

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。 2001. 6. -6
[技術情報室]

社内一般

オーバーパック材としてのチタン及びチタン合金の耐食性

Corrosion Resistance of Titanium and Titanium Alloy for Overpack Material

1987年11月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松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

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

斗で

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



オーバーパック材としてのチタン及びチタン合金の耐食性

Corrosion Resistance of Titanium and Titanium Alloy for Overpack Material

報告者 石黒 勝彦* 野高 昌之*

期 間 1983年4月 ~ 1986年3月

目 的 チタン及びチタン合金のオーバーパックへの適用性を検討するために、チタンの局部腐食のなかで最も発生しやすいと考えられているすきま腐食について、発生・成長の臨界条件を測定する。

要 旨 工業用純チタン及びASTM Grade 12 チタン等のTi-Ni-Mo合金について、すきま腐食の成長が停止する条件を再不動態化法により測定した。再不動態化法は腐食の発生・成長の有無を決定論的に評価する試験方法で、長期間の腐食挙動を推定することができる。

試験の結果、金属/ベントナイトすきまは金属/金属すきまよりすきま腐食が発生しにくい構造であることがわかった。金属/金属すきまについては、すきま腐食の成長が停止する臨界条件（電位、温度及びNaCl濃度）を測定することができ、以下のことがわかった。

- ① 再不動態化電位に対しては塩素濃度の影響が大きく、温度やpHの影響は小さい。
- ② Grade 12 チタンは純チタンと比較して、再不動態化する電位は貴となり、またより高温、高塩素濃度でもすきま腐食は発生しない。

* 環境工学開発部 廃棄物処分技術開発室

目 次

1. 緒 言	1
1.1 はじめに	1
1.2 目 的	1
1.3 オーバーパック材選定の考え方	1
2. チタンの腐食評価方法	3
2.1 チタンの耐食性	3
2.2 チタンの腐食挙動予測	3
2.3 再不動態化法によるすきま腐食の評価	3
3. 試験方法及び結果	5
3.1 金属/金属すきま試験	5
3.1.1 試験方法	5
3.1.2 試験結果	7
3.2 金属/ベントナイトすきま試験	9
4. チタン及びチタン合金のオーバーパック材への適用性	10
5. 結 言	11
6. 謝 辞	12
7. 引用文献	13

表 リ ス ト

表 1	厚膜型金属と薄膜型金属の比較	14
表 2	供試材の化学組成	15

図 リ ス ト

図 1	チタンの電位 - pH 平衡図	16
図 2	ナット状試験片	17
図 3	すきま試験片	18
図 4	試験装置	19
図 5	E_R 測定のための電位操作 (模式図)	20
図 6	T_1 と E_R との関係	21
図 7	S_2 と E_R との関係	22
図 8	最大侵食深さと E_R との関係	23
図 9	表面粗さと E_R との関係	24
図 10	純 Ti と G12 Ti での温度と E_R との関係	25
図 11	純 Ti での pH と E_R との関係	26
図 12	純 Ti と G12 Ti での NaCl 濃度と E_R との関係	27
図 13	純 Ti での T_R の測定	28
図 14	純 Ti での $C_{NaCl,R}$ の測定	29
図 15	純 Ti 及び G12 Ti の温度, NaCl 濃度に関するすきま腐食マップ	30
図 16	E_R と Ni 含有量との関係	31
図 17	$C_{NaCl,R}$ と Ni 含有量との関係	32
図 18	E_R と Mo 含有量との関係	33
図 19	$C_{NaCl,R}$ と Mo 含有量との関係	34
図 20	金属 / ベントナント試験での試験片	35

1. 緒 言

1.1 はじめに

本書は昭和58年度から昭和60年度にかけて実施した下記の委託研究の成果のうち、チタンのすきま腐食に関するものをまとめたものである。

- ① 「高レベル廃棄物固化体容器の健全性に関する試験(Ⅱ)」
(昭和58年度), 三菱金属, PNC-SJ121 84-04 (2)
- ② 「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), 三菱金属, PNC-SJ121 85-06 (2)
- ③ 「人工バリアシステムの設計研究(I) 報告書」
(昭和60年度), 三菱金属, PNC-SJ5211 86-002 (2)

なお、本書の内容については既に次の場で外部発表を行っている。

- ・日本原子力学会 昭和62年秋の大会
- ・日本原子力学会 放射性廃棄物研究連絡会
論文集Ⅲ「陸地処分の工学バリア」

1.2 目的

チタン及びその合金は非常に耐食性に優れた金属であることから、長期間の健全性が要求されるオーバーパックスの候補材として検討されている。高レベル放射性廃棄物の地層処分ではオーバーパックスの周囲に緩衝材を設けることが計画されており、その場合オーバーパックスと緩衝材との間にすきま構造が生じる。チタンが耐食性に優れた金属であっても、すきま構造がある場合、環境条件によってはすきま腐食が生じ、使用条件に制約を受けるおそれがある。

本研究ではチタン及びチタン合金のオーバーパックスへの適用性を検討することを目的として、チタンの局部腐食のなかでも生じやすいと考えられているすきま腐食について、その臨界条件を再不動態化法により測定した。

1.3 オーバーパックス材選定の考え方

オーバーパックスの最も重要な機能は、処分開始後長期間にわたりガラス固化体への地下水の浸入を防止し、すべての放射性核種を封じ込めておくことである。封じ込め期間の目標値については我国ではまだ明確にされていないが、海外に例をとると米国では300～1000年(ただし人工バリア全体で)¹⁾、スイスでは1000年という値が設定されている²⁾。その根拠は次のとおりと考えられる。

ガラス固化体中の放射能は主としてFPの減衰により処分開始後1000年程度までは大きく減衰するが、その後は主として長半減期のアクチニドが残るため放射能の減衰はゆるやかになる。そこで放射能レベルが高い間(約1000年間)はオーバーパックスを含めた人工バリアにより放射性核種を

ほぼ完全に隔離しようという考えに基づいている。

このように長期間の健全性が要求されるオーバーパックの材質の選定については次の2つの考え方がとられている。^{3),4)}

- ① 薄肉の耐食性材料を用いる。
- ② ①より耐食性に劣る材料を用い、予め十分な腐食代をとって設計する。

前者の例としてチタン基合金やニッケル基合金などの薄膜型金属が、後者の例として鋳鉄、鋳鋼、軟鋼などの鉄系材料や銅などの厚膜型金属がある。厚膜型金属と薄膜型金属は耐食性皮膜の厚さにより分類したもので、表1に両者の特徴を示す。

2. チタンの腐食評価方法

2.1 チタンの耐食性

チタンの耐食性は不動態皮膜によるものである。図1に示すチタンの電位-pH平衡図⁵⁾からわかるように、チタンの不動態化電位は低く（不動態化しやすい）、高電位まで安定で（酸化性環境でも耐食的）、しかも広いpH域で熱力学的に安定に存在する。このためチタンは酸化性の環境、特に塩化物を含む環境でも腐食に対して抵抗性を持ち、ステンレス鋼などと比較して局部腐食は発生しにくい。

2.2 チタンの腐食挙動予測

不動態皮膜が安定であればチタンの腐食は全面腐食のみで、その速度は極めて小さいことが確かめられている。例えばスウェーデンでの研究では、^{6),7),8)}純チタンの全面腐食速度は、400℃までの温度では数 $\mu\text{m}/\text{yr}$ 以下と報告されている。また、全面腐食速度は経年的に減少すると予想されていることから、短期間での試験結果を外挿して長期の腐食量を推定するのは保守的な評価となる。

しかし環境条件や材料の形状によっては局部腐食が生じる場合がある。局部腐食は全面腐食に比べて腐食速度が大きく、その定量的評価が難しいことから、処分環境で局部腐食が生じるような材料をオーバーパック材として使用するの好ましくない。したがってチタンをオーバーパック材として使用する場合、局部腐食が発生しないような環境条件を把握しておく必要がある。

ただし局部腐食は潜伏期間を伴うので、短期間の試験で得た発生臨界条件から長期間の腐食挙動を推定する場合は注意を要する。

2.3 再不動態化法によるすきま腐食の評価

1) すきま腐食

すきま腐食は、不動態化した金属表面の物質移動が制限された狭いすきまの内部または近傍でおこる局部腐食である。土壌中におかれたステンレス鋼では、両者の間のすきまは腐食すきまとなる。

処分環境でのオーバーパックと緩衝材の組合せはこれに似たものであり、腐食すきまが形成される。チタンではすきま腐食は孔食等他の局部腐食と比べて生じやすいと考えられている^{9),10)}ことから、すきま腐食の評価は重要な検討課題となる。

2) 発生限界電位

すきま腐食の発生には下限界電位 (V_{crev}) が存在し、これ以下の電位では生じない。ある環境中でのすきま腐食発生の有無は、金属の自然電位 (E_{corr}) と V_{crev} とを比較することにより判定することができ、 $E_{\text{corr}} < V_{\text{crev}}$ で環境条件が変化しなければ永久にすきま腐食は生じないと推定することができる。

ただし、チタンのような高耐食性金属では、すきま腐食が発生するまでの潜伏期間が長いこと、発生確率が小さいことから、 V_{crev} を決定するためには長期間にわたるすきま腐食発生試験を繰り返し行う必要がある。

3) 再不動態化法

すきま腐食発生の臨界条件は V_{crev} により評価しうるが、上述のような測定上の問題点がある。これに対して再不動態化法により臨界条件を測定することができる¹¹⁾ことが最近確認された。

再不動態化法はすきま腐食が発生する条件を直接測定するのではなく、あらかじめ苛酷な条件で強制的にすきま腐食を発生させた後、条件を徐々に緩和してすきま腐食の成長が停止する条件、すなわち再不動態化する条件を求めるという方法である。再不動態化法では試験時間が比較的短くてすむことその他、次のことが確かめられている。

- ① すきま腐食の発生下限界電位 (V_{crev}) と再不動態化電位 (E_R) とは一致する。すなわち、 V_{crev} のかわりに E_R によりすきま腐食を評価することができる。
- ② E_R はすきま腐食の成長度合や測定方法に依存せず求めることができ、すきま構造の特性値とみなすことができる。

3. 試験方法及び結果

本研究では2種類のすきまを用いて試験を行った。すきまを金属同士で構成したものと金属とベントナイトで構成したものである。後者はオーバーパックと緩衝材とのすきまを模擬したものである。

金属と金属とのすきまについては、このようなすきまがないようにオーバーパックは設計されると予想されることから、実際の処分場ではこのタイプのすきまは生じない。しかし、後述するとおり金属/ベントナイトすきまではすきま腐食が発生せず、すきま腐食の臨界条件を測定することができなかった。そこで金属/金属すきまについて試験を実施したところ、すきま腐食を発生させることに成功し、すきま腐食の臨界条件を測定することができた。

3.1 金属/金属すきま試験

3.1.1 試験方法

1) 供試材

供試材は工業用純チタン（以下純Tiと略記する）、ASTM Grade12チタン（Ti-0.8Ni-0.3Mo、以下G12Tiと略記する）及び実験室で溶解して作製した、G12Tiの周辺組成をもつ8種類のTi-xNi-yMo合金（x:0~2wt%, y:0~0.4wt%）である。Ti-xNi-yMo合金はチタンの耐食性に及ぼすNiとMoの影響を調べるためのものである。これらの化学組成を表2に示す。

純Tiは丸棒から、G12Ti及びTi-xNi-yMo合金は板からそれぞれ図2に示すナット状試験片に加工した。さらに2個のナット状試験片を重ねてチタン製ボルトで締めつけることにより、図3のようなすきま試験片を組立てた。相対する2個のナット状試験片の環状面（内径10mm、外径20mm）が金属/金属すきまを構成する。

環状面は次の何れかの処理を行った。

- a. エメリー紙#400まで湿式研磨した後濃塩酸を塗布した。
- b. エメリー紙#1200まで湿式研磨した後、試験液であるNaCl溶液を塗布した。

2) 試験装置及び試験液

試験装置の構成を図4に示す。

試験片をセル内の試験液中に浸漬させ、試験片、Pt製対極及び飽和カロメル電極をポテンシオスタットに接続した。ポテンシオスタットに接続したマイクロコンピュータにより、 E_R 測定のための電位操作を自動的に行った。また温度制御付加熱器により試験液の温度を室温から100℃までの任意の温度に設定することができる。

チタンの耐食性に及ぼす塩素の影響を調べるために、試験液はNaCl溶液とし、高純度 N_2 ガスを通気させることにより試験液中の溶存酸素を除去した。

3) 電気化学試験

すきま腐食の臨界条件として本研究で評価の対象とした条件は、試験片電位及び環境条件である温度並びにNaCl濃度である。

試験の手順は、まずセル内ですきま腐食を強制的に発生させた後、条件（電位または温度またはNaCl濃度）を徐々に緩和していき、腐食電流が流れなくなる条件を求めるといものである。

以下に具体的な測定方法を示す。

(1) 再不動態化電位 (E_R) の測定

すきま腐食を発生させた後、図5に示す電位操作で試験片電位を降下させ、電流がほぼ0となった電位を E_R とした。以下にその手順を示す。

- ① 100℃、25% NaCl 溶液中で試験片電位を -0.2 V (SCE) に保ちすきま腐食を強制的に発生させる。
- ② -0.2 V で4時間以上または $500\ \mu\text{A}$ の定電流で2時間以上保持することによりすきま腐食を成長させる。
- ③ (NaCl濃度または温度を変える場合)
溶液の濃度または温度を所定の値にした後、その条件を保持してすきま腐食の成長が継続していることを確認する。
- ④ 10分ごとに電位を 10 mV ずつ降下させ、電流が $50\ \mu\text{A}$ を下回った時点から電位降下速度を $10\text{ mV}/60\text{ 分}$ に切りかえる。
- ⑤ ④の過程で電流が $1\ \mu\text{A}$ 以下となりアノード測への増加傾向を示さなくなった電位を E_R とする。

(2) 再不動態化温度 (T_R) の測定

測定に用いたNaCl溶液の濃度は、純Tiでは25, 3, 1%, G12Tiでは25, 15, 10%である。以下に測定手順を示す。

- ① (1)と同様な方法ですきま腐食を発生、成長させる。
- ② NaCl濃度が25%以外の試験では、別セルに入れた所定の濃度のNaCl溶液(100℃)中に試験片を移し、 -0.2 V の電位で20時間保持する。
- ③ 電位を -0.2 V に保持したまま約20時間ごとに試験液の温度を $10\text{ }^\circ\text{C}$ ずつ低下させる。
- ④ ③の過程で再不動態化する温度を T_R とする。

(3) 再不動態化NaCl濃度 ($C_{\text{NaCl}, R}$) の測定

- ① (1)と同様な方法ですきま腐食を発生、成長させる。
- ② -0.2 V の電位に保持したまま約20時間ごとにセル内の試験液の半分を蒸留水と交換してNaCl濃度を $1/2$ にする。
- ③ ②の過程で再不動態化するときのNaCl濃度を $C_{\text{NaCl}, R}$ とする。

3.1.2 試験結果

1) 試験方法の妥当性の確認

E_R の測定方法により E_R の測定値が変化するか否かを確認するための試験を行った。確認した項目は、電位操作方法、すきま腐食の発生方法及び試験片の表面粗さで、純 Ti について実施した。

(1) 電位操作方法と E_R との関係

図 5 に示した電位操作のなかで、すきま腐食の成長時間 (T1) 及び最終的な電位降下速度 ($\Delta E/S2$) と E_R との関係を調べた。T1 と S2 以外の電位操作パラメータは図 5 に示したとおりである。まず S2 = 60 分と一定し、T1 を変えてそれぞれ E_R を測定した。その結果を図 6 に示す。これより 10 ~ 360 分の範囲では T1 は E_R に影響しないことがわかった。

次に T1 = 120 分と一定し、S2 を変えてそれぞれ E_R を測定した。その結果を図 7 に示す。30 ~ 360 分の範囲では S2 は E_R に影響しないことがわかった。

(2) すきま腐食の発生方法と E_R との関係

あらかじめ強制的に発生、成長させたすきま腐食の成長度合により E_R の測定値が変化するか否かを確認した。すきま腐食の成長度合として試験片に生じたすきま腐食の最大侵食深さをとり、これと E_R との関係を調べた。その結果を図 8 に示す。

すきま腐食の成長度合が最大侵食深さにおいて約 10 μm から 200 μm まで変動しても、 E_R はほぼ一定であることがわかった。

(3) 表面粗さと E_R との関係

エメリー紙 #100 ~ #1200 の範囲で表面を研磨した試験片を用いて、表面粗さと E_R との関係を調べた。その結果を図 9 に示す。図 9 より E_R は表面粗さによらずほぼ一定であることがわかった。

以上の結果より、すきま腐食の E_R は測定方法やすきま腐食の成長度合によらずほぼ一定となることがわかった。

2) 再不動態化電位 (E_R) の測定

(1) 温度の影響

液温 70 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で 25% NaCl 溶液中における純 Ti 及び G12 Ti の E_R を測定した。その結果を図 10 に示す。純 Ti、G12 Ti とも E_R は温度に依存せず、純 Ti の E_R はほぼ -460 mV、G12 Ti ではほぼ -400 mV であった。G12 Ti の方が純 Ti より E_R は高く、より高い電位、すなわちより酸化性の条件でも再不動態化することがわかる。

(2) pH の影響

純 Ti については試験液の pH を変化させて E_R を測定した。試験液の pH は昇温前に NaOH を加えて調整し、 E_R 測定終了後試験液が室温になった段階で再度 pH を測定した。以下で表示する pH は E_R 測定終了後のものである。

図11に100℃、25% NaCl 溶液中での測定結果を示す。これからpHが5~11の範囲では、 E_R はpHに依存しないことがわかる。

(3) NaCl 濃度の影響

純TiとG12Tiについて100℃のNaCl 溶液中でNaCl 濃度と E_R との関係を調べた。純Tiでは0.75%の濃度まで、G12Tiでは10%の濃度まですきま腐食が継続し、 E_R を測定することができた。図12に測定結果を示す。

(1)~(3)をまとめると次のとおりとなる。

- ① 純TiよりG12Tiの方がすきま腐食は成長しにくい。
- ② E_R は試験液のpHや温度にそれ程依存しないが、NaCl 濃度により大きく変化する。
- ③ E_R のNaCl 濃度依存性はG12Tiの方が大きく、NaCl 濃度が低いほど純TiとG12Tiの耐すきま腐食性の差は大きくなる傾向にある。

純Tiのすきま腐食の発生試験 (V_{crev} の測定) では、100℃、6% NaCl 溶液中でTi/PTFE及びTi/DMすきまの V_{crev} が-400mV (SCE) という測定結果が報告されている¹²⁾。この値は、図12から読みとる E_R の値(100℃、6% NaCl 溶液中での純Tiの E_R)とほぼ一致する。両者の条件は若干異なるが、純Tiのすきまについて $E_R = V_{crev}$ が成り立つといえよう。

3) 再不動態化温度 (T_R) 及び再不動態化NaCl 濃度 ($C_{NaCl,R}$) の測定

T_R の測定結果の一例を図13に示す。これは純Tiについて25% NaCl 溶液中で測定したものである。液温を100℃から10℃ずつ下げていくと50℃まですきま腐食の成長は継続したが、40℃では電流がほぼ0となり再不動態化した。すなわち、25% NaCl 溶液中の純Tiの T_R はほぼ40℃であった。

次に $C_{NaCl,R}$ の測定結果の一例を図14に示す。これは純Tiについて100℃のNaCl 溶液の濃度を低下させて電流を測定したものである。図中○印で示した実験1では、NaCl 濃度を20%から1.5%まで希釈してもすきま腐食の成長は継続した。そこで●印で示した実験2では、100℃の25% NaCl 溶液中ですきま腐食を発生させた試験片を100℃、1.5% NaCl 溶液のはいった別セルに移し、順次濃度を下げていった。NaCl 濃度が0.75%まではすきま腐食の成長は継続したが0.4%で再不動態化した。つまり100℃のNaCl 溶液中の純Tiの $C_{NaCl,R}$ はほぼ0.4%であった。

以上のような方法で純Ti及びG12Tiについて、種々の温度、NaCl 濃度で T_R 及び $C_{NaCl,R}$ を測定した。その結果を図15に示す。これは温度及びNaCl 濃度に関するすきま腐食の臨界条件を示すものである。純Tiに比べてG12Tiの可使用域が広いことがわかる。

下郡らが行った純Tiの金属/金属すきまでのすきま腐食発生試験(100℃、非脱気NaCl 溶液中)ではNaCl 濃度が1.7%ではすきま腐食は発生せず、16.5%では発生したという結果を得ている¹³⁾。これは本試験結果とほぼ一致している。

4) チタンの耐食性とNi及びMoの含有量との関係

G12Ti (Ti-0.8Ni-0.3Mo) の合金元素であるNiとMoがチタンの耐食性に及ぼす影響を調べるために、3.1.1に示した8種類のTi-x Ni-y Mo合金を用いて E_R 及び $C_{NaCl,R}$ を測定した。 E_R は100℃、25% NaCl溶液中で、また $C_{NaCl,R}$ は100℃のNaCl溶液中で測定した。

図16でNi量と E_R との関係を、図17にNi量と $C_{NaCl,R}$ との関係を示す。Ni量が約1%まではNi量とともに E_R も $C_{NaCl,R}$ も増加し、耐食性は向上する。特に0から0.2%までの間での増加が大きい。Ni量が1%以上では E_R も $C_{NaCl,R}$ もほぼ一定であった。

一方Mo量と E_R 及び $C_{NaCl,R}$ との関係を示したものが図18と図19である。 $C_{NaCl,R}$ はMoが0.2%のとき極小となっている。この傾向は E_R についても認められるが、Niとの複合添加材ではMo量の影響は小さい。

3.2 金属/ベントナイトすきま試験

図20に示す試験片を用いて E_R の測定を試みた。

純Ti製のブロック状試験片(10mm×10mm×60mm)の端部に直径0.3mm、深さ1~2mm程度の円柱孔をあけ、孔内に希塩酸と混合したNaベントナイトを充填することにより金属/ベントナイトすきまを構成した。この試験片を80℃の脱気した3% NaCl溶液中に入れ、+2Vの電位で24時間保持したがすきま腐食は発生しなかった。

金属/金属すきまでは-0.2Vですきま腐食が発生したことから、チタンでは金属/金属すきまより金属/ベントナイトすきまの方がすきま腐食は生じにくいと考えられる。

4. チタン及びチタン合金のオーバーパック材への適用性

本試験結果(図16)に基づいてチタン及びチタン合金のオーバーパック材への適用性の検討を試みる。図16は金属/金属すきま試験片を使用し、試験片電位を -0.2V に保持した条件で得た結果で、評価した環境条件は温度と NaCl 濃度のみであることから、実際のオーバーパックの使用条件と必ずしも一致してない。しかし次の理由により、図16に基づいてチタン製オーバーパックとベントナイトとの組合せによるすきま腐食を評価するのは保守的な評価となると考えられる。

- ① チタンの場合、金属/金属すきま試験で得られたすきま腐食の臨界条件は金属/ベントナイトでの臨界条件よりきびしいものとなる。
- ② -0.2V という電位は不動態化したチタンが脱気中性液中でとる自然電位の範囲にはいるため、条件としては大きな差ではない。
- ③ 地下水に含まれる成分のなかで、有害度と含有量から考えて、チタンの腐食に最も大きな影響を及ぼすものは塩素であると考えられる。したがって温度と塩素濃度により、地下水による腐食を近似的に評価することができると考えられる。

浅層地下水あるいは河川水では、塩素濃度は通常数 +ppm 以下である¹⁴⁾。処分後のオーバーパックの最高温度が $150\sim 200\text{°C}$ 程度になったとしても、塩素濃度がこのように低い条件では純TiもG12Tiもすきま腐食は発生しないと推定される。

しかし、オーバーパックが置かれる深層中の地下水組成についてはまだ不明な点があり、我国での処分場サイトが決まっていない現時点では処分場で想定される地下水中の塩素濃度の範囲をしぼりこむことはできない。ただし深層地下水中の塩素濃度は場所によっては海水組成に近くなる場合、あるいはこれを上回る場合がある¹⁵⁾。

今、地下水中の塩素濃度を NaCl 濃度として3% (ほぼ海水の濃度に相当)と仮定して考えると、G12Tiではすきま腐食はまず生じないと予想されるが、純Tiでは $60\sim 70\text{°C}$ 以上ですきま腐食が生じる可能性がある。したがって塩素濃度によっては純Tiの使用は難しくなる。

5. 結 言

チタン及びチタン合金のすきま腐食の臨界条件を再不動態化法により測定することを試み、金属/金属すきまについては測定に成功した。

本試験の結果からチタンのすきま腐食に関して以下の知見が得られた。

- ① G12Tiの E_R は純Tiより貴な電位となった。
- ② 温度・NaCl濃度に関するすきま腐食の臨界条件は、G12Tiの方が純Tiより高温・高NaCl側であった。
- ③ E_R に対しては塩素の影響が大きく、温度及びpHの影響は小さい。
- ④ 1%までのNiの添加は E_R 及び $C_{NaCl,R}$ を増加させる効果があった。0~0.4%のMoの添加では、0.2%のとき E_R 、 $C_{NaCl,R}$ は極小となった。
- ⑤ 金属/ベントナイトすきまでは金属/金属すきまに比べてすきま腐食は生じにくい。

6. 謝 辞

本試験では東京大学工学部金属工学科教授辻川茂男氏並びに株式会社三菱金属中央研究所滝沢与司夫氏に多大な御協力を頂いた。

ここに深く感謝する。

7. 引用文献

- 1) Code of Federal Regulations, 10 CFR 60, "Disposal of High Level Radioactive Waste in Geologic Repositories" (1981)
- 2) "Nuclear Waste Management in Switzerland: Feasibility Studies and Safety Analyses", NAGRA Project Report NGB 85-09, p2-18
- 3) J. A. Beavers and N. G. Thompson, "Stress-Corrosion Cracking of Low Strength Carbon Steels in Candidate High Level Waste Repository Environments: Environmental Effects", Nuclear and Chemical Waste Management, Vol. 5 (1983) p279
- 4) M. Helie and G. Plate, "HLW Container Corrosion in Geological Disposal Conditions", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 50 (1985) p445
- 5) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", First English edition, Pergamon Press, London (1966) p313
- 6) Corrosion Resistance of Lead-lined Titanium Canister for Final Disposal of Reprocessed and Vitrified Nuclear Fuel Waste, KBS Technical Report 107, Sweden (1978)
- 7) S. Henriksson and K. Petterson, "Suitability of Titanium for a Corrosion Resistant Canister Containing Nuclear Waste", KBS Report No. 11, Sweden, (1977)
- 8) E. Mattsson, "The Corrosion Institute and Reference Group: Corrosion Resistance of Canister Materials for Nuclear Waste", Interim Report 1977-09-27 and Comments, KBS Technical Report No. 31 (1977)
- 9) K. Nuttall, J. A. Chadha and T. J. Carmichael, "Engineered Barrier Research in Canada", Siting, design and construction of underground repositories of radioactive wastes, (Proc. Symp., Hannover, 1986); IAEA, Vienna (1986) p431
- 10) T. M. Ahr et al., "Corrosion of Ticode-12 in a Simulated Waste Isolation Pilot Project (WIPP) Brine", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 15 (1983) p761
- 11) 腐食防食協会: 第48回腐食防食シンポジウム資料/56-1腐食すきま評価法分科会報告書 (April, 1983)
- 12) 佐藤広士, 上窪文生, 下郡一利, 福塚敏夫: 防食技術, 32 (1983) p69
- 13) 下郡一利, 佐藤広士, 泊里治夫, 日本金属学会誌, 42 (1978) p597
- 14) 地下水ハンドブック, 建設産業調査会 (1984) p131
- 15) 本島公司他, 地下水・温泉の分析, 講談社 (1973) P41

表 1 厚膜型金属と薄膜型金属の比較

項 目	厚膜型金属	薄膜型金属
1. 耐食皮膜厚さ	10^{-6} m	10^{-9} m
2. 代表的金属, 合金	銅 鉛	ステンレス鋼 高ニッケル合金 チタン, チタン合金
3. 不動態皮膜の均一腐食速度	やや大	小
4. 腐食速度の環境依存性	大	小
5. 局部腐食傾向	小	大
6. 応力腐食割れ機構	有色皮膜破壊	活性径路腐食
7. 応力腐食割れ速度の温度依存性	小	大
8. エロージョン・コロージョン感受性	大	小
9. 不動態皮膜が安定なpH範囲	狭い	広い

表2 供試材の化学組成

(wt%)

	Ni	Mo	Fe	C	N	H	O
C. P. Ti	—	—	0.07	0.006	0.008	0.002	0.18
G 12 Ti	0.82	0.29	0.11	0.018	0.004	0.005	0.13
A 1	—	0.40	—	—	0.006	0.005	0.05
A 2	—	0.30	—	—	0.006	0.005	0.06
A 3	—	0.07	—	—	0.006	0.004	0.06
A 4	0.21	0.21	—	—	0.007	0.005	0.05
A 5	0.20	—	—	—	0.008	0.006	0.06
A 6	1.01	0.20	—	—	0.008	0.004	0.05
A 7	1.04	—	—	—	0.009	0.005	0.06
A 8	2.01	—	—	—	0.006	0.005	0.06

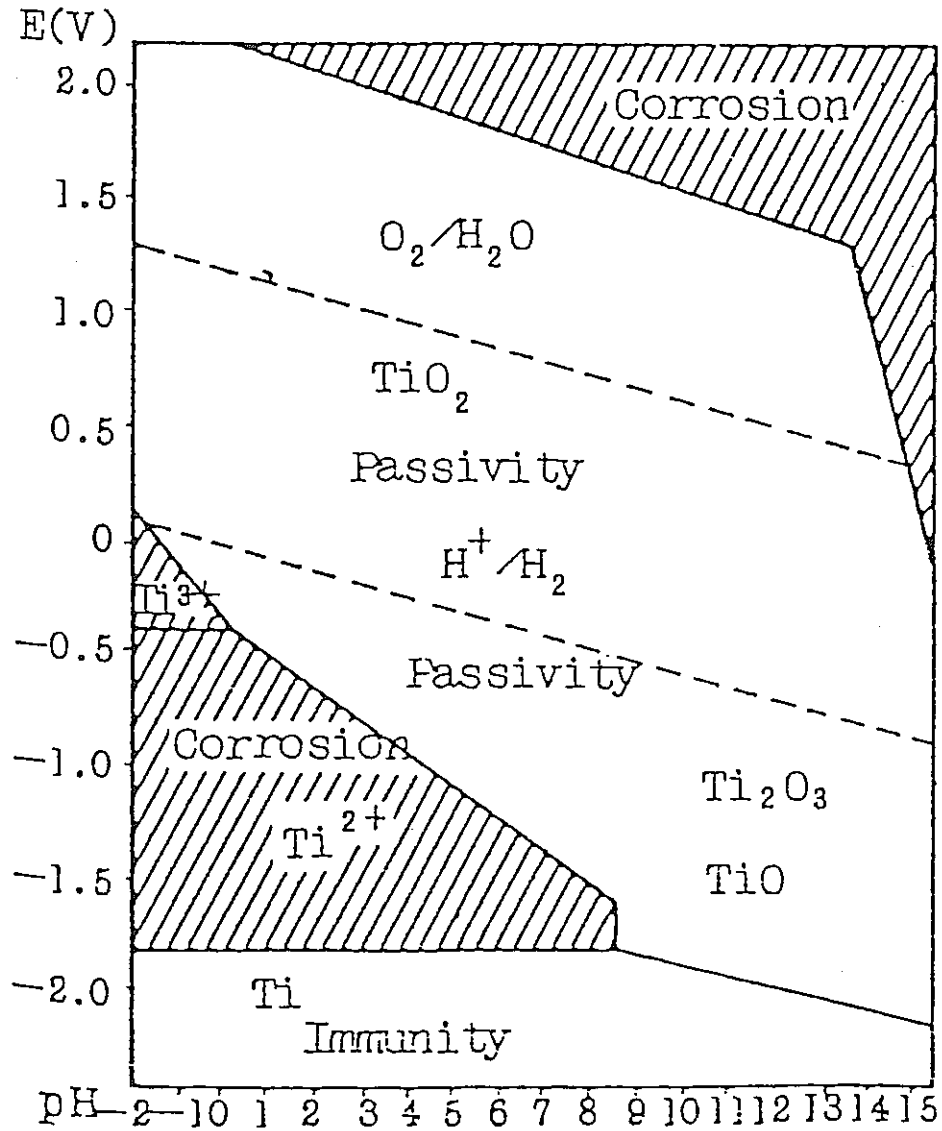


図1 チタンの電位 - pH平衡図

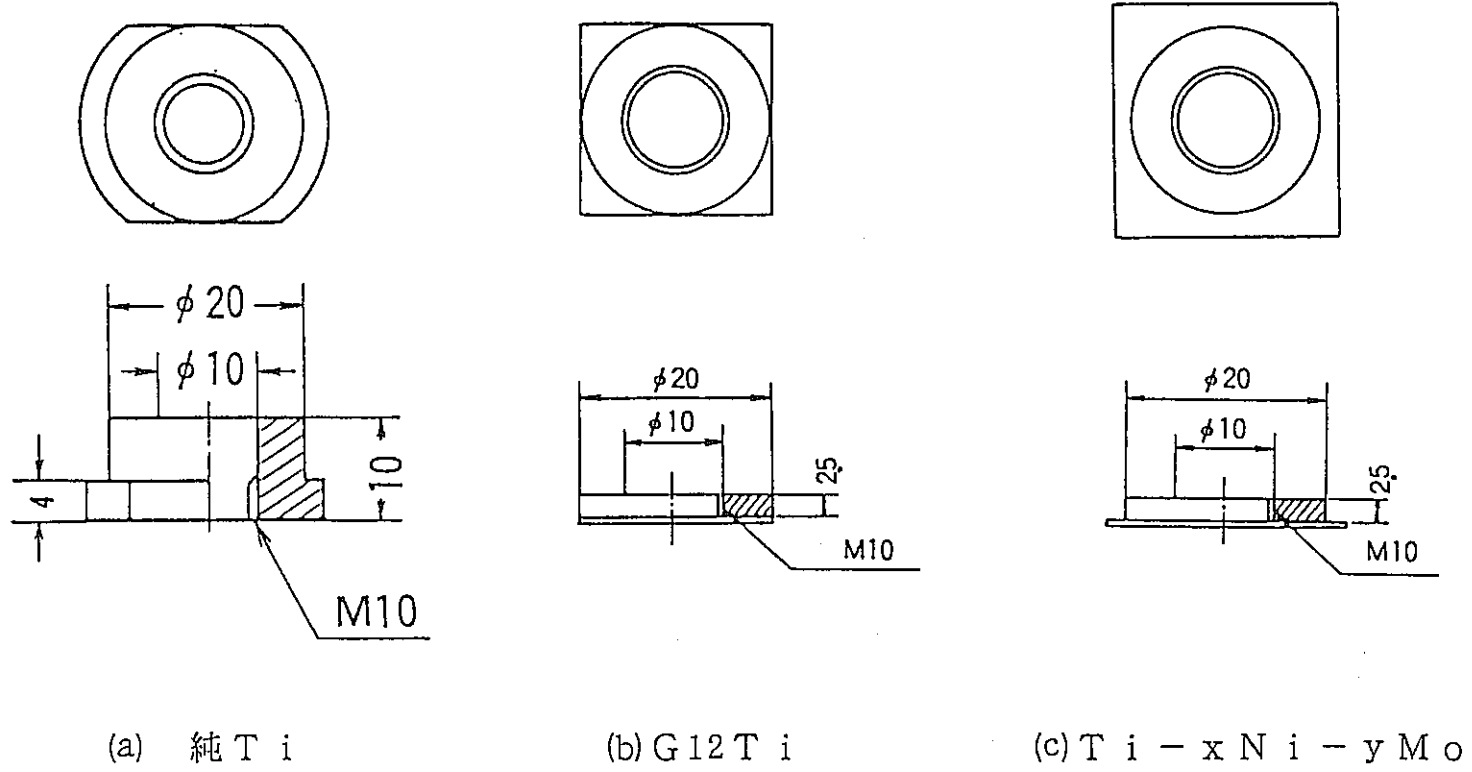


図2 ナット状試験片

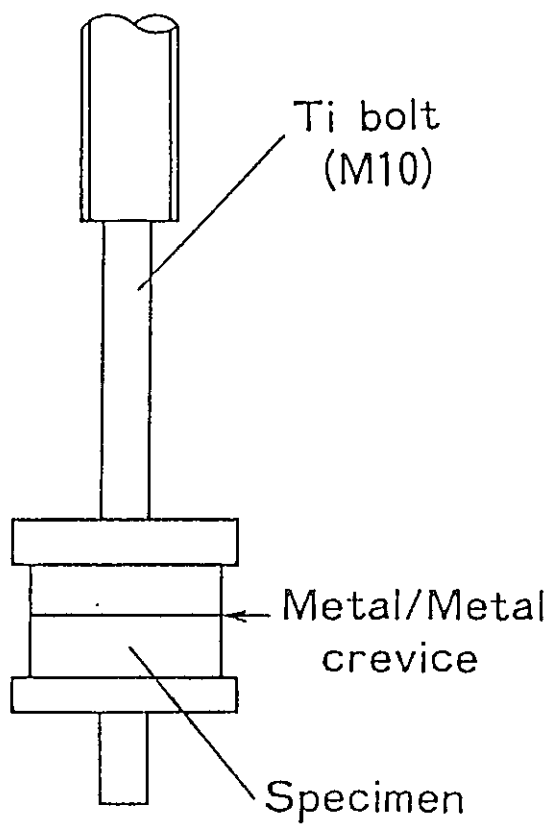


図3 すきま試験片

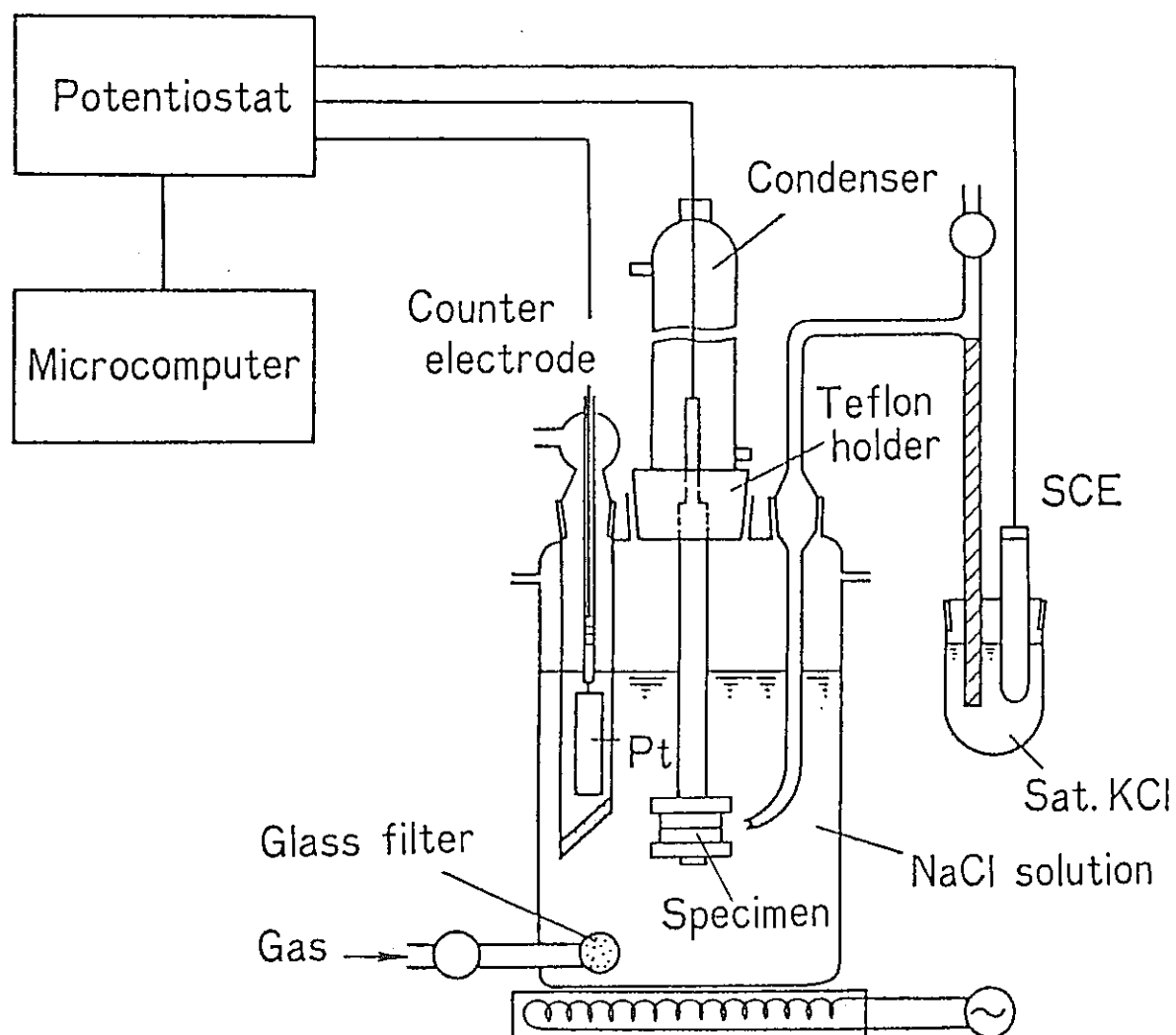


図4 試験装置

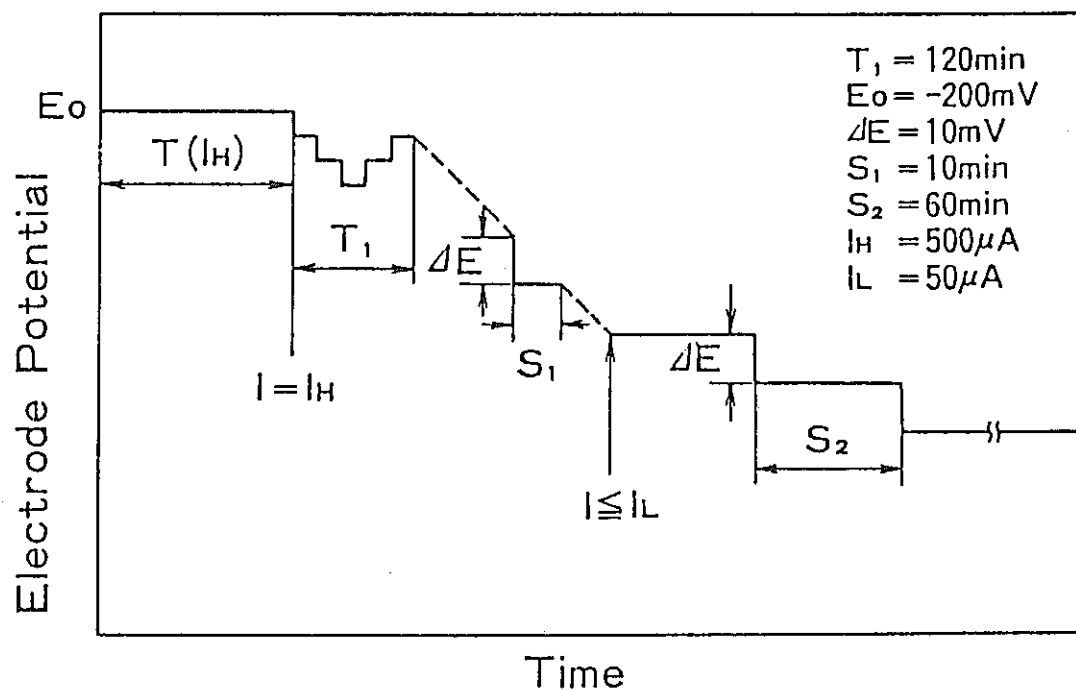


図5 E_R 測定のための電位操作 (模式図)

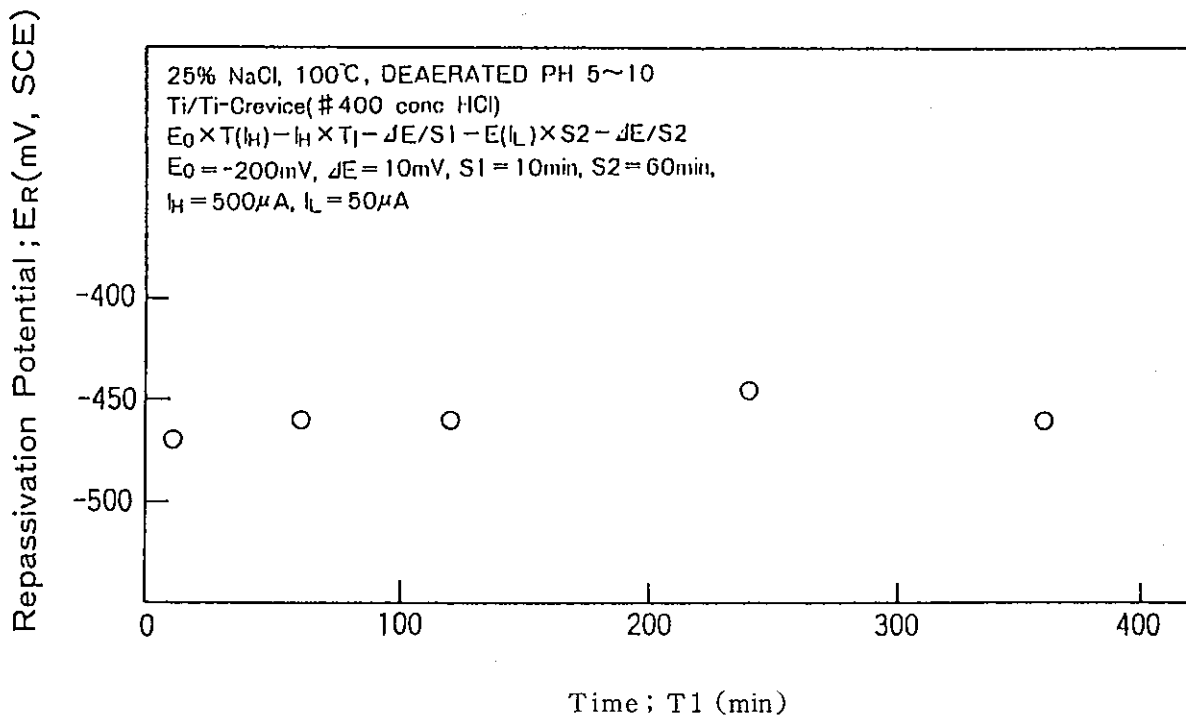


図6 T1とERとの関係

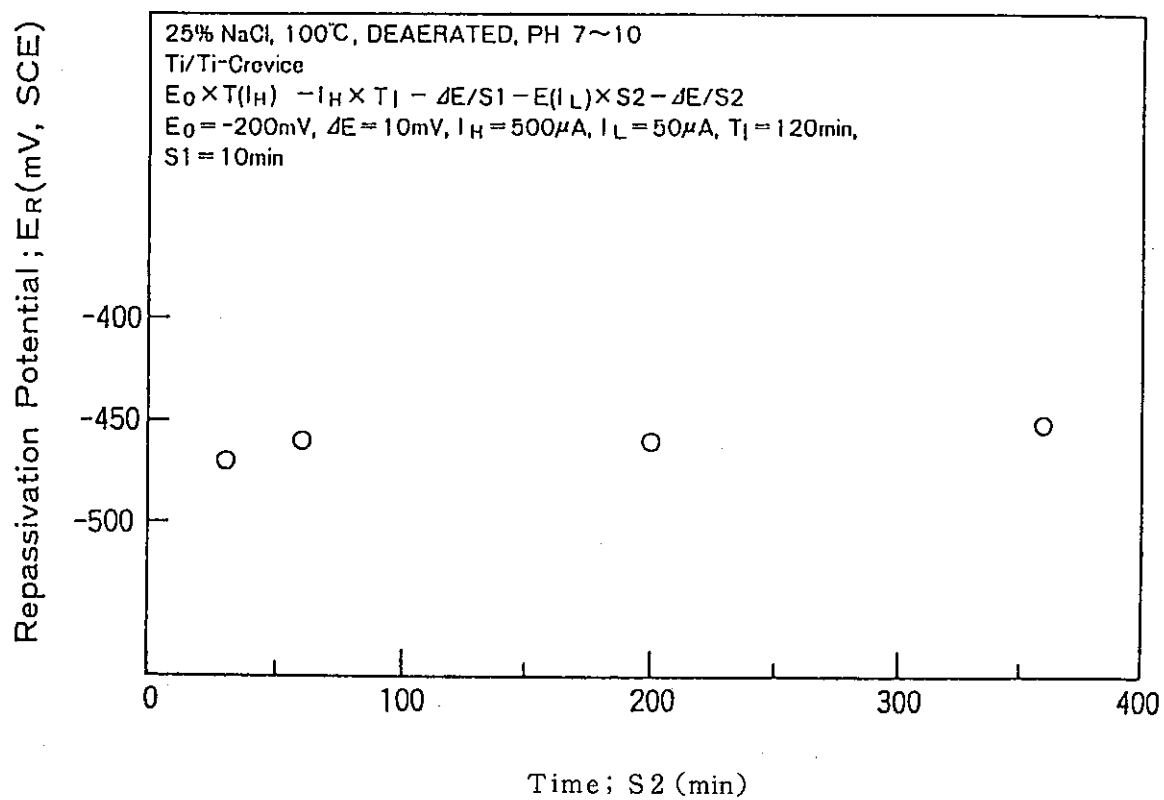


図7 S2とERとの関係

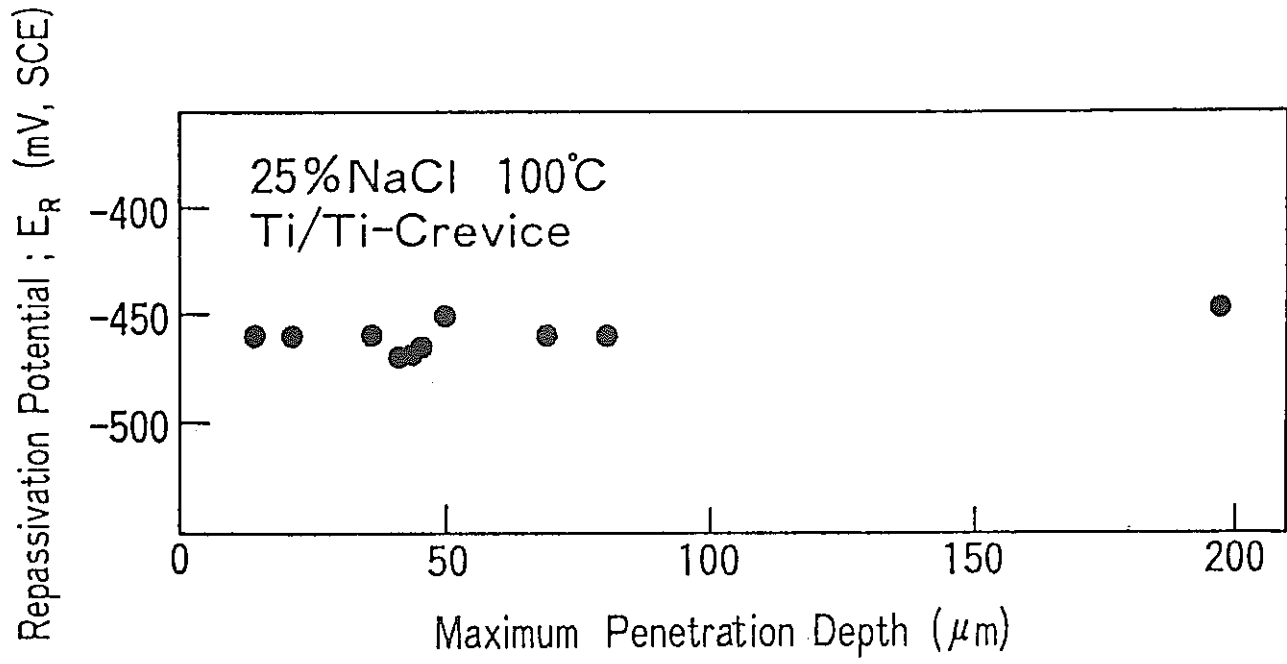


図8 最大侵食深さと E_R との関係

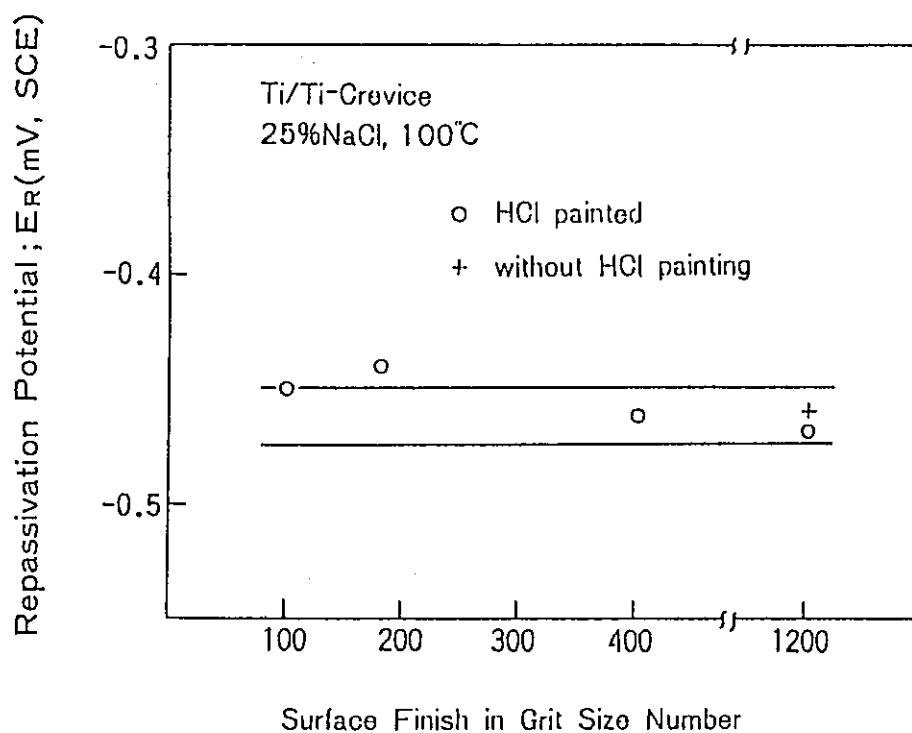


図9 表面粗さと E_R との関係

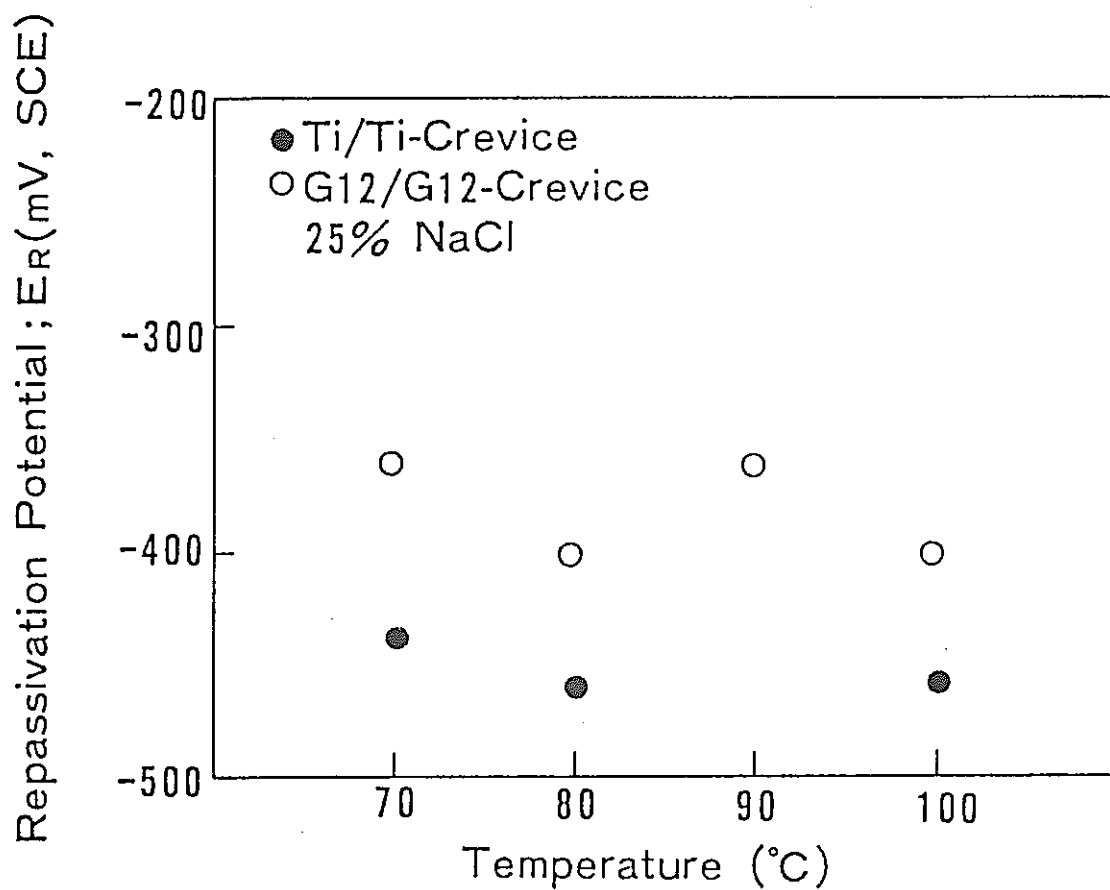


図10 純TiとG12Tiでの温度と E_R との関係

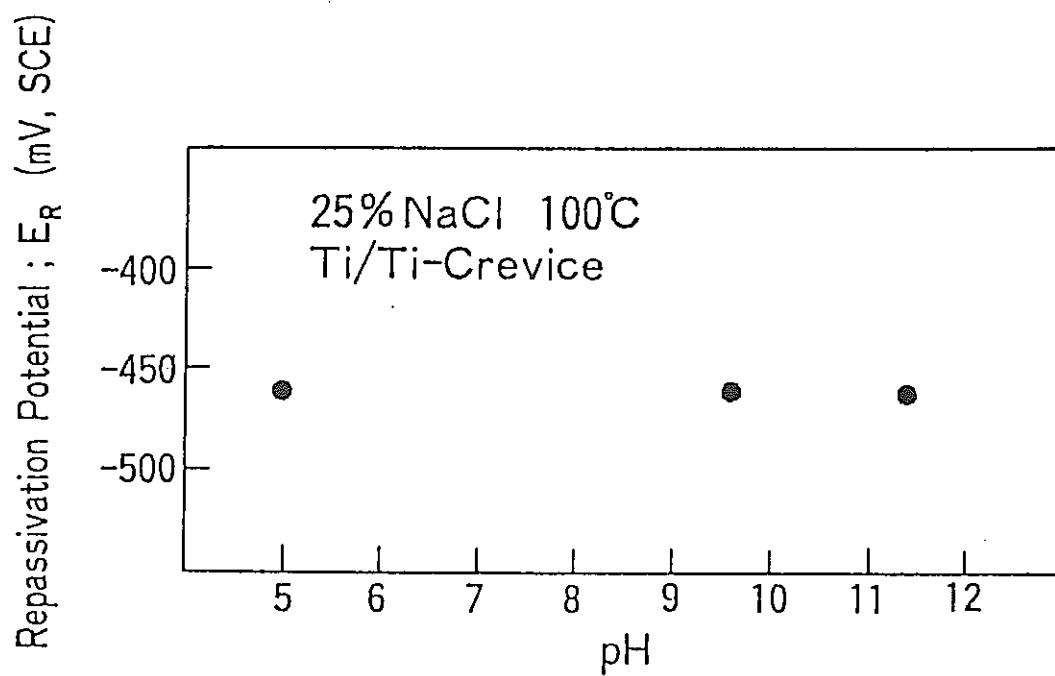


図11 純Tiでの pH と E_R との関係

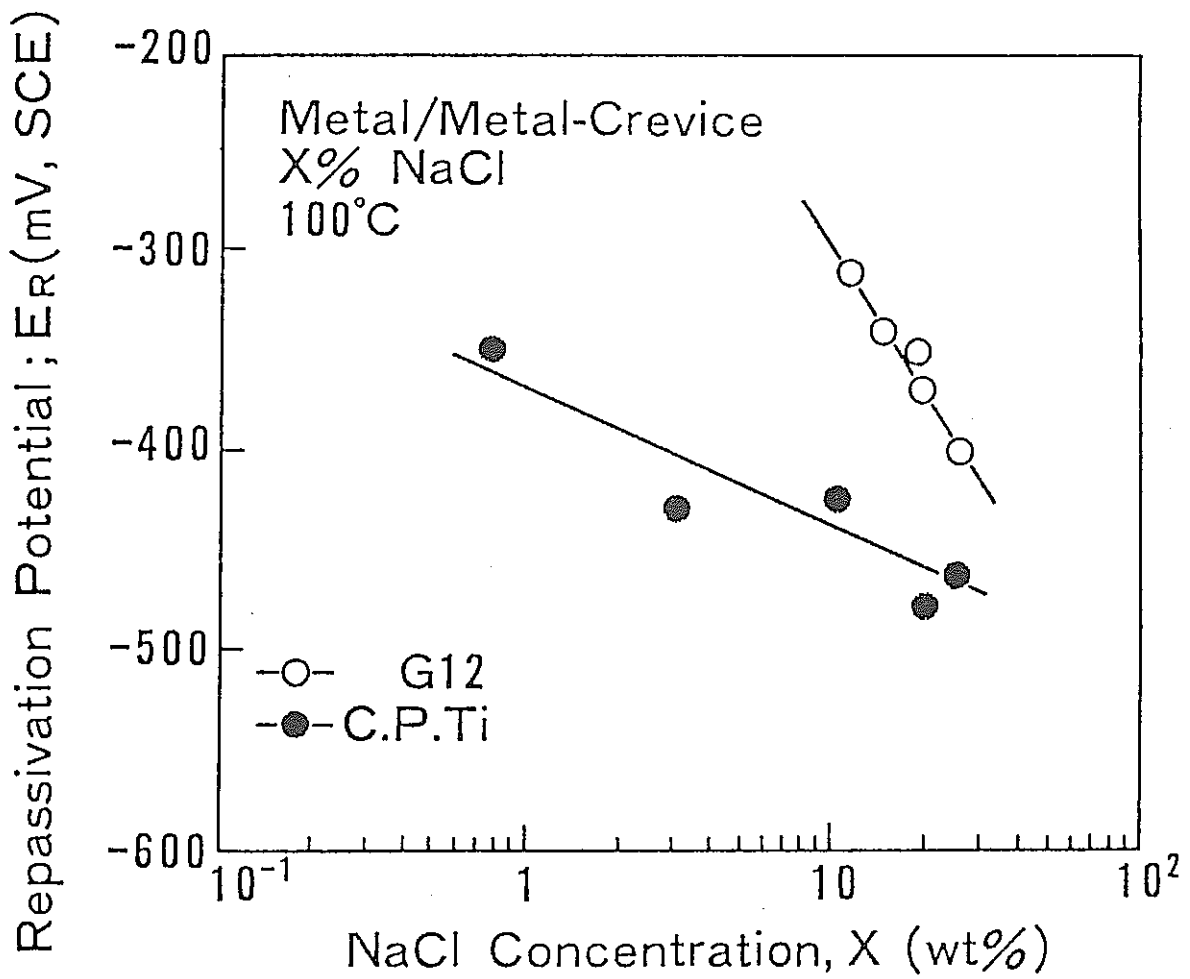


図12 純TiとG12TiでのNaCl濃度と E_R との関係

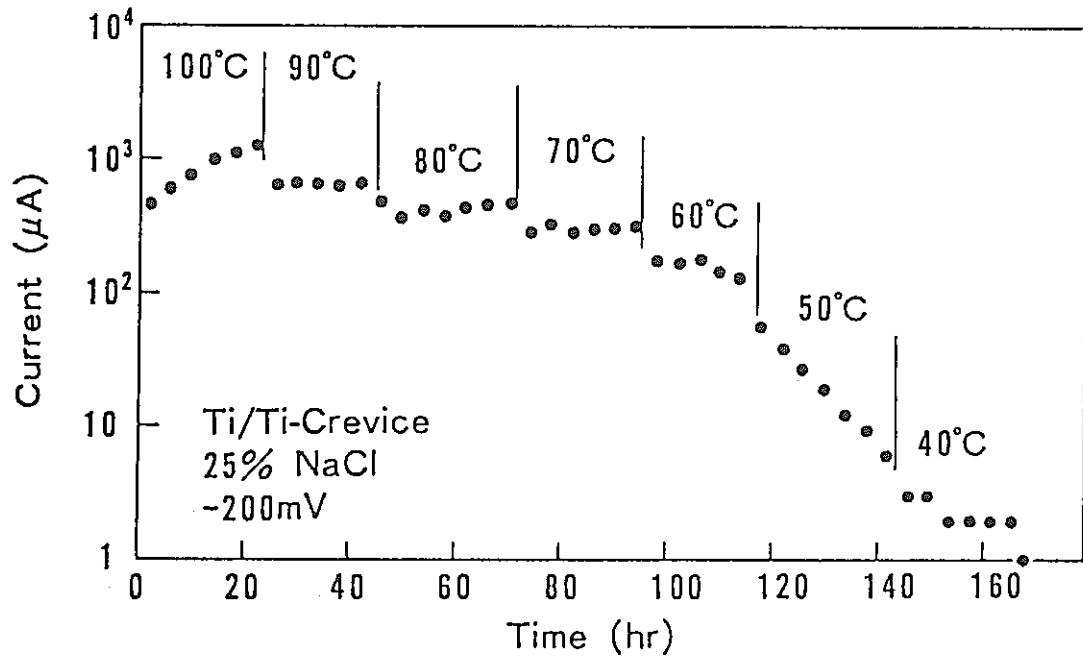


図13 純Tiでの T_R の測定

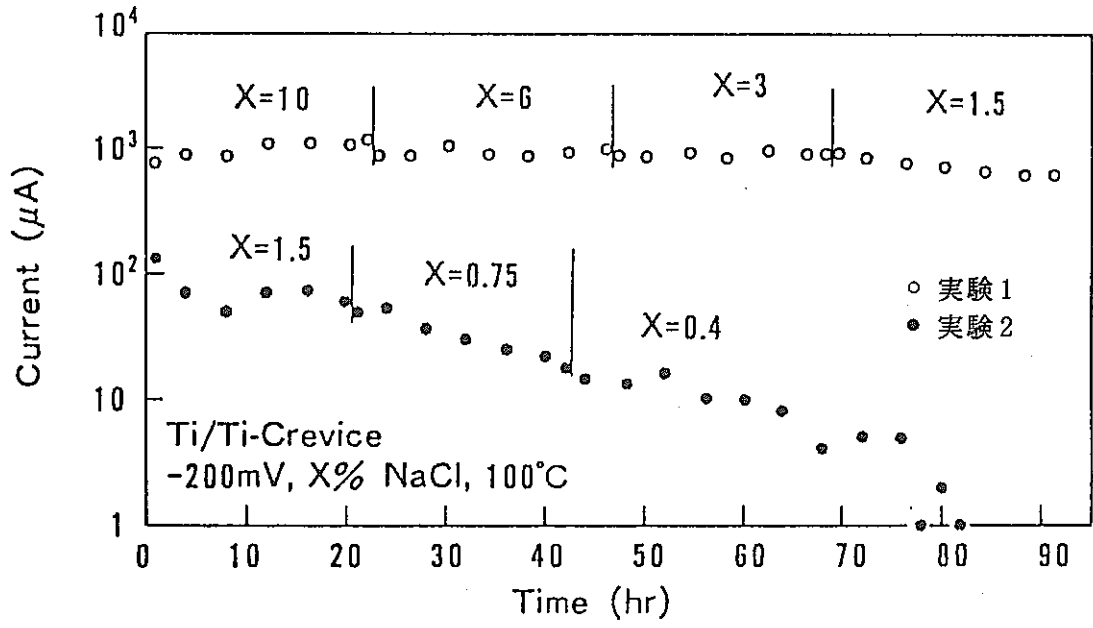


図14 純Tiでの $C_{\text{NaCl, R}}$ の測定

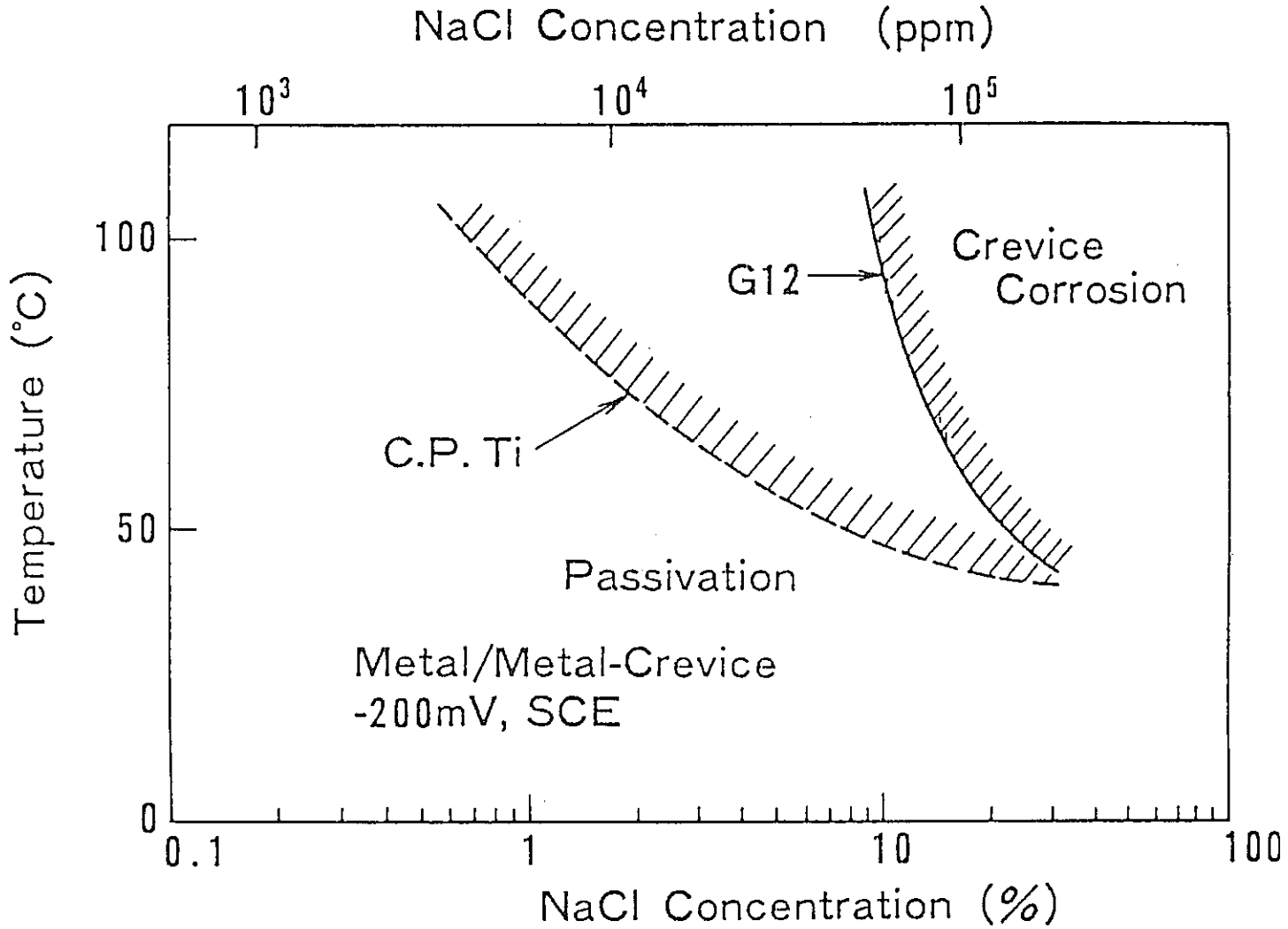


図 15 純Ti及びG12Tiの温度、NaCl濃度に関するすきま腐食マップ

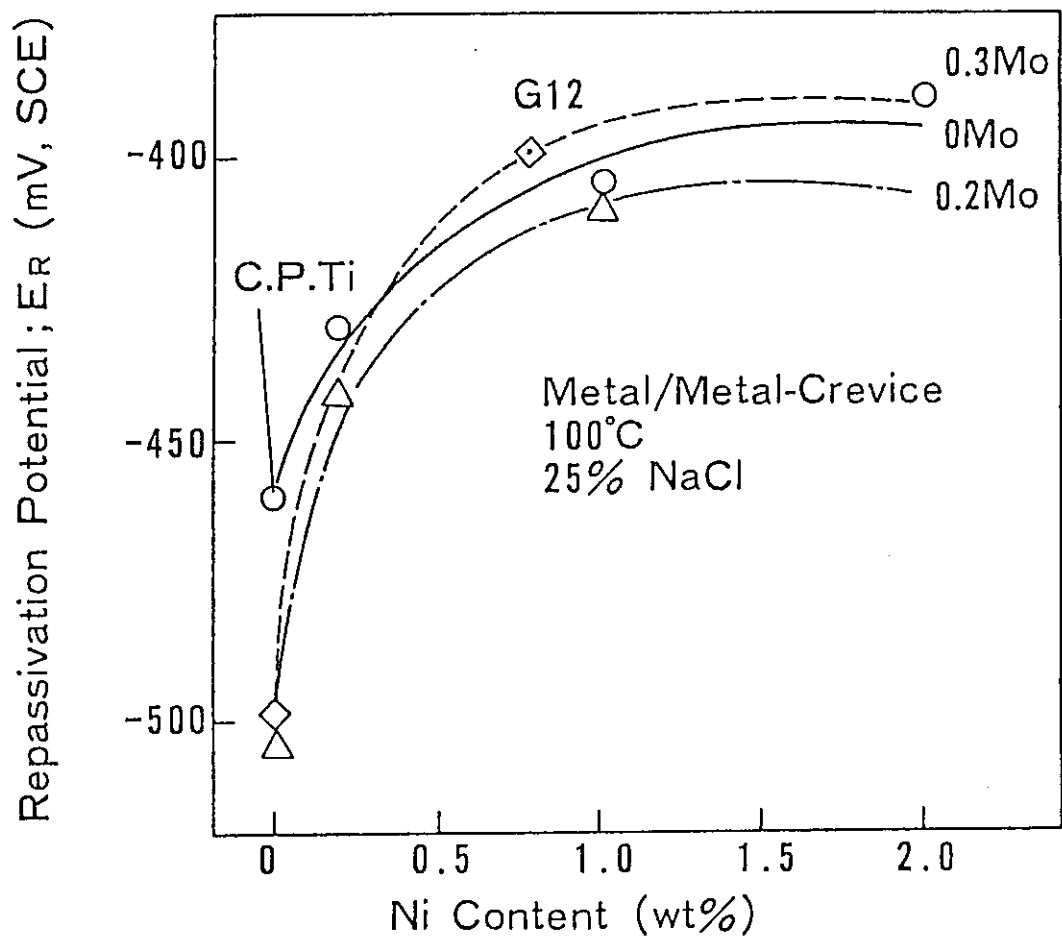


図16 E_R と Ni 含有量との関係

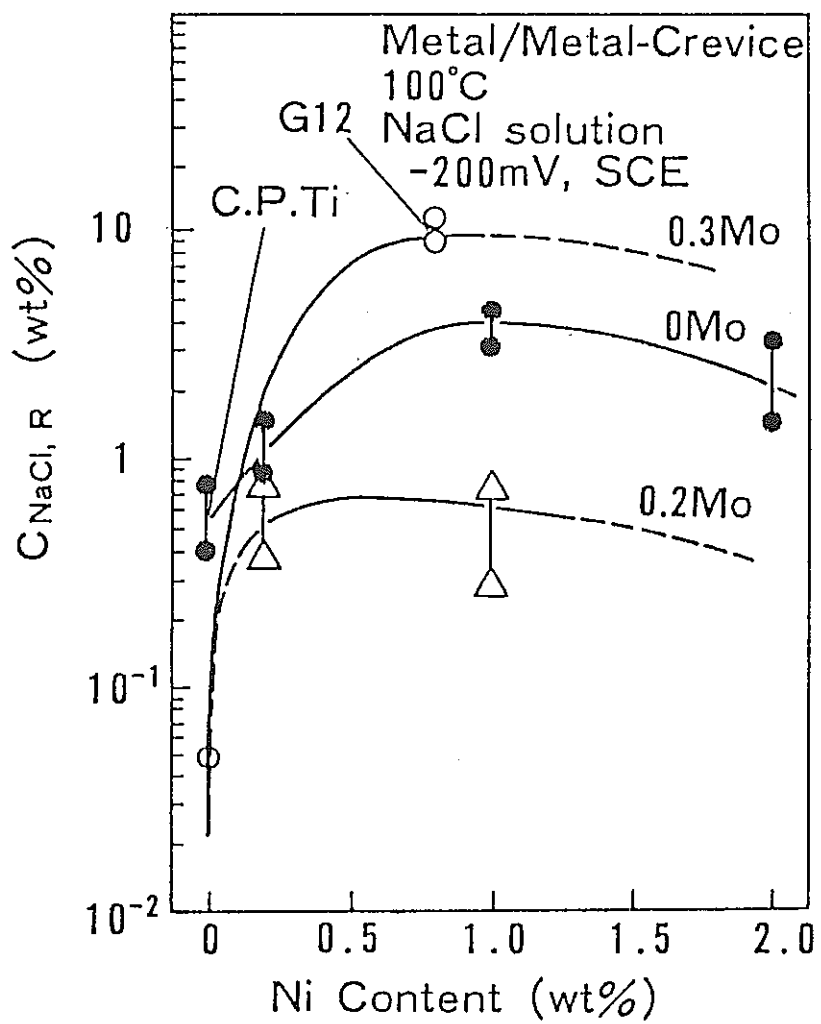


図17 $C_{NaCl, R}$ と Ni 含有量との関係

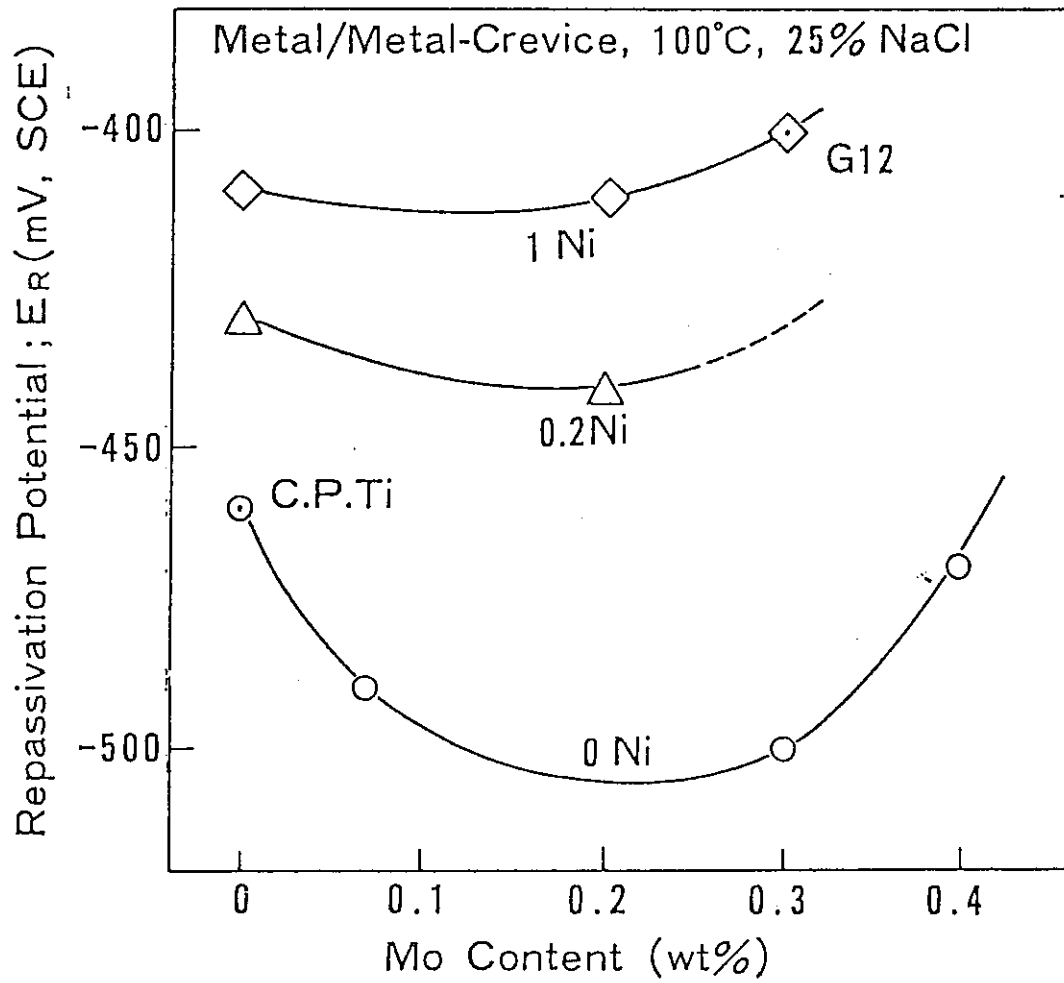


図18 ERとMo含有量との関係

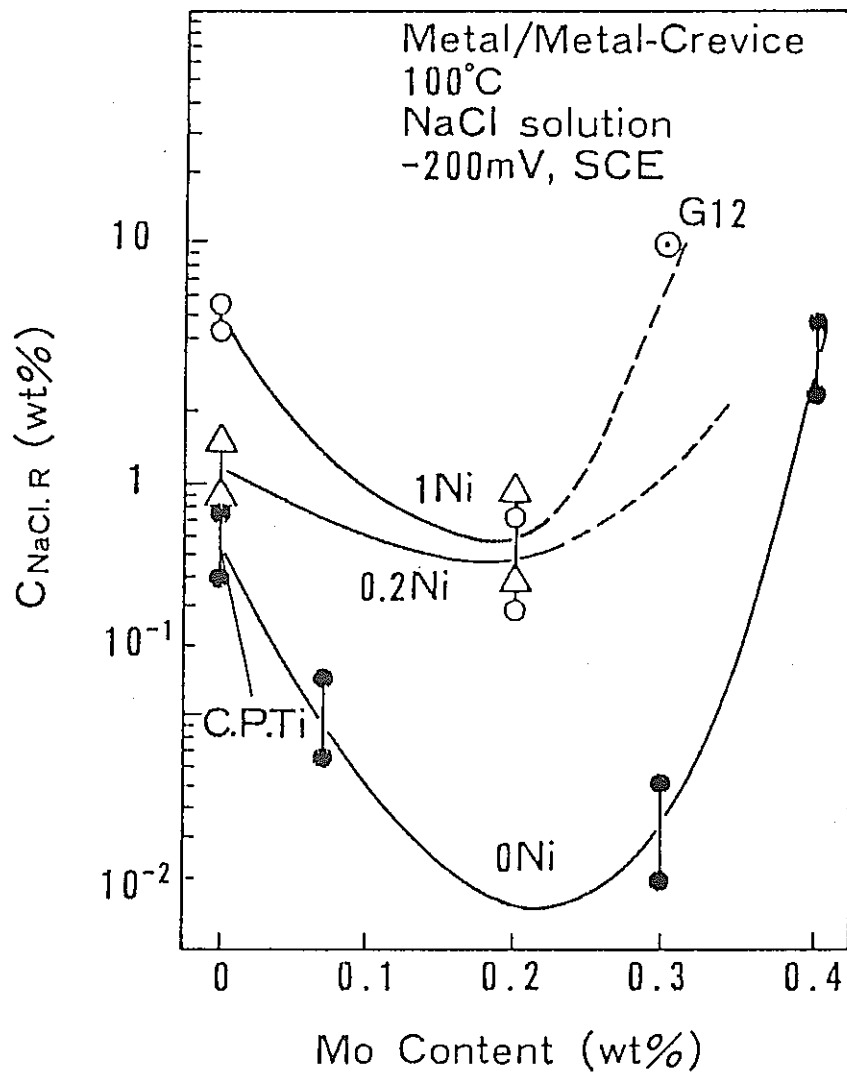


図 19 C_{NaCl, R} と Mo 含有量との関係

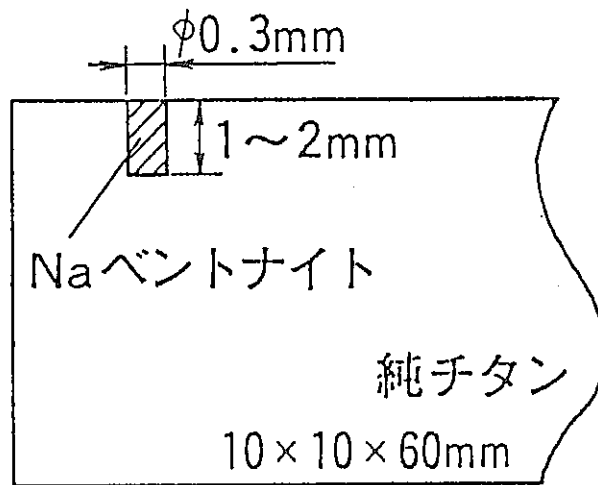


図 20 金属／ベントナイト試験での試験片