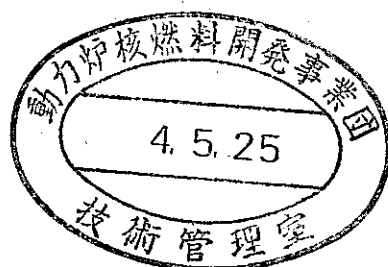


# オーバーパック寿命予測手法の評価

(平成3年度 委託研究成果報告書)



1992年2月

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

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

# オーバーパックスの寿命予測手法の評価\*

## 要旨

これまで動燃事業団が実施してきたオーバーパックスに関する研究成果についてレビューし評価を行った。方法は、腐食防食協会の中に専門家による委員会を設置し、動燃事業団が作成した資料をもとに審議するかたちをとった。腐食科学の観点から、材料選定の考え方、実験手法、寿命評価手法および用語等について検討の上、各委員の意見を取りまとめた。また、今後実施すべき研究課題も抽出した。

動燃の研究は、現時点としては概ね妥当であると評価できる。但し、今後、力を注ぐべき研究課題が残されている。本書が、今後の研究開発の過程で利用され、オーバーパックスに関する研究に役立つことを期待するものである。

なお、本書の構成は以下のとおりである。

- ・第1章 オーバーパックスの寿命予測手法についての評価結果
- ・第2章 今後の研究課題
- ・添付資料 動燃事業団が実施したオーバーパックスに関する研究成果

---

\*本報告書は、(社)腐食防食協会が動力炉・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。

## Review of the Method for Life Prediction of Overpack\*

### Abstract

The study performed by Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation(PNC) on the corrosion of overpack was reviewed by the review committee organized in Japan Society of Corrosion Engineering(JSCE). The method for selection of candidate materials, experimental work and life prediction were checked from the viewpoint of corrosion science. The comments were made on the PNC's study by the review committee. In addition, the subjects of future study were pointed out.

This report describes the results of this review.

---

\*This work was performed by Japan Society of Corrosion Engineering under the auspice of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

「オーバーパック寿命予測手法の評価」研究委員会 委員

主査 辻川 茂男 東京大学工学部 教授

小玉 俊明 金属材料技術研究所環境性能研究部第4研究室 室長

柴田 俊夫 大阪大学工学部 教授

杉本 克久 東北大学工学部 教授

瀬尾 眞浩 北海道大学工学部 教授

水流 徹 東京工業大学工学部 教授

山川 宏二 大阪府立大学工学部 教授

「オーバーパック寿命予測手法の評価」研究委員会 開催日程

第1回 1991年 7月22日(月)

第2回, 3回 1991年 9月12日(木)～9月13日(金)

第4回 1991年10月29日(火)

第5回 1991年11月29日(金)

第6回 1991年12月25日(水)

## 目次

第1章 オーバーパック寿命予測手法についての評価結果

第2章 今後の研究課題

添付資料 動燃事業団が実施したオーバーパックに関する研究成果

- 1 オーバーパックに期待する機能
- 2 オーバーパック候補材料選定の基本的考え方
- 3 オーバーパックの置かれる環境とオーバーパックの健全性が期待される期間
- 4 海外のオーバーパックの検討例について
- 5 オーバーパック候補材料の選定
- 6 オーバーパックの長期寿命予測

Appendix 1 炭素鋼オーバーパックの寿命予測のための腐食試験

Appendix 2 炭素鋼オーバーパックの寿命予測に関する解析

# 第1章 オーバーパックの寿命予測手法 についての評価結果



## 第1章 オーバーパック寿命予測手法についての評価結果

### 1 オーバーパックの機能と候補材料の選定について

高レベル放射性廃棄物（ガラス固化体）の地層処分において、オーバーパック及び緩衝材（圧縮ベントナイト）を人工バリアとして設置することが考えられている。このオーバーパックに期待される機能として、①放射性核種の閉じ込め機能、②オーバーパック周囲の還元環境の維持機能、③放射線の遮蔽機能が挙げられた後、オーバーパックの置かれる環境の概要が述べられ、海外で選定された主な材料について耐食性、機械的強度および製作・加工性の点から比較検討された。その結論として、候補材料のうち炭素鋼が、まず研究の対象とされ、チタンも有力な候補材料として選定された。さらに、考古学品等から長期の腐食情報が得やすい銅、並びにチタンの水素脆化が問題となった時の代替材料としてニッケル基合金と高ニッケル合金も候補材料として残すこととされた。

炭素鋼は耐食性の点では、最も優れた材料とは言い難いが、中性環境では不均一腐食を起す傾向が比較的少なく、単一の材料でオーバーパックに期待される機能が満足され、製作・加工性についても問題がないとされることから、炭素鋼をまず研究の対象として評価することは妥当であろう。また日本において想定される地下水の化学的条件に基づきオーバーパック研究を進めていく現状を踏まえれば、単一の材料を候補材料として絞り込むのではなく、上記の候補材料を検討の対象として残しておくことが望ましい。

### 2 炭素鋼オーバーパックの寿命予測について

炭素鋼オーバーパックの腐食寿命予測においては、残留酸素による腐食、水の還元による腐食およびバクテリア（硫酸塩還元菌）による腐食が考慮された。オーバーパックの健全性を期待する期間（目安として千年）における各々の腐食による侵食深さが評価され、それらを合算した値が、炭素鋼オーバーパックの腐食代とされた。

残留酸素による侵食深さは次のように評価された。まず酸素の存在する環境での浸漬試験結果に極値統計解析手法が適用され、オーバーパック1体あたりの表面積における最大侵食深さが求められた。次に、この最大侵食深さ（極値）と重量減少から得られた平均侵食深さとの関係が求められた。さらに、処分坑道内の残留酸素が全量オーバーパックの腐食に寄与するとの仮定のもとに平均侵食深さが算定され、前述の最大侵食深さと平均侵食深さの関係より残留酸素による侵食深さが求められた。

この残留酸素による腐食の評価は、当該期間が比較的短期とされ、試験結果を外挿する

ことなく保守的な仮定のもとに評価していること、ベントナイトのもたらす弱アルカリ環境では局部腐食を起こす傾向が弱いことから、概ね妥当であろう。酸素による腐食の評価における今後の課題として重要なことは、圧縮ベントナイト中において局部腐食が発生・進展しうる環境条件を把握することおよび腐食の不均一化傾向と環境条件との関係を把握することであろう。

水の還元による侵食深さは次のように評価された。脱気した水溶液中およびほとんど酸素のないと思われる圧縮ベントナイト中の腐食速度のデータから、水の還元による平均腐食速度は0.01mm/y程度とされた後、腐食の不均一化の影響を加味して腐食速度は0.02mm/yと仮定され、千年間の侵食深さが評価された。

水の還元による腐食速度については、動燃を含め幾つかの研究機関の結果とも、ほぼ同様の値を示しており、静的な系での腐食速度としては妥当であろう。ただしこの部分の評価では、①短期の試験結果を千年に外挿して評価している。また②局部腐食が起こるアルカリ性環境であっても還元性であれば局部腐食化の傾向が小さいと仮定しているが、実施された試験での腐食量は極めて小さく不均一化の議論はできない。①についてはさらに合理的な根拠が必要であり、②については水の還元による腐食の不均一化の程度が現状では不明なことから、いずれも今後力を注ぐべき研究課題である。

バクテリア腐食については、硫酸塩還元菌の寄与が仮定され、腐食の律速段階が硫酸塩還元菌の栄養源である硫化物の輸送にあるとの仮定のもとに侵食深さが算定された。

温度の点で通常の硫酸塩還元菌の活性は恐らく高くはないと想定されるため、硫酸塩還元菌による腐食評価としては保守的な評価となっており妥当と考えられるが、バクテリア腐食については、不明な点も多く、特に深い地下のバクテリアについては殆ど情報がない。今後微生物学的な検討を含め、実験的な検討が必要とされよう。

## 第2章 今後の研究課題

## 第2章 今後の研究課題

炭素鋼オーバーパックスの寿命評価については、以下のような研究課題があり、今後検討していく必要がある。

(1) 酸化性から還元性にわたる広い環境条件の範囲で、局在化（不均一化）の傾向をより詳細に調査した後、これらの調査に基づき、還元条件下における水の還元による腐食の不均一化の程度を定量的に評価することが必要である。

(2) 圧縮ベントナイト中での局部腐食の発生条件を明確にすること、発生可能な期間とその最大可能な進展深さを評価すること、さらに一旦発生した局部腐食の停止条件を、ベントナイト中の酸素濃度の関係の中で明らかにすることが必要である。局部腐食の中でも、特に応力腐食割れについては、進展速度が極めて大きいため、その発生限界を厳密に評価することが重要である。

これらの、不均一腐食および局部腐食の評価試験では、ベントナイト層の電導性等を考慮した上で、十分な大きさの試験片を使用することが望ましい。解析においては、第3タイプの極値分布（最大値）の適用が有効であろう。また長期の腐食事例の調査も有用と考えられる。

(3) 現時点では不明な点の多い深部地下の環境条件が調査される必要があり、特に深部地下水の化学的条件、腐食に寄与するバクテリアの生息状況等を把握することが重要である。関連して、バクテリアの寄与による腐食について、試験を含めた検討を行っていく必要がある。また、炭酸・重炭酸イオンは、応力腐食割れの主要因と考えられ、pHにも影響を与えること等から重要な環境条件のひとつであり、炭酸腐食を生じる可能性についても検討が必要と考えられる。

(4) ベントナイト中に含まれる酸化剤（酸素等）の量より正確な評価とそれらの酸化種の輸送特性の評価（拡散係数の測定等）、さらにベントナイトへの地下水の浸潤挙動と合わせ、オーバーパックスの周囲の環境が酸化性である期間を定量的に把握する必要がある。

(5) オーバーパックスの重要機能であるオーバーパックス周囲の還元環境維持機能に関連して、寿命評価のみならずオーバーパックス破壊後の核種の放出・移行挙動にも係わることから、腐食により発生する腐食生成物（水素ガスを含む）の挙動と、周囲環境におよぼす影響を定量的に評価することも今後の重要な課題と考えられる。特にベントナイト（固相）に取りまかれ、腐食生成物の多くが、オーバーパックス/ベントナイト界面に保持されるという特徴を考慮して評価を進めることが重要である。

(6) 高レベル放射性廃棄物を内蔵するオーバーパックスは発熱体であることから、周囲に温度勾配ができること及びオーバーパックス表面が伝熱面となることを考慮し、今後の評価を行うことが必要である。

添付資料 動燃事業団が実施したオーバー  
パックに関する研究成果

## 1. オーバーパックに期待する機能

オーバーパックには、まず第一に、地下水が高レベル廃棄物（ガラス固化体）と接触するのを抑制し、放射性核種を長期間ガラス固化体内に閉じ込めておく「放射性核種閉じ込め機能」を期待している。この閉じ込めの期間として、放射能レベルが高い初期の数百年以上を考えている。第二に、オーバーパック周囲の環境を還元性に保つ機能を期待している。この機能は、放射性核種の地下水への溶解度を低くするために重要である。第三に、オーバーパック周囲の環境に及ぼす放射線の影響を無視しうるレベルに抑えるために、放射線の遮蔽機能を期待している。

## 2. オーバーパック候補材料選定の基本的考え方

候補材料の選定にあたっては、オーバーパックが置かれると想定される環境下で、オーバーパックに期待される上記の機能および現在の知識や技術の適用性を考慮した。

材料の種類としては、金属材料、金属以外の無機材料（セラミックス）および有機材料が挙げられる。有機材料は長期の耐食性、耐熱性および耐放射線性等の点で不明な点が多いことから候補材料の検討から除外した。セラミックスは化学的安定性は高いものの大型建造物の製作技術および封着技術が確立していないこと、脆性材料であることから当面の候補材料からは除外した。ただし技術向上の著しい分野であるところから、将来の候補材料として基礎的な検討を進めることとした。

以上のことからオーバーパックの候補材料としては、金属材料を候補として検討を行なった。

金属材料のオーバーパック候補材料への適用性を評価する上では、海外の検討結果及び一般的な知見を参考にしながら、耐食性、機械的強度、製作・加工性の点から比較検討した。

### 3. オーバーパックの置かれる環境とオーバーパックの健全性が期待される期間

#### 3. 1 オーバーパックの置かれる環境

##### (1) 温度

オーバーパック周囲の温度は、緩衝材の熱変質防止の観点から100℃を超えないように考  
えている。深度1000メートル付近の岩盤の温度は50℃程度と予想される。オーバーパッ  
ク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、10年程度で最高温度に  
達する。その後、時間とともに下がり最終的には周囲の温度とほぼ等しくなると予測される。  
図3.1<sup>1)</sup> にオーバーパック周囲の温度変化の計算例を示す。

##### (2) 応力

処分初期には処分孔は自立しているためオーバーパックには緩衝材の膨潤圧力(数MPa)の  
みがかかると予想されるが、やがて処分孔周囲の岩石のクリープにより処分場の深度に対応し  
た圧力がかかると想定される。地下深度1000メートル付近の土被り圧は約30MPaと考え  
られる(側圧係数を1.5とすれば、側圧は約45MPaとなる)。

##### (3) 溶存酸素濃度

深部地下水中の溶存酸素濃度は低く還元性の条件であるが<sup>2)</sup>、処分場の掘削、埋め戻しの際  
に地上から持ち込まれる酸素により、処分場閉鎖直後は通常の深部地下水の溶存酸素濃度より  
も高いレベルになると想定される。しかしオーバーパックの腐食および緩衝材に含まれる鉄鉱  
物(例えば黄鉄鉱)による消費並びに岩体中への散逸等により、やがて溶存酸素濃度は低下し  
ていくと考えられる。溶存酸素濃度の低下とともにオーバーパック周囲の環境は酸化性の環境  
から地下深部の本来の環境である還元性環境になると考えられる。

##### (4) 地下水の化学的条件

日本の地下水は一般にナトリウムイオン、カルシウムイオン等の陽イオンと、塩化物イオン、  
硫酸イオン、重炭酸イオン等の陰イオンを含み、その濃度は場所により異なる。pHは、特異な  
地下水を除けば弱酸性から弱アルカリ性の間に入る。ただしオーバーパ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のために中性から弱アルカリ性となる。日本の地下水組成  
の大略を図3.2(a)~図3.2(d)および表3.1に示す<sup>3)</sup>。

日本においては処分場のサイトが決まっていないことから、特定の組成の地下水ではなく、  
日本の一般的な地下水条件を考える必要がある。日本の地下水は、現在、4種類に類型化され  
ると考えられている。類型化された地下水がベントナイトと接触した後の組成(地球化学コー  
ドによる計算値)を表3.2<sup>4)</sup>に示す。

##### (5) 放射線場

オーバーパックの遮蔽機能によりオーバーパック周囲の環境に及ぼす放射線の影響を無視し  
うるレベルに抑えることとする。ひとつの基準として輸送容器の基準と同様に、表面での線量  
当量を2mSv/h以下とすることを考える。



### 3. 2 オーバーパックの健全性が期待される期間

オーバーパックによる放射性核種の閉じ込め機能が有効な期間は、オーバーパックが健全性を保つ期間すなわちオーバーパックが腐食等で減肉し貫通するまでの期間で規定される。オーバーパックの健全性が期待される期間の目安として、ニアフィールドの環境条件に対して放射性核種による熱的放射線的な有意な影響がなくなるまでの期間を考慮して、オーバーパック周囲の温度差がなくなり、熱的放射線の影響が低減する1000年間とした(図3.1参照)。

この期間内に、ガラス固化体に含まれる核種のうち、初期の高い放射能を支配している比較的短半減期の核種は充分減衰する。

参考文献

- 1) A. Saotome et al., 11th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Proceedings, SD-1, 307, (1991).
- 2) W. Stumm 他著(安部他訳):一般水質化学, p. 507, 共立出版(1974).
- 3) 動力炉・核燃料開発事業団: 地層処分開発の現状, PNC TN1410 91-009, p. 105, (1991).
- 4) M. Yui et al., Third International Conference on Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Proceedings, in press (1992).

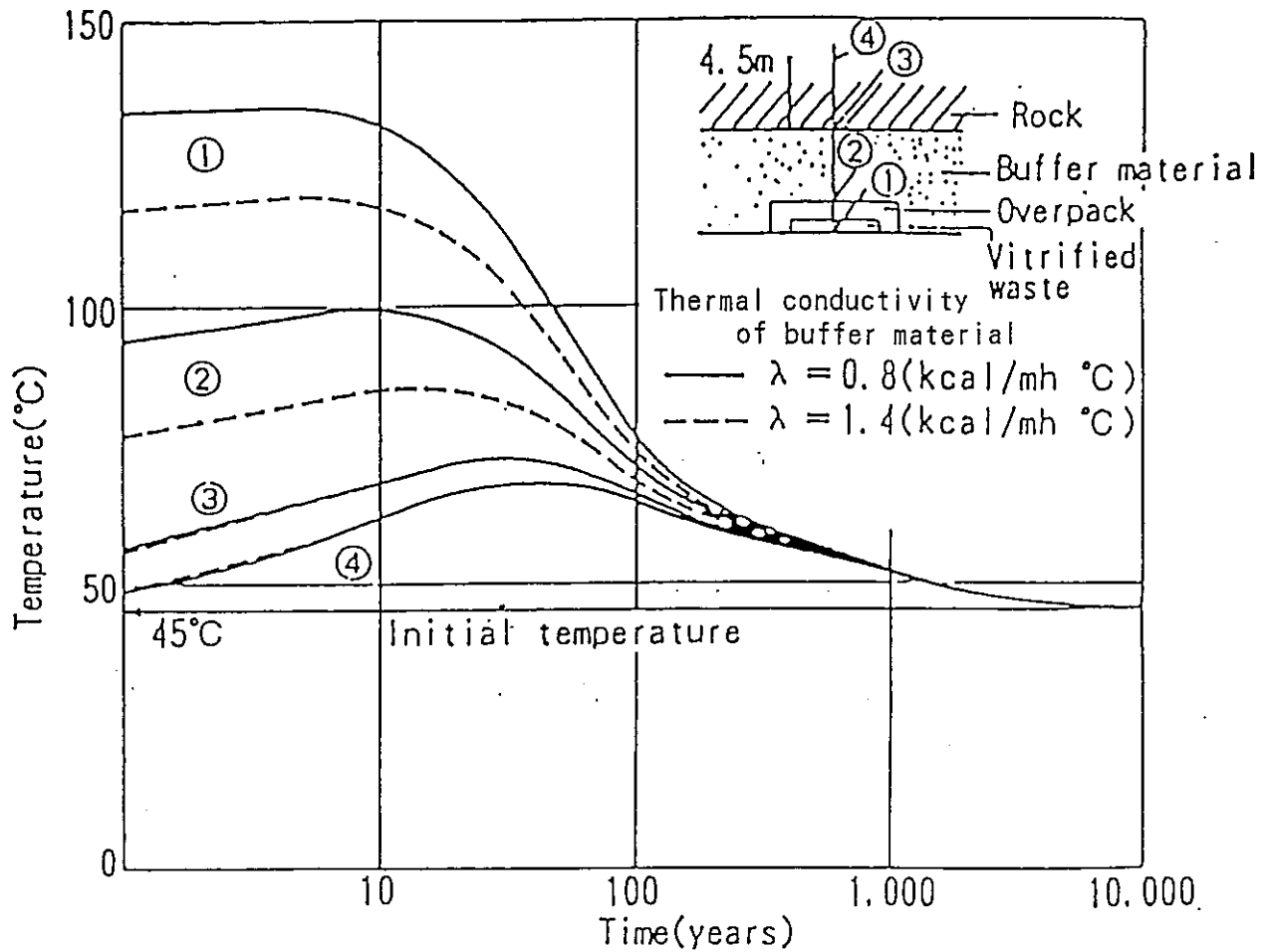
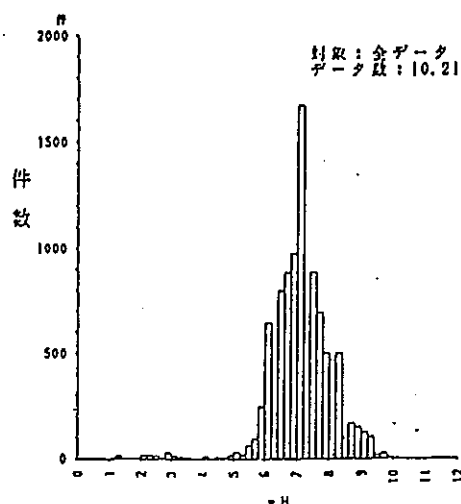


図 3. 1 処分場温度の経時変化 (計算例) <sup>1)</sup>

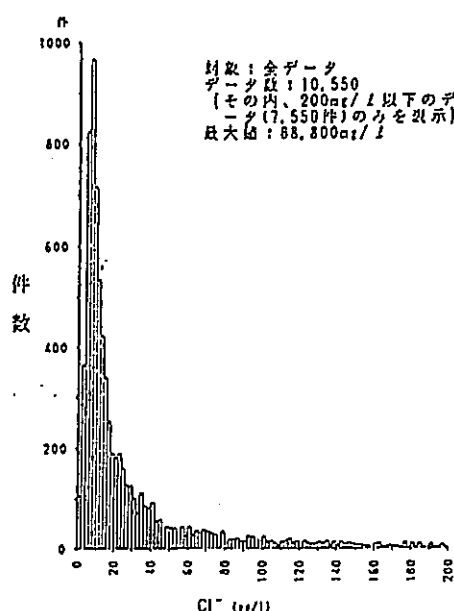
表3. 1 地下水主要成分の集計結果<sup>3)</sup>

項目	最大値		最小値		平均・標準偏差				日本の温泉		
	①	②	①	②	①		②		最大値	最小値	平均
pH	12.08	12.08	0.40	4.60	7.09 ± 1.05	7.10 ± 0.73	8.85	0.4	—	—	—
Na <sup>+</sup> (mg/L)	20,533	11,449	—	—	608.1 ± 1,881.7	254.1 ± 1,052.6	20,533 (114,200)	—	—	—	773
K <sup>+</sup> ( " )	8,218	679	—	—	39.8 ± 220.0	8.58 ± 31.46	4,664 (17,950)	—	—	—	45
Ca <sup>2+</sup> ( " )	4,239	3,347	—	—	118.4 ± 300.8	62.60 ± 249.01	5,000	—	—	—	222
Mg <sup>2+</sup> ( " )	4,000	1,520	—	—	33.0 ± 110.6	20.14 ± 91.04	1,003	—	—	—	49
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( " )	11,325	8,200	—	—	343.1 ± 810.8	145.08 ± 208.28	8,000	—	—	—	474
Cl <sup>-</sup> ( " )	88,800	18,802	—	—	1,227.3 ± 3,670.0	358.68 ± 1,730.80	43,780 (188,800)	—	—	—	1,260
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( " )	84,000	4,240	—	—	149.6 ± 859.0	68.41 ± 333.59	49,930	—	—	—	1,650
蒸発残留物 ( " )	78,100	10,970	23.8	23.8	2,040.3	284.01	85,940 (335,700)	—	—	—	—
I-Fe ( " )	222	127	—	—	2.35	1.43	—	—	—	—	—
Al <sup>3+</sup> ( " )	7,140	—	—	—	39.35	—	6,274	—	—	—	95
F <sup>-</sup> ( " )	64	12.2	—	—	3.00	0.371	18 (32)	—	—	—	—
BO <sub>3</sub> ( " )	80	—	—	—	13.34	—	—	—	—	—	—
HBO <sub>3</sub> ( " )	2,344	114	—	—	89.02	20.53	5,544	—	—	—	38
SiO <sub>2</sub> ( " )	525	525	—	—	42.74	39.35	—	—	—	—	—

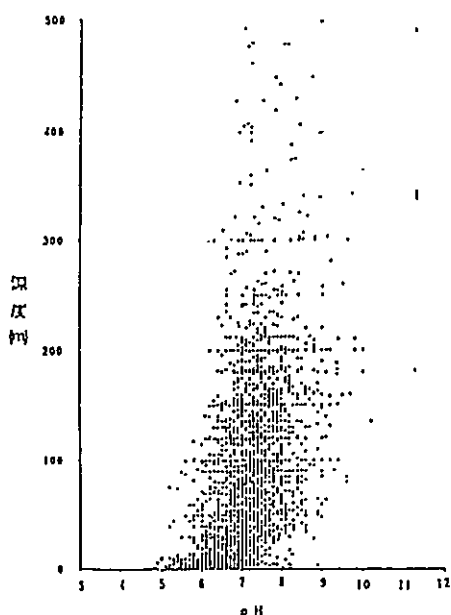
注) ①: 全データ、②: 温泉を除くデータ (貯留成分濃度が概平均に高いため、別扱いとした。)  
 括弧内のデータは九段大田3号井内深部水のデータ (貯留成分濃度が概平均に高いため、別扱いとした。)



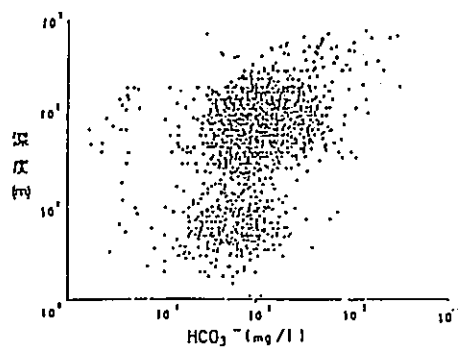
a) pHヒストグラム



b) Cl<sup>-</sup>濃度ヒストグラム



c) 井戸深度-pH関係図(温泉を除くデータ、データ数3,822件)



d) 井戸深度-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度関係図(温泉を除くデータ、データ数2,056件)

図3. 2 地下水成分等の分布状況<sup>3)</sup>

表 3.2 ベントナイトと接触した類型化された4種類の地下水の化学的条件(地球化学コードによる計算値)<sup>\*)</sup>  
(濃度の単位: mol/l)

項目	ベントナイトと接触した地下水(1)	ベントナイトと接触した地下水(2)	ベントナイトと接触した地下水(3)	ベントナイトと接触した地下水(4)
pH Eh	10.3 -0.40 (V)	8.1 -0.31 (V)	7.9 -0.30 (V)	7.2 -0.20 (V)
Ca <sup>2+</sup>	—	5.6 × 10 <sup>-5</sup>	3.5 × 10 <sup>-4</sup>	4.3 × 10 <sup>-4</sup>
Mg <sup>2+</sup>	3.0 × 10 <sup>-5</sup>	1.5 × 10 <sup>-4</sup>	1.9 × 10 <sup>-3</sup>	5.3 × 10 <sup>-3</sup>
Na <sup>+</sup>	4.4 × 10 <sup>-2</sup>	1.3 × 10 <sup>-1</sup>	6.2 × 10 <sup>-1</sup>	6.5 × 10 <sup>-1</sup>
K <sup>+</sup>	1.1 × 10 <sup>-4</sup>	3.8 × 10 <sup>-4</sup>	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	2.5 × 10 <sup>-3</sup>
Fe(total) Fe(II) <sub>T</sub> Fe(III) <sub>T</sub>	6.2 × 10 <sup>-5</sup> 5.7 × 10 <sup>-6</sup> 5.4 × 10 <sup>-6</sup>	8.3 × 10 <sup>-4</sup> 8.3 × 10 <sup>-4</sup> 2.2 × 10 <sup>-11</sup>	1.7 × 10 <sup>-15</sup> 1.7 × 10 <sup>-15</sup> 2.9 × 10 <sup>-29</sup>	3.4 × 10 <sup>-16</sup> 3.4 × 10 <sup>-16</sup> 3.5 × 10 <sup>-39</sup>
C(total) CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.5 × 10 <sup>-2</sup> 1.3 × 10 <sup>-2</sup> 7.3 × 10 <sup>-3</sup> 6.0 × 10 <sup>-7</sup>	1.9 × 10 <sup>-1</sup> 1.6 × 10 <sup>-3</sup> 1.3 × 10 <sup>-1</sup> 1.8 × 10 <sup>-3</sup>	4.9 × 10 <sup>-2</sup> 1.4 × 10 <sup>-4</sup> 1.6 × 10 <sup>-2</sup> 3.5 × 10 <sup>-4</sup>	7.1 × 10 <sup>-2</sup> 1.1 × 10 <sup>-4</sup> 5.0 × 10 <sup>-2</sup> 4.5 × 10 <sup>-3</sup>
S(total) S(-II) <sub>T</sub> S(-VI) <sub>T</sub>	1.2 × 10 <sup>-4</sup> 5.8 × 10 <sup>-11</sup> 1.2 × 10 <sup>-4</sup>	5.3 × 10 <sup>-11</sup> 5.3 × 10 <sup>-11</sup> 2.7 × 10 <sup>-13</sup>	3.0 × 10 <sup>-2</sup> 3.0 × 10 <sup>-2</sup> 6.1 × 10 <sup>-5</sup>	3.0 × 10 <sup>-2</sup> 2.8 × 10 <sup>-2</sup> 2.2 × 10 <sup>-3</sup>
SiO <sub>2</sub> (aq)	7.8 × 10 <sup>-4</sup>	1.5 × 10 <sup>-4</sup>	1.3 × 10 <sup>-4</sup>	1.3 × 10 <sup>-4</sup>
F <sup>-</sup>	—	—	7.9 × 10 <sup>-5</sup>	7.9 × 10 <sup>-5</sup>
Sr <sup>2+</sup>	—	—	9.8 × 10 <sup>-5</sup>	9.8 × 10 <sup>-5</sup>
Cl <sup>-</sup>	—	—	5.8 × 10 <sup>-1</sup>	5.8 × 10 <sup>-1</sup>
Li <sup>+</sup>	—	—	3.1 × 10 <sup>-5</sup>	3.1 × 10 <sup>-5</sup>
Br <sup>-</sup>	—	—	8.8 × 10 <sup>-4</sup>	8.8 × 10 <sup>-4</sup>

\* 日本の地下水を、イオン濃度、Eh、pHに着目し深部地下水データ等を参考に4種類に類型化した。その分類は以下のようである。

- ・地下水(1): 希薄—還元性—高pH
- ・地下水(2): 希薄—還元性—低pH
- ・地下水(3): 濃厚—還元性—高pH
- ・地下水(4): 濃厚—還元性—低pH

[この4種類の地下水の他に仮想的地下水(希薄—酸化性—高pH)についても検討されている] この地下水(1)~地下水(4)の化学的条件を地球化学コードを用いた解析により推定した。この表には、さらにベントナイトと接触した地下水(1)~地下水(4)の化学的条件を地球化学コードを用いて推定した結果を示した。

#### 4. 海外のオーバーパックスの検討例について

海外各国におけるオーバーパック候補材料の選定状況は以下のようである（概要を表4.1にまとめて示した）。

##### 4.1 米国<sup>1) 2)</sup>

###### 4.1.1 概要

米国では、以前、玄武岩、凝灰岩、岩塩の3種類の岩体を対象として、使用済燃料およびガラス固化体の処分技術開発が行われたが、現在では凝灰岩を対象とした研究が進められている。処分場としての特性評価を行うサイトは、ネバダ州 Yucca Mountain の Topopah Spring 凝灰岩層（地表より約350m下）である。

###### 4.1.2 処分場の設計

垂直ボアホールに、廃棄体を格納したオーバーパックスを設置することが考えられている。地下水位が、処分場より低いため、緩衝材は考えられていない。

地圧 : 最大 6 MPa

温度 : 廃棄体については、最大350℃とされている。

母岩については、最大250℃とされている。

(凝灰岩の熱的安定性からの条件)

母岩の自然温度は約26℃

地下水 : 試錐孔 J 1 3 の地下水組成が標準とされている (表4.2)。

pHは7.1, Ehは若干酸化性である。

代案として、水平坑道に埋設する方法も検討されている。

###### 4.1.3 オーバーパックス (図4.1, 4.2)

機能は、300~1000年間の密封保持<sup>3)</sup> およびハンドリングを容易とすることである。なお、初期の数100年間は容器と液相の地下水との接触は無いと考えられている。

設計圧力 : 大気圧 (岩体のクリープは起こらないと考えられている)

設計温度 : 規定なし

肉厚 : 10~30mm

###### 材料選定

耐食性、コスト、機械的強度、溶接性が考慮された。これらに対する望ましい特性としては、以下のように考えられた。

腐食速度 : 0.0254mm/y以下

降伏強さ : 13.8MPa以上 (800℃:ハンドリング時の火災が想定された)

溶接性 : Type 304Lステンレス鋼と同等以上

炭素鋼, ステンレス鋼, 高Ni合金, チタン, ジルカロイ, 銅Ni合金等について、総合的に評価された結果、ステンレス鋼 (Type 304L, 316L), インコロイ 825, 脱酸銅, Cu-7Al合金, Cu-30Ni合金が候補材とされている (第一候補材料はType 304Lステンレス鋼)。現在、これらの材料についての評価が行われており、最終的には1992年迄に材料が選定される予定で

ある。

#### 4. 2 カナダ<sup>4) 5) 6)</sup>

##### 4.2.1 概要

使用済燃料の処分が考えられている。候補サイトは、地下約500～1000mの深成岩（花崗岩，斑禰岩）層〔Canadian Shield〕である。

##### 4.2.2 処分場の設計

垂直ボアホールに使用済燃料を格納したオーバーパックを埋設することが考えられている。

緩衝材 : Na型ベントナイト+石英砂（重量比1：1，密度1.66 Mg/m<sup>3</sup>）

埋戻し材 : 粘土と砂の混合物（粘土20～30%）

砂は掘削時のものを使用する計画である。

温度 : 緩衝材/キャニスタ境界で最高150℃と想定されている。

静水圧 : 最大9.8 MPa

緩衝材膨潤圧 : 最大3 MPa

キャニスタ内圧 : 最大0.135 MPa（ガス発生のため）

地下水組成 : 表4.3の組成の地下水が代表例として考えられている。

代案として、水平トンネルに容器を設置して埋戻す方法も検討された。

##### 4.2.3 オーバーパック

###### ①機能

使用済燃料を格納し、密封保持（500年～1000年）すること、および輸送時のハンドリングに耐える強度を有することとされている。

###### ②構造

以下の2種類の構造が考えられたが、現在では主に薄肉の耐食性シェルタイプが検討されている。

a. 耐食性シェル（薄肉）に強度材を付加

（金属の鑄込み，パーティクル充填，サポート部材組込み）

b. 耐圧強度を持つ厚肉シェル型

###### ③材料選定

想定される地下水の塩濃度が大きいので、耐食性の高い金属を選定。海水中の耐食性を指標とし、工業用純Ti，G12Ti，ハステロイC276，インコネル625，銅が候補材とされたが、その後の研究では主にTiと銅が対象となっている。

###### ④設計例<sup>7)</sup>

a. 純Tiシェル+パーティクル充填 (図4.3)

b. 銅シェル+鉛充填 (図4.4)

c. 純Tiシェル+鉛充填 (図4.5)

#### 4. 3 スイス<sup>8) 9) 10) 11)</sup>

#### 4.3.1 概要

ガラス固化体および使用済燃料の処分が考えられている。処分場は、結晶質岩層（花崗岩または斑レイ岩：深度1200m）および堆積岩層（クレイ：深度700m）が候補とされている。

#### 4.3.2 処分場の設計

廃棄体をオーバーパックに格納し、水平の処分トンネル（直径3.7m）に設置する。設置間隔は、ガラス固化体では5m、使用済燃料では10mが考えられている。

周辺母岩の温度：最大 150℃（本来の温度は55℃）

地圧：最大 30MPa

緩衝材：Na型ベントナイト（密度1.7Mg/m<sup>3</sup>）

地下水条件：表4.4に示した地下水を考えている。

#### 4.3.3 オーバーパック

##### ①機能

1000年間の密封保持およびハンドリングを容易とすることが機能として挙げられている。

##### ②材料選定

耐食性、機械的強度、製作・加工性、コスト等を検討し、鋳鋼・球状黒鉛鋳鉄・銅・G12Tiが第1次候補材として選定された。2次選定では、単純な構造にできることを重視して、ガラス固化体用オーバーパックには鋳鋼、使用済燃料用オーバーパックには銅が選定されている。

##### ③構造・寸法

###### a. ガラス固化体用オーバーパック（図4.6）

両端球殻の厚肉円筒型：直径0.94m、長さ2m、厚さ250（球殻部150）mm

###### b. 使用済燃料用オーバーパック（図4.7）

円筒型：直径0.8m、長さ4.8m、厚さ100mm

（内部のすきまには鉛を充填する：スウェーデン（KBS-3）の概念と同じ）

#### 4.3.4 選定材料の腐食量評価

a. 銅 純水中では150℃まで熱力学的に安定であり、腐食は酸化性物質の拡散により律速される。孔食係数は5と評価されている（過度に安全側と認識されている）。酸素・硫化物・硫酸塩による1000年間の腐食量は40mmと評価されている。

b. 鋳鋼 pH6以上では腐食速度は小さく許容できると考えられている。酸化性条件での孔食係数は2と評価されている。酸素・硫化物・硫酸塩の供給による腐食および水との直接の反応による腐食速度について検討され、1000年間の腐食量は29mmと評価されている。

#### 4.4 スウェーデン<sup>6) 12)</sup>

##### 4.4.1 概要

使用済燃料を処分することが考えられている。サイトとして、先カンブリア紀源の結晶質岩（花崗岩、斑レイ岩、片麻岩）層の地下約500mを候補としている。



#### 4.4.2 処分場の設計

垂直ボアホールに、使用済燃料を格納したオーバーパックを埋設することが考えられている。

緩衝材	: Na型ベントナイト (密度 2.0~2.1 Mg/m <sup>3</sup> )
すきま充填材	: Na型ベントナイト (密度 1.2 Mg/m <sup>3</sup> )
埋戻し材	: Na型ベントナイトと砂の混合物 (ベントナイト10~20%)
温度	: 緩衝材/キャニスタ境界で最高80℃を想定している。 (原位置の本来の温度は15℃)
静水圧	: 最大 5 MPa
緩衝材膨潤圧	: 最大10 MPa
キャニスタ内圧	: 最大15 MPa (燃料棒中で発生するHeの蓄積による)
地下水組成	: 表4.5に示す地下水組成が考えられている。

#### 4.4.3 オーバーパック

##### ①機能

使用済燃料を格納し、密封保持(10万年の保持を期待)する。ハンドリング時の遮蔽機能も担保する。

##### ②材料選定

一般工業材料の中で最も熱力学的に貴な材料である銅が選定されている。具体的には、純銅(OPHCおよびPHC)が候補である。地下水・緩衝材からの酸化種の供給速度、実環境での孔食係数の評価から、腐食寿命は少なくとも10年以上と評価されている。

他に、炭素鋼・セラミックも候補材料として検討されている。

##### ③構造・寸法等(図4.8, 4.9)

寸法 : 直径 0.8m 長さ 4.5m 肉厚 100mm

内部構造 : 耐圧強度をもたせるため、内部の空間は鉛または銅粉末を充填し強度を確保することが考えられている。

##### 製作方法 a. 鉛充填型

燃料バンドル挿入後、熔融鉛を鑄込む。上部端面を機械加工後蓋板を取付け、電子ビーム溶接を行う。

##### b. 銅粉末充填型

燃料バンドル挿入後、銅粉末を充填し気密カバーを取付け、シール溶接を行う。内部を水素パージ後、真空引きして封じる。蓋板を取付け、HIP処理を行う(500℃, 1500気圧)。

#### 4.5 フィンランド<sup>13) 14)</sup>

##### 4.5.1 概要

使用済燃料の処分が考えられている。スウェーデンのKBS-3による処分方法を採用し、さらにキャニスタ製作時の温度をより低く抑え、工程の安全性向上/単純化・コスト低減を図る目的で、キャニスタ改良の検討が行われてきている。現在、銅と鋼によ

る複合キャニスタ (Advanced Cold Process Canister) の設計・評価が実施されている (スウェーデンと共同)。

#### 4.5.2 ACP Cの構造

内側は鋼、外側は銅製の二重容器で、内部のすき間には充填材を入れることが考えられている (図4.10)

##### Case 1

外容器 : 直径 822mm, 長さ 4.52 m 肉厚 60 mm (銅)

内容器 : 直径 702mm, 長さ 4.40 m 肉厚 55 mm (鋼)

充填材 : 鉛粒・石英砂・ガラスビーズ・マグネタイト等

##### Case 2

外容器 : 直径 802mm, 長さ 4.50 m 肉厚 50 mm (銅)

内容器 : 直径 702mm, 長さ 4.40 m 肉厚 50 mm (鋼)

遮蔽材 : 肉厚 10 mm (角部は 6.9mm) (鉛)

充填材 : 鉛粒・石英砂・ガラスビーズ・マグネタイト等

#### 4.5.3 耐食性に関する検討課題とその評価結果

##### ① 内部腐食 (銅容器破損前)

内部空隙中の水分による腐食量は微小であり問題は無いとされた。

照射で生じる硝酸・アンモニアによる SCC については可能性は有るとされた。

(照射による全面腐食量は問題の無いレベルであると評価されている。)

##### ② 銅容器破損後の腐食 (鋼・銅・ベントナイト共存系)

鉄・ベントナイト共存系 (脱気条件) の腐食速度は、 $\sim 6.5 \mu\text{m}/\text{y}$  程度。

銅の共存により、水の還元反応が加速される可能性が有るが、内外容器のすきまに低電導性のベントナイトが入るため促進は緩和されると考えられている。

#### 4.6 西独<sup>6)</sup>

##### 4.6.1 概要

ガラス固化体の処分が主に考えられているが、一部の使用済燃料 (THTR, GCR, LMFBR, MOX (LWR)) は、そのまま処分する方針である。

処分サイト候補地は、ゴアレーベン (Salt Dome 層 地下 870 m) である。

##### 4.6.2 処分場の設計

###### ① ガラス固化体処分

処分孔に固化体を直接埋めることが考えられている。

処分孔 : 直径 0.7 m, 深さ 300 ~ 600 m, 間隔 50 ~ 60 m で各孔には約 225 ~ 450 個の固化体が設置される。緩衝材の使用は考えられていない。孔の上部 10 m はプラグを施工することが考えられている。

温度 : 周囲の岩体は 200 °C 以下となるように設計される。

###### ② 使用済燃料処分

水平坑道内に約 3 m の間隔をおいて、使用済燃料を格納したキャスクを設置する考えである。坑道は、掘削による碎石で埋め戻すことが考えられている。

#### 4.6.3 廃棄物容器

##### ①ガラス固化体処分

ガラス固化体容器は単なる格納容器であり、耐食性・強度は担保しないものと考えられている。

形状寸法 : 直径 0.43 m, 長さ 1.33 m, 厚さ 5mm (ステンレス鋼製)

処分用のオーバーパックは使用が考えられていない。

##### ②使用済燃料処分

二重構造のキャスク (Pollux Cask/Canistar) の使用が考えられている (図 4.11) キャスクは貯蔵, 輸送時の格納容器でもある。最低 500 年の密封保持および遮蔽機能がキャスクに考えられている。

地圧 : 30 MPa

温度 : 使用済燃料の温度は 300℃, オーバーパック表面は最大 150 ~ 200℃と考えられている。

遮蔽 : 外表面線量率 200 mSv/h 以下

寸法 : 直径 0.1542 m, 長さ 5.462m

内容器 15Mn-6.3Ni鋼 厚さ 150mm

+ハステロイ C4 厚さ 8mm (耐食性を担保)

外容器 鋳鉄製シェル

+ポリエチレン層 100mm (遮蔽性を担保)

参考文献

- 1) W. C. O'Neal et al. : "Preclosure Analysis of Conceptual Waste Package Designs for a Nuclear Waste Repository in Tuff" : UCRL-53595 (1984)
- 2) R. D. McCright : "Container Materials for High-Level Nuclear Waste at the Proposed Yucca Mountain Site" Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 212 (1991)
- 3) 10CFR Part60, 40CFR Part191
- 4) K. Nuttall, V. F. Urbanic : ABCL 6440 (1981)
- 5) P. Baumgartner, G. R. Simmons : ABCL 9050 (1986)
- 6) K. J. Schneider, L. T. Lakey, D. J. Silviera : PNL 6981 (1989)
- 7) L. K. Grover : Proc. of the 2nd Annual Int. Conf. Las Vegas, Nevada, Apr. 28-May. 3, 1991, P968
- 8) NAGRA Project Report NGB 85-09 (1985)
- 9) NAGRA Technischer Bericht 83-05 (1983)
- 10) NAGRA Technischer Bericht 84-32 (1984)
- 11) NAGRA Technischer Bericht 86-25 (1986)
- 12) SKBF / KBS : KBS-3, III (1983)
- 13) Heikki Raiko, Jukka-Pekka Salo : "An Advanced Cold Process Canister Design for Nuclear Waste Disposal" Mat. Res. Sym. Proc. Vol. 212 (1991)
- 14) J. Henshaw, A. R. Hoch, S. M. Sharland : Proc. of the 2nd Annual Int. Conf. Las Vegas, Nevada, Apr. 28-May. 3, 1991, P953

表4. 1 各国のオーバーパック候補材料選定状況

国名	求める機能	設置環境	候補材
スイス	<ul style="list-style-type: none"> <li>・密封期間1000年</li> <li>・遮蔽性</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・結晶質岩層</li> <li>温度 150℃</li> <li>外圧 30MPa</li> <li>pH 7~8.5</li> <li>Eh -60~-230mV</li> <li>より還元側に变化</li> </ul>	鑄鋼 球状黒鉛鑄鉄
スウェーデン	<ul style="list-style-type: none"> <li>・1000年以上の密封</li> <li>・遮蔽性 表面で γ線 60mSv/h 中性子 3mSv/h</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・結晶質岩層</li> <li>温度 80℃</li> <li>外圧 水圧 5MPa</li> <li>緩衝材膨潤圧 5~10MPa</li> <li>pH 6.5~9.0</li> <li>Eh 0~-500mV</li> </ul>	銅 ・OFHC ・PHC
アメリカ*	<ul style="list-style-type: none"> <li>・密封期間 300-1000年</li> <li>・遮蔽性 作業員被曝5μSv/y以下</li> <li>・再取出性 50年</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・凝灰岩層</li> <li>温度 250℃</li> <li>外圧 大気圧 (岩体のクリープは想定しない)</li> </ul>	Type 304L Type 316L インコロイ825 脱酸銅 Cu-7Al 合金 Cu-30Ni 合金  (リファレンス材は Type 304L)
カナダ	<ul style="list-style-type: none"> <li>・密封期間500年</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・深成岩層 (結晶質岩層)</li> <li>温度 150℃</li> <li>外圧 水圧 9.8MPa</li> <li>緩衝材膨潤圧 3MPa</li> </ul>	チタン   銅
フィンランド	基本的にスウェーデンに同じ。現在スウェーデンと共同で炭素鋼容器+銅被覆+充填材 (+鉛遮蔽) の新型冷間加工キャニスタ (ACPC) を開発 ・検討中。		

\*玄武岩層、岩塩層についても検討していたが中止

表4. 2 Yucca Mountainの凝灰岩の標準とされた地下水組成<sup>1)</sup>

Component	Mean concentration (mg/L)	Standard deviation
<b>Cations</b>		
Magnesium (Mg)	2.17	0.22
Manganese (Mn)	0.16	0.02
Silicon (Si)	30.7	2.3
Iron (Fe)	0.001	0.020
Strontium (Sr)	0.09	0.06
Barium (Ba)	0.021	0.014
Vanadium (V)	0.023	0.016
Titanium (Ti)	0.000	0.013
Calcium (Ca)	12.2	1.2
Lithium (Li)	0.16	0.16
Potassium (K)	6.8	2.0
Aluminum (Al)	0.003	0.011
Sodium (Na)	51.7	3.5
<b>Anions</b>		
Fluorine (F)	2.0	
Chlorine (Cl)	6.4	
Phosphate (PO <sub>4</sub> )	0.1	
Nitrite (NO <sub>2</sub> ) <sup>4</sup>	9.6	
Sulphate (SO <sub>4</sub> ) <sup>4</sup>	18.2	
Alkalinity as HCO <sub>3</sub>	135	

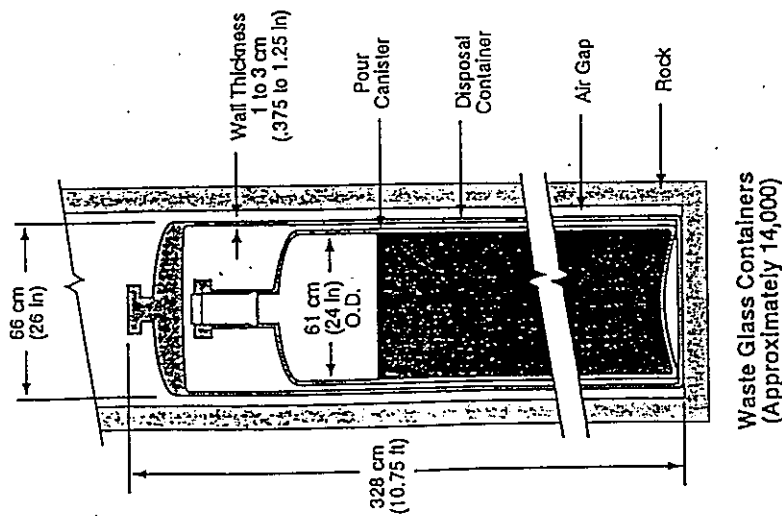
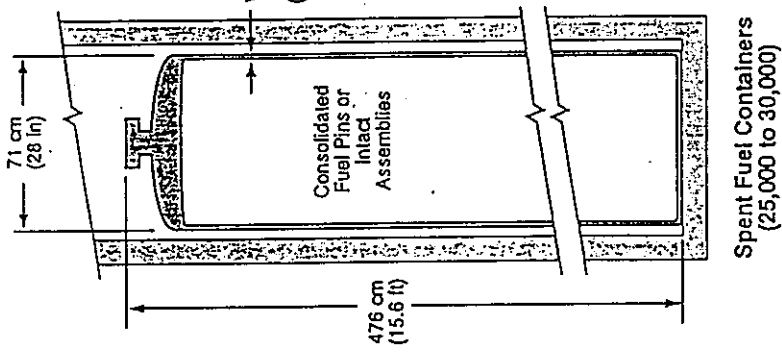
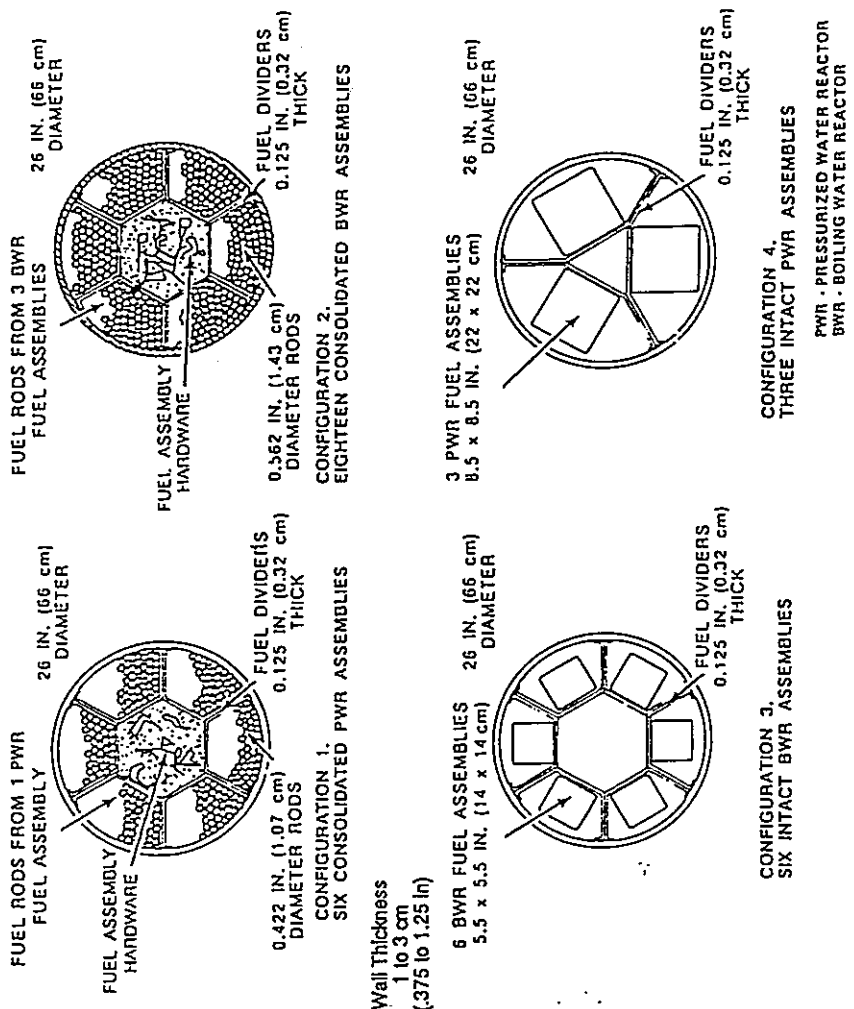


図 4. 1 ガラス固化体用オーバーバックの形状・寸法 (米國) 2)  
図 4. 2 使用済燃料用オーバーバックの形状・寸法と内部構造例 (米國) 1) 2)

形状・寸法 (米國) 2)

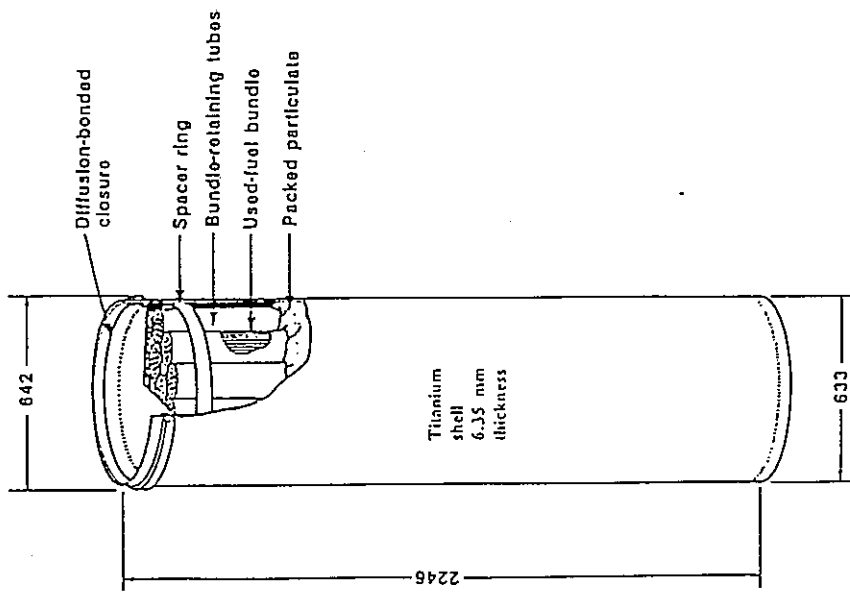
表4.3 Canadian Shieldにおける地下水条件<sup>4)</sup>

PROBABLE GROUNDWATER COMPOSITIONS OF CRYSTALLINE ROCKS  
OF THE CANADIAN SHIELD

Analysis	Units	Probable Range	Maximum*
Conductivity	$\mu\text{S}/\text{cm}$	400-600	1 100
$\text{KMnO}_4$ consum.	mg/L	5-35	50
$\text{COD}_{\text{Mn}}$	$\text{O}_2 = \text{g}/\text{L}$	1.2-9	12.5
$\text{Ca}^{2+}$	mg/L	20-60	100
$\text{Mg}^{2+}$	mg/L	15-30	150
$\text{Na}^+$	mg/L	( $\sim$ 20-40)	200
Fe-total	mg/L	1-20	30
$\text{Fe}^{2+}$	mg/L	0.5-15	30
$\text{Mn}^{2+}$	mg/L	0.1-0.5	3
$\text{HCO}_3^-$	mg/L	150-400	500
$\text{CO}_2$	mg/L	0-25	50
$\text{Cl}^-$	mg/L	20-100	400
$\text{SO}_4^{2-}$	mg/L	20-40	100
$\text{NO}_3^-$	mg/L	0.1-2	10
$\text{PO}_4^{3-}$	mg/L	0.1-0.6	1
$\text{F}^-$	mg/L	0.5-3	8
$\text{SiO}_2$	mg/L	15-40	60
$\text{HS}^-$	mg/L	< 0.2-5	10
$\text{NH}_4^+$	mg/L	0.1-0.4	5
$\text{NO}_2$	mg/L	0.01-0.1	0.5
$\text{O}_{\text{dH}}$	$\text{O}_{\text{dH}}$	6-15	50
$\text{O}_2$	mg/L	<0.01	1
pH	$\sim$ 8 (Swedish tunnel water)		

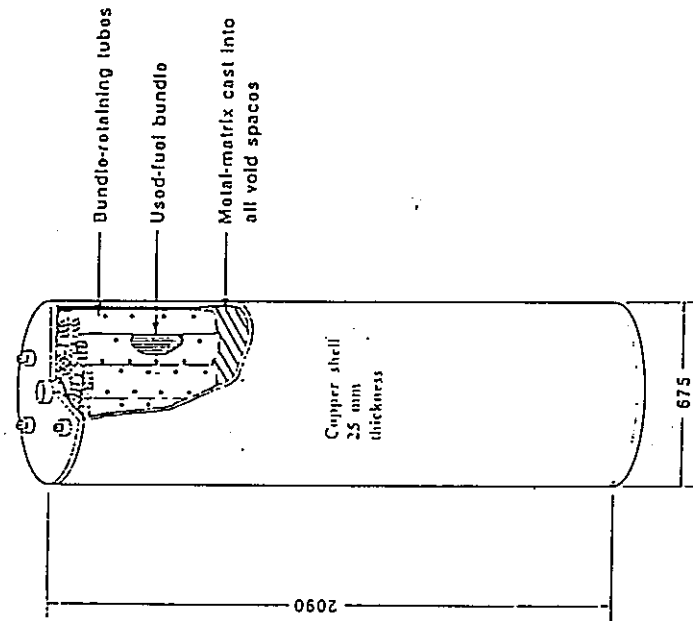
\* 95% Estimated probability that the maximum will not be exceeded.





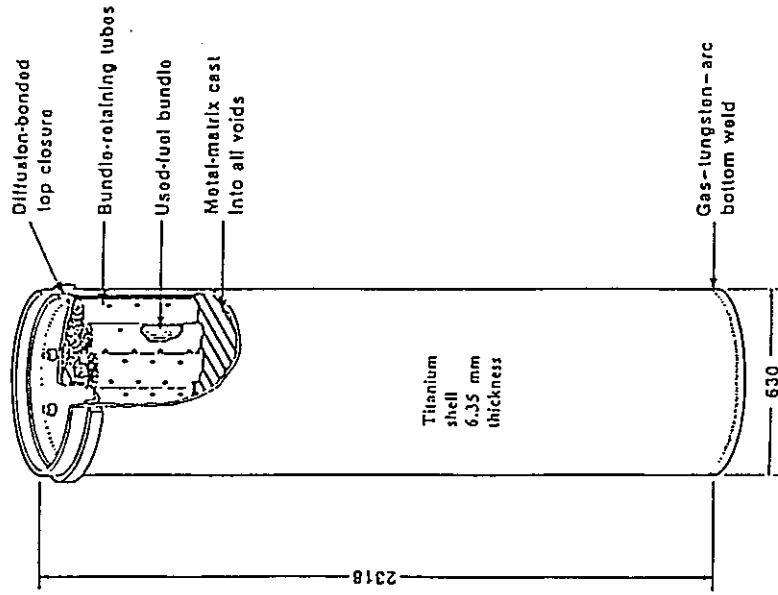
Packed-Particulate Fuel Isolation Container

図 4. 3 オーバーバックの形状・寸法?  
(Tiシェル, パーティクル充填)  
(カナダ)



Copper-Shell Metal-Matrix Fuel Isolation Container

図 4. 4 オーバーバックの形状・寸法?  
(銅シェル, 鉛鑄込み)  
(カナダ)

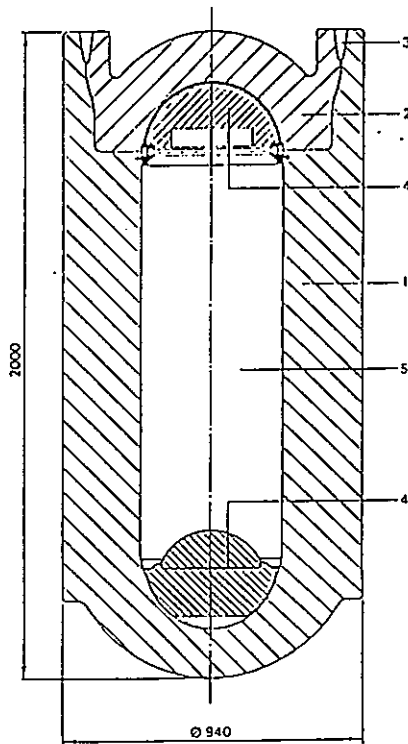


Titanium-Shell Metal-Matrix Fuel Isolation Container

図 4. 5 オーバーバックの形状・寸法?  
(Tiシェル, 鉛鑄込み)  
(カナダ)

表 4. 4 想定された地下水組成 (スイス) <sup>11)</sup>

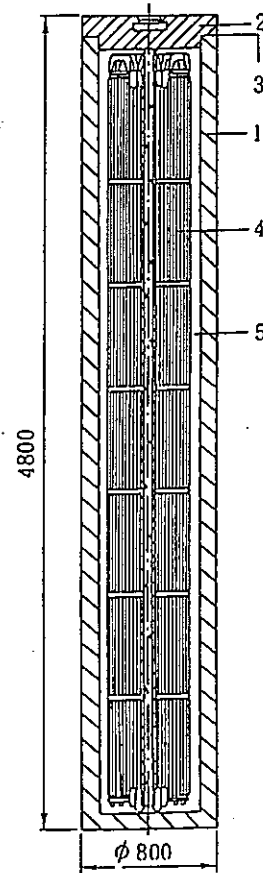
Cations:	$\mu\text{g/g}$	ANIONS:	$\mu\text{g/g}$
Na <sup>+</sup>	4038	Cl	6620
K <sup>+</sup>	45	F <sup>-</sup>	2.8
Mg <sup>++</sup>	2.6	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1560
Ca <sup>++</sup>	870	Silicates (as SiO <sub>2</sub> )	17
Sr <sup>++</sup>	21		
Mn (tot)	3.1	Dissolved carbonates (tot)	1.91 mmol/l
Fe (tot)	0.5	Alkalinity	1.58 meq/l
U (tot)	10 <sup>-4</sup>		
Dissolved gases:		pH, Eh:	
log (P(O <sub>2</sub> )/1 atm)	-59	pH = 6.8	
log (P(CO <sub>2</sub> )/1 atm)	-1.73	Eh = -60 mV to -230 mV	



All dimensions are in mm.

- 1 : container body ; 2 : lid ; 3 : sealing weld ;
- 4 : radiation screening material ;
- 5 : emplacement of vitrified high-level waste.

図 4. 6 ガラス固化体用オーバーパック <sup>10)</sup>  
(スイス)



All dimensions are in mm.

- 1 : container body ; 2 : lid ; 3 : sealing weld ;
- 4 : spent fuel elements, embedded in lead ;
- 5 : lead filling.

図 4. 7 使用済燃料用オーバーパック <sup>10)</sup>  
(スイス)

表 4. 5 K B S - 3 で想定された地下水条件<sup>1)2)</sup>

Assumed composition of  
deep granitic groundwaters

(concentrations in mg/l)

pH	7-9
Eh(V)	0-(-0.45)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	90-275
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5-15
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.01-0.05
Cl <sup>-</sup>	4-15 <sup>1)</sup>
HS <sup>-</sup>	0-0.5
Ca <sup>2+</sup>	10-40
Fe <sup>2+</sup>	0.02-5
Fe (tot)	1-5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.05-0.2
TOC	1-8

- 1) An evaluation has also been done for chloride concentrations of up to 35 000 mg/l.

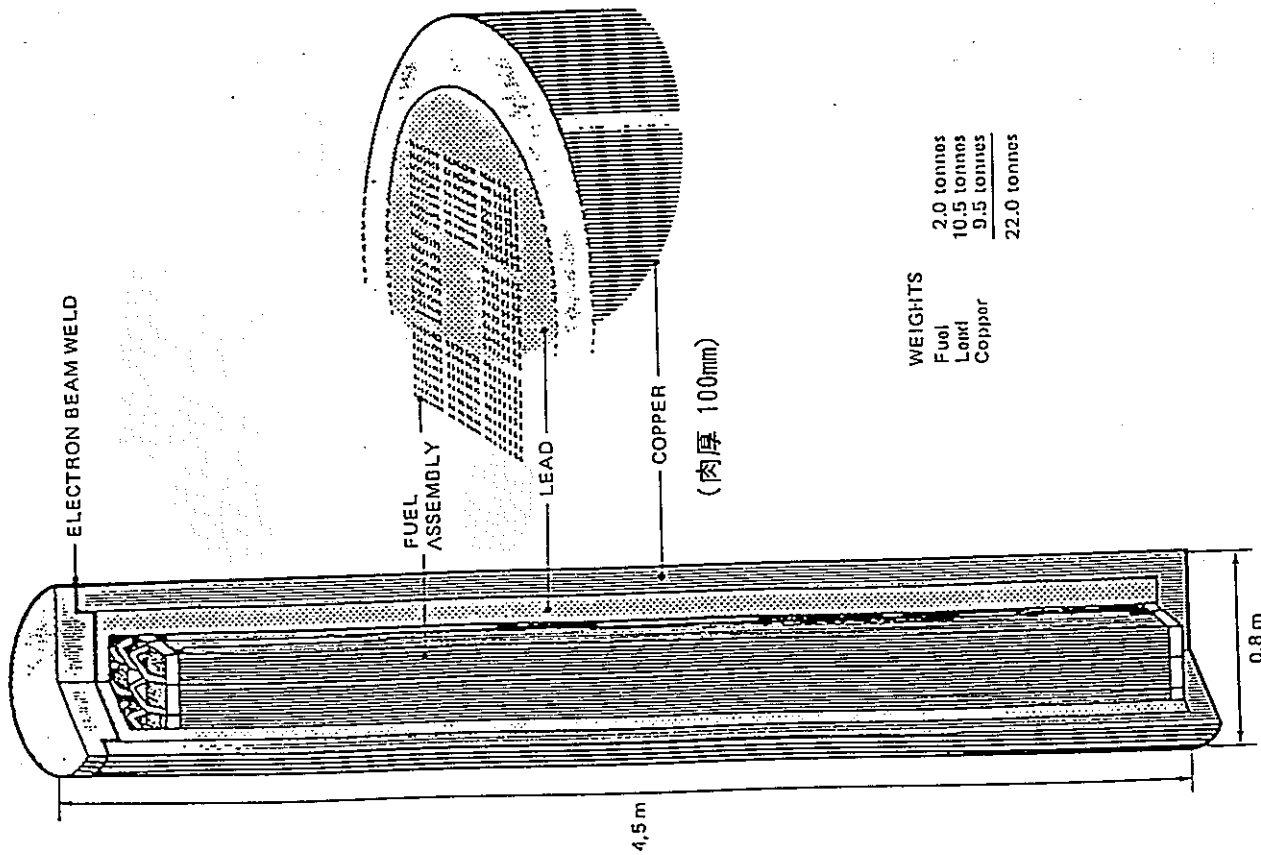
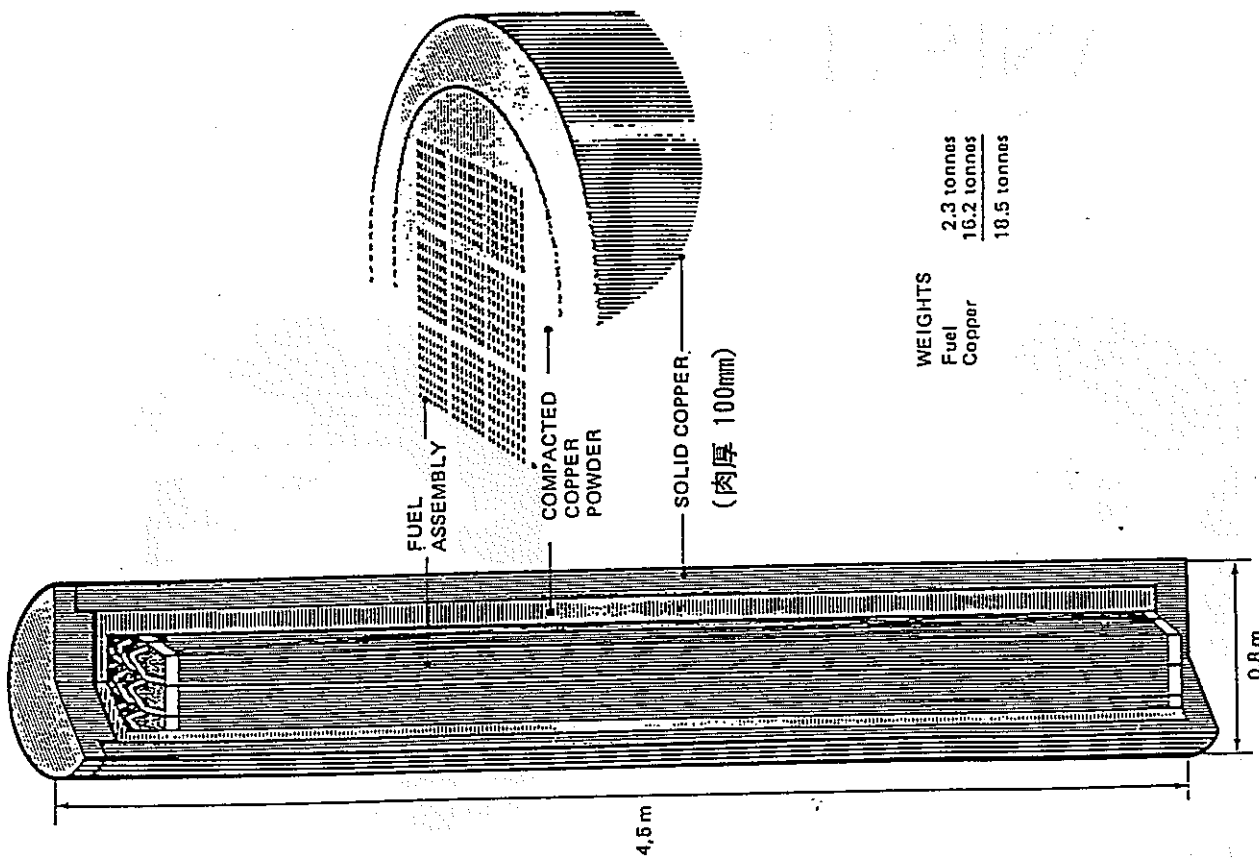


図 4. 8 オーバーバックの形状・寸法 (鉛詰め型) (スウェーデン) <sup>12)</sup>

図 4. 9 オーバーバックの形状・寸法 (銅粉末充填型) (スウェーデン) <sup>12)</sup>

# CANISTER FOR SPENT NUCLEAR FUEL

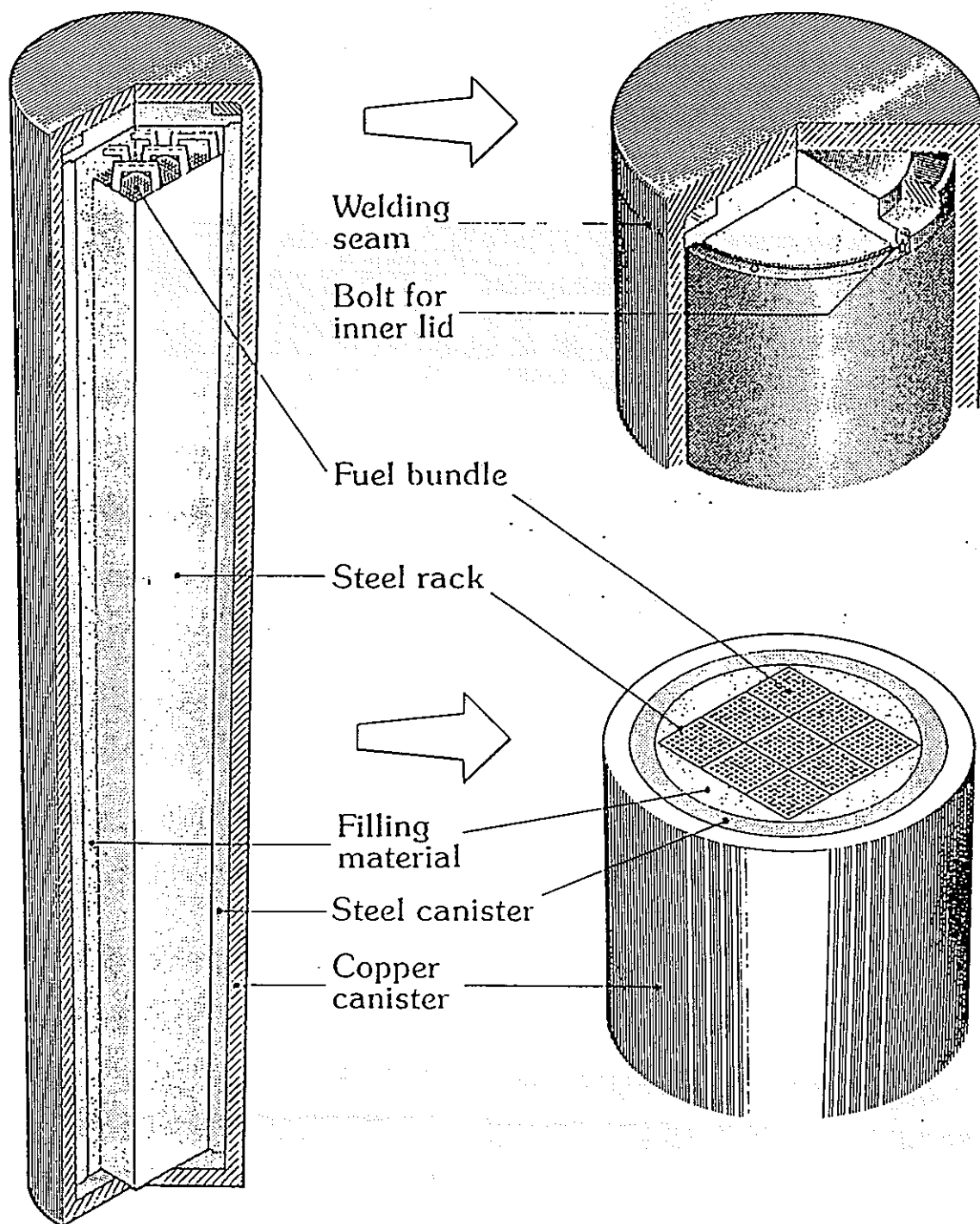


図4. 10 ACPC (Advanced Cold Process Canister) の構造 (フィンランド)

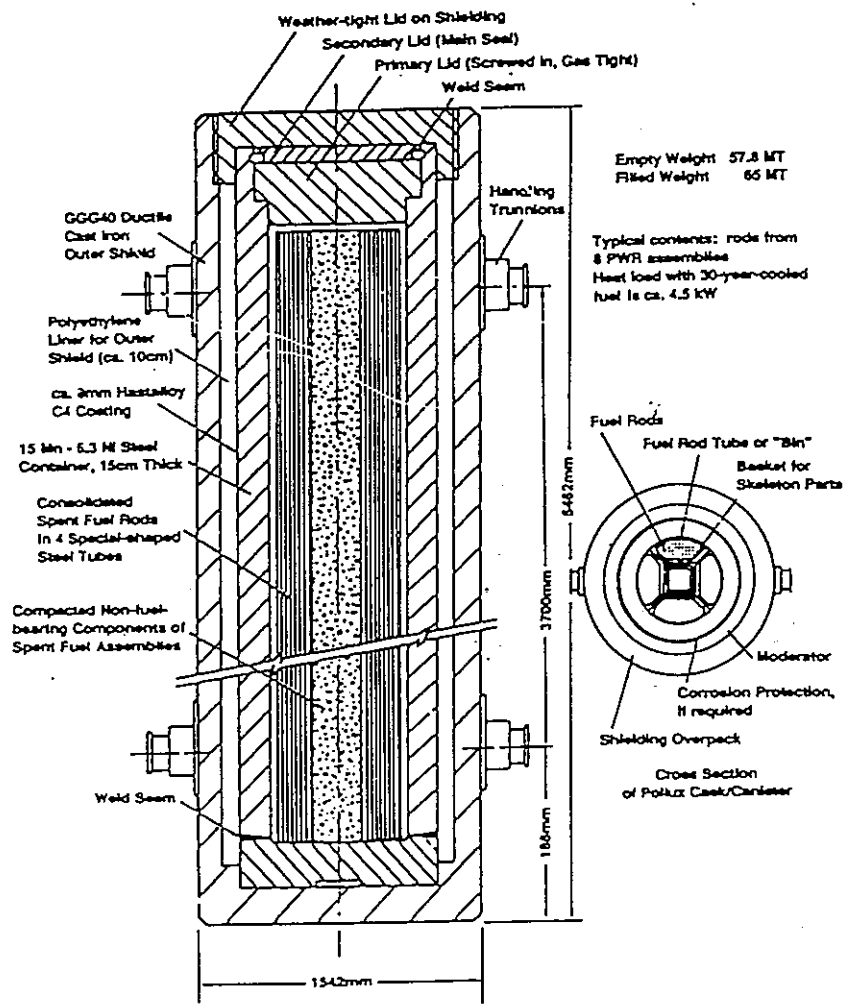


図4. 1.1 使用済燃料用キャスク (Pollux Cask/Canistar) の構造・寸法 (西独) <sup>6)</sup>

## 5. オーバーパック候補材料の選定

オーバーパックに期待する機能を満足する材料には、オーバーパックが置かれると想定される環境での耐食性、地圧に耐えうるだけの機械的強度および遮蔽性能が要求される。ただし1種類の金属が耐食性と機械的強度および遮蔽性能を両立しなくともオーバーパックを多層構造とすることにより外側の材料に耐食性を、内側の材料に機械的強度・遮蔽性能を分担させることも考えられる。

したがって、オーバーパック候補材料の選定にあたっては、海外の検討も参考として、長期寿命評価を行う上で最も重要な耐食性を中心に、機械的強度、製作性・加工性（現状のオーバーパックの製造・封着の技術レベル）について金属材料の性質等を相対的に評価した。

### (1) 各種金属材料の耐食性評価

4章に示したように、海外でオーバーパックの主要候補材料とされている金属として、純銅、炭素鋼、ステンレス鋼（オーステナイト系）、ニッケル基合金（ハステロイ、インコネル等）、高ニッケル合金（インコロイ等）、チタン（工業用純チタン、低合金チタンを併せて以下チタンと呼ぶ）が挙げられる。

これらの材料を準耐食性金属と高耐食性金属に分類した。準耐食性金属には純銅と炭素鋼が分類され、高耐食性金属にはステンレス鋼、高ニッケル合金、ニッケル基合金、チタンが分類される。ただし炭素鋼はアルカリ環境では高耐食性金属に、硫化物を含む環境では、ステンレス鋼、高ニッケル合金、ニッケル基合金も準耐食性金属に移行する。

準耐食性金属の長所としては局部腐食を起こす傾向が小さいことがあげられる。一方、準耐食性金属は、高耐食性金属と比較して全面腐食速度は大きい。これらのことから準耐食性金属については適当な腐食代を設定することにより長期の腐食寿命を担保する。したがって、腐食の進展速度の把握が課題となる。

高耐食性金属は、不動態が維持されれば腐食速度は無視しうるほど小さい。したがって局部腐食発生時の臨界条件の把握が課題となる。

上記の純銅、炭素鋼、チタン、ステンレス鋼、高ニッケル合金、ニッケル基合金の処分環境で想定されるpH領域での一般的耐食性を表5.1にまとめて示した。

準耐食性金属のうち、銅は $Cu = Cu^{2+} + 2e^{-}$ 反応の標準電極電位が水素電極電位より貴であるため、水素発生型の腐食は起こらないという特徴があり、一般に大気、淡水、土壌および海水環境で良好な耐食性（ $0.002 \sim 0.005 \text{ mm/y}$ （ $2 \sim 5 \text{ mm/1000 y}$ ）以下）を示す<sup>1) 2)</sup>。また考古学出土品も多く、長期の腐食情報が得やすいという優れた点があり、適正な腐食代を設定することが可能と考えられる。

炭素鋼は、これまでの使用実績が多く、その腐食挙動が比較的良く知られている。天然環境で腐食性の厳しい環境である海水中では、炭素鋼の初期の腐食速度はかなり大きい（ $0.3 \text{ mm/y}$ 程度）が、さび層が酸素の拡散障壁となりやがて平均腐食速度は $0.1 \text{ mm/y}$ 程度まで低下する（図5.1）<sup>3)</sup>。また、土壌腐食の分野では、日本ガス協会が9492箇所の管体（铸铁ガス本管）調査結果から統計的に解析して得られた結果が報告されている<sup>4)</sup>。この調査により得られた経験式 $[Y=0.015X+0.314, Y:腐食量(mm), X:経年数(y)]$ から1000年間の侵食深さを計算すると約 $15.3 \text{ mm}$ となる。溶存酸素濃度の低い条件では、腐食速度の小さい水素発生型の腐食が起こる。例えば、 $90^{\circ}\text{C}$ の脱気海水中の腐食速度は $0.01 \text{ mm/y}$

(10 mm/1000 y) 以下との報告があり<sup>5)</sup>、スイスNAGRAの研究でもほぼ同等の腐食速度が報告されている<sup>6)</sup>。これは酸素の乏しい条件下におかれた埋設鉄製品の腐食速度が0.01 mm/y (10 mm/1000 y) 以下のものが多いとの報告とも一致する<sup>7)</sup>。したがって、全面腐食的に腐食が進行すれば、深い地下の酸素の少ない環境では十分に腐食速度は小さいと予測されることから、適正な腐食代を設定することが可能と考えられる。さらに腐食生成物により周囲の還元性を維持する機能も期待される。

高耐食性金属では局部腐食が起こらないかぎり、その腐食速度は極めて低い(10<sup>-2</sup> mm/y 以下)。したがって、これらの金属については、局部腐食の発生条件が注目される。局部腐食のうち、すきま腐食は最も緩い条件下でも生じ得ると考えられ、重要な腐食形態については、それらが

不動態 ⇒ すきま腐食 ⇒ 応力腐食割れ

不動態 ⇒ すきま腐食 ⇒ 水素吸収 ⇒ 脆化

のような因果時系列にあることが多いことから<sup>8)</sup>、高耐食性金属のすきま腐食に対する感受性の相対評価が目安になる。塩化物濃度と温度との関係における各種金属材料のすきま腐食発生の臨界条件を図5.2<sup>9) 10)</sup> に示す。この図から耐すきま腐食性は

チタン>ニッケル基合金>高ニッケル合金>ステンレス鋼

と順位付けられる。

以上の検討を踏まえると、不動態を形成する金属ではチタンが耐食性の点では優れている。ただし、チタンは水素脆化の可能性があり、その評価が課題となる。すきま腐食に対する耐食性においてチタンに続く材料としてニッケル基合金、高ニッケル合金があげられる。これらの材料では、水素脆化に対する感受性の低いものもある。

## (2) 機械的強度

純銅、炭素鋼、チタン、ニッケル基合金、高ニッケル合金およびステンレス鋼の降伏強さを図5.3<sup>11)</sup> に示す。銅は機械的強度で他の金属材料に劣る。

## (3) 製作性・加工性

### ①炭素鋼製オーバーパック

低炭素鋼は現時点で十分実績のある材料であり、強度・遮蔽設計に必要な材料の機械的性質のデータ、設計手法および解析手法も確立されており、強度・遮蔽設計上問題となることはない。

鍛造により例えば肉厚30cm程度のオーバーパックを製作することは現状の製造技術で可能である。また鍛造後の応力除去、機械加工等の製作技術上の問題はない。鋳造でも肉厚30cmのオーバーパックを製作することは現状の製造技術で可能である。

蓋部の溶接は電子ビーム溶接、MIG溶接等が厚肉のものでも可能である。従って炭素鋼製オーバーパックについては製作・加工上で問題となる点はほとんどない。

### ②チタン製オーバーパック



チタン単体のオーバーパックの場合、チタンが低密度のため、炭素鋼と同等の遮蔽性を得るためには炭素鋼以上の肉厚を要する。一方、局部腐食が発生しなければチタンの全面腐食速度は極めて低い。従ってチタンのような高級材料を遮蔽のために多量に使用することは現実的ではなく炭素鋼等にチタンをライニングにする構造が現実的であろう。チタンライニング構造のオーバーパックの場合は内側材料に低炭素鋼を使用すれば①と同様に強度・遮蔽設計上の問題点はない。製作性についても内側の材料に低炭素鋼を使用すれば、外側チタンを溶接構造とすることで製作は可能である。ただしチタンライニングを炭素鋼容器と密着させること、および密着させたまま溶接することには技術的な課題がある。

#### ③オーステナイト系材料（ニッケル基合金、高ニッケル合金、ステンレス鋼）製オーバーパック

基本的にはチタン製オーバーパックの場合と同様に、内側材料に炭素鋼を使用することが現実的であろう。内側に炭素鋼を使用すれば強度・遮蔽設計上の問題点はない。製作性についても内側の材料に低炭素鋼を使用すれば、外側オーステナイト系材料を溶接構造とすることで製作は可能である。固溶体強化型合金、弱析出型合金についてはオーバーレイ構造とすることが可能である。ただし高温割れの可能性は残る。従って、チタン同様ライニングを炭素鋼容器と密着させることおよび密着させたまま溶接することには技術的な課題がある。

#### ④純銅製オーバーパック

純銅は材料強度が劣るため銅単体でオーバーパックを製作すると大きな断面積を要するため多量の材料が必要となる。また低温でのクリープ強度も劣り、銅の中空円筒を「剛体」として扱い難いため銅単体のオーバーパックを製作することは現実的ではない。炭素鋼等の強度支持材と合わせて使用することが現実的である。

銅ライニングをしたオーバーパックの場合は内側の材料に低炭素鋼を使用すれば強度・遮蔽上は問題ない。ただし銅の大型部材の铸造は困難である。銅ライニングと炭素鋼容器とを密着させることはHIP成型等により可能であろう。ただしガラス固化体をオーバーパックに入れた後に加熱することはガラス固化体の品質保証上望ましくないため蓋部の封着にHIP成型を用いることは難しい。したがって蓋部は溶接構造となる。銅ライニングと炭素鋼容器を密着させたまま溶接することには技術的課題がある。また銅単体の溶接においても、その良好な熱伝導性のために、熱影響部が広くなり、結晶粒の粗大化およびそれによる強さや延性の低下を伴う。また熱膨張係数が比較的大きく冷却時の収縮で溶接割れを生じることもある<sup>12)</sup>。したがって必ずしも溶接性は良好とは言えないが、各種の溶接法が可能ではある。

#### (4) オーバーパック候補材料選定結果

オーバーパックが置かれると想定される環境（①温度：50～100℃，②地下水：pH7～11，組成は海水レベルまで可能性がある，初期を除き還元性）下での候補材の耐食性の検討結果を、表5.1に示す。耐食性の点では炭素鋼，銅，チタン，ニッケル基合金，高ニッケル合金とも候補材料になりうると思われる。これらの材料単体について耐食性以外に必要な条件としての，還元性維持機能・遮蔽性・機械的強度の相対評価を表5.2に示す。炭素鋼は耐圧強度の担保，放射線の遮蔽，周囲の環境の還元性維持の機能を満足する。他の材料もライニング構造とすることにより，これらの機能を満足すると考えられるが，ライニング構造とした場合，製作・加工性の点で課題を残している。またオーバーパックをライニング構造とする場合にも内側の材料としては炭素鋼が必要となる。よって炭素鋼を研究の順序として第一候補材料とした。炭素鋼以外の準耐食性金属では，銅も耐食性の点では貴金属的な性質を有した優れた

材料であり、考古学出土品等により長期の腐食情報が得やすいことから候補材料として残した。高耐食性金属では、チタンが耐食性に優れていることから候補材料とした。チタンの水素脆化が問題となった場合を考慮してニッケル基合金、高ニッケル合金系の材料も候補材料として残した。

参考文献

- 1) 腐食防食協会編：防食技術便覧, p. 185, 日刊工業新聞社(1986).
- 2) 伊藤伍郎著：改訂腐食科学と防食技術, p. 259, コロナ社(1979).
- 3) 腐食防食協会編：防食技術便覧, p. 199, 日刊工業新聞社(1986).
- 4) 腐食防食協会編：防食技術便覧, p. 411, 日刊工業新聞社(1986).
- 5) G. P. Marsh et al. :Nucl. Sci. Technol. 5(2), pp223-252(1983).
- 6) NAGRA:NTB86-25(1986).
- 7) NAGRA:NTB84-19(1984).
- 8) S. Tsujikawa: Focus' 91, Proc., in press.
- 9) K. Nuttall et al. :An Assessment of Materials for Nuclear Fuel Immobilization Containers, AECL-6440, p. 205, (1981).
- 10) S. Tsujikawa et al : Mat. Res. Soc. Symp., Proc., 212, 261(1991).
- 11) K. Nuttall et al. :An Assessment of Materials for Nuclear Fuel Immobilization Containers, AECL-6440, p. 178, (1981).
- 12) 日本金属学会編：金属便覧, p. 1600, 丸善株式会社(1982).

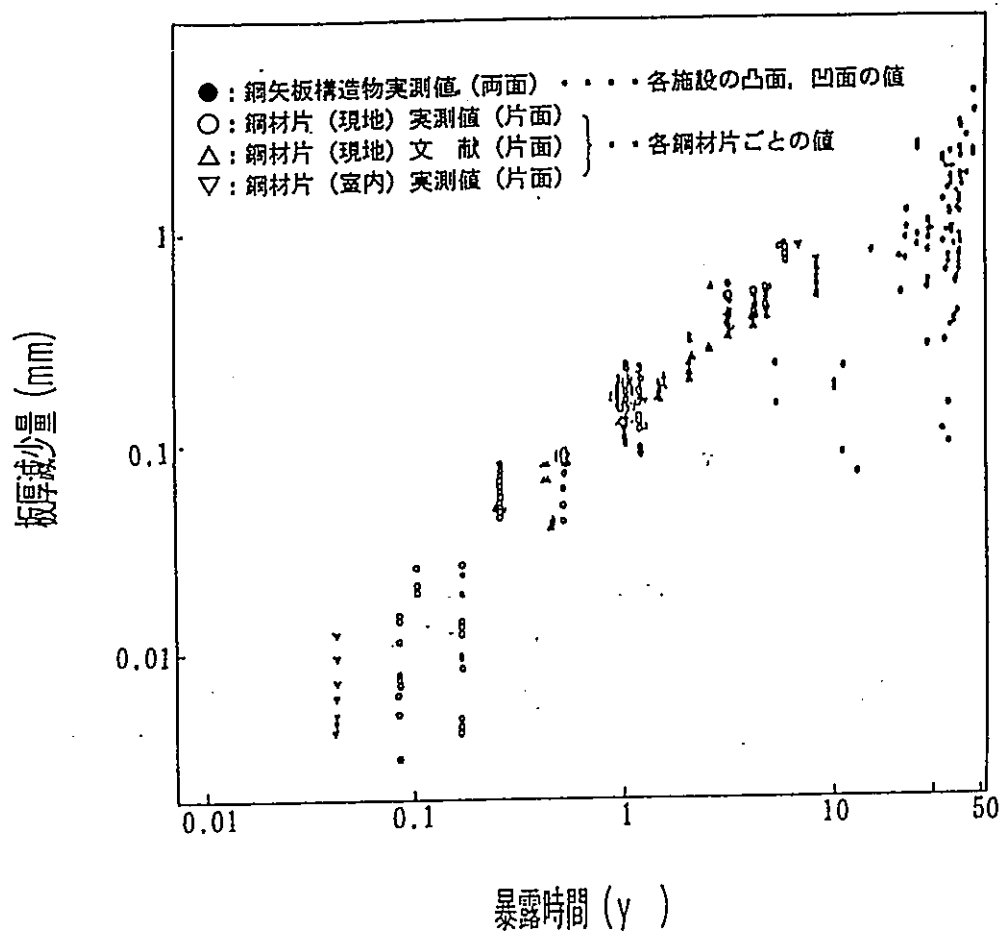


図 5. 1 海中部における鋼材の板厚減少量の経年変化<sup>3)</sup>

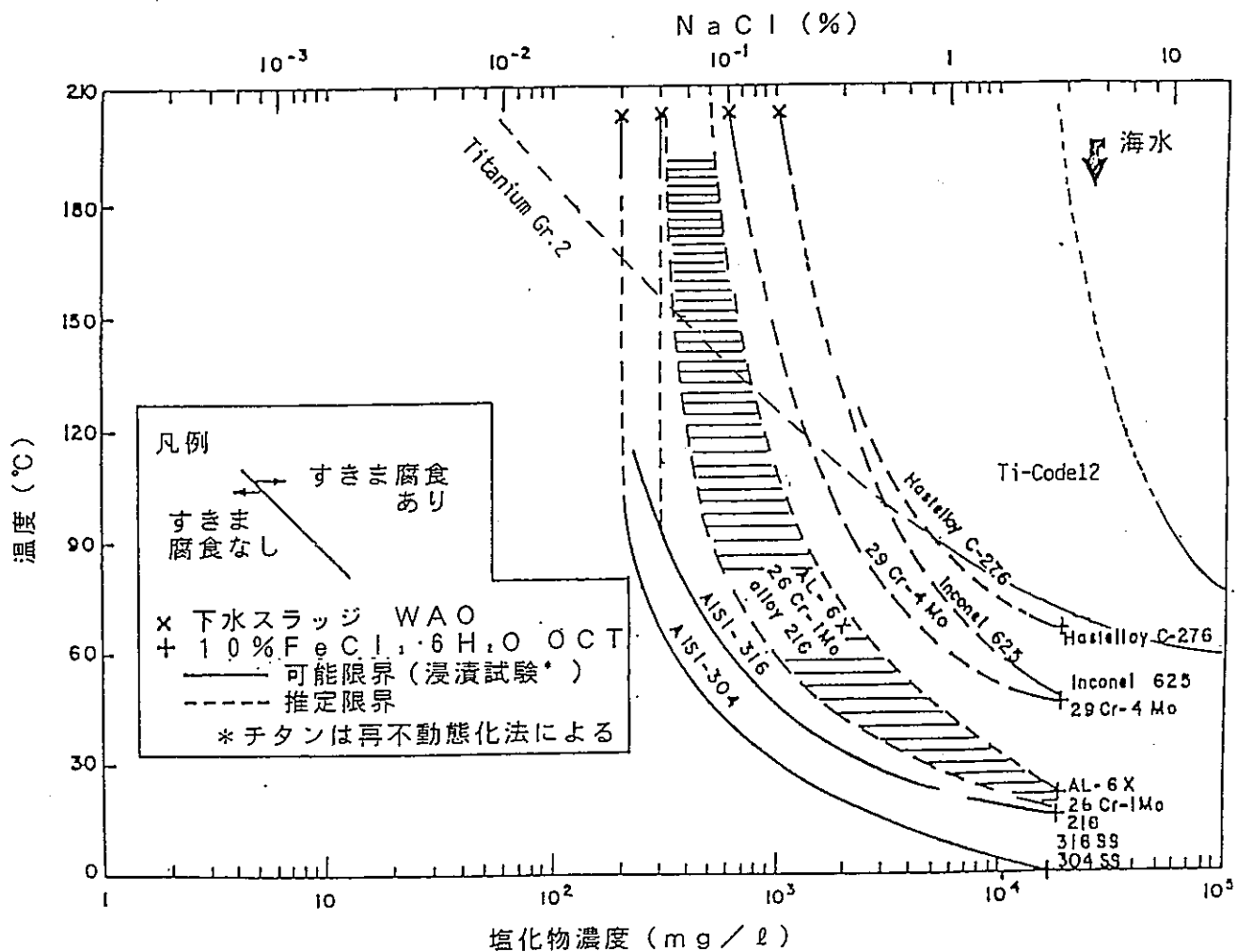


図 5. 2 各種金属の塩化物溶液における  
すきま腐食発生条件<sup>9)</sup>

(チタンについては文献 10) によるデータに変更した。)

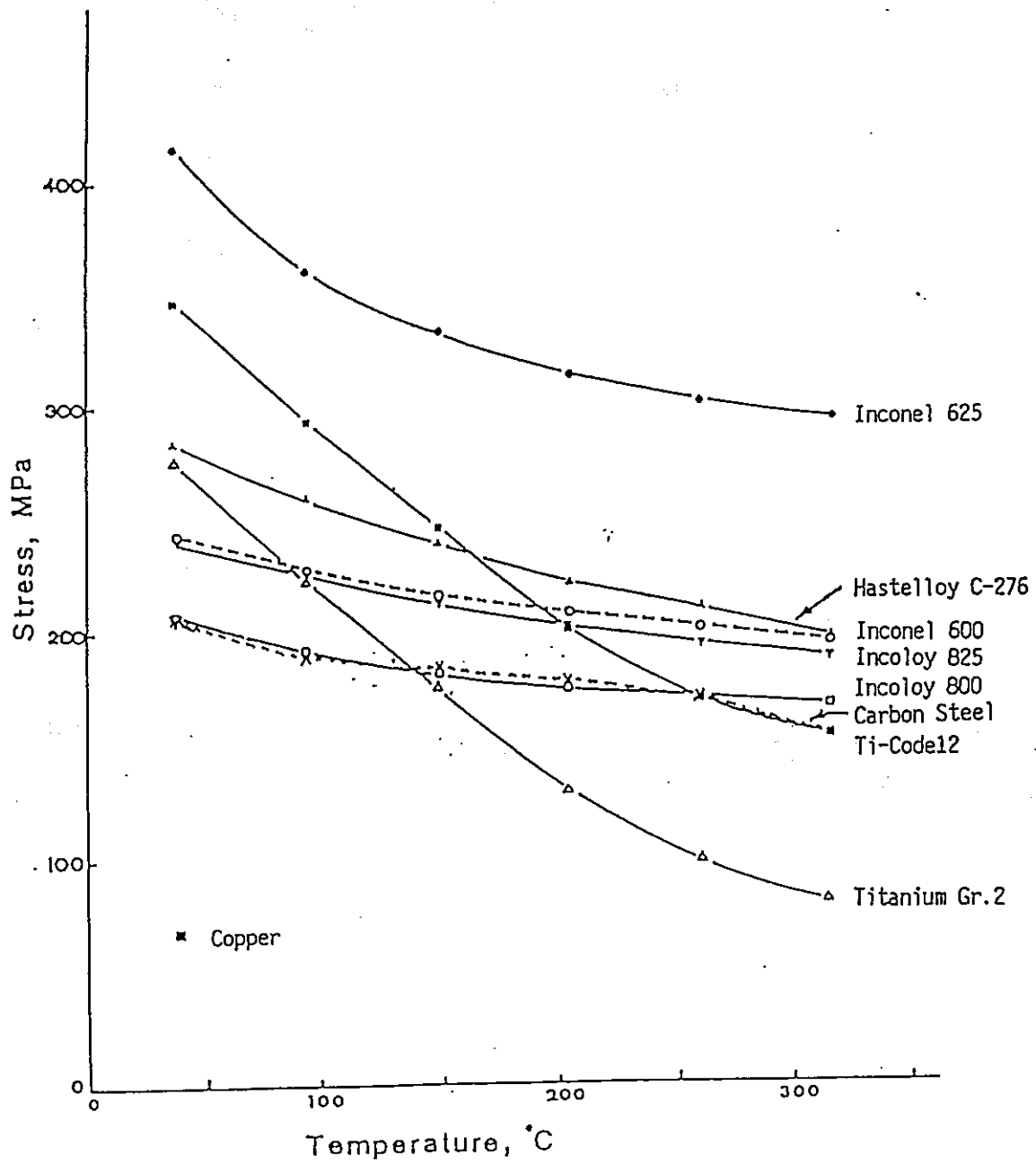


図 5.3 各種金属の降伏強さ<sup>11)</sup>  
 (ASME Sec. III, VIII Div. 2 による)

表5.1 処分環境における各種材料の耐食性

材料	腐食形態	全面腐食		すきま腐食		孔食		粒界腐食		脱成分腐食		応力腐食割れ		水素脆化	
	環境の酸化性と還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性
高耐食性金属	ステンレス鋼 (オーステナイト系)	○	○	×	△	△	○	△	△	○	○	×	△	○	○
	高ニッケル合金 (インコロイ系合金)	○	○	△	○	△	○	△	△	○	○	○	○	○	○
	ニッケル基合金 (インコネル系合金) (ハステロイ系合金)	○	○	△	△	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○
	チタン, 低合金チタン	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
準耐食性金属	炭素鋼及び鋳鉄	△	△	△	△	△	○	○	○	△	△	△	△	○	○
	純銅	△	○	△	○	○	△	○	○	○	○	△	○	○	○

凡例：○ 耐食性良 △ 可能性あり, × 劣る

\*腐食形態はFontana の分類にしたがった。IP-ゾン・JP-ゾンは地下水の流れは遅く、低透水性の緩衝材に包まれていることから検討から除外した。またガルニック腐食も異種金属接触のない構造（ライニング構造の場合は内側材料には腐食寿命を期待しない）とするため除外した。

\*表中の○は従来の知見から耐食性が良好で処分の環境で問題とならないことを示す。△は潜在的に発生・進展の可能性を有することを示し、研究課題と位置づけられることを示す。×は従来の知見から殆ど処分環境で耐食性が期待出来ないことを示す。

表5.2 各種材料の耐食性以外の性能比較

材料		機械的強度	遮蔽性能	還元環境の維持性能
高耐食性金属	ステンレス鋼 (オーステナイト系)	○	○	△
	高ニッケル合金 (インコロイ系合金)	○	○	△
	ニッケル基合金 (インコネル系合金) (ハステロイ系合金)	○	○	△
	チタン, 低合金チタン	○	△	△
準耐食性金属	炭素鋼及び鋳鉄	○	○	○
	純 銅	×	○	△

凡例： ○ 良い, △ 問題点あり, × 劣る



## 6. 炭素鋼オーバーパックスの長期寿命予測

### 6. 1 はじめに

オーバーパックスに期待されている重要な機能の一つに、地下水と高レベル廃棄物（ガラス固化体）の接触を抑制し、放射性核種を数百年以上の長期間ガラス固化体内に閉じ込めておく「放射性核種閉じ込め機能」がある。

この機能はオーバーパックスの腐食により失われると想定されるため、オーバーパックスの腐食量（侵食深さ）を検討し、腐食寿命を定量的に評価する必要がある。ここでは炭素鋼オーバーパックスの1000年間の腐食深さを、これまでに実施した腐食試験および解析の結果に基づき検討した。

### 6. 2 人工バリアの設計例

ステンレス鋼キャニスタ中に注入されたガラス固化体は肉厚30cmの炭素鋼オーバーパックスに収納され、地下数百メートル以上の深さの地層中に建設された処分場のボアホール内に埋設されるとした。オーバーパックスの周囲には、厚さ1mの圧縮ベントナイト層を設置することが考えられている。人工バリアの概念と仕様をそれぞれ図6.1と表6.1に示す。

### 6. 3 炭素鋼オーバーパックスの寿命予測のための腐食試験

炭素鋼オーバーパックスの処分環境における寿命予測を行うために、以下の浸漬試験および電気化学試験を実施した。

- ① 溶存酸素濃度をパラメータとした浸漬試験および電気化学試験  
（溶液単独系およびベントナイト（非圧縮）共存系）
- ② 圧縮ベントナイト中での浸漬試験および電気化学試験
- ③ 水素発生型腐食評価試験

①の試験により、処分場埋め戻し直後の酸素が存在する酸化性環境での炭素鋼の腐食挙動、特に平均腐食速度、最大腐食深さ、ベントナイトの共存が炭素鋼の腐食に及ぼす影響について評価した。また処分場の酸素が消費された後の腐食挙動を評価するために溶存酸素濃度が低い条件における炭素鋼の腐食速度および腐食形態を評価した。

②の試験では、圧縮ベントナイトによる水・酸素の移動の抑制効果が炭素鋼の腐食速度および腐食形態におよぼす影響について主に評価した。環境条件のパラメータとして、溶液組成・温度・ベントナイトの種類および乾燥密度をパラメータとした試験を実施し、これらの影響を評価した。なお圧縮ベントナイト中の試験は大気条件下で実施した。

③の試験では、溶存酸素の水素発生型腐食におよぼす影響について評価した。

これらの試験の詳細については、Appendix 1に示した。

#### 6. 4 炭素鋼オーバーパットの寿命予測

炭素鋼についての上記の試験結果と解析に基づき、処分環境での炭素鋼オーバーパットの1000年間の腐食度を算定した。

##### (1) 酸素による腐食

酸素による腐食としては、緩衝材（ベントナイト）中に取り込まれた酸素が全量腐食によって消費されると仮定し、オーバーパットの表面積と全腐食量から平均腐食深さを算定した。この平均腐食深さに対応する最大腐食深さを、炭素鋼についての浸漬試験結果を極値統計法によって解析した結果をもとに評価した。

溶存酸素濃度をパラメータとした浸漬試験結果を試験片ごとに平均侵食深さと最大侵食深さの関係で整理すると図6. 2のようである。溶液組成、溶存酸素濃度の多寡、ベントナイトの有無および試験期間によらず、孔食係数は1.0以下である。また、平均侵食深さに対して最大侵食深さは直線的には増加せず、平均侵食深さの増加とともに最大侵食深さの増加は鈍化する傾向にある。この浸漬試験のデータを極値統計法により解析し、実機での最大侵食深さを算定した。

腐食深さの最大値分布はGumbel分布に従うものとする、以下の式で表される。

$$F(x) = \exp[-\exp\{-(x-\lambda)/\alpha\}] \quad \text{----- (1)}$$

$\lambda$  : 位置パラメータ

$\alpha$  : 尺度パラメータ

F : 累積分布関数

平均ランク法により各データをGumbel確率紙にプロットし、MVALUE（最小分散線型不偏推定）法により各パラメータを推定し分布直線を当てはめた。再帰期間は試験片の面積（131cm<sup>2</sup>）と表6. 1に示した実機の表面積（80700cm<sup>2</sup>）の比をとり616として、指定信頼率0.99における最大侵食深さの推定値を求めた。なお、本解析は、装置材料の寿命予測システム「EVAN」（腐食防食協会監修、丸善株式会社、住金システム開発株式会社製）を用いて行った。Gumbel確率紙プロットをAppendix 2に示した。

算定された実機での最大侵食深さと平均侵食深さとの関係を図6. 3に示す。最大侵食深さと平均侵食深さの関係は、ほぼ放物線則に従っているように見える。すなわち、

$$P = k \cdot X_m^n \quad \text{----- (2)}$$

P : 最大侵食深さ

X<sub>m</sub> : 平均侵食深さ

n : 0 < n < 1

k : 比例定数

しかし、この形式の式ではX<sub>m</sub>が大きい時にP < X<sub>m</sub>となる場合が起こりうるので不合理である。そこで、以下の式で整理することとした。

$$P = X_m + k \cdot X_m^{0.5} \quad \text{----- (3)}$$

各侵食深さの単位をmmとした場合、以下に示す式で最大値の上限の分布を良好に近似することができた。

$$P = X_m + 7.9 \cdot X_m^{0.5} \quad \text{----- (4)}$$

一方、処分場に存在する酸素量は図6. 1に示した人工バリアの仕様に基づき、以下のように見積もられた。

##### ① ベントナイトの空隙に存在する酸素

オーバーパット一体当たりのベントナイトの体積：26.6 m<sup>3</sup>

ベントナイト中の空隙の体積 : 8.78 m<sup>3</sup>  
空隙に存在する酸素量 (1気圧, 常温下) : 8.78 × 10<sup>3</sup> / 24.5 = .75 mol

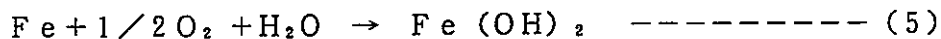
## ② ベントナイト表面に吸着された酸素

ベントナイトを純N<sub>2</sub>雰囲気下で脱気水に投入し、ウィンクラー・アジ化ナトリウム変法 (JIS-K0102:1986) による滴定を行った結果、ベントナイトには気相として空隙に含まれる酸素量の最大4倍程度の酸素が吸着されている可能性があることがわかった。

①, ②の結果から、オーバーパッカー体当たりの酸素量は、最大で 5 × 75 = 375 mol と見積もられた。

オーバーパックの酸素による腐食での平均侵食深さは、上記の酸素量から以下のように算出した。

酸素と鉄の反応を以下の式で仮定する。



375 mol の酸素により 750 mol の鉄が腐食される。均一腐食の場合の侵食深さは、オーバーパックの表面積と腐食量から、0.66 mm と算定された。

$$[750 \times 55.85 \text{ (g)} / 7.8 \text{ (g/cm}^3\text{)} / 80700 \text{ (cm}^2\text{)} = 0.066 \text{ (cm)}]$$

(4) 式に上記の平均侵食深さを代入し、酸素による腐食での最大侵食深さは7.1 mm と評価された。

## (2) 水の還元による腐食

還元条件下の炭素鋼の腐食挙動を評価するために実施した試験においては以下のような結果が得られた。

純N<sub>2</sub>吹き込み下の浸漬試験では、平均腐食速度は最大0.03 mm/y程度であったが、実測による溶存酸素濃度は0.2~0.4 ppm程度であり、この値は酸素の寄与が含まれている状態での腐食速度と考えられた。ただし、水素発生量の評価を主目的として別途実施した、気密性をより高めた試験では、平均腐食速度は、0.005 mm/y以下 (80℃・人工海水・30日浸漬) であり、腐食形態は均一腐食であった。

また、圧縮ベントナイト中での浸漬試験では、初期条件は脱気条件ではないが、腐食生成物として還元環境で安定なシデライト (FeCO<sub>3</sub>) が主に検出されたこと等から、試験片近傍はベントナイトによる酸素の拡散抑制のために、還元性の環境となっていたことが推定された。圧縮ベントナイト中での腐食速度は経時的に減少し、浸漬期間398日までの平均腐食速度は、0.008 mm/yで、ほぼ均一な全面腐食形態であった (80℃・人工海水, 図6.4)。今回の検討に適用できると考えられる天然水環境・静水条件・温度100℃以下での、他の研究機関による報告事例を上記のデータと合わせて表6.2に示した<sup>1) 2) 3)</sup>。また、酸素の乏しい条件下での埋設鉄製品 (考古学出土品) の腐食速度は10 mm/1000 y以下のものが多いとの報告もある<sup>4)</sup>。

これらのデータから、水の還元による腐食における平均腐食速度は0.01 mm/y程度と考えられた。また、試験結果および後述の解析結果から、腐食形態は基本的には均一腐食となることが想定されるが、どの程度の不均一腐食が発生しうるのかを評価することが今後必要である。現時点での評価としては、腐食の不均一化の影響を加味して腐食速度を0.02 mm/yと想定し、1000年間での水の還元による腐食深さを20 mmとした。

## 局部腐食の発生可能期間の検討

不動態皮膜破壊型の局部腐食の発生には、不動態皮膜の形成が前提となり、不動態保持電流（ $I_{pass}$ ）に相当するカソード反応を必要とする。そこで、酸素の拡散による供給速度が、 $I_{pass}$ 相当以上に維持される期間について検討した。計算の条件は以下の通りである。

- ① ベントナイトは水で飽和された状態にある。
- ② 初期条件：全領域で飽和酸素濃度。
- ③ 境界条件：ベントナイト外側境界では、飽和酸素濃度。

オーバーパック表面では、酸素フラックス一定（ $I_{pass}$ 相当）。

$I_{pass}$ は、コンクリート中では、 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ A/m}^2$ と報告されており、保守的に $10^{-4} \text{ A/m}^2$ と設定した<sup>5)</sup>。

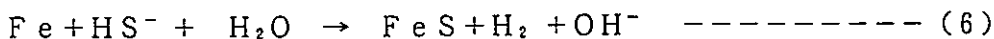
以上の条件でベントナイト中での拡散方程式を解いた結果、オーバーパック表面での酸素フラックスが $I_{pass}$ 相当レベルに維持される期間は、約2年となった（計算の詳細をAppendix 2に示した）。従って、不動態皮膜破壊型の局部腐食の発生・進展は、実質的に初期の水の不飽和な期間内に限定されると考えられる。しかし、不動態皮膜が形成されない場合でも、沈殿皮膜の存在下で不均一な侵食が起こり得るのでその評価が必要である。

### (3) バクテリアによる腐食

中性～弱アルカリ性環境下で炭素鋼の腐食に寄与すると考えられる既知のバクテリアとして、硫酸塩還元菌（嫌気性）および鉄細菌（好気性）等がある。処分期間の大半は還元性環境となることが想定されるので硫酸塩還元菌による影響をうける可能性がある。しかし、最近の研究でカソード反応に酸素が寄与しない限り、硫酸塩還元菌による腐食速度は小さい（ $0.01 \text{ mm/y}$ 程度）ことが確認された<sup>6)</sup>。また、好気性菌は酸素の供給速度が非常に遅い飽和ベントナイト中では活動は無視できると考えられる。さらに、これらのバクテリアの大きさは $1 \mu\text{m}$ 程度であるが、飽和ベントナイト中を透過できる粒子径は数 $\text{nm}$ と小さく、オーバーパック表面にバクテリアが移動・集中して腐食に寄与することは困難である。

以上のことから、バクテリアによる極端な腐食の加速がおこる可能性は小さいと考えられるが、本検討では、硫酸塩還元菌による影響を保守的に評価することとした。

ベントナイト中には、不純物として硫化物が存在する。今回の評価においては、ベントナイト中に含まれる硫黄分（ $1.0$ 重量%と仮定：分析値より保守側）が全て硫酸塩として存在し、バクテリアにより $\text{HS}^-$ に還元され、鉄と以下の反応を生じるとして腐食量を計算した。



計算は以下の前提条件のもとに行った。

- ①バクテリアによる還元反応および上記の腐食反応速度は非常に大きく、腐食速度はベントナイト中の硫酸塩の拡散により律速される。
- ②硫酸塩で飽和した地下水が供給される（保守側の設定）。

上記の仮定のもとに、表6.1に示した形状・寸法のベントナイト層中での硫酸塩の拡散方程式を解き、 $1000$ 年間でのオーバーパック表面への $\text{HS}^-$ の供給総量を計算した結果、 $251 \text{ mol/m}^2$ となった（計算の詳細は、Appendix 2に示す）。従って、オーバーパックの平均腐食深さは、 $1.8 \text{ mm}$ と算定された。

#### (4) 放射線による生成酸化種の寄与

ガラス固化体からの $\gamma$ 線照射により、ベントナイト中で酸化種が生成して腐食に寄与する可能性がある。そこで、G. P. Marshらによる検討<sup>7)</sup>を参考として、水の放射線分解により生成した酸化種の、オーバーパック表面への供給速度を保守的に計算した結果、腐食電流に換算して、最大 $3.8 \times 10^{-7} \text{ A/m}^2$ 程度(1000年でも $1 \mu\text{m}$ 以下)と評価された(計算の詳細はAppendix 2に示した)。従って、放射線による影響を考慮する必要は無い。

#### (5) その他

応力腐食割れが発生した場合には、進展速度が大きく妥当な腐食代の設定は不可能であるので、処分環境下では応力腐食割れが発生しないことを示す必要がある。一般に、炭素鋼は炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、アルカリ等により応力腐食割れを起こす可能性があり、処分環境では主に炭酸塩の寄与が考えられる。しかし、Parkinsらの検討によれば、特に炭酸塩が濃厚な地下水以外では、その可能性は小さいと考えられる<sup>8)</sup>。

本検討では応力腐食割れは発生しないものとして扱うが、各原因物質の発生下限濃度、オーバーパック表面での濃縮の可能性などを今後明らかにする必要がある。また、その他に、土壤中の腐食で問題となることのある大規模セル(long-range cell)の形成による腐食の局在化についても、発生の可能性と影響について検討が必要と考えられる。

#### (6) 腐食代の決定

(3)項までの検討により、酸素・水の還元による腐食量およびバクテリアによる腐食量を見積もった。これらの腐食は、環境条件の変化とともにその寄与率も変わり、全期間で全ての腐食反応が同等に進行するものではない。しかし、本検討では、保守側の設定を行うこととして、各腐食量を合計して1000年間の腐食代とした。

酸素による腐食	7.1
水の還元による腐食	20
バクテリアによる腐食	1.8
<hr/>	
合計	29 (mm)

参考として、以下のような他の研究事例との比較を行った。

土壌腐食において、日本ガス協会が9492箇所の鑄鉄管を調査した結果から解析した経験式では、1000年間で約15.3mmとなる<sup>9)</sup>。また、米国NBSのデータから作成された経験式では、1000年間で11mmとなる<sup>10)</sup>。また、調査対象数は少ないが、動燃にて実施している粘土土壌中に埋設された水道鑄鉄管の腐食データによる経験式では、1000年間で25.4mmの値が得られている<sup>11)</sup>。類似した処分条件を想定したNAGRAの評価では、1000年間の腐食量を29mmと見積もった上で、腐食代を50mmとしている<sup>12)</sup>。熱帯海中での16年間の腐食データ(Southwellらによる)に基づきWestinghouse社が報告した経験式では、1000年で16.4mm(80℃)となる<sup>13)</sup>。

(7) まとめ

炭素鋼オーバーパックスの寿命評価として、1000年間の腐食量を保守的に見積もって腐食代を評価した。検討結果を以下にまとめて示す。

- ① 浸漬試験結果を極値統計手法で解析し、酸化性環境での平均侵食深さと最大侵食深さについて、以下の関係式を得た。

$$P = X_m + 7.9 \cdot X_m^{0.5}$$

P : 最大侵食深さ (mm)

X<sub>m</sub> : 平均侵食深さ (mm)

オーバーパックス体当たりの酸素量から、平均侵食深さを計算し上記の関係式により酸素による腐食での最大侵食深さは7.1mmと評価された。

- ② 水の還元による腐食量は、浸漬試験結果・他の研究機関によるデータ等から、20mmとした。厚さ1mの圧縮ベントナイト中では、カソード電流の制限により長期にわたって炭素鋼の不動態が保持されることは困難であると考えられ、不動態皮膜破壊型の局部腐食が長期間進展を続けることはないと考えられたが、沈殿皮膜が生成した場合の不均一腐食の定量的な評価を行うことが今後必要である。
- ③ バクテリアによる腐食量は、硫酸塩の拡散律速を仮定した数値計算により、保守的には1.8mmと評価されたが、実質的には、大きな影響は無いと考えられた。
- ④ 以上の各腐食量を合計した結果、1000年間の腐食代は29mmと評価した。

参考文献

- 1) J. P. Simpson, R. Schenk ; Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 127(1989)
- 2) G. P. Marsh et al :An assesment of carbon steel overpacks for radioactive waste disposal , EUR 10437(1986)
- 3) NAGRA : NTB 86-25 (1986)
- 4) Grauer R. : NAGRA Technical Report 84-19 (1984)
- 5) G. P. Marsh : NSS/R129.9 (1988)
- 6) K. Kasahara et al : Microbially Influenced Corrosion and Biodeterioration, 2-33 (1990)
- 7) G. P. Marsh , A. H. Harker, K. J. Taylor : Corrosion Vol. 45 ( 7 ), 579-589 (1989)
- 8) R. N. Parkins et al :Stress Corrosion Cracking of Low-Strength Carbon Steels in Candidate High-Level Waste Repository Environment , NUREG/CR-3861 (1987)
- 9) 腐食防食協会編 : 防食技術便覧, 411 日刊工業新聞社 (1986)
- 10) 角田 他 : 防食技術, Vol. 36 , 168 (1987)
- 11) 玉田 他 : 第38回腐食防食討論会講演要旨集 (1991)
- 12) NAGRA : NTB 84-32 (1984)
- 13) Westinghouse Electric Corp. : Engineered Waste Package Conceptual Design , ONWI438 (1983)

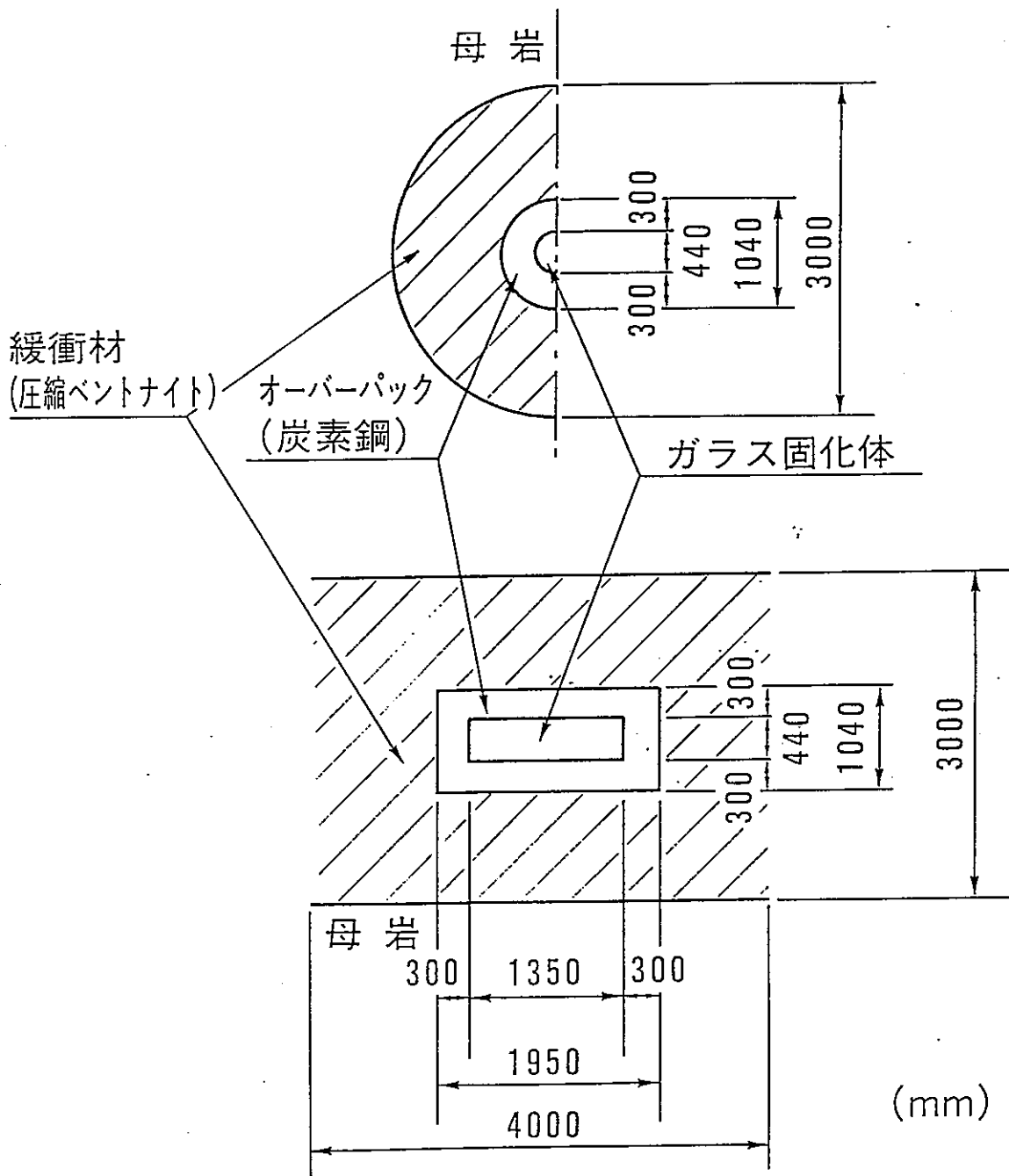
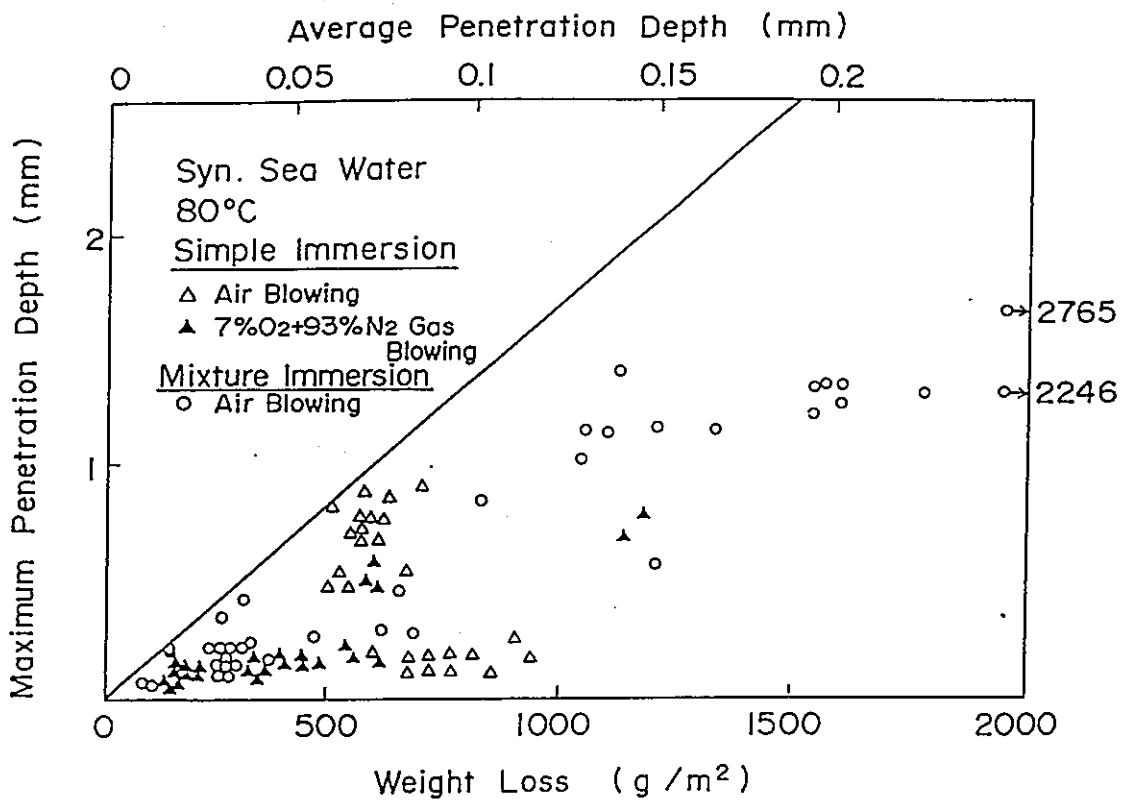
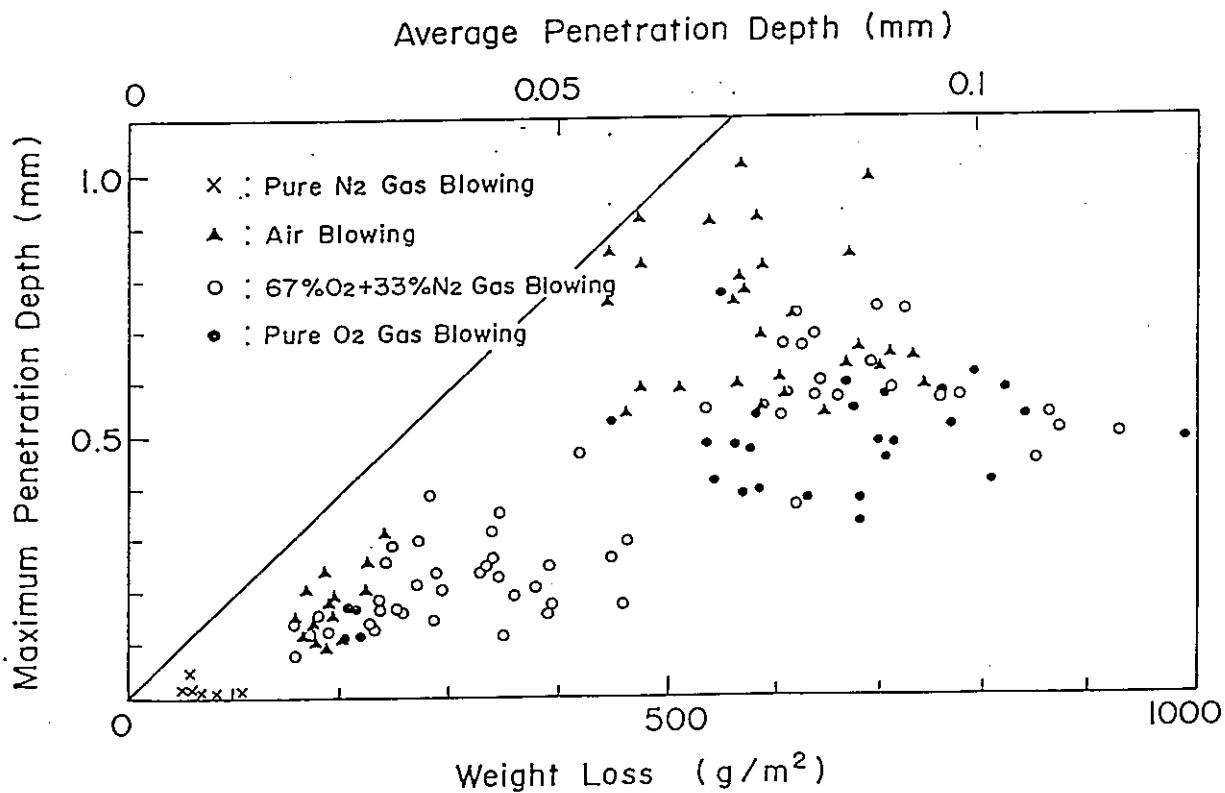


図6. 1 人工バリアシステムの構成





a) 人工海水系



b) 人工淡水系

図 6. 2 炭素鋼の浸漬試験結果 (平均侵食深さと最大侵食深さの関係)

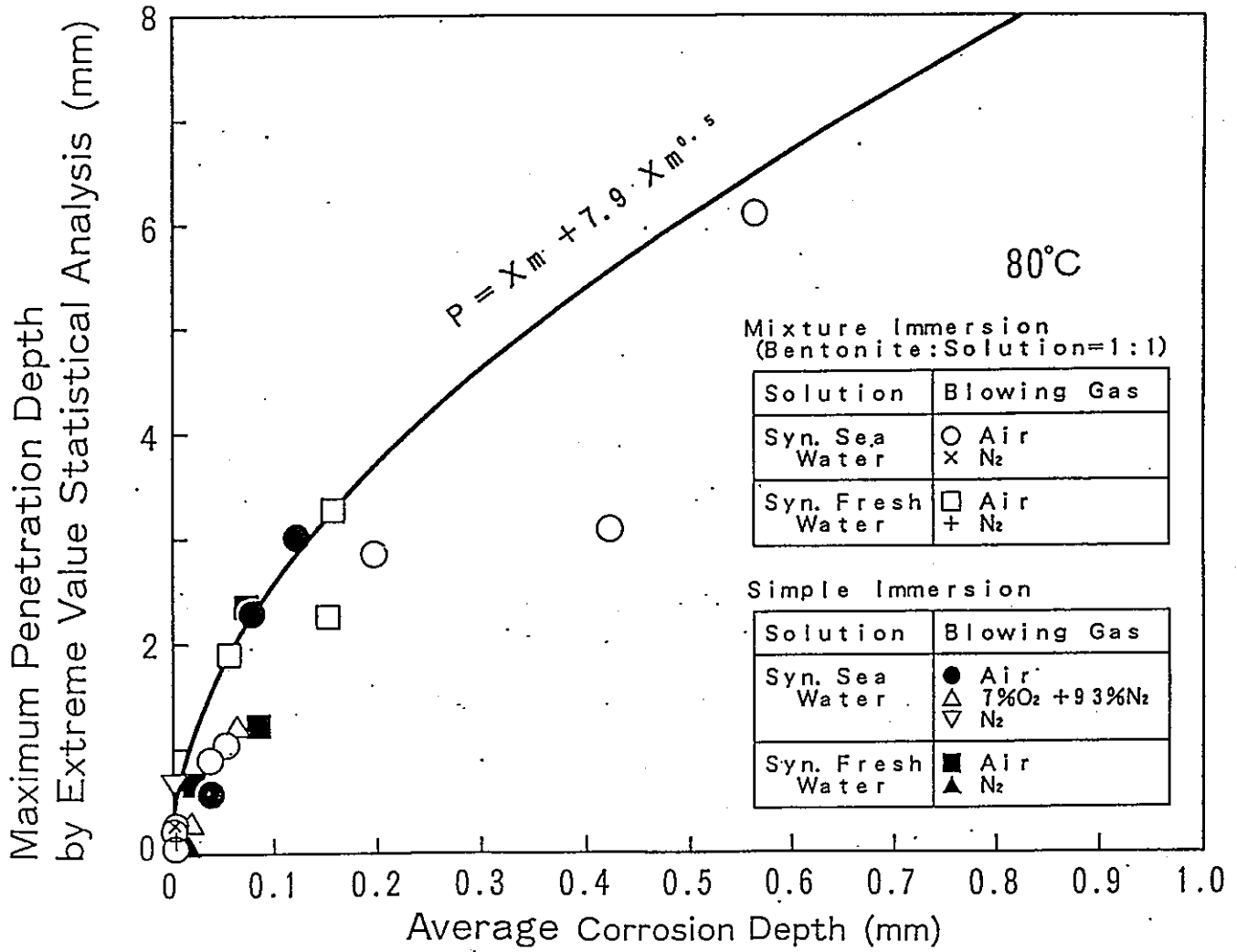


図 6. 3 平均侵食深さと最大推定侵食深さの関係

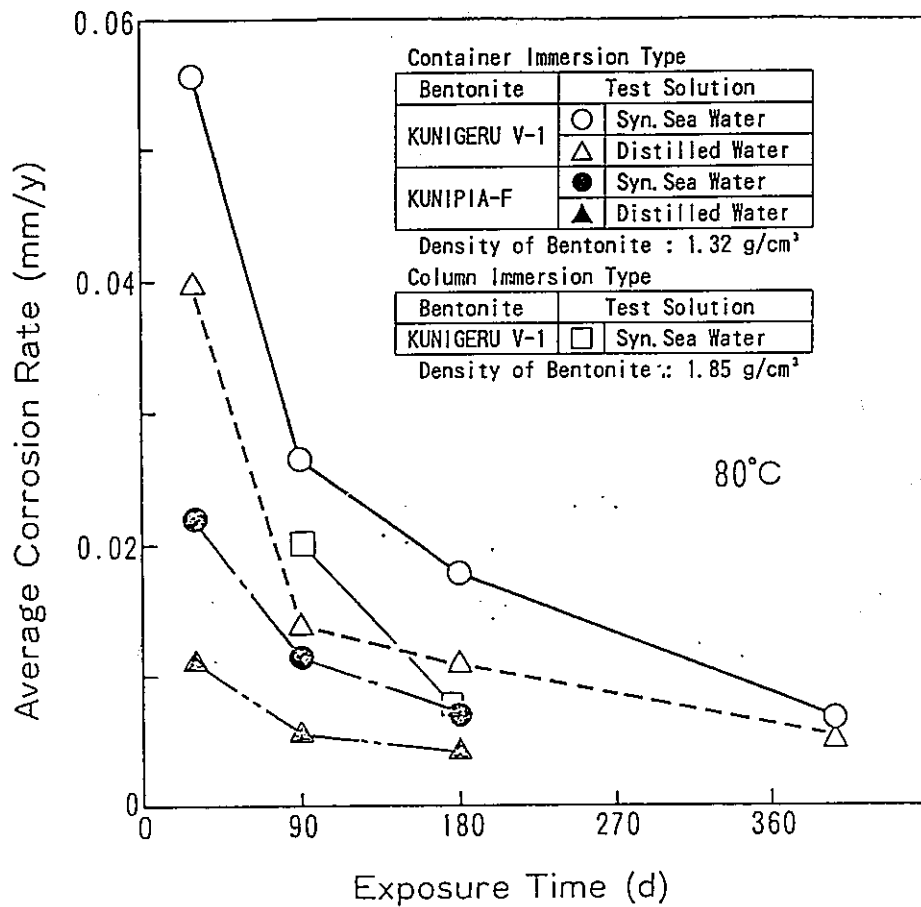


図 6. 4 圧縮ベントナイト中の炭素鋼の平均腐食速度の経時変化

表 6. 1 人工バリアシステムの暫定仕様

Item	Basic Condition
Overpack	Material : Carbon steal External diameter : $\phi$ 1.04 m Height : 1.35 m Thickness : 0.30 m Surface area : 8.07 m <sup>2</sup> Weight : 11,500 Kg
Buffer material	Material : Na bentonite External diameter : $\phi$ 3.00 m Thickness : 0.98 m Dry density : 1.8g/cm <sup>3</sup> Porosity : 0.33 Hydraulic conductivity : $1.0 \times 10^{-12}$ m/s Thermal conductivity : 0.75W/mK
Heat release rate from waste package	670 W after interim storage of 30years

表 6. 2 脱気条件での炭素鋼の平均腐食速度

機関	平均腐食速度 (mm/y)	溶液	温度 (°C)	期間 (d)	備考
PNC	~0.005	人工海水	80	30	水素発生量評価
	~0.008	人工海水	80	398	圧縮ベントナイト共存
Sulzer Brothers LTD. <sup>1)</sup>	~0.007	人工地下水	80	8	水素発生量評価
Harwell <sup>2)</sup>	~0.007	人工海水	90	421	
NAGRA <sup>3)</sup>	~0.01	地下水	80	277	圧縮ベントナイト共存

炭素鋼オーバーパックの寿命予測  
のための腐食試験

## 1. はじめに

地層処分環境として考えられる深部地下環境は、本来、酸素の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が持ち込まれ、また緩衝材として用いるベントナイトにも大気が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と考えられる。その後、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。したがって、このような環境の変化に対応してオーバーパックスの腐食を評価していく必要がある。

オーバーパックスの候補材である炭素鋼について、地層処分環境として考えられる深部地下環境における腐食挙動を評価するために、以下の浸漬試験および電気化学試験を実施した。

- ① 溶存酸素濃度をパラメータとした浸漬試験および電気化学試験  
(溶液単独およびベントナイト(非圧縮)共存系)
- ② 圧縮ベントナイト中での浸漬試験および電気化学試験
- ③ 水素発生型腐食評価試験

①の試験により、処分場埋め戻し直後の大気が存在する酸化性環境での炭素鋼の腐食挙動、特に全面腐食速度(平均腐食速度)と最大腐食深さ、ベントナイトの共存が炭素鋼の腐食に及ぼす影響について評価した。また、その後、処分場の酸素が消費された後の腐食挙動を評価するために、溶存酸素濃度が低い条件における炭素鋼の腐食速度および腐食形態を評価した。

②の試験では、圧縮ベントナイトによる水・酸素等の移動の抑制効果が炭素鋼の腐食速度および腐食形態に及ぼす影響について評価した。圧縮ベントナイト中の浸漬試験では、環境条件のパラメータとして、溶液組成・温度・圧縮ベントナイトの種類および充填密度をパラメータとした試験を実施し、これらの影響を評価した。なお、圧縮ベントナイト中の試験は大気条件下で行った。

③の試験では、溶存酸素がほとんど無い環境での炭素鋼の腐食挙動と水素発生におよぼす溶存酸素の影響について評価した。

## 2. 溶存酸素濃度をパラメータとした浸漬試験および電気化学試験

### 2. 1 試験試料

#### 2. 1. 1 浸漬試験

供試材は、JIS規格によるSM41BおよびS20Cを使用した（組成を表1に示す）。試験片の寸法は、a) 120L×60W×5t (mm) および b) 30L×30W×2t (mm) の2種類とした（図1）。試験片a)は機械加工面(▽▽▽)のまま、b)は湿式研磨(エメリー紙#600)後、アセトンによる脱脂・洗浄と重量測定を行い、試験に供した。試験片a)については、試験片の両端部分に粘着テープを貼り、腐食深さ測定の基準面とした。

#### 2. 1. 2 電気化学試験

供試材は、JIS規格によるSM41Bを使用した。寸法は、40L×20W×5t (mm) とし、炭素鋼線をスポット溶接している（図2）。湿式研磨(エメリー紙#600)後、アセトンによる脱脂・洗浄を行い、シリコン樹脂を用いて試験面(10×10mm)の部分を残して絶縁塗装を施し試料電極とした。使用直前に試験面を乾式研磨(エメリー紙#1000)して、試験に供した。

### 2. 2 試験装置

#### 2. 2. 1 浸漬試験

試験装置の構成を図3に示す。試験片(15枚)をデシケータ(内容積30ℓ)内の試験溶液または含水ベントナイト(20ℓ)中に浸漬させた。試験片はa)のものを使用した。デシケータは恒温水槽中にセットして所定の温度に保持した。試験中は、溶存酸素濃度を調整するために所定のガスを試験溶液に吹き込んだ(含水ベントナイトの場合は気相部に吹き込み)。一部の試験については、環境条件の測定のために試験装置の構成を若干変更した(図4)。試験片の浸漬は4枚のみとし、pH電極、白金電極を断続的に試験溶液中に挿入可能である。また、吹き込み後のガスは、さらに別槽に導入した。別槽には、浸漬電位測定用の試料電極を浸漬し、また溶存酸素電極を断続的に試験溶液中に挿入することができる。

#### 2. 2. 2 電気化学試験

電気化学測定は、以下の2種類の方法により実施した。

- 1) 装置の構成を図5aに示す。試料電極を電解セル内の試験溶液に浸漬させ、ルギン管と塩橋を介して飽和カロメルまたは銀/塩化銀電極を接続し、各電極はエレクトロメータに接続した。セルは温度制御器付マントルヒータで所定の温度に保持し、試験中は、所定のガスを吹き込んだ。
- 2) 装置の構成を図5bに示す。上記1)の装置に白金対極を追加し、各電極をポテンショスタットに接続している。



## 2. 3 試験条件および手順

### 2. 3. 1 浸漬試験

試験は以下の2種類の系で実施した。

#### ① 単純浸漬系

試験溶液は、ASTM規格の人工海水および、NaClとNaHCO<sub>3</sub>による人工淡水を使用した。これらの組成を表2に示す。試験温度は80℃とし、吹き込みガス中の酸素濃度を、1ppm以下（高純度N<sub>2</sub>ガス）、7%、21%（大気）、67%、100%（純O<sub>2</sub>ガス）の5条件に設定し、試験溶液中の溶存酸素濃度を調整した。各条件での溶存酸素濃度は、ヘンリーの法則から、0.01ppm以下、1ppm、3ppm、10ppm、15ppmと推定される。人工淡水による試験では、吹き込みガスに炭酸ガスを混合して、pHを一定に保持した。試験期間は1、3、6ヶ月（一部の条件では、0.5、2ヶ月を追加）とした。

#### ② 緩衝材共存系

試験溶液は、単純浸漬系と同一とし、ベントナイトと溶液の重量比は1:1とした。ベントナイトはクニミネ工業製のクニピアF（Na型精製ベントナイト）を使用した。クニピアFの鉱物組成を表3に示す。試験温度は80℃とし、吹き込みガスは、高純度N<sub>2</sub>ガスおよび大気の2種類とした。高純度N<sub>2</sub>ガス吹き込み条件では、ベントナイトを高純度N<sub>2</sub>ガス雰囲気グローブボックス中（気相酸素濃度0.1ppm以下）で脱気・混練し、デシケータに充填した。

### 2. 3. 2 電気化学試験

試験溶液および温度は浸漬試験と同一条件とした。ただし、緩衝材共存系でのベントナイトと溶液の重量比は1:8とした。

以下の各試験を実施した。

#### ① 自然浸漬電位の測定

浸漬試験における各酸素濃度のガス吹き込み条件下（0.7%吹き込み条件を追加）で自然浸漬電位の経時変化を測定した。装置の構成は2.2.2の1)による。

#### ② アノード分極特性の測定

N<sub>2</sub>ガス吹き込み条件下で浸漬時間をパラメータとしてアノード分極特性を測定した。分極速度は20mV/min.とした。装置の構成は2.2.2の2)による。

試験条件を一括して表4にまとめて示す。また、試験溶液の選定についての考え方を別添資料1に示した。

## 2. 4 測定と分析

### 2. 4. 1 浸漬試験

環境条件をモニタリングした試験においては、試験中の溶液のpH、溶存酸素濃度、E<sub>h</sub>、試験片の電位を断続的に測定した（pHはガラス電極、溶存酸素濃度は

隔膜式電極，Ehは白金電極により測定）。

試験終了後，試験片は取り出したままの状態を外観観察・写真撮影を行った。その後、スケールの大部分を機械的に除去し，60℃の10%クエン酸アンモニウム溶液中で陰極脱錆して、ほぼ完全に脱スケールした（設定条件はASTM：G1による）。採取したスケールは代表的なものについてX線回折による分析を行った。脱スケール後の試験片は，写真撮影・重量測定を行い，重量減少量から平均腐食速度を算出した。また、局部腐食等の侵食深さをダイヤルデプスゲージ（OZAKI MFG.，LTD製 DIGITAL GAUGE MODEL D-10型）または，光学顕微鏡を用いた焦点深度法により測定した。測定は，試験片表面を6分割し，各区画で侵食深さが最大と判断された箇所について，テープを接着していた面を基準として行った。代表的な侵食部については，断面形状および組織の顕微鏡観察を行った。

#### 2. 4. 2 電気化学試験

試験後は，試験片表面の絶縁塗装を剥がし，絶縁が良好に維持されたことを確認した。

## 2. 5 試験結果

### 2. 5. 1 浸漬試験

#### ① 人工海水系（単純浸漬系）

平均腐食速度は、溶存酸素濃度の低下とともに減少した（図6）。腐食速度は概ね経時的に減少し、6ヶ月では、純N<sub>2</sub>吹き込み条件で0.002mm/y以下、7%O<sub>2</sub>吹き込み条件で0.11mm/y、大気吹き込み条件で0.21mm/y、純O<sub>2</sub>吹き込み条件では、0.55mm/y程度であった。最大浸食深さの経時変化を図7に示す。各条件での腐食形態と生成皮膜の観察およびX線回折による分析結果について以下に記す。

##### a. 純N<sub>2</sub>吹き込み条件

腐食形態は均一腐食であり、腐食速度は経時的に減少したが、3ヶ月浸漬以降では微細な孔食状の局部腐食（最大腐食深さ0.16mm）の発生が認められた。試験片はほぼ全面が茶～黒色の皮膜に覆われており、6ヶ月浸漬後の試験片については、微弱なマグネタイト（Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）のピークが確認された。

実測による試験溶液のpHは6.3～8.0、溶存酸素濃度は0.2～0.4ppm程度であった。

##### b. 7%O<sub>2</sub>吹き込み条件

腐食形態は、0.5ヶ月浸漬では均一腐食であったが、1ヶ月浸漬以降では腐食の局在化が認められた。表面皮膜は、純N<sub>2</sub>吹き込み条件と比べ赤みが増加した。6ヶ月浸漬後の皮膜の主成分はマグネタイトであった。

実測による試験溶液のpHは6.3～8.0、溶存酸素濃度は2.5～4.0ppmの範囲であり、浸漬直後を除きほぼ2.5ppmであった。

##### c. 大気吹き込み条件

腐食形態は、0.5ヶ月目から局在化した全面腐食であった。皮膜は黒色と茶褐色の部分が混在し、茶褐色の部分では腐食はより激しい傾向であった。6ヶ月浸漬後の皮膜の主成分は、マグネタイトであった。

実測による試験溶液のpHは6.1～8.0、溶存酸素濃度は6.2～6.9ppmであった。

##### d. 67%O<sub>2</sub>吹き込み条件

腐食形態は浸漬1ヶ月では、均一腐食であったが、3ヶ月目より局在化が認められ、6ヶ月浸漬後はさらに激しい局在化状態となった。皮膜は黒色と茶褐色の部分が混在し、茶褐色の部分では腐食はより激しい傾向であった。皮膜の主成分は、マグネタイトであり、少量のゲーサイト（ $\alpha$ -FeOOH）が混在していた。

##### e. 純O<sub>2</sub>吹き込み条件

腐食形態は1ヶ月後から、局在化した全面腐食形態を示したが、3ヶ月後では局在化はより激しくなった。6ヶ月浸漬後は、局在化は若干緩和された。皮膜は黒色と茶褐色の部分が混在していた。生成物の主成分は、マグネタイトであり、少量のゲーサイトが混在していた。

## ② 人工海水系（緩衝材共存）

平均腐食速度は、純N<sub>2</sub>吹き込み条件では、6ヶ月で0.024mm/y、大気吹き込み条件では1mm/y程度であった。経時的な変化に明瞭な傾向は認められなかった（図6）。最大浸食深さの経時変化を図7に示す。各条件での腐食形態と生成皮膜の観察およびX線回折による分析結果等について以下に記す。

### a. 純N<sub>2</sub>吹き込み条件

腐食形態は均一腐食であったが、一部の試験片に深さ0.03mm程度の極めて軽微な孔食の発生が認められた。1ヶ月浸漬での皮膜は黒色で3ヶ月浸漬では赤褐色の部分が混在していた。1ヶ月浸漬では、腐食量が微小なため皮膜の結晶形の特定はできなかったが、3ヶ月浸漬では、マグネタイトを主とした皮膜であることが確認された。

実測による試験溶液のpHは6.6～8.1、溶存酸素濃度は0.1～0.5ppmであり、浸漬直後を除き0.2ppm以下であった。

### b. 大気吹き込み条件

0.5ヶ月浸漬までは均一腐食形態であったが、以後は局在化し、3ヶ月浸漬以降は激しく局在化した腐食形態を示した。皮膜は黒色と赤褐色の部分が混在し、腐食の激しい部分は赤褐色部に概ね対応していた。皮膜は、主にマグネタイトでありゲーサイトの混在が確認された。

## ③ 人工淡水系（単純浸漬系）

腐食速度は、溶存酸素濃度とともに増加したが、大気以上の酸素濃度のガス吹き込み条件では、顕著な増加は認められなかった。全ての条件で、平均腐食速度は経時的に減少し、6ヶ月浸漬では、純N<sub>2</sub>吹き込み条件で0.02mm/y以下、大気吹き込み条件で0.15mm/y程度であった（図8）。最大浸食深さの経時変化を図9に示す。各条件での腐食形態と生成皮膜の観察およびX線回折による分析結果について以下に記す。

### a. 純N<sub>2</sub>吹き込み条件

腐食形態は概ね均一腐食であったが、3ヶ月浸漬の一部の試験片には深さ0.05mm程度の微細な孔食状の局部腐食が認められた。皮膜は茶～黒色で腐食生成物としては、シデライト（FeCO<sub>3</sub>）が確認された。

実測による試験溶液のpHは8.1～9.1、溶存酸素濃度は0.1～0.4ppmであった。

### b. 7%O<sub>2</sub>吹き込み条件

現状、1ヶ月浸漬までのデータが得られている。局在化した全面腐食形態を示した。

1ヶ月浸漬までの実測による試験溶液のpHは8.0～8.9、溶存酸素濃度は2.4～2.7ppmであった。

### c. 大気吹き込み条件

局在化した全面腐食形態を示し、期間とともに局在化の程度は激しくなったが浸漬6ヶ月では、その進展が鈍化した。皮膜は黒色と赤褐色の部分が混在し、赤褐色の部分は腐食の激しい領域と大略一致した。腐食生成物は、マグネタイトを主とし、少量のゲーサイト、シデライトの混在が確認された。実測による試験溶液のpHは8.1～9.1、溶存酸素濃度は6.4～6.9ppmであった。

d. 67%O<sub>2</sub> 吹き込み条件

局在化した全面腐食形態を示し、期間とともに局在化の程度は激しくなった。皮膜の観察・分析では、上記c. と同様な結果が得られた。

e. 純O<sub>2</sub> 吹き込み条件

局在化した全面腐食形態を示し、期間とともに局在化の程度は激しくなったが浸漬6ヶ月では、その進展が鈍化した。皮膜の分析では、上記c. と同様な結果が得られた。

④ 人工淡水系（緩衝材共存）

平均腐食速度は、経時的に減少し、純N<sub>2</sub> 吹き込み条件では、6ヶ月で0.014mm/y、大気吹き込み条件では、0.28mm/y程度であった（図8）。最大浸食深さの経時変化を図9に示す。各条件での腐食形態と生成皮膜の観察およびX線回折による分析結果について以下に記す。

a. 純N<sub>2</sub> 吹き込み条件

腐食形態は概ね均一腐食であったが、一部の試験片には深さ0.11mm程度の軽微な孔食状の局部腐食が認められた。皮膜は黒色で一部赤褐色の部分が混在していた。皮膜の分析では、浸漬3ヶ月迄では、腐食量が小さいために結晶形の確認はできなかった。

実測による試験溶液のpHは6.8~8.7、溶存酸素濃度は0.1~0.5ppmであり、平均的には0.2ppm以下であった。

b. 大気吹き込み条件

腐食形態は、広範囲に局在化した形態であった。皮膜は黒色と赤褐色の部分が混在しており、期間とともに黒色部分が増加した。皮膜の成分は、マグネタイトを主とし、少量のゲーサイトが混在している。浸漬1ヶ月の場合にはシデライトの存在も確認された。

2. 5. 2 電気化学試験の結果

① 自然浸漬電位

人工海水系での電位の経時変化を図10, 11に示す。溶液単独系では、純N<sub>2</sub> ガスおよび0.7%O<sub>2</sub> ガス吹き込み条件では電位は一端低下した後、再び上昇しほぼ-700mV vs SCEで安定した。一方、7%O<sub>2</sub> ガス、大気、純O<sub>2</sub> ガス吹き込み条件では電位は一旦低下した後、そのまま安定した。緩衝材共存系では、各条件とも電位は経時的に低下した後、そのまま安定した。

人工淡水系での電位の経時変化を図10, 11に示す。本測定にあつたては、pHの調整のため吹き込みガス中にCO<sub>2</sub> を混合している。溶液単独系では、純N<sub>2</sub> ガスおよび0.7%O<sub>2</sub> ガス吹き込み条件では電位は一端低下した後、そのまま安定した。その他の条件では電位は一端低下した後、再び上昇し浸漬後~300時間でほぼ安定な値に達した。緩衝材共存系では、純N<sub>2</sub> ガス吹き込み条件では電位は一端低下した後そのまま安定した。その他の条件では電位は一端低下した後、再び上昇したが、安定後の値とO<sub>2</sub> ガス濃度に明瞭な関係は認められなかった。各条件での安定後の電位を図12にまとめて示す。

② アノード分極特性

人工海水系でのアノード分極特性を図13に示す。緩衝材の有無にかかわらず急激に立

ち上がり、特に緩衝材共存下で大きな勾配を示した。また、単純浸漬系では、数日浸漬後に自然浸漬電位が貴に移行するとともに電流の振動現象が現れた。

## 2. 6 考察

### ① 溶存酸素濃度と腐食速度・形態

単純浸漬系においては、溶存酸素濃度の増加とともに腐食速度は増大し（図14・15）、中性水溶液中における鋼の腐食は酸素の拡散律速であるとの従来知見に合致した結果であった。ただし、人工淡水系では、大気以上の酸素濃度のガス吹き込み条件では、顕著な腐食の促進は起こらなかった。このことは、自然浸漬電位が大気以上の酸素濃度のガス吹き込み条件では、ほぼ同じであったことと関連するものと考えられる。

最大腐食深さと、平均腐食深さの関係を図16・17に示す。人工海水、人工淡水系ともに、腐食の進展とともに最大腐食深さの伸びが鈍化しており、局在化した腐食先端部の侵食速度は低下していく傾向にあると考えられる。

局在化とは別に、純N<sub>2</sub>ガス吹き込み下で微細な孔食状の局部腐食の発生が認められた。断面の組織の観察から、特に介在物等を起点として発生したものではないようであった。孔食等の局部腐食の発生には、不動態的な保護皮膜の形成が前提条件になると考えられるが、そのような皮膜が脱気条件下で維持されうるとは考えにくく、純N<sub>2</sub>ガス吹き込み下での孔食の発生は微量な酸素の混入に起因するものと考えられる（実測DO値は～0.2ppm程度）。

### ② ベントナイトの共存の影響

#### 局在化への影響

単純浸漬系では、自然浸漬電位は吹き込みガス中の酸素濃度の増加とともに貴に移行する傾向にあるが、ベントナイトが混在した溶液（1：8）中では、浸漬電位は吹き込みガス中の酸素濃度にかかわらず比較的卑な値を維持した。このことより、ベントナイトの共存は基本的には酸素の供給を制限し、腐食を抑制すると考えられる。

しかし、含水ベントナイト中では、平均腐食速度・最大腐食深さは単純浸漬系と比べ激しく増加した。この原因は以下のように考えられた。

一部の試験において、取り出し後の試験片表面のpH分布を測定した結果、酸性領域とアルカリ性領域が分離して存在していることがわかった。腐食状態との比較により、これらの領域はマクロアノードおよびマクロカソードであったものと判断された。このような観察結果は単純浸漬系でも認められているが、ベントナイト共存下では、ベントナイトの接触状態の不均一により酸素濃淡電池の形成が促進されて、腐食が激しくなったものと考えられた。

#### 皮膜の形成に及ぼす影響

純N<sub>2</sub>吹き込み条件下の人工海水による単純浸漬系では、自然浸漬電位は数日後に貴に移行したが、緩衝材共存系では長期間浸漬（～数ヶ月）後もそのまま卑な値を維持した。また、アノード分極特性において単純浸漬系では、浸漬6日後に電流の振動現象が発生したが、緩衝材共存系では認められなかった。単純浸漬の場合に認められた現象は、保護性の皮膜が形成されてアノード反応が抑制された結果であると考えられる。従って、緩衝材の共存は、保護性の皮膜の形成を妨げる効果を持つと考えられる。

### 3. 圧縮ベントナイト中での浸漬試験および電気化学試験

#### 3. 1 試験試料

##### 3. 1. 1 浸漬試験

試験片の寸法は、 $30\text{ L} \times 30\text{ W} \times 2\text{ t}$  (mm)とした(図1b)。2. 1. 1に述べた方法による前処理を行った。

##### 3. 1. 2 電気化学試験

試験片の寸法は、 $40\phi \times 2\text{ t}$ とした(mm)。2. 1. 2に述べた方法による前処理の後、試験カラムに所定量のベントナイトとともにセットし、試験溶液で含水・飽和させた後、試験に使用した(図18)。

#### 3. 2 試験装置

##### 3. 2. 1 浸漬試験

試験片の浸漬は以下の2種類の方法で行った。

###### 1) 密封容器による試験

試験片の浸漬状態を図19に示す。試験容器(内容積 $130\text{ cm}^3$  : 内側テフロン、外側ステンレスの二重容器)に、試験片(3枚)とあらかじめ圧縮成形したベントナイトブロックおよび試験溶液を入れ閉蓋し、恒温槽内に保持した。試験開始後、ベントナイトブロックは試験溶液を吸収して膨潤し、試験容器内をほぼ均一に満たした状態となる。

###### 2) カラムによる試験

試験装置の構成を図20に示す。試験カラム(ステンレス製: 内容積 $21\text{ cm}^3$ 、内面にテフロンスリーブ、開口部に焼結フィルターを使用)には、試験片1枚と所定量のベントナイトを充填し、あらかじめ試験溶液で含水・飽和させた。ベントナイト層の厚さは片側6mmである。

試験溶液を入れたデシケータに試験カラムを浸漬し、恒温水槽中にセットして所定温度に保持した。試験中は、試験溶液には、大気を吹き込んだ。

##### 3. 2. 2 電気化学試験

試験装置の構成を図21に示す。試料電極(カラム)を電解セル内の試験溶液中に浸漬させ、ルギン管、塩橋を介して飽和カロメル電極を接続した。各電極はエレクトロメータに接続した。セルは、温度制御器付きマントルヒータもしくは恒温水槽に浸漬することにより所定の温度に保持した。

### 3. 3 試験条件

#### 3. 3. 1 浸漬試験

試験溶液の種類（陰イオン濃度）、温度、ベントナイトの充填密度をパラメータとして試験を実施した。また、ベントナイトの種類（精製の有無）を変えた比較試験を実施した。ベントナイトはクニミネ工業製のクニピアF（Na型精製ベントナイト）およびクニゲルV1（Na型非精製ベントナイト）を使用した。各ベントナイトの鉱物組成を表3に示す。

各パラメータ試験の試験条件を以下に述べる。

##### ① 陰イオン濃度パラメータ試験

3. 2の1)の方法で浸漬試験を行った。試験溶液は、ASTM規格の人工海水、蒸留水およびNaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaF水溶液を使用した。各溶液の濃度を表5に示す。高い側の濃度は、日本の一般的な地下水の組成範囲の上限に相当する。試験温度は80℃、ベントナイトはクニピアFを使用し、充填密度（膨潤後の値）は1.32g/cm<sup>3</sup>とした。試験期間は90および180日とした。

##### ② 温度パラメータ試験

3. 2の1)の方法で浸漬試験を行った。試験溶液は、ASTM規格の人工海水および蒸留水とした。ベントナイトはクニピアFを使用し、充填密度は1.32g/cm<sup>3</sup>とした。試験温度は、50、70、80、90、110、150℃とし、90日間の浸漬試験を実施した。

##### ③ 充填密度パラメータ試験

3. 2の2)の方法で浸漬試験を行った。試験溶液は、ASTM規格の人工海水とした。ベントナイトはクニゲルV1を使用し、充填密度は1.18、1.55、1.85g/cm<sup>3</sup>の3条件に設定した。温度は80℃、試験期間は90および174日とした。

##### ④ ベントナイト比較試験

3. 2の1)の方法で浸漬試験を行った。試験溶液は、ASTM規格の人工海水および蒸留水とし、ベントナイトの充填密度は1.32g/cm<sup>3</sup>とした。ベントナイトは、クニピアFおよびクニゲルV1を使用した。温度は80℃、浸漬期間は30、90、180および398日とした。

#### 3. 3. 2 電気化学測定

試験溶液は、人工海水とした。ベントナイトはクニゲルV1を使用し、充填密度は1.0g/cm<sup>3</sup>とした。温度は、50℃、80℃とし、大気平衡下で自然浸漬電位を測定した。

### 3. 4 分析

#### 3. 4. 1 浸漬試験

試験後は、取り出したままの状態です試験片の外観観察・写真撮影を行った後、表面に付着したベントナイトの大部分を機械的に除去した。試験片の一部については、表面の腐食生成皮膜のX線による分析を行った後で、75℃のクエン酸アンモニウム溶液に浸漬して脱スケールした。重量を測定し、減少量から平均腐食速度を算出した。また、浸食形状を表面粗さ計（楕小



坂研究所 SE-30D) により測定した。ベントナイトは含水比を測定し、所定の充填密度であることを確認した。なお、カラムによる試験では、初期の含水期間での腐食量を別途測定し、試験後の総腐食量から差し引いて平均腐食速度を算出した。

### 3. 4. 2 電気化学測定

自然浸漬電位の経時変化を断続的(概ね1日1回)に測定した。測定終了後はベントナイトの含水比を測定し、所定の充填密度であることを確認した。また、試験片の絶縁塗装を剥がし絶縁が良好に維持されたことを確認した。

## 3. 5 試験結果

### 3. 5. 1 浸漬試験

#### ① 陰イオン濃度パラメータ試験

図22に平均腐食速度におよぼす溶液組成(陰イオン濃度)の影響を示した。特にC1については濃度の増加とともに腐食速度は増加する傾向にあったが、試験範囲(C1濃度 $\sim$ 50000ppm)内で、その差は約2倍程度である。また、他の陰イオンの濃度による顕著な影響は認められなかった。平均腐食速度は0.02mm/y以下であった。

腐食形態は、概ね均一腐食であった(表面粗さ0.1mm程度)。腐食生成物としては、主にヘマタイト( $Fe_2O_3$ )、マグネタイト( $Fe_3O_4$ )が確認されたが一部の試験ではシデライト( $FeCO_3$ )も確認された(表6)。

#### ② 温度パラメータ試験

図23に平均腐食速度におよぼす温度の影響を示した。腐食速度は概ね温度の上昇とともに増加したが、100℃付近で一旦減少する傾向を示した。この傾向は、蒸留水、人工海水ともに認められた。また、処分環境として想定される50 $\sim$ 100℃の範囲で腐食速度の変化は約2倍程度であった。

腐食形態は、概ね均一腐食であったが、一部の試験片には肌荒れ状の局在化が観察された。腐食生成物として、主にマグネタイトが確認されたが、人工海水による一部の試験ではマグネタイトおよびシデライトが確認された(表7)。

#### ③ 充填密度パラメータ試験

図24にベントナイトの充填密度と平均腐食速度の関係を示した。腐食速度はベントナイトの充填密度の増加とともに減少し、174日の結果では充填密度1.85g/cm<sup>3</sup>において、0.008mm/y程度であった。腐食形態は、均一腐食であり、表面粗さの測定値は0.05mm以下であった。腐食生成物として、シデライトが確認された。

なお、本試験でのカラムの初期含水に要した期間は1週間で、その間の腐食量は試験片1枚あたり数10mgであった。

#### ④ ベントナイト比較試験

図 2 5 にベントナイトによる平均腐食速度の違いおよび腐食速度の経時変化を示した。非精製ベントナイト (クニゲル V 1) では、精製ベントナイト (クニピア F) の場合と比べ 2 倍程度腐食速度は大きかった。いずれの場合も平均腐食速度は経時的に減少し、398 日後の値では人工海水・非精製ベントナイトの場合、0.01 mm/y 程度であった。腐食形態は、概ね均一腐食形態であったが一部の試験片には局在化した部分が認められた。

腐食生成物として、非精製ベントナイトでは溶液にかかわらずシデライトが確認された。精製ベントナイトの場合には、蒸留水系ではヘマタイトおよびマグネタイト、人工海水系ではマグネタイトおよびシデライトの生成が確認された。

#### 3. 5. 2 浸漬電位

人工海水系での、各温度における電位の経時変化を図 2 6・2 7 に示した。各温度で、電位は一端低下した (-750 mV vs SCE 程度) 後徐々に貴に移行する傾向であった。移行は、80℃では、より早く起こる傾向であった。

#### 3. 6 考察

##### ① 圧縮ベントナイト中での腐食速度の抑制

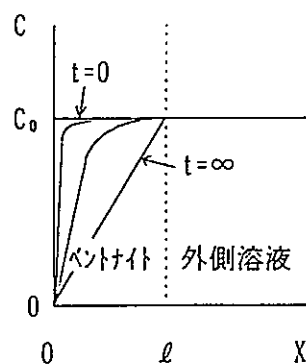
圧縮ベントナイト中では、大気平衡下の溶液中および非圧縮のベントナイト中と比べ平均腐食速度は 1 桁以上低下した。ベントナイトの充填密度が大きいほど腐食速度が低下したことは、ベントナイトによる溶存酸素の供給抑制がその原因であることを示唆している。

圧縮ベントナイト中では移流は無視できるので、溶存酸素の移行は拡散のみによると考えてよい。試験片表面における反応速度が、溶存酸素の供給速度よりも十分大きいと仮定すると、試験片表面の酸素濃度 = 0 と近似して、酸素の供給速度は以下の拡散式により計算できる。

$$\partial C / \partial t = Da \cdot \partial^2 C / \partial X^2$$

$$J = De \cdot \partial C / \partial X$$

C	: 酸素濃度	(g/cm <sup>3</sup> )
Da	: 見掛けの拡散係数	(cm <sup>2</sup> /s)
De	: 実効拡散係数	(cm <sup>2</sup> /s)
t	: 時間	(s)
X	: 試験片表面からの距離	(cm)
J	: 酸素フラックス	(g/cm <sup>2</sup> /s)



充填密度パラメータ試験の試験の条件にあわせて、試験片表面への酸素フラックスを計算し、腐食速度に換算した (Fe と O<sub>2</sub> は等モルで反応すると仮定) 結果は図 2 4 に示すようである (ただし、ベントナイト中の溶存酸素拡散係数として、トリチウム水の拡散係数を用いた)。腐食速度の絶対値は異なるが、実験における腐食速度の密度依存性は、計算結果によるものと近い傾向である (一致しない原因として、拡散係数の違い、他の陰極反応の寄与

等が考えられる)。従って、本試験の設定条件においては、溶存酸素の拡散により腐食速度が支配されていると考えられる。

ただし、ベントナイト層の厚さが大きくなるとともに酸素の供給速度は低下するので、十分な厚さのベントナイト層が存在すれば、酸素の還元反応速度は非常に小さくなり、水素発生型の陰極反応が支配する状態に移行することが考えられる。

## ② 腐食形態

本試験における、圧縮ベントナイト中の腐食形態は、概ね均一腐食であった。一部の試験片で認められた局在化については、そのほとんどが試験片の外縁近傍に帯状に発生しており、ベントナイトブロックの膨潤が十分でなかったために試験片との接触不均一が生じたことが原因として推定された(浸漬方法1))。一方このような現象は、より均一な接触が期待できる浸漬方法2)による試験では認められていない。従って、ベントナイトが飽和かつ均一な接触状態である場合には、2.3で示した含水ベントナイトの試験で観察されたような、酸素濃淡電池作用による腐食の局在化は、抑制されるものと考えられる。

孔食等の局部腐食(局在化した全面腐食は除いて)の発生には、不動態皮膜の形成が必要である。2.6で述べたように溶液にベントナイトが共存する場合(液固比=8:1)には、炭素鋼表面での保護性をもつ皮膜の形成は抑制される傾向にあることがわかった。しかしながら、高pH領域では、炭素鋼は不動態化しやすくなるので、ベントナイトの共存はpH緩衝性により局部腐食の感受性を高める可能性も持っている。圧縮ベントナイト中での溶液組成をパラメータとした不動態化領域の特定は今後の重要な評価項目である。

## ③ 圧縮ベントナイト中の腐食環境

圧縮ベントナイト(充填密度 $1.85\text{ g/cm}^3$ )中における、174日後の腐食速度(人工海水:約 $0.008\text{ mm/y}$ )は、2.5での単純浸漬試験における純 $\text{N}_2$ 吹き込み条件と7% $\text{O}_2$ 吹き込み条件での腐食速度の中間に位置し、純 $\text{N}_2$ 吹き込みの場合により近い。従って、圧縮ベントナイト中では外側が酸化性環境であっても溶存酸素の供給が抑制される結果として、試験片近傍は、かなり還元性の環境になっているものと考えられる。炭酸イオンを含む溶液条件では、多くの場合シデライトの生成が確認されており、還元性の環境であることを支持している。また、浸漬電位も、還元性と判断される値を示している。

## 4. 水素発生型腐食評価試験

### 4. 1 試験試料

供試材は、JIS規格によるSM41Bを使用した。(組成は表1に示す)。試験片の寸法は120L×60W×5tmmとした。試験片は湿式研磨(エメリー紙#600)の後、アセトンによる脱脂・洗浄と重量測定を行い、試験に供した。試験片の両端部分に粘着テープを貼り腐食深さ測定の基準面とした(図1a)。

### 4. 2 試験装置

試験装置の構成を図28に示す。試験装置はガラス器具により構成された。試験溶液を入れた試験槽(内容積2.5ℓ)中に試験片2枚が浸漬された。試験片は、全体が液浸されるように試験槽側面に立てかけられ、試験片どうしの接触を避けるためテフロンシートが試験片間に挟まれた。試験装置は、酸素濃度の異なるガスをガス入口からコック1を介して試験溶液中にバブリングする構造とされた。試験槽から吹き込まれたガスはコンデンサを通りコック2、水封を介して外部に放出された。試験槽から出るガス中の水蒸気はコンデンサで凝縮・還流された。試験槽の温度は、恒温水槽により一定に制御された。試験槽はコック1、コック2を閉鎖することにより密封される構造とした。外部からの酸素の混入と試験槽内で発生した水素ガスのリークを防止するため、試験槽まわりの接合部は樹脂(ピセイン)で封着した。

### 4. 3 試験条件と手順

試験溶液はASTM規格の人工海水2ℓが使用された。この組成を表2に示す。試験温度は80℃とし、吹き込みガス中の酸素濃度を1ppm以下(高純度窒素ガス)、0.7%、7%、21%(大気)、100%の5条件に設定し、試験溶液中の溶存酸素濃度を調整した。各条件での溶存酸素濃度は、ヘンリーの法則から0.01ppm以下、0.1ppm、1ppm、3ppm、15ppmと推定された。試験期間は14日、30日とした。

### 4. 4 測定と分析

#### 1) 水素ガス発生量の測定

水素ガス発生量の測定は以下の方法で行なわれた。図28の装置系のコック1とコック2を閉じて試験槽を密封し、1時間放置した後、高純度窒素ガス(99.9999%)をキャリアーガスとして試験槽内のガスを全量、ガスクロマトグラフ用テトラバック(1ℓ)に採取し、ガスクロマトグラフ(柳本製作所製G-2800)で全量分析することにより、単位時間あたりの水素発生量(水素発生率)を求めた。

#### 2) 腐食量の測定

浸漬試験終了後、試験片表面のスケールの大部分は機械的に除去された。その後、ASTMに定める方法に従い60℃の10%クエン酸アンモニウム溶液中で陰極脱錆され、ほぼ完全に脱スケールされた。脱スケール後の試験片は重量測定が行なわれ、試験前後の重量変化から平均腐食速度が算定された。また最大腐食深さはダイヤルデプスゲージ(OZAKI MFG., LTD製DIGITAL GAUGE MODEL D-10型)により測定された。測定は、試験片表面を6分割し、各区画で侵食深さが最大と判断された箇所についてテープを接着していた面を基準として行われた。

#### 4. 5 試験結果

##### 1) 水素発生量に及ぼす溶存酸素濃度の影響

5種類の酸素濃度の異なるガスを吹き込みながら行った浸漬試験（30日試験）における水素発生量の経時変化を図29に示す。また、これらのプロットを線分で結び積分することにより、浸漬試験の期間中に発生する水素の総量を見積もった。この値を溶存酸素濃度に対してプロットした結果を図30に示す。

これらの結果から次のことが言える。

溶存酸素濃度が低い場合（0.01ppm以下および0.1ppm）には、浸漬当初は多量の水素ガスが発生するが、その後経時的に減少し浸漬後数日で低い値に安定した。

溶存酸素濃度が高い場合（1ppm, 3ppmおよび15ppm）には、浸漬当初より比較的多量の水素が発生し、分析値にバラツキはあるものの経時的に大きな変化は認められない。例外として大気吹き込み条件下（溶存酸素濃度3ppm）の試験の後期に急激に水素発生率が增大する傾向が認められた。

試験期間中の全水素発生量と溶存酸素濃度との関係は、図30に示すように、溶存酸素濃度の増加とともに水素発生量が增大する傾向が認められた。

##### 2) 平均腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響

試験前後の重量変化量から算出した単位面積当たりの腐食量及び平均腐食速度と溶存酸素濃度との関係をそれぞれ図31、図32に示す。

単位面積当たりの腐食量及び平均腐食速度共に溶存酸素濃度の増加と共に顕著に増加した。水素発生型の腐食のみが起きていると考えられる純窒素吹き込み系（溶存酸素濃度0.01ppm以下）での平均腐食速度は低く、1.4日試験では0.008mm/yであり、30日試験では0.005mm/yであった。

##### 3) 局部腐食深さに及ぼす溶存酸素の影響

局部腐食深さと溶存酸素濃度の関係を図33に示す。

最大局部腐食深さは溶存酸素濃度の増加とともに大きくなる傾向にあった。高純度窒素ガス吹き込み系では腐食形態は均一腐食であった。

#### 4. 6 考察

##### 1) 水素発生反応の寄与率について

上記の実験結果に基づいて各腐食試験条件下における水素発生反応の寄与率を算出し、溶存酸素濃度に対してプロットした結果を図34に示す。

水素発生反応の寄与率は水素発生量に対応する腐食量を重量変化から求めた腐食量で除し、百分率で示した値である。水素発生量に対応する腐食量 ( $\text{g/m}^2$ ) は、鉄の水素発生型腐食反応を①  $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$  および②  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \uparrow$  と仮定して試験期間に発生した水素の総量から算出されたものである。図34の左のたて軸に①の反応を仮定したときの水素発生反応の寄与率を、右のたて軸に②の反応を仮定したときの水素発生反応の寄与率をそれぞれ示す。

溶存酸素濃度の増加と共に水素発生反応の寄与率は低減した。大気平衡条件下では約10%の水素発生反応の寄与率となった。

## 2) 水素発生量に及ぼす溶存酸素濃度の影響について

本実験結果により溶存酸素濃度の増加と共に、水素発生量の増加する傾向が明らかに認められた。一般に溶存酸素濃度の低い方が腐食電位が低下し、水素発生量が多いと考えられるので、この傾向は逆であるが、その理由は次のように考えられる。

溶存酸素濃度が高い(3 ppm, 15 ppm)場合に水素発生量が多い理由として、局部腐食の先端部における水素発生反応の寄与が考えられる。すなわち、局部的にpHの低い領域が存在すると、そこで $H^+ + e^- = 1/2H_2 \uparrow$ の反応が起こり、水素発生量が多くなるということである。大気平衡条件下の実験で試験の後期に水素発生量が急増したことは後者の機構を支持している。

## 5. まとめ

オーバーパックの候補材である炭素鋼について、腐食挙動評価試験を実施し、以下の結果を得た。

### 1) 溶存酸素濃度パラメータ試験

- ① 単純浸漬系における炭素鋼の平均腐食速度は、溶存酸素濃度の低下とともに著しく減少し、溶存酸素濃度0.2～0.3 ppmでは、人工海水、人工淡水ともに浸漬6ヶ月で0.02 mm/y程度であった(80℃)。
- ② 緩衝材共存(非圧縮)系においては、炭素鋼の腐食速度は、単純浸漬系とくらべ増加した。これは、ベントナイトの接触不均一により酸素濃淡電池の形成が促進され、腐食の局在化が激しくなったためと考えられた。
- ③ 緩衝材共存(非圧縮)系においては、炭素鋼表面での保護性を持つ皮膜の形成は単純浸漬系とくらべ抑制される傾向を示した。
- ④ 酸化性環境における平均腐食速度に対する最大侵食深さの増加は、単純浸漬系・緩衝材共存(非圧縮)系ともに、平均腐食量の増加とともに鈍化する傾向であった。
- ⑤ 溶存酸素濃度0.2～0.3 ppmの条件では、孔食状の局部腐食の発生が認められた。

### 2) 圧縮ベントナイト試験

- ① 圧縮ベントナイト中では酸化性環境においても腐食速度は、単純浸漬系・緩衝材共存(非圧縮)系とくらべ非常に低下した。腐食速度の低下は、ベントナイトの充填密度が大きい程顕著であり、圧縮ベントナイトによる溶存酸素等の移行抑制のためと考えられた。処分環境に近いと想定される $1.8 \text{ g/cm}^3$ の圧縮密度の場合、人工海水・80℃における平均腐食速度は、浸漬6ヶ月で0.008 mm/y程度であった。
- ② 圧縮ベントナイト中では、溶液の種類(陰イオン濃度)、温度による腐食速度に対する顕著な影響は認められなかった。
- ③ 圧縮ベントナイト中では、非圧縮のベントナイト中で認められた腐食の局在化は小さく、概ね均一腐食形態であった。これは、ベントナイトの接触が十分に均一であったために、酸素濃淡電池の形成が抑制された結果と考えられた。

### 3) 水素発生型腐食評価試験

- ① 炭素鋼の腐食に伴う水素発生量は、溶存酸素濃度の増加とともに増加するが、全腐食量における水素発生反応の寄与率は溶存酸素量の増加とともに低減した。
- ② 溶存酸素量の多い条件下で水素発生量の多いのは局部腐食の先端部における水素発生反応が寄与するためと考えられた。
- ③ 酸素の無い条件での水素発生型の腐食において、腐食速度は0.01 mm/y以下であり、その腐食形態はほぼ均一腐食であった。

表1 供試材の組成

	SM41B	S20C
C	0.20以下	0.18~0.23
Si	0.35以下	0.15~0.35
Mn	0.6~1.20	0.30~0.60
P	0.040以下	0.030以下
S	0.040以下	0.035以下
Fe	bal.	bal.

表2 人工海水および人工淡水の組成

	人工海水 (ASTM規格)	人工淡水
Na <sup>+</sup>	10500	115 (ppm)
K <sup>+</sup>	380	
Ca <sup>2+</sup>	400	
Mg <sup>2+</sup>	1300	
Sr <sup>2+</sup>	13	
Cl <sup>-</sup>	19990	88
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2700	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140	153
F <sup>-</sup>	1.3	
Br <sup>-</sup>	65	
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	26	
pH	8.2	8.5*

\* CO<sub>2</sub> ガス吹き込みにより調整



表3 ベントナイトの鉱物組成

鉱物の種類	クニゲルV1	クニピアF
Montmorillonite	50～55%	95～97%
Quartz	30～35%	] 3～5%
Feldspar	5～10%	
Calcite	1～3%	検出限界以下
Zeolite	1～2%	検出限界以下
Dromite	1～2%以下	検出限界以下
Pyrite	1～2%以下	検出限界以下

表 4 溶存酸素濃度をパラメータとした浸漬試験および電気化学試験の条件 (80°C)

浸漬の方法	ベントナイトの有無	溶液種類	バージガスの種類	溶存酸素濃度 (ppm)	浸漬期間 (月)	電気化学測定	
単純浸漬	無し	人工海水	純N <sub>2</sub> ガス	<0.01	0.5, 1 <sup>1)</sup> , 2, 3, 6 <sup>1)</sup>	① 自然浸漬電位 (バージガスは浸漬試験と同じ6条件) ② アノード分極特性 (純N <sub>2</sub> ガスバージ下)	
			0.7%O <sub>2</sub> + 99.3%N <sub>2</sub>	0.1	0.5, 1 <sup>1)</sup> , 2, 3, 6 <sup>1)</sup>		
			7%O <sub>2</sub> + 93%N <sub>2</sub>	1	0.5, 1 <sup>1)</sup> , 2, 3, 6 <sup>1)</sup>		
			大気	3	0.5, 1 <sup>1)</sup> , 2, 3, 6 <sup>1)</sup>		
	有り	無し	人工淡水	67%O <sub>2</sub> + 33%N <sub>2</sub>	10		1, 3, 6
				純O <sub>2</sub> ガス	15		1, 3, 6
				純N <sub>2</sub> ガス	<0.01		1 <sup>1)</sup> , 3, 6 <sup>1)</sup>
				0.7%O <sub>2</sub> + 99.3%N <sub>2</sub>	0.1		1 <sup>1)</sup> , 6 <sup>1)</sup>
				7%O <sub>2</sub> + 93%N <sub>2</sub>	1		1 <sup>1)</sup> , 3, 6 <sup>1)</sup>
				大気	3		1 <sup>1)</sup> , 3, 6 <sup>1)</sup>
緩衝材共存	有り (液固比は 1:1) <sup>2)</sup>	人工海水	67%O <sub>2</sub> + 33%N <sub>2</sub>	10	1, 3, 6		
			純O <sub>2</sub> ガス	15	1, 3, 6		
緩衝材共存	有り (液固比は 1:1) <sup>2)</sup>	人工海水	純N <sub>2</sub> ガス	<0.01	1 <sup>1)</sup> , 3, 6 <sup>1)</sup>	① 自然浸漬電位 (バージガスは単純浸漬試験と同じ6条件) ② アノード分極特性 (純N <sub>2</sub> ガスバージ下)	
			大気	3	0.5, 1, 2, 3, 6		
緩衝材共存	有り (液固比は 1:1) <sup>2)</sup>	人工淡水	純N <sub>2</sub> ガス	<0.01	1 <sup>1)</sup> , 3, 6 <sup>1)</sup>		
			大気	3	1, 3, 6		

1) 環境条件の実測を別途実施した。 2) 電気化学試験の液固比は 8 : 1

表5 陰イオンパラメータ試験の溶液組成

イオン	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
濃度	50000	3000	100	10000
(ppm)	10000	30	10	100
	100			

表6 陰イオンパラメータ試験で確認された腐食生成物

イオン	濃度 (ppm)	試験期間	
		90日	180日
Cl <sup>-</sup>	100	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	10000	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	50000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	3000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F <sup>-</sup>	10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	100	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	100	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	10000	FeCO <sub>3</sub>	-
人工海水	-	FeCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>
蒸留水	-	-	-

表7 温度パラメータ試験で確認された腐食生成物

温度 (°C)	試験溶液	
	人工海水	蒸留水
50	-	-
70	-	-
80	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-
90	FeCO <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
110	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
150	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeCO <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

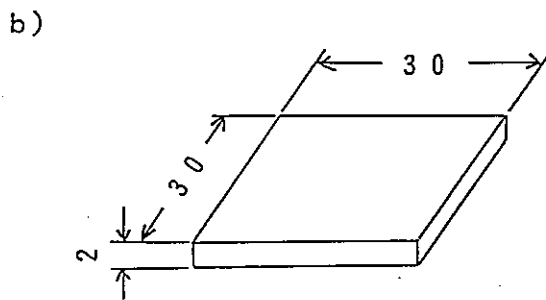
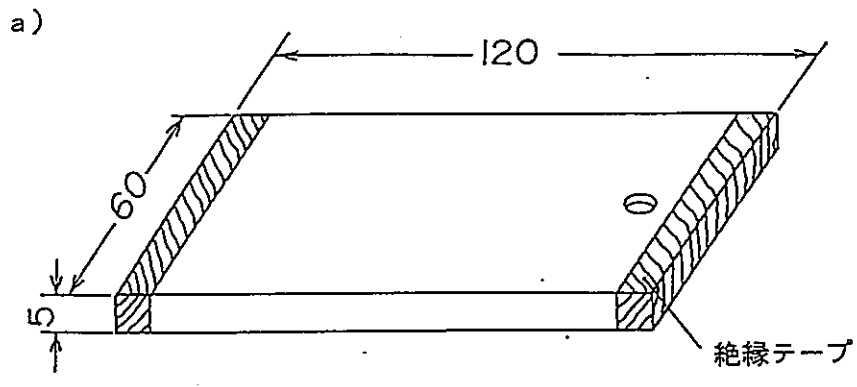


図1 浸漬試験に使用した試験片の形状・寸法 単位 (mm)

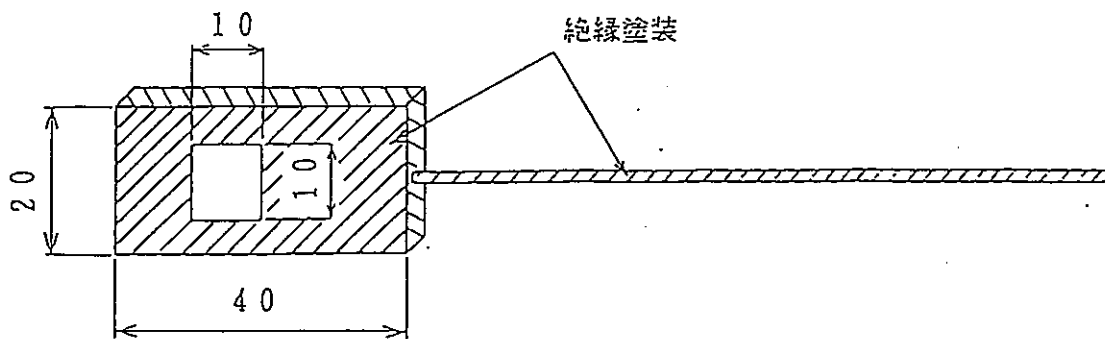
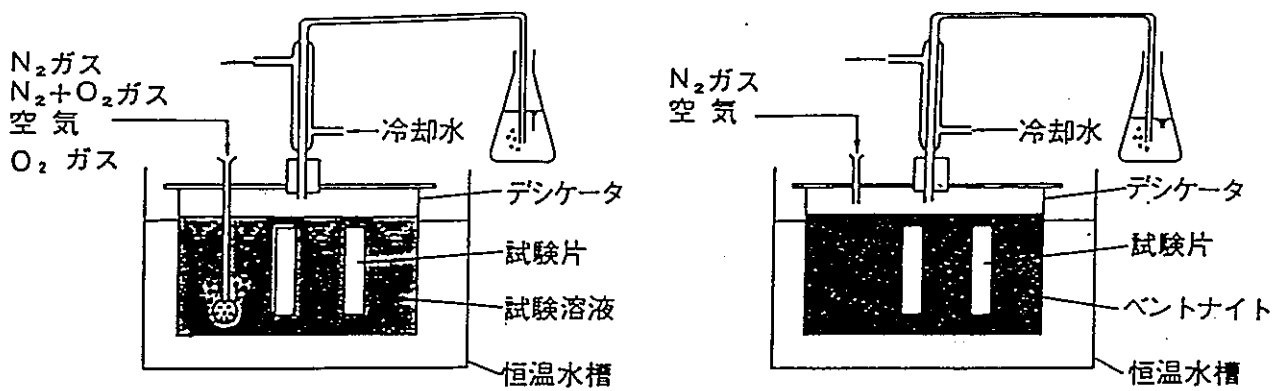


図2 電気化学測定用試料電極の形状・寸法 単位 (mm)



溶液単独系

ベントナイト共存系

図3 浸漬試験装置の模式図

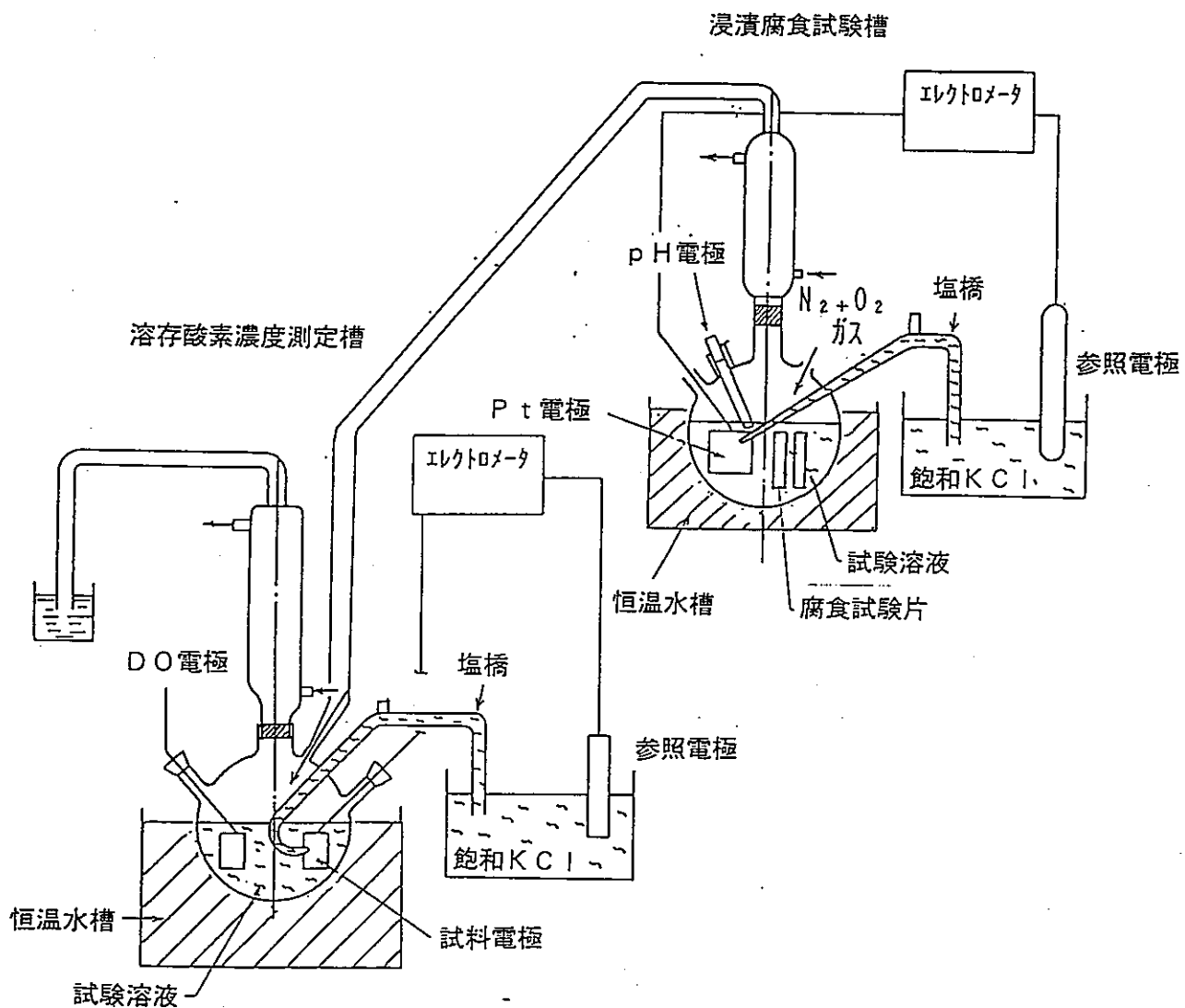
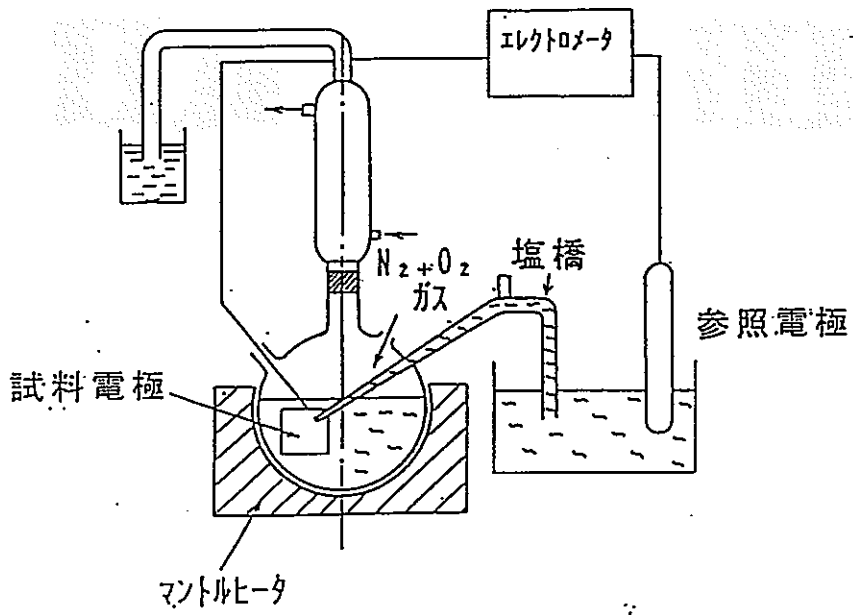
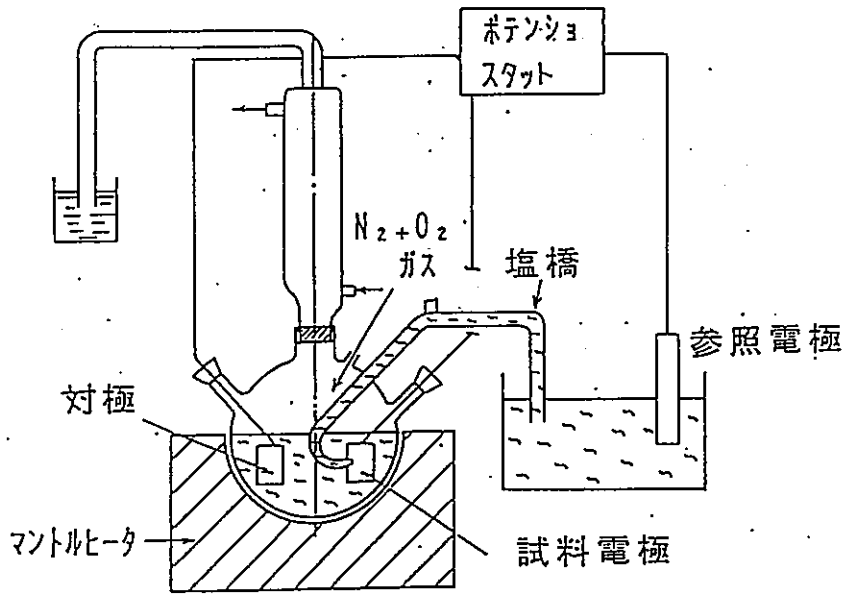


図4 環境条件をモニターした浸漬試験装置の模式図



a) 自然浸漬電位の測定



b) 分極特性の測定

図5 電気化学測定装置の模式図

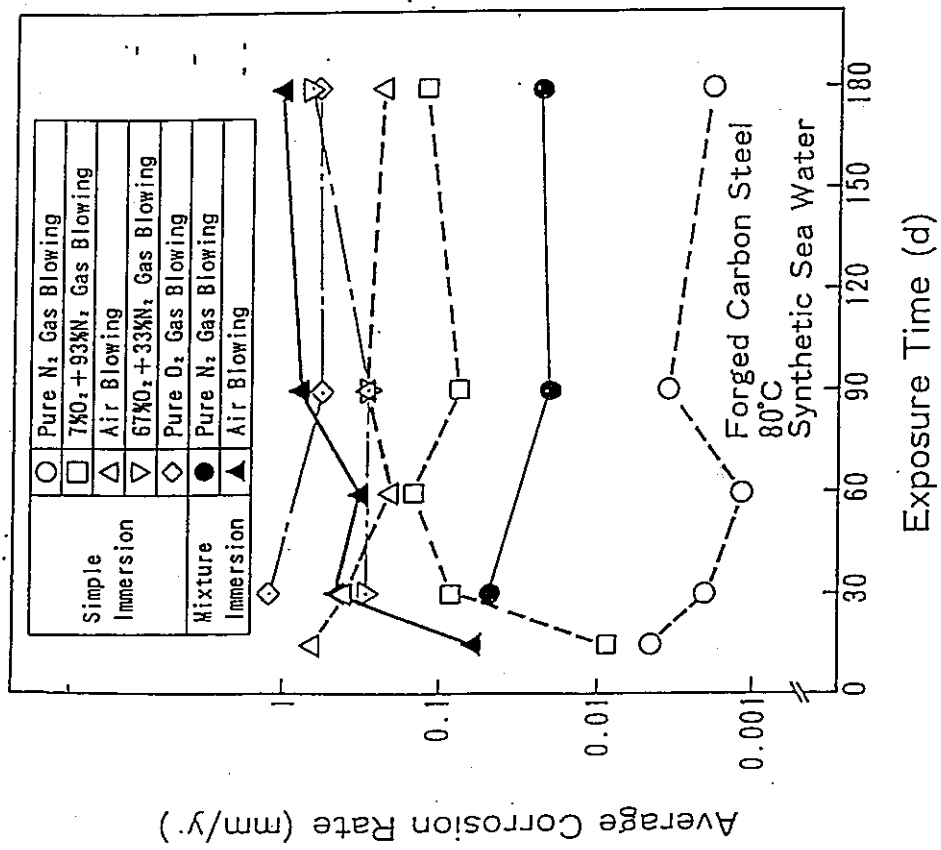


図6 平均腐食速度と溶存酸素濃度の関係 (人工海水)

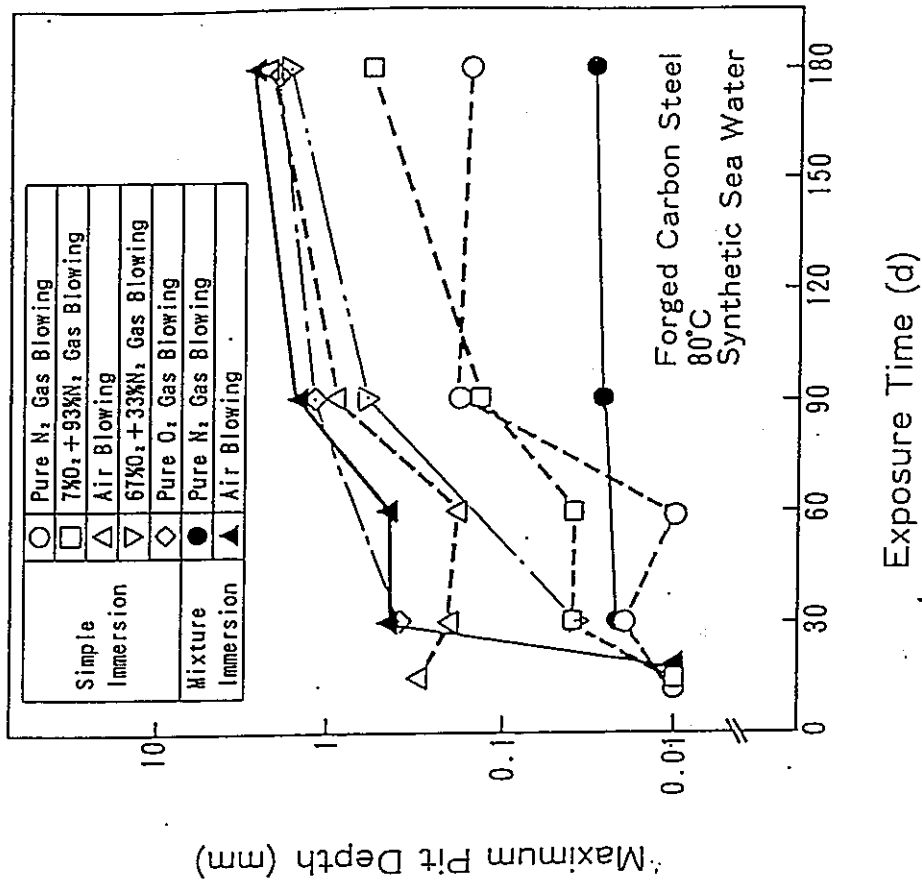


図7 最大腐食深さと溶存酸素濃度の関係 (人工海水)

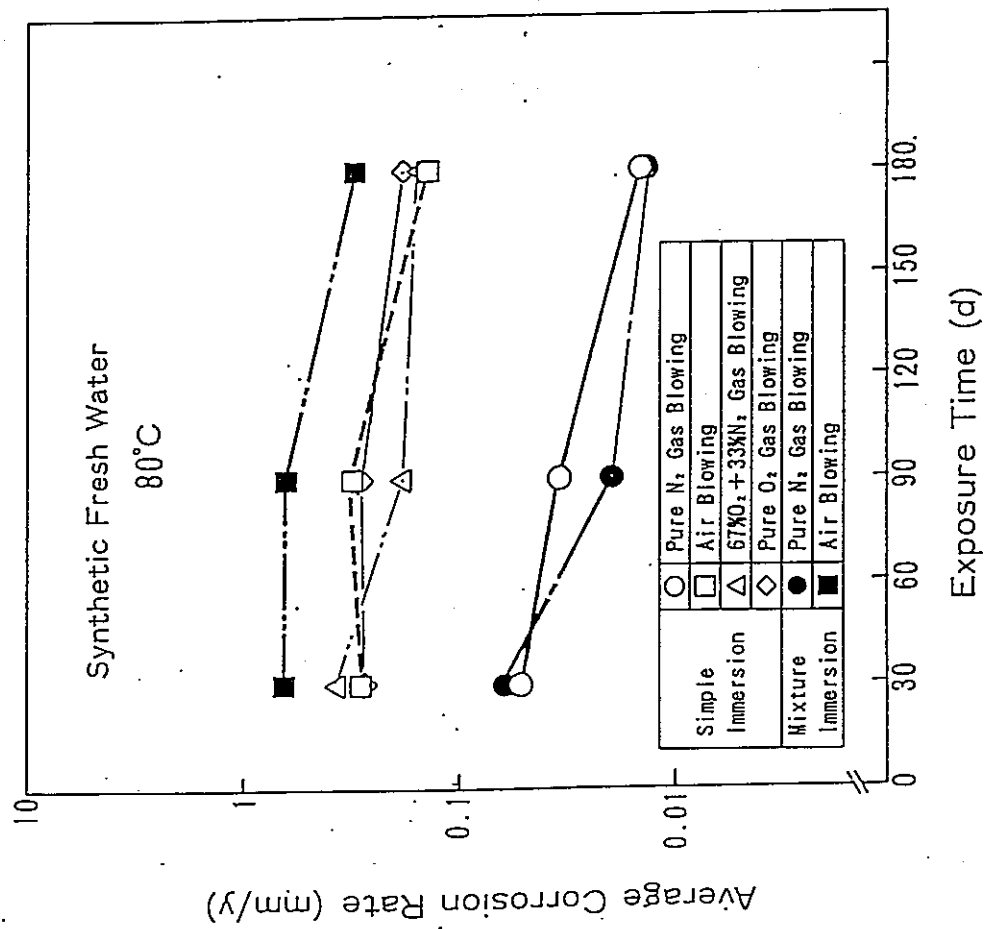


図8 平均腐食速度と溶存酸素濃度の関係 (人工淡水)

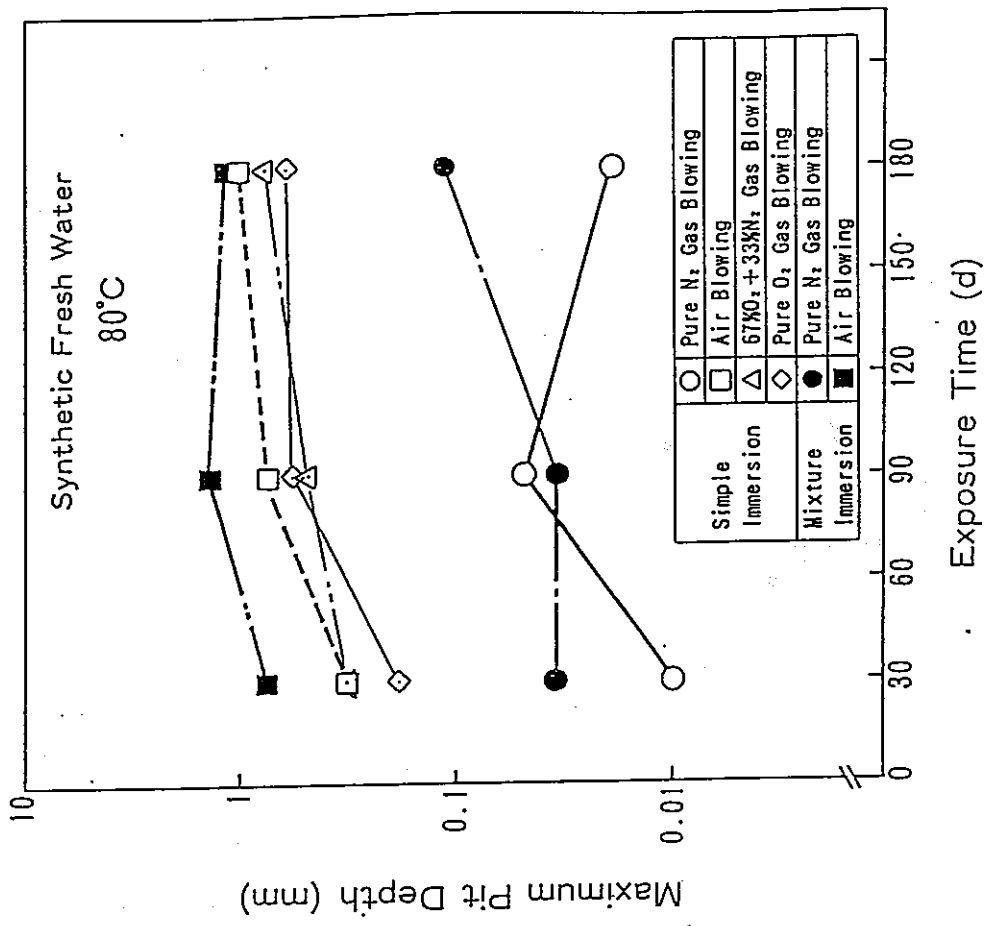


図9 最大腐食深さと溶存酸素濃度の関係 (人工淡水)



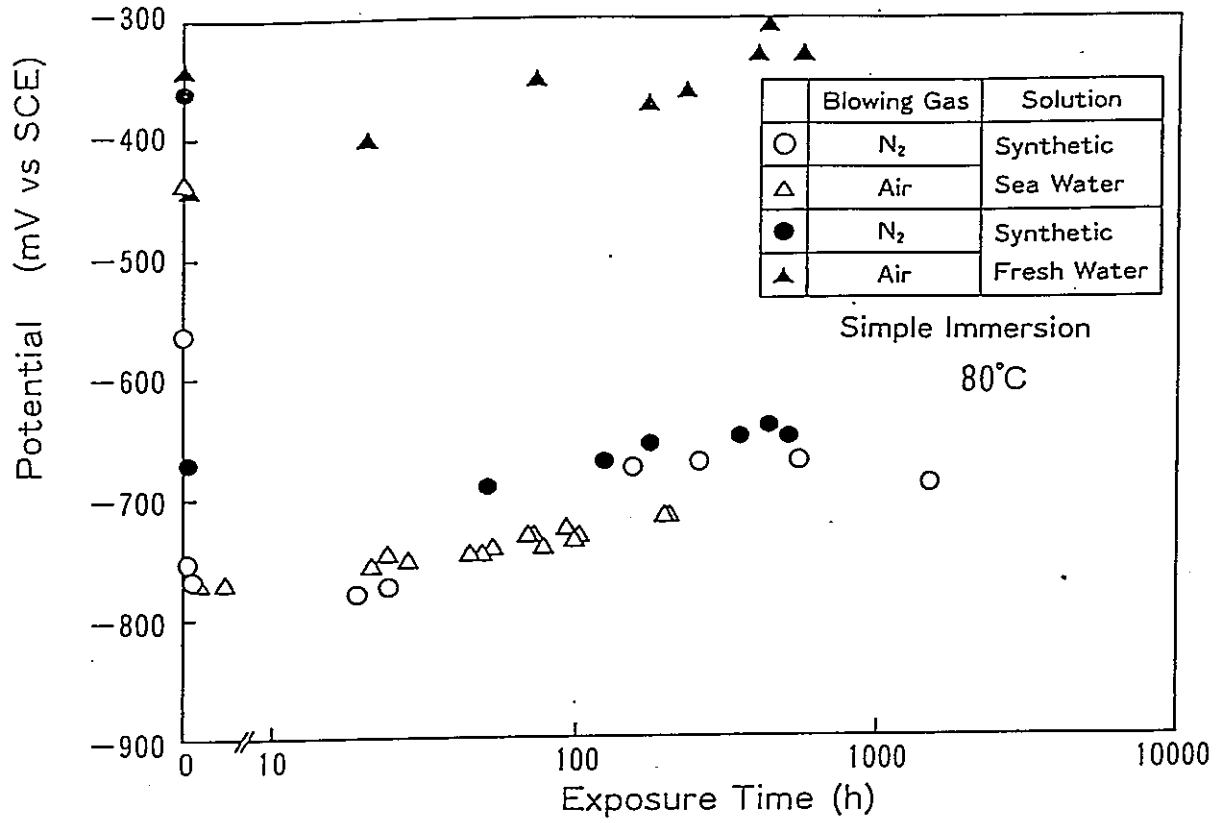


図10 自然浸漬電位の経時変化 (単純浸漬系)

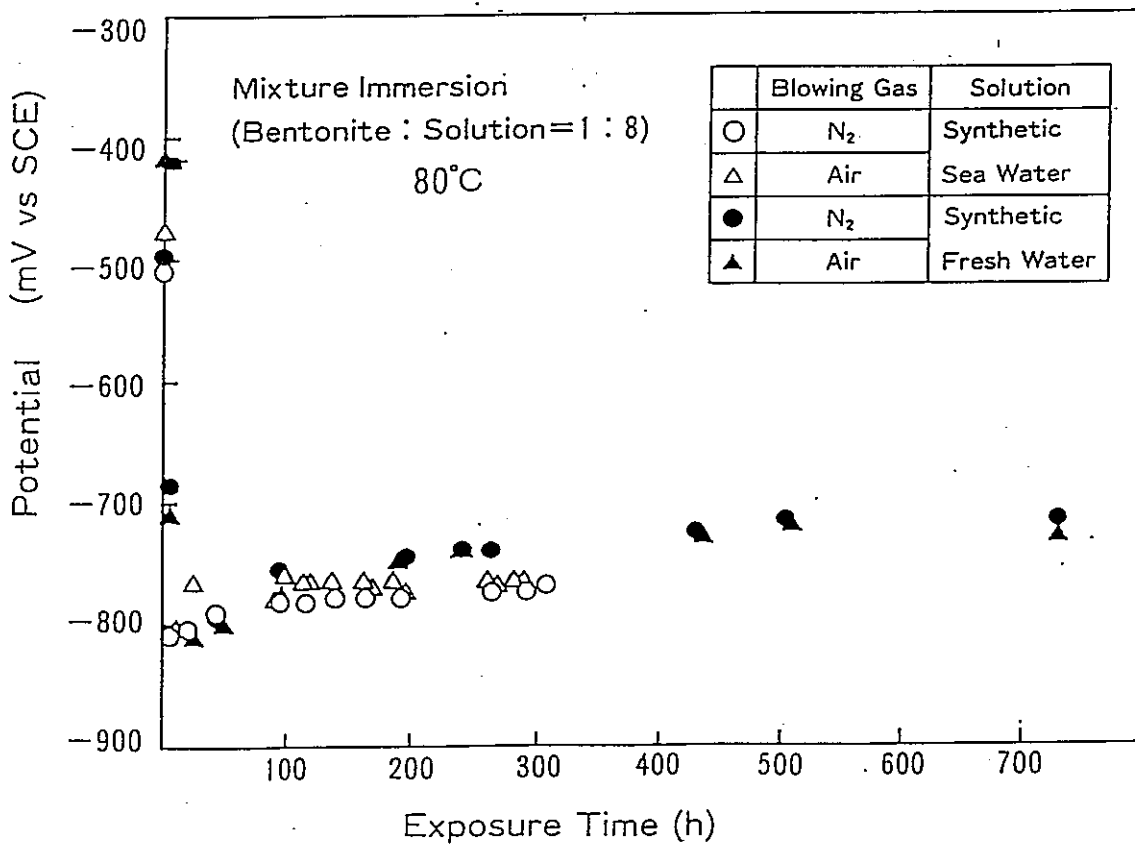


図11 自然浸漬電位の経時変化 (緩衝材共存系)

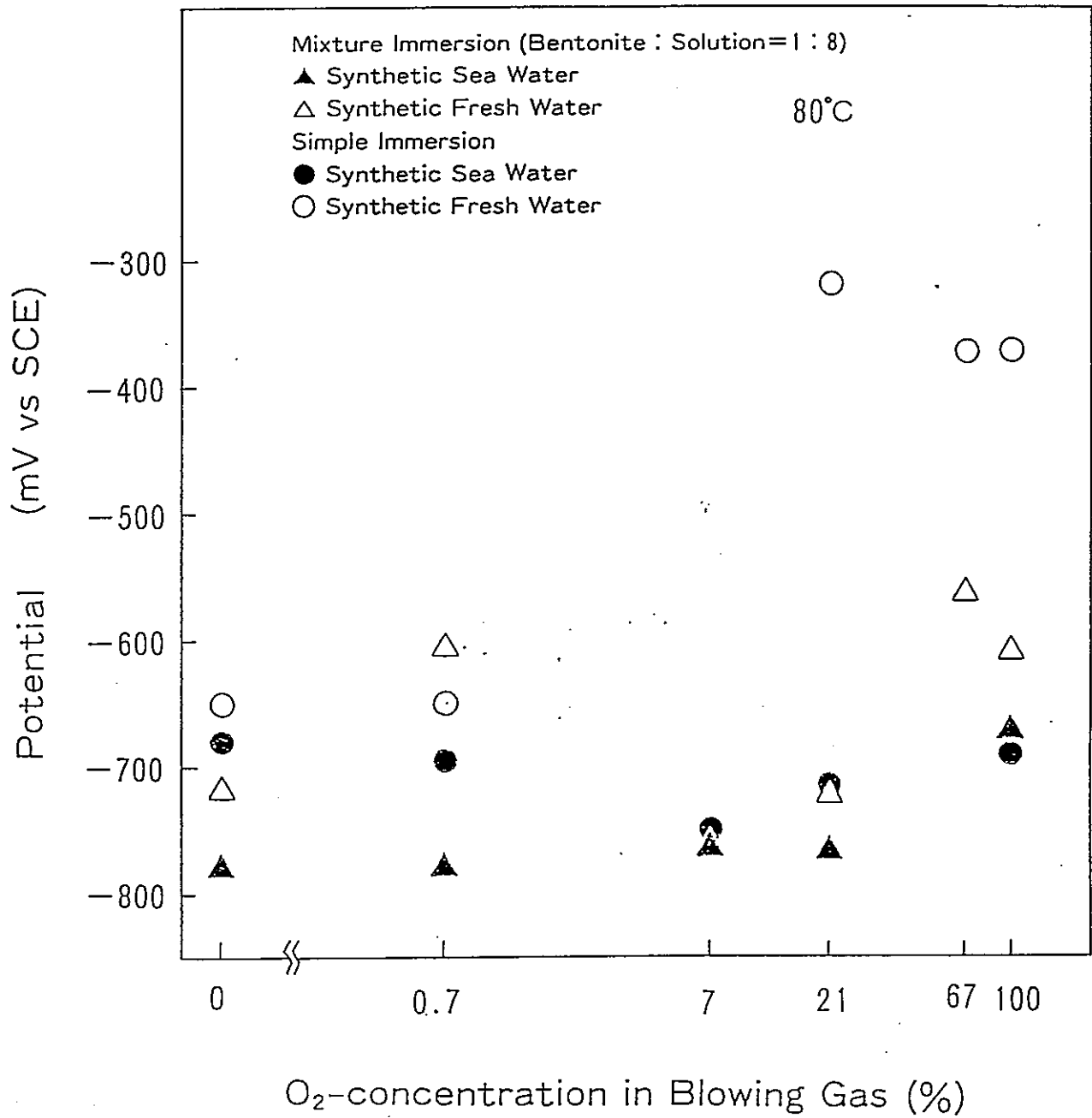
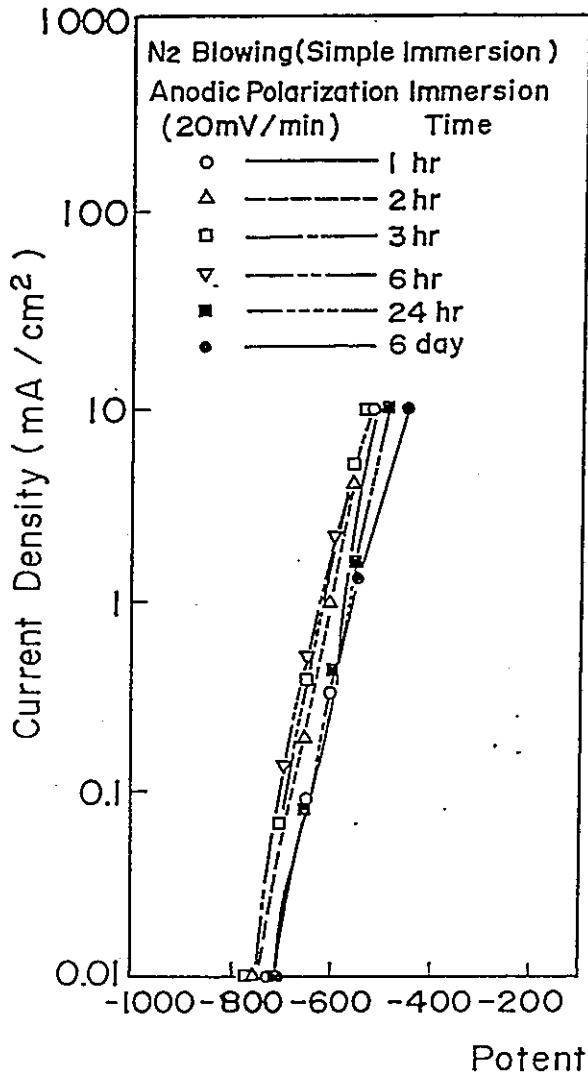
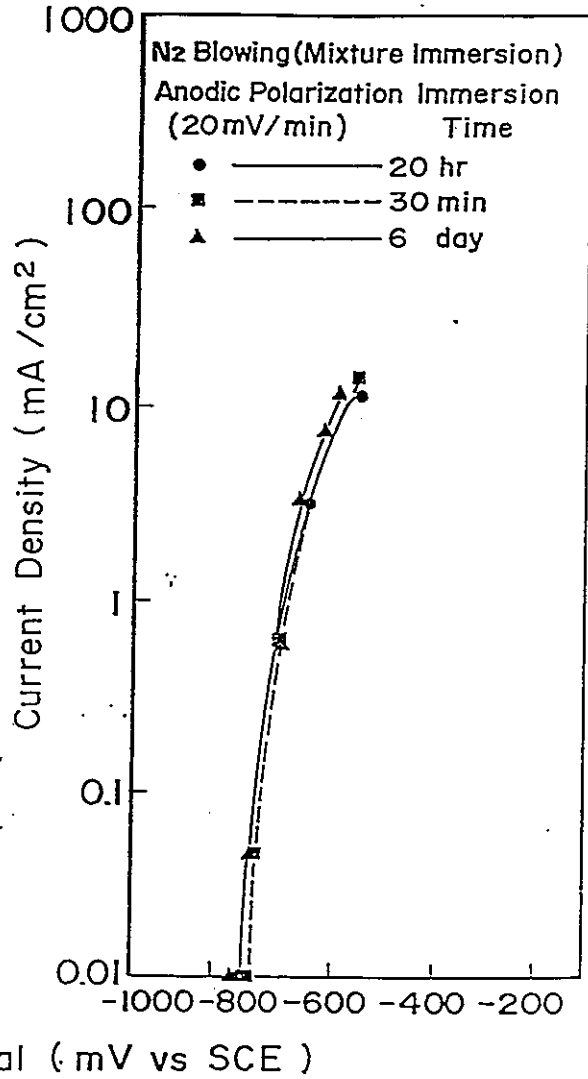


図12 安定後の自然浸漬電位と溶存酸素濃度の関係



a) 単純浸漬系



b) 緩衝材共存系

図 1 3 人工海水系での陽分極特性 (浸漬時間の影響)

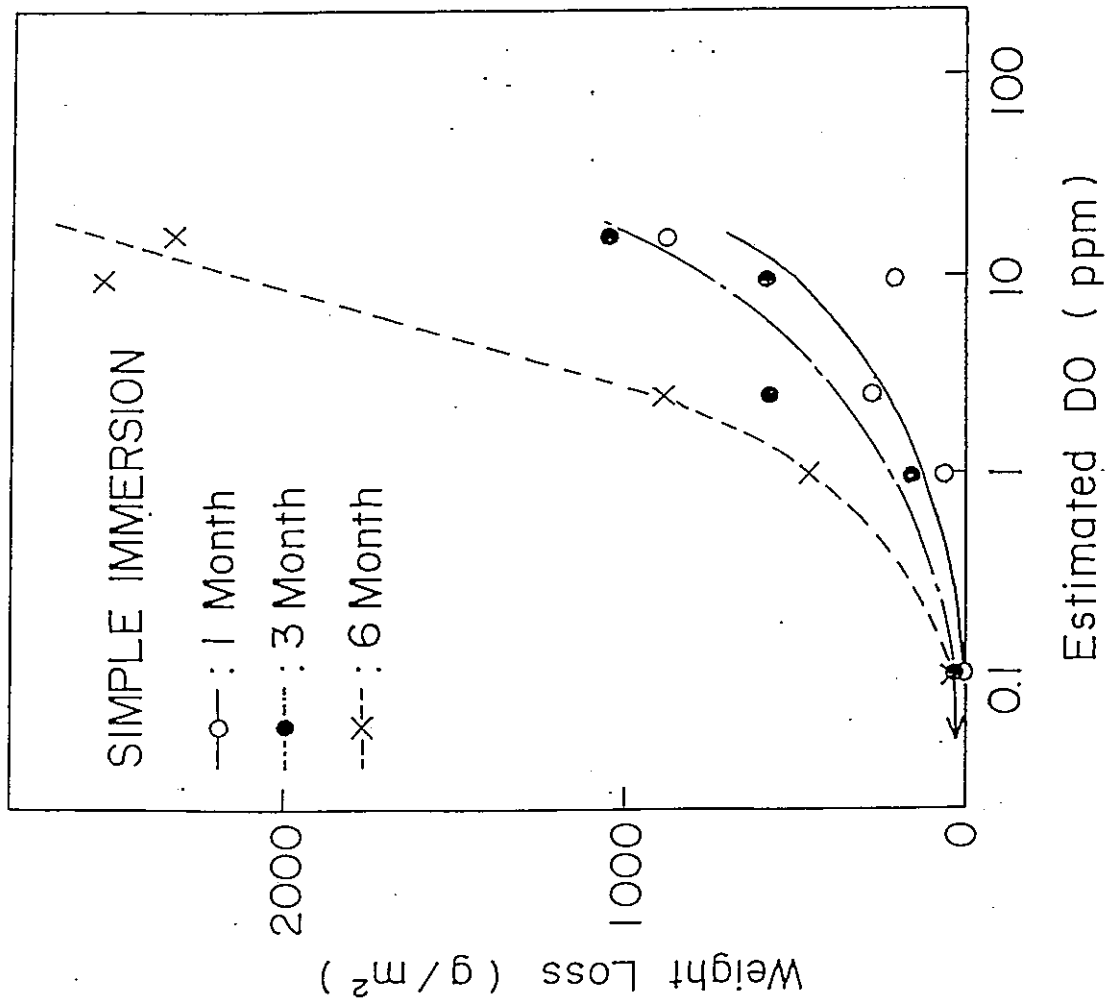


図14 腐食減量と溶存酸素濃度の関係 (人工海水)

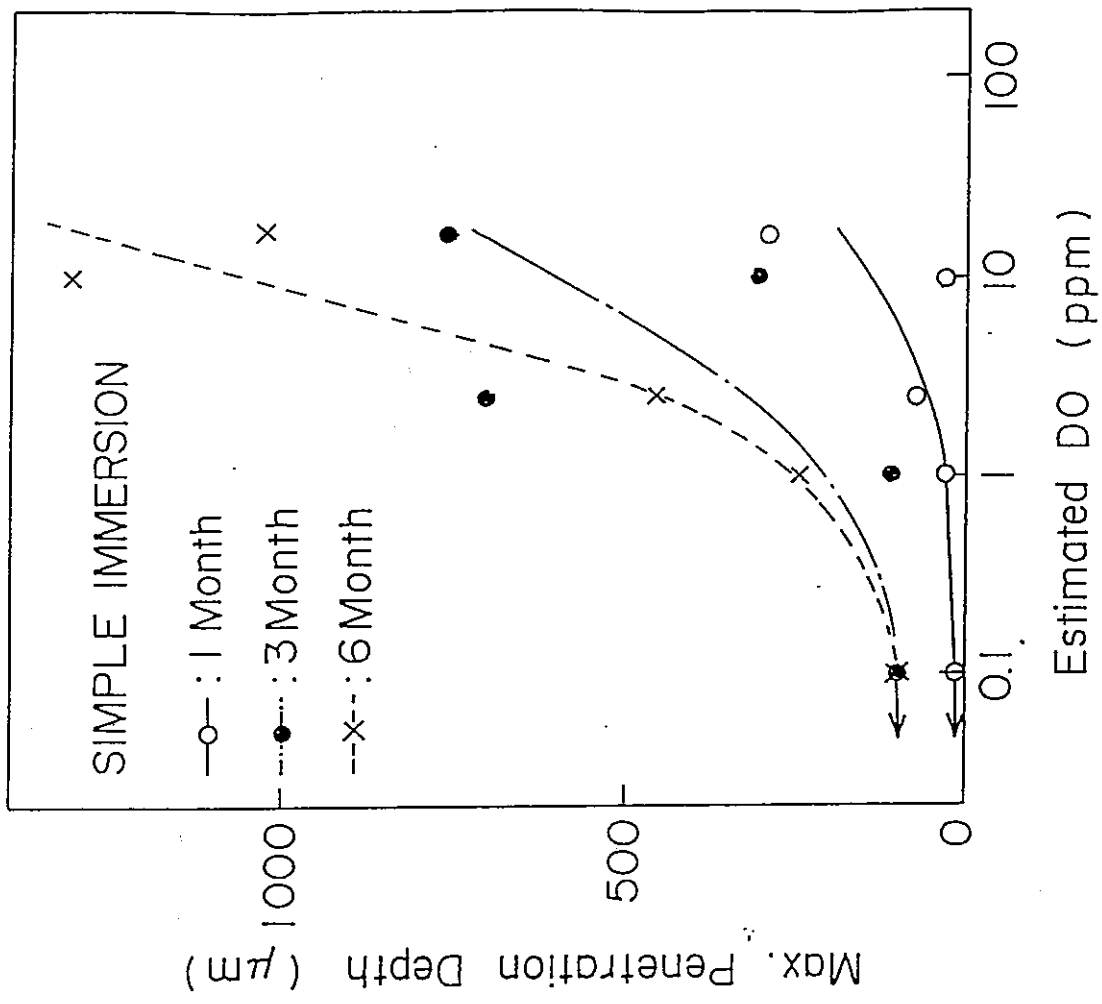


図15 最大腐食深さと溶存酸素濃度の関係 (人工海水)

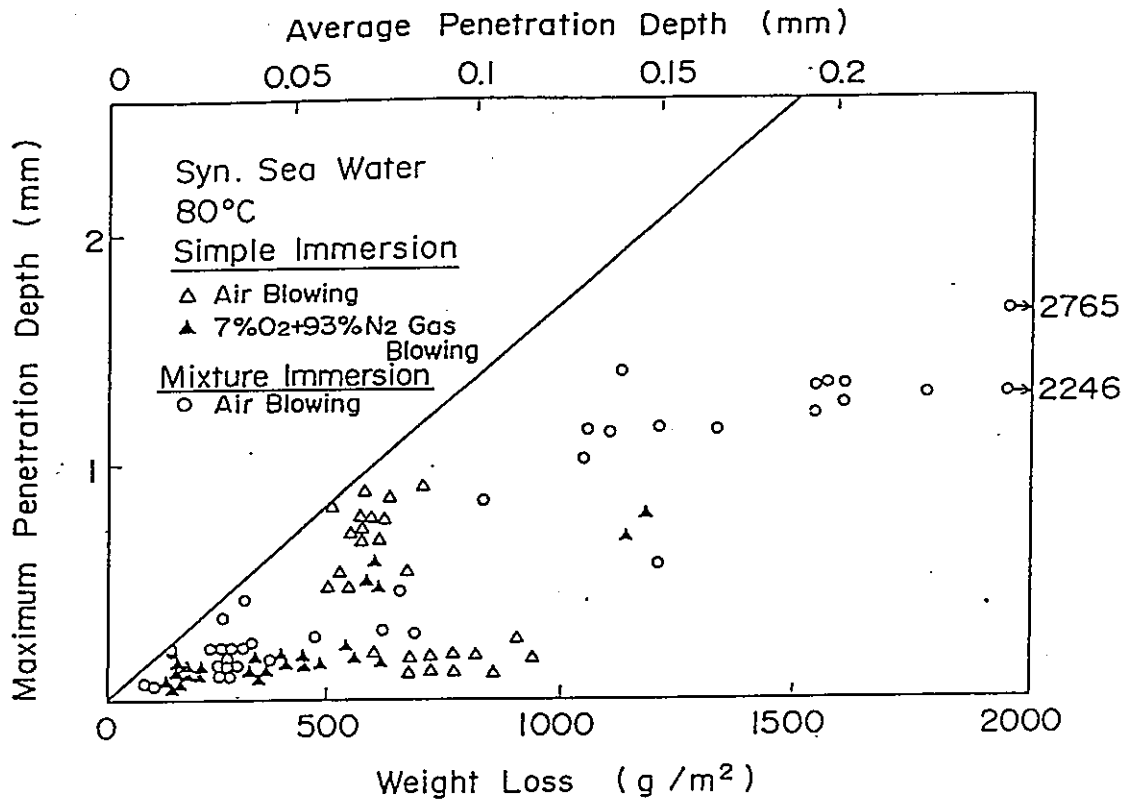


図16 腐食減量と最大腐食深さの関係 (人工海水)

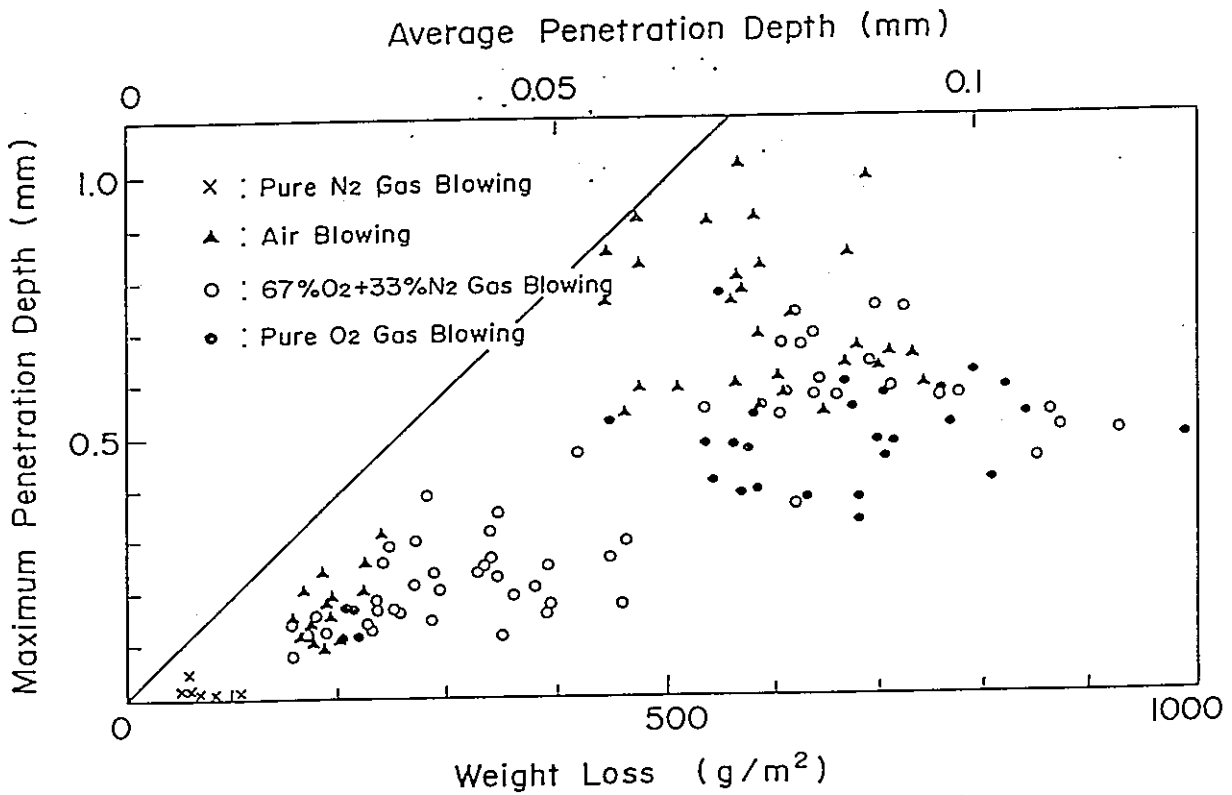


図17 腐食減量と最大腐食深さの関係 (人工淡水)

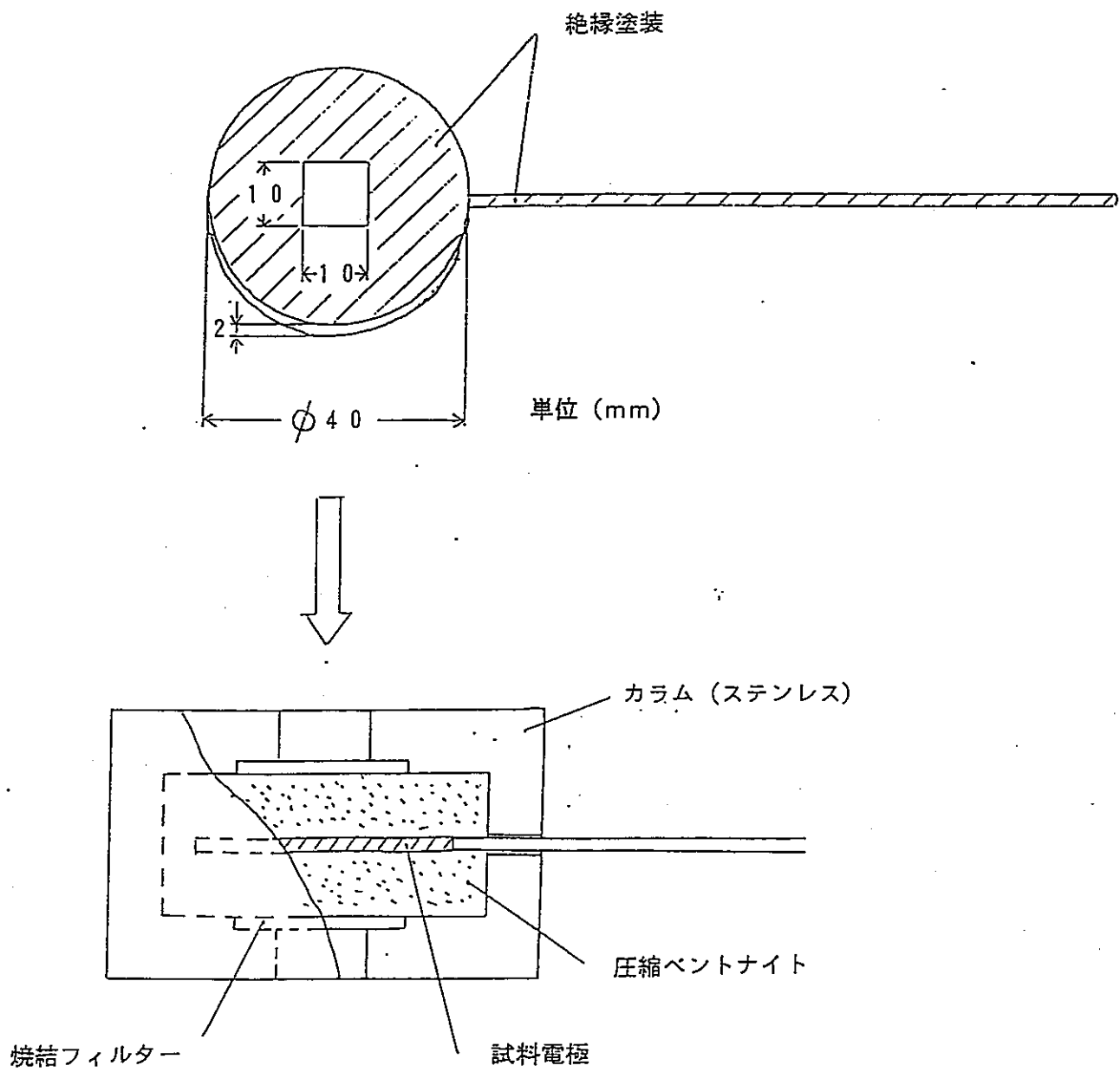


図18 圧縮ベントナイト中での電気化学測定用試験片

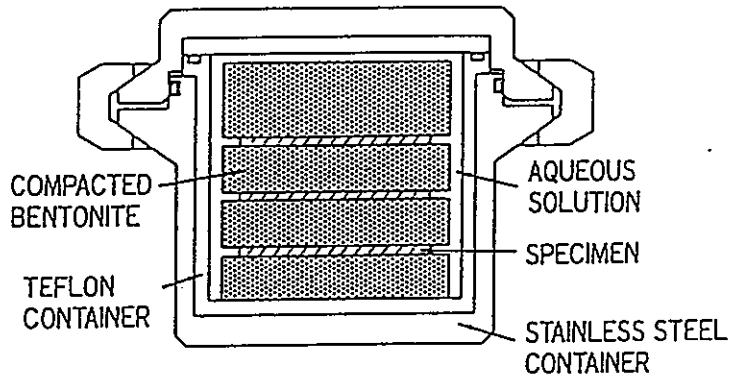


図19 圧縮ベントナイト中での浸漬試験方法（密封容器）

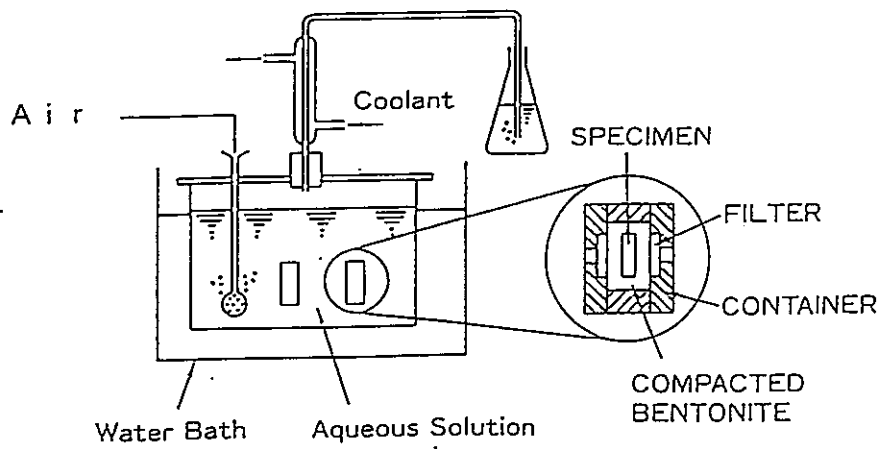


図20 圧縮ベントナイト中での浸漬試験方法（カラム）

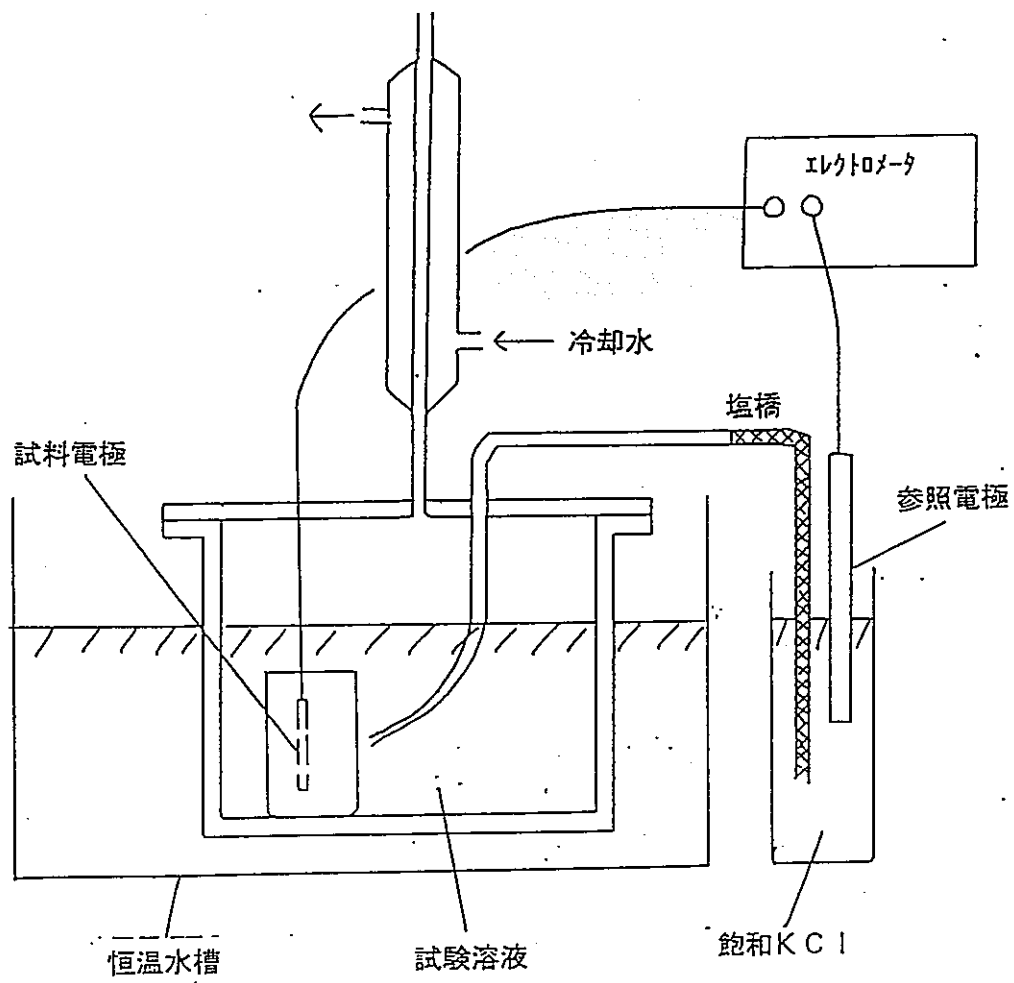


図 2 1 圧縮ベントナイト中での自然浸漬電位の測定方法



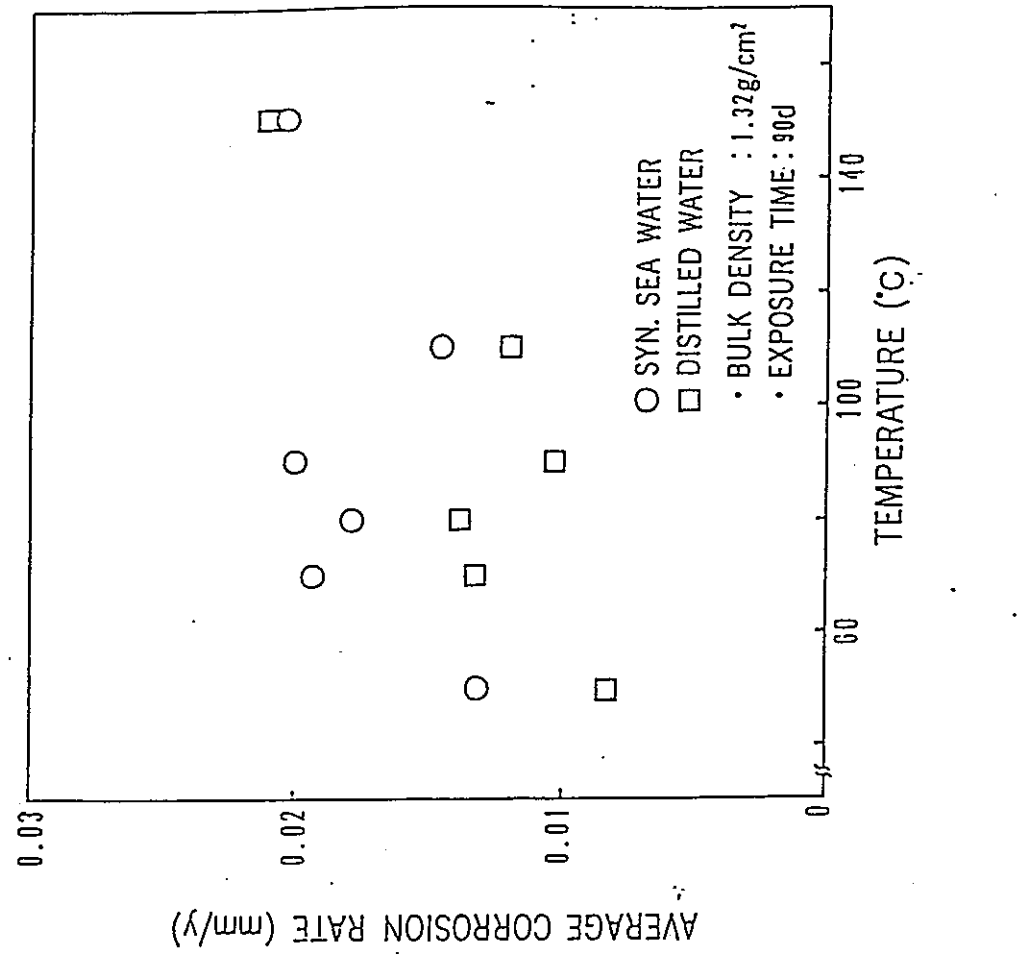


図 2 平均腐食速度におよぼす温度の影響

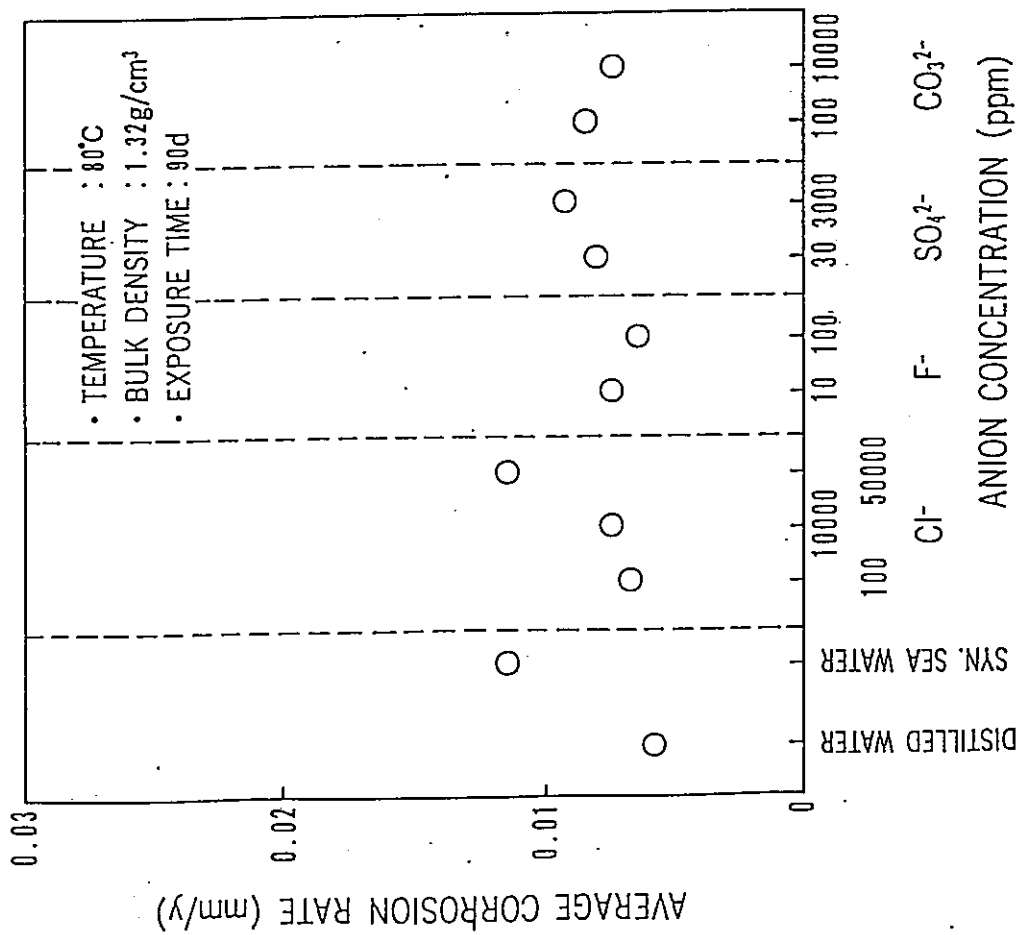


図 2 平均腐食速度におよぼす陰イオン濃度の影響

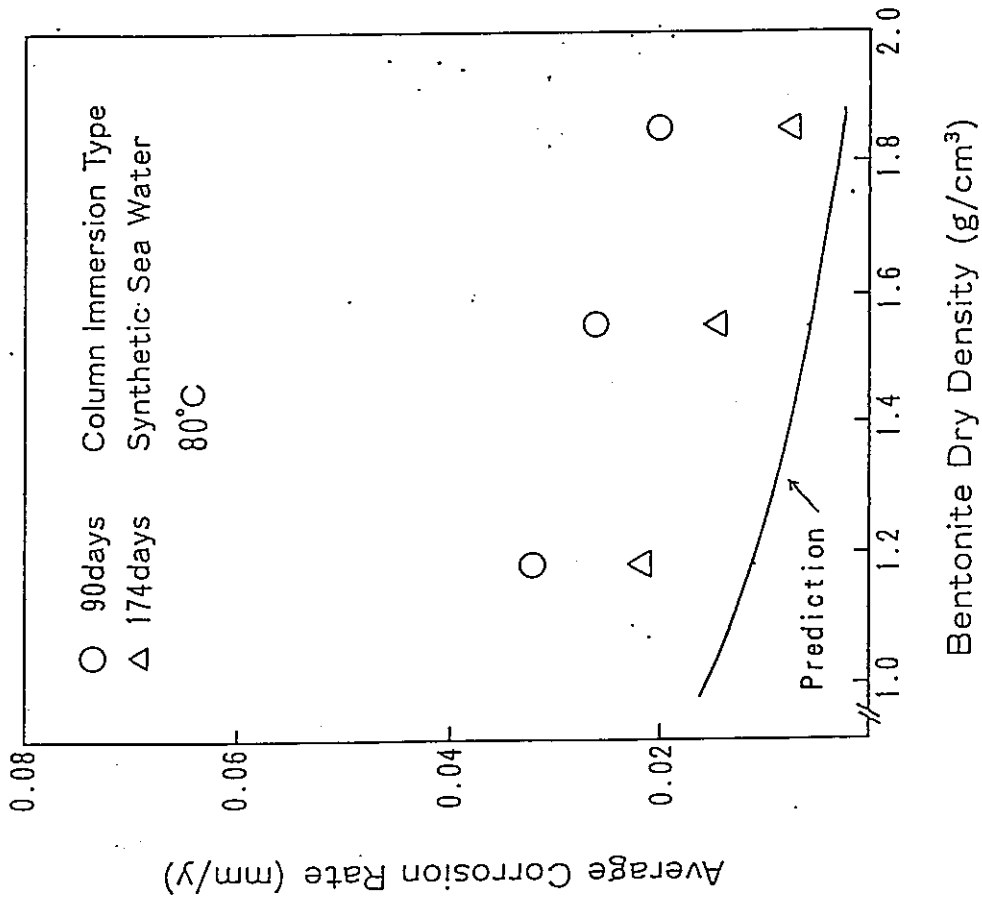


図 2.4 平均腐食速度におよぼすベントナイト充填密度の影響

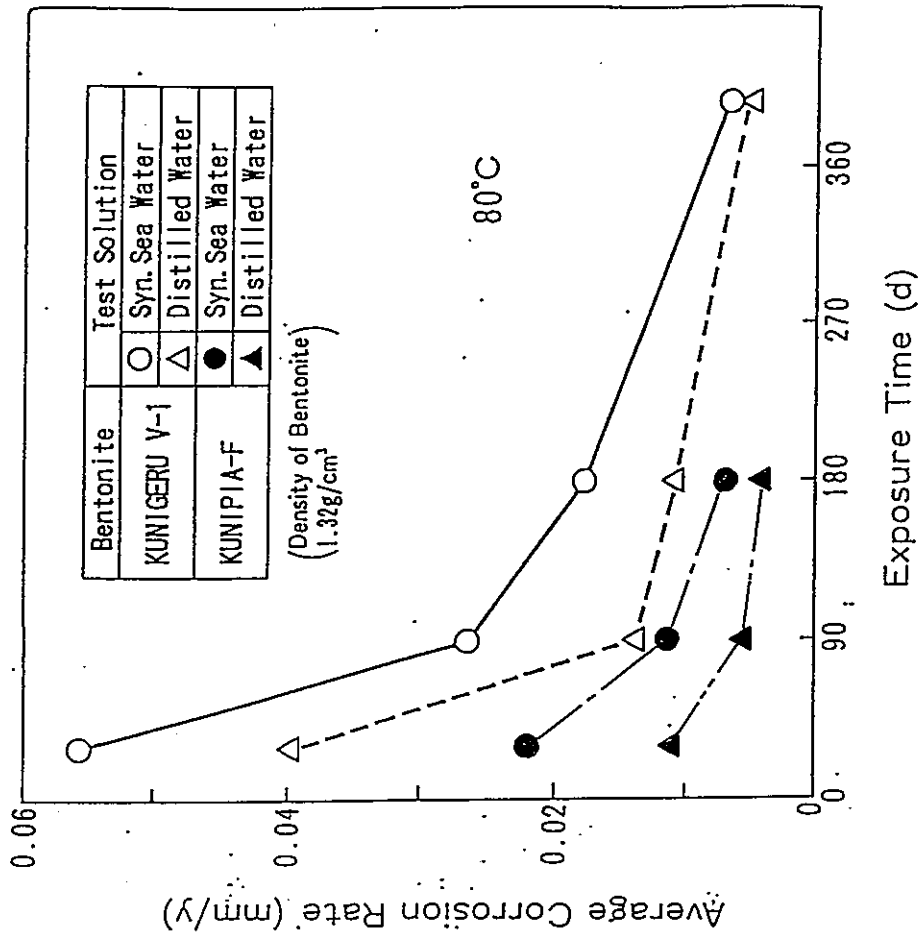


図 2.5 ベントナイトの種類による平均腐食速度の違い

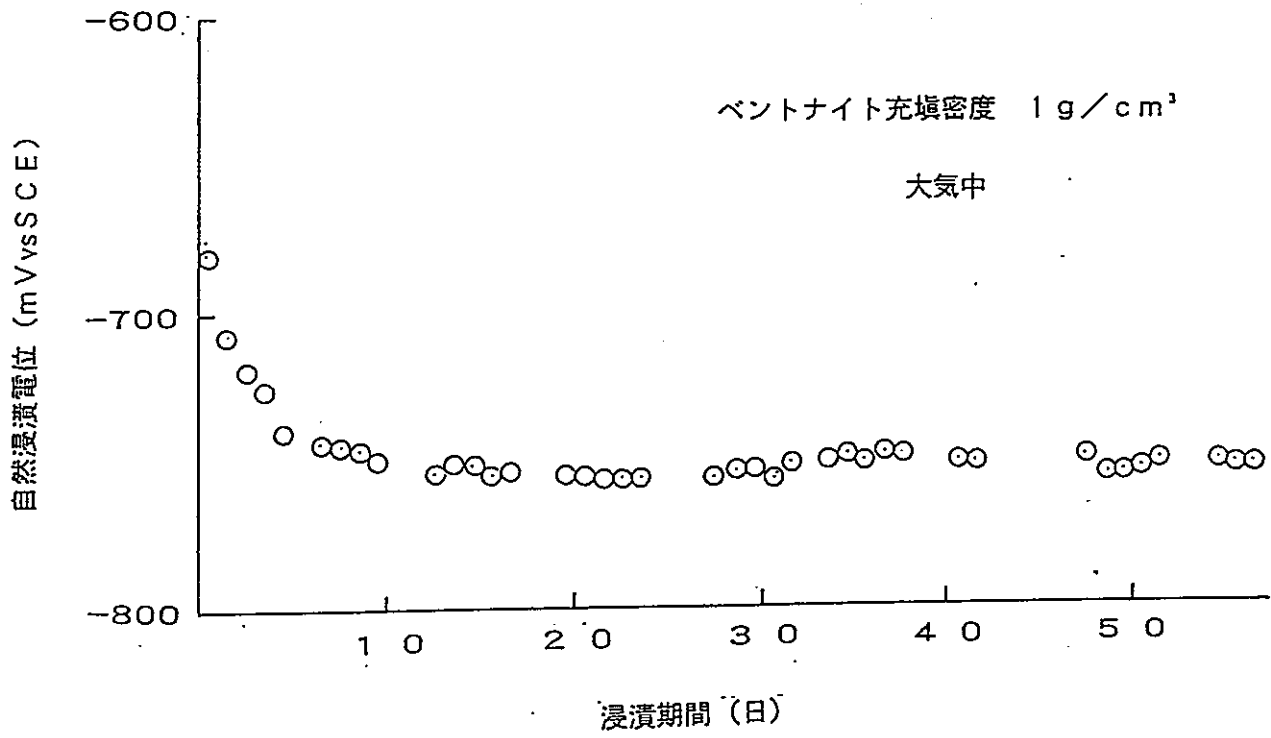


図 26 圧縮ベントナイト中での自然浸漬電位  
(人工海水:  $50^\circ\text{C}$ )

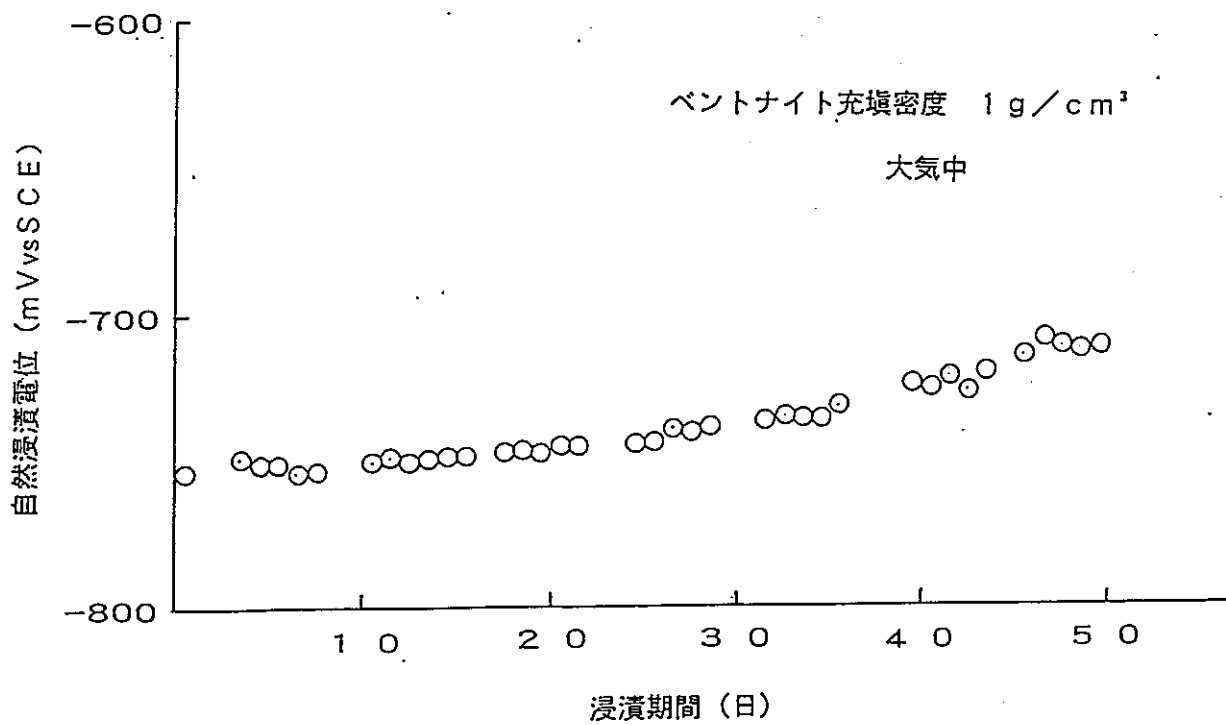


図 27 圧縮ベントナイト中での自然浸漬電位  
(人工海水:  $80^\circ\text{C}$ )

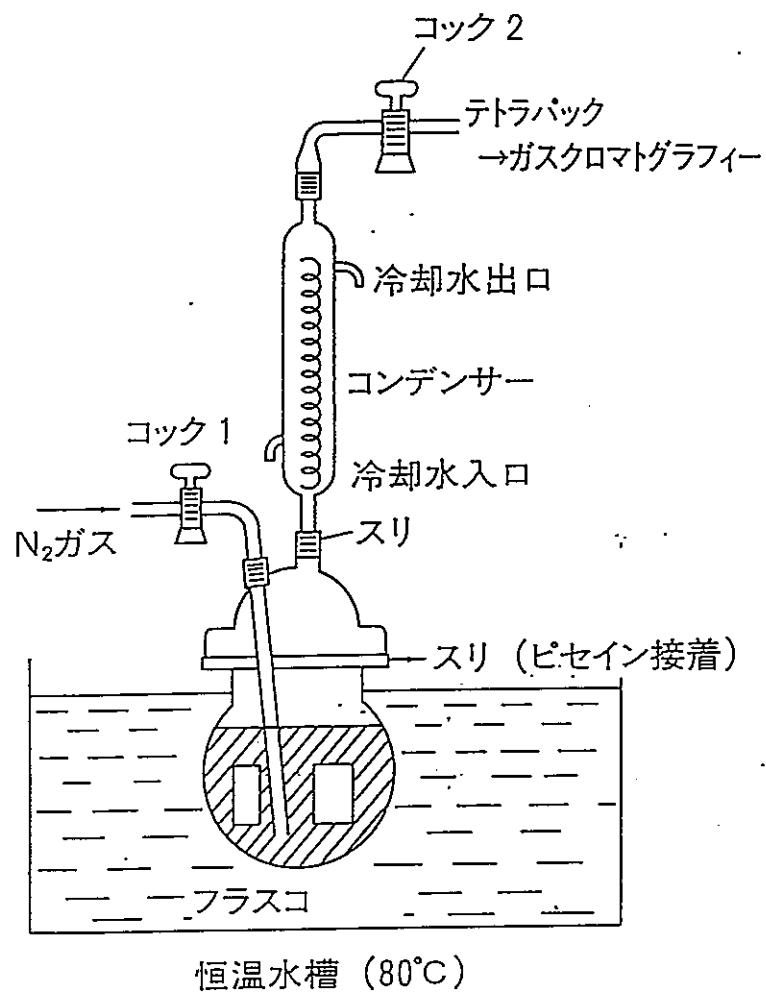


図28 腐食試験状況の模式図

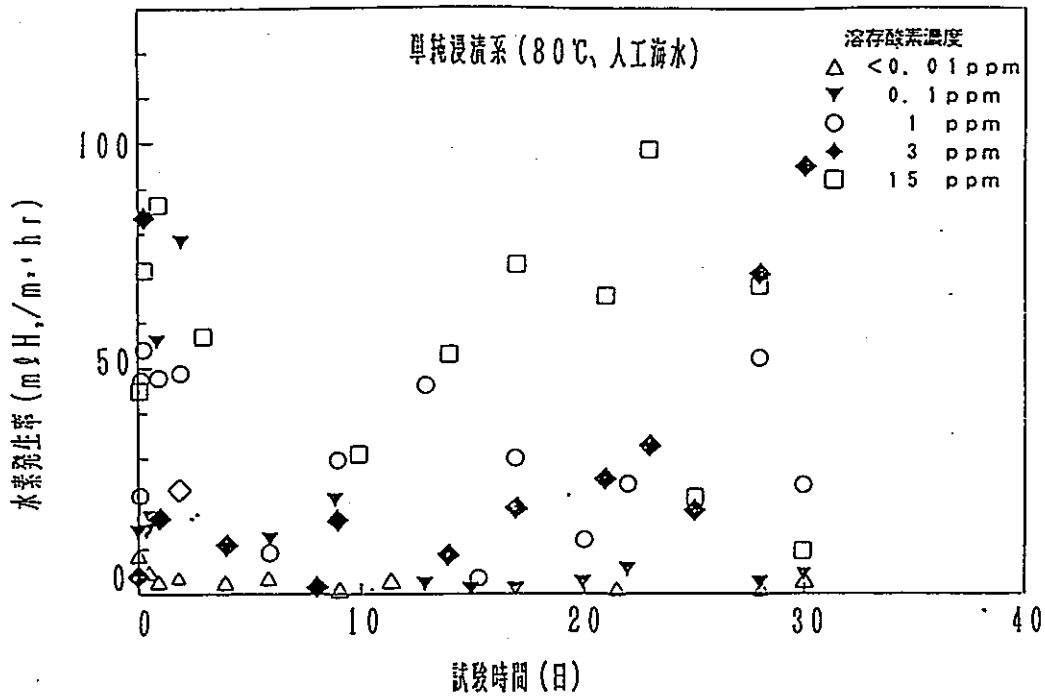


図29 水素発生量の経時変化

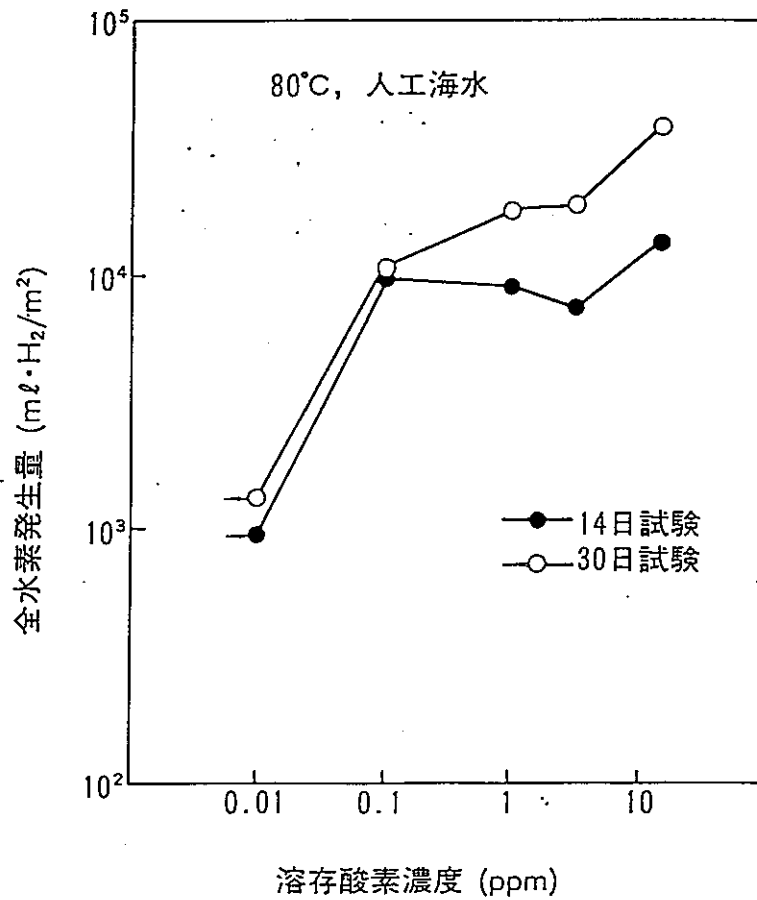


図30 炭素鋼の腐食における全水素発生量に及ぼす溶存酸素濃度の影響

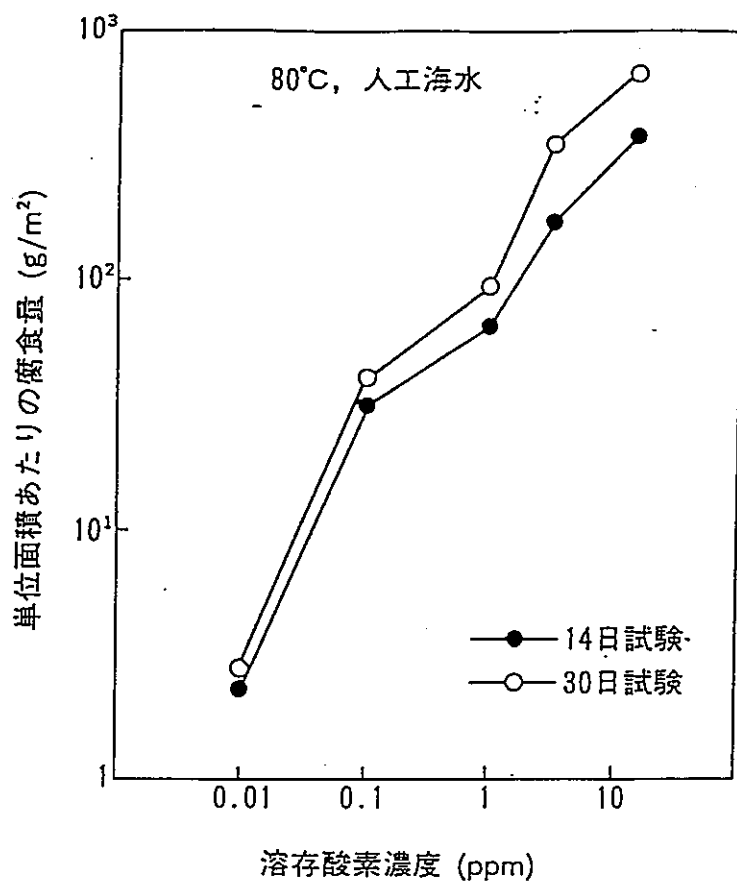


図3-1 単位面積あたりの腐食量に及ぼす溶存酸素濃度の影響

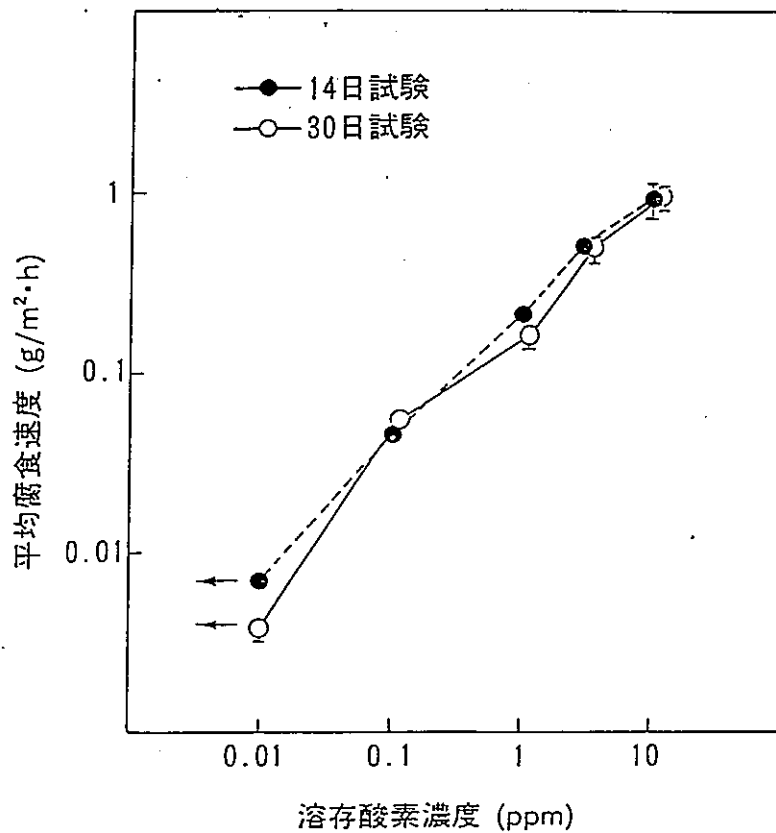


図3-2 平均腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響

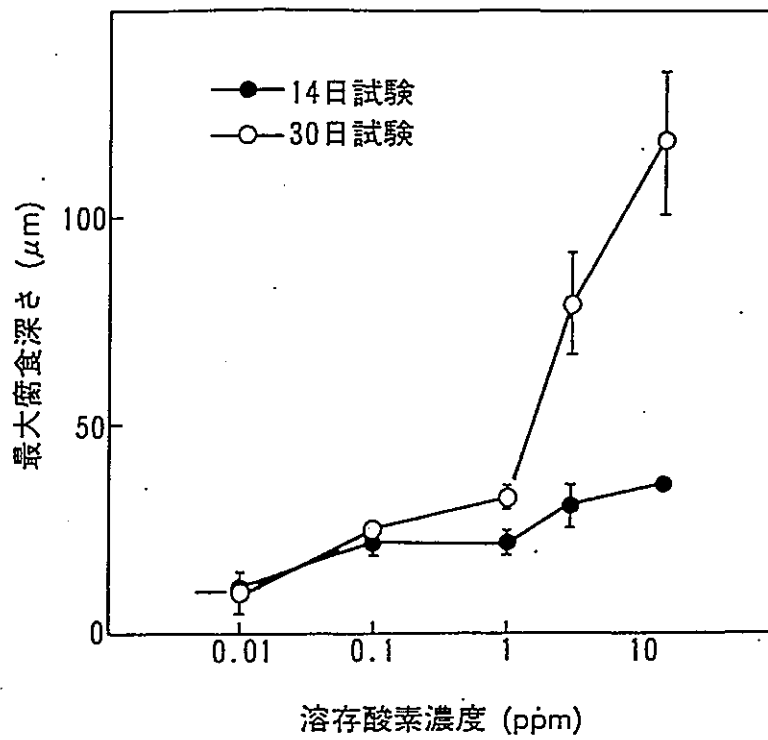


図3.3 最大腐食深さに及ぼす溶存酸素濃度の影響

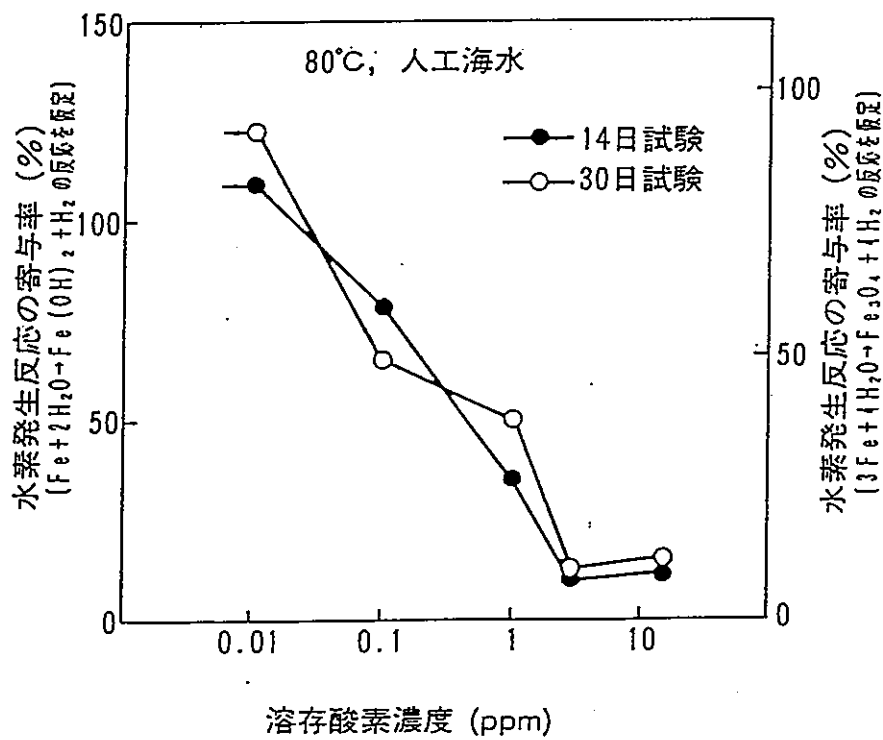


図3.4 炭素鋼の腐食における水素発生反応の寄与率に及ぼす溶存酸素濃度の影響

溶存酸素濃度パラメータ試験での  
試験溶液の選定について



## 試験溶液の選定

現時点で処分サイトは未定であり、地下水の組成を特定することはできない。そこで、溶存酸素濃度パラメータ試験に使用する試験溶液を、以下の考え方に基づいて人工海水および人工淡水 ( $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$  水溶液) とした。

地下水の起源を考えると概ね海水起源と天水(雨水)起源に大別される。日本における地下水のタイプを分類すると表1のように分けることができる<sup>1)</sup>。この中で古第三紀系タイプが海水起源と考えられる地下水である。

海水は上記の高濃度の塩水を模擬したものと想定され、また、腐食環境として厳しい側と考えることができる。

一方、より塩濃度が低い場合のリファレンスとしての淡水の組成は、従来の淡水環境での炭素鋼の腐食挙動に関する知見から設定した。即ち、

- ① 腐食に影響を及ぼす主なイオンは、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  である。
  - a.  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  は全面腐食速度には影響しないが(図1<sup>2)</sup>)、局部腐食を加速する<sup>3)</sup>。 $\text{Cl}^-$  はより影響が大きい(図2<sup>4)5)</sup>)。
  - b.  $\text{HCO}_3^-$  は腐食抑制の効果を持つ。これは、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{FeCO}_3$  等の生成による保護作用<sup>3)</sup>や、pH緩衝機能による局部腐食の抑制効果によるものと考えられている<sup>2)</sup>。

従って、腐食速度は、 $\text{Cl}^-$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) /  $\text{HCO}_3^-$  比にも相関する(図3<sup>6)</sup>)。局部腐食速度は、 $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$  (Larsonパラメータ) 比が同一ならば、濃度の絶対値が異なっても大略同じであるとの報告もある<sup>7)</sup>。

- ② pH 5~9 の中性領域では、腐食速度はほぼ一定であるが、局部腐食の生じる場合には、pHの上昇とともに腐食速度は増加する傾向がある(図4<sup>6)8)</sup>)。また、Larsonパラメータが一定の条件下では、pH 8程度で腐食速度は最大となる傾向がある(図5<sup>6)</sup>) ことが報告されている。

これらより、人工淡水の組成としては $\text{SO}_4^{2-}$  を $\text{Cl}^-$  で代用することとして、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  の水溶液を使用することとした。各イオンの濃度は、2.5 ppmとし、その濃度比を保守側の条件として1とした。また、pHについては、腐食速度が最大の傾向を示す、8.5に調整(炭酸ガス吹き込み)することとした。

---

参考文献 1) 動燃の内部データ : 平成3年度報告書で発表予定(1992. 4)

2) 防食技術便覧 : 腐食防食協会編(1986), 179

3) 小玉俊明, 藤井哲雄: 防食技術, 26(1977), 641

4) T. E. Larson, R. M. King : Corrosion, 10(1954), 110

5) R. V. Skold, T. E. Larson : Corrosion, 10(1954), 110

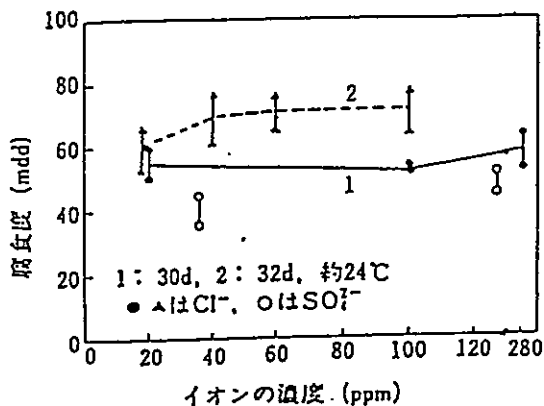
6) T. E. Larson, R. V. Skold : Corrosion, 14(1958), 285

7) G. P. Marsh, K. J. Taylor : Corrosion, 28(1988), 289

8) 藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄: 防食技術, 31(1982), 637

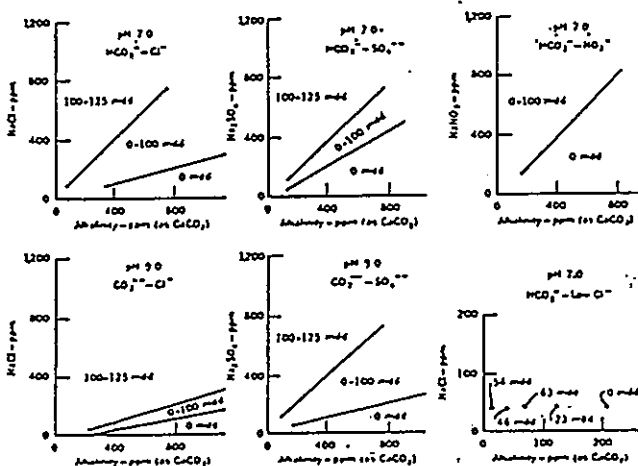
表1 日本における地下水の分類

組成	タイプ	(1)カコウ岩タイプ	(2)結晶片岩タイプ	(3)新第三系タイプ	(4)古第三系タイプ	(5)海 水
pH		7.1-8.5(CO <sub>2</sub> -poor) 6.0-6.5(CO <sub>2</sub> -rich)	6.0 - 6.7	(含む風化カコウ岩)	弱酸性～弱アルカリ	7.5 - 8.5
Cl <sup>-</sup>		200 - 7,000	200 - 3,000	中性～アルカリ	4,000 - 20,000	18,980
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		- 10	- 20		none ( - 1,000 )	2,650
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		30 - 3,000	1,500 - 3,000	100 - 150	1,000 - 6,000	140
F <sup>-</sup>		- 6	1 - 30	- 10		1.4
Br <sup>-</sup>		- 5	1 - 10		5 - 70	65
I <sup>-</sup>					10 - 100	
Li <sup>+</sup>		- 5	- 10			0.2
Na <sup>+</sup>		100 - 1,500	1,000 - 2,500	30 - 60		10,560
K <sup>+</sup>		3 - 20	10 - 100	- 3		380
Ca <sup>2+</sup>		100 - 800	2 - 350	2 - 20	10 - 500	400
Mg <sup>2+</sup>		- 80	1 - 100	- 1	10 - 700	1,270
Fe (TOTAL)		- 30	- 10	- 1		3×10 <sup>-3</sup>
Sr <sup>2+</sup>				- 1		8
SiO <sub>2</sub>		10 - 100	20 - 80	10 - 30	10 - 100	0.04 - 8
U (ppb)						2 - 3
O <sub>2</sub> (ml/l)						3 - 5
R (Ω-cm)				3,000 - 5,000		20 - 50



淡水中における炭酸鋼の腐食に及ぼす  
Cl<sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度の影響(0.16 m/s)

図1 淡水中における鋼の腐食速度に及ぼす  
Cl<sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオン濃度の影響<sup>2)</sup>



Results of total immersion tests. The experiments were conducted at room temperature and constant flow velocity (0.035 fps); the dissolved-oxygen content was 8 ppm. The solid lines represent boundaries of sectors in which the corrosion rates were shown.

図2 淡水中における鋼の腐食速度に及ぼす  
陰イオン濃度およびアルカリ度の影響<sup>4) 5)</sup>

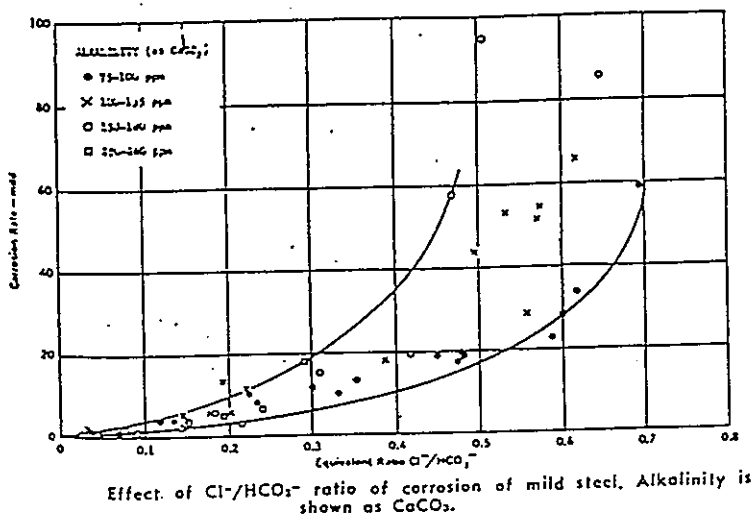
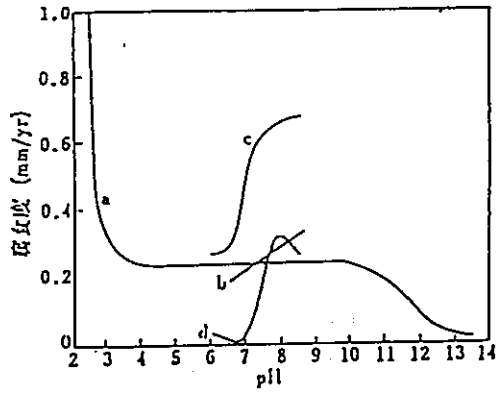


図3 鋼の腐食速度に及ぼすCl<sup>-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>比  
およびアルカリ度の影響<sup>6)</sup>



- a. Whitman ら：淡水+HCl, NaOH, 空気
  - b. 藤井ら：東京海水+CO<sub>2</sub>, NaOH, 0.16m/s, 空気 32 B
  - c. Larson ら：2.5 epm NaHCO<sub>3</sub>+2.5 epm NaCl+CO<sub>2</sub>, 2.6 cm/s, 19~28°C, 16 日
  - d. Larson ら：2.5 epm NaHCO<sub>3</sub>+0.5 epm NaCl+CO<sub>2</sub>, 4.2 cm/s, 22~31°C, 16 日
- 鋼の腐食度に対する pH の影響

図 4 淡水環境における鋼の腐食速度に及ぼす pH の影響<sup>6) 8)</sup>

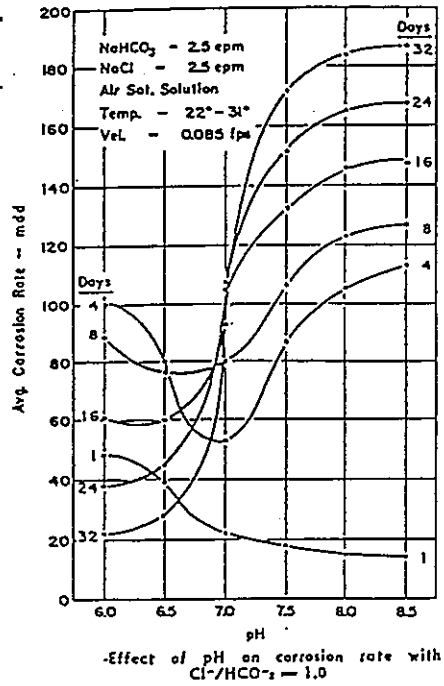
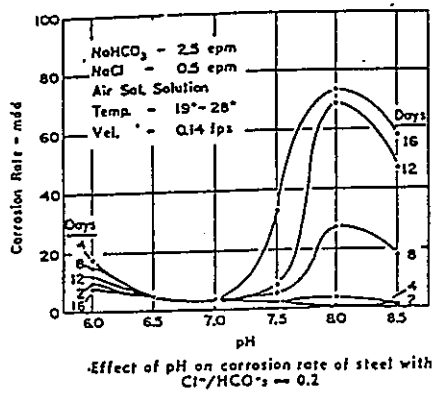


図 5 鋼の腐食速度に及ぼす Cl<sup>-</sup> / HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 比および pH の影響<sup>6)</sup>

炭素鋼オーバーパックの寿命予測  
に関する解析

## 1. 浸漬試験結果の極値統計解析

浸漬試験データの極値統計法による実機最大侵食深さの推定の詳細を、次頁からのGumbel確率紙上で示した。使用記号の意味は以下のとおりである。

- : 浸漬期間1ヶ月での最大侵食深さ実測値
- ▣ : 浸漬期間3ヶ月での最大侵食深さ実測値
- : 浸漬期間6ヶ月での最大侵食深さ実測値
  
- F : 累積分布関数
- T : 再帰期間
- L1 : 試験片の最大侵食深さの分布直線
- L2 : 実機の最大侵食深さ分布の推定直線
- XL : 実機の最大侵食深さの最頻値
- X<sub>max</sub> : 指定信頼率0.99での実機の最大侵食深さ

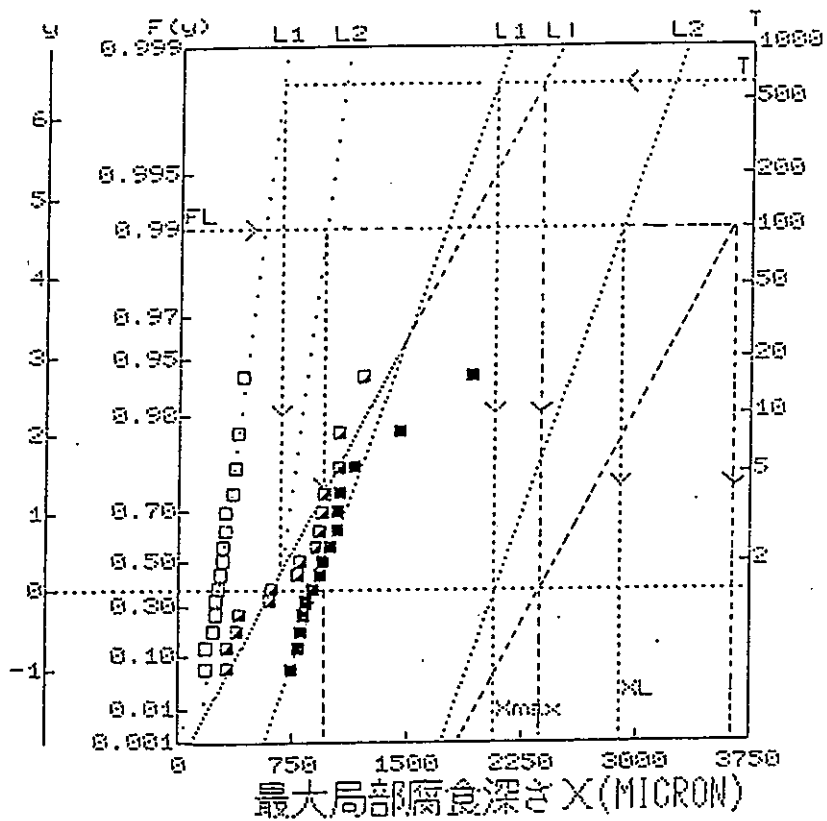


図1 人工海水（単純浸漬系）純O<sub>2</sub>吹き込み

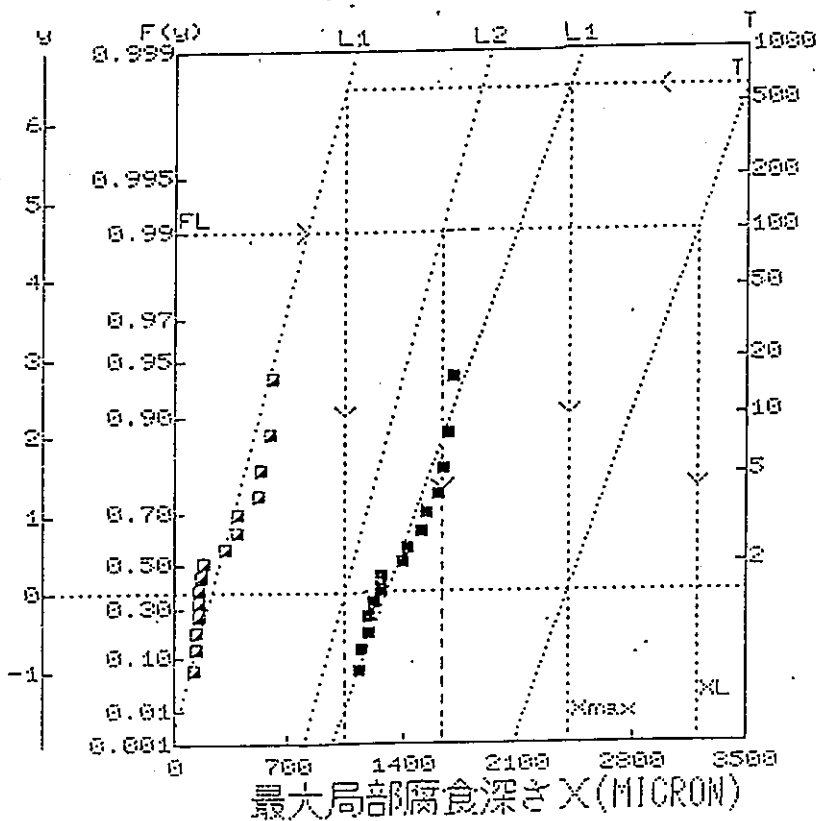


図2 人工海水（単純浸漬系）6.7%O<sub>2</sub>吹き込み

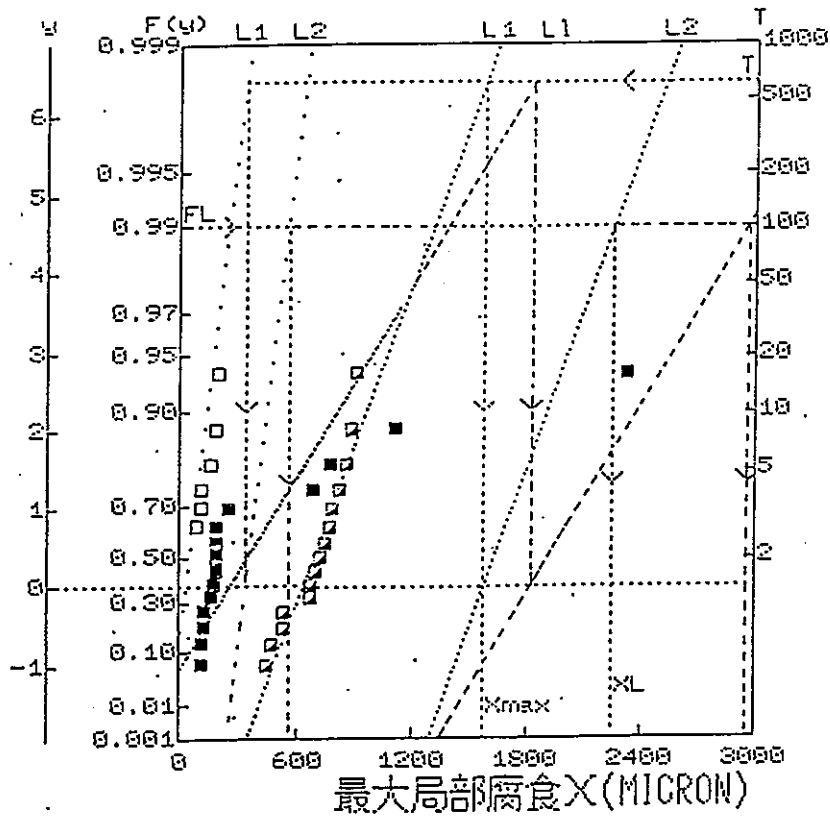


図3 人工海水（単純混濁系）大気吹き込み

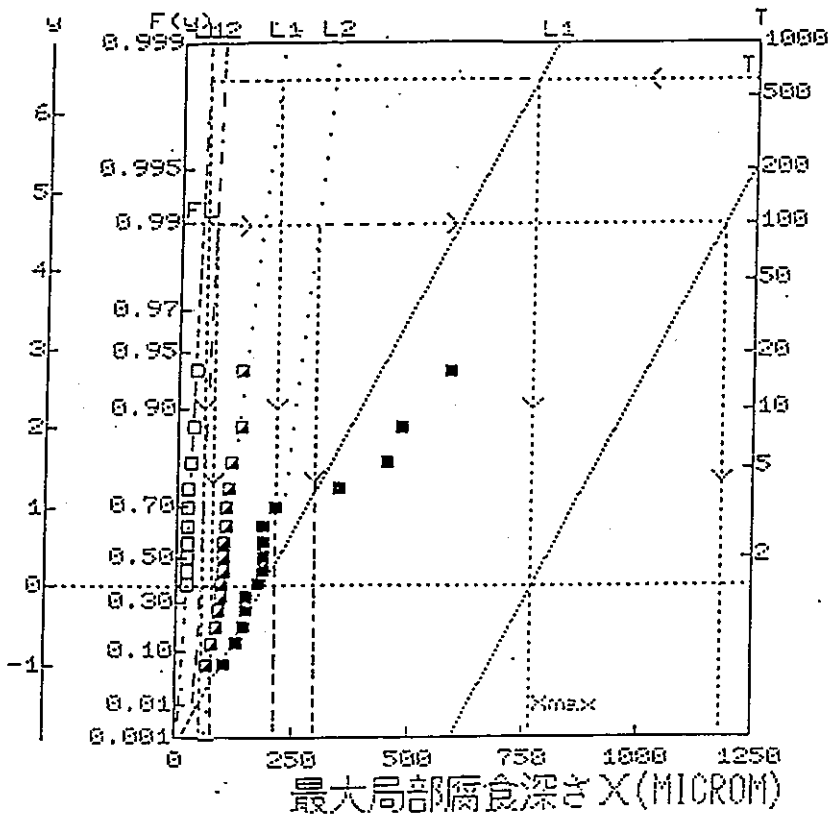


図4 人工海水（単純混濁系）7%  $O_2$  吹き込み



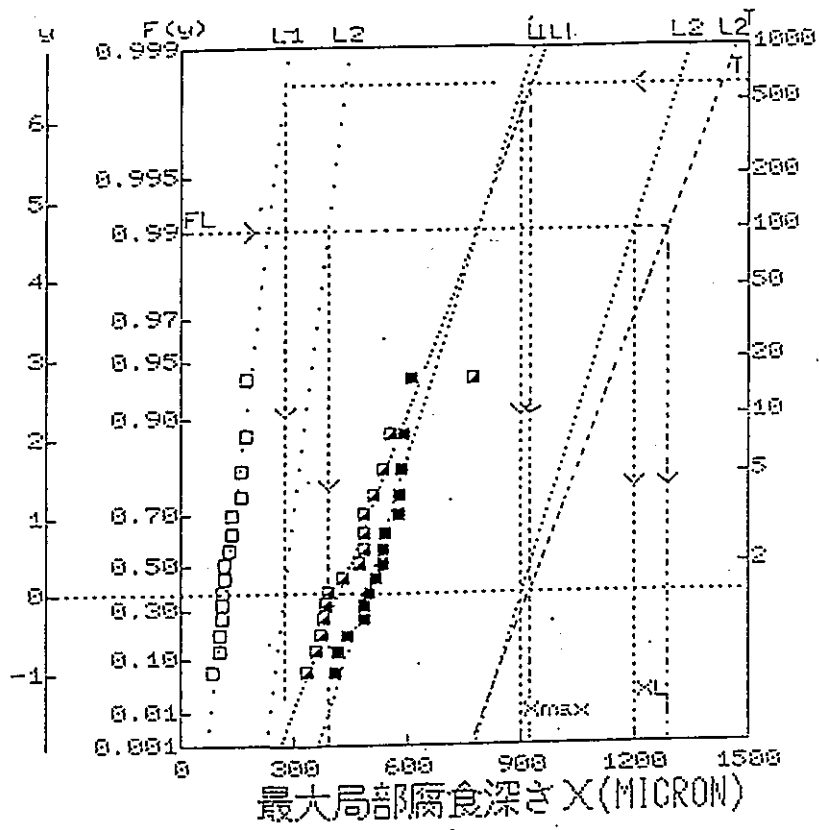


図5 人工淡水（単純浸漬系）純 $O_2$ 吹き込み

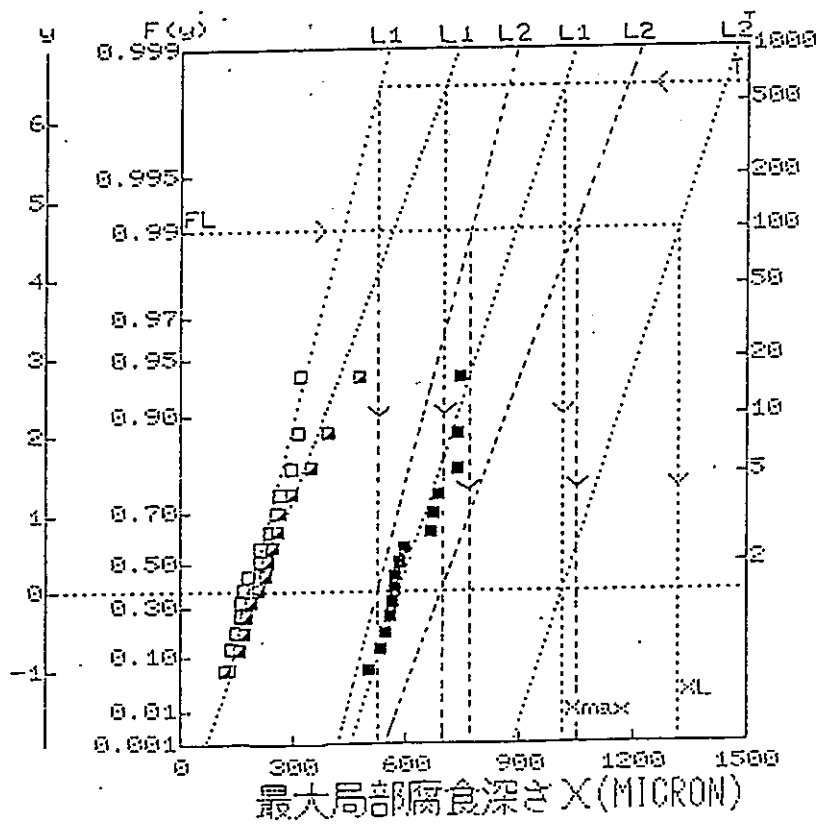


図6 人工淡水（単純浸漬系）6.7% $O_2$ 吹き込み

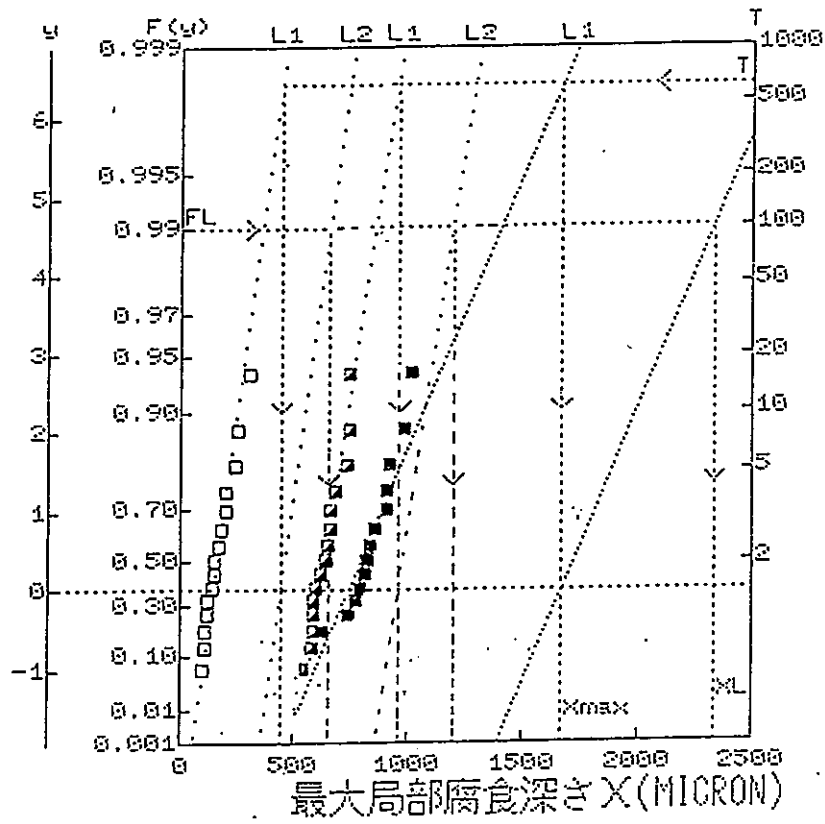


図7 人工淡水（単純浸漬系）大気吹き込み

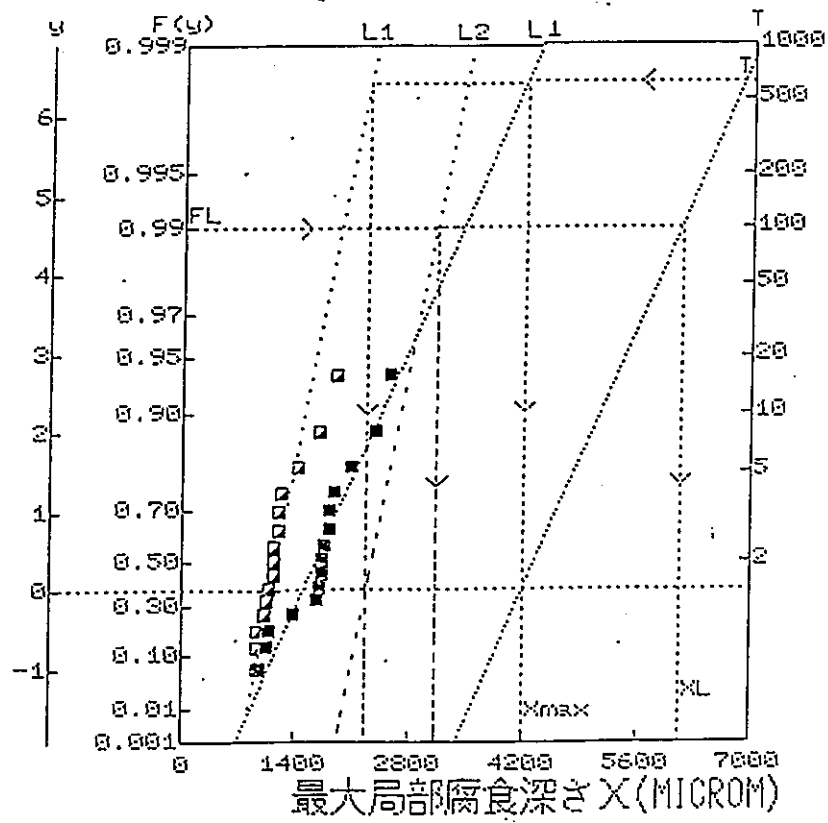


図8 人工海水（緩衝材共存系）大気吹き込み

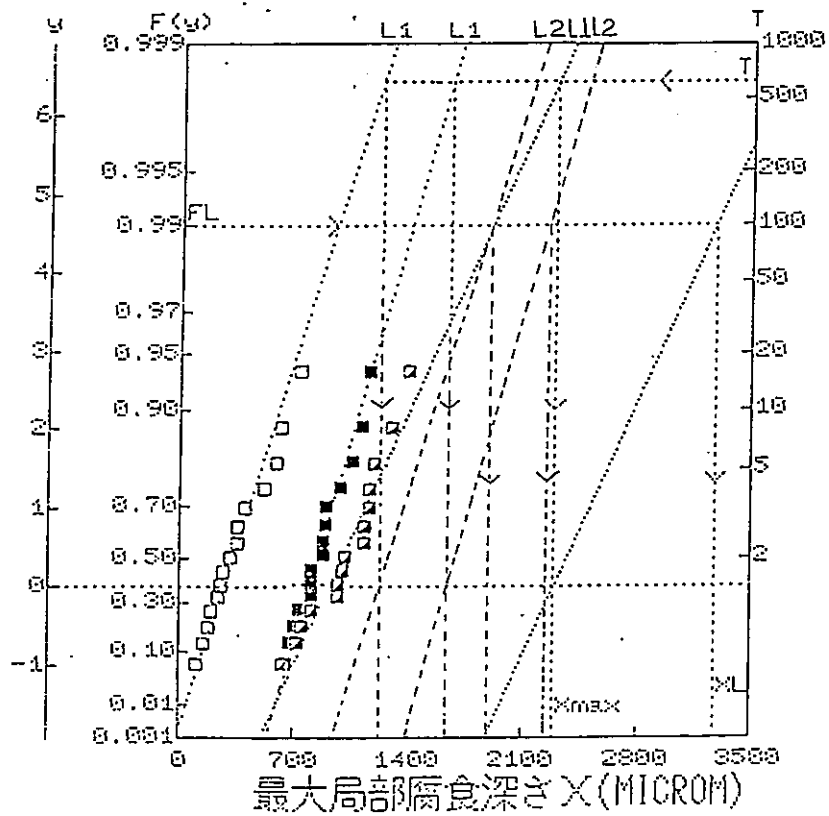


図9 人工淡水（緩衝材共存系）大気吹き込み

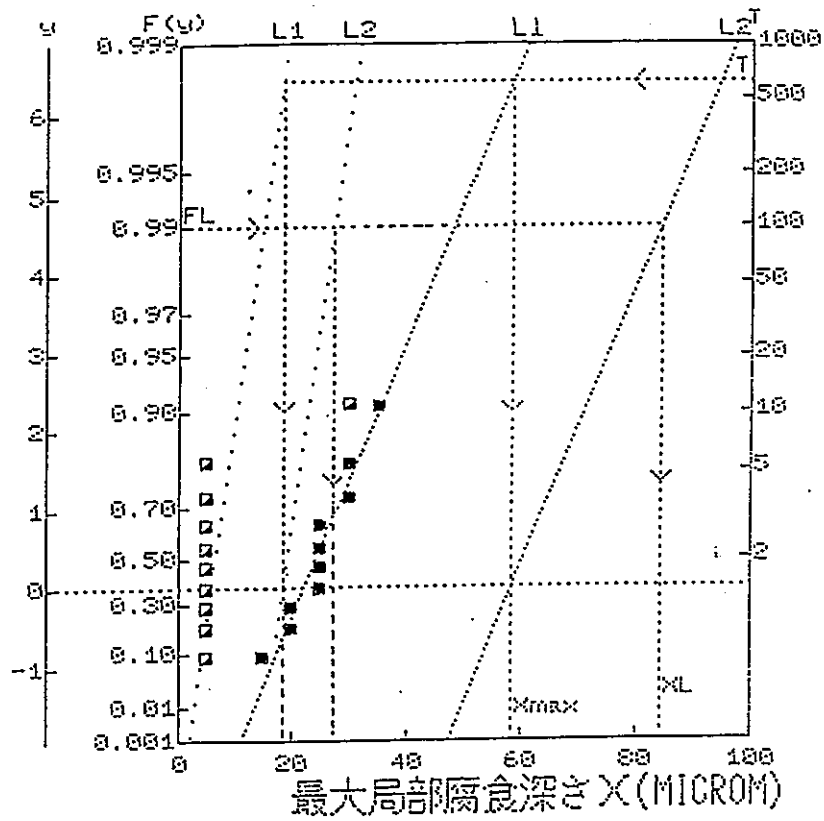


図10 人工海水（緩衝材共存系）純 $N_2$ 吹き込み

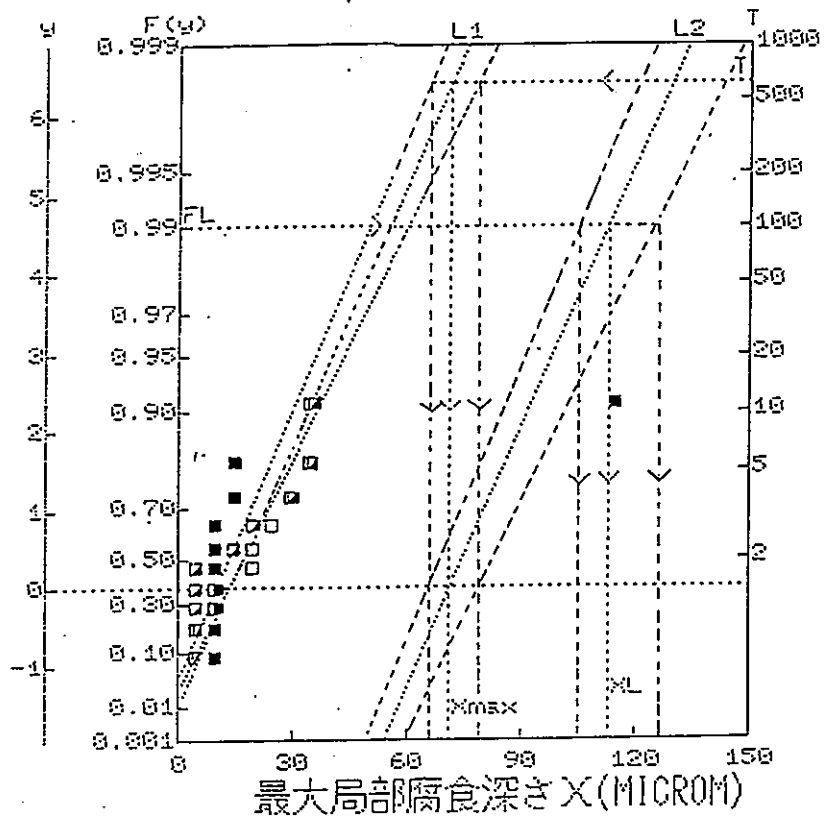


図11 人工淡水（緩衝材共存系）純 $N_2$ 吹き込み

## 2. 局部腐食の発生可能期間の検討

### 2.1 概要

圧縮ベントナイト中で、炭素鋼が不動態化し不動態皮膜破壊型の局部腐食が発生する可能性の有る期間を見積もるために、以下の検討を実施した。地下水の到達後直ちに不動態化が起こったと想定し、オーバーパック表面での酸素の消費速度を不動態保持電流（ $I_{pass}$ ）相当に固定して、ベントナイト層での酸素移行の拡散方程式を解き、 $I_{pass}$ 相当のカソード電流を維持できる期間を評価した。

### 2.2 計算方法

ベントナイト層における酸素の移行は、以下の拡散方程式で記述される。

$$\partial C / \partial t = D_a \cdot \partial^2 C / \partial r^2 + (D_a / r) \partial C / \partial r \quad \text{----- (1)}$$

$$(r_1 \leq r \leq r_2 \quad r_1 : \text{オーバーパック表面} \\ r_2 : \text{ベントナイト表面})$$

$C$  : 酸素濃度 (g/m<sup>3</sup>)

$r$  : 半径方向座標 (m)

$t$  : 時間 (s)

$D_a$  : 酸素の拡散係数 (m<sup>2</sup>/s)

オーバーパック表面での酸素フラックスが、 $I_{pass}$ とバランスする場合、表面での境界条件は以下の式で表される。

$$-D_e \cdot \partial C / \partial r = I_{pass} \cdot M / n F \quad \text{----- (2)}$$

$D_e$  : 酸素の実効拡散係数 (m<sup>2</sup>/s)

$I_{pass}$  : 不動態保持電流 (A/m<sup>2</sup>)

$F$  : ファラデー定数 (c/mol)

$M$  : 酸素の分子量 (= 32)

$n$  : 酸素分子の価数 (= 4)

$I_{pass}$ は、 $1 \times 10^{-4}$  (A/m<sup>2</sup> : コンクリート中での値) とした。また、ベントナイトの外側境界では酸素濃度一定（飽和濃度）の境界条件を与えた。初期条件は、全領域で酸素濃度一定（飽和濃度）とし、

(1) 式の差分解をもとめた。計算に使用した物性値等は以下のとおりである。

酸素の拡散係数 :  $1.2 \times 10^{-9}$  (m<sup>2</sup>/s)

酸素の実効拡散係数 :  $3.8 \times 10^{-10}$  (m<sup>2</sup>/s)

ベントナイトの空隙率 : 0.33

オーバーパックの半径 : 0.52 (m)

ベントナイトの外径 : 1.52 (m)

飽和酸素濃度 : 8 (g/m<sup>3</sup>)

### 2.3 計算結果

$I_{pass}$ 相当の酸素フラックスを供給可能な期間は、1.99年と評価された。

### 3. 硫化物の移行に関する解析

#### 3. 1 概要

バクテリアの寄与によるオーバーパックの腐食量を保守的に評価するために、以下の解析を行った。ベントナイト中に含まれる硫化物が、硫酸塩としてオーバーパック表面に供給され、バクテリアにより還元されて鉄を腐食させると想定した。上記の過程において、ベントナイト中の硫酸塩の移行が律速段階であるとして、硫酸塩の供給量を計算して腐食量を評価した。

#### 3. 2 計算方法

ベントナイト層における腐食種の移行は、以下の拡散方程式で記述される。

$$\partial C / \partial t = D_a \cdot \partial^2 C / \partial r^2 + (D_a / r) \partial C / \partial r \quad \text{----- (1)}$$

$(r_1 \leq r \leq r_2)$

C : 酸素濃度 (g/m<sup>3</sup>)

r : 半径方向座標 (m)

r<sub>1</sub> : オーバーパック表面

r<sub>2</sub> : ベントナイト外面

t : 時間 (s)

D<sub>a</sub> : 硫酸塩の拡散係数 (m<sup>2</sup> / s)

初期条件は、全領域について飽和硫酸塩濃度を与えた。境界条件として、オーバーパック表面では、硫酸塩の濃度はゼロとし、ベントナイト外面は飽和硫酸塩濃度を与えた。また、ベントナイト中に存在する硫化物は、接触する水相の硫酸塩濃度が飽和濃度から低下した場合、直ちに硫酸塩として水中に放出されることとした。

上記の条件で、(1)式の差分解を計算した。各計算メッシュにおいて、濃度の低下が生じた場合には、次の時間ステップの計算に移る前に、低下量に相当する硫化物の溶出を与えた(この操作は、各メッシュでの硫化物保持量が尽きるまで継続する)。ベントナイトの硫黄含有率は1% (分析値の約2倍に設定)とした。ベントナイトの圧縮密度が1.8 Mg/m<sup>3</sup>の時、硫酸塩としての溶出可能な保持量は、563 mol/m<sup>3</sup>となる。計算に使用したその他の物性値等は以下のとおりである。

硫酸塩の拡散係数<sup>1)</sup> : 2.1 × 10<sup>-10</sup> (m<sup>2</sup> / s)

硫酸塩の飽和濃度<sup>1)</sup> : 16.25 (mol/m<sup>3</sup>)

オーバーパックの半径 : 0.52 (m)

ベントナイトの外径 : 1.52 (m)

ベントナイト空隙率 : 0.33

#### 3. 3 結果

計算の結果、1000年間での硫酸塩の供給量は、251 mol/m<sup>2</sup>と評価された。鉄の腐食には等モルで消費されるとして、平均腐食量は1.8 mmと換算された。

---

#### 参考文献

1) NAGRA : NTB 85 - 26 (1985)

#### 4. 照射による影響の評価

##### 4. 1 概要

ベントナイト中での $\gamma$ 線の照射による酸化種の生成と移行を計算し、オーバーパック表面での酸化種の供給速度から腐食速度におよぼす影響を保守的に評価した。

##### 4. 2 前提条件

オーバーパック表面での $\gamma$ 線の吸収線量率は、厚さ300mmの炭素鋼オーバーパックの場合、2mGy/h以下となる。本検討では、安全側として線量率を2mGy/hに設定し、経時的な減衰は無視した。

水の放射線分解では、多種類の酸化種が生成されるが、簡単のために単一の酸化種（ただし、生成率は全酸化種分に相当）が生成するとして取り扱った。酸化種の再結合やベントナイトへの収着は無視した。また、オーバーパック表面では、腐食反応による消費が速く酸化種の濃度はゼロと仮定した。計算に使用した物性値等は以下のとおりである。

G	: 酸化種のG値	2.13
n	: 酸化種の価数	2
$\lambda$	: ベントナイトによる $\gamma$ 線の吸収係数	6.25 (m <sup>-1</sup> )
p	: ベントナイトの空隙率	0.33

##### 4. 3 計算方法

4. 2の仮定により、ベントナイト中での酸化種の生成と移行は以下の拡散方程式で表される。

$$\partial C / \partial t = Da \cdot \partial^2 C / \partial X^2 + Ro \cdot \exp(-\lambda X) \text{-----} (1)$$

$$Ro = pGE / 100Av$$

C : 酸素種の濃度 (mol/m<sup>3</sup>)

X : 半径方向座標 (m)

t : 時間 (s)

Da : 酸化種の拡散係数 (m<sup>2</sup>/s)

E : 吸収線量率 (eV/m<sup>3</sup>s)

Av : アボガドロ数

(1)式を解くと、オーバーパック表面(X=0)での酸化種の濃度勾配は以下ようになる。

$$dC/dX = Ro / Da \lambda \cdot [1 - \exp(Da \lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{Da t})]$$

従って、濃度勾配の最大値はRo / Da  $\lambda$ となる(t $\rightarrow\infty$ )。この時の酸化種の供給速度は以下のようにカソード電流に換算される。

$$\begin{aligned} I_{\text{cath}} &= -nFD \cdot dC/dX \\ &= -nFRo / \lambda \text{-----} (2) \end{aligned}$$

I<sub>cath</sub> : 酸化種によるカソード電流 (A/m<sup>2</sup>)

F : ファラデー定数

##### 4. 4 結果

酸化種によるカソード電流は4. 3による計算から3. 8 $\times 10^{-7}$ A/m<sup>2</sup>と評価された。従って、仮に1000年間継続して酸化種が供給され続けたとしても、腐食深さは平均0. 4 $\mu$ m程度となる。よって今回の仕様のオーバーパックについて、放射線分解による酸化種の寄与を考える必要は無い。