

オーバーパック材としての炭素鋼の 腐食モデルに関する文献調査(Ⅰ)

1989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ください。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村村松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:
Technical Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki,
319-11, Japan

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

1989年 5月

オーバーパック材としての炭素鋼の 腐食モデルに関する文献調査(Ⅰ)

報告者 野高昌之, 手嶋孝弥, 石川博久
湯佐泰久, 佐々木憲明

要 旨

腐食モデルによる長期にわたる腐食量予測は、オーバーパックの寿命評価上重要課題の1つである。このため、我国の処分環境に対応した腐食モデルを開発する上で参考とすべく、海外の腐食モデルの開発状況を調査した。

調査はオーバーパック関連文献(約160件)から腐食モデルを扱っているものを抽出し、対象とする処分環境、基本的な考え方等を整理した。

その結果、腐食モデルには経験式によるモデルと数学的モデルがあり、経験式によるモデルでは、温度、地下水組成等の処分環境と時間をパラメータとして腐食量を予測する形式が主体であることがわかった。数学的モデルは、経験式の長期間の外挿により生ずる不確実性を排除するため、腐食メカニズムに基づき開発されているものであるが、現状ではその基本的な考え方が提案され一部試験結果との比較が実施されている段階である。また、調査結果を基にケーススタディとして経験式によるモデルを用いた1,000年間の腐食量予測及び内部の試験結果との比較を行った。

今後も、既存モデルの調査を継続するとともに、その長所・問題点を明確にし腐食モデルの開発に反映していく予定である。

目 次

1. 緒 言	1
2. 経験式による腐食モデル	2
2.1 対象とする条件	2
2.2 炭素鋼の均一腐食に対する経験式	2
2.3 炭素鋼の孔食に対する経験式	3
2.4 チタンの均一腐食に対する経験式	4
2.5 炭素鋼の均一腐食に対するケーススタディ	4
3. 数学的腐食モデル	16
4. 参考文献	21

<添付資料>

1. 経験式による腐食モデル	25
2. ニアフィールドの熱解析例	41
3. 数学的腐食モデル	41

1. 緒 言

本書は炭素鋼の腐食モデルに関して実施した文献調査の結果をまとめたものである。

今回は入手済の文献から腐食モデルを記述したものをすべて抽出し、経験式によるモデル（11編）及び数学的モデル（6編）の内容を整理した。

炭素鋼オーバーパックの腐食モデルを開発していくためには、他の研究機関が実施している研究例を調査し、モデル化に対する考え方を整理して既存モデルの長所及び問題点を明確にすることが重要であると考え。したがって今後も腐食モデルの文献調査を実施していく予定である。

2. 経験式による腐食モデル

経験式による腐食モデルは、処分環境条件を模擬した腐食試験の結果を基にして、長期の腐食量あるいは腐食速度を予測しようとするものである。

経験式による腐食モデルの調査結果を表-1に、また、個々の経験式を添付表-1～6に示す。調査対象文献は約160件（入手済のもの）であり、このうち経験式による腐食モデルを取扱っているものは13件^{(1)～(11)}（重複分は除く）であった。

これらの腐食モデルについて基本的な考え方及び検討されているパラメータ等を以下にまとめた。

2.1 対象とする条件

- (1) 大部分のモデルは溶液単独系を対象としており、ベントナイト共存系を対象としているのは3件である。
- (2) 大部分のモデルは炭素鋼が対象であり、チタンを扱っているモデルが1件あった。
- (3) 腐食形態としては、均一腐食を扱うものが大部分である。
- (4) 適用範囲として、酸化/還元条件及び地下水、温度等の環境条件等は不明なものが多いが、わかっている条件については、添付表1～6にまとめた。

2.2 炭素鋼の均一腐食に対する経験式

- (1) 基本的な考え方としては、表-1のモデルNo.1のように下式の形式があげられる。^{(1)～(3)}

$$P = a \cdot t^n \cdot f(-b/T) \cdot (Cl)^c \cdot (O)^d \cdot m^{(pH)}$$

$$\text{ここで} \begin{pmatrix} \circ P : \text{腐食量} \\ \circ T : \text{温度} \\ \circ (pH) : pH \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \circ t : \text{時間} \\ \circ (Cl), (O) : Cl \text{ 濃度, 酸素濃度} \\ \circ a, b, c, d, m, n : \text{定数} \end{pmatrix}$$

ここで、考慮されているパラメータは、時間、温度、Cl濃度、酸素濃度及びpHであり、モデルNo.4のように放射線分解の影響が考慮されているものもある。⁽⁷⁾

また、処分サイトが限定されている場合には、 $(Cl)^c \cdot (O)^d \cdot m^{(pH)}$ の項が省略・簡略化されている場合もある。

(2) 環境パラメータの影響

a. 時間 t^n

時間に関しては、腐食量が時間に比例あるいはほぼ比例する場合（ $n \approx 1$ 、腐食速度がほぼ一定）と時間とともに腐食速度が減少する場合（ $n < 1$ ）に分類できる（経時的な温度低下による腐食速度の低下は除く）。

(n = 1.03063 : モデルNo 1⁽²⁾ Brookhaven National Lab.
= 1 : モデルNo 3, 4, 5^{(6) (7) (8), (9)} 玄武岩, 岩塩層対象
= 0.760 : モデルNo 1⁽³⁾ 岩塩層対象
= 0.469 : モデルNo 1⁽¹⁾ ARESTコード

ここで、長期の腐食量予測を考えれば、炭素鋼の腐食に伴う酸素消費により環境中の酸素濃度が低下することまたは表面の腐食生成物層の形成から、腐食速度は徐々に低下するものと考えられる。このため、腐食速度が一定あるいは時間とともに増加する($n \geq 1$)としたモデルは、長期予測に対しては安全側の評価になるものと考えられる。

b. 温度 T

温度に関しては大半のモデルがアレニウス型の温度依存性 $\exp(-b/T)$ を導入している。

また、他のモデルでは、 $10^{-b/T^{(2)}}$ 、 $b \cdot T^{(6)}$ の形を採用しているものがあげられる。

exp(-b/T) (1) ARESTコード
 (3)
 = 2805 : モデルNo 1 岩塩層対象
 (7)
 = 3120 : モデルNo 4 岩塩層対象
 (Pacific Northwest Lab.)
 (8), (9)
 = 1778, 2900 : モデルNo 5 水蒸気腐食対象

c. Cl 濃度, 酸素濃度, pH, (Cl), (O), (pH)

地下水等に起因する上記の環境因子を取扱っているモデルは少ないが、Cl 濃度、酸素濃度に関しては $(Cl)^c \cdot (O)^d$ の形で表現されている。また、pH に関しては扱っているモデルは 1 件だけであり、 $m^{(pH)}$ の形を採用している ($m=0.696$)。

ここで酸素濃度 (O)^d については、d はいずれも約 0.2 とほぼ一致しているのに対し、Cl 濃度 (Cl)^c については、C は 0.09032⁽¹⁾ 及び 0.543⁽²⁾ と差がみられる。これは、ベースとなる腐食試験の試験条件の範囲に一部起因するものと推定されるが、その詳細な理由については不明である。

2.3 炭素鋼の孔食に対する経験式

孔食に対してはモデルNo.2, 6の2種類の経験式が提案されている。

(a) モデル No 2^{(4), (5)} : 均一腐食に対し, 孔食係数 K_p を設定し補正するモデル

$$[\text{最大腐食量}] = K_p \times [\text{均一腐食量}], \quad K_p = 2 \sim 6$$

(b) モデル Na 6⁽¹⁰⁾ : 直接最大孔食深さを求められるモデル (花崗岩 / 粘土対象)

$$P = a \cdot t^n$$

ここで P : 最大孔食深さ (mm)

t : 時間 (yr)

a, n : 定数

モデル No 6 は, テストピースを用いた実験結果へのフィッティングにより次の経験式が得られている。

$$P = 3.11 t^{0.44}$$

ここで, テストピースと実際のオーバーパックとの面積の比を考慮し, 極値統計処理することによって, 実規模のオーバーパックに対し, 次の経験式が得られる。

$$P = 8.35 t^{0.46}$$

これから, 1,000 年後の最大孔食深さ P は 200 mm となる。

2.4 チタンの均一腐食に対する経験式

チタンに対しては, 次の 1 件の経験式⁽¹¹⁾が提案されているだけであった。

$$Y (\text{\AA}) = 5.5 \ln t (\text{sec})$$

ちなみに 1,000 年間の腐食量を求めると約 130 $\text{\AA}$ となる。

2.5 炭素鋼の均一腐食に対するケーススタディ

表-1 にまとめた経験式による腐食モデルのうち, 実際に腐食量が計算できる次の 4 件のモデルを用いケーススタディを実施した。

(1) 腐食モデル (経験式)

モデル No 1	{	ARESTコード ⁽¹⁾	: $J = 0.689 t^{-0.531} \exp(-1402/T) \cdot (Cl)^{0.543} \cdot (O)^{0.2} \cdot d$ 経験式(1)
		Brookhaven	: $\text{LOG}(P) = 1.03063 \text{LOG}(t) + 0.09032 \cdot$
		National Lab. ⁽²⁾	$\text{LOG}(Cl) - 684.51732/T$ - 0.15752 (pH) + 0.24181 $\text{LOG}(O_2) - 0.61244$ 経験式(2)
モデル No 3	{	岩塩層対象 ⁽³⁾	: $P = 267 \exp(-2805/T) \cdot t^{-0.760}$ 経験式(3)
		Battelle	: $Y = (-1.064 \times 10^{-13} + 4.418 \times 10^{-16} T) \cdot t$
		Columbus Lab. ⁽⁶⁾	 経験式(4)

(2) 環境条件

処分場の環境条件は、処分後 1,000 年間を、温度変化及び腐食に伴う酸素濃度の低下を考慮し 3 つの期間に分け検討することとした。

この内、温度は処分場の温度経時変化についてケーススタディを実施した結果⁽¹²⁾から、オーバーパック表面が 100℃ を越える場合と 超えない場合について、代表的な 2 ケースを採用した。ここで、オーバーパック表面の温度が最高温度を超えるまでの期間を「第 1 期間（50 年迄）」、温度変化が緩やかになる迄の期間を「第 2 期間（200 年迄）」、残りの期間を「第 3 期間」として腐食量の解析を行った。温度の経時変化に関する資料を添付資料-2 に示す。

環境中の O₂ 濃度は、初期値を高温下での溶存酸素濃度を 1 ppm と仮定すると、炭素鋼の腐食に伴う酸素の消費により徐々に低下し、今回のケーススタディでは、暫定値として第 2 期間 0.1 ppm, 第 3 期間 0.001 ppm に設定した。また、Cl 濃度は、10 ppm 及び 10,000 ppm の 2 条件を想定した。

環境条件として、期間、温度、O₂ 濃度等に対する設定値を、表-2 に示す。

(3) 各モデルによる腐食量予測

上記前提条件に基づいて、各モデルによる腐食量を求めた結果をまとめ、表-3.1, 3.2, 4 及び図-1.1, 1.2 に示す。

- a. 温度の影響は、1,000 年間の腐食量としてオーバーパック表面が 100℃ を越える場合は、超えない場合に比べ 30~50%（経験式(1), (2), (4)）から 100%（経験式(3)）増加する結果となった。
- b. ARERT コード（経験式(1)）では、他モデルに比べかなり小さい腐食量となった。AREST コードでは、fitting Parameter “d” として Westerman⁽¹³⁾ (1986) 等の実験結果に合致する $d=0.0368$ を採用しており、この条件が還元環境下のかかなり腐食が抑制された条件であったため、かなり小さい腐食量を予測したものと考えられる（AREST コードでは、 d は 0.00147~676 の範囲にある）。
- c. 全腐食量に対する第 1~第 3 期間の寄与は次の通りとなった。
 - (a) 第 1 期間の寄与が最も大きいのは AREST コード（経験式(1)）であり、期間としては全期間の 5% であるのに対し全腐食量の約 54% が第 1 期間（50 年間）に生じ、第 2, 3 期間はかなり腐食が抑制されている。
 - (b) 経験式(2), (3) では第 1 期間の腐食量は約 20% であり、その後時間とともに腐食量が増加している。
 - (c) 経験式(4)では、第 3 期間の腐食量が約 83% と大きな割合を占めた。これは、

O₂ 濃度、温度の補正がほとんどなく、また腐食量が時間に比例するとしているためである。

d. スイス NAGRA の腐食量提案値との比較

スイス NAGRA では、炭素鋼をオーバーパック候補材として検討を進めており、1,000 年間の最大腐食量を下記の反応を想定し 29 mm と評価し、これから腐食許容厚さを 50 mm に設定している。⁽¹⁴⁾

- | | |
|---------------------|--------|
| ○ 水との反応 | 20 mm |
| ○ 酸素反応（処分場内残留酸素による） | } 9 mm |
| ○ 硫酸塩 / 硫化物反応 | |

スイス NAGRA が想定した処分条件は今回のケーススタディの設定条件と異なっている点があるため、ここでは表－5 に示す値に設定した。

- (a) 期間、温度、O₂ 濃度：期間、温度は、前述のケーススタディと同様の考えで、NAGRA の熱解析データに基づき設定した。また、O₂ 濃度は前述のケーススタディと同じ値を用いた。

- (b) Cl 濃度：7,000 ppm（地下水の測定例：⁽¹⁴⁾ 6,621 ppm）

- (c) pH : 8（pH 7 の地下水が緩衝材との反応により 7～8.5 の範囲に変化）

この結果、1,000 年間の腐食量は、表－5 に示すように地下水組成を考慮している経験式(1)、(2)では、経験式(1)（ARESTコード）で 0.052mm とかなり低い値であるのに対し、経験式(2)（Brookhaven National Lab.モデル）では 51 mm となり、スイス NAGRA の最大腐食量予想値 29 mm に比較的近い値を予測することがわかった。

しかしながら、経験式が対象としている反応（試験条件）とスイス NAGRA が対象としている反応は差異があり、同一条件での予測にはなっていないと考えられるため、経験式を用いる場合は、対象とする処分環境を十分考慮し腐食量を予測することが必要である。

(4) PNC 内部データとの比較

温度、Cl 濃度の腐食速度への影響について、PNC 内部で実施している室内試験結果と、経験式による予測結果との比較を行った。

温度、O₂ 濃度の影響を図－2.1、2.2 に、Cl 濃度の影響を図－3 に示す。ここで、計算に用いた試験溶液の組成（O₂ 濃度、pH）等は、試験後の実測値（表－6）を用いた。

a. 温度

温度については、経験式(1) (ARESTコード), 経験式(2) (Brookhaven National Lab. モデル)とも腐食速度の絶対値に差はあるものの、温度とともに徐々に腐食速度が上昇する傾向は一致している。これに対し室内試験結果は、温度に対し一定あるいは高温下で腐食速度の低下が認められる場合があった。高温下では保護皮膜の形成による腐食の抑制効果が認められる場合もあることから、温度の影響については、アレニウス型の温度依存性 $\exp(-b/T)$ だけでなく、他の要因も考慮する必要があるものとする。

b. Cl 濃度

Cl 濃度の影響は腐食モデルによりその傾向が異なり、経験式(1) (ARESTコード)では腐食速度のCl濃度への依存性は高くCl濃度とともに腐食速度は上昇している。これに対し、経験式(2) (Brookhaven National Lab.)では、腐食速度の上昇傾向は小さくCl濃度への依存性は小さい。また、PNCの室内試験結果は、経験式(2)と同様にCl濃度への依存性はほとんどみられない。これらの違いは、主にベースとなった腐食試験の試験条件及びそれに伴う腐食挙動の差に起因するものと考えられ、今後検討していく予定である。

(5) 今後の検討課題

現在PNCでは、炭素鋼の腐食に影響を及ぼすと考えられるパラメータについて、腐食試験を継続している。各パラメータについてモデル化するためには、上記検討からパラメータ間の相互作用あるいは各パラメータに伴う腐食挙動の差を考慮しモデル化する必要があると考えられる。このため、今後はより広範な腐食モデルの調査を継続するとともに、経験式が導出された試験環境及びその場合に推定される腐食挙動等を明確にし、その検討結果を経験式による腐食モデルの開発に反映していく予定である。

(注) (1) 腐食モデルで用いる記号は次の通り。 P : 腐食量 (Cl), (O) : Cl, 酸素濃度

t : 期間 (pH) : pH

T : 温度 a, b, c, d, m, n : 定数

(2) モデルⅢ 5, 6, 7 がベントナイト共存系の条件も考慮しているが, 他のモデルは溶液単独系を対象としている。

表 - 2 想定処分環境条件⁽¹²⁾

		第 1 期間	第 2 期間	第 3 期間
期 間 (年)		0 ~ 50	50 ~ 200	200 ~ 1000
温 度 (℃)	Case 1	135	115	95
	Case 2	95	80	65
O ₂ 濃度 (ppm)*		1	0.1	0.001
Cl 濃度 (ppm)*		10 及 び 10 ⁴		

(注) *暫定値

表 - 3.1 各モデルの腐食量 - 温度が高温の場合 (Case 1) -

(mm)

期 間	モデル Cl	経験式 (1)		経験式 (2)		経験式 (3)	経験式 (4)
		10 ⁴ ppm	10 ppm	10 ⁴ ppm	10 ppm		
第 1 期間	30 日	0.00203	0.00005	0.0215	0.0115	0.0427	0.00019
	50 年	0.0411	0.00097	15.9	8.55	5.58	0.116
第 2 期間	200 年	0.0610	0.00143	39.7	21.3	12.9	0.423
第 3 期間	1000 年	0.0764	0.00180	74.7	40.1	31.1	1.84

表 - 3.2 各モデルの腐食量 - 温度が低温の場合 (Case 2) -

(mm)

期 間	モデル Cl	経験式 (1)		経験式 (2)		経験式 (3)	経験式 (4)
		10 ⁴ ppm	10 ppm	10 ⁴ ppm	10 ppm		
第 1 期間	30 日	0.00140	0.00003	0.0142	0.0076	0.0202	0.00015
	50 年	0.0283	0.00067	10.5	5.62	2.64	0.0886
第 2 期間	200 年	0.0422	0.00099	26.4	14.1	6.21	0.324
第 3 期間	1000 年	0.0532	0.00125	50.4	26.9	15.5	1.41

○ 経験式(1)⁽¹⁾ : ARESTコード : $J = 0.689 t^{-0.531} \exp(-1402/T) \cdot (Cl)^{0.543} \cdot (O)^{0.2} \cdot d$ ○ 経験式(2)⁽²⁾ : Brookhaven : $\text{LOG}(P) = 1.03063 \cdot \text{LOG}(t) + 0.09032 \cdot \text{LOG}(Cl)$
National Lab. $-684.51732 \cdot (1/T) - 0.15752 \cdot (\text{pH}) + 0.24181 \cdot \text{LOG}(O_2) - 0.61244$ ○ 経験式(3)⁽³⁾ : 岩塩層対象 : $P = 267 \exp(-2805/T) \cdot t^{-0.760}$ ○ 経験式(4)⁽⁶⁾ : Battelle : $Y = (-1.064 \times 10^{-13} + 4.418 \times 10^{-16} T) \cdot t$
Columbus Lab.

表－４ 経験式(2)における pH の腐食量への影響

－ 温度が低温の場合 －

(mm)

期間	C l	10 ⁴ ppm			10 ppm		
	pH	7	8	9	7	8	9
第 1 期間	30 日	0.0203	0.0142	0.0099	0.0109	0.0076	0.0053
	50 年	15.1	10.5	7.29	8.07	5.62	3.91
第 2 期間	200 年	37.9	26.4	18.3	20.3	14.1	9.83
第 3 期間	1000 年	72.3	50.3	35.0	38.7	27.0	18.8

表－５ 想定処分環境条件及び予測腐食量⁽¹⁴⁾

－ NAGRA の場合 －

		第 1 期間		第 2 期間	第 3 期間
期 間 (年)		0 ～ 10	10 ～ 50	50 ～ 200	200～1000
温 度 (℃)		140	110	80	65
O ₂ 濃 度 (ppm)*		1		0.1	0.001
C l 濃 度 (ppm)		7.000			
腐食量 (mm)	経験式 (1)	0.0166	0.0310	0.0425	0.0515
	経験式 (2)	3.08	12.8	28.1	51.3

* 暫定値

表－6 PNC 内部試験における試験条件

試験条件	溶 液	温 度 〔℃〕	試験後溶液組成	
			溶存酸素濃度 〔ppm〕	p H 〔－〕
大気解放	蒸 留 水	50	3.49	6.41
		70	3.81	5.64
		90	3.31	5.31
		110	2.02	6.32
		130	1.96	6.44
		150	1.88	6.30
大気解放	合 成 海 水	50	2.43	7.59
		70	3.07	5.82
		90	2.63	6.65
		110	1.85	7.24
		130	1.65	7.18
		150	2.26	6.92
脱 気	蒸 留 水	50	1.04	5.66
		70	0.89	5.63
		90	0.41	6.57
		110	0.34	6.10
		130	0.27	6.14
		150	0.32	5.90

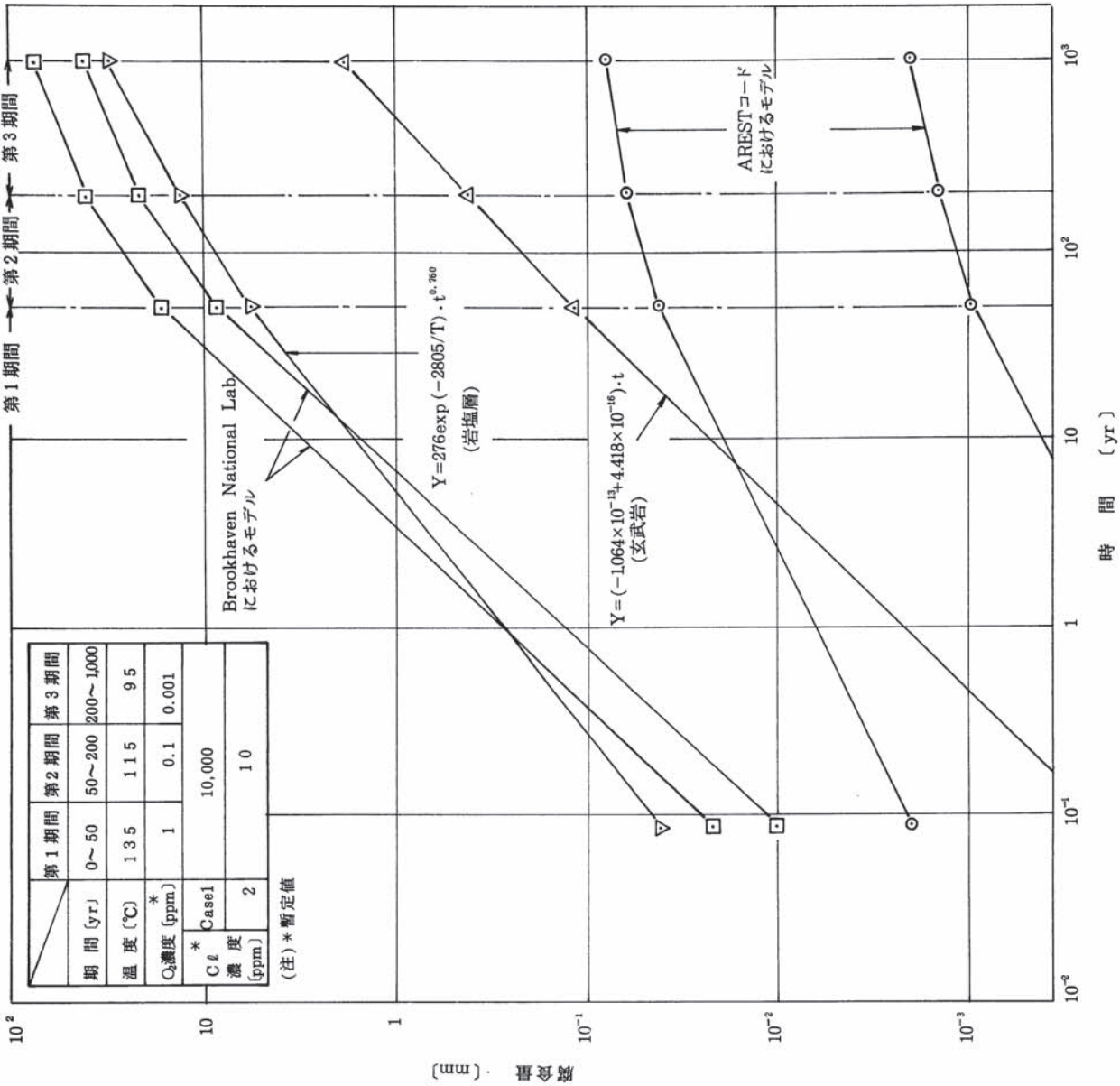


図-1.1 腐食モデルによる腐食量の経時変化予測
— 温度が高温の場合 —

1. Brookhaven National Lab. におけるモデル

$$\log(P) = 1.03063 \cdot \log(t) + 0.09032 \cdot \log(Cl) - 684.51732 \cdot (1/T) - 0.15752 \cdot (pH) + 0.24181 \cdot \log(O_2) - 0.61244$$

ここで P : 腐食量 (mm)

t : 時間 (day)

T : 温度 (K)

[Cl], [O] : Cl, 酸素濃度 (ppm)

(pH) : pH

2. ARESTコードにおけるモデル

$$J_{corr} = 0.689 \cdot t^{-0.531} \exp(-1402/T) \cdot (Cl)^{0.543} \cdot (O)^{0.2} \cdot d$$

ここで J_{corr} : 腐食速度 (mil/yr)

t : 時間 (yr)

T : 温度 (K)

[Cl], [O] : Cl, 酸素濃度 (ppm)

d : 定数 (=0.0368)

3. Y=276・exp(-2805/T)・t^{0.760}

ここで Y : 腐食量 (m)

T : 温度 (K)

t : 時間 (yr)

4. Y=(-1.064×10⁻¹³+4.418×10⁻¹⁶T)・t

ここで Y : 腐食量 (m)

T : 温度 (K)

t : 時間 (sec)

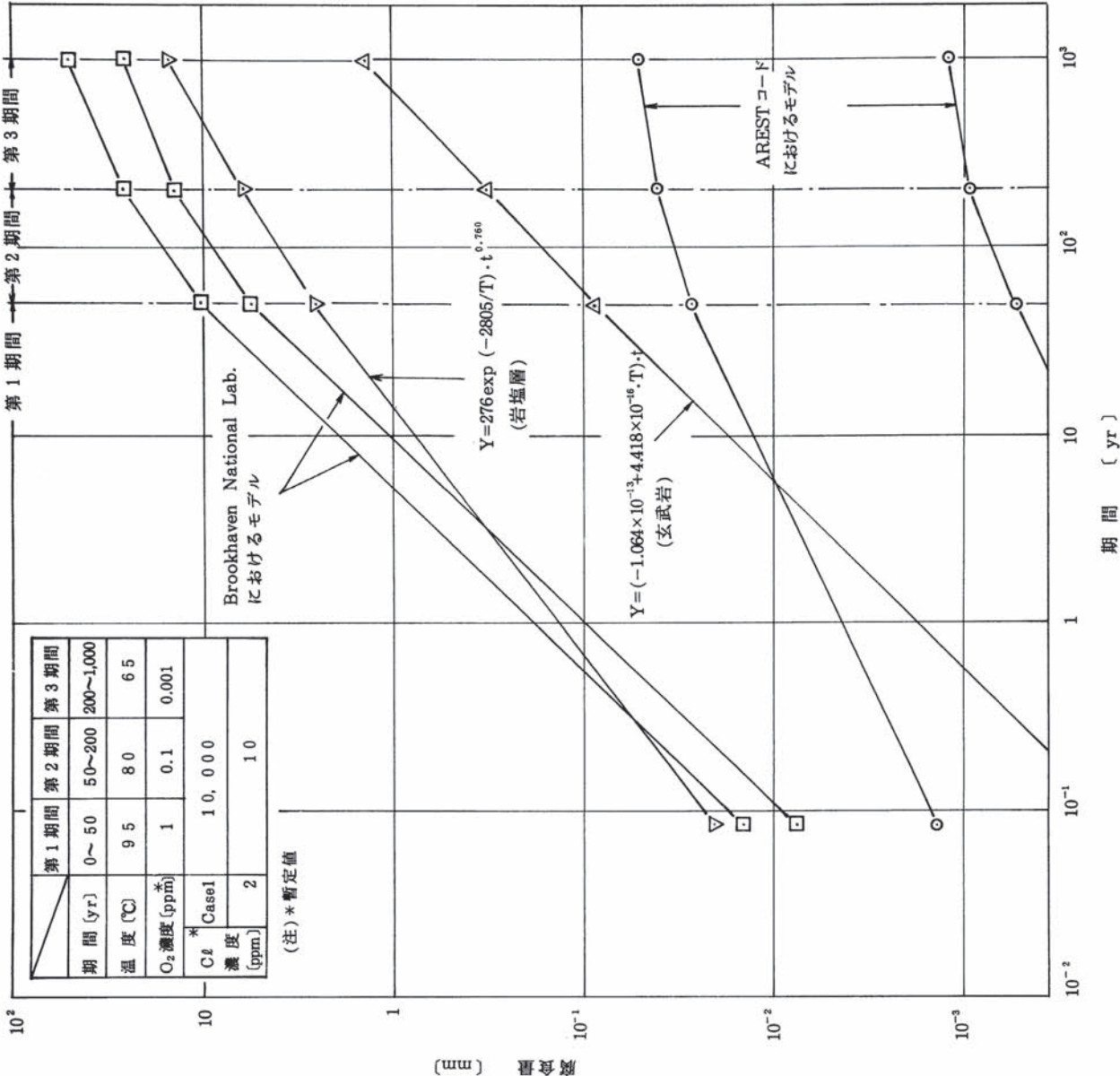


図-1.2 腐食モデルによる腐食量の経時変化予測

— 温度が低温の場合 —

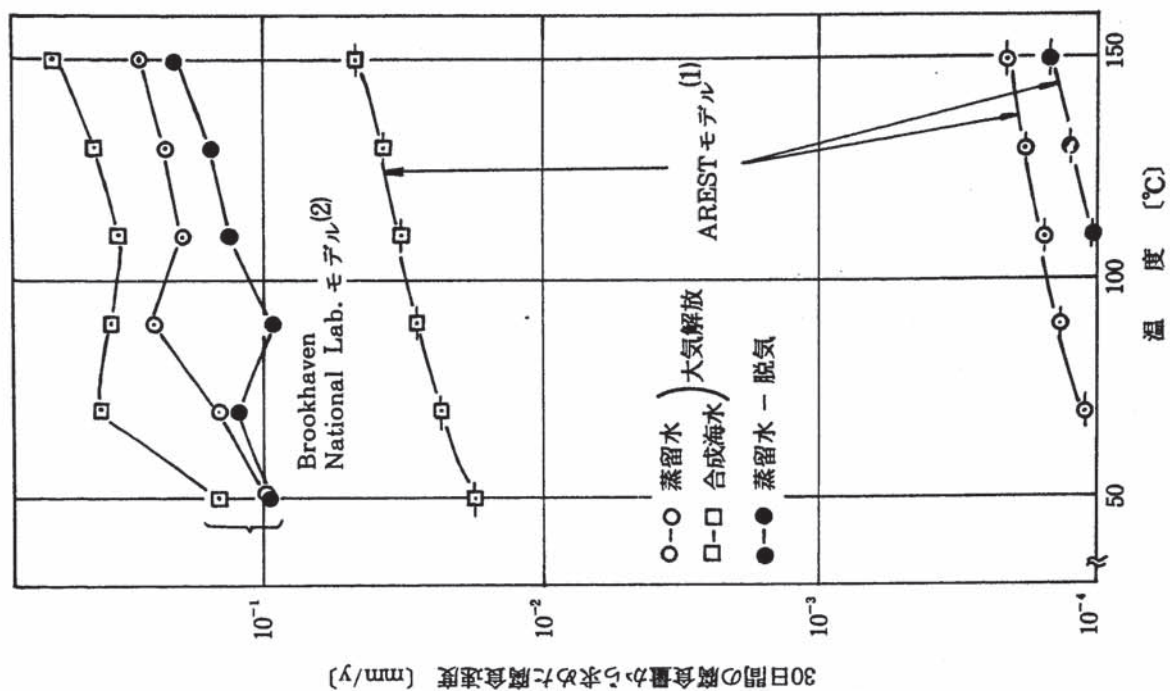


図-2.2 温度の腐食速度への影響

—経験式による予測—

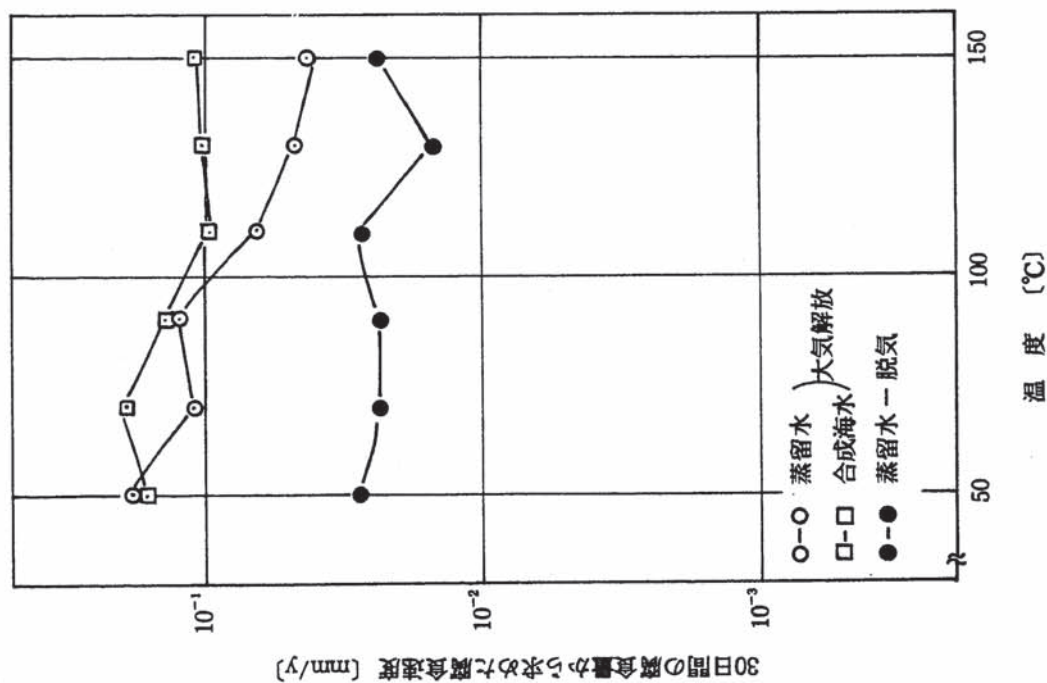


図-2.1 温度の腐食速度への影響

—PNC内部データ—

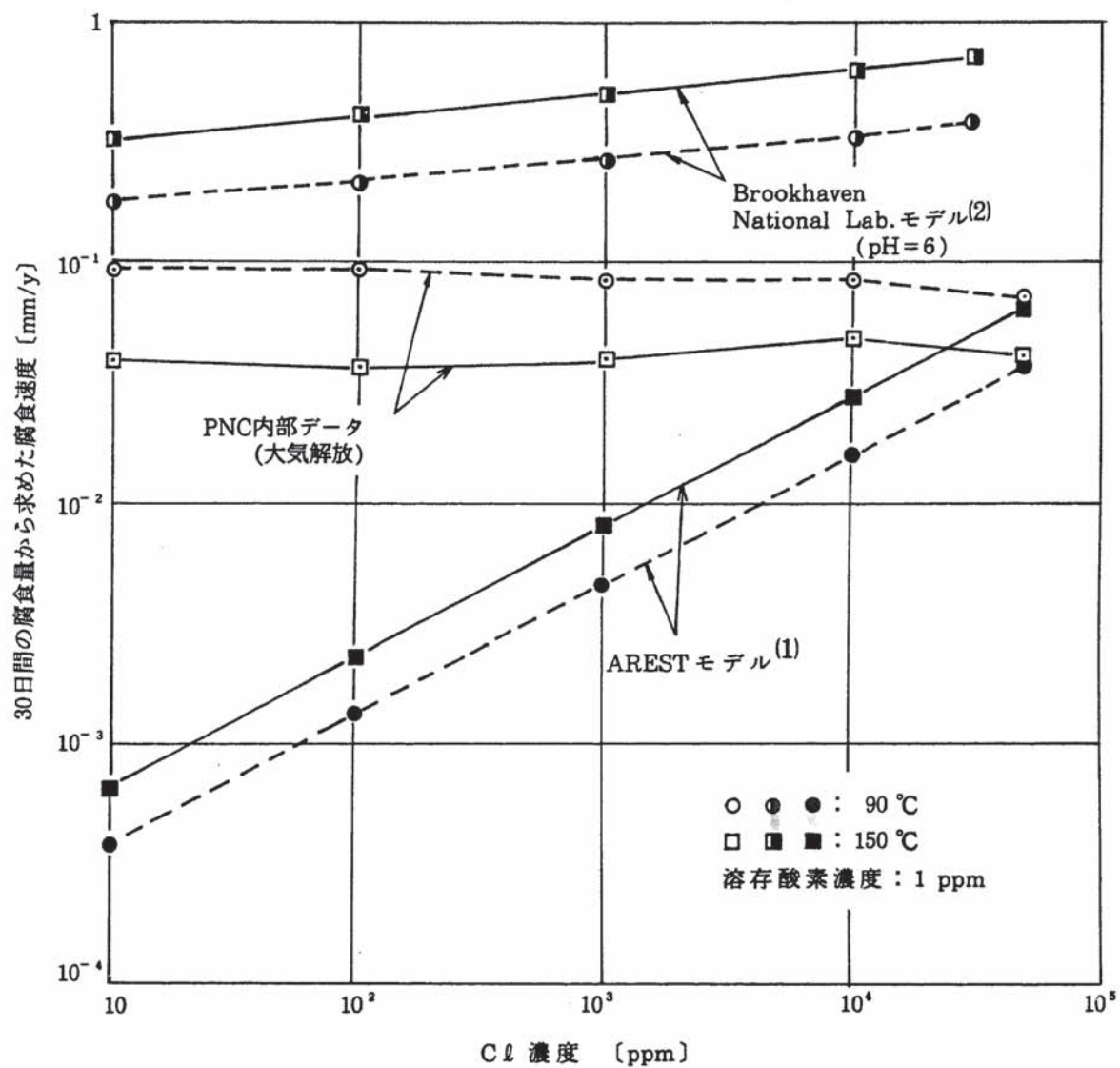


図-3 Cl 濃度の腐食速度への影響

3. 数学的腐食モデル

短期間の腐食試験の結果から導出した腐食の経験式に基づいて長期間の腐食量を予測する場合、予測する期間が腐食試験期間と比べて著しく長くなると、経験式の信頼性が低下すると考えられる。そこで近年では腐食メカニズムに基づいた数学的モデルにより腐食速度を予測しようとする試みが始められている。

本項では、腐食の数学的モデルを記載した6編の文献^{(15)~(20)}の調査結果について記述する。

解析の対象としている腐食形態は、表-7に示す通りで、

- ① 活性溶解の場合の均一腐食
- ② 不動態皮膜の成長速度（膜厚の増加）
- ③ 孔食

の3種類である。これらの数学的モデルの内容については添付資料（添付表-8.1～添付表13-2）に示した。上記①～③のなかで炭素鋼の腐食量を予測するうえで重要となる①及び③に関しては、数学的モデルの主要な内容を整理して表-8及び表-9に示した。

孔食の成長モデルは次の2種類に大別することができる。

- a. 文献(15), (19), (20)のもので、主として孔食内の現象にのみ着目して、孔食の深さ方向の成長をモデル化したもの。
- b. 文献(16), (17), (18)のもので、孔食（又はすきま腐食）内外での物質移動及びアノード、カソード反応を考慮して、孔食（又はすきま腐食）の横方向への成長をモデル化したもの。

aのモデルでは、オーバーパックの寿命評価上重要となる孔食の深さ方向の成長を解析することはできるが、腐食に伴う環境条件の変化を解析することはできない。一方bのモデルでは腐食の環境条件の変化を解析することはできるが、孔食の深さ方向の成長を取扱うことはできない。したがって孔食の深さ方向の成長も環境条件の変化も合わせて解析するためには、a及びbのモデルを組合わせた新たなモデルを開発する必要がある。

また、数学的モデルから数値解析を行うには、次のような入力パラメータの値を実験または文献により明らかにしていく必要がある。

- 腐食反応、化学反応に関与する化学種の拡散係数及び孔食内での濃度
- 腐食電位及び平衡電位
- アノード部、カソード部の電位及び孔食内での電位勾配
- 化学反応の速度定数

表-7 調査した数学的モデルの解析項目

参考文献 献番号	解析対象の腐食形態					解 析 例	研 究 機 関	添付表番号
	均一腐食		孔食 (又はすきま腐食)		孔食深さ 分 布			
	活性溶解の 腐食速度	不動態皮膜 の成長速度	発生	成長 (腐食速度)				
(15)		○	○	○	○	。放射線分解生成物濃度 。孔食深さ 。孔食深さ分布	Bettelle Columbus Lab. (1984)	添付表－8.1 ～8.6
(16)				○		局部腐食部の 。腐食電流，腐食電位 。pH 。酸素濃度，塩化物濃度	Idaho National Engineering Lab. (1988)	添付表－9
(17)	○			○		。均一腐食速度 。孔食内化学種濃度 。孔食速度	Harwell Lab. (1988)	添付表－10.1 ～10.2
(18)	○			○		。腐食速度 。水素発生量 。腐食電位	Basalt Waste Isolation Project (1988)	添付表－11
(19)				○		な し	Pacific Northwest Lab. (1987)	添付表－12
(20)	○	○	○	○	○	。均一腐食速度 。放射線分解生成物濃度 。孔食発生率・孔食密度 。孔食深さ分布	Battelle Columbus Lab. (1985)	添付表－13.1 ～13.2

表-8 均一腐食の数学的モデル

主要な数式	記号の説明	数式の説明	解析に必要な入力データ	仮定	研究機関	参考文献
〔腐食速度〕 $\frac{dL}{dt} = \frac{M}{n_a F \rho} I_c$ $I_c = -\sum_j n_j D_j F \left(\frac{\partial C_j}{\partial r} \right)_{r=r_0}$ $\frac{\partial C_j}{\partial t} = \nabla \left(\frac{D_j}{r} \nabla C_j \right) + \sum_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial t} \right)_{\text{prod.}}$ 拡散 $-\sum_k \left(\frac{\partial C_k}{\partial t} \right)_{\text{cons.}}$ 化学反応・消滅	$\frac{dL}{dt}$: 腐食速度 M : 金属の原子量 n_a : アノード反応の電荷数 F : ファラデー定数 ρ : 金属の密度 I_c : カソード電流 n_j : オーバーバック / 液界面での化学種 j の還元電荷数 D : 拡散定数 (カチオン) C : 地下水中濃度 (カチオン) ξ : 緩衝材中または母岩中のポアの局所的なねじれ	① カソード反応に関係するすべてのカチオンについて、オーバーバック表面での濃度勾配を求め、 $\left[\left(\frac{\partial C_j}{\partial r} \right)_{r=r_0} \right]$ ② これからカソード電流 I_c を算出し、 ③ 腐食速度に換算する。	D C ξ	活性態溶解	Battelle Columbus Lab. (1984)	(15) 添付表-8.1
腐食速度 $= A \cdot \frac{\partial C}{\partial t} (r=r_0, t)$ $\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + g_i I - a_i C_i C_j - b_i C_i$ 拡散 放射線分解 化学反応	C : 酸化剤の濃度 r_0 : オーバーバックの半径 C_i : 化学種 i の濃度 D_i : 化学種 i の拡散係数 g_i : 放射線分解による化学種 i の生成に関する定数 I : 線量率 a, b : 定数	① オーバーバック表面での酸化剤の濃度勾配 $\left(\frac{\partial C}{\partial t} (r=r_0, t) \right)$ から腐食速度を求める。	定数 A g_i a b	活性態溶解 放射線の影響を考慮 (仮定) 腐食速度はオーバーバックへの酸化剤の供給速度に比例 酸化剤は電氣的に中性 温度勾配はない 酸化膜は化学種の移行を抑制しない	Battelle Columbus Lab. (1985)	(20) 添付表-9.1
(アノード反応) $i_{pe}^{2+} = i_{OFe}^{2+} \exp \left[\frac{\beta' n_{FE}}{RT} \right] \dots \dots \text{アノード電流}$ (カソード反応) $i_{H_2O} = i_{H_2O} \exp \left[-\frac{(1-\beta'') n_{FE}}{RT} \right] \dots \dots \text{水との反応}$ 酸素との反応 $\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + \frac{n_F D_i}{R T} \nabla (C_i \nabla \phi) + R_i$ 拡散 電氣的移動 化学反応 から酸素消費によるカソード電流を求める。 ③ 放射線分解により生成する酸化剤によるカソード電流を求める。 カソード電流 $= ① + ② + ③$ $= \text{アノード電流}$	i_{OFe}^{2+}, i_{H_2O} : 交換電流密度 β' : 正電荷の移行係数 β'' : 負電荷の移行係数 n : アノード反応係数 $n(1-\beta'')$: カソード反応係数 F : ファラデー定数 E : 平衡電位 R : ガス定数 T : 絶対温度 C_i : 化学種 i の濃度 D_i : 化学種 i の拡散係数 $\nabla \phi$: 皮膜中の電位勾配 R_i : 化学反応速度	アノード反応とカソード反応の釣り合いから腐食電流を求める。 カソード反応として ① 水の還元 ② 酸素の還元 ③ 放射線分解による酸化剤の還元 を考える。 数式化されていない現象も含まれているため、このままでは計算することはできない。	i_{OFe}^{2+} i_{H_2O} $n\beta'$ $(1-\beta'')$ E D_i C_i $\nabla \phi$ R_i	活性態溶解 放射線の影響を考慮 (仮定) ① 岩盤 / 緩衝材界面での地下水組成は一定 ② 腐食生成物は飽和濃度になりしだい沈殿する。 ③ 想定する化学種 F_e O_2 H_2O F_e^{2+} $F_e(OH)_2$ H^+ OH^- HCO_3^- CO_3^{2-} H_2CO_3 F_eCO_3	Harwell Lab. (1988)	(17) 添付表-12.1

表-9 孔食の数学的モデル (1/2)

主 要 な 数 式	記 号 の 説 明	数 式 の 説 明	解析に必要な入力データ	仮 定	研究機関	参考文献
〔孔食の潜伏期間〕 $t_N = \xi' \left(\exp \left(\frac{x F \alpha \Delta E}{2 R T} \right) - 1 \right)^{-1} + \tau$ $\xi' = \xi / \left(j_0 u^{-\frac{x}{2}} (a_{Cl^-})^{\frac{x}{2}} \exp \left(\frac{x F \alpha \Delta E}{2 R T} \right) \right)$	t_N : 孔食発生までの潜伏期間 x : 金属酸化物の酸化数 ($MO_{\frac{x}{2}}$) F : ファラデー定数 α : 皮膜/溶液間の電圧 $\Delta E = E_{redox} - E_{corr.}$ R : ガス定数 T : 絶対温度 τ : 皮膜内のカチオン空格子点が皮膜外へ放出されるに要する時間 ξ, j_0, u : 皮膜の性状に依存するパラメータ a_{Cl^-} : Cl^- の活量	孔食が発生するまでの時間を表わす。 $(t < t_N)$ では孔食は発生しない	α ΔE τ j_0 u ξ a_{Cl^-}	均一な皮膜と仮定 不動態皮膜の成長に関する点欠陥モデルに基づく	Battelle Columbus Lab. (1984)	(15) 添付表-8.3 ~8.6
〔孔食の発生限界電位〕 $E_C = \frac{4.606 R T}{x F \alpha} \log_{10} \frac{j_m}{j_0 u^{-x/2}} - \frac{2.303 R T}{\alpha F} \log_{10} (a_{Cl^-})$	E_C : 孔食発生限界電位 j_m : 孔食内の電流	孔食が発生する限界の (金属) 電位を表わす。	α x j_m a_{Cl^-} j_0 u			
〔孔食の成長〕 $h^2 = \frac{m D_+}{\delta} \left(\frac{Z_+}{Z_-} + 1 \right) [C_+(h) - C_+(0)] t$	h : 孔食深さ m : 金属の原子量 ρ : 金属の密度 D_+ : カチオンの拡散定数 Z_+ : カチオンの電荷数 Z_- : アニオンの電荷数 $C_+(h)$: 孔食底部でのカチオン濃度 $C_+(0)$: 孔食開口部 " " t : 時間	時間 t 後の孔食深さを表わす。 h は $t^{\frac{1}{2}}$ に比例する	D_+ $C_+(h)$ $C_-(0)$	① 円柱状の孔食 ② 孔食は深さ方向に成長し、壁面は腐食しない。 ③ 孔食底部では媒の金属が溶解する。 ④ 溶液中での化学変化は生じない。 ⑤ 各イオンの移動度は Nernst - Einstein の関係に従う。		
(カソード電流) $i_{O_2} = K_{O_2} [O_2] \exp \left\{ \frac{B_F E}{R T} \right\} \quad (\text{酸素の還元})$ $i_{H^+} = K_{H^+} \left[-\exp \left\{ \frac{B_H F}{R T} (E - E_{eq}) \right\} + \frac{B_H F}{R T} (E - E_{eq}) \right] \quad (\text{水素イオンの還元})$ $i_{H_2O} = K_{H_2O} \left[-\exp \left\{ \frac{B_H F}{R T} (E - E_{eq}) \right\} + \frac{B_H F}{R T} (E - E_{eq}) \right] \quad (\text{水の還元})$ (アノード電流) $i_{Fe} = a + b \left(\frac{x}{t} \right)$ (物質移動) $\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_1 \frac{d^2 C_i}{dx^2} + \frac{Z_i D_1 F}{R T} \frac{d}{dx} \left(C_i \frac{d\phi}{dx} \right) + \frac{N_i}{nw} + R_i$	i_{O_2} : 酸素の還元によるカソード電流 i_{H^+} : 水素 " " i_{H_2O} : 水 " " i_{Fe} : アノード電流 K : 反応速度定数 $[O_2]$: 溶解酸素濃度 B : 伝達係数 = 0.5 $B_H = -0.5$ (順方向反応) $B_b = 0.5$ (逆方向反応) E : 腐食電位 E_{eq} : Nernst の式から定まる平衡電位 a, b : 定数 ℓ : 局部腐食の長さ x : 局部腐食開口部からの距離 (ℓ, x) はアノード表面と平行方向 N_i : 金属/溶液界面での反応原子数 n : Porosity w : 局部腐食の幅	○ オーバーバッキング表面と平行方向に成長する局部腐食の成長速度を表わす。 ○ 左の式を無次元化し, $\sum_1 n_i C_i = 0$ の条件で数値解析する。 ○ 経路材中の化学種の濃度変化を解析することが可能	$[O_2]$ $[H^+] \cdots K_{H^+}$ の計算に必要な E E_{eq} C_i $\frac{d\rho}{dx}$ $\frac{d\phi}{dx}$ N_i n R_i	○ 不動態皮膜が形成されている。 ○ 局部腐食 (孔食やすきま腐食) 内の電位やイオン濃度は一定とする。 ○ 局部腐食では $b = 5a$ とする。 ○ 不動態化状態では $b = 0$。 ○ 地下水はオーバーバッキング表面と平行 (蓋から底又はその逆) に流れる。 ○ 化学反応速度は物質移動速度と比べて十分速い。 ○ 希釈溶液理論を適用する。→ 拡散係数は濃度によらず一定 ○ 9種の化学種、4種の反応を考慮	Idaho National Engineering Lab. (1988)	(16) 添付表-9

表-9 孔食の数学的モデル(2/2)

主 要 な 数 式	記 号 の 説 明	数 式 の 説 明	解 析 に 必 要 な 入 力 データ	仮 定	研 究 機 関	参 考 文 献
〔化学種 i の濃度変化〕 $\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + \frac{n F D_i}{RT} \nabla (C_i \nabla \phi) + R_i$ $\nabla^2 \phi = \frac{\rho}{\epsilon_0}$ $(\epsilon_0 \text{ が小さい場合, } \sum n_i C_i = 0)$	C_i : i の濃度 D_i : i の拡散係数 n : 電荷数 F : ファラデー定数 R : ガス定数 T : 絶対温度 $\nabla \phi$: 電位勾配 R_i : 化学反応定数 ρ : 電荷密度	$\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$ の条件で無次元化して数値解析する。	C_i D_i R_i	① 孔食外の金属電位は変化しない。 ② 厚さ方向の物質移動は無視する。 ③ 孔食電流=カソード電流 ④ Na^+ , Cl^- は腐食反応に寄与しない。 ⑤ 孔食底面では Fe^{2+} , H^+ , OH^- の flux は腐食電流に比例する。 その他の flux は D	Harwell Lab. (1988)	(17) 添付表-10.2
〔腐食速度〕 $V = \frac{M}{2\rho} K_{Fe} \exp \left[\frac{a_{Fe} \cdot F \cdot E_{corr}}{RT} \right]$	V : 腐食速度 M : 金属の原子量 Z : 移動した電子数 ρ : 金属の密度 K_{Fe} : Fe の反応速度定数 a_{Fe} : Fe の移行係数 F : ファラデー定数 E_{corr} : 腐食電位	活性溶解状態での腐食速度	K_{Fe} a_{Fe} E_{corr}	① 酸化皮膜には保護性がない。 ② E_{corr} と E_{eq} (平衡電位) の差は大きい。 ③ 水素と酸素のみ腐食電位に影響を及ぼす。	Basalt Waste Isolation Project (1988)	(18) 添付表-11.2
〔腐食速度〕 $\frac{dh}{dt} = \frac{M.W.}{\rho} \left\{ \left[\frac{Z_+}{Z_-} + 1 \right] D \frac{C_+(o)}{h} \times \left\{ \exp \left(\frac{Z_- F}{RT} \Delta \phi \right) - 1 \right\} \right.$ $C_+(o) = \alpha (1 + Eh) + \beta [Cl^-]$	h : 孔食深さ $M.W.$: 金属の原子量 ρ : 金属の密度 Z_+ , Z_- : カチオン, アニオンの電荷数 D : 孔食内の金属イオンの拡散係数 $C_+(o)$: 孔食開口部のカチオン濃度 F : ファラデー定数 $\Delta \phi$: 孔食内深さ方向の電位勾配 Eh : 酸化還元電位 $[Cl^-]$: Cl^- 濃度 α , β : 定数	AREST で採用している孔食モデル 参考文献6) に基づいている	D $\Delta \phi$ Eh $[Cl^-]$ α β	① 孔食内での化学反応は無視する。 ② カチオンのバルクへの移動速度が腐食の律速となる。 ③ 攻撃性アニオンとして Cl^- のみを考慮。	Pacific Northwest Lab. (1987)	(19) 添付表-12
〔孔食の発生率及び密度〕 $G(t) = \frac{N_{\infty}}{\tau} (t - t_0)^{m-1} \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right)^m \right]$ $N(t) = N_{\infty} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right)^m \right] \right\}$ $f(h, t) = \frac{m H_{\infty}}{a \tau b} \left(\frac{h}{a \tau b} \right)^{\frac{1-b}{b}} \left[\frac{t - t_0}{\tau} - \left(\frac{h}{a \tau b} \right)^{\frac{1}{b}} \right]^{m-1}$ $\times \exp \left\{ - \left[\frac{t - t_0}{\tau} - \left(\frac{h}{a \tau b} \right)^{\frac{1}{b}} \right]^m \right\}$ $i = F Z_+ D_+ \left(\left[\frac{Z_+}{Z_-} + 1 \right] \frac{C_+(o)}{h} \right.$ $\left. \left\{ 1 - \exp \left[\frac{Z_- F}{RT} (\phi_{(o)} - \phi_{(h)}) \right] \right\} \right\}$	$G(t)$: 孔食発生率 $N(t)$: 孔食密度 m , τ : 特性値 N_{∞} : 長時間後の孔食密度の漸近値 t_0 : 孔食の潜伏期間 h : 孔食深さ $f(h, t)$: 孔食深さ分布 a , b : 定数 i : 孔食電流 Z_+ , Z_- : カチオン, アニオンの電荷数 D_+ : カチオンの拡散係数 $C_+(o)$: 孔食開口部のカチオン濃度 $\phi_{(o)}$: " 電位 $\phi_{(h)}$: 孔食底部での電位	$G(t)$ は時間 t での孔食の発生率を示す。 $N(t)$ は時間 t でのオーバerveバック表面の孔食密度を示す。 $f(h, t)$ は 時間 t での深さ h の孔食の割合 (全孔食に対する) を示す。 i は平均的な孔食速度を示し, 孔食速度 $= \frac{M}{Z_+ F \rho} i$	N_{∞} D_+ $C_+(o)$ $\phi_{(o)} - \phi_{(h)}$ m τ a b	① 孔食発生率はワイプ分布に従うとする。 ② 孔食の重なりは生じないとする。 ③ 孔食の停止は考えない。 ④ 円柱状の孔食とする。	Battelle Columbus Lab. (1985)	(20) 添付表-13.2

4. 参 考 文 献

- (1) A.M.Liebetrau, et. al., "The Analytical Repository Source-Term (AREST) Model : Description and Documentation ", PNL-6346/UC-70, (1987)
- (2) C.Sastre and B.S.Lee, "Carbon steel Corrosion in Brine", Brookhaven National Lab. Memorandum, (1985)
(Pacific Northwest Lab. からの送付文献)
- (3) IHI, "米国における地層処分システムに関する技術調査", PNC SJ4150 88-001 (1), (1988)
- (4) E.Robert, et al., "Uncertainty Analysis of Nuclear Waste Package Corrosion", (Battelle Columbus Lab)
- (5) W.G.Sutcliffe. "Uncertainty Analysis : An Illustration from Nuclear Waste Package Development", Nuclear and Chemical Waste Management, Vol 5 , 131-140, (1984)
- (6) D.Stahl, et al., "Long-Term Performance of Materials Used for High-Level Waste Packaging", NUREG/CR-3405 BMI-2105, (1983)
- (7) R.E. Westerman, et al., "Evaluation of Iron--base materials for Waste Package Containers in a Salt Repository", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 26, (1984)
- (8) "4.3 Container Lifetime Analysis", (Pacific Northwest Lab. からの送付文献)
- (9) H.C.Claiborne, et al., "Repository Environmental Parameters and Models . Relevant to Assessing the Performance of High-level Waste Package ", NUREG/CR-4134, (1987)
- (10) K.J.Taylor. et al., "Corrosion Studies on Containment Materials for Vitrified Heat Generating Waste", AERE-G-3422, (1985)

- (11) H.Mattsson. et al., "ESCA Investigation of the Reaction Products Formed on Titanium Exposed to Water Saturated Bentonite Clay", Mat. Res. Soc. Symp. Proc, Vol 50, (1985)
- (12) 委託研究成果報告書, "処分場の建設に係わる設件条件の整備及び設計手法の選定", PNC SJ4449 89-01 (1989)
- (13) Westerman, R. E. et al., "Annual Report - FY 1984 - Corrosion and Environment - Mechanical Characterization of Iron-Base Nuclear Waste Package Structural Barrier Materials", PNL-5426, (1986)
- (14) NAGRA, "Nuclear Waste Management in Switzerland : Feasibility Studies and Safety Analyses", Project Report NGB 85-09, (1985)
- (15) "Long-Term Performance of Materials Used for High-Level Waste Packing", (compiled by D.Stahl and N.E.Miller), NUREG/CR-3427, Vol.4, (1984)
- (16) J.C.Walton, "Mathematical Modeling of Large-Scale Nonuniform Corrosion: Coupling of Corrosion, Transprt, and Geochemical Processes in Nuclear Waste Isolation", Nuclear and Chemical Waste Management Vol.8, pp143-156, (1988)
- (17) G.P.Marsh and K.J.Taylor, "An Assessment of Carbon Steel Containers for Radioactive Waste Disposal", Corrosion Science, Vol. 28, No 3, pp289-320, (1988)
- (18) J.C.Walton and B. Sagar, "Modeling Performance of Steel Containers in High-Level Waste Repository Environments : Implications for Waste Isolation", Radioactive Waste Management and Nuclear Fuel Cycle, Vol.9 (4), pp323-347, (1988)
- (19) A. M. Liebetran et al., "The Analytical Repository Source-Term (AREST) Model : Description and Documentation", PNL-6346, UC-70, (1987)

- (20) "Long-Term Performance of Materials Used for High-Level Waste Packing", (compiled by D. Stahl and N.E. Miller), NUREG/CR-3900, Vol. 4 (1985)

添 付 資 料

- | | |
|-------------------|------|
| 1. 経験式による腐食モデル | 添 2 |
| 添付表－1.1～添付表－6 | |
| 2. ニアフィールドの熱解析例 | 添 18 |
| 3. 数学的腐食モデル | 添 21 |
| 添付表－8.1～ 添付表－13.2 | |

添付資料 1. 経験式による腐食モデル

添付表 - 1.1 腐食モデル (ARESTコード)

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	均一腐食
評 価 式	$J_{corr} = 0.689 \cdot t^{-0.531} \cdot \exp(-1402/T) \cdot (Cl)^{0.543} \cdot (O)^{0.2} \cdot d$ $\left[\text{腐食量} = \int J_{corr} \cdot dt \propto t^{0.469} \right]$		
入力データ 及び範囲	◦ J_{corr} : 腐食速度 mils/yr ◦ t : 時間 yr ◦ T : 温度 K 25 ~ 250 ℃ ◦ (Cl) : 塩素濃度 ppm 70 ~ 169,416 ppm ◦ (O) : 酸素濃度 ppm 0.03 ~ 3.0 ppm ◦ d : フィッティングパラメータ 0.00147 ~ 676		
そ の 他	1. ARESTコードでは Westerman (1986, Pacific Northwest Lab.) ⁽¹³⁾ の結果に合致する $d = 0.0368$ 採用 (還元環境) 2. モデルは, Brookhaven National Lab. で開発されたもの。		
試験条件	—		
出 典	A.M.Liebetrau. et al., (Pacific Northwest Lab.) 「The Analytical Repository Source-Term (AREST) Model : Description and Documentation」, 1987, PNL - 6346 /UC - 70		

添付表－1.2 腐食モデル

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	全 面 腐 食
評 価 式	$\log(P) = 1.03063 \cdot \log(t) + 0.09032 \cdot \log(Cl) \\ - 684.51732 \cdot (1/T) - 0.15752 \cdot (pH) \\ + 0.24181 \cdot \log(O_2) - 0.61244$		
入力データ 及び範囲	◦ P : 腐食深さ mm ◦ t : 時間 day ◦ (Cl) : Cl 濃度 ppm ◦ T : 温度 K ◦ (O₂) : O₂ 濃度 ppm 上記の腐食モデルは下式に書き換えられる。 $P = a \cdot t^n \cdot 10^{-b/T} \cdot (Cl)^c \cdot m^{(pH)}$ ここで - a = 0.2441 (=10^{-0.61244}) - b = 684.51732 - c = 0.09032 - d = 0.24181 - m = 0.6958 (=10^{-0.15752}) - n = 1.03063		
そ の 他	1. 公開文献 9 件の内のデータ 143 個のフィッティング 2. 評価 : 最悪の場合 (過大評価 9 倍 過少評価 5 倍		
試験条件	1. 水溶液 (種々塩濃度)		
出 典	C. Sastre, B. S. Lee (Brookhaven National Lab.) 「Carbon Steel Corrosion in Brine」 (Pacific Northwest Lab. からの送付文献)		

添付表－1.3 腐食モデル

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	均 一 腐 食
評 価 式	$P = 267 \exp(-2850/T) \cdot t^{0.760}$		
入力データ 及び範囲	◦ P : 腐食量 mm ◦ T : 温度 K ◦ t : 時間 yr		
そ の 他	1. 1,000年間の閉じ込め期間中に、かん水が無制限に廃棄物パッケージの腐食に消費されると仮定。		
試験条件	1. 岩塩層対象 2. 海水中の鉄・鋼		
出 典	I H I 委託研究 「米国における地層処分システムに関する技術調査」 PNC SJ4150 88-001 (2)		

添付表－1.4 腐食モデル

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	均一腐食, 孔食
評 価 式	$C_D = (K_u + K_p) \cdot \exp(a/T) \cdot (O)^b \cdot (Cl)^c \cdot t^n$		
入力データ 及び範囲	◦ C_D : 腐食深さ mm ◦ K_u : 均一腐食係数 ◦ K_p : 孔食係数 ◦ T : 温度 K ◦ (O) : 酸素濃度 ppm ◦ (Cl) : 塩素濃度 ppm ◦ t : 時間 yr ◦ a, b, c, n : パラメータ→ Westing house のデータから回帰分析 K_u, K_p, n の値の一例として, 次の範囲が提案されている。 K_u : 0.00157～636 (0.00147－676) K_p : 1～6 n : 0.0349～0.469		
そ の 他	1. Sastre と Pescatore の提唱したモデル (Sastre, C. and Pescatore, C., "Draft Technical Position on Waste Package Reliability", NUREG-0097/R, (1983)) 2. 確率的データの入力		
試験条件	—		
出 典	Robert E. et al., (Battell's Columbus Lab.) 「Uncertainty Analysis of Nuclear Waste Package Corrosion」		

添付表 - 1.5 腐食モデル

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	均一腐食, 孔食
評 価 式	$C = K_p \cdot K \cdot \exp(a/T) \cdot (O)^b \cdot (Cl)^c \cdot t^n$		
入力データ 及び範囲	◦ C : 腐食量 mm ◦ T : 温度 K ◦ (O) : 酸素濃度 ppm ◦ (Cl) : 塩素濃度 ppm ◦ t : 時間 yr ◦ K_p : 孔食係数 ◦ K : 均一腐食係数 ◦ a, b, c, n : パラメータ 文献中の 1 例として $K = 0.1706 \text{ mm/yr}$ $a = -1.402 \text{ K}$ $b = 0.2$ $C = 0.543$ $K_p = 2 \sim 6$ $n = 0.4118 \sim 0.5194$		
そ の 他	1. K_p, n 等にある分布をもたせて解析することによってある厚さの場合の破壊確率を計算。 2. 仮定： ◦ オーバーパックを水中に設置 ◦ 水の流速は小さいため腐食速度に影響しない。 ◦ 均一腐食と孔食のみ想定		
試験条件	—		
出 典	W.G. Sutcliffe (Lawrence Livermore National Lab.) 「Uncertainty Analysis : An Illustration from Nuclear Waste Package Development」, 1984.		

添付表－2.1 腐食モデル

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	均 一 腐 食
評 価 式	$Y = (-1.064 \times 10^{-13} + 4.418 \times 10^{-16} T) \cdot t$		
入力データ 及び範囲	◦ Y : 腐食深さ m ◦ T : 温度 K ◦ t : 時間 sec		
そ の 他	1. Pacific Northwest Lab. の実験データをフィッティング		
試験条件	1. 玄武岩対象 2. 150, 250℃ 3. 数ヶ月		
出 典	D. Stahl et al., (Battelle Columbus Lab.) 「Long-Term Performance of Materials Used for High-level Waste Packaging」, 1983 NUREG/CR-3405 BMI-2105		

添付表-2.2 腐食モデル

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	全 面 腐 食
評 価 式	$P = \exp \left(7.377 - \frac{3,120}{T} \right) \cdot \left(15.5 + \frac{17.8}{1 + \frac{F}{1.2 \times 10^{-10}} + \frac{177A}{VR}} \right)$		
入力データ 及び範囲	◦ P : 腐食速度 $\mu\text{m/y}$ ◦ T : 温度 K ◦ V : 液量 ℓ ◦ F : 液流量 ℓ/sec ◦ R : 照射量 Rad/h ◦ A : 腐食面積 cm^2 <基本式> $P = [\nu \cdot K_c \cdot (O_x) \cdot C] + P_0$ ここで P : 腐食速度 $\mu\text{m/yr}$ ν : 反応した鉄 / 酸化成分 (モル比) K_c : 温度依存速度定数 O_x : 液中の酸化成分濃度 mol/l C : 定数 P_0 : 照射ない場合の腐食速度 $\mu\text{m/yr}$		
そ の 他	- 腐食モデルの初期開発 - 溶液, 温度, 照射, 液流量の関係をモデル化。 - 照射なし, 150℃の腐食速度を一定 (15.5 $\mu\text{m/y}$) として温度, 照射効果を補正している。		
試験条件	- 岩塩サイト対象 - Permian Basin Brine No.1, No.2 150℃ O_2 1.5/0.5 ppm - 照射 1×10^5, 2×10^3 rad/h		
出 典	R.E. Westevman, et al., (Pacific Northwest Lab.) 「Evaluation of Iron-base materials for Waste Package Containers in a Salt Repository」 (Pacific Northwest Lab. からの送付文献)		

添付表- 3.1(1) 腐食モデル (1/2)

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	均 一 腐 食
評 価 式	1. $> 125^{\circ}\text{C}$ $P_u = P_{AS} + P_{PCAS} + F(P_{AQ1}) + P_{AQ3}$ 2. $\leq 125^{\circ}\text{C}$ $P_u = P_{AS} + P_{PCAS} + P_{AQ2}$		
入力データ 及び範囲	$\circ P_{AS} = 0.078 t_{AS}^{0.2} \exp(-1778/T)$ $\circ P_{PCAS} = 0.039 t_{PCAS}^{0.2} \exp(-1778/T)$ $\circ P_{AQ1} = 3.06 \times 10^{-3} t_{AQ1}$ $\circ P_{AQ2} = 28.42 \times 10^{-3} t_{AQ2}$ $\circ P_{AQ3} = 7.38 \times 10^{-3} t_{AQ3}$ $\circ F = (1.75 - 0.0025 t_{AQ}), t < 300, T > 398$ $ = 1, t > 300, T \leq 398$ * P_{AS}, P_{PCAS} は無視でき, 水と接触してからの腐食できる。 この場合, $P = a \cdot t$ の形 $\circ P_{AS}$: 閉鎖前, 空気/蒸気中の腐食量 mm $\circ P_{PCAS}$: " 後, " mm $\circ P_{AQ1}$: 125°C 以上の水中での腐食量 mm $\circ P_{AQ2}$: 125°C 以下に維持された場合の 125°C 以下での水中の腐食量 mm $\circ P_{AQ3}$: 125°C 以上になった場合の 125°C 以下での水中の腐食量 mm $\circ F$: 照射効果 $\circ T$: 温度 K $\circ T_{AQ}$: 125°C 以上になった期間 yr $\circ T_{AQ1}, t_{AQ2}, t_{AQ3}, t_{AS}, t_{PCAS}$ $$: 各々の期間 yr		

添付表 - 3.1 (2) 腐食モデル (2/2)

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	均 一 腐 食
そ の 他	- 腐食量をサイト運転中から始まる4つの期間に分け、各期間の合計として取扱う。 - 相互の期間は、お互いに影響しない（例外：$>125^{\circ}\text{C}$） →前期間の腐食生成物フィルムは保護層にならない。 - 局部腐食は、試験では発生しなかったことから対象外とした。 - 期間 - サイト運転中（空気／蒸気），高湿度 - 閉鎖後，蒸気，酸素供給減少 - 高温，熱水環境（$>125^{\circ}\text{C}$） - 比較的低温（$<125^{\circ}\text{C}$）熱水環境 - 還元環境では比較的一致 - 空気／蒸気中の腐食量は小さい。 - 照射の影響は125°C以下では生じない。		
試験条件	- 玄武岩サイト対象 - 温度 $100\sim250^{\circ}\text{C}$ 75% 玄武岩 + 25% ベントナイト - Ar 脱気（$<0.1\text{ ppm}$） - 陰イオン : Cl^- : $0\sim780\text{ ppm}$ F^- : $0\sim76$ " SO_4^{2-} : $0\sim576$ " CO_3^{2-} : $0\sim120$ "		
出 典	不明（何らかのレポートの抜粋） 「4.3 Container Lifetime Analysis」 （Pacific Northwest Lab. からの送付文献）		

添付表－3.2 腐食モデル

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	均 一 腐 食
評 価 式	$d = a \cdot t^b \cdot \exp(-C/T)$		$d = A \cdot e \cdot t$
入力データ 及び範囲	1. 空気 / 蒸気中 ◦ d : 腐食深さ mm ◦ t : 時間 yr ◦ T : 温度 K ◦ a, b, c : パラメータ		1. 水溶液中 ◦ d : 腐食深さ mm ◦ e : 照射効果 $e = 1.75 - 0.0025 t_s$ ◦ t : 時間 yr ◦ A : パラメータ
そ の 他	—		
試験条件	—		
出 典	H.C. Claiborne et al., (Oak Ridge National Lab.) 「Repository Environmental Parameters and Models Relevant to Assessing the Performance of High-Level Waste Package」, 1987, NUREG / CR-4134		

添付表－3.3 腐食モデル

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	均 一 腐 食
評 価 式	$P = 134 \cdot t^{0.2} \cdot \exp\left(-\frac{2900}{T}\right)$		$P = 5.03 \times 10^{-3} \cdot t$
入力データ 及び範囲	◦ P : 腐食量 mm ◦ t : 時間 yr (< 50 yr) ◦ T : 温度 K ≥ 125 ℃ 1. 空気中の酸素は緩衝材中で消費されなくなる。 2. 圧力は低い（水分が全て蒸気の形で抗道へ放出されるため）。 3. 蒸気中		◦ P : 腐食量 mm ◦ t : 時間 yr (50 ~ 1,000 yr) T ≥ 125 ℃ 1. 水圧は高い。 2. 照射による影響 F (≥ 125 ℃, 水環境) $F = 1.75 - 0.0025 t_{aq}$ (線量率 3×10^5 rad/h)
そ の 他			
試験条件	1. Basalt Waste Isolation Project 対象		
出 典	IHI 委託研究 「米国における地層処分システムに関する技術調査」 PNC SJ 4150 88-001(2)		

添付表 - 4 腐食モデル

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	水蒸気腐食
評 価 式	$(a + K \cdot r_0)^2 = 2 K \cdot r_0^2 \cdot t + K^2 \cdot r_0^2$ (I H I モデル)		
入力データ 及び範囲	◦ a : 平均浸出深さ ◦ t : 時間 y r ◦ r₀ : 初速 mm / y ◦ K : 速度定数 y r		
そ の 他	—		
試験条件	—		
出 典	IHI 委託研究 「米国における地層処分システムに関する技術調査」 PNC SJ 4150 88-001(2)		

添付表－５ 腐食モデル

対 象	炭 素 鋼	腐食形態	孔 食
評 価 式	1. $P = 3.11 T^{0.44}$ (実験値へのフィッティング) 2. $P = 8.35 T^{0.46}$ (面積比を考慮した極値統計処理)		
入力データ 及び範囲	◦ P : 最大孔食深さ mm ◦ T : 時間 y r		
そ の 他	—		
試験条件	1. 花崗岩 / 粘土環境対象 2. 90℃ 3. 0.1M NaHCO ₃ , 1,000 ppm Cl ⁻ 4. 花崗岩有無 5. 定電位 (-0 ~ -400 mV/SCE)		
出 典	K. J. Taylor, et al., (Harwell Lab) 「Corrosion Studies on Containment Materials for Vitrified Heat Generating Waste」 AERE-G-3422		

添付表-6 腐食モデル

対 象	Ti	腐食形態	均 一 腐 食
評 価 式	$Y = 5.5 \lg t$		
入力データ 及び範囲	◦ Y : 酸化皮膜厚さ Å ◦ t : 時間 sec		
そ の 他	1. 膜厚成長モデル a. 膜厚は溶存O₂ に依存しない (O₂ : 10⁻⁴ - 20 ppm) b. " Cl⁻ " (NaCl 1%迄テスト) ↓ 酸化は水の還元による。		
試験条件	1. 合成地下水, ベントナイト有無 2. 95℃ 3. O₂ 1 ppm 4. 4ヵ月～2年		
出 典	H. Mattsson. et al., (Chalmers Univ. of Tech. スウェーデン) 「ESCA Investigation of the Reaction Products Formed on Titanium exposed to Water Saturated Bentonite Clay」 1985 MRS Vol 50		

添付資料 2. ニアフィールドの温度変化ケーススタディ

処分場ニアフィールドの温度経時変化解析ケース一覧表を添付表-7に示す。この解析では、

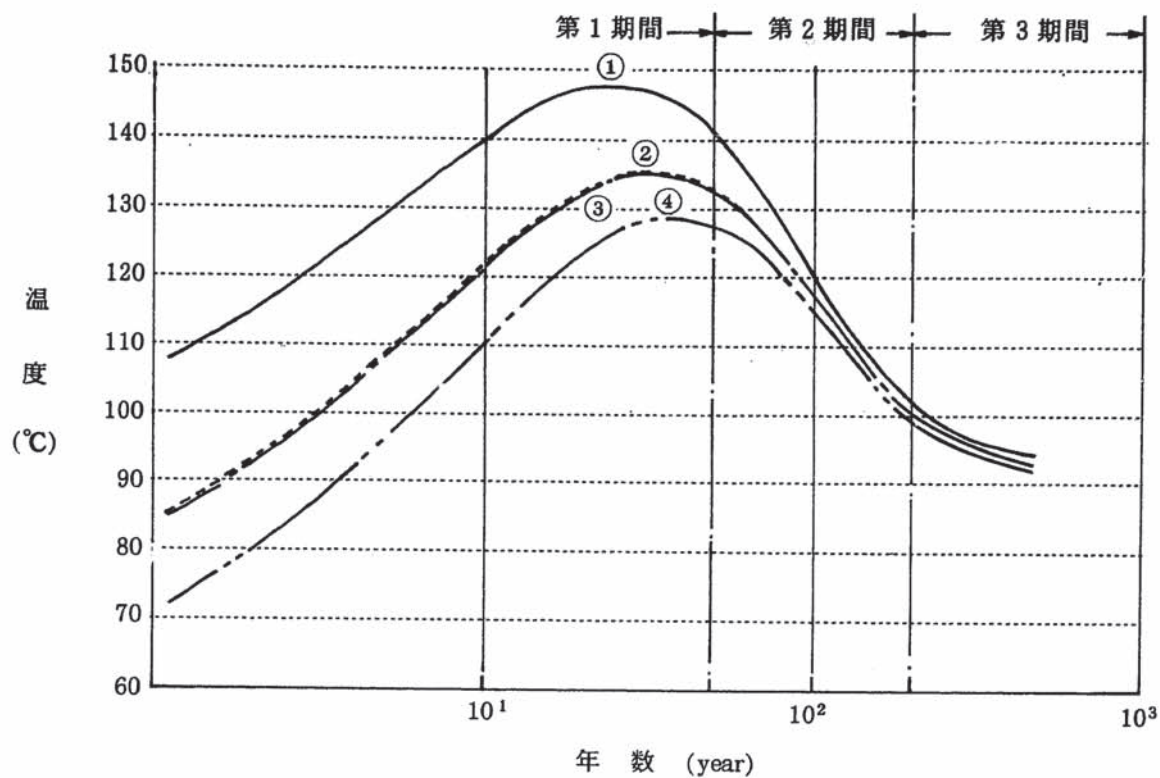
- (1) 処分孔1孔当たりが占める面積
- (2) 貯蔵期間
- (3) キャニスタ本数
- (4) キャニスタの鉛直離間距離
- (5) 緩衝材の厚さ
- (6) 岩盤の熱伝導特性

をパラメータとしている。

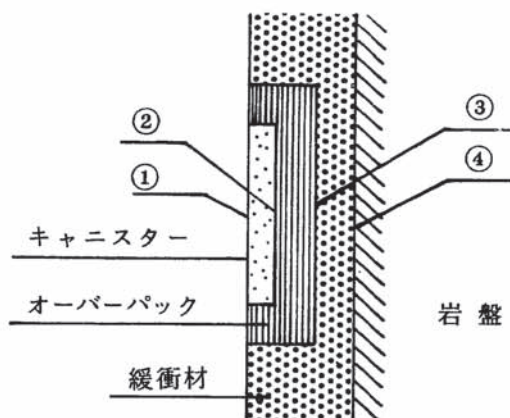
今回の腐食モデルによる腐食量予測では最高温度に着目して100℃を超える場合と超えない場合を想定することとして、それぞれの条件としてケース N1-1及びN1-4を採用した。各ケースの温度経時変化を添付図1, 2に示す。

添付表-7 ニアフィールドの熱解析条件一覧表

ケース	パラメータ	① (m ² /ヶ所) A 処分孔1孔当たりが占める面積				② (年) t 貯蔵期間			③ (本/ヶ所) n キャニスター本数			④ (m) a キャニスターの鉛直距離		⑤ (a) b 緩衝材の厚さ		⑥ 岩盤の熱伝導特性						⑦ (m) h 地山被り厚		⑧ (m) R×H 解析領域		
		25	50	100	225	30	50	70	1	2	3	3	6	30	60	1.0	2.5	4.0	350	525	700	500	1000	r ⁺ 3000 × h ⁺ 3000	r ⁺ 5000 × h ⁺ 5000	
near field	N1-1	○				○		○			-	-	○			○			○			○		-	-	
	2			○		○		○			-	-	○			○			○			○		-	-	
	3				○	○		○			-	-	○			○			○			○		-	-	
	4		○			○		○			-	-	○			○			○			○		-	-	
	N2-1	○				○			○		○		○			○			○			○		-	-	
	2			○		○			○		○		○			○			○			○		-	-	
	3				○	○			○		○		○			○			○			○		-	-	
	4		○			○			○		○		○			○			○			○		-	-	
	N3-1	○				○			○		-	-	○			○			○			○		-	-	
	2			○		○			○		-	-	○			○			○			○		-	-	
	3				○	○			○		-	-	○			○			○			○		-	-	
	4		○			○			○		-	-	○			○			○			○		-	-	
	N4-1	○					○	○			-	-	○			○			○			○		-	-	
	2			○			○	○			-	-	○			○			○			○		-	-	
	3				○		○	○			-	-	○			○			○			○		-	-	
	4		○				○	○			-	-	○			○			○			○		-	-	
	N5			○			○			○	○		○			○			○			○		-	-	
	N6			○			○			○			○	○			○			○			○		-	-
	N7			○			○		○			-	-		○				○			○		-	-	
	N8-1			○			○		○			-	-	○		○			○			○		-	-	
	2			○			○		○			-	-	○			○		○			○		-	-	
	N9-1			○			○		○			-	-	○		○			○			○		-	-	
	2			○			○		○			-	-	○		○				○		○		-	-	



near-field

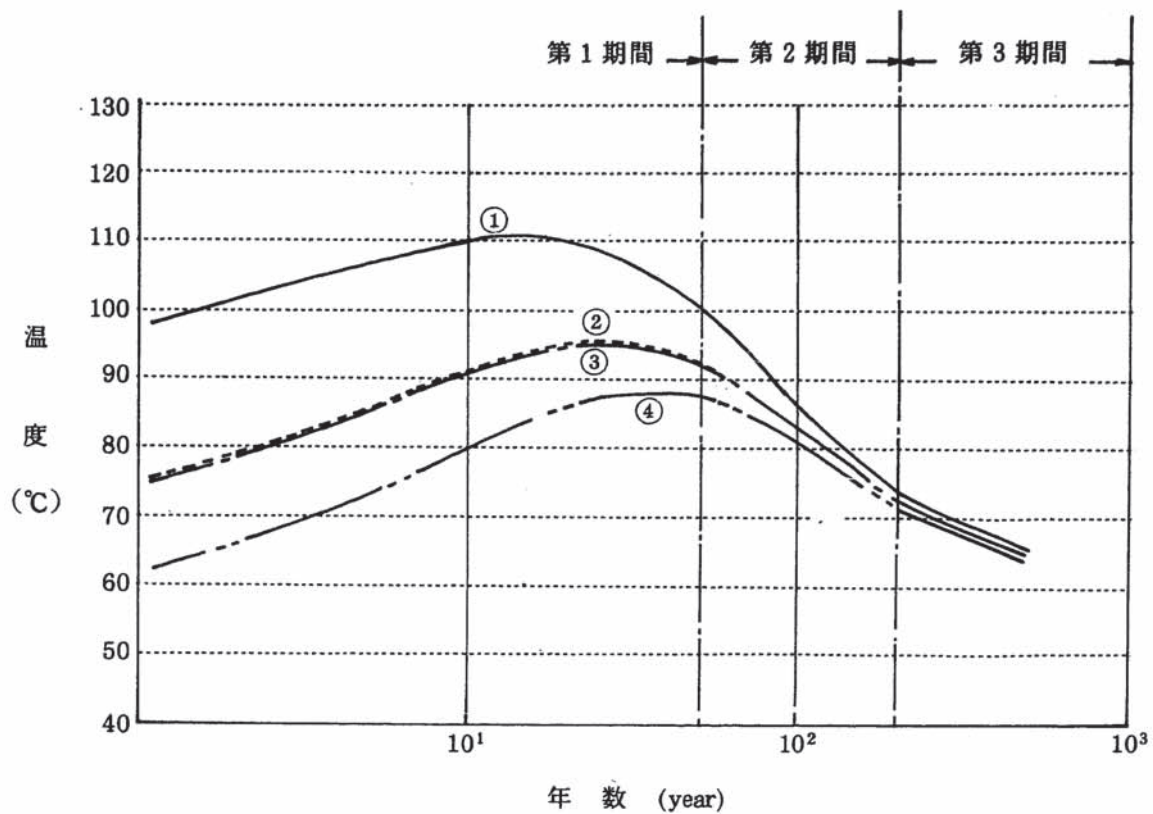


解析条件

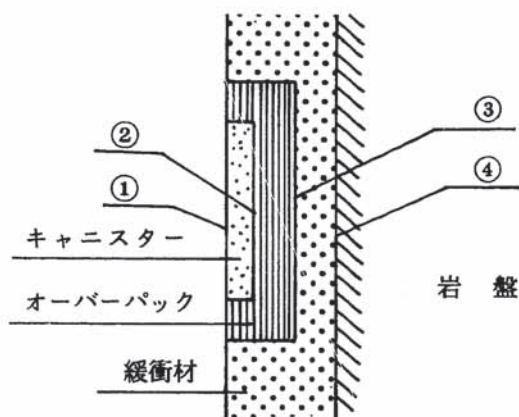
処分孔 1 孔当たりが
 占める面積 : $A = 25 (\text{m}^2/\text{ヶ所})$
 貯蔵期間 : $t = 50 (\text{年})$
 キャニスター本数 : $n = 1 (\text{本}/\text{ヶ所})$
 熱伝導率 : $\lambda = 2.5 (\text{kcal}/\text{mh}^\circ\text{C})$
 熱容量 : $c\rho = 525 (\text{kcal}/\text{m}^3^\circ\text{C})$

添付図-1 ニアフィールドの温度経時変化(ケースNI-1)

— 温度が高温の場合 —



near-field



解析条件

処分孔 1 孔当りが
占める面積 : $A = 50 \text{ (} \text{m}^2 \text{/ヶ所)}$
 貯蔵期間 : $t = 50 \text{ (年)}$
 キャニスター本数 : $n = 1 \text{ (本/ヶ所)}$
 熱伝導率 : $\lambda = 2.5 \text{ (kcal/mh}^\circ\text{C)}$
 熱容量 : $c\rho = 525 \text{ (kcal/m}^3\text{ }^\circ\text{C)}$

添付図-2 ニアフィールドの温度経時変化(ケース N1-4)

— 温度が低温の場合 —

添付資料 3. 数学的腐食モデル

添付表 - 8.1 一般的均一腐食モデル

数 式	記 号 の 説 明	数 式 の 説 明	仮 定
$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \left(\frac{D_i}{\xi} \nabla C_i \right) + \sum_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial t} \right)_{\text{production}} - \sum_k \left(\frac{\partial C_k}{\partial t} \right)_{\text{consumption}} \quad (1)$	$C_i(r, t)$: 化学種 i の濃度 D_i : 地下水中 i の濃度 ξ : 緩衝材中又は母岩中のポアの局所的なねじれ (tortuosity)	緩衝材中での水の放射線分解による腐食因子の生成及び化学反応による消費 (境界条件の設定が難しい)	$H_2O \xrightarrow{\gamma} O_2^{\cdot -}, O_2, H^+, H_2O_2, HO_2^{\cdot -}, H_2, OH^{\cdot -}, e_{aq}^{\cdot -}, H^{\cdot}$ (生成) $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$ $H + H_2O + e_{aq}^{\cdot -} \rightarrow H_2 + OH^{\cdot -}$ (消費)
$I_c = - \sum_j n_j D_j F \left(\frac{\partial C_j}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (2)$	I_c : カソード電流 n_j : オーパーバック / 液界面 ($r=r_0$) での化学種 j の還元電荷数 F : ファラディ定数	(1)式から求めた C_i を用いてカソード電流を計算する。	—
$I_c = -I_a = - \left(\frac{n_a F \rho}{M} \right) \left(\frac{dL}{dt} \right) \quad (3)$	I_a : アノード電流 n_a : アノード反応電荷数 ρ : 金属の密度 M : 金属の原子量 $\frac{dL}{dt}$: 腐食速度	均一腐食の場合のアノード電流	—
$\frac{dL}{dt} = A (B-1) / [\exp(2KL) - 1] \quad (4)$ $K = \frac{F \epsilon}{RT}$ $L = \left\{ \ln[2KA (B-1) + \ln t] \right\} / (2K) \quad (5)$	ϵ : 皮膜内の電場 (約 10^{-6} V/cm で一定) A } : オーパーバック / 緩衝材界面の酸化還元電位で決まる定数 B } : 面 R : ガス定数 T : 絶対温度	不動態腐食 (passive corrosion) の場合の固着性皮膜成長速度 (皮膜の厚さ) 。数+Åまでの皮膜まで適用可 。オーパーバック / 緩衝材界面の酸化還元電位は Macdonald の mixedpotential model で計算可能 →(1)式から求まる電氣的活性種 (O_2, H_2 が主要なもの) の濃度から計算する →繰り返し計算が必要となる	点欠陥モデルから解析

[参考文献 ④]

添付表 - 8.2 修正均一腐食モデル

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
〔概説〕 修正モデルは以下の事象も扱う。 ◦ 対流輸送 (convective transport) ◦ 電位勾配 ◦ 温度勾配 ◦ 連成現象 (coupling phenomena)		—	—	—
〔対流輸送及び電位勾配〕 $\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_D + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{\text{convection}} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{\text{pot. grad}} \dots (6)$		右辺第一項：(1)式の右辺	◦ 地下水の流れにより対流輸送が生じる { ◦ オーバーバック外面の温度勾配により電位勾配が生じるを考慮して(1)式を修正したもの	
$\phi = A_1 (\Delta T) + A_2 (\Delta T)^2 + A_3 (\Delta T)^3 \dots (7)$		ϕ : 電位 ΔT : T - 298.15 K $A_1 \sim A_3$: 濃度に依存しない定数 カチオンの種類に依存する	電位の計算 多くの電解質 (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl) に適用可。	Macdonald が提唱
$\frac{\partial \phi}{\partial r} = \frac{\partial \phi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r} \dots (8)$		—	—	—
〔温度勾配〕 (数式なし) 解析コード開発中		—	—	—
〔連成現象〕 (数式なし) 検討中 緩衝材中では熱輸送と物質輸送が同時におこっている。 したがってオーバーバック表面への攻撃性化学種の輸送は、この両者を考慮した非可逆熱力学的式で記述する必要がある。		—	—	—

〔参考文献 (14)〕

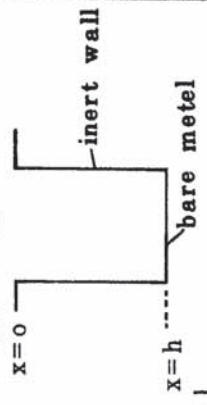
添付表 - 8.3 孔食の発生モデル

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
〔仮定〕 ① 孔食発生には限界電位 E_c が存在する。 ② 孔食発生には潜伏期間が存在し、これは $\Delta E = E_{\text{redox}} - E_c$ (過電位) に依存する。 ③ 単位時間あたりの孔食発生密度は何らかの分布に従う。 ④ 個々の孔食が合体することもある。				
〔潜伏期間〕 $t_N = t_0 \exp\left(\frac{V_0}{\Delta E}\right)$ (9)		t_N : 潜伏期間 $\Delta E = E_{\text{redox}} - E_c$ t_0, V_0 : 定数	Heusler and Fischer が提唱 数秒～28 時間以上の期間で、 塩素を含む緩衝材のホウ酸溶液 中の鉄の腐食とよく一致する。	
$t_N = \xi' \left[\exp\left(\frac{z F \alpha \Delta E}{2 R T}\right) - 1 \right]^{-1} + \tau$ (10) $\xi' = \xi / \left[J^0 u^{-\frac{z}{2}} (a_{\text{Cl}^-})^{\frac{z}{2}} \exp\left(\frac{z F \alpha \Delta F}{2 R T}\right) \right]$... (11)		τ : 皮膜内のカチオン空格子点 の解放に要する時間 a_{Cl^-} : Cl^- の活量 z : 金属酸化物の酸化数 $\text{MO}_{\frac{z}{2}}$ α : 皮膜 / 溶液間の電圧 (25℃では鉄で0.743) ξ, J^0, u : 皮膜の性状に依存 する定数	Lin が提唱 t_N は不動態皮膜の性状の不 均一性及び E_c のばらつきにより ばらつく。	不動態皮膜の成長に関する点欠陥 モデルに基づく。 均一な皮膜と仮定。
⑩式の方がHeusler and Fischer の実施した厳密な試験 結果と一致するので、⑩式を採用する。				
〔限界電位〕 $E_c = \frac{4.606 R T}{z F \alpha} \log_{10} \frac{J_m}{J_0 u^{-\frac{z}{2}}} - \frac{2.303 R T}{\alpha F} \log_{10} (a_{\text{Cl}^-})$ (12)		J_m : ピット (食孔) 内の電流		点欠陥モデルに基づく

添付表-8.4 孔食成長モデル（経験式）

数 式	記 号 の 説 明	数 式 の 説 明	仮 定
〔 経験式 〕 $h = a (t - t_0)^b$ (13)	h : 孔食深さ t : 時間 t ₀ : 孔食発生までの時間 a, b : 定数 (0.3 ≤ b ≤ 1)	a, bはピットの形状、物質移動プロセス、温度により異なる。 例 1. $h = a (t - t_0)^{\frac{1}{3}}$ 〔 13 年間使用の給水管（鉄） 〕 海水中のアルミニウム 例 2. $h_{\max} = 3.2 t^{0.49}$ (Marsh)	_____
$h \sim (t - t_0)^{\frac{1}{3}}$	_____	_____	半球状孔食（hは半径） 溶解律速 全ピット電流は時間に依存しない ピット表面の電流密度一定
$h \sim (t - t_0)^1$	_____	_____	① 半球状孔食（hは半径） 溶解律速 ピット表面の電流密度は時間的、空間的に一定 ② 円柱状孔食（hは深さ） ピット底面・表面積一定 ピット底面でのみ腐食は進む。
$h \sim (t - t_0)^{\frac{1}{2}}$	_____	_____	円柱状孔食 ピット底面・表面積一定 ピット底面でのみ腐食は進む。 拡散律速 ピット上・下部での化学種濃度は時間に依存しない。

添付表- 8.5 孔食成長モデル (二元電解質孔食成長モデル) (1/3)

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
カチオンとアニオンでモデル化する。 カチオン : 溶解した金属 アニオン : ピット内溶液中のアニオン		(仮定) ① ピットは円柱状とする。 ② ピットは深さ方向にのみ成長する。ピット底面の裸の金属のアニード溶解による。 ③ ピット壁面は腐食しない。 ④ 溶液中では化学反応は生じない。 ⑤ 対流は生じない。 ⑥ 物質輸送は定常状態条件下で扱う。 ⑦ 各イオンの移動度はNernst-Einsteinの関係に従う。		
$N_+(x) = D_+ \left[\frac{F}{RT} Z_+ C_+(x) \frac{d}{dx} \phi(x) + \frac{d}{dx} C_+(x) \right] \dots\dots (14)$ $N_-(x) = -D_- \left[\frac{F}{RT} Z_- C_-(x) \frac{d}{dx} \phi(x) + \frac{d}{dx} C_-(x) \right] \dots\dots (15)$		$N_{\pm}(x)$: ピット内溶液中でのイオンの flux $D_{\pm}$: 拡散係数 $Z_{\pm}$: 電荷数 $C_{\pm}$: 濃度 ϕ : 電位 (+: カチオン, -: アニオン)	[] 内第1項 : 電氣的移動 [] 内第2項 : 拡散移動 $N_+(x)$: 腐食電流に相当する	—
[化学反応が生じない] $\frac{d}{dt} N_{\pm}(x) = 0 \dots\dots\dots (16)$		—	—	—
$(14), (15) + (16)$ $\frac{F}{RT} Z_+ \frac{d}{dx} \left[C_+(x) \frac{d}{dx} \phi(x) \right] + \frac{d^2}{dx^2} C_+(x) = 0 \dots\dots\dots (17)$ $\frac{F}{RT} Z_- \frac{d}{dx} \left[C_-(x) \frac{d}{dx} \phi(x) \right] + \frac{d^2}{dx^2} C_-(x) = 0 \dots\dots\dots (18)$		—	—	—
[電氣的中性維持] $Z_+ C_+(x) + Z_- C_-(x) = 0 \dots\dots\dots (19)$ $C_-(x) = -\frac{Z_+}{Z_-} C_+(x) \dots\dots\dots (20)$		—	—	—

[参考文献 (14)]

添付表－8.5 孔食成長モデル（二元電解質孔食成長モデル）（2/3）

数 式	記 号 の 説 明	数 式 の 説 明	仮 定
$\begin{aligned} (17), (18) + (19) \\ \frac{d^2}{dx^2} [C_+(x) + C_-(x)] = 0 \quad \dots\dots\dots (21) \\ (20) + (21) \\ \left(1 - \frac{Z_+}{Z_-}\right) \frac{d^2}{dx^2} C_+(x) = 0 \quad \dots\dots\dots (22) \\ \frac{d^2}{dx^2} C_+(x) = 0 \quad \dots\dots\dots (23) \\ \therefore C_+(x) = C_+(o) + [C_+(h) - C_+(o)] \left(\frac{x}{h}\right) \quad \dots\dots\dots (24) \end{aligned}$	$\begin{aligned} h &: \text{ピット深さ} \\ C_+(o) &: \text{ピット上端での} \\ &\text{アニオン濃度} \\ C_+(h) &: \text{ピット底面での} \\ &\text{アニオン濃度} \end{aligned}$	ピット内アニオン濃度	$1 - \frac{Z_+}{Z_-} = 0$
$\begin{aligned} \text{〔電位〕} \\ (17) + (25) \\ \frac{d}{dx} \left[C_+ \frac{d}{dx} \phi(x) \right] = 0 \quad \dots\dots\dots (25) \\ \therefore \phi(x) = \phi(h) + \frac{\phi(o) - \phi(h)}{I_n [C_+(o)/C_+(h)]} I_n \left[\frac{C_+(x)}{C_+(h)} \right] \\ \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$	—	ピット内電位	—
$\begin{aligned} (20) + (24) \\ C_-(x) = -\frac{Z_+}{Z_-} \left\{ C_+(o) + [C_+(h) - C_+(o)] \left(\frac{x}{h}\right) \right\} \\ \dots\dots\dots (27) \end{aligned}$	—	ピット内カチオン濃度	—

〔参考文献 (14)〕

添付表 - 8.5 孔食成長モデル (二元電解質孔食成長モデル) (3/3)

数 式	記 号 の 説 明	数 式 の 説 明	仮 定
$\begin{aligned} & (24) + (28) + (29) + (15) \\ & N_-(x) = -D_- \left\{ \frac{F}{RT} Z_- \frac{C_-(x)}{C_+(x)} \frac{\phi(O) - \phi(h)}{1_n [C_+(O)/C_+(h)]} \right. \\ & \quad \left. - \frac{Z_+}{Z_-} \right\} \times \frac{C_+(h) - C_+(O)}{h} \dots\dots\dots (28) \\ & N_-(x) = 0 \dots\dots\dots (29) \end{aligned}$	—	ピット内でのアニオンの flux ピット底部でアニオンの化学反応は生じないため	—
$(19) + (28) + (29)$ $\phi(h) = \phi(O) + \frac{RT}{Z_- F} 1_n \left[\frac{C_+(O)}{C_-(O)} \right] \dots\dots\dots (30)$	—	ピット底部での電位	—
$(29) + (30)$ $\phi(x) = \phi(O) - \frac{RT}{Z_- F} 1_n \left[\frac{C_+(x)}{C_+(O)} \right] \dots\dots\dots (31)$	—	ピット内電位 Nernst の式	—
$(14) + (24) + (31)$ $N_+ = D_+ \left(\frac{Z_+}{Z_-} - 1 \right) [C_+(h) - C_+(O)] \left(\frac{1}{h} \right) \dots\dots\dots (32)$ $\frac{dh}{dt} = - \frac{m}{\rho} N_+ \dots\dots\dots (33)$	—	カチオンの flux ⇒ 腐食電流	—
$(32) + (33)$ $h^2 = \frac{m D_+}{\rho} \left(\frac{Z_+}{Z_-} + 1 \right) [C_+(h) - C_+(O)] t \dots\dots\dots (34)$	m : 金属の原子量 δ : 金属の密度	腐食速度 〇 $N_+ < 0$ (カチオンはピット底面からピット開口部へ流れる) 〇 孔食 (ピット) 深さ $h = a(t - t_0)^b$ と対応させると $b = \frac{1}{2}$ となる	—

〔参考文献 (14)〕

添付表 - 8.6 孔食深さ分布モデル

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
$f(h, t) = \frac{1}{ab} \frac{h^{1-b}}{a} G\left(t - \left(\frac{h}{a}\right)^{\frac{1}{b}}\right) \dots\dots\dots (35)$ $[h < at^b]$ $f(h, t) = 0 \quad [h > at^b] \dots\dots\dots (36)$ $G(t) = G_0 \{1 - \exp[(-\lambda t)^n]\} \dots\dots\dots (37)$		$f(h, t)$: 孔食深さの確率 密度関数 h : 孔食深さ a, b : 定数 G_0, λ, n : 定数	—	a, b は時間に依存しない

[参考文献 (14)]

添付表 - 9 均一腐食モデル (1/4)

数 式	記 号 の 説 明	数 式 の 説 明	仮 定
[電気化学的速度論]			不動態皮膜が形成されており，腐食速度は電位に依存しない
$\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$ $i = K[\text{O}_2] \exp\left\{\frac{B_F E}{RT}\right\} \dots\dots\dots (1)$	i : 電流密度 (A/dm^2) $K = 4.9 \times 10^{-3} (\text{A}/\text{dm}^2 \cdot \text{mole})$ $[\text{O}_2]$: 溶存酸素濃度 B : 伝達係数 = 0.5 F : ファラデー定数 $E = \phi_M - \phi_S$: 腐食電位	溶存酸素の還元反応によるカソード電流	
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons 0.5\text{H}_2(\text{g})$ $E_{\text{eq}} = -2.303 \frac{RT}{F} \left\{ \text{pH} + 0.5 \log [\text{H}_2(\text{g})] \right\} \dots\dots\dots (2)$ $i = K \left[-\exp\left\{\frac{B_f F}{RT}(E - E_{\text{eq}})\right\} + \exp\left\{\frac{B_b F}{RT}(E - E_{\text{eq}})\right\} \right] \dots\dots\dots (3)$ $K = 2.331 \times 10^{-4} [\text{H}^+] \exp\left\{\frac{B_f F E_{\text{eq}}}{RT}\right\} \dots\dots\dots (4)$	E_{eq} : Nernst の式から定まる平衡電位 $B_f = -0.5$ (順方向反応) $B_b = 0.5$ (逆方向反応)	水素イオンの還元反応によるカソード電流 計算上 B_b の影響は小さい	Butler - Volmer の公式に基づく。 可逆反応と仮定する $ B_f = B_b $
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons 0.5\text{H}_2(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ $i : (3)\text{式に同じ}$ $K = 9.35 \times 10^{-10} \exp\left\{\frac{B_f F E_{\text{eq}}}{RT}\right\} \dots\dots\dots (5)$		水の還元反応によるカソード電流	同上
$i_{\text{Fe}} = a + b \left(\frac{x}{\ell}\right) \dots\dots\dots (6)$	i_{Fe} : アノード電流 (A/dm^2) x : 局部腐食開口部からの深さ方向の距離 ℓ : 局部腐食の長さ a, b : 定数	鉄の溶解 (腐食) によるアノード電流 不動態化状態では $b=0$	局部腐食 (孔食やすきま腐食) 内の電位やイオン濃度は一定，局部腐食については以後 $b=5a$ とする

[参考文献 (19)]

添付表-9 不均一腐食モデル (2/4)

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
[物質移動]	$J_i = n \text{Div} C_i - \frac{n Z_i D_i F}{RT} C_i \nabla \varphi \quad \dots\dots\dots (7)$	J : 移動 flux (moles/dm ² ・sec) n : porosity D : 拡散係数 (dm ² /sec) C : イオン等の濃度 (moles/dm ³) Z _i : 電荷数 φ : 溶液中の静電位 (V)	右辺第一項 : 拡散移動 右辺第二項 : 電氣的移動	
	$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{d^2 C_i}{dx^2} + \frac{Z_i D_i F}{RT} \frac{d}{dx} \left(C_i \frac{d\varphi}{dx} \right) + \frac{N_i}{n_w} + R_i \equiv L_i(C_i, \varphi) + \frac{N_i}{n_w} + R_i \quad \dots\dots\dots (8)$	R _i : 化学 i の化学反応速度 N _i : 金属 / 溶液での反応原子数 W : 局部腐食の幅 L _i : 微分演算子	相対的な非孔性ゾーン = J _i = 0 ベース側 J _i = 0 モデルの定義域 - 反応を伴う移動 C _i = C _i ⁰ φ = φ ⁰ 金属表面 N = f(C _i , ... C, φ)	入口側
[電氣的中性]	$\sum C_i Z_i = 0 \quad \dots\dots\dots (9)$		物質移動はオーバーバック表面と高密度岩石のような通気性が悪いゾーンの間の比較的多孔質のゾーンで考える。 入口側濃度は一定 ベース側で物質移動 flux は生じない。 一次元モデルとする。	

添付表-9 不均一腐食モデル (3/4)

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
(H ⁺)	$L_1[C_1, \varphi] + \frac{N_1}{n_w} + C_2 K_{1f} - C_1 C_5 K_{1b} - 2C_1^2 K_{2f} +$	$\left. \begin{array}{l} C_1 : H^+ \\ C_2 : Fe^{2+} \\ C_3 : H_2 \\ C_4 : OH^- \\ C_5 : FeOH^+ \\ C_6 : H_3SiO_4^- \\ C_7 : Na^+ \\ C_8 : Cl^- \\ C_9 : O_2 \end{array} \right\} \text{濃度}$	化学種の物質収支	
$2C_2 K_{2b} + K_{3f} - C_1 C_4 K_{3b} K_{4f} - C_5 C_6 K_{4b} = 0 \dots (10)$				
(Fe ²⁺)	$L_2[C_2, \varphi] + \frac{N_2}{n_w} - C_2 K_{1f} + C_1 C_5 K_{1b} - C_1^2 K_{2f} - C_2 K_{2b}$			
$= 0 \dots (11)$				
(H ₂)	$L_3[C_3, \varphi] \frac{N_3}{n_w} = 0 \dots (12)$			
(OH ⁻)	$L_4[C_4, \varphi] \frac{N_4}{n_w} + K_{3f} - C_1 C_4 K_{3b} = 0 \dots (13)$	$\left. \begin{array}{l} K_1 : H_2O + Fe^{2+} \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+ \\ K_2 : FeSiO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + SiO_2 + H_2O \\ K_3 : H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \\ K_4 : SiO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3SiO_4^- + H^+ \\ K_f : \text{順方向反応} \\ K_b : \text{逆方向反応} \end{array} \right\} \text{反応定数}$		
(FeOH ⁺)	$L_5[C_5, \varphi] + C_2 K_{1f} - C_5 C_1 K_{1b} = 0 \dots (14)$			
(H ₃ SiO ₄ ⁻)	$L_6[C_6, \varphi] + K_{4f} - C_1 C_6 K_{4b} = 0 \dots (15)$			
(Na ⁺)	$L_7[C_7, \varphi] = 0 \dots (16)$			
(Cl ⁻)	$L_8[C_8, \varphi] = 0 \dots (17)$			
(O ₂)	$L_9[C_9, \varphi] = \frac{N_9}{n_w} = 0 \dots (18)$			

[参考文献 (15)]

添付表-9 不均一腐食モデル (4/4)

数 式	記号の説明	数式の説明	仮 定
$N_1 = \frac{i_{H^+}}{F} \quad (H^+) \quad \dots\dots\dots (19)$ $H_2 = \frac{0.5 i_{Fe}}{F} \quad (Fe^{2+}) \quad \dots\dots\dots (20)$ $H_3 = \frac{-0.5 i_{H^+}}{F} + \frac{-0.5 i_{H_2O}}{F} \quad (H_2) \quad \dots\dots\dots (21)$ $N_4 = \frac{-i_{O_2}}{F} + \frac{-i_{H_2O}}{F} \quad (OH^-) \quad \dots\dots\dots (22)$ $N_9 = \frac{0.25 i_{O_2}}{F} \quad (O_2) \quad \dots\dots\dots (23)$		i_{Fe} : 腐食電流 (19)~(23)式は 5個の非線型2次微分方程式に帰着されるが, H^+ , H_2 , Cl^- , O_2 ϕ は未知数として残る。	
〔境界条件〕 ① 開口部の化学種濃度一定 ② ベース部の化学種濃度勾配は0 ($\frac{d}{dx} C_i = 0$) ③ 開口部の電位: $\Sigma i = 0$ となるように設定する。			

〔参考文献 (16)〕

添付表 - 10.1 均一腐食モデル

数 式	記 号 の 説 明	数 式 の 説 明	仮 定
$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{\text{Div}^2 C_i}_{\text{拡散}} + \underbrace{\frac{n F D_i}{RT} \nabla (C_i \nabla \phi)}_{\text{電気的移動}} + \underbrace{R_i}_{\text{化学反応}} \dots (1)$ 〔境界条件に関する仮定〕 ① 岩盤 / 緩衝材界面での水の組成は一定。 ② 腐食生成物は飽和濃度になりしだい沈殿する。 ③ { 鉄は Fe^{2+} に溶解する。 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ の生成) 溶解反応は Butler - Volmer の式に従う。 ことを仮定すると $i_{\text{Fe}}^{2+} \rightarrow i_{\text{OFe}}^{2+} \exp \left[\frac{\beta' n F E}{RT} \right] \dots \dots \dots (2)$ ④ カソード反応は次の2種類を考える。 ・酸素の還元 : 拡散律速とする。 ・水の還元 : (3)式に従うとする。 また放射線分解によりその他の酸化剤が生じる。 酸化剤の還元は拡散律速又は生成律速とする。 $i_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow i_{\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}} \exp \left[\frac{-(1-\beta'') n F E}{RT} \right] \dots \dots (3)$ ⑤ アノード反応とカソード反応は近接した場所が発生するため、局所的電位勾配は生じない。 ⑥ アノード電流 = カソード電流	Ci : i の濃度 Di : i の拡散係数 Ri : 化学反応速度	物質保存の式 入力データ ・ Ci ・ i_{OFe}^{2+}, $i_{\text{OH}_2\text{O}}$ (exchange current density) ・ β', β'' ・ 照射量, 照射率	○ 一次元モデル ○ 化学種として次のものを考える Fe O_2 H_2O Fe^{2+} $\text{Fe}(\text{OH})_2$ H^+ OH^- HCO_3^- CO_3^{2-} H_2CO_3 FeCO_3

〔参考文献 (10)〕

添付表 10.2 孔食モデル

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
(素反応) $\begin{aligned} &Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- && (\text{アノード反応}) \\ &2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \\ &2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \end{aligned}$ $\left. \begin{aligned} &Fe^{2+} + H_2O \rightarrow FeOH^+ + H^+ \\ &FeOH^+ + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H^+ \\ &H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \end{aligned} \right\} (\text{カソード反応})$		(仮定) ① 孔食内の条件が変化しても孔食外の金属電位は変化しない。 ② 厚さ方向の物質移動は無視する。 ③ 孔食内の電解質は静的 (static) である。 ④ 孔食速度に比べてイオンの移動速度は小さい。 →腐食面が移動することの影響とこれに伴う電解質の移動は無視する。 ⑤ 外部の電解質の抵抗及び外部金属表面のカソード分極抵抗は無視する。 →孔食電流は外部のカソード電流と等しい。外部金属電位も変化しない。 ⑥ 希薄溶液理論が適用できる。 →(1)式が成立する。 ⑦ 電気化学的反応はTafel の関係に従う。 → Butler - Volmer の式が成立する。 ⑧ N_a^+ , Cl^- は反応に関与しない。孔食内の電荷移動にのみ寄与する。	対象とする化学種 Fe^{2+} $FeOH^+$ Na^+ Cl^- H^+ OH^-	
[計算式] $\left\{ \begin{aligned} &(1)式 \\ &\nabla^2 \phi = \frac{\rho}{\epsilon_0} \end{aligned} \right. \quad (\rho : \text{電荷密度}) \quad \dots\dots\dots (4)$ $\epsilon_0 \text{ が小さい場合 (4)式は}$ $\sum n_i C_i = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$ となる。				
[境界条件] ① 孔食開口部のイオン濃度はバルク濃度に等しく一定。 ② 孔食面 (底面) でのイオン flux Fe^{2+} , H^+ , OH^- : 孔食電流に比例する その他 : 0			[数値解析] 7組の微分方程式から $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$ の条件で解析解を求めるのは非 非に困難であるため、無次元化して数値解析する。	

[参考文献 ⑩]

添付表-11 孔食モデル (1/4)

数 式	記 号 の 説 明	数 式 の 説 明	仮 定
[腐食反応] a. 酸素 $\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq}) \quad \dots\dots\dots (1)$	—	〇 酸素の還元反応 (中性, アルカリ性) 〇 反応速度は拡散律速	—
b. 水 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{e}^- \rightarrow 0.5 \text{H}_2(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \quad \dots\dots\dots (2)$ $i_{\text{H}_2\text{O}} = i^0 \left[-\exp\left(-\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{eq}}}{B_c}\right) + \exp\left(+\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{eq}}}{B_a}\right) \right] \quad \dots\dots\dots (3)$ $i^0 = K_{\text{H}_2\text{O}} F \exp\left[-\frac{E_{\text{eq}}}{B_c}\right] \quad \dots\dots\dots (4)$ $B_c = \frac{RT}{a_c F} \quad \dots\dots\dots (5)$ $B_a = \frac{RT}{a_a F} \quad \dots\dots\dots (6)$ $E_{\text{eq}} = -2.303 \frac{RT}{F} \left\{ \text{pH} + 0.5 \log(\text{H}_2(\text{g})) \right\} \quad \dots\dots\dots (7)$	i : 電流 (A/cm^2) i^0 : 平衡状態での交換電流 (A/cm^2) E_{corr} : 腐食電位 E_{eq} : 平衡電位 B : Tafel の勾配 K : 反応速度定数 R : ガス定数 T : 絶対温度 F : ファラデー定数 添字 a : アノード 添字 c : カソード a_c, a_a : 移行係数	〇 水の還元反応 (中性, アルカリ性) 〇 反応速度に影響するもの 1. 溶存水素が拡散により系外へ放出される速度 2. 他の酸化剤によるアノード分極抵抗 3. pH 4. 温度	(3)式 水素の発生速度は Butler - Vomer の関係に従う。
c. バクテリア腐食 $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 8\text{e}^- \rightarrow 8\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \quad \dots\dots\dots (8)$ $\text{Fe}(\text{s}) + \text{HS}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{FeS}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{aq}) \quad \dots\dots\dots (9)$	—	還元条件下で生息する硫酸塩還元バクテリアによる腐食	—

[参考文献 (17)]

添付表-11 孔食モデル (2/4)

数式	記号の説明	数式の説明	仮定
d. 水の放射線分解 $M(x, t) = G \rho \gamma \sum_{i=1}^n \left\{ I_i^0 \exp \left[\sum_{j=1}^m (-\alpha_j x_j) \right] - \lambda I_i^0 t \right\} \dots\dots\dots (10)$	M : 酸化剤生成速度 (mol/cm ³ total volume/sec) x : 距離 (cm) t : 時間 (sec) G : G値 (mol/J) ρ : 水の密度 (g/cm ³) γ : porosity (pore volume/total volume) I ⁰ : γ線源強度 at t = 0, x = 0 (J/g·sec) λ : 半減期 (t ⁻¹) n : 核種の数 m : 物質の数 α _j : 線吸収係数 (cm ⁻¹)	水の放射線分解による単位体積あたりの酸化剤の生成速度	酸化剤生成速度はγ線fluxに比例する。 放射線分解生成物の再結合や緩衝材中での酸化剤の吸着は考慮しない。
e. アノード反応 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \dots\dots\dots (11)$ $i_{Fe} = K_{Fe} F \exp \left[\frac{E_{corr}}{B_{Fe}} \right] \dots\dots\dots (12)$ $B_{Fe} = \frac{RT}{a_{Fe} F} \dots\dots\dots (13)$ $V = \frac{IM}{ZF\rho} \dots\dots\dots (14)$ $= \frac{M}{Z\rho} \cdot K_{Fe} \cdot \exp \left[\frac{a_{Fe} \cdot F \cdot E_{corr}}{RT} \right]$	i : 電流密度 δ : 鉄の密度 M : 鉄の原子量 V : 腐食速度 Z : 移動した電子数 a _{Fe} : Feの移行係数	鉄のアノード溶解 (注) 保護性皮膜が存在する場合の腐食モデルを作るのは難しい。 その場合は、腐食速度は腐食電位に依存しないという仮定を設ける。また均一腐食については経験式を用いる。	(12)式 保護性皮膜がない場合Butler-Vormerの式が成立。 E _{corr} がE _{eq} と大きく異なる

[参考文献 (17)]

添付表-11 孔食モデル (3/4)

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
〔物質移動〕	$rRd\frac{dC}{dt} = V[rDV C + rD_M \nabla C - \nu C] + M r$ (15)	Rd : 遅延係数 C : 化学種濃度 (mol/cm ³) D : 移流係数 (cm ² /sec) D _M : 拡散係数 (cm ² /sec) ν : Darcy 速度 (cm/sec) M : 化学種の生成速度 (mol/cm ³ ・sec) r : Porosity		
〔腐食電位と腐食速度の評価〕 。全アノード電流 = 全カソード電流 。アノード電流 { (12)式 (active metal の場合) 一定 (passive metal の場合) <u>腐食電位</u> 。交換電流密度の高い化学種 (水素と酸素) のみ腐食電位の変化に関与する。 。鉄が存在しても酸化還元電位は平衡に達しない。 (∴ 鉄は熱学的に不安定) <u>局部腐食</u> 。腐食電位の最大値 (完全な不動態化) : 局部腐食部近傍のカソード平衡電位 これは脱気条件では (7) 式に従う。 。最大局部腐食速度 : { 腐食電位最大の組合せ (12) 式のアノード反応 アノード分極特性一定 } は (7) ~ (12) 式で解析する。 水素発生がカソード反応の律速				

〔参考文献 (17)〕

添付表-11 孔食モデル (4/4)

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
$i_{Fe} = K_{Fe} \exp [-2.303 a_{Fe} (pH + 0.5 \log (H_2(g)))] \dots\dots\dots (16)$		アノード電流	。カソード部とアノード部が近接 ・電池 (cell) 形成直後 ・金属は活性態の条件での最大局部腐食速度。 。過大評価になる。	—

[参考文献 (16)]

添付表-12 孔食モデル

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
$\frac{dh}{dt} = \frac{M.W}{\rho} \left[\left(\frac{Z_+}{Z_-} + 1 \right) D \frac{C_+(O)}{h} - \left\{ \exp \left(\frac{Z_- F}{RT} \Delta \phi \right) - 1 \right\} \right] \dots\dots\dots (1)$		h : 孔食深さ (cm) M.W. : 原子量 (g/mole) ρ : 金属の密度 (g/cm³) D : 孔食内の金属カチオン拡散係数 Z₊, Z₋ : 電荷数 C₊(O) : 孔食開口部のカチオン濃度 (mole/cm³) F : ファラディ定数 R : ガス定数 T : 絶対温度 $\Delta \phi$: 孔食深さ方向電位勾配	◦ $\Delta \phi$ と C₊(O) は未知数 ◦ $\Delta \phi$ とバルクの溶液との関係を明らかにするのは難しい。 よって $\Delta \phi$ 一定とする。	◦ Stahl and Miller (1985) のモデルによる。 ◦ 一次元モデルとする。 ◦ 腐食速度はカチオンのバルクへの移動速度に律速される。 ◦ 孔食内の化学反応は無視する。
$C_+(O) = \alpha (1 + Eh) + \beta [Cl^-]$		[Cl⁻] : Cl⁻ 濃度 (mole/cm³) Eh : 酸化還元電位 α, β : 定数	◦ C₊(O) に影響するもの { ・ 孔食内から孔食外へのカチオンの放出速度 ・ 攻撃性アニオン	
〔問題点〕 ① 試験によりモデルの検討を行う際には、長期間大寸法試験片で実施しなければならない。 ② 本モデルは単純すぎる。 { ◦ 化学種の数が少ない ◦ 一次元輸送モデルであること したがって二次反応も含む多次元輸送モデルとする必要がある ③ 孔食に係わる限界値 (例えば孔食発生の限界電位, 攻撃性アニオン濃度下限値) が考慮されていない。 ④ 計算上必要となるパラメータのデータベースが不十分。				

〔参考文献 ⑱〕

添付表 - 13.1 均一腐食モデル (1/2)

数 式	記 号 の 説 明	数 式 の 説 明	仮 定
次の現象も取扱う。 ① オーバーパック外部の熱及び物質輸送 ② 酸化皮膜の成長 ③ 放射線分解による化学種の生成及び地下水中の化学反応 ④ 電気的中性に関しては酸化剤の化学的反応も考慮する。 〔本モデルの限界〕 非常に単純化したモデルも含んでいる。 現時点では次のような問題がある。 ① 数値解析方法のチェック ② 境界条件の影響の評価 ③ 腐食反応のマクロの評価 これは競合反応を含むので評価は難しい。			
〔One Chemical Species, Maximum - Rate Kinetics〕 $I(r, t) = I_o \left(\frac{r_o}{r} \right) \exp[-\lambda t - \epsilon(r - r_o)]$ (1) 。酸化剤生成速度 $\frac{\partial C}{\partial t} \propto I$ $\therefore \frac{\partial C}{\partial t} = g I$	I : オーバーパック外部線量率 I_o : オーバーパック表面線量率 (t=0) r_o : オーバーパック半径 λ : 崩壊定数 ε : 線吸収係数 g : 定数	① 酸化剤として電気的中性物質 1 種類のみとする。 (放射線分解により生じる O₂) ② オーバーパック表面への化学種の移動は拡散のみとする。 ③ 地下水中の化学反応は生じないものとする。 ④ 系は等温とする。 ⑤ オーバーパック表面での化学種濃度は 0 とすると酸化膜は化学種の移行を抑制しない。	

〔参考文献 (19)〕

添付表-13.1 均一腐食モデル (2/2)

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
腐食速度	$A \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (r=1, t) \dots\dots\dots (2)$	A : 定数 C : 酸化剤の濃度 r : オーパーバックの半径 r_0 で規格化した位置	無次元化したモデルとなっている	腐食速度はオーパーバックへの酸化剤の供給速度に比例する
全腐食量	$B \cdot \int_0^t \frac{\partial C}{\partial r} (r=1, t) dt \dots\dots\dots (3)$	B : 定数	同上	同上
[Two Chemical Species, Maximum-Rate Kinetics] $\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + g_i I - a C_i C_j - b_i C_i \dots\dots\dots (4)$ 拡散 放射線分解 化学反応 j 以外の反応		D _i : 拡散係数 I : (1)式より求める	放射線分解により生成する酸化剤 酸化剤と反応し、電気的中性をもたらず物質の二種類の化学種を考慮する。	—
[皮膜成長モデル] $\frac{dL}{dt} = \frac{A_1 \exp \left(-\frac{2\alpha V_{ext}}{RT} \right) \left[B_1 \exp \left(\frac{2FV_{ext}}{RT} \right) - 1 \right]}{\exp \left(\frac{2FEL}{RT} \right) - 1} \dots\dots\dots (5)$ $V_{ext} = V_{ext}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[OX]}{[RE]} \right) \dots\dots\dots (6)$ 一方, フェラディの法則より $\frac{dL}{dt} = \frac{D_0 V}{n} \frac{\partial C_0}{\partial r} \quad (r=1) \dots\dots\dots (7)$		L : 腐食量 A ₁ , B ₁ : pHにより定まる定数 V _{ext} : 外部電位 F : フェラディ定数 E : 不動態皮膜中の電場 V _{ext} ⁰ : 定数 [OX] : 酸化剤の濃度 (r=1) [RE] : 還元剤の濃度 (r=1) D ₀ : 酸化剤の拡散係数 V : 金属の " n : 金属原子1個を酸化させるために必要な酸化剤のモル数	酸化剤の皮膜中の移動を取り入れた。不動態皮膜の成長速度。 境界条件 $\frac{\partial C_r}{\partial t} (r=1) = 0$ (還元剤)	Chao, Lin, Macdonald の点欠陥モデルに基づく。 酸化剤は一種類で電気的には中性。

[参考文献 (09)]

添付表-13.2 孔食モデル〔発生〕

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
$G(t) = \frac{m N_{\infty}}{\tau^m} (t - t_0)^{m-1} \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right)^m \right] \dots (1)$ $G(t) = 0 \quad (t \leq t_0)$	$(t > t_0)$	$G(t)$: 孔食発生率 t : 時間 m, N_{∞}, τ : 特性値	$t < t_0$ では孔食は生じない $t = t_0$ で $G(t) = 0$ その後単調増加し $t = t_{\max}$ で最大となった後単調減少して0に漸近する。	孔食発生率はワイブル分布に従うとする。
$N(t) = \int_{t_0}^t G(t) dt = N_{\infty} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right)^m \right] \right\} \dots (3)$		$N(t)$: 孔食密度 N_{∞} : 長時間後の孔食密度の漸近値		孔食の重なりは考慮しない。
$t_{\max} = t_0 + \tau \left(1 - \frac{1}{m} \right)^{\frac{1}{m}} \dots (4)$			孔食発生率が最大となる時間	
			m, N_{∞}, τ は 孔食深さ分布又は孔食発生率を実測することにより求める。	

〔参考文献 (10)〕

添付表 - 13.2 孔食モデル (成長)

数 式	記号の説明	数式の説明	仮 定
$h = a (t - t_g)^b$ (5)	h : 孔食深さ t_g : 潜伏期間 a, b : t, t_g, h に依存しない定数	孔食深さ	—
$f(h, t) = \frac{1}{ab} \left(\frac{h}{a} \right)^{\frac{1-b}{b}} G \left\{ t - \left(\frac{h}{a} \right)^{\frac{1}{b}} \right\}$ (6) $[h < a(t - t_o)^b]$ $[h > a(t - t_o)^b]$	$G(t)$: (1) 式	孔食深さ分布 〇 $f(h, t) dt$ は時間 t における単位面積あたりの深さ $h \sim h + dt$ の孔食数。	孔食成長の停止は考慮していない
(1) + (6) $f(h, t) = \frac{m N_{\infty}}{a \tau^b} \left(\frac{h}{a \tau^b} \right)^{\frac{1-b}{b}} \left[\frac{t - t_o}{\tau} - \left(\frac{h}{a \tau^b} \right)^{\frac{1}{b}} \right]^{m-1}$ (7) 〇 $\exp \left\{ - \left[\frac{t - t_o}{\tau} - \left(\frac{h}{a \tau^b} \right)^{\frac{1}{b}} \right]^m \right\}$ (7)		$t > t_o$ かつ $h < a(t - t_o)^b$ で成立。	
[無次元化] (1) 式 $g = T^{m-1} \exp(-T^m)$ (8) (3) 式 $n = 1 - \exp(-T^m)$ (9) (7) 式 $F = H^{\frac{b-1}{b}} \left(T - \frac{1}{H^b} \right)^{\frac{1}{b} m - 1} \exp \left[- \left(T - \frac{1}{H^b} \right)^{\frac{1}{b} m} \right]$ (10)	$g \equiv \frac{\tau}{m N_{\infty}} G$ $n \equiv \frac{N}{N_{\infty}}$ $T \equiv \frac{t - t_o}{\tau}$ $H \equiv \frac{h}{a \tau^b}$ $F \equiv \frac{a b \tau^b}{m N_{\infty}} f$	〇 解析を容易とするためにパラメータを無次元化する。 〇 (8) ~ (10) 式の必要入力パラメータは m, b のみ。	—

[参考文献 (10)]

添付表 - 13.2 孔食モデル (孔食電流)

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
$i = F (Z_+ N_+ + Z_- N_-)$ (11)		i : 孔食電流密度 F : ファラデー定数 Z_+, Z_- : カチオン, アニオンの電荷 N_+, N_- : カチオン, アニオンの flux (孔食深さ方向)	_____	。円柱状の孔食とする。 イオンは孔食の深さ方向にのみ動く。 (一次元モデル)
$N_- = 0$ (孔食内) (11) + (12) $i = F Z_+ N_+$ (13)		_____	・孔食底面ではアニオンは化学的に反応しない。 ・溶液中では均一な化学反応は生じない。	_____
表 1-4 (32) 式より $N_+ = D_+ \left(\frac{Z_+}{Z_-} - 1 \right) [C_+(h) - C_+(\infty)] \left(\frac{1}{h} \right)$ $= -D_+ \left(\left \frac{Z_+}{Z_-} \right + 1 \right) [C_+(h) - C_+(\infty)] \left(\frac{1}{h} \right)$ (14)		D_+ : カチオンの拡散係数 $C_+(h)$: 孔食底面でのカチオン濃度 $C_+(\infty)$: 孔食開口部でのカチオン濃度	$N_+ < 0$ (カチオンは孔食底面から開口部方向の flux)	_____
表 1-4 (30) 式より $\phi(h) = \phi(\infty) + \frac{RT}{Z_- F} \ln \left[\frac{C_+(\infty)}{C_-(\infty)} \right]$ $\therefore C_+(h) = C_+(\infty) \exp \left\{ \frac{Z_- F}{RT} [\phi(\infty) - \phi(h)] \right\}$ (15)		$\phi(\infty)$: 孔食開口部の電位 $\phi(h)$: 孔食底面での電位	_____	_____

[参考文献 (19)]

添付表-13.2 孔食モデル (孔食電流)

数	式	記号の説明	数式の説明	仮定
(13)+(14)+(15)	$i = F Z_+ D_+ \left(\left \frac{Z_+}{Z_-} \right + 1 \right) \frac{C_+(0)}{h} \left\{ 1 - \exp \left(\frac{Z_- F}{RT} [\phi(0) - \phi(h)] \right) \right\} \dots\dots\dots (16)$	—	孔食電流と孔食内の電位勾配との関係を示す。	—
(17)式から	$i = -F Z_+ D_+ \left(\left \frac{Z_+}{Z_-} \right + 1 \right) \frac{C_+(0)}{h} \exp \left(\frac{Z_- F}{RT} [\phi(0) - \phi(h)] \right) \dots\dots\dots (17)$	—	$C_+(h) \gg C_+(0)$ の場合 (孔食底面でのカチオン濃度が孔食開口部濃度に比べてはるかに高い) (17)より h が増加する (孔食が深くなる) と i (孔食速度) は減少する。	—
	$\phi(0) = \phi(h) - \frac{RT}{ Z_- F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \dots\dots\dots (18)$ $i_0 \equiv F Z_+ D_+ \left(\left \frac{Z_+}{Z_-} \right + 1 \right) \frac{C_+(0)}{h} \dots\dots\dots (19)$	—		—

[参考文献 (19)]