# チタンオーバーパックの水素吸収に関する研究

(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、下記にお問い合せください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 4 9

核燃料サイクル開発機構 技術展開部 技術協力課

医闭印 投价场分录

電 話:029-282-1122(代表)

ファックス: 029-282-7980 電子メール: jserv@jnc.go.jp

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

# ©核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2003

# チタンオーバーパックの水素吸収に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

和田隆太郎\*、西村務\*、中西智明\*、中山武典\*、阪下真司\* 藤原和雄\*\*、井上隆夫\*\*、建石 剛\*\*、舛形 剛\*\*

## 要旨

高レベル放射性廃棄物の処分容器材料として、耐食性に優れたチタンが検討されている。 しかしながら、チタンは還元性環境において水の還元反応により生じた水素を吸収し、水素 脆化を生じる恐れがある。そこで、還元性環境におけるチタンの水素吸収挙動を評価するた めに、チタンの腐食・水素吸収に関して実験的検討を行った。また、水素吸収によるチタン オーバーパック破壊挙動を評価するため、破壊力学的な観点から破損モデルを検討した。

- (1) 低酸素雰囲気において、溶液に浸漬したチタン試験片表面の一部を機械的に除去する スクラッチ試験を実施し、既存皮膜の変化および新生皮膜の成長現象を観察した。
- (2) 低酸素雰囲気を維持できるアンプル容器を用いて長期反応試験を行い、水素ガス発生量および吸収量の分析および生成皮膜の評価を行った。
- (3) 低酸素雰囲気下にて、チタン試験片に 1000 年間の腐食量に相当するカソード電荷を印加する電気化学的加速試験を実施し、水素吸収、表面皮膜への影響を評価するとともに、自然状態での水素吸収挙動を予測した。
- (4) 既往の研究を調査から、溶接によるチタンオーバーパックの最大残留応力およびき裂進展挙動を評価した。また、破壊現象のモデル化の可能性を検討し、今後の課題を抽出した。

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。

機構担当部課室:東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

処分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

# Study on Hydrogen Absorption of Titanium Overpack

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

Ryutaro Wada\*, Tsutomu Nishimura\*, Tomoaki Nakanishi\*,

Takenori Nakayama\*, Shinji Sakashita\*,

Kazuo Fujiwara\*\*, Takao Inoue\*\*, Tsuyoshi Tateishi\*\*, Tsuyoshi Masugata\*\*

#### **ABSTRACT**

Titanium is being studied for the high-level radioactive waste package material. Titanium has good corrosion resistance, however there is the possibility of hydrogen embrittlement with absorption of hydrogen in reducing condition. Experimental studies were performed to evaluate the hydrogen absorption behaviors of titanium in reducing condition.

The failure model of the titanium overpack was also examined from the viewpoint of fracture mechanism in order to evaluate the fracture behavior of the titanium overpack caused by the hydrogen absorption.

- (1) Scratch test was conducted in reduce condition. The surface films on the titanium specimen were analyzed to examine the changes of the existing films and the growth phenomena of the regenerated films on the titanium specimen.
- (2) The long-term reaction test of the titanium specimen using the glass-seal ampoules maintaining reducing condition was conducted and analyses of the hydrogen gas generation and absorption quantitative as well as the generated film evaluation were performed.
- (3) Under reducing condition, the electrochemical acceleration tests of the titanium specimen were conducted. The effect of acceleration rate on the hydrogen absorption and surface film was evaluated, and the prediction as to the hydrogen absorption behavior at a natural state was also made.
- (4) The prediction of the maximum residual stress and the evaluation of crack growth of the titanium overpack based on the previous studies were performed. Feasibility of the modeling of fracture phenomenon with existing analysis technique was examined and the items to be developed were also discussed.

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.

<sup>\*\*:</sup> KOBELCO Research Institute, Inc.

# 目次

1 . 1	はじめに	1
2. 実	『施内容	2
2.1	チタンの腐食、水素吸収に関する実験的検討	2
2.1.1	極低酸素濃度条件におけるスクラッチ試験	2
(1)	試験目的	2
(2)	試験方法	2
(3)	評価項目	7
(4)	試験結果	7
(5)	考察	12
(6)	まとめ	13
2.1.2	ガス蓄積型溶封アンプル試験によるチタン水素吸収挙動評価	76
(1)	目的	76
(2)	方法	76
(3)	試験条件	76
(4)	評価方法	77
(5)	試験結果	77
(6)	考察	81
(7)	まとめ	83
2.1.3	電気化学的加速試験	105
(1)	目的	105
(2)	方法	105
(3)	評価方法	109
(4)	試験結果	109
(5)	考察	112
(6)	まとめ	113
2.1.4	チタンの水素吸収 / 水素脆化モデルの検討	170
(1)	地層処分環境の経年変化とチタンの水素吸収挙動	170
(2)	チタンの水素吸収モデルの検討	172

# JNC TJ8400 2003-092

(3	)チタンの水素脆化モデルの検討	173
(4	)各地層処分期間におけるチタンの水素吸収および脆化モデル	175
(5	) まとめ	186
2.2	水素脆化、破損モデルの検討	187
2.2.	1 既往の研究の調査とチタンオーバーパックへの適用性の検討	187
(1	)既往研究調査とチタンオーバーパックの最大溶接残留応力の予測	187
(2	)溶接残留応力分布および破壊現象のモデル化検討	188
(3	)検出欠陥の破壊力学的基礎検討	188
(4	)水素脆化によるオーバーパック寿命検討	192
2.2.2	2 課題の抽出	197
(1	)数値計算を用いた溶接残留応力推定手法について	197
(2	)破壊力学的評価パラメータについて	197
(3	) チタンの水素脆化割れ特性について	197
3. 5	おわりに	198
4.	参考文献	200

付録 - 1 チタンオーバーパックの最大溶接残留応力の予測

# 表目次

表 2.1.1-1	スクラッチ試験マトリクス	17
表 2.1.1-2	供試材 ( ASTM G2 相当品 ) のミルシート	17
表 2.1.1-3	スクラッチ試験前後の試験溶液の pH 測定結果	19
表 2.1.1-4	スクラッチ試験後試験片の水素分析測定結果	74
表 2.1.2-1	チタン水素吸収挙動評価のための溶封アンプル試験パラメータ	85
表 2.1.2-2	溶封アンプル試験(120日)前後のチタン試験片の重量測定結果	88
表 2.1.2-3	溶封アンプル試験(120日)後のチタンからの	
	水素ガス発生量測定結果	88
表 2.1.2-4	溶封アンプル試験(120日)後のチタン試験片の水素濃度分析結果	89
表 2.1.2-5	溶封アンプル試験(120 日)前後の試験溶液の pH 測定結果	103
表 2.1.2-6	溶封アンプル試験(120日)におけるチタンの腐食速度の比較	103
表 2.1.3-1	電気化学的加速試験の試験マトリクス	117
表 2.1.3-2	電気化学的加速試験後の試験溶液の pH	118
表 2.1.3-3	電気化学的加速試験後の試験片の水素濃度分析測定結果	164
表 2.1.3-4	各試験条件における水素吸収量および水素吸収率	168
表 2.2-1	板貫通までの寿命一覧	192

# 図目次

図 2.1.1-1	スクラッチ試験の試験フロー	15
図 2.1.1-2	スクラッチ試験装置の模式図および外観	16
図 2.1.1-3	80 でのスクラッチ前後の腐食電位の経時変化	18
図 2.1.1-4	50 でのスクラッチ前後の腐食電位の経時変化	18
図 2.1.1-5	スクラッチ試験期間における腐食電位の経時変化	19
図 2.1.1-6	スクラッチ試験後の試験片外観例	20
図 2.1.1-7	スクラッチ試験後試験片の表面 SEM 像-1	21
図 2.1.1-8	スクラッチ試験後試験片の表面 SEM 像-2	22
図 2.1.1-9	スクラッチ試験後試験片の表面 SEM 像-3	23
図 2.1.1-10	スクラッチ試験後試験片の FE-SEM 像-1	24
図 2.1.1-11	スクラッチ試験後試験片の FE-SEM 像-2	25
図 2.1.1-12	スクラッチ試験後試験片の FE-SEM 像-3	26
図 2.1.1-13	スクラッチ試験後試験片の X 線回折プロファイル	27
図 2.1.1-14	80 ×研磨直後試験片研磨部の最表面の広域光電子スペクトル	28
図 2.1.1-15	80 ×研磨直後試験片研磨部の深さ方向分析終了後の	
	広域光電子スペクトル	29
図 2.1.1-16	80 ×研磨直後試験片研磨部の深さ方向組成分布	30
図 2.1.1-17	80 ×研磨直後試験片研磨部の C1s モンタージュスペクトル	31
図 2.1.1-18	80 ×研磨直後試験片研磨部の O1s モンタージュスペクトル	32
図 2.1.1-19	80 ×研磨直後試験片研磨部の Ti2p モンタージュスペクトル	33
図 2.1.1-20	80 ×研磨直後試験片研磨部の Si2p モンタージュスペクトル	34
図 2.1.1-21	80 ×研磨直後試験片研磨部の P2p モンタージュスペクトル	35
図 2.1.1-22	80 ×研磨直後試験片研磨部の Ca2p モンタージュスペクトル	36
図 2.1.1-23	80 ×15 日浸漬試験片研磨部の広域光電子スペクトル	37
図 2.1.1-24	80 ×15 日浸漬試験片研磨部の深さ方向	
	分析終了後の広域光電子スペクトル	38
図 2.1.1-25	80 ×15 日浸漬試験片研磨部の深さ方向組成分布	39
図 2.1.1-26	80 × 15 日浸漬試験片研磨部の C1s モンタージュスペクトル	40
図 2.1.1-27	80 ×15 日浸漬試験片研磨部の O1s モンタージュスペクトル	41

図 2.1.1-28	80	×15 日浸漬試験片研磨部の Ti2p モンタージュスペクトル42
図 2.1.1-29	80	× 15 日浸漬試験片研磨部の Si2p モンタージュスペクトル43
図 2.1.1-30	80	× 15 日浸漬試験片研磨部の Mg2p モンタージュスペクトル44
図 2.1.1-31	80	×15 日浸漬試験片未研磨部の最表面の広域光電子スペクトル45
図 2.1.1-32	80	×15 日浸漬試験片未研磨部の深さ方向分析終了後の
	広均	以光電子スペクトル46
図 2.1.1-33	80	×15 日浸漬試験片未研磨部の深さ方向組成分布47
図 2.1.1-34	80	× 15 日浸漬試験片未研磨部の C1s モンタージュスペクトル48
図 2.1.1-35	80	× 15 日浸漬試験片未研磨部の O1s モンタージュスペクトル49
図 2.1.1-36	80	×15 日浸漬試験片未研磨部の Ti2p モンタージュスペクトル50
図 2.1.1-37	80	×15 日浸漬試験片未研磨部の Si2p モンタージュスペクトル51
図 2.1.1-38	80	×15 日浸漬試験片未研磨部の Mg2p モンタージュスペクトル52
図 2.1.1-39	50	×15 日浸漬試験片研磨部の最表面の広域光電子スペクトル53
図 2.1.1-40	50	×15 日浸漬試験片研磨部の深さ方向分析終了後の
	広均	找光電子スペクトル54
図 2.1.1-41	50	×15 日浸漬試験片研磨部の深さ方向組成分布55
図 2.1.1-42	50	× 15 日浸漬試験片研磨部の C1s モンタージュスペクトル56
図 2.1.1-43	50	× 15 日浸漬試験片研磨部の O1s モンタージュスペクトル57
図 2.1.1-44	50	× 15 日浸漬試験片研磨部の Ti2p モンタージュスペクトル58
図 2.1.1-45	50	× 15 日浸漬試験片研磨部の Si2p モンタージュスペクトル59
図 2.1.1-46	50	× 15 日浸漬試験片研磨部の Mg2p モンタージュスペクトル60
図 2.1.1-47	80	× 研磨直後試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-161
図 2.1.1-48	80	×研磨直後試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-262
図 2.1.1-49	80	×研磨直後試験片研磨部の断面 EDX 分析結果63
図 2.1.1-50	80	×15 日浸漬試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-164
図 2.1.1-51	80	×15 日浸漬試験片研磨部の断面 EDX 分析結果65
図 2.1.1-52	80	×15 日浸漬試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-266
図 2.1.1-53	80	×15 日浸漬試験片未研磨部の断面 TEM 観察結果-167
図 2.1.1-54	80	×15 日浸漬試験片未研磨部の断面 TEM 観察結果-268
図 2.1.1-55	80	×15 日浸漬試験片未研磨部の断面 EDX 分析結果69

図 2.1.1-56	50 ×15 日浸漬試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-1	.70
図 2.1.1-57	50 ×15 日浸漬試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-2	.71
図 2.1.1-58	50 ×15 日浸漬試験片研磨部の断面 EDX 分析結果	.72
図 2.1.1-59	スクラッチ試験後試験片の表面からの深さ方向における硬さ分布	.73
図 2.1.1-60	スクラッチ試験後試験片の表面からの深さ方向におけるヤング率分布	.73
図 2.1.1-61	スクラッチ試験後の断面ミクロ組織	.75
図 2.1.2-1	雰囲気制御グローブボックス (UDES)	.84
図 2.1.2-2	溶封アンプルの外観図	.84
図 2.1.2-3	アンプル開封 - 水素ガス定量装置(ガスクロマトグラフ)の外形図	.84
図 2.1.2-4	溶封アンプルの作製フロー	.84
図 2.1.2-5	溶封アンプル試験(120日)前後のチタン試験片の外観写真	.86
図 2.1.2-6	溶封アンプル試験(120日)前後のチタン試験片の拡大写真(×6)	.87
図 2.1.2-7	低酸素条件下におけるチタン腐食による水素ガス発生量	
	から算出した等価腐食速度の比較	.89
図 2.1.2-8	低酸素条件下におけるチタン腐食による水素吸収量から	
	算出した等価腐食速度の比較	.90
図 2.1.2-9	低酸素条件下の人工海水に浸漬したチタン表面の	
	水素濃度分布の SIMS 分析結果	,90
図 2.1.2-10	水素濃度分布の SIMS 分析結果 溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果	.90
図 2.1.2-10		
図 2.1.2-10	溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果 (人工海水、50 、120 日浸漬試験)	
	溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果 (人工海水、50 、120日浸漬試験)	.91
図 2.1.2-11	溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果 (人工海水、50 、120 日浸漬試験)	.91
図 2.1.2-11	溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果 (人工海水、50 、120日浸漬試験)	.91 .92
図 2.1.2-11	溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果 (人工海水、50 、120日浸漬試験)	.91 .92
図 2.1.2-11	溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果 (人工海水、50 、120日浸漬試験)	.91 .92
図 2.1.2-11	溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果 (人工海水、50 、120日浸漬試験)	.91 .92
図 2.1.2-11 図 2.1.2-12 図 2.1.2-13	溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果 (人工海水、50 、120日浸漬試験)	.91 .92 .93
図 2.1.2-11 図 2.1.2-12 図 2.1.2-13	溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果 (人工海水、50 、120日浸漬試験)	.91 .92 .93

図 2.1.2-16	XPS による溶封アンプル試験(120 日)後の	
	チタン試験片表面の深さ方向分析	97
図 2.1.2-17	XPS による溶封アンプル試験(120 日)後の	
	チタン試験片表面の深さ方向分析	98
図 2.1.2-18	XPS による溶封アンプル試験(120 日)後の	
	チタン試験片表面皮膜中の Ti の状態分析	99
図 2.1.2-19	XPS による溶封アンプル試験(120 日)後の	
	チタン試験片表面皮膜中の Ti の状態分析	100
図 2.1.2-20	溶封アンプル試験(120日)後のチタン試験片の	
	薄膜 X 線回折パターン	101
図 2.1.2-21	溶封アンプル試験(120日)後のチタン試験片の断面ミクロ組織…	102
図 2.1.2-22	溶封アンプル試験(120 日)後のチタン試験片の	
	ビッカース硬度分布	103
図 2.1.2-23	溶封アンプル試験後のチタン材中の水素濃度と	
	水素吸収量の近時曲線	104
図 2.1.2-24	溶封アンプル試験によるチタンの水素吸収量より	
	算出した 1000 年後の水素濃度の近時曲線	104
図 2.1.3-1	電気化学的加速試験の試験フロー図	114
図 2.1.3-2	電気化学的加速試験状況	115
図 2.1.3-3-1	定電流印加試験期間における電極電位の経時変化(21.6hr)	116
図 2.1.3-3-2	定電流印加試験期間における電極電位の経時変化(216hr)	116
図 2.1.3-3-3	定電流印加試験期間における電極電位の経時変化(2160hr)	117
図 2.1.3-4	試験前試験片の外観例	118
図 2.1.3-5-1	21.6hr 試験後試験片の外観-1	119
図 2.1.3-5-2	21.6hr 試験後試験片の外観-2	120
図 2.1.3-5-3	216hr 試験後試験片の外観	120
図 2.1.3-5-4	2160hr 試験後試験片の外観-1	121
図 2.1.3-5-5	2160hr 試験後試験片の外観-2	122
図 2.1.3-6-1	21.6hr 試験後試験片の表面 SEM 像	123
図 2.1.3-6-2	21.6hr 試験後試験片の表面 SEM 像	124

# JNC TJ8400 2003-092

図 2.1.3-6-3	216hr 試験後試験片の表面 SEM 像	124
図 2.1.3-6-4	2160hr 試験後試験片の表面 SEM 像	125
図 2.1.3-6-5	2160hr 試験後試験片の表面 SEM 像	126
図 2.1.3-7-1	21.6hr 試験後試験片の FE-SEM 像	127
図 2.1.3-7-2	21.6hr 試験後試験片の FE-SEM 像	128
図 2.1.3-7-3	216hr 試験後試験片の FE-SEM 像	128
図 2.1.3-7-4	2160hr 試験後試験片の FE-SEM 像	129
図 2.1.3-7-5	2160hr 試験後試験片の FE-SEM 像	130
図 2.1.3-8-1	SPM による 50 × 2160hr (1.02 × 10 <sup>3</sup> C/cm <sup>2</sup> )	
	試験片の表面形状測定結果-1	131
図 2.1.3-8-2	SPM による 50 × 2160hr (1.02×10 <sup>3</sup> C/cm <sup>2</sup> )	
	試験片の表面形状測定結果-2	132
図 2.1.3-8-3	SPM による 50 × 2160hr (1.02×10 <sup>3</sup> C/cm <sup>2</sup> )	
	試験片の表面形状測定結果-3	133
図 2.1.3-9	試験後試験片の X 線回折プロファイル	134
図 2.1.3-10-1	50 × 21.6hr ( 1.02 × 10 <sup>3</sup> C/cm <sup>2</sup> ) 試験片の	
	最表面の広域光電子スペクトル	135
図 2.1.3-10-2	50 × 21.6hr ( 1.02×10³C/cm² ) 試験片の	
	深さ方向組成分布(原子%)	136
図 2.1.3-10-3	50 × 21.6hr ( 1.02×10³C/cm² ) 試験片の	
	Ti2p 光電子スペクトル	137
図 2.1.3-10-4	50 × 21.6hr ( 1.02×10³C/cm² ) 試験片の	
	深さ方向分析終了後の広域光電子スペクトル	138
図 2.1.3-11-1	80 ×21.6hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	最表面の広域光電子スペクトル	139
図 2.1.3-11-2	80 ×21.6hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	深さ方向組成分布(原子%)	140
図 2.1.3-11-3	80 ×21.6hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	Ti2p 光電子スペクトル	141

図 2.1.3-11-4	80 ×21.6hr(1.02×10³C/cm²)試験片の	
	深さ方向分析終了後の広域光電子スペクトル	.142
図 2.1.3-12-1	80 ×21.6hr(1.02×10 <sup>1</sup> C/cm <sup>2</sup> )試験片の	
	最表面の広域光電子スペクトル	.143
図 2.1.3-12-2	80 ×21.6hr(1.02×10 <sup>1</sup> C/cm <sup>2</sup> )試験片の	
	深さ方向組成分布(原子%)	.144
図 2.1.3-12-3	80 ×21.6hr(1.02×10 <sup>1</sup> C/cm <sup>2</sup> )試験片の	
	Ti2p 光電子スペクトル	.145
図 2.1.3-12-4	80 ×21.6hr(1.02×10 <sup>1</sup> C/cm <sup>2</sup> )試験片の	
	深さ方向分析終了後の広域光電子スペクトル	.146
図 2.1.3-13-1	80 ×216hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	最表面の広域光電子スペクトル	.147
図 2.1.3-13-2	80 ×216hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	深さ方向組成分布(原子%)	.148
図 2.1.3-13-3	80 ×216hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	Ti2p 光電子スペクトル	. 149
図 2.1.3-13-4	80 ×216hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	深さ方向分析終了後の広域光電子スペクトル	. 150
図 2.1.3-14-1	50 ×2160hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	最表面の広域光電子スペクトル	.151
図 2.1.3-14-2	50 ×2160hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	深さ方向組成分布(原子%)	. 152
図 2.1.3-14-3	50 ×2160hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	Ti2p 光電子スペクトル	. 153
図 2.1.3-14-4	50 ×2160hr (1.02×10 <sup>3</sup> C/cm <sup>2</sup> ) 試験片の	
	深さ方向分析終了後の広域光電子スペクトル	. 154
図 2.1.3-15-1	80 ×2160hr (1.02×10 <sup>1</sup> C/cm <sup>2</sup> ) 試験片の	
	最表面の広域光電子スペクトル	. 155
図 2.1.3-15-2	80 ×2160hr (1.02×10 <sup>1</sup> C/cm <sup>2</sup> ) 試験片の	
	深さ方向組成分布(原子%)	156

図 2.1.3-15-3	80 ×2160hr (1.02×10 <sup>1</sup> C/cm <sup>2</sup> ) 試験片の	
	Ti2p 光電子スペクトル	157
図 2.1.3-15-4	80 × 2160hr (1.02×10¹C/cm²) 試験片の	
	深さ方向分析終了後の広域光電子スペクトル	158
図 2.1.3-16-1	80 × 2160hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	最表面の広域光電子スペクトル	159
図 2.1.3-16-2	80 ×2160hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の	
	深さ方向組成分布(原子%)	160
図 2.1.3-16-3	80 × 2160hr (1.02×10 <sup>3</sup> C/cm <sup>2</sup> ) 試験片の	
	Ti2p 光電子スペクトル	161
図 2.1.3-16-4	80 × 2160hr (1.02×10 <sup>3</sup> C/cm <sup>2</sup> ) 試験片の	
	深さ方向分析終了後の広域光電子スペクトル	162
図 2.1.3-17	定電流印加試験後試験片の SIMS による H の深さ方向濃度分布	163
図 2.1.3-18-1	定電流印加試験後試験片の断面ミクロ組織-1	165
図 2.1.3-18-2	定電流印加試験後試験片の断面ミクロ組織-2	166
図 2.1.3-19-1	定電流印加試験後の断面ビッカース硬度分布-1	167
図 2.1.3-19-2	定電流印加試験後の断面ビッカース硬度分布-2	167
図 2.1.3-20	電流密度と水素吸収率との関係	168
図 2.1.3-21	電荷量と水素吸収率との関係	169
図 2.1.4-1	チタンの水素吸収挙動の経年変化(概念図)	170
図 2.1.4-2	オーバーパック表面温度の経年変化解析例	171
図 2.1.4-3	還元条件下の自然浸漬状態における	
	チタンの水素吸収モデル(模式図)	172
図 2.1.4-4	チタンの水素化物形成と水素脆化モデル(模式図)	174
図 2.1.4-5	各処分期間におけるチタンの水素吸収および脆化モデル(模式図)	177
図 2.1.4-6	1000 年後のチタンの水素吸収および脆化モデル	180
図 2.1.4-7	電気化学的加速試験およびアンプル試験における試験材の	
	水素化物生成状況(ミクロ組織)の比較	181
図 2.1.4-8	定電流印加試験後のチタン材中の水素濃度分布(SIMS)と	
	水素吸収量の計算値の比較	182

# JNC TJ8400 2003-092

図 2.1.4-9	電気化学的加速試験およびアンプル試験における試験材の	
	水素濃度分布(SIMS)の比較	183
図 2.1.4-10	1000 年後の水素濃度分布予測(腐食速度 0.035 μm/y)	
	(80 、拡散係数 7.2×10 <sup>-15</sup> m²/s)	184
図 2.1.4-11	1000 年後の水素濃度分布予測(腐食速度 0.035 μm/y)	
	(50 、拡散係数 1.1×10 <sup>-15</sup> m²/s)	184
図 2.1.4-12	1000 年後の水素濃度分布予測(腐食速度 0.035 μm/y)	
	(80 、拡散係数 7.0×10 <sup>-17</sup> m²/s)	185
図 2.1.4-13	1000 年後の水素濃度分布予測(腐食速度 0.035 μm/y)	
	(50 、拡散係数 1.8×10 <sup>-17</sup> m²/s)	185
図 2.2-1	チタンオーバーパックの基本構造	187
図 2.2-2	SCC き裂成長速度と応力拡大係数の関係	189
図 2.2-3	寿命試算に使用した形状関数の説明図	191
図 2.2-4	G2 チタン材の水素濃度による臨界応力拡大係数の変化	
	( T-L 方向 )	193
図 2.2-5	G2 チタン材からの試験片切り出し方向	193
図 2.2-6	G2 チタン材の水素濃度による臨界応力拡大係数の変化	
	( S-L および S-T 方向 )	194
図 2.2-7	G2 チタン材の水素濃度による臨界応力拡大係数の変化	
	(加工率 5%)	194
図 2.2-8	G2 チタン材の水素濃度による臨界応力拡大係数の変化	
	(熱処理 875 -1 時間)	195
図 2.2-9	G2 チタン材のき裂長さと水素脆化寿命(T-L 方向)	196
図 2.2-10	G2 チタン材のき裂長さと水素脆化寿命(S-L および S-T 方向).	196

## 1.はじめに

本研究はチタン複合オーバーパックの1000年間の核種閉じ込め性評価に資するため、 チタンの水素吸収、水素脆化メカニズムを明らかにすることを目的とする。

高レベル放射性廃棄物の地層処分におけるチタン複合オーバーパックでは、チタン材が処分環境での水の還元反応により生じる水素を吸収して水素脆化が生じるが、大気中で生成された酸化皮膜が存在すると、水素吸収のバリアになるとも考えられ、チタン表面に酸化皮膜が存在している間は水素吸収が生じない可能性もある。そこで、水素吸収に及ぼす大気酸化皮膜の影響ならびにその皮膜が除去された場合の影響を把握する。

また、既存のデータや事例などを調査し、破壊力学的な観点からチタンオーバーパックの破損モデルを机上で検討するとともに課題を抽出する。

## 2. 実施内容

- 2.1 チタンの腐食、水素吸収に関する実験的検討
- 2.1.1 極低酸素濃度条件におけるスクラッチ試験

#### (1) 試験目的

地層処分環境下において、大気中で生成された酸化皮膜が存在すると、水素吸収の バリアになることも考えられ、チタン表面に酸化皮膜が存在している間は水素吸収が 生じない可能性がある。

一方、何らかの要因によって、表面酸化皮膜が削り取られた場合、還元性雰囲気中で新たに皮膜が形成される。この皮膜の性状、特に水素吸収挙動は現時点では不明であるが、大気中生成酸化皮膜に比べて強固ではないと思われる。また、局部的には皮膜剥離部と正常部では電位差が生じるため、電位差腐食が生じる可能性も考えられる。

そこで、還元性雰囲気で形成される皮膜の特性評価ならびにチタンの水素吸収挙動に及ぼす大気中生成酸化皮膜との差異を評価することを目的として、以下の試験を行った。

#### (2) 試験方法

図 2.1.1-1 に試験フロー、図 2.1.1-2 に試験装置の模式図および外観、表 2.1.1-1 に試験マトリクスを示す。

スクラッチ試験は雰囲気制御グローブボックス(O  $_2$ <0.1ppm の  $N_2$ ガス雰囲気)内で行った。具体的な手法を以下に示す。

試験槽に試験溶液を入れ、試験片を試験溶液中に浸漬し腐食電位測定を行った。 試験溶液中で試験片の一部を#800SiC 研磨紙を用いて研磨し新生面を露出させた。 その際の腐食電位の経時変化も測定した。つまり、試験片表面の一部は還元性環 境下で成長した皮膜で、その他は大気中で生成した皮膜となる。

研磨直後ならびに 15 日間浸漬(浸漬期間中腐食電位を経時的に測定)後、試験溶液から試験片を取り出し、雰囲気制御グローブボックス内で乾燥、写真撮影後、一部の試験片は X 線光電子分光分析(XPS)用ホルダーに入れ、その状態で雰囲気制御グローブボックス内から取り出し、雰囲気制御下において XPS 分析に供した。

その他の試験片はそのままの状態で雰囲気制御グローブボックスから取り出し、

再度写真撮影後各種分析に供した。なお、試験溶液中で新たに形成される皮膜ならびに皮膜を除去しない(大気中生成皮膜の形成された)表面の皮膜も分析し、 既存皮膜と新生皮膜の差異を検討するとともに温度による影響についても検討した。

#### ( )試験装置

雰囲気制御グローブボックス:地下環境シミュレーション装置、

図 2.1.2-1 参照

ポテンショスタット: 北斗電工製 HA-151

試験槽:図2.1.1-2参照

# ( ) 試験条件

材質:工業用純チタン(ASTM G2 相当品、表 2.1.1-2 参照) 1 水準

試験片形状: 10×10×1<sup>t</sup>mm (XPS 分析用)

30×30×0.1<sup>t</sup>mm (その他の分析用)

試験片表面仕上げ:#600SiC 研磨乾式仕上げ

試験温度:50、80 2水準

溶液組成:人工海水(ASTM D 1152 準拠)

浸漬期間:0、15日

気相部雰囲気:酸素濃度 0.1ppm 以下

試験件数:2温度×2期間×1溶液条件×N3

- ·1 枚目···XPS 分析用
- ・2 枚目・・・X 線回折(XRD) 表面変化確認、表面観察 断面透過電子顕微鏡 観察(TEM) ミクロ組織観察 硬さ測定用
- ・3 枚目・・・水素吸収分析用

# ()分析・測定項目ならびに分析条件

試験片の外観変化

表面層の顕微鏡観察

研磨部ならびに未研磨部の表面状況を調べるために走査型電子顕微鏡(SEM) を用いて表面観察を行った。

分析試料:80 × 直後···研磨部

80 ×15 日浸漬後···研磨部、未研磨部(大気酸化皮膜部)

50 ×15 日浸漬後···研磨部

観察装置:日立製作所製 S-4500 電界放射型走査電子顕微鏡

加速電圧:15kV

#### 硬さ測定

研磨部ならびに未研磨部の水素吸収、水素化物の生成を確認するために、ナノインデンターを用いて、試験片の押し込み深さと硬さおよびヤング率の関係について調べ、表面層の硬さおよびヤング率を評価した。なお、2.1.3 項における定電流印加試験片(50 ×2160hr)についても比較のために硬さ測定を実施した。

分析試料:80 ×直後···研磨部

80 ×15 日浸漬後···研磨部、未研磨部(大気酸化皮膜部)

50 ×15 日浸漬後···研磨部

50 × 2160hr (定電流印加試験片)

測定装置: MTS 社製 Nano Indenter XP (解析用ソフト:Test Works 4)

Tip 先端:ダイヤモンド(XP)

押し込み深さ:2000 (nm) (設定)

N数:15 (1×15) サンプル5のみ任意

測定点間隔:70 (µm) サンプル5のみ任意

測定項目:硬さ及びヤング率

測定環境:室温23 (空調装置)

標準試料:フューズドシリカ

#### 表面変化確認

研磨部ならびに未研磨部の表面状況、特に酸化物ならびに水素化物の形態を調べるために電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて表面観察を行った。

分析試料:80 × 直後···研磨部

80 ×15 日浸漬後···研磨部、未研磨部(大気酸化皮膜部)

50 ×15 日浸漬後···研磨部

観察装置:日立製作所製 S-4500 電界放射型走査電子顕微鏡

加速電圧:15kV

試験後試験片の表面皮膜分析

研磨部ならびに未研磨部の表面皮膜の性状を調べるために X 線回折、in situ(雰囲気制御下) XPS、断面 TEM を用いて分析を行った。

分析試料:80 × 直後···研磨部

80 ×15 日浸漬後···研磨部、未研磨部(大気酸化皮膜部)

50 ×15 日浸漬後···研磨部

# · X 線回折

測定装置:理学製 RINT 1500

回折方法:薄膜法

管球:Cu

管電圧×管電流:50kV×200mA

ゴニオメーター: 広角ゴニオメーター

サンプリング幅:0.020°

走查速度:4.000°/min.

発散スリット: 0.20mm

散乱スリット:8.00mm

受光スリット: 5.00mm

## · in situ XPS

測定装置:パーキン・エルマー社製 PHI5400MC X線光電子分光装置

X 線源:MgK

X 線出力: 400W (15 k V × 26.7mA)

分析領域:1.1mm

光電子取り出し角:45°(試料表面と検出器のなす角)

Ar+スパッタ速度: SiO<sub>2</sub> 換算で 1.50nm/min. (3kV × 25mA)

帯電補正:なし

#### ・断面 TEM

## 試料作製:

試料表面に Pt-Pd 蒸着後、カーボン膜および W 膜のコーティングを行った。Pt-Pd 蒸着は表面皮膜との界面を判別しやすくするため、カーボン膜および W 膜のコーティングは試料最表面を保護するためである。その後、マイクロサンプリング法により摘出し、FIB 加工により薄膜化した。

薄膜処理装置:日立製作所製 集束イオンビーム加工装置 FB-2000A (FIB)

加速電圧:30kV

#### 観察および分析条件

装置:日本電子製電界放射型透過電子顕微鏡 JEM-2010F (FE-TEM)
Noran 社製 EDX 分析装置 Vantage

加速電圧:200kV

ビーム径:約1nm·・・その他の試験片

約 100nm・・・80 × 15 日浸漬(ビーム径を小さくすると皮膜に穴があくため)

#### 水素吸収量分析

水素吸収に及ぼす還元雰囲気下における表面研磨の影響を調べるために水素分析を行った。

分析試料:80 ×15 日浸漬後···研磨部

50 ×15 日浸漬後···研磨部

分析方法:不活性ガス融解 熱伝導度法

分析装置: LECO 社製 RH-404

#### ミクロ組織観察

研磨部ならびに未研磨部の水素化物の発生状況を調べるために断面ミクロ組織 観察を行った。

分析試料:80 × 直後···研磨部

80 ×15 日浸漬後···研磨部、未研磨部(大気酸化皮膜部)

50 ×15 日浸漬後···研磨部

測定装置:ニコン製 EPIPHOT 300

試験溶液の pH 測定

試験後の試験溶液の性状変化を調べるために pH 測定を行った。

分析溶液:80 ×15 日浸漬後

50 ×15 日浸漬後

測定方法:ガラス電極法

# (3) 評価項目

還元性雰囲気におけるチタン表面の皮膜(研磨部)の性状、特に酸化物の状態 を把握するとともに大気酸化皮膜(未研磨部)との差異を評価する。

還元性環境下における水素化物の成長状況を評価する。

別途実施のアンプル試験後の表面皮膜特性評価と合わせて、還元性環境下での チタンの酸化物、水素化物の成長モデルを検討する。

#### (4) 試験結果

#### ( )電位の経時変化

図 2.1.1-3、図 2.1.1-4 に各温度におけるスクラッチ直後の腐食電位の経時変化、図 2.1.1-5 にスクラッチ試験期間における腐食電位の経時変化および表 2.1.1-3 に試験前後の pH 測定結果を示す。

チタンを雰囲気制御グローブボックス(UDES)内の人工海水中に浸漬すると、浸漬直後の腐食電位はいずれの温度においても約- $400 \sim -350$ mV vs. SHE 程度を示し、その後、電位が徐々に上昇し、スクラッチ直前の腐食電位は、80 では約- $350 \sim -250$ mV vs. SHE、50 では約-250mV vs. SHE 程度を示した。これらの電位は短期間の浸漬期間ではあるが、大気酸化皮膜( $TiO_2$ )が存在するチタンが、還元雰囲気下におかれた場合の初期の腐食電位であると思われる。

次に、チタン表面をエメリー研磨紙(#800SiC)で研磨(スクラッチ)したところ、 その直後に電位は卑方向に移行し、いずれの温度でも約-1100~-1000mV vs. SHE 程 度の値を示した。これらの電位は新生面が露出したと考えられる研磨部と大気酸化皮膜が残存する未研磨部との混成電位を示していると考えられることから、チタン表面をスクラッチすることにより、電位の低下が見られたことは大気中で生成した酸化皮膜は除去されたものと判断される。

スクラッチ後のチタンの腐食電位は、スクラッチを止めた直後に、貴側に移行し、 80 では約6分、50 では約12分で、元の電位まで復元した。このことは、温度が 高い方が酸化皮膜の成長が速いことを示している。

その後、スクラッチ試験装置から試験片を浸漬用セルに移動させて約 15 日間人工海水中で浸漬試験を行った。

浸漬中の腐食電位は浸漬直後の電位から、一旦、卑側に移行した。この現象については、後述の XPS 分析や断面 TEM 観察結果から、研磨直後のチタン表面がチタン酸化皮膜に覆われていたのに対し、浸漬後のチタン表面は Si の酸化皮膜で覆われていることが判明した。したがって、研磨直後から Si 酸化皮膜が成長することにより、カソード反応が抑制され、電位が低下したものと思われる。

その後、浸漬期間の経過とともに腐食電位は徐々に上昇し、50 では 250 時間経過後から上昇速度が緩やかになり、試験終了時には約-380mV vs. SHEを示した。80 においては、腐食電位の上昇速度は試験期間を通じてほぼ一定で、試験終了時には、50 の場合と同じ約-380mV vs. SHEを示した。この上昇傾向の差異は、温度によって皮膜成長速度に差異があるためと思われる。また、試験終了時においても、電位は上昇傾向を示していることから、最終的には試験前の電位近傍まで上昇するものと思われる。

試験前後の pH 測定結果から、試験前後で溶液の pH に変化は生じないことが確認された。

#### ( )試験片の表面状況

図 2.1.1-6 にスクラッチ試験後試験片の外観例、図 2.1.1-7~図 2.1.1-9 にスクラッチ試験後試験片の表面 SEM 像および図 2.1.1-10~図 2.1.1-12 にスクラッチ試験後試験片の FE-SEM 像を示す。

試験片表面は、スクラッチ直後には金属光沢を有していたが、試験後の試験片表面には緑色の皮膜が観察され、特に80 における試験片でその傾向が顕著であった。

それぞれの試験片の表面状況を詳細に観察するために電界放射型の走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察を行った。

80 試験における研磨直後の試験片は、#800SiC 研磨紙による研磨痕が観察されたのみであった。また、15 日間浸漬した試験片の内、80 における研磨部と未研磨部とを比較すると、未研磨部の方には明瞭に試験片作成時の研磨痕が観察される。一方、15 日浸漬後の研磨部ではその研磨痕が観察されない。このことから、研磨部の方が未研磨部より浸漬期間中の皮膜が厚く成長しているものと考えられる。

また、50 の研磨部と80 の研磨部とを比較した場合は、50 の研磨部の方が、明瞭に研磨痕が観察される。したがって、80 の方の皮膜が厚く成長しているものと考えられる。

更に拡大観察した結果(図 2.1.1-11 ) 80 の 15 日浸漬試験片表面では凹凸もなく、 平坦な表面である。一方、50 の 15 日浸漬試験表面は水素化物のような線状の模様 が無数に観察された(図 2.1.1-12 )。これらの違いは試験片表面の皮膜厚さの差による ものと考えられ、後述の断面 TEM 観察における表面の断面形状とも一致している。

## ( )試験後試験片の表面皮膜分析

図 2.1.1-13 に各スクラッチ試験後試験片の X 線プロファイル、図 2.1.1-14~図 2.1.1-46 にスクラッチ試験後試験片の XPS 分析結果、図 2.1.1-47~図 2.1.1-58 にスクラッチ試験後試験片の断面 TEM 観察結果および EDX 分析結果を示す。

表面皮膜の X 線回折の結果、15 日間浸漬した試験片にはチタンの酸化皮膜 ( $TiO_2$ ) の存在が確認された。また、 $50 \times 15$  日研磨部、 $80 \times 15$  日未研磨部および  $80 \times 15$  日研磨部の序列で水素化物のピーク強度が増加していた。

80 研磨直後の XPS 分析結果から、最表面には炭酸カルシウム( CaCO<sub>3</sub>、図 2.1.1-17、図 2.1.1-22 ) が、その下層でチタンの酸化物が存在していることがわかる。Ti のモンタージュスペクトル(図 2.1.1-19)では TiO<sub>2</sub>と TiOOH とが区別が付かないが、O のモンタージュスペクトル(図 2.1.1-18)から Ti-O にピークが見られることから、この酸化物、つまり還元雰囲気下で生成される酸化皮膜は TiO<sub>2</sub>であると思われる。また、その酸化膜厚さは約 10nm であった。大気酸化皮膜厚さが数 nm 程度であることから、還元条件下で生成した皮膜は大気酸化皮膜の約 2 倍程度の厚さである。

80  $\times$  15 日浸漬した試験片は、研磨部ならび未研磨部とも表面にチタンは検出されず、主として Si ならび Mg の酸化皮膜 (SiO $_2$ 、MgO) が存在していることがわかった。

 $50 \times 15$  日浸漬した試験片は、表面にはチタンは検出されず、Si ならび Mg の酸化皮膜  $(SiO_2, MgO)$  が検出された。これらの皮膜厚さが 80 の場合よりも薄いため、その下層でチタンの酸化物  $(TiO_2)$  が存在していることがわかった。

これらの浸漬試験片表面は、最表面に Si ならび Mg の酸化皮膜 ( $SiO_2$ 、MgO)が、その下層にチタンの酸化物 ( $TiO_2$ )が存在する構造である。

後述のアンプル試験ならびに電気化学的加速試験においても、これら Si と Mg の酸化物が観察されており、かつ、アンプル試験時の皮膜厚さが、スクラッチ試験よりも薄いことから、これらの皮膜は試料電極の電位が低下することによって、より厚く成長するものと思われる。したがって、この Si ならびに Mg 酸化物は温度の上昇ならびに電位の低下により、その生成速度が大きくなると判断される。ただし、Mg は試験溶液である人工海水中に存在するが、Si は人工海水中には存在しない。Si の由来となる物質としては試験容器であるガラスセルが有力であるが、中性環境中でガラスセルが溶出するとは考えがたいため、今後の実験においてこの Si 酸化物の析出原因を検討する必要がある。

断面 TEM 分析から、80 研磨直後の試験片表面には約 5nm の皮膜(図 2.1.1-47 中 1 部)が観察され、EDX 分析から、その皮膜は Ti の酸化物であることがわかった。この皮膜は高倍率 TEM 像から非晶質皮膜であると思われる(図 2.1.1-48~図 2.1.1-49)。

80 ×15 日浸漬の研磨部は表面に 400~500nm 程度厚さの皮膜(図 2.1.1-50 中 1 部)が観察され、EDX から Si, Mg、O が検出されていることから、この表面皮膜は上述の XPS 分析においても検出された Si, Mg の酸化皮膜である。その下層部に Ti の酸化物(図 2.1.1-50 中 2 部)が部分的に存在し、その皮膜厚さは約 100nm であった。また、その電子線回折がハローパターンであることから、非晶質構造を有しているものと思われる。(図 2.1.1-50~図 2.1.1-52)。未研磨部表面においても同様の Si, Mg の酸化皮膜が存在したが、その下層部には Ti の酸化皮膜が見られない(図 2.1.1-53)。図 2.1.1-48 のように大気酸化皮膜厚さは数 nm 程度の厚さであることから、この観測

倍率では観察されなかったものと思われる。このことから、還元雰囲気で研磨した試験片表面には大気酸化皮膜よりも厚い酸化皮膜が成長することがわかる。

50 × 15 日浸漬の研磨部も試験片表面には Si, Mg の酸化皮膜が存在しており、その下層部に約 100~150nm の Ti の酸化皮膜が見られた(図 2.1.1-56~図 2.1.1-58)。 なお、15 日浸漬試験表面で観察された Si, Mg の酸化皮膜は、その電子線回折がハローパターンを示したことから、非晶質構造を有していることがわかった(図 2.1.1-53~図 2.1.1-55)。

#### ( )試験後試験片の表面硬さ測定結果

図 2.1.1-59 および図 2.1.1-60 に各スクラッチ試験後試験片表面の押し込み深さと硬さおよびヤング率との関係を示す。なお、図中には後述の定電流印加試験後試験片ならびに試験前試験片の測定結果も併せて示した。

はじめに硬さについてみると、試験前の試験片(図 2.1.1-59 中 印)では、表面からの硬さが上昇し、深さ約 100nm 付近で硬さが最大約 5 GPa となり、その後は深さ方向に向かって徐々に低下する。1000nm 以深では約 4 GPa の一定値を示している。試験前試験片に比べて顕著に高い硬さを示すのは、定電流印加試験片(図中 印)であり、表面に生成した水素化物によるものと考えられる。

スクラッチ試験後試験片では、50 ×15 日浸漬研磨部、80 研磨直後、80 ×15 日浸漬研磨部、80 ×15 日浸漬研磨部、80 ×15 日浸漬未研磨部の序列で、表面硬度が低下していた。

80 ×15 日浸漬試験片ではいずれも押し込み深さと共に硬度が上昇し、研磨部では深さ 600~800nm 程度の位置で最高硬度を示した。定電流印加試験片の硬度分布から水素化物生成により硬度が上昇するとすれば、Ti の酸化皮膜下層部に位置するこの部分に Ti の水素化物が存在している可能性が考えられる。なお、表面から 2000nm 程度では試験前試験片と同等の硬さであった。

ヤング率に関しては、明らかに水素化物が表面に存在している定電流印加試験片の み試験前試験片のヤング率より高い値を示した。このことから、水素化物が存在する とヤング率が上昇するものと考えられる。

押し込み深さが深い位置、つまり水素化物が少ない、あるいは存在しないと考えられる母材部のヤング率は約 100~120Gpa を示し、試験前試験片と同等であった。

## ( )水素吸収量分析

表 2.1.1-4 にスクラッチ試験後試験片の水素分析結果を示す。

50 ×15 日浸漬試験片の水素濃度は 50ppm、80 ×15 日浸漬試験片の水素濃度は 120ppm であった。

初期の水素濃度は 3~4ppm であることから、いずれの試験でも明らかに水素濃度が上昇している。したがって、還元雰囲気中で大気酸化膜を除去することにより水素吸収量が増加するものと考えられる。また、50 に比べて 80 試験における水素吸収量が多いこともわかった。

# ( )ミクロ組織観察

図 2.1.1-61 にスクラッチ試験後試験片の断面ミクロ組織を示す。 いずれの試験片も光学顕微鏡レベルでは水素化物は観察されなかった。

## (5) 考察

還元性環境下での皮膜性状、水素吸収ならびに水素成長モデルに関して以下に考察する。

還元性雰囲気下でチタン表面に生成される酸化皮膜は XPS 分析ならびにスクラッチ試験時の電位から、大気環境下と同様に TiO2 であると思われる。ただし、その皮膜厚さは大気環境下での皮膜と比べて 2 桁程度大きい。また、水素分析結果ならびに後述のアンプル試験の水素吸収量を考慮すると、大気酸化皮膜が除去されることにより水素吸収量も増加する傾向を示すことがわかった。このことから、還元雰囲気では生成される酸化皮膜は大気中で生成される皮膜と比較して、何らかの欠陥が多い可能性が考えられる。

また、ナノインデンターによる硬さ測定から、Tiの酸化皮膜下層部において、僅かであるが、硬さの上昇が見られることから、チタンの水素化物はチタンの酸化皮膜の下層に存在している可能性がある。

一般的に、チタンオーバーパックの処分期間は環境の酸化性によって 4 段階に分類 されると思われる。

大気腐食の期間:水素吸収は起こらないと判断される。

酸化性腐食の期間:すきま腐食が生じなければ水素吸収は起こらないと判断される。

還元性腐食の期間において酸化性期間中に生成した酸化皮膜が残存している期間:後述のアンプル試験から、下記の反応が考えられ、皮膜成長に伴う水素吸収が生じる。ただし、表面には大気酸化皮膜である安定な TiO<sub>2</sub> が存在しているため、皮膜成長は少ないと判断される。

カソード反応: 2H<sub>2</sub>O + 2e 2OH + 2H(ほぼ全量水素吸収される)

アノード反応: Ti + 2H<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>(皮膜成長)

還元性環境で安定な皮膜が生成する期間: 過程と同様の腐食反応が考えられ、表面には大気酸化皮膜が存在する。外的要因により大気酸化皮膜が除去された部分では、大気酸化皮膜と結晶構造は同じであるが欠陥が多い TiO<sub>2</sub>(還元性環境下で安定な皮膜)が生成し、水素吸収が増加する可能性が考えられる。また、吸収された水素は還元性環境下で生成したチタンの酸化皮膜の下部に存在するものと考えられる。

カソード反応: 2H<sub>2</sub>O + 2e 2OH + 2H(ほぼ全量水素吸収される)

アノード反応: Ti + 2H<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>(皮膜成長)

#### (6) まとめ

スクラッチ試験において以下のことが判明した。

還元雰囲気中で研磨したチタン表面は、最表面には Si および Mg の酸化物、その下層には Ti の酸化皮膜が存在する構造を有しており、これら Si、Mg の酸化皮膜の成長速度は温度の上昇ならびに電位の低下幅に比例して増加する傾向を有した。 なお、Mg は人工海水中に存在する元素であるが、Si は人口海水中に存在しない元素であるため、セルに用いたガラスから溶解した可能性が考えられるが、今後の調査が必要である。

還元性環境下で大気酸化皮膜が除去された場合、その後に成長する酸化皮膜の構造は大気酸化皮膜と同じ TiO<sub>2</sub> であるが、その皮膜厚さは大気酸化皮膜と比較して 2 桁程度厚くなっていた。

水素分析結果ならびに後述のアンプル試験による結果を考慮すると、その皮膜

成長量が大きいほど、水素吸収量も多くなっていることがわかった。 このことから、還元性環境下で生成されるチタンの酸化皮膜は大気酸化皮膜よりも欠陥が多い可能性が考えられる。

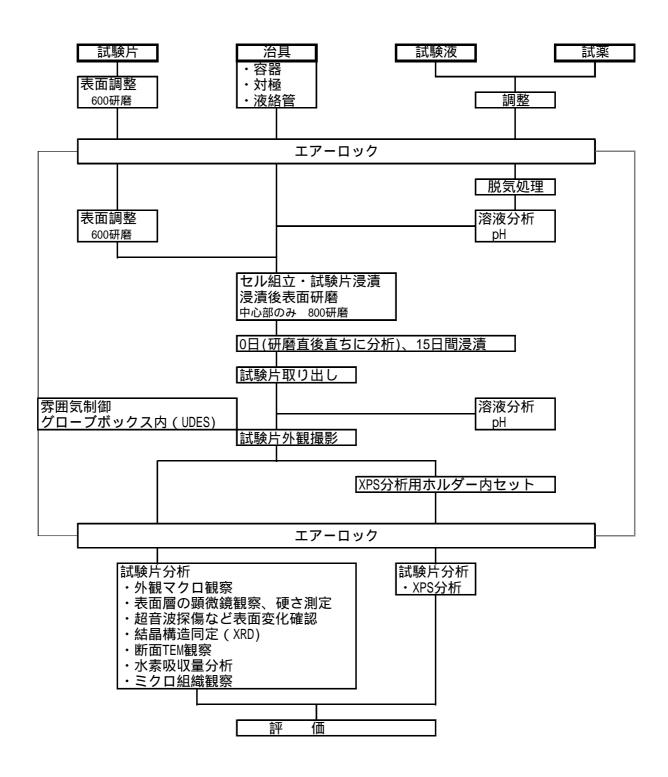
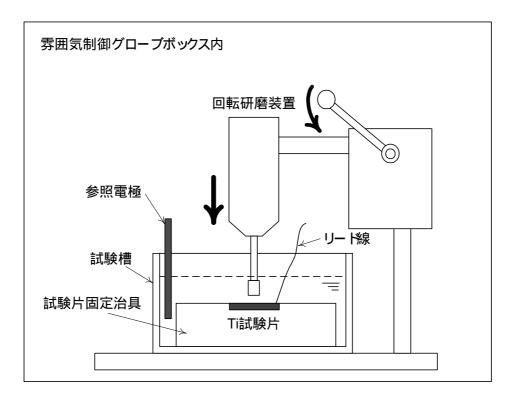


図 2.1.1-1 スクラッチ試験の試験フロー

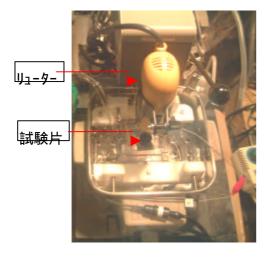


(a)概念図

# 大気下皮膜 (未研磨部)



新生皮膜(研磨部)





(b)スクラッチ後試験片の表面状況

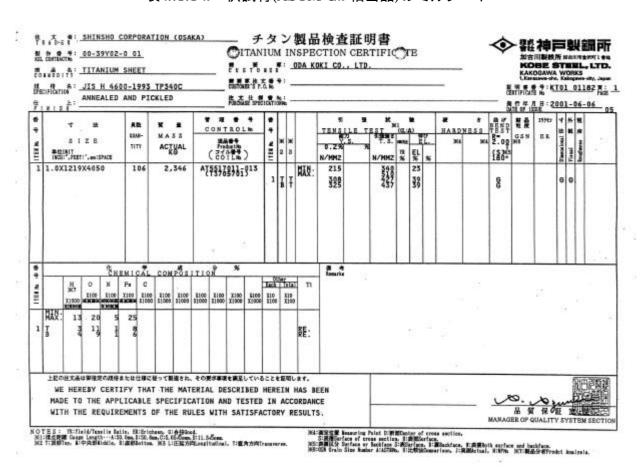
(c)外観

図 2.1.1-2 スクラッチ試験装置の模式図および外観

表 2.1.1-1 スクラッチ試験マトリクス

	試験	温度	分析	対象	分析	時期	
No.	50	80	酸化皮膜	新生皮膜	スクラッチ	15 日	皮膜分析
	30	80	致化汉族	机土汉族	直後	浸漬後	
0							
1							
2							
3							
4							

表 2.1.1-2 供試材(ASTM G2 相当品)のミルシート



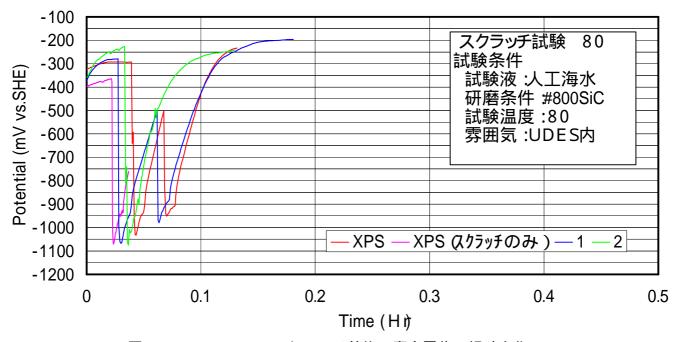


図 2.1.1-3 80 でのスクラッチ前後の腐食電位の経時変化

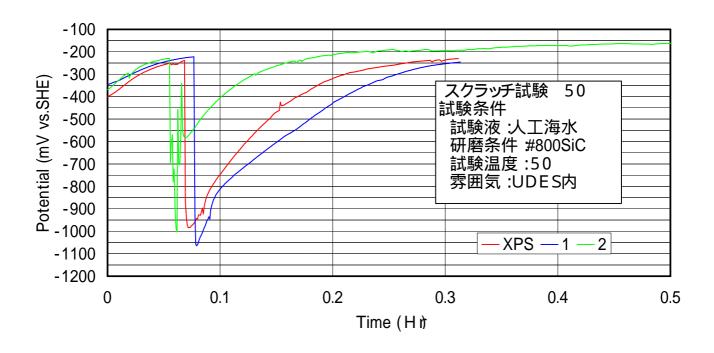


図 2.1.1-4 50 でのスクラッチ前後の腐食電位の経時変化

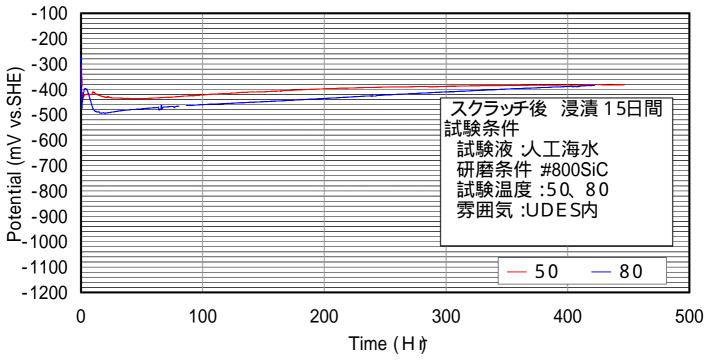


図 2.1.1-5 スクラッチ試験期間における腐食電位の経時変化

表 2.1.1-3 スクラッチ試験前後の試験溶液の pH 測定結果

試験温度	pН	
	試験前	試験後
50	8.0	7.9
80		7.9

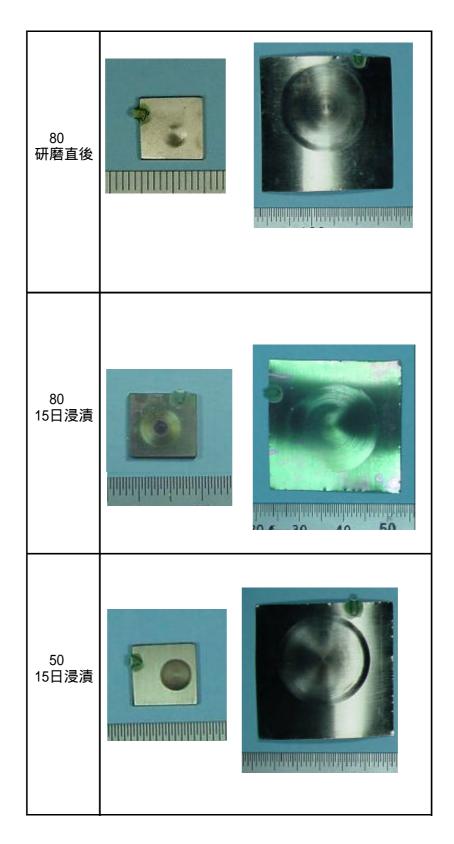


図 2.1.1-6 スクラッチ試験後の試験片外観例

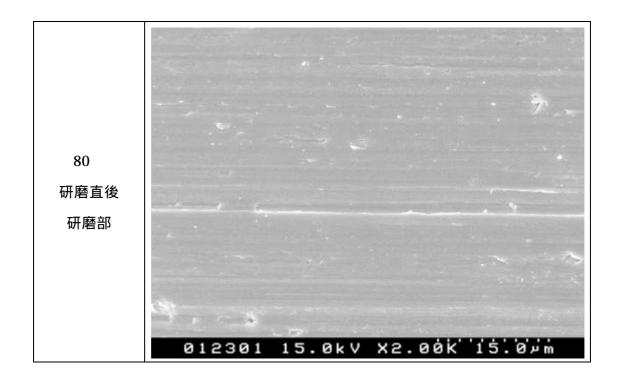


図 2.1.1-7 スクラッチ試験後試験片の表面 SEM 像-1

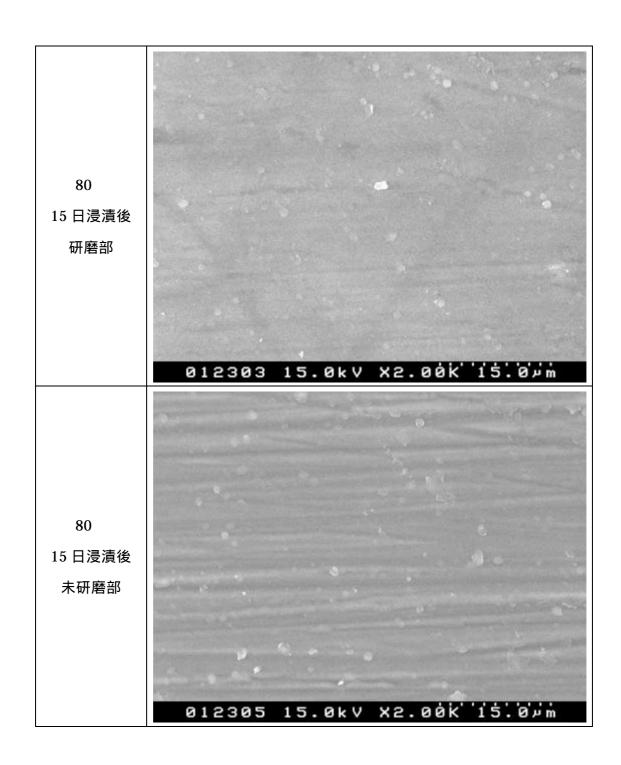


図 2.1.1-8 スクラッチ試験後試験片の表面 SEM 像-2

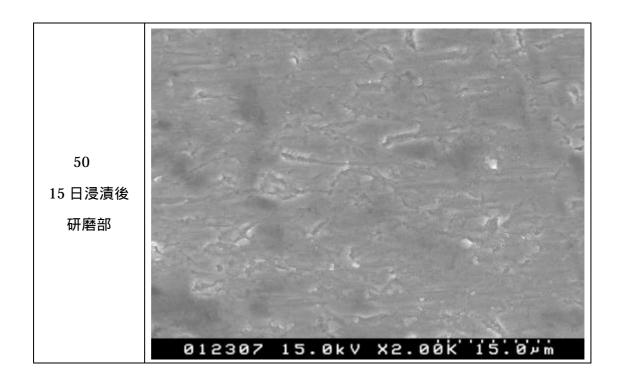


図 2.1.1-9 スクラッチ試験後試験片の表面 SEM 像-3

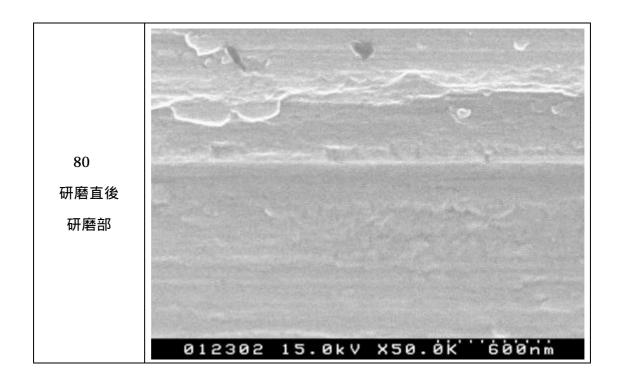


図 2.1.1-10 スクラッチ試験後試験片の FE-SEM 像-1

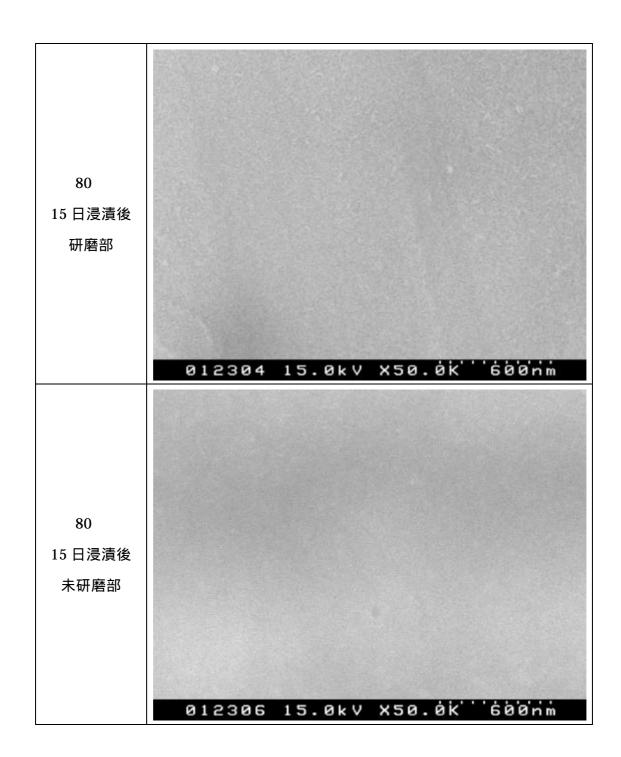


図 2.1.1-11 スクラッチ試験後試験片の FE-SEM 像-2

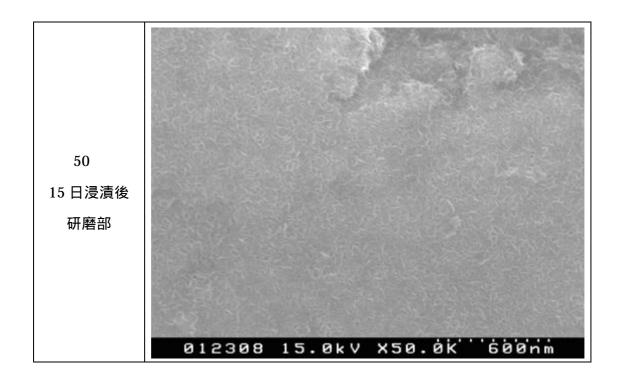


図 2.1.1-12 スクラッチ試験後試験片の FE-SEM 像-3

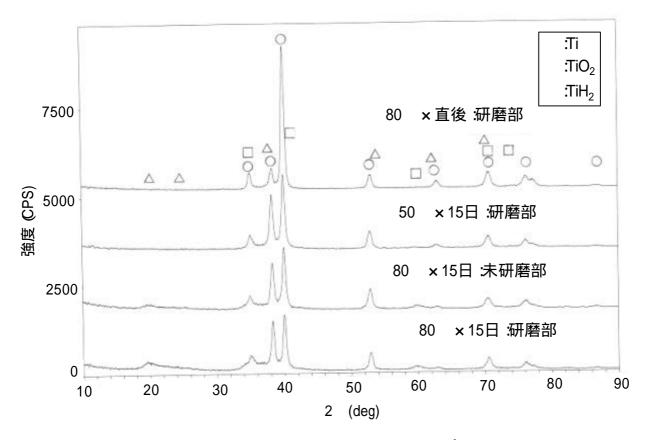


図 2.1.1-13 スクラッチ試験後試験片の X 線回折プロファイル

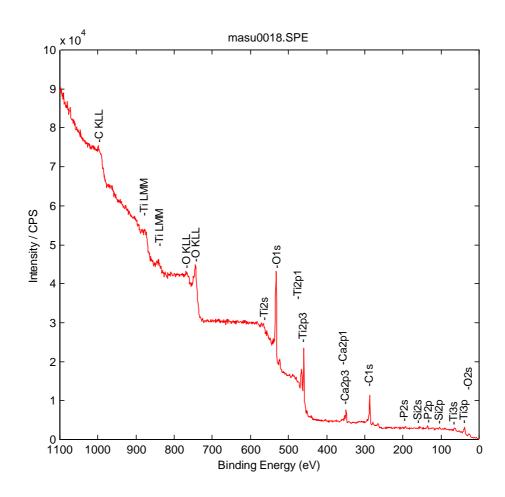


図 2.1.1-14 80 × 研磨直後試験片研磨部の最表面の広域光電子スペクトル

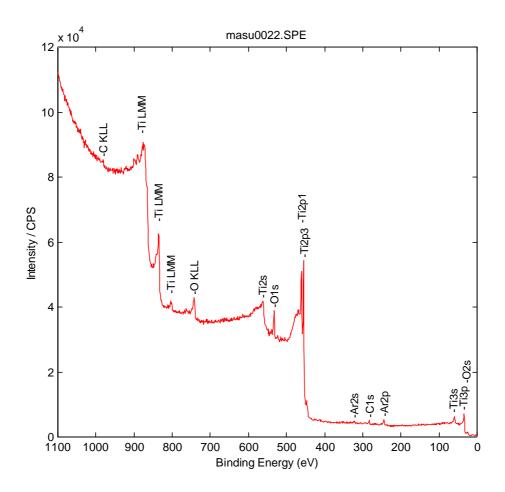


図 2.1.1-15 80 × 研磨直後試験片研磨部の深さ方向分析終了後の広域光電子スペクトル

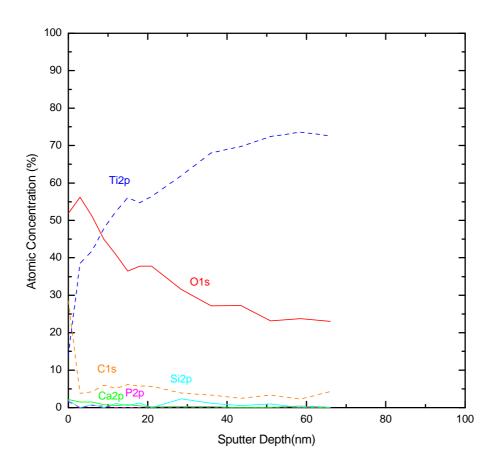


図 2.1.1-16 80 ×研磨直後試験片研磨部の深さ方向組成分布

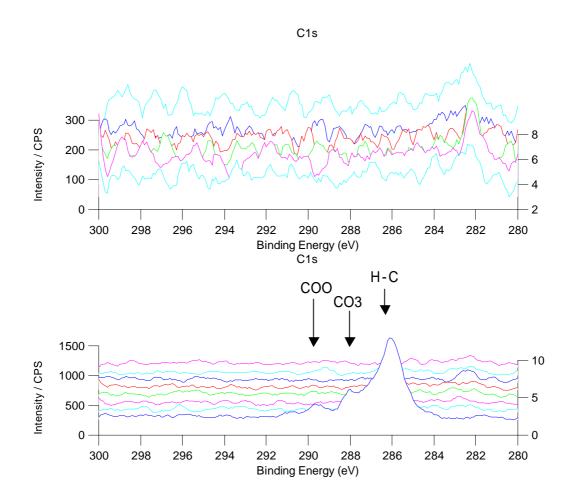


図 2.1.1-17 80 ×研磨直後試験片研磨部の C1s モンタージュスペクトル (下:最表面~21.0nm、上:~66.0nm)

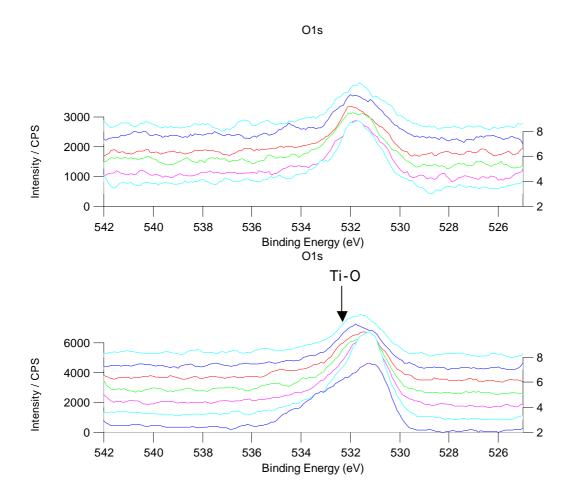


図 2.1.1-18 80 ×研磨直後試験片研磨部の O1s モンタージュスペクトル (下:最表面~21.0nm、上:~66.0nm)

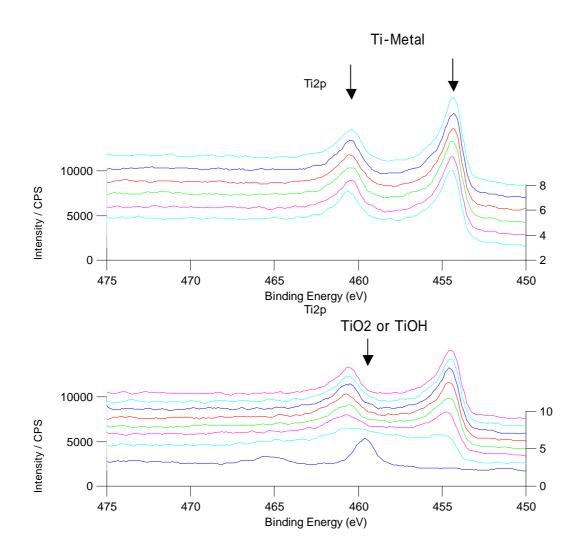


図 2.1.1-19 80 × 研磨直後試験片研磨部の Ti2p モンタージュスペクトル (下:最表面~21.0nm、上:~66.0nm)

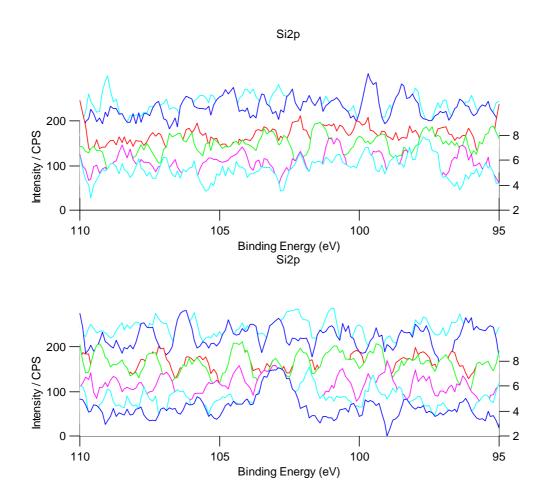


図 2.1.1-20 80 × 研磨直後試験片研磨部の Si2p モンタージュスペクトル (下:最表面~21.0nm、上:~66.0nm)

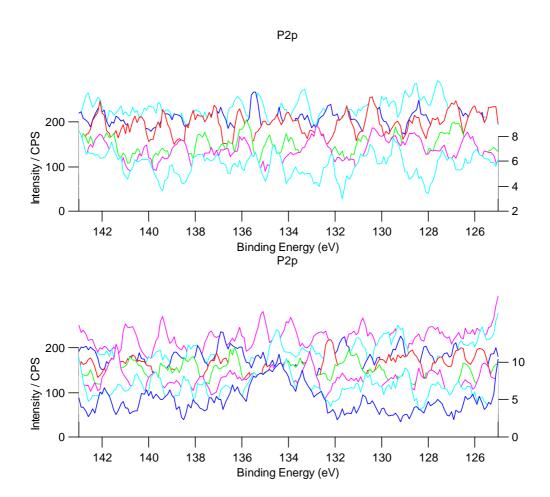


図 2.1.1-21 80 ×研磨直後試験片研磨部の P2p モンタージュスペクトル (下:最表面~21.0nm、上:~66.0nm)

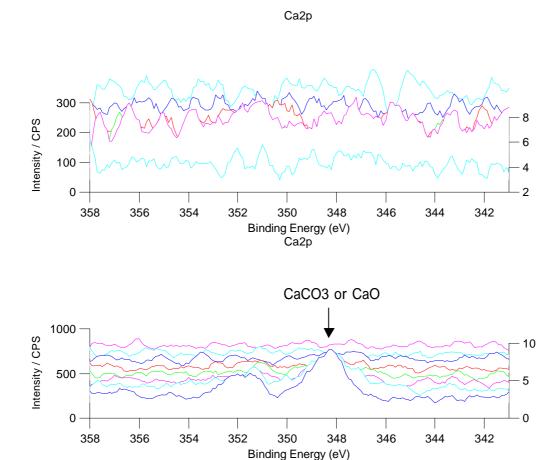


図 2.1.1-22 80 ×研磨直後試験片研磨部の Ca2p モンタージュスペクトル (下:最表面~21.0nm、上:~66.0nm)

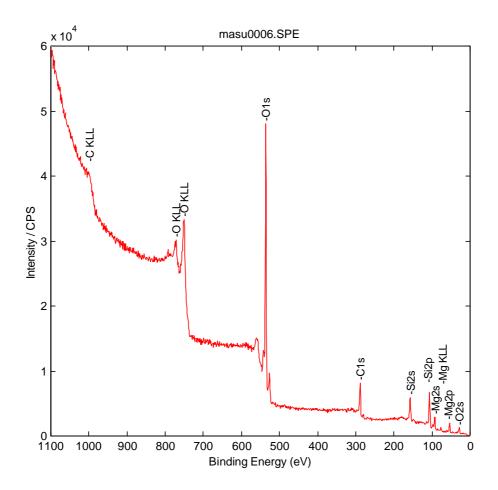


図 2.1.1-23 80 ×15 日浸漬試験片研磨部の広域光電子スペクトル

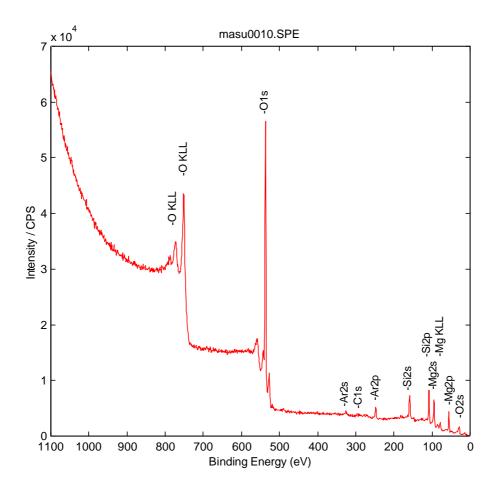


図 2.1.1-24 80 ×15 日浸漬試験片研磨部の深さ方向分析終了後の 広域光電子スペクトル

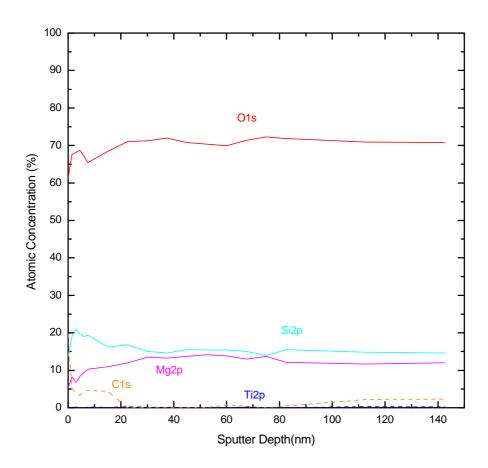


図 2.1.1-25 80 ×15 日浸漬試験片研磨部の深さ方向組成分布

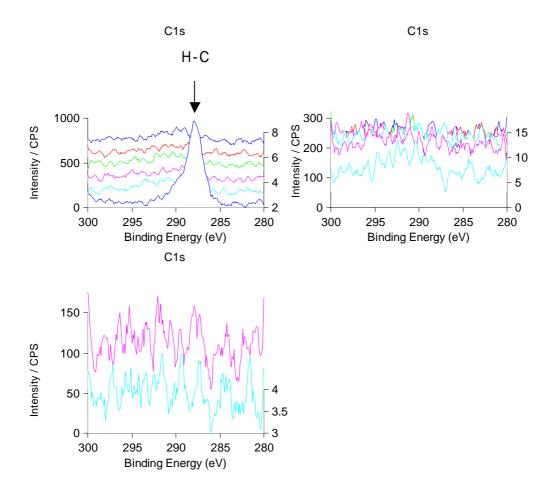


図 2.1.1-26 80 × 15 日浸漬試験片研磨部の C1s モンタージュスペクトル (上左:最表面~7.5nm、上右:~82.5nm、下左:~142.5nm)

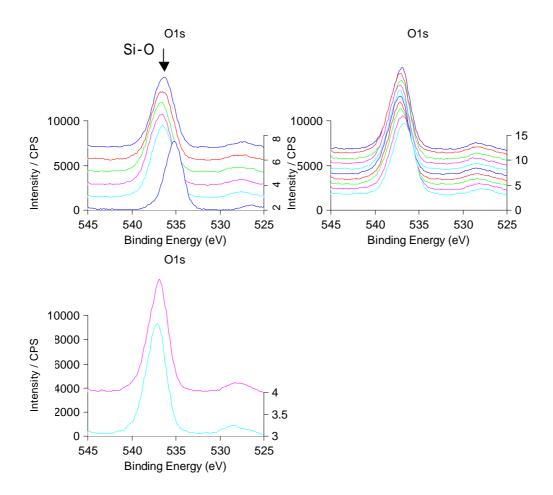


図 2.1.1-27 80 ×15 日浸漬試験片研磨部の O1s モンタージュスペクトル (上左:最表面~7.5nm、上右:~82.5nm、下左:~142.5nm)

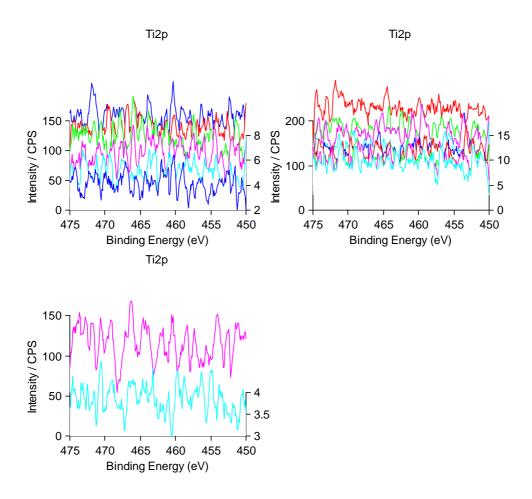


図 2.1.1-28 80 ×15 日浸漬試験片研磨部の Ti2p モンタージュスペクトル (上左:最表面~7.5nm、上右:~82.5nm、下左:~142.5nm)

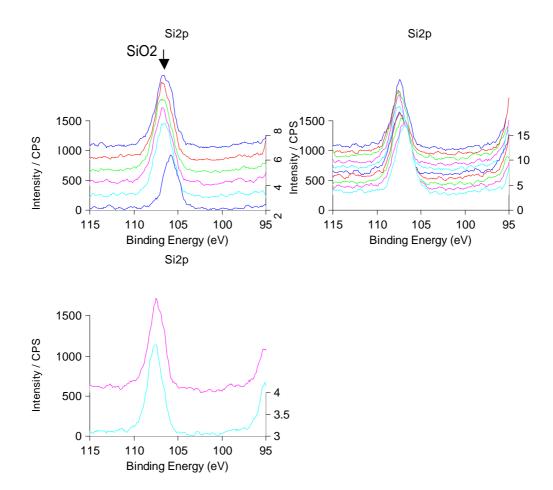


図 2.1.1-29 80 × 15 日浸漬試験片研磨部の Si2p モンタージュスペクトル (上左:最表面~7.5nm、上右:~82.5nm、下左:~142.5nm)

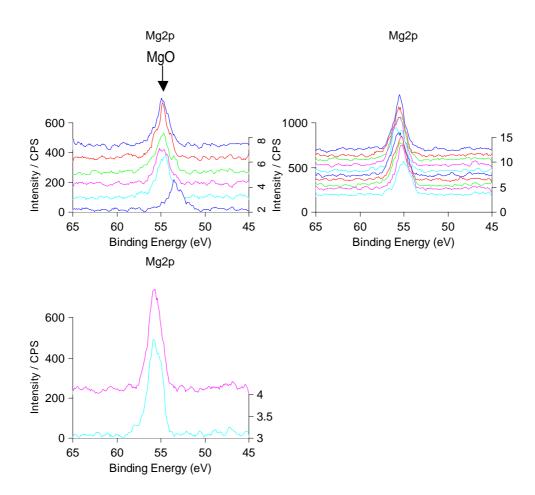


図 2.1.1-30 80 × 15 日浸漬試験片研磨部の Mg2p モンタージュスペクトル (上左:最表面 ~ 7.5nm、上右: ~ 82.5nm、下左: ~ 142.5nm )

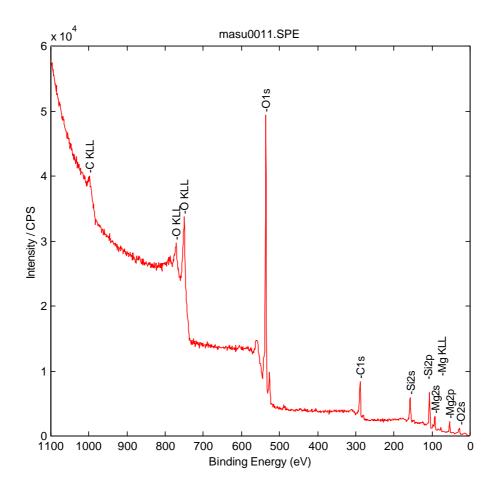


図 2.1.1-31 80 ×15 日浸漬試験片未研磨部の最表面の広域光電子スペクトル

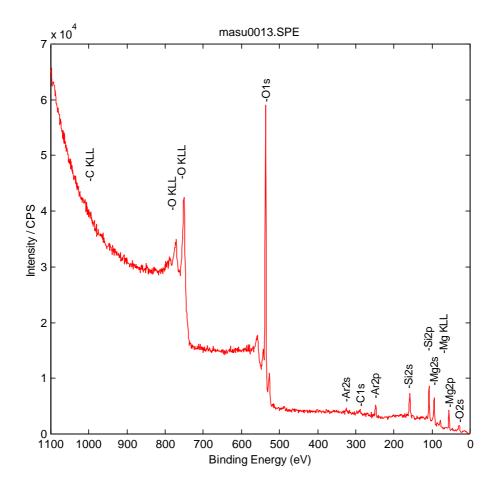


図 2.1.1-32 80 ×15 日浸漬試験片未研磨部の深さ方向分析終了後の 広域光電子スペクトル

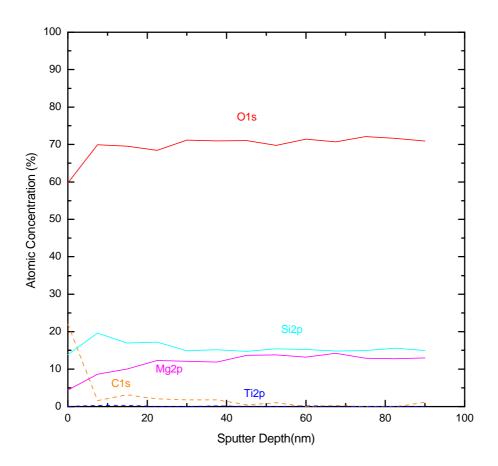


図 2.1.1-33 80 ×15 日浸漬試験片未研磨部の深さ方向組成分布

C1s

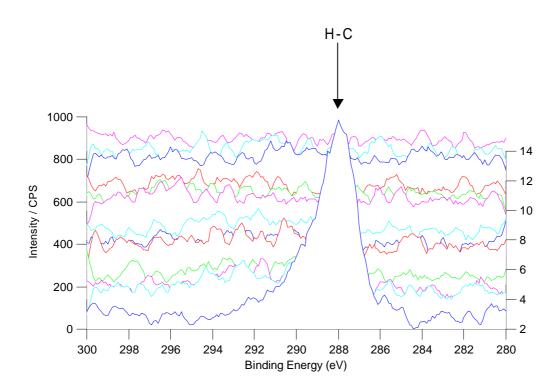


図 2.1.1-34 80 ×15 日浸漬試験片未研磨部の C1s モンタージュスペクトル

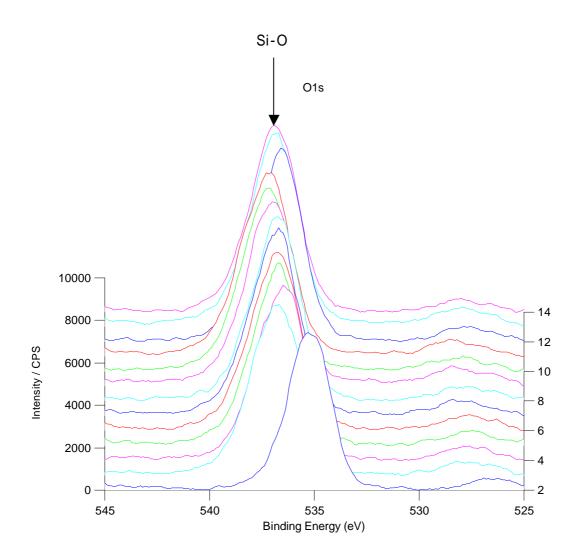


図 2.1.1-35 80 ×15 日浸漬試験片未研磨部の O1s モンタージュスペクトル

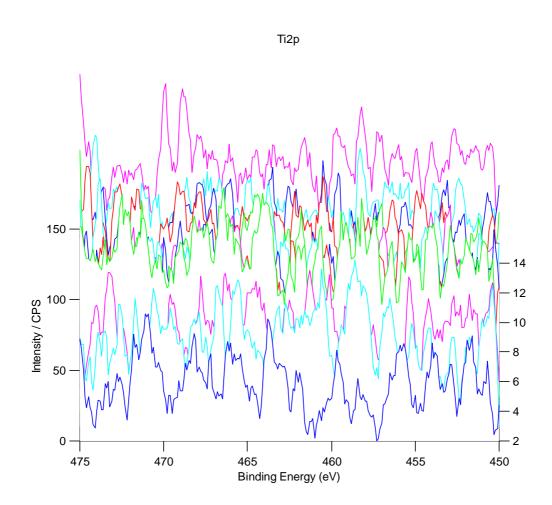


図 2.1.1-36 80 ×15 日浸漬試験片未研磨部の Ti2p モンタージュスペクトル

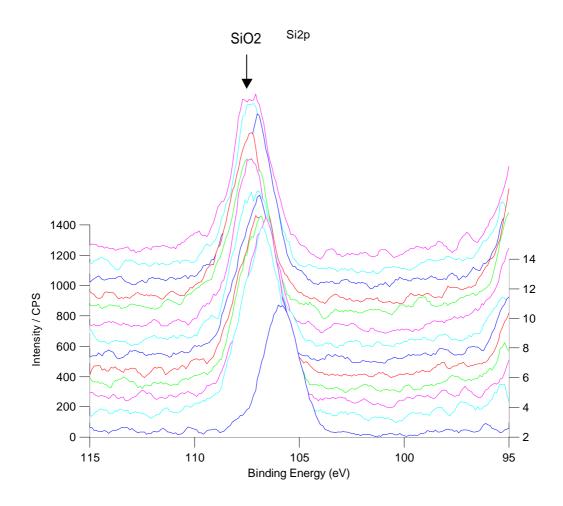


図 2.1.1-37 80 ×15 日浸漬試験片未研磨部の Si2p モンタージュスペクトル

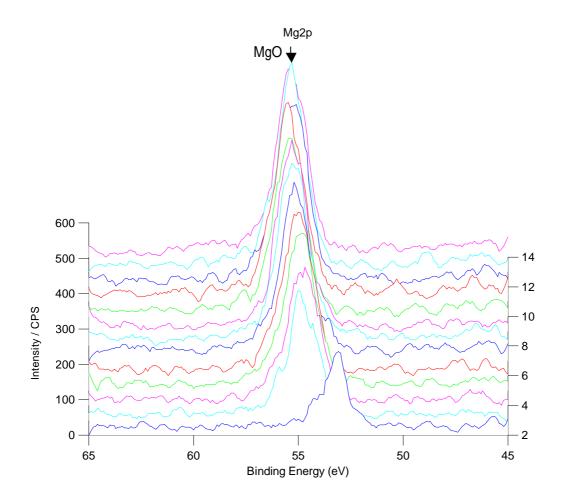


図 2.1.1-38 80 ×15 日浸漬試験片未研磨部の Mg2p モンタージュスペクトル

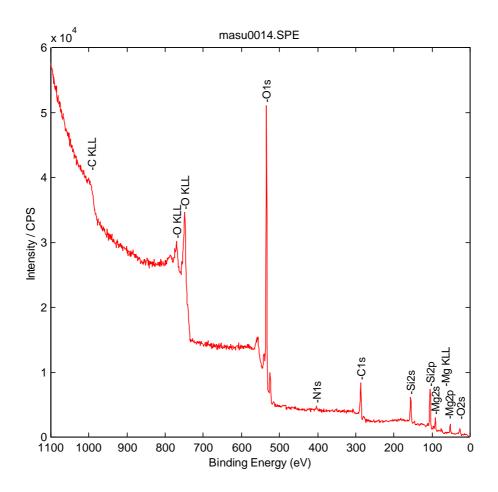


図 2.1.1-39 50 × 15 日浸漬試験片研磨部の最表面の広域光電子スペクトル

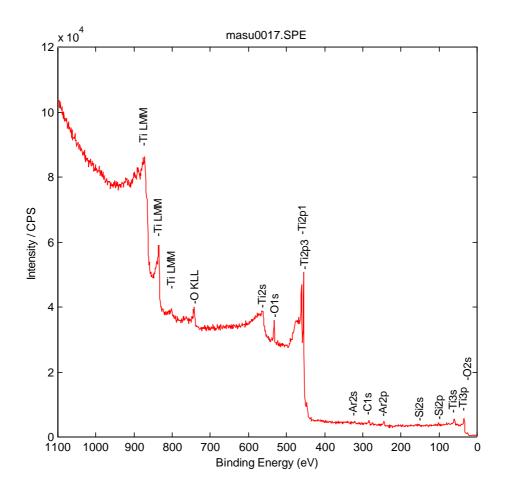


図 2.1.1-40 50 × 15 日浸漬試験片研磨部の深さ方向分析終了後の 広域光電子スペクトル

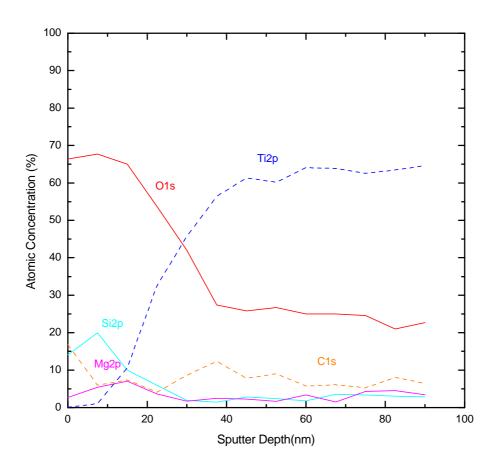


図 2.1.1-41 50 ×15 日浸漬試験片研磨部の深さ方向組成分布

C1s

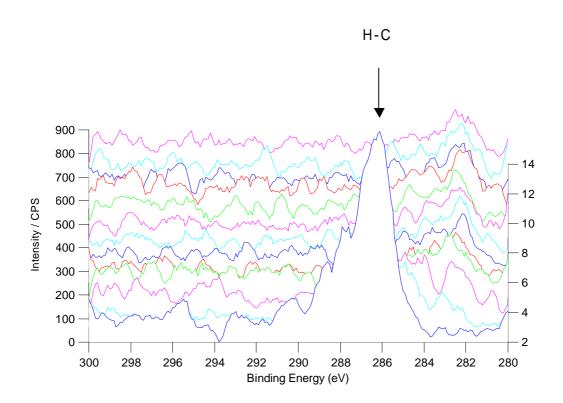


図 2.1.1-42 50 × 15 日浸漬試験片研磨部の C1s モンタージュスペクトル

O1s

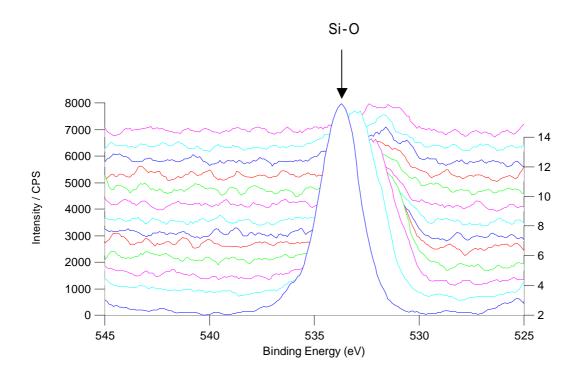


図 2.1.1-43 50 × 15 日浸漬試験片研磨部の O1s モンタージュスペクトル

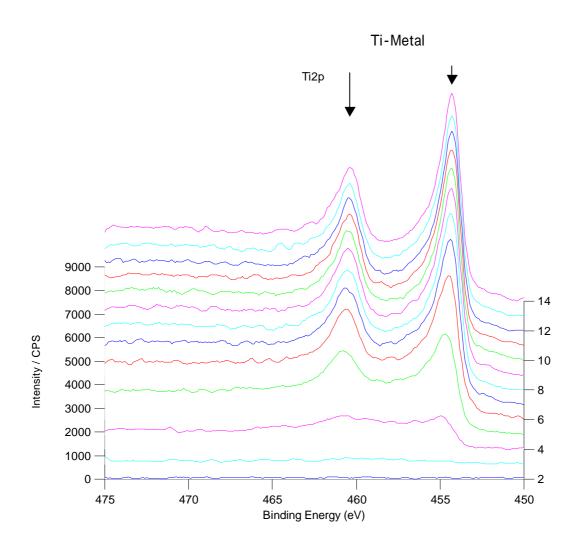


図 2.1.1-44 50 ×15 日浸漬試験片研磨部の Ti2p モンタージュスペクトル

Si2p

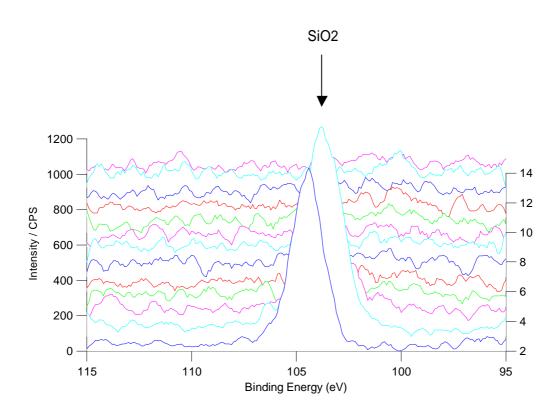


図 2.1.1-45 50 × 15 日浸漬試験片研磨部の Si2p モンタージュスペクトル

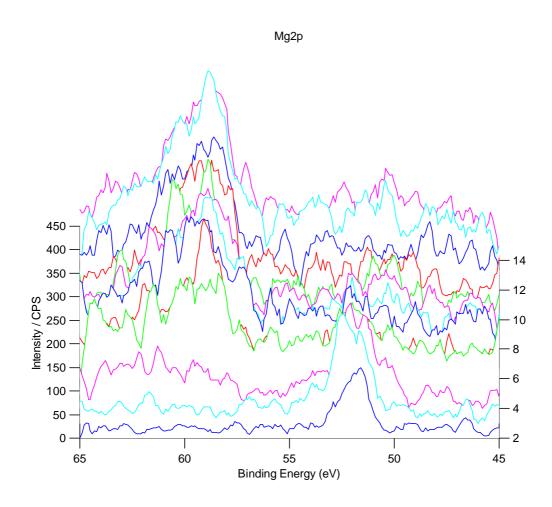


図 2.1.1-46 50 × 15 日浸漬試験片研磨部の Mg2p モンタージュスペクトル

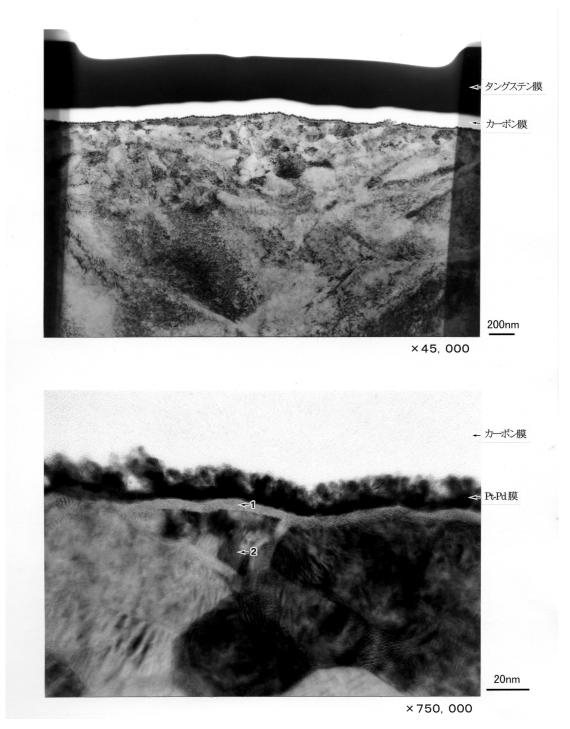


図 2.1.1-47 80 ×研磨直後試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-1

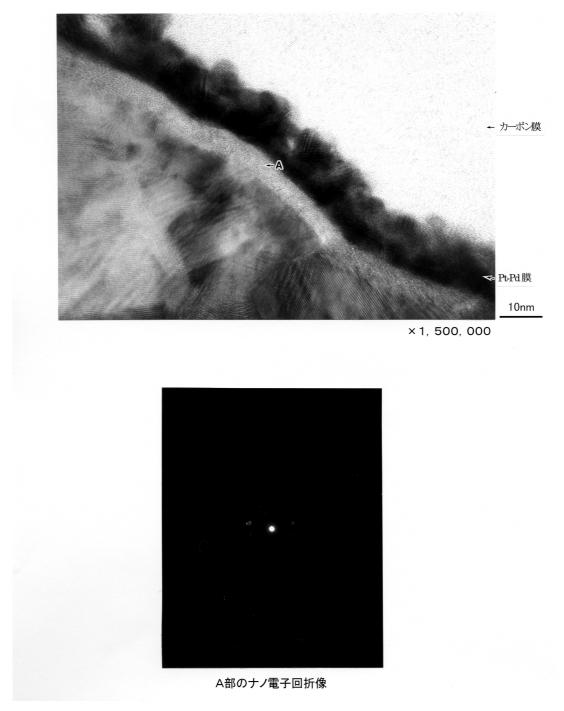


図 2.1.1-48 80 ×研磨直後試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-2

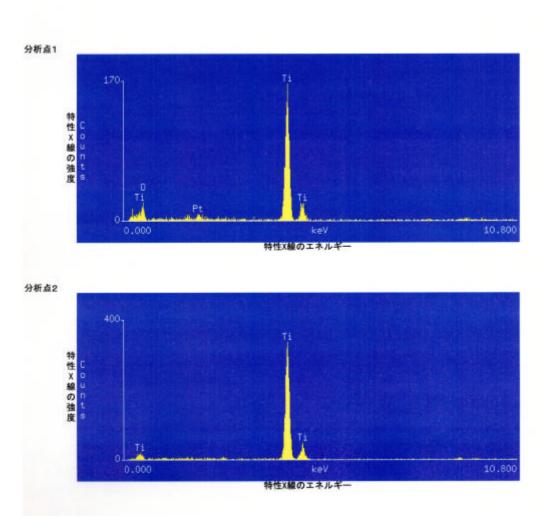


図 2.1.1-49 80 ×研磨直後試験片研磨部の断面 EDX 分析結果

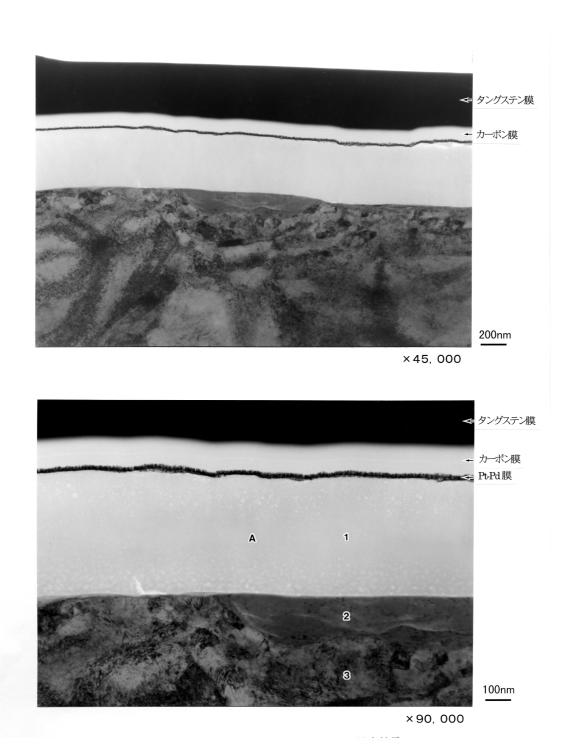


図 2.1.1-50 80 ×15 日浸漬試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-1

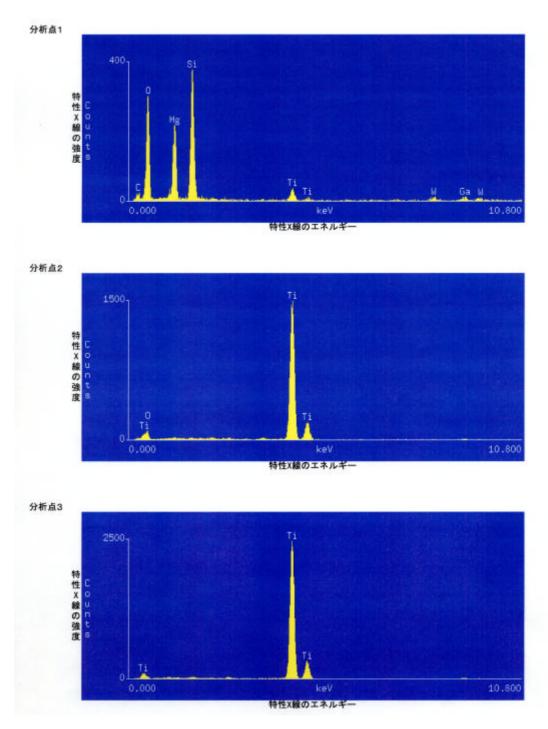
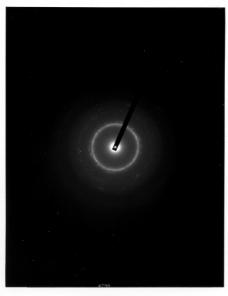


図 2.1.1-51 80 ×15 日浸漬試験片研磨部の断面 EDX 分析結果





B部の電子回折像

図 2.1.1-52 80 ×15 日浸漬試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-2

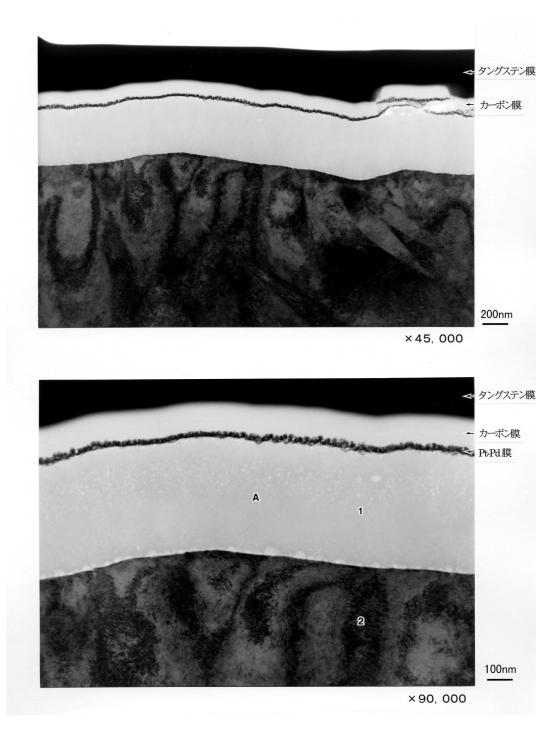


図 2.1.1-53 80 ×15 日浸漬試験片未研磨部の断面 TEM 観察結果-1

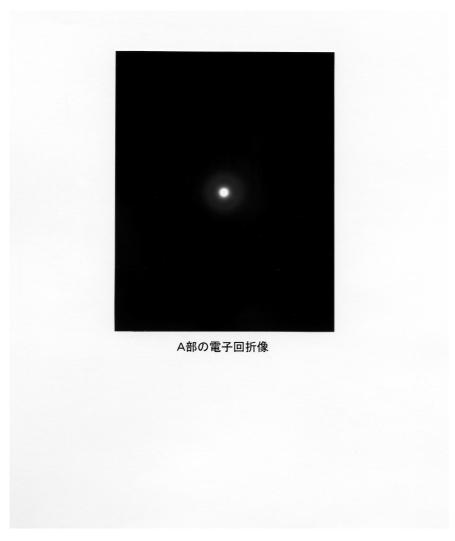


図 2.1.1-54 80 ×15 日浸漬試験片未研磨部の断面 TEM 観察結果-2

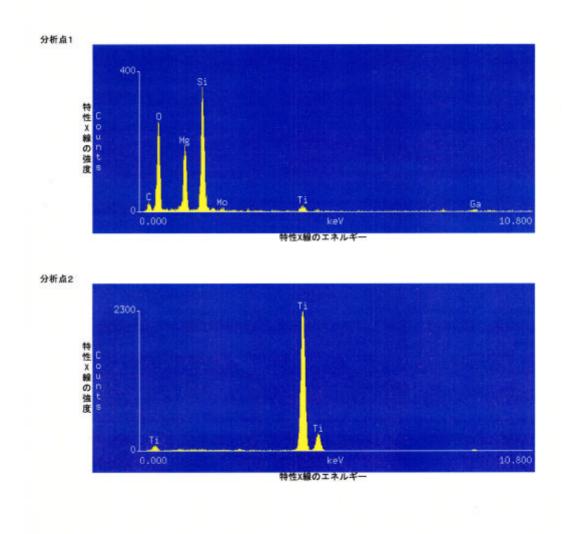


図 2.1.1-55 80 ×15 日浸漬試験片未研磨部の断面 EDX 分析結果

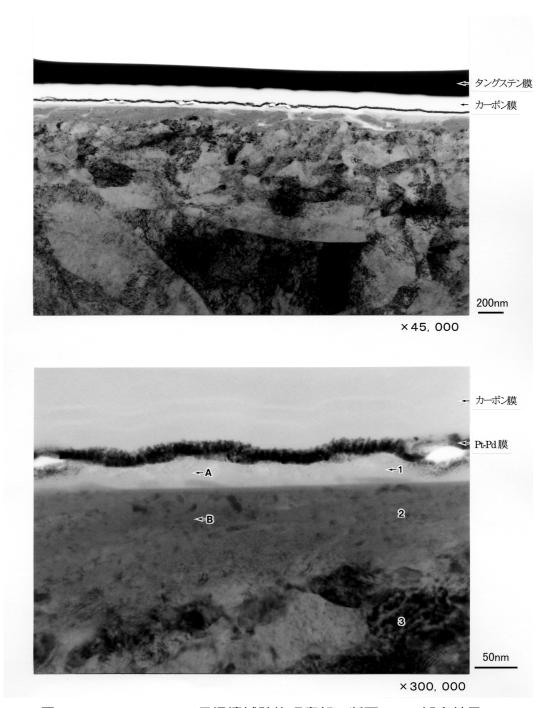


図 2.1.1-56 50 ×15 日浸漬試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-1

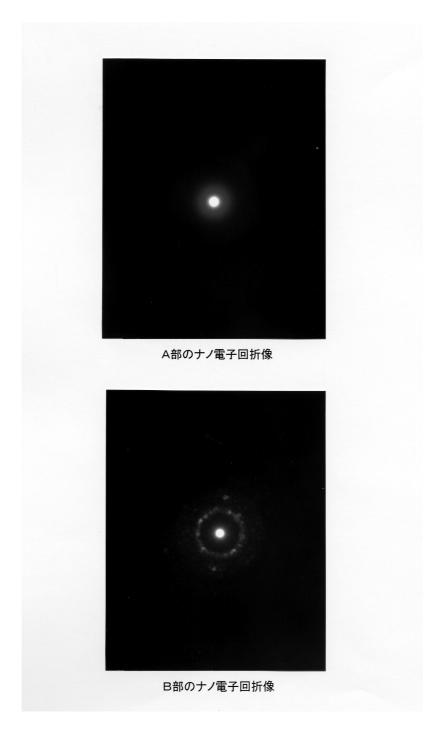


図 2.1.1-57 50 ×15 日浸漬試験片研磨部の断面 TEM 観察結果-2

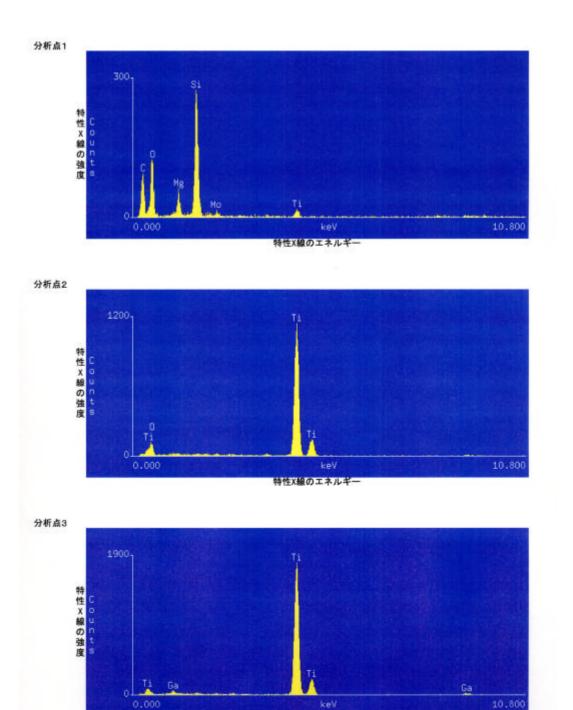


図 2.1.1-58 50 ×15 日浸漬試験片研磨部の断面 EDX 分析結果

特性X線のエネルギー

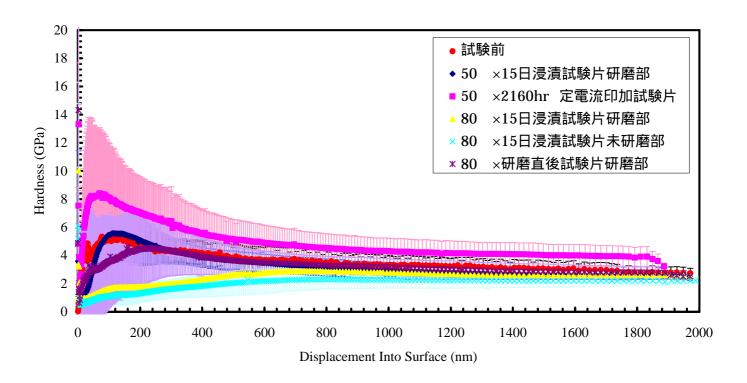


図 2.1.1-59 スクラッチ試験後試験片の表面からの深さ方向における硬さ分布

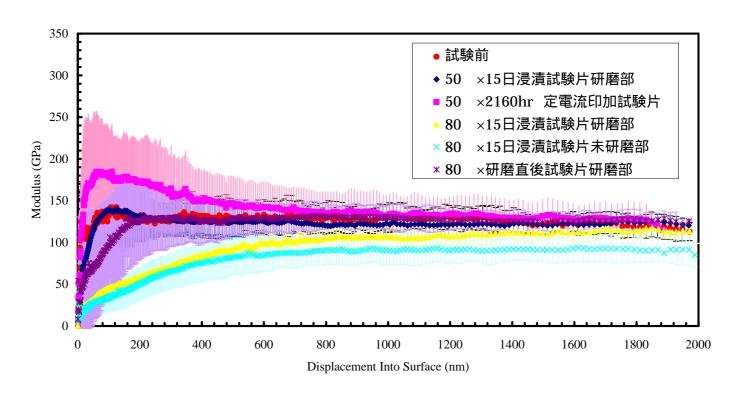
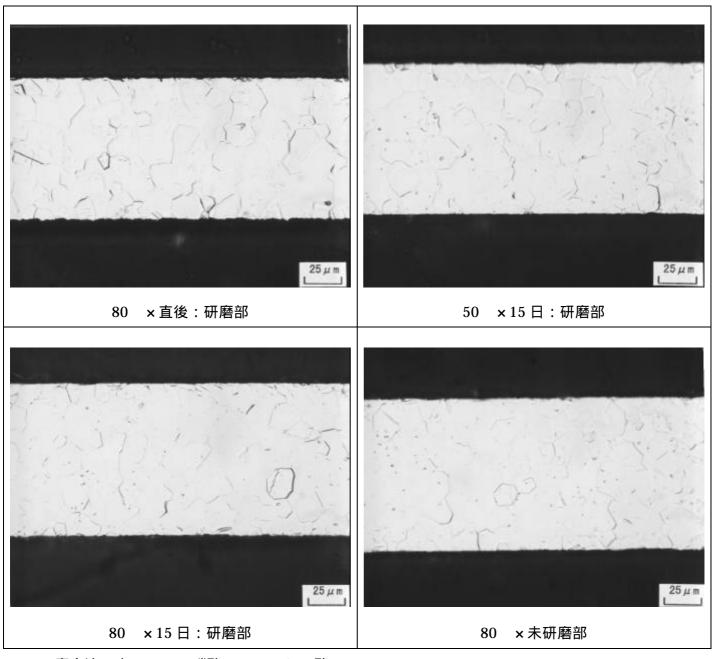


図 2.1.1-60 スクラッチ試験後試験片の表面からの深さ方向におけるヤング率分布

表 2.1.1-4 スクラッチ試験後試験片の水素分析測定結果

試験温度	水素濃度			
( )	(ppm)			
50	50			
80	120			



腐食液:水・・・80ml,硝酸・・・15ml,ふっ酸・・・1ml

図 2.1.1-61 スクラッチ試験後の断面ミクロ組織

JNC TJ8400 2003-092

# 2.1.2 ガス蓄積型溶封アンプル試験によるチタン水素吸収挙動評価

### (1) 目的

チタンオーバーパックで懸念される水素脆化特性評価のため、処分環境を模擬した低酸素条件下でのチタン材浸漬試験における水素発生量とチタン材の水素吸収量および皮膜特性を調べる。

### (2) 方法

「公開特許公報、特開 2000 - 009898 長期間試験システム」にしたがい、極低酸素 濃度雰囲気を維持した状態でガラス内に試験片と試験溶液を封入し、完全密封アンプ ル容器を作成し、この容器を所定期間、所定温度に保持した。所定期間の浸漬終了後 に水素発生量、吸収量、皮膜特性を評価し、併せて温度による影響についても検討し た。試験条件の詳細は以下の通りとした。

### (3) 試験条件

( ) 試験装置

雰囲気制御グローブボックス(地下環境シミュレーション装置:図 2.1.2-1 参照)

溶封アンプル(図 2.1.2-2 参照)

恒温水槽

アンプル開封装置(図 2.1.2-3 参照)

() アンプル試験体作製方法

溶封アンプルの作製フロー図を図 2.1.2-4 に示す。

- ( ) 溶封アンプル作製本数:4本(表 2.1.2-1 参照)
- ( ) 供試材料

(a) 試験片材質 : 工業用純チタン (ASTM G2 相当品) 1 水準

(b) 試験片表面積 : 124cm<sup>2</sup> (3×80×t0.1mm: 25 枚)

(c) 表面仕上げ : #800SiC 研磨

( ) 浸漬試験

(a) 試験溶液 :人工海水 1 水準 (溶液量:50ml)

(b) 気相部雰囲気 : 高純度 N<sub>2</sub> (雰囲気制御グローブボックス内; O<sub>2</sub><0.1ppm)

(c) 試験温度 : 50 、 80 2 水準

# JNC TJ8400 2003-092

(d) 試験期間 : 120 日

(e) 同一条件の繰り返し数:n=2

( ) 分析・測定項目

- (a) 試験片外観変化
- (b) 試験片の重量変化測定
- (c) 試験期間中の発生水素ガス量の測定
- (d) 試験片の水素吸収全量<sup>注 1)</sup>
- (e) 断面 SIMS (水素濃度分布)<sup>注1)</sup>
- (f) 試験片表面皮膜分析

TEM 観察、電子線回折注1)

XPS 分析<sup>注1)</sup>

X線回折<sup>注1)</sup>

- (g) ミクロ組織、硬さ
- (h) 溶液の pH

注1) 2.1.1 項(極低酸素濃度条件におけるスクラッチ試験)における分析と同一条件で実施した。

# (4) 評価方法

チタン材種と吸収水素量を比較し、昨年度の試験結果との対比を行う。

発生水素ガス量を測定し、この結果と の吸収水素量から吸収反応の収率を評価する。

別途実施(2.1.3 項参照)のチタンの電気化学試験による水素脆化特性評価結果 と比較し、水素脆化発生の可能性について検討する。

最終的に、実際に処分環境にて起こる現象と上記模擬試験結果との整合性・差異 を評価し、試験結果の意義・位置付けを理解・評価する。

### (5)試験結果

# ( ) 試験片外観変化

各試験材の 120 日間浸漬試験前後の外観状況を図 2.1.2-5 に示す。また、ビデオマイクロスコープを用いて表面状態を拡大観察した結果を図 2.1.2-6 に示す。いずれも

金属光沢を有しており、顕著な変化は認められない。

# ( ) 試験片の重量変化測定

試験前後の試験片の重量測定結果を表 2.1.2-2 に示す。なお、チタンの酸化皮膜の化学的除去は困難なため、ナイロンブラシによるブラッシング後、純水およびアセトン中で超音波洗浄により脱スケールを行った。

重量測定結果によれば、各試験材ともわずかに重量増となっていることがわかる。 そこで、腐食したチタンは溶液中に溶出せず、すべて試験片表面に TiO<sub>2</sub> 皮膜を形成するものと仮定し、重量増加量より腐食速度を算出した。

重量増加量より算出した腐食速度は、おおよそ下記の範囲にあり、80 の方が50 よりもわずかに腐食速度が大きい傾向にあった。ただし、このオーダーの腐食速度では、重量法により算出した腐食速度は精度が低いことから、この差は誤差の範囲内である可能性もある。

重量増より算出したチタンの平均腐食速度

- ・50 における平均腐食速度 4.9~5.2×10⁻²μm/年
- ・80 における平均腐食速度 5.2~6.5×10<sup>-2</sup> µ m/年

### ( ) 試験期間中の発生水素ガス量の評価

各溶封アンプルの水素ガス発生量測定結果および水素ガス発生量から算出した等価腐食速度を表 2.1.2-3 に示す。等価腐食速度は、チタンの腐食による水素ガス発生反応式を式 1 のように仮定して算出した。この場合、水素ガス発生率 100 ml/m²・y は、等価腐食速度 0.024 μ m/y に相当する。

チタンの腐食による水素ガス発生反応 Ti + 2H<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub> 式 1

チタン箔を入れたアンプルでは、いずれも微量の水素ガス発生が認められ、等価腐 食速度を比較した結果を図 2.1.2-7 に示した。

水素ガス発生量から算出した等価腐食速度は、温度によりわずかに差異が認められ、 各温度の等価腐食速度は以下の範囲にある。

水素ガス発生量より算出したチタンの等価腐食速度

- ・50 におけるガス発生等価腐食速度 3.3~3.5×10-4 µ m/y
- ・80 におけるガス発生等価腐食速度 5.0~5.7×10-4 µ m/y

### ( ) 試験片の水素吸収全量

120 日試験後の試験片の水素濃度分析結果を表 2.1.2-4 に示す。

試験に用いたチタン材(ASTM G2 相当品)中の試験前の水素濃度は約 4ppm であり、水素吸収量等価腐食速度は、試験後の水素濃度よりこれらを差し引いた後、下記の反応を仮定して算出した。

チタンの水素吸収反応 Ti + 2H2O TiO2 + 4H

式 2

水素吸収量から算出した等価腐食速度の比較を図 2.1.2-8 に示したが、温度により わずかに差異が認められ、各温度の等価腐食速度は以下の通りである。

水素吸収量より算出したチタンの等価腐食速度

- ・50 における水素吸収等価腐食速度 約 2.5 × 10<sup>-2</sup> µ m/y
- ・80 における水素吸収等価腐食速度 約 3.5 x 10-2 µ m/y

# ( ) 表面 SIMS(水素濃度分布)分析

120日間の浸漬試験片の表面を SIMS により水素の深さ方向分析を行った結果を図 2.1.2-9 に示す。水素濃度は 50 、80 ともに最表面で約 50,000~60,000ppm と顕著に高いのに対し、内部では深さ方向に急激に濃度が低下する。約 500nm 以上の深さにおいて水素濃度は 100ppm 以下となり、深さ方向の濃度低下も緩やかとなる。

ここで、SIMS 分析結果から最表面から 200nm 程度の深さまでに分布する水素吸収量を求めると、前述の不活性ガス融解 熱伝導度法により分析した試験片全体の水素吸収量の約 2 倍となる。後述する TEM 観察において試料表面に Si, Mg を主成分とする厚さ 100~200nm の酸化膜が認められていることから、SIMS 分析結果における最表面の高濃度の水素は、この酸化膜中に含まれる水酸基や結晶水に起因する水素の可能性が高いと考えられる。なお、不活性ガス融解 熱伝導度法を用いた水素吸収全量分析では水酸基や結晶水に起因する水素は検出されない。したがって、SIMS 分析結果における最表面から 200nm までの酸化膜中の水素は除外して評価

することとした。

SIMS 分析結果によれば、80 以下の自然浸漬状態で、チタン中に吸収された水素は、4 ヶ月の試験期間では、前述の最表面の皮膜部分を除外しても、表面近傍に多く存在していることが分かる。また、温度の影響については、80 の方が50 よりもわずかに水素が深くまで分布しており、温度による水素拡散係数の差が表れているものと考えられる。

# ( ) 試験片表面皮膜分析

# (a) TEM 観察、電子線回折

120 日試験後の試験片の表面皮膜状況を明らかにするため、断面 TEM 観察、皮膜の電子線回折および EDS 分析を行った結果を図 2.1.2-10~15 に示す。

最表面には 100~200nm 厚さの Si, Mg, O を主成分とする皮膜が認められ、その下層に数 nm~10nm 程度のチタンの酸化膜が観察される。Si, Mg, O を主成分とする皮膜の電子線回折パターンは、回折スポットが認められず、非晶質である。チタン酸化膜の電子線回折パターンではハローパターンに加えて、複数の結晶によるものと推定される不明瞭な回折スポットが認められることから、酸化膜は非晶質に近い微細結晶膜と推察される。なお、今回の観察結果からは水素化物の存在は確認できなかった。

### (b) XPS 分析

XPSによる表面皮膜の深さ方向分析結果を図 2.1.2-16~17に、Ti の状態分析結果を図 2.1.2-18~19に示す。表面には 60nm 程度の酸化膜が存在し、Si, Mg, Ti を含んでいる。Ti の状態は、最表面部は酸化物の状態にあるが内部はメタルの状態にある。

#### (c) X線回折

120日試験後の試験片表面の薄膜 X 線回折測定結果を図 2.1.2-20 に示す。50 、80 ともに検出された回折ピークはチタン母材のみであり、表面皮膜に起因するピークは検出されなかった。断面 TEM 観察結果からも分かるように、表面皮膜が10nm 以下と非常に薄いことと、非晶質に近いために皮膜の回折ピークが検出され

なかったものと判断される。

# ( ) ミクロ組織、硬さ

120 日試験後のチタン試験片断面のミクロ組織観察結果を図 2.1.2-21 に示す。 50 、80 ともに水素化物は観察されなかった。前述のように水素吸収量はいずれ の条件においても 20ppm 以下と少ないため、ミクロ組織上水素化物は観察されな かったものと判断される。

120日試験材の硬さ分布を図 2.1.2-22 に示したが、ビッカース硬度は、230~260 の範囲にあり、表面が高い傾向にあるが、顕著な硬化は生じていない。4 ヶ月の試験では水素吸収量が小さく、水素化物が顕著に生成していないためと思われる。

# ( ) 溶液の pH

試験前後の溶液の pH 測定結果を表 2.1.2-5 に示す。試験後の溶液の pH は、人工海水系では、わずかに酸性側 (pH  $8.0-7.5\sim7.8$ ) にシフトする傾向が見られるが、顕著な変化は生じていない。

### (6)考察

# () チタンの酸化による水素ガス発生量と吸収量

溶封アンプルを用いて120日間の浸漬試験を行い、試験片の重量変化、水素ガス 発生量、および水素吸収量からそれぞれ算出した腐食速度の比較を表2.1.2-6に示す。

水素ガス発生量と水素吸収による等価腐食速度を比較すると、水素吸収による等価腐食速度が水素ガス発生等価速度よりも約100倍大きく、重量法と水素吸収量から算出した腐食速度はほぼ同じオーダーにある。これは腐食によって生じた水素のほとんどがチタンの吸収に寄与していることを示唆している。水素吸収量と水素ガス発生量の割合より算出した水素吸収率は、50 では99%、80 では98%となる。

次に、本年度実施した試験における水素吸収量を、平成9年度および10年度に実施したpH8の溶液中における陰極電解試験<sup>1)</sup>における水素吸収量と比較を行った。 陰極電解試験における水素吸収量が放物線則に従うと仮定した場合の水素吸収速度 式は以下のようになる。 [ pH8, -0.46V vs. SHE ]  $Y = 0.17X^{0.5} + 4.24$ 

[ pH8, -0.51V vs. SHE ]  $Y = 0.63X^{0.5} + 0.68$ 

Y: 水素吸収量 (ppm ) X: 試験時間 (hr)

上記の式より、アンプルを用いた浸漬試験期間120日(2,880hr)に相当する水素 吸収量を計算し、浸漬試験による水素吸収量を比較すると以下の通りとなる。

[pH8, -0.46Vvs. SHE 陰極電解試験] 約13ppm

[pH8, -0.51Vvs. SHE 陰極電解試験] 約34ppm

[アンプルを用いた浸漬試験(50 、80 )] 12~17ppm

本年度実施した浸漬試験における水素吸収量は、印加電位:-0.51V vs. SHE(水素の平衡電位に相当)と-0.46V vs. SHE試験の中間の値となっている。すなわち、アンプル中のチタンの腐食電位は水素発生の平衡電位~+50mVの領域にあったものと予想される。

昨年度および今年度実施したアンプル試験後のチタン材中の水素濃度を図 2.1.2-23に示したが、試験後の水素濃度は10~17ppmの範囲であり、80 の人工海水における水素吸収量が多い傾向にある。水素濃度(Y)の経時変化が放物線則に従うと仮定した場合の近似曲線は、以下のようになる。

Y = 30.5·X<sup>0.5</sup> [Y:水素吸収量(ppm) X:時間(年)]

この式から外挿して 1000 年後の水素濃度を求めると、図 2.1.2-24 に示したように 964ppm となる。これは、試験片厚さ:0.1mm とし、両面より吸収した時の水素濃度であり、チタンオーバーパックの厚さを 6mm とし、水素吸収が片面からのみから生じるものと仮定すると、1000 年後のチタンオーバーパック中の平均水素濃度は、964ppm×(0.1/6)÷2=8 ppm となり、水素脆化を生じる可能性は小さいと言える。ただし、今回の試験結果のみで 1000 年後の水素吸収量を近似するのは試験期間や点数が少なく誤差が大きくなる可能性がある。そこで、保守的な評価として、水素吸収に基づく等価腐食速度(80:  $3.5 \times 10^{-2} \, \mu \, \text{m/y}$ )が一定で 1000年間水素を吸収しつづけるもの(直線則)と仮定して、上記と同様に 1000年後のチタンオーバーパックの平均水素濃度を計算すると以下のようになる。

16.5ppm × ( 1000 / (4 / 12) ) × ( 0.1 / 6 )  $\div 2 = 413$ ppm

# (7) まとめ

溶封アンプルを用いて 120 日間の浸漬試験の結果、水素ガス発生および水素吸収等価腐食速度は以下のように見積もられ、腐食により発生した水素の 98%以上がチタンに吸収されることが分かった。

・水素ガス発生量より算出したチタン(ASTM G2 相当品)の等価腐食速度

50 :  $3.4 \times 10^{-4} \,\mu$  m/年、80 :  $5.4 \times 10^{-4} \,\mu$  m/y

・水素吸収量より算出したチタン(ASTM G2)の等価腐食速度

50 :  $2.5 \times 10^{-2} \,\mu$  m/年、80 :  $3.5 \times 10^{-2} \,\mu$  m/y

また、80 の人工海水中におけるアンプル試験による水素吸収量より算出した 1000 年後のチタンオーバーパック(厚さ 6mm)中の平均水素濃度は、水素吸収速度が放物線則および直線則に従うと仮定した場合、それぞれ以下のように見積もられた。

・放物線則を仮定した場合 8 ppm

・直線則を仮定した場合 400 ppm

SIMS 分析により求めた水素濃度分布は、表面近傍の濃度が高く深さ方向に急激に低下していたが、約500nm 以上の深さにおける水素濃度は100ppm 以下となり深さ方向に徐々に低下する傾向にあった。ただし、最表面から約200nm 深さまでの水素はチタン中の吸収されたものではなく、断面TEM 観察で認められたSi, Mgの酸化膜中の水酸化物等に起因する水素と考えられた。



図 2.1.2-1 雰囲気制御グローブボックス(UDES) 図 2.1.2-2 溶封アンプルの外観図



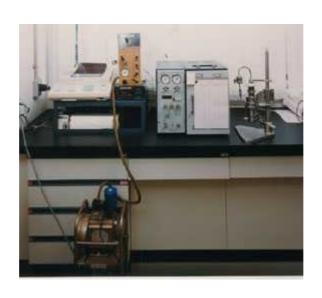


図 2.1.2-3 アンプル開封 - 水素ガス定量装置 (ガスクロマトグラフ) の外形図

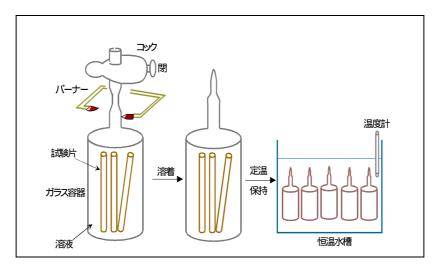


図 2.1.2-4 溶封アンプルの作製フロー

表 2.1.2-1 チタン水素吸収挙動評価のための溶封アンプル試験パラメータ

Run	チタン	ノ材質	試験	溶液	試験温度		
No.	ASTM G2	ASTM G17	人工海水	0.1M NaHCO₃	50	80	
T1-1							
T1-2							
T2-1							
T2-2							

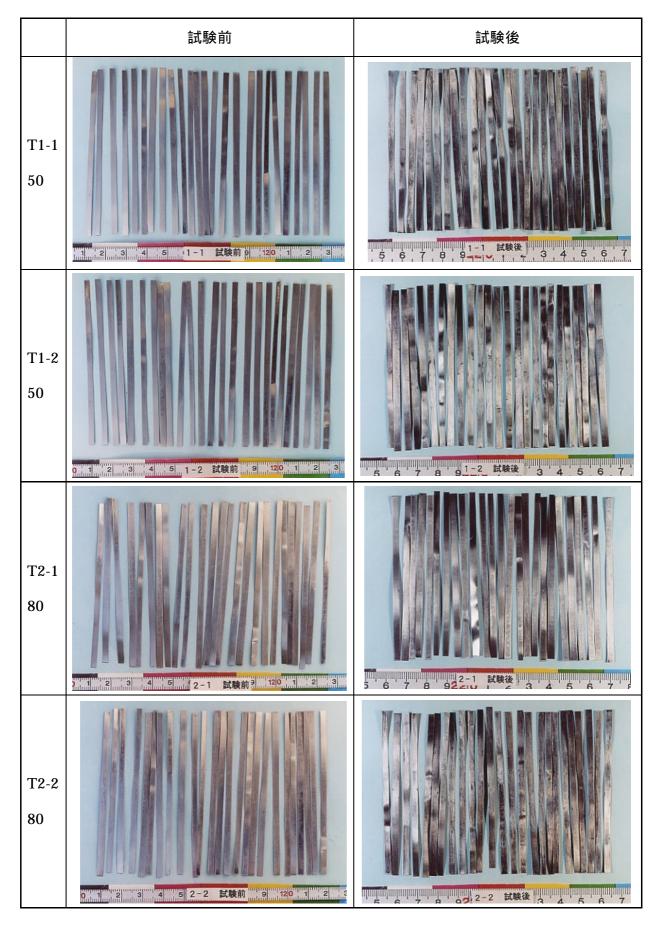


図 2.1.2-5 溶封アンプル試験 (120 日) 前後のチタン試験片の外観写真

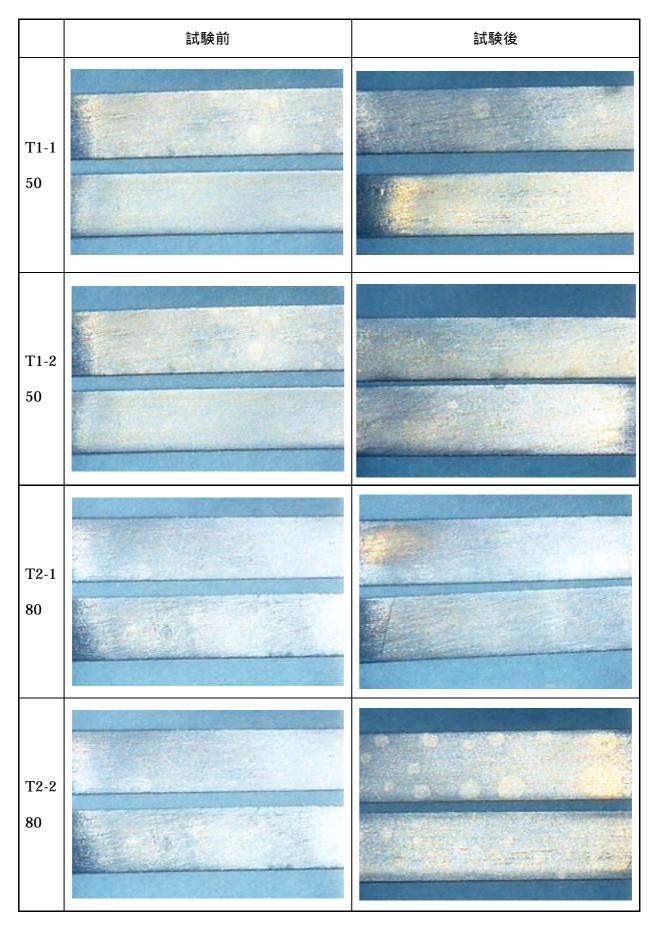


図 2.1.2-6 溶封アンプル試験(120日)前後のチタン試験片の拡大写真(×6)

表 2.1.2-2 溶封アンプル試験 (120日)前後のチタン試験片の重量測定結果

Run	試験材		) do 1 de	温度	試験		平均腐食				
No.	材質	表面積 (cm²)	溶液	( )	期間(日)	試験前 (a)	試験後 (b)	脱スケール 後(c)	重量減 <sup>注1)</sup> (a)-(c)	速度 <sup>注 2)</sup> (µm/y)	
T1-1	チタン	124	人工	人工 海水 50	120	3.1112	3.1135	3.1128	-0.0016	5.2E-02	
T1-2	(G2)	124	海水		120	3.1388	3.1407	3.1403	-0.0015	4.9E-02	
T2-1	チタン	124	人工		120	3.0602	3.0627	3.0622	-0.0020	6.5E-02	
T2-2	(G2)	124	海水		120	3.1290	3.1313	3.1306	-0.0016	5.2E-02	

注1) 重量減のマイナス表示は重量増加を示す。

表 2.1.2-3 溶封アンプル試験 (120日)後のチタンからの水素ガス発生量測定結果

Run	試験材		ŕ	温度	試験	水素ガス発生量			水素ガス発生		
No.	材質	表面積 (cm²)	面積   浴液   (	( ) 期間 (日) (	(ml/アンプル)	(g/アンプル)	発生率 (ml/m²・y)	等価腐食速度 (μm/y) <sup>注)</sup>			
T1-1	チタン	124	人工	50	120	6.0E-03	5.4E-07	1.5E+00	3.5E-04		
T1-2	(G2)	124	海水		120	5.6E-03	5.0E-07	1.4E+00	3.3E-04		
T2-1	チタン	124	124	124	人工	90	120	8.5E-03	7.6E-07	2.1E+00	5.0E-04
T2-2	(G2)	124	海水	80	120	9.8E-03	8.7E-07	2.4E+00	5.7E-04		

注)水素ガス発生反応を  $Ti + 2H_2O$   $TiO_2 + 2H_2$  と仮定して算出した。

注2) 腐食されたチタンが溶液中に溶出せず、すべて試験片表面に TiO₂皮膜を形成するものと 仮定し、重量増加量より腐食速度を算出した。

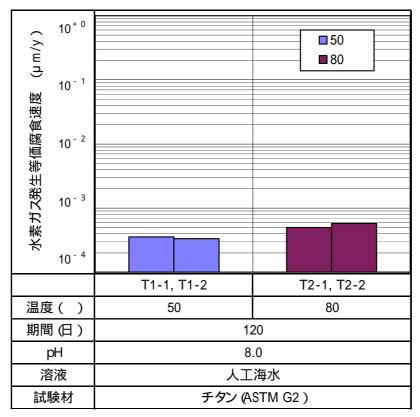


図 2.1.2-7 低酸素条件下におけるチタン腐食による水素ガス発生量 から算出した等価腐食速度の比較 (水素ガス発生反応を Ti+2H<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub> と仮定)

表 2.1.2-4 溶封アンプル試験(120日)後のチタン試験片の水素濃度分析結果

Run	試験材		)	温度		試験片	全水素濃度		全水素	水素吸収等価
No.	材質	表面積 (cm²)	溶液	( )	期間 重量 (日) (g)	試験後 (ppm)	增加量 <sup>注</sup> <sup>1)</sup> ( ppm )	吸収量 (g/アンプル)	腐食速度 <sup>注 2 )</sup> ( µ m/y )	
T1-1	チタン	124	人工 海水 50	50	120	3.1112	16	12	3.0E-07	2.4E-02
T1-2	(G2)	124		120	3.1388	16	12	3.0E-07	2.5E-02	
T2-1	チタン	124	人工 海水 80	90	120	3.0602	21	17	4.2E-07	3.4E-02
T2-2	(G2)	124		00	120	3.1290	20	16	4.0E-07	3.3E-02

注1) 試験前の水素濃度 ASTM G2:4ppm を差し引いた。

注2) チタンの水素吸収反応を Ti+2H<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub>+4H と仮定して算出した。

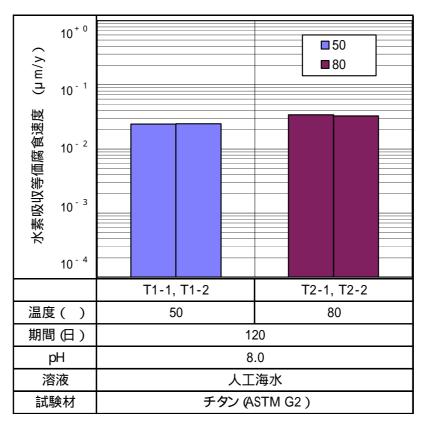


図 2.1.2-8 低酸素条件下におけるチタン腐食による水素吸収量 から算出した等価腐食速度の比較

(水素吸収反応を Ti+2H2O TiO2+4Hと仮定)

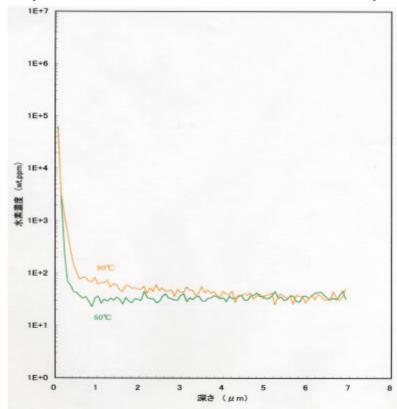


図 2.1.2-9 低酸素条件下の人工海水に浸漬したチタン表面の水素濃度分布の SIMS 分析結果 (人工海水、120 日間)

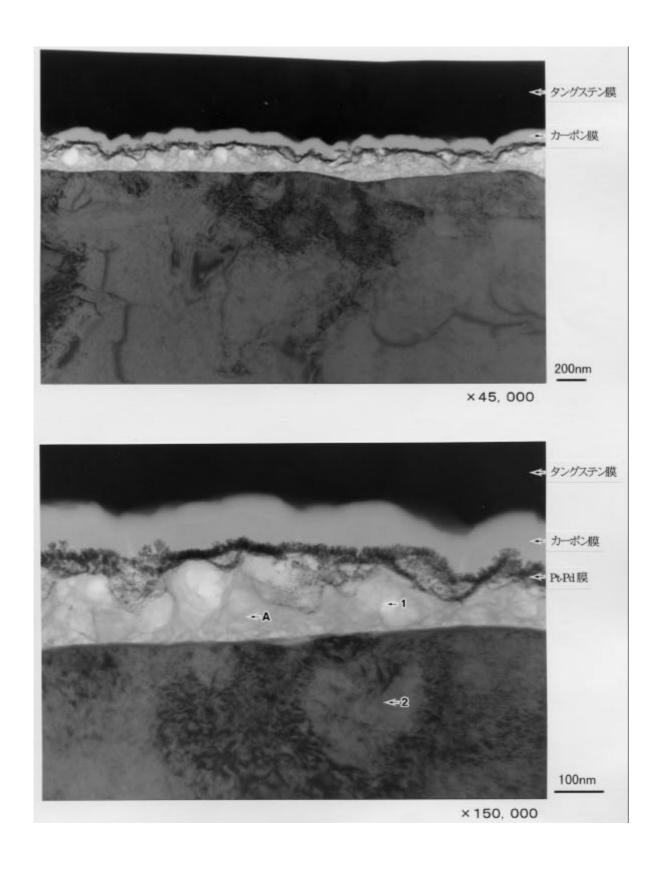


図 2.1.2-10 溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果 (人工海水、50 、120 日浸漬試験)



図 2.1.2-11 溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の電子線回折結果 (人工海水、50 、120日浸漬試験)

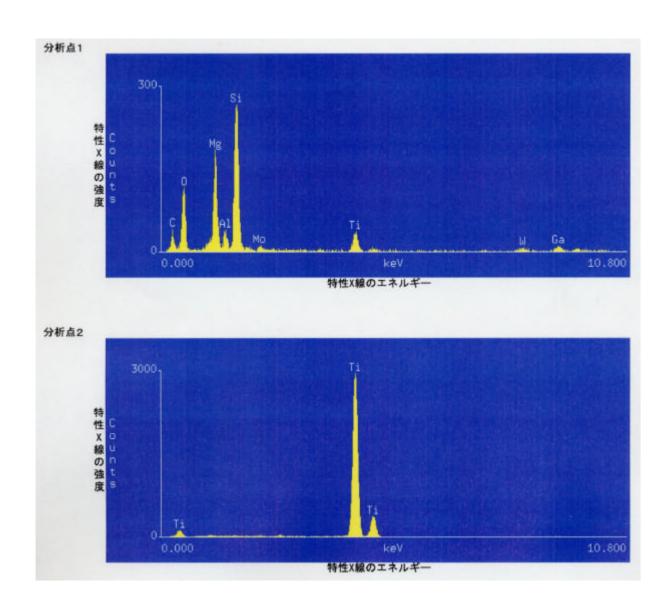


図 2.1.2-12 溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の EDS 分析結果 (人工海水、50 、120 日浸漬試験)

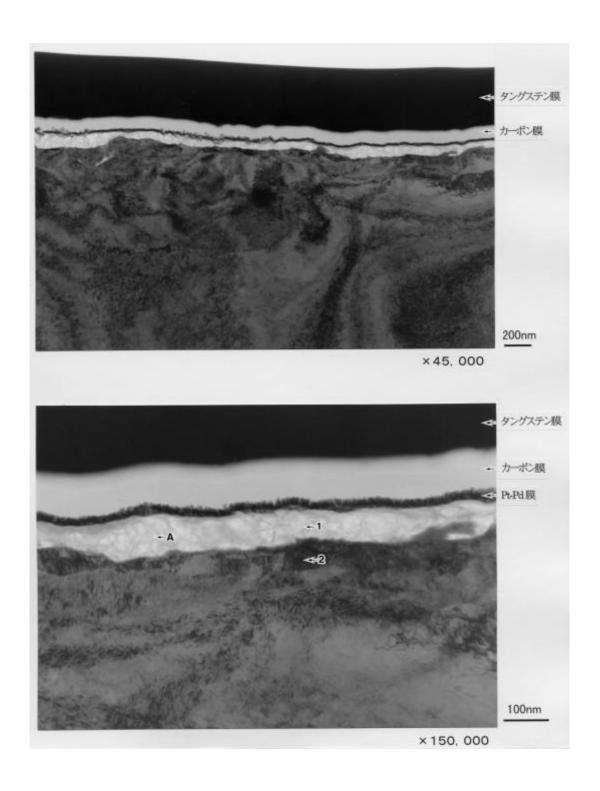


図 2.1.2-13 溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の TEM 観察結果 (人工海水、80 、120 日浸漬試験)

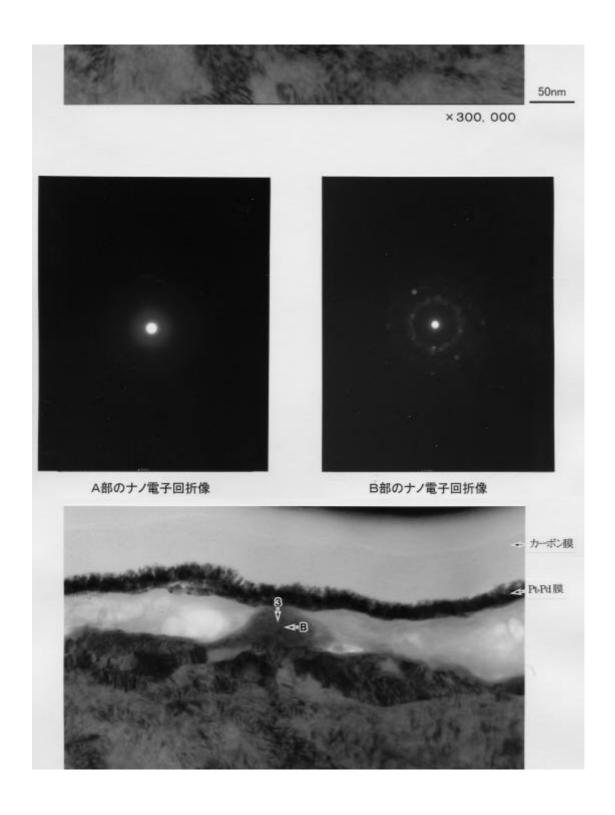


図 2.1.2-14 溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の電子線回折結果 (人工海水、80 、120日浸漬試験)

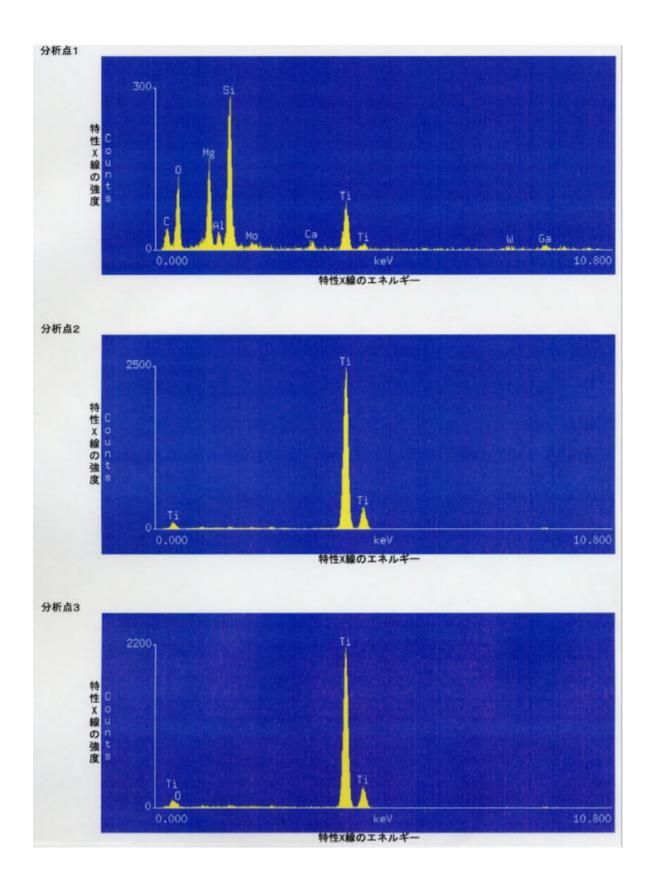


図 2.1.2-15 溶封アンプル試験によるチタン試験片表面の EDS 分析結果 (人工海水、80 、120 日浸漬試験)

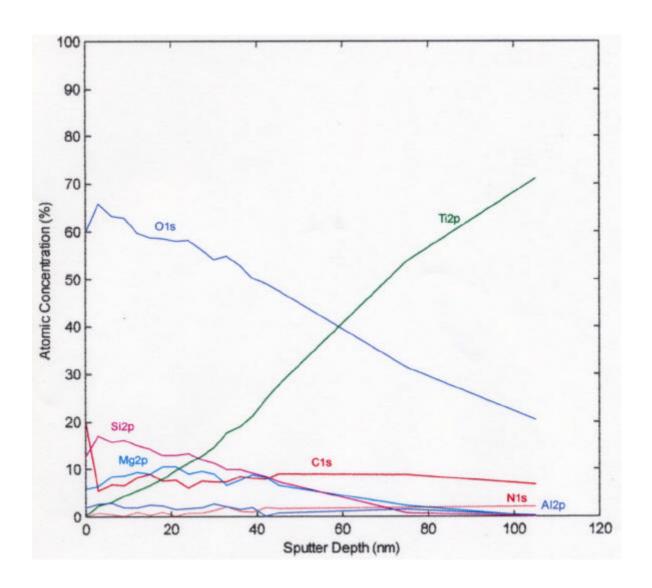


図 2.1.2-16 XPS による溶封アンプル試験 (120 日)後の チタン試験片表面の深さ方向分析 (人工海水、50 、120 日浸漬試験)

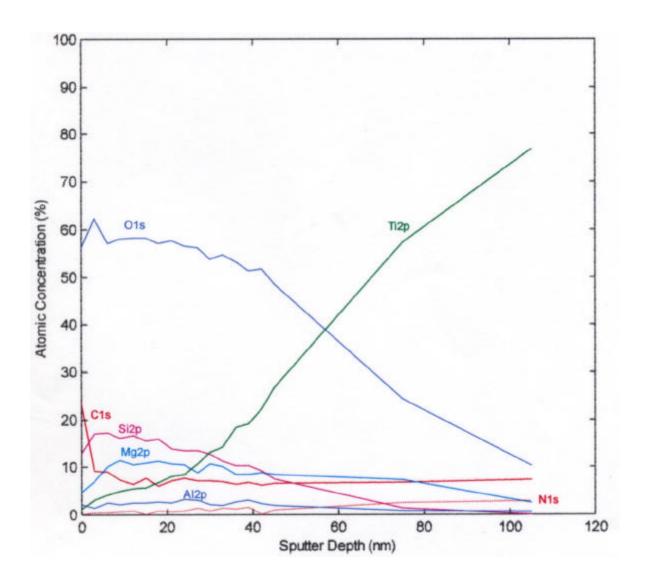


図 2.1.2-17 XPS による溶封アンプル試験 (120 日)後の チタン試験片表面の深さ方向分析 (人工海水、80 、120 日浸漬試験)

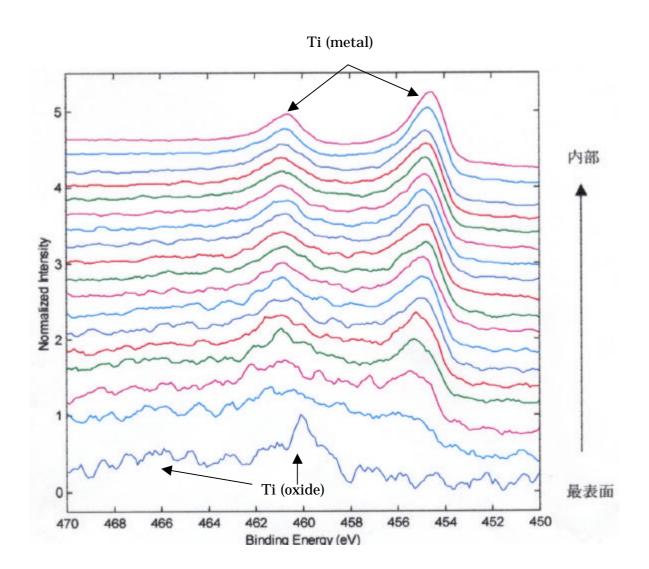


図 2.1.2-18 XPS による溶封アンプル試験 (120 日)後の チタン試験片表面皮膜中の Ti の状態分析 (人工海水、50 、120 日浸漬試験)

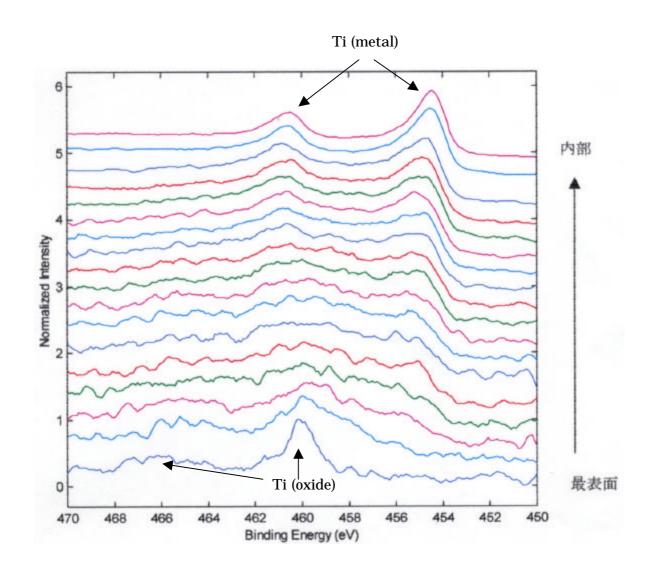
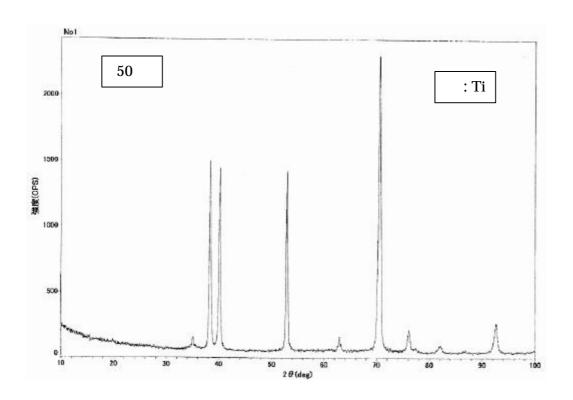


図 2.1.2-19 XPS による溶封アンプル試験 (120 日)後の チタン試験片表面皮膜中の Ti の状態分析 (人工海水、80 、120 日浸漬試験)



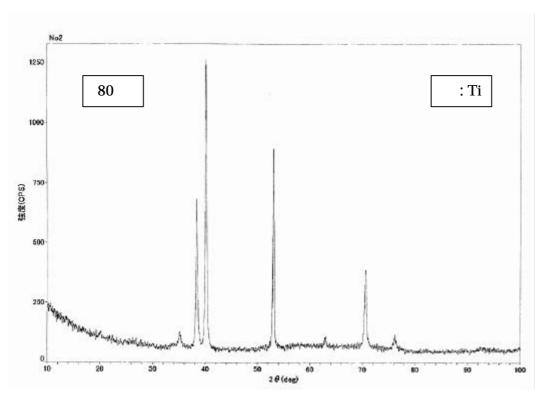
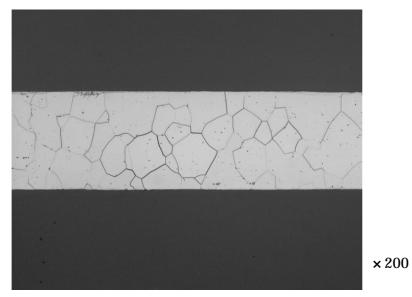


図 2.1.2-20 溶封アンプル試験 (120 日)後のチタン試験片の薄膜 X 線回折パターン



50 (Run No.T1-1)

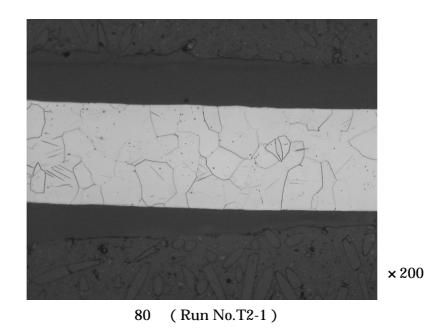


図 2.1.2-21 溶封アンプル試験 (120 日)後のチタン試験片の断面ミクロ組織

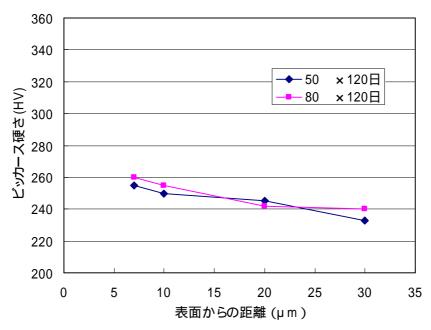


図 2.1.2-22 溶封アンプル試験(120日)後のチタン試験片のビッカース硬度分布

表 2.1.2-5 溶封アンプル試験 (120 日) 前後の試験用液の pH 測定結果

Run No.	n	試験材		溶液	温度	試験 期間 (日)	pН	
	材質	表面積 (cm²)	試験前				試験後	
T1-	-1	チタン (G2)	124	人工海水	50	120	8.0	7.7
T1-	-2		124			120	8.0	7.8
T2-	-1	チタン (G2)	124	人工	80	120	8.0	7.6
T2-	-2		124	海水		120	8.0	7.5

表 2.1.2-6 溶封アンプル試験 (120日) におけるチタンの腐食速度の比較

Run No.	試駁	材	溶液	温度	試験期間(日)	腐食速度( μ m/y )		
	材質	表面積 (cm²)				重量法注1)	水素ガス発生 <sup>注 2)</sup>	水素吸収 <sup>注 3)</sup>
T1-1	チタン (G2)	124	人工海水	50	120	5.2E-02	3.5E-04	2.4E-02
T1-2		124			120	4.9E-02	3.3E-04	2.5E-02
T2-1	チタン (G2)	124	人工	80	120	6.5E-02	5.0E-04	3.4E-02
T2-2		124	海水		120	5.2E-02	5.7E-04	3.3E-02

注1) 腐食されたチタンがすべて試験片表面に TiO2 皮膜を形成するものと仮定し、重量増加量より算出した。

注 2 ) 水素ガス発生反応を Ti+2H<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub> と仮定して算出した。

注3) チタンの水素吸収反応を Ti+2H<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub>+4H と仮定して算出した。

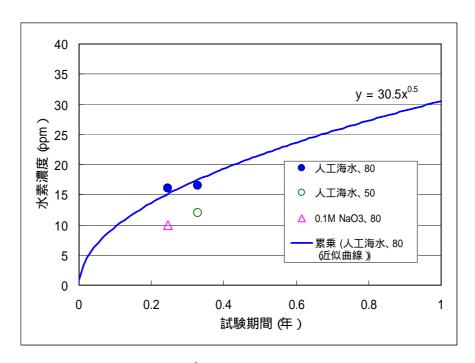


図 2.1.2-23 溶封アンプル試験後のチタン材中の水素濃度と水素吸収量の近時曲線(試験片厚さ:0.1mm)

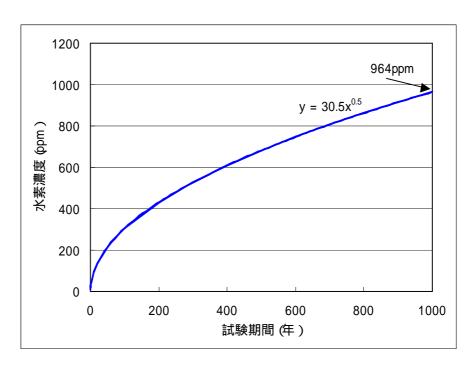


図 2.1.2-24 溶封アンプル試験によるのチタンの水素吸収量より 算出した 1000 年後の水素濃度<sup>注)</sup>の近時曲線

注)試験片厚さ:0.1mm とし、両面より吸収した時の水素濃度 チタンオーバーパックの厚さを 6mm とし、水素吸収が片面からのみから 生じるものと仮定すると、1000 年後のチタンオーバーパック中の平均水素 濃度は以下の通りとなる。

放物線則: 964ppm ×  $(0.1/6) \div 2 = 8$ ppm

## 2.1.3 電気化学的加速試験

## (1) 目的

定電流保持にてサイクル機構殿よりご提示のあったオーバーパックの寿命期間(腐食速度 0.028 または 0.28 μm/y 1000 年間)に相当するカソード電荷量をチタン試験片に印加した。電流密度をパラメータとして実験を行い、皮膜性状と水素の分析を行った。また、温度による影響についても検討した。

## (2) 方法

図 2.1.3-1 に試験フローを示す。図 2.1.3-2 に試験装置外観および表 2.1.3-1 に試験 マトリクスを示す。

電気化学試験試験装置は大気雰囲気(雰囲気制御グローブボックス外)に設置して 試験を実施した。具体的な手法を以下に示す。

所定の枚数の試験片に定電流を印加するためのリード線を取り付け、試験片セット直前に#800 乾式研磨を行い、脱脂処理行った後に供試した。

低酸素グローボックス内で試験片を電解槽内に組み込み外部に搬出した。

水素吸収(陰極電解)は電気化学試験装置を使用して所定の一定電流でカソード 分極させて実施した。その際、電位の経時変化も測定した。

作製した水素吸収試験片はできるだけ大気に触れないように、窒素雰囲気等に保 持した。

### i. 試験装置

グローブボックス

電解槽(図2.1.3-2)

ポテンショ・スタット: 北斗電工製 HA-151

## ii. 試験条件

材質:工業用純チタン(ASTM G2 相当品)1 水準

試験片形状:30×30×0.1tmm

表面仕上げ:#800 エメリー紙乾式仕上げ

試験温度:50 、80 2 水準

溶液組成:人工海水(ASTM D 1152 準拠)

ベントナイト:ベントナイトなし

雰囲気: N2 ガスパージ(N2 純度 99.999%以上)

電荷量: 1.02 × 101 C/cm2、1.02 × 103 C/cm2 2 水準

試験時間および水素吸収電流密度:3条件

試験マトリクス:表2.1.3-1参照

試験片数:試験条件×n4

- · 1 枚目···表面変化確認 表面観察 XRD ミクロ組織観察 硬さ測定用
- 2 枚目・・・XPS 分析用
- ・ 3 枚目・・・ 水素吸収分析用
- ・ 4 枚目・・・二次イオン質量分析装置 (SIMS) 分析用

## .分析・測定項目

試験片の外観変化

### 表面層の顕微鏡観察

試験後試験片の表面状況を調べるために走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面観察を行った。

分析試料:表 2.1.3-1 に示す全試料

観察装置:日立製作所製 S-4500 電界放射型走査電子顕微鏡

加速電圧:15kV

### 硬さ測定

試験後試験片の水素吸収、水素化物の生成を確認するために、超マイクロビッカース硬度計を用いて硬さ測定を行った。

分析試料:表 2.1.3-1 に示す全試料

測定装置:明石製 MVK-G3 超マイクロビッカース硬度計

### 超音波探傷などの表面変化確認

試験後試験片の表面状況、特に酸化物ならびに水素化物の形態を調べるために、 走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope、SPM)および電界放射型 走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて表面観察を行った。

### SPM:

分析試料:50 ×2160hr(102×103C/cm2)試験片

測定装置: Digital Instruments 社製 Nanoscope a 大型サンプル SPM

観察モード:原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope)

観察視野: 20×20 µ m

#### FE-SEM:

分析試料:表 2.1.3-1 に示す全試料

観察装置:日立製作所製 S-4500 電界放射型走査電子顕微鏡

加速電圧:15kV

## 試験後試験片の表面皮膜分析

試験後試験片の表面皮膜の性状を調べるために X 線回折、XPS および SIMS を用いて分析を行った。なお、SIMS 分析は断面試料を用いて行う予定であったが、試験片厚さ 0.1mm と薄く、断面試料では分析できないことから、試験片表面から深さ方向分析を行った。

分析試料:表 2.1.3-1 に示す全試料

## ·X線回折

測定装置:理学製 RINT 1500

回折方法:薄膜法

管球:Cu

管電圧×管電流:50kV×200mA

ゴニオメーター: 広角ゴニオメーター

サンプリング幅:0.020°

走查速度:4.000°/min.

発散スリット: 0.20mm

散乱スリット: 8.00mm

受光スリット: 5.00mm

### · XPS

測定装置:パーキン・エルマー社製 PHI5400MC X線光電子分光装置

X 線源: MgK

X 線出力: 400W (15 k V × 26.7mA)

分析領域:1.1mm

光電子取り出し角:45°(試料表面と検出器のなす角)

Ar+スパッタ速度: SiO<sub>2</sub> 換算で 1.50nm/min. (3kV × 25mA)

帯電補正:なし

## · SIMS

測定装置: CAMECA IMS5F 二次イオン質量分析装置

一次イオン種:O<sub>2</sub>+

一次イオンエネルギー:8keV

一次イオン電気量:500nA

照射領域:100×100 µ m

分析領域: 8 µ m

二次イオン極性:正

試料室真空度: 6.7 × 10-8 Pa(測定中)

スパッタ速度: Ti 換算で約43 /sec.

分析元素: 1H,46Ti

分析箇所:任意の1箇所

## 水素吸収量分析

試験条件における水素吸収率を調べるために水素分析を行った。

分析試料:表 2.1.3-1 に示す全試料

分析方法:不活性ガス融解 熱伝導度法

分析装置: LECO 社製 RH-404

### ミクロ組織測定

試験後試験片の水素化物の発生状況を調べるために断面ミクロ組織観察を行った。

分析試料:表 2.1.3-1 に示す全試料

測定装置:ニコン製 EPIPHOT 300

試験溶液の pH 分析

試験後の試験溶液の性状を調べるために pH 測定を行った。

分析試料:表 2.1.3-1 に示す全試料

測定方法:ガラス電極法

## (3) 評価方法

試験中の電流密度あるいは電位の経時変化、試験片の外観マクロ観察、溶液の pH 測定および各試験条件における水素吸収量分析結果より、長期電解試験が問題なく 実施できたことを確認する。

電流密度をパラメータとして実験を行い、加速の度合いによる水素吸収、皮膜特性 への影響を把握し、自然状態(非加速)での水素吸収、水素化物形成挙動を評価す る。

2.1.1~2.1.3 項の結果から、実機のチタンオーバーパックにおける皮膜成長/水素吸収モデルと課題を抽出する。

### (4)試験結果

### ( )電極電位の経時変化

図 2.1.3-3 に各試験条件における電極電位の経時変化および表 2.1.3-2 に試験前後のpH 測定結果を示す。

いずれの試験片も印加した電気量が高いため、電極電位は低く、21.6 hr 試験の試験 初期で約- $1200 \sim -2500 mV$  vs. SHE 、試験終了時で約- $1200 \sim -1800 mV$  vs. SHE の範囲を示した。

試験時間が長い場合は与える印加電流が小さくなるため、電極電位は 21.6hr の場合よりも上昇し、216hr 試験では約-1000mV vs. SHE、2160hr 試験では約-1200~-600mV vs. SHE 程度の範囲を示した。

同じ電流密度を与えた場合は 50 試験の方が 80 試験のよりも低い電極電位を示した。これは、50 の方が 80 よりも水素の過電圧が大きいためである。

いずれの条件とも試験期間中、ほぼ一定の電位を示したことから、試験は異常なく

実施されたものと考えられる。

試験前の pH は 8.0 であるのに対し、試験後の pH はいずれも低下し、7 前後の値を示した。試験中には  $N_2$  ガスバブリングを行っており、かつカソード電解しているため、溶液中の水素イオンが減少する方向にあるが、実際は pH が低下していることから、pH 測定時の大気、特に大気中の炭酸ガスの混入により、pH が低下した可能性がある。

### ( )試験片の表面状況

図 2.1.3-4 に定電流印加試験前試験片の外観、図 2.1.3-5 に定電流印加試験後試験片の外観、図 2.1.3-6 に定電流印加試験後試験片の表面 SEM 像、図 2.1.3-7 に定電流印加試験後試験片の表面 FE-SEM 像および図 2.1.3-8 に SPM による表面形状測定結果例を示す。

試験前試験片の表面は金属光沢を有していたが、試験後試験片は白色の付着物が薄く付着していた。

いずれの試験片も表面には何らかの付着物(酸化物と思われる)が存在していることがわかった。また、一部の試験片にはスクラッチ試験においても観察された緑色の皮膜が観察された。

表面 SEM 観察から、いずれの試験片も研磨痕が観察されたが、 $80 \times 21.6 hr$ ( $1.02 \times 10^1 C/cm^2$ ) 試験片や 216 hr および 2160 hr 試験片には付着物が認められた。

さらに拡大観察すると、いずれの試験片も付着物の存在が確認された。

試験後の水素吸収量が最も大きい  $50 \times 2160 \text{hr} (1.02 \times 10^3 \text{C/cm}^2)$  の試験片に関して、SPM を用いて表面形状測定を行った。試験片表面には研磨痕による大きな凹凸の他、直径  $1 \, \mu \, \text{m}$  未満の細かな付着物が観察された。しかしながら、生成された水素化物とは確認できなかった。そのため、水素化物生成による形状変化、特に割れ発生の確認には至らなかった。

この SPM を用いて水素化物の形状を観察するためには、試験片表面を平滑にしておくことが重要であると考えられる。したがって、今後この方法を用いる場合には、 鏡面研磨仕上げを行った試験を用いる必要がある。

# ( )試験後試験片の表面皮膜分析

図 2.1.3-9 に定電流印加試験後試験片の X 線回折プロファイルを示す。図 2.1.3-10 ~ 図 2.1.3-16 に定電流印加試験後の XPS 分析結果、図 2.1.3-17 に定電流印加試験後の SIMS 分析結果を示す。

50 での試験片および80 で電荷量が低い試験片では、チタン以外の化合物はほとんど検出されないが、80 で電荷量の高い試験片にはMg 水酸化物とわずかにチタンの酸化物が検出された。長時間試験になると、これらの物質以外に、チタンの水素化物ならびに炭酸カルシウムも検出された。

XPS 分析から、短時間試験である 21.6 時間試験では、試験片表面に Ti の酸化物と思われる酸化物層が認められ、その皮膜厚さは 10~15nm 程度であった。この皮膜厚さはスクラッチ試験の 15 日浸漬試験で認められた酸化皮膜の厚さより小さい。一方、216 時間以上電流を印加した試験片には、スクラッチ試験と同様に、試験片表面に Si、Mg の酸化物が存在していた。

SIMS 分析から、いずれの試験片も最表面の水素濃度が最も高くなっており、その後、一旦水素濃度の低下した後上昇し、再度、低下する傾向が見られた。後述の各試験片の水素濃度ならびに、断面ミクロ組織観察結果と同様に、深さ方向に水素が拡散していることがわかった。また、この分布挙動は水素化物の析出挙動に対応しているものと思われる。

## () 水素吸収量分析、ミクロ組織観察および断面硬度測定結果

表 2.1.3-3 に定電流試験後試験片の水素濃度分析測定結果、図 2.1.3-18 に定電流試験後試験片の断面ミクロ組織および図 2.1.3-19 に断面硬度測定結果を示す。

水素濃度分析から、21.6hr 試験では  $50 \times 1.02 \times 10^3$  C/cm² の試験片が最も多く、2900ppm を示した。一方、80 では 50 の試験片より、1 桁低い水素濃度を示し、 $1.02 \times 10^1$  C/cm² では 380ppm、 $1.02 \times 10^3$  C/cm² では 830ppm を示した。

216hr 試験では 80 ×  $1.02 \times 10^3$ C/cm² の試験片は 3000ppm を示した。2160hr 試験でも 50 ×  $1.02 \times 10^3$ C/cm² の試験片が最も多く 5600ppm を示し、一方、80 では

50 の試験片より、低い水素濃度を示し、1.02×10<sup>1</sup>C/cm<sup>2</sup> では 240ppm、1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>では 2300ppm であった。

前述の電極電位を考慮すると、電極電位の低い序列で水素濃度が高くなっていることがわかる。また、50 の方の水素濃度が高くなっている要因としては、50 の水素 過電圧が80 より高いため、原子状の水素が水素ガスになりにくく、金属中に浸入する確率が高いためと思われる。

断面ミクロ組織は、50 の試験片には水素化物が表面近傍に観察されているが、 80 の試験片は表面から内面側に水素化物が観察された。

試験時間が長時間になると更に内部まで水素化物が観察され、80 の 2160hr 時間では試験片の中央部にも観察された。

硬さ分布は、21.6hr 試験では、多少のばらつきがあるものの、n2 の測定で同程度の値を示し、表面側は Hv300~320 程度、内部は Hv240~280 程度である。一方、長時間試験では、ばらつきが大きくなっていた。これは断面ミクロ組織観察でも見られたように、水素の拡散によって水素化物が密ではなく、離散した状態で分布していることから、測定箇所によって、組織に差異があった可能性が考えられる。また、これらの試験片では表面の最高硬さが 350 程度まで上昇していることが判明した。

## (5)考察

表 2.1.3-4 に電気化学的加速試験における各試験条件における水素吸収率、図 2.1.3-20 に電流密度と水素吸収率との関係、図 2.1.3-21 に電荷量と水素吸収率との関係 係とを示す。なお、これらにはアンプル試験から求めた水素吸収率も併せて図示した。

オーバーパックの寿命期間 (1000 年間) に相当するカソード電荷量から、電流密度 (試験期間)をパラメータとして加速試験を行った結果、データにばらつきは見られるものの、低い電流密度で試験期間が長いほど水素吸収率が高くなる傾向が見られた。また、アンプル試験 (自然浸漬状態)の結果もこの傾向に一致した。本試験で印加した電荷量  $1.02\times10^1\sim1.02\times10^3$ C/cm² が 1000 年間の腐食電流によるものとすれば平均電流密度は  $3.2\times10^{-5}\sim3.2\times10^{-5}$ mA/cm² であり、これは腐食速度で  $0.028\sim0.28$ μ m/y に相当し、この電流密度の範囲での水素吸収率は  $10\sim100\%$ であると考えられ

る。

本試験における電流密度に対する水素吸収率は、鈴木ら 3)による研究の結果ともほぼ一致しており、今回の加速試験は問題なく実施できたものと考えられる。

一方、カソード電荷量に対する水素吸収率は、電荷量の増加とともに水素吸収率が低下し、その関係は放物線則あるいは対数則に従うことがわかる。また、その関係は電気化学試験(促進試験)とアンプル試験(自然浸漬状態)の間においても良い相関が見られる。チタンの水素吸収はその初期では水素吸収率が高く水素発生量に比例、直線則)して水素を吸収するが、チタン表面が水素化物で覆われると水素化物層が内部への水素の拡散障壁となって水素吸収率が低下する(放物線則または対数則に従う40.50.60)とされており、本研究においても同様の結果が得られた。また、同じ電荷量では、高温側(80)の水素吸収率が低い傾向にあることがわかる。

表面皮膜については、試験後の XPS 分析結果から、試験期間の短い条件では TiO2 皮膜と思われる酸化物が検出された。一方、試験期間の長い条件ではスクラッチ試験 およびアンプル試験と同様に表面には Si および Mg の酸化物が検出された。Si についてはガラスからの溶出物の可能性が考えられるが、今後検討が必要である。Mg については溶液中成分が沈殿皮膜として形成されたものと思われる。

### (6) まとめ

本研究における定電流印加試験によって、以下のことが判明した。

各電流密度における水素吸収率は良い相関が得られ、また、アンプル試験での結果とも良い相関が得られていることから、定電流印加試験は問題なく試験された ものと思われる。

電荷量の増加とともに水素吸収率は放物線則(または対数則)に従い減少し、アンプル試験での結果とも良い相関が得られ、水素化物層が水素拡散障壁となり、チタンの水素吸収を抑制することが示唆された。

断面ミクロ観察から、50 と80 では明らかに水素の拡散係数が異なり、80 の 方がより内部まで水素化物が拡散することが確認された。

スクラッチ試験同様、長時間試験では Si、Mg の酸化物が観察された。この内、Si 酸化物の析出原因は今後検討する必要がある。

試験片表面にはTiO2が存在していることも確認された。

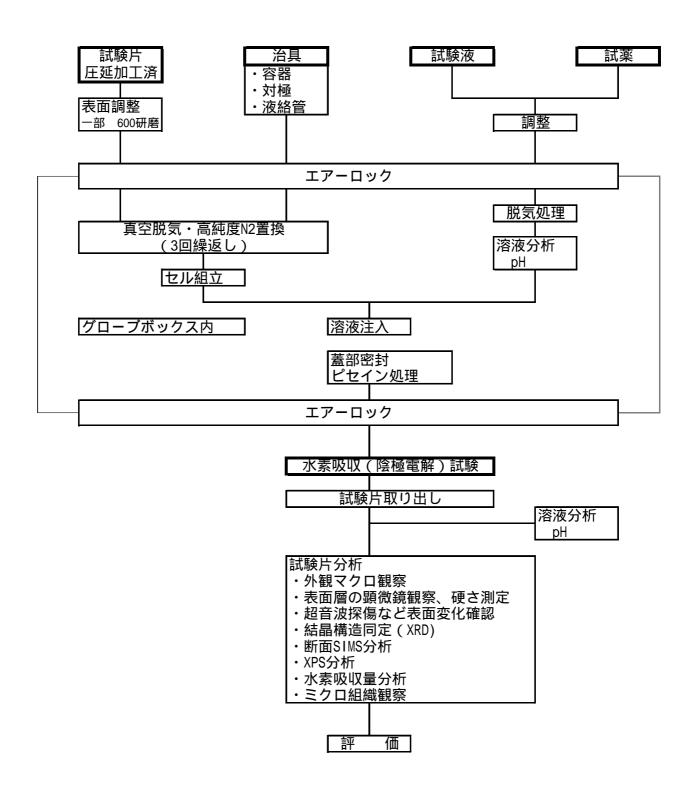


図 2.1.3-1 電気化学的加速試験の試験フロー図

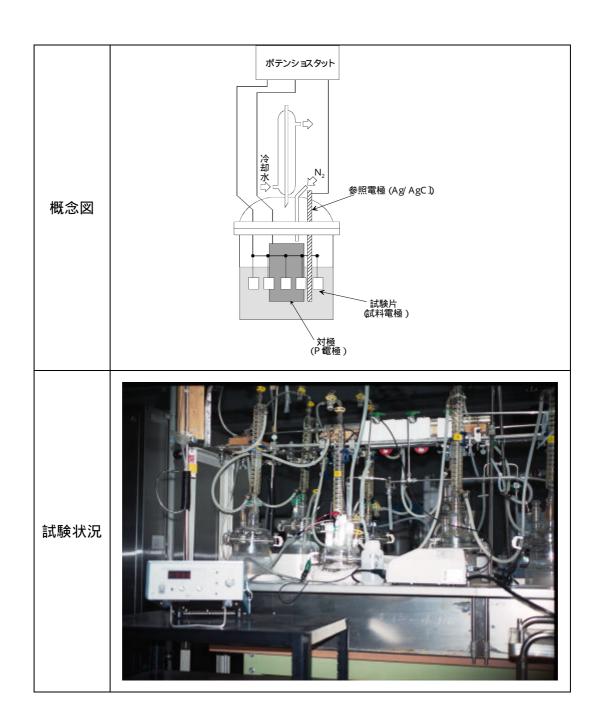


図 2.1.3-2 電気化学的加速試験状況

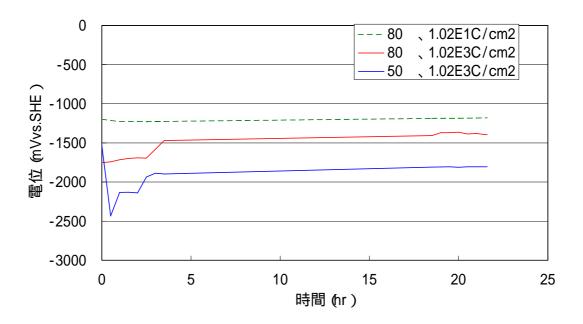


図 2.1.3-3-1 定電流印加試験期間における電極電位の経時変化 (21.6hr)

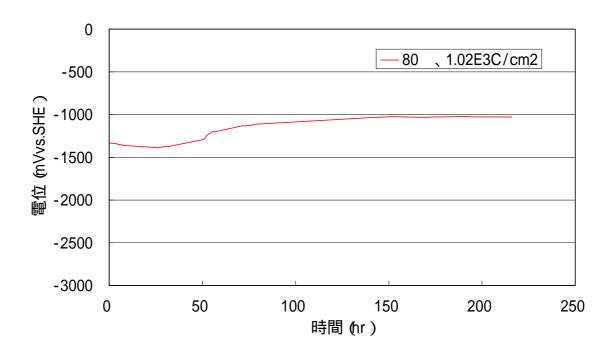


図 2.1.3-3-2 定電流印加試験期間における電極電位の経時変化 (216hr)

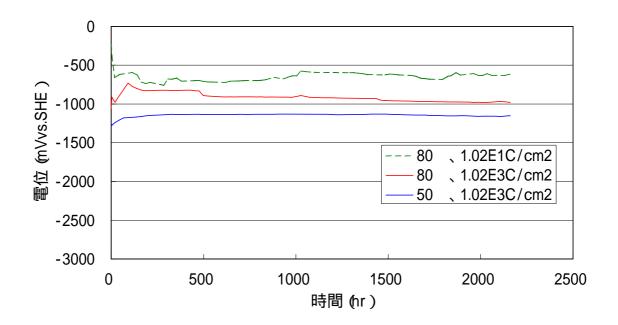


図 2.1.3-3-3 定電流印加試験期間における電極電位の経時変化 (2160hr)

表 2.1.3-1 電気化学的加速試験の試験マトリクス

温度	電荷量	電流密度 ( mA/cm² )				
		ケース				
( )	( C/cm <sup>2</sup> )	(21.6h)	(216h)	(2160h)		
50	$1.02 \times 10^{1}$	-	-	-		
	$1.02 \times 10^3$	$1.3 \times 10^{1}$	-	1.3 × 10 <sup>-1</sup>		
80	$1.02 \times 10^{1}$	1.3 × 10 <sup>-1</sup>	-	$1.3 \times 10^{-3}$		
60	$1.02 \times 10^3$	$1.3 \times 10^{1}$	$1.3 \times 10^{0}$	1.3 × 10 <sup>-1</sup>		

表 2.1.3-2 電気化学的加速試験後の試験溶液の pH

温度	電荷量 (C/cm <sup>2</sup> )	電流	備考			
		(21.6h)	(216h)	(2160h)	試験前	
50	$1.02 \times 10^{1}$	-	-	-		
	$1.02 \times 10^{3}$	7.0	-	7.0	8.0	
80	$1.02 \times 10^{1}$	7.4	-	7.0		
	$1.02 \times 10^3$	7.1	6.8	7.0		

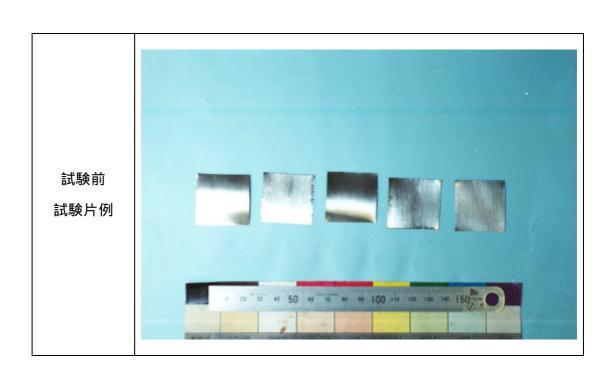


図 2.1.3-4 試験前試験片の外観例

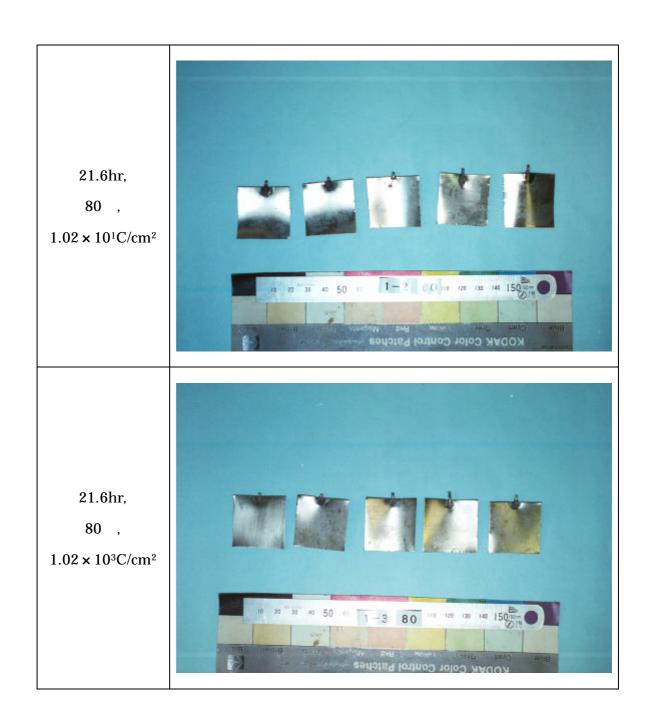


図 2.1.3-5-1 21.6hr 試験後試験片の外観-1

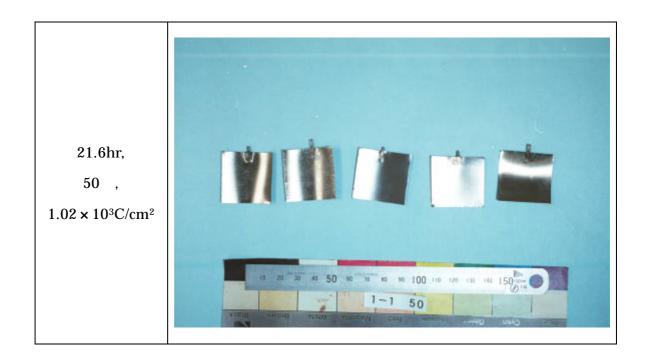


図 2.1.3-5-2 21.6hr 試験後試験片の外観-2



図 2.1.3-5-3 216hr 試験後試験片の外観



図 2.1.3-5-4 2160hr 試験後試験片の外観-1

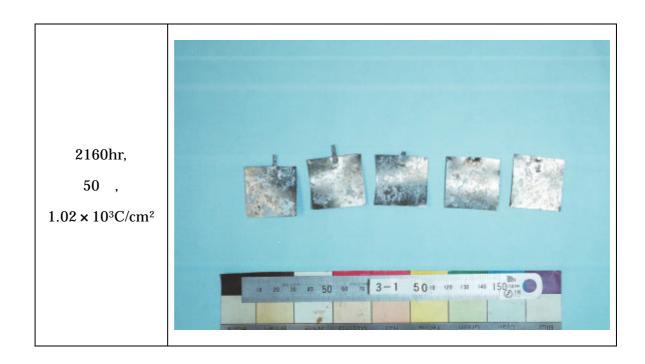


図 2.1.3-5-5 2160hr 試験後試験片の外観-2

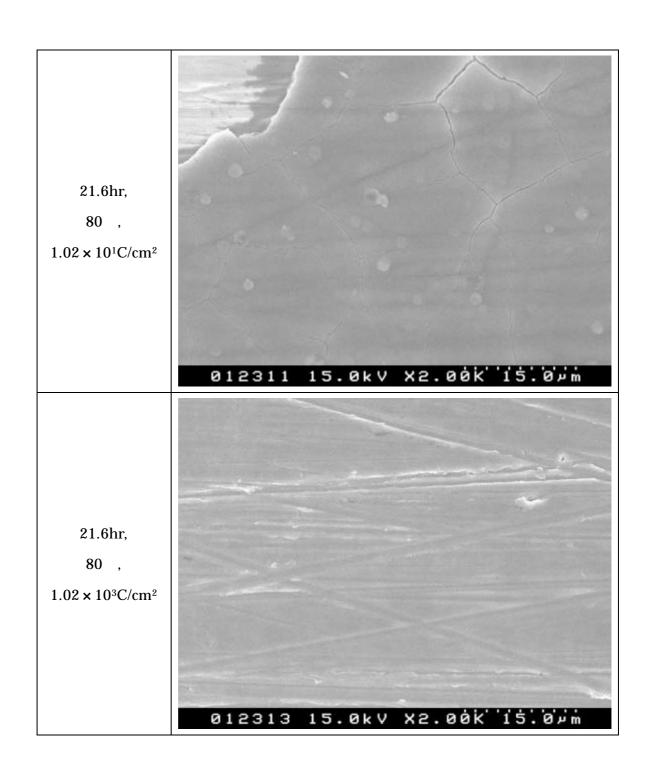


図 2.1.3-6-1 21.6hr 試験後試験片の表面 SEM 像

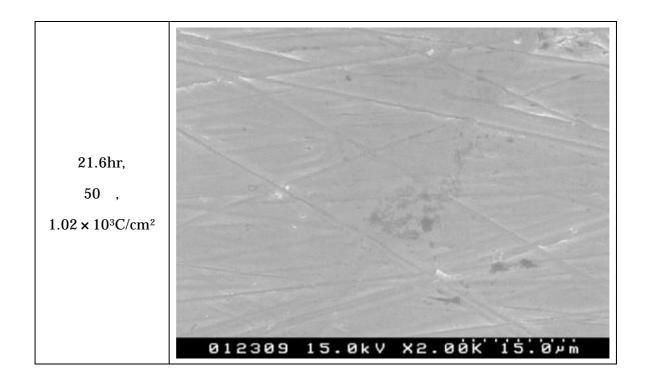


図 2.1.3-6-2 21.6hr 試験後試験片の表面 SEM 像

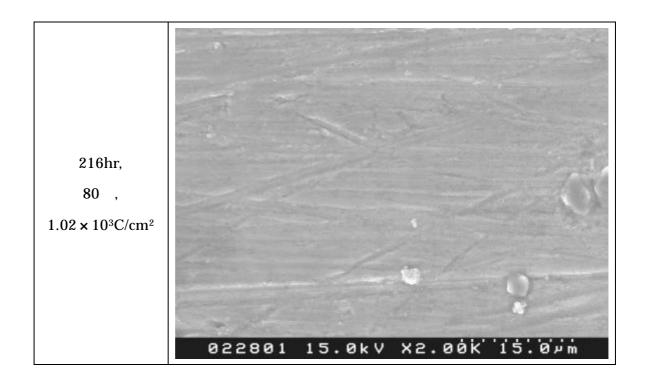


図 2.1.3-6-3 216hr 試験後試験片の表面 SEM 像

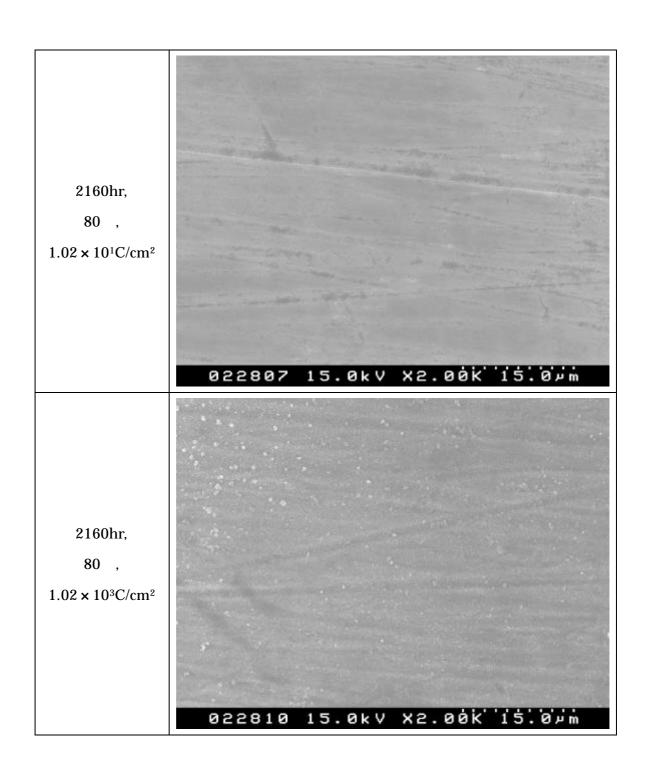


図 2.1.3-6-4 2160hr 試験後試験片の表面 SEM 像

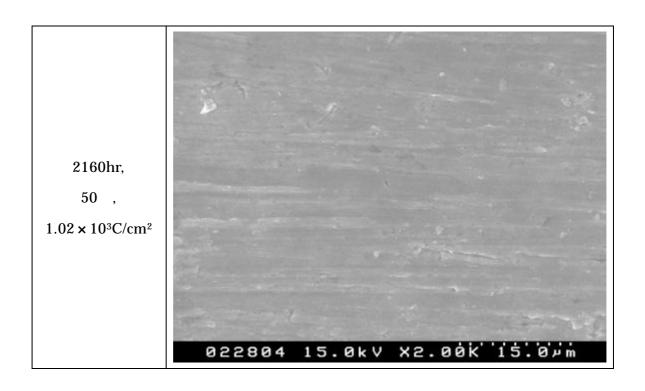


図 2.1.3-6-5 2160hr 試験後試験片の表面 SEM 像

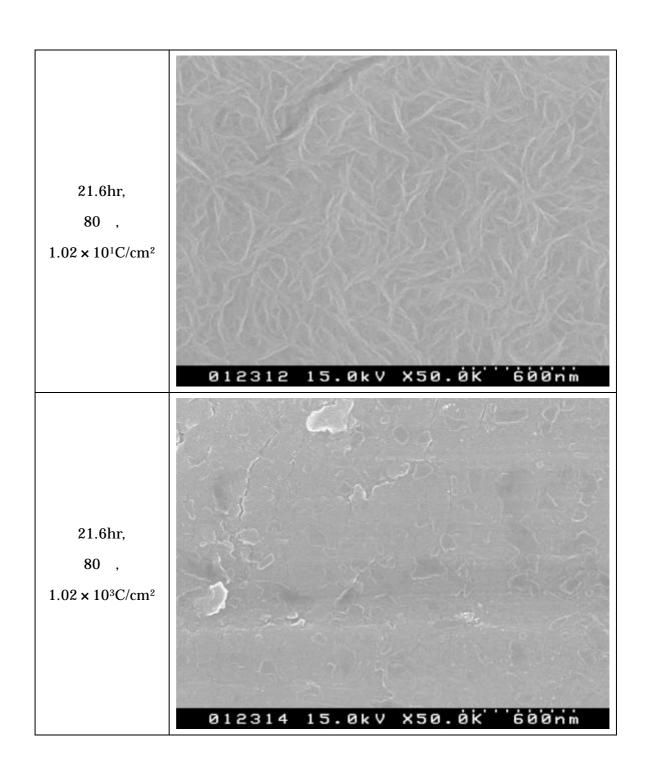


図 2.1.3-7-1 21.6hr 試験後試験片の FE-SEM 像

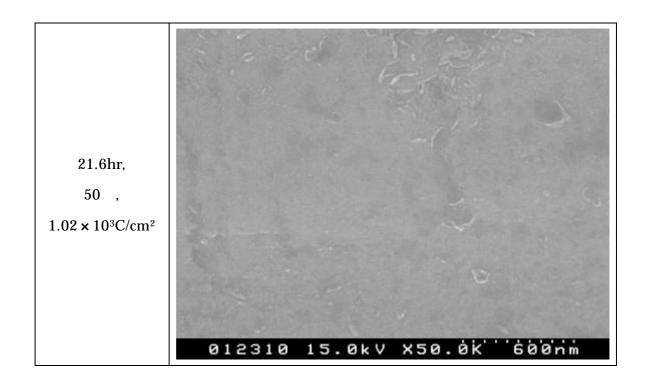


図 2.1.3-7-2 21.6hr 試験後試験片の FE-SEM 像

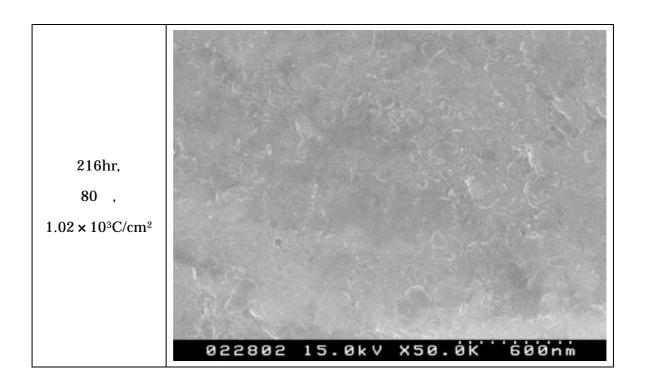


図 2.1.3-7-3 216hr 試験後試験片の FE-SEM 像

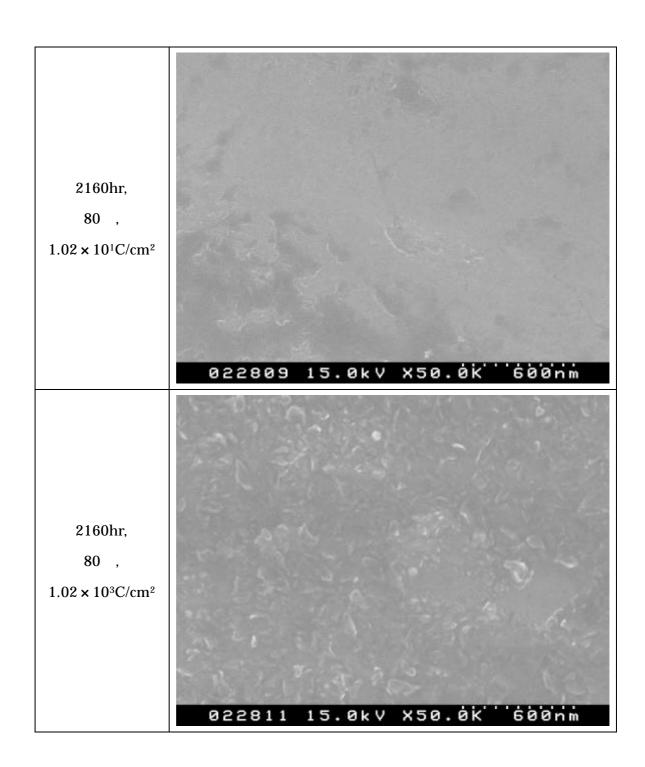


図 2.1.3-7-4 2160hr 試験後試験片の FE-SEM 像

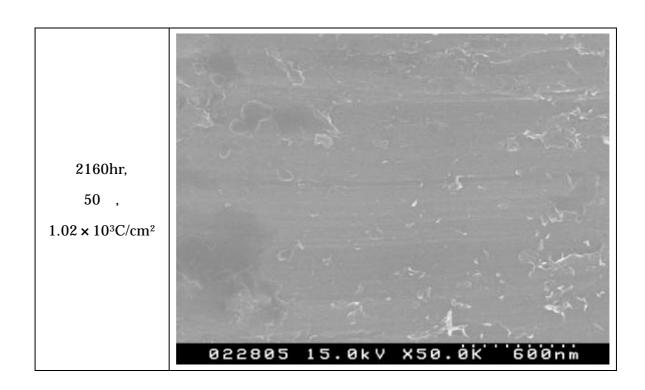
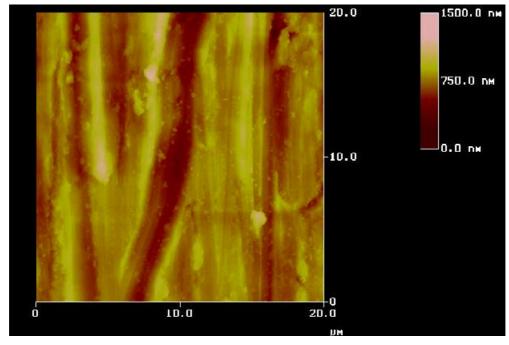


図 2.1.3-7-5 2160hr 試験後試験片の FE-SEM 像



二次元像

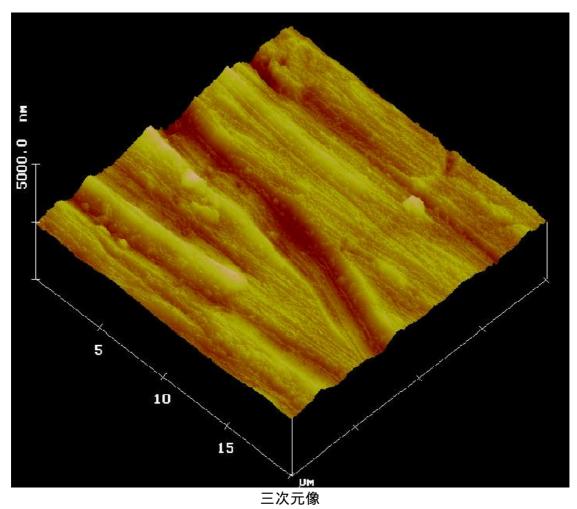
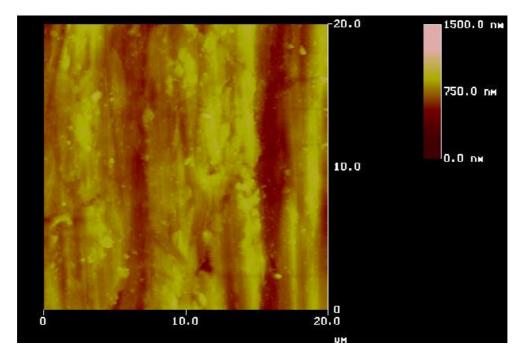
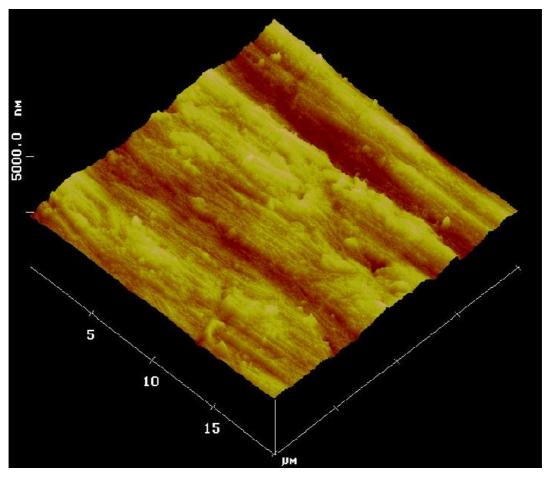


図 2.1.3-8-1 SPM による 50 × 2160hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 表面形状測定結果-1

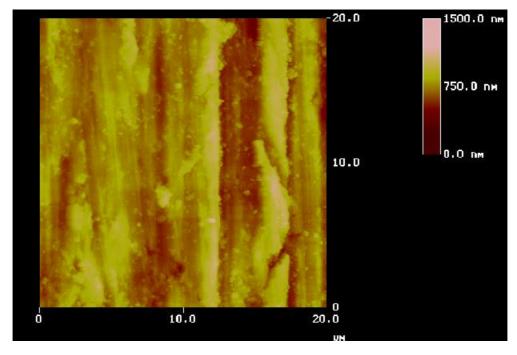


二次元像

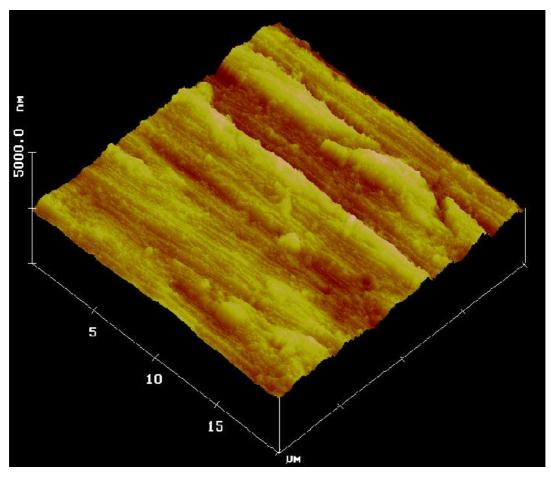


三次元像

図 2.1.3-8-2 SPM による 50 × 2160hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 表面形状測定結果-2



二次元像



三次元像

図 2.1.3-8-3 SPM による 50 × 2160hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 表面形状測定結果-3

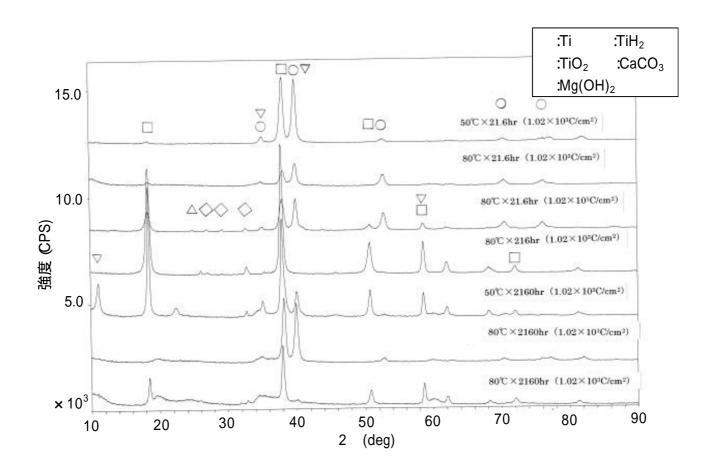


図 2.1.3-9 試験後試験片の X 線回折プロファイル

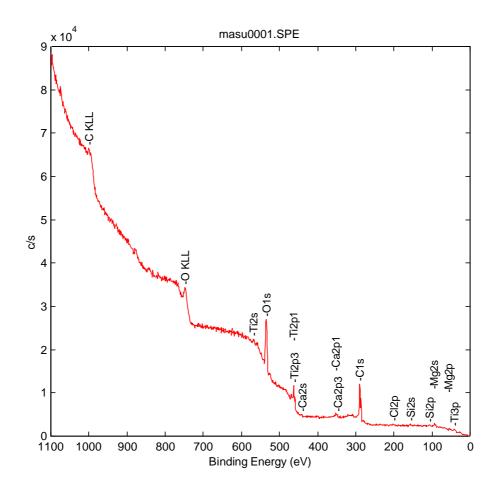


図 2.1.3-10-1 50 × 21.6hr (1.02 × 10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 最表面の広域光電子スペクトル

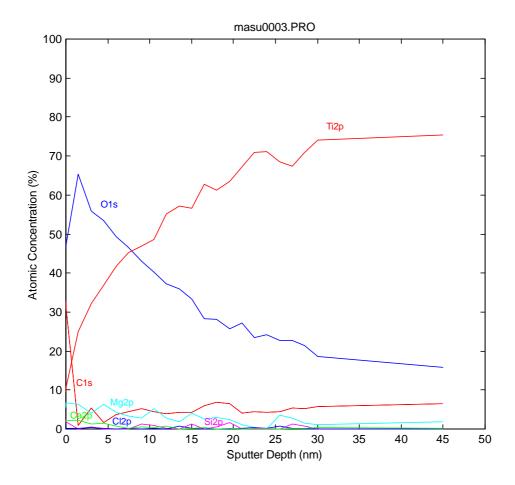


図 2.1.3-10-2 50 × 21.6hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 深さ方向組成分布(原子%)

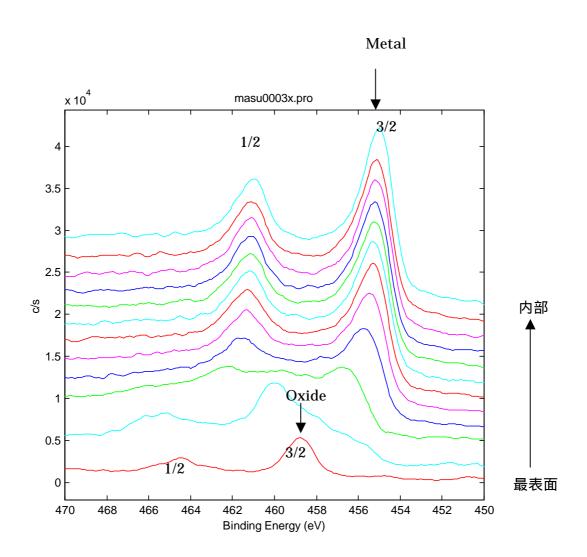


図 2.1.3-10-3 50 × 21.6hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の Ti2p 光電子スペクトル

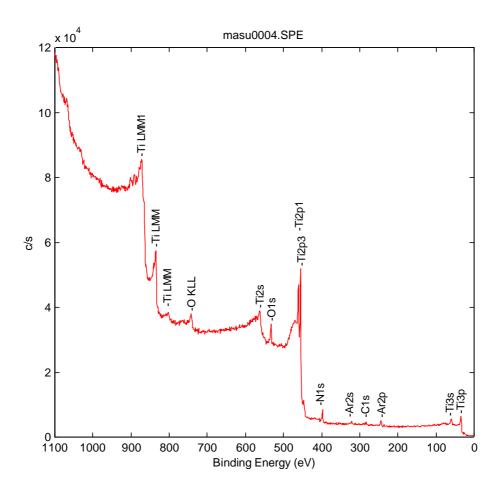


図 2.1.3-10-4 50 × 21.6hr (1.02 × 10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の深さ方向分析終了後の広域光電子スペクトル

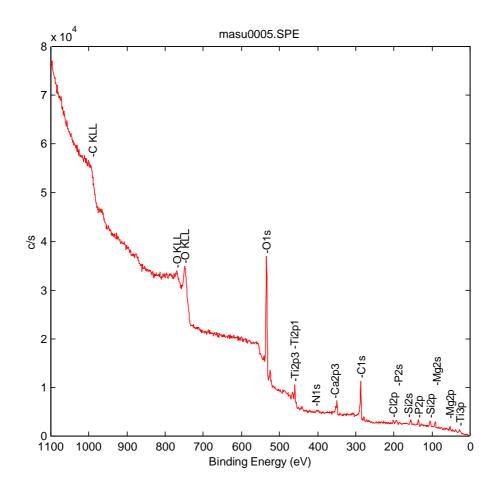


図 2.1.3-11-1 80 × 21.6hr (1.02 × 10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 最表面の広域光電子スペクトル

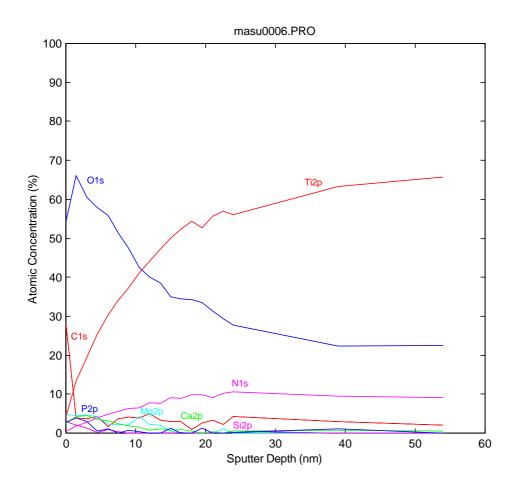


図 2.1.3-11-2 80 ×21.6hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 深さ方向組成分布(原子%)

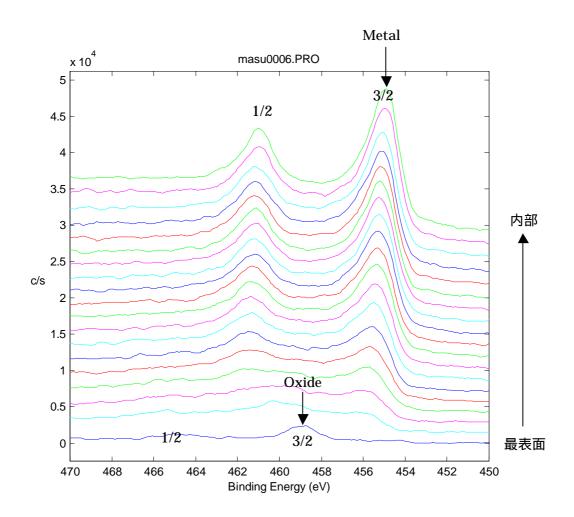


図 2.1.3-11-3 80 × 21.6hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の Ti2p 光電子スペクトル

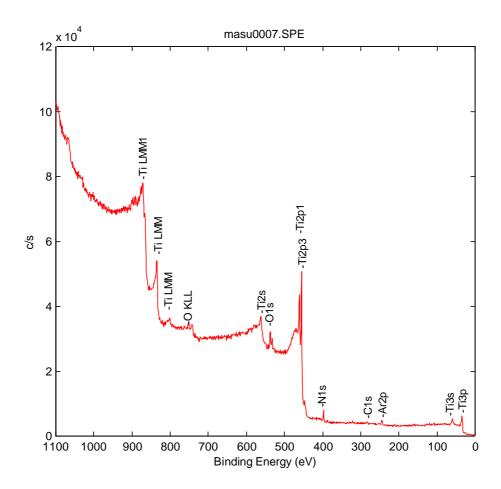


図 2.1.3-11-4 80 × 21.6hr (1.02 × 10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の深さ方向分析終了後の 広域光電子スペクトル

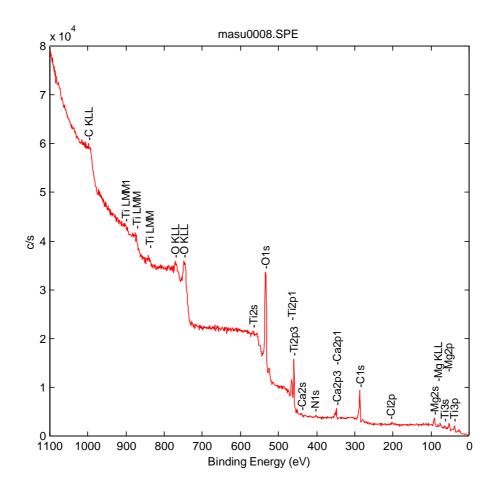


図 2.1.3-12-1 80 × 21.6hr (1.02×10<sup>1</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 最表面の広域光電子スペクトル

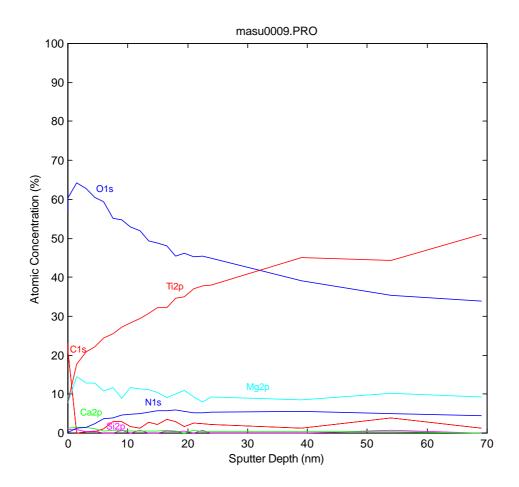


図 2.1.3-12-2 80 ×21.6hr (1.02×10<sup>1</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 深さ方向組成分布(原子%)

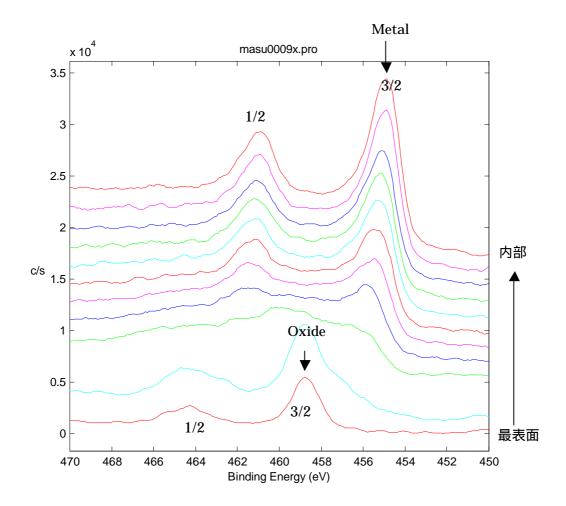


図 2.1.3-12-3 80 ×21.6hr (1.02×10<sup>1</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の Ti2p 光電子スペクトル

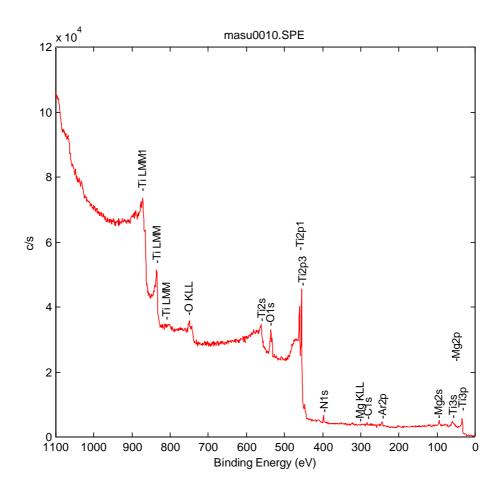


図 2.1.3-12-4 80 × 21.6hr (1.02 × 10<sup>1</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の深さ方向分析終了後の 広域光電子スペクトル

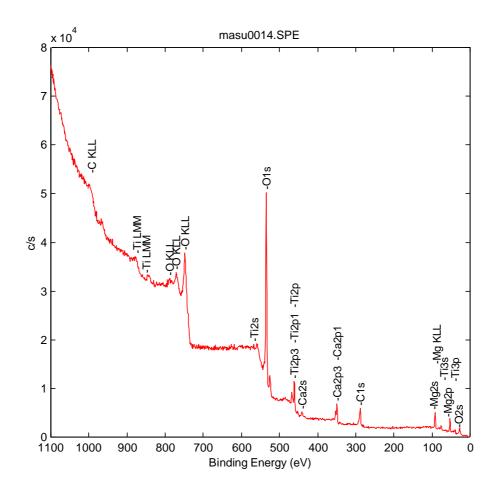


図 2.1.3-13-1 80 × 216hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 最表面の広域光電子スペクトル

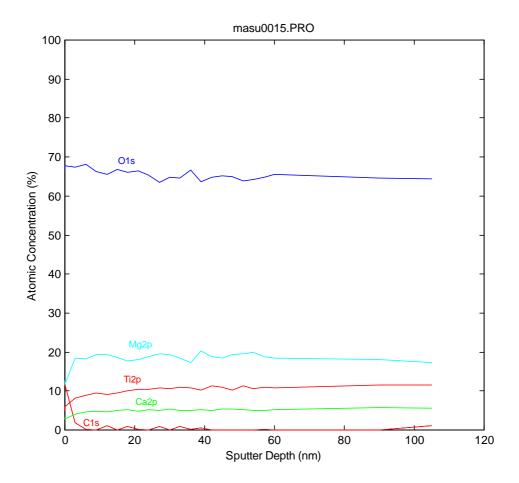


図 2.1.3-13-2 80 × 216hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 深さ方向組成分布(原子%)

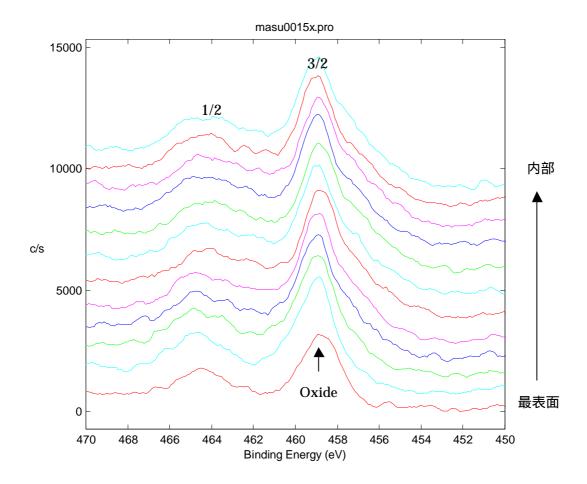


図 2.1.3-13-3 80 × 216hr (1.02×10³C/cm²) 試験片の Ti2p 光電子スペクトル

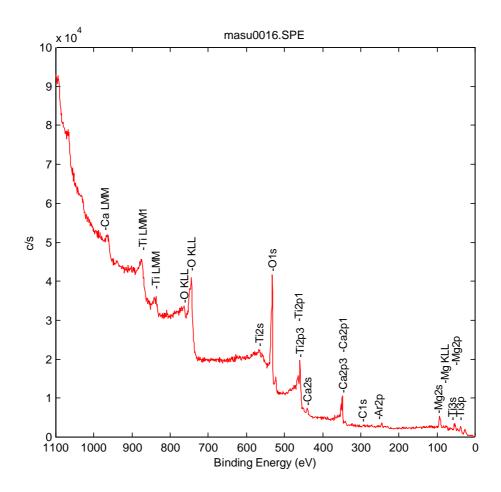


図 2.1.3-13-4 80 × 216hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 深さ方向分析終了後の広域光電子スペクトル

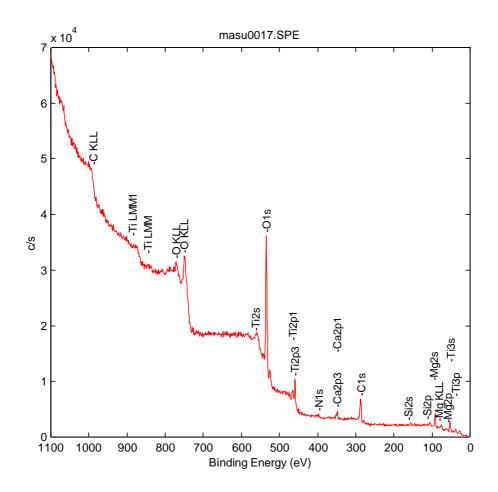


図 2.1.3-14-1 50 ×2160hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 最表面の広域光電子スペクトル

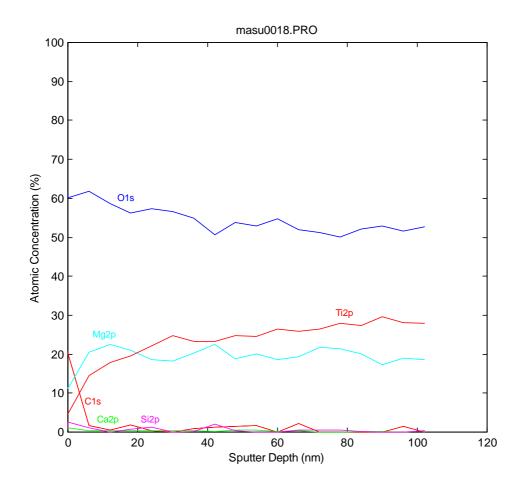


図 2.1.3-14-2 50 × 2160 hr (  $1.02 \times 10^3 C/cm^2$  ) 試験片の 深さ方向組成分布 (原子% )

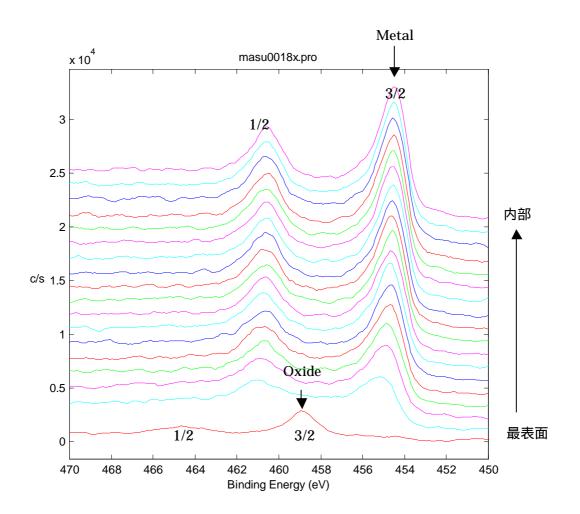


図 2.1.3-14-3 50 ×2160hr ( 1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup> ) 試験片の Ti2p 光電子スペクトル

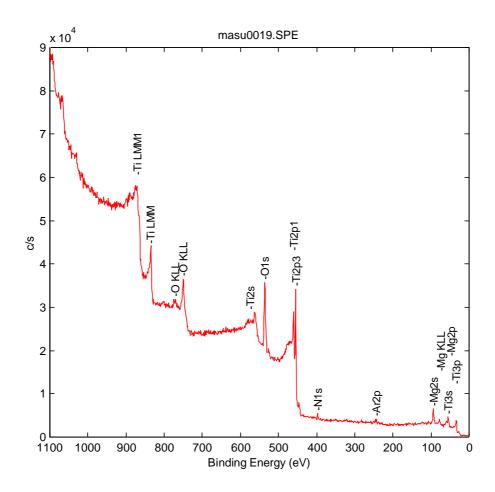


図 2.1.3-14-4 50 × 2160hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の深さ方向分析終了後の 広域光電子スペクトル

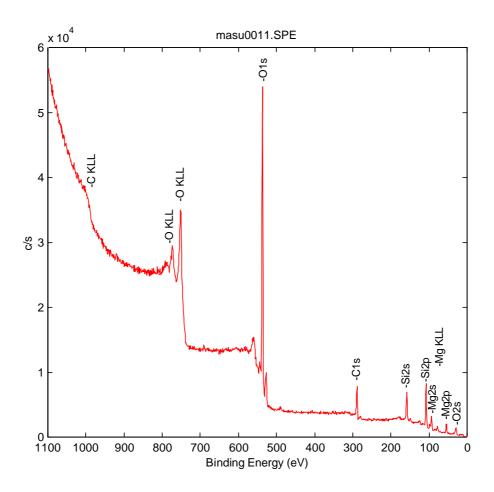


図 2.1.3-15-1 80 ×2160hr (1.02×10<sup>1</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 最表面の広域光電子スペクトル

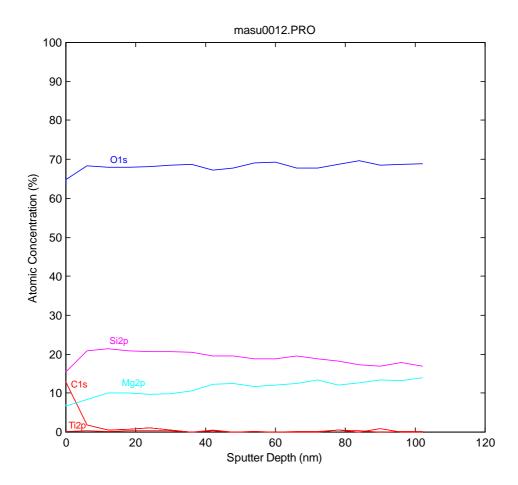


図 2.1.3-15-2 80 × 2160 hr (  $1.02 \times 10^1 C/cm^2$  ) 試験片の 深さ方向組成分布 (原子% )

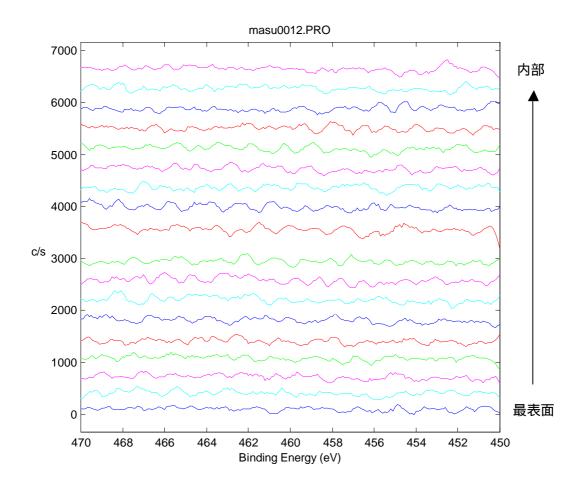


図 2.1.3-15-3 80 ×2160hr ( 1.02×10<sup>1</sup>C/cm<sup>2</sup> ) 試験片の Ti2p 光電子スペクトル

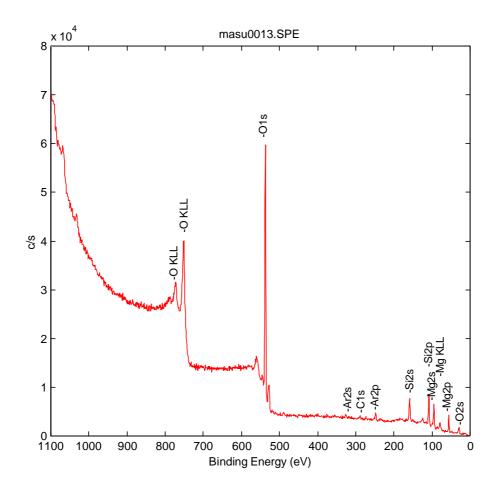


図 2.1.3-15-4 80 × 2160hr (1.02×10<sup>1</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の深さ方向分析終了後の 広域光電子スペクトル

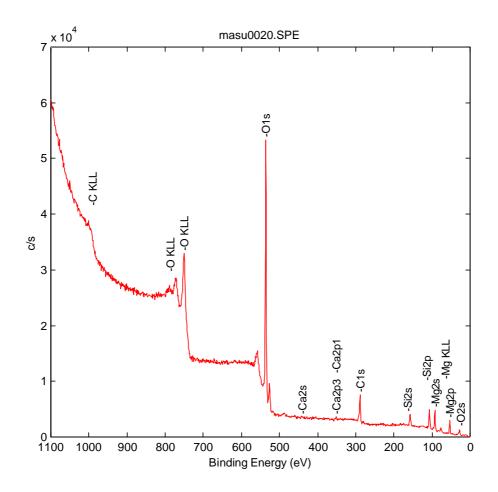


図 2.1.3-16-1 80 × 2160hr (1.02 × 10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の 最表面の広域光電子スペクトル

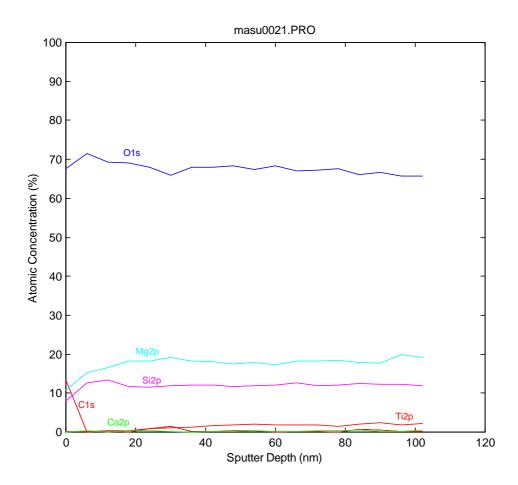


図 2.1.3-16-2 80 × 2160 hr (  $1.02 \times 10^3 C/cm^2$  ) 試験片の 深さ方向組成分布 (原子% )

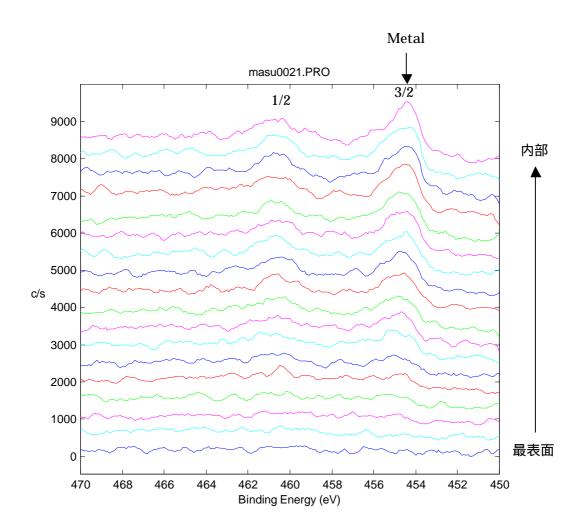


図 2.1.3-16-3 80 ×2160hr ( 1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup> ) 試験片の Ti2p 光電子スペクトル

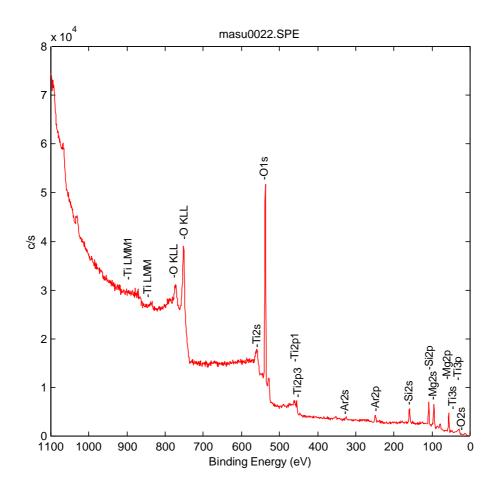


図 2.1.3-16-4 80 × 2160hr (1.02×10<sup>3</sup>C/cm<sup>2</sup>) 試験片の深さ方向分析終了後の 広域光電子スペクトル

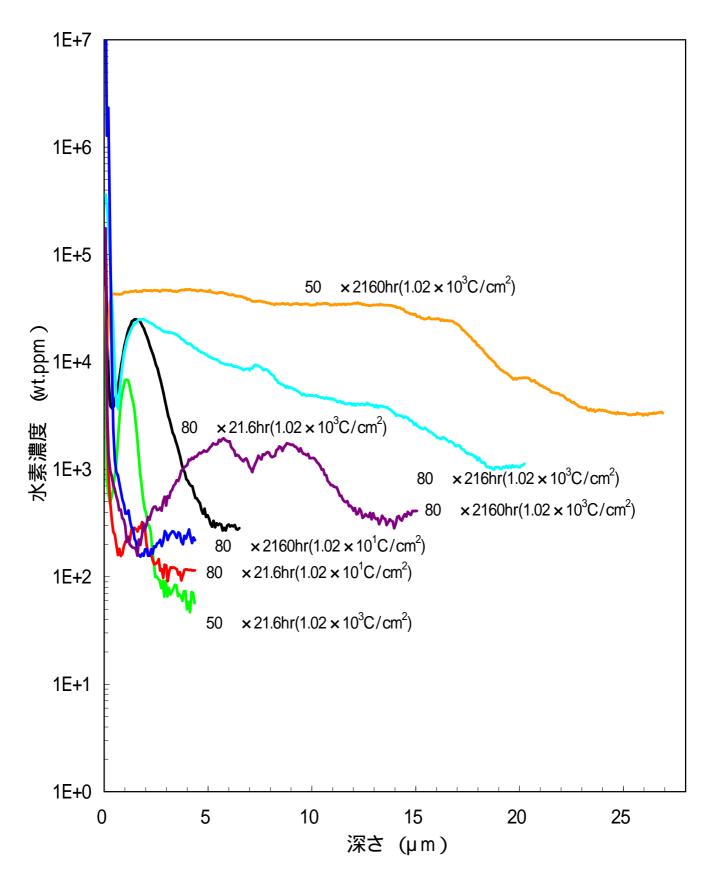
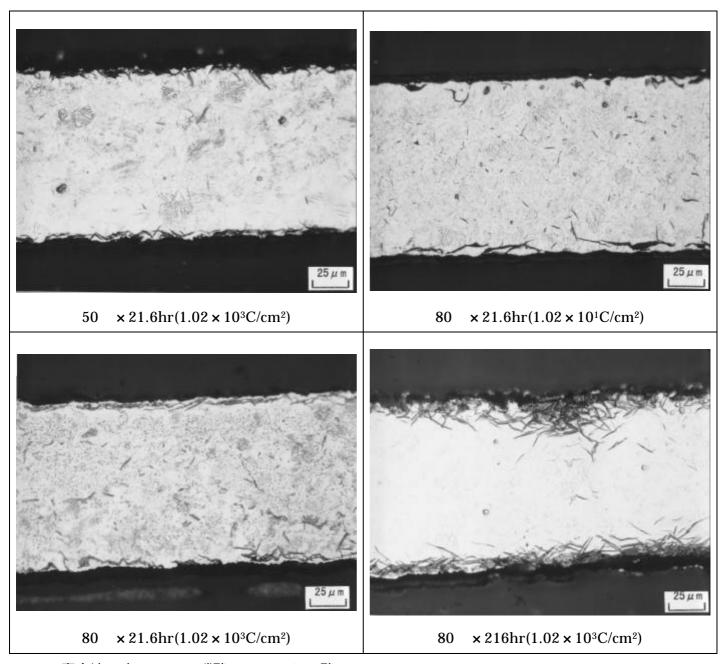


図 2.1.3-17 定電流印加試験後試験片の SIMS による H の深さ方向濃度分布

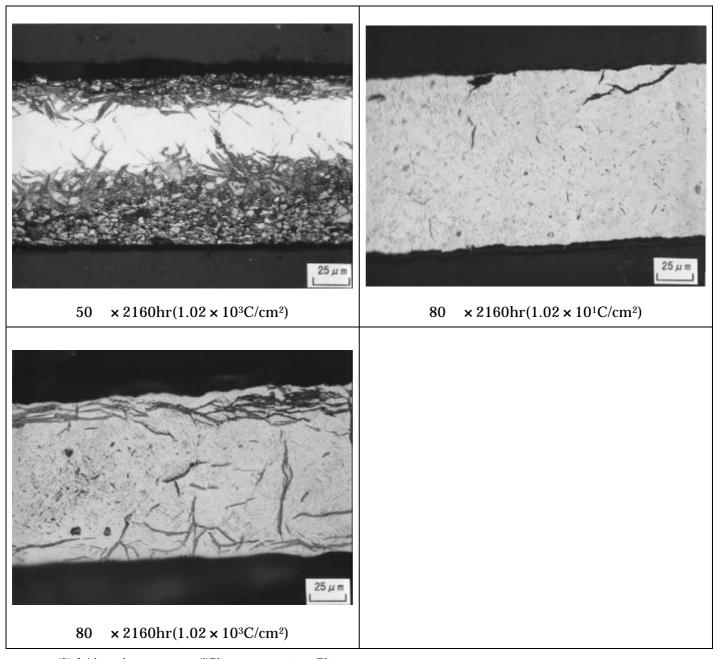
表 2.1.3-3 電気化学的加速試験後の試験片の水素濃度分析測定結果

温度	電荷量 (C/cm²)	水素濃度(ppm)		
		ケース		
		(21.6h)	(216h)	(2160h)
50	$1.02 \times 10^{1}$	-	-	-
	$1.02\times10^3$	2900	-	5600
80	$1.02 \times 10^{1}$	380	-	240
	$1.02 \times 10^{3}$	830	3000	2300



腐食液:水・・・80ml,硝酸・・・15ml,ふっ酸・・・1ml

図 2.1.3-18-1 定電流印加試験後試験片の断面ミクロ組織-1



腐食液:水・・・80ml,硝酸・・・15ml,ふっ酸・・・1ml

図 2.1.3-18-2 定電流印加試験後試験片の断面ミクロ組織-2

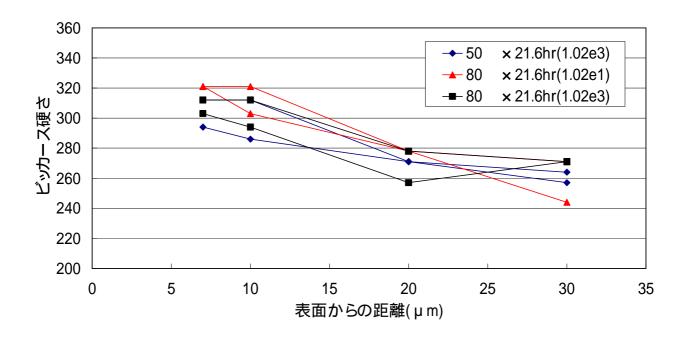


図 2.1.3-19-1 定電流印加試験後の断面ビッカース硬度分布-1

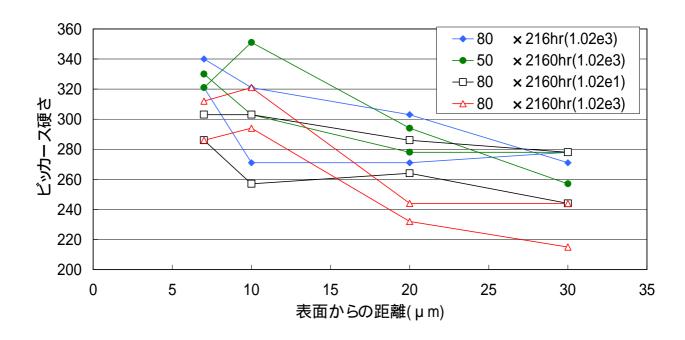
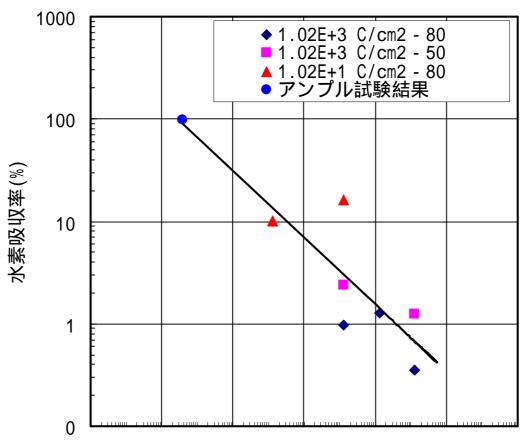


図 2.1.3-19-2 定電流印加試験後の断面ビッカース硬度分布-2

温度	試験時間	電荷量	発生水素量	水素吸収量	水素吸収量	水素吸収率
( )	(hr)	(C/cm <sup>2</sup> )	(g)	(g)	(ppm)	(%)
50	21.6	$1.02 \times 10^{3}$	4.8 × 10 <sup>-1</sup>	$5.9 \times 10^{-3}$	2896	1.2
	2160	$1.02 \times 10^{3}$	$4.8 \times 10^{-1}$	1.1 × 10 <sup>-2</sup>	5596	2.4
80	21.6	$1.02 \times 10^{1}$	$4.8 \times 10^{-3}$	$7.7 \times 10^{-4}$	376	16
	2160	$1.02 \times 10^{1}$	$4.8 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-4}$	236	10
	21.6	$1.02\times10^3$	$4.8 \times 10^{-1}$	$1.7 \times 10^{-3}$	826	0.4
	216	$1.02\times10^3$	$4.8 \times 10^{-1}$	$6.1 \times 10^{-3}$	2996	1.3
	2160	$1.02 \times 10^{3}$	4.8 × 10 <sup>-1</sup>	4.7 × 10 <sup>-3</sup>	2296	1.0

表 2.1.3-4 各試験条件における水素吸収量および水素吸収率



1.E-08 1.E-06 1.E-04 1.E-02 1.E+00 1.E+02 1.E+04

電流密度(mA/cm²)

図 2.1.3-20 電流密度と水素吸収率との関係

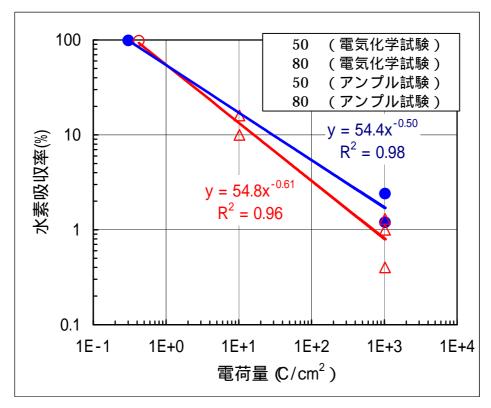


図 2.1.3-21 電荷量と水素吸収率との関係

#### 2.1.4 チタンの水素吸収/水素脆化モデルの検討

以上の試験結果や既往の研究結果などに基づきチタンの水素吸収/水素脆化モデルについて考察を加える。

## (1) 地層処分環境の経年変化とチタンの水素吸収挙動

チタンの自然浸漬状態における水素吸収挙動は環境条件の経年変化に伴って変遷することが考えられるため、本項では、図 2.1.4-1 に示すように処分期間を概念的に4つに区分し、それぞれの期間におけるチタンの腐食に伴う水素発生/吸収挙動について、基本的な考え方を整理した。

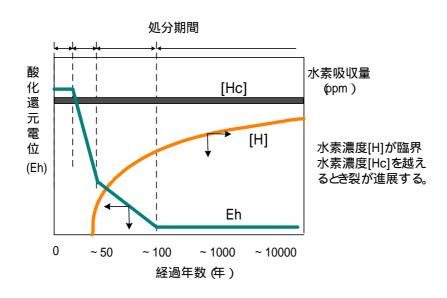


図 2.1.4-1 チタンの水素吸収挙動の経年変化(概念図)

## ( ) 処分期間

オーバーパック容器製作後処分場が閉鎖されるまでの大気雰囲気に曝される期間における腐食による水素発生を考えると、乾燥状態では腐食反応は  $Ti + O_2$   $TiO_2$ であり、水素は発生しない。また、結露などにより湿潤状態になった場合でも腐食のカソード反応は  $O_2$  +  $2H_2O + 4e$  4OH であり、この場合も水素の発生/吸収は生じ得ない。

# ( ) 処分期間

処分場閉鎖後、埋め戻し材などに同伴して持ち込まれた酸素が残留する期間における腐食を考えると、この期間においては図 2.1.4-2 に解析例 7を示すようにオーバーパックの表

面温度が最高 100 付近まで上昇することから、純チタンでは接触する地下水の組成によっては(例えば、海水系地下水)酸素濃淡電池に起因する隙間腐食発生の可能性が指摘されている 8)。隙間腐食が発生すると減肉とともに隙間内部溶液の酸性化により水素が発生するが、このような条件下においてもオーバーパック用材料として少量の Pd などを添加したチタン合金を用いることにより隙間腐食の発生を防止できる可能性が高いとされている 9)。このことから本研究ではチタンは隙間腐食を発生しないとの仮定の下に以下の検討を進めることとした。隙間腐食が発生しないものとすると、この期間におけるチタンの腐食反応は微小な不働態域の腐食であり、またそのカソード反応は基本的には O2+2H2O+4e 4OHであることから、腐食による水素の発生/吸収は無視される。

しかしながら、残留する酸素の濃度は不働態域の微小な腐食や埋め戻し材中の有機物の分解反応、Fe( )含有鉱物の酸化反応などにより時間とともに減少し、終には以下に示す無酸素状態に変遷する。

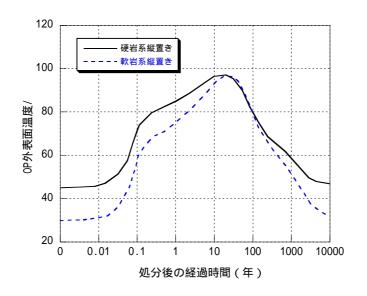


図 2.1.4-2 オーバーパック表面温度の経年変化解析例 7)

## ( ) 処分期間

オーバーパック容器周辺の環境は還元性環境となっているが、処分期間 ~ の酸化性環境下で生成した腐食生成皮膜  $(TiO_2)$  が残留している期間であり、その残留する腐食生成皮膜がチタンの腐食や水素吸収挙動に影響を及ぼす可能性のある期間である。この期間ではチタンの腐食反応のアノード反応は、 $Ti+2H_2O-TiO_2+4H^++4e$ 、カソード反応は、 $2H_2O+2e-2H+2OH$ であることから、腐食によって水素が発生し $H+H-H_2$ の反応に

よってガス化しなかった原子状の吸着水素はチタンに吸収されることになる。上述のようにチタンが隙間腐食を受けないものとすると、水素発生速度は不働態保持電流に対応する微小な値であり、その一部がチタンに吸収されることになるがその発生速度や吸収率に対して、酸化性期間中に生成した腐食生成皮膜が影響を及ぼす可能性が考えられる。

#### ( ) 処分期間

酸化性期間中に生成した腐食生成皮膜も深層地下環境特有の還元性条件で安定な化合物となり、還元性条件が担保された期間であり、処分期間の大半を占めると考えられる。この期間におけるチタンの腐食は不働態域の腐食反応であり、アノード反応は  $Ti+2H_2O$   $TiO_2(?)+4H^++4e$ 、カソード反応は、 $2H_2O+2e$  2H+2OH であり、不働態保持電流に対応する速度の水素が発生する。発生した水素の一部がチタンに吸収されることになるが、水素の発生速度や吸収率に対して表面皮膜が影響を及ぼす可能性が考えられる。

以上の整理に基づきチタンの水素吸収量の経年変化を概念的に図示すると上記の図 2.1.4-1 に示した通りであり、チタン中の水素濃度[H]が亀裂発生臨界濃度[Hc]以上にまで 達すると亀裂発生の可能性があり、この時点が寿命と考えられる。

## (2) チタンの水素吸収モデルの検討

本項では前述の 2.1 節で述べた実験結果をベースにチタンの水素吸収モデルについて検討を加える。還元条件下の自然浸漬状態におけるチタンの水素吸収モデルを模式的に図 2.1.4-3 に示す。

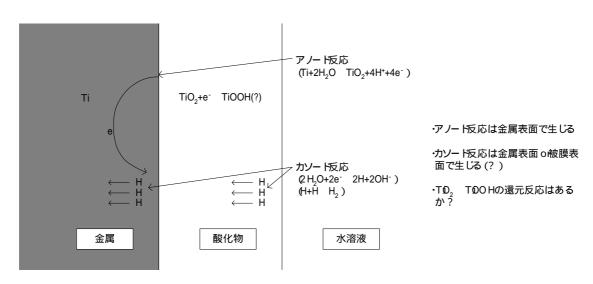


図 2.1.4-3 還元条件下の自然浸漬状態におけるチタンの水素吸収モデル(模式図)

- 2.1.1 項の極低酸素濃度条件におけるスクラッチ試験ではチタンの表面皮膜を機械的に研削した後の主として表面状態の変化を詳細に調査した。この手法によるスクラッチ試験は上記の処分期間 において最終的に安定化する表面状態を逆の角度から観察したものとも言える。スクラッチ後の腐食電位の回復状況や各種の表面分析結果より極低酸素条件の自然浸漬状態で最終的に安定化する表面皮膜は酸化性環境下と同様のTiO2であり、一部で指摘されているTiOOHのような低原子価化合物 8) はカソード分極下でのみ生成することが確認された。また、この腐食生成表面皮膜(TiO2)の膜厚はスクラッチ部で厚く、その下部にはチタンの水素化物が生成しておりチタンの還元性環境下での腐食によって酸化皮膜が成長するとともに、水素が吸収されることが確認された。
- 2.1.2 項のガス蓄積型溶封アンプル試験によるチタンの水素吸収挙動評価では還元性条件下の自然浸漬状態の腐食で発生した水素はほぼ全量がチタンに吸収されるとの重要な知見が得られた。このことはチタンの不働態保持電流などの腐食速度から算出した水素発生量でも保守的ではあるがほぼ間違いのない水素吸収量を推定できることを示唆している。また、 $TiO_2$  はn 型半導体であるためカソード反応( $2H_2O+2e=2H+2OH$ )は酸化皮膜表面および金属表面のいずれでも生じ得るが、上記の結果から少なくとも自然浸漬状態では金属表面で生じている可能性が高いと考えられる。
- 2.1.3 節の電気化学的加速試験では定電流法によりオーバーパックの寿命(1000 年)に相当するカソード電荷量をチタン試験片に与え、カソード電流密度をパラメーターとして水素吸収量と表面性状の評価を行った。このような加速試験条件下では水素発生量に対するチタン中への水素吸収率はかなり低い値であったが、2.1.2 節のアンプル試験による自然浸漬状態での水素吸収率はほぼ 100%であることがわかった。ただし、水素吸収量が少ない初期の段階であり、経時的には水素化物層の形成・成長に伴い水素拡散障壁となり、チタン内部への水素吸収が抑制され、吸収率が低下するものと予想される。

## (3) チタンの水素脆化モデルの検討

チタン中に吸収された水素は金属内部に向かって拡散するが、当該温度での水素の固溶限を越えると水素化物として析出する。水素化物は元来脆い性質を持つので、溶接部のような高い応力が負荷される部位では水素吸収量が臨界濃度を越えるとき裂が発生する可能性がある。本項では既往の研究などに基づき水素化物の形成と水素脆化のモデルについて考察を加える。

#### ( )水素化物の形成過程

カソード反応として生成し表面に吸着した Hadsの一部が金属内に吸収されて Habs となり、

図 2.1.4-4 の上に示す水素拡散の流れに沿って水素化物が形成される。チタンの水素化物形成の過程は次のようにモデル化される 10)。

初期にはチタンの表面に水素の吸収サイトが形成される。(潜伏期間)

水素濃度が当該温度での固溶限を超えると、金属表面からほぼ一様に水素化物の薄い 刃状晶が形成される。このときの水素化物は 相(TiH<sub>1.7</sub>~TiH<sub>1.5</sub>)である。

刃状晶は徐々に太く長く成長して行き、お互いに接するようになる。この後、密に水 素化物が表面を覆い、 相単独の層となる。

その後は水素の拡散はこの緻密な水素化物層を通して行われるようになり、より内部では引き続き刃状晶が連続して形成され、表面から徐々に水素化物層が成長して行く。 緻密で厚い表面水素化物層内の水素濃度はその後の水素吸収によって徐々に高くなり、化学量論比の 相(TiH1.9以上)へと近づく。

## () 水素脆化割れのモデル

一般にチタンの水素脆化割れの機構としては、次の2つの説が提唱されている。

応力下で脆い水素化物相が割れ、それが繋がってき裂として進展する。

応力下で微小き裂先端部に水素原子が集積し、水素化物を形成してき裂が進展する。これらの機構によるき裂進展速度は一般に大きく、かつ予測が困難であり、図 2.1.4-4 に示すように金属中の水素濃度[H]がき裂発生臨界濃度[Hc]を越えると直ちに破損するとのモデルが設定される。チタンオーバーパックの溶接残留応力とき裂貫通寿命については次節にて検討を行う。

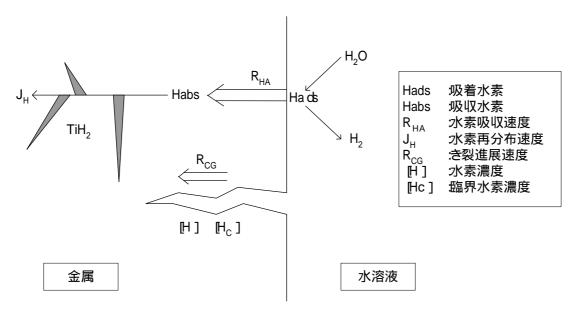


図 2.1.4-4 チタンの水素化物形成と水素脆化モデル(模式図)

#### (4) 各地層処分期間におけるチタンの水素吸収および脆化モデル

前述のチタンの水素吸収挙動および脆化の基本モデルと本年度までに得られた試験結果を基に、各処分期間( ~ )における水素吸収および脆化モデルの経時的な変化について検討を行った。図 2.1.4-5 にそのモデルの概要図を示す。

## 埋設直後(処分時期 、 )

埋設直後の処分環境は、酸化性環境であり、カソード反応はほぼ酸素還元反応であり、この時期、オーバーパックの温度は地温から 100 まで上昇すると考えられる。隙間腐食が生じないとすれば、チタンは不動態域にあり、腐食速度は < 10-3 μ m/y と極めて小さいと考えられる。チタン表面は大気中で生成した TiO2 皮膜で覆われており、これが腐食速度に相当する速度でゆっくりと成長する。腐食速度が小さい上にカソード反応の主流が酸素還元反応であるため、水素吸収量は極めて小さいと考えられる。仮に腐食速度に相当する水素の全量をチタンが吸収したと仮定しても50年後の水素濃度は0.2ppm以下(チタン厚さ 6mm を想定)であり、処分期間 以後の還元性雰囲気にける水素吸収量を想定すれば保守的な評価となる。

#### 埋設数十年~100年後(処分期間)

埋設数十年~100 年後にかけては、酸化性雰囲気から還元性雰囲気への過渡的な状態であり、温度は 100 から 80 まで低下すると想定される。このときのカソード反応は酸素還元から、水の還元による水素生成へと移行し、チタン中への水素吸収が顕在化し始める。還元性雰囲気におけるチタンの腐食速度は、アンプル試験結果によれば 0.035  $\mu$  m/y であることから、 $10^{-2}$  ~  $10^{-1}$   $\mu$  m/y の範囲にあるものと推定される。このときのチタンの吸収率はほぼ 100%と推定され、吸収された水素は高温であるためにチタン内部まで比較的早く拡散し均一化するものと考えられる。ただし、均一化する水素濃度はチタン中の水素固溶量(vitt らによれば 100 で 100ppm、80 で 68ppm)以下と考えられる。このとき、酸化性環境で生成した初期皮膜とチタン母材との間に還元性雰囲気で生成した皮膜が成長を始める。やがて、この皮膜と金属界面に微細な水素化物が析出を始めチタン金属の極表層部の水素化物層( $Ti+Ti_{1.5-1.7}$ )を形成する。これは、スクラッチ試験後の表面硬度の上昇や、アンプル試験後の SIMS による水素分布分析結果から、水素化物の生成が示唆されるような高濃度の水素が極表面層に検出されているが、水素化物を形成しているかは確認されておらず、今後の検討が必要と思われる。

埋設 100 年~500 年後(処分期間)

埋設 100 年~500 年後にかけては、還元性雰囲気であり、カソード反応はほぼ水の還元反応と考えられ、水素が発生する。また、温度は80 から60 程度まで低下する傾向にあると考えられる。

このときのチタンの腐食速度は還元性環境における腐食速度  $(10^{-2} \sim 10^{-1} \, \mu \, m/y)$  の範囲にあるものと考えられるが、初期は水素吸収率が 100%に近く、腐食速度に相当する水素を吸収し、表層部では水素化物層  $(Ti + Ti_{1.5 \sim 1.7})$  が成長するとともにその水素濃度が上昇する。表面に生成した水素化物層は金属内部への水素拡散を抑制し、陰極電解による加速試験結果からは、経過時的に水素吸収率を低下させるものと考えられる。このことは、自然浸漬状態においては確認されておらず、今後検討が必要と思われる。

また、水素化物の生成は試験条件によって異なっており、80 の高温側では水素化物層の成長は不均一となりやすい傾向が認められる。したがって、水素化物の生成状態により水素吸収率や水素の拡散速度が異なる可能性も考えられる。

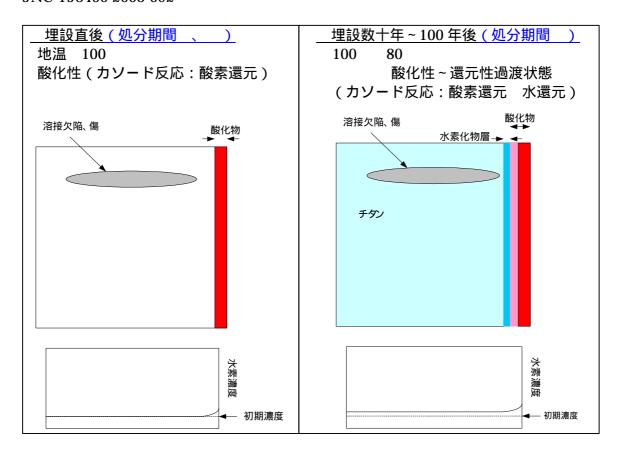
表面皮膜は酸化性環境で生成した初期皮膜とチタン母材との間に還元性雰囲気で生成した皮膜が成長するとともに初期皮膜は一部溶出を伴いながら還元性皮膜へと変質する ものと考えられるが、本試験では初期皮膜の変質は確認できなかった。

埋設 500 年~1000 年後(処分期間)

埋設 500 年~1000 年後にかけては、還元性雰囲気であり上記 と同様であるが、温度が 50 程度まで低下するものと考えられる。

定電流印加試験結果から、温度が低下することにより水素化物層は均一に成長する傾向にあり、水素化物の成長による水素吸収率の低下を生じると考えられる。ただし、温度低下により水素吸収率の低下が鈍化する傾向も定電流印加試験で見られるため、この期間に水素吸収率が低下するかは現在のところ不明である。

水素化物層は  $TiH_{1.5\sim1.7}$  から  $TiH_2$  へと徐々に変化し、約 4%まで変化すると水素濃度は飽和し、その層が徐々に厚くなっていくと考えられる。



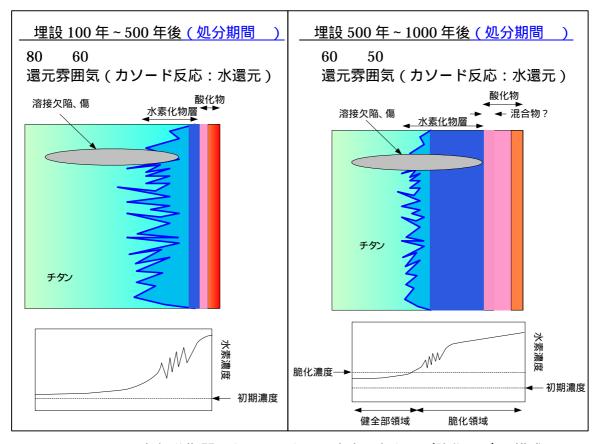


図 2.1.4-5 各処分期間におけるチタンの水素吸収および脆化モデル(模式図)

図 2.1.4-5 に示したモデルは、チタン中に吸収された水素は、表層部に均一な水素化物層を形成し、それが徐々に成長し厚くなっていくというものである。この場合、表層部に高濃度の水素化物層が形成されるが、水素化物より内部の水素濃度はあまり高くならない。アンプル試験より 1000 年後のチタンオーバーパック (6mm 厚さ)中の平均水素濃度は、水素吸収速度を直線則とすれば約 400ppm と予想され、表層部に H/Ti 比 = 1.5 (水素濃度約 30,000ppm)の水素化物層が形成されるものとして水素化物層の厚さを計算すると約 80 μm となる。水素化物層の水素濃度は更にこれよりも高く、経時的に H/Ti 比 = 2 に近づくため、水素化物層の厚さは 80 μm 以下と見積もられる。したがって、このケースでは、チタンオーバーパックの脆化は 1000 年後においても問題がないと言える。この状況を図 2.1.4-6 の Case-1 に模式的に示した。

しかし、今回の試験結果からは、人工海水中におけるチタン中の水素化物が均一に成長するとは限らず、図 2.1.4-7 に示したように、電気化学的加速試験およびアンプル試験後の試験片観察結果(ミクロ組織)において、水素化物が内部に不均一に成長したり、微細な水素化物が比較的均一に分散したりするケースも認められる。温度が低い50 (図中 G, H)では水素化物は表面から成長する傾向にあるが、温度の高い80 (図中 D)では、不均一に水素化物が成長するケースがある。不均一成長ケースの水素吸収モデルを図 2.1.4-6 の Case-2 に模式的に示した。水素化物が不均一に成長する要因として、材料の初期欠陥や溶接部等の欠陥に水素が選択的に集積し水素化物を形成することや、水素化物の生成により体積膨張した歪みにより刃状晶の水素化物に沿って水素化物が成長することが考えられる。更に、応力下では脆い刃状晶水素化物相が割れ、それが繋がってき裂として進展する、あるいは応力下で微小き裂先端部に水素原子が集積し、水素化物を形成してき裂が進展することが考えられる。この場合の脆化領域は、Case-1 の場合と比較して深くなることが予想される。

また、図 2.1.4-7 において、電流密度が小さく加速の度合いが小さい場合には、微細な水素化物が全体的に均一に生成する傾向が認められる(図中 B, C)。このようなケースでは、拡散により水素がチタン内部まで入り、固溶限を超えた水素が水素化物として析出したとも考えられる。

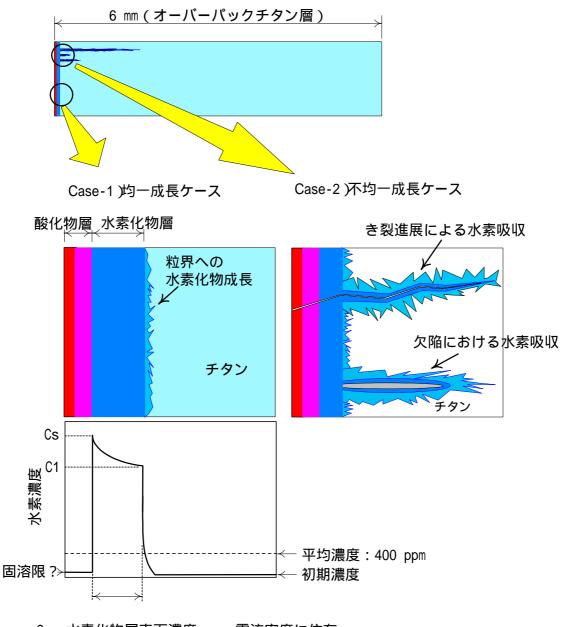
電流密度が更に小さい自然浸漬状態では、このような可能性も想定できるため、Case-3 として1000年後の水素分布を評価した。50~80 におけるチタン中の水素の拡散係数は、文献により10-15~10-12 m²/s の範囲で幅があることから、電気化学的加速試験材の水素分布の SIMS 分析結果からも拡散係数を見積もることとした。図 2.1.4-8 に SIMS 分析による水素分布と各拡散係数値を用いて求めた水素濃度分布を比較した結果を示す。文献に示さ

れた拡散係数は比較的大きな値であり、最も小さい  $10^{-15}$  m²/ s オーダーの拡散係数を用いても SIMS 分析結果による水素分布とはあまり一致しない。実際の水素分布に合うように拡散係数を求めると  $10^{-17}$  m²/ s オーダーの値となり、文献値よりも約 2 桁以上小さい値となる。

次に、アンプル試験および電気化学的加速試験材の水素濃度分布(SIMS 分析)と拡散係数より求めた水素分布を比較した結果を図 2.1.4-9に示した。アンプル試験(自然浸漬:図中 A)および電気化学的加速試験において温度が低い 50 の条件(図中:G,H)と 80 で電流密度が高い条件( $1.3\times10^{\circ}$ 、 $1.3\times10^{\circ}$ mA/cm²:図中 E,F)では、SIMS 分析結果による水素濃度分布と  $10^{-17}$ m²/s オーダーの拡散係数を用いて計算した水素濃度分布が比較的一致していることがわかる。一致しないケースは温度 80 で電流密度の小さい条件( $1.3\times10^{-3}$ 、 $1.3\times10^{-1}$ mA/cm²:図中 B, C, D)であり、図 2.1.4-7に示したミクロ組織で表層部の水素化物が不均一に成長していることがわかる。SIMS 分析では局所的な分析( $8\mu$ m)であるため、水素化物の生成が不均一な場合には分析位置によるばらつきが大きいことが予想され、これが計算結果と一致しない要因の一つとして考えられる。ただし、これらの条件において水素の拡散係数が異なっている可能性も否定できない。

 $10^{-15}$ m²/s オーダーと  $10^{-17}$ m²/s オーダーの拡散係数を用いて 1000 年後の水素濃度分布を計算した結果を図 2.1.4-10~13 に示す。なお、ここでは、腐食速度 0.035  $\mu$  m/y に相当する水素がすべてチタン中に吸収される(直線則)とした場合の 1000 年後のオーバーパック (厚さ 6mm) 中の水素濃度分布を計算した。

拡散係数に 10<sup>-15</sup> オーダーの値を用いた場合、80 での最大水素濃度は 470 ppm となり、 従来の知見である水素脆化臨界濃度 500 ppm には達しないことになる。50 では表面から 1.6 mm までの水素濃度が脆化臨界濃度 500ppm を超えるが、表面濃度は 640 ppm と低く、 SIMS 分析結果の表面水素濃度よりも 2 桁低い。拡散係数を 10<sup>-17</sup> オーダーとした場合、脆 化臨界濃度 500ppm を超える領域は表面から 1.8mm 以下であることがわかる。



Cs: 水素化物層表面濃度 電流密度に依存

C1:水素化物層下限濃度 H/Ti比=約1.5(約30,000 ppm) :水素化物層厚さ <80 μm(H/Ti比1.5換算)

図 2.1.4-6 1000 年後のチタンの水素吸収および脆化モデル

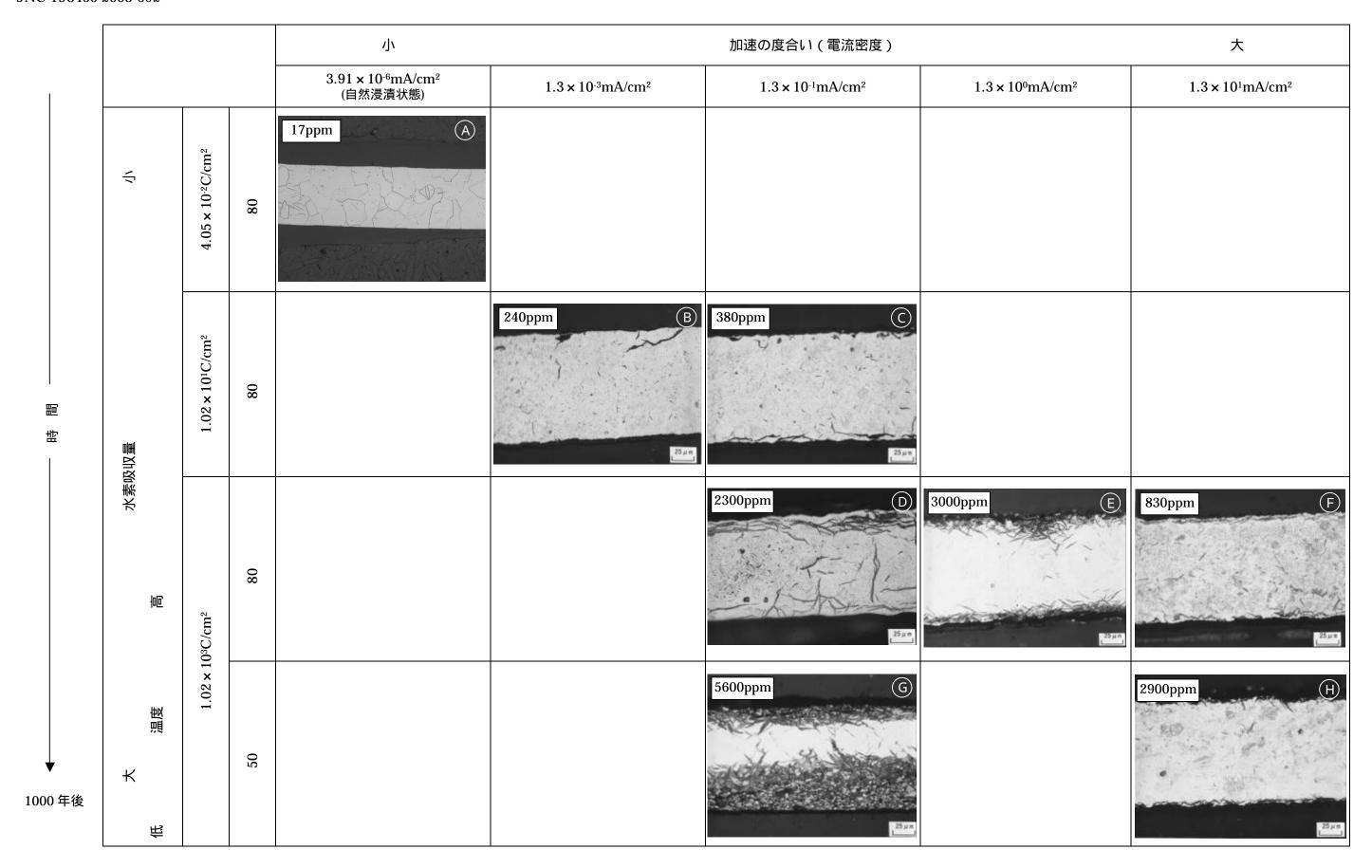


図 2.1.4-7 電気化学的加速試験およびアンプル試験における試験材の水素化物生成状況(ミクロ組織)の比較

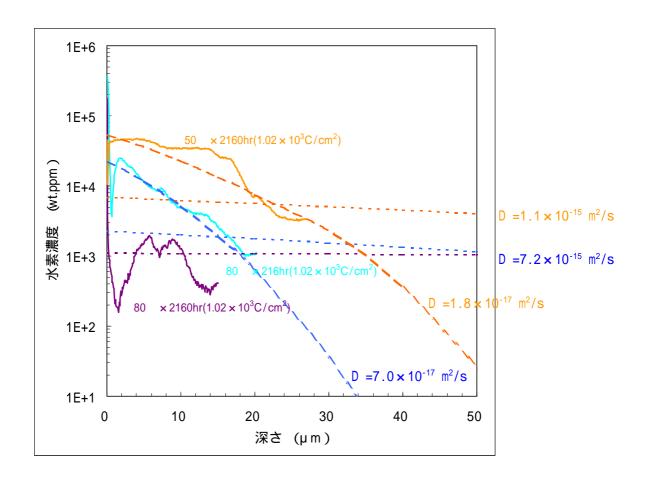


図 2.1.4-8 定電流印加試験後のチタン材中の水素濃度分布(SIMS) と水素吸収量の計算値の比較

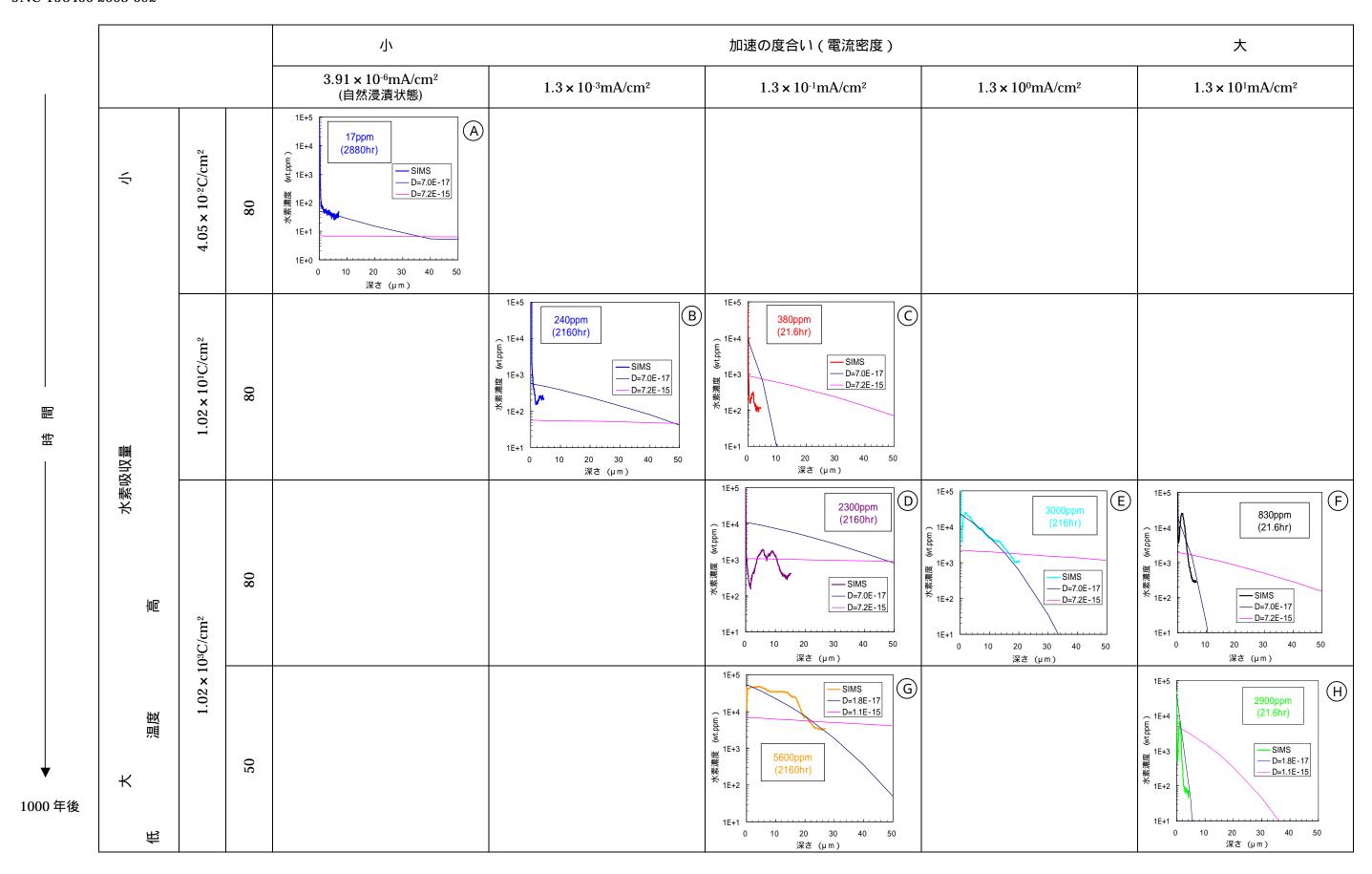


図 2.1.4-9 電気化学的加速試験およびアンプル試験における試験材の水素濃度分布 (SIMS) の比較

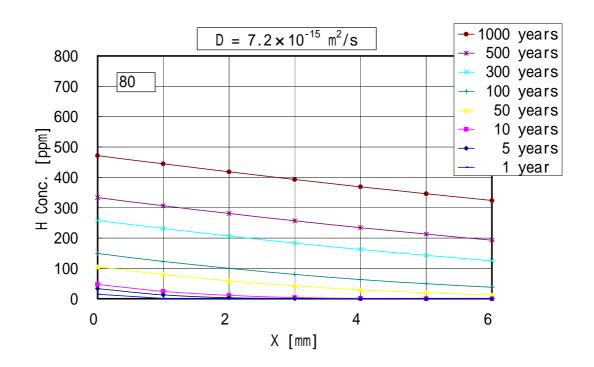


図 2.1.4-10 1000 年後の水素濃度分布予測(腐食速度 0.035 μm/y) (80 、拡散係数 7.2 × 10<sup>-15</sup>m<sup>2</sup>/s)

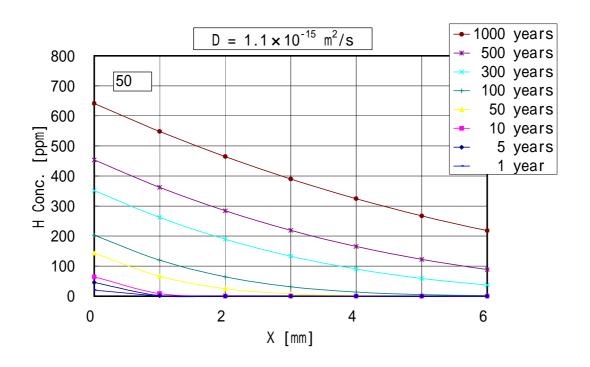


図 2.1.4-11 1000 年後の水素濃度分布予測 (腐食速度 0.035 μm/y) (50 、拡散係数 1.1×10<sup>-15</sup>m²/s)

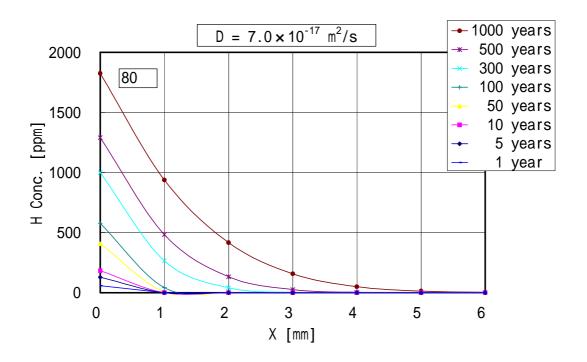


図 2.1.4-12 1000 年後の水素濃度分布予測(腐食速度 0.035 μm/y) (80 、拡散係数 7.0×10<sup>-17</sup>m²/s)

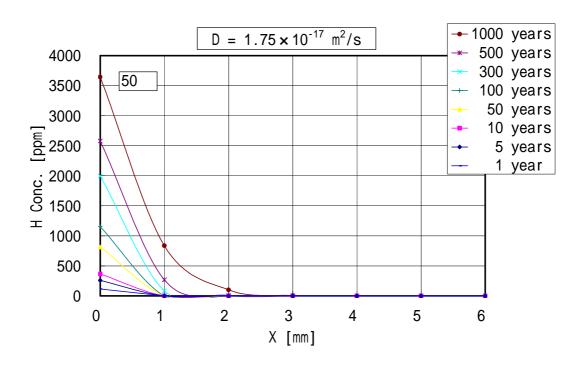


図 2.1.4-13 1000 年後の水素濃度分布予測(腐食速度 0.035 μm/y) (50 、拡散係数 1.8×10<sup>-17</sup>m²/s)

#### (5) まとめ

本研究における試験結果および既往の研究結果に基づき、チタンの水素吸収/水素脆化モデルについての検討を行った。1000 年後のチタンオーバーパックにおける水素吸収/水素脆化モデルとしては、以下の3 Case が考えられた。

#### Case-1

Case-1 は、チタン中に吸収された水素が表層部に均一な水素化物層を形成し、時間の経過とともに水素化物層が成長するモデルである。水素化物層表層部の水素濃度は H/Ti 比=2 (約 40,000 ppm)に達するが、腐食速度 0.035  $\mu$  m/y に相当する水素がすべてチタン中に吸収される(直線則)とした場合においても、1000 年後においても水素化物層の厚さは 80  $\mu$  m 以下と見積もられ、脆化の問題は生じないと考えられる。

#### Case-2

Case-1 と同様に、吸収された水素は、表層部に水素化物層を形成するモデルである。ただし、材料中の欠陥やひずみ等に沿って水素が選択的に集積し、内部に刃状の水素化物層が成長する。さらに、残留応力等により刃状晶水素化物に割れが生じ、それらがき裂として進展する。また、応力下で微小き裂先端部に水素原子が集積し、水素化物を形成することによってもき裂が進展する。そのため、Case-1 に比べて、局部的に深い脆化領域が生じる可能性がある。

# Case-3

腐食によって生じた水素がチタン中に吸収され、拡散により材料内部に進展し、固溶限界を超えた濃度で水素化物として析出するモデルである。腐食速度 0.035 μm/y に相当する水素がすべてチタン中に吸収される(直線則)とし、拡散係数を 10<sup>-17</sup> オーダーとした場合、1000年後の水素濃度が500 ppmを超える領域は表面から 1.8 mm 以下と見積もられた。したがって、脆化の問題は生じないと考えられる。

Case-1 および 3 においては脆化の問題は生じないが、Case-2 では、局所的に深い脆化領域が生じる可能性があることから、今後、材料中の欠陥やひずみによる影響について検討する必要があると考えられる。

## 2.2 水素脆化、破損モデルの検討

# 2.2.1 既往の研究の調査とチタンオーバーパックへの適用性の検討

# (1) 既往研究調査とチタンオーバーパックの最大溶接残留応力の予測

"溶接残留応力の数値計算"に関する既往研究を踏まえて、FEM 解析を用いた簡易的な計算(軸対象の二次元瞬間熱源モデル)で、チタンオーバーパックに発生する最大残留応力の予測を行った。本計算においては、オーバーパックの基本構造として、図 2.2-1 に示す第 2 次取りまとめにて試作されたオーバーパックモデル <sup>11)</sup>に準じた。なお、計算の詳細内容は"付録-1 チタンオーバーパックの最大溶接残留応力の予測"に記載する。

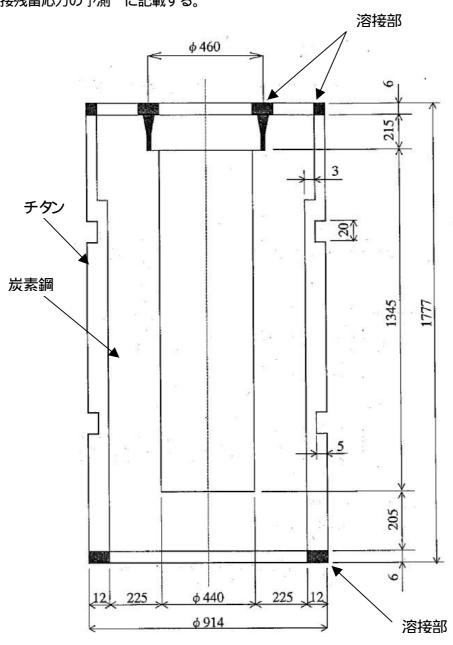


図 2.2-1 チタンオーバーパックの基本構造

FEM 解析の結果、付録-1 の図 7-9 に示すように、溶接部近傍に約 400MPa の最大主応力が発生すると予測された。

この FEM 解析による予測値は FEM 解析に使用したチタンの弾塑性構成則(応力とひずみの関係)を採取した材料(Ti2 種相当材)の引張強度(410MPa)と同等である。チタンオーバーパックのチタン層として JIS H 4650 の Ti2 種を使用すると仮定すれば、チタン層に発生する最大溶接残留応力として、JIS H 4650 に記載された Ti2 種材の引張強度範囲(343-510MPa)の上限値(510MPa)が安全側の予測値と思われる。

#### (2) 溶接残留応力分布および破壊現象のモデル化検討

付録-1 に示した FEM 解析には、モデル作成作業および熱応力解析時間が膨大となることから、 三次元移動熱源モデルを使用せず、簡易的な計算手法である二次元の瞬間熱源モデルを使用した。 しかし、集中熱源を用いた場合の問題点として"溶接長がある程度長くなると実際とはかなり異な る温度分布を示す場合があり、このような場合には三次元の移動熱源として解析する必要がある。" こと 12)が知られている。

破壊現象モデル化の観点から、本検討ではハンドブック(日本材料学会の Stress Intensity Factors Handbook )記載の形状関数を用いて応力拡大係数を計算する(具体的な検討は(3)で実施する。)が、ハンドブック記載の形状関数を用いるためには、全体形状、欠陥形状と応力分布を記載内容に合致する形式で近似する必要がある。溶接部近傍では、付録-1 に示すような複雑な応力分布になることから、欠陥形状をモデル化した 3 次元応力解析で応力拡大係数を直接計算することが望ましい。

# (3) 検出欠陥の破壊力学的基礎検討

チタンオーバーパックのチタン層溶接部に欠陥が検出される場合を仮定し、き裂あるいは鋭い切 欠きの成長を評価するために、破壊力学手法による基礎検討を行った。

破壊力学パラメータとしては、応力拡大係数(K値) J積分、き裂開口変位(COD)などが用いられている。本検討の対象である水素誘起のき裂進展は、低応力で生じる現象であることから、線形破壊力学パラメータである応力拡大係数を用いた評価が一般的であることから、本検討でも応力拡大係数による評価を行うこととした。

水素誘起によるき裂成長の既往研究は、高温高圧水素環境で使用される石油精製圧力容器などに 使用される高強度 Cr-Mo 鋼を対象とした事例が多く、Cr-Mo 鋼の水素誘起き裂進展速度と応力拡 大係数の関係におよぼす水素濃度の影響を実験で求めた例もある。しかし、本検討の対象である純チタンについての既往研究は少なく、チタン合金について求められた、水素誘起き裂進展と同種現象と思われる SCC き裂成長速度と応力拡大係数の関係(図 2.2-2) 13) を用いて基礎検討することとした。

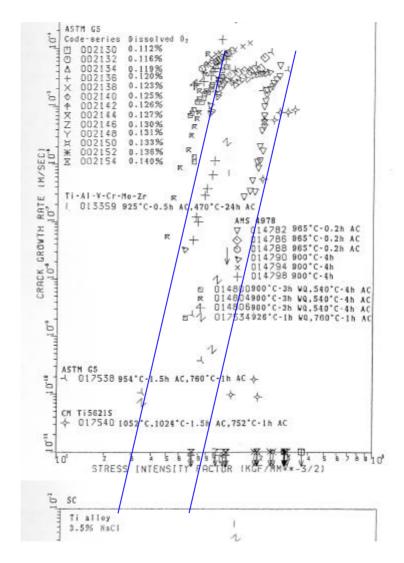


図 2.2-2 SCC き裂成長速度と応力拡大係数の関係 13)

AMS 4978 材の 3.5%NaCl 中でのき裂進展速度と応力拡大係数の関係を、高速度側と低速度側のデータについて近似すると次式となり、

高速 
$$\frac{da}{dt} = 9.798 \times 10^{-29} \times K^{12.32}$$
 式 2.2-1

低速 
$$\frac{da}{dt} = 2.056 \times 10^{-33} \times K^{11.88}$$
 式 2.2-2

$$,\frac{da}{dt}$$
 as [m/sec],  $K$  as [kgf/mm<sup>3/2</sup>]

SI 単位系に変換すると、

高速 
$$\frac{da}{dt} = 1.746 \times 10^{-22} \times K^{12.32}$$
 式 2.2-3 低速  $\frac{da}{dt} = 2.174 \times 10^{-27} \times K^{11.88}$  式 2.2-4 ,  $\frac{da}{dt}$  as [m/sec],  $K$  as [MPa $\sqrt{m}$ ]

となる。

検出欠陥の応力拡大係数は、応力分布と全体形状と欠陥形状を一様引張応力が作用する有限厚板の半楕円状表面欠陥で近似し、ハンドブックに記載された次の形状関数 <sup>14)</sup>を用いることとした(図 2.2-3 参照)。

$$F_C^{(T)} = \frac{K_{I,C}}{\mathbf{S}_T \times \sqrt{\mathbf{p} \times b}}$$

$$F_C^{(T)} = 1.1362 - 0.3927 \,\mathbf{m} - 0.345 \,\mathbf{m}^2 + 0.2623 \,\mathbf{m}^3 + \mathbf{1} \left( -0.2179 + 0.2354 \,\mathbf{m} + 0.3773 \,\mathbf{m}^2 - 0.4189 \,\mathbf{m}^3 \right) + \mathbf{1}^2 \left( 5.0486 - 16.7939 \,\mathbf{m} + 19.986 \,\mathbf{m}^2 - 8.0212 \,\mathbf{m}^3 \right) + \mathbf{1}^3 \left( -2.6383 + 8.6007 \,\mathbf{m} - 9.6332 \,\mathbf{m}^2 + 3.5118 \,\mathbf{m}^3 \right)$$

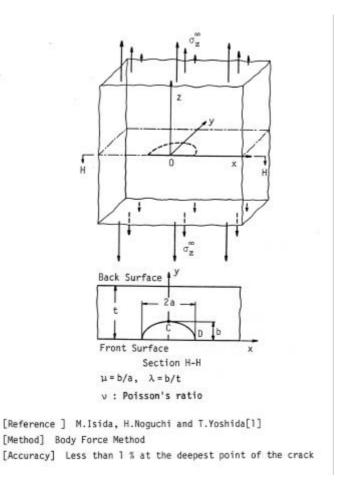


図 2.2-3 寿命試算に使用した形状関数の説明図 11)

き裂形状を半円で近似(µ=b/a=1)すると、次式に簡略化される。

$$F_C^{(T)} = 0.6608 - 0.0241 \boldsymbol{l} + 0.2195 \boldsymbol{l}^2 - 0.159 \boldsymbol{l}^3$$
  $\pm \boldsymbol{\zeta}$  2.2-7

式 2.2-3 および式 2.2-4 に式 2.2-5 と式 2.2-7 を代入して積分し、初期き裂が成長して板を貫通するまでの寿命を計算した結果を表 2.2-1 に示す。なお、板厚を 6mm とし、欠陥形状は成長過程で半円形状を保つものとしている。

次 ℓ.ℓ-1 似貝迪よ Сの分中 見				
初期き裂深さ	高速側	低速側		
0.1 mm	18 年 7 ヶ月	3,070,890年		
0.2 mm	5 ヶ月	81,373年		
0.4 mm	4 日	2,629年		
0.6 mm	12 時間	349年		
0.8 mm	2 時間	82年		
1.0 mm	59分	26年		
1.2 mm	23 分	10年		
1.4 mm	10分	4年		
1.6 mm	5分	2年		
1.8 mm	2分	1年		
2.0 mm	1分	8 ヶ月		

表 2.2-1 板貫通までの寿命一覧

#### (4) 水素脆化によるオーバーパック寿命検討

前項にて、3.5%NaCl 液中での AMS 4978 材の SCC データを用いて、半円状の初期き裂がチタンオーバーパックの板厚 6 mm を貫通するまでの寿命を試計算した。その結果、き裂進展速度として高速側と低速側のデータを使うことで、き裂進展寿命に約 100 万倍の差が生じた。したがって、き裂進展寿命を正確に評価するためには、予測される環境条件におけるチタンの水素脆化によるき裂進展特性データを取得する必要がある。

一方、Clarke ら <sup>15),16)</sup>は破壊試験により水素吸収がチタンの破壊に与える影響を評価している。ここでは、所定濃度まで水素吸収させた G2 チタン圧延材についてコンパクトテンション試験を実施し、き裂進展開始の下限となる応力拡大係数を求めた。図 2.2-4 に示すように、水素濃度が約 500 ppm までは低速の延性破壊、700 ppm 以上では高速の脆性破壊を生じる。この結果からオーバーパックの寿命予測におけるチタンの臨界水素濃度 Hc を保守的に 500 ppm と想定している。

さらに、Clarke ら <sup>17</sup>は試験片採取方向および加工率、熱処理の影響についても評価を実施している。図 2.2-5 に示すように、G2 チタン圧延材から 6 方向の試験片を切り出し、それぞれの試験片について、水素吸収が破壊に与える影響を評価した。その結果、き裂進展方向が圧延面に並行となる S-L および S-T 方向の試験片の破壊靭性が最も低い値となった。しかしながら、チタンの臨界

水素濃度Hc はき裂の進展方向に影響を受けずおよそ500ppm であることがわかった(図2.2-6参照)。 また、加工率5%および熱処理875 -1 時間とした試験片について評価した結果、いずれも破壊挙動には大きな影響を与えないとしている(図2.2-7, 2.2-8 参照)。

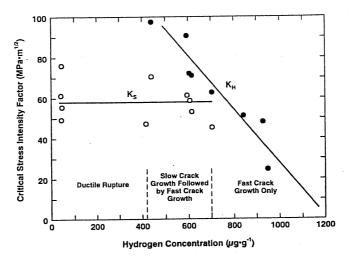


FIGURE 8: Variation of the Critical Stress Intensity Factor with Hydrogen Content for Ti-2 (Transverse - Longitudinal (T-L) Orientation): O - slow crack growth  $(K_S)$ ;  $\bullet$  - fast fracture  $(K_H)$ 

図 2.2-4 G2 チタン材の水素濃度による臨界応力拡大係数の変化 (T-L 方向) 16)

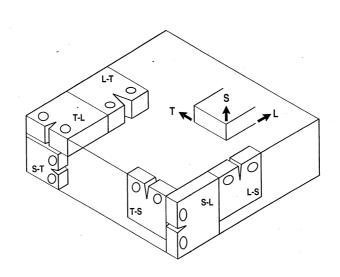


FIGURE 1: Orientation of Specimens and Notching with Respect to the Principal Directions of the Fabricated Material

図 2.2-5 G2 チタン材からの試験片切り出し方向 17)

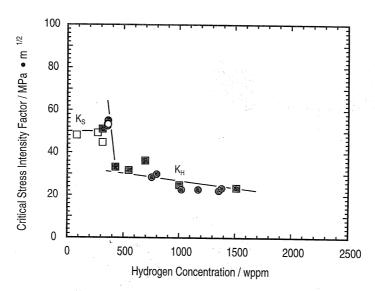


FIGURE 5C: Dependence of the Critical Stress Intensities for Plastic Collapse  $(K_S)$  ( $\square$  O) and Fast Fracture  $(K_{H})$  ( $\square$   $\otimes$  ) upon Hydrogen Concentrations in Grade-2 Material G for the Fracture Planes Parallel to the Rolling Plane, S - L ( $\square$   $\boxtimes$  ) and S - T ( $\bigcirc$   $\otimes$ ).

図 2.2-6 G2 チタン材の水素濃度による臨界応力拡大係数の変化 (S-L および S-T 方向) 17)

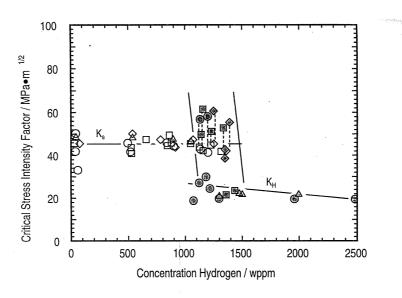


FIGURE 12: Dependence of the Critical Stress Intensities for Plastic Collapse (K<sub>S</sub>) (○□♦△) and Fast Fracture (K<sub>H</sub>) (⑤ ■ ♦ △) upon Hydrogen Concentration in Grade-2 Material F. Results are for the as-received plate material in the T - L (□ ■) and L - T (○ ⑥) orientations and for the the same material given a 5% reduction by rolling before machining samples in the T - L (○♦) and L - T (△△) orientations.

図 2.2-7 G2 チタン材の水素濃度による臨界応力拡大係数の変化(加工率 5%) 17)

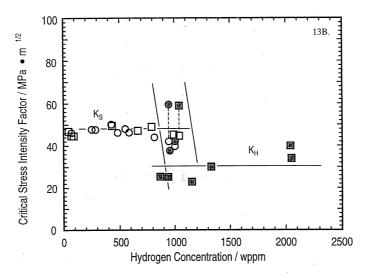


FIGURE 13: Dependence of the Critical Stress Intensities for Plastic Collapse (K<sub>S</sub>) (□ O) and Fast Fracture (K<sub>H</sub>) (■ ③) upon Hydrogen Concentrations in Grade-2 Material G after Annealing at 875°C for One Hour before Furnace or Air Cooling (O ④). Points are included for the original material for comparison (□ 圖) (A) for the L - T and (B) the T - L.

図 2.2-8 G2 チタン材の水素濃度による臨界応力拡大係数の変化 (熱処理 875 -1 時間) 179

本研究では、2.1.2 項にてガス蓄積型溶封アンプル試験を実施し、還元性環境下における ASTM G2 チタン材の水素吸収挙動を調べた。その結果、80 における水素吸収等価腐食速度は 3.5 × 10-2 μm/年であった。ここで、チタンの腐食反応により発生する水素が全量チタンに吸収されるものとして図 2.2-4 および図 2.2-6 の横軸の水素濃度に達するまでの時間を求めた。ここで、チタンの腐食量は保守的に直線則に従うものとし、腐食反応を式 2.2-8 で仮定した。また、チタンオーバーパックにおけるチタン板厚は 6 mm とした。

$$Ti + 2H_2O$$
  $TiO_2 + 4H$   $\vec{\pm}$  2.2-8

さらに、2.2.1(3)項における半楕円形状表面欠陥を想定した式 2.2-5 によって、図 2.2-4 および図 2.2-6 の縦軸の応力拡大係数に相当するき裂長さを求めた。なお、式 2.2.5 の計算において、応力条件を降伏応力相当の 510 MPa とした。

これらの計算結果から図 2.2-4 および図 2.2-6 の縦軸:臨界応力拡大係数および横軸:水素濃度をそれぞれ裂長さおよび時間で表したものを図 2.2-9 および図 2.2-10 に示す。なお、図中の()内の数値は式 2.2.5 の適用範囲外の参考値である。

図 2.2-9 によれば、およそ 1000 年までが延性破壊が生じる領域であり、および 1200 年以降が高速の脆性破壊が生じる領域となった。したがって、チタンオーバーパックの寿命とされる 1000 年までは脆性破壊を起こす可能性は小さいことがわかる。また、仮にチタン材中に 3 mm のき裂が存在した場合においても、脆性破壊が生じる水素濃度に達するまでに 1900 年以上を要するという結

## 果となった。

また、図 2.2-10 によれば、より保守的なき裂が圧延面と並行に存在するケースにおいてもチタンオーバーパックが脆性破壊を生じる水素濃度に達すのはおよそ 1000 年以降となる。このケースにおいて、仮にチタン材中に 2 mm のき裂が存在した場合に脆性破壊が生じる水素濃度に達するまでの期間は 1800 年以上となる。

したがって、保守的なケースにおいても初期のチタンオーバーパックに 2 mm 以上の欠陥が存在していなければ、1000 年以上の期間に渡って水素吸収による脆性破壊が生じないと予測される。 現状の非破壊検査技術により 2 mm 以上の初期欠陥を検出することは十分対応可能であると考えられる。

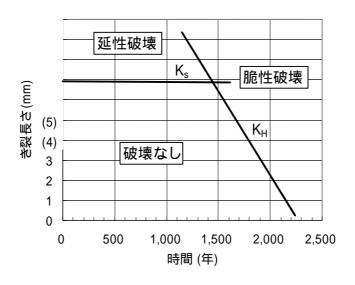


図 2.2-9 G2 チタン材のき裂長さと水素脆化寿命 (T-L 方向)

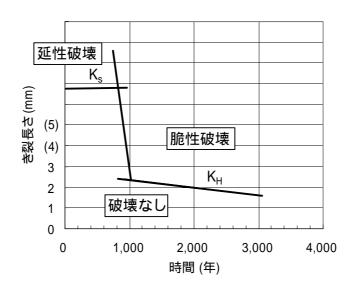


図 2.2-10 G2 チタン材のき裂長さと水素脆化寿命 (S-L および S-T 方向)

## 2.2.2 課題の抽出

## (1) 数値計算を用いた溶接残留応力推定手法について

2.2.1(2)で検討したように、三次元の移動熱源として溶接残留応力を解析することが望ましい。 また、このためには溶接実験を行い、入熱量と温度分布、残留応力分布などの基礎データを取得し、 チタンオーバーパックの溶接に適した計算条件を求めることも望まれる。

# (2) 破壊力学的評価パラメータについて

2.2.1(2)で検討したように、溶接残留応力のように複雑な応力分布では、欠陥形状をモデル化した3次元応力解析で応力拡大係数を直接計算することが望ましい。

# (3) チタンの水素脆化割れ特性について

本検討では、3.5%NaCl液中でのAMS 4978 材のSCC データを用いて、半円状の初期き裂が板を貫通するまでの寿命を試計算したが、き裂進展速度が高速側と低速側のデータを使うことで、き裂成長速度に約100万倍の差が生じた。このため、チタンオーバーパックへの使用が検討されている純チタンを対象に、水素誘起き裂進展速度と応力拡大係数の関係におよぼす水素濃度の影響を実験で求めることが望まれる。

## 3. おわりに

本研究ではチタン複合オーバーパックの 1000 年間の核種閉じ込め性評価に資するため、チタンの水素吸収、水素脆化メカニズムを明らかにすることを目的に、

- ・ 極低酸素濃度条件におけるスクラッチ試験
- ・ ガス蓄積型アンプル試験による水素吸収挙動評価試験
- · 電気化学的加速試験
- ・ 水素吸収 / 水素脆化モデルの検討
- ・ 水素脆化、破損モデルの検討

#### を行った。

還元性環境下におけるスクラッチ試験により、大気酸化皮膜が除去された後に生成する皮膜は同じ TiO<sub>2</sub> であるが、皮膜厚さが大気酸化皮膜と比べて 2 桁程度厚くなっていることがわかった。また、酸化皮膜の成長により水素吸収量も多くなることがわかった。

溶封アンプルを用いて 120 日間の浸漬試験を行った結果、発生した水素の 98% 以上がチタン中に吸収され、水素吸収量から算出したチタンの等価腐食速度は 50 で  $2.5 \times 10^{-2}$   $\mu$  m/y、80 で  $3.5 \times 10^{-2}$   $\mu$  m/y であることがわかった。また、 80 の人工海水を用いたアンプル試験の結果より 1000 年後のチタンオーバーパック(厚さ 6 mm)中の平均水素濃度は放物線則の場合で 8 ppm、直線則の場合で 400 ppm と見積もられた。

1000年間の腐食電流を模擬した定電流試験では、電流密度が低いほどチタンへの水素吸収率が高くなり、自然浸漬状態では発生した水素のほぼ 100%吸収されることがわかった。断面ミクロ観察から、50 と 80 では明らかに水素の拡散係数が異なり、80 の方がより内部まで水素化物が拡散することが確認された。

本研究および既往の研究結果に基づき、1000年後のチタンオーバーパックの水素吸収/水素脆化モデルとして3ケースを検討した。表面に高濃度の水素化物そうが形成されるとともに、材料中の欠陥やひずみ等に沿って水素化物層が成長し、き裂が進展するケース(Case-2)では、局所的に深い脆化領域が生じる可能性が考えられた。今後、材料中の欠陥やひずみによる影響について検討する必要がある。

FEM 解析を用いて溶接残留応力の簡易計算を行った結果、溶接部近傍に約 400

MPa の最大主応力が発生することが予測された。また、3.5%NaCl 液中での AMS4978 材の SCC データを用いて、半円状のき裂が貫通するまでの寿命計算を 行ったところ、既存のデータではき裂進展速度に約 100 万倍の差が生じた。今後 はオーバーパックへの適用材料を用いた水素誘起き裂進展特性を実験的に求めることが必要である。

## 4.参考文献

- 1) 和田隆太郎, 他:" 還元性環境下におけるチタンオーバーパックの耐食性に関する研究( )", JNC TJ8400 99-046, p.6 (1999).
- 2) I.I.Phillips, et al.: "Hydride formation during cathodic polarization of Ti-I. Effect of current density on kinetics of growth and composition of hydride", Corrosion Science, Vol.12, p.855-866 (1972).
- 3) 鈴木宏幸,他:"還元性環境下におけるチタンの腐食速度と水素吸収挙動",第49 回材料と環境討論会要旨集,B-209, p.197-200 (2002).
- 4) I.I.Phillips, et al.: "Hydride Formation during Cathodic Polarization of Ti-II. Effect of Temperature and pH of Solution on Hydride Growth", Corrosion Science, Vol.12, p.533-542 (1974).
- 5) 水野忠彦, 延興三知夫:" チタンの水素吸収反応に与える表面水素化物層の効果", 第 42 回腐食防食討論会講演集, D-302, p.561-564 (1995).
- 6) T.Okada: Factors Influencing the Cathodic Charging Efficiency of Hydrogen by Modified Titanium Electrodes , Electrochemica Acta, Vol.28, No.8, p.1113-1120 (1983).
- 7) 佐々木康雄,他:"ベントナイトと水の化学的相互作用に関する実験的研究",第 36 回粘土科学討論会要旨集, p.116-117 (1992).
- 8) 例えば、D.W.Shoesmith, et al.: "Hydrogen Absorption and the Lifetime Performance of Titanium Nuclear Waste Containers", AECL-11770, COG-97-035-1 (1997).
- 9) 例えば、谷口直樹: "高レベル放射性廃棄物地層処分における処分容器材料の腐食寿命評価の現状と課題",材料と環境, Vol.52, No.4, p.178-184 (2003).
- 10) 水野忠彦, 延興三知夫: "Ti のカソード分極時の水素の吸収と水素化物の生成", 電気化学, Vol.63, No.8, p.719-723 (1995).
- 11) 本間信之, 他: "チタン-炭素鋼 複合オーバーパックの試作", JNC TN8400 99-048, p.30 (1999).
- 12) 鷲津久一郎, 他:有限要素法ハンドブック 応用編, 初版, 倍風館, p.406-407 (1983).

## JNC TJ8400 2003-092

- 13) 社団法人日本材料学会:金属材料応力腐食割れ・腐食疲労強度データ集 Vol.4, p.3811 (1987).
- 14) 社団法人日本材料学会: Stress Intensity Factors Handbook Vol.2, p.698-711 (1987).
- 15) C.F.Clarke, et al.: "The Effect of Hydrogen Content on the Fracture of Pre-cracked Titanium Specimens", Corrosion Science, Vol.36, No.3, p.487-509 (1994).
- 16) D.W.Shoesmith, et al.: "Hydrogen Absorption and the Lifetime Performance of Titanium Nuclear Waste Containers", AECL-11770, COG-97-035-1 (1997).
- 17) C.F.Clarke, et al.: "Hydrogen Induced Cracking of Grade-2 Titanium", AECL-11284, COG-95-113 (1995).

# 付録 - 1

チタンオーバーパックの最大溶接残留応力の予測

# 目次

1.	目的	付 - 1(2)
2.	解析モデル	付 - 1(2)
3.	材料物性	付 - 1(5)
4.	入熱条件	付 - 1(10)
5.	境界条件	付 - 1(11)
6.	非定常熱伝導解析結果	付 - 1(12)
	弹性解析結果	, ,
	参考文献	

#### 1. 目的

チタンオーバーパックの構造および溶接方法を考慮し,汎用 FEM ソフト ABAQUS ver.5.8 を使用して非定常熱伝導解析および弾塑性解析を行い,最大溶接残留応力を予測する。なお,チタンオーバーパックの構造は軸対称でモデル化し,溶接は線熱源で模擬する。

#### 2. 解析モデル

図 2-1 に解析に用いたモデル図を示す。軸対称でモデル化し,用いた要素は4節点,線形の軸対 称固体要素である。

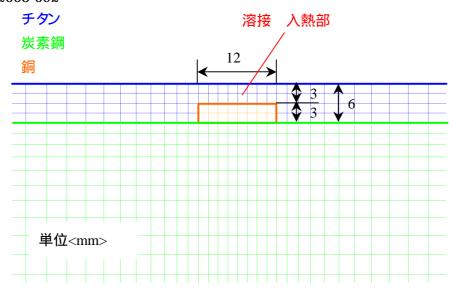
要素の種類 : 非定常熱伝導解析 DCAX4 (4 節点 ,線形)

: 弹塑性解析 CAX4 (4 節点 ,線形)

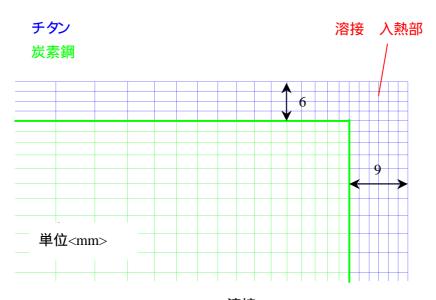
要素数 : 4215 要素

図 2-1 解析モデル図

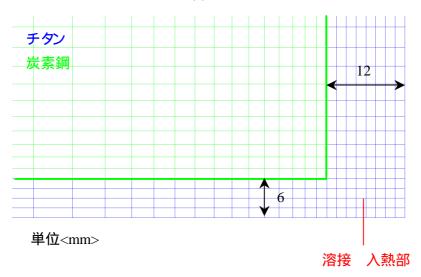
(a) 全体図



# (b) 溶接



# (c) 溶接



(d) 溶接 図 2-1 解析モデル図 (続き) 付 - 1 (4)

#### 3. 材料物性

解析で用いた物性値を表 3-1 ~ 表 3-4 ,図 3-1 ~ 図 3-6 に示す。 塑性域では ,チタンは線形の移動硬化則に従い ,炭素鋼および銅は等方硬化則に従うものとした。 また ,炭素鋼の降伏応力は文献 3 に記載の値を室温で 300 MPa (参考文献 5 から)となるように補正(各値を等倍)した値を用い ,銅の降伏応力は参考文献 6 から室温で約 300 MPa であるため炭素鋼と同様とした。

温度	密度(*) [g/mm³] (×10-³)			比熱(*) [J/g ]			熱伝導率(*) [W/mm		$]$ ( $\times 10^{-3}$ )
[ ]	Ti	Steel	Cu	Ti	Steel	Cu	Ti	Steel	Cu
27	4.51	7.86	8.88	0.522	0.473	0.386	21.9	51.6	398
227		7.80			0.529			47.8	
327	4.47		8.78	0.610		0.425	19.4		383
527	4.44	7.71	8.68	0.674	0.690	0.447	19.7	38.2	371
727	4.41		8.59	0.732		0.471	20.7		357
927	4.39		8.46	0.700		0.492	22.0		342

表 3-1 非定常熱伝導解析で用いた物性値

表 3-2 線膨張率

温度	線膨張率	] ( <b>x</b> 10 <sup>-6</sup> )	
[ ]	Ti	Steel	Cu
27	8.70	11.8	16.6
227		12.8	
327	10.4		18.9
527	11.1	14.1	20.3
727	11.5		22.4
927	11.3		24.9

表 3-3 ヤング率 ,ポアソン比

77-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-									
	Ti (**)		Steel (***)			Cu (****)			
温度	ヤング率	ポアソン	温度	ヤング率	ポアソン	温度	ヤング率	ポアソン	
[ ]	[MPa]	比	[ ]	[MPa]	比	[ ]	[MPa]	比	
25	111720	0.31	0	210000	0.30	25	129000	0.30	
200	97020	0.31	250	200000	0.30	225	121000	0.30	
300	88200	0.31	800	98000	0.30	725	83500	0.30	
500	76440	0.31	1200	10000	0.30	950	64600	0.30	
700	63700	0.31							
900	53900	0.31							

(\*) 参考文献 1 から,(\*\*) JIS-H-4650 Ti2 種相当材からの採取値から (\*\*\*) 参考文献 2 から,(\*\*\*\*) 参考文献 3 から

表 3-4 塑性データ

	Ti (**)			Steel (**	*)(*****)	Cu (*****)	
温度	降伏応力	塑性歪	温度	降伏応力	塑性歪	降伏応力	塑性歪
[ ]	[MPa]	[mm/mm]	[ ]	[MPa]	[mm/mm]	[MPa]	[mm/mm]
25	357.7	0.0	0	300.0	0.0	300.0	0.0
25	535.3	0.2	250	267.0	0.0	267.0	0.0
200	174.8	0.0	800	10.9	0.0	10.9	0.0
200	259.6	0.2					
300	130.9	0.0					
300	208.3	0.2					
500	100.8	0.0					
500	124.7	0.2					
700	50.6	0.0					
700	50.7	0.2					
900	6.1	0.0					
900	6.2	0.2					

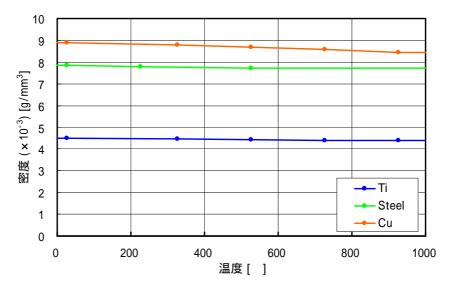


図 3-1 密度

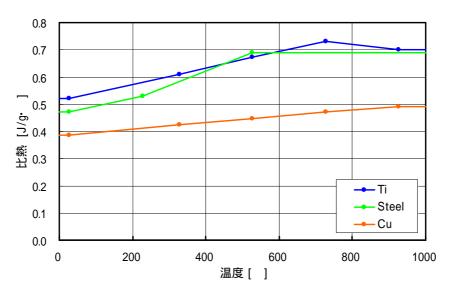


図 3-2 比熱

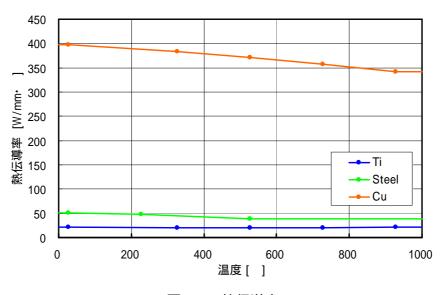


図 3-3 熱伝導率

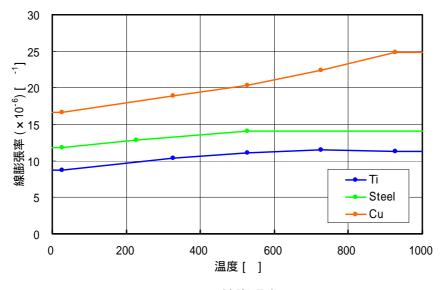


図 3-4 線膨張率

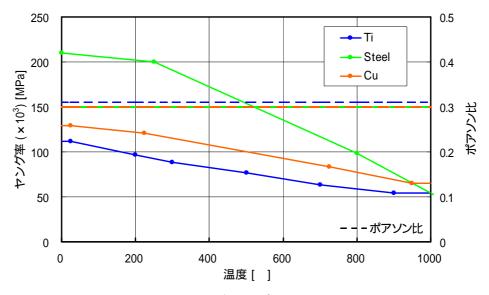


図 3-5 ヤング率,ポアソン比

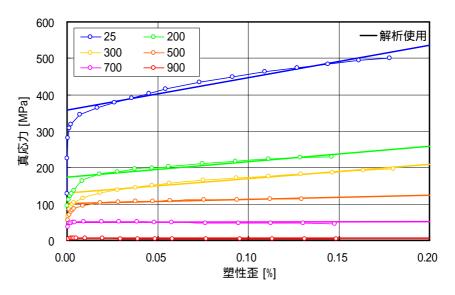


図 3-6 塑性データ (Ti)

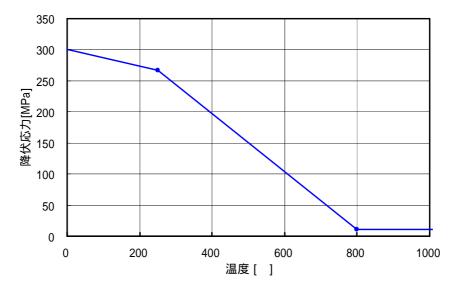


図 3-7 塑性データ (Steel & Cu)

# 4. 入熱条件

参考文献 6 に記載の板厚 10mm の突合せ溶接の入熱が 10 [mm] × 10 [mm] の領域に投入されたと仮定し,以下のようこ入熱条件を設定した。なお ,熱効率は参考文献 7 より70% とした。

入熱量 :Q=0.9 [MJ/m]=900 [J/mm]

入熱面積 S=10 [mm] × 10 [mm]=100 [mm<sup>2</sup>]

熱効率 : =0.7

入熱量  $\mathfrak{q}=(Q \times )/(S \times t)=6.3 [J/mm^3 \cdot sec]$ 

<u>設定した入熱量</u> q=6.3 [J/mm<sup>3</sup>·sec]

# 5. 境界条件

境界条件を図 5-1 に示す。

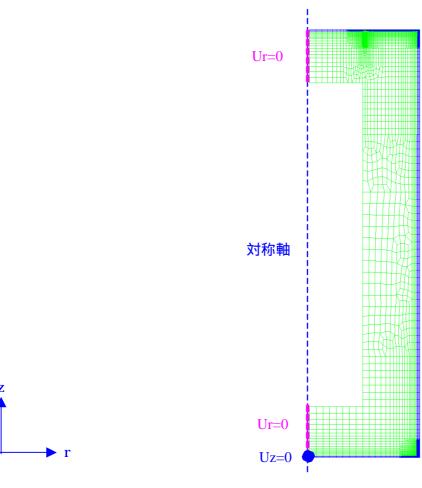
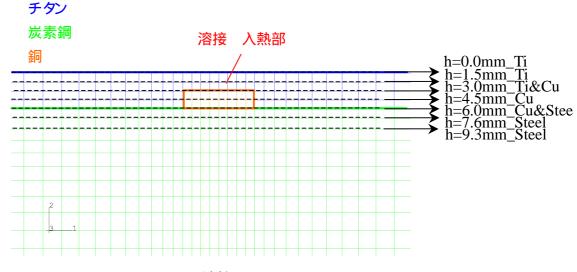


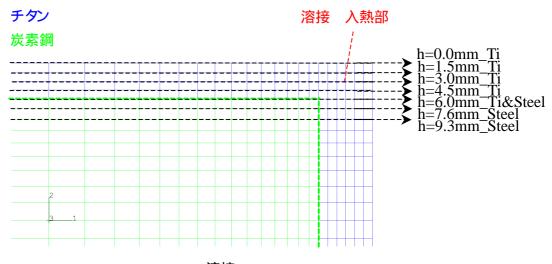
図 5-1 境界条件

#### 6. 非定常熱伝導解析結果

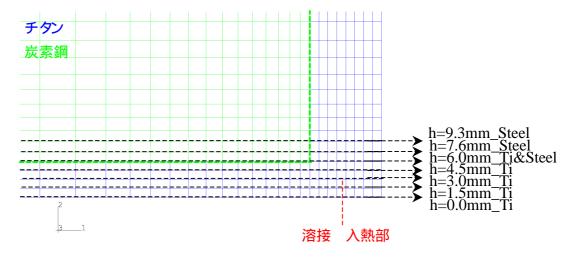
図 6-2 に図 6-1 に示す位置のピーク温度分布を示し,図 6-3 に溶接終了時の温度分布図示す。



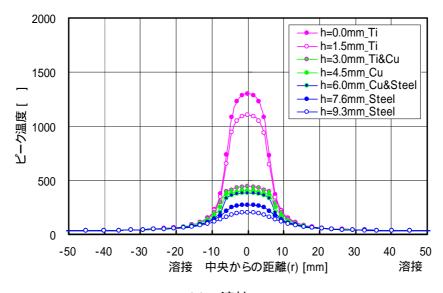
(b) 溶接

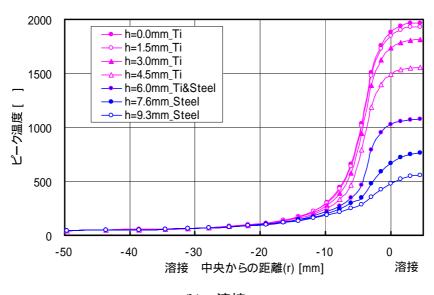


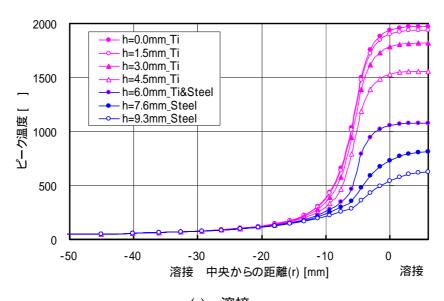
(c) 溶接



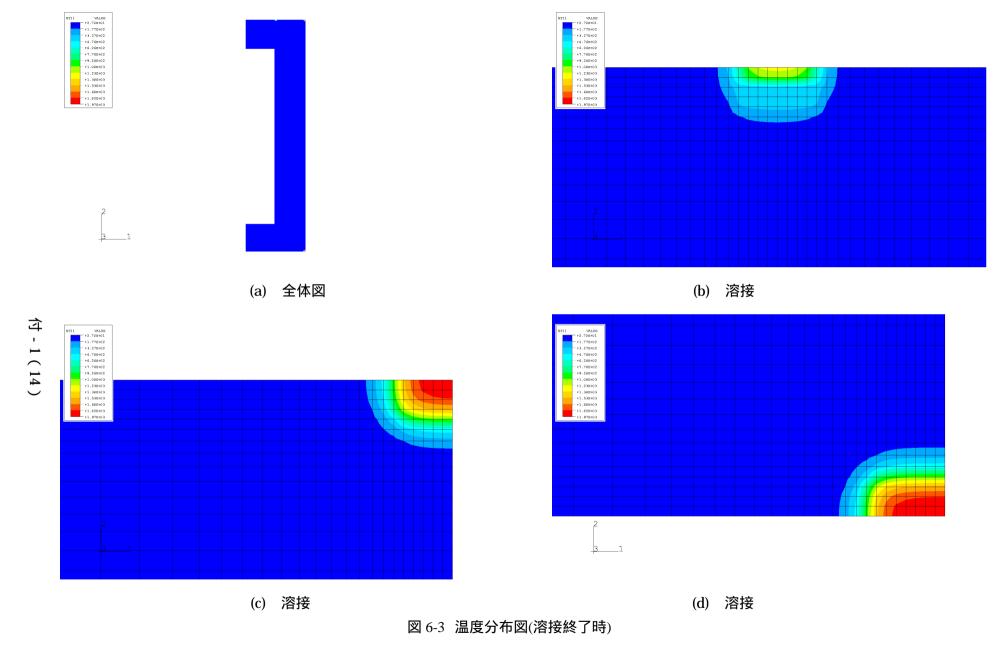
(d) 溶接 図 6-1 出力位置







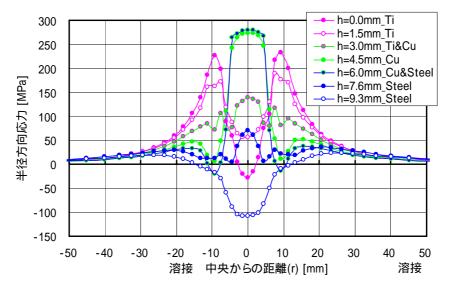
(c) 溶接 図 6-2 ピーク温度分布 付 - 1 (13)

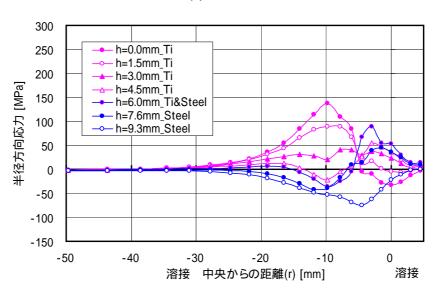


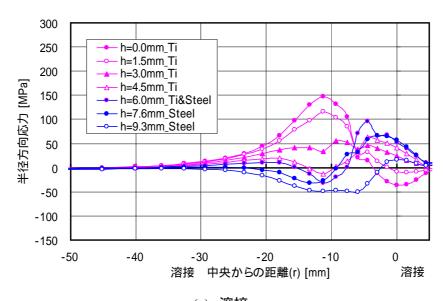
# 7. 弹塑性解析結果

図 7-1 ~ 図 7-4 に図 6-1 に示す位置の半径方向応力 ,軸方向応力 ,周方向応力 ,せん断方向応力を示す。

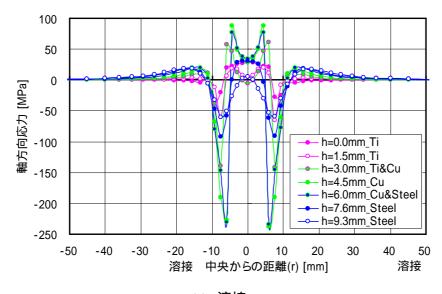
また,図7.5~図7.13に各方向応力分布図・相当塑性歪分布図を示す。

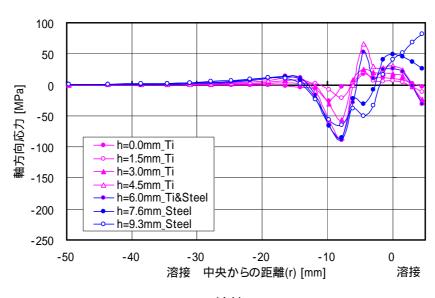


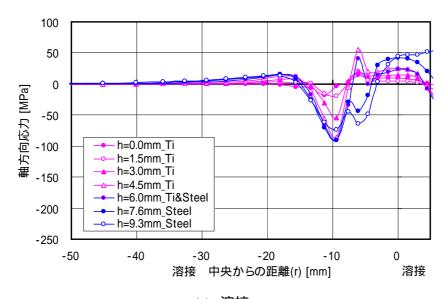




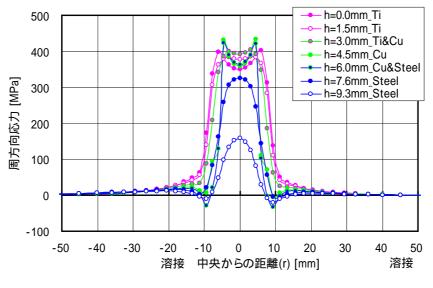
(c) 溶接 図 7-1 半径方向応力 付 - 1 (16)

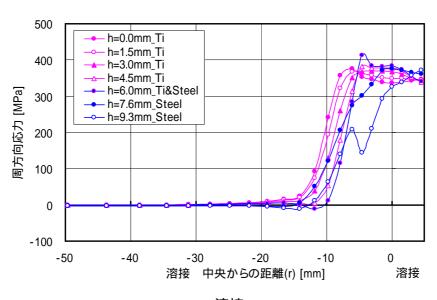


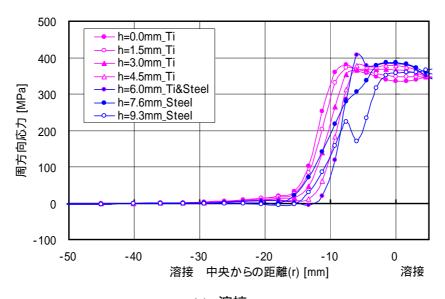




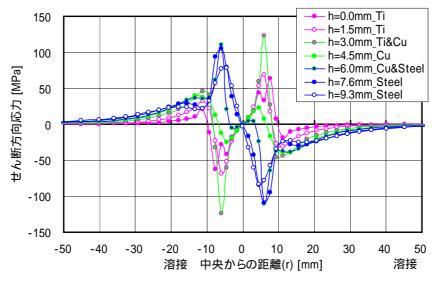
(c) 溶接 図 7-2 軸方向応力 付 - 1 (17)

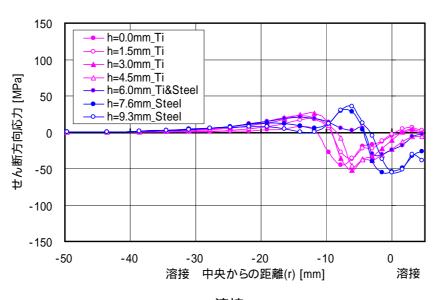


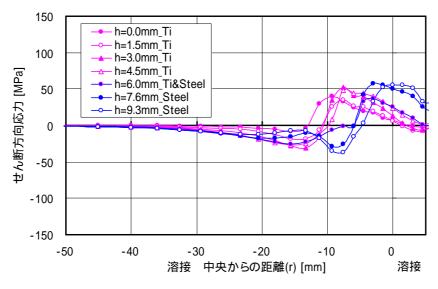




(c) 溶接 図 7-3 周方向応力 付 - 1 (18)







(c) 溶接 図 7-4 せん断方向応力 付 - 1 (19)

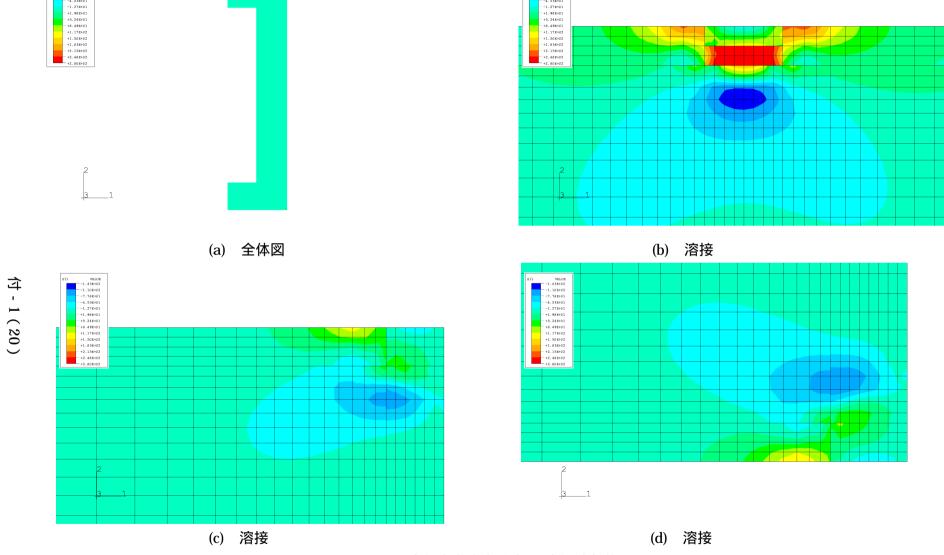


図 7-5 半径方向応力分布図(室温冷却後)

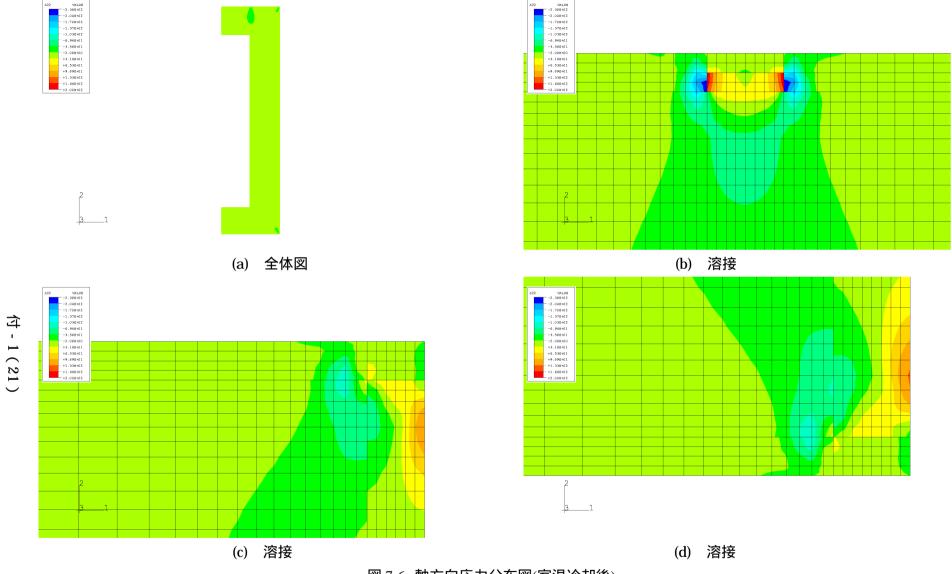


図 7-6 軸方向応力分布図(室温冷却後)

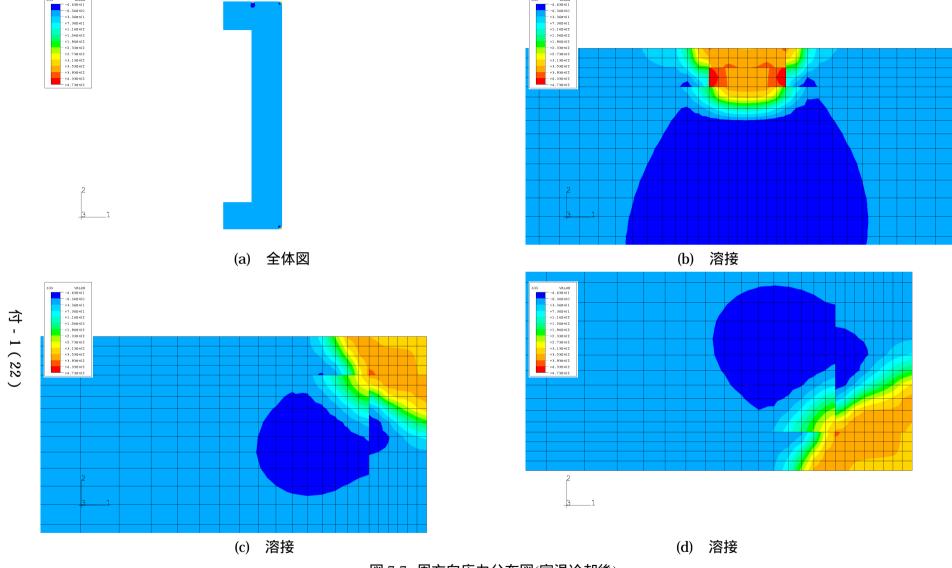


図 7-7 周方向応力分布図(室温冷却後)

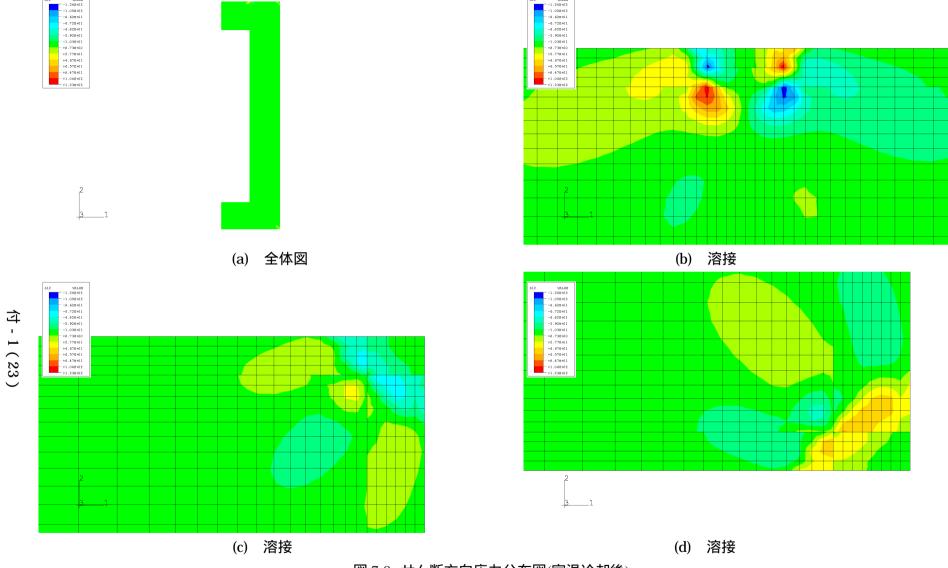


図 7-8 せん断方向応力分布図(室温冷却後)

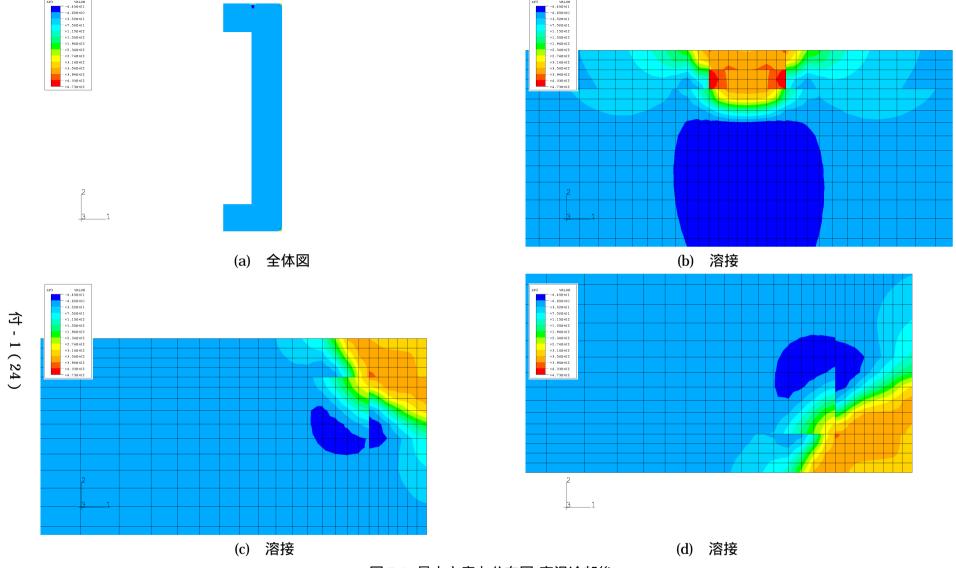


図 7-9 最大主応力分布図(室温冷却後)

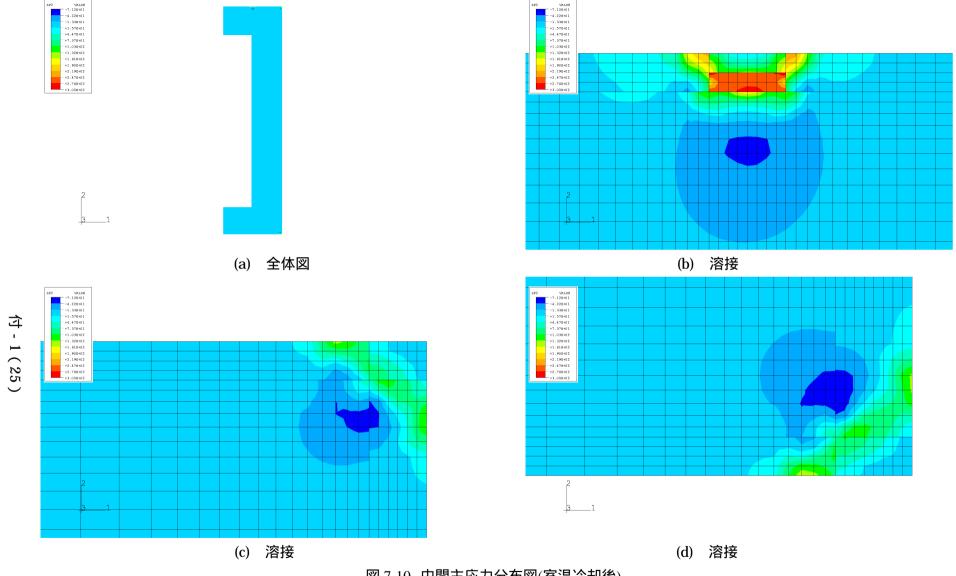
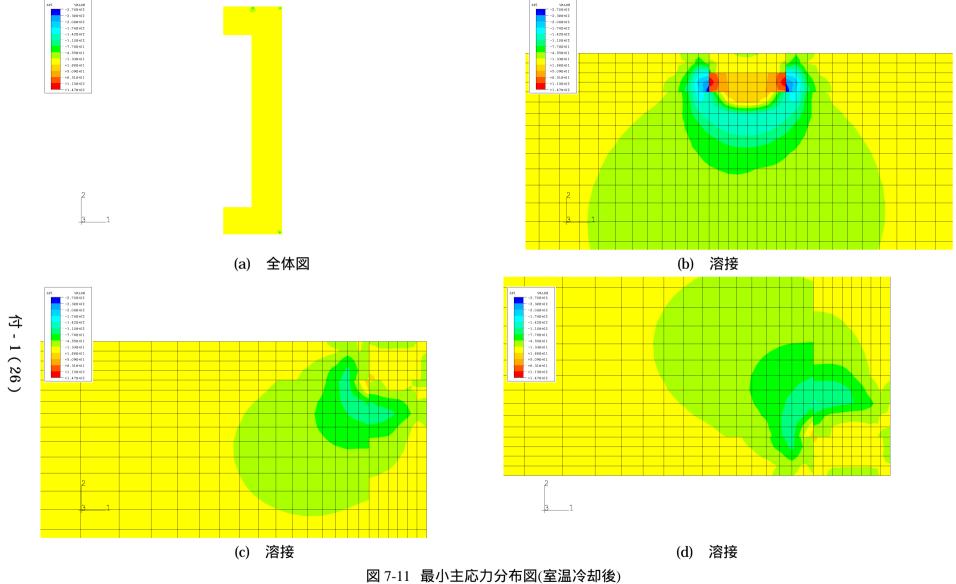


図 7-10 中間主応力分布図(室温冷却後)



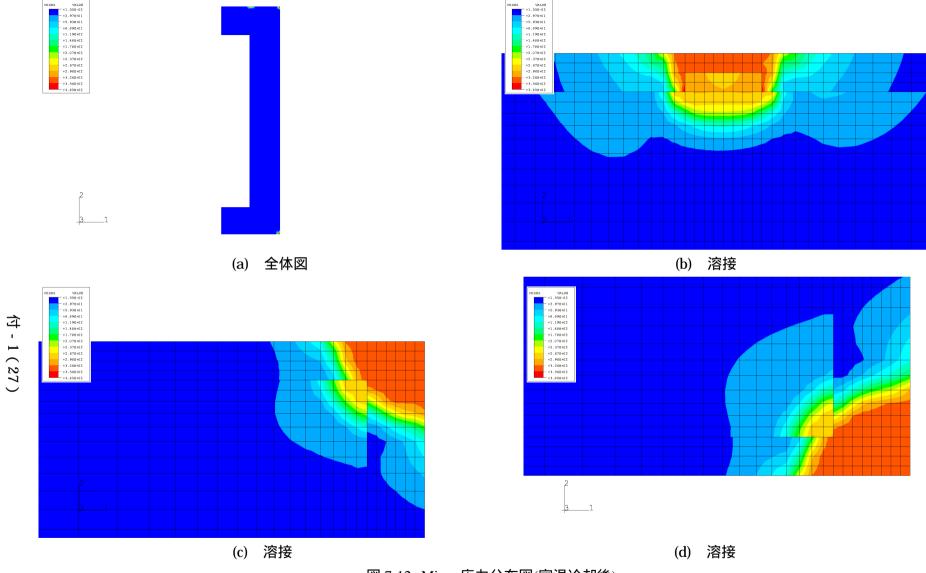


図 7-12 Mises 応力分布図(室温冷却後)

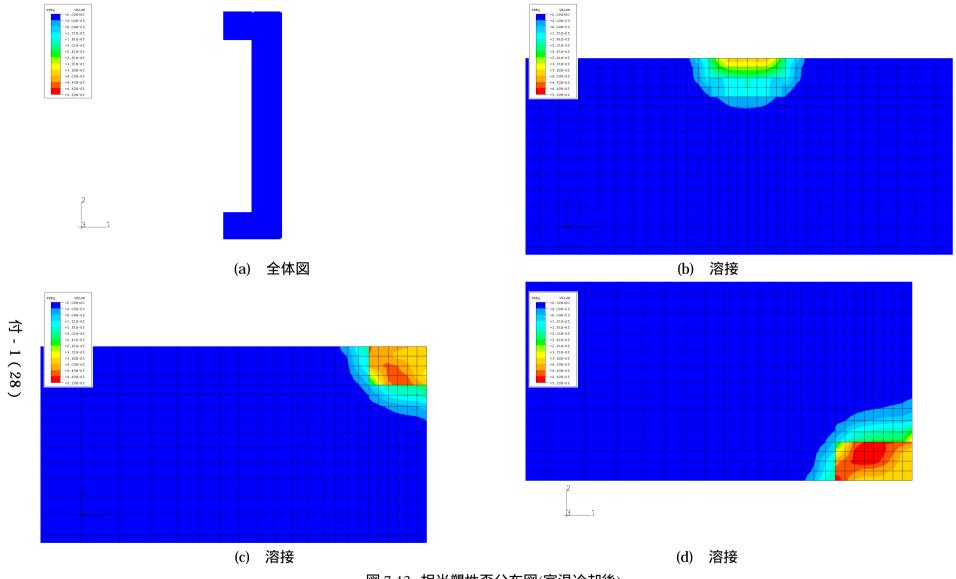


図 7-13 相当塑性歪分布図(室温冷却後)

# 付録 1)参考文献

- 1) 日本機械学会: 伝熱工学資料, 改訂第4版, 丸善, p.314~317 (1986).
- 2) 辻 勇,小川量也: "帯板の局部加熱による過渡応力ならびに変形の解析",溶接学会誌,第 45 巻,第1号,p.37,Fig. 3 (1976).
- 3) 日本機械学会:技術資料 金属材料の弾性係数,丸善,p.137,図 ·262 (1980).
- 4) 日本機械学会編:機械工学便覧 基礎編 応用編, 丸善, B4-34, 表 32 (1987).
- 5) 日本機械学会編:機械工学便覧 基礎編 応用編, 丸善, B4-67, 図 48 (1987).
- 6) 松岡一祥,岩田知明,他:"チタン溶接継手の残留応力 母材異方性の影響 ",溶接学会全国 大会講演概要,第69集,p.470, Table 2 (2001).
- 7) 佐藤邦彦,上田幸雄,他:溶接全書3 溶接変形・残留応力,産報出版,p.51 (1979).