



JAEA-Research

2007-022



JP0750156

**低酸素濃度環境における純銅の
腐食挙動に及ぼす硫化物の影響と
銅オーバーパック寿命の超長期化の可能性**

Effect of Sulfide on the Corrosion Behavior of Pure Copper under Anaerobic
Condition and Possibility of Super Long Lifetime for Copper Overpacks

谷口 直樹 川崎 学* 内藤 守正

Naoki TANIGUCHI, Manabu KAWASAKI*, and Morimasa NAITOU

地層処分研究開発部門
ニアフィールド研究グループ

Near-Field Research Group
Geological Isolation Research and Development Directorate

March 2007

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行っ
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

*〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

低酸素濃度環境における純銅の腐食挙動に及ぼす硫化物の影響と
銅オーバーパック寿命の超長期化の可能性

日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門
地層処分基盤研究開発ユニット

谷口 直樹、川崎 学*、内藤 守正

(2007年1月19日受理)

銅は一般的に、低酸素濃度条件では熱力学的に安定であり、水の還元反応をカソード反応とした腐食を起こさない。しかし、硫化物が存在する環境ではこの性質が失われて腐食することが知られており、銅をオーバーパックとして使用する場合には硫化物による腐食挙動への影響を把握する必要がある。本研究では、硫化ナトリウムを含む人工海水中において純銅の浸漬試験および応力腐食割れ試験を実施するとともに、銅オーバーパックの超長寿命化の可能性を検討した。その結果は以下のようにまとめられる。

- 1) 低酸素濃度条件において緩衝材中における浸漬期間 2 年間までの浸漬試験を行った結果、硫化ナトリウム濃度の高い条件ほど腐食速度は大きくなった。硫化ナトリウム濃度 0.001M では $0.55 \mu\text{m}/\text{y}$ 、0.005M で $2.2 \mu\text{m}/\text{y}$ 、0.1M では $15 \mu\text{m}/\text{y}$ と推定された。
- 2) 銅試験片表面には黒色～黒灰色の皮膜が形成されており、X 線回折により Cu_2S (Chalcocite) が同定された。
- 3) 低歪速度試験による応力腐食割れ試験の結果、硫化ナトリウム濃度が 0.001M ではほとんど割れ感受性を示さなかったが、0.005M 以上の濃度条件では明瞭な亀裂が観察された。
- 4) 浸漬試験および応力腐食割れ試験結果から、処分環境において硫化物濃度が 0.001M 以下であれば腐食速度は非常に小さく、かつ応力腐食割れを起こさないため 1000 年を大きく超える寿命を期待できる可能性がある。

核燃料サイクル工学研究所 (駐在) : 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

* 検査開発株式会社

Effect of Sulfide on the Corrosion Behavior of Pure Copper under Anaerobic Condition and
Possibility of Super Long Lifetime for Copper Overpacks

Naoki TANIGUCHI, Manabu KAWASAKI* and Morimasa NAITOU

Geological Isolation Research Unit,
Geological Isolation Research and Development Directorate,
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 19, 2007)

In general, copper is thermodynamically stable under anaerobic condition, so that corrosion due to water reduction can not be occurred on copper. In the presence of sulfide, however, this property of immunity to corrosion is lost and corrosion as copper sulfide is occurred. Therefore, it is necessary to understand the effect of sulfide on the corrosion behavior of copper for using the copper as a material for overpacks. In this study, immersion tests and stress corrosion cracking tests were carried out using synthetic seawater containing sodium sulfide. Based on the experimental results, the possibility of super long lifetime for copper overpacks was discussed. The results were summarized as follows:

- 1) As the results of the immersion tests of copper in buffer material for 2 years, the corrosion rates became large with increase in the concentration of sodium sulfide. The corrosion rates of copper in sodium sulfide of 0.001M, 0.005M and 0.1M were estimated to be 0.55 μ m/y, 2.2 μ m/y, 15 μ m/y respectively.
- 2) Corrosion product film with black or dark-gray was formed on the surface of copper specimens, and it was identified as Cu₂S(Chalcocite) by the X-ray diffraction.
- 3) As the results of stress corrosion cracking experiments by means of slow strain rate technique, copper has little susceptibility to crack initiation for the specimen of the experiment under 0.001M-Na₂S condition. Obvious cracks were observed for the specimens of the experiment over 0.005M Na₂S condition.
- 4) According to the results of immersion tests and stress corrosion cracking tests, copper overpacks have a potential to accomplish super long lifetime far over 1000 years owing to very low corrosion rate and no stress corrosion cracking if the sulfide concentration in repository environment is promised to be less than 0.001M

Keywords: Copper, Overpack, Sulfide, Stress Corrosion Cracking, Lifetime

* Inspection Development Corporation

目 次

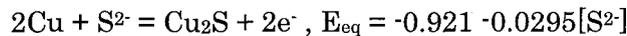
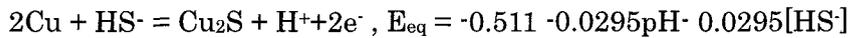
1. はじめに	1
2. 硫化物を含む人工海水中における純銅の腐食速度評価試験	3
2.1 試験方法	3
2.2 試験結果と考察	4
3. 硫化物を含む人工海水中における純銅の応力腐食割れ感受性の予備的検討	16
3.1 試験の概要	16
3.2 SSRT 試験方法	16
3.3 試験結果と考察	22
4. 純銅オーバーパックの超長寿命化の可能性	39
4.1 超長寿命化を達成しうる環境条件	39
4.2 長期的な腐食量、寿命の推定	41
5. おわりに	46
参考文献	47
付録 1	49
付録 2	59

Contents

1. Introduction	1
2. Experiments for the assessment of corrosion rate of pure copper in synthetic sea water containing sulfate	3
2.1 Experiment	3
2.2 Results and Discussion	4
3. Preliminary experiments for stress corrosion cracking susceptibility of pure copper in synthetic sea water containing sulfate	16
3.1 Outline of the experiment	16
3.2 SSRT Experiment	16
3.3 Results and Discussion	22
4. Possibility of super long lifetime for copper overpack	39
4.1 Environmental condition for the accomplishment of super long lifetime	39
4.2 Long term prediction of corrosion depth and lifetime	41
5. Summary	46
References	47
Appendix 1	49
Appendix 2	59

1. はじめに

純銅は高レベル放射性廃棄物処分におけるオーバーパック候補材料のひとつとして検討されている¹⁾。銅は一般的に図 1.1 の電位-pH 図に示すように、Cu/Cu₂O の平衡電位が H₂/H₂O の平衡電位より貴であるため²⁾、水の還元反応をカソード反応とした腐食を起こさない。地層処分として想定される地下深部は本来、酸素濃度の極めて低い環境であることから、銅をオーバーパック材料として用いた場合には極めて長い寿命を期待できる可能性がある。しかし、図 1.2 に示すように、ある程度の硫化物を含む環境では、以下に示す反応の平衡電位(E_{eq})が水素平衡電位以下であるため²⁾、低酸素濃度環境であっても、水の還元反応をカソード反応とした腐食が進展しうる。



純銅をオーバーパック候補材料として検討しているスウェーデン、フィンランドでは、地下水中の硫化物濃度が極めて低い環境を想定しており、オーバーパックに 100 万年を超える寿命を期待している³⁾。わが国の地下水における硫化物濃度は実測値として 10⁻⁴M 以下とされているが⁴⁾、処分サイトが未定であること、地下水または緩衝材中に含まれる硫酸塩が微生物の活動などにより還元されてより高い硫化物濃度条件になる場合も否定できないことなど、環境条件の不確実性を考慮して、より高濃度条件を含めて検討が行われている¹⁾。これまで、低酸素濃度環境下、人工海水中における純銅の腐食挙動に及ぼす硫化物濃度の影響を検討し、短期試験(浸漬 1 年以下)結果を取りまとめた⁵⁾。今回、より長期のデータとして浸漬期間 2 年間までの腐食データを取得し、従来の短期試験データと併せて腐食速度の検討を行った。

硫化物を含む環境では、腐食進展による破損のほか、応力腐食割れによる破損も考慮する必要がある。しかし、硫化物を含む環境での純銅の応力腐食割れ挙動に関する知見はほとんどない。そこで本研究では予備的な検討として Na₂S を添加した人工海水を用いて低歪速度試験 (Slow Strain Rate Test、以下 SSRT) を実施し、Na₂S 濃度と応力腐食割れ感受性の関係を調べた。

これらの実験的な検討に基づき、純銅が数万年以上の極めて長い寿命を達成できる可能性のある硫化物濃度条件を検討した。

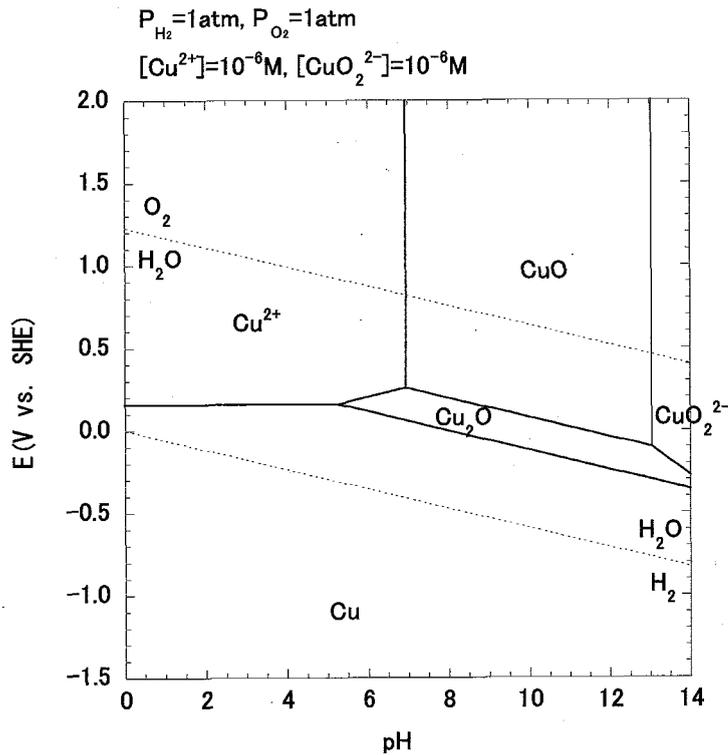


図 1.1 Cu- H_2O 系における電位-pH 図
 (Garrels ら²⁾の熱力学データを用いて作成)

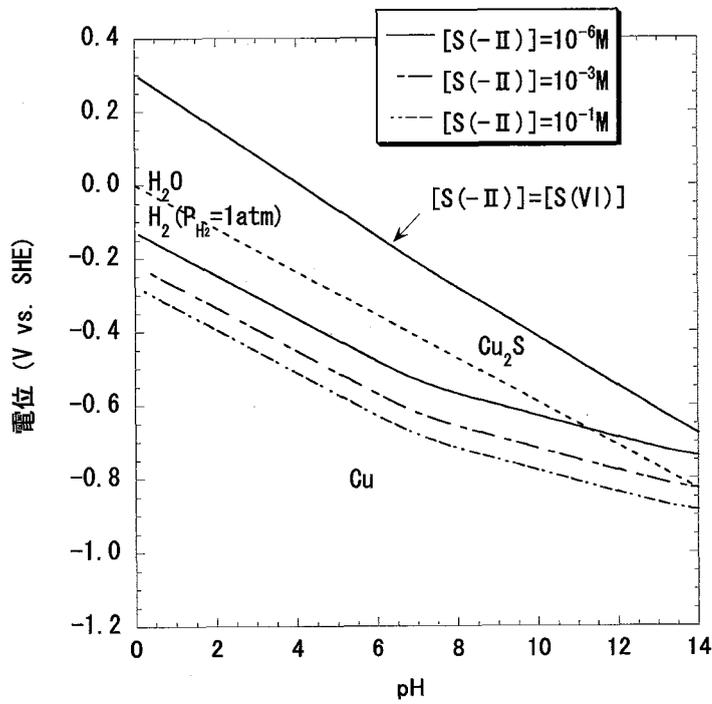


図 1.2 Cu-S- H_2O 系における電位-pH 図
 (Garrels ら²⁾の熱力学データを用いて作成)

2. 硫化物を含む人工海水中における純銅の腐食速度評価試験

2.1 試験方法

(1) 試験片

溶液単独系及びベントナイト共存系とも試験片には純度 99.99%の無酸素銅 (JIS C1020P) を用いた。試験片の形状は図 2.1 に示すとおり、 $30 \times 30 \times 2$ mm の平板とし、表面はダイヤモンドペースト $3 \mu\text{m}$ まで研磨した後、エタノールで超音波洗浄した。

(2) 試験条件

試験溶液は人工海水(組成を表 2.1 に示す)と人工海水に硫化ナトリウム・九水和物 (JIS 特級) を添加した溶液を用いた。試験温度は 80°C 、試験期間は 30 日~730 日とした。365 日までの試験結果は報告済みであり⁵⁾、今回は 730 日の試験の結果を報告する(緩衝材中のみ)。試験条件表を表 2.2 に示す。1 条件当たりの試験片数は $n=4$ とした(1 個は腐食生成物分析用、3 個は腐食速度評価用)。圧縮ベントナイト中での試験は、ベントナイトと試験片を図 2.2 に示すようにチタンカラムに充填し、溶液とともにテフロン容器に入れた。テフロン容器は雰囲気制御グローブボックス(株式会社美和製作所製)の恒温槽内に静置した。浸漬試験方法の模式図を図 2.3 に示す。ベントナイトはクニゲル V1(クニミネ工業製 山形県月布産 Na 型ベントナイト)に 30%ケイ砂を混合して用いた。使用したケイ砂は 3 号(愛知県瀬戸市産)及び 5 号(西豪州産)を重量比 1:1 で混合したものを用いた。ベントナイトの乾燥密度は 1.6 g/cm^3 とした。

(3) 試験手順

以下の手順で試験を実施した。

- 1) 浸漬前の試験片の重量測定を行った。
- 2) チタンカラムへ試験片とともにケイ砂を混合したベントナイトを充填した。
- 3) チタンカラムおよび溶液を雰囲気制御グローブボックス中に搬入した。チタンカラムはグローブボックスに付帯しているサイドボックス内で真空引きと窒素置換を 3 回以上繰り返し、ベントナイト中の酸素を除去した。溶液はグローブボックス内の窒素ガスを通気し、脱気後の pH を測定した。
- 4) テフロン容器にチタンカラムと脱気した溶液を入れ、サイドボックス内に搬入する。
- 5) サイドボックス内を真空引きし、ベントナイト中に溶液を含水させた。
- 6) テフロン容器を雰囲気制御グローブボックスの恒温槽内に置き、 80°C まで加熱した。
- 7) 所定期間浸漬させ、浸漬期間終了後、溶液の pH を測定した。
- 8) 試験片を取り出し写真を撮影した。表面観察用の試験片は腐食生成物の X 線回折(株式会社リガク製 RINT2000)を行ったのち、金蒸着を施し SEM-EDS(エネルギー分散型 X 線検出器付走査電子顕微鏡)で観察および元素分析を行った。
- 9) その他の試験片はスケールを除去し、写真撮影後に重量測定を行った。
- 10) 腐食速度を重量減少量 ΔW 、試験片表面積 $s (=20.4 \text{ cm}^2)$ 、材料の密度 $\rho (=8.93 \text{ g/cm}^3)$

と試験期間 t を用いて 1) 式の計算式から腐食速度 V_{corr} を求めた。また、平均腐食深さ d は 2) 式の計算式から求めた。

$$V_{corr} [\text{mm/y}] = ((\Delta w [\text{g}] / s [\text{cm}^2] / \rho [\text{g/cm}^3]) \times (365/t[\text{d}])) \times 10 \quad 1)$$

$$d[\text{mm}] = 10 \times \{(\Delta w [\text{g}] / s [\text{cm}^2]) / \rho [\text{g/cm}^3]\} \quad 2)$$

2.2 試験結果と考察

(1) 外観と表面分析結果

付録 1 に X 線回折パターン、SEM 観察写真および EDS 分析結果を添付した。

浸漬試験後試験片の外観写真を図 2.4 に示す。図中には比較のため、短期浸漬試験 (30 日) での外観写真も示した。Na₂S を加えない場合に銅素地の色が観察されたが、Na₂S が共存する場合には灰色～黒の皮膜に覆われていた。これは、後述の X 線回折結果が示すように Cu₂S (Chalcocite) と考えられる。Na₂S-0.001M では非常に薄い皮膜であり、下地の金属の研磨痕や光沢が一部確認できるほどしか成長していなかった。30 日と 730 日を比較しても皮膜の成長は小さく、730 日後でも光沢が残っていた。Na₂S-0.005M と 0.1M では試験片全体が黒灰色～黒色の皮膜に覆われていた。30 日後の皮膜は容易に剥離し、試験片素地の一部が観察時に露出していたが、730 日後の試験片では密着性が増しており、素地の露出は観察されなかった。

次に、表面の SEM 観察結果の代表例を図 2.5 に示す。Na₂S を添加しない条件および Na₂S-0.001M までは研磨痕が観察されており、腐食の進展は小さいことがわかる。Na₂S-0.005M では明らかに皮膜の形成が認められ、Na₂S-0.1M では結晶状のものが皮膜を形成している様子が観察された。表 2.3 に XRD 測定で同定された腐食生成物等を示す。表中には既報の 365 日までの結果も示した。Na₂S を含まない人工海水系では試験期間 365 日と 730 日の条件で Cu₂O (cuprite) が検出された。Na₂S を添加した条件では Na₂S 濃度が低い条件や試験期間が短い条件を除いて Cu₂S (chalcocite) が検出された。Na₂S-0.1M の条件で SEM 観察において確認された結晶はこの Cu₂S (chalcocite) が成長したものと考えられる。

(2) 腐食速度の測定結果

付録 2 に既報の結果を含めて試験データの一覧を示す。図 2.6 に試験期間と腐食速度の関係を、図 2.7 に Na₂S 濃度と腐食速度の関係を示す。これら図中の腐食速度は腐食量を試験期間で除した値であり、試験期間内の腐食速度の平均値を意味する。各条件とも試験期間とともに腐食速度が低下する傾向が見られた。また、Na₂S の濃度が低いほど腐食速度は小さな値を示す傾向が見られる。1 年の試験では人工海水のみと Na₂S-0.1M の条件を比較すると腐食速度に約 2 桁程度の差が生じた。

図 2.8 には試験期間と平均腐食深さの関係を示す。これらの図には、最小二乗法より求めた直線の傾きから算出した腐食速度の値も示した。Na₂S の濃度が 0.001M では 0.55 μm/y、0.005M では 2.2 μm/y、0.1M では 15 μm/y の値となった。

(3) 考察

前述のとおり銅は酸素のない水溶液環境では熱力学的に安定であり、水を酸化剤とした腐食を起こさない。Na₂S を加えない人工海水中の試験では溶液単独系、ベントナイト共存系いずれも浸漬初期を除いて腐食の進展はほとんどなく、硫化物と酸素のない環境での純銅の優れた耐食性が確認された。Na₂S 共存系では、Na₂S 濃度の増加とともに明らかに腐食速度は増加した。これまで、硫化物濃度による純銅の腐食への影響を検討した例として、Escobar らの報告があり⁶⁾、電気化学的手法を用いた試験により硫化物濃度が1桁増加すると、腐食速度は数倍増加することを示している(90°Cの場合)。本試験においても、ほぼ同様の傾向であった。腐食量、腐食に及ぼす硫化物濃度の影響ともに、前報の結果と比較して大きな変化はなく、短期データのほぼ延長上にあつたが、皮膜はより長期間浸漬した今回の試料のほうが密着性はよく、期間とともに腐食の進展は抑制される傾向にあると推察される。

表 2.1 人工海水の組成

成分	濃度 (M)	成分	濃度 (M)
Cl ⁻	5.6×10^{-1}	Na ⁺	4.8×10^{-1}
SO ₄ ²⁻	2.9×10^{-2}	K ⁺	1.0×10^{-2}
HCO ₃ ⁻	2.4×10^{-3}	Ca ²⁺	1.0×10^{-2}
F ⁻	7.4×10^{-5}	Mg ²⁺	5.5×10^{-2}
Br ⁻	8.6×10^{-4}	Sr ²⁺	7.0×10^{-4}
BO ₃ ³⁻	4.4×10^{-4}	pH	7.9-8.4

表 2.2 浸漬試験条件 (365 日までの結果は報告済み)

試験溶液	ベントナイト	試験期間(days)
人工海水	なし	30
		90
		365
人工海水+0.001M Na ₂ S	なし	30
		90
		365
人工海水+0.005M Na ₂ S	なし	30
		90
		365
人工海水+0.1M Na ₂ S	なし	30
		90
		365
人工海水	1.6g/cm ³	30
		90
		180
		365
		730
人工海水+0.001M Na ₂ S	1.6g/cm ³	30
		90
		180
		365
		730
人工海水+0.005M Na ₂ S	1.6g/cm ³	30
		90
		180
		365
		730
人工海水+0.1M Na ₂ S	1.6g/cm ³	30
		90
		180
		365
		730

表 2.3 X線回折で同定された腐食生成物

試験溶液	ベントナイト	試験期間 (days)	腐食生成物
人工海水	なし	30	Cu ₂ O (Cuprite)
		90	Cu ₂ O (Cuprite)
		365	Cu ₂ O (Cuprite)
人工海水 +0.001M Na ₂ S	なし	30	Cu ₂ S (Chalcocite)
		90	Cu ₂ S (Chalcocite)
		365	Cu ₂ S (Chalcocite)
人工海水 +0.005M Na ₂ S	なし	30	Cu ₂ S (Chalcocite)
		90	Cu ₂ S (Chalcocite)
		365	Cu ₂ S (Chalcocite), Cu ₂ O (Cuprite)
人工海水 +0.1M Na ₂ S	なし	30	Cu ₂ S (Chalcocite)
		90	Cu ₂ S (Chalcocite), Cu ₇ S ₄ (Roxbyte)
		365	Cu ₂ S (Chalcocite)
人工海水	1.6g/cm ³	30	-
		90	-
		180	-
		365	Cu ₂ O (Cuprite)
		730	Cu ₂ O (Cuprite)
人工海水 +0.001M Na ₂ S	1.6g/cm ³	30	-
		90	-
		180	Cu ₂ S (Chalcocite)
		365	Cu ₂ O (Cuprite)
		730	Cu ₂ O (Cuprite)
人工海水 +0.005M Na ₂ S	1.6g/cm ³	30	-
		90	Cu ₂ S (Chalcocite)
		180	Cu ₂ S (Chalcocite)
		365	Cu ₂ S (Chalcocite)
		730	Cu ₂ S (Chalcocite)
人工海水 +0.1M Na ₂ S	1.6g/cm ³	30	Cu ₂ S (Chalcocite)
		90	Cu ₂ S (Chalcocite)
		180	Cu ₂ S (Chalcocite)
		365	Cu ₂ S (Chalcocite)
		730	Cu ₂ S (Chalcocite)

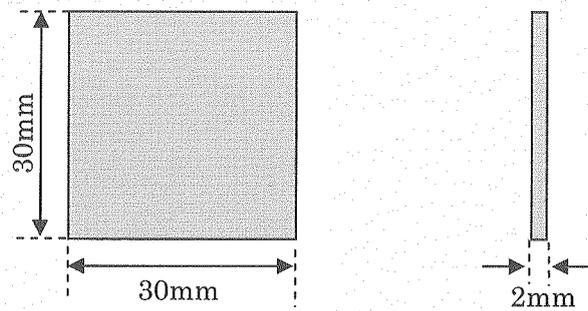


図 2.1 浸漬試験に用いた純銅試験片の形状、寸法

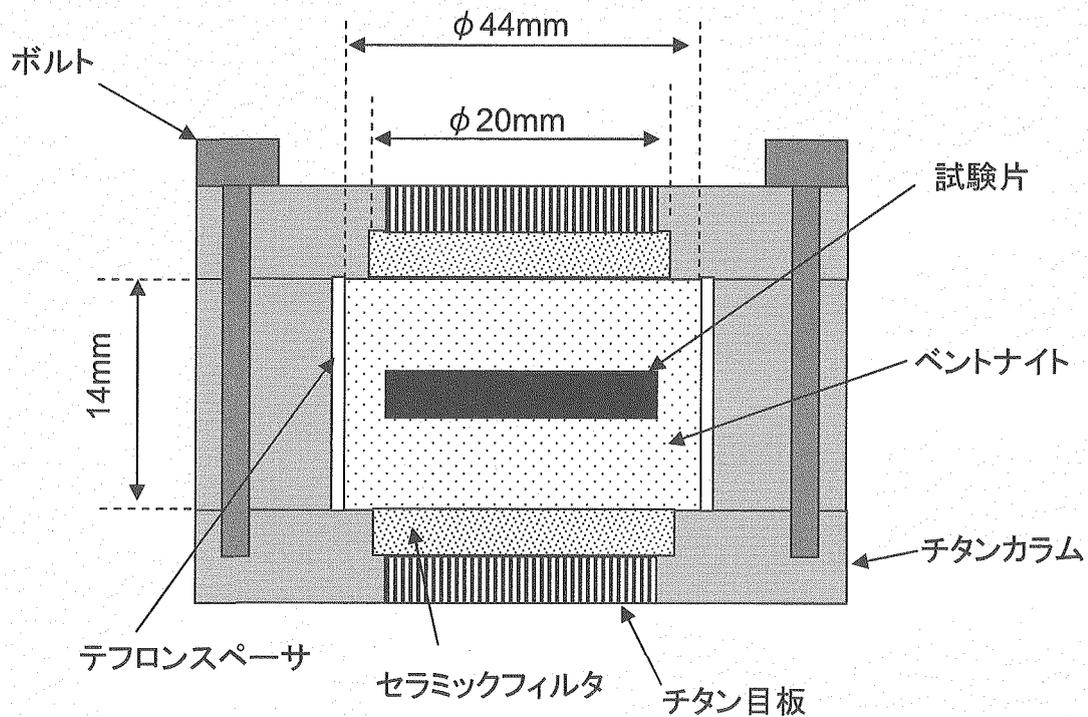


図 2.2 ベントナイト中における浸漬試験で用いた試験カラムの模式図(断面)

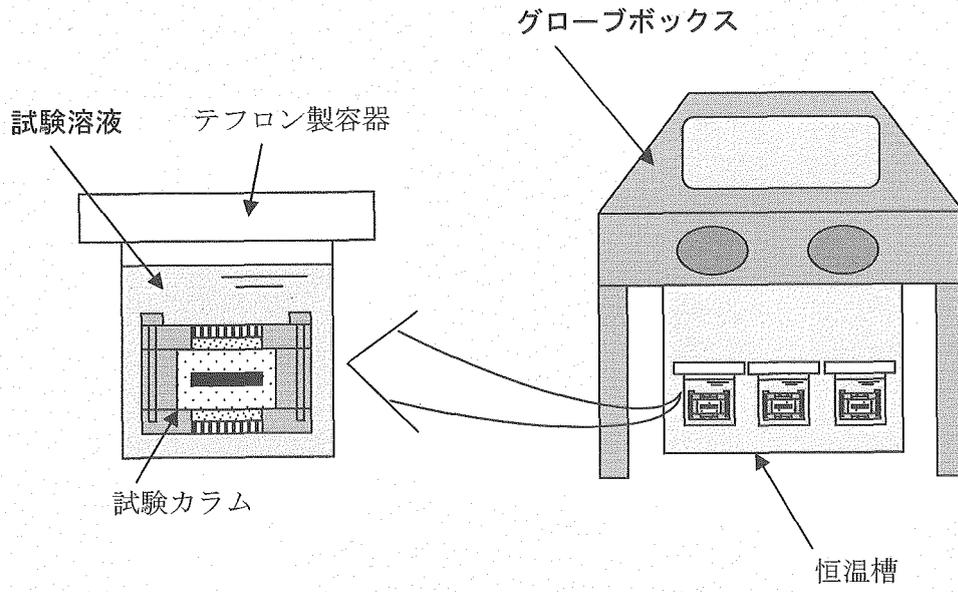


図 2.3 ベントナイト中での試験における試験カラムの設置状況

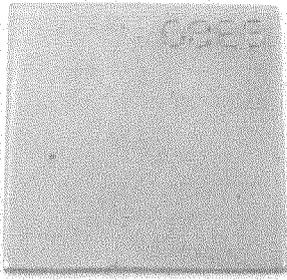
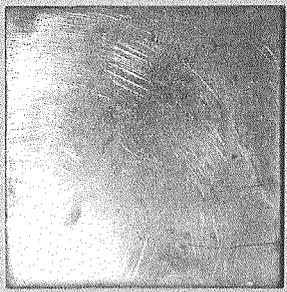
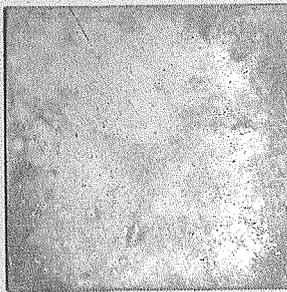
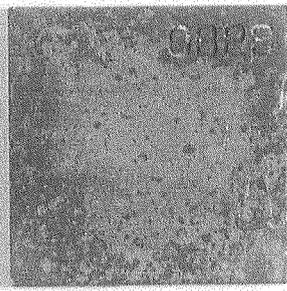
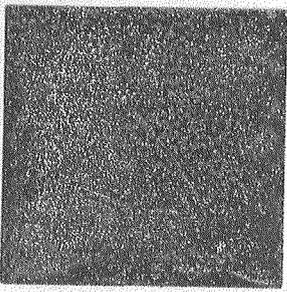
Na ₂ S 濃度	30 日	730 日
0M		
0.001M		
0.005M		
0.1M		

図 2.4 浸漬後試験片の外観写真(30 日間の浸漬試験片との比較)

This is a blank page.

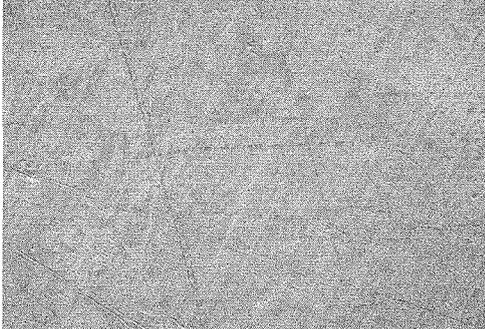
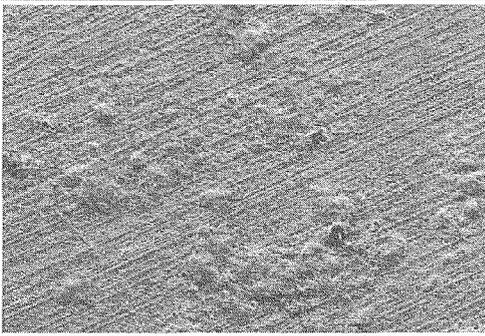
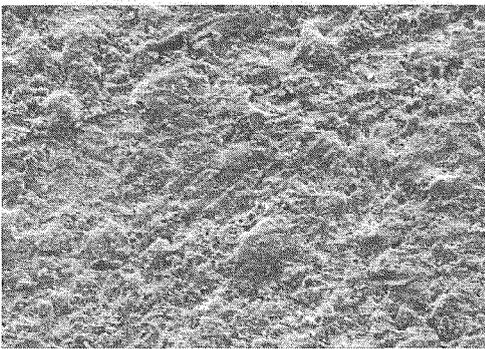
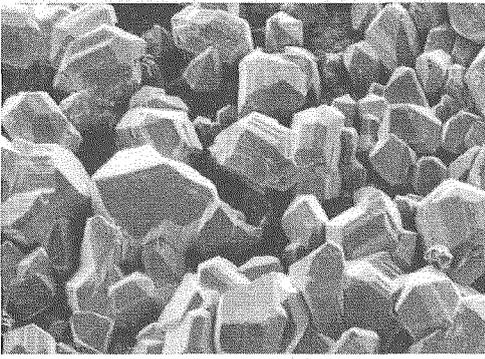
Na ₂ S 濃度	写真	
0M		 30 μm
0.001M		 30 μm
0.005M		 30 μm
0.1M		 30 μm

図 2.5 浸漬後試験片の SEM 観察結果

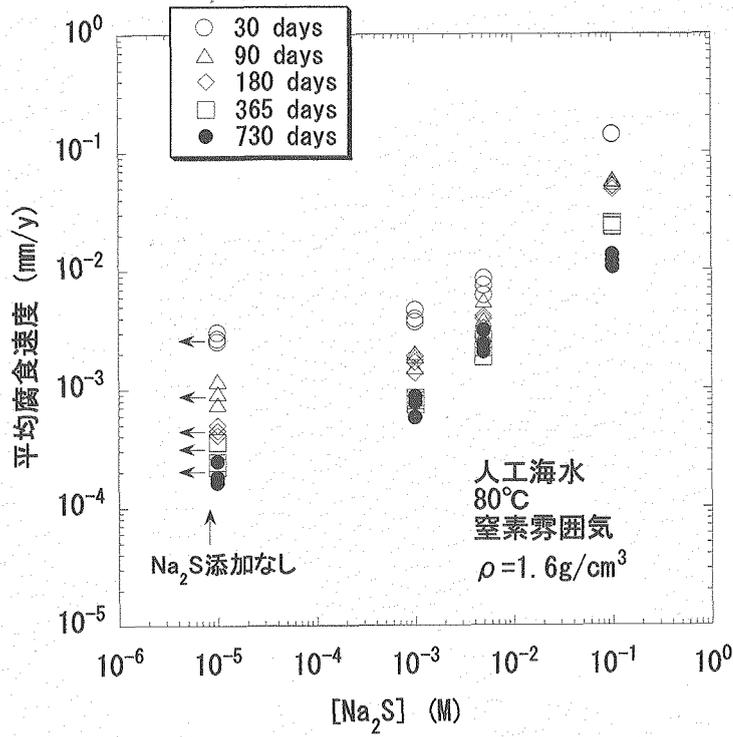


図 2.6 Na_2S 濃度と平均腐食速度の関係

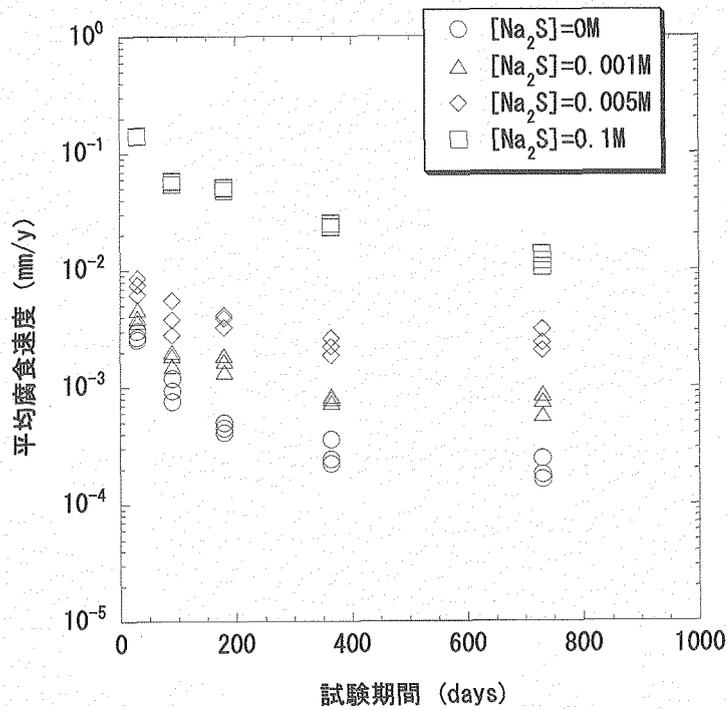


図 2.7 試験期間と平均腐食速度の関係

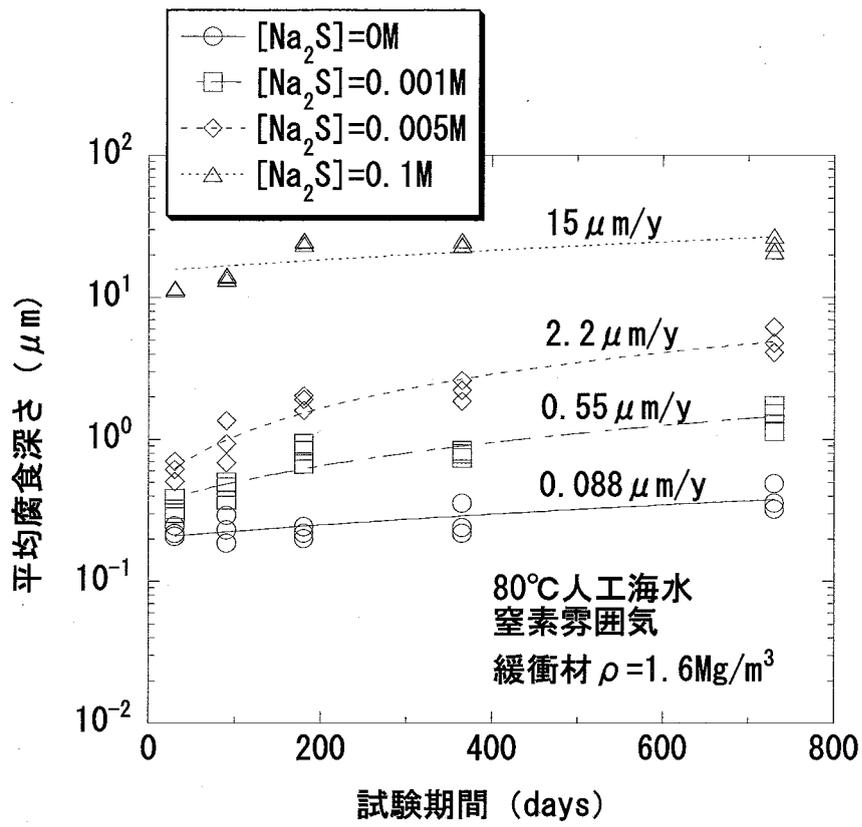


図 2.8 試験期間と平均腐食深さの関係

3. 硫化物を含む人工海水中における純銅の応力腐食割れ感受性の予備的検討

3.1 試験の概要

本研究では、硫化物環境における純銅の応力腐食割れの可能性と、割れ感受性を示す濃度条件を概略的に把握するための予備的検討を行った。純銅の応力腐食割れ感受性を評価するため、人工海水に Na_2S を添加した溶液中で低歪速度 (SSRT: Slow Strain Rate Technique) 試験を行った。試験は硫化ナトリウム濃度をパラメータとして実施した。試験片には、銅オーバーパックの試作⁷⁾において作成された試験体から切り出した試料を用いた。本試験体は電子ビーム溶接による溶接部があり、母材、溶接金属部、熱影響部について試験を行った。

3.2 SSRT 試験方法

(1) 試験片

純銅試験片の材質はリン脱酸銅とした。成分の分析値を表 3.1 に示す。図 3.1 に試験片の採取位置を、また図 3.2 に試験片の形状、寸法を示す。試験片には、供試材から平板を切出し、これを平板型単軸引張試験片に加工したものを使用した。試験片の形状・寸法は (JIS Z2201 14B 試験片) を参考にして決定した。試験では母材、熱影響部及び溶接金属の SCC 感受性を比較するため、以下の 3 種類の試験片を製作した。

- 1) 母材試験片 (試験片全体が母材からなる)
- 2) 熱影響部試験片 (試験片平行部が熱影響部からなる)
- 3) 溶接金属試験片 (試験片平行部が溶接金属からなる)

試験片の表面仕上げについては、全て耐水研磨紙で #800 まで湿式 (機械) で研磨し、端面もこれに準じる仕上げとした。また、エタノールによる脱脂洗浄を行った。

(2) 試験条件

試験溶液は人工海水 (組成は表 2.1 と同一に) と人工海水に硫化ナトリウム・九水和物 (JIS 特級) を添加した溶液を用いた。硫化ナトリウムは $0.001\text{M} \sim 0.01\text{M}$ の範囲で添加した。試験温度は 80°C とした。歪速度は $8.3 \times 10^{-7}/\text{s}$ ($1 \mu\text{m}/\text{min}$) とした。試験片の電位はあらかじめ窒素雰囲気グローブボックス内で測定した値に設定した。また、電位による影響を確認するため、自然電位のほか、自然電位+100mV、自然電位+300mV、自然電位+700mV の条件でも行った。不活性環境でのデータとの比較のため、シリコンオイル中での試験も行った。試験条件を表 3.2 にまとめて示す。

試験手順は以下の通りである。

- 1) 試験片を電解槽に固定し、低歪速度試験装置に接続した (図 3.3)。なお、試験片と低歪速度試験装置の接続のための連結金具、連結ピンは試験溶液との接触を避けるため、シリコンゴム (信越化学工業 (株) 製 RTV ゴム, 脱オキシムタイプ) でマスキングした。

- 2) 試験溶液約 600mL を電解槽に注ぎ、所定の温度 ((80°C) まで昇温した。試験溶液中の硫化物の揮発を抑制するため、窒素ガスの通気は行わなかった。
- 3) 試験片の電位を所定の値に設定し、保持したのち、一定のひずみ速度での引張を開始した。試験中は溶液中の硫化物濃度が徐々に低下するため、約 24 時間以内ごとに溶液の交換を行った。
- 4) 試験終了後 (試験片破断後)、装置を分解して試験片を取り出し、洗浄後、試験後の試験片の外観を写真撮影した。その後、脱スケール処理を行い、破面の SEM 観察を実施した。

表 3.1 純銅試験片の不純物濃度 (ppm)

	リン脱酸銅試験片	
	母材	溶接部
Pb	1.9	1.6
Zn	<1	<1
Bi	<1	<1
Cd	<1	<1
Hg	<1	<1
O	3.0	2.1
P	45	44
S	3	3
Se	<1	<1
Te	<1	<1
H	0.4	0.4

表 3.2 SSRT 試験条件

試験片	溶液	Na ₂ S (M)	電位 (mV vs. SCE)	歪速度 (/s)	備考
リン脱酸銅 (母材)	Si オイル	-	-	8.3×10^{-7}	
リン脱酸銅 (母材)	人工海水	0	-450	8.3×10^{-7}	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (母材)	人工海水	0.001	-880	8.3×10^{-7}	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (母材)	人工海水	0.005	-920	8.3×10^{-7}	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (母材)	人工海水	0.01	-950	8.3×10^{-7}	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (溶接金属)	Si オイル	-	-	8.3×10^{-7}	
リン脱酸銅 (溶接金属)	人工海水	0.001	-880	8.3×10^{-7}	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (溶接金属)	人工海水	0.01	-950	8.3×10^{-7}	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (熱影響部)	Si オイル			8.3×10^{-7}	
リン脱酸銅 (熱影響部)	人工海水	0.001	-880	8.3×10^{-7}	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (熱影響部)	人工海水	0.01	-950	8.3×10^{-7}	窒素雰囲気での自然電位

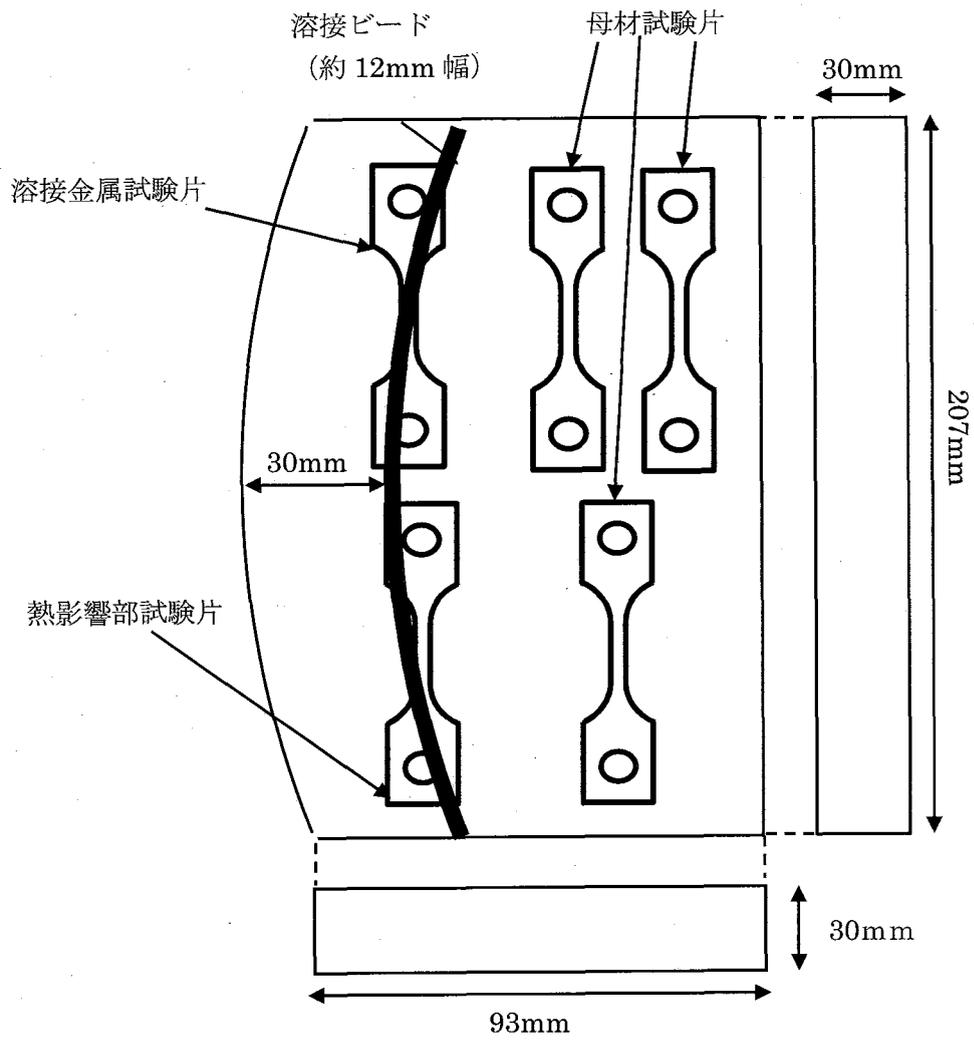


図 3.1 溶接試料の形状と試験片の切り出し位置

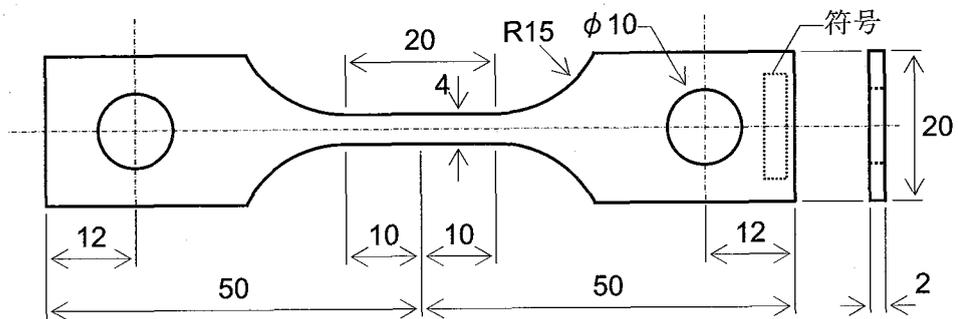


図 3.2 試験片の形状・寸法

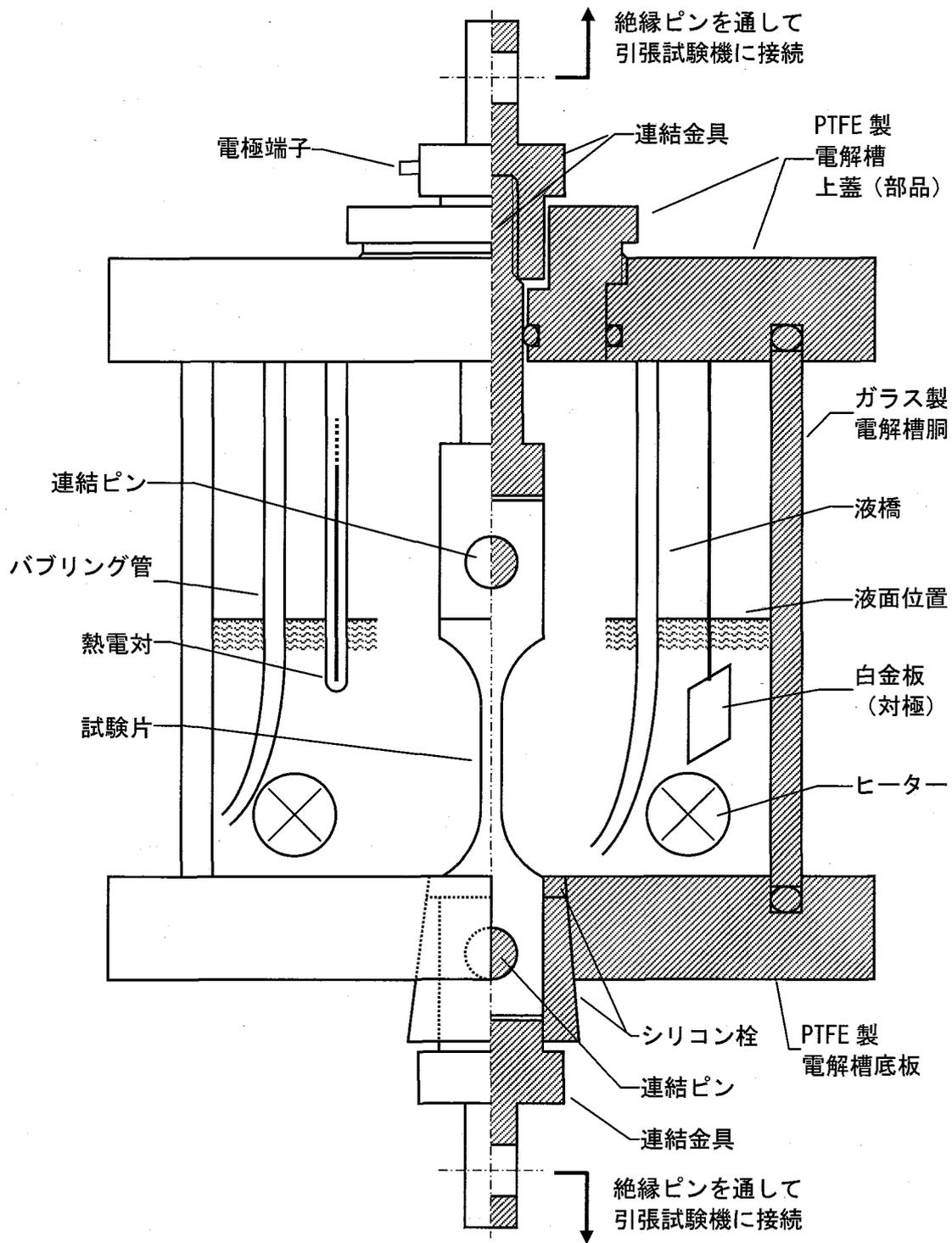


図 3.3 SSRT 試験セルと試験片の接続状況の模式図

3.3 試験結果と考察

(1) 応力-歪み線図

図 3.4～図 3.6 に母材、溶接金属部試験片、熱影響部試験片について、 Na_2S 濃度を変えた場合の応力-歪み線図の比較を示す。

母材では、図 3.4 に示すように濃度 0.001M ではシリコンオイル中とほとんど同様の挙動を示したが、濃度が 0.005M、0.01M と濃度の増加とともに引張強さと伸びの低下が認められた。しかし、 Na_2S を添加しない人工海水のみの場合でもシリコンオイル中での結果に比較して伸びの低下が認められた。

溶接金属については、図 3.5 に示すように 0.001M、0.01M いずれの溶液中もシリコンオイル中での挙動と比較して大きな変化はなく、むしろ引張強さ、伸びともに大きな値を示した。しかし、0.001M と 0.01M を比較すると、濃度の低い前者のほうが引張強さ、伸びともに大きな値となった。

熱影響部については、0.001M で最も伸び、引張強さともに小さな値を示した。また、0.01M の条件ではシリコンオイル中と同等以上の伸びを示した。

ここで、各溶液条件で得られた引張強さ、伸びをシリコンオイル中での値で除し、 Na_2S 濃度と機械的特性の関係を調べた。その結果を図 3.7、図 3.8 に示す。母材については引張強さ、伸びともに Na_2S 濃度が高くなると低下するように見えるが、溶接金属、熱影響部では濃度による影響は認められず、シリコンオイル中での値よりも大きくなっているものもあった。

(2) 破断後試験片の観察

1) 外観観察結果

図 3.9 に各 Na_2S 濃度における外観状況の比較を示す。シリコンオイル中と Na_2S を加えない人工海水単独の条件では、皮膜の形成はなく、銅素地の色が観察された。 Na_2S 濃度 0.001M では、黒色の皮膜が部分的に観察されたが、接液部全体に銅素地の色が残っていた。 Na_2S 濃度 0.005M および 0.01M の条件では、ほぼ全面が黒色～黒灰色の皮膜で覆われており、破断部近傍では皮膜に亀裂が見られ、銅素地が露出している部分があった。

2) SEM 観察結果

図 3.10～図 3.13 に人工海水中および Na_2S を 0.001～0.01M 添加した人工海水中における母材試験片の破断面近傍の側面の SEM 観察結果を示す。 Na_2S を添加しない人工海水中ではディンプル状の破面が観察され、脆性的な破面や亀裂は観察されなかった。 Na_2S 濃度が 0.001M の条件では、破面はディンプル状であり、脆性的な割れは観察されなかったが、側面に数箇所亀裂状の溝が観察された。しかし、開口幅は小さく、塑性変形に伴うすべり線状の模様または粒界に沿った選択的な溶解によって形成されているようにも見え、明確な亀裂は観察されなかった。また、変形の比較的小さい破断部から離れた部分ではこのような亀裂状の溝は観察されなかった。 Na_2S 濃度が 0.005M の条件では、破断部に近い部分に明確な亀裂が数箇所観察されたが、破断部の近傍のみに

発生しており、破断部から離れた比較的変形の小さい部分では明確な亀裂は観察されなかった。しかし、 Na_2S 濃度が 0.01M の条件になると破断部付近だけでなく、試験片全体に明確な亀裂が多数観察された。また、亀裂の開口幅は破断部に近いほど大きくなっている様子が観察された。

次に、図 3.14～図 3.15 に溶接金属部から切り出した試験片の SEM 観察結果を示す。 Na_2S 濃度が 0.001M の条件でも、破面はディンプル状であり、脆性的な割れは観察されなかったが、母材と同様に側面に亀裂状の溝が観察された。これも長さ、開口幅ともに小さく、塑性変形に伴って形成された模様または選択的な溶解にも見え、明確な応力腐食割れによる亀裂とはいえない。 Na_2S 濃度 0.01M でも塑性変形に伴う凹凸や模様の境界付近で溝状のくぼみは観察されたが、明確な脆性破面や亀裂は観察されなかった。

図 3.16～図 3.17 に熱影響部から切り出した試験片の SEM 観察結果を示す。 Na_2S 濃度が 0.001M の条件では破面は母材および溶接金属部に比較して全体的に絞りが小さく、形状も部分的に窪みが観察されるなど、不規則な様子が観察された。また、側面には応力付加方向に扇形の模様が観察され、それに沿って亀裂状の溝が観察された。これも開口幅は小さく、塑性変形に伴って形成された模様または粒界に沿った選択的な溶解にも見え、明確な亀裂は観察されなかった。また、応力付加方向に垂直方向な亀裂は観察されなかった。なお、熱影響部から試験片を切り出す際、図 3.2 に示すように、一部溶接金属部またはボンド部が含まれている可能性があり、金属組織や材質が必ずしも均一ではないため、破面や側面が特異的な様態になっていたと考えられる。 Na_2S 濃度 0.01M では、0.001M の条件よりも大きく絞られており、ディンプル状の破面が観察された。しかし、側面を観察すると、試験片左右で様態が異なり、写真上での右側は破断部に向かって扇形の模様が観察され、その模様に沿って亀裂状の溝が確認された。ただし、これは開口幅も小さく、応力方向にほぼ平行に生じているため、応力腐食割れに伴うものではないと考えられる。一方、側面写真左側では、応力方向に対して垂直方向に明瞭な亀裂が観察された。

(3) 考察

一般に、応力腐食割れ感受性は SSRT 試験により得られた応力-歪線図より、引張強さ、伸びなどの機械的特性を求め、これを指標のひとつとして、不活性環境での値と比較することにより評価される⁸⁾。本試験において、母材については概ね硫化ナトリウム濃度の増加とともに引張強さ、伸びともに低下する傾向が認められた。しかし、その傾向は顕著ではなく、硫化物による腐食に伴う試験片の減肉によって見かけ上の機械特性が低下している可能性もある。また、 Na_2S を含まない人工海水単独系では外観上腐食の進展は認められず、電位も金属銅の安定領域にあることから、ほぼ不活性環境に置かれていたと思われるものの、低 Na_2S 濃度 (0.001M) 条件よりも引張強さ、伸びが低い値を示した。したがって試験によるバラツキの影響も無視できない可能性がある。溶接部から切り出した試験片では不活性環境中 (シリコンオイル中) よりも引張強さ、伸びが大きくなっている場合があり、切り出し位置によって材質や材料の機械特性が異なる可能性もある。以上のことから、本試験条件においては引張強さ、伸びなどの機械的特性に基づいて応力腐食割れ感受性を評価することは困難であり、試験片の観察結果に基づいて評価を行うことが妥当と考えられる。

ここで、SEM 観察結果をもとに、亀裂の有無を表 3.3 にまとめた。シリコンオイル中、 Na_2S を添加しない人工海中では亀裂の発生はなく、応力腐食割れ感受性を示さないものと考えられる。硫化ナトリウム濃度 0.001M の条件では側面に亀裂状の溝が観察されたが、選択的な溶解に伴うものか、割れの発生に伴うものか不明瞭である。また、破断部近傍の変形の比較的大きい部分のみに観察されていることから、大きな歪が伴わなければ発生しないものと考えられる。電位を変えた条件でも明瞭な亀裂は観察されないことから、0.001M 程度の Na_2S 濃度条件ではオーバーパックとしての使用上は破損に至る割れに対する感受性はないと考えられる。濃度が 0.005M を超えると明確な亀裂が観察されており、割れ感受性を示すものと考えられる。

溶接による影響については、溶接部金属部および熱影響部での試験の結果より、母材に比較して応力腐食割れ感受性が増加する傾向は認められず。溶接金属部ではむしろ感受性が低下する傾向が示唆された。ただし、溶接部の応力腐食割れ感受性についてはオーバーパックに適用可能な溶接技術、溶接条件などを考慮し、今後更に検討が必要である。

本試験で用いたリン脱酸銅の応力腐食割れについては永田らによるアンモニア環境での検討例などがある⁹⁾。しかし、硫化物による応力腐食割れに関する知見は十分ではなく、硫化物環境における応力腐食割れのメカニズムについては、現時点では不明であるが、一般的に応力腐食割れは以下のいずれかのメカニズムによると言われている⁸⁾。

- 1) 活性経路腐食 (APC)
- 2) 変色皮膜破壊 (TR)
- 3) 水素脆化 (HE)

銅または銅合金の場合には変色皮膜破壊による割れの場合が多いとされているが⁸⁾、亀裂先端部でのアノード溶解によるとの報告もある¹⁰⁾。また、銅の水素脆化については、水素病と呼ばれる現象が知られている。水素病は純銅に不純物として酸化物が含まれている場合に水素の侵入によって発生する水蒸気によって脆化する現象であるが¹¹⁾、本試験条件においては、十分脱酸されたリン脱酸銅を使用しており、水素病は生じないと考えられる。本試験における試験片表面には明らかにある程度の厚みをもった黒色の皮膜が形成されており、皮膜の破壊と形成が割れ発生に関わっている可能性がある。明瞭な亀裂が観察されなかった Na_2S 濃度が 0.001M の条件では銅素地の色が残っており、腐食生成物は部分的に付着しているのみであった。また、割れ感受性を示した 0.005M 以上の条件では、比較的厚い皮膜が形成されており、破断部近傍の変形の大きな部分では皮膜の破壊された様子も観察されたことから、変色皮膜破壊のメカニズムまたはそれに類似したメカニズムによって応力腐食割れが発生した可能性がある。

本研究では、 Na_2S 濃度と割れ感受性の影響を概略的に評価したが、オーバーパックとしての長期健全性を示すうえで、更に次のような詳細な検討が必要である。

- 2) 電位、歪速度による割れ感受性への影響
- 3) 応力腐食割れメカニズムの検討
- 4) 共存化学種 (炭酸塩、塩化物、硫酸塩など) とその濃度の影響
- 5) 溶接による影響、材質による影響の確認

表 3.3 SSRT 試験における割れ発生の有無

試験片	溶液	Na ₂ S (M)	電位 (mV vs. SCE)	割れの有無 ◎：割れなし ○：亀裂状の溝 ×：明瞭な割れ	備考
リン脱酸銅 (母材)	Si オイル	-	-	◎	
リン脱酸銅 (母材)	人工海水	0	-450	◎	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (母材)	人工海水	0.001	-880	○	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (母材)	人工海水	0.005	-920	×	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (母材)	人工海水	0.01	-950	×	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (溶接金属)	Si オイル	-	-	◎	
リン脱酸銅 (溶接金属)	人工海水	0.001	-880	○	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (溶接金属)	人工海水	0.01	-950	○	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (熱影響部)	Si オイル			◎	
リン脱酸銅 (熱影響部)	人工海水	0.001	-880	○	窒素雰囲気での自然電位
リン脱酸銅 (熱影響部)	人工海水	0.01	-950	×	窒素雰囲気での自然電位

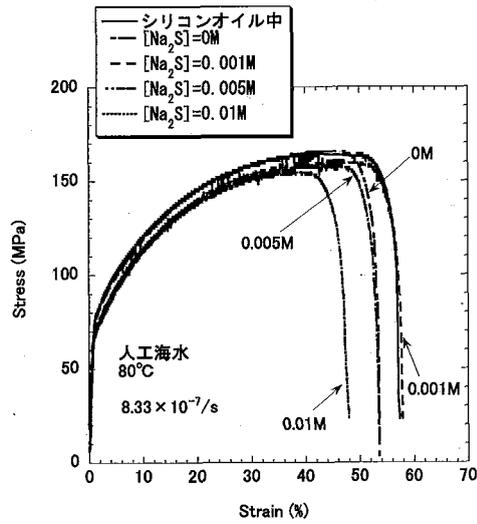


図 3.4 Na₂S を添加した人工海水中における純銅（母材）の応力-歪線図

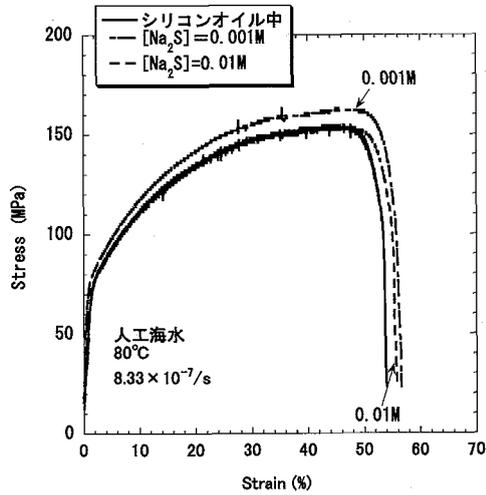


図 3.5 Na₂S を添加した人工海水中における純銅（溶接金属部）の応力-歪線図

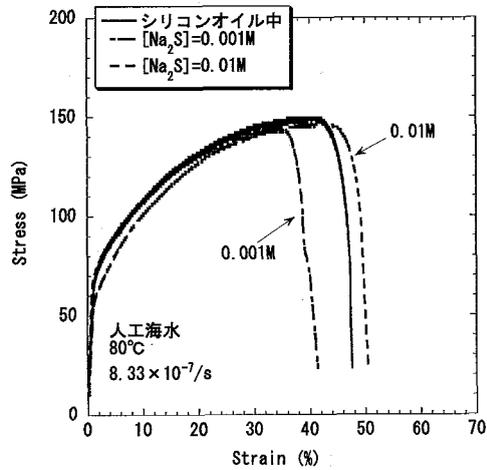


図 3.6 Na₂S を添加した人工海水中における純銅（熱影響部）の応力-歪線図

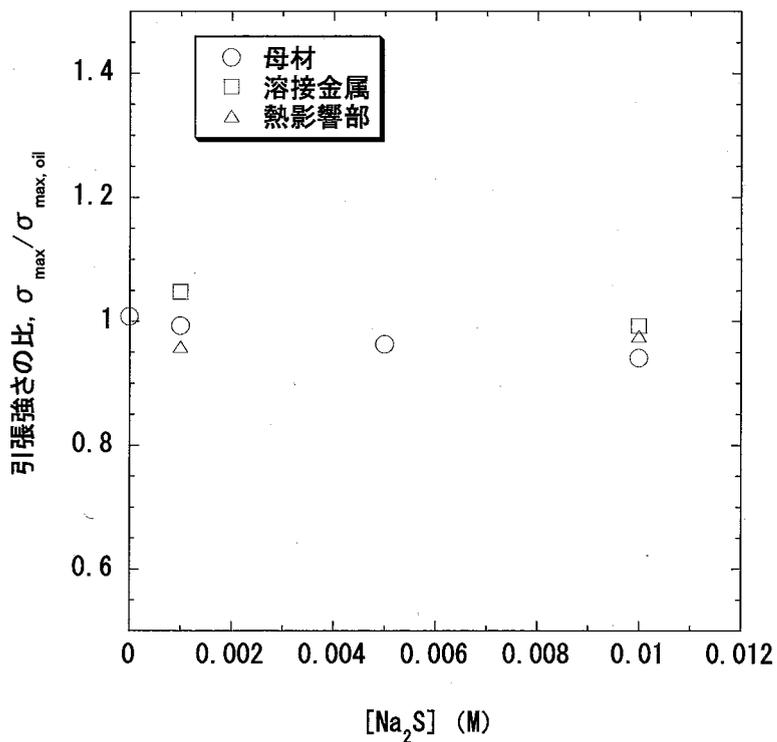


図 3.7 人工海水中における純銅の引張強さに及ぼす硫化ナトリウム濃度の影響

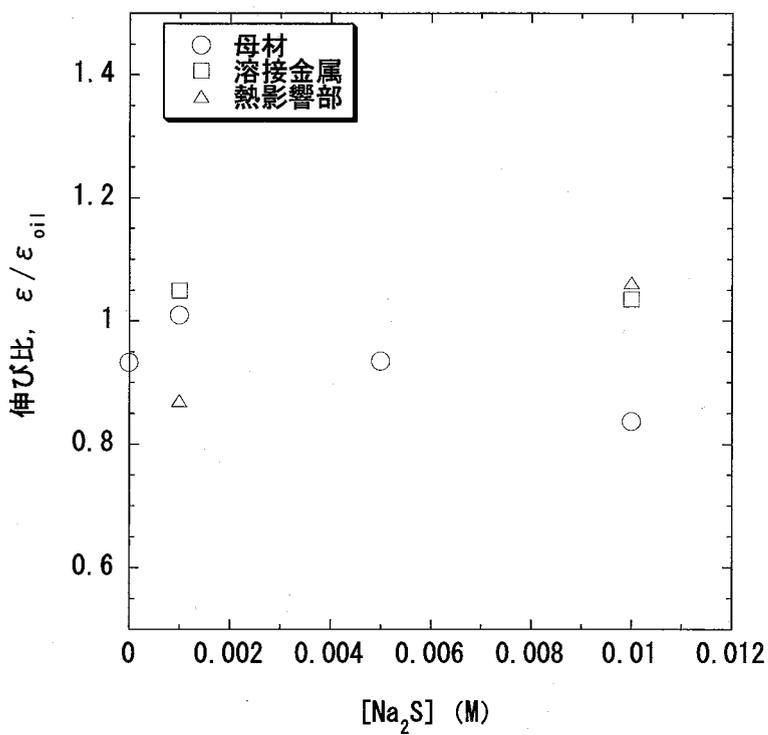


図 3.8 人工海水中における純銅の伸びに及ぼす硫化ナトリウム濃度の影響

This is a blank page.

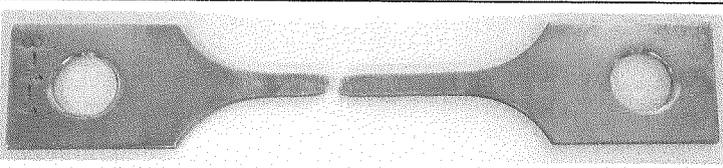
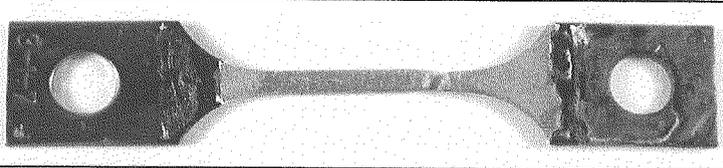
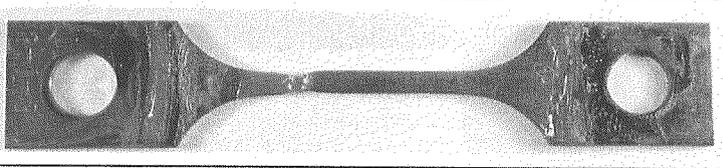
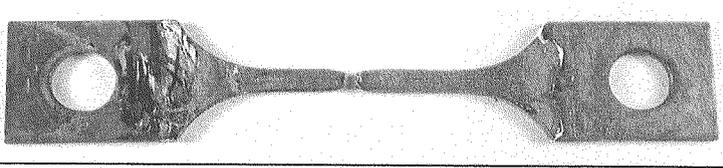
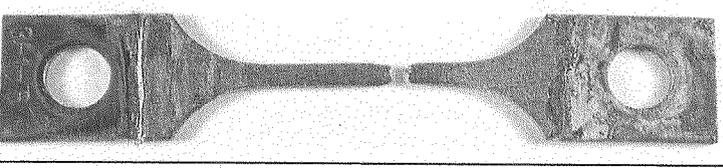
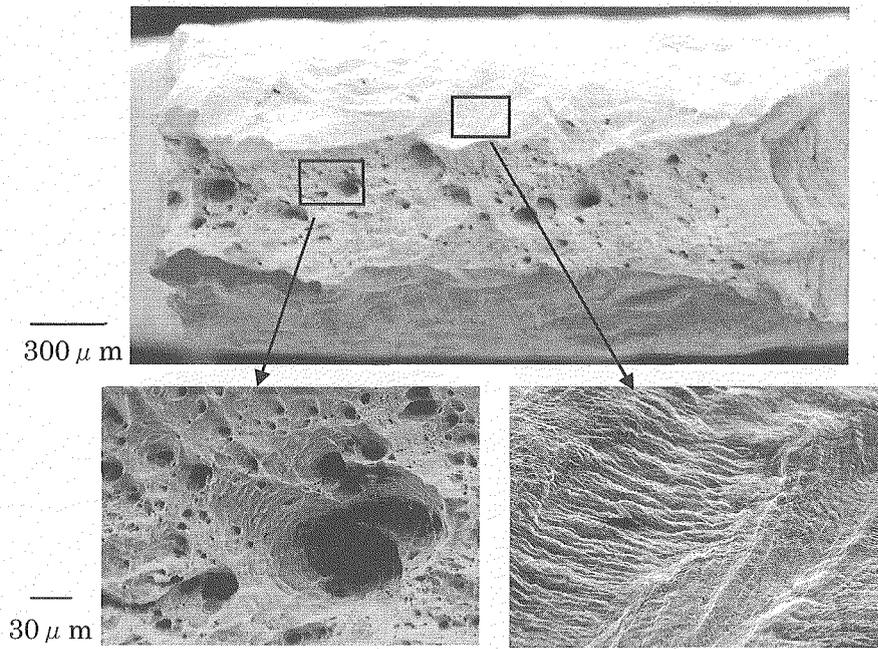
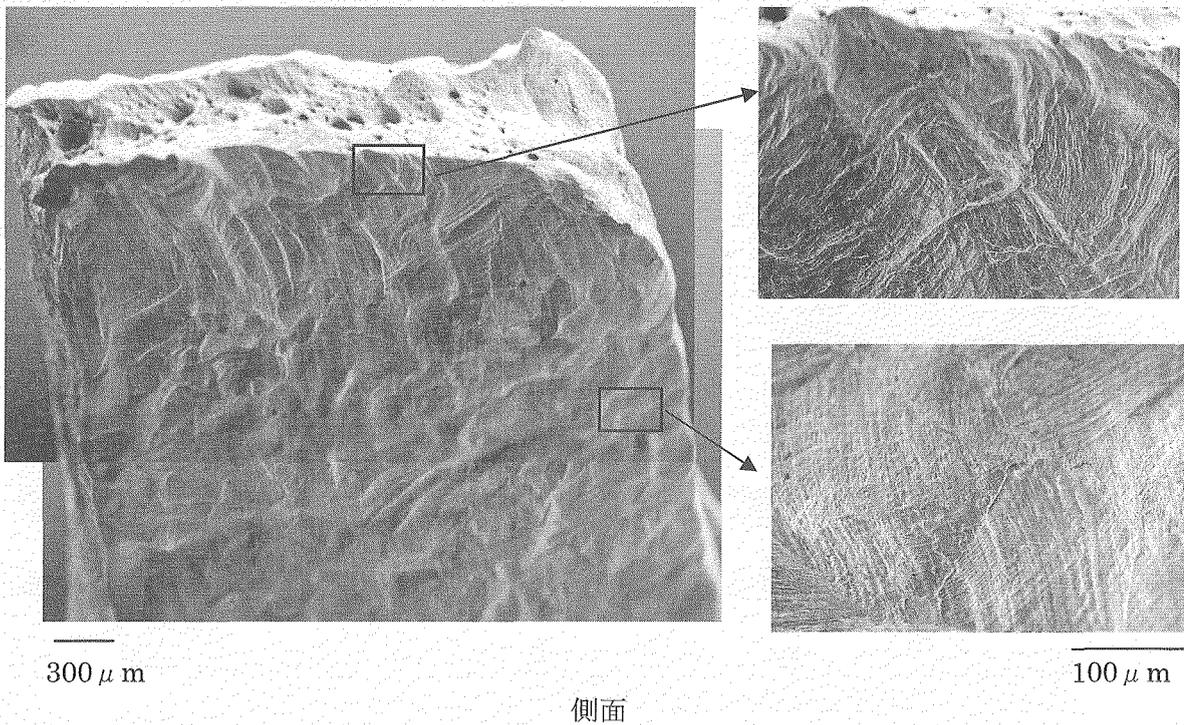
シリコンオイル中	
[Na ₂ S]=0M -450mV vs. SCE	
[Na ₂ S]=0.001M -880mV vs. SCE	
[Na ₂ S]=0.005M -920mV vs. SCE	
[Na ₂ S]=0.01M -950mV vs. SCE	

図 3.9 SSRT 試験後試験片の外観 (リン脱酸銅 母材)

This is a blank page.



破断面



側面

図 3.10 SSRT 試験後試験片の SEM 観察結果
(リン脱酸銅 母材 $[\text{Na}_2\text{S}]=0\text{M}$, -450mV vs. SCE)

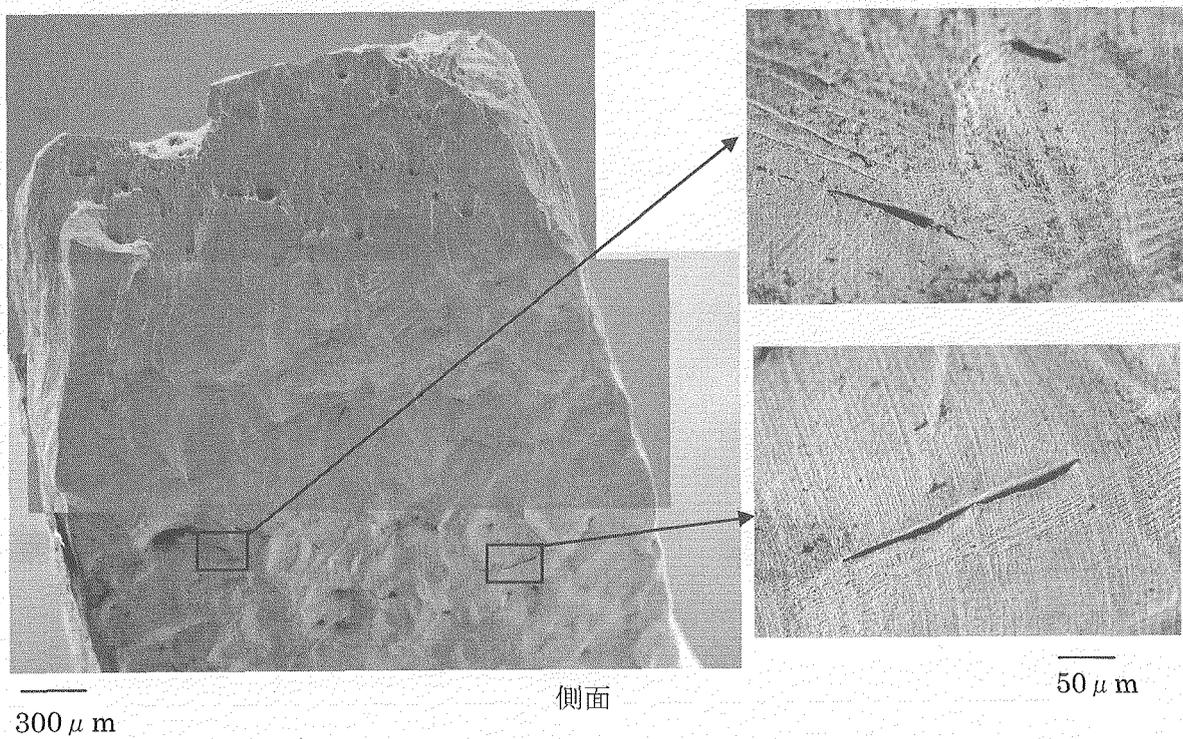
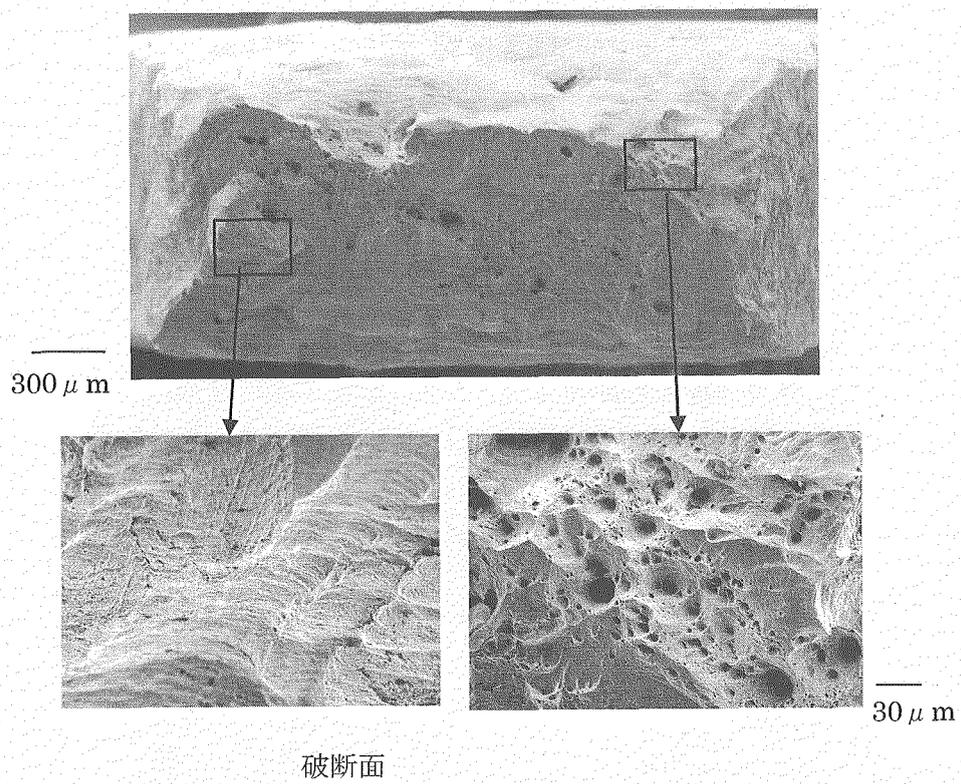
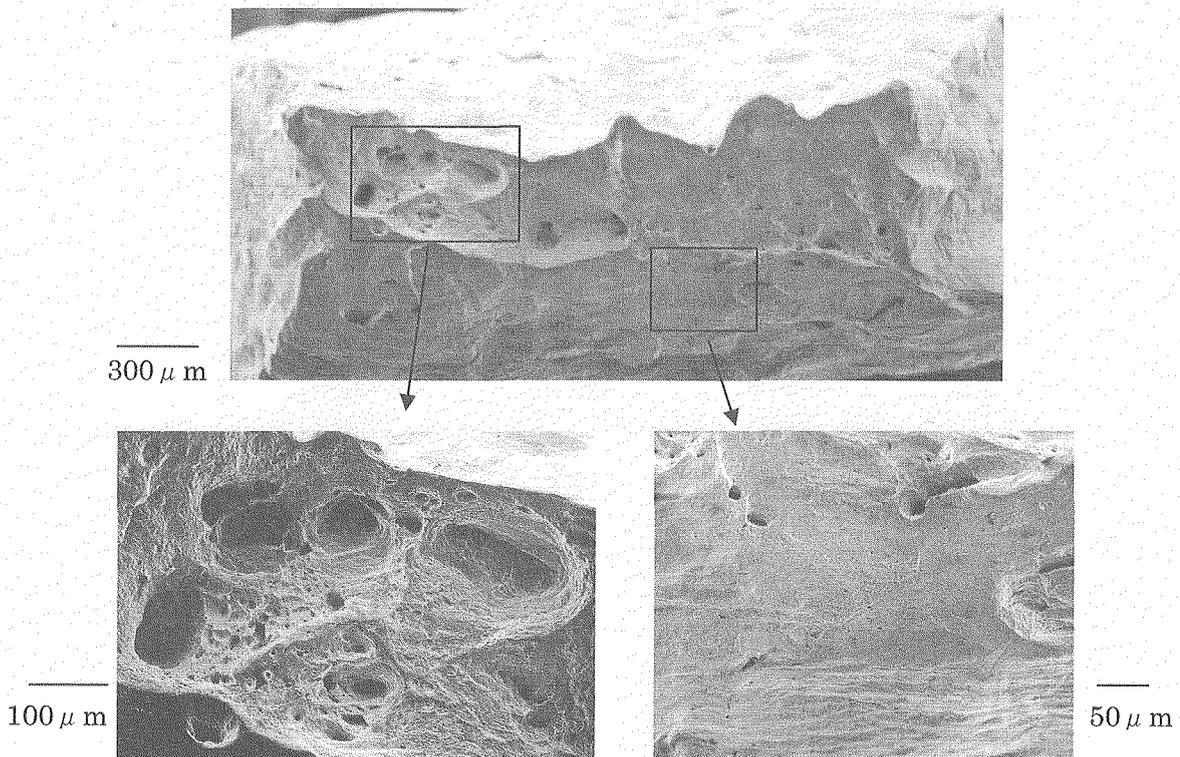
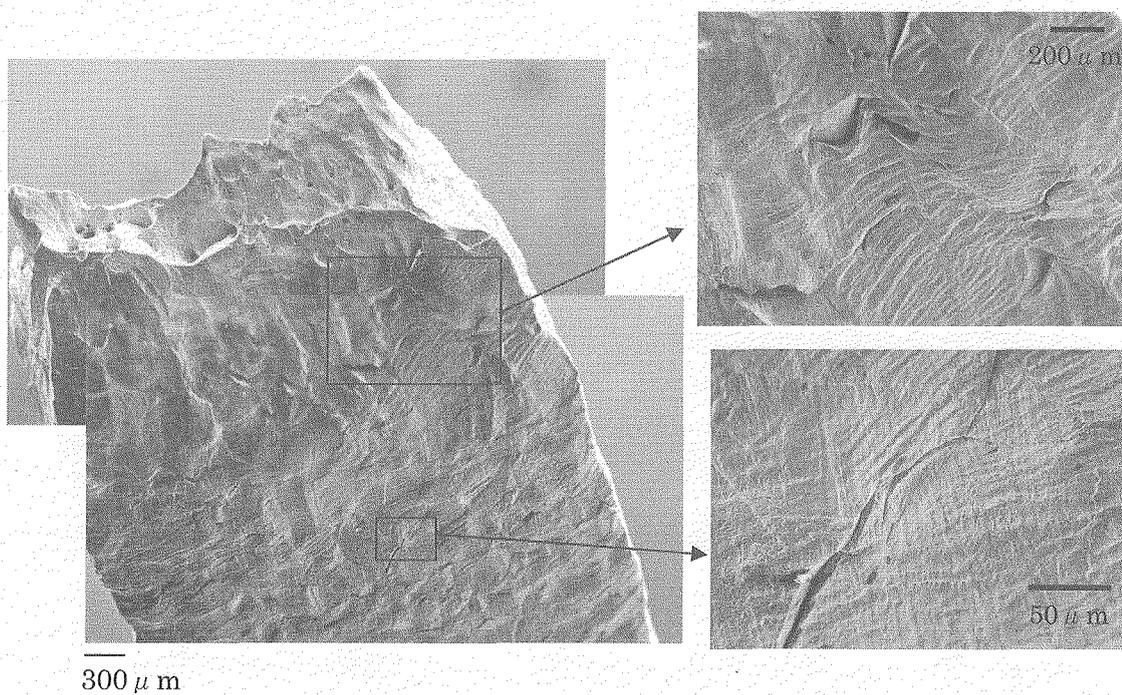


図 3.11 SSRT 試験後試験片の SEM 観察結果
(リン脱酸銅 母材 $[\text{Na}_2\text{S}]=0.001\text{M}$, -880mV vs. SCE)



破断面



側面

図 3.12 SSRT 試験後試験片の SEM 観察結果
(リン脱酸銅 母材 $[\text{Na}_2\text{S}]=0.005\text{M}$, -920mV vs. SCE)

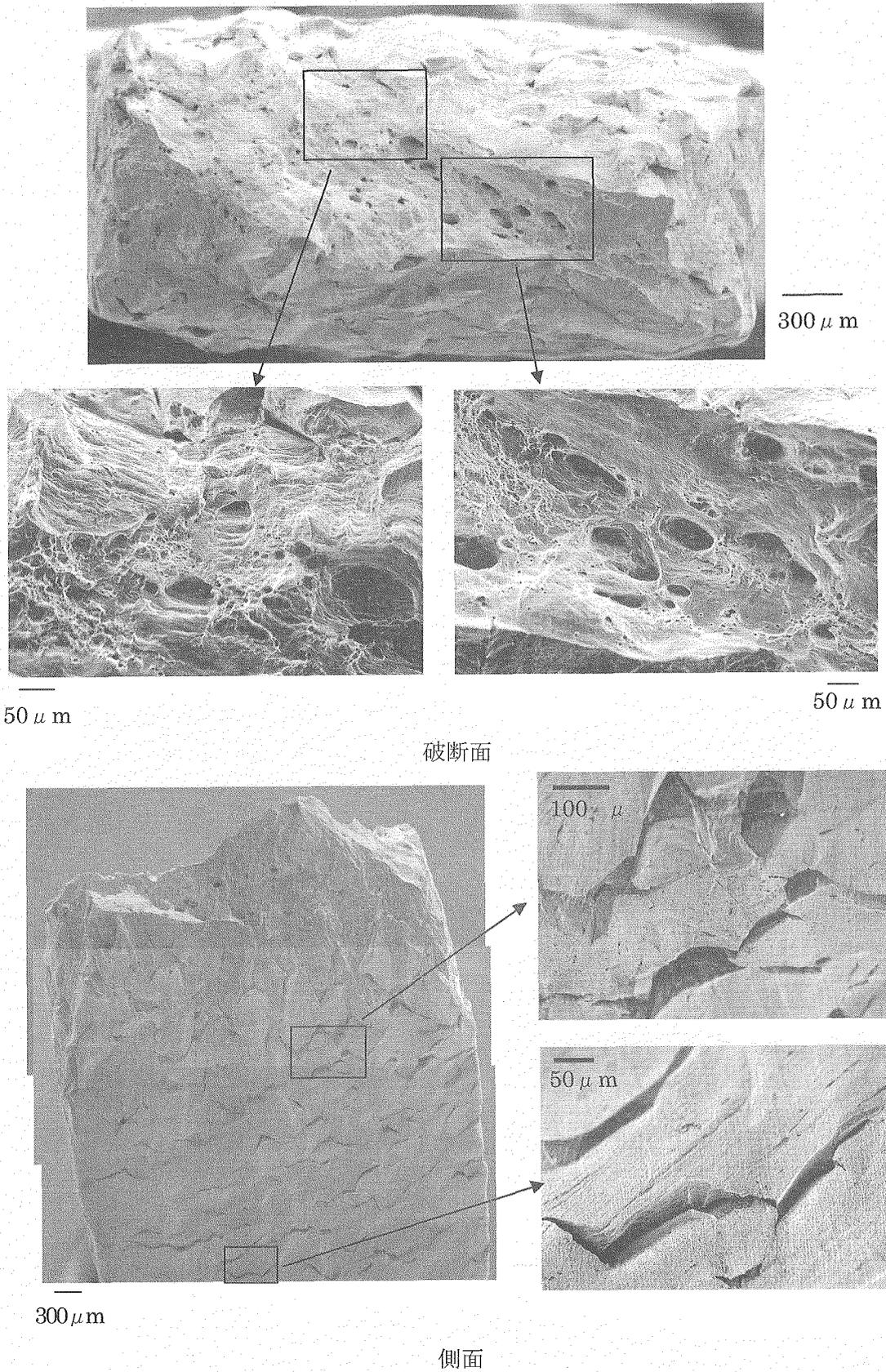


図 3.13 SSRT 試験後試験片の SEM 観察結果
(リン脱酸銅 母材 [Na₂S]=0.01M, -950mV vs. SCE)

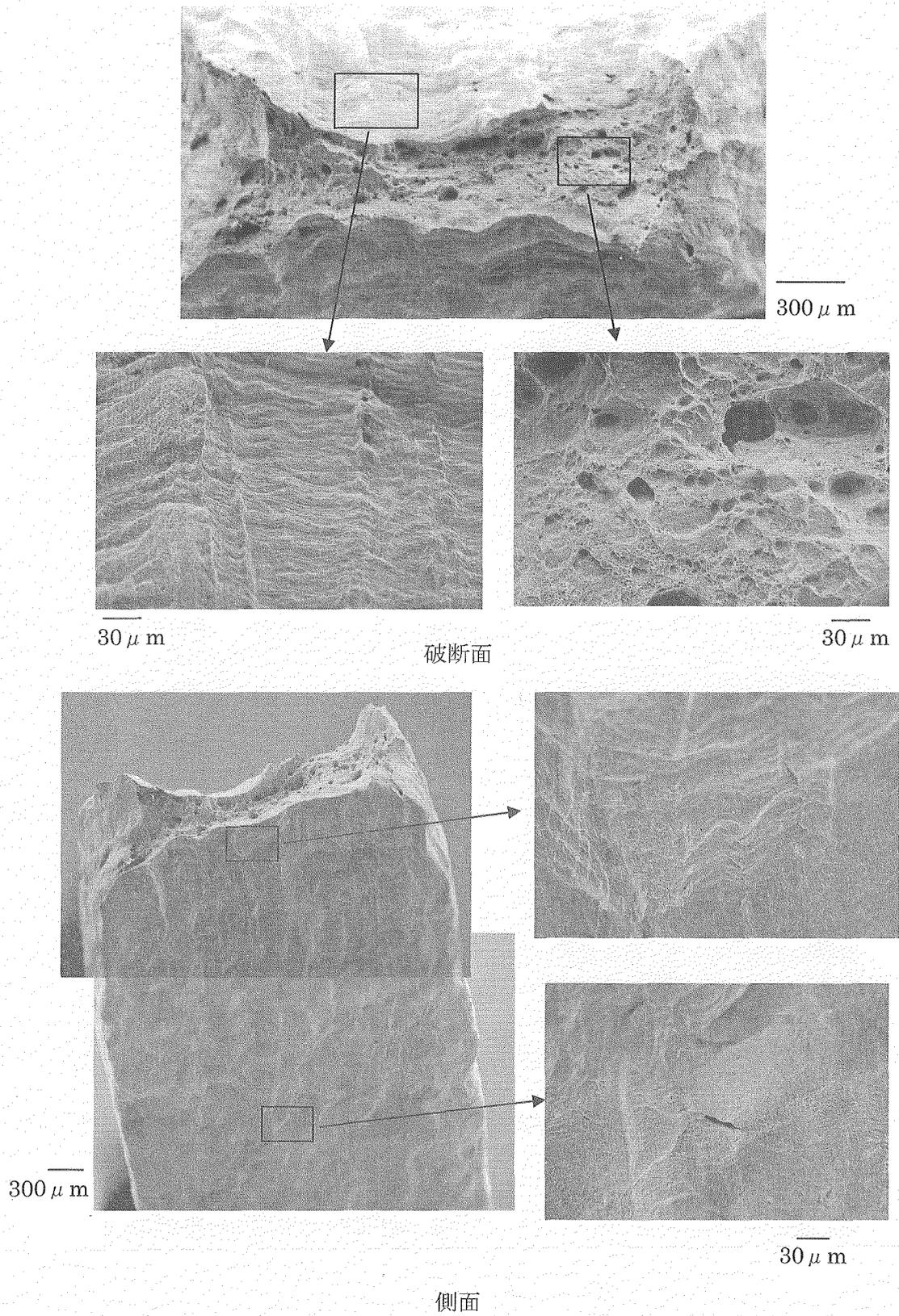
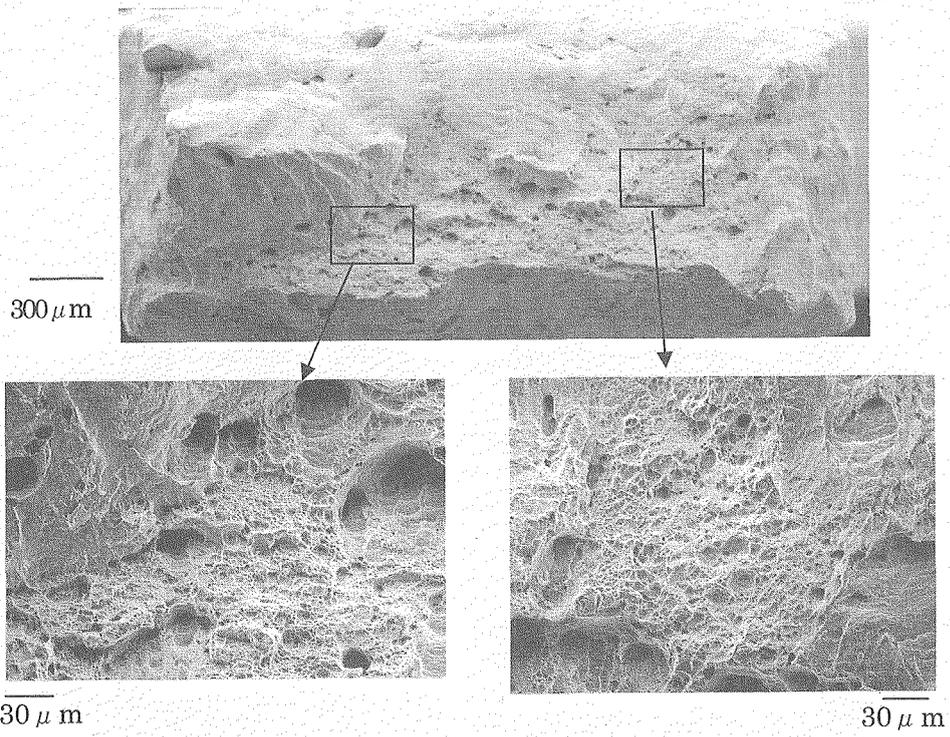
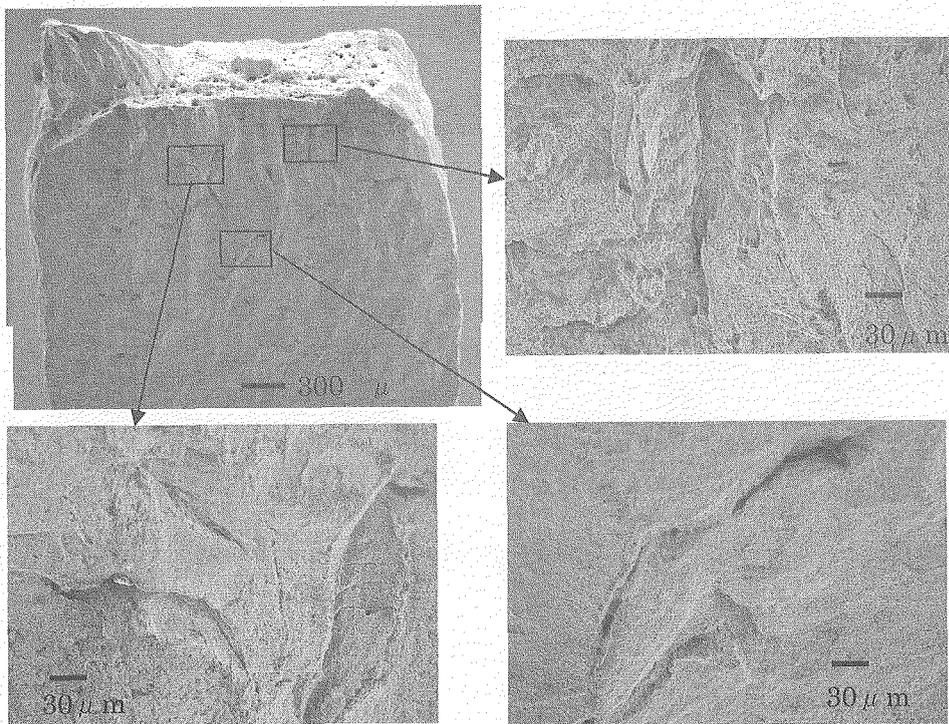


図 3.14 SSRT 試験後試験片の SEM 観察結果
(リン脱酸銅 溶接金属部 $[\text{Na}_2\text{S}]=0.001\text{M}$, -880mV vs. SCE)

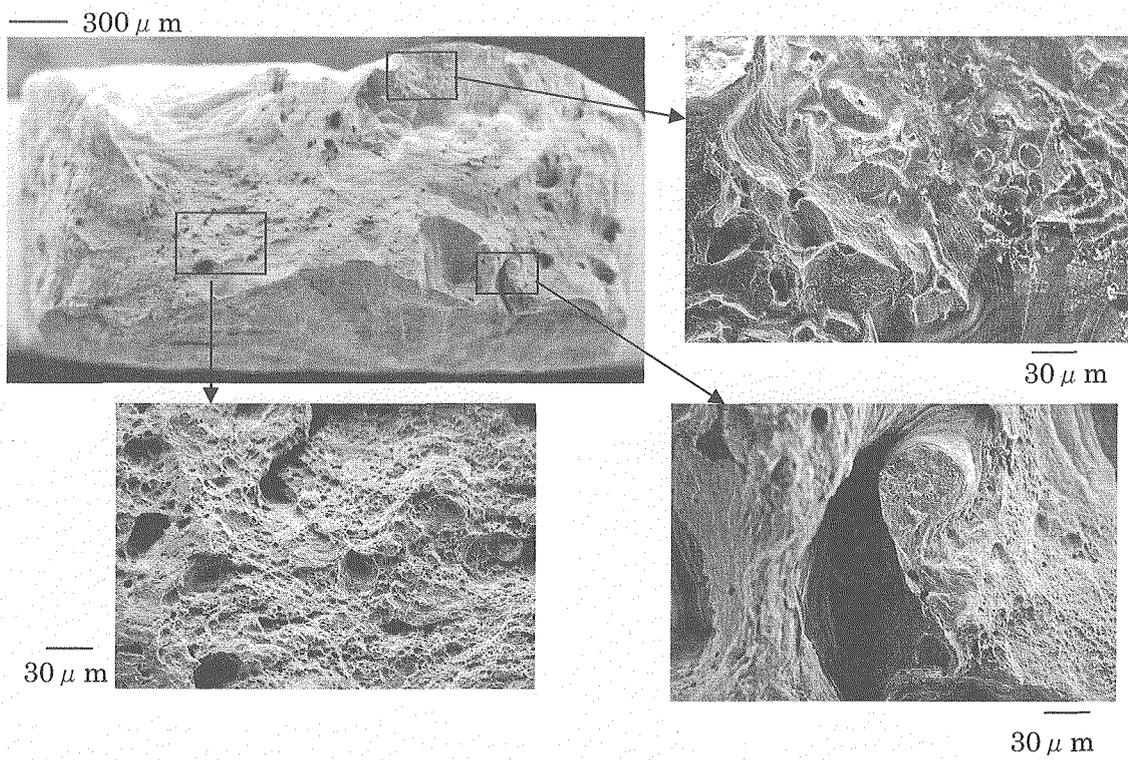


破断面

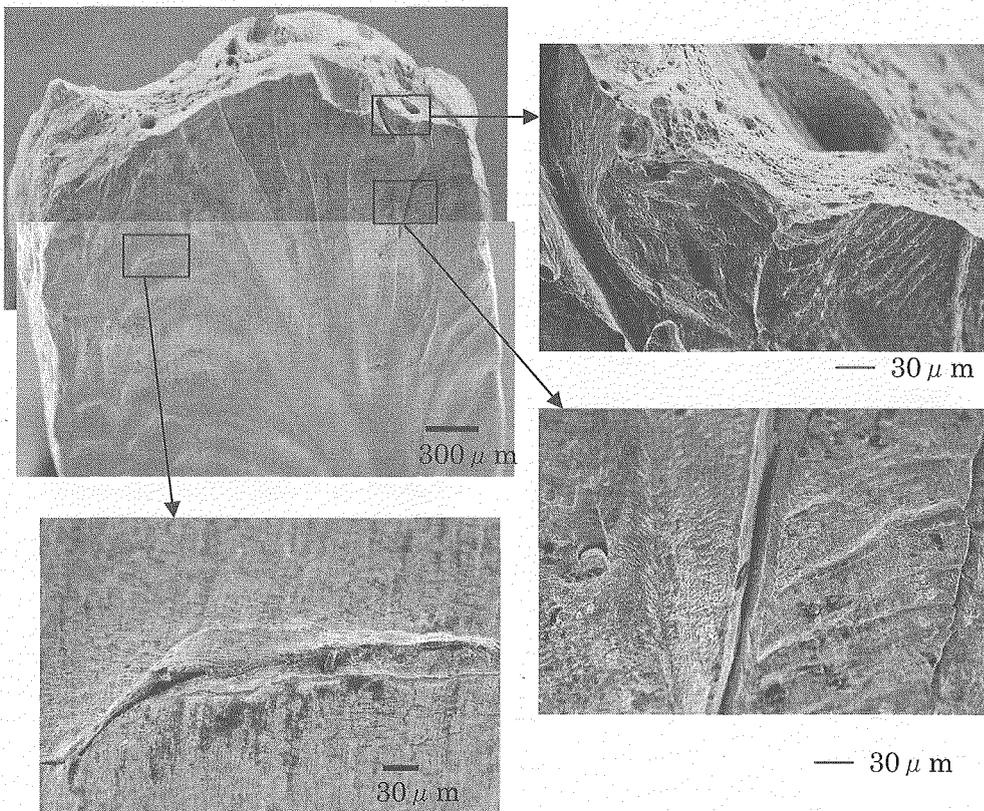


側面

図 3.15 SSRT 試験後試験片の SEM 観察結果
(リン脱酸銅 溶接金属部 $[\text{Na}_2\text{S}]=0.01\text{M}$, -950mV vs. SCE)

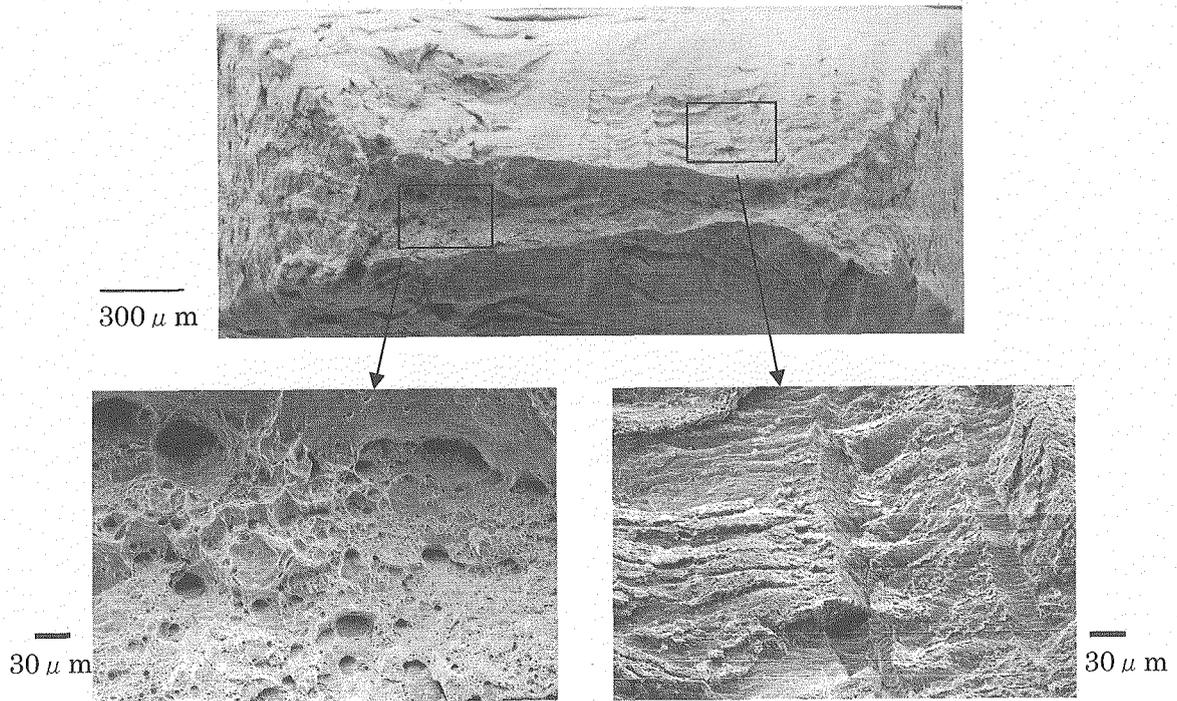


破断面

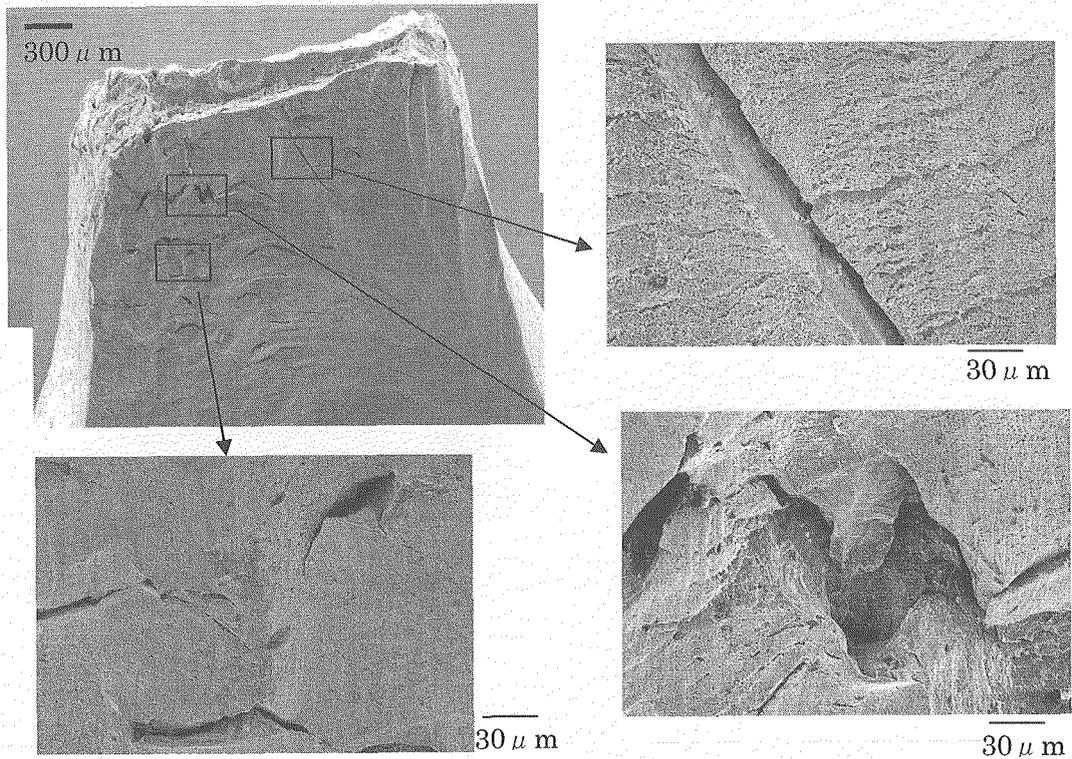


側面

図 3.16 SSRT 試験後試験片の SEM 観察結果
(リン脱酸銅 熱影響部 $[Na_2S]=0.001M$, $-880mV$ vs. SCE)



破断面



側面

図 3.17 SSRT 試験後試験片の SEM 観察結果
(リン脱酸銅 熱影響部 $[\text{Na}_2\text{S}]=0.01\text{M}$, -950mV vs. SCE)

4. 純銅オーバーパックスの超長寿命化の可能性

4.1 超長寿命化を達成しうる環境条件

オーバーパックスにおいて超長寿命化を達成するためには、長期的な腐食量が極めて小さいことが条件となる。また、腐食速度が小さくとも、応力腐食割れが発生する場合には、亀裂の進展速度は一般に極めて大きく、腐食しろによって割れの進展による貫通を長期間にわたって防ぐことは現実的ではない。したがって、超長寿命化を達成するためには応力腐食割れの発生しない条件で使用する必要がある。よって、ここでは純銅に対して

- ・腐食量が十分小さい環境条件
- ・応力腐食割れを起こさない環境条件

について、検討を行うとともに、そのような環境において達成の可能性のある寿命の推定を行った。

(1) 腐食量が十分に小さい環境条件

1) 酸化性雰囲気での条件

処分後初期の酸化性環境における腐食量の上限は酸素量により推定可能であり、腐食の不均一化を考慮して腐食量が評価されていれば、酸素の存在する期間での腐食速度はオーバーパックスの寿命評価に影響を及ぼさない。ただし、腐食しろの設定が困難なほど腐食局在化の激しい局部腐食が生じる環境条件での使用は避ける必要がある。純銅に発生しうる局部腐食として、孔食が知られている。孔食には I 型、II 型、マウンドレス型の事例があり¹²⁾、その生起条件として HCO_3^- と SO_4^{2-} の濃度比、 SiO_2 濃度条件などが報告されているが、現時点で処分環境における局部腐食の生起可能性、腐食局在化の程度についての知見は十分ではない。一方、ベントナイト共存系での純銅のアノード分極測定結果によると¹³⁾、ほぼ活性溶解型の分極挙動を示し、不動態化しにくいことがわかっており、処分環境では不動態破壊型の局部腐食は起こりにくいと考えられる。今後ベントナイト共存による影響を含めて、銅の局部腐食挙動に及ぼす環境因子の影響についてより詳細な検討が必要である

2) 還元性雰囲気での条件

硫化物の存在しない還元性環境では銅の腐食は進展しないが、硫化物の存在する環境では水の還元反応をカソード反応とした腐食が進展しうるため、その腐食速度が十分小さい条件を見出す必要がある。第 2 章に示したとおり、純銅の腐食速度は硫化物濃度に依存し、高濃度ほど腐食速度が大きい。ここで、腐食速度が長期間一定であると仮定し、図 2.8 の腐食速度を 1000 年間外挿した結果を表 4.1 に示す。Na₂S 濃度 0.1M と 0.005M の場合には数 mm 以上の有意な腐食量が見積もられるが、0.001M では 0.55mm となり、現時点で例示されている銅オーバーパックスの耐食層厚さ (45mm)⁷⁾ の約 1/100 である。これは製作・加工時の寸法公差と同程度と考えられ、腐食量は無視できるほど小さいと言える。今後、溶接部における挙動など、更にデータを拡充する必要は

あるが、 Na_2S 濃度が 0.001M 以下であれば銅オーバーパックに対して 1000 年間に大きく上回る寿命を期待できる可能性がある。

(2) 応力腐食割れを起こさない条件

これまでの知見から、銅が応力腐食割れを起こす代表的な化学種は、アンモニア、亜硝酸イオン、酢酸イオンが挙げられ、第 2 次取りまとめにおいても既存の文献に基づいてこれらの化学種による発生可能性の検討が行われている¹⁾。それによると、これらの化学種について、これまでに報告されている応力腐食割れの発生限界濃度はわが国の地下水中の濃度条件よりも大きいいため、割れが発生することは考えにくい。しかし、地下水中の他の化学成分（炭酸塩、塩化物、硫酸塩など）との共存下において銅の割れ感受性がどのような影響を受けるかは知見が乏しく、今後更に検討が必要である。

上記の化学種による応力腐食割れは比較的酸化性雰囲気において発生することが知られている。一方、処分環境では数十年～100 年後は地下深部本来の低酸素濃度条件がもたらされると考えられるが、そのような還元性雰囲気での応力腐食割れについては従来、検討例がほとんどない。超長期の寿命を達成するためには、還元性雰囲気においても応力腐食割れを起こさない環境条件で使用する必要がある。一般的に応力腐食割れは材料、環境、応力の 3 条件が達成された場合に発生することが知られており、還元性雰囲気でも金属銅が熱力学的に安定であれば応力腐食割れも発生しないと考えられる。しかしながら、硫化物を含む環境では還元性雰囲気であっても銅は腐食しうるため、応力腐食割れの可能性のない環境、応力条件でオーバーパックとして使用する必要がある。本研究では第 3 章に示すとおり、人工海水中に Na_2S を添加し、硫化物濃度と割れ感受性の関係を調べた。それによると、 Na_2S 濃度 0.001M では母材、溶接金属部、熱影響部ともに明瞭な亀裂の発生は認められておらず、この濃度以下であれば硫化物による応力腐食割れは発生しないと考えられる。濃度 0.005M では亀裂の発生が認められていることから、割れ感受性を有し、応力条件によっては応力腐食割れを起こす可能性があると考えられる。人工海水系において銅が応力腐食割れ感受性を示す Na_2S の限界濃度は 0.001M と 0.005M の間に存在すると考えられ、安全側には銅が応力腐食割れを起こさない濃度条件は 0.001M 以下と推定される。溶接部および熱影響部においても母材に比較して割れ感受性が増加する傾向は認められておらず、0.001M 以下の濃度以下の条件であれば、割れの発生を防ぐことが可能と考えられる。

(3) 超長寿命化を達成しうる環境

酸化性環境において腐食量が十分に小さい環境条件と応力腐食割れを起こさない環境条件については今後更に検討が必要であり、銅をオーバーパックとして使用する場合には酸化性環境での耐食性を含め、環境条件に対する適用性を評価する必要がある。ただし、酸化性環境がもたらされる期間は処分後初期に限定されるため、酸化性環境での銅の適用条件は、オーバーパック寿命を 1000 年と設定する場合でも、より長期の寿命を期待する場合でも同様と考えられる。酸化性環境で十分な耐食性を有することを前提として、銅オーバーパックに対して超長期的な寿命を期待する場合には、還元性環境において優れた耐食性を示すことが条件となる。還元性雰囲気での耐

食性に着目すると、4.1に示したとおり硫化物濃度が0.001M以下であれば、腐食速度が極めて小さくかつ応力腐食割れも発生しないため、1000年間を超える超長期の寿命を達成できる可能性がある。

4.2 長期的な腐食量、寿命の推定

4.1-2)では実験で得られた腐食速度を1000年間まで直接外挿して腐食量を推定したが、実験ではベントナイトの厚さが6mmであり、実際の厚さ(例えば700mm)に比較してはるかに小さいため、腐食に関与する化学種のベントナイト中の移行が腐食速度に影響を及ぼすならば、ベントナイト層の厚さを考慮する必要がある。第2章に述べたように、ベントナイト共存系では皮膜による腐食抑制の効果は小さいと考えられるものの、腐食速度は時間とともに確実に低下しており、ベントナイト中における硫化物の移行が腐食速度を制限している可能性がある。KingらもNaCl溶液中で硫化物を途中添加した場合の純銅の電位変化を、溶液単独系とベントナイト共存系で比較し、ベントナイト共存系では物質移行の抑制によって硫化物添加に対する電位変化が遅れることを確認した³⁾。さらに、このような実験結果より、銅の腐食は硫化物(HS⁻)の供給速度に支配されるとしている。以上のことから、ベントナイト中における硫化物の拡散に基づいて銅の腐食量を評価し、長期的な推定を行った。

(1) 拡散に基づく腐食量の推定と実験結果の比較

厚さ1の緩衝材における1次元の拡散を想定した。0<x<1の領域でx=0、x=1での境界条件がそれぞれC₁、C₂、初期条件がC₀ (0<x<1)における時間t後のx=1でのトータルフラックスQは以下の(4.1)式で表される¹⁴⁾。

$$Q = D(C_1 - C_2) \frac{t}{1} + (2l/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} C_1 \cos n\pi - C_2/n^2 \{1 - \exp(-Dn^2\pi^2 t/l^2)\} + 4C_0 l/\pi^2 \sum_{m=0}^{\infty} \{1 - \exp(-D(2m+1)^2\pi^2 t/l^2)\} / (2m+1)^2 \quad (4.1)$$

ここで、溶液側をx=0、C₁を想定する地下水中硫化物の濃度(mol/m³)、金属側をx=1、C₂=0 mol/m³、緩衝材中の初期の硫化物の濃度C₀は添加した硫化物の濃度(mol/m³)と等しいと仮定した。緩衝材中のHS⁻の拡散係数はデータが無いので、電荷の等しいイオンであるCl⁻、I⁻の拡散係数¹⁵⁾を準用し、活性化エネルギーを15.05kJ/molとして温度補正を行い、Dを1.0×10⁻¹⁰m²/s(80℃)とした。銅とHS⁻の反応は1molのHS⁻に対して2molの銅が反応しCu₂Sを生成すると仮定した。

この式を用いた計算値と実験データとの比較を図4.1に示す。緩衝材の厚さは実験条件に合わせてl=6mmとした。計算によって求めた値と試験結果とを比較すると、計算値から求めた腐食深さに比べ試験結果の腐食深さは各条件とも小さな値を示した。特に試験期間が長いほどその差は広がるように見える。この原因として考えられるのは、実際の系で考えると供給されるHS⁻の拡散だけではなく、試験片と緩衝材界面での腐食生成物中の銅化学種の拡散や吸着などや腐食生成

物による抑制効果がある程度関与するためと思われる。また、銅化学種などの拡散やベントナイトによるイオン交換や吸着などが関わっていることも考えられる。この結果からベントナイト中の拡散に基づく腐食量の算出によって保守的な評価が可能と考えられる。

(2) 緩衝材中における長期腐食量の推定

実際の緩衝材の条件に合わせ、現時点での仕様を想定して $l=700\text{mm}$ として長期的な推定を行った。なお、実際の処分環境では円筒系での評価のほうが適切であると考えられ、単純な一次元ではやや過小評価となるが、円筒系では非定常状態の拡散の扱いが複雑であること、腐食量の概略的な推定は単純な一次元でも可能と考えられることから、ここでは (4.1) 式により評価した。

C_1 を 10^{-6}M ~ 10^{-4}M として計算した結果を図 4.2 示す。この結果を基に、銅オーバーパックスの耐食層厚さを 45mm ⁷⁾ と仮定した場合のオーバーパック破損までの期間を推定する。孔食係数 (最大腐食深さと平均腐食深さの比) を暫定的に 3 と仮定すると¹⁶⁾、平均腐食深さが約 15mm に達した時点で貫通する。このうち、処分後初期段階の腐食量として、酸素による腐食量と緩衝材中に含まれる硫酸塩による腐食量 (硫酸塩が硫化物に還元されて硫化銅として腐食すると仮定) を合わせて 4mm と仮定すると¹⁾、その後、地下水中に含まれる硫化物によって 11mm ($15-4\text{mm}$) の腐食が進展した時点で貫通することになる。ここでは平均腐食深さが 10mm に達するまでの時間を銅オーバーパックスの寿命として検討した。図 4.3 に地下水中硫化物濃度と貫通までの期間を示す。この図より、地下水中硫化物濃度が 0.001M 以下であれば、10 万年を超える寿命を期待できる可能性がある。 0.01M でも腐食量からは 1 万年を超える寿命の可能性が示唆されるが、3 章で示したとおり、応力腐食割れの可能性があるため、長期の寿命を期待することは困難である。

以上のように、硫化物濃度の十分低い環境であれば数十万年を越える寿命を達成する可能性もあり、スウェーデンなどでの銅オーバーパックスの寿命評価結果³⁾ と一致する。

なお、本評価は前述のとおり、最も単純な 1 次元での計算結果であり、拡散係数についても推定値が用いられ、時間経過に伴う温度変化とそれによる値の変化は考慮していない。したがって、より厳密な評価を行うためには、これらについてより適切な設定を行う必要がある。

表 4.1 実験により得られた腐食速度の長期外挿結果

[Na ₂ S] (M)	腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$)	1000 年間の腐食量 (mm)
0.001	0.55	0.55
0.005	2.2	2.2
0.1	15	15

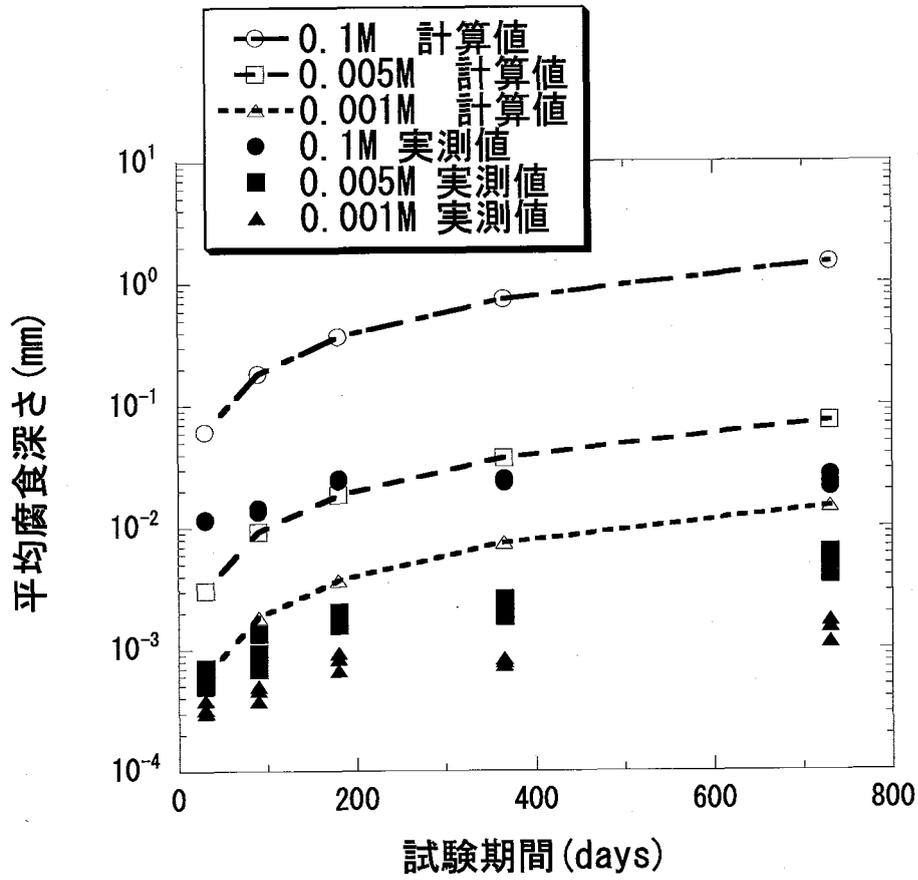


図 4.1 緩衝材中の硫化物の拡散に基づく腐食量の計算結果と実験結果との比較

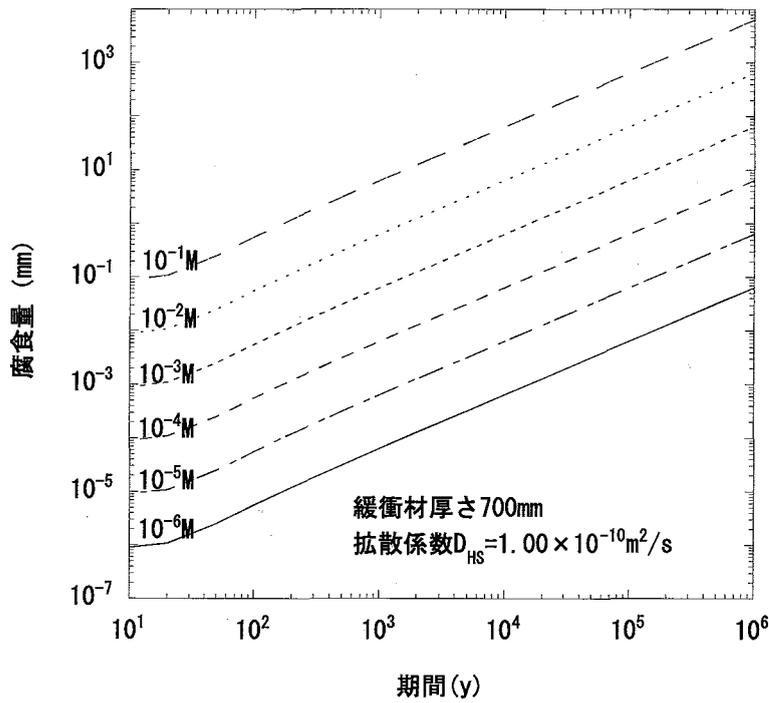


図 4.2 緩衝材中における硫化物の拡散に基づく長期腐食量推定結果

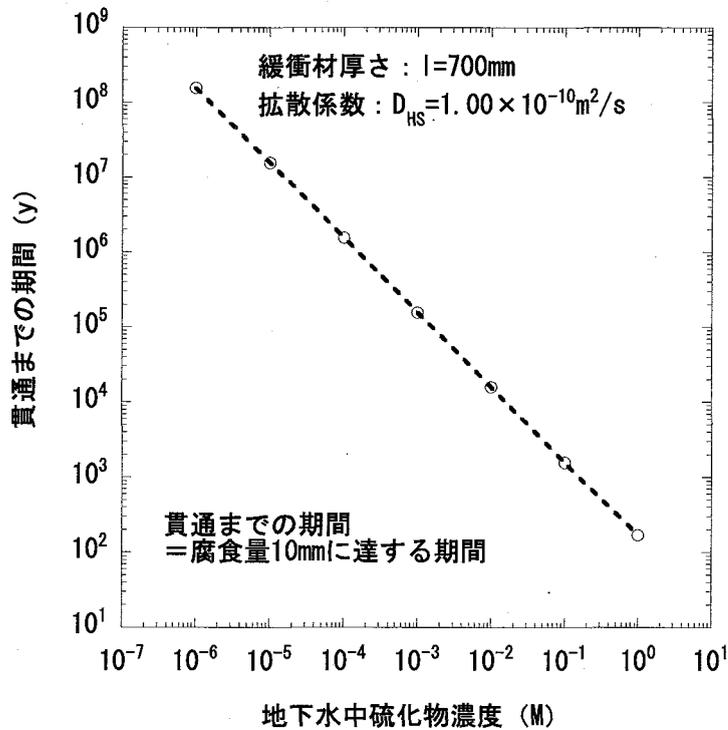


図 4.3 地下水中硫化物濃度と銅オーバーパック寿命の関係

5. おわりに

本研究では、硫化ナトリウムを含む人工海水中において純銅の浸漬試験および応力腐食割れ試験を実施するとともに、銅オーバーパックの超寿命化の可能性を検討した。その結果は以下のよう

にまとめられる。

- 1) 低酸素濃度条件において緩衝材中における浸漬期間 2 年間までの浸漬試験を行った結果、硫化ナトリウム濃度の高い条件ほど腐食速度は大きくなった。硫化ナトリウム濃度 0.001M では $0.55 \mu\text{m}/\text{y}$ 、0.005M で $2.2 \mu\text{m}/\text{y}$ 、0.1M では $15 \mu\text{m}/\text{y}$ と推定された。
- 2) 銅試験片表面には黒色～黒灰色の皮膜が形成されており、X 線回折により Cu_2O (cuprite) が同定された。
- 3) 低歪速度試験による応力腐食割れ試験の結果より、硫化ナトリウム濃度が 0.001M では割れ感受性を示さなかったが、0.005M 以上の濃度条件では明瞭な亀裂が観察され、割れ感受性を有することが示唆された。
- 4) 浸漬試験および応力腐食割れ試験結果から、処分環境において硫化物濃度が 0.001M 以下であれば腐食速度は非常に小さく、かつ応力腐食割れを起こさないため 1000 年を大きく超える寿命を期待できる可能性がある。
- 5) 緩衝材中の硫化物の拡散に基づいて銅オーバーパックの長期腐食量を推定するとともに、貫通までの期間を暫定的に評価した。その結果、硫化物濃度が 0.001M 以下であれば 10 万年以上の寿命を有すると推定された。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性
地層処分研究開発第 2 次とりまとめ 分冊 2 地層処分の工学技術”、JNC TN1400
99-022(1999).
- 2) R. M. Garrels and C. L. Christ: Solution, Minerals, and Equilibria, Jones and Bartlett
Publishers (1990).
- 3) F. King, L. Ahonen, C. Taxen, U. Vuorinen and L. Werme, :“ Copper corrosion under expected
conditions in a deep geologic repository” , SKB Technical Report TR-01-23 (2001).
- 4) M. Yui, H. Sasamoto and R. C. Arthur: Groundwater Evolution modeling for the Second
progress Performance Assessment (PA) Report, JNC TN8400 99-030(1999).
- 5) 川崎学、谷口直樹、川上進：“硫化物を含む人工海水中における純銅の腐食挙動評価” JNC TN
8400 2004-027(2005).
- 6) I. S. Escobar, E. Silva, C. Silva and A. Ubal: “ Study of the effect of ions on the
corrosion resistance of copper for use in containers for high-level waste” , Proc. Fourth
International Conference Copper99-Cobre99. Vol1, (1999).
- 7) 本間信之、千葉恭彦、棚井憲治：“銅-炭素鋼オーバーパックスの試作”、JNC TN8400 99-049(1999).
- 8) 腐食防食協会編：腐食防食ハンドブック、丸善 (2000) .
- 9) 永田公二、佐藤史郎：“リン脱酸銅の応力腐食割れについて”住友金属技報、vol. 24, No. 3, No. 4,
pp. 97-107(1983)
- 10) T.P. Hoar, J.J. Pedesta and D.P. Rothwell: Corrosion Science, 11, p.231 (1971).
- 11) S.C. Dexter: Metals Handbook, 9th ed., 13, Corrosion ASM International, p.610(1987).
- 12) 山田豊、渥美哲郎：“給水、給湯用配管のマウンドレス型孔食の特徴と対策”材料と環境、46、
pp. 134-135(1997).
- 13) 川崎学、谷口直樹、川上進：“炭酸塩水溶液中およびケイ砂混合ベントナイト中における純銅
のアノード分極挙動” JNC TN 8400 2002-016(2002).
- 14) J. Crank : The Mathematics of Diffusion ,Oxford(1975).
- 15) H. Sato:“Data Setting for Effective Diffusion Coefficients (De) of Nuclides in the Buffer
for Reference Case in Performance Assessment of the Geological disposal of High-Level
Radioactive Waste(I) ” ,PNC TN8410 98-097 (1998).
- 16) A. Bresle, J. Saers and B. Arrhenius: Studies in pitting corrosion on archaeological
bronze, SKB TR 83-05(1983).

This is a blank page.

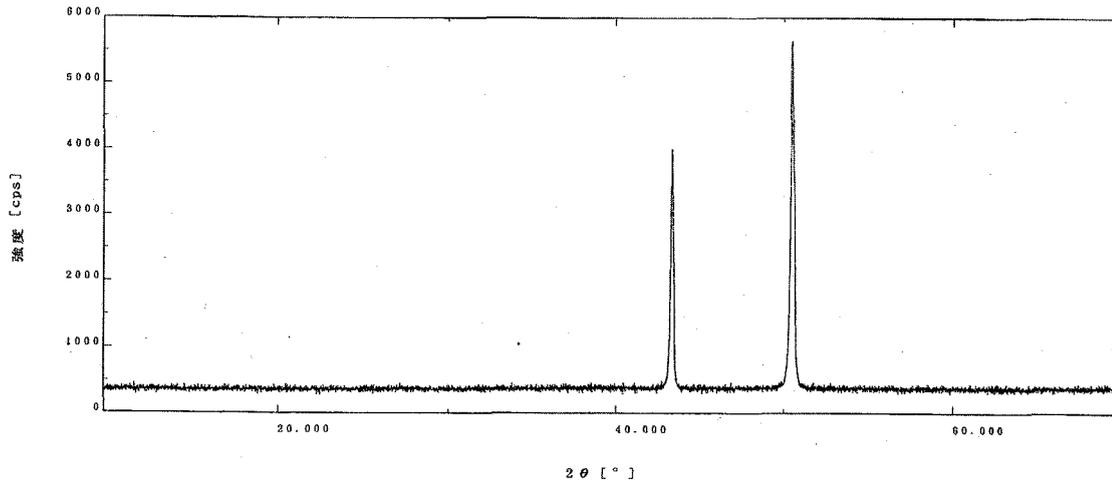
付録 1
X線回折結果と
SEM 観察-EDS 分析結果

This is a blank page.

人工海水 のみ ([Na₂S]=0) 730日 ベントナイト中

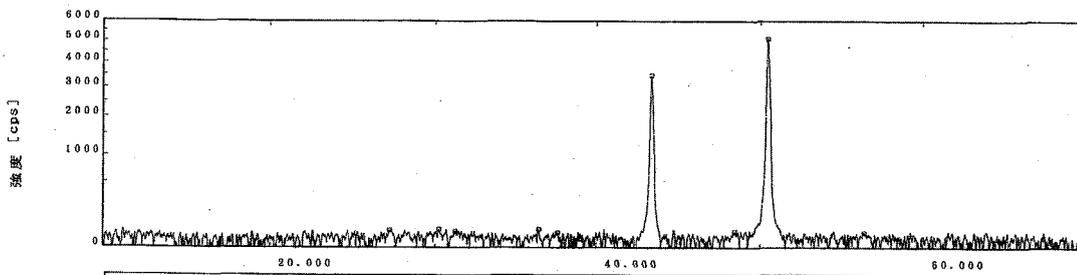
生データ

サンプル名 : C224-2y	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	カウンタ : シンチレーションカウンタ
ファイル名 : kawa.0969	ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ	
コメント : kawa	フックポイント : 標準試料ホルダー	
測定日 : 07-Dec-06 13:01	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 湾曲結晶モノクロメータ	スキャンステップ : 1.000 ° / min.
	発散スリット : "1/2deg."	ステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1/2deg."	走査軸 : 2θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 10.000 ~ 70.000 °
		θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °

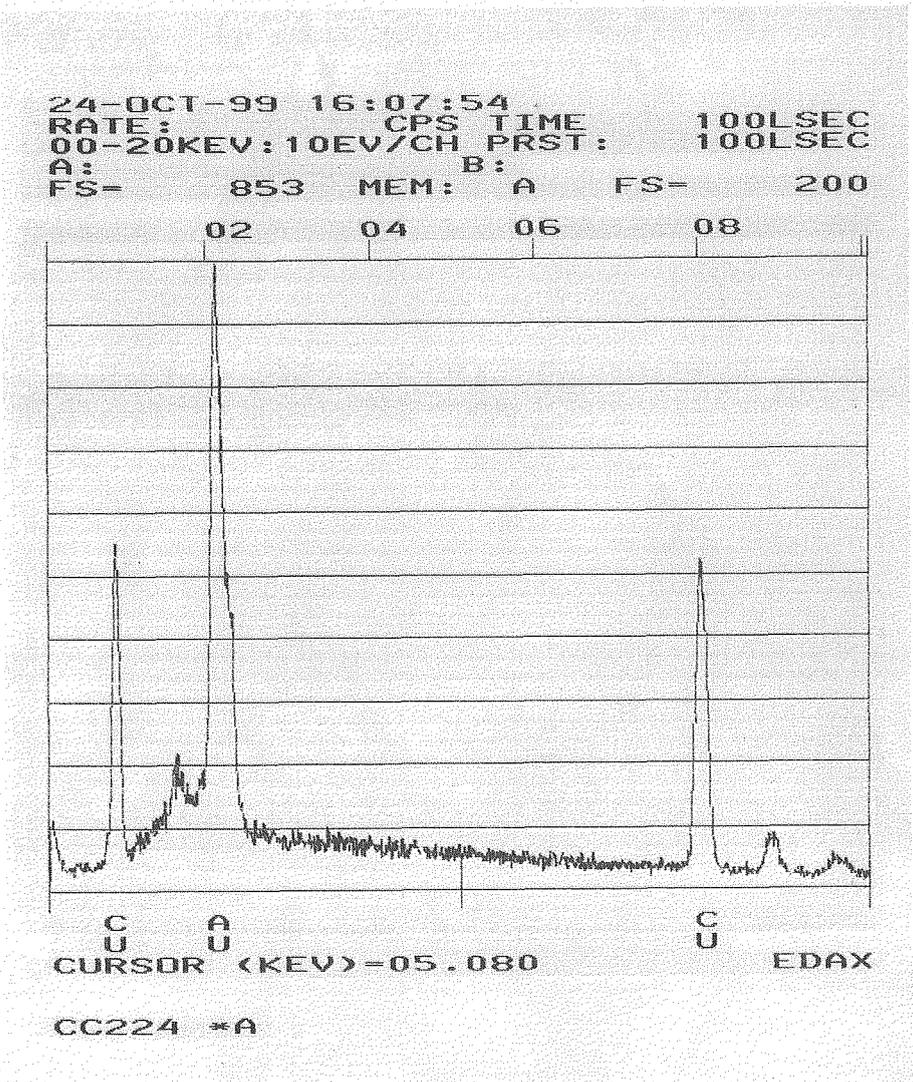
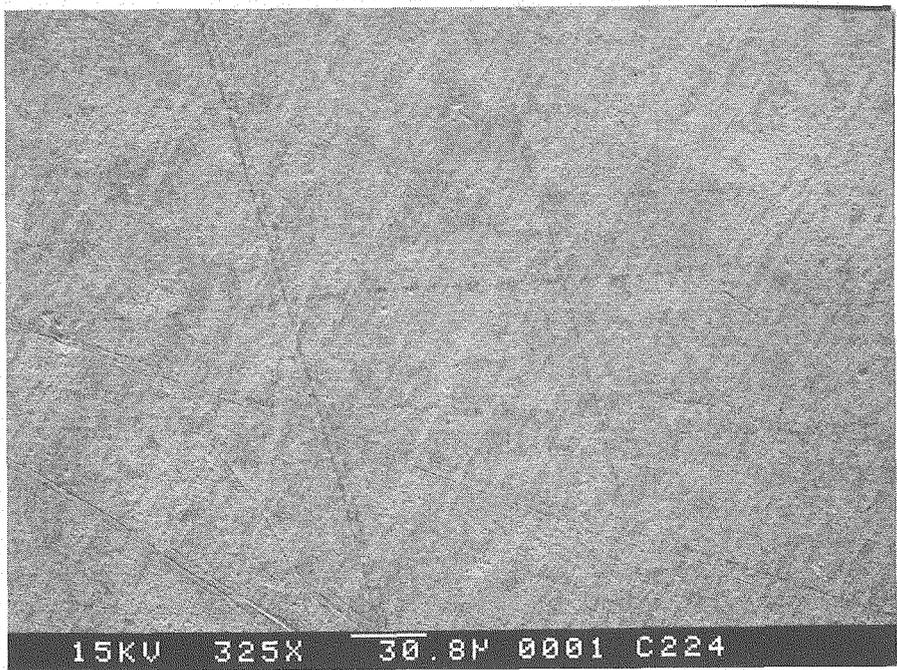


マッチングピーク

サンプル名 : C224-2y	ファイル名 : kawa.0969	測定日 : 07-Dec-06 13:01
コメント : kawa	測定者 : dmax	



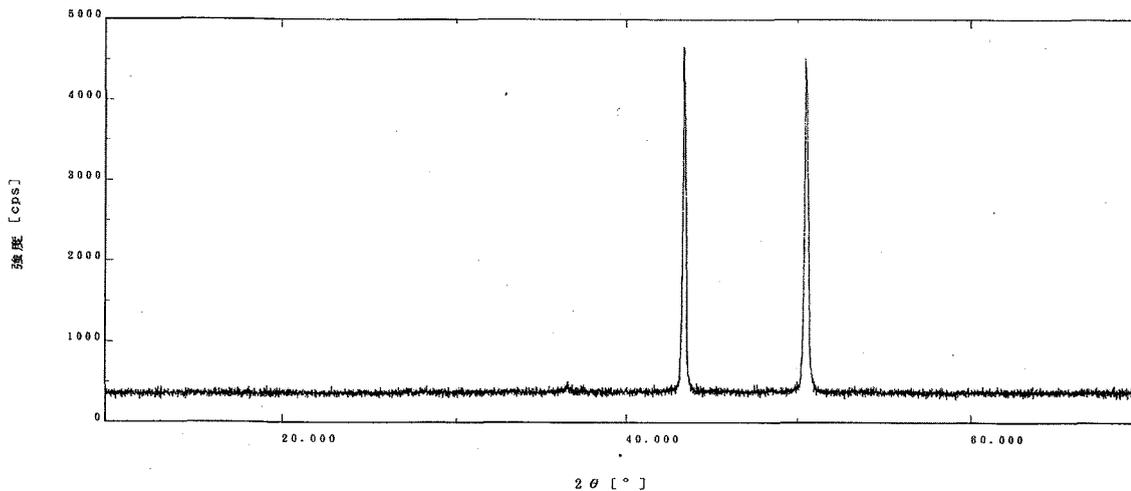
ヒューズ	ピーク位置 (2θ)	物質名	注記
04-0836	~45.5°	Cu Copper, syn	*
05-0667	~52.5°	Cu ₂ O Cuprite, syn	*



人工海水+Na₂S(0.001M) 730日 ベントナイト中

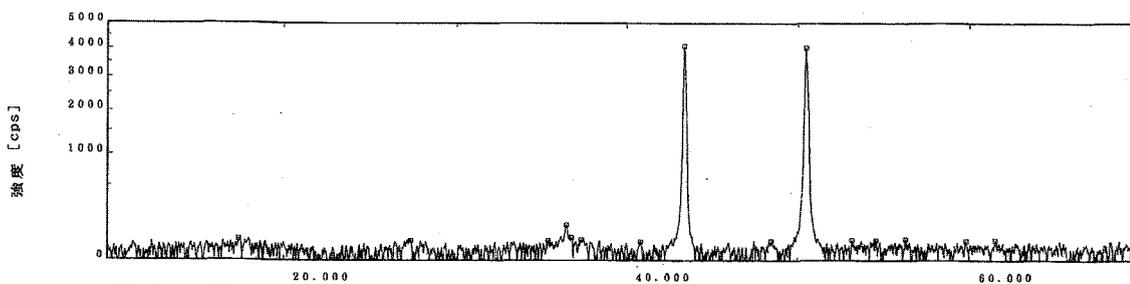
生データ

サンプル名 : C222-2y	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	カウンタ : シンチレーションカウンタ
ファイル : kawa.0971	ユニバーサ : 広角ゴニオメータ	
コメント : kawa	アタッチメント : 標準試料ホルダー	
測定日 : 07-Dec-06 15:11	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 湾曲結晶モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 ° / min.
	発散スリット : "1/2deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1/2deg."	走査軸 : 2θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 10.000 ~ 70.000 °
		θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



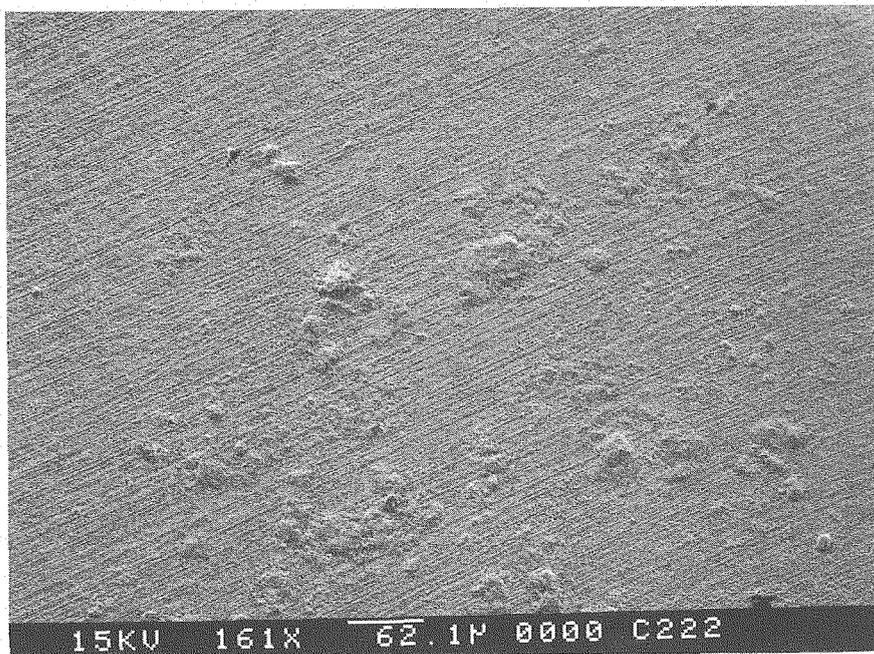
マッチングピーク

サンプル名 : C222-2y ファイル名 : kawa.0971 測定日 : 07-Dec-06 15:11
 コメント : kawa 測定者 : dmax

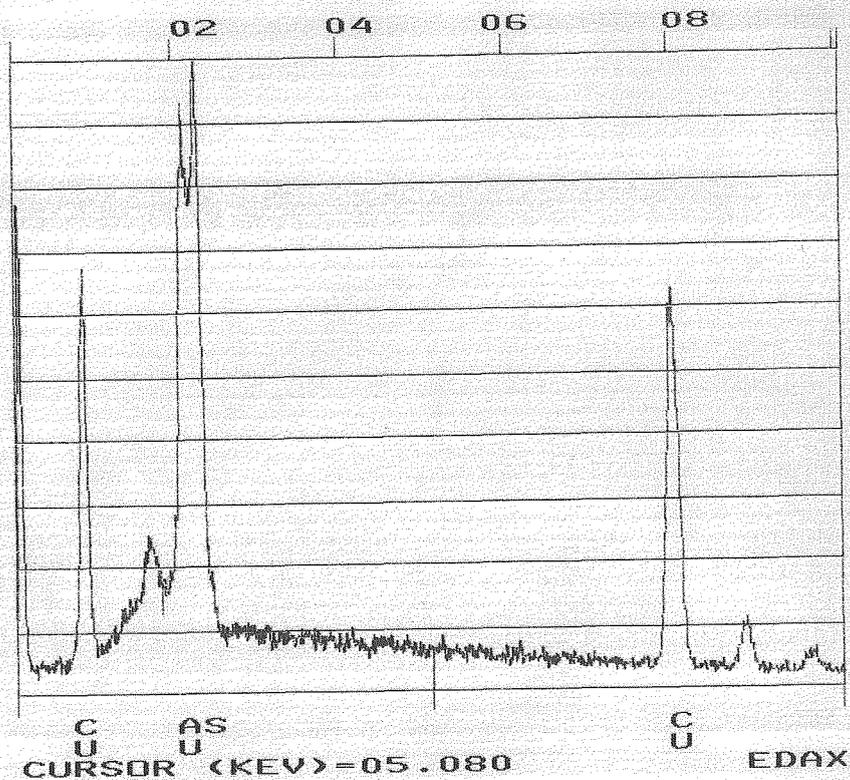


ピークデータ

ピーク番号	物質名	相
04-0836	Cu Copper, syn	*
33-0490	Cu ₂ S Chalcocite-M	1
05-0667	Cu ₂ O Cuprite, syn	*



25-OCT-99 10:24:26
RATE: CPS TIME 100LSEC
00-20KEV:10EV/CH PRST: 100LSEC
A: B:
FS- 941 MEM: A FS- 200

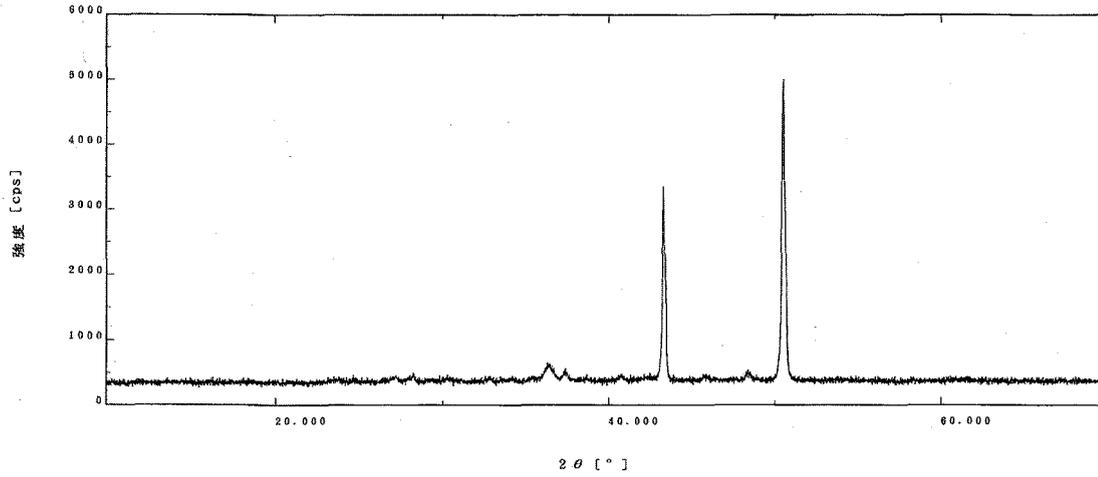


C222 *A

人工海水+Na₂S(0.005M) 730日 ベントナイト中

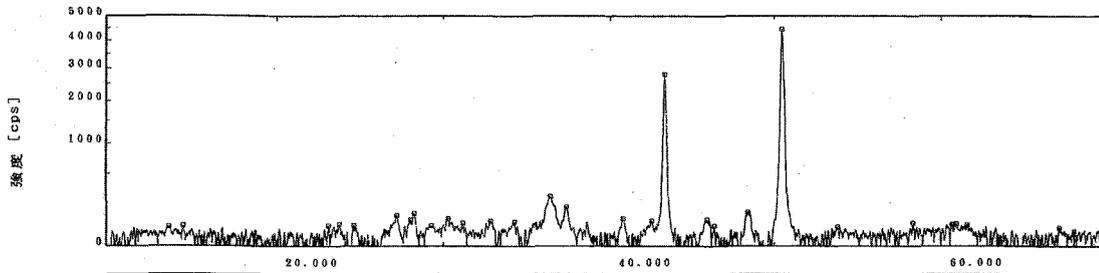
生データ

サンプル名 : C816-2y	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	カウンタ : シンチレーションカウンタ
ファイル : kawa.0970	ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ	
コメント : kawa	フィッティング : 標準試料ホルダー	
測定日 : 07-Dec-06 14:04	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インデントモニター :	スキャンスピード : 1.000 ° / min.
	カウンタモニター : 湾曲結晶モノクロメータ	ステップ : 0.010 °
	発散スリット : "1/2deg."	走査軸 : 2θ / θ
	散乱スリット : "1/2deg."	走査範囲 : 10.000 ~ 70.000 °
	受光スリット : "0.3mm"	θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



マッチングピーク

サンプル名 : C816-2y	ファイル名 : kawa.0970	測定日 : 07-Dec-06 14:04
コメント : kawa	測定者 : dmax	



ピークデータ

04-0886

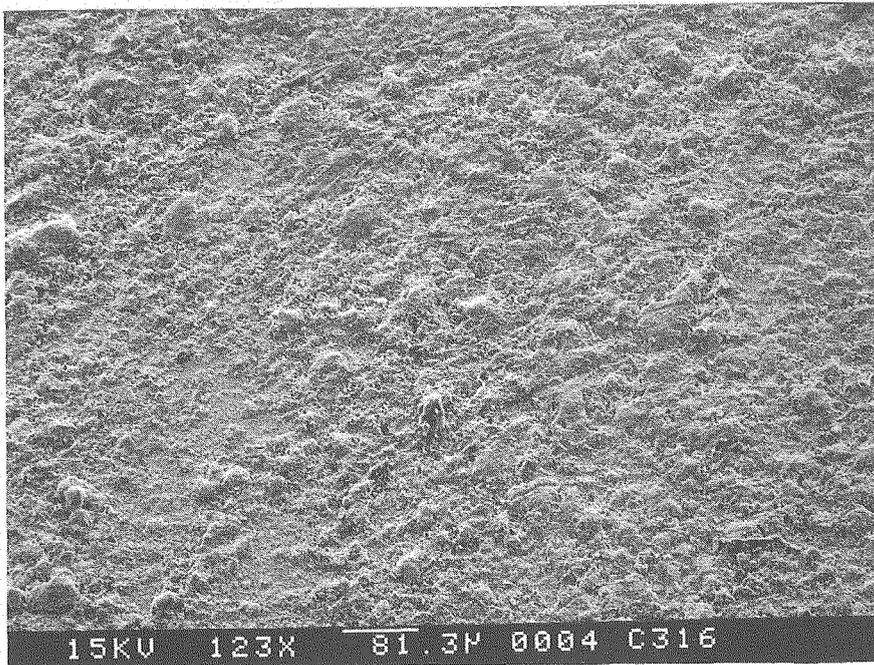
Cu
Copper, syn *

38-0490

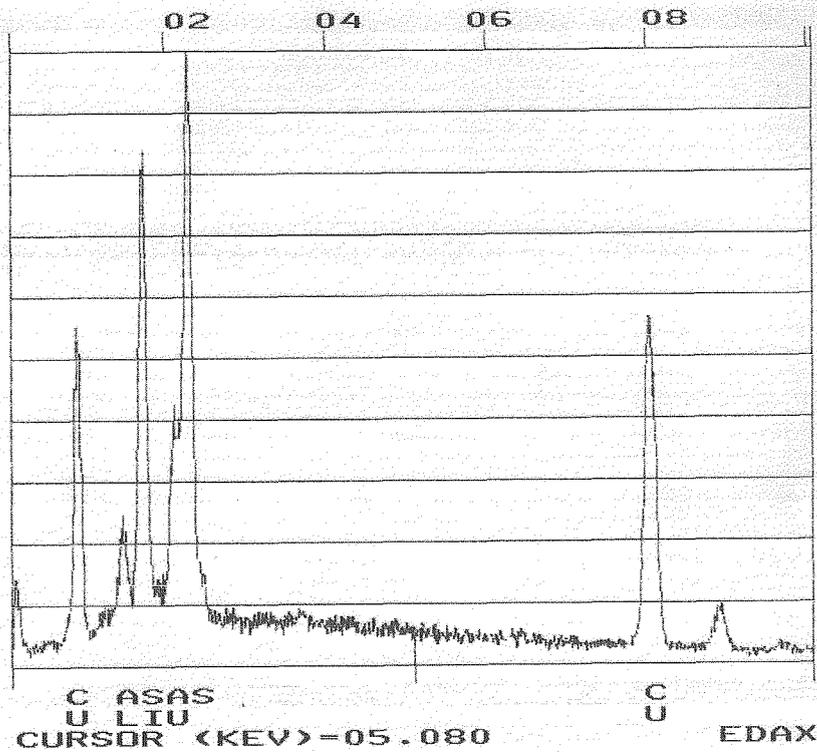
Cu₂S
Chalcocite-M I

05-0667

Cu₂O
Cuprite, syn *



25-OCT-99 13:17:08
RATE: CPS TIME 100LSEC
00-20KEV:10EV/CH PRST: 100LSEC
A: B:
FS= 960 MEM: A FS= 200

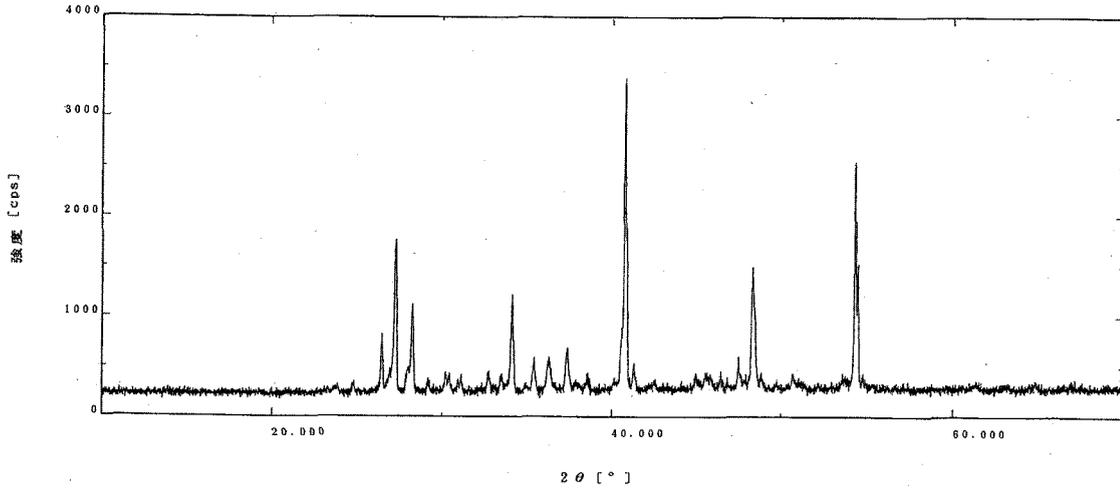


C316 *A

人工海水+Na₂S(0.1M) 730日 ベントナイト中

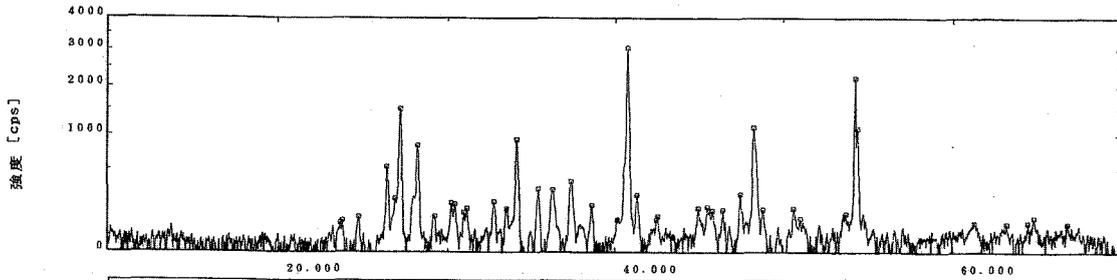
生データ

サンプル名 : C210-2y	文線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	カウンタ : シンチレーションカウンタ
ファイル : kawa.0968	ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ	
コメント : kawa	アタッチメント : 標準試料ホルダー	
測定日 : 07-Dec-06 11:54	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インシテントモノクロ :	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	放射線モノクロメータ : 湾曲結晶モノクロメータ	スキャンステップ : 0.010 °
	発散スリット : "1/2deg."	走査軸 : 2θ / θ
	散乱スリット : "1/2deg."	走査範囲 : 10.000 ~ 70.000 °
	受光スリット : "0.5mm"	θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °

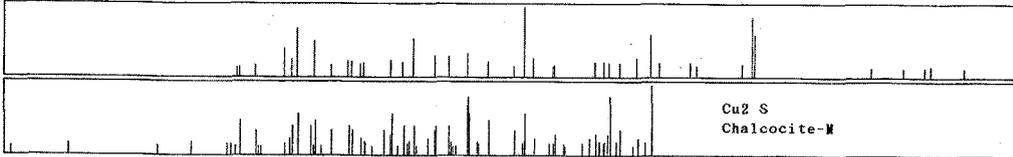


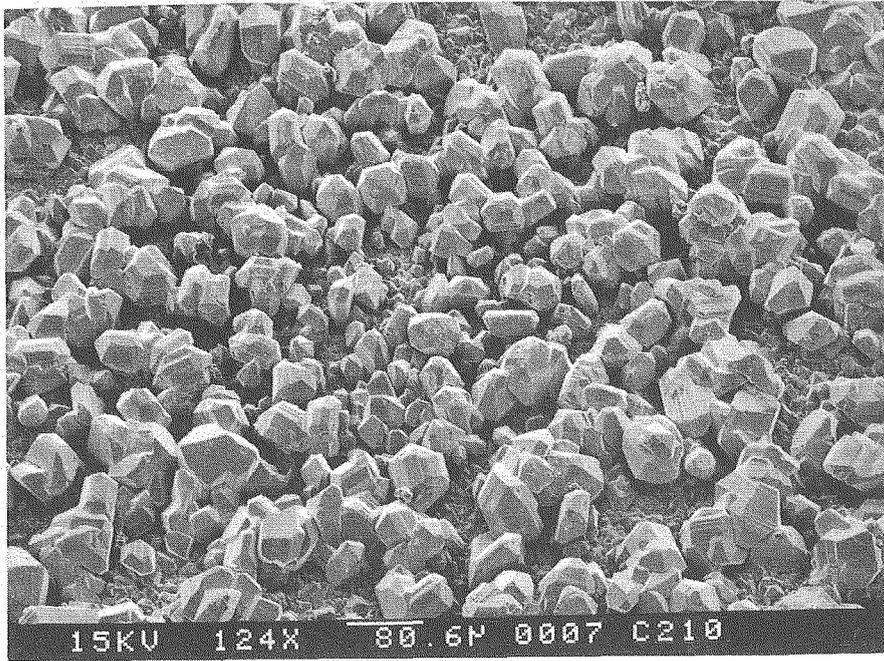
マッチングピーク

サンプル名 : C210-2y	ファイル名 : kawa.0968	測定日 : 07-Dec-06 11:54
コメント : kawa	測定者 : dmax	

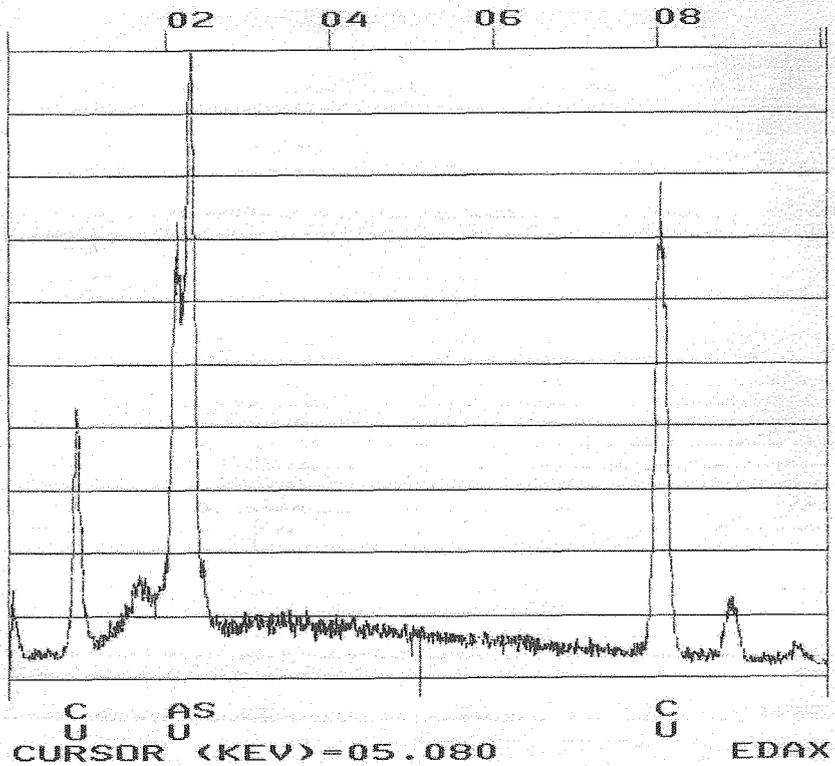


ピークデータ





25-DC1-55 14:43:34
RATE: CPS TIME 100LSEC
00-20KEV:10EV/CH PRST: 100LSEC
A: B:
FS= 994 MEM: A FS= 200



C210 *A

付録 2
腐食量測定結果

This is a blank page.

試験片 No.	溶液	期間	pH		ベント ナイト	重量(g)			腐食速度 (mm/y)	平均腐食深さ (mm)
			試験前	試験後		試験前	試験後	減少量		
C 207	SSW	30	7.68 (20.7°C)	8.10 (18.9°C)	有	16.09627	16.09176	0.00451	3.01E-03	2.47E-04
C 278				有	16.07063	16.06684	0.00379	2.53E-03	2.08E-04	
C 305				有	16.07980	16.07582	0.00398	2.66E-03	2.19E-04	
C 252			無	7.88 (18.9°C)	16.02883	16.02182	0.00701	4.68E-03	3.85E-04	
C 260			無		16.03113	16.02608	0.00505	3.37E-03	2.77E-04	
C 328			無		16.05875	16.05045	0.00830	5.55E-03	4.56E-04	
C 206	SSW+Na ₂ S0.001M	30	9.27 (19.0°C)	8.30 (18.6°C)	有	16.03844	16.03145	0.00699	4.67E-03	3.84E-04
C 245				有	16.10352	16.09761	0.00591	3.95E-03	3.24E-04	
C 302				有	16.17454	16.16904	0.00550	3.67E-03	3.02E-04	
C 276			無	9.18 (19.6°C)	16.08208	16.08030	0.00178	1.19E-03	9.79E-05	
C 296			無		16.05634	16.05305	0.00329	2.20E-03	1.80E-04	
C 326			無		16.07355	16.07027	0.00328	2.19E-03	1.80E-04	
C 229	SSW+Na ₂ S0.005M	30	9.98 (19.3°C)	8.65 (18.8°C)	有	16.15184	16.14260	0.00924	6.17E-03	5.07E-04
C 234				有	16.07033	16.05752	0.01281	8.55E-03	7.03E-04	
C 311				有	16.09041	16.07923	0.01118	7.47E-03	6.14E-04	
C 283			無	9.56 (18.9°C)	16.08994	16.08228	0.00766	5.12E-03	4.21E-04	
C 299			無		16.03045	16.02039	0.01006	6.72E-03	5.52E-04	
C 321			無		16.06172	16.05329	0.00843	5.63E-03	4.63E-04	
C 223	SSW+Na ₂ S0.1M	30	10.20 (18.9°C)	10.32 (18.9°C)	有	16.14185	15.93277	0.20908	1.40E-01	1.15E-02
C 248				有	16.07027	15.85819	0.21208	1.42E-01	1.16E-02	
C 317				有	16.07373	15.86451	0.20922	1.40E-01	1.15E-02	
C 280			無	10.29 (19.2°C)	16.11241	16.08071	0.03170	2.12E-02	1.74E-03	
C 285			無		16.08787	16.04893	0.03894	2.60E-02	2.14E-03	
C 304			無		16.11354	16.08221	0.03133	2.09E-02	1.72E-03	
C 225	SSW	90	7.68	8.01	有	16.11390	16.10856	0.00534	1.19E-03	2.93E-04

C 244		(20.7°C)	(21.8°C)	有	16.08805	16.08384	0.00421	9.37E-04	2.31E-04
C 289				有	15.99805	15.99465	0.00340	7.56E-04	1.86E-04
C 265			8.37 (21.6°C)	無	16.05372	16.03915	0.01457	3.24E-03	8.00E-04
C 267				無	16.07602	16.06103	0.01499	3.34E-03	8.23E-04
C 272				無	16.09406	16.07569	0.01837	4.09E-03	1.01E-03
C 218			9.23 (21.6°C)	有	16.07812	16.06905	0.00907	2.02E-03	4.98E-04
C 282		9.27 (19.0°C)		有	16.11198	16.10513	0.00685	1.53E-03	3.76E-04
C 284	SSW+Na ₂ S0.001M		8.41 (22.0°C)	有	16.09118	16.08271	0.00847	1.89E-03	4.65E-04
C 237				無	16.11568	16.09790	0.01778	3.96E-03	9.76E-04
C 255				無	16.10348	16.07032	0.03316	7.38E-03	1.82E-03
C 291				無	16.07035	16.04463	0.02572	5.73E-03	1.41E-03
C 254		9.98 (19.3°C)	9.78 (21.6°C)	有	16.11741	16.10485	0.01256	2.80E-03	6.89E-04
C 257				有	16.06593	16.04104	0.02489	5.54E-03	1.37E-03
C 322				有	16.05813	16.04109	0.01704	3.79E-03	9.35E-04
C 231	SSW+Na ₂ S0.005M		8.97 (20.9°C)	無	16.16494	16.14175	0.02319	5.16E-03	1.27E-03
C 288				無	15.98889	15.96000	0.02889	6.43E-03	1.59E-03
C 325				無	16.06743	16.03527	0.03216	7.16E-03	1.77E-03
C 201			10.51 (21.7°C)	有	16.02104	15.77597	0.24507	5.46E-02	1.35E-02
C 228		10.20 (18.9°C)		有	16.06505	15.80793	0.25712	5.72E-02	1.41E-02
C 233				有	16.06912	15.80716	0.26196	5.83E-02	1.44E-02
C 239	SSW+Na ₂ S0.1M		10.83 (22.1°C)	無	16.08911	16.02689	0.06222	1.39E-02	3.42E-03
C 226				無	16.08056	16.01880	0.06176	1.37E-02	3.39E-03
C 330				無	16.05466	15.98377	0.07089	1.58E-02	3.89E-03
C 215		7.68 (20.7°C)	8.41 (22.1°C)	有	16.03759	16.03314	0.00445	4.96E-04	2.44E-04
C 268	SSW			有	16.07649	16.07248	0.00401	4.47E-04	2.20E-04
C 318				有	16.09176	16.08809	0.00367	4.08E-04	2.01E-04
C 227	SSW+Na ₂ S0.001M	9.27	8.25	有	16.06716	16.05014	0.01702	1.89E-03	9.34E-04

C 293		(19.0°C)	(20.8°C)	有	16.03885	16.02659	0.01226	1.36E-03	6.73E-04
C 301				有	16.14063	16.12542	0.01521	1.69E-03	8.35E-04
C 230	SSW+Na ₂ S0.005M	9.98 (19.3°C)	9.43 (21.1°C)	有	16.06483	16.02977	0.03506	3.90E-03	1.92E-03
C 309				有	16.14671	16.11745	0.02926	3.26E-03	1.61E-03
C 314				有	16.09543	16.05848	0.03695	4.11E-03	2.03E-03
C 203	SSW+Na ₂ S0.1M	10.20 (18.9°C)	10.78 (21.3°C)	有	16.04256	15.58782	0.45474	5.06E-02	2.50E-02
C 258				有	16.09864	15.63790	0.46074	5.13E-02	2.53E-02
C 312				有	16.08658	15.65161	0.43497	4.84E-02	2.39E-02
C 295	SSW	7.68 (20.7°C)	8.79 (23.8°C)	有	16.03187	16.02786	0.00401	2.20E-04	2.20E-04
C 307				有	16.07625	16.07186	0.00439	2.41E-04	2.41E-04
C 246				有	16.04002	16.03352	0.00650	3.57E-04	3.57E-04
C 236				無	16.11563	16.11359	0.00204	1.12E-04	1.12E-04
C 281				無	16.05850	16.05489	0.00361	1.98E-04	1.98E-04
C 324				無	16.08144	16.07918	0.00226	1.24E-04	1.24E-04
C 216				有	16.10101	16.08752	0.01349	7.41E-04	7.41E-04
C 238				有	16.12657	16.11205	0.01452	7.97E-04	7.97E-04
C 303	SSW+Na ₂ S0.001M	9.27 (19.0°C)	9.28 (23.8°C)	有	16.07413	16.05890	0.01523	8.36E-04	8.36E-04
C 240				無	16.05827	16.05141	0.00686	3.77E-04	3.77E-04
C 274				無	16.06846	16.06274	0.00572	3.14E-04	3.14E-04
C 292				無	16.01216	15.99701	0.01515	8.32E-04	8.32E-04
C 242				有	16.06507	16.03125	0.03382	1.86E-03	1.86E-03
C 298				有	16.09634	16.04891	0.04743	2.60E-03	2.60E-03
C 313	SSW+Na ₂ S0.005M	9.98 (19.3°C)	9.52 (22.6°C)	有	16.10297	16.06251	0.04046	2.22E-03	2.22E-03
C 259				無	16.08356	16.01800	0.06556	3.60E-03	3.60E-03
C 264				無	16.05837	15.97613	0.08224	4.51E-03	4.51E-03
C 270				無	16.10853	16.02922	0.07931	4.35E-03	4.35E-03
C 204	SSW+Na ₂ S0.1M	10.20	10.24	有	16.02505	15.60157	0.42348	2.32E-02	2.32E-02

C 220		(18.9°C)	(22.9°C)	有	16.06847	15.64033	0.42814	2.35E-02	2.35E-02
C 287				有	16.06102	15.60552	0.45550	2.50E-02	2.50E-02
C 241			10.74 (22.3°C)	無	16.04960	15.87073	0.17887	9.82E-03	9.82E-03
C 251				無	16.08284	15.87802	0.20482	1.12E-02	1.12E-02
C 294				無	16.05696	15.84947	0.20749	1.14E-02	1.14E-02
C 219	SSW	7.68 (20.7°C)	8.58 (22.2°C)	有	16.11218	16.10628	0.0059	1.62E-04	3.24E-04
C 243	SSW			有	16.15155	16.14264	0.00891	2.45E-04	4.89E-04
C 247	SSW			有	16.04147	16.03497	0.00650	1.78E-04	3.57E-04
C 212	SSW+Na ₂ S0.001M			有	16.07015	16.04923	0.02092	5.74E-04	1.15E-03
C 261	SSW+Na ₂ S0.001M	9.27 (19.0°C)	9.05 (21.5°C)	有	16.06771	16.03619	0.03152	8.65E-04	1.73E-03
C 308	SSW+Na ₂ S0.001M			有	16.08469	16.05689	0.0278	7.63E-04	1.53E-03
C 271	SSW+Na ₂ S0.005M			有	16.10775	16.03297	0.07478	2.05E-03	4.10E-03
C 297	SSW+Na ₂ S0.005M	9.98 (19.3°C)	9.32 (22.1°C)	有	16.04216	15.95536	0.08680	2.38E-03	4.77E-03
C 323	SSW+Na ₂ S0.005M			有	16.04195	15.92871	0.11324	3.11E-03	6.22E-03
C 208	SSW+Na ₂ S0.1M			有	16.06615	15.63223	0.43392	1.19E-02	2.38E-02
C 217	SSW+Na ₂ S0.1M	10.20 (18.9°C)	10.63 (21.7°C)	有	16.12185	15.62841	0.49344	1.35E-02	2.71E-02
C 221	SSW+Na ₂ S0.1M			有	16.12751	15.74152	0.38599	1.06E-02	2.12E-02

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光の強度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
面積	平方メートル	m ²	m ²
体積	立方メートル	m ³	m ³
速度	メートル毎秒	m/s	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹	m ⁻¹
密度 (質量密度)	キログラム毎立方メートル	kg/m ³	kg/m ³
質量体積 (比体積)	立法メートル毎キログラム	m ³ /kg	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²	A/m ²
電界の強さ	アンペア毎メートル	A/m	A/m
(物質量の)濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³	mol/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²	cd/m ²
屈折率	(数の) 1	1	1

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キヘクト	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
	名称	記号		
平面角	ラジアン ^(a)	rad		m ² ・m ⁻² =1 ^(b)
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)		m ² ・m ⁻² =1 ^(b)
周波数	ヘルツ	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m ² ・kg ² ・s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N・m	m ² ・kg ² ・s ⁻²
工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² ・kg ² ・s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s ² ・A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ⁴ ・A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・A ⁻²
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ³ ・A ²
磁束密度	ウェーバ	Wb	V・s	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ⁻¹
磁束	テスラ	T	Wb/m ²	kg ² ・s ⁻² ・A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	°C		K
光の強度	ルーメン	lm	cd・sr ^(c)	m ² ・m ⁻² ・cd=cd
(放射線核種の)放射能	ベクレル	Bq	lm/m ²	m ² ・m ⁻⁴ ・cd=m ⁻² ・cd
吸収線量, 質量エネルギー	グレイ	Gy	J/kg	s ⁻¹
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量, 組織線量当量	シーベルト	Sv	J/kg	m ² ・s ⁻²

- (a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作る際のいくつかの用例は表4に示されている。
- (b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。
- (c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
- (d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa・s	m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N・m	m ² ・kg ² ・s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg ² ・s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m ² ・m ⁻¹ ・s ⁻¹ =s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	m ² ・m ⁻¹ ・s ⁻² =s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg ² ・s ⁻³
質量熱容量 (比熱容量), 質量エンタロピー	ジュール毎平方メートル	J/K	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・K ⁻¹
質量エンタロピー (比エネルギー)	ジュール毎キログラム	J/(kg・K)	m ² ・s ⁻² ・K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² ・s ⁻² ・K ⁻¹
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m・K)	m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・K ⁻¹
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻²
体積電荷	ボルト毎メートル	V/m	m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・A ⁻¹
電気変位	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ ・s ² ・A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² ・s ² ・A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m ⁻³ ・kg ⁻¹ ・s ⁴ ・A ²
モルエンタロピー	ヘンリー毎メートル	H/m	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ⁻²
モルエンタロピー	ジュール毎モル	J/mol	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・mol ⁻¹
モルエンタロピー	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol・K)	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・K ⁻¹ ・mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ ・s ² ・A
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	m ² ・s ⁻³
放射輝度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ ・m ⁻² ・kg ² ・s ⁻³ =m ² ・kg ² ・s ⁻³
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² ・sr)	m ² ・m ⁻² ・kg ² ・s ⁻³ =kg ² ・s ⁻³

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
リットル	l, L	1l=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1t=10 ³ kg
ネーパ	Np	1Np=1
ベル	B	1B=(1/2) ln10(Np)

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	1eV=1.60217733(49)×10 ⁻¹⁹ J
統一原子質量単位	u	1u=1.6605402(10)×10 ⁻²⁷ kg
天文単位	ua	1ua=1.49597870691(30)×10 ¹¹ m

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	海里	1海里=1852m
ノット	ノット	1ノット=1海里毎時=(1852/3600)m/s
アール	a	1a=1 dam ² =10 ² m ²
ヘクタール	ha	1ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
バール	bar	1bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10 ⁵ Pa
オングストローム	Å	1Å=0.1nm=10 ⁻¹⁰ m
バイン	b	1b=100fm ² =10 ⁻²⁸ m ²

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn・s/cm ² =0.1Pa・s
ストークス	St	1 St=1cm ² /s=10 ⁻⁴ m ² /s
ガウス	G	1 G=10 ⁴ T
エルステッド	Oe	1 Oe=(1000/4π)A/m
マクスウェル	Mx	1 Mx=10 ⁻⁸ Wb
スチルブ	sb	1 sb=1cd/cm ² =10 ⁴ cd/m ²
ホト	ph	1 ph=10 ¹⁸ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm/s ² =10 ⁻² m/s ²

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1cSv=10 ⁻² Sv
X線単位	1X unit	1X unit=1.002×10 ⁻⁴ nm
ガンマ	γ	1γ=1nT=10 ⁻⁹ T
ジャンスキー	Jy	1 Jy=10 ⁻²⁶ W・m ⁻² ・Hz ⁻¹
フェルミ	fem	1 fermi=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット	metric carat	1 metric carat = 200 mg = 2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリ	cal	
マイクロン	μ	1 μ = 1μm=10 ⁻⁶ m