



# オーバーパック候補材料の局部腐食発生臨界条件の評価

谷口 直樹 本田 明 川崎 学\*  
石川 博久

東海事業所環境技術開発部  
\*検査開発株式会社

資料番号: 93-12

An Assessment of Critical Condition for the Initiation of  
Localized Corrosion of Candidate Materials for Overpacks

Naoki Taniguchi Akira Honda Manabu Kawasaki\*  
Hirohisa Ishikawa  
(Waste Technology Development Division, Tokai Works  
\* Inspection Development Corporation)

地層処分におけるオーバーパック候補材料としてあげられている炭素鋼とチタンについて、局部腐食の発生条件を電気化学的手法を用いて評価した。試験結果から、炭素鋼の孔食/すきま腐食発生臨界電位は塩化物イオン上昇とともに卑化し、pHおよび炭酸イオン濃度の上昇とともに貴化することが確認された。また、高密度の圧縮ベントナイト中では孔食/すきま腐食の前提となる不動態化が起こりにくいことがわかった。チタンについては、塩化物イオン濃度および温度の上昇とともにすきま腐食が発生しやすくなることが確認された。また、純チタンよりGrade12チタン合金のほうがすきま腐食に対して耐食性に優れていることがわかった。

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、オーバーパックには数百年以上放射性核種を封じ込める機能が期待されており、その候補材料として炭素鋼およびチタン等があげられている<sup>1)</sup>。

炭素鋼はある程度の速度で腐食するが、局部腐食を起こしにくいという特徴を有する。しかし、ある程度アルカリ性で、かつ酸化性の環境では不動態化する。さらに塩化物イオン等の不動態破壊型のアニオンが存在すると、不動態皮膜が破壊されて孔食やすきま腐食等の局部腐食を起こす場合がある<sup>2),3)</sup>。処分環境では緩衝材であるベントナイトにより、弱アルカリ性の環境がもたらされることが想定されるため<sup>4)</sup>、炭素鋼が不動態化する条件や局部腐食の発生条件を把握しておく必要がある。

一方チタンは、ほとんどの天然環境で金属表面に高耐食性の不動態皮膜を形成し、皮膜が健全な限り腐食速度はきわめて小さい<sup>5)</sup>。この特徴を生かすためには局部腐食の起こらない条件でチタンを使用することが重要である。

以上のことから、これらの材料について局部腐食の発生臨界条件を評価することが重要となる。これまでに、炭素鋼については孔食とすきま腐食について、発生臨界電位をそれぞれアノード分極試験および再不動態化法により評価してきた。また、チタンについては最も発生しやすいと考えられるすきま腐食の発生臨界条件を再不動態化法によって評価してきた。再不動態化法は一度発生/成長したすきま腐食が停止するときの条件を求める方法で、辻川らにより、すきま腐食発生臨界条件の評価法として提案された<sup>6)</sup>。すきま腐食の再不動態化電位には、一般に次の特徴がある<sup>6),7)</sup>。

- ① 臨界深さを超えて成長したすきま腐食については成長度合いに依存せず求められ、すきま構造の特性値と見なせる。
- ② すきま腐食発生下限界電位に一致するため、すきま腐食の停止臨界電位であるとともに発生臨界電位と見なせる。

以下に炭素鋼とチタンについての局部腐食発生臨界条件の評価の概要を示す。

## 2. オーバーバックの置かれる環境<sup>1)</sup>

腐食とは、金属とその金属が置かれる環境との化学的相互作用であるから、金属の腐食挙動は、その金属が置かれる環境条件に基づいて評価される。本稿に示すオーバーバック候補材料の局部腐食発生臨界条件の評価は、以下に示すような環境を想定して、行われた。

### (1) 温度

オーバーバックの表面温度は、ベントナイトの変質防止のため100℃を越えないように処分場の設計で配慮されることが考えられている。オーバーバックの周囲の温度は、ガラス固化体の発熱により処分直後に徐々に上昇し、数十年程度で最高温度に達する。その後、時間とともに低下し、最終的に周囲の岩盤の温度（50℃程度）とほぼ等しくなると予想される。

### (2) 溶存酸素濃度

深部地質環境は、本来地下水の溶存酸素が非常に少ない還元性の環境と考えられる。しかし、処分場の掘削により大気を持ち込まれ、また、緩衝材にも大気を取り込まれていることから、処分場埋め戻し直後は比較的酸素の多い酸化性の環境であると考えられる。その後、オーバーバックの腐食による酸素の消費等により、徐々に元の還元性環境に戻ると考えられる。

### (3) 地下水の化学的条件

日本においては処分場のサイトが決っていないため、地下水の化学的条件が特定されていない。一般に日本の地下水は、淡水から海水レベルまでのイオン濃度で、その濃度は場所によって異なる。ただし、オーバーバックと接触する地下水のpHは、ベントナイトの化学的緩衝性により中性から弱アルカリ性になると想定される。

## 3. 炭素鋼の局部腐食発生臨界条件の評価

地層処分環境を想定した炭素鋼の局部腐食発生条件に関する研究例としてMarsh<sup>2)</sup>らの研究等があげられる。しかし、種々の温度、溶液組成に対してデータは不十分である。特に、処分開始初期の酸化性の環境がもたらされる期間はオーバーバック表面は比較的高温になると想定され、80℃以上でのデータを取得する必要性が指摘されている<sup>3)</sup>。また、天然環境において、炭素鋼の不動態化を促進する代表的イオンとして炭酸イオンがあげられており、不動態皮膜を破壊する代表的イオンとして塩化物イオンがあげられている<sup>4)</sup>。そこで今回、炭酸イオンおよび塩化物イオンを含む80℃の水溶液中で、炭素鋼のアノード分極特

表1 アノード分極試験条件

|                                             |                      |
|---------------------------------------------|----------------------|
| $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ (ppm) | 60, 600, 6000        |
| $[\text{Cl}^-]$ (ppm)                       | 10, 100, 1000, 20000 |
| pH                                          | 8~11                 |
| 温度 (°C)                                     | 80                   |

性、局部腐食（孔食、すきま腐食）発生臨界電位を測定するとともに、これらの電位におよぼすイオン濃度、pHの影響を評価した。また、圧縮ベントナイト中における炭素鋼の電気化学特性はほとんど知られていないことから、2種類の密度の圧縮ベントナイト中で炭素鋼のアノード分極特性を測定した。

### 3.1 実験方法

試験片の材質として炭素鋼SM400B (C:0.14, Si:0.22, Mn:1.12, P:0.016, S:0.004%)を用い、試験片の表面を、エメリー #800の湿式研磨およびアセトン脱脂の処理を施した。

#### (1) アノード分極特性、孔食電位の測定

試験液は所定のイオン濃度になるように炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、塩化ナトリウムで調製し、高純度窒素ガスを通気して溶存酸素を除去した。塩化物イオン濃度については、海水レベルまでを想定した。炭酸イオン濃度については、日本の地下水中（温泉等を除く）の濃度の最大レベルまでを想定した<sup>5)</sup>。試験液の条件を表1に示す。pHの調整は、添加する炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合を変えることにより行った。測定手順は次のとおりである。試験片の電位をポテンシオスタットを用いて20mV/minの速度で掃引してアノード分極曲線を測定した。炭素鋼が不動態化する場合、分極曲線から活性態の電流ピークに対応する電位を不動態化電位 $E_p$ とし、孔食発生に伴う電流値の急激な上昇が開始する電位を孔食電位 $V_c$ とした。

#### (2) 圧縮ベントナイト中における炭素鋼のアノード分極挙動

炭素鋼試験片を乾燥密度1.5g/cm<sup>3</sup>および0.5g/cm<sup>3</sup>の圧縮ベントナイト（クニゲルV1）中に埋設したのち、ベントナイトを高純度窒素ガスで脱気した全炭酸イオン6000ppm、塩化物イオン1000ppm、pH10の水溶液で飽和させた。次に、炭素鋼試験片の電位を負方向に0.15mV/minの速度で掃引し、アノード分極曲線を測定した。

#### (3) すきま腐食発生臨界電位の測定

1) pH、炭酸イオン濃度および塩化物イオン濃

度をパラメータとしたすきま腐食再不動化電位  $E_{Rrev}$  (以下「 $E_R$ 」という。) の測定

炭素鋼試験片にポリサルホンすきま形成材をボルト/ナットにより締めつけ、炭素鋼/ポリサルホンですきまの形成された試験片を試料電極として用い、辻川らの方法<sup>6)</sup>により  $E_R$  の測定を行った。試験条件を表1に示す。

2) すきま腐食成長度合いをパラメータとした測定

測定法によって  $E_R$  測定値が変化するかどうかを確認するために、試験片への通電量を変えることにより、すきま腐食成長度合いをパラメータとして  $E_R$  を測定した。

3) すきま腐食発生下限界電位  $V_{crev}$  の測定

今回用いた水溶液中において、炭素鋼に  $E_R$  をすきま腐食発生臨界電位として適用することが可能かどうかを確認するため、以下の方法ですきま腐食発生下限界電位を測定し、 $E_R$  との比較を行った。全炭酸濃度6000ppm、塩化物イオン濃度1000ppm、pH10の溶液にすきま試験片を浸漬させた後、種々の電位に保持し、所定時間後に試験片を解体して、すきまの形成されていた部分を目視観察し、1000時間以内ですきま腐食発生のない上限の電位を  $V_{crev}$  とした。

### 3.2 結果と考察

(1)  $E_R$  のすきま腐食成長度合い依存性

すきま腐食の成長度合いをパラメータとした試験の結果、最大浸食深さが約40  $\mu\text{m}$  以上では  $E_R$  の浸食深さへの依存性は認められなかったが、40  $\mu\text{m}$  より浅い浸食深さのすきま腐食については測定値にばらつきが認められた。通常の試験におい

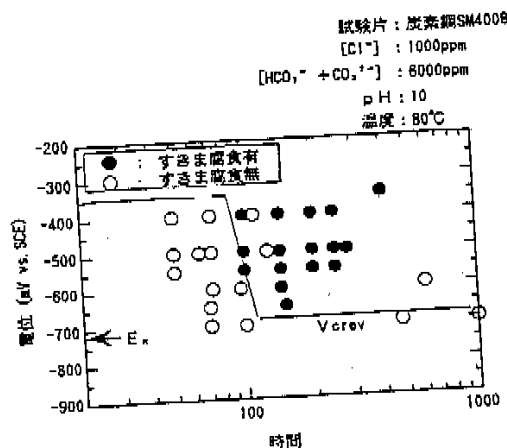


図1 定電位保持試験による炭素鋼のすきま腐食発生下限界電位  $V_{crev}$  の測定結果

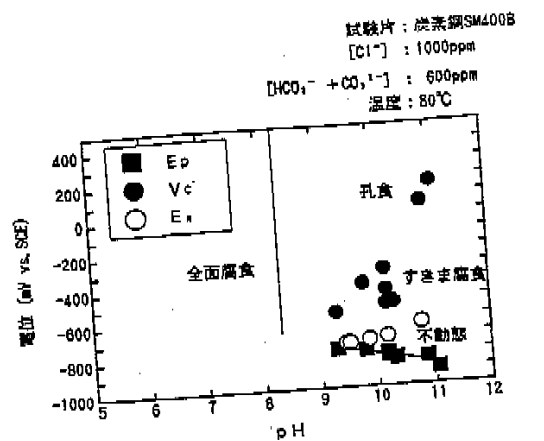


図2 NaCl- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  水溶液系における炭素鋼の電位-pH実測腐食図の一例

ては最大浸食深さは70  $\mu\text{m}$  程度であり、十分に成長したすきま腐食であることが確認された。

(2)  $V_{crev}$  と  $E_R$  の比較

図1に定電位試験による  $V_{crev}$  測定結果を示す。  $V_{crev}$  は約-700mVと求められ、同様の溶液を用いて測定された  $E_R$  (-720mV) とはほぼ一致する。したがって本試験で用いた水溶液中で、 $E_R$  をすきま腐食発生臨界電位として適用することが可能であることが確かめられた。

(3) 炭素鋼の実測腐食図

$E_p$ ,  $V_{c'}$ ,  $E_R$  をpHに対してプロットして電位-pH実測腐食図を作成した。図2に本試験結果から得られた電位-pH実測腐食図の一例を示す。  $V_{c'}$  はpHの上昇とともに貴になった。また  $E_R$  についてもpHの上昇とともに貴になる傾向が認められたが、不動化電位付近の単な値であった。他の条件の溶液においても、 $E_R$  は同様に単な値にとどまった。

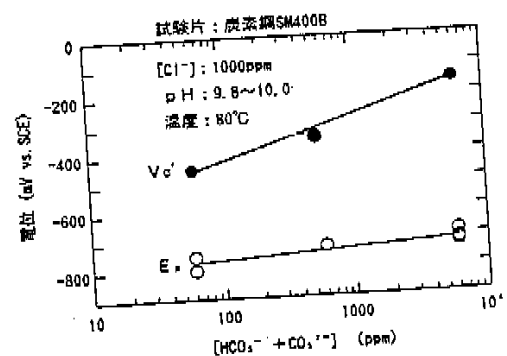


図3 NaCl- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  水溶液系における炭素鋼の  $V_{c'}$ 、および  $E_R$  の炭酸イオン濃度依存性

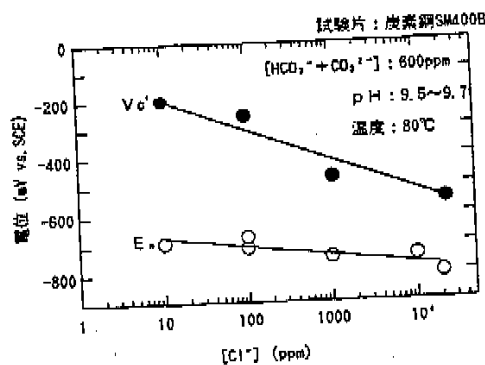


図4 NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub>水溶液系における炭素鋼のVc'、およびERの塩化物イオン濃度依存性

#### (4) Vc', ERの炭酸イオン濃度、塩化物イオン濃度依存性

図3、図4にVc', ERの炭酸イオン濃度、塩化物イオン濃度依存性を示す。Vc', ERともに炭酸イオン濃度の上昇とともに負になり、塩化物イオン濃度の上昇とともに卑になる傾向が認められた。このことは、塩化物イオンが不動態を破壊して局部腐食の発生を促進する作用を持つものに対して、炭酸イオンは局部腐食の発生を妨げるように作用することを反映していると考えられる。

#### (5) 圧縮ペントナイト中での炭素鋼のアノード分極挙動

図5に圧縮ペントナイト中でのアノード分極曲線を示す。ペントナイト密度によって異なるアノード分極挙動が示された。密度0.5g/cm<sup>3</sup>では、-820mVで活性態のピークが観察された後に電流密度は減少して不動態化を示唆する分極挙動が観察され、-600mVで電流が急激に上昇した。一方、密度は1.5g/cm<sup>3</sup>では、不動態化を示唆する電流の

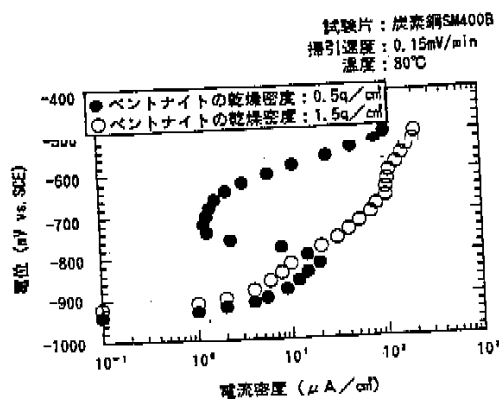


図5 圧縮ペントナイト中での炭素鋼のアノード分極試験結果

低下はなく、電位に対して電流は単調に増加した。以上のことから、高密度のペントナイト中では炭素鋼は不動態化しにくいと考えられる。

#### 4. チタンの局部腐食発生臨界条件の評価

チタンのすきま腐食の発生に対しては、温度と環境中の塩化物イオン濃度の影響が大きいとされている<sup>10),11)</sup>。そこで、温度と塩化物イオン濃度に関するすきま腐食発生限界条件を求めるために、再不動態化法による試験を実施した。

##### 4.1 測定方法

工業用純チタン(以下「純Ti」という。)、ASTM Grade12チタン(以下「G12Ti」という。)について、脱気したNaCl溶液中で、金属/金属すきまの再不動態化電位ER、および環境側の臨界条件として再不動態化温度TRと再不動態化NaCl濃度CRを測定した。金属/金属すきまは2枚のナット状試験片を重ねてチタン製のボルトで締めつけることにより構成した。

100°C、25%NaCl溶液中で試験片の電位を-0.2V (vs. SCE) に保持してすきま腐食を強制的に発生/成長させたのち、試験片電位、温度またはNaCl濃度を徐々に低下させ、すきま腐食の成長が停止(再不動態化)する条件を求めた<sup>12)</sup>。TRおよびCRの測定においては、試験を通じて試験片の電位を-0.2V (vs. SCE) に保持した。

##### 4.2 測定結果

###### (1) ERの測定結果

100°CのNaCl溶液中でNaCl濃度をパラメータとしてERを測定した。図6にNaCl濃度とERの関

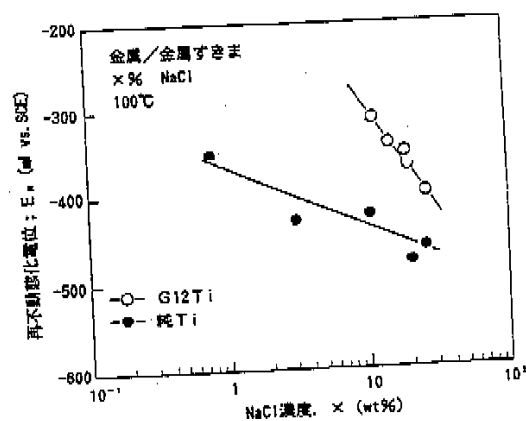


図6 純TiとG12TiでのNaCl濃度とERの関係<sup>12)</sup>

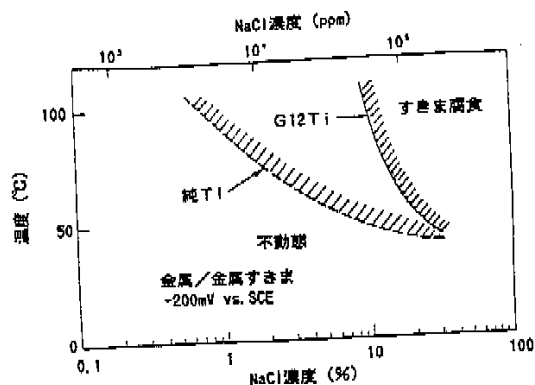


図7 純TiとG12Tiの温度、NaCl濃度に関するすきま腐食マップ<sup>(1,2)</sup>

係を示す。NaCl濃度の上昇とともに $E_R$ が単化する事が確認された。また、純TiよりG12Tiのほうが $E_R$ が貴であり、すきま腐食に対する耐食性に優れていることがわかった。

## (2) $T_R$ および $C_R$ の測定結果

種々の温度、NaCl濃度で $T_R$ および $C_R$ を測定し、図7に示すようなすきま腐食マップを作成した。この結果からも、純Tiに比べてG12Tiのほうがより、高温・高塩化物濃度側でもすきま腐食は発生せず、すきま腐食に対する耐食性に優れていることがわかった。

## 5. おわりに

オーバーバックの候補材料としてあげられている炭素鋼とチタンについて、局部腐食発生臨界条件を評価した。炭素鋼については、塩化物イオンと炭酸イオンを含む水溶液中でアノード分極試験および再不動態化法により局部腐食発生臨界電位を測定するとともに、圧縮ベントナイト中でのアノード分極特性を調査した。チタンについては、再不動態化法により、塩化物と温度に対するすきま腐食の発生臨界条件を評価した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 炭素鋼の $V_c$ 、 $E_R$ ともに炭酸イオン濃度の上昇とともに貴化し、塩化物イオン濃度の上昇とともに単化する傾向が認められる。
- (2) 高密度の圧縮ベントナイト中では、炭素鋼は不動態化しにくい。
- (3) 純TiとG12Tiの $E_R$ は、NaCl濃度の上昇とともに単化する。
- (4) 純TiよりG12Tiのほうが、すきま腐食に対する耐食性に優れている。

なお今後、炭素鋼については、圧縮ベントナイト中において孔食/すきま腐食生起の前提となる不動態化挙動を調査する。一方チタンについては、すきま腐食発生臨界条件のデータ取得を継続するとともに還元条件下での不動態皮膜の安定性を評価する課題に取り組む予定である。

## 参考文献

- 1) 石川博久、木田 明、他：オーバーバックの候補材料選定と炭素鋼オーバーバックの寿命評価、PNC TN 8410 92-139 (1992)。
- 2) G.P.Marsh, I.W.Bland, et al.: European Appl. Res. Rept-Nucl. Sci. Technol. 5 [2], 223 (1983)。
- 3) 山名 忠：電気化学52, No.4, 224 (1984)。
- 4) 油井三和、柴田雅博、他：高レベル廃棄物の人工バリアシステムによる地下水の化学的緩衝作用とモデル化、PNC TN 8410 92-162 (1992)。
- 5) S. Henriksson, K. Petterson, "Suitability of Titanium for a Corrosion Resistant Canister Containing Nuclear Waste, KBS Report No.11, Sweden (1977)。
- 6) 辻川茂男、久松敏弘：防食技術29, 37 (1980)。
- 7) 辻川茂男、張恒、他：防食技術32, 97 (1980)。
- 8) J.P.Simpson and P.H.Vallotton: NAGRA Technischer Bericht 86-25 (1984)。
- 9) 動力部・核燃料開発部：地層処分開発の現状、PNC TN 1410 91-009 (1991)。
- 10) K.Nuttall, J.A. Chadha, et al.: Engineered Barrier Research in Canada, Siting, Design and Construction of Underground Repositories of Radioactive Wastes (Proc. Sympo, Hannover, 1986), IAEA Vienna (1986)。
- 11) T.M.Ahn: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol15, p.761 (1983)。
- 12) 野高昌之、石黒勝彦、他：日本原子力学会「昭和62年秋の大会」要旨集L11 (1987)。