



還元性環境での金属腐食に起因する ガス発生量評価

金子昌章、三浦律彦、藤原愛、山本正史

平成16年3月

財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター

本報告書は、経済産業省からの委託で（財）原子力環境整備促進・資金管理センターが実施した「放射性廃棄物処分高度化システム確証試験」のうち、「ガス発生の影響評価」にかかわる研究成果の一部をまとめたものである。

還元性環境での金属腐食に起因するガス発生量評価

要約

本技術報告書は、経済産業省からの委託で（財）原子力環境整備促進・資金管理センターが実施した「放射性廃棄物処分高度化システム確証試験」のうち、平成 11 年度から平成 14 年度の「ガス発生の影響評価」の研究成果をまとめたものである。

背景と目的

原子力発電所の運転に伴って発生する放射能レベルの比較的高い低レベル放射性廃棄物は、地下 50～100m の深さに処分される計画である。この様な処分の環境は、還元性（低酸素状態）と想定されており、処分される金属廃棄物や廃棄物を収納する金属製廃棄物容器、処分施設のコンクリート構築物に使われる鉄筋から、金属の腐食による水素ガス等が発生すると考えられる。

これらのガスは、発生量や移行量によっては、処分施設内に蓄積され、処分施設内の圧力を上昇させバリアへの力学的な影響を与える可能性がある。また、上昇したガス圧が放射性物質で汚染された処分施設内の水や空気を周辺岩盤に押し出し、放射性物質を処分施設外へ移行させる等の影響が生じる恐れがあると考えられる。これらガス発生の影響を安全評価の観点から評価するためには、金属材料から長期にわたり発生する水素ガスの発生量を高精度に評価することが重要と考えられる。既往の研究では、水素ガスの定量分析に HID ガスクロマトグラフィーを用いて測定を行っていたが、水素ガス濃度の測定限界が 1ppm 程度であったため、ガス発生量が少ない場合には誤差が大きくなり、精度良くガス発生量を評価できなかった。

本研究では、上記の課題を解決するために、長期的な炭素鋼の腐食から発生するガス量を連続的に測定できる試験装置を作製し、ガス発生量の挙動をより精度良く評価すると共に、ガス発生に影響すると考えられる各種の要因について検討することを目的とした。

高精度ガス発生量評価システム

高精度ガス発生量評価システムを作製するに際し、ガス発生量を高精度に評価するための要件を検討し、等価腐食速度として $0.001 \mu\text{m}/\text{y}$ レベル（水素ガス濃度として 1.4ppb 程

度まで)の精度で評価することを目標とした。

ガス発生量を分析する装置に大気圧イオン化質量分析装置(APIMS)を用い、試験系内のバックグラウンドを排除することで、目標が達成できることを確認した。また、再現性及び運転方法のマニュアル化により、信頼性の高いデータを取得できる高精度ガス発生量評価システムを構築することができた。

成果の概要

新しい高精度ガス発生量評価システムを用い、低酸素及び還元性の処分環境を模擬した条件下での長期にわたる炭素鋼からのガス発生量を評価するとともに、環境条件の変化による影響を検討した。本研究で得られた結論を下記に示す。

炭素鋼からの水素ガス発生量で見ると、炭素鋼の低酸素・カルシウム平衡水中での等価腐食速度はごく初期に急激に増加し、最大値を示した後、徐々に減少していく。初期を除いて、その値は $0.05 \mu\text{m/y}$ 以下であり、800日以上経過した後は $0.02 \mu\text{m/y}$ 以下となることが評価できた。

炭素鋼の種類によるガス発生への影響としては、炭素鋼の高炉材及び電炉材は同等の等価腐食速度であることを確認した。このことから、今回の試験条件では炭素鋼の鋼種の違いによる水素ガス発生への影響は無いと評価できた。

セメント系材料被覆による炭素鋼からのガス発生への影響としては、約500日間の試験結果では微量の水素ガス放出は観測されたが、100~300日程度遅れ、かつ発生量も非常に少ないことを確認した。

試験溶液の塩化物イオンによるガス発生への影響については、塩化物イオン濃度5000ppm以下では長期的な等価腐食速度は、ほとんど差異が無いことを確認した。ただし、塩化物イオン濃度20,000ppmでは著しく増加する現象も観測された。

試験溶液のpHの違いによるガス発生への影響については、pH10.5~13の範囲では、pHの影響は極めて小さく、等価腐食速度として $0.05 \mu\text{m/y}$ 以下であることを確認した。

溶液温度のガス発生への影響については、予備的に20~45の温度範囲で溶液温度が水素ガス発生量に及ぼす影響を試験し、環境温度の影響は大きいことを確認した。

ガス発生の長期挙動としては、100日以上浸漬した後で、炭素鋼から水素ガス発生量が増加する現象は、本研究では観測されなかった。

まとめ

以上に示した成果より、水素ガス発生評価に関する基礎データ（主な試験条件として、温度 35 、酸素濃度 1ppb 以下）は本調査により十分まとめられたと考えられる。

本調査の成果は、処分施設内のガス発生による力学的影響や放射性核種の移行評価、あるいは処分容器内のガス発生による圧力評価といった性能評価に十分活用できるものと考えられる。なお、処分環境条件が具体化された際には、固有の環境条件を加味した詳細な確認試験が必要と考えられる。

今後は、処分システム評価の際に必要な、処分容器の長期バリア性能、廃棄物からの核種浸出等の検討を行うための長期的な腐食速度の評価や不安定要素による腐食速度の変動等も視野に入れて検討を進めて行く必要がある。

目 次

はじめに	1
第1章 本研究の背景と目的	
1.1 研究の背景	2
1.1.1 ガス発生機構の概要	2
1.1.2 ガス発生の要因（実例調査）	4
1.2 研究の目的	6
第2章 試験方針の検討	
2.1 ガス発生に及ぼす影響要因	7
2.1.1 弱アルカリ性溶液(pH：約8～10)中における腐食機構	7
2.1.2 強アルカリ性溶液(pH：約10～14)における腐食機構	9
2.1.3 ガス発生に及ぼす要因	11
2.2 水素ガス発生量と等価腐食速度の関係	11
2.3 ガス発生量評価の課題	12
2.4 全体計画	14
第3章 高精度ガス発生量評価システムの作製	
3.1 ガス発生量評価システムの考え方	16
3.1.1 腐食速度と測定精度	16
3.1.2 測定設備と分析装置	17
3.1.3 システム構成	19
3.2 データの信頼性向上の取り組み	19
3.2.1 高精度ガス発生量評価システムの作製	19
3.2.2 ガス発生量評価システムの機能確認	26
3.2.3 試験条件の設定	27
3.3 高精度ガス発生評価システムの分析性能	29
3.3.1 ガス発生量評価システムの較正	29

3.3.2 データの再現性	31
3.3.3 運転方法他	32
第4章 炭素鋼腐食によるガス発生量評価試験の結果	
4.1 塩化物イオン濃度がガス発生量に及ぼす影響評価	33
4.1.1 目的	33
4.1.2 試験条件及び試験方法	33
4.1.3 試験結果	36
4.1.4 考察	46
4.2 液相の pH がガス発生量に及ぼす影響評価	47
4.2.1 目的	47
4.2.2 試験の pH 範囲の検討	47
4.2.3 試験条件及び試験方法	48
4.2.4 試験結果	50
4.2.5 考察	62
4.3 炭素鋼の鋼種がガス発生量に及ぼす影響評価	63
4.3.1 目的	63
4.3.2 試験材料（鉄筋材）の検討	63
4.3.3 試験条件及び方法	63
4.3.4 試験結果	65
4.3.5 考察	73
4.4 セメント系材料被覆がガス発生量に及ぼす影響評価	74
4.4.1 目的	74
4.4.2 試験条件及び試験方法	74
4.4.3 試験結果	79
4.4.4 考察	82
4.5 腐食減量と等価腐食速度の違いの評価	84
4.5.1 目的	84
4.5.2 試験条件と試験方法	84
4.5.3 試験結果	86

4.5.4 考察	94
4.6 炭素鋼から発生するガスの長期挙動評価	96
4.6.1 目的	96
4.6.2 試験条件及び試験方法	96
4.6.3 試験結果	96
4.6.4 考察	104
第5章 ガス発生量評価のまとめ	
5.1 金属材料（試験体）	106
5.1.1 炭素鋼からの水素ガス発生	106
5.1.2 炭素鋼鋼種の影響	106
5.1.3 隙間の影響	108
5.1.4 腐食生成物の影響	108
5.1.5 セメント系材料被覆の影響	109
5.2 地下水環境（試験溶液）	110
5.2.1 塩化物イオン濃度の影響	110
5.2.2 pH の影響	110
5.2.3 酸素の影響	111
5.2.4 溶液の種類の影響	112
5.2.5 溶液温度の影響	112
5.3 その他の影響	113
5.3.1 水素ガス発生の長期挙動	113
5.3.2 試験環境の電位	114
5.3.3 等価腐食速度と腐食速度の相違	114
5.3.4 他金属のガス発生	115
5.4 処分環境下での金属腐食によるガス発生量の予測	116
5.5 今後の課題	118
参考文献	119
謝辞	121

目 次

図 1.1-1	ガス発生要因毎の累積ガス発生量	5
図 1.1-2	ガス発生量が処分場に及ぼす影響	5
図 2.1-1	弱アルカリ性溶液環境における Fe の腐食反応に関する電気化学的模式図	8
図 2.1-2	強アルカリ性溶液環境における Fe の腐食反応に関する電気化学的模式図	10
図 2.3-1	浸漬時間と腐食速度との関係	13
図 2.3-2	超長期に渡る腐食速度の推定	13
図 3.1-1	ガスフロー型測定システムとガス蓄積型測定システム	18
図 3.2-1	高精度ガス発生量評価システムのシステム系統図	20
図 3.2-2	大気圧イオン化質量分析装置 (APIMS) の原理	22
図 3.2-3	大気圧イオン化質量分析装置 (APIMS) の計測部	22
図 3.2-4	高精度ガス発生量評価システムの全景	23
図 3.2-5	ガス精製装置 (超高純度精製装置)	23
図 3.2-6	前処理装置及び大気圧イオン化質量分析装置 (APIMS)	24
図 3.2-7	試験容器の模式図及び試験容器の内部の様子	25
図 3.2-8	試験外部容器の有無によるガス濃度の変化	26
図 3.2-9	系統切り換え後の水素ガス濃度変化	28
図 3.3-1	ガス発生量評価システムの較正の様子	29
図 3.3-2	ガス発生量評価システムの較正の測定結果 (B 点からの標準水素ガスによる較正結果)	30
図 3.3-3	AEA セメント平衡水での測定の再現性	31
図 3.3-4	バックグラウンドの水素ガス濃度変化	32
図 4.1-1	塩化物イオン濃度の影響評価に関する試験フロー	35
図 4.1-2	発生する水素ガス濃度の経時変化 (塩化物イオン濃度の影響)	37
図 4.1-3	単位面積当たりの累積水素ガス発生量の経時変化 (塩化物イオン濃度の影響)	37
図 4.1-4	等価腐食速度の経時変化 (塩化物イオン濃度の影響)	38

図 4.1-5	累積等価腐食厚さの経時変化（塩化物イオン濃度の影響）	38
図 4.1-6	塩化物イオン濃度と平均等価腐食速度	39
図 4.1-7	塩化物イオン濃度 5,000ppm の試験体の外観観察結果	41
図 4.1-8	塩化物イオン濃度 20,000ppm の試験体の外観観察結果	42
図 4.1-9	塩化物イオン濃度 5,000ppm の試験体の深さ方向への組成分布	43
図 4.1-10	塩化物イオン濃度 5,000ppm の試験体の表面皮膜解析結果	43
図 4.1-11	塩化物イオン濃度 20,000ppm の試験体の深さ方向への組成分布	44
図 4.1-12	塩化物イオン濃度 20,000ppm の試験体の表面皮膜解析結果	44
図 4.2-1	pH が水素ガス発生量に及ぼす測定結果の例	47
図 4.2-2	セメント系材料の浸出液の pH 変化	48
図 4.2-3	発生する水素ガス濃度の経時変化（pH の影響）	51
図 4.2-4	単位面積当たりの累積水素ガス発生量の経時変化（pH の影響）	51
図 4.2-5	等価腐食速度の経時変化（pH の影響）	52
図 4.2-6	累積等価腐食厚さの経時変化（pH の影響）	52
図 4.2-7	液相の pH に対する平均等価腐食速度	53
図 4.2-8	pH14 の試験体の外観観察結果	55
図 4.2-9	pH13.5 の試験体の外観観察結果	56
図 4.2-10	pH13 の試験体の外観観察結果	57
図 4.2-11	pH14 の試験体の深さ方向の組成分布	58
図 4.2-12	pH14 の試験体の表面皮膜解析結果（0.3 μm 以 ^o 後広域）	58
図 4.2-13	pH13.5 の試験体の深さ方向の組成分布	59
図 4.2-14	pH13.5 の試験体の表面皮膜解析結果（0.3 μm 以 ^o 後広域）	59
図 4.2-15	pH13 の試験体の深さ方向の組成分布	60
図 4.2-16	pH13 の試験体の表面皮膜解析結果（0.3 μm 以 ^o 後広域）	60
図 4.3-1	発生する水素ガス濃度の経時変化（炭素鋼の鋼種の影響）	66
図 4.3-2	単位面積当たりの累積水素ガス発生量の経時変化 （炭素鋼の鋼種の影響）	66
図 4.3-3	等価腐食速度の経時変化（炭素鋼の鋼種の影響）	67
図 4.3-4	累積等価腐食厚さの経時変化（炭素鋼の鋼種の影響）	67
図 4.3-5	高炉材試験体の外観観察結果	69

図 4.3-6	電炉材試験体の外観観察結果	70
図 4.3-7	高炉材試験体の深さ方向の組成分布	71
図 4.3-8	高炉材試験体の表面皮膜解析結果 (0.3 μm λ° 後広域)	71
図 4.3-9	電炉材試験体の深さ方向の組成分布	72
図 4.3-10	電炉材試験体の表面皮膜解析結果 (0.3 μm λ° 後広域)	72
図 4.4-1	試験体の形状・寸法	76
図 4.4-2	予備試験で作製されたモルタル被覆試験体の断面図	76
図 4.4-3	モルタル被覆試験体の作製状況	77
図 4.4-4	セメント系材料被覆の影響評価に関する試験フロー	78
図 4.4-5	発生する水素ガス濃度の経時変化 (モルタル被覆試験体の影響)	80
図 4.4-6	試験体当たりの累積水素ガス発生量の経時変化 (モルタル被覆試験体の影響)	80
図 4.4-7	等価腐食速度の経時変化 (モルタル被覆試験体の影響)	81
図 4.4-8	累積等価腐食厚さの経時変化 (モルタル被覆試験体の影響)	81
図 4.4-9	モルタル被覆試験体中の水素移行挙動	82
図 4.5-1	各種試験による測定期間と腐食減量	85
図 4.5-2	発生する水素ガス濃度の経時変化	87
図 4.5-3	試験体当たりの累積水素ガス発生量の経時変化	87
図 4.5-4	等価腐食速度の経時変化	88
図 4.5-5	累積等価腐食厚さの経時変化	88
図 4.5-6	5日浸漬の試験体の外観観察結果	90
図 4.5-7	35日浸漬の試験体の外観観察結果	91
図 4.5-8	5日浸漬の試験体の深さ方向の組成分布	92
図 4.5-9	5日浸漬の試験体の表面皮膜解析結果 (0.3 μm λ° 後広域)	92
図 4.5-10	35日浸漬の試験体の深さ方向の組成分布	93
図 4.5-11	35日浸漬の試験体の表面皮膜解析結果 (0.3 μm λ° 後広域)	93
図 4.6-1	長期試験評価・水素ガス濃度の経時変化	98
図 4.6-2	長期試験評価・単位面積当たりの累積水素ガス発生量	98
図 4.6-3	長期試験評価・等価腐食速度の経時変化	99
図 4.6-4	長期試験評価・累積等価腐食厚さの経時変化	99

図 4.6-5	期間別の平均等価腐食速度	100
図 4.6-6	SPHC の試験体 (5) の外観観察結果	102
図 4.6-7	SPHC の試験体 (5) の深さ方向の組成分布	103
図 4.6-8	SPHC の試験体 (5) の鉄の光電子スペクトル	103
図 5.1-1	カルシウム平衡水における炭素鋼の等価腐食速度	106
図 5.1-2	炭素鋼鋼種の違いが水素ガス発生量に及ぼす影響	108
図 5.1-3	セメント系材料に被覆された炭素鋼の等価腐食速度	109
図 5.2-1	塩化物イオン濃度が水素ガス発生量に及ぼす影響	110
図 5.2-2	pH が水素ガス発生量に及ぼす影響	111
図 5.2-3	酸素濃度と水素ガス発生量の関係	111
図 5.2-4	溶液温度が水素ガス発生量に及ぼす影響	112
図 5.2-5	国内外の溶液温度と水素ガス発生量に関する測定結果	113
図 5.3-1	自然電位の経時変化	114
図 5.3-2	ステンレス鋼及びジルカロイの等価腐食速度・経時変化	115

目 次

表 2.4-1	ガス発生影響評価・全体スケジュール	15
表 3.1-1	既往研究の試験条件の例	17
表 3.1-2	等価腐食速度とキャリアガス中の水素ガス濃度の関係	17
表 3.1-3	測定システムの比較評価	18
表 3.2-1	ガス精製装置の仕様	20
表 3.2-2	前処理装置の仕様	21
表 3.2-3	試験に使用した大気圧イオン化質量分析装置(APIMS)の仕様	21
表 3.2-4	試運転により確認する条件	26
表 3.2-5	バックグラウンドの測定結果	27
表 3.2-6	ガス系統の切り換え条件	28
表 3.3-1	ガス発生量評価システムの較正の様子	30
表 4.1-1	塩化物イオン濃度の影響評価の試験条件	33
表 4.1-2	X線光電子分光法の条件	34
表 4.1-3	腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さの比較	45
表 4.1-4	塩化物イオン濃度の影響評価・溶液の組成変化	46
表 4.2-1	pHの影響評価の試験条件	49
表 4.2-2	腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さの比較	61
表 4.2-3	pHの影響評価・溶液の組成変化	62
表 4.3-1	炭素鋼の鋼種の影響評価・試験条件	64
表 4.3-2	試験に使用した炭素鋼の成分分析結果	64
表 4.3-3	腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さの比較	73
表 4.3-4	炭素鋼の鋼種の影響評価・溶液の組成変化	73
表 4.4-1	セメント系材料被覆の影響評価・試験条件	75
表 4.4-2	試験体の仕様	75
表 4.5-1	腐食減量と等価腐食速度の違いの評価・試験条件	85
表 4.5-2	腐食減量から算出した腐食厚さ	94
表 4.5-3	腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さの比較	95
表 4.6-1	長期的なガス発生挙動評価・試験条件	96

表 4.6-2	期間別の等価腐食速度	100
表 4.6-3	腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さの比較	104
表 5-1	水素ガス発生に及ぼす要因.....	105
表 5.1-1	試験に使用した炭素鋼の成分分析結果	107
表 5.1-2	炭素鋼の鋼種の影響評価・浸漬期間毎の等価腐食速度	107
表 5.4-1	本調査のまとめ	117

はじめに

原子力発電所の運転に伴って発生する放射能レベルの比較的高い低レベル放射性廃棄物は、地下 50～100m の深さの余裕深度処分施設に処分される計画である。この処分施設では、施設を通過した地下水が生物圏へ移行した場合でも、一般公衆に対し放射線的影响を超える被ばくがないよう、人工バリア・天然バリアを組み合わせたバリアシステムが検討されている。

処分される廃棄物には、炭素鋼、ステンレス鋼などの金属廃棄物、プラスチックなどの有機物がある。これらからは、金属の腐食による水素ガス、微生物作用などによるメタン、二酸化炭素ガス等が発生すると考えられる。また、廃棄物を収納する金属製廃棄物容器、処分施設のコンクリート構築物に使われる鉄筋からも同様にガスが発生すると考えられる。

これらのガスは、発生量や移行量によっては、処分施設内に蓄積され、処分施設内の圧力を上昇させバリアへの力学的な影響を与える可能性がある。また、上昇したガス圧が放射性物質で汚染された処分施設内の水や空気を周辺岩盤に押し出し、放射性物質を処分施設外へ移行させる等の影響が生じる恐れがあると考えられる。これらガス発生の影響を安全評価の観点から評価するためには、特に、金属材料から長期にわたり発生する水素ガスの発生量を高精度に評価することが要求されている。

(財)原子力環境整備促進・資金管理センター(以下センター)では、安全かつ合理的な処分システムの確立を目的に、「放射性廃棄物処分高度化システム確証試験」(以下、本確証試験)を実施してきた。このうち、平成 11 年度から平成 14 年度に高精度に水素ガス発生量を評価するための試験・検討を実施した。本技術報告書では、低酸素環境下における炭素鋼の腐食に伴う水素ガスの発生量評価に関する研究成果を報告する。

第1章 本研究の背景と目的

1.1 研究の背景

1.1.1 ガス発生機構の概要

地下処分環境におけるガス発生の要因としては、下記のものが考えられる。

金属腐食

微生物作用

放射線分解

放射性崩壊

これらの要因によるガス発生機構の概要を以下に記載する。

(1) 金属腐食

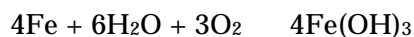
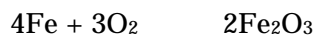
地下処分環境に存在する地下水等により、好気性条件(酸素のある条件)及び嫌気性条件(酸素のない条件)のいずれも金属腐食が生じ、腐食反応によって水素ガスが発生する可能性がある。処分施設の構造材(鉄筋材等)、金属廃棄物(炉内構造物等)、廃棄体の金属容器等の金属が対象となる。

処分施設で使用及び埋設される主要な金属としては、次のものが考えられる。

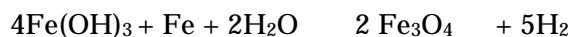
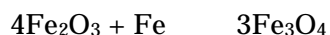
- ・炭素鋼(鉄筋材、廃棄体容器、金属廃棄物):鉄(Fe)
- ・ステンレス鋼(金属廃棄物):鉄(Fe)
- ・ジルカロイ(金属廃棄物):ジルコニウム(Zr)
- ・アルミニウム(金属廃棄物):Al

上記金属の腐食反応の例を以下に示す。

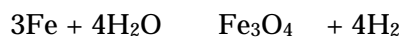
- ・鉄の好気性腐食

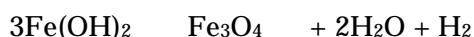


- ・鉄の酸化膜還元



- ・嫌気性腐食





・ジルカロイ



・アルミニウム



(2) 微生物作用

微生物作用による有機物の分解によるガス発生は、埋め戻し材や地下水中に含まれる有機物が微生物により分解されることによりガスを発生することである。また、硫酸塩や硝酸塩等の無機塩の分解によってもガスが発生する。処分環境下においてガス発生に寄与する可能性の高い微生物と発生ガスを以下に示す。

- ・発酵微生物 - CO_2 、 H_2
- ・メタン生成菌 - CH_4
- ・脱窒素菌 - N_2
- ・硫酸塩還元菌 - H_2S

また、放射性廃棄物中の有機物が微生物の栄養源として供給され、分解されることによってもガスが発生する。分解の対象となる有機物には次のものがある。

- ・セルロース（紙、木、布）
- ・プラスチック（ポリエチレン、塩化ビニル）
- ・ゴム
- ・有機複合体（上記混合物）
- ・アスファルト

これらの廃棄物の中でガス発生源となるのは、セルロースであるとされており、分解により発生するガスは CO_2 、 CH_4 、 H_2 である。

ただし、嫌気性条件での微生物作用は好気性条件に比べて活性が低く、嫌気性条件での微生物作用によるガス発生量は少ない傾向にあるとされている。

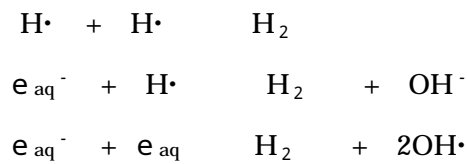
(3) 放射線分解

放射線分解によるガス発生のメカニズムは、放射性廃棄物から発生した放射線（線、線等）が廃棄物周辺の水や有機物を分解してガスを発生することである。処分場の概

念を想定した場合、有機物が廃棄物周辺に多量に存在することは考えがたいので、ここでは水の放射線分解についてのみ検討することとする。

水の放射線分解とは、次のような機構で生じる。

放射線のエネルギーを吸収し、Hラジカル(H \cdot)とOHラジカル(OH \cdot)が生成する。更に放射線のエネルギーが高い場合には、電離し、H $_2$ O $^+$ と水和電子(e $_{aq}^-$)を生じる。これら水の分解により生成したH \cdot 、e $_{aq}^-$ は活性が高く、下式の水素生成反応を生じるとされている¹⁾。



(4) 放射性崩壊

放射性崩壊によるガス発生は、TRU廃棄物中に含まれるU、Th等のアクチノイド系核種が崩壊することにより、Heガスが発生することに起因する。その他、Rn、Kr、I $_2$ 等も発生するが、微量である。

放射性崩壊により発生するHeガス量V(He)は下式により得られる。

$$V(\text{He}) = \int_0^t A \times 3.5136 \times 10^7 \times N_A \times dt$$

V(He) : Heガス発生量(mol)

A : 時間 t における放射能

N_A : アボガドロ数

t : 時間(年)

1.1.2 ガス発生の要因(実例調査)

諸外国でも多くの報告がなされているが、処分後に処分施設から発生する水素ガスのうち、金属の腐食に起因するものが最も大きく、その中でも炭素鋼に起因するものの割合が最も大きいといわれている。

ENRESA²⁾が報告しているガス発生量を経時的に試算した例を図 1.1-1 に示す。処分初期から炭素鋼の腐食によるガス発生量が最も大きく、次いで放射線分解、放射性崩壊

によるガス発生となっている。微生物作用によるガス発生は、微生物が繁殖する場が形成される時間が必要なため、これらよりもガス発生の開始時期が遅れている。

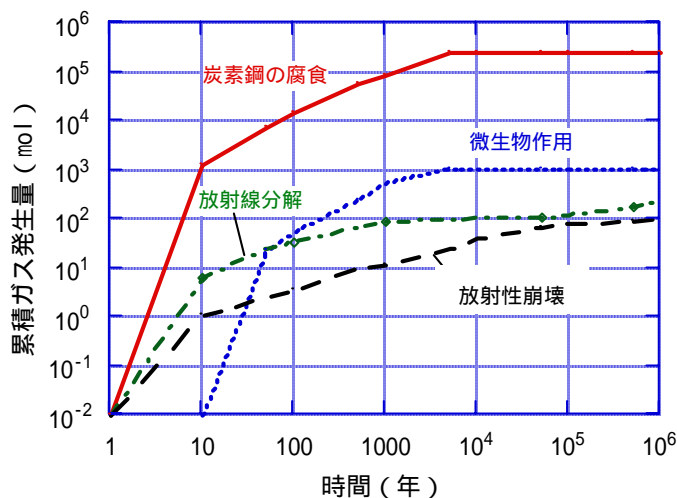
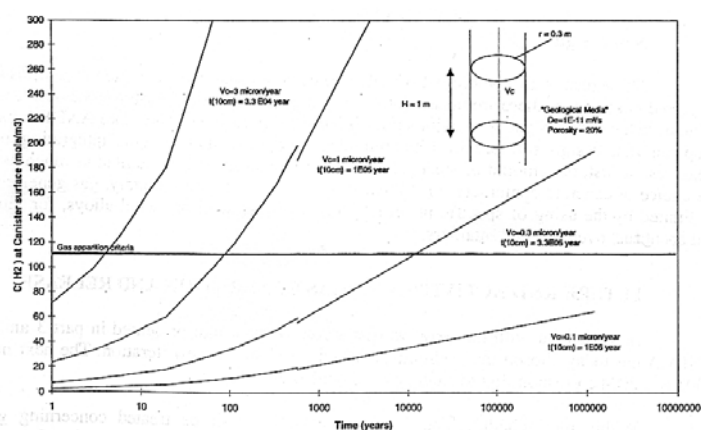


図 1.1-1 ガス発生要因毎の累積ガス発生量²⁾

この発生した水素ガスは、処分施設の工学的なバリア機能を破損し、放射性物質の移行速度を高める可能性があることが指摘されている。また、場合によっては処分坑道周辺の岩盤等の健全性を低下させる可能性も指摘されている。

仏国・ANDRA³⁾では、高レベル放射性廃棄物に関して、一つの目安として 0.1~0.3 μ m/y(水素ガス発生量を炭素鋼の腐食速度に換算した値)を提示している(図 1.1-2 参照)。

処分施設に影響を及ぼすガス発生量は、処分施設の構成等によって異なると考えられる。



Remarks: t_c (10cm) corresponds to the time needed to corrode 10 cm of carbon steel; the gas apparition concentration criteria is assessed by taking into account hydrogen solubility and capillary effects

図 1.1-2 ガス発生量が処分場に及ぼす影響³⁾

1.2 研究の目的

炭素鋼の腐食による水素ガスの発生は、発生量と移行量によっては、処分施設内の圧力を上昇させ、圧力により人工バリアへの力学的な影響を与える可能性がある。また、ガス圧が放射性物質で汚染された処分施設内の水や空気を周辺岩盤に押し出し、放射性物質の処分施設外への移行を促進させる等の影響が生じる可能性が考えられる。このことから、より正確にガス発生量を評価し、必要に応じ適正な対策を施すことが要求されている。

金属腐食による水素ガスの発生量を実験的に検討するためには、発生する水素ガスが非常に微量であること、また腐食速度は浸漬初期に大きく時間の経過と共に安定化していくことから、長期にわたって高精度で、連続測定できる装置が必要である。

既往の研究⁴⁾では、水素ガスの定量分析にHIDガスクロマトグラフィーを用いて測定を行っていたが、水素ガス濃度の測定限界が 1ppm程度であったため、ガス発生量が少ない場合には誤差が大きくなり、精度良くガス発生量を評価できなかった。

本研究では、上記の課題を解決するために、長期的な炭素鋼の腐食から発生するガス量を連続的に測定できる試験装置を作製し、ガス発生量の挙動をより精度良く評価すると共に、ガス発生に影響すると考えられる各種の要因について検討することを目的とする。

第2章 試験方針の検討

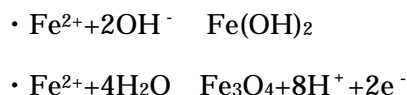
2.1 ガス発生に及ぼす影響要因

金属腐食から発生する水素ガスの電気化学的な発生機構を以下にまとめ、ガス発生に及ぼす影響要因を抽出する。

2.1.1 弱アルカリ性溶液(pH：約8～10)中における腐食機構

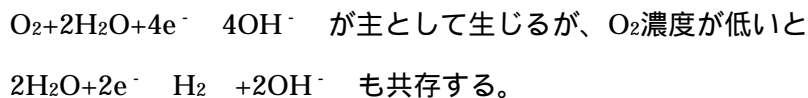
炭素鋼の主成分であるFeについての電位-pH平衡図及び実測の分極曲線等に基づいて、人工海水やベントナイト平衡水のような弱アルカリ性溶液(pH：約8～10)中におけるFeの腐食反応を電気化学的に模式化したものを図2.1-1に示す。

内部アノード分極曲線はFeの平衡電位より急激に立ち上がり活性態域の腐食形態を示す。アノード反応は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ であるが、溶解した Fe^{2+} は直ちに熱力学的に安定な $\text{Fe}(\text{OH})_2$ や Fe_3O_4 として沈殿すると考えられる。

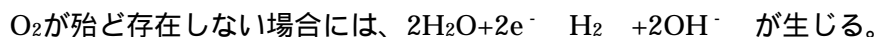


内部カソード分極曲線は溶液中の酸素の有無によって次の2種類に大別される。

高酸素条件下のカソード反応：



低酸素条件下のカソード反応：



Feの腐食速度は内部アノード分極曲線と内部カソード分極曲線の交点の電流密度(i_{corr})に相当し活性態域の腐食挙動を示す。

Feの腐食に起因する水素ガス発生率は O_2 が存在しない場合には i_{corr} に相当するが、 O_2 が存在するとその量に応じて i_{corr} より低い値の水素ガスが発生する。なお、 O_2 が存在すると局部腐食が発生し易く、局部腐食部の溶液組成変化により水素ガスが発生する。

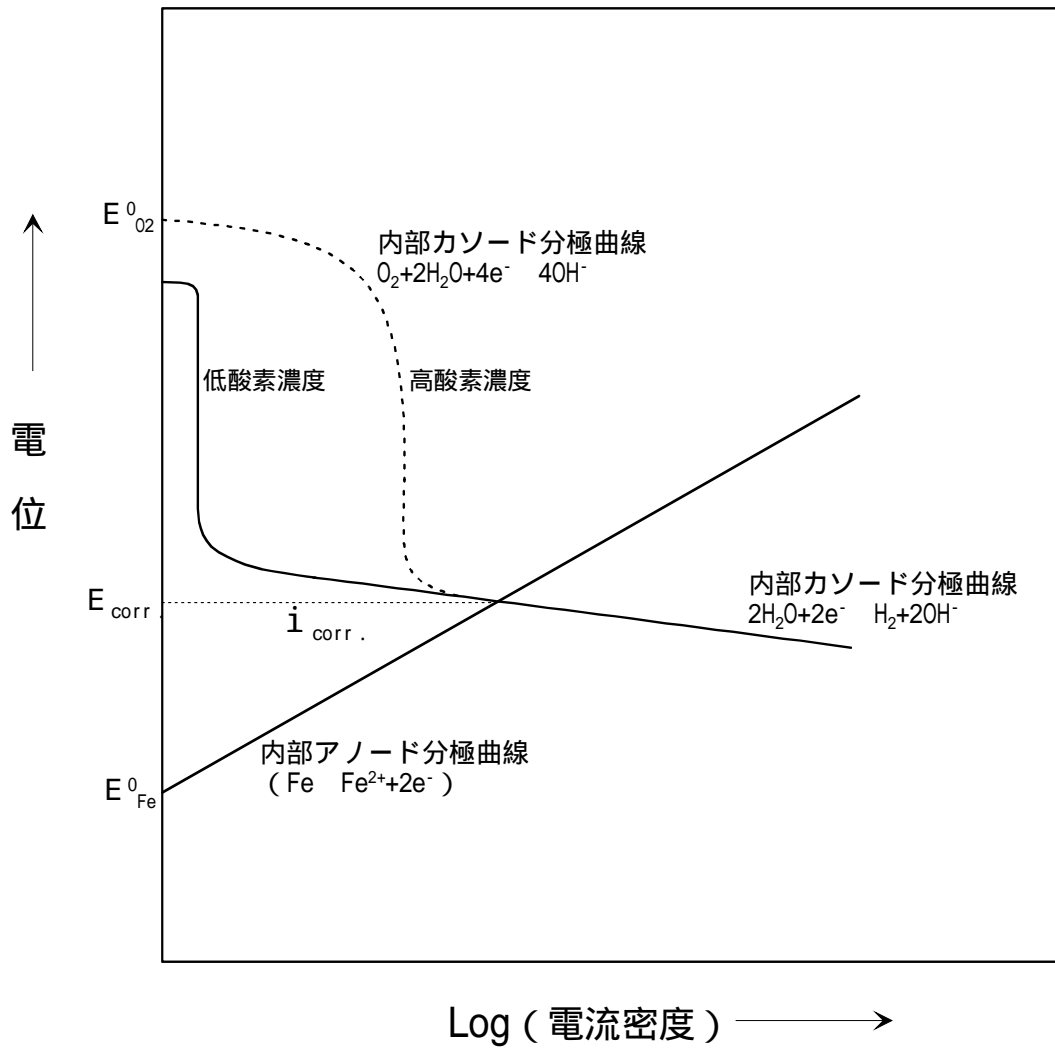


図 2.1-1 弱アルカリ性溶液環境における Fe の腐食反応に関する電気化学的模式図

2.1.2 強アルカリ性溶液(pH：約 10～14)における腐食機構

炭素鋼の主成分である Fe についての電位-pH 平衡図及び実測の分極曲線等に基づいて、セメント平衡水のような強アルカリ性溶液(pH：約 10～14)中における Fe の腐食反応を電気化学的に模式化すると図 2.1-2 に示すようである。

内部アノード分極曲線はFeの平衡電位より活性態域を経て不動態化する。電位が充分貴になると溶液中のCl⁻イオンの存在量に応じて孔食発生電位に達して局部腐食を発生する。アノード反応は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ であるが、溶解したFe²⁺は直ちに熱力学的に安定なFe(OH)₂やFe₃O₄として沈殿すると考えられる。

- $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$
- $\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- 不動態域においては $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ が表面皮膜として生成する。

内部カソード分極曲線は溶液中の酸素の有無によって次の2種類に大別される。

高酸素条件下のカソード反応：

$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ が主として生じるが、O₂濃度が低いと
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ も共存する。

低酸素条件下のカソード反応：

O₂が殆ど存在しない場合には、 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ が生じる。

Feの腐食速度は内部アノード分極曲線と内部カソード分極曲線の交点の電流密度(i_{corr})に相当し、溶液中にO₂が殆ど存在しない場合には活性態域の腐食挙動を示すが、溶液中に十分な量のO₂が存在すると不動態化する。(E°_{Fe} と $E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ の電位は近いので、H₂Oの酸化力によってFeの不動態化が生じるか生じないかは議論の分かれる所である。)

Feの腐食に起因する水素ガス発生率はO₂が存在しない場合には i_{corr} に相当するが、O₂が存在するとその量に応じて i_{corr} より低い値の水素ガスが発生する。なお、O₂が存在すると溶液中のCl⁻濃度に応じて局部腐食が発生し易く、局部腐食部の溶液組成変化により水素ガスが発生する。

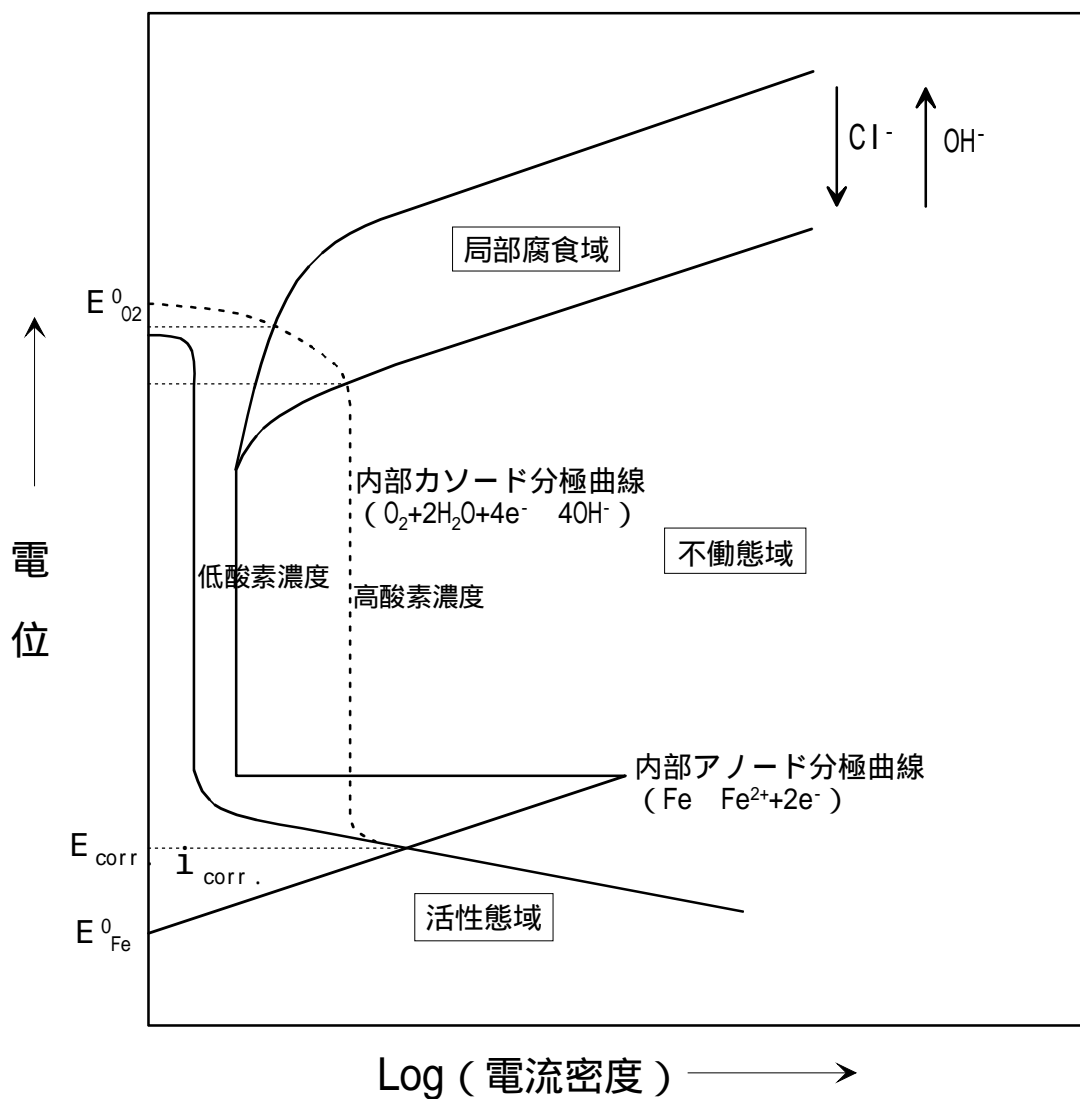


図 2.1-2 強アルカリ性溶液環境における Fe の腐食反応に関する電気化学的模式図

2.1.3 ガス発生に及ぼす要因

以上の腐食原理の考察からも明らかなように、溶液中の酸素濃度と溶液の pH がガス発生に及ぼす基本因子であることがわかる。また、その他に溶液組成(塩化物イオン濃度)、炭素鋼の組成などの因子がガス発生挙動に影響を及ぼす可能性が考えられる。

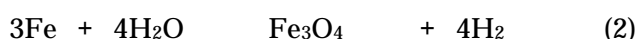
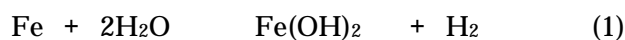
本研究が対象としている処分環境下は、酸素濃度が非常に低いと考えられることから、試験としては低酸素濃度条件で検討する必要がある。

また、処分施設のセメント系材料を使用される予定である。このため、処分環境下の pH は高アルカリ性に長期間維持される可能性が高いため、水酸化カルシウム飽和溶液の pH12.5 を中心に検討する必要がある。

塩化物イオン濃度は、海水系条件を最大(20000ppm)として、影響を検討する必要がある。

2.2 水素ガス発生量と等価腐食速度の関係

炭素鋼の腐食による水素ガス発生は、下記の2つの化学式が考えられる。



炭素鋼の腐食速度から水素ガス発生量を評価する場合には、式(2)が保守的な評価として使われるため、本研究においても(2)式を用いて水素ガス発生量と等価な腐食速度(等価腐食速度)を用いて検討を行った。

単位面積当りの水素ガス発生量から等価腐食速度への換算方法の例を以下に示す。

(2)式から、Fe 3モル(=167g)の腐食により4モル(=89.6L)の水素ガスが発生する。

ここで試験片の表面積を S (m^2)、腐食速度 X (m/y)、鉄の密度 ($=7.8 \times 10^6 \text{g}/\text{m}^3$) とすれば、1年間当りの腐食重量 W (g/y) は下式で示される。

$$W = S \times X \times$$

この場合の1年間当りの水素ガス発生率 Q (L/y) は下式で示される。

$$167(\text{g}) : 89.6\text{L} = W(\text{g}/\text{y}) : Q(\text{L}/\text{y})$$

これより、1年間当りの単位面積当りの水素ガス発生率 Q/S ($\text{L}/\text{m}^2/\text{y}$) は、次のようになる。

$$Q / S = 4.18 \times 10^6 \times X$$

従って、 $1 \mu\text{m}/\text{y}$ ($X = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}/\text{y}$) の腐食量は、単位面積あたり $4.18 \text{ L}/\text{m}^2/\text{y}$ に相当する。

例えば、試験体の表面積が 0.106 m^2 であれば、 $1 \mu\text{m}/\text{y}$ の腐食量は、下記のように $443 \text{ ml}/\text{y}$ となる。

$$4.18 (\text{ L}/\text{m}^2/\text{y}) \times 0.106(\text{m}^2) = 0.443 (\text{ L}/\text{y})$$

2.3 ガス発生量評価の課題

平成5年度から平成10年度までに実施した既往の研究¹⁾における地下処分環境を想定した炭素鋼の腐食速度及び水素ガス発生量の評価の概要をまとめる。下記の条件について炭素鋼の腐食速度を評価した。

- ・吹込ガス中の酸素濃度が 1 ppm 以下
- ・試験期間が 30 日以上
- ・浸漬する溶液は高炉セメント平衡水 (pH: 約 12) {注: AEA 選定地下水組成}
- ・金属間の隙間腐食の発生がないもの
- ・試験片に表面処理が施されていないもの (ミルスケールのないもの)

測定期間別に平均化した腐食減量から算出した腐食速度と水素ガス発生量から算出した腐食速度の結果を図 2.3-1 に示す。また、腐食速度の長期予測した結果を図 2.3-2 に示す。これらの得られた成果を集約すると下記のとおりとなる。

- ・腐食減量から算出した腐食速度は、水素ガス発生量から算出した腐食速度 (等価腐食速度) と比較して 10 倍以上大きい。(図 2.3-1 を参照)
- ・約 2 年間経過した後の腐食速度は、次の通りである。
0.1 ~ 0.4 $\mu\text{m}/\text{y}$ 腐食減量からの算出結果
0.02 ~ 0.08 $\mu\text{m}/\text{y}$ 水素ガス発生量からの算出結果
- ・ガス発生量に影響を及ぼす要因はいくつかあるが、大きな影響を及ぼすものとしては、溶液の種類 (高炉セメント平衡水、ベントナイト平衡水、海水等)、溶液の pH、溶液中の溶存酸素濃度の 3 要因がある。
- ・炭素鋼を溶液に浸漬した直後 (数 10 日間) は、ガス発生量は激しい変化を起こすが時間の経過とともに安定し、ある環境条件 (高炉セメント平衡水、吹き込みガス中の

酸素濃度 100ppb) で 500 日間程経過した後は、ガス発生量は等価食速度で 0.005 μ m/y 程度になる。(図 2.3-2 を参照)

- ・いくつかの試験結果¹⁾から、処分環境下での炭素鋼の腐食に伴うガス発生量は等価腐食速度(水素ガス発生量を鉄の腐食速度に換算した値)で 0.2 μ m/y以下と推定される。

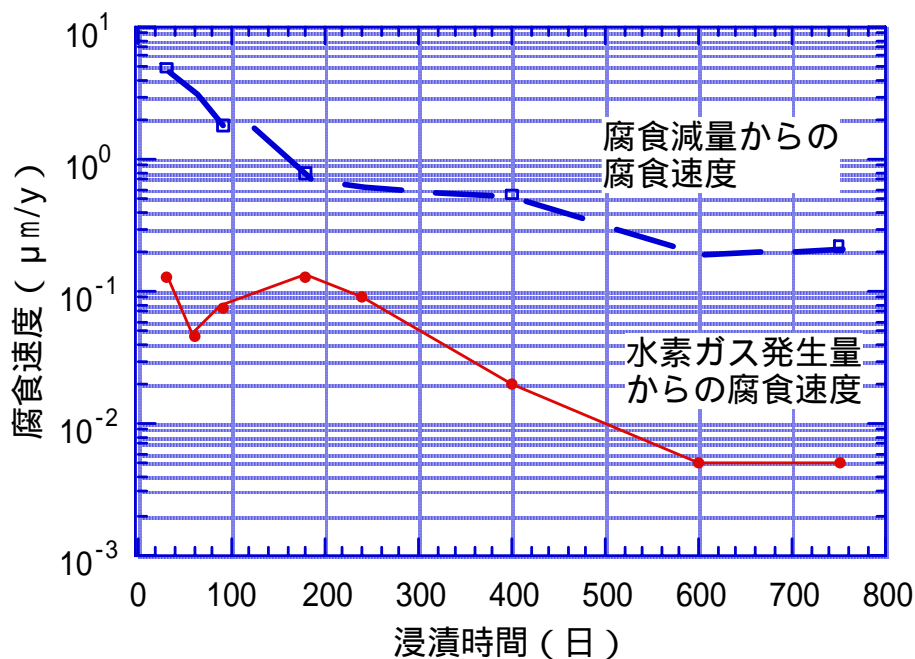


図 2.3-1 浸漬時間と腐食速度との関係¹⁾

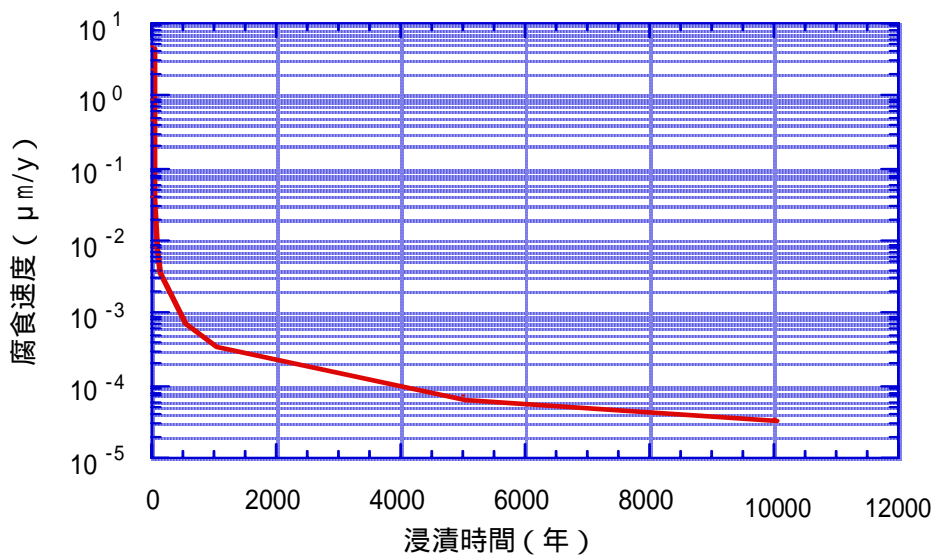


図 2.3-2 超長期に渡る腐食速度の推定¹⁾

しかし、次の点が課題として残されてきた。

水素ガス濃度は、HID ガスクロマトグラフィーを用いて測定を行っているため、測定限界の観点から、サンプリング時に試験容器をクローズし、約 1 日間に発生した水素ガスをバッチ的に測定してきた。このため、測定頻度が限定されており、水素ガス発生量の連続測定も実施できなかった。また、試験装置の設計上、2 年以上の長期の測定における値の保証が取れていない。

この課題に対し本研究では、次のような観点から試験を実施することとした。

水素ガス濃度を、0.1ppb レベル程度まで測定できるような装置システムを用いて、発生した水素ガスを連続的に測定する。これが可能となれば、水素ガス発生量の等価腐食速度として 0.001 $\mu\text{m/y}$ レベル程度まで評価できるようになる。

多くの試験体について試験を行い、システムとして適正に誤差を評価できるようにする。

試験について、適切な品質管理システムにのっとり実施し、これにより性能評価に適用できる信頼性の高いデータを取得する。

2.4 全体計画

本研究の全体計画を表 2.4-1 に示す。

炭素鋼の処分環境（低酸素雰囲気、高アルカリ性条件）下での腐食による水素ガス発生量を長期的に精度良く測定・評価することを目的としている。

このため、平成 11 年度は、長期的に精度良くガス発生量を評価できる試験設備（高精度ガス発生量評価システム）を製作及び運転性能を確認した。

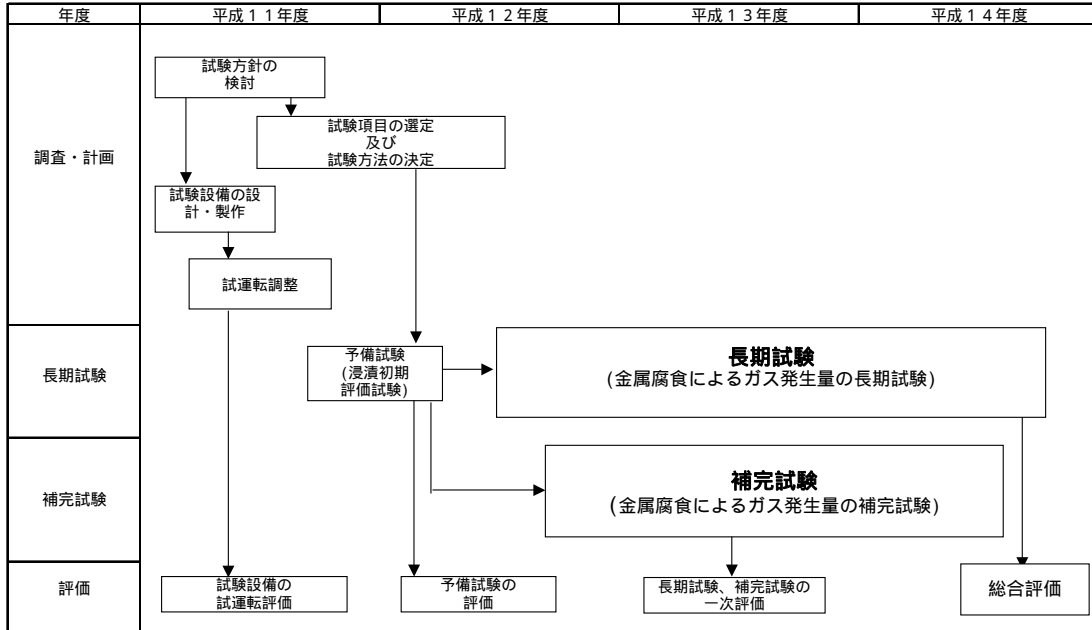
平成 12 年度から平成 14 年度の約 3 年間をかけて、処分環境（低酸素雰囲気、pH12.5）下での炭素鋼の腐食から発生するガス量を評価する長期試験を実施した。

その間に補完試験として、炭素鋼の腐食からガス発生量を評価する上で影響を与えると考えられる下記項目について検討を進めた。

- ・塩化物イオン濃度がガス発生量に及ぼす影響評価
- ・液相の pH がガス発生量に及ぼす影響評価
- ・炭素鋼の鋼種がガス発生量に及ぼす影響評価
- ・セメント系材料被覆がガス発生量に及ぼす影響評価
- ・腐食減量と等価腐食速度の違いの評価

試験の詳細内容については、「第 4 章 炭素鋼腐食によるガス発生量評価試験の結果」に記載する。

表 2.4-1 ガス発生影響評価・全体スケジュール



第3章 高精度ガス発生量評価システムの作製

3.1 ガス発生量評価システムの考え方

ガス発生量評価システムを作製するに際し、高精度に発生量を評価するための要件を明らかにする必要がある。具体的には、次の項目について検討を行った。

- ・ 腐食速度と測定精度
- ・ 測定設備と分析装置
- ・ システム構成

3.1.1 腐食速度と測定精度

ここでは、評価が必要な腐食速度とそのために必要な測定精度について述べる。

本確認試験では、水素ガスの発生が処分システムに及ぼす影響を評価することを目的として検討を進めてきた。その結果、水素ガス発生の影響は処分システムにより異なっていることがわかっており、処分システムの構成が明確でない現状においては、必要な測定精度を定量的に定めることは困難である。

ただし、本確認試験で検討した処分環境条件についていえば、以下の結果が得られている。なお、本研究で示す等価腐食速度は、炭素鋼の腐食がマグネタイト生成反応と仮定して、ガス発生量を腐食速度に置き換えたものである。

- ・ 等価腐食速度 $0.01 \mu\text{m/y}$ 以下では、水素ガスは溶存状態で拡散移行し、ガス相が発生しない。したがって、処分システムへの影響は小さい。
- ・ 等価腐食速度 $0.1 \mu\text{m/y}$ 程度では、水素ガスの蓄積による処分システムへの影響を検討する必要がある。

以上のことより、本装置では等価腐食速度が $0.01 \mu\text{m/y}$ 以上か以下かを判断するレベルまで評価できる必要がある。このため、測定精度としては、更に1桁小さい $0.001 \mu\text{m/y}$ レベルを評価できることを目標とした。

等価腐食速度が $0.001 \mu\text{m/y}$ は、水素ガス発生率に換算すれば $4.17\text{ml/m}^2 \cdot \text{y}$ となる。一方、既往研究で実施されてきた試験片の表面積及びキャリアガス流量の例は表 3.1-1 に示した通りである。これより、等価腐食速度 $0.001 \mu\text{m/y}$ をキャリアガス中の水素濃度に換算すれば表 3.1-2 に示した通りとなる。

表 3.1-1 既往研究の試験条件の例

項目	条件
試験片の表面積	0.035 m ²
キャリアガス流量	1.05 × 10 ⁸ ml/y (200 ml/min)

表 3.1-2 等価腐食速度とキャリアガス中の水素ガス濃度の関係

等価腐食速度	水素ガス濃度
0.001 μ m/y	1.4 × 10 ⁻⁹ (1.4 ppb)

以上のことより、等価腐食速度 0.001 μ m/y を評価するためには、水素ガス濃度を 1.4ppb 程度まで測定できる装置が必要である。

なお、分析装置である大気圧イオン化質量分析装置 (APIMS) は、測定時の標準流量が 1000 ml/min であり、試験容器に従来の流量 200 ml/min を流すとすると、発生した水素ガスは 5 倍に希釈されることになる。この場合の必要測定限界は 0.3ppb 程度になる。

ただし、試験片の表面積を 5 倍程度に増加させることは可能であり、0.001 μ m/y を評価するためには、水素ガス濃度を 1.5ppb 程度まで測定できる装置であればよいこととなる。したがって、種々の不確定要素はあるものの、1.5ppb 程度まで測定できるガス発生量評価システムを設計・製作することが必要と判断された。

3.1.2 測定設備と分析装置

発生する水素ガスを測定する方法として実績のあるものは、ガスフロー型測定システムとガス蓄積型測定システムがある。この概念を図 3.1-1 に示す。

ガスフロー型測定システムは、測定系に常にガスを流しながら、発生してくる水素ガスを検出するシステムであり、本確証試験等での実績がある。ガス蓄積型測定システムについては、測定系を密封して、必要に応じ発生するガスをサンプリングして検出するシステムである。

これらについて、比較した結果を表 3.1-3 に示す。同表より明らかのように、経済的な負担は大きいものの、測定精度、試験環境モニタリングが本測定には適しているものと考えられる。したがって、ここでは、ガスフロー型測定システムについて装置を検討した。

表 3.1-3 測定システムの比較評価

項目	ガスフロー型測定システム	ガス蓄積型測定システム
水素ガスの連続測定	(連続的な、水素ガス測定が可能である。)	(連続測定は不可能。)
試験環境のモニタリング	(酸素ガス等の連続モニタリングにより可能。)	(時間的变化を連続的にモニタすることは困難。)
試験設備の管理	(連続的な管理が必要。)	(管理は、極めて容易。)

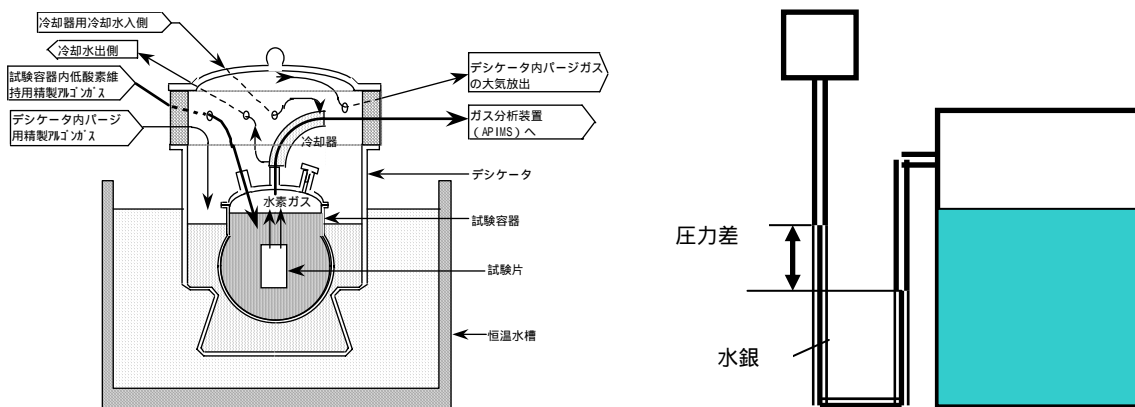


図 3.1-1 ガスフロー型測定システムとガス蓄積型測定システム

ガスフロー型測定システムを選定した場合、装置としては次のものについて検討する必要がある。

- ・ キャリアガス精製装置
- ・ 分析装置
- ・ ガス移送系統 (配管、バルブ等)

キャリアガス精製装置に対する要件としては、発生する水素ガス濃度と比較して十分小さな水素ガス濃度となっていること、酸素による腐食の影響を小さくするため酸素濃度が小さな値であることがある。

分析設備については、前述のように少なくとも 1.5ppb 程度の水素ガス濃度が分析できる必要がある。

ガス移送系統については、配管からは漏入が少ないこと、配管内にガスが残留しにくいものであること等が要件となる。また、バルブについては切り換え時等に漏入が少ないこと、デッドスペースが少ないことが要件となる。

3.1.3 システム構成

システム構成としては、ガス供給系、ガス発生系、分析系、ガス移送系がある。

ガス供給系では、キャリアガスを精製して供給する必要があり、液体ガス・ポンペ、液体ガス・気化装置、精製装置から構成される。

ガス発生系は、試験体（試験片）、試験溶液、試験容器から構成される。

分析系は、移送されたガスを連続的に高精度に分析できる機能が必要となり、分析装置及びその前処理装置より構成される。

ガス移送系は、キャリアガス及び分析ガスを移送するものであり、配管、バルブ等で構成される。

3.2 データの信頼性向上の取り組み

3.2.1 高精度ガス発生量評価システムの作製

ガス発生量評価システムの系統図を図 3.2-1 に示す。本系統での主な装置は、次のものである。

- ・ガス精製装置
- ・前処理装置
- ・分析装置

ガス精製装置は、キャリアガスを精製する装置である。液体アルゴンガスには、多くの不純物が含まれており、そのまま試験系に移送すると不純物（酸素等）が金属腐食に影響を及ぼす可能性があり、これらを除去する必要がある。高精度ガス発生量評価システムで使用したガス精製装置の仕様を表 3.2-1 に示した。この装置により、精製された

キャリアガス中の水素ガス及び酸素ガス濃度は、1ppb 以下になるようにしている。

表 3.2-1 ガス精製装置の仕様

項目	仕様
製造会社	サエス・ゲッターズ・ジャパン
装置名称	Phase 1500
定格流量	15 l/min
最大定格流量	30 l/min
操作温度	400
定格圧力	9.9 kg/cm ²
消費電力 通常 / 最大	175/600 W
最大圧力損失	0.7 kg/cm ²
保証純度 (Ar ガス)	H ₂ : 1 ppb 以下 O ₂ : 1 ppb 以下 H ₂ O : 1 ppb 以下

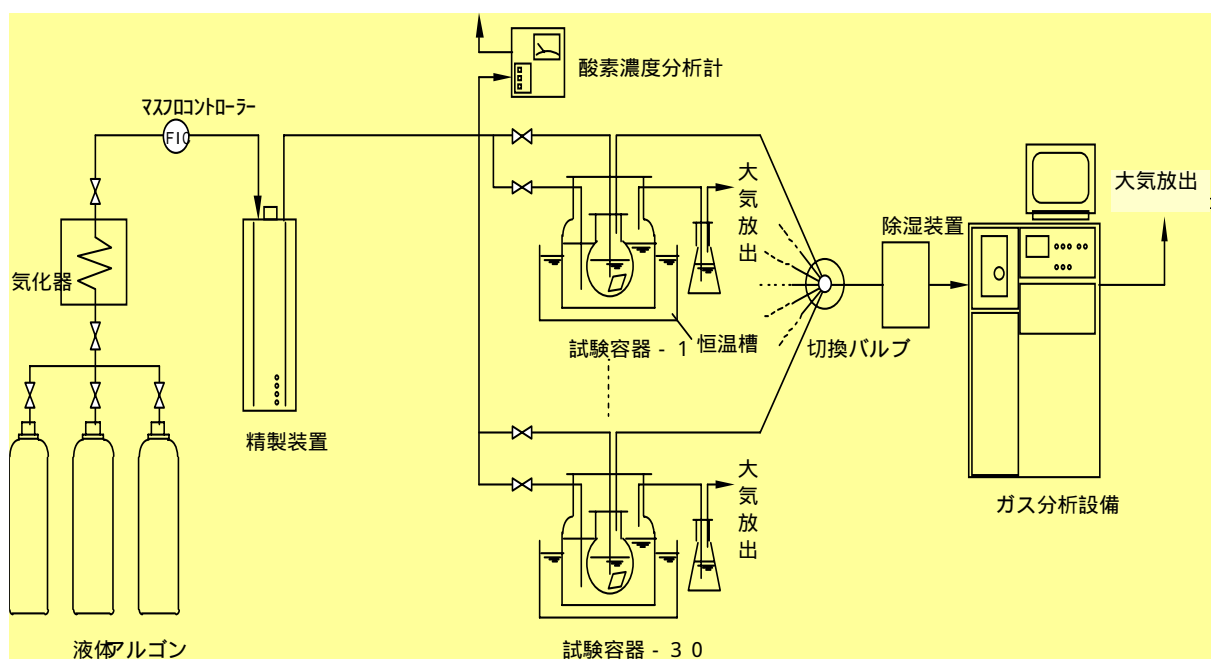


図 3.2-1 高精度ガス発生量評価システムのシステム系統図

前処理装置は、分析装置の性能を維持するためのもので、主に測定ガス中の水分を除去することを目的に設置されている。この前処理装置の仕様を表 3.2-2 に示す。

表 3.2-2 前処理装置の仕様

項目	仕様
製造	神戸製鋼所 / 日立東京エレクトロニクス製
使用ガス(キャリアガス)	高純度アルゴンガス
ガスライン数	2 本
水分吸着筒数	2 本 (2 本を交互に使用。非使用時は吸着筒を再生)
ガス標準流量	1000 cm ³ /min
制御方式	シーケンサ制御
電源	AC100V 15A

分析装置は、水素ガスが 0.1 から 1ppb レベルまで測定できるように大気圧イオン化質量分析装置 (APIMS) ^{1),2),3)} を用いた。この装置の原理を図 3.2-2 に、装置の計測部を図 3.2-3 に示す。また、装置の仕様を表 3.2-3 に示す。

表 3.2-3 試験に使用した大気圧イオン化質量分析装置 (APIMS) の仕様

項目	仕様
製造 / 型式	日立東京エレクトロニクス製 UG-400-P
対象ガス	N ₂ , Ar, He, H ₂
分析対象イオン	正イオン
質量範囲	m/Z = 3 ~ 360
感度	S/N 1000 (N ₂ 中の O ₂ ピーク)
分解能	M/ M= 2 M
イオン化方式	大気圧イオン化方式
分析部	四重極質量分析計
分析走査時間	0.06 ~ 8 秒/mass
イオンビーム	16 ビーム同時ビーム

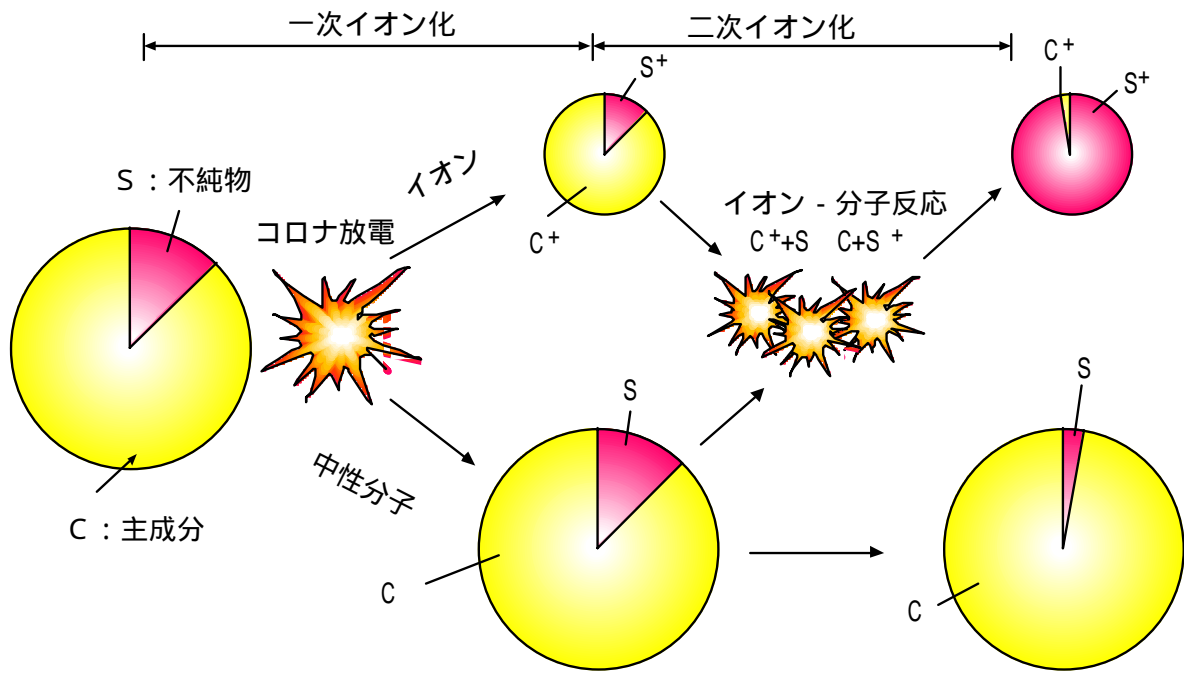


図 3.2-2 大気圧イオン化質量分析装置 (APIMS) の原理

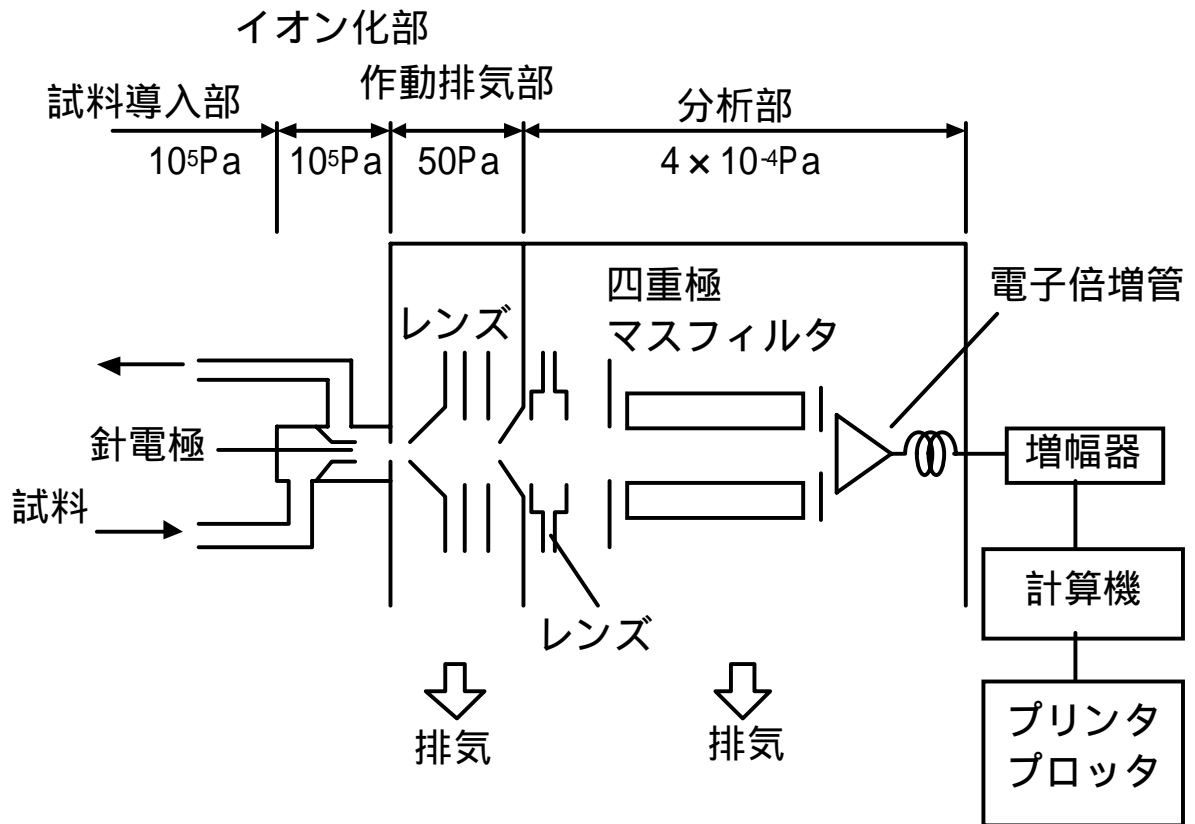


図 3.2-3 大気圧イオン化質量分析装置 (APIMS) の計測部

前述の高精度ガス発生量評価システムの全景を図 3.2-4 に示す。また、ガス精製装置を図 3.2-5 に、前処理装置及び大気圧イオン化質量分析装置（APIMS）を図 3.2-6 に示す。

また、試験容器の模式図及び試験の内部の様子を図 3.2-7 に示す。



図 3.2-4 高精度ガス発生量評価システムの全景



図 3.2-5 ガス精製装置（超高純度精製装置）



大気圧イオン化質量分析装置（APIMS）

前処理装置

図 3.2-6 前処理装置及び大気圧イオン化質量分析装置（APIMS）

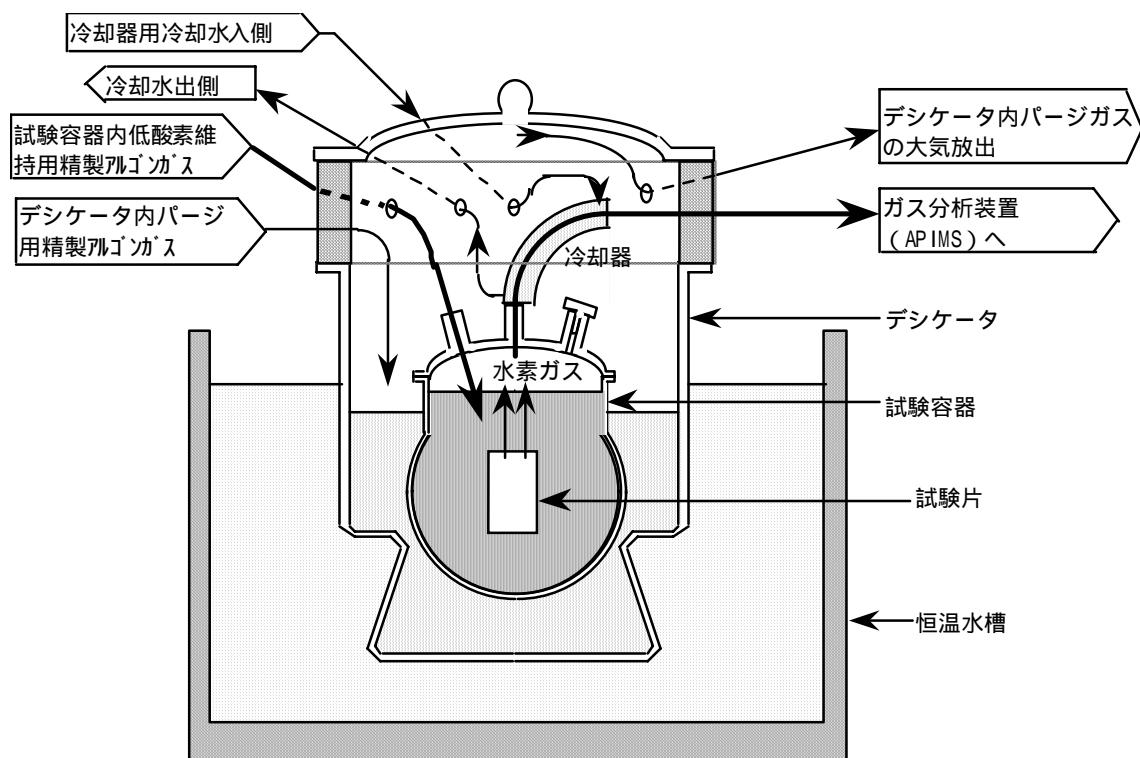


図 3.2-7 試験容器の模式図及び試験容器の内部の様子

3.2.2 ガス発生量評価システムの機能確認

ガス発生量評価システムについて、表 3.2-4 に示した機能について約 30 日間の連続運転を行い、その機能確認を行った。また、同表にはあわせて確認結果を示した。

同結果より明らかなように、ガス発生量評価システムは高精度にガス発生量を評価するための機能を有していることが確認された。

表 3.2-4 試運転により確認する条件

確認項目	確認内容	確認結果
設備の気密性	配管等の設備について、大気からの酸素の流入が無いこと。	大気からの酸素の流入はみられないことを確認した。
設備の制御性	本設備では、30 系統の試験系を受け入れられるようになっており、これらが円滑に制御できること。	接続されている 10 系統について切り換えを行い、切り換えが円滑に行えることを確認した。
キャリアガスの純度	試験使用するキャリアガスが所要の純度になっていること。	キャリアガス中の酸素濃度が 1ppb 以下であることを確認した。
試験系の気密性	試験外部容器（デシケータ）の有無での水素ガス濃度を測定し、水素ガスの漏出が無いこと。	試験外部容器（デシケータ）の有無に係わらず、水素ガス濃度は一定であることを確認することにより、漏出のないことを確認した。（図 3.2-8 参照）

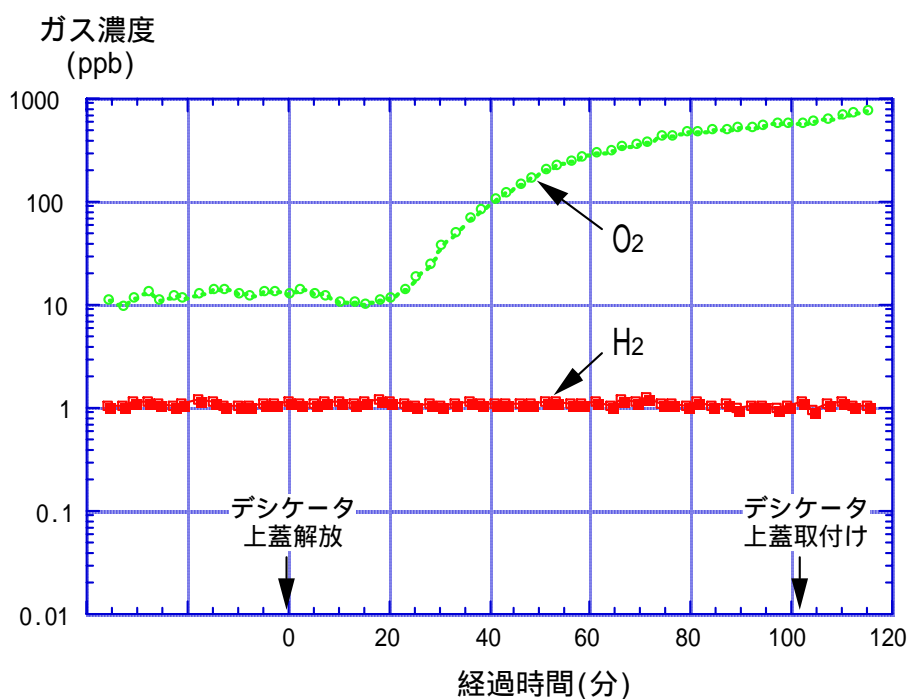


図 3.2-8 試験外部容器の有無によるガス濃度の変化

注)デシケータを開放した場合、試験容器は大気(酸素濃度:20%、水素濃度:50ppb)にさらされることになる。試験容器内の酸素濃度は約100倍増加するが、水素濃度はほとんど変化がみられない。したがって、500倍程度の差であれば、漏出漏入は極めて少ないものと考えられる。

3.2.3 試験条件の設定

試験を行うためには、下記の要件を明らかにする必要がある。

- ・バックグラウンドの安定性
- ・測定系の切り換え時間
- ・試験容器の妥当性

バックグラウンドの安定性は、水素ガス発生量を評価するためには重要な要件である。これについて、約1ヶ月間測定した結果を表3.2-5に示す。

同結果より、酸素及び水分の標準偏差は相対的に大きいものの、平均値は小さいので測定上の問題はない、水素ガスについては、標準偏差が小さく安定していることが分かる。本確認試験では、水素ガス濃度を高精度に測定することが目的であり、その意味では十分安定した状態で測定できることがわかる。

表 3.2-5 バックグラウンドの測定結果

ガス	平均濃度(ppb)	標準偏差(ppb)
水素	1.52	7.24×10^{-2}
酸素	1.26×10^{-1}	4.74×10^{-2}
水分	2.66×10^{-1}	2.48×10^{-2}

分析測定系については、30系統を切り換えて測定するため、その適切な切り換え時間を明らかにする必要がある。ある系列について、測定した結果を図3.2-9に示す。同図より明らかなように、50分を経過した後のガス濃度はほとんど変化がみられないので、切り換え時間を表3.2-6のとおり設定するものとする。

表 3.2-6 ガス系統の切り換え条件

項目	条件
切り換え時間	1 時間
評価データ	切り換え後 50 分以降のデータ

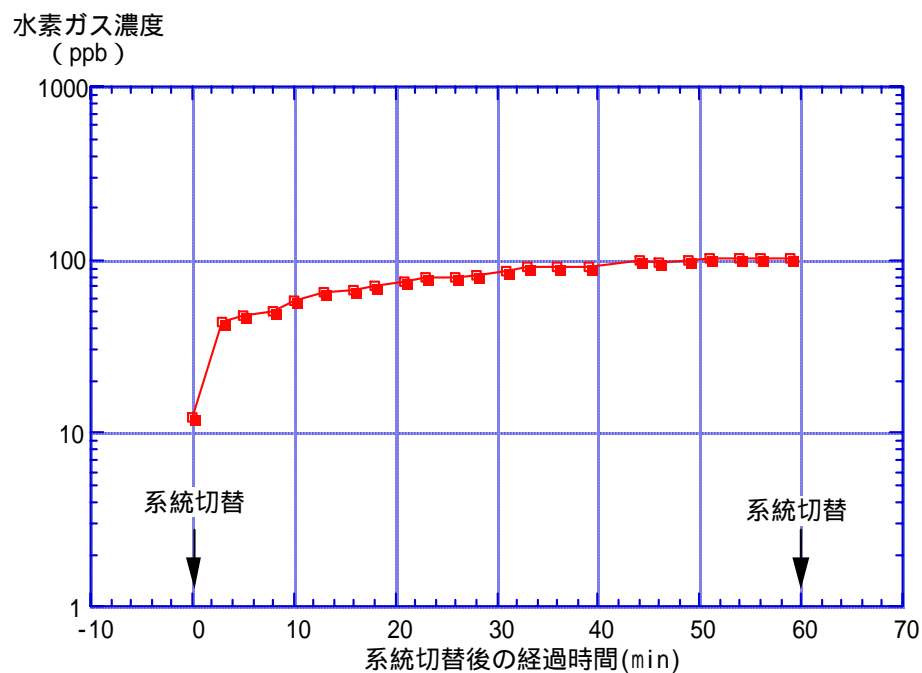


図 3.2-9 系統切り換え後の水素ガス濃度変化

試験容器の妥当性については、既往研究⁴⁾により確認されており、その気密性について確認されている。本研究は更に、これらの気密性を高めるために次の点について改善を行った。

- ・本研究により、ガスサンプリングが不要となったので、コック類は全て取り外し、ガラス試験容器に一体化させた。
- ・気密性を高めるために、試験片取り込みの接合部以外の箇所については、全てガラス試験容器に一体化させた。

3.3 高精度ガス発生評価システムの分析性能

3.3.1 ガス発生量評価システムの較正

ガス発生量評価システムについては、標準水素ガスを用いて較正を行っている。この試験の様子を図 3.3-1 に、試験結果を図 3.3-2 及び表 3.3-1 に示す。

図 3.3-1 から、A 点から標準水素ガスを通気し、ガス発生量評価システムの較正を実施した。また、B 点から標準水素ガスを通気し、ガス発生評価システムでの漏洩等の有無を確認した。

図 3.3-2 に B 点から標準水素ガスを通気した際の測定時間経過毎の測定値をまとめる。

表 3.3-1 において水素ガス濃度の低いほど誤差が大きくなっているのは、比較的短時間で測定を中断しており、水素ガス濃度が十分安定していなかったためである。これらの結果より、高精度ガス発生量評価システムでの水素ガス発生量に関する測定誤差は 10% 以内といえる。

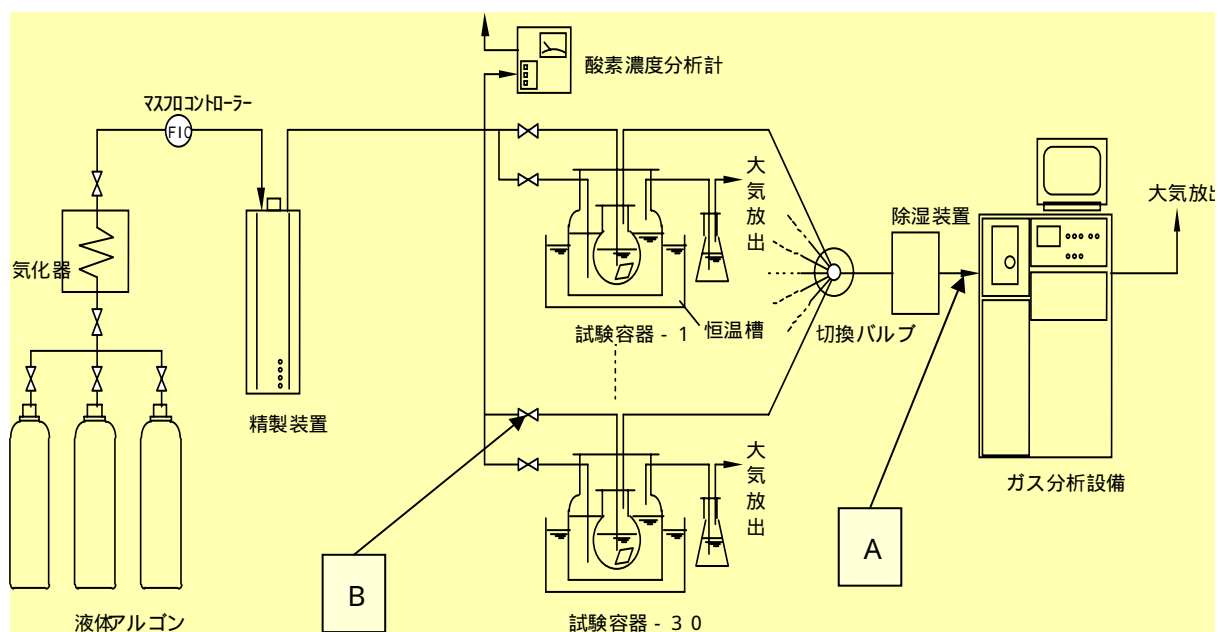


図 3.3-1 ガス発生量評価システムの較正の様子

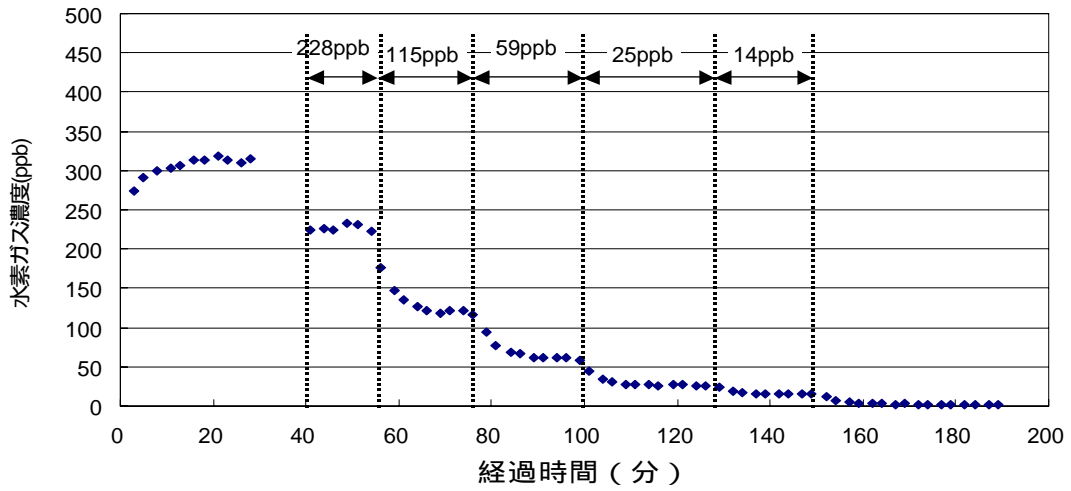


図 3.3-2 ガス発生量評価システムの較正の測定結果
(B点からの標準水素ガスによる較正結果)

表 3.3-1 ガス発生量評価システムの較正の様子

ケース	ガス流量(ml/min)		水素ガス濃度 計算値(ppb)	水素ガス濃度 測定値(ppb)	測定値 / 計算値
	アルゴン ガス	標準水素 ガス			
1	200	0	-	2.6	-
2	0	200	228.1	231.3	1.01
3	100	100	115.3	121.1	1.05
4	150	50	59.0	62.4	1.06
5	180	20	25.1	26.3	1.05
6	190	10	13.9	15.4	1.11

3.3.2 データの再現性

ガス発生量評価システムでの水素ガス濃度測定誤差は前記のように 10%程度と推定されるが、これ以外に試験体の作製方法による誤差、溶液の作製方法による誤差、試験体の取り付け方法による誤差等が含まれる。このうち、溶液については、試験前に溶液分析を行っており、その誤差は小さいものと考えられる。また、取り付け方法による誤差は品質保証計画書に基づき実施しており、その誤差は小さいものと考えられる。したがって、試験体の作製方法による誤差について検討する。

試験体は、材料入手後（ミルシート付き、あるいは必要に応じ組成分析）に機械加工し、ショットブラスト処理を行い浸漬試験に使用している。ショットブラスト処理する際には、ショットブラスト材、ショットブラスト圧、ショットブラスト距離等は規定しているものの、人的作業であり微妙な差異が生じる可能性がある。これについては、同一試験体での水素ガス発生量違いにより評価することができる。このような測定例を図 3.3-3 に示す。図から、何れも浸漬初期の水素ガス発生量は数倍の違いが見られる。しかしながら、200～300 日間程度経過した後の差は小さく、標準偏差は平均値の 25%以下である。ただし、これらの中には試験体表面における溶液の流動性の影響も含まれており、試験体の製作方法の影響ははるかに小さいものと推定される。

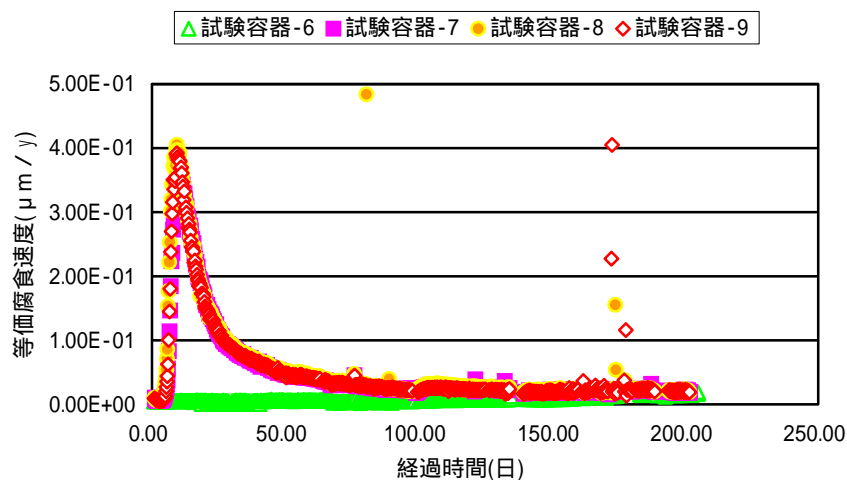


図 3.3-3 AEA セメント平衡水での測定の再現性
(試験容器-6 はバックグラウンドであり、試験容器-7～9 は炭素鋼が装荷されている)

3.3.3 運転方法他

本試験を実施するに際しては、ISO に準拠して実施しており、その高精度ガス発生量評価システムの運転方法、試験体の製作方法等は、本試験のために作成した「金属腐食によるガス発生量の評価 試験・運転要領書」(2000年6月28日作成、2001年6月19日改訂)に基づき実施した。

ただし、外的な要因(外気等)により制御しきれていない部分もあり、例えばバックグラウンドの水素ガス濃度は図 3.3-4 のように季節により変化している。このバックグラウンドの水素ガス濃度変化は、高精度ガス発生量評価システムのステンレス鋼配管の温度変化に伴う内部水素の放出である。高精度ガス発生量評価システムでは温度制御を行っているものの、制御が不十分なために生じている。

ただし、水素ガス濃度 1ppb は長期試験においては $0.001 \mu\text{m/y} \sim 0.003 \mu\text{m/y}$ 程度に相当し、評価している $0.01 \mu\text{m/y}$ と比較して小さな値である。また、バックグラウンドの水素ガスも炭素鋼より発生したものと想定しており、安全側の評価になっていると考えられる。

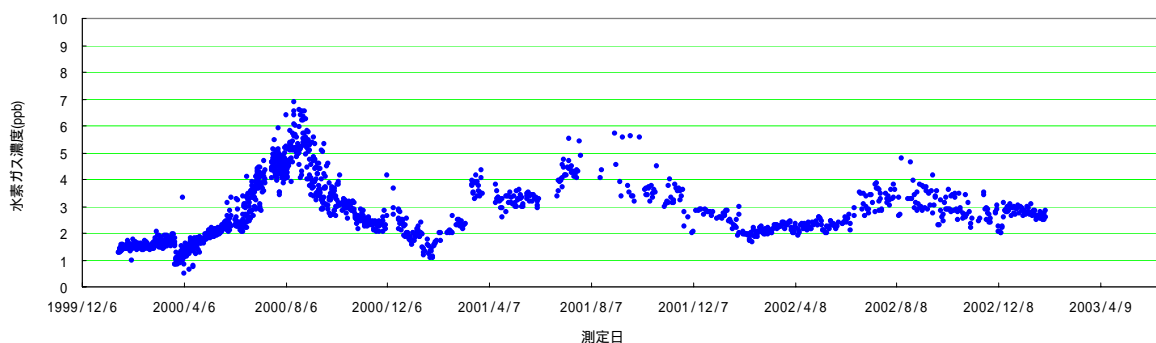


図 3.3-4 バックグラウンドの水素ガス濃度変化

第4章 炭素鋼腐食によるガス発生量評価試験の結果

4.1 塩化物イオン濃度がガス発生量に及ぼす影響評価

4.1.1 目的

酸化雰囲気における溶液中の塩化物イオン濃度は、炭素鋼の腐食速度に大きな影響を及ぼすことが知られている。一方、地下処分環境下では地下水中に塩化物イオンが含まれる可能性がある。しかし、還元雰囲気下での溶液中の塩化物イオン濃度が炭素鋼の腐食速度に及ぼす影響については、定量的な評価が十分とは言えない。

ここでは、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) 飽和溶液中の塩化物イオン濃度を変えて、発生する水素ガス量を測定し、塩化物イオン濃度が炭素鋼から発生する水素ガス量に及ぼす影響を評価することを目的とした。

4.1.2 試験条件及び試験方法

試験条件を表 4.1-1 に示す。

試験体には、炭素鋼 SPHC をショットブラストで表面処理した板状のものを用いた。試験液は、水酸化カルシウム平衡水 (pH12.5) を維持するために水酸化カルシウムを過飽和に添加した溶液を用いた。塩化物イオン濃度は、海水条件 20,000ppm 最大として検討した。期間はガス発生への影響を評価する観点から 100 日以上とした。

表 4.1-1 塩化物イオン濃度の影響評価の試験条件

No.	試験体			試験溶液		試験期間 (日)
	材料	形状(mm)	表面 処理	種類	塩化物イオン 濃度(ppm)	
1	炭素鋼 SPHC	80×120×3	ショット ブラスト 処理	水酸化カルシ ウム平衡水 10g/l (過飽和)	5 以下	192.8
2		×5 枚			500	191.8
3		+			1,500	191.9
4		60×30×3			5,000	537.8
5		×1 枚			20,000	378.8

塩化物イオン濃度の影響評価に関する試験フローを図 4.1-1 に示す。

水酸化カルシウム平衡水に塩化ナトリウム (NaCl) を添加して、塩化物イオン濃度を調整した試験溶液を準備する。別途この試験溶液の初期組成を分析する。

この試験溶液を低酸素雰囲気グローブボックス内の試験容器に入れ、脱気した後に前処理を行った炭素鋼の試験体を装荷する。

試験容器内は高純度アルゴン (Ar) ガスでパージされ、低酸素雰囲気が維持されている。炭素鋼の腐食に伴い発生する水素ガスは、自動的にガス分析装置 (APIMS : Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer) で測定し、経過時間に伴う、水素ガス発生量の変化のデータを集積できる。

試験終了後の試験容器から試験体及び試験溶液を回収し、各分析を実施する。

試験体は、取り出し後の写真撮影と重量を測定し、アセトン等による洗浄 (脱スケール) 後に再度、写真撮影と重量測定をする。腐食減量から腐食厚さを求める。また、X線電子分光法 (XPS) により試験体の表面から深さ方向への元素分布を測定する。測定条件を表 4.1-2 に示す。試験溶液は、成分分析 (Ca,Na,Si,Cl,Fe 等) を行い試験前後での変化に伴う影響を検討する。

これらの試験結果を総合的に評価して、塩化物イオン濃度がガス発生量に及ぼす影響を評価する。

表 4.1-2 X線光電子分光法の条件

項目	条件	備考
分析装置	X線光電子分光装置	パナソニック・イルマ社製 PHI5400MC
X線源	MgK	
分析領域	1.1 mm	
角度	45°	検出器と試料の角度
Ar+パルス速度	5 nm/min	SiO ₂ 換算

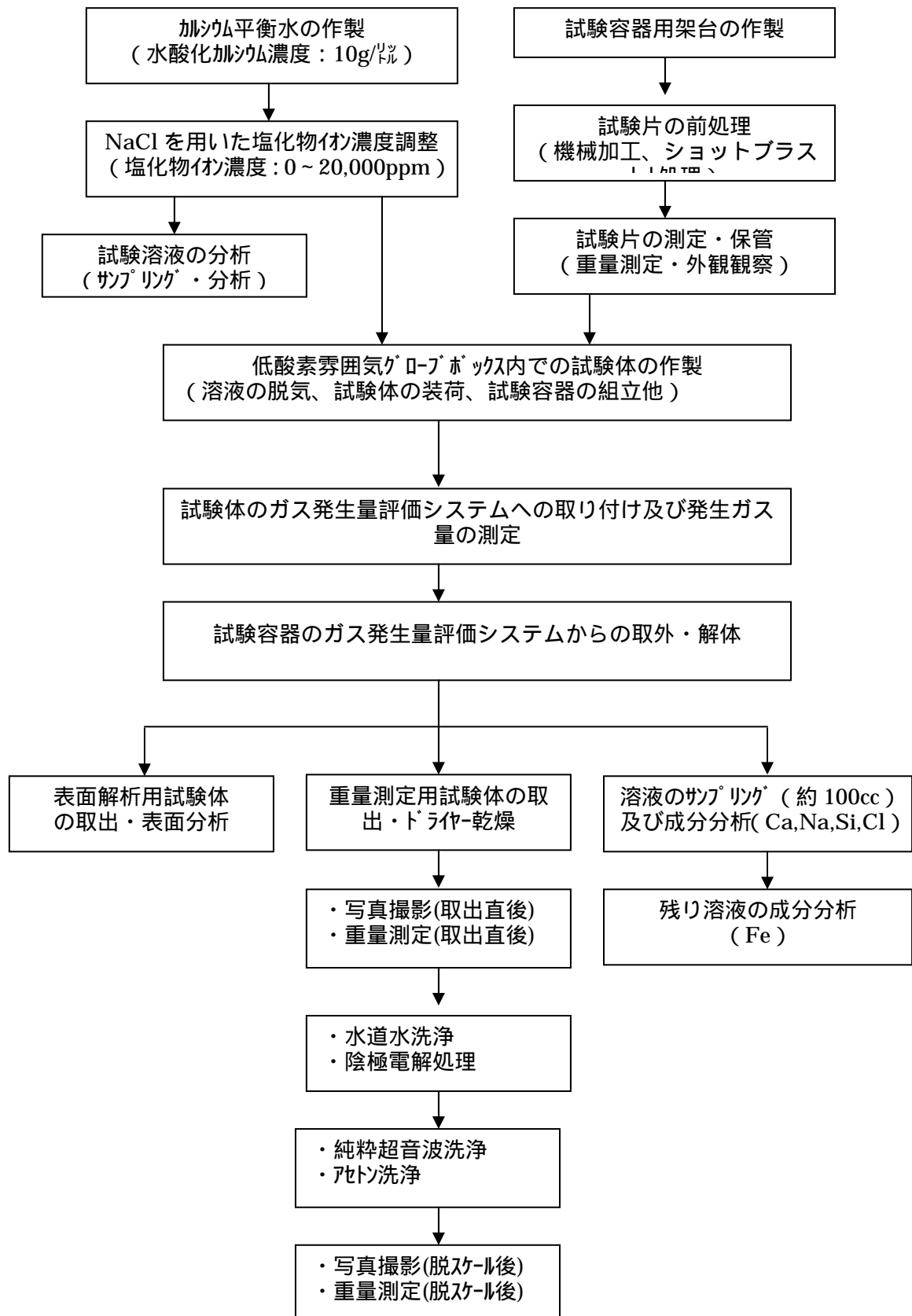


図 4.1-1 塩化物イオン濃度の影響評価に関する試験フロー

4.1.3 試験結果

(1) 水素ガス発生量

各塩化物イオン濃度試験での水素ガス濃度の経時変化を図 4.1-2 に示す。

図から、初期から 50 日程度までは水素ガス濃度がどの条件も上昇し、それ以降は低下安定していくことが確認できた。塩化物イオン濃度 20,000ppm では、最大水素ガス濃度は 550ppb 程度であり、300 日経過時には 100ppb 以下に低下した。また、塩化物イオン濃度 5,000ppm 以下では、どの条件もほぼ同じ傾向を示し、150ppb 程度を最大値として 200 日以降では、50ppb 程度まで低下することが確認できた。

単位面積当りの累積水素ガス発生量の経時変化を図 4.1-3 に示す。

図から、塩化物イオン濃度 20,000ppm では、400 日経過後で単位面積当たり 1000ml/m²の水素ガスが発生すると推定した。また、塩化物イオン濃度 5,000ppm 以下の条件では、400 日経過後で 300ml/m²程度と推定した。

測定された水素ガス濃度が鉄のマグネタイト生成反応 ($3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$) のみから発生すると想定し、鉄の腐食速度に換算した値 (以下「等価腐食速度」* という。) の経時変化を図 4.1-4 に示す。

図から、塩化物イオン濃度 20,000ppm での浸漬初期では、他の濃度と比較して等価腐食速度が極めて大きくなるものの、約 400 日経過後で等価腐食速度が 0.1 $\mu\text{m}/\text{y}$ 程度まで低下することが確認できた。また、塩化物イオン濃度 5,000ppm 以下の条件では、0.05 $\mu\text{m}/\text{y}$ 程度まで低下した。

等価腐食速度から求めた累積等価腐食厚さ経時変化を図 4.1-5 に示す。

図から、塩化物イオン濃度 20,000ppm では、400 日経過後で 0.2 μm と推定した。また、塩化物イオン濃度 5,000ppm 以下の条件では、400 日経過後で約 0.1 μm と推定した。

塩化物イオン濃度に対する経過期間毎の平均等価腐食速度を図 4.1-6 に示す。

図から、経過期間が長くなる程、等価腐食速度が低下することが確認できた。また、塩化物イオン濃度は、5,000ppm 以下では、等価腐食速度、すなわち水素ガス発生量に影響がないことが確認できた。

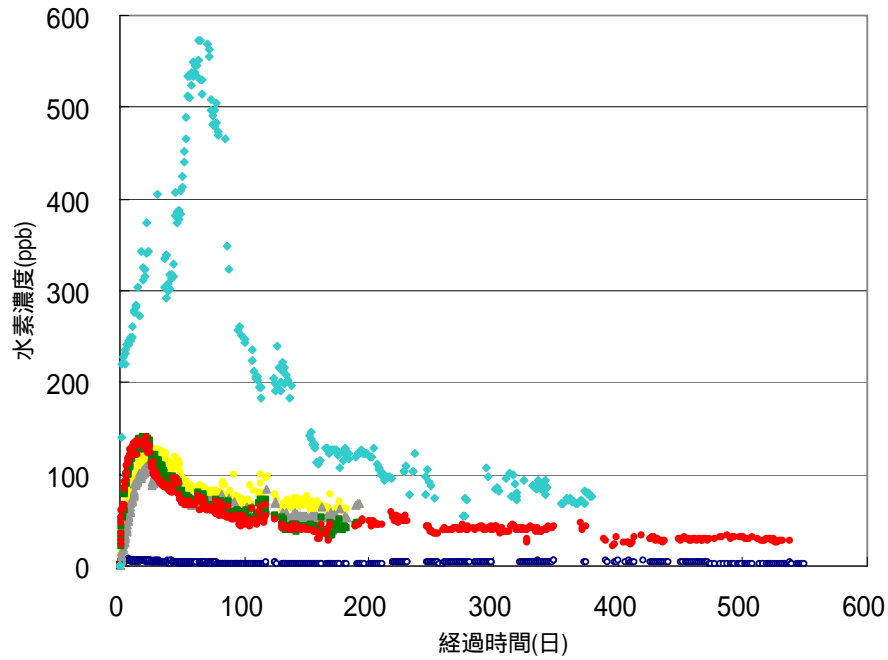
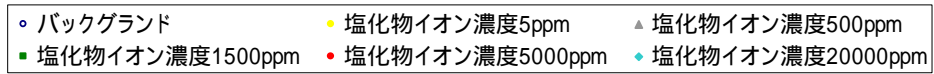


図 4.1-2 発生する水素ガス濃度の経時変化（塩化物イオン濃度の影響）

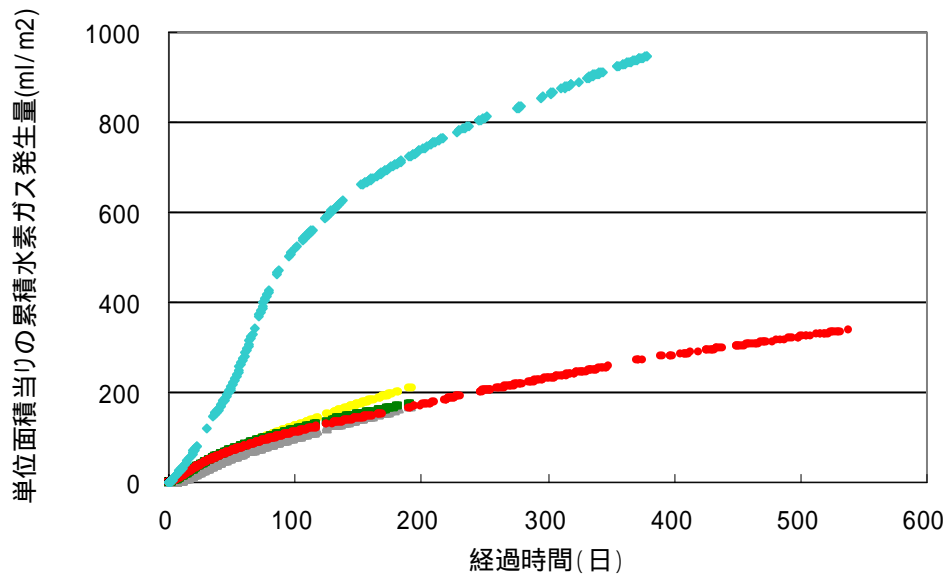
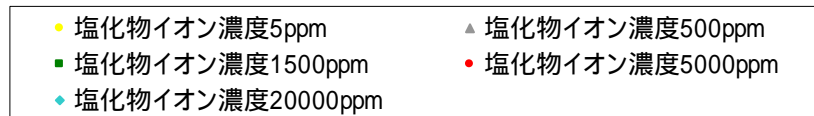


図 4.1-3 単位面積当たりの累積水素ガス発生量の経時変化（塩化物イオン濃度の影響）

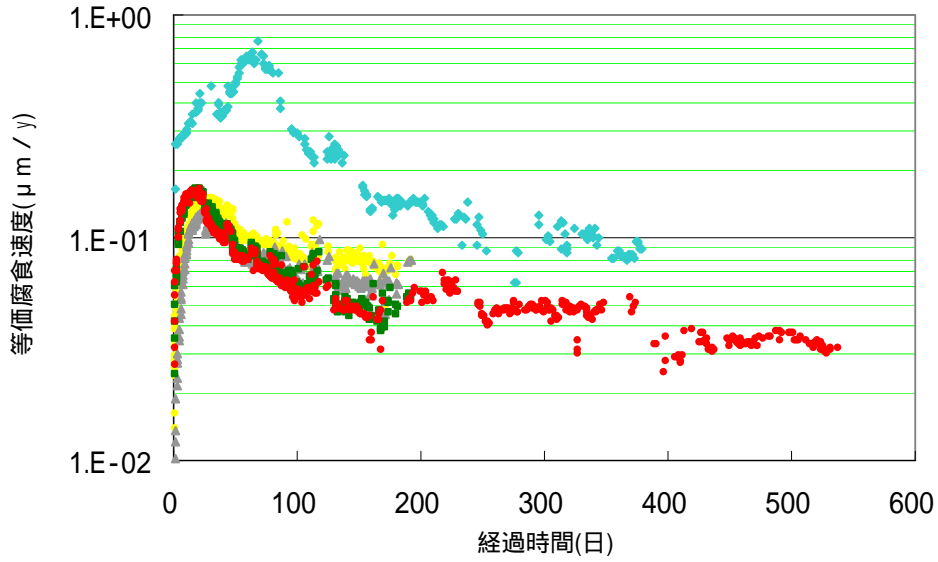
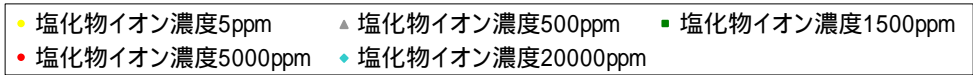


図 4.1-4 等価腐食速度の経時変化（塩化物イオン濃度の影響）

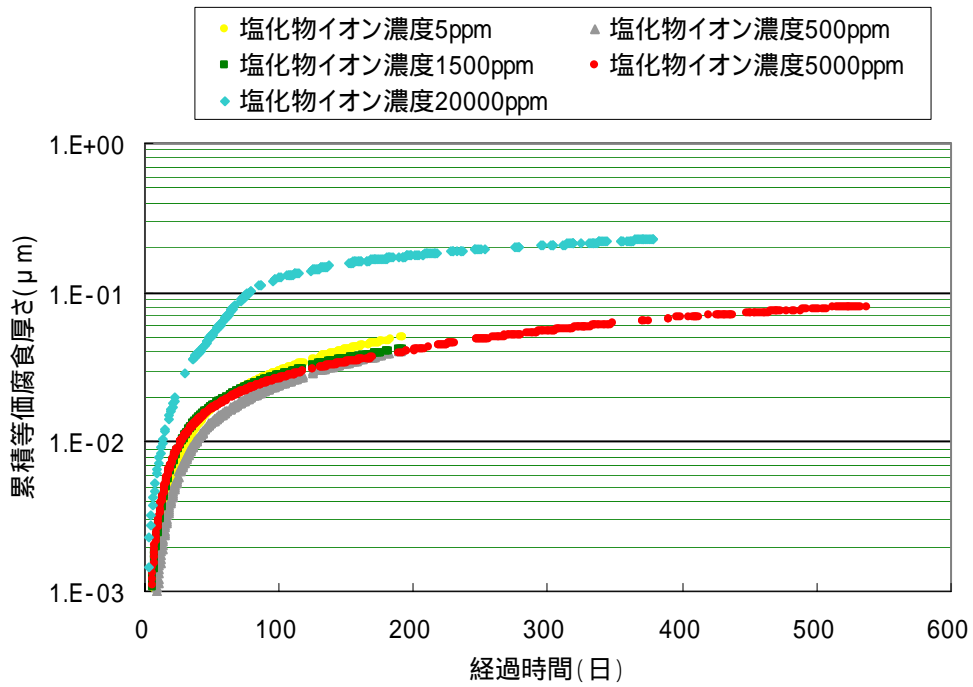


図 4.1-5 累積等価腐食厚さの経時変化（塩化物イオン濃度の影響）

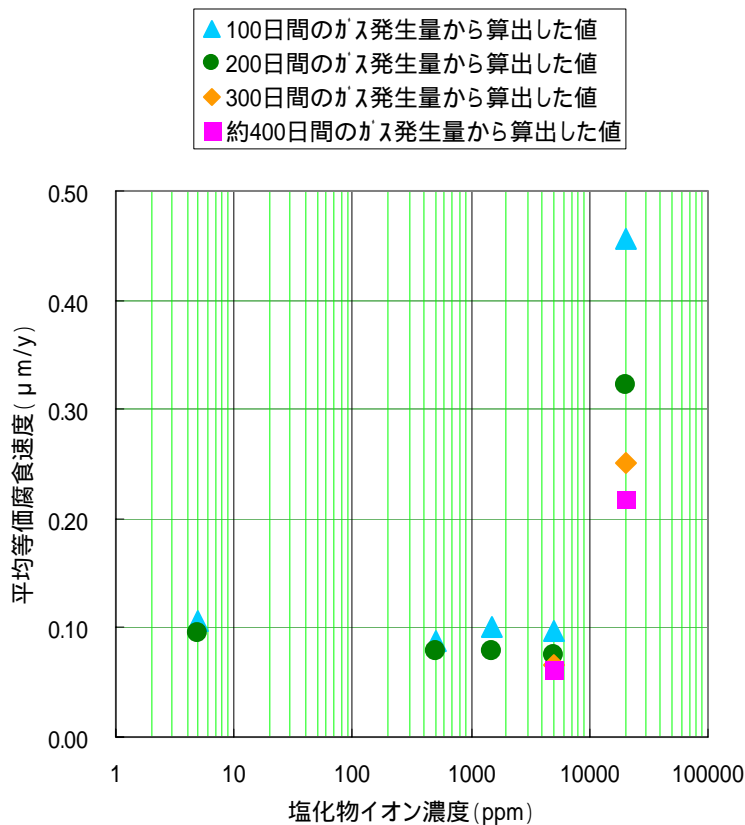


図 4.1-6 塩化物イオン濃度と平均等価腐食速度

(2) 試験体の外観・表面変化及び重量変化

試験開始前と試験終了後の試験体(炭素鋼)の外観変化の様子を図 4.1-7 に塩化物イオン濃度 5,000ppm の試験体の写真を示す。また、塩化物イオン濃度 20,000ppm の試験体の写真を図 4.1-8 に示す。

図 4.1-7 と図 4.1-8 から、両試験体とも試験後の取り出し直後には、水酸化カルシウムあるいは塩化ナトリウムに起因する白い析出物が観察された。しかし、脱スケール(脱錆)後の試験体の表面は、初期の金属光沢はないものの、両試験体とも局部腐食は観察されなかった。

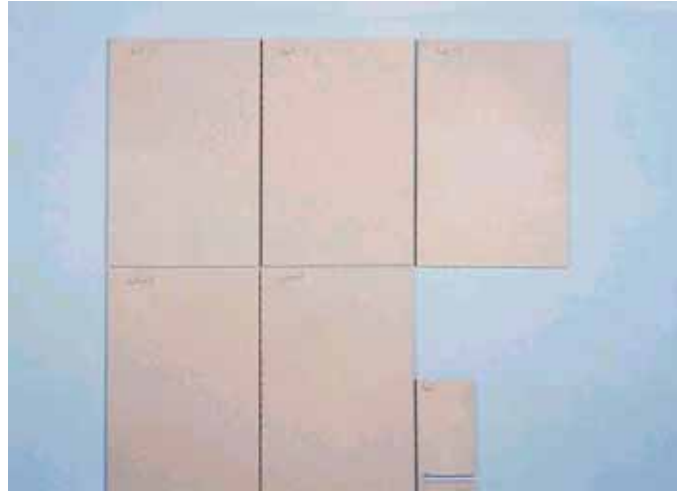
塩化物イオン濃度 5,000ppm の試験体の表面を XPS で分析した結果の深さ方向に対する組成分布を図 4.1-9 に示す。また、0.3 μm スパッタリング後の広域光電子スペクトルを図 4.1-10 に示す。

図 4.1-9 から、表面から深さ方向にカルシウム(Ca)、ナトリウム(Na)、シリカ(Si)が分布していることがわかった。また、図 4.1-10 から、0.3 μm においても Fe 以外に

Ca、Na、Si、が観測された。Siは試験容器のガラスより溶出したと考えられる。

塩化物イオン濃度 20,000ppm の試験体の表面を XPS で分析した結果の深さ方向に対する組成分布を図 4.1-11 に示す。また、0.3 μm スパッタリング後の広域光電子スペクトルを図 4.1-12 に示す。

図 4.1-11 から、表面から深さ方向にカルシウム(Ca)、ナトリウム(Na)、シリカ(Si)が分布していることがわかった。また、図 4.1-10 から、0.3 μm においても Fe 以外に Ca、Na が観測された。塩化物イオン濃度 20,000ppm と 5,000ppm による試験体表面に明確な差は確認できなかった。



試験前



取り出し直後

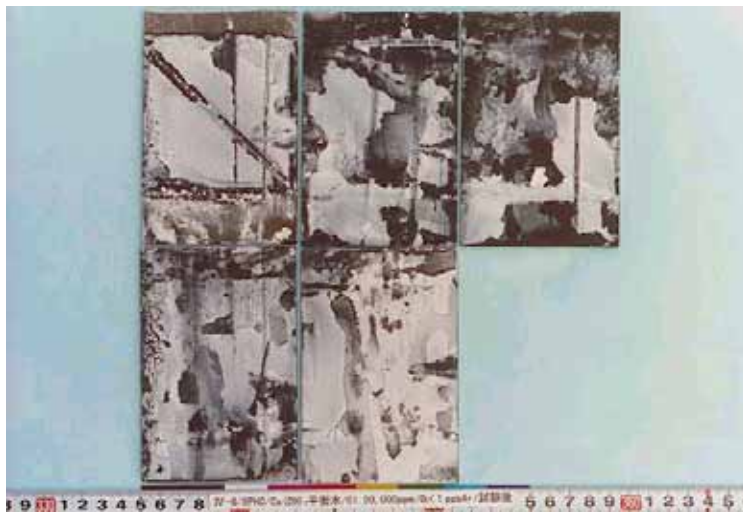


脱スケール後

図 4.1-7 塩化物イオン濃度 5,000ppm の試験体の外観観察結果



試験前



取り出し直後



脱スケール後

図 4.1-8 塩化物イオン濃度 20,000ppm の試験体の外観観察結果

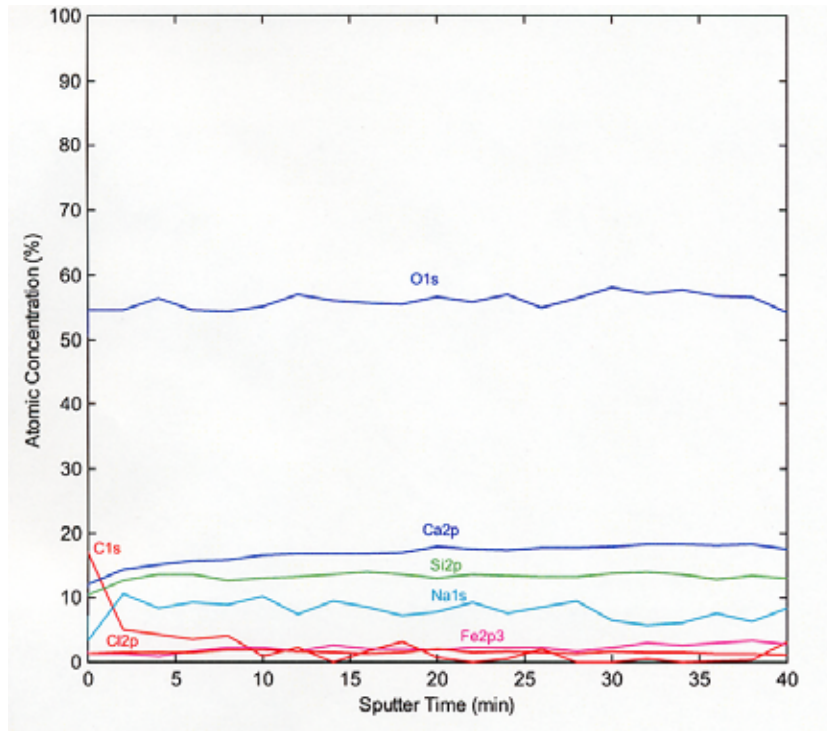


図 4.1-9 塩化物イオン濃度 5,000ppm の試験体の深さ方向への組成分布

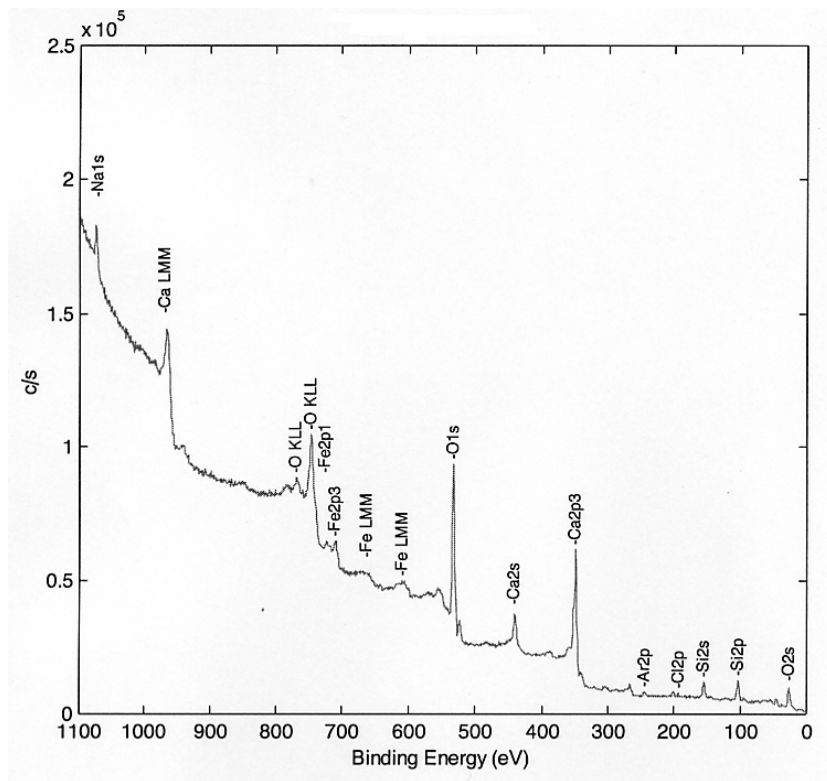


図 4.1-10 塩化物イオン濃度 5,000ppm の試験体の表面皮膜解析結果
(0.3 μm 範囲後広域)

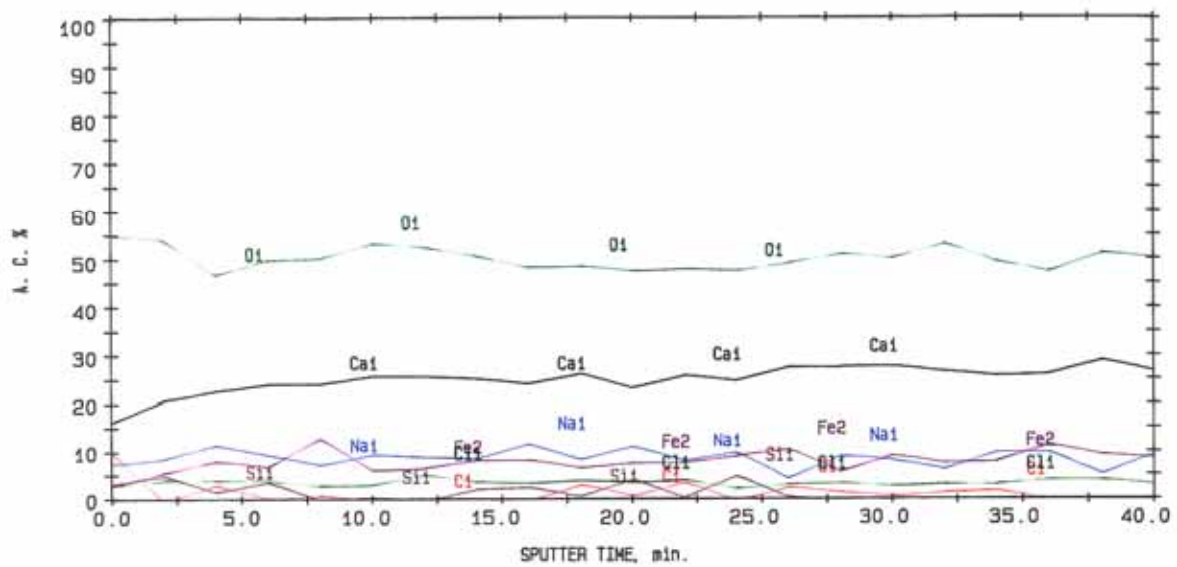


図 4.1-11 塩化物イオン濃度 20,000ppm の試験体の深さ方向への組成分布

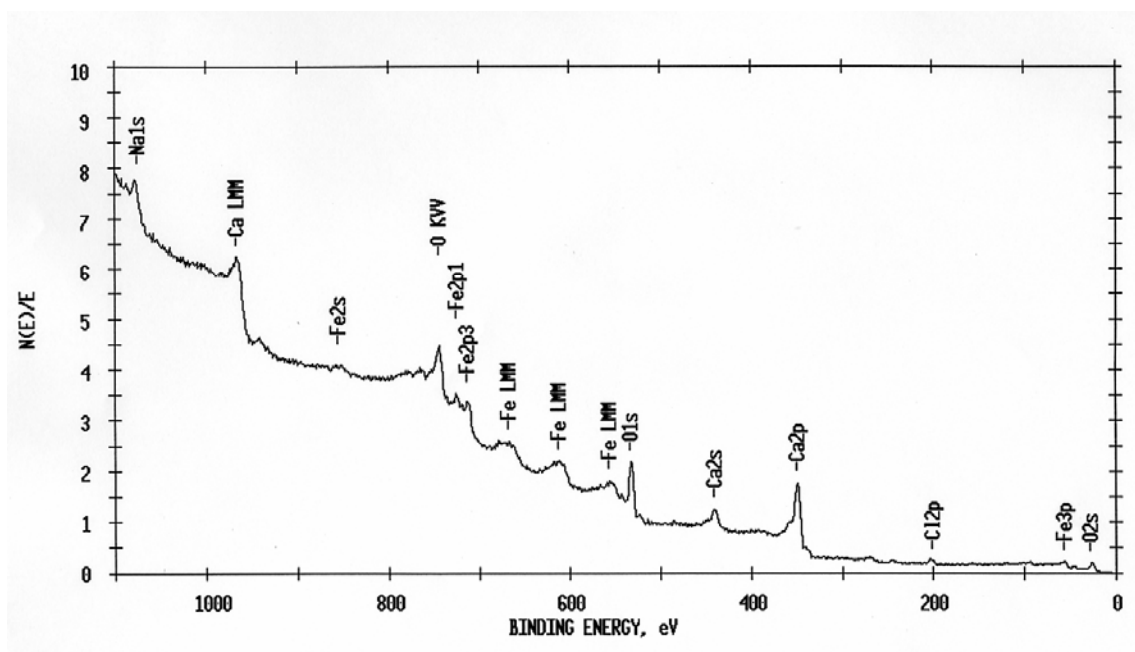


図 4.1-12 塩化物イオン濃度 20,000ppm の試験体の表面皮膜解析結果
(0.3 μm 平方後広域)

試験体の試験前後での重量変化から腐食厚さを算出した。なお、算出においては、腐食の厚さが均一と仮定した。

試験体の試験前後の重量変化から求めた腐食厚さ(腐食減量)と累積水素ガス発生量から求めた等価腐食厚さを比較した結果を表 4.1-3 に示す。なお、同表において、同様の水素ガス発生挙動を示す塩化物イオン濃度 5~5,000ppm の範囲において、塩化物イオン濃度 5,000ppm の等価腐食厚さが小さくなっているのは、試験期間が長くなっており、水素ガス発生量が小さくなった期間が加味されているためである。

塩化物イオン濃度 5,000ppm の腐食減量は、同等の水素ガス発生挙動を示す塩化物イオン濃度 5~1,500ppm のものと比較して、試験期間が長いにもかかわらず、腐食減量は小さくなっていることがわかる。この原因として、脱スケール方法(陰極電解処理方法)、試験体取り出し後の保管方法等が考えられる。

表 4.1-3 腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さの比較

No.	塩化物イオン濃度 (ppm)	試験期間 (日)	腐食厚さ		等価腐食厚さ		- (μm)
			試験期間腐食厚さ (μm)	年間腐食厚さ tw (μm/y)	試験期間等価腐食厚さ (μm)	年間等価腐食厚さ tg (μm/y)	
1	5 以下	192.8	0.543	1.03	0.0502	0.095	0.4928
2	500	191.8	0.733	1.39	0.0413	0.079	0.6917
3	1500	191.9	0.545	1.03	0.0417	0.079	0.5033
4	5,000	537.8	0.249	0.169	0.081	0.055	0.168
5	20,000	378.8	0.459	0.442	0.228	0.220	0.231

(3) 試験溶液の組成変化

試験溶液の組成を分析した結果を表 4.1-4 に示す。

表から、試験前後の pH は一定であることが確認できた。また、Fe の溶解量が塩化物イオン濃度 20,000ppm では他の条件に比べ高い(25mg)ことがわかった。このことが、水素ガス発生量の差となっている可能性が高いものと考えられる。

表 4.1-4 塩化物イオン濃度の影響評価・溶液の組成変化

No.	設定 塩化物イオン 濃度 (ppm)	測定 時期	pH	Fe(total) (mg)
1	5 以下	試験前	12.5	-
		試験終了後	12.4	0.05
2	500	試験前	12.5	-
		試験終了後	12.4	0.10
3	1500	試験前	12.5	-
		試験終了後	12.4	0.15
4	5,000	試験前	12.5	-
		試験終了後	12.5	9.2
5	20,000	試験前	12.4	-
		試験終了後	12.4	25

注 1) pH は 35 での測定値である。

注 2) Fe(total)は全溶液中の鉄量 (mg) を示した。

4.1.4 考察

以上の試験結果から、塩化物イオン濃度が水素ガス発生量に及ぼす影響について評価する。

- ・塩化物イオン濃度 5,000ppm 以下では、水素ガス発生量に有意な差異はないことから、炭素鋼の水素ガス発生量に及ぼす塩化物イオン濃度の影響はほとんどないと考えられる。
- ・塩化物イオン濃度 5,000ppm 以下の場合、1 年間経過した後は、等価腐食速度は 0.05 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下になると推定できる。
- ・塩化物イオン濃度 20,000ppm では、塩化物イオン濃度 5,000ppm 以下のものよりも、この試験期間の累積水素ガス発生量が 2～3 倍程度になることが確認できた。

4.2 液相の pH がガス発生量に及ぼす影響評価

4.2.1 目的

この試験で想定している処分施設で使用される炭素鋼は、人工バリアのセメント系材料から溶出される成分によって、高アルカリ性の環境にさらされると予想される。また、セメント系材料の変質によって、そのpHも変化していくことが考えられる。既往の研究¹⁾では、短期の試験から炭素鋼の水素ガス発生量がpHの影響を大きく受けることが知られている（図 4.2-1）。

ここでは、液相の pH（アルカリ性雰囲気）が水素ガス発生量に及ぼす影響を評価することを目的とした。

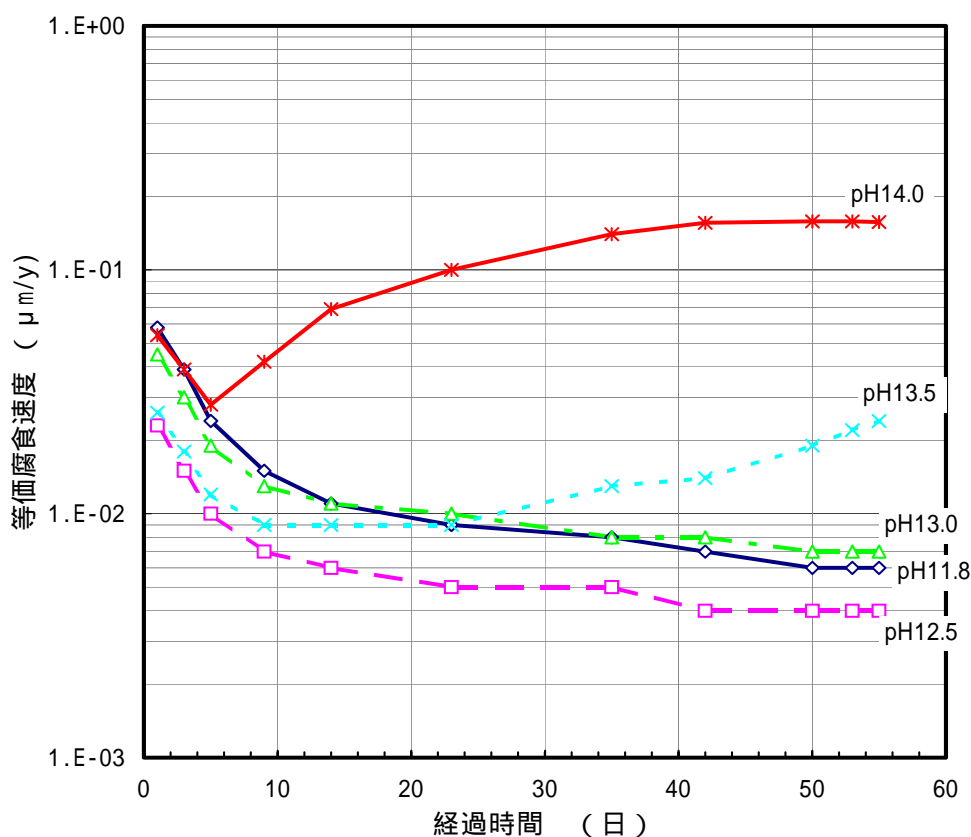


図 4.2-1 pHが水素ガス発生量に及ぼす測定結果の例¹⁾

4.2.2 試験の pH 範囲の検討

処分施設環境下において、セメント系材料と接触した地下水におけるpH変化について、図 4.2-2 のようにAtkinson等²⁾により報告されている。なお、溶液はコンクリート間隙

水を想定したものである。

図から、初期pHは水酸化ナトリウム (NaOH) や水酸化カリウム (KOH) が支配的であり、pHは13～12.5程度に変化する。NaOHやKOHが浸出してしまうとポルトランド灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) によるpH12.5程度となる。その後、pHはセメント水和物のカルシウムケイ酸塩水和物 (C-S-H) に支配され、pHは12.5程度～10程度へ移行することが示されている。

このことから、セメント系材料に接触した処分環境での地下水のpHとしては、10～13程度と考えられる。試験の影響範囲としては裕度を取り、最大pH14.0まで検討することとした。

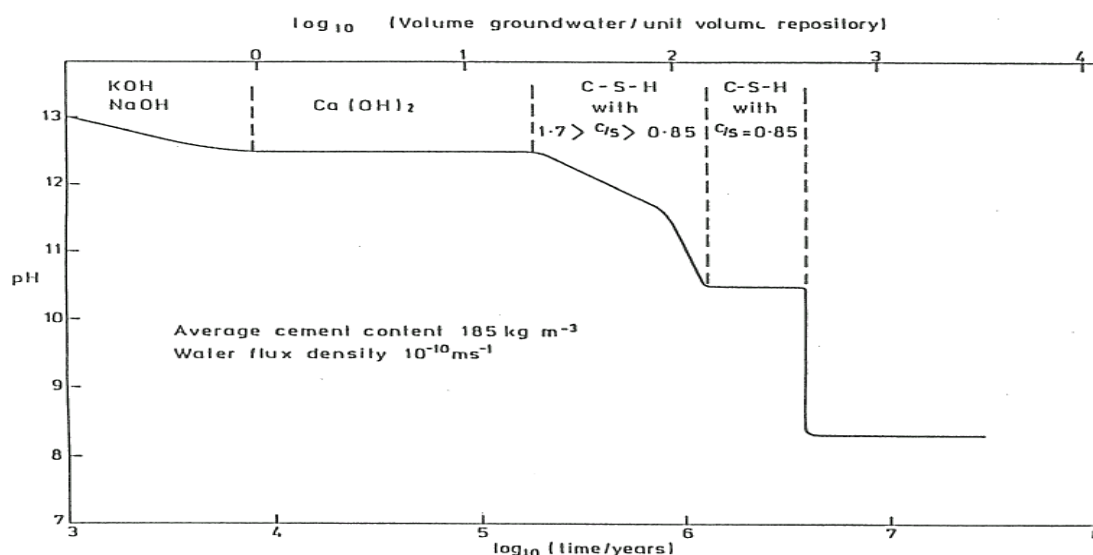


図 4.2-2 セメント系材料の浸出液のpH変化²⁾

4.2.3 試験条件及び試験方法

試験条件を表 4.2-1 に示す。

試験体には、炭素鋼SPHCをショットブラストで表面処理した板状のものを用いた。試験液は、水酸化カルシウム溶液 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2g/l) に塩化物イオン濃度を 5,000ppmに調整したものを用いた。pHの調整については、pHを上げる方向についてはNaOHを、下げる方向についてはHClを用いた。

試験期間はガス発生への影響を評価する観点から 200 日以上とした。

表 4.2-1 pH の影響評価の試験条件

No.	試験体			試験溶液		試験期間 (日)
	材料	形状(mm)	表面 処理	種類及び塩化物 イオン濃度	pH	
1-1	炭素鋼 SPHC	80×120×3 ×5 枚 + 60×30×3× 1 枚	ショット ブラスト 処理	Ca(OH) ₂ 溶液 2g/l 塩化物イオン濃 度：5,000ppm	10.5	453.0
1-2					10.5	453.0
2					11.5	441.0
3					12.5	537.8
4					13.0	403.0
5					13.5	403.0
6					14.0	432.2

液相の pH がガス発生量に及ぼす影響評価に関する試験フローは前述「4.1 塩化物イオン濃度がガス発生量に及ぼす影響評価」と同様である。

Ca(OH)₂溶液に塩化ナトリウム (NaCl) を添加して、pHを調整した試験溶液を準備する。別途この試験溶液の初期組成を分析する。

この試験溶液を低酸素雰囲気グローブボックス内の試験容器に入れ、脱気した後に前処理を行った炭素鋼の試験体を装荷する。

試験容器内は高純度アルゴン (Ar) ガスを満たし、低酸素雰囲気が維持されている。炭素鋼の腐食に伴い発生する水素ガスは、自動的にガス分析装置 (APIMS) で測定し、経過時間に伴う、水素ガス発生量の変化のデータを集積できる。

試験終了後の試験容器から試験体及び試験溶液を回収し、各分析を実施する。

試験体は、取り出し後の写真撮影と重量を測定し、アセトン等による洗浄 (脱スケール) 後に再度、写真撮影と重量測定をする。この腐食減量から平均的な腐食厚さを求める。また、X線電子分光法 (XPS) により試験体の表面から深さ方向への元素分布を測定する。試験溶液は、試験後の Fe 増加を測定する。

これらの試験結果を総合的に評価して、液相の pH がガス発生量に及ぼす影響を評価する。

4.2.4 試験結果

(1) 水素ガス発生量

各液相の pH 試験での水素ガス濃度の経時変化を図 4.2-3 に示す。

図から、pH14 では、初期から水素ガス濃度が 1200ppb 以上と高く、200 日以降も 500ppb 前後の濃度で推移することが確認できた。pH13.5 では、100 日経過時には 500ppb 以上であるが、それ以降は低下し、200 日経過後では 50ppb 程度で推移した。

また、pH13～pH10.5 では、水素ガス発生濃度の変化に差がほとんど無く、100 日経過後には 50ppb 程度で推移することが確認できた。

単位面積当りの累積水素ガス発生量の経時変化を図 4.2-4 に示す。

図から、pH14 では、直線的に水素ガス発生量が増加し 400 日経過後で単位面積当たり 2500ml/m²を超えることが確認できた。pH13.5 では、100 日経過までは pH14 と同じ傾向であるが、それ以降発生量が減少し、400 日経過後でも 1500ml/m²程度で推移することが確認できた。また、pH13～10.5 の条件では、ほとんど差が無く 400 日経過後で 500ml/m²以下であることがわかった。

測定された水素ガス濃度が鉄のマグネタイト生成反応 ($3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2$) のみから発生すると想定し、鉄の等価腐食速度の経時変化を図 4.2-5 に示す。

図から、pH14 では、400 日経過後も等価腐食速度が 0.5 μm/y 程度で推移することが確認できた。pH13.5 では、200 日までは、等価腐食速度が 0.1 μm/y 以上であるが、200 日以降は 0.05 μm/y 程度まで低下することがわかった。また、pH13～10.5 では 0.05 μm/y 以下であることが確認できた。この範囲では pH が低くなるほど、等価腐食速度が若干小さくなる傾向があると考えられる。

等価腐食速度から求めた累積等価腐食厚さ経時変化を図 4.2-6 に示す。

図から、pH14 では、400 日経過後で 0.6 μm 程度まで腐食すると推定した。pH13.5 では、若干小さく 0.4 μm 程度まで腐食すると推定した。また、pH13～10.5 の条件では、400 日経過後でも全て 0.1 μm 以下の腐食厚さと推定した。

液相の pH に対する経過期間毎及び期間別毎の平均等価腐食速度を図 4.2-7 に示す。

図から、経過期間が長くなる程、等価腐食速度が低下することが確認できた。また、pH13～10.5 の条件では、等価腐食速度に影響がほとんどないことがわかった。

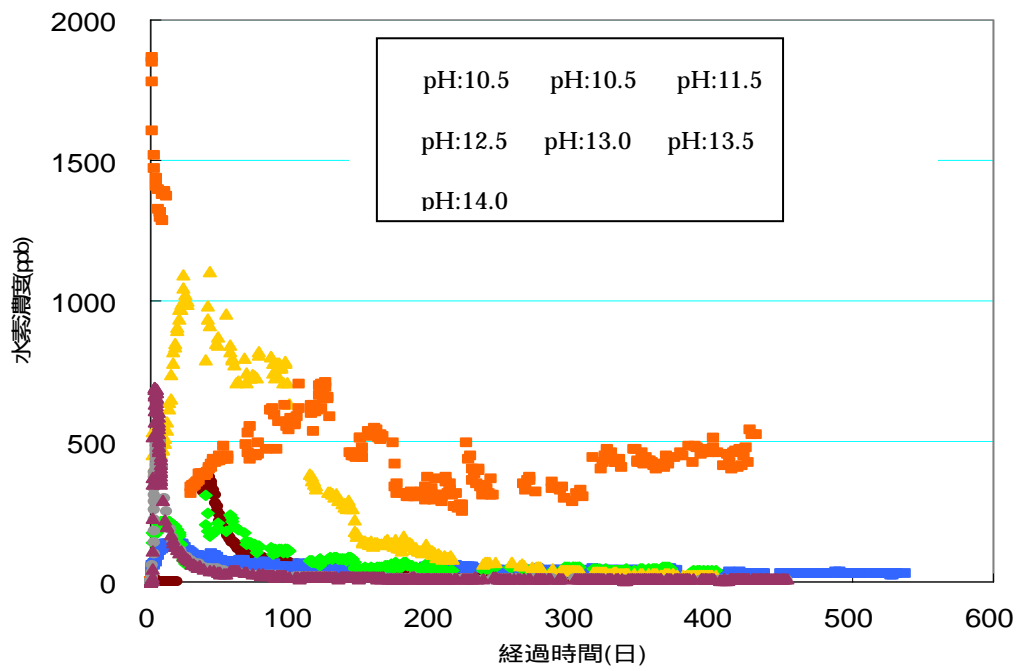


図 4.2-3 発生する水素ガス濃度の経時変化 (pH の影響)

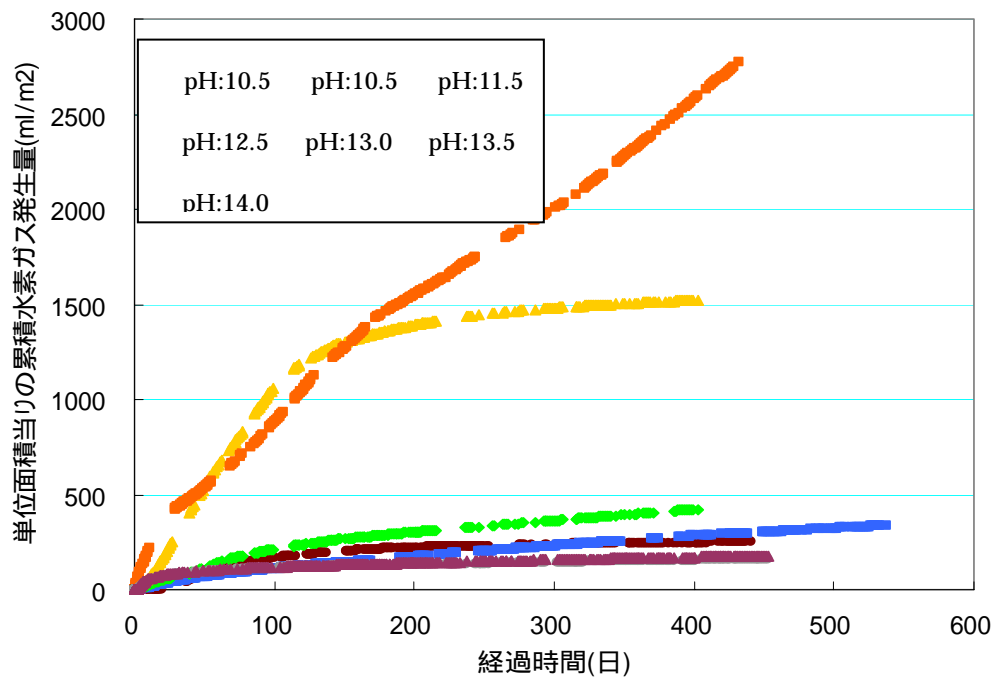


図 4.2-4 単位面積当たりの累積水素ガス発生量の経時変化 (pH の影響)

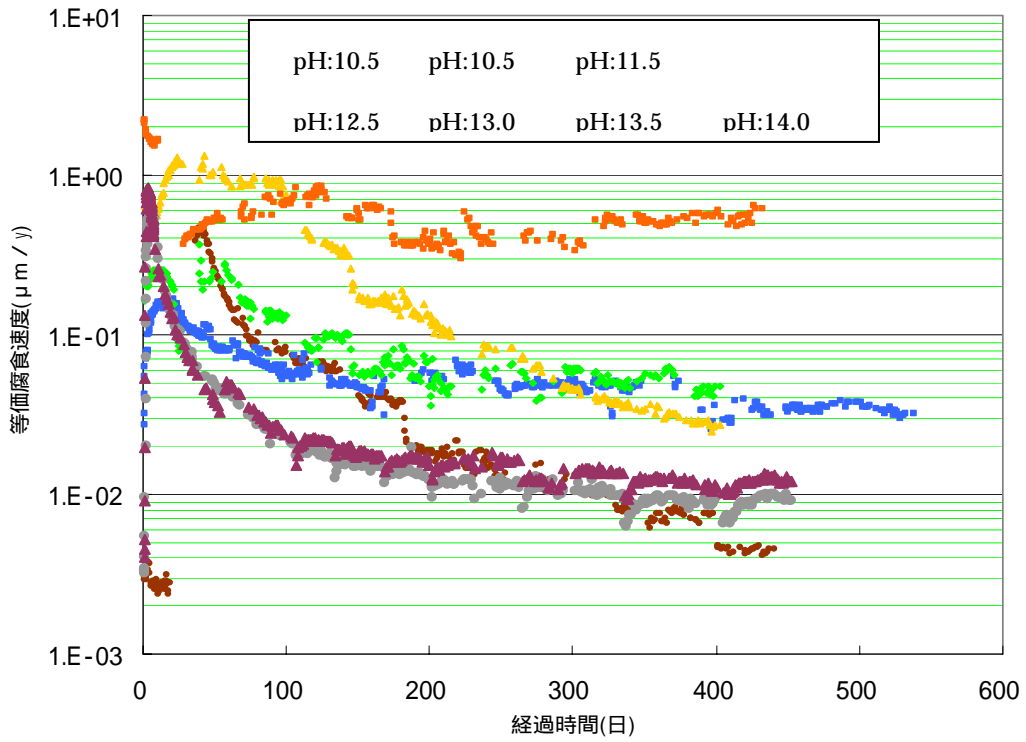


図 4.2-5 等価腐食速度の経時変化 (pH の影響)

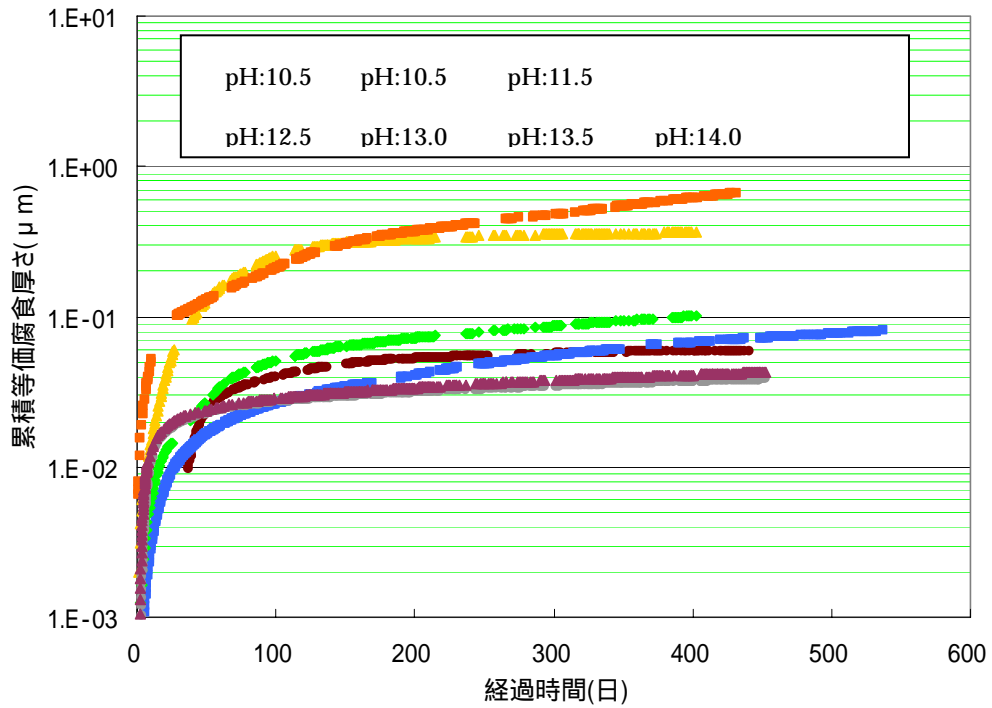
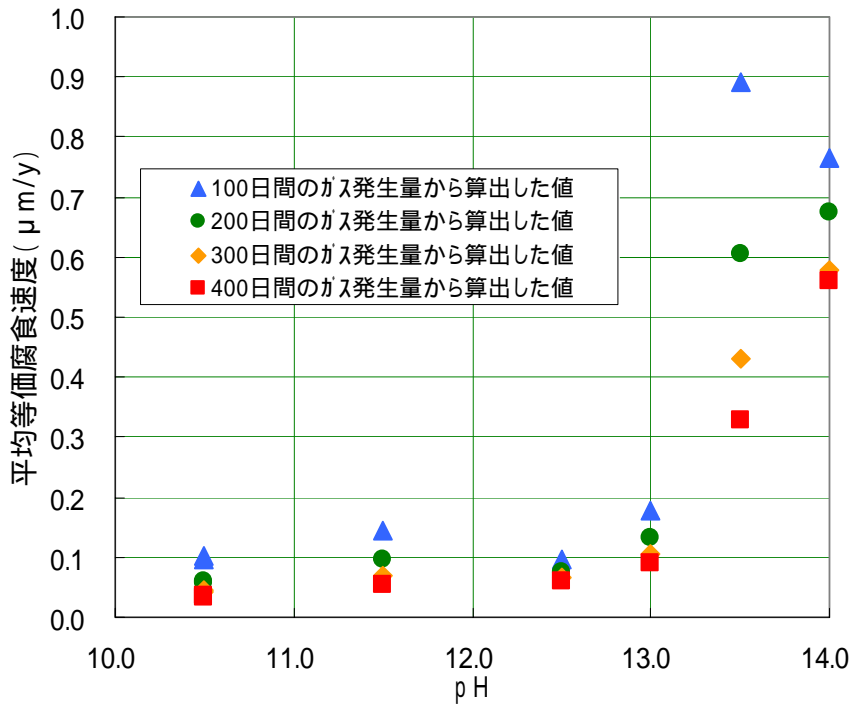
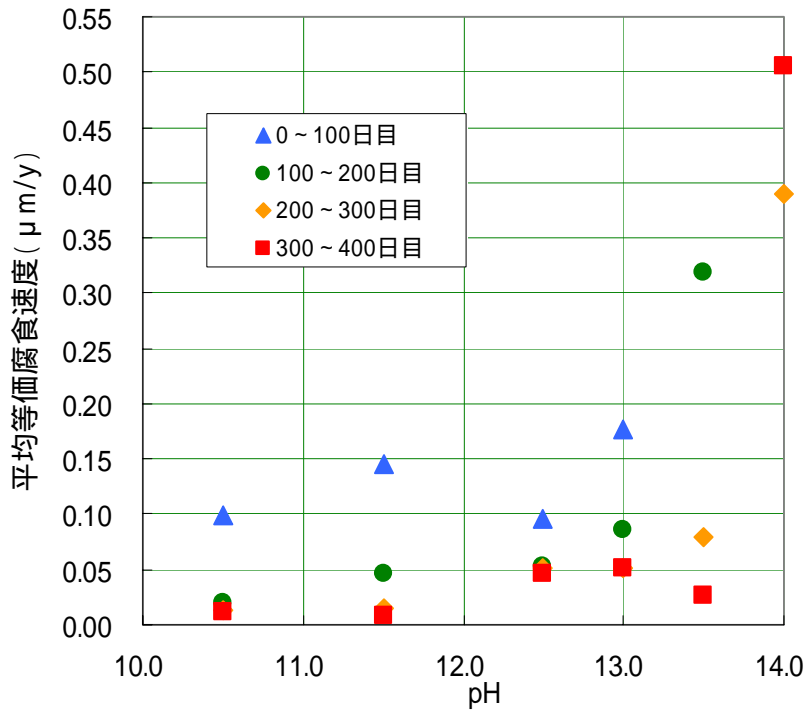


図 4.2-6 累積等価腐食厚さの経時変化 (pH の影響)



浸漬期間と平均等価腐食速度



期間別の平均等価腐食速度

図 4.2-7 液相の pH に対する平均等価腐食速度

(2) 試験体の外観・表面変化及び重量変化

水素ガス発生量への影響が大きい pH14、pH13.5 と pH13 の試験体の分析を行った。

試験開始前と試験終了後の試験体(炭素鋼)の外観変化の様子を図 4.2-8 に pH14 の試験体の写真を示す。また、pH13.5 の試験体の写真を図 4.2-9 に、pH13 の試験体の写真を図 4.2-10 に示す。

図 4.2-8、図 4.2-9 と図 4.2-10 から、どの試験体とも脱スケール(脱錆)後の表面は、初期の金属光沢はないものの、局部腐食は観察されなかった。

pH14 の試験体の表面を XPS で分析した結果の深さ方向に対する組成分布を図 4.2-11 に示す。また、0.3 μm スパッタリング後の広域光電子スペクトルを図 4.2-12 に示す。

図 4.2-11 から、表面から深さ方向に含まれる組成としてナトリウム (Na)、シリカ (Si)、鉄 (Fe)、カルシウム (Ca) の順で分布していることがわかる。また、図 4.2-12 から、0.3 μm においても Fe 以外に Na、Ca、Si が観測された。Si は試験容器のガラスより微量溶出したと考えられる。

pH13.5 の試験体の表面を XPS で分析した結果の深さ方向に対する組成分布を図 4.2-13 に示す。また、0.3 μm スパッタリング後の広域光電子スペクトルを図 4.2-14 に示す。

図 4.2-13 から、表面から深さ方向にスパッタリング時間 5min までは Na の方が Fe より高いが、それ以降深くなると Fe、Na、Ca、Si の順で分布している。また、図 4.2-14 から、0.3 μm においても Fe 以外に Ca、Na、Si、が観測された。

pH13 の試験体の表面を XPS で分析した結果の深さ方向に対する組成分布を図 4.2-15 に示す。また、0.3 μm スパッタリング後の広域光電子スペクトルを図 4.2-16 に示す。

図 4.2-15 から、表面の極近傍は若干 Na が Fe より高くなっているが、深くなるに連れ Fe、Na、Ca、Si の順で分布している。また、図 4.2-16 から、0.3 μm においても Fe 以外に Ca、Si、が観測され、Na はほとんど観察されていない。

これらの結果から、水素ガス発生量への影響が大きい pH14 は、試験体(炭素鋼)への Na の浸透が多いことがわかる。このことから、Na が水素ガス発生量への影響を与えている可能性があるものと考えられる。



試験前

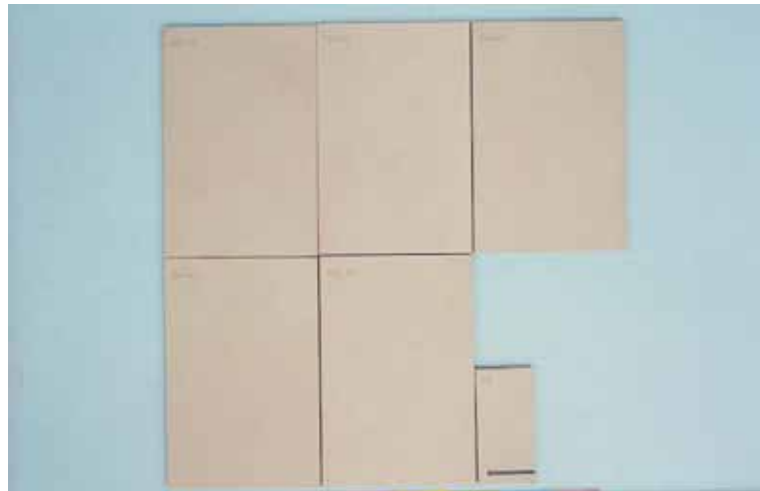


取り出し直後



脱スケール後

図 4.2-8 pH14 の試験体の外観観察結果



試験前



取り出し直後



脱スケール後

図 4.2-9 pH13.5 の試験体の外観観察結果



試験前



取り出し直後



脱スケール後

図 4.2-10 pH13 の試験体の外観観察結果

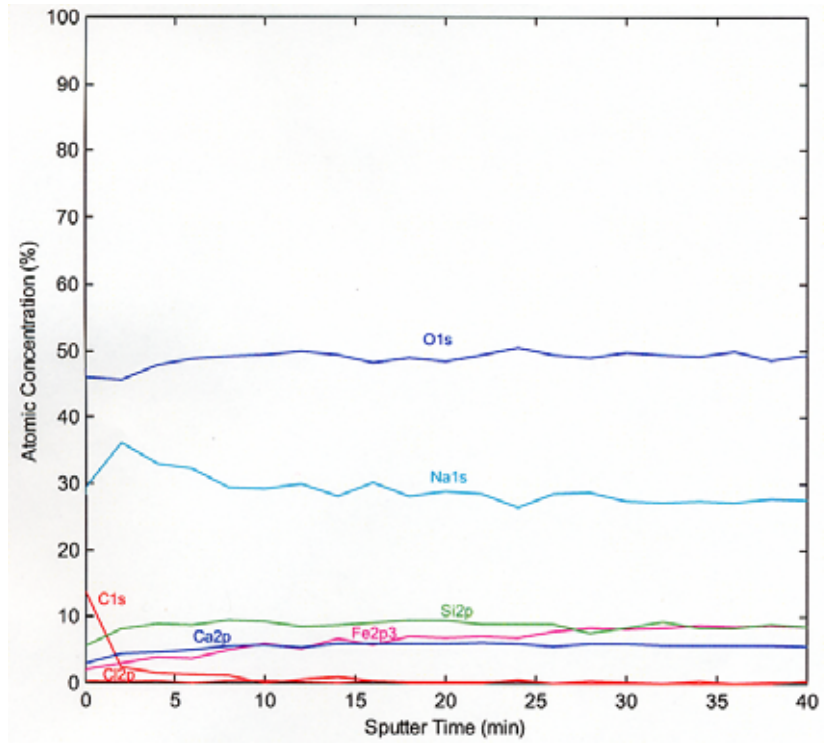


図 4.2-11 pH14 の試験体の深さ方向の組成分布

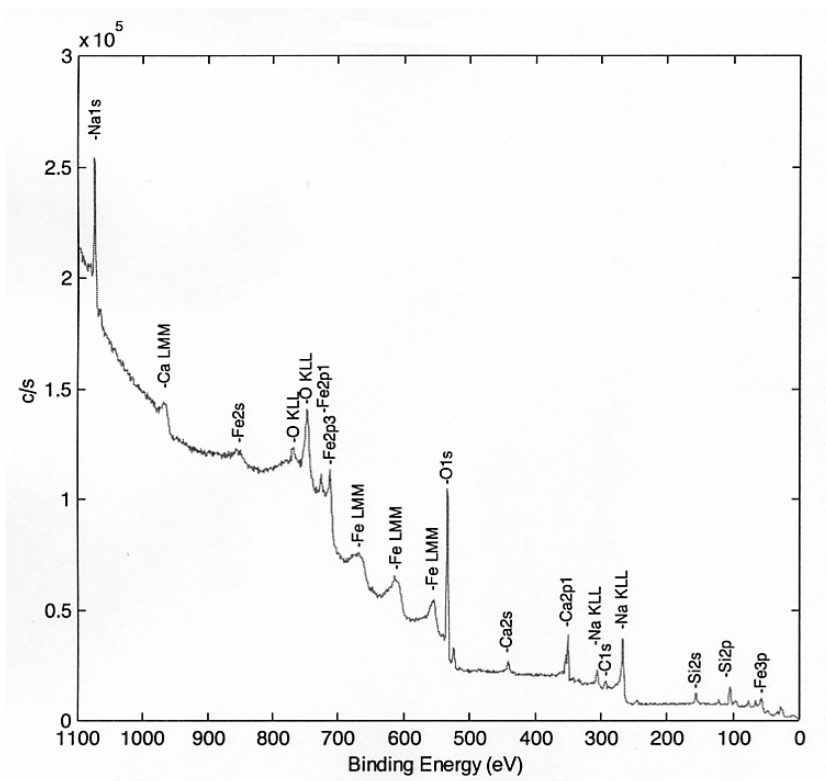


図 4.2-12 pH14 の試験体の表面皮膜解析結果 (0.3 μm 深さ後広域)

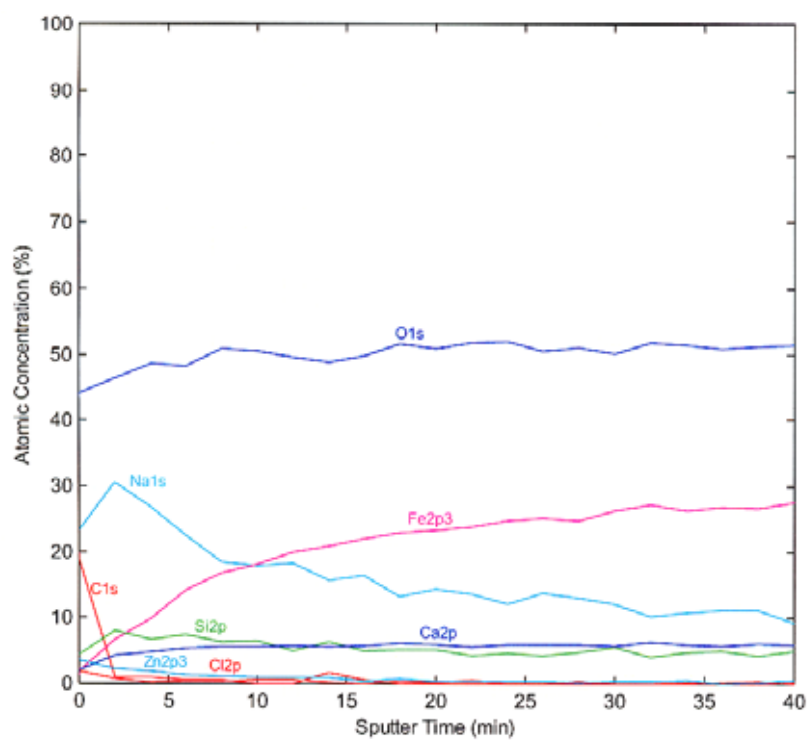


図 4.2-13 pH13.5 の試験体の深さ方向の組成分布

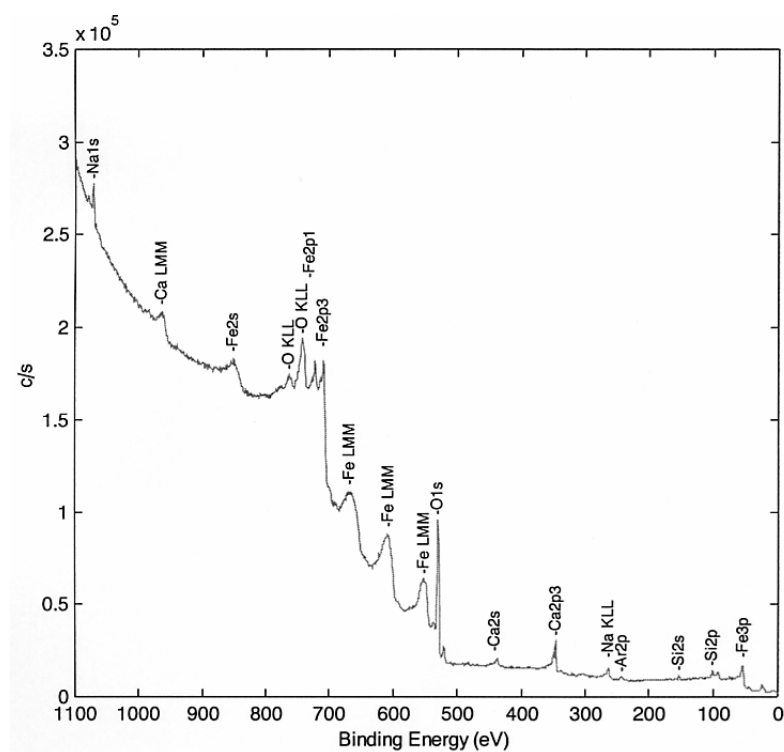


図 4.2-14 pH13.5 の試験体の表面皮膜解析結果 (0.3 μm 以上の後広域)

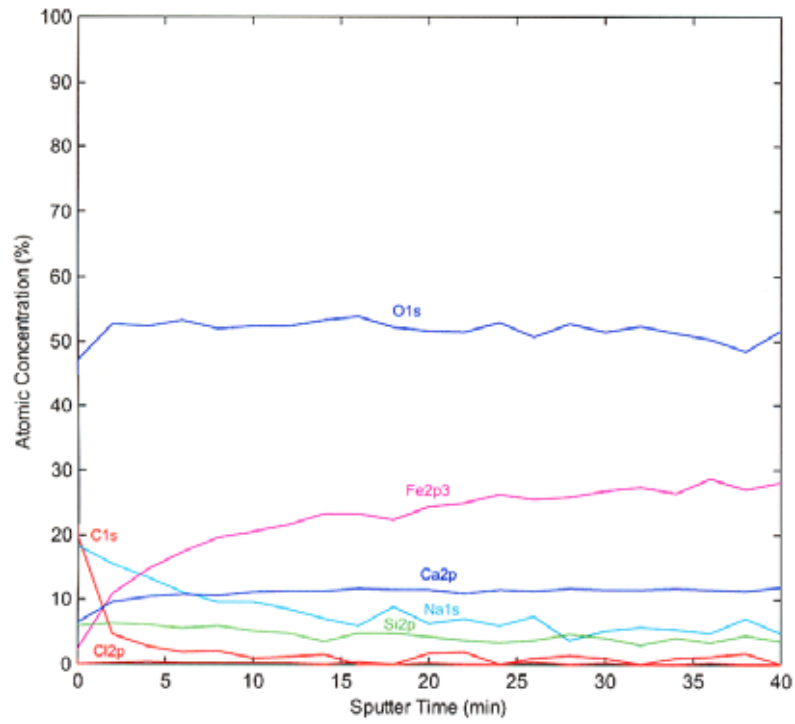


図 4.2-15 pH13 の試験体の深さ方向の組成分布

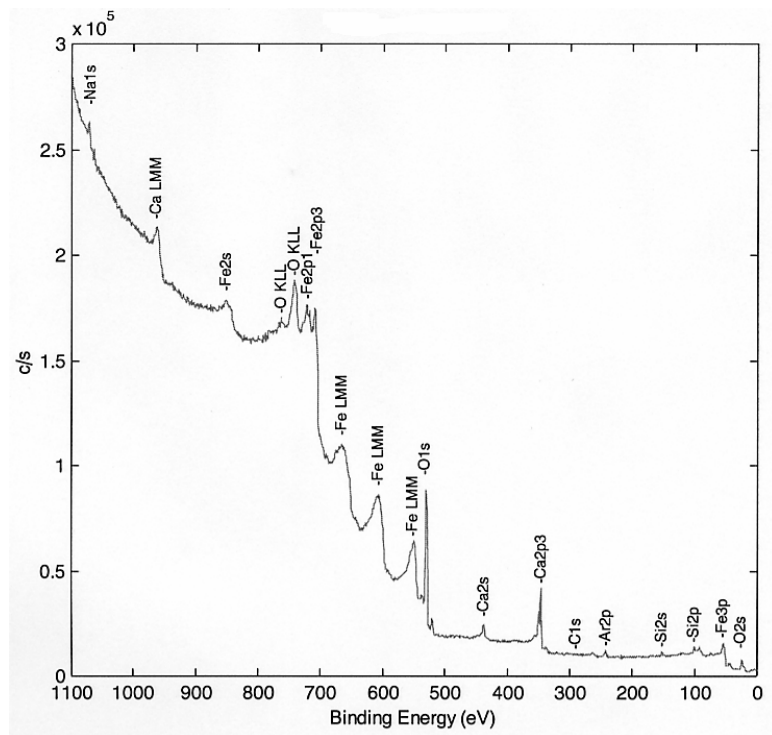


図 4.2-16 pH13 の試験体の表面皮膜解析結果 (0.3 μm 以 後広域)

試験体の試験前後での重量変化から平均的な腐食厚さを算出した。

試験体の試験前後の重量変化から求めた腐食厚さ(腐食減量)と累積水素ガス発生量から求めた等価腐食厚さを比較した結果を表 4.2-2 に示す

これらの試験期間は、400～550 日間とほぼ同一であり、ほぼpHの増加と共に増加していることから、pH10.5～14.0 の範囲ではpHの増加と共に腐食厚さも増加することがわかる。また、腐食厚さと等価腐食厚さを比較すると 0.2 μm前後の腐食厚さに差が生じることがわかる。ただし、pH14 の試験体については、差が大きいことから、腐食生成物としてFe₃O₄以外にもスケール成分に含まれている可能性があると考えられる。

表 4.2-2 腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さの比較

No.	設定 pH	試験期間 (日)	腐食厚さ		等価腐食厚さ		(μm)
			試験期間腐食厚さ (μm)	年間腐食厚さ tw(μm/y)	試験期間等価腐食厚さ(μm)	年間等価腐食厚さ tg(μm/y)	
1-1	10.5	453.0	0.160	0.129	0.038	0.031	0.122
1-2	10.5	453.0	0.262	0.211	0.043	0.034	0.219
2	11.5	441.0	0.271	0.224	0.060	0.050	0.211
3	12.5	537.8	0.249	0.169	0.081	0.055	0.168
4	13.0	403.0	0.379	0.343	0.101	0.092	0.278
5	13.5	403.0	0.737	0.668	0.363	0.329	0.374
6	14.0	432.2	1.630	1.377	0.656	0.554	0.974

(3) 試験溶液の組成変化

試験溶液の組成を分析した結果を表 4.2-3 に示す。

表から、液相の pH10.5、pH11.5 の場合、浸漬後の pH が低下していることが確認できた。

Fe の溶解量が pH14 の条件では、他の条件に比べ 1 桁程度 (286mg) 多いことがわかった。この Fe の溶解が水素ガス発生量に影響している可能性があると考えられる。

表 4.2-3 pH の影響評価・溶液の組成変化

No.	設定 pH	測定時期	pH	Fe(total) (mg)
1-1	10.5	試験前	10.6	-
		試験終了後	9.4	2.8
1-2	10.5	試験前	10.6	-
		試験終了後	9.4	4.3
2	11.5	試験前	11.5	-
		試験終了後	10.0	0.62
3	12.5	試験前	12.5	-
		試験終了後	12.5	9.2
4	13.0	試験前	13.1	-
		試験終了後	13.0	17
5	13.5	試験前	13.5	-
		試験終了後	13.4	5.6
6	14.0	試験前	13.9	-
		試験終了後	13.8	286

注 1) pH は 35 での測定値である。

注 2) Fe(total)は、全溶液中の鉄量 (mg) を示した。

4.2.5 考察

液相の pH が水素ガス発生量に及ぼす影響について、試験により得られた知見をまとめれば、次のようになる。

- ・ pH10.5 ~ 13.0 の範囲では、pH が高くなれば、わずかに水素ガス発生量は大きくなる傾向がみられるが、ほぼ同一である。
- ・ pH14.0 では、pH10.5 ~ 13.0 と比較して多量に水素ガスが発生し、400 日経過した後も水素ガス発生量が低下する傾向が見られない。400 日程度経過した後は pH13.0 以下のものと比較して 1 桁以上多い水素ガスを発生する。
この原因は、pH14.0 での過剰な水酸化物イオン (OH⁻) あるいはナトリウムイオン (Na⁺) によって不動態皮膜の安定性が損なわれるためと考えられる。
- ・ pH10.5 ~ 13.0 の範囲では、300 日 ~ 400 日間の平均等価腐食速度は 0.05 μ m/y 程度であり、さらに低下する傾向が見られることから、処分環境での等価腐食速度は、長期では最大で 0.05 μ m/y を考えれば十分と考えられる。

4.3 炭素鋼の鋼種がガス発生量に及ぼす影響評価

4.3.1 目的

余裕深度処分施設においては、多くの金属材料(炭素鋼等)が埋設されることになる。この中には、構造材料として使用される鉄筋材としての炭素鋼、処分容器として使用される炭素鋼、廃棄物として埋設される炭素鋼等がある。長期的なガス発生影響については、処分容器に使用される代表的な材料である熱間圧延鋼 SPHC を用い検討している。

従来の知見では、炭素鋼の鋼種の違いは水素ガス発生量に影響を及ぼさないと言われているが、これは 100ppb 以上の有酸素環境での試験結果である。

本項目では、1ppb 以下の超低酸素の環境において、炭素鋼の製造方法の違い(高炉材、電炉材)による水素ガス発生量への影響を把握することを目的とした。

4.3.2 試験材料(鉄筋材)の検討

鉄筋材の種類は、高炉材と電炉材に大別することができる。

高炉材は、まず鉄鉱石をコークス、石灰石と共に溶鉱炉(高炉)に装入し、下から熱風を吹き込み、ゆっくりと還元作用を進めて銑鉄を造る。銑鉄は、炭素量が多く、不純物も多いので、溶けた銑鉄を更に転炉に注ぎ、酸素を吹き込んで酸化作用を進め、鋼を作製し、圧延等により加工を行ったものである。

一方、電炉材は屑鉄を電気炉で熔融して鋼を作製し、圧延等により加工を行ったものである。

この2種の鉄筋材の化学成分とその特性について以下に示す。

- ・ 高炉材は、Si 及び Mn の割合が高く、延性、靱性等の品質重視の成分組成となっている。また、高炉材の一部に、Al-Si キルド鋼の適用がみられる。
- ・ 電炉材は、Cu, Ni, Cr, Sn 等の残留成分があり、歪時効(脆化現象の一種)に影響を及ぼす N の割合が高い。また、Cu, Ni, Cr, Sn が高いため、製品の強度が得やすく、高炉材に比較して炭素当量が低い。

4.3.3 試験条件及び試験方法

鉄筋材 SD345 の高炉材と電炉材の違いが水素ガス発生量に及ぼす影響を見るための試験条件を設定した。試験条件を表 4.3-1 に示す。

試験体には、SD345 の高炉材と電炉材をショットブラストで表面処理した板状のもの

を用いた。試験液は、過飽和の水酸化カルシウム溶液（Ca(OH)₂ 10g/l）に塩化物イオン濃度を 5,000ppmに調整したものをを用いた。期間はガス発生への影響を評価する観点から 200 日以上とした。試験に用いたSD345 の成分分析の結果を表 4.3-2 にまとめる。

防食効果が考えられる Cr、Al、Mo、Ni の含有量の違いによる水素ガス発生量への影響を検討する。尚、炭素鋼の鋼種がガス発生量に及ぼす影響評価に関する試験フローは前述「4.1 塩化物イオン濃度がガス発生量に及ぼす影響評価」と同様である。

表 4.3-1 炭素鋼の鋼種の影響評価・試験条件

No.	試験体			試験溶液		試験期間 (日)
	材料 SD345	形状 (mm)	表面 処理	種類及び 塩化物イオン 濃度	pH	
1	高炉材	25×120×3 ×5 枚	ショット プラスト 処理	Ca(OH) ₂ 溶液 10g/l 塩化物イオン濃度： 5,000ppm	12.5	360.2
2	電炉材	60×25×3× 1 枚				361.0

表 4.3-2 試験に使用した炭素鋼の成分分析結果

No.	1	2	(参考) JIS G 3112	
SD345 区分	高炉材	電炉材		
化学成分 (%)	C	0.22	0.24	0.27 以下
	Si	0.35	1.10	0.55 以下
	Mn	1.46	0.028	1.60 以下
	P	0.012	0.034	0.040 以下
	S	0.011	0.031	0.040 以下
	Cu	0.01	0.31	
	Ni	0.02	0.10	
	Cr	0.04	0.29	
	Mo	-	0.01	
	Al	0.016	0.005	
	V	0.021	0.008	
	N	0.005		

4.3.4 試験結果

(1) 水素ガス発生量

高炉材と電炉材での水素ガス濃度の経時変化を図 4.3-1 に示す。

図から、初期は電炉材の方が高炉材に比べ水素ガス濃度が若干高いが、200 日経過後は、ほとんど差が無く 50ppb 前後で推移することが確認できた。

単位面積当りの累積水素ガス発生量の経時変化を図 4.3-2 に示す。

図から、高炉材、電炉材共に 300 日経過後で単位面積当たり 300ml/m²程度であることがわかった。

測定された水素ガス濃度が鉄のマグネタイト生成反応 ($3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2$) にのみから発生すると想定し、鉄の等価腐食速度の経時変化を図 4.3-3 に示す。

図から、高炉材、電炉材共に 300 日経過後の等価腐食速度は 0.5 $\mu\text{m}/\text{y}$ 程度で推移することが確認できた。

等価腐食速度から求めた累積等価腐食厚さ経時変化を図 4.3-4 に示す。

図から、高炉材、電炉材共に 300 日経過後の単位面積当たりの等価腐食厚さは、0.04 μm 程度であることがわかった。

以上の結果は、炭素鋼の SPHC を用いた場合（「4.1 塩化物イオン濃度がガス発生量に及ぼす影響評価」「4.2 液相の pH がガス発生量に及ぼす影響評価」項のデータ参照）の値と差がないことが確認できた。これらのことから、炭素鋼の種類の違いによる水素ガス発生量への影響はないものと考えられる。

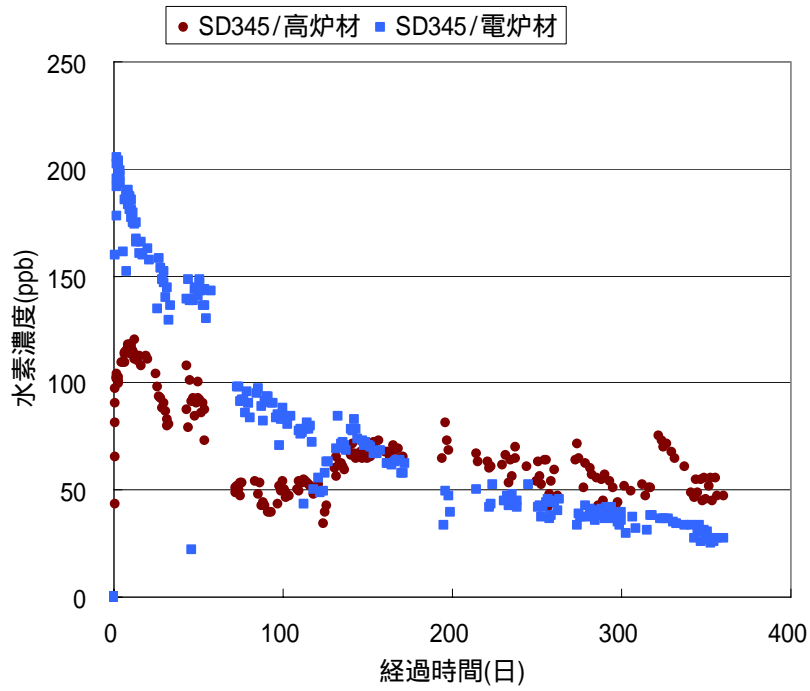


図 4.3-1 発生する水素ガス濃度の経時変化（炭素鋼の鋼種の影響）

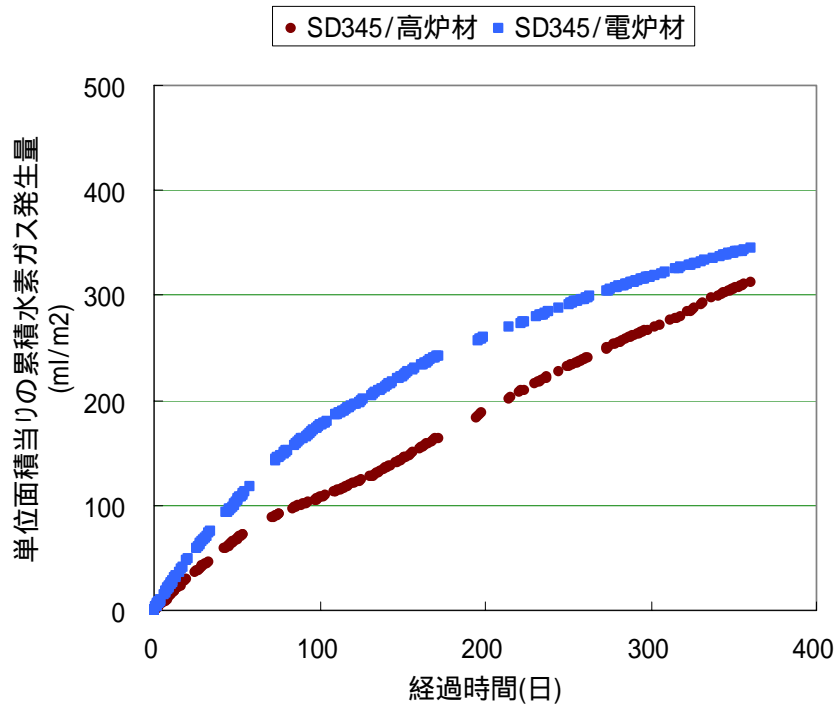


図 4.3-2 単位面積当たりの累積水素ガス発生量の経時変化（炭素鋼の鋼種の影響）

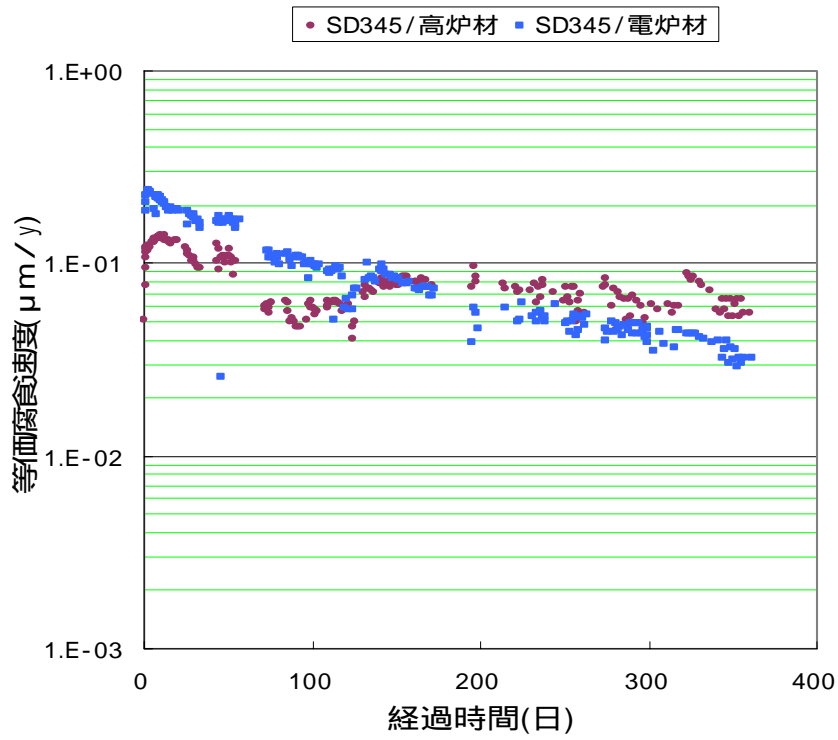


図 4.3-3 等価腐食速度の経時変化 (炭素鋼の鋼種の影響)

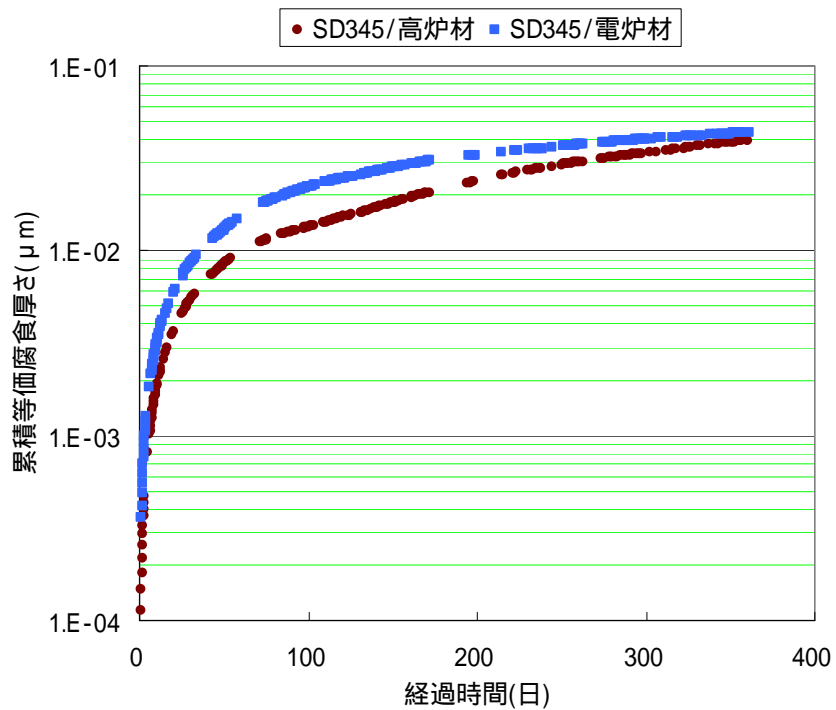


図 4.3-4 累積等価腐食厚さの経時変化 (炭素鋼の鋼種の影響)

(2) 試験体の外観・表面変化及び重量変化

試験開始前と試験終了後の試験体(炭素鋼)の外観変化の様子を図 4.3-5 に高炉材の試験体の写真を示す。また、電炉材の試験体の写真を図 4.3-6 に示す。

図 4.3-5 と図 4.3-6 から、高炉材、電炉材共に脱スケール(脱錆)後の表面は、初期の金属光沢はないものの、局部腐食は観察されなかった。

高炉材の試験体の表面を XPS で分析した結果の深さ方向に対する組成分布を図 4.3-7 に示す。また、0.3 μm スパッタリング後の広域光電子スペクトルを図 4.3-8 に示す。

図 4.3-7 から、表面から深さ方向に含まれる組成としてカルシウム(Ca)、シリカ(Si)、ナトリウム(Na)、鉄(Fe)の順で分布していることがわかる。また、図 4.3-8 から、0.3 μm においても Fe 以外に Na、Ca、Si が観測された。Si は試験容器のガラスより溶出したと考えられる。

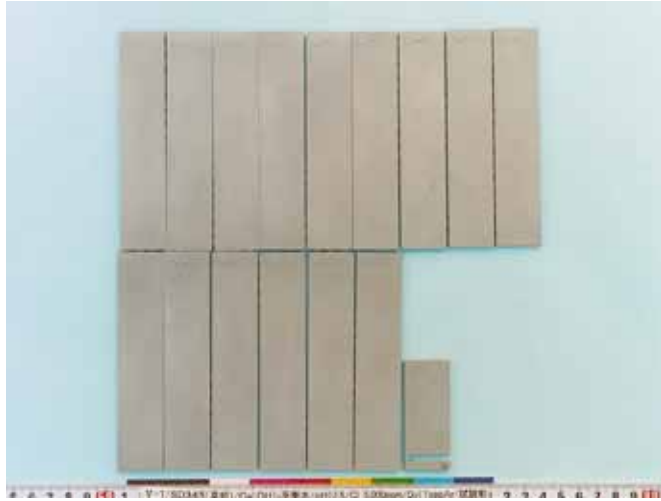
電炉材の試験体の表面を XPS で分析した結果の深さ方向に対する組成分布を図 4.3-9 に示す。また、0.3 μm スパッタリング後の広域光電子スペクトルを図 4.3-10 に示す。

図 4.3-9 から、表面から深さ方向に含まれる組成としてカルシウム(Ca)、シリカ(Si)、ナトリウム(Na)、鉄(Fe)の順で分布していることがわかる。また、図 4.3-10 から、0.3 μm においても Fe 以外に Na、Ca、Si が観測された。

以上のことから、表面分析の結果からも炭素鋼の種類による影響はないものと考えられる。

試験体の試験前後での重量変化から腐食厚さを算出した。試験体の試験前後の重量変化から求めた腐食厚さ(腐食減量)と累積水素ガス発生量から求めた等価腐食厚さを比較した結果を表 4.3-3 に示す。

表から、高炉材と電炉材の腐食厚さと等価腐食厚さを比較した結果が、高炉材が 0.4 μm 程度、電炉材 0.2 μm 程度であることがわかった。これは、これまで検討してきた試験においても 0.2~0.4 μm 程度の差が出ていることから、材質の差によるものは認められない。



試験前



取り出し直後



脱スケール後

図 4.3-5 高炉材試験体の外観観察結果



試験前



取り出し直後



脱スケール後

図 4.3-6 電炉材試験体の外観観察結果

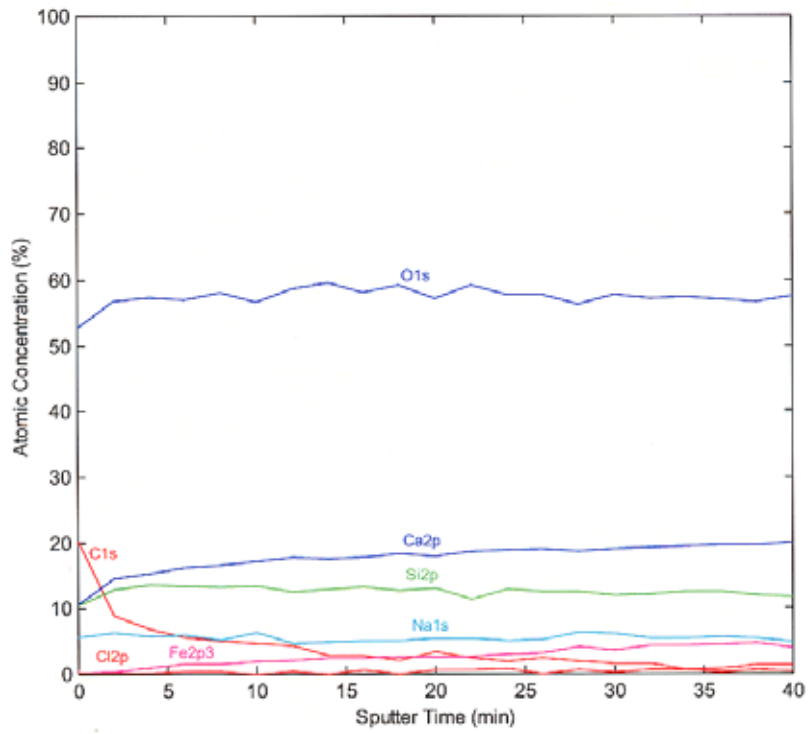


図 4.3-7 高炉材試験体の深さ方向の組成分布

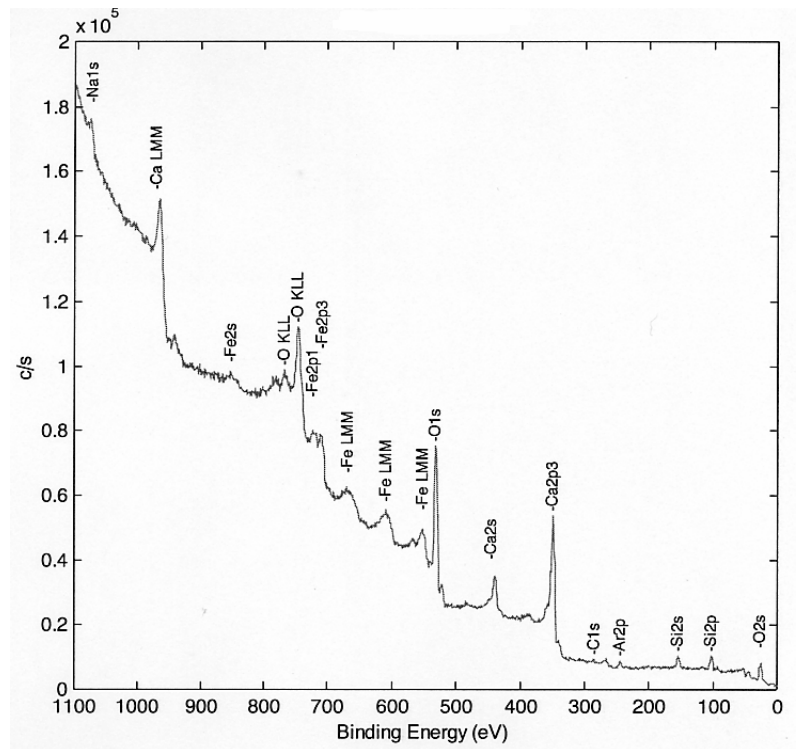


図 4.3-8 高炉材試験体の表面皮膜解析結果 (0.3 μm 平方後広域)

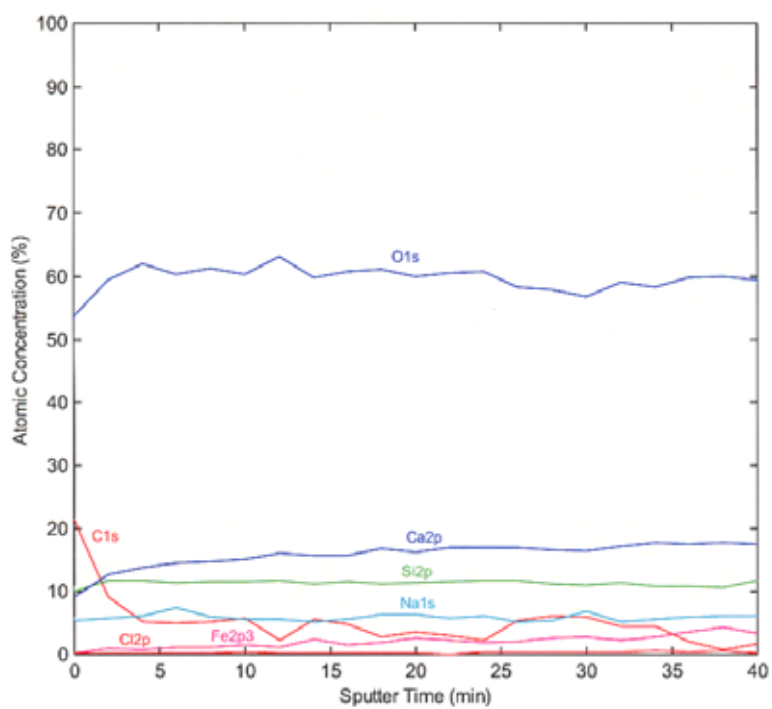


図 4.3-9 電炉材試験体の深さ方向の組成分布

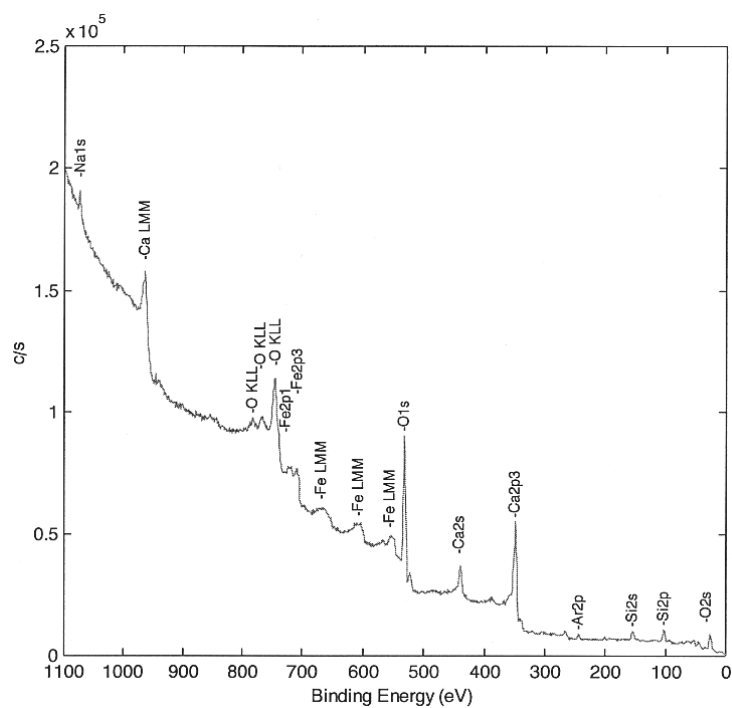


図 4.3-10 電炉材試験体の表面皮膜解析結果 (0.3 μm ｽｯﾀ後広域)

表 4.3-3 腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さの比較

No.	鋼種	試験期間 (日)	腐食厚さ		等価腐食厚さ		- (μm)
			試験期間 腐食厚さ (μm)	年間腐食 厚さ tw($\mu\text{m}/\text{y}$)	試験期 間等価腐 食厚さ (μm)	年間等価腐 食厚さ tg ($\mu\text{m}/\text{y}$)	
1	SD345 高炉材	360.2	0.420	0.426	0.0395	0.040	0.3805
2	SD345 電炉材	361.0	0.271	0.274	0.0435	0.044	0.2275

(4) 試験溶液の組成変化

試験溶液の組成を分析した結果を表 4.3-4 に示す。

表から、高炉材と電炉材の試験前後での液相の成分組成に差がないことがわかる。

表 4.3-4 炭素鋼の鋼種の影響評価・溶液の組成変化

No.	鋼種	測定 時期	pH	Fe(total)mg
1	SD345 高炉材	試験前	12.4	-
		試験終了後	12.3	11
2	SD345 電炉材	試験前	12.4	-
		試験終了後	12.2	6.7

注 1) pH は 35 での測定値である。

注 2) イオン濃度のうち、Fe(total)は全溶液中の鉄量 (mg) を示した。

4.3.5 考察

炭素鋼の鋼種の違いが水素ガス発生量に及ぼす影響を明らかにするため、2 体の試験体を用いて約 360 日間の試験を行った。

炭素鋼の鋼種が水素ガス発生量に及ぼす影響について、得られた知見をまとめれば、次のようになる。

- ・ SD345 の高炉材 / 電炉材の違いが、水素ガス発生量に及ぼす影響はほとんど無い。このことから、高炉材と電炉材の成分の違い程度では、水素ガス発生量への影響は少ないと考えられる。

4.4 セメント系材料被覆がガス発生量に及ぼす影響評価

4.4.1 目的

処分施設におけるセメント系材料に被覆された炭素鋼（廃棄体容器、コンクリート構造物中の鉄筋等）の腐食挙動については、これまで実施してきた溶液に直接浸漬した炭素鋼の腐食挙動とは異なっている。すなわち、セメント系材料に被覆された炭素鋼は、短期的にはセメント系材料の間隙水と接触するが、長期的にはセメント系材料内への地下水の浸透水と接触することが考えられる。また、セメント系内で発生した水素ガスはセメント系材料内に蓄積され、セメント系材料外への放出抑制効果も想定される。

ここでは、これらの腐食環境の相違に着目し、炭素鋼をモルタルで被覆した試験体（3体、以下「モルタル被覆試験体」という）について浸漬腐食試験を行い、セメント系材料外に放出される水素ガスの挙動を調べることを目的とした。

4.4.2 試験条件及び試験方法

試験条件を表 4.4-1 に示す。

試験体には、ブランク試験用のモルタル試験体（ガラス平板を含有）とモルタル被覆試験体（SPHC平板を含有）を用いた。試験液は、過飽和の水酸化カルシウム溶液（ Ca(OH)_2 10g/l）に塩化物イオン濃度を 5,000ppm に調整したものをを用いた。期間はガス発生への影響を十分評価する観点から 400 日以上とした。

試験体の詳細仕様を表 4.4-2 にまとめる。

ガラス平板は、ブランク試験として炭素鋼の代わりに装荷した。炭素鋼は SPHC 平板（50mm×100mm×3mm×6枚）を用いた。使用する平板の総表面積は、 $0.001 \mu\text{m}^2/\text{y}$ の等価腐食速度でも、水素ガス濃度が測定可能な大きさになるよう決めた。

セメントには普通ポルトランドセメントを用い、形状は縦横が 70mm、高さ 120mm の四角柱の試験体を作製した。試験体の作製形状を図 4.4-1 に示す。また、予備的に作製した試験体の断面写真を図 4.4-2 に示す。図 4.4-2 から、作製予定とほぼ同等な試験体が作製できていることを確認した。また、作製状況を図 4.4-3 に示す。

試験フローを図 4.4-3 に示す。

モルタル被覆試験体を作製、1 週間水中養生後、試験溶液が入っている試験容器に装荷する。ただし、試験溶液は脱気しないものとした。試験容器内は高純度アルゴン（Ar）ガスでパージされ、低酸素雰囲気は維持されている。炭素鋼の腐食に伴い発生する水素

ガスは、自動的にガス分析装置（APIMS）で測定した。

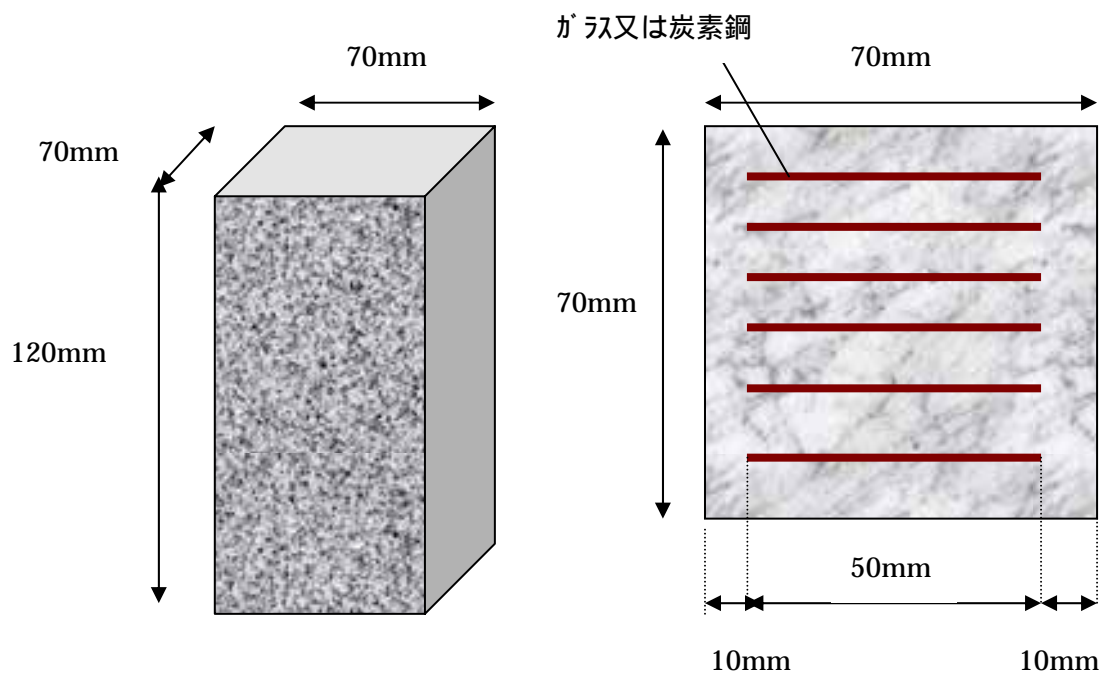
この試験結果から、セメント系材料被覆がガス発生量に及ぼす影響を評価する。

表 4.4-1 セメント系材料被覆の影響評価・試験条件

試験体の名称	形状(mm)	装荷試験片(mm)	試験溶液		試験期間(日)
			種類及び塩化物イオン濃度	pH	
モルタル試験体	70 × 120H	ガラス： 50 × 100 × 3 × 6 枚	Ca(OH) ₂ 溶液 10g/l 塩化物イオン濃度：5,000ppm	12.5	400 以上
モルタル被覆試験体-1	70 × 120H	炭素鋼： 50 × 100 × 3 × 6 枚			400 以上
モルタル被覆試験体-2	70 × 120H				400 以上
モルタル被覆試験体-3	70 × 120H				400 以上

表 4.4-2 試験体の仕様

項目		試験条件
埋込み材	ガラス	ガラス 平板 (50 × 100 × 3 : 6 枚)
	炭素鋼	SPHC 平板 (50 × 100 × 3 : 6 枚)
モルタル	セメント	普通ポルトランドセメント (472 kg / m ³)
	水セメント比 W/C(%)	65
	砂セメント比 S/C	2.85 (質量比)
	細骨材	静岡県産山砂 (1345 kg / m ³)
	粗骨材	なし
	水	水道水 (307 kg / m ³)
	形状(mm)	70 × 120H
	打設雰囲気	大気
	養生方法	水中養生 (20)
	養生期間	湿布養生 1 日+水中養生 6 日
材齢 7 日圧縮強度	21.3 (N / mm ²)	



全体図

断面図

図 4.4-1 試験体の形状・寸法

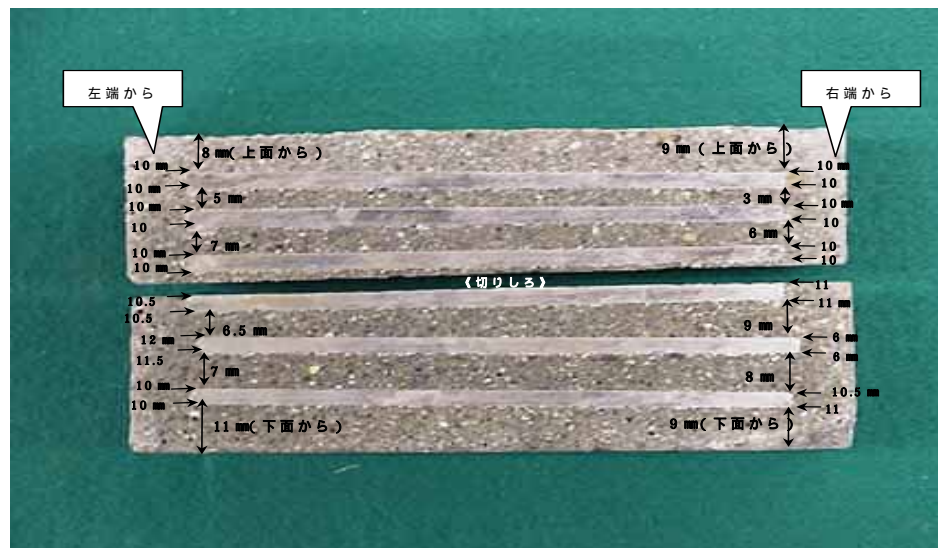


図 4.4-2 予備試験で作製されたモルタル被覆試験体の断面図

練り混ぜの様子



1層目打設の様子



鉄板の投入時の様子



打設終了後の様子



図 4.4-3 モルタル被覆試験体の作製状況

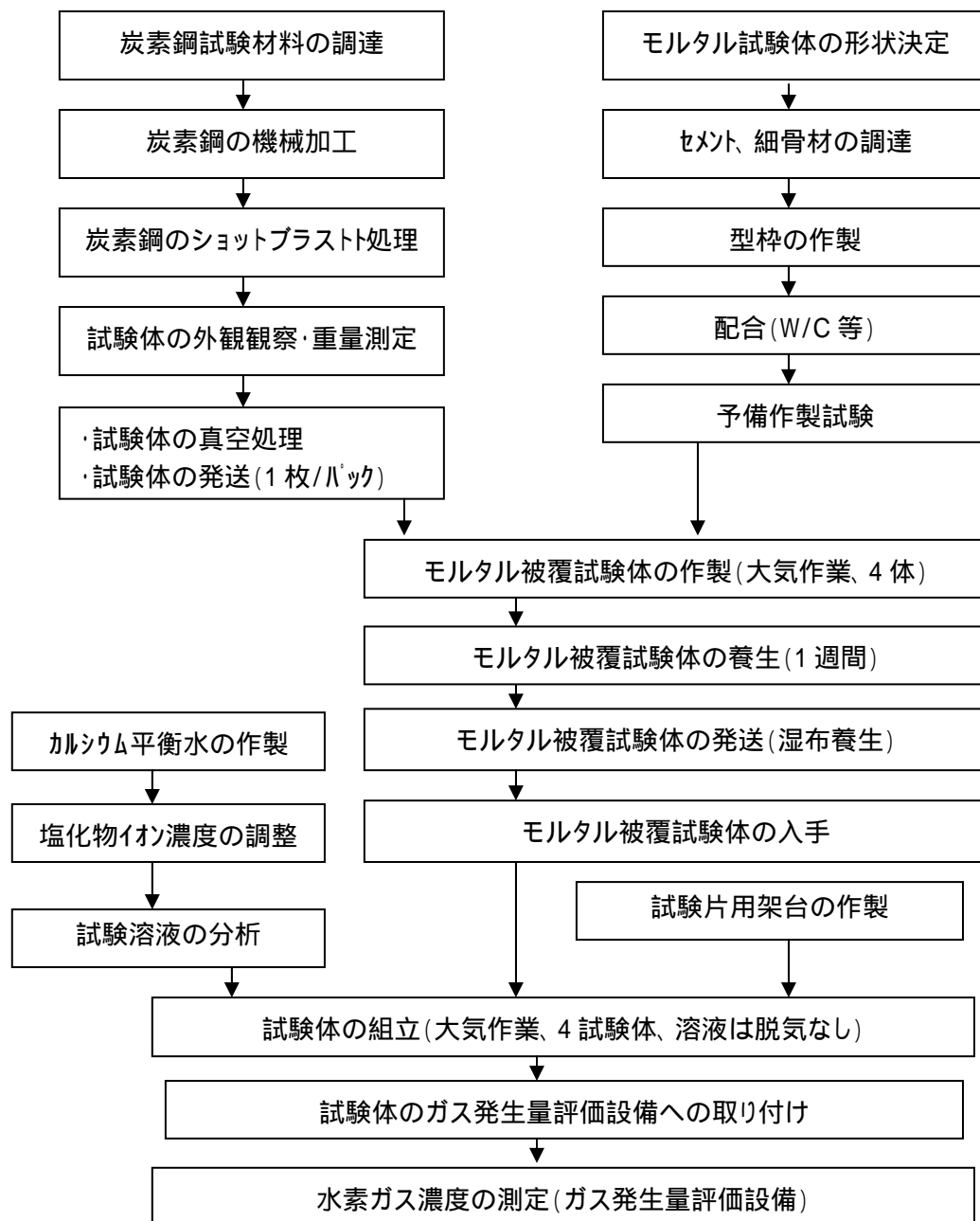


図 4.4-4 セメント系材料被覆の影響評価に関する試験フロー

4.4.3 試験結果

試験での水素ガス発生量測定結果について記載する。

モルタル被覆試験体での水素ガス濃度の経時変化を図 4.4-5 に示す。

図から、いずれの試験体からも 100 日経過時点までは水素ガス濃度がバックグラウンド以下であることがわかる。400 日経過時点では、モルタル被覆試験体毎に若干の差はあるが、5～10ppb の低い濃度の水素ガスが発生していることがわかる。また、ブランク試験のモルタル試験体も 400 日以降若干の水素ガスが発生していることがわかる。

試験体当たりの累積水素ガス発生量の経時変化を図 4.4-6 に示す。

図から、モルタル被覆試験体ごとに若干の差はあるが、400 日経過後も 3.5ml 以下であることがわかる。

測定された水素ガス濃度が鉄のマグネタイト生成反応 ($3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2$) にのみから発生すると想定し、鉄の等価腐食速度の経時変化を図 4.4-7 に示す。

図から、モルタル被覆試験体いずれも、400 日経過後の等価腐食速度は $0.02 \mu\text{m}/\text{y}$ 程度で移行することがわかる。

等価腐食速度から求めた累積等価腐食厚さ経時変化を図 4.4-8 に示す。図中に炭素鋼単体の試験結果を併記する。

図から、炭素鋼単体に比べ、100 日までの等価腐食厚さが少ないことがわかる。また、400 日経過後も等価腐食厚さは、 $0.01 \mu\text{m}$ 程度であることがわかる。

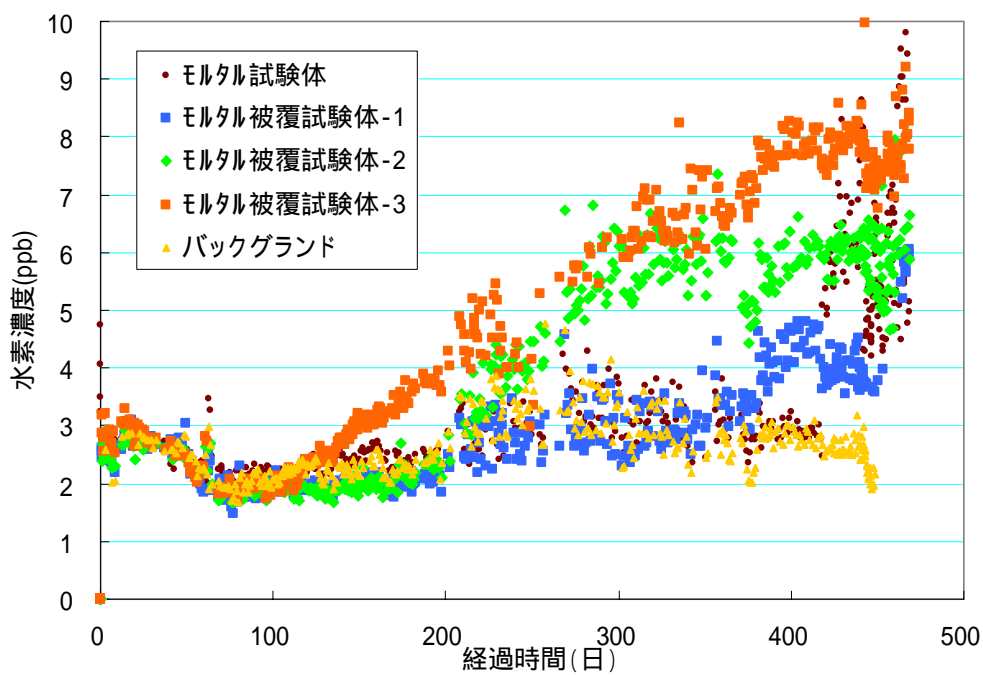


図 4.4-5 発生する水素ガス濃度の経時変化（モルタル被覆試験体の影響）

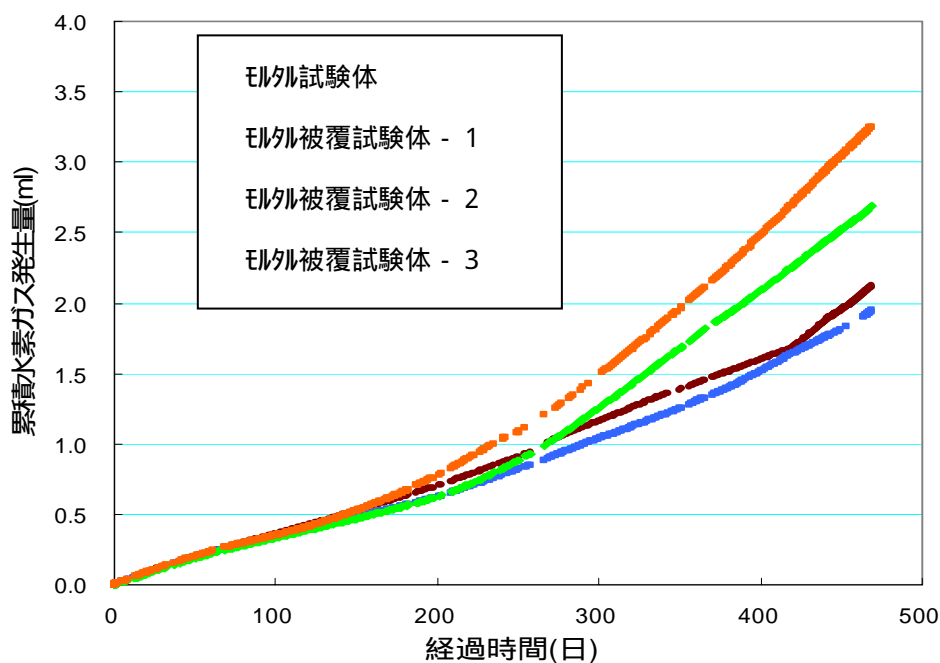


図 4.4-6 試験体当たりの累積水素ガス発生量の経時変化
（モルタル被覆試験体の影響）

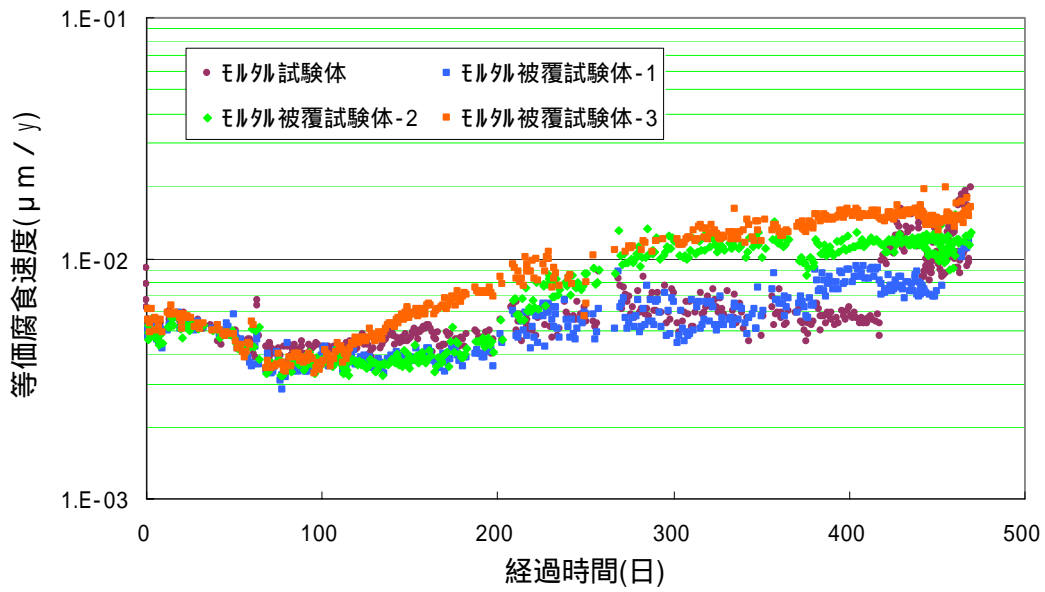


図 4.4-7 等価腐食速度の経時変化（モルタル被覆試験体の影響）

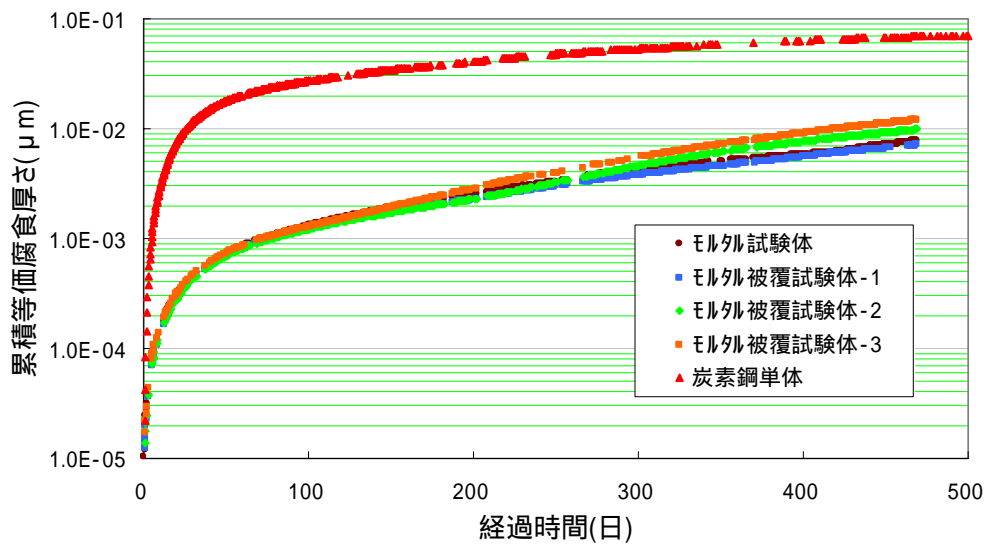


図 4.4-8 累積等価腐食厚さの経時変化（モルタル被覆試験体の影響）

4.4.4 考察

4 体のモルタル被覆試験体を飽和Ca(OH)₂溶液に浸漬した結果、浸漬後 100 日間は水素ガスのセメント系材料外への放出はほとんど観測されなかった。その後、浸漬後 100 日目頃からモルタル被覆試験体-3 より水素ガスの放出が、浸漬後 200 日目頃からモルタル被覆試験体-2 より水素ガスの放出が、浸漬後 350 日目頃からモルタル被覆試験体-1 より水素ガスの放出が検知されている。また、450 日目頃から鋼材のないモルタル試験体からも水素ガス放出が検知された。

モルタル被覆試験体からの水素ガス放出が、炭素鋼単体よりも小さくなること及び遅れることは下記のような理由が考えられる（図 4.4-9 参照）。

試験体の大気腐食：大気での試験体製作時及び試験体水中養生時（6 日間）に炭素鋼表面に不動態皮膜ができ、水素ガス発生を抑制している。

透水の遅延：試験溶液が炭素鋼試験体まで到達するのに時間がかかり、水素ガス放出が遅れている。

水素ガス透気の遅延：発生した水素ガスのモルタル中の移動（透気）に時間がかかっている。

水素ガスの吸着：発生した水素ガスがセメント系材料により吸着され、水素ガス放出が抑制されている。

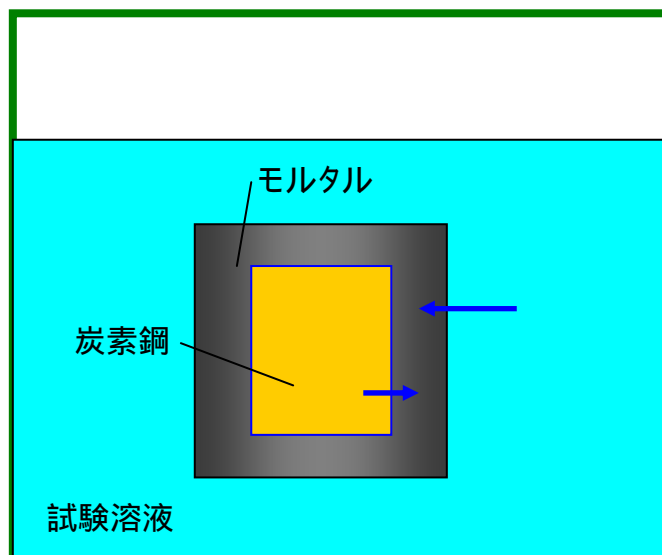


図 4.4-9 モルタル被覆試験体中の水素移行挙動

については、気相酸化皮膜または不動態皮膜に類するものが形成されるのが通常であり、これにより水素ガス発生が抑制されている可能性がある。

については、炭素鋼がモルタル中の自由水とは反応せず、浸漬した試験溶液（飽和カルシウム溶液）とのみ反応すると仮定した場合であるが、本組成での透水性のデータが不足しており判断は難しい。しかし、拡散係数 $1.40 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ （「JNC TY1400 2000-001 TRU廃棄物処分概念検討書 平成 12 年 3 月」のコンクリート構築物の実効拡散係数³⁾）と仮定した場合、100 日間の水の拡散距離は 100mm程度であることから、モルタル被覆試験体の炭素鋼には十分試験溶液が到達していると考えられる。

このため、 の原因の可能性は低いと考えられる。

については、水素ガスは透過性が高いこと及びセメント系材料に物理的吸着機能が低いことから、水素ガス放出の遅延効果は少ないものと考えられる。

については、モルタルの水素ガスの透気性は低く、水素ガス放出遅延の原因の一つとも考えられる。ただし、水素ガスの透気係数の値については、測定により大きく異なっているため、十分な評価はできない。

ブランク試験のモルタル試験体から 450 日経過後に水素ガスが発生した理由としては、セメント系材料中に微量の金属鉄が含有しているとの報告⁴⁾がある。この金属鉄により水素ガスが発生したものと推定される。

以上の考察から、モルタル被覆試験体では、数 100 日経過した後に有意な量の水素ガスが検出された。これは、試験体作製時に形成される不動態皮膜とモルタルのガス透気性が原因の一つと推定できる。

また、セメント系材料で被覆した場合には、炭素鋼単体の場合よりもさらに小さいガス発生量（等価腐食速度： $0.02 \mu\text{m}/\text{y}$ 程度）となることが確認できた。しかし、試験期間をさらに延長すれば、単体と同様のガス発生量となる可能性も考えられる。

4.5 腐食減量と等価腐食速度の違いの評価

4.5.1 目的

実施した試験で、腐食減量と等価腐食速度で 10 倍程度の違いが生じている。この原因として、腐食厚さが $1\ \mu\text{m}$ 以下と小さいために、脱スケール時や、浸漬初期の残留酸素による短期間の酸素消費型腐食等が考えられる。

ここでは、炭素鋼を短期間溶液に浸漬し、この腐食減量を測定し、腐食減量と等価腐食速度の違いの評価に資することを目的とした。

4.5.2 試験条件と試験方法

低酸素雰囲気で行った腐食試験において、腐食減量から算出した腐食速度と等価腐食速度については、不整合が見られる。図 4.5-1 は、放射性廃棄物処分高度化システム確証試験（平成 9～13 年度）の中で測定された腐食減量より算出した腐食厚さをまとめたものである。同図より、腐食減量は浸漬初期に多量に生じ、試験期間が長くなっても殆ど増加しないことが分かる。このことから、浸漬初期に試験系内（本試験では、高精度ガス発生量評価システムの配管等）に残留している空気や試験体を試験容器より取り出した後の大気接触によって酸素消費型腐食を起こしている可能性が考えられる。また、ショットブラスト処理時に試験体表面に残留した研磨材（アルミナ）が脱スケール時に脱落することにより重量カウントのロス等が考えられるが、原因を特定することはできない。

これらのことを確認するため、短期間の試験を行い、その腐食減量を測定することにより、浸漬初期の腐食量を評価することとした。試験期間は、浸漬直後の様子を見るため、1 日及び 5 日を選択した。

また、本試験設備では、定期的（約 1 回 / 月）に脱気水を試験容器に供給するため、その際に空気（酸素）が試験容器に混入して腐食減量を増大させた可能性がある。このため、脱気水を試験容器に供給する前後（試験期間：33 日、35 日）の試験体を取り出し、その腐食減量を測定してその影響を評価した。

試験条件を表 4.5-1 に示す。

試験体には、SPHCをショットブラストで表面処理した板状のものをを用いた。試験液は、過飽和の水酸化カルシウム溶液 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10g/l) に塩化物イオン濃度を 5,000ppm に調整したものをを用いた。期間は腐食減量と等価腐食速度の相違を評価するために、1、

5、33、35日とした。

腐食減量と等価腐食速度の違いの評価に関する試験フローは前述「4.1 塩化物イオン濃度がガス発生量に及ぼす影響評価」と同様である。

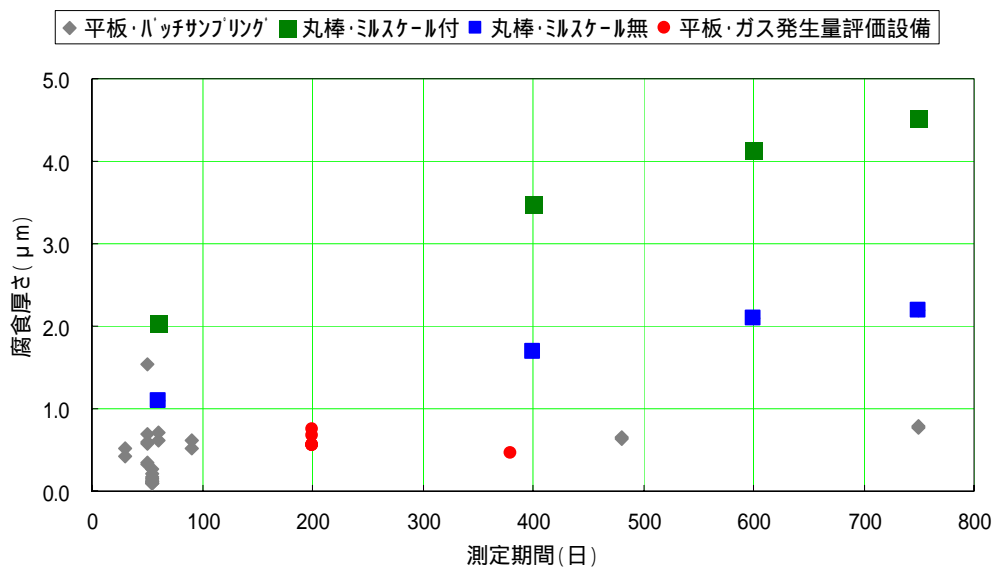


図 4.5-1 各種試験による測定期間と腐食減量
(注：丸棒・ミスケール付は試験開始前よりスケールが付着している試験体である)

表 4.5-1 腐食減量と等価腐食速度の違いの評価・試験条件

No.	試験条件					
	試験材料			試験溶液		試験期間 (日)
	材料	形状 (mm)	表面処理	種類及び塩化物イオン濃度	pH	
1	炭素鋼 SPHC	80×120×3 ×5 枚 + 60×30×3 ×1 枚	ショット プラス 処理	Ca(OH) ₂ 溶液 10g/l 塩化物イオン濃度： 5,000ppm	12.5	1
2						5
3						33
4						35

注 1) 34 日目に試験容器に給水。

4.5.3 試験結果

(1) 水素ガス発生量

水素ガス濃度の経時変化を図 4.5-2 に示す。

図から、5 日～35 日までの発生する水素ガス濃度は差が無く、130ppb 前後で移行することがわかる。ただし、1 日浸漬では、発生量が少なく測定ができなかった。

単位面積当りの累積水素ガス発生量の経時変化を図 4.5-3 に示す。

図から、浸漬期間が増加するに従って単位面積当たりの累積水素ガス発生量が直線的に増加することがわかった。

測定された水素ガス濃度が鉄のマグネタイト生成反応 ($3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2$) にのみから発生すると想定し、鉄の等価腐食速度の経時変化を図 4.5-4 に示す。

図から、5 日～35 日までの等価腐食速度は $0.1 \mu\text{m}/\text{y}$ 程度で推移することが確認できた。

等価腐食速度から求めた累積等価腐食厚さ経時変化を図 4.5-5 に示す。

図から、浸漬期間が増加するに従って単位面積当たりの等価腐食厚さが増加することが確認できた。このことから、浸漬 5 日では腐食厚さ $0.002 \mu\text{m}$ 程度に対し、35 日では $0.01 \mu\text{m}$ 程度と浸漬期間による腐食厚さに差があると推定できた。

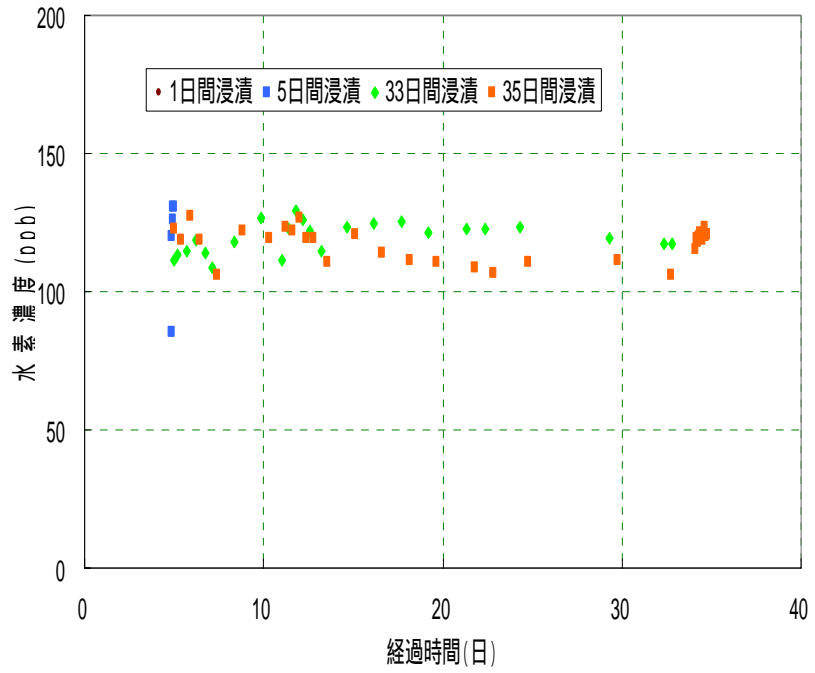


図 4.5-2 発生する水素ガス濃度の経時変化

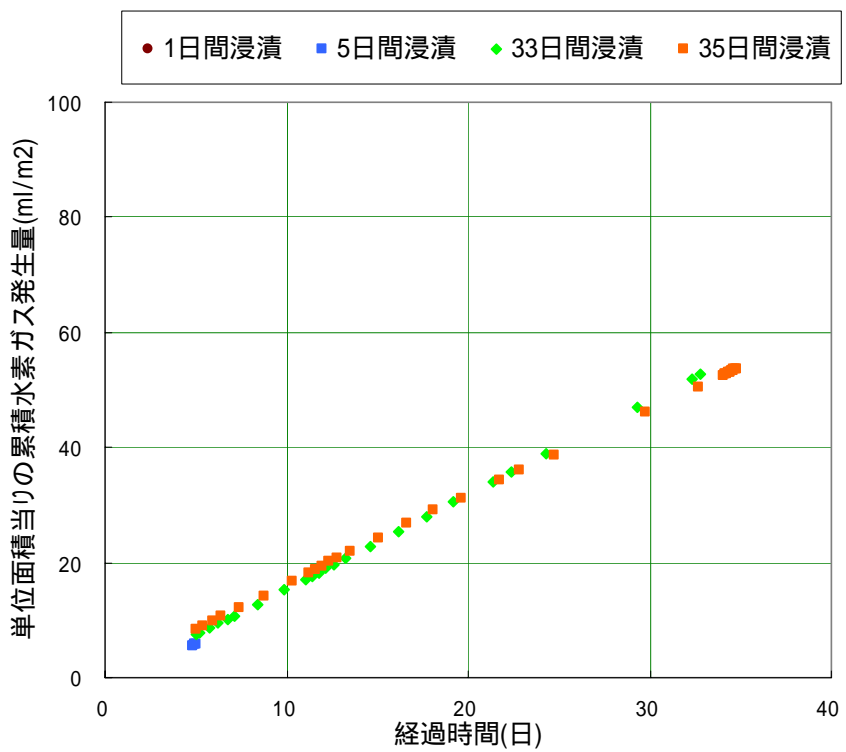


図 4.5-3 試験体当たりの累積水素ガス発生量の経時変化

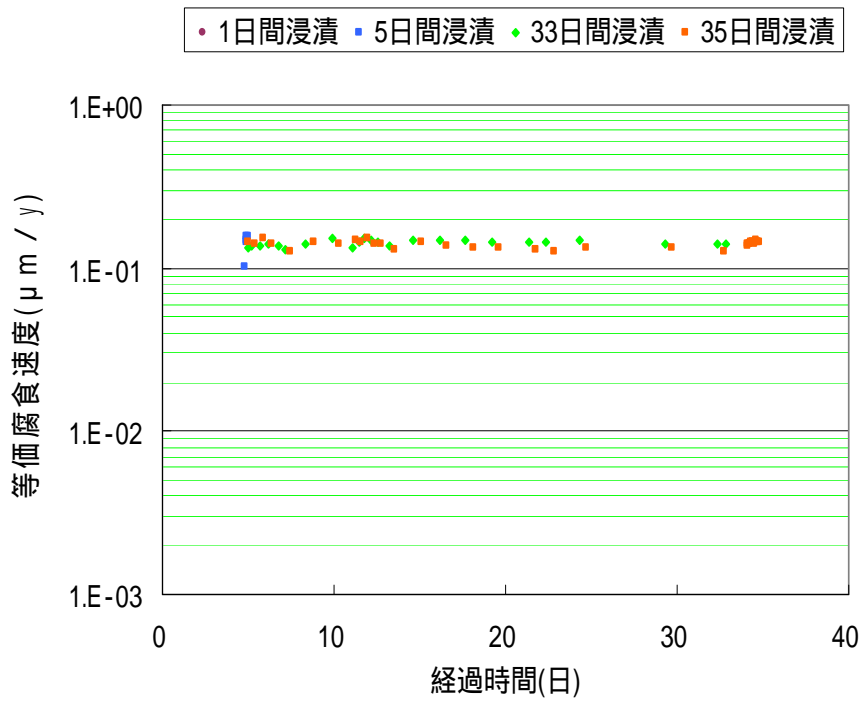


図 4.5-4 等価腐食速度の経時変化

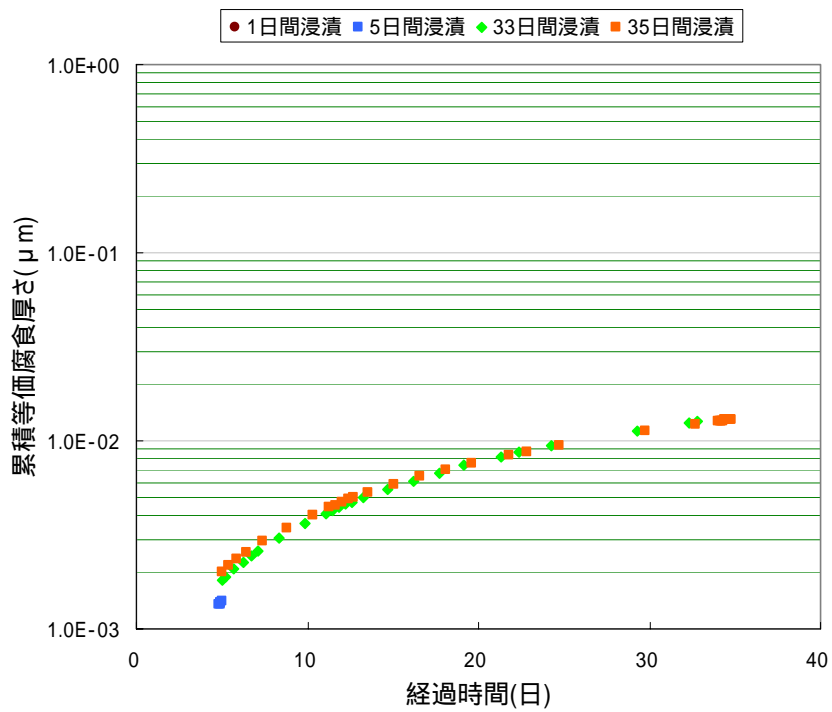


図 4.5-5 累積等価腐食厚さの経時変化

(2) 試験体の外観、表面変化

試験開始前と試験終了後の試験体(炭素鋼)の外観変化の様子を図 4.5-6 に 5 日浸漬の試験体の写真を示す。また、35 日浸漬の試験体の写真を図 4.5-7 に示す。

図 4.5-6 と図 4.5-7 から、浸漬期間 5 日、35 日の試験体共に脱スケール(脱錆)後の表面は、初期の金属光沢はないものの、局部腐食は観察されず差がないことが確認できた。

浸漬 5 日の試験体の表面を XPS で分析した結果の深さ方向に対する組成分布を図 4.5-8 に示す。また、0.3 μm スパッタリング後の広域光電子スペクトルを図 4.5-9 に示す。

図 4.5-8 から、スパッタリング 5min までは酸素(O)の方が鉄(Fe)より組成比率が高いがそれ以降は、Feの方が高くなることがわかる。また、図 4.5-9 から、0.3 μm においても Fe のピークがはっきりと確認できた。

浸漬 35 日の試験体の表面を XPS で分析した結果の深さ方向に対する組成分布を図 4.5-10 に示す。また、0.3 μm スパッタリング後の広域光電子スペクトルを図 4.5-11 に示す。

図 4.5-10 から、スパッタリング 25min までは O の方が Fe より組成比率が高いことがわかった。これは、浸漬 5 日に比べ O がより深く進行したものと考えられる。また、図 4.5-11 の 0.3 μm においては、浸漬 5 日とほぼ同様なピークが確認できた。



試験前



取り出し直後



脱スケール後

図 4.5-6 5日浸漬の試験体の外観観察結果



試験前



取り出し直後



脱スケール後

図 4.5-7 35 日浸漬の試験体の外観観察結果

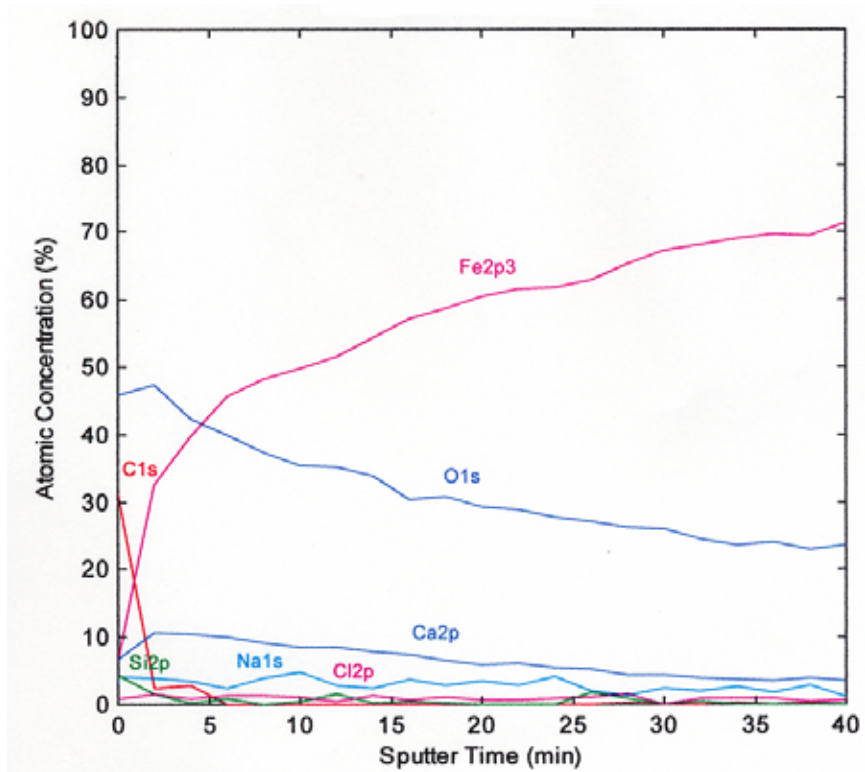


図 4.5-8 5日浸漬の試験体の深さ方向の組成分布

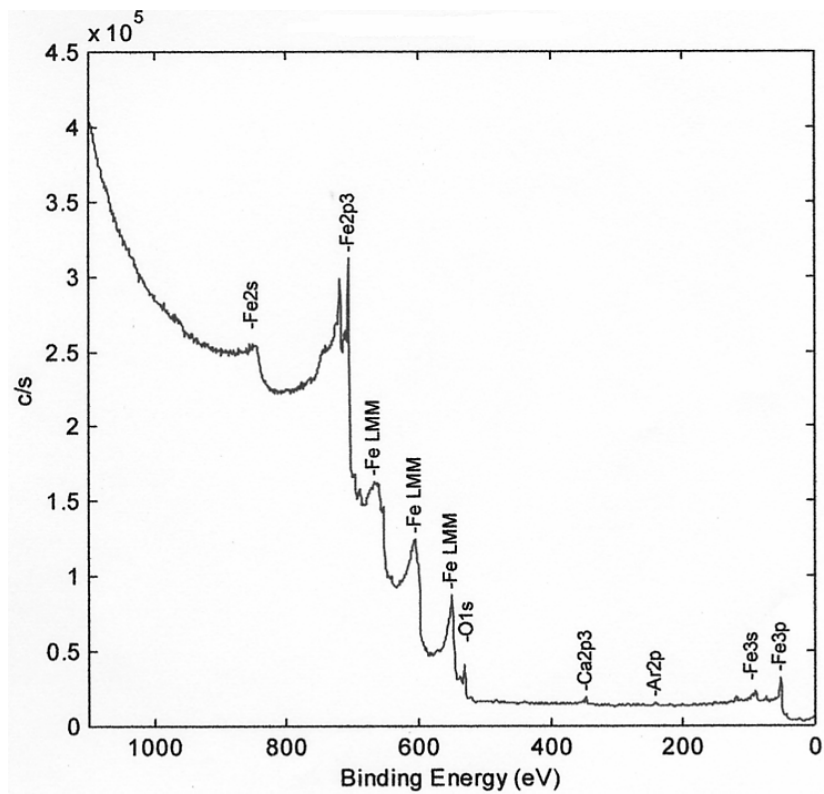


図 4.5-9 5日浸漬の試験体の表面皮膜解析結果 (0.3 μm 以上の後広域)

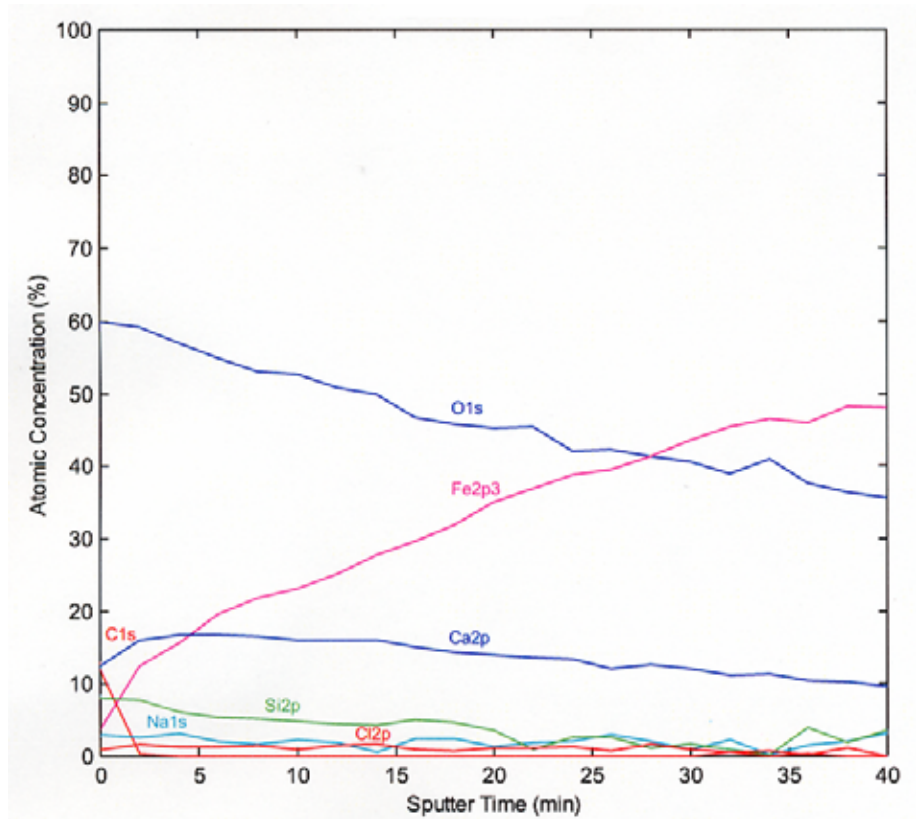


図 4.5-10 35 日浸漬の試験体の深さ方向の組成分布

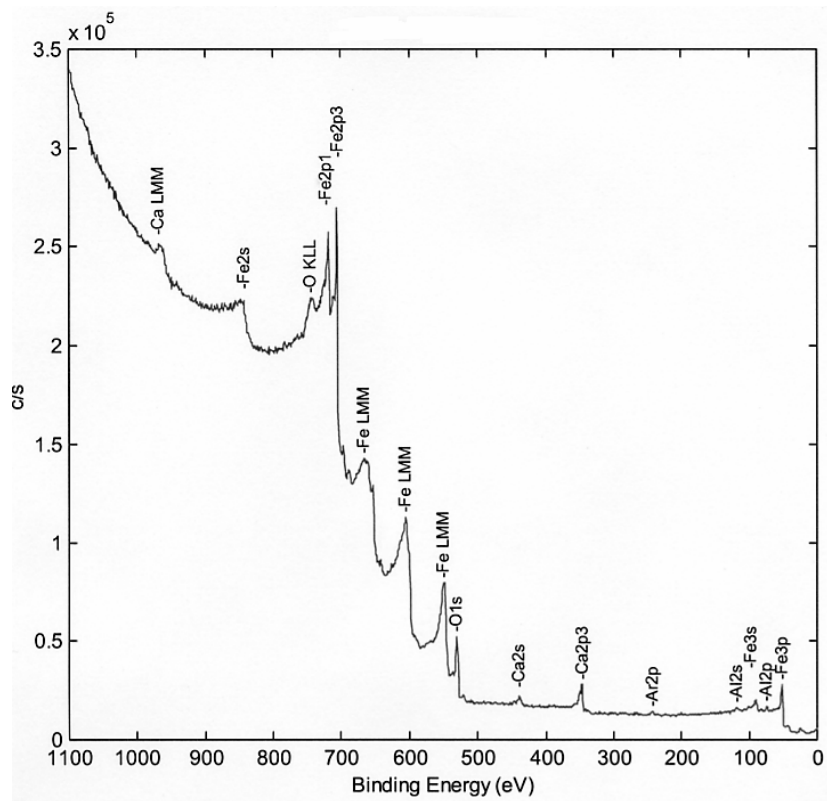


図 4.5-11 35 日浸漬の試験体の表面皮膜解析結果 (0.3 μm ｽｯﾀ後広域)

(3) 腐食減量

試験体の試験前後での重量変化から腐食厚さ算出した結果を表 4.5-2 に示す。なお、腐食厚さは、均一に腐食しているものと仮定して算出した。

表から、腐食減量から算出した腐食厚さは、浸漬 1 日、5 日、35 日が 0.18~0.19 μm であることが確認できた。また、浸漬 33 日の腐食厚さは若干小さいが 0.14 μm であった。

腐食が進んでいないと考えられる浸漬 1 日においても、腐食減量からは 0.18 μm 程度の腐食厚さが算出された。これは、腐食現象に起因しない影響によるものと考えられる。

表 4.5-2 腐食減量から算出した腐食厚さ

No.	試験期間 (日)	重量評価全表面積 (m^2)	試験前総重量 (g)	脱スケール後総重量(g)	腐食重量 (g)	腐食厚さ (μm)
1	1	0.103	1288.6873	1288.5330	0.154	0.183
2	5	0.103	1288.9205	1288.7681	0.152	0.181
3	33	0.103	1287.9239	1287.8049	0.119	0.141
4	35	0.103	1287.7199	1287.5596	0.160	0.191

4.5.4 考察

腐食減量と等価腐食速度の違いを明らかにするため、同一の試験体を 4 体作製し、浸漬期間を 1~35 日間の試験を行った。この結果、ほとんど水素ガスが発生していない時点(1~5 日間)でも、腐食減量から求めた腐食厚さは 0.2 μm 程度あることがわかった。

この 0.2 μm 相当分の腐食の原因としては、下記のものが考えられる。

- ・ 試験体取り付け時、溶液中の残留酸素により腐食
- ・ 運転時、試験系内に残留している酸素により腐食
- ・ 試験体取出し時、試験体が大気にふれて腐食
(試験体は濡れた状態にある)
- ・ 脱スケール(陰極電解処理)時に、試験体より脱離

浸漬期間 5 日と 35 日のデータ(浸漬期間 5 日の腐食厚さは 0.18 μm 、浸漬期間 35

日の腐食厚さは $0.19 \mu\text{m}$) を比較すれば、浸漬期間 5 日 ~ 35 日間の腐食減量厚さは $0.01 \mu\text{m}$ になる。一方、浸漬期間 5 日 ~ 35 日間の水素ガス発生による等価腐食厚さは、約 $0.01 \mu\text{m}$ (浸漬期間 5 日の等価腐食厚さは $0.002 \mu\text{m}$ 、浸漬期間 35 日の等価腐食厚さは $0.013 \mu\text{m}$) となる。すなわち、浸漬期間 5 日 ~ 35 日においては、腐食減量から求めた腐食厚さと水素ガス発生量から求めた等価腐食厚さはよく一致している。

以上のことから、浸漬初期の腐食の原因の特定には至っていないが、水素ガス発生量は試験体の表面への水酸化カルシウム付着状態に大きな影響を受けないこと、腐食減量は試験体の表面状態に大きく依存していることが推察された。さらに、表面状態が同一であり低酸素状態が維持されるならば、腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さは、よく一致することがわかった。また、給水時の影響は、初期の腐食減量と比較すると無視し得るほど小さいと考えられる。

本検討の結果より、カルシウム平衡水 (塩化物イオン濃度 5000ppm 、 $\text{pH}12.5$) では浸漬初期に $0.18 \mu\text{m}$ 程度腐食する仮定すると、同一試験条件で 537 日間浸漬した試験では、表 4.5-3 のようになり、腐食減量から求めた腐食厚さと水素ガス発生量から求めた等価腐食厚さは良く一致する。

表 4.5-3 腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さの比較

塩化物イオン濃度	試験期間 (日)	腐食厚さ (μm)		5 ~ 537.8 日間の等価腐食厚さ tg (μm)	tw/tg
		試験期間腐食厚さ	5 ~ 537.8 日間の腐食厚さ tw		
5,000	537.8	0.249	0.069	0.080	0.86

注 1) 浸漬 5 日間の腐食は $0.18 \mu\text{m}$ として評価。

注 2) 5 日間の等価腐食厚さは $0.001 \mu\text{m}$ 、537.8 日間の等価腐食厚さは $0.081 \mu\text{m}$ 。

4.6 炭素鋼から発生するガスの長期挙動評価

4.6.1 目的

ここでは、金属として最も多量に使用が予定される炭素鋼をとりあげ、この炭素鋼と溶液との反応による水素ガス発生挙動を出来る限り長期にわたり実験的に評価することを目的とした。

4.6.2 試験条件及び試験方法

加工法の違う炭素鋼 SPHC と SPCC を用いて、炭素鋼からの水素ガス発生量の長期挙動を行った。試験条件を表 4.6-1 に示す。

試験体には、SPHC及びSPCCをショットブラストで表面処理した板状のものを用いた。試験液は、過飽和の水酸化カルシウム溶液 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10g/l) に塩化物イオン濃度を 5,000ppmに調整したものを用いた。期間は出来る限り長期とし、本研究では最大 892 日まで実施した。

腐食減量と等価腐食速度の違いの評価に関する試験フローは前述「4.1 塩化物イオン濃度がガス発生量に及ぼす影響評価」と同様である。

表 4.6-1 長期的なガス発生挙動評価・試験条件

No.	試験体			試験溶液		試験期間 (日)
	材料	形状 (mm)	表面 処理	種類及び 塩化物イオン 濃度	pH	
1	SPCC	80×120×3 ×5 枚 + 60×30×3× 1 枚	ショット ブラスト 処理	Ca(OH) ₂ 溶液 10g/l 塩化物イオン濃 度：5,000ppm	12.5	613.0
2	SPCC					718.0
3	SPHC					719.0
4	SPHC					892.1
5	SPHC					892.1

4.6.3 試験結果

(1) 水素ガス発生量

水素ガス濃度の経時変化を図 4.6-1 に示す。

図から、炭素鋼の加工法の違いによる水素ガス発生挙動に差がないことが確認できた。

約 50 日経過までは水素ガス濃度が最大 200ppb 程度まで上昇するが、その後 100 日経過までは急激に減少し、それ以降も緩やかに推移することがわかった。また、892 日

経過時点では 20ppb 程度であることが確認できた。

単位面積当りの累積水素ガス発生量の経時変化を図 4.6-2 に示す。

図から、浸漬期間が増加するとともに単位面積当たりの累積水素ガス発生量が増加することが確認できた。試験体により若干のばらつきはあるが、約 900 日経過時点の累積水素ガス発生量は、600ml/m²以下であると推定できる。

測定された水素ガス濃度が鉄のマグネタイト生成反応 ($3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2$) にのみから発生すると想定し、鉄の等価腐食速度の経時変化を図 4.6-3 に示す。

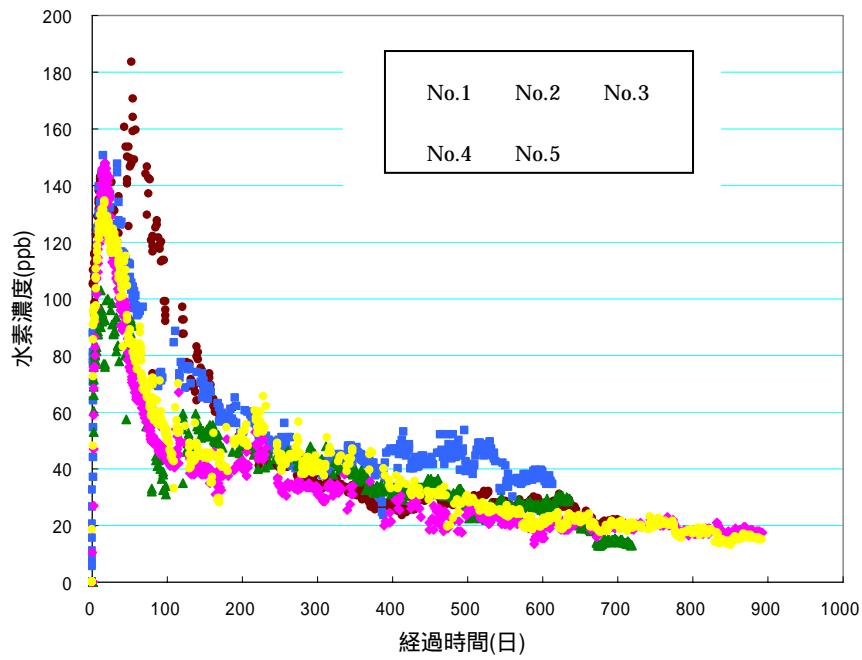
図から、等価腐食速度は浸漬期間が長くなるに伴い緩やかに低下することが確認できた。また、892 日経過後の等価腐食速度は 0.02 $\mu\text{m}/\text{y}$ 程度であることがわかった。

等価腐食速度から求めた累積等価腐食厚さ経時変化を図 4.6-4 に示す。

図から、浸漬期間が増加するとともに単位面積当たりの等価腐食厚さが増加することが確認できた。しかし、900 日経過しても 0.1 μm 程度であることが推定できる。

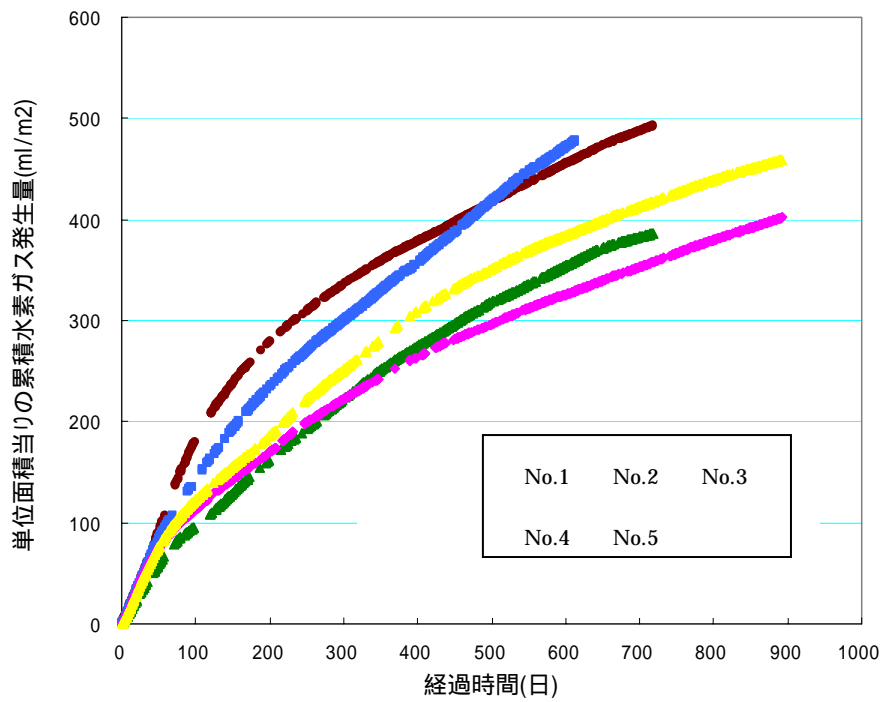
これらのデータを浸漬後の 100 日間毎の平均等価腐食速度をまとめたものを表 4.6-2 に示す。また、それを棒グラフにしたものを図 4.6-5 に示す。図から、等価腐食速度は時間と共に減少していることがわかった。

これらのことから、等価腐食速度は数 10 日間程度の時間間隔では増減はあるが、100 日間の時間間隔では単調に減少することが確認できた。



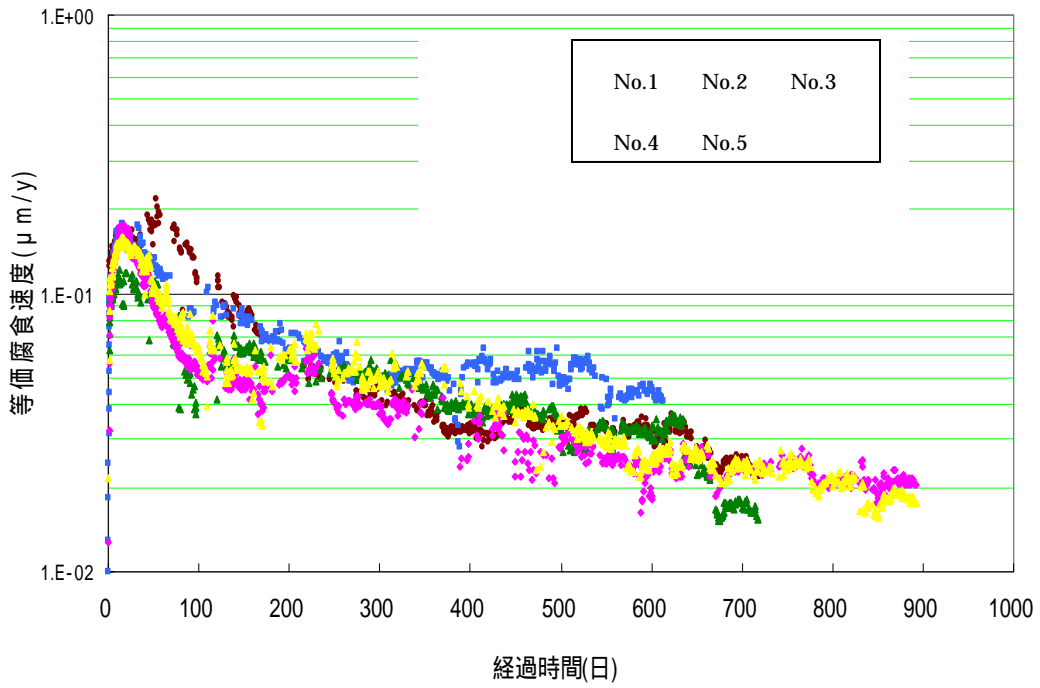
注) No.3,4,5 : SPHC No.1,2 : SPCC

図 4.6-1 長期試験評価・水素ガス濃度の経時変化



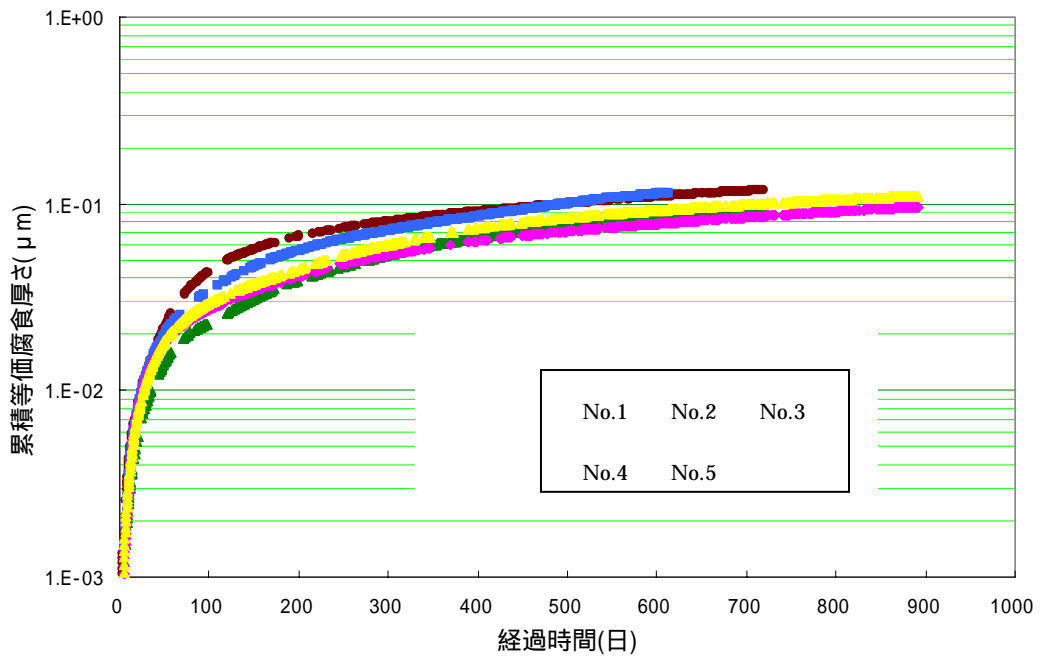
注) No.3,4,5 : SPHC No.1,2 : SPCC

図 4.6-2 長期試験評価・単位面積当たりの累積水素ガス発生量



注) No.3,4,5 : SPHC No.1,2 : SPCC

図 4.6-3 長期試験評価・等価腐食速度の経時変化



注) No.3,4,5 : SPHC No.1,2 : SPCC

図 4.6-4 長期試験評価・累積等価腐食厚さの経時変化

表 4.6-2 期間別の等価腐食速度

No.	平均等価腐食速度 ($\mu\text{m/y}$)							
	100 ~ 200 日	200 ~ 300 日	300 ~ 400 日	400 ~ 500 日	500 ~ 600 日	600 ~ 700 日	700 ~ 800 日	800 ~ 900 日
1	0.0790	0.0576	0.0499	0.0528	0.0473	0.0301	-	-
2	0.0573	0.0525	0.0454	0.0383	0.0313	0.0249	0.0164	-
3	0.0865	0.0490	0.0372	0.0337	0.0335	0.0290	0.0204	
4	0.0495	0.0456	0.0362	0.0283	0.0255	0.0240	0.0234	0.0211
5	0.0553	0.0576	0.0509	0.0365	0.0288	0.0248	0.0223	0.0199
平均値	0.0655	0.0525	0.0439	0.0379	0.0333	0.0265	0.0206	0.0205

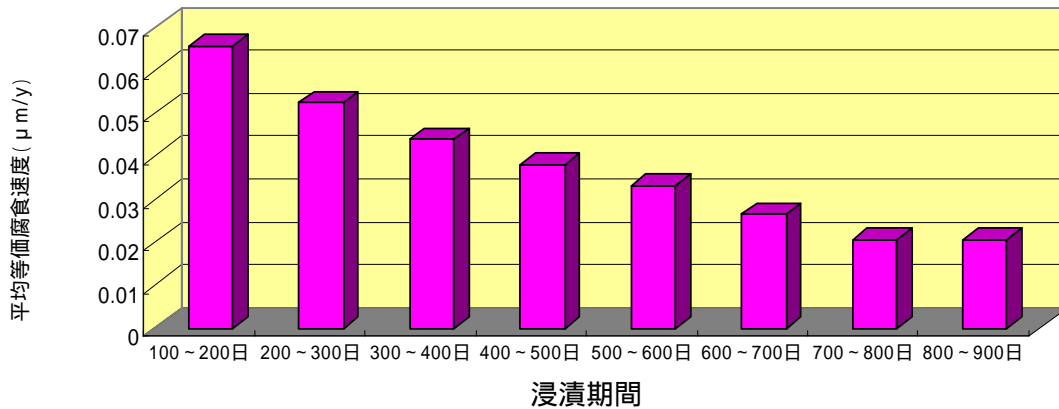


図 4.6-5 期間別の平均等価腐食速度

(例えば、400 ~ 500 日は、浸漬後 400 日目 ~ 500 日目の等価腐食速度の平均値)

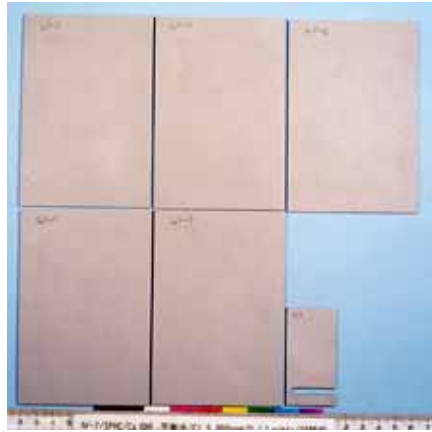
(2) 試験体の外観・表面変化及び重量変化

試験開始前と試験終了後の試験体(炭素鋼)の外観変化の様子を図 4.6-6 に 892 日浸漬 SPHC の試験体の写真を示す。

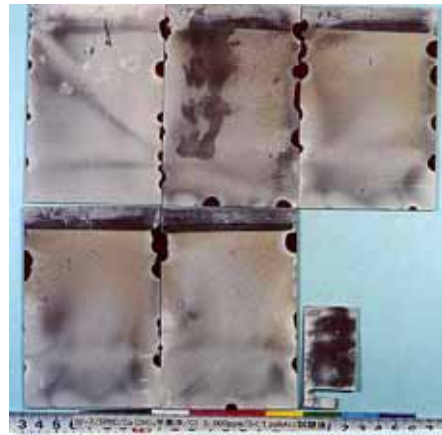
図から、試験体の側面には大きな斑点が現れており、これは水酸化カルシウム粉末が付着したものと考えられる。この原因は不明であるものの、この斑点位置で局部腐食が発生しておらず、ガス発生評価上の問題点はないものと考えられる。

892 浸漬 SPHC の試験体の表面を XPS で分析した結果の深さ方向に対する組成分布を図 4.6-7 に示す。また、鉄 (Fe) に係わるエネルギー範囲の深さ方向毎の電子スペクトル変化を図 4.6-8 に示す。

図 4.6-7 から、200nm までのスパッタリング範囲では酸素 (O) の方が鉄 (Fe) より組成比率が高いことが確認できた。また、図 4.6-8 から、0.2 μm (200nm) の深さでも金属鉄はほとんど確認できなかった。



試験前



取り出し直後



脱スケール後

図 4.6-6 SPHC の試験体 (No.5) の外観観察結果

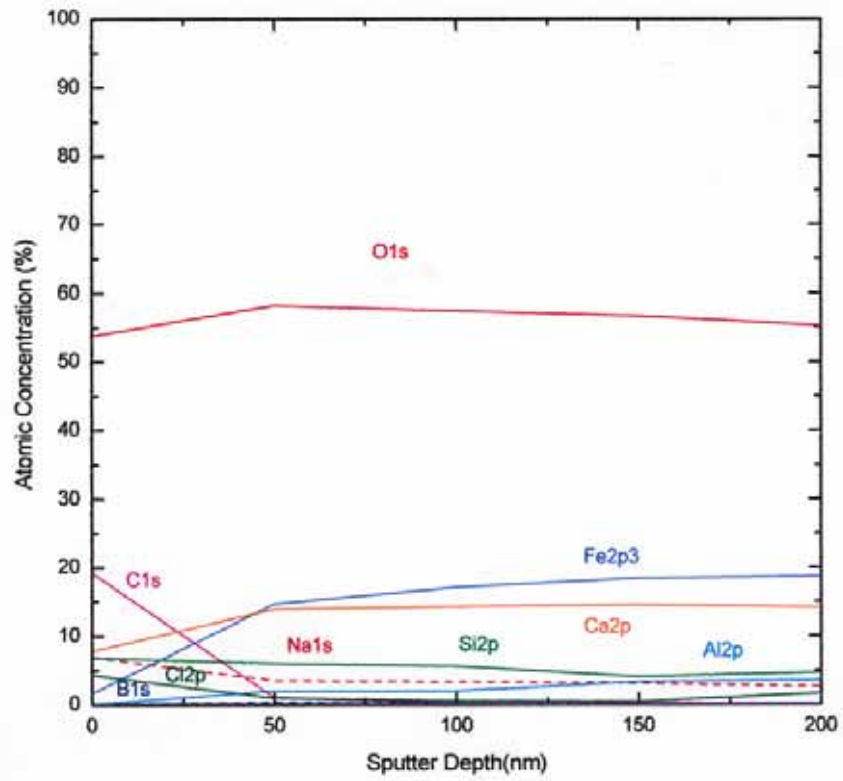


図 4.6-7 SPHC の試験体 (No.5) の深さ方向の組成分布

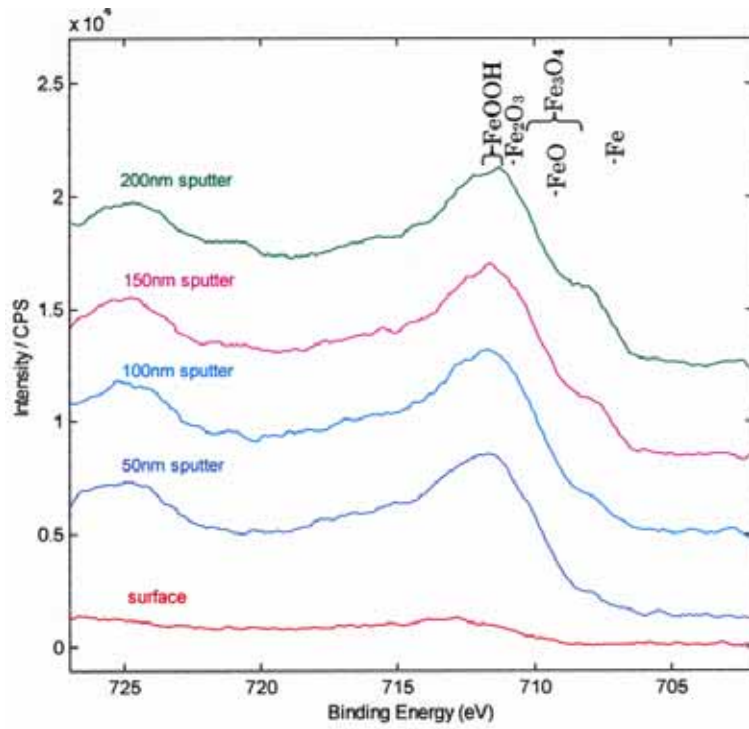


図 4.6-8 SPHC の試験体 (No.5) の鉄の光電子スペクトル

腐食厚さと等価腐食厚さを比較した結果を表 4.6-3 に示す。腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さは異なった値を示している。

No.1、2 及び 3 については、脱スケールの際に約 0.2 μm の腐食が発生すると仮定すると、腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さは良い一致を示した。No.4 及び 5 については、試験期間内の腐食厚さと等価腐食厚さの差は 0.4 μm 程度と小さくなっていることがわかった。この原因は明確ではないが、これらの試験体は取り出し後の試験体表面に多量のカルシウム粉末が付着していたため、試験体乾燥に時間を要し、この期間に大気腐食が発生したためと考えられる。

表 4.6-3 腐食減量から求めた腐食厚さと等価腐食厚さの比較

No.	試験期間 (日)	腐食厚さ		等価腐食厚さ		-
		試験期間 腐食厚さ (μm)	年間 腐食厚さ tw($\mu\text{m}/\text{y}$)	試験期間 等価腐食 厚さ(μm)	年間等価 腐食厚さ tg($\mu\text{m}/\text{y}$)	
1	613.0	0.364	0.217	0.114	0.068	0.250
2	718.0	0.233	0.118	0.0925	0.047	0.145
3	719.0	0.303	0.154	0.118	0.060	0.185
4	892.1	0.555	0.227	0.0963	0.039	0.459
5	892.1	0.510	0.209	0.110	0.045	0.400

注) No.3,4,5 : SPHC No.1,2 : SPCC

4.6.4 考察

長期的なガス発生挙動を明らかにするため浸漬 1000 日間に近い試験を行い、水素ガス発生量を測定した。

長期的なガス発生挙動に関する試験からは、以下のことが明らかになった。

- ・水素ガス発生量は、変動はあるものの 100 日間単位では時間と共に単純に減少する。
- ・浸漬初期には、等価腐食速度で 0.1 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以上の水素ガス発生量が見られることもあるが、1 年以上経てば 0.1 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下となり、800 日程度経過した後は 0.02 $\mu\text{m}/\text{y}$ 程度である。処分環境における炭素鋼のカルシウム水環境での水素ガス発生量は、長期的には 0.02 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下であると考えられる。

第5章 ガス発生量評価のまとめ

本研究では、炭素鋼の還元条件下での腐食による水素ガス発生量を測定したデータの信頼性を向上させることと、その測定方法に基づき、炭素鋼の還元条件下での水素ガス発生に及ぼす要件とその影響を評価することを目的として実施してきた。

ここでは、実施した試験の全容をとりまとめ、その成果と今後の展開を整理する。

放射性廃棄物の処分を考えた場合に、水素ガス発生に及ぼす要因としては表 5-1 に示すものが考えられる。同表には、本試験開始前に得られていた知見・問題点¹⁾²⁾も記載した。

表 5-1 水素ガス発生に及ぼす要因

区分	項目	試験前の知見・問題点
金属材料 (試験体)	炭素鋼からの水素ガス発生	炭素鋼の腐食速度は 0.1 ~ 100 $\mu\text{m/y}$ 、等価腐食速度は 0.003 ~ 10 $\mu\text{m/y}$ の評価幅が大きい。
	炭素鋼鋼種の影響	鋼種の違いは無視しうるものとして検討されていない。
	隙間の影響	低酸素雰囲気での試験では確認されていないが、隙間腐食は発生すると示唆されている。
	腐食生成物の影響	腐食生成物の蓄積により腐食速度は数 10 倍になると報告はあるものの、否定的見解もある。
	セメント系材料被覆の影響	十分な知見無し。
地下水環境 (試験溶液)	塩化物イオンの影響	大気では、塩化物イオン濃度が増加すると局部腐食が発生し易く、腐食速度が増大する。
	pH の影響	pH の影響は、明確に報告無し。ただし、影響は大きいことは報告されている。
	酸素の影響	低酸素の報告はあるが、酸素濃度未測定のため、評価不能。
	溶液の種類の影響	種々の溶液で試験されているが、処分場の組成での未測定。
	溶液温度の影響	アルカプロットに乗ることの多くの報告有り。ただし、勾配は異なる。
その他	ガス発生の長期挙動	試験方法に起因するかもしれないが、一定期間後水素ガス発生量が増大するとの報告あり。
	試験環境の電位	試験環境のモニタリングは十分に行われていない。
	腐食厚さの違い	電気化学試験等多くの試験が行われているが、試験方法により、大きな差異あり。
	他金属のガス発生	ステンレス鋼は、炭素鋼と比較して十分小さな等価腐食速度であることが報告されている。

以下これらについて、今までに得られた知見に基づき検討してみる。なお、本調査で行った試験は、高精度ガス発生量評価システムを使用した試験であり、基本的に試験溶液：カルシウム平衡水、溶液温度 35℃、雰囲気酸素濃度 1ppb 以下である。

5.1 金属材料（試験体）

5.1.1 炭素鋼からの水素ガス発生

炭素鋼からの水素ガス発生量については、本調査の主目的でもあり、長期試験（最大 900 日程度）により水素ガス発生量を等価腐食速度の挙動として評価した。

試験溶液は、カルシウム平衡水及び AEA セメント平衡水（予備試験）のみであるが、等価腐食速度は時間と共に低下し、900 日経過時点でも更に低下していることを確認した。カルシウム平衡水、溶液温度 35℃、雰囲気酸素濃度 1ppb 以下の場合には、800 日程度経過した後の等価腐食速度は $0.02 \mu\text{m/y}$ 程度であることを確認した（図 5.1-1 参照）。

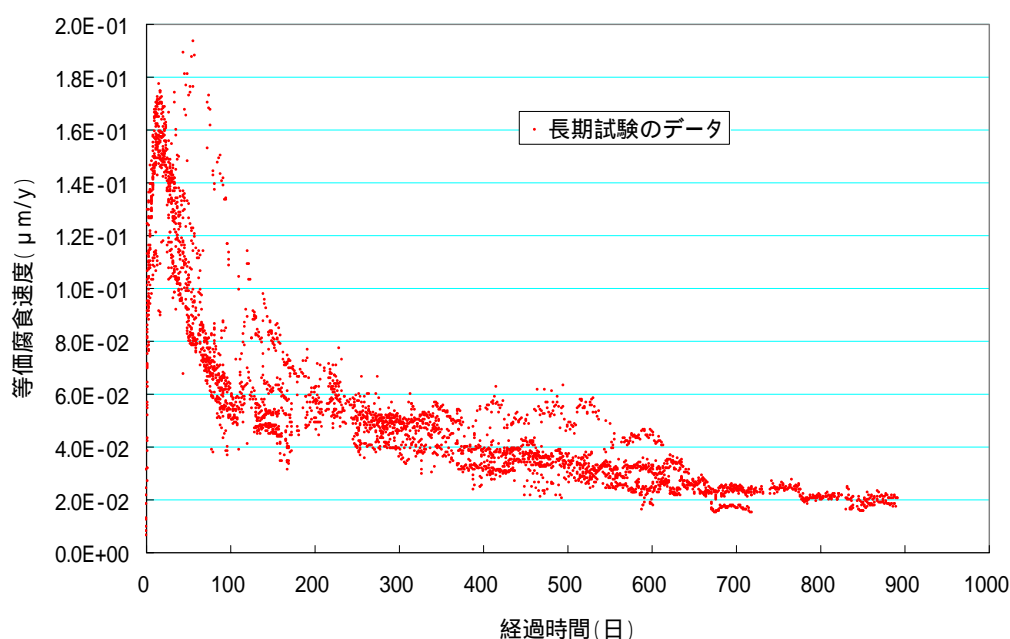


図 5.1-1 カルシウム平衡水における炭素鋼の等価腐食速度

5.1.2 炭素鋼鋼種の影響

放射性廃棄物処分場で用いられる炭素鋼には、容器材（例えば SPHC）、鉄筋材（例えば SD345）等が考えられる。これら炭素鋼の種類によって水素ガス発生量が異なるの

であれば、炭素鋼の鋼種、製造方法等を規定する必要性が生じる可能性がある。このため本調査では、炭素鋼のうち比較的化学成分が異なる鉄筋の高炉材と電炉材について、その違いが水素ガス発生量に及ぼす影響を調べた。

比較に用いた炭素鋼種の元素組成を表 5.1-1 にまとめる。

浸漬期間毎の等価腐食速度を表 5.1-2 にまとめる。また、浸漬期間に対する等価腐食厚さを図 5.1-2 に示す。

これらの結果から、炭素鋼種の違いによる水素ガス発生量にはほとんど違いがないことを評価できた。

表 5.1-1 試験に使用した炭素鋼の成分分析結果

No.		1	2	(参考) JIS G 3112
SD345 区分		高炉材	電炉材	
化学成分 (%)	C	0.22	0.24	0.27 以下
	Si	0.35	1.10	0.55 以下
	Mn	1.46	0.028	1.60 以下
	P	0.012	0.034	0.040 以下
	S	0.011	0.031	0.040 以下
	Cu	0.01	0.31	
	Ni	0.02	0.10	
	Cr	0.04	0.29	
	Mo	-	0.01	
	Al	0.016	0.005	
	V	0.021	0.008	
	N	0.005		

表 5.1-2 炭素鋼の鋼種の影響評価・浸漬期間毎の等価腐食速度

鋼種	平均等価腐食速度 ($\mu\text{m/y}$)				期間別平均等価腐食速度 ($\mu\text{m/y}$)		
	100 日間	200 日間	300 日間	360 日間	100 ~ 200 日	200 ~ 300 日	300 ~ 360 日
SD345 高炉材	4.9E-02	4.3E-02	4.1E-02	4.0E-02	3.8E-02	3.6E-02	3.5E-02
SD345 電炉材	8.0E-02	5.8E-02	4.9E-02	4.4E-02	3.5E-02	3.0E-02	2.1E-02

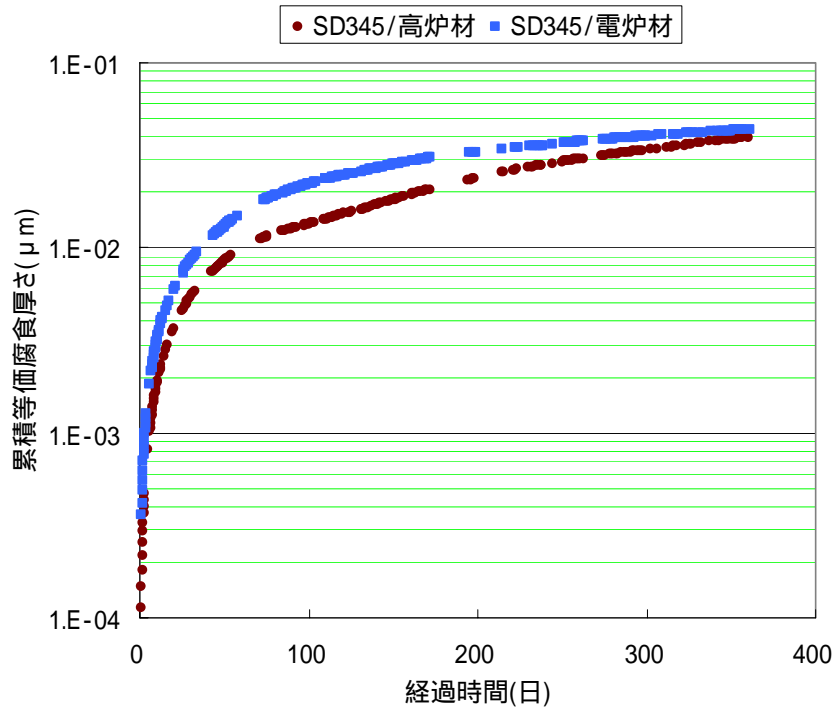


図 5.1-2 炭素鋼鋼種の違いが水素ガス発生量に及ぼす影響

5.1.3 隙間の影響

大気雰囲気では金属材料に隙間があると、酸素濃度の濃淡が発生し、隙間腐食が発生することが知られている³⁾。高精度ガス発生量評価システムでは、試験体と支持台の間に隙間がある構造になっているが、今回の試験期間（累積運転時間：約 50 年）では、このような腐食は観測されなかった。

隙間腐食が発生しないことを断定するものではないが、もともと溶存酸素濃度が極めて低いため極めて発生し難いものと考えられる。

今後、隙間の影響を明確にするためには、酸素濃度をパラメータとして隙間腐食の発生確率を調査することも一つの方法である。

5.1.4 腐食生成物の影響

兒島等^{4),5)}は、高レベル放射性廃棄物用オーバーパック材料腐食に関連し、炭素鋼の周囲に腐食生成物を模擬した Fe_3O_4 試薬粉末（圧縮状態）を付与し、その周りを圧縮ベントナイトで覆った試験体を作製した時に、大きな腐食速度を得たと報告している。また、これらの一連の試験により「炭素鋼の腐食速度は腐食生成物の堆積により加速される。また、ベントナイト環境では初期に比較的小さく、腐食生成物の堆積により加速される。」

と報告している。これに関連し、深谷等⁶⁾は、模擬ベントナイト平衡水環境のマグネタイト上で水素発生カソード反応が大きくなり、水素発生反応が加速されることを示唆している。ただし、渡部等⁷⁾はマグネタイトと炭素鋼のカップリングによって炭素鋼の腐食は加速されるが、この加速はマグネタイトの還元によるもので、水素発生反応の加速は確認されなかったと報告している（これに対して明石等⁸⁾は、ベントナイト環境ではマグネタイトの自己還元反応はほとんど生じ得ないと反論している）。伏脇等⁹⁾の報告でも、マグネタイトが水素発生を促進する効果はほとんどないとしている。

水素ガス発生量に対する腐食生成物の影響は、処分環境に大きな影響を及ぼす可能性があるため、十分な考慮が必要である。

高精度ガス発生量評価システムで行った1000日間程度の試験では、等価腐食速度は、時間とともに減少する結果が得られた。腐食生成物としてマグネタイト、水酸化物等の腐食生成物は特定出来ていないものの、腐食生成物の堆積によるガス発生の加速効果は認められなかった。

5.1.5 セメント系材料被覆の影響

処分環境で、鉄筋材等の炭素鋼はセメント系材料に被覆されている。このような場合の炭素鋼の腐食にともなう水素ガス発生量を約500日間にわたり測定した。その結果、水素ガスがセメント系材料より放出される時期は100～400日間程度遅れ（かぶり厚さ約10mm）、等価腐食速度も浸漬初期には低くなることが確認された（図5.1-3参照）。

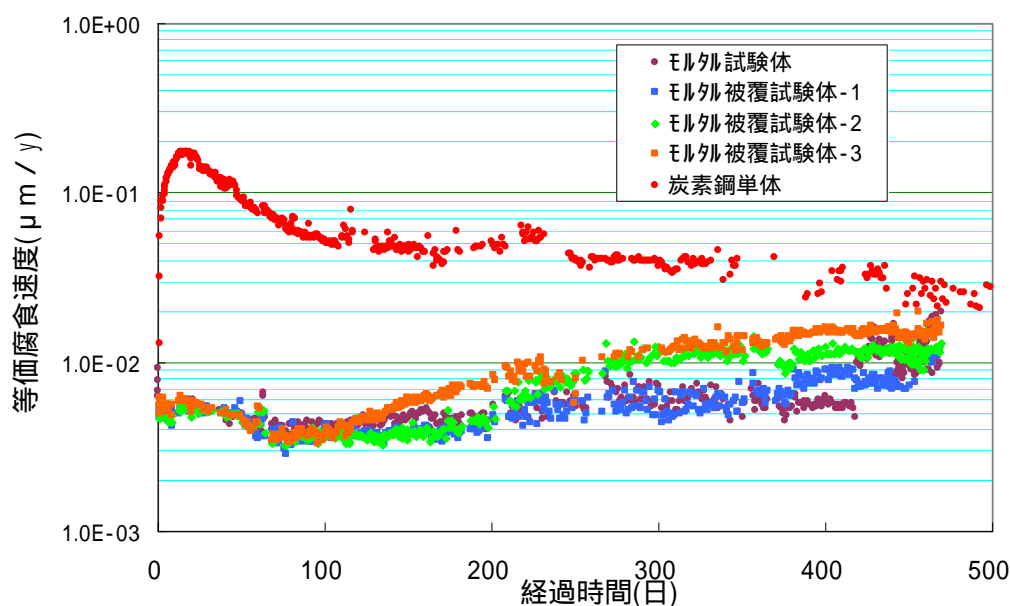


図 5.1-3 セメント系材料に被覆された炭素鋼の等価腐食速度

5.2. 地下水環境（試験溶液）

5.2.1 塩化物イオン濃度の影響

塩化物イオン濃度の影響については、カルシウム平衡水中での塩化物イオン濃度範囲 5 ~ 20000ppm で試験を行った。その結果、処分環境で想定される塩化物イオン濃度 5 ~ 5000ppm の範囲では、塩化物イオン濃度は水素ガス発生量にほとんど影響を及ぼさないことが確認された（図 5.2-1 参照）。

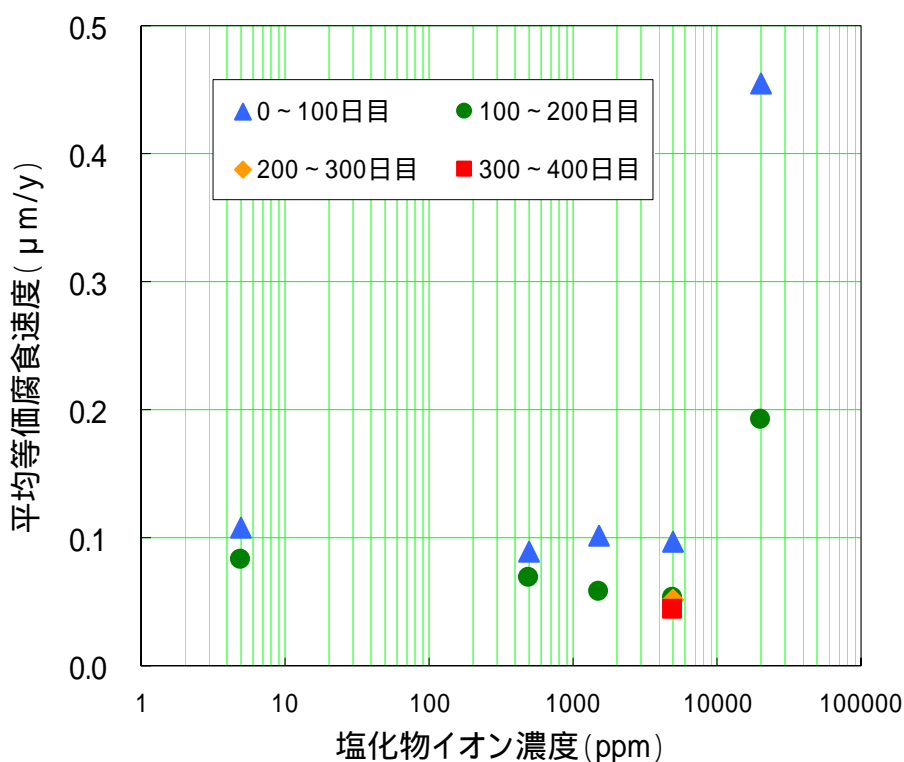


図 5.2-1 塩化物イオン濃度が水素ガス発生量に及ぼす影響

5.2.2 pH の影響

pH の影響については、カルシウム水中の pH を 10.5 ~ 14.0 で調査した。pH10.5 ~ 13.0 の範囲では、pH とともに緩やかな上昇は見られるものの、その傾向は非常に小さいことが確認できた。また、セメント系材料を用いた際の処分環境で想定される pH10.5 ~ 13.0 の範囲では長期で最大 0.05 μm/y の等価腐食速度を考えればよいことが確認された（図 5.2-2 参照）。

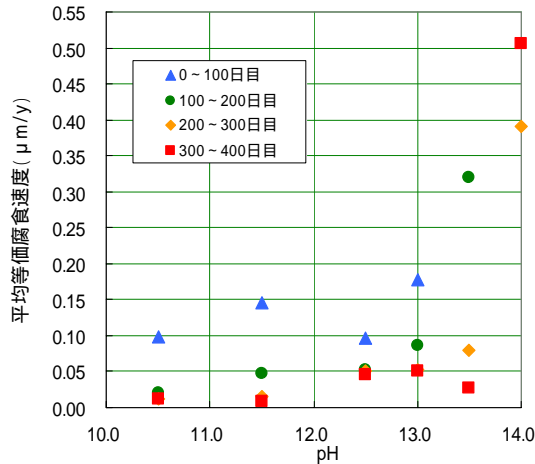


図 5.2-2 pH が水素ガス発生量に及ぼす影響

5.2.3 酸素の影響

低酸素雰囲気においても、酸素濃度（溶液中の溶存酸素濃度）が水素ガス発生量に大きな影響を及ぼすことは知られているが高精度ガス発生量評価システムでの測定は行っていない。

図 5.2-3 は、吹き込みガス中の酸素濃度と水素ガス発生量の関係を調べた報告¹⁰⁾であるが、水素ガス発生量の酸素濃度依存性が示されている。ただし、試験期間が短いためデータの信頼性に疑問がある。同図において、酸素濃度 1ppbで水素ガス発生量が大きくなるのは低酸素雰囲気でのエアフォームフィルムの消費が速いため、10ppm以上で水素ガス発生量が増加するのは局部腐食が発生しているためと考えられる。

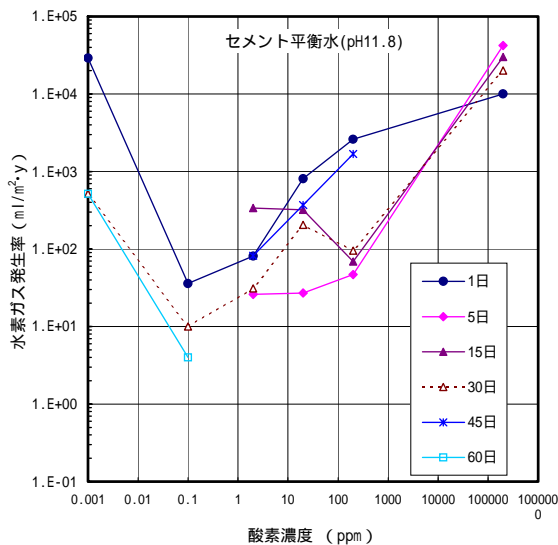


図 5.2-3 酸素濃度と水素ガス発生量の関係¹⁰⁾

5.2.4 溶液の種類の影響

高精度ガス発生量評価システムでは、試験溶液としてカルシウム平衡水及び AEA セメント平衡水を用いて試験を行った。

今後、処分場原位置でのデータが取得されれば、その溶液を用いて試験を行うことが望ましい。ただし、長期的には地下水（溶液）組成も変化することが予想されるので、ガス発生の観点から想定される最も厳しい条件を選定して、試験によりガス発生量評価を行うことが望ましい。具体的には、幾つかの溶液で 200 日間程度の試験を行い、200 日後の等価腐食速度が設定値（例えば、等価腐食速度 $0.02 \mu\text{m/y}$ ）以下になったものは、問題なしとし、設定値以上のものに対して長期試験を行うことが現実的である。

5.2.5 溶液温度の影響

高精度ガス発生量評価システムでは、地下 100m 深さの最大温度を想定して、溶液温度 35 で試験を行ってきた。浸漬初期には、放射性廃棄物の崩壊熱等により、35 以上の高温になる可能性も否定できない。そのため、予備的に溶液温度が水素ガス発生量に及ぼす影響を調査した。この結果を図 5.2-4 に示す。

同図より、溶液温度の影響は極めて大きいことが確認された。図 5.2-5 は、国内外のデータ^{11),12),13)}をとりまとめたものであるが、海外のデータは比較的酸素濃度が高いためか、温度依存性は小さい。一方、国内のデータは比較的酸素濃度が低いためか温度に対する感度が高くなっている。いずれにしろ、溶液温度が水素ガス発生量に及ぼす影響は無視できないので、今後詳細な検討が必要である。

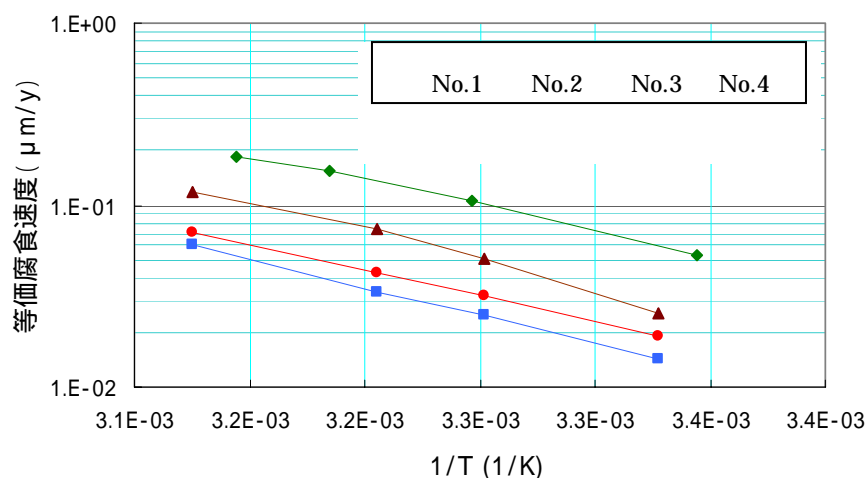


図 5.2-4 溶液温度が水素ガス発生量に及ぼす影響

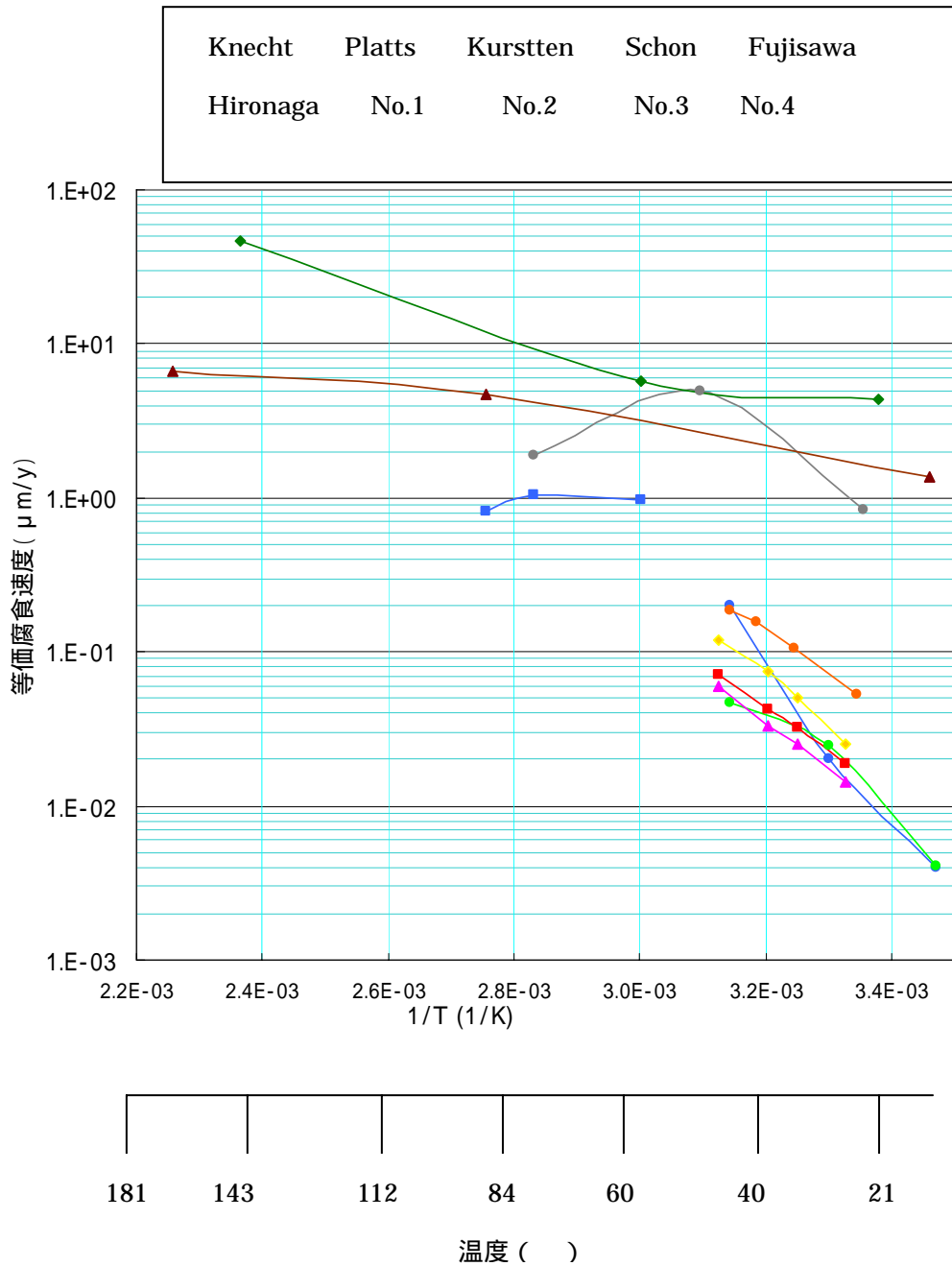


図 5.2-5 国内外の溶液温度と水素ガス発生量に関する測定結果^{11),12),13}

5.3 その他の影響

5.3.1 水素ガス発生長期挙動

炭素鋼の腐食に伴う水素ガス発生に関し、約 1000 日間の長期挙動を調査した。その結果、NARGAが観測したと言う一定期間後の水素ガス発生の増加、兒島等^{4),5)}が報告しているマグネタイト堆積による水素ガス発生の加速のいずれも観測されなかった。

本研究で得られた結果は、理論的にも納得の得られる結論であり、100 日レベルの単

位では等価腐食速度は時間と共に単調減少するという事は、100 日間の等価腐食速度を測定し、これが設定値以下ならば水素ガス発生に対しては問題にならないことを意味している。これは、今後試験評価を行う際に有用な知見である。

5.3.2 試験環境の電位

本試験環境での自然電位の経時変化については、高精度ガス発生量評価システムを用いて確認した¹⁾。この結果は、図 5.3-1 のように報告し、自然電位は-700~-600mVで安定していたことが確認された。なお、同図において瞬間的に電位が高くなっている個所があるが、これは試験容器に脱気水を注水した直後であり、脱気水中の溶存酸素が高いために自然電位も瞬間的に高くなっていると考えられる。

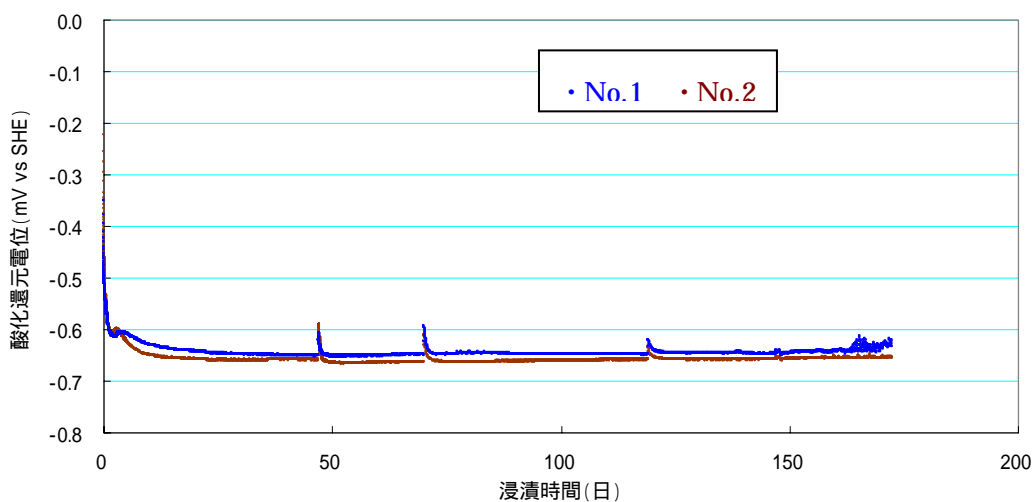


図 5.3-1 自然電位の経時変化

5.3.3 等価腐食速度と腐食速度の相違

炭素鋼からの水素ガス発生量を、マグネタイト生成反応と仮定して腐食速度に換算した等価腐食速度と腐食減量から求めた腐食速度では数倍の差があり、大きいものでは10倍以上の場合もある。

これについては、脱スケールに起因していることが分かっている。さらに、西村等は詳細な検討を行い、下記のように結論付けている。

- ・多くの試験結果から、腐食厚さの差(= [腐食減量から求めた腐食厚さ] - [水素ガス発生量から求めた腐食厚さ])は、約 0.2 μm 程度あることが分かった。

- ・試験工程を詳細に検討した結果、少なくとも $0.17\ \mu\text{m}$ 程度の酸素消費型腐食を起こしている。この酸素消費型腐食は主として試験体乾燥を含む脱スケール工程に起因している。
- ・等価腐食速度は、水素ガス濃度が不安定な時点で測定されている可能性があり、10%程度過小評価されている可能性がある。
- ・腐食生成物を水酸化鉄と仮定すると、腐食厚さと等価腐食厚さの違いは $\pm 0.1\ \mu\text{m}$ の範囲で一致する。

5.3.4 他金属のガス発生

炭素鋼以外の金属は、本研究の範囲では行わなかったものの、西村等^{1),2)}が類似の試験により確認しており、下記のように報告している（図 5.3-2 参照）。

- ・ステンレス鋼（SUS304、SUS316）の等価腐食速度は、十分時間が経過した後は、炭素鋼の等価腐食速度とほぼ同一である。ステンレス鋼が大気中において耐食性を示すのは、主としてステンレス鋼中の Cr が酸素と結合して酸化クロムとなり、表面を被覆するからである。本試験環境のような低酸素環境（酸素濃度 1ppb 以下）では、酸素がないために Cr が酸化クロムとなりにくく、防食機能を果たさない。
- ・ジルカロイの等価腐食速度は極めて小さい。

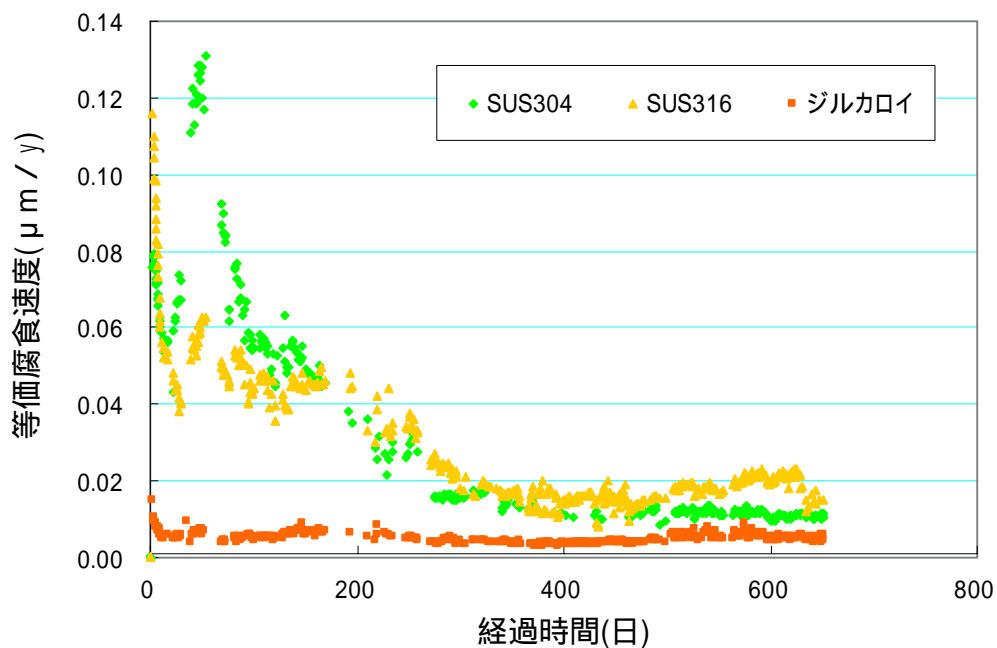


図 5.3-2 ステンレス鋼及びジルカロイの等価腐食速度・経時変化^{1),2)}

5.4 処分環境下での金属腐食によるガス発生量の予測

本研究で得られた結論を表 5.4-1 にまとめる。

これらのことから、水素ガス発生評価に関する基礎データ（主な試験条件として、温度 35℃、酸素濃度 1ppb 以下）はまとめられたものと考えられる。

本研究の成果は、処分施設内のガス発生による力学的影響や放射性核種の移行評価、あるいは処分容器内のガス発生による圧力評価といった性能評価に適用できると考えられる。

しかし、処分環境条件が具体化された際には、サイト固有の条件を加味した確認試験が必要であると考えられる。

表 5.4-1 本研究のまとめ

区分	項目	本調査の結論
金属材料（試験体）	炭素鋼からの水素ガス発生	炭素鋼の低酸素・カルシウム平衡水中での等価腐食速度は $0.05 \mu\text{m/y}$ 以下であり、800 日以上経過した後は $0.02 \mu\text{m/y}$ 以下になる。
	炭素鋼鋼種の影響	炭素鋼（SD345）の高炉材及び電炉材は同等の等価腐食速度であることを確認した。このことから、炭素鋼鋼種の違いによる水素ガス発生への影響は無いと考えられる。
	隙間の影響	未確認だが、高精度ガス発生量評価システムでの累積運転時間 50 年では観測されなかった。低酸素状態で隙間腐食は発生しない可能性があると考えられる。
	腐食生成物の影響	未確認だが、高精度ガス発生量評価システムでは腐食生成物堆積による腐食速度の増加は観測されなかった。理論的には加速されないと考えられる。
	セメント系材料被覆の影響	約 500 日間の試験より水素ガス放出は観測されたが、100～300 日程度遅れ、かつ発生量も小さいことを確認した。ただし、500 日経過後も増加傾向が見られる。
試験溶液	塩化物イオンの影響	塩化物イオン濃度 5000ppm 以下では影響のないことを試験により確認した。ただし、塩化物イオン濃度 20000ppm では増加する。
	pH の影響	pH10.5～13 の範囲では、pH の影響は極めて小さく、等価腐食速度として $0.05 \mu\text{m/y}$ 以下であることを確認した。
	酸素の影響	高精度ガス発生量評価システムでは、酸素濃度 1ppb 程度以下に制御して試験を行った。しかし、酸素濃度の影響については未確認である。
	溶液の種類の影響	AEA セメント平衡水、カルシウム平衡水の 2 種類の試験及び溶液の調査を行った。しかし、想定される処分場の地下水組成では未確認である。
	溶液温度の影響	予備的に、20～45 の温度範囲で溶液温度が水素ガス発生量に及ぼす影響を試験し、温度の影響は大きいことを確認した。
その他	ガス発生の長期挙動	100 日以上浸漬した後は、炭素鋼から水素ガス発生量が増加する現象及び、マグネタイト堆積に伴う水素ガス発生量増加は、本研究範囲では観測されなかった。
	試験環境の電位	本研究では実施しなかったが、別途報告により自然電位は -700～-600mV で安定していることが確認された。
	腐食厚さの違い	腐食減量から求めた腐食速度と等価腐食速度では $0.2 \mu\text{m}$ 程度の差がある。しかし、この原因が脱スケール時の酸素腐食であることを確認した。
	他金属のガス発生	ステンレス鋼の等価腐食速度は炭素鋼と同等である。また、ジルカロイからの水素ガス発生量は極めて小さい。

5.5 今後の課題

今後は、処分システム評価の際に必要な、処分容器の長期バリア性能、廃棄物からの核種浸出等の検討を行うための長期的な腐食速度の評価や不安定要素による腐食速度の変動等も視野に入れて検討を進めて行く必要がある。

これらの腐食速度を評価するためには下記要件を検討する必要があると考えられる。

- ・ 酸素濃度の影響評価
- ・ 溶液の種類の影響評価
- ・ 溶液温度の影響評価
- ・ 他金属のガス発生量評価
- ・ 隙間の影響評価
- ・ 腐食生成物の影響評価
- ・ セメント系材料被覆の影響評価

酸素濃度の影響評価に関しては、酸素濃度は水素ガス発生量に大きな影響を及ぼすことが試験により確認されている。今後は、処分場の酸素濃度の変遷を模擬しながら、水素ガス発生量の経時変化について試験による確認が必要である。

溶液の種類の影響評価に関しては、本調査では、AEA セメント平衡水とカルシウム平衡水での評価は有意な差は無いことを確認した。今後は、処分場で想定される溶液組成での水素ガス発生量の経時変化について試験による確認が必要である。

溶液温度の影響評価に関しては、予備試験により溶液温度は水素ガス発生量に大きな影響を及ぼすことが示唆された。また、最近、地下の温度上昇 10 /100m との報告もあり、溶液温度が水素ガス発生量に及ぼす影響について試験による確認が必要である。

また、重要度は低いものの、下記の項目についても検討が必要と考えられる。

他金属のガス発生量評価では、炭素鋼以外の埋設金属の評価が必要である。

隙間の影響評価では、長期試験結果からは、低酸素雰囲気では隙間腐食は見られないが、電気化学試験等による確認が必要である。

腐食生成物の影響評価では、腐食生成物堆積による等価腐食速度の加速は、試験方法(マグネタイト中の不純物等)に起因しているとも考えられ、試験による確認が必要である。

セメント系材料被覆の影響評価については、500 日間程度の挙動しか確認されておらず、長期試験を行うと共に、透水、ガス移行挙動を解明する試験が必要である。

参考文献

第1章

- 1) “Radwaste Radiolytic Gas Generation Literature Review”, EPRI NP-5977, pp32,
- 2) M.R. Minguez, PEGASE PROJECT REPORT, ENRESA, 1995
- 3) ” Gas Generation and Migration in Radioactive Waste Disposal Safety-relevant Issues ”, OECD, p153-p155, 2000
- 4) 「放射性廃棄物処分高度化システム確証試験 平成10年度報告書」

第2章

- 1) 「放射性廃棄物処分高度化システム確証試験 平成10年度報告書」

第3章

- 1) 栗山克己、“ A P I M S によるガス中不純物の分析 ”、Surface Control & 洗淨設計、春期号(別冊)、1990
- 2) 神原秀記、“ 大気圧イオン化質量分析法 ”、ぶんせき、Vol.12、1979
- 3) 栗山克己他、“ 常圧昇温脱離ガス分析装置 ”、クリーンエネルギー、Vol.10、1997
- 4) 「放射性廃棄物処分高度化システム確証試験 平成10年度報告書」

第4章

- 1) 「放射性廃棄物処分高度化システム確証試験 平成10年度報告書」
- 2) A. Atkinson: ”The Time Dependence of pH within a Repository for Radioactive Waste Disposal”, AERE R 11777
- 3) 「JNC TY1400 2000-001 TRU 廃棄物処分概念検討書 平成12年3月」

第5章

- 1) 西村務、和田隆太郎、福留和幸、「低酸素環境下での金属の腐食に伴い発生する水素ガスのモニタリング」、神鋼技報、2003年
- 2) 三原守弘、西村務、和田隆太郎、本田明、「低酸素かつアルカリ条件における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからのガス発生率及び腐食速度の評価」、サイクル機構技法、No.15、2002

- 3) 山崎修、柴田俊夫、「すきま腐食防止電極によるステンレス鋼の臨界孔食温度および孔食電位測定」、Zairyou-to-Kankyou、No.51、2002
- 4) 兒島洋一、辻川茂男、「圧縮ベントナイト環境中炭素鋼腐食速度の堆積腐食生成物層による加速」、第44回材料と環境討論会講演集、p.421、1997
- 5) 兒島洋一、藪内透、辻川茂男、「圧縮ベントナイト環境中炭素鋼腐食速度の堆積腐食生成物層による加速」、材料と環境'98講演集、p.233、1998
- 6) 深谷祐一、明石正恒、「マグネタイト堆積による炭素鋼の腐食速度加速機構の検討」、第48回材料と環境討論会講演集、p.329、2001
- 7) 渡辺宏和、西方篤、水流徹、「マグネタイトによる炭素鋼の腐食の加速とその反応機構」、第46回材料と環境討論会講演集、p.261、1999
- 8) 明石正恒、深谷祐一、佐々木英次、辻川茂男、「高レベル放射性廃棄物処分容器の腐食における“マグネタイト加速”に関する電気化学的考察」、材料と環境 2002D、p.331、2002
- 9) 伏脇祐介、春名匠、柴田俊夫、「炭素鋼の腐食に伴うH₂発生反応に及ぼすFe₃O₄の影響」、第47回材料と環境討論会講演集、p.391、2001
- 10) 「放射性廃棄物処分高度化システム確証試験 平成10年度報告書」
- 11) W.R. Rodwell, A.W. Harris, S.T. Horsemann, P.Lalieux, W. Muller, L. Ortix Amaya, and K. Pruess, “Gas Migration and Two-Phase Flow through Engineered and Geological Barriers for a Deep Repository for Radioactive Waste”, A Joint EC/NEA Status Report published the EC, European Commission Report EUR 19122EN, 1999.
- 12) 廣永道彦、馬原保彦, “セメント中でのアルミニウムおよび鉄の腐食による水素ガス発生挙動”, 電力中央研究所報告 研究報告 U97109, 1998
- 13) 藤澤龍太郎、倉重哲成、稲垣裕亮、妹尾宗明、「TRU 廃棄物のガス発生挙動」、第45回材料と環境討論会講演集、p.39、1998

謝辞

本研究を進めるに当たり、鈴木篤之 東京大学名誉教授には、平成 10 年度までの「処分高度化システム確証試験検討委員会」に引き続き「ガス発生検討委員会」の主査として平成 12 年度までお務め頂き、放射性廃棄物処分に関わる研究の進め方において長年にわたり多くのご指導を頂きました。

柴田俊夫 大阪大学名誉教授には、「ガス発生検討委員会」の委員として当初の平成 11 年度から参加して頂くとともに、平成 13 年度からは主査をお務め頂き、金属腐食の専門的な立場から評価手法の考え方や計測データの意義、とりまとめ方針などについて日頃より有益なご指導を頂きました。

また、「ガス発生検討委員会」においては、極微量のガス発生量というこれまでに経験のない計測データの評価方法等について毎回活発な議論をして頂くとともに、研究やとりまとめの方向性についてご審議も頂きました。本委員会メンバーとしては様々な研究分野の専門家の方にお集まり頂き、各研究分野からの先端的なご意見とアドバイスを頂くことができ、これまでにない有益な研究成果を上げることができました。

(株)神戸製鋼所の西村務氏、(株)コベルコ科研の福留和幸氏には、本研究の試験計測と高度な分析を担当して頂くとともに、報告書の取りまとめに向けた議論の中で実務担当者としての貴重なご意見を寄せて頂きました。

さらに、本技術報告書のとりまとめに当たっては、柴田俊夫 大阪大学名誉教授に大変ご多忙な中、再度ご指導を頂きました。

未筆ながら、以上の関係者の皆様方に深く感謝の意を表します。