

# チタンのすきま腐食に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポート No.	受領日
Σ	J115092-003	1994.10.21
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1992年 2 月

石川島播磨重工業株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配付するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配付目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術管理部 技術情報室

限定資料

PNC ZJ1150 92-003

1992年 2月

## チタンのすきま腐食に関する研究

石川島播磨重工業株式会社

### 要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分に使用されるオーバーパック容器の有力な候補材料の一つと考えられているチタンの長期の健全性に対する阻害要因は地下水によるすきま腐食が主たるものと考えられているので、これに対する検討が極めて重要である。

本研究では、チタンの長期腐食挙動を評価する上で重要と考えられるすきま腐食発生下限界電位の評価の一環として、塩化物環境のすきま腐食再不働態化電位に及ぼす他のアニオン、即ち $\text{SO}_4^{2-}$ 及び $\text{HCO}_3^-$ の2種類のアニオン、共存の影響を評価するとともに、塩化物以外のハロゲン環境として $\text{Br}^-$ 環境でのすきま腐食再不働態化電位を評価した。

一方、チタンとともにオーバーパックの有力な候補材料と考えられる炭素鋼については処分環境における炭素鋼のマクロセル腐食について、その生成プロセスの理解を深めるとともにモデル化を行った。

本報告書は、石川島播磨重工業株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 : 030D0170

事業団担当部課室 : 東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室 井上邦博

COMMERCIAL PROPRIETARY  
PNC ZJ1150 92-003  
FEBRUARY , 1992

## Study on Crevice Corrosion of Titanium

Ishikawajima-Harima  
Heavy Industries Co., Ltd.

### Abstract

Titanium is one of the most promising candidate materials for overpacks to be used for geologic disposal of high-level radioactive waste. One of the major factors which are crucial for the corrosion life prediction of Titanium in the deep geologic environment is considered to be the crevice corrosion due to groundwater.

In this study, as a part of the study on the evaluation of the critical potential for crevice corrosion initiation which is considered to be important to assess the long-term corrosion behavior of Titanium, the effect of two anions, i.e.  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$ , on the crevice corrosion repassivation potential in the chloride environment was evaluated. The crevice corrosion repassivation potential in the bromide environment was also evaluated.

As to carbon steel which is also one of the major candidate materials for overpacks, the process and the modelling of the long range electrochemical cells in the deep geologic environment were studied.

Work performed by Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

Contract No. : 030D0170

PNC Liaison : Geologic Isolation Technology Section, Tokai Works  
Kunihiro Inoue

## 目 次

1. はじめに	1
2. チタンすきま腐食再不働態化電位の測定	4
2.1 背景	4
2.2 目的と研究の位置付け	6
2.3 実験	10
2.4 結果	19
2.5 考察	25
2.6 今回の研究で得られた知見のまとめ	57
2.7 今後の課題	58
3. 長範囲電気化学セルのモデル化	62

### 付録

試験片腐食部写真及びすきま腐食再不働態化電位測定記録	付-1
----------------------------	-----

## 1. はじめに

ガラス固化された高レベル放射性廃棄物は30～50年間の貯蔵後、オーバーパックに入れられ深地層中に処分される。オーバーパックには超長期の健全性が要求されており、各国で種々の材料、例えば炭素鋼、チタン、銅、ニッケル基合金等、の適用が検討されている。

カナダではチタン合金がオーバーパックの候補材料であり、長年のあいだチタン合金のすきま腐食の進展速度に関する研究がカナダ原子力公社(AECL)で行われている [1]。米国のYucca Mountain Projectのオーバーパック候補材料は従来ステンレス鋼、Incoloy 825 Ni基合金及び銅合金であったが近年見直され、現在の候補材料はチタン合金及びNi-Cr-Mo合金に変更されている [2]。処分場が地下水水面より上とはいえ、オーバーパックが置かれる環境が水蒸気だけではなく水環境にもなりうることから、特に局部腐食に対するより優れた耐食性要求が材料変更の理由である。スイス及び我が国では炭素鋼が、スウェーデンでは銅が第一候補材料となっている。

本報告書ではこれらのオーバーパック候補材料のうち炭素鋼とチタン合金を対象を絞り、これらの材料の超長期の腐食寿命評価手法の確立に資するために作成された。

チタン合金については、中性自然水環境における種々の腐食損傷形態のうち最も重要と考えられているすきま腐食に関する研究が精力的に行なわれてきた。すきま腐食の発生臨界電位に関する研究では  $[Cl^-]$  が存在する環境におけるすきま腐食再不動態化電位の  $[Cl^-]$  濃度及び温度依存性と自然腐食電位との関係から対すきま腐食可使用範囲の確立についての研究が実施されてきた [3]。また、定電位すきま腐食試験によるすきま腐食生起寿命に関する定量的評価に関するアプローチも行われてきた [4]。

炭素鋼については中性自然水環境中の全面腐食に関する研究がこれまで行われてきているが、今後はベントナイト存在下の弱アルカリ性環境における局在化腐食に関する研究を精力的に行う必要がある。

第2章ではチタン合金のすきま腐食再不動態化電位手法によるすきま腐食発生臨界電位に関する研究の一環として、 $[Cl^-]$  存在環境におけるすきま腐食

再不働態化電位に及ぼす他の共存アニオンの影響評価および  $[\text{Cl}^-]$  と同等かそれ以上に影響が大きいと考えられる  $[\text{Br}^-]$  のすきま腐食再不働態化電位に及ぼす影響評価を実施した。

第3章では炭素鋼の種々の腐食形態のうち長範囲電気化学セルについて、その生成プロセスを考察し、モデル化に関する検討を行なった。

## 引用文献

- [1] 例えば B. M. Ikeda et al., " Localization in the Crevice Corrosion of Titanium ", Proc. of 6th Int. Conf. on Mechanical Behaviors of Materials, Kyoto , Japan, 1991, Vol. 2, p. 619 ( Soc. Mater. Sci., Jpn., 1991 )
- [2] G. E. Gdowski and R. D. McCright, " Degradation Mode Surveys of High Performance Candidate Container Materials ", Proc. 2nd Int. Conf. on High Level Radioactive Waste Management, Las Vegas, U.S.A., Vol. 2, p. 932 ( ANS and ASCE, 1991 )
- [3] 例えば T. Fukuda and M. Akashi, " The Critical Chloride Ion Concentration for the Initiation of Crevice Corrosion of Titanium Alloy Used for Nuclear Waste Package ", Paper presented at FOCUS'91 : Nuclear Waste Packaging, Las Vegas, U.S.A. ( ANS, 1991 )
- [4] 例えば T. Fukuda and M. Akashi, " Effect of Chloride Ion Concentration on the Crevice Corrosion Initiation of C.P. - Titanium Used for Nuclear Waste Package ", CORROSION/92, Paper No. 92, Nashville, U.S.A. ( NACE, 1992 )-



## 2. チタンのすきま腐食再不動態化電位の測定

### 2.1 背景

原子力発電によっての使用済み燃料を再処理した際に発生する「高レベル廃棄物」はステンレス鋼製キャニスター内にガラス固化され、一定期間（30～50年）の貯蔵（一時貯蔵）を経て、さらにオーバーパックに詰められた後、深地層中に埋設（処分）される。

現在提案されている高レベル廃棄物処分施設では、オーバーパックは地下約1,000mの岩盤中に埋設され、固化体ガラス、キャニスター、オーバーパック、埋め戻し材からなる人工バリアと、岩盤、地層からなる天然バリアの多重バリア・システムによる隔離で安全が保証されている。

高レベル廃棄物処分容器（オーバーパック）は少なくとも1,000年の健全性[1]を要求されている。これに対して種々の材料の適用が検討されているが、本節ではチタン（Ti）合金を対象を絞っている。

炭素鋼は中性自然水中で速度の比較的遅い全面腐食領域にあるため、その腐食速度を実験的に定量化し、長期の腐食深さ（の最大値）を何等かの方法で推定[2]する事によって評価され、必要かつ十分な腐食しろを設ける事によって得る。また、埋め戻し材等の影響でアルカリ環境になれば炭素鋼は不働態化傾向を示すが、局部腐食感受性を要するため、局部腐食生起臨界条件、局部腐食生起寿命、および局部腐食進展速度等の評価[3-4]が必要となる。

一方、Ti合金の適用性の検討に際しては、第一義的には全寿命にわたって腐食損傷を起こさない事を期待してTi合金のごとき高耐食性材料を適用するのであるから、腐食損傷の生起臨界条件（腐食損傷を起こさない領域）をはっきりさせておく必要がある。

Ti合金は処分環境と想定される環境では不働態化しており、孔食生起臨界条件としての孔食電位も水の存在電位を超える高い電位にあるため、事実上問題を起こさない。一方、構造状のすきまは回避できず、すきま腐食生起の臨界条件は孔食生起の臨界条件より厳しい事が知られている。局

部腐食の進展速度は一般に、1.000年という期待寿命に対して速いから局部腐食生起の有無のみが問題となって、すきま腐食が生起しない環境条件であれば、それ以外の腐食に関する考慮は必要としなくなる。

従って、もっぱらすきま腐食生起の臨界条件の検討をする事が必要であって、すきま腐食生起臨界条件としては、最初に辻川ら[5]が提案したすきま腐食再不動態化電位によって評価される。すきま腐食再不動態化電位に及ばず、地下水に含まれていると想定される各種イオンの影響を評価する必要がある。

## 2.2 目的と研究の位置づけ

Ti合金の適用性の検討に際しては、第一義的には全寿命にわたって腐食損傷を起こさない事を期待してTi合金のごとき高耐食性材料を適用するのであるから、腐食損傷の生起臨界条件（腐食損傷を起こさない領域）をはっきりさせておく必要がある。

Ti合金で処分容器を製作し、地層処分を行なった場合構造上のすきまは工業的に回避できないため、すきま構造下でのTi合金の耐食性を評価する必要があり、すきま腐食を起こさない環境下ではそれ以外の腐食損傷は実質的に考慮する必要が無い。

また、すきま腐食生起の可能性のある領域においても、すきま腐食発生までの寿命が設計寿命より十分に長ければその環境下では材料は問題無く使用できる。

従って、実質的なTi合金の可使用領域を評価するためには

- ① すきま腐食生起臨界条件の検討
- ② すきま腐食生起寿命の検討

の二本立てで行なう必要がある。

環境としての溶液組成、温度、環境の酸化／還元性（電位）のうちの一つをパラメータとしてすきま腐食生起寿命試験を行なえば、すきま腐食生起臨界条件以上ですきま腐食を起こし、その寿命は環境条件がマイルドになればなるほど長時間側にシフトする。一方、すきま腐食生起臨界条件以下ではすきま腐食は生起しない。

すきま腐食生起寿命試験結果は一般に大きくばらつき、定量的な評価を行なうためには同一条件の大繰返し数で、かつ多くのパラメータで試験を実施しなければならない。

環境系が十分に限定されていない段階では、Ti合金のすきま腐食に与える

環境の各種因子の影響度を評価しておく必要があって、環境因子毎にすきま腐食生起臨界条件を評価する事が優先される。

環境のパラメータとしては大きく

- ① 溶液組成／濃度
- ② 溶液温度
- ③ 溶液の酸化／還元性（通常は電位で評価する）

の三つに分けられており、それぞれ

- ① すきま腐食生起臨界濃度
- ② すきま腐食生起臨界温度
- ③ すきま腐食生起臨界電位

で評価される。

Ti合金の中性水環境のすきま腐食に関しては塩化物環境についての研究が大部分で、その他のイオン種の影響についての研究は十分に成されていない。

従って、処分環境水が含有していると思われる各種イオンのすきま腐食生起臨界条件に与える影響を評価する必要がある。

イオン種およびその濃度をパラメータとして、温度は一定にして、すきま腐食生起臨界電位を評価する事とした。

すきま腐食生起の臨界電位は、最初にステンレス鋼に対して辻川ら[5]が示したとおり、すきま腐食再不動態化電位により評価される。

すなわち、いったん高電位側ですきま腐食を発生／成長させておいてから徐々に電位を低下させる事によってすきま腐食部が再不動態化し、結果とし

てすきま腐食の成長が停止する電位（すきま腐食再不動態化電位）をもってすきま腐食の生起臨界電位とするもので、すきま付与試験片の定電位試験保持に於けるすきま腐食発生電位と一致している。

ところで、すきま腐食再不動態化電位、 $E_{R, CREV}$  は速度論的平衡から決定される確定論的値であるが、その測定値は確率的にばらつくから、定量的な評価のためには大繰返し数データの確率論的解析による必用がある。明石ら [6] はステンレス鋼に関する  $E_{R, CREV}$  測定値の分布を、次式にその累積分布確率を示す Weibull 分布に近似して解析している。

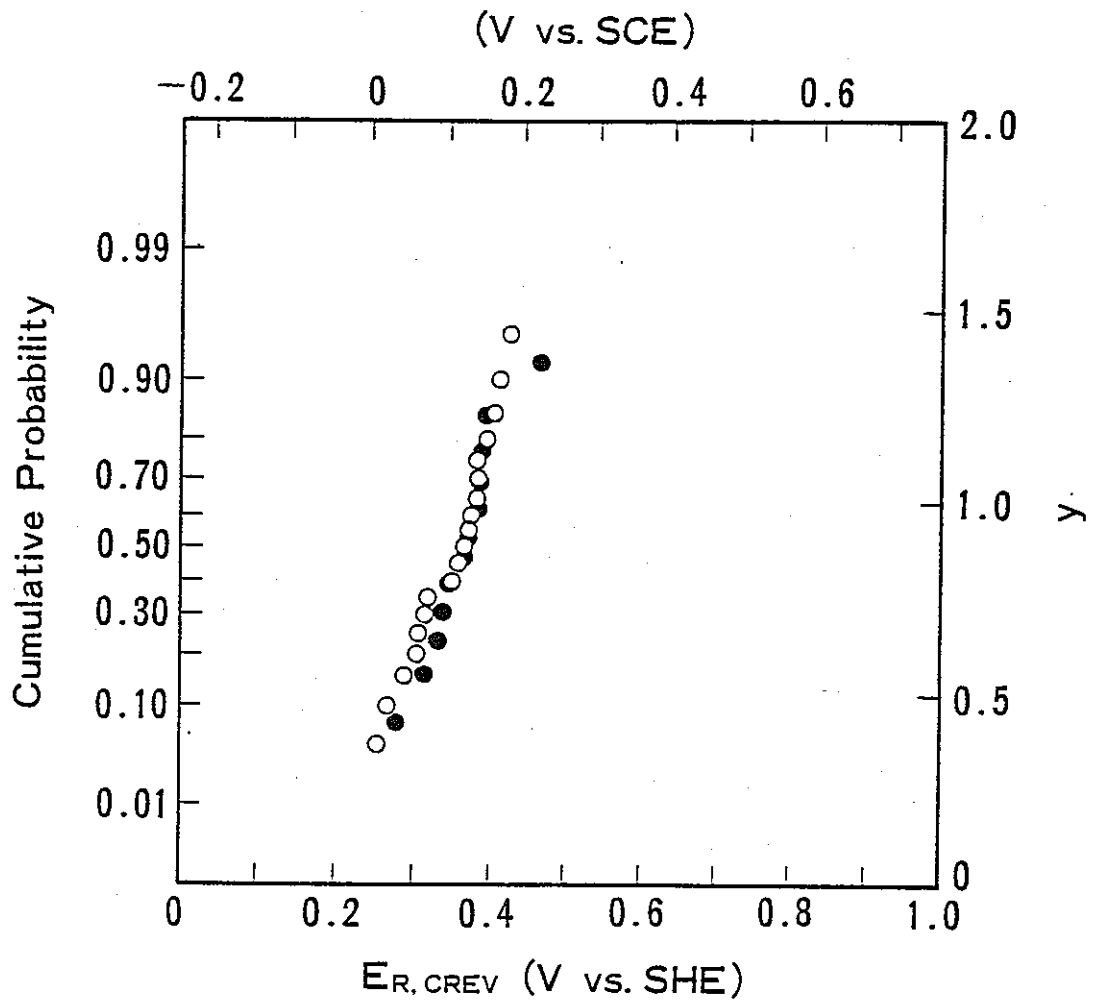
$$F(x) = 1 - \exp \left[ - \left\{ (x - \gamma) / \eta \right\}^m \right] \quad ; \quad x \geq \gamma$$

$$= 0 \quad ; \quad x < \gamma$$

— (2.2.1)

- $\gamma$  : 位置パラメータ (= 分布下限界値)
- $\eta$  : 尺度パラメータ
- $m$  : 形状パラメータ

図 2.2.1 [6] に示す様に、 $E_{R, CREV}$  測定値の分布は  $m = 3$  の Weibull 分布に良く近似できる。すなわち、 $E_{R, CREV}$  測定値は真の  $E_{R, CREV}$  値（定常値）を下限界とする  $m = 3$  の Weibull 分布に従って分布するものと考えられる。（ただし、Weibull 係数、 $m = 3$  はステンレス鋼の標記環境系に対するものである。）このようにして定量化された  $E_{R, CREV}$  下限界値である  $[E_{R, CREV}]_{min}$  をもって、すきま腐食生起臨界条件としてのすきま腐食再不動態化電位と決定される。



Symbol	Specimen	Temp.	$[Cl^-]$	$[HCO_3^-]$
○	304	70°C	100 ppm	—
●	304	70°C	100 ppm	1 mmol/l

図 2.2.1 ステンレス鋼の  $E_{R, CREV}$  測定値分布の Weibull 確率プロット

## 2.3 実験

Ti合金のすきま腐食再不動態化電位に及ぼす各種イオン種の影響について実験を行なった。実験のマトリックスを表 2.3.1 に示す。それぞれの試験条件に関して 2回の実験を行なって評価している。

Ti合金は中性自然水環境で不動態化しており、その不動態皮膜を攻撃してすきま腐食を発生させるアニオンとしては塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$  イオン) が知られており、すきま腐食生起臨界条件としてのすきま腐食再不動態化電位、並びにすきま腐食生起寿命試験など、幾つかの研究が成されている。

塩化物イオン存在下で、Ti合金はかなり低能度まですきま腐食感受性を有する事が解って来た。実際の自然水中には塩化物イオンの他に各種イオンが含有されており、その中で、Ti合金の耐食性に影響を与える可能性が危惧される代表的な 2種のイオン種を選んで、すきま腐食再不動態化電位に及ぼす添加イオン濃度依存性を調査した。また、ハロゲン族として塩化物イオンと同様の、もしくはそれ以上の影響を与える可能性のあるブロムイオン濃度依存性を調査した。

表 2.3.1 実験のマトリックス

供試材	Ti-Gr.1	温 度	90°C			
繰返し数	2回 / 各試験条件					
イオン / 濃度	試験条件	X				
	0.5% [NaCl] + X ppm [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	0	50	3000		
	0.5% [NaCl] + X ppm [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	0	200			
	X % [NaBr]	3.5	1.0	0.35	0.1	



### 2.3.1 供試材

表 2.3.2 にその化学組成を示す工業用純チタン (ASTM Ti-Gr.1) の薄板を供試材とした。

表 2.3.2 供試材の化学組成

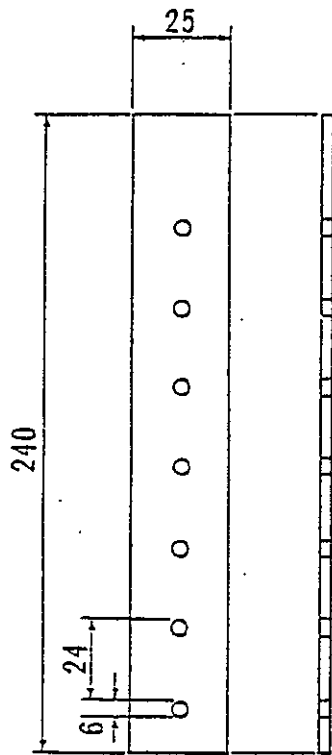
	C	Fe	N	O	H	Mo	Ni
Ti-Gr.1	—	0.063	0.0032	0.083	0.0026	—	—

## 2.3.2 試験片／試験溶液の調製

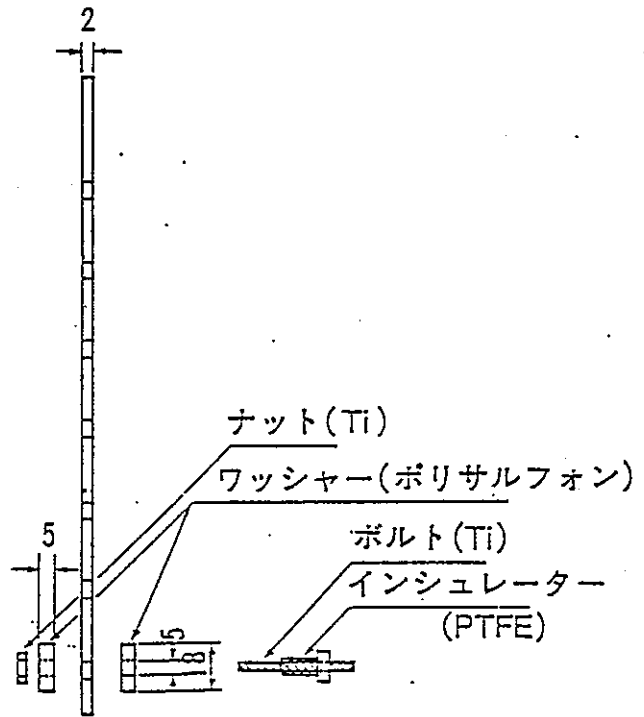
供試材より機械加工によって、試験片の形状を図 2.3.1 に示す試験片を作成した。機械加工後、試験片の表面を脱イオン水とSiC 耐水研磨紙を用いて#1000 まで湿式研磨した。その後、ポリサルフォン (PSF) 製ワッシャーをチタン製のボルト・ナット、およびチタン製のワッシャーを用いて締めつける事によって、人工すきま (PSF / Metal すきま) を導入した。人工すきま導入の際の締めつけトルクは、トルクレンチを用いることによって 0.4 Kg・m に統一した。

試験は試験片の一番下の穴を対象としてすきまを形成し、試験に供した。一回の試験が終了した後、試験終了部を切断する事によって、次の穴を対象として順次繰返し試験に供した。

試験溶液は、所与濃度になるように特級試薬の塩化ナトリウム (NaCl)、硫酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、炭酸水素ナトリウム (NaHCO<sub>3</sub>)、および臭化ナトリウム (NaBr) をイオン交換水 (純水) に溶解する事によって調製した。試験溶液調製後の pH を計測した後、試験に供した。



(試験片本体)



(隙間付与治具設置図)

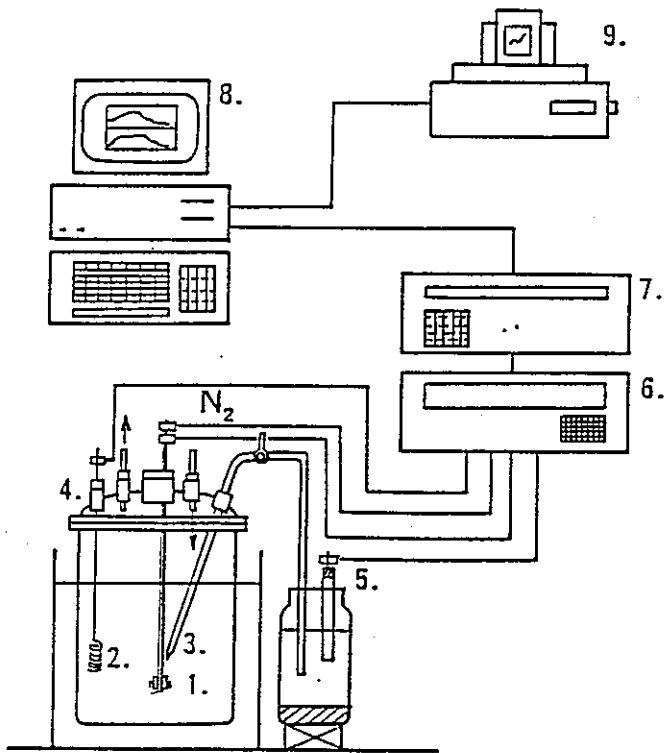
図 2.3.1 試験片の寸法およびすきま構造

### 2.3.3 試験方法

図 2.3.2 に試験装置のブロックダイアグラムを示す。ガラス製電解セルに所与の濃度に調製した試験溶液を入れ、 $N_2$ ガスで脱気脱気を行ないながら、マントルヒーターで90℃まで昇温する。十分に脱気が行なわれ、試験環境が整ったところで、先に示した要領で試験直前に湿式研磨してすきまを形成した試験片を電解セルに装着して試験液に浸漬する。

試験片電極、白金対極、および試験液との間にキャピラリーを介して照合電極（飽和甘こう電極）をポテンショ・ガルバノスタットに接続する。ポテンショ・ガルバノスタットは、コンピュータによって、制御／記録がなされる。

すきま腐食再不動態化電位、 $E_{r, CREV}$  の測定はすきまを付与した往復分極から求められる。すなわち、図 2.3.3 に模式的に示すように、ポテンショスタットにより試験片（試料電極）を自然浸漬状態からアノード（貴）方向に適当な電位速度（今回の実験では  $30 \text{ mV}/\text{min}$ 、以下同じ）で分極し、すきま腐食の生起、成長に対するアノード電流が観測されれば定電位あるいは定電流保持によりすきま腐食を適当に（ $50 \mu\text{A}/120 \text{ min}$ ）成長させる。その後はカソード方向に、 $10 \text{ mV}/2 \text{ h}$  の速度で階段状分極する。この際、腐食すきまの成長に対応する電流増加が認められた（ $5 \mu\text{A}$ ）時にはただちに次の電位に移り、所与の保持時間（2 h）に電流の増加が見られなくなる最も貴な電位をもって  $E_{r, CREV}$  とする。すきま腐食再不動態化電位の計測は、この複雑な電位操作の繰返しであるからマイクロコンピュータによる自動化測定を行なっている。



1. 試料極
2. 白金対極
3. 連結管
4. 電解セル
5. 照合電極
6. ポテンショスタット
7. 関数発生器
8. マイクロコンピューター
9. プリンター

図 2.3.2 試験装置のブロックダイアグラム

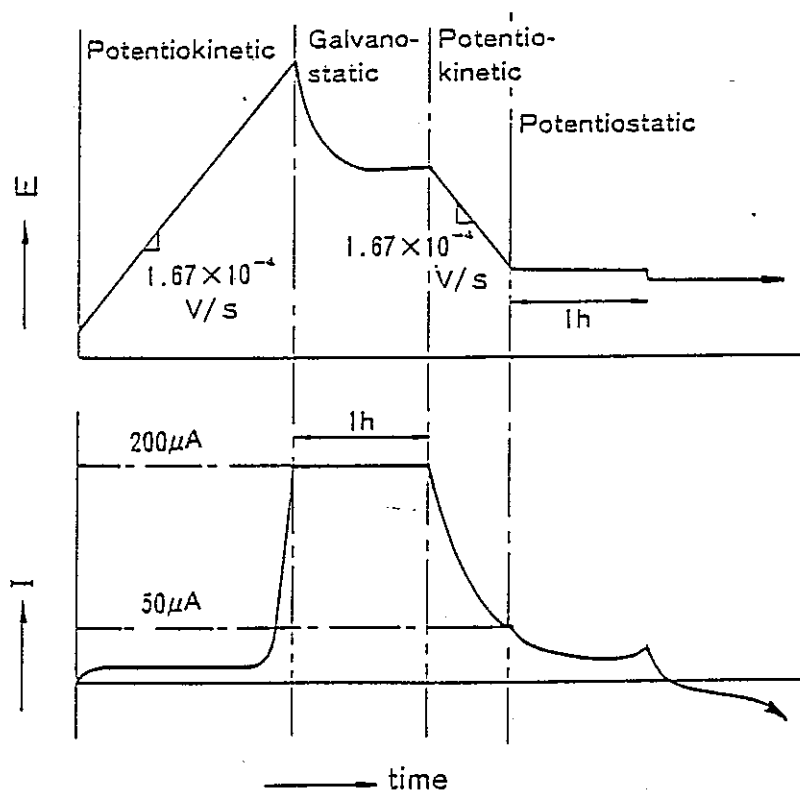
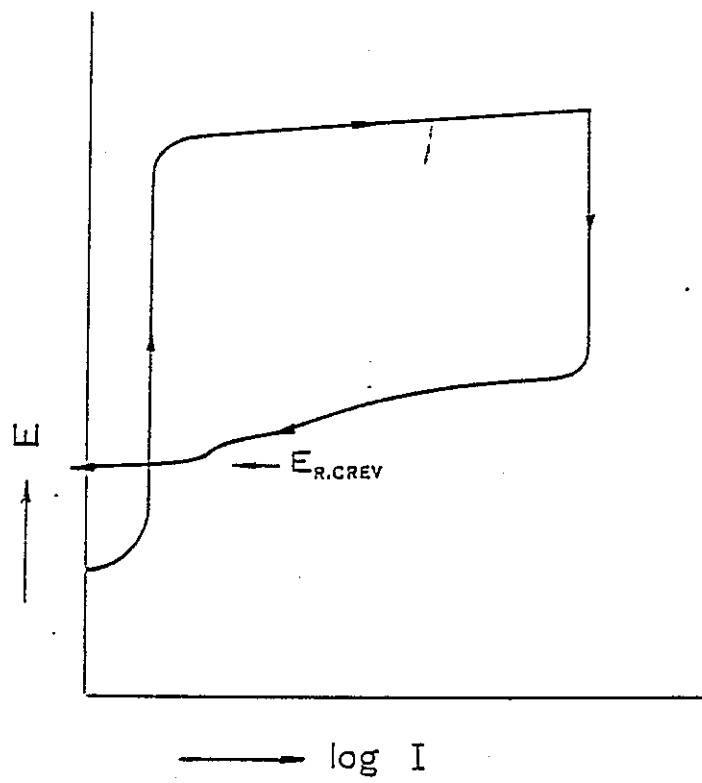


图 2.3.3  $E_{R,CREV}$  测定手順

試験終了後、試験片を電解セルより取り出してすきま形成材を取外した後、すきま腐食の発生の有無を目視にて確認した。また、すきま腐食試験部を切断し写真撮影した。

## 2.4 試験結果

### 2.4.1 Tiのすきま腐食再不動態化電位に及ぼす硫酸イオン濃度の影響

Tiのすきま腐食再不動態化電位,  $E_{R, CREV}$ , に及ぼす硫酸イオン濃度,  $[SO_4^{2-}]$ , の影響を表 2.4.1 および, 図 2.4.1 に示す.

本試験環境(領域)では  $E_{R, CREV}$  は硫酸イオン濃度に依存しない, 少なくとも  $E_{R, CREV}$  は低下しない.

表 2.4.1 Tiの  $E_{R, CREV}$  に及ぼす  $[SO_4^{2-}]$  の影響

溶液/濃度 0.5% [NaCl] + X ppm $[SO_4^{2-}]$ (ppm)	pH	$E_{R, CREV}$ (V vs. SHE)	試験番号
0	5.37	-32	S001
		-23	S002
50	5.42	91	S051
		17	S052
		-47	S053
3000	5.51	36	S031
		109	S032



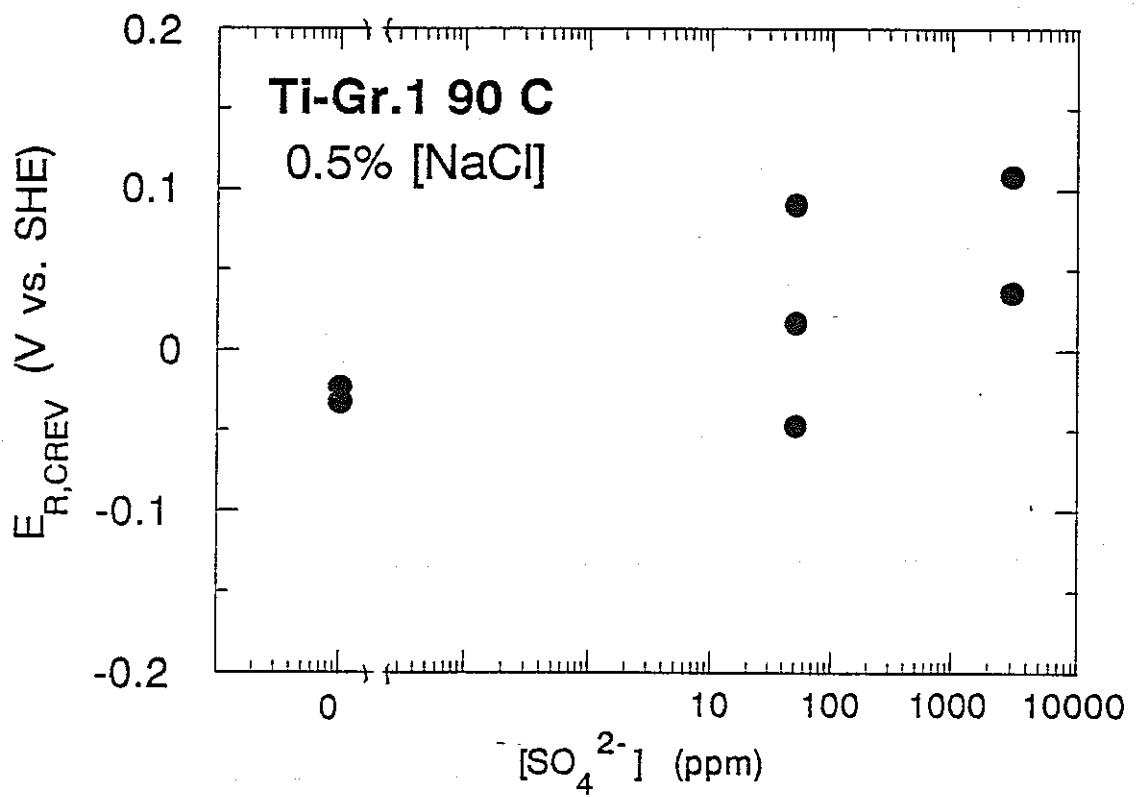


図 2.4.1 Tiの  $E_{R,CREV}$  に及ぼす  $[SO_4^{2-}]$  の影響

2.4.2 Tiのすきま腐食再不動態化電位に及ぼす重炭酸イオン濃度の影響

Tiのすきま腐食再不動態化電位,  $E_{R, CREV}$ , に及ぼす重炭酸イオン濃度,  $[HCO_3^-]$ , の影響を表 2.4.2 および, 図 2.4.2 に示す.

本試験環境(領域)では  $E_{R, CREV}$  は重炭酸イオン濃度に依存しない, 少なくとも  $E_{R, CREV}$  は低下しない.

表 2.4.2 Tiの  $E_{R, CREV}$  に及ぼす  $[HCO_3^-]$  の影響

溶液/濃度 0.5% [NaCl] + X ppm $[HCO_3^-]$ (ppm)	pH	$E_{R, CREV}$ (V vs. SHE)	試験番号
0	5.24	-32	HC01
		-42	HC02
200	7.68	23	HC21
		-11	HC22

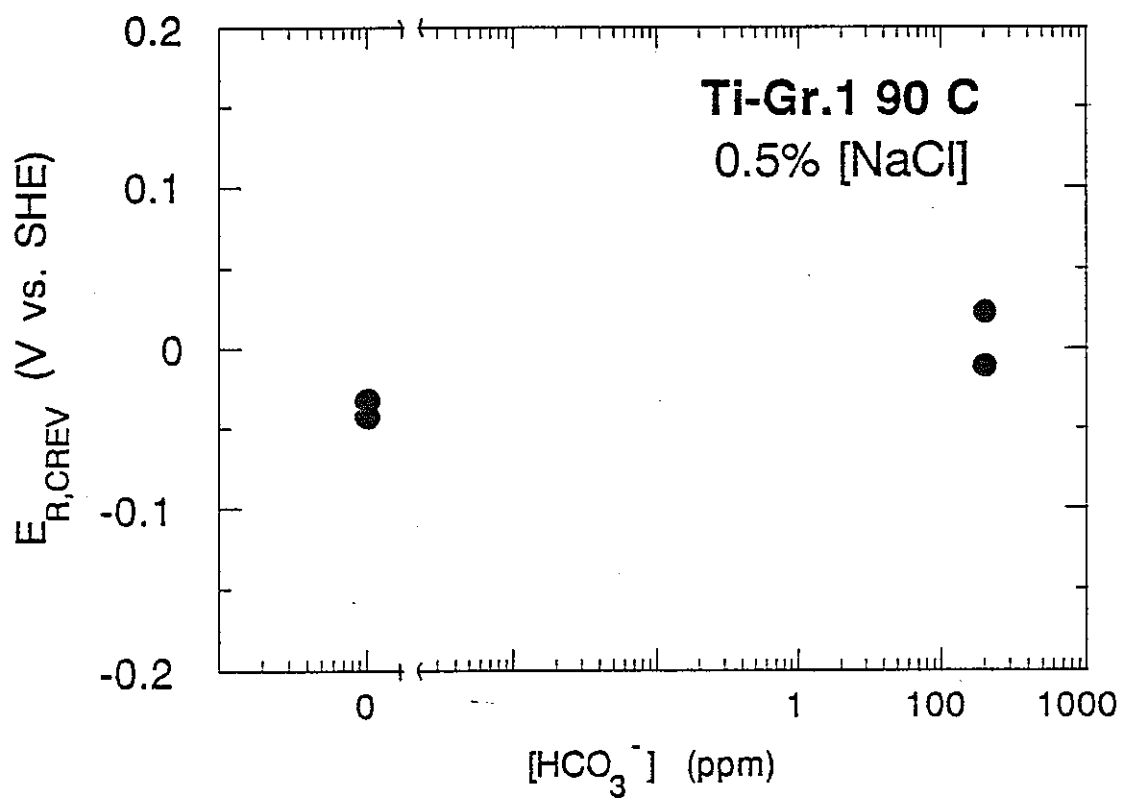


図 2.4.2 Tiの  $E_{R,CREV}$  に及ぼす  $[HCO_3^-]$  の影響

### 2.4.3 Tiのすきま腐食再不動態化電位に及ぼす臭化ナトリウム濃度の影響

Tiのすきま腐食再不動態化電位,  $E_{R, CREV}$ , に及ぼす臭化ナトリウム濃度,  $[NaBr]$ , の影響を表 2.4.3 および, 図 2.4.3 に示す.

$[NaBr]$ 濃度の上昇と共に  $E_{R, CREV}$  が低下する傾向にある.

表 2.4.3 Tiの  $E_{R, CREV}$  に及ぼす  $[NaBr]$  の影響

溶液 / 濃度 X % $[NaBr]$ (%)	pH	$E_{R, CREV}$ (V vs. SHE)	試験番号
0	5.74	—	—
0.1	5.25	95	BR011
		62	BR012
0.35	5.30	-91	BR0351
		64	BR0352
1.0	5.19	136	BR101
		-19	BR102
3.5	5.04	-188	BR351
		-68	BR352

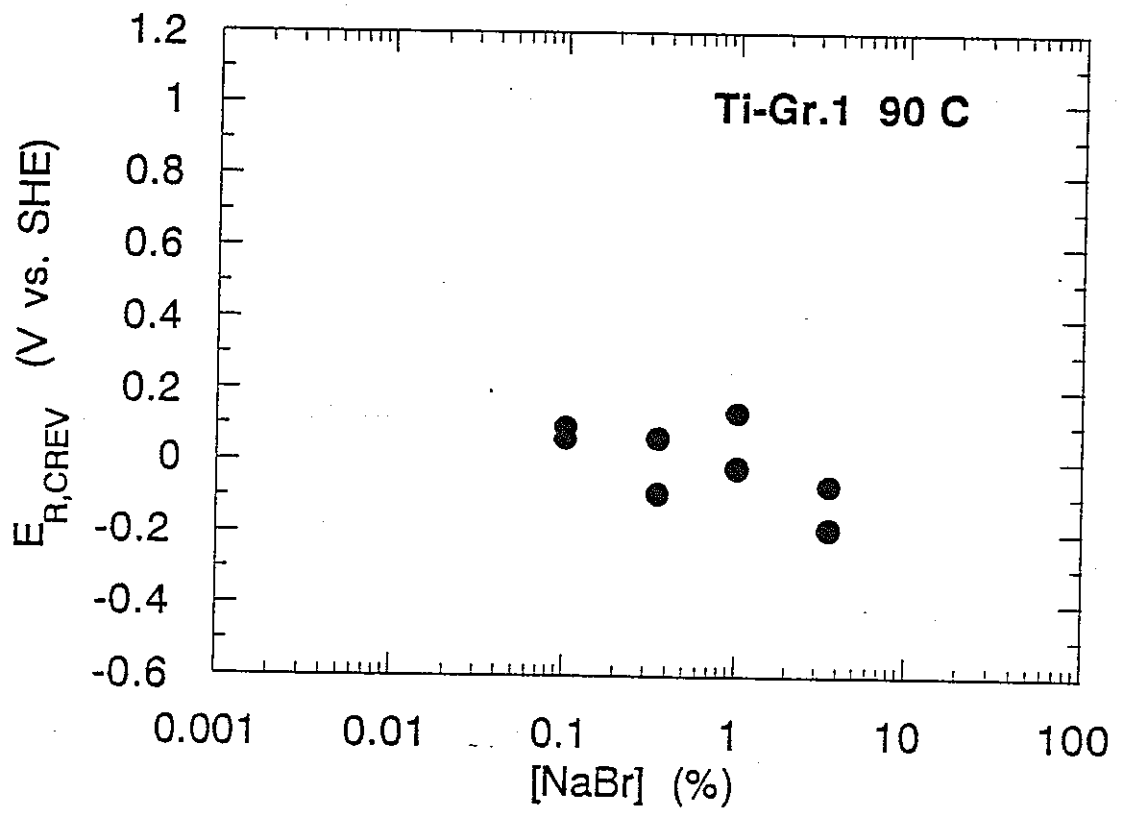


図 2.4.3 Tiの  $E_{R,CREV}$  に及ぼす [NaBr] の影響

## 2.5 考察

Ti合金のすきま腐食再不動態化電位,  $E_{R, CREV}$ , に及ぼす各種イオンの影響について, 特に  $[Cl^-]$ ,  $[Br^-]$ ,  $[SO_4^{2-}]$ ,  $[HCO_3^-]$ , および  $[S_2O_3^{2-}]$  イオン濃度の影響について従来の知見を併せて考察する.

### 2.5.1 $[Cl^-]$ の影響

今回の実験に準じて実施された福田ら[7]の研究に従って整理する. 図 2.5.1 に Ti-Gr.1 のすきま腐食再不動態化電位,  $E_{R, CREV}$ , に及ぼす塩化物濃度,  $[NaCl]$ , 依存性を, 試験温度が  $90^\circ C$  の場合と,  $70^\circ C$  の場合を比較して示す.

$90^\circ C$  では  $20\% [NaCl]$  での  $E_{R, CREV}$  は  $-0.4 V vs. SHE$  程度とかなり低く, 塩化物濃度の低下と共に  $E_{R, CREV}$  は上昇し,  $10^{-3}\% [NaCl]$  で水の存在限界値をこえて, すきま腐食感受性を示さなくなる. 中性水に溶存酸素が飽和した環境でのチタン合金(供試材と同一組成の試験片による計測値)の自然腐食電位の最大値は  $pH=7.0$  で  $+0.32 V vs. SHE$  であるから, これを上回る  $E_{R, CREV}$  を示す濃度が実質的なすきま腐食感受性を有しない濃度である.

一方  $70^\circ C$  では, 環境が若干マイルドなため,  $E_{R, CREV}$  - 濃度関係が高濃度側にシフトしている.

Ti合金に対して, すきま腐食再不動態化電位がすきま腐食生起臨界条件(電位)を満足するかを確認すると共に, すきま腐食生起寿命を評価するため, すきま付き試験片を  $90^\circ C$ ,  $20\% [NaCl]$  水溶液中で定電位保持試験を実施した結果を図 2.5.2 に示す.

高電位側では数分の内にすきま腐食の発生が見られ, その最短寿命は電位の低下と共に徐々に長くなっている.  $E_{R, CREV}$  直上の保持電位では  $2000$  時間をもってすきま腐食の発生は認められず, Ti合金に関してもすきま腐食再不動態化電位による評価の正当性が追認された.

試験溶液の濃度が 1% [NaCl] まで薄くなれば、図 2.5.3 に示す様にすきま腐食発生寿命は高寿命側にシフトする。

90℃ の中性水中で Ti 合金の自然腐食電位は +0.32 V vs. SHE まで上昇する事から、+0.3 V vs. SHE に定電位保持した時のすきま腐食生起寿命の塩化物濃度依存性を図 2.5.4 に示す。

塩化物濃度が 20% と高濃度の場合には最短のもので 300 秒、最長寿命のもので 1000 秒以内には実施した 8 本の試験片すべてですきま腐食が発生している。塩化物濃度の低下にともなって、発生寿命は長時間側にシフトする。

Ti 合金は不働態金属であるため、その表面では空気中の酸素との間ですみやかに酸化物を形成している。一般にすきま腐食試験においては純水中で試験片を研磨し、すみやかに腐食試験に供しているが、実際の処分容器を考えた場合、長期間にわたって大気中にさらされることになる。

大気中で生成される酸化皮膜の効果を図 2.5.5 に示す。縦軸は 25℃、湿度を RH=70% に保持した時間で、大気中で生成される酸化皮膜のパラメータ、横軸はそれぞれの試験片を 90℃、0.35% [NaCl] 中に +0.32 V vs. SHE で定電位保持試験を実施した時のすきま腐食発生時間である。

暴露時間の上昇に伴って、すきま腐食発生寿命は長時間となるが、その度合いは小さく、すきま腐食の発生寿命に関しては、大気中で形成される酸化皮膜の効果は期待薄い。

水溶液中での不働態処理の処理時間のすきま腐食発生時間に及ぼす影響を図 2.5.6 に示す。研磨直後のすきま付与試験片を 90℃、20% [NaCl] 溶液中に浸漬し、-0.3 V vs. SHE に 0~600 秒間の間 ( $t_{-0.3}$ ) 定電位保持し、不働態処理を行なう。しかる後に、試験電位である +0.3 V vs. SHE に定電位保持を行ない、すきま腐食発生時間を求めた。

$t_{-0.3} = 0$  の時、すなわち通常のすきま腐食試験条件においては、1000 秒以内ですべての試験片がすきま腐食を起こしたのに対して、不動態化処理時間の上昇と共に、すきま腐食発生寿命は長時間側にシフトし、不動態化

処理時間の効果は24時間で飽和し、それ以上の不動態化保持時間は長寿命化に対しては期待できない。水中での不動態化処理の効果は大気中に暴露して生成させた皮膜の効果に比べて大きい結果となっている。

水中での不動態化処理のすきま腐食発生寿命に及ぼす定電位保持時間の影響を図 2.5.7 に示す。研磨直後のすきまを付与した試験片を90℃, 20% [NaCl] 溶液中に浸漬し,  $-0.3 \text{ V vs. SHE}$  に24時間 ( $t_{-0.3} = 24 \text{ h}$ ) 定電位保持し, 不動態処理を行なう。しかる後に,  $0.6 \text{ V vs. SHE} \sim -0.2 \text{ V vs. SHE}$  の試験電位に定電位保持を行ない, すきま腐食発生時間を求めた。

不動態化処理を行なわなかった, 図 5.2.1 の場合と比べて, すきま腐食発生寿命は長時間側にシフトしている。

これまで示して来たすきま腐食発生寿命データは, 同一条件の複数(多数)の実験結果が大きくばらついている。そのばらつきは図 2.5.8 にすきま付与試験片を90℃, 20% [NaCl] 溶液中で  $+0.3 \text{ V vs. SHE}$  に定電位保持した時のすきま腐食発生時間の累積確率との関係を示すように指数分布で整理され, すきま腐食の発生時間は偶発確率によって支配される事を示している。



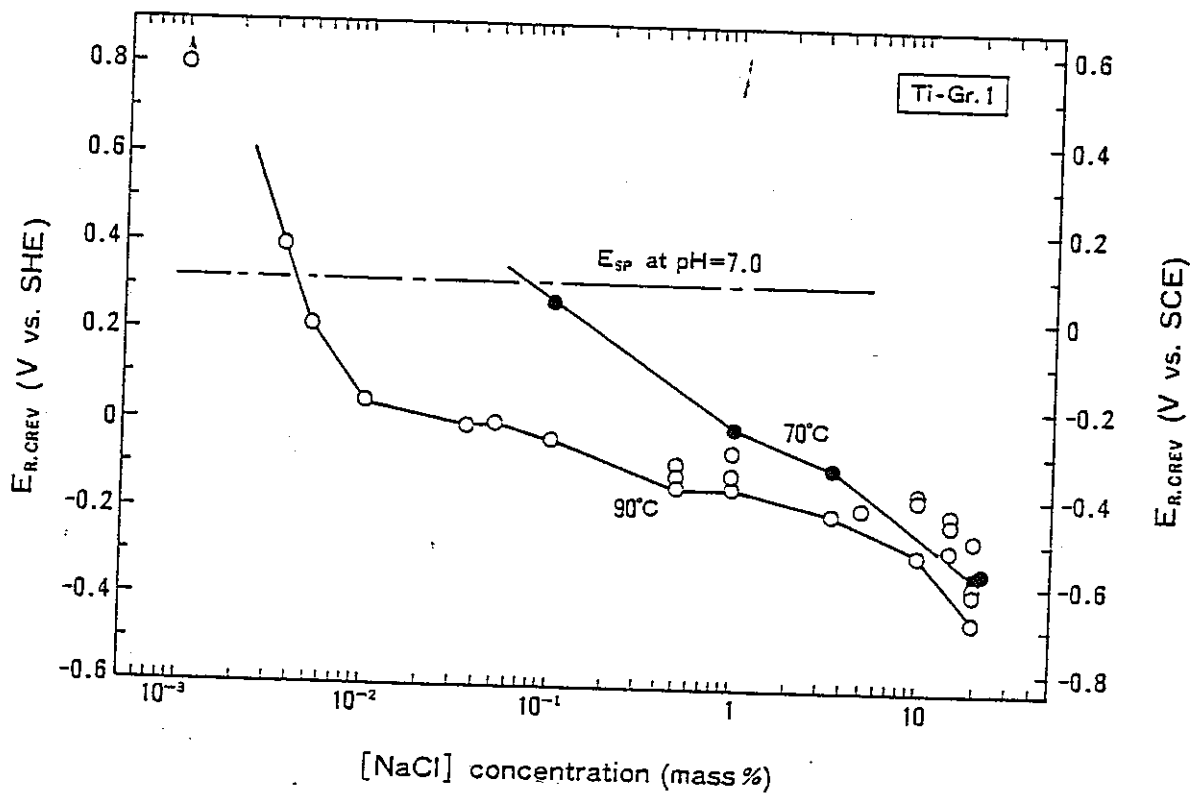


図 2.5.1 すきま腐食再不動態化電位に及ぼす塩化物濃度，温度の影響 [7]

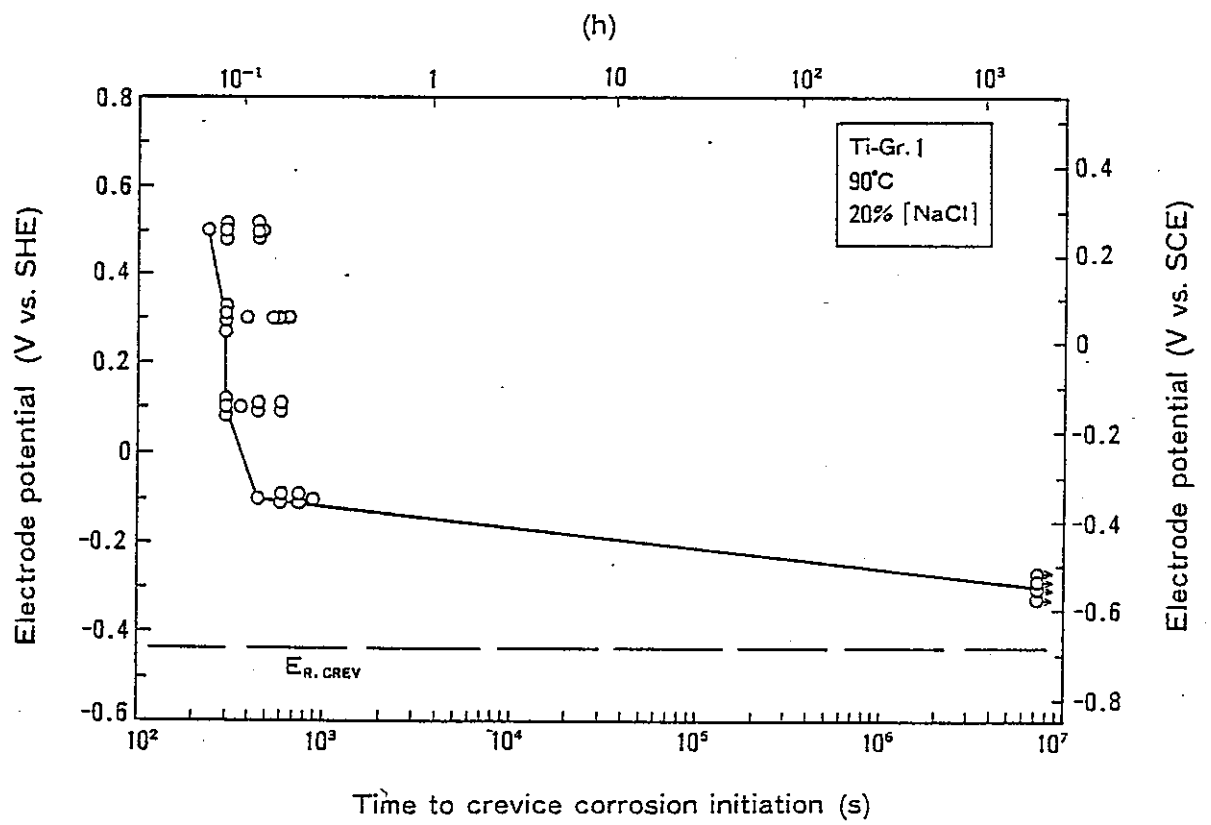


図 2.5.2 すきま腐食発生寿命に於ける保持電位の影響[7]  
 (90°C, 20% [NaCl])

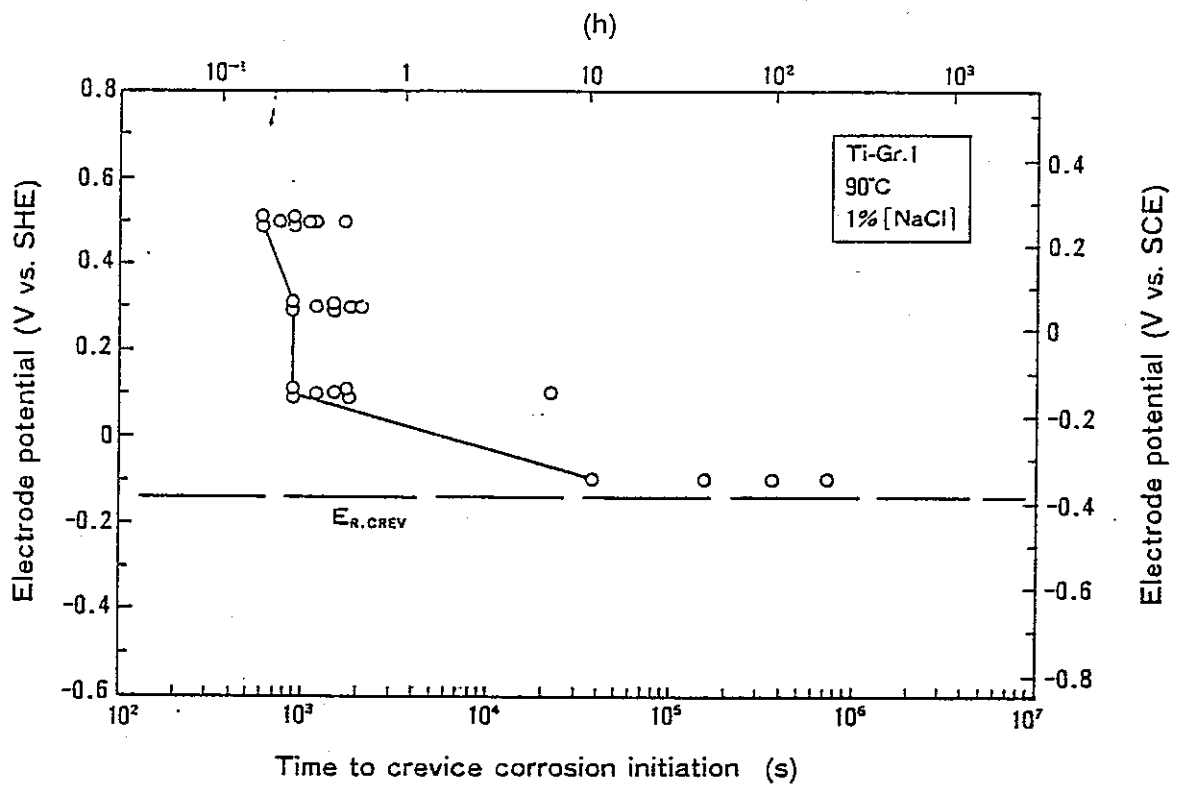


図 2.5.3 すきま腐食発生寿命に於ける保持電位の影響 [7]  
(90°C, 1% [NaCl])

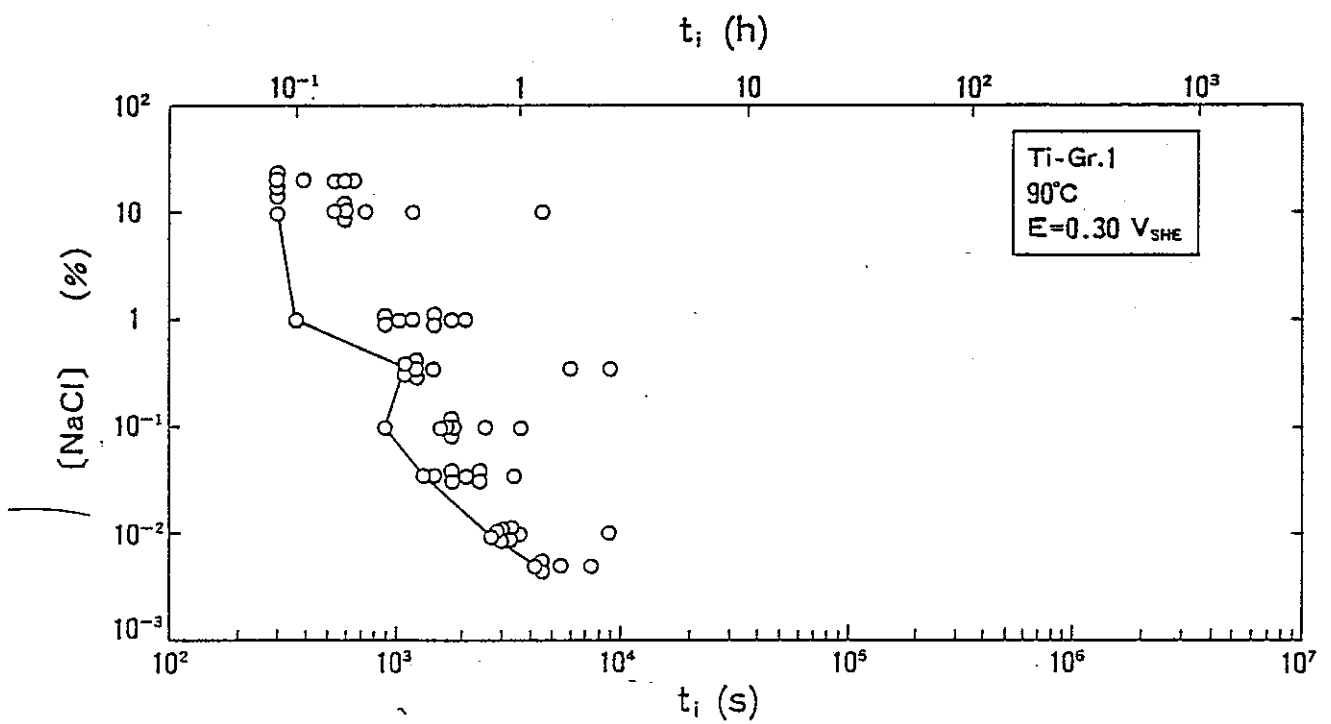


図 2.5.4 定電位保持した時のすきま腐食生起寿命の塩化物濃度依存性 [7]  
 (90°C, +0.3 V vs. SHE)

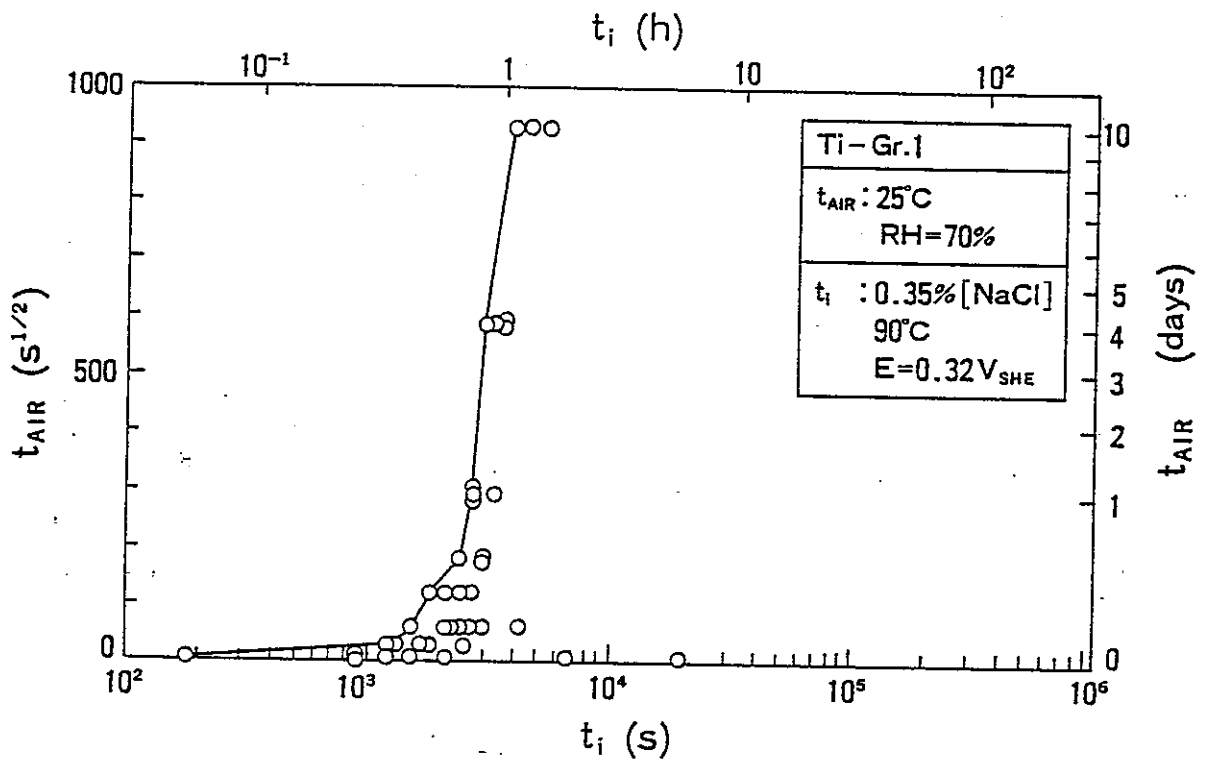


図 2.2.5 すきま腐食発生寿命に於ける大気中で生成される酸化皮膜の効果 [7]

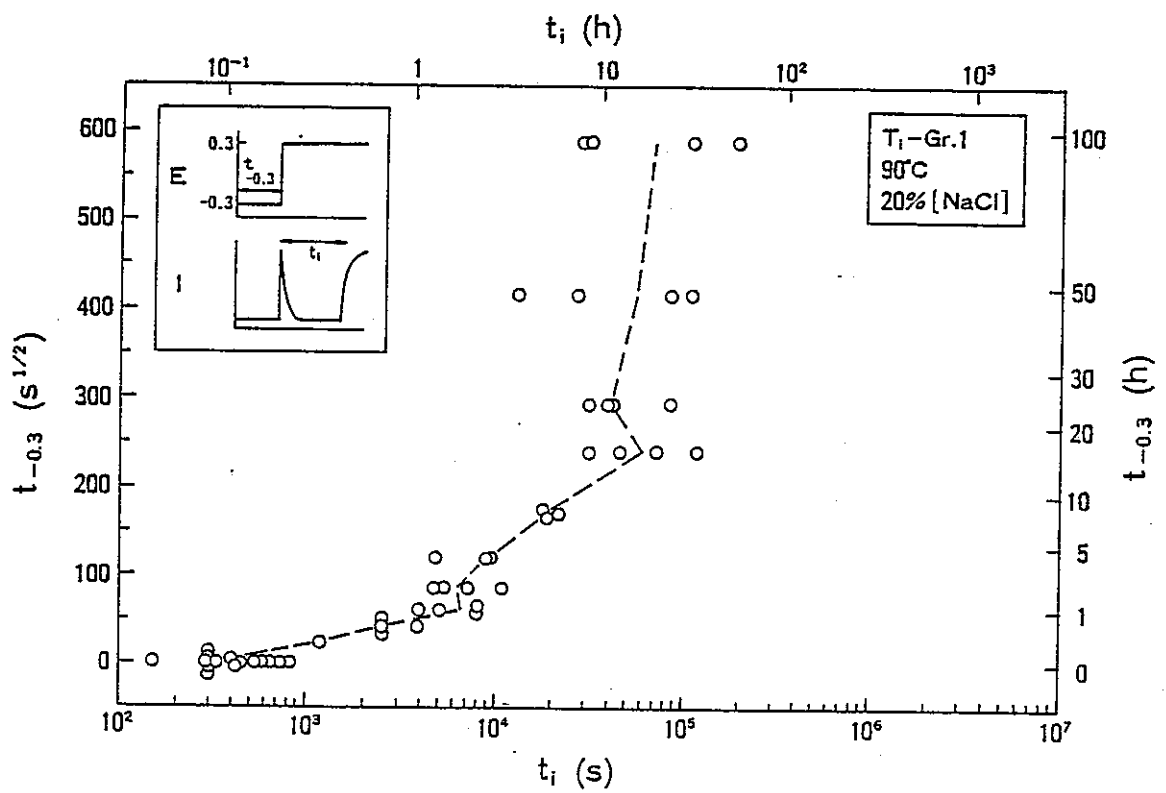


図 2.5.6 水溶液中での不働態処理の処理時間の  
 すきま腐食発生時間に及ぼす影響[7]

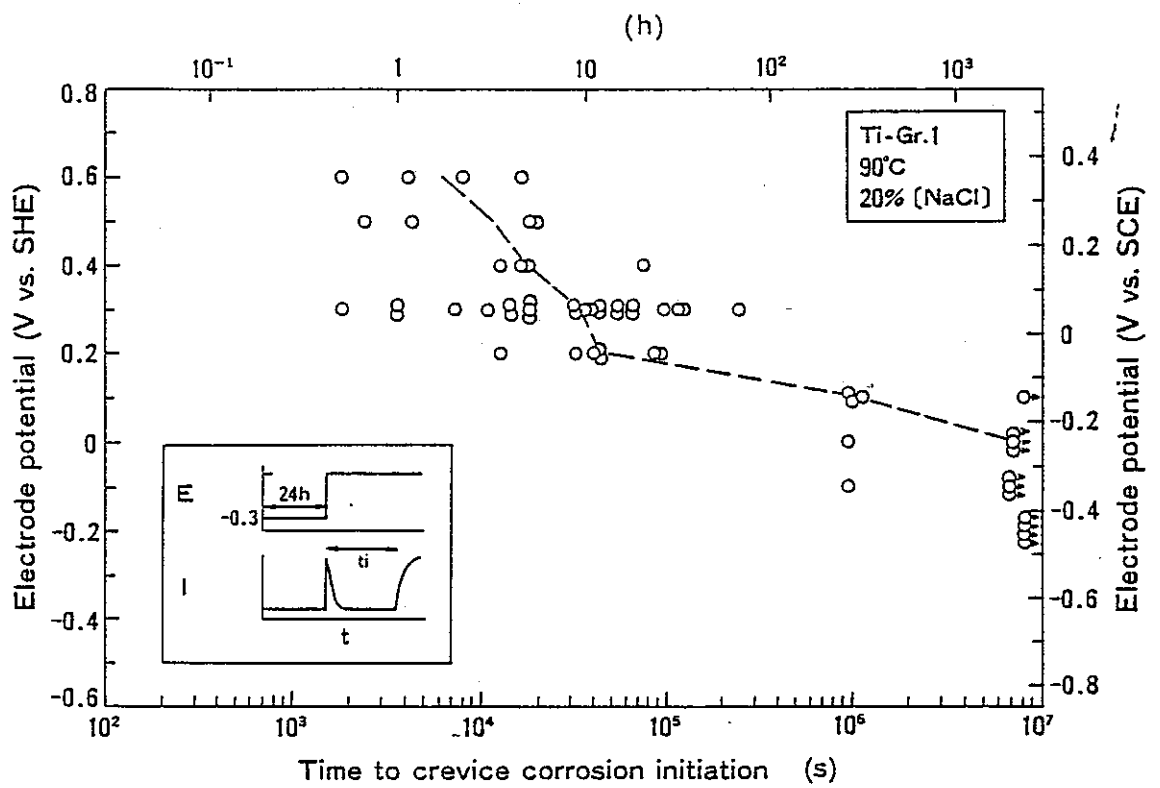


図 2.5.7 水中での不動態化処理のすきま腐食発生  
寿命に及ぼす定電位保持時間の影響 [7]

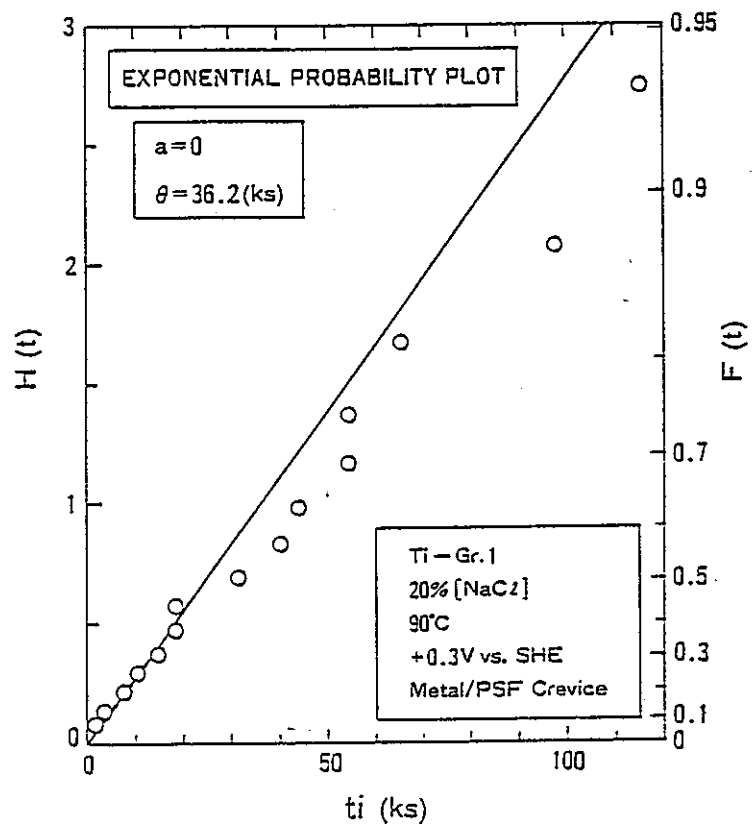


図 2.5.8 すきま腐食発生時間の指数分布確率プロット [7]



### 2.5.2 [Br<sup>-</sup>] (ハロゲン) の影響

純Tiの孔食電位に及ぼす Br<sup>-</sup>濃度の影響[8] を図 2.5.9 に、温度の影響[8] を、Cl<sup>-</sup> の場合と比較して濃度の影響と共に図 2.5.10 に示す。

Br<sup>-</sup>濃度が 1.0 N で孔食電位は約 1.1 V vs. SCE で濃度の低下と共に、孔食電位は上昇し、室温に於ける孔食電位と Br<sup>-</sup>濃度との関係は

$$V_c = 1.0 - 0.43 \log [\text{Br}^-] \quad - 2.5.1$$

と整理される。

NaClが温度の低下と共に、孔食電位が著しく上昇するのに対して、NaBrは、温度による変化が小さく、常温附近においても十分に孔食を起こす可能性がある。

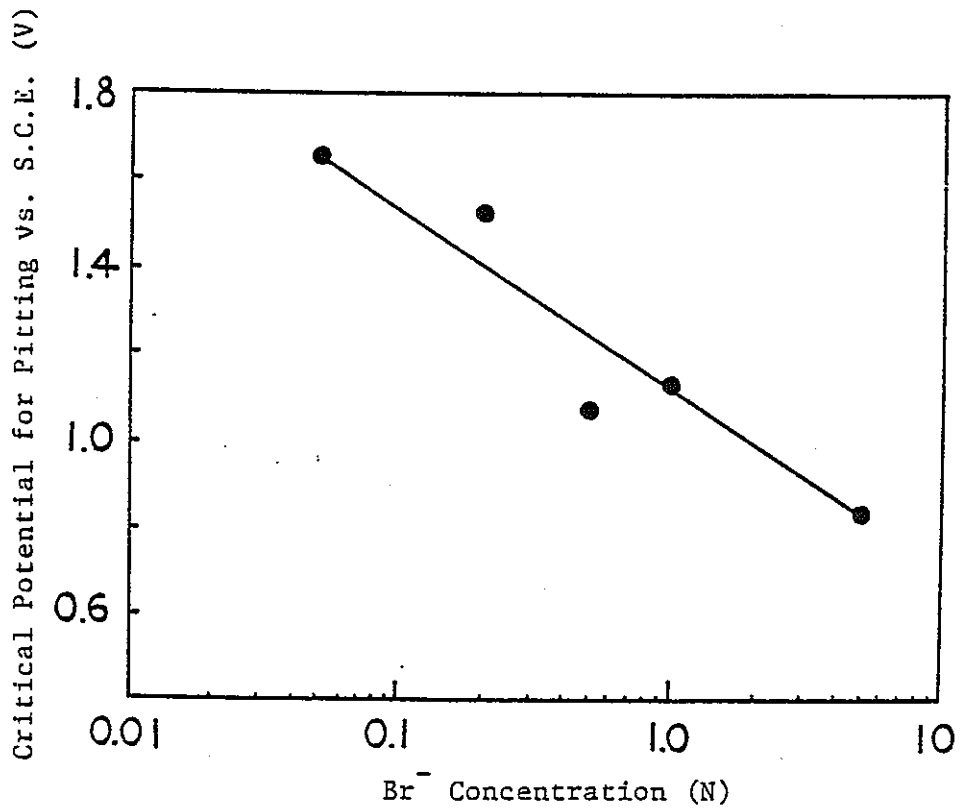


図 2.5.9 純Tiの孔食電位に及ぼす Br<sup>-</sup>濃度の影響[8]

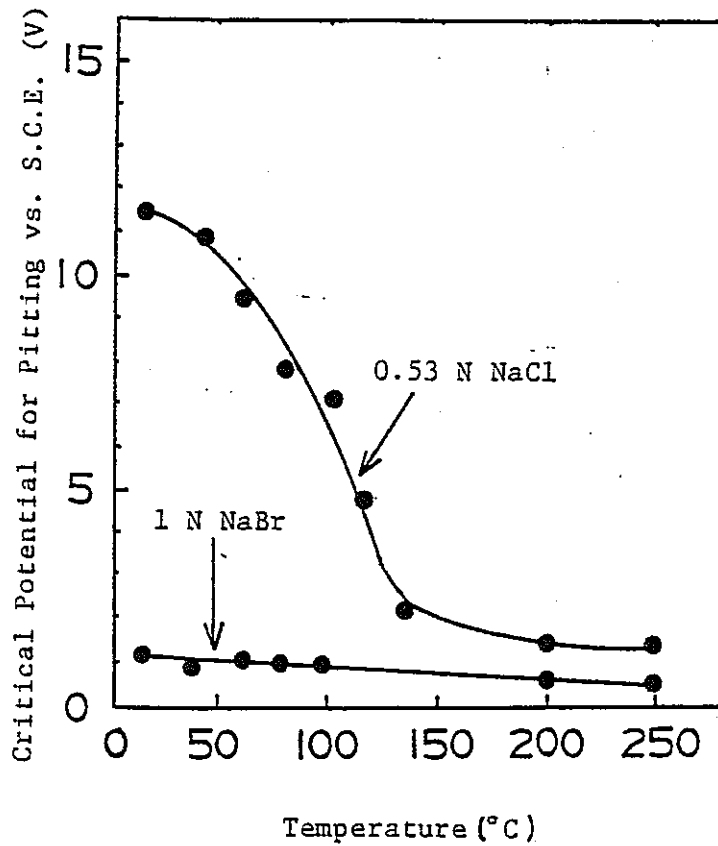


図 2.5.10 Br<sup>-</sup> の純Tiの孔食電位に及ぼす温度の影響[8]

表 2.5.1 に示すステンレス合金を中心とした各種合金のハロゲン化物中における孔食温度，すきま腐食温度，および孔食電位 [9] をそれぞれ表 2.5.2 ~ 表 2.5.3, 図 2.5.11 ~ 図 2.5.13 に示す。なお，図については表からの読み取り値を視覚化したものである。

標準的な試験溶液は  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \% \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 25000 \text{ ppm X}^-$  (X は  $\text{NaX}$  として) を用いた。

孔食温度は実験したすべての合金系に対して  $\text{Cl}^-$  の方が  $\text{Br}^-$  より同等以上で高い。  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$  については標記環境系で全面腐食を起こした。古谷らの Ti 合金に対する孔食電位の結果 [8] から，  $\text{Br}^-$  の方が  $\text{Cl}^-$  に比べて孔食感受性が高い事が推察されるが，ステンレス合金系に関する本実験の結果もこれを支持している。

しかるに，一部の材料について測定された孔食電位の測定データでは  $\text{Br}^-$  の方が，  $\text{Cl}^-$  より著しく高い値を示しており，孔食温度の結果と著しく矛盾している。

すきま腐食温度は孔食温度よりも低く，  $\text{Br}^-$  の方が，  $\text{Cl}^-$  より若干高いものが多い。従って，すきま腐食温度に関しては孔食温度の場合と逆転する結果になっている。  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$  については標記環境系で全面腐食を起こした。

従って，現状の知見においては  $\text{Br}^-$  と  $\text{Cl}^-$  の局部腐食感受性に関して十分なコンセンサスの得られた評価がなされていない。

表 2.5.4 にすきま腐食に及ぼす  $\text{F}^-$  イオン濃度の影響を示すように，  $66^\circ\text{C}$ ,  $70,000 \text{ ppm } [\text{Cl}^-] + X \text{ ppm } [\text{F}^-]$  で  $100 \text{ ppm } [\text{F}^-]$  の方が  $70,000 \text{ ppm } [\text{F}^-]$  に比べてすきま腐食感受性が高く，影響度の大きな濃度領域がある事を示唆している。

表 2.5.1 ステンレス合金系におけるハロゲン化物の  
局所腐食感受性評価に用いた、合金の化学組成 [9]

Nominal Chemical Compositions								
Alloy	Ni	Fe	Cr	Mo	W	Cu	C	Others
Type 304L Stainless	10.0	Bal	19.0	-	-	-	0.03*	
Type 316L Stainless	12.0	Bal	17.0	2.0	-	-	0.03*	
Type 316L Stainless	12.0	Bal	17.0	2.75 (Min.)	-	-	0.03*	
Type 317L Stainless	13.0	Bal	19.0	3.5	-	-	0.03*	
Type 18-2 Stainless	0.4*	Bal	18.0	2.0	-	-	0.04*	
Type 317LM Stainless	14.0	Bal	19.0	4.25	-	-	0.03*	
Jessop Steel 700	25.0	Bal	20.0	4.5	-	-	0.03	
Jessop Steel 777	26.0	Bal	19.0	4.5	-	2.5	0.03	Cb-0.30
Allegheny Ludlum Steel AL-6X	33.0	Bal	24.0	5.7	-	3.2	0.025	
UDDEHOLM <sup>(1)</sup> 904L Alloy	25.0	Bal	19.5	4.5	-	1.5	0.02	
HASTELLOY <sup>(2)</sup> alloy H-532	26.0	Bal	22.0	5.0	-	-	0.02	
FERRALIUM <sup>(3)</sup> alloy 255	5.0	Bal	25.5	3.5	-	1.7	0.03	N-0.2
UDDEHOLM 44L Alloy	5.0	Bal	26.0	1.5	-	-	0.02	
HASTELLOY alloy G	Bal	20.0	22.0	6.5	0.5	2.0	0.02	Cb+Ta-2
HASTELLOY alloy G-3	Bal	20.0	22.0	7.0	0.5	2.0	0.015*	Cb+Ta-0.3
CABOT <sup>(2)</sup> alloy No. 625	Bal	2.5	21.5	9.0	-	-	0.05	Cb+Ta-3.5
HASTELLOY alloy C-4	Bal	1.5	16.0	15.5	-	-	0.007	Ti-0.35
HASTELLOY alloy C-276	Bal	5.0	16.0	16.0	4.0	-	0.02*	V-0.35*

(1) Registered trademark of Uddeholm Aktiebolag

(2) Registered trademark of Cabot Corporation

(3) Registered trademark of Bonar Langley Alloys Limited

\* Maximum

表 2.5.2 ステンレス合金系におけるハロゲン化物環境に於ける  
孔食温度，すきま腐食温度 [9]

Pitting and Crevice Temperatures in 0.01M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1% Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  
+ 25,000 ppm X<sup>-</sup> as NaX

Alloy	Pitting Temperature (°C)				Crevice Temperature (°C)			
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
316L	20	-	-	U*	≤ -5	-	-	U
904L	45	-	-	U	20	-	-	U
FERRALIUM alloy 255	45	40	U	U	45	35	U	U
G	75	70	U	U	25	30	U	U
G-3	80	70	U	U	30	35	U	U
625	101	101	U	U	30	40	U	U
C-4	> 135	101	U	U	45	90	U	U
C-276	> 135	> 110	U	U	90	> 110	U	U

\*U - uniform corrosion (< 10 mpy) and no localized attack at temperatures up to and including boiling (101°C)

表 2.5.3 ステンレス合金系におけるハロゲン化物  
環境に於ける孔食電位[9]

Pitting Potentials in 0.01M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 25,000 ppm X<sup>-</sup> as NaX

Alloy	Pitting Potential (mV vs. SCE)			
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
FERRALIUM alloy 255	-15	524	A*	A
G-3	642	692	A	A
C-276	NP**	NP	A	A

\*A - Active polarization curve

\*\*NP - No pitting corrosion

表 2.5.4 にすきま腐食に及ぼす F<sup>-</sup> イオン濃度の影響[9]

Crevice Corrosion Test Results in Two Complex Simulated Scrubber Solutions

Alloy	70,000 ppm Cl <sup>-</sup> + 100 ppm F <sup>-</sup>			70,000 ppm Cl <sup>-</sup> + 70,000 ppm F <sup>-</sup>		
	No. of Sites Corroded	Max. Depth (mils)	Comments	No. of Sites Corroded	Max. Depth (mils)	Comments
G	21	21	Severe Attack	0	-	Uniform Corrosion 34 mpy
625	10	125	Perforation	5	24	Attack
C-276	2	8	Attack	0	-	No Attack

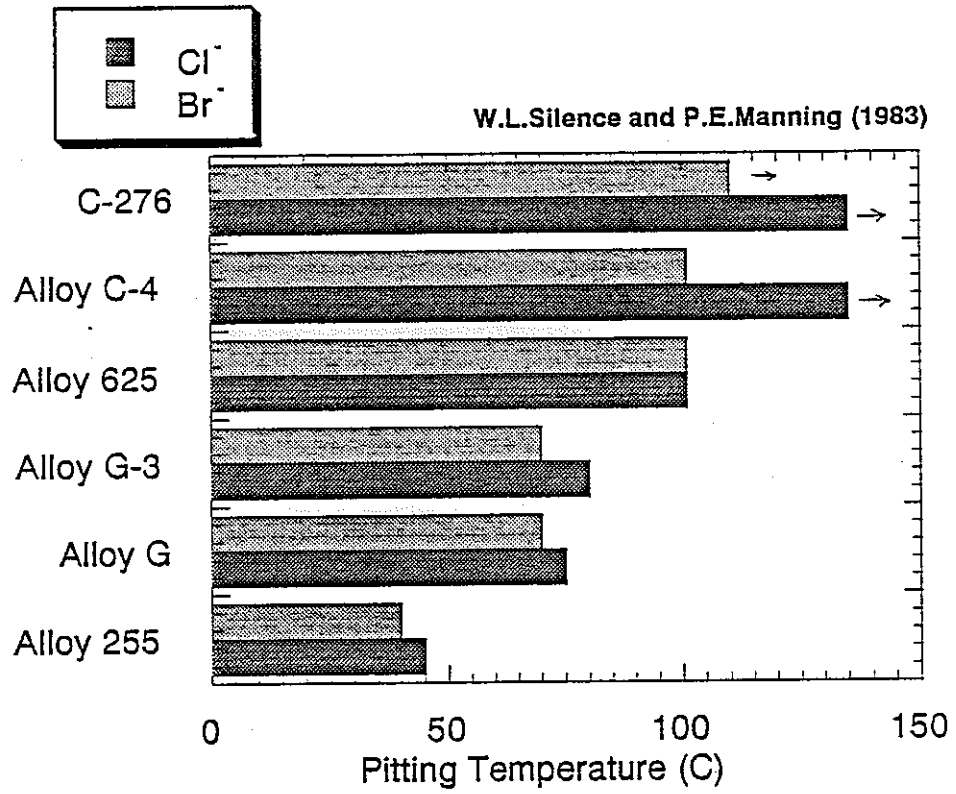


図 2.5.11 ステンレス合金の孔食温度に及ぼすハロゲン種の影響 [9]

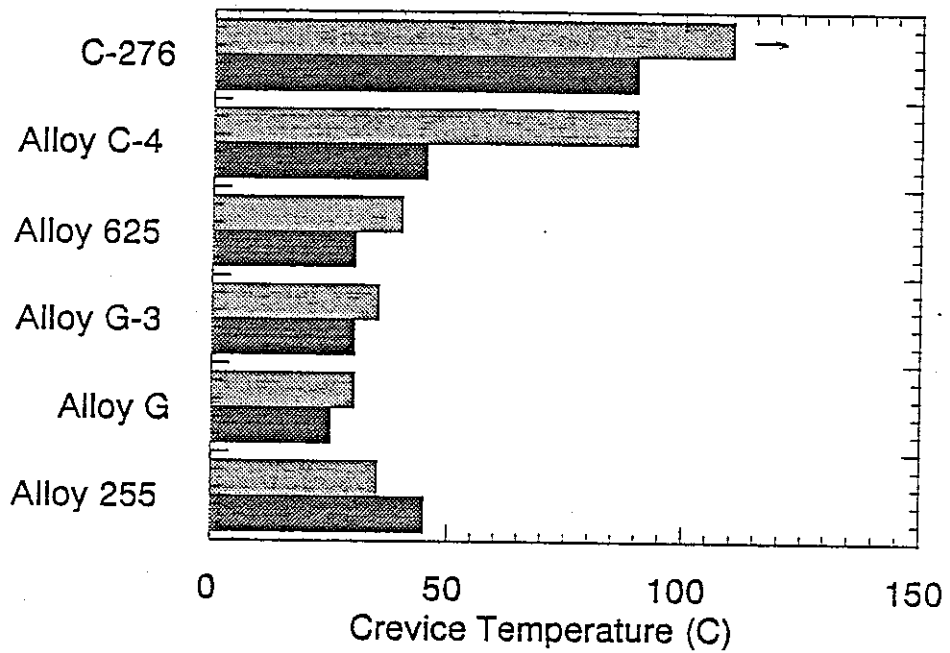


図 2.5.12 ステンレス合金のすきま腐食温度に及ぼすハロゲン種の影響 [9]

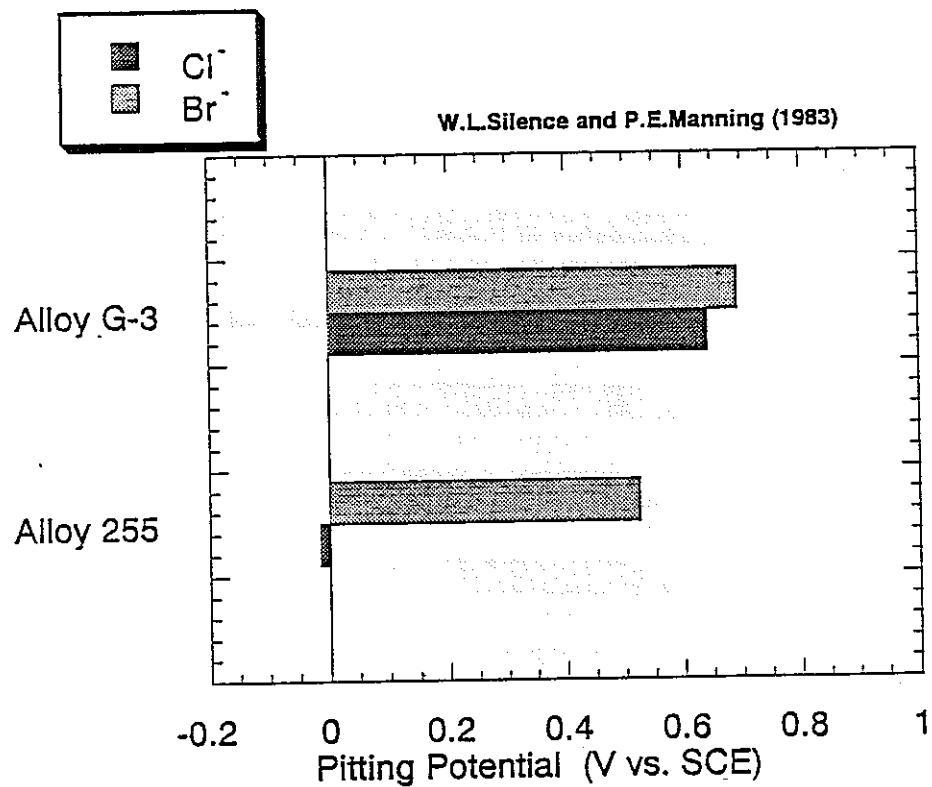


図 2.5.13 ステンレス合金の孔食電位に及ぼすハロゲン種の影響 [9]

2.4.3 節で示した，すきま腐食の生起臨界条件であるすきま腐食再不動態化電位に及ぼす  $[\text{NaBr}]$  濃度の影響に，同様の試験を実施した IHI データを重ねて図 2.5.14 に示す。

両データを併せて，20%から 0.035%までの広い臭化物濃度がカバーされ， $[\text{NaBr}]$  濃度の低下と共に，すきま腐食再不動態化電位， $E_{R, CREV}$ ，が上昇する。

$[\text{NaBr}]$  と  $[\text{NaCl}]$  との効果と比較するため，今回の  $[\text{NaBr}]$  のデータを  $[\text{NaCl}]$  に関する IHI データと比較して図 2.5.15 に示す。

更に，今回の  $[\text{NaBr}]$ ， $[\text{NaCl}]$  のデータを， $[\text{NaCl}]$ ， $[\text{NaBr}]$  に関する IHI データと比較して図 2.5.16 に示す。

総合的に見て，Ti合金のすきま腐食生起臨界電位に及ぼす， $[\text{NaBr}]$ 濃度の影響は  $[\text{NaCl}]$  による影響と同等であると見做される。



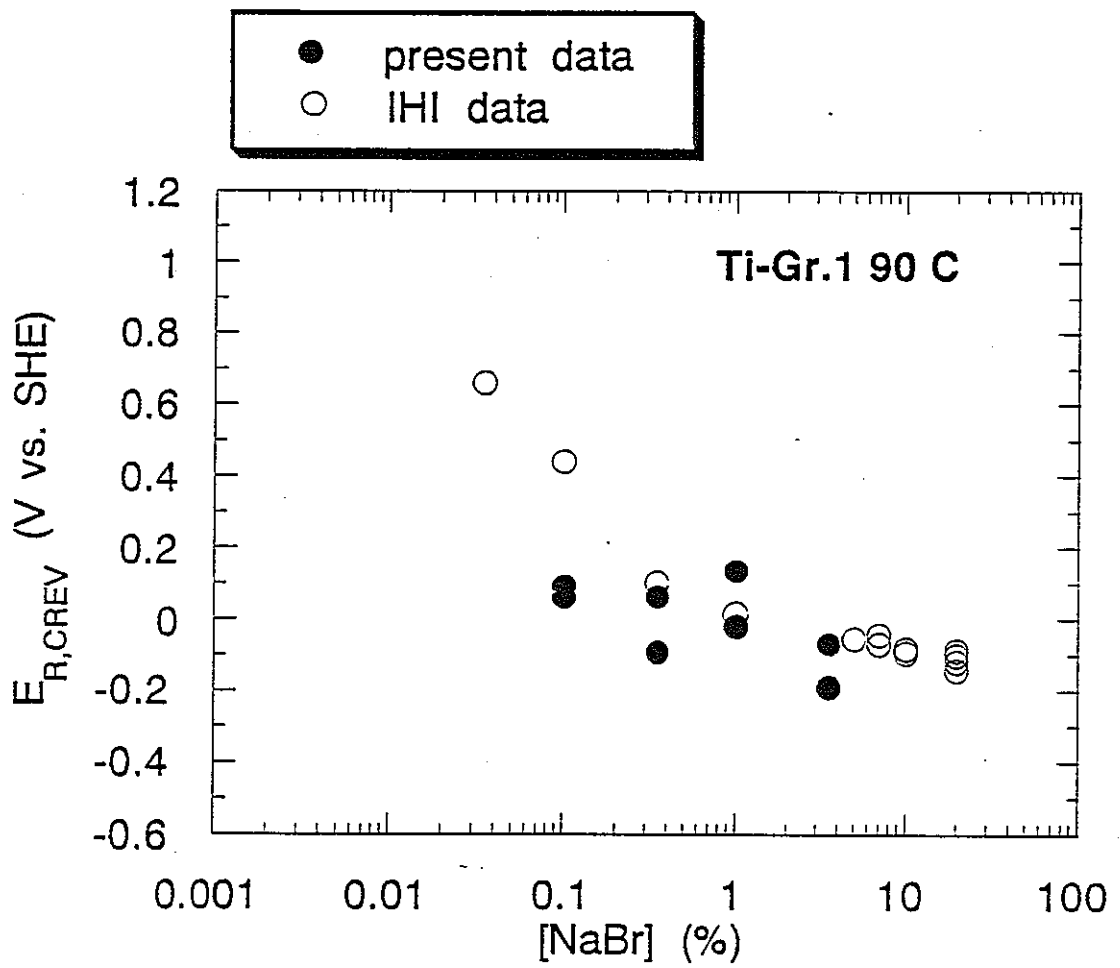


図 2.5.14 すきま腐食再不動態化電位に及ぼす [NaBr] 濃度の影響  
(IHI データとの重ね合わせ)

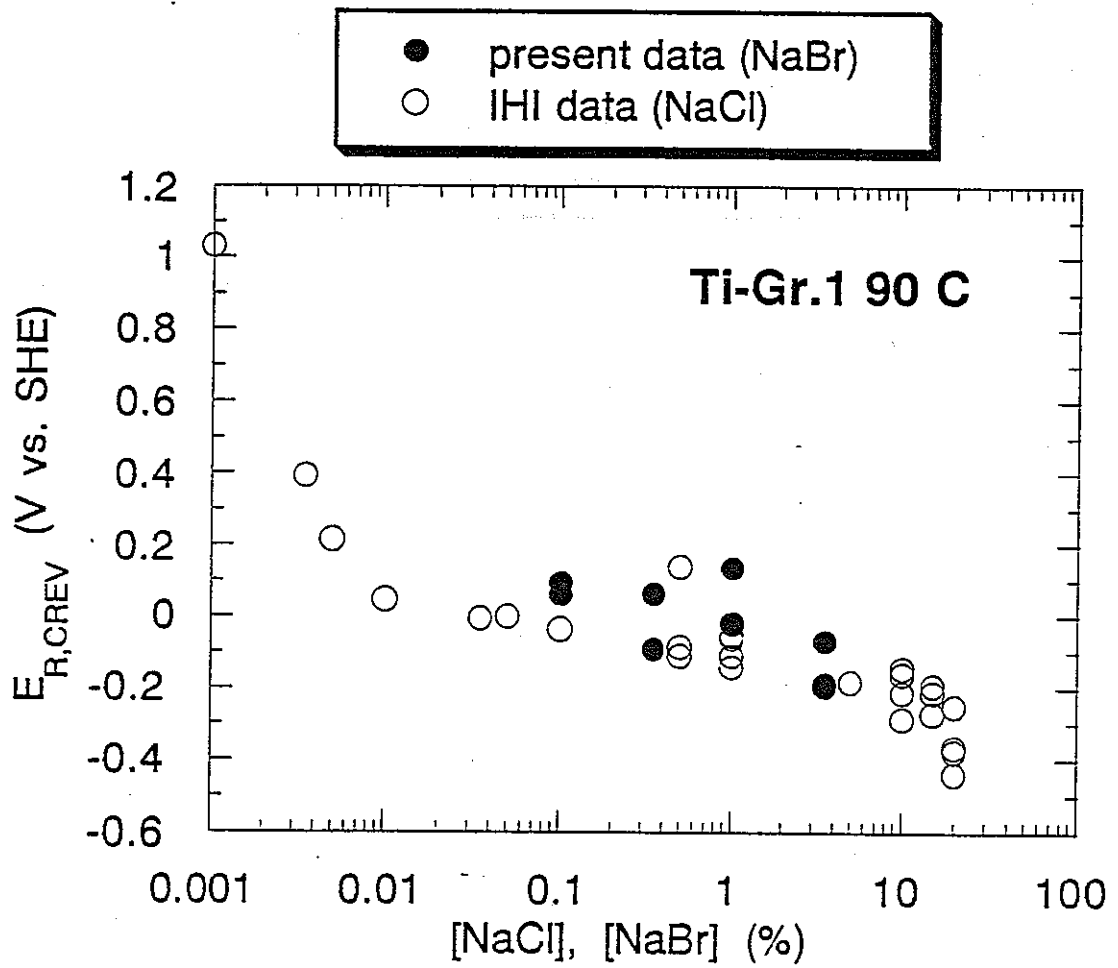


図 2.5.15 すきま腐食再不動態化電位に及ぼす  $[NaBr]/[NaCl]$  濃度の影響 (IHI データとの重ね合わせ, その1)

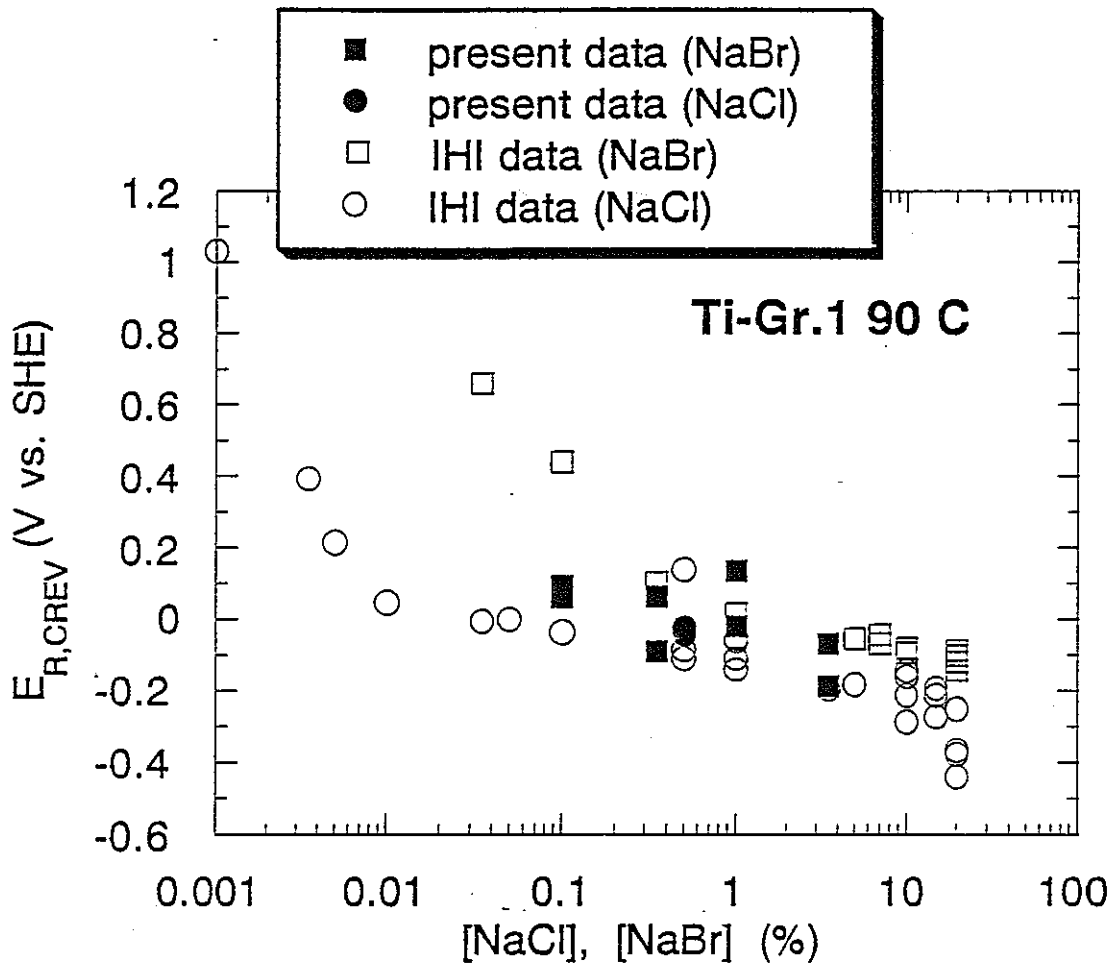


図 2.5.16 すきま腐食再不動態化電位に及ぼす  $[NaBr]/[NaCl]$  濃度の影響 (IHI データとの重ね合わせ, その2)

### 2.5.3 $[SO_4^{2-}]$ , $[HCO_3^-]$ , および $[S_2O_3^{2-}]$ イオン濃度の影響

すきま腐食生起臨界条件は、主としてその臨界条件を決定するイオン種、例えばハロゲン、に対して、共存イオンの影響があると考えられる。

図 2.5.17 に 0.5 N  $[NaBr]$  溶液系に 0.01 ~ 0.5 M  $[Na_2SO_4]$  を添加した溶液に於けるアノード分極曲線[9]を示すように、共存アニオン、この場合は  $[Na_2SO_4]$ 、量の増大と共にインヒビター的な効果を強く示すようになる。

$[NaBr]$  系溶液の孔食に及ぼす  $[SO_4^{2-}]$ ,  $[NO_3^-]$ ,  $[CrO_4^{2-}]$ ,  $[PO_4^{3-}]$ , および  $[CO_3^{2-}]$  イオン濃度の影響[9]を図 2.5.18 に示す。

いずれの共存イオンも低濃度側ではインヒビター効果が無いのに対して、高濃度になるにつれてインヒビター効果を強く示すようになる。

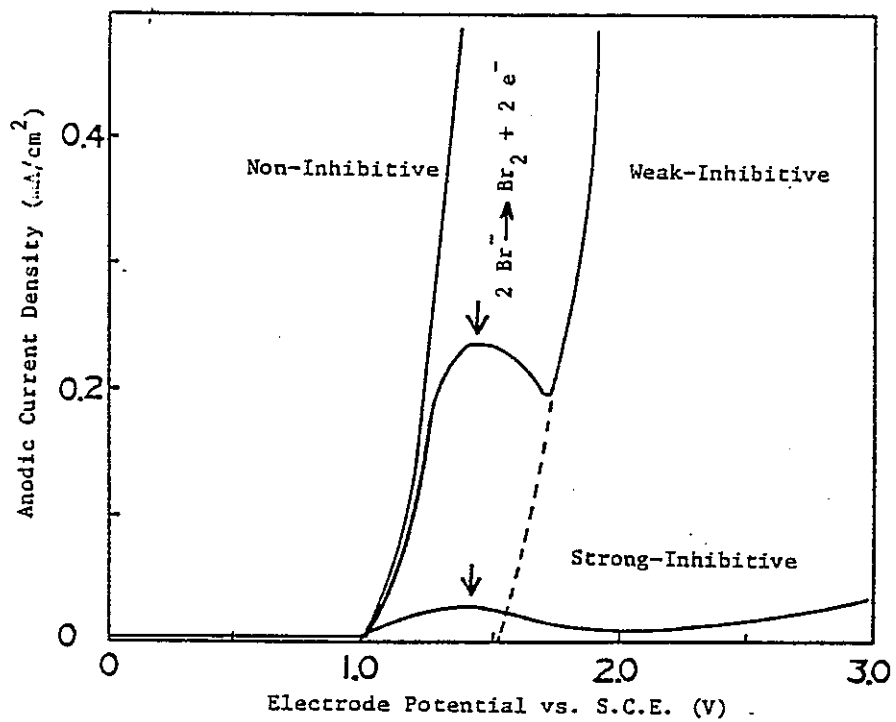


図 2.5.17 0.5 N [NaBr] 溶液系に 0.01 ~ 0.5 M [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] を添加した溶液に於けるアノード分極曲線 [9]

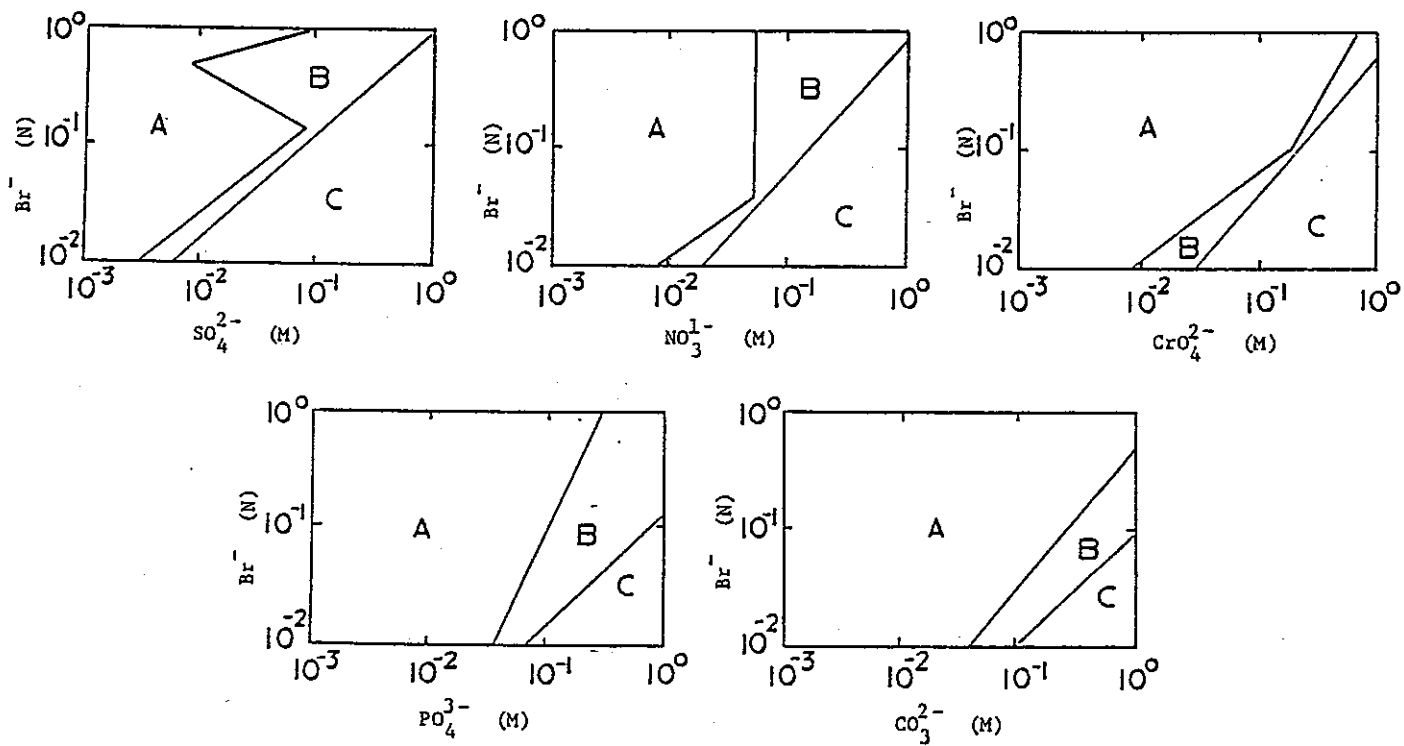


図 2.5.18  $[\text{NaBr}]$  系溶液の孔食に及ぼす  $[\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{CrO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}]$ , および  $[\text{CO}_3^{2-}]$  イオン濃度の影響[9]

今回の実験で求めた、Ti合金の90℃、0.5% [NaCl] 溶液中に於けるすきま腐食再不動態化電位の  $[SO_4^{2-}]$ ,  $[HCO_3^-]$  イオン濃度依存性を、塩化物濃度依存性について検討した IHIデータに重ねて図 2.5.19, 2.5.20 に示す。

$[SO_4^{2-}]$ ,  $[HCO_3^-]$  イオン共に各濃度で、IHI データにおける 0.5 % [NaCl] 溶液中に於けるすきま腐食再不動態化電位の測定結果のばらつきの範囲に入っており、共存イオンの影響は、実験の範囲内の濃度では、無い。

$[SO_4^{2-}]$ ,  $[HCO_3^-]$  イオンは共に処分環境中で、今回の実験範囲を超えて存在する可能性は少ないと想定されるため、実質的にこれらイオン種の共存は影響無いものと判断される。

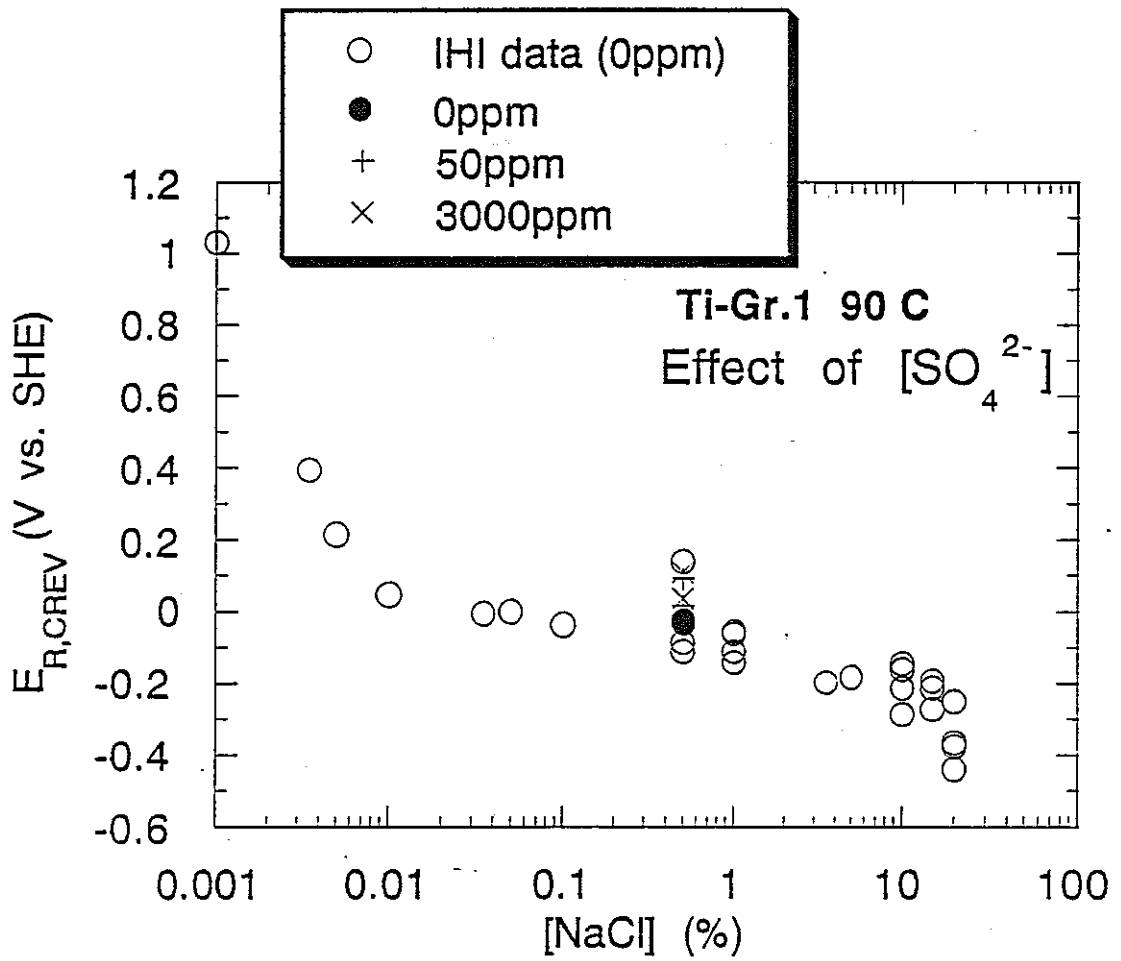


図 2.5.19 Ti合金の90°C, 0.5% [NaCl] 溶液中に於ける  
すきま腐食再不動態化電位の  $[SO_4^{2-}]$  イオン濃度依存性  
(塩化物濃度依存性について検討した IHIデータとの比較)



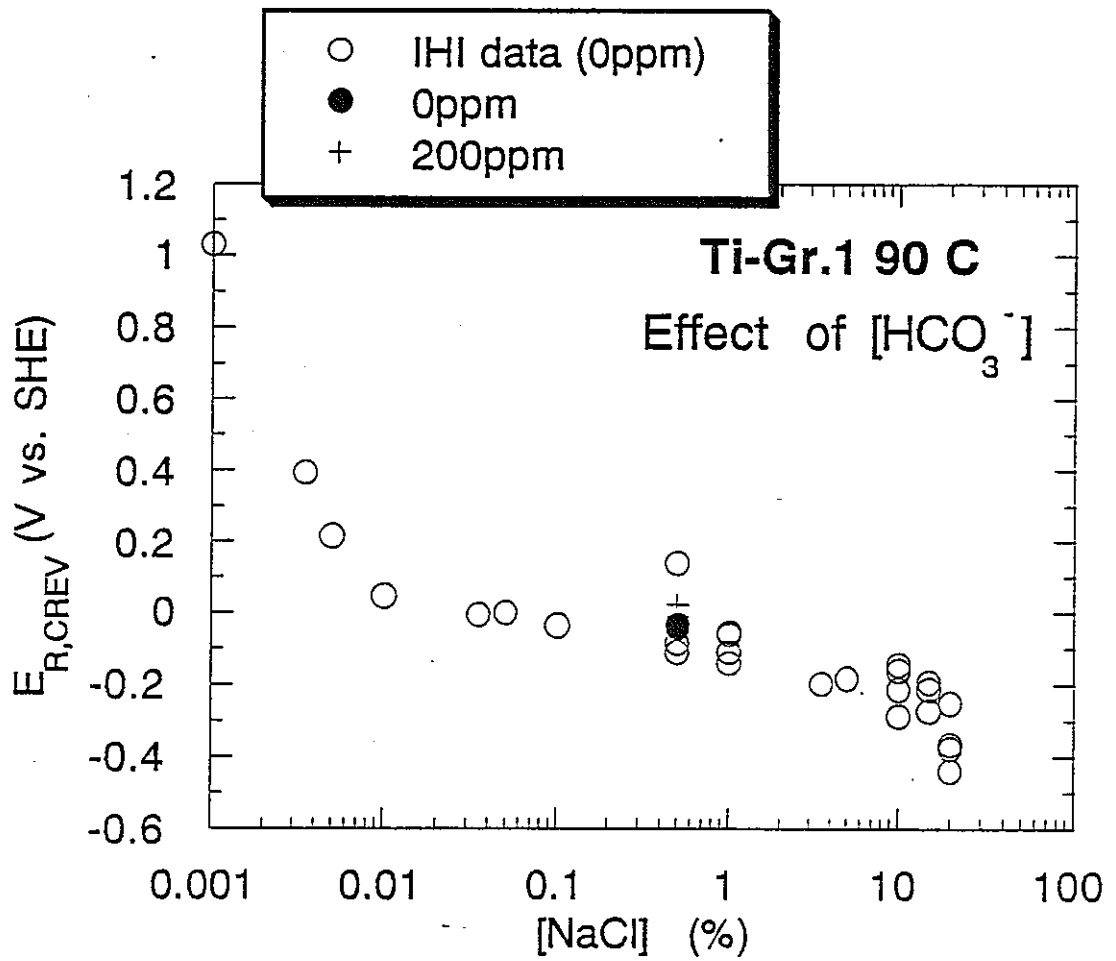


図 2.5.20 Ti合金の90℃, 0.5% [NaCl] 溶液中に於ける  
すきま腐食再不動態化電位の  $[\text{HCO}_3^-]$  イオン濃度依存性  
(塩化物濃度依存性について検討した IHIデータとの比較)

処分環境で硫酸塩還元細菌（SRB）の様な嫌気性細菌が繁殖する可能性があるとするれば、その評価は重要な課題と成り得る。

硫酸塩還元細菌が繁殖した場合、水溶液中に含まれる硫酸根（ $[SO_4^{2-}]$  イオン）を還元して、チオ硫酸（ $[S_2O_3^{2-}]$  イオン）を生成し、結果としてすきま腐食感受性を高める可能性がある。

図 2.5.21 に IHI データを示す様に、模擬地下水中でステンレス鋼は若干のチオ硫酸イオンを含んだ領域ですきま腐食再不動態化電位が低下し、十分に高濃度になればすきま腐食再不動態化電位は著しく上昇する。すなわち、微生物が繁殖し”適度に”チオ硫酸イオンが生成すれば、ステンレス鋼のすきま腐食生起臨界電位が低下し、すきま腐食生起の危険性を有する事になる。

今回の実験と同様な方法で、90℃、0.035%、並びに 0.35% [NaCl] 中に於けるTi合金のすきま腐食再不動態化電位を計測した IHI データを図 2.5.22, 2.5.23 に示す。

いずれの濃度の場合も、Ti合金に対してはステンレス鋼に於ける結果に反してすきま腐食再不動態化電位はチオ硫酸濃度依存性を示さない。すなわち、微生物誘起腐食に関してもTi合金はより耐食的である事が示された。

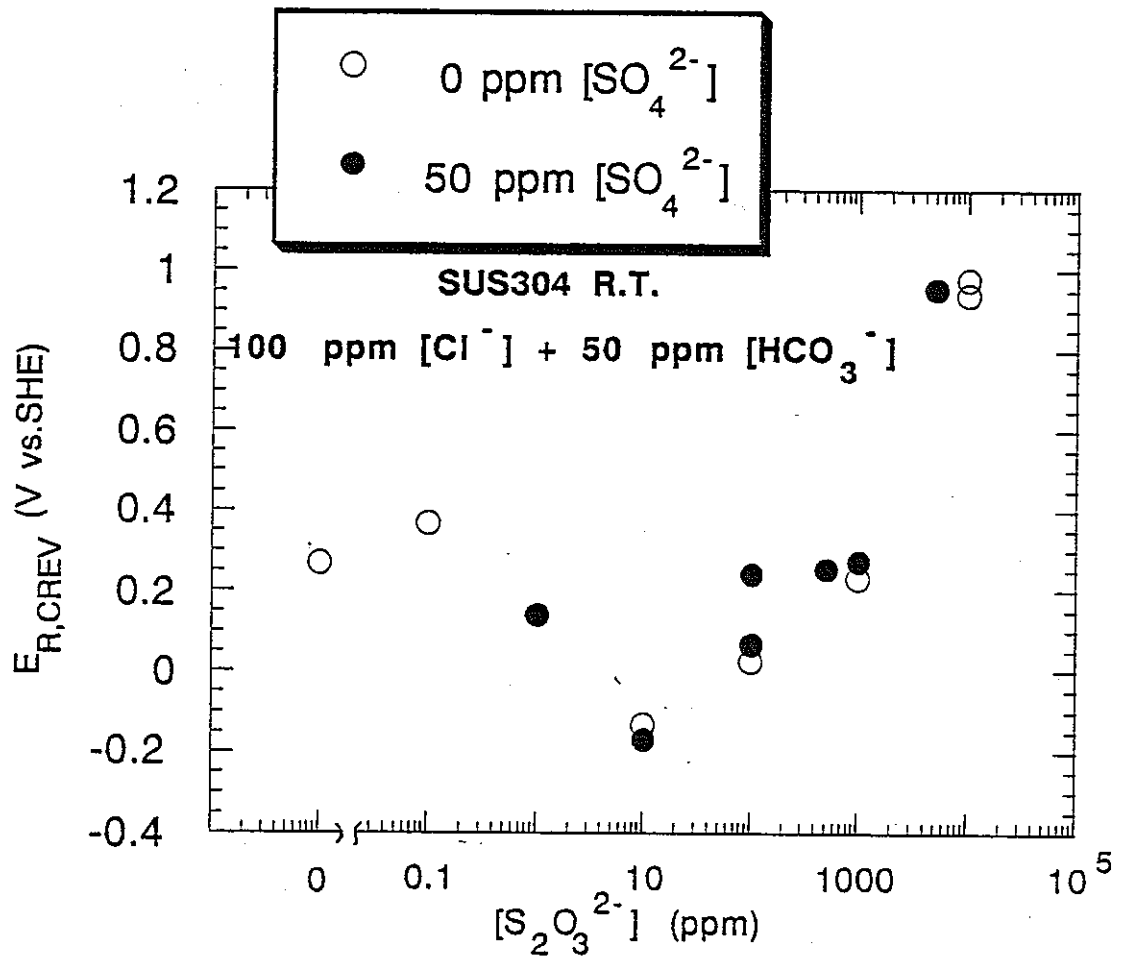


図 2.5.21 ステンレス合金のすきま腐食再不動態化電位に及ぼすチオ硫酸イオン濃度依存性

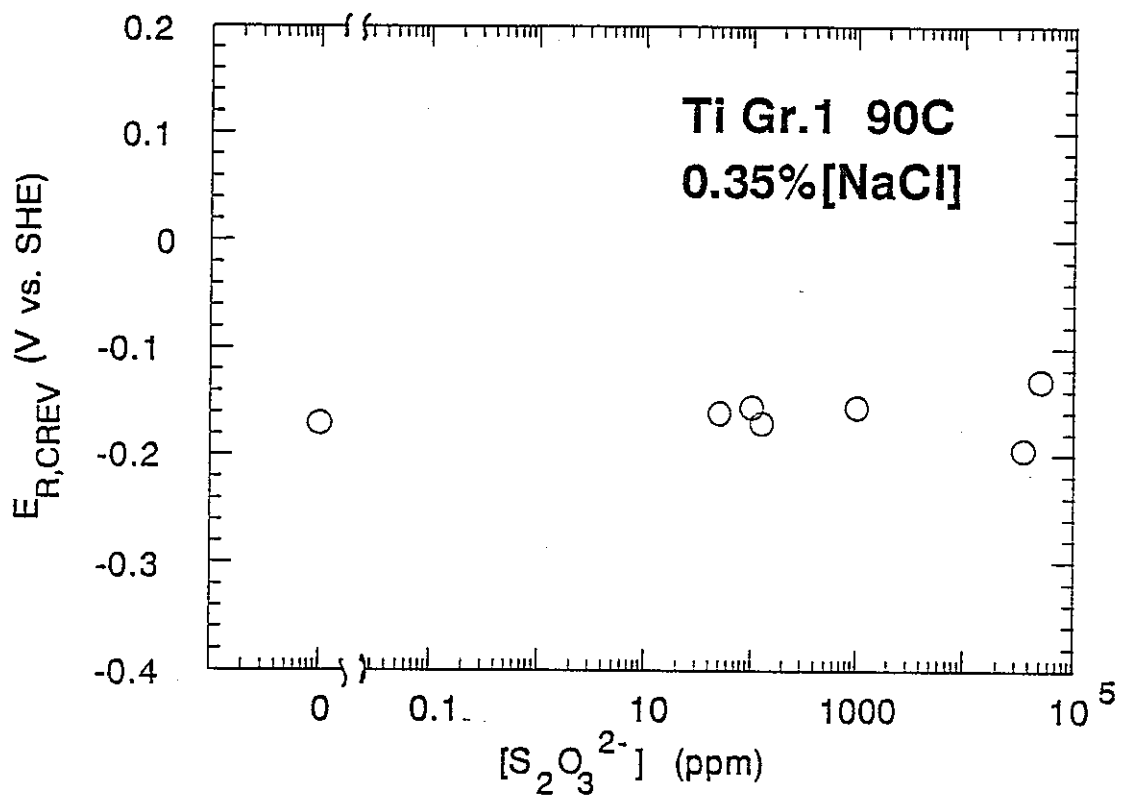


図 2.5.22 Ti合金のすきま腐食再不動態化電位  
に及ぼすチオ硫酸イオン濃度依存性  
(90°C, 0.35% [NaCl])

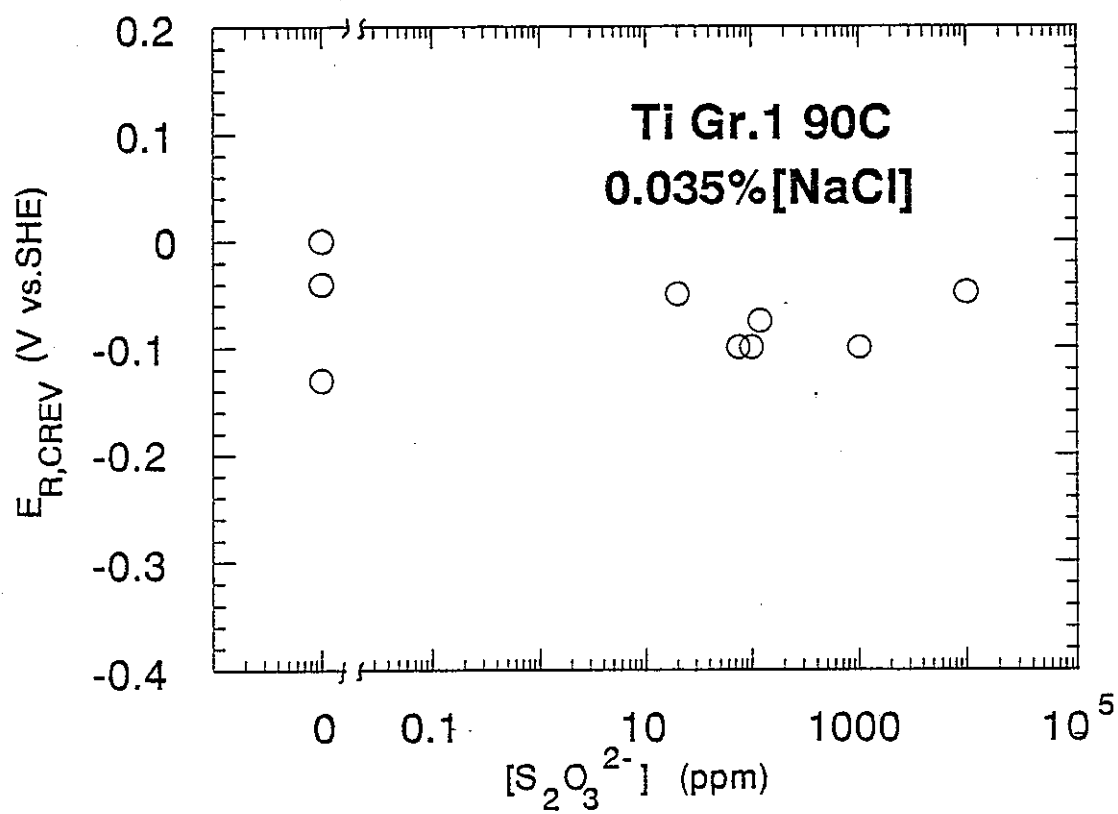


図 2.5.23 Ti合金のすきま腐食再不動態化電位  
に及ぼすチオ硫酸イオン濃度依存性  
(90°C, 0.35% [NaCl])

## 2.6 今回の研究で得られた知見のまとめ

今回の研究において得られた知見は以下にまとめられる。

1.  $[\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  イオンの低濃度の共存はTi合金のすきま腐食生起の臨界条件に影響を与えない。
2.  $[\text{NaBr}]$ のTi合金のすきま腐食生起臨界条件に与える影響は $[\text{NaCl}]$ によるそれと同等である。
3. Ti合金の局部腐食感受性は従来のステンレス鋼に関する知見と一部異なっている。

## 2.7 今後の課題

Ti合金の処分環境における性能評価として、下記に示すような幾つかの課題が残されている。

1. すきま腐食発生寿命に関する検討／データの蓄積 ◎
2. すきま腐食生起臨界条件（すきま腐食再不動態化電位）に関する検討／データの蓄積 ◎
3. すきま腐食生起臨界濃度条件の検討
4. Ti合金の合金種による耐食性の検討
5. 不動態保持電流による微量腐食の定量化
6. 微生物誘起腐食の検討 ○
7. Ti製容器製造法の検討 ○
8. Ti合金の応力腐食割れ感受性の検討 ○

そのうち、◎のものに対しては一部実験を含む検討に着手し、○のものに対しては文献調査を中心とする検討を実施した。

すきま腐食生起臨界条件（電位、温度、濃度）および、寿命試験に関しては精力的に実験を実施し、データを蓄積する必用がある。

Ti合金の可使用領域の判定においては、塩化物濃度－すきま腐食発生寿命関係がキーポイントとなる。

従来のすきま腐食試験ではTi-ポリサルフォンすきまというかなり厳しいすきまを対象として中性環境で実験している。

一方、処分環境においては緩衝材としてベントナイトが考えられており、ベントナイト存在下では pH はアルカリ側の 10.2 が想定されている。更に、Ti-ベントナイトすきまは、Ti-ポリサルフォンすきまに比べてマイルドである可能性が高い。

従って、

- ① ベントナイト緩衝材を想定したアルカリ環境における塩化物濃度-すきま腐食発生寿命関係
- ② ベントナイトすきまのポリサルフォンすきまに対する寿命裕度評価

を評価する必要がある。

具体的には

#### 1. 92年度

代表する塩化物濃度に関するすきま腐食発生寿命に関する pH の影響（中性，アルカリ性）

#### 2. 93年度

92年度に実施した環境に於けるベントナイトすきまのポリサルフォンすきまに対する寿命裕度評価

をそれぞれ、定電位保持試験を同一条件で複数（例えば 8 個）実施し、寿命分布評価（寿命裕度評価）を行なう。



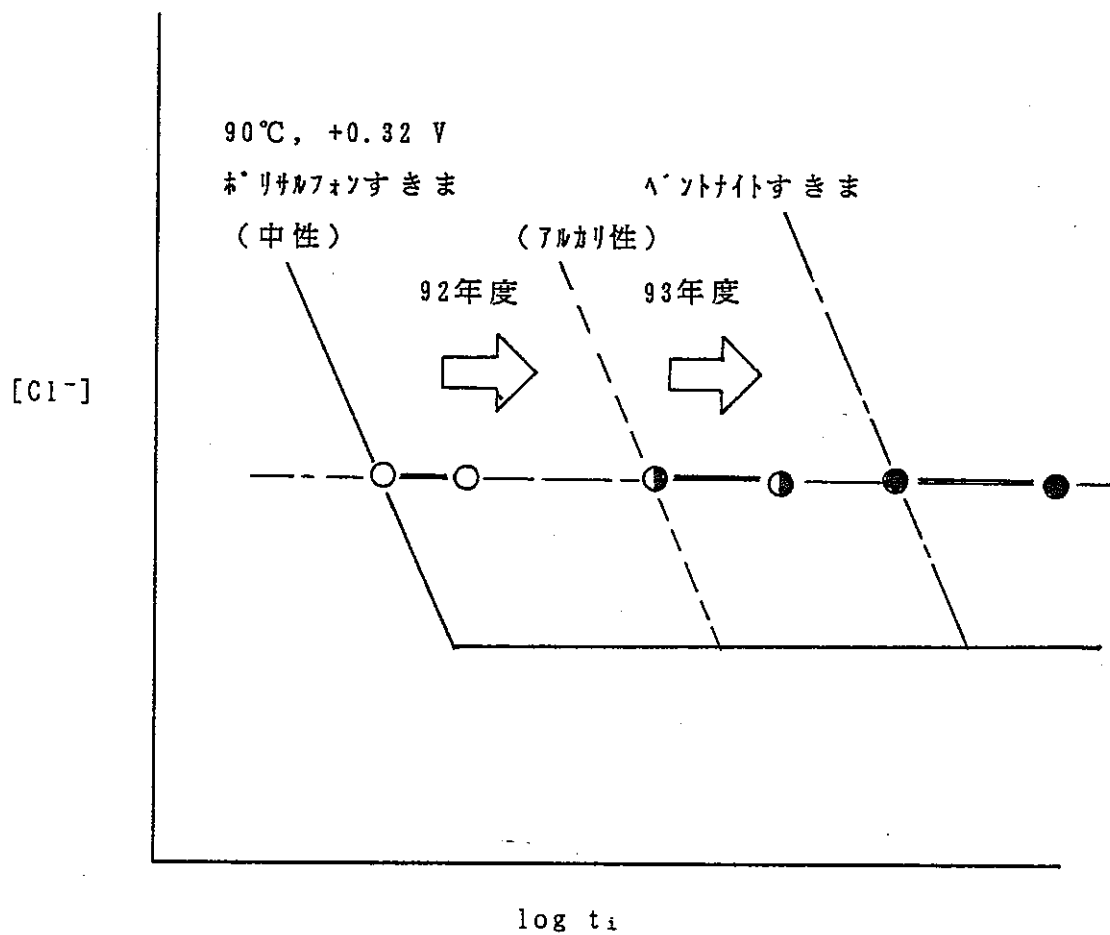


図 2.7.1 今後の課題概念図 (模式図)

引用文献

- [1] 田中 博：原子力工業，32[11]，37 (1986)。
- [2] M. Akashi, T. Fukuda, and H. Yoneyama: " A Corrosion Assesument of Mild Steel Used For Nuclear Waste Package," Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII, Mat. Res. Soc. Proc. 176, Ed. V.M. Oversby and P. W. Brown, p.525 (1990)
- [3] G. Nakayama and M. Akashi: " The critical condition of Localized Corrosion of Mild Steel for Nuclear Waste Package," Mat. Res. Soc. Proc.212, p279 (1991)
- [4] G. Nakayama and M. Akashi: " The critical condition for the Initiation of Localized Corrosion of Mild Steel in Contact with Bentonite Used for Nuclear Waste Package," Mat. Res. Soc. XV Int. Symp. on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management Nov.4-7, 1991 Strasbourg, France
- [5] 辻川茂男，久松敬弘：防食技術，29，37 (1980)
- [6] 明石正恒，稲見英昭：第34回腐食防食討論会講演集，腐食防食協会，p.173 (1987)
- [7] T. Fukuda, and M. Akashi: " Effect of Chloride Ion Concentration on Crevice Corrosion Initiation of C.P.-Titanium Used for Nuclear Waste Disposal Package," Corrosion 92, Paper No.92 (1992)
- [8] T. Koizumi, and S. Furuya: " Pitting Corrosionof Titanium in High Temperature Halide Solutions," in " Titanium Science and Technology," Proc. 2nd Inter. Conf. of Titanium, Vol.4 (London: Plenum Press, 1972), p.2383.
- [9] W.L. Silence, and P. E. Manning:" Laboratory and Field Corrosion Test Results Related to Flue Gas Desulfurization System," Corrosion 83, Paper No.185 (1983)

### 3. 炭素鋼製処分容器（オーバーパック）上での長範囲腐食セルに関する検討

#### 3.1 成果の概要、結論および勧告

- (1) 炭素製処分容器に想定される最悪の腐食形態は、長範囲腐食セルによる井戸型の腐食進展である。腐食セルにより、応力腐食割れの生起が可能な腐食環境が形成される可能性がある場合、さらに深刻な事態にいたる可能性がある。
- (2) もし腐食セルにより半球状もしくは横方向に進展する形態の腐食が形成した場合貫通の可能性は低い。
- (3) 長範囲腐食セルの生起条件を決定するためには、モデル開発および実験による検討が必要である。これらは、
  - a) セルの内側および周辺の本トナイトの2次元解析
  - b) 解析に必要な情報を得るための実験計画を含む。
- (4) 今回の実験・解析では井戸型腐食生起条件について以下の5点に関する情報が不十分であり、検討を進める必要がある。
  - a) 半球状および井戸型を分類する基準
  - b) 長範囲腐食セルが生起し得る環境
  - c) 長範囲腐食セルの進展を制限する因子
  - d) 単位面積当たりに発生・進展する長範囲腐食セルの確率
  - e) 長範囲腐食セル生起・進展に影響を与える可能性のある本トナイト特性の相乗効果：電導度、酸素拡散性、腐食セル遠方で形成する鉄酸化合物、酸化物以外の鉄化合物
- (5) 予測および確認のための総合的な戦略立案が推奨される。このようなプログラム（早期損傷が実際に起こるかの検討）を研究機関と共同で実施する事を強く推奨する。
- (6) Romanoffらが1990年代前半に実施した土壌腐食結果を統計的に解析した。なだらかな腐食面と著しい凹凸有する腐食面に関する重要な過渡過程が観察された。

## 3.2 研究対象

本研究対象を以下に示す

Task 1. 長範囲腐食セルモデル検討

Task 2. 長範囲腐食セルを検討するための実験計画

本研究は、酸素還元起因した長範囲腐食セルが最悪の事態を引き起こす仮定に基づいている。このようなセルは、以下の2ケースの場合、容器に貫通損傷をもたらす。

Case 1. 長範囲腐食セル形成部の局部的全面腐食進展に伴う貫通プロセス。

Case 2. 長範囲腐食セル形成部のアルカリおよび酸性環境への変化：両環境中では、応力腐食割れ（SCC）が発生する可能性があり、SCCは容器に貫通損傷をもたらすかもしれない。

本報告書は、上記検討すべき事項についての研究について述べる。

## 3.3 研究対象の概要

### 3.3.1 寸法

図3.3.0-1にボアホール、ベントナイト、鋼製オーバーパックおよびオーバーパック内部の保管空間の主要寸法を示す。解析は、図3.3.0-1に示す寸法の構造、材料を対象とした。腐食に関与する酸素量は、オーバーパック1個当たりボアホール5個分の酸素量を見込んだ。オーバーパックの板厚は0.30 mとし貫通臨界条件とした。

### 3.3.2 背景

本研究の重要な目的は、供用期間中の貫通損傷発生の可能性の検討および貫通損傷の可能性がある場合の貫通時期の評価方法を検討する事である。これらの問題に対する主な検討項目は以下である。

- (1) 反応に關与する酸素量
- (2) 周囲の化学組成：ペントナイト、岩盤
- (3) 周囲の環境もしくは長範囲腐食セルにより形成される環境中で貫通にいたる局部腐食の可能性
- (4) 鋼の化学組成
- (5) コンテナの残留応力の存在

3.4章に示されるように完全な均一腐食ではコンテナ貫通に至らない可能性が高い。むしろ、局部腐食の形成の可能性が問題となる。コンテナに発生が考えられる局部腐食の種類を以下に示す。

#### (1) 長範囲腐食セル

3.6章”長範囲腐食”セル参照。この様な腐食セルが形成する場合、その進展および貫通損傷の可否を検討しなければならない。

- a) コンテナ表面では全ての酸素が還元され得る状況に有る。この状況は、腐食セルの数を少なくもしくは単独にする。アノードサイト周辺のカソード反応が制限された場合、単一セル形成の可能性を減らす。
- b) 半円状、皿型、井戸型の腐食が想定される。井戸型の腐食は、少ない腐食量でも容器を貫通する。

#### (2) 腐食セル内部アノード部よりのSCC発生

腐食セル内部のアノード部の酸性化に伴い、早期にSCCが発生、貫通にいたる可能性がある。

#### (3) 腐食セル内部よりのHE

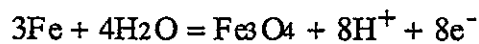
前記現象で酸素が消費後HEが発生する可能性がある。

#### (4) 不均一全面腐食

不均一全面腐食による貫通損傷の可能性は少ないかもしれない。しかし、なだらかなが凹凸が著しく局在化する場合は、貫通にいたる可能性がある。

### 3.3.3 化学平衡

環境中の化学種と鉄の反応に支配された様々な腐食が発生する可能性がある。これらの反応は、図3.3.0-2にまとめられている。一般に水と鉄の反応（一番可能性のある）



の平衡電位は、

$$E_{00} = -0.085 - 0.0591\text{pH}$$

であるため、酸素がある場合の自然腐食電位は、前記平衡電位より上、酸素発生電位より下、酸素が無い場合は、前記平衡電位より下、水素発生電位より上になる。

### 3.3.4 水の還元

コンテナが大深度地下に埋められる場合、水圧力増加に伴い水素発生の平衡電位が変化する。酸素のない100気圧の水環境中でも鉄は熱力学的に不安定であるが（図3.3.0-3）、腐食の駆動力は低いため腐食速度は、無視できる程度と考えられる。

水の還元は、水素吸蔵に伴うHEの生起、発生した水素ガスがベントナイトを通過する際に孔を形成する可能性の点で重要な問題である。

長期間を考えた場合、HEは僅かな水素吸蔵で発生するため、検討する必要がある。HEの発生する電位域を図3.3.0-4に示す。図中のpH、電位域は、供用開始時の環境および腐食セル内の環境を念頭に考える必要がある。

圧力の効果により腐食速度が低下するため、腐食に起因し大量の水素ガスが放出される可能性は少ない。

酸素存在条件では材料の自然腐食電位が高いため、水素発生反応は起こらない。HEは、腐食セル局部のpHおよび電位のみを検討課題とすれば良い。

### 3.3.5 供用期間と酸素

酸素還元および水の還元を念頭に一般的に2つの時間分類ができる(図3.3.0-5)、初期には酸素が酸化剤として働き、SCC、孔食、局部腐食セル、長範囲腐食セル等が生起する可能性がある。後期には、酸素が無くなり水が酸化剤として働く。この場合、水素ガスの発生に伴うHE発生の可能性を検討する必要がある。酸性領域があれば水素発生反応を加速する。

### 3.3.6 長範囲腐食セル概要

本研究は、酸素存在下での長範囲腐食セルの影響を主に解析する(図3.3.0-6、3.3.0-7)。

図3.3.0-7に示す酸素支配型の腐食セルは、コンテナーに貫通いたる損傷を与える可能性が一番高い。図中にはセル形成によるアルカリ域と酸性域の分化を示した。両領域での重要な問題は、応力腐食割れの問題である。図3.3.0-8に局部環境と応力腐食割れ発生の関係を示す。腐食セル形成前ではSCCは発生しないが、アノード、カソード分化に伴いpH、電位が変化するため図3.3.0-4に示されるSCC発生領域に落ち込む。

酸素支配型セルの重要な問題を以下に示す。

- (1) 酸素支配型腐食セルが生起する環境条件
- (2) 生起した酸素支配型腐食セルが進展するか否か
- (3) これらのセルが、コンテナーに貫通損傷を与える条件

著しい局部腐食セルの発生する可能性は、以下の要因に支配される(図3.3.0-9)。

- (1) コンテナー1個当たりの酸素量
- (2) コンテナー表面への酸素到達速度
- (3) ベントナイトと岩盤の化学組成：組成局部腐食環境の酸性化に寄与する化学種
- (4) 腐食セルの広がりに影響を与える、ベントナイトの電気電導度
- (5) 表面に生起する他の腐食セルの数

(6) 均一腐食により形成した腐食生成物の付着

(7) 孔食の形状

### 3.4 完全な均一腐食

均一腐食による板厚減少は5個のボアホールが1個のコンテナの腐食に消費されたとしても0.15cm程度である。この様な検討はコンテナの健全性評価のために役に立たない。

### 3.5 不均一全面腐食

全面腐食過程後の腐食形態として孔食の発生過程が存在するという仮説は、しばしば言及されている。進展性の孔食は、孔食電位以上の環境で発生するものであり、全面腐食過程で生じる凹凸とは違う。完全な均一腐食と孔食の間の腐食形態として、不均一全面腐食を位置付ける。

図3.5.0-1に不均一全面腐食の断面形状を示す。表3.5.0-1に示すRomanoffらのデータを解析した結果を図3.5.0-2～5に示す。最大侵食深さと平均侵食深さの比はほぼ6と一定である（図3.5.0-2、3；平均侵食深さが0.3mm以上の場合）。

腐食速度は土壌の電気抵抗と良い相関性を示している（図3.5.0-4）。また、塩素イオンは全面腐食の局在化に影響しない（図3.5.0-5）。

図3.5.0-6に不均一全面腐食のモデルを示す。ランダムに腐食が発生しその腐食部が進展する。この生起・進展過程がなだらかな凹凸を作る。しかし、このような腐食が進展し、他の進展性の腐食が生起する前に酸素を消費しつくす事には疑問が残る。



### 3.6 長範囲腐食セル

#### 3.6.1 半球状、井戸型の形状

3.4章では完全な均一腐食、3.5章では不均一全面腐食について述べた。これらの範囲では、腐食はコンテナの長期健全性の阻害要因とはならない様に思える。しかし、両者に境界条件があるように図3.6.0-1に示す形状の腐食が1箇所もしくは限定された数だけ生起進展する境界条件が存在するはずである。1つの長範囲腐食セルが形成し、腐食が進展する事が、コンテナ貫通損傷にいたる最悪のケースである。長範囲腐食セルの発生の可能性、腐食の形状、その速度に関する事項が本質的問題である。

- (1) コンテナ表面に到達する酸素全てに支えられる様な単独の長範囲腐食セルが実際に発生するのか？
- (2) どのような形状（半球状、井戸型）の腐食が最も起こりやすいか？

図3.6.0-2に半球状の腐食と消費酸素量（ボアホールの数で換算）の計算結果を示す。計算の結果25ボアホール分の酸素が、1つの長範囲腐食セルに消費された場合貫通損傷にいたる。

最も危険な腐食形状は、井戸型の腐食である。図3.6.0-3にボアホール5個分の酸素消費により形成される直径22cmの井戸型腐食を示す。図3.6.0-4に示すように、貫通する井戸型腐食はその直径が小さくなると仮定すればするほど数が多くなる。

#### 3.6.2 長範囲腐食セル形状のモデル化

モデル開発に際し原理上考慮しなければならない事項は以下である（図3.6.0-5）。

- (1) 腐食部の端部以遠は、不働態化され腐食が横方向に進展せず井戸型の形状を作る。腐食井戸側面の腐食は、以下の影響で少なくなる
  - a) Na、Ca、Mgのセル内への拡散が局部的アルカリ性を増加する
  - b) セル内の腐食生成物がセル底部もしくは上部を外部環境より遮断する
  - c) 酸素還元速度の増加はアノード反応を増加させ、ベースの酸性度を増加する
  - d) ベントナイトの電気抵抗の低下は、一つの溶解部の反応に寄与するカソード面積を増加させる

(2) 横方向への腐食の進展は、半球状の腐食を形成する (図3.6.0-6)

- a) 鉄が2価で溶解する場合、pHは僅かに低下するのみである。この場合、比較的均一に腐食する。
- b) もし、鉄が2価を保ったままなら、これらはベントナイト中へ或る距離だけ泳動する。一定の距離で不溶性のヘマタイトになる。この層は、セルを外部と遮断する。セルの横方向への進展につれ、この効果は横方向への進展を保護する。また、ヘマタイトの層は、ほかのイオン、酸素の移動を制限し横方向への進展を増加させる。
- c) イオン移動経路を最小化するセルの傾向は、横方向への進展を促す。

### 3.6.3 現状のモデル

孔食やすきま腐食のモデルは、多くの研究者により検討されている。これらの不十分な点を以下に示す。

- (1) これらのモデルは1次元的であり、反応は孔食部先端で起きてると仮定している
- (2) 深い形状の腐食は考慮していない。殆どは、軽微な孔食か狭隘な形状のSCCを考慮している
- (3) 外部のカソード反応、部質移動、特に制限された部質移動は考慮していない
- (4) これらは長範囲腐食セル臨界環境での検討というよりは、高い塩素イオン濃度環境すなわち孔食発生環境での検討である。
- (5) 他に発生する可能性のあるセルの影響を考慮していない。

本研究は、長範囲腐食セルについて最低2次元解析するとともに、セル内部および外部のモデルを検討する。

### 3.7 腐食セル内部での他の腐食反応

図3.3.0-4、3.3.0-8に示されるモードの腐食が起こるか否かは、9章に示すモデル化が終了しないうちは、決定できない。また、モデル実証のための実験が必要である。

### 3.8 継続的進展の可能性：進展臨界条件

#### 3.8.1 進展の原理

形状、大きさを問わず、長範囲腐食セル進展に関する本質的問題は、発生したセルの継続性の問題である。セル生起に対しては、多くの問題がある。

例えば：

- (1) 初期のベントナイトとコンテナ表面の不均一性
- (2) 酸素到達の不均一性
- (3) 温度、放射線の傾斜分布
- (4) pHの傾斜分布

セルが生起したとしても、進展速度、形状の検討と同様に進展の可能性を検討することが必要である。

図3.8.0-1に生起時のセルの形状を示す。この形状を考えた場合、2つの重要な問題は：

- (1) 酸素存在下で進展臨界条件となる単位面積当たりの溶解量の存在？
- (2) 進展のためアノード部、カソード部の必要面積の存在？

これらの質問は、図3.8.0-2に要約されている。図3.8.0-2bには印加電流を時間の関係でプロットした。この図で通電量、 $Q$ 、は図3.8.0-2aに示す外部回路より印加された電流である。すなわち、図3.8.0-2bの斜線部は $Q$ を示す。実験は、外部電源より所与の時間通電する。その後、回路を変更し、アノード試験片と外側のカソード試験片を短絡させ流れる電流をモニターする方法を計画した。

実験計画は、電流密度を一定にして、印加時間を変化させる方法を考えている。もし、腐食セルが生起進展するならば、電流は継続もしくは増加する。考えられる結果は、2通りであり臨界条件が溶解量のみ依存する場合、溶解量および溶解速度に依存する場合である（図3.8.0-3）。

### 3.8.2 進展に関する実験室的検討

図3.8.0-4に試験結果を示す。実験条件は15V/9h条件で電流印加後、アノード試験片とカソード試験片を短絡した。平均電流は600 $\mu$ A、で20クーロンの通電量を与えた。この通電による溶解量は板厚換算で13.7 $\mu$ mである。

実験の結果、外部電源より切り離れた後の腐食量は0.18 $\mu$ mと非常に小さい。しかし、電流が検出限界以下に達するまでには70hと非常に長い時間を要したため、進展臨界条件に関し臨界条件が存在するという仮説は、意味があると考えられる。

### 3.8.3 進展に関するモデル化

進展に関するモデルを作成するためには以下の項目を検討する必要がある

- (1) 進展性のセルが生起するプロセス
- (2) アノード面積比に対するアノード、カソード面積
- (3) 部質移動に関するベントナイトの特性
- (4) セル進展方向：半球型、井戸型、皿型
- (5) 腐食反応などにより生成するレイヤーの寸法および拡散を阻害する特性。
- (6) 進展が加速される可能性のあるプロセス
- (7) セル内部の電気化学特性。特にSCC等の他の腐食モード発生の可能性。

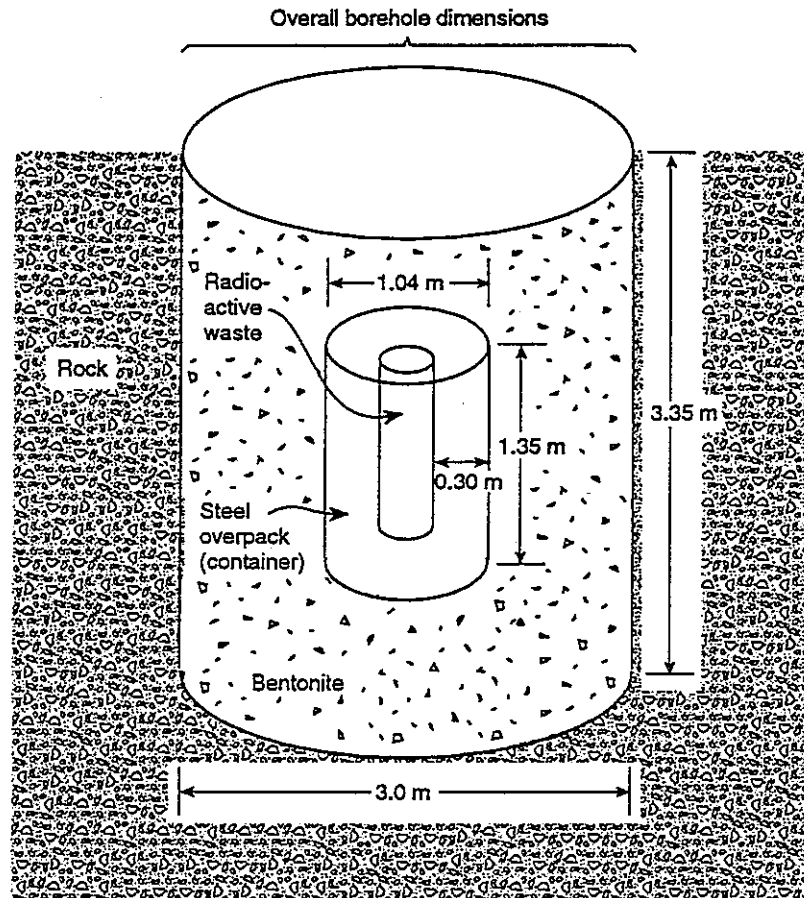


Figure 3.3.0-1 Schematic view and dimensions of borehole, bentonite, overpack (container), and space for radioactive waste.

The steel overpack is 0.30 meter thick, and this is the basis for considering critical conditions for the perforation of corrosion.

2. H. Ishikawa, A. Honda, and N. Sasaki, Proceedings of Life Prediction of Corrodible Structures, NACE, Meeting held November 1991 in Kauai, Hawaii.

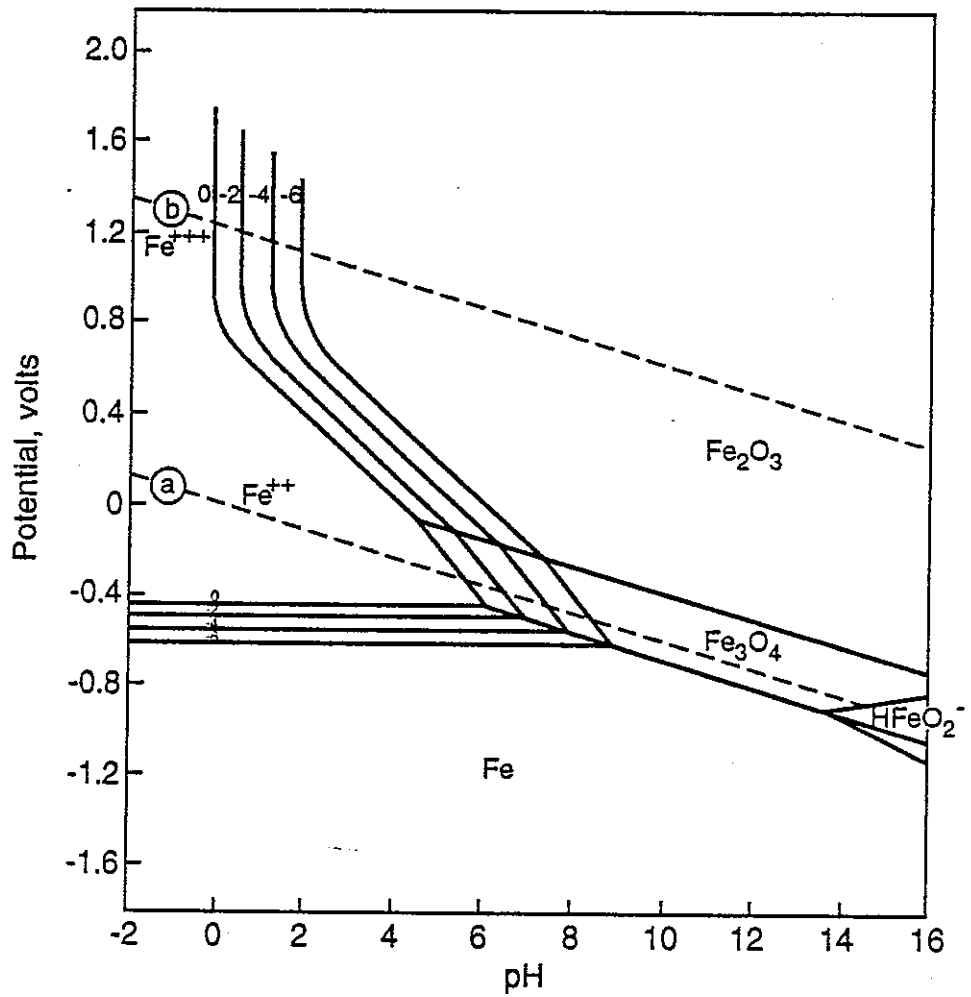


Figure 3.3.0-2 Potential-pH diagram for iron in water at 25°C. Lines (a) and (b) show equilibria for water/hydrogen and oxygen/water respectively. Adapted from Pourbaix.

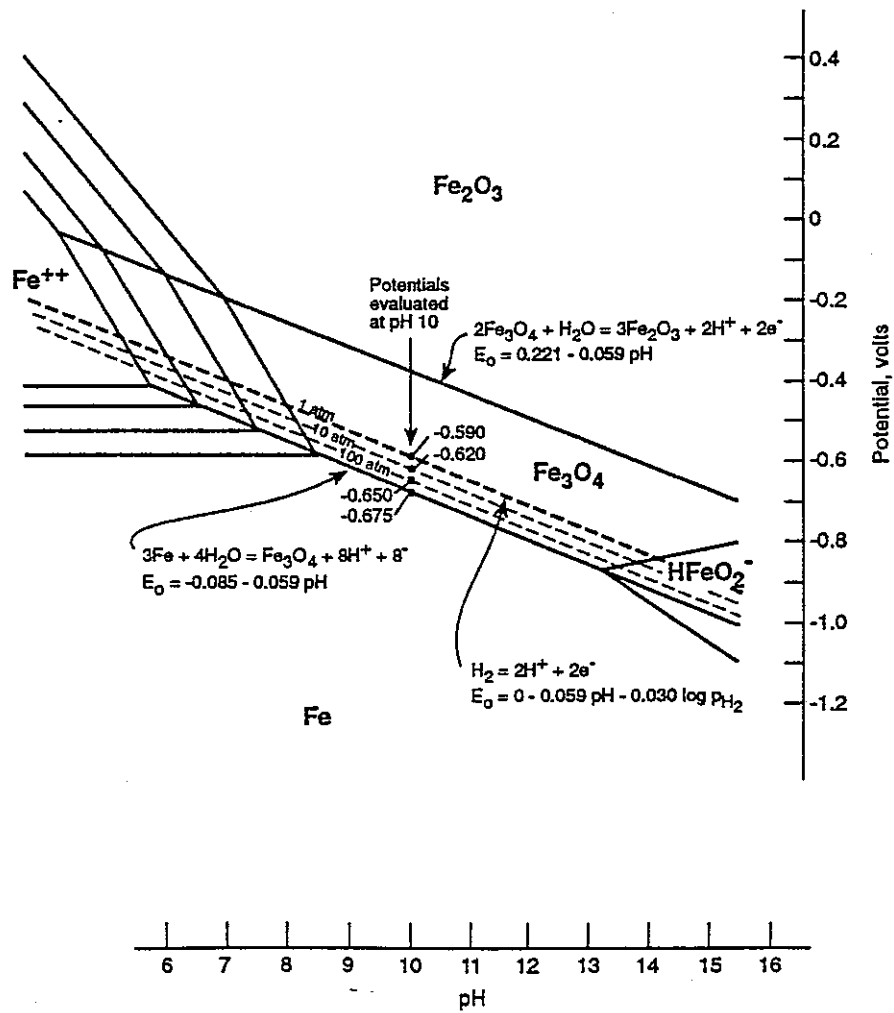


Figure 3.3.0-3 Expanded view of iron-water equilibria with increasing pressures noted. Adapted from Pourbaix.

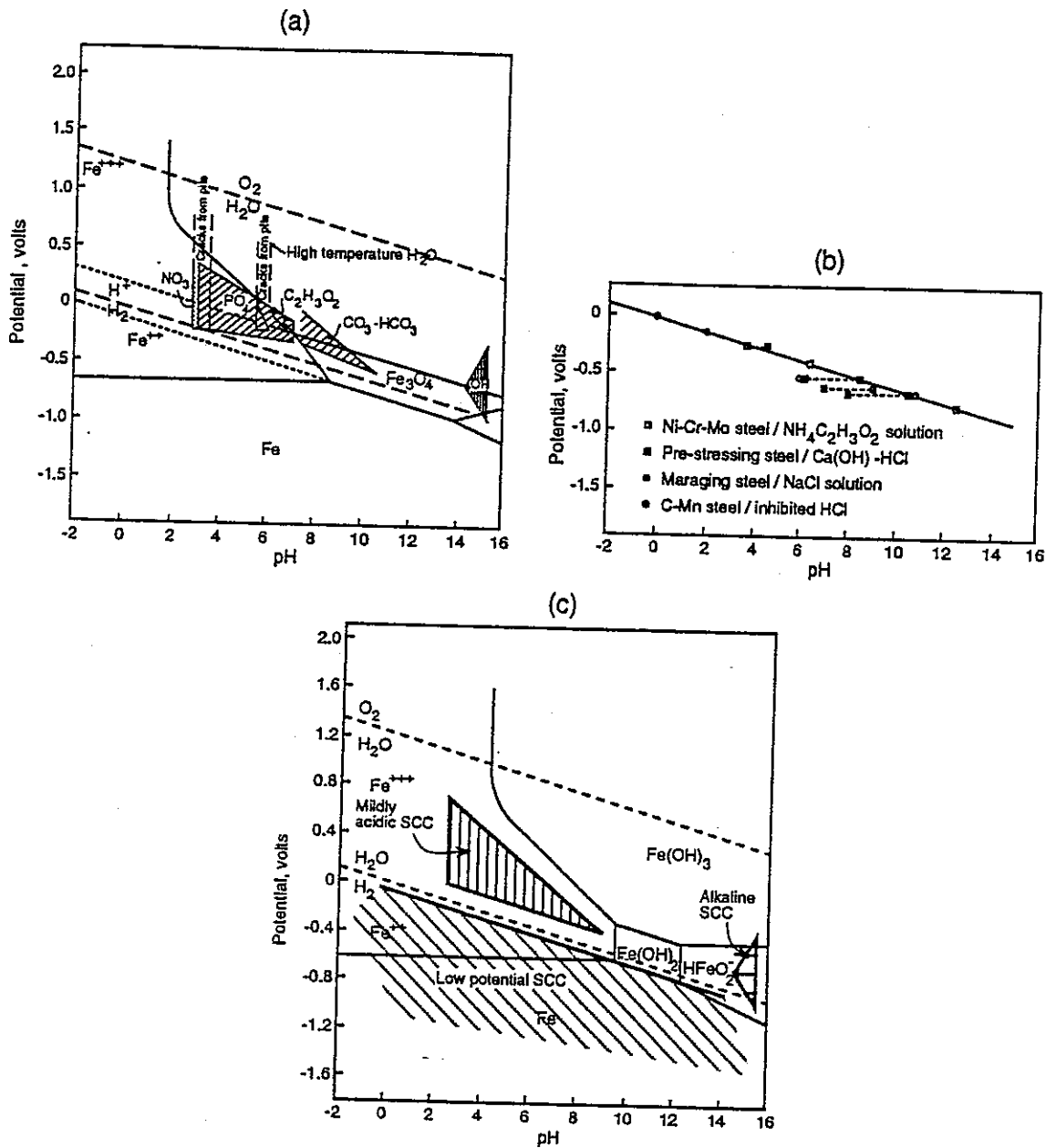


Figure 3.3.0-4 Regions of occurrence for different modes of SCC for low alloy steels exposed to aqueous solutions. (a) Shaded regions show occurrence of SCC above the water/hydrogen equilibria. Adapted from Congleton et al. (b) Line shows the potential below which hydrogen SCC occurs. Adapted from Parkins. (c) Schematic synthesis showing three submodes of SCC.



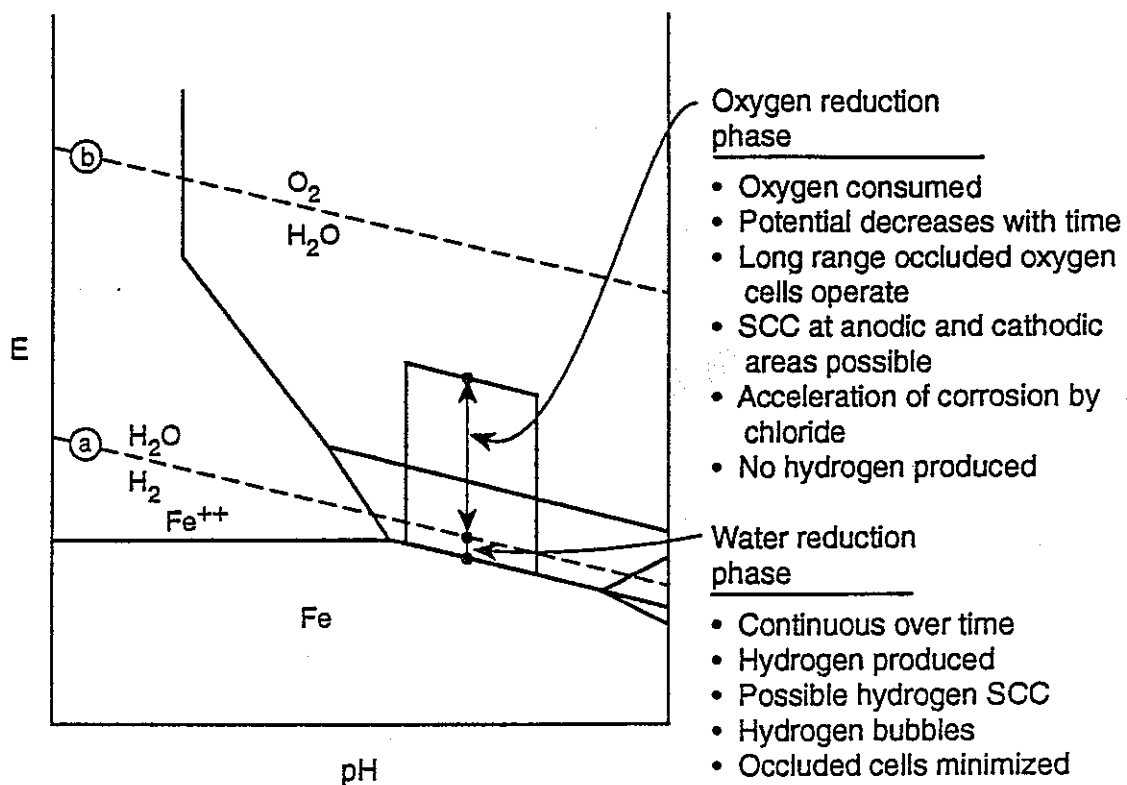


Figure 3.3.0-5 Schematic view of the environmental phases on the surface of containers depending on whether the primary oxidizer is oxygen or water. Processes which may occur in each of these phases are noted.

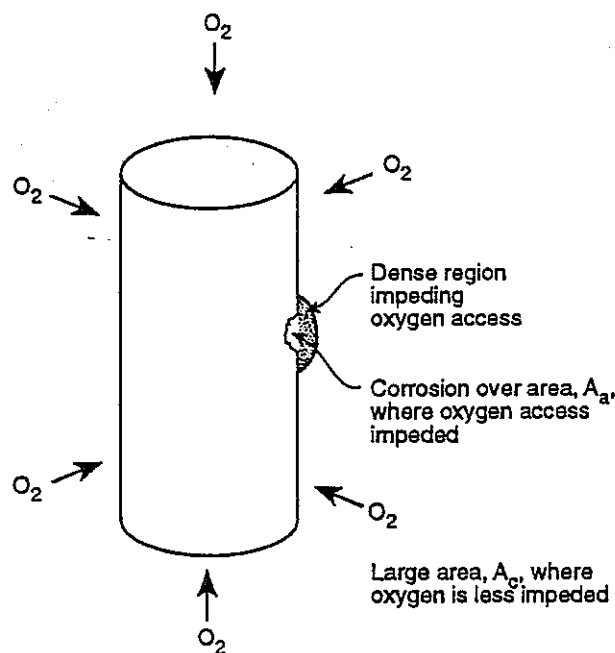


Figure 3.3.0-6 Schematic view of a container in an environment rich in oxygen. For the container in bentonite this figure suggests that the water in bentonite is saturated with oxygen.

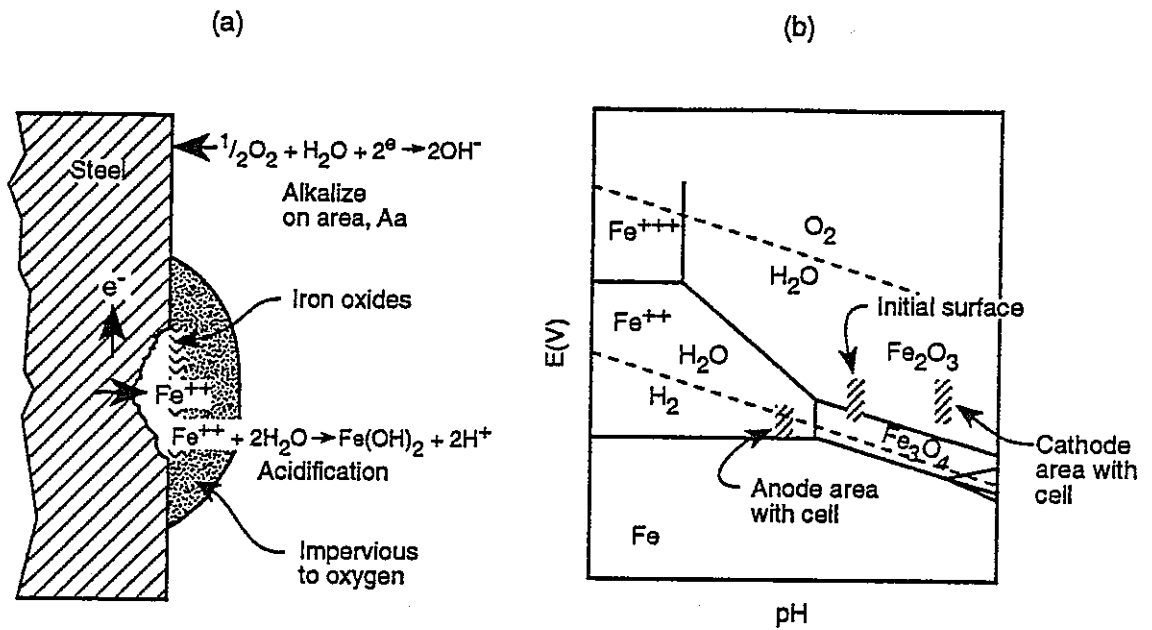


Figure 3.3.0-7 Schematic view of occluded oxygen cell. The electrochemical conditions of the initial surface without the cell are indicated by "initial surface." Conditions after the occlusion are indicated by the anodic and cathodic areas. The main chemical reactions are shown.

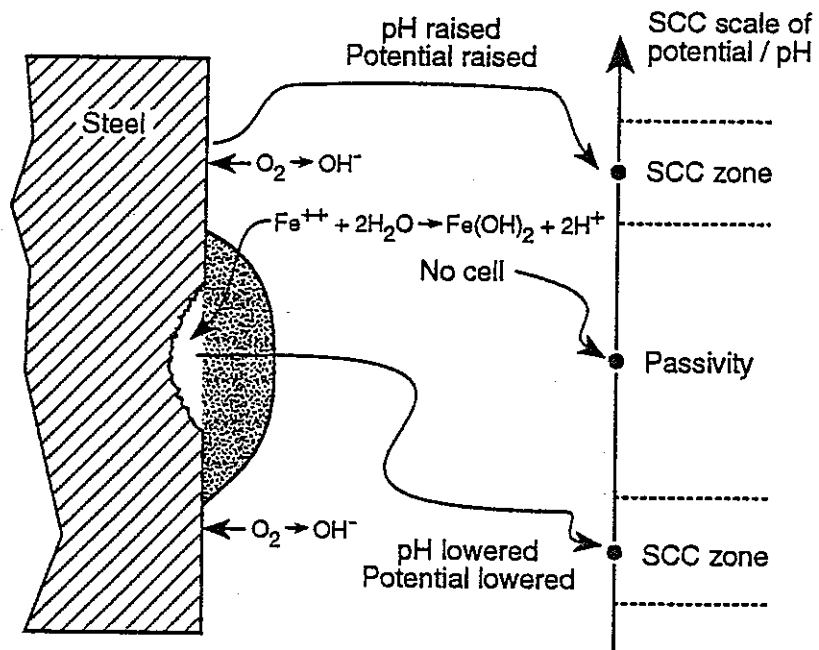


Figure 3.3.0-8 Schematic view of local cell action where different environments are produced on anodic and cathodic areas and these environments lead to different modes of corrosion.

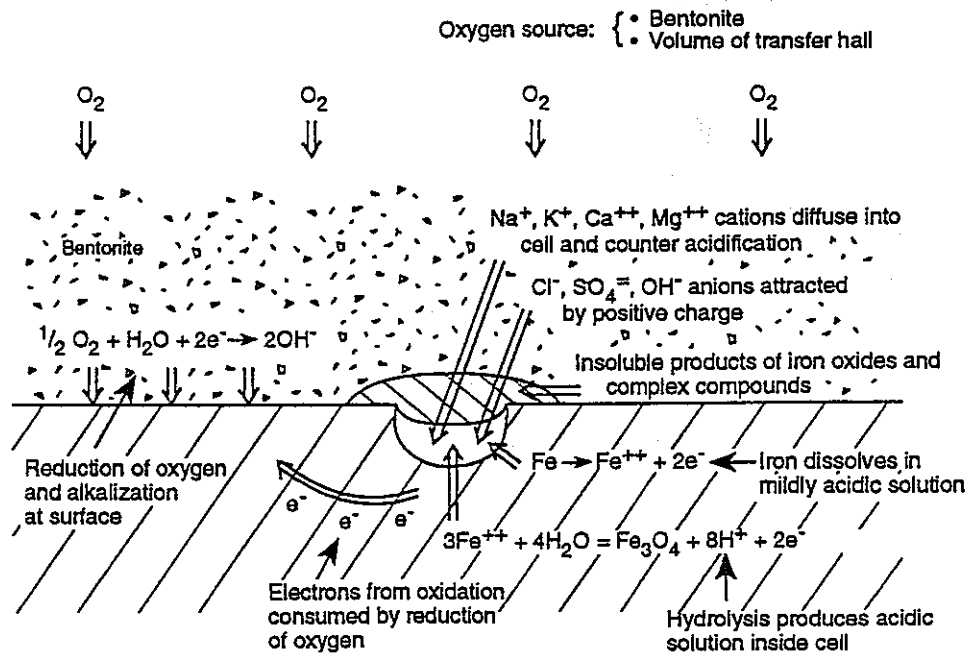


Figure 3.3.0-9 Schematic illustration of processes which affect the initiation, propagation and shape of corrosion in an occluded cell.

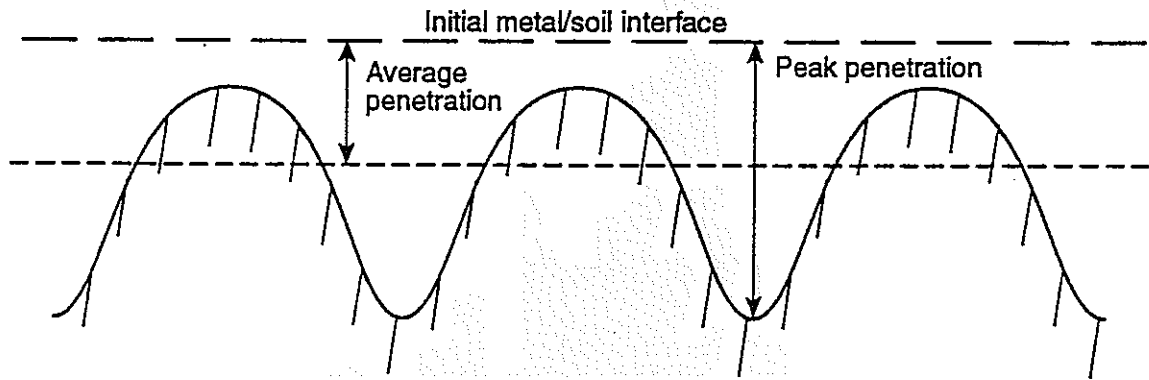


Figure 3.5.0-1 Schematic cross sectional view of non-uniform general corrosion.

Table 3.5.0-1

Types and Shapes of Steels Together with  
Number of Sites in the Romanoff Study.

<u>Type of Steel</u>	<u>Shape</u>	<u>Number of Sites</u>
Open-hearth iron	1.5 and 3.0" pipe	75
Wrought iron	1.5" pipe	47
Bessemer steel	1.5" pipe	47
Bessemer steel (scale free)	1.5" pipe	47
Bessemer steel	3.0" pipe	47
Open-hearth steel	3.0" pipe	47
Open-hearth steel (0.22 w/o Cu)	3.0" pipe	47

6 . M. Romanoff, *Underground Corrosion*, NACE, Houston, 1989

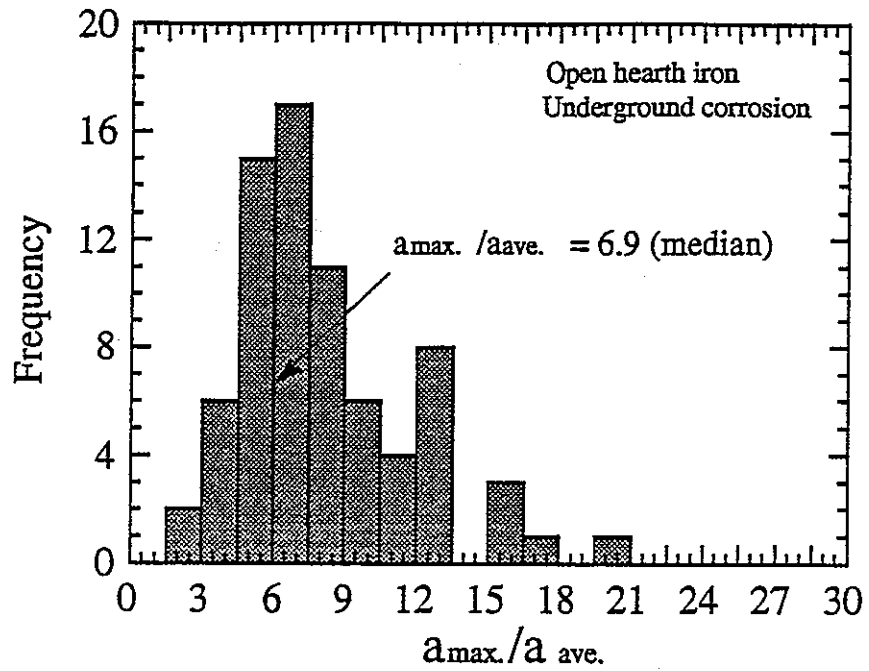


Figure 3.5.0-2 Histogram of frequency versus  $a_{max}/a_{avg}$  for open-hearth iron specimens.

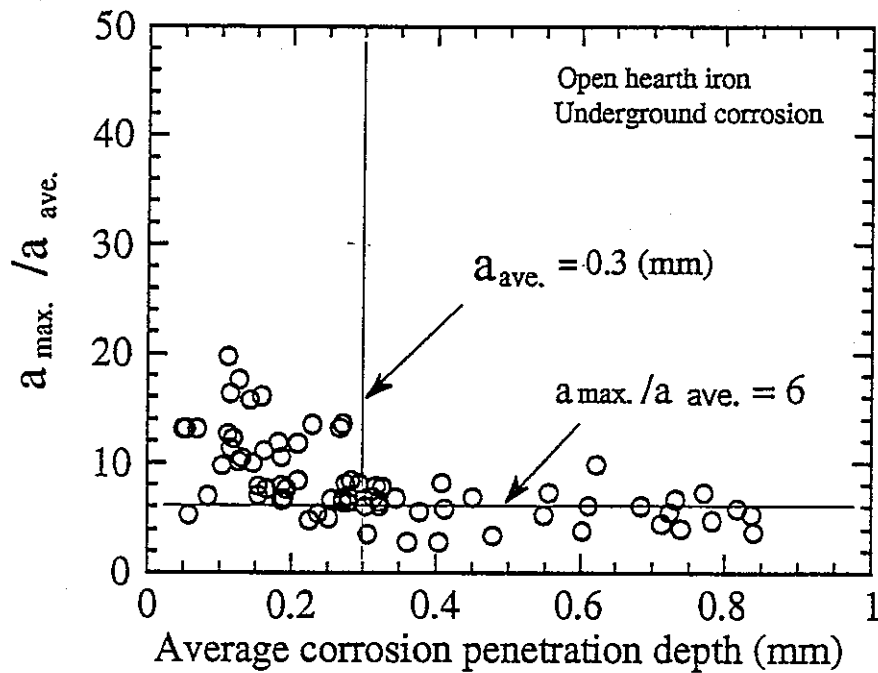


Figure 3.5.0-3 The ratio,  $a_{max}/a_{avg}$ , versus average corrosion depth for open hearth iron.

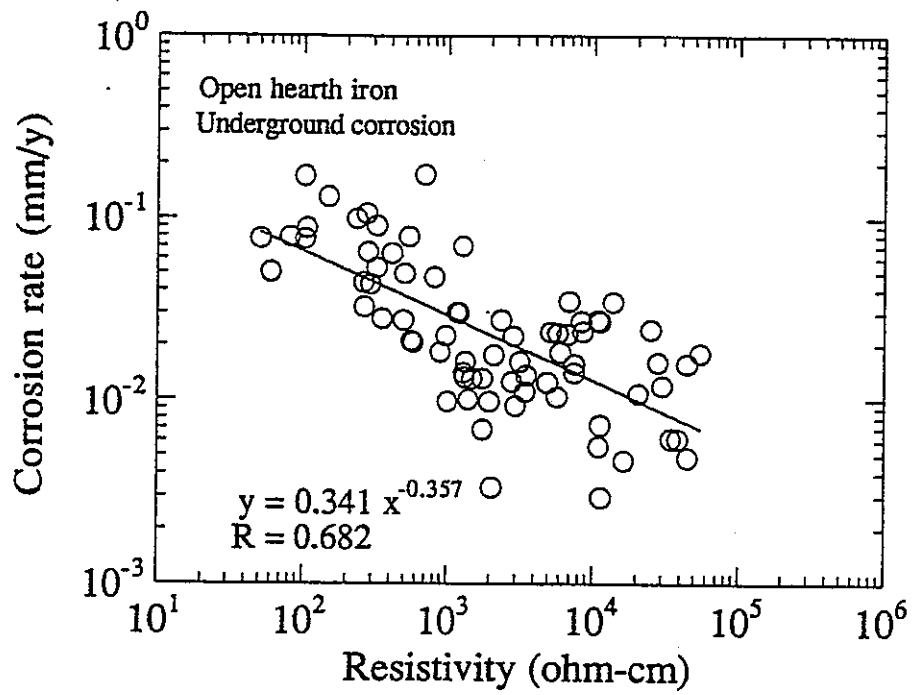


Figure 3.5.0-4 Average corrosion rate,  $a_{avg}$ , versus resistivity for open hearth iron specimens.

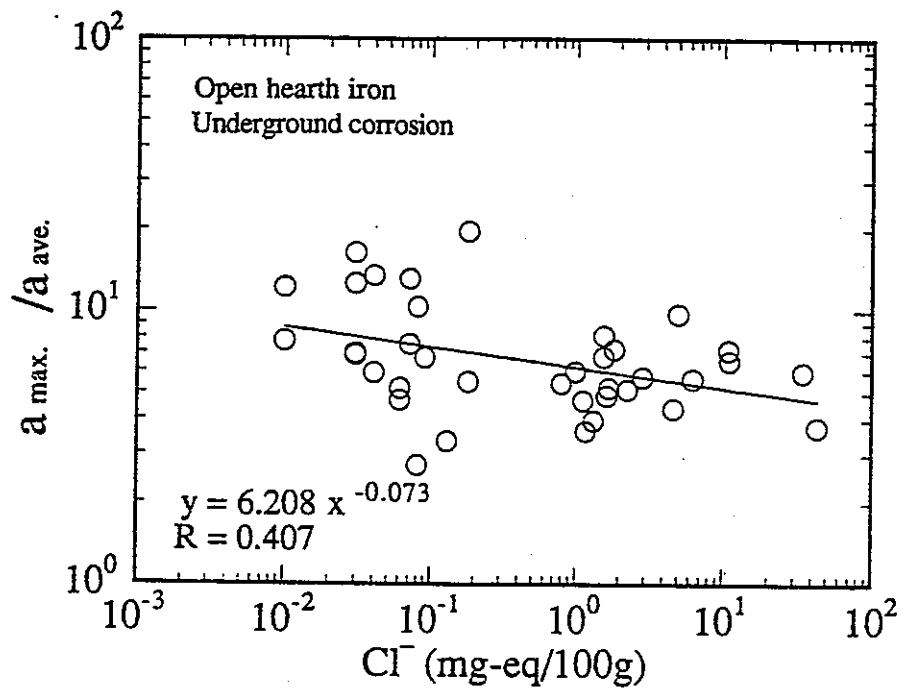


Figure 3.5.0-5  $a_{max}/a_{avg}$  versus chloride concentration for open-hearth iron.

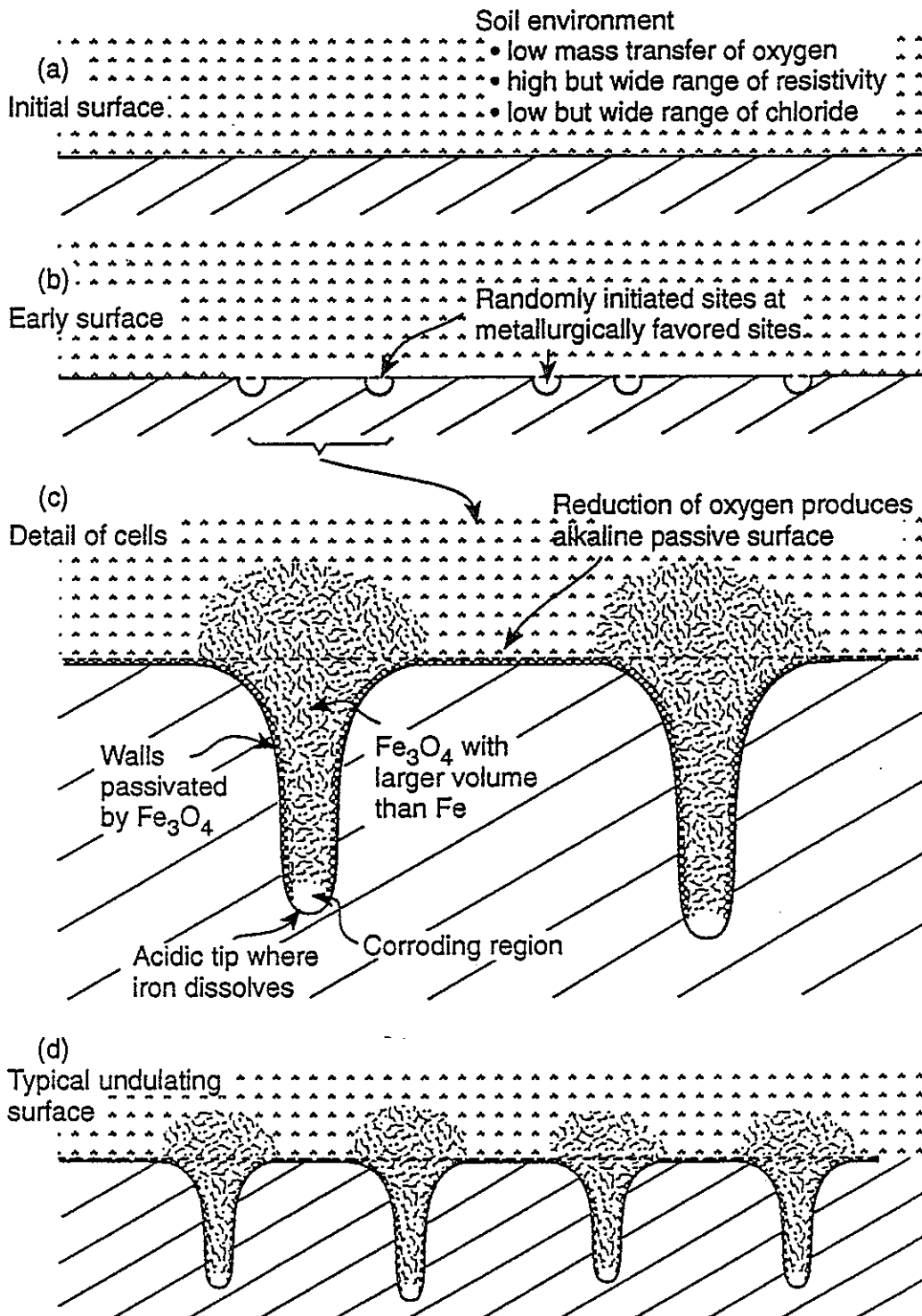


Figure 3.5.0-6 Schematic views of steps in the progress of non-uniform general corrosion. Progress shown from (a) initial surfaces, through (b) early initiation, to (c) detailed view of propagating cells, to (d) steady corroding surface.



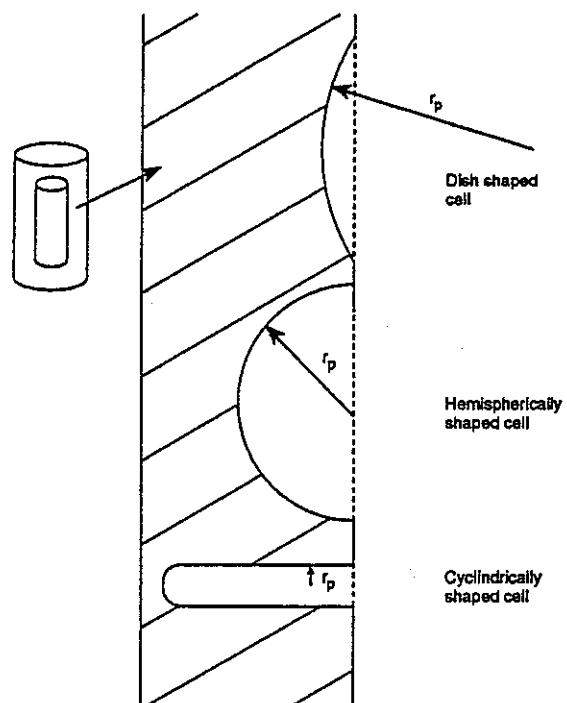


Figure 3.6.0-1 Schematic view of corrosion morphologies of large occluded cells in the dish, hemispherical and cylindrical geometries. The radii are given as  $r_p$ .

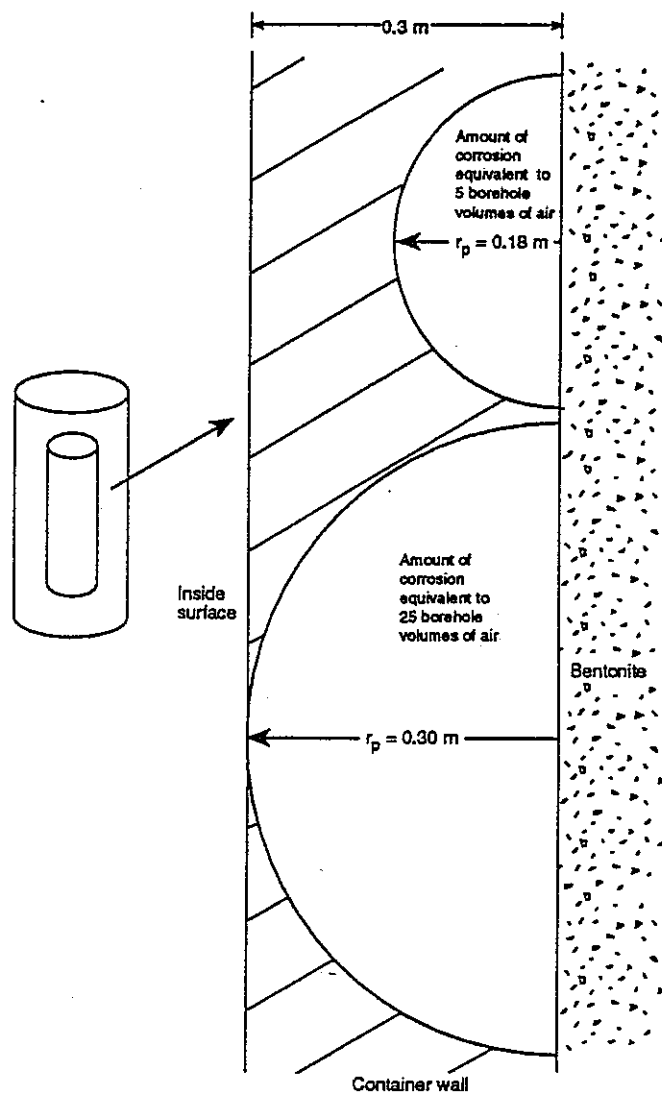


Figure 3.6.0-2 Schematic view of a pit produced by consuming 5 borehole volumes of air and one consuming 25 borehole volumes.

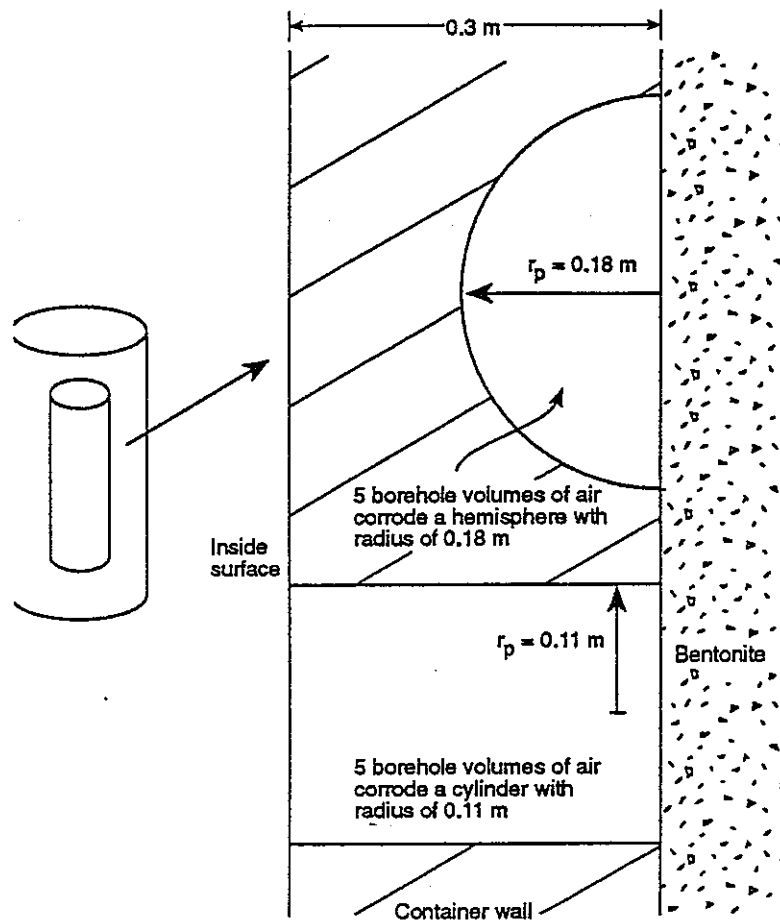


Figure 3.6.0-3 Schematic view of large cells in the container wall of 0.3 m for a hemispherical and cylindrical pit both based on consuming five borehole volumes of oxygen in air.

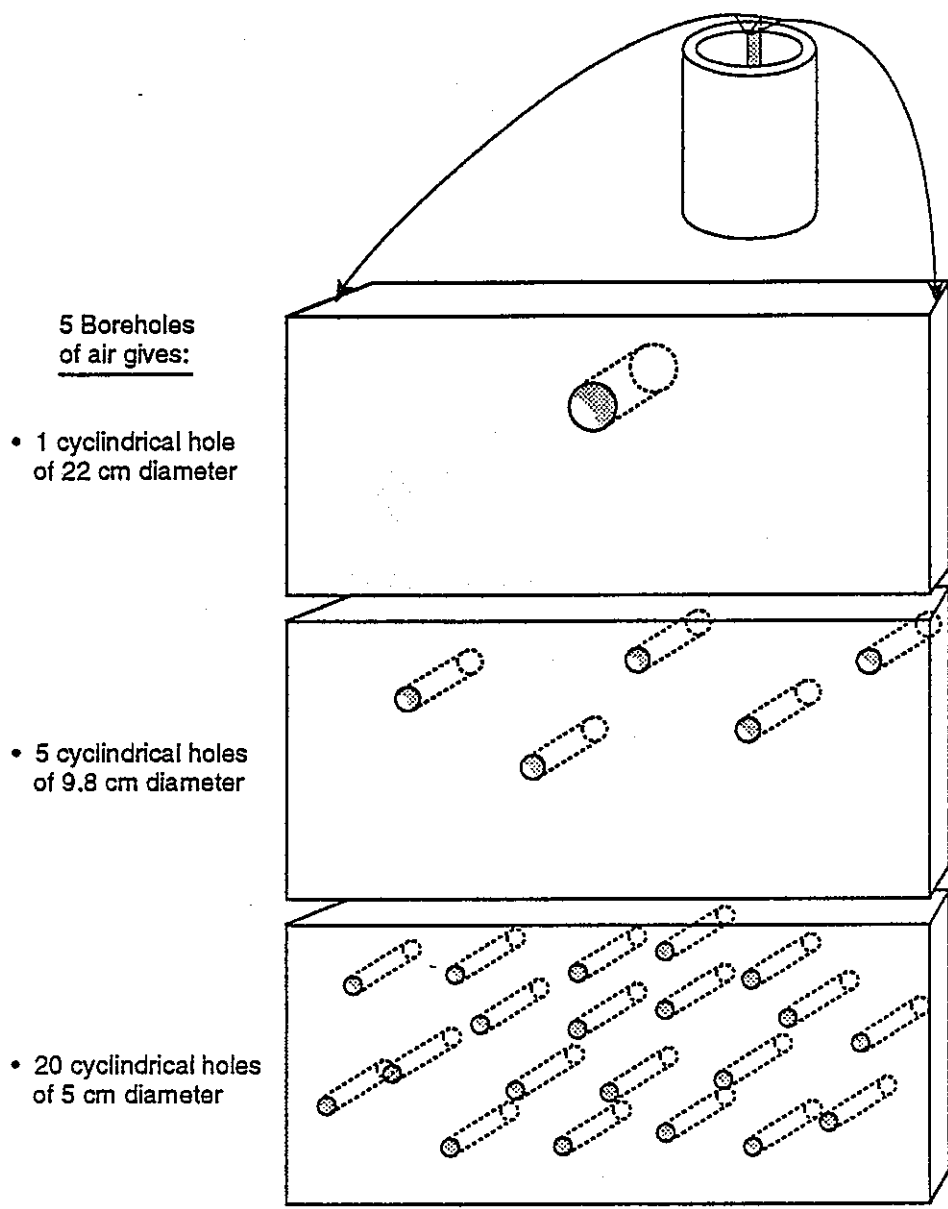


Figure 3.6.0-4 Effect of diameter on the number of cylindrical penetrations. Schematic views for 1, 5 and 20 holes of diameters 22, 9.8 and 5 cm diameters respectively. Views shown in terms of the container wall rolled out flat. Distribution of holes random and arbitrarily shown.

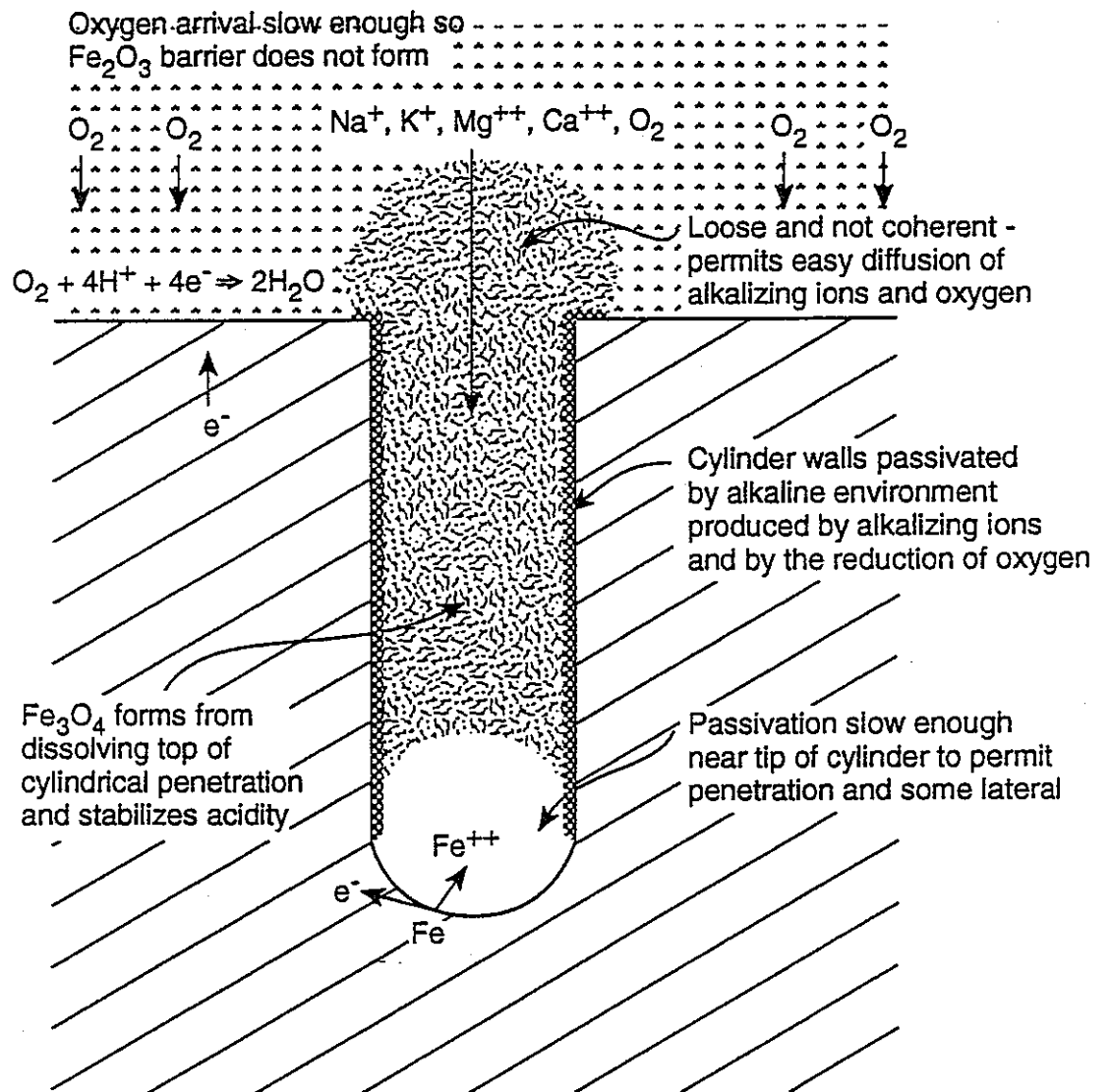


Figure 3.6.0-5 Schematic view of features which favor cylindrical cells.

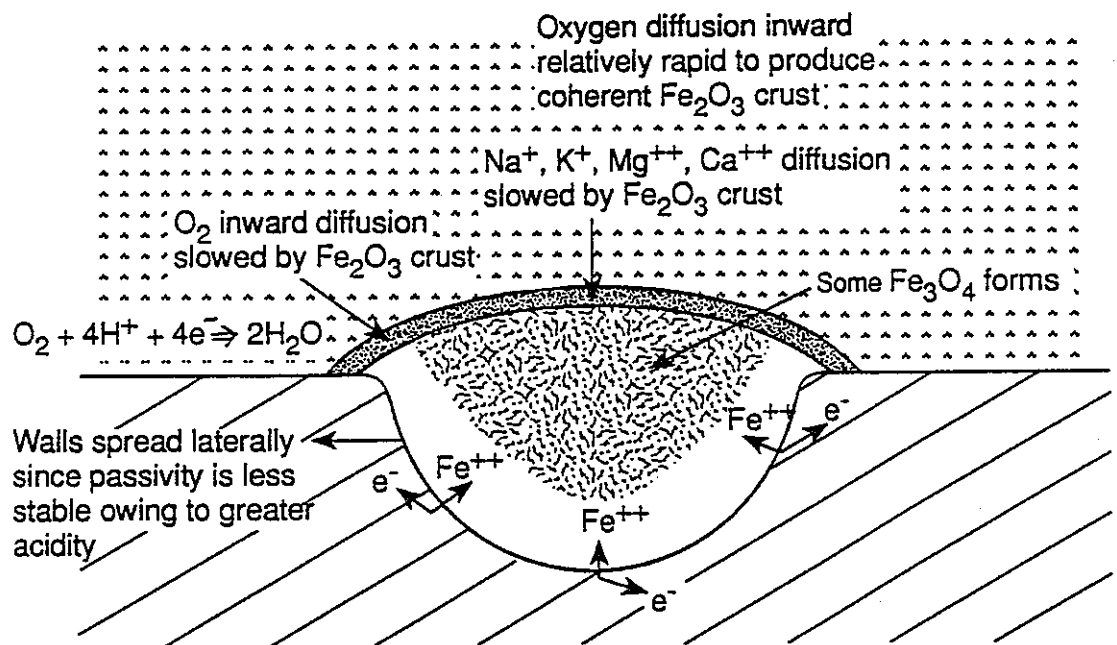


Figure 3.6.0-6 Schematic view of features which favor hemispherical cells

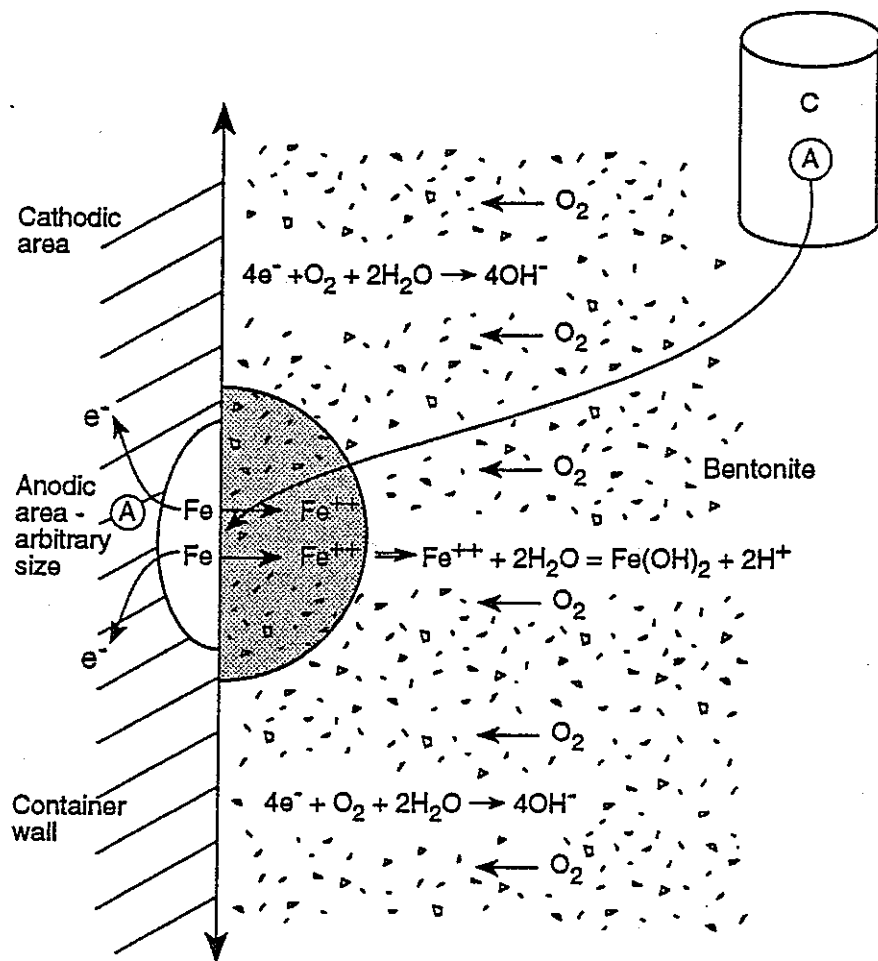


Figure 3.8.0-1 Schematic view showing a cell starting on the outside surface of a container and the formation of a shaded region rich in iron and lower in acidity. A on the container indicates a local anodic area and C indicates that the rest of the container acts as a cathodic area.

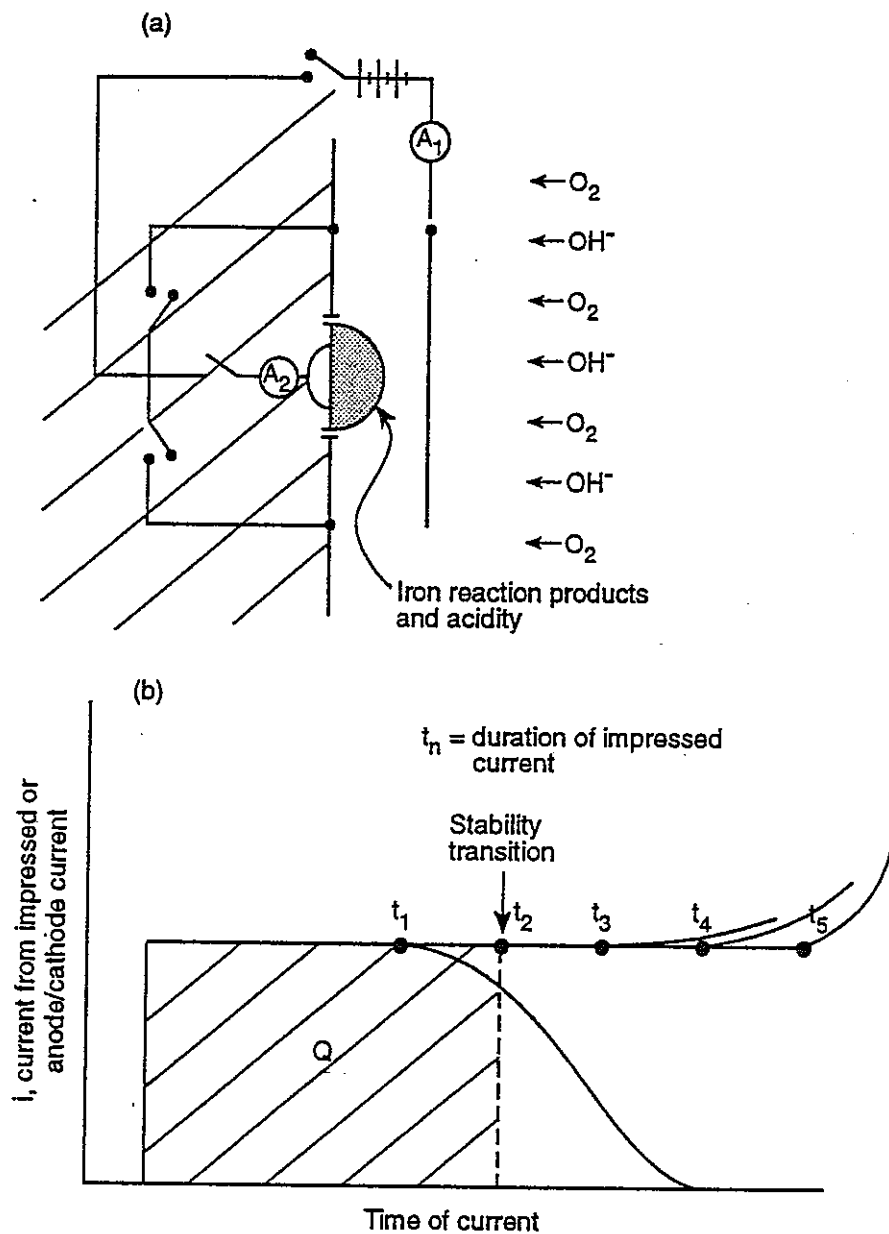
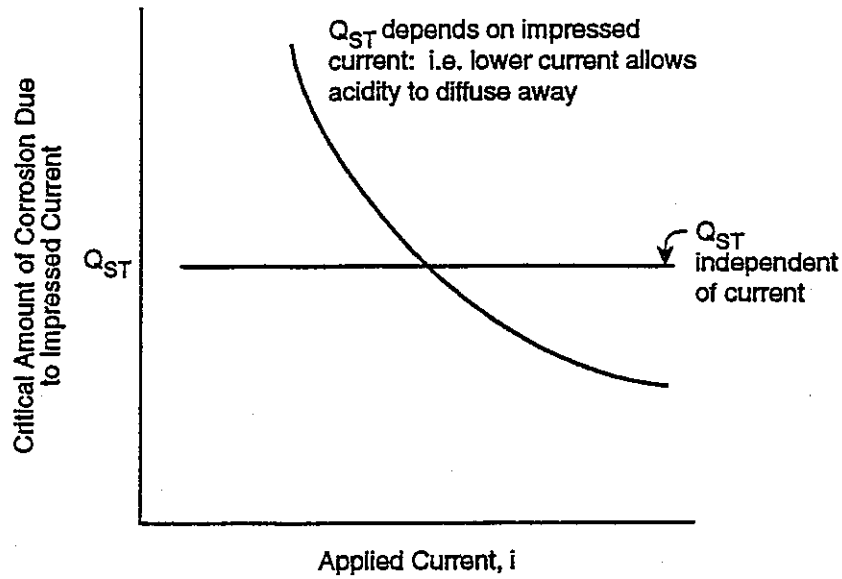


Figure 3.8.0-2. (a) Schematic view of circuit for imposing current and for measuring current between anodic and cathodic areas. (b) Schematic view of current versus time for initial times,  $t_n$ , of impressed current and the decay or increase of current between the anode and cathode after the impressed current is turned off.





$Q_{ST}$  provides criterion for magnitude of initiation transients

Figure 3.8.0-3: Schematic view of the critical amount of corrosion due to impressed current versus the applied current. The critical amount of corrosion,  $Q_{ST}$ , is that above which the cell will self propagate.

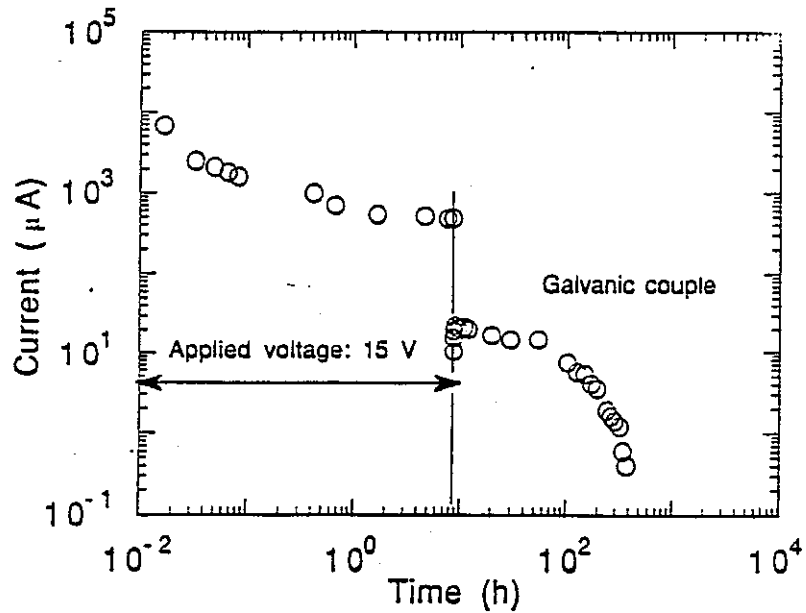
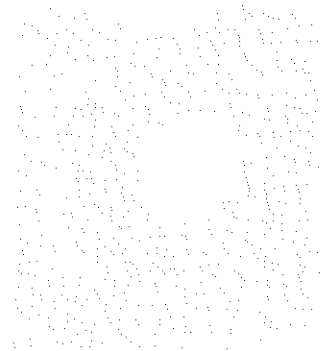
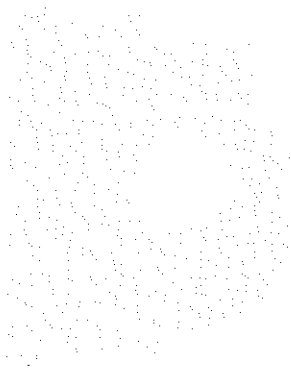


Figure 3.8.0-4: Current versus time for a cell in which current was initially impressed on an anodic area and then the current was stopped and the galvanic current between the anodic and cathode were measured. Anode exposed to 30%  $H_2O$  + bentonite and the cathode was exposed to the same environment but in equilibrium with air and 100% relative humidity.

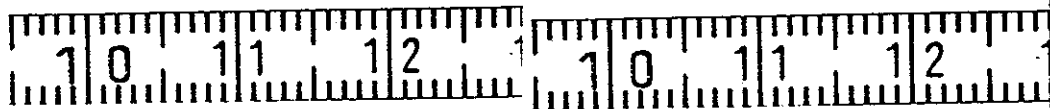
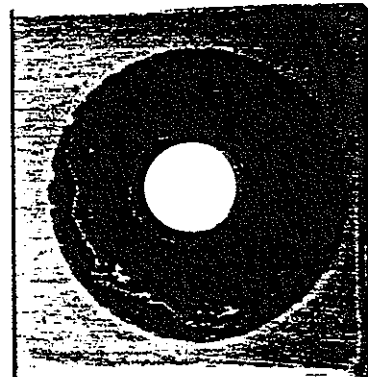
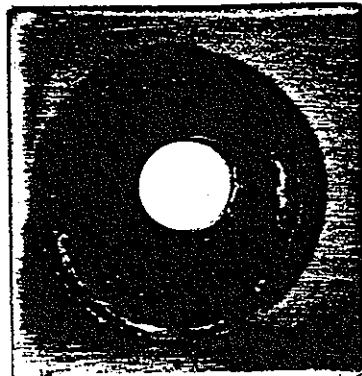
#### 4. 付録

付録として、すきま腐食再不動態化電位測定後の試験片の腐食部写真、および、すきま腐食再不動態化電位測定記録（電位／電流－時間関係記録）を添付する。



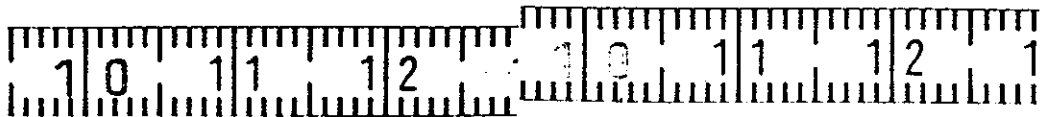
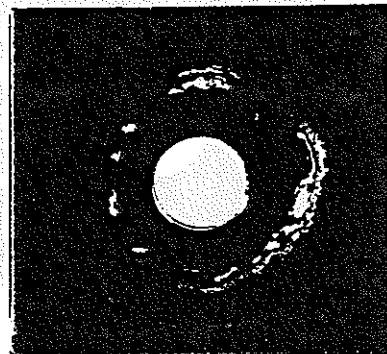
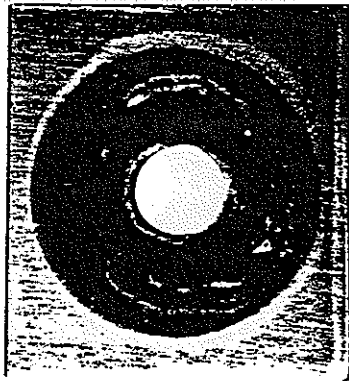
試験番号	S001
供試材	Ti-Gr. 1
試験溶液	0.5% [NaCl] (+ 0 ppm [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ])
試験温度	90°C
試験前 pH	5.37
E <sub>R, CREV</sub>	-32 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



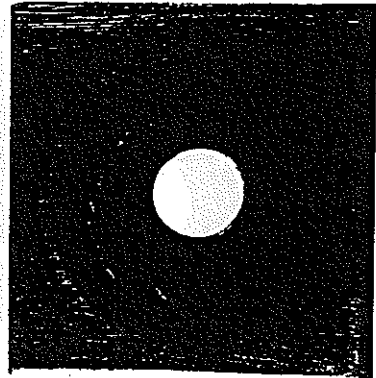
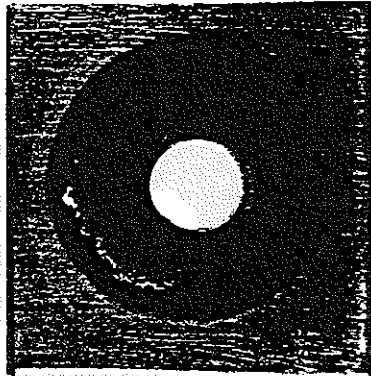
試験番号	S002
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.5% [NaCl] (+ 0 ppm [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ])
試験温度	90℃
試験前pH	5.37
E <sub>R</sub> , CREV	-23 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



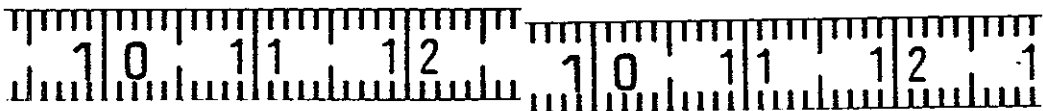
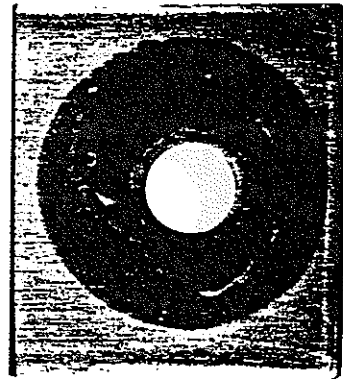
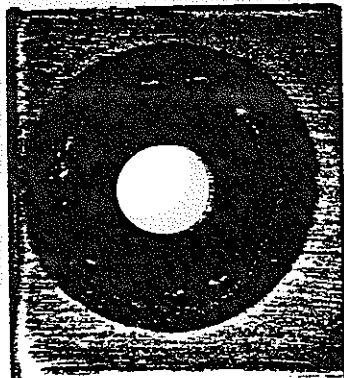
試験番号	S051
供試材	Ti-Gr. 1
試験溶液	0.5% [NaCl] + 50 ppm [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
試験温度	90℃
試験前 pH	5.42
E <sub>R, CREV</sub>	91 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



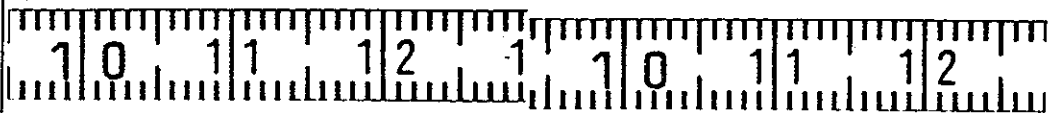
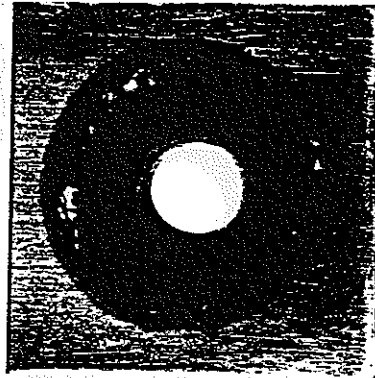
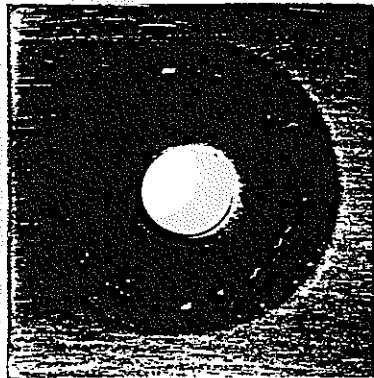
試験番号	S052
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.5% [NaCl] + 50 ppm [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
試験温度	90°C
試験前pH	5.42
E <sub>R, CREV</sub>	17 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



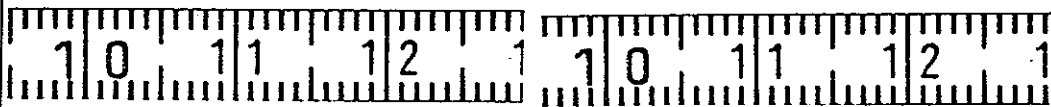
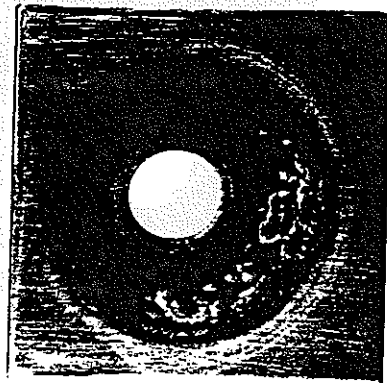
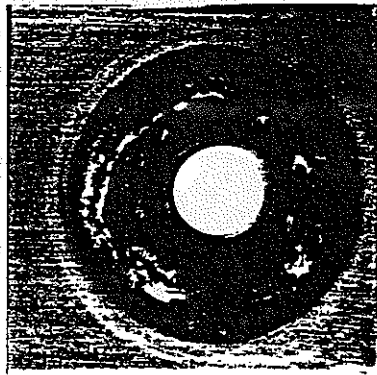
試験番号	S053
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.5% [NaCl] + 50 ppm [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
試験温度	90℃
試験前pH	5.42
E <sub>R</sub> , CREV	-47 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



試験番号	S031
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.5% [NaCl] + 3000 ppm [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
試験温度	90℃
試験前pH	5.51
ER, CREV	36 V vs. SHE

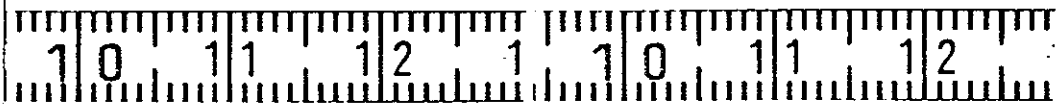
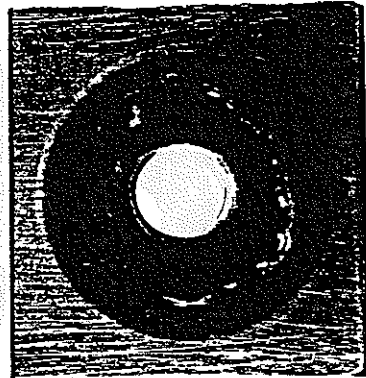
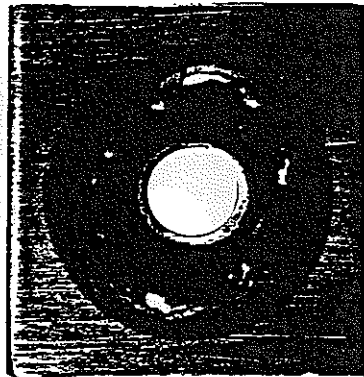
試験後の腐食部写真





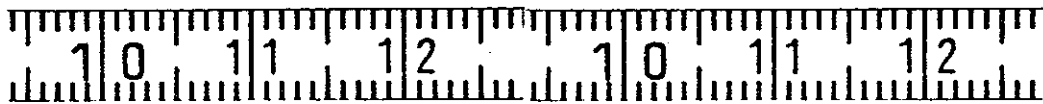
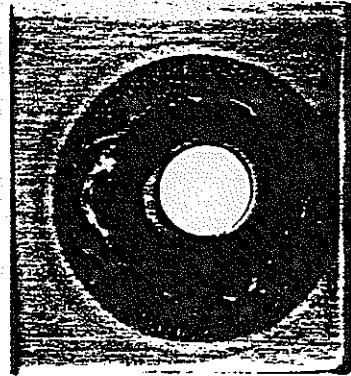
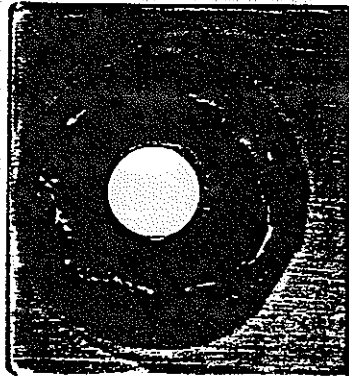
試験番号	S032
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.5% [NaCl] + 30000 ppm [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
試験温度	90°C
試験前pH	5.51
E <sub>R</sub> , CREV	109 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



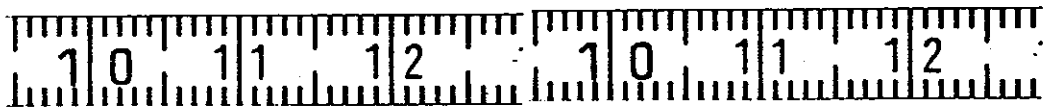
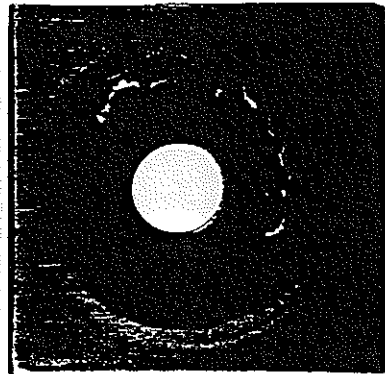
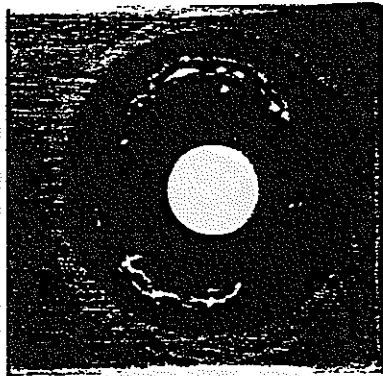
試験番号	HC01
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.5% [NaCl] (+ 0 ppm [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ])
試験温度	90℃
試験前pH	5.24
E <sub>R</sub> , CREV	-32 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



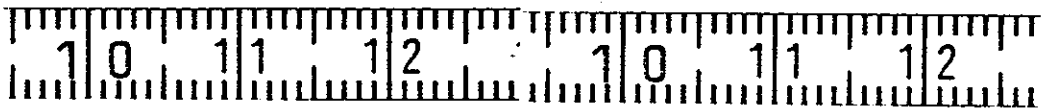
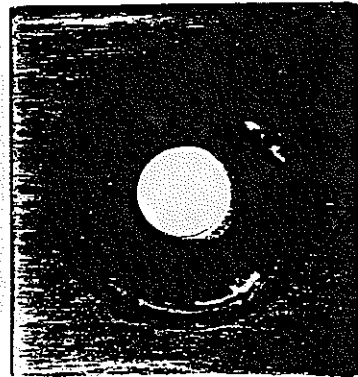
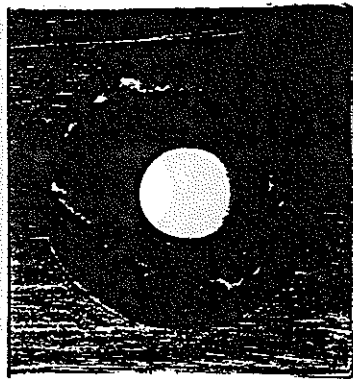
試験番号	HC02
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.5% [NaCl] (+ 0 ppm [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ])
試験温度	90℃
試験前pH	5.24
E <sub>R, CREV</sub>	-42 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



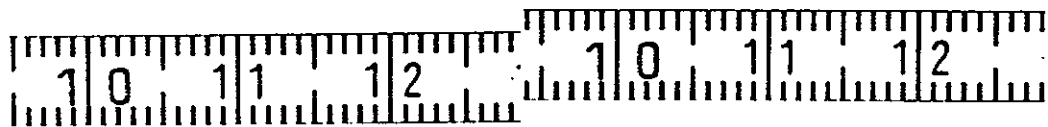
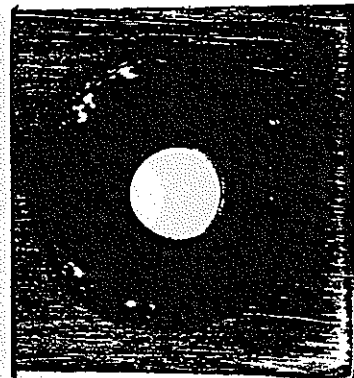
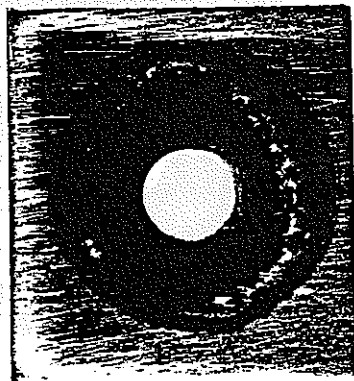
試験番号	HC21
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.5% [NaCl] + 200 ppm [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
試験温度	90℃
試験前pH	7.68
E <sub>R</sub> , CREV	23 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



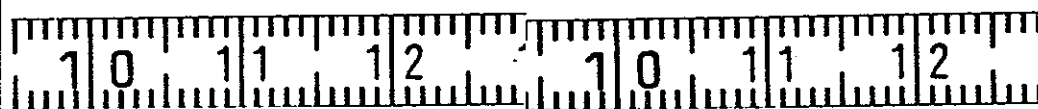
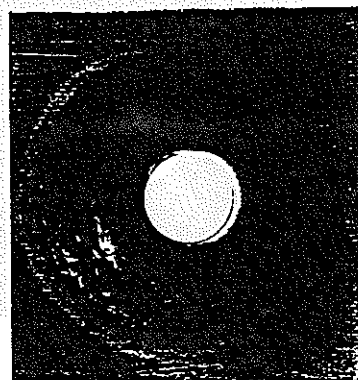
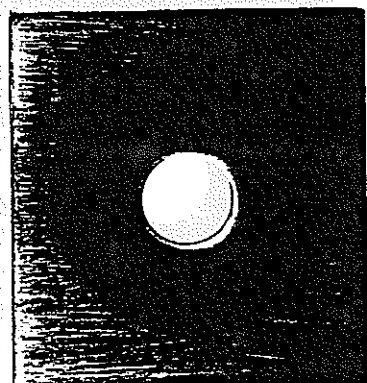
試験番号	HC22
供試材	Ti-Gr. 1
試験溶液	0.5% [NaCl] + 200 ppm [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
試験温度	90℃
試験前pH	7.68
E <sub>R</sub> , CREV	-11 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



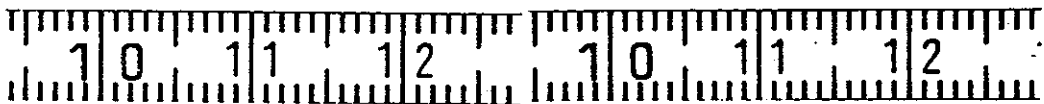
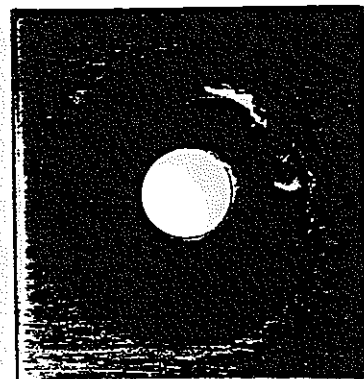
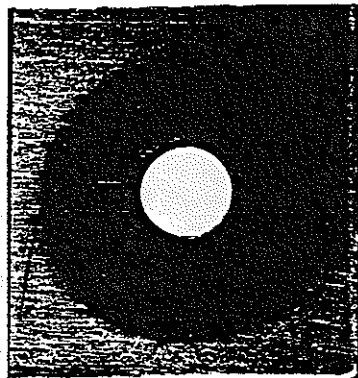
試験番号	BR011
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.1% [NaBr]
試験温度	90℃
試験前pH	5.25
$E_{R, CREV}$	95 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



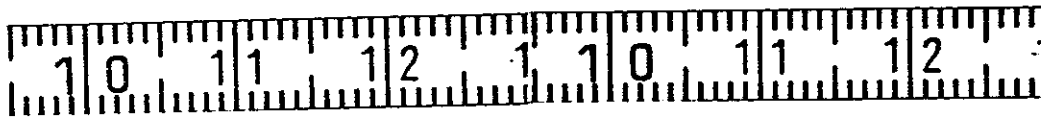
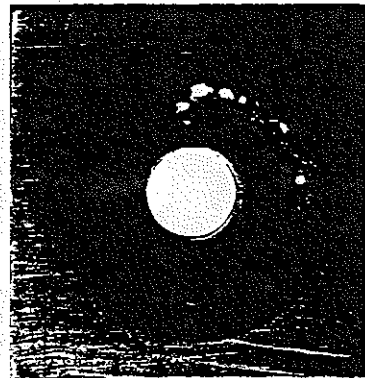
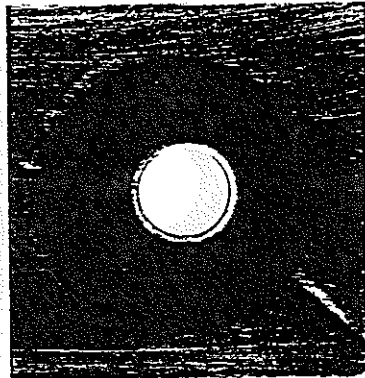
試験番号	BR012
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.1% [NaBr]
試験温度	90℃
試験前pH	5.25
$E_{R, CREV}$	62 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



試験番号	BR0351
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.35% [NaBr]
試験温度	90℃
試験前pH	5.30
$E_R, CREV$	-91 V vs. SHE

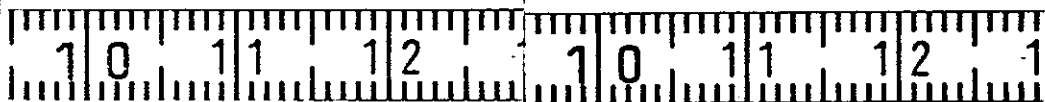
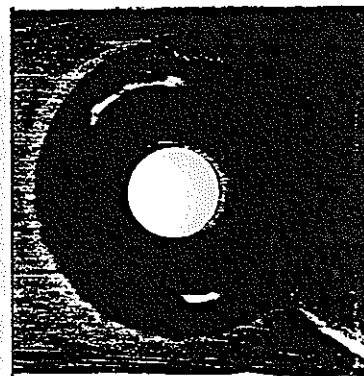
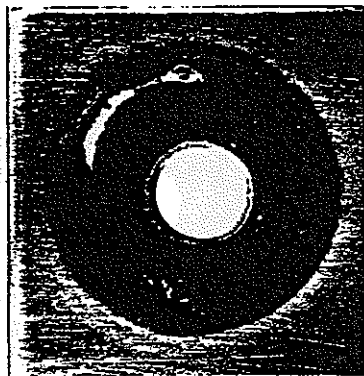
試験後の腐食部写真





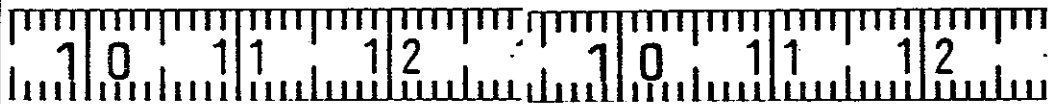
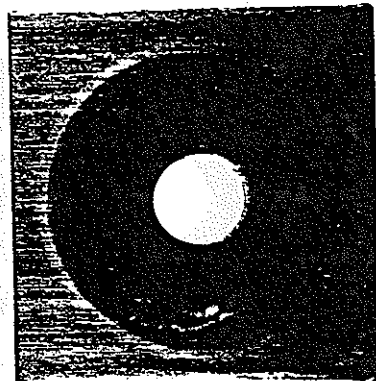
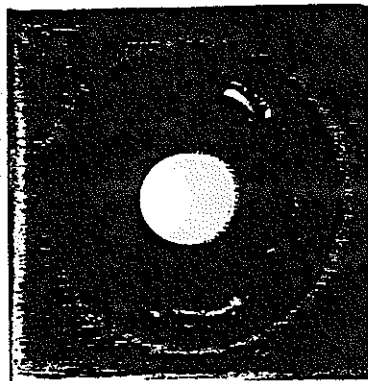
試験番号	BR0352
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	0.35% [NaBr]
試験温度	90°C
試験前pH	5.30
$E_{R, CREV}$	64 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



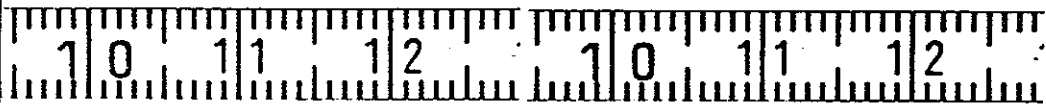
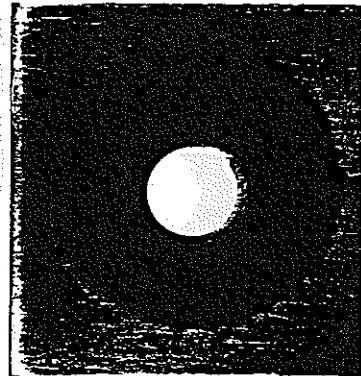
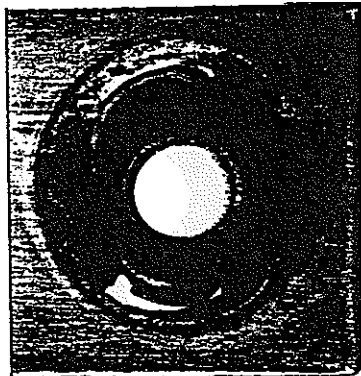
試験番号	BR101
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	1.0% [NaBr]
試験温度	90℃
試験前pH	5.19
$E_R, CREV$	136 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



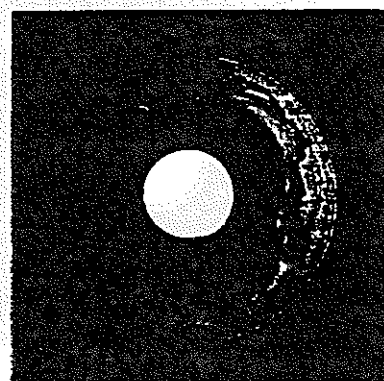
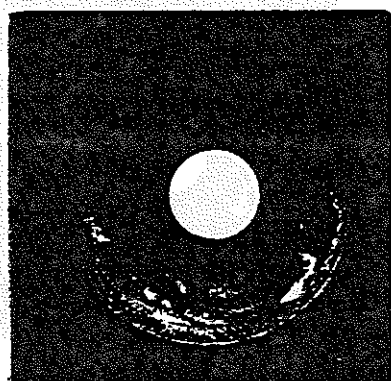
試験番号	BR102
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	1.0% [NaBr]
試験温度	90°C
試験前pH	5.19
E <sub>R, CREV</sub>	-19 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



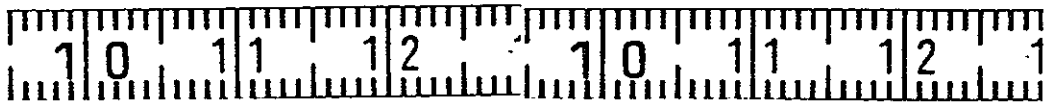
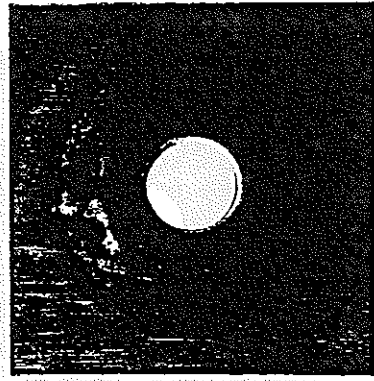
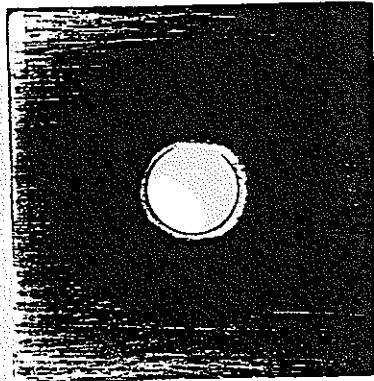
試験番号	BR351
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	3.5% [NaBr]
試験温度	90℃
試験前pH	5.04
$E_{R, CREV}$	-188 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



試験番号	BR352
供試材	Ti-Gr.1
試験溶液	3.5% [NaBr]
試験温度	90℃
試験前pH	5.04
$E_R, CREV$	-68 V vs. SHE

試験後の腐食部写真



試験番号 S001

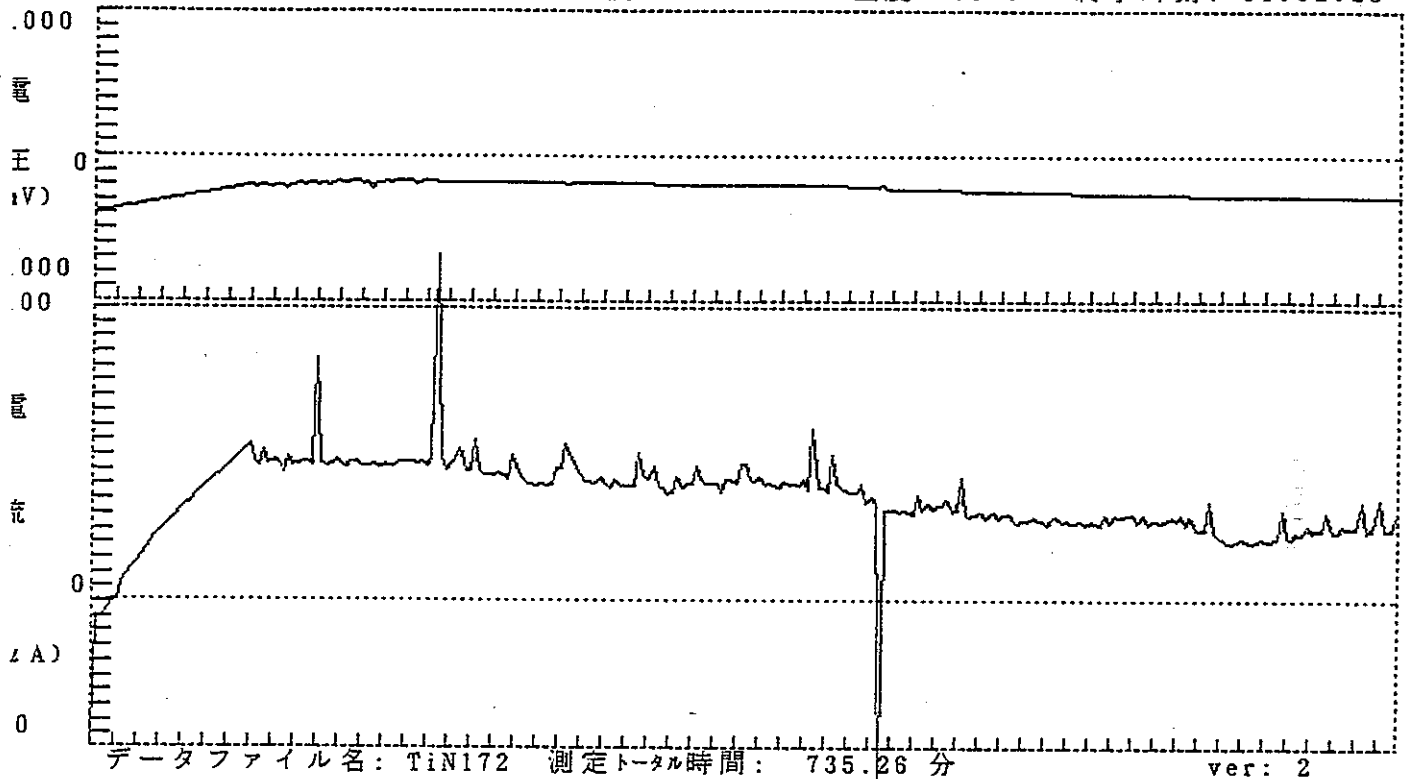
r 電位: -276 mV  
然電位: -389 mV

【ER 測定】

日付: 91/09/28

開始時刻: 13:37:06

試料: Ti-Gr.1 液: 0.5%NaCl 温度: 90°C 終了時刻: 01:52:23



PHASE 2 START POTENTIAL: -198 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 120.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: -175 mV  
ER 電位 : -276 mV

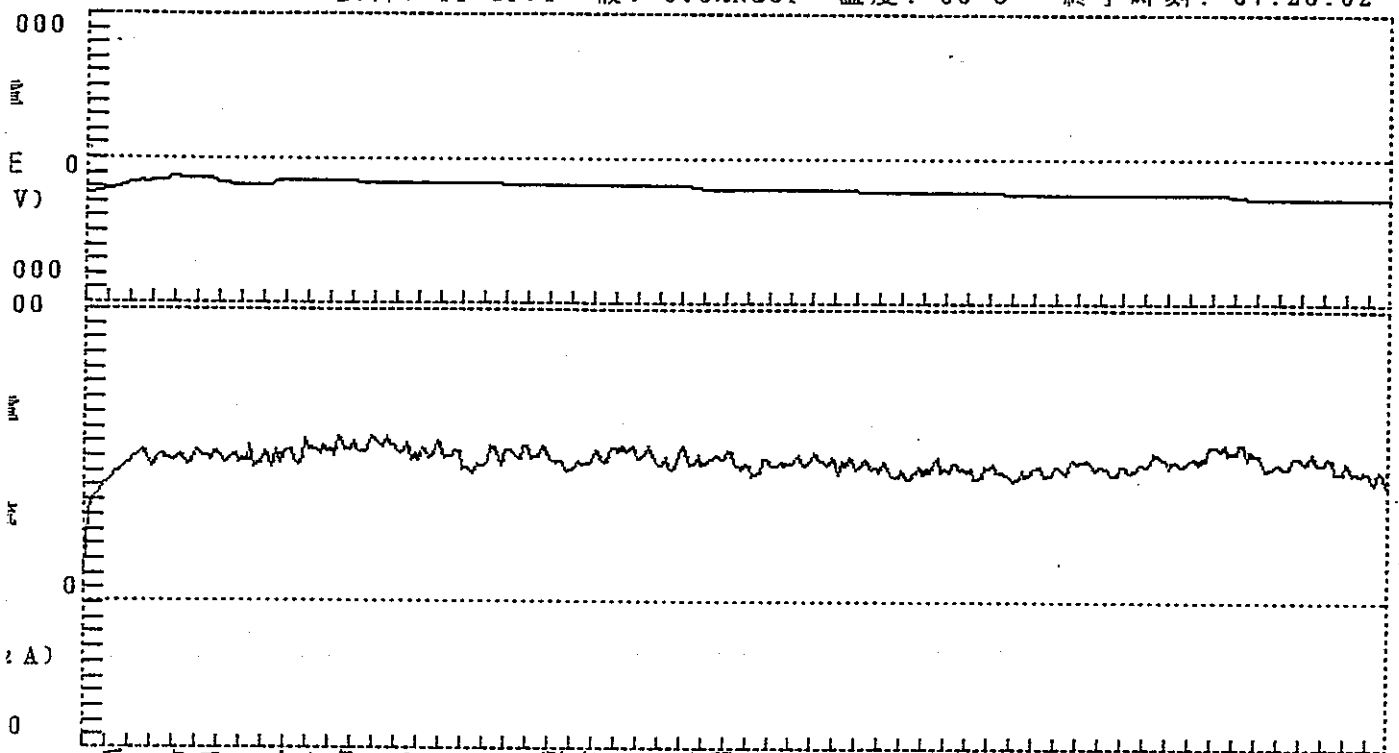
試験番号 S002

r 電位: -267 mV  
然電位: -247 mV

【ER 測定】

日付: 91/10/08  
開始時刻: 13:57:35  
終了時刻: 07:28:02

試料: Ti-Gr.1 液: 0.5%NaCl 温度: 90°C



データファイル名: TN174 測定トータル時間: 1050.43 分 er: 3

PHASE 2 START POTENTIAL: -155 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 120.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: -156 mV  
ER 電位 : -267 mV

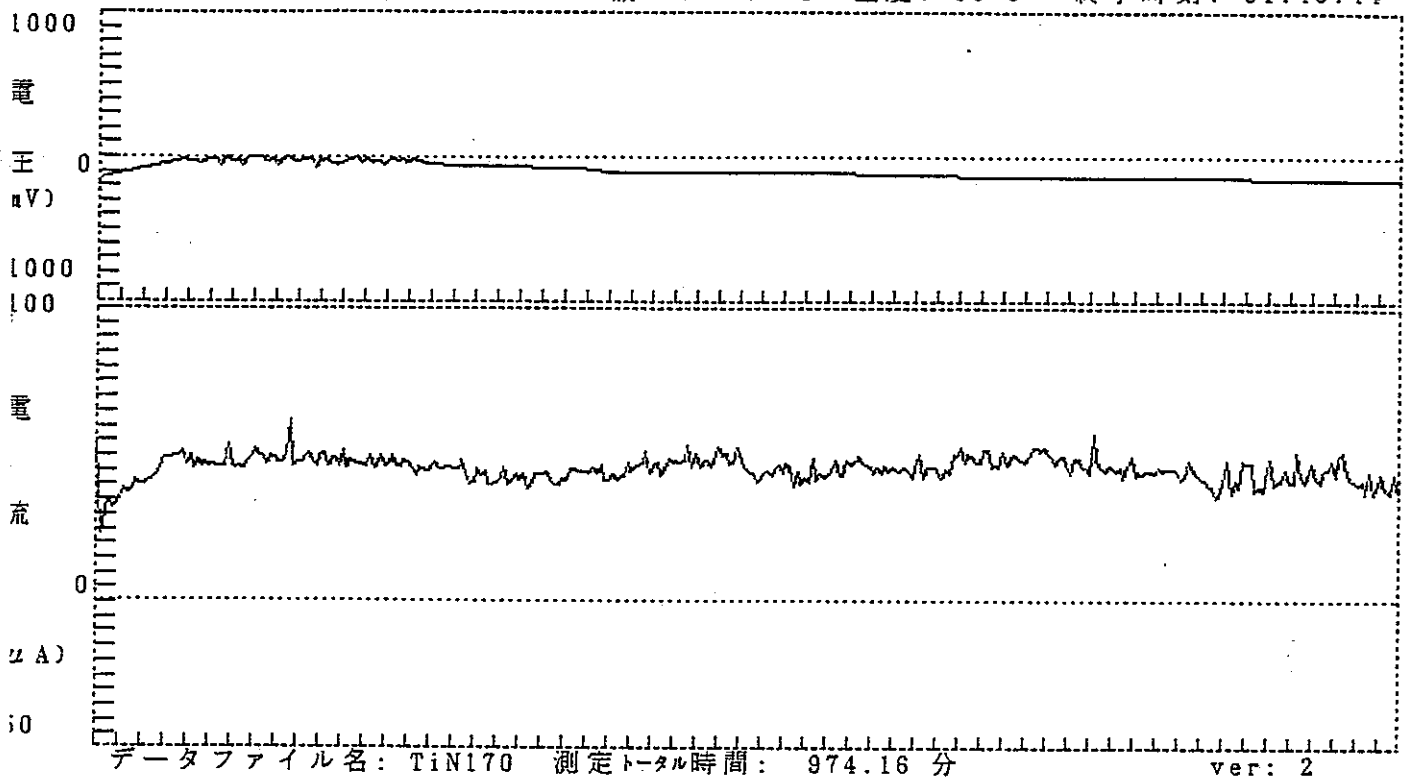
試験番号 S051

r 電位: -152.7 mV  
然電位: -145.7 mV

【ER 測定】

日付: 91/09/19  
開始時刻: 09:32:33  
終了時刻: 01:46:44

試料: Ti-Gr.1 液: 0.5%NaCl 温度: 90°C



PHASE 2 START POTENTIAL: -15.8 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 180.06 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: -20.8 mV  
ER 電位 : -152.7 mV



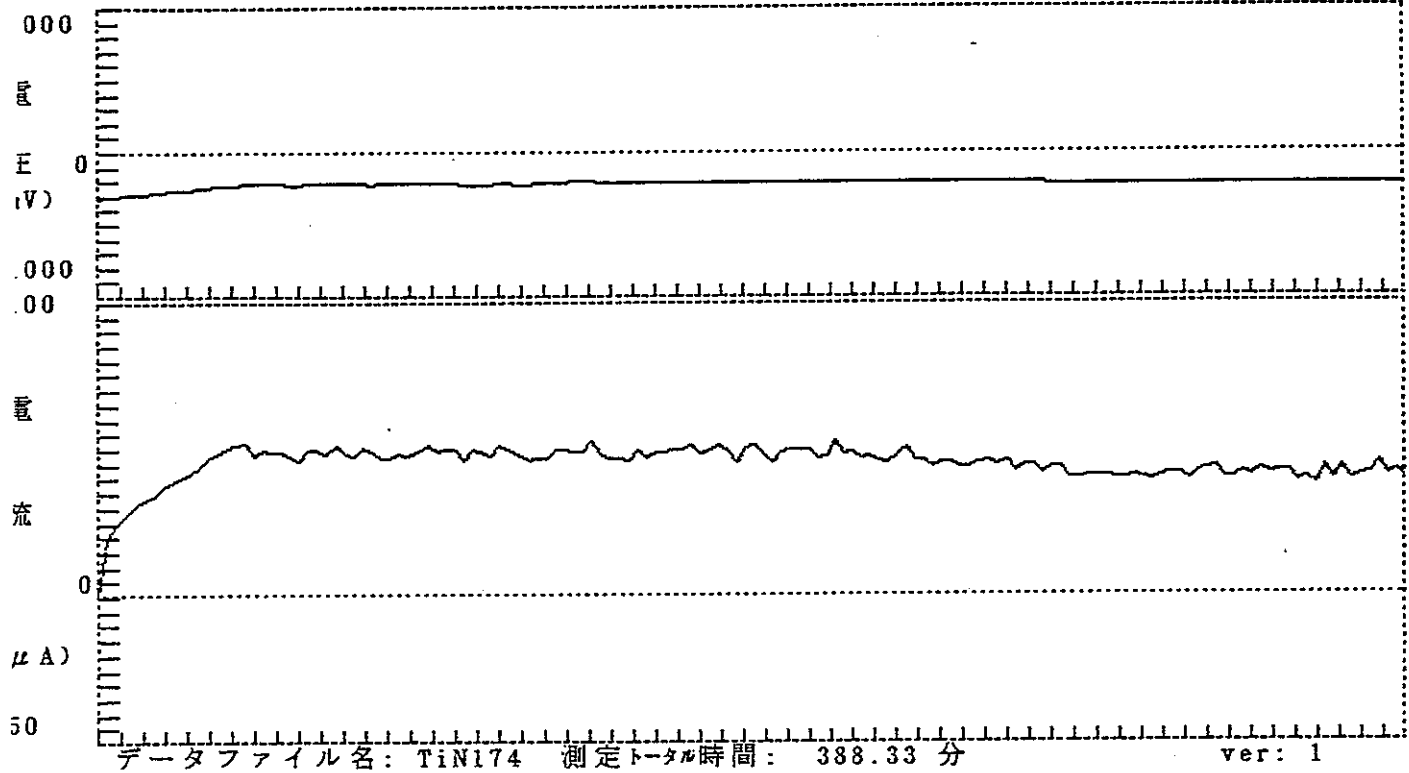
試験番号 S052

r 電位: -227 mV  
然電位: -310 mV

【ER 測定】

日付: 91/10/15  
開始時刻: 14:06:32  
終了時刻: 20:34:53

試料: Ti-Gr.1 液: 0.5%NaCl 温度: 90°C



PHASE 2 START POTENTIAL: -214 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 120.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: -206 mV  
ER 電位 : -227 mV

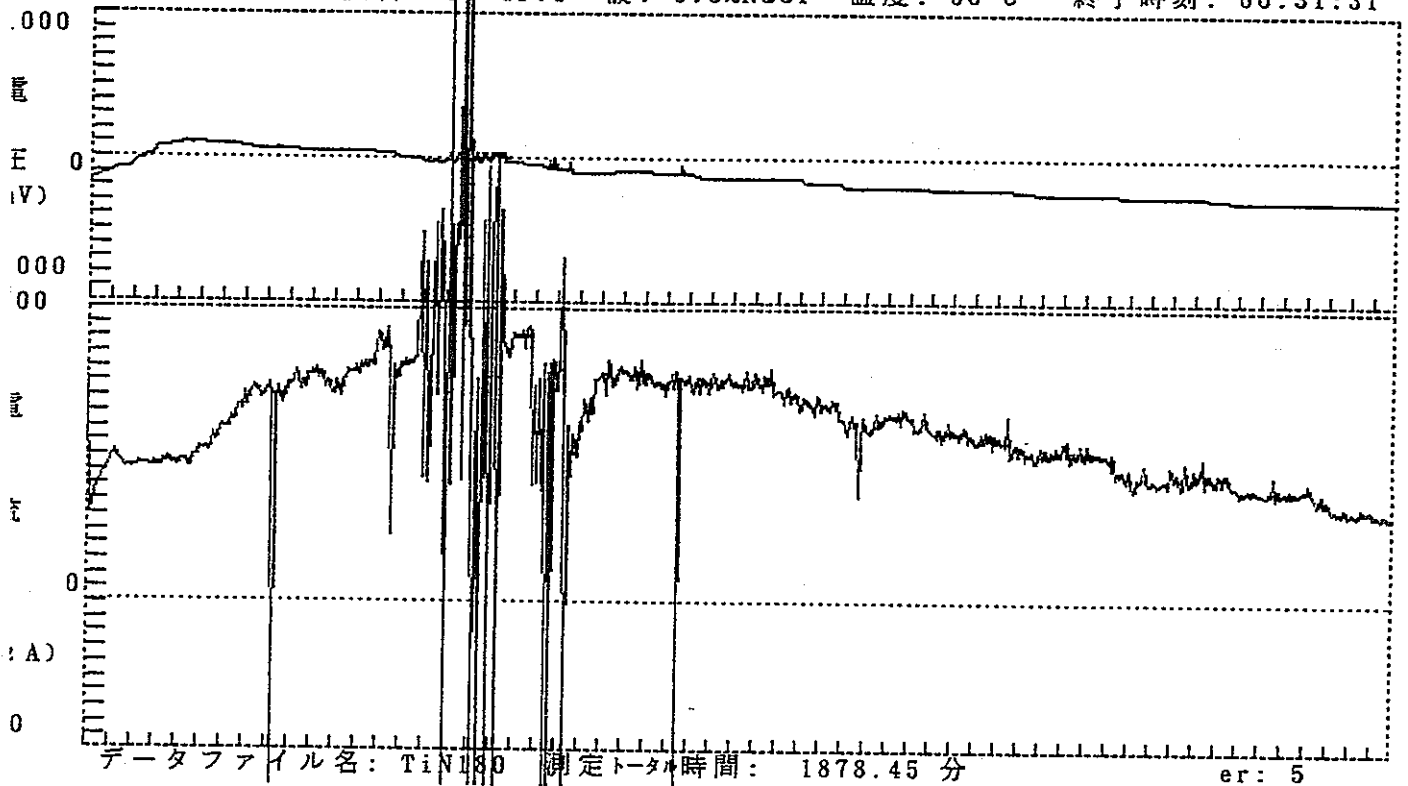
試験番号 S053

r 電位: -291 mV  
然電位: -157.1 mV

【ER 測定】

日付: 91/12/02  
開始時刻: 17:13:03  
終了時刻: 00:31:31

試料: Ti-Gr.1 液: 0.5%NaCl 温度: 90°C



PHASE 2 START POTENTIAL: -79.8 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 120.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: 99.3 mV  
ER 電位 : -291 mV

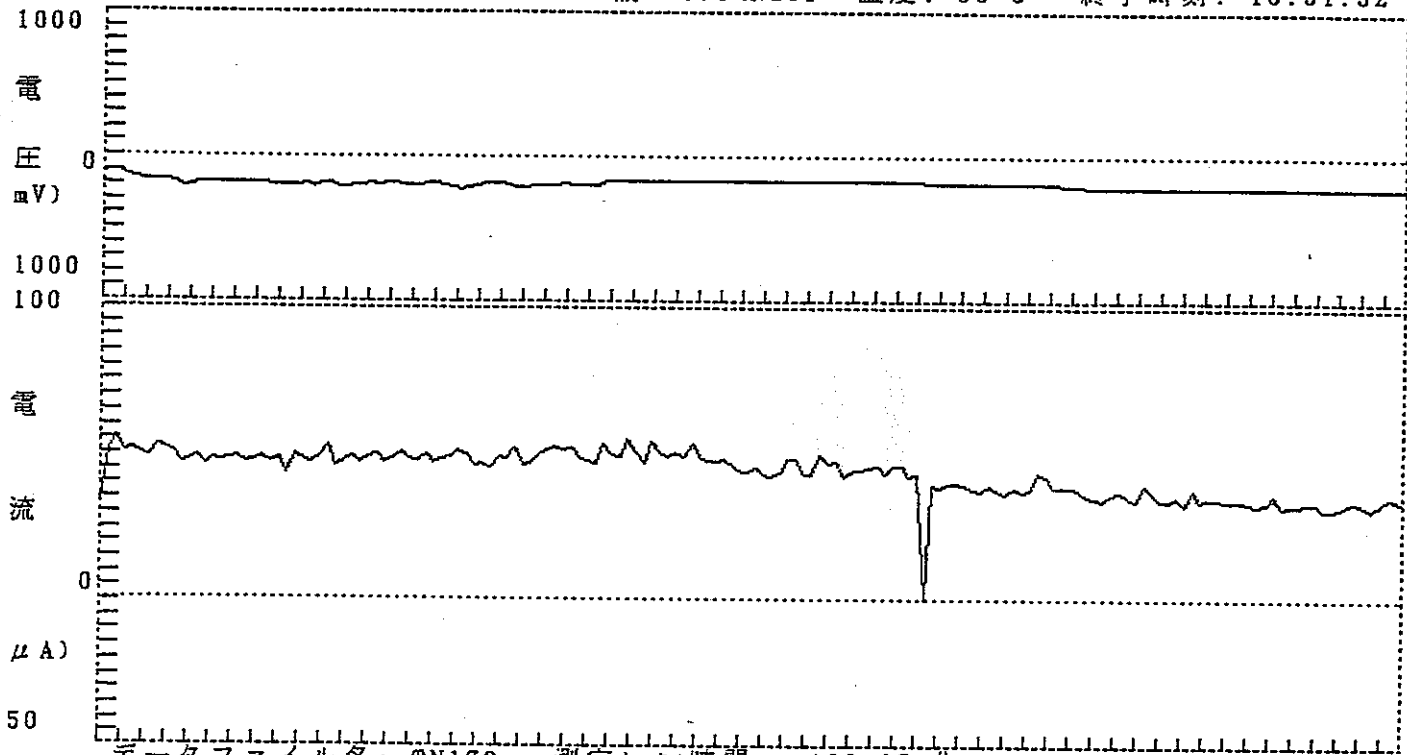
試験番号 S031

Er 電位: -208 mV  
自然電位: -116.8 mV

【ER 測定】

日付: 91/09/24  
開始時刻: 08:45:10  
終了時刻: 16:51:32

試料: Ti-Gr.1 液: 0.5%NaCl 温度: 90°C



データファイル名: TN172 測定トータル時間: 486.35 分 ver: 1

PHASE 2 START POTENTIAL: -105.6 mV  
PHASE 2 定電流保持時間: 180.03 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: -168 mV  
ER 電位: -208 mV

試験番号 S032

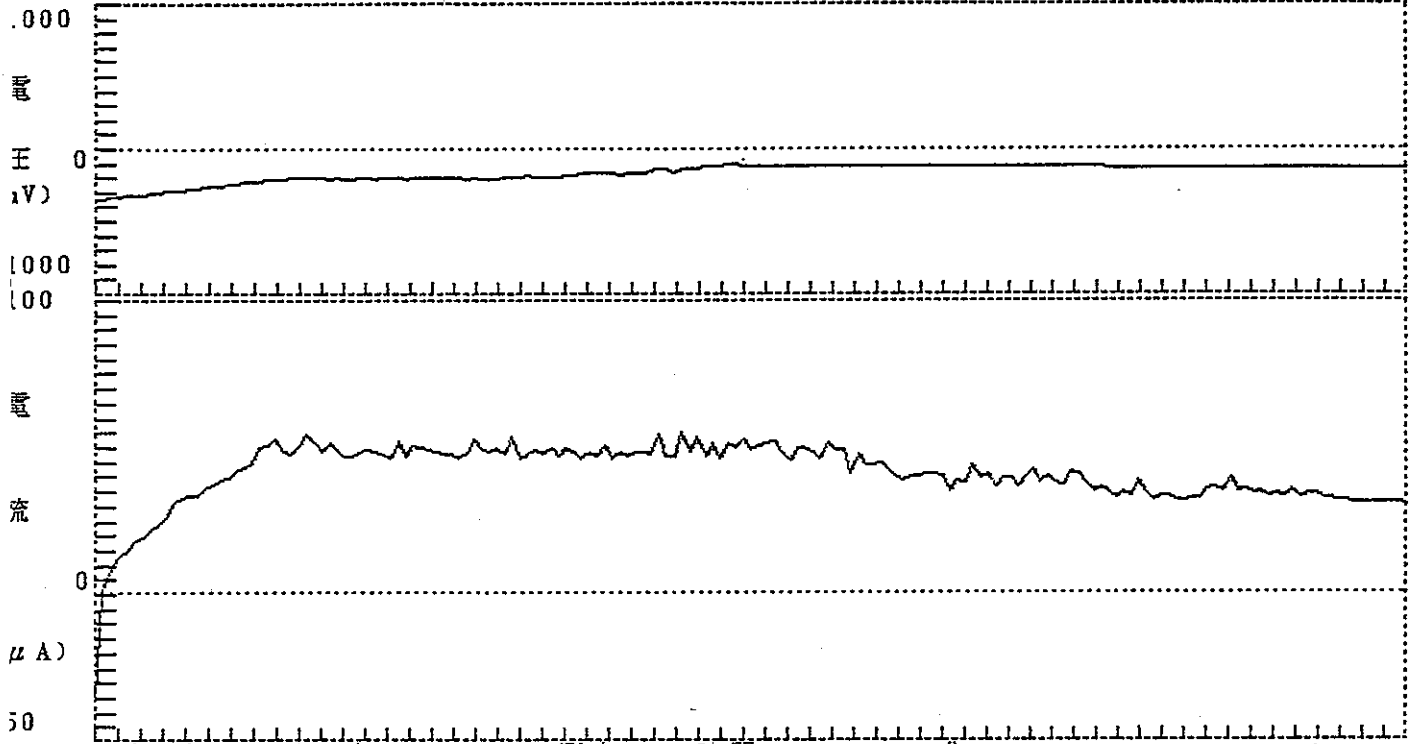
r 電位: -135.4 mV  
然電位: -347 mV

【ER 測定】

日付: 91/01/10

開始時刻: 09:43:07

試料: Ti-Gr.1 液: 0.5%NaCl 温度: 90°C 終了時刻: 17:15:11



データファイル名: TiN184 測定トータル時間: 452.05 分

ver: 1

PHASE 2 START POTENTIAL: -209 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 180.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: -113.4 mV  
ER 電位 : -135.4 mV

試験番号 HC01

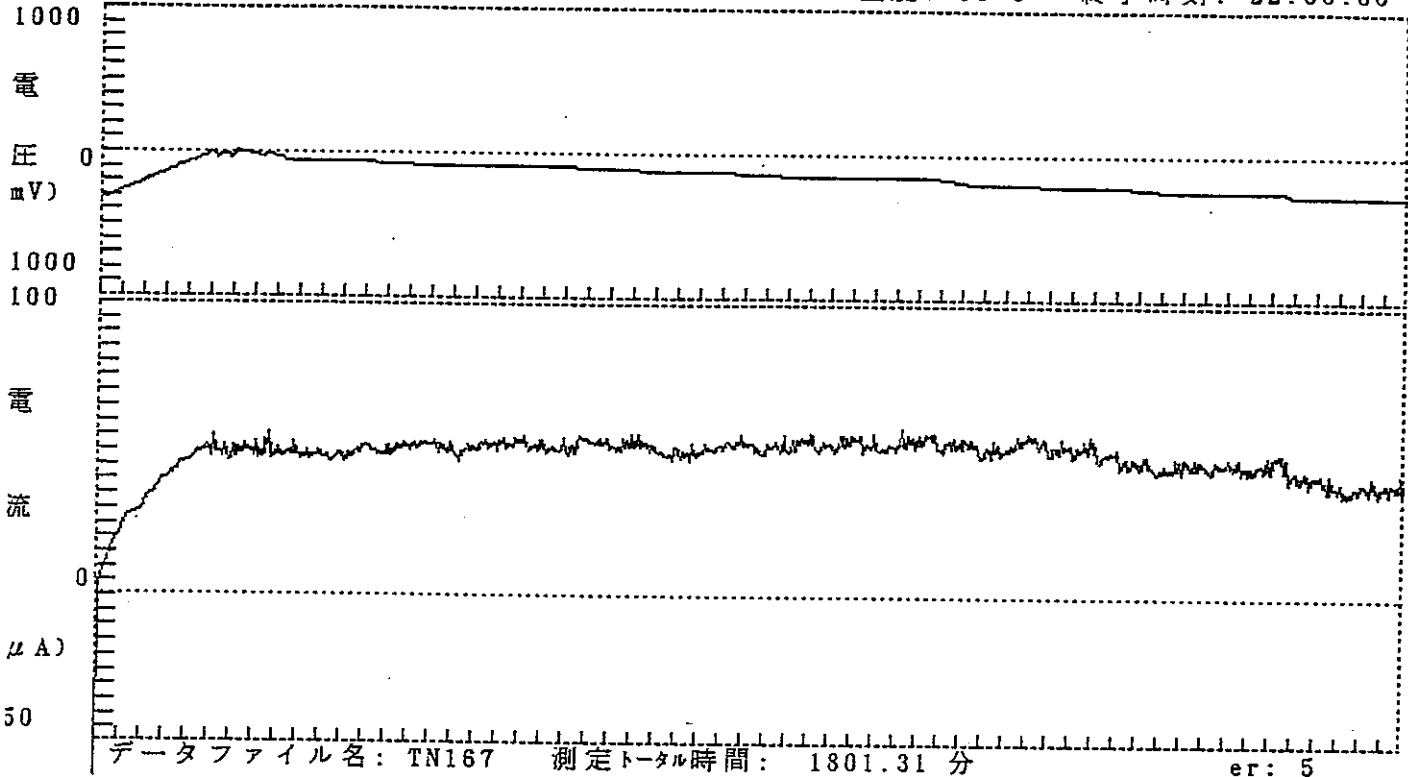
Er 電位: -276 mV  
自然電位: -330 mV

【ER 測定】

試料: Ti-Gr.1 液: 0.5%NaCl 温度: 90°C

開始時刻: 16:06:48

終了時刻: 22:08:08



データファイル名: TN167 測定トータル時間: 1801.31 分

er: 5

PHASE 2 START POTENTIAL: -4.8 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 120.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: -65.2 mV  
ER 電位 : -276 mV

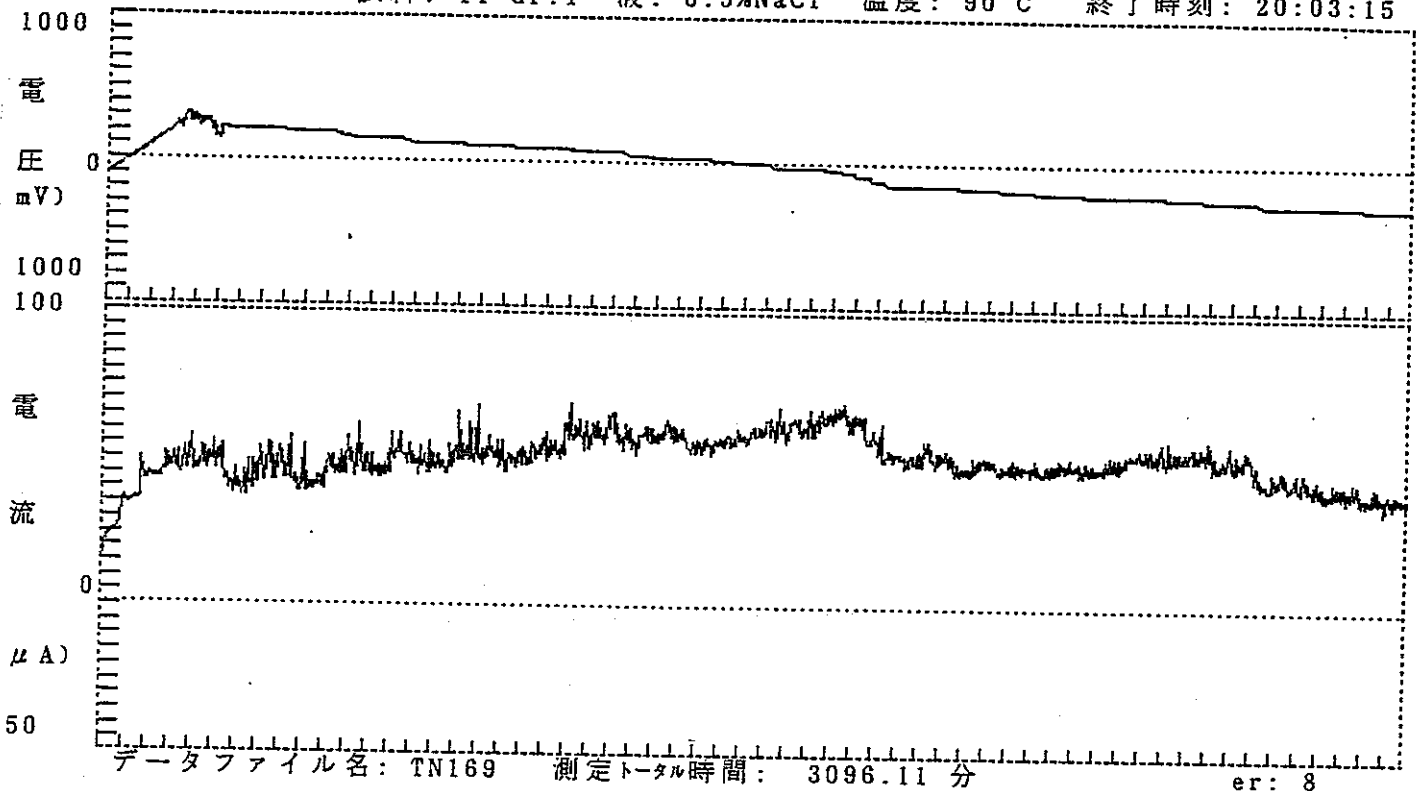
試験番号 HC02

Er 電位: -286 mV  
自然電位: -106.9 mV

【ER 測定】

試料: Ti-Gr.1 液: 0.5%NaCl 温度: 90°C

開始時刻: 16:27:07  
終了時刻: 20:03:15



PHASE 2 START POTENTIAL: 207 mV  
PHASE 2 定電流保持時間: 120.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: 234 mV  
ER 電位: -286 mV

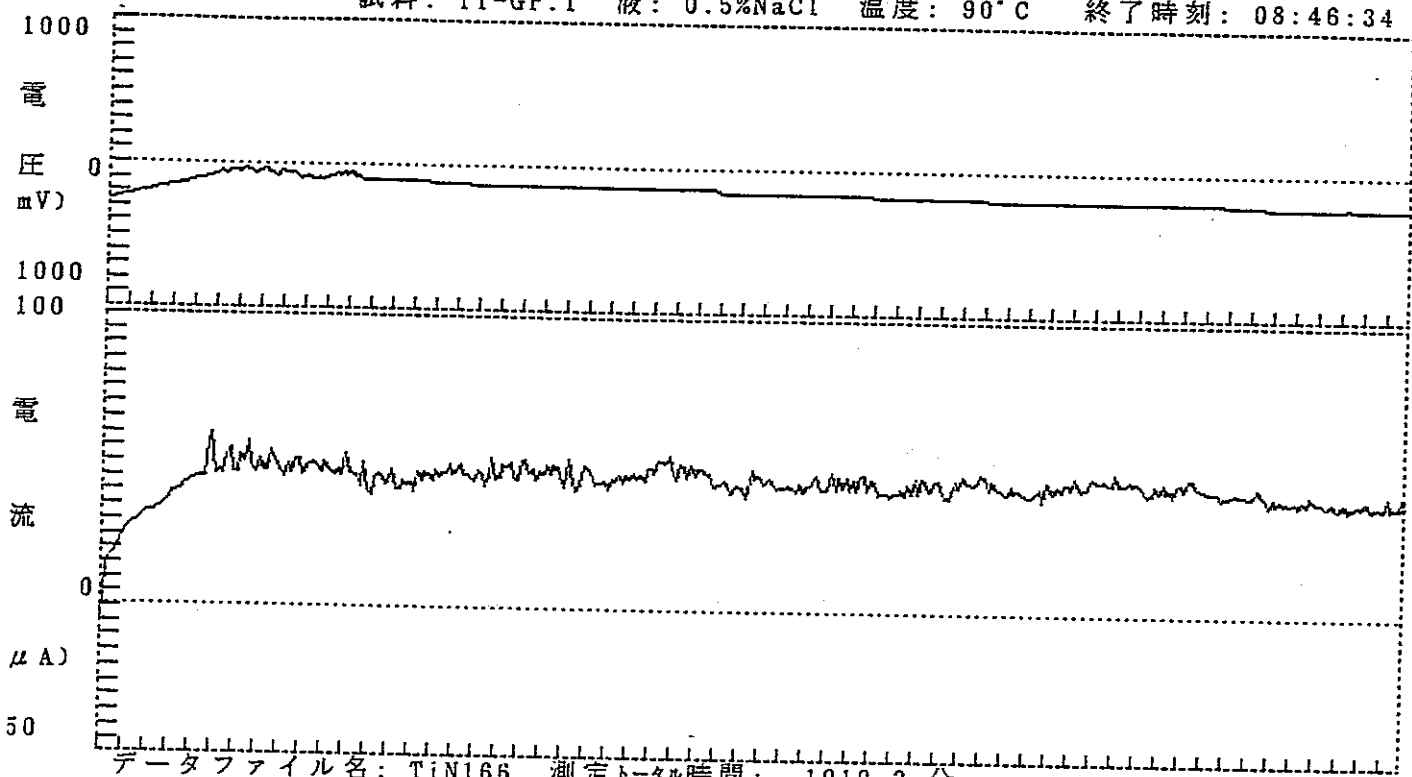
試験番号 HC21

ER 電位: -221 mV  
自然電位: -256 mV

【ER 測定】

試料: Ti-Gr.1 液: 0.5%NaCl 温度: 90°C

開始時刻: 15:56:21  
終了時刻: 08:46:34



データファイル名: TiN166 測定トータル時間: 1010.2 分 ver: 3

PHASE 2 START POTENTIAL: -77.7 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 120.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: -99.9 mV  
ER 電位 : -221 mV

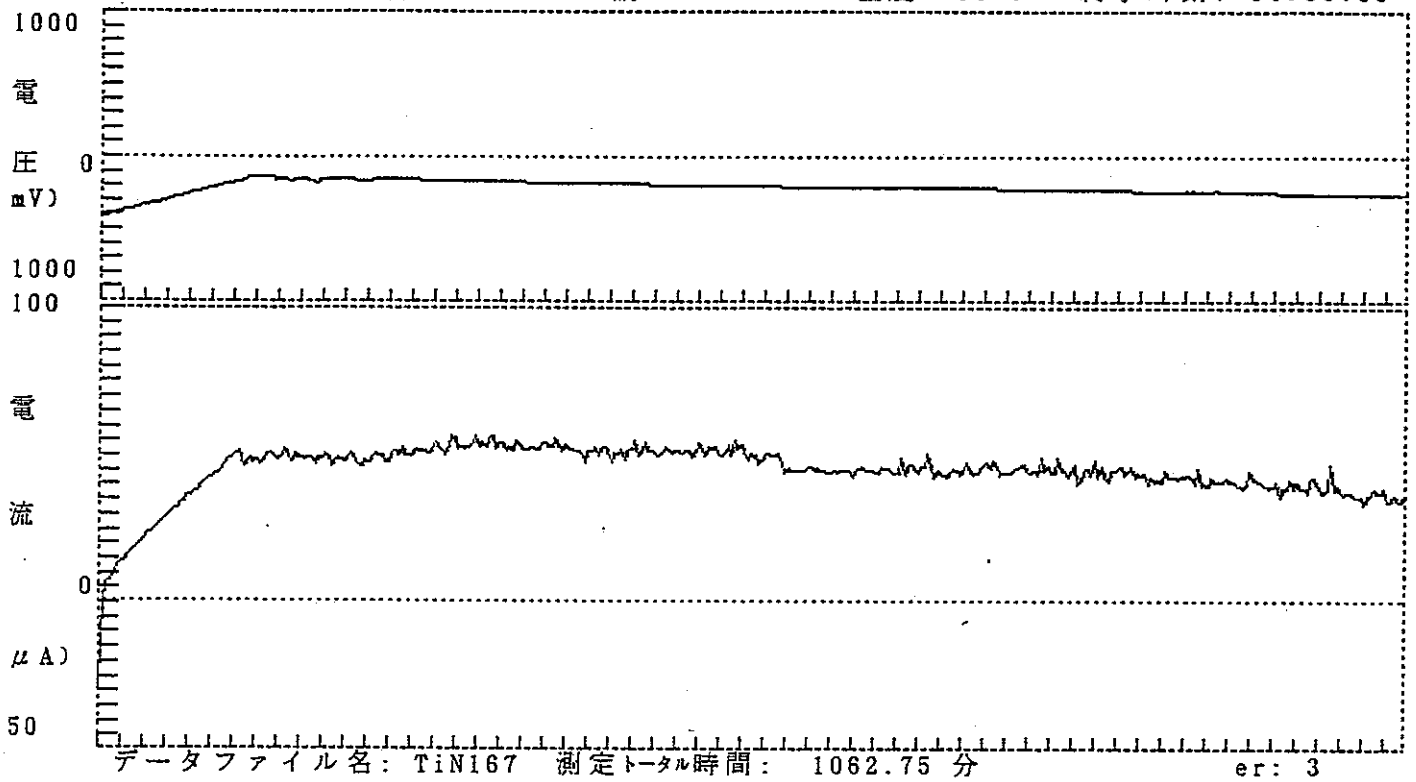
試験番号 HC22

Er 電位: -255 mV  
自然電位: -412 mV

【ER 測定】

開始時刻: 10:53:22  
終了時刻: 04:36:08

試料: Ti-Gr.1 液: 0.5%NaCl 温度: 90°C



PHASE 2 START POTENTIAL: -160 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 120.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: -153.6 mV  
ER 電位 : -255 mV



試験番号 / BR351

r 電位: -422 mV  
然電位: 59.2 mV

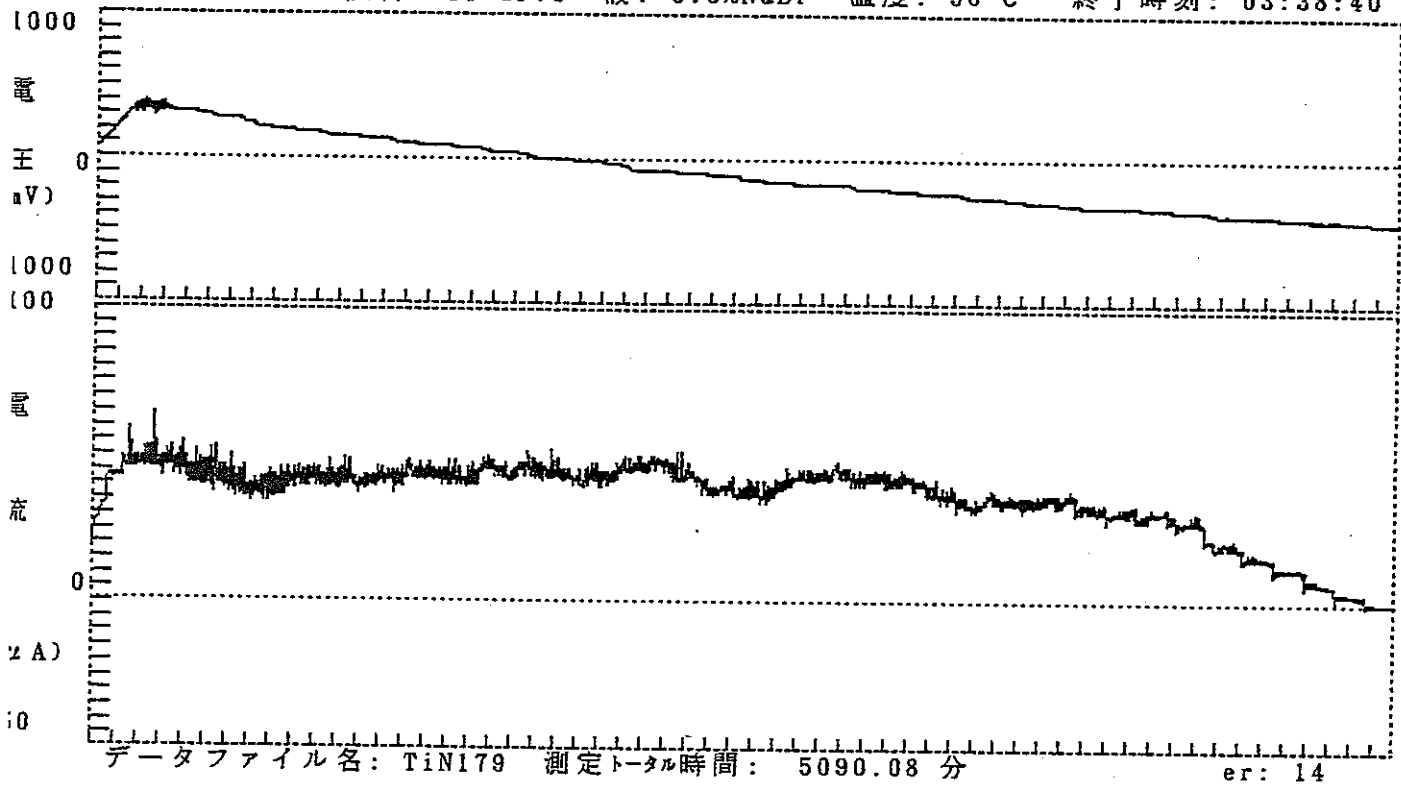
【ER 測定】

日付: 91/11/28

開始時刻: 14:48:34

試料: Ti-Gr.1 液: 3.5%NaBr 温度: 90°C

終了時刻: 03:38:40



PHASE 2 START POTENTIAL: 341 mV  
PHASE 2 定電流保持時間: 120.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: 339 mV  
ER 電位: -422 mV

試験番号 BR352

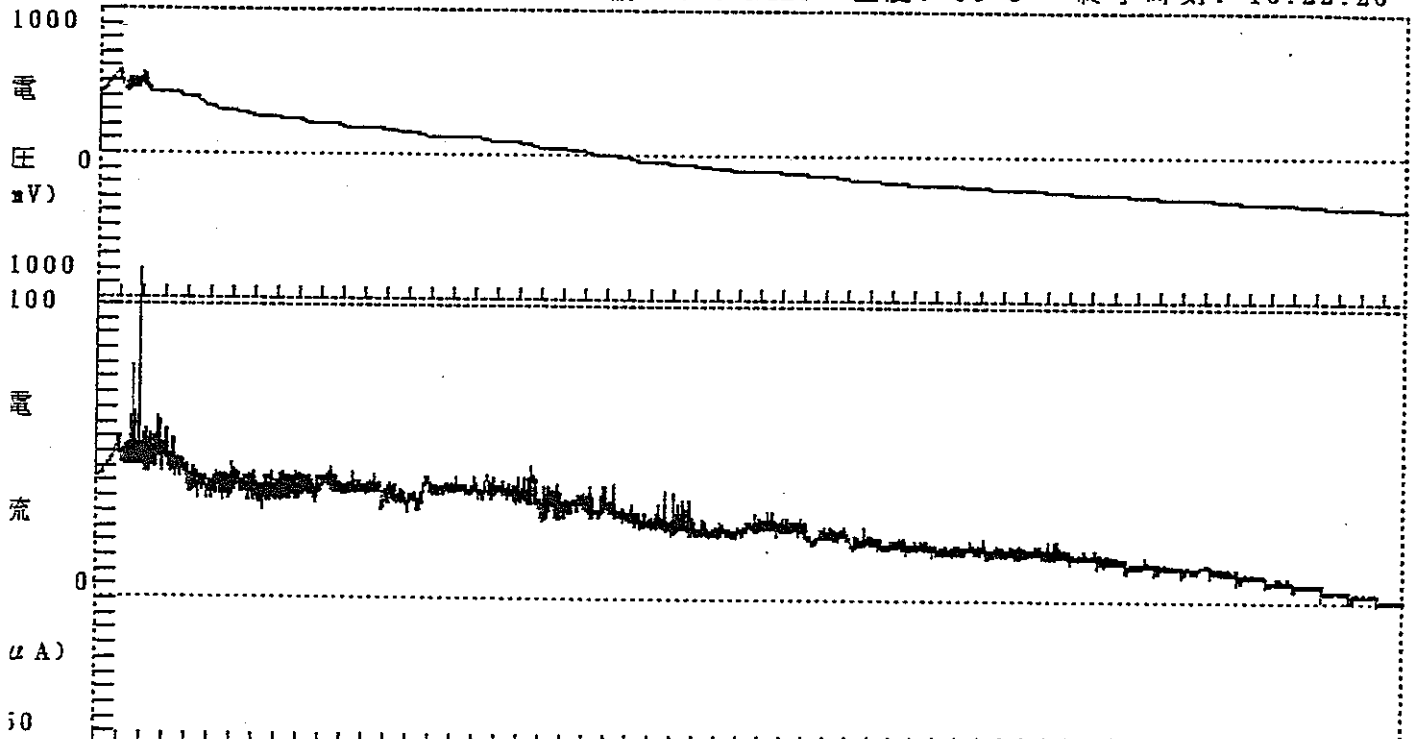
Er 電位: -362 mV  
自然電位: 408 mV

【ER 測定】

日付: 91/11/21

開始時刻: 10:54:43

試料: Ti-Gr.1 液: 3.5%NaBr 温度: 90°C 終了時刻: 10:22:26



データファイル名: TN178 測定トータル時間: 5727.7 分 ver: 16

PHASE 2 START POTENTIAL: 582 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 120.18 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: 448 mV  
ER 電位 : -362 mV

試験番号 BR101

平衡電位: -379 mV  
自然電位: -41.5 mV

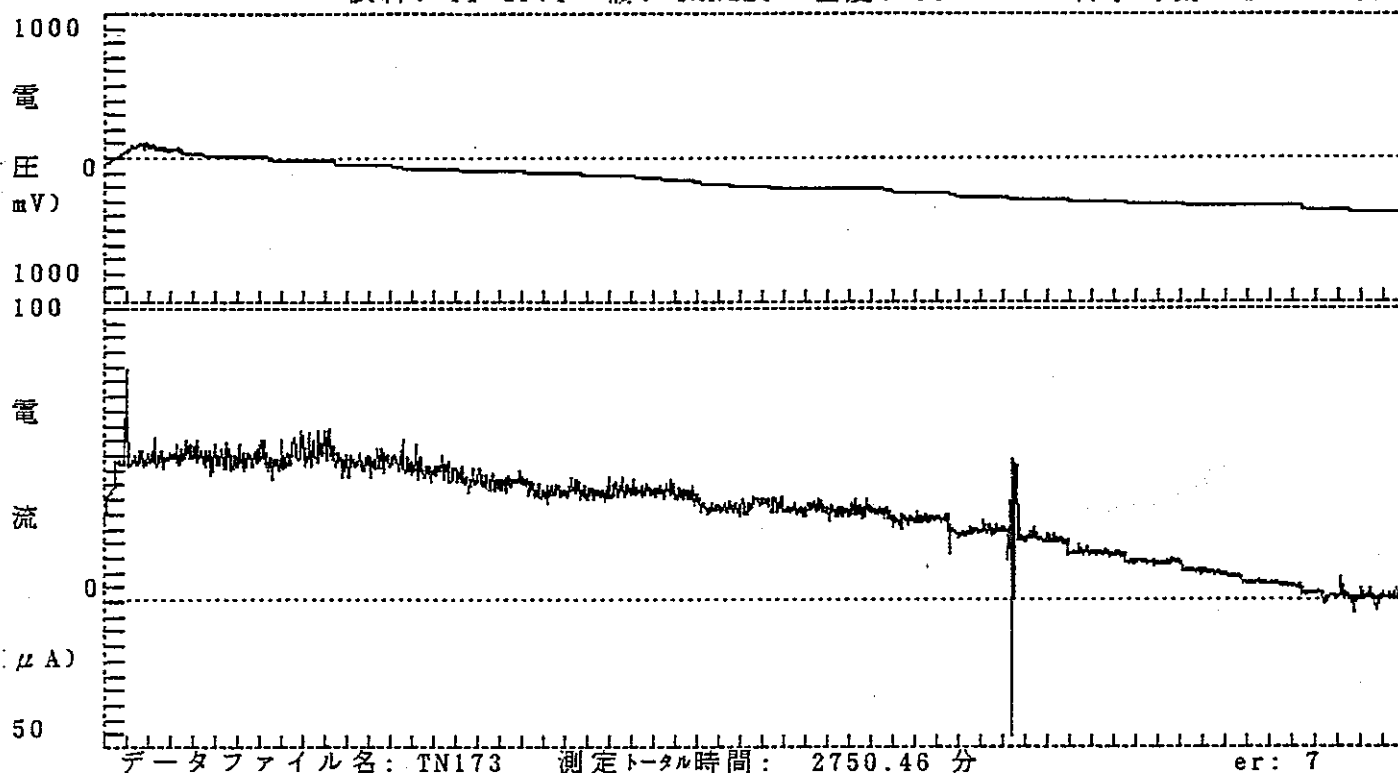
【ER 測定】

日付: 91/10/03

開始時刻: 14:14:49

試料: Ti-Gr.1 液: 1%NaBr 温度: 90°C

終了時刻: 12:05:18



PHASE 2 START POTENTIAL: 56.1 mV  
PHASE 2 定電流保持時間: 120.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: 32.1 mV  
ER 電位: -379 mV

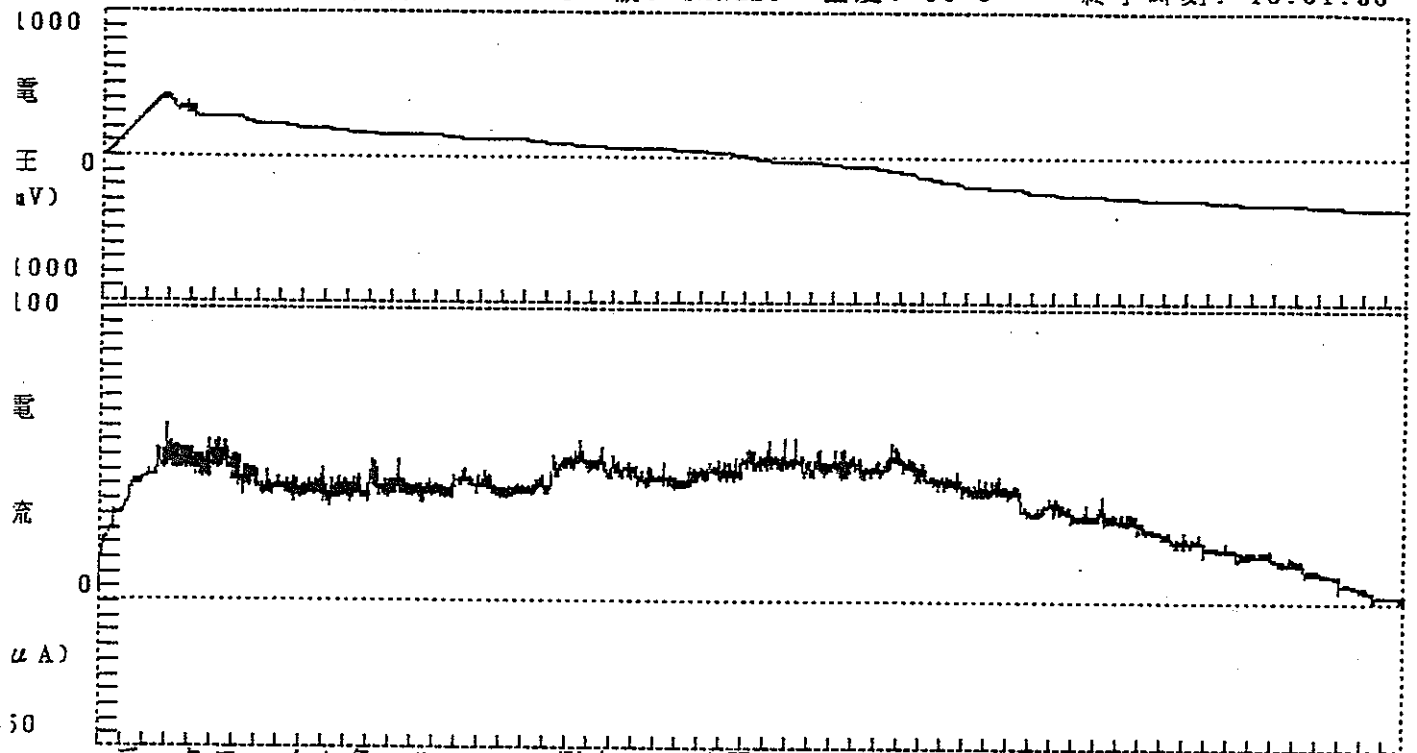
試験番号 BR102

r 電位: -353 mV  
然電位: -6 mV

【ER 測定】

日付: 91/11/15  
開始時刻: 13:44:02  
終了時刻: 16:51:38

試料: Ti-Gr.1 液: 1%NaBr 温度: 90°C



データファイル名: TiN177 測定トータル時間: 4507.58 分 er: 13

PHASE 2 START POTENTIAL: 416 mV  
PHASE 2 定電流保持時間: 120.05 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: 288 mV  
ER 電位: -353 mV

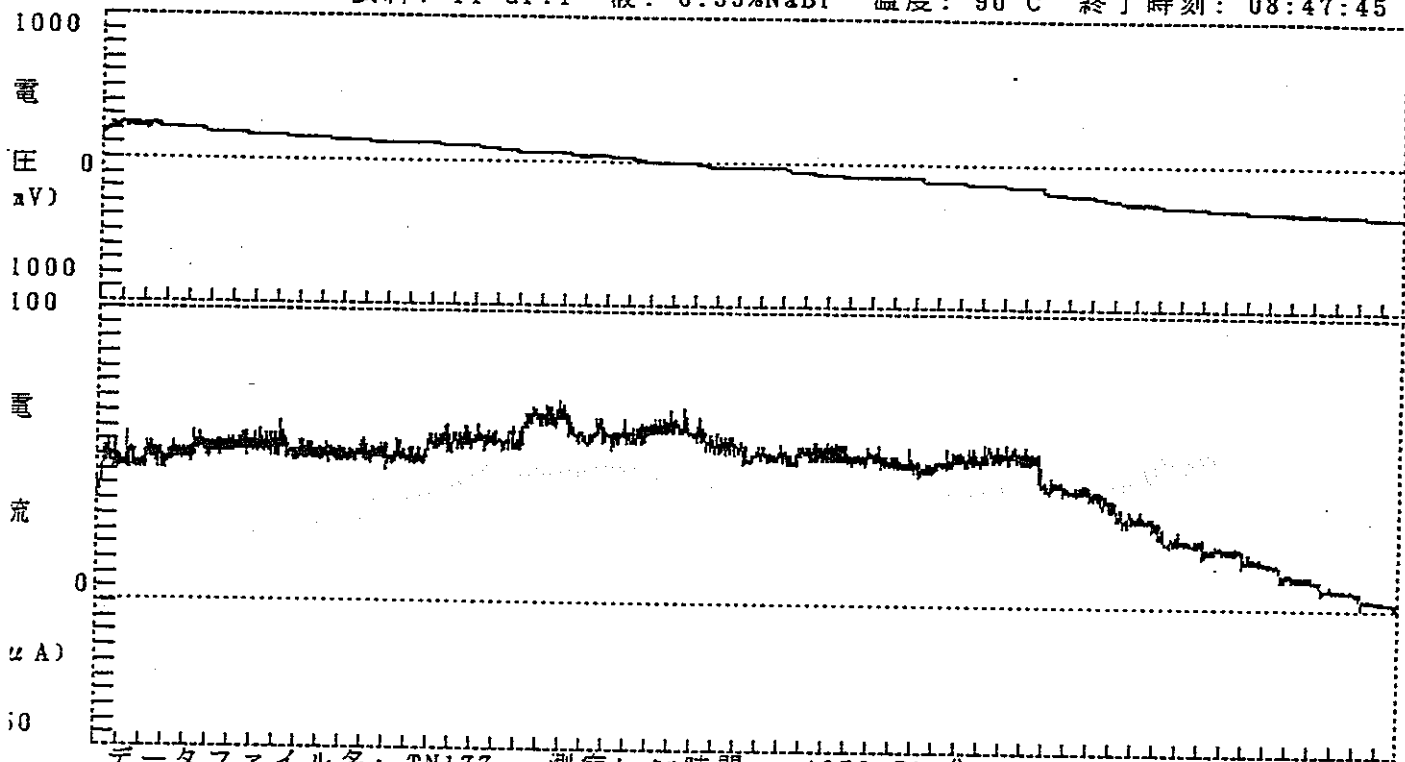
試験番号 BR0352

ER 電位: -345 mV  
自然電位: 167 mV

【ER 測定】

日付: 91/11/15  
開始時刻: 13:09:01  
終了時刻: 08:47:45

試料: Ti-Gr.1 液: 0.35%NaBr 温度: 90°C



データファイル名: TN177 測定トータル時間: 4058.71 分 er: 11

PHASE 2 START POTENTIAL: 207 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 120.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: 246 mV  
ER 電位 : -345 mV

試験番号 BR0351

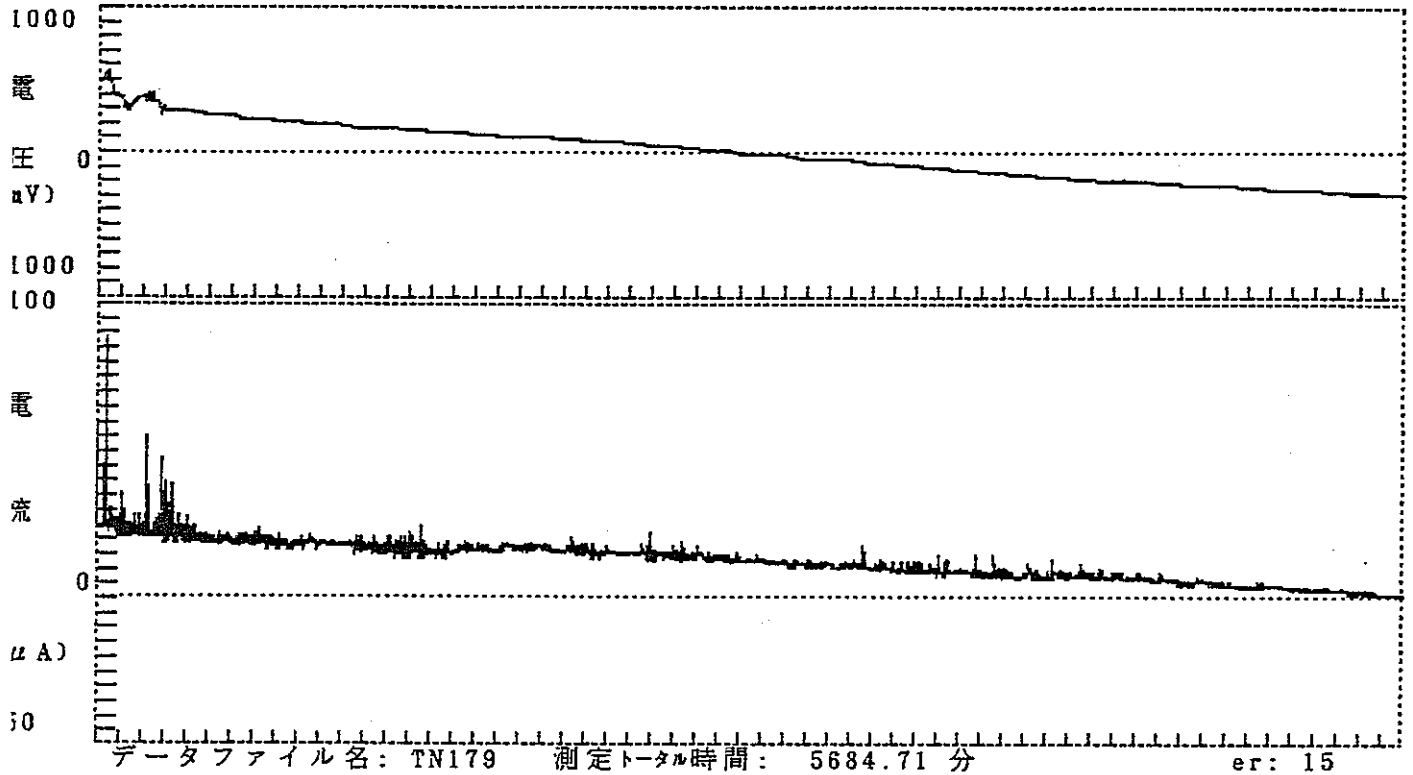
r 電位: -291 mV  
然電位: 479 mV

【ER 測定】

日付: 91/12/03

開始時刻: 15:31:48

試料: Ti-Gr.1 液: 0.35%NaBr 温度: 90°C 終了時刻: 14:16:32



PHASE 2 START POTENTIAL: 560 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 240.11 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: 291 mV  
ER 電位 : -291 mV

試験番号 BR011

r 電位: -189 mV  
然電位: 32.1 mV

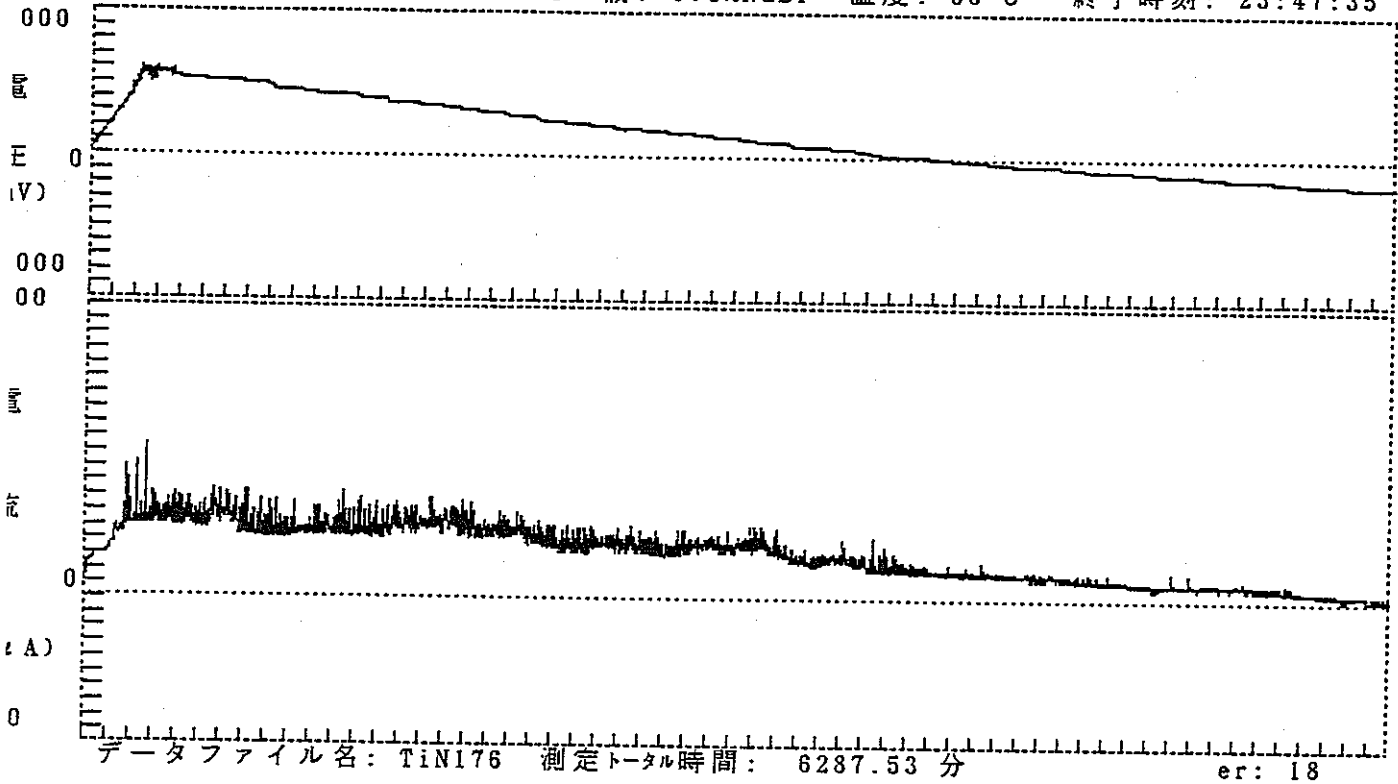
【ER 測定】

日付: 91/11/01

開始時刻: 15:00:02

終了時刻: 23:47:35

試料: Ti-Gr.1 液: 0.1%NaBr 温度: 90°C



PHASE 2 START POTENTIAL: 416 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 200.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: 542 mV  
ER 電位 : -189 mV

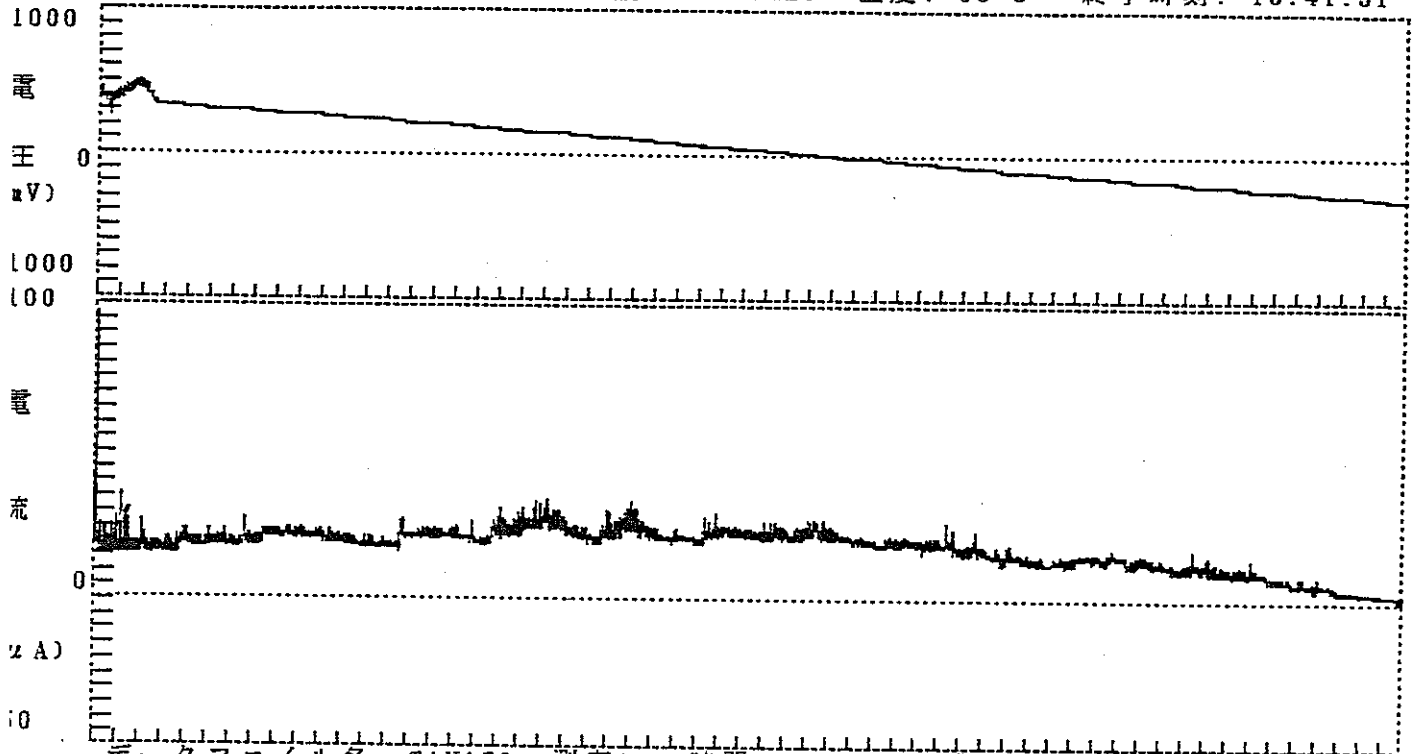
試験番号 BR012

ER 電位: -281 mV  
自然電位: 428 mV

【ER 測定】

日付: 91/11/22  
開始時刻: 18:01:07  
終了時刻: 13:41:31

試料: Ti-Gr.1 液: 0.1%NaBr 温度: 90°C



データファイル名: TiN178 測定トータル時間: 6940.38 分 er: 19

PHASE 2 START POTENTIAL: 450 mV  
PHASE 2 定電流保持時間 : 300.01 分  
PHASE 3 START POTENTIAL: 340 mV  
ER 電位 : -281 mV