

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001.6.20
[技術情報室]

海外出張報告
EMRS 1991 Fall Meeting 及び
Life Prediction of Corrodible Structure

1992年3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

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



海外出張報告
EMRS 1991 Fall Meeting 及び
Life Prediction of Corrodible Structures

亀井玄人, 本田 明

要 旨

本報告書は1991年11月、仏ストラスブールで開催された、EMRS 1991 Fall Meeting (主催、欧州材料学会) および、同月、米ハワイ州で開催された、Life Prediction of Corrodible Structures (主催、米国腐食学会) において発表された研究のうち、動燃の地層処分研究上とくに重要と考えられるものの概要や所感を記すものである。前者の会議では放射性廃棄物の処理・処分技術全般にわたる材料研究の成果が発表された。亀井はこれらのうち、種々の人工バリア材料と水との相互作用や、核種移行挙動等を重点に情報を集めるとともに、ベントナイトの長期耐久性について発表した。世界的に処分研究は、現象の本質を理解しようとする方向で進められているように感じられた。後者の会議では、構造物の腐食寿命予測に関する研究の成果が報告された。本田はオーバーパック研究に参考となる各種測定技術、加速試験手法および寿命予測手法に関する情報を集めるとともに、炭素鋼オーバーパックの寿命予測について発表した。腐食モニタリング技術では交流インピーダンス法が注目されており、寿命予測手法の主流は、従来の確定論的手法から確率統計的手法へと移り変わりつつあるように感じられた。

目 次

I	EMRS 1991 Fall Meeting	1
1.	概 要	2
2.	報告者の発表内容の概要と発表に対するコメント	2
3.	シンポジウムにおける主な発表の概要	3
4.	所 感	10
II	Life Prediction of Corrodible Structures	12
1.	概 要	13
2.	報告者の発表内容の概要と発表に対するコメント	13
3.	本会議における発表の概要	14
4.	所 感	20
III	出張者の行程	22
1.	EMRS Fall Meeting等	23
2.	Life Prediction of Corrodible Structures	23

I. EMRS 1991 Fall Meeting

1-1 概要

本会議ではAからGの7つのシンポジウムが開催された。報告者（亀井）はこのうち、シンポジウムA、BおよびCに出席し、情報を収集した。

- (1) 主催：米国材料学会 (Material Research Society)
- (2) 期間：1991年11月4日～11月8日
- (3) 開催地および会議場：フランス、ストラスブール、Council of Europe
- (4) 参加国および参加人数（シンポジウムA～C）：

日本、フランス、アメリカ、イギリス、ドイツ、旧ソ連、イタリア、ベルギー、カナダ、インド、オーストラリア、スペイン、スウェーデン、ブラジル、フィンランド、スイス、チェコスロバキア、オーストリア、デンマーク、ハンガリー、台湾。 合計約 300名。

- (5) 日本からの参加機関および企業（シンポジウムA～C）：

動燃、原研、九大、名大、大阪工試、日立、IHI。

本会議終了後、ラ・アーク再処理工場を見学した。そこでは以下の施設をいずれもかなり詳細な部分まで見学することができた：使用済み燃料貯蔵プール、ガラス固化処理施設、ガラス固化体貯蔵施設、液体廃棄物アスファルト固化施設、固体廃棄物減容処理施設、コンクリート固化廃棄物ハンドリング施設。このコンクリート固化体は、コンクリートにアスベストおよびステンレスの繊維またはフレークを混入し、物理的強度を増加させたものであった。今後、低レベル廃棄物の固化処理をすすめるうえで参考になるものと考え。なお、本再処理工場見学に関する報告は、同行者の河村和廣氏（東海、環開部環境技術第一開発室）の報告書に詳細に記されているのでそちらを参照されたい。

1-2 報告者の発表内容の概要と発表に対するコメント

報告者（亀井）はシンポジウムAのポスターセッションにおいて、ベントナイトのイライト化に関するナチュラルアナログ研究の成果を発表した。その概要は次のとおりである：火成岩体のベントナイト層への貫入に伴う、ベントナイトのイライト化事例を対象とし、種々の程度にイライト化した試料について、それぞれ温度-時間条件を求めた。さらにこれらの一連のイライト化にかかわった水の組成を、イライト化した岩石とベントナイトの化学組成の差にもとづく計算と、ベントナイト-水反応試験の双方から推定した。

この発表に対し、米国ニューメキシコ大学のEwing教授より、次のコメントを得た：イライト化事例の観察結果と温度-時間および水の組成を推定するそれぞれのモデルをむすびつ

けた、たいへんおもしろい研究である。ただし、温度-時間条件を推定するプロセスがわかりにくいので、もっと詳しく説明してほしい。

このコメントは、本シンポジウムの論文集に掲載する論文と、概括的性能評価報告書に反映させた。

1-3 シンポジウムにおける主な発表の概要

(1) シンポジウムA+C

(シンポジウムA : XI International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, シンポジウムC : Actinide Chemistry, 合同開催)

セッションI ガラスの浸出機構

- ・ 仏、Rhone Valley Nuclear Research CenterのE. Y. Vernazは、ガラスの浸出におけるアクチニド放出のカイネティクスに関する最新情報をまとめた。多くの室内試験によって、PuとAmの98%以上はガラスの変質層に残ることを明らかにした。しかし、アクチニドを固定する相の特徴や安定性を明らかにすることが、課題であることを指摘した。
- ・ 米、Lawrence Livermore National LaboratoryのV. M. Oversbyらは、模擬廃棄物ガラス(SRL-165)を、脱イオン水と、珪酸塩を溶出させた液に、1~91日間、90°C条件下で浸漬し、それぞれの表面変質層を、SBMおよびSIMSで観察・分析し、比較した。

脱イオン水条件での変質層は複雑であり、一方、珪酸塩溶出液条件では、変質層はより薄く、化学組成変化も単純であるという。また、いずれの条件でも、BとUは同様な浸出挙動を示すこと、さらに、これらの規格化浸出量は、Liのその90%程度であること、さらに、BおよびUと、Liとは、互いに異なる変質相に集まることを示した。Hの侵入した範囲は、アルカリ元素の溶脱した範囲よりも深く、変質のはじめのプロセスとして、H₂Oまたは、OH⁻のガラスへの拡散がおこっていると推定した。

このように廃棄物ガラスの浸出に関する研究は、世界的に変質相の構造観察や元素分布の把握といった方向ですすめられている。ガラスの浸出機構の解明に不可欠なアプローチであり、動燃としてもこのような研究をさらにすすめていく必要があると考える。

セッションII ガラスとその周囲の環境条件との相互作用

- 独、kfkのW. Lutzeらは、WIPPサイトで、PAMELA仕様の模擬廃棄物ガラスを90°C条件で、0.5～5年間浸出させる原位置試験をおこなっている。また、COGEMA仕様のガラスで、同時に同様な条件で室内試験もおこなっており、今後、これらの結果を比較する必要があると述べた。彼らは、なぜ原位置試験が必要かという点について、天然環境においては、室内試験ではわからない現象が起こるかもしれず、その影響を把握するためであると主張している。このような考え方は我々にとっても参考になるものである。
- 仏、Rhone Valley Nuclear CenterのN. Godonらは廃棄物ガラス (R7T7) ・ベントナイト共存系の浸出試験 (90°C条件) において、ベントナイトに種々の添加物を加え、浸出率を比較した。ベントナイトと共存するシリカ濃度が高いとき、浸出率は低下するという結果にもとづき、ベントナイトに少量の適当な珪質物質の添加が望ましいと結論した。
- 独、kfkのB. Grambowらは、 $MgCl_2$ および $NaCl$ 溶液で、110°Cおよび190°C条件下で、廃棄物ガラス (RT7T) の浸出試験を SA/V を変化させておこなった。規格化浸出量と $SA/V \cdot \sqrt{t}$ は、直線関係となり、反応の進行は拡散に支配されると述べた。ただし、この関係は少なくとも、 Li および B に関し、 $MgCl_2$ 液系で成り立つが、 $NaCl$ 液系では、 Li は \sqrt{t} 則に従うものの、 B については、time-exponentは、 $1/2$ より小さい値をとるといふ。 \sqrt{t} 則に従う反応では、ガラスネットワークの反応が拡散を支配し、水の拡散が反応速度を決定すると推定している。彼らは、高い SA/V 条件下での浸出は、長期のガラスの浸出を模擬したものと考え、このような形で浸出挙動を整理したが、 SA/V と \sqrt{t} の積と、浸出量が直線関係になる場合、このような考えは妥当であるといえよう。
- 仏、Rhone Valley Nuclear Research Centerの、Z. Andriambololonaらは、セメントの成分であるモルタルが共存する系で、廃棄物ガラス (R7T7) の浸出試験をおこなった。モルタルが存在する場合、 pH は高いにもかかわらず、浸出量は予想値よりも小さな値となった。この場合液中の Si の活量は飽和濃度よりも小さいため、 Si 活量が主な要因とは考えられず、 Ca に富むゲルがガラス表面に発達し、反応を阻害したためであろうと推定した。モルタルがガラス浸出に好ましい影響を及ぼすことを指摘した点が注目すべき点である。

セッションⅢ ガラスの特性 …………… 略

セッションⅣ セラミクス …………… 略

セッションⅤ (SYMPOSIUM C) ACTINIDE CHEMISTRY

- 米、Lawrence Livermore National LaboratoryのR. J. Silvaは、シリカによるU (VI) の収着について発表した。彼は、pHの関数としての UO_2^{2+} の溶解度や、測定された溶解度をもっともよく反映する熱力学データの選定について述べ、さらにシリカの UO_2^{2+} の収着をpHの関数として整理した。このほかNaCl濃度の変化は、収着にとくに影響しないこと、また、炭酸塩が存在した場合、pH 5～10の範囲においては、U (VI) の収着は低下することを示した。
- 米、Los Alamos National LaboratoryのC. J. Chlisholmらは、水溶液系と20% TBP / ドデカン液系それぞれにおいて、U (VI) のモンモリロナイトへの収着挙動を比較し、収着したウラニルの化学種は互いに異なることを示した。さらに、それぞれにおいて、U (VI) 濃度やpHが異なる場合、収着物も異なることが示された。

セッションⅥ 使用済み燃料 …………… 略

セッションⅦ キャニスタ

- 独、kfkのE. SmailosらはMgCl₂水系およびNaCl水系での鋼の腐食試験（1年間、90℃、170℃条件下）をおこなった。その結果、すべての条件下で不均一な全面腐食がみられた。また、いずれにも孔食、すきま腐食、応力腐食割れはみられなかった。腐食速度はNaCl水系の方が小さかった（90℃で6 μm/y、170℃で46 μm/y、MgCl₂水系では、90℃で38～70 μm/y、170℃で200～308 μm/y）。また、MgCl₂水にH₂Sを添加した場合、腐食に大きな影響はみられなかった。

彼らは、岩塩坑処分環境を想定して、MgCl₂水系での試験をおこなっているが、わが国ではMgCl₂型の水は、非常に稀である。一方、NaCl型の水は、わが国の処分環境にも想定されうるので、NaCl型の水におけるデータは重要である。

- ・ 日、IHIのG. Nakayamaらは、ベントナイト共存系において軟鋼の腐食試験をおこなった。ベントナイト/液比=0.1。天然水を模擬するため、 NaHCO_3 1mmol/l、 Cl^- 10ppmに調整している。この条件では、液中にベントナイトのパーティクルが常に浮遊している状態にあるという。結果は軟鋼に孔食とすきま腐食が発生したという。彼らはベントナイトのパーティクルが $\text{Fe}(\text{II})$ を受けとることにより、より腐食のすすみやすい条件が生じたためと考え、ベントナイトを緩衝材に用いた場合、局部腐食がおきやすい条件が生じると述べた。

ポスターセッション

- ・ 米、Argonne National LaboratoryのJ. J. Mazerらは、 SA/V をパラメータとした廃棄物ガラス (SRL131) の浸出試験をおこない、変質層を分析電顕 (AEM) で観察・分析した。(脱イオン水、 90°C 、 $t=10, 100$ 日、 $\text{SA}/\text{V}=10, 50, 100, 1000, 2000\text{m}^{-1}$)。 $\text{SA} \cdot \text{V} \cdot t$ (d/m)で浸出液組成を比較したところ、 $1000\text{d}/\text{m}$ と $2500\text{d}/\text{m}$ では液組成は異なっていた。同一の $\text{SA} \cdot \text{V} \cdot t$ 条件下では、液組成は SA/V にかかわらずほぼ同様の値となった。変質層は試料A ($\text{SA}/\text{V}=10\text{m}^{-1}$ 、 $t=100\text{d}$)と試料C ($\text{SA}/\text{V}=100\text{m}^{-1}$ 、 $t=10\text{d}$)で比較すると、Aの方が厚くなっていた。しかし両者の構造はあまり変わらなかった。これらのことから変質層の厚さと二次変質相の結晶化度は、絶対的な時間に依存すると結論された。
- ・ フィンランド、Technical Research CenterのA. Melandらは、圧縮したNa型ベントナイトと花崗岩地域の地下水との反応試験結果を報告した (75°C 条件下、反応期間、36ヶ月まで、ベントナイトはVolclay, MX 80)。反応後、溶液中の Na^+ 、硫酸イオン、炭酸イオンは増加し、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は減少した。塩化物イオンは変化しなかった。また、 H^+ は減少しpHは上昇した。

Na^+ の増加は、ベントナイト中への Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ の拡散によるものと解釈された。硫酸イオンの増加はベントナイト中への水の拡散による硫黄成分の溶解によるものと考えられた。その拡散係数はおよそ $5 \times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$ とみつめられた。

圧縮ベントナイトを対象に、加熱系で、比較的長期間の試験結果であるという点で、動燃の緩衝材研究の上でも非常に参考となるものである。試験が大気平衡条件下でおこなわれたという点は処分環境と異なっているが、それ以外は、なるべく処分環境に近い系で試験をおこなおうとする努力がなされており、評価できる。

- 英、Harwell LaboratoryのK. A. Bondらは、HATCHESと称する多数の放射性核種に関する熱力学データベースとその管理システムを開発し、その内容を紹介した。HATCHESはPHREEQEとEQ3/6両方に直接データが出力できる補助ソフトウェアであり、そのデータベースにおいては、多くの鉱物についてCompatibilityの検討がなされているとのことであった。
- スイス、ベルン大学のW. R. Alexanderらは、グリムゼルの結晶質岩系テストサイトにおける、核種移行原位置試験の現況を紹介した。この研究は、動燃との共同研究プロジェクトのひとつである。

この研究では、岩盤の亀裂の地質学的、構造的記載をおこない、流水系の水理地質学的特徴、微生物やコロイドの濃度、亀裂の風化変質の進行の程度などに関する調査が実施されている。本研究は1985年末に開始され、これまでに弱い収着性を示す核種 (^{22}Na 、 ^{24}Na 、 ^{85}Sr) についての結果が得られている。主な遅延メカニズムは、イオン交換であることが明らかとなった。これらの野外試験のデータと、室内試験のデータを比較すると、後者の方が保守側の値となっていると述べた。

とくに、微生物やコロイドの調査は、今後の進展に注目すべきである。調査手法などにより深い情報収集が必要であると考える。

セッションⅧ ナチュラルアナログ研究

- 仏、CNRSのF. Gauthier-Lafayeらは、オクロの天然原子炉付近の地層中に存在する有機物質を、石炭岩石記載学的手法で観察・同定した。オクロにおいて、有機物は、Uと核分裂生成物を保持する役割を果たしていたことを明らかにした。その有機物は、ケロジェン、ビチューメン等であり、天然原子炉に近づくにつれて、高分子有機物が減り、パーティクルサイズのグラファイトを含むようになるという。また、ビチューメンは、炉が臨界にあったとき、熱水反応によってケロジェンが液化して生じたものであるという。

天然原子炉において発生した種々の核種と有機物との関係を調べている点でこの研究は興味深い。有機物の同定に対し、石炭の調査、研究において発達してきた手法が有効であることも有益な情報といえよう。

(2) シンポジウムB

(Clays and Hydrosilicates Gels in Nuclear Fields)

セッションI 珪酸塩水和物のゲルと初期結晶化鉱物相

- ・ 仏、CNRSのJ. L. Crovisierらは廃棄物ガラス (R7T7) を1および7日間浸出させ (蒸留水系、250°C、 $SA/V=0.5\text{cm}^{-1}$) ガラスの変質層をSEMおよびTEMにより観察した。試験期間を変化させて、変質層の構造や元素分布を比較した。この結果、変質期間によって、変質層の特徴は鉱物相、元素分布ともに変化することが明らかにされた。

温度が250°Cと、想定される処分環境よりかなり高いことと、大気平衡条件下での試験であることを考えると、報告された結果をそのまま我々の研究に反映することはできない。ただ、変質期間のちがいによって変質相の鉱物相などが変化することは、火山ガラスのナチュラルアナログ研究や、動燃で実施している廃棄物ガラスの変質試験においても明らかとなってきた。結局、鉱物相と共存する水との平衡関係を明らかにする点が、このような研究では最も重要なことであると考え。なお、鉱物相の決定にあたっては、TEMの利用がとくに有効であり、ガラスに限らず、種々の材料の変質物の決定にもっと利用されるべきであると思う。

- ・ 仏、CNRSのS. Ginらは天然の塩水が廃棄物ガラス (R7T7) の浸出に及ぼす影響を、また、二次変質相の鉱物を調べるため、静的浸出試験 (90°C、150°C条件下、 $SA/V=0.7\text{cm}^{-1}$ 、7~91日) をおこなった。塩水は、純粋なNaCl (halite) と、fluid inclusionに富むhaliteをそれぞれ飽和させた液である (後者の液は25mg/l Mg、100mg/l Kを含む)。浸漬液中にMgが存在した場合、変質速度はあまり急激に増大しないという。Mgが存在すると、変質層に、サポナイトが急に生成されるという。

セッションII 粘土鉱物の反応

- ・ 米、OSGSのG. Whitneyは温度の上昇によりスメクタイトがどのように反応するかを、実験により、次の因子を変数として確かめた。

- ① スメクタイトの粒径分布
- ② スメクタイトの組織
- ③ 液/固比
- ④ 液組成

従来の研究にくらべ、とくに、①、②の影響を調べている点がユニークであるといえる。

①については、スメクタイト粒子の横方向の長さや反応速度の間には逆比例の関係があること、②については、スメクタイトが圧縮されて、フレークが積層している場合の方が、

液中に分散している場合より速度が遅くなることを示した。このような研究から、スメクタイトの反応（たとえばイライト化）の厳密な評価にあたっては、粒径や、組織についての記載が必要であること、さらに、動燃において対象とするベントナイト（スメクタイト）について、これらの影響を定量化しておく必要があるといえよう。

- 仏、CNRSのB. VeldeはスメクタイトのI/S混合層鉱物への変換における固相反応に対するカインेटクスを論じた。彼はこの反応において最も大きな影響を与える因子はK濃度、次いで時間であることを明言した。この反応はスメクタイト割合50%の中間段階をばさんで、3つのステージに区分された。さらに、天然事例についてこのプロセスの前半と後半のそれぞれの活性化エネルギーと反応の頻度定数が求められた。また、これらの値は、実験値と大きく異なっていることも示された。

処分環境におけるベントナイト（スメクタイト）の長期耐久性予測にあたっては、天然事例の調査がより重要で、データの蓄積が必要であると感じた。

- スペイン、CSICのJ. Linaresらはスメクタイトのイライト化反応の予察的研究として、スペイン産ベントナイト（95%スメクタイト、他に若干の石英、斜長石、クリストバル石）を出発物質とし、溶液のK濃度を変えて（ $KCl = 0.05, 0.1, 0.5M$ ）変質試験をおこなった。（液/固比 = 1/5、60°C、120°C、175°C条件下、21日）反応速度式が一次反応式で表わされるものとし、彼らは個々のK濃度に対し、時間と温度の関係を求めた。K濃度に応じ、個別にイライト化の温度-時間条件を整理している点がユニークである。この結果によれば、温度が100~140°Cの範囲では、完全にイライト化に必要な時間は10000年以上であるという。

セッションⅢ 粘土鉱物の結晶化学

- スウェーデン、Clay Technology ABのR. Puschらは、1986年から1990年の4年間にわたり、廃棄物容器を包む膨潤性粘土の水熱野外試験を行い、とくにその粘土の物理的挙動について報告した。

粘土は50%カオリナイトと50%膨潤性粘土の混合物であり、さらに50%膨潤性粘土の内訳は35%（全体の）がパーミキュライト、15%（同）がモンモリロナイトである。粘土と容器を模擬したヒータの境界は170°C、ヒータから1mの距離では100°Cであった。0.6MPa条件下であり、粘土の乾燥密度は1.82 g/cm³である。結果は次のとおりである：150°C以上のところでは粘土を構成する膨潤性鉱物は溶解するか、別の鉱物に変化して膨潤性

は失っており、砕けやすい粘土岩のようになっていた。120～150℃のゾーンでは透水係数が3ケタ増大し、膨潤圧は75%低下していた。100～120℃のゾーンでは膨潤性は20%低下するものの、鉱物組成は最初とくらべて変化しなかった。

- 仏、CBAのD. Stammersらは、カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物に対するNP (V)、U (VI)、およびAm (III)の吸着における、pHとNa濃度の影響について報告した。pHの増大またはNa濃度の低下により、吸着量は増大がみられた。AmとUに関しては、これらのプロセスは可逆的であることが明らかとなった。

とくに、Naが核種の吸着を抑制する性質を有することは、緩衝材としてNa型ベントナイトを使用するとすれば留意しなければならない問題で、動燃においても、この影響の定量的評価が必要といえよう。

1-4 所感

まず、個々のテーマについて所感を述べる。

ガラスの浸出(変質)に関する研究では、Crovisierらの研究にみられるように、変質層の構造や構成物質、およびこれらの経時変化を、透過型電顕などを利用して把握しようとする動きが多い。これらは、ガラスの浸出(変質)という現象の本質をとらえようとするものであるといえる。温度、水質、SA/V、時間などを変えた試料について、このような研究をすすめていくことが、長期予測のうえで不可欠であると考えられる。さらに、このような、いわゆる平衡論的アプローチが、ガラス以外の材料研究においても必要になるものと思われる。

核種移行に関する研究では、新しい方向として、有機物共存系での実験的研究やナチュラルアナログ研究が予察的におこなわれつつあることが挙げられる。今後、各国の研究の進展に注目していくとともに、動燃でも研究手法を検討していくべきであろう。

粘土に関する研究では、スメクタイトのイライト化に関する研究が多く発表されたことが、今回の特徴といえる。イライト化反応は、近似的に一次反応で表わそうとする動きが主流になっているが、Veldeのように、反応をいくつかのステップに分けて、個々の活性化エネルギーを求めたり、K⁺濃度を変えて実験をおこない、個々のK⁺濃度条件における一次反応式を個別に提示したりすることが、新しい試みといえる。このほか、スメクタイトの粒径依存性などを検討した研究もあった。しかし、全体としてイライト化のモデル化は、まだ混とんとしているように思われる。個々の因子の影響を定量的に把握していくことを、地道に続けていくことが必要であろう。

MRS会議は、毎年1回秋に開催されているが、この会議では、処理・処分技術に関係あるほとんどすべての材料について、世界各国から多くの成果が発表されるため、効率よく情報収集ができるといえる。また、各分野の第一人者ともいえる研究者が多く参加し、講演するという点も大きな利点である。このような理由から、動燃は、継続してこの会議に参加していくべきであると考えている。

II. Life Prediction of Corrodible Structures

(腐食における構造物の寿命予測)

1. 概 要

本会議は、Life Prediction of Corrodible Structuresと言ひ、構造物の腐食寿命予測をテーマとするNACE（米国腐食学会）主催の国際会議である。報告者（本田）は本会議に出席し、地層処分における炭素鋼オーバーパックスの腐食寿命評価の結果について報告するとともに腐食寿命評価手法等についての情報収集を行った。

- (1) 期間：1991年11月5日～11月8日
- (2) 開催地および会議場：米国，ハワイ州，カウアイ島
- (3) Chairman: Professor R.N.Parkins(University of Newcastle upon Tyne)
Vice Chairman : Dr.R.W.Staehle(University of Minnesota)
Vice Chairman : Professor T.Shibata (大阪大学)
- (4) 参加国および発表件数：米，日，英，独，カナダ，伊，ノルウェー，メキシコ，ユーゴオーストラリア，台湾から49件の発表があった。
- (5) 日本からの参加機関および企業：動燃，東北大，大阪大，大阪府立大，青山学院大，中国工業試験所，日立，IHI，新日鉄，出光，東京ガス，四国総合研究所，クボタ等

2. 報告者の発表内容の概要と発表に対するコメント

報告者（本田）は、これまで実施した研究結果と解析に基づき、炭素鋼オーバーパックスの腐食寿命評価の結果を報告した。その概要は、次のようである。炭素鋼オーバーパックスの腐食プロセスをカソード反応の観点から、酸素による腐食、水の還元による腐食およびバクテリアによる腐食に分け、各々の1000年間の腐食深さを保守的な仮定に基づき算定した。酸素による腐食では腐食の不均一化が想定されるため、極値統計解析の手法を用いて不均一化の程度を評価した。水の還元による腐食量については、動燃の内部および他機関により取得された酸素の殆どない環境での腐食速度のデータから、1000年間の腐食量を算定した。バクテリア腐食については、還元環境で最も影響の大きいと言われる硫酸塩還元菌の活動を仮定した。硫化物のオーバーパックス表面への輸送量を計算し、腐食量を見積もった。これらを合算し、1000年間の炭素鋼オーバーパックスの腐食深さとした。

本報告に対し、バクテリアによる腐食の評価における実験的根拠についての質問があった。バクテリア腐食については、今回の報告は深地層に存在するバクテリアの情報がないために、文献等の情報を参考に、保守的に評価した結果であること、及び実際に我が国の既知のバクテリアは大きさの点からベントナイトを透過することは困難で、かつ温度の点からもバク

テリアの活性が高いとは考え難く、従って既知のバクテリアがオーバーパックスの腐食に及ぼす影響は少ないと考えている旨回答した。なお概括的性能評価報告書にも同様の記述を付加した。

3. 本会議における発表の概要

本会議における発表の概要を示す。オーバーパックスの評価に参考となる事項は詳しく示した。

- プラントの余寿命予測と寿命延長の方法がCortest Columbus TechnologiesのG. H. Kochらにより示された。評価レベルをレベル1（設計、履歴の評価、目視観察）、レベル2（非破壊検査）レベル3（破壊検査）の3段階に分け、各々の評価レベルの適用方法と評価に基づくメンテナンス方法が示された。
- ロッキード社のF. H. Meyerらは腐食モデルによる予測に基づく航空機の寿命延長法について報告した。この腐食モデルは航空機の仕様、使用状態、腐食情報をインプットすることにより塗装状態の予測モジュール、疲労による亀裂の進展モジュール、腐食予測モジュールの予測結果に基づきメンテナンスインターバルを決定するものである。
- 石油タンクのそこ板の外面（アスファルトマット）からの腐食のモニタリング法とモニタリングに基づく寿命予測の方法が、東北電力のS. Sudohにより報告された。交流インピーダンス法が適用され、in-situで5年間以上モニタリングされた。その結果、腐食速度はアスファルトマットの湿潤状態と温度に依存し、経時的に増加することが示された。モニタリングの結果を寿命予測に適用し、厚さ6mmの炭素鋼のそこ板は9年で貫通すると評価された。

この研究で示された交流インピーダンス法の技術は、圧縮ベントナイトのような高抵抗媒体中の金属の腐食情報（例えば腐食速度）を、材料の表面状態を大きく変えることなく、リアルタイムに測定できる利点を持っており、この技術を導入することは今後のオーバーパックス研究に是非必要である。なお日本における交流インピーダンス法の専門家は東北大学の杉本教授と本研究にも関与された東工大の水流教授である。

- ボルタンメトリーと電気化学的ノイズの測定による銅合金製火力発電用海水冷却コンデンサーの局部腐食の検出法がE. M. Garciaらにより示された。
- 燃料ガスからの硫酸の濃縮による火力発電用蒸気再生器の腐食を、3電極式コロージョンモニターを使用してオンラインでモニタリングする方法が、E. M. Garciaらにより示され

た。

- 原子力発電プラント機器のモニタリング技術の現状が I H I の Hirano らにより示された。
原子力発電プラント機器のモニタリング手法として、応力腐食割れには皮膜の破壊—再生に伴う電気化学的ノイズの測定が、ぜい化の検出には冷間溶接（圧着）およびポンチングにより残留応力を負荷したサーベランス試験片の評価が、適用できる事が示された。また 3 軸疲労試験の結果、材料の腐食と環境の影響が疲労曲線に見られることから、疲労の評価においても、実際の熱サイクルと材料の腐食の影響を考慮することが必要とされた。
- Yamakawa（大阪府立大教授）らの開発した、鋼板透過水素測定用のセラミックスセンサーが紹介された。鋼の水素アタックは、高温・高水素分圧下で、鋼が水素を吸収することにより起こり、鋼の水素吸収量に密接に関連する。従って、高温・高水素分圧下での水素吸収量を測定する技術を開発することが、鋼の水素アタック評価の課題であったが、プロトン透過性セラミックス（固体電解質：5 mol% Y_2O_3 - $SrCeO_3$ ）のセンサーを用いて透過水素を電気化学的に高い精度で測定できることが示された。
- 海上プラットフォームのプロセスパイプの寿命予測がノルウェーの Stein Olsen らにより報告された。
- 湿潤ガスによるパイプライン内面の腐食評価結果が紹介された。
- 石炭ボイラーのスーパーヒーターチューブの腐食寿命予測が I H I、新日鉄から発表された。
- 腐食損傷の確率的アプローチの歴史的経緯と理論について Shibata（大阪大学）より解説がなされた。腐食損傷の確率的アプローチの歴史的経緯として、Evans により腐食の確率的性質が指摘され、Aziz の先駆的研究（極値統計をアルミニウムの孔食分布に適用）を経て、腐食の確率的性質が導入されることで実験室のデータと実機の腐食データを繋ぐ事が出来るようになったことが示された後、腐食損傷と腐食寿命の予測に対する極値統計の適用の現状が解説された。
- 極値統計解析を用いた給湯配管材としての銅—スズ合金の孔食寿命予測の結果が東京ガスの Watanabe らにより示された。実験室での加速試験（塩化物濃度を高めて腐食を加速）により、最大侵食深さ（極値）と時間の関係が対数則で示された。この対数則から導かれた腐食寿命に、加速の程度を示す係数を乗じることにより実機の腐食寿命が予測された。
- イタリアの Gusmano らにより 3 種の銅—ニッケル系合金とアルミ黄銅の熱交換器材料のすきま腐食発生の可能性が議論された。

- ステンレス鋼の耐大気腐食性が長期の大気暴露試験の結果から日金工のSatoらにより比較された。溶液中の孔食同様、CrとMoの含有量の低下とともに耐食性も低下することが示された。
- クボタのKatanoらにより海成粘土中の炭素鋼配管の腐食寿命予測結果が示された。基本的なモデルはべき乗則 ($P = K T^n$: P最大侵食深さ、T時間、K及びn定数) で示され、統計的な手法により、定数 (K及びn) が算定された。定数Kが環境の腐食性と相関を持つとき定数nは重回帰分析の手法を用いることにより求められるとされた。また海成粘土の有無によらず定数nは0.4であることが示された。

この研究は鉄・鋼のナチュラルアナログによるモデル開発の方向を示している。経験的モデルの定数を、極値統計法・重回帰分析等の手法を用いて、環境条件の関数として整理していくことにより、オーバーパック寿命予測のための経験的モデルの開発が可能と考えられる。また本研究の一部として、海成粘土中に含まれる硫化物の酸化 (硫酸イオンの生成) によるpHの低下が報告された。未精製のベントナイト中には、かなりの量の硫化物が含まれることから、酸化によるpHの低下現象について調査しておく必要がある。Katanoらは海成粘土に過酸化水素を添加し、強制的に硫化物を酸化することにより、低下するpHを推定した。

- 土壌埋設鋼管の交流インピーダンス法による腐食速度の測定結果が、オーストラリアのH. J. Frittらにより報告された。
- 米BPRIのB. C. Syrettらにより、従来の保護電位は保守的過ぎるとして、孔食電位の新しい概念が提案された。

これまではアノード分極により不動態が破壊し、腐食電流が増加する電位 (孔食電位) を孔食の起こる臨界電位とする方法と、いったん孔食を発生させた後に電位を下げ不動態化する電位 (保護電位) を孔食の起こる臨界電位とする方法があった。しかしこれらの方法は電位のスイープ速度や孔食の大きさに依存するため従来大きな誤差を含んでいた。

Syrettらは誘導時間を長くとした孔食電位 (孔食電位のうち最も卑な値) と孔食の成長を最小限に抑えた保護電位 (保護電位のうち最も貴な値) は一致し、その電位以下では孔食は起こらないとした。

しかし、会場から、孔食電位は確率的な分布を持つため、一定の電位に収束するとは言えないこと、実際に工学的にこの概念を適用するときには、孔食の保護電位より、すきま腐食の発生臨界電位の方が低いことを考慮すべき等の指摘があった。

オーバーパックの場合にはベントナイトおよび腐食生成物等によりすきま構造ができること、一般に孔食の発生臨界電位より、すきま腐食の発生臨界電位のほうが卑なところから、局部腐食の発生臨界電位としてはすきま腐食の再不動態化電位を用いるべきである。

- IHIのAkashiらにより定電流加速試験とガンベル分布モデルを適用した炭素鋼オーバーパックの寿命予測手法が提案された。

定電流加速試験のデータを極値統計法で解析し、平均腐食量とガンベル分布（不均一腐食の最大侵食深さの分布）のパラメータ（位置パラメータおよび尺度パラメータ）の関係を求め、2万本のオーバーパックのうち1本か貫通する確率での孔食係数を4.479と推定した。

現在、我々は平均腐食量を与える数学モデルを開発している。このモデルに、Akashiらのガンベル分布モデルを組み込めば、不均一腐食の評価も可能であろう。

- 高レベル廃棄物貯蔵タンクの材料として、ステンレス鋼Type304Lの適用性が米のB. J. Wiermaらにより評価された。現在の貯蔵タンクは炭素鋼で出来ており、水酸化物のインヒビターを加え防食しているが、大気中から炭酸ガスが溶解しpHが低下するため、インヒビターを追加しなければならず、廃棄物の増加およびコストの増加が問題となった。

そこでインヒビター添加による廃棄物の増加およびコストの増加を防止するため、ステンレス鋼Type304L、高ニッケル合金Incoloy825が候補材料として評価された。放射性廃棄物は無機塩のスラリーと洗浄液等からなる。インヒビターを加えない模擬廃棄物中で評価を行った結果、炭素鋼は水線腐食(Water-Line Attack: 構造物と水面の接する部分に生じるメニスカス部が、酸素の供給が多くなるためマクロカソードとなり、そのやや下部がマクロアノードとして選択的に腐食する現象)を起こすが、ステンレス鋼Type304L、高ニッケル合金Incoloy825の耐食性は十分と評価された。

- 発電所の蒸気配管のエロージョンの評価結果、油井環境での2相系ステンレスの耐食性評価が紹介された。
- 天然ガス、石油精製プラント等で問題となるSulfideを含むAmine中の炭素鋼の腐食挙動が評価され、アミンの分解生成物が腐食加速の効果が大きいことが示された。
- 新日鉄のItoから電気化学的な構造物のモニタリング法が概説された。腐食速度のその場測定は一般に測定対象の分極抵抗を測定することによりなされるが、直流分極による測定では、界面の変化、液抵抗成分およびノイズを伴うため誤差が大きいとしたのち、交流インピーダンス法に代表される電圧・電流の摂動の過渡応答測定により、直流分極の誤差

の問題が解決され、さらに拡散律速過程と表面反応過程を分離しようとした。

交流インピーダンス法によるモニタリングの例として潮汐帯の港湾鋼構造物、塗膜下の鋼構造物およびコンクリート中の鉄筋の腐食速度の測定例が示された。

- コンクリートの炭酸化について米のA. M. Vaysburdが報告した。

コンクリート中の鉄筋はコンクリート空隙水の高pH（12程度）のために、不動態化しており、殆ど腐食しないが、コンクリートが炭酸化することによりコンクリート空隙水のpHが低下し、脱不動態化して腐食する。さらに腐食生成物による体積膨張によりコンクリートが破壊する。

この報告ではコンクリートの炭酸化現象を、物質の透過性、セメント量、水/セメント比、硬化の効果の観点でレビューし、評価の方法（微小部観察、pHインディケータ、X線回折、熱分析）が示された。

- 住金工のMiyukiらにより、交流インピーダンス法による測定に基づく鉄筋コンクリートの寿命予測結果が報告された。Miyukiらは鉄筋の腐食生成物による体積膨張でコンクリートが破壊するまでの時間を鉄筋コンクリートの寿命と設定した。寿命予測モデルは以下の式で示される。

$$t_c - t_1 = wc/v$$

t_c : 鉄筋コンクリートの全寿命

t_1 : 腐食開始までの時間

wc : 鉄筋の腐食生成物によりコンクリート破壊に到る臨界腐食量

v : 腐食速度

t_1 の腐食開始までの時間は、鉄筋表面の塩化物濃度が臨界濃度に達するまでの時間とされ、コンクリート中の塩化物の輸送方程式を解くことにより求められた。交流インピーダンス法により、 v の腐食速度をもとめることにより、 t_c の鉄筋コンクリートの全寿命が評価された。

- オーストラリアのW. R. Graceらによる海用コンクリート中の塩化物の輸送を扱う数学モデルが紹介された。
- 短いクラックの成長速度に基づく寿命予測がP. L. Andresenらにより報告された。彼らの主張は、短いクラックはゆっくりと進展し、このゆっくりとした進展段階が応力腐食割れの生起時間にあたり、臨界大きさ（20から50 μ m程度）まで成長すると速い速度で割れが進展するというものであった。

しかし研究者によりかなり意見が異なり、激しい議論が展開された。応力腐食割れについては未解明点が多く、特にその生起過程はほとんど解明されていないようである。

- 米のD. G. Atteridge らによるステンレス鋼の鋭敏化と鋭敏化したステンレス鋼の粒界割れ (IGSCC) の研究が紹介された。
- 大阪府立大のYamakawaらにより塩化物溶液 (塩化マグネシウム溶液) 中における304ステンレス鋼の応力腐食割れに伴う電気化学ノイズについて報告された。このノイズは3タイプに分類された。一つのタイプとして、大きい不規則なノイズが観測された。このノイズはピットの生起に対応するとされた。規則的な矩形のノイズも観測され、これは応力腐食割れの進展に対応するとされた。さらに規則的な矩形の波形に小さな振動が重畳したノイズが観測された。小さな振動は表面近傍の皮膜の破壊と再生に、規則的な矩形のノイズは内部への割れの進展に対応するとされた。
- 米カリフォルニア大のT. M. Devineらによるステンレス鋼オーバーパックの溶接部の組成と微組織の観察に基づく鋭敏化の評価が報告された。溶接材としてType308が検討の対象とされた。オーステナイト-フェライト ($\gamma-\alpha$) 2相系のステンレス鋼の耐鋭敏化性は、 $\gamma-\alpha$ 境界領域の量と、 $\gamma-\alpha$ 境界領域がいかに微細に分布しているかによるとされた。オーステナイト安定化元素 (Ni) に対するフェライト安定化元素 (Cr) の比 (Cr/Ni) が増加すると $\gamma-\alpha$ 境界領域の量が増加し、耐鋭敏化性は向上するが、非凝集性の境界領域の増加は逆に耐鋭敏化性の低下を招くとされた。また溶接金属中のフェライト組織の量が増加すると脆い σ 相や α' 相が析出し、機械的性質が悪くなるとされた。本報告では、 Cr/Ni 比として1.43以上、1.67以下が適正とされた。
- 中工試のNishimuraらは、ステンレス鋼Type316の応力腐食割れに及ぼす鋭敏化温度の効果について定荷重法で調べた結果を報告した。Nishimuraらは、腐食伸び曲線から得られる定常伸び速度と破断時間の両対数が直線関係になることから、定常伸び速度が破断寿命予測パラメータになることを示した後、鋭敏化したType316の定常伸び速度を測定し、950℃付近で最も酷しい鋭敏化を受けることを示した。
- 東北大学のShoujiらは希薄塩化物溶液中における応力腐食割れのカソード防食について報告した。鋭敏化したステンレス鋼Type304を供試材としてSSRT法によりSCC発生の可能性の電位依存性を評価した。SCC発生の可能性の指標としては、大気中で破断に到る伸びと腐食環境中で破断に到る伸びの差を大気中で破断に到る伸びで除した値を用いた。これらの評価から適当なカソード防食の電位域を示した。またShoujiらスムーズな試

試験片とプレクラックをいれた試験片のカソード防食電位域を比較し、プレクラックをいれた試験片の方が、適当なカソード防食の電位域が狭いことを示した。

4. 所 感

まず測定技術で注目されることは交流インピーダンス法が広く使用されつつあることである。交流インピーダンス法は決して新しい技術ではなく、20年以上前から腐食反応の評価解析に用いられてきたが、その測定は極めて煩雑でデータを取得するのに膨大な時間がかかるため、一部の研究者のものであった。しかし近年、高速のインピーダンスアナライザーが市販され測定が容易になったこと及びインピーダンス軌跡の一部を利用して金属の表面状態を変えずに、腐食速度をin-situで測定する技術が確立されたことにより、広く普及しはじめたと思われる。オーバーパックの研究においても圧縮ベントナイト中での腐食速度をin-situで測定することおよび金属界面での素反応の解析は大きな課題であったが、この交流インピーダンス法の適用により解決されると思われる。

また寿命予測手法に関する研究では、定電流加速試験とガンベル分布モデルを適用した炭素鋼オーバーパックの寿命予測手法の研究と経験的モデルの定数を環境条件の関数として整理し、土壌中の金属の寿命を予測する研究が興味深いものであった。

従来、一般工業界では腐食寿命評価は、短期の試験結果を経験則（対数則及びべき乗則）に基づき外挿することにより求められてきた。しかしオーバーパックの場合、健全性の期待される期間が、一般工業界の構造物と比較し極めて長い（数百年以上）ため、短期の試験結果の外挿は精度の点で問題がある。従ってこの時間の壁を越えるために、何らかの手段が必要とされるが、その一つの試みが定電流加速試験である。この研究における課題は、加速の妥当性の証明とオーバーパック周辺環境の経時的変化（酸化性⇒還元性）の反映であろう。時間の壁を越える手段の一つとして、ナチュラルアナログ研究も挙げられる。経験的モデルの定数を、極値統計法・重回帰分析等の手法を用いて、環境条件の関数として整理していく手法は、金属のナチュラルアナログ研究の方向性を示していると思われる。長期のデータを経験則にあてはめ、予測を行うことは、大きな外挿を伴わないことから説得力を持つものと思われる。そのためには、地道なデータの蓄積が必要とされよう。蓄積されたデータは腐食メカニズムに基づくモデルの確証にも役立つものである。

本会議は、構造物の腐食寿命予測に焦点を絞ってNACE（米国腐食学会）が主催した最初の国際会議で、オーバーパック研究のテーマとも一致するものであった。従って、オーバーパ

ックの研究を進める上で貴重な情報を得ることができた。我々の技術情報の入手先は、ともすれば地層処分研究の分野に偏りがちであるが、最新の情報を広く集め、動燃の研究に適用していくためには、地層処分研究の枠にとらわれず、本会議のように各研究の基礎となる学問分野（例えばオーバーパック研究であれば腐食科学）の会議に参加していくことが重要であろう。

Ⅲ. 出張者の行程

III-1 EMRS Fall Meeting等

出張者：亀井玄人

河村和廣（環開部 環境技術第1開発室）

年月日	曜	訪問先・会議名等	記 事
3.11.2	土		成田発
3	日		ストラスブール着
4	月	└ EMRS	
5	火	└ Fall Meeting	
6	水		
7	木	└	ストラスブール→パリ（移動）
8	金	ラ・アグ再処理工場	パリ→シェルブール・施設見学・シェルブール→パリ
9	土		パリ発
10	日		成田着

III-2 Life Prediction of Corrodible Structures

出張者：本田 明

年月日	曜	訪問先・会議名等	記 事
3.11.4	月		成田～ホノルル～カウアイ
5	火	└ 「腐食における構造	
6	水	└ 物の寿命予測」の	本人発表
7	木	└ 国際会議参加	
8	金	└	
9	土		カウアイ～ホノルル
10	日		ホノルル～成田