

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 -
(研究報告)

2004 年 3 月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

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

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

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)
2004

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-
(研究報告)

鈴木宏幸*、谷口直樹**、川上進**

要 旨

チタンは、耐食性にすぐれているためオーバーパック候補材料の一つとされている。処分場の初期の環境は、建設時に持ち込まれた酸素により酸化性環境となっているが、やがてオーバーパックの腐食過程などによって酸素濃度が低下し、還元性環境になると考えられる。還元性環境では水素発生型の腐食が支配的となり、発生した水素を吸収することによって水素脆化が起こることが懸念される。チタンをオーバーパックとして用いる場合に評価する事項は、主に隙間腐食と水素脆化である。また、地層処分で想定される中性から弱アルカリ性の還元性環境におけるチタンの耐食性については、ほとんど知られていない。

そこで、還元性環境下におけるチタンの水素吸収挙動を把握するために長期浸漬試験を行い、SIMS 分析等により水素濃度分布および皮膜の成長挙動を評価した。

試験の結果、浸漬期間2年間の浸漬試験から求められた腐食速度は、 $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{m}/\text{y}$ のオーダーで、これは前回報告した浸漬期間1年間の浸漬試験の値とほぼ変わらない値であった。

* : (株)NESI

** : 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

The corrosion rate and the hydrogen absorption behavior of
Titanium under reducing condition-
(Research Document)

H.Suzuki*,N.Taniguchi**, S.Kawakami**

Abstract

Titanium is one of the candidate materials for overpacks as a high corrosion resistance metal. Crevice corrosion and hydrogen embrittlement are main causes of the damage of long term integrity of titanium overpack. At the initial stage of repository, oxidizing condition will be given around the overpack because oxygen will be brought from the ground. The oxygen will be consumed by the reaction with impurities in buffer material or corrosion of overpack, and reducing condition will be achieved around the overpack. With the changing of redox condition, the H₂O reduction becomes to dominate the cathodic reaction accompanying hydrogen generation. However, it is not known about the corrosion resistance and hydrogen absorption behavior of titanium under reduction condition.

In this study, the immersion test of titanium in aqueous solution was carried out. Based on the SIMS analysis, the hydrogen concentration distribution and the oxide film growth behavior were investigated. From the result of immersion tests for 2 years, corrosion rate of titanium were estimated to be in the order of $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{m}/\text{y}$ in the aqueous solution.

* : Nuclear Energy System Inc.

** : Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center.

目 次

1.	はじめに	1
2.	還元条件におけるチタン長期浸漬試験	3
2.1	目的と概要	3
2.2	試験	3
2.2.1	試料	3
2.2.2	条件	3
2.2.3	方法	3
2.2.4	分析・測定項目	3
2.3	結果	4
2.3.1	外観変化	4
2.3.2	重量測定結果	4
2.3.3	二次イオン質量分析(SIMS)結果	4
2.3.4	溶液条件の違い及び材質の違いによる影響	5
2.3.5	最外面水素濃度の時間依存性	5
2.3.6	水素侵入深さの時間依存性	5
2.3.7	酸化皮膜厚さの時間依存性	6
2.3.8	酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性	6
2.3.9	自然電位測定結果	7
3.	おわりに	8
4.	参考文献	9

表 目 次

表.2-2-1-1	試験試料の組成	10
表.2-3-2-1	重量測定結果	10
表.2-3-3-1	チタン標準試料の化学成分	10
表.2-3-3-2	最外面水素濃度及び水素進入深さ測定結果	11
表.2-3-3-3	酸化皮膜厚さ測定結果	11
表.2-3-8-1	腐食速度測定結果	11

図 目 次

図.1-1	高レベル放射性廃棄物の地層処分モデル	12
図.1-2	従来のチタン水素脆化評価	12
図.2-2-3-1	還元条件浸漬試験	13
図.2-2-3-2	雰囲気制御グローブボックス(EDAS-)	13
図.2-2-3-3	試料フォルダ	14
図.2-2-3-4	テフロン容器(150ml)	14
図.2-2-4-1	二次イオン質量分析装置(SIMS)	14
図.2-3-1-1	試験後試料(V50)	15
図.2-3-1-2	試験後試料(V52)	15
図.2-3-1-3	試験後試料(V54)	15
図.2-3-1-4	試験後試料(H50)	16
図.2-3-1-5	試験後試料(H52)	16
図.2-3-1-6	試験後試料(H54)	16
図.2-3-3-1	チタン標準試料の検量線	17
図.2-3-3-2	水素の深さ方向濃度分布(G2、人工海水)	18
図.2-3-3-3	水素の深さ方向濃度分布(G2、NaHCO ₃ 溶液)	18
図.2-3-3-4	水素の深さ方向濃度分布(G2、NaHCO ₃ + NaCl 溶液)	18
図.2-3-3-5	水素の深さ方向濃度分布(G17、人工海水)	19
図.2-3-3-6	水素の深さ方向濃度分布(G17、NaHCO ₃ 溶液)	19
図.2-3-3-7	水素の深さ方向濃度分布(G17、NaHCO ₃ + NaCl 溶液)	19
図.2-3-3-8	酸素の深さ方向二次イオン強度(G2、人工海水)	20
図.2-3-3-9	酸素の深さ方向二次イオン強度(G2、NaHCO ₃ 溶液)	20
図.2-3-3-10	酸素の深さ方向二次イオン強度(G2、NaHCO ₃ + NaCl 溶液)	20
図.2-3-3-11	酸素の深さ方向二次イオン強度(G17、人工海水)	21
図.2-3-3-12	酸素の深さ方向二次イオン強度(G17、NaHCO ₃ 溶液)	21
図.2-3-3-13	酸素の深さ方向二次イオン強度(G17、NaHCO ₃ + NaCl 溶液)	21

図.2-3-4-1	材質の違いによる影響(最外面水素濃度)	22
図.2-3-4-2	材質の違いによる影響(水素侵入深さ)	22
図.2-3-4-3	材質の違いによる影響(酸化皮膜厚さ)	22
図.2-3-5-1	最外面水素濃度の時間依存性(G2)	23
図.2-3-5-2	最外面水素濃度の時間依存性(G17)	23
図.2-3-6-1	水素侵入深さの時間依存性(G2)	24
図.2-3-6-2	水素侵入深さの時間依存性(G17)	24
図.2-3-7-1	酸化皮膜厚さの時間依存性(再研磨、G2、80、還元条件)	25
図.2-3-7-2	酸化皮膜厚さの時間依存性(再研磨、G17、80、還元条件)	25
図.2-3-8-1	酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性(G2)	26
図.2-3-8-2	酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性(G17)	26
図.2-3-9-1	自然電位測定(G2、80、還元条件)	27
図.2-3-9-2	自然電位測定(800～1300日間、G2、80、還元条件)	27
図.2-3-9-3	自然電位測定(G17、80、還元条件)	27
図.2-3-9-4	自然電位測定(800～1300日間、G17、80、還元条件)	27

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムは、ガラス固化体、オーバーパック、緩衝材からなる人工バリアと、地下数百メートルの地層からなる天然バリアで構成されている。地層処分はこの人工バリアと天然バリアを組み合わせた多重バリアにより、放射性核種を長期間地層中に閉じ込めようというものである(図.1-1 参照)。これら個々のバリア機能が働くことにより、放射性核種が人間環境に移行するまで非常に長い時間を要するため、人間環境に対して有害な影響を及ぼさないと考えられている⁽¹⁾。

オーバーパックは、ガラス固化体を封入する厚い金属製の容器で、周囲の岩盤の圧力などからガラス固化体を保護するとともに、ガラス固化体の放射エネルギーがある程度減衰するまでの期間、地下水をガラス固化体に接触させないためのものである。オーバーパックの候補材料としては炭素鋼、チタン、銅が考えられている。

チタンは、本来非常に活性な金属であるが、水中等の環境においてその酸化物は安定⁽²⁾で、この酸化物の皮膜が金属表面を覆い、安定な不動態皮膜として下地金属を保護するため耐食性に優れている。

カナダ AECL の評価によると、処分環境ではチタンは孔食を受けないとされており⁽³⁾、応力腐食割れについても処分環境では起こらないと言われている⁽³⁾。また、チタンは唯一バクテリアによる腐食が報告されていない金属でもある⁽³⁾。

そのためチタンをオーバーパック材料として用いる場合に評価する事項は、主に隙間腐食と水素脆化である。

処分後初期の環境は、建設時に持ち込まれた酸素により酸化性環境となっているため、隙間腐食が起こる可能性があるが、隙間腐食には臨界条件が存在し、種々のチタン合金についてそのデータが蓄積されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。したがって、処分環境条件に応じて適切なチタン材料を選定することにより隙間腐食を避けることが出来ると考えられる。

オーバーパック周辺の酸素が、オーバーパックの腐食過程、緩衝材に含まれる不純物の酸化過程による消費及び岩盤中への散逸などによって濃度が低下し、還元性環境となった後は、隙間腐食など不動態皮膜の局所的破壊に起因する局部腐食は起こらないと考えられる。しかし、このような還元性環境では水の反応をカソード反応とする水素発生型の腐食が支配的となり、発生した水素をチタンが吸収することによって脆化する恐れがある。チタンの水素脆化が生じる臨界水素濃度は約 500ppm と報告されている⁽³⁾。また、300ppm 程度の水素を吸収するとチタンの伸びが低下するという報告もある⁽⁷⁾。

「第 2 次取りまとめ」⁽¹⁾では、チタンの腐食速度を $2.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{y}$ 、腐食に伴って発生した水素はすべてチタン中に 100% 吸収され、拡散によって厚さ 6mm のチタンオーバーパック中を移行すると仮定して、チタン中の水素濃度分布を求めた(図.1-2 参照)。これによると 1000 年後のチタン最外面の水素濃度は 340ppm、平均水素濃度は約 90ppm と求められた。水素脆化の起こる臨界水素濃度を 500ppm とすると、1000 年後のチタン中の水素濃度は、これより小さいため水素脆化は起こらないと評価された。しかし、地層処分で想定される中性から弱アル

カリ性の還元性環境におけるチタンの耐食性や水素吸収挙動についてはほとんど知られていない。還元性環境ではチタンの耐食性の劣化を示唆する報告もある⁽⁸⁾。

還元性環境でチタンを使用した場合の破損原因である水素脆化を評価する上で、チタンの腐食速度及び水素吸収挙動について、より信頼性の高いデータを取得する必要があると考えられるため、浸漬試験を行い皮膜の成長挙動より腐食速度を推定するとともに水素濃度分布を測定し、前回の報告⁽⁹⁾との比較・検討を行った。

2.還元条件におけるチタン長期浸漬試験

2.1 目的と概要

チタンの腐食速度(皮膜成長速度)と水素吸収挙動を把握することを目的として、純チタン (ASTM Grade 2 相当以下 G2)及び低合金チタン (ASTM Grade 17 以下 G17)の長期浸漬試験(最長 5 年間予定)を実施している。

今回は、還元条件で浸漬期間 2 年(720 日間)溶液単独系の試料を取り出し、表面の皮膜厚さ、H, O, Ti の深さ方向の濃度分布を調べ、前回の報告⁽⁹⁾との比較・検討を行った。

2.2 試験

2.2.1 試料

試料材質 : G2 及び G17(化学組成:表.2-2-1-1 参照)

形状 : 板状(10×10×t1.0 mm)

表面仕上げ: 試料を耐水研磨紙 # 600 ~ 1200 で研磨後、0.1 μm ダイヤモンドコンパウンド 鏡面研磨を施し、試験前にエタノールで脱脂、蒸留水で洗浄を行い供試した。

2.2.2 条件

試験溶液 : 人工海水

0.1M NaHCO₃ 溶液

0.1M NaHCO₃ + 0.5M NaCl 溶液

(試験前に窒素雰囲気下で 24 時間以上脱気を施した)

雰囲気 : 高純度 N₂(酸素濃度 0.1ppm 以下)

温度 : 80

期間 : 2 年(720 日間)

繰り返し数 : n = 1

2.2.3 方法

還元条件浸漬実験フローを図.2-2-3-1 に示す。

雰囲気制御グローブボックス内(図.2-2-3-2 参照)で # 1200 乾式の再研磨を実施し、試料表面の大気中生成皮膜を除去した試料をテフロン製の試料フォルダ(図.2-2-3-3 参照)にセットし、テフロン容器に取付けた(図.2-2-3-4 参照)。テフロン容器に各溶液を入れ、雰囲気制御グローブボックス内 80 恒温槽(図.2-2-3-3 参照)に入れ、各試験期間静置させた。

2.2.4 分析・測定項目

試料の外観

試験前後の外観上の表面変化を観察した。

重量測定

天秤を用いて試料の重量変化を測定した。

二次イオン質量分析(SIMS)

Cs イオンビームを試料に照射し、スパッタリングによって放出される二次イオンを質量分析し、スパッタリング時間を深さに置き換えて各元素の深さ方向濃度分布を測定した。

SIMS 分析は 1 試料につき 3 点を測定し、平均値を用いた。

分析装置 : PHYSICAL ELECTRONICS PHI 6600 SIMS System(図.2-2-4-1 参照)

2.3 結果

2.3.1 外観変化

試験後試料の外観観察結果を図.2-3-1-1~6 に示す。

試料表面には、再研磨傷が残っているものの、金属光沢は失われており皮膜が成長したことがわかる。

また、前回報告したような典型的な干渉模様は見ることができなかったが、試料端の部分で干渉模様が見られた。

2.3.2 重量測定結果

重量測定結果及び平均腐食速度の算出結果を表.2-3-2-1 に示す。

G2、G17 と人工海水系のみ重量増加が確認され、他の溶液では重量増加は確認されなかった。

この重量増加が TiO₂ の形成によるもの(Ti+2H₂O → TiO₂+2H₂)と仮定し、平均腐食速度を求めた。

$$V = (m/\rho) \times (365/T)$$

V : 平均腐食速度(cm/y) m : 腐食量(g/cm²)

ρ : 密度(g/cm³) T : 試験期間(日)

重量測定より求めた腐食速度は 10⁻¹ μm/y オーダーとなった。しかし、重量変化量は 0.1mg オーダー以下であり、検出限界に近い重量測定より算出された腐食速度の信頼性は高くないと考えられる。

2.3.3 二次イオン質量分析(SIMS)結果

浸漬試験後の試料表面層について、SIMS を用いた深さ方向濃度分布測定を行った。

水素濃度分布を求めるために、表.2-3-3-1 に示すチタン標準試料を用いて検量線を作成し(図.2-3-3-1 参照)、水素の二次イオン強度からチタンの水素濃度を求めた。

さらにスパッタ穴の深さを測定し、測定時間を深さ方向に換算して、各試料の水素深さ方向濃度分布を求めた。

水素の深さ方向濃度分布を図.2-3-3-2~7、酸素の深さ方向二次イオン強度を図.2-3-3-7~13 に示す。

酸化皮膜厚さは、酸素の二次イオン強度ピークトップの強度が 1/2 となる深さを酸化皮膜厚さとして求めた。この値から試験前試料の酸化皮膜厚さを差し引いた値を腐食によって成長した皮膜厚さとした。

最外面水素濃度及び水素侵入深さを表.2-3-3-2 に、酸化皮膜厚さを表.2-3-3-3 に示す。

これらの結果に基づき、水素濃度や酸化皮膜について以下に示す。最外面水素濃度、水素侵入深さ、酸化皮膜厚さのいずれも人工海水と $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$ 溶液で大きな値を示した。

2.3.4 溶液条件の違い及び材質の違いによる影響

材質の影響については人工海水系の最外面水素濃度について G2 の方が大きくなったが、それ以外については G2、G17 とともに大きな差はなかった(図.2-3-4-1 参照)。

水素侵入深さは浸漬期間 2 年の場合、G2 及び G17 とともに溶液の違いによる侵入深さの違いは観られず、全ての溶液で浸漬期間 1 年の値よりも大きな値を示したことから、浸漬期間が長くなるにつれて水素進入深さも若干ではあるが大きくなる傾向があると考えられる(図.2-3-4-2 参照)。

酸化皮膜は、浸漬期間 2 年の試料では人工海水と $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$ 溶液で大幅な酸化皮膜の成長が見られた。 NaHCO_3 溶液では浸漬期間 1 年の値よりも低い値を示した(図.2-3-4-3 参照)。

これらの結果から前回の報告と同様に材質の違いによる水素吸収、皮膜成長への明確な違いは観察できなかった

2.3.5 最外面水素濃度の時間依存性

G2 及び G17 とともに、前回の報告⁽⁹⁾と比較すると、全ての溶液条件で最外面水素濃度は僅かに減少していた。浸漬期間が長くなるにつれて最外面水素濃度は減少する傾向があると考えられる。材質の違いによる最外面水素濃度の違いは見られなかった

最外面水素濃度の時間依存性を図.2-3-5-1 及び図.2-3-5-2 に示す。

前回の報告⁽⁹⁾では浸漬期間 3 ヶ月から 1 年の間での表面水素濃度の増加は G2 で見られ、G17 では表面水素濃度は減少していた。

今回取り出した浸漬期間 2 年の試料では、G2 及び G17 とともに全溶液で浸漬期間 1 年の試料より表面水素濃度の減少が見られた。浸漬期間が長くなるほど、チタン内部へ拡散するものと思われる。

2.3.6 水素侵入深さの時間依存性

水素侵入深さ時間依存性を図.2-3-6-1 及び図.2-3-6-2 に示す。

前回の報告⁽⁹⁾では浸漬期間が進むにつれて G2 の水素侵入深さは NaHCO_3 溶液で比較的浅くなったが、他の試料では時間が進むにつれて水素侵入深さが深くなる傾向がみられた。G17 では浸漬期間が進むにつれて全ての溶液で侵入深さが浅くなる傾向がみられた。

浸漬期間 2 年の試料は G2 及び G17 とともに浸漬期間 1 年の試料よりも水素侵入が深い値が得

られた。特に深くまで侵入していたのは G2、G17 とともに人工海水で、次に NaHCO_3 溶液、 $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$ 溶液の順であった。

2.3.7 酸化皮膜厚さの時間依存性

成長皮膜厚さ時間依存性を図.2-3-7-1 及び図.2-3-7-2 に示す。

図中には Mattsson らの純チタンと Ti-0.2Pd 合金の浸漬試験結果⁽¹⁰⁾をプロットした。Mattsson らは XPS によりチタン中の元素濃度分布を測定し皮膜厚さを推定している。

今回取り出した浸漬期間 2 年の試料でも Mattsson らに比べて数倍から数十倍の皮膜成長が観察された。しかし Mattsson らのデータはベントナイト水中の結果であり、今回測定したのは溶液単独系のみであるため単純に比較は出来ない。

G2 の酸化皮膜厚さは、人工海水と $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$ 溶液では浸漬期間 1 年の試料より 0.1~0.2 μm 程度の皮膜成長が確認できた。 NaHCO_3 溶液では皮膜厚さはむしろ減少した。

同様に G17 の皮膜厚さも人工海水と $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$ 溶液では浸漬期間 1 年の試料と同程度の皮膜成長が見られた。また人工海水と $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$ 溶液では G2 と同様に 1 年の試料よりも皮膜厚さが小さくなった。

G2 条件において NaHCO_3 溶液の酸化皮膜厚さが一桁低いが、酸素の深さ方向二次イオン強度結果(図.2-3-3-9)より、浸漬期間 2 年の値は 1 年間の値よりも二次イオン強度が大きいいため、皮膜は成長していると思われる。しかし、表面付近の強度ピークが NaHCO_3 溶液はシャープであるため(人工海水や $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$ 溶液のピークは緩やか)、二次イオン強度ピークの 1/2 となる深さを酸化皮膜厚さとする、表面のピーク挙動により皮膜厚さに差が生じてくる可能性がある。この方法は SIMS 結果の皮膜厚さを求める方法として一般的であるが、この他にも TEM 分析等による検証が必要であると思われる。前回の報告⁽⁹⁾では透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行いほぼ同等の皮膜厚さが観察されている。

2.3.8 酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性

図 2-3-7-1 及び図 2-3-7-2 に示された皮膜厚さを以下のような手順で腐食深さに換算し、試験期間中の腐食速度を算出した。

チタンの不動態皮膜の密度は $2.5 \sim 4.0\text{g}/\text{cm}^3$ であるとされており⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、実際の腐食量は皮膜厚さの 25~50%程度と考えられる。一方、不動態皮膜の密度が結晶質 TiO_2 の密度に等しいと仮定すると、酸化皮膜の厚さの 60%が腐食深さに対応する。保守側の評価としてここでは皮膜厚さの 60%を腐食深さと仮定した。この腐食深さを試験期間で除すことにより求めた腐食速度を表.2-3-8-1、図.2-3-8-1 及び図.2-3-8-2 に示す。

図中には Mattsson らのデータ⁽¹⁰⁾から算出した値もプロットした。

人工海水及び $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$ 溶液では 1 年の試料との腐食速度の変化はほとんど見られず、むしろ増加傾向を示すものもあった。

今回取り出した浸漬期間 2 年の溶液単独系試料の腐食速度は $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{m}/\text{y}$ オーダーで

あると考えられ、浸漬期間 1 年間の試料とほぼ同程度の腐食速度であり、Mattsson らのデータに比べて一桁以上大きな値となった。

ただし、今回の結果は溶液系のみであり、今後ベントナイト系の長期データ取得が必要である(現在試験継続中)。

2.3.9 自然電位測定結果

還元環境下における G2 及び G17 についてチタン自然電位を測定した。

自然電位は飽和カロメル電極を参照電極として測定しているが、各試験で pH 条件が同一でないため、pH 補正した可逆水素電極電位(RHE)に変換して自然電位を示した。(図.2-3-9-1~4 参照)

試験開始 100 ~ 400 日間までの期間は雰囲気制御グローブボックスの故障のためデータが欠落している。

G2、G17 とともに水溶液中では浸漬初期には水素平衡電位付近の値を示したが、数百日以降は 300 ~ 500mV vs. RHE の値を示し、若干ではあるが電位は下がる傾向にある。これはチタンの耐食性に何らかの変化が生じたことが考えられる。

ベントナイト系では電位は長期的に見てみると徐々に下がる傾向がある。Azumi et al.⁽⁸⁾ は脱気した中性溶液中における純チタンの電位が時間とともに貴化することを観察しており、これが皮膜の成長に対応すると報告している。電位測定は現在も継続して実施している。

3. おわりに

今回の浸漬期間2年の試料から干渉模様が観察された。

溶液系試料からは Mattsson らの皮膜成長挙動⁽¹⁰⁾と比較して、一桁以上大きな皮膜成長 ($10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{m}/\text{y}$ オーダー)が観察された。これは前回報告⁽⁹⁾した結果とほぼ同程度の腐食速度であった。

今回の結果は溶液系のみであり、今後ベントナイト系でのデータ取得も行う予定である。また、TEM 観察等の分析方法を用いて、表面皮膜厚さについて更に検証が必要と考えられる。

4. 参考文献

- (1) 核燃料サイクル開発機構：“地層処分研究開発第2次取りまとめ（分冊2 地層処分の工学技術）”, JNC TN1400 99-022(1999).
- (2) M.Pourbaix. : Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon Press(1966).
- (3) L.H.Johnson. et al.: “The Disposal of Canada’s Nuclear Fuel Waste. The Vault Model for Postclosure Assessment” , AECL-10714, COG-93-4(1994).
- (4) 辻川茂男：“耐食金属タイプと腐食形態からみた長期健全性予測の難易”, 腐食防食 93 講演集, p.431(1993).
- (5) 貴堂高德、他：“低合金チタンのすきま腐食臨界条件に及ぼす Ni、Mo 添加の影響”, 鉄と鋼, 75, p.1332(1989).
- (6) 中山元、他：“高レベル放射性廃棄物処分容器としての Ti 合金のすきま腐食感受性評価に基づく材料選定”, 第44回材料と環境討論会講演集, p.429(1997).
- (7) 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 TJ 8400 99-046(1999).
- (8) K.Azumi et al. : “Changes in the properties of anodic oxide films formed on titanium during long-term immersion in deaerated neutral solutions” Corrosion Science, 42, p.885(2000).
- (9) 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”, JNC TN8400 2003-003(2003).
- (10) H.Mattsson et al : “Analysis of oxide formed on Ti during exposure in bentonite clay.I.The oxide growth” , Werkstoffe und Korrosion 41 , p.383(1990).
- (11) E.T.Fitzgibbons et al.: “Vapor Deposited Titanium Dioxide Thin Film Some Properties as a Function of Crystalline Phase” .NASA Tech.Rep,No.86(1970).
- (12) D.Laster et al.: “Electrochemical and Optical Properties of Thin Oxide Layers Formed on Fresh Titanium Surfaces in Acid Solution” .J.Electrochem.Soc, 125, No.3, p358 (1978).

表.2-2-1-1 試験試料の組成

単位：wt%

	H	O	N	C	Fe	Pd	Ti
G2	0.0019	0.106	0.0036	0.007	0.059	-	BAL.
G17	0.002	0.04	0.002	0.01	0.033	0.064	BAL.

表.2-3-2-1 重量測定結果

	材質	溶液	温度 (°C)	試験 期間	試験前 (g) (a)	試験後 (g) (b)	重量変化(g) (b)-(a)	平均腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$)
V50	G 2	人工海水	80	2年	0.43908	0.43929	0.00021	0.09741
V52		NaHCO ₃			0.44125	0.44117	-0.00008	-
V54		NaHCO ₃ + NaCl			0.44025	0.44019	-0.00006	-
H50	G 1 7	人工海水	80	2年	0.52899	0.52922	0.00023	0.10669
H52		NaHCO ₃			0.53243	0.53240	-0.00003	-
H54		NaHCO ₃ + NaCl			0.52806	0.52805	-0.00001	-

* 還元条件、溶液単独系

表.2-3-3-1 チタン標準試料の化学成分

サンプル名	チタンの種類	水素濃度 (ppm)	試験片形状 (mm)	水素以外の含有元素	規格名 / スペック表タイトル等	会社
SRM352c	純チタン	49.9±0.9	4×4×1	不明	National Institute of Standards & Technology Certificate of Analysis Standard Reference Material 352c Hydrogen in Unalloyed	NIST
GST-8	純チタン	18(=1)	4×110	酸素747ppm 窒素37ppm 鉄1000ppm以下	神戸製鋼ガス分析標準試料 / GST-8、KS50	神戸製鋼
GST-9	純チタン	20(=1)	4×103	酸素1830ppm 窒素55ppm 鉄1000ppm以下	神戸製鋼ガス分析標準試料 / GST-9、KS70	神戸製鋼
GSH-4	チタン合金	147(=2)	7×108×1	炭素0.1%、鉄0.2% クロム3%、すず3% バナジウム15% アルミニウム3.4%	神戸製鋼ガス分析標準試料 / GSH-4	神戸製鋼

表.2-3-3-2 最外面水素濃度及び水素侵入深さ測定結果

	材質	溶液	温度 ()	試験 期間	最外面水素濃度 (ppm)	水素侵入深さ (μm)
試験前	G 2	-	80	2 年	35.0	1.3
V50		人工海水			170.0	4.2
V52		NaHCO ₃			10.0	3.0
V54		NaHCO ₃ + NaCl			15.0	3.3
試験前	G 1 7	-	80	2 年	30.0	1.0
H50		人工海水			50.0	4.0
H52		NaHCO ₃			15.0	2.8
H54		NaHCO ₃ + NaCl			40.0	3.5

表.2-3-3-3 酸化皮膜厚さ測定結果

	材質	溶液	温度 ()	試験 期間	酸化皮膜厚さ (μm)	酸化皮膜成長厚さ (μm)
試験前	G 2	-	80	2 年	0.0516	-
V50		人工海水			0.4648	0.4132
V52		NaHCO ₃			0.0789	0.0273
V54		NaHCO ₃ + NaCl			0.4285	0.3769
試験前	G 1 7	-	80	2 年	0.0486	-
H50		人工海水			0.5247	0.4761
H52		NaHCO ₃			0.1921	0.1435
H54		NaHCO ₃ + NaCl			0.3841	0.3355

表.2-3-8-1 腐食速度測定結果

	材質	溶液	温度 ()	試験 期間	腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$)
試験前	G 2	-	80	2 年	-
V50		人工海水			0.1239
V52		NaHCO ₃			0.0082
V54		NaHCO ₃ + NaCl			0.1130
試験前	G 1 7	-	80	2 年	-
H50		人工海水			0.1428
H52		NaHCO ₃			0.0430
H54		NaHCO ₃ + NaCl			0.1006

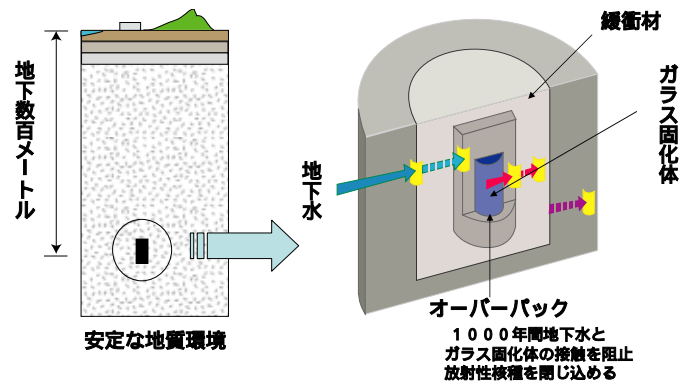


図.1-1 高レベル放射性廃棄物の地層処分モデル

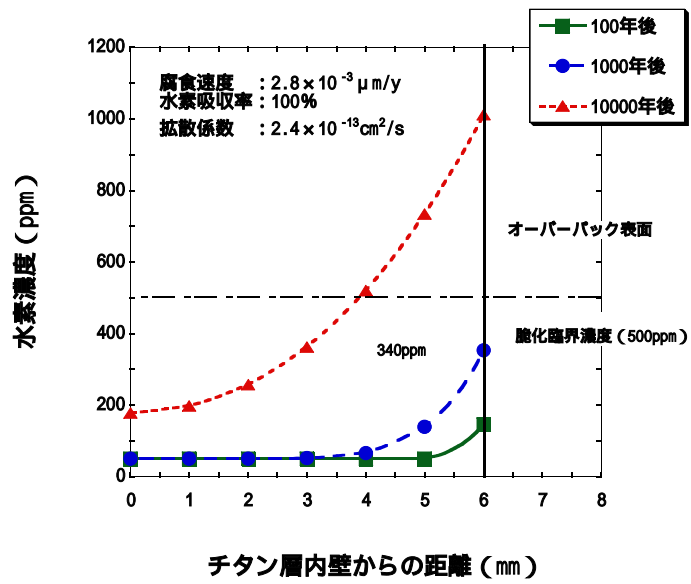


図.1-2 従来のチタン水素脆化評価

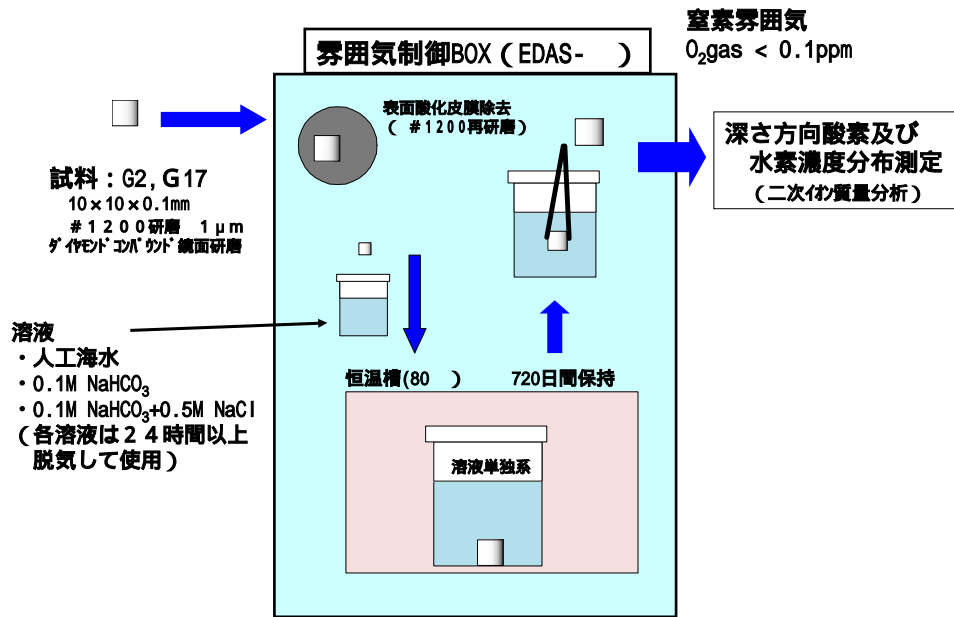


図.2-2-3-1 還元条件浸漬試験



図.2-2-3-2 霧困気制御グローブボックス(EDAS-)



図.2-2-3-3 試料フォルダ



図.2-2-3-4 テフロン容器 (150ml)



図.2-2-4-1 二次イオン質量分析装置 (SIMS)

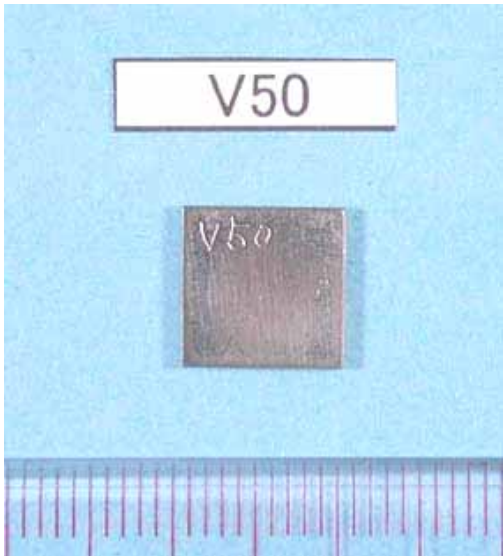


 A photograph of a square metal specimen labeled V50. The specimen is dark and has 'V50' handwritten on it. It is placed on a blue background with a ruler at the bottom for scale. A white label with 'V50' is positioned above the specimen.	 A photograph of a square metal specimen labeled V52. The specimen is lighter in color and has 'V52' handwritten on it. It is placed on a blue background with a ruler at the bottom for scale. A white label with 'V52' is positioned above the specimen.
<p>図.2-3-1-1 試料番号：V50 規格：G2 溶液：人工海水 期間：2年</p>	<p>図.2-3-1-2 試料番号：V52 規格：G2 溶液：NaHCO₃ 溶液 期間：2年</p>
 A photograph of a square metal specimen labeled V54. The specimen is dark and has 'V54' handwritten on it. It is placed on a blue background with a ruler at the bottom for scale. A white label with 'V54' is positioned above the specimen.	
<p>図.2-3-1-3 試料番号：V54 規格：G2 溶液：NaHCO₃+ NaCl 溶液 期間：2年</p>	



図.2-3-1-4 試料番号：H50
規格：G17
溶液：人工海水
期間：2年

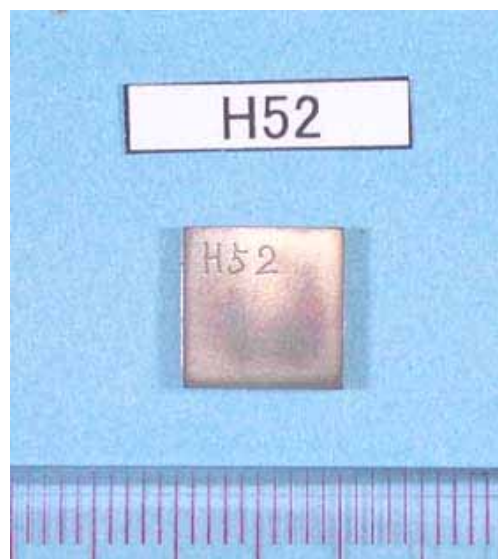


図.2-3-1-5 試料番号：H52
規格：G17
溶液：NaHCO₃ 溶液
期間：2年

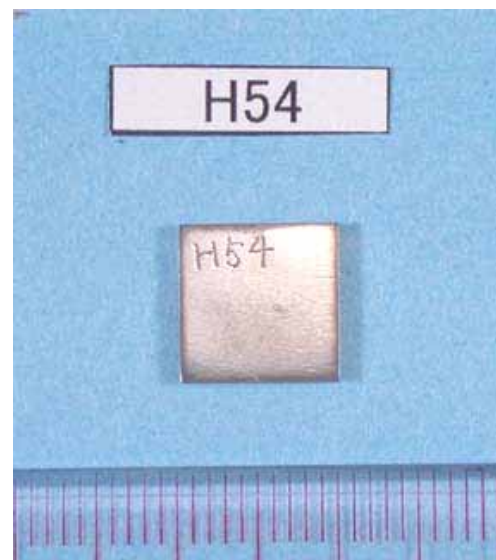


図.2-3-1-6 試料番号：H54
規格：G17
溶液：NaHCO₃+ NaCl 溶液
期間：2年

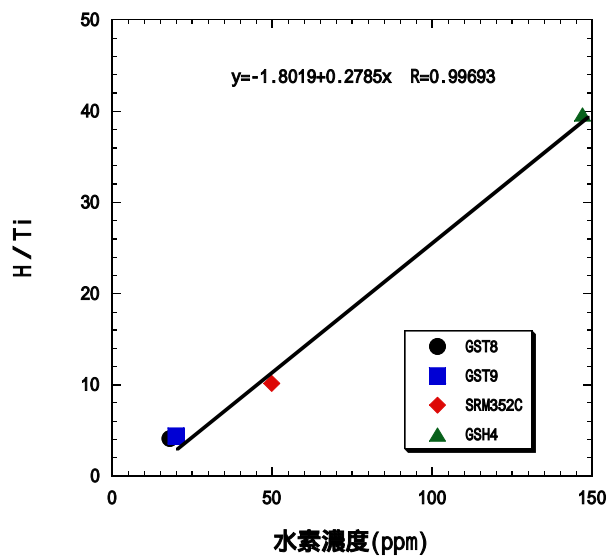


図.2-3-3-1 チタン標準試料の検量線

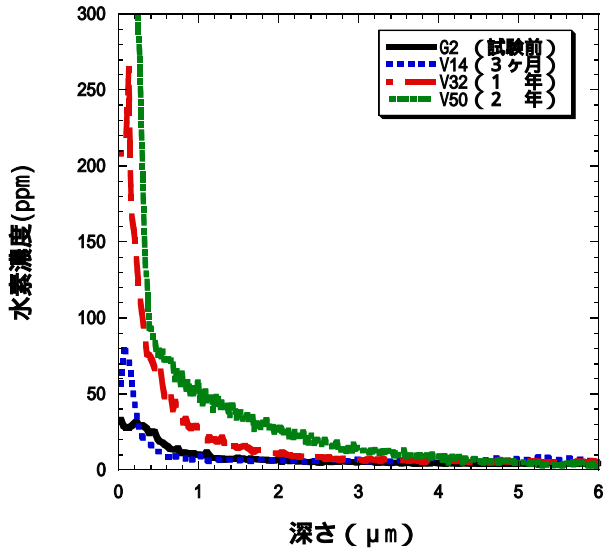


図 . 2-3-3-2 水素の深さ方向濃度分布
規格：G2
条件：還元条件、人工海水、80

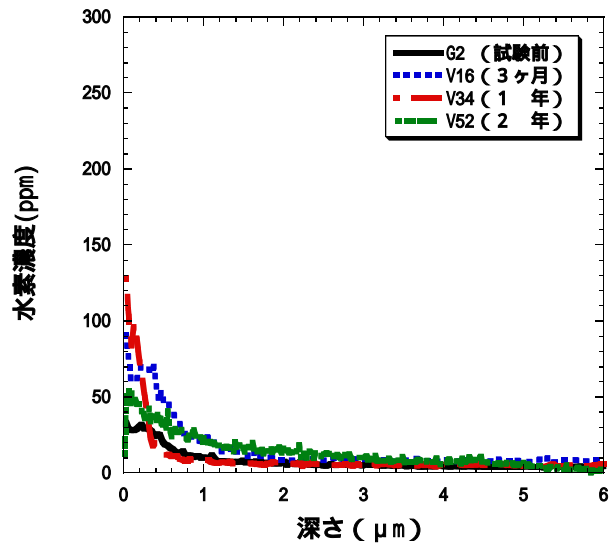


図 . 2-3-3-3 水素の深さ方向濃度分布
規格：G2
条件：還元条件、NaHCO₃溶液、80

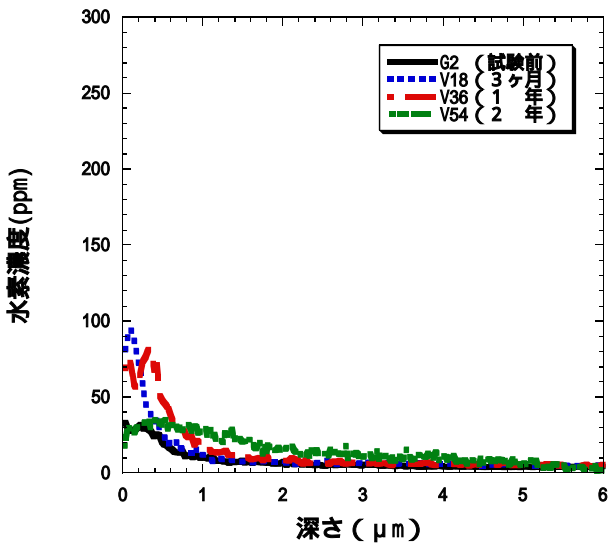


図 . 2-3-3-4 水素の深さ方向濃度分布
規格：G2
条件：還元条件、NaHCO₃ + NaCl溶液、80

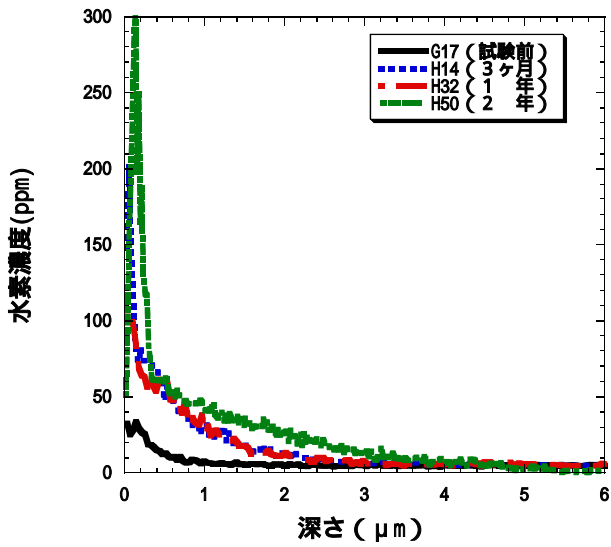


図 . 2-3-3-5 水素の深さ方向濃度分布
規格 : G17
条件 : 還元条件、人工海水、80

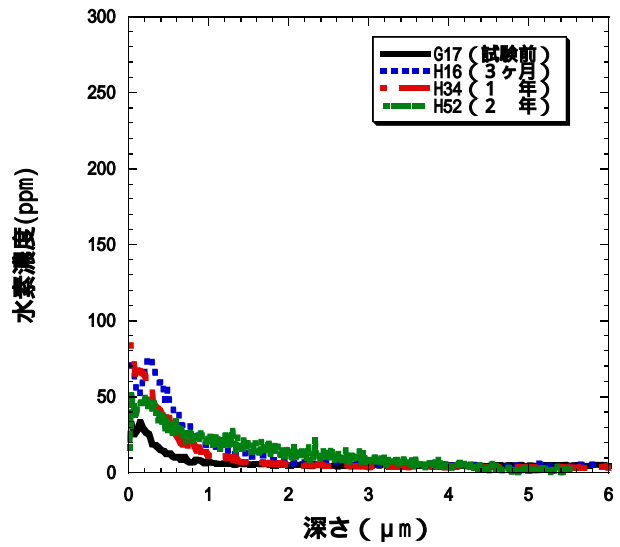


図 . 2-3-3-6 水素の深さ方向濃度分布
規格 : G17
条件 : 還元条件、NaHCO₃溶液、80

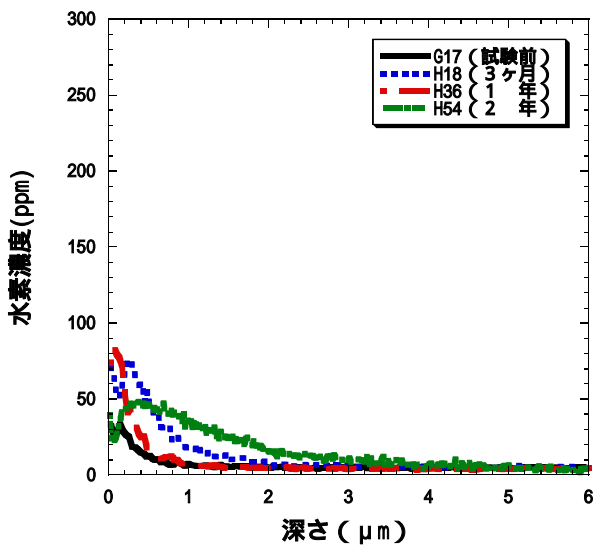


図 . 2-3-3-7 水素の深さ方向濃度分布
規格 : G17
条件 : 還元条件、NaHCO₃ + NaCl 溶液、80

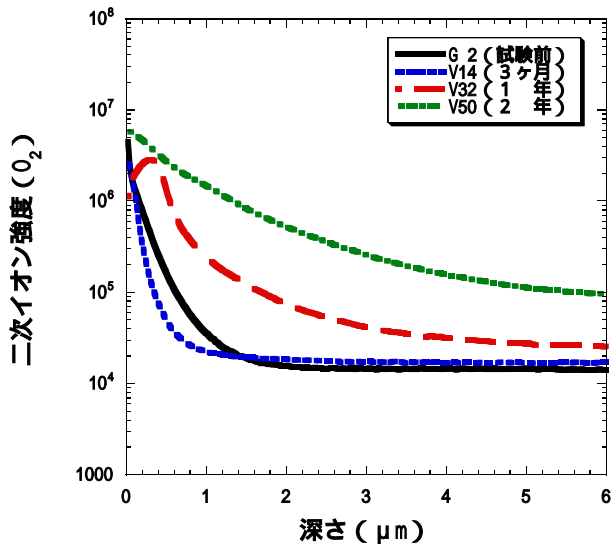


図 . 2-3-3-8 酸素の深さ方向二次イオン強度
規格：G2
条件：還元条件、人工海水、80

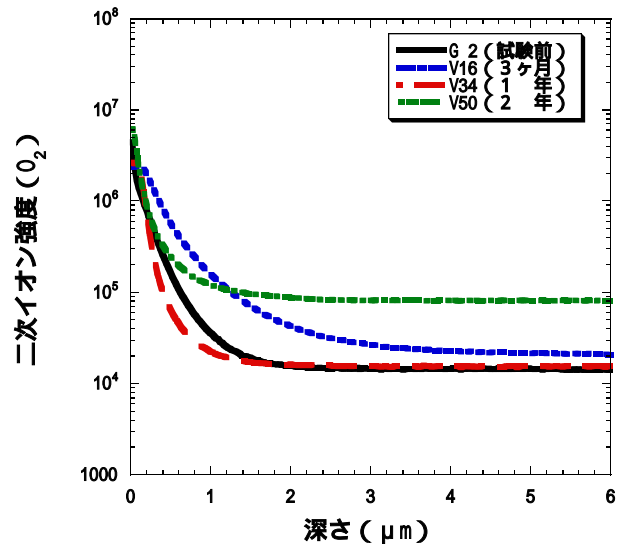


図 . 2-3-3-9 酸素の深さ方向二次イオン強度
規格：G2
条件：還元条件、NaHCO₃溶液、80

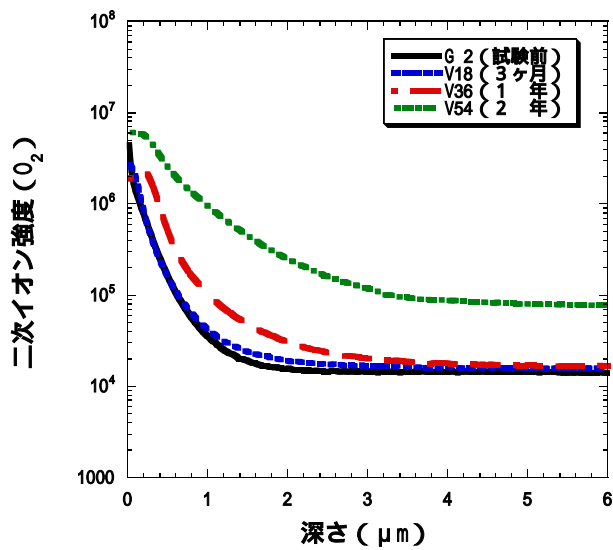


図 . 2-3-3-10 酸素の深さ方向二次イオン強度
規格：G2
条件：還元条件、NaHCO₃+NaCl溶液、80

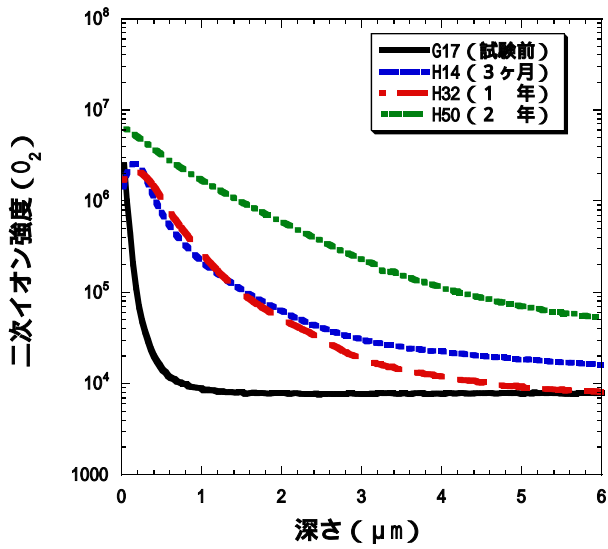


図 . 2-3-3-11 酸素の深さ方向二次イオン強度
規格 : G17
条件 : 還元条件、人工海水、80

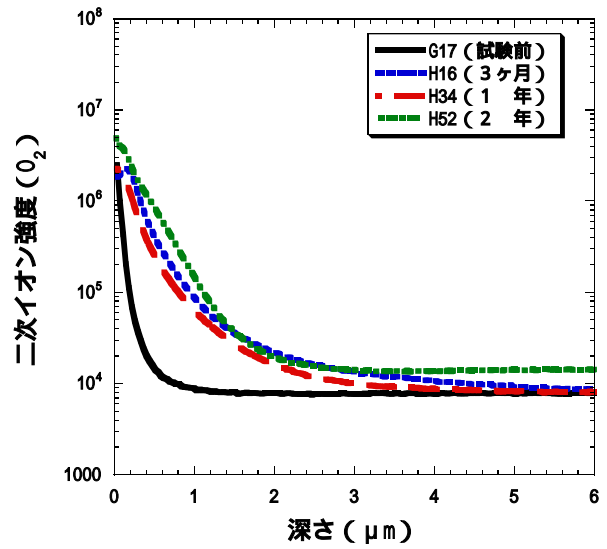


図 . 2-3-3-12 酸素の深さ方向二次イオン強度
規格 : G17
条件 : 還元条件、 $NaHCO_3$ 溶液、80

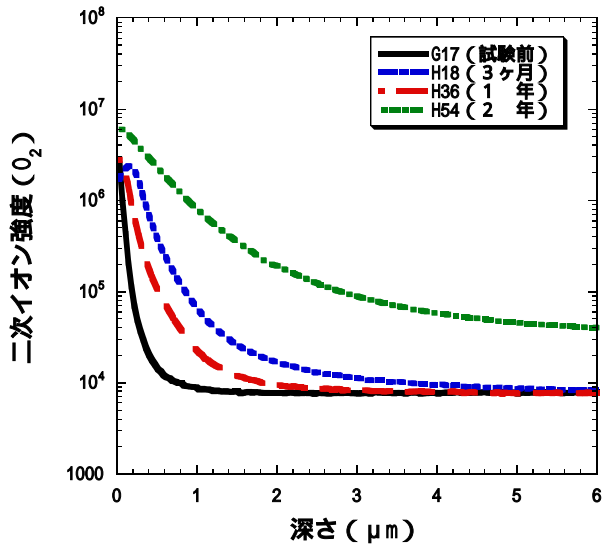


図 . 2-3-3-13 酸素の深さ方向二次イオン強度
規格 : G17
条件 : 還元条件、 $NaHCO_3+NaCl$ 溶液、80

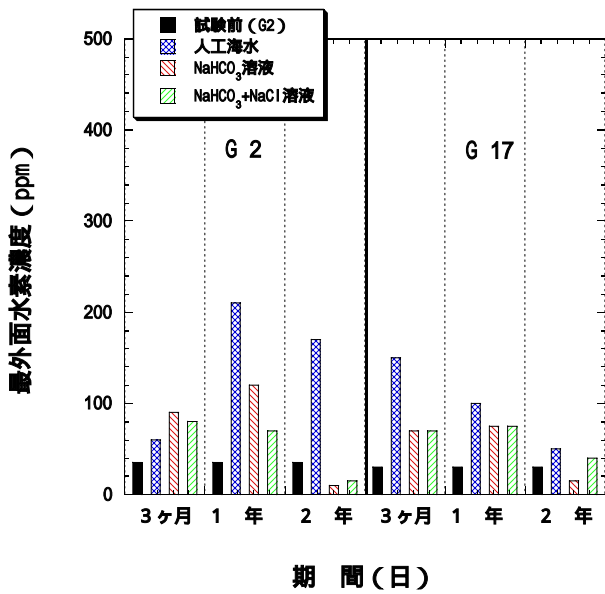


図 . 2-3-4-1 材質の違いによる影響
(最外面水素濃度)

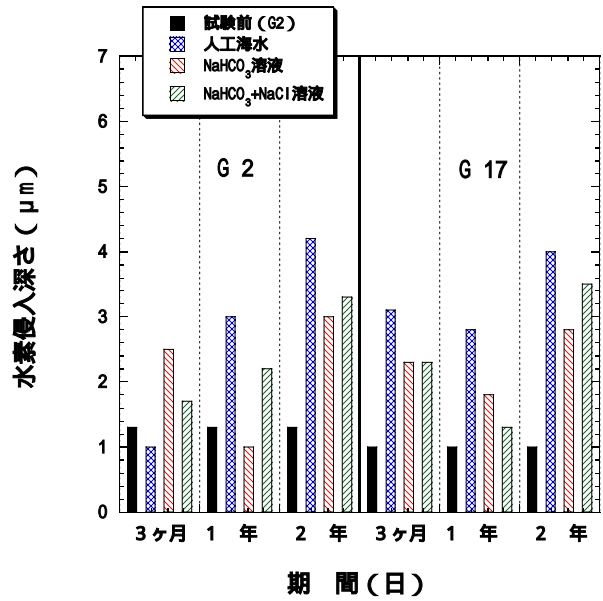


図 . 2-3-4-2 材質の違いによる影響
(水素侵入深さ)

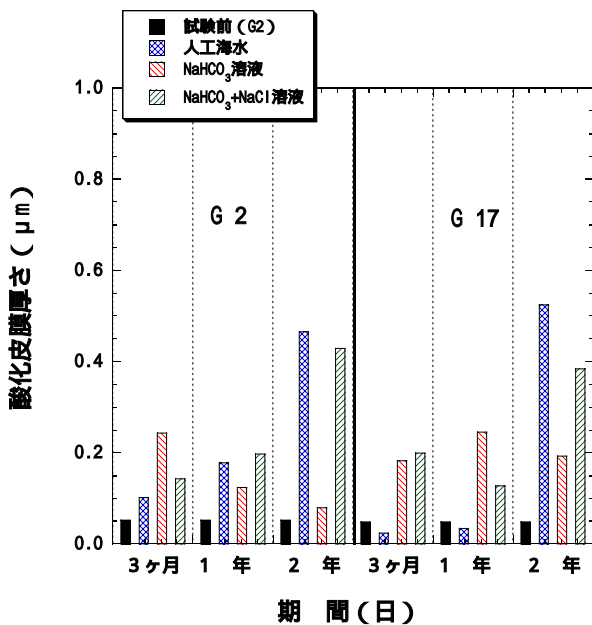


図 . 2-3-4-3 材質の違いによる影響
(酸化皮膜厚さ)

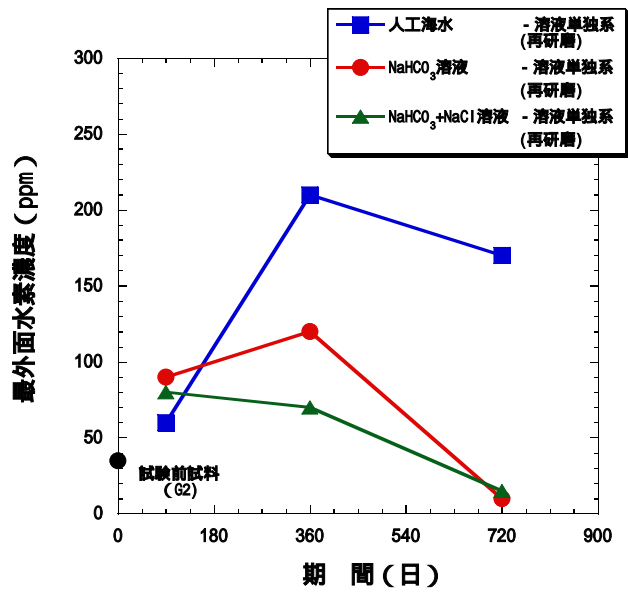


図.2-3-5-1 最外面水素濃度の時間依存性(G2)

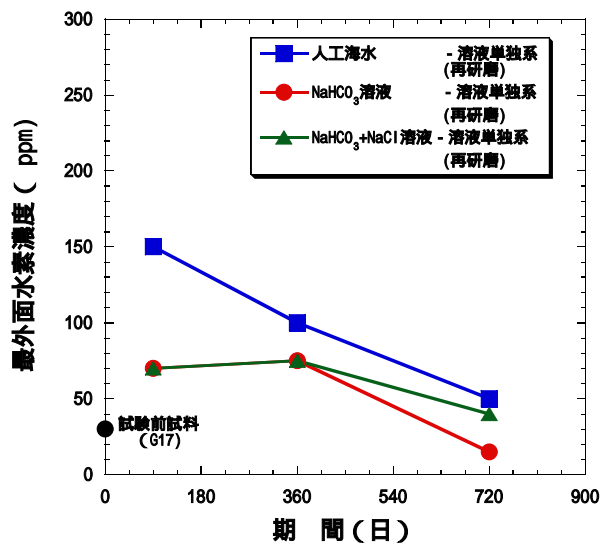


図.2-3-5-2 最外面水素濃度の時間依存性(G17)

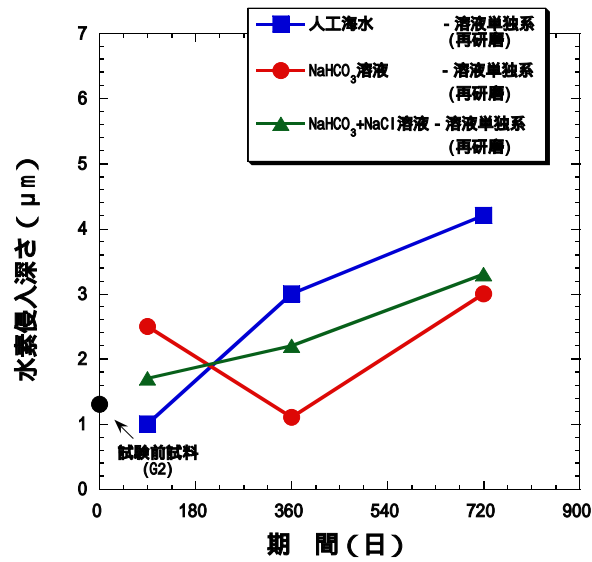


図.2-3-6-1 水素侵入深さの時間依存性(G2)

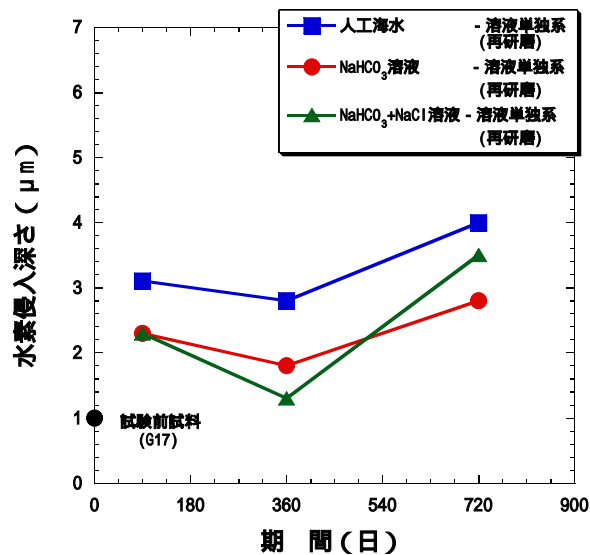


図.2-3-6-2 水素侵入深さの時間依存性(G17)

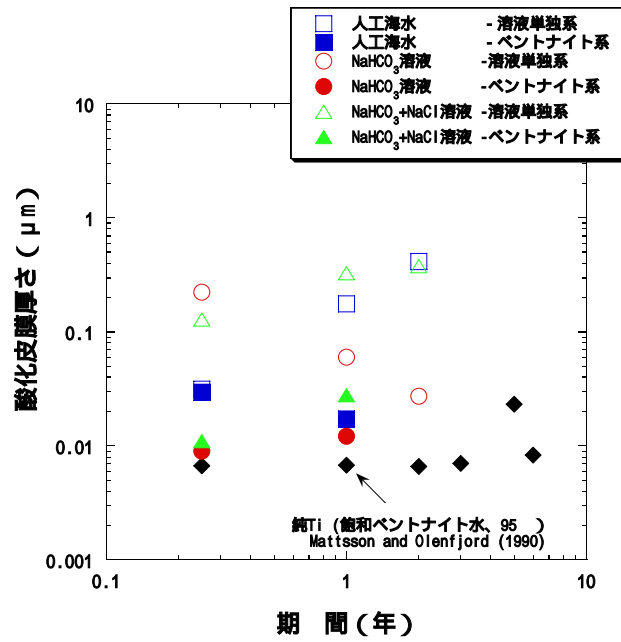


図 . 2-3-7-1 酸化皮膜厚さの時間依存性
(再研磨、G2、80、還元条件)

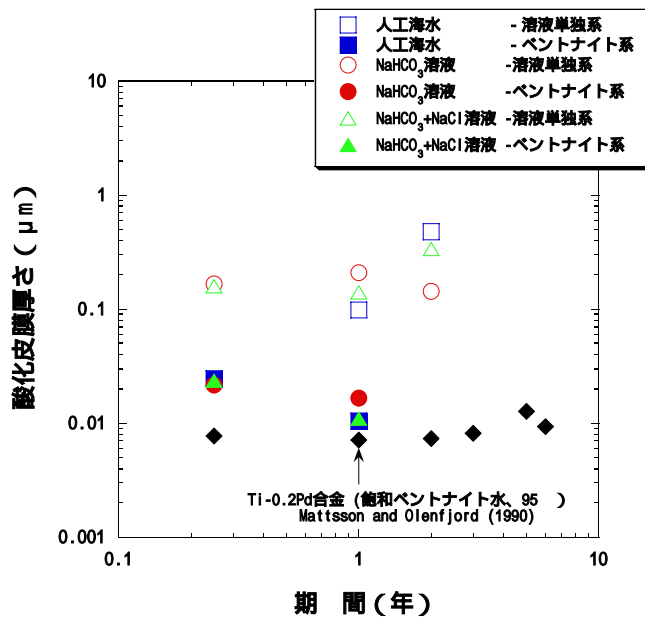


図 . 2-3-7-2 酸化皮膜厚さの時間依存性
(再研磨、G17、80、還元条件)

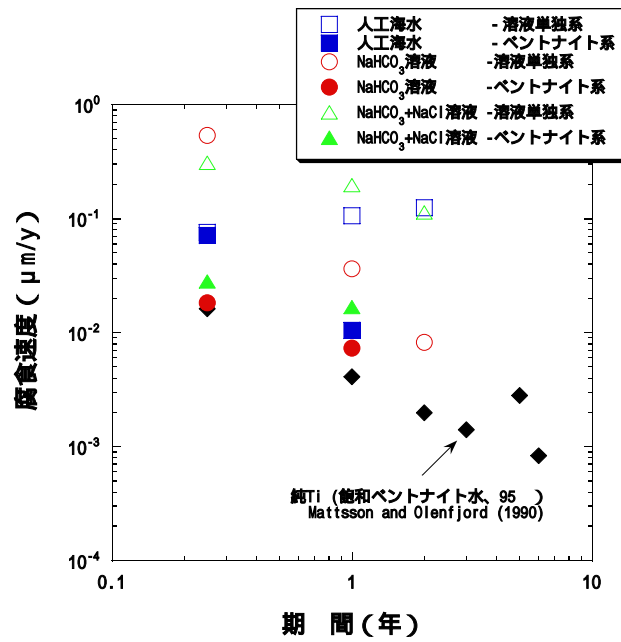


図 . 2-3-8-1 酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性
(G2、80、還元条件)

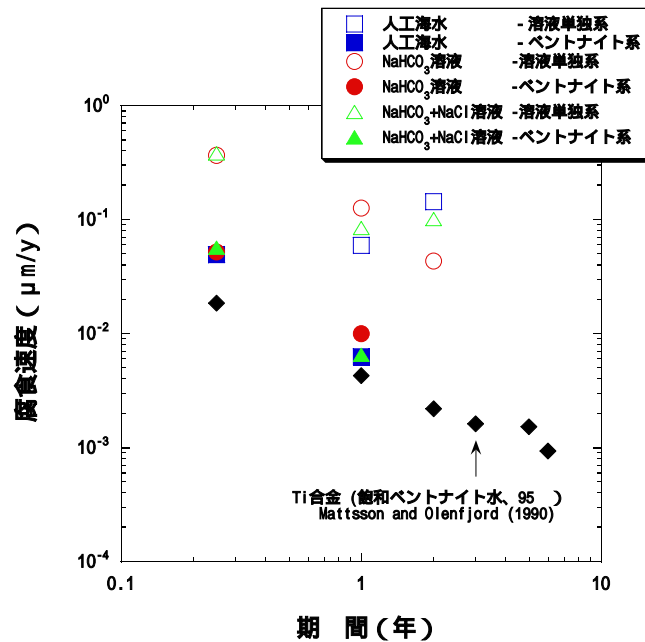


図 . 2-3-8-2 酸化皮膜厚さから求めた腐食速度の時間依存性
(G17、80、還元条件)

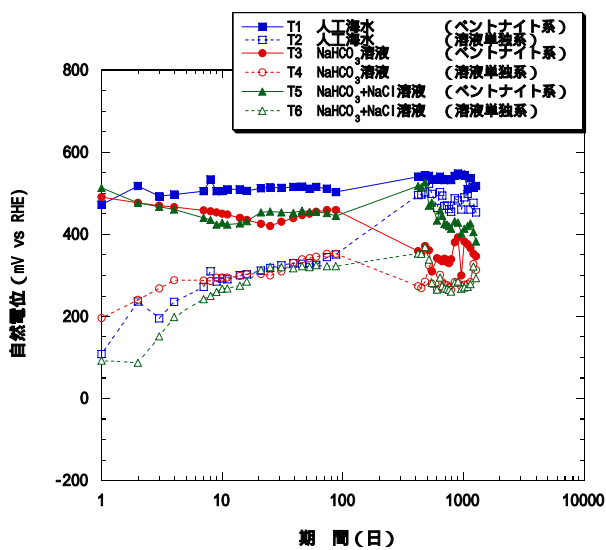


図.2-3-9-1 自然電位測定(G2、80、還元)

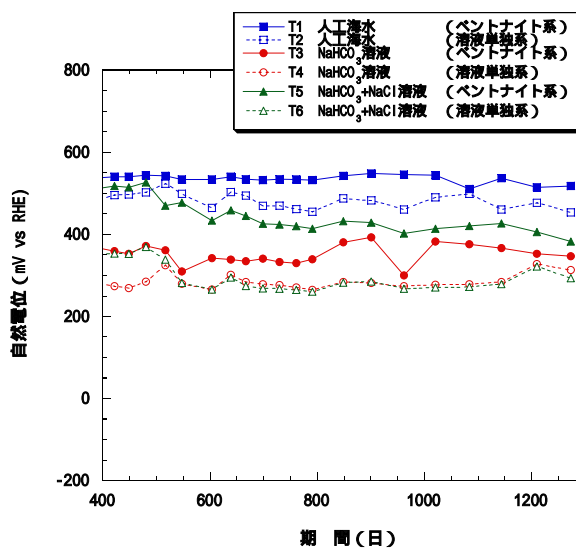


図.2-3-9-2 自然電位測定(800~1300日間)
(G2、80、還元)

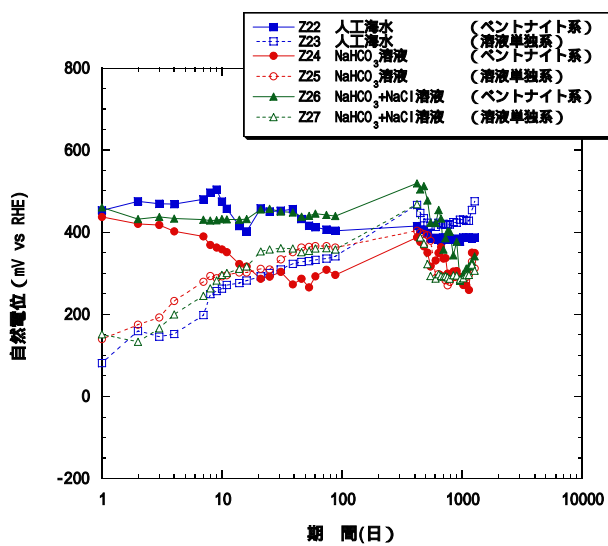


図.2-3-9-3 自然電位測定(G17、80、還元)

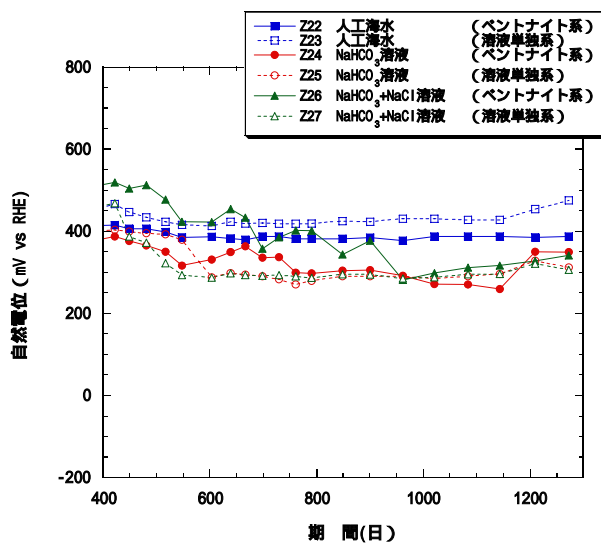


図.2-3-9-4 自然電位測定(800~1300日間)
(G17、80、還元)