

限定資料

炭素鋼オーバーパックの応力腐食割れに関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書概要)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
⌘	J1150 95-005	97.7.13
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		

1995年3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 95-005

1995年3月

炭素鋼オーバーパットの応力腐食割れに関する研究

石川島播磨重工業株式会社

要旨

高レベル放射性廃棄物処分容器（オーバーパット）の候補材のひとつである炭素鋼の腐食については、応力腐食割れが発生する可能性を検討する必要性が指摘されている。本研究では、応力腐食割れ研究の第一段階として、アルカリ塩化物水溶液環境中孔食電位を測定し、そのNaCl濃度依存性を確認し、孔食電位におよぼす電位掃引速度の関係を実験室的に示した。また、孔食電位を念頭にした定電位SSRT試験(Slow Strain Rate Test, 低ひずみ速度引張試験)を実施し、孔食電位以上の保持電位条件で最大伸び、最大荷重が低下する事を実験室的に示した。

一方、緩衝材や腐食生成物と相互作用した地下水の組成や新たに生成する沈殿鉱物については、吸水、膨潤した緩衝材中の微小領域での測定は非常に難しい。本研究では、透過電顕、走査電顕、X線回折を用いた沈殿鉱物の同定方法の検討とイオン交換膜を用いた間隙水組成の分析方法の検討を行った。

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 : 060D0160

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、牧野 仁史)

Limited Distribution

PNC ZJ1150 95-005

March, 1995

Study on Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel
for Geological Disposal Container of High-Level Radioactive Wastes

Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

A b s t r a c t

Stress corrosion cracking(SCC) of carbon steel is pointed out that it should be studied on the possibility of its initiation under geological disposal condition. As an initial experimental work for the SCC, potential of pitting corrosion, its dependence on the sodiumchloride concentration and the relationship between the pitting potential and potential sweep rate were measured under alkaline chlorides environment. And in the potentiostatically controlled SSRT(Slow Strain Rate Test), decreasing of the maximum extension and the maximum loading of the specimen over the pitting potential were observed. To develop a qualitative analysis methods for iron-based minerals, which precipitate in saturated bentonite having carbon steel, observation of the precipitation in the bentonite was performed by use of transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffractometer. And analysis of bentonite pore water composition by use of ion-exchange film was also studied.

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

Contract No. :060D0160

PNC Liaison :Geological Isolation Technology Section
Tokai Works
(Akira Honda and Hitoshi Makino)

目次

項

第1部 炭素鋼の応力腐食割れに関する研究

1. まえがき	2
1.1 背景	2
1.2 目的	2
1.3 研究の概要	2
2. 実験	2
2.1 孔食電位の測定	2
2.2 定電位SSRT試験	3
3. 実験結果	4
3.1 孔食電位の測定	4
3.2 定電位SSRT試験	4
3.3 応力腐食割れマップの調査	4
4. まとめ	5
5. 今後の課題	5

第2部 含水ベントナイト中炭素鋼共存下での沈殿鉱物の同定および 含水ベントナイト中の溶液組成の測定手法の検討

1. まえがき	10
1.1 背景	10
1.2 目的	10
1.3 研究の概要	10
2. 実験	11
2.1 含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿鉱物の同定	11
2.2 含水ベントナイト中の間隙水組成の測定方法	11
3. 実験結果	12
3.1 含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿鉱物の同定	12
3.2 含水ベントナイト中の間隙水組成の測定方法	14
4. 全体のまとめ	16

第 1 部

炭素鋼の応力腐食割れに関する研究

1. まえがき

1.1 背景

高レベル放射性廃棄物処分容器（オーバーパック）は1,000-10,000年にわたる長期健全性が要求されている。この長期健全性に対する本質的かつ唯一の阻害要因は地下水との接触による腐食の問題である。このため、1992年度には処分期間中に潜在的可能性のある炭素鋼の腐食形態を時系列で整理し、炭素鋼製処分容器の腐食シナリオを開発した。また、1993年度に含水ベントナイト中での炭素鋼の自然腐食電位等に関する研究に着手した。

一方、炭素鋼の腐食シナリオでは、炭素鋼製処分容器に応力腐食割れが発生する可能性を検討する必要性が指摘されている。一方、当該環境中での炭素鋼の応力腐食割れ研究例はほとんど無いのが現状であった。これらの背景から、今年度から炭素鋼の応力腐食割れに関する研究に着手することにした。

1.2 目的

炭素鋼の応力腐食割れ生起臨界条件を定量的に評価し、想定される処分環境条件との比較により、応力腐食割れ生起の可能性を判定することを最終目標とする。今年度はその第一段階として、応力腐食割れ生起挙動におよぼす電極電位の影響を検討した。

1.3 研究の概要

炭素鋼が容易に不働態化するアルカリ性塩化物水溶液中で炭素鋼の定電位SSRT試験を実施し、局部腐食経由型応力腐食割れを実験室的に再現できる条件を見いだすとともに、応力腐食割れ生起挙動におよぼす電極電位の影響を検討した。また、応力腐食割れ機構を検討するために、同一環境における孔食臨界電位を測定し、応力腐食割れ試験結果と比較 / 検討する。さらに、文献調査を実施し応力腐食割れMAPを検討した。

2. 実験

2.1 孔食電位の測定

1) 試料電極の調整

炭素鋼鋼板より試料電極を機械加工により作成した。電極表面ををSiC耐水研磨紙で#800番まで湿式研磨し脱脂、洗浄、乾燥後実験に供した。

2) 試験環境

以下に示すように、pHおよび[NaCl]濃度を試験パラメータとし、90℃の脱気アルカリ水溶液環境中で炭素鋼の孔食電位を測定した。

・ pH : 10.5及び11.5

- ・ $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ 濃度 : 6000 ppm (pH調整:NaOH)
- ・ NaCl濃度 : 0.01、0.1、1N
- ・ 温度 : 90℃
- ・ 掃引速度 : 5、20 mV/min
- ・ 別途pH10.5 0.1 N NaCl、1~100mV/min孔食電位測定

3)測定手順

JIS G 0577に準拠して、孔食電位、 VC'_{10} 、を測定する。すなわち、ポテンシostatと電位掃引装置を用い、自然腐食電位よりアノード方向へ5、20mV/minの電位掃引速度で分極する。孔食による腐食電流が最終的に $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を越えた電位をもって孔食電位、 VC'_{10} 、とした。

2.2 定電位SSRT試験 (Slow Strain Rate Test, 低ひずみ速度引張試験)

1)試料電極の調整

炭素鋼鋼板より引張試験片を機械加工にて作成した。試験片平行部をSiC 耐水研磨紙で#800番まで湿式研磨し脱脂、洗浄、乾燥する。平行部以外を樹脂で被覆し実験に供した。

2)試験環境

以下に示すように、pHおよび保持電位を試験パラメータとし、90℃の脱気アルカリ水溶液環境中で炭素鋼の定電位SSRT試験を実施する。なお、ひずみ速度は 6.66×10^{-7} /Sとした。

- ・ pH : 10.5、11.5
- ・ NaCl濃度 : 1N NaCl
- ・ 温度 : 90℃
- ・ 保持電位
 - pH11.5 : -0.4、-0.2、0.0、0.2 Vh
 - pH10.5 : -0.6、-0.4、-0.2、0.0Vh

3)測定手順

ポテンシostatを用い、試験片を所与の電位に保持し定電位SSRT試験を実施する。試験片の破断をもって試験終了とする。

3. 実験結果

3.1 孔食電位の測定

孔食電位のNaCl濃度依存性を図1-3.1-1に示す。孔食電位はNaCl濃度の低下と共に上昇する傾向を示し、明確なNaCl濃度依存性が認められる。なお、0.01N/NaCl条件では酸素発生電位まで孔食の生起は認められなかった。図1-3.1-1中の測定は20mV/min、5mV/minの電位掃引速度条件で実施したが、孔食電位の電位掃引速度への依存性は明確には認められなかった。

pH10.5/0.1N NaCl、1~100mV/minの掃引速度条件で測定した孔食電位の電位掃引速度依存性の確認では、低掃引速度側で孔食電位の卑化が認められた。1mV/min条件での孔食電位は20mV/min条件でのそれに比して100~200mV低下する傾向が認められた。

3.2 定電位SSRT試験

図1-3.2-1、1-3.2-2にSSRT試験で得られた荷重-伸び線図を示す。pH10.5、11.5両条件とも-0.2(V vs SHE)以上の電位条件で最大荷重、伸びの低下が観察された。SSRT試験後の試験片の破断面(SEM観察)を添付写真集に示す。-0.4(V vs SHE)以下の電位条件で破断した試験片にはネッキングが観察され、その破面は延性破断に対応するDimpleが認められた。一方、-0.2(V vs SHE)以上の電位条件で破断した試験片にはネッキングが殆ど認められず、その破面にはシェル状のき裂が観察された。

図1-3.2-3にSSRT試験の際の保持電位と破面内に存在する応力腐食き裂との関係を示す。-0.4(V vs SHE)以下の条件では応力腐食き裂は認められないが-0.2(V vs SHE)以上の保持電位条件では応力腐食き裂が認められた。

なおSSRT試験の際の保持電位と応力腐食亀裂進展速度には正の相関関係が認められた。またSSRT試験の際の応力腐食き裂の数と最大き裂深さの関係として、多数の応力腐食が発生する保持電位においては発生するき裂深さも深いことが認められた。

3.3 応力腐食割れマップの調査

図1-3.3-1に炭素鋼の応力腐食割れマップの検討例を示す。当該環境に近い中性~弱アルカリ性環境条件で CO_3^{2-} - HCO_3^- による応力腐食割れ領域の存在が示されている。本図中には本研究の結果得られたアルカリ水溶液環境中でのSCC領域を併記した。両SCC領域は近接しており、かつより低塩化物濃度側でのSCC領域は不明な点が多い。低塩化物濃度条件でのSCCは、すきま腐食経路型の形態をとる可能性が高いため、今後これらに対する実験室的検討が必要と考えられる。

4. まとめ

- (1) アルカリ塩化物水溶液環境中で孔食電位を測定し、そのpH、NaCl濃度依存性を検討した。
- (2) 孔食電位におよぼす電位掃引速度の関係を実験室的に検討した。
- (3) 孔食電位を念頭にした定電位SSRT試験を実施し、孔食電位以上の保持電位条件で最大伸び、最大荷重が低下する事を実験的に示した。

5. 今後の課題

- (1) 今後、実機を模擬したよりマイルドな環境条件ですきま腐食生起臨界電位条件を検討するとともに、すきま付与試験片を用いた定電位SSRT試験を実施し、応力腐食割れ領域を検討する必要がある。
- (2) さらに、模擬環境中での自然腐食電位を実験的に検討し、実機環境での応力腐食割れの可否を判断するための基礎データを充実する必要がある。
- (3) 今後の研究の進捗によっては新たに CO_3^{2-} - HCO_3^- による応力腐食割れの検討が必要となる可能性がある。

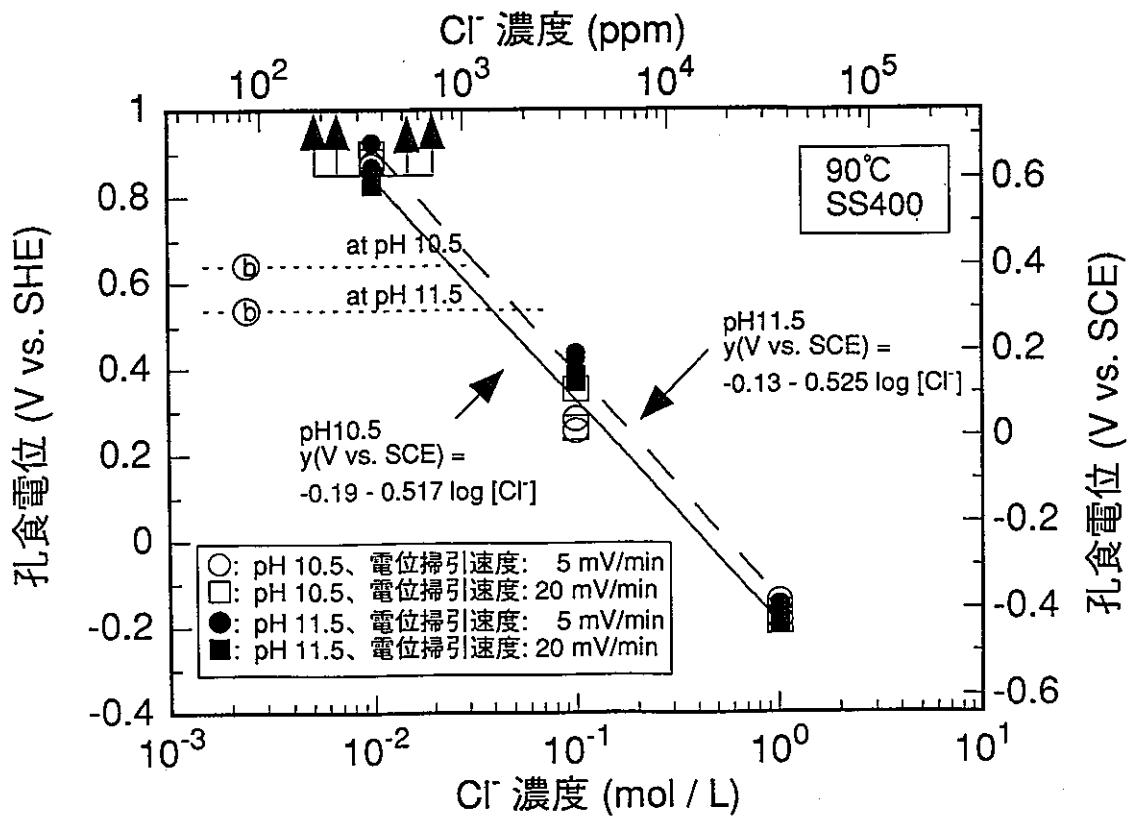


図1-3.1-1 孔食電位の Cl⁻濃度依存性

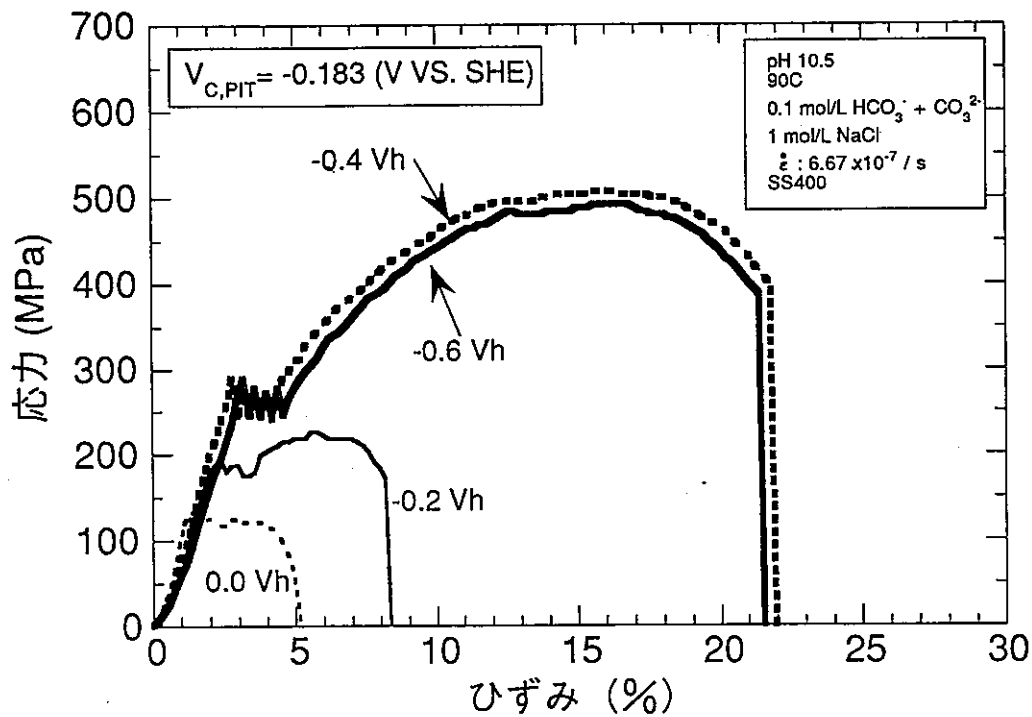


図1-3.2-1 応力-ひずみ線図 (SSRT試験)

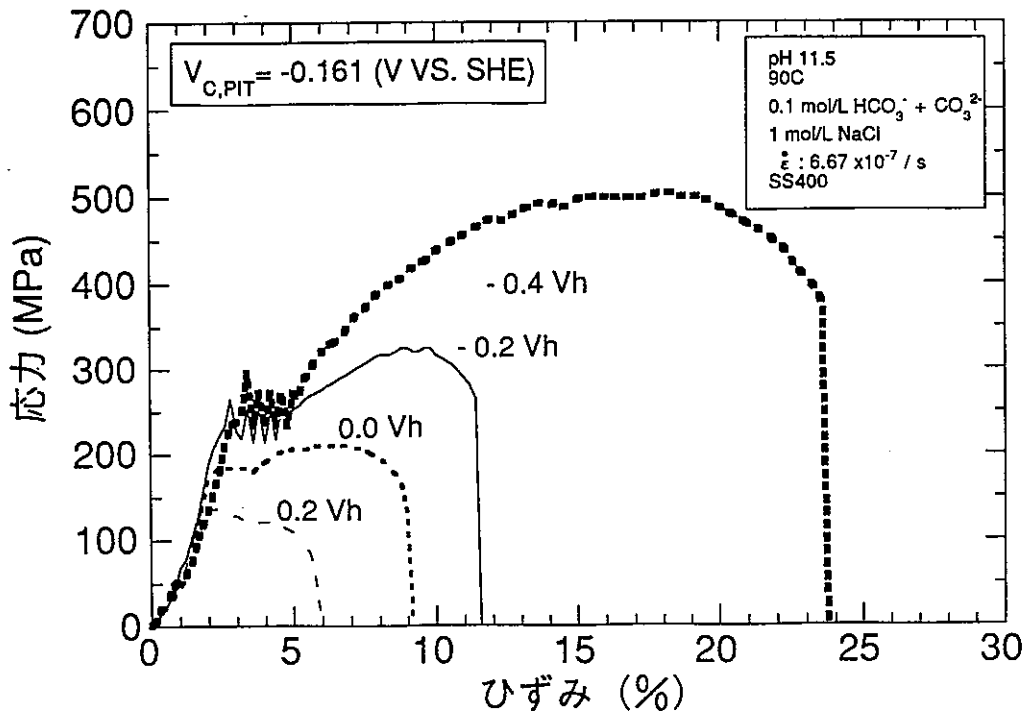


図1.3.2-2 荷重伸び線図 (SSRT試験)

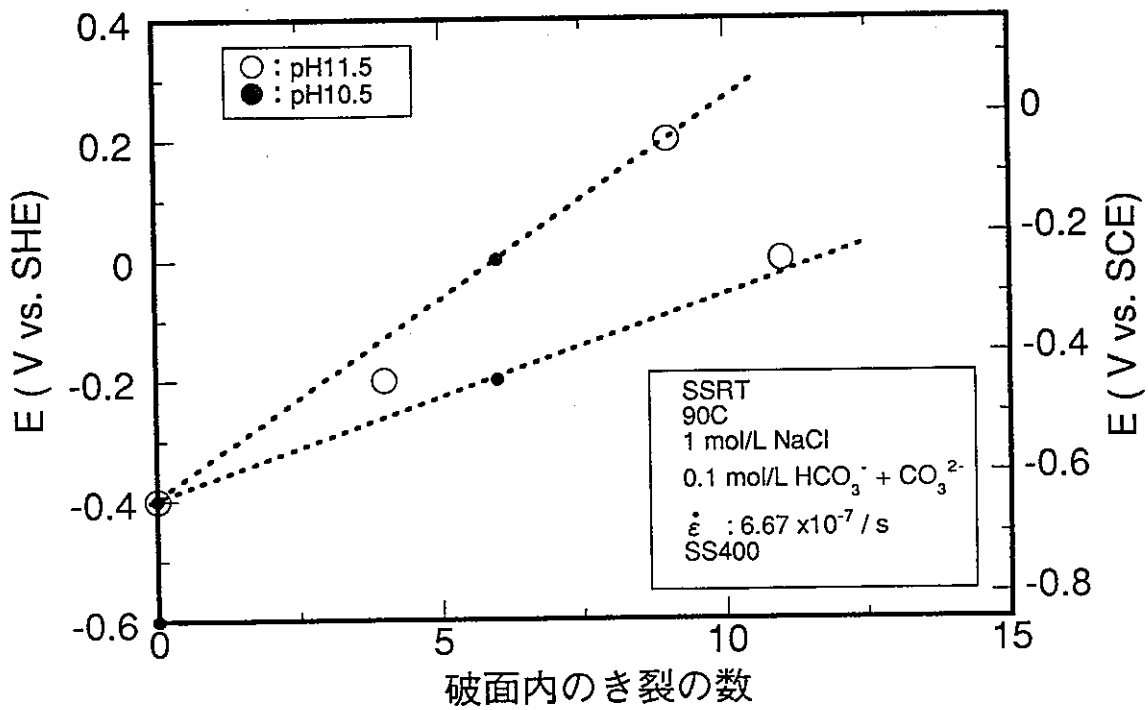


図1.3.2-3 保持電位条件と応力腐食き裂数の関係

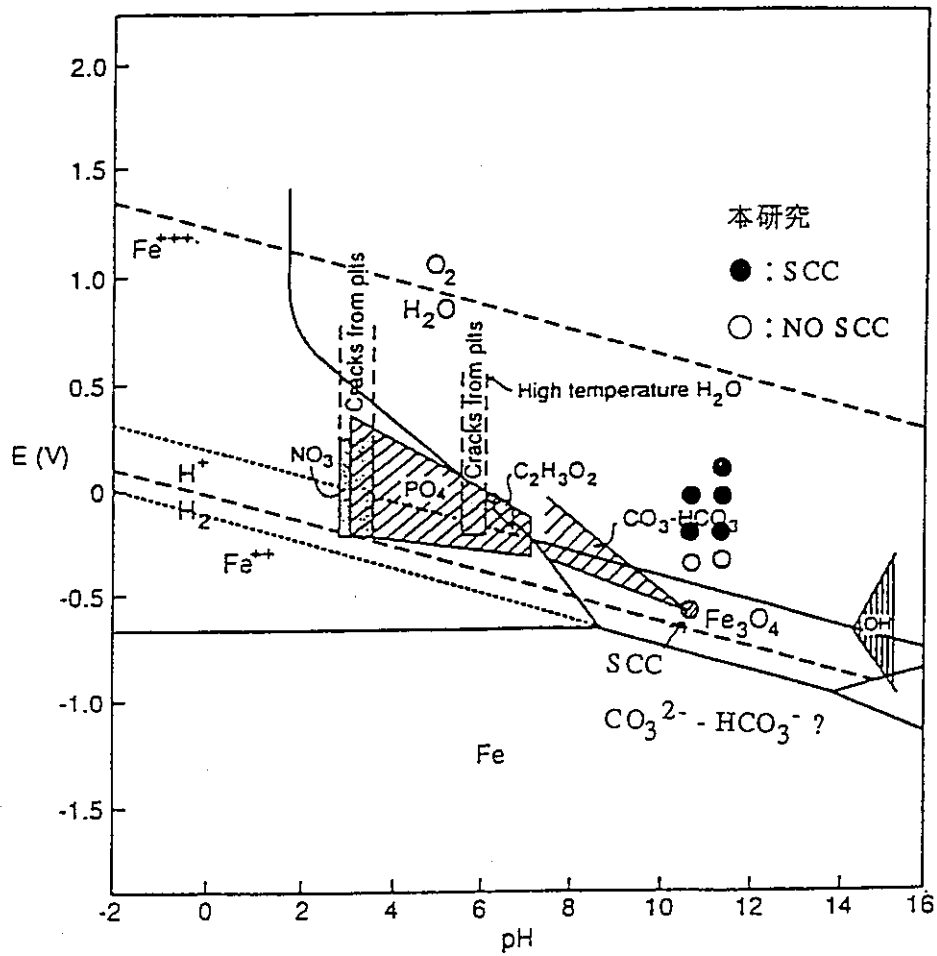


図1.3.3-1 炭素鋼の応力腐食割れ領域図の検討例

第 2 部

含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿鉱物の同定および
含水ベントナイト中の溶液組成の測定手法の検討

1. まえがき

1.1 背景

オーバーパックの腐食速度の検討やガラス固化体から侵出してきた放射性核種の緩衝材中の移行速度などを評価するためには、これらの現象を解析するためのコードの開発が必要である。

そのためには、模擬地下水などを用いた基礎データ取得試験が必要である。

1.2 目的

解析コードの開発には、地下水組成および鉱物組成に関して膨大な試験データの取得が必要となってくる。従って、本年度も引き続き緩衝材中に二次的に生成する沈殿鉱物の同定方法の検討および緩衝材中の間隙水組成の分析方法について検討することを目的に実施する。

1.3 研究の概要

1.3.1 含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿鉱物の同定

炭素鋼が共存する状態で長期間、脱塩水および模擬地下水で含水させたベントナイトについて、含水させたことにより間隙などに生成した沈殿鉱物の鉱物組成の同定をおこなう。

1.3.2 含水ベントナイト中の間隙水組成の測定方法

含水ベントナイト中に含まれる微量の間隙水の組成を定量するための手法として、通常のフィルタによる間隙水のサンプリングおよびイオン交換膜カチオンフィルタ、アニオンフィルタ)を用いた方法について試験的に方法の確認を行うとともに、イオン交換総量の測定を行った。

2. 実験

2.1 含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿鉱物の同定

2.1.1 概要

ベントナイト固相中における沈殿生成同定用試料として、アクリル製容器にベントナイトの種類としてクニピアFを用いて、上部より脱塩水、模擬地下水を給水、浸透させ約1年間膨潤させ、ある程度沈殿鉱物が生成したと思われる時点でTEMによる電子線回折などの手法を用いて沈殿鉱物の同定を試みた。

2.1.2 試験装置および条件

アクリル製容器に成形ベントナイト（クニピアF）を設置し、雰囲気制御が可能なアクリル製グローボックス内（窒素封入）で上部より脱塩水、模擬地下水を給水する。ほかに大気中の条件も同様の条件で実施した。

2.1.3 測定項目

透過型電子顕微鏡（TEM）による電子線回折および試料の前処理を含めた測定技術を検討する。なお、今回は測定方法を確立する必要があることから、TEM以外の手法として走査型電子顕微鏡（SEM）観察およびEDX分析、X線回折も併せて検討した。

2.2 含水ベントナイト中の間隙水組成の測定方法

2.2.1 概要

本検討では、イオン交換膜（カチオンフィルタ）を用いて間隙水中の溶存イオンのみを回収する方法に的を絞り検討した。本年度はイオン交換膜法について試験的に方法の確認を行うとともに、イオン交換総量の測定を行った。

2.2.2 試験装置および条件

アクリル製セルに設置したベントナイト（クニミネV1）に間隙水中の溶存イオンのみを回収できるイオン交換膜（カチオンフィルタ）を挟み込み、給水し、一定の膨潤期間放置させた。

3. 実験結果

3.1 含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿鉱物の同定

3.1.1 供試材

表2-3.1-1に示すような条件で試験を行ったクニピアFを使用した。

また、A, B, C, Dのそれぞれの試料については、鉄粉の挟まれた部位から3 mm上流側 (upper) と、3 mm下流側 (lower) から試料を採取した。

表2-3.1-1 供試材条件

試料名	雰囲気環境	供試水	鉄分含有量
受入材	-	-	-
A	大気開放	脱塩水	0.2 g
B	大気開放	模擬地下水	0.2 g
C	低酸素濃度	脱塩水	0.1g
D	低酸素濃度	模擬地下水	0.1g

3.1.2 実験結果

(1) 電子線回析

モンモリロナイト以外の回折像は試料Bで確認された。この結晶は非常に小さく、極めて微量であり、一部に集中して存在していた。また、この結晶の明瞭な回折像を得ることはできなかった。これらと同一の回折像は、未処理の受け入れ材では観察されなかったことから、この観察された鉱物は、模擬地下水とクニピアFとの相互作用によって生じた物と考えられる。

(2) X線回析

X線回析の結果はモンモリロナイトとピーク位置、傾向等がよく一致し、また電子線回析の結果とも一致している。

供試水が模擬地下水の場合 (試料BおよびD)、001方向に結晶が伸びていることがわかった。さらに試料B, Dでは全体的に回折強度が低下し、003面の回析がはっきりとは検出されないため、001方向の長周期的な規則性が崩れ

ている可能性が考えられる。つまり、これらの試料では結晶性が低下している可能性がある。

(3) EDX回析

試料B, Dで、受入材で検出されなかったKのピークが見られた。これは供試水である模擬地下水中のKがモンモリロナイト中に取り込まれたため、X線回析結果より得られた、試料BおよびDの結晶格子の伸びと関連が考えられる。また、今回注目しているFeは試料によってピーク高さが若干異なった。鉄粉よりも下流側では試料A, BではFeは増加し、試料C, Dでは減少している。

3.1.3 まとめ

以上の結果をまとめると次のようになる。

- ・受入材は非常に高純度のモンモリロナイトであることが確認された。
 - ・試料および試料内部位によりX線回析、EDX分析では違いが確認された。
- ① 試料によりFe濃度の違いが確認された。環境は大気開放の方が、供試水は模擬地下水の方が、また、上流よりも下流の方がFe濃度が高かった。低酸素濃度下および環境に関わらず試料上流側では受入材のFe濃度よりも低くなった。
- ② 供試水が模擬地下水の場合、001方向への結晶の伸びが確認された。これは脱塩水を用いた試料では見られなかった。環境は低酸素濃度の方が伸びが大きく、また上流よりも下流の方が伸びが大きかった。これはFe濃度との関係は薄く、模擬地下水の試料でのみ検出されたK濃度との関係が考えられる。模擬地下水中のKがモンモリロナイト中に何らかの形で取り込まれ、面間隔に変化が生じたと思われる。

3.2 含水ベントナイト中の間隙水組成の測定方法

3.2.1 イオン交換容量の測定結果

① 文献およびカタログ調査結果

現在市販されているイオン交換膜は、T社、S社、G社の3社でアニオンおよびカチオン交換膜がある。それぞれの比較を表2-3.2-1に示す。

カチオン交換膜を例にとった場合T社およびS社のものは、総イオン交換容量が比較的大きく、G社のものは少ない。ちなみに、もっとも総イオン交換容量が大きいT社のもので、19(Na)mg/枚(厚さ0.2mmの場合)である。

② カチオンペーパーイオン交換容量測定結果

(a) 試験方法

簡便法として、下記方法を採用した。

- ・5%NaCl溶液200mlにカチオンペーパーを浸し緩やかに攪拌する。(約20分)
- ・フェノールフタレインを滴下し、1/10N NaOHで滴定する。

(b) 試験結果

測定の結果カタログ値の93~94%の範囲でほぼ一致した。

3.2.2 含水ベントナイト中の空隙水組成の測定方法の検討結果

ベントナイト中に設置したカチオンフィルタ中の陽イオン量の分析を行った結果、上部に設置したカチオンフィルタ中の陽イオン量が理論上のイオン交換量の約1.53倍、下部のカチオンフィルタで約1.21倍となり、双方とも破過していたことが判った。設置したカチオンフィルタが破過した理由としては下記のことを考えられる。

- ①カチオンフィルタを長期に設置したために、カチオンフィルタ周囲の溶存イオンを吸収し、自然に破過した。
- ②空隙水中の溶存イオン濃度が予想される値よりも高いため、破過してしまった。これはカチオンフィルタ中にイオン交換容量よりも多い陽イオンが測定されたことから推測される。

表 2 - 3. 2 - 1 イオン交換濾紙 3 社比較

	T 社 CP-1 AP-1	S 社 NF-1 NF-3	G 社 SA-6404 SB-6407
材 質	繊維状カチオン交換樹脂 繊維状アニオン交換樹脂	交換基付与アクリル繊維 交換基付与アクリル繊維	パウダー樹脂コートナイロン生地 パウダー樹脂コートナイロン生地
官 能 基	スルホン酸 (H 型) 四級アンモニウム塩 (Cl 型)	スルホン酸ナトリウム (Na 型) 四級アンモニウム塩 (Cl 型)	スルホン酸 (H 型) 四級アンモニウム塩 (Cl 型)
総イオン交換容量 mg/枚・47 mm φ	19 (Na) 26 (Cl)	18.4 (Na) 15.5 (Cl)	2.2 (Na) 5.7 (Cl)
秤量 (g/ml)	200 200	280 230	— —
重量 (g/枚)	0.35 0.35	0.49 0.40	— —
厚み (mm)	0.2 0.2	0.4 0.3	0.15 0.15
寸法 (mm φ)	47 47	47 47	47 47
濾過速度 (ml/cm ² ・min)	20 10	~ 1.0 ~ 1.0	14 12
耐薬品性 (pH)	0 ~ 14 0 ~ 14	0 ~ 14 0 ~ 14	— —

上段 ; カチオンペーパー
下段 ; アニオンペーパー

いずれの理由にしてもカチオンフィルタが破過することは、実際の空隙水組成を反映しないことになるため、今後は、カチオンフィルタを空隙水が通過した直後に回収するなどの工夫が必要になる。また、もし、空隙水中の溶解イオン濃度が高いのであれば、通常のフィルタを設置することによっても空隙水を採取できる可能性がある。

3.2.3 まとめ

以上の結果を下記にまとめた。

- ①カチオンフィルタのイオン交換容量測定結果、約0.77meq/枚となり、カタログ値の93～94%の範囲でほぼ一致した。
- ②カチオンフィルタの適用性の確認のために供試材中に設置したカチオンフィルタは、上部に設置したカチオンフィルタで理論上のイオン交換量の約1.53倍、下部のカチオンフィルタで約1.21倍となり、双方とも破過していたことが判った。

4. 全体のまとめ

沈殿物の同定方法について、明確な手法の確立を行うことはできなかったが、TEMを用いることによって、かなり微小な鉱物の定性的な測定ができる可能性があることが分かった。このことから、ベントナイト中に存在すると考えられる鉱物及び沈殿すると考えられる沈殿物の測定データを蓄積することによって、沈殿物の有無及び定性ができる可能性がある。

空隙水組成の定量については、1枚のイオン交換膜で十分に空隙水のサンプリングができるものと考えていたが、実際には、イオン交換膜が破過してしまい空隙水組成を評価することができなかった。このことから、今後、空隙水のサンプリングにあたっては、イオン交換膜を多層にして用いることや通常のろ紙に空隙水を吸収させる方法が考えられる。