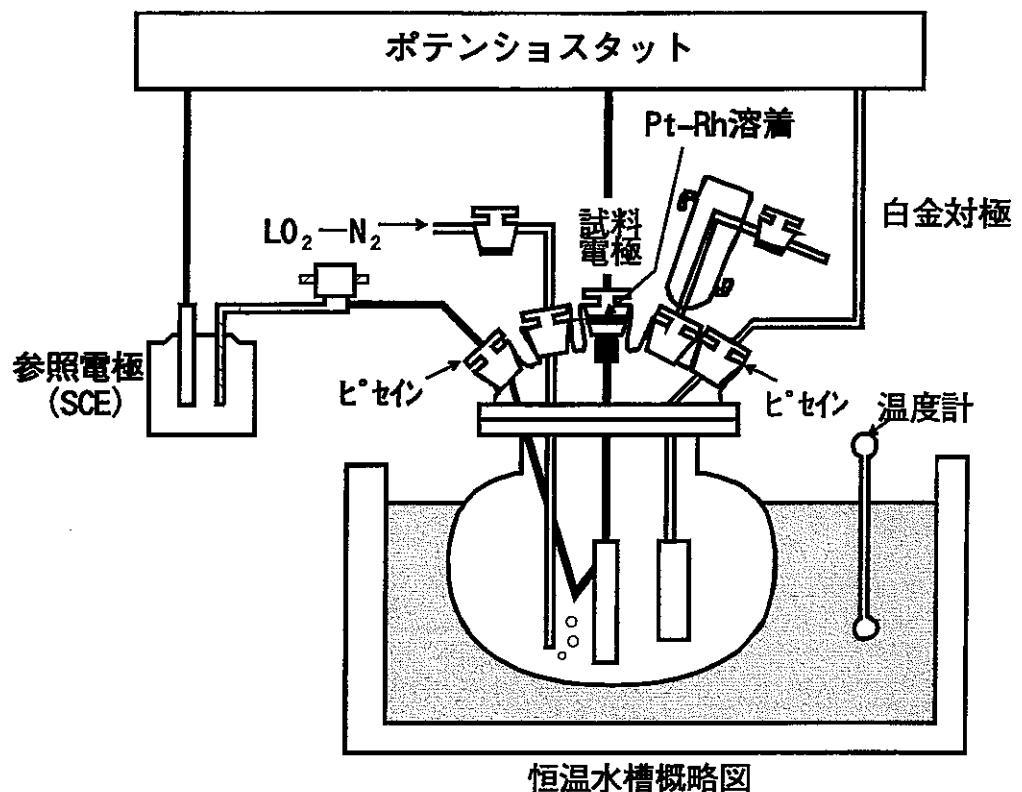


図2.2-2 ガスフロー方式電気化学試験装置の模式図  
(改良した密閉方式)

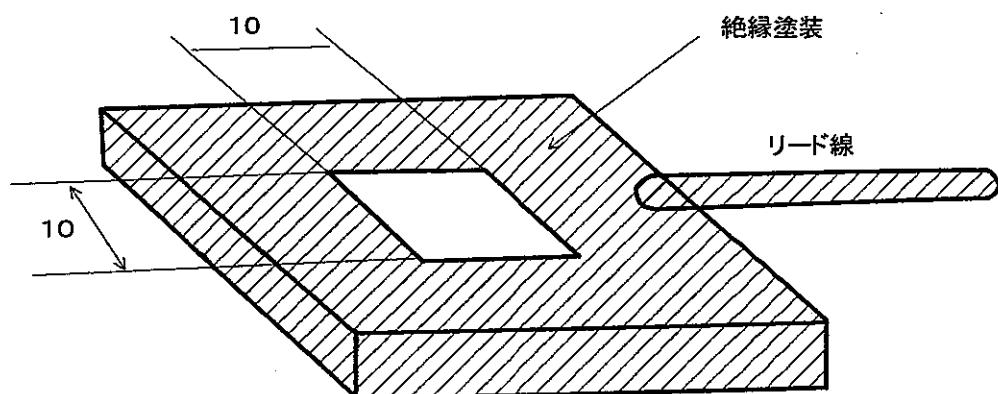


図2.2-3 予備試験用平板電極試験片の形状

### (3) 試験結果

UDES内外にて溶液の酸化還元電位 (Eh) 及びSUS304自然浸漬電位 (Ecorr.) の経時変化を7日間に渡って測定した。UDES内の酸化還元電位 (Eh) 及び自然浸漬電位 (SUS304) の経時変化測定結果を図2.2-4、またUDES外での酸化還元電位 (Eh) 及び自然浸漬電位 (SUS304) の経時変化測定結果を図2.2-5~6に示す。なお、図2.2-5は通常行われている密閉方式（シリコン樹脂封入）による結果であり、図2.2-6は密閉性を改良した方式（ピセイン封着）による結果である。

- (a) UDES内で測定した溶液 (pH13.5) の酸化還元電位及びSUS304の自然浸漬電位はいずれも経時的に安定して卑な値であり、前者は約-320mV vs. SHE、後者は約-400mV vs. SHEで、充分な還元条件にあることが判る。
- (b) 通常の密閉方式でUDES外にて測定した酸化還元電位及びSUS304の自然浸漬電位はいずれもUDES内で測定した値に比べて可成貴であり、大気の漏れ込みがあることを示唆している。
- (c) 一方、ピセイン封着法等により密閉方式を改良してUDES外で測定した酸化還元電位及びSUS304の自然浸漬電位は経時変化も少なく、その値はそれぞれ約-320mV vs. SHE及び-400mV vs. SHEでUDES内で測定した値と大差は認められず、充分な還元条件が保たれていることを示唆している。なお、本試験では測定中も継続的に低酸素N<sub>2</sub>ガスを吹き込んだ。
- (d) 以上の予備試験の結果に基づき、今後の還元条件下の電気化学試験は密閉方式を改良したUDES外での試験（ピセイン封着、Pt-Rh溶着Pt線付活栓使用低酸素N<sub>2</sub>ガス連続吹き込み）により実施することとした。

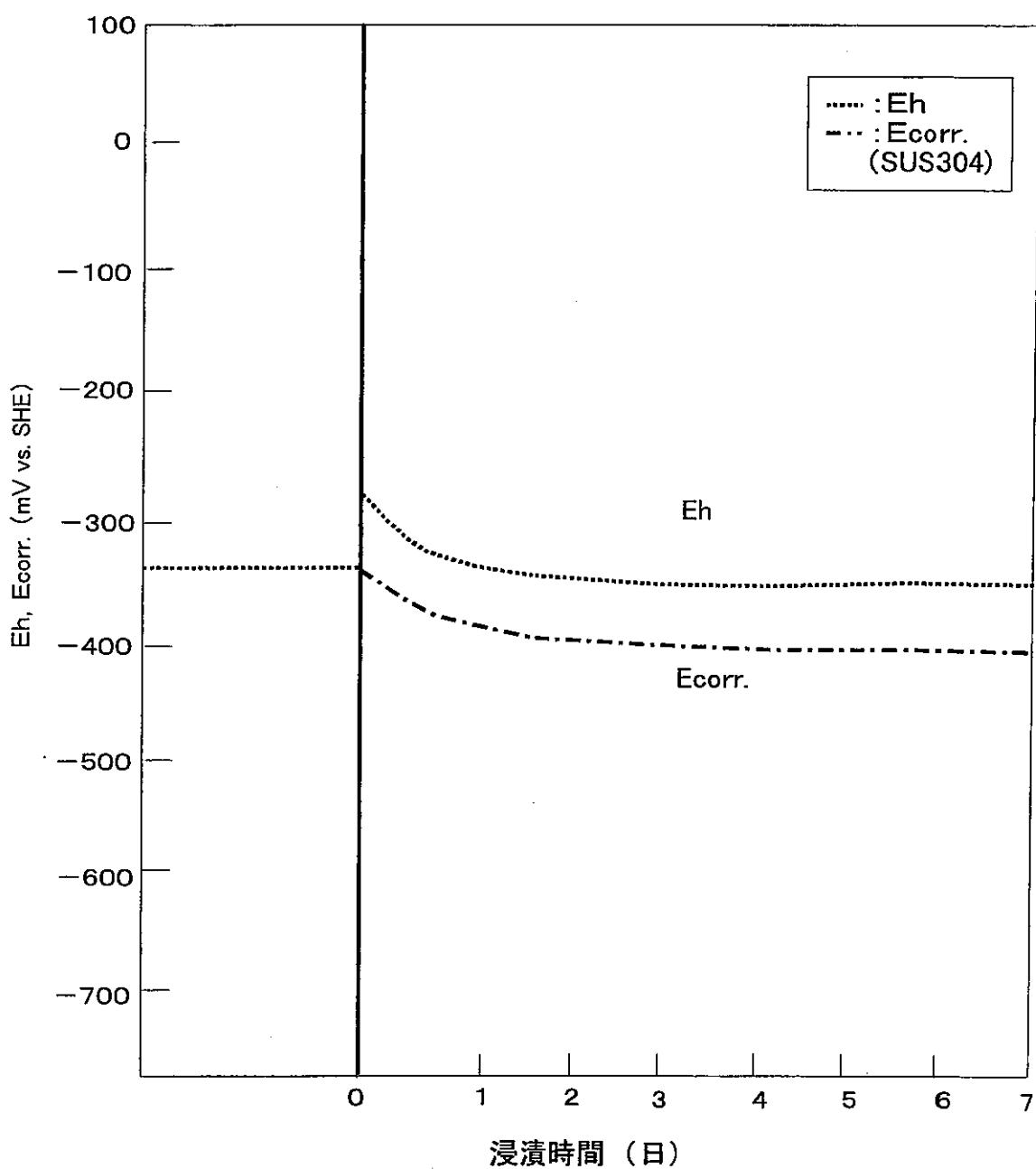


図2.2-4 予備試験／UDES内で測定した酸化還元電位（Eh）及びSUS304の自然浸漬電位（Ecorr.）の経時変化

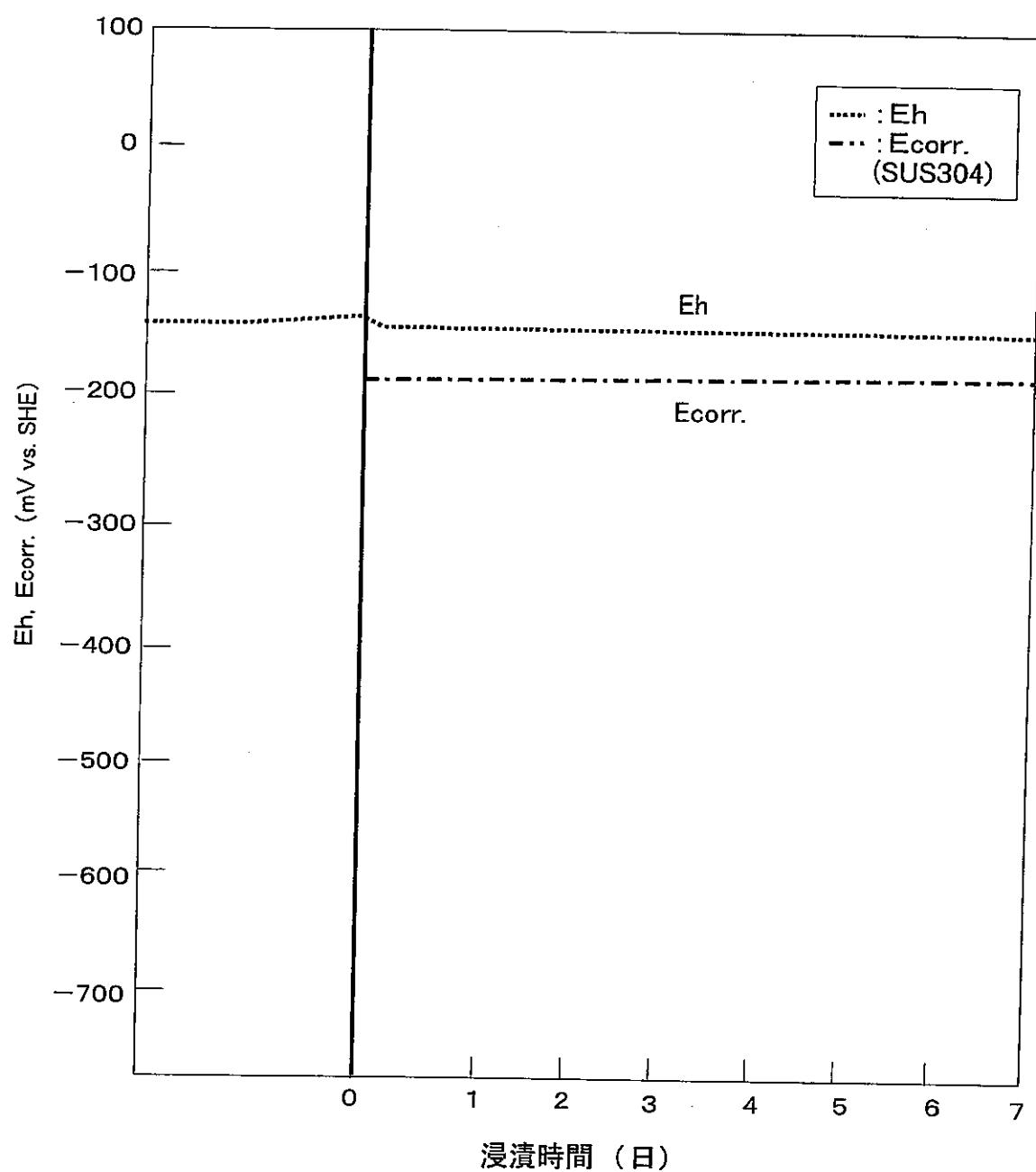


図2.2-5 予備試験／U D E S外で測定した酸化還元電位（Eh）及びSUS304の自然浸漬電位（Ecorr.）の経時変化（通常の密閉方式）

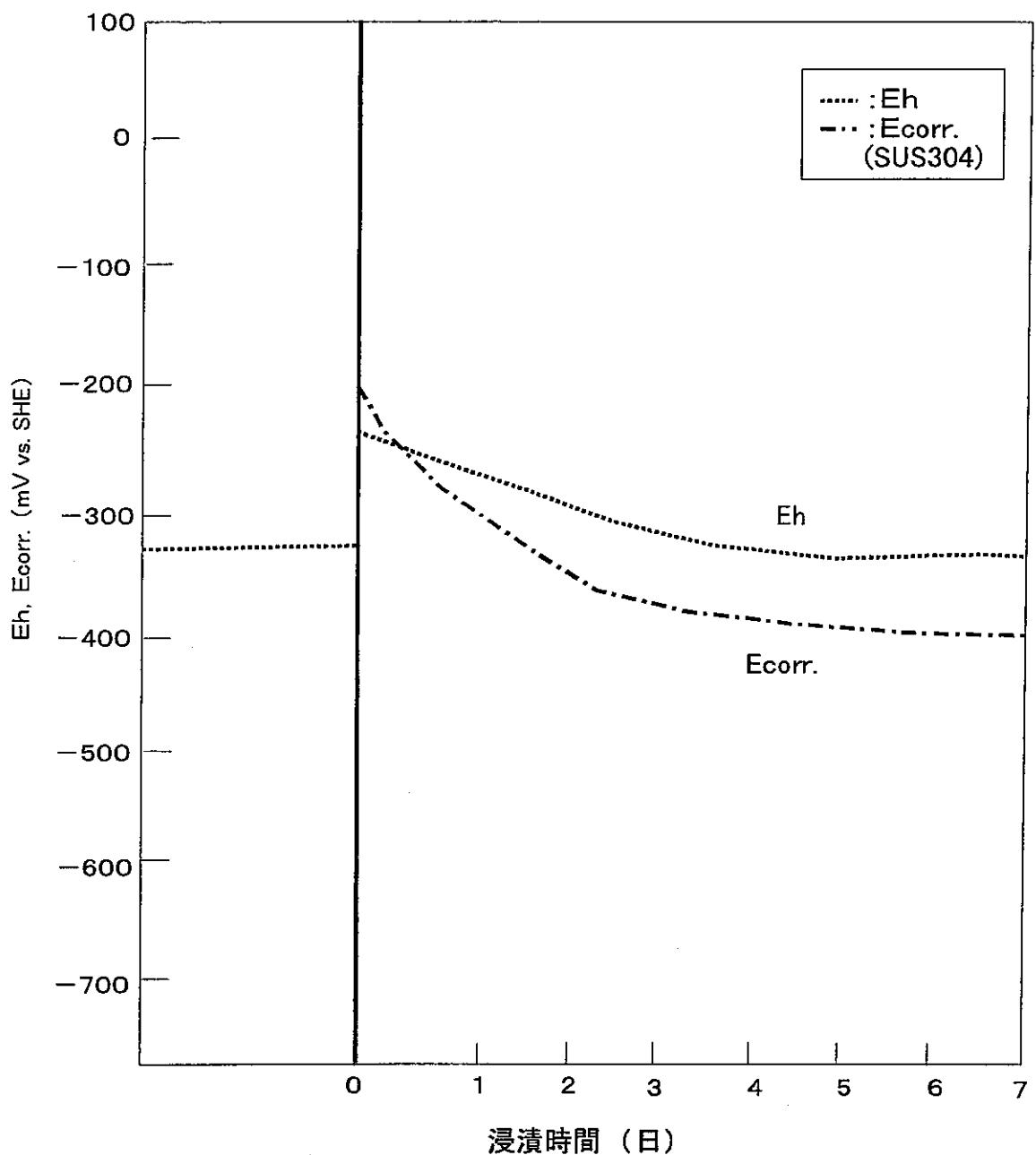


図2.2-6 予備試験／UDES外で測定した酸化還元電位（Eh）及びSUS304の自然浸漬電位（Ecorr.）の経時変化（改良した密閉方式）

## 2.2.2 水素発生量ベースライン調査のための密閉方式浸漬試験

### (1) 目的

昨年度の評価試験において密閉方式浸漬試験装置を用いた場合ブランク容器（試験片の浸漬はなし）からも微量の水素ガスが発生する現象が見られたが、その発生原因を確認するための浸漬試験を実施する。

### (2) 試験方法

密閉方式浸漬試験容器の中に試験溶液と共に各種の容器接合材の試料を装入し、水素ガス発生量の経時変化を測定した。

#### (a) 試験装置

1 水準：密閉方式浸漬試験装置

#### (b) 試験条件

- ① 供試材料 : 5 水準（石英、ガラス、デコチンスキーセメント、ピセイン、シリコーン）
- ② 試験片形状 : 1 水準；粉末
- ③ 試験溶液 : 1 水準（海水系）
- ④ 溶液pH : 1 水準（pH=10）
- ⑤ 吹き込みガス : U D E S 内にて密閉処理
- ⑥ 試験期間 : 30日
- ⑦ 温度 : 1 水準（50℃）
- ⑧ 繰返し数 : n = 1

#### (c) 測定項目

- ① 水素ガス発生量の経時変化（T C D ガスクロマトグラフ）
- ② 浸漬試験前後の試験溶液の変化（外観観察）

#### (d) 評価項目

- ① 接合材料と水素ガス発生量の関係を相互比較

### (3) 試験結果

平成8年度の密閉方式浸漬試験でブランク容器（試験片の浸漬試験）からも微量の水素ガスの発生する現象が認められたが、その原因を究明するため、容器の密閉に用いたデコチンスキーセメントとパイレックスガラス及び石英ガラスの浸漬試験を行い、いずれの材質から水素ガスが発生するかの検討を行った。その他に、比較用として容器の密閉にしばしば用いられるピセイン及びシリコーンについても浸漬試験を行った。試験結果の詳細については本文（研究委託内容報告書）を参照して戴きたい。

### 3. 金属腐食試験

T R U廃棄物の処分環境を想定し、ハル廃棄体を構成するジルカロイ及びステンレス鋼の腐食速度と水素ガス発生量及び腐食機構を調査するための試験を行った。

#### 3.1 電気化学試験による腐食挙動の調査

処分後初期においてセメント中のアルカリ成分の溶出に伴って想定される、超高pH環境下における腐食挙動、及び大気条件下で材料表面に形成されている皮膜の処分環境での影響調査を目的として、下記の電気化学試験を実施した。

##### 3.1.1 自然浸漬電位の経時変化測定

###### (1) 目的

ジルカロイ及びステンレス鋼はいずれも不働態化金属であり、自然浸漬電位が不働態域にあるか活性態域にあるかによって、腐食速度及び水素ガス発生量が大きく異なる。そこで溶液のpH、及び表面皮膜状況等をパラメータとして、自然浸漬電位の経時変化を最長24時間程度として測定する。

###### (2) 試験方式

ガスフロー方式電気化学試験によりジルカロイ及びステンレス鋼の自然浸漬電位(Ecorr.)の経時変化を測定した。

###### (a) 試験方法

ガスフロー方式電気化学試験(図3.1-1参照)

###### (b) 試験条件

- ① 供試材料 : ジルカロイ；1水準(受入れ材)  
: ステンレス鋼(SUS304)；1水準(受入れ材)
- ② 試験片形状 : 1水準；平板状試験片(図3.1-2参照)
- ③ 試験片表面仕上げ : 3水準(受け入れまま、直前研磨、酸洗)
- ④ 試験溶液の種類 : 1水準(海水系)
- ⑤ 溶液pH : 5水準  
(pH=10.0、12.5、13.0、13.5、14.0)
- ⑥ 吹き込みガス : 低酸素N<sub>2</sub>ガス(O<sub>2</sub><100ppb)
- ⑦ 試験期間 : 24時間
- ⑧ 温度 : 2水準(50、70°C)
- ⑨ 繰返し数 : 原則としてn=1

###### (c) 測定項目

- ① 自然浸漬電位の経時変化

###### (d) 評価項目

- ① 自然浸漬電位の経時変化(活性態域／不働態域)に及ぼす溶液のpHの影響
- ② 表面皮膜の状態と自然浸漬電位との関係

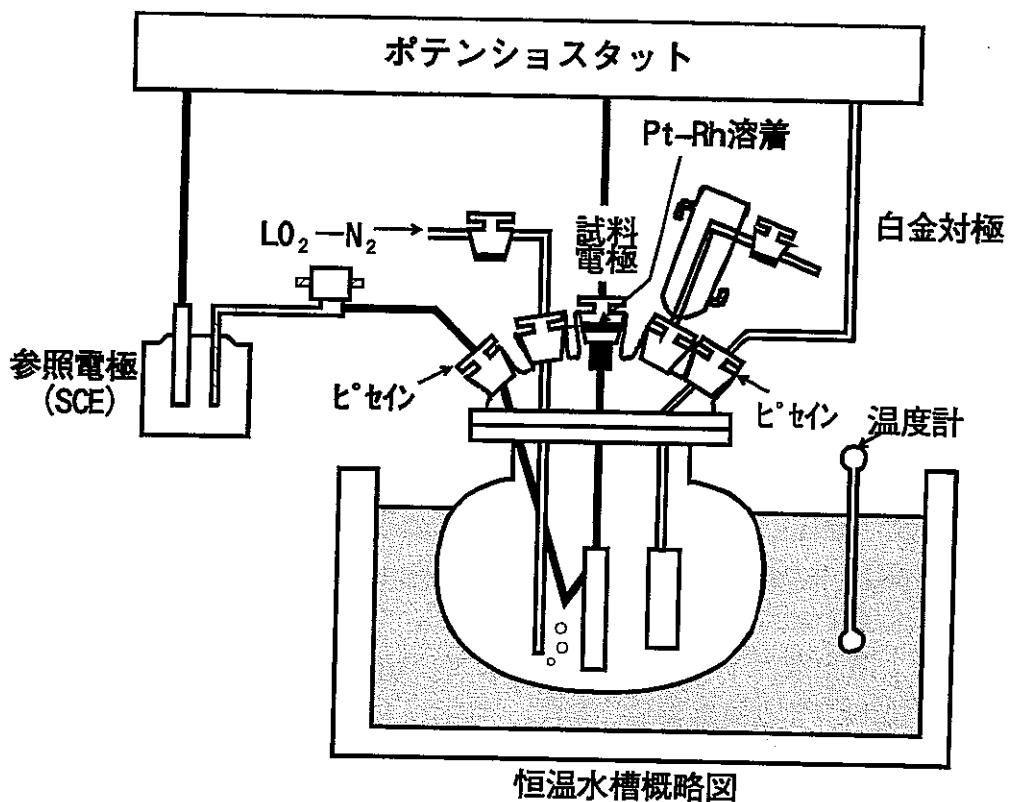


図3.1-1 ガスフロー方式電気化学試験装置の模式図  
(改良した密閉方式)

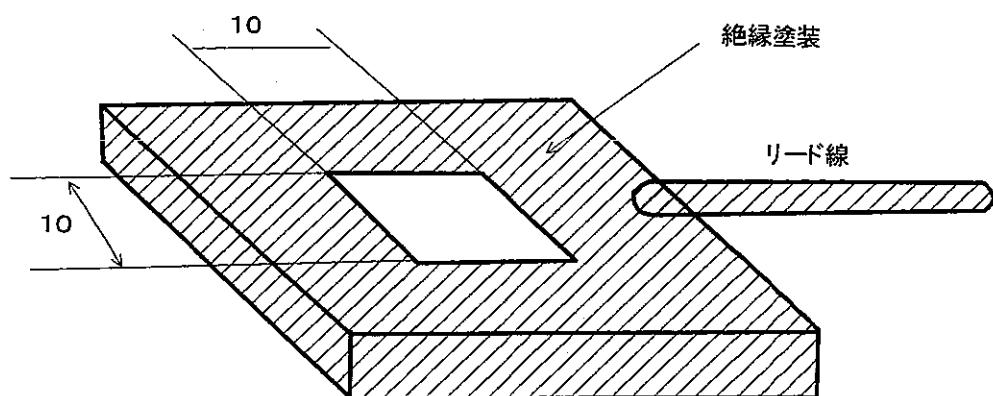


図3.1-2 自然浸漬電位測定用平板電極試験片の形状

### (3) 試験結果

密閉方式を改良した一重容器を用いてpHの異なる5種類の溶液中において、ジルカロイ及びSUS304の自然浸漬電位の経時変化を24時間に渡って測定した。自然浸漬電位の経時変化測定結果を図3.1-3~8に示す。

- ① 還元条件下のジルカロイの自然浸漬電位はpH10.0~14.0のいずれの溶液中においても試験温度(50°C, 70°C)に関わらず、浸漬直後は貴な電位であるが、24時間の浸漬期間中徐々に貴な方向に移行した。このことはジルカロイはいずれのpHにおいても不働態域にあることを示唆している。また、自然浸漬電位のpH間の序列は浸漬直後には貴←10.0>12.5>13.0>13.5>14.0→卑の順であったが、24時間浸漬後には大略貴←10.0>12.5≈13.0≈14.0>13.5→卑の順となり、pH14.0の溶液中では急激に貴な方向に移行する傾向が認められた。これはpH14.0の溶液中では浸漬直後に溶出したZrイオン( $\text{H}\text{ZrO}_3^-$ )が表面皮膜を形成したためではないかと考えられる。
- ② 還元条件下のステンレス鋼の自然浸漬電位はpH10.0~14.0のいずれの溶液中においても試験温度(50°C, 70°C)に関わらず、ジルカロイに比べて貴な値を示し、また、大半の条件下で24時間の浸漬期間中に徐々に貴な方向に移行する傾向にあった。このことはステンレス鋼はいずれのpHにおいても不働態域にあることを示唆している。また、自然浸漬電位のpH間の序列は試験温度(50°C, 70°C)に関わらず、貴←10.0>12.5>13.0>13.5>14.0→卑の順であり、pHが高くなる程卑な値を示した。
- ③ 還元性条件下の自然浸漬電位に及ぼす試験片表面仕上げ(受け入れまま、直前研磨、酸洗)の影響としては、ジルカロイ及びステンレス鋼のいずれの場合にもpH12.0及び13.5のいずれの溶液中においても、一部の例外を除いて貴←酸洗>受け入れまま>直前研磨→卑の順であり、直前研磨が最も卑な値を示した。酸洗は硝酸溶液によって行っており、酸洗仕上げ材が貴であるのは強固な不働態皮膜が生成したためではないかと考えられる。
- ④ 表3.1-1は直前研磨仕上げ試験片の自然浸漬電位(浸漬直後、24時間浸漬後)の値と、熱力学的に算出した水素ガス発生平衡電位( $E_{\text{H}}/\text{H}^+$ )の値と対比したものである。水素ガス発生平衡電位( $E_{\text{H}}/\text{H}^+$ )は $E_{\text{H}}/\text{H}^+ = - \frac{RT}{nF} \cdot \text{pH}$ により算出した値で、自然浸漬電位の値から水素発生型腐食の可能性を知る一つの目安である。すなわち、熱力学的には当該材料の自然浸漬電位がその値より卑であれば、水素発生型腐食が生じることを意味する。
- この判断基準に従うと、ジルカロイはいずれのpHの溶液中でも試験温度(50°C, 70°C)に関わらず、浸漬初期には水素発生型の腐食を生じるが、比較的短時間に水素発生型腐食を生じない電位域に移行することが判る。一方、ステンレス鋼(SUS304)はいずれのpHの溶液中でも試験温度(50°C, 70°C)に関わらず、熱力学的には水素発生型腐食を生じない電位域にあることが判る。

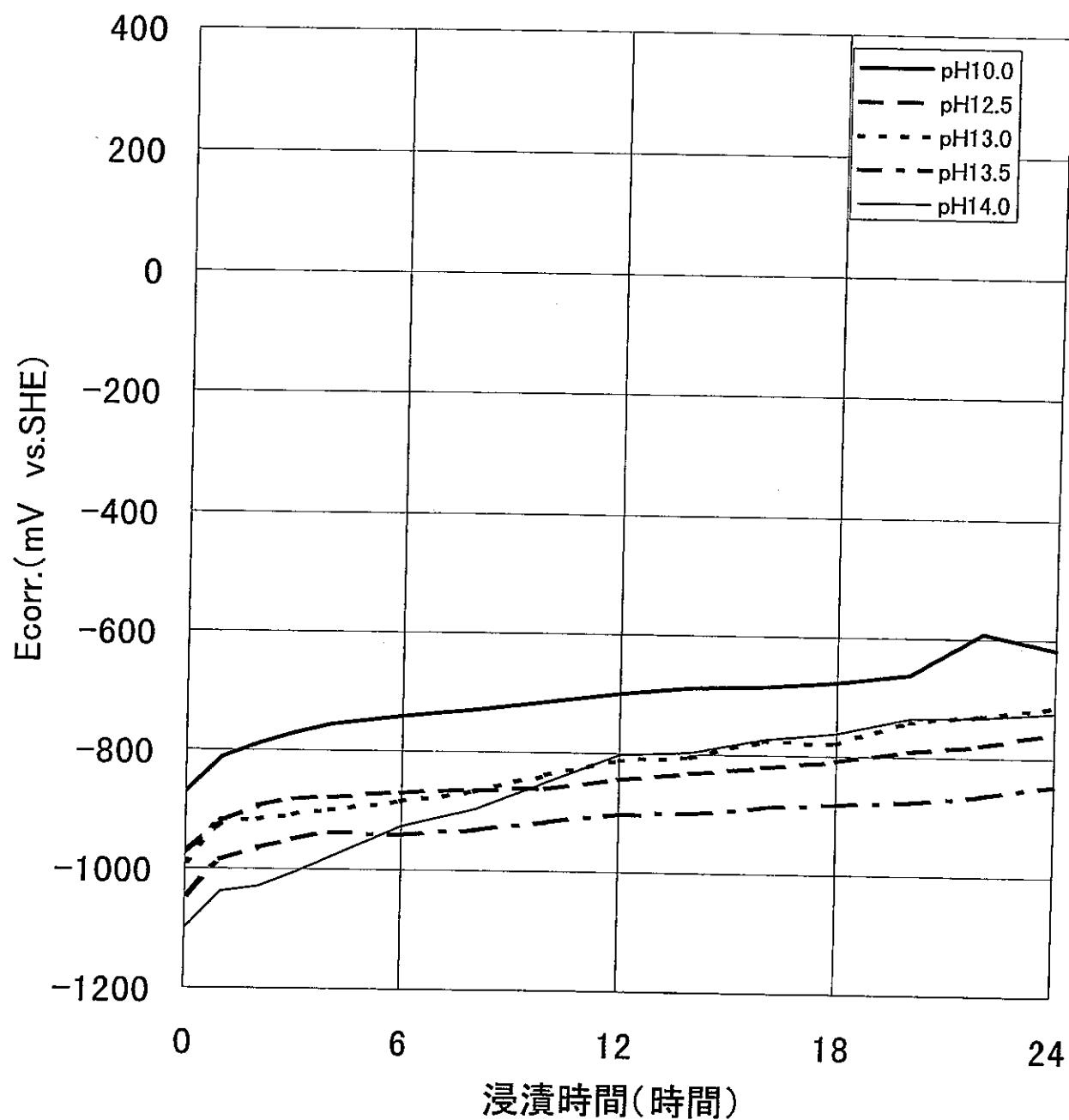


図3.1-3 自然浸漬電位の経時変化測定結果－1

[  
 : 供試材料 : ジルカロイ  
 : 表面仕上げ : 直前研磨  
 : 試験温度 : 50°C
 ]

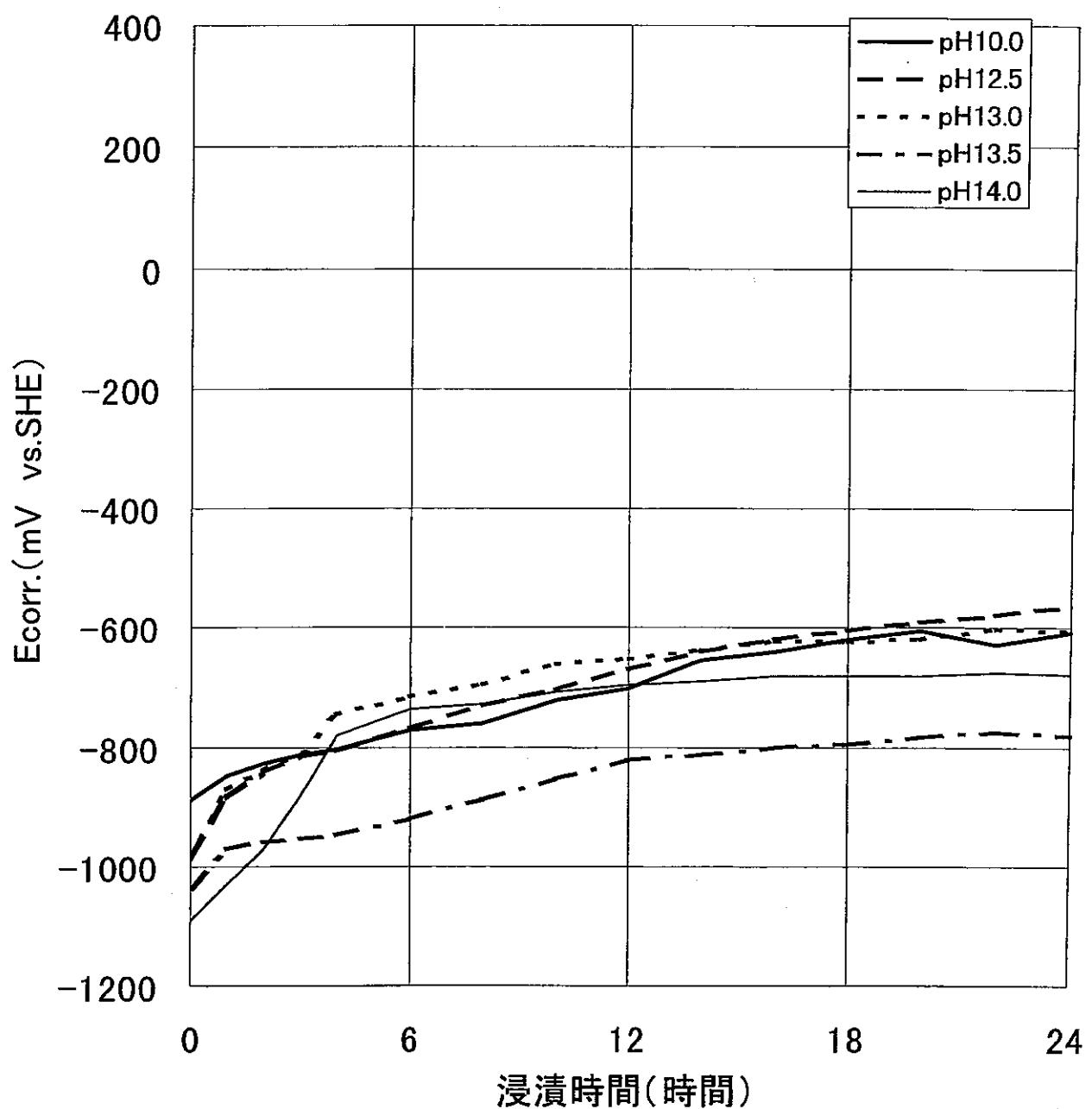


図3.1-4 自然浸漬電位の経時変化測定結果－2

[  
 ・供試材料 : ジルカロイ  
 ・表面仕上げ : 直前研磨  
 ・試験温度 : 70°C ]

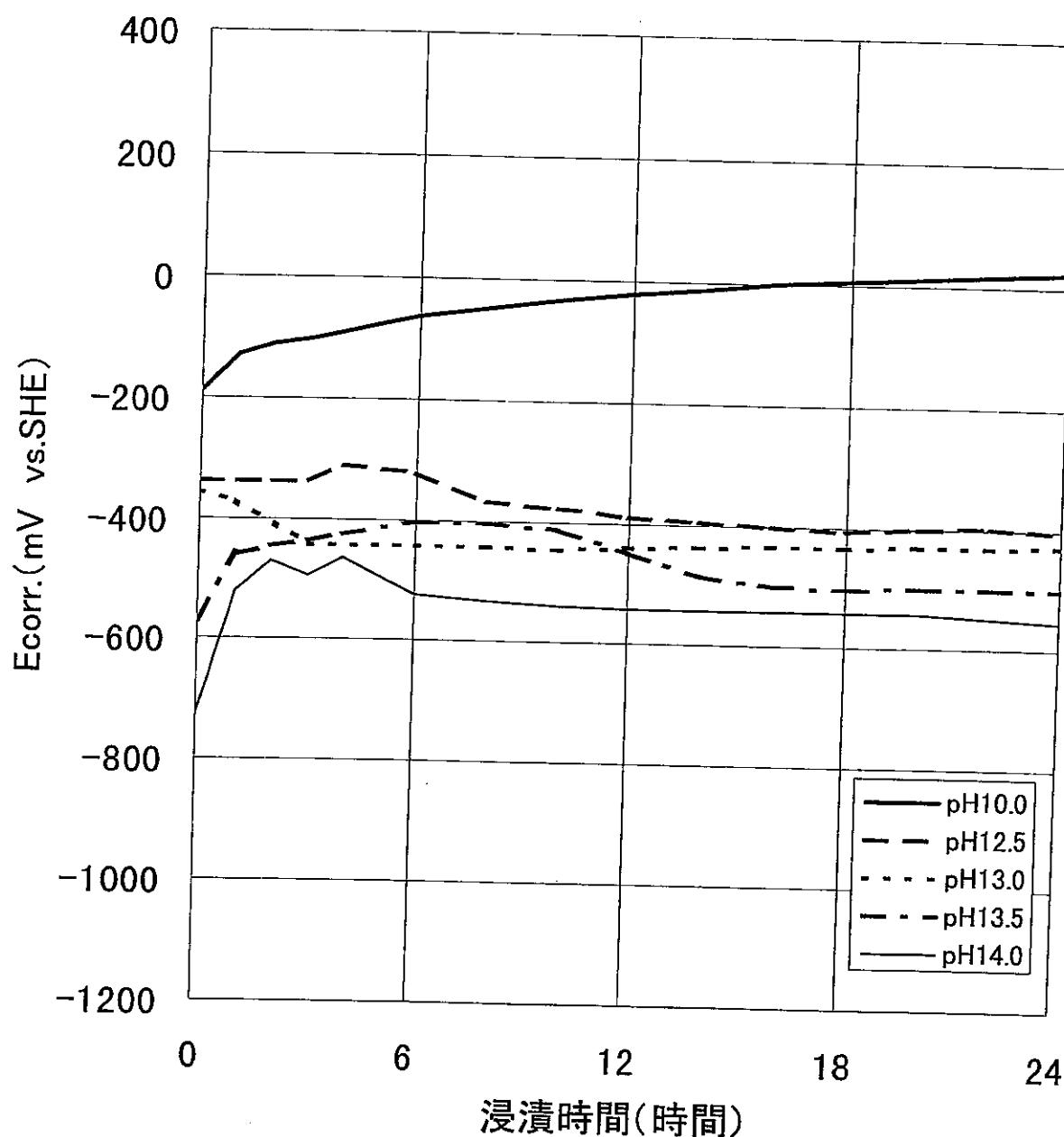


図3.1-5 自然浸漬電位の経時変化測定結果－3

[  
 · 供試材料 : SUS304  
 · 表面仕上げ : 直前研磨  
 · 試験温度 : 50°C  
 ]

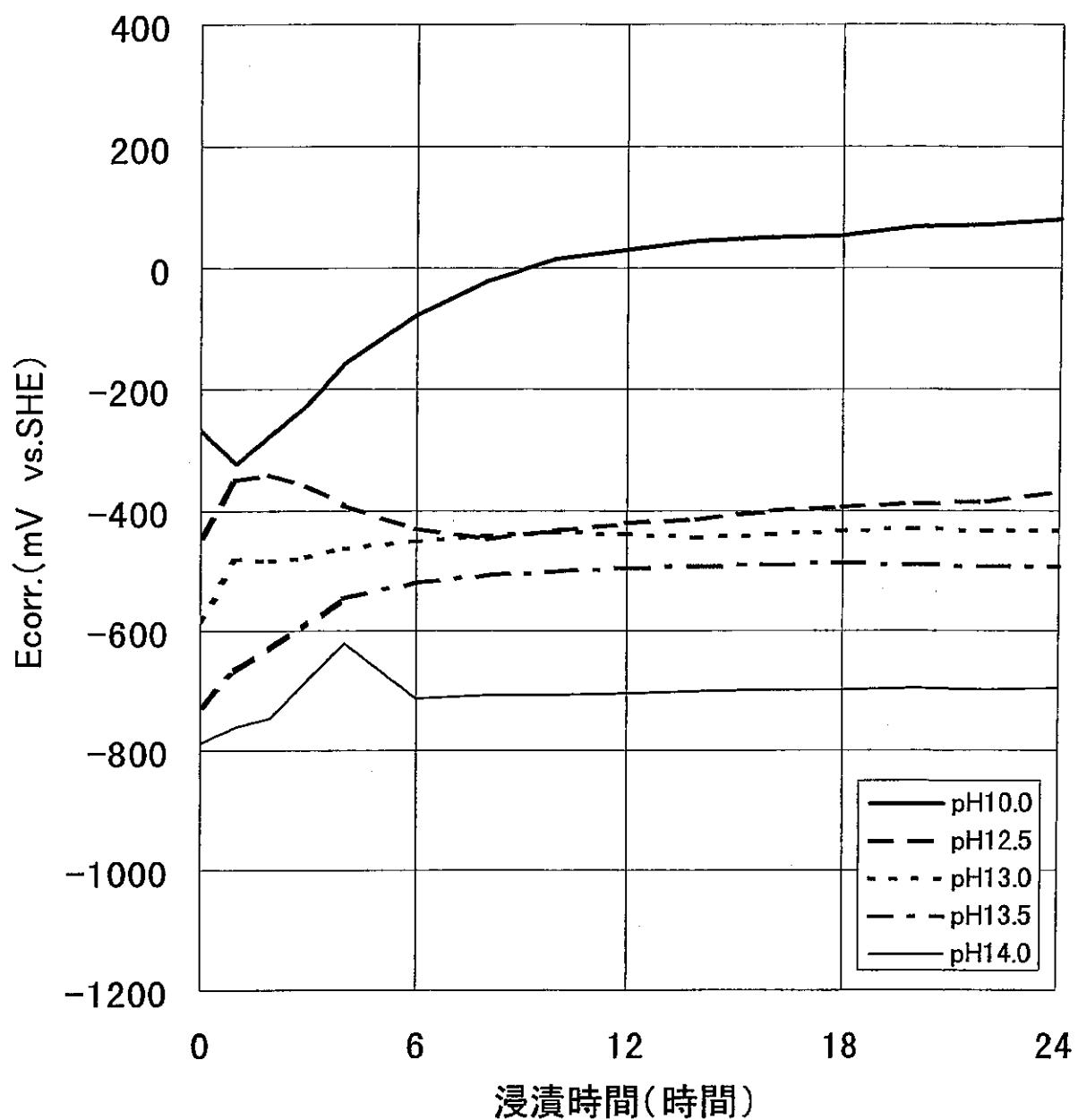


図3.1-6 自然浸漬電位の経時変化測定結果－4

[  
 ・供試材料 : SUS304  
 ・表面仕上げ : 直前研磨  
 ・試験温度 : 70°C  
 ]

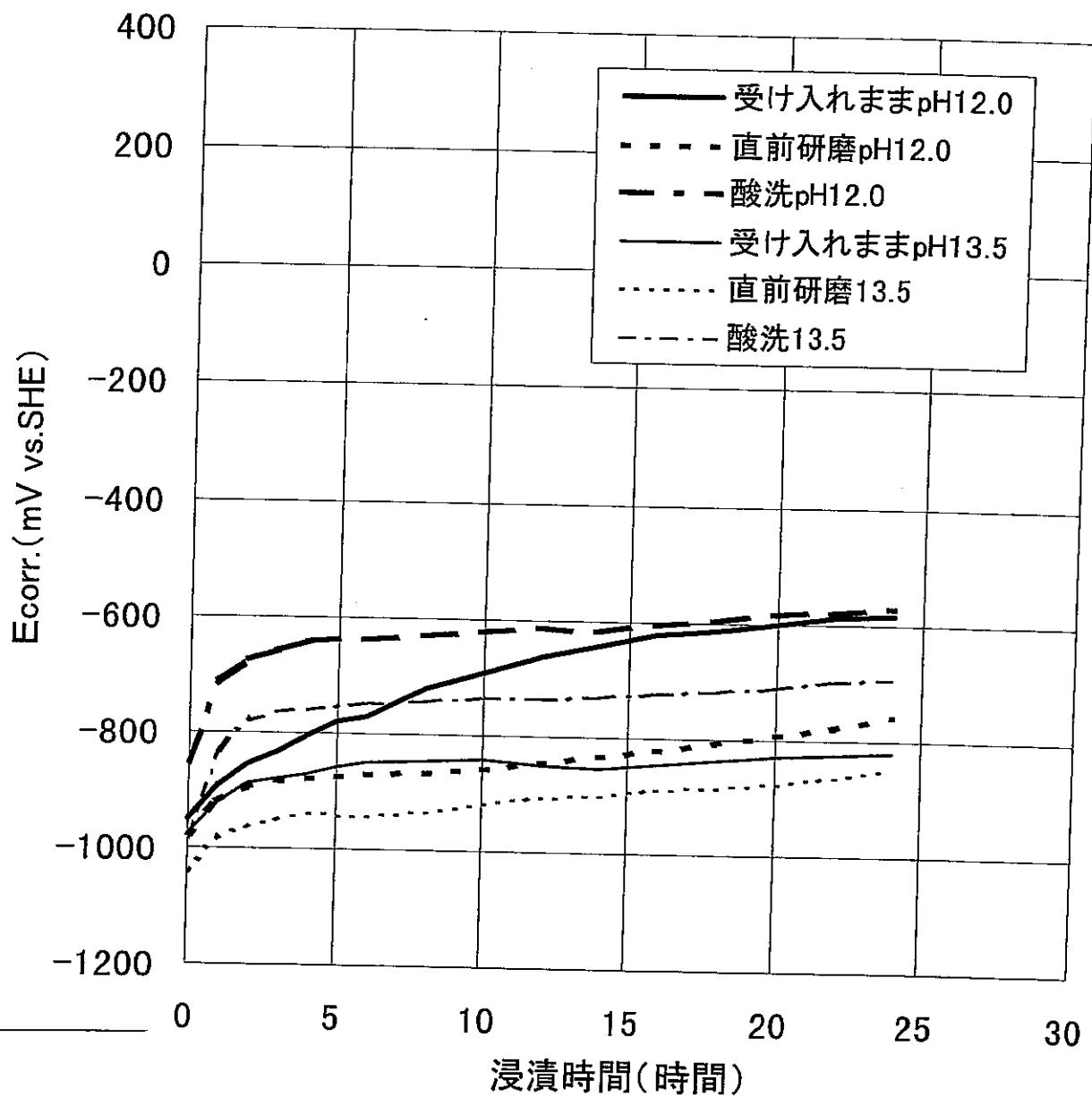


図3.1-7 自然浸漬電位の経時変化測定結果－5

[  
 ・供試材料 : ジルカロイ  
 ・表面仕上げ : 3種類  
 ・試験温度 : 50°C ]

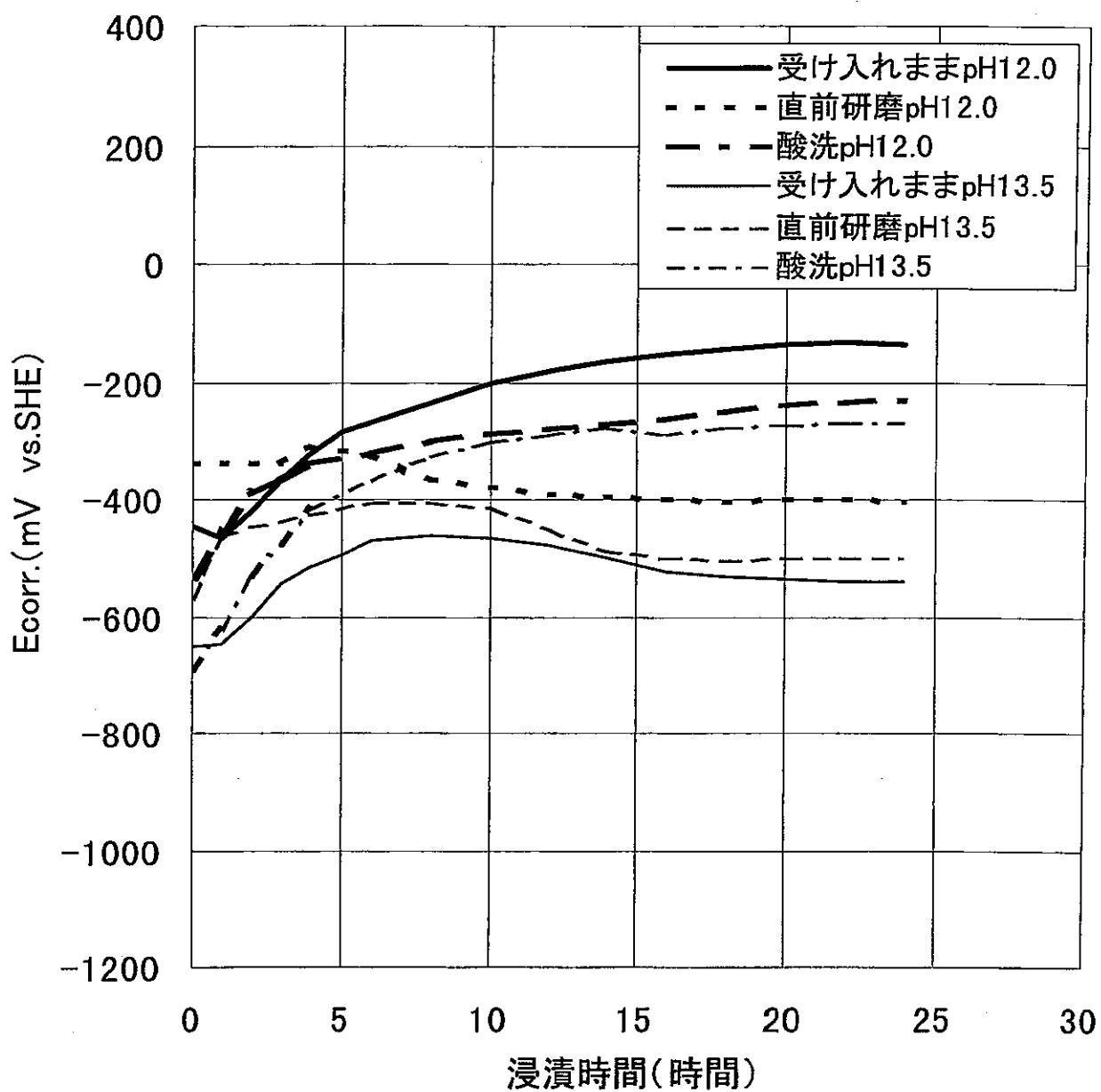


図3.1-8 自然浸漬電位の経時変化測定結果－6

[  
 ・供試材料 : SUS304  
 ・表面仕上げ : 3種類  
 ・試験温度 : 50°C ]

表3.1-1 自然浸漬電位(Ecorr.)と水素ガス発生量平衡電位( $E_{H/H^+}$ )との関係  
(直前研磨仕上げ試験片)

温度 (℃)	p H	水素ガス発生 平衡電位( $E_{H/H^+}$ )* (mV vs. SHE)	自然浸漬電位(mV vs. SHE)			
			ジルカロイ		ステンレス鋼	
			浸漬直後	浸漬 24時間後	浸漬直後	浸漬 24時間後
50	10.0	-640	-870	-620	-180	+30
	12.5	-800	-970	-760	-340	-410
	13.0	-830	-990	-720	-350	-430
	13.5	-860	-1050	-850	-570	-500
	14.0	-900	-1100	-720	-720	-560
70	10.0	-680	-890	-610	-270	+80
	12.5	-850	-980	-560	-450	-370
	13.0	-880	-980	-610	-580	-430
	13.5	-920	-1040	-780	-720	-490
	14.0	-950	-1090	-680	-790	-700

\* : 水素ガス発生平衡電位 ( $E_{H/H^+}$ ) は

$$E_{H/H^+} = - \frac{RT}{nF} \cdot p\text{H} \text{により算出}$$

### 3.1.2 分極曲線の測定

#### (1) 目的

上記3.1.1の自然浸漬電位で不働態及び活性態域にあると思われる代表的な条件においてアノード分極曲線及びカソード分極曲線を測定し、腐食機構を確認すると共に腐食進展速度の定量化を図る。

#### (2) 試験方法

ガスフロー式電気化学試験により、ジルカロイ及びステンレス鋼のアノード／カソード分極曲線を測定した。

##### (a) 試験方式

ガスフロー式電気化学試験（図3.1-9参照）

##### (b) 試験条件

- ① 供試材料 : ジルカロイ；1水準（受入れ材）  
: ステンレス鋼（SUS304）；1水準（受入れ材）
- ② 試験片形状 : 1水準；平板状試験片（図3.1-10参照）
- ③ 試験片表面仕上げ : 1水準（直前研磨#800）
- ④ 試験溶液 : 1水準（海水系）
- ⑤ 溶液pH : 2水準（13.5, 12.0）
- ⑥ 吹き込みガス : 低酸素N<sub>2</sub>ガス（O<sub>2</sub><100ppb）
- ⑦ 試験期間 : 最大24時間
- ⑧ 温度 : 1水準（50℃）
- ⑨ 繰返し数 : 原則としてn=1

##### (c) 測定項目

- ① 自然浸漬電位の経時変化
- ② アノード分極曲線（電位掃引速度：20mV／分）
- ③ カソード分極曲線（電位掃引速度：20mV／分）

##### (d) 評価項目

- ① 自然浸漬電位の経時変化（短時間）
- ② アノード分極特性
- ③ カソード分極特性
- ④ 腐食進展速度
- ⑤ 腐食形態
- ⑥ 超高pH溶液中での腐食挙動

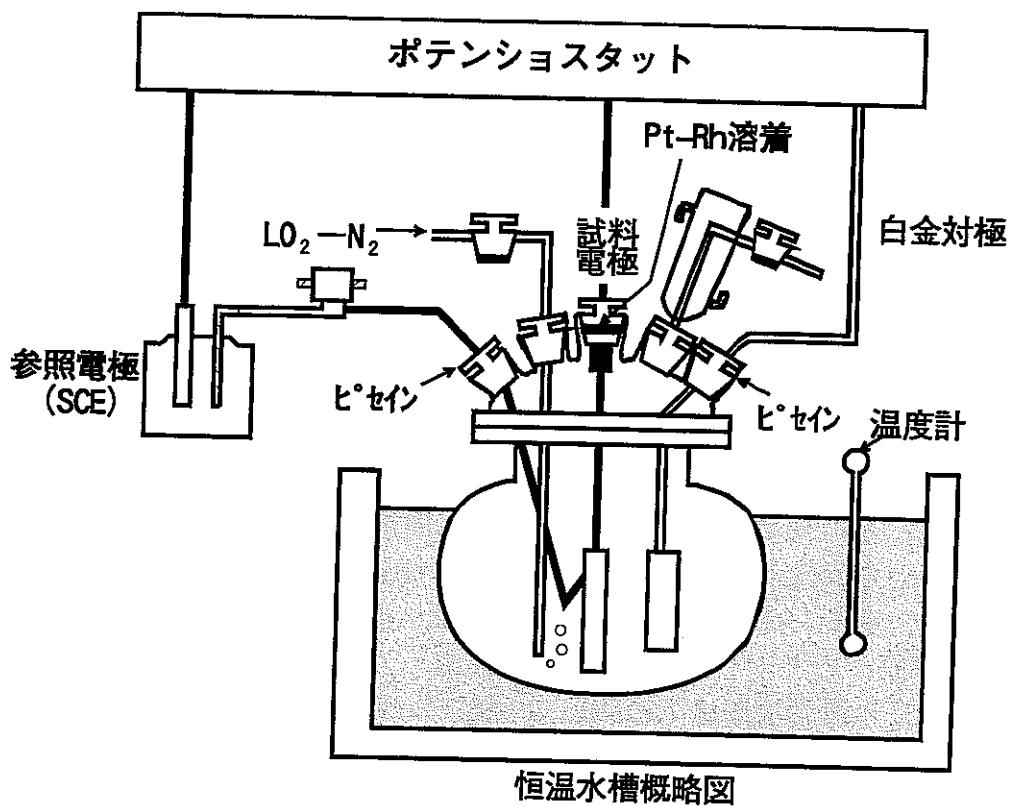


図3.1-9 ガスフロー方式電気化学試験装置の模式図  
(改良した密閉方式)

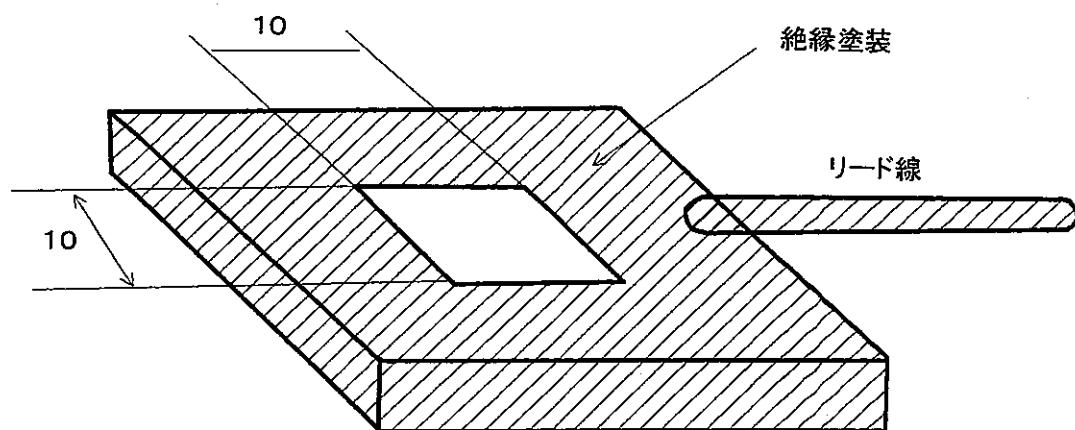


図3.1-10 自然浸漬電位測定用平板電極試験片の形状

### (3) 試験結果

前述の3.1.1の自然浸漬電位の経時変化を測定した条件の内で、代表的な2条件を選定して、密閉方式を改良した一重容器を用いてジルカロイ及びステンレス鋼のアノード及びカソード分極曲線を測定し、腐食機構の検討を行った。分極曲線の測定結果を図3.1-11～14に示す。

#### (a) ジルカロイ

##### ① 自然浸漬電位の経時変化

試料電極を試験溶液中に浸漬直後よりアノード及びカソード分極曲線測定開始までの1時間に渡って自然浸漬電位の経時変化を測定した。pH13.5及び12.0のいずれの溶液中においても浸漬直後には卑な値を示したが、その後徐々に貴な方向に移行し、約1時間後にはほぼ安定な値に達した。経時的にほぼ安定した時の自然浸漬電位はpH13.5の溶液中では-900～-960mV vs. SHEであり、pH12.0の溶液中では-820～-850mV vs. SHEであった。

##### ② アノード／カソード分極曲線

- ・還元性条件下のpH13.5の強アルカリ性溶液に浸漬したジルカロイのアノード分極曲線は典型的な不働態域から始まるアノード分極特性を示し、孔食発生電位を経て、水の分解反応に到る分極曲線である。一方、ジルカロイのカソード分極曲線は自然浸漬電位より急激に立上るカソード分極特性を示し、カソード反応が水の分解反応 ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ ) であることを示唆している。
- ・還元性条件下のpH12.0の弱アルカリ性溶液に浸漬したジルカロイのアノード分極曲線は典型的な不働態域から始まるアノード分極特性を示し、不働態域からいきなり水の分解反応に到る分極曲線である。一方、pH12.0の弱アルカリ性溶液中におけるカソード分極曲線は、自然浸漬電位より急激に立上がるカソード分極特性を示し、カソード反応が水の分解反応 ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ ) であることを示唆している。
- ・図3.1-11～12に示す分極曲線から判定される腐食の律速過程はカソード反応である。アノード及びカソード分極曲線の交点から推定される腐食電流密度はpH13.5及び12.0のいずれの溶液中においても大略 $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ のオーダーであり、等価腐食速度は約 $1\text{ }\mu\text{m/y}$ と算出される。なお、一般に不働態保持電流は不働態皮膜の生長と共に著しく低下するとされており、時間と共に腐食の律速過程がアノード反応に変化する可能性は充分ある。

##### ③ 分極後の試験片の表面状況

アノード分極曲線測定後の試験片の表面状況はpH13.5及び12.0のいずれの溶液中でも黒色系の厚い酸化皮膜に覆われていた。一方、カソード分極曲線測定後の試験片の表面状況はpH13.5及び12.0のいずれの溶液中でも研磨肌が残っており、試験前の表面状況と殆んど差異は認められなかった。

(b) ステンレス鋼 (SUS304)

① 自然浸漬電位の経時変化

試料電極を試験溶液中に浸漬直後よりアノード及びカソード分極曲線測定開始までの1時間に渡って自然浸漬電位の経時変化を測定した。pH13.5及び12.0のいずれの溶液中においても浸漬直後には卑な値を示したが、その後徐々に貴な方向に移行し、約1時間後にはほぼ安定な値に達した。経時的にはほぼ安定した時の自然浸漬電位はpH13.5の溶液中では-660~-700mV vs. SHEであり、pH12.0の溶液中では-330~-390mV vs. SHEであった。

② アノード／カソード分極曲線

- ・還元性条件下のpH13.5の強アルカリ性溶液に浸漬したステンレス鋼 (SUS304) のアノード分極曲線は小さなアノード電流ピークから始まり、第1次不働態域及び第2次不働態域を経て水の分解反応に到る分極曲線である。一方、同じ溶液中におけるステンレス鋼 (SUS304) のカソード分極曲線は自然浸漬電位より急激に立上るカソード分極特性を示し、カソード反応が水の分解反応 ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ ) であることを示唆している。
- ・還元性条件下のpH12.0の弱アルカリ性溶液に浸漬したステンレス鋼 (SUS304) のアノード分極曲線は典型的な不働態域から始まるアノード分極特性を示し、不働態域から第2次不働態域を経て水の分解反応に到る分極曲線である。一方、同じ溶液中におけるカソード分極曲線は自然浸漬電位近傍に小さな電流の停滞が認められた後急激にカソード電流が立上る分極特性を示し、電流の停滞は微量に溶存した酸素の拡散限界電流に対応するものと考えられる。
- ・図3.1-13~14に示す分極曲線から判定される還元性条件下の腐食の律速過程はカソード反応である。アノード及びカソード分極曲線の交点から推定される還元性条件下の腐食電流密度はpH13.5及び12.0の溶液中でそれぞれ大略 $10^{-6}\text{A/cm}^2$ 及び $10^{-7}\text{A/cm}^2$ のオーダーであり、等価腐食速度はそれぞれ約 $10\mu\text{m}/\text{y}$ 及び $1\mu\text{m}/\text{y}$ と算出される。なお、一般に不働態保持電流は不働態皮膜の生長に伴って経時に著しく低減するとされており、時間と共に腐食の律速過程がカソード反応からアノード反応に変化する可能性は充分考えられる。

③ 分極後の試験片の表面状況

アノード分極曲線測定後の試験片の表面状況はpH13.5の溶液中では、研磨肌が残っており、試験前と殆んど変化は認められなかったが、pH12.0の溶液中では試験片表面全体に孔食状の局部腐食が多数認められた。一方、カソード分極曲線測定後の試験片の表面状況はpH13.5及び12.0のいずれの溶液中でも研磨肌が残っており、試験前の表面状況と殆んど差異は認められなかった。

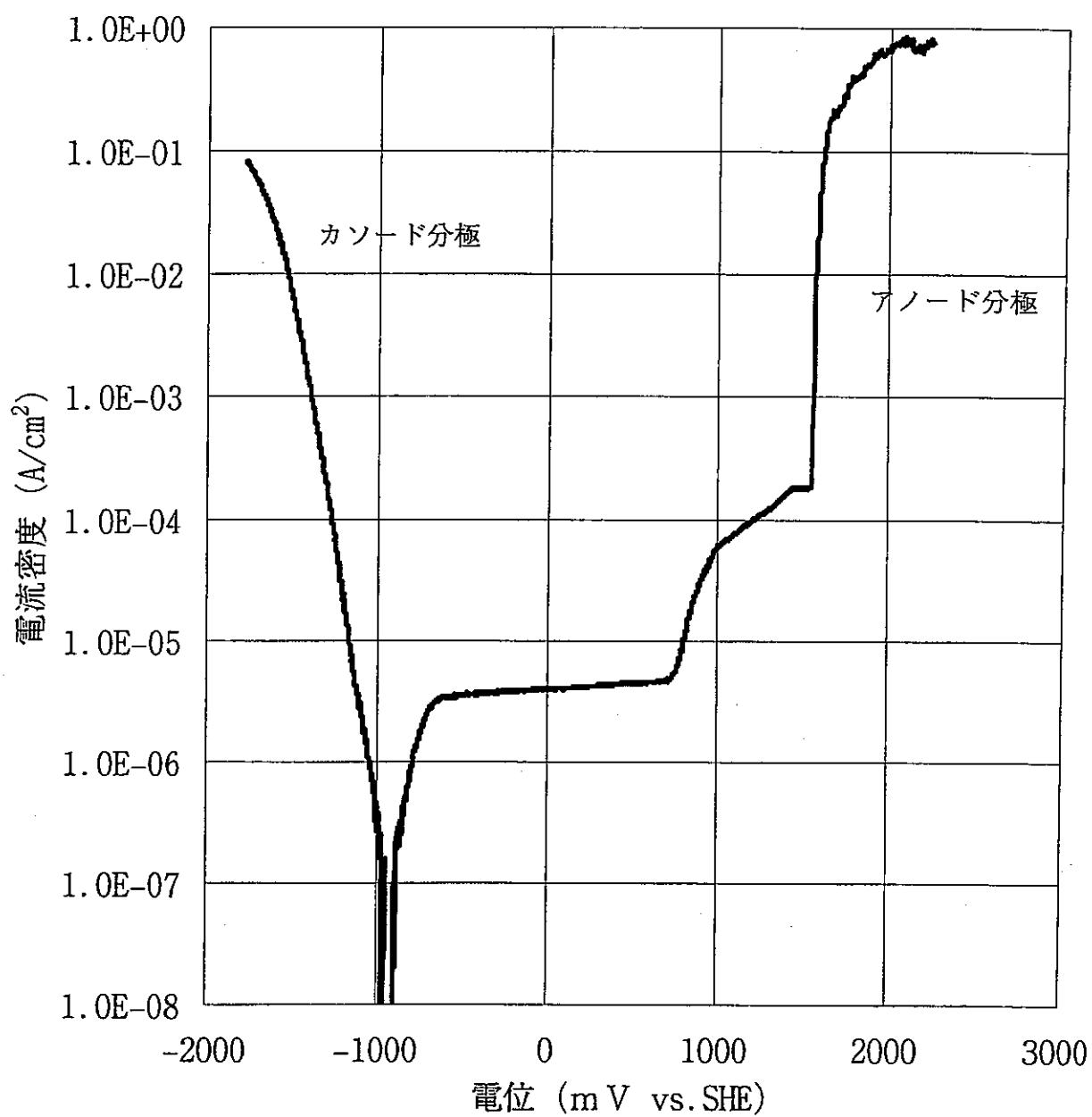


図3.1-11 ジルカロイの分極曲線測定結果-1

・供試材料	: ジルカロイ-4
・溶液のpH	: 13.5
・試験温度	: 50°C
・自然浸漬電位	: -900~-960mV vs. SHE

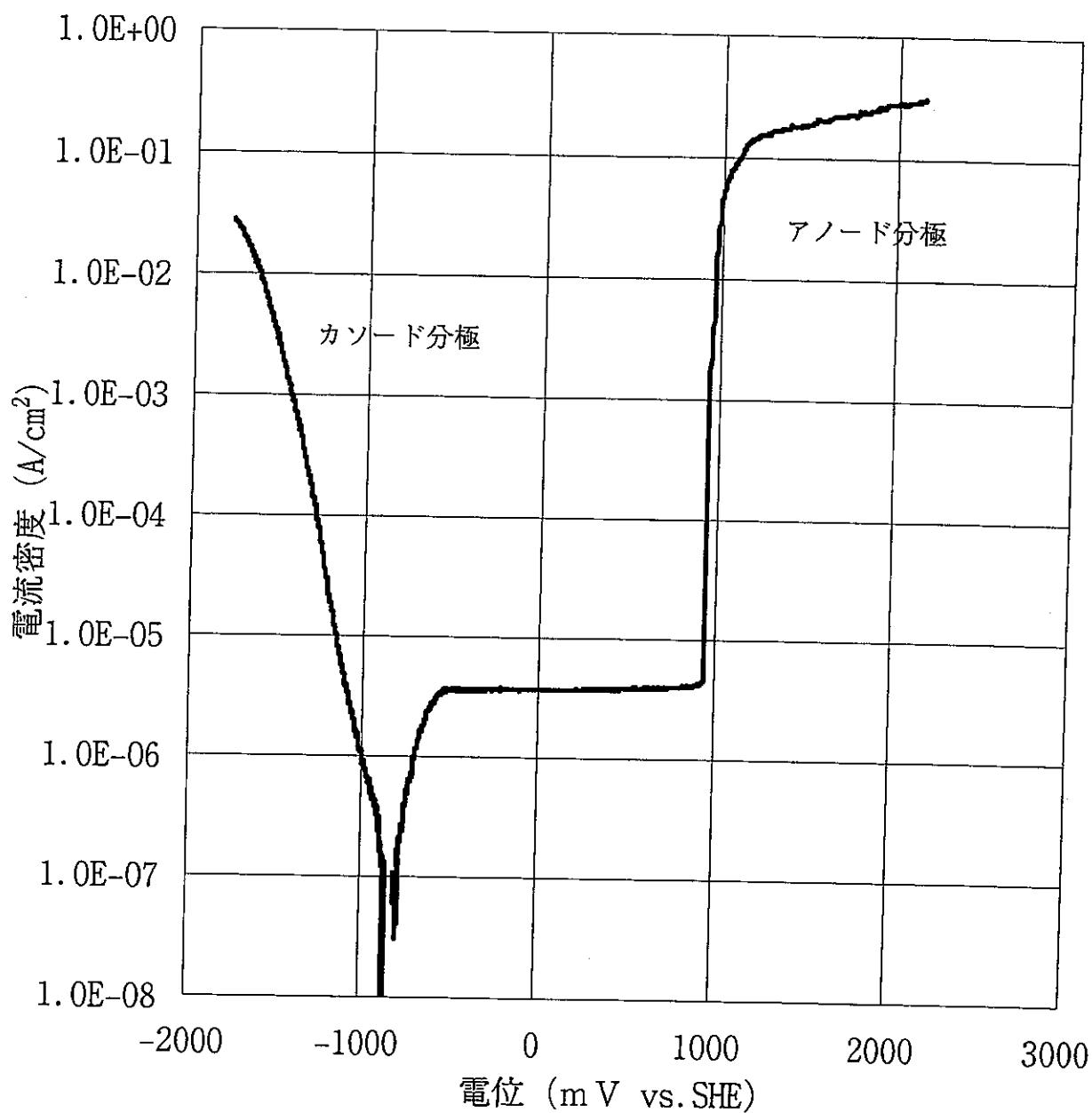


図3.1-12 ジルカロイの分極曲線測定結果－2

・供試材料	: ジルカロイ-4
・溶液のpH	: 12.0
・試験温度	: 50°C
・自然浸漬電位	: -820~-850mV vs. SHE

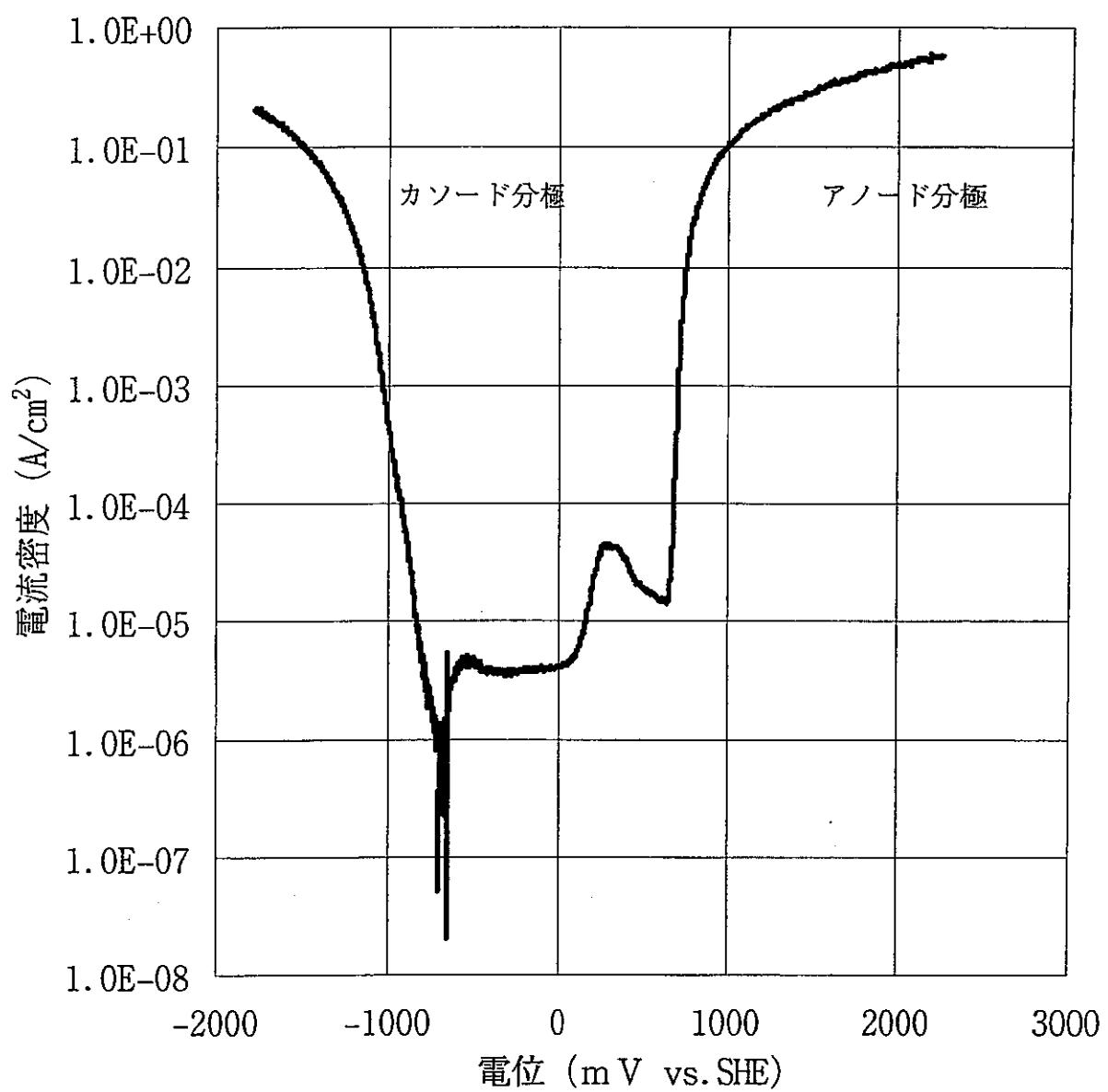


図3.1-13 ステンレス鋼の分極曲線測定結果－1

・供試材料	: SUS304
・溶液のpH	: 13.5
・試験温度	: 50°C
・自然浸漬電位	: -660~-700mV vs. SHE

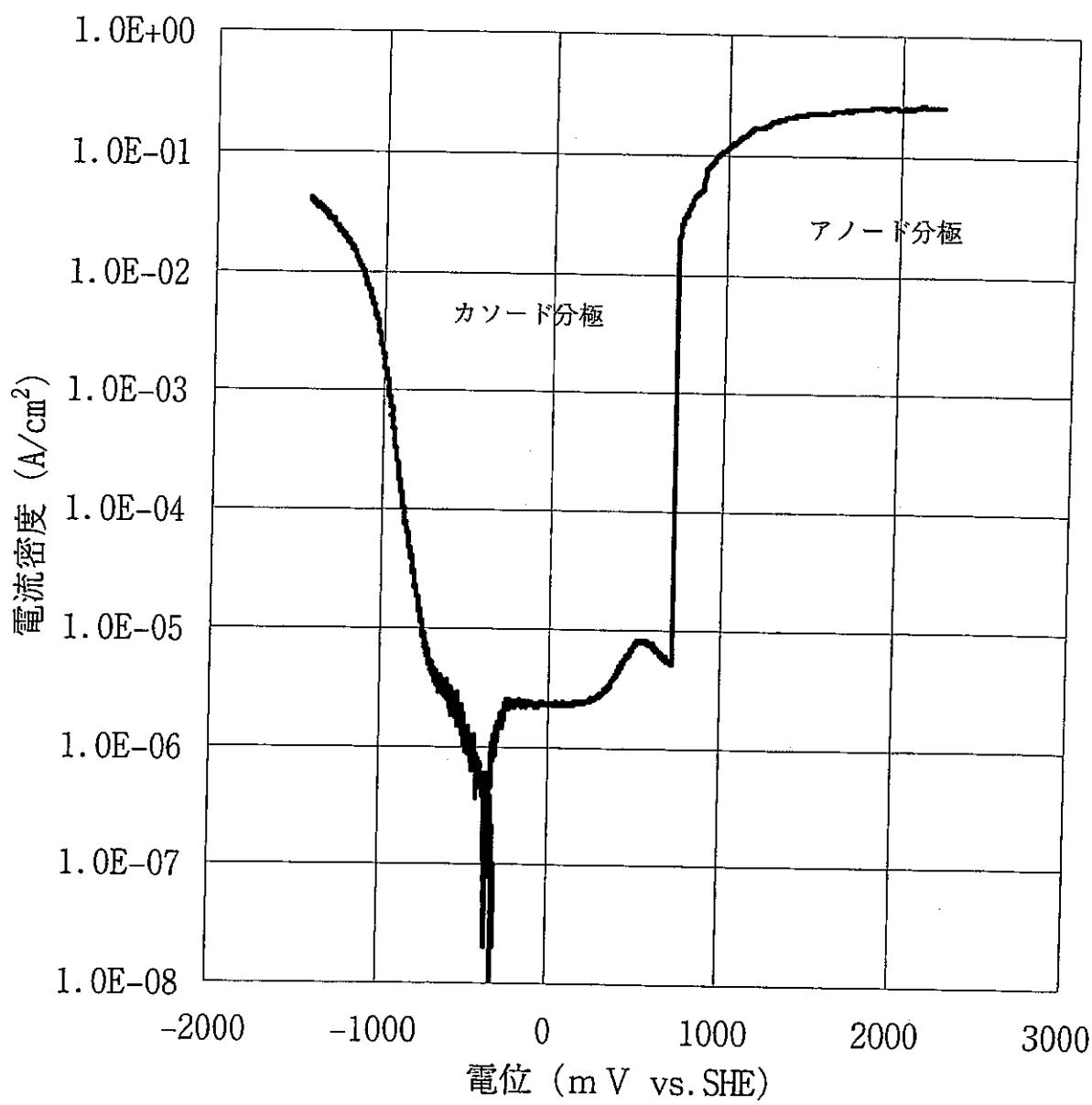


図3.1-14 ステンレス鋼の分極曲線測定結果－2

- ・供試材料 : SUS304
- ・溶液のpH : 12.0
- ・試験温度 : 50°C
- ・自然浸漬電位 : -330~-390mV vs. SHE

### 3.1.3 長期浸漬試験

#### (1) 目的

上記3.1.1及び3.1.2の短期試験で得られた結果をもとに、代表的な条件で3ヶ月間に渡る長期の電気化学試験を行い、腐食挙動の長期的変化を評価する。

#### (2) 試験方法

ガスフロー式電気化学試験により、ジルカロイ及びステンレス鋼の3ヶ月に渡る長期腐食挙動を評価する。

##### (a) 試験方式

ガスフロー式電気化学試験（図3.1-15参照）

##### (b) 試験条件

- ① 供試材料 : ジルカロイ；1水準（受入れ材）  
: ステンレス鋼 (SUS304)；1水準（受入れ材）
- ② 試験片形状 : 1水準；平板状電極試験片（図3.1-16参照）
- ③ 試験片表面仕上げ : 1水準（直前研磨#800）
- ④ 試験溶液 : 1水準（海水系）
- ⑤ 溶液pH : 2水準（13.5、12.0）
- ⑥ 吹き込みガス : 低酸素N<sub>2</sub>ガス ( $O_2 < 100\text{ppb}$ )
- ⑦ 試験期間 : 90日
- ⑧ 温度 : 1水準（50°C）
- ⑨ 分極速度 : 1水準
- ⑩ 繰返し数 : n = 1

##### (c) 測定項目

- ① 自然浸漬電位
- ② 交流インピーダンス
- ③ 試験前後の試験片の外観
- ④ 試験前後の試験片の重量

##### (d) 評価項目

- ① 自然浸漬電位の経時変化
- ② 交流インピーダンス
- ③ 腐食進展速度
- ④ 腐食形態
- ⑤ 超高pH溶液中での腐食挙動

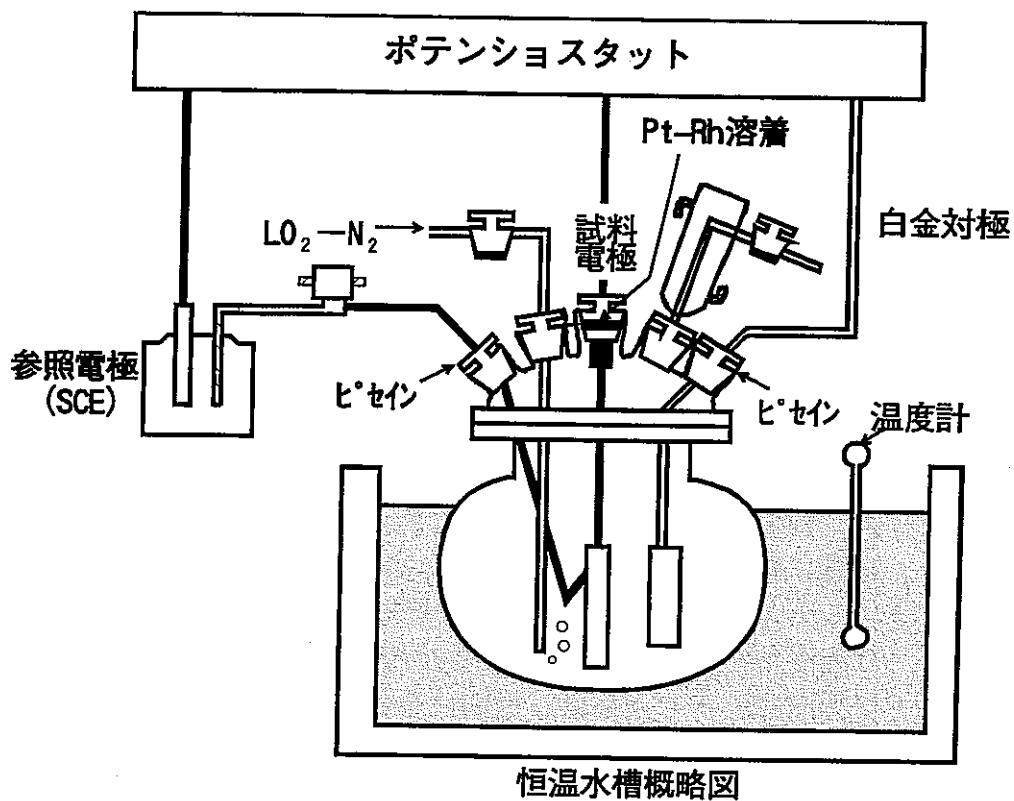


図3.1-15 ガスフロー方式電気化学試験装置の模式図  
(改良した密閉方式)

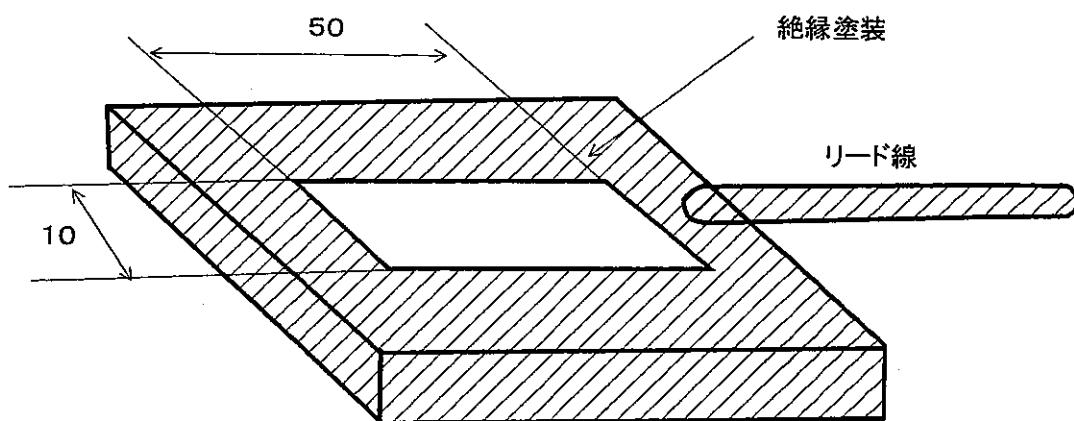


図3.1-16 長期浸漬試験用平板電極試験片の形状

### (3) 試験結果

前述の3.1.1及び3.1.2の短期試験により得られた結果に基づき、代表的な2条件を選定して、密閉方式を改良した一重容器を用いて3ヶ月間に渡る長期浸漬試験を実施中である。

#### (a) 自然浸漬電位の経時変化

ジルカロイ及びステンレス鋼 (SUS304) の還元条件下における試験期間中の自然浸漬電位の経時変化をそれぞれ図3.1-17及び図3.1-18に示す。

- ① ジルカロイの自然浸漬電位はpH13.5の強アルカリ性溶液中では浸漬直後には約-800mV vs. SHEの卑な電位であったが、その後経時的に貴に移行し、約15日以降は約-700mV vs. SHEの値でほぼ安定している。一方、pH12.0の弱アルカリ性溶液中では浸漬直後には約-600mV vs. SHEであったが、その後経時に貴に移行し、約20日以降は約-300mV vs. SHE程度の値でほぼ安定している。
- ② ステンレス鋼 (SUS304) の自然浸漬電位はpH13.5の強アルカリ性溶液中では浸漬当初は約-500mV vs. SHEの値で推移したが、約25日以降より急激に貴な方向に移行した後卑な方向に移行し、約50日後には、約-800mV vs. SHE付近になっている。一方、pH12.0の弱アルカリ性溶液中では浸漬当初一時自然浸漬電位は卑化したが、その後徐々に貴な方向に移行し、約20日以降は約-200mV vs. SHE付近で安定している。
- ③ これらの結果はジルカロイ及びステンレス鋼のいずれも当該条件下では不働態域にあることを示唆しているが、本試験は今後90日間まで継続してこれらの点について確認する予定である。

#### (b) 交流インピーダンスの経時変化

ジルカロイ及びステンレス鋼 (SUS304) の試験期間中の交流インピーダンスの経時変化を測定中である。測定は容器を密閉した状態で測定装置の所まで運び常温にて行い、交流インピーダンスの値はボードプロットより求めた。いずれも非常に高いインピーダンス値を示し、不働態域にあることを示唆している。

#### (c) 試験前後の試験片の重量変化と平均腐食速度の算出

本試験は3ヶ月間まで継続する予定であり、現時点での試験片の重量変化を評価するには到っていない。

#### (d) 試験片の外観変化

本試験は3ヶ月間まで継続する予定であり、現時点での試験片の外観変化を評価するには到っていない。

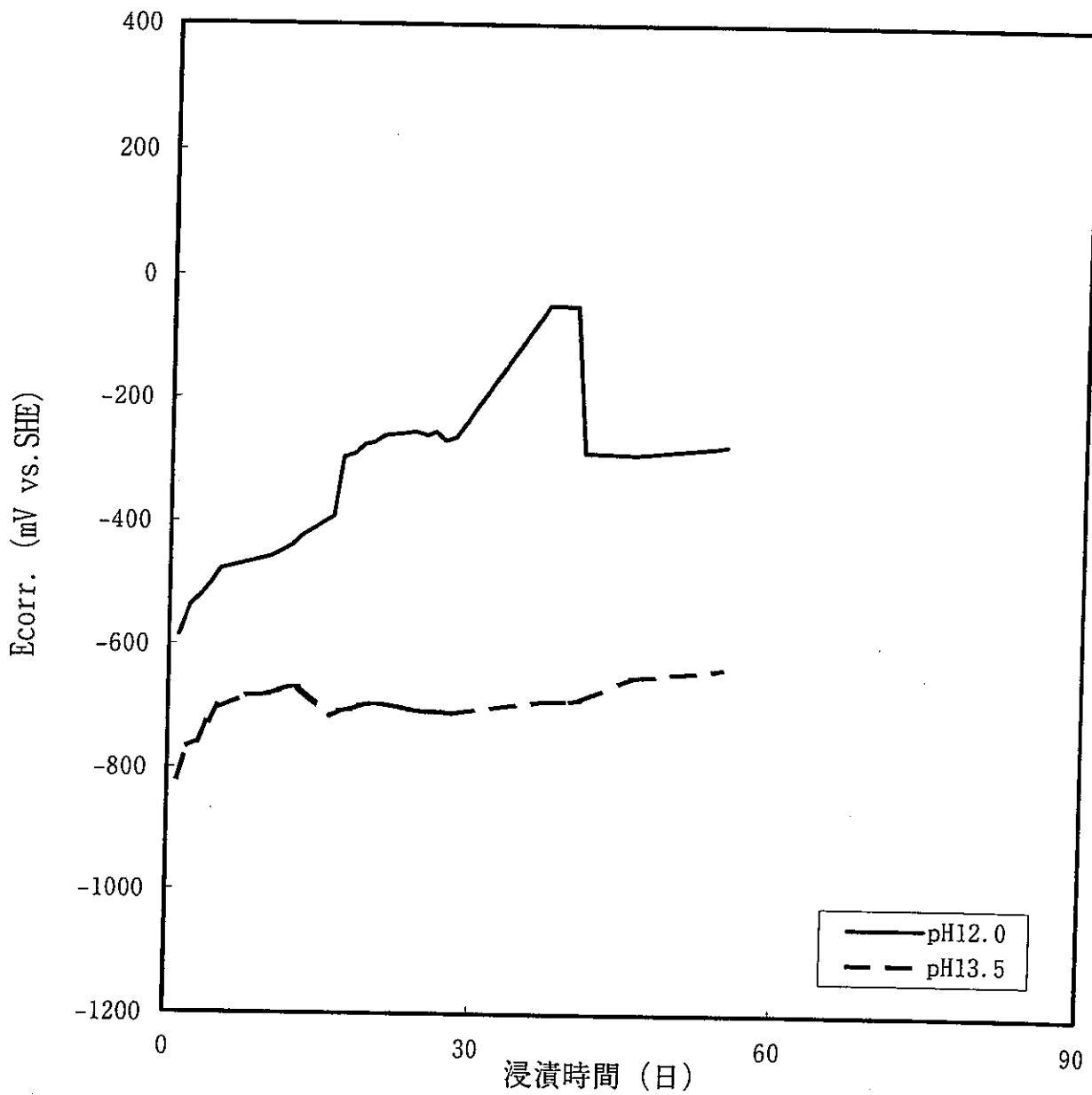


図3.1-17 長期浸漬試験における自然浸漬電位の経時変化－1  
 (：供試材料　　：ジルカロイ  
 : 試験温度　　: 50°C )

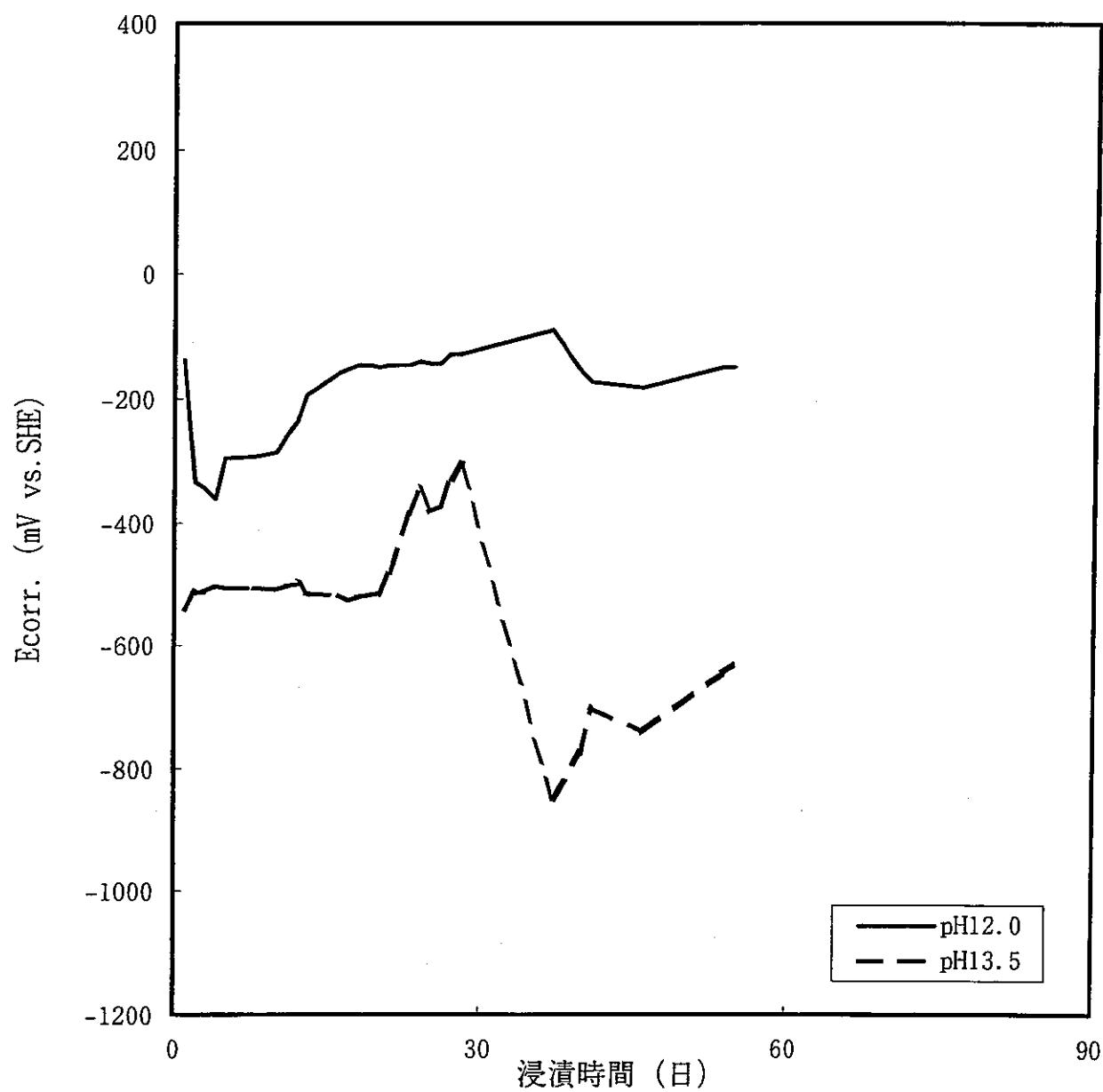


図3.1-18 長期浸漬試験における自然浸漬電位の経時変化－2

[ : 供試材料 : ステンレス鋼 ]  
 [: 試験温度 : 50°C ]

### 3.1.4 考察

以上の試験結果等をベースにアルカリ性溶液中におけるジルカロイ及びステンレス鋼（SUS304）の腐食機構及び水素ガス発生挙動について考察を加える。

#### (1) ジルカロイの腐食機構及び水素ガス発生挙動について

ジルカロイの主要構成元素であるZrについて、Zr-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図を図3.1-19に示す<sup>1)</sup>。

- (a) 本試験の結果、ジルカロイの自然浸漬電位はpH10.0～14.0のいずれの溶液中においてもアノード分極曲線上の不働態域にあることが明らかとなった。これを図3.1-19に示すZr-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図と対比すると、pH約13.5以上の強アルカリ性溶液中ではZrはHZrO<sub>3</sub><sup>-</sup>の錯イオンの形で溶解し易い傾向があるが、pH約10.0～13.0の範囲ではZrO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oの皮膜が安定で不働態化することが確認される。
- (b) すなわち、還元条件下のアルカリ性溶液中におけるジルカロイの腐食機構及び水素ガス発生反応を電気化学的に示すと図3.1-20のようなモデルが考えられる。

##### ①アノード反応

- ・ Zr-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図によるとZrはpH約13以上の強アルカリ性溶液中では極めて卑な電位に活性態域 ( $Zr + 3H_2O \rightarrow HZrO_3^- + 5H^+ + 4e^-$ ) を有するが、アノード分極すると直ちに不働態化する。（電位-pH平衡図上では腐食域にあるが、実際にはZrO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oよりも溶解度の少ない酸化物ができるためと考えられている<sup>2)</sup>。）
- ・ 不働態域において更にアノード分極すると、溶液中に塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) が存在する場合には孔食発生電位に達し、更にアノード分極すると水の分解によるO<sub>2</sub>発生の電位域となるアノード反応を示す。

##### ②カソード反応

- ・ 還元条件下（無酸素状態）のアルカリ性溶液中におけるカソード反応は水の分解反応 ( $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ ) 以外には考えられない。
- ・ 内部アノード分極曲線と内部カソード分極曲線は図3.1-20に示すようにアノード分極曲線上の不働態域で交差し、不働態域の自然浸漬電位を示す。
- ・ 従って、不働態保持電流に相当するカソード反応により水素ガスが発生する。なお、溶液中に微量の酸素が溶存すると、自然浸漬電位は水素ガス発生の平衡電位 ( $E_{H/H^+}$ ) より貴となり、熱力学的には水素ガスは発生しなくなる場合が考えられる。

#### (2) ステンレス鋼の腐食機構及び水素ガス発生挙動について

ステンレス鋼（SUS304）の主要構成元素であるFeとCrについて、Fe-H<sub>2</sub>O系及びCr-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図を重ね合わせて作図したものを図3.1-21に示す<sup>3)</sup>。

(a) 本試験の結果、ステンレス鋼（SUS304）の自然浸漬電位はpH10.0～14.0のいずれの溶液中においてもアノード分極曲線上の不働態域にあることが明らかとなった。これを図3.1-21に示すFe-H<sub>2</sub>O系及びCr-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図と対比すると、Feは約13.5以上の強アルカリ性溶液中ではHFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>の錯イオンの形で溶解し易い傾向があるが、pH12.0～13.0の範囲ではFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような皮膜を形成し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と共に不働態化することが確認される。

(b) すなわち、還元条件下のアルカリ性溶液中におけるステンレス鋼の腐食機構及び水素ガス発生反応を電気化学的に示すと図3.1-22のようなモデルが考えられる。

#### ①アノード反応

- ・ステンレス鋼の主要成分であるFeとCrについてFe-H<sub>2</sub>O系及びCr-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図を重ね合わせると、pH10.0～14.0のアルカリ性溶液中では充分卑な電位域においては金属FeとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が安定で不働態化する。これをアノード分極するとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の他にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の皮膜が生成して不働態を保つが、更にアノード分極すると溶液中に塩化物イオン（Cl<sup>-</sup>）が存在する場合には孔食発生電位に達し、更にアノード分極するとCr<sup>6+</sup>イオンの生成による過不働態域を経て水の分解によるO<sub>2</sub>発生の電位域となるアノード反応を示す。
- ・pH約13.5以上の強アルカリ性溶液中ではFeは錯イオン（HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>）を生成して活性溶解する電位領域があり、この電位領域ではステンレス鋼の腐食電流が増大すると考えられる。

#### ②カソード反応

- ・還元条件下（無酸素状態）のアルカリ性溶液中におけるカソード反応は水の分解反応（2H<sub>2</sub>O+2e<sup>-</sup>→H<sub>2</sub>↑+2OH<sup>-</sup>）以外には考えられない。
- ・内部アノード分極曲線と内部カソード分極曲線は図3.2-22に示すようにアノード分極曲線上の不働態域で交差し、不働態域の自然浸漬電位を示す。
- ・従って、不働態保持電流に相当するカソード反応により水素ガスが発生する。なお、溶液中に微量の酸素が溶存すると、自然浸漬電位は水素ガス発生の平衡電位（E<sub>H/H<sup>+</sup></sub>）より貴となり、熱力学的には水素ガスは発生しなくなる場合が考えられる。
- ・なお、自然浸漬電位が孔食発生電位より貴になると孔食が発生し、孔食の下部での局所的なカソード反応により、水素ガスの発生する場合が考えられる。

### (3) 金属溶出挙動とその関係について

平成8年度に実施した密閉方式腐食試験について、6ヶ月（180日）試験後の試験溶液中の金属成分分析結果より金属溶出挙動について次のようなことが考えられる。

- (a) ジルカロイ試験片を浸漬した溶液では、溶液中に溶解している金属成分(Fe、Zr、Sn)は検出されなかった。一方、溶液中に沈殿した残渣中の金属成分としては、主としてFeとZrが検出されジルカロイ試験片より溶出したものと判断される。残渣中の金属成分量は溶液のpH(10.0、12.5)が高いほど、また試験温度(30℃、50℃)の高くなる程多くなる傾向が認められ、前述の考察(1)の結果を裏付けている。
- (b) ステンレス鋼(SUS304)試験片を浸漬した溶液では、溶液中に溶解している金属成分(Fe、Mn、Cr)は検出されなかった。一方、溶液中に沈殿した残渣中の金属成分としては、主としてFe、CrとMnが検出され、ステンレス鋼試験片より溶出したものと判断される。残渣中の金属成分量は溶液のpH(10.0、12.5)が高いほど、また試験温度(30℃、50℃)の高くなる程多くなる傾向が認められ、前述の考察(2)の結果を裏付けている。

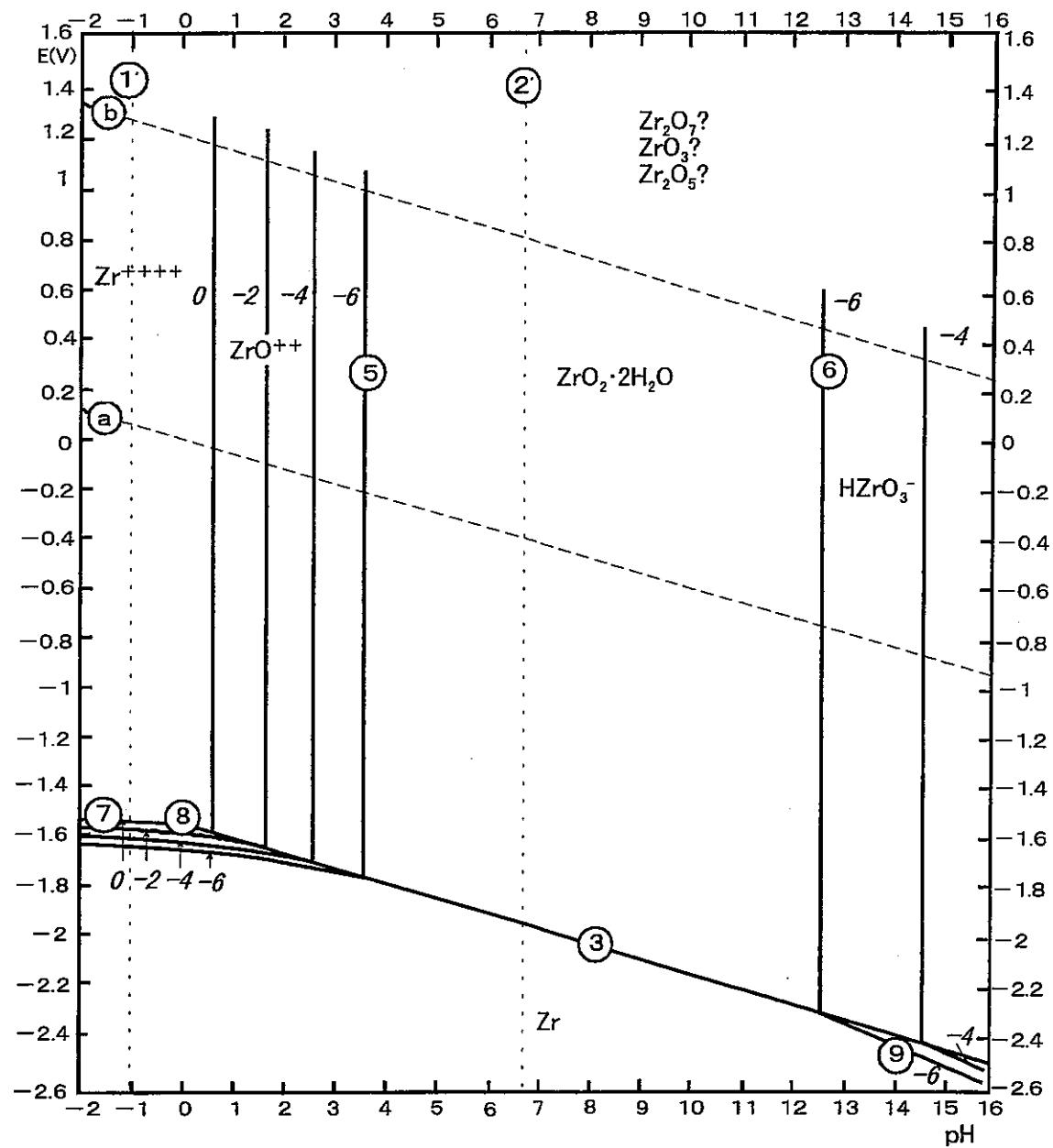


Fig. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system zirconium-water, at 25°C  
(Considering  $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ .)

図3.1-19 Zr-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図 (25°C)<sup>1)</sup>

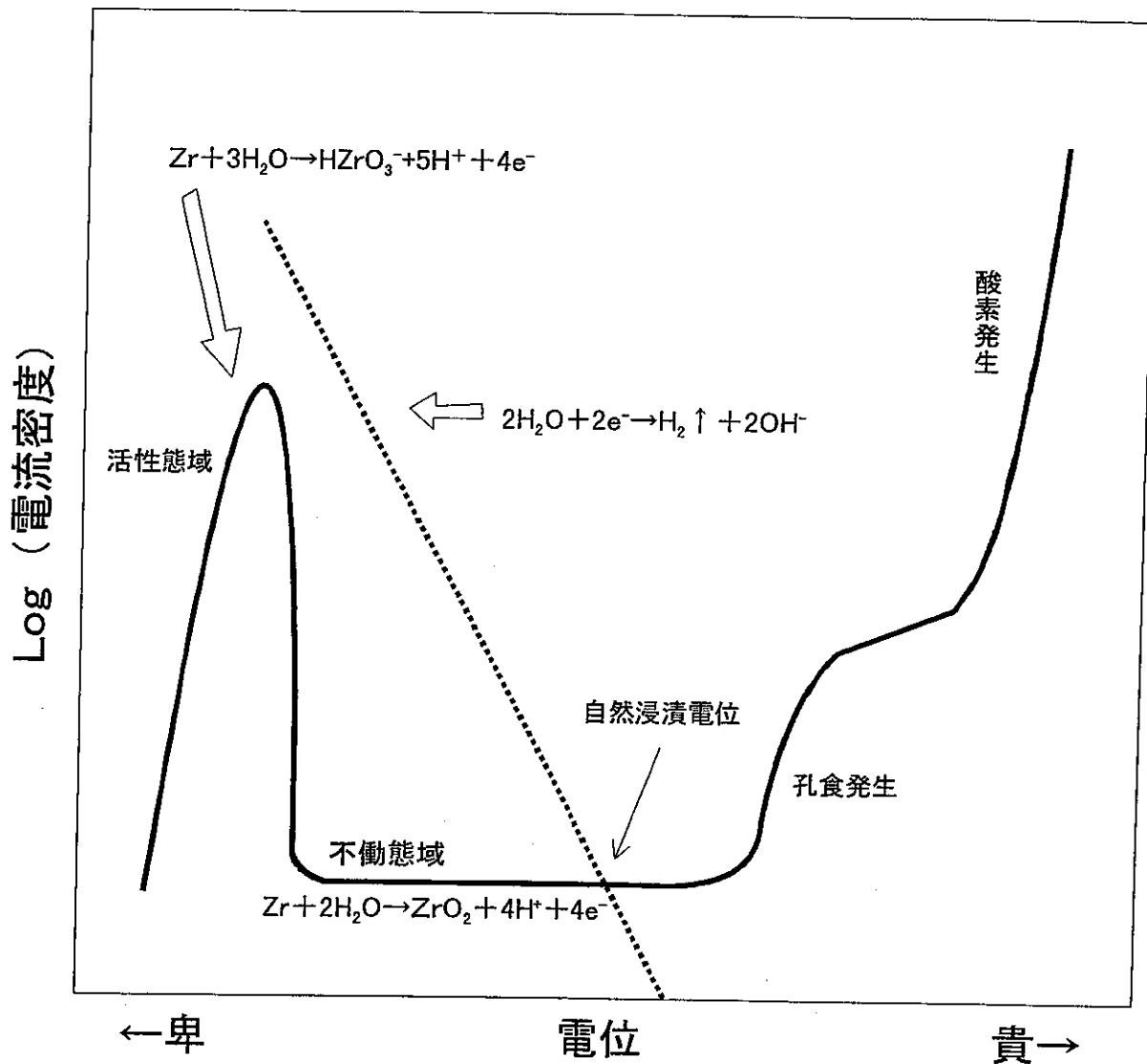


図3.1-20 還元性条件下のアルカリ性溶液中におけるジルコニウムの腐食による  
水素ガス発生機構の模式図

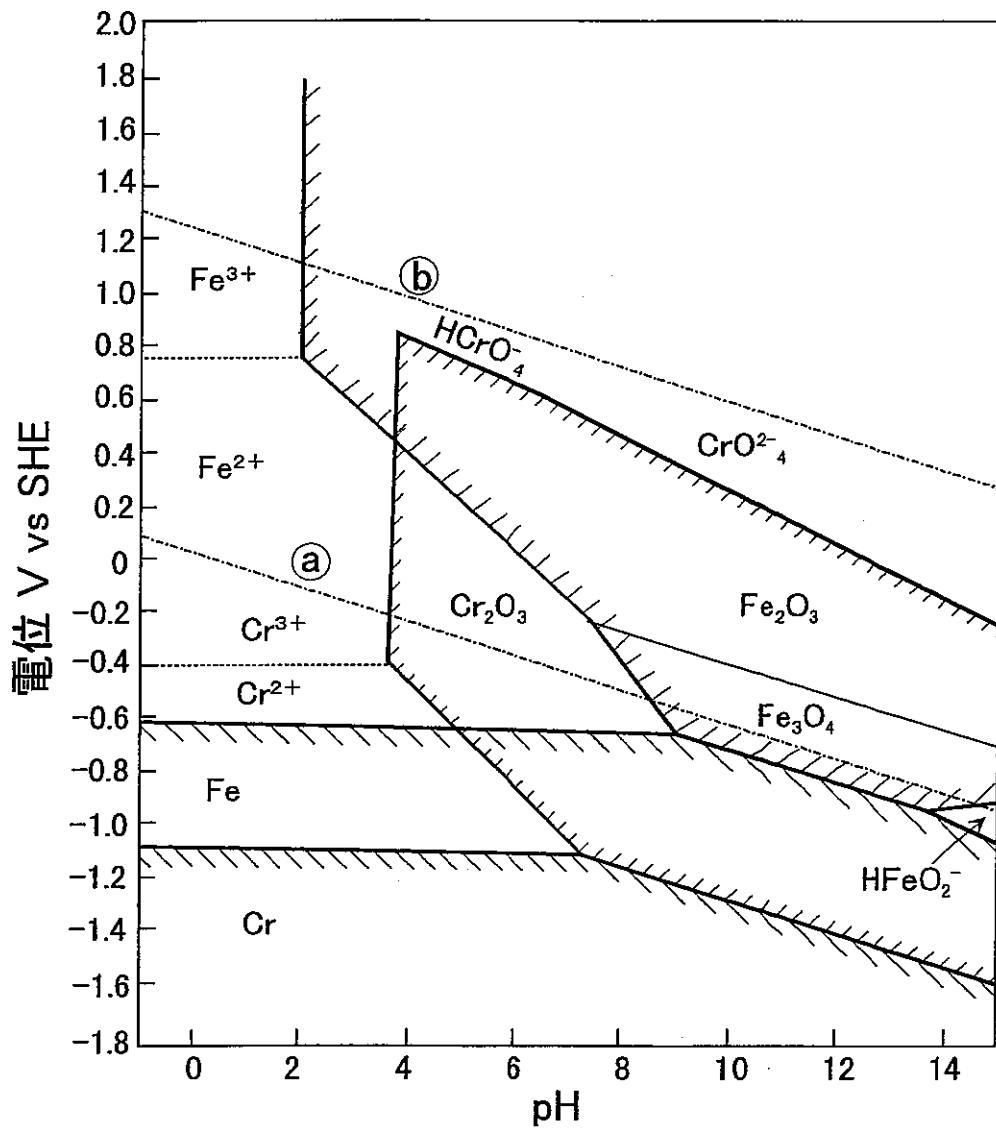


図3.1-21 FeとCrの電位-pH平衡図の重ね合わせ<sup>3)</sup>  
(25℃、可溶性イオン濃度： $10^{-6}\text{kmol/m}^3$ )

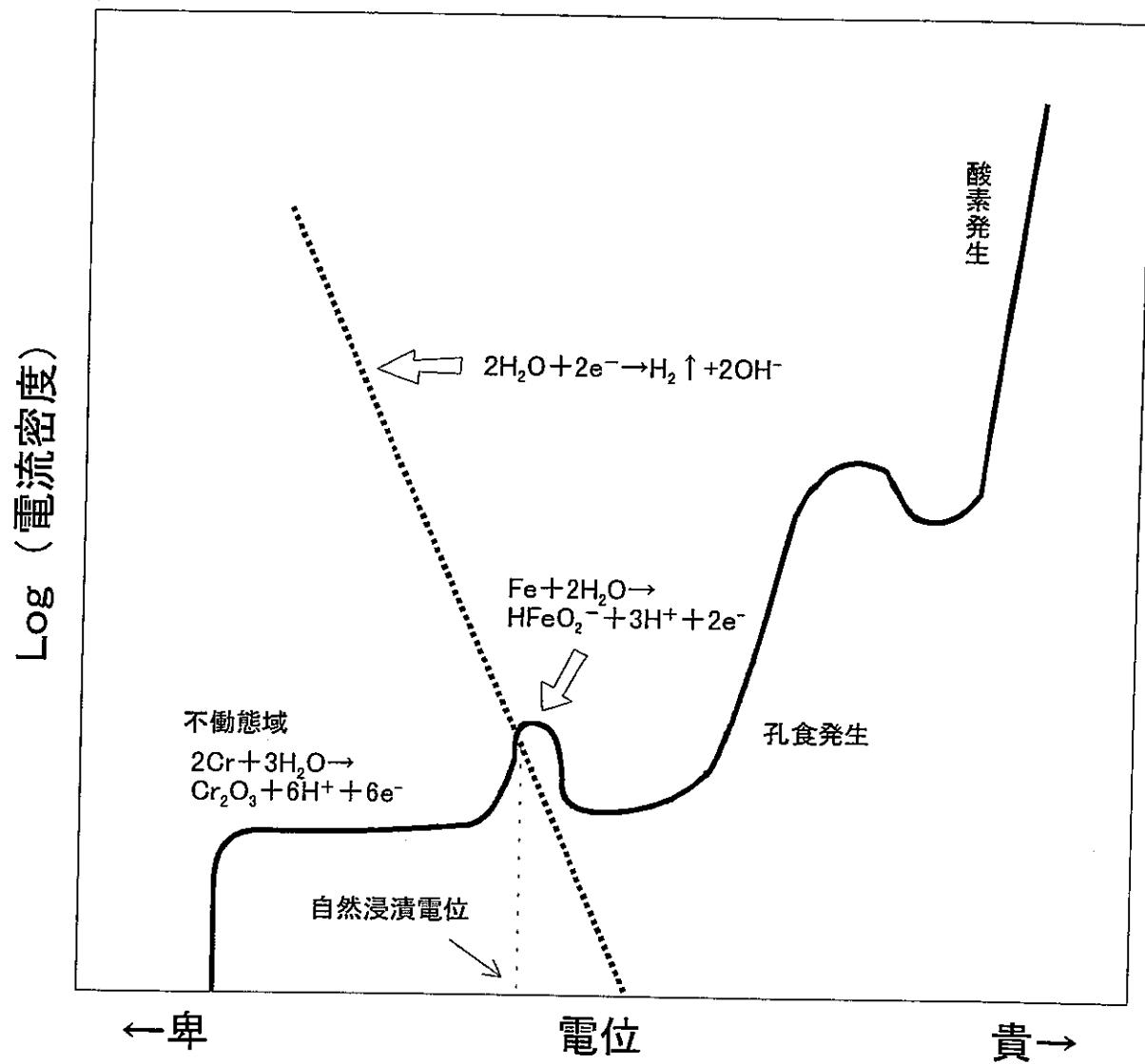


図3.1-22 還元性条件下のアルカリ性溶液中におけるステンレス鋼の腐食による  
水素ガス発生機構の模式図

### 3.1.5 まとめ

ハル廃棄体を構成するジルカロイ及びステンレス鋼（SUS304）について、処分後初期においてセメント中のアルカリ成分の溶出に伴って想定される超高pH環境下における腐食及び水素ガス発生挙動を把握することを目的として、還元性条件下で50℃のアルカリ性溶液中における電気化学挙動について検討を行った。結果を簡単にまとめると次のようである。

- (1) ジルカロイは還元性条件下ではpH10.0～14.0のいずれの溶液中でもアノード分極曲線上の不働態域にある。自然浸漬電位は浸漬初期には卑であり、水素発生型腐食を生じる電位域にあるが不働態皮膜の成長に伴って水素発生型腐食を生じない電位域に移行する。なお、pH13.5以上の強アルカリ性溶液中では、ZrはHZrO<sup>3-</sup>の錯イオンの形で溶解し易い傾向にある。
- (2) ステンレス鋼（SUS304）は還元性条件下ではpH10.0～14.0のいずれの溶液中でもアノード分極曲線の不働態域にある。自然浸漬電位は浸漬初期より熱力学的には水素発生型腐食を生じない電位域にある。なお、pH13.5以上の強アルカリ性溶液中では、FeはHFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>の錯イオンの形で溶解し易い傾向にある。

### 3.2 完全密閉容器によるガス発生試験

#### (1) 目的

完全密閉容器によるガス発生量評価試験として、ガラス製アンプルに溶液と試験片を装入し、溶封した後恒温保持し、所定時間浸漬後にガス発生量を測定する方法を確立すると共に、この方式を用いて長期試験を実施する。

#### (2) 試験方法

アンプル方式による浸漬腐食試験によるガス発生評価状況を概念的に図3.2-1～2に示す。

##### (a) 試験手順

- ①ガラス製アンプルに溶液と試験片を装入する（図3.2-1参照）。
- ②装入後、アンプル内部を真空引きしながらアンプルを溶封する。  
(図3.2-1及び3参照)
- ③所定の期間恒温保持後、アンプルを機械的に開封しガス発生量を測定する。  
(図3.2-2及び4参照)

##### (b) 試験条件

- |          |                           |
|----------|---------------------------|
| ①-1 供試材料 | ：ジルカロイ；1水準（受入れ材）          |
| ①-2 供試材料 | ：ステンレス鋼（SUS304）；1水準（受入れ材） |
| ② 試験片形状  | ：1水準；線材試験片（図3.2-1～3参照）    |
| ③ 表面仕上げ  | ：乾式#800エメリ－研磨             |
| ④ 試験溶液   | ：1水準（海水系）                 |
| ⑤ 溶液pH   | ：3水準（pH=10.0、12.5、13.5）   |
| ⑥ 試験期間   | ：最大1年（1、3、6、12ヶ月）         |
| ⑦ 温度     | ：1水準（50℃）                 |
| ⑧ 繰返し数   | ：n=1                      |

##### (c) 測定項目

- ① 水素ガス発生量
- ② 試験溶液の温度
- ③ 試験溶液のpH
- ④ 試験前後の試験片の外観
- ⑤ 試験前後の試験片の重量

##### (d) 評価項目

- ① 水素ガス発生量の経時変化
- ② 腐食進展速度
- ③ 腐食形態
- ④ H 8年度のデータとの比較

(e) 水素ガス発生量の計測方法及び算出方法について

① 水素ガス発生量の計測方法

アンプル内の水素ガス発生量計測装置はTCD-GC（熱伝導度検出型のガスクロマグラム）とガスクロマトグラムにガスを導入するための減圧サンプラー及びアンプルを開封するためのアンプル開封容器の3部構成である。

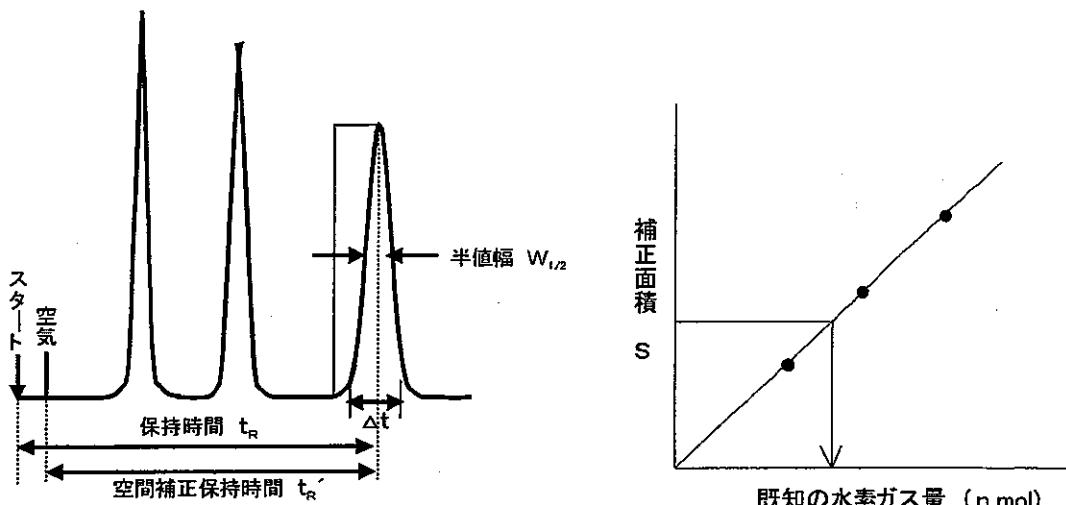
減圧サンプラーは分取ガス導入部、減圧ポンプ及び圧力計から構成されている。分取ガス導入部は計量管と流路切換コックで構成されていて、切換コックで直接GCとつながる構造となっている。

アンプル内の水素ガス発生量は、標準ガスとの強度（ピーク面積）を対比して算出した。

一般にTCD-GCではマイクロシリンジを用いて分取されたガスをキャピラリーカラムに注入し、分離されたガスを熱伝導度検出器で計測する。得られたクロマトグラムの保持時間（試料が導入されてからピークまでの時間）で物質を判定し、ピーク強度（面積等）より量を把握する。

これに対して減圧サンプラー（アンプル開封機）を用いた場合、発生している水素ガス量によって、圧力が異なるため計量管（V）に捕獲される量（nmol）が異なる。また、温度についても同様である。

従って、アンプル内の水素ガス発生量を標準ガスとの強度と比較し、濃度を求める場合、圧力、温度の補正をする。



クロマトグラフ例

$t_R$ : 試料導入からピークまでの時間

$t'_R$ :  $t_R$ からカラム空間部をキャリヤーガスが通過する時間  
(気液分配法の場合は空気の  $t_R$  を引いた時間)

保持容量  $V_R$ :  $t_R$  の間に流れるキャリヤーガス流量

空間補正保持容量  $V'_R$ :  $t'_R$  の間に流れるキャリヤーガス流量

#### (イ) アンプル内のガス発生量の測定

低酸素窒素雰囲気（UDES）の還元条件下で試験溶液と試験片（ジルカロイ及びステンレス鋼）を装入し、密栓後アンプルに加工し、50°Cの恒温水槽内で30日間保持したアンプルを、安全のため冷却（常温）した後取り出し、デシケーター内で乾燥放置し、室温（温度記録： $T_s$ ）まで冷却した。

アンプル開封装置の減圧サンプラーに、アンプルをセットする。減圧サンプラーを減圧にし、漏れ込みのないことを確認する。セット時にサンプラー内に閉じこめられた空気を洗浄するためにGCのキャリアーガスと同じガスを用いて、減圧一洗浄ガス導入を繰り返す。

減圧サンプラー内を一定圧力まで減圧にした後、アンプルを開封する。アンプル内のガスが放出され減圧サンプラーの計量管に導入される。このときの圧力ゲージの圧力を記録（ $P_s$ ）し、後述する計算時に補正を行う。

流路切換コックを切り換えて計量管内のガスをGCに導入する。カラムで分離されたガスが熱伝導度計で計測される。（強度： $S_s$ ）

#### (ロ) 標準水素ガスを用いた検量線の作成

アンプル開封装置の減圧サンプラーの空間容積を未知試料の測定時と同一にするためにダミーアンプルをセットする。

減圧サンプラーを減圧にし、漏れ込みのないことを確認する。セット時にサンプラー内に閉じこめられた空気を洗浄するために標準ガスと同じガスを用いて減圧一洗浄ガス導入を繰り返し、標準ガスを充填する。さらに、充填した標準ガスを未知試料を開封した時に近い圧力まで減圧し、保持する。

減圧サンプラーの計量管部分を一定の圧力まで減圧し、標準ガスを計量管に導入する。このときの圧力（ $P_1, P_2 \dots P_n$ ）、温度（ $t_1, t_2 \dots t_n$ ）を記録し補正・計算に用いる。

流路切換コックを切り換えて計量管内のガスをGCに導入する。カラムで分離されたガスが熱伝導度計で計測される（強度 $S_1, S_2 \dots S_n$ ）。

### ② 水素ガス発生量の計算方法

上記①の(イ)で計測したアンプルの補正強度 $S_s$ を標準ガスで求めた検量線に当てはめて濃度を求める。

計測された強度の補正式を下記に示す。比較するために理想気体（0°C、1 atm）の条件とした。

気体の状態方程式：  $PV = nRT$

$n$  (mol) : 計量管に捕獲された量

$V$  : 計量管（一定）

$P$  (atm) : 圧力 アンプル開封時の圧力  $P_s$

理想気体 1 atm  $T_0$

標準ガス計測時の圧力  $P_1, P_2 \dots P_n$

T (k) : 温度 アンプル開封時の温度  $T_s = (273 + t^\circ C)$   
 理想温度  $T_0 = (273 + 0^\circ C)$   
 標準ガス計測時の温度  $T_m = (273 + t^\circ C)$   
 R : 理想気体定数

$$\frac{P_s V_s}{RT} = k_s \frac{P_0 V}{RT_0}$$

$k_s$  nmolのときの強度  $S_s$  は  $k_s S$  となる。

同様に濃度の異なる水素標準ガスの補正面積を求めて検量線を作成する。アンプル開封方式の減圧サンプラーを用いて開封したアンプル容器から分取した未知水素ガス発生量を補正面積から求める。

(f) 溶液への溶解  $H_2$  量の影響評価

① アンプル内での水素分圧 ( $n_1$ )

$$PV = n_1 RT$$

$$\begin{aligned}
 P_{H_2} &= \frac{n_1 RT}{V} = \frac{n_1 \times 0.082 \times (273 + 25)}{0.01} \\
 &= 2.4 \times 10^3 n_1 (\text{atm}) \\
 &= (2.4 \times 10^3 n_1) (760) \\
 &= 1.8 \times 10^6 n_1 (\text{mmHg})
 \end{aligned}$$

② 溶液への  $H_2$  溶解量 ( $n_2$ )

25°C 蒸留水への溶解と仮定する。

溶液中の濃度はヘンリイーの法則より

$$\begin{aligned}
 P_{H_2} &= X_{H_2} \cdot K_{H_2} & P_{H_2} &: \text{気相中の } H_2 \text{ 分圧 (mmHg)} \\
 X_{H_2} &= \frac{n_2}{(60/18)} & X_{H_2} &: \text{液相中の } H_2 \text{ 分率} \\
 &= 0.3 n_2 & K_{H_2} &: 5.3 \times 10^7 (\text{mmHg}) (25^\circ C) \\
 & & n_2 &: \text{水中の } H_2 \text{ 量 (mol)}
 \end{aligned}$$

$n_1 \gg n_2$  と仮定すると、

$$1.8 \times 10^6 n_1 = 0.3 n_2 (5.3 \times 10^7)$$

$$\frac{\text{ガス量}}{\text{溶存量}} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{(0.3)(5.3 \times 10^7)}{1.8 \times 10^6} \approx 10$$

本試験条件においても  $H_2$  ガス溶液への溶解量は無視できると考えられる。但し、本検討において水素ガス吸収量は考慮していない。

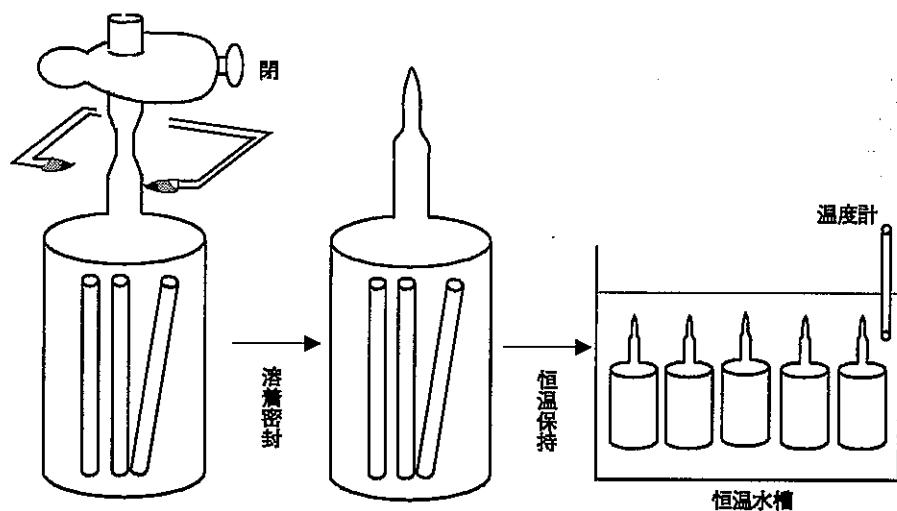


図3.2-1 アンプル方式腐食試験装置の概念図

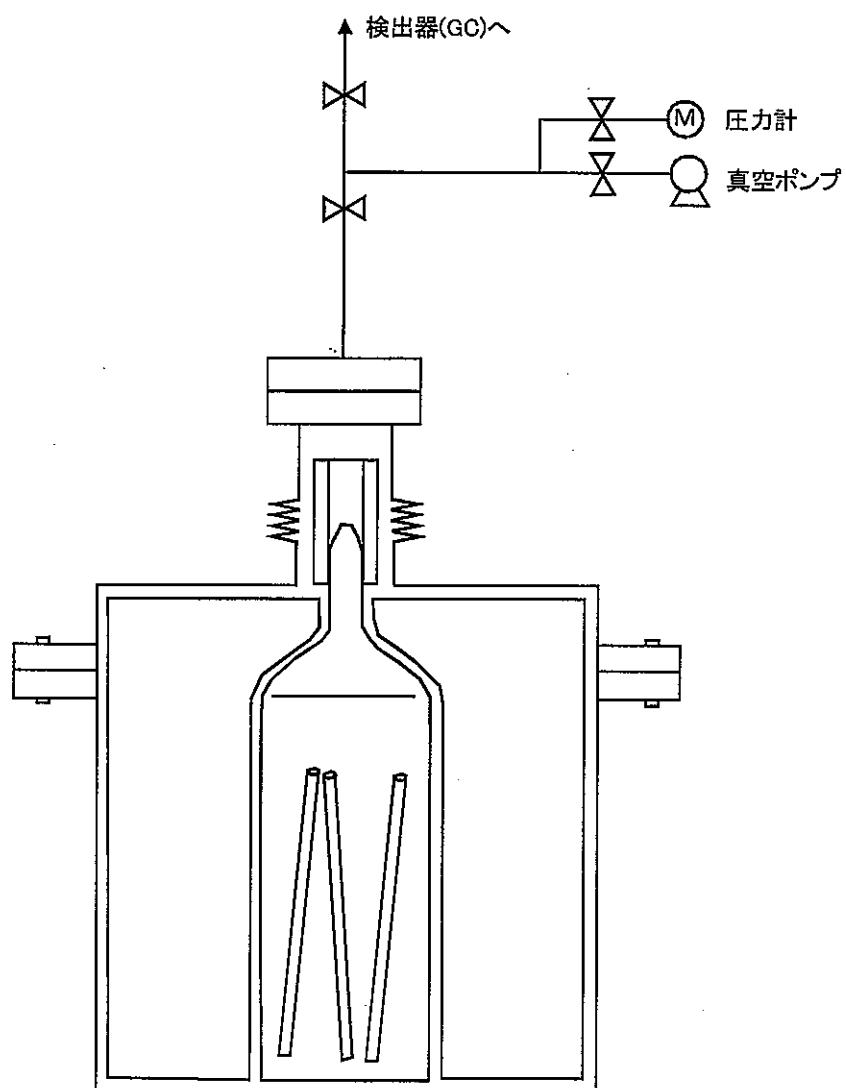


図3.2-2 アンプル方式ガスサンプリング状況の概念図

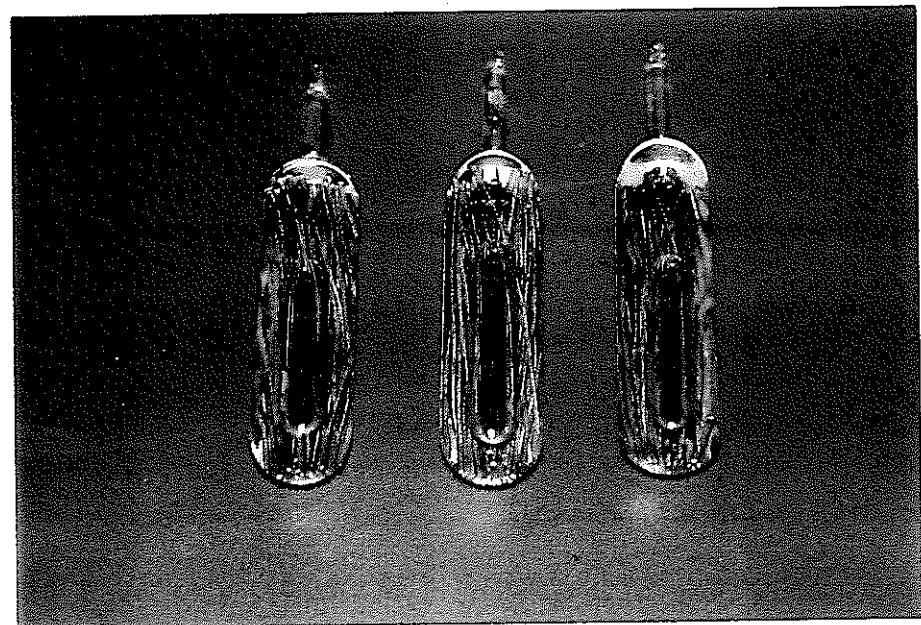
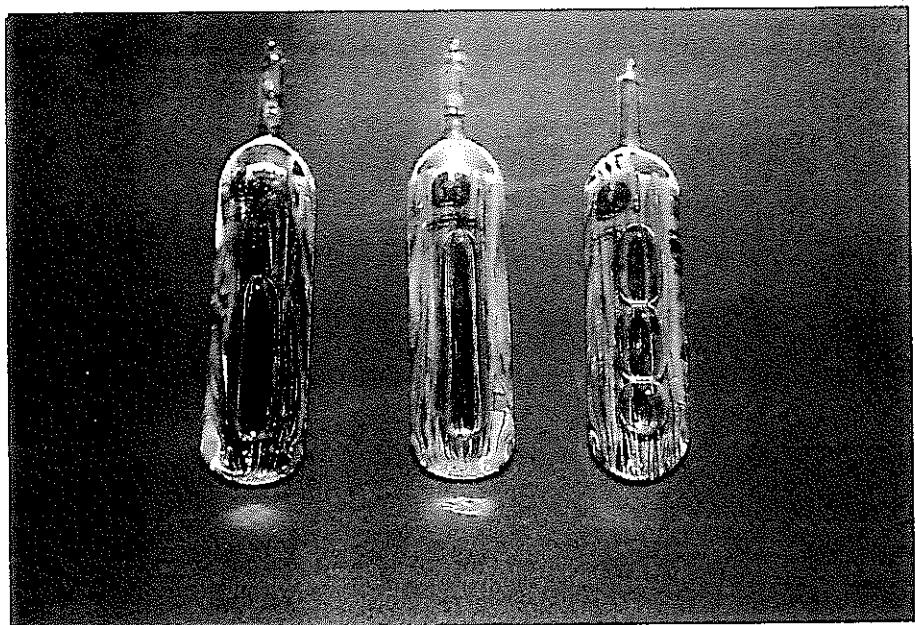


図3.2-3 完全密閉容器によるガス発生試験用のガラス製アンプルの外観状況

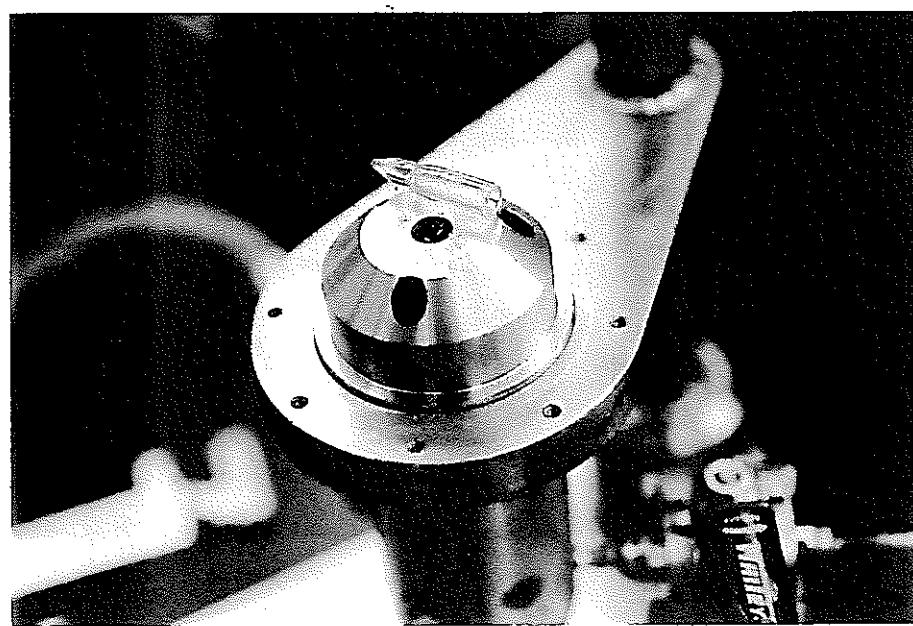


図3.2-4 ガラス製アンプルの開封状況

### (3) 試験結果

ガラス製アンプルに試験片と溶液を封入して完全密閉容器によるガス発生試験を長期に渡って実施中である。本年度における試験では比較的短時間の30日試験について評価を行った。残りの試験については今後長時間に渡って継続する予定である。

#### (a) 水素ガス発生量

完全密閉容器によるガス発生試験における30日試験後の水素ガス発生量 ( $\mu$  m)

1) 及びそれらの値より算出した等価腐食速度 ( $\mu \text{m}/\text{y}$ ) をジルカロイ及びステンレス鋼についてそれぞれ表3.2-1及び表3.2-2に示す。なお、等価腐食速度の算出に際しては、ジルカロイ及びステンレス鋼の還元条件下における腐食反応をそれぞれ  $\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$  及び  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \uparrow$  と仮定した。

- ① ジルカロイの腐食による水素ガス発生量（等価腐食速度）は溶液のpHの上昇（10.0、12.5、13.5）と共に等価腐食速度の減少する傾向が明らかに認められた。
- ② ステンレス鋼（SUS304）の腐食による水素ガス発生量（等価腐食速度）は溶液のpH13.5の場合はpH10.0や12.5の場合と比べて大きくなる傾向が認められた。

#### (b) 試験前後の試験片の重量変化と平均腐食速度の算出

30日試験における試験前後の試験片の重量変化及びそれらの値より算出した平均腐食速度 ( $\mu \text{m}/\text{y}$ ) をジルカロイ及びステンレス鋼についてそれぞれ表3.2-3及び表3.2-4に示す。

- ① ジルカロイの重量変化から算出した平均腐食速度 ( $\mu \text{m}/\text{y}$ ) は溶液のpHの上昇（10.0、12.5、13.5）と共に平均腐食速度の増大する傾向が認められた。この傾向は平成8年度の試験結果とも対応している。なお、pH10.0の条件では試験後に重量増加を示し、腐食溶出量が少ないことを示唆している。
- ② ステンレス鋼（SUS304）の重量変化からはいずれの溶液pH（10.0、12.5、13.5）でも重量増加を示し、平均腐食速度は算出できなかったが、重量増加量はpHの上昇と共に減少する傾向が認められた。

#### (c) 試験片の外観変化

- ① ジルカロイの試験後の表面状況はいずれのpHの溶液（10.0、12.5、13.5）中でも試験前と比べて殆んど差異は認められなかった。
- ② ステンレス鋼の試験後の表面状況はいずれのpHの溶液（10.0、12.5、13.5）中でも試験前と比べて殆んど差異は認められなかった。

表3.2-1 完全密閉容器を用いた長期浸漬試験による水素ガス発生量  
(ジルカロイ)

RUN No	供試材料	表面積 (cm <sup>2</sup> )	試験 溶液 のpH	試験 温度 (°C)	試験 期間 (日)	水素ガス 発生量 (μl)	水素ガス 発生率 (ml/m <sup>2</sup> ·y)	等価腐食 速度* (μm/y)
1	ジルカロイ	140	10.0	50	30	94	81	$2.5 \times 10^{-2}$
5	ジルカロイ	140	12.5	50	30	31	27	$8.4 \times 10^{-3}$
9	ジルカロイ	140	13.5	50	30	16	14	$4.3 \times 10^{-3}$

\* : 腐食反応を  $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \uparrow$  と仮定すると、水素ガス発生率  
100ml/m<sup>2</sup>·yは0.031 μm/yの減肉速度に対応する。

表3.2-2 完全密閉容器を用いた長期浸漬試験による水素ガス発生量  
(ステンレス鋼)

RUN No	供試材料	表面積 (cm <sup>2</sup> )	試験 溶液 のpH	試験 温度 (°C)	試験 期間 (日)	水素ガス 発生量 (μl)	水素ガス 発生率 (ml/m <sup>2</sup> ·y)	等価腐食 速度* (μm/y)
13	ステンレス鋼 (SUS304)	98	10.0	50	30	152	185	$4.4 \times 10^{-2}$
17	ステンレス鋼 (SUS304)	98	12.5	50	30	107	131	$3.1 \times 10^{-2}$
21	ステンレス鋼 (SUS304)	98	13.5	50	30	286	349	$8.4 \times 10^{-2}$

\* : 腐食反応を  $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \uparrow$  と仮定すると、水素ガス発生率  
100ml/m<sup>2</sup>·yは0.024 μm/yの減肉速度に対応する。

表2.3-3 完全密閉容器を用いた長期浸漬試験における試験前後の重量変化と  
平均腐食速度の算出（ジルカロイ）

RUN No	供試材料	表面積 (cm <sup>2</sup> )	試験 溶液 のpH	試験 温度 (℃)	試験 期間 (日)	試験片重量 (g)*			平均腐食 速度 (μm/y)
						試験前 (A)	試験後 (B)	重量変化 (A-B)	
1	ジルカロイ	140	10.0	50	30	19.1156	19.1164	-0.0008	重量増加
5	ジルカロイ	140	12.5	50	30	19.2550	19.2546	0.0004	$5.3 \times 10^{-2}$
9	ジルカロイ	140	13.5	50	30	18.4114	18.4108	0.0006	$7.9 \times 10^{-2}$

\* : 1容器当たりの試験片重量

表3.2-4 完全密閉容器を用いた長期浸漬試験における試験前後の重量変化と  
平均腐食速度の算出（ステンレス鋼）

RUN No	供試材料	表面積 (cm <sup>2</sup> )	試験 溶液 のpH	試験 温度 (℃)	試験 期間 (日)	試験片重量 (g)*			平均腐食 速度 (μm/y)
						試験前 (A)	試験後 (B)	重量変化 (A-B)	
13	ステンレス鋼 (SUS304)	98	10.0	50	30	22.4832	22.4884	-0.0052	重量増加
17	ステンレス鋼 (SUS304)	98	12.5	50	30	22.5014	22.5025	-0.0011	重量増加
21	ステンレス鋼 (SUS304)	98	13.5	50	30	22.7795	22.7804	-0.0009	重量増加

\* : 1容器当たりの試験片重量

#### (4) 考察

ガラス製アンプルの中に試験溶液と試験片を溶封して完全密閉方式による長期ガス発生量評価試験を開始した。この方式によると初期に漏れ込んだ微量の酸素が金属腐食により消費された後には、実質的に無酸素状態でのガス発生評価試験が期待される。本試験は開始したばかりであり、現状得られたデータは30日間の浸漬データのみであるので、結果の信頼性については今後継続的に確認する必要があるが、現時点で平成8年度に実施した密閉方式浸漬試験の結果との整合性について以下に考察を加える。

- (a) 平成8年度に実施した密閉方式浸漬腐食試験による320日間に渡る水素ガス発生量（等価腐食速度）の経時変化をジルカロイ及びステンレス鋼（SUS304）について、今年度の試験結果と対比して図3.2-5～6に示す。

今回の試験結果と対比するために、pH10.0、12.5で50℃の条件下で30日間までの平均等価腐食速度を抽出すると、ジルカロイ及びステンレス鋼についてそれぞれ約 $4\sim8\times10^{-4}\mu\text{m}/\text{y}$ 及び $4\sim7\times10^{-4}\mu\text{m}/\text{y}$ のオーダーであった。一方、今回の完全密閉容器によるガス発生評価試験では、30日間の等価腐食速度（ $\mu\text{m}/\text{y}$ ）は表3.2-1～2に示したようにジルカロイ及びステンレス鋼について、それぞれ約 $8\times10^{-3}\sim3\times10^{-2}\mu\text{m}/\text{y}$ 及び約 $3\sim5\times10^{-2}\mu\text{m}/\text{y}$ のオーダーであり、今回の試験結果の方が約2桁等価腐食速度が大きい結果となった。

- (b) 上記の試験方法による水素ガス発生量の大きな差異の原因については、今後の継続的な試験の中で確認していく必要があるが、現時点で考えられることを列挙すると次のようである。

##### ① 試験片表面仕上げの差異

先ず、水素ガス発生量の大きな差異の原因として考えられるものに供試時の試験片表面仕上げの差異が考えられる。すなわち、平成8年度の試験における試験片表面仕上げは受け入れままとしたが、今回の試験では表面状態を揃えるため乾式#800エメリー研磨仕上げとした。表面研磨を施すと、大気生成皮膜（Air Formed Film）が除去され裸の表面が露出するので、腐食速度が増加して水素ガス発生量の増大することが考えられる。事実、試験前後の重量変化のデータを見ると、ジルカロイの場合平成8年度の試験では重量増加を示したものが、今回の試験では重量減少となっている。一般に、大気生成皮膜の影響は浸漬初期に大きな影響が現われると考えられるので、今後水素ガス発生量の経時変化によって確認できると思われる。

##### ② 溶存酸素濃度の差異

ジルカロイやステンレス鋼は不働態化金属であるので、極微量の溶存酸素によって不働態化する可能性がある。今回行った完全密閉方式では浸漬初期を除いて無酸素状態が達成されるが、平成8年度に行った密閉方式浸漬試験では接合部より極微量の大気が漏れ込む可能性がある。この極微量の溶存酸素濃度の差異が水素ガス発生量に影響を及ぼした可能性は必ずしも否定できない。

③ その他

以上その他、実験条件上の微妙な差異が水素ガス発生量に及ぼす可能性については、今後の継続試験の中で確認して行く予定である。

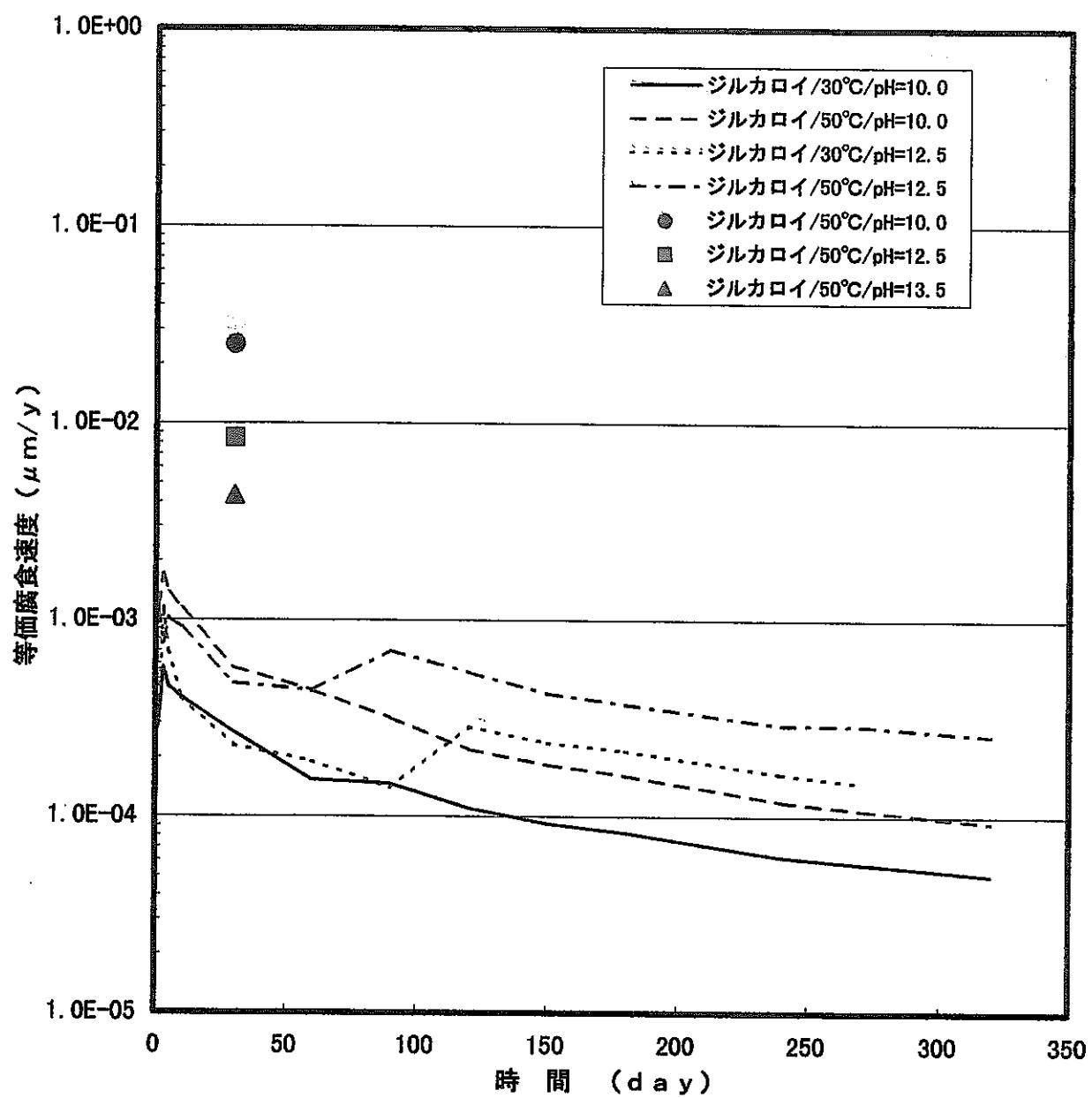


図3.2-5 密閉方式浸漬試験による水素ガス発生量の経時変化（ジルカロイ）  
(平成8年度)

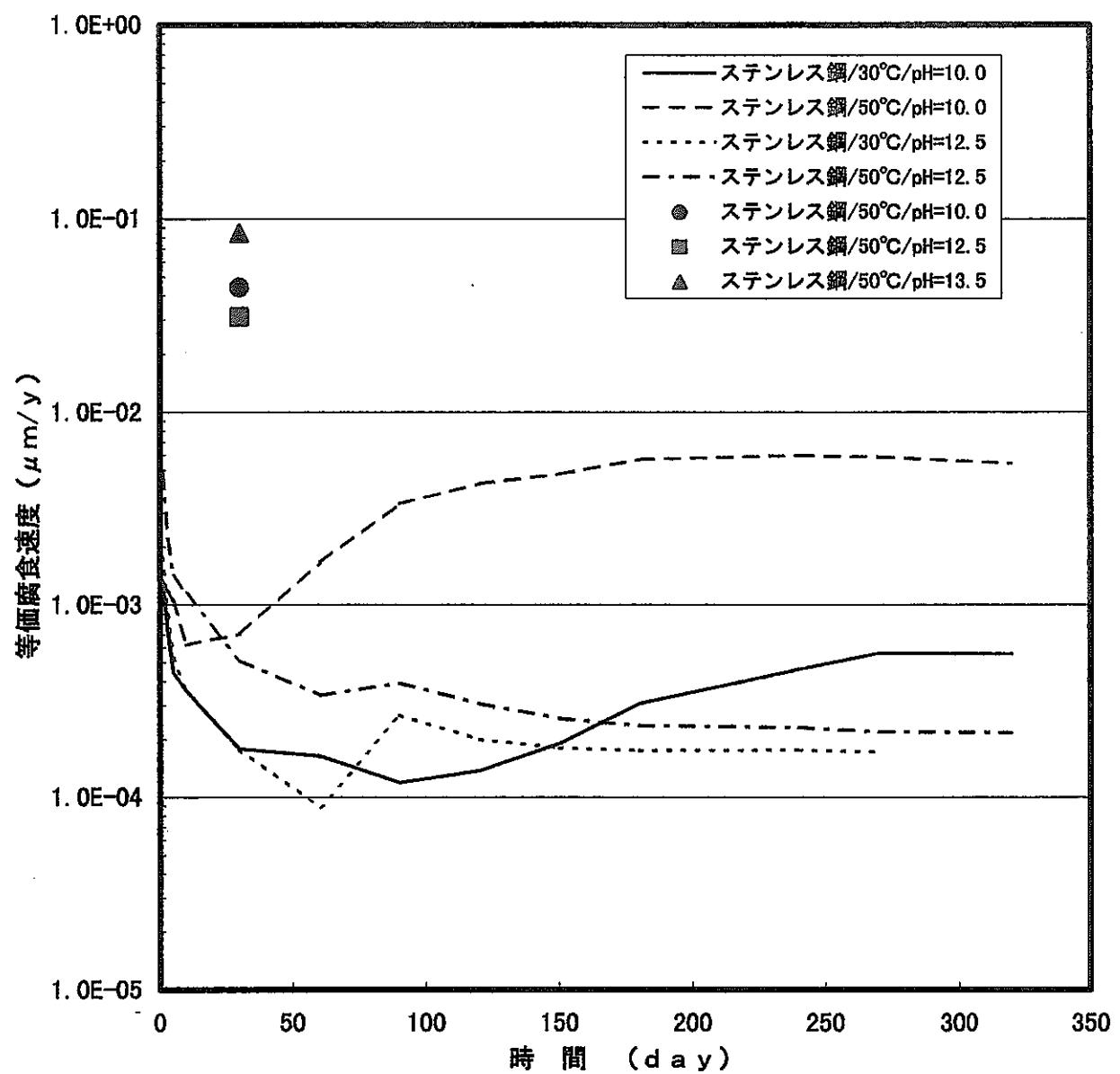


図3.2-6 密閉方式浸漬試験による水素ガス発生量の経時変化（ステンレス鋼）  
(平成8年度)

## (5) まとめ

ガラス製アンプルに試験溶液と試験片を封入した状態で恒温保持し、所定時間経過後これを開封して発生した水素ガスを分析する完全密閉容器によるガス発生量評価試験技術を確立した。

現在までに得られているデータは30日間試験の1点のみであり、水素ガス発生量が平成8年度に行った密閉方式浸漬試験の場合に比べて約2桁大きいような問題点もあり、その信頼性については今後の継続試験によって確認していく必要がある。

しかしながら、本方式の試験は浸漬初期を除いて無酸素状態が達成可能であり、また試験中のメインメンテナンスも容易であることから、超長期に渡る試験が必要となる処分環境下の腐食試験法としては好適な手法である。従って、本方式による試験について更にその信頼性を高めるべく、継続的なデータ取得を図っていく必要がある。

#### 4. あとがき

TRU廃棄物を構成する金属材料の腐食による水素ガス発生量を定量的に評価することを目的として、平成8年度に行なったジルカロイ及びステンレス鋼に関する調査に引続いてTRU廃棄物の主要構成金属である炭素鋼の腐食機構やガス発生挙動等について文献調査を行うと共に、平成8年度の試験研究において残された課題の内で重要度の高いものについて試験研究を行なった。ハル・エンドピースの構成材料であるジルカロイとステンレス鋼のアルカリ性溶液中の腐食機構とガス発生挙動について、本年度の試験により得られた結果と今後の検討課題を簡単にまとめると次のようである。

- (1) 還元条件下の模擬地下水中におけるジルカロイの自然浸漬電位はpH10.0~14.0のいずれの溶液中においてもアノード分極曲線上の不働態域にあり、腐食によって発生する水素ガス量は極微量である。なお、これらの点については更に長期の試験により確認する必要がある。
- (2) 還元条件下の模擬地下水中におけるステンレス鋼(SUS304)の自然浸漬電位はpH10.0~14.0のいずれの溶液中においてもアノード分極曲線上の不働態域にあり、腐食によって発生する水素ガス量は極微量である。なお、これらの点については更に長期の試験により確認する必要がある。
- (3) ガラス製アンプルの中に試験溶液と試験片を封入し、完全密閉状態でガス発生量を評価できる試験方法を確立した。この手法は浸漬初期を除いて実質的に無酸素状態での浸漬試験が可能であり、超長期に渡る還元条件下の試験用として好適である。
- (4) 以上の調査・試験結果より今後の検討課題として考えられる事項を挙げると次のようである。
  - ① コンクリート／モルタル充填金属材料からの水素ガス発生挙動の評価  
ハル・エンドピースの構成材料であるジルカロイ及びステンレス鋼は地層処分時にはコンクリート／モルタルと接触した地下水に接するので、実際にコンクリート／モルタルに埋め込まれた試験体を用いて水素ガス発生挙動を評価する必要がある。
  - ② 還元条件下におけるステンレス鋼の局部腐食挙動評価  
塩化物溶液中でステンレス鋼が局部腐食を生じると多量の水素ガスが発生するので、ステンレス鋼が局部腐食を生じる限界条件についての検討が必要である。
  - ③ 炭酸系溶液中における水素ガス発生挙動の評価  
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ 系のアルカリ性溶液中における水素ガス発生挙動について確認の必要がある。
  - ④ 長期に渡る評価試験  
完全密閉方式による水素ガス発生評価試験は開始したばかりであり、その信

頗性も含めて更に長期の試験により確認する必要がある。

⑤ 材料側因子の影響評価

実際のT R U廃棄物を構成する金属材料は、原子炉の運転時に熱履歴、水素吸収、照射脆化等による材料的な影響を受けており、これらの材料側因子が水素ガス発生挙動に及ぼす影響について把握しておく必要がある。

⑥ これらの要検討課題については、優先度の高い項目から順に今後検討を進めていく計画である。

## 5. 参考文献

- 1) M.Pourbaix:Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press(1966).
- 2) 伊藤伍郎：改訂腐食化学と防食技術，コロナ社，東京，p. 287(1979).
- 3) ステンレス協会編：ステンレス鋼便覧 第3版，日刊工業新聞社，東京，p. 251(1995)