

# アンモニア水溶液およびアンモニウムイオンを含む 地下水における純銅の応力腐食割れ挙動

Stress Corrosion Cracking Behavior of Pure Copper in Ammonia Solution and  
Groundwater Containing Ammonium Ion

谷口 直樹 川崎 学 内藤 守正

Naoki TANIGUCHI, Manabu KAWASAKI and Morimasa NAITO

地層処分研究開発部門  
地層処分基盤研究開発ユニット

Geological Isolation Research Unit  
Geological Isolation Research and Development Directorate

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>)  
より発信されています。

独立行政法人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  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

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, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

アンモニア水溶液およびアンモニウムイオンを含む地下水における純銅の応力腐食割れ挙動

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<sup>+</sup>、川崎 学<sup>※</sup>、内藤 守正

(2009年12月18日受理)

応力腐食割れは一般に割れを伴わない腐食に比較して進展速度が大きく、腐食しろによって貫通を防ぐことは困難である。したがって、オーバーパック材料として銅を適用する場合には応力腐食割れの生起可能性や生起条件を明らかにする必要がある。銅および銅合金はアンモニアを含む環境において、条件によっては応力腐食割れに対して感受性を示すことが知られている。本研究では、アンモニア溶液中およびアンモニウムイオンを含む地下水を用い、酸化性条件において無酸素銅の低歪速度試験（SSRT）を実施し、応力腐食割れ感受性を検討した。その結果、0.05M および 0.1M の NH<sub>4</sub>OH 水溶液中では大気平衡における自然電位条件で割れの発生は認められなかった。アンモニウムイオンを含む幌延の地下水条件では-144mV vs.SCE において脆性的な破面と亀裂が観察された。亀裂の形態は粒界割れのほか、浅い粒内割れ、粒界割れから枝分かれした粒内割れが観察された。これらの条件では表面および亀裂内部において強く密着した腐食生成物が観察されており、変色皮膜破壊機構による応力腐食割れが示唆された。幌延地下水が飽和した緩衝材中では、最大応力、破断伸びなど機械的特性はシリコンオイル中と同程度であり、試験片表面にも応力腐食割れに起因する明瞭な割れは認められなかった。

---

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

+環境技術管理部処分技術課兼務

※技術開発協力員：環境技術管理部処分技術課兼務

Stress Corrosion Cracking Behavior of Pure Copper in Ammonia Solution and  
Groundwater Containing Ammonium Ion

Naoki TANIGUCHI<sup>+</sup>, Manabu KAWASAKI<sup>※</sup> and Morimasa NAITO

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

(Received, December 18, 2009)

Since the propagation rate of stress corrosion cracking (SCC) is generally larger than that of other corrosion modes without cracking, it is difficult to avoid the penetration due to SCC by designing the corrosion allowance. Therefore, it is important to clarify the possibility of SCC initiation or conditions where SCC is possible to be occurred. It has been known that copper and copper alloys are susceptible to SCC in an ammonia environment depending on its conditions. In this study, the SCC susceptibility of oxygen free copper was investigated in an ammonia solution and groundwater containing ammonium ion under the oxidizing condition by the slow strain rate technique. As the results, no SCC was observed both in 0.05M and 0.1M NH<sub>4</sub>OH solution. In the case of Horonobe groundwater containing ammonium ion, brittle fracture surface and cracks were observed at -144mV vs.SCE. The morphologies of the SCC were not only intergranular type but also transgranular type and transgranular cracks branched from intergranular crack. In these test conditions, corrosion products were strongly adhered to the specimen surface and inside of the cracks. This indicates that the SCC was caused by tarnish rupture mechanism. In the buffer material saturated with the Horonobe groundwater, mechanical properties such as maximum stress and fracture strain were comparable with those in silicon oil, and no distinct cracks due to SCC were detected on the specimens.

---

Keywords: Copper, Overpack, Ammonia, Ammonium Ion, Stress Corrosion Cracking

<sup>+</sup> Waste Isolation Technology Section, Waste Management Department (additional post)

<sup>※</sup> Collaborating Engineer: Waste Isolation Technology Section, Waste Management Department (additional post)

目 次

1.はじめに	1
2.実験方法	2
3.実験結果	9
4.考察	25
5.おわりに	28
参考文献	29

Contents

1. Introduction	1
2. Experiments	2
3. Results	9
4. Discussions	25
5. Summary	28
References	29

This is a blank page.

## 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<sup>1)</sup>。銅は一般的に Cu/Cu<sub>2</sub>O の平衡電位が H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (P<sub>H2</sub>=1atm) の平衡電位より十分に貴であり<sup>2)</sup>、貴金属的な性質を有する金属といえる。酸素がなく閉鎖系の条件であれば、腐食反応は、銅イオン濃度、水素分圧など速やかに平衡条件に達し、それ以降は進展しないと考えられる。オーバーパックの置かれる深部地下環境は、本来酸素濃度の極めて低い還元性雰囲気であるとともに、オーバーパック周囲には物質移行を抑制する緩衝材が施工されるため、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、閉鎖後初期の酸素が存在する期間では腐食が進展しうるため、腐食挙動の評価が必要となる。特に、応力腐食割れは進展速度が数 mm/y 以上に及ぶ場合があり<sup>3)</sup>、現実的な腐食しろの設定は困難であることから、種々の因子に対して発生条件を明らかにし、応力腐食割れを起こさない条件で銅オーバーパックを使用することが基本的な考え方となる。比較的酸化性雰囲気で純銅が応力腐食割れを生じる可能性のある代表的な環境として、アンモニア環境が知られている<sup>4)</sup>。第 2 次取りまとめ<sup>1)</sup>では、既往の知見に基づき、我が国地下水中に含まれるアンモニア、アンモニウムイオンの濃度はいずれも割れを生じると考えられる条件に比較して十分低いことから応力腐食割れの可能性は低いと評価している。処分環境を想定した条件でも検討例があり<sup>5)</sup>、アンモニアの共存する地下水において、割れの発生はないと報告している。King ら<sup>6)</sup>は、アンモニア環境での銅の応力腐食割れに関する既往の知見やアンモニア共存下での地下水環境における実験データをレビューし、フィンランドおよびスウェーデンにおける地下水環境でのアンモニアによる応力腐食割れは起こりそうにないと評価している。しかし、この実験におけるアンモニア濃度は最大 100mg/l と低濃度であり、割れの生じる濃度条件などは明らかでない。そこで本研究ではより高濃度のアンモニアを含む水溶液中で低歪速度法 (Slow Strain Rate Technique、以下 SSRT) を用いて応力腐食割れ感受性を調べた。また、約 120mg/l と比較的高濃度のアンモニウムイオンを含む地下水として、幌延から採取された地下水および幌延の模擬地下水を用いた実験も行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験片

純銅試験片の材質には表 2.1 に示す成分の無酸素銅を用いた。図 2.1 に試験片の形状、寸法を示す。試験片の形状・寸法は JIS Z2201 14B 試験片に準拠した。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。次に、エタノールによる脱脂洗浄を行った後、蒸留水で洗浄した。

### 2.2 試験条件

試験溶液には  $\text{NH}_4\text{OH}$  水溶液を用いた。その濃度条件は 0.05M、0.1M とした。また、比較的高濃度のアンモニウムイオンを含む地下水の事例として幌延深地層研究施設における地下水が挙げられており<sup>7)</sup>、研究所設置地区周辺のボーリング孔から採取された地下水（以下、幌延実地下水）および幌延実地下水の組成<sup>8)</sup>を参考に  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  より調製した模擬地下水（以下、幌延模擬地下水）を用いた。幌延実地下水と模擬地下水の成分を表 2.2 に示す。さらに、地下水が支保工などのコンクリート構造物と接触してアルカリ化（ $\text{NH}_4^+$ が  $\text{NH}_3$  に変化）した場合を想定して、幌延実地下水に粉碎したコンクリート（1mm アンダー）を混合した上澄みを用いた実験も行った。コンクリートには、普通セメント（OPC）を用いた。比較のため不活性環境としてシリコンオイル中でも行った。幌延実地下水を用いた実験は溶液単独系のほか、緩衝材共存系でも実施した。緩衝材共存系での試験では、ベントナイト（クニゲル V1）70wt%とケイ砂 30%の混合物とし、乾燥密度  $1.6\text{g/cm}^3$  に圧縮成形した。試験温度は  $80^\circ\text{C}$ 、歪速度は既報<sup>9)</sup>に準じ、 $8.3 \times 10^{-7}/\text{s}$  ( $1\mu\text{m}/\text{min}$ ) とした。

試験片の電位は、次のように値を設定した。まずあらかじめ大気吹き込み下で自然電位（ $E_{corr}$ ）を測定し、安定後の値を求めた。SSRT では試験片の電位を  $E_{corr}$  の値に定電位保持した。緩衝材共存系での試験では、大気平衡下であっても試験溶液が飽和した緩衝材によって試験片への酸素の供給が著しく抑制されることから、緩衝材なしの条件での自然電位の値と同一とした。また、模擬地下水と実地下水では自然電位の値が同一ではなかったため、同一の電位条件（模擬地下水の値に統一）での比較も行った。以上の試験条件を表 2.3 に示す。

### 2.3 緩衝材共存下での試験用カラム

緩衝材中における試験では、試験片に図 2.2 に示すような緩衝材を充填して試験片に装着する純チタン製カラムを用いた。カラムは上下 2 つの部品より構成され、それぞれ内部に緩衝材を圧縮成形して充填するスペースがある。また、それぞれの底部には試験溶液を通すための孔があり、緩衝材底部に敷いたフィルタを介して試験溶液が緩衝材に浸潤する。カラム内に緩衝材を充填後、試験片を挟む形で試験片へ装着し、ボルトで固定する構造になっている。試験片への装着状況を図 2.3 に示す。カラムと試験片が接触するおそれのあるカラム端部には、試験片への装着時にシリコン樹脂を塗布し、絶縁した。

## 2.4 試験手順

- 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 2.4）。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。アンモニア溶液中では、アンモニアの散逸を抑制するため、密閉系にて行った。幌延実地下水および幌延模擬地下水を用いた試験では、炭酸塩濃度を一定に保持するため、既報にしたがって窒素ガス (0.05MPa) と炭酸ガス (0.05MPa) の混合ガスを通気した。
- 3) ポテンシオスタットを用いて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。
- 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、KCl-HCl 水溶液中で脱スケール処理を行い、破面と側面の SEM 観察を実施した。
- 5) SEM 観察において亀裂が観察された試料については試験片を樹脂に埋め込み、切断後、断面のミクロ組織観察を行った。

表 2.1 試験片中の不純物濃度

成分	濃度 (ppm)
Pb	2.0
Zn	<1
Bi	<1
Cd	<1
Hg	<1
O	1.7
P	<0.5
S	3
Se	<1
Te	<1
H	0.4

表 2.2 幌延実地下水および幌延模擬地下水の成分（単位：M）と pH

成分	実地下水	模擬地下水
Cl	$1.80 \times 10^{-1}$	$1.80 \times 10^{-1}$
Si	$8.57 \times 10^{-4}$	
S	検出下限以下	
C	$[HCO_3^-] = 2.62 \times 10^{-2}$	$[HCO_3^-] = 2.62 \times 10^{-2}$
N	$[NH_4^+] = 6.89 \times 10^{-3}$	$[NH_4^+] = 6.89 \times 10^{-3}$
Fe	$1.07 \times 10^{-5}$	
Na	$1.87 \times 10^{-1}$	$1.96 \times 10^{-1}$
K	$2.36 \times 10^{-3}$	
Ca	$3.40 \times 10^{-3}$	$3.40 \times 10^{-3}$
Mg	$3.66 \times 10^{-3}$	
pH	7.7	8.1

表 2.3 SSRT 試験条件

試験溶液	緩衝材	電位(mV vs. SCE)
Si オイル	なし	
0.05M NH <sub>4</sub> OH	なし	-50
0.1MNH <sub>4</sub> OH	なし	-280
幌延実地下水	なし	-110
幌延実地下水	有	-110
幌延実地下水	なし	-144
幌延模擬地下水	なし	-144
幌延実地下水+OPC	なし	-150

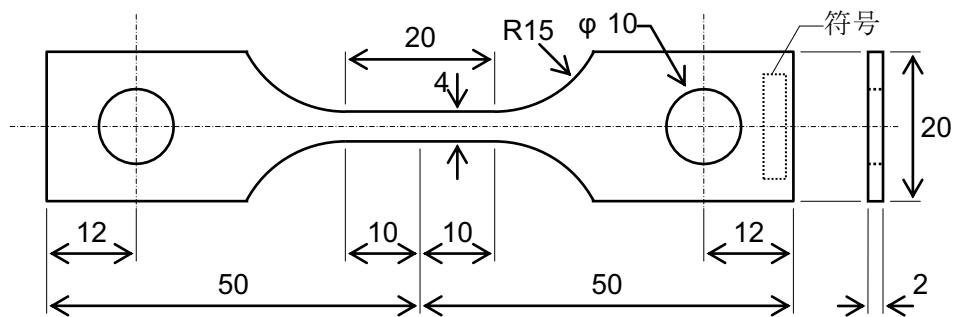


図 2.1 試験片の形状・寸法

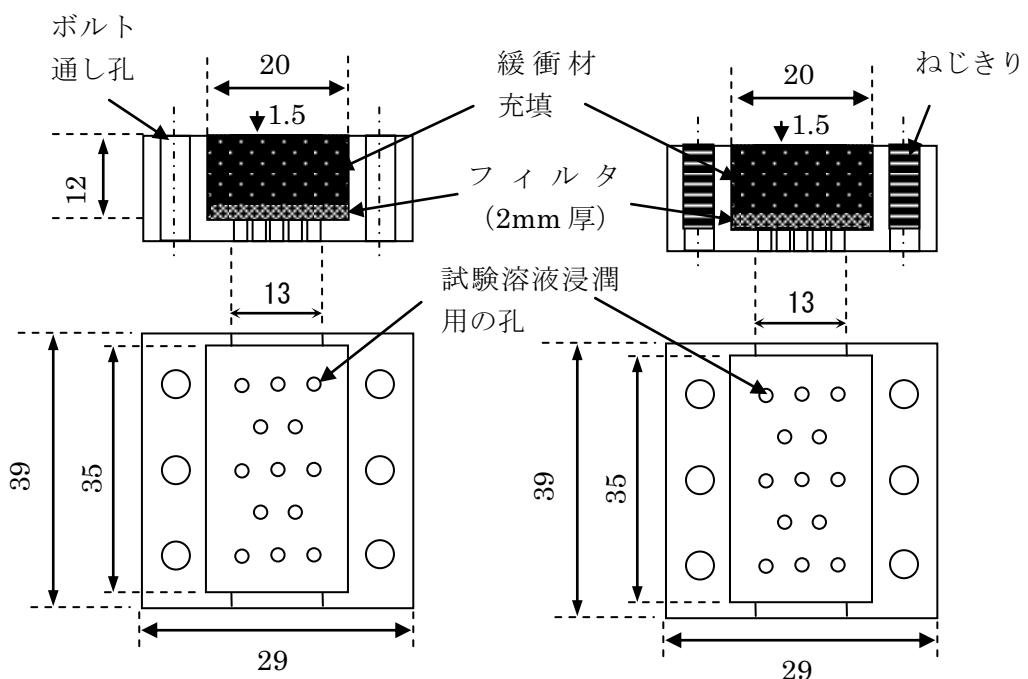


図 2.2 緩衝材中の SSRT 試験カラム（純チタン製）の形状、寸法

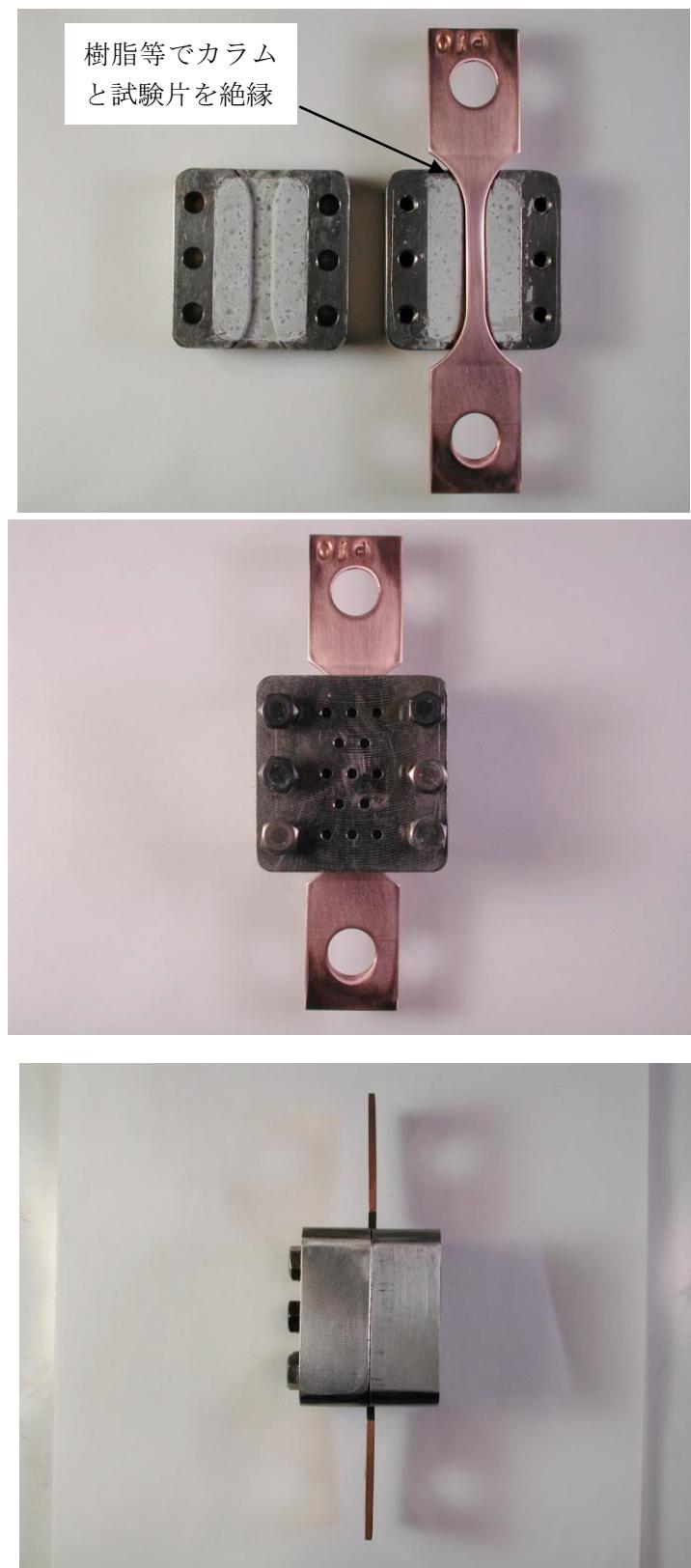


図 2.3 緩衝材中の試験用カラムの試験片への装着状況  
(上段：緩衝材充填後、中段：試験片装着後、下段：試験片装着後側面)

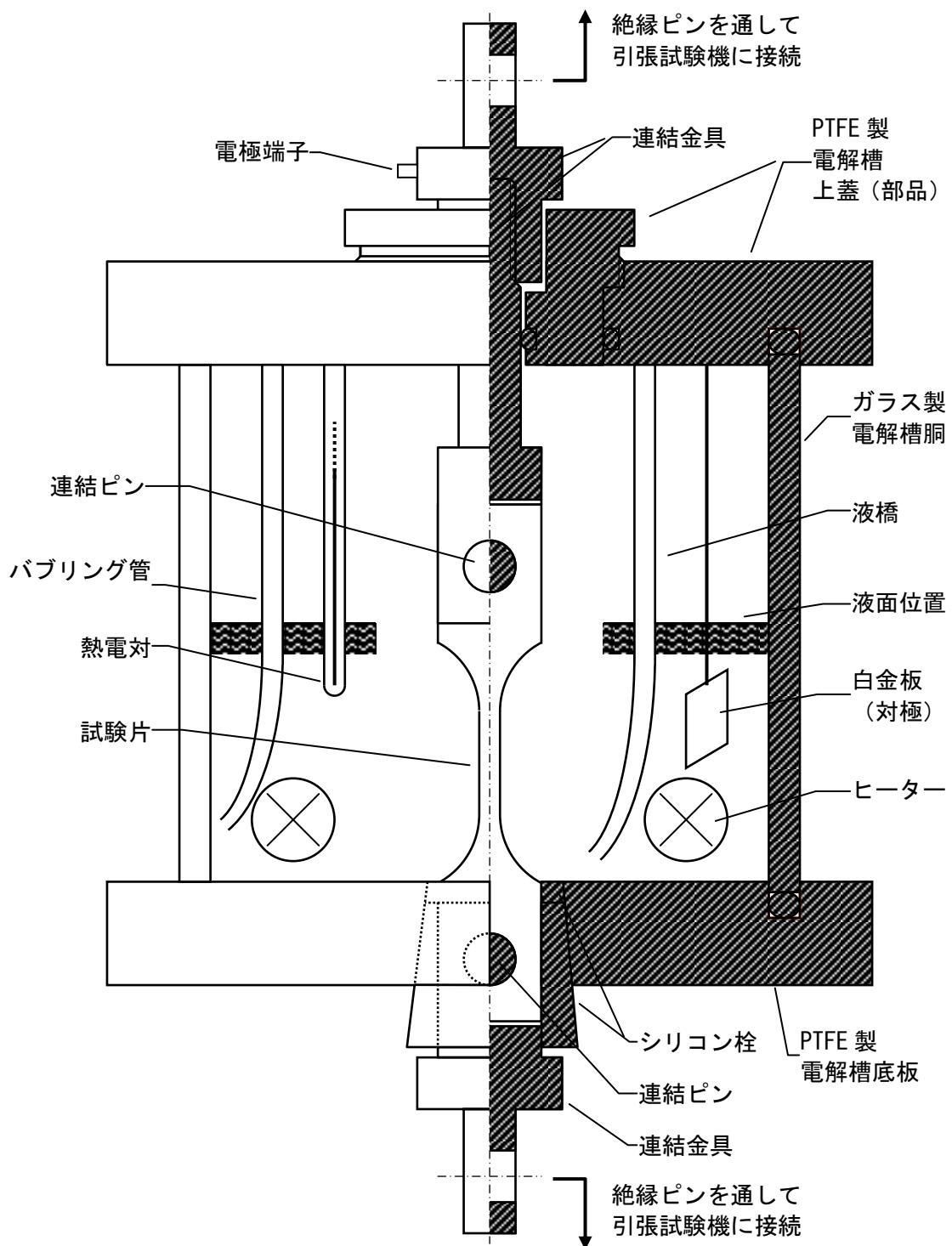


図 2.4 SSRT 試験セルと試験片の接続状況の模式図

### 3. 実験結果

#### 3.1 試験後試験片の外観

試験後試験片の外観を図 3.1 に示す。0.05M-NH<sub>4</sub>OH 溶液中では黒色の比較的厚い皮膜が付着していたが、0.1M の条件では部分的に黒色の腐食生成物が付着していたのみであり、全体的に試験片素地が露出していた。また、試験片が全面的に溶解・減肉していた。幌延実地下水 (-144mV vs.SCE) および幌延模擬地下水 (-144mV vs.SCE) では、いずれも赤褐色の比較的厚い皮膜が形成されていた。幌延実地下水 (-110mV vs.SCE) および幌延実地下水 + 緩衝材 (-110mV vs.SCE) ではいずれも溶解によって表面が荒れた状態になっており、部分的に腐食生成物が付着していたが、全体的に試験片の素地が露出していた。幌延実地下水 + OPC では、黒色の皮膜が形成されていた。

#### 3.2 応力-歪み線図

各条件での応力-歪み線図を図 3.2～図 3.5 に示す。アンモニア溶液中では図 3.2 に示すように、シリコンオイル中に比較して最大応力、破断歪みとともに低下しており、アンモニア濃度の高い 0.1M のほうがより大きく低下していた。

幌延実地下水 (-110mV vs.SCE) および幌延実地下水 + 緩衝材 (-110mV vs.SCE) の結果を図 3.3 に示す。緩衝材を共存させない場合には、最大応力、破断歪みとともに著しく小さくなつた。緩衝材共存下ではシリコンオイル中に比較して最大応力はほぼ同程度であり、破断歪みもわずかに低下した程度であった。

幌延実地下水 (-144mV vs.SCE) および幌延模擬地下水 (-144mV vs.SCE) を比較すると、図 3.4 に示すように後者のほうが最大応力、破断歪みとともに小さくなつたが、幌延実地下水の自然電位 (-110mV vs.SCE) に比較すると、最大応力、破断歪みともに大きくなつた。

幌延実地下水 + OPC では、図 3.5 に示すように、いずれも幌延実地下水のみの場合に比べて最大応力、破断歪みともに大きくなつた。しかし、幌延実地下水 + OPC では、最大応力を示してから応力が直線的に低下して破断に至つており、他の条件よりも急激に破断したことが示唆された。

#### 3.3 SEM 観察結果

各条件での SEM 観察結果を以下に示す。

##### (1) シリコンオイル中の結果

シリコンオイル中の SEM 観察結果を図 3.6 に示す。(a)左部分や(b)に示すようにほぼ全面的にディンプル状の破面が観察されたが、一般的な延性破面で見られる円形のくぼみとは異なる比較的大きな空洞が一部形成されていた。また、(a)右部分に示すように、破断面の縁の一部に平滑な部分も見られた。また、側面を観察すると、破断面に近い部分(c)のほか、平行部(d)にも亀裂がみられ、粒界に沿つて発生しているように見える。したがつて、今回用いた材料の場合は不活性環境においても必ずしも延性破壊のみが生じるわけではないことが示唆された。

##### (2) アンモニア溶液中の結果

アンモニア溶液中の結果を図 3.7 (0.05M)、図 3.8 (0.1M) に示す。破断面の中央付近には比較的大きな空洞状のくぼみが複数観察された。また、拡大して観察すると、全面的にディンプル状となっていたが、図 3.7(a)、図 3.8(b)に示すように溶解が進みやや平滑化したような様子が観察された。側面は図 3.7(c)、図 3.8(c)のようにすべり線に沿った溶解は認められたが、亀裂は確認されなかった。

### (3) 幌延実地下水-110mV での結果（緩衝材なし、有）

緩衝材なしでの結果を図 3.9 に示す。破断面は全体的に他の条件に比較して平滑となっていた。しかし、拡大して観察すると、(a),(b)に示すようにいずれの部分においてもディンプルが溶解した様相が見られ、くぼみに腐食生成物が入り込んでいる部分もあった。したがって、脆性的な破壊によって破面が平滑になっていたのではなく、激しい溶解を伴った延性的な破壊または、破断後の溶解の進展によってディンプルが平滑化したものと考えられる。また、側面を観察しても、図 3.8 に示すように、一部すべり線に沿った溶解が見られたものの、ほぼ全面的に溶解しており、亀裂は確認されなかった。

緩衝材共存下での結果を図 3.10 に示す。破断面は(a),(b)のようにはほぼ全面がディンプル状となっていた。側面には(c)に示すように、シリコンオイル中でも見られたような粒界に沿った微細な亀裂が数個程度確認されたのみであり、マクロな亀裂は観察されなかった。

### (4) 幌延実地下水、模擬地下水-144mV vs.SCE での結果

幌延実地下水での結果を図 3.11 に示す。破断面の外周部付近では(b)のように腐食生成物が付着し、破面が明瞭ではない部分も見られた。外周部以外ではディンプル状の破面が観察された。破断面外周部の腐食生成物は脱スケールでは除去できなかつたものであり、試験片表面に強く密着していたと考えられる。側面を観察すると破断部付近にも腐食生成物が付着し、この腐食生成物に亀裂が生じている部分も見られた。この亀裂が金属素地にも発生しているかどうかは、この結果からは判断できないが、後述する断面観察結果では、金属にも浅い亀裂が観察されている。

模擬地下水での結果を図 3.12 に示す。破断面の外周部には腐食生成物が付着しており、図 (b)のように粒界割れと思われる部分も見られた。この部分にも粒子状の腐食生成物が付着していた。また、側面を観察すると、マクロな亀裂が多数観察され、亀裂内部には(c)に示すように、粒子状の腐食生成物が付着していた。

### (5) コンクリートと接触させた幌延実地下水での結果

OPC を用いたコンクリートと接触させた実地下水での結果を図 3.13 に示す。全体的に破面の凹凸が他の条件よりも大きく、(b)のようなディンプルのほか、比較的大きな空洞や(a),(c)のように延性的な破壊とは異なる部分も見られた。前述のとおり、応力-歪み線図において、最大応力を示した後の応力が直線的に低下していることから、急激に破断したことが推察されており、やや脆性的な破壊が生じた可能性がある。しかし、側面を観察すると、(d)のようなすべり線や粒界に沿って溶解した部分は認められたものの、亀裂は確認されなかった。

## 3.4 断面ミクロ組織観察結果

SEM 観察において亀裂が観察された-144mV vs.SCE 試料（幌延実地下水-144mV vs.SCE

および幌延模擬地下水中-144mV vs.SCE)について断面ミクロ組織観察を行った。幌延実地下水  
中 -144mV vs.SCE での結果を図 3.14 に示す。結晶粒が脱落したように見える窪みと、浅い粒界  
割れ、浅い粒内割れが観察された。粒内割れは明瞭な亀裂とは言い難く、深い井戸状の孔食のよ  
うにも見える。窪みや亀裂部分を拡大して観察すると、窪みや亀裂内部には先端部まで腐食生成  
物が入り込んでいた。幌延模擬地下水中-144mV vs.SCE での結果を図 3.15 に示す。粒界割れ、  
粒内割れのほか、マクロな粒界割れから微細な粒内割れが分岐したような亀裂も観察された。ま  
た、亀裂内部には先端部まで腐食生成物が入り込んでいた。

No.1 シリコンオイル中		
アンモニア溶液中	0.05M-NH <sub>4</sub> OH	
	0.1M-NH <sub>4</sub> OH	
幌延地下水環境	幌延実地下水 -110mV vs.SCE	
	幌延実地下水 + 緩衝材 -110mV vs.SCE	
	幌延実地下水 -144mV vs.SCE	
	幌延模擬地下水 -144mV vs.SCE	
幌延実地下水 + OPC -150mV vs.SCE		

図 3.1 SSRT 試験後試験片の外観 (無酸素銅)

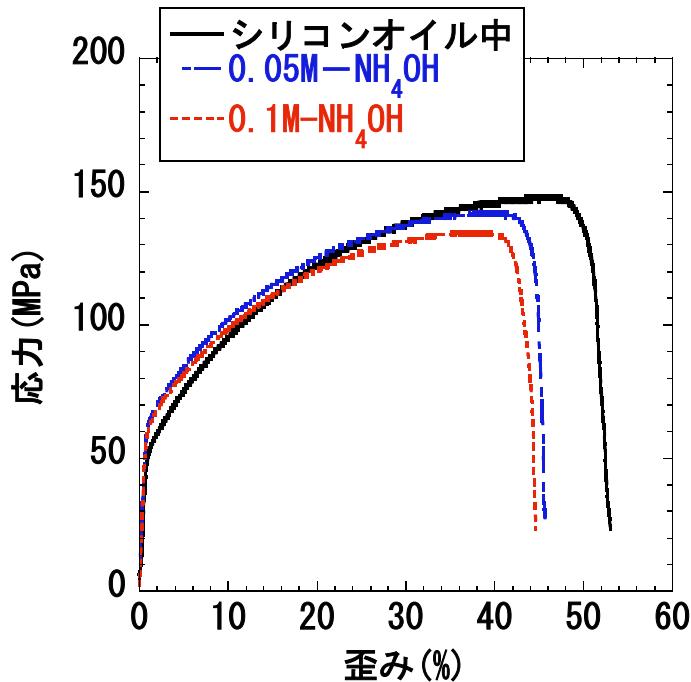


図 3.2 アンモニア溶液中の SSRT 試験により得られた無酸素銅の応力-歪み線図

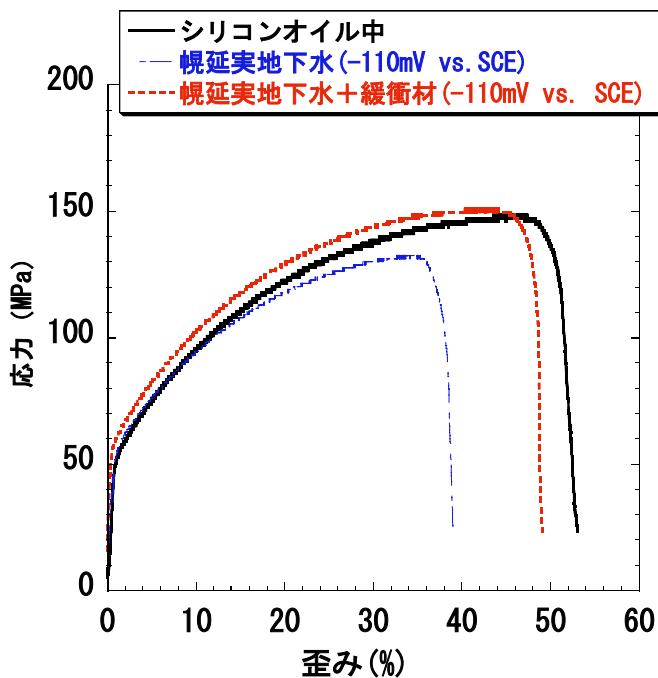


図 3.3 緩衝材非共存下、緩衝材共存下での応力-歪み線図の比較

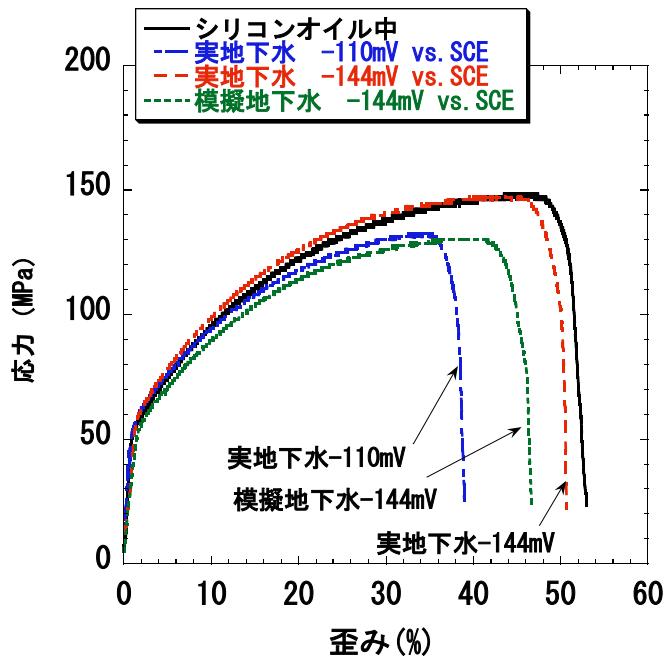


図 3.4 幌延実地下水と模擬地下水における応力-歪み線図の比較

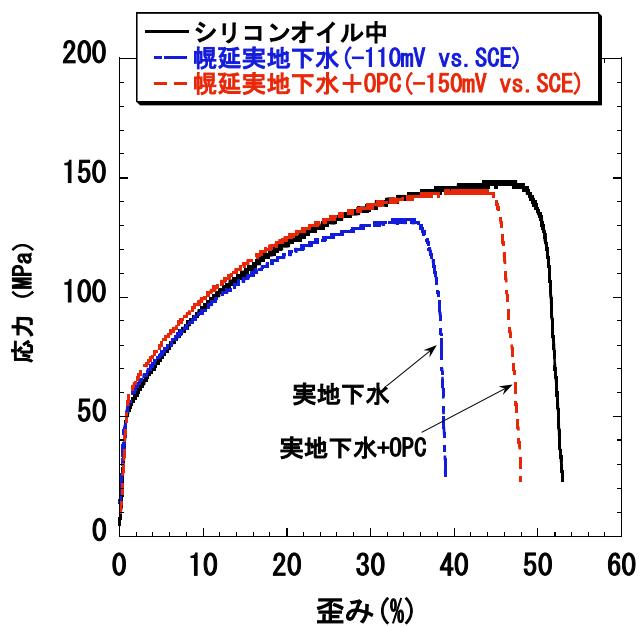


図 3.5 コンクリートと接触させた幌延実地下水における応力-歪み線図

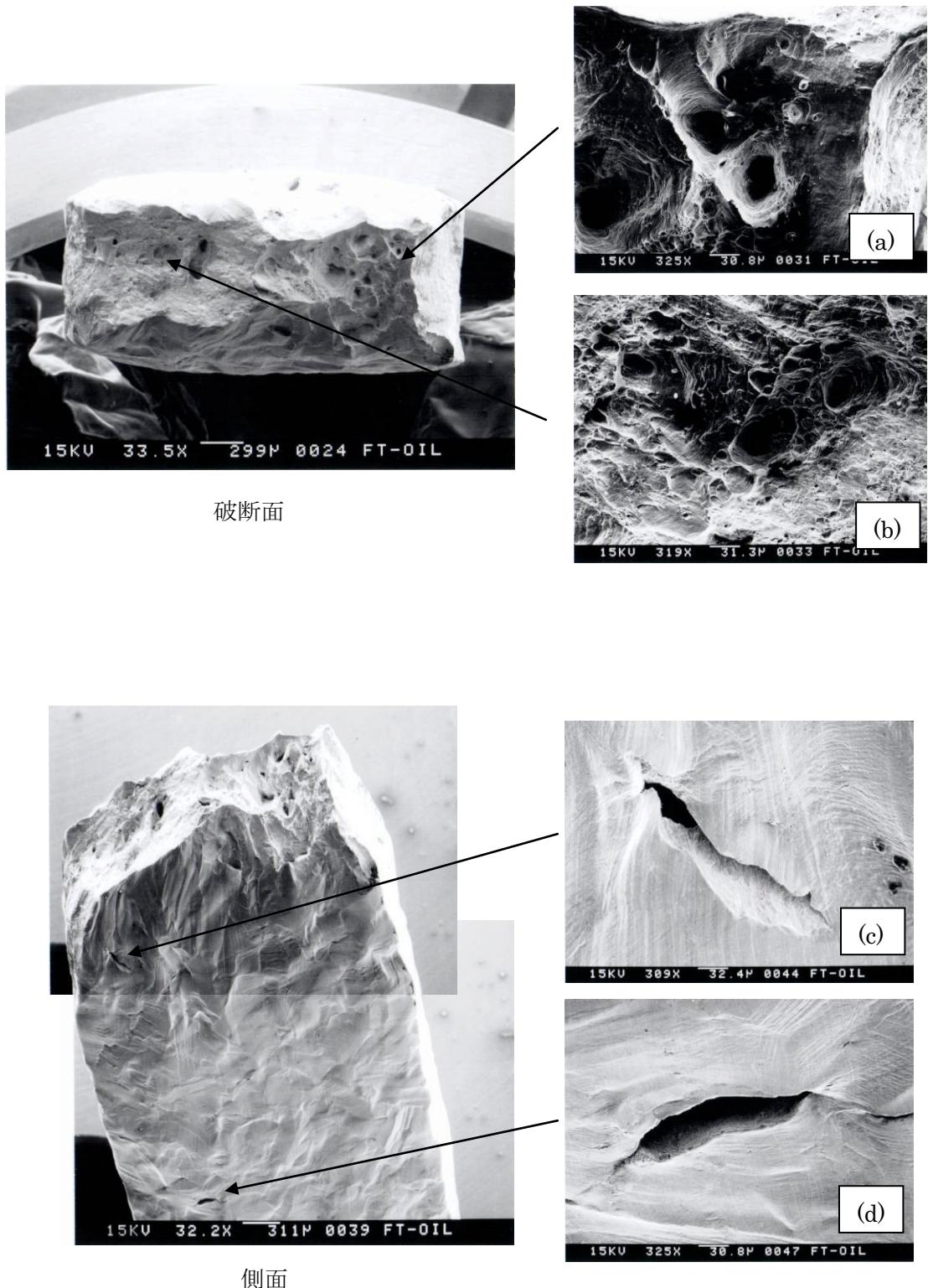


図 3.6 シリコンオイル中での破断面および側面の SEM 観察結果

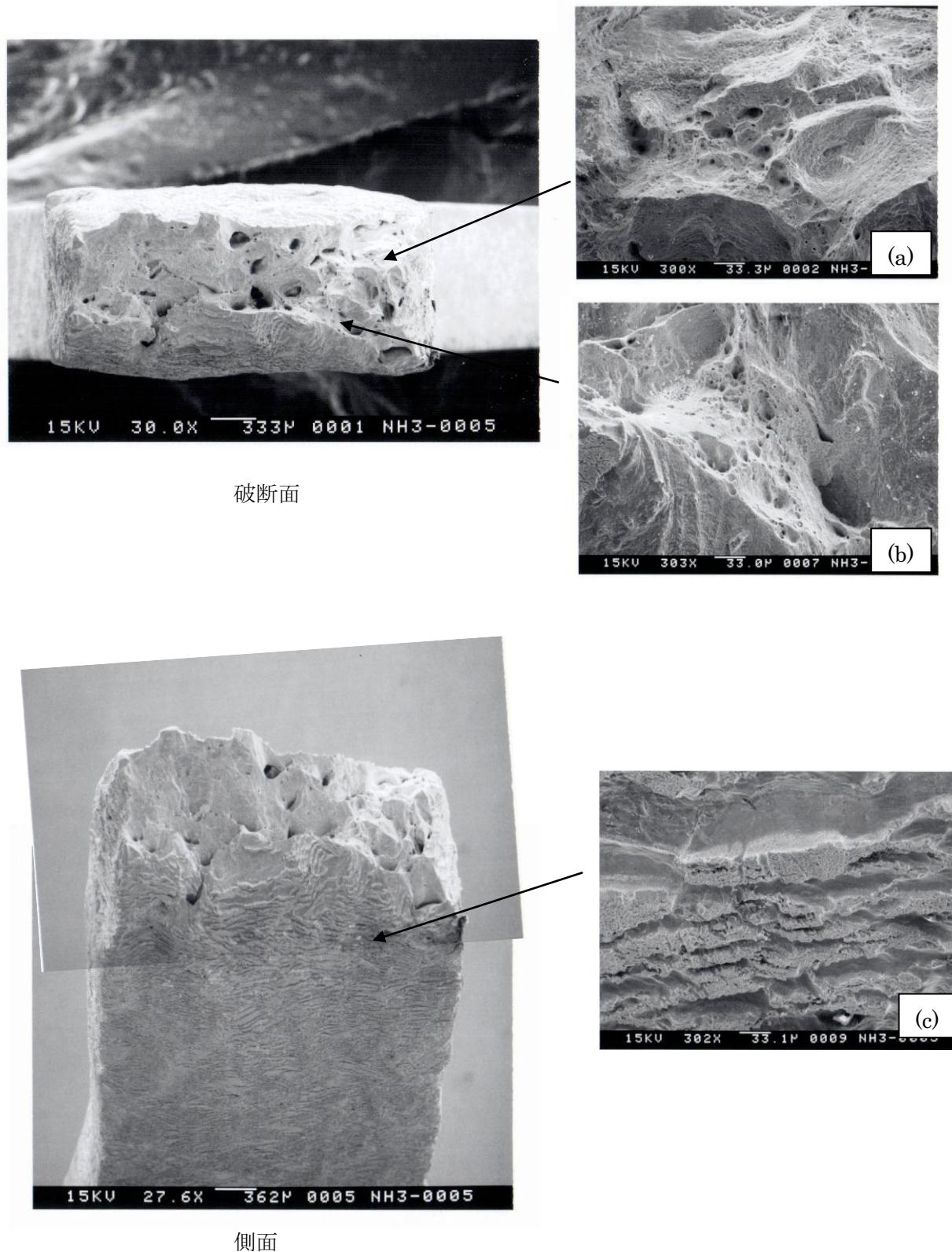


図 3.7 0.05M NH<sub>4</sub>OH、-50 mV vs. SCE での破断面および側面の SEM 観察結果

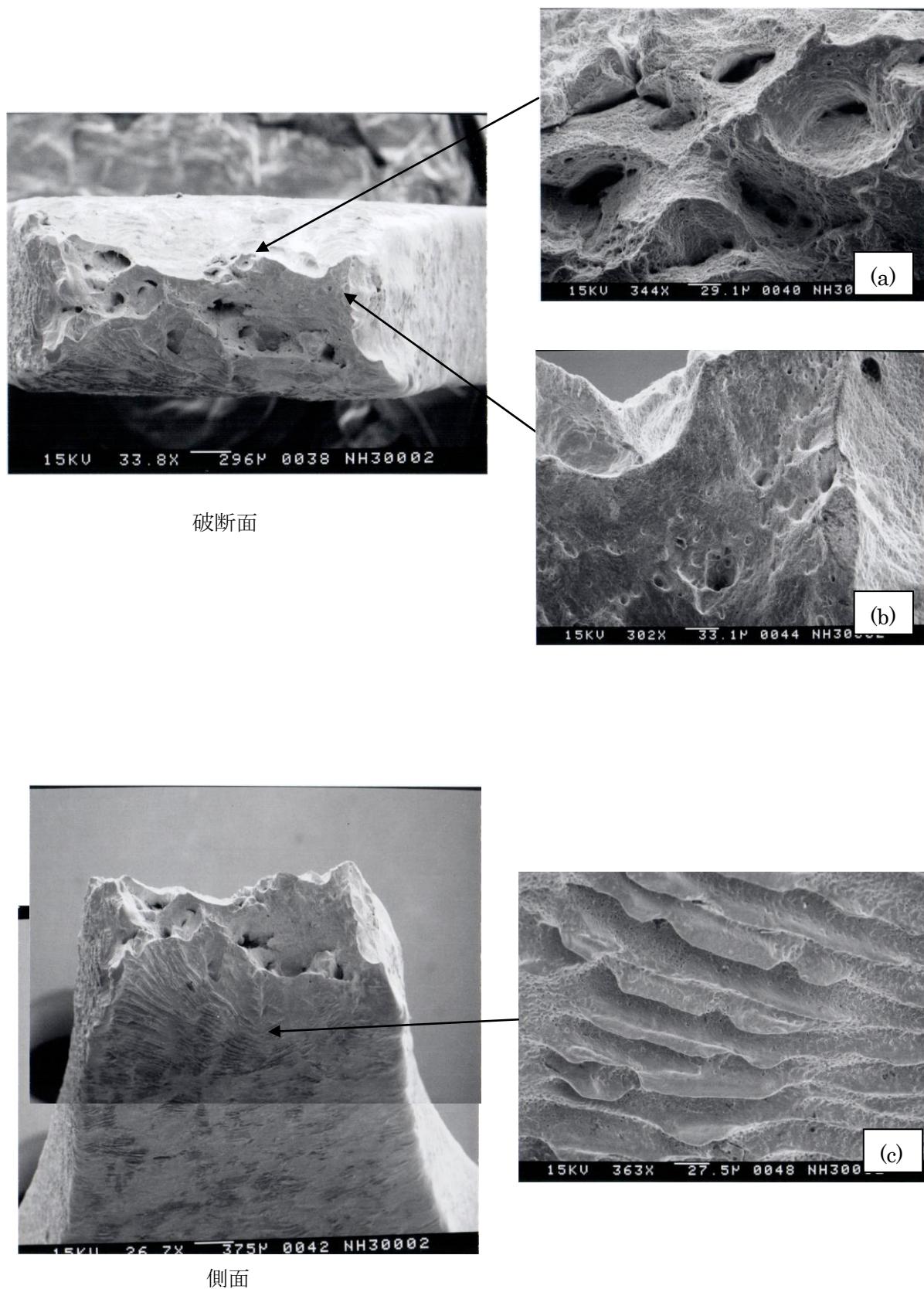


図 3.8 0.1M NH<sub>4</sub>OH、-280 mV vs. SCE での破断面および側面の SEM 観察結果

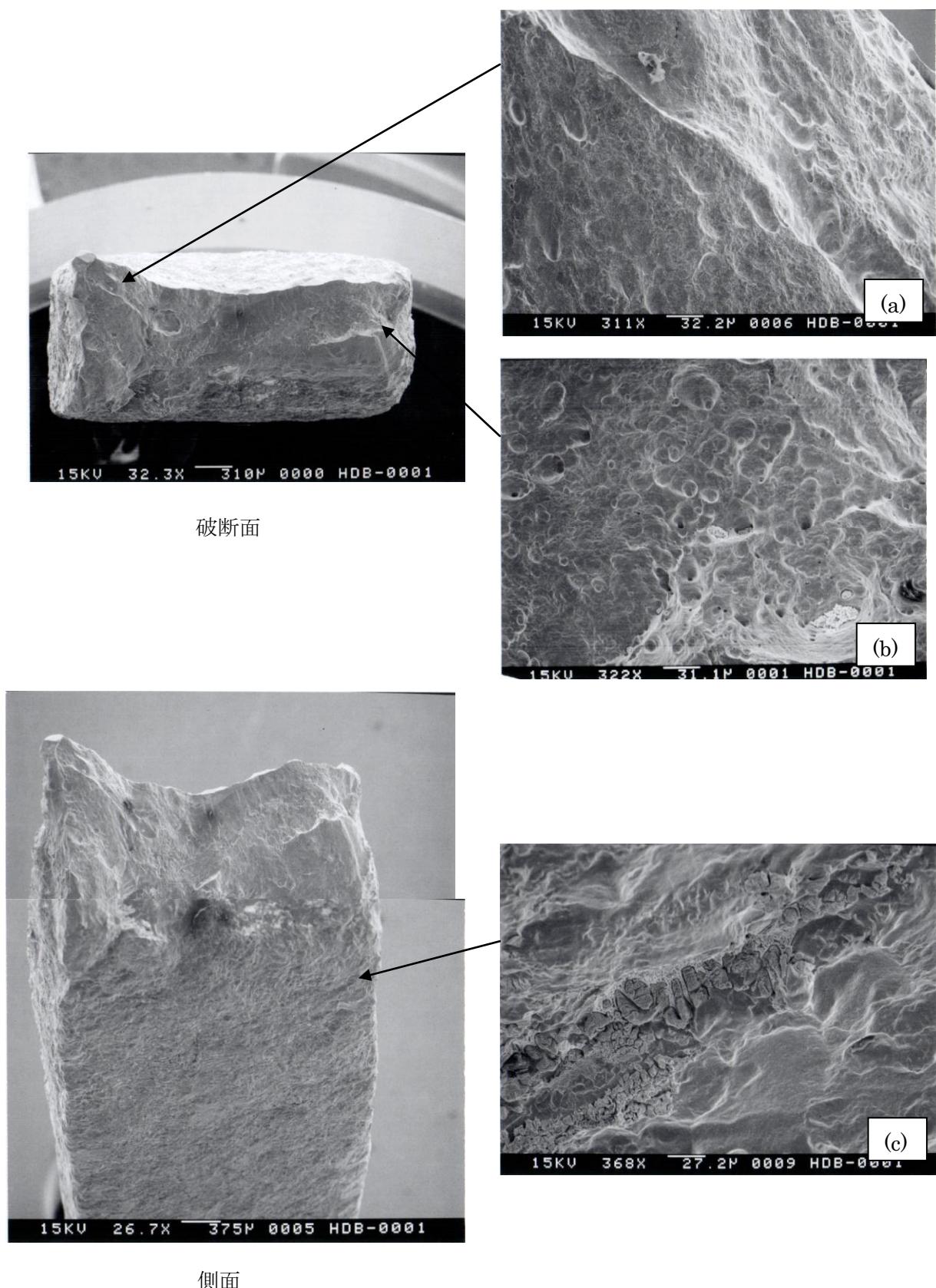


図 3.9 実地下水（緩衝材なし）、-110 mV vs. SCE での破断面および側面の SEM 観察結果

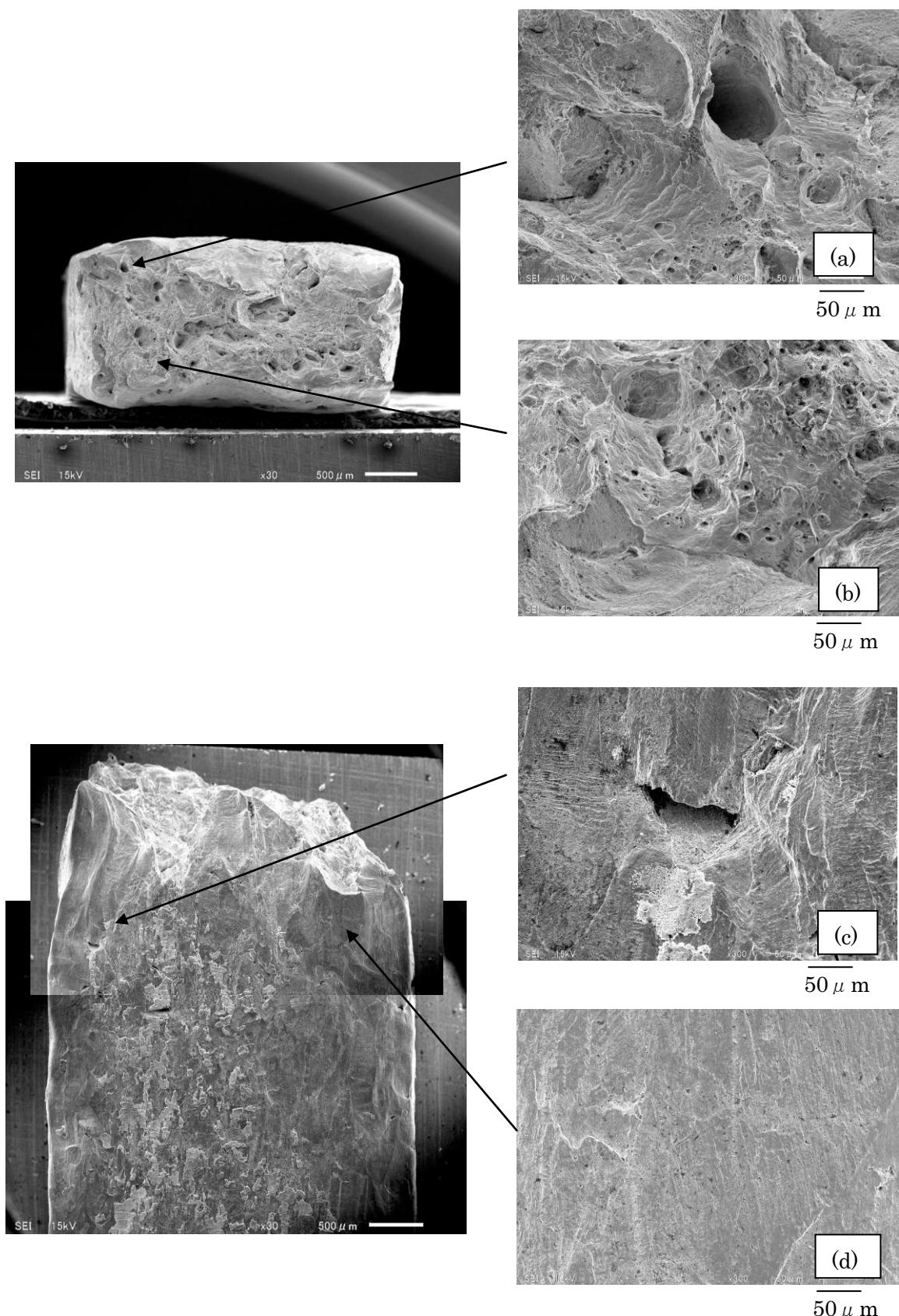


図 3.10 実地下水（緩衝材有）、-110 mV vs. SCE での破断面および側面の SEM 観察結果

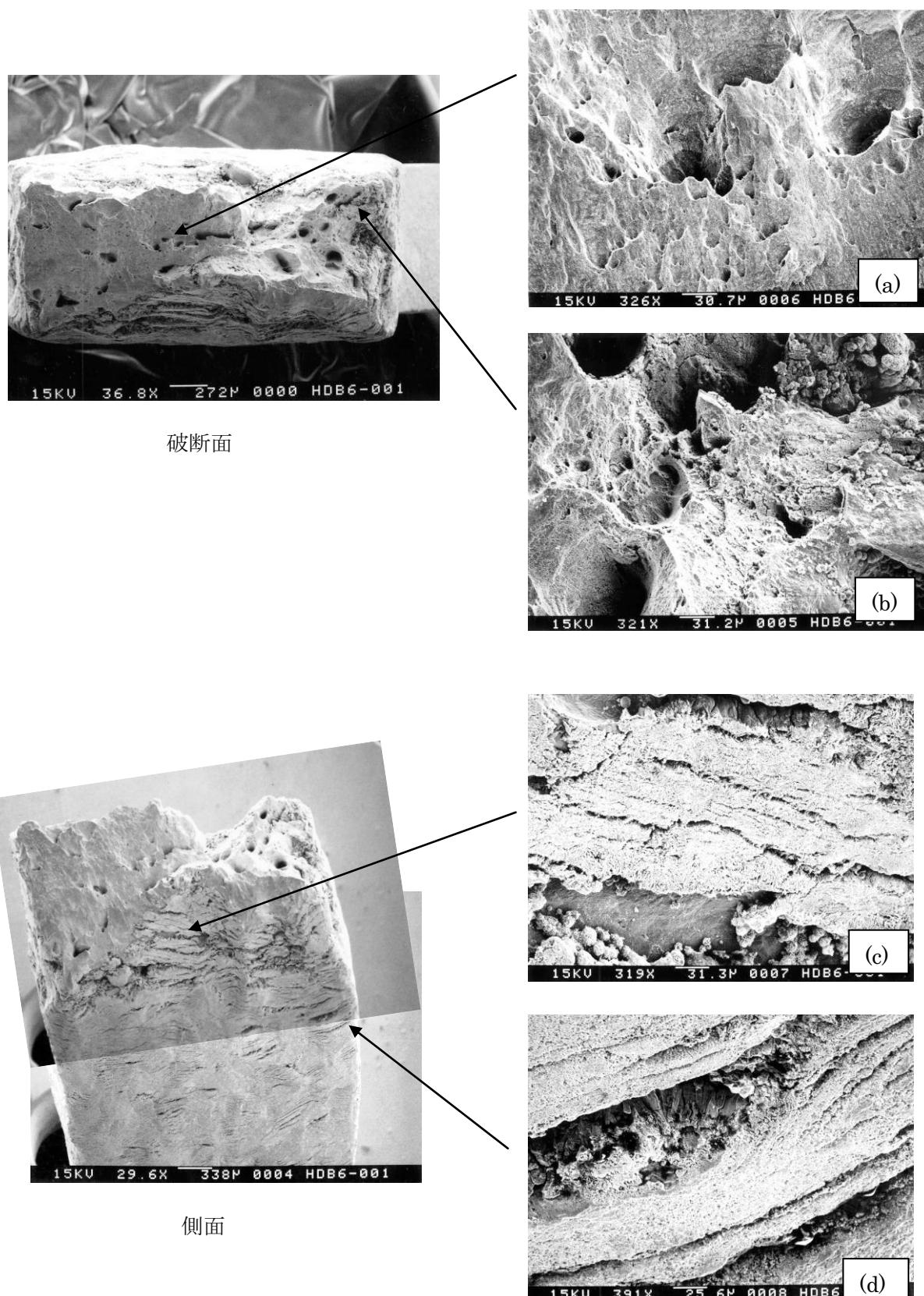


図 3.11 実地下水（緩衝材なし）、-144 mV vs. SCE での破断面および側面の SEM 観察結果

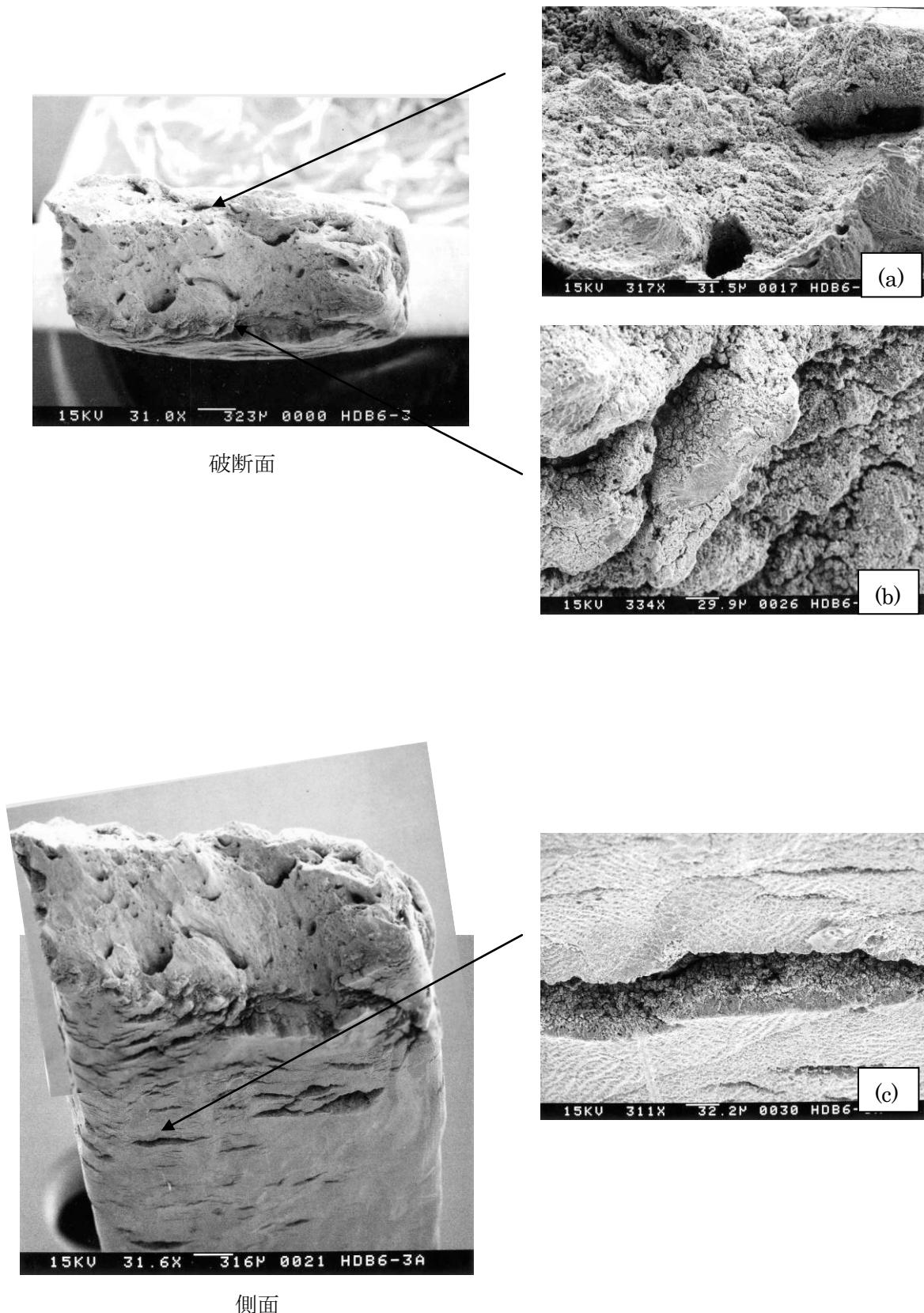


図 3.12 模擬地下水（緩衝材なし）、-144 mV vs. SCE での破断面および側面の SEM 観察結果

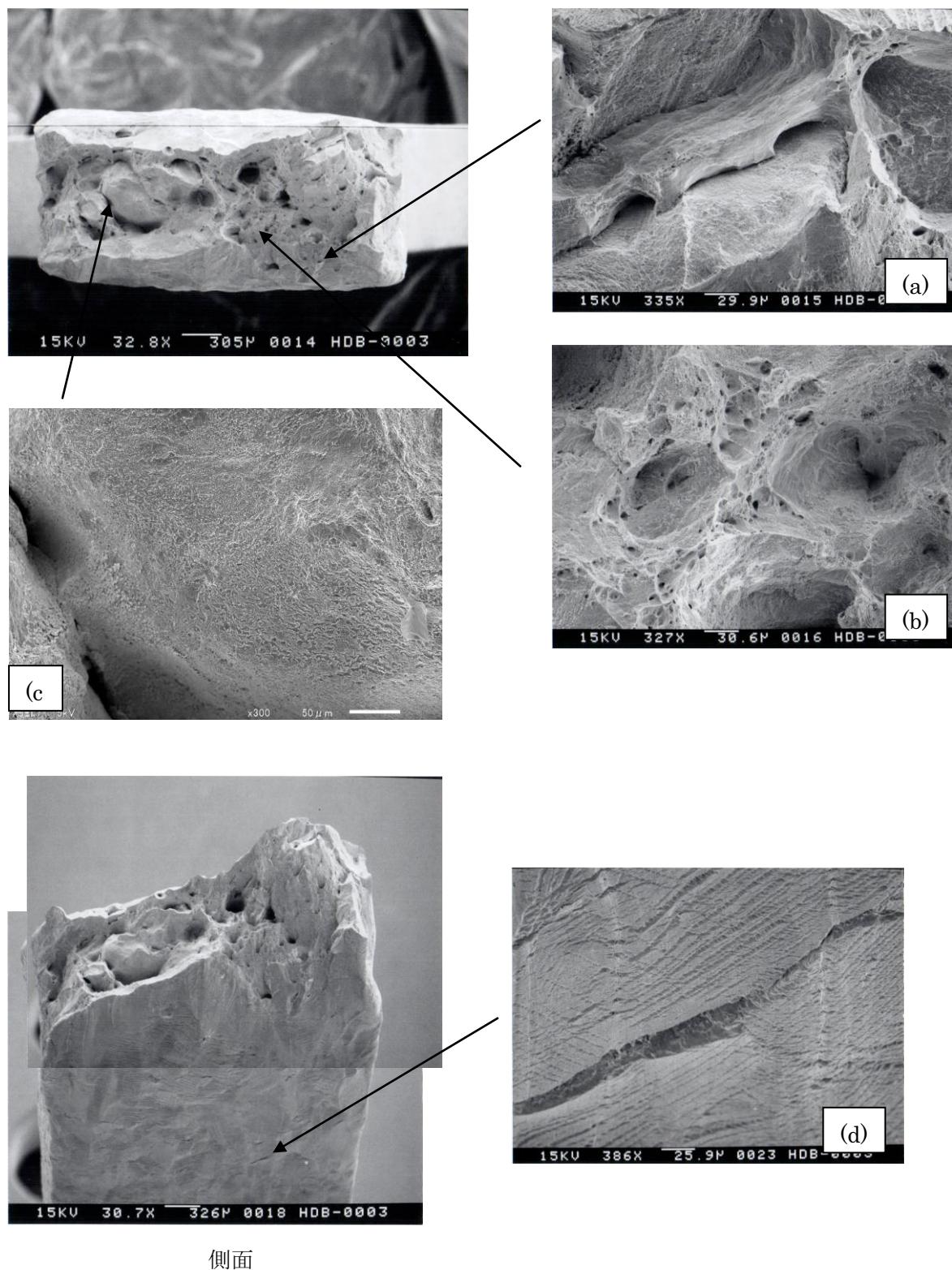
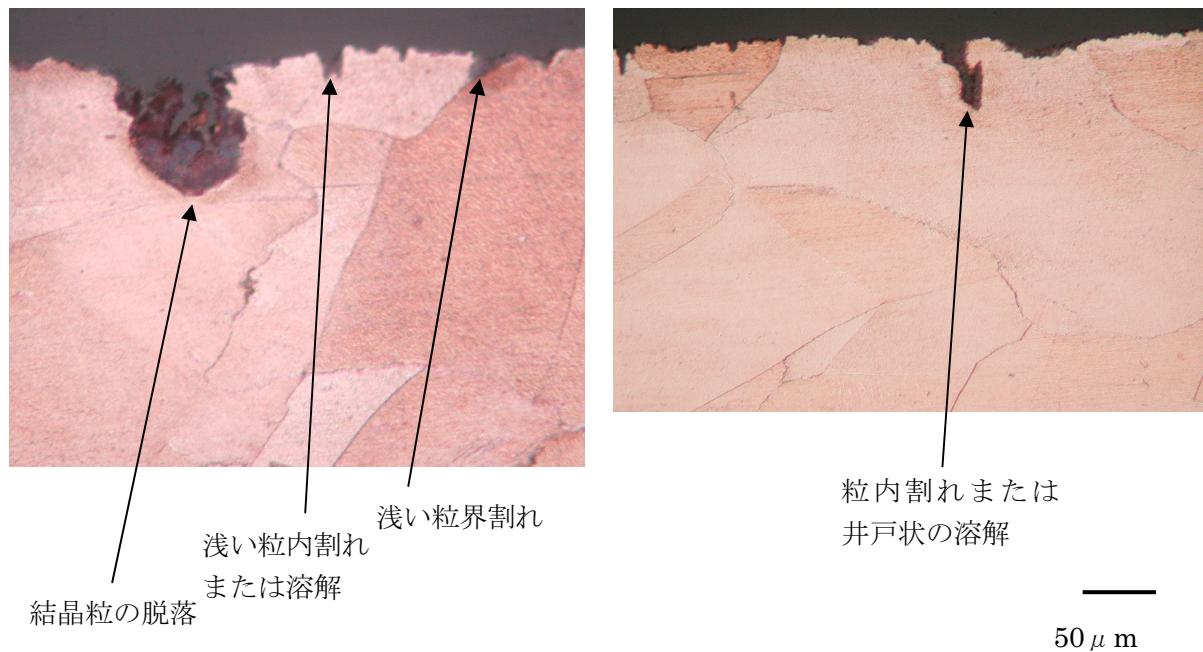
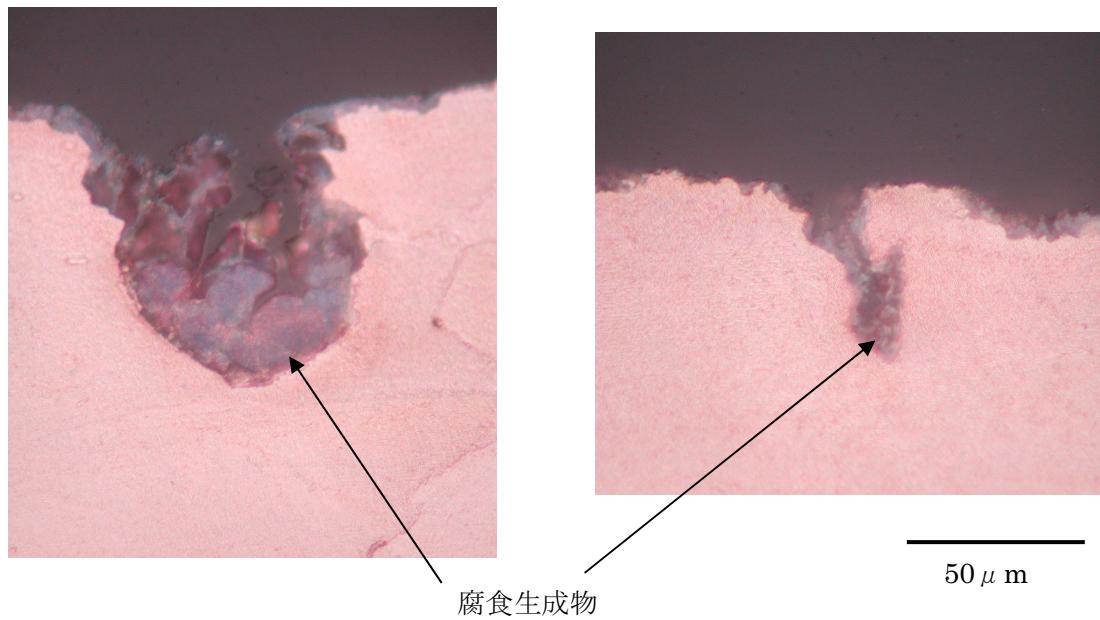


図 3.13 実地下水+OPC（緩衝材なし）、-150 mV vs. SCE での破断面および側面の SEM 観察結果



(1) 亀裂または窪み部分周辺の断面ミクロ組織



(2) 窪み部分の拡大

図 3.14 幌延実地下水、-144mV vs.SCE における試験片断面観察結果

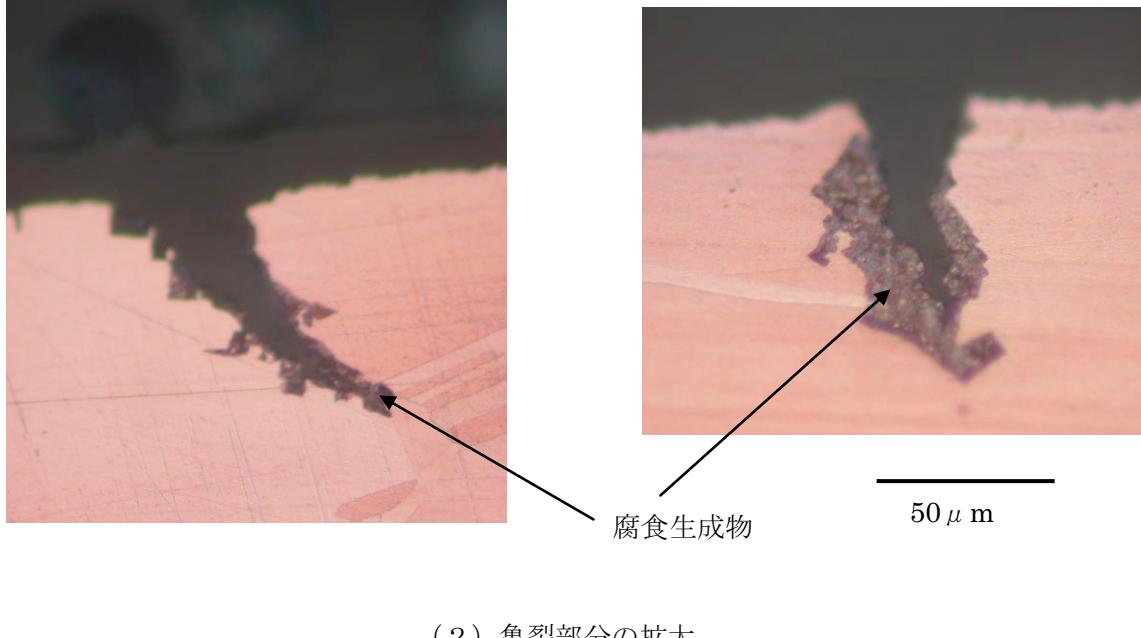
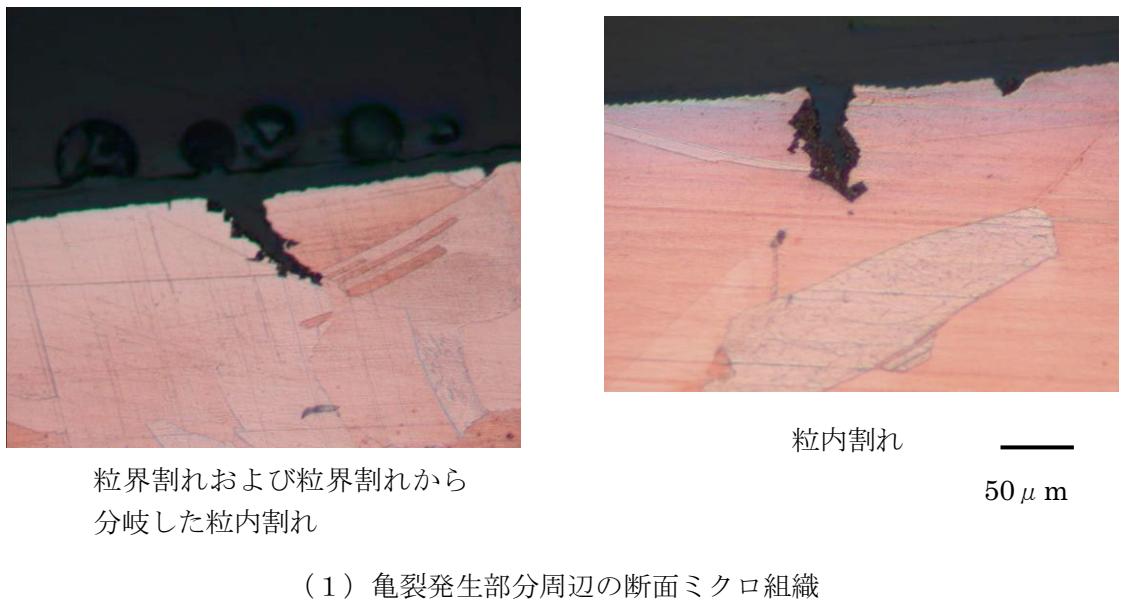


図 3.15 幌延模擬地下水、-144mV vs.SCE における試験片断面観察結果

## 4. 考察

### 4.1 アンモニア／アンモニウムイオンによる応力腐食割れの可能性

比較的高濃度 (0.05M, 0.1M) のアンモニア溶液中ではシリコンオイル中に比較して最大応力、破断歪みの低下は見られたが、脆性的な破面や亀裂の発生は認められなかった。試験片表面は全体的に溶解が進んでおり、見かけ上の機械的特性が低下したものと考えられる。また、アンモニウムイオンを含む幌延地下水が高 pH 化した ( $\text{NH}_4^+$  が  $\text{NH}_3$  に変化) 溶液においても最大応力以降の応力の直線的な低下や一部脆性的な破面が観察されたものの、試験片表面に割れは認められなかった。アンモニア環境での純銅の応力腐食割れ感受性はアンモニア濃度など環境因子のほか、材料中のリンの濃度により変化するといわれており<sup>4)</sup>、リン含有量の比較的大きいリン脱酸銅に生じやすいとされている。例えば、アンモニアを含む水蒸気環境では材料中リン濃度が約 0.05% 以下であれば応力腐食割れは生じないと報告されている<sup>4)</sup>。アンモニア環境でのリン脱酸銅の応力腐食割れは粒界割れとされており、結晶粒界へのリンの偏析による影響の可能性が指摘されている<sup>4)</sup>。今回用いた無酸素銅中のリン濃度は 0.5ppm 未満と極めて低いため、比較的高濃度のアンモニア環境でも応力腐食割れを起こしにくかったと考えられる。リン脱酸銅の場合にも 0.5mg/l (気相中のアンモニア濃度) 以下の場合には割れが生じないとされており<sup>4)</sup>、このデータに基づくと地層処分環境で想定されるアンモニア濃度 ( $<1.6 \times 10^{-4}\text{M}$ )<sup>1)</sup>において、無酸素銅を用いた銅オーバーパックに対し、アンモニアによる応力腐食割れが生じることは考えにくい。しかし、Suzuki ら<sup>10)</sup>は 0.03~0.07M のアンモニア溶液中でタフピッチ銅 (純度 99.999%) の応力腐食割れ挙動を調べ、0.05M 以上の条件では低濃度のほうが応力腐食割れ感受性は大きくなることを報告している。また、割れの形態として粒内割れが観察されており、アンモニア溶液と浸潤アンモニア (水蒸気 + アンモニア) 環境では割れのメカニズムが異なっている可能性もある。King ら<sup>6)</sup>はアンモニア環境での既往の研究例をレビューし、応力腐食割れを起こす環境条件についても検討しているが、割れの生じる濃度限界や範囲について明確な結論は得られていない。本研究においても前述の Suzuki ら<sup>10)</sup>が応力腐食割れを確認した環境と類似の条件である 0.05M および 0.1M アンモニア溶液中では応力腐食割れを生じなかっことに対し、アンモニウムイオン約 7mM を含む中性付近の地下水中 (幌延地下水条件) では、条件によっては応力腐食割れを生じた。今回行った試験溶液には炭酸水素イオン、塩化物イオンなども含まれているため、今回観察された割れがアンモニウムイオンによるものかどうかは不明であるが、炭酸塩や塩化物の作用による純銅の応力腐食割れは報告例がない。塩化物イオンについては割れの前提となる皮膜の形成を妨げるため応力腐食割れの感受性を低下させるという報告<sup>6)</sup>もあるが今後はこれらのイオンの共存による影響を含めて応力腐食割れの原因となった化学種を検討する必要がある。また、幌延地下水環境での SSRT 試験は電位、溶液組成とともに概ね類似した条件で実施したにも関わらず、試験条件のわずかな違いによって大きく異なる結果が得られた。まず、幌延実地下水で実測した自然電位である -110mV vs.SCE では激しい溶解は生じたものの、割れを生じていないことに対し、約 30mV 卑な電位である -144mV vs.SCE では浅い割れが認められた。この条件での最大応力、破断歪みはシリコンオイル中と比較してほとんど低下していないことからこの割れは非進展

もあるが、割れ感受性は 30mV 程度の違いでも大きく異なっていると考えられる。Suzuki ら<sup>10)</sup>が 0.05M アンモニア溶液中の応力腐食割れ感受性に及ぼす電位の影響を調べた結果においても、-70mV vs. SCE～-50mV vs. SCE の範囲では電位が貴なほど感受性は高いものの、-30mV vs. SCE 以上では感受性はむしろ低下することを報告しており、応力腐食割れ感受性は数 10mV 程度の違いでも大きく異なると考えられる。また、実地下水中的 -144mV vs. SCE では浅い割れのみが観察されたことに対し、主要な化学種濃度の等しい模擬地下水中では同一の電位条件で、最大応力、破断歪みの低下とともにマクロな割れが確認されており、進展性の応力腐食割れが発生したと考えられる。この違いの原因は明らかではないが、模擬地下水中に含まれていない Ca, Mg, Si などの化学種が実地下水中的割れ感受性を低下させている可能性がある。このように、電位や溶液中成分のわずかな違いによって割れの有無や割れの程度が大きく異なる可能性が示唆されており、今後は環境因子の影響について詳細かつ幅広いデータの拡充が必要である。また、リン脱酸銅とタフピッチ銅での割れの形態の違いに見られるように、材質によっても割れのメカニズムや感受性が異なると考えられ、材料因子の影響についても検討が必要と考えられる。

#### 4.2 幌延地下水環境での純銅の応力腐食割れ機構

銅または銅合金の応力腐食割れの代表的なメカニズムとして、腐食生成物皮膜の生成と破壊の繰り返しによって亀裂が進展するという、Tarnish-Rupture(変色皮膜割れ)の機構が知られており<sup>6)</sup>、腐食生成物の形成挙動が割れ感受性に大きく影響するといわれている。前述の Suzuki ら<sup>10)</sup>、もこの機構を支持している。今回の実験においても、断面ミクロ組織観察結果から、割れを生じた条件では破断面の外周部に腐食生成物が強く固着していたほか、亀裂内部または亀裂状の窪みには腐食生成物が亀裂先端部まで入り込んだ状態が確認されており、Tarnish-Rupture の機構による応力腐食割れが示唆されている。今回の実験で応力腐食割れの発生が認められた幌延実地下水 (-144mV vs. SCE) と幌延模擬地下水 (-144mV vs. SCE) では割れの形態や大きさなどに違いは認められるものの、いずれも試験片表面に赤褐色の皮膜が形成されていた。一方、割れの発生が認められなかった幌延実地下水 (-110mV vs. SCE) では、腐食生成物がわずかに付着していた程度であり、密着性の皮膜は形成されていなかった。30mV 程度の違いであっても腐食生成物の形成挙動が大きく異なっていたと推察される。幌延地下水環境での純銅のアノード分極挙動については検討していないが、今回用いたような比較的高濃度の炭酸塩を含む水溶液中ではアノード分極によって不動態型の分極挙動を示し保護性の皮膜が形成される<sup>11)</sup>。また、塩化物イオンの共存下では皮膜破壊電位以上の電位条件で全面的な皮膜破壊を生じる<sup>11)</sup>。幌延実地下水、模擬地下水中ともに -144mV vs. SCE では緻密な皮膜が形成されていたことから不動態領域にあったと推察される。一方、-110mV vs. SCE では、全面的に比較的激しい溶解が進展していたことから皮膜破壊電位よりも貴な電位条件であったと推察される。緩衝材共存系では外観上は試験片の減肉も比較的小さかったことから、試験片の溶解と皮膜形成の両方が抑制されていたと考えられる。また、緩衝材共存下では不動態化しにくいことがわかっており<sup>11)</sup>、幌延地下水中でも保護性の皮膜は形成されなかつたと考えられる。

このように、地下水成分や電位条件によっては表面に形成される腐食生成物の性状が大きく

異なるとともに、一般的に知られているアンモニア環境以外でも密着した腐食生成物皮膜が形成された場合には Tarnish-Rupture のような腐食生成物の破壊に起因する応力腐食割れ感受性を示す可能性があると考えられる。今後、アンモニウムイオンを含め、種々の化学種やその濃度の組み合わせに対して割れの生じる条件をより幅広く調査するとともに、腐食生成物の性状と割れ発生・進展の関係を明らかにする必要がある。

## 5. おわりに

本研究では、アンモニア溶液およびアンモニウムイオンを含む地下水環境において純銅（無酸素銅）の SSRT による応力腐食割れ試験を実施した。その結果、0.05M および 0.1M のアンモニア溶液中では応力腐食割れは生じなかった。また、高 pH 化した幌延地下水中でも明瞭な応力腐食割れは観察されなかった。しかし、中性の幌延地下水条件では電位によっては応力腐食割れが観察され、粒界割れのほか、浅い粒内割れ（または窪み）および粒界割れから分岐した粒内割れが観察された。亀裂や窪みの内部には腐食生成物が固着しており、変色皮膜破壊機構による応力腐食割れの可能性が示唆された。類似の試験条件であっても割れ感受性や割れの挙動が大きくことなっており、わずかな環境条件の違いによって応力腐食割れ挙動が大きく異なることが示唆された。幌延実地下水が浸潤した緩衝材の共存下、-110mV vs.SCE の電位条件では密着性の皮膜が形成されておらず、機械的特性の顕著な低下や割れも観察されなかった。

## 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) 腐食防食協会編：材料環境学入門、丸善（1993）.
- 4) 永田公二、佐藤史郎：リン脱酸銅の応力腐食割れについて、住友軽金属技報、24、No.3,4, 97-107(1983).
- 5) E. Arilahti, M. Bojinov, K. Makela, T. Laitinen and T. Saario: Stress corrosion cracking investigation of copper in groundwater with ammonium ions. POSIVA Working Report 2000-46. Posiva Oy (2000).
- 6) 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).
- 7) 菊池広人、棚井憲治：幌延地下水を用いた緩衝材・埋め戻し材の基本特性試験、JNC TN8430 2004-005(2005).
- 8) 核燃料サイクル開発機構：高レベル放射性廃棄物の地層処分技術に関する研究開発、平成15年度報告、JNC TN1400 2004-007(2004).
- 9) N. Taniguchi, M. Kawasaki: Influence of sulfide concentration on the corrosion behavior of pure copper in synthetic seawater Journal of Nuclear Materials, 379, pp.154–161 (2008).
- 10) Y. Suzuki and Y. Hisamatsu: Stress Corrosion Cracking of Pure Copper in Dilute Ammonical Solutions, Corrosion Science, Vol.21, No.5, pp.353-368(1981).
- 11) 川崎学、谷口直樹、内藤守正：炭酸塩を含む地層処分模擬環境における純銅のアノード分極挙動と皮膜破壊電位の検討、材料と環境、58、11、pp.386-394(2009).

This is a blank page.

# 国際単位系 (SI)

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
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	$m^2$
体積	立方メートル	$m^3$
速度	メートル毎秒	$m/s$
加速度	メートル毎秒毎秒	$m/s^2$
波数	毎メートル	$m^{-1}$
密度、質量密度	キログラム毎立方メートル	$kg/m^3$
面積密度	キログラム毎平方メートル	$kg/m^2$
比体積	立方メートル毎キログラム	$m^3/kg$
電流密度	アンペア毎平方メートル	$A/m^2$
磁界の強さ	アンペア毎メートル	$A/m$
量濃度 <sup>(a)</sup> 、濃度	モル毎立方メートル	$mol/m^3$
質量濃度	キログラム毎立方メートル	$kg/m^3$
輝度	カンデラ毎平方メートル	$cd/m^2$
屈折率 <sup>(b)</sup>	(数字の) 1	1
比透磁率 <sup>(b)</sup>	(数字の) 1	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。

(b) これらは無次元量あるいは次元 1 をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の 1 は通常は表記しない。

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン <sup>(b)</sup>	rad	$1^{(b)}$	$m/m$
立体角	ステラジアン <sup>(b)</sup>	sr <sup>(c)</sup>	$1^{(b)}$	$m^2/m^2$
周波数	ヘルツ <sup>(d)</sup>	Hz	1	$s^{-1}$
力	ニュートン	N		$m\ kg\ s^2$
圧力、応力	パスカル	Pa	$N/m^2$	$m^{-1}kg\ s^2$
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	$N\ m$	$m^2\ kg\ s^2$
仕事率、工率、放射束	ワット	W	$J/s$	$m^2\ kg\ s^3$
電荷、電気量	クーロン	C		$s\ A$
電位差(電圧)、起電力	ボルト	V	$W/A$	$m^2\ kg\ s^3\ A^{-1}$
静電容量	ファラード	F	$C/V$	$m^{-2}kg^{-1}s^4A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	$V/A$	$m^2\ kg\ s^3A^2$
コンダクタンス	ジーメンス	S	$A/V$	$m^{-2}kg^{-1}s^3A^2$
磁束密度	ウェーバ	Wb	$Vs$	$m^2\ kg\ s^{-2}A^1$
磁束度	テスラ	T	$Wb/m^2$	$kg\ s^{-2}A^{-1}$
インダクタンス	ヘンリー	H	$Wb/A$	$m^2\ kg\ s^2A^{-2}$
光束度	ルーメン	lm	$cd\ sr^{(e)}$	$cd$
照度	ルクス	lx	$lm/m^2$	$m^{-2}cd$
放射性核種の放射能 <sup>(f)</sup>	ベクレル <sup>(d)</sup>	Bq	$s^{-1}$	
吸収線量、比エネルギー分与、カーマ	グレイ	Gy	$J/kg$	$m^2\ s^{-2}$
線量当量、周辺線量当量、方向性線量当量、個人線量当量	シーベルト <sup>(g)</sup>	Sv	$J/kg$	$m^2\ s^{-2}$
酸素活性	カタール	kat		$s^{-1} mol$

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコピーレントではない。

(b) ラジアンとステラジアンは数字の 1 に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号 rad および sr が用いられるが、慣習として組立単位としての記号である数字の 1 は明示されない。

(c) 調光学ではステラジアンという名称と記号 sr を単位の表し方の中に、そのまま維持している。

(d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。

(e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。

(f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で "radioactivity" と記される。

(g) 単位シーベルト (PV,2002,70,205) については CIPM勧告 2 (CI-2002) を参照。

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	$m^{-1}kg\ s^{-1}$
力のモーメント	ニュートンメートル	N m	$m^2\ kg\ s^2$
表面張力	ニュートンメートル	N/m	$kg\ s^2$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m^{-1}s^{-1}=s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s <sup>2</sup>	$m^{-1}s^{-2}=s^{-2}$
熱流密度、放射照度	ワット每平方メートル	W/m <sup>2</sup>	$kg\ s^{-3}$
熱容量、エントロピー	ジュール每ケルビン	J/K	$m^2\ kg\ s^2K^{-1}$
比熱容量、比エントロピー	ジュール每キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2s^2K^{-1}$
比エネルギー	ジュール每キログラム	J/kg	$m^2\ s^{-2}$
熱伝導率	ワット每メートル毎ケルビン	W/(m K)	$m\ kg\ s^3K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール每立方メートル	J/m <sup>3</sup>	$m^{-1}kg\ s^2$
電界の強さ	ボルト每メートル	V/m	$kg\ s^{-3}A^{-1}$
電荷密度	クーロン每立方メートル	C/m <sup>3</sup>	$m^3\ sA$
表面電荷密度	クーロン每平方メートル	C/m <sup>2</sup>	$m^2\ sA$
電束密度、電気変位	クーロン每平方メートル	C/m <sup>2</sup>	$m^2\ sA$
誘電率	ファラード每メートル	F/m	$m^3\ kg^{-1}s^4A^2$
透磁率	ヘンリー每メートル	H/m	$m\ kg\ s^2A^2$
モルエネルギー	ジュール每モル	J/mol	$m^2\ kg\ s^2\ mol^{-1}$
モルエントロピー、モル熱容量	ジュール每モル每ケルビン	J/(mol K)	$m^2\ kg\ s^2K^{-1}\ mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン每キログラム	C/kg	$kg^{-1}sA$
吸収線量率	グレイ每秒	Gy/s	$m^2\ s^{-3}$
放射強度	ワット每ステラジアン	W/sr	$m^4\ m^2\ kg\ s^3=m^2\ kg\ s^3$
放射輝度	ワット每平方メートル每ステラジアン	W/(m <sup>2</sup> sr)	$m^2\ m^2\ kg\ s^3=kg\ s^3$
酵素活性濃度	カタール每立方メートル	kat/m <sup>3</sup>	$m^{-3}s^{-1}mol$

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
$10^3$	キロ	k	$10^{-18}$	アト	a
$10^2$	ヘクト	h	$10^{-21}$	ゼット	z
$10^1$	デカ	da	$10^{-24}$	ヨクト	y

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	$1^\circ=(\pi/180)\ rad$
分	'	$1'=(1/60)^\circ=(\pi/10800)\ rad$
秒	"	$1''=(1/60)'=(\pi/648000)\ rad$
ヘクタール	ha	$1ha=1hm^2=10^4m^2$
リットル	L	$1L=1dm^3=10^3cm^3=10^{-3}m^3$
トン	t	$1t=10^3kg$

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	$1eV=1.602\ 176\ 53(14)\times 10^{-19}J$
ダルトン	Da	$1Da=1.660\ 538\ 86(28)\times 10^{-27}kg$
統一原子質量単位	u	$1u=1 Da$
天文単位	ua	$1ua=1.495\ 978\ 706\ 91(6)\times 10^{11}m$

名称	記号	SI 単位で表される数値
バル	bar	$1 bar=0.1MPa=100kPa=10^5Pa$
水銀柱ミリメートル	mmHg	$1mmHg=133.322Pa$
オングストローム	Å	$1 \text{ \AA}=0.1nm=100pm=10^{-10}m$
海里	M	$1 M=1852m$
バーン	b	$1 b=100fm^2=(10^{-12}cm)^2=2\times 10^{-28}m^2$
ノット	kn	$1 kn=(1852/3600)m/s$
ネーピル	Np	SI 単位との数値的な関係は、対数量の定義に依存。
ベル	B	
デシベル	dB	

名称	記号	SI 単位で表される数値
エルゴ	erg	$1 erg=10^{-7} J$
ダイナ	dyn	$1 dyn=10^{-5}N$
ボアズ	P	$1 P=1 dyn\ s\ cm^{-2}=0.1Pa\ s$
ストークス	St	$1 St=1cm^2\ s^{-1}=10^4m^2\ s^{-1}$
チルブ	sb	$1 sb=1cd\ cm^{-2}=10^4cd\ m^{-2}$
フォト	ph	$1 ph=1cd\ sr\ cm^{-2}\ 10^4lx$
ガル	Gal	$1 Gal=1cm\ s^{-2}=10^2ms^{-2}$
マックスウェル	Mx	$1 Mx=1G\ cm^{-2}=10^8Wb$
ガウス	G	$1 G=1Mx\ cm^{-2}=10^4T$
エルステッド	Oe	$1 Oe \approx (10^4/4\pi)A\ m^{-1}$

(e) 3 元系の CGS 単位系と SI では直接比較できないため、等号 「 ≈ 」 は対応関係を示すものである。

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリ	Ci	$1 Ci=3.7\times 10^{10}Bq$
レントゲン	R	$1 R=2.58\times 10^4C/kg$
ラド	rad	$1 rad=1cGy=10^{-2}Gy$
レム	rem	$1 rem=1 cSv=10^{-2}Sv$
ガンマ	γ	$1 \gamma=1 nT=10^{-9}T$
フェルミ	fm	$1 \text{ フェルミ}=1 fm=10^{-15}m$
メートル系カラット		$1 \text{ メートル系カラット}=200 mg=2\times 10^{-4}kg$
トル	Torr	$1 Torr = (101 325/760) Pa$
標準大気圧	atm	$1 atm = 101 325 Pa$
カリ	cal	$1 cal=4.1868J\ ((15^\circ C) \text{ カロリー}) , 4.1868J\ ((IT) \text{ カロリー}) , 4.184J\ ((\text{熱化学}) \text{ カロリー})$
ミクロ	μ	$1 \mu=1\mu m=10^{-6}m$

