

PNC-SJ121 85-06 (1)

本資料は2001年04月15日付けで

登録区分変更する。 [東海事業所技術情報室]

高レベル廃棄物固化体容器の 健全性に関する試験 (III)

(昭和59年度)

報告書

1985年6月



三菱金属株式会社

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

〒319-1184

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

電話:029-282-1122(代表)
ファックス :029-282-7980
電子メール:jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2004

この資料

とするものです。

したがって、その取扱いには充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。



PNC-~~S~~^TJ121 85-06 (1)

PNC ~~S~~^TJ121 85-06(1)

1985年6月29日

高レベル廃棄物固化体容器の健全性に関する試験 (III) *

打越 肇**

要 旨

本研究は、高レベル廃棄物固化体容器の地層処分環境下における長期健全性の評価手法を検討・開発することを目的とする。本年度は、前年度に引き続き、処分環境下で生じうる材料の腐食現象の把握、腐食現象のモデル化及び健全性評価のための基礎データの収集を行った。

固化体容器の第一義的な環境を緩衝材とし、金属材料の腐食反応に伴うベントナイトの腐食性の経時変化をCu/Znガルバニック対を用いて検出することを試みた。その結果、時間に対しては大きな変化は認められなかった。

耐蝕性については良く調査されている軟鋼及び純銅について、ベントナイト中での浸漬試験を行った。ベントナイト中での軟鋼の初期腐食速度は、酸素の供給が遮断された条件では、40°Cで約0.02mm/y、80°Cで約0.06mm/yであった。また、純銅では、いづれの温度条件でも、約0.001mm/yであり、優れた耐蝕性を示した。

薄膜型金属の耐蝕性に関し、金属/ベントナイト-すきまの再不動電位 (E_R) の測定方法の検討を行うとともに、ステンレス鋼/ベントナイト-すきまの E_R の測定を試みた。希塩酸で練ったベントナイトすきまでは $E_R = +360\text{V/SCE}$ の値を得た。また、Ti/Ti-すきまの E_R について、塩素濃度及び温度との関係を調べた。

また、本年度までの成果を踏まえ、第2段階 (60年度以降) において実施すべき課題のうち、固化体容器の長期健全性を評価するために必要な研究開発の計画を立案した。

*本報告書は、三菱金属株式会社動力炉・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。

**三菱金属株式会社原子力事業部



PNC-^T SJ 121 85-06 (1)

PNC-^T SJ 121 85-06 (1)
28/6/1985

Tests on the Integrity of the Vitrified
High Level Waste Package (III)*

Hajime Uchikoshi**

Abstract

Confirming the long term durability of metallic materials for vitrified high level waste container, basic study for understanding the corrosion behavior under the condition of the geologic disposal were conducted.

At the air shutdown condition, the corrosivity of the Na-bentonite which contacted to the mild steel during test period were tried to investigate with measuring Cu/Zn galvanic couple current. Consequently the change of the galvanic couple current between before and after corrosion test were so small that we couldn't make clear the decrease of any corrosive agents.

On the other hand, assessing the corrosion effect of the buffer material lunched to the waste package, corrosion tests for mild steel and pure copper were performed under air shutdown, compacted and water saturated Na-bentonite. In this condition, corrosion rate of mild steel and pure copper was about 0.02mm/Y and 0.001mm/Y respectively.

We made some experiment for measuring the repassivation potential of crevice corrosion (E_R) on metal/bentonite crevice. We obtained $E_R = -360\text{mV, SCE}$ for SUS 444 stainless steel on the crevice of Na-bentonite saturated with water of pH=1.

The quantitative research on the relationship between condition or start of stop of crevice corrosion and buffer action of Na-bentonite should be conducted.

Finally, the whole test program was proposed and concept of research work's items to be studied and time schedule had been discussed.

* Work performed by Mitsubishi Metal Corporation under contract with Power Reaction and Nuclear Fuel Development Corporation.

** Nuclear Energy Division.

高レベル廃棄物固化体容器の 健全性に関する試験 (Ⅲ)

1. 緒言

固化体の収納容器（キャニスタ、オーバーバック）の材料として一般に金属材料が候補に挙げられていることから、その耐食性を処分環境の観点から把握する必要がある。また、処分環境下における固化体容器の長期健全性について合理的に説明し得る評価手法の確立が重要な課題となっている。57年度は、長期寿命評価手法について検討し、「臨界条件」による平衡論的評価がもっとも適用可能性の高いことを明らかにした。また58年度には、地層処分環境における腐食材料の長期健全性評価が臨界電位（ E_R ）による平衡論的評価によって行える見通しを得た。本年度は、これまでの成果をもとに、処分環境条件を考慮した腐食試験を実施し、基礎データを収集するとともに、長期健全性評価のための試験方法及び評価手法を検討した。また、第2段階における研究開発計画について検討した。

2. 地層処分環境の腐食性評価試験

緩衝材として有力視されているナトリウムベントナイトをとりあげ腐食にともなう経時変化の基礎データを収集した。

容器材料として軟鋼、緩衝材としてナトリウムベントナイトを用いた。あらかじめ含水比30、50、100%のベントナイトをプレスによって圧縮することによって1.51、1.16、0.73 (g/cc)の充填密度を有する飽和含水ベントナイトを作成した。

腐食の進行にともなう飽和含水ベントナイトの腐食性の変化をCu/Znガルバニックセンサーを用いて検出することを試み、水分や酸素の供給・除去のない完全密封条件での軟鋼の浸漬腐食試験を4ヶ月まで行い、0、1ヶ月、3ヶ月、4ヶ月経過後のベントナイトについてガルバニックセル電流を測定した。

今回用いたガルバニックセンサーの感度は比較的low、大きな環境条件の変化を検出することは可能であったが、目的としたベントナイトの腐食性の変化および軟鋼界面から沖合にかけての物質の消費と腐食生成物の拡散による変化を検出することはできなかった。

次にFe元素の拡散状況についてXMA元素分析を行ない、温度40℃では拡散域は広いが低濃度であり、逆に80℃では軟鋼との界面に高濃度に濃縮しており、拡散域はせまいという傾向が見られた。軟鋼表面に生成した腐食生成物の構造の差によるものと思われるが、温度によるこのような変化は重要と思われる。

3. 厚膜型金属材料の腐食試験

耐食性について良く調査されている軟鋼および純銅についてベントナイト中での浸漬腐食試験を実施した。この試験の目的は腐食速度および腐食の不均一化に対して、ベントナイトの種類、含水量、NaClの溶存等の腐食因子が与える影響を調査することにある。

結果を要約すると以下ようになる。

- 経時変化 : 図 1 に 4 ヶ月までの腐食減量を示す。
腐食量は 3 ヶ月までほぼ直線的に増加していた。
- 含水比の影響 : 腐食減量は含水比 30%、50%、100% の順に大きくなっていった。
- 温度の影響 : 40°C と 80°C で高温ほど腐食速度は大きくなっている。このとき侵食速度は最大で約 0.06mm/y を示した。
- 地下水の影響 : 地下水として純水の場合と 3% NaCl の場合を比較したが、ほとんど両者で差がない。
- 緩衝材の差 : 緩衝材として Ca-ベントナイトの場合を比較したが、差はほとんど見られなかった。
- 容器材料 : 次に軟鋼と純銅とを比較した場合、緩衝材の種類、地下水の水質によらず純銅は優れた耐食性を示し、いずれの条件においても純銅の侵食速度は約 0.001 mm/y であった。
- 局所化の傾向 : 40°C より 80°C の方が腐食の局所化の傾向が強く、また地下水の比較では 3% NaCl の方が大きな腐食速度を示すが局所化の傾向は純水の場合の方が大きい。

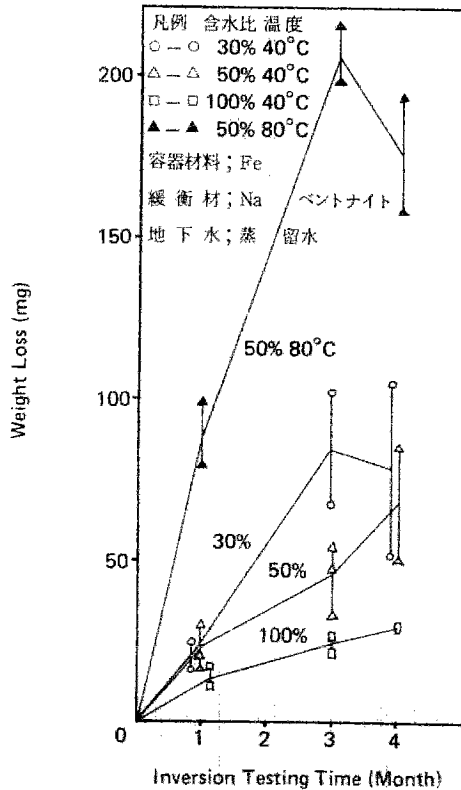


Fig. 1. Corrosion of carbon-steel in Na-bentonite as a function of water content.

軟鋼および純銅について、ベントナイト中での浸漬腐食試験を実施した。水分の出入や酸素の供給等のない密べいされた条件で鉄の腐食量は3ヶ月までほぼ直線的に増加し、40°Cで0.02mm/y、80°Cで0.06mm/yの平均侵食度であった。地下水質の差（純粋、3% NaCl）または緩衝材の差（Na-ベントナイト、Ca-ベントナイト）による侵食度の差はほとんど見られなかった。純銅はいずれの条件においても優れた耐食性を示し、侵食度は最大で0.001mm/yであった。今後環境因子の供給と腐食による消費、腐食生成物の放出等が定常的な条件下における、長期の試験を行ない、腐食データを収集してゆく必要がある。

4. 薄膜型金属材料の腐食試験

固化体容器周辺に充填されるベントナイトと固化体容器とで形成されるすきま条件について検討するため、金属/ベントナイト-すきまの臨界電位の測定を試みた。

4. 1 ステンレス鋼の腐食試験

容器材料としてType444 鋼を選んだ。

緩衝材としてNa-ベントナイトを用いた。

地下水を模擬する試験液として、3% NaCl水溶液を蒸留水と特級NaClとから調製した。試験液は温度80°Cに保たれ、高純度N₂ガスを吹き込むことにより脱気されている。

試験片に直径0.3mm、深さ1~2 mmの円柱孔を明け、この孔内にベントナイトをつめることにより金属/ベントナイト-すきまをつくった。

ベントナイトを3% NaCl水溶液で練った後小孔内につめた試片では、上限電位を0、10、20、30及び40mVとして合計15回のE_R測定を試みたが、小孔でのすきま腐食を起こすことができなかった。

次いで、濃塩酸1を9倍の脱イオン水で希釈してつくった希塩酸(pH=1.0)で練ったベントナイトを小孔内につめた試片でE_Rを測定した。深さ2 mmの小孔の場合、0 mV,SCEですきま腐食が開始し、E_R=-360mV,SCEを与えた。深さを1.5及び1.0mmと浅くした試片でもそれぞれ0及び20 mV,SCEですきま腐食が開始し、-220及び-130mV,SCEというE_R値を与えた。これらのE_Rと小孔深さとの関係を図2に示した。小孔の深いものほどE_Rが卑な、きびしいすきまになること、この0.3mmという細径の孔では孔深さに対するE_Rの依存性が極めて大きいことがよみとれる。

このようにpH=1の希塩酸で練ったベントナイトによってはじめてすきま腐食の開始およびE_Rの測定ができた。すなわち、強制的にでも腐食をおこし、その成長停止条件を求めることにより健全性の評価を行うという「平衡論的」評価に沿うものであるが、今後ベントナイトがもつpH緩衝能とすきま腐食開始・成長停止条件との関係を定量化する必要がある。

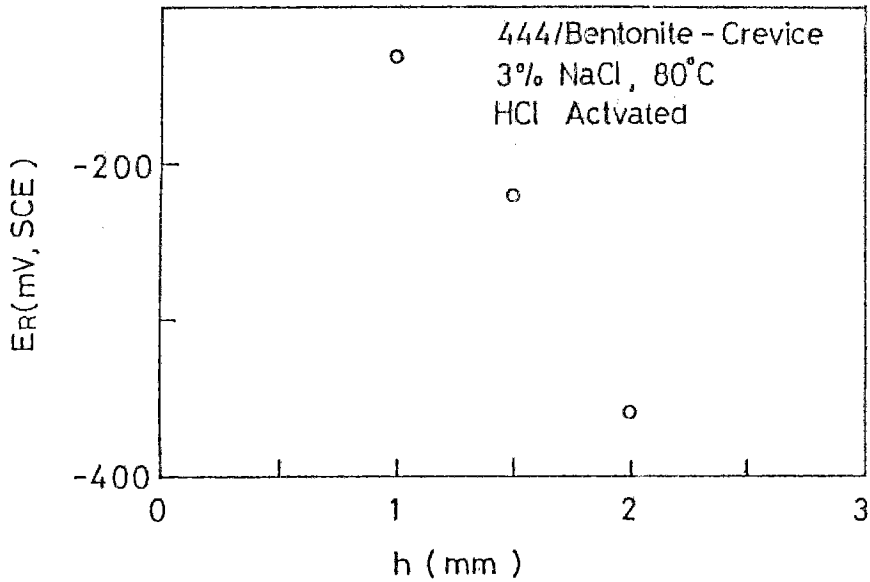


Fig. 2. E_R values for Type 444 steel/bentonite-crevices as a function of a depth of hole, h , as an artificial crevice.

4. 2 純チタンおよびハステロイC-276

前項と同様に容器材料として純チタンおよびハステロイC-276を選び、圧縮含水ベントナイトと構成する、金属/ベントナイト-すきまの臨界電位の測定を試みた。

しかし、濃塩酸1を9倍の脱イオン水で希釈してつくった希塩酸(pH=1.0)で練ったベントナイトを小孔内につめた試片について過不働態電位まで測定したが、すきま腐食を開始させることができず、 E_R を求めることができなかった。今後更に長時間の定電位保持試験が必要と思われる。純チタンの金属/金属すきまについて、NaCl下限界濃度として100°Cの場合約0.75%また下限界温度として25% NaCl水溶液の場合、約50°Cが求められた。

5. 個化体容器に係る研究開発計画の立案

57-59年度までの成果をふまえ、第2段階(60年度以降)において実施すべき課題のうち、特に容器材料の耐食性を中心とする個化体容器の長期健全性を評価するために必要な研究開発計画を立案した。

まず、

- (1) 長期寿命評価の考え方
- (2) 薄膜型金属材料評価法
- (3) 厚膜型金属に関する評価法
- (4) バックフィル材としてのベントナイトの取り扱い

について基本的な考察を加えた後、健全性評価試験の構成要素を掲げた。

すなわち、第2段階における試験研究の中心は評価試験であり下記の研究要素から構成される。

- イ、スクリーニング試験
- ロ、全潜在腐食形態の探索
- ハ、臨界条件の測定
- ニ、現象の究明
- ホ、因果時系列関係の把握
- ヘ、発生期間の測定
- ト、腐食速度の測定
- チ、環境の経年変化と物質移動の測定
- リ、 γ 線照射および発熱の影響試験

次に試験の進め方については、

- ① コールド実験室試験 (テストピース→実物大)
- ② ホット実験室試験 (テストピース)
- ③ コールドフィールド試験 (実物大パイロットテスト)
- ④ ホットフィールド試験 (長期貯蔵)

の順に進められるが、基本は実験室試験であり、評価モデルの根拠、容器の設計データの根拠はすべてここに求められる。

供試材は、候補材料として何を選択するか、更に検討を待たなければならないが、材料因子として切断、溶接、冷間加工等容器施工を考慮したすべての因子を含めて試験する必要がある。

また浸漬腐食試験の試験環境としては処分初期から1000年後までの期間に出現が想定されるすべての条件およびそれらの腐食因子の加速条件とすべきである。

この場合の試験期間として2ヶ月、1年、5年、10年は必要であり計測項目としては①平均浸食度、②腐食深さ分布、③腐食面積分布などが掲げられる。

均一腐食以外の腐食(局部腐食)についても、ここでは、現状知られている局部腐食形態(孔食、すきま腐食、粒界腐食、水素脆化、遅れ破壊、応力腐食割れ等)の他に潜在的な腐食形態についても先づ過酷な条件で発生させ成長停止条件を求める。すなわち臨界条件を求める試験が行われる。これには従来知られている局部腐食試験法(孔食、すきま腐食、応力腐食割れ、水素脆化、遅れ破壊)のすべてを駆使して、厳しい環境条件で発生させ、次第にゆるやかな条件にすることによって行なわれる。また臨界電位等の新しい理論にもとづいた評価試験法の開発も必要であり、その学術的な立証が行なわれる必要がある。以上述べた薄膜型金属とりわけTi&Ti合金、Ni基耐食合金の不動態維持を絶対的に保証できる様になるまでには腐食科学の飛躍的な発展が必要であろう。