

オーバーパックの 地層処分環境下における 腐食シナリオの開発

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書概要)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
ㄨ	J1150 93-001	1995.8.14
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		

1993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布するものです。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、引用には事業団の承認が必要です。また今回の配布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

技術協力部 技術管理室

配布限定

PNC ZJ1150 93-001

1993年2月

オーバーパックの地層処分環境下における腐食シナリオの開発

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おけるオーバーパックの候補材料—炭素鋼、ステンレス鋼、ニッケル基合金及び高ニッケル合金、チタン及び銅—について、地層処分環境下で腐食し破壊、貫通に至る劣化過程を、現時点での知見に基づいて検討し、そのシナリオを整理した。

検討においてはまず腐食シナリオと深く関わる環境条件—温度、放射線、pH、Eh、各種イオン濃度、ベントナイト及び微生物—について調査を行って、オーバーパックが置かれる処分環境を整理した。一方、各候補材料に関連する各種の腐食モード—均一腐食、孔食／すきま腐食、粒界腐食、応力腐食割れ、大気腐食、微生物腐食—と各候補材料の腐食挙動についてそれぞれ知見を整理した。そしてこれらに基づいて各候補材料の処分環境における腐食シナリオを作成した。また合わせて今後の研究開発プランの検討を行った。

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 : 040D0179

事業団担当部課室および担当者 : 東海事業所 環境技術部 地層処分開発室
(本田 明)

Limited Distribution
PNC ZJ1150 93-001
February, 1993

Development of Corrosion Scenario for Overpack for High-Level
Nuclear Waste Canisters under Geological Disposal Environment

A b s t r a c t

Corrosion scenarios of the candidate materials-carbon steel, stainless steel, nickel based alloys, titanium and copper- for high-level nuclear waste canisters for geological disposal was developed.

Firstly, the environmental factors of the geological disposal-temperature, radiation, pH, Eh, several ions' concentration, bentonite, and microorganisms-which are deeply related to the corrosion scenarios are surveyed and the characteristics of the environment in which the overpacks are placed was studied. And corrosion mode of the materials-general corrosion, pitting corrosion/crevice corrosion, intergranular corrosion, stress corrosion cracking, atmospheric corrosion and microbologically influenced corrosion- and corrosion behavior of every candidate material were studied. Based on these results, the corrosion scenarios for the each candidate material were prepared. In addition, some R&D programs, which should be performed to confirm the corrosion behavior of candidate materials for overpack, was proposed.

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

Contract No. : 040D0179

PNC Liaison : Geological Isolation Technology Section,
Tokai Works
(Akira Honda)

目次

	ページ
第 1 章 まえがき	1
第 2 章 処分環境の検討	
2.1 処分環境の定義	1
2.2 ベントナイトの影響	2
2.3 微生物の影響	2
2.4 本シナリオ開発の対象となる環境条件の設定	3
第 3 章 候補材料の腐食挙動についての知見の整理	
3.1 各種腐食モードと損傷予測手法	
3.1.1 均一腐食	5
3.1.2 孔食／すきま腐食	5
3.1.3 粒界腐食	6
3.1.4 応力腐食割れ	7
3.1.5 大気腐食	8
3.1.6 微生物腐食	9
3.2 水環境における各種金属材料の腐食挙動	
3.2.1 普通鋼	17
3.2.2 ステンレス鋼、ニッケル基合金及び 高ニッケル合金	17
3.2.3 チタンとその合金	18
3.2.4 銅とその合金	18
第 4 章 オーバーパックの腐食シナリオの作成	
4.1 普通鋼	21
4.2 チタンとその合金	21
4.3 ステンレス鋼、ニッケル基合金及び 高ニッケル合金	22
4.4 銅とその合金	22
第 5 章 今後の研究開発プランの検討	27

第1章 まえがき

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、オーバーパックに要求される基本的な機能は、ガラス固化体中の放射性核種の放射能が十分に減衰するまでの期間、地下水がガラス固化体と接触することを抑止し、放射性核種を物理的に閉じ込めることである。一方地下水が人工バリア中に浸入すれば、オーバーパックの腐食は進行すると考えられる。従ってオーバーパックの健全性評価では、腐食挙動の解明と腐食の進行を説明するシナリオの確立が極めて重要である。

本研究では、オーバーパックが地層処分環境下で腐食し破壊、貫通に至る劣化過程について、現時点での知見に基づいて検討し、そのシナリオを整理した。そして今後のオーバーパック評価研究を系統的、効率的に進めることを目的とした研究開発プランの検討を行った。

検討項目は次の4点である。

- ① 処分環境の検討
- ② 候補材料の腐食挙動についての知見の整理
- ③ オーバーパックの腐食シナリオの作成
- ④ 今後の研究開発プランの検討

第2章 処分環境の検討

2.1 処分環境の定義

2.1.1 地層処分環境の化学的環境条件の整理

地下水のpH、酸化還元電位(Eh)及び各種イオン濃度(炭酸イオン、重炭酸イオン、塩化物イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等)の実測データに基づくと、オーバーパックが埋設される地下の化学環境は、弱酸性から弱アルカリ性の比較的穏やかなpH条件で、酸化還元電位は低いと予想ができる。ただし、これらのパラメータは地下水と岩石及びベントナイトとの相互作用に基づく各種のイオン濃度にも依存しており、さらに岩石の組成はそれを構成する鉱物の種類に依存している。従って処分場の化学的環境条件はそれぞれの地域(地層)によって異なることが想定される。

2.1.2 処分期間中の温度-時間線図の検討

埋設後のオーバーパック表面温度の経時変化の一例として坑道横置方式ではその最高値は100℃になると考えられる¹⁾。

2.1.3 処分期間中のγ線-時間線図の検討

γ線の放射能はガラス固化体中の放射性核種の崩壊に依存するが、例えばガラス固化体を炭素鋼製オーバーパック(厚さ300mm)に収納した場合の放射線量は、オーバーパック表面の最大値で0.84mSv/h程度である¹⁾。

2.2 ベントナイトの影響

2.2.1 ベントナイトの処分場における機能

緩衝材の機能として、止水性、自己シール性、吸着性（遅延能力）、化学的緩衝性、応力緩衝性、熱伝導性、化学安定性、機械的安定性、熱及び放射線安定性が要求される²⁾。

2.2.2 飽和膨潤したベントナイトと共存する水の Eh, pH 条件の関係

ベントナイトと接触する水はその化学的緩衝作用を受けて弱アルカリ性、還元状態に維持されると考えられる^{1) 3)}。

2.3 微生物の影響

2.3.1 深地層に存在し金属材料の腐食に関係する微生物

土壌に埋設される金属材料は微生物によって誘起される微生物腐食（MIC: Microbiologically-Influenced Corrosion）を考慮する必要がある。腐食に関与する微生物は、いずれも植物に属する、藻類(Algae) 及び菌類(Fungi) の2種類である。

2.3.2 検討対象とする微生物の選定

微生物腐食を研究する場合、腐食環境、腐食形態及び腐食速度を正確に把握することが重要であるが、それには少なくとも硫酸塩還元細菌（SRB）、硫黄酸化細菌（SOB）、鉄細菌（IB）及び鉄酸化細菌（IOB）について、単独の細菌に関する知見を深めると共に、それらの共存系を含めて研究していく必要がある。

2.3.3 ベントナイト共存系での微生物活動の検討

ベントナイトと接触する水は化学的な緩衝作用を受けてpHがアルカリ性側に移行する。アルカリ性環境は細菌に対しては消毒、殺菌効果があるが、微生物はベントナイトと共存しても生存、あるいは増殖を始めることが確認されている^{4) 5)}。

こうした耐性はベントナイトが作り出す環境下での微生物の活動の可能性を示唆するものである。また製造工程で乾燥処理（80℃程度）を受けた製品のベントナイトにも微生物は存在しており、条件が整えば活動を開始する可能性がある。

2.3.4 温度とγ線への耐性の検討

これまで微生物の生息限界は110～120℃といわれ、高温あるいは低温は生物活動には適さないとされてきた。しかし、250℃以上、265atmという環境条件でも生息する微生物が確認されている。また放射線の照射は生物に対して死滅あるいは突然変異を引き起こすため、少なくとも生物活動を制限するものと考えられてい

る。しかし 5×10^5 あるいは 5×10^6 rad の放射能にも耐性を示す微生物が存在することが確認されている⁶⁾。

このように物理的、あるいは化学的な環境条件から判断すれば処分環境は必ずしも微生物にとって生存できない極限環境といいきることはできない。

2.4 本シナリオ開発の対象となる環境条件の設定

以上の検討から本シナリオ開発の対象となる環境条件は次のようなものになる。

- ① 温度：高い側で100℃、低い側で50℃程度がオーバーパック表面近傍の温度として考えられる。
- ② 放射線：オーバーパック表面付近の最大値として0.84mSv/h という数値が得られている。
- ③ pH：オーバーパック周囲に設置されるベントナイトの化学的緩衝作用によりそれと接触する地下水は弱アルカリ性に維持される。
- ④ Eh：深部地下水は鉄イオン、硫酸イオン、硫化水素イオンの影響でそのEhは極めて低い値となると予想される。例えば東濃地域における湧水のEhの連続測定では-260~-340mvという値が得られている。
- ⑤ 各種イオン濃度：主要なイオンは炭酸イオン、重炭酸イオン、塩化物イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等である。これらのイオン濃度は地下水の起源（降水あるいは海水）と地下水-岩盤間の相互作用に依存している。
- ⑥ ベントナイトの存在：ベントナイトの吸水による膨潤からオーバーパックとベントナイトの接触が起り、ベントナイト粒子とオーバーパック表面の間に微小な隙間が生じる。物理的な腐食環境として隙間の存在の影響評価が重要である。
- ⑦ 微生物：金属材料の微生物腐食は硫酸塩還元細菌が代表的であるが、通常こうした菌単独の作用は考えられ難く、好気性、嫌気性微生物の共存系における局部腐食の腐食速度が速い。従って硫酸塩還元細菌、硫酸酸化細菌、鉄細菌、鉄酸化細菌等の共存系として活動の評価、あるいはそうした共存系を処分環境下で取り得るかかどうかという検討を、廃棄体の埋設から処分場の閉鎖に至る時間的な環境条件の変化と合わせて行う必要がある。

参考文献

- 1) 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—、
動力炉・核燃料開発事業団、平成4年9月。
- 2) 高レベル廃棄物処分における緩衝材の役割と性能、菅野卓治、1988。
- 3) 三輪敬一、朝野英一、上杉千春：腐食防食'93講演集、腐食防食協会、
p. 59、1993。
- 4) 福永栄、藤木喜一、朝野英一：日本原子力学会1992年春の年会要旨集、
日本原子力学会、p. 110、1992。
- 5) 福永栄、藤木喜一、朝野英一：日本原子力学会1992年秋の大会要旨集、
日本原子力学会、p. 322、1992。
- 6) A.M. McCabe, The Potential Significance of Microbial Activity in
Radioactive Waste Disposal, Berkeley Nuclear Lab., 1987.

第3章 候補材料の腐食挙動についての知見の整理

3.1 各種腐食モードと損傷予測

3.1.1 均一腐食

炭素鋼は中性溶液中では全面腐食形態を示し、その平均侵食深さは、従来の実験室データ、実環境データ等から安全側に予測可能である。しかし、全面腐食は完全に均一腐食ではなく、腐食の進展とともに局在化する¹⁾から、平均腐食深さに対してではなく、最大腐食深さに対して必要な腐食しるを定義しなければならない。Gumbel分布モデル²⁾に基づく予測モデルにより、平均腐食深さから最大侵食深さを確率的に予測できる。

図3.1.1³⁾に自然水環境における炭素鋼の初期腐食速度のpH依存性を模式的に示すように、中性～弱酸性領域では溶存酸素濃度に依存した腐食速度を示し、全面腐食→不働態遷移pH、 $pH_d=9.4$ ⁴⁾以上では局部腐食を起こす。

水溶液中の溶存酸素が完全に消費された条件では、中性環境と言えども、水素発生反応をカソード反応とする腐食が進展するが、水素イオンの還元速度は無視できるほど小さい。処分施設環境中では腐食反応により生じた水素を溶存する水の移動が制限される。また、水素分圧が100気圧という高静水圧に達するまでは気体の水素発生/速やかな物質移動は期待できない。このため、水素発生平衡電位が低下し、腐食の駆動力はより低下する。しかし、超長期健全性評価のためには、このような微小腐食速度をも定量的に評価する必要がある。現在の実験技術として、QCM(Quartz-Cristal Microbarance)技術の適用が有望である。すなわち、完全脱気下でのFeの腐食を水晶振動子の振動数の変化から原子レベルでの腐食量として評価する手法である。現在は蒸着等の純鉄に対する研究がなされている。なお、無酸素環境中での腐食のカソード反応として水の分解をも考慮しなければならないが、定量的な検討例は見あたらなかった。

3.1.2 孔食、すきま腐食

<不働態と局部腐食臨界電位>

ステンレス鋼あるいはTi合金のように通常の水環境で不働態域にある金属、合金を耐食金属材料と呼ぶ。しかし、不働態域においても、なおかつ現れる環境側の攻撃が、孔食、すきま腐食、応力腐食割れ等の「局部腐食」である。自然水環境に必ず含まれる塩化物イオン(Cl⁻イオン)はステンレス合金にこのような局部腐食をもたらす代表的な有害イオンである。一例として、室温の3%[NaCl]水溶液環境における304ステンレス鋼の実測腐食領域図を図3.1.2⁵⁾に掲げておく。

本来不働態であるべき領域内の酸化性側領域に孔食域 (pitting) が出現し、この領域でステンレス鋼は孔食と呼ばれる局部腐食を生じることになる。この孔食領域の下限界電位を孔食臨界電位 ($V_{C,PIT}$) と呼ぶ^{6),7)}。

他の合金系、他の局部腐食形態についても同様であって、特定の環境/材料の組み合わせごとに孔食、すきま腐食、応力腐食割れのそれぞれの臨界電位が存在し、これより卑な電位域で材料を使用すれば局部腐食の可能性はない⁸⁾。図3.1.3に示すように、当該環境における当該材料の可使用条件は、局部腐食臨界電位、 V_C 、と当該材料の当該環境系における自然腐食電位、 E_{SP} 、とを比較することにより明らかにすることができる。

一般にすきま腐食臨界電位は孔食臨界電位に比してはるかに低い。また、実際の構造物にあっては、特殊な場合を除いて構造上の、あるいは付着物下のすきま構造の存在は不可避であるから、孔食よりも専らすきま腐食が問題になる。

<局部腐食機構>

物質移動が制限されるすきま内部では沖合いからの溶存酸素の補給が制限されるため酸素が消費される。その結果、図3.1.4に示すように、カソード反応はすきま外表面でのみ起こることになって、アノード (すきま内) とカソード (外表面) との場所的分離 (通気差電池) が成立する。これを必要条件として、すきま内のアノード反応によって生産される金属イオン (カチオン) に対しての電気的中性条件を満たすために沖合いから塩化物イオン等のアニオンが流入 (電気泳動) してすきま内塩化物イオン濃度が上昇しすきま内に蓄積した金属イオンは加水分解反応を起こして水素イオンを放出し、pHを低下せしめる。これらが進展すると、すきま内における継続的活性態溶解を外表面のカソード反応が支えるという図式 (活性態—不働態電池) が成立し、すきま腐食と呼ばれる局所的大速度溶解が起きることになる。

すきま腐食生起過程は確率過程であるから、自然腐食電位がすきま腐食臨界電位を超えていても、直ちにすきま腐食が生起するわけではない。すなわち、この条件下でもすきま腐食寿命が耐用年数を超えていれば使用に耐える。

3.1.3 粒界腐食

<鋭敏化と粒界腐食感受性>

オーステナイトステンレス鋼は常温における固溶限以上の濃度のCを含有しているが、炭素固溶限界温度以下の温度に再過熱すると、過飽和に固溶されたCがCr炭化物として結晶粒界に析出する。この結果、図3.1.5に示すように、結晶粒

界近傍にCr欠乏域が形成され、結晶粒界近傍の耐食性が低下する。この現象を“鋭敏化”と呼ぶ。ステンレス鋼の鋭敏化はある種の環境で粒界腐食の原因になるばかりでなく、孔食/すきま腐食抵抗を損い、また粒界応力腐食割れの原因となることから、工学的に極めて重要である。

<粒界応力腐食割れ>

自然の淡水環境に代表される中性低濃度塩化物水溶液のような穏和な環境における鋭敏化ステンレス鋼の応力腐食き裂は粒界型（粒界応力腐食割れ：IGSCC）となることは実環境経験としてよく知られている。この場合のき裂発生下限界条件、き裂発生確率/寿命等は材料の鋭敏化度に強く依存するから、穏和な実環境で使用されるステンレス鋼の応力腐食割れに対して材料の鋭敏化、すなわち粒界腐食感受性は極めて重要な材料因子である。

ポリチオン酸応力腐食割れ⁹⁾⁻¹²⁾あるいは沸騰水型原子炉一次冷却水環境の応力腐食割れ¹³⁾では、いずれもその材料要因は結晶粒界近傍のCr欠乏に起因する材料の鋭敏化にあって、非鋭敏化材は実用上応力腐食割れに免疫であると考えられている。

3.1.4 応力腐食割れ

応力腐食割れはき裂の進行という形をとる構造材料の劣化過程である。このような応力腐食き裂がどのように進行するかという機構は、APC（活性経路腐食）機構、TR（変色皮膜破壊）機構、およびHE（水素脆化）機構の3つに分類される。き裂は多結晶金属中を進むので、結晶粒内を横切って進む粒内割れ（TG）と結晶粒界を通る割れ（IG）とに分類される。

APC機構による応力腐食割れは、食孔また腐食すきま経由型のき裂発生となる。従って、実環境における応力腐食割れに正しく対処するためには、局部腐食からのき裂発生条件に対する正当な理解が不可欠である。孔食、すきま腐食と同様に、応力腐食割れの場合にもその生起臨界電位が明確に存在する。すきま試験片における応力腐食き裂発生臨界電位は、当該腐食すきま再不働態化電位と本質的に一致する^{14),15)}。孔食あるいはすきま腐食進展速度は電位依存性を示すが、応力腐食き裂進展速度は電位に依存しないから、応力腐食き裂進展速度が孔食あるいはすきま腐食進展速度を上回る条件範囲では局部腐食進展形態は応力腐食割れとなり、下回る条件範囲では孔食あるいはすきま腐食となる¹⁶⁾。

TR機構は、金属自体は直接には割れず、一旦酸化物に形を変えてから割れる応力腐食き裂進展機構である¹⁷⁾。TR機構によるき裂進展の特徴として、試験片表面は固着性のよい厚い皮膜で覆われていて、金属自身は直接には割れず、一旦酸化物皮膜に変わってからのち割れるから、き裂は皮膜内のみを進み、き裂内表面は先端まで全面厚い皮膜で覆われている¹⁸⁾。

HE機構による応力腐食き裂は金属表面における腐食反応により発生した水素が金属中に進入して、ノッチ先端あるいは主き裂先端の3軸応力集中部近傍に集積し、材料を脆化せしめ、微小き裂を発生せしめる。次いで、微小き裂の一部がノッチあるいは主き裂と繋がる。そして、再び主き裂先端近傍に微小き裂が発生し、進展することが繰り返される¹⁹⁾。

3.1.5 大気腐食

大気腐食の主因は水（電解質）と空気（酸素）であり、水の存在形態とそこに溶け込む塩類が腐食の程度を左右する。腐食反応はアノード反応としての金属の溶解とカソード反応としての酸素の還元あるいは水素の発生からなる。

水分の供給源は湿分あるいは雨である。湿分に影響する因子として、湿度、温度、温度変化および凝縮促進物質としての塩分、亜硫酸ガス、表面付着物、腐食生成物などがある。このうち、塩分やガス類は化学反応、pH、電導度、腐食生成物の保護性などにも影響し、環境の腐食性を高める。雨には雨量のみならず、排水、乾燥のし易さによる腐食性の変動、腐食促進物質の洗い流しによる腐食性の軽減などが関連してくる。

大気腐食は表面の濡れ具合により濡れ大気腐食、湿り大気腐食、乾き大気腐食に分類される²⁰⁾。乾き大気腐食は乾燥室温大気中で極薄酸化膜生成により生起し、湿り大気腐食では表面水膜厚さとともに腐食速度は上昇する。濡れ大気腐食は、十分な水膜の存在により、水膜を通しての酸素の供給が律速となり、腐食度が低下する。すなわち、わずかに湿っているときの腐食性が一番厳しい。

大気腐食に顕著に影響する化学物質としてSO₂およびCl⁻が挙げられる。SO₂は金属表面あるいはさび層に吸着、吸収され、酸化されてSO₄²⁻になり、電解質として金属表面の水膜の導電率を高める。また、普通鋼の場合には酸化物生成の際に、水素イオンを生成し、水膜のpHを低下せしめて腐食を促進する。一方Cl⁻は金属と反応し、塩化物を作る。海塩粒子はさび層の保護性を阻害することにより、海岸地帯における腐食速度を大きくする。また、ステンレス合金に対しては、Cl⁻は不働態皮膜を局所的に破壊するもっとも有害な化学物質である。

3.1.6 微生物腐食

微生物（誘起）腐食という語彙は硫酸塩還元細菌に代表されるいくつかの腐食性微生物の棲息活動の結果、主に局所的な腐食性環境条件の変化が材料腐食の生起および／あるいは進展速度に重大な影響をおよぼす過程を指す。

硫酸塩還元細菌のみが活動する条件における腐食速度は他の腐食性微生物と共存する条件におけるそれに比してむしろ小さい。実際の経験からも、硫酸塩還元細菌が関与する微生物腐食は好気性細菌を含む他の腐食性細菌と共存する条件でのみ問題となる²¹⁾。一方、不働態合金における局部腐食生起の成否は自然腐食

電位と局部腐食臨界電位との比較により予測できる。硫酸塩還元細菌の棲息活動に伴って、硫酸塩が還元されてチオ硫酸塩が生成されると、すきま腐食臨界電位を低下させ、局部腐食生起の可能性が生じる場合がある。また、チオ硫酸塩が生成されると、鋭敏化ステンレス鋼が粒界応力腐食割れ感受性を示す²²⁾ことも重要である。ステンレス鋼表面に付着したある種の珪藻類微生物の活動が自然腐食電位を貴化し、局部腐食生起を加速する可能性も報告されている²³⁾²⁴⁾。

3.1の引用文献

- 1) I. Matsushima: Proc. 2nd Japan-USSR Corr. Seminar, Jap. Soc. Corr. Eng., p. 308 (1980).
- 2) E. J. Gumbel: "Statistics of Extremes", Columbia Univ. Press (1958).
- 3) T. Fukuda, and M. Akashi: "A Corrosion Localization Assessment of the Mild Steel used for Nuclear Waste Package", in "Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 176, Ed by V. M. Oversby and P. W. Broen, Mat/ Res., Soc., p. 525 (1990).
- 4) G. Nakayama and M. Akashi: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 212, p. 279 (1991).
- 5) 久松敬弘: 日本金属学会報, 20, 3 (1981).
- 6) Y. Kolotyркиn: Corrosion, 19, 261t (1963).
- 7) H. P. Leckie, H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., 113, 1262 (1962).
- 8) 辻川茂男: "均一腐食と局部腐食," in "防食技術便覧," 腐食防食協会編, 日刊工業新聞社, p. 31 (1986).
- 9) A. Dranięks, C. H. Samans: Proc. API, 37[111], 100 (1956).
- 10) 宇都善満、山崎大蔵、新川利和、富重朗機: 石油学会誌, 9, 354 (1966).
- 11) 西野知良、山本勝美: ibid., 12, 450 (1969).
- 12) 飯田亘: ibid., 14, 708 (1971).
- 13) 明石正恒: 防食技術, 29, 142 (1980).
- 14) 辻川茂男、玉置克臣、久松敬弘: 鉄と鋼, 66, 2067 (1980).
- 15) 篠原 正、辻川茂男、久松敬弘: 防食技術, 34, 283 (1985).
- 16) 辻川茂男: "APCの強度評価に関するトピックー低濃度塩化物環境中ステンレス鋼可使用条件の絶体評価手法ー", in "鉄鋼材料の環境強度とその評価", 第78, 79回西山記念技術講座、日本鉄鋼協会、p. 201 (1981).
- 17) A. J. McEvily, Jr. and A. P. Bond: J. Electrochem. Soc., 112, 131 (1965).
- 18) 鈴木揚之助、辻川茂男、久松敬弘: 防食技術, 25, 155 (1976).
- 19) 村田朋美: "APC, HEを通しての水素の役割", in "鉄鋼材料の環境強度とその評価", 第78・79回西山記念技術講座、日本鉄鋼協会、p. 227 (1981).
- 20) N. D. Tomashov: Theory of Corrosion Protection of Metals, p. 367, Mac Millan (1966)
- 21) 梶山文夫、岡村 潔、古山幸男: "埋設導管の腐食に影響を及ぼす微生物と微生物間の生態関係", 腐食防食'92講演集、腐食防食協会、p. 295 (1992).

- 23) S. Dhawale, G. Cragolino, and D.D. Macdonald: "Stress Corrosion Cracking of Sensitized Austenitic Stainless Steel in Boric Acid Solutions Containing Sulfur Species," in "Intergranular Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in PWR Boric Acid Storage Systems," EPRI Project Report, No. NP-2531, Prepared by The Ohio State University, p. 4-1 (1982).
- 24) 明石正恒: 防食技術、32, 239 (1980).
- 25) 中山 元、明石正恒: "自然水中におけるステンレス鋼製貯蔵タンクの局部腐食損傷"、腐食防食'91講演集、腐食防食協会、p. 409 (1991).

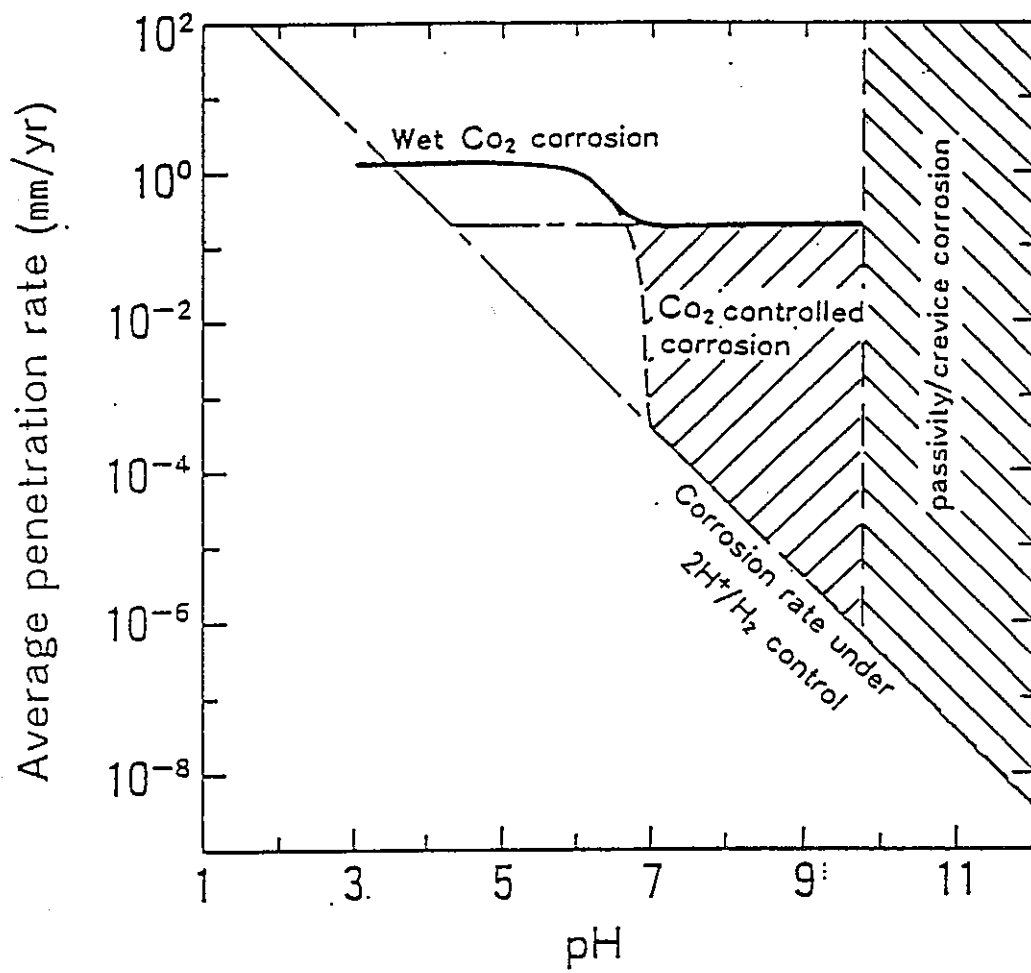


図 3.1 自然水環境における炭素鋼の初期腐食速度のpH依存性³⁾

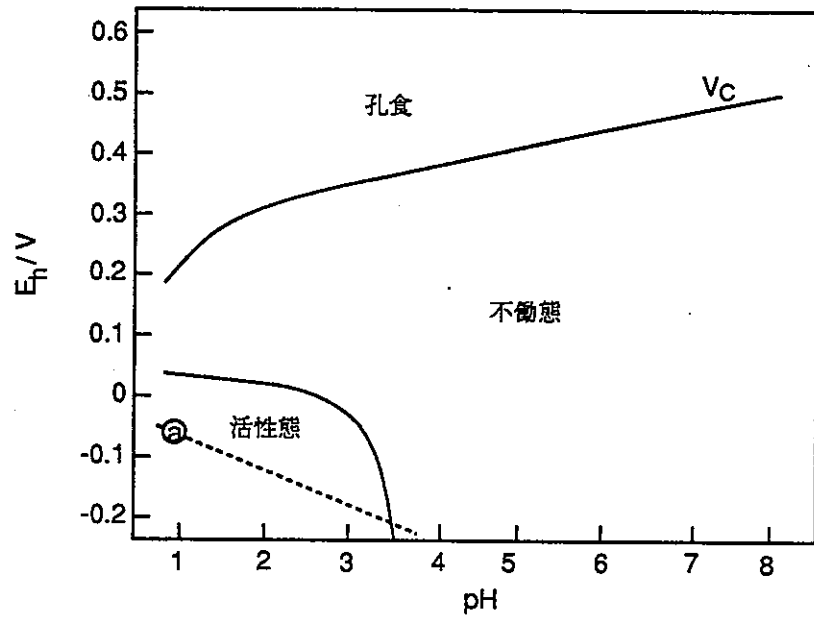


図3.2 室温の3%[NaCl]水溶液環境における304ステンレス鋼の実測腐食領域図⁵⁾

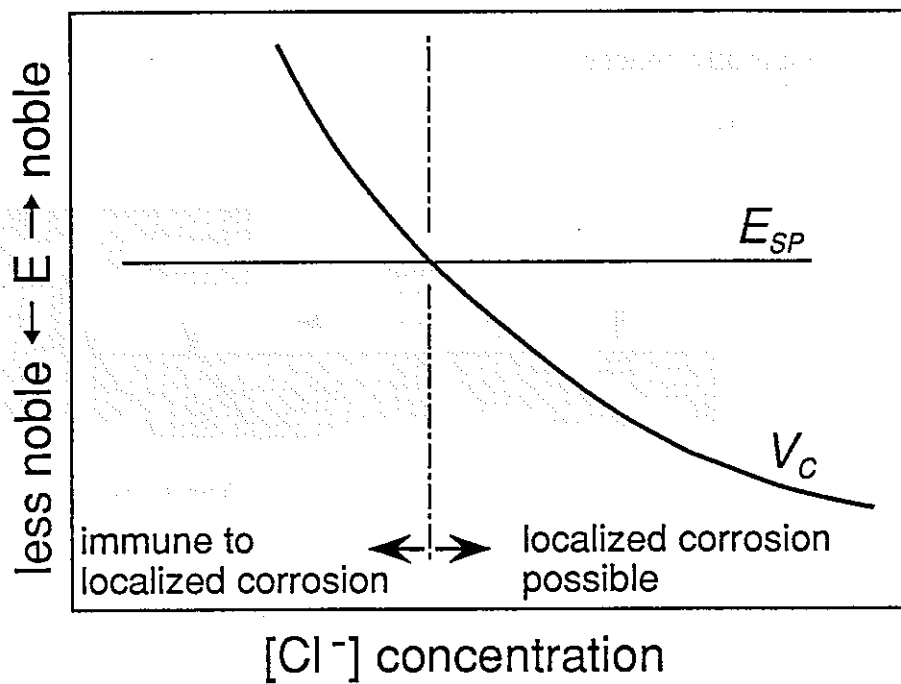
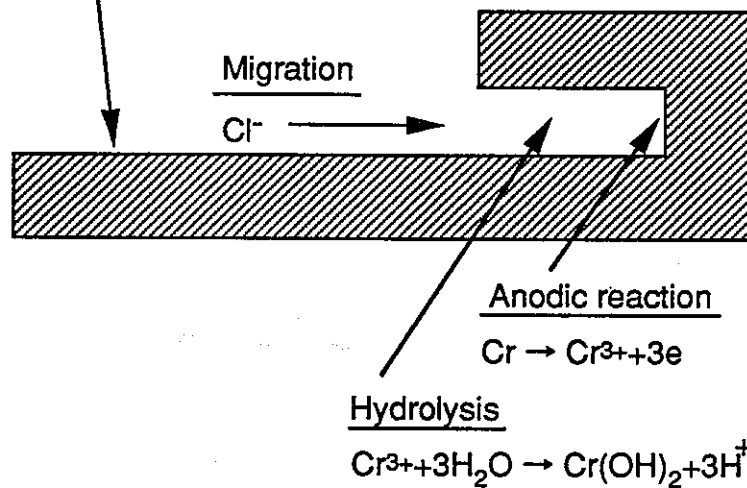
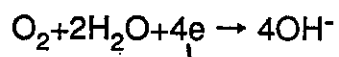


図3.3 局部腐食臨界電位(V_C)と当該材料/環境系における自然腐食電位(E_{SP})との比較による当該環境における当該材料の可使用条件の評価 (模式図)

CREVICE CORROSION PROCESS MODEL

Cathodic reaction



- (1) O₂ depletion
- (2) Differential aeration cell
- (3) Increase of [Cl⁻] and decrease of pH
- (4) Active-passive cell

図3.4 すきま腐食生起過程の概念的説明図

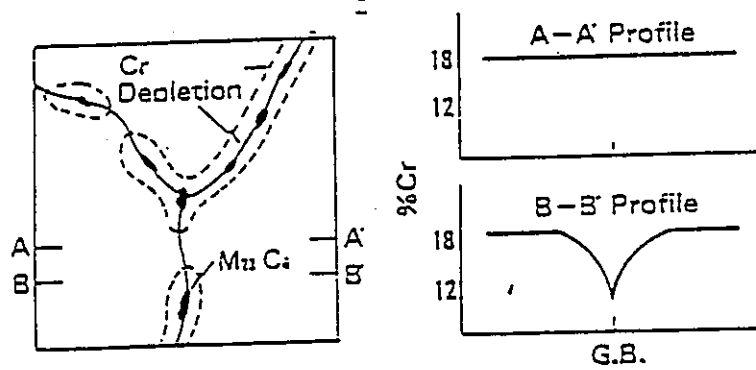


図3.5 Cr炭素鋼の粒界析出とそれに起因する結晶粒界近傍のCr欠乏域の形成 (模式図)

3.2 水環境における各種金属材料の腐食挙動

3.2.1 普通鋼

炭素鋼においては、オーステナイト組織が安定である温度域から冷却する冷却温度またはC含有量を制御することによって、種々の組織を形成することができ、組織と耐食性の関係を観察することができる。

カソード反応が炭化物（Cementite）を優先反応サイトとする水素イオンの還元反応の場合には、炭化物の多い組織では腐食量が大になる。一方、カソード反応が拡散律速である酸素還元反応の場合では、組織またはC含有量の影響は認められない。

大気環境では鋼は容易に腐食され、腐食生成物（さび）を形成する。鋼が一定量腐食されることによって、表面に腐食を抑制するような安定固着さびを形成するように成分を調製された低合金鋼が耐候性鋼で、その基本成分は、Cu, Cr, Pである。耐候性鋼の表面さび層の下部（鋼表面との界面）には、Cu, Cr, Pが富化した非晶質層が形成されている。この非晶質層の存在が耐候性鋼の安定さびの特徴である。耐候性鋼の大気環境における耐食性は、Cl⁻イオンの存在する環境では低下するために、海洋構造物または海浜構造物として無塗装で使用することはできない。

海水環境で使用される鋼材は、海水中に含有される酸素含有量と使用形態によって、耐食性を形成する合金成分とその腐食抑制機構が異なる。合金設計には腐食抑制機構に基づいて2種類の基本系がある。一つは、先に述べた耐候性鋼の場合と同様に、安定さびを形成して酸素拡散量を低減し、カソード反応抑制型であり、他方は、アノード反応抑制型で、例えば、MoO₄²⁻の吸着によるアノード反応抑制機構を応用する。

3.2.2 ステンレス鋼およびニッケル基ステンレス合金

ステンレス鋼の耐食性の原因は、鋼の表面に形成される緻密な不働態皮膜が鋼自体を環境から保護する働きをもつからであり、言い換えれば、この皮膜が鋼の陽極的活性度を著しく減少させることによって優れた耐食性が現れるのである。溶存酸素量が微量である場合、長期浸漬後の自然腐食電位は酸素が多く存在する場合に比べ低い電位を示す。このことはO₂のような酸化剤が環境中に存在しない場合では、不働態皮膜の形態が変化していることを示している。

ステンレス鋼は、その金属組織学上の区別から、オーステナイト系、オーステナイト・フェライト系、フェライト系、マルテンサイト系、および析出硬化系の5種類に分類される。

オーステナイト系ステンレス鋼は、伝統的な18-8ステンレス鋼（304鋼）の化学組成を改良したものであって、耐食材料としてのステンレス鋼の中では圧倒的

に多く使用されている。201鋼および202鋼はMn, C, Nを増量することによってNiを節約した鋼種であって、304鋼に比して耐食性は劣るが、強度が高い。

オーステナイト／フェライト系2相ステンレス鋼は、応力腐食割れに対する抵抗が若干高く、とくに粒界腐食あるいは粒界応力腐食割れに対する抵抗が高い。また、高CrとMo添加とにより優れた耐局部腐食性を示す。

フェライト系ステンレス鋼は溶接すると、溶接部が脆化することがある。これは低炭素、低窒素化、あるいは安定化元素 (Ti, Nb, Zr) 添加によりある程度克服できるが、本質的にはCr濃度の増加とともにこの傾向は増加する。すなわち、耐食性向上のためにCr濃度を増すと、溶接による脆化の問題が大きくなる。

マルテンサイト系ステンレス鋼は、フェライト生成元素であるCrが低めに抑えられていることから、より高Crを含有する他の系のステンレス鋼に比して耐食性が劣っているのが通常である。また、その高強度ゆえに水素脆化型応力腐食割れ感受性が問題になることも多い。

析出硬化系ステンレス鋼は時効熱処理によって析出硬化される鋼である。析出硬化は一般に耐食性を若干劣化させ、水素脆化型応力腐食割れ感受性を高める。

3.2.3 チタンとその合金

工業用純チタン (以下C.P.Ti) の耐食性に影響を及ぼす因子としては、含有元素、冷間加工、熱処理が挙げられ、従来の研究結果より次のようにまとめられる。

- (1) C¹⁾, Si²⁾, N²⁾ およびO³⁾ はほとんど影響しないがFe⁴⁾ は耐食性を劣化させる。
- (2) 冷間加工は基本的に影響しない⁵⁾。
- (3) 溶接などの高温熱処理は腐食速度を大きくする⁶⁾。

しかし、C.P.Tiの工業的適用例が増え、いくつかの腐食事例を契機として、腐食環境条件によっては、必ずしも上記の事実があてはまらない現象が生じることが判明してきた。C.P.Tiの使用に際してはそれらを考慮する必要がある。

Ti-6Al-4Vに代表される $\alpha+\beta$ 2相組織では、その組織と耐食性の関係はC.P.Tiより顕著であることが知られている。Ti合金の適用の可能性によってはこれらのことも解明されるべき項目の一つと考えられる。

3.2.4 銅とその合金

銅は電気化学列において水素より貴であり、水素発生をカソード反応とする腐食は生じない。腐食が生ずるためには水素イオン以外の酸素などの酸化剤を必要とする。また、中性近傍で難溶性皮膜を形成し、耐食性が安定する。これらの皮

膜の厚さはmmオーダーと厚く、このことから銅はPassivation（不働態化）金属に分類される。このような厚い皮膜は酸素拡散の障壁となって、カソード反応を抑制し腐食を抑制する。Passivation金属としての銅は、局部腐食傾向が比較的小さく、すきま腐食は一般に発生しないという特長をもつが、淡水中でのエロージョンコロージョン、アンモニアや雨水による応力腐食割れ、蟻の巣状腐食などが経験されている。

Znを5～40%含む合金は一般に黄銅として知られ、大気中、淡水中、海水中などで用いられる。一般耐食性はZn量とともに増が、それと平行して脱亜鉛腐食と応力腐食割れの感受性が高くなる。Snを5～15%含む合金は青銅として知られる。その耐食性はSnの増加とともに増す。この合金は耐エロージョンコロージョン性に優れ、海水中などで用いられる。青銅は応力腐食割れを生じにくく、脱成分腐食も一般に生じない。Alを5～12%含む合金はアルミニウム青銅と呼ばれる。α単相合金は熱交換器として用いられることがあるが、脱アルミニウム腐食を生ずる傾向がある。Niを10～30%程度含む合金はキュプロニッケルといわれる。Niの他に0.5～2%のFeを含む合金は海水中での耐エロージョンコロージョン性に優れるので、海水用熱交換器の標準材料になっている。この合金はアンモニア耐食性を有し、また耐応力腐食割れ性に優れる。アルカリ溶液に対してはNi含有量が多いほど耐食性が良く、銅合金中最も良く耐える。添加元素の量が4%以下の合金を低合金銅と呼ぶ。耐熱性を有する電導用材料として用いられている。これらの用途においては、応力腐食割れ、硫化、クリープ（硫化クリープ、吸湿クリープ）、電解マイグレーションなどの腐食問題を生ずることがある。

3.2の引用文献

- 1) 高尾善一郎、土屋秀介、中野弘一：防食技術,5,159(1956).
- 2) 高村昭、森口康夫、広瀬博章、前田文明：防食技術,19,232(1970).
- 3) W. R. Fischer : WerksandKorros , 12,597(1961).
- 4) J. B. Cotton : Chem. Eng. Prog. , 66,57(1970).
- 5) N. D. Tomashov : Zash. Metal. ,66,57(1970).
- 6) D. Charquet : MemoiresScien. RevueMetal. ,Fev. ,113(1977).

第4章 オーバーパットの腐食シナリオの作成

放射性廃棄物処分容器（オーバーパット）は数百年以上にわたる長期健全性が要求されている。通常、地下1,000 (m)に存在する地下水は中性であり、かつ溶存酸素を含まない。しかし処分施設建設時には地表より酸素が持ちこまれ、この酸素還元反応をカソード反応とした腐食が発生する。この地表より持ち込まれた酸素は、腐食反応により消費されるため、時間の経過と共に減少する。このため、処分施設内の環境は時間の経過と共に変化する。従って、オーバーパットの長期健全性を保証するためには、処分施設内の環境の経時変化を考慮した、腐食シナリオを開発する必要がある。

4.1 普通鋼

図 4.1に炭素鋼製オーバーパットの腐食による肉厚貫通損傷の可能性を定量評価するための腐食シナリオを示す。ここでは、処分施設内の温度、溶存酸素濃度等の環境条件が時間の経過と共に変化する事を考慮し、評価対象となる腐食形態を上から下の方向へ時系列的に整理した。長期供用期間中に発生する可能性の高い腐食形態を予測する事は、オーバーパットの長期健全性を保証する点で必要不可欠である。

腐食シナリオにより供用期間中に発生する可能性の高い腐食形態が示されるとともに、全面腐食進展予測モデル、すきま腐食生起/停止臨界条件の定量化モデル、すきま腐食進展モデル、SCC生起臨界条件の定量化モデル、腐食性微生物の活動予測モデルの開発の必要性が示された。

4.2 Ti合金

図 4.2にTi合金製オーバーパットの腐食による肉厚貫通損傷の可能性を定量評価するための腐食シナリオを示す。腐食シナリオの整理の方法は、炭素鋼製オーバーパットの場合と同様である。Ti合金は、処分環境と想定される自然水環境で不動態化するため、すきま腐食等の局部腐食に対する長期健全性が本質的問題となる。

腐食シナリオにより供用期間中に発生する可能性の高い腐食形態が示されるとともに、全面腐食進展予測モデル、すきま腐食生起/停止臨界条件の定量化モデル、すきま腐食生起寿命予測モデル、すきま腐食進展予測モデル、SCC生起臨界条件の定量化モデル、腐食性微生物の活動予測モデル等に関する研究/定量評価モデル開発の必要性が示された。

4.3 ステンレス鋼およびNi 基合金

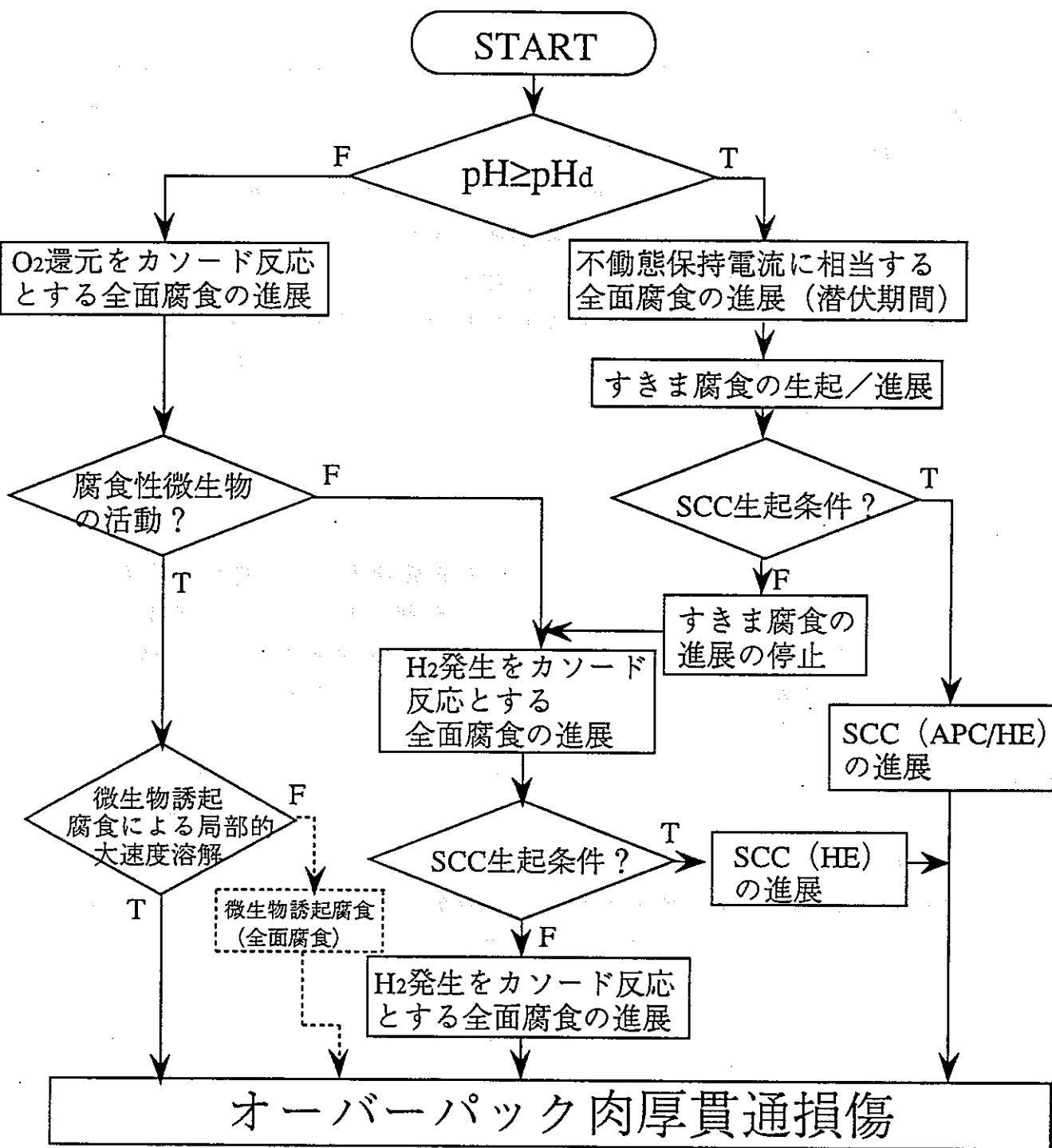
図 4.3 にステンレス鋼およびNi 基合金製オーバーパックの腐食による肉厚貫通損傷の可能性を定量評価するための腐食シナリオを示す。腐食シナリオの整理の方法は、炭素鋼製オーバーパックの場合と同様である。Ti合金と同様にステンレス鋼およびNi 基合金は、処分環境と想定される自然水環境で不働態化するため、すきま腐食等の局部腐食に対する長期健全性が本質的問題となる。

腐食シナリオにより供用期間中に発生する可能性の高い腐食形態が示されるとともに、全面腐食進展予測モデル、すきま腐食生起/停止臨界条件の定量化モデル、すきま腐食生起寿命予測モデル、すきま腐食進展予測モデル、SCC生起臨界条件の定量化モデル、腐食性微生物の活動予測モデル等に関する研究/定量評価モデル開発の必要性が示された。

4.4 銅合金

図 4.4 に銅合金製オーバーパックの腐食による肉厚貫通損傷の可能性を定量評価するための腐食シナリオを示す。腐食シナリオの整理の方法は、炭素鋼製オーバーパックの場合と同様である。銅合金は H_2O または H^+ を酸化剤としての腐食は起こさないため、溶存酸素を含まない水環境中でImmunity領域を有する。また、水素脆化に対して免疫なため、Immunity領域では水素脆化を含む腐食に対して完全に免疫となる。銅合金が局部腐食感受性を示すのはTarnishと呼ばれるPassivation皮膜が安定な領域である。腐食シナリオにより供用期間中に発生する可能性の高い腐食形態が示されるとともに、粒界腐食、孔食および応力腐食割れ生起臨界条件の定量化モデル、腐食性微生物の活動予測モデル、マクロセル腐食の生起臨界条件等に関する研究/定量化モデル開発の必要性が示された。

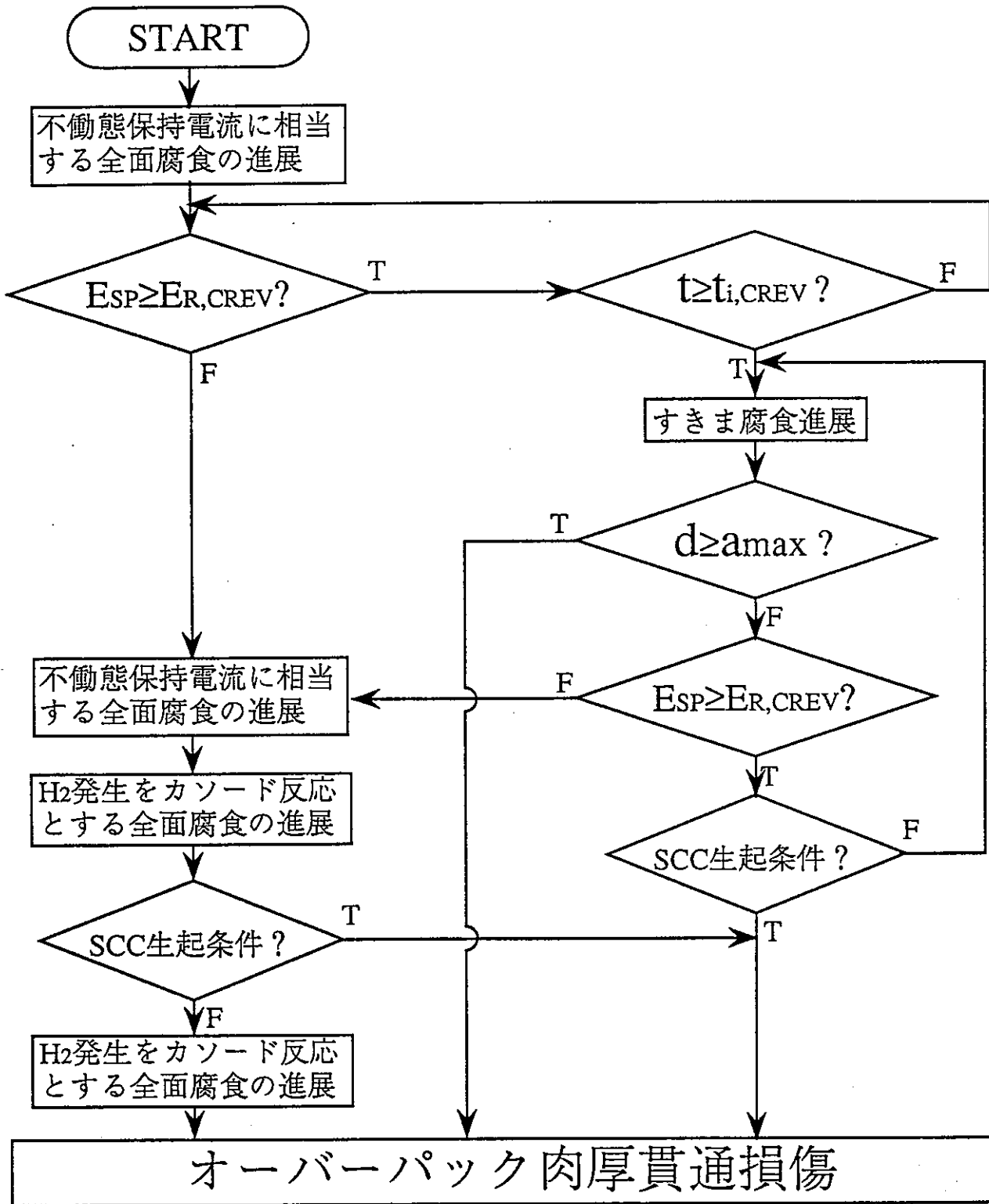
SCENARIO A: 炭素鋼製オーバーパック



必要な寿命予測技術	(炭素鋼使用不可)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 全面腐食進展予測モデル ・ すきま腐食生起/停止臨界条件の定量化モデル ・ すきま腐食進展予測モデル ・ SCC生起臨界条件の定量化モデル ・ 腐食性微生物の活動予測モデル 	(炭素鋼使用不可)

図4.1 炭素鋼製オーバーパックの腐食シナリオ

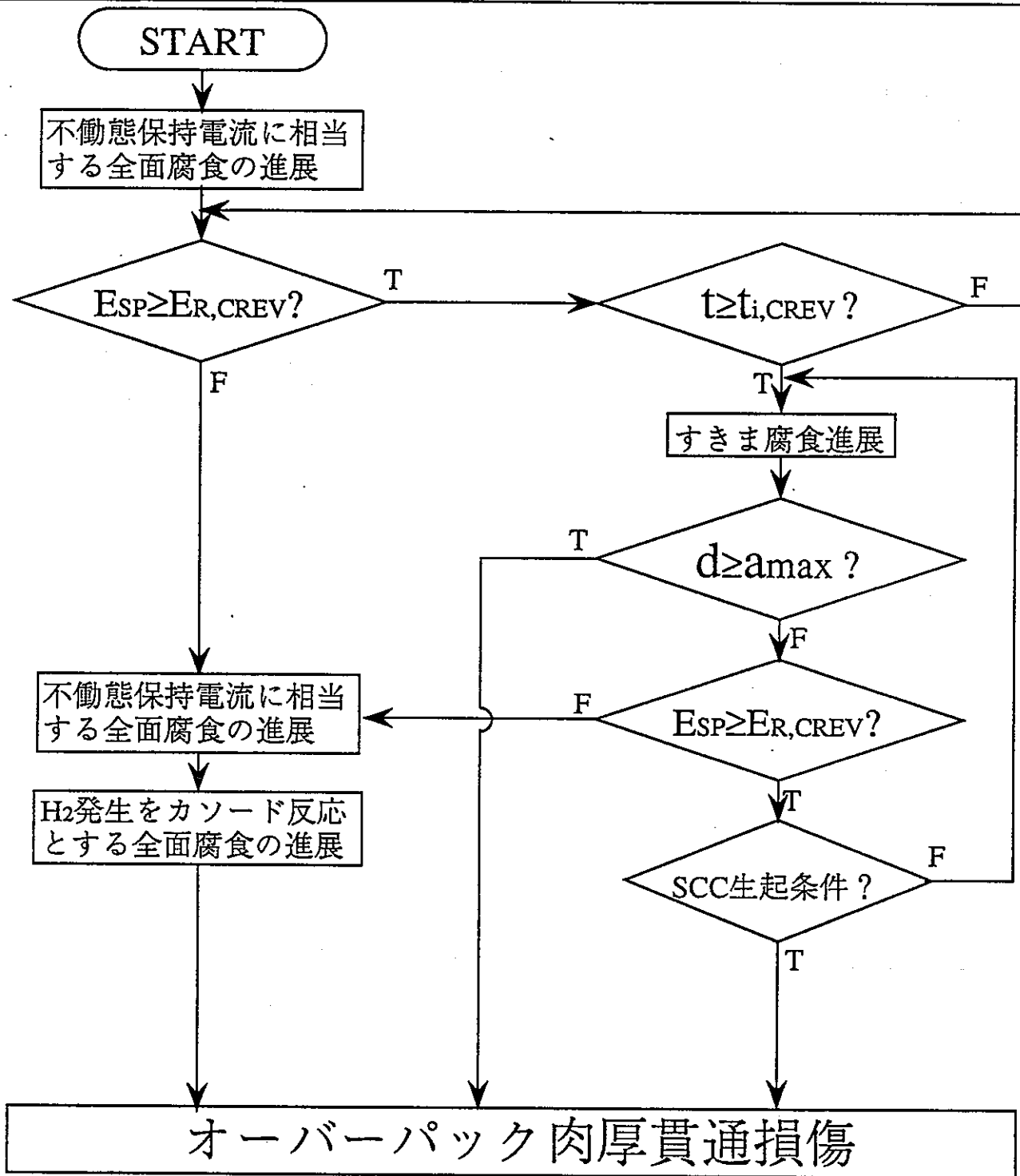
SCENARIO B: Ti合金製オーバーパック



必要 寿命 予測 技術	<ul style="list-style-type: none"> ・全面腐食進展予測モデル ・すきま腐食生起/停止臨界条件の定量化モデル ・すきま腐食生起寿命予測モデル ・すきま腐食進展予測モデル ・SCC生起臨界条件の定量化モデル ・腐食性微生物の活動予測モデル 	(Ti合金使用不可)
----------------------	--	------------

図4.2 Ti合金製オーバーパックの腐食シナリオ

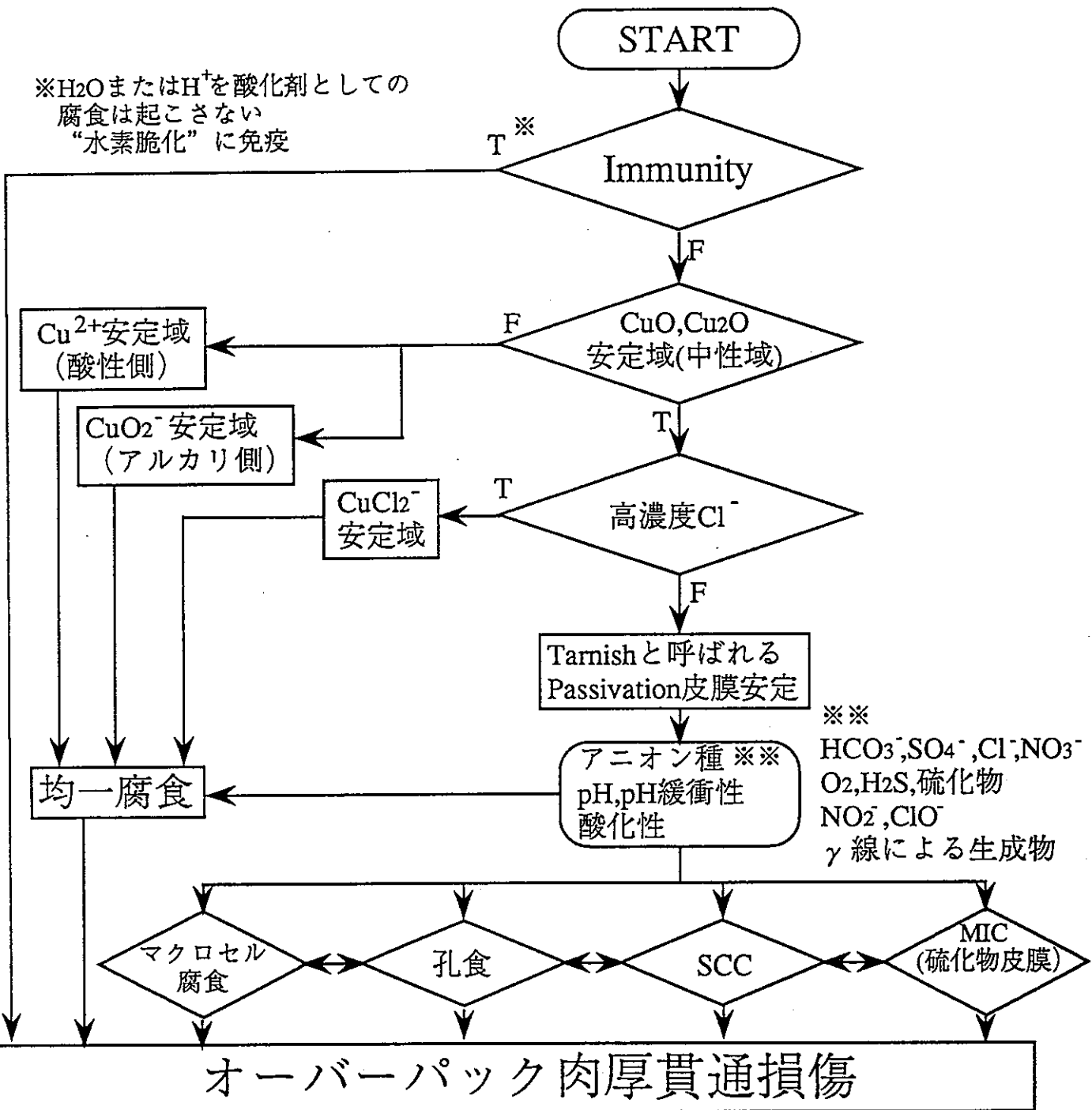
SCENARIO C: ステンレス鋼、Ni基合金製オーバーパック



必要な 寿命予測技術	<ul style="list-style-type: none"> ・全面腐食進展予測モデル ・すきま腐食生起/停止臨界条件の定量化モデル ・すきま腐食生起寿命予測モデル ・すきま腐食進展予測モデル ・SCC生起臨界条件の定量化モデル ・腐食性微生物の活動予測モデル 	(ステンレス鋼、 Ni基合金 使用不可)
	(ステンレス鋼、 Ni基合金 使用不可)	

図4.3 ステンレス鋼、Ni基合金製オーバーパックの腐食シナリオ

SCENARIO D: 銅合金製オーバーパック



<p>必要な寿命予測技術</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ Tarnishと呼ばれるPassivation皮膜の安定性におよぼす各種因子 (アニオン種、pHおよびpH緩衝性、酸化性) の影響 ・ 各種の表面皮膜 (酸化皮膜、硫化物皮膜など) 生成条件およびその性質 ・ 数mオーダーまで離れた2ヶ所の銅表面におけるマクロセル腐食生起条件 ・ 安定皮膜生成条件下での自然腐食電位 ・ 孔食の生起臨界電位 ・ 粒界腐食生起条件の評価 (合金元素、環境) ・ 応力腐食割れ生起条件の評価 ・ 微生物誘起腐食可能性評価 (特に硫化物皮膜とのかねあい) 	<p>(銅合金使用不可)</p>
------------------	--	------------------

図4.4 銅合金製オーバーパックの腐食シナリオ

第5章 今後の研究開発計画の立案

1-4章では、普通鋼、ステンレス鋼、ニッケル基合金および高ニッケル合金、チタンとその合金、銅とその合金の耐食性について現状での知見をまとめるとともに、オーバーパック候補材料の長期腐食寿命評価技術確立のための腐食シナリオに言及した。本章では、腐食シナリオ完成のための研究計画年表（炭素鋼、チタンとその合金の例）を解説する。

5.1 オーバーパック候補材料の研究計画年表

5.1.1 普通鋼

表5.1に炭素鋼製オーバーパックの研究開発スケジュールを示す。表中の検討項目は、腐食シナリオで示された検討項目をメカニズムを念頭に、 O_2 還元をカソード反応とした腐食、 H_2 発生をカソード反応とした腐食、SCC(APC)、SCC(HE)および腐食性微生物の活動に分類した。

炭素鋼製オーバーパックの腐食シナリオ中では、含水ベントナイト環境中での炭素鋼の全面腐食・不働態化挙動の明確化が最優先課題である。このため、本件に関する研究を優先的に実施し、今後の研究の方向性を明確にする必要がある。また、腐食性微生物の活動は、オーバーパックの長期健全性への致命的阻害要因となるにもかかわらず、その可能性・評価手法について不明な点が多い。このため、腐食性微生物の活動領域、腐食環境の変化、腐食性微生物活動模擬環境による材料の耐食性評価手法の確立等を含めた詳細検討も優先課題として実施する必要がある。

5.1.2 チタンとその合金

表5.2に炭素鋼製オーバーパックの研究開発スケジュールを示す。表中の検討項目は、炭素鋼の場合と同様に、腐食現象・メカニズムを念頭に局部腐食（微生物腐食を含む局部腐食）、すきま腐食停止、SCC(HE)、製造方法および微小腐食速度に分類した。

チタン合金は、処分環境中で不働態化するため、長期腐食寿命評価技術の対象は不働態/局部腐食感受性の定量評価に限定される。このため、腐食シナリオは炭素鋼の場合に比して単純であると言える。現在、水溶液環境中でのチタン合金の可使用領域に関する知見は、整備されつつある。しかし、含水ベントナイト環境中でのチタン合金の可使用領域に関する知見は殆どない。このため、すきま腐食再不働態化電位等の局部腐食感受性評価手法の含水ベントナイト系への適用が検討課題となる。

表5.1 炭素鋼製オーバーパッケの研究開発schedule

検討項目	FY93	FY94	FY95	FY96	FY97	FY98	FY99	FY-	備考	
O ₂ 還元をカソード反応とした腐食	▨									
H ₂ 発生をカソード反応とした腐食										
SCC			▨							
SCC(HE)					▨					
腐食性微生物の活動		▨ (調査)	? →							

————— : 基礎技術確立

▨ : 主要な研究期間 (評価技術確立、データ蓄積)

□ : 研究期間 (データ蓄積が主体)

表5.2 TiおよびTi合金製オーバーパックスの研究開発schedule

検討項目	FY93	FY94	FY95	FY96	FY97	FY98	FY99	FY-	備考
局部腐食 (含むMIC)		▨					□		
すきま腐食停止						▨			
SCC(HE)		▨					□		
製造方法		▨					□		
微小腐食速度					▨				

— : 基礎技術確立

▨ : 主要な研究期間 (評価技術確立、データ蓄積)

□ : 研究期間 (データ蓄積が主体)