JNC TJ8400 2003-007

炭素鋼オーバーパックの超長期試験研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2003年2月

株式会社 神戸製鋼所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49 核燃料サイクル開発機構 技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

c 核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2003

JNC TJ8400 2003-007 2003 年 2 月

炭素鋼オーバーパックの超長期試験研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

和田隆太郎*、山口憲治*、西村務*、藤原和雄**、建石剛**

要旨

オーバーパックには長期健全性が期待されており、これまでオーバーパックの腐食 挙動モデルが構築されてきた。そのモデルの妥当性、保守性を検証するために、本研 究ではオーバーパックの候補材料である炭素鋼の水素脆化に関わる水素吸収量の測定 を圧縮ベントナイト共存系で実施した。また、超長期試験として今後実施すべき重要 性の高いテーマについて研究計画を具体化した。

- (1) 緩衝材(圧縮ベントナイト)中における炭素鋼の腐食に伴う侵入水素量を測定する ための水素透過量測定装置の設計を行った。
- (2) 緩衝材中における炭素鋼の腐食に伴い発生する水素のうち、炭素鋼中への侵入量 を測定した。
- (3) 今後実施すべき超長期試験テーマとして、室内試験:4 テーマ、原位置試験:3 テーマについて研究計画を策定した。

本報告書は、株式会社神戸製鋼所が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により 実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室:環境保全・研究開発センター 処分研究部バリア性能研究グループ

- * 株式会社 神戸製鋼所
- ** 株式会社 コベルコ科研

Extralong Test Study on Carbon Steel Overpack

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

Ryutaro Wada*, Kenji Yamaguchi*, and Tsutomu Nishimura*, Kazuo Fujiwara**, and Tsuyoshi Tateishi**

Abstract

The overpack for the high-level radioactive waste disposal is expected to maintain the long-term integrity and the corrosion behavior model of the overpack has been developed so far. To verify the adequacy and conservatism of the model, in this study, measurements of hydrogen absorption regarding hydrogen embrittlement of carbon steel, one of the candidate materials, were carried out in the compacted bentonite coexistence environment. The definite research programs to be performed in the future were also established for the important subjects as the extralong tests:

- (1) The hydrogen penetration-measuring device was designed to measure the penetrated hydrogen caused by the corrosion of carbon steel in the buffer material (compacted bentonite).
- (2) Out of generated hydrogen by the corrosion of carbon steel in the buffer material, the penetrated hydrogen volumes into carbon steel were measured.
- (3) Research programs on the four laboratory test themes and the three site test themes were established as the extralong test themes to be performed in the future.

This work was performed by Kobe Steel, Ltd. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

- JNC Liaison: Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division,
- Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

^{* :} Kobe Steel, Ltd.

^{**:} KOBELCO Research Institute, Inc.

目 次

1. はし	じめに1
2. 緩復	動材中における炭素鋼の腐食に伴う侵入水素量測定方法
の	検討と試験セルの設計、試作2
2.1	水素吸収量モニタリング用セルの設計2
2.2	試作セルによる測定17
2.3	試作品による測定結果
2.4	長期モニタリングにおける課題の抽出
3. 実規	現模、原位置事例調査と超長期試験項目の抽出
3.1	諸外国で実施されている金属材料の
J	腐食に関する原位置試験等に関する調査38
3.2	金属材料の腐食に関する原位置試験等に関する調査のまとめ47
3.3	具体的な長期試験計画の検討48
3.4	新たな研究テーマの提案61
4. おれ	66
5. 参考	考文献
添付資料	料-1 緩衝材厚みの検討71
添付資	料-2 電気化学測定法による金属材料中の
	水素拡散係数と含有量の測定方法74

表目次

表 2.3-1	Ni めっき側の電解電流密度(残余電流密度)	24
表 2.3-2	各炭素鋼材の水素拡散係数測定結果	28
表 2.3-3	炭素鋼試験材の水素透過量に基づく	
	積算腐食深さおよび等価腐食速度	33
表 2.3-4	重量法により求めた水素モニタリング炭素鋼試験材の腐食速度	33
表 3.1-1	オーバーパック(キャニスタ)の候補材料と期待性能	38
表 3.1-2	原位置試験対象となった金属材料(ベルギー)	44
表 3.1-3	原位置試験対象となった金属材料(ドイツ)	46
表 3.4-1	金属腐食に関わる超長期試験として	
	実施すべき研究の優先度検討結果のまとめ	65

図目次

図 2.1-1	水素吸収量モニタリング用セル 組立図5
図 2.1-2	試作セル 組立図8
図 2.1-3	試作セル(締付けリング) 組立図9
図 2.1-4	試作セル カラム10
図 2.1-5	試作セル 上部プラグ11
図 2.1-6	試作セル 上蓋12
図 2.1-7	試作セル フィルター13
図 2.1-8	試作セル 炭素鋼試験片13
図 2.1-9	試作セル 下部ネジ蓋14
図 2.1-10	締付けリング15
図 2.1-11	水素透過セル取合い図16
図 2.2-1	水素透過セルの模式図(拡散係数測定用)20
図 2.2-2	水素透過測定計の模式図20
図 2.2-3	水素拡散係数の測定状況21
図 2.2-4	鋼中の水素の拡散係数測定フロー22
図 2.2-5	緩衝材中における炭素鋼の水素吸収量
	モニタリング用試作セルの構成図23
図 2.2-6	緩衝材中における炭素鋼の水素吸収量
	モニタリング用試作セルの外観23
図 2.3-1	供給側のカソード電解電流を変化させた時の
	水素透過電流値の経時変化25
図 2.3-2	供給側のカソード電解電流を変化させた時の
	水素透過電流値の経時変化26
図 2.3-3	水素拡散係数の解析結果27
図 2.3-4	炭素鋼中の水素拡散係数の測定例
図 2.3-5	炭素鋼の水素拡散係数の温度依存性29
図 2.3-6	緩衝材中の炭素鋼腐食に伴う
	透過水素電流の経時変化と等価腐食速度

JNC TJ8400 2003-007

図 2.3-7	透過水素電流量より算出した緩衝材中の炭素鋼の腐食深さ33
図 2.3-8	水素モニタリング試験後の試験セルおよび試験片の外観状況 34
図 2.3-9	緩衝材中の炭素鋼腐食に伴う
	透過水素電流の経時変化と表面水素濃度35
図 2.3-10	表面水素濃度を一定とした場合の
	炭素鋼中の水素濃度分布の経時変化
図 2.3-11	水素脆化と鋼の強度および浸入水素量との関係
図 3.1-1	エスポ(スウェーデン)トンネル内での
	緩衝材に関する長期試験サイト
図 3.1-2	原位置試験概略図一例(試験孔: 300mm×深さ4m)40
図 3.1-3	成型後の緩衝材外観写真(ゲージ,熱電対取り付け後)
図 3.1-4	試験片設置位置 概略図41
図 3.1-5	試験片設置位置 写真41
図 3.1-6	モル地下実験施設 概略図(ベルギー)42
図 3.1-7	粘土層への直接接触タイプ試験 概略図43
図 3.1-8	粘土層への直接接触タイプ試験 圧力管外観写真43
図 3.1-9	大気雰囲気下での湿潤粘土への暴露タイプ試験 概略図43
図 3.1-10	粘土層の pH、Eh の直接測定装置 概略図44
図 3.1-11	原位置腐食試験装置の断面概略図45
図 3.1-12	線照射を実施する原位置試験装置 腐食試験条件図46
図 3.3-1	炭素鋼腐食試験片の概略形状 49
図 3.3-2	炭素鋼の腐食に及ぼすコンクリート支保の影響に関する
	室内試験状況の模式図50
図 3.3-3	腐食生成物の in situ 分析装置概略図51
図 3.3-4	ガス流通型水素ガス発生量計測装置の模式図53
図 3.3-5	炭素鋼溶接部の腐食深さ分布測定例54
図 3.3-6	溶接継手試験片の概略形状55
図 3.3-7	超長期腐食試験装置の概念図(溶接継手試験片)55
図 3.3-8	実規模埋設腐食試験状況の模式図
	(コンクリート支保の影響評価)57

図 3.3-9	炭素鋼試験片と緩衝材を設置したカラムの概念図	58
図 3.3-10	地下坑道内における試験カラムの設置状況の概念図	. 59
図 3.3-11	実規模埋設超長期腐食試験装置の模式図	
	(マクロセル腐食の影響評価)	. 60
図 3.4-1	土壌腐食の分類	61
図 3.4-2	超長期通気差マクロセル腐食試験装置の模式図	
図 3.4-3	実規模埋設超長期腐食試験装置の模式図	
	(環境変遷の影響評価)	64
図 3.3-4	埋設試験体の模式図	. 64

1. はじめに

オーバーパックには 1000 年間の長期健全性が期待されており、これまで、最大数年 程度の腐食試験によりオーバーパックの腐食挙動モデルが構築されてきた。しかし、そ のモデルの妥当性、保守性をより長期の試験により確認する必要性が指摘されている。 昨年度の研究では酸化性~還元性に至る過渡状態での炭素鋼の腐食および緩衝材中環 境条件のモニタリングに関する試験概念を検討するとともに現状技術適用の問題点を 抽出した。長期にわたるモニタリングでは各モニタリング項目にそれぞれ課題があるも のの、炭素鋼の腐食電位、腐食速度など主要な腐食データについては実際の緩衝材中で モニタリングの実績がある。しかし、炭素鋼の水素脆化に関わる水素吸収量については 圧縮ベントナイト中で測定された例がない。そこで本研究では拡散性水素の定量方法と して適していると考えられる電気化学的水素透過法による吸収水素量の測定を試みる とともに、長期のモニタリングにおける課題を抽出する。

また、諸外国で実施されている金属材料の腐食に関する地下研究所での試験及び実規 模試験、原位置試験等の検討状況を文献等で調査するとともに、超長期試験として実施 すべき研究として昨年度の委託研究において提案されたテーマを中心に研究計画を具 体化する。 2. 緩衝材中における炭素鋼の腐食に伴う侵入水素量測定方法の検討と試験セルの設計、 試作

電気化学的透過法では鋼試料の一方を水素侵入面とし、もう一方の面は鋼中を透過し た水素をイオン化するのに十分なアノード電位に保持する。アノード面での水素のイオ ン化電流は鋼中の水素透過速度に対応するため、これをモニタリングすることにより侵 入水素量を算出することができる。この原理を応用して緩衝材に接触した炭素鋼の面を 水素侵入側、もう一方を水素引き抜き側として緩衝材中での炭素鋼の腐食に伴う侵入水 素量をモニタリングする方法を検討する。

本研究では長期的なモニタリングに先立ち、電気化学的透過法の緩衝材中での適用可 能性を検討することを目的として、昨年度概略的に設計検討されたセルよりも小型化、 単純化したものを試作する。また、試作品を用いて1ヶ月程度の侵入水素量のモニタリ ングを行う。セルの試作、水素量測定における条件は以下のとおりとする。

2.1 水素吸収量モニタリング用セルの設計

(1) 水素吸収量モニタリング用セル設計条件の設定

本項では緩衝材中での炭素鋼の腐食に伴う侵入水素量をモニタリングするために、

H13 年度に詳細検討を行った超長期試験装置を参考に水素吸収量モニタリング用セルの設計を実施する。

水素吸収量モニタリング用セルを設計するにあたり、高レベル廃棄物処分場環境を 想定し、以下のようにセルの設計条件を設定した。

(a) 設計圧力

緩衝材はけい砂 30%、Na 型ベントナイト 70%の混合体とし、有効ベントナイト 乾燥密度は最大 1.6g/cm³と想定した。設計圧力としてはベントナイトの膨潤圧を考 慮し、上記密度の膨潤圧は約 1.0MPa であることから、使用圧力および設計圧力を 下記のとおりに設定した。

・使用圧力:最大 1.0MPa

·設計圧力:2.0MPa

(b) 設計温度

処分場環境においてはオーバーパック内に封入されたガラス固化体の発熱により 温度が上昇するが、ベントナイトの熱劣化が生じないようにオーバーパック外表面 が100 以下となるように処分場は設計される。

一方、電気化学的透過法を用いて水素吸収量をモニタリングするには水素検出側 は NaOH 水溶液を用い、緩衝材(水素供給)側は人工海水を用いるため、100 近 くの温度条件では水分が蒸発し、モニタリングに支障をきたす恐れがある。これら を鑑み、セルの設計条件としては 80 を上限と設定した。

(2)水素吸収量モニタリング用セルの設計

本項では上述した設計条件に基づきセルの設計を実施する。

(a) 基本構造

水素吸収量をモニタリングするには、水素検出側の NaOH 水溶液と試験片(炭素 鋼)の界面に気泡を発生させないことが必要であり、セルを横置き構造とすること により対処する。

また、水素吸収量モニタリングにおいて試験片(炭素鋼)の厚みを薄くすること により検出感度が向上するため、できるだけ試験片を薄くすることが必要であり、 更に試験片温度を均一とすることも必要である。

緩衝材の膨潤圧は最大 1.0Mpa であり、試験片である炭素鋼の強度より試験片厚 さは 3mm 程度となる。このような厚みの試験片を均一な温度とするためには、試 験片を直接加温するのではなく、セル自体をオープン炉内で加温する方式とした。

(b) 主要材質

試験片(炭素鋼)の腐食により発生する水素をモニタリングするため、セル本体 が腐食するとモニタリングに影響を及ぼす恐れがある。そこで、セルの構造材には チタン材を用い、更に内面をテフロンコーティングするものとすることにより、腐 食に極力影響がないように配慮した。

また、緩衝材を拘束する上部プラグも同様に腐食に影響しないテフロン材を用いる。

(c) 緩衝材の厚み

緩衝材が不飽和状態から試験を開始し、試験溶液で飽和するまでの期間が約1年 間となるように緩衝材厚みを設定する。

緩衝材厚みは H13 年度に詳細検討を行った超長期試験装置での「緩衝材の厚さ」の設定と同様の方法とし、緩衝材密度 1.6g/cm³、80 の条件での水分拡散係数を算

出し、境界濃度一定の場合の拡散の式より、水との境界面からの距離に対する濃度 比を計算した。その結果、濃度比が 90%以上を飽和として、緩衝材厚みを 20mm と 設定した。

検討の詳細を添付資料-1「緩衝材厚みの検討」に示す。

(d) 水素吸収量モニタリング用セル

以上の検討に基づき設計した水素吸収量モニタリング用セルの組立図を図 2.1-1 に示す。



図 2.1-1 水素吸収量モニタリング用セル 組立図

(3) 試作セルの製作

前項では H13 年度の超長期試験装置の検討結果に基づき、水素吸収量モニタリング 用セルを設計したが、更に緩衝材の腐食に伴う侵入水素量の測定手法を確立するため に簡易な試作セルの製作を行った。

製作した試作セルの組立図を図 2.1-2、3 に、部品図を図 2.1-4~11 に示す。

(a) 基本構造

基本構造および部品構成は水素吸収量モニタリング用セルと同様とし、横置き型 オーブン炉内加温方式とした。

(b) 主要材質

簡易な試作セルとの位置付けと腐食への影響を鑑み主要材質はテフロン材とした。 また、緩衝材が高密度の条件である場合は、緩衝材の膨潤圧を考慮して分割型締 付リングを装着し対応するものとした。

(c) 緩衝材の厚み

緩衝材の厚みは水素吸収量モニタリング用セルと同様に 20mm と設定した。

- (d) 各部品の役割
 - (イ) カラム

緩衝材の設置、各部品の取付けを行う試作セルの本体部分である。また、緩衝 材の膨潤圧に関して、周方向の拘束も行う。

(0) 上部プラグ

試験溶液が緩衝材に浸潤し膨潤現象が発生するが、緩衝材密度を一定に保つた めには緩衝材を拘束する必要があり、上部プラグが軸方向の一端を拘束する。

上部プラグには試験溶液が緩衝材と接触できるように水道となる穴を設けて いる。また、膨潤した緩衝材が上部プラグとカラムの隙間より漏れ出てこないよ うに配慮している。

(//) 上蓋

上蓋をカラムのネジ部に設置することにより、緩衝材の膨潤に伴い発生する上 部プラグにかかる力を受け止める。

(ニ) フィルター

緩衝材と試験溶液との界面に設置されるものである。上部プラグに設置し、緩 衝材は通過できないが試験溶液は通過できる仕様としている。 (ホ) 炭素鋼試験片

腐食試験用の炭素鋼試験片であり、緩衝材の膨潤圧に関して軸方向の一端を受け止める役割も受け持つ。

(^) 下部ネジ蓋

カラムに炭素鋼試験片および水素透過セルを固定する部品であり、下部ネジ蓋 をカラムのネジ部に設置することにより、緩衝材の膨潤に伴い発生する炭素鋼試 験片にかかる力を受け止める。



図 2.1-2 試作セル 組立図



断面 A-B

図 2.1-3 試作セル(締付けリング) 組立図







・数 図 2.1-4 試作セル カラム



図 2.1-5 試作セル 上部プラグ



図 2.1-6 試作セル 上蓋





図 2.1-8 試作セル 炭素鋼試験片





図 2.1-9 試作セル 下部ネジ蓋



図 2.1-10 締付けリング

- 15 -

JNC TJ8400 2003-007



図 2.1-11 水素透過セル取合い図

2.2 試作セルによる測定

試作セルを用いて緩衝材中の炭素鋼腐食により生じた水素の透過量測定を実施する に当たり、あらかじめ鋼中の拡散係数を実験的に評価を実施した。併せて測定条件、測 定可能な温度の検討も行った後、試作セルを用いて緩衝材中における水素量のモニタリ ングを行った。

(1) 拡散係数の測定および試験条件の検討

鋼中の水素の拡散速度は、温度、試験材(鋼種、加工履歴、熱履歴、表面状態等) の影響を受けやすいため、これらの影響を評価するため、通常用いられる水素透過セ ルを用いて拡散係数の測定を行った。併せて、適正な測定条件、測定可能な温度等の 評価検討も行った。

水素透過セルの模式図を図 2.2-1 に、測定計の模式図を図 2.2-2 に示す。また、拡 散係数測定状況を図 2.2-3 に拡散係数測定フローを図 2.2-4 に示す。測定条件および 評価項目は以下の通りとした。なお、拡散係数の測定原理および算出方法は添付資料 -2 に示した。

(a) 測定条件

- 試験材質 :炭素鋼 SPCC(焼鈍材 960 × 2hr 炉冷) SFVC 1 2 水準 試験片サイズ:60×40×t1 mm
- 水素透過面積:2.5cm²
- 表面処理 :湿式エメリー研磨 電解研磨* 酸洗 Ni めっき(水素検出側)**

* 電解研磨溶液 H₃PO₄(conc.) + CrO₃(200g/L)

電解条件 0.3A/cm² × 15min

** Ni めっきは Watts 浴を用い、めっき液組成、めっき条件は下 記の通りとした。

NiSO₄• 6H₂O(250g/L)+ NiCl₂• 6H₂O(45g/L)+ H₃BO₄(40g/L)

電解条件 3mA/cm² × 3min (40)

- 試験溶液 : 水素供給側 酢酸緩衝溶液(酢酸 0.2M + 酢酸 Na 0.17M) 水素検出側 NaOH 水溶液(1M)
- 試験温度 : 室温(約 20)、40 、60

恒温保持:所定温度に保持したオーブン炉中に試験セルを入れ測定を実施した。

- (b) 評価項目
 - ・既往の拡散係数データと比較し、妥当性を検証する。
 - ・現状の測定系で測定可能な温度範囲を評価する。
- (2) 試作セルによる水素透過量測定

図 2.2-5 に示すセルを試作し、緩衝材中における炭素鋼への侵入水素量を長期的に (1ヶ月以上)測定した。緩衝材は高密度には圧縮せず、1.0g/cm³程度のものを充填 し、試験溶液を緩衝材側に入れ水素透過電流をモニタリングを行った。緩衝材側表面 の水素濃度は、透過電流と(1)項で求めた拡散係数より算出した。測定条件および評価 項目を以下に示す。

製作した水素モニタリング用試作セルの外観を図 2.2-6 に示す。

- (a) 測定条件
 - 試験材質 :炭素鋼 SPCC 1水準
 - 試験片サイズ: 64×t3mm
 - 表面処理 :湿式エメリー研磨 電解研磨* 酸洗 Ni めっき(水素検出側)**
 - * 電解研磨溶液 H₃PO₄(conc.) + CrO₃(200g/L)

電解条件 0.3A/cm² × 15min

** Ni めっきは Watts 浴を用い、めっき液組成、めっき条件は下 記の通りとした。

 $NiSO_4 \cdot 6H_2O(250g/L) + NiCl_2 \cdot 6H_2O(45g/L) + H_3BO_4(40g/L)$

電解条件 $3mA/cm^2 \times 3min(40)$

試験溶液 :緩衝材(水素供給)側 人工海水

水素検出側 NaOH 水溶液(1M)

- 緩衝材 : ベントナイト (クニゲル V1) 70% + けい砂 (三河けい砂 5 号) 30%
- 緩衝材密度 : 1.0g/cm3
- 試験温度 : 40
- 恒温保持:所定温度に保持したオーブン炉中に試験セルを入れ測定を実施した。

測定期間 :1ヶ月

(b) 評価項目

・緩衝材中における炭素鋼の腐食に伴い、炭素鋼中に侵入する水素量を評価する。



A:試験片,B:水素検出側,C:水素供給側 D:対極,E:比較電極,F:セル締め付け用ハンドル





RE:水銀/酸化水銀電極, CE:Pt対極

図 2.2-2 水素透過測定計の模式図 7)





図 2.2-3 水素拡散係数の測定状況



図 2.2-4 鋼中の水素の拡散係数測定フロー



図 2.2-5 緩衝材中における炭素鋼の水素吸収量モニタリング用試作セルの構成図



図 2.2-6 緩衝材中における炭素鋼の水素吸収量モニタリング用試作セルの外観

2.3 試作品による測定結果

(1) 拡散係数の測定および試験条件の検討

Ni めっきの状態を確認するため、水素検出側にのみ溶液(1M NaOH)を入れ、所 定電位の電解電流(残余電流)を測定した結果を表 2.3-1 に示す。

25~60 の範囲における電解電流密度は、規定値の1µA/cm²以下であり、Niめっ きが正常な状態にあり、測定可能と判断される。また、拡散係数取得試験期間(約48hr) では、特に剥離は認められなかった。したがって、短期間の測定では60 においても 水素透過量測定は十分可能と判断される。ただし、温度の上昇とともに電解電流も上 昇するため、高温下では低水素発生量が予想されるベントナイト共存系における水素 濃度が正確に測定できない可能性が考えられる。また、長期の測定において Ni めっ きが剥離する可能性も高温条件下では高くなることが予想される。

試験材	温度()	残余電流(µA/cm ²)
SPCC	25	0.14 ~ 0.25
	40	0.42 ~ 0.55
	60	0.78 ~ 0.95

表 2.3-1 Ni めっき側の電解電流密度(残余電流密度)

水素供給側の電解電流値を 10 µ A(4 µ A /cm²) 25 µ A(10 µ A /cm²)および 25 µ A(10 µ A /cm²) および 25 µ A(10 µ A /cm²) 10 µ A(4 µ A /cm²)に変化させた時の水素透過電流の経時変化を図 2.3-1 および図 2.3-2 に示す。

比水素透過電流が 0.5 (J_{0.5}(s)) に達する時間より、拡散係数を算出し、理論曲線 と比較した一例(SPCC、40)を図 2.3-3 に示す。

拡散係数の算出結果を表 2.3-2 に示す。焼鈍処理した SPCC の拡散係数は 10⁻⁵ cm²/s オーダーにあり、温度の上昇とともに大きくなる。焼鈍処理していない SFVC1 の拡 散係数は 10⁻⁶ cm²/s オーダーにあり、SPCC より約 1 桁小さい。

炭素鋼の水素拡散係数の測定例を図 2.3-4 に示したが拡散係数は 10⁻⁵~10⁻⁷cm²/s オ ーダーにあり、高強度材ほど転位や欠陥等の水素トラップサイトが多くなり拡散係数 が小さくなる。今回の水素拡散係数測定結果は、ほぼこれと同じ結果が得られている。



図 2.3-1 供給側のカソード電解電流を変化させた時の水素透過電流値の経時変化 (試験材:SPCC 焼鈍処理[960 ×2hr 炉冷]実施)



図 2.3-2 供給側のカソード電解電流を変化させた時の水素透過電流値の経時変化 (試験材:SFVC1 焼鈍処理未実施)



理論曲線: - Build up、 - Decay 実測データ: Build up、 Decay
理論曲線式)

$$\begin{array}{r} = & J_{t} - (J_{1})_{1} \\
= & (J_{1})_{2} - (J_{1})_{2} \\$$


試験材	温度T	過程	試験片	J _{0.5} (s)		水素拡散係数 D(cm²/s)	
			厚C L(cm)			計算値	平均
SPCC	25	Build up	0.096	81	0.138	1.57×10^{-5}	1.84 × 10 ⁻⁵
		Decay	0.096	60	0.138	2.12×10^{-5}	
	40	Build up	0.096	34	0.138	3.74×10^{-5}	- 3.99 × 10 ⁻⁵
		Decay	0.096	30	0.138	4.24×10^{-5}	
	60	Build up	0.096	23	0.138	5.53×10^{-5}	6.51 × 10 ⁻⁵
		Decay	0.096	17	0.138	7.48×10^{-5}	
SFVC 1	25	Build up	0.09	972	0.138	1.31×10^{-6}	- 1.58 × 10 ⁻⁶
		Decay	0.097	691	0.138	1.84×10^{-6}	
	40	Build up	0.095	408	0.138	3.05×10^{-6}	- 3.34 × 10 ⁻⁶
		Decay	0.095	343	0.138	3.63×10^{-6}	
	60	Build up	0.102	295	0.138	4.87×10^{-6}	5.50 × 10 ⁻⁶
		Decay	0.102	234	0.138	6.14×10^{-6}	

表 2.3-2 各炭素鋼材の水素拡散係数測定結果

SPCC: 焼鈍処理 (960 × 2hr 炉冷) 実施 SFVC 1: 焼鈍処理なし



炭素鋼 SPCC および SFVC 1 の水素拡散係数の温度依存性を図 2.3-5 に示す。拡散 係数の対数は温度の逆数に比例する傾向が認められ、アレニウス型である。



(温度 T=25、40、60)

(2) 試作セルによる水素透過量測定

図 2.3-6 に試作セルを用いて緩衝材中に於ける炭素鋼の腐食により透過した水素の 透過電流の経時変化を示す。また、透過水素電流より算出した水素透過量基づく等価 腐食速度を求め図中に示した。等価腐食速度は、腐食反応として下式を仮定して算出 した。このとき、透過腐食電流密度 1 µ mA/cm² は、等価腐食速度 11.8 µ m/y に相当 する。

腐食反応:Fe + 2H⁺ Fe²⁺ + 2H

水素透過電流は、人工海水を緩衝材に入れた後すぐに増加し始め、約12時間後からは40~50µAの範囲内で推移している。約5日経過後から再び水素透過電流が徐々に増加し、約80µAまで増加している。水素透過電流より求めた等価腐食速度は、試験期間中ほぼ20~40µm/yの範囲にある。

水素透過電流より算出した 30 日間の積算腐食深さと平均腐食速度を表 2.3-3 に、積 算腐食深さの経時変化を図 2.3-7 に示す。積算腐食深さは 30 日間の試験中は直線的に 増加しており、30 日間の腐食深さは約 2.7 µ m、等価腐食速度の平均は約 32 µ m/y で ある。

重量法より算出した 30 日間の腐食深さと平均腐食速度を表 2.3-4 に示す。30 日間 の腐食深さは約 4.6 µ m、平均腐食速度は約 55 µ m/y である。上記の水素透過量に基 づく腐食量は重量法の約 60%であり、水素発生を伴う腐食反応以外に、初期に緩衝材 中に含まれていた酸素を消費する反応(2Fe+O2+2H2O Fe(OH)2)や水素ガス発生反 応(Fe+2H2O Fe(OH)2+H2)を生じていることが考えられる。

30日間の水素モニタリング試験後の試験セルおよび試験片、緩衝材の外観状況を図 図 2.3-8 に示す。テフロン製セルのネジ部より人工海水が滲み出した形跡が認められ る。ベントナイトの膨潤圧によりテフロン製セルがわずかに膨らみ、溶液がわずかに 滲み出した可能性が考えられる。

表 2.3-2 に示した水素拡散係数測定結果より、SPCC 材の 40 における拡散係数 4.0 × 10⁻⁵ cm²/s を用いて定常状態における緩衝材側(水素供給側)の表面水素濃度 C₀を 下式の Fick の第1 則より求め、試験中の経時変化を図 2.3-9 に示した。 $J = (FDsd / L) \cdot C_0$

- J: 定常状態に於ける水素透過電流(µA) L: 試験片厚さ(cm)
- F :ファラデー定数(96500 C/g·atom) s:電極面積(cm²)
- D : 拡散係数(cm²/s) d: 鉄の密度(7.86g/ cm³)

表面水素濃度はほぼ 0.02~0.035ppm の範囲にあることが判る。

図 2.3-10 に表面水素濃度を一定とした場合、炭素鋼試験片(厚さ 3mm)中の水素 濃度分布の径時変化を示したが、水素供給側と反対側の水素濃度は、供給側の水素濃 度に対し、1 日後には約 91%、5 日後には約 96%に達しており、炭素鋼中の水素濃度 はほぼ一定と考えられる。

図 2.3-11 に水素脆化による割れ発生領域を浸入水素量と材料強度で整理した図を 示す。SPCC 材の引張強さは JIS では 270MPa 以上(参考値) 炭素鋼オーバーパッ ク材の候補材の1つとして考えられる SFVC1の強度は 410~560MPa であり、水素 脆化を生じる浸入水素量は数 ppm 以上である。今回の水素モニタリングの結果では 表面水素濃度はこれより約2桁小さく、母材部で水素脆化を生じる可能性は非常に小 さいといえる。ただし、溶接部については、溶接残留応力が存在し、応力集中を生じ る可能性があることから、拡散性水素が集積しやすいことや、溶接熱影響により局所 的に強度が高くなり水素脆化感受性が高くなっている可能性があり、今後の水素脆化 に関する検討が必要と考えられる。



図 2.3-6 緩衝材中の炭素鋼腐食に伴う透過水素電流の経時変化と等価腐食速度* (試験材:SPCC、試験溶液:人工海水、緩衝材密度:1.0g/cm²、試験温度:40)

* 水素透過に基づく等価腐食速度は下式の反応を仮定して算出した。 腐食反応: Fe + 2H⁺ Fe²⁺ + 2H



図 2.3-7 透過水素電流量より算出した緩衝材中の炭素鋼の腐食深さ (試験材:SPCC、試験溶液:人工海水、緩衝材密度:1.0g/cm²、試験温度:40)

衣 2.3-3 灰系鋼試験材の水系透過重に奉 ノく積昇腐良床さめよび寺価腐長
--

	温度	単位面積当たりの	水素透過量に基づ	水素透過量に基づ	
試験材		水素透過電気量	く積算腐食深さ	く等価腐食速度	
		[30 日間の積算]	[30 日間の積算]	[30 日間の平均]	
		(C/cm ²)	(µm)	(µm/y)	
炭素鋼 SPCC	40	1.22×10^{2}	2.66	32.4	
焼鈍処理(960 ×2hr 炉冷) 試験片厚さ:0.3cm 試験片面積:23.8cm ²					

表 2.3-4 重量法により求めた水素モニタリング炭素鋼試験材の腐食速度

試験材	温度	重量 (g)				平均腐食 ※さ	平均腐食 油度
		試験前	試験後	脱錆後	重量減	/朱c (µm)	(μm/y)
炭素鋼 SPCC	40	72.6062	72.6908	72.5213	0.0849	4.55	55.3
焼鈍処理(960 ×2hr 炉冷) 試験片厚さ:0.3cm 試験片面積:23.8cm ²					: 23.8cm ²		



図 2.3-8 水素モニタリング試験後の試験セルおよび試験片の外観状況



図 2.3-9 緩衝材中の炭素鋼腐食に伴う透過水素電流の経時変化と表面水素濃度** (試験材:SPCC、試験溶液:人工海水、緩衝材密度:1.0g/cm²、試験温度:40)

**表面水素濃度 C₀ (ppm)は、下式より算出した。 C₀ = J L / FDsd J :定常状態に於ける水素透過電流(µA) L:試験片厚さ(cm) F:ファラデー定数(96500 C/g• atom) s:電極面積(cm²) D:拡散係数(cm²/s) d:鉄の密度(7.86g/ cm³)



図 2.3-10 表面水素濃度を一定とした場合の炭素鋼中の水素濃度分布の経時変化



図 2.3-11 水素脆化と鋼の強度および浸入水素量との関係 9)

2.4 長期モニタリングにおける課題の抽出

試作品の設計・製作、短期のデータ取得結果に基づいて 20 年間にわたる長期モニタ リングにおける課題を抽出するとともに、より温度の高い(100 程度)条件でモニタ リングを行う際の課題についても検討を行った。

(a) 試作品による温度をパラメータとした測定結果からの課題抽出

温度 25 ~ 60 における拡散係数の測定および 40 における低密度(乾燥密度 1.0g/cm³)の緩衝材中における水素透過量のモニタリング試験を行った結果から、 60 以下の温度においては、短時間の試験であれば、水素のモニタリングが可能で あることが確認された。長期のモニタリングについては、Ni めっきの健全性がどこ まで保持できるのか、その安定性を確認する必要があると考えられる。特に、温度 が上昇すると、不働態保持電流(残余電流)が大きくなる傾向にあり、Ni めっきの 消耗が早くなる可能性がある。

また、今回の水素モニタリングは緩衝材の密度を小さくし、人工海水を用いて比 較的腐食速度が大きい条件で測定しているが、緩衝材密度を高くし、酸素が入りに くい条件とした場合には腐食速度が小さくなり、水素透過電流が小さくなることが 予想される。したがって、高温の条件下では、残余電流が大きくなり、バックグラ ウンドと透過電流の識別が難しくなる可能性があり、残余電流を小さくするめっき 条件を検討する必要があると考えられる。

また、緩衝材密度を大きくした時にベントナイトの膨潤圧が高くなるため、セル の密閉性を保持できる構造とする必要がある。 JNC TJ8400 2003-007

3. 実規模、原位置事例調査と超長期試験項目の抽出

諸外国で実施されている金属材料の腐食に関する地下研究所での試験及び実規模試 験、原位置試験等の検討状況を文献等で調査する。また、超長期試験として実施すべき 研究として昨年度の委託研究において提案されたテーマについて研究計画を具体化す る。また、新たに研究テーマを提案し、昨年度のテーマと併せてその重要性、優先度な どを検討する。

3.1 諸外国で実施されている金属材料の腐食に関する原位置試験等に関する調査

放射性廃棄物の地層処分を検討している国々で実施している金属材料の腐食試験事 例としては、オーバーパック或いはキャニスタの候補材料の耐食性評価を目的としたも のが代表的である。そこで、オーバーパック(キャニスタ)の候補材料の耐食性評価のた めの原位置試験等の状況について整理を行う。

腐食試験事例について述べる前に諸外国でのオーバーパック(キャニスタ)の候補材料 と期待性能等に関する概要を表 3.1-1 に示す。

国名	オーバーパック(キャニスタ)の候補材料	期待性能	
スウェーデン	・耐食層:銅、内側に強度層: 鋳鉄製インサート	・閉じ込め性:10 万年以上 ・最大腐食量:5mm	
ドイツ	・内層(溶接性):ステンレス鋼(15MnNi6.5) ・外層(機械的特性等): ダクタイル鋳鉄(GGG40)	・耐食性能:最低 500 年	
スイス	・ガラス固化体用:鋳鉄(GS-40) ・使用済燃料用:銅	・閉じ込め性:1000 年以上 ・1000 年間の腐食量:29mm	
フィンランド	・外側:銅、内側:鋳鉄 (スウェーデンのキャニスタ構造に類似)	・閉じ込め性:10 万年以上 ・10 万年での腐食量:15mm	
米国 (廃棄体パッケージ+ 液滴シールド)	・外層材料(耐食性): Alloy22 (Ni-Cr-Mo-Fe-Co系) ・構造材(構造材):ステンレス鋼(316NG) ・液滴シールド:Ti (Grade 7、22)	・容器閉じ込め性 : 5 万年以上 ・液滴シールド機能 : 1 万年	
カナダ	・Ti(Grade 2、12)、銅	・閉じ込め性:500~1000 年	
ベルギー	・ステンレス鋼	・キャニスタ寿命:50年	

表 3.1-1 オーバーパック(キャニスタ)の候補材料と期待性能

原位置等に関する腐食試験事例調査では、(放射性廃棄物×(金属腐食+腐食))をキーワードにした JICST(1981 年~2002 年)検索により原位置試験関連の文献が抽出された、スウェーデン、ベルギー、及びドイツについて以下に試験状況を記載する。

(1) スウェーデン

エスポ HRL(2000 年報告)¹⁰⁾では、ベントナイトの長期安定性評価モデル¹¹⁾の妥当 性を検証することを主目的として"緩衝材に関する長期試験"(Long Term of Buffer Material (LOT))(サイトを図 3.1-1 に示す)を実施している。

ここでは 鉱物学(緩衝材特性と変質)、 陽イオン拡散、 バクテリアの残存、及 び 銅の腐食の4項目について調査を実施している。

そのうち、銅の腐食試験では、坑道閉鎖後の大気から還元環境への変遷期における以下の項目を目的として試験が実施されている。

・評価モデルに適用している酸化及び還元環境下での腐食速度データの妥当性

・腐食形態の調査



図 3.1-1 エスポ(スウェーデン)トンネル内での緩衝材に関する長期試験サイト

原位置試験の概略図を図 3.1-2 に示す。試験では温度、圧力、水圧、湿度のモニタ リングが可能なようにセンサーを設置している。また、放射性核種の発熱を想定し、 銅管内にはヒーター(2kW)が取り付けられており、銅の腐食試験に関しては試験温 度:50 までの結果が報告されている。

緩衝材の内側には銅製キャニスタを模擬するために銅管(SS 5015-04、 100mm× 長さ:4700mm、厚み:4mm)を設置している。



図 3.1-2 原位置試験概略図一例(試験孔: 300mm × 深さ 4m)

緩衝材には MX-80 を一軸圧縮成型(100MPa)し使用している。成型後の緩衝材外観 写真を図 3.1-3 に示す。



図 3.1-3 成型後の緩衝材外観写真(ゲージ、熱電対取り付け後)

腐食速度や腐食形態の測定用に板状試験片(代表的なサイズ:50×23×1mm)を使用 し、緩衝材中に設置されている。試験片設置位置概略図と試験終了後の写真を図 3.1-4 と図 3.1-5 にそれぞれ示す。



図 3.1-4 試験片設置位置 概略図



図 3.1-5 試験片設置位置 写真

試験終了後の銅試験片の測定項目を以下に示す。

- ・腐食速度の算出(腐食減量法)
- ・表面観察による腐食形態(光学顕微鏡、SEM 観察)
- ・腐食生成物の結晶構造(XRD)

試験結果として、以下の内容を報告している。

- ・本試験より算出された腐食速度は 3×10⁻⁶m/y であり、モデル評価に使用した
 大気、還元環境での腐食速度: 7×10⁻⁶m/y、2×10⁻⁸m/y と比較し良く整合した。
- ・腐食形態は不均一ではあるが全面腐食であり、孔食は認められなかった。
- ・腐食生成物として Cuprite (Cu₂O)、Malachite (Cu₂CO₃(OH)₂)等が確認された。

(2) ベルギー

モル(MOL)地下実験施設(図 3.1-6 に概略図を示す)では、主に以下の目的で原位置試験 14、18)が実施されている。

- ・実際の処分環境に近い条件下での腐食速度の決定
- ・廃棄物キャニスタの設置による粘土の化学的特性への熱的影響の決定
- 線照射による金属腐食或いは粘土環境への影響評価

・処分後の腐食程度を予測

- 41 -



図 3.1-6 モル地下実験施設 概略図(ベルギー)

原位置試験方法としては、粘土層への直接接触タイプ(図 3.1-7、8 参照)と大気雰囲 気下での湿潤粘土への暴露タイプ(図 3.1-9 参照)の2 種類が計画された。

粘土層への直接接触タイプ試験では、リング状試験片を圧力管外側に取り付けて使用された。試験では熱処理や溶接による影響等の評価対象とされた。試験期間は50,000時間、試験温度は90 と170 で実施された。また、本試験では、試験環境を明確にすることを目的に粘土層のpHやEhを直接測定出来るシステムの検討も行われている。測定装置の概略図を図3.1-10に示す。



(gallery、 container samples、 waste form samples、 heating elements)
 図 3.1-7 粘土層への直接接触タイプ試験 概略図



図 3.1-8 粘土層への直接接触タイプ試験 圧力管外観写真



(gas inlet、 container and waste form samples、 heating elements、 porous filter、 gallery)
 図 3.1-9 大気雰囲気下での湿潤粘土への暴露タイプ試験 概略図



図 3.1-10 粘土層の pH、Eh の直接測定装置 概略図

試験対象となった金属材料を表 3.1-2 に示す。

腐食性材料	耐食性材料		
• Carbon steel	• Stainless steels(A1S1 304, 316, 430)		
• Cast iron(unalloyed)	• Aluminum alloys		
\cdot Cast iron	• Ni 200		
(Si and Ni-alloyed)	• Inconel 600、625		
	• Incoloy 800		
	• Hastelloy C4		
	• Hastelloy B		
	• Ti Grade-2 (0.03% Fe)		
	• Ti Grade-7 (0.2% Pd)		

表 3.1-2 原位置試験対象となった金属材料(ベルギー)

(3) ドイツ

KFK 4723¹⁹では、岩塩層内への HLW ガラス固化体処分のために選定されたパッケージ材料について、アッセ (Asse) 岩塩鉱床の地下約 800m で実施された原位置腐 食試験について報告している。 原位置試験の主な目的は、HLW 処分において長期耐久性に適合する材料の見極め を行うこととしている。試験期間は最長で3年間実施している。

試験での主な評価項目を以下に示す。

・岩塩層環境による腐食挙動への影響評価

(パラメータ: rock salt/rock-salt brine (MgCl₂-rich and NaCl-rich)、

rock salt/Q-brine (MgCl₂-rich)

- ・環境温度(90~210)の腐食挙動への影響評価
- ・H₂S(25~200mg/l)濃度の腐食挙動への影響評価
- 線(1Gy/h~100Gy/h)照射による腐食挙動への影響評価
- ・溶接方法(TIG、MIG)方法の腐食挙動への影響評価

原位置腐食試験装置(線照射なし)の断面概略図を図 3.1-11 に示す。試験には、 45mm×長さ 500mmの溶接試験片を使用している。一方、線照射を実施する試験 装置の各部位での腐食試験条件を図 3.1-12 に示す。本試験では、加熱に電気ヒータ (3kW)を使用し、線源にはコバルト-60を使用している。試験には、40mm×20mm ×3mmの板状試験片を使用している。



図 3.1-11 原位置腐食試験装置の断面概略図



図 3.1-12 線照射を実施する原位置試験装置 腐食試験条件図

試験に使用された金属材料を表 3.1-3 に示す。



表 3.1-3 原位置試験対象となった金属材料(ドイツ)

試験結果として、以下の内容を報告している。

線照射なし、rock salt/rock-salt brine 及び rock salt/Q-brine、温度:90、170 環境下での腐食形態は不均一全面腐食であり、局部腐食(孔食、すきま腐食)は認 められなかった。 非合金鋼の腐食速度は、rock salt/Q-brine、温度:170 での鋳鉄の腐食速度を 除き、顕著な差は認められなかった。取得した腐食速度データから、300 年間の 管理期間での腐食厚さと 25~50mm 程度の考慮が必要といえる。

線照射による非合金鋼の腐食挙動、速度への影響は認められず、孔食、すきま 腐食、或いは応力腐食腐食割れは認められなかった。

非合金鋼については、溶接(TIG、MIG)や H₂S 濃度(25~200mg/l)による腐食速 度への影響は認められなかった。一方、Hastelloy C4 については、 線照射: 1Gy/h、H₂S 濃度:25mg/l 以上で孔食、すきま腐食が確認された。なお、この 挙動は既往の電気化学試験結果の傾向と一致した。

鋳鉄管(Ti 99.8-Pd と Hastelloy C4 有無の 2 水準)について rock salt/larger amounts of NaCl brine 環境下において、EB 溶接や爆着等(製作時に必要な工程) による腐食挙動への影響評価も実施した。その結果、鋳鉄上には異種材料の影響 や孔食、すきま腐食、或いは応力腐食腐食割れは認められず、腐食速度は最大 120μm/y であり許容出来る範囲であることを確認した。

非合金鋼と Ti 99.8-Pd に関して、室内実験結果と原位置試験結果とは良く一致 し、それらが HLW のパッケージングに必要な長期耐久性材料であることが確認 された。

3.2 金属材料の腐食に関する原位置試験等に関する調査のまとめ

スウェーデン、ベルギー、及びドイツで実施された地下原位置試験に関する文献調査 を行い、得られた知見を以下に整理する。

(1) 試験の主な目的

以下に示す項目を主な目的として"処分場環境を正確に模擬した条件下での原位置 腐食試験"が実施されている。

- ・オーバーパック候補材料の選定或いは長期耐久性評価
- ・処分場閉鎖後初期を想定した、酸化から還元への環境変遷期の腐食速度/腐食形態 データの取得
- ・性能評価モデルに適用している酸化及び還元条件下での腐食速度/腐食形態データの妥当性評価
- ・室内実験で取得した腐食挙動データ(腐食速度、形態)の妥当性評価

- ・大型試験片と小型試験片との腐食形態の比較評価
- ・オーバーパック材料の腐食伴う溶出による処分場環境への影響範囲の評価
- ・オーバーパック製作時に実施される溶接、爆着による腐食速度/腐食形態への影響 評価
- (2) 主な試験パラメータ

原位置試験での主な試験パラメータを以下に示す。

- ・試験温度
- ・放射線照射の有無
- ・供試材種類
- ・供試材形状(溶接部等も含む)
- ·地下水組成
- 3.3 具体的な長期試験計画の検討
 - (1) 検討項目の抽出

超長期試験として実施すべき研究として重要性、優先度の高いと考えられる以下の 項目を抽出し、具体的な研究計画を検討した。計画の詳細は次節(2)および(3)に示す。

- (a) 室内試験(ベントナイト共存条件)
 - ・コンクリート支保を想定したセメントの影響評価(ビーカサイズ)
 - ・腐食生成物の可視化とその影響評価(ビーカサイズ)
 - ・金属腐食に伴い発生する水素ガスの長期モニタリング(ビーカサイズ)
 - ・溶接部の耐食性への影響評価(ビーカサイズ)
- (b) 原位置試験
 - ・コンクリート支保を想定したセメントの影響評価(実規模サイズ)
 - ・腐食生成物の同定とその影響評価(ビーカサイズ)
 - ・マクロセル腐食の影響評価(実規模サイズ)

- (2) 室内試験(ベントナイト共存条件)計画の立案
 - (a) コンクリート支保を想定したセメントの影響評価(ビーカサイズ)
 - (イ) 背景と目的

HLW の地層処分において岩盤の割れ目より深地層地下水が流入した場合炭素 鋼オーバーパックは"緩衝材(ベントナイト)間隙水"と接することになるが、 一般的にはその緩衝作用により炭素鋼は活性腐食状態にあるとして腐食寿命評価 が行われている²³⁾。しかしながら、実際の地層処分においてコンクリート支保が 施工された場合にはセメントと平衡した地下水が緩衝材に流入して"緩衝材間隙 水"がアルカリ性化し、炭素鋼が不動態化する可能性も残されている。炭素鋼が 不動態化すると共存するハロゲンイオン(代表的には、塩化物イオン)の濃度に よっては局部腐食が発生して早期に貫通孔を発生する可能性も考えられるので、 炭素鋼オーバーパックの実用化に際してはこれらの点についての充分な配慮が必 要である。ここでは、コンクリートを通過した地下水が緩衝材を経由して炭素鋼 の腐食挙動に及ぼす影響を実験室的に検証する手法について、具体的な研究計画 を立案した。

- (1) 試験方法
 - ・供試材料 :炭素鋼 (JIS G 3202 SFVC1)
 - ・試験片 : 平板状試験片(例えば、 140×30mm)(図 3.3-1 参照)、研磨仕上げ
 - ・試験装置 : 昨年度設計の超長期試験装置(ベントナイト共存系)を一部改造
 し、コンクリート通過水が緩衝材に流入するようにしたもの(図
 3.3-2 参照)
 - ・試験溶液 :2水準(降水系、海水系模擬地下水)
 - ・試験温度 :80 (金属表面温度)
 - ・試験期間 :3 水準(例えば、1、5、20年)



図 3.3-1 炭素鋼腐食試験片の概略形状



図 3.3-2 炭素鋼の腐食に及ぼすコンクリート支保の影響に関する室内試験状況の模式図

- (ハ) 評価項目
 - ・緩衝材中の酸化還元電位(Eh)の経時変化(試験期間中):白金電極の自然浸 漬電位
 - ・緩衝材中の pH の経時変化(試験期間中)
 - ・金属表面温度の経時変化(試験期間中)
 - ・炭素鋼の腐食電位(Ecorr.)の経時変化(試験期間中)
 - ・腐食速度の経時変化(試験期間中):交流インピーダンス法、分極抵抗法
 - ・腐食深さ分布の経時変化(試験期間中):要技術開発(超音波探傷試験など)
 - ・外観変化(試験前後)
 - ・重量変化(試験前後)
 - ・表面皮膜解析(試験後)
- (二) 期待される成果

実際の HLW の地層処分においてコンクリート支保が施工された場合の炭素鋼の腐食挙動が超長期的な実験室試験により明らかとなり、炭素鋼オーバーパックの長期健全性について広く国民の理解が得られるようになる。

- (b) 腐食生成物の可視化とその影響評価(ビーカサイズ)
 - (イ) 背景と目的

処分環境を模擬した腐食環境における金属表面の可視化は PA 上重要な意味を 持つと考えられる。昨年度の研究で設計した超長期腐食試験装置(緩衝材共存) は優れた方法であるが、緩衝材と共存することを前提としたため金属表面を in situ(その場)で観察・分析することが困難である。ここでは、透明容器内の溶液 中に浸漬した金属の表面を定期的に目視観察すると共に、腐食生成物(金属表面、 溶液中)をレーザー光を利用して in situ(その場)分析する腐食試験手法²⁴⁾につい て、具体的な研究計画を立案した。

- (1) 試験方法
 - ・供試材料 :炭素鋼 (JIS G 3202 SFVC1) 比較用として耐食低合金鋼、チタンおよび銅
 - ・試験片 :線材試験片(例えば、30×30×2mm) 研磨仕上げ
 - ・試験装置:昨年度設計・製作した大型溶封アンプル試験容器+原位置レーザ
 ーラマン分光分析装置(図 3.3-3)
 - ・試験溶液 : ベントナイト平衡水 (pH8.3)
 - ・試験温度 :80
 - ・試験期間 :3水準(例えば、1、5、20年)



図 3.3-3 腐食生成物の in situ 分析装置概略図

- (ハ) 評価項目
 - ・外観変化(試験期間中):定期的に外観写真撮影
 - ・表面皮膜組成の経時変化(試験期間中): レーザーラマン分光法による in situ(その場)分析
 - ・外観変化(試験後) 重量変化(試験後)
 - ・各種表面皮膜解析(試験後): XRD、XPS、FT-IR など

(L) 期待される成果

各種金属材料(炭素鋼、耐食低合金鋼、チタン、銅)表面の超長期にわたる経時変化が in situ(その場)観察・分析され、金属材料に対する国民の信頼感が高まる。

- (c) 金属腐食に伴い発生する水素ガスの長期モニタリング(ビーカサイズ)
 - (イ) 背景と目的

炭素鋼の低酸素条件下の腐食試験では腐食生成保護皮膜の形成により長期的 には腐食速度が安定化する傾向にあることが知られている²⁵⁾。一方、超長期経過 後を想定して炭素鋼表面に試薬マグネタイトを付着させた場合にはマグネタイト 付着厚さが大きくなるほどカソード反応が促進され、水素発生型の腐食速度が増 大するとの報告もある²⁶⁾。このような超長期にわたる水素ガスの発生挙動を継続 的にモニターするにはガス流通型腐食試験が適切と考えられ、ここではこの考え 方に沿って長期モニタリングの具体的な研究計画を立案した。

- (1) 試験方法
 - ・供試材料 :炭素鋼 (JIS G 3202 SFVC1)
 - ・試験片 : 平板状試験片、溶接継手試験片、模擬腐食生成物付与試験片など、
 各種試験片
 - ・緩衝材付与:2水準(あり、なし)
 - ・試験装置 : ガス流通型腐食試験装置 + API-Ms ガス分析装置(図 3.3-4 参照)
 - ・試験溶液 :2 水準(降水型、海水型模擬地下水)
 - ・試験温度 :80 (オーバーパックの表面温度を想定)
 - ・試験期間 :3 水準(例えば、1、5、20年)



図 3.3-4 ガス流通型水素ガス発生量計測装置の模式図

- (ハ) 評価項目
 - ・水素ガス発生量の経時変化(試験期間中)
 - ・試験片の外観変化(試験後)
 - ・試験片の重量変化(試験後)
 - ・試験片の腐食深さ分布(試験後):表面および断面観察
 - ・表面皮膜解析 (試験後): XRD、XPS、FT-IR など
- (二) 期待される成果

炭素鋼(母材、溶接部)の腐食に伴う水素発生量の長期にわたる経時変化が連続的にモニターでき、また腐食生成物(マグネタイト など)の成長や付着が水素 ガス発生量に及ぼす影響が定量的に明らかになる。

- (d) 溶接部の耐食性への影響評価(ビーカサイズ)
 - (イ) 背景と目的

オーバーパック候補材料としての炭素鋼の耐食性については想定される処分 場環境を模擬した条件下の腐食試験によりその長期健全性について見通しが得ら れつつある。一方、オーバーパック寿命をより正確に把握するためには蓋溶接部な どの特殊部位について耐食性を確認しておく必要がある。一般的に炭素鋼溶接部 の耐食性に関する研究例は少ないが、環境条件によっては図 3.3-5 に例示するよ うに溶接部の耐食性の著しく劣ることが報告されている²⁷⁾。そこで、本テーマで は処分環境下における炭素鋼溶接部の耐食性に及ぼす溶接方式や溶接棒の種類の 影響を明らかにすることを主たる目的とし、超長期試験の一環として実施すべき 具体的な研究計画を立案した。



図 3.3-5 炭素鋼溶接部の腐食深さ分布測定例 27)

- (1) 試験方法
 - ・供試材料 :炭素鋼 (JIS G 3202 SFVC1)
 - ・溶接方法 :3 水準(例えば、電子ビーム、MIG、被覆アーク)
 - ・溶接棒 : 3 水準(例えば、LB-52、TGS-50、MF-38 / ES-50)
 - ・試験片 : 平板状溶接継手試験片(例えば、 140×30mm)
 (図 3.3-6 参照) 研磨仕上げ
 - ・試験装置 : 昨年度設計の超長期試験装置(ベントナイト共存系)
 (図 3.3-7 参照)
 - ・試験溶液 :2水準(降水系、海水系模擬地下水)
 - ・試験温度 :80 (金属表面温度)
 - ・試験期間 :3 水準(例えば、1、5、20年)



図 3.3-6 溶接継手試験片の概略形状



図 3.3-7 超長期腐食試験装置の概念図(溶接継手試験片)

- (ハ) 評価項目
 - ・試験片残留応力の測定(試験前):試験片が厚い(30mm)ので溶接残留応力が 測定可能
 - ・酸化還元電位(Eh)の経時変化(試験期間中):白金電極の自然浸漬電位
 - ・pH の経時変化(試験期間中)
 - ・金属表面温度の経時変化(試験期間中)
 - ・炭素鋼の腐食電位(Ecorr.)の経時変化(試験期間中)
 - ・腐食速度の経時変化(試験期間中):交流インピーダンス法、分極抵抗法
 - ・腐食深さ分布の経時変化(試験期間中):要技術開発(超音波探傷試験など)

・外観変化(試験後)

- ・重量変化(試験後)
- ・表面皮膜解析(試験後)
- ・溶接部の腐食深さ分布(試験後)
- ・断面観察による SCC、HE の有無の確認(試験後)
- (L) 期待される成果

処分場模擬環境下における炭素鋼溶接部の耐食性把握と共に、溶接部の耐食の 観点から適切な溶接方法や溶接検査方法が提案できる。

- (3) 原位置試験計画の立案
 - (a) コンクリート支保を想定したセメントの影響評価(実規模サイズ)
 - (イ) 背景と目的

HLW の地層処分において岩盤の割れ目より深地層地下水が流入した場合炭素 鋼オーバーパックは"緩衝材(ベントナイト)間隙水"と接することになるが、 一般的にはその緩衝作用により炭素鋼は活性腐食状態にあるとして腐食寿命評価 が行われている。しかしながら、実際の地層処分においてコンクリート支保が施 工された場合にはセメントと平衡した地下水が緩衝材に流入して"緩衝材間隙水" がアルカリ性化し、炭素鋼が不動態化する可能性も残されている。炭素鋼が不動 態化すると共存するハロゲンイオン(代表的には、塩化物イオン)の濃度によっ ては局部腐食が発生して早期に貫通孔を発生する可能性も考えられるので、炭素 鋼オーバーパックの実用化に際してはこれらの点についての充分な配慮が必要で ある。ここでは、前節で述べた室内試験と共にその結果を実証するための原位置 試験について、具体的な研究計画を立案した。

- (1) 試験方法
 - ・供試材料 :炭素鋼鍛鋼品 (JIS G 3202 SFVC1)
 - ・試験体 : 厚肉円筒状溶接構造体(電気ヒータ内臓)

(例えば、 160× 100×2000mm)

・試験装置 :実規模埋設超長期腐食試験装置

(試験状況の概念図を図 3.3-8 に示す)

- ・コンクリート支保:岩盤内面にコンクリート支保を施工(図3.3-8参照)
- ・緩衝材 : 試験体の周囲に緩衝材を施工(図 3.3-8 参照)

・試験体表面温度:80 (電気ヒータでコントロール)

・試験期間 :3水準(例えば、1、5、20年)



地下

図 3.3-8 実規模埋設腐食試験状況の模式図(コンクリート支保の影響評価)

(ハ) 評価項目

・酸化還元電位(Eh)の経時変化(試験期間中):白金電極の自然浸漬電位

- ・緩衝材間隙水 pH の経時変化(試験期間中)
- ・試験体の腐食電位(Ecorr.)分布の経時変化(試験期間中)
- ・試験体の外観変化(試験前後):特に、溶接部近傍の腐食状況
- ・試験体の腐食深さ分布(試験後):特に溶接部近傍の腐食深さ分布
- ・試験体の表面皮膜解析(試験後):XRD、XPS、LRS、FT-IR など
- (二) 期待される成果

実規模埋設超長期腐食試験によりコンクリート支保施工による炭素鋼オーバ ーパックの腐食への影響が実証され、炭素鋼オーバーパックの信頼性について広 く国民の理解を得ることが出来るようになる。

- (b) 腐食生成物の同定とその影響評価(ビーカサイズ)
 - (イ) 背景と目的

HLW を対象とする炭素鋼オーバーパックの腐食試験は従来実環境を模擬した 地下水を対象として実験室的に行われてきたが、その結果はあくまでもある種の 仮定の下に試薬を用いて調合された溶液条件下で得られたものであり、必ずしも 実環境を完全に模擬したものとは云えない。そこで、ここでは従来実験室的に得られた結果の妥当性を検証するため、実験室試験で用いた²⁸⁾のと同様の小型試験体(緩衝材共存)を原位置に埋設して超長期的な腐食挙動を評価する手法について、具体的な研究計画を立案した。

- (1) 試験方法
 - ・供試材料 :炭素鋼 (JIS G 3202 SFVC1) 比較用としてチタン、銅
 - ・試験片 : 平板状試験片(例えば、30×30×2mm) 溶接継手試験片、模擬
 腐食生成物付与試験片など、各種試験片
 - ・試験体 : 圧縮ベントナイトに挟まれた試験片を含むチタン製カラム(図3.3-9 参照)
 - ・試験状況 : 深地層の坑道内に各種試験片を含むチタン製カラムを所定期間設置する(図 3.3-10 参照)
 - ・試験温度 :地温(外部加熱なし)
 - ・試験期間 :3水準(例えば、1、5、20年)



図 3.3-9 炭素鋼試験片と緩衝材を設置したカラムの概念図



図 3.3-10 地下坑道内における試験カラムの設置状況の概念図

- (ハ) 評価項目
 - ・試験片の外観変化(試験前後)
 - ・試験片の重量変化(試験前後)
 - ・試験片の局部腐食状況観察(試験後)
 - ・試験片の表面皮膜解析 (試験後): XRD、XPS、LRS、FT-IR など
 - ・緩衝材中の微生物の分析(試験前後)
- (二) 期待される成果

緩衝材と共存させた小型試験片を実処分環境下(原位置)で超長期的に埋設す ることにより、従来から行われてきた短期間の実験室的な腐食試験の妥当性が実 証され、金属製オーバーパックの信頼性について広く国民の理解を得ることが出 来る。

- (c) マクロセル腐食の影響評価(実規模サイズ)
 - (イ) 背景と目的

HLW を対象とする腐食試験は従来小型試験片を用いる実験室的な要素試験が 大半であり、諸外国における数少ない原位置試験でも主として試験片レベルの小 型試験片が用いられてきたが、実オーバーパックのような大型構造物では土壌腐 食の分野でしばしば問題となる"マクロセル腐食"の可能性も指摘されている²⁹⁾。 ここでは、実規模レベルの大型試験体を用いて原位置で行う超長期試験について、 具体的な研究計画を立案した。

- (1) 試験方法
 - ・供試材料 :炭素鋼鍛鋼品 (JIS G 3202 SFVC1)
 - ・試験体 : 厚肉円筒状溶接構造体(電気ヒータ内臓)
 (例えば、 160×100×2000mm)
 - ・試験装置 :実規模埋設超長期腐食試験装置

(試験状況の概念図を図 3.3-11 に示す)

- ・緩衝材 :試験体の周囲に緩衝材を施工(図 3.3-11 参照)
- ・試験体表面温度:80 (電気ヒータでコントロール)
- ・試験期間 :3水準(例えば、1、5、20年)



地下

図 3.3-11 実規模埋設超長期腐食試験装置の模式図(マクロセル腐食の影響評価)

- (ハ) 評価項目
 - ・酸化還元電位(Eh)の経時変化(試験期間中):白金電極の自然浸漬電位
 - ・pH の経時変化(試験期間中)
 - ・試験体の腐食電位(Ecorr.)分布の経時変化(試験期間中)
 - ・試験体の外観変化(試験後):特に、溶接部近傍の腐食状況
 - ・試験体の腐食深さ分布(試験後):特に溶接部近傍の腐食深さ分布
 - ・試験体の表面皮膜解析(試験後)
- (二) 期待される成果

実規模レベルの大型試験体の埋設による処分環境下における超長期試験によ り下記のような腐食挙動が明らかになり、従来の評価手法の妥当性が確認される と共に、オーバーパックのバリア機能に対する信頼性について広く国民の理解を 得ることが出来るようになる。

- ・マクロセルメカニズムによる腐食の局在化の可能性の実証
- ・地下水中における天然微生物の影響の有無の確認
- 3.4 新たな研究テーマの提案
 - (1)新たな研究テーマの検討 昨年度提案した以外の金属腐食に関わる新たな研究テーマについて、文献調査など に基づき検討を行った。
 - (a) マクロセル腐食(長範囲腐食セル)の影響評価(ビーカサイズ)
 - (イ) 背景と目的

HLW の地層処分におけるオーバーパックは緩衝材(ベントナイト)に囲まれ ており、その腐食は"土壌腐食"の一種と見なすことが出来る。梶山³⁰⁾は埋設鋼 管の土壌腐食を図 3.4-1 のように分類しており、マクロセル腐食(長範囲腐食セ ル)が主要な腐食形態の一つである。また、梶山³⁰⁾はマクロセル腐食の原因を次 の 7 種類に分類している。なお、鉄筋コンクリートではひび割れ補修部の塩化物 濃度差マクロセル腐食も知られている。³⁰⁾

・コンクリート/土壌マクロセル、・異種土壌マクロセル腐食、・通気差マクロセル腐食、・乾湿マクロセル腐食、・ミルスケール腐食、・新旧管マクロセル腐食、・
 異種金属マクロセル腐食



図 3.4-1 土壌腐食の分類³⁰⁾

これら種々のマクロセル腐食のうちで炭素鋼オーバーパックに生起する可能 性の高いのは処分初期における通気差マクロセル腐食と考えられる。すなわち、 ベントナイトの不飽和状態において炭素鋼オーバーパックの表面に酸素の多い部 分と欠乏した部分が混在する場合を想定して、腐食形態と腐食速度を評価するた めの超長期試験について具体的な研究計画を立案した。

- (1) 試験方法
 - ・供試材料 :炭素鋼鍛鋼品 (JIS G 3202 SFVC1)
 - ・試験片 : 平板状試験片(例えば、 140×30mm)(図 3.3-1 参照)研磨仕 上げ
 - ・試験装置 : 昨年度設計の超長期試験装置(ベントナイト共存系)を一部改造 し、緩衝材の上部にも炭素鋼試験片を設置し、下部試験片と電気的 に接触させたもの(図 3.4-2 参照)
 - ・試験溶液 :2水準(降水系、海水系模擬地下水)
 - ・試験温度 : 80 (金属表面温度)
 - ・試験期間 :3水準(例えば、1、5、20年)



図 3.4-2 超長期通気差マクロセル腐食試験装置の模式図

(ハ) 評価項目

- ・緩衝材中の酸化還元電位(Eh)の経時変化(試験期間中):白金電極の自然浸 漬電位
- ・緩衝材中の pH の経時変化(試験期間中)

- ・金属表面温度の経時変化(試験期間中)
- ・炭素鋼の腐食電位(Ecorr.)の経時変化(試験期間中)
- ・腐食速度の経時変化(試験期間中):交流インピーダンス法、分極抵抗法
- ・腐食深さ分布の経時変化(試験期間中):要技術開発(超音波探傷試験?)
- ・外観変化(試験前後)
- ・重量変化(試験前後)
- ・表面皮膜解析(試験後)
- (二) 期待される成果

緩衝材共存下で炭素鋼が通気差マクロセル腐食を生起する可能性が明らかに なり、炭素鋼オーバーパックの耐食性に対する信頼性が高まる。

- (b)酸化性から還元性への環境変遷期における炭素鋼の腐食挙動評価(実規模サイズ)
 - (イ) 背景と目的

上記した諸外国における原位置腐食試験に関する調査結果が示すように、いず れも"処分場環境を正確に模擬した条件下での原位置腐食試験"を主たる目的と している。これらの目的の大半は昨年度提案した超長期試験項目に含まれるが、 処分場閉鎖初期を想定した酸化性から還元性への環境変遷期における腐食挙動評 価を主たる目的とする試験が不充分と考えられるので、ここでは花崗岩質を対象 としたスウェーデンでの研究例¹⁰⁾などを参考として具体的な試験計画を立案し た。なお、諸外国での原位置試験で?線照射の影響を検討した試験例が見られる が、炭素鋼オーバーパックではその必要性は低いので本超長期試験の検討対象外 とした。

- (1) 試験方法
 - ・供試材料 :炭素鋼鍛鋼品 (JIS G 3202 SFVC1) 比較用としてチタン、銅
 - ・試験体 : 厚肉円筒状溶接構造体(電気ヒータ内臓)(例えば、 160× 100× 2000mm)
 - ・試験片 : 平板状小型試験片(例えば、30×30×2mm)
 - ・試験装置 :実規模埋設超長期腐食試験装置

(試験状況の概念図を図 3.4-3 に示す)
・緩衝材 :試験体の周囲に緩衝材を施工

*緩衝材の中に試験片を埋設する(図3.4-4参照)。

・試験体表面温度:80 (電気ヒータでコントロール)

・試験期間 :3水準(例えば、1、5、20年)



図 3.4-3 実規模埋設超長期腐食試験装置の模式図(環境変遷の影響評価)



図 3.4-4 埋設試験体の模式図

- (ハ) 評価項目
 - ・酸化還元電位(Eh)の経時変化(試験期間中):白金電極の自然浸漬電位
 - ・pHの経時変化(試験期間中)
 - ・試験体の腐食電位(Ecorr.)分布の経時変化(試験期間中)
 - ・試験体および試験片の外観変化(試験後):特に、溶接部近傍の腐食状況
 - ・試験片の重量変化(試験後):平均腐食速度の算出

・試験体および試験片の腐食深さ分布(試験後):特に溶接部近傍の腐食深さ分布

・試験体および試験片の表面皮膜解析(試験後)

(L) 期待される成果

処分場閉鎖後初期を想定した酸化性から還元性への環境変遷期における炭素 鋼の腐食挙動(腐食形態、腐食速度)の変化が実規模サイズの原位置試験で明ら かになり、従来室内試験で得られた結果の信頼性が高まる。

(2) 超長期試験として実施すべき研究の優先度の検討

上記の今年度検討した新たな研究テーマも含めて金属腐食に関わる超長期試験として実施すべき研究の優先度を検討した結果は表 3.4-1 のようにまとめられる。

試験 種類	研究テーマ	重要性 ^{* 1}	緊急性 ^{* 2}	総合 評価 ^{* 3}	備考
室内 試験	コンクリート支保を想定したセ メントの影響評価				今年度提案
	腐食生成物の可視化とその影響 評価				昨年度提案
	溶接部の耐食性への影響評価				昨年度提案
	金属腐食に伴い発生する水素ガ スの長期モニタリング				昨年度提案
	マクロセル腐食の影響評価				今年度提案
原位置 試験	コンクリート支保を想定したセ メントの影響評価				今年度提案
	腐食生成物の同定とその影響評 価				今年度提案 (内容変更)
	マクロセル腐食の影響評価				昨年度提案
	酸化性から還元性への環境遷移 期における腐食挙動評価				今年度提案
*1:	;重要性大、 ;重要性中、	; 重要性著	普通		
*2:	;緊急性大、 ;緊急性中、	; 緊急性普通			
*3:	;優先度大、 ;優先度中、	;優先度著	普通		

表 3.4-1 金属腐食に関わる超長期試験として実施すべき研究の優先度検討結果のまとめ

4. おわりに

本研究で得られた結果を以下に整理する。

- (1) オーバーパックの長期健全性評価の一貫として、炭素鋼の水素脆化に関わる水素 吸収量を測定することを目的に、緩衝材(けい砂 30%、Na 型ベントナイト 70% の混合体、乾燥密度 1.6g/cm³)中における炭素鋼の腐食に伴う侵入水素量を測定 するための水素透過量測定装置の設計を行った。
- (2) 水素透過試験法による 2 種類の炭素鋼 (JIS SPCC(アニーリング材)、SFVC1)の 水素拡散係数はそれぞれ 1.9×10⁻⁵(cm²/s)、1.6×10⁻⁶(cm²/s)(25)であり、SPCC で一桁高い値を示した。この要因としてはアニーリングによる歪み除去の効果が 考えられた。

また、地下処分場環境想定した緩衝材中における炭素鋼(SPCC)の腐食に伴い発生する水素のうち、炭素鋼中への透過量を 30 日間測定した。水素透過電流値は 試験開始後1日後には約40(µA)で安定することを確認した。

水素透過電流値より算出した表面水素濃度は~3.5×10⁻²(ppm)と小さく、健全 な状態であれば水素脆化の生じる可能性は低いと考えられた。また、水素透過電 流値より算出した透過腐食速度は 32.4(µm/y)であり、緩衝材中の炭素鋼腐食速 度と整合する値であった。

- (3)諸外国で実施されている金属材料の腐食に関する原位置試験の目的、方法等を文献調査により整理した。また、今後実施すべき超長期試験テーマとして、室内試験:4テーマ、原位置試験:3テーマについて研究計画を策定した。
 - (a) 室内試験(ベントナイト共存条件)
 コンクリート支保を想定したセメントの影響評価(ビーカサイズ)
 腐食生成物の可視化とその影響評価(ビーカサイズ)
 金属腐食に伴い発生する水素ガスの長期モニタリング(ビーカサイズ)
 溶接部の耐食性への影響評価(ビーカサイズ)
 - (b) 原位置試験

コンクリート支保を想定したセメントの影響評価(実規模サイズ) 腐食生成物の同定とその影響評価(ビーカサイズ) マクロセル腐食の影響評価(実規模サイズ) 炭素鋼の腐食に伴う侵入水素量測定を進めるにあたって、大阪府立大学 工学部 機能物質科学科 井上博之先生から試験方法に関しご教示頂きました。深く感謝申し 上げます。

- 5. 参考文献
 - 櫛田隆弘: "電気化学的水素透過法を用いた水素脆化の研究について",材料と 環境, Vol.49, p195(2000).
 - 2) 吉沢四郎、他:"鉄鋼材料中の水素溶解量の新しい電気化学測定法",防食技術, Vol.24, p651(1975).
 - 3) 斉藤明夫、他:"鉄鋼材料の水素吸蔵に対するグリセリン置換法と電気化学的測 定法との比較",防食技術, Vol.26, p503(1977).
 - 4) 椿野晴繁、西村六郎: "鋼中水素のモニタリングへの電気化学的水素透過法の適用"、材料と環境, Vol.49, p188(2000).
 - 5) 米沢俊一、他:"高張力鋼中の水素含有量の電気化学的測量法の改良",防食技術, Vol.31, p343(1981).
 - 6) 吉沢四郎、山川宏二:"鉄鋼材料中の水素拡散の測定法に関する問題点",防食 技術, Vol.24, p365(1975).
 - 7) (社)日本材料学会 腐食防食部門委員会:"実験で学ぶ腐食防食の理論と応用",腐 食防食部門委員会編,晃洋書房,p258(1999).
 - 8) 櫛田隆弘、他:"13T級高力ボルト用鋼の遅れ破壊感受性の定量化と水素吸蔵挙動",鉄と鋼, Vol.82, p297(1996).
 - 9) (社)腐食防食協会: "防食技術便覧",日刊工業新聞社,p128(1986).
 - 10) Ola Karnland et al.: "Long Term Test of Buffer Material. Final Report on the Pilot Parcels ", SKB-TR-00-22, (2000).
 - L.B.EKBOM et al.: " Corrosion Studies on Copper and Titanium-Lead Canisters for Nuclear Waste Disposal ", Undergr Dispos Radioact Wastes, Vol.1, p.503(1980).
 - 12) M.A.Molecke: "In Situ Testing of Titanium and Mild Steel Nuclear Waste Containers at the WIPP Site ", AECL-10121, p9 (1990).
 - 13) M.A.Molecke, T.M.Torres: "The Waste Package Materials Field Test in S.E. New Mexico Salt ", Mat.Rec.Soc.Symp.Proc., Vol.26, p69(1984).
 - 14) W.Debruyn: "Corrosion of Container Materials under Clay Repository Conditions", AECL-10121, p175(1990).

- 15) F.Casteels et al.: "In Situ Testing and Corrosion Monitoring in a Geological Clay Formation", Des Instrum In Situ Exp Undergr Lab Radioact Waste Dispos, p277(1985).
- 16) B.F.Kursten, P.P.Van Iseghem: "The Effect of Radiation on the Corrosion Behaviour of Candidate Container Materials for the Underground Disposal of High-Lebel Radioactive Waste in Boom Clay-In Situ Experiments ", Proc Int Conf Decommissioning Decontam Nucl Hazard Waste Manag, Vol.2, p805(1998).
- 17) D.Druyts et al.: "Electrochemical Study of the Pitting Corrosion of Stainless Steel Candidate Overpack Materials for the Disposal of High-Level Radioactive Waste in Boom Clay ", Mater.Sci.Forum, Vol.289/292, No.Pt.2, p1083(1998).
- P. Van Iseghem et al.: "In-Situ Testing of Nuclear Waste Forms in an Underground Laboratory in Clay ", Advances in Ceramics, Vol.20, p649(1986).
- E.Smailos et al.: "Corrosion Testing of Selected Packaging Materials for Disposal of High-Level Waste Glass in Rock Salt Formations", KFK-4723, (1990).
- 20) W.Schwarzkopt et al.: "In-Situ Corrosion Studies on Cast Steel for a High-Level Waste Packaging In a Rock Salt Repository", Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.127, p411(1989).
- 21) E.Smailos: "In-Situ Corrosion Testing of Selected HLW Container Materials", High Level Waste Management, (1996).
- 22) 石川博久、本田明: "海外における高レベル放射性廃棄物処分のオーバーパック に関する研究例について", 腐食防食講演集, Vol.1993, p419(1993).
- 23) 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次取りまとめ 分冊2 地層処分の工学技術",核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-020, p -12(1999).
- 24) 隅田修一郎、他:"処分環境下へのレーザーラマン分析法の適用",日本原子力学会 1994 年秋の大会,札幌,1994 年 9 月,p76(1994).

- 25) J.P.Simpson : "Experiment on Container Materials for Swiss High-Level Waste Disposal Projects Part2 ", NAGRA Technical Report NAGRA-NTB84-01(1984).
- 26) 児島洋一、他:" 圧縮ベントナイト環境中炭素鋼腐食速度の堆積腐食生成物層に よる加速",材料と環境講演大会,東京,1998年,p233(1998).
- 27) (社)溶接学会:"溶接·接合便覧", 丸善,p124(1990).
- 28) 和田隆太郎、他:"地層処分環境下におけるオーバーパック材料の超長期試験研究", JNC TJ8400 2002-001,p55(2002).
- 29) R.W,Staehle: "THE PROBLEM WITH LARGE OCCLUDED CELLS IN PREDICTING THE PERFORMANCE OF CONTAINERS FOR RADIOACTIVE WASTE", 腐食防食 '93 講演大会,東京,1993 年 5 月,p403.
- 30) 梶山文夫: "土壌埋設管の腐食分類",配管技術, Vol.39, No.1, p15(1997).

<u>添付資料-1</u>

緩衝材厚みの検討

- 1.緩衝材厚みの検討
- (1) 検討の前提条件

以下の前提条件にて緩衝材厚みの検討を行った。

緩衝材密度:1.6g/cm³ 緩衝材初期条件:不飽和 緩衝材が飽和する期間:1年間程度 緩衝材温度:80

(2) 緩衝材の厚さ

H13年度の検討と同様にして緩衝材の厚さを検討する。

2000 年レポートに記載されている式より、温度 80 での水分拡散係数(Da)を下 記のとおり算出した。

 $Da = 1.15 \times 10^{-9} [m^2/sec]$

次に、動燃技報(No.91.1994.9)に記載されている境界濃度一定の場合の拡散の式より、 上記水分拡散係数を用いて水との境界面からの距離 X[m]に対する濃度比 C/C₀の計算 を行った結果を図1に示す。

時間とともに拡散の進む速度が落ちていくことがわかる。濃度比が 90%以上であれ ば緩衝材は飽和していると考え、図1より1年後に濃度比 C/C₀が 90%以上となる距離 を読み取り、緩衝材の厚さを 20mm と設定した。





図1 水との境界面からの距離と濃度費の関係

添付資料-2

電気化学測定法による金属材料中の

水素拡散係数と含有量の測定方法

自然状態において金属材料中に侵入する水素は、腐食反応(カソード反応:水素イオンの 還元反応)によって供給される。

水溶液中における水素ガスの発生反応は、以下のような素過程に分けることができる。

水素イオンが放電し水素原子となり金属表面に吸着する(式(1))。 吸着した水素原子 Had は式(2)または式(3)の過程を経て水素分子となる。 上記の水素分子が脱離することにより水素ガスが発生する。

H+ + e-	H_{ad}	(1)
H_{ad} + H_{ad}	H ₂	(2)
$H_{ad} + H^+ +$	- e- H ₂	(3)

一般に、水素ガス発生反応は、式(2)または式(3)の反応によって律速される。

したがって、外部電源を用いてカソード電解電流を強制的に増加させると Had 濃度は高く なる。金属表面に吸着している水素原子(Had)濃度と同面の近傍に溶解している水素原子濃度 とは平衡関係にあることから、カソード電解電流を変化させると表面近傍の水素濃度を変え ることができる。

鋼板試験片の一方の面(水素供給面) でカソード電解を行いながら、他方の 面(水素検出面)をアノード分極する と、H H⁺ + e⁻ の反応が生じ、図1 に示すような水素の濃度勾配を生じる。 そのため、試料中に溶解している水素 原子は、図1のA面からB面へ拡散 することになる。

このとき測定されるアノード電解電 流は、A面から拡散して透過してきた 水素原子数に比例し、水素透過電流と 呼ばれる。



図1 電気化学測定時における水素の拡散挙動

図1の定常状態において測定される水素透過電流は、Fickの第1則より(4)式で表される。

$$J = \frac{D \cdot F \cdot A}{l} \cdot C_0 \qquad (4)$$

- J: 定常状態(t)における水素透過電流(A)
- D: 試験片中における水素原子の拡散係数(cm²/s)
- F : ファラデー定数 (96,485 A·s/g·atom)
- A: 水素検出面の電極面積(cm²)
- *1* : 試験片の厚さ(cm)
- C_0 : 水素供給面の水素含有量 (g• atom /cm³)

透過水素の検出感度は、水素供給がない場合の電解電流(残余電流)値に左右される。この残余電流を抑制するため、Ni めっき法¹⁾が多用される。

定電流カソード電解によって供給面の水素濃度が一定の値(C₀)1に保持されており、そのと きの定常透過電流が(J)1であったとする。カソード電解電流を瞬時に切り替えて水素濃度を (C₀)2へ増加させると透過電流は時間とともに増加し、やがて定常値(J)2に達する。この間の 試験片内部の水素含有量(厚さ方向の分布)は、図2のように変化する(Build up)。逆に水 素含有量を減少させた場合は、図3のような経時変化を示す(Decay)。



Build up および Decay における透過電流値の変化率 は Fick の第 2 則を解くことによっ て求められる²⁾。ここで、無次元の時間を (=Dt/²)とすると、 は、式(5)および式(6)で近 似される。

が大きい時 (0.2~0.3 以上)
=
$$\frac{J_t - (J_1)}{(J_2 - (J_1))}$$
 1 - 2exp(- ²·) (5)

が小さい時 (0.2~0.3 以下)
=
$$\frac{J_t - (J_1)}{(J_2 - (J_1))} = \frac{2}{\frac{1}{2}} \exp(-1/(4_1))$$
 (6)

J_t:供給面の水素含有量を変化させた時の経過時間 t における水素透過電流

式(5)、式(6)に示されるとおり、J_tはのみの関数であり、適当な J_tに達する時間 t を測定 することによって、試験片中の水素拡散係数 D を算出することができる。

また、予め拡散係数を求めておけば、水素透過電流を測定することにより、式(4)より供給 側の水素含有量を求めることができる。

[参考文献]

- 1) 吉沢四郎、鶴田孝雄、山川宏二:防食技術,24 (1975),p511.
- 2) 吉沢四郎、山川宏二:防食技術,24 (1975),p365.