

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 20
[技術情報室]

腐食メカニズムに基づく 炭素鋼オーバーパックの腐食モデル開発(I)

1993年12月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

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



腐食メカニズムに基づく 炭素鋼オーバーパックスの腐食モデル開発 (1)

本田 明*
井上 邦博**
小畑 政道***

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアシステムの構成要素であるオーバーパックスの腐食挙動を評価するために、腐食メカニズムに基づく腐食挙動評価モデルを開発している。本資料は、現状での炭素鋼オーバーパックスの腐食挙動評価モデルの構成と評価例についてまとめたものである。

全面腐食については、金属表面での電気化学反応速度と溶存酸素の輸送を考慮したモデルを開発した。このモデルでは皮膜の効果を無視するという保守的な仮定を置いていることから1000年で74mmという過大な腐食量が算定された。

また局部腐食が進展しうるのは不動態保持電流以上のカソード電流が酸素還元反応によって供給されうる期間であるとして、局部腐食が進展しうる期間を、ベントナイト中の酸素の輸送に基づき評価した。その結果、局部腐食が実質的に進展しうるのは、ベントナイトが地下水で飽和されるまでの期間と考えられた。開発中の局部腐食進展モデルについては、その構成について示した。

*環境技術開発部 地層処分開発室

**現在、(株)神戸製鋼所

***現在、(株)日本ガイシ

目 次

1. はじめに	1
2. オーバーパックの置かれる環境	1
3. 天然環境における炭素鋼の腐食挙動	3
4. 全面腐食モデル	5
5. 局部腐食モデル	8
6. ま と め	13
7. 今後の研究課題	13

図 一 覧

- 図 1 人工バリアシステムの構成
- 図 2 オーバーパック周囲の温度変化
- 図 3 鉄の電位—pH図 (25°C)
- 図 4 鉄の平均腐食量の pH 依存性 (大気平衡)
- 図 5 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ と Cl^- の濃度を変えて求められた実測腐食図 (50°C)
- 図 6 炭素鋼の平均腐食速度とベントナイトの乾燥密度の関係における実験値とモデルの計算値の比較
- 図 7 処分環境における炭素鋼オーバーパックの腐食速度の経時変化
- 図 8 酸素のない条件での炭素鋼の平均腐食速度と温度の関係 (モデルによる計算値)
- 図 9 局部腐食進展評価モデルにおける局部腐食 (孔食/すきま腐食) サイトのメッシュ図

表 一 覧

- 表 1 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)
- 表 2 分極曲線から求めた速度式の定数 (3.5%NaCl溶液, pH6.5~9.5)
- 表 3 トリチウム水の拡散係数
- 表 4 腐食速度の計算値

1. はじめに

現在、高レベル放射性廃棄物の地層処分の研究が各国でなされている。地層処分におけるバリアシステムの一部として、オーバーパックには主に、放射能レベルの高い一定期間、高レベル放射性廃棄物を封じ込め地下水との接触を防止する機能が期待されている¹⁾。この機能は主に腐食により失われると想定されることから、オーバーパック候補材料の腐食に関する研究がなされている。オーバーパックの材料には主に金属材料が考えられており、炭素鋼、銅、チタン（低合金チタンを含む）、ニッケル基合金等が考えられている²⁾。日本においては、炭素鋼は有力なオーバーパックの候補材料とされており、その腐食寿命を予測するための研究がなされている³⁾。

炭素鋼は、中性の水環境では不動態化し難く、ある程度の速度で腐食する。この腐食速度は不動態化金属ほど小さなものではないが、局部腐食については不動態化金属と比較して、発生する傾向が小さいという利点がある。さらに深い地下の環境は、本来、酸素の乏しい環境であり、そのような環境では炭素鋼の腐食速度は小さくなる。従って、適当な腐食代を設定することにより、炭素鋼オーバーパックは期待される腐食寿命を達成できる。炭素鋼オーバーパックの腐食代を設定するためには、期待される腐食寿命の間の腐食深さを合理的に予測することが必要である。単に室内試験のデータを経験則に従い外挿するだけでは必ずしも十分ではない。炭素鋼の処分環境における腐食メカニズムにより、評価の妥当性が支持されねばならない。

本稿ではオーバーパックの置かれる環境と炭素鋼の天然環境における耐食性について述べた後、腐食メカニズムに基づく寿命予測の方法と現状での予測について述べる。

2. オーバーパックの置かれる環境

腐食(corrosion)とは、金属がそれを取り囲む環境によって、化学的あるいは電気化学的に侵食されることをいう⁴⁾。従ってある金属の腐食挙動を知るためには、まずその材料が置かれる環境について良く知らねばならない。地層処分では、オーバーパックに廃棄物（ガラス固化体）を格納し、オーバーパックの周囲に圧密されたベントナイト（粘土）層を設けて、地下数百mより深い地層に埋設する方法が考えられている。

現在、日本では処分サイトを定めず広く日本の安定な地層を対象に研究を進めており、処

分場の設計も確定していない。従ってオーバーパックの置かれる環境を明確に特定することはできないが、ここでは地層処分の化学的環境に関する研究のこれまでの成果¹⁾に基づき、腐食の観点から、オーバーパックの置かれる環境について述べる。今回の検討の対象とした人工バリアシステムの構成を図1に示す。

2.1 温 度

オーバーパック周囲の温度は、緩衝材の変質防止の観点から 100℃を超えないように考えている³⁾。従って、オーバーパック外面の温度は 100℃からその地層本来の温度（例えば深度1000m付近で50℃程度³⁾）まで経時的に変化すると考えられる。図2⁵⁾にオーバーパック周囲の温度変化の計算例を示す。この計算例では、オーバーパックの周囲の温度はガラス固化体の発熱により処分直後から徐々に上昇し、10年程度で最高温度に達する。その後、時間の経過とともに低下し、最終的には周囲の温度とほぼ等しくなる。

2.2 応 力

オーバーパックに働くと想定される応力には緩衝材の膨潤圧力（数MPa）、水圧、腐食生成物によるオーバーパックの体積膨張に起因する圧力、腐食に伴い発生する水素ガスの圧力および岩圧（最大56MPa 程度）¹⁾がある。

2.3 地下水の化学的条件

一般に日本の地下水は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の陽イオンと塩化物イオン、硫酸イオン、炭酸水素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までの範囲に入る。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により中性から弱アルカリ性となる¹⁾。前述のように現状では特定の化学組成の地下水ではなく、広く日本の一般的地下水を考える必要がある。性能評価の観点から、日本の地下水は4種類に類型化され、それぞれの代表組成が設定された¹⁾。この代表組成の4種類の地下水が緩衝材と接触した後の化学組成（地球化学コードによる計算値）を表1に示す³⁾。

2.4 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、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、処分場閉鎖直後は本来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及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本来の還元性の環境となると考えられる。

2.5 放射線場

オーバーパックの遮蔽機能により、オーバーパック表面の線量当量を 2 mSv/h 以下とすることを考える³⁾。

3. 天然環境における炭素鋼の腐食挙動

天然環境における鉄の腐食に関わる主な電気化学反応を以下に示す。

・アノード反応



・カソード反応



電気的中性の条件を保つために、電荷の授受において反応式(1)で示されるアノード反応は、反応式(2)~(5)で示されるカソード反応とバランスしなければならない。オーバーパックに接触する地下水の pH は中性から弱アルカリ性であり、そのような環境では水素イオン濃度が低いことから、カソード反応は式(4)、(5)のように書かれる。溶存酸素の十分ある環境では、式(4)で表される反応が支配的であり、溶存酸素の殆どない環境では式(5)で表される反応が支配的である。

図3に鉄の電位—pH図を示す⁷⁾。処分環境での pH の範囲(7—11程度)は、この図中に含まれる。図3によれば金属鉄の熱力学的安定領域は、水の安定領域より下にある。これは水自体が鉄に対して酸化剤として働くことを意味する。鉄は、酸素のない環境では水と直接反応して Fe^{2+} と $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を形成する。 Fe_3O_4 はこの図中には示されないが、ほぼ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と似た熱力学安定性を持ち、特に60°C以上では優先的に⁸⁾、直接あるいは(6)式のschikorr反応を経由して生成すると言われる。

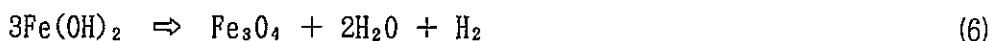


図4に、大気に開放した水中における炭素鋼の平均腐食速度に及ぼす pH の影響を示す⁹⁾。

中性近傍（pH 5—10の範囲）のプラトー部が示すように、このpHの範囲では腐食速度は一定である。このような場合、炭素鋼の腐食は溶存酸素の炭素鋼表面への輸送が律速する。pHが4から10の範囲では、酸素の主要な拡散障壁は固体の腐食生成物である。鉄表面に形成される腐食生成物層を通しての酸素拡散が腐食を律速する場合には、鋼の組成、熱処理などを変えても、腐食生成物層の拡散障壁としての性質が変わらなければ腐食特性には無関係である⁴⁾。

炭素鋼の腐食速度は酸化性物質の供給速度と共に増加するが、金属表面への酸化剤（天然環境では主に溶存酸素）の供給速度が、あるレベルを超えると、腐食速度は急激に低下する。これは炭素鋼が不動態化することによる。環境のpHがある程度高くなると炭素鋼は、わずかの酸化剤でも容易に不動態化する。図4においてpH10以上の領域で腐食速度が低下するのは、この不動態化によるものである。不動態化は全面腐食速度の低下をもたらす。しかし不動態の形成は、塩化物イオンや硫酸イオンのような攻撃性のアニオンが存在する環境では激しい局部腐食をもたらすことがある。金属表面のほとんどが不動態化し、何らかの原因で不動態が破壊され、そこにピットやすきま等の物質輸送が制限される条件が与えられるとアノードとカソードの場所的な分離がおこる。この場合、不動態化した金属表面がカソードとなり、ピットやすきま内部がアノードとなる。アノード内の溶液は溶解した金属イオンの加水分解により酸性化する。さらに電気的中性を保つために塩化物イオン等のアニオンがアノード内に移動してくる。このようにして形成された酸性でアグレッシブなアノード内の液性により不動態化が阻害され局部アノードにおける腐食が維持される。このような腐食では、広いバルクの金属表面で起こるカソード反応が局部アノードに集中するため、その進展速度は大きい。

炭酸イオン（炭酸水素イオンも含む）濃度と塩化物イオン濃度を変えて求められた実測腐食図¹⁰⁾を図5に示す。この図から炭酸イオンは炭素鋼の不動態領域を低pH側に拡大し、塩化物イオンは孔食領域を低電位側に拡大することが分かる。この結果は炭酸イオンが不動態化促進イオンであり、塩化物イオンが不動態破壊型イオンであること¹¹⁾を良く反映している。またこの図に見られるように例えアルカリ側であっても低電位側では全面腐食の形態をとる。これは不動態を維持するためには水以外の酸化剤がある程度必要なことを示している。すなわち炭素鋼は、弱アルカリ性、高炭酸イオン濃度、溶存酸素の存在等の条件が揃えば不動態化し、さらに塩化物イオンが存在すれば局部腐食を起こす可能性がある。従って炭素鋼は局部腐食に対して感受性が低いとは言えるが、局部腐食を免れるわけではない。しかし酸素の供給速度が不動態保持電流以下に低下すれば、局部腐食の駆動力は失われ、また脱不動態化することから局部腐食は停止すると想定される。

また応力/環境の条件が揃えば、炭素鋼も応力腐食割れを発生する。応力腐食割れは一般にその進展速度が極めて大きいため腐食代の概念が成立しない。従って長期の腐食寿命

を要求される構造物では、その構造物が置かれる環境で応力腐食割れを起こす材料の使用を避けるか、防食の処置をしなければならない。狭義の応力腐食割れには含まれないが、高強度鋼は水素脆化を起こすことがある。

微生物が腐食に寄与することは一般に知られている。特に嫌気性の硫酸塩還元菌の寄与が良く指摘される。その他に炭素鋼の腐食に寄与すると想定される細菌には硫黄酸化細菌、鉄酸化細菌、鉄細菌などがあげられる。これらの細菌は好気性である。

4. 全面腐食モデル

4.1 全面腐食モデルの基本構成

まず海外での検討¹²⁾を参考に、炭素鋼オーバーパックの全面腐食を評価する腐食モデルの基本ケースとして、保守的な仮定に基づく均一腐食モデルを作成した。検討した人工バリアの構成及びオーバーパックの置かれる環境は2章に示した。このモデルでは、ベントナイトが完全に地下水で飽和された状態のみを検討の対象としており、初期の不飽和期間は考慮されていない。また、全面腐食による最大侵食深さを評価することを目的として腐食反応に及ぼす皮膜の影響は無視した。ベントナイト中のような中性から弱アルカリ性の環境では、鉄の腐食反応は、(1)のアノード反応による電流と(4)および(5)のカソード反応による電流とがバランスして進行する。酸素によるカソード反応(4)の反応速度はベントナイト中における溶存酸素の拡散に律速されるものとした。したがって、オーバーパック表面での溶存酸素濃度を近似的に0と仮定してベントナイト層中での以下の拡散方程式を解くことにより、酸素の供給速度が与えられ、反応速度が計算される。なお酸素のベントナイトへの吸着はないものとして扱った。

$$\partial C / \partial t = D_a \partial^2 C / \partial X^2 \quad (7)$$

C : 溶存酸素濃度 (g/m³) D_a : 溶存酸素のみかけの拡散係数 (m²/s)

t : 時間 (s) X : 距離 (m)

水の還元反応(5)によるカソード電流および鉄の溶解反応(1)によるアノード電流は、前述のように皮膜の影響を無視して活性化律速を仮定すると、(8)および(9)のような Butler-Volmer型の速度式で記述できる。

$$i_{H_2O} = i_{0, H_2O} \cdot \exp(-n_{H_2O} (1 - \beta'') \cdot F (E - E_{0, H_2O}) / RT) \quad (8)$$

$$i_{Fe} = i_{0, Fe} \cdot \exp(n_{Fe} \beta' \cdot F (E - E_{0, Fe}) / RT) \quad (9)$$

i₀ : 交換電流密度 (A/m²), β : 電荷移動に係わる係数, T : 温度 (K)

F : ファラデー定数(C/mol), R : 気体定数(J/mol·K), n : 電荷移動数
 E_0 : 平衡電位 (V), E : 腐食している金属の電位 (V)

酸素および水の還元によるカソード電流を I_{O_2} , I_{H_2O} とすると, 電荷のバランスから鉄の溶解電流 I_{Fe} との間に(10)の関係が成り立つ。

$$I_{O_2} + I_{H_2O} = I_{Fe} \quad (10)$$

酸素の還元によるカソード電流は(7)式の解で与えられるので、この(10)式を満足する I_{H_2O} および I_{Fe} を与える電位 E が(8), (9)式から決定され、鉄の平均腐食速度が計算される。しかし交換電流密度 i_0 と平衡電位 E_0 を直接に求めることができないため、実際の腐食モデルでは交換電流密度 i_0 に替えて飽和カロメル電極 (SCE) との電位差 0 mV にターフェル直線を外挿した点での電流密度 (i_0') を与え、過電圧 ($E-E_0$) に替えて飽和カロメル電極 (SCE) との電位差を与えることとした。

4.2 入力パラメータの評価

速度式(8), (9)の係数は、窒素ガス雰囲気 (酸素濃度 1 ppm 以下) のグローブボックス内における、脱気した試験溶液中でのアノードおよびカソード分極測定により求めた。試験溶液は、0.035~3.5% NaCl 水溶液を使用した (NaOH により pH を 6.5~10 に調整)。この試験溶液を用いたのは、安定な皮膜の生成を妨げる塩化物の水溶液 (海水レベルまでの塩化物濃度を想定した) とするとともに試料電極表面での固体塩析出による反応抵抗の増加を避けることにより、平均腐食速度として可能な限り大きな値が算定されるようにするためである。試験片は、S20C (JISG4051) 鍛鋼材から機械加工で切り出した旗状の試験片 (10×10×1 t mm) を使用し、前処理として、乾式研磨 (エメリー紙 #1000)、アセトン脱脂を施して試験に供した。分極速度は 100 mV/min. とし、気相中で生成する初期皮膜の除去のため、-1300 mV vs SCE で 2 分間のカソード処理を実施した。分極曲線上のターフェル直線部での勾配 (b_c 、 b_a) から、以下の式(11)に従い電荷移動に係わる係数を評価した。

$$n_{H_2O}(1-\beta'') = 2.303 \cdot RT/b_c \cdot F, \quad n_{Fe}\beta' = 2.303 \cdot RT/b_a \cdot F \quad (11)$$

また前述のように、飽和カロメル電極 (SCE) との電位差 0 mV にターフェル直線を外挿し、電流密度 (i_0') を求めた。測定データの一例を表 2 に示す。直線部の読み取り誤差等に基づくバラツキは認められたが pH 約 9.5 以下では、G.P.Marsh らの報告¹²⁾ と一致した傾向を示した。

ベントナイト中での溶存酸素の拡散係数は現状では測定例はないが、自由水中では溶存酸素と水の拡散係数はほぼ等しいため、人工海水で飽和したベントナイト (クニゲル V 1)

中におけるトリチウム水の拡散係数と同じと考え、以下の実験式をもとに推定した。

$$D_a = 3.6 \times 10^{-9} \cdot \exp(-1.2\rho)$$

ρ : ベントナイトの乾燥密度 (g/cm³)

上式は常温 (25°C) での式であり、アレニウス型の温度依存性を示すものとして温度補正を行った (活性化エネルギーは、3740cal/mol とした¹³⁾)。温度補正を行ったみかけの拡散係数 (50, 70, 90°C) を表 3 に示す。地下水中の塩濃度がより小さい場合には拡散係数はより小さくなるが、保守側の評価となるのでこの値をそのまま用いることとした。

4.3 モデルによる評価結果および検討

圧密ベントナイト中 (厚さ 6 mm) で実施した腐食試験¹⁴⁾ で得られた平均腐食速度とモデルによる計算値を図 6 に示す。腐食速度の密度依存性は類似しているが、腐食速度の値は、モデルの保守側の仮定を反映して過大評価されている。

実際の人工バリアを想定して、図 1 に示した乾燥密度 1.8g/cm³ 厚さ 1 m の圧密ベントナイト中での平均腐食速度と腐食電位を計算した結果 (定常状態での値) を表 3 に示す。本計算ではベントナイト中での温度勾配は考慮せず、ベントナイト外側では溶存酸素濃度は一定 (8 ppm) とした。この場合には、厚いベントナイト層のために溶存酸素の供給が抑制され、腐食量のほとんどは水の還元反応によるものとなっている。酸素の寄与によるカソード電流は経時的に減少し、90°C では約 10 年ではほぼ定常となり 5×10^{-5} A/m² 以下となった (図 7)。

酸素の寄与分を無視して、実験により求められたアノード反応とカソード反応の Butler-Volmer 型の速度式を等しいと置いて腐食速度を求めた。この腐食速度と温度の関係を図 8 に示す。図 8 より、この腐食速度はアレニウス型の温度依存性を示すと推定された。図 8 に示す 3.5% NaCl 溶液中での腐食速度と温度の関係を最小二乗法によりアレニウス型の式に整理すると式(12)のようになる。

$$K = 19.5 \exp(-1.54 \times 10^4 / RT) \quad (12)$$

K : 平均腐食速度 (mm/y), R : 気体定数 (J/mol · K), T : 温度 (K)

オーバーパックに期待する寿命を 1000 年として、温度解析データからオーバーパック周囲の温度が 90, 70, 50°C の期間を各々 50, 250, 700 年間とすると、酸素の寄与分は極めて少ないことから無視して、式(12)より腐食量は 74 mm と算定された。

4.4 水素発生型腐食と水素の蓄積

酸素のない水溶液環境では炭素鋼は水素発生型の腐食を受ける。ベントナイト中の水素

拡散速度に対応する腐食速度(0.03-0.8 $\mu\text{m}/\text{y}$)は、脱気中性環境での腐食速度 (10 $\mu\text{m}/\text{y}$)より遙かに小さいことから、オーバーパック/ベントナイト界面に水素が蓄積し、水素分圧が上昇すると想定される⁶⁾。

一方水素分圧の上昇とともに式(3)及び式(5)で示される水素発生反応の平衡電位 (式(3)と式(5)は熱力学的には同じ平衡電位を示す) は卑側にシフトする。従って水素分圧が上昇すると水が分解して水素を発生する反応と以下の(13)及び(14)式で示されるような金属鉄が水酸化第一鉄やマグネタイトになる反応との平衡電位の電位差が小さくなる。



このような場合、アノード反応とカソード反応の分極も小さくなることから、腐食速度も小さくなると想定される。式(13)あるいは式(14)で示される反応が平衡状態になる水素分圧以上にオーバーパック周囲の水素分圧が上昇した場合には、熱力学的に水は金属の鉄に対して酸化剤として働かなくなり水素発生型の腐食は停止する。このような状態になるのに必要な最小の水素分圧を以下の仮定のもとに算定した。腐食反応としては式(13)および式(14)を考慮した。ここでは簡単のため温度は25℃とした。また水素ガスのフガシティー係数は1とし、水の活量は1とした。

上記仮定のもとに算定した”水素発生型腐食が停止する水素分圧”は、式(13)を仮定すると約140atmであり、式(14)を仮定すると630atmである。鉄の腐食反応が全て(13)の反応を経由して進行し、マグネタイトを直接生成する式(14)の反応が起こらないのであれば、水素分圧が約140atmまで上昇すれば腐食は停止する。しかし式(14)で示されるように鉄が腐食してマグネタイトが直接生成する場合には約630atm程度まで水素分圧が上昇する可能性がある。詳細はAppendixに示す。

5. 局 部 腐 食 モ デ ル

5.1 局 部 腐 食 進 展 期 間 評 価 モ デ ル

5.1.1 局 部 腐 食 進 展 期 間 評 価 モ デ ル の 概 要

不動態破壊型の局部腐食が維持されるためには、不動態保持電流を上回るカソード電流を流しうるだけの水以外の酸化剤の供給が必要である。天然水中では溶存酸素が、この酸化剤としての役割を果たす。

一方、処分の環境ではオーバーパックは圧縮ベントナイトに取り巻かれており、この

オーバーパック表面での溶存酸素フラックス（オーバーパック表面での酸素消費速度）は、 I_{pass} 相当として、オーバーパック表面での境界条件を(18式のように設定した。

$$-De \cdot \partial C / \partial r = I_{pass} \cdot M / n F \quad (18)$$

De : 酸素の実効拡散係数 (m^2/s)

I_{pass} : 不動態保持電流 (A/m^2)

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、 $1 \times 10^{-4} A/m^2$ （コンクリート中での値）とした¹⁵⁾。また、ベントナイトの外側境界では酸素濃度一定の境界条件を与えた。初期条件は、全領域で酸素濃度一定（大気下での飽和濃度）とし、(17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。

酸素のみかけの拡散係数 : $1.2 \times 10^{-9} (m^2/s)$

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

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)

大気下での飽和溶存酸素濃度 (25°C) : 8 (g/m^3)

5.1.3 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。この期間はオーバーパックに期待されている腐食寿命（数百年以上）や圧縮ベントナイトが飽和に至るまでの期間（百年程度）と比較して極めて短い。すなわち、この計算結果は圧縮ベントナイトが地下水で飽和してしまえば局部腐食の進展を考慮する必要はほとんどなく、局部腐食の進展しうる期間は、ほとんど圧縮ベントナイトが飽和に至るまでの期間に対応することを示している。

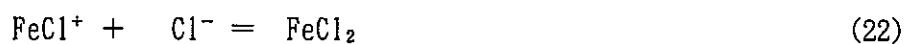
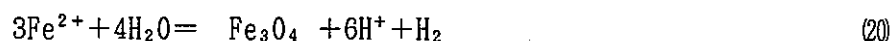
5.2 局部腐食進展速度評価モデル¹⁶⁾

腐食メカニズムに基づく局部腐食進展速度評価モデルは、国際的に最も進んでいる局部腐食進展速度評価モデルのひとつである、Harwell研究所の“CAMLE”¹⁶⁾を改良して使用することとし、現在その改良を委託研究で実施している。ここでは局部腐食進展速度評価モデル“CAMLE”の概要について述べる。

局部腐食進展速度評価モデル“CAMLE”はすきま腐食・孔食の進展速度を予測する腐食モデルである。このモデルでは、孔食（すきま腐食）は図9に示すように平行な側壁を持つスロットとして扱われ、以下の仮定に基づいている。

- ① 孔食外側の金属表面は不動態皮膜に覆われており、そこでは孔食を成長させるのに十分なカソード電荷が生成する（孔食の成長はカソード側の制限は受けない）。また孔食外側でのカソード電荷の移動抵抗は無視できる。
- ② 孔食内のいかなる化学的・電気化学的変化も金属の外部電位には影響を与えない。
- ③ 孔食内の溶液は脱気されている。
- ④ 孔食内のカソード反応速度は無視できる。従ってアノード溶解反応のみが孔食内の溶液組成と電位勾配に影響を与える。
- ⑤ 2次元のモデルである。
- ⑥ 電解質は静止している。
- ⑦ 腐食の進展速度は、イオンの移動速度と比較して極めて遅いため、腐食界面が動く効果は無視した。
- ⑧ 希薄溶液の理論が適用される。

7種の水溶性化学種(Fe^{2+} , FeOH^+ , Na^+ , Cl^- , FeCl^+ , H^+ , OH^-)がこのモデルでは考慮されている。固相については FeCl_2 と Fe_3O_4 を考慮した。以上の化学種について以下の化学平衡が考慮されている。



電気化学反応とその反応速度については、孔食内の溶液は FeCl_2 で飽和しているものと想定されることから、 FeCl_2 で飽和した溶液中でアノード分極測定を行い、そのアノード分極データを孔食内の鉄の溶解速度として用いた。孔食内の壁面の溶解速度は式(24)、(25)のように電位の関数として示される。孔食内の鉄の溶解速度と孔食内の電位降下より計算される。

$$E > -500\text{mV}(\text{SCE}) \quad i = i_A + KE \quad (24)$$

$$E \leq -500\text{mV}(\text{SCE}) \quad i = i_0 \exp[\alpha F(E - E_0)/(RT)] \quad (25)$$

i : アノード溶解電流密度(A/m^2)

i_0 : 交換電流密度(A/m^2)

E_0 : アノード溶解反応の平衡電位(mV/SCE)

- E : 局所的な電極電位 (mV/SCE)
 F : Faraday 定数 (C/mol)
 R : 気体定数
 T : 絶対温度 (K)
 α : 電荷移動度係数
 i_A : (25)式による -500mV(SCE) での i
 K : 液抵抗の逆数

孔食の成長は、式(26)に示す質量保存の方程式により記述される。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + \frac{z_i D_i}{RT} \nabla (C_i \nabla \phi) + R_i \quad (26)$$

- C_i : 化学種 i の濃度
 D_i : 化学種 i の拡散係数
 z_i : 化学種 i の価数
 R_i : 化学種 i の生成・消滅速度
 ϕ : 系の静電ポテンシャル

ここで静電ポテンシャル ϕ は式(27)のPoisson の方程式で示される。

$$\nabla^2 \phi = \rho / \varepsilon \quad (27)$$

- ρ : 空間電荷密度
 ε : 電解質溶液の誘電率

水の誘電率 ε は80であるから、 ε^{-1} は電気的中性条件からの逸脱を極めて速やかに修復する力が働くのに十分な大きさを持つ。この力は電荷の勾配を、拡散に伴う電荷勾配形成より遙かに短い時間で動かす。それゆえPoisson の方程式は式(28)の局所的な電気的中性の式で置き換えることができる。

$$\sum z_i C_i(x) = 0 \quad (28)$$

式(26)の質量保存の方程式群を解くために、質量保存の方程式群を無次元化し、方程式を加減することで、化学反応の項を消去する。化学反応の項が消去された方程式群を数値計算により解くことにより食孔あるいは腐食すきまの形状を算定し、進展速度を評価する。

6. ま と め

全面腐食についてはアノード反応として鉄の溶解反応を、カソード反応として酸素の還元反応と水の還元反応を考慮したモデルを作成した。鉄の溶解反応と水の還元反応は活性化律速にあるとしてButler-Volmer 型の速度式で表し、その速度式のパラメータを分極測定により求めた。酸素の還元反応は溶存酸素の輸送が律速するとして、圧縮ベントナイト中の溶存酸素の拡散を評価することにより酸素の還元反応の速度を評価した。なお溶存酸素の拡散係数としてトリチウム水の拡散係数を準用した。これらの反応の速度式を電荷バランスの条件のもとで連立させて解くことにより炭素鋼オーバーパックの全面腐食量を1000年で74mmと評価した。このモデルでは皮膜の効果を無視するという保守的な仮定を置いているため、かなり過大な値となった。また腐食にともない発生する水素がベントナイトにより、その輸送が制限され蓄積する場合の水素分圧の上限値を、水が鉄に対して酸化剤として働かなくなる水素分圧と仮定して、熱力学的に評価した。腐食生成物として $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を仮定した場合には140atmと、腐食生成物として Fe_3O_4 を仮定した場合には630atmとそれぞれ評価された。

局部腐食については、局部腐食の進展しうる期間を、不動態保持電流以上のカソード電流を流せるだけの酸素のフラックスが維持される期間として、ベントナイト中の酸素の拡散を評価することにより決定した。その結果、実際の処分環境で局部腐食が進展しうる期間は、ほぼベントナイトが地下水で飽和されるのに必要な期間であることがわかった。局部腐食の進展挙動については、質量保存の方程式を支配方程式とする腐食モデルを開発している。

7. 今 後 の 課 題

7.1 全面腐食モデルに関する今後の課題

水で飽和した粘土中の炭素鋼の平均腐食速度を評価するモデルを開発し、オーバーパックの腐食代を試算した。本モデルは、保守的な前提条件に基づき、過度に大きな腐食速度を与えるものであり、皮膜の影響等を考慮した、より現実的なモデルに改良することが今後の課題である。この場合、皮膜の存在下での不均一腐食の影響を考慮しなければならないが、現状では水の還元による腐食における腐食の不均一化についての定量的な研究例はほとんどなく、今後検討が必要である。

7.2 局部腐食モデルに関する今後の課題

局部腐食進展期間評価モデルにおける今後の課題は、不飽和圧縮ベントナイト中での酸素の輸送過程をモデル化することと、重要な入力パラメータである不動態保持電流密度を圧縮ベントナイト中で測定することである。

現状の局部腐食進展速度評価モデル“CAMLE”は、保守的にカソード反応による抑制要因とピット外側における物質移動制限による抑制要因を無視したモデルであり、過度に大きな腐食速度を与える。このような抑制要因を考慮した、より現実的なモデルに改良することが今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) 動力炉・核燃料開発事業団, 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書, PNC TN1410 92-081(1992).
- 2) 石川 博久, 本田 明, 鶴留 浩二, 井上 邦博, 小畑 政道, 佐々木 憲明, 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).
- 3) 石川 博久, 本田 明, 鶴留 浩二, 井上 邦博, 小畑 政道, 佐々木 憲明, 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, PNC TN8410 92-139(1992).
- 4) H. H. Uhlig, R. W. Revie, (松田 精吾他訳), 腐食反応とその制御(第3版), 産業出版, (1989).
- 5) 五月女 敦, 藤田 朝雄, 原 啓二, 納多 勝, 地層処分場の熱的安定性, PNC TN1410 92-054 (1992).
- 6) J. P. Simpson, Experiments on Container Materials for Swiss High-level Waste Disposal Projects PartIV, NAGRA Technical Bericht 89-19(1989).
- 7) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA.
- 8) V. J. Linnenbom, J. Electrochem. Soc. 105, 322(1958).
- 9) G. W. Whitman, R. P. Russel and V. J. Altieri, Ind. Engng Chem. 16, 665(1924).
- 10) G. P. Marsh, I. D. Bland and K. J. Taylor, Br. Corros. J. 23, 159(1988).
- 11) 腐食防食協会編, 腐食防食便覧, 9, 日刊工業新聞社(1986).
- 12) G. P. Marsh and K. J. Taylor, Corros. Sci. 28, 289-320(1988).
- 13) B. Case, Electrochimica Acta. 18, 293(1973).
- 14) H. Ishikawa, A. Honda and N. Sasaki, Proc. of NACE Conf. on 'Life Prediction of

Corrodible Structures' Hawaii(1991).

15) G.P.Marsh, NSS/R129.9(1988).

16) S.M.Sharland and G.P.Marsh, Proc. of NACE Conf. on 'Life Prediction of Corrodible Structures', Cambridge(1991).

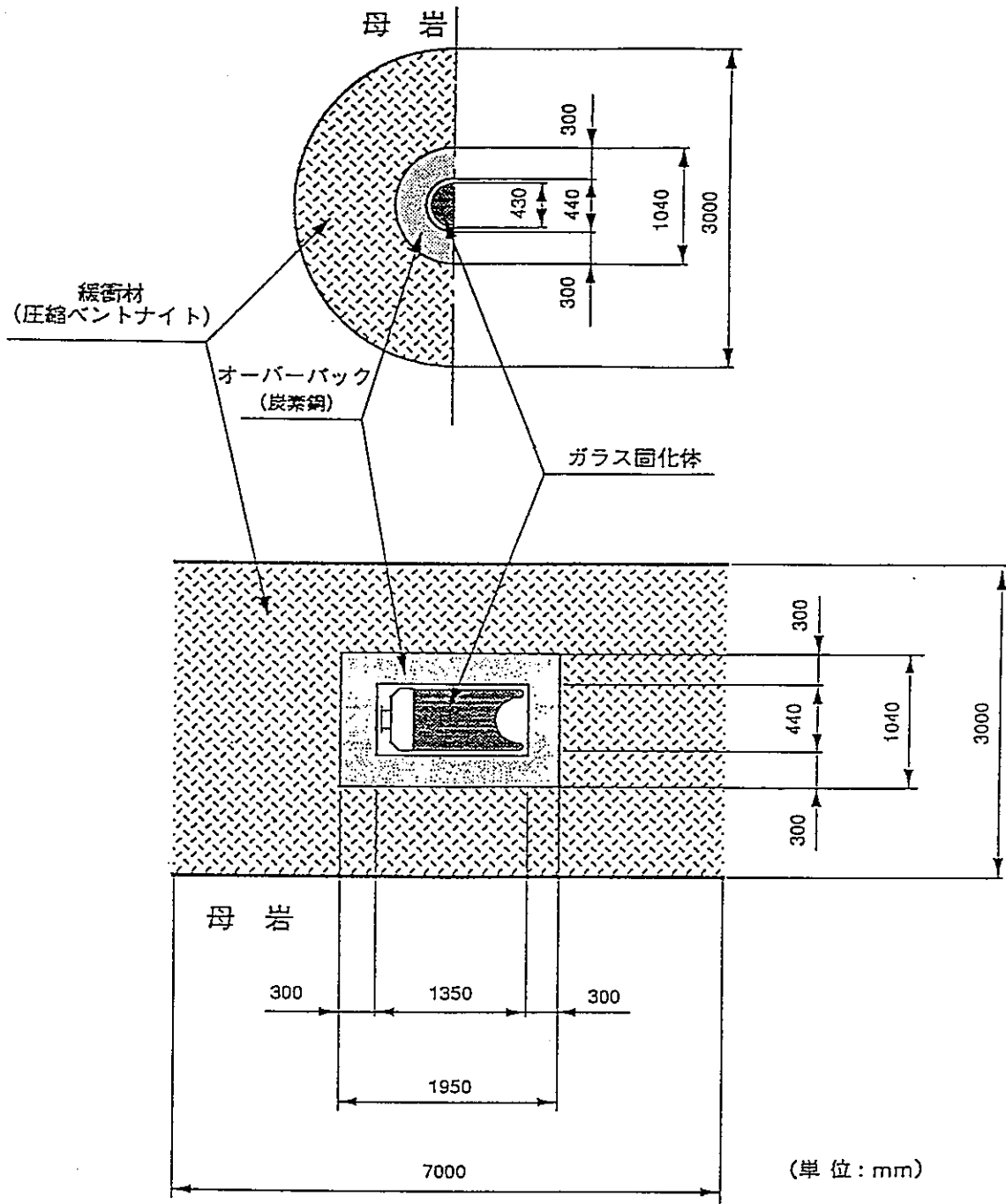


図1 人工バリアシステムの構成¹⁾

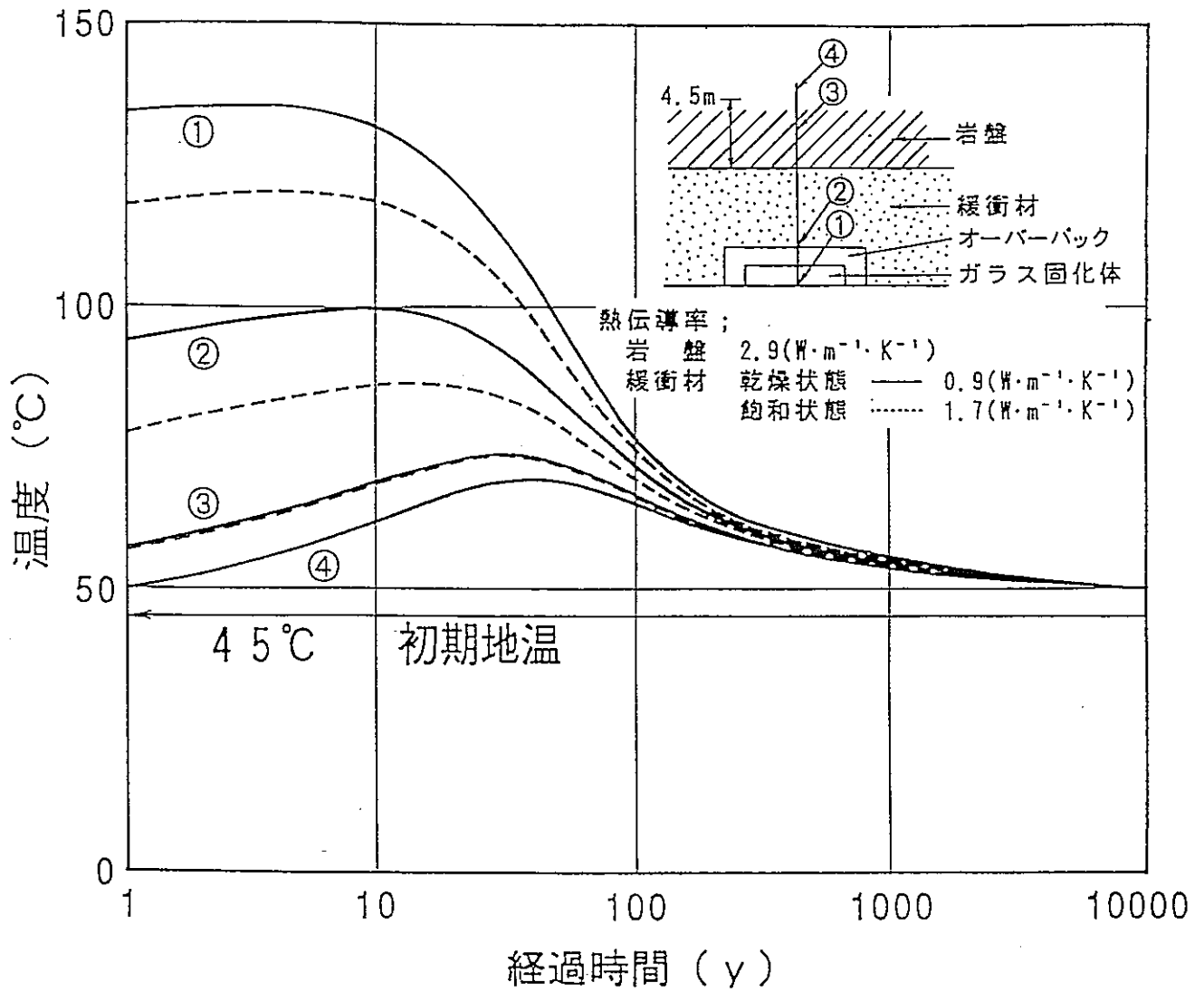


図2 オーバーバック周囲の温度変化の計算例⁵⁾

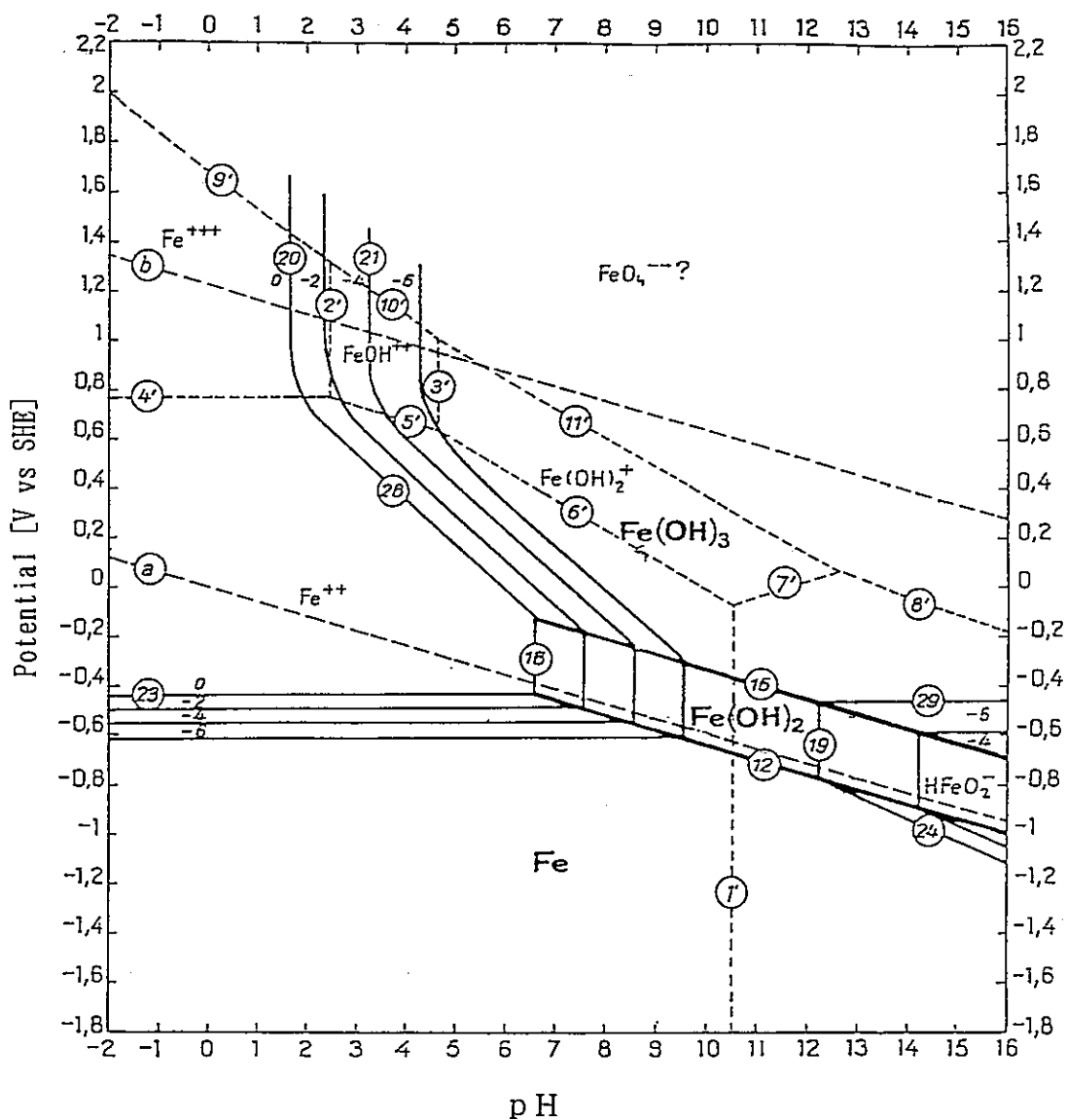


図3 鉄の電位-pH図 (25°C) 7)

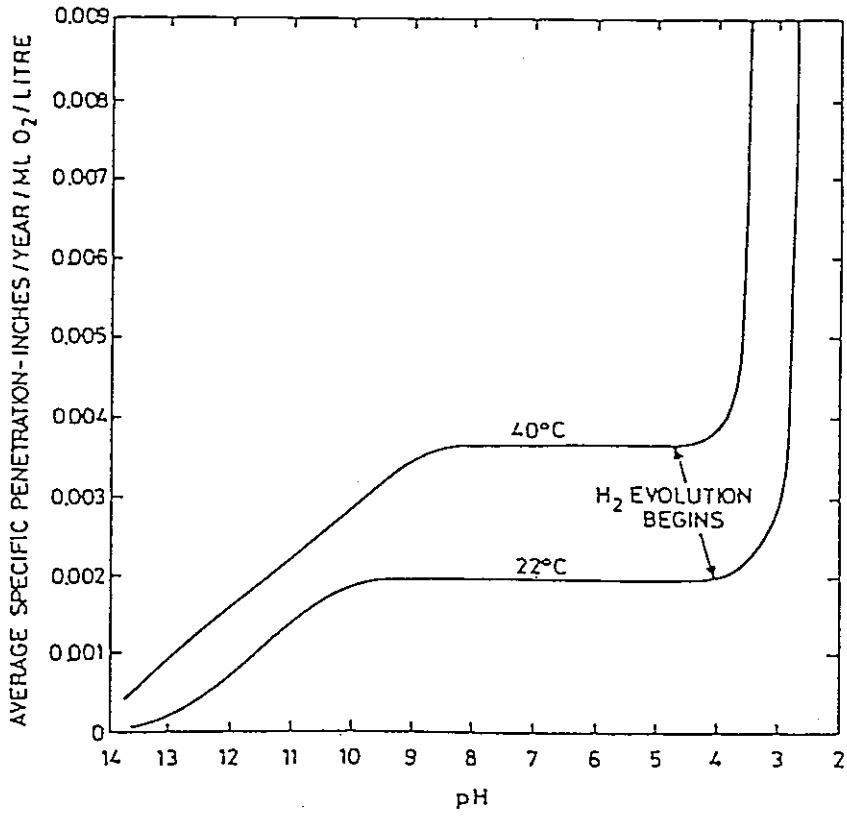
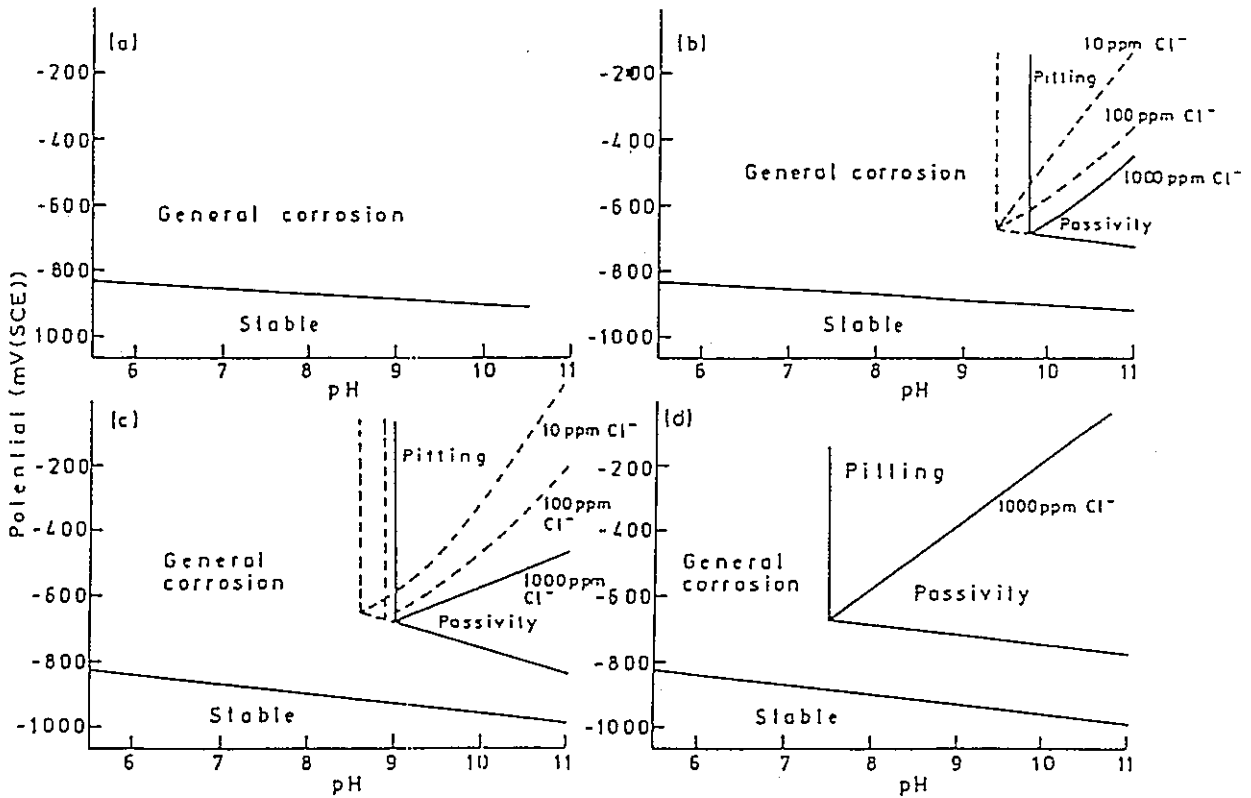


図4 鉄の平均腐食量のpH依存性(大気平衡)⁹⁾



a 0.0001M $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$; b 0.001M $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$; c 0.01M $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$; d 0.1M $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

図5 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ と Cl^- の濃度を変えて求められた
実測腐食図 (50°C)¹⁰⁾

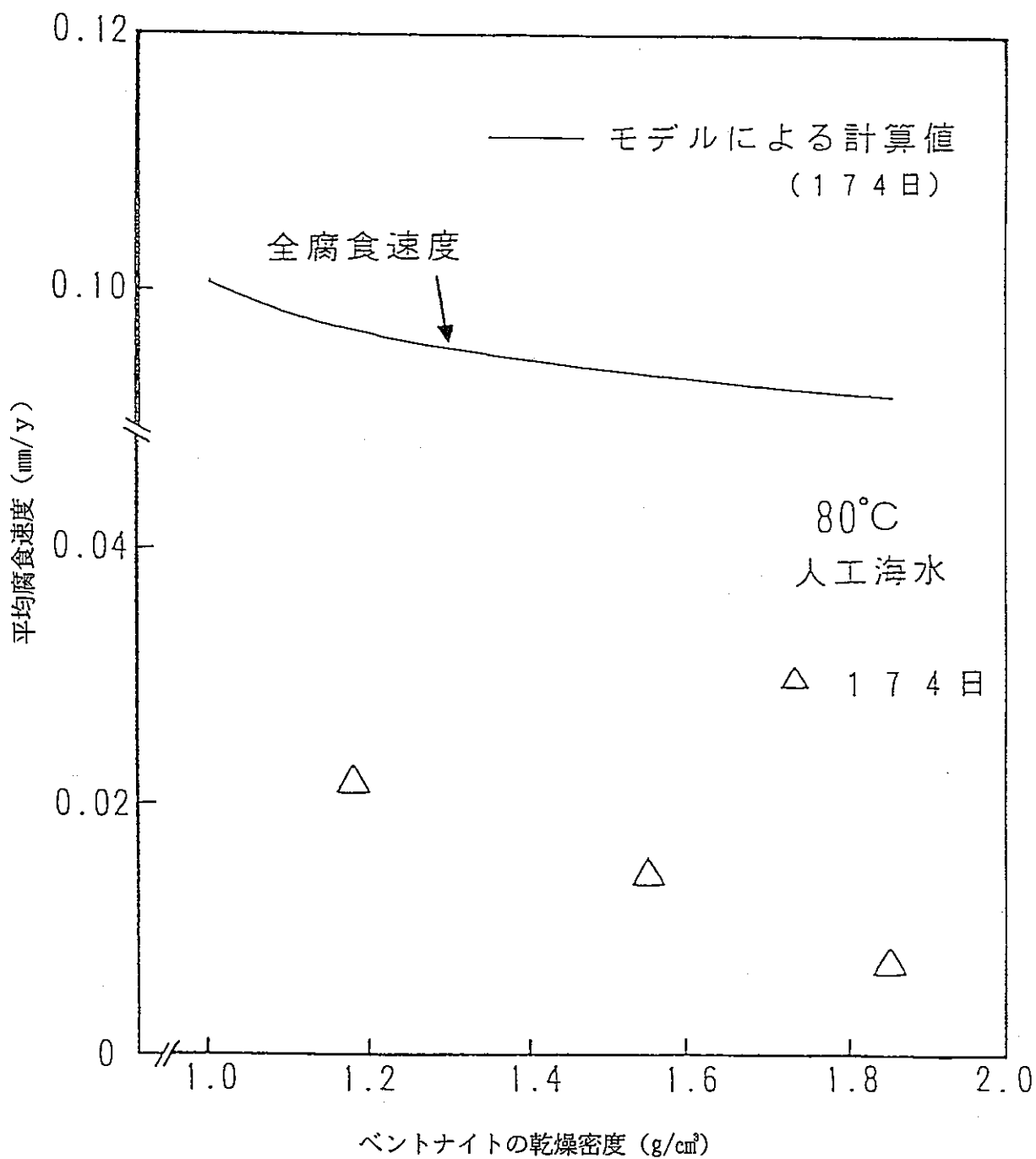
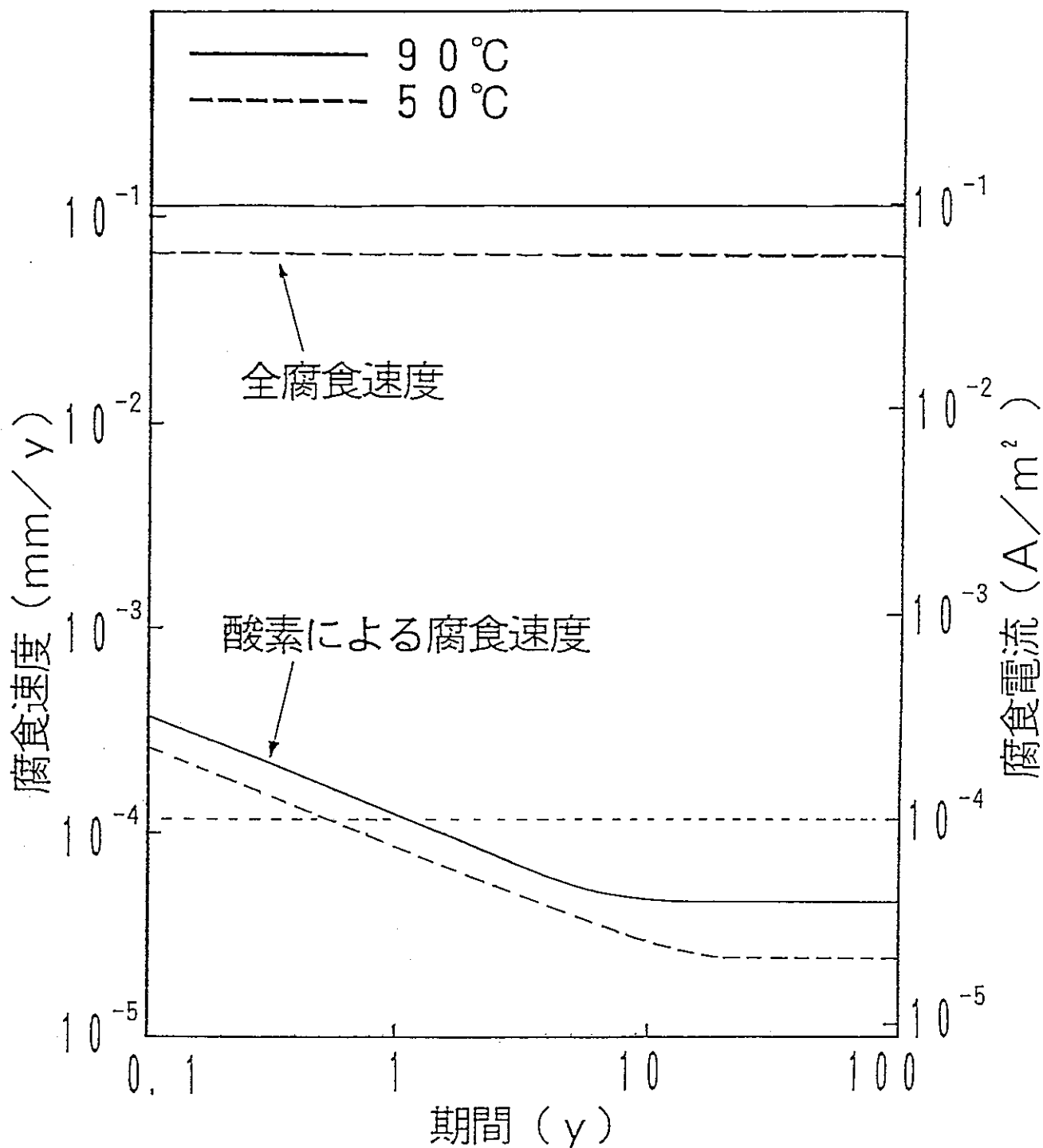


図6 炭素鋼の平均腐食速度とベントナイトの乾燥密度の関係における実験値とモデルの計算値との比較



ベントナイト層の厚さ ; 1 m
 密度 ; 1.8 g/cm³
 ベントナイト外側境界
 での溶存酸素濃度 ; 8 ppm

図7 処分環境における炭素繊維オーバーパックの腐食速度の経時変化 (モデルによる計算値)

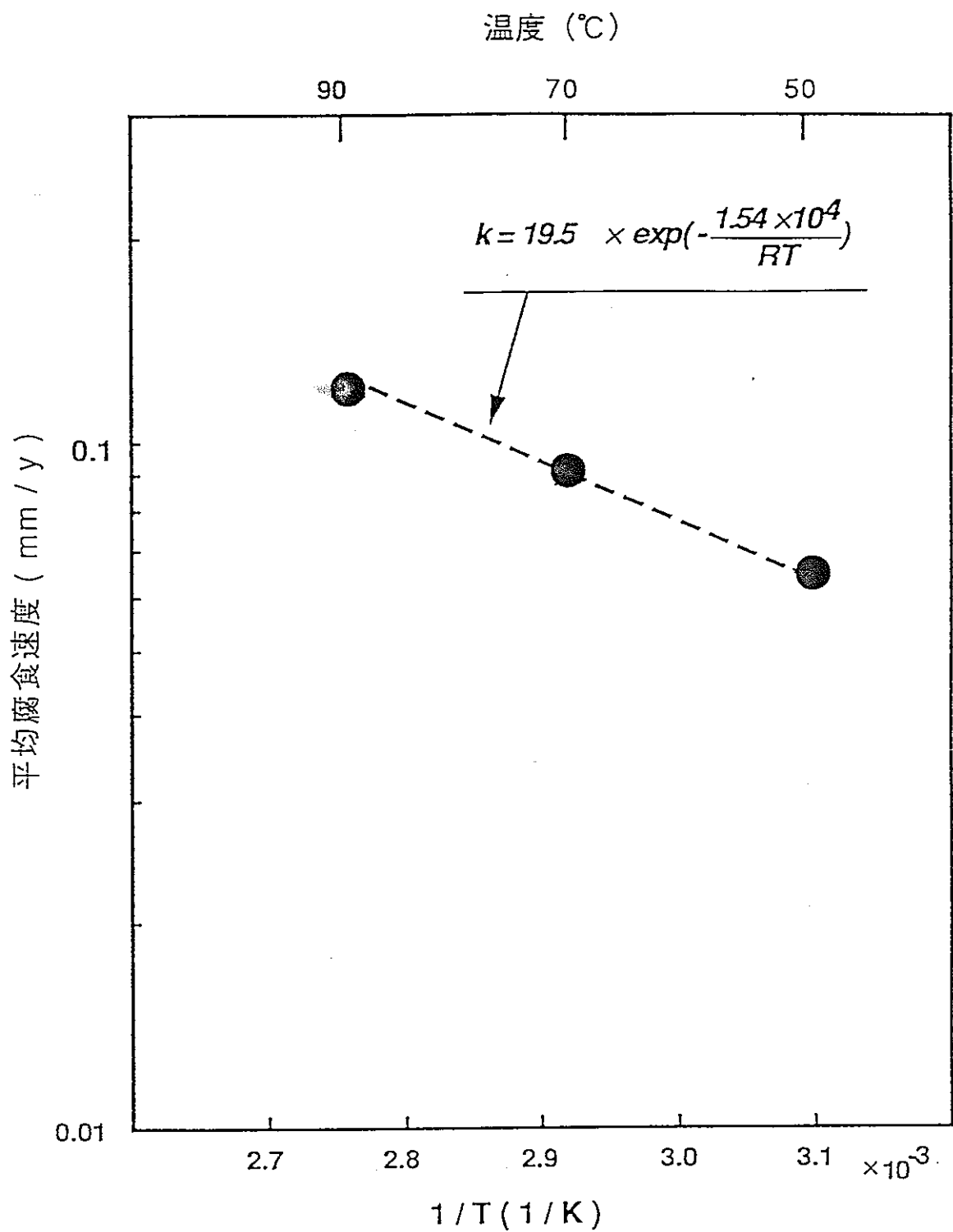


図8 酸素のない条件での炭素鋼の腐食速度と温度の関係
(モデルによる計算値)

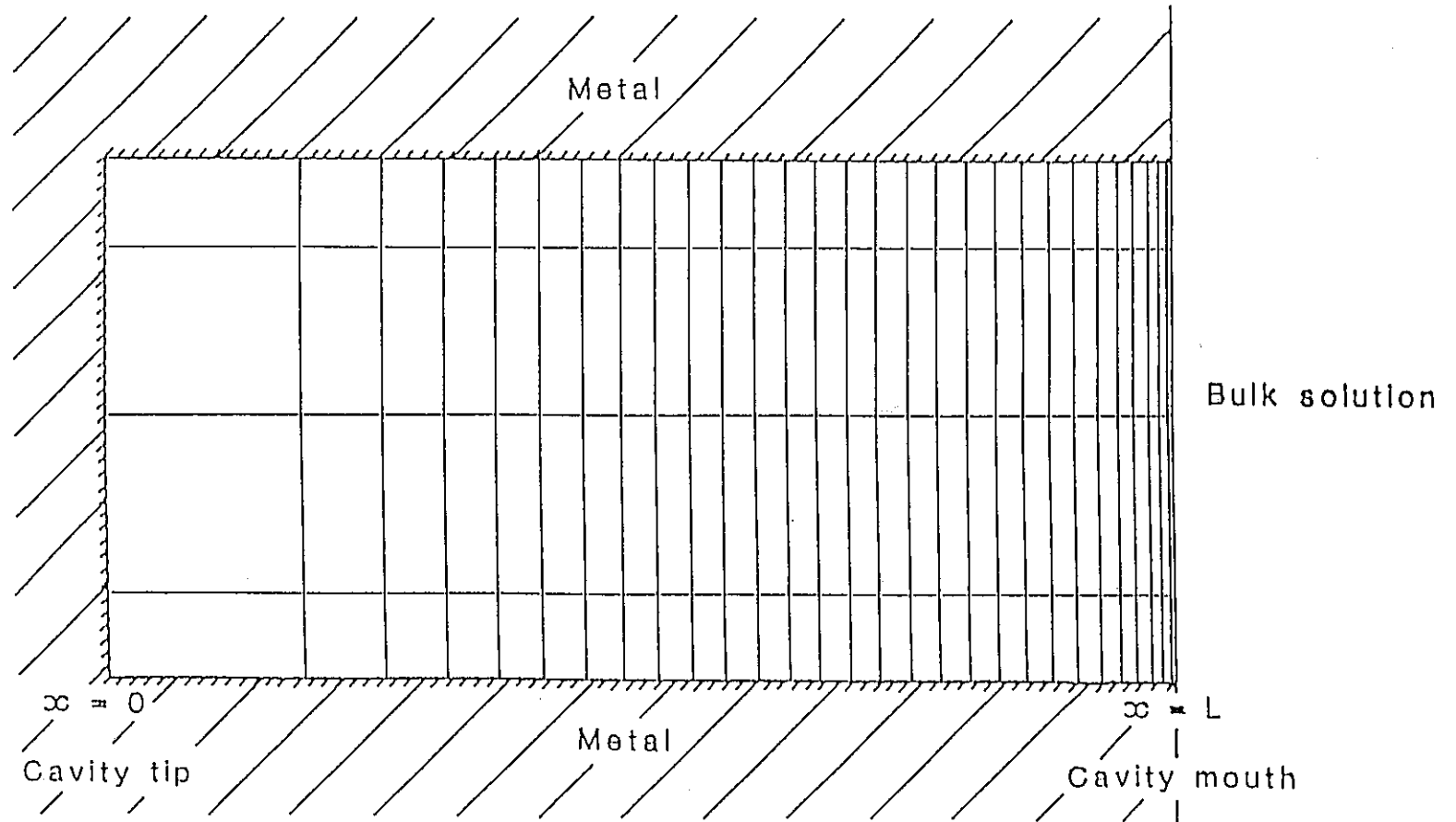


図9 局部腐食進展速度評価モデルにおける局部腐食（孔食／すきま腐食）サイトのメッシュ図

表1 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³⁾ (地球化学コードによる計算値)

(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 Eh	10.3 -0.40 (V)	8.1 -0.31 (V)	7.9 -0.30 (V)	7.2 -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) Fe(II) _T Fe(III) _T	6.2 × 10 ⁻⁵ 5.7 × 10 ⁻⁵ 5.4 × 10 ⁻⁶	8.3 × 10 ⁻⁴ 8.3 × 10 ⁻⁴ 2.2 × 10 ⁻¹¹	1.7 × 10 ⁻¹⁵ 1.7 × 10 ⁻¹⁵ 2.9 × 10 ⁻²⁸	3.4 × 10 ⁻¹⁶ 3.4 × 10 ⁻¹⁶ 3.5 × 10 ⁻³⁰
C(total) CO ₃ ²⁻ HCO ₃ ⁻ H ₂ CO ₃	2.5 × 10 ⁻² 1.3 × 10 ⁻² 7.3 × 10 ⁻³ 6.0 × 10 ⁻⁷	1.9 × 10 ⁻¹ 1.6 × 10 ⁻³ 1.3 × 10 ⁻¹ 1.8 × 10 ⁻³	4.9 × 10 ⁻² 1.4 × 10 ⁻⁴ 1.6 × 10 ⁻² 3.5 × 10 ⁻⁴	7.1 × 10 ⁻² 1.1 × 10 ⁻⁴ 5.0 × 10 ⁻² 4.5 × 10 ⁻³
S(total) S(-II) _T S(-VI) _T	1.2 × 10 ⁻⁴ 5.8 × 10 ⁻¹¹ 1.2 × 10 ⁻⁴	5.3 × 10 ⁻¹¹ 5.3 × 10 ⁻¹¹ 2.7 × 10 ⁻¹³	3.0 × 10 ⁻² 3.0 × 10 ⁻² 6.1 × 10 ⁻⁵	3.0 × 10 ⁻² 2.7 × 10 ⁻² 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。

表2 分極曲線から求めた速度式の定数 (3.5%NaCl溶液、pH 6.5~9.5)

温度 (°C)	$n_{H_2O} (1 - \beta'')$ (-)	$i_{0'}'_{H_2O}$ (A/m ²)	$n_{Fe} \beta'$ (-)	$i_{0'}'_{Fe}$ (A/m ²)
50	0.50	2.6×10^{-8}	0.93	3.5×10^{10}
70	0.52	5.4×10^{-8}	1.14	2.5×10^{12}
90	0.51	3.1×10^{-7}	1.47	7.0×10^{14}

表3 トリウム水のみかけの拡散係数
(ベンタイト密度1.8g/cm³)

温度 (°C)	みかけの拡散係数 (m ² /s)
50	7.6×10^{-10}
70	1.1×10^{-9}
90	1.4×10^{-9}

表4 腐食速度の計算値

温度 (°C)	腐食電位 (mV vs SCE)	腐食速度 (mm/y)
50	- 813	0.064
70	- 806	0.091
90	- 777	0.12

Appendix 水素発生型腐食の停止する水素分圧の計算

式(1)あるいは式(2)で示される反応が平衡状態にある水素分圧以上にオーバーパック周囲の水素分圧が上昇した場合には、水の還元や水素イオンの還元をカソード反応とする鉄の腐食反応（水素発生型腐食）は進行しない。このような状態になるのに必要な最小の水素分圧を以下の仮定のもとに算定した。腐食生成物としては $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 Fe_3O_4 を考えた。ここでは簡単のため温度は 25°C とし、水素ガスのフガシティー係数は1とした。また水の活量も1とした。鉄の腐食反応に関与する化学種の標準生成自由エネルギーは表1の値を用いた。



まず、反応(1)について考える。すなわち腐食生成物として $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を考える。式(1)の反応が標準状態にある場合、反応の標準自由エネルギー $\Delta G^0_{r,1}$ は式(3)で示される。

$$\Delta G^0_{r,1} = \Delta G^0_{f\text{Fe}(\text{OH})_2} + \Delta G^0_{f\text{H}_2} - \Delta G^0_{f\text{Fe}} - 2 \Delta G^0_{f\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

$\Delta G^0_{f,x}$: 化学種 x の標準生成自由エネルギー

表1から $\Delta G^0_{r,1}$ は式(4)のように算定される。

$$\Delta G^0_{r,1} = -1.224 \times 10^4 \text{ (J)} \quad (4)$$

一方、式(1)の反応が熱力学的に進行しない条件は、式(5)に示される。

$$\Delta G_{r,1} = \Delta G^0_{r,1} + RT \ln Q_1 \quad (5)$$

$$\geq 0 \quad (\text{J})$$

Q₁ : 反応(1)の平衡定数

R : ガス定数 8.31 (J/mol·K)

T : 温度(K)

ここで $\ln Q_1$ は式(6)で示される。

$$\ln Q_1 = 2.303 \log \left[\frac{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2} (P_{\text{H}_2})}{(a_{\text{Fe}}) \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^2} \right] \quad (6)$$

a_x : 化学種 x の活量

P_{H_2} : 水素分圧(atm)

ここで $a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$ 、 a_{Fe} 、 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ は1であるから式(6)は式(7)のように変形される。

$$\ln Q_1 = 2.303 \log [(P_{\text{H}_2})] \quad (7)$$

よって(1)の反応が熱力学的に進行しない条件は、式(4)、(5)および(7)より

$$\Delta G_{r1} = -1.224 \times 10^4 + 2.303RT \log [(P_{H_2})] \quad (8)$$

$$\geq 0 \quad (J)$$

式(8)より式(1)の反応が熱力学的に進行しない条件は(9)のようである。

$$1.224 \times 10^4 \leq 2.303RT \log [(P_{H_2})] \quad (9)$$

式(9)の条件は式(10)のように書くことができる。

$$P_{H_2} \geq 140 \quad (10)$$

式(10)より、水素分圧が約140atm以上になると式(1)の鉄の腐食反応は進行することはない。

次に反応(2)について考える。すなわち、腐食生成物として Fe_3O_4 を考える。式(2)の反応の標準自由エネルギー ΔG^0_{r2} は式(11)で示される。

$$\Delta G^0_{r2} = \Delta G^0_{fFe_3O_4} + 4 \Delta G^0_{fH_2} - 3 \Delta G^0_{fFe} - 4 \Delta G^0_{fH_2O} \quad (11)$$

ΔG^0_{fx} : 化学種 x の標準生成自由エネルギー

表 1 から ΔG^0_{r2} は式(12)のように算定される。

$$\Delta G^0_{r2} = -6.388 \times 10^4 \quad (J) \quad (12)$$

一方、式(2)の反応が熱力学的に進行しない条件は、式(13)に示される。

$$\Delta G_{r2} = \Delta G^0_{r2} + RT \ln Q_2 \quad (13)$$

$$\geq 0 \quad (J)$$

Q1 : 反応(1)の平衡定数

R : ガス定数 8.31 (J/mol · K)

T : 温度(K)

$\ln Q_2$ は式(14)で示される。

$$\ln Q_2 = 2.303 \log [(a_{Fe_3O_4}) (P_{H_2})^4 / (a_{Fe})^3 \cdot (a_{H_2O})^4] \quad (14)$$

a_x : 化学種 x の活量

P_{H_2} : 水素分圧(atm)

ここで $a_{Fe_3O_4}$, a_{Fe} , a_{H_2O} は1であるから式(14)は式(15)のように変形される。

$$\ln Q_2 = 2.303 \log [(P_{H_2})^4] \quad (15)$$

よって(2)の反応が熱力学的に進行しない条件は、式(12), (13)および(15)より

$$\Delta G_{r1} = -6.388 \times 10^4 + 2.303RT \log[(P_{H_2})^4] \quad (16)$$

$$\geq 0 \quad (J)$$

式(16)より式(2)の反応が熱力学的に進行しない条件は(17)のようである。

$$6.388 \times 10^4 \leq 2.303RT \log[(P_{H_2})^4] \quad (17)$$

式(17)の条件は式(18)のように書くことができる。

$$P_{H_2} \geq 630 \quad (18)$$

式(18)より、水素分圧が約630atm以上になると式(2)の鉄の腐食反応は進行することはない。

表1 鉄の腐食反応に関与する化学種の標準生成自由エネルギー

化学種	標準生成自由エネルギー ΔG°_f (kJ/mol)
H ₂ O (l)	-237.18
H ₂ (g)	0
OH ⁻ (a q)	-157.3
H ⁺ (a q)	0
Fe (s)	0
Fe(OH) ₂ (s)	-486.6
Fe ₃ O ₄ (s)	-1012.6

出典：W. Stumm, J. J. Morgan, Aquatic Chemistry, 2nd Ed.,
John Wiley & Sons, Inc. (1981).