

腐食センター - ニュース

.....本会共催の講習会.....

腐食データの極値統計解析法講習会

(共催) 腐食防食協会腐食センター, 腐食防食協会出版委員会, 早稲田大学環境材料研究室

趣旨 局部腐食損傷深さあるいは応力腐食き裂深さはその最大値で評価する必要があるため、極値統計解析手法が広く適用されています。大面積の検査対象部内に小面積の測定区画を複数設定し、各測定区画内における最大損傷深さを計測し、この最大値データを極値統計解析することにより、検査対象部全体における最大損傷深さ値(極値)を推定することができます。昨年9月に、「極値統計法を用いた寿命予測パッケージソフトウェア EVAN-II」CD-ROM版が刊行されたのを機に、これをテキストとした講習会を企画しました。今回の講習会では、腐食データの極値統計解析の適用の必要性、解析手法の How-To、解析結果の評価法などを分かりやすく解説するとともに、実際に一人一台のパソコンを用いた演習を行うことにより、極値統計解析法を体得していただきます。当日、資料および上記 CD-ROM を配付します。なお、CD-ROM 内容の詳細は腐食センターホームページ (www.corrosion-center.jp/) でご覧ください。

日時 平成14年8月27日(火) 13:00~17:00

場所 早稲田大学大久保キャンパス 62号館 W大会議室(新宿区大久保3-4-1)

交通 JR, 営団地下鉄東西線「高田馬場」下車, 徒歩12分

参加費 (EVAN-II CD-ROM付き, 消費税込み)

正会員, 特別会員(協賛学協会会員) 16,000円

会員外 20,000円, 学生 12,000円

定員 70名(定員に達し次第締め切ります)

申込方法 本号添付の申込用紙に必要事項をご記入の上, 郵送またはファクシミリにてお申し込みください。なお, ファクシミリでお申し込みいただき, 1週間経過しても受講票が届かない方は事務局までご連絡ください。

申込先 〒113-0034 東京都文京区湯島 1-12-5

(社)腐食防食協会

TEL 03-5818-6765

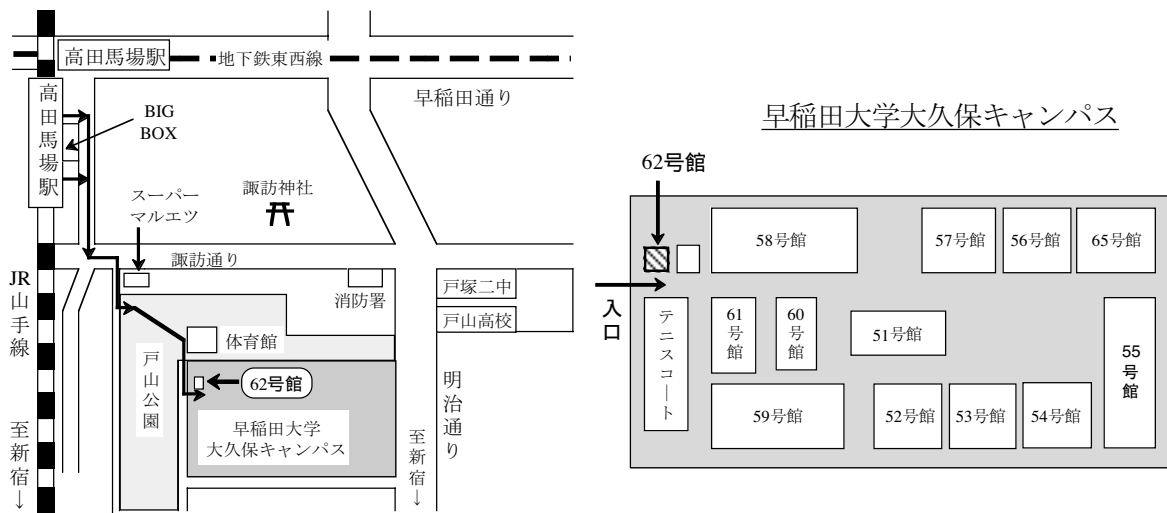
FAX 03-5818-6726

Email jim@jcorr.or.jp

プログラム

13:00~13:10	1. 開講のごあいさつ	早稲田大学	酒井潤一
13:10~15:00	2. 腐食データの極値統計解析の実際	石川島播磨重工	明石正恒
15:10~16:00	3. 確率紙による演習	出光石油化学	石本裕保
16:00~16:20	(休憩/移動)		
16:20~17:00	4. パソコンによる演習	新日本製鐵	山本正弘

(注) 関数計算のできる電卓をご持参願います。



腐食データの極値統計解析法講習会 参加申込書			
氏名		会員区分	正会員・特別・学生・会員外, 協賛 ()
		会計担当者	
勤務先		勤務先所属	
		TEL	
住所	〒		
参加費： 正・特別・協賛 16,000 円, 学生 12,000 円, 会員外 20,000 円 (現金書留・銀行・郵便振替) で 月 日頃送金予定. (予定を必ずご記入ください) 銀行： 三井住友銀行 御徒町支店 (普) 888024 (社) 腐食防食協会 郵便振替： 00130-4-149310 請求書 (要・不要)			

(MA)

TRU 廃棄物処分環境下での水素ガス発生量評価*

藤澤龍太郎**, 明石正恒***

** 三菱マテリアル株式会社

*** 石川島播磨重工業株式会社

はじめに

原子力発電にともなう TRU 廃棄物はセメントなどで固化された後、深地層中に半永久的に処分される。この TRU 廃棄物としては、炭素鋼、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、ジルカロイなどが対象となるが、完全脱気アルカリ性と想定されている処分環境下において、これらの金属の腐食に伴い発生する水素ガスの定量化が求められている。このような放射性廃棄物処分技術に対する健全性評価に必要な期間は桁違いに長期間であるから、その評価にあたっては腐食現象、理論に立脚した定量的な判断を反映させる必要がある。

完全脱気条件下のアルカリ水溶液環境における金属の腐食反応速度は、金属のアノード溶解反応と H_2O のカソード還元反応で支配され、両者の分極曲線の交点における電流密度が腐食速度/水素発生速度を与える。アルカリ環境における炭素鋼あるいはステンレス鋼腐食速度/水素発生速度は、材料表面が酸化皮膜（不動態皮膜）に覆われることによってアノード電流密度が時間と共に減小し、その結果として時間と共に小さくなる¹⁾。本稿は、処分環境を模擬したセメント平衡水環境における炭素鋼およびステンレス鋼の水素ガス発生量の実測データ²⁾と電気化学的挙動³⁾とを比較・検討する。

実験および解析

処分初期のセメント系材料による高 pH 環境を模擬した模擬液-1 および数万年経過後の pH が低下した環境を模擬した模擬液-2 (表-1) の脱気環境において、最長 500 日間の自然浸漬試験²⁾および電気化学測定³⁾を実施した。前者では図-1²⁾に示す方法で差圧により水素発生量を測定した。

pH = 12.8 の模擬液-1 環境における Type 304 鋼試験片の分極曲線測定結果を用いて模式的に描いた内部アノード分極曲線、内部カソード分極曲線を図-2 に示す。アノード分極曲線とカソード分極曲線の交点付近を含む広い電位域で Cr_2O_3 が安定であるから、不動態保持電流密度

* 材料のパフォーマンス研究会 (2001年10月5日, 芝浦工業大学) で講演

表-I 実験に使用した模擬液の組成 (mol dm⁻³)^{2),3)}

	pH	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
模擬液-1	12.8	0.011	0.71	0.55	0.004	0.053
模擬液-2	10.5	0.001	0.70	0.55	0.047	0.038

i_{pass} が腐食電流密度 i_{corr} を決定することが示唆される。
 i_{pass} は時間の経過と共に低下する¹⁾から、その i_{pass} の時間依存性が腐食速度の時間依存性を示すことになる。

模擬液-1 環境において各電位で定電位保持試験を実施した結果を図-3 に示す。電流密度の減小挙動はほぼ一致し、時間 t の-0.75 乗に比例して直線的に減少する。水素発生量は電流密度-時間グラフの時間積分によって与えられるから、時間 t の 0.25 乗に比例することになる。一方、Type 304 試験片の腐食に伴う水素発生量の実測データは、図-4 に示すように、初期の数日間において時間 t の 0.25 乗に従っている。

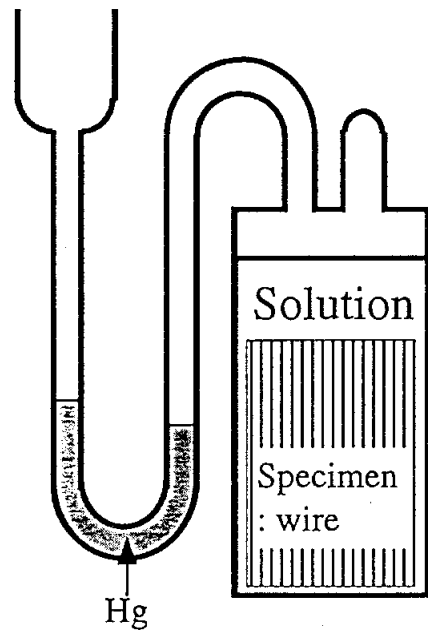


図-1 発生水素測定装置

模擬液-1 環境において各電位で定電位保持試験を実施した結果を図-3 に示す。電流密度の減小挙動はほぼ一致し、時間 t の-0.75 乗に比例して直線的に減少する。水素発生量は電流密度-時間グラフの時間積分によって与えられるから、時間 t の 0.25 乗に比例することになる。

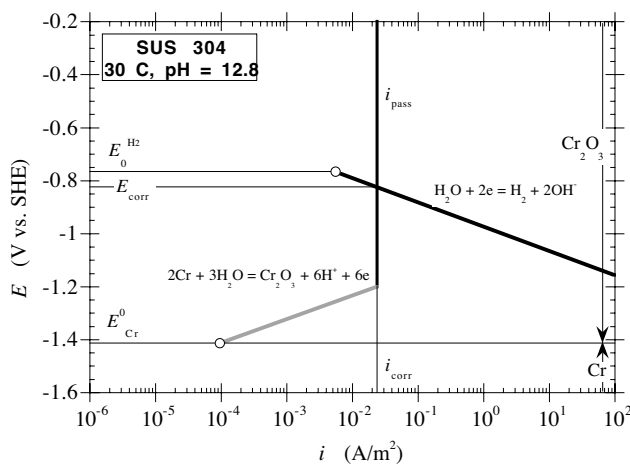


図-2 Type 304 鋼の内部分極曲線

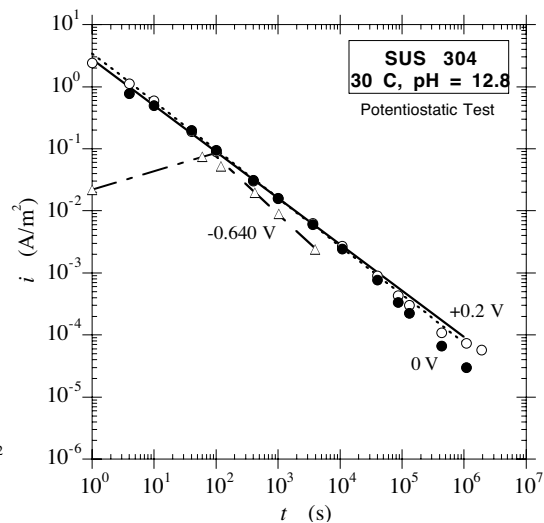


図-3 不働態保持電流密度の経時変化

一方、Type 304 試験片の腐食に伴う水素発生量の実測データは、図-4 に示すように、初期の数 10 日間において時間 t の 0.25 乗に従っている。その一致した部分を時間微分により腐食電流密度を換算して、図-3 に重ねると図-5 のようになって、実測データから換算した腐食電流密度は、定電位保持試験による不動態保持電流密度の時間依存性を示す直線の延長上に一致する。すなわち、不動態保持電流密度は 10^{-6} A m^{-2} を超える領域まで、時間とともに減小し、水素発生量の時間挙動はこれに従うと言える。

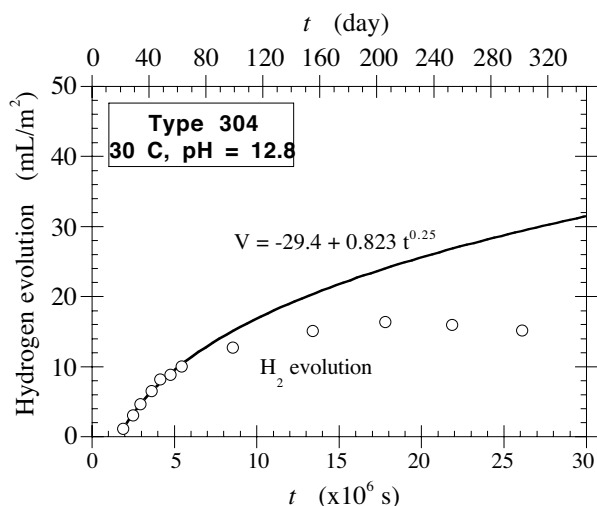


図-4 Type 304 鋼の水素発生量の時間変化

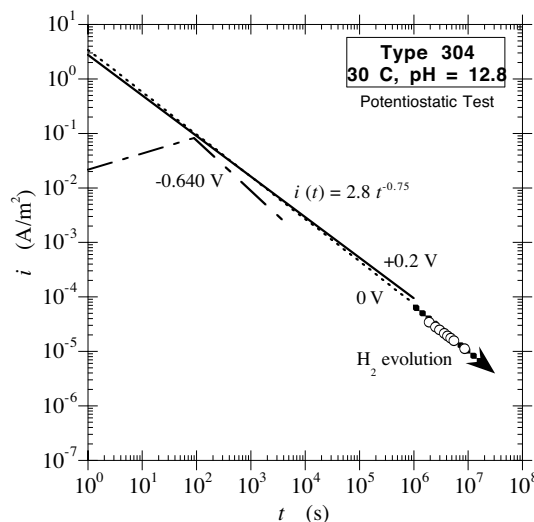


図-5 不動態保持電流と実測値との対応

一方、炭素鋼の場合、カソード分極曲線は下地保護性の低い Fe_3O_4 安定域でアノード分極曲線と交わることになる。しかしながら、 Fe_3O_4 安定域の電位である $-0.700, -0.750 \text{ V}$ 保持の場合でも電流密度は一定ではなく、時間 t の -0.45 乗に従って減小する傾向を示す。すなわち、水素発生量は時間 t の 0.55 乗に依存することになる。水素発生量の実測データとの対応を図-6 に示すように、時間 t の 0.55 乗におよそ 300 日にわたって従っている。すなわち、炭素鋼などの下地保護性の低い酸化物が安定な電位域で、カソード分極曲線と交わるような金属に対しても、その酸化物の成長によるアノード電流密度減少を評価することにより、水素ガス発生量を経時的に定量化し得る。なお、 $\text{pH}=10.5$ の模擬-2 環境では、

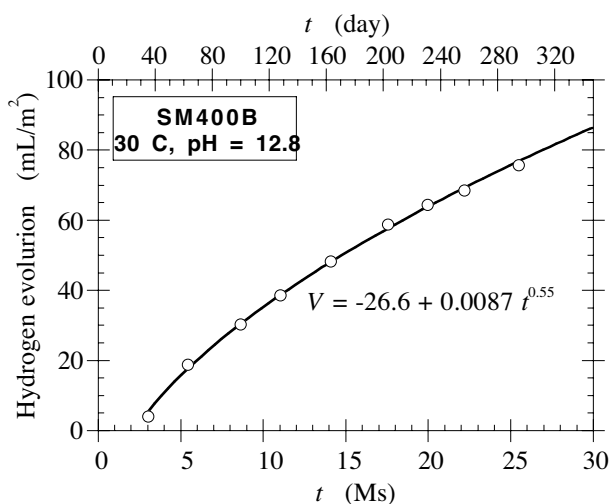


図-6 炭素鋼の水素発生量の時間変化

そのアノード電流密度は時間 t の-0.32 乗に比例して減小する。従って、水素発生量は pH=12.8 の模擬液-1 環境でのそれに比して多くなる。

まとめ

電気化学測定により求めた不働態保持電流密度の経時変化データから、発生水素量実測データを成功裏に予測できる。

引用文献

- 1) 深谷祐一, 明石正恒: 第 44 回材料と環境討論会講演集, 腐食防食協会, p.443 (1997).
- 2) 藤澤龍太郎, 倉重哲成, 稲垣裕亮, 妹尾宗明: 第 45 回材料と環境討論会講演集, 腐食防食協会, p.39 (1998).
- 3) 深谷祐一, 明石正恒, 稲垣裕亮: 腐食防食'99 講演集, 腐食防食協会, p. 225 (1999).

平成 14 年第 1 回 材料のパフォーマンス研究会参加報告

新谷嘉弘

東京ガス株式会社技術研究所

今回より材料のパフォーマンス (MP) 研究会に参加した際の感想文を書くことになり、その第 1 回目の大役を仰せつかりました。MP 研究会は、学会発表などでオープンにできない内容を限られたメンバーにのみ開示することから、普段なかなか気づかないところで起きている腐食の問題に関しての知見が得られて、大変参考になります。一方、事例解析に加え、腐食防食協会の先輩方による、これまでの研究成果を系統的に分かり易く解説していただける講演もあり、これも非常に参考になります。

平成 14 年第 1 回の MP 研究会 (1 月 11 日) は、A 講演が解説中心の講演で、IHI の明石氏による「ステンレス鋼の微生物腐食：電位貴化の電気化学」、B 講演が事例中心で電源開発の吉村氏による「海水中における二相系ステンレス鋼のすきま腐食について」および佐藤工業の勅使河原氏による「建築設備配管の腐食事例」でした。

明石氏による A 講演は、まず腐食の基礎として、局部腐食の臨界電位 V_C と不働態金属の定常腐食電位 E_{SP} との比較による局部腐食発生条件の説明から始まりました。その後、電位貴化におよぼす微生物の影響に関して、局所的 pH 低下機構、交換電流密度上昇機構、FeS 機構、過酸化水素機構、Fe(III)機構、Mn(IV)機構、と順番に分かり易い解説がありました。ステンレ

ス鋼の電位貴化機構に関しては、現在まだ明らかになっていないとのことでしたが、電位貴化に着目した微生物の影響評価、および機構解明への様々な視点からのアプローチはとても興味深いものでした。また、これだけ多くの方々が研究しても明らかにならない微生物腐食 (MIC) の難しさも良く分かりました。

B 講演の最初は吉村氏による海水揚水発電に使用されているステンレス鋼の腐食に関してでした。揚水発電に関してはほとんど知らなかったのですが、実際の現場での写真を見せながら講演していただくと、揚水発電における腐食事例だけでなく、揚水発電に関しての知見も得られ、MP 研究会の良さを実感しました。もう一つの B 講演は、勅使河原氏によるアルミサッシの異常腐食事例および黄銅管の脱亜鉛腐食事例でした。身近な建築物においても腐食が問題となっていることを実感した講演でした。

.....腐食センターの新しい活動のご案内.....

多変量解析法検討会

腐食センターでは、公募のメンバーにより構成される研究会あるいは検討会を開催し、メンバー相互の自由な意見交換を通して経験/データの共有化を目指すと共に、腐食防食技術の普及に貢献しようとしています。本年度からの新しい活動として、「多変量解析法検討会」の活動を開始します。

多変量解析法検討会の委員公募について

腐食センターでは、腐食防食の技術相談を中心に普及・調査・研究活動を行ってきました。また、「材料のパフォーマンス研究会」を組織し、会員相互に技術情報交換等を行っております。今般、標記の検討会を設け、一つの目的を持つ共同研究を予算面でフレキシビリティを持たせながら、行うことになりました。

つきましては、本会の委員を腐食防食協会会員より公募しますので、参加を希望される方は腐食防食協会腐食センター事務局まで、お申し込みください。また、本検討会に関する質問もメールでお受けします。

申込先： (社)腐食防食協会腐食センター

Fax: 03-5818-7143

e-mail: jim@corrosion-center.jp

本検討会の目的と活動計画

この検討会では、淡水腐食に関する水質の腐食性の判定を、多変量解析法（マハラノビス-田口メソッド等）を用いて従来の腐食性判定指数（ランゲリア指数等）や水質基準（JRA 水質基準等）との関係を検討するとともに、この方法の他事象への応用を検討することを目的とします。

主査: 中島博志 (鹿島建設)
 委員: 公募 (資格: 本会会員)
 期間: 2年間 (予定)
 進め方: 最多で2ヶ月に1回の会合をもって進める。
 2年間で最大10回程度の会合を予定する。

【編集後記】

一時は刊行が延び延びになってしまっていた「腐食センターニュース」ですが、ようやく態勢を立て直し、3ヶ月に1度の定期的な刊行が続いています。腐食センターは日常の腐食相談業務あるいは受託調査・研究のほかに、講習会、公開相談会、研究会／検討会、など幅広い活動を行っていますし、腐食データベースの構築にも取り組んでいます。これらの活動を「腐食センターニュース」紙面上でできるだけご紹介していきたいと考えています。腐食センターでは、長く相談員を務めていただいた田尻勝紀さんが3月で退任されましたが、4月からは新しく事務局として三浦愛香さんに加わっていただき、佐々木英次相談員とともに腐食センターを支えていただけることになりました。今後ともご支援、ご鞭撻をお願いします。また、「腐食センターニュース」では読者の皆さまからの投稿も歓迎していますので、よろしくお願ひします。(MA)

もくじ		No.022	2002年6月1日
[本会共催の講習会]		(社)腐食防食協会腐食センター	
腐食データの極値統計解析法講習会	●●●●●● 1	〒113-0034 東京都文京区湯島1-12-5	
TRU 廃棄物処分環境下での水素ガス発生量評価	●●●●●● 3	(小安ビル6F)	
材料のパフォーマンス研究会参加報告	●●●●●● 6	電話: 03-5818-7143	
多変量解析法検討会	●●●●●● 7	Fax: 03-5818-7173	
		ホームページ:	
		http://www.corrosion-center.jp/	