

オーバーパックスの候補材料選定と 炭素鋼オーバーパックスの寿命評価

1992年5月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section Tokai Works Power Reactor and Nuclear
Fuel Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation) 1992

オーバーパックスの候補材料選定と
炭素鋼オーバーパックスの寿命評価

石川 博久* 本田 明* 鶴留 浩二**
井上 邦博* 小畑 政道* 佐々木 憲明***

要 旨

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、人工バリアとしてオーバーパックスの使用が考えられており、候補材料の挙動評価のための研究を実施中である。

本資料は、オーバーパックス候補材料の選定と候補材料のひとつである炭素鋼製のオーバーパックスの現時点での長期寿命評価についてまとめたものである。

オーバーパックス候補材料としては、処分環境での耐食性等の検討から、研究の順序として炭素鋼を第一候補材料とし、銅・チタン・ニッケル基合金・高ニッケル合金も候補材料として選定した。炭素鋼オーバーパックスの寿命評価は、酸素・水・バクテリアによる腐食量を評価して合算する方法を用いて行った。酸素については、処分孔に残留しうる酸素量を求め酸素富化による加速試験データから侵食量を評価した。水については、脱気条件での腐食速度を1000年間外挿して評価した。バクテリアについては、硫酸塩還元菌の寄与を評価した。これらの評価結果から、現時点での炭素鋼オーバーパックスの腐食評価として、32mm/1000年とした。

*環境技術開発部 地層処分開発室

**中部事業所 環境地質課

***環境技術開発推進本部

目 次

1. オーバーパックに期待する機能	1
2. オーバーパック候補材料選定の基本的考え方	2
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
4. オーバーパック候補材料の選定	8
5. 炭素鋼オーバーパックの長期寿命予測	18
6. 今後の研究課題	33
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	34
Appendix 2 炭素鋼オーバーパックの寿命予測に関する解析	87

表 一 覧

表3.1	地下水主要成分の集計結果	6
表3.2	性能評価上設定された4種類の地下水がベントナイトにより 緩衝された後の化学的条件(地球化学コードによる計算例)	7
表4.1	処分環境における各種材料の耐食性	16
表4.2	各種材料の耐食性以外の性能比較	17
表5.1	人工バリアシステムの暫定仕様	31
表5.2	脱気条件での炭素鋼の平均腐食速度	32

図 一 覧

図3.1	処分場温度の経時変化(計算例)	5
図3.2	地下水成分等の分布状況	6
図4.1	海中部における鋼材の板厚減少量の経年変化	13
図4.2	各種金属の塩化物溶液におけるすきま腐食発生条件	14
図4.3	各種金属の降伏強さ	15
図5.1	人工バリアシステムの構成	27
図5.2	炭素鋼の浸漬試験結果(平均腐食深さと最大腐食深さの関係)	28
図5.3	平均腐食深さと最大推定腐食深さの関係	29
図5.4	圧縮ベントナイト中での炭素鋼の平均腐食速度の経時変化	30

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、地下水が高レベル放射性廃棄物（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。有機材料は長期の化学的耐久性、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構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・加工性等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3.1¹⁾ 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28MPaと考えられる（側圧係数を2とすれば、側圧は約56MPa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²⁾、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、炭酸水素イオン、硫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³⁾。

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、性能評価上、4種類に設定されると考えられている。設定された地下水がベントナイトにより緩衝された後の組成（地球化学コードによる計算値）を表3.2⁴⁾に示す。

(5) 放射線場

オーバーパックスの遮蔽機能によりオーバーパックス周囲の環境に及ぼす放射線の影響を無視す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、表面での線量当量率を2 mSv/h以下とすることを考える。

3.2 オーバーパックスの健全性が期待される期間

オーバーパックスによる放射性核種の閉じ込め機能が有効な期間は、オーバーパックスが健全性を保つ期間すなわちオーバーパックスが腐食等で減肉し貫通するまでの期間で規定される。本検討では、オーバーパックス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に有意な影響がなくなるまでの期間を考慮して、海外の例⁵⁾も参考に1000年間と設定した(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) 五月女 敦他：地層処分場の熱的安定性の検討, PNC TN1410 92-054(1992).
- 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) 油井 三和他:高レベル廃棄物地層処分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 TN8410 92-166(1992).
- 5) NAGRA : An Assessment of the Corrosion Resistance of the High-Level Waste Container Proposed by NAGRA, NTB84-32(1984).

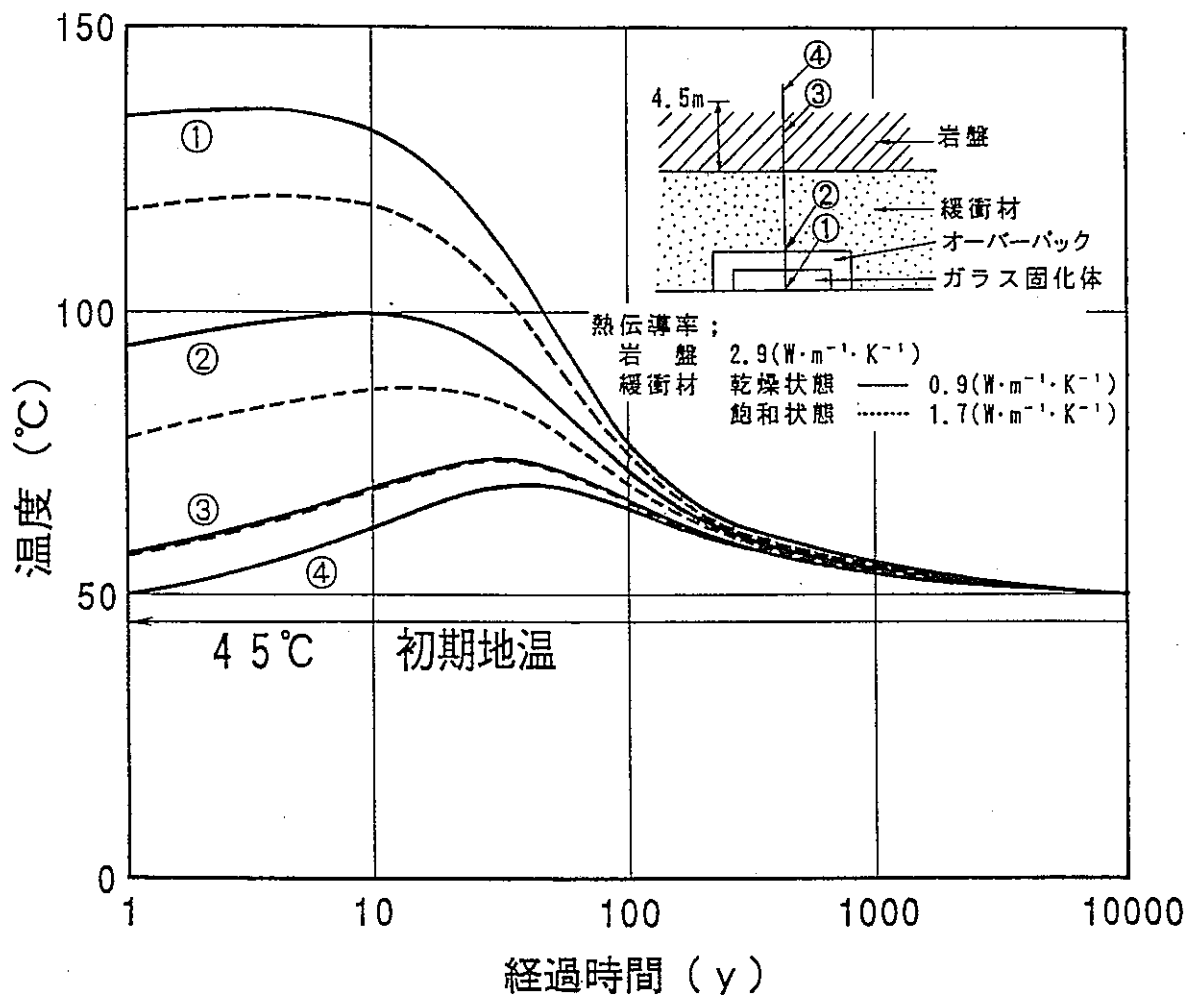
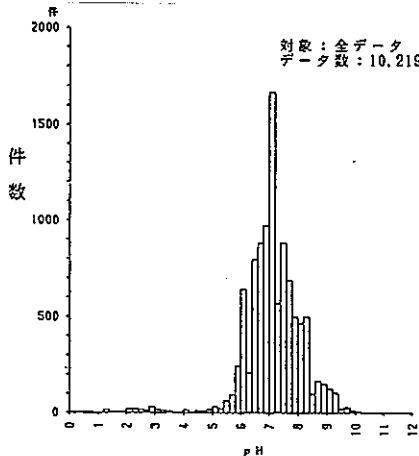


図3.1 処分場温度の経時変化 (計算例)¹⁾

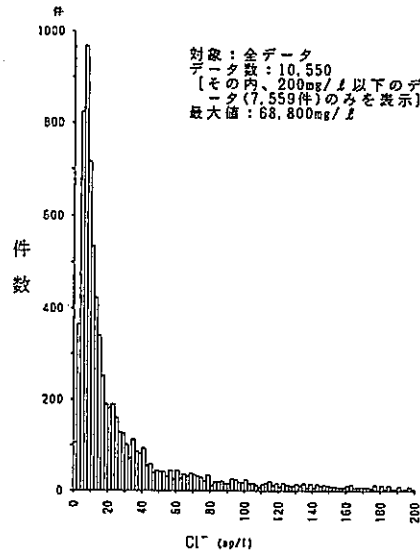
表 3.1 地下水主要成分の集計結果³⁾

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	9.95	0.4	—
Na ⁺ (mg/L)	20,533	11,449	—	—	669.1 ± 1,881.7	254.1 ± 1,052.6	20,533 (114,200)	—	773
K ⁺ (")	6,218	679	—	—	39.6 ± 226.0	8.58 ± 31.46	4,664 (17,950)	—	45
Ca ²⁺ (")	4,239	3,347	—	—	118.4 ± 360.8	62.66 ± 249.01	5,000	—	222
Mg ²⁺ (")	4,000	1,520	—	—	33.0 ± 116.6	20.14 ± 91.04	1,003	—	49
HCO ₃ ⁻ (")	11,325	6,200	—	—	343.1 ± 819.8	145.09 ± 269.26	9,000	—	474
Cl ⁻ (")	68,800	19,602	—	—	1,227.3 ± 3,676.0	358.68 ± 1,730.90	43,790 (188,800)	—	1,260
SO ₄ ²⁻ (")	84,000	4,240	—	—	149.6 ± 959.0	69.41 ± 333.59	49,930	—	1,650
蒸発残留物 (")	76,100	10,970	23.8	23.8	2,040.3	284.01	85,940 (335,700)	—	—
T-Fe (")	222	127	—	—	2.35	1.43	—	—	—
Al ³⁺ (")	7,140	—	—	—	39.35	—	6,274	—	95
F ⁻ (")	64	12.2	—	—	3.00	0.371	16 (32)	—	—
BO ₂ (")	90	—	—	—	13.34	—	—	—	—
HBO ₂ (")	2,344	114	—	—	89.02	20.53	5,544	—	38
SiO ₂ (")	525	525	—	—	42.74	39.35	—	—	—

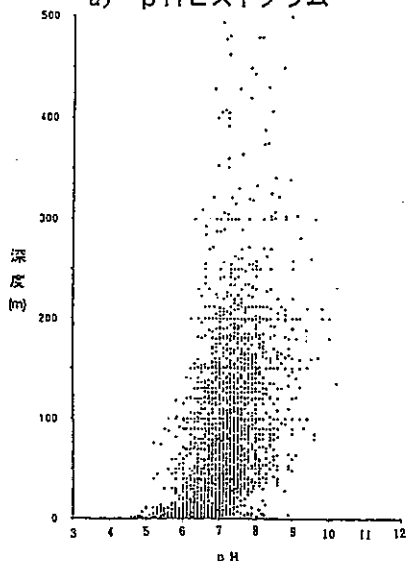
注) ①: 全データ、②: 温泉等を除くデータ
括弧内のデータは九賢大岳3号井内高温水のデータ(溶存成分濃度が例外的に高いため、別扱いとした。)



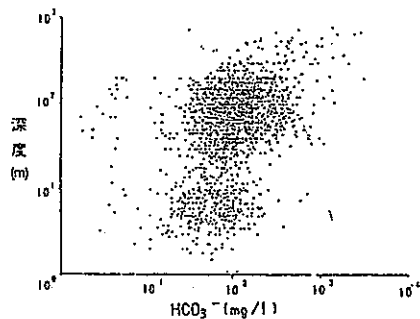
a) pHヒストグラム



b) Cl⁻濃度ヒストグラム



c) 井戸深度-pH関係図(温泉等を除くデータ, データ数 3,822件)



d) 井戸深度-HCO₃⁻濃度関係図(温泉等を除くデータ, データ数 2,056件)

図 3.2 地下水成分等の分布状況³⁾

表3.2 性能評価上設定された4種類の地下水がベントナイトにより緩衝された後の化学的条件
(地球化学コードによる計算値)⁴⁾

(濃度の単位: mol/l)

項目	ベントナイトによる緩衝後の地下水(1)	ベントナイトによる緩衝後の地下水(2)	ベントナイトによる緩衝後の地下水(3)	ベントナイトによる緩衝後の地下水(4)
pH	10.3	8.1	7.9	7.2
Eh	-0.40 (V)	-0.31 (V)	-0.30 (V)	-0.24 (V)
Ca ²⁺	—	5.6 × 10 ⁻⁵	3.5 × 10 ⁻⁴	4.3 × 10 ⁻⁴
Mg ²⁺	3.0 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁴	1.9 × 10 ⁻³	5.3 × 10 ⁻³
Na ⁺	4.4 × 10 ⁻²	1.3 × 10 ⁻¹	6.2 × 10 ⁻¹	6.5 × 10 ⁻¹
K ⁺	1.1 × 10 ⁻⁴	3.8 × 10 ⁻⁴	1.7 × 10 ⁻³	2.5 × 10 ⁻³
Fe(total)	6.2 × 10 ⁻⁵	8.3 × 10 ⁻⁴	1.7 × 10 ⁻¹⁵	3.4 × 10 ⁻¹⁶
Fe(II) _T	5.7 × 10 ⁻⁵	8.3 × 10 ⁻⁴	1.7 × 10 ⁻¹⁵	3.4 × 10 ⁻¹⁶
Fe(III) _T	5.4 × 10 ⁻⁶	2.2 × 10 ⁻¹¹	2.9 × 10 ⁻²⁹	3.5 × 10 ⁻³⁰
C(total)	2.5 × 10 ⁻²	1.9 × 10 ⁻¹	4.9 × 10 ⁻²	7.1 × 10 ⁻²
CO ₃ ²⁻	1.3 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻³	1.4 × 10 ⁻⁴	1.1 × 10 ⁻⁴
HCO ₃ ⁻	7.3 × 10 ⁻³	1.3 × 10 ⁻¹	1.6 × 10 ⁻²	5.0 × 10 ⁻²
H ₂ CO ₃	6.0 × 10 ⁻⁷	1.8 × 10 ⁻³	3.5 × 10 ⁻⁴	4.5 × 10 ⁻³
S(total)	1.2 × 10 ⁻⁴	5.3 × 10 ⁻¹¹	3.0 × 10 ⁻²	3.0 × 10 ⁻²
S(-II) _T	5.8 × 10 ⁻¹¹	5.3 × 10 ⁻¹¹	3.0 × 10 ⁻²	2.7 × 10 ⁻²
S(-VI) _T	1.2 × 10 ⁻⁴	2.7 × 10 ⁻¹³	6.1 × 10 ⁻⁵	2.5 × 10 ⁻³
SiO ₂ (aq)	7.8 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻⁴	1.3 × 10 ⁻⁴	1.3 × 10 ⁻⁴
F ⁻	—	—	7.9 × 10 ⁻⁵	7.9 × 10 ⁻⁵
Sr ²⁺	—	—	9.8 × 10 ⁻⁵	9.8 × 10 ⁻⁵
Cl ⁻	—	—	5.8 × 10 ⁻¹	5.8 × 10 ⁻¹
Li ⁺	—	—	3.1 × 10 ⁻⁵	3.1 × 10 ⁻⁵
Br ⁻	—	—	8.8 × 10 ⁻⁴	8.8 × 10 ⁻⁴

* 日本の地下水を、性能評価上、イオン濃度、Eh、pHに着目し4種類に設定した。その分類は以下のようである。

- ・地下水(1): 降水系—高pH
- ・地下水(2): 降水系—低pH
- ・地下水(3): 海水系—高pH
- ・地下水(4): 海水系—低pH

[この4種類の地下水の他に仮想的酸化性地下水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、ベントナイトにより緩衝された地下水(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. 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と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）及び遮蔽性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

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¹⁾。

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。

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4.1にまとめて示した。

準耐食性金属のうち、銅は $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ の反応の平衡電位が水素発生反応 $\text{H}^{+} + \text{e}^{-} = 1/2\text{H}_2$ の平衡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（0.002～0.005 mm/y（2～5 mm/1000y）以下）を示す^{2) 3)}。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(0.3mm/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0.1mm/y程度まで低下する(図4.1)⁴⁾。また、土壌腐食の分野では、日本ガス協会が9492箇所の管体(鑄鉄ガス本管)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⁵⁾。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15.3mm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℃の脱気海水中の腐食速度は0.01mm/y(10mm/1000y)以下との報告があり⁶⁾、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⁷⁾。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0.01mm/y(10mm/1000y)以下のものが多いとの報告⁸⁾とも一致する。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^{-2} 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⁹⁾、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4.2^{10) 11)}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4.3¹²⁾に示す。銅は機械的強度で他の金属材料に劣る。

(3) 製作性・加工性及び遮蔽性

① 炭素鋼製オーバーパック

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。鑄造でも肉厚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, チタンが低い線吸収係数を持つため, 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。製作性については, 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

遮蔽性については, 炭素鋼と同等以上の性能が期待されるが, 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。製作性については, 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技術的な課題がある。

④ 純銅製オーバーパック

遮蔽性については、銅は炭素鋼以上の性能が期待されるが、純銅は材料強度が劣ることから、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し、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強度・遮蔽上は問題ない。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¹³⁾。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 °C，②緩衝材と接触した地下水：pH7 ～11，塩濃度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4.1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考えられる。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，還元性維持性能・遮蔽性能・機械的強度の相対評価を表4.2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) 石川他：海外におけるオーバーパックスの検討例について PNC TN8420 92-010(1992).
- 2) 腐食防食協会編：防食技術便覧, 185, 日刊工業新聞社(1986).
- 3) 伊藤伍郎著：改訂腐食科学と防食技術, 259, コロナ社(1979).
- 4) 腐食防食協会編：防食技術便覧, 199, 日刊工業新聞社(1986).
- 5) 腐食防食協会編：防食技術便覧, 411, 日刊工業新聞社(1986).
- 6) G. P. Marsh et al. : European Appl. Res. Rept. -Nucl. Sci. Technol. 5(2), 223-252(1983).
- 7) NAGRA : Behältermaterialien für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle :
Korrosionschemische Aspekte, NTB86-25(1986).
- 8) NAGRA : Experiments on Container Materials for Swiss High-Level Waste Disposal
Projects Part III, NTB84-19(1984).
- 9) S. Tsujikawa : Nuclear Waste Packaging, FOCUS' 91, Proc., 241-247(1991).
- 10) K. Nuttall et al. : An Assessment of Materials for Nuclear Fuel Immobilization
Containers, AECL-6440, 205, (1981).
- 11) S. Tsujikawa et al. : Mat. Res. Soc. Symp., Proc., 212, 261-268(1991).
- 12) K. Nuttall et al. : An Assessment of Materials for Nuclear Fuel Immobilization
Containers, AECL-6440, 178, (1981).
- 13) 日本金属学会編：金属便覧, 1600, 丸善株式会社(1982).

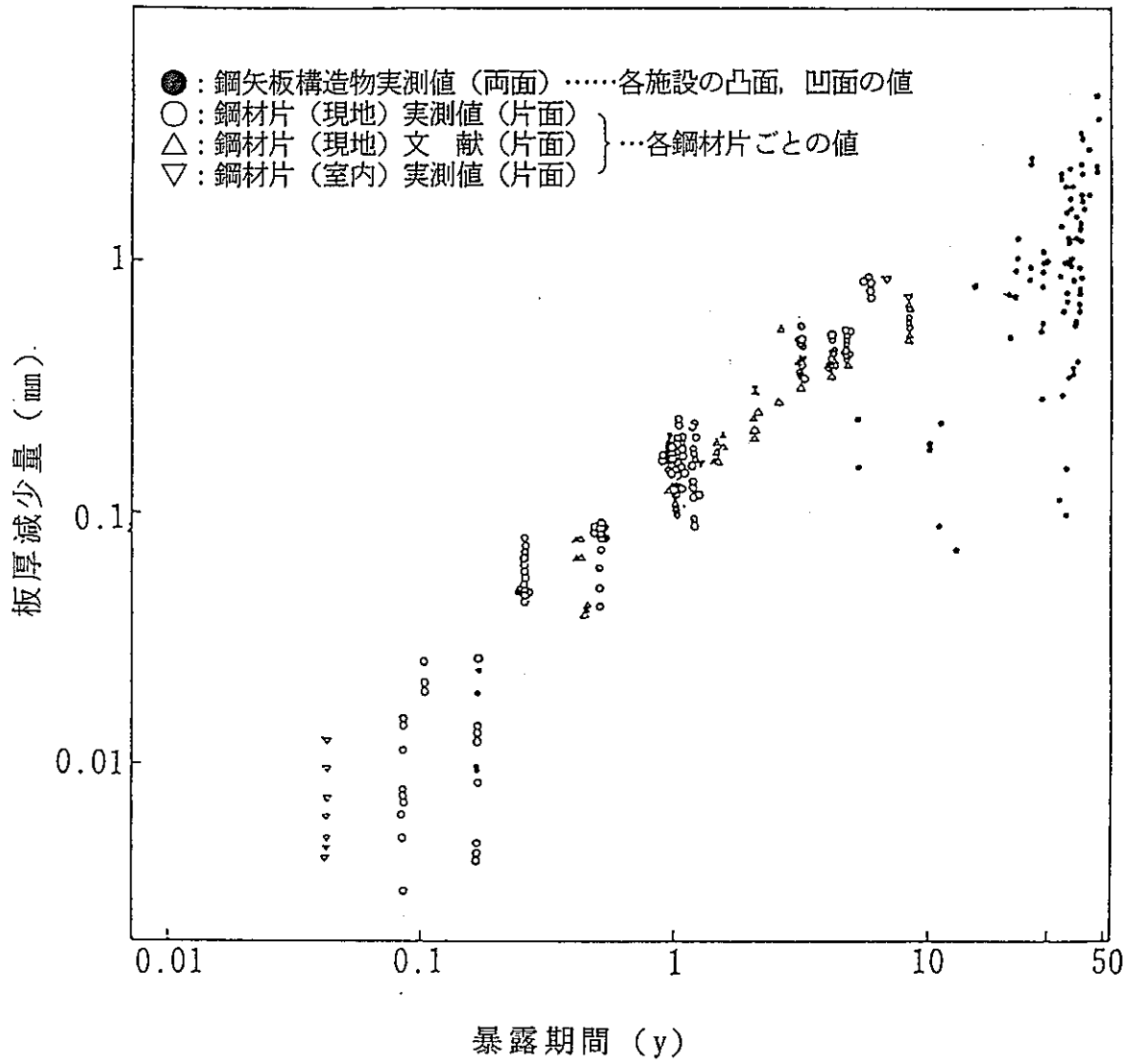


図4.1 海中中部における鋼材の板厚減少量の経年変化⁴⁾

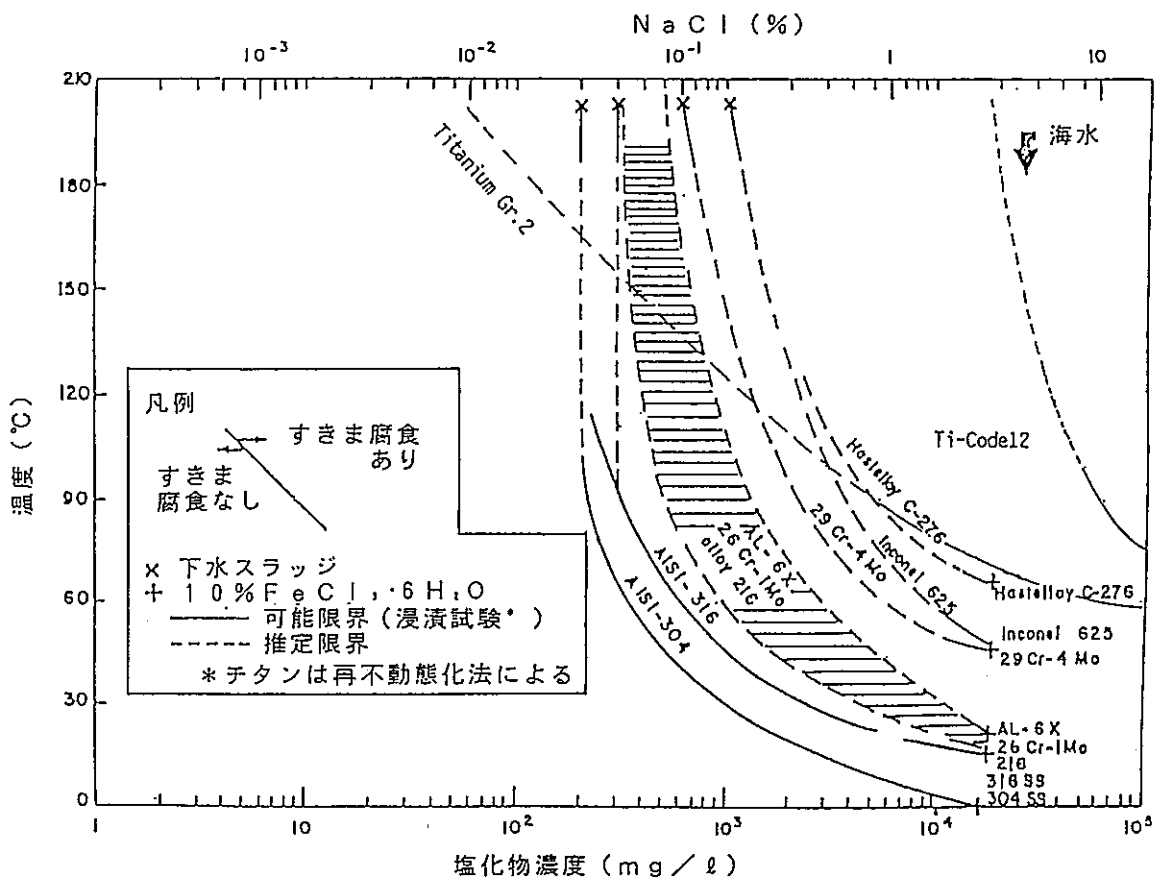


図4.2 各種金属の塩化物溶液におけるすきま腐食発生条件¹⁰⁾
 (チタンについては文献11によるデータに変更した。)

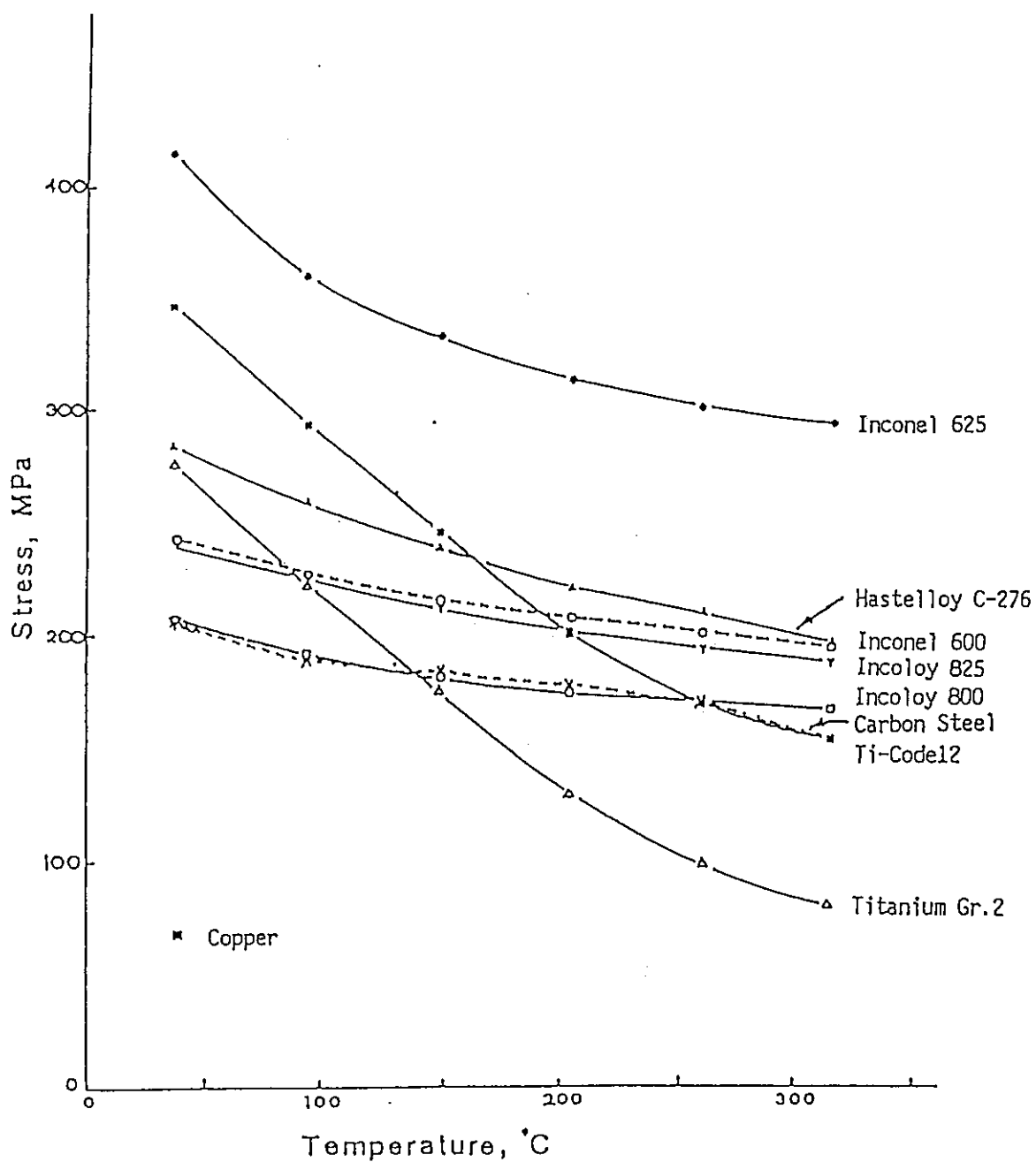


図4.3 各種金属の降伏強さ¹²⁾
 (ASME Sec. III, VIII Div.2 による)

表4.1 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		水脆素化	
	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 (インコイ系合金)	○	○	△	○	△	○	△	△	○	○	○	○	○	○
	ニッケル基合金 (インコニル系合金) (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。エロージョン・コロージョンは、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。また加圧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4.2 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

5. 炭素鋼オーバーパックスの長期寿命予測

5.1 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（腐食深さ）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。

5.2 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処分坑道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5.1と表5.1に示す。

5.3 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。

5.4 炭素鋼オーバーパックスの寿命予測

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クスの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、オーバーパックス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腐食深さと最大腐食深さの関係で整理すると図5.2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10以下である。また、平均腐食深さに対して最大腐食深さは直線的には増加せず、平均腐食深さの増加とともに最大腐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、実機での最大腐食深さを算定した。

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。

$$F(x) = \exp \left\{ -\exp \left[-\frac{(x-\lambda)}{\alpha} \right] \right\} \dots\dots\dots (1)$$

λ : 位置パラメータ

α : 尺度パラメータ

$F(x)$: 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、MVLUE (Minimum Variance Linear Unbiased Estimator)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 (131cm²) と表5.1に示したオーバーパック1体あたりの表面積 (80700cm²) の比をとり616として、指定信頼率0.99における最大腐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腐食深さと平均腐食深さとの関係を図5.3に示す。最大腐食深さと平均腐食深さの関係は、式(2)に示すようにほぼ放物線則に従っているように見える。

$$P = k \cdot X_m^n \quad \dots\dots\dots (2)$$

P : 最大腐食深さ

X_m : 平均腐食深さ

n : 0 < n < 1

k : 比例定数

しかし、この形式の式ではX_mが大きい時にP < X_m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。

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

各腐食深さの単位を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。

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

一方、処分場に存在する酸素量は図5.1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

オーバーパッカー体当たりのベントナイトの体積 : 47.8m³

ベントナイト中の空隙の体積 : 15.8m³

空隙に存在する酸素量 (1気圧, 25°C) : 15.8 × 10³ / 24.5 × 0.209 = 135mol

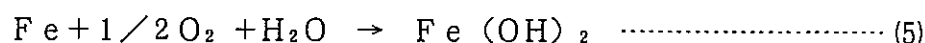
② ベントナイト表面に吸着された酸素

ベントナイトを純N₂ 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、オーバーパッケ一体当たりの酸素量は、最大で $5 \times 135 = 675 \text{ mol}$ 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腐食深さは、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。



675molの酸素により1350molの鉄が腐食される。均一腐食の場合の腐食深さは、オーバーパックの表面積と腐食量から、0.66mmと算定された。

$$[1350 \times 55.85 \text{ (g)} / 7.9 \text{ (g/cm}^3\text{)} / 80700 \text{ (cm}^2\text{)} = 0.12 \text{ (cm)}]$$

(4)式に上記の平均腐食深さを代入し、酸素による腐食での最大腐食深さは9.9 mmと評価された。なおオーバーパック 1 体あたりの腐食に寄与する酸素量は人工バリアの設計に依存するため、酸素による腐食での最大腐食深さは、人工バリアの設計により変わりうる。例えばオーバーパックの離間距離を7 mから4 mに変更すると、酸素による最大腐食深さは9.9mmから7.1mmに変わる。

(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N₂ 吹き込み下の浸漬試験では、平均腐食速度は最大0.03mm/y程度であったが、実測による溶存酸素濃度は0.2 ~0.4ppm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°C・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°C・人工海水、図5.4)。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 °C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5.2に示した^{1) 2) 3)}。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10mm/1000y以下のものが多いとの報告もある⁴⁾。

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0.01mm/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0.02mm/yと想定し、1000年間での水の還元による腐食深さを20mm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⁵⁾されており、保守的に 10^{-4} A/m^2 と設定した。

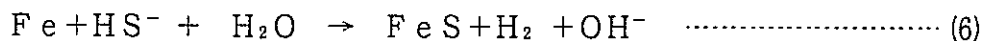
以上の条件でベントナイト中での拡散方程式を解いた結果、オーバーパック表面での酸素フラックスが I_{pass} 相当レベルに維持される期間は、約2年となった(計算の詳細をAppendix 2に示した)。従って、不動態皮膜破壊型の局部腐食の発生・進展は、実質的に初期の水の不飽和な期間内に限定されると考えられる。しかし、不動態皮膜が形成されない場合でも、沈殿皮膜の存在下で不均一な侵食が起こり得るのでその評価が必要である。

(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（0.01mm/y程度）ことが確認された⁶⁾。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 μm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⁷⁾。



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イオン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。

上記の仮定のもとに、表5.1に示した形状・寸法のベントナイト層中での硫酸イオン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HS⁻の供給総量を計算した結果、251mol/m²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 mmと算定された。

(4) 放射線により生成する酸化性化学種の寄与

ガラス固化体からの γ 線照射により、ベントナイト中で酸化性化学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⁹⁾を参考として、水の放射線分解により生成した酸化性化学種の、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 $1.3 \times 10^{-6} \text{A/m}^2$ (1000年でも $2 \mu\text{m}$ 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、J.A.Beavers 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⁹⁾。

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、土壌中の腐食で問題となることがある大規模セル(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、本検討では以下のように各腐食量を合計して1000年間の腐食深さとした。

酸素による腐食	9.9
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	32 (mm)

炭素鋼オーバーパックの腐食代は、評価された腐食深さ32mmに対して余裕をみて、50mmと設定した。

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¹⁰⁾ 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¹¹⁾。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¹²⁾。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⁷⁾。熱帯海水中での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°C)となる¹³⁾。

(7) まとめ

炭素鋼オーバーパックスの寿命評価として、1000年間で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腐食深さと最大腐食深さについて、以下の関係式を得た。

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

P : 最大腐食深さ (mm)

X_m : 平均腐食深さ (mm)

オーバーパック一体当たりの酸素量から、平均腐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腐食深さは9.9mm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、硫酸イオンの拡散律速を仮定した数値計算により、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年間の腐食深さを32mmと評価した。この腐食深さ32mmに対し余裕をみて、腐食代を50mmと設定した。

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 : Experiments on Container Materials for Swiss High-Level Waste Disposal Projects Part III, NTB 86-25 (1986).
- 4) R. Grauer : Behältermaterialien für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle : Korrosionshemische Aspekte, NAGRA Technical Report 84-19 (1984).
- 5) A. Atkinson, G. P. Marsh : Engineered Barriers : Current Status, NSS/R129.9 (1988).
- 6) K. Kasahara et al. : Microbially Influenced Corrosion and Biodeterioration, 2-33 (1990).
- 7) NAGRA : An Assessment of the Corrosion Resistance of the High-Level Waste Containers Proposed by NAGRA, NTB 84-32 (1984).
- 8) G. P. Marsh, A. H. Harker, K. J. Taylor : Corrosion Vol. 45 (7), 579-589 (1989).
- 9) J. A. Beavers, N. G. Thompson, R. N. Parkins : Stress Corrosion Cracking of Low-Strength Carbon Steels in Candidate High-Level Waste Repository Environment , NUREG/CR-3861 (1987).
- 10) 腐食防食協会編 : 防食技術便覧, 411, 日刊工業新聞社 (1986).
- 11) S. F. Mughabghab et al. : Investigation of the Pitting Corrosion of Low Carbon Steel Container, US DOE REP., BNL-NUREG-41060 P10(1988).
- 12) 玉田 明宏他 : 第38回腐食防食討論会講演要旨集 (1991).
- 13) Westinghouse Electric Corp. : Engineered Waste Package Conceptual Design, ONWI438(1983).

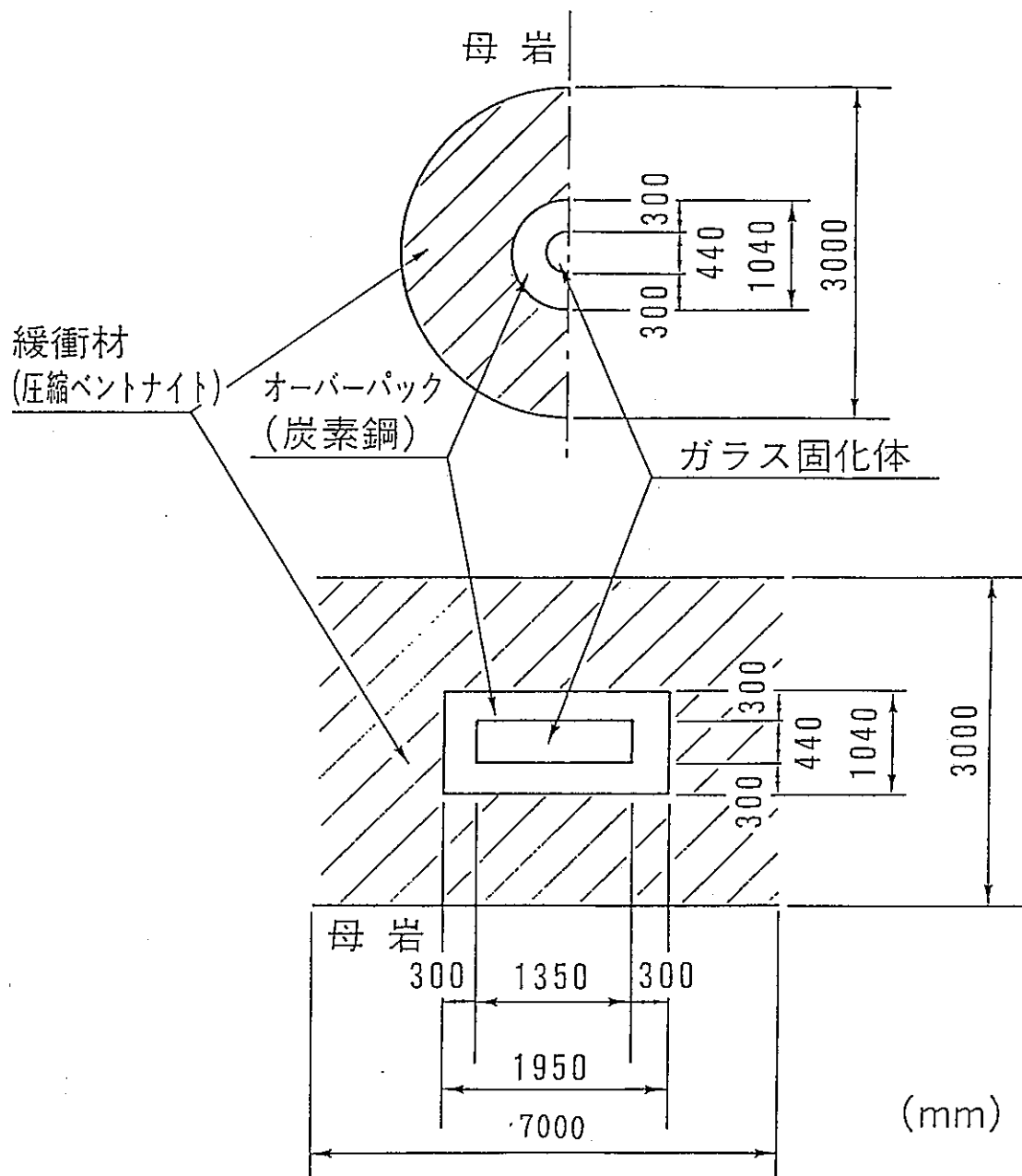
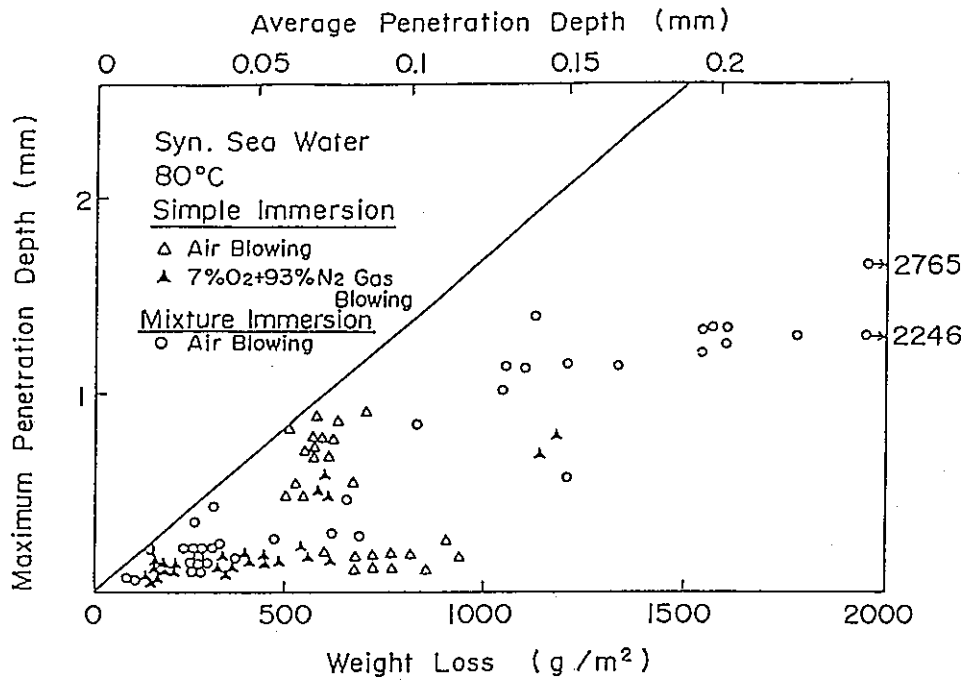
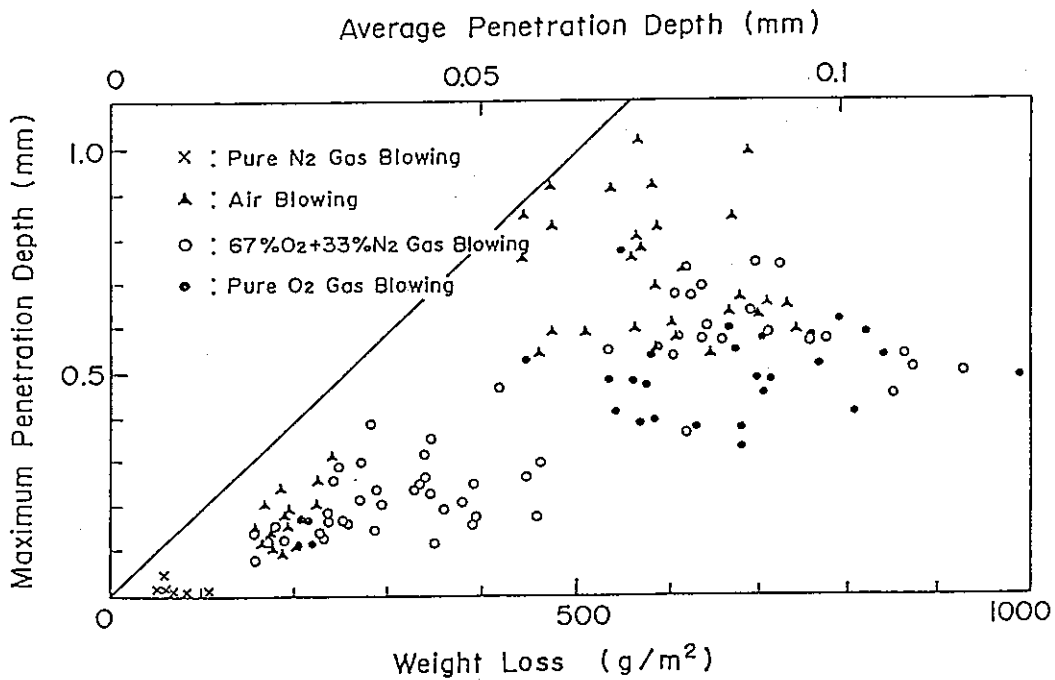


図5.1 人工バリアシステムの構成



a) 人工海水系



b) 人工淡水系

図5.2 炭素鋼の浸漬試験結果 (平均腐食深さと最大腐食深さの関係)

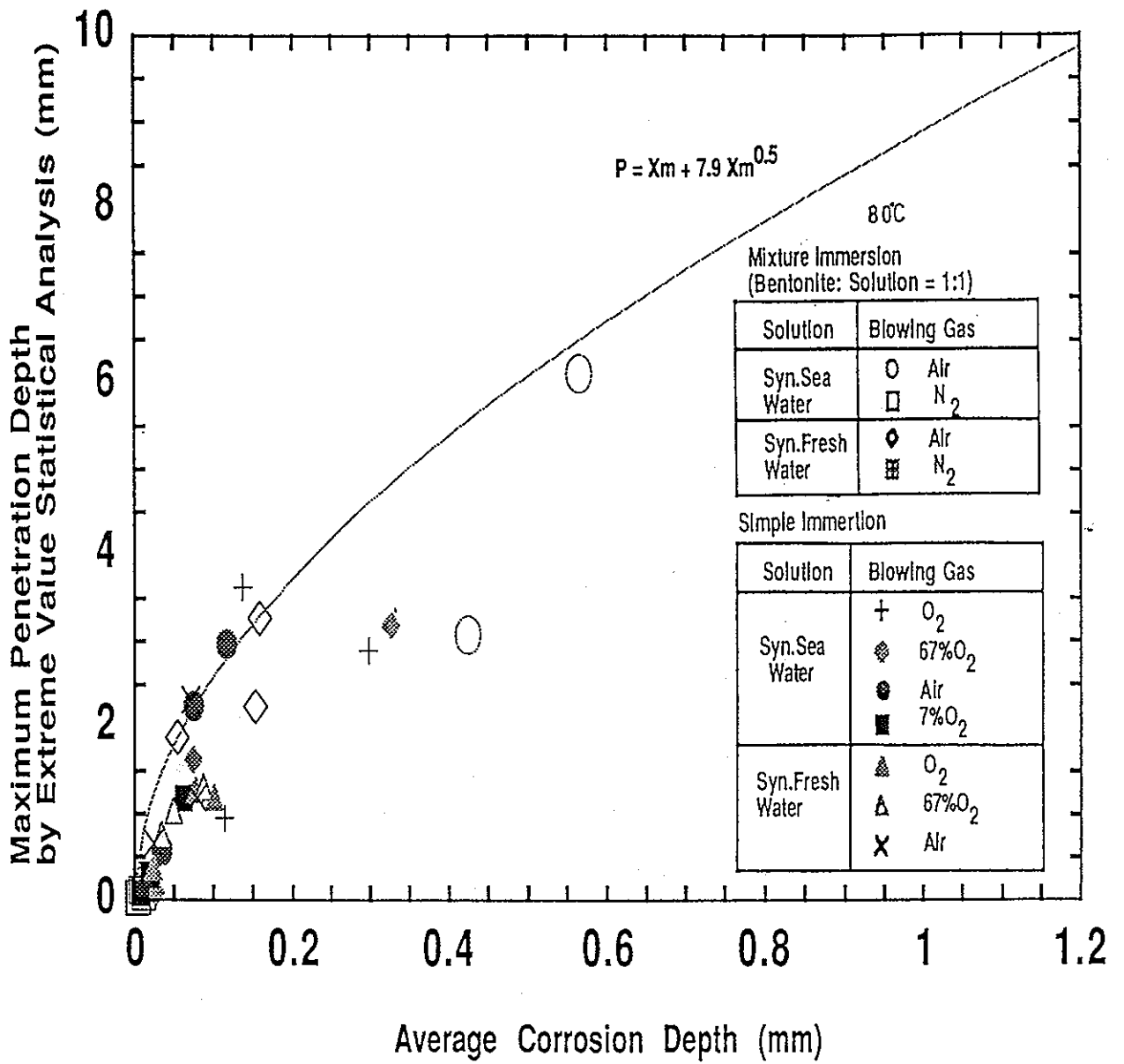


図5.3 平均腐食深さと最大推定腐食深さの関係

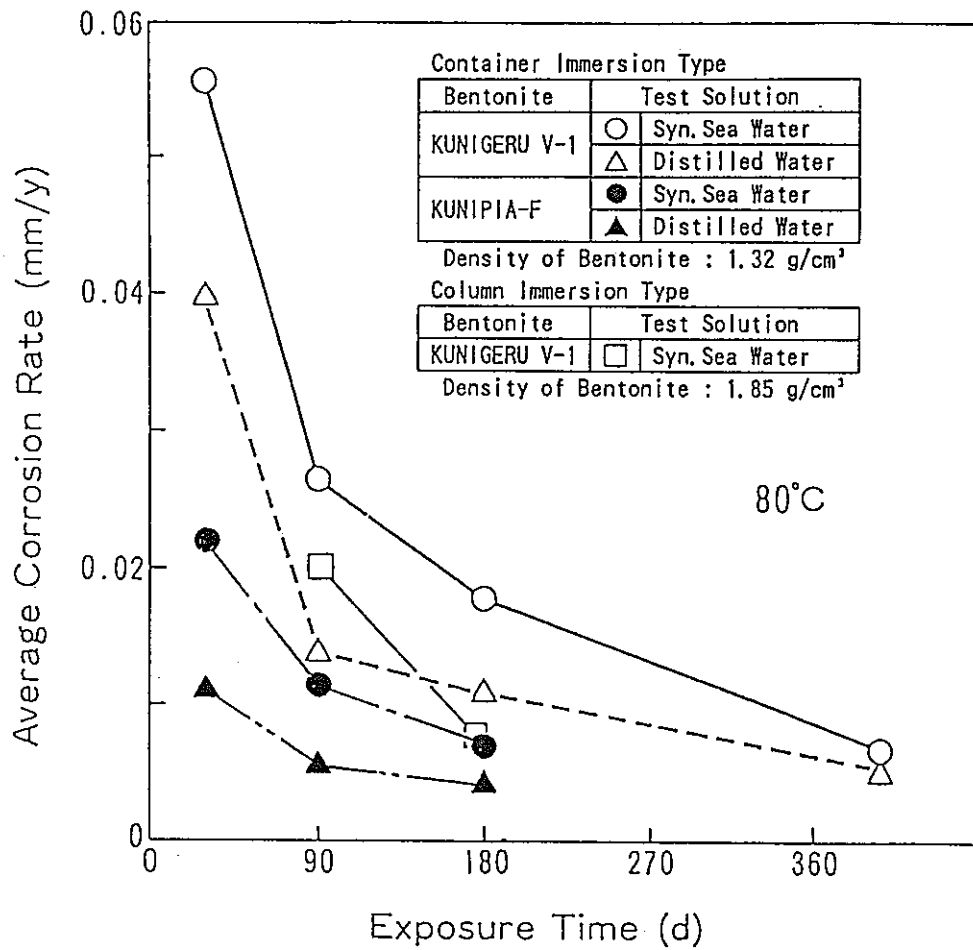


図5.4 圧縮ベントナイト中の炭素鋼の平均腐食速度の経時変化

表5.1 人工バリアシステムの暫定仕様

Item	Basic Condition
Overpack	Material : Carbon steel External diameter : $\phi 1.04$ m Height : 1.95 m Thickness : 0.30 m Surface area : 8.07 m ² Weight : 11,400 kg
Buffer material	Material : Na bentonite External diameter : $\phi 3.00$ m Thickness : 0.98 m Dry density : 1.8 g/cm ³ Porosity : 0.33 Hydraulic conductivity : 1.0×10^{-10} m/s Thermal conductivity : 0.75 W/mK
Heat release rate from waste package	670 W after interim storage of 30years

表5.2 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. ¹⁾	~0.007	人工地下水	80	8	水素発生量評価
Harwell ²⁾	~0.007	人工海水	90	421	
NAGRA ³⁾	~0.01	地下水	80	277	圧縮ベントナイト共存

6. 今後の研究課題

炭素鋼オーバーパック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。

- ・ 圧縮ベントナイト中での腐食の局在化（不均一化）に関する定量的な情報を得る必要がある。また、局部腐食については、その発生条件・進展速度・停止条件をベントナイト中の酸素濃度等との関係の中で明らかにする必要がある。特に、応力腐食割れについては、その発生限界の評価が重要である。
- ・ 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・炭酸水素イオンは、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。
- ・ ベントナイト中に含まれる酸化剤（酸素等）の量のより正確な評価とそれらの酸化性化学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併せ、オーバーパック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。
- ・ オーバーパック周囲の還元環境維持機能に関連して、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／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必要である。
- ・ ガラス固化体を内蔵するオーバーパック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。
- ・ 土壌中の腐食で問題となることがある大規模セル（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今後検討が必要と考えられる。

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

地層処分の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、地層処分の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（10～15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5 a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5 bに示す。上記1)の装置に白金対極を追加し、各電極をポテンシヨ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NaHCO₃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°Cとし、吹き込みガス中の酸素濃度を、1ppm以下（高純度N₂ガス）、7%、21%（大気）、67%、100%（純O₂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と算定される。人工淡水による試験では、吹き込みガスにCO₂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°Cとし、吹き込みガスは、高純度N₂ガスおよび大気の2種類とした。高純度N₂ガス吹き込み条件では、ベントナイトを高純度N₂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

N₂ 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、Eh、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、局部腐食等の腐食深さをダイヤルデプスゲージ（OZAKIMFG.,LTD 製 DIGITALGAUGE 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、各区画で腐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N₂吹き込み条件で0.002mm/y以下、7%O₂吹き込み条件で0.11mm/y、大気吹き込み条件で0.21mm/y、純O₂吹き込み条件では、0.55mm/y程度であった。最大侵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N₂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（Fe₃O₄）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%O₂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N₂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%O₂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（ α -FeOOH）が混在していた。

e. 純O₂ 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N₂ 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）。最大腐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N₂ 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pH6.6～8.1，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N₂ 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）。最大腐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N₂ 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%O₂ 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%O₂ 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O₂ 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N₂ 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）。最大腐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N₂ 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N₂ ガスおよび0.7 % O₂ ガス吹き込み条件では電位は一旦低下した後、再び上昇しほぼ-700mVvsSCEで安定した。一方、7 % O₂ ガス、大気、純O₂ 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CO₂ を混合している。溶液単独系では、純N₂ ガスおよび0.7 % O₂ 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。その他の条件では電位は一旦低下した後、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N₂ 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。その他の条件では電位は一旦低下した後、再び上昇したが、安定後の値とO₂ 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アノード分極時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の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、腐食減量の関係を図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腐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N₂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N₂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N₂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、30L ×30W ×2t (mm) とした (図1 b)。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、40φ×2t (mm) とした。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 cm³: 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21cm³, 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、ベントナイトの乾燥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, Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaF水溶液を使用した。各溶液の組成を表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、乾燥密度（膨潤後の値）は1.32g/cm³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、乾燥密度は1.32g/cm³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 乾燥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、乾燥密度は1.18, 1.55, 1.85g/cm³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、ベントナイトの乾燥密度は1.32g/cm³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、乾燥密度は $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ とした。温度は、 50°C 、 80°C 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°C 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、侵食形状を表面粗さ計（株式会社小坂研究所 SB-30D）により測定した。ベントナイトは含水比を測定し、所定の乾燥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、所定の乾燥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Cl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（Cl濃度 $\sim 50000\text{ppm}$ ）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 $0.02\text{mm}/\text{y}$ 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、マグネタイトが確認されたが一部の試験ではシデライトも確認された（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50～100℃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 乾燥密度パラメータ試験

図24にベントナイトの乾燥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乾燥密度の増加とともに減少し、174日の結果では乾燥密度1.85g/cm³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(R_{max})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25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V1）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、0.01mm/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26・27に示した。各温度で、電位は一旦低下した（-750mVvsSCE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。ベントナイトの乾燥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。

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

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

C : 酸素濃度 (g/cm³)

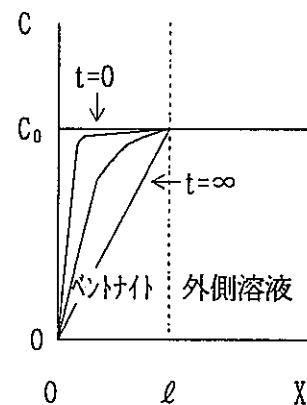
D_a : 見かけの拡散係数 (cm²/s)

D_e : 実効拡散係数 (cm²/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/cm²/s)



乾燥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は等モルで反応すると仮定) 結果は図24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、他のカソード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（密封容器による試験）。一方このような現象は、より均一な接触が期待できるカラム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（乾燥密度1.85g/cm³）中における、174日後の腐食速度（人工海水：約0.008mm/y）は、2.5での単純浸漬試験における純N₂吹き込み条件と7%O₂吹き込み条件での腐食速度の中間に位置し、純N₂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×5t (mm) 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1 a）。

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 2 ℓ 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 1 ppm 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、1 ppm、3 ppm、15ppm と算定された。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°Cの10%クエン酸アンモニウム溶液中でカソード脱錆され、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、各区分で腐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増大する傾向が認められた。

試験期間中における単位面積あたりの全水素発生量と溶存酸素濃度との関係には、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増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こっ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、14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 (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 $3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2\uparrow$ 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、水素発生量は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(3ppm, 15ppm)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 $\text{H}^++\text{e}^-=1/2\text{H}_2\uparrow$ 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0.2～0.3ppmでは、人工海水、人工淡水ともに浸漬6ヶ月で0.02mm/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0.2～0.3ppm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、ベントナイトの乾燥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1.85g/cm³の乾燥密度の場合、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 酸素のない条件下での水素発生型の腐食において、腐食速度は0.01mm/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	0.035以下	0.030以下
S	0.035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 ⁺	10500	115 (ppm)
K ⁺	380	
Ca ²⁺	400	
Mg ²⁺	1300	
Sr ²⁺	13	
Cl ⁻	19990	88
SO ₄ ²⁻	2700	
HCO ₃ ⁻	140	153
F ⁻	1.3	
Br ⁻	65	
BO ₃ ³⁻	26	
pH	8.2	8.5*

* CO₂ 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
Dolomite	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℃)

浸漬の方法	ベントナイトの有無	溶液種類	パージガスの種類	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 ₂ ガス	<0.01	0.5, 1 ¹⁾ , 2, 3, 6 ¹⁾	① 自然浸漬電位 (パ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 ₂ ガスパージ下)
			0.7%O ₂ + 99.3%N ₂	0.1		
			7%O ₂ + 93%N ₂	1	0.5, 1 ¹⁾ , 2, 3, 6 ¹⁾	
			大気	3	0.5, 1 ¹⁾ , 2, 3, 6 ¹⁾	
			6.7%O ₂ + 33%N ₂	10	1, 3, 6	
			純O ₂ ガス	15	1, 3, 6	
		人工淡水	純N ₂ ガス	<0.01	1 ¹⁾ , 3, 6 ¹⁾	
			0.7%O ₂ + 99.3%N ₂	0.1		
			7%O ₂ + 93%N ₂	1	1 ¹⁾ , 6 ¹⁾	
			大気	3	1 ¹⁾ , 3, 6 ¹⁾	
			6.7%O ₂ + 33%N ₂	10	1, 3, 6	
			純O ₂ ガス	15	1, 3, 6	
緩衝材共存	有り (液固比は1:1) ²⁾	人工海水	純N ₂ ガス	<0.01	1 ¹⁾ , 3, 6 ¹⁾	① 自然浸漬電位 (パージガスは単純浸漬試験と同じ6条件)
			大気	3	0.5, 1, 2, 3, 6	
		人工淡水	純N ₂ ガス	<0.01	1 ¹⁾ , 3, 6 ¹⁾	② アノード分極特性 (純N ₂ ガスパージ下)
			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 ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	CO ₃ ²⁻
濃度	50000	3000	100	10000
(ppm)	10000 100	30	10	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	100	ヘマタイト	マグネタイト
	10000	マグネタイト	マグネタイト
	50000	ヘマタイト, マグネタイト	—
SO ₄ ²⁻	30	ヘマタイト	ヘマタイト
	3000	ヘマタイト	ヘマタイト
F ⁻	10	ヘマタイト	ヘマタイト
	100	ヘマタイト	ヘマタイト
CO ₃ ²⁻	100	ヘマタイト	ヘマタイト
	10000	シデライト	—
人工海水	—	シデライト	シデライト
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	マグネタイト	—
90	シデライト	マグネタイト
110	マグネタイト	マグネタイト
150	マグネタイト, シデライト	マグネタイト

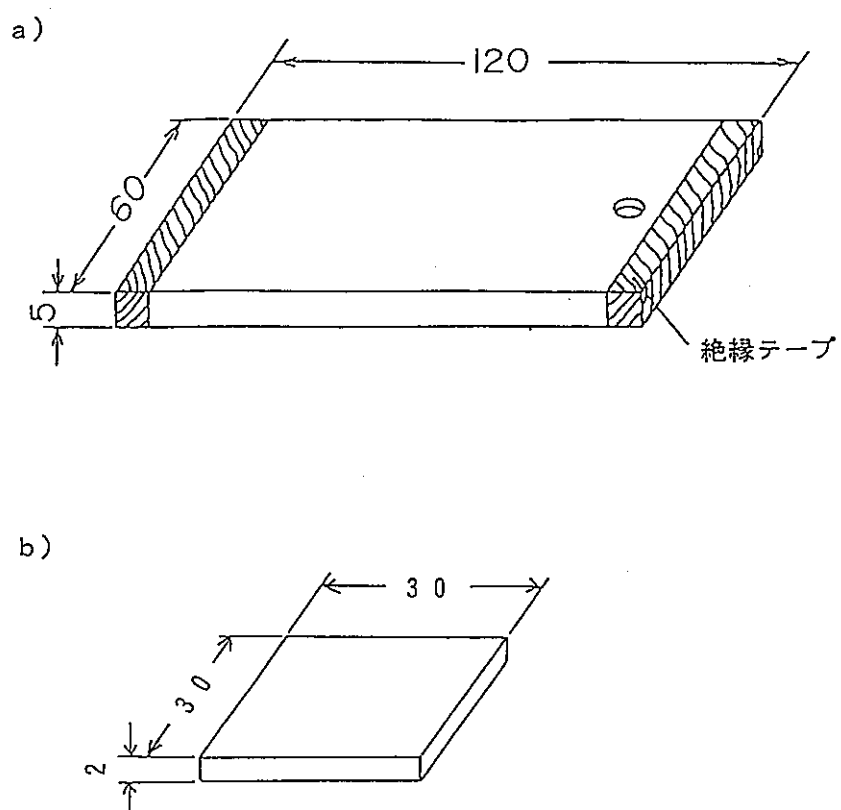


図1 浸漬試験に使用した試験片の形状・寸法 単位 (mm)

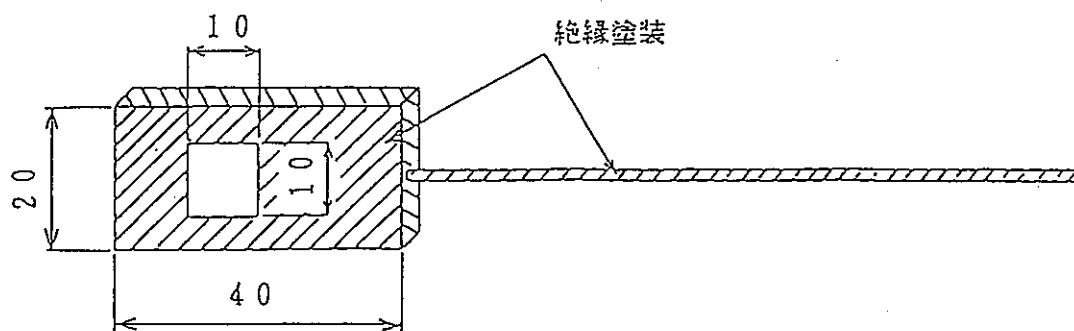


図2 電気化学測定用試料電極の形状・寸法 単位 (mm)

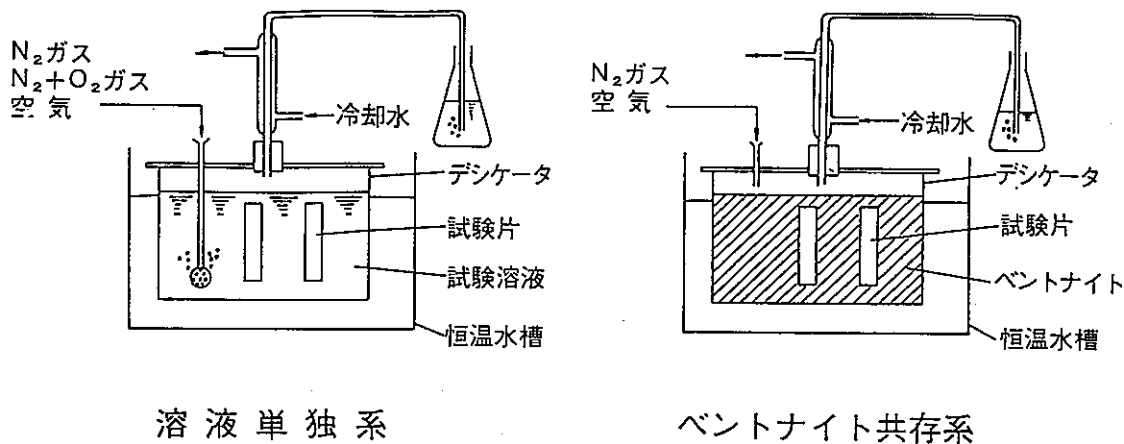


図3 浸漬試験装置の模式図

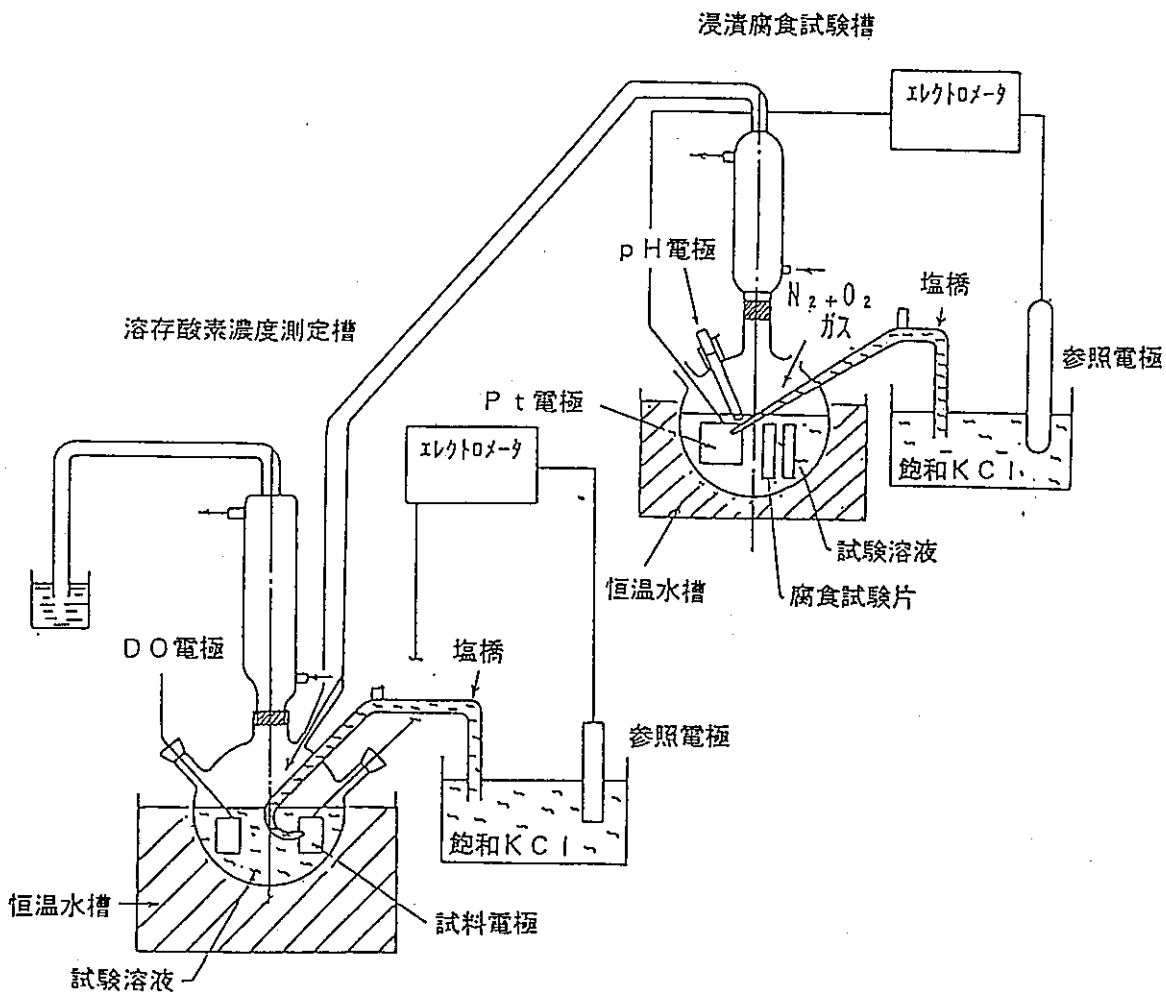
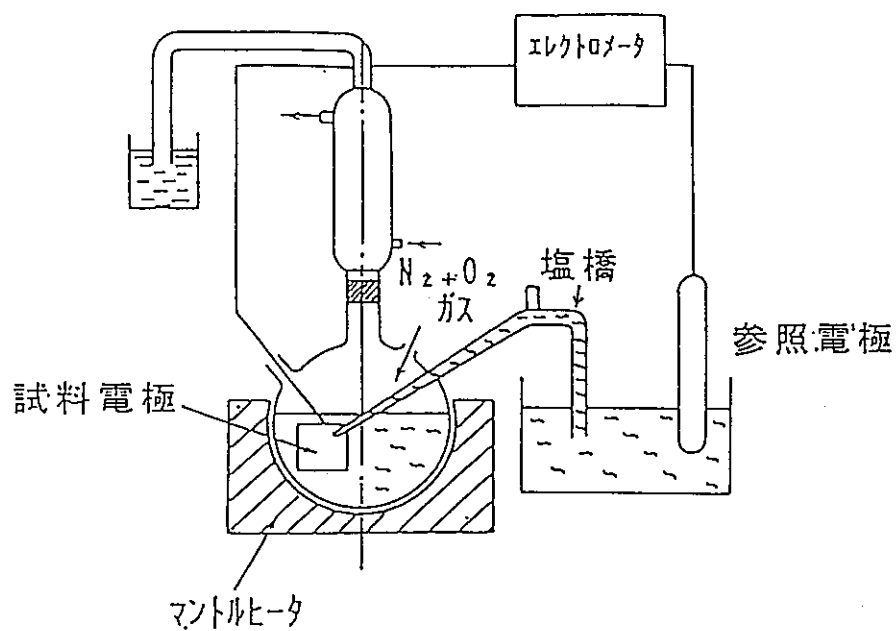
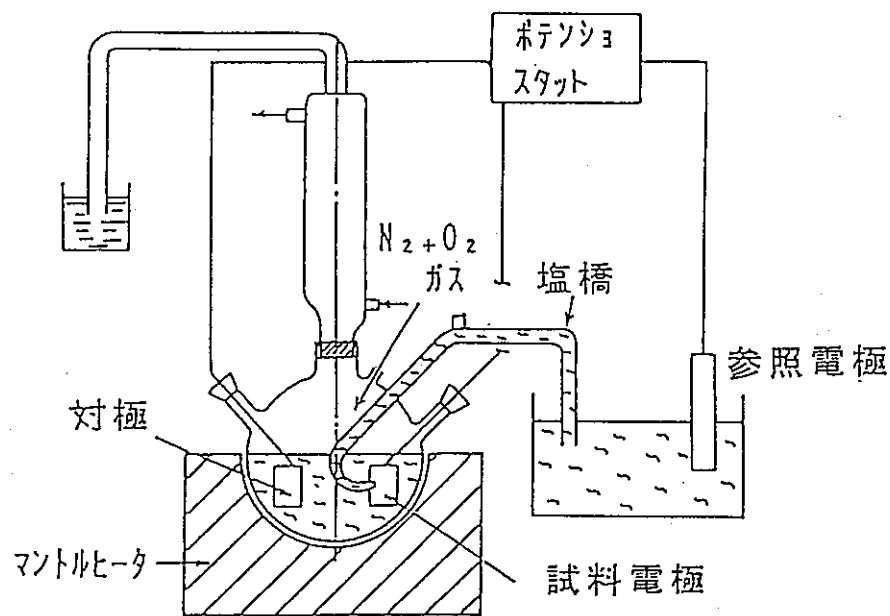


図4 環境条件をモニターした浸漬試験装置の模式図



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

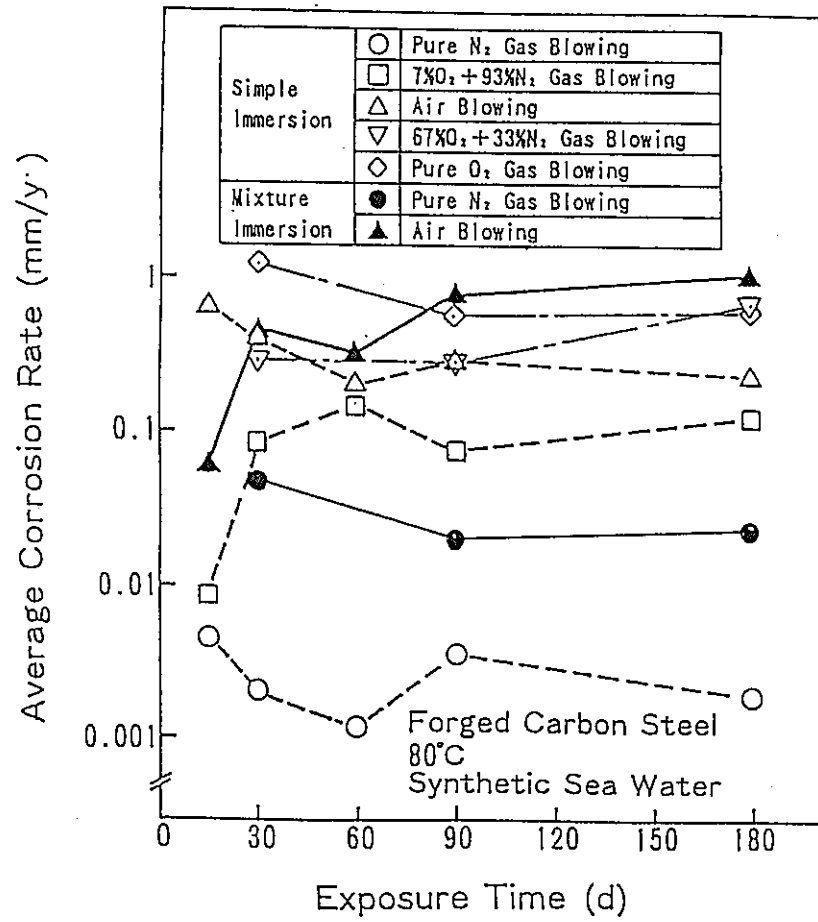


図6 平均腐食速度と溶存酸素濃度の関係 (人工海水)

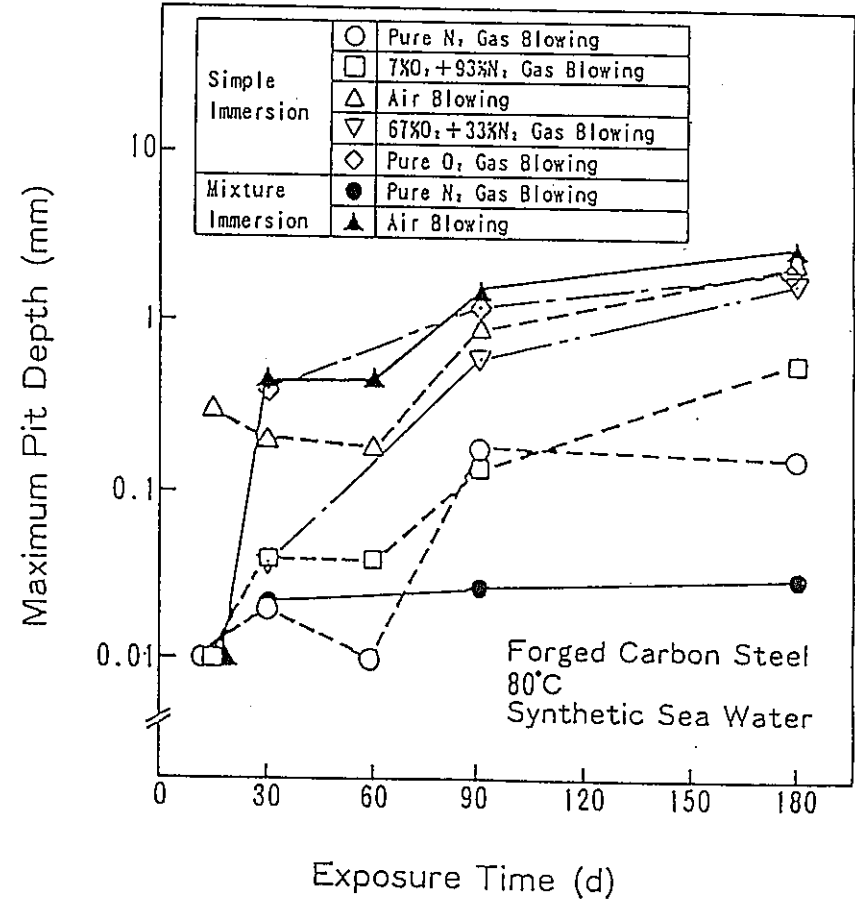


図7 最大腐食深さと溶存酸素濃度の関係 (人工海水)

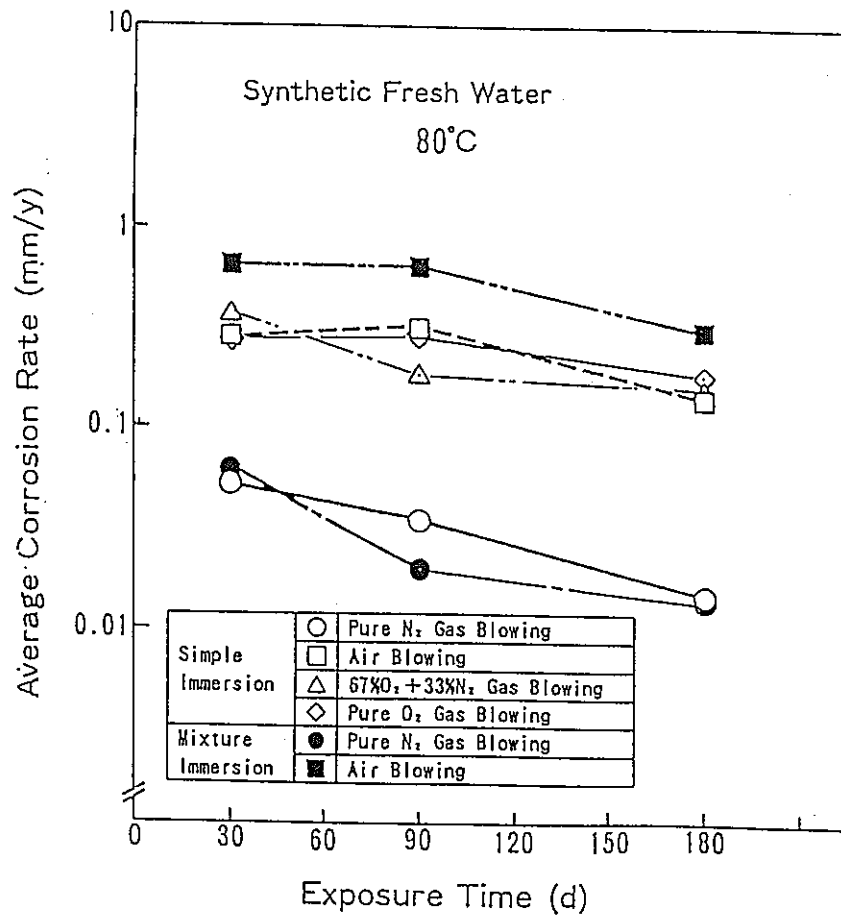


図8 平均腐食速度と溶存酸素濃度の関係 (人工淡水)

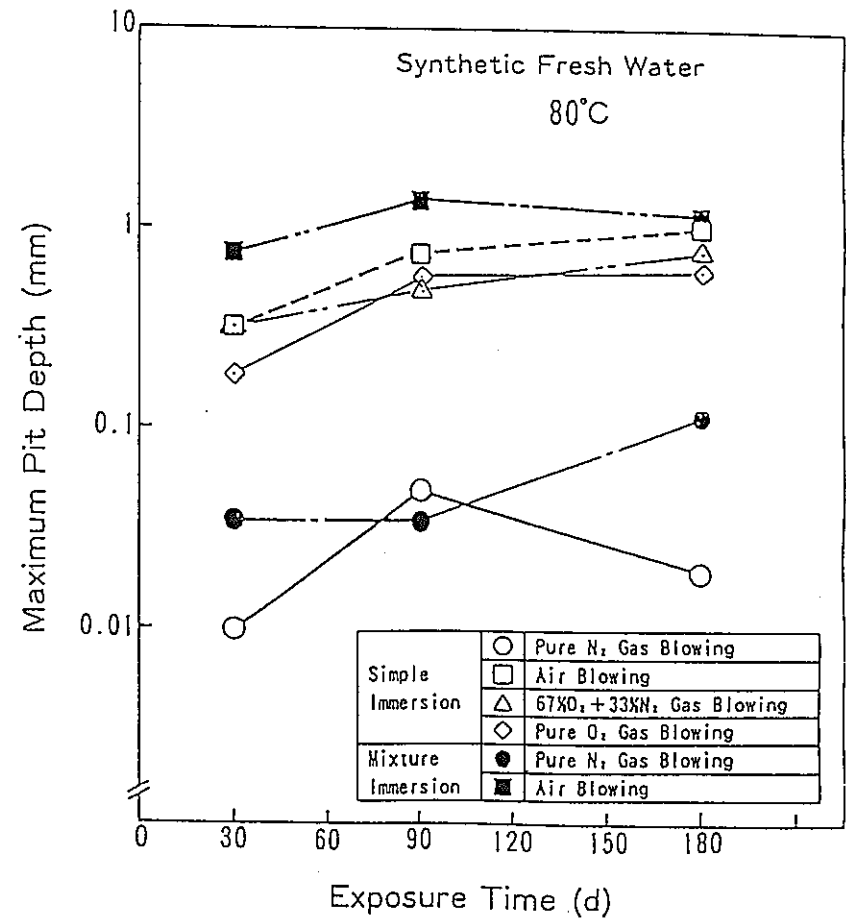


図9 最大腐食深さと溶存酸素濃度の関係 (人工淡水)

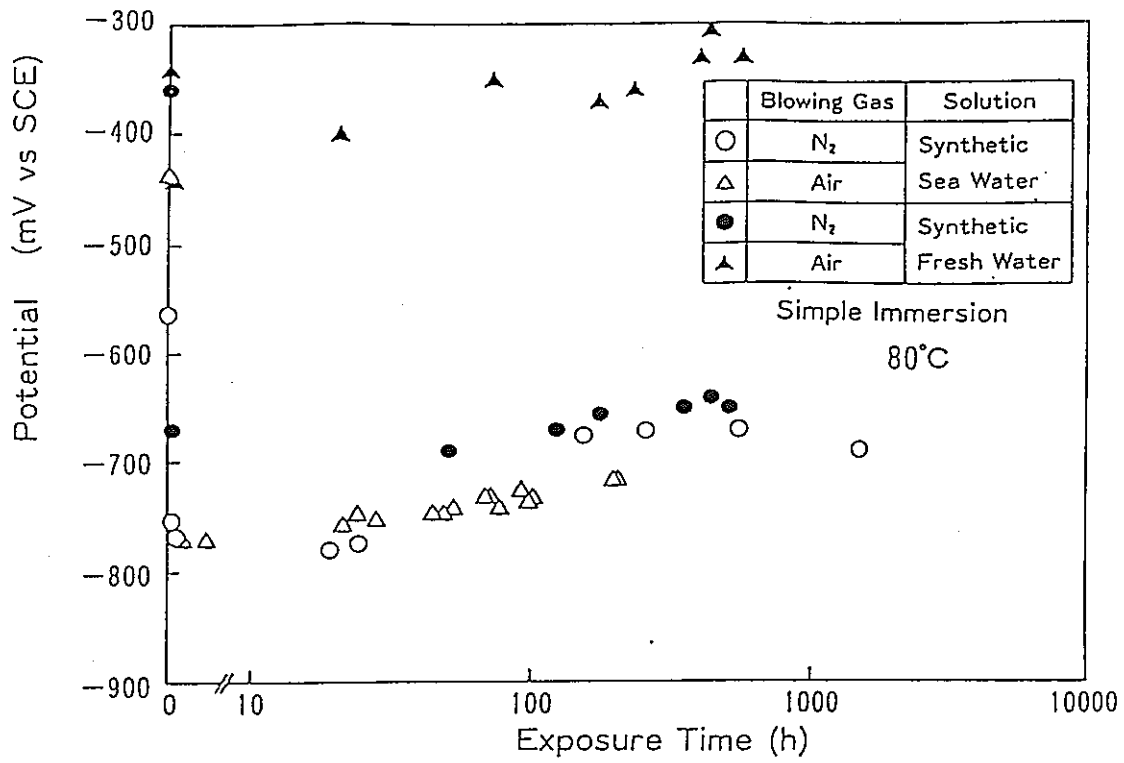


図10 自然浸漬電位の経時変化 (単純浸漬系)

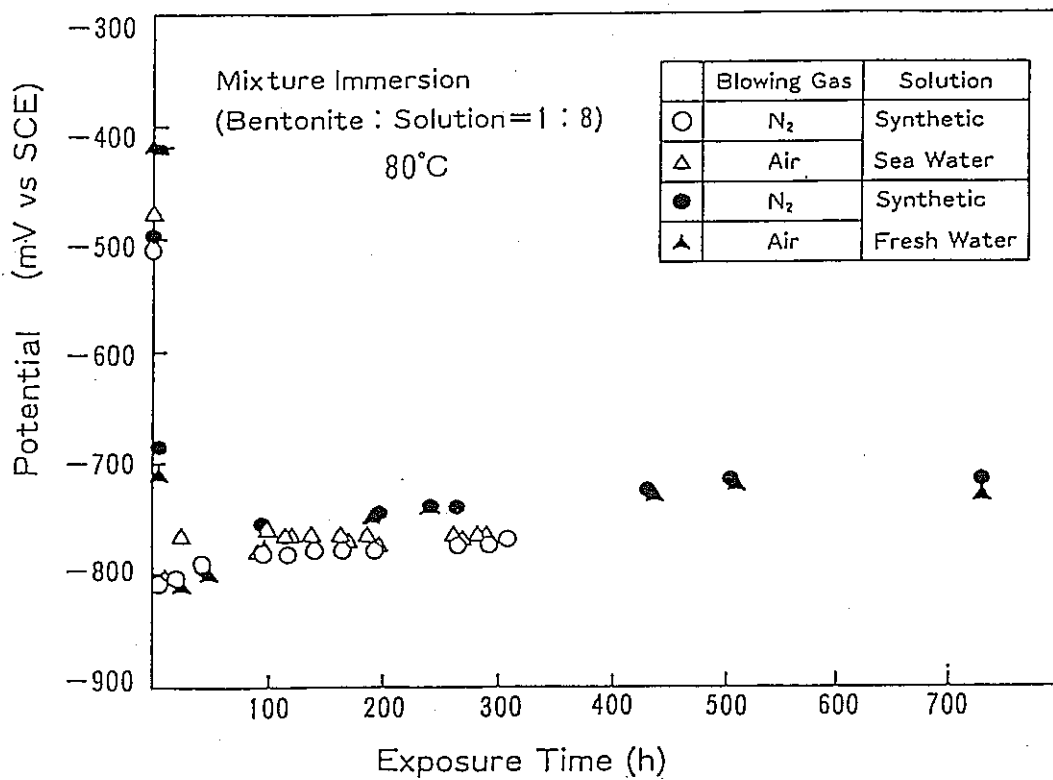


図11 自然浸漬電位の経時変化 (緩衝材共存系)

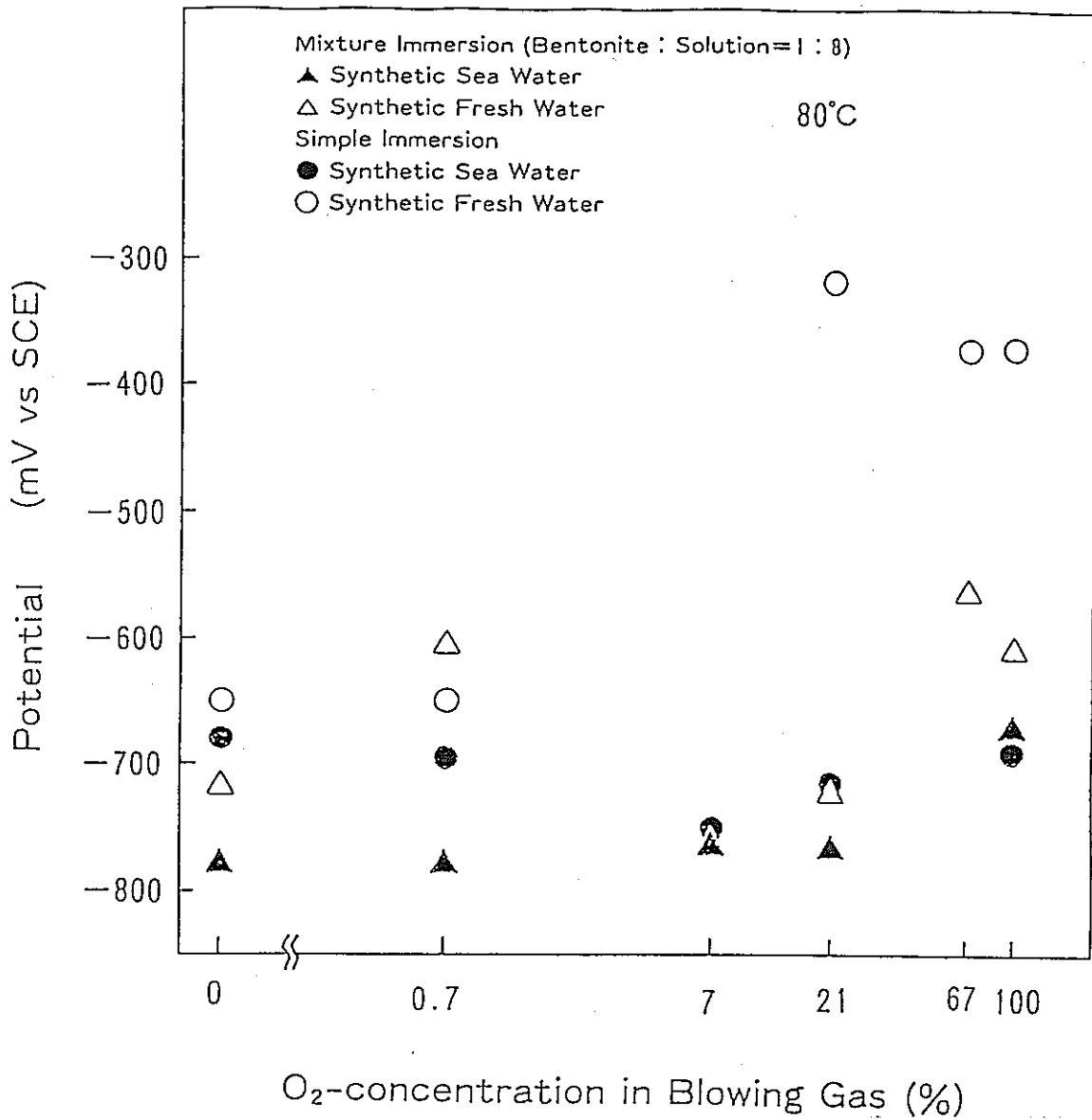
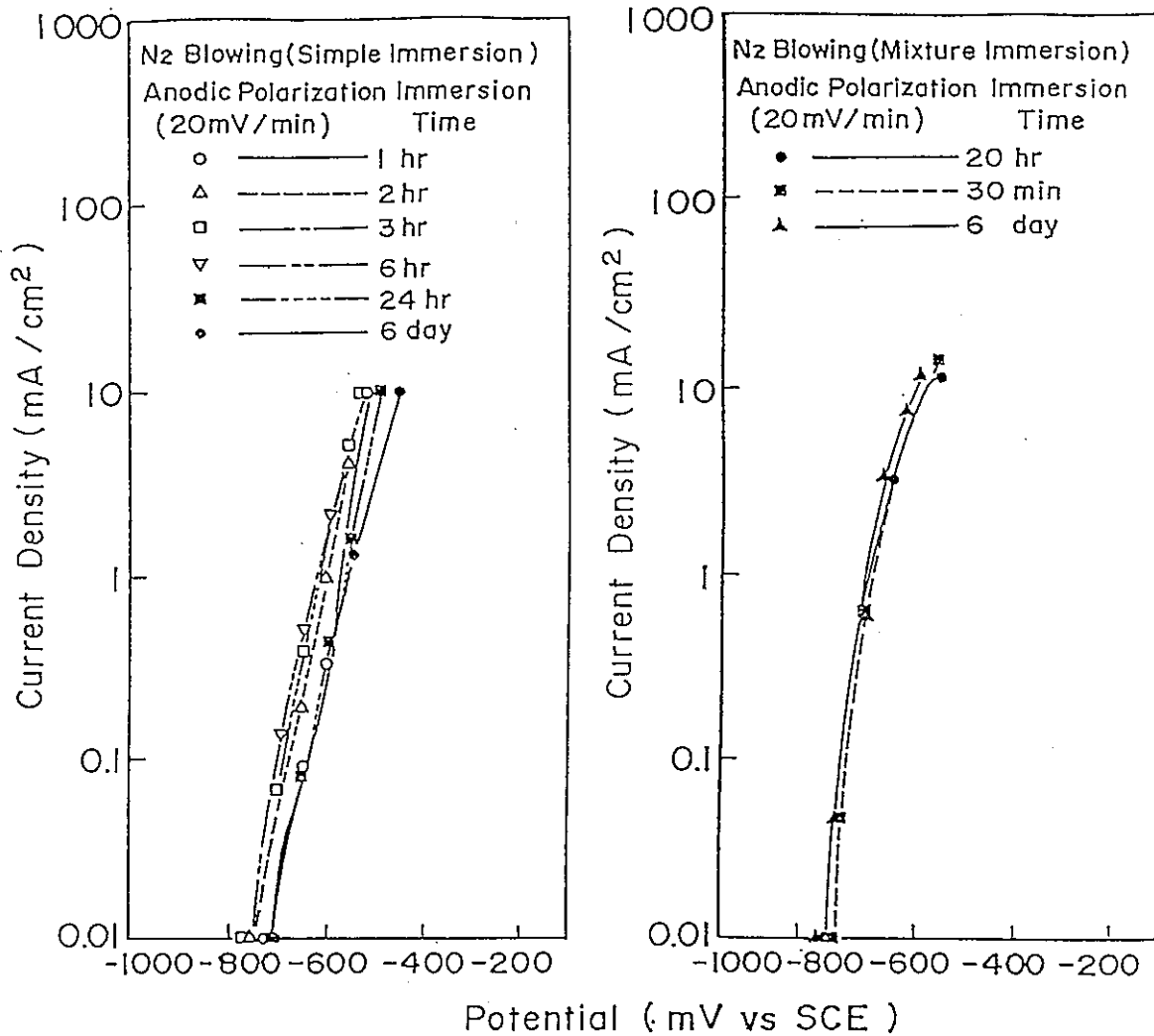


図12 安定後の自然浸漬電位と溶存酸素濃度の関係



a) 単純浸漬系

b) 緩衝材共存系

図13 人工海水系でのアノード分極特性 (浸漬時間の影響)

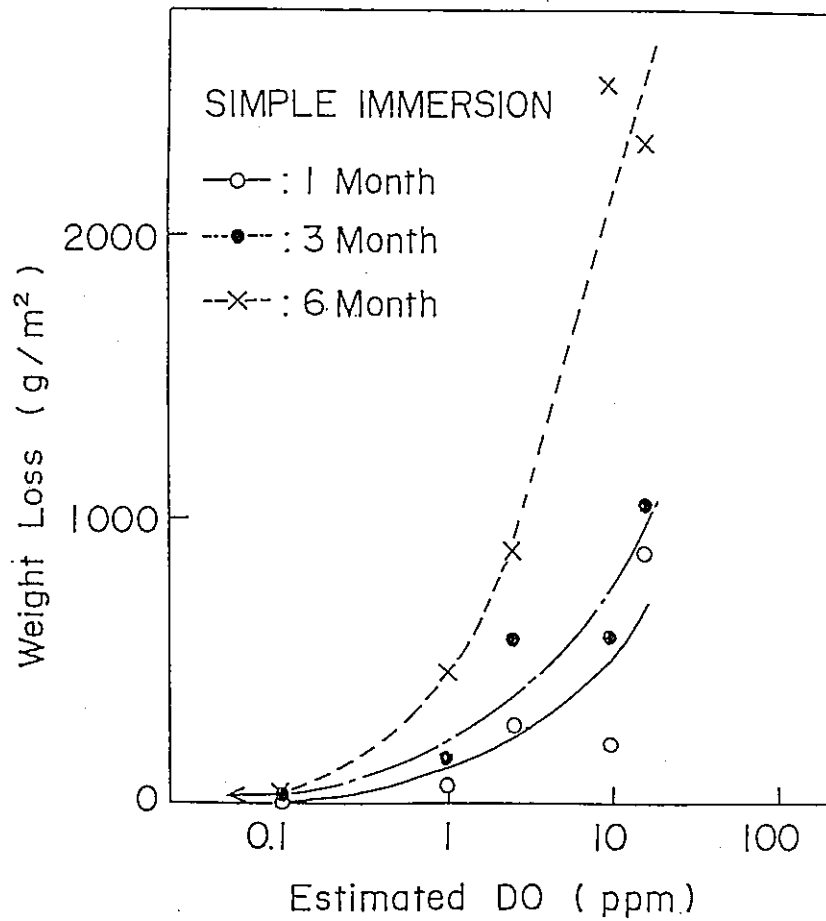


図14 腐食減量と溶存酸素濃度の関係 (人工海水)

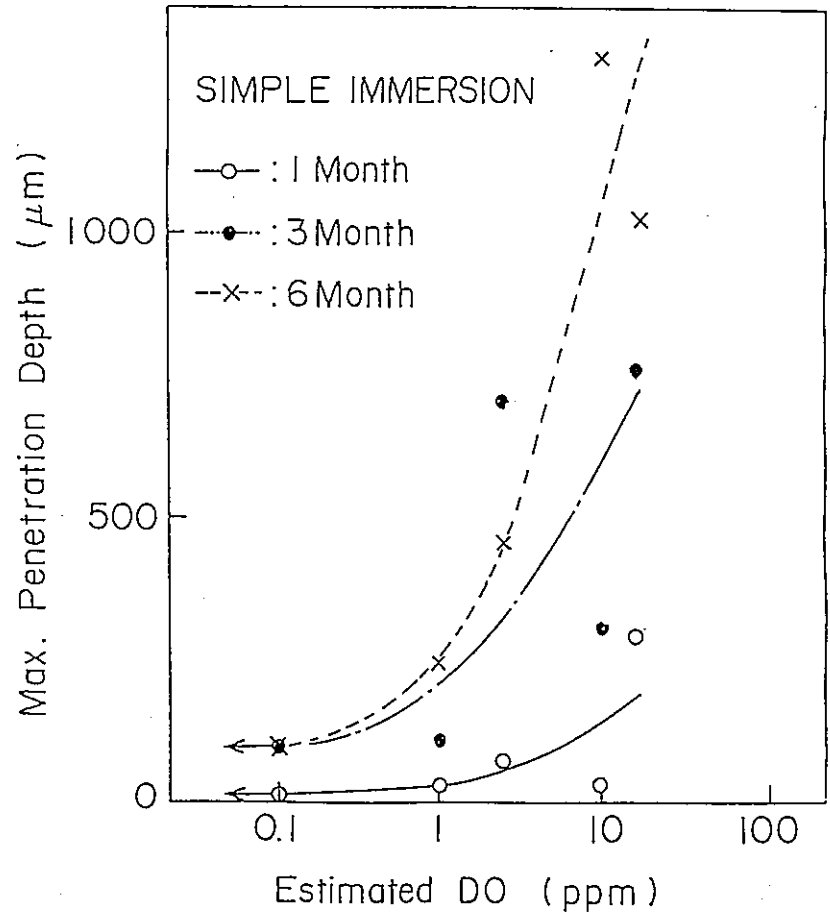


図15 最大腐食深さと溶存酸素濃度の関係 (人工海水)

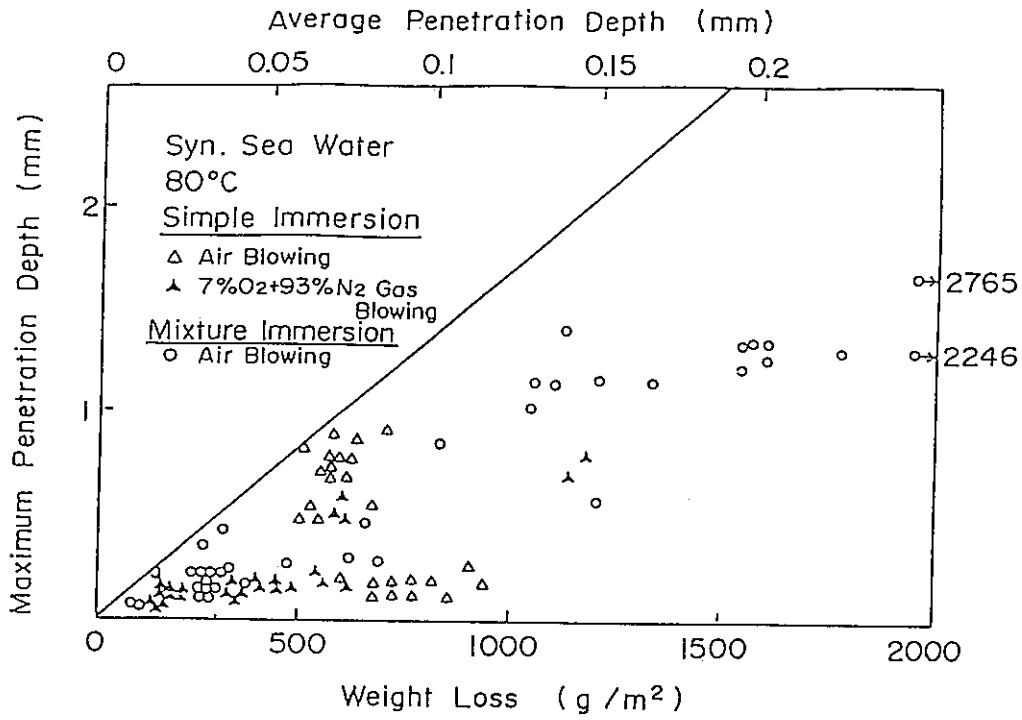


図16 腐食減量と最大腐食深さの関係 (人工海水)

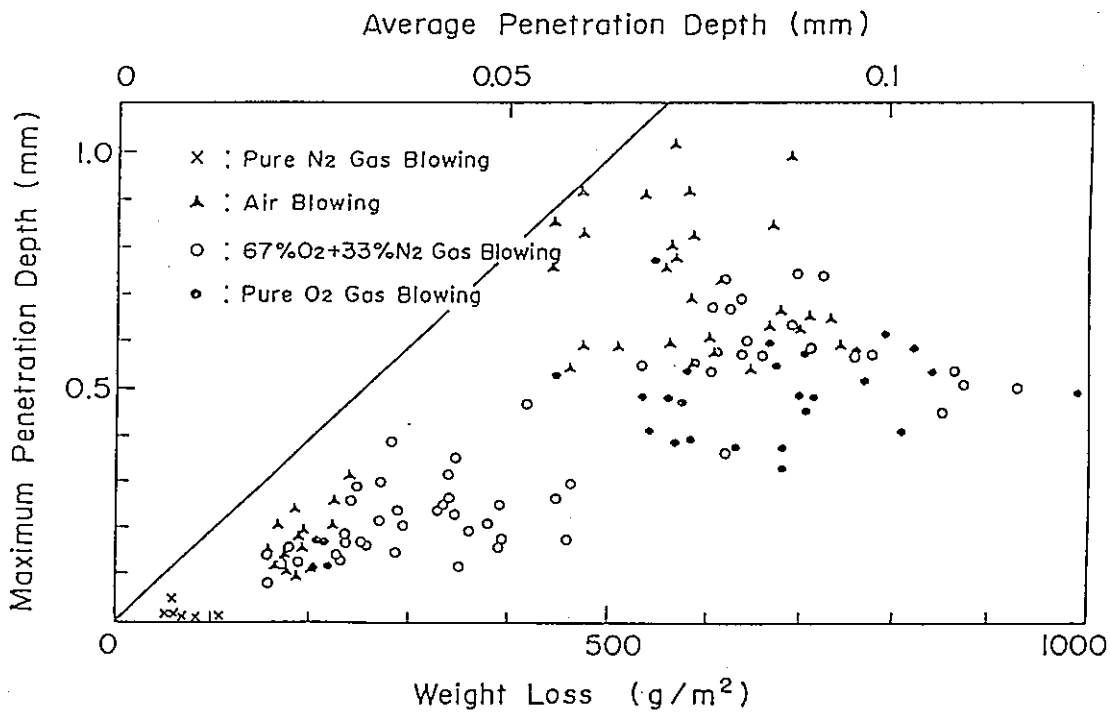


図17 腐食減量と最大腐食深さの関係 (人工淡水)

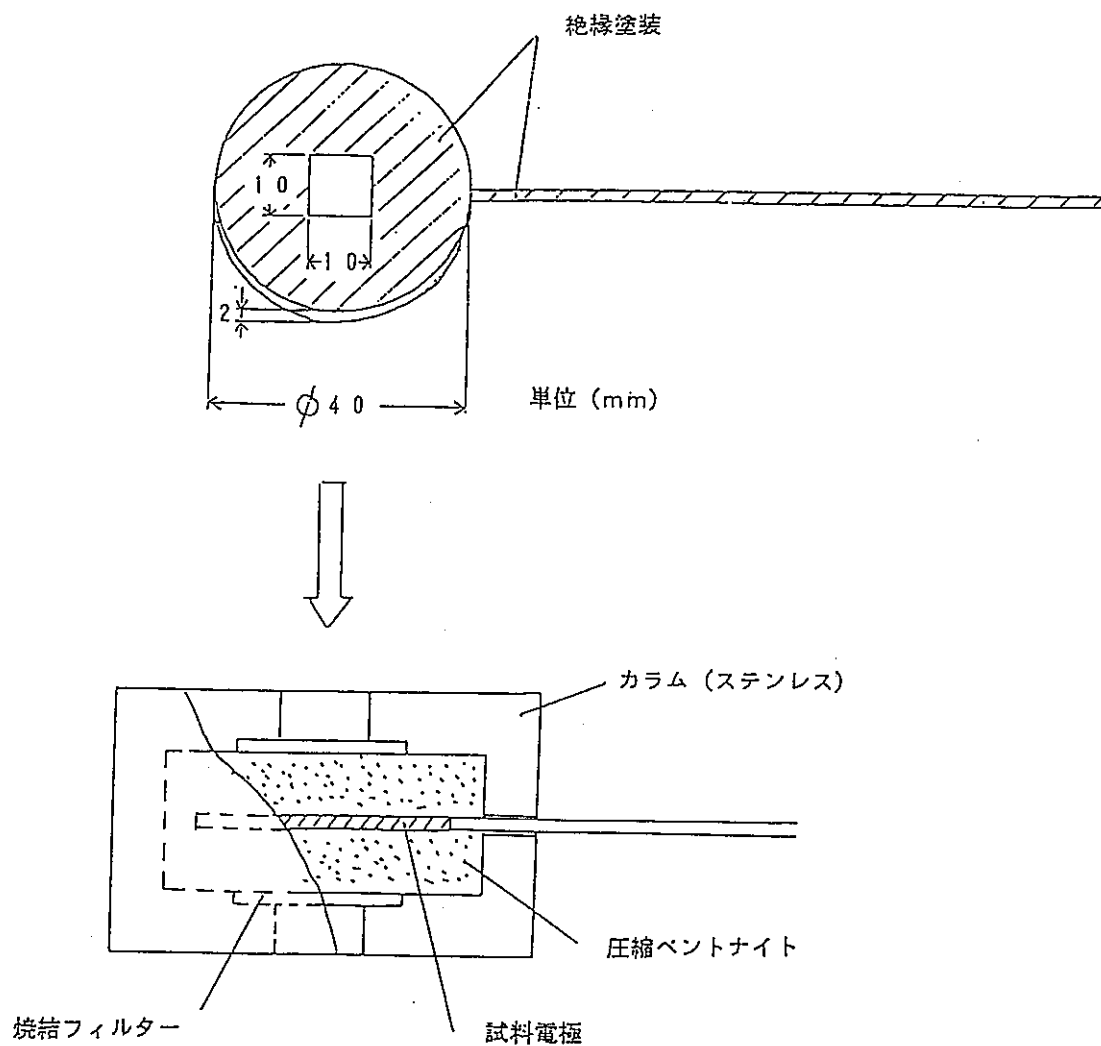


図18 圧縮ベントナイト中での電気化学測定用試験片

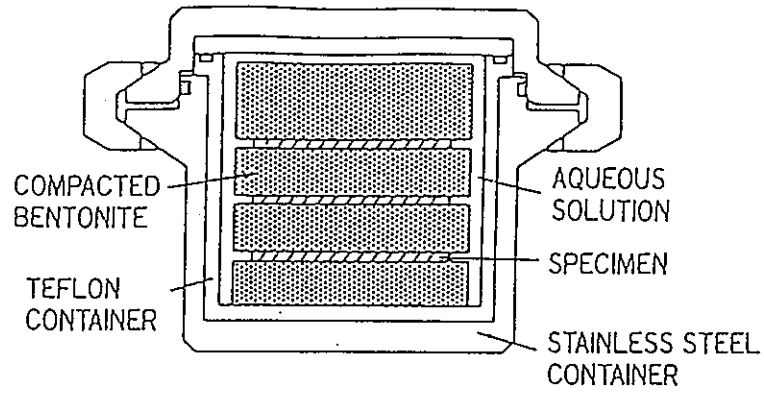


図19 圧縮ベントナイト中での浸漬試験方法（密封容器）

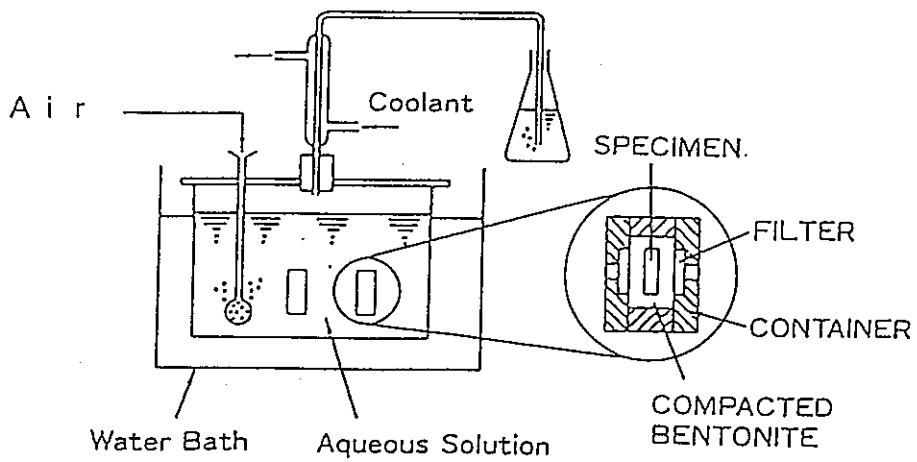


図20 圧縮ベントナイト中での浸漬試験方法（カラム）

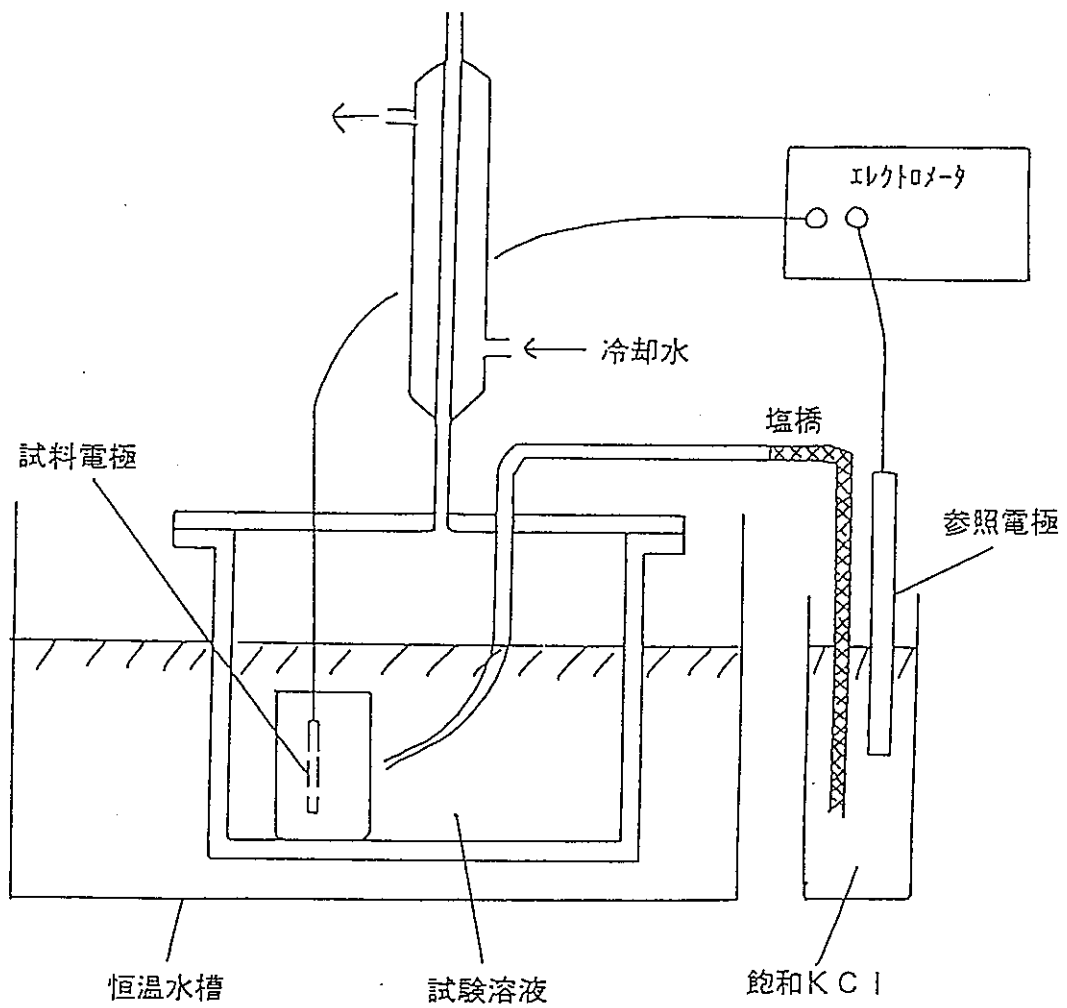


図21 圧縮ベントナイト中での自然浸漬電位の測定装置

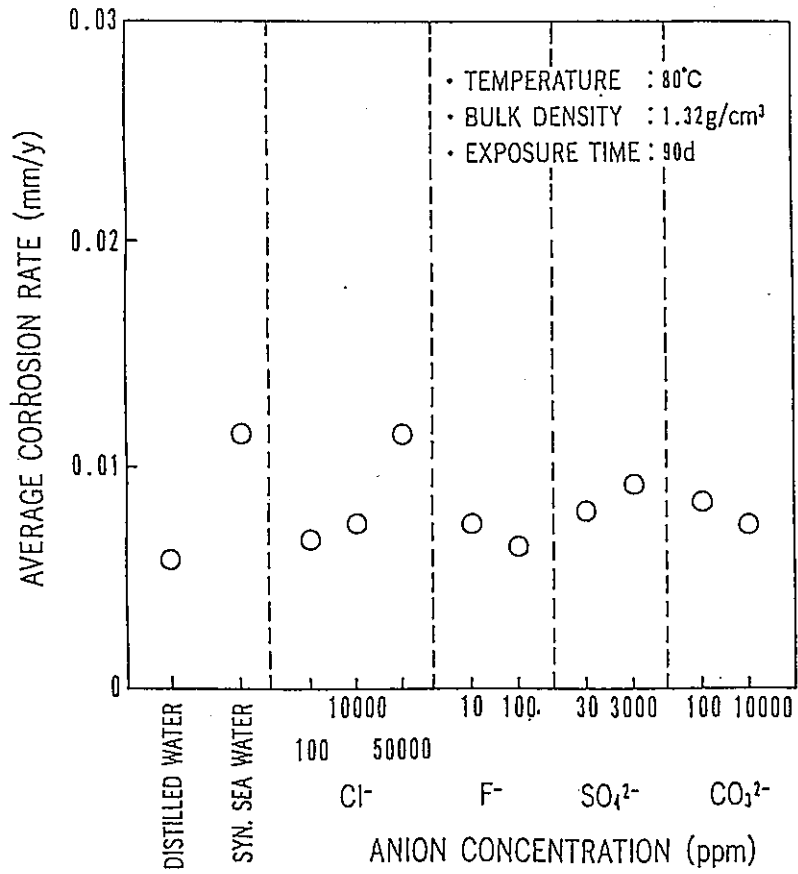


図22 平均腐食速度におよぼす陰イオン濃度の影響

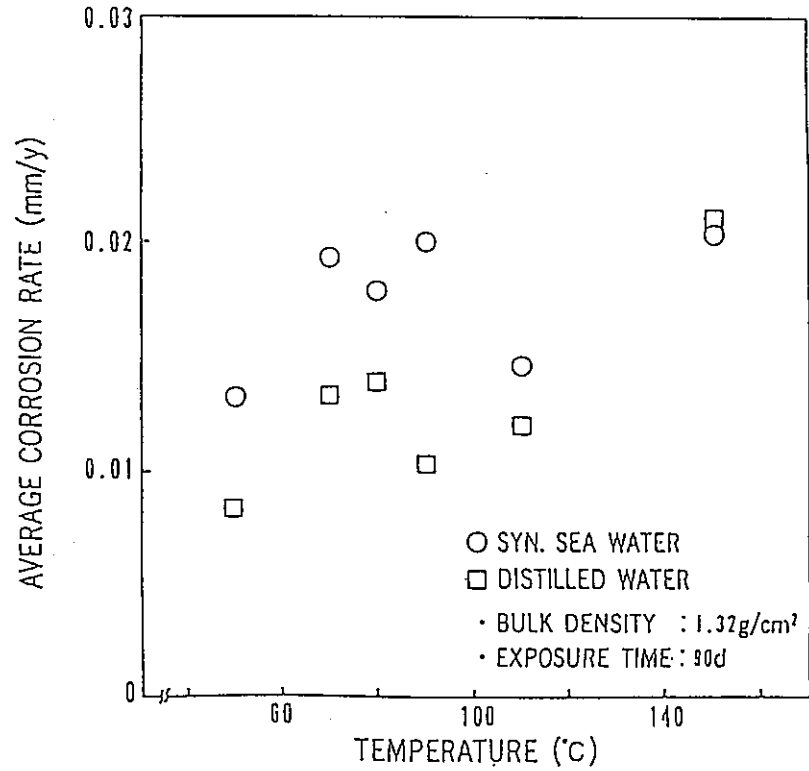


図23 平均腐食速度におよぼす温度の影響

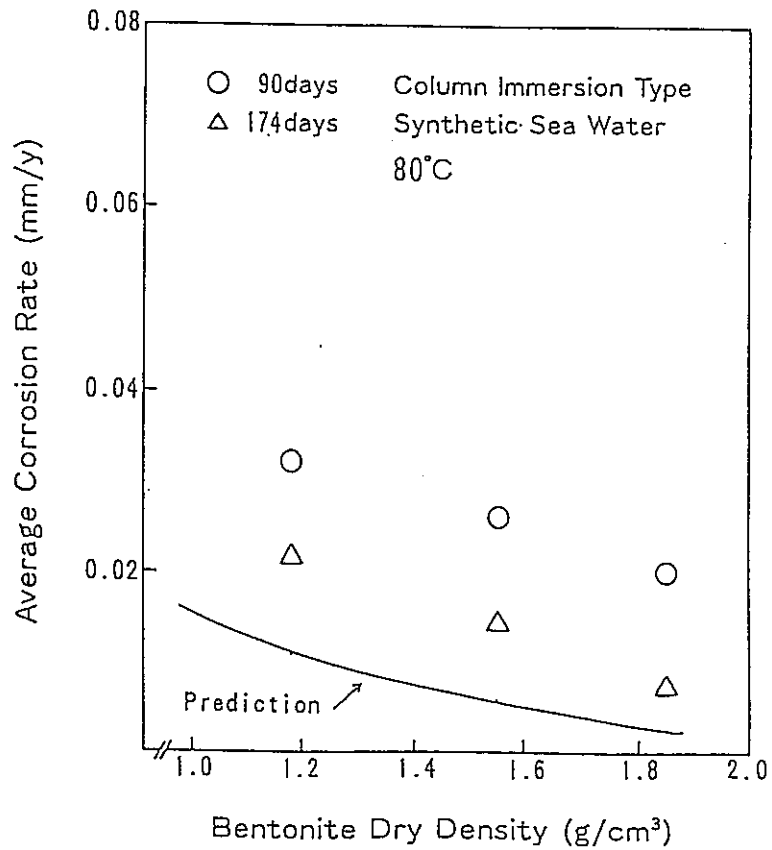


図24 平均腐食速度におよぼすベントナイト乾燥密度の影響

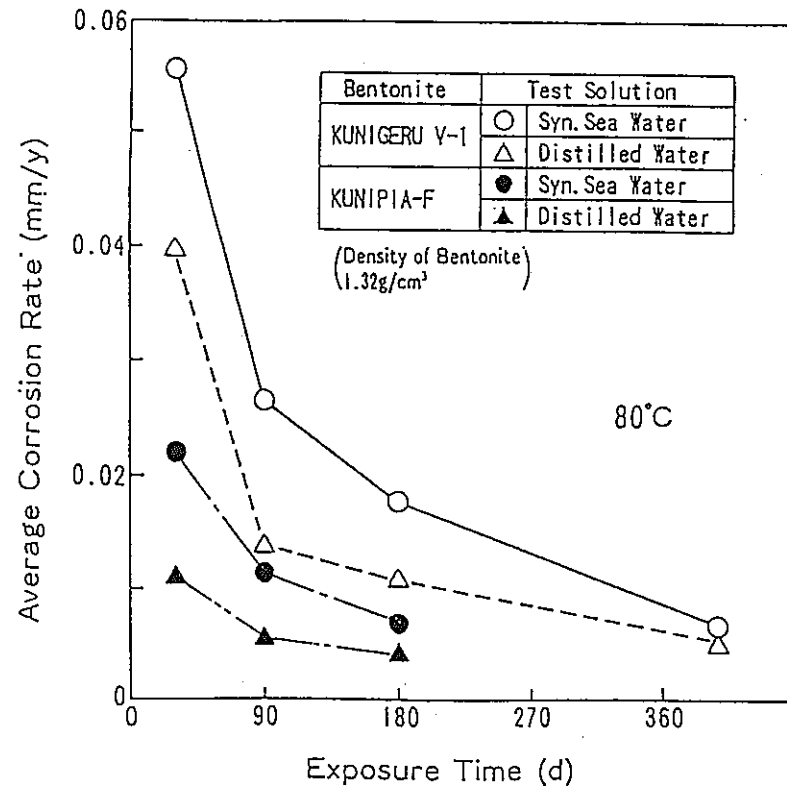


図25 ベントナイトの種類による平均腐食速度の違い

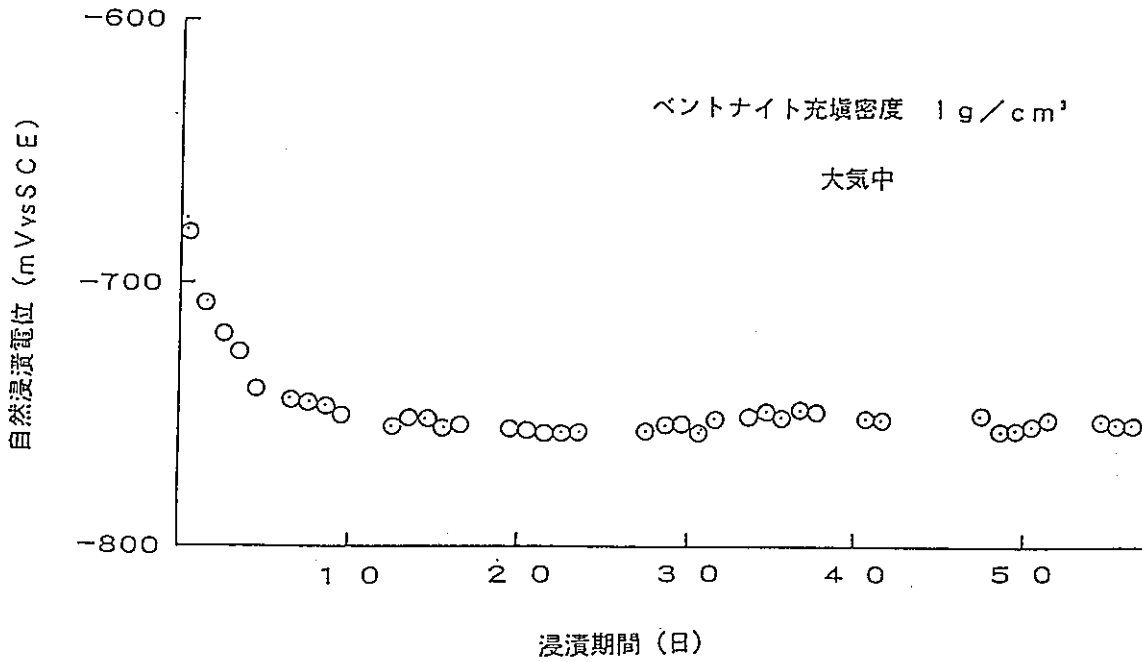


図26 圧縮ベントナイト中での自然浸漬電位 (人工海水: 50°C)

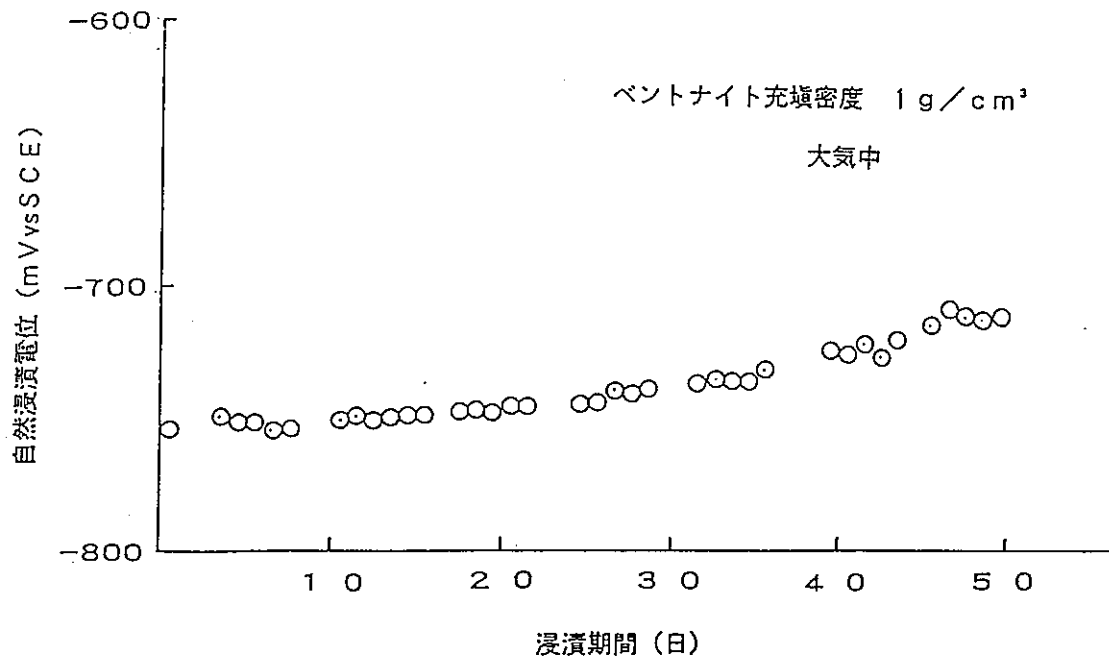


図27 圧縮ベントナイト中での自然浸漬電位 (人工海水: 80°C)

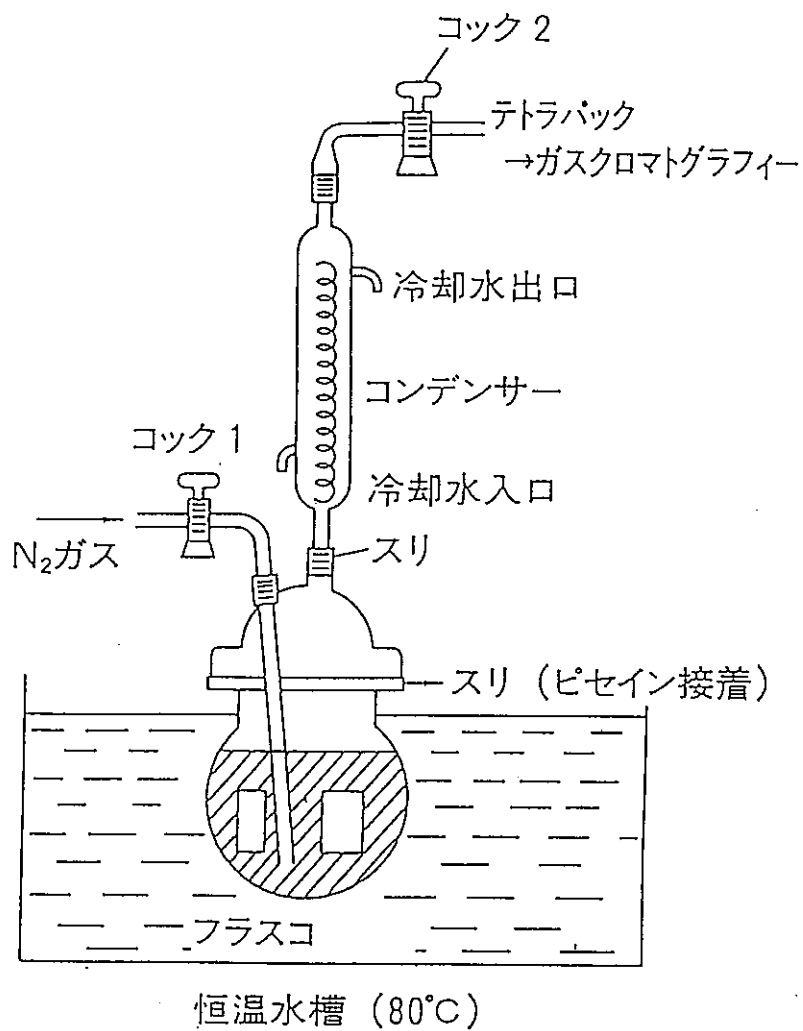


図28 水素発生型腐食評価試験装置の構成

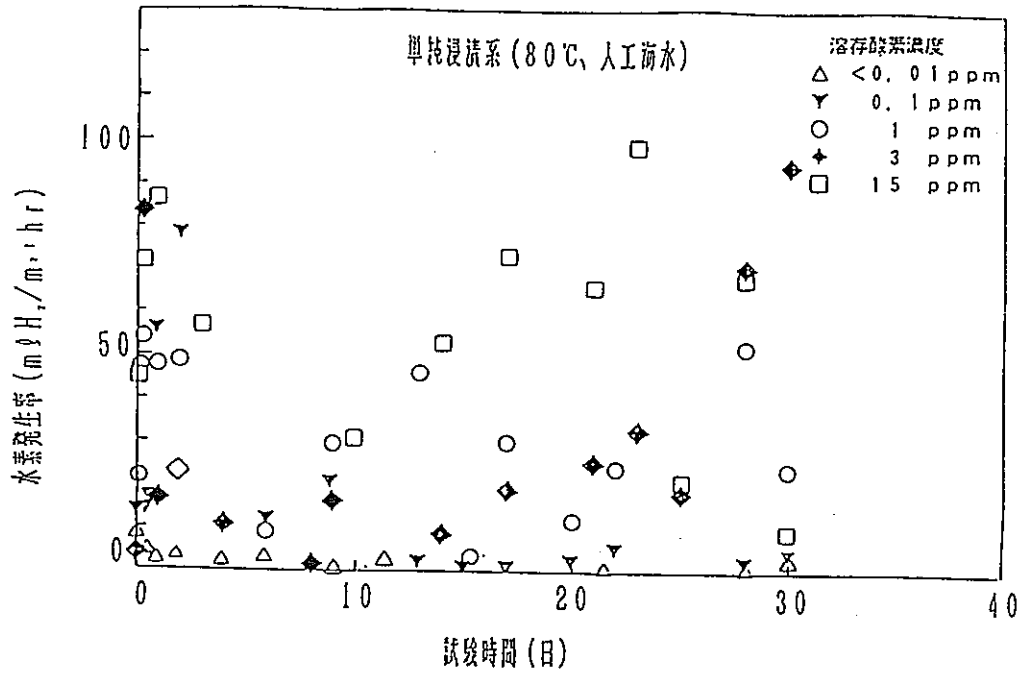


図29 水素発生量の経時変化

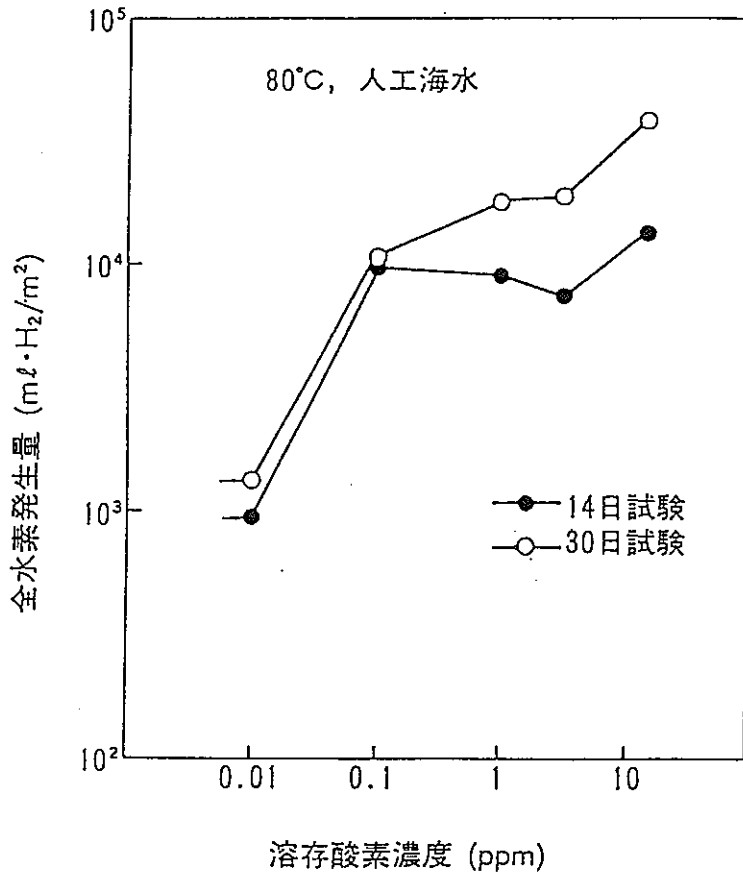


図30 炭素鋼の腐食における全水素発生量に及ぼす溶存酸素濃度の影響

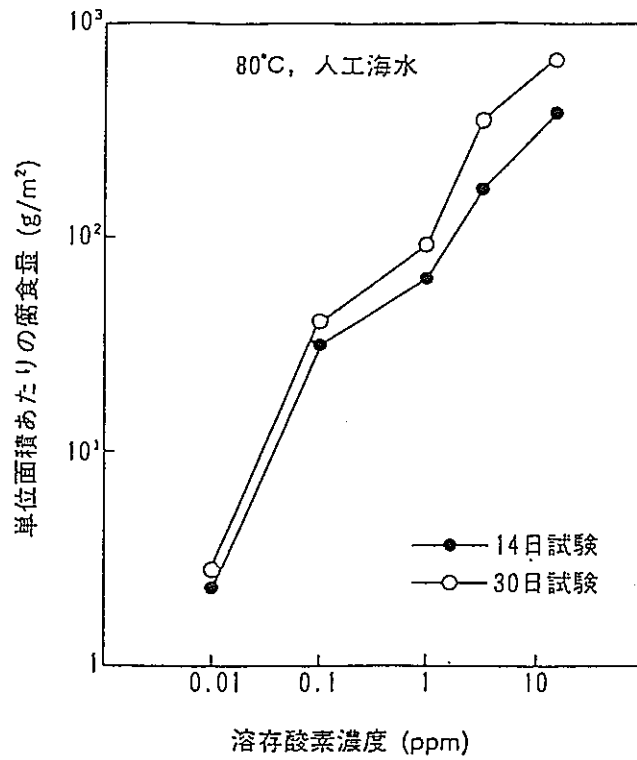


図31 単位面積あたりの腐食量に及ぼす溶存酸素濃度の影響

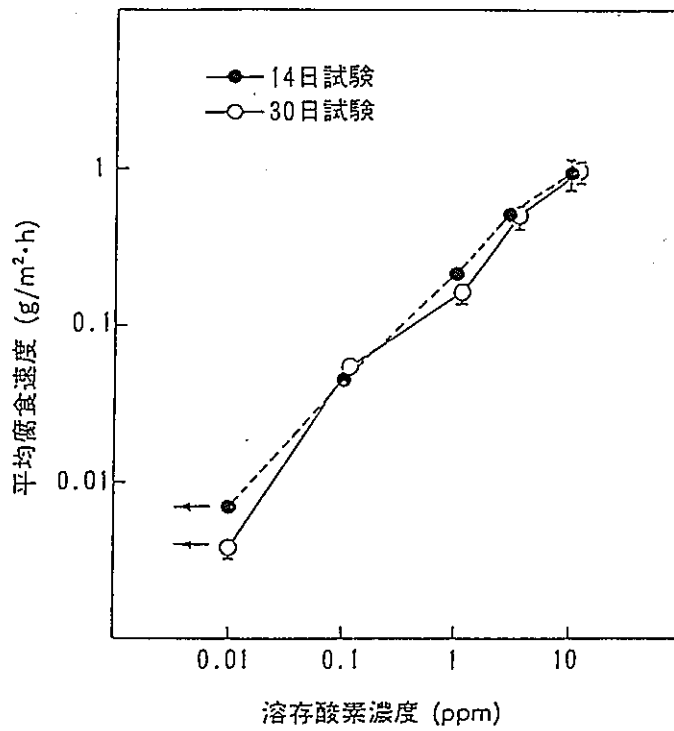


図32 平均腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響

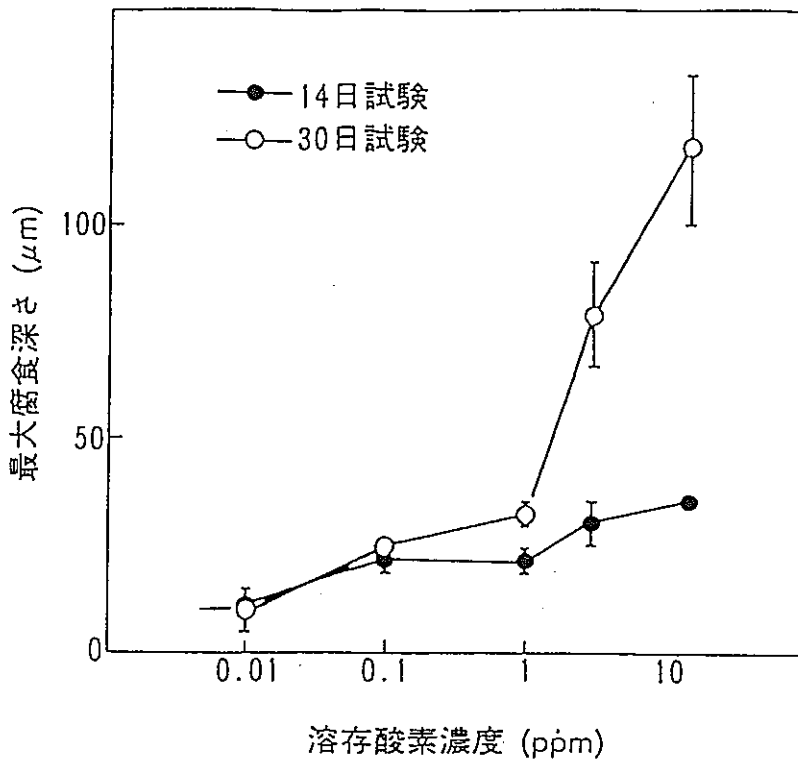


図33 最大腐食深さに及ぼす溶存酸素濃度の影響

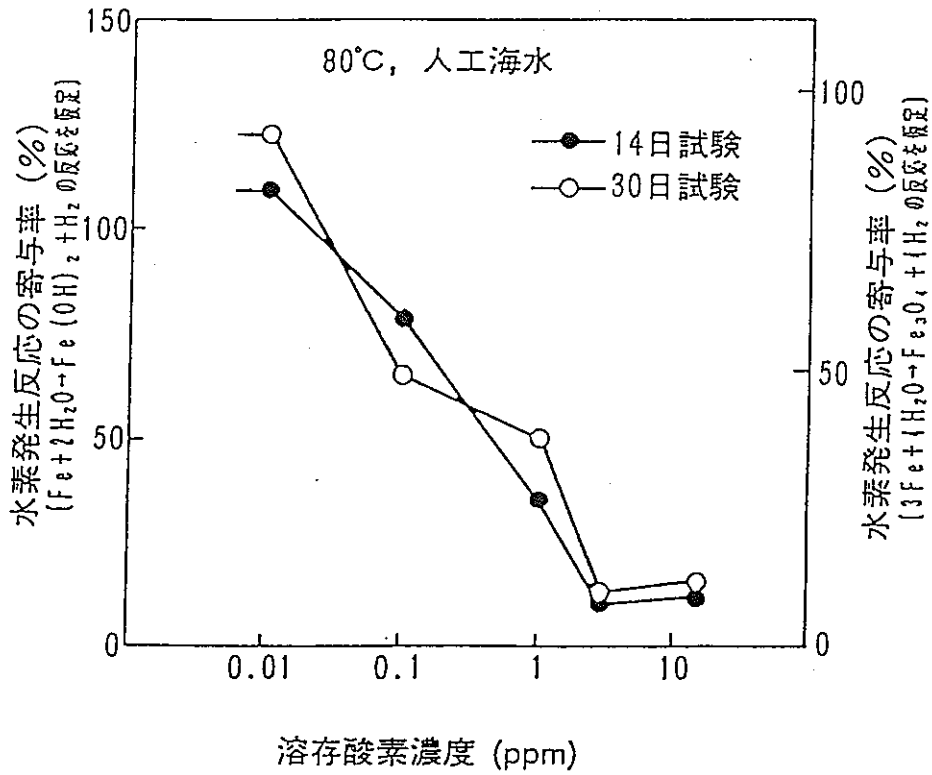


図34 炭素鋼の腐食における水素発生反応の寄与率に及ぼす溶存酸素濃度の影響

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、以下の考えに基づいて人工海水および人工淡水 (Cl/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¹⁾。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。すなわち、

- ① 腐食に影響を及ぼす主なイオンは、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- である。
 - a. Cl^- 、 SO_4^{2-} は全面腐食速度には影響しないが(図1²⁾)、局部腐食を加速する³⁾。
 Cl^- はより影響が大きい(図2^{4) 5)})。
 - b. HCO_3^- は腐食抑制の効果を持つ。これは、 CaCO_3 、 FeCO_3 等の生成による保護作用³⁾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²⁾。
従って、腐食速度は、 Cl^- (SO_4^{2-}) / HCO_3^- 比にも相関する(図3⁶⁾)。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⁷⁾。
- 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^{6) 8)})。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5⁶⁾) 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 SO_4^{2-} を Cl^- で代用することとして、 Cl^- 、 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 μm 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(CO_2 ガス吹き込み)することとした。

参考文献

- 1) 油井他：高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価における地下水の地球化学的特性に関するモデル化, PNC TN8410 92-166 (1992).
- 2) 防食技術便覧 : 腐食防食協会編, 179, (1986).
- 3) 小玉俊明, 藤井哲雄 : 防食技術, 26, 641(1977).
- 4) T. E. Larson, R. M. King : Corrosion, 10, 110(1954).
- 5) R. V. Skold, T. E. Larson : Corrosion, 13, 139t(1957).
- 6) T. E. Larson, R. V. Skold : Corrosion, 14, 285(1958).
- 7) G. P. Marsh, K. J. Taylor : Corrosion Sci, 28, 289(1988).
- 8) 藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄 : 防食技術, 31, 637(1982).

表1 日本における地下水の分類¹⁾

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 ₂ -poor) 6.0-6.5(CO ₂ -rich)	6.0 - 6.7	(含む風化かた岩) 中性～アルカリ	弱酸性～弱アルカリ	7.5 - 8.5
Cl ⁻	200 - 7,000	200 - 3,000	- 5	4,000 - 20,000	18,980
SO ₄ ²⁻	- 10	- 20	- 20	none (-1,000)	2,650
HCO ₃ ⁻	30 - 3,000	1,500 - 3,000	100 - 150	1,000 - 6,000	140
F ⁻	- 6	1 - 30	- 10		1.4
Br ⁻	- 5	1 - 10		5 - 70	65
I ⁻				10 - 100	
Li ⁺	- 5	- 10			0.2
Na ⁺	100 - 1,500	1,000 - 2,500	30 - 60		10,560
K ⁺	3 - 20	10 - 100	- 3		380
Ca ²⁺	100 - 800	2 - 350	2 - 20	10 - 500	400
Mg ²⁺	- 80	1 - 100	- 1	10 - 700	1,270
Fe (TOTAL)	- 30	- 10	- 1		3×10 ⁻³
Sr ²⁺			- 1		8
SiO ₂	10 - 100	20 - 80	10 - 30	10 - 100	0.04 - 8
U (ppb)					2 - 3
O (ml/l)					3 - 5
R (Ω-cm)			3,000 - 5,000		20 - 50

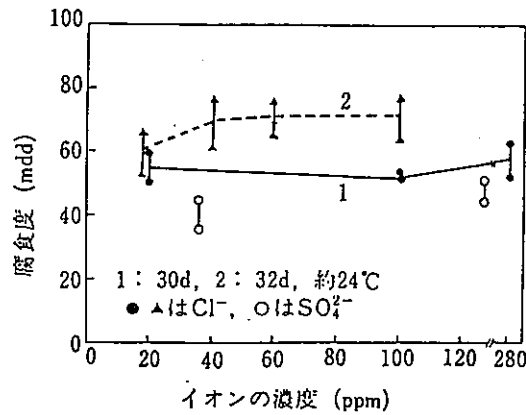


図1 淡水中における鋼の腐食速度に及ぼすCl⁻およびSO₄²⁻イオン濃度の影響²⁾

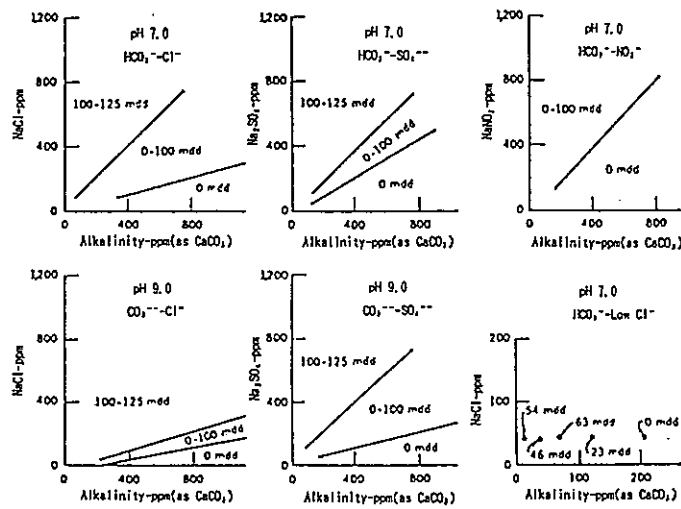


図2 淡水中における鋼の腐食速度に及ぼす陰イオン濃度およびアルカリ度の影響^{4) 5)}

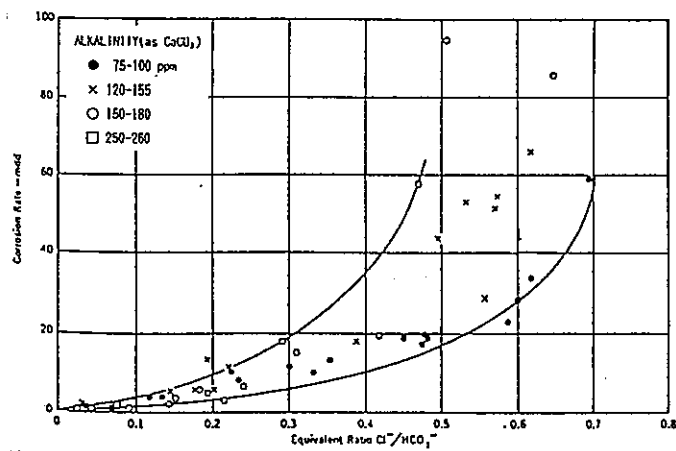
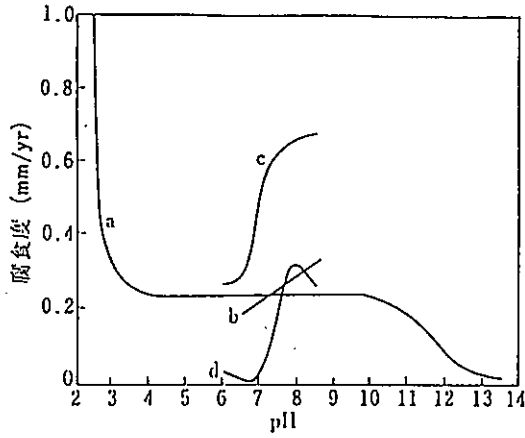


Figure 1—Effect of Cl⁻/HCO₃⁻ ratio of corrosion of mild steel. Alkalinity is shown as CaCO₃.

図3 鋼の腐食速度に及ぼすCl⁻/HCO₃⁻比およびアルカリ度の影響⁶⁾



- a. Whitman ら：軟水+HCl, NaOH, 室温
- b. 藤井ら：東京都水+CO₂, NaOH, 0.16m/s, 室温 32 日
- c. Larson ら：2.5 epm NaHCO₃+2.5 epm NaCl+CO₂, 2.6 cm/s, 19~28°C, 16 日
- d. Larson ら：2.5 epm NaHCO₃+0.5 epm NaCl+CO₂, 4.2 cm/s, 22~31°C, 16 日

図4 淡水環境における鋼の腐食速度に及ぼす pH の影響^{8) B)}

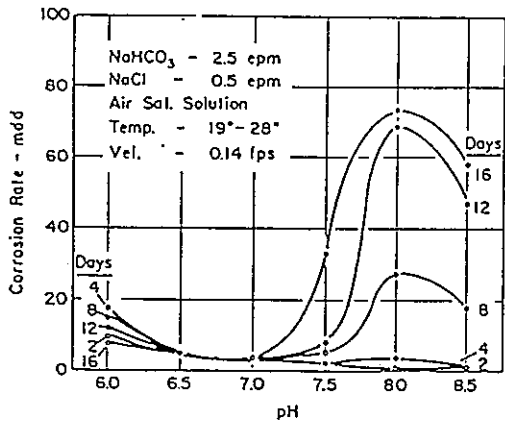


Figure 3—Effect of pH on corrosion rate of steel with Cl⁻/HCO₃⁻ = 0.2

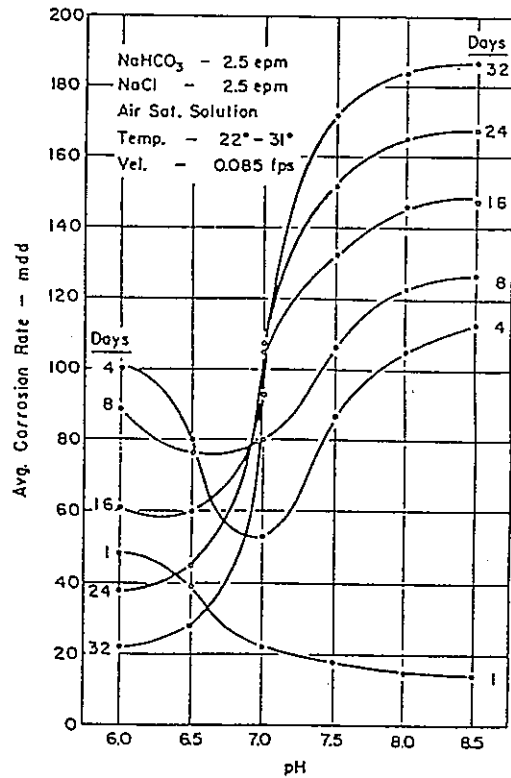


Figure 4—Effect of pH on corrosion rate with Cl⁻/HCO₃⁻ = 1.0

図5 鋼の腐食速度に及ぼす Cl⁻/HCO₃⁻ 比および pH の影響⁶⁾

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腐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ヶ月での最大腐食深さ実測値
- ▣ : 浸漬期間3ヶ月での最大腐食深さ実測値
- : 浸漬期間6ヶ月での最大腐食深さ実測値

F : 累積分布関数

T : 再帰期間

L 1 : 試験片の最大腐食深さの分布直線

L 2 : 実機の最大腐食深さ分布の推定直線

XL : 実機の最大腐食深さの最頻値

Xmax : 指定信頼率0.99での実機の最大腐食深さ

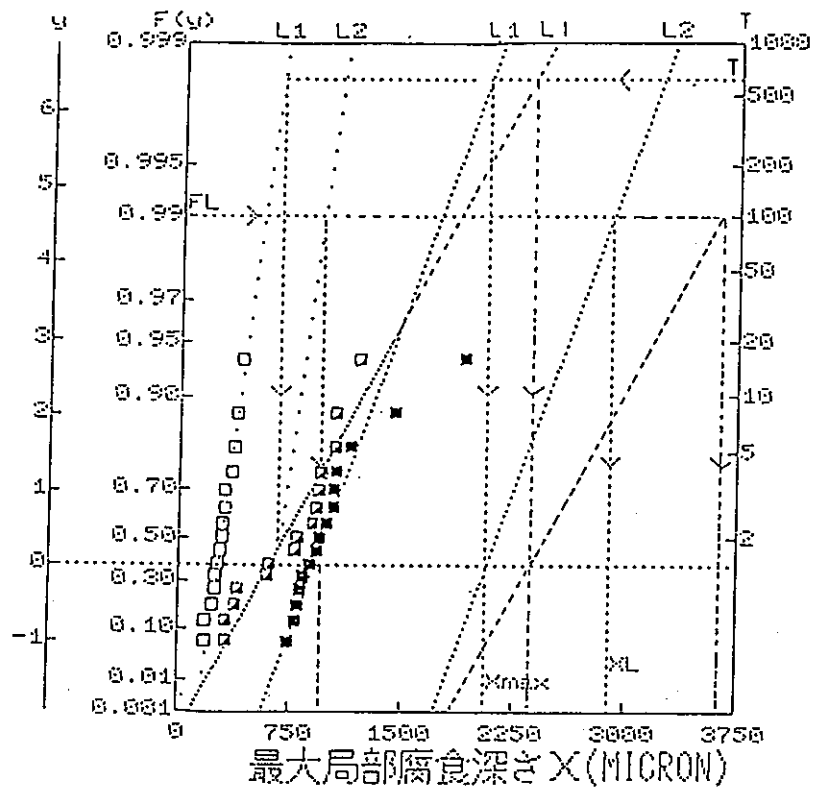


図1 人工海水（単純浸漬系）純 O_2 吹き込み

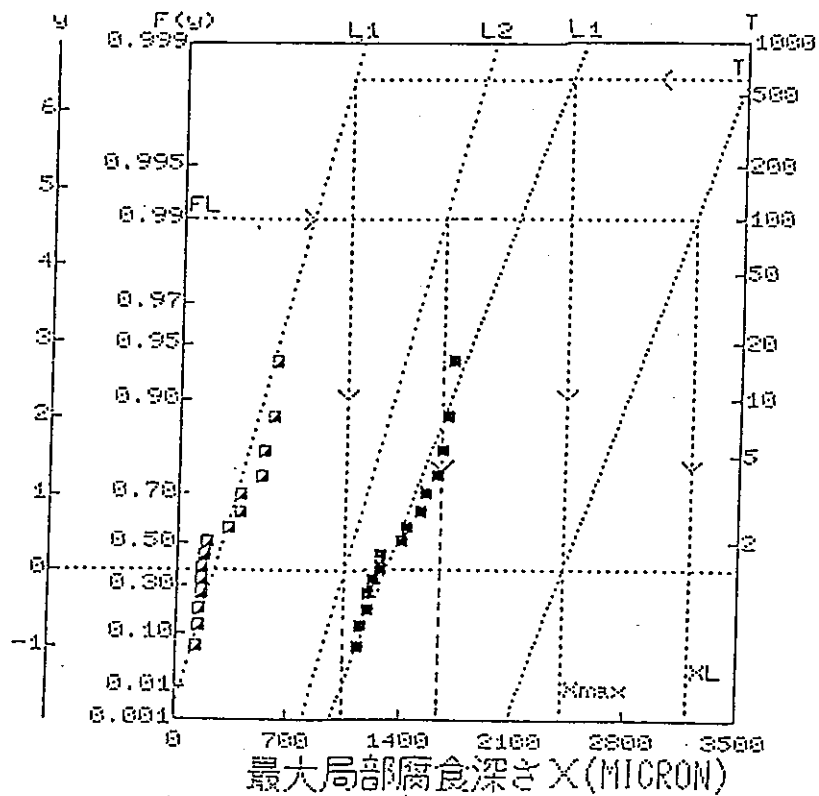


図2 人工海水（単純浸漬系）67% O_2 吹き込み

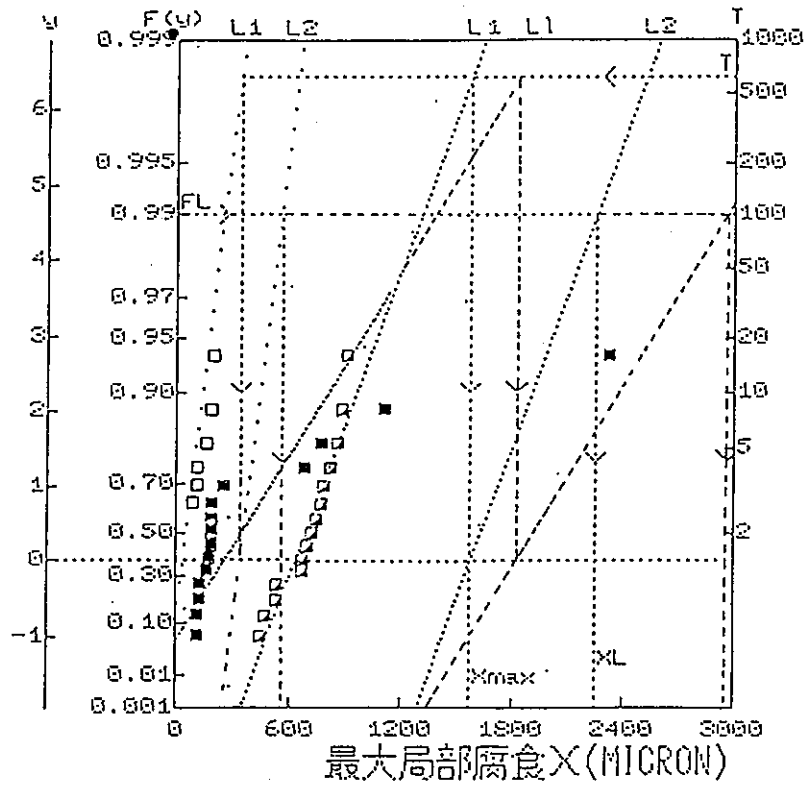


図3 人工海水(単純浸漬系) 大気吹き込み

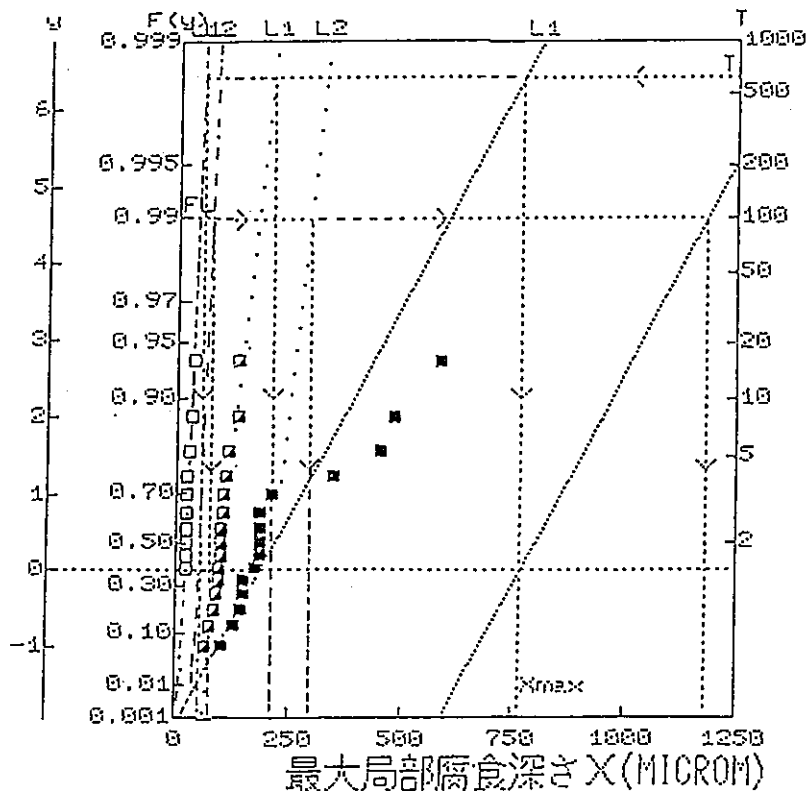


図4 人工海水(単純浸漬系) 7%O₂ 吹き込み

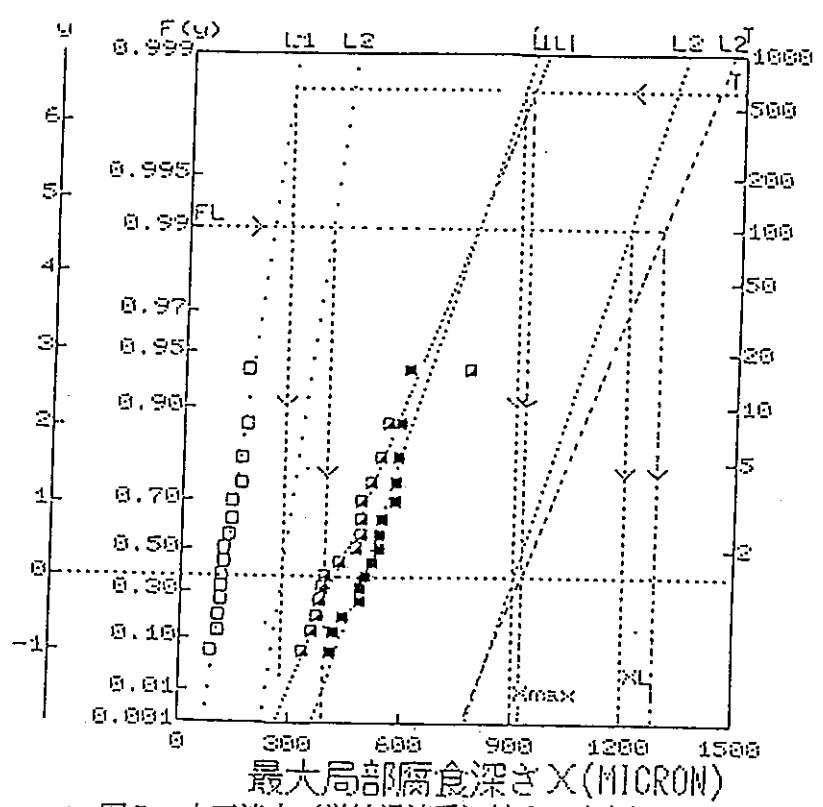


図5 人工淡水 (単純浸漬系) 純O₂ 吹き込み

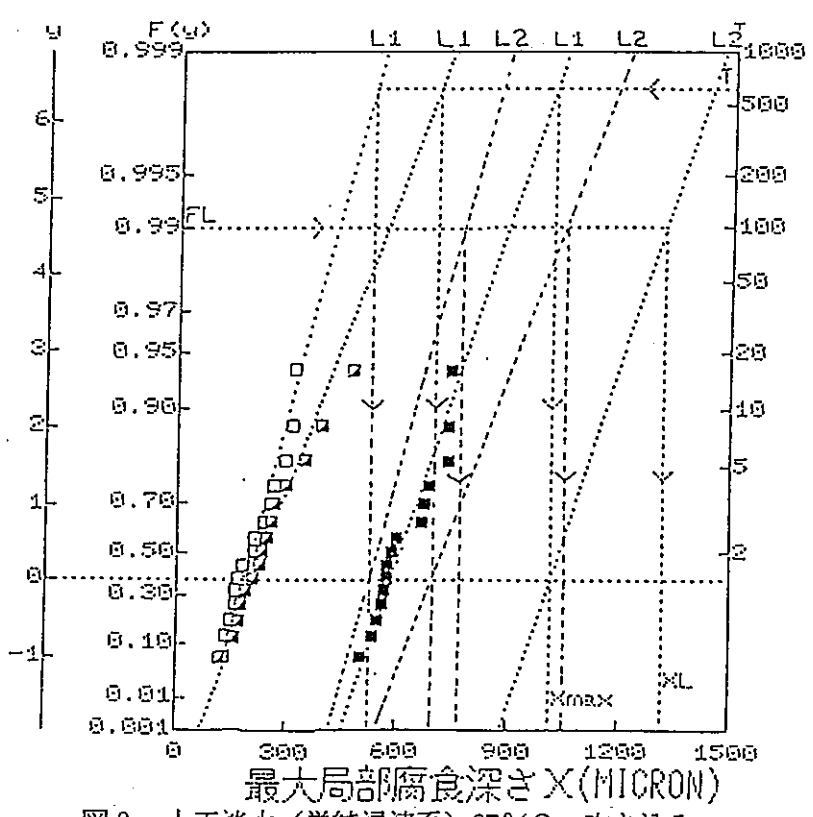


図6 人工淡水 (単純浸漬系) 67%O₂ 吹き込み

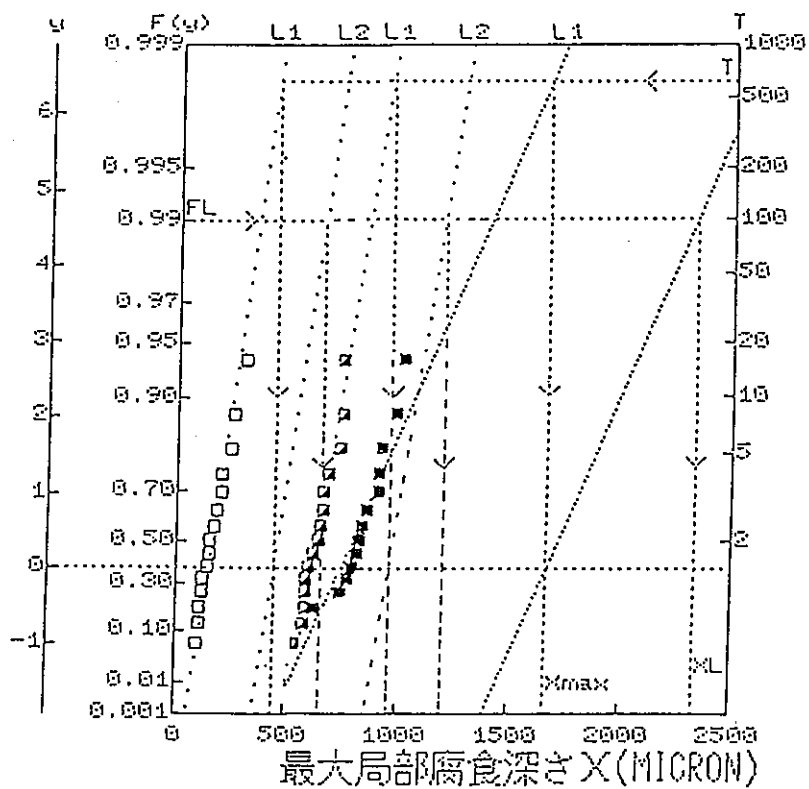


図7 人工淡水（単純浸漬系）大気吹き込み

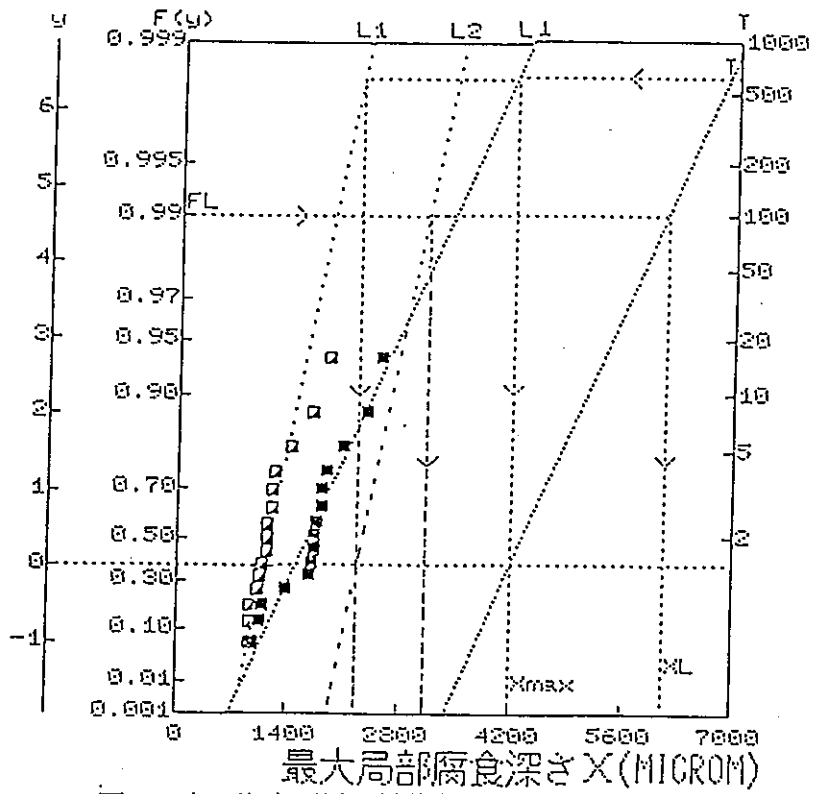


図8 人工海水（緩衝材共存系）大気吹き込み

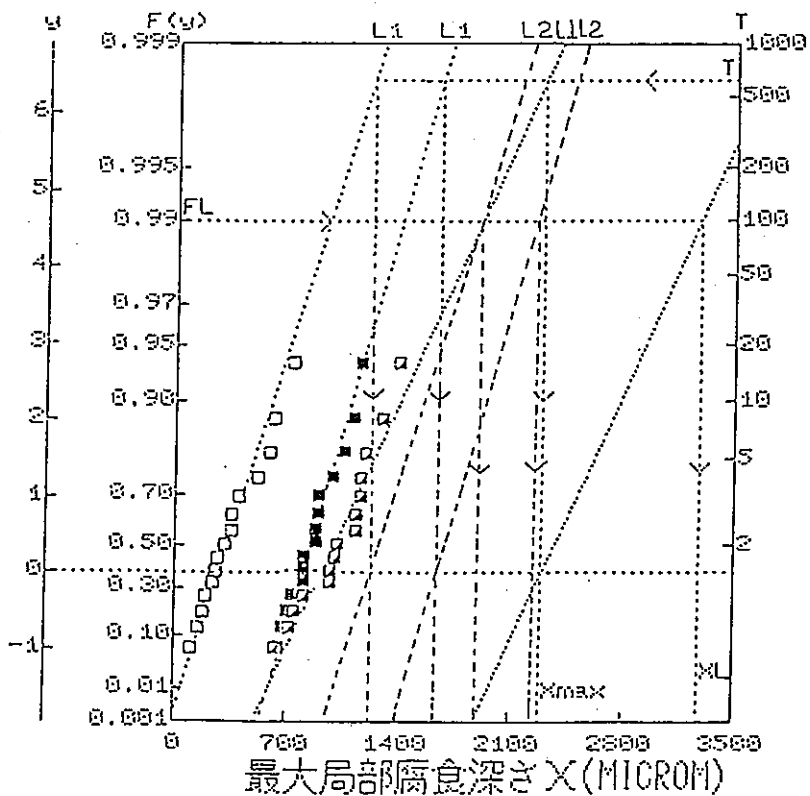


図9 人工淡水（緩衝材共存系）大気吹き込み

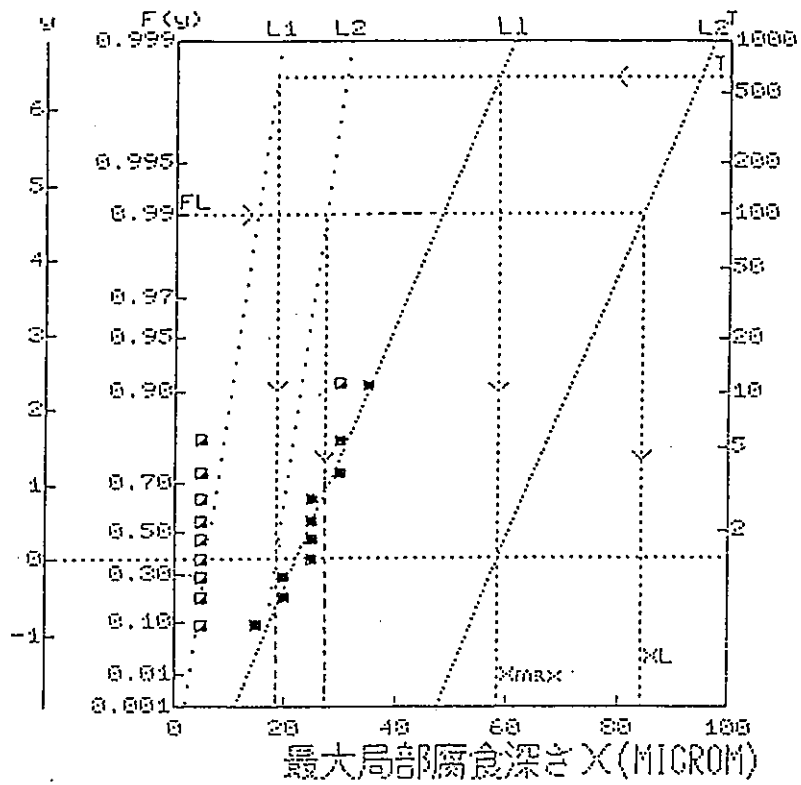


図10 人工海水（緩衝材共存系）純N₂ 吹き込み

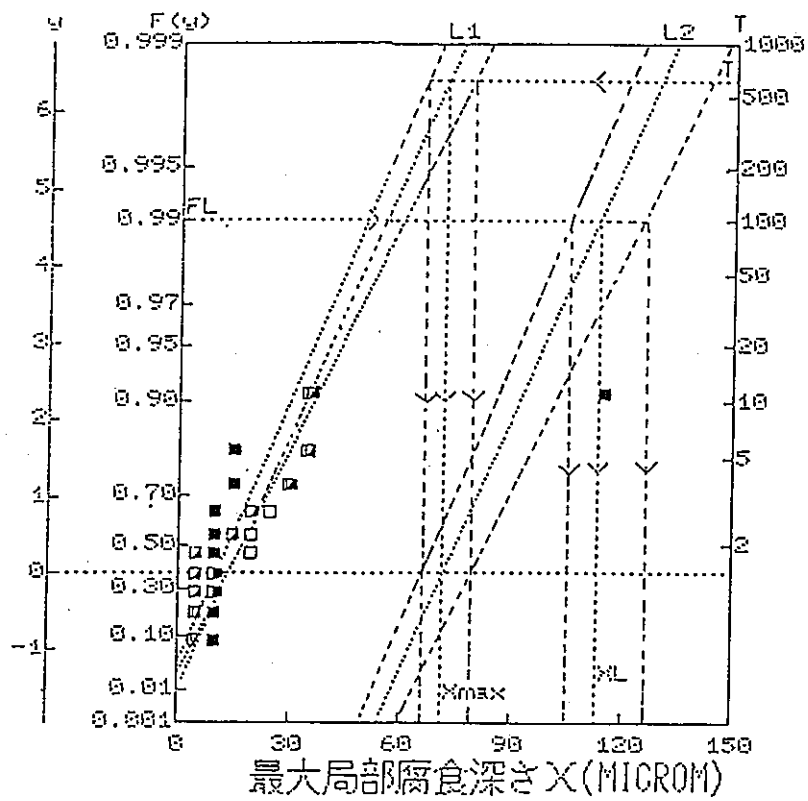


図11 人工淡水（緩衝材共存系）純N₂ 吹き込み

I passは、 1×10^{-4} (A/m², コンクリート中での値)¹⁾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 × 10 ⁻⁹	(m ² /s)
酸素の実効拡散係数	: 3.8 × 10 ⁻¹⁰	(m ² /s)
ベントナイトの空隙率	: 0.33	
オーバーパットの半径	: 0.52	(m)
ベントナイトの外径	: 1.52	(m)
飽和酸素濃度	: 8	(g/m ³)

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。

1) G. P. Marsh : NSS/R129.9(1988)

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、硫酸イオン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イオンの移行が律速段階であるとして、硫酸イオン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硝酸イオンの移行は、以下の拡散方程式で記述される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = Da \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + (Da / r) \frac{\partial C}{\partial r} \dots\dots\dots (1)$$

$$(r_1 \leq r \leq r_2)$$

C : 濃度 (g/m³)

r : 半径方向座標 (m)

r₁ : オーバーパック表面

r₂ : ベントナイト外面

t : 時間 (s)

Da : 硫酸イオンの拡散係数 (m²/s)

初期条件は、全領域について飽和硫酸イオン濃度を与えた。境界条件として、オーバーパック表面では、硫酸イオンの濃度はゼロとし、ベントナイト外面は飽和濃度を与えた。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イオン濃度が飽和濃度から低下した場合、直ちに硫酸イオンとして水中に放出されることとした。

上記の条件で、(1)式の差分解析を計算した。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。ベントナイトの乾燥密度が1.8g/cm³の時、硫酸イオンとしての溶出可能な保持量は、563mol/m²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。

硫酸イオンの拡散係数¹⁾ : 2.1×10^{-10} (m²/s)

硫酸塩の飽和濃度¹⁾ : 16.25 (mol/m³)

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年間での硫酸イオンの供給量は、251mol/m²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1.8mmと換算された。

参考文献

1) NAGRA : NTB85-26 (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 γ 線の照射による酸化性化学種の生成と移行を計算し、オーバーパック表面での酸化性化学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 γ 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、多種類の酸化性化学種が生成されるが、簡単のために単一の酸化性化学種（ただし、生成率は全酸化性化学種分に相当）が生成するとして取り扱った。酸化性化学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性化学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	: 酸化性化学種のG値	2.13 ¹⁾
n	: 酸化性化学種の価数	2 ¹⁾
λ	: ベントナイトによる γ 線の吸収係数	6.25 (m ⁻¹) ¹⁾ (海底堆積物の値を準用)
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性化学種の生成と移行は以下の拡散方程式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + R_0 \cdot \exp(-\lambda X) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$R_0 = pGE / 100Av$$

C : 酸化性化学種の濃度 (mol/m³)

X : 半径方向座標 (m)

t : 時間 (s)

D_a : 酸化性化学種の拡散係数 (m²/s)

E : 吸収線量率 (eV/m²s) {2mGy/hの時, 3.47×10¹⁵eV/m²s}

Av : アボガドロ数

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

$$dC/dX = R_0 / Da \lambda \cdot [1 - \exp(-Da \lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{Da t})]$$

従って、濃度勾配の最大値は $R_0 / Da \lambda$ となる ($t \rightarrow \infty$)。この時の酸化性化学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。

$$\begin{aligned} I_{\text{cath}} &= -nFD \cdot dC/dX \\ &= -nFR_0 / \lambda \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2)$$

I_{cath} : 酸化性化学種によるカソード電流 (A/m^2)

F : ファラデー定数

4.4 結果

酸化性化学種によるカソード電流は4.3による計算から $1.3 \times 10^{-6} A/m^2$ と評価された。従って、仮に1000年間継続して酸化性化学種が供給され続けたとしても、腐食深さは平均1.5 μm 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性化学種の寄与を考える必要はない。

1) G. P. Marsh, A. H. Harker, K. J. Taylor : Corrosion Vol. 45(7), 579-589 (1989).