

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

スイスNAGRAにおけるオーバーパック研究

(NAGRA Technical Report の調査・要約)

1990年9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

た関係者だけ
って下さい。
認が必要です。

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



スイスNAGRAにおけるオーバーパックス研究

(NAGRA Technical Reportの調査・要約)

手嶋 孝弥* 野高 昌之** 石川 博久*
湯佐 泰久* 佐々木憲明*

要 旨

現在オーバーパックスの開発研究では、オーバーパックス材の第一候補材として炭素鋼を選定し、炭素鋼に重点を置いた研究を推進している。

本書は、炭素鋼をオーバーパックス材として選定、評価しているスイスNAGRAの研究内容について今後の研究の参考とすべく調査したものである。

調査の対象とした技術報告書は、1982年～1989年に発行された12件の報告書であり、その内容は次の通りである。

- (1) 腐食および材質選定に関するもの
- (2) クリープに関するもの
- (3) 腐食に伴う水素ガス発生に関するもの
- (4) 設計に関するもの

NAGRAは、上記報告書で課題として抽出した「応力腐食割れなどの局部腐食」、「ベントナイト中の腐食挙動」、「腐食に伴う水素ガスの挙動」などについて研究を継続しており、今後とも研究動向を調査しオーバーパックスの開発計画に反映する予定である。

* 環境技術開発部地層処分開発室

** 現在、(株)神戸製鋼所

目 次

1. はじめに	1
2. NAGRAのオーバーパックに関する研究の推移	2
3. オーバーパック材料選定の経緯	5
4. 鋳鋼および銅製オーバーパックの腐食代	9
4.1 腐食代設定のための前提条件	9
4.2 鋳鋼製オーバーパックの腐食	10
4.2.1 地下水中の溶存酸素による腐食	10
4.2.2 硫酸塩／硫化物による腐食	11
4.2.3 地下水による腐食	12
4.2.4 腐食形態	12
4.2.5 まとめ	13
4.3 銅製オーバーパックの腐食	13
4.3.1 地下水中の溶存酸素による腐食	13
4.3.2 硫酸塩／硫化物による腐食	13
4.3.3 塩素による腐食	13
4.3.4 腐食形態	14
4.3.5 まとめ	14
5. 孔食およびベントナイト中での腐食挙動評価	15
(Project Gewähr 1985 以降のNAGRA の腐食試験—その1—)	15
5.1 孔食に関する研究	15
5.1.1 従来の見解	15
5.1.2 研究の目的	15
5.1.3 実験方法	16
5.1.3.1 定電位法による実験	16
5.1.3.2 動電位法による実験	16
5.2 浸漬試験	18
5.2.1 地下水中の腐食試験（溶液単独系）	18
5.2.2 ベントナイト中の腐食試験	19
6. 腐食に伴う水素の発生および応力腐食割れに関する評価	21
(Project Gewähr 1985 以降のNAGRA の腐食試験—その2—)	21
6.1 腐食に伴う水素発生量に関する研究	21
6.1.1 研究の目的	21
6.1.2 炭素鋼	21
6.1.3 銅	22

6.2 応力腐食割れに関する研究	2 2
6.2.1 C E R T 試験	2 2
6.2.2 D C B 試験	2 3
7 . オーバーパックの腐食による水素ガス発生の影響	2 6
7.1 拡散による放出	2 6
7.2 水の流れによる放出	2 7

表 一 覧

表 1	NAGRA のオーバーパックに関する研究の推移	3 ~ 4
表 2	想定される地下水組成	9
表 3	地下水単独系での炭素鋼の腐食速度	1 8
表 4	ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度	1 9
表 5	圧縮ベントナイト中の水素の拡散係数	2 3

図 一 覧

図 1 a.	鋳鋼製オーバーパック (ガラス固化体)	6
図 1 b.	銅製オーバーパック (使用済燃料)	6
図 2	NAGRA のオーバーパック材選定の経緯	7
図 3	腐食代を検討するための前提条件	1 1
図 4 a.	地下水単独系の浸漬試験装置	2 0
図 4 b.	ベントナイト共存系の浸漬試験装置	2 0
図 5	水素発生量測定装置	2 4
図 6 a.	炭素鋼の水素発生量に及ぼす pH の影響	2 5
図 6 b.	炭素鋼の水素発生量に及ぼす Cl 濃度の影響	2 5

1 はじめに

現在、オーバーパックの開発研究ではオーバーパックの第一候補材として炭素鋼を選定し、炭素鋼に重点を置いた研究を推進している。

海外では、スイスNAGRAや米国（玄武岩処分場及び岩塩処分場）などが炭素鋼をオーバーパック候補材として研究を実施しており、これらの研究内容を把握しておくことは、我々が研究を進める上で重要である。

米国の研究内容については、昭和63年度に委託研究により調査した¹⁾。

本書はオーバーパックの研究に関するNAGRAの技術報告書を調査し、まとめたものである。

本書を作成するにあたって調査したNAGRAの報告書は以下のとおりである。原文が英語のものは全文を抄訳し、独語のものはAbstractのみ英語記載されているためAbstractのみ抄訳した。

(1) オーバーパックの腐食及び材質選定に関するもの

①NTB82-08 ²⁾	(独語)	添付資料 6
②NTB83-05 ³⁾	(英語)	添付資料 2
③NTB84-01 ⁴⁾	(英語)	添付資料 3
④NTB84-04 ⁵⁾	(独語)	添付資料 7
⑤NTB84-19 ⁶⁾	(独語)	添付資料 8
⑥NTB84-32 ⁷⁾	(英語)	添付資料 1
⑦NTB86-25 ⁸⁾	(英語)	添付資料 4
⑧NTB89-19 ⁹⁾	(英語)	添付資料 5

(2) オーバーパックのクリープに関するもの

⑨NTB85-35 ¹⁰⁾	(独語)	添付資料 9
--------------------------	------	--------

(3) オーバーパックの腐食に伴う水素ガス発生に関するもの

⑩NTB85-35 ¹¹⁾	(英語)	添付資料10
--------------------------	------	--------

(4) オーバーパックの設計に関するもの

⑪NTB84-05 ¹²⁾	(独語)	添付資料11
⑫NTB84-31 ¹³⁾	(独語)	添付資料12

2 NAGRAのオーバーパックに関する研究の推移

NAGRAのオーバーパックに関する研究は、表-1に示すように個々の研究を他機関へ委託し、その成果をとりまとめる形で推進している。研究の開始は1982年頃であるが、1983年時点ではオーバーパックの候補材を金属に選定したにすぎず、大部分の研究はProject Gewähr 1985を発行した前年の1984年に集中している。

1985年以後は、Project Gewähr 1985に対する専門家のコメントとして挙げられた応力腐食割れ(SCC : Stress Corrosion Cracking)及びオーバーパックの腐食に伴う気体発生について研究を実施するとともに、Project Gewähr 1985の時点では十分なデータが得られていなかったベントナイト中での腐食速度を求めるための実験を行っている。

表1 NAGRAのオーバーパックに関する研究の推移

研究年度		1982, 83	1984	1985	1986	1989
腐食 材 質 選 定	NAGRA (とりまとめ)		NTB 84-32 ○ガラス固化体用 : 鋳鋼 腐食量 30mm/1000年以下 ○使用済燃料用 : 銅 腐食量 40mm/1000年以下	NGB 85-09 Project Gewähr 1985		
	DECHEMA (西独)	NTB 82-08 低合金鋼, 鋳鋼, 鋳鉄について文 献調査	NTB 84-04 ○鉄の腐食量は大きくない ○製작성(溶接, 検査, コーティング) も検討			
	Sulzer Brothers Ltd.	NTB 83-05 (Part I) ○セラミック, 高分子材料は適当でない ○球状黒鉛鋳鉄, 鋳鋼, 銅, (IN コネ625), Ti-Code 12を選定	NTB 84-01 (Part II) ○球状黒鉛鋳鉄, 鋳鋼, 銅, Ti- Code 12 はオーバーパック材として適 当と判断 ○上記のものはSCC のおそれは小 さい		NTB 86-25 (Part III) ○ベントナイト中の鋳鋼の腐食速度は 約20 μm/yr ○処分環境下では鋳鋼に孔食が生 じる可能性は小さいがさらに詳 細な検討が必要 ○SCCの研究を開始	NTB 89-19 (Part IV) ○炭素鋼, 純銅の腐食に伴う水素 発生量は, 想定した腐食速度に 対し十分小さい ○処分環境下では鋳鋼にSCC が生 じる可能性は小さいがさらに詳 細な検討が必要
	Institute für Reaktor forschung (西独)		NTB 84-19 鉄・鋼, 銅, チタン, Ni合金につ いて文献調査 → 鋳鉄, 鋼, 銅を推奨			
水素 ガス 発生	Royal Institute of Technology (スウェーデン)			NTB 85-35 ○鉄製オーバーパックの腐食により水素 ガスが発生し, 500~1000atmに達す る可能性がある。 ○ベントナイトの内側に砂を設けると内 側への地下水の侵入を抑制する ことができる。		
ク リ ー プ	Sulzer Brothers Ltd.		NTB 84-35 ○140°C以下1000年間のク リプを予測するのは難しい ○数少ないデータからあえて予測 すると1000年間でのク リプは1% 以下			
設 計	STEAG Kernenergie GmbH (西独)		NTB 84-05 ○HIP Al ₂ O ₃ 金の拡散封着 ○肉厚 250mm ○両端 半球状			
			NTB 84-31 ○鋳鉄 ○肉厚 250mm (腐食代50mm) ○設計圧力 300bar ○表面線量率 100mrem/hr 以下			

3 オーバーパック材料選定の経緯

NAGRAは、1984年にはオーバーパック材として鋳鋼（ガラス固化体用）、純銅（使用済燃料用）を選定している（図1参照）。NAGRAがこれらの材料を選定した理由は、NTB83-05（一次選定）およびNTB84-01（二次選定）に記述されている。その概要を図2に示す。

オーバーパック候補材料としては、金属、セラミックスおよび高分子材料について検討し、セラミックスと高分子材料は耐食性に優れているものの、それぞれ次の理由によりオーバーパック材料として不適当と判断している。

- ① セラミック：今後20～30年でセラミックスに関する技術は飛躍的に進歩することが予想されるが、現時点では製作性、脆さ、遅れ破壊の問題が解決できない。
- ② 高分子材料：耐熱性、耐放射性、強度の点で問題がある。

オーバーパック材料の一次選定段階では金属材料の中から次の4種類の材料に絞り込んでいる。

- a. 鋳鋼（GS-40）
- b. 球状黒鉛鋳鉄（GGG-40）
- c. 銅
- d. Ti-Code12（ASTM Grade 12 材）

これらの特徴として次の点が挙げられている。

① 鋳鋼及び球状黒鉛鋳鉄

- ・安価。
- ・全面腐食速度はやや大きいですが、SCCの感受性はなく孔食も生じにくい。
- ・厚肉品の製作、溶接が可能。
- ・処分環境下での外圧に対して十分な強度がある。

② 銅

- ・水中で熱力学的に安定。
- ・腐食速度は酸化剤（溶存酸素等）の拡散速度で決定される。
- ・SCCの感受性はなく孔食も生じにくい。
- ・厚肉品の溶接に問題が残る。
- ・十分な強度がないため、内部に鉛を充填するなどの対策が必要。
- ・外側に鉄系の材料を設けると、銅の腐食寿命は増加する。

③ Ti-Code12

- ・不動態皮膜が形成されるため、耐食性は良い。
 - ・SCC、孔食、水素脆化などが生じる可能性がある。
 - ・耐圧強度上内側に鉄系材料を用いるのが望ましい。
-

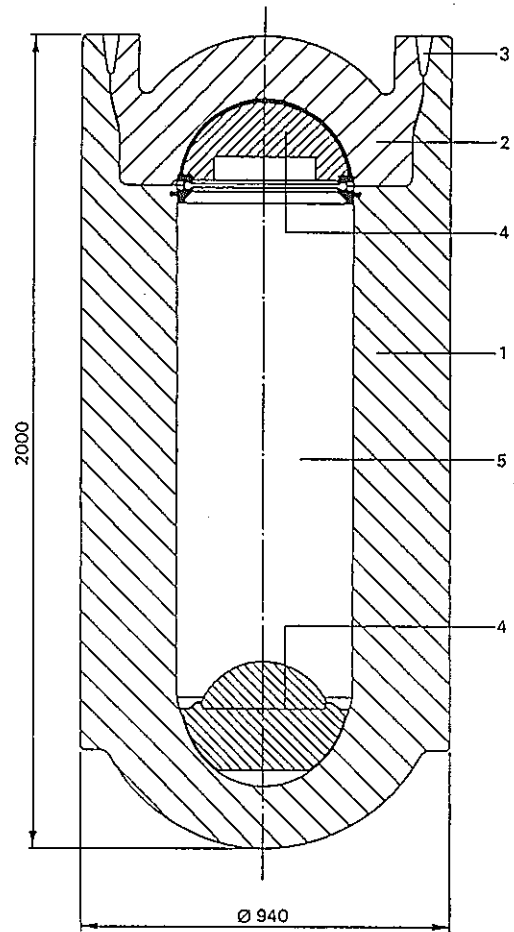


Fig.1 (1) : The Nagre reference design for reprocessed high-level waste. Material : cast steel GS 40 , wall thickness ; cylindrical part 250 mm , hemispherical ends 150 mm

All dimensions are in mm.

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

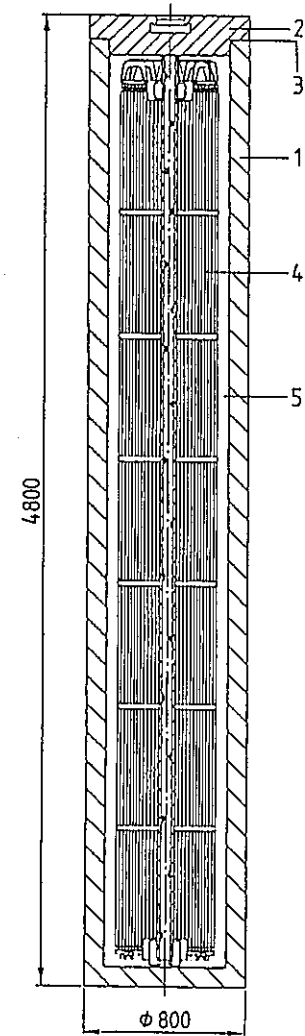


Fig.1 (2) : The Naqra reference design for spent fuel. Material : copper. Wall thickness : 100 mm

All dimensions in mm.

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

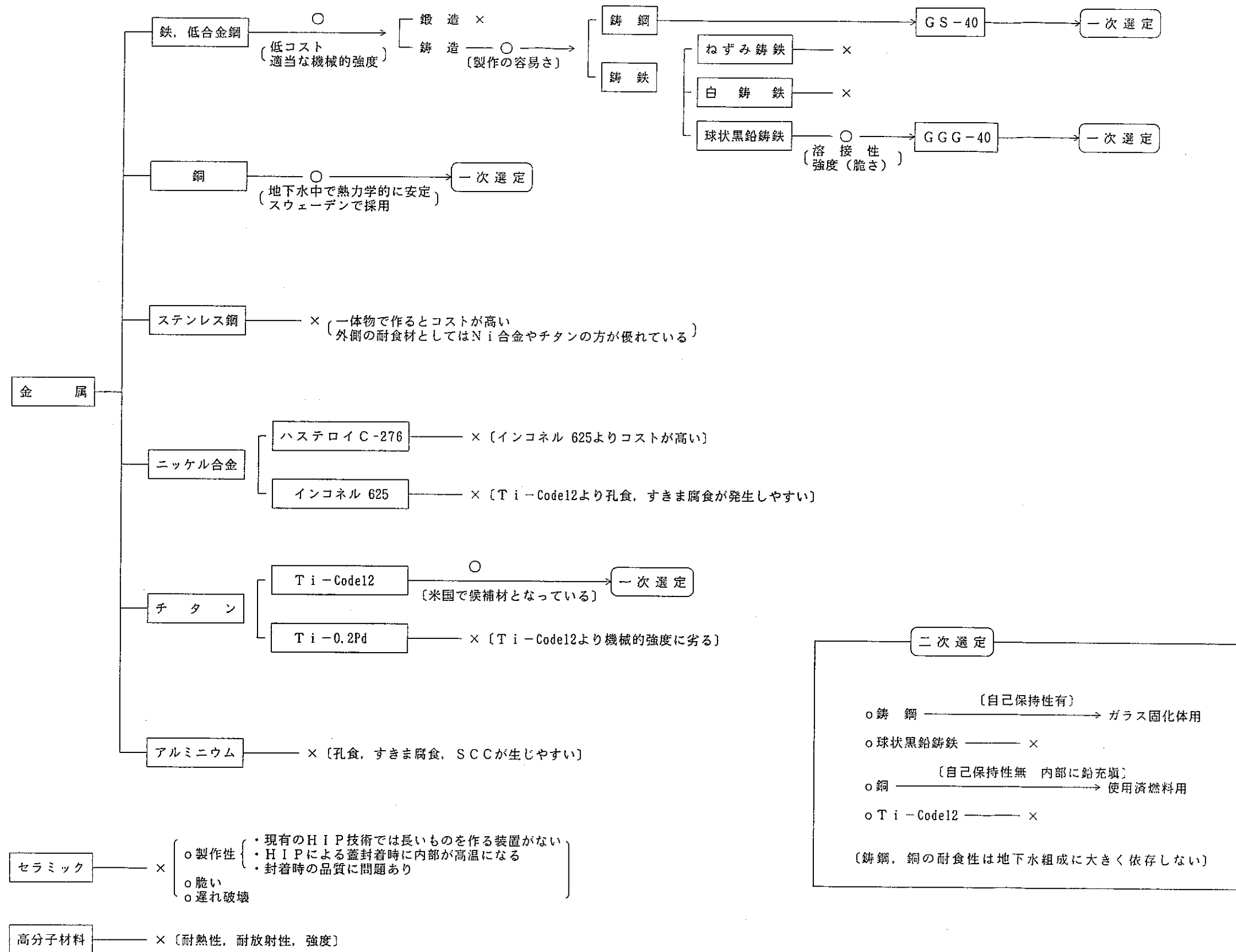


図2. NAGRAのオーバーパック材選定の経緯

4 鋳鋼及び銅製オーバーパックスの腐食代 (NTB84-32参照)

4.1 腐食代設定のための前提条件

(1) 処分場候補地

- ・スイス北部結晶質岩 地下 1200m
- ・温度は 55 °C

(2) 処分トンネル形状

- ・トンネルの直径 : 3.7 m
- ・トンネルの間隔 : 40 m
- ・オーバーパックスの間隔 : 5 m (ガラス固化体用鋳鋼製オーバーパックス)
10 m (使用済燃料用銅製オーバーパックス)

(3) 地下水組成 (表 2)

表 2 想定される地下水組成

Cations (in mg/litre)			
・ Na ⁺	4,038	・ Sr ²⁺	21
・ K ⁺	45	・ Fe (tot)	0.45
・ Mg ²⁺	2.6	・ Mn (tot)	3.1
・ Ca ²⁺	870	・ U (tot)	10 ⁻⁴

Anions (in mg/litre)			
・ Cl ⁻	6,620	・ SO ₄ ²⁻	1,560
・ F ⁻	3.6	・ Silicates (as SiO ₂)	17
・ Alkalinity			1.58 meq/litre
・ Dissolved carbonates (tot)			1.91 mmol/litre

Dissolved gases	
・ log (p (O ₂)/1 atm)	-59
・ log (p (CO ₂)/1 atm)	-1.73

pH, Eh	
・ pH = 6.8	・ Eh : -60 mV and -230 mV

硫酸塩/硫化物	
・ 標準値 0.3wt%	・ 最大値 0.8wt%

(4) オーバーパック表面温度

① 処分時の発熱量 : 580 W (ガラス固化体)
1260 W (使用済燃料)

② 表面温度経時変化 : 50年後 155 °C
100年後 100 °C
300年後 80 °C
500年後 60 °C

(5) 緩衝材 (ベントナイト)

① 含水率 : 初期 7 %
再冠水後 20~25%

② 乾燥密度 : 1.7 ton/m³

(6) 地下水流量

① 割れ目帯 : 0.5 l/m²・y

② 処分域 : 0.04 l/m²・y

(7) その他

- ① 処分開始直後にベントナイトは再冠水するものとする。
- ② 地下水のpHはベントナイトの緩衝効果により8~9になるとする。
- ③ ベントナイトに吸着した空気(酸素)により、処分開始直後数年間は酸化性環境になるものとする。
- ④ オーバーパック近傍に存在する酸素はベントナイトにより持ち込まれた酸素だけとする。
- ⑤ オーバーパック近傍に存在する酸素は、ベントナイト中及び岩盤中のFe(II)によっても消費されるが、安全側評価としてオーバーパックの腐食によってのみ消費されるものとする。

4.2 鋳鋼製オーバーパックの腐食

処分場での鋳鋼の腐食形態として次の3つの形態を考え、それぞれについて1000年間にわたる腐食量を予測し、その合計値(約30mm)に余裕を持たせて腐食代を50mmと設定している。

- ① 地下水中の溶存酸素による腐食
- ② 地下水中の硫酸塩/硫化物による腐食
- ③ 地下水による腐食(溶存酸素や硫酸塩がない場合)

それぞれの腐食形態に関する検討内容は次の通りである。

4.2.1 地下水中の溶存酸素による腐食

ベントナイトにより持ち込まれた全酸素量を求め、これと反応する鉄の総量を計算により求めている。

(1) オーバーパック 1 体に対応する酸素量

オーバーパック 1 体が消費する酸素量を、図 3 に示すようにオーバーパックの設置間隔 (5 m) の 1.5 倍の長さのトンネル内に存在する酸素量と想定し、次の値を用いている。

- ① 1 体当たりのトンネル体積 V_T 80.6 m³ (ϕ 3.7 × 7.5m)
- ② オーバーパックの体積 V_{OP} 1.3 m³ (ϕ 0.94 × 2.0m)
- ③ ベントナイトの体積 V_B 79.9 m³ ($V_T - V_{OP}$)
- ④ ベントナイト中の空気体積 V_{air} 32.8 m³ ($V_B \times 0.41$)
(Porosity 0.41)
- ⑤ ベントナイト中の酸素体積 V_{ox} 6.5 m³ ($V_{air} \times 0.21$)
- ⑥ ベントナイト中の酸素重量 9.3kg ($V_{ox} \times 32 / 22.4$)

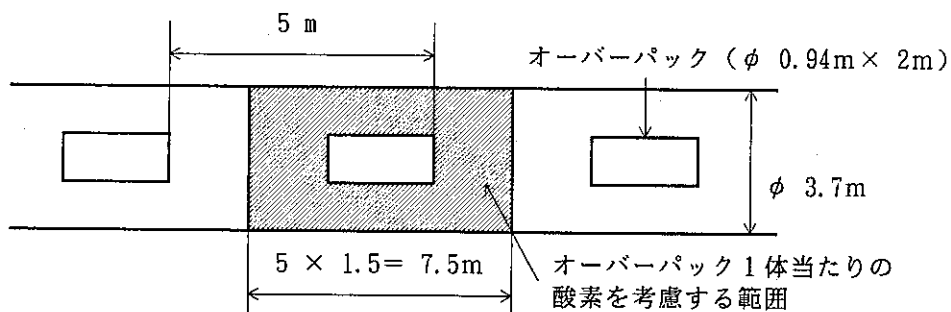
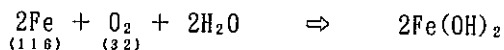


図 3 腐食代を検討するための前提条件

(2) 鋳鋼の腐食量

次の腐食反応を想定すると、処分開始時にベントナイトにより持ち込まれた酸素による平均腐食量は 0.7mm となる。

(9.3kg の酸素による鉄の腐食量は 34kg であり、オーバーパック表面積が 6 m²、鉄の比重が約 8.0 であることから)



$$116 \times \frac{9.3}{32} = 34 \text{ (kg)}$$

4.2.2 硫酸塩/硫化物による腐食

(1) 前提条件

- ① すべての硫酸塩はバクテリアにより硫化物に還元され、鉄の腐食反応に消費される。
- ② 硫化物による腐食反応は硫化物の拡散速度が律速となる。

(2) 腐食反応



(3) 硫化物の消費速度及び1000年間での消費量

HS^- の拡散速度を考慮すると、すべての硫化物が腐食反応により消費されるのに8800年間要する。1000年間では全硫化物の約25% (3.1kmol) が消費される。

(4) 鉄の腐食量

1000年間で3.1kmol=173kgが腐食する。この場合、平均腐食量は3.8mmとなる。

4.2.3 地下水による腐食

次の実験データから、地下水による腐食量は1000年間で最大20mmと考えられる。

(1) 脱気海水中の腐食試験 (16年間)

$$P = 267 t^{0.76} \exp(-2850/T)$$

ここで、 P : 腐食量 (mm)

t : 時間 (年)

T : 温度 (K)

(2) Marsh et al. (Harwell) の脱気海水中での腐食試験

90℃での腐食速度は10μm/y以下。

(3) NAGRAの腐食試験

次の条件の腐食試験を実施した。

a. 若干通気した条件

o Säckinger 地下水中 ; 80℃, 140℃

o Säckinger 地下水+ベントナイト中 ; 140℃

b. 脱気した高濃度の塩水を用いた a. と同様の試験

その結果、次の結果が得られた。

① 試験 a., b. とも80℃での腐食速度は、初期1ヵ月では30~70μm/y であるが、長期的には5μm/y に低下した。

② ベントナイト中の腐食速度は水中での腐食速度と同程度となった。

③ 140℃での腐食速度は80℃の場合より小さい値であった (緻密なマグネタイトの形成による腐食速度の抑制効果)。

(4) Grauerのナチュラルアナログ研究

酸素が少ない所 (海底も含む) に埋設されていた鉄製品をナチュラルアナログとして調査した結果、その腐食速度は10mm/1000y以下のものが多いことがわかった。

4.2.4 腐食形態

(1) 溶存酸素及び硫化物による腐食

著しい不均一腐食は生じないと想定され、最大腐食深さは平均腐食深さの2倍以下と考えられた。

(2) 地下水による腐食

不均一腐食は生じない。

4.2.5 まとめ

上記の試験・調査結果から、1000年間の腐食量として次の値を採用した。

	平均腐食量	最大腐食量
溶存酸素による腐食	0.7 mm	9mm
硫化物による腐食	3.8 mm	
地下水による腐食	20 mm	20mm
合 計		29mm

余裕をみて、1000年間の腐食代を50mmとした。

4.3 銅製オーバーパットの腐食

銅の腐食量も、4.2の鋳鋼と同様の考え方により、1000年間の腐食量を40mmと評価し、設計では100mmの腐食代を設定している。腐食の形態として次の3つのものを考慮している。

- ① 溶存酸素による腐食
- ② 硫酸塩／硫化物による腐食
- ③ 塩素による腐食

4.3.1 地下水中の溶存酸素による腐食

鋳鋼製オーバーパットの場合と同様に、長さ15mのベントナイト中の酸素が、オーバーパット1体当たりの腐食に使われると仮定し、次の腐食反応を想定した。



上記条件においては、銅製オーバーパット（表面積13m²）の平均腐食量は1.3mm以下となる。

4.3.2 硫酸塩／硫化物による腐食

次のような条件を仮定し、1000年間での平均腐食量を6.7mm以下に設定した。

- ① 硫酸塩はすべて硫化物に還元される。
- ② 銅の腐食速度は硫化物の拡散速度が律速となる。
- ③ ベントナイト中の硫化物はすべてオーバーパットの腐食に消費される。
- ④ 腐食反応は、 $2\text{Cu} + \text{H}^+ + \text{HS}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2$ とする。
- ⑤ ベントナイト中の硫化物の拡散速度を考慮すると、ベントナイト中の硫化物がすべて消費されるまでに10000年要する。1000年間では25%の硫化物が消費される。

4.3.3 塩素による腐食

次のような条件を仮定し、1000年間での平均腐食量を1μm以下に設定した。

- ① 地下水の侵入と同時にCuCl₂が生じる。
- ② 環境条件
 - 温度 : 100 °C
 - Eh : -60 mV
 - pH : 6.8
 - Cl⁻濃度 : 6620 mg/l (=187 mmol/l)
- ③ ②の条件での銅の溶解度は、 32×10^{-6} mmol/l=2.05 mg/l
- ④ オーバーパック1体当たりのベントナイト中の水の量 : 65 m³
- ⑤ 1000年間でオーバーパック1体と接触する地下水の量 : 2 m³

4.3.4 腐食形態

銅製オーバーパックを検討しているKBSでは、処分環境での銅の孔食係数を5と予想している。スイスNAGRAにおいても、この値を参考に孔食係数は5として設計しているが、スイスの処分場条件では、次の理由により孔食係数5は過度に安全側の評価と考えられている。

- ① NAGRAの腐食試験では孔食は発生しておらず、処分環境では均一腐食と予想される。
- ② 銅は不動態皮膜を形成しないので、深い孔食の発生する可能性は低い。

4.3.5 まとめ

上記の試験・調査結果から、1000年間の腐食量として次の値を採用した。

1000年間での平均腐食量	
溶存酸素による腐食	1.3 mm
硫化物による腐食	6.7 mm
塩素による腐食	1 μm
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> 合計 8.0 mm </div>	

孔食係数を5とすれば1000年間での最大腐食量は40mmとなり、設計では腐食代を100mmに設定している。

5 孔食およびベントナイト中での腐食挙動評価 (NTB86-25参照)

(Project Gewähr 1985 以降のNAGRAの腐食試験-その1-)

NAGRAは、Project Gewähr 1985においてオーバーパック材料として鋳鋼を選定した。しかしながら、この時点では、①鋳鋼の孔食、ベントナイト中での腐食挙動および②応力腐食割れ、腐食に伴う水素ガスの発生に関する評価は十分ではなかったため、Project Gewähr 1985以降はこれらの評価研究を実施している。

本項では、鋳鋼の孔食、ベントナイト中での腐食挙動に関する評価、次項で応力腐食割れ、腐食に伴う水素ガスの発生に関する評価について述べるものとする。

5.1 孔食に関する研究

5.1.1 従来の知見

- (1) 孔食のメカニズムについては、まず鉄が不動態化し、その不動態皮膜を攻撃性イオンが破壊すると考えられている。孔食に及ぼす種々のイオンの影響に関しては、次のような報告例はあるが十分に解明されているとはいえない。

・攻撃性イオン : SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^-

・不動態化イオン : CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})$

- (2) 孔食電位は、攻撃性イオンおよび不動態化イオンの濃度により変化し次式によって表現できる。

$$E_{\text{pit}} = a + b \cdot \log(C_x / C_{\text{pass}})$$

ここで、 E_{pit} : 孔食電位

C_x : 攻撃性イオン濃度

C_{pass} : 不動態化イオン濃度

- (3) 攻撃性イオン濃度の増加は、孔食に対し次のような影響を及ぼす。

- ① 孔食電位と不動態化電位の差が小さくなる。
- ② 不動態電流が増加する。
- ③ 孔食の密度が増加する。
- ④ 孔食が発生するまでの時間(潜伏期間)が短くなる。

- (4) Marshらの研究結果

- ① 炭酸溶液中で低炭素鋼は不動態化する。
- ② 炭酸濃度の増加につれ不動態化するpH領域が低いレベルまで拡大する。
- ③ 深い孔食は不動態化した表面に生じる。
- ④ pHが低い場合には不動態化せず孔食は生じない(全面腐食のみ)。

5.1.2 研究の目的(孔食に関する)

処分場地下水(Battstein water)には、攻撃性イオンである Cl^- および不動態化イオンである CO_3^{2-} が含まれているため、pHが高くなると炭素鋼が不動態化し、さらに孔食が発生す

る可能性がある。

地下水自身のpHは6.8であり、炭素鋼は不動態化しない領域にあるが、ベントナイトと接触した地下水のpHは9程度となり、炭素鋼が不動態化する可能性がある。

このため、炭素鋼の不動態化および孔食に及ぼす温度、陰イオン (Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$) の影響を調べるのが本研究の目的である。

5.1.3 実験方法

実験は、定電位法及び動電位法によりpH-Eh線図を作成するものである。

5.1.3.1 定電位法による実験

(1) 試験方法

- ・ 試験溶液
 - Sackingen water (Cl^- 濃度：1480～1820 ppm)
 - Böttstein water (Cl^- 濃度：8100 ppm)
- ・ 温度 : 80 °C
- ・ pH : 8～11 (0.5刻みで調整)
- ・ 電位 : -600～-200 mV の範囲で一定電位に保持。

(2) 試験結果

- ① Sackingen water 中では、孔食は生じなかった。
- ② Böttstein water 中では、pH, Ehにより次の3種類の腐食形態が認められた。
 - a) 低 pH . . . 全面腐食
電位が増加すると腐食速度も増加。
 - b) 高pH, 低Eh . . . 不動態化
孔食速度は電位に依存せず小さかった ($1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下)。
 - c) 高pH, 高Eh . . . 孔食発生
大きな半球状の孔食が発生。
孔食電位を上回る電位では、孔食が合体し全面腐食と区別できなくなった。

5.1.3.2 動電位法による実験

(1) 試験方法

- ・ 試験溶液
 - Cl^- 濃度 : 0, 800, 8000 ppm
 - SO_4^{2-} 濃度 : 0, 900, 2000 ppm
 - CO_3^{2-} 濃度 : 2000 ppm
- ・ pH : 8 ~ 10 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ で調整)
- ・ 温 度 : 50, 80 °C
- ・ 測定項目 : ① 水素発生電位 (E₀)
 ② 不動態下限電位 (E_p)

③ 孔食電位 (Epit)

④ 電流

(2) 試験結果

- ① CO_3^{2-} が存在する場合は Cl^- の有無によらず炭素鋼は不動態化した。
- ② 不動態皮膜の破壊に及ぼす Cl^- の影響は次の通りであった。
 - ・ $\text{Cl}^- = 0 \text{ ppm}$: 0 mV(NHE) 以下で不動態皮膜は安定。
 - ・ $\text{Cl}^- = 800 \text{ ppm}$: 孔食が発生。
 - ・ Cl^- 濃度が増加すると孔食電位は低下し、不動態化するpH領域は高い方へシフトした。
- ③ Cl^- や CO_3^{2-} が存在しない場合でも、 SO_4^{2-} により炭素鋼は不動態化し孔食が発生した。
- ④ SO_4^{2-} に比べ CO_3^{2-} の方が炭素鋼を不動態化させやすかった。
- ⑤ 50°C と 80°C では、 80°C の方が不動態化するpH-Eh領域が広がった。
- ⑥ pHが低くなると不動態化しにくくなった。

(3) 考察

- ① CO_3^{2-} 溶液中で生じる不動態皮膜は、 50°C では、 $-400 \sim -600 \text{ mV(NHE)}$ で形成する Fe(OH)_2 の上に生じた FeCO_3 であるものと考えられる。
- ② 50°C と 80°C では、活性態最大電流や不動態最小電流に差異がある。これは不動態メカニズムが異なるためと考えられ、 80°C では Fe_3O_4 が不動態皮膜となっている可能性がある。
- ③ 孔食を発生させないためには、
 - ・ 高いpHは絶対避けるべきである。
 - ・ 高濃度の Cl^- は必ずしも有害ではない。その理由は、 Cl^- は不動態化した炭素鋼の孔食発生を促進させるが、不動態化も妨げるからである。
- ④ 炭素鋼の電位が孔食電位より大きくなると孔食は発生しない。酸素などの酸化剤がなければ電位は低く、不動態化しても孔食は生じない。
- ⑤ 処分開始直後は酸素が存在するため、
 - a) 全面腐食であれば腐食速度は大きい。
 - b) 不動態化すれば電位は高くなり、孔食が発生する可能性がある。
- ⑥ 処分開始直後の酸素が存在する期間でのオーバーパックの温度は、 80°C 以上と考えられる。
したがって 80°C 以上で活性態/不動態に関するデータをとる必要がある。

5.2 浸漬試験

5.2.1 地下水中の腐食試験（溶液単独系）

(1) 試験方法（試験装置を図4aに示す）

- ① 地下水 : Böttstein water, Säckinger water を用いた流水試験
(流量: 0.7~0.8 l/hr)
- ② 溶存酸素濃度 : ・ 0.1 ppm (N₂+0.27% O₂吹込)
・ 0.002 ppm (N₂ガス吹込)
- ③ 温度 : 80 °C, 140 °C
- ④ 試験期間 : 最大 6744 時間
- ⑤ 供試材 : ・ 鋳鋼 (GS40)
・ 球状黒鉛鋳鉄 (GGG40)

(2) 試験結果

- ① 腐食速度の測定結果を表3に示す。

表3 地下水単独系での炭素鋼の腐食速度

地下水	温度 °C	溶存酸素 μg/g	腐食速度 (μm/a)	
			GS 40	GGG 40
Säckingen	80	0.002	5	6
Böttstein (2)	80	0.002	10	5
Säckingen	80	0.1	7	18
Böttstein (2)	80	0.1	60	68
Säckingen	140	0.002	4	14
Böttstein (2)	140	0.002	18	17
Säckingen	140	0.1	2	12
Böttstein (2)	140	0.1	31	34

- ② Cl⁻ 濃度および溶存酸素濃度の高い条件の方が腐食速度は大きい値を示した。

- ③ 温度の影響については次の通りであった。

溶存酸素濃度

[0.1ppm	: 140 °Cの方が腐食速度は小さい。
	0.002ppm	: 140 °Cの方が腐食速度はやや大きい。

- ④ 6000時間での平均腐食速度は、80, 140 °Cとも20 μm/y 程度であった。

5.2.2 ベントナイト中の腐食試験

(1) 試験方法 (試験装置を図4bに示す)

- ① 供試材 : 鋳鋼 (GS40, 30×30×2 mm)
 ② ベントナイト : MX-80 (φ55×30mmH)
 ③ ベントナイトの初期密度 : 1.6 g/cm³, 2.0 g/cm³
 ④ ベントナイトの含水率 : 30~32%, 20~22%
 ⑤ 地下水 : Böttstein water, Säckingen water

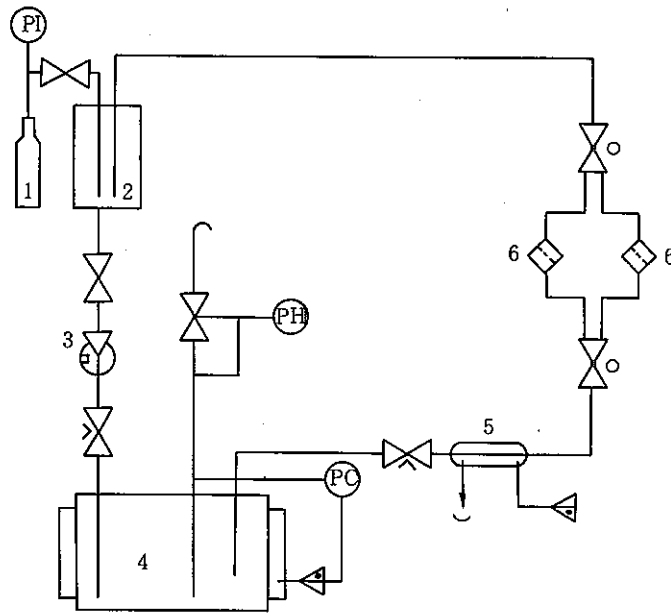
(2) 試験結果

- ① 腐食速度の測定結果を表4に示す。

表4 ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度

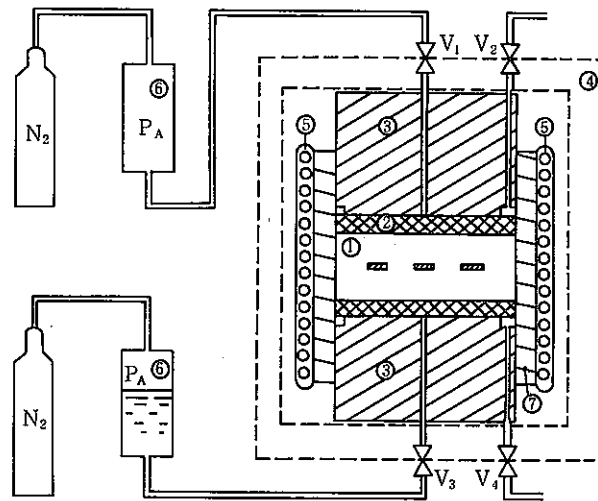
試験期間 (h)	含水率 (%)	腐食速度 (μm/a)			
		Säckingen		Böttstein	
		80 °C	140 °C	80 °C	140 °C
0 - 816	30 - 32	66	40	68	40
	20 - 22	26	20	24	24
0 - 2160	30 - 32	24	14	29	14
	20 - 22	13	8	14	12
0 - 6648	30 - 32	10	13	4	8
	20 - 22	6	5	8	5

- ② 短期間の試験では、ベントナイトの含水率が大きい方が腐食速度は大きい傾向にあった。この理由は、含水率の大きい方が圧縮後のベントナイトの空隙率が大きく、したがってベントナイト中の酸素量が多いためと考えられる。
- ③ 長期間後はベントナイトの含水率は腐食速度に影響しなかった。
- ④ 脱気地下水を用いた試験では、ベントナイト共存系、地下水単独系の腐食速度は長期間ではほぼ同程度であった。



- | | |
|----------------|--|
| 1. Gas mixture | 5. Heat exchanger |
| 2. Reservoir | 6. Filter |
| 3. Pump | PI. Gas cylinder |
| 4. Autoclave | pressure gauge |
| | PH and PC Over-pressure safety cutouts |

図 4 a. 地下水単独系の浸漬試験装置



- | | |
|---|------------------|
| 1. Corrosion specimens
in bentonite block | 4. Load frame |
| 2. Sintered discs
50 um pores, AISI316 | 5. Heating coil |
| 3. End blocks with inlet
and outlet channels | 6. Reservoirs |
| | 7. Cylinder wall |
| | V. Valves |

図 4 b. ベントナイト共存系の浸漬試験装置

6 腐食に伴う水素ガスの発生および応力腐食割れに関する評価 (NTB89-19参照) (Project Gewähr 1985 以降のN A G R Aの腐食試験 -その2-)

6.1 腐食に伴う水素ガスの発生量に関する研究

6.1.1 研究の目的

処分場でのオーバーパックスの腐食形態は、初期は酸素消費型、その後は水素発生型の腐食形態と推定される。水素発生型の腐食では、鉄と水との反応により水素が発生するが、発生した水素はベントナイト中の拡散により放出されるものと考えられる。

ベントナイト中の拡散による水素の放出に対応する腐食速度は $0.03\sim 0.8\ \mu\text{m}/\text{y}$ と推定され、これとオーバーパックスの腐食で想定した腐食速度 ($10\sim 20\ \mu\text{m}/\text{y}$)を比較すると、水素の蓄積による圧力上昇の可能性が考えられる。

このため、処分環境条件において、Cl濃度、pH、温度が水素の発生に及ぼす影響を把握するとともに、発生速度を定量化することを目的として本研究を実施した。

6.1.2 炭素鋼

(1) 試験方法

試験は、脱気した溶液中に試験片 (容器1個に試験片1個、容器は合計3個)を浸漬し、その時に発生する水素をキャリアガスである N_2 ガスに同伴させ、この N_2 ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフで測定した (試験装置を図5に示す)。

① 供試材 : 炭素鋼 (DIN 1.0333), $50\times 24\times 1.5\text{mm}$

② キャリアガス : ・ 純度 99.999% N_2 ガス
・ 流量 $100\text{ml}/\text{h}$

水素の検出限界は $0.013\ \text{ml H}_2/\text{m}^3\text{h}$ であり、腐食速度 $0.036\ \mu\text{m}/\text{y}$ に相当。

③ 試験溶液 : No.1 Böttstein water, Säckinger water の2種類
No.2 NaCl溶液 : Cl濃度は 0, 80, 800, 8000 mg/l
・ 非緩衝性溶液 (pH 7) と緩衝性溶液 (炭酸塩の添加, pH8.5, 10) の2種類。

・ 温度 : 50, 80°C

No.3 Böttstein water, NaCl溶液

・ りん酸塩 (1000 mg/l, NaHPO_4 とベントナイト (5 wt%, Na型ベントナイト) の添加。

(2) 試験結果

水素の発生速度に及ぼすpH, Cl濃度の影響を、図6a, 6bに示す。

① 水素発生量から求めた腐食速度は最大 $7\ \mu\text{m}/\text{y}$ であり、容器の設計値 $20\ \mu\text{m}/\text{y}$ に比べ小さい値となった。

- ② 水素の発生量は、pHに依存しCl濃度に依存しなかった。
- ③ リン酸塩は、還元条件の腐食に対して顕著な影響は認められなかった（大部分がCaHPO₄として沈澱したため）。
- ④ ベントナイトの添加により水素発生量が増加する結果（3～20倍）が得られたが、現状では原因は不明である。

6.1.3 銅

(1) 試験方法

試験方法は、以下の点を除き炭素鋼の場合と同様である。

- ① 供試材 : 純銅 >99.7%, 0.1mmt
- ② 試験溶液 : ・人工花崗岩地下水
・NaCl溶液

(2) 試験結果

- ① いずれの試験条件においても、水素の発生は認められなかった。
- ② NaCl溶液 (8000mg-Cl/l), 50°Cの条件では、水素の検出限界から求めた腐食速度は <0.0003 μm/yに相当する。

6.2 応力腐食割れに関する研究

オーバーパックを早期に破壊させる腐食メカニズムとして孔食および応力腐食割れ (SCC : Stress Corrosion Cracking) があげられ、本研究はSCCに関する最初の実験結果である (孔食についてはNTB85-26で検討済)。

試験は、CERT (Constant Extension Rate Testing)試験およびDCB (Double Cantilever Beam) 試験片の浸漬試験により行った。

6.2.1 CERT試験

(1) 試験方法

試験は、定歪速度で引張試験を行い引張特性を空気中での値と比較評価するものである。

- ① 供試材 : 鋳鋼GS40, 5 mmφ × 20t
- ② 試験溶液 : Böttstein water, N₂ パージ, pH 8.3~8.5
- ③ 温度 : 80°C
- ④ 歪速度 : 2×10^{-7} /sec
- ⑤ 電位 : ・No.1 定電位 (-350~-650mV NHE) にコントロール。
・No.2 腐食電位のまま。
・No.3 腐食電位のまま。強度の150%まで 1×10^{-6} /secで引張りその後1420h 保持。

(2) 試験結果

- ① 腐食電位よりも卑な電位に保持した試験では、供試材料の品質に問題があり S C C の発生有無について結論が得られなかった。
- ② 溶液組成よりも材料の品質（ casting時の空隙および不純物）の方が S C C への影響が大きいことが明らかになった。
- ③ 腐食電位よりも貴な電位に保持した試験では、活性溶解を示し S C C は生じなかった。
- ④ 腐食電位に保持した試験では、 S C C に対する感受性は認められなかった。

6.2.2 D C B 試験

(1) 試験方法

これまでに用いてきた浸漬試験装置を使用した。

- ① 供試材 : ・ 鋳鋼 GS40, 12 mm
・ K 値 20, 40 MPa/m^{1/2}
- ② n 数 : n = 2

(2) 試験結果

- ① 最大クラック成長速度を表 5 に示す。

表 5 D C B 試験による最大クラック成長速度

溶液	最大クラック成長速度				
	SEM 観察		Lift-off/ 目視		
	m/s	m/y	m/s	m/y	
<u>酸化条件</u>					
Böttstein	80°C	3.2×10^{-12}	0.10	8.0×10^{-12}	0.25
Säckinger	140°C	4.8×10^{-12}	0.15	12.0×10^{-12}	0.38
<u>還元条件</u>					
Böttstein	80°C	1.4×10^{-12}	0.05	7.0×10^{-12}	0.25
Säckinger	140°C	2.4×10^{-12}	0.08	12.0×10^{-12}	0.40

- ② 酸化条件に比べ、還元条件の方が最大クラック成長速度は小さい値となった。
- ③ S C C には、潜伏期間の問題があり今後の検討課題である。

- (1) Nitrogen gas supply
- (2) Water bottle
- (3) Specimen flasks (3)
- (4) Water bath
- (5) Cold trap
- (6) Gas chromatograph
- (7) Gas flow rate meter
- (8) Output
- (TI) Thermostat
- (PI) Pressure reduction
- (WLD) Detector
- (INT) Integrator
- (REC) Recorder

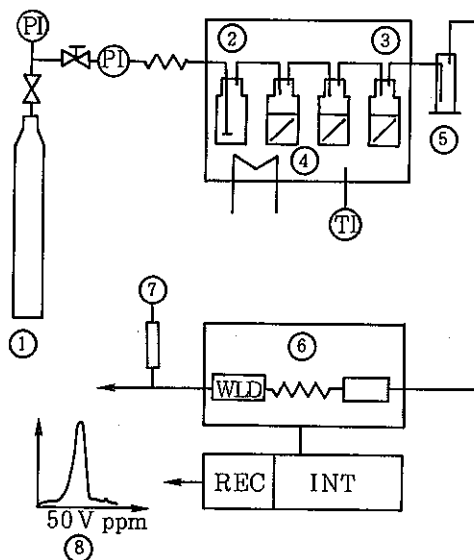


图 5 水素発生量測定装置

Average and standard deviation of hydrogen evolution rate as a function of pH (excluding transients) for all media and temperatures.

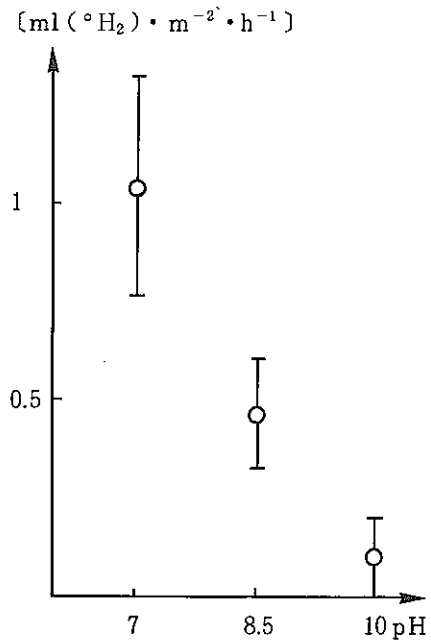


図 6 a. 炭素鋼の水素発生量に及ぼす pH の影響

Average and standard deviation of hydrogen evolution rate as a function of Cl⁻ concentration for all media and temperatures.

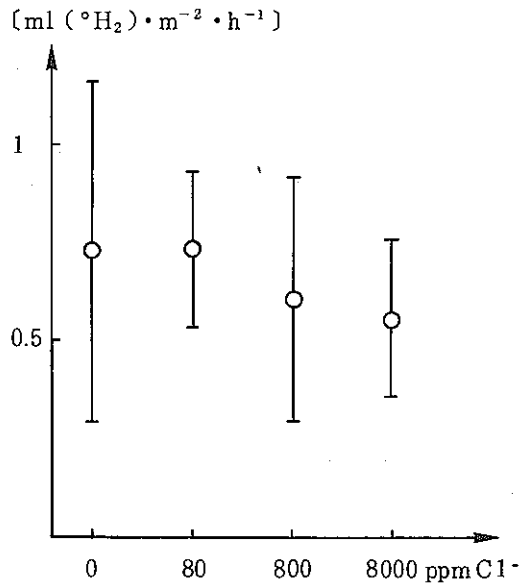


図 6 b. 炭素鋼の水素発生量に及ぼす Cl 濃度の影響

7. オーバーパックの腐食による水素ガス発生の影響 (NTB85-35参照)

オーバーパックの腐食により生じた水素ガスについて、拡散と流れによる人工バリア外への放出について検討している。

7.1 拡散による放出

(1) 拡散係数

圧縮ベントナイト中の水素の拡散係数の測定例を表5に示す。

表5 圧縮ベントナイト中の水素の拡散係数

Neretnieksら	:	$0.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	(1 atm)
Eriksen ら	:	$1.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	(1 atm)
Pusch	:	$3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	(90 ~ 100 atm)

(2) 拡散による放出量の計算

① 計算条件

下記の法則に基づき水素ガスの放出量を算出した。

a. Fickの法則

$$N = -D_{H_2} \cdot A \cdot \frac{dC}{dZ} \dots\dots\dots (1)$$

- ここで、
- N : 拡散による水素の放出量 (オーバーパック 1 体当たり)
 - D_{H_2} : 水素ガスの拡散係数
 - A : オーバーパックの表面積
 - C : 水素ガス濃度 (オーバーパック表面)
 - Z : ベントナイトの厚さ

b. Henryの法則

$$P = H \cdot X = H \frac{C}{C_0} \dots\dots\dots (2)$$

- ここで、
- P : 圧力
 - H : ヘンリー定数
 - X : 水素のモル分率
 - C_0 : 水素ガスの平衡濃度

c. 入力値

- $D = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$
- $A = 10 \text{ m}^2$
- $Z = 1.3 \text{ m}$
- $P = 130 \text{ atm}$
- $H/C_0 = 1.5 \times 10^3$

② 計算結果

- a. オーバーパック表面での水素ガス濃度は, $C=0.087 \text{ kmol/m}^3$ 。
- b. 拡散による水素ガスの放出量は, $N=2.1 \times 10^{-4} \text{ kmol/y}$ 。

(3) 考察

- ① 水素発生型の腐食として, $3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2$ の反応を仮定すると, 水素ガス放出量 $2.1 \times 10^{-4} \text{ kmol/y}$ に相当する鉄の腐食速度は 8.9 g/y となる。
 入力値の信頼性を考慮すると, 拡散による水素ガス放出量に相当する鉄の腐食速度は, $2 \sim 50 \text{ g/y}$ ($0.03 \sim 0.8 \mu\text{m/y}$)となる。この値は, 予想されるオーバーパックの腐食速度 (数十 $\mu\text{m/y}$)に対してかなり小さい。
- ② 上記結果から, オーバーパックの腐食により発生した水素ガスが, 拡散によってのみベントナイト外へ放出されるとすれば, [水素の生成速度] > [水素の放出速度]となり, ベントナイト内の水素ガス圧力は増加することとなる。
- ③ 水素圧力の上昇は, 周囲の岩圧よりも数百 atm高くなることも考えられる。
- ④ しかしながら, 水素圧力の増加により腐食速度が減少する可能性がある。

7.2 水の流れによる放出

① Puschの実験結果

- a. ベントナイトの膨潤圧の20~90%の過剰圧力でベントナイト中に水の流れが生じる。
- b. 水の流れによる水素ガスの放出量は, 拡散による放出量の 100~1000倍になることが考えられる。

② 膨潤圧の20%で水素ガスがブレイクスルーする場合のガス圧力は, 次の通り。

$$P_H + P_M \times 0.2 = 130 + 32 = 162 \text{ atm}$$

(静水圧) (膨潤圧) $\left\{ \begin{array}{l} P_H = 130 \text{ atm} \\ P_M = 160 \text{ atm} \end{array} \right.$

- ③ ガス圧が膨潤圧よりも大きい場合は, ベントナイトは圧縮されガス圧と膨潤圧は等しくなる。
- ④ 水の流れが始まる時点でのガス圧と膨潤圧は, 次式で表現できる。

$$P_G = P_M = P_H / (1-fr)$$

(ガス圧) (膨潤圧)

- P_H : 静水圧
- fr : 流れが始まる圧力と膨潤圧の比

⑤ 水の流れがない場合は、ガス圧は次の通りとなる。

$$〔ガス圧〕 = 〔膨潤圧〕 + 〔静水圧〕$$

参 考 文 献

- 1) 委託研究成果報告書, 「米国における地層処分システムに関する技術報告」,
PNC SJ4150 88-001 (2)
- 2) E.Heitz et al., "Korrosionsverhalten von unlegiertem Stahl, Stahlguss und
Gusseisen als Endlager behälterwerkstoff in wasser führendem Granitgesten",
NAGRA TECHNISCHER BERICHT 82-08, 1982.
- 3) J.P.Simpson, "Experiments on Container Materials for Swiss High-Level Waste
Disposal Projects Part I", NAGRA TECHNISCHER BERICHT 83-05, 1983.
- 4) J.P.Simpson, "Experiments on Container Materials for Swiss High-Level Waste
Disposal Projects Part II", NAGRA TECHNISCHER BERICHT 84-01, 1984.
- 5) H.Gräfen and E.Heitz, "Korrosion und Korrosionsschutz von Endlagerbe hälttern
aus Eisenwerkstoffen unter besonderer Berücksichtigung des schweizerischen
Endlagerkonzept", NAGRA TECHNISCHER BERICHT 84-04, 1984.
- 6) R.Grauer, "Behältermaterialien für die Endlagerung hochradioaktiver abfälle:
Korrosionschemische Aspekte", NAGRA TECHNISCHER BERICHT 84-19, 1984 .
- 7) The NAGRA Working Group on Container Technology, "An Assessment of the Corrosion
Resistance of the High-Level Waste Containers Proposed by NAGRA", NAGRA
TECHNICAL REPORT 84-32, 1984.
- 8) J.P.Simpson and P.H.Vallotton, "Experiments on Container Materials for Swiss
High-Level Waste Disposal Projects Part III", NAGRA TECHNICAL REPORT 86-25,
1986.
- 9) J.P.Simpson, "Experiments on Container Materials for Swiss High-Level Waste
Disposal Projects PartIV", NAGRA TECHNICAL REPORT 89-19, 1989.
- 10) A.Rosselet, "Kriechverhalten unlegierter Stahlwerkstoffe für die Endlager-
Behälter: Auswertung der Literaturangaben", NAGRA TECHNISCHER BERICHT 84-35,
1984.

- 11) I. Neretnieks, "Some aspects of the use of iron canisters in deep lying repositories for nuclear waste", NAGRA TECHNICAL REPORT 85-35, 1985.
- 12) März, "Behälter aus Aluminiumoxid für die Endlagerung von hochaktiven Abfällen", NAGRA TECHNISCHER BERICHT 84-05, 1984.
- 13) STEAG Kernenergie GmbH, "Behälter aus Stahlguss für die Endlagerung verglaster hochradioaktiver Abfälle", NAGRA TECHNISCHER BERICHT 84-31, 1984.

添付資料一覧

1. オーバーパックの腐食及び材質選定に関するもの

- (1) NTB 8 4 - 3 2 添付資料 1
An assessment of the corrosion resistance of high-level waste containers proposed by NAGRA
- (2) NTB 8 3 - 0 5 添付資料 2
Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects Part I
- (3) NTB 8 4 - 0 1 添付資料 3
Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects Part II
- (4) NTB 8 6 - 2 5 添付資料 4
Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects Part III
- (5) NTB 8 9 - 1 9 添付資料 5
Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects Part IV
- (6) NTB 8 2 - 0 8 添付資料 6
Korrosionsverhalten von unlegiertem stahl, stahlguss und gusseisen als endlagerbehälter werkstoff in wasserführendem granitgestein
- (7) NTB 8 4 - 0 4 添付資料 7
Korrosion und korrosionsschutz von endlager-behaltern aus eisenwerkstoffen unter besonderer berucksichtigung des schweizerrischen endlagerkonzepts
- (8) NTB 8 4 - 1 9 添付資料 8
Behaltermaterialien für die endlagerung hochradioaktiver abfalle: korrosionschemische aspekte

2. オーバーパックのクリープに関するもの

- (9) NTB 8 4 - 3 5 添付資料 9
Some aspects of the use of iron canisters in deep lying repositories for nuclear waste

3. オーバーパックの腐食に伴う水素ガス発生に関するもの

- (10) NTB 85 - 35 添付資料 10
Kriechverhalten unlegierter stahlwerkstoffe chradioaktiver abfalle
fur endlager-behalter auswertung der literaturangaben

4. オーバーパックの設計に関するもの

- (11) NTB 84 - 05 添付資料 11
Behalter aus Aluminiumoxid fur die endlagerung von hochaktiven abf
allen
- (12) NTB 84 - 31 添付資料 12
Behalter aus stahlguss fur die endlagerung verglaster hochradioakt
iver abfalle

題 目	原文	An assessment of the corrosion resistance of high-level waste containers proposed by NAGRA	著者	The NAGRA Working Group on Container Technology
	和文	NAGRA が提案する高レベル廃棄物容器の耐食性評価	所属	—
			出典	NAGRA Technischer Bericht 84-32 (1984)
要 旨				備 考
<ul style="list-style-type: none"> ○ NAGRA の処分概念では、オーバーパックにより少なくとも1000年間は廃棄物と地下水が接触しないようにする。 ○ 次の2種類のオーバーパックが考えられている。 <ul style="list-style-type: none"> ① 鋳鋼 (GS-40) → ガラス固化体用 : 自己支持 (Self supporting shell) ② 厚肉の銅 → 使用済燃料用 ○ 耐食性評価上の前提。 <ul style="list-style-type: none"> ① 処分場 : スイス北部, 結晶質岩 ② 地下水 : 還元性 塩濃度は最大海水レベルまで, SO_4^{2-} 濃度は高いと想定。 ○ 銅の腐食 (溶存酸素の影響大) <ul style="list-style-type: none"> 溶存酸素の供給源 : ① ベントナイトに吸着していた空気 <li style="padding-left: 40px;">② 硫酸塩の硫化物への還元 (バクテリアによるもの) → 1000年間の腐食量 : 40 mm 以下 ○ 鋳鋼の腐食 <ul style="list-style-type: none"> ① 溶存酸素によるもの : 9 mm / 1000 y 以下 ② 水の還元によるもの : 20 mm / 1000 y 以下 硫酸塩の影響を考慮しても, → 1000年間の腐食量 : 30 mm 以下 				

内	容
<u>はじめに</u>	
NAGRAは、高レベル廃棄物容器に関する研究を1980年より実施しており、これまでに次の報告書をまとめている。	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 材質と腐食挙動 ○ クリープ挙動 ○ 容器の設計 ○ 容器への廃棄物封入概念 	<ul style="list-style-type: none"> NTB 82-08 NTB 83-05 NTB 84-04 NTB 84-19 NTB 84-35 NTB 84-05 NTB 84-31 NTB 84-23
<u>1 緒言</u>	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 2章： 腐食に関する前提条件 ○ 3章： オーバーパックの設計 <ul style="list-style-type: none"> ① ガラス固化体用： 鋳鋼 ② 使用済燃料用： スウェーデンの概念に基づく →肉厚100mmの銅に鉛を鋳込む ○ 4,5章： 腐食メカニズムと腐食速度 ○ 6章： まとめ 	
<u>2 安全解析のための通常シナリオ</u>	
<ul style="list-style-type: none"> ○ NAGRAにおける安全解析上の通常シナリオ。 <ul style="list-style-type: none"> → オーバーパックの寿命は、1,000年間。 理由 ① FP(Fission Product)の減衰 ② 処分前の岩盤の温度分布になるまで、廃棄物を冷却する。 	
2.1 処分場の設計	
<ul style="list-style-type: none"> ○ スイス北部結晶質岩 ○ オーバーパック 	<ul style="list-style-type: none"> 地下1200m 地温55℃
水平トンネル内に横置きに設置し、周囲は圧縮ベントナイトを配置する。(Fig.2.1(i))	
<ul style="list-style-type: none"> ① トンネル <ul style="list-style-type: none"> a. 直径：3.7m b. 間隔：40m ② オーバーパックの間隔 <ul style="list-style-type: none"> a. 5m：ガラス固化体 b. 10m：使用済燃料 	

内	容																
<ul style="list-style-type: none"> ○ 岩体の透水性 <ul style="list-style-type: none"> オーバーパックは透水性10^{-11}m/s以下の所にも設置し、割れ目帯（幅1mで次の2種類がある）には設置しない。(Fig. 2.1(ii)) <ul style="list-style-type: none"> ① bad zone: 透水性 1.25×10^{-9}m/s , 間隔150m ② medium zone: 透水性 1.0×10^{-10}m/s (bad zoneとmedium zoneとの間隔は75m) ○ 炉取出し後の廃棄物の冷却期間は40年 <ul style="list-style-type: none"> → 発熱量 <table style="display: inline-table; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <tr> <td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">{</td> <td style="padding: 0 10px;">580W</td> <td style="padding: 0 10px;">……</td> <td>ガラス固化体</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="padding: 0 10px;">1260W</td> <td style="padding: 0 10px;">……</td> <td>使用済燃料</td> </tr> </table> ○ 緩衝材 <ul style="list-style-type: none"> ・ Na型ベントナイト [MX-80] ・ 乾燥密度* : $1.65 \sim 1.75$Mg/m³ ・ 水分率 <ul style="list-style-type: none"> 初期 7% , 再冠水後 20~25% ・ 膨潤圧 : 15~30MPa ・ 透水係数 : 10^{-13}m/s ・ アニオンの拡散係数 : 5×10^{-10}m/s ・ 熱解析結果 <ul style="list-style-type: none"> ①オーバーパック中の温度勾配 : 5℃以下 ②オーバーパック表面温度 (経時変化) <table style="margin-left: 20px; border-collapse: collapse; width: 100%;"> <thead> <tr> <th style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">50年後</th> <th style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">100年</th> <th style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">300年</th> <th style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">500年</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 5px;">155℃</td> <td style="padding: 5px;">100℃</td> <td style="padding: 5px;">80℃</td> <td style="padding: 5px;">60℃</td> </tr> </tbody> </table> ・ 硫酸塩, 硫化物含有率 <ul style="list-style-type: none"> 標準値 : 0.3wt% , 最大値 : 0.8wt% 	{	580W	……	ガラス固化体		1260W	……	使用済燃料	50年後	100年	300年	500年	155℃	100℃	80℃	60℃	
{	580W	……	ガラス固化体														
	1260W	……	使用済燃料														
50年後	100年	300年	500年														
155℃	100℃	80℃	60℃														
<p>* 1.65Mg/m³は空隙率41%に相当する。</p>																	

内	容												
2.2 地下水の組成, 流量, 流速													
<u>Cations (in mg/litre)</u>													
Na ⁺	4,038												
K ⁺	45												
Mg ²⁺	2.6												
Ca ²⁺	870												
Sr ²⁺	21												
Fe (tot)	0.45												
Mn (tot)	3.1												
U (tot)	10 ⁻⁴												
<u>Anions (in mg/litre)</u>													
Cl ⁻	6,620												
F ⁻	3.6												
SO ₄ ²⁻	1,560												
Silicates(as SiO ₂)	17												
Alkalinity	1.58 meq/litre												
Dissolved carbonates (tot)	1.91 mmol/litre												
<u>Dissolved gases</u>													
log (p (O ₂)/1 atm)	-59												
log (p (CO ₂)/1 atm)	-1.73												
<u>pH, Eh</u>													
pH	6.8												
Eh	-60mV and -230mV												
<ul style="list-style-type: none"> ○ ベントナイト : ①地下水のpHを8~9にする緩衝作用有り。 ②ベントナイトに吸着した空気により, 処分直後数年間は酸化性環境になる。 ○ 流量, 流速 													
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">流量</th> <th style="text-align: center;">流速</th> <th style="text-align: center;">透水係数</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>割れ目帯</td> <td style="text-align: center;">0.5 ℓ / m²y</td> <td style="text-align: center;">50m/y</td> <td style="text-align: center;">—</td> </tr> <tr> <td>処分域</td> <td style="text-align: center;">0.04 ℓ / m²y</td> <td style="text-align: center;">4 m/y</td> <td style="text-align: center;">10⁻¹¹m/s</td> </tr> </tbody> </table>			流量	流速	透水係数	割れ目帯	0.5 ℓ / m ² y	50m/y	—	処分域	0.04 ℓ / m ² y	4 m/y	10 ⁻¹¹ m/s
	流量	流速	透水係数										
割れ目帯	0.5 ℓ / m ² y	50m/y	—										
処分域	0.04 ℓ / m ² y	4 m/y	10 ⁻¹¹ m/s										
2.3 ベントナイトの再冠水													
<ul style="list-style-type: none"> ○ 水分率 ① 初期 : 7~9% (圧縮・施工性から) ② 再冠水後 : 20~25% ○ トンネル1m当りのベントナイト重量 : 19ton ┌ 1m当りのベントナイト容積 : 11m³ └ ベントナイト乾燥密度 : 1.7Mg/m³ 													

内	容
<ul style="list-style-type: none"> ○ 再冠水 <ul style="list-style-type: none"> ① トンネル1m当りに必要な水の量：2.5ton (20% - 7% = 13%) ② 再冠水には数十年を要する。 ○ オーバーパック表面温度 <ul style="list-style-type: none"> ① 廃棄物の発熱 ② オーバーパック近傍の水の外側への移動 ③ ベントナイトの水分量低下 ④ 水分量低下に伴うベントナイトの熱伝導率の低下 上記要因を考慮しても、オーバーパック表面温度は155℃以上にはならない。 ○ 再冠水時期 <ul style="list-style-type: none"> ① 100℃以上では水は蒸気となる。 ② 蒸気/空気中での腐食は、水中の腐食より小さいと予想される。 → オーバーパックの腐食評価では処分直後に再冠水すると仮定する。 	
<h3>3 NAGRAのオーバーパック</h3>	
<h4>3.1 鋳鋼製オーバーパック (Fig. 3.1)</h4>	
<ul style="list-style-type: none"> ○ ガラス固化体用 ○ 自己支持性 (Self supporting shell) ○ 材質：鋳鋼 (GS-40) [ただし、他の鋳鋼、鍛鋼、鉄でも機械的特性は同じ。] ○ 形状 <ul style="list-style-type: none"> ① 荷重条件：均一な外圧30Mpa ② 円筒状の胴体と半球状の蓋/底の組み合わせ (応力分布を考慮) ○ 溶接は、残留応力を小さくし、放熱しやすい形状にして行う。 ○ 応力解析 <ul style="list-style-type: none"> ① ASME Boiler and Pressure Vessel Codeを使用。 ② 強度上必要な肉厚 <ul style="list-style-type: none"> a. 円筒部 : 200mm b. 球殻部 : 100mm (腐食代50mmは含まず) ③ 溶接長さ： 100mm (腐食代50mmよりも長くした) 100mmまでであれば、溶接可能。 ○ 肉厚250mm → 表面線量率200mrem/h以下。ただし、球殻部には遮蔽材必要 → 水の放射線分解が、オーバーパックの腐食に及ぼす影響は無視できる。 	

内	容
<p>3.2 銅製オーバーパック (Fig. 3.2)</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 使用済燃料用でスウェーデンの設計と同様とした。 ○ 銅製オーバーパックの中に鉛を鑄込む方式。 ○ 銅の肉厚100mm ○ 銅製オーバーパックには耐圧強度は期待せず、鑄込んだ鉛で強度を支持するものとする。 鉛中にボイドが存在しても（通常：1～2%）外圧で銅が少し変形すればボイドはなくなる。 <p>銅に生じる歪は破断歪に比べて非常に小さい。 また、歪はアニーリングやクリープにより除去される。 → 銅の肉厚は全て腐食代としうる。</p> <p>4 銅製オーバーパックの腐食</p> <p>4.1 腐食メカニズム</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 蒸留水では銅は150℃までは熱力学的に安定（腐食しない）。 (Fig. 4.1) →オーバーパック候補材として銅が選定された理由。 <p>銅の腐食因子</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;"> <ul style="list-style-type: none"> — 水 — 酸素 — 塩素 — 硫酸塩/硫化物 </div> <div style="margin-right: 20px;"> <p>— 量に制限はない。</p> <p>— 腐食は拡散律速。</p> </div> </div> <ul style="list-style-type: none"> ① 酸素 : ベントナイト中に含まれる空気。 ② 硫酸塩: ベントナイト中および地下水中の硫酸塩。 ③ 塩素 : 地下水中の塩素 (6620mg/l) <ul style="list-style-type: none"> ○ 銅の熱力学的安定性は水中のCu^{2+}, CuO_2^{2-}の活量に依存する。 (Cu^{2+}, CuO_2^{2-}の溶解度が10^{-6}mol/l以下であれば熱力学的に安定とする。) ○ 塩素 → 銅の腐食を促進。 銅-塩素化合物が生成すると、銅の溶解度は10^{-6}mol/lを超える可能性があり、銅は水中で熱力学的に安定ではなくなる。 この場合、銅の溶解度は温度、Cl^-濃度、Eh、腐食電位に依存する。 ただし、温度とCl^-濃度の影響はEhの関数となる。(Fig. 4.2) ○ 銅-塩素化合物はCuCl_2と考えられる。 $2\text{Cu} + 2\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{CuCl}_2^- + \text{H}_2$ ○ 硫酸塩 Fe(II)が存在する場合のみ、銅に対する直接的酸化剤として作用する。 ただし天然銅(100年以上)に関する研究では、硫酸塩による腐食はごくわずかであることを確認。 	

内	容												
	<p>○ 硫化物→銅の腐食を促進。</p> <p style="text-align: center;"> $\text{硫酸塩 (SO}_4^{2-}) \xrightarrow[\text{よる還元}]{\text{バクテリアに}} \text{硫化物 (HS}^-)$ </p> <p style="text-align: center;"> $2\text{Cu} + \text{H}^+ + \text{HS}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2$ </p> <p>バクテリアの活動に関するデータは少ない。 → 安全側評価としてすべての硫酸塩は硫化物になると仮定する。</p>												
	<p>4.2 銅の腐食代評価</p> <p>4.2.1 酸素による腐食</p> <p>○ ベントナイト中の酸素は銅製オーバーパックの腐食によってのみ消費されると仮定する。</p> <p>○ 酸素量の試算</p> <div style="text-align: center;"> <p>オーバーパック 1 体当りの酸素量を評価する範囲。</p> </div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">①トンネルの体積</td> <td style="width: 50%; text-align: right;">161.3m³</td> </tr> <tr> <td>②オーバーパックの体積</td> <td style="text-align: right;">2.4m³</td> </tr> <tr> <td>③ベントナイトの体積</td> <td style="text-align: right;">158.9m³ (①-②)</td> </tr> <tr> <td>④ベントナイト中の空気体積</td> <td style="text-align: right;">65.2m³ (空隙率41%)</td> </tr> <tr> <td>⑤ベントナイト中の酸素体積</td> <td style="text-align: right;">13.0m³</td> </tr> <tr> <td>⑥酸素重量</td> <td style="text-align: right;">18.5kg</td> </tr> </table> <p style="margin-left: 20px;"> $4\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^-$ </p> <p style="margin-left: 20px;"> $\text{Cuの腐食量} = \frac{254}{32} \times 18.5\text{kg} = 147\text{kg}$ </p> <p style="margin-left: 20px;">オーバーパックの表面積：13m²</p> <p style="margin-left: 40px;">→ Cuの腐食量：1.3mm以下</p>	①トンネルの体積	161.3m ³	②オーバーパックの体積	2.4m ³	③ベントナイトの体積	158.9m ³ (①-②)	④ベントナイト中の空気体積	65.2m ³ (空隙率41%)	⑤ベントナイト中の酸素体積	13.0m ³	⑥酸素重量	18.5kg
①トンネルの体積	161.3m ³												
②オーバーパックの体積	2.4m ³												
③ベントナイトの体積	158.9m ³ (①-②)												
④ベントナイト中の空気体積	65.2m ³ (空隙率41%)												
⑤ベントナイト中の酸素体積	13.0m ³												
⑥酸素重量	18.5kg												
	<p>4.2.2 硫酸塩/硫化物による腐食</p> <p>○ 前提条件 ① 硫酸塩はすべて硫化物に還元される。 ② 銅の腐食速度は、硫化物の拡散速度に支配される。 ③ ベントナイト中の硫化物はすべてオーバーパックの腐食に消費される。</p> <p style="margin-left: 20px;"> $2\text{Cu} + \text{H}^+ + \text{HS}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2$ </p>												

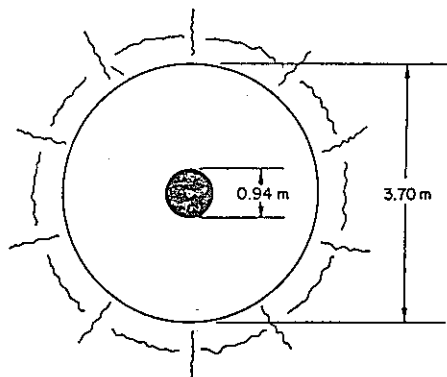
内	容				
	<ul style="list-style-type: none"> ○ ベントナイト中の硫化物の拡散速度を考慮すると、ベントナイト中の硫化物がすべて消費されるまで10,000年以上を要する。1000年間では25%以下しか消費されない。 <ul style="list-style-type: none"> → 1000年間の腐食量：755kg以下 =6.7mm以下 				
4.2.3	<p>塩素による腐食</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 塩素は地下水中の銅の溶解度を増加させる。 ○ 前提条件 <ul style="list-style-type: none"> ① 地下水の侵入と同時にCuCl₂が生成する。 ② オーバーパック近傍の温度は、1000年間100℃とする。 ③ pH：6.8（地下水のpH） ④ Eh：-60mV（予想される最大値） ⑤ 地下水中のCl濃度：6620mg/ℓ = 187mmol/ℓ ○ 腐食量評価 <div style="margin-left: 20px;"> <table style="border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 5px;"> $187\text{mmol}/\ell \text{Cl}^-$ $\text{pH}=6.8$ $\text{Eh}=-60\text{mV}$ 100°C </td> <td style="padding: 5px;">→</td> <td style="padding: 5px;">銅の溶解度 $32 \times 10^{-6}\text{mol}/\ell$ =2.05mg/ℓ</td> </tr> </table> </div> <ul style="list-style-type: none"> ベントナイト中の水の量：65m³（オーバーパック1体当たり） 1000年間にオーバーパックと接触する地下水の量：2m³（NTB85-04） →1000年間の腐食量：0.1kg以下 =1μm以下 	$187\text{mmol}/\ell \text{Cl}^-$ $\text{pH}=6.8$ $\text{Eh}=-60\text{mV}$ 100°C	→	銅の溶解度 $32 \times 10^{-6}\text{mol}/\ell$ =2.05mg/ℓ	
$187\text{mmol}/\ell \text{Cl}^-$ $\text{pH}=6.8$ $\text{Eh}=-60\text{mV}$ 100°C	→	銅の溶解度 $32 \times 10^{-6}\text{mol}/\ell$ =2.05mg/ℓ			
4.2.4	<p>腐食形態</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 現時点では、銅製オーバーパックは均一腐食になると予想される。 ○ 一般的に、不動態皮膜を形成しない金属（銅を含む）は、深い孔食を生じない。 ○ KBSは、銅の孔食係数は5以下と予想しており、また、NAGRAの試験では孔食は生じていない。したがって、NAGRA処分条件では、孔食係数5は過度に安全側の評価になるものと考えられる。 				
4.3	<p>銅の腐食代（まとめ）</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">① 酸素による腐食</td> <td style="text-align: right;">1.3mm/1000年</td> </tr> <tr> <td>② 硫酸塩/硫化物による腐食</td> <td style="text-align: right;">6.7mm/1000年</td> </tr> </table> <hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: auto;"/> <p style="text-align: right;">合計 8mm/1000年</p> <p>孔食係数を5と仮定して、40mm/1000年。</p> <p>→ 設計では腐食代100mmとした。</p>	① 酸素による腐食	1.3mm/1000年	② 硫酸塩/硫化物による腐食	6.7mm/1000年
① 酸素による腐食	1.3mm/1000年				
② 硫酸塩/硫化物による腐食	6.7mm/1000年				

内	容																
<p>5 鋳鋼製オーバーパッキの腐食</p> <p>5.1 腐食メカニズム</p> <p style="text-align: center;">Tab. 5.1: Typical chemical composition of GS-40 (in weight %)</p> <table border="1" style="width: 100%; margin: 10px auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;"></th> <th style="width: 8%;">C</th> <th style="width: 8%;">P</th> <th style="width: 8%;">S</th> <th style="width: 8%;">Si</th> <th style="width: 8%;">Mn</th> <th style="width: 8%;">Al</th> <th style="width: 8%;">Fe</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">GS-40</td> <td style="text-align: center;">0.19</td> <td style="text-align: center;">0.014</td> <td style="text-align: center;">0.006</td> <td style="text-align: center;">0.37</td> <td style="text-align: center;">0.74</td> <td style="text-align: center;">0.06</td> <td style="text-align: center;">bal.</td> </tr> </tbody> </table> <p>○ Eh-pH 線図 (Fig. 5.1)</p> <p>① 低pH $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$</p> <p>② 高pH 還元性 $2Fe + 4H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2 + 2H_2$</p> <p> $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$</p> <p> 酸化性 $Fe(OH)_3$やFe_2O_3が生じる。</p> <p>○ 鉄の生成物は、pH, Eh, 温度、圧力によって決まる。</p> <p>○ 原理的には、圧力は鉄の腐食を抑制するが、熱力学的データによれば、Fe_3O_4の生成は30MN/m²の圧力までは圧力により抑制されない。</p> <p>○ 処分場の温度、圧力条件では、鉄と水は反応する。</p> <p>○ 鉄はベントナイト中の空隙内の酸素（空気）によっても腐食し、その腐食速度は大きい。これに対し、地下水中の酸素濃度は小さいので、ベントナイト中の酸素が消費された後は、酸素は0と考えて良い。</p> <p style="padding-left: 20px;">〔酸素による腐食〕</p> <p style="padding-left: 40px;">$4Fe + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 4FeO(OH)$ ($4Fe + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_2$)</p> <p style="padding-left: 40px;">$2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2$ …………… 安全側評価</p> <p style="padding-left: 20px;">〔硫化物による腐敗〕</p> <p style="padding-left: 40px;">硫化物は地下水中の硫酸塩がバクテリアにより還元されて生じ、硫化物によっても鉄は腐食する。</p> <p style="padding-left: 40px;">$Fe + H^+ + HS^- \rightarrow FeS + H_2$</p> <p>5.2 鋳鋼GS-40の腐食評価</p> <p>○ 鋳鋼の腐食では銅の場合と異なり、水と直接反応することを考慮する必要がある。</p> <p>○ 鉄は熱力学的に不安定だが、水中での腐食速度が大きいということではない（特にpHが6以上では腐食速度は大きくない）。</p> <p>○ 水中での鉄の腐食速度は、腐食メカニズムによりコントロールされる。（例えば、表面皮膜は腐食速度に影響する）。しかし、現状では、腐食メカニズムは十分には解明されていない。</p> <p>○ 経験的に、広い範囲の水組成、温度条件で、鉄の腐食速度は許容できるぐらい小さいこと</p>			C	P	S	Si	Mn	Al	Fe	GS-40	0.19	0.014	0.006	0.37	0.74	0.06	bal.
	C	P	S	Si	Mn	Al	Fe										
GS-40	0.19	0.014	0.006	0.37	0.74	0.06	bal.										

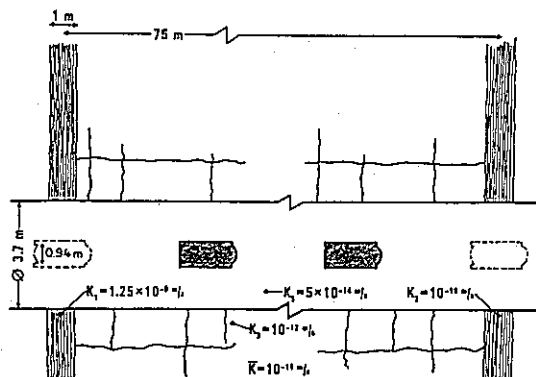
内	容																		
	<p>がわかっている。 →GS-40を選定 [NTB83-05] (実験データNTB82-08, NTB84-19)</p> <p>○ (腐食代の評価方法)</p> <p>① 硫酸塩/硫化物による腐食量</p> <p>② 酸素による腐食量</p> <p>③ その他の腐食因子による腐食量の上限値</p> <p>(例) 水, 塩素</p> <p>③は酸素や硫化物がない条件で求める。</p> <p>を把握する。</p>																		
5.2.1	<p>酸素による腐食</p> <p>○ 前提条件</p> <p>① オーバーパック近傍に存在する酸素は、ベントナイト中に含まれるものだけとする。</p> <p>② ベントナイト中の酸素はベントナイト中及び岩盤中のFe(II)によっても消費されるが、ここでは安全側評価として、オーバーパックの腐食によってのみ消費されると仮定する。</p> <p>○ オーバーパッカー体当りの酸素量 (NTB85-26)</p>																		
	<p style="text-align: center;">オーバーパック 1 体当りの酸素量を評価する範囲。</p>																		
	<table border="0"> <tr> <td>・ トンネルの体積</td> <td>80.6^m</td> <td></td> </tr> <tr> <td>・ オーバーパックの体積</td> <td>1.3^m</td> <td></td> </tr> <tr> <td>・ ベントナイトの体積</td> <td>79.9^m</td> <td>(80.6-1.3)</td> </tr> <tr> <td>・ ベントナイト中の空气体積</td> <td>32.8^m</td> <td>(空隙率41%)</td> </tr> <tr> <td>・ ベントナイト中の酸素体積</td> <td>6.5^m</td> <td></td> </tr> <tr> <td>・ ベントナイト中の酸素重量</td> <td>9.3kg</td> <td></td> </tr> </table> <p style="text-align: center;"> $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ <small>(116) (32)</small> </p> <p>鉄の腐食量 = $\frac{116}{32} \times 9.3\text{kg} = 34\text{kg}$</p> <p>オーバーパック表面積は6^mであるから、平均腐食量は0.7mmとなる。</p>	・ トンネルの体積	80.6 ^m		・ オーバーパックの体積	1.3 ^m		・ ベントナイトの体積	79.9 ^m	(80.6-1.3)	・ ベントナイト中の空气体積	32.8 ^m	(空隙率41%)	・ ベントナイト中の酸素体積	6.5 ^m		・ ベントナイト中の酸素重量	9.3kg	
・ トンネルの体積	80.6 ^m																		
・ オーバーパックの体積	1.3 ^m																		
・ ベントナイトの体積	79.9 ^m	(80.6-1.3)																	
・ ベントナイト中の空气体積	32.8 ^m	(空隙率41%)																	
・ ベントナイト中の酸素体積	6.5 ^m																		
・ ベントナイト中の酸素重量	9.3kg																		
*	NTB85-26																		

内	容										
5.2.2	<p>硫酸塩／硫化物による腐食</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 前提条件 ① すべての硫酸塩はバクテリアにより硫化物になり鉄の腐食反応に消費される。(詳細はNTB85-26) ② 硫化物による腐食速度は速いため、硫化物のベントナイト中での拡散速度で律速される。 $\text{Fe} + \text{H}^+ + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2$ <ul style="list-style-type: none"> ○ ベントナイト中のHS⁻の拡散速度を考えると、ベントナイト中の硫化物がすべて腐食により消費されるのに8800年間かかる。 <ul style="list-style-type: none"> → 1000年間では全硫化物の最大25%が消費される。 (鉄173kgの腐食に相当) → 平均腐食量は3.8mmとなる。 										
5.2.3	<p>地下水による腐食</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 既存のデータでは、酸素や硫化物がない条件での長期間の鉄の腐食を正確に評価することはできないが、1000年間での腐食量の上限值を見積ることは可能である。 ○ 処分場に近い条件での次の試験結果について記述。 <ul style="list-style-type: none"> ① 海水中⁽²⁶⁾ ② 花崗岩処分場に関する英国の試験⁽²⁷⁾ ③ NAGRAの腐食試験(NTB84-01, 83-05) ④ 考古学出土品の研究(NTB84-19) ○ Southwellらの試験(16年間)⁽²⁸⁾ <ul style="list-style-type: none"> ① マグネタイトが生成しない条件では、腐食速度は温度とアレニウスの関係に従う。この時、活性化エネルギーはEhに依存しない。 ② 脱気海水中での腐食速度経験式 $P = 276t^{0.76} \exp(-2.850/T)$ <p style="margin-left: 40px;">P(mm) : 腐食量 t (y) : 時間 T (k) : 温度</p> <p>1000年間の腐食量予測</p> <table style="margin-left: 40px;"> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 10px;">155°C</td> <td style="padding: 0 10px;">50年間</td> <td rowspan="4" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td> <td rowspan="4" style="vertical-align: middle;">腐食量19.5mm</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 10px;">100°C</td> <td style="padding: 0 10px;">100年間</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 10px;">80°C</td> <td style="padding: 0 10px;">300年間</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 10px;">60°C</td> <td style="padding: 0 10px;">550年間</td> </tr> </table> ③ 実際にはマグネタイトが形成されるため、腐食量は上記の式より小さくなる。^{(14) (22)} ○ Marshらの試験 <ul style="list-style-type: none"> 90°C, 脱気海水中では、腐食速度は10μm/y以下。⁽²⁷⁾ 	155°C	50年間	}	腐食量19.5mm	100°C	100年間	80°C	300年間	60°C	550年間
155°C	50年間	}	腐食量19.5mm								
100°C	100年間										
80°C	300年間										
60°C	550年間										

内	容																
<ul style="list-style-type: none"> ○ NAGRAの試験 <ul style="list-style-type: none"> ① 若干通気した条件下 <ul style="list-style-type: none"> ┌ Säckinger water中 80℃, 140℃ (NTB84-01) └ Säckinger water+ベントナイト中 140℃ (NTB83-05) ②脱気した高濃度の塩水を用いた①と同様の試験 <ul style="list-style-type: none"> ・ ①②とも80℃での腐食速度は初期1ヵ月間は30~70 μm/y程度であるが、その後5 μm/y程度となる。 ・ ベントナイト中の腐食速度は、水中の値と同レベル。 ・ 140℃での腐食速度は、80℃の値よりも小さかった。 (緻密なマグネタイトの形成による) ○ 考古学出土品 <p style="margin-left: 20px;">GrauerやJohnsonらの研究がある。(NTB84-19) ⁽²⁹⁾</p> <p style="margin-left: 20px;">Grauerの研究では、酸素がない条件(海底も含む)では、埋設鉄製品の腐食速度は10mm/1000y以下のものが多い。</p> ○ まとめ <p style="margin-left: 20px;">酸素がない条件では、</p> <ul style="list-style-type: none"> ① 腐食速度は小さい。 ② 処分条件範囲では、腐食速度は温度や地下水組成に依存しない。 <p style="margin-left: 20px;">→ 処分条件では、最大腐食速度は20 μm/y程度である。</p> 																	
<p>5.2.4 腐食形態</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 酸素及び硫化物による腐食では、著しい不均一腐食は生じないと期待される。 → 最大腐食深さは、平均腐食深さの2倍以下と考えられる。 																	
<p>5.3 鑄鋼GS-40の腐食代</p> <table style="margin-left: 20px; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">○ 酸素による腐食</td> <td style="padding-right: 10px;">0.7mm</td> <td rowspan="3" style="font-size: 2em; padding: 0 10px;">}</td> <td rowspan="3" style="padding: 0 10px;">平均</td> <td rowspan="3" style="padding: 0 10px;">→</td> <td rowspan="3" style="padding: 0 10px;">最大腐食深さ</td> </tr> <tr> <td>○ 硫化物による腐食</td> <td>3.8mm</td> <td>4.5mm</td> <td>9mm</td> </tr> <tr> <td>○ 地下水による腐食</td> <td></td> <td></td> <td>20mm</td> </tr> </table> <hr style="width: 50%; margin-left: 20px;"/> <table style="margin-left: 20px; margin-top: 10px;"> <tr> <td style="padding-right: 20px;">合計</td> <td>29mm</td> </tr> </table> <p style="margin-left: 20px; margin-top: 10px;">1000年間で30mm以下</p> <p style="margin-left: 20px;">→ 腐食代として50mmを設定。</p>	○ 酸素による腐食	0.7mm	}	平均	→	最大腐食深さ	○ 硫化物による腐食	3.8mm	4.5mm	9mm	○ 地下水による腐食			20mm	合計	29mm	
○ 酸素による腐食	0.7mm	}					平均	→	最大腐食深さ								
○ 硫化物による腐食	3.8mm									4.5mm	9mm						
○ 地下水による腐食				20mm													
合計	29mm																



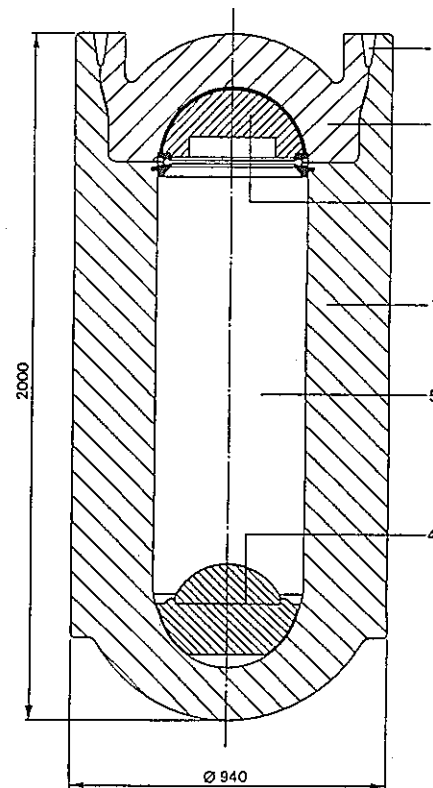
(i): viewed along the tunnels axis.



(ii): viewed across the tunnel axis.

The average rock hydraulic conductivity is $K = 10^{-11} \text{ m/s}$; so-called "bad zones" ($K_1 = 1.25 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$) occur at 150 m intervals; half-way between "bad zones", so-called "medium zones" ($K_2 = 10^{-10} \text{ m/s}$) are assumed, containers are only stored in "good zones" ($K_3 = 10^{-12} \text{ m/s}$, fulfilling the criterion $K < 10^{-11} \text{ m/s}$); the hydraulic conductivity of the bentonite is $K_5 = 5.10^{-14} \text{ m/s}$.

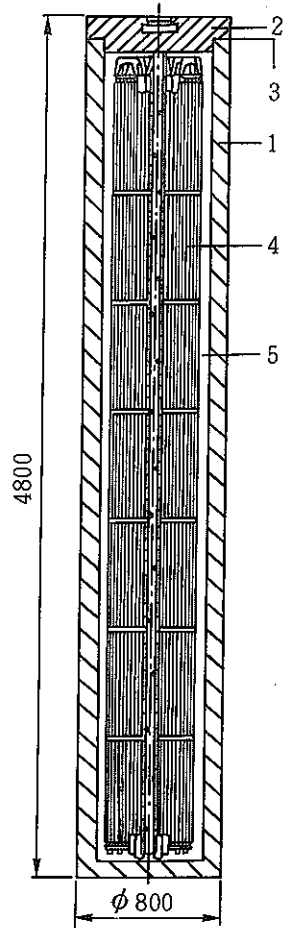
Fig.2.1 : The storage geometry in the tunnels for disposal of reprocessed water



All dimensions are in mm.

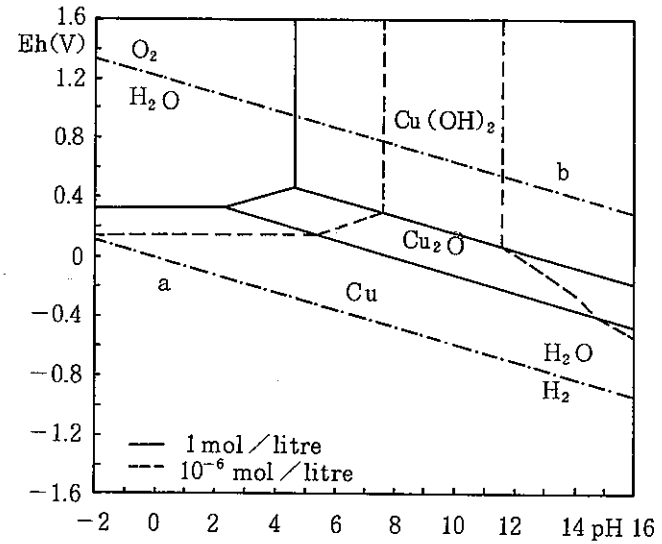
- 1 : container body ; 2 : lid ; 3 : sealing weld ;
- 4 : radiation screening material ;
- 5 : emplacement of vitrified high-level waste.

Fig.3.1 : The Nagra reference design for reprocessed high-level waste. Material; cast steel GS 40, wall thickness; cylindrical part 250 mm, hemispherical ends 150 mm



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

Fig. 3.2 : The Nagra reference design for spent fuel.
 Material : copper. Wall thickness : 100mm



Lines (a) and (b) limit the domain of stability of water ;
 the concentration limits are shown for the species Cu^{++} ,
 resp. CuO_2^{--}

Fig. 4.1 : The Pourbaix diagram for copper at 25 °C
 and 0.1 Mpa

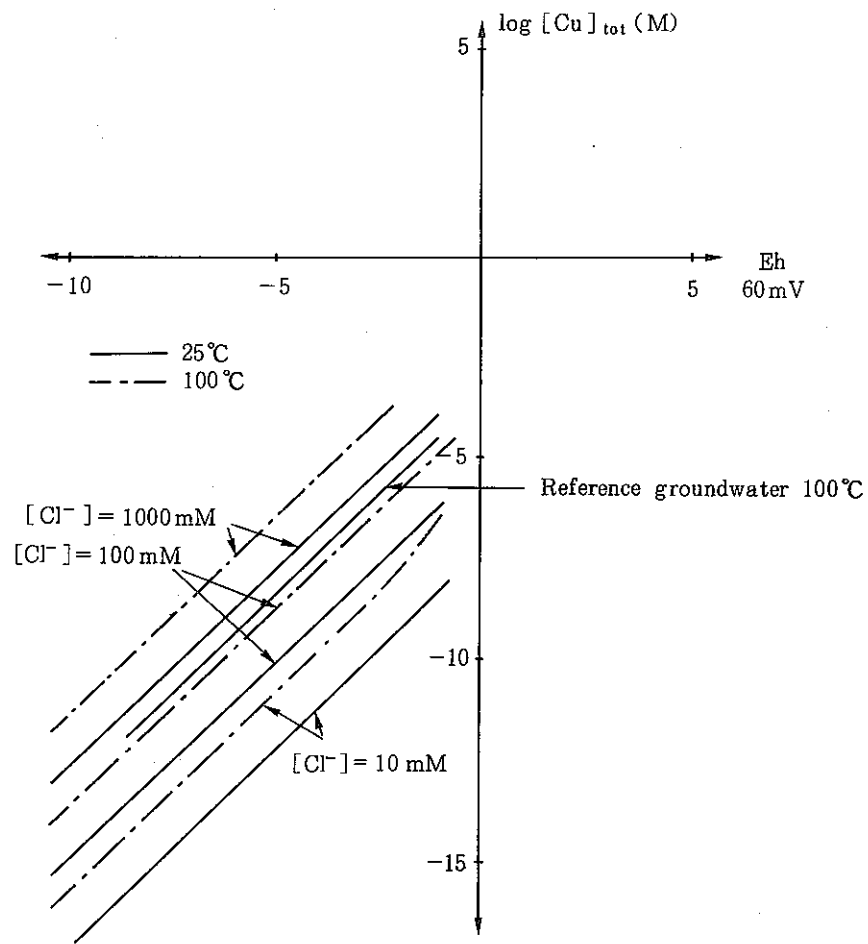


Fig. 4.2: Total copper concentration in thermodynamic equilibrium with metallic copper at various temperatures and chloride concentrations for pH between 6.5 and 8.5

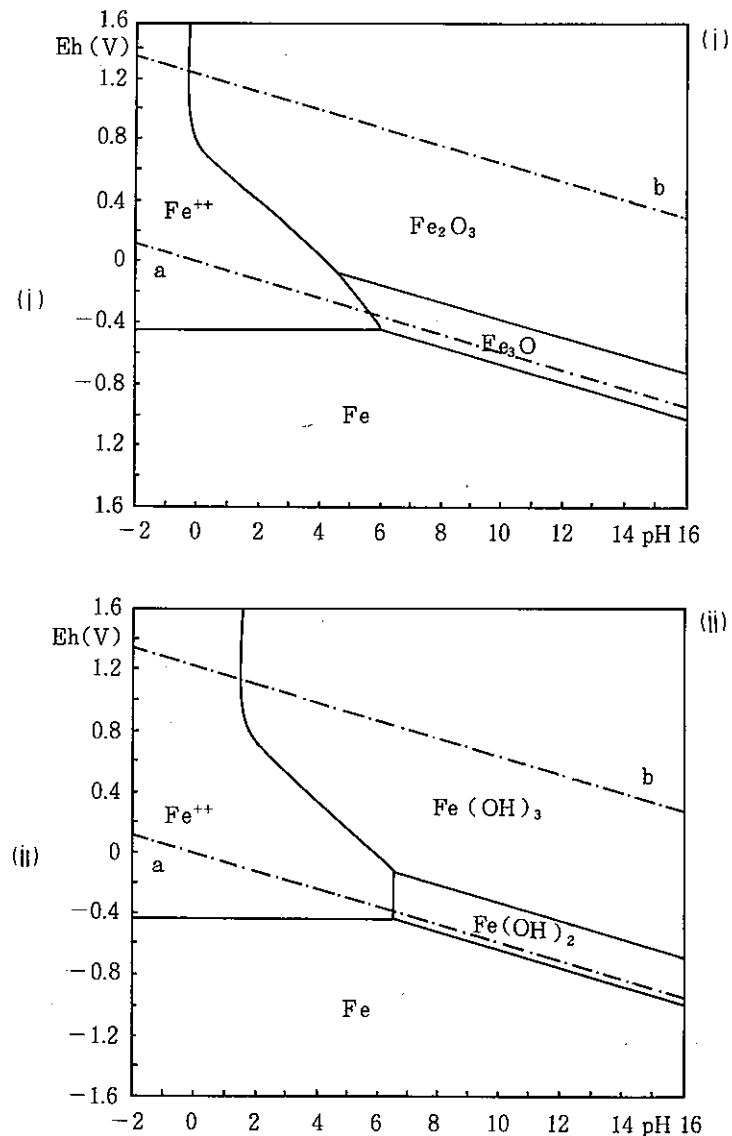


Fig. 5.1: The Pourbaix diagrams for iron at 25°C and 0.1 MPa: (i) considering oxides and (ii) considering hydroxides

題	原	Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects Part I	著者	J. P. Simpson
	目	和 スイスにおける高レベル廃棄物処分のための オーバーパック材料に関する研究 Part I	所 属	Sulzer Brothers Ltd. Winterthur
文	出 典		NAGRA Technical Bericht 83-05 (1983)	
要 旨				備 考
<p>○ 本書では、スイスにおける高レベル廃棄物処分（花崗岩地下1000～1500 m）に使用するオーバーパックの材質について検討した。</p> <p>○ オーバーパック材に要求される特性は、耐熱性、耐放射線性、耐圧強度、耐食性である。</p> <p>○ 文献調査から、高分子材料は熱特性上、また、セラミックス（特に、Al_2O_3）は機械的特性上からオーバーパック材として適当ではないという結論を得た。</p> <p>○ 金属は、機械的特性、製作性の点で、現時点では問題が少なく主要な課題は耐食性の評価である。</p> <p>○ スイスの計画では、オーバーパック候補材として以下の材料を選定した。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・球状黒鉛鋳鉄 ・インコネル 625 ・鋳鋼 ・Ti-Code 12 <p>○ 次のような試験を開始した。</p> <p>(1) Ti-Code 12, 銅 : 定歪速度試験</p> <ul style="list-style-type: none"> ・温度 : 80 °C ・歪速度 : $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-7} / \text{sec}$ ・O_2 濃度 : Max 2mg/l ・Cl^- 濃度 : Max 15g/l <p>(2) Ti-Code 12, 純銅, 球状黒鉛鋳鉄 :</p> <ul style="list-style-type: none"> ① ベントナイト中の腐食試験 ② 溶接材の腐食試験 (Max 140 °C) <p>(3) 純銅, Ti-Code 12, Zircalloy-2 :</p> <p>溶融鉛中（降伏点の80%の応力, 500時間）での挙動。</p> <p>(4) 腐食電位とガルバニック電流の測定 : 室温, 140 °C, Max 1000時間</p> <ul style="list-style-type: none"> ・銅/鋳鋼 ・Ti-Code 12/鋳鋼 ・銅/球状黒鉛鋳鉄 ・銅/鉛 ・Ti-Code 12/球状黒鉛鋳鉄 ・Ti-Code 12/鉛 				

内	容
<p><u>2 設計基準及び境界条件</u></p>	
<p>2.1 設計基準</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ オーバーパックの寿命は1000年程度とする。 ○ 設計、製作の品質保証は、原子力産業界で使用されるグレードのものとする。 ○ 再取出しは不要とする。 	
<p>2.2 境界条件</p>	
<p>2.2.1 廃棄物</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ ガラス固化体が望ましいが、オプションとして使用済燃料の処分も考慮するものとする。 ○ 寸法 <ul style="list-style-type: none"> ① 使用済燃料 : 約φ400mm×5,000mm ② ガラス固化体 : 約φ450mm×1,300mm ○ 中間貯蔵期間 : 30~40年 	
<p>2.2.2 緩衝材</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 本研究では、緩衝材と地下水の化学反応は考慮しない。 	
<p>2.2.3 機械的応力</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Grimsel花崗岩を代表的な岩盤とし、地下1500mの地圧を考える。(NTR80-02) 	
<p>2.2.4 地下水</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 西独のBad-Säckingen地下水を対象とする。(Table 2.1) <ul style="list-style-type: none"> ① スイス国境に近い。 ② 鉍物の濃度、O_2濃度がスイス処分場での予想値より大きい。 ○ 流量 <ul style="list-style-type: none"> 処分場では$0.1 \sim 1 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{y}$と想定される。 → 安全側の評価として、$10 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{y}$に設定する。 	

Table 2.1

Water analysis - Bad Säckingen Source

Parameter	Unit	22/7/81	28/10/81	5/3/82	25/5/82	20/8/82
Li ⁺	mg/l	5.80	5.10	5.55	6.00	5.50
Na ⁺	mg/l	898	930	966	1045	1073
K ⁺	mg/l	75.1	78.6	78.4	85.2	86.6
NH ₄ ⁺	mg/l	1.80	n. d.	0.05	n. d.	n. d.
Mg ⁺⁺	mg/l	12.1	13.9	13.7	15.1	15.4
Ca ⁺⁺	mg/l	124.5	137.3	139.1	155.2	158.7
Fe ⁺⁺	mg/l	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Fe total	mg/l	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
F ⁻	mg/l	2.7	2.3	3.2	3.2	2.8
Cl ⁻	mg/l	1487	1572	1619	1767	1817
Br ⁻	mg/l	4.2	4.0	4.6	5.4	5.1
NO ₃	mg/l	7.0	5.4	5.0	7.7	5.3
HCO ₃ ⁻	mg/l	290	289	289	295	298
SO ₄ ⁼	mg/l	112	117	117	125	125
O ₂ dissolved	mg/l	n. a.	3.8	n. a.	7.1	0.8
H ₂ S dissolved	mg/l	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
H ₂ SiO ₃	mg/l	40.4	34.6	41.7	42.4	39.7
H ₃ BO ₃	mg/l	16.5	15.9	17.6	17.9	17.9
Total dissolved	mg/l	3052	3083	3194	3469	3498
Solids (110°C)						
Conductivity	S/cm	3920	4263	4900	5210	4742
20°C						
pH	-log (H ⁺)	5.68	6.53	6.47	6.48	6.50
Redox potential	mV	180	300	180	185	200

n. d. =not detected

n. a. =not analysed

内	容
<p>3 材質の選定</p> <p>3.1 緒言</p> <p>スイスの処分プログラムは、まだ、詳細計画の段階ではなく、オーバーパックに関する仕様も定まっていない。</p> <p>しかし、現在の概念設計段階においても、現時点での処分全体概念に適合するようなオーバーパックを考える必要がある。</p> <p>全体計画が進み、オーバーパックへの要求性能や環境条件がより明確になってからオーバーパックの仕様を見直すことは可能である。</p> <p>3.1.1 材質の選定方法</p> <p>材質選定に係わる基準は以下の通り。</p> <p>① [寸法]</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 内寸法は廃棄物の寸法で定まり、肉厚は腐食代、遮蔽、強度の観点から決定する。 <p>② [寿命]</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 1000年。 ◦ 耐熱性、耐放射線性も考慮が必要。 <p>③ [製作、検査]</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ ガラス固化体の上限温度：400℃（溶接時）。 ◦ 溶接：完全自動。 ◦ 検査：特に溶接部健全性検査は重要。 <p>現段階では、現時点での知見と工業技術レベルを考慮して実現可能と予想される材質を選定する。</p> <p>3.2 高分子材料</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 利点：Cl⁻を含む中性溶液に対する耐食性が良い。 ◦ 問題点：耐熱性、耐放射線性、強度。 <p>3.3 セラミックス</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 利点：溶液中の耐食性が非常に良く、処分環境では数十万年でも劣化しないと考えられる（特に、酸化物の耐食性は良い）。 ◦ 問題点：①脆い → 蓋封着時、ハンドリング時での破損。 処分時における不均一荷重による破損。 ②オーバーパックに要求される寸法、品質に対する製作技術が未確立。 <p>[アルミナ]</p> <p>アルミナは工業用に最もよく使用されており、セラミックスの中ではオーバーパック材として最も注目される材料である。</p>	

内	容
① 耐食性	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 水と反応して$Al(OH)_3$または$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$が生成する。 ◦ 腐食は表面層のゆるやかな溶解,あるいは$Al(OH)_3$のはく離により進行する。 ◦ 種々の試験から, 100℃の水中での腐食速度は0.007mm/yと予想される。
② 強度	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 脆性材料は表面欠陥が存在すると破損しやすい。 ◦ セラミックスは, 焼結時に表面欠陥が生じやすいが, HIP処理により表面欠陥を少なくすることができる。アルミナの場合1350℃, 100気圧で理論密度に近くなり, 強度も向上する。 ◦ しかし, 現時点では, オーバーパックのような大型品を製作可能な装置がない。
③ 封着	<ul style="list-style-type: none"> ◦ アルミナなどのセラミックスでは封着技術が製作上の主要な課題となる。 ◦ 均一に封着するためには, 高温(アルミナでは1350℃)で焼結することが必要で, できればHIPが望ましい。 ◦ しかし熱応力の問題があるため, 本体を少なくとも900℃以上にする必要があり内部温度も上昇する。この場合, ガラス固化体への影響がある。 ◦ 封着部の品質検査技術の開発が必要。
④ 輸送時の事故及び遅れ破壊に対する耐久性は現時点では実証できないが, 将来, 破壊機構の知見や試験技術の改良により, 対応可能と考えられる。	
⑤ 上記の理由により, スイスの計画では現段階ではアルミナを候補材とせず, 金属がより現実的な候補材と考える。	
	しかし, 今後20~30年以内にセラミック技術が急速に発達すると期待される。
3.4 金属材料	
◦ 金属材料は耐食性がクリティカルな問題となる。	
◦ オーバーパックとしての耐食性評価の前提条件。	
・ 寿命 1000年以上	
・ 温度 140℃	
・ 地下水流量 10kg/m ² ・y	
◦ 考慮すべき腐食形態。	
・ 全面腐食	
・ 局部腐食: 孔食またはすきま腐食	
・ 応力割れ: SCCまたは水素脆化	
◦ 他の腐食形態(粒界腐食やガルバニック腐食)は, 第一段階では多くの注意を払う必要はない。	

内	容
3.4.1	鉄及び低合金鋼
○	鉄、低合金鋼は、次の理由により広範に使用されている。
・	低コスト
・	適当な機械的強度
	[鉄の腐食]
○	酸性溶液中。
	$\left[\begin{array}{l} \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \quad (\text{アノード反応}) \\ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad (\text{カソード反応}) \end{array} \right.$
	(pH 6 以上では、上記カソード反応は非常に遅い)
○	中性、アルカリ性溶液中 (pH 6 以上)。
	$\left[\begin{array}{l} \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \\ \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- \end{array} \right.$
○	最終的な腐食生成物は 2 価または 3 価の酸化物あるいは水酸化物で保護性はない。
○	酸素濃度が低い場合、腐食速度は酸素濃度に比例する。酸素濃度が高い場合、腐食生成物はわずかではあるが不動態化する。しかし 100℃ 以下で塩素が存在すると不動態化能力は低下する。
○	100℃ 以上ではより保護的な皮膜 (マグネタイト) が形成される。
	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$
	温度が高くなるとマグネタイトの保護性は大きくなる。
○	鑄鉄や低合金鋼の土中や天然水中での腐食速度 (文献値) は、0.02~0.8mm/y (10~30℃) と大きくばらついている。
	腐食速度が大きい値を示す条件は、次の通り。
①	短期間
②	塩素濃度が高い
③	酸素が十分にある。
	試験期間が長くなると次の理由により腐食速度が低下する。
①	腐食生成物が酸素拡散のバリアとなる。
②	塩素含有環境で生じる孔食の場合、最大腐食深さ/平均腐食深さの比は時間とともに小さくなる。
○	鑄鉄や低合金鋼は、処分環境では SCC は無視できると考えられる。
	高強度鋼では水素脆化が問題となる。
	[製作技術]
○	厚肉の遮蔽型オーバーパックでも、現状の技術で製作可能である。
○	鑄造と鍛造の耐食性の差は明確ではないが、鑄造の方が製作が容易である。
	[まとめ]
○	次の理由から、適当な腐食代の選定により 1000 年間の寿命を確保できるものと考えられる。

内	容
	<ul style="list-style-type: none"> ① 処分場地下水中の溶存酸素濃は低く、流量も小さい。 ② 処分場のpHが6以下になるとは考えられない。 ③ 低温では溶存酸素の拡散が腐食の律速となる。 ④ 高温では保護性のマグネタイトが生じる。
3.4.2	<p>ステンレス鋼</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 不動態を形成し、広い温度、pH範囲で溶液中の腐食速度は0.01mm/y以下。 ○ 不動態を形成する他の金属と同様、孔食やすきま腐食などの局部腐食が生じる。 特に塩素などの攻撃性イオンが存在すると局部腐食は生じやすい。 ○ 引張応力が存在するため、塩素が存在するとSCCが生じる。 ○ 処分場で予想される環境条件では、AISI-316鋼でも局部腐食が生じる可能性があり、その進展速度は1mm/y以上に達する。 Cr量が28%でも局部腐食は避けられない。 ○ 100mm以上の厚肉のものでも製作可能であるが、AISI-316鋼など的高级鋼では実績が少ない。 ○ 以上の理由及びコスト的には、鉄や軟鋼の外側に薄い耐食金属をライニングする方が有利であることから、ステンレス鋼は候補材料としない。
3.4.3	<p>ニッケル合金</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Ni50%以上のNi-Cr合金は、150℃以下ではSCCは生じない。 ○ 30~42%Ni, 30~50%Fe, 5~30%Cr合金は、Ni-Cr合金に比べ塩素に対する耐食性はない。 ○ 耐局部腐食（孔食及びすきま腐食）については、 <ul style="list-style-type: none"> ① Inconel 600 (76%Ni, 15%Cr, 8%Fe) → AISI-316と同程度。 ② Inconel 625 (61%Ni, 21%Cr, 9%Mo) ハステロイC-276 (Ni-15%Cr, 16%Mo, 5%Fe, 4%W) → 耐食性は同程度、塩素に対する耐食性は良い。 ○ Inconel 625 は、ハステロイC-276に比べ安価で製作性が良い。ただし、厚肉のものは高価で製造が困難。 鉄や軟鋼の外側に耐食材としてInconel 625をライニングする方式が適当である。 ○ 以上より、Inconel 625を研究対象とする。
3.4.4	<p>アルミニウム及びアルミニウム合金</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 中性 (pH4.5~8.5) 領域では、不動態化するため耐食性は良好。合金では耐食性が向上する。 ○ 溶液中に重金属イオン (Cu, Hg, Pb, Ni, Co, Snなど) やCl⁻, CO₃²⁻などが存在すると、

内	容
	<p>孔食やすきま腐食が生じやすい。</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 純AlはSCCは生じないが、Al合金には生じる。 ○ 処分場にはCl^-、CO_3^{2-}が存在し、孔食やすきま腐食の生じない下限界重金属イオン濃度が不明であるため、アルミニウム及びアルミニウム合金は候補材としない。
3.4.5	銅及び銅合金 <ul style="list-style-type: none"> ○ 酸素がない純水中では熱力学的に安定（100℃以下）。 （Cu^+の溶解度は$10^{-7}\text{M}/\ell$以下） ○ $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$、$\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}-\text{S}^{2-}$、$\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$、$\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_3^-$系ではCuは熱力学的に安定ではない。 ○ 酸素及び硫化物による腐食速度は、これらの拡散速度に依存する（腐食生成物はバリアとはならない）。 ○ Cl^-は局部腐食を発生させやすい。 低塩素濃度で低電導性溶液では、深い孔食が生じる。海水中では浅い孔食が生じ、時間とともに均一な全面腐食となる。 ○ 純銅やCu-Ni合金にはSCCは生じないが、Cu-Zn合金ではアンモニアを含む溶液中でSCCが生じる。 ○ スイスの処分計画は、スウェーデンの計画と類似しているためスイスでも銅を候補材とする。
3.4.6	チタン及びチタン合金 <ul style="list-style-type: none"> ○ チタンの酸化皮膜は塩素に対する耐食性良好。 純チタン、Ti-Pd、Ti-Mo-Niなどのα-Tiはすきま腐食に対する耐食性良好。 海水中では <ul style="list-style-type: none"> ┌ 純チタン：130℃まではすきま腐食は生じない。 └ Ti-Pd、Ti-Mo-Ni：170℃まではすきま腐食は生じない。 ○ 均一腐食速度は、400℃までの飽和NaCl溶液中でも0.006mm/y以下。 ○ $\alpha + \beta$-TiではSCCは生じるが、純チタンやTi-PdではSCCは生じない。 ○ チタン合金は水素脆化が生じる可能性有り。水素脆化はチタン中の水素の溶解度以上に水素が侵入することにより生じる。$\alpha + \beta$Tiではα相とβ相の粒界に水素化物が形成される（水素濃度が$10\mu\text{g}/\text{g}$でも）。α-Tiは水素の溶解度は高く、水素濃度$100\mu\text{g}/\text{g}$以下では水素脆化は生じない。 ○ α-Tiはすきま腐食や水素脆化に対する耐食性が良い。 Ti-0.2PdやTi-Code-12（Ti-Mo-Ni）は、純TiよりCl^-に対する耐食性が良い。 → Ti-0.2Pd、Ti-Code-12が、オーバーパックの候補材として望ましい。 しかし、①高価なこと②厚肉のものの製作が困難であることから、耐食材として効果的に用いることが望ましい。 ○ Ti-0.2Pd、Ti-Code-12とも溶接可能であるが、還元雰囲気での溶接が必要である。

内	容
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Ti-Code-12の方がTi-0.2Pdより機械的特性がやや優れるため、Ti-Code-12を選定する。
<u>4 1章～3章のまとめ</u>	
オーバーパックの候補材	
<ul style="list-style-type: none"> 金属材料 セラミック材料 高分子材料 	
→ 金属材料を選定する。	
○ 候補材は	
<ul style="list-style-type: none"> ① 鋳鉄又は低合金鋼（鋳造または鍛造） ② 銅 ③ Inconel 625 ④ Ti-Code12 	<ul style="list-style-type: none"> } 単一材料 } 耐食材として使用。 } 強度部材、遮蔽材として内側に鉄又は鋼を使用する。
<u>5 参考文献（省略）</u>	
<u>6 候補材の評価及び他のファクター</u>	
6.1 序	
材質、オーバーパックの種類、処分場環境条件について記述。	
6.2 オーバーパックの種類	
腐食挙動により次の3つに分類する。	
① 安価で、全面腐食の耐食性はそれ程良好ではないが、SCCの感受性がなく孔食も生じにくい材料。	
→ 低合金の鉄または鋼	
② 水中で熱力学的に安定な金属で、腐食速度が酸化剤（酸素）の拡散で決まり、SCCの感受性がなく孔食も生じにくい材料。	
→ 銅	
③ 不動態皮膜により耐食性が良好であるが、応力腐食割れや局部腐食（孔食）の可能性がある材料	
→ Inconel 625 , Ti-Code 12	
6.3 低合金の鋳鉄又は鋼製オーバーパック	
○ 低合金鋳鉄又は鋼は、	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 十分な耐食性を有することを実証可能。 ・ 溶接が容易。 	

内	容																							
	<p>〔長期腐食データ〕</p> <ul style="list-style-type: none"> ① Romanoff (米国NBS) : 土中30年間 ② Southwellら : 熱帯海水中16年間 (25℃) <ul style="list-style-type: none"> ○ ①, ②の結果は同様な傾向を示しており, データのばらつきは大きく, ①の結果では腐食量の最大と最小で16倍異なる。 ○ ②の結果 : 0.27C 鑄鉄 <ul style="list-style-type: none"> 平均腐食量 1.2mm/16y 最大 " 2.6mm/16y <ul style="list-style-type: none"> ・ 最大腐食量と平均腐食量の差は時間に関係なく一定。 <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">1年後</td> <td style="padding: 0 5px;">1.3mm</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">8年後</td> <td style="padding: 0 5px;">1.4mm</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">16年後</td> <td style="padding: 0 5px;">1.5mm</td> </tr> </table> ・ 平均腐食速度は時間とともに減少した。 <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">1年後</td> <td style="padding: 0 5px;">0.18mm/y</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">8年後</td> <td style="padding: 0 5px;">0.088mm/y</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">16年後</td> <td style="padding: 0 5px;">0.068mm/y</td> </tr> </table> ・ 最大腐食深さの測定結果を1000年間外挿すると, <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">1年間の結果</td> <td style="padding: 0 5px;">→ 腐食代</td> <td style="padding: 0 5px;">1422mm</td> <td rowspan="2" style="padding: 0 10px;">(平均腐食速度×1000年</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">16年間の結果</td> <td style="padding: 0 5px;">→ "</td> <td style="padding: 0 5px;">78mm</td> <td style="padding: 0 10px;">+最大腐食量 (10mm)</td> </tr> </table> <p>〔鑄鉄〕</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 少量のSi, Mn, Pを含み, 炭素の形態により, 3種類に分類される。 <ul style="list-style-type: none"> a ねずみ鑄鉄 …… 脆い。 b 白鑄鉄 c 球状黒鉛鑄鉄 …… 延性が最もよい。 ○ 球状黒鉛鑄鉄は, 鑄鉄の中では溶接は容易だが, 鑄鋼ほど簡単ではない。 <p>〔まとめ〕</p> <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">鑄鋼 GS-40</td> <td rowspan="2" style="padding: 0 10px;">] を選定する。</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">球状黒鉛鑄鉄 GGG-40</td> </tr> </table> <p>6.4 銅製オーバーパック</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 銅は, スウェーデンKBSのオーバーパック候補材で, 腐食速度は酸素及び硫化物の拡散に依存すると評価。 <p>この点に関してはKBSの評価は妥当であるが, KBSの解析のうち, 次の点については妥当ではないと考えられる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ① 腐食形態 ② SCC ③ 溶接厚さ 	1年後	1.3mm	8年後	1.4mm	16年後	1.5mm	1年後	0.18mm/y	8年後	0.088mm/y	16年後	0.068mm/y	1年間の結果	→ 腐食代	1422mm	(平均腐食速度×1000年	16年間の結果	→ "	78mm	+最大腐食量 (10mm)	鑄鋼 GS-40] を選定する。	球状黒鉛鑄鉄 GGG-40
1年後	1.3mm																							
8年後	1.4mm																							
16年後	1.5mm																							
1年後	0.18mm/y																							
8年後	0.088mm/y																							
16年後	0.068mm/y																							
1年間の結果	→ 腐食代	1422mm	(平均腐食速度×1000年																					
16年間の結果	→ "	78mm		+最大腐食量 (10mm)																				
鑄鋼 GS-40] を選定する。																							
球状黒鉛鑄鉄 GGG-40																								

内	容
	<p>[腐食形態]</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ KBSは孔食係数を25と評価しており、非不動態金属である銅に対しては、非常に大きい値と考えられる。 <p>[SCC]</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ KBSは、高純度の銅にはSCCは生じないと評価している。 ◦ 他の文献では、アンモニア銅イオンあるいは硝酸銅が存在するとSCCを促進すると評価。 ◦ 処分場では、このような条件にはならず、高い引張応力も存在しない(100℃以上ではクリープにより応力を開放)。 ◦ 一通りのSCC評価が必要。 <p>[溶接]</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ KBSは、電子ビーム溶接により厚さ200mmの銅を溶接することを提案。 ◦ 現時点では、電子ビームで高品質の溶接が可能な肉厚は100mmまでである。 ◦ 銅は電気アークでも溶接可能ではあるが、熱伝導率が高いため、入熱量に制約を受ける。 → 溶接金属が冷却する際の収縮量が大きく、内部欠陥が生じやすい。
<p>6.5 高耐食性オーバーパック</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Inconel 625とTi-Codel2の比較 Ti-Code 12の方が孔食やすきま腐食に対する耐食性は優れるが、水素脆化は生じやすい。 ◦ 両者のうち、Ti-Codel2について研究を行うこととした。技術的な理由からではなく、米国の処分計画にTi-Codel2が取入れられているためである。 [米国ではNiが戦略物質であるため、Ti-Codel2の方がNi合金より望ましいとしている。]
<p>6.5.1 Ti-Codel2製オーバーパック</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 孔食やすきま腐食に対するTi-Codel2の耐食性は、すべてのチタン合金の中で最も優れており、170℃以下ではこれらの腐食は生じない。 ◦ SCCに対しては、Ti-Codel2より純チタンやTi-Pdの方が優れている。Ti-Codel2は新しい材料なのでデータは少ないが現在米国で多くのデータがとられつつある。 ◦ Nuttallらによれば、水素は、①水素脆化、②SCC、③遅れ破壊のいずれにも関与する。 <ul style="list-style-type: none"> ① 水素脆化：歪速度が速い。材料中に最初から含まれるチタンの水素化物の脆性破壊が原因。 ② SCC：歪速度は遅い。水素はクラック先端の腐食反応により供給される。 ③ 遅れ破壊：歪速度は遅い。内部の水素が重要なパラメータとなり、水素化物はクラック先端に形成する。 ◦ オーバーパック材としては、遅れ破壊の可能性が最も高い。α相は、水素の溶解度が大きいいため、水素に対する耐食性は良好。Ti-Codel2は少量のβ相を含み、水素はα相とβ相の粒界に析出するため溶解度は小さい。高温では水素の溶解度が大きいいため、水素脆

内	容
	<p>化は生じにくい。このため、低温での水素脆化が問題となる。</p>
6.6	その他の要因
6.6.1	放射線
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 次の理由により、オーバーパックは自己遮蔽型とする。 <ul style="list-style-type: none"> ① 安全性 ② 放射線による腐食の促進防止 ○ ②については、地下水の放射線分解による影響である。
	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\gamma} \text{H}, \text{OH}, \text{H}^+, \text{e}^-_{\text{aq}}$ $\rightarrow \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}_2, \text{OH}^-$
	放射線分解生成物は、次のようにカソード分極剤として作用する。
	<ul style="list-style-type: none"> ・ $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$ ・ $\text{OH} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 安定なH_2やH_2O_2の濃度が十分大きくなると、溶液のEhを変化させる（H_2O_2の方が電気化学的に活性）。 $E(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.835 - 0.059\text{pH} \quad (\text{V})$ ○ 溶液中に他のイオンが存在する場合は、ラジカルとイオンが結合する。
	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{Cl}^-]{\gamma} \text{Cl}, \text{Cl}_2, \text{Cl}_2^-, \text{ClO}, \text{HClO},$ $\text{ClO}_2^-, \text{ClO}_3^-$ <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">強い酸化剤となるものがある。</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 放射線分解による腐食への影響有無は、金属の種類による。 <ul style="list-style-type: none"> ① チタン：酸化条件になり不動態皮膜の形成が促進されるため、腐食を抑制する。 ② 鉄，銅：カソード分極の程度が大きくなるか、酸化剤のオーバーパックへの供給が増加するため、腐食速度は大きくなる。
6.6.2	溶接
	溶接部の組成変化、熱影響部の影響などは無視できない。
6.6.3	ベントナイト
	<ul style="list-style-type: none"> ○ オーバーパックの周囲にはNa型またはCa型の圧縮ベントナイトが設置される。 〔圧縮ベントナイトの利点〕 <ul style="list-style-type: none"> ① 水が侵入すると膨潤し、ベントナイト中の空隙を埋める。 ② 止水性（低透水性） <ul style="list-style-type: none"> ・ オーバーパックへの地下水侵入量が少ない。 ・ 核種の外部への放出量が少ない。 ③ ベントナイトの陽イオン交換能により核種の移行が抑制される。

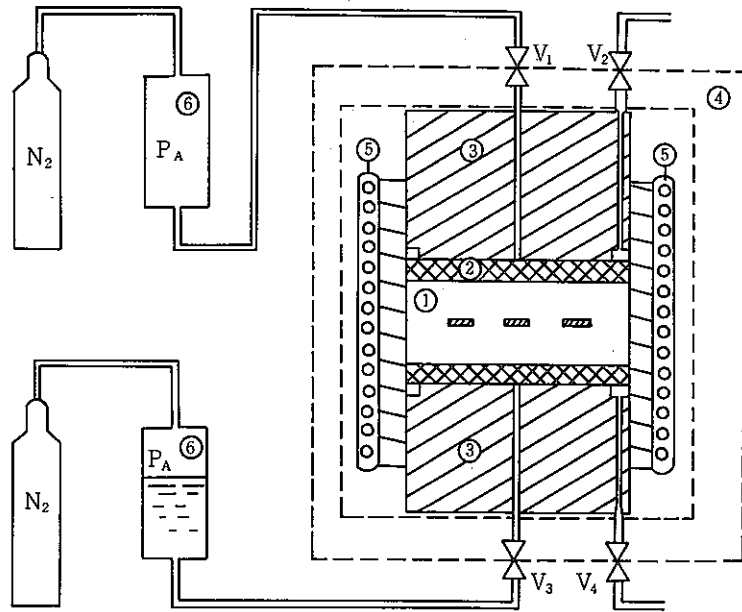
内	容								
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 次の理由により、ベントナイトはオーバーパックの腐食を抑制すると考えられるが、ベントナイトと地下水との化学反応などについては不明であり、今後調査が必要。 ① 低透水性 → 水、酸化剤の供給が遅い。 ② pH緩衝性 → 地下水のpHが弱アルカリ（～9）となる。 								
	<p><u>7 腐食試験</u></p> <p>7.1 序 (省略)</p> <p>7.2 浸漬試験</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 文献調査から、オーバーパック候補材として次の4種類の材料を選定。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 鋳鋼 ・ 球状黒鉛鋳鉄 ・ 銅 ・ Ti-Codel2 ○ 鋳鋼、球状黒鉛鋳鉄、銅については、寿命（1000年）内での平均腐食速度と腐食形態（孔食係数）を評価する。 ○ Ti-Codel2については、孔食、すきま腐食の発生条件を明確にする。 <p>7.2.1 材質</p> <p>4種類の候補材とも、母材、溶接材を使用した。</p> <p>7.2.2 方法</p> <p>(地下水) Bad Säckingen (溶存酸素濃度 (DOとする) はMax×7.1mg/ℓ)</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 処分場：地下水中のDOは0.01mg/ℓ以下と予想される。 <ul style="list-style-type: none"> → 試験でのDO <table style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 0 5px;">[</td> <td style="padding: 0 5px;">大気平衡</td> </tr> <tr> <td style="padding: 0 5px;">]</td> <td style="padding: 0 5px;">0.1mg/ℓ</td> </tr> </table> <p>(温度) <table style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 0 5px;">[</td> <td style="padding: 0 5px;">140℃：オーバーパック最高温度</td> </tr> <tr> <td style="padding: 0 5px;">]</td> <td style="padding: 0 5px;">80℃：冷却時の代表的温度</td> </tr> </table> <ul style="list-style-type: none"> ○ 80℃ではBad Säckingen地下水にCl⁻15g/ℓ (15000PPm)を添加したのもも試験を行った。 <p>7.3 応力腐食割れ</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 応力腐食割れの可能性があるTi-Codel2と銅について、試験を実施。 <ul style="list-style-type: none"> ① 4点曲げ試験 ② 定引張速度試験 (Constant extention rate test:CBRT) </p>	[大気平衡]	0.1mg/ℓ	[140℃：オーバーパック最高温度]	80℃：冷却時の代表的温度
[大気平衡								
]	0.1mg/ℓ								
[140℃：オーバーパック最高温度								
]	80℃：冷却時の代表的温度								

内	容
7.3.1	4点曲げ試験
○	棒状試験片に4ヵ所荷重をかけた状態で試験液に入れる。
7.3.2	定引張速度試験
○	低歪速度試験(SSR)*ともいい、応力割れの感受性を調べるための試験である。
(方法) ①	80°CのBad Säckingen地下水
②	D0: 大気平衡, 0.1mg/l
③	歪速度: 10^{-5} , 10^{-6} , 2×10^{-7} /Sec
④	その他のパラメータ
	・銅: NH_4^+ , Cl^-
	・Ti-Codel2: Cl^-
7.4	ベントナイト中での腐食
○	実験装置: Fig. 7.1
	[実験条件]
・	温度 : 140°C
・	ベントナイト種類 : MX-80 (大気中で圧縮)
・	地下水 : Bad Säckingen (窒素吹込)
・	圧力 : 90bar
・	ベントナイトの含水率: 30%
・	試験期間 : 500, 1500時間
7.5	溶融鉛がオーバーパック材及びジルカロイ被覆管に及ぼす影響 (省略)
7.6	多重オーバーパックの耐食性
○	多重層のオーバーパックには多くの利点がある。内側のオーバーパックが、外側のオーバーパックによりガルバニック的に保護されるようにすれば、外側のオーバーパックが破損した後も内側のオーバーパックの腐食は抑制される。
* わが国ではSSRTとよぶことが多い。	

内	容
7.6.1 方法	
[組合せ]	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 銅/鋳鋼 ・ 銅/球状黒鉛鋳鉄 ・ Ti-Code12/鋳鋼 ・ Ti-Code12/球状黒鉛鋳鉄 ・ 銅/鉛 	
[条件]	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 地下水 : Bad Säckingen地下水 ・ DO : 0.1mg/ℓ ・ 温度 : 140℃ ・ 試験期間: 200~1000時間 	
[測定項目]	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 2つの材料のガルバニック電流。 	
APPENDIX A 材料	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 銅 ・ 鋳鋼 ・ 球状黒鉛鋳鉄 ・ Ti-Code12 	<p style="text-align: center;">(組成 機械的特性 顕微鏡写真)</p> <p>について記述。</p>
APPENDIX B 溶接	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 鋳鋼 ・ 球状黒鉛鋳鉄] TIG
<ul style="list-style-type: none"> ・ 銅 ・ Ti-Code12] EBW
APPENDIX C 実験結果	
C.2 浸漬試験	
C.2.1 序	
C.2.2 方法	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 循環式オートクレープ (Fig. C.1) を使用。 ・ 温度 : 80, 140℃ ・ Do : N₂/O₂混合ガス吹込で調整。 ・ 試験片 : 30×30×2 mm (母材) 150×20×2 mm (溶接材) 	

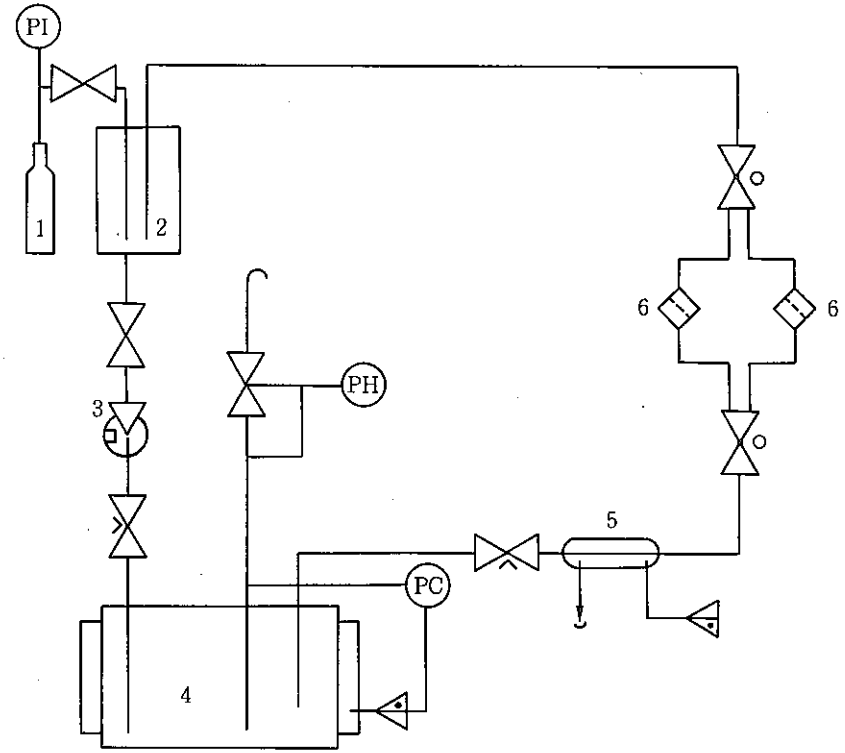
内	容																				
<p>C.2.3 結果</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 鋳鋼と球状黒鉛鋳鉄に関する結果。 <ul style="list-style-type: none"> 〔重量減少量〕 ○ 脱スケール方法 <ul style="list-style-type: none"> ・ ナイロンブラッシング → 50℃, 50%シュウ酸で陰分極 (15mA/cm²)。 ○ 結果 <ul style="list-style-type: none"> ① <table border="1" style="margin-left: 20px; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="width: 20%;"></th> <th style="width: 20%;">鋳鋼 (GS40)</th> <th style="width: 20%;">球状黒鉛鋳鉄 (GGG40)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>80℃ 500hr</td> <td>41 μm/y</td> <td>48 μm/y</td> </tr> <tr> <td>140℃ 630hr</td> <td>12 μm/y</td> <td>—</td> </tr> </tbody> </table> <p style="margin-left: 40px;">(DO : 0.1 mg/ℓ のBad Säckingen Water中)</p> ② 加熱すると、地下水からCaCO₃が析出し、試験片に付着 → [140℃] < [80℃] ③ 鋳鋼 (80℃) : 不均一腐食 <ul style="list-style-type: none"> ・ CaCO₃付着層が形成されていない所では孔食が生じており、孔食部には厚い腐食生成物層が形成された。 ・ 最大孔食深さ = 12 μm/500h (=204 μm/y) ・ 140℃ではより均一な腐食であった。 ④ 溶接部と母材では、腐食速度に差はなかった。 			鋳鋼 (GS40)	球状黒鉛鋳鉄 (GGG40)	80℃ 500hr	41 μm/y	48 μm/y	140℃ 630hr	12 μm/y	—											
	鋳鋼 (GS40)	球状黒鉛鋳鉄 (GGG40)																			
80℃ 500hr	41 μm/y	48 μm/y																			
140℃ 630hr	12 μm/y	—																			
<p>C.3 応力割れ</p> <p>C.3.1 4点曲げ試験</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 材質 : 鋳鋼, 球状黒鉛鋳鉄 ・ 荷重 : 0.2%耐力の90%の応力。 <p>〔結果〕 次の条件では割れは発生しなかった。</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th colspan="2">Medium: Säckingen Water</th> <th>Cracks found</th> <th>Yes, No: test time</th> </tr> <tr> <th>O₂</th> <th>Temp.</th> <th>Cast steel</th> <th>Nodular iron</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.1mg/ℓ</td> <td>80℃</td> <td>No: 600h</td> <td>No: 600h</td> </tr> <tr> <td>0.1mg/ℓ</td> <td>80℃</td> <td>No: 1600h</td> <td>No: 1600h</td> </tr> <tr> <td>0.1mg/ℓ</td> <td>140℃</td> <td>No: 630h</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		Medium: Säckingen Water		Cracks found	Yes, No: test time	O ₂	Temp.	Cast steel	Nodular iron	0.1mg/ℓ	80℃	No: 600h	No: 600h	0.1mg/ℓ	80℃	No: 1600h	No: 1600h	0.1mg/ℓ	140℃	No: 630h	
Medium: Säckingen Water		Cracks found	Yes, No: test time																		
O ₂	Temp.	Cast steel	Nodular iron																		
0.1mg/ℓ	80℃	No: 600h	No: 600h																		
0.1mg/ℓ	80℃	No: 1600h	No: 1600h																		
0.1mg/ℓ	140℃	No: 630h																			
<p>C.3.2 定引張速度試験</p> <p>Ti-Code12, 純銅には応力割れ感受性は認められなかった。</p>																					

内	容																											
<p>C. 4 ベントナイト中での腐食</p> <p>C. 4. 2 試験方法</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 試験中のベントナイトの含水率は30%とする。 飽和ベントナイトの含水率は圧縮密度と初期含水率に依存する (Fig. C-3)。 ○ 試験片のセット ベントナイトの半分を圧縮。 → その上に10×10×2 mmの試験片をセット。 → 残りのベントナイトとともに圧縮。 ○ ベントナイトの一端から地下水を流す (5 bar)。 → 2時間後にはベントナイトは膨潤 (圧力90bar)。 → 140°Cに昇温。 <p>C. 4. 3 結果</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Material</th> <th style="text-align: center;">Exposure period. hours</th> <th style="text-align: center;">Average corr. rate μm/y</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Cu</td> <td style="text-align: center;">720</td> <td style="text-align: center;">1</td> </tr> <tr> <td>Cu</td> <td style="text-align: center;">744</td> <td style="text-align: center;">1</td> </tr> <tr> <td>Cu</td> <td style="text-align: center;">744</td> <td style="text-align: center;">1</td> </tr> <tr> <td>GGG 40 (球状黒鉛鉄)</td> <td style="text-align: center;">720</td> <td style="text-align: center;">11</td> </tr> <tr> <td>GGG 40</td> <td style="text-align: center;">744</td> <td style="text-align: center;">27</td> </tr> <tr> <td>GS 40 (鉄鋼)</td> <td style="text-align: center;">720</td> <td style="text-align: center;">8</td> </tr> <tr> <td>GS 40</td> <td style="text-align: center;">744</td> <td style="text-align: center;">16</td> </tr> <tr> <td>Ti-Code12</td> <td style="text-align: center;">720</td> <td style="text-align: center;">1</td> </tr> </tbody> </table> <p>C. 4. 4 コメント</p> <p style="margin-left: 20px;">〔ベントナイト有無での腐食速度の比較〕</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 鉄鋼-140°C <ul style="list-style-type: none"> ・ ベントナイト無 → 12 μm/y (DO=0.1mg/l) ・ ベントナイト有 → 8, 16 μm/y (平均12 μm/y) ○ 今回の試験では両者の腐食速度は一致した。 <ul style="list-style-type: none"> ・ ベントナイト無 …… 地下水 (DO=0.1mg/l) を0.5 l/hで供給。 ・ ベントナイト有 …… ベントナイト中の酸素の放出あるいは消費後は、酸素量は0になる。 <p>(仮説)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 酸素皮膜中の拡散が腐食速度を決定する。 ・ 酸素による腐食と水による腐食の腐食速度は同程度。 		Material	Exposure period. hours	Average corr. rate μm/y	Cu	720	1	Cu	744	1	Cu	744	1	GGG 40 (球状黒鉛鉄)	720	11	GGG 40	744	27	GS 40 (鉄鋼)	720	8	GS 40	744	16	Ti-Code12	720	1
Material	Exposure period. hours	Average corr. rate μm/y																										
Cu	720	1																										
Cu	744	1																										
Cu	744	1																										
GGG 40 (球状黒鉛鉄)	720	11																										
GGG 40	744	27																										
GS 40 (鉄鋼)	720	8																										
GS 40	744	16																										
Ti-Code12	720	1																										



- | | |
|---|-----------------|
| 1. Corrosion specimens
in bentonite block | 4. Load frame |
| 2. Sintered discs
50 μm pores, AISI 316 | 5. Heating coil |
| 3. End blocks with inlet
and outlet channels | 6. Reservoirs |
| | V. Valves |

Fig. 7.1 IGB-ETHZ bentonite swelling pressure apparatus



- | | |
|----------------|---|
| 1. Gas mixture | 5. Heat exchanger |
| 2. Reservoir | 6. Filter |
| 3. Pump | PI. Gas cylinder
pressure gauge |
| 4. Autoclave | PH and PC Over-pressure safety
cutouts |

Fig. C. 1. Refreshing autoclave system

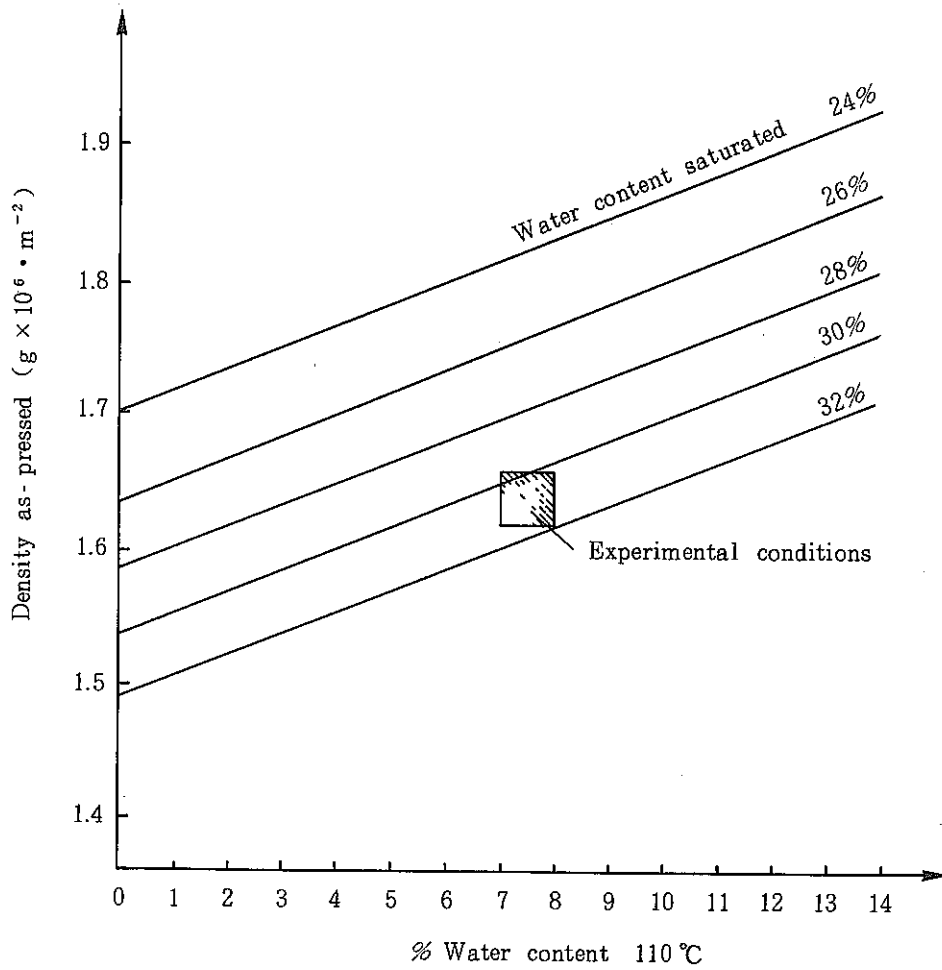


Fig. C. 3 Relationship between water content of 110°C air dried sodium bentonite MX-80, the as-pressed density and the saturated water content as established in the IGB apparatus

題	原	Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects Part II	著者	J. P. Simpson
	目	和	所 属	Sulzer Brothers Ltd, Winterthur
文	スイスにおける高レベル廃棄物処分のための オーバーパック材に関する研究 Part II		出 典	NAGRA Technischer Bericht 84-01 (1984)
要 旨				備 考
<ul style="list-style-type: none"> ○ スイスの処分概念 : 北部スイスの結晶質岩中1000~1500 m 容器は最低1000年間のバリア機能を有する。 ○ 本報は第2報 : 第1報で4種類の材料を選定。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 鋳鋼, 球状黒鉛鋳鉄, 銅, Ti-Code 12 → 腐食に関し, 実験が必要。 ○ 実験プログラム <ul style="list-style-type: none"> ① γ線照射下の銅の腐食。 ② 溶接材を含む候補材料の浸漬試験。 ③ 飽和ベントナイト中での腐食試験。 ④ Ti-Code 12, 銅の80℃でのSSRT。 ⑤ 液体鉛に浸漬時の銅, Ti-Code 12などの挙動。 ⑥ 異種金属間の腐食電位, ガルバニック電流の測定。 ○ 試験液 : Bad Sackingen からの地下水 <ul style="list-style-type: none"> ・ 溶解固形物 : 約3200 mg / l でClは約1600 mg / l ・ DOは 0.1 μg/g(ppm) ○ 全ての材料は容器として適する。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 鋳鋼, 球状黒鉛鋳鉄, 銅 → 一体構造。 ・ Ti-Code 12 → 耐食性の外殻。 ・ 銅は部分貫通の補助として使用することあり。 ○ 鉄系材料の腐食速度 <ul style="list-style-type: none"> ・ 最初の 500hrで急激に減少。 ・ 140℃よりも80℃の方が高い。 ・ 鋳鋼 <ul style="list-style-type: none"> < 10 μm / y : 140℃, 6000h 34 μm / y : 80℃, 1400h 500 - 1440 hの間は < 10 μm/y at 80℃ ・ 局部腐食はなかった。 ・ 鋳鋼, 球状黒鉛鋳鉄は腐食速度は 20 μm/y。 				

章 節	内 容	備 考
要旨の 続き	<ul style="list-style-type: none"> ○ 銅 : 容器材料として適当。 <ul style="list-style-type: none"> ・O₂の供給とともに腐食。 ・局部腐食はなかった。 ・他の腐食メカニズムはなかった。 ・照射(30 mmの遮蔽後)は影響なし。 ○ ベントナイト <ul style="list-style-type: none"> 140 °C, 400 時間までは影響なし(4種類とも)。 ○ SSRT <ul style="list-style-type: none"> Ti-Code 12, 銅ともに応力腐食割れに対し耐久性あり。 ○ 熔融塩 : 銅, Ti-Code 12など <ul style="list-style-type: none"> ・350 °Cまで影響なし。 ・内部空隙の充填。 ○ 地下水 <ul style="list-style-type: none"> ・化学分析 <ul style="list-style-type: none"> → 今回の研究で用いたものは, 塩が少なく酸化性 1000 -1500 mの結晶質岩では15000 mg/lで酸素はない。 ・腐食挙動は変わらないと考えられる。 <ul style="list-style-type: none"> → 浸漬試験とベントナイト共存試験開始。 	

内	容
<p><u>1 はじめに</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ スイスの処分概念（第2報参照） <ul style="list-style-type: none"> ・ 北部スイスの結晶質岩, 1,000-1,500m ・ 容器, 1,000yの閉じ込め。 ○ 容器の概念（第1報参照） <ul style="list-style-type: none"> ・ 候補材料 <ul style="list-style-type: none"> i) 鉄, 鋼 ii) 銅 iii) Ti, Ti合金 → Ti-Code12 iv) Ni-Cr-Mo合金 → Inconel 625, Hastelloy-C v) アルミナ ○ 材料選定 <ul style="list-style-type: none"> ・ 地下水に対する耐食性 <ul style="list-style-type: none"> → いずれも, 1,000y以上の寿命。 ・ Ti合金, Ni-Cr-Mo合金 <ul style="list-style-type: none"> → より高い耐食性 → 耐食層として使用。 ・ アルミナ <ul style="list-style-type: none"> → 製作技術とタフネスに問題有り。 ○ Ti-Code12, 銅, 鋳鋼 (GS-40) 球状黒鉛鋳鉄 (GGG-40) ○ 研究プログラム <ol style="list-style-type: none"> 1) γ-ray照射下の銅の腐食テスト。 2) 処分環境に近い条件での浸漬試験。 4種の候補材料（溶接材含む） 3) ベントナイト共存試験。 4) SSRT-Ti-Code12&銅, 80°C 5) 金属カップリングの電位, 電流測定。 6) 溶液塩中の銅, Ti-Code12, ジルカロイ-2の挙動。 	
<p><u>2 銅の腐食への照射の影響</u> (省略)</p>	
<p><u>3 浸漬試験</u></p> <p>3.1 はじめに</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 4種類の候補材 <ul style="list-style-type: none"> ・ 鋳鋼 GS-40, ・ 球状黒鉛鋳鉄 GGG-40 ・ 純銅 ・ Ti-Code12 	

内	容				
	<ul style="list-style-type: none"> ・ 文献調査からも1,000yはOK。 ・ 処分場の特徴, 1,000-1,500mの結晶質岩。 				
3.2	実験				
3.2.1	方法				
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 目的 地下水中での腐食速度, 挙動の決定。 				
3.2.1.1	試験溶液				
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 標準地下水設定 (Bad Saeckingen)。 但し, O_2は$0.1 \mu g/g$に設定 (サンプリングではわからないため)。 ・ 典型的な分析結果 → 表3.1 ・ 実験ではBad Saeckingenの地下水を収集して使用。 ○ 一部, 標準状態以外の地下水も使用。 				
3.2.1.2	材料				
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 化学組成, 機械的特性, 微構造 → 添付I (Appendix I) ・ 核材料とも溶接材のテスト実施。 → 添付B (Appendix B) ○ 標準形状 <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;">試験片</td> <td style="padding-left: 10px;">30×20×2 mm</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;">溶接片</td> <td style="padding-left: 10px;">150×20×2 mm</td> </tr> </table> ○ 溶接部 <ul style="list-style-type: none"> ・ 洗浄なし。 ・ 試験片は1面が元々の溶接面であるように採取。 ・ GS-40とGGG-40は40mm以上の溶接部。 一端は溶接部中央。 ・ Ti-Code12と銅: 溶接部が細い。 → 全体が試験片内。 	試験片	30×20×2 mm	溶接片	150×20×2 mm
試験片	30×20×2 mm				
溶接片	150×20×2 mm				

Table 3.1

Water analysis - Bad Säckingen Source

Parameter	Unit	22/7/81	28/10/81	5/3/82	25/5/82	20/8/82
Li ⁺	mg/l	5.80	5.10	5.55	6.00	5.50
Na ⁺	mg/l	898	930	966	1045	1073
K ⁺	mg/l	75.1	78.6	78.4	85.2	86.6
NH ₄ ⁺	mg/l	1.80	n. d.	0.05	n. d.	n. d.
Mg ⁺⁺	mg/l	12.1	13.9	13.7	15.1	15.4
Ca ⁺⁺	mg/l	124.5	137.3	139.1	155.2	158.7
Fe ⁺⁺	mg/l	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Fe total	mg/l	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
F ⁻	mg/l	2.7	2.3	3.2	3.2	2.8
Cl ⁻	mg/l	1487	1572	1619	1767	1817
Br ⁻	mg/l	4.2	4.0	4.6	5.4	5.1
NO ₃	mg/l	7.0	5.4	5.0	7.7	5.3
HCO ₃ ⁻	mg/l	290	289	289	295	298
SO ₄ ⁼	mg/l	112	117	117	125	125
O ₂ dissolved	mg/l	n. a.	3.8	n. a.	7.1	0.8
H ₂ S dissolved	mg/l	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
H ₂ SiO ₃	mg/l	40.4	34.6	41.7	42.4	39.7
H ₃ BO ₃	mg/l	16.5	15.9	17.6	17.9	17.9
Total dissolved Solids (110°C)	mg/l	3052	3083	3194	3469	3498
Conductivity	μ S/cm	3920	4263	4900	5210	4742
20°C						
pH	-log (H ⁺)	5.68	6.53	6.47	6.48	6.50
Redox potential	mV	180	300	180	185	200

n. d. =not detected

n. a. =not analysed

内	容
<p>3.2.1.2 装置</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 100℃以上は加圧下で測定。 <ul style="list-style-type: none"> → 通常オートクレーブ使用。 ・ 酸素の消費：特に銅，鉄。 <ul style="list-style-type: none"> 密閉系では消費速い → 腐食速度が低くなる。 ⇒ O₂レベル一定のオートクレーブ：図3.1 ・ O₂レベル <ul style="list-style-type: none"> 外部タンクでSet ← N₂/O₂混合ガスのバブリング。 0.1 μg/gの場合：20℃で0.27vol%-O₂ ○ オートクレーブ <ul style="list-style-type: none"> ・ 容量10ℓ，外部タンク50ℓ。 ・ 流速：0.5-1.0ℓ/h。 ・ 高圧部の圧力：10-12bar。 ○ 100℃以下：上記システムの簡略化。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 全体が大気圧。 ・ 容器の容量 2ℓ ・ 流量：0.1-0.2ℓ/h。 <p>3.2.1.3 手順</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ アセトンで脱脂，洗浄，乾燥，秤量。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 電解したジルコニアワイアでつり下げ。 <ul style="list-style-type: none"> 1 or 3個の試験片/支持台。 ↳ 2ℓ ↳ 10ℓの容器。 ○ 温度：80, 140℃。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 容器は密閉，脱気水の通水。 ・ その後，混合ガスでバブリングした溶液に変更。 ○ 140℃：3個の試験片 <ul style="list-style-type: none"> ・ 最初の期間（約1ヵ月）後，容器開放。 ・ 1個の試験片を取出し，再スタート。 ・ 以下，同様操作。 ○ 評価項目 <ul style="list-style-type: none"> i) 試験片 <ul style="list-style-type: none"> 4個：重量測定。 1個：腐食深さ測定（組織的）。 1個：予備。 	

内	容								
<p>ii) 溶接部</p> <ul style="list-style-type: none"> [1個：組織的調査。 [1個：重量測定&目視。 <p>3.2.1.4 試験片の洗浄</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 生成物と付着物（水からのCaCO₃, 等）の除去。 <ul style="list-style-type: none"> → 秤量のため。 ○ 脱イオン水中の超音波洗浄（UC） <ul style="list-style-type: none"> 除去物の量が多い場合（鉄） → 乾燥, XRD ○ Ti-Code12 <ul style="list-style-type: none"> UC後は付着物はない。 ○ 鉄・鋼・銅 <ul style="list-style-type: none"> 化学的に付着物除去。 ○ 銅, 鉄 鋼 <ul style="list-style-type: none"> ・ 10%HCl With 1.0ml/l 抑制剤。 <ul style="list-style-type: none"> → 1分間隔で浸漬 → 乾燥, 秤量。 ・ 減量を処理時間に対しプロット。 <ul style="list-style-type: none"> → 長時間では直線。 → 0へ外挿：真の腐食量。 ・ ブランク試験片でチェック。 ○ 組織の調査。 <ul style="list-style-type: none"> ・ UC。 ・ 微構造と腐食挙動の関係があれば <ul style="list-style-type: none"> エッチング → 生成物の層に選択的にアタック。 ・ 生成物の層の厚さと構造。 <ul style="list-style-type: none"> → 鉄と鋼では評価に有効。 <p>3.3 結果</p> <p>3.3.1 重量変化</p> <p>3.3.3.1 銅</p> <p>140°C, 0.1ppm-D0の浸漬結果。</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin: 10px 0;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Exposure time. (h)</th> <th style="text-align: right;">Weight loss. (mg/cm²) ±0.2mg/cm²</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0-720</td> <td style="text-align: right;">0.0</td> </tr> <tr> <td>0-2900</td> <td style="text-align: right;">1.0</td> </tr> <tr> <td>0-5750</td> <td style="text-align: right;">5.8</td> </tr> </tbody> </table> <ul style="list-style-type: none"> ○ 腐食量は時間とともに増加。 <ul style="list-style-type: none"> 720hr迄 0 mg/cm²・1000hr 	Exposure time. (h)	Weight loss. (mg/cm ²) ±0.2mg/cm ²	0-720	0.0	0-2900	1.0	0-5750	5.8	
Exposure time. (h)	Weight loss. (mg/cm ²) ±0.2mg/cm ²								
0-720	0.0								
0-2900	1.0								
0-5750	5.8								

内	容												
2,900 " 0.34 "													
5,750 " 1.00 "													
⇒ 実験条件が異なっていたため（以下参照）。													
○ 水中では熱力学的に安定。													
しかし、O ₂ が有れば腐食。													
<ul style="list-style-type: none"> ・ 腐食生成物 : 低O₂ではCu (I) 酸化物。 ・ 試験手順 <ul style="list-style-type: none"> 各期間で1個の試験片取外し → 再スタート。 ⇒ 液量とO₂は表面積比を考慮せず。 ・ 試験片表面積 : 1,700cm² (4個)。 <li style="padding-left: 40px;">→ 0.71/h ⇒ 400mgの銅が酸化 (Cu (I)) ・ 計算値と測定値の比較。 													
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">Exposure time (h)</td> <td style="width: 15%;">720</td> <td style="width: 15%;">2900</td> <td style="width: 15%;">5750</td> </tr> <tr> <td>Weight loss (mg/cm²) measured</td> <td>0.0</td> <td>1.0</td> <td>5.8</td> </tr> <tr> <td>Weight loss (mg/cm²) O₂ corrosion theoretical</td> <td>0.2</td> <td>1.2</td> <td>4.0</td> </tr> </table>		Exposure time (h)	720	2900	5750	Weight loss (mg/cm ²) measured	0.0	1.0	5.8	Weight loss (mg/cm ²) O ₂ corrosion theoretical	0.2	1.2	4.0
Exposure time (h)	720	2900	5750										
Weight loss (mg/cm ²) measured	0.0	1.0	5.8										
Weight loss (mg/cm ²) O ₂ corrosion theoretical	0.2	1.2	4.0										
⇒ 良く一致。													
○ 80°Cでの結果													
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 15%;">Test period (h)</th> <th style="width: 25%;">0.1 μg/g · O₂</th> <th colspan="2" style="width: 60%;">Medium: Saeckingen Water air sat'd. air sat'd + 15g/l Cl⁻</th> </tr> <tr> <td>504</td> <td>46 μm/a</td> <td>45 μm/a</td> <td>--</td> </tr> <tr> <td>1440</td> <td>26 μm/a</td> <td>40 μm/a</td> <td>121 μm/a</td> </tr> </table>		Test period (h)	0.1 μg/g · O ₂	Medium: Saeckingen Water air sat'd. air sat'd + 15g/l Cl ⁻		504	46 μm/a	45 μm/a	--	1440	26 μm/a	40 μm/a	121 μm/a
Test period (h)	0.1 μg/g · O ₂	Medium: Saeckingen Water air sat'd. air sat'd + 15g/l Cl ⁻											
504	46 μm/a	45 μm/a	--										
1440	26 μm/a	40 μm/a	121 μm/a										
○ O ₂ だけの腐食 → Cu (I)													
<ul style="list-style-type: none"> ・ 腐食速度 <table style="display: inline-table; vertical-align: middle; margin-left: 20px;"> <tr> <td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">[</td> <td style="padding: 0 10px;">0.1 μg/g · O₂</td> <td style="padding: 0 10px;">23 μm/a</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="padding: 0 10px;">大気平衡</td> <td style="padding: 0 10px;">1,700 "</td> </tr> </table> ・ 0.1 μg/g · O₂, 1,440hの結果。 <ul style="list-style-type: none"> → 計算結果に近い。 ⇒ O₂を全て消費。 但し、大気平衡の場合、あてはまらない。 ・ 塩化物の添加（地下水の10倍） <ul style="list-style-type: none"> → 腐食速度の増加。 <li style="padding-left: 40px;">塩化物による保護皮膜の破壊。 		[0.1 μg/g · O ₂	23 μm/a		大気平衡	1,700 "						
[0.1 μg/g · O ₂	23 μm/a											
	大気平衡	1,700 "											
○ 140°Cと80°Cの結果。													
O ₂ 供給が異なるため比較しない。													

内	容
3.3.1.2 鋳鋼GS-40, 球状黒鉛鋳鉄GGG-40	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 140°C, 0.1 $\mu\text{g/g} \cdot \text{O}_2$の結果。 	
Test period (h)	Material
0-700	GS-40
0-3200	GS-40
0-6020	GS-40
0-700	GGG-40
0-2900	GGG-40
0-6500	GGG-40
Corrosion rate ($\mu\text{m/a}$)	
	11
	6
	2
	37
	15
	12
<ul style="list-style-type: none"> ○ 実験手順は銅と同じ。 ・ 単位面積当りのO_2量。 <ul style="list-style-type: none"> → 初期の3倍（最終期）。 ・ 腐食速度。 <ul style="list-style-type: none"> 時間とともに減少。 ⇒ 鉄, 鋼ではO_2供給は決定的パラメータではない。 ○ 80°Cの結果 	
Test period (h)	Saeckingen Water 80°C 0.1 $\mu\text{g/g} \cdot \text{O}_2$ air saturated
0-504	86 $\mu\text{m/a}$
0-1440	34 $\mu\text{m/a}$
	106 $\mu\text{m/a}$
	86 $\mu\text{m/a}$
<ul style="list-style-type: none"> ・ 140°Cと同様に時間とともに減少。 但し, 80°Cの方が値が大きい。 	
3.3.2 微細組織	
3.3.2.1 銅	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 断面の顕微鏡観察：500倍 ・ 全面の " : 20倍 UC前後, 化学洗浄後。 ・ 低倍率 <ul style="list-style-type: none"> 局部腐食なし, 但し, 大気平衡では有り。 ○ (図3.2) 80°C, 0.1 $\mu\text{g/g} \cdot \text{O}_2$, 1,440h ・ 局部腐食はない。 溶接表面, 溶接材, 母材。 ・ 減量から求めた腐食速度 26 $\mu\text{m/a}$ 0.9mm/200倍, 2.2mm/500倍に等しい。 ・ 図3.2c 付着物の下にわずかなアタック有り。 → 期間短く判定困難。 	

内	容
<ul style="list-style-type: none"> • 500hの試験片も同じ。 <ul style="list-style-type: none"> → 局部腐食は進展せず。 ○ 140°C, 0.1 $\mu\text{g/g} \cdot \text{O}_2$, 2,900h (図3.3a, b) <ul style="list-style-type: none"> • わずかな腐食。 <ul style="list-style-type: none"> 表面が若干荒れている。 → 長時間(5,750h)のものは、より粗い(図3.3c)。 • 2,900→ 5,750hでは条件がより厳しい。 <ul style="list-style-type: none"> → 減量の80%がこの期間に生じる。 • 孔食ではなく粗い状態。 • より重要なのは、全体の腐食速度。 <ul style="list-style-type: none"> 表面の粗さは時間とともに減少。 ○ 未脱気のテスト, 80°C。 <ul style="list-style-type: none"> • [地下水 <ul style="list-style-type: none"> 15g/l $\cdot \text{Cl}^-$の地下水 • 試験片の断面(図3.4) <ul style="list-style-type: none"> 未脱気のものと同脱気水では腐食状況が似ている。 • 腐食は付着物の下がもっとも厳しい。 <ul style="list-style-type: none"> → 最も深いところでも6 μm, 1,440h。 (平均腐食 6 μm) • 15g/l $\cdot \text{Cl}^-$の添加。 <ul style="list-style-type: none"> [未脱気地下水の3倍の腐食。 局部腐食が多く発生。 • 最も深いものが30 μm/1,440h。 <ul style="list-style-type: none"> 平均腐食は約20 μm/1,440h ⇒ 局部腐食は平均腐食と同レベル。 ⇒ 銅は孔食に強い。 	
<p>3.3.2.2 鋳鋼GS-40と球状黒鉛鋳鉄GGG-40</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 局部腐食 <ul style="list-style-type: none"> • 表面は粗いが局部腐食はない。 ○ [0.1 $\mu\text{g/g} \cdot \text{O}_2$, 80°C : GS-40, GGG-40 <ul style="list-style-type: none"> 未脱気 , 80°C : GS-40 ○ GGG-40は溶接部はテストせず。 <ul style="list-style-type: none"> • GGG-40とGS-40の腐食速度は同じ。 <ul style="list-style-type: none"> → 30-40 $\mu\text{m/a}$ at 1,440h。 ○ GGG-40の表面組織。 <ul style="list-style-type: none"> • 504h, 0.1 $\mu\text{g/g} \cdot \text{O}_2$では影響なし。 	

内	容
<ul style="list-style-type: none"> → 未浸漬の試験片とかわらない。 ・ 図3.5aの厚い層。 <ul style="list-style-type: none"> → 溶接プロセスによる酸化皮膜。 ・ 1,440h。 <ul style="list-style-type: none"> ┌ 局部腐食もなく、粗さも同じ。 └ 但し、6-8 μmの腐食生成物層有り。 ○ GGG-40の球状黒鉛。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 選択的アタックはない。 ○ GS-40 <ul style="list-style-type: none"> ・ 0.1 $\mu\text{g/g}\cdot\text{O}_2$, 80°CではGGG-40と同じ挙動。 ・ 表面のアタックはGGG-40よりも不規則。 <ul style="list-style-type: none"> → 但し、504hと1,440hでは変化なし。 ⇒ GS-40, GGG-40は局部腐食しにくい。 ・ 平均腐食で長期の挙動表現できる。 ○ GS-40 <ul style="list-style-type: none"> ・ 未脱気, 80°C <ul style="list-style-type: none"> → 腐食速度増加。 ・ 腐食断面 : 504, 1,440h <ul style="list-style-type: none"> → 全体にわたっている。 ・ 腐食量 14 $\mu\text{m}/1,440\text{h}$ <ul style="list-style-type: none"> → 山/谷の高さ 6-8 μm ⇒ 全面腐食だけで局部腐食はない。 ○ GS-40 <ul style="list-style-type: none"> ・ 未脱気の腐食速度>脱気の腐食速度。 <ul style="list-style-type: none"> (但し、表面状態は同じ。) (多くの腐食生成物を形成。) ・ <ul style="list-style-type: none"> ┌ 外の層 : 簡単に除去。 └ 内 " : 強固。 ○ 0.1 $\mu\text{g/g}\cdot\text{O}_2$, 140°C : GGG-40とGS-40 <ul style="list-style-type: none"> ・ 80°Cよりも腐食速度小さい。 ○ 140°Cのテスト-GS-40 <ul style="list-style-type: none"> ・ 表面は粗さ有り。 ・ 初期<1 μm → 約5 $\mu\text{m}/3,200\text{h}$ <ul style="list-style-type: none"> 6,020h迄は増加なし。 ・ 平均腐食 : 3 $\mu\text{m}/6,020\text{h}$ <ul style="list-style-type: none"> 大半は初期の500hで生じる。 	

内	容
<ul style="list-style-type: none"> ○ GGG-40, 140°C <ul style="list-style-type: none"> ・ GS-4と同様の挙動。 ・ 但し, 腐食速度は4倍。 ・ 球状黒鉛の影響なし。 	
<p>3.3.2.3 Ti-Code12</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 0.1 $\mu\text{g/g} \cdot \text{O}_2$, 80°C/140°C <ul style="list-style-type: none"> ・ 重量減少なし。 ・ 試験期間 80°C/1,440h, 140°C/5,900h。 ・ 80°C <ul style="list-style-type: none"> → CaCO₃の除去後は, テスト前と変わらず。 ・ 140°C <ul style="list-style-type: none"> → 全面薄い黄色, 所々に黒い点(約0.1mm) <ul style="list-style-type: none"> └───→ 虹色に囲まれる。 ○ 140°Cの試験片。 <ul style="list-style-type: none"> ・ SEM観察 ・ 試験後は孔食有り <ul style="list-style-type: none"> → 孔食は予測されていなかった。 ・ 試験片は2つの方法で準備。 <ul style="list-style-type: none"> → 研磨等で問題が生じることあり。 長期試験の試験片は機械的にダメージを受けたものと考えられる。 → 種々検討から, Ti-Code12は, 今回の条件では孔食なしと考えられる。 ○ 微細に研磨された試験片。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 140°C, 5,900h → 奇妙なパターン。 <ul style="list-style-type: none"> ⇒ 孔食は発生していない。 	
<p>3.3.2.4 溶接材</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 母材と溶接材に差は認められなかった。 	
<p>3.4 浸漬試験-結果と考察</p> <p>3.4.1 銅</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 腐食速度: 0.1 $\mu\text{g/g} \cdot \text{O}_2$, 80°C/140°C <ul style="list-style-type: none"> 0₂の供給速度で決定 <ul style="list-style-type: none"> → 液の供給速度。 ・ 未脱気水: 全ての酸素は消費できない。 ・ 有効なO₂量 <ul style="list-style-type: none"> → 0.1 $\mu\text{g/g} \cdot \text{O}_2$の場合の約100倍。 	

内	容
	<ul style="list-style-type: none"> ・ Clの増加（未脱気水） <ul style="list-style-type: none"> → 全てのO_2が消費されているわけではないが、腐食速度は増加。 ○ 孔食 <ul style="list-style-type: none"> ・ 今回の条件では発生せず。 期間が短い（特に$80^\circ C$）ため、結論するのは難しい。 ・ 腐食代の評価。 <ul style="list-style-type: none"> → 金属表面のO_2量をCu（I）として減量の計算+腐食による不均一さを追加。 ⇒ 長期試験要：不均一さに対する許容量。 ○ 孔食ない場合 <ul style="list-style-type: none"> （孔食：平均腐食速度の2倍以上の局部腐食）。 ・ 平均腐食が支配的（長期） <ul style="list-style-type: none"> → 表面の粗さは無視できる。 ○ 実験では孔食ない。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 期間短く、点数が少ない。 <ul style="list-style-type: none"> → 局部腐食に対する許容量設定できない。 <p>3.4.2 鋼GS-40と球状黒鉛鑄鉄GGG-40</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 腐食速度 $0.1 \mu g/g \cdot O_2$ <ul style="list-style-type: none"> ・ $80^\circ C \rightarrow 140^\circ C$で減少。 ・ 期間長いほど低下。 <ul style="list-style-type: none"> → 金属表面でコントロールされている。 （腐食因子の移動ではない。） → 表面に形成される腐食生成物の保護層でコントロールされる。 ○ XRD <ul style="list-style-type: none"> ・ UC中にはく離した固相 → $CaCO_3$を含んだ鉄。 ・ $140^\circ C$ / 黒色, $80^\circ C$ / こげ茶色。 ・ $140^\circ C$: Fe_3O_4, $80^\circ C$: $CaCO_3$のみ。 ・ Fe_3O_4（マグネタイト） → $100^\circ C$以上で形成。 <ul style="list-style-type: none"> → 保護層の形成。 ・ 保護層は高温、低Clでより安定。 ・ $140^\circ C$の腐食速度。 <ul style="list-style-type: none"> → マグネタイトの抑制効果。 ・ $80^\circ C$の腐食。 <ul style="list-style-type: none"> 他の鉄酸化物/水酸化物が特定できなかったのは、アモルファスのせい。 ○ 表面状態：GS-40, GGG-40, $80^\circ C$。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 不均一にアタック有り。 ・ 粗さは時間による変化なし。

内	容
<ul style="list-style-type: none"> ○ 140°Cの腐食。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 80°Cよりも腐食速度小。 ・ 均一アタック - 時間変化なし。 ○ 実験結果として <ul style="list-style-type: none"> ・ 80/140°C, 0.1 $\mu\text{g/g}\cdot\text{O}_2$では孔食発生なし。 ・ より長期間の試験で確認要。 ○ GS-40 <ul style="list-style-type: none"> ・ 80°C, 500/1,400hでは山/谷の高さ: 15 μm。 (平均腐食量: 5 - 6 μm) ・ 140°C, 3,200/6,020h 山/谷の高さ: 約 5 μm。 (平均腐食量: 約 2 μm) ○ GS-40, GGG-40 <ul style="list-style-type: none"> ・ Part I で述べられた条件下では, 容器材料として適する。 ・ 腐食速度は許容範囲。 ・ 最初の1,000年の平均温度。 <ul style="list-style-type: none"> → 80°C (キャニスタ表面) ・ 高温の方が厳しい条件として試験実施。 <ul style="list-style-type: none"> → 80°Cのデータは, ラフな評価のみ可能。 ○ 平均腐食速度 (0.1 $\mu\text{g/g}\cdot\text{O}_2$) <ul style="list-style-type: none"> 34 $\mu\text{m/a}$ (1,440h) ← 86 $\mu\text{m/a}$ (504h)。 ・ 腐食量 4.9 μm (504h) → 5.6 μm (1,440h) ±0.5 μm の誤差。 → 504h-1,440hでは, <10 $\mu\text{m/a}$。 ⇒ より長期では, 更に腐食速度低下。 (表面層による保護) ○ 最大の山/谷の高さ: 504h-1,440hでは一定。 <ul style="list-style-type: none"> → 孔食は発生せず, 最大の表面粗さに達している。 ・ 1,440hの表面粗さ: 平均腐食と同レベル。 → 表面粗さはほとんど変わらないため1,000yでは無視できるレベル。 ・ 長期の試験により, 確認できる。 ⇒ 表面粗さが時間とともに無視できるレベルになるため, 局部腐食の腐食代は含む必要はない 	
<p>3.4.3 Ti-Code12</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 腐食はなく, 候補材料である。 	

内	容										
<p><u>4 ベントナイトの腐食</u></p>											
<p>4.1 はじめに</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Na-ベントナイトの腐食への影響評価。 											
<p>4.2 実験</p>											
<p>4.2.1 材料</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 4種類の材料 <ul style="list-style-type: none"> ・ 溶接材はない。 ○ ベントナイト : MX-80, 110°Cで乾燥。 <ul style="list-style-type: none"> → 含水比7.3g/100g。 ・ 特性はNTB 82-04参照。 											
<p>4.2.2 実験手順</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 減量測定 <ul style="list-style-type: none"> ・ 高圧縮ベントナイト+模擬地下水飽和。 <ul style="list-style-type: none"> → 140°C, 約730h/2, 100h ○ 装置: 図4.1 ○ 試験片: 10×10×2 mm <ul style="list-style-type: none"> → ベントナイトブロックのセンタに埋設。 <p>(i) シリンダの(図4.1の7)のプレスへのセット → 内径55mm。 (ii) 1/2量のベントナイト充填, 2 tonで圧縮。 (iii) 3コの試験片セット。 (iv) 残りのベントナイト充填, 圧縮。 (v) プレスから取り外し, 装置へセット。</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ ベントナイト量 <ul style="list-style-type: none"> ・ 圧縮後 30mmの厚さ。 <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;">MX-80</td> <td>122g/ブロック</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;">圧縮力</td> <td>2.5ton</td> </tr> </table> ⇒ <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;">圧縮後密度</td> <td>1.63×10⁶g/m³</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;">wet密度</td> <td>2.02 "</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;">含水比(wet)</td> <td>28.1g/100gベントナイト</td> </tr> </table> ○ 地下水 <ul style="list-style-type: none"> → 下のタンクに入れ, N₂パージ (図4.1)。 ・ 上のタンクはN₂充填。 <ul style="list-style-type: none"> → 2つのタンクをN₂で加圧: 5 bars ・ ベントナイトへの通水 <ul style="list-style-type: none"> 乾燥していれば, 孔が膨潤で閉じる迄は高い透水性を有する。→ 約4 h。 		MX-80	122g/ブロック	圧縮力	2.5ton	圧縮後密度	1.63×10 ⁶ g/m ³	wet密度	2.02 "	含水比(wet)	28.1g/100gベントナイト
MX-80	122g/ブロック										
圧縮力	2.5ton										
圧縮後密度	1.63×10 ⁶ g/m ³										
wet密度	2.02 "										
含水比(wet)	28.1g/100gベントナイト										

内	容																								
<ul style="list-style-type: none"> ・ 弁4の開 → 弁3の開。 弁3は弁4から水が出る迄、徐々に開ける。 → 弁4の閉, 下のタンクの圧力調整。 ・ 下のタンク圧力が10barになる迄放置(約2h)。 ・ 2h後, 弁1の開 → 20h放置。 ・ 2つのタンク圧力が要求レベルになった後, 昇温。 ○ 圧力 <table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">下のタンク</td> <td style="padding: 0 5px;">:</td> <td style="padding: 0 5px;">100bar</td> <td rowspan="2" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td> <td rowspan="2" style="padding: 0 5px;">→</td> <td rowspan="2" style="padding: 0 5px;">圧損90bar</td> </tr> <tr> <td style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">上のタンク</td> <td style="padding: 0 5px;">:</td> <td style="padding: 0 5px;">10bar</td> </tr> </table> ・ 温度 140°C 		下のタンク	:	100bar	}	→	圧損90bar	上のタンク	:	10bar															
下のタンク	:	100bar	}	→				圧損90bar																	
上のタンク	:	10bar																							
<p>4.2.3 結果</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 実験終了 <ul style="list-style-type: none"> ・ 降温 → ベントナイトを割り, 試験片取出。 ・ 3.2.1.4と同じプロセスで評価。 ○ 腐食速度 																									
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">TEST PERIOD (h)</th> <th colspan="4">CORROSION RATE ($\mu\text{m/a}$)</th> </tr> <tr> <th>Copper</th> <th>Ti-Code12</th> <th>GS-40</th> <th>GGG-40</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>720</td> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">8</td> <td style="text-align: center;">11</td> </tr> <tr> <td>744</td> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">-</td> <td style="text-align: center;">27</td> <td style="text-align: center;">16</td> </tr> <tr> <td>2100</td> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">18</td> <td style="text-align: center;">17</td> </tr> </tbody> </table>		TEST PERIOD (h)	CORROSION RATE ($\mu\text{m/a}$)				Copper	Ti-Code12	GS-40	GGG-40	720	1	1	8	11	744	1	-	27	16	2100	1	1	18	17
TEST PERIOD (h)	CORROSION RATE ($\mu\text{m/a}$)																								
	Copper	Ti-Code12	GS-40	GGG-40																					
720	1	1	8	11																					
744	1	-	27	16																					
2100	1	1	18	17																					
<ul style="list-style-type: none"> ・ 銅, Ti-Code12 減量なし(140°C, 730/2, 100h)。 → 20倍の観察: 局部腐食なし。 ○ GS-40, GGG-40 <ul style="list-style-type: none"> ・ ベントナイト取出後 → 黒色 洗浄後: 局部腐食なし。 																									
<p>4.3 考察</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 今回のテストは, より処分場条件に近い。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 温度, 圧損, ベントナイト圧縮密度の変更要。 ・ 圧損は処分場では, より小さい。 → 今回は水の供給を連続にするため(3-4ml/d)。 ・ ベントナイト密度 → 水の流れを最大にするため, 密度は出来る限り低くしている。 ・ 温度 → 140°Cは保守側。 ○ 銅 <ul style="list-style-type: none"> ・ 一定量のO₂は孔にトラップされる。 																									

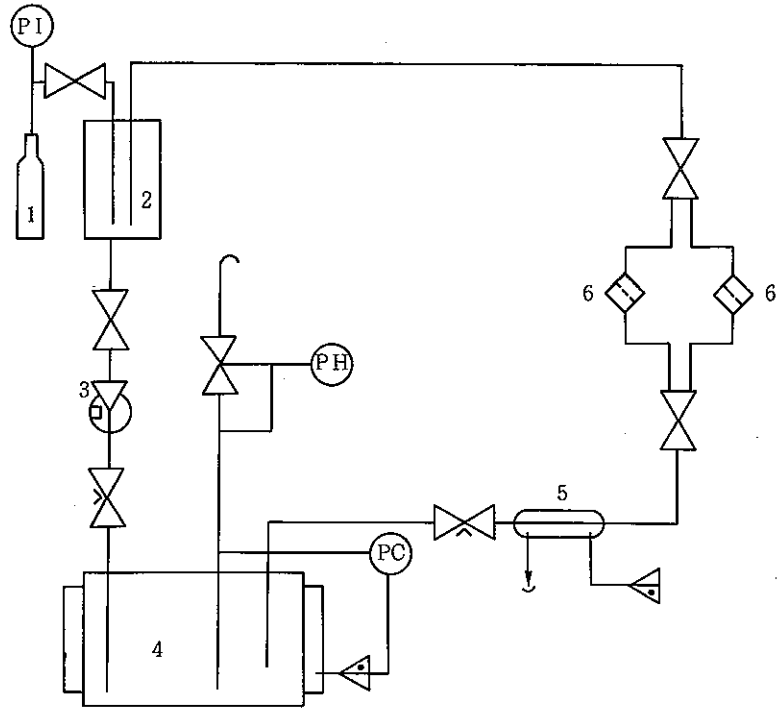
内	容												
	<p>→ ベントナイトの気孔率を30%とすると孔中のO₂は約4 mg/試験片の減量に相当。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 減量の測定値 < 0.2mg/試験片。 <ul style="list-style-type: none"> → 水の流れてO₂の追い出し。 ・ Clは局部腐食加速。 <ul style="list-style-type: none"> → 但し、処分場条件では生じない。 <p>○ Ti-Codel2</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 孔食が最も発生しやすい形態 → 高温, 高Cl。 ・ 今回のテスト <ul style="list-style-type: none"> [最も高温 液量大 → Cl到達量大] → 厳しい条件 ⇒ 孔食は発生せず。 <p>○ GS-40, GGG-40</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 140℃での浸漬とベントナイト中試験の比較。 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">Immersion test</th> <th style="text-align: center;">Bentonite</th> <th style="text-align: center;">2,100h</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: left;">GS-40</td> <td style="text-align: center;">8 μm/a</td> <td style="text-align: center;">18 μm/a</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: left;">GGG-40</td> <td style="text-align: center;">23 μm/a</td> <td style="text-align: center;">17 μm/a</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		Immersion test	Bentonite	2,100h	GS-40	8 μm/a	18 μm/a		GGG-40	23 μm/a	17 μm/a	
	Immersion test	Bentonite	2,100h										
GS-40	8 μm/a	18 μm/a											
GGG-40	23 μm/a	17 μm/a											
	<p>上記の値は同レベルであり、ベントナイトは腐食に大きな影響を与えないと結論した。</p>												
<p><u>5 SCC</u></p>													
<p>5.1 はじめに</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ SCC感受性 : Part Iで議論。 <ul style="list-style-type: none"> ・ Ti-Codel2が最も可能性有り。 ・ 純銅 : SCCは無視。 <ul style="list-style-type: none"> → 純度に疑問有り。 ・ 鋳鋼, 球状黒鉛鋳鉄 <ul style="list-style-type: none"> → SCCはない。 ○ Ti-Code 12と銅についてテスト。 (以下省略) 													
<p><u>6 処分条件下の容器材料の腐食挙動</u></p>													
<p>6.1 はじめに</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ シンプルな設計が望ましい。 <ul style="list-style-type: none"> [1種類の材料では製作困難 1種類以上の材料を使うとメリット有り] の場合あり。 													

内	容
<p>6.1.1 銅</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 自己支持型は無理。 肉厚を厚くしても、十分なクリープ強度は持たない。 → 鉄、鋼の圧力容器と銅の被覆。 ○ 多層の概念 <ul style="list-style-type: none"> ・ 鉄、鋼の圧力容器と銅の被覆 +鉄、鋼の外容器。 ・ 第1の腐食バリア：外容器 銅は、腐食arresterとして機能。 ・ 外容器の局部腐食 → 貫通を銅が防ぐ。 ・ メリットは、鉄の局部腐食に腐食代が不要。 → 銅は5mmで十分（厚い銅容器の製作、シールの問題を解決。） ・ 内側の圧力容器： 軽量高強度材料使用による軽量化。 ・ 放射線分解の影響： 100mmの肉厚で十分。 ○ 多層容器 <ul style="list-style-type: none"> ・ 鉄が銅を保護しアノードとして機能することの実証が必要。 ○ 銅が破損した後の腐食挙動 <ul style="list-style-type: none"> ・ 鉄や鋼が地下水と接すると同時に容器は破壊と考える。 → 銅は鉄の腐食を加速。 ⇒ 次のステージの環境条件を知るために腐食速度を把握する必要有り。 	
<p>6.1.2 Ti-Code12</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 腐食速度は低い $< 1 \mu\text{m/a}$。 ・ 肉厚容器は製作不可 → 耐食層として使用。 ・ 水素脆化 → Ti-Codeの劣化モードとして可能性大。 ⇒ 耐食性のない金属との併用は好ましくない。 ○ 容器概念 <ul style="list-style-type: none"> ・ 鉄や鋼の容器にTi-Code12の層。 	
<p>6.1.3 鉛充填容器</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 使用済燃料：銅容器に鉛充填。 	

内	容																																													
<p>6.2 実験</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ §6.1 から, 次の金属ペアを検討。 <ul style="list-style-type: none"> 銅 - 鉄, 鋼 ” - 鉛 Ti-Code12 - 鉄, 鋼 																																														
<p>6.2.1 実験手順</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 直径20mmの表面が液に浸漬。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 腐食容器：約190°C迄電気化学の測定可。(SCE使用) ・ 試験片は20mmの間隔。 <ul style="list-style-type: none"> 液充填, 昇温 → 24h後腐食電位測定。 ・ 短絡 → 200h電流/電位測定。 <ul style="list-style-type: none"> 銅 - GS-40 ” - 鉛 Ti-Code12 - GS-40 <p style="text-align: center;">80/140°C, 0.1 μg/g · O₂</p>																																														
<p>6.2.2 実験結果</p>																																														
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Couple 1 / 2</th> <th colspan="3">Potential mV (SCE)</th> <th rowspan="2">Current (200h) μ a/cm²</th> <th rowspan="2">Temperature °C</th> </tr> <tr> <th>E(1)</th> <th>E(2)</th> <th>E(couple)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Cu/GS-40</td> <td>-250</td> <td>-580</td> <td>-510</td> <td>46</td> <td>80</td> </tr> <tr> <td>Ti/GS-40</td> <td>-350</td> <td>-550</td> <td>-520</td> <td>13</td> <td>80</td> </tr> <tr> <td>Cu/Pb</td> <td>-270</td> <td>-595</td> <td>-530</td> <td>10</td> <td>80</td> </tr> <tr> <td>Cu/GS-40</td> <td>-240</td> <td>-670</td> <td>-570</td> <td>22</td> <td>140</td> </tr> <tr> <td>Ti/GS-40</td> <td>-180</td> <td>-650</td> <td>-590</td> <td>9</td> <td>140</td> </tr> <tr> <td>Cu/Pb</td> <td>-270</td> <td>-550</td> <td>-535</td> <td>16</td> <td>140</td> </tr> </tbody> </table>		Couple 1 / 2	Potential mV (SCE)			Current (200h) μ a/cm ²	Temperature °C	E(1)	E(2)	E(couple)	Cu/GS-40	-250	-580	-510	46	80	Ti/GS-40	-350	-550	-520	13	80	Cu/Pb	-270	-595	-530	10	80	Cu/GS-40	-240	-670	-570	22	140	Ti/GS-40	-180	-650	-590	9	140	Cu/Pb	-270	-550	-535	16	140
Couple 1 / 2	Potential mV (SCE)			Current (200h) μ a/cm ²	Temperature °C																																									
	E(1)	E(2)	E(couple)																																											
Cu/GS-40	-250	-580	-510	46	80																																									
Ti/GS-40	-350	-550	-520	13	80																																									
Cu/Pb	-270	-595	-530	10	80																																									
Cu/GS-40	-240	-670	-570	22	140																																									
Ti/GS-40	-180	-650	-590	9	140																																									
Cu/Pb	-270	-550	-535	16	140																																									
<ul style="list-style-type: none"> ○ 最終的な値は, 約20hで到達。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 電流 初期/最終 <ul style="list-style-type: none"> → 鉄 10倍, 銅/鉛 3倍。 ○ 鉄と鉛 <ul style="list-style-type: none"> ・ 均一腐食。 ・ GS-40 : 厚い薄茶色の生成物。 ・ 鉛は生成物なし。 																																														
<p>6.3 結論と考察</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 二種金属の腐食：プロセス複雑。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 電気化学的特性が挙動支配。 <ul style="list-style-type: none"> → 但し, 種々の他要因有り。 																																														

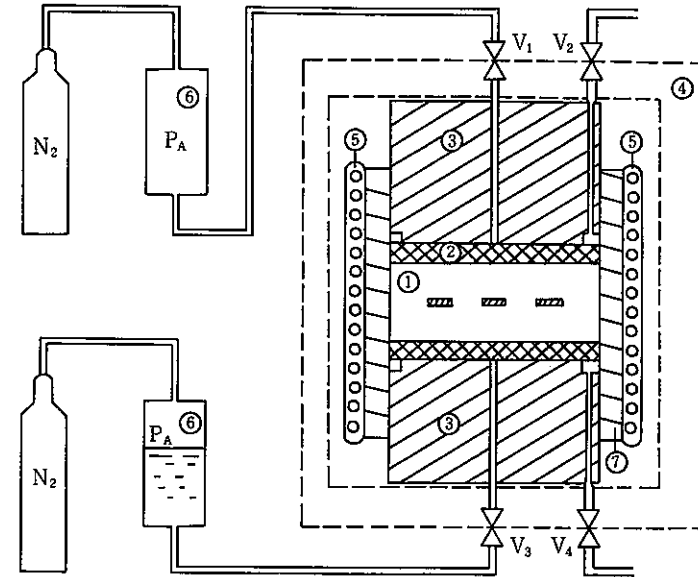
内	容																
<ul style="list-style-type: none"> ○ GS-40の電流 Ti-Codel2 < 銅 → Ti-Codel2ではカソード反応が制限。 																	
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">GS-40 coupled with:</th> <th style="text-align: center;">-</th> <th style="text-align: center;">copper</th> <th style="text-align: center;">Ti-Codel2</th> </tr> <tr> <th colspan="2"></th> <th colspan="2" style="text-align: center;">Corrosion rate, $\mu\text{m/a}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: left;">at 80°C</td> <td style="text-align: center;">86 (504 h)</td> <td style="text-align: center;">1022</td> <td style="text-align: center;">286</td> </tr> <tr> <td style="text-align: left;">at 140°C</td> <td style="text-align: center;">11 (700 h)</td> <td style="text-align: center;">484</td> <td style="text-align: center;">198</td> </tr> </tbody> </table>		GS-40 coupled with:	-	copper	Ti-Codel2			Corrosion rate, $\mu\text{m/a}$		at 80°C	86 (504 h)	1022	286	at 140°C	11 (700 h)	484	198
GS-40 coupled with:	-	copper	Ti-Codel2														
		Corrosion rate, $\mu\text{m/a}$															
at 80°C	86 (504 h)	1022	286														
at 140°C	11 (700 h)	484	198														
<ul style="list-style-type: none"> ・ カップリングで腐食速度増加。 → 上表の値は、今回の条件のみに適用できる。 ○ 銅を被覆した容器。 → 銅の破損で鉄、鋼の腐食は促進。 ・ 銅/鉄の面積比が大 → 電流が増加。 ○ 外容器は内側の銅にとっては望ましい。 ・ 鉄はアノード、初期は銅の接液部は小さい。 → カソード面積が小さく、鉄の腐食を増加させる。 → 腐食の促進は次の条件に依存。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 銅の接液面積。 ・ 液の伝導度。 ・ 銅は中間層として有効な機能。 → 局部腐食防止。 → 外側の鉄が選択的に腐食。 ○ Ti-Codel2 <ul style="list-style-type: none"> ・ GS-40に対しカソード。 ・ 中間層としては望ましくない ← 水素脆化 ○ 鉛 (省略) 																	
<p><u>7 溶融鉛の影響</u> (省略)</p>																	
<p><u>8 結論と提案</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Part Iの結果を確認。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 全ての材料が適する。 <ul style="list-style-type: none"> — 鋳鋼, 球状黒鉛鋳鉄, 銅 → 単一容器 — Ti-Codel2 → 外側の耐食材 — 銅 → 中間層: 局部腐食防止 																	

内	容
<ul style="list-style-type: none"> ○ 浸漬 (80/140℃) / ベントナイト共存 (140℃) <ul style="list-style-type: none"> ・ 鉄系材料 <ul style="list-style-type: none"> → 単一容器として許容, 腐食の点からも優れる。 ・ 浸漬試験 <ul style="list-style-type: none"> 鋳鋼 / 球状黒鉛鋳鉄 <ul style="list-style-type: none"> → 腐食速度が500hr以内に急に減少。 ・ 80℃ > 140℃ <ul style="list-style-type: none"> 80℃の方が処分場では一般的な温度。 GS-40 (80℃, 0.1 μg/g・O₂, 504-1,440h) 腐食速度 < 10 μm/a。 ⇒ 20 μm/aと設定すれば充分 (1,000y) ○ 鋳鋼, 球状黒鉛鋳鉄 <ul style="list-style-type: none"> ・ 局部腐食はない。 ・ 1,000yの表面粗さ ≪ 全面腐食。 ○ ベントナイト共存 <ul style="list-style-type: none"> ・ 140℃では影響なし。 ・ より低い温度でテスト継続。 ○ SCC <ul style="list-style-type: none"> ・ 選定された材料は, SCCの感受性低い。 ・ より条件が詳細になった時に, 再テスト要。 ○ 金属のカップリング <ul style="list-style-type: none"> ・ 銅: 鉄, 鋼の中間層 (局部腐食の防止) ・ 鉛: 銅内に充填 → 耐食性ない。 ・ 銅&Ti-Code12: 外側容器として使用 → 破損後は内側のアタック促進 ○ 地下水の分析 <ul style="list-style-type: none"> ・ 今回のテストのもの <ul style="list-style-type: none"> → 塩が少なく, より酸化性。 ・ 塩濃度 3,200mg/ℓ (今回) <ul style="list-style-type: none"> → 予測 15,000mg/ℓ。 ・ 腐食速度はいずれにしても同じ挙動と予測。 <ul style="list-style-type: none"> → 次回のテストは, 新しい組成で実施。 ○ より長期の試験 (例えば10y) <ul style="list-style-type: none"> 試験結果の外挿を目的とした, 腐食プロセスの把握。 	



- | | |
|--|-------------------|
| 1. Gas mixture | 5. Heat exchanger |
| 2. Reservoir | 6. Filter |
| 3. Pump | PI. Gas cylinder |
| 4. Autoclave | pressure gauge |
| PH and PC Over-pressure safety cutouts | |

Fig. 3.1 Refreshing autoclave system.



- | | |
|--|------------------|
| 1. Corrosion specimens in bentonite block | 4. Load frame |
| 2. Sintered discs 50 μm pores, AISI 316 | 5. Heating coil |
| 3. End blocks with inlet and outlet channels | 6. Reservoirs |
| | 7. Cylinder wall |
| | V. Valves |

Fig. 4.1 IGB-ETHZ bentonite swelling pressure apparatus

題	原文	Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects Part III	著者	J. P. Simpson P. H. Vallotton
	目次	スイスにおける高レベル廃棄物処分のためのオーバーパック材に関する研究 Part III	所属	Sulzer Brothers Ltd. Winterthur
			出典	NAGRA Technischer Bericht 86-25 (1984)
要 旨				備 考
<p>○ 本書はオーバーパック材に関する研究の第3報である。</p> <p>○ 腐食試験の初期段階に定めた標準地下水の組成（全溶存固形分濃度：3200mg/l, DO：0.1μg/g）は、想定される処分場の地下水組成（全溶存固形分濃度：15000mg/l, 溶存酸素は事実上ない）と異なる。</p> <p>○ 2種類の地下水を用いて、鋳鋼および球状黒鉛鋳鉄の浸漬試験を実施（80$^{\circ}$C, 140$^{\circ}$CおよびDO=0, 0.1μg/g）。</p> <p>① 塩分濃度、酸素濃度が高い方が腐食速度は大きかった。</p> <p>② 腐食に及ぼす温度の影響は小さかった。</p> <p>③ Bottstein 地下水中の鋳鋼の腐食速度（6000 h）は、</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ DO = 0.1μg/g : 60 μm/y (80$^{\circ}$C), 31 μm/y (140$^{\circ}$C) ・ DO = 0 μg/g : 18 μm/y (140$^{\circ}$C) <p>溶存酸素は試験の初期で消費され、長期間の試験では無酸素状態が支配的。</p> <p>○ 圧縮ベントナイト中の鋳鋼の腐食速度</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 4 ~ 13 μm/y (80, 140$^{\circ}$C, 6000h) <p>④ 地下水中の試験、ベントナイト中の試験ともに孔食は生じなかった。</p> <p>しかし、地下水の組成によっては、酸素量が多い処分初期段階で激しい孔食が生じる可能性がある。このため、Cl$^{-}$ SO$_4^{2-}$, CO$_3^{2-}$ 濃度の孔食への影響を確認。</p> <p>→ 孔食が発生するためには、金属が不動態化する必要があるが、電気化学的試験から50, 80$^{\circ}$Cにおいても不動態化することがわかった。しかし、2種類の地下水では孔食は発生しないようである。</p> <p>⑤ 酸素がない条件では、6000時間の鋳鋼の腐食速度は、ベントナイトの有無によらず、20μm/y 程度であった。</p>				

内	容
<p>1 緒言</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ オーバーパックの設計基準, 条件 (Part I に記載) <ul style="list-style-type: none"> ① 寿命1000年。 ② 地下水は塩素を含んだ花崗岩地下水。 ③ 初期温度140℃ → 1000年後55℃ ④ 処分場閉鎖直後の数年間を除いて酸素は存在しない。 ⑤ 外圧 300MPa。 ○ 候補材 (一次スクリーニング) <ul style="list-style-type: none"> a. 鉄または鋼 b. 銅 c. チタン及びチタン合金 d. Ni-Cr-Mo合金 e. アルミニウム <p>大型品の製造方法が確立している材料。</p> <p>→ 候補材の絞り込み (二次スクリーニング)</p> <ul style="list-style-type: none"> a. 鉄または鋼 b. 銅 c. チタン及びチタン合金 ○ Part II : Project Gewähr最終報告書までに実施した試験結果の記述。 <p>鋳鋼, 球状黒鉛鋳鉄, 銅, Ti-Codel2の腐食試験結果から次の2種類のオーバーパックを選定</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ ガラス固化体用 …… 厚肉鋳鋼 ・ 使用済燃料用 …… 銅 ○ Project Gewährでの腐食評価。 <ul style="list-style-type: none"> a. 銅については, 処分環境下での耐食性評価は十分でフィージビリティスタディの段階ではさらに検討を行う必要はない。 b. 鉄は, 銅と同程度にオーバーパック材として適当と期待されるが, 耐食性評価は完全ではない。 ○ 腐食機構は地下水組成に依存するが, 処分場は現状特定されていない。 <p>オーバーパックの候補材として銅と鋳鋼を選定した理由の1つとして, 銅や鋳鋼の腐食が地下水組成にそれ程依存しないという文献調査結果があげられる。</p> ○ 2章では鋳鋼に及ぼす地下水組成の影響を評価。 <p>鋳鋼, 球状黒鉛鋳鉄に関する浸漬試験 (ベントナイトなし) の結果を3章に, またベントナイト共存系での試験結果を4章に記述する。</p> 	

内	容
<p>2 鋳鋼の孔食に及ぼす塩素、硫酸塩、pHの影響 (50°C, 80°C)</p> <p>2.1 序</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Grauerは、処分環境下での鉄や低合金鋼の平均腐食速度を50 μm/y以下と評価。 → 模擬地下水中での鋳鋼の腐食速度は10 μm/y以下というNAGRAの結果^{1), 2)}と一致。 ○ Project Gewährでは鋳鋼製オーバーパックの1000年間の腐食代を50mmに設定。^{3), 4)} ○ 腐食代50mmは、孔食が平均腐食深さに比べて著しくは大きくないという長期間の試験結果に基づく。 ○ 鉄の孔食メカニズムに関しては、孔食に及ぼす種々のイオンの影響を予測することには成功していない。 ○ 孔食の発生メカニズムとしては、まず鉄が不動態化し、その後攻撃性イオンが不動態皮膜を破壊することが考えられる。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 攻撃性イオン $SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > I^-$ ・ 不動態化イオン $CO_3^{2-}, HCO_3^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, Fe(CN)$ ・ 孔食電位E_{pit}は、これらのイオン濃度に依存する。 $E_{pit} = a + b \cdot \log(C_{x-} / C_{pass})$ <div style="display: flex; align-items: center; margin-left: 20px;"> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">{</div> <div style="margin-right: 5px;">C_{x-} : 攻撃性イオン濃度</div> <div style="margin-right: 5px;">}</div> <div style="margin-right: 5px;">C_{pass} : 不動態化イオン濃度</div> </div> ○ 攻撃性イオン濃度が増加すると、 <ol style="list-style-type: none"> ① 孔食電位と不動態化電位が一致してくる。 ② 不動態電流が増加する。 ③ 孔食の数が増加する。 ④ 孔食が発生するまでの時間が短くなる。 ○ Marshらは、低炭素鋼は炭酸溶液中で不動態化し、炭酸濃度が増加すると不動態化するpH領域が広がることを示した。 深い孔食は不動態化した表面に生じ、これに対し、不動態化しない低pH条件では炭素鋼は全面腐食となる。 ○ 標準地下水 (Böttstein water) は、Cl⁻や炭酸イオンを含む。 → pHが高くなると、不動態化、さらには孔食発生の可能性がある。 処分場での地下水のpHは6.8と予想され、不動態化はしないと考えられるが、ベントナイト中の地下水のpHは9程度となる。(Table 1) 	
<p>1) NTB 83-05 2) NTB 84-01 3) NTB 84-31 4) NTB 84-32</p>	

内		容	
Table 1. NAGRA Gewähr reference water (Böttstein water)			
Cations:	$\mu\text{g/g}$	ANIONS:	$\mu\text{g/g}$
Na ⁺	4038	Cl ⁻	6620
K ⁺	45	F ⁻	2.8
Mg ⁺⁺	2.6	SO ₄ ⁼	1560
Ca ⁺⁺	870	Silicates (as SiO ₂)	17
Sr ⁺⁺	21		
Mn (tot)	3.1		
Fe (tot)	0.5	Dissolved carbonates (tot)	1.91 mmol/l
U (tot)	10 ⁻⁴	Alkalinity	1.58 meq/l
Dissolved gases:		pH, Eh:	
log (P(O ₂)/1 atm)	-59	pH=	6.8
log (P(CO ₂)/1 atm)	-1.73	Eh=	-60 mV to -230 mV
<p>○ 本研究は炭素鋼の不動態化や孔食に及ぼす温度, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻/HCO₃⁻の影響を調べることを目的とする。</p>			
2.2 試験方法			
Marshらが作成したpH-Eh線図を用いる。			
pH-Eh線図を作成するために次の方法を採用する。			
(A) 定電位法 (Potentiostatic)			
(B) 動電位法 (Potentiodynamic)			
2.2.1 定電位法			
○ 酸化皮膜を除去するために、まず陰分極した後、一定電位に保持して腐食電流を測定した(50時間)。			
○ 次の3つの状態が観察された (Fig. 2.1)。			
① Type 1 : 腐食電流は時間とともに増加し、高い値となった。均一的な腐食。 〔活性態〕			
② Type 2 : 腐食電流は時間とともに減少し、1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下となった。ほとんど腐食な 〔不動態〕し。			
③ Type 3 : 一度、腐食電流は減少し、その後増加した。孔食の発生。 〔孔食〕			
2.2.2 動電位法			
○ 陰分極で酸化皮膜を除去した後、電流が1 mA/cm^2 になるまで電位を陽極側に分極させる。			
・ 測定例 : Fig. 2.2			
○ 次の3つの状態が観察された。			
① Type 1 : 活性態腐食。 アノード電流は電位とともに単調に増加し、1 mA/cm^2 以上となった。均一的な腐食。			

内	容																																
<p>② Type 2 : 不動態。 電位を大きくしていくと、電流は初めは増加するがある電位以上で減少し、一定値となる。</p> <p>③ Type 3 : 孔食 活性態/不動態還移電位以上の電位で、電流が急激に増加する。孔食の発生。</p> <p>○ 本研究では次の理由により動電位法で試験を行う。</p> <p>① 試験時間が短い。</p> <p>② 活性態腐食電流の最大値など、重要なパラメータを測定することができる。</p>																																	
<p>2.3 試験液</p> <p>次の2種類のものを用いた (Table 2)</p> <p>① Böttstein (2) water 模擬地下水 (塩濃度が高い)</p> <p>② Säckingen water 天然の地下水</p>																																	
<p>Table 2. Compositions of Säckingen source water and the synthetic Böttstein (2) water used for corrosion experiments.</p>																																	
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th colspan="2" style="text-align: center;">Säckingen water $\mu\text{g/g}$</th> <th style="text-align: center;">Böttstein (2) water $\mu\text{g/g}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Na^+</td> <td style="text-align: center;">900</td> <td style="text-align: center;">-1070</td> <td style="text-align: center;">4800</td> </tr> <tr> <td>K^+</td> <td style="text-align: center;">75</td> <td style="text-align: center;">- 86</td> <td style="text-align: center;">54</td> </tr> <tr> <td>Mg^{++}</td> <td style="text-align: center;">12</td> <td style="text-align: center;">- 15</td> <td style="text-align: center;">3</td> </tr> <tr> <td>Ca^{++}</td> <td style="text-align: center;">124</td> <td style="text-align: center;">- 158</td> <td style="text-align: center;">1100</td> </tr> <tr> <td>Cl^-</td> <td style="text-align: center;">1480</td> <td style="text-align: center;">-1820</td> <td style="text-align: center;">8100</td> </tr> <tr> <td>F^-</td> <td style="text-align: center;">2.3</td> <td style="text-align: center;">- 2.8</td> <td style="text-align: center;">3.8</td> </tr> <tr> <td>$\text{SO}_4^{=}$</td> <td style="text-align: center;">112</td> <td style="text-align: center;">- 125</td> <td style="text-align: center;">1820</td> </tr> </tbody> </table>			Säckingen water $\mu\text{g/g}$		Böttstein (2) water $\mu\text{g/g}$	Na^+	900	-1070	4800	K^+	75	- 86	54	Mg^{++}	12	- 15	3	Ca^{++}	124	- 158	1100	Cl^-	1480	-1820	8100	F^-	2.3	- 2.8	3.8	$\text{SO}_4^{=}$	112	- 125	1820
	Säckingen water $\mu\text{g/g}$		Böttstein (2) water $\mu\text{g/g}$																														
Na^+	900	-1070	4800																														
K^+	75	- 86	54																														
Mg^{++}	12	- 15	3																														
Ca^{++}	124	- 158	1100																														
Cl^-	1480	-1820	8100																														
F^-	2.3	- 2.8	3.8																														
$\text{SO}_4^{=}$	112	- 125	1820																														
<p>[試験液の調整]</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">Cl^-</td> <td style="text-align: center;">0, 800, 8000 $\mu\text{g/g}$</td> <td style="text-align: center;">NaCl</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">SO_4^{2-}</td> <td style="text-align: center;">0, 900, 2000 $\mu\text{g/g}$</td> <td style="text-align: center;">Na_2SO_4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">pH</td> <td style="text-align: center;">7, 10.5</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">CO_3^{2-}</td> <td style="text-align: center;">2000 $\mu\text{g/g}$</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		Cl^-	0, 800, 8000 $\mu\text{g/g}$	NaCl	SO_4^{2-}	0, 900, 2000 $\mu\text{g/g}$	Na_2SO_4	pH	7, 10.5		CO_3^{2-}	2000 $\mu\text{g/g}$																					
Cl^-	0, 800, 8000 $\mu\text{g/g}$	NaCl																															
SO_4^{2-}	0, 900, 2000 $\mu\text{g/g}$	Na_2SO_4																															
pH	7, 10.5																																
CO_3^{2-}	2000 $\mu\text{g/g}$																																
<p>[pH調整]</p>																																	
<p>① $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$でコントロール。 全炭酸塩 : 2000 $\mu\text{g/g}$ \rightarrow pH8.5~11 pH8.5以下では炭酸溶液に$\text{N}_2 + \text{CO}_2$ガス (1, 5, 10%) を吹き込む。</p> <p>② ①での試験を行ったところ、Cl^-やSO_4^{2-}とpH緩衝材 ($\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) が反応し、不動態の性状に影響を及ぼすことがわかった。 \rightarrow $\text{Ca}(\text{OH})_2$でpH調整 : pH 8 ~ 10の範囲。 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$過剰では、CaSO_4の析出)</p>																																	

内	容																												
2.4 材質																													
鑄鋼 (GS-40)																													
	Table 3. Chemical composition of cast steel GS 40.																												
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>C</th> <th>P</th> <th>S</th> <th>Si</th> <th>Mn</th> <th>Al</th> <th>Fe</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.19</td> <td>0.014</td> <td>0.006</td> <td>0.37</td> <td>0.74</td> <td>0.06</td> <td>bal.</td> </tr> </tbody> </table>	C	P	S	Si	Mn	Al	Fe	0.19	0.014	0.006	0.37	0.74	0.06	bal.														
C	P	S	Si	Mn	Al	Fe																							
0.19	0.014	0.006	0.37	0.74	0.06	bal.																							
2.5 試験条件																													
(1) 定電位法																													
• Böttstein water, Säckingen water																													
• 80°C																													
(2) 動電位法																													
	Table 4. Test solutions for potentiodynamic polarization.																												
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>$\mu\text{g/g}$</th> <th>$\text{Cl}^- = 0$</th> <th>$\text{Cl}^- = 800$</th> <th>$\text{Cl}^- = 8000$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H₂O deionized*</td> <td></td> <td>50°C</td> <td>50°C</td> </tr> <tr> <td>Carbonate buffer</td> <td>50°C</td> <td>50°C</td> <td>50°C</td> </tr> <tr> <td>Carbonate buffer +SO₄²⁻ = 900 $\mu\text{g/g}$</td> <td>50°C</td> <td>50&80°C</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Calcium hydroxide</td> <td>50°C</td> <td>50°C</td> <td>80°C</td> </tr> <tr> <td>Calcium hydroxide +SO₄²⁻ = 900 $\mu\text{g/g}$</td> <td>50°C</td> <td>50&80°C</td> <td>50°C</td> </tr> <tr> <td>Calcium hydroxide +SO₄²⁻ = 2000 $\mu\text{g/g}$</td> <td></td> <td>50°C</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	$\mu\text{g/g}$	$\text{Cl}^- = 0$	$\text{Cl}^- = 800$	$\text{Cl}^- = 8000$	H ₂ O deionized*		50°C	50°C	Carbonate buffer	50°C	50°C	50°C	Carbonate buffer +SO ₄ ²⁻ = 900 $\mu\text{g/g}$	50°C	50&80°C		Calcium hydroxide	50°C	50°C	80°C	Calcium hydroxide +SO ₄ ²⁻ = 900 $\mu\text{g/g}$	50°C	50&80°C	50°C	Calcium hydroxide +SO ₄ ²⁻ = 2000 $\mu\text{g/g}$		50°C	
$\mu\text{g/g}$	$\text{Cl}^- = 0$	$\text{Cl}^- = 800$	$\text{Cl}^- = 8000$																										
H ₂ O deionized*		50°C	50°C																										
Carbonate buffer	50°C	50°C	50°C																										
Carbonate buffer +SO ₄ ²⁻ = 900 $\mu\text{g/g}$	50°C	50&80°C																											
Calcium hydroxide	50°C	50°C	80°C																										
Calcium hydroxide +SO ₄ ²⁻ = 900 $\mu\text{g/g}$	50°C	50&80°C	50°C																										
Calcium hydroxide +SO ₄ ²⁻ = 2000 $\mu\text{g/g}$		50°C																											
	* single pH value.																												
2.6 試験結果																													
2.6.1 定電位法による鑄鋼の実測pH-Eh (地下水中)																													
┌ Böttstein 地下水中の結果 — Fig. 2.2																													
└ Säckingen 地下水中の結果 — Fig. 2.3																													
○ Böttstein 地下水中 : 3種類の腐食形態																													
① 全面腐食 (低pH側)																													
電位が高くなると腐食速度は増加。																													
② 不動態 (高pH, 低Eh)																													
腐食速度は電位に依存せず小さい。																													
③ 孔食 (高pH, 低Eh)																													
• 大きな半球状の孔食発生。																													
• 孔食電位を大きく上回る電位では, 孔食は合体し全面腐食と区別できなくなった。																													
○ Säckingen 地下水中では孔食の発生なし。																													

内	容
2.6.2	<p>動電位法による鋳鋼の実測pH-Eh線図 (Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}溶液中)</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ pH-Eh線図作成のため、下記項目の測定。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 水素発生電位 E_0 ・ 不動態下限電位 E_p (活性化/不動態の境界) ・ 孔食電位 E_{pit} ① 不動態化と炭酸塩の関係 (Fig. 2.5) <ul style="list-style-type: none"> ・ 炭酸塩緩衝溶液中ではCl^-の有無によらず不動態化。 ② 不動態の破壊に対するCl^-の影響 (Fig. 2.6) <ul style="list-style-type: none"> $\text{Cl}^- = 0 \rightarrow 0 \text{ mV(NHE)}$以下では不動態は安定。 $\text{Cl}^- = 800 \mu\text{g/g} \rightarrow$ 孔食発生。 Cl^-が増加すると孔食電位は低下し、不動態化pH領域が高い方へシフト。 ③ SO_4^{2-}の影響 (Fig. 2.7) <ul style="list-style-type: none"> ・ Cl^-やCO_3^{2-}が存在しなくても、SO_4^{2-}により鋼は不動態化し、孔食も発生する。 ・ SO_4^{2-}溶液中にCl^-を添加しても、Cl^-の影響はない。 ④ CO_3^{2-}による不動態化に対するCl^-, SO_4^{2-}の影響 (Fig. 2.8) <ul style="list-style-type: none"> ・ Cl^-, SO_4^{2-}とも孔食を促進。 ⑤ SO_4^{2-}とCO_3^{2-}共存の影響 (Fig. 2.9) <ul style="list-style-type: none"> ・ SO_4^{2-}よりCO_3^{2-}の方が鋼を不動態化させやすい。 ⑥ 温度の影響 (Fig. 2.10, Fig. 2.11) <ul style="list-style-type: none"> ・ 50°Cと80°Cを比較すると、80°Cの方が不動態化領域が広がる。 ○ 活性態最大電流 (I_p), 不動態最小電流 (I_{pass}) の測定 (Table 5) <ul style="list-style-type: none"> pHが低下すると、I_pは急激に増加。 \rightarrow pH低下により不動態化しにくいことを示す。
2.7	<p>考察</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 炭酸塩は炭素鋼を不動態化させる。 <ul style="list-style-type: none"> pHが高くなると不動態は安定し、孔食電位は大きくなる。 ○ Cl^-濃度の増加 ($800 \rightarrow 8000 \mu\text{g/g}$) <ul style="list-style-type: none"> ① 孔食電位は$70 \sim 100 \text{ mV}$低下。 ② 不動態化のpH領域が狭くなる。 <ul style="list-style-type: none"> (不動態化領域 : $\text{pH} 7.8$以上 $\rightarrow 8.6$以上)。 ○ CO_3^{2-}が存在しなくても、SO_4^{2-}により不動態化し、この不動態はCl^-に影響されない。 (処分場にはCO_3^{2-}が存在するのでこの現象は考慮しなくてもよいと考えられる。) ○ 炭酸塩溶液中の不動態皮膜は、$-400 \sim -600 \text{ mV(NHE)}$で形成する$\text{Fe}(\text{OH})_2$の上に$\text{FeCO}_3$が生じたものと推定される ($50^\circ\text{C}$)。 <ul style="list-style-type: none"> 50°Cと80°Cでは、I_pやI_{pass}が異なる。これは不動態のメカニズムが変わったことが考

内	容
	<p>えられ、不動態皮膜としてFe_3O_4が形成している可能性があげられる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 不動態形成及び孔食発生に対しては、Cl^-、CO_3^{2-}、pHの影響が大きい。 <ul style="list-style-type: none"> ① pH …… 高pHは絶対に避けるべきである。 ② Cl^- …… 高濃度のCl^-は必ずしも有害ではない。 (Cl^-は不動態化した炭素鋼の孔食を促進させるが、不動態化を防げる。) ○ 孔食が発生するためには、炭素鋼の電位が孔食電位より大きくなる必要がある。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 酸化剤がなければ炭素鋼の電位は低く、(水素発生電位程度)、不動態化したとしても孔食は生じない。 ・ 処分開始直後には酸素が存在。 <ul style="list-style-type: none"> ① 活性態であれば、全面腐食が支配的。 ② 不動態であれば、電位が高くなり孔食が発生する可能性がある。 ・ 処分開始直後の酸素が存在する期間は、オーバーパックは80℃以上と考えられるので、80℃以上での活性態/不動態に関するデータをとる必要がある。
	<h3>3 浸漬試験</h3> <ul style="list-style-type: none"> ○ 鋳鋼、球状黒鉛鋳鉄、銅、Ti-Codel2の浸漬試験を実施。 <ul style="list-style-type: none"> → 結果の一部はPart IIの報告書に記載。これまでの試験で、銅、Ti-Codel2については、長期間の試験はそれ程重要でないことがわかった。 ○ 鋳鋼、球状黒鉛鋳鉄は試験を継続。 (銅については脱気Böttstein water中でのみ実施)。
	<h3>3.2 実験</h3> <h4>3.2.1 方法</h4> <ul style="list-style-type: none"> ○ 詳細はPart IIに記載。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 流水試験 (0.7~0.8 l/h) ・ 温度 : 80, 140℃ ・ DO : 0.1 μg/g ($N_2 + 0.27\text{vol}\%O_2$吹込) 0.002 μg/g (工業用純N_2 吹込) ・ 供試材 <ul style="list-style-type: none"> 鋳鋼 …… GS40 球状黒鉛鋳鉄 …… GGG40 銅 …… リン脱酸銅 (純銅の一種, P=0.007%) ・ 試験片寸法 : 30×20×2 mm ・ N数 : 6個 <ul style="list-style-type: none"> (重量減測定 : 4個) (断面観察 : 1個) (予備 : 1個)

内	容																																															
<p>(4個の試験片の重量減のばらつきは、多くの場合±20%以内)</p>																																																
<ul style="list-style-type: none"> • 地下水 : <ul style="list-style-type: none"> □ Böttstein water □ Säckingen water ○ $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$の反応を仮定すると、 DO <ul style="list-style-type: none"> □ 0.1 $\mu g/g$での最大腐食速度 : 40 $\mu m/y$ □ 0.002 $\mu g/g$ " : 1 $\mu m/y$以下 																																																
<p>3.2.2 結果</p>																																																
<ul style="list-style-type: none"> ○ 鋳鋼 (GS40), 球状黒鉛鋳鉄 (GGG40) : <ul style="list-style-type: none"> □ Table 7 a (80°C) □ Table 7 b (140°C) ○ 純銅 : Table 8 																																																
<p>Table 8. Results of immersion tests on copper.</p>																																																
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Medium</th> <th style="text-align: center;">Temp. °C</th> <th style="text-align: center;">Exposure time h</th> <th style="text-align: center;">Rate $\mu m/a$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Böttstein (2), oxygen free</td> <td style="text-align: center;">80</td> <td style="text-align: center;">812</td> <td style="text-align: center;">7.0</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">80</td> <td style="text-align: center;">1272</td> <td style="text-align: center;">10.7</td> </tr> </tbody> </table>		Medium	Temp. °C	Exposure time h	Rate $\mu m/a$	Böttstein (2), oxygen free	80	812	7.0		80	1272	10.7																																			
Medium	Temp. °C	Exposure time h	Rate $\mu m/a$																																													
Böttstein (2), oxygen free	80	812	7.0																																													
	80	1272	10.7																																													
<ul style="list-style-type: none"> • 顕著な孔食は発生していない。 • 試験片断面の最も高い部分と低い部分の差は、平均腐食量より小さい。 																																																
<p>3.2.3 考察</p>																																																
<p>(材質) (Table 9)</p>																																																
<ul style="list-style-type: none"> • 腐食速度が小さい (20 $\mu m/y$以下) 条件では、GS40の方がGGG40より腐食速度が小さくなる傾向があるが、大きな差はない。 																																																
<p>Table 9. Effect of material on corrosion rate.</p>																																																
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2" style="text-align: left;">Medium</th> <th rowspan="2" style="text-align: center;">Temp. °C</th> <th rowspan="2" style="text-align: center;">O₂ $\mu g/g$</th> <th colspan="2" style="text-align: center;">Corrosion rate ($\mu m/a$)</th> </tr> <tr> <th style="text-align: center;">GS 40</th> <th style="text-align: center;">GGG 40</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Säckingen</td> <td style="text-align: center;">80</td> <td style="text-align: center;">0.002</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">6</td> </tr> <tr> <td>Böttstein (2)</td> <td style="text-align: center;">80</td> <td style="text-align: center;">0.002</td> <td style="text-align: center;">10</td> <td style="text-align: center;">5</td> </tr> <tr> <td>Säckingen</td> <td style="text-align: center;">80</td> <td style="text-align: center;">0.1</td> <td style="text-align: center;">7</td> <td style="text-align: center;">18</td> </tr> <tr> <td>Böttstein (2)</td> <td style="text-align: center;">80</td> <td style="text-align: center;">0.1</td> <td style="text-align: center;">60</td> <td style="text-align: center;">68</td> </tr> <tr> <td>Säckingen</td> <td style="text-align: center;">140</td> <td style="text-align: center;">0.002</td> <td style="text-align: center;">4</td> <td style="text-align: center;">14</td> </tr> <tr> <td>Böttstein (2)</td> <td style="text-align: center;">140</td> <td style="text-align: center;">0.002</td> <td style="text-align: center;">18</td> <td style="text-align: center;">17</td> </tr> <tr> <td>Säckingen</td> <td style="text-align: center;">140</td> <td style="text-align: center;">0.1</td> <td style="text-align: center;">2</td> <td style="text-align: center;">12</td> </tr> <tr> <td>Böttstein (2)</td> <td style="text-align: center;">140</td> <td style="text-align: center;">0.1</td> <td style="text-align: center;">31</td> <td style="text-align: center;">34</td> </tr> </tbody> </table>		Medium	Temp. °C	O ₂ $\mu g/g$	Corrosion rate ($\mu m/a$)		GS 40	GGG 40	Säckingen	80	0.002	5	6	Böttstein (2)	80	0.002	10	5	Säckingen	80	0.1	7	18	Böttstein (2)	80	0.1	60	68	Säckingen	140	0.002	4	14	Böttstein (2)	140	0.002	18	17	Säckingen	140	0.1	2	12	Böttstein (2)	140	0.1	31	34
Medium	Temp. °C				O ₂ $\mu g/g$	Corrosion rate ($\mu m/a$)																																										
		GS 40	GGG 40																																													
Säckingen	80	0.002	5	6																																												
Böttstein (2)	80	0.002	10	5																																												
Säckingen	80	0.1	7	18																																												
Böttstein (2)	80	0.1	60	68																																												
Säckingen	140	0.002	4	14																																												
Böttstein (2)	140	0.002	18	17																																												
Säckingen	140	0.1	2	12																																												
Böttstein (2)	140	0.1	31	34																																												

Table 7a. Results of immersion tests on GS 40 and GGG 40 in both reference waters at 80°C.

Material	Medium	Temp. °C	Exposure time h	Rate $\mu\text{m/a}$
GS 40	Böttstein (2), oxygen free	80	0 - 643	42
			0 - 2160	14
			0 - 6170	10
GGG 40	Böttstein (2), oxygen free	80	0 - 812	11
			0 - 2280	24
			0 - 6170	5
GS 40	Säckingen, oxygen free	80	0 - 767	30
			0 - 2163	16
			0 - 6170	5
GGG 40	Säckingen, oxygen free	80	0 - 812	16
			0 - 2280	8
			0 - 6170	6
GS 40	Böttstein (2), 0.1 $\mu\text{g/g}$ O ₂	80	0 - 812	24
			0 - 2160	52
			0 - 6744	60
GGG 40	Böttstein (2), 0.1 $\mu\text{g/g}$ O ₂	80	0 - 812	25
			0 - 2160	67
			0 - 6744	68
GS 40	Säckingen, 0.1 $\mu\text{g/g}$ O ₂	80	0 - 504	86
			0 - 1440	34
			0 - 2280	7
GGG 40	Säckingen, 0.1 $\mu\text{g/g}$ O ₂	80	0 - 812	45
			0 - 2160	30
			0 - 6744	18

Table 7b. Results of immersion tests on GS 40 and GGG 40 in both reference waters at 140°C.

Material	Medium	Temp. °C	Exposure time h	Rate μm/a
GS 40	Böttstein (2), oxygen free	140	0 - 1008	50
			0 - 2520	26
			0 - 6170	18
GGG 40	Böttstein (2), oxygen free	140	0 - 1008	38
			0 - 2280	22
			0 - 6170	17
GS 40	Säckingen, oxygen free	140	0 - 770	14
			0 - 2670	7
			0 - 6170	4
GGG 40	Säckingen, oxygen free	140	0 - 1008	31
			0 - 2520	20
			0 - 6972	14
GS 40	Böttstein (2), 0.1 μg/g O ₂	140	0 - 1008	55
			0 - 2520	34
			0 - 6170	31
GGG 40	Böttstein (2), 0.1 μg/g O ₂	140	0 - 1008	33
			0 - 2520	33
			0 - 6972	34
GS 40	Säckingen, 0.1 μg/g O ₂	140	0 - 700	11
			0 - 3200	6
			0 - 6020	2
GGG 40	Säckingen, 0.1 μg/g O ₂	140	0 - 700	37
			0 - 2920	15
			0 - 6500	12

内	容																						
<p>〔温度, 塩濃度, 溶存酸素濃度〕 (Table 10~Table 12)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 塩濃度] 大きい方が腐食速度は大きい。 溶存酸素濃度] • 温度 → 腐食速度に及ぼす影響は小さい。 DO [0.1 μg/g : 140°Cの方が腐食速度は小さい。] 0.002 μg/g : 140°Cの方が腐食速度はやや大きい。 <p>〔地下水〕</p> <ul style="list-style-type: none"> • 酸素濃度が比較的高い場合 <ul style="list-style-type: none"> [Böttstein water : 腐食は酸素の供給律速。 Säckingen water : 酸素の供給律速ではない。 • 酸素が存在しない場合 <ul style="list-style-type: none"> 腐食速度は2つの地下水でほぼ同じ ○ 6000時間での平均腐食速度は, 80°C, 140°Cとも20 μm/y程度であった。 ○ 処分場の酸素量には限りがあるので, DO : 0.1 μg/gのデータは直接的には重要ではない。 ○ 重要なのは, 酸素がある場合及びない場合で局部腐食の発生有無を確認することである。 																							
<p>Table 10. Effect of oxygen level on the corrosion of iron base materials in the reference waters.</p> <table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Medium</th> <th rowspan="2">Temp. °C</th> <th colspan="2">Corrosion rate (μm/a)</th> </tr> <tr> <th>0.002</th> <th>0.1 (μg/g O₂)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Säckingen</td> <td>80</td> <td>6</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>Böttstein (2)</td> <td>80</td> <td>8</td> <td>64</td> </tr> <tr> <td>Säckingen</td> <td>140</td> <td>9</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Böttstein (2)</td> <td>140</td> <td>18</td> <td>33</td> </tr> </tbody> </table>		Medium	Temp. °C	Corrosion rate (μm/a)		0.002	0.1 (μg/g O ₂)	Säckingen	80	6	12	Böttstein (2)	80	8	64	Säckingen	140	9	7	Böttstein (2)	140	18	33
Medium	Temp. °C			Corrosion rate (μm/a)																			
		0.002	0.1 (μg/g O ₂)																				
Säckingen	80	6	12																				
Böttstein (2)	80	8	64																				
Säckingen	140	9	7																				
Böttstein (2)	140	18	33																				
<p>Table 11. Effect of groundwater salinity on the corrosion rate. Böttstein water has a 3 - 4 times higher salt content than Säckingen water.</p> <table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Temp. °C</th> <th rowspan="2">Oxygen level μg/g</th> <th colspan="2">Corrosion rate (μm/a)</th> </tr> <tr> <th>Säckingen</th> <th>Böttstein (2)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>80</td> <td>0.002</td> <td>6</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>80</td> <td>0.1</td> <td>13</td> <td>64</td> </tr> <tr> <td>140</td> <td>0.002</td> <td>9</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>140</td> <td>0.1</td> <td>7</td> <td>33</td> </tr> </tbody> </table>		Temp. °C	Oxygen level μg/g	Corrosion rate (μm/a)		Säckingen	Böttstein (2)	80	0.002	6	8	80	0.1	13	64	140	0.002	9	18	140	0.1	7	33
Temp. °C	Oxygen level μg/g			Corrosion rate (μm/a)																			
		Säckingen	Böttstein (2)																				
80	0.002	6	8																				
80	0.1	13	64																				
140	0.002	9	18																				
140	0.1	7	33																				
<p>Table 12. Effect of temperature on the corrosion rate.</p> <table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Medium</th> <th rowspan="2">Oxygen level μg/g</th> <th colspan="2">Corrosion rate (μm/a)</th> </tr> <tr> <th>80</th> <th>140 (°C)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Säckingen</td> <td>0.002</td> <td>6</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>Böttstein (2)</td> <td>0.002</td> <td>8</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>Säckingen</td> <td>0.1</td> <td>13</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Böttstein (2)</td> <td>0.1</td> <td>64</td> <td>34</td> </tr> </tbody> </table>		Medium	Oxygen level μg/g	Corrosion rate (μm/a)		80	140 (°C)	Säckingen	0.002	6	9	Böttstein (2)	0.002	8	18	Säckingen	0.1	13	7	Böttstein (2)	0.1	64	34
Medium	Oxygen level μg/g			Corrosion rate (μm/a)																			
		80	140 (°C)																				
Säckingen	0.002	6	9																				
Böttstein (2)	0.002	8	18																				
Säckingen	0.1	13	7																				
Böttstein (2)	0.1	64	34																				

内	容																																															
<p>4 ベントナイト中の腐食</p>																																																
<p>4.1 序</p> <p> 鑄鋼，球状黒鉛鑄鉄の腐食に及ぼすベントナイトの影響を調べるために，圧縮ベントナイトを用いた試験を実施。</p>																																																
<p>4.2 試験方法及び材料 (詳細はPart II 参照)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 鑄鋼 (GS 40) 10×10×2 mm ・ ベントナイト <ul style="list-style-type: none"> MX-80 55mm φ × 30mmH 密度 <ul style="list-style-type: none"> 1.55~1.6 g/cm³ 1.95~2.0 g/cm³ 水分率 <ul style="list-style-type: none"> 30~32% 20~22% 																																																
<p>4.3 結果</p> <p> Table 13に示す。</p> <p> Table 13. Results of corrosion tests on GS 40 embedded in bentonite.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th rowspan="3">Test period (h)</th> <th rowspan="3">water content (%)</th> <th colspan="4">Corrosion rate (μm/a)</th> </tr> <tr> <th colspan="2">Säckingen</th> <th colspan="2">Böttstein (2)</th> </tr> <tr> <th>80°C</th> <th>140°C</th> <th>80°C</th> <th>140°C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">0 - 816</td> <td>30-32</td> <td>66</td> <td>40</td> <td>68</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>20-22</td> <td>26</td> <td>20</td> <td>24</td> <td>24</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">0 - 2160</td> <td>30-32</td> <td>24</td> <td>14</td> <td>29</td> <td>14</td> </tr> <tr> <td>20-22</td> <td>13</td> <td>8</td> <td>14</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">0 - 6648</td> <td>30-32</td> <td>10</td> <td>13</td> <td>4</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>20-22</td> <td>6</td> <td>5</td> <td>8</td> <td>5</td> </tr> </tbody> </table>		Test period (h)	water content (%)	Corrosion rate (μm/a)				Säckingen		Böttstein (2)		80°C	140°C	80°C	140°C	0 - 816	30-32	66	40	68	40	20-22	26	20	24	24	0 - 2160	30-32	24	14	29	14	20-22	13	8	14	12	0 - 6648	30-32	10	13	4	8	20-22	6	5	8	5
Test period (h)	water content (%)			Corrosion rate (μm/a)																																												
				Säckingen		Böttstein (2)																																										
		80°C	140°C	80°C	140°C																																											
0 - 816	30-32	66	40	68	40																																											
	20-22	26	20	24	24																																											
0 - 2160	30-32	24	14	29	14																																											
	20-22	13	8	14	12																																											
0 - 6648	30-32	10	13	4	8																																											
	20-22	6	5	8	5																																											
<p>4.4 考察</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 含水率の大きい方が腐食速度は大きい。 この理由は以下の通りと考えられる。 ① 圧縮後のベントナイトの空隙率は， <ul style="list-style-type: none"> 含水率 <ul style="list-style-type: none"> 30~32%のもの : 22% 20~22%のもの : 12% → 空隙率が大きい方が酸素量は多い。 ② したがって酸素が消費された後は，腐食速度に及ぼすベントナイトの含水率の影響は小さいと考えられる。 <p> Table 14 → ベントナイト共存系及び無酸素地下水中での腐食速度の比較 (試験時間6000 h 以上)</p>																																																

内	容				
<ul style="list-style-type: none"> ○ 長時間での腐食速度 <ul style="list-style-type: none"> ① ベントナイト中 脱気地下水中 } 両者に差はない。 ② ベントナイト中の含水率は腐食速度に影響しない。 					
Table 14. Comparison between corrosion rates from immersion tests and coupons embedded in bentonite.					
Test period (h)	Test method	Corrosion rate ($\mu\text{m/a}$)			
		Säckingen		Böttstein (2)	
		80°C	140°C	80°C	140°C
0 - 6648	Bentonite 20-22% water	6	5	8	5
0 - 6648	Bentonite 30-32% water	10	13	4	8
0 - 6170	Immersion oxygen free	5	4	10	18
<hr/>					
5 まとめ					
① 処分環境下での鑄鋼の均一腐食速度は、最大 $20\mu\text{m/y}$ 以下（浸漬試験の結果）。					
② ベントナイト中での鑄鋼の腐食（地下水中の溶存酸素濃度が $0.1\mu\text{g/g}$ の場合でも）試験では、孔食は生じなかった。 孔食が発生するためには不動態化することが必要であり、 80°C では $\text{pH}9.7$ 以上で不動態化する。Säckingen地下水では 80°C で不動態化しない。					
③ pH が高くなると不動態化するので、 $\text{pH}10$ 以上での炭素鋼の使用は避けるべきである。					
④ 処分開始直後は酸素量が多く、孔食が発生する可能性が高いため、高温での活性態/不動態現象を調べる必要がある。					
⑤ NAGRAの腐食試験はこれからも継続して行う予定である。 （処分環境下での鑄鋼（GS 40）のSCC感受性評価試験は既に着手している。）					

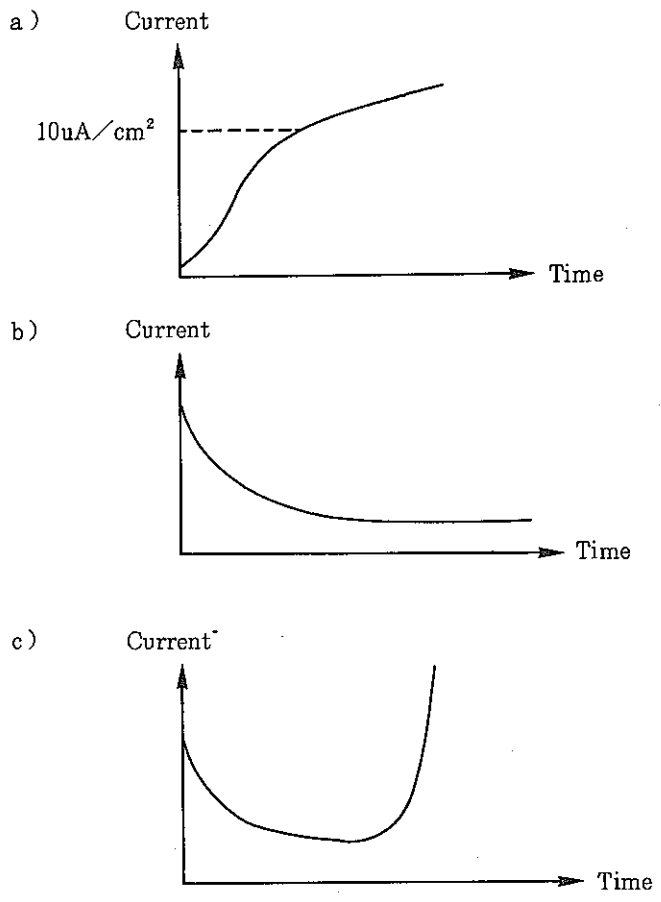


Figure 2.1 Current-time characteristics on potentiostatic polarization.
 a) Active corrosion
 b) Passive behaviour
 c) Pitting

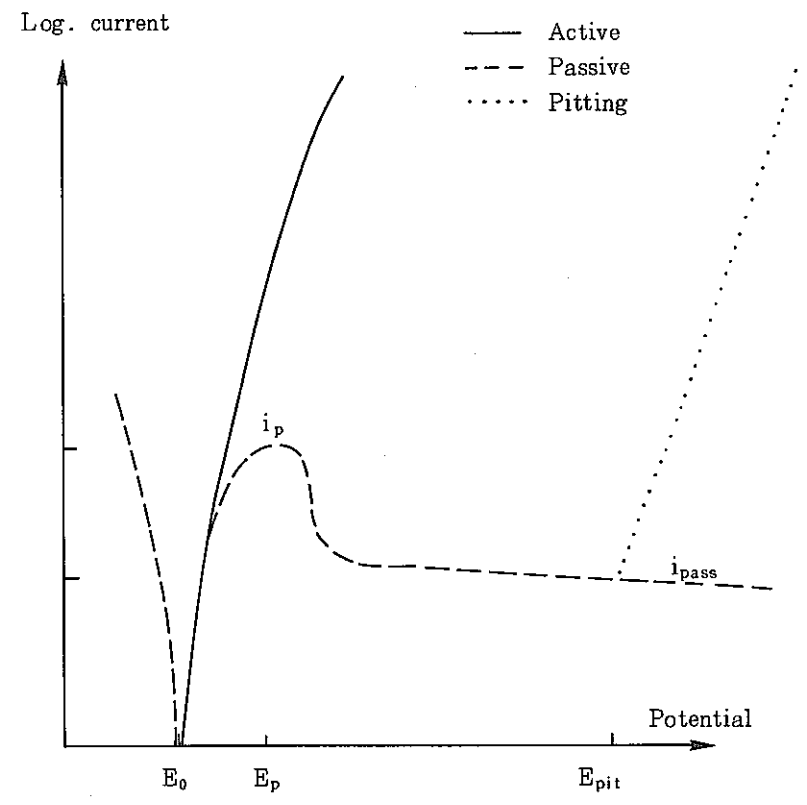


Figure 2.2 Typical potentiodynamic current-potential polarization curves.
 Peak current i_p
 Passive current i_{pass}
 Zero current potential E_0
 Peak current potential E_p
 Pitting potential E_{pit}

-104-

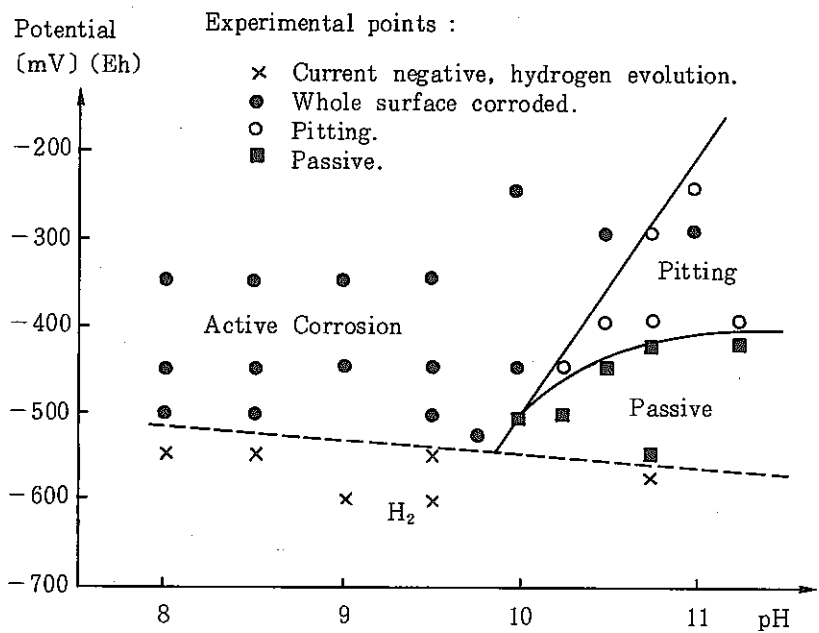


Figure 2.3 Kinetic pH-potential diagram for cast steel GS 40 in Böttstein(2) water at 80°C

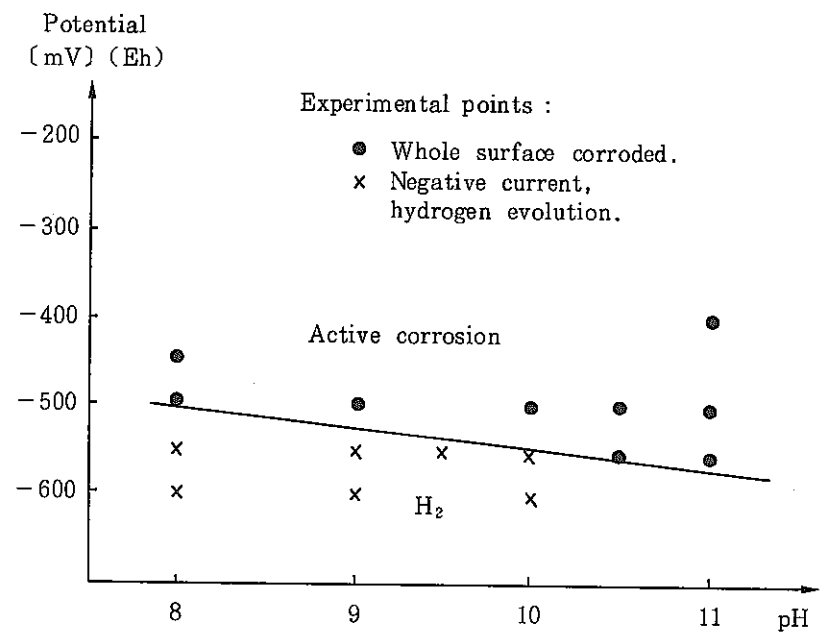


Figure 2.4 Kinetic pH-potential diagram for cast steel GS 40 in Säckingen water at 80°C

題	原文	Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects Part IV	著者	J. P. Simpson
	目次	和文	所属	Sulzer Brothers Ltd. Winterthur
		スイスにおける高レベル廃棄物処分のためのオーバーバック材料に関する研究 Part IV	出典	NAGRA Technical Bericht 89-19 (1989)
要 旨				備 考
<ul style="list-style-type: none"> ○ スイスにおける高レベル廃棄物の処分概念の一つは、北部スイスの結晶質岩1000～1500mの深度に処分することである。 <ul style="list-style-type: none"> → 容器には、少なくとも1000y以上の健全性が要求される。 ○ 本レポートは、容器候補材料に対する評価として4番目で最新のものである。 <ul style="list-style-type: none"> ・4種類の候補材料をPart Iで選定。 鋳鋼、球状黒鉛鋳鉄、銅、Ti-Code12 ○ 銅と鋳鋼を技術的観点から選定。 銅採用のデータベースは十分有るため、鋳鋼を主体に実験を実施。 ○ これまでのレポートでは、予想される地下水組成で鋳鋼の全面/局部腐食が許容範囲にあることを確認した。 <ul style="list-style-type: none"> → 長期の腐食速度は20μm/y以下であり、腐食の局存化、孔食は生じない。 ○ 本レポートは、SCCと水の還元による水素の発生を扱う。 水素ガスは、拡散による放出に比べ生成量の方が大きければ、生じた気泡が圧力上昇またはニアフィールドの移行プロセスを変える可能性がある。 ○ 予亀裂試験片による実験では、予想される条件ではSCCの感受性はなかった。 <ul style="list-style-type: none"> ・DCB試験片でも、80, 140$^{\circ}$C, 16-24ヶ月、酸化/還元条件でクラックの進展はみられなかった。→クラックの進展速度は0.1 mm/y以下あるいは潜伏期間が長い。 ・CERT試験は、不純物のSCCへの影響が有ることがわかった。 ○ 銅は、50$^{\circ}$Cでは熱力学的に予想されるように水素の発生はなかった。 ○ 水素は還元条件下で鋼の腐食により発生する。 <ul style="list-style-type: none"> ・水素の定常発生速度は2.5ml(NTP)/m²h, at 50$^{\circ}$Cであり、これは7μm/yの腐食速度に相当する(25, 80$^{\circ}$Cではより低い)。 ・ベントナイトスラリー(希釈)中の方が高い値を示した。 ・水素発生速度は、Cl濃度(0-8000mg/l)には依存しないが、pHに対しては、pHが7から10に増加すると1/10に低下した。 ○ 本レポートは、銅、鋳鋼とも容器材料として適すると結論づける。 <ul style="list-style-type: none"> ・但し、腐食挙動は、特に酸化条件では地下水組成、温度に敏感であるため、サイトが特定された場合、詳細な調査が必要である。 				

内	容
<p><u>1 序</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ HLW処分の概念 <ul style="list-style-type: none"> ・ 北部スイスの安定な花崗岩中約1,200mに処分場を建設 ・ 人工バリアは、ガラス固化体、耐食性容器、埋戻し材である。 ○ 本レポートは、容器材料の選定と評価に関する研究であり、4番目で最新のものである。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 設計基準は次の通り（Part I : NTB 83-05）。 <ul style="list-style-type: none"> i) 期待される寿命は1000y以上。 ii) 塩化物を含む花崗岩地下水。 iii) 初期温度約140℃ → 1000y後は約55℃。 iv) 閉鎖後数年を除けば還元条件。 ○ 候補材料。 <ul style="list-style-type: none"> i) 鉄又は鋼（非合金又は低合金鋼） ii) 銅 iii) Ti又はTi合金 iv) Ni-Cr-Mo合金 v) Al₂O₃ ・ 上記材料は、地下水に対する耐食性から選定し、これに加え、製造技術などの観点から、i), ii), iii)の材料を詳細調査の対象とした。 ・ Project Gewähr等の評価では最終的に次の材料を選定。 <ul style="list-style-type: none"> ┌ 鋳鋼製厚肉コンテナ：ガラス固化体 └ 銅 : 使用済燃料 ○ Project Gewährでの評価。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 銅：耐食性は十分であり、フィージビリティスタディの段階では追加調査不要。 ・ 鉄：適用性はあるが、設計の最適化と寿命予測の精度向上が必要。 ○ 地下水組成（候補となる岩盤）との関係。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 銅と鋳鋼は、地下水組成の影響の少ないことが選定理由の1つ。 ・ 局部腐食に対する地下水組成の影響は、Part III (NTB 86-25)で評価した。 ○ 既レポート（Part I～Part III） <ul style="list-style-type: none"> ・ 全面腐食速度は十分低く、1000yの寿命があること、および2つの模擬地下水では孔食は生じないことを明確にした。 ○ 本レポート（Part IV） <ul style="list-style-type: none"> ・ SCCに関する調査 ・ 水との反応で発生する水素に関する調査。 <ul style="list-style-type: none"> → 拡散による放出よりも生成速度が速い場合、圧力上昇、又はニアフィールドの移行プロセスに変化が生じ、安全解析上重要なファクタとなる。 	

内	容								
<p><u>2 模擬地下水及び塩化物溶液中の水素発生型腐食</u></p>									
<p>2.1 序</p>									
<ul style="list-style-type: none"> ○ 腐食メカニズム (Project Gewährのシナリオ) <ul style="list-style-type: none"> ・ 処分場の埋戻し後、オーバーパックは地下水で飽和したベントナイトに囲まれる。 ・ 処分場に持ち込まれた酸素は、容器の腐食により消費され、その後は還元環境で腐食が継続する。 ・ 硫化物のない還元環境では鉄の反応は次の通り。 $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \quad (1)$ $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \quad (2)$ ・ 発生する水素の平衡圧力は、反応(1)で約100atm、反応(2)で約500atm (25℃)。 ・ スイスの処分条件では、反応(2)が主体と考えられ、温度との関係は次の通り。(NTB85-35) <table style="margin-left: 20px;"> <tr><td>25℃</td><td>516atm</td></tr> <tr><td>55℃</td><td>618atm</td></tr> <tr><td>80℃</td><td>699atm</td></tr> <tr><td>120℃</td><td>819atm</td></tr> </table> <ul style="list-style-type: none"> → これらの値は、静水圧120atmよりも十分高い。 ○ 水素の生成と放出。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 腐食により生成した水素は拡散で放出される。 <ul style="list-style-type: none"> → 拡散による水素の放出速度は、0.03～0.8 μm/yの腐食速度に相当。(NTB85-35) ・ 容器の設計 (Part I～Part III) では、腐食速度は20 μm/y → 10 μm/yになると予測した。 <ul style="list-style-type: none"> → 水素による圧力上昇の可能性。 ・ 水素ベントナイト中のパーコレーション現象による放出の可能性。(NTB85-35) ・ 水素の影響評価のために、より詳細な発生速度評価が必要。 ○ 水素の発生速度の測定。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 模擬地下水と緩衝NaCl溶液を対象。 <ul style="list-style-type: none"> → Cl濃度、pH、温度をパラメータとした。 ・ 鋳鋼はNTB 86-24、銅は「文献10」が詳細なデータ有り。 		25℃	516atm	55℃	618atm	80℃	699atm	120℃	819atm
25℃	516atm								
55℃	618atm								
80℃	699atm								
120℃	819atm								
<p>2.2 実験：炭素鋼</p>									
<p>2.2.1 測定方法</p>									
<ul style="list-style-type: none"> ○ 装置 (図-1) <ul style="list-style-type: none"> ・ 試験片は脱気溶液の入ったフラスコ (3個) にセットされ恒温水槽に浸漬。 ・ N₂ガス (洗びん内でバブリング) を、フラスコ内の溶液上部を通気 (バブリングはしない) させ、腐食により発生したガスを同伴する。 <ul style="list-style-type: none"> → ガスは乾燥後、ガスクロマトグラフで分析。 ・ ガスクロマトグラフは10-100ppmの範囲で校正され、精度は±1 ppm。 <ul style="list-style-type: none"> → 検出限界は < 1 ppmで、1-10ppmは半定量。 									

内	容
<ul style="list-style-type: none"> ○ 水素の生成速度N $N = G \cdot T / F \quad (\text{ml-H}_2 / \text{m}^2 \cdot \text{h})$ ここで G : ガス中の水素のvol割合 T : キャリアガス流速 (ml/h) F : 試験片表面積 (m²) ○ 試験条件 (標準) (NTB 86-24) <ul style="list-style-type: none"> ・ ガス流量 100ml/h ・ 表面積 78cm² } 水素の検出限界 0.013ml-H₂/m²·h → 腐食速度 0.036 μm/yに相当 (Fe (II) として)。 ・ 最小測定時間 380h (検出されない場合)。 	
2.2.2 材質	
<ul style="list-style-type: none"> ・ キャリアガス : 99.999%N₂ (O₂ < 2ppm, H₂ < 1ppm, H₂O < 2ppm) ・ 試験片 : 低炭素鋼, DIN 1.0333 (C 0.1%, Mn 0.3%, Si 0.1%) 50×24×1.5mm #1000研磨, アルコール/アセトン脱脂 	
2.2.3 溶液	
<ul style="list-style-type: none"> ○ シリーズ1 <ul style="list-style-type: none"> ・ 2つの溶液 : Böttstein地下水とSäckingen地下水 組成はTable 1。 ○ シリーズ2 <ul style="list-style-type: none"> ・ NaCl溶液 : Cl⁻濃度 0, 80, 800, 8,000mg/ℓ ・ 非緩衝性 (pH 7) と緩衝性 (炭酸塩, pH 8.5/10)。 ・ 温度 : 50, 80°C ○ シリーズ3 <ul style="list-style-type: none"> ・ Böttstein 地下水とNaCl溶液 りん酸塩 (1,000mg/ℓ, NaHPO₄) ベントナイト (5 wt%Na型ベントナイト)) 添加 	
2.2.4 結果 : 炭素鋼	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 水素発生量 (NTB 86-24) <ul style="list-style-type: none"> ・ シリーズ1.2 : Table 2 ・ シリーズ3 : Table 3) 地下水による差は認められない。 	

内	容
2.2.5 考察：炭素鋼	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 水素発生量 <ul style="list-style-type: none"> ・ 水素発生量から求めた平均腐食量：容器の設計値 20 $\mu\text{m}/\text{y}$ に比べ十分小さい。 ・ pHに依存し、Cl濃度に依存しない (Fig. 2, Fig. 3)。 ○ りん酸塩とベントナイトの影響 (腐食抑制効果) <ul style="list-style-type: none"> ① りん酸塩 <ul style="list-style-type: none"> ・ 還元条件の腐食に顕著な影響なし。 ・ Böttstein地下水では、大部分がCaHPO_4として沈澱。 → 溶存しているPO_4^{3-}は62mg/l (25°C) ② ベントナイト <ul style="list-style-type: none"> ・ 大きな影響あり。 80°C : NaCl溶液で5~8倍, Böttstein地下水で10~20倍となった。 50°C : 2つの溶液とも約3倍となった。 → 現状, 原因不明。 (圧縮ベントナイト中では, 腐食速度の増加はなかった。) 	} (NTB 86-24)
2.3 銅の腐食に伴う水素発生	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 腐食メカニズム <ul style="list-style-type: none"> ① Hultquistの報告 (文献12) <ul style="list-style-type: none"> ・ 25°Cの純水中の水素発生量：$15 \times 10^{-6} \text{g-H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ → 0.96 $\mu\text{m}/\text{y}$に相当。 $(2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2)$ (5) ・ 水素分圧PH_2は0.45barとなる。 ・ 反応式は次の通り。 $2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ (6) ここで$E(\text{Vnhe}) = 0.471 - 0.0591\text{pH}$ at 25°C (7) $\text{H}_2 = 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ (8) ここで$E(\text{Vnhe}) = -0.0591\text{pH} - 0.02951 \log(\text{PH}_2)$ at 25°C (9) → 式(7), (9)から, 水素の平衡分圧は10^{-16}bar。 ・ これに対し, Hultquistは, 反応(5)は不可逆でH_2は蓄積し分圧は上昇するとしている。(NAGRAは否定)。 	
2.3.1 実験	
2.3.1.1 測定方法	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 以下の点を除き, 炭素鋼の場合と同様 	

内	容
2.3.1.2 材質	
<ul style="list-style-type: none"> • 銅 : >99.7%, 0.1mmt。 (Sb<0.005, As<0.002, Pb<0.05, Fe<0.005, Mn<0.005, Ag<0.002, Sn<0.005%) • キャリアガス : 99.999%N₂ (O₂<2 ppm, H₂<1 ppm, H₂O<2 ppm) • 溶液 (Table 4) <ul style="list-style-type: none"> ┌ 人工花崗岩地下水 └ NaCl溶液 • フラスコには, 100mlの溶液で, 試験片は10mm深さに浸漬。 • 実験条件 : Table 5 	
2.4.1 結果	
<ul style="list-style-type: none"> • いずれの条件も水素発生は認められず。 ○ 実験1,2で検出限界向上対策。 <ul style="list-style-type: none"> • 1,008h後にガス停止 → 50h放置。 → 溶液上部のガスを400mlのN₂で置換, 分析。 • 検出限界が10倍向上したが, 水素は検出されず。 ○ 重量変化 (試験片) <ul style="list-style-type: none"> • 溶液A : 50°Cで1 mg, 80°Cで0.5mgの増加。 • 溶液B : 50°Cで0.4mgの減少。 	
2.4.2 考察	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 水素発生量 <ul style="list-style-type: none"> • NaCl溶液 (8000mg-Cl/ℓ), 50°C → <0.037×10⁻⁸g-H₂/m²・h 平均腐食速度<0.0003μm/yに相当。 • Hultquistの報告値 (25°C, 純水) の1/4000の値。 ○ NaCl溶液中の腐食反応 (文献14) $\text{Cu} + 2 \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^- + 2 \text{e}^- \quad (10)$ $E(\text{Vnhe}) = -0.277 + 0.059 \log [\text{CuCl}_2^-] / [\text{Cl}^-]^2 \quad (11)$ <ul style="list-style-type: none"> • カソード反応はCl⁻がない場合と同じ。 $\text{H}_2 = 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \quad (12)$ • 水素の平衡分圧 銅の溶解度をCuCl₂⁻として10⁻³mol/ℓとすると, 反応(9), (11)から10⁻¹³barのオーダーとなる。 → 検出限界以下。 • 塩化物錯塩の形成が重要。 ○ 重量変化からの考察 <ul style="list-style-type: none"> • 溶液Aの場合の重量増 (50°C) 	

内	容
	<p>反応(10)でCu₂Oが形成されるとすれば0.125mgの水素発生。</p> <p>→ 発生速度としては、$0.5 \times 10^{-6} \text{g-H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$に相当。 (ガスクロマトグラフで検出可)。</p> <p>→ 重量増は、初期にセルに残留した酸素と反応したものの。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 溶液Bの場合の重量減 (50°C) 水素の発生速度としては$0.05 \times 10^{-6} \text{g-H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$に相当。 ○ まとめ <ul style="list-style-type: none"> ・ Hultquistの結果とは異なる。 ・ 希薄塩化物溶液では、腐食による水素発生は検出されず、これは水は銅の酸化剤にならないという熱力学データを支持する。
<h3>3 応力腐食割れ (SCC)</h3>	
<h4>3.1 序</h4> <ul style="list-style-type: none"> ・ 孔食とSCCは、容器を早期に破壊させる可能性のある腐食メカニズムである。 ・ 孔食はProject Gewährで検討済。 ・ 本レポートは、SCCに関する最初の実験結果である。 	
<h4>3.2 実験</h4> <ul style="list-style-type: none"> ○ 実験方法 <ul style="list-style-type: none"> ・ 鋳鋼GS40, Böttstein地下水。 ・ CERT(Constant Extension Rate Testing)法。 SSRT(Slow strain Rate Testing)法とも呼ばれる。 ・ DCB(Double Cantilever Beam)試験片の浸漬試験。 ○ CERT法 <ul style="list-style-type: none"> ・ 定歪速度で引張試験を実施。 → 引張特性(伸び率と圧下量)を中性雰囲気(今回は空気)の値と比較。 ・ CERT法は、SCCの発生可能性をテストするのに適する。 テスト法の詳細は文献17参照。 ○ DCB試験片法 <ul style="list-style-type: none"> ・ このプロジェクトで用いた装置で浸漬試験実施。 ・ 試験片は、鋳鋼GS40で厚さ12mm (Fig.4) ・ K値: 20, $40 \text{MPa}/\text{m}^{1/2}$。 ・ n数は2。 	
<h4>3.3 CERT試験結果</h4> <ul style="list-style-type: none"> ・ 条件 : Böttstein地下水, 80°C, N₂パージ, pH8.3~8.5。 ・ 試験片: GS40, 5mmφ×20t。 	

内	容
	<ul style="list-style-type: none"> ・ 歪速度：$2 \times 10^{-7}/\text{sec}$。 ○ シリーズ1：定電位下。(Table 6) ○ シリーズ2：電位コントロールなし(-450 ~ -500mVnhe)。(Table 6) ○ シリーズ3：電位コントロールなし(-450 ~ -500mVnhe)。 強度の150%迄$1 \times 10^{-8}/\text{sec}$で引張り、その後1,420hホールド。(Table 7)
3.4	考察 (CERT法)
	<ul style="list-style-type: none"> ・ 引張パラメータは伸び率と圧下量であり、空気中の値に対し、100%以下になれば、性能低下したことを示す。
3.4.1	-450~-500mVnheに維持されたCERT試験片 (腐食電位よりも卑な電位)
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 結果 <ul style="list-style-type: none"> ・ 大部分の試験片が90%以下の値。 ・ 2つの試験片で測定値に大きな差有り。 ○ 試験片の品質チェック <ul style="list-style-type: none"> ・ ボイドが多く試験片表面に存在。 → 倍率20倍でチェックし、欠陥のないものについて追試。 (約70%の試験片が不良) ○ クラックの発生について <ul style="list-style-type: none"> ・ 一部の試験片(卑な電位下)に、破壊表面から離れた位置にクラックの発生有り → SCCの可能性を示す。 ・ 但し、空気中においても同様のクラック発生有り。 ・ これから、引張特性の劣化は、SCCではなく、鑄造時の欠陥に起因すると考えられる。 → 鑄造時の空隙や不純物のほうが、溶液組成よりも引張りに対し影響が大きい。 ○ まとめ <ul style="list-style-type: none"> ・ 今回の試験では、Böttstein地下水、80℃でSCCの発生有無については述べられない。 ・ 材料の品質がSCCに及ぼす影響が明らかになった。
3.4.2	-350~-400mVnheに維持されたCERT試験片
	<ul style="list-style-type: none"> ・ 腐食電位よりも貴な電位に維持された条件では、活性溶解を示した。 ・ この条件ではSCCは生じなかった。
3.4.3	腐食電位に維持されたCERT試験片
	<ul style="list-style-type: none"> ・ 腐食電位においては、SCCの感受性はなかった。 ・ 卑な電位では、環境の影響よりも材料の欠陥の影響有り。

内	容
3.5	<p>DCB結果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 試験条件：Table 8 ○ テスト後の評価方法 <ul style="list-style-type: none"> ・ 試験片は、引張試験機でWedgeが無負荷になる迄開かれ、Stress intensityが計算された。 Wedgeが無負荷になった後、液体窒素中で破壊された。 ・ 全ての破壊面が、予亀裂と低温での破壊面との間にSCCの進展有無をチェックするため倍率50倍で観察された。 ・ 長期浸漬試験片は、脱スケール前後にSEMでSCCの進展のチェックが行われた。 ○ Lift-off試験から、クラックの成長があるならば、0.5mm以下であることがわかった。 ・ 還元条件では疲労クラック領域がわかりやすく、酸化条件ではわかりにくい。 ○ SEM観察 <ul style="list-style-type: none"> ・ 40MPa/m^{1/2}の荷重下で最長試験期間の場合にも、SCCによるクラック進展は認められなかった。 ・ SCCは、クラック表面に異なった形態が形成し、これが観察できると考えられる。 ○ GS40の最大クラック成長速度：Table 9. ・ 評価可能なクラック成長 <ul style="list-style-type: none"> 〔 SEM観察 : 0.1mm (還元条件), 0.2mm (酸化条件) Lift-off試験 : 0.5mm
3.6	<p>考察-DCBの結果</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ SCCの3段階進展プロセス <ul style="list-style-type: none"> ・ 機械的クラックの形成。 ・ クラック先端の電気/電気化学的条件が安定した潜伏期間。 ・ クラック進展段階。 ○ DCB試験の問題点 <ul style="list-style-type: none"> ・ 第2段階（潜伏期間）の時間スケールの問題有り。 ・ 純水中、280℃で、潜伏期間37,000hが報告されている（文献20）。 ・ 今回は、クラックの進展相が観察されなかったため、潜伏期の相を区別することができない。 ・ それにもかかわらず、潜伏期間は、還元条件（80, 140℃）では17,000h以上、酸化条件では11,500h異常である。 ○ 本レポートの扱い <ul style="list-style-type: none"> ・ 潜伏期間は、クラックの進展が遅く検出されない相として扱われる（時間0からのゆっくりしたクラック成長と仮定）。 ・ 潜伏期間が寿命に近い、又は超える場合に保守的評価となる。

内	容
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 試験結果の評価 <ul style="list-style-type: none"> ・ 還元条件の最大クラック成長速度は十分小さく、腐食代50mmは十分な値である。 ・ 比較的短い酸化期間と酸化期間では保守的な評価に基づいていることを考えれば、短期間で破壊は生じないと考えられる。 ・ 4年間の試験により、1000年のクラック進展の評価は可能である。 ○ 他の研究例－米国BWIP <ul style="list-style-type: none"> ・ 鍛鋼の予亀裂試験片による試験では、還元条件、約3000mg-Cl/lの地下水中で、150℃、2000h後にクラックの進展はなかった。 ・ Lift-off試験と同様の試験においても、クラックの進展はなかった（感度約0.5mm）。 ○ 他の研究－MagdowskiとSpeidel（文献22） <ul style="list-style-type: none"> ・ GS40, DCB試験片 160℃, 酸化条件, 純水中でクラック成長有り－$1 \sim 3 \times 10^{-10}$m/s, 3～10mm/yに相当。 ・ クラック進展速度は、強度に依存し、低強度材料ではSCCは生じない。 ・ 強度の低下に伴う進展速度の低下は、酸化性の純水中では、高強度材料の方が傾向が明らかである（Fig. 11）。 ・ 酸化性の純水の方が、高塩化物溶液よりも厳しい環境である可能性有り。 → 今回の研究でも最大成長速度は純水中の値よりも低い（Fig. 11）。
4	<p>一般的な考察</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 最近、他の岩盤の検討が開始された。 <ul style="list-style-type: none"> → サイト特有の評価よりも、一般的な腐食挙動評価が主体。 ・ 炭素鋼と銅は、候補材料として残っている。 ○ 炭素鋼の腐食 <ul style="list-style-type: none"> ・ 全面腐食は、水素の発生を除き地下水組成の影響小。 ・ 孔食とSCCが主要な破壊メカニズムとなる。 ・ 孔食, SCCは、地下水組成の変動に敏感。 ○ PartⅢ, PartⅣ <ul style="list-style-type: none"> ・ 孔食は発生せず進展しないことを実証した（PartⅢ） ・ SCCは観察されなかった。（PartⅣ）。 ・ 実験から、潜伏期間の長いSCC, 孔食が生じないことを実証するのは困難。
4.1	<p>孔食</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Marsh他の研究（文献23, 24） <ul style="list-style-type: none"> ・ Swissの条件に近く、炭素鋼の孔食を扱う。 ・ 全面腐食／孔食速度を数字モデルと実験データの組み合わせで評価。 ・ 孔食は、酸化条件で考慮しなければならないが、還元条件では進展しないとした。

内	容
	<ul style="list-style-type: none">・ 酸化条件は125yと仮定。<ul style="list-style-type: none">→ 極値統計解析により、125yで10%が143mmの孔食発生と評価。○ Marsh他の研究は、保守的すぎるが、酸化性期間の重要性を明確にしている。 <p>4.2 SCC</p> <ul style="list-style-type: none">○ 潜伏期間に対する検討<ul style="list-style-type: none">・ James他（文献25）：予めクラックを入れた試験片で疲労試験実施。・ 繰り返し応力は処分場では予想されないが、クラック発生プロセスの加速方法としては妥当。・ 周期に依存しないクラックの進展に対するしきい応力値の存在（James他）<ul style="list-style-type: none">→ 進展速度は、繰り返し応力の周期の減少とともに低下。○ 潜伏期間の影響を避ける方法<ul style="list-style-type: none">・ DCB試験片で疲労試験実施<ul style="list-style-type: none">→ クラック進展が生じたら、静的試験にもどる。・ この条件で、クラック進展速度を測定。 <p>4.3 まとめ</p> <ul style="list-style-type: none">・ 銅と鋳鋼は容器材料として妥当と評価。・ 孔食とSCCは、地下水組成に敏感で、閉鎖直後の酸化性期間に顕著。<ul style="list-style-type: none">→ 今後、この点に注力。

Table 1. Chemical Composition of Böttstein and Säckingen waters

	Säckingen $\mu\text{g/g}$		Böttstein $\mu\text{g/g}$
Na ⁺	900	-1070	4800
K ⁺	75	- 86	54
Mg ⁺⁺	12	- 15	3
Ca ⁺⁺	124	- 158	1100
Cl ⁻	1480	-1820	8100
F ⁻	2.3	- 2.8	3.8
SO ₄ ²⁻	112	- 115	1820

Table 2. Results of hydrogen evolution measurements in reference groundwaters and carbonate buffered chloride solutions. Hydrogen evolution rates at steady state (i.e. hydrogen evolution rate virtually unchanged over last 40 hours of observation). Corrosion rates are calculated from the hydrogen evolution rate assuming oxidation of Fe to Fe(II). Long incubation times are possible, measurable corrosion may occur at pH 10 at longer exposure times.

Medium	Temp. °C	Hydrogen evolution rate $\text{ml. m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	Corr. rate $\mu\text{m. a}^{-1}$
Säckingen	25	0.65	1.8
Säckingen	50	1.3	3.6
Säckingen	80	0.6	1.7
Böttstein	25	0.45	1.3
Böttstein	50	2.5	7.0
Böttstein	80	0.95	2.7
pH 7; 0 ppm Cl ⁻	50	1.0	2.8
pH 7; 80 ppm Cl ⁻	50	1.1	3.0
pH 7; 800 ppm Cl ⁻	50	0.5	1.4
pH 7; 8000 ppm Cl ⁻	50	1.3	3.5
pH 7; 0 ppm Cl ⁻	80	0.35	1.0
pH 7; 80 ppm Cl ⁻	80	1.4	3.9
pH 7; 800 ppm Cl ⁻	80	2.1	5.9
pH 7; 8000 ppm Cl ⁻	80	0.3	0.8
pH 8.5; 0 ppm Cl ⁻	50	0.3	0.8
pH 8.5; 80 ppm Cl ⁻	50	0.3	0.8
pH 8.5; 800 ppm Cl ⁻	50	0.5	1.4
pH 8.5; 8000 ppm Cl ⁻	50	0.5	1.4
pH 8.5; 0 ppm Cl ⁻	80	0.2	0.6
pH 8.5; 80 ppm Cl ⁻	80	0.6	1.7
pH 8.5; 800 ppm Cl ⁻	80	0.2	0.6
pH 8.5; 8000 ppm Cl ⁻	80	1.0	2.8
pH 10; 0 ppm Cl ⁻	50	<0.02	<0.04
pH 10; 80 ppm Cl ⁻	50	<0.02	<0.04
pH 10; 800 ppm Cl ⁻	50	<0.02	<0.04
pH 10; 8000 ppm Cl ⁻	50	<0.02	<0.04
pH 10; 0 ppm Cl ⁻	80	0.2	0.6
pH 10; 80 ppm Cl ⁻	80	1.0	2.8
pH 10; 800 ppm Cl ⁻	80	0.3	0.8
pH 10; 8000 ppm Cl ⁻	80	0.2	0.6

Table 3. Results of Series 3 hydrogen evolution experiments. Measured hydrogen evolution rates at steady state (i.e. virtually constant value over last 40 hours of observation). Long incubation times are possible, measurable corrosion may occur in bi-distilled water at longer observation times.
(B = Böttstein water, Cl^- and PO_4^{3-} in mg/l, Bentonite 5% by weight dry sodium bentonite)

Medium mg/ℓ	Temp °C	H ₂ steady state ml(H ₂)/ml.h	Time h
Säckingen water (B)	50	3.0-3.5	156
Säckingen water (B)	80	0.5-1.0	162
B + 1000 PO_4^{3-}	50	0.5	156
B + 1000 PO_4^{3-}	80	0.5-1.0	162
8000 Cl^- + 1000 PO_4^{3-} pH=7	50	1.0-2.0	134
8000 Cl^- + 1000 PO_4^{3-} pH=7	80	0.5	164
8000 Cl^- + 1000 PO_4^{3-} pH=8.5	50	1.5-2.5	134
8000 Cl^- + 1000 PO_4^{3-} pH=8.5	80	1.5-2.0	164
8000 Cl^- + 1000 PO_4^{3-} pH=10	50	0.8-1.3	195
8000 Cl^- + 1000 PO_4^{3-} pH=10	80	2.0-2.5	160
B + 5% Bentonite pH=8.2	50	1.8-2.3	195
B + 5% Bentonite pH=8.2	80	10.0-13.5	195
8000 Cl^- + 5% Bentonite *	50	1.3-1.8	163
8000 Cl^- + 5% Bentonite *	80	5.5-8.5	182
Bi-distilled water	50	<0.02	163

* pH ca. 8.2

Table 4. Composition of the test solutions.

Test medium	mg/l	Cl^-	$\text{SO}_4^{=}$	F^-	Na^+	K^+	Ca^{++}	Mg^+
A		8100	1820	4	4800	54	1100	3
B		8000	—	—	5408	—	—	—

Table 5. Details of the experiments performed. Hydrogen evolution would be detected by the gas chromatograph if the hydrogen evolution rate from copper exceeds the value given in the last column of the table. The detection limit was calculated using equation (VI) assuming the detection limit for the gas chromatograph to be 1 vol. ppm H₂.

Test	Medium	Temp. °C	Test period h	Area of copper m ²	Gas flow rate l. h ⁻¹	H ₂ detection limit g(H ₂).h ⁻¹ .m ⁻²
1.	A	50	1008	0.24	0.1	0.037. 10 ⁻⁶
2.	B	50	1008	0.24	0.1	0.037. 10 ⁻⁶
3.	A	80	672	0.12	0.1	0.073. 10 ⁻⁶
4.	B	80	672	0.12	0.1	0.073. 10 ⁻⁶

Table 6. Results of CERT tests on GS 40 in synthetic Böttstein water at 80°C under potentiostatic control and at the free corrosion potential.

potential mV n. h. e.	Elong. % (%air)	R of A % (%air)	Comments (#)
Air 80°C	23.3	45	Small secondary "cracks"
	22.3	48	
*	18.7	38	Small secondary "cracks"
*	17.6	32	Small secondary "cracks"
-650	10.4 (46)	21 (45)	Small secondary "cracks"
	20.9 (92)	42 (90)	
-600	18.3 (80)	42 (90)	Large secondary "crack"
	12.5 (55)	26 (56)	Small secondary "cracks"
-550	11.6 (51)	17 (37)	Large secondary "crack"
	21.7 (95)	48 (103)	
-500	10.2 (45)	22 (47)	Small secondary "cracks"
	21.2 (93)	49 (105)	Large secondary "cracks"
-450	14.1 (62)	34 (73)	Small secondary "cracks"
	12.6 (55)	26 (56)	Large secondary "crack"
-400	15.9 (70)	51 (110)	General corrosion
	14.8 (65)	39 (84)	General corrosion
-350	11.4 (50)	61 (131)	General corrosion
	7.9 (35)	56 (120)	General corrosion
Corr Pot	20.0 (88)	48 (101)	
	19.9 (87)	42 (88)	
	18.2 (80)	45 (95)	
	21.6 (95)	45 (95)	
	22.4 (98)	45 (95)	

Secondary cracks are apparent cracks in the specimen away from the fracture site. In most cases these features are not due to stress corrosion but are caused by surface or near surface voids (see text and Figures 5-7).

* See explanation in section 3.4.1.

Table 7. Results of strain and hold stress corrosion cracking testing. Specimens at free corrosion potential, strained at 1×10^{-6} sec $^{-1}$ to ca. 150% yield strength and then held for 1420 hours.

Corr. potential mV n. h. e.	Hold stress N/mm 2	Hold stress % Rp	Result
-405	331	147	No cracking
-410	336	149	No cracking
-417	352	156	No cracking
-411	316	140	No cracking

Table 8. Test conditions and test times for wedge loaded GS 40 DCB specimens.

Medium	Exposure time months
Böttstein + 0.1 mg/l O $_2$	3
Böttstein anaerobic	3
Böttstein + 0.1 mg/l O $_2$	3
Böttstein anaerobic	3
Böttstein + 0.1 mg/l O $_2$	8
Böttstein anaerobic	8
Böttstein + 0.1 mg/l O $_2$	6
Böttstein anaerobic	8
Böttstein + 0.1 mg/l O $_2$	24
Böttstein anaerobic	27
Böttstein + 0.1 mg/l O $_2$	16
Böttstein anaerobic	16

Table 9. Maximum crack growth rates from longest exposure DCB specimens. Assuming either SEM maximum possible crack growths (0.1 mm anaerobic, 0.2 mm aerobic) or lift-off/visual value (0.5 mm).

Medium	Maximum crack growth rate			
	m/sec $^{-1}$	SEM mm/a	Lift-off/visual m/sec $^{-1}$	mm/a
aerated:				
Böttstein 80°C	3.2×10^{-12}	0.1	8.0×10^{-12}	0.25
Böttstein 140°C	4.8×10^{-12}	0.15	12.0×10^{-12}	0.38
anaerobic:				
Böttstein 80°C	1.4×10^{-12}	0.05	7.0×10^{-12}	0.25
Böttstein 140°C	2.4×10^{-12}	0.08	12.0×10^{-12}	0.4

章 節	内 容	備 考								
	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>(1) Nitrogen gas supply (2) Water bottle (3) Specimen flasks (3) (4) Water bath (5) Cold trap (6) Gas chromatograph (7) Gas flow rate meter (8) Output (TI) Thermostat (PI) Pressure reduction (WLD) Detector (INT) Integrator (REC) Recorder</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;"> </div> </div> <p style="text-align: center;">Figure 1 Experimental apparatus (schematic)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 20px;"> <div style="width: 45%;"> <p style="text-align: center;">(ml (°H₂) · m⁻² · h⁻¹)</p> <table border="1" style="margin-top: 10px; width: 100%; border-collapse: collapse;"> <caption>Data for Figure 2</caption> <thead> <tr> <th>pH</th> <th>Average Hydrogen Evolution Rate (ml (°H₂) · m⁻² · h⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>7</td> <td>~1.0</td> </tr> <tr> <td>8.5</td> <td>~0.45</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>~0.15</td> </tr> </tbody> </table> </div> <div style="width: 45%;"> <p>Figure 2 Average and standard deviation of hydrogen evolution rate as a function of pH (excluding transients) for all media and temperatures.</p> </div> </div>	pH	Average Hydrogen Evolution Rate (ml (°H ₂) · m ⁻² · h ⁻¹)	7	~1.0	8.5	~0.45	10	~0.15	
pH	Average Hydrogen Evolution Rate (ml (°H ₂) · m ⁻² · h ⁻¹)									
7	~1.0									
8.5	~0.45									
10	~0.15									

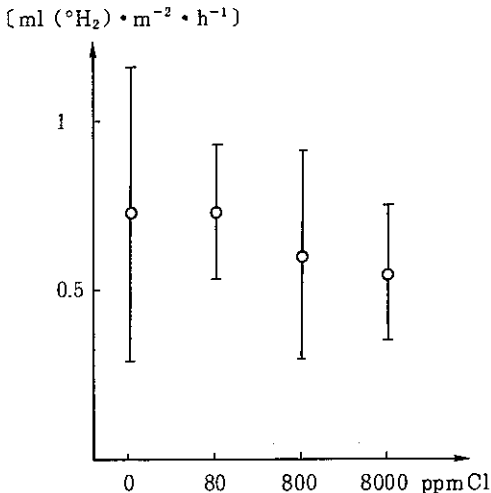
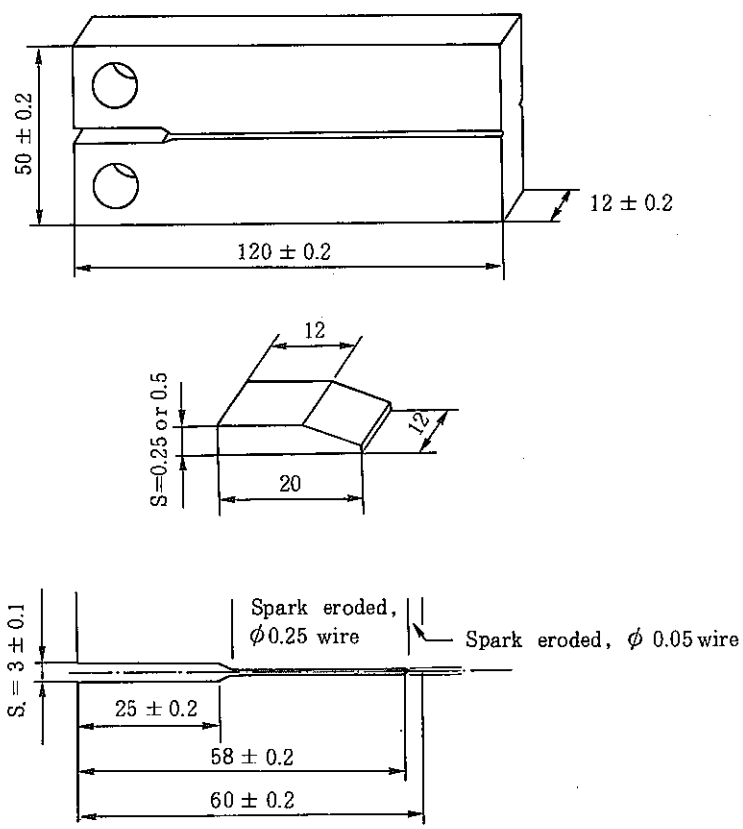
章 節	内 容	備 考
	<p data-bbox="313 712 627 974">Figure 3 Average and standard deviation of hydrogen evolution rate as a function of Cl^- concentration for all media and temperatures.</p>  	

Figure 4 The wedge load DCB specimen.

章 節	内 容	備 考
	<p>Figure 11 is a log-log plot showing the relationship between Yield Strength, $R_{p0.2}$ (MNm^{-2}) on the x-axis (ranging from 0 to 1400) and Stress Corrosion Crack Growth Rate on the y-axis. The left y-axis is in m/S (ranging from 10^{-12} to 10^{-6}), and the right y-axis is in mm/a (ranging from 0.1 to 10^5). The plot includes data for GS 40 at 100°C and 160°C, a scatterband from Ref. /221, and range bars for aerated specimens at 80°C and 140°C. The range bars at the bottom left indicate maximal possible rates where no crack growth was detected.</p>	

Figure 11

Crack growth propagation rate of carbon and low alloy steels in oxygenated pure water at 100 and 160°C as a function of yield strength /22/. The results from this test programme are the range bars the bottom left of the diagram marked 80 and 140°C. These are for aerated specimens: the lower bound of the range bar is according to the SEM estimation, the upper bound from the lift-off / visual examination. The arrow below the bar indicates that these are maximal possible rates, i.e. no crack growth was detected in contrast to the rest of the points.

題 目	原文	Korrosionsverhalten von unlegiertem stahl, stahlguss und gusseisen als endlagerbehalter werkstoff in wasserfuhrendem granitgestein	著 者	E. Heitz
	和 文		所 属	Dechema - Institut
			出 典	NAGRA Technischer Bericht 82-08 (1982)
要 旨				備 考
<p>○ 低合金鋼， 鑄鋼および鑄鉄製オーバーパックについて， 花崗岩地下水での腐食を， 文献調査および著者の経験に基づき検討した。</p> <p>○ 物質移動バリアの存在を仮定し， 腐食速度をモデル計算した。</p> <p>○ 主要な結果は次の通り。</p> <p>① 酸素が存在せず， 保護性皮膜が形成されれば， 水中および土壌中の腐食速度は小さい。</p> <p>② 想定される地下水中で著しい腐食が生じる可能性はある。</p> <p>③ 圧力の腐食に及ぼす影響は小さいが， 温度の影響は大きい。</p> <p>④ 移行， 拡散に対する効果的なバリア（ベントナイト）が存在する場合は， 腐食速度は非常に小さい（10^{-5}mm/y）。</p> <p>⑤ 上記バリア性能が維持されていれば， オーバーパック材の腐食は無視できる。</p>				

題 目	原文	Korrosion und korrosionsschutz von endlager- behaltern aus eisenwerkstoffen unter besonderer berucksichtigung des schweizerrischen endlagerkonzepts	著 者	H. Grafen E. Heitz
	和 文		所 属	DECHEMA (Deutsches gesellschaft fur chemisches apparatewesen)
			出 典	NAGRA Technischer Bericht 84-04 (1984)
要 旨				備 考
<ul style="list-style-type: none"> ○ 低合金の鉄系材料では、物理化学的あるいは化学的条件は、均一腐食、SCC、水素脆化に対してクリティカルな条件とはならない。 ○ 地下水による腐食、土壌腐食および局部腐食は小さいと予想されるが、腐食試験によって確認しなければならない。 ○ 本報告書は、材料工学および設計に関して提案を行い、外側にニッケル合金を溶接したり、セラミックコーティングにより耐食性が向上するなどの検討を行った。 ○ また、溶接技術および品質保証についても記述した。 				

題 目	原 文	Behaltermaterialien für die endlagerung hochradioaktiver abfälle: korrosionschemische aspekte	著 者	R. Grauer
	和 文		所 属	Eidg. Institut für reaktorforschung
			出 典	NAGRA Technischer Bericht 84-19 (1984)
要 旨				備 考
<p>○ 結晶質岩体への処分を考えた場合、オーバーパック材として適当な材料は次の通りである。</p> <p>① 熱力学的に安定な材料（銅など）</p> <p>② 不動態化する材料（チタン，Ni合金など）</p> <p>③ 腐食代を十分にとった鋳鉄または鋳鋼など</p> <p>○ 本書の第一部では、腐食について知識のない場合でもオーバーパックの腐食に関し検討ができるように、腐食科学の概論を記述した。また、腐食挙動の長期外挿の原理についても記述した。</p> <p>○ 第2部では、文献調査結果をまとめ、ナチュラルアナログの研究結果も可能な限り含めた。</p> <p>腐食挙動についても、全面腐食だけではなく、局部腐食，SCC，水素の影響についても記述した。</p> <p>○ オーバーパック候補材として、銅または鋳鉄，鋳鋼を推奨する。今後の研究課題も提案した。</p>				

題 目	原文	Kriechverhalten unlegierter stahlwerkstoffe für endlager-behalter auswertung der literaturangaben	著 者	A. Rosselet
	和 文		所 属	Gebruder Sulzer AG Winterthur
			出 典	NAGRA Technischer Bericht 84-35 (1984)
要 旨				備 考
<p>○ オーバーパックの機械的特性を評価するために、文献により炭素鋼のクリープ挙動を調査した。</p> <p>○ 長期間のデータがないため、140℃以下では1000年間のクリープを予測することはできないが、調査などにより次の結果を得ることができた。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 室温においては、降伏強度以下ではクリープは生じない。 ・ 既存のデータを外挿して設計温度である140℃でのクリープを評価することはできない。 ・ 300℃以上の結果を利用することはできない。 <p>→ クリープの活性化エネルギー（材料のクリープ抵抗）のバラツキの温度依存性が不明のため。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 100 ~ 300℃の範囲における数少ないデータから予測すると、140℃、1000年間のクリープ歪みは1%以下となった。 ・ クリープは、材質の差（鋳鋼や球状黒鉛鋳鉄）よりも機械的特性（降伏強度や引張強度）に依存する。 ・ クリープ速度は、水素の拡散速度や放射線照射により影響を受ける可能性がある。 <p>○ 上記結果から、1%程度のクリープ歪が問題となる場合には長期間のクリープ挙動を試験的に確認する必要がある。その場合は、水素の拡散や放射線照射の影響も調査する必要がある。</p>				

題 目	原文	Some aspects of the use of iron canisters in deep lying repositories for nuclear waste	著者	I. Neretnieks
	和文	深地層処分における鉄製キャニスタの使用	所属	Royal Institute of Technology Stockholm
			出典	NAGRA Technischer Bericht 85-35 (1985)
要 旨				備 考
<ul style="list-style-type: none"> ○ 深地層処分では、圧縮ベントナイト中に鉄製キャニスタを埋設 <ul style="list-style-type: none"> → 水素ガスを発生して腐食。 ○ 平衡圧力（腐食が止まった時）： 500 ~ 1000 atm <ul style="list-style-type: none"> → 岩圧よりも高いため、処分場を破壊する前にガスを放出する必要あり。 ○ 拡散だけの放出では十分ではない。 <ul style="list-style-type: none"> ・ Pushの実験（1984）から、ベントナイト中に大きな孔が水により生じ、ガスが過剰圧になる前に放出される。 ○ Capillary Breaking Layer(CBL) の効果を調査。 <ul style="list-style-type: none"> ・ キャニスタ近傍の薄い層はベントナイトよりも低い吸引圧を有する。 ・ 腐食に伴う水素ガスはこの層から水を押し出す。 ・ ガス/水のインターフェースは、CBL/ベントナイトインターフェースで安定。 ・ ベントナイト中の水は、吸引圧が非常に高いため、大きい孔を除き押し出すことができない。 ・ 鉄と接触する水がない場合、腐食はかなり遅くなる。 ・ 現在はデータの不足により、定常状態の圧力と腐食速度は定量化できないが、水がある場合に比べ数桁低下すると考えられる。 ・ CBL が水を含んでいない限り、キャニスタが貫通しても核種は放出されない。 				

内	容
<p><u>1 Background</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ ベントナイトを通過した水との反応。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 溶存酸素 ・ 水 <div style="margin-left: 20px;"> $\left. \begin{array}{l} \text{溶存酸素} \\ \text{水} \end{array} \right\} \rightarrow \text{腐食}$ <p>水による腐食では水素の発生。 → 拡散又は大きな孔内の流れで放出。</p> </div> ○ 静水圧：50～130bars 岩圧：150～250bars at 500m 350bars at 1,300m <p>(1) ガス圧は岩圧の制限圧を超えるような値になるか。 (2) 水素圧は腐食が熱力学的に生じないレベルに達するか？ (3) 粘土の多孔質構造が水のactivityを減少するか？ 以下の議論は水と鉄との反応のみ（酸素は考えず）。</p> <p><u>2 ベントナイトの特性</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 構造 ・ 層間水 ・ 膨潤圧 ・ 透水性 ・ 通気速度 <p>図-1 にベントナイトバリアの概念。</p> <p><u>3 熱力学的検討</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 還元条件の水中 腐食生成物 <div style="margin-left: 20px;"> $\left. \begin{array}{l} \text{Fe}_3\text{O}_4 \\ \text{Fe}(\text{OH})_2 \end{array} \right\}$ </div> $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ <p>上の2式の平衡定数</p> ○ 25°C, 1 atm 鉄, 腐食生成物の活量は1。 ・ 水素の平衡ファガシティ <div style="margin-left: 20px;"> $\left[\begin{array}{ll} \text{マグネタイト} & 630\sim 705\text{atm} \\ \text{Fe}(\text{OH})_2 & 50\sim 160\text{atm} \end{array} \right.$ <p>→ マグネタイトの反応の方が生じやすい。</p> </div> ・ ファガシティ600-700atmのファガシティ係数 ⇒ 1.3～1.4 ・ 水の活量が1→マグネタイト反応の平衡圧は約400atm。 ○ 圧力の影響, 熱の影響を評価要。 	

内	容
<p>3.1 温度の影響</p> <p>3.2 圧力の影響</p> <p>3.3 活量への圧力の影響</p> <p>3.4 水素ガスのファガシティ</p> <p>3.5 毛管効果</p> <p>3.6 水素の平衡圧</p>	<p>(省略)</p>
<p>4 水素の放出</p>	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 腐食による水素発生 <ul style="list-style-type: none"> └ 拡散 └ 移動速度が遅ければ流れが生じる。 ・ 圧縮飽和ベントナイト中の拡散 <ul style="list-style-type: none"> └ Neretnieks and Skagius('78) └ Eriksen and Jakobsson('82) ・ Pusch('83) <ul style="list-style-type: none"> ⇒ ベントナイト中の溶存ガスの拡散評価。 最近は、どのように通過するか調査('84) ○ H₂(aq)の拡散 ⇒ 0.4 - 3 × 10⁻¹¹ m²/s <ul style="list-style-type: none"> ・ 最も高い値はPuschの実験 <ul style="list-style-type: none"> 圧力は90-100atm ・ 他の研究は1 atm <ul style="list-style-type: none"> 0.4 × 10⁻¹¹ , 1.8 × 10⁻¹¹ m²/s ⇒ 圧縮の差 	
<p>4.1 拡散による放出</p>	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 溶存水素の拡散による放出速度 <ul style="list-style-type: none"> ・ Fickの法則 $N = -D_{H_2} A \frac{dc}{dz}$ ・ 濃度Cと水素圧力の関係は比例関係。 <ul style="list-style-type: none"> Henryの法則 $P = H \cdot X = H \cdot C / C_0$ H : ヘンリー定数 X : 水素のモル分率 t < 100°C ⇒ H = 6 ~ 10 × 10⁴ atm H/C₀ = 1.5 × 10³ 水素濃度 130atm = 0.087kmol/m³ 	

内	容
<ul style="list-style-type: none"> ○ 移送面積A, バリア厚さZ トンネルの形状から評価。 <ul style="list-style-type: none"> ・ キャニスタ 2 mL×0.96mO. D. ・ トンネル 3.7mI. D. ⇒ <ul style="list-style-type: none"> 〔 キャニスタ表面A= 8 m² 〔 ベントナイト厚さ 約1.3m A=10m²とすると D=10⁻¹¹ m²/sであるから N=2.1×10⁻⁴kmol/y ○ マグネタイトの反応 <ul style="list-style-type: none"> ・ 1.58×10⁻⁴kmol/yの腐食に相当 ⇒ 8.9g-鉄/y ・ データのバラツキ±5倍 ⇒ 2~50g-鉄/yの腐食に相当する水素が拡散で放出。 ○ 2g/yは0.032μm/y, 50g/yは0.8μm/yに相当。 ⇒ 予想腐食速度(数10μm/y)とかなり異なる。 水素圧力が岩圧約350atmに達したとしても拡散には充分ではない。 ○ 水素圧力の増加 → 腐食速度の減少。 反応速度は、平衡圧と実際の圧力の差に比例するため。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 最大で反応速度は1/2になる。 ○ 水素の生成速度>拡散放出速度 ⇒ 岩圧より数100atm高くなる。 	
<p>4.2 流れによる放出</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Pusch('84) どの圧力差でベントナイトの孔内の水が出て、流れによるガス移動が始まるか決定する実験。 -結果- ・ ベントナイト膨潤圧の20-90%の過剰圧で流れが始まる。 ・ 移動容量は拡散の10-1,000倍。 ○ 18-450atmの膨潤圧に適用。 <ul style="list-style-type: none"> 〔 高い膨潤圧: 過剰圧は膨潤圧に近い。 〔 低い " (湿密度1,700-1,900kg/m³) 初期膨潤圧と等しいか大きい圧力を加えると流れが始まる。 ・ ガスのブレイクスルーのためのクリティカルな圧力は膨潤圧の数10~90%である。 ○ ガス圧力が膨潤圧よりも大きい場合 ⇒ ベントナイトを圧縮, 膨潤圧がガス圧力と等しくなる迄増加。 → 2つの力がバランス(図-3)。 	

内	容																											
<ul style="list-style-type: none"> ○ クリティカルなブレイクスルー圧力が膨潤圧の20%の場合 <ul style="list-style-type: none"> ・ 膨潤圧P_M160atm → 32atmで流れ始める。 <ul style="list-style-type: none"> ⇒ ガス圧は$P_H + 32 = 162$atm <li style="padding-left: 40px;">ほぼ膨潤圧に等しい。 ○ 膨潤圧$P_M >$ ガス圧力P_G (機械的応力のため) <ul style="list-style-type: none"> ・ 高圧の場合, ベントナイトに作用するガス圧力は ベントナイトを圧縮。→ 膨潤圧に等しくなる。 ・ 膨潤圧P_Mは次の通りになる。 <ul style="list-style-type: none"> $P_G = P_M = P_H / (1 - f_r)$ ・ ここでf_rは流れが始まる膨潤圧の比である。 ・ 下表は静水圧$P_H = 130$atmの場合の f_r vs. P_M ○ クリティカルなブレイクスルー圧力比f_rに対して流れが始まる前の膨潤圧とガス圧力は 																												
<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="padding: 5px;">f_r</th> <th style="padding: 5px;">$P_M = P_G$ atm</th> <th style="padding: 5px;"></th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td style="padding: 2px 5px;">0.2</td><td style="padding: 2px 5px;">163</td><td></td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">0.3</td><td style="padding: 2px 5px;">186</td><td></td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">0.4</td><td style="padding: 2px 5px;">217</td><td></td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">0.5</td><td style="padding: 2px 5px;">260</td><td></td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">0.6</td><td style="padding: 2px 5px;">325</td><td style="padding: 2px 5px;">岩圧</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">0.7</td><td style="padding: 2px 5px;">433</td><td></td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">0.8</td><td style="padding: 2px 5px;">650</td><td></td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">0.9</td><td style="padding: 2px 5px;">(1300)</td><td style="padding: 2px 5px;">平衡圧よりも大</td></tr> </tbody> </table>		f_r	$P_M = P_G$ atm		0.2	163		0.3	186		0.4	217		0.5	260		0.6	325	岩圧	0.7	433		0.8	650		0.9	(1300)	平衡圧よりも大
f_r	$P_M = P_G$ atm																											
0.2	163																											
0.3	186																											
0.4	217																											
0.5	260																											
0.6	325	岩圧																										
0.7	433																											
0.8	650																											
0.9	(1300)	平衡圧よりも大																										
<ul style="list-style-type: none"> ○ 膨潤圧P_Mがガス圧力以上と言う仮定。 <ul style="list-style-type: none"> ⇒ 静水圧P_Hとのバランスを無視。 ・ 流れのない条件 ガス圧力 = 膨潤圧 + 静水圧 ・ クリティカルなガスブレイクスルー圧力が膨潤圧よりも小さい限り, 流れがなければ粘土は圧縮されない。 																												
<p>5 水の毛細管移動</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 鉄表面の水の制限 → 腐食速度は減少。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 粘土中の水の移動速度 <ul style="list-style-type: none"> ⇒ 鉄の腐食に相当する水の移動には充分。 ・ 水の移動は容易。 大きな孔内をガスが外側に流れても, 小さな孔内を毛管現象で移動。 ・ 小さな孔と結晶間空隙 <ul style="list-style-type: none"> ⇒ かなりの毛管吸引容量有り。 																												

内	容
	<ul style="list-style-type: none"> ・ P_cは次式で表現 <ul style="list-style-type: none"> 〔 $P_c = 2\gamma / r_o$ (円形の孔) 〔 $P_c = 2\gamma / \delta$ (スリット) <ul style="list-style-type: none"> γ : 水の表面張力 r_o : 孔の半径 δ : スリット幅 ○ 水の活量 (Kelvin equation) <ul style="list-style-type: none"> $a_c = e^{-V_o P_c / RT}$ ・ 水の活量と吸引圧 \Rightarrow 表-3 <ul style="list-style-type: none"> ($\gamma = 0.072 \text{ N/m}$) ・ 毛管圧力はベントナイトの膨潤圧に関係。 <ul style="list-style-type: none"> 膨潤圧は圧縮ベントナイト中の水に作用する圧力。 ・ 膨潤圧の発生したベントナイト中の水。 <ul style="list-style-type: none"> \Rightarrow 外側の水と同じ活量 ・ 膨潤圧の解放と水の添加ない場合。 <ul style="list-style-type: none"> $\Rightarrow P_c$の代わりにP_Mで求めた活量よりも毛管中の水の活量は低い。 ・ 実際の膨潤圧<結晶間距離から求めた値。 ○ 圧縮ベントナイトから流れによる水の追い出し。 <ul style="list-style-type: none"> \Rightarrow 毛管圧力以上の圧力を期待。 ・ 毛管圧力の小さい大きな孔から先に空になる。 <ul style="list-style-type: none"> \rightarrow Pusch '89) らの実験。 <p>5.1 腐食速度</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 還元水中の腐食速度 <ul style="list-style-type: none"> 10-20 $\mu\text{m/y}$のオーダー (Grauer '84)。 ・ マグネタイト層の形成。 <ul style="list-style-type: none"> \Rightarrow 腐食速度の抑制 (Heitz '84, Heusler '84) ・ 腐食が生じるためには、鉄と接触する電解液が必要。 <ul style="list-style-type: none"> \Rightarrow 毛管圧力は、水をキャニスタに導く。 <p>6 <u>Capillary Breaking Layer</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 水が存在しなければ腐食は生じない。 <ul style="list-style-type: none"> (Mattsson '84, Grauer '84) ・ Capillary Breaking Layer (CBL) <ul style="list-style-type: none"> 〔 CBLがキャニスタと粘土間に存在。\Rightarrow 水の侵入を防止。 〔 CBLはベントナイトよりも大きい孔径の多孔質材料から構成。

内	容
<ul style="list-style-type: none"> ・ ガス圧力存在下 $P_e = P_H + P_c$ CBL内の孔は空（毛管圧力は$P_{cBL} < P_c$）（図3.4） → ガス圧力に対抗できないから。 ・ 水/ガスのインターフェース P_cを発生させる孔径を有するベントナイト中の孔に存在。 ・ ガス圧力があればキャニスタ近傍に水はない。 ・ ベントナイト中の小孔はCBLへ水を放出しない。 <p>6.1 腐食への影響</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 腐食生成物 多孔質、いくつかの部分で微細な孔を有する。 ・ ベントナイト中の孔よりも小さい孔。 毛管現象で液相形成。 ⇒ この水の活量はベントナイト中よりも低い。 ・ 水の移動 気相中の拡散, CBL粒子の表面拡散。 ・ キャニスタの温度 ⇒ 孔径の減少を導く → 水の凝集。 キャニスタ表面の相対湿度。 → 1より小さい。 ・ 相対湿度 <60% ⇒ O_2 richでも腐食速度は極端に低い。 ・ 温度上昇による相対湿度の低下。 25-100°Cの範囲で5%/1°C ○ 水素ガス圧力の上昇 ⇒ 腐食速度低下。 ・ ベントナイト中のCBL, 温度勾配。 ⇒ 化学反応のdriving force 低減。 ・ マグネタイトの孔径。 ⇒ ベントナイトよりもかなり大。 ○ 静水圧<圧力<ガスブレークスルー圧力 ⇒ 水素は拡散でのみ放出。 → 腐食速度は水素の放出速度で評価可。 ⇒ 腐食速度は0.03-0.8 $\mu\text{m}/\text{y}$ (2-50g/y) → 0.5-5 $\times 10^6$ yrの寿命。 	

内	容
<p>6.2 水の侵入の初期状態</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 初期状態 <ul style="list-style-type: none"> ・ ベントナイト中にO₂存在 <ul style="list-style-type: none"> → 鉄の腐食 → 水素発生なし ・ ガス圧力の上昇はあるが、水は移動する。 ・ ガス圧力が静水圧よりも大きくなる迄はCBLは機能しない。 ・ ガス容積が1/P_H (1/130) 以下になる迄はガス圧力は小さい。 <ul style="list-style-type: none"> ⇒ CBLには水が侵入。 ・ 腐食開始 → 水素発生 → 圧力上昇。 <ul style="list-style-type: none"> ⇒ P_H (130atm) よりも大きくなると水は外側へ移動。 ⇒ 透水性が低い場合。 圧力がP_Lに達する迄は移動できない。 ・ 水素と同じ速度で水が移動するのに必要な圧力 → 次の通り。 	
<p>P17 The water flow rate is:</p> $N_w = K_P A i = K_P A \frac{(P_G - P_H)}{\rho_{H_2O} g \Delta Z} \quad \text{m}^3/\text{s} \quad (23)$	
<p>The production of hydrogen gas by corrosion is:</p> $\dot{n}_{H_2} = \frac{4}{3} \dot{n}_{Fe} = \frac{4}{3} \frac{r_{corr} A \rho_{Fe}}{M_{Fe}} \quad \text{kmol/s} \quad (24)$	
<p>and the resulting gas production rate (in m³/s) compressed at p_G is:</p> $N_{H_2} = \dot{n}_{H_2} \frac{RT}{p_G} \quad \text{m}^3/\text{s} \quad (25)$	
<p>K_P hydraulic conductivity</p> <p>A area through which flow takes place (taken to be the same as the surface of the canister)</p> <p>i hydraulic gradient</p> <p>g gravitational constant</p> <p>\dot{n}_{H_2} rate of production of hydrogen by corrosion</p> <p>\dot{n}_{Fe} rate of corrosion</p> <p>r_{corr} velocity of corrosion (m/s)</p> <p>ΔZ thickness of the bentonite</p>	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 水が流出するのと同じ速度でガスが生成する圧力。 $P_G (P_G - P_H) = \frac{4}{3} \frac{RT \rho_{Fe} r_{corr} \Delta Z}{M_{Fe} K_P} \quad (26)$	

内	容
<ul style="list-style-type: none"> • T=80°C, ベントナイト厚さ 1 m, 腐食速度 30 μm/y 	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ K_p p_c 10^{-13} m/s 165 atm 10^{-14} 297
<ul style="list-style-type: none"> • 最も高い腐食速度, 低い透水性でも水は岩圧以下の圧力で移動。 	
<p>6.3 核種の放出への影響</p>	
<ul style="list-style-type: none"> ◦ CBLに水のない期間。 	
<ul style="list-style-type: none"> • 低い蒸気圧の核種 ⇒ 移行するための水がない。 	
<ul style="list-style-type: none"> • CBL表面 → 吸着した水がある。 	
<ul style="list-style-type: none"> → ほとんど水の吸着容量のない材質有り。 	
(石英砂)	
<ul style="list-style-type: none"> ⇒ 水の容量小さく, CBL表面小さいため溶存核種の移行容量は非常に小さい。 	
<ul style="list-style-type: none"> ⇒ 粒径が大きい ($d_p=0.5$mm)。 	
<ul style="list-style-type: none"> → ベントナイトに比べ毛管効果は無視できる程小さい。 	
<ul style="list-style-type: none"> → 比表面積はベントナイトの1/10⁶となる。 	
<ul style="list-style-type: none"> → 水の量は同様に小さい。 	
<ul style="list-style-type: none"> ⇒ 吸着される水が数分子の層の厚さだけのため。 	
<ul style="list-style-type: none"> • 水の吸着層中の核種の移行速度は無視できる。 	
<ul style="list-style-type: none"> ◦ CBL中に水がない場合 ⇒ 核種移行は無視 	
<p>P19 まとめ</p>	
<ul style="list-style-type: none"> ◦ 熱力学データ 	
<ul style="list-style-type: none"> • マグネタイトを形成する腐食反応。 	
<ul style="list-style-type: none"> ⇒ 1,000atmに近い平衡圧を予測。 	
<ul style="list-style-type: none"> • データの精度が平衡圧に大きな影響。 	
<ul style="list-style-type: none"> • Fe(OH)₂を形成する場合 	
<ul style="list-style-type: none"> ⇒ 平衡圧は低い。 	
<ul style="list-style-type: none"> → Fe(OH)₂はマグネタイトに変わる傾向。 	
<ul style="list-style-type: none"> ⇒ マグネタイトが圧力決定。 	
<ul style="list-style-type: none"> ◦ 腐食による水素の生成。 	
<ul style="list-style-type: none"> → 拡散による放出よりもかなり大きい。 	
<ul style="list-style-type: none"> • 圧縮ベントナイト中のガス流れ測定。 	
<ul style="list-style-type: none"> ⇒ 岩圧よりも低い圧力で水素は流出。 	
<ul style="list-style-type: none"> ◦ CBLの導入 	
<ul style="list-style-type: none"> • 鉄と直接接触する水の流入防止。 	
<ul style="list-style-type: none"> ⇒ 腐食の抑制。 	

内	容
	<ul style="list-style-type: none">• 水は主にガス拡散で移動。<ul style="list-style-type: none">→ 毛管中に凝集。→ キャニスタ表面にも凝集。◦ データ不足 → 定量できず。<ul style="list-style-type: none">⇒ キャニスタ寿命は数桁延びる。 <p>CBLを乾燥させるのに十分な腐食速度が維持される限り、核種は移行しない。</p>

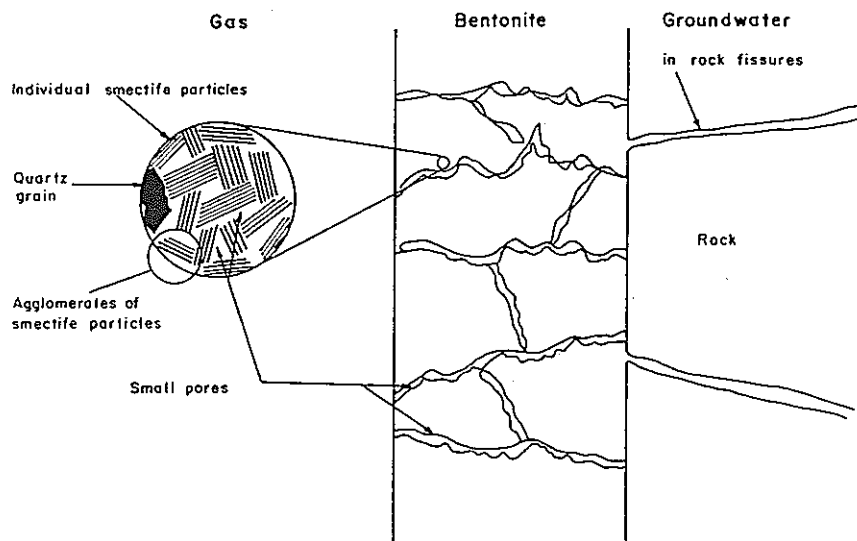


Figure 1 : A compacted bentonite barrier may contain pores in addition to the voids between the individual smectite particles. Natural bentonites also contain a minor fraction of other minerals.

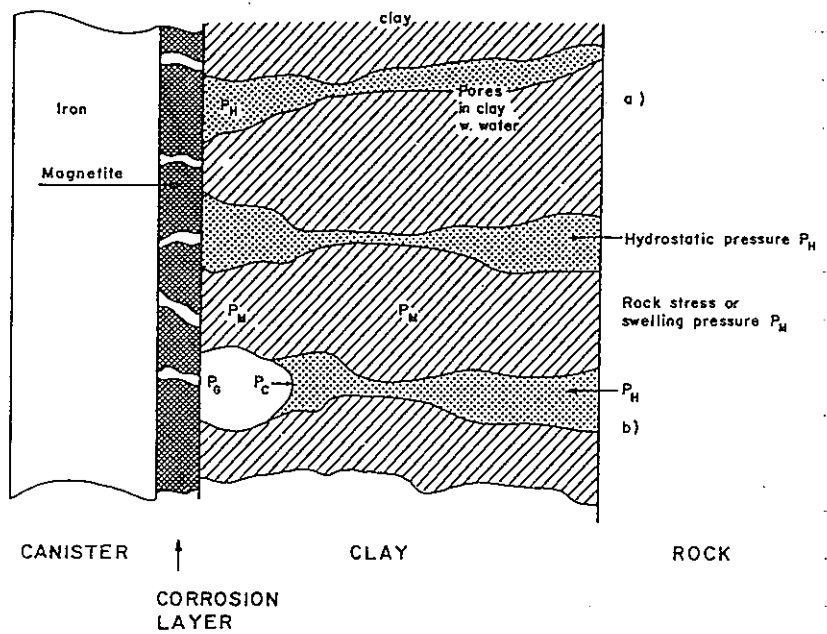


Figure 2 : a) Showing the condition when the water in the pores is in direct contact with the canister $P_G < P_H$

b) Showing the conditions when a gas phase has formed with a pressure P_G . The capillary pressure is P_C .

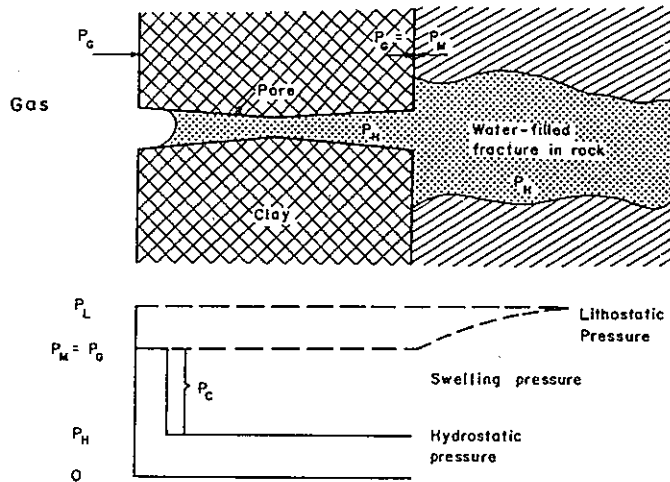


Figure 3 : Pressure distribution the bentonite when the gas pressure P_G exceeds the surrounding hydrostatic pressure P_H but is less than lithostatic pressure P_L .

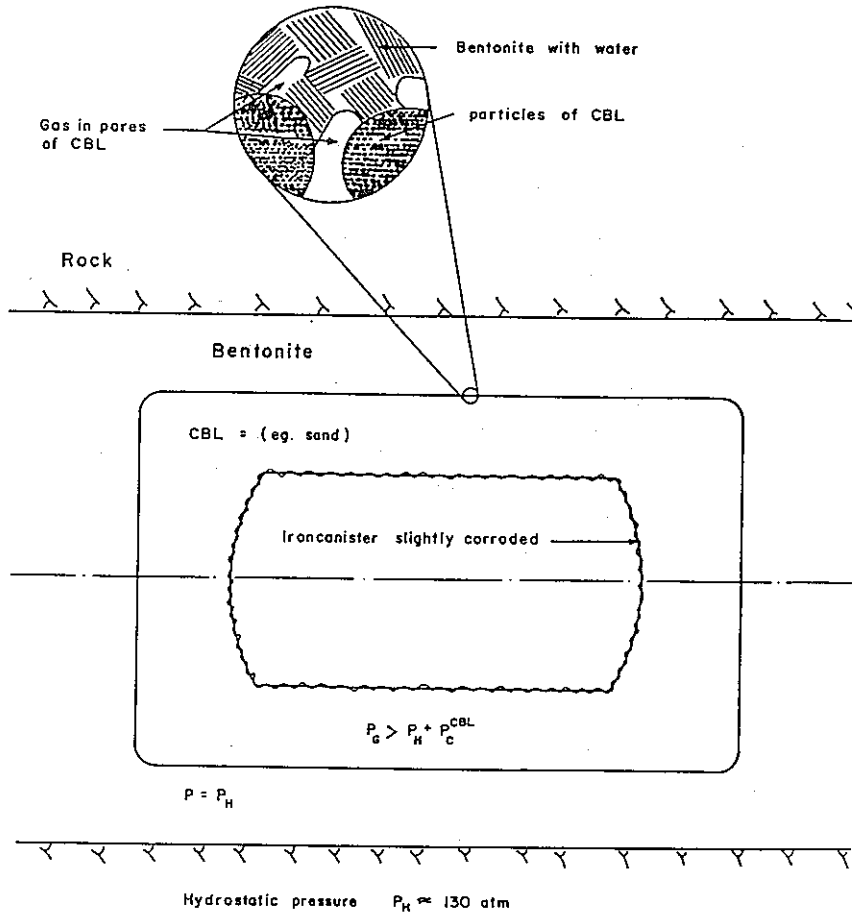


Figure 4 : The capillary breaking layer (CBL) has no water in its pores when gas pressure is higher than the capillary pressure and surrounding hydrostatic pressure.

題 目	原文	Behälter aus Aluminiumoxid für die endlagerung von hochaktiven abfällen	著 者	_____
	和 文	_____	所 属	STEAG Kernenergy GmbH
			出 典	NAGRA Technischer Bericht 84-05 (1984)
要 旨				備 考
<ul style="list-style-type: none"> ○ HIPによる Al₂O₃製オーバーパックについて記述。 ○ 2個の円筒部から構成され、ガラス固化体封入後、金の拡散溶接によって封着する。 端部は半球状 → 均一外圧であれば、引張応力が生じない。 ○ 寸法 : 外径 0.7 m, 高さ : 2 m ○ 封着部は、円筒部で半球部から 150 mm の位置。 → 封着部で発生する応力（端部効果と局所曲げによるもの）は十分小さい。 ○ 応力解析 : 300 barの外圧（地下1200 m）に対しても十分に高い安全係数がある。 ○ 輸送時の被ばく防止 : 輸送容器の使用。 				<p>Fig. 1 (腐食量) (Fig. 8)</p> <p>Fig. 13</p>

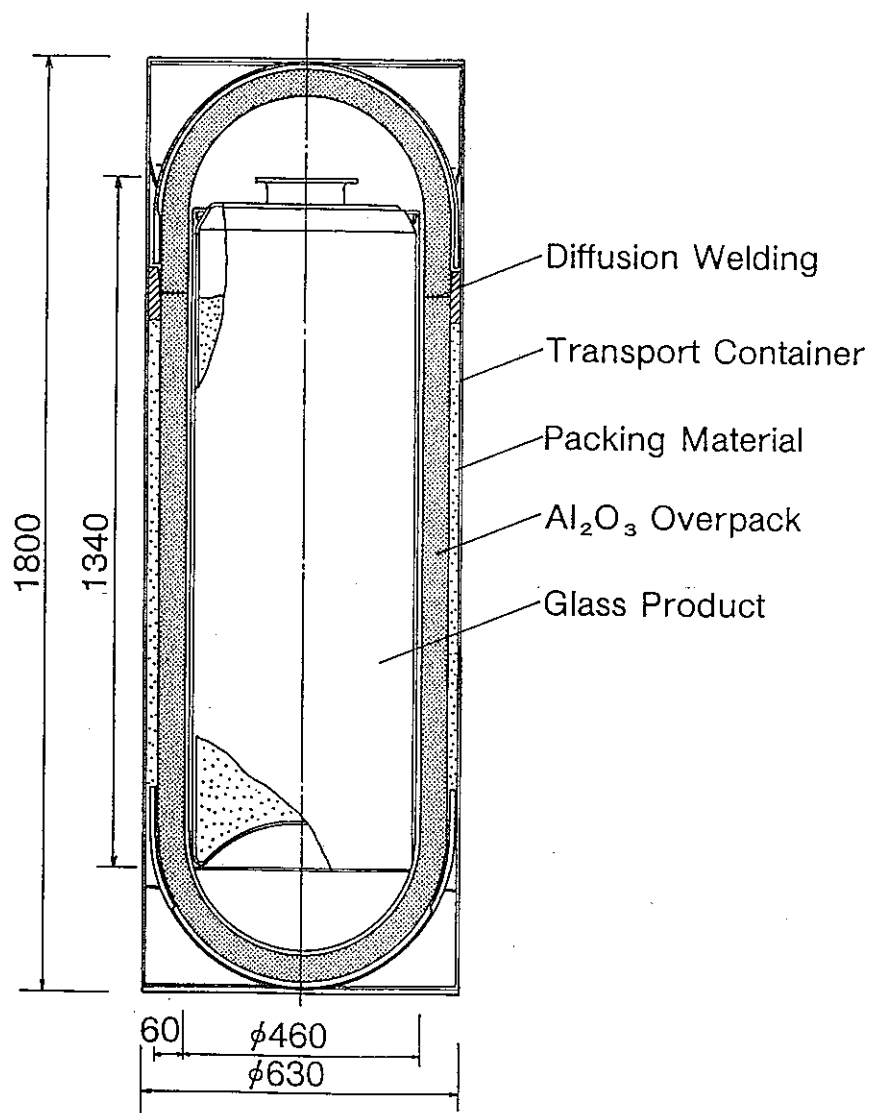


Fig.1 スイス/NAGRAにおけるAl₂O₃ 製
オーバーパック概念

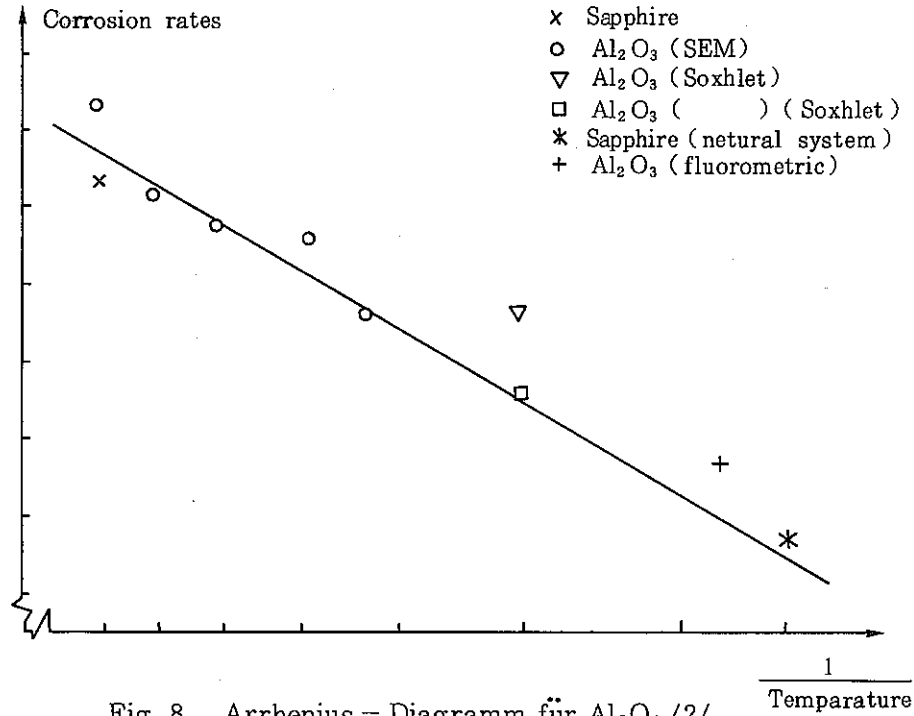


Fig. 8 Arrhenius - Diagramm für Al_2O_3 /2/

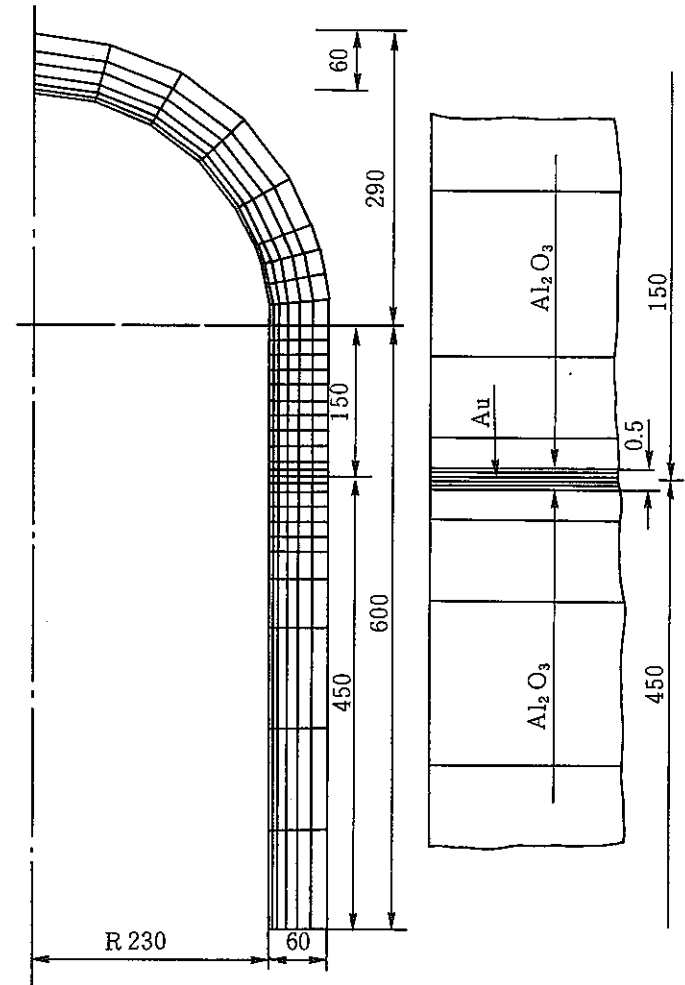
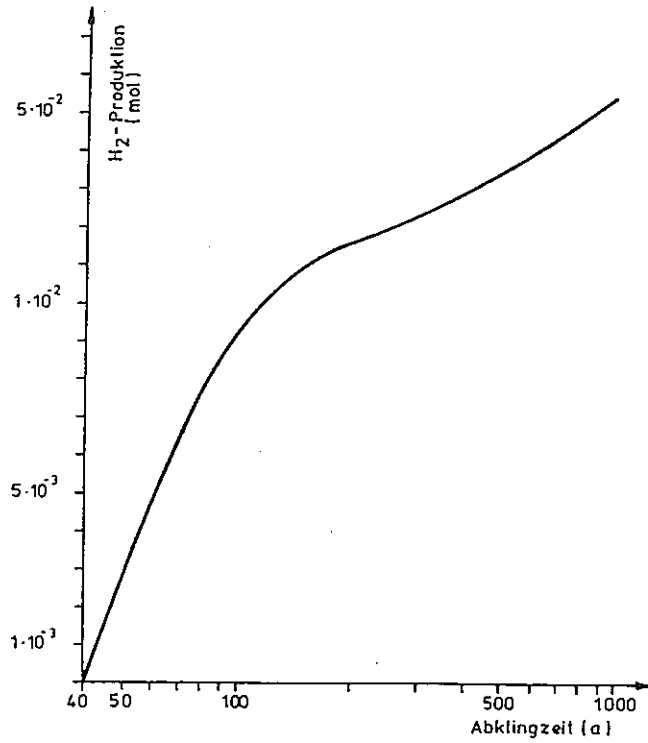


Fig. 13 FEM - Modellkörper des Referenzbehälters

題 目	原文	Behälter aus stahlguss für die endlagerung verglaster hochradioaktiver abfälle	著者	
	和文		所属	STEAG Kernenergie GmbH
			出典	NAGRA Technischer Bericht 84-31 (1984)
要 旨				備 考
<ul style="list-style-type: none"> ○ ベントナイトの最大膨潤圧 300 barに耐えうるオーバーパックとして、鑄鋼 (GS 40) 製オーバーパックを検討した。 ○ ・外径 940φ mm × 2000 mmH <ul style="list-style-type: none"> ・重量 8900kg (ガラス固化体を含む) ・肉厚 : 円筒部 250 mm, 半球部 150 mm (両端部には遮蔽材を設ける) ○ 溶接による応力が発生しないように、溶接表面および本体と蓋の接触部の設計には、特に配慮した。 ○ 製作方法および検査方法は現在の技術に基づいたものである。 ○ 腐食代は 50 mmに設定した。 <ul style="list-style-type: none"> ・NAGRA の試験結果では、1000年間での最大腐食深さは 30 mmであることから、この厚さは安全側の値である。 ○ オーバーパックは、十分厚く遮蔽機能があるため、作業員が直接ハンドリングすることも可能である。 <ul style="list-style-type: none"> ・表面線量率は、①胴部 100mrem/h, ②蓋部 30 mrem/h (ほとんど中性子によるもの)。 ○ 地下水の放射線分解による水素発生量はごく僅かで、1000年間で 30 mgにすぎない。 ○ オーバーパックの腐食による水素発生量は 44 kgに達する。 ○ 応力解析 <ul style="list-style-type: none"> ・外圧 300 bar (腐食代の 50 mmを除いた場合) <ul style="list-style-type: none"> → オーバーパックに発生する最大応力は、80 N/mm²以下である。これは、ASME VIII, Division Iで定められている基準に対し、十分安全なものである。 ・オーバーパックの片側だけ腐食した場合 <ul style="list-style-type: none"> → この場合もオーバーパックは破損しない。 ○ 長期間での機械的特性 (特に、クリープ) についても調査。 <ul style="list-style-type: none"> → 1000年間では、クリープによる破損はない。 				<p>Fig. 4.2</p> <p>Table 6.7 Fig. 6.10 Fig. 8.2</p>

Abklingzeit t_A (a)	H ₂ -Bildungsrate (mol/a)	zusätzliche H ₂ -Menge (mol)	kumulierte H ₂ -Menge (mol)
40	2,71 E-4	0	0
60	1,93 E-4	4,57 E-3	4,57 E-3
100	6,71 E-5	4,55 E-3	9,12 E-3
200	9,45 E-6	2,52 E-3	1,16 E-2
500	3,20 E-6	1,65 E-3	1,32 E-2
1000	5,37 E-6	2,07 E-3	1,53 E-2

Tabelle 6.7 Kumulierte H₂ -Menge pro Behälter



Figur 6.10 Kumulierte H₂ -Menge pro Behälter

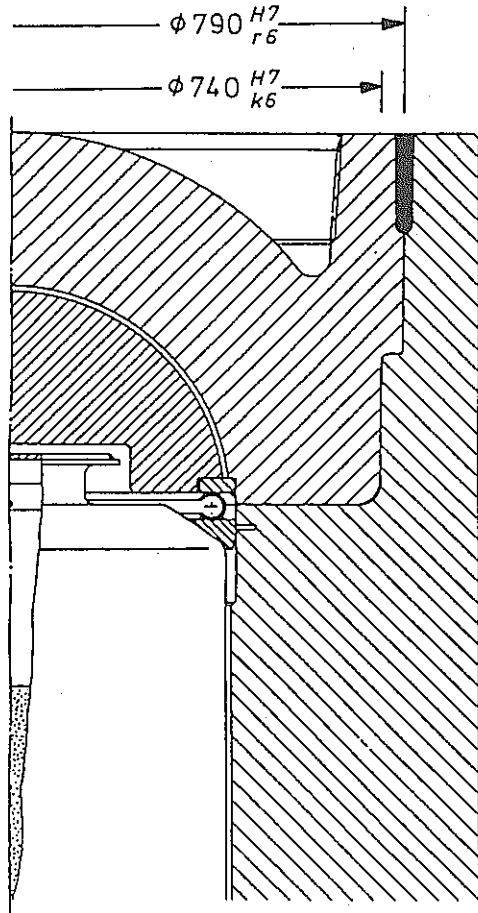


Fig. 4.2 Eingeschrumpfter Behälterdeckel

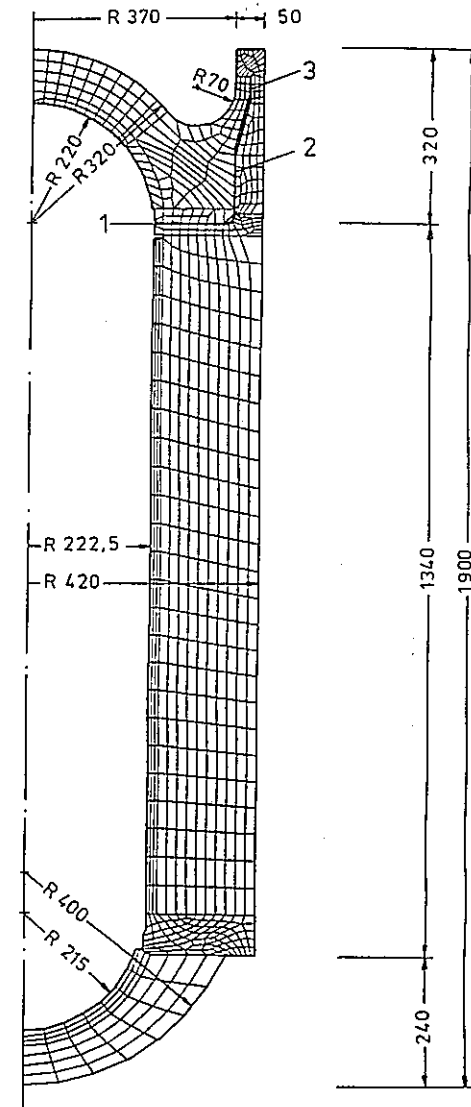


Fig. 8.2 FEM-Modellkörper des Endlagerbehälters