

諸外国における銅オーバーパックの腐食モデルに関する調査

1997年6月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

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

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)1997

諸外国における銅オーバーパックスの腐食モデルに関する調査

本田 明*

要 旨

銅オーバーパックスに関する研究を効率的に進めるため、銅オーバーパックスの腐食寿命評価モデルに関する諸外国の検討例を文献に基づき調査した。調査結果の概要は以下のようである。

カナダ(ABCL)の評価では、均一腐食については銅化学種の外側への拡散が腐食反応を律速しているとしてオーバーパックス/ベントナイト界面における銅化学種のフラックスを腐食速度として評価している。孔食については、14年までの土壌埋設銅試験片(銅合金を含む)と3000年間土壌に埋設されていた青銅器時代の考古学的出土品の孔食深さデータを極値統計法により解析し、得られた最大孔食深さの累積確率分布関数のパラメータを時間の関数として表すことにより最大孔食深さの時間依存性を評価している。

スウェーデン(SKB)では腐食深さを腐食反応にあずかる物質の供給速度あるいは供給されうる量に基づき評価している。反応にあずかる物質として酸素と硫化物が検討された。同じくスウェーデンのSKIでは環境条件を強酸化性条件、弱酸化性条件および還元性条件の3種類に分類し、それぞれ銅化学種の外側への輸送、オーバーパックス表面への酸素の輸送およびオーバーパックス表面への硫化物の輸送が腐食反応の律速段階であると仮定して腐食速度を評価するモデルを開発している。

* 環境技術開発部 地層処分開発室

目次

| | |
|------------------------------------|----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. カナダの評価 | 1 |
| 2.1 環境条件 | 1 |
| 2.2 モデルの構成と評価結果 | 1 |
| 2.2.1 均一腐食 | 1 |
| 2.2.2 孔食 | 3 |
| 3. スウェーデンの評価I (SKB) | 5 |
| 3.1 環境条件 | 5 |
| 3.2 腐食評価 | 5 |
| 4. スウェーデンの評価II (SKI) | 11 |
| 4.1 還元条件下における硫化物のキャニスタ表面への輸送 | 11 |
| 4.2 酸化性環境での銅の腐食 | 12 |
| 4.3 CAMEO/CALIBRE コードの構成 | 13 |
| 4.4 試算の結果 | 14 |
| 5. まとめ | 14 |

表一覧

- 表 1 銅オーバーパックの均一腐食モデルの感度解析におけるモデルパラメータ値
- 表 2 銅オーバーパックの均一腐食モデルの感度解析結果
- 表 3 最大孔食深さの累積確率分布パラメータ
- 表 4 オーバーパック表面に供給される酸素量とそれと反応する銅（1 価）の量（kg）
- 表 5 オーバーパック表面に供給される硫化物量とそれと反応する銅（1 価）の量（kg）
- 表 6 溶存イオウ化学種の拡散に支配される全面腐食の評価結果
- 表 7 溶存酸素の拡散に支配される全面腐食の評価結果
- 表 8 銅塩化物の拡散に支配される全面腐食の評価結果
- 表 9 海外各機関の銅オーバーパック寿命評価手法の比較

図一覧

- 図1 モデル化された処分場の概念
- 図2 極値統計分布パラメータ b' の時間依存性
- 図3 10^2 年, 10^4 年および 10^6 年後における最大孔食深さの累積確率分布
(銅オーバーパック1体当たり)
- 図4 処分場の鳥瞰図
- 図5 処分孔の概念図
- 図6 Cu-H₂O系の電位-pH図
- 図7 Cu-S-H₂O系の電位-pH図
- 図8 "通常の地下水"中における銅の酸化還元ダイヤグラム
- 図9 緩衝材中における硫化物濃度の経時変化
- 図10 酸化性条件下において銅オーバーパックの均一腐食に影響する
化学反応過程と物質輸送過程
- 図11 CAMEOコードでモデル化されたニアフィールド部位

1. はじめに

現在、高レベル放射性廃棄物の地層処分の研究が各国でなされている。地層処分におけるバリアシステムの一部として、オーバーパックには主に、放射能レベルの高い一定期間、高レベル放射性廃棄物を封じ込めて地下水との接触を防止する機能が期待されている¹⁾。この機能は主に腐食により失われると想定されることから、各国ともオーバーパック候補材料の腐食に関する研究を実施している。カナダ²⁾ やスウェーデン³⁾ では銅がオーバーパックの候補材料として研究されており、日本においても候補材料の一つとして検討されている⁴⁾。

銅オーバーパックに対する腐食寿命評価手法に関する既存の知見を、我々の研究に反映させ効率的に研究を進めるため、すでに銅オーバーパックの腐食寿命評価を実施しているカナダとスウェーデンの腐食寿命評価手法を、文献^{2) 3) 5) 6) 7)} に基づき調査した。本書はこの調査結果について報告するものである。

2. カナダの評価^{2) 5) 6)}

2.1 環境条件

カナダの楯状地の地下500mから1000mの花崗岩中に処分場を建設する。オーバーパックは坑道底面の穴に緩衝材(Na型ベントナイトとケイ砂を1:1で混合し圧縮したもの)に取り巻かれて定置(縦置き)される。坑道は埋め戻し材(Na型ベントナイトと粉碎岩石を1:3で混合したもの)で埋め戻される。オーバーパック表面温度は最大100℃である。 γ 線のオーバーパック表面における最大吸収線量率は15Gy/hと考えられている。塩化物イオンの濃度は最大1mol/dm³である。

2.2 モデルの構成と評価結果

2.2.1 均一腐食

(1)概要

酸素を含む塩化ナトリウム水溶液中で回転リングディスク電極による純銅の電気化学測定実験を行い、当該環境中における腐食の律速過程が CuCl_2^- の金属表面からの輸送であることを見いだした。この観察結果に基づき、銅溶存化学種の輸送を処分環境下における銅の腐食の律速過程であると仮定し、腐食モデルを構成した。この腐食モデルは銅溶存化学種のオーバーパック周辺への輸送を評価することにより均一腐食の速度を算定するものである。銅化学種の物質輸送は拡散によると仮定し、拡散方程式の解析解(一次元)を用いて銅化学種のオーバーパック表面におけるフラックスの経時変化を表現した。このフラックスを処分開始から所定の時間まで積分することにより均一腐食による腐食量を算定した。

(2)評価する場の設定

処分場は、2 km × 2kmのサイズであり、この処分場を20度の角度で処分場シートを横切って亀裂が走っているという仮定のもとでモデル化が行われた(図1参照)。亀裂は銅化学種に対してゼロ濃度境界である。3次元の概念的処分場を1次元のモデルに変換した。この1次元のモデルでは緩衝材、埋め戻し材および岩石を厚い板として表現した。緩衝材は25cmの厚さを仮定した。埋め戻し材は1.4mとした。岩石の厚さは、仮想的な亀裂までの距離である。モデルでは処分場を21の区域に分割し、それぞれ区域は水理地質学および地球化学的に均一な性質を持つ岩石のセ

グメントと接続していると仮定した。岩石の厚さは処分場の区分ごとに46m から178mの範囲で変化する。物質移動は亀裂に向かって起こると仮定した。したがって亀裂下部の区域1 から区域12では、緩衝材、埋め戻し材、岩石を通して物質移動が起き、亀裂上部の区域13から区域21では緩衝材、岩石を通して起こるとした。実際の計算では3 層のうち2 層を考慮することで計算をさらに単純化した。以下のa およびb のいずれか大きい腐食速度を与える構成を選択した。これにより予測された腐食速度は保守的な値となる。多くの場合はa のケースが選択された。

- a. 緩衝材(厚さ25cm) + 埋め戻し材(半無限)
- b. 緩衝材(厚さ25cm) + 岩石(半無限)

(3)評価モデル

①モデルにおける仮定

- 銅化学種の拡散過程が腐食を律速する。
- オーバーパック/ 緩衝材界面における銅濃度は一定である。
- 時間的空間的な温度と吸収線量率の変化はない。

②モデルの定式化

容器/ 緩衝材界面の銅化学種のフラックス J_m は銅の腐食速度に対応する。銅オーバーパックの腐食速度(容器/ 緩衝材界面の銅化学種のフラックス)を(1)式で与えた。

$$J_m = J_{ss} + \sum_{n=1}^{\infty} [1 + 2(-1)^n \alpha^n \exp(-n^2 \beta)] (D_1 r_1)^{1/2} C_0 / (\pi t)^{1/2} \quad (1)$$

ここで $\alpha = [(D_1 r_1)^{1/2} - (D_2 r_2)^{1/2}] / [(D_1 r_1)^{1/2} + (D_2 r_2)^{1/2}]$ であり $\beta = a_1^2 r_1 / (D_1 t)$ である。添字の1と2は第1層と第2層を示している。 J_m , D , r および a はそれぞれ、銅化学種のフラックス、銅化学種の拡散係数、容量因子(ρK_d)および拡散層の厚さである。第1層は緩衝材で、 a_1 は第1層の厚さ(25cm)である。第2層は埋め戻し材あるいは岩石であり、本来は半無限ではない。有限の厚さの拡散層で定常に達した場合に、長い時間の中では、半無限の媒体で計算される腐食速度は非保守的な誤差を含む可能性がある。そこで半無限の第2層を仮定して計算されるフラックスに定常状態でのフラックス J_{ss} を加えた。

③入力データ

緩衝材の C_0 (オーバーパック/ 緩衝材界面での銅化学種濃度)、 D および r の値は、100℃での緩衝材中での浸漬試験による実測値から導いた。埋め戻し材の D および r の値は他の化学種の緩衝材中と埋め戻し材中の挙動から推定した。表1に感度解析の入力データを示す。現実的な条件は表1中のRun1(b)である。

(4)評価結果

上記表1の条件に対応した、腐食速度の経時変化とオーバーパックの腐食寿命を表2に示す。現実的な入力条件に対応したオーバーパックの腐食寿命 7.6×10^4 年である。

2.2.2 孔食

(1)概要

処分環境に類似する環境に浸漬した試験片には孔食は観察されないが、カナダの処分環境下では、孔食発生を否定することができないので、孔食進展に関して評価を行った⁹⁾。評価の方法は、アメリカ合衆国で行われた銅および銅合金製管材の土中埋設試験データ(14年間まで)とスウェーデンで出土した青銅器時代の考古学品から得られたデータ(3000 ± 300年)について極値統計解析を行った。この解析結果に基づいて、コンテナ1体に対する最大孔食深さの累積確率関数を時間の関数として表現し孔食の進展を確率的に解析した。

(2)評価モデル

コンテナの破損モデルにおける孔食の部分は文献のデータに基づいている。評価に用いたデータは、アメリカで2年から14年間、種々の土壤中に埋設されていた銅管の孔食深さとスウェーデンにおける青銅器時代の考古学品の孔食深さである。アメリカのデータでは脱酸銅およびタフピッチ銅と僅かに錫を含む(<1wt%)銅珪素合金について解析した。黄銅と銅-ニッケル合金についてのデータは使用していない。さらに14種の土壌について検討した。噴石系土壌(cinder-based soil)はサンプルから除外した。噴石類(cinders)は対象とした金属において均一腐食についても孔食についても、その厳しさが例外的である。全ての合金と全ての土壌についてデータを一つのデータセットに統合することで、5種類の浸漬期間についてのデータセットが得られた。Bresleらにより検討された種々の考古学品群では、青銅器時代のグループのみ統計的に解析するのに十分なデータが存在した。全ての青銅器時代の物品は3000年±300年の埋設期間であった。前述のデータセットと合わせて6種類のデータセットを構成した。

与えられた表面積における最大孔食深さを極値統計法を用いて解析した。それぞれのデータセットは、最小二乗法により以下の累積確率分布にフィットされた。

$$F(x) = \exp[-\exp(-ax + b)] \quad (2)$$

ここで $F(x)$ は最も深いピットが x 以下である確率である。 a と b は極値分布のパラメータである。尺度パラメータ a は分布の標準偏差に関係し、位置パラメータ b/a は確率分布関数の最頻値である。それぞれのデータセットについて算定された a と b と埋設期間(t)およびサンプル表面積(A)とを合わせて表3に示した。表面積 A の物体の累積確率分布 $F(x)$ は表面積 A' の物体の分布 $F'(x)$ に以下の式により変換することができる。

$$F'(x) = [F(x)]^{A'/A} = \exp[-\exp(-ax + b')] \quad (3)$$

新しい分布 $F'(x)$ は同じ尺度パラメータ a と、 b に替わる新しい値 b' (4式)により定義される。

$$b' = b + \ln(A'/A) \quad (4)$$

表3 の右の欄にコンテナ1 体当たりの面積 A' (5.15m^2)に対応する b' の値を示した。

表3 から a については埋設期間に対する傾向はない。この評価の目的のため、 a については表3 の平均値 7680m^{-1} を定数として用いた。一方 b' については埋設期間の増加とともに増加する。物理的には、この傾向は最大孔食深さの最頻値が時間とともに増加することに対応する。表3 の b' は時間 t に対して最小二乗法により、 $m \ln t + c$ なる形の関数にフィットされた。ここで m と c は定数である (図2)。

a の値と b' の時間依存性の式を(2)式に代入することにより、銅コンテナの最大孔食深さの累積分布を、深さと時間の関数として求めることができる。

(3)評価結果

図3 は 10^2 年, 10^4 年, 10^6 年における累積分布を示す。たとえ 10^6 年後であっても最大孔食深さが 4mm を超える確率は非常に低い。

3. スウェーデンの評価 I (SKB)³⁾

3.1 環境条件

深度500mの花崗岩中に処分場を建設すると仮定した。処分場レイアウトを図4に示す。KBS-3ではキャニスタは横坑床部に掘られたボアホールに圧縮ベントナイト粘土に取り巻かれて定置される。キャニスタ定置後、横坑はベントナイトと粘土の混合物でシールされる(図5参照)。処分場が地下水で飽和された後には、15MPa(水圧5MPaとベントナイトの最大膨潤圧10MPa)の外圧がかかると考えられた。一体あたりのキャニスタの寸法と封入廃棄物量はキャニスタの表面温度が100℃を超えないように選択される。キャニスタの厚さは腐食代と放射線の遮蔽により決定される。

純水中で銅は熱力学的に安定であるから、環境からの腐食性物質(腐食させる物質)の供給により支配される。初期にはトンネルやボアホールに酸素がトラップされており、水の放射線分解により酸素(過酸化水素)が生成される。さらに長い視野で見れば、地下水を介して酸素がキャニスタに運ばれてくるかもしれない。しかし、これは非常に考えにくい。なぜなら深部地下水は還元性だからである。そのような場合には主たる腐食性物質は硫化物である。この硫化物はボアホールとトンネル内の緩衝材により供給される。これらの発生元からの硫化物には限りがある。しかし0.5mg/dm³レベルの硫化物を含む地下水から連続的に供給される。

3.2 腐食評価

(1)酸化性環境での腐食(酸素による腐食)

腐食に寄与する酸素は初期にボアホールとトンネル中に存在する酸素である。KBS-3ではボアホール中に存在する酸素が仮定され、また恣意的に、初期の1000年に全て腐食により消費されると仮定された。トンネル中の酸素については、周辺岩盤中の2価鉄の3価への酸化プロセス等により消費される一方、僅かの部分(1%)が10⁴年以内にキャニスタに辿り着くとされた。マスバランスの計算から求められたキャニスタあたりの腐食した銅の量を表4に示す。この表からわかるように50μm以下の均一腐食に対応する非常に少ない量である。

腐食形態

酸化性の期間では、孔食を考慮するべきである。これは現在比較的マイルドな酸化性の環境での孔食のモデル化研究によりサポートされている。現時点の結果では、高い温度(100℃)の期間には、ある深さまでは孔食が進展する可能性がある。一方、室温ではキャニスタの健全性には影響ないようである。しかしモデル化は限定された処分場の環境にのみ適用できるだけであり、将来、この研究は拡張される。

処分場が酸化性の期間は、緩衝材、ボアホールおよびトンネル内の残留酸素量、緩衝材中の酸素の拡散係数、緩衝材中に含まれる2価鉄の酸化による消費速度と酸化の範囲などの因子により決定される。解析では酸化性の期間は比較的短いことが示された。200年以内に99.5%の残留酸

素がベントナイト中の黄鉄鉱との反応により消費される。残りの0.05%の酸素によりキャニスタが貫通に至るためにはピットの直径は0.2mm程度でなければならない。このようなピットが銅にできる可能性は非常に低い。このことは、KBS-3で研究された青銅器時代の考古学出土品における孔食の観察結果により支持された。これらの青銅器は処分場の初期の温度より低い温度にさらされていたのであるが、試料の観察結果は、最大の孔食係数は5であり現実的な値は2であることを示している。

孔食データ評価の興味深いアプローチがKingとLeNeveu(カナダの評価参照)により用いられた。彼らは極値統計解析を適用することにより、 10^6 年後でも最大孔食深さが4mmを超える確率は無視しうるほど小さいと結論した。

これらのデータと観察にもとづき、酸化性の期間における孔食によるキャニスタの貫通の可能性は除外することができた。

①放射線分解生成物による腐食

5cm以上厚みのあるキャニスタでは放射線分解は重要ではない。キャニスタ外側での放射線レベルでは 10^6 年の間に最大4.1kgの銅が腐食する。

(2)還元性環境での腐食(熱力学的検討)

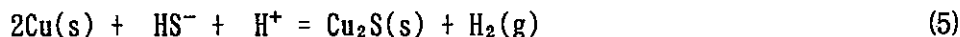
銅は一般工業材料の中では最も貴な材料なので、かなり広いpH-Ehの範囲で熱力学的に安定(この範囲では銅は腐食に対して免疫である)である。この状況は図6のプルベ-図に示される。

プルベ-図における熱力学的に銅の安定な範囲の広さは系の化学組成に強く依存する。実施すべき必要な仕事は地下水中の物質で銅の熱力学的安定性に影響を及ぼす物質を特定することである。硫黄は銅の化学的安定領域を非常に狭めるものとして知られている。これはCu/S/C/H₂O系として図7に示した。

図7に見られるように、硫黄の存在により銅の安定領域がCu₂Oの安定領域の下に位置しCu₂S安定領域の上に位置する細い紐状の領域に狭められてしまうことがわかる。熱力学的計算の結果は、与えられた化学的系において、Ehの関数として種々の銅化学種の活量を図示することにより示すこともできる。このようなダイアグラムの一例を図8に示す(プルベ-図では一定の濃度境界をEh-pHについてプロットするが、そのかわり、この図では与えられたpHと地下水中に存在する最も重要な配位子濃度のもとで濃度とEhの関係を示すことに注意せよ)。図8は還元条件下では、金属銅が安定であり、通常の花崗岩地下水では、主たる銅溶存化学種は塩化物錯体であることを示している。塩化物錯体の濃度は地下水の塩化物イオン濃度に依存する。1mol/lの塩化物イオン濃度は4桁の塩化物錯体濃度の上昇に対応する。以下の結論が熱力学的解析から導かれる。

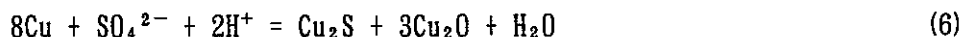
銅一価と銅二価を安定化する化学物質の存在により銅は水により酸化される。図7に見られる

ようにそのような物質の一例は硫化物である(以下の反応による)。

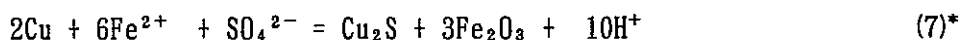


低いpHで高い塩化物濃度の条件では、銅は水により酸化される可能性がある(図8のダイアグラムにおいて約500mg/lの塩化物濃度を参照)。

銅は硫酸塩の硫化物への還元反応により酸化される可能性がある。以下の(6)の反応による硫酸塩による直接的な酸化は、中性のpH範囲で熱力学的に不可能である。



しかし、さらに電子供与体が存在すると以下のような反応により銅の酸化が原理的には可能になる。



反応速度

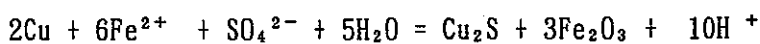
熱力学的解析によりどのタイプの腐食反応が起こる可能性があるかは示されるが、これらの反応速度を決定するのはより複雑である。化学の文献にもこのような情報はほとんどない。しかし地下水の流れと腐食性物質の供給が制限される処分場環境では、そのような詳細な知識は、腐食速度や廃棄物キャニスタの寿命を決定するのに必要ではない。

たとえば(7)に従うような硫酸塩による銅の酸化の場合に、反応速度が極めて遅いので、対応する温度での無機還元は知られていない。しかし微生物の関与する硫酸塩の還元は可能性があるが、処分場と地下水中の有機物の供給により制限されるであろう。

①硫化物による腐食

硫化物については、地下水のみならず緩衝材や埋め戻し材からも供給されうる。これらの発生源に加えて硫酸塩からもバクテリアの活動を介して生成される。KBS-3の解析は、ベントナイト中の有機物と硫化物を減少させるための酸化処理を受けると仮定して、実施された。未処理の商用ベントナイトは0.2%までの硫化物と0.3%までの有機物が含まれる。加熱処理後には、有機物と硫化物の含有量は0.02%以下である。

* 注) 化学量論数が式の左辺と右辺で合わないが、原典³⁾にしたがい記述した。以下の式を示したと推測される。



KBS-3 では、このベントナイト中の硫化物と有機物は急激(1000 年以内)に枯渇するとした。微生物の活動により生成する硫化物については、5.6mg の有機物により硫化物が1mg 増加し、地下水中の硫化物濃度は1mg/dm³ 増加する。前に議論したように硫酸塩の無機硫化物への還元は非常に遅いプロセスであり、核廃棄物処分場の時間的範囲の中でも無視することができる。硫化物による腐食を表5 に示す。

ベントナイト中の硫化物が急激に枯渇するという仮定は非常に保守的である。これは、ベントナイト中に存在する硫化物の低い溶解度や硫化物イオンが拡散により銅表面へ輸送される事実と両立しない。事実、拡散抵抗の重要性は、すでに、KBS-3 で指摘されているが、十分解析には取り込まれていない。

瞬時平衡を仮定するなら、粘土中の硫化物の拡散により腐食速度は制限されるであろう。初期に粘土中に存在する硫化物による腐食速度はフロント進展モデルにより計算することができる。粘土中における硫化物の均一な分布を仮定して、鉍物フロントの進展(硫化物イオンの消費されるキャニスタ壁面までの距離)は以下の式で近似される。

$$x(t) = (2t \cdot D_e \cdot C_{HS} \cdot q_{HS}^{-1})^{0.5} \quad (8)$$

ここで $x(t)$ (硫化物の枯渇したベントナイト層の厚さ) $\leq 0.35m$

D_e = ベントナイト中での拡散係数($1 \cdot 10^{-11}m^2/s$)

q_{HS} = バクテリアにより生成したものも含めたベントナイト中の硫化物濃度($0.16mol/dm^3$)

C_{HS} = 空隙水中の硫化物濃度($5 \cdot 10^{-5} mol/dm^3$)

腐食した銅の量を時間の関数で表現すると以下のようなものである。

$$M(t) = h \{ [d_1 + 2x(t)]^2 - d_1^2 \} \cdot (\pi / 4) \cdot q_{HS} \cdot f \quad (9)$$

ここで

h = キャニスタ高さ(4.5m)

d_1 = キャニスタ直径(0.8m)

f = Cu_2S 生成反応の化学量論係数(2)

キャニスタの蓋部と底部の腐食原因になる上部と下部のベントナイトの寄与は類似の式で表される。

この表現を用いると、周囲のベントナイト中の硫化物が完全に枯渇するのに 8.5×10^5 年かかる。これにより腐食する銅の量は120kg であり対応する腐食深さは1mm 程度である。この期間には、空隙水中の硫化物濃度は周辺地下水中の硫化物濃度と等しいか超えているので地下水やトンネルからの硫化物の寄与はない。ひとたびベントナイト中の硫化物が枯渇すると地下水中の硫化物が腐食に寄与するであろう。保守的に地下水中の硫化物濃度を1ppmと設定すると、これは1000年あたり1.6g銅が腐食することになる。

キャニスタ蓋上部のベントナイト厚さは2.5mである。この部分の緩衝材中に存在する硫化物は10%のキャニスタ表面にあたる蓋部の腐食の原因になるであろう。計算によりこの部分の硫化物が枯渇するのに4千万年かかると見積もられた。対応する腐食量は100kgでありこれが蓋部のみに集中すると仮定すると20mmの腐食量になる。この期間の後にはトンネル埋め戻し材中の硫化物は腐食に寄与しない。したがってベントナイト中の硫黄の含有量はもっと大きいですが、キャニスタには数百万年の寿命が期待できる。

②塩化物による腐食

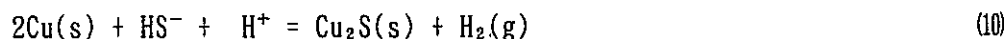
KBS-3の中心シナリオでは低い塩濃度の地下水で80℃の最高温度を考えた。キャニスタ一体あたりの使用済み燃料の量を増やすことにより最高温度が100℃に上がる可能性がある。このような影響を塩化物濃度35000ppmまでの範囲で解析により評価した。高い塩濃度にもかかわらず現在の解析が有効であることが確認された。最近、3.0M Cl⁻を含む水溶液中での研究が行われた。非常に高い塩化物濃度下でも、銅の腐食に及ぼすその影響は小さいことがわかった。

腐食形態

表3に見られるように、腐食は局在化したときに重要な問題となる。最も重要な腐食形態は孔食である。また応力腐食割れについても検討が必要である。対応する環境での銅の孔食は低いアスペクト比(孔食係数, P_f)を持つ孔食が発生する。KBS-3では孔食係数を2から5を現実的な範囲とした。解析では孔食係数5が仮定された。前述の解析でも孔食係数5が用いられ、孔食による破損が生起するのは2千万年後とされた。

前述のように、銅は水素発生型の腐食を硫化物の存在下でのみ起こす(5参照)。水素発生は銅硫化物の低溶解度により可能となる。Cu⁺の溶解度限界における濃度が非常に低いので、Cu(s)/Cu⁺系の酸化還元電位がガス状の水素発生が熱力学的に可能な値になる。これは、Cu₂OやCuClが形成される場合には、Cu₂Sより高い溶解度を持つので、起こらない。

反応のアノードステップは硫化物の存在するサイトでのみ起こる。



一方カソードステップ:



は局所的な硫化物の存在とは無関係であり、水素発生は銅表面のどこでもカソードサイトで起こる。

以上からわかるように、アノード反応は硫化物の供給により制限される。この硫化物の供給はベントナイト中における拡散で制限される。この事実は均一腐食に適しており、硫化物による局所的な侵食はおこらないであろう。この観点から孔食係数5は非常に保守的な上限値と考えられる。しかし硫化物が拡散してたった一つのピットに対して反応するという起こりえないような仮定のもとであっても、キャニスタの寿命は設計目標の中によく納まっている。

(3)応力腐食割れ

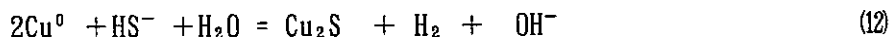
純銅にも応力腐食割れの発生が実験室で観察されており、そのリスクが除外されるか否かが問われている。この理由からKBS-3の解析では実験による応力腐食割れの研究がなされた。この研究により処分場の環境では応力腐食割れ生起の可能性はないことが示された。地下水の上限に近いほど非常に硝酸塩濃度が高く($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)、酸化還元電位が高い場合にのみOFHC銅とリン脱酸銅において応力腐食割れが進展するであろう。そのような環境は処分場で考えられる環境とは程遠い。さらに外部圧力の作用による材料中の応力は、耐食性銅シェルは内側から支持されるので、非常に制限されたものになるであろう。しかし、応力腐食割れの可能性を完全に除外するには、更なる研究が必要であろう。

4. スウェーデンの評価Ⅱ (SK I) ⁷⁾

銅キャニスタの全面腐食をモデル化した有限差分コードCAMBO について示す⁷⁾。CAMBO コードは人工バリアシステムと亀裂岩体を3次元の円筒座標系で表現している。破損寿命は、反応性物質のキャニスタへの輸送あるいはキャニスタからの反応生成物の輸送に律速されるとして、CAMBOを用いて評価された。さらにCAMBOにおいて陽関数的にモデル化された他の化学プロセスは、1)銅の腐食および2)銅1 価の銅2 価への酸化を含んでいる。これらの反応はニアフィールドの空隙水化学、特にEh, pHおよび塩化物イオンの濃度の関数としてモデル化された。拡散による輸送と銅1 価と銅2 価の収着挙動も別々にモデルに加えられた。この研究では銅の全面腐食において以下の3 種類の制限モデルが検討された。現時点の検討では0.06m のACP 銅キャニスタと0.35m の緩衝材を対象とした。孔食係数は5 を用いた。

4.1 還元条件下における硫化物のキャニスタ表面への輸送

十分な還元性の条件で硫化物が存在すれば、銅硫化物(あるいは銅と鉄の混合硫化物)が金属銅より安定になる。よって銅の長期全面腐食速度はベントナイト緩衝材を通してキャニスタ表面への溶存硫化物(あるいは全溶存硫黄化学種)の輸送速度に等しいとした。金属銅Cu⁰の化学反応は以下のように書ける。

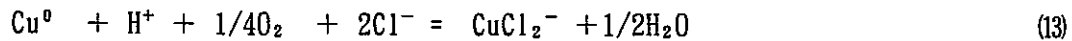


銅キャニスタ表面に到達した1molの溶存硫化物(HS⁻)は2molの銅と反応し輝銅鉱(Cu₂S)を形成すると仮定した。他の化学量論的硫化物も可能性はあるが、輝銅鉱は、1molあたりの硫化物で最も多くのモル数の銅を腐食させるので、輝銅鉱を保守的に仮定した。瞬時反応を仮定したので銅と溶存硫化物との反応速度は考慮されていない。

溶存硫化物の発生源はいくつかある。最も近い発生源はベントナイト中に僅かに分散して存在する鉄硫化物である。局所的な溶存硫化物濃度をその溶解度により緩衝する(c_{sat}, 図9(a))。銅の全面腐食により溶存硫化物は消費されるので鉄硫化物は完全になくなるまで溶解し続け、やがて溶存硫化物がゼロになるまで減少し続ける。キャニスタに最も近い鉄硫化物が最初に消費される。定常状態の硫化物濃度プロファイルは、岩石/緩衝材境界(r_b)でc_{sat}が固定された状態で達成される(図9の(a)と(b))。このプロファイルが形成される速度は緩衝材中の硫化物の量による。岩石/緩衝材境界の硫化物濃度も銅キャニスタの長期全面腐食速度には重要である。岩石中の移流による輸送で補給される方が、緩衝材中への拡散による輸送よりはるかに大きいと考えられるため、通常、この濃度は時間に対して固定される。溶存硫化物濃度は岩石中の鉄硫化物鉱物の溶解度により支配されると考えられる。溶存硫酸イオンと硫酸塩鉱物も潜在的に還元されたイオウの発生源になる。そのためには硫酸イオンの細菌による還元が必要であろう。しかし、このトピックはこのレポートの範囲を超えている。もし、孔食によって貫通しキャニスタが破損する場合は経験的な孔食係数が適用される。

4.2 酸化性環境での銅の腐食

酸化性が強くなると赤銅鉱 (Cu_2O) が金属銅より安定になる。さらに酸化性が強くなると黒銅鉱 (CuO) が赤銅鉱 (Cu_2O) より安定になる。非常に溶存塩化物イオン濃度が高い場合には弱酸性から強酸性の条件で種々の銅塩化物や銅塩化物と銅オキシ水酸化物の混合物が純粋な酸化物より安定になる。酸化性環境における銅の溶解の界面反応は次のように表現される。



この反応のSTP(標準温度および標準圧力)における平衡定数の対数は16.84である。拡散による反応物質のキャニスタ表面への輸送あるいは反応生成物のキャニスタ表面からの輸送の方が界面での吸着速度や脱着速度より遅い。したがって閉じ込めの保守的評価を行う上では考慮する必要はないので銅腐食反応速度は無視された。それゆえ銅キャニスタの酸化性環境における長期全面腐食速度は酸素(あるいは酸化剤)のキャニスタ表面への輸送速度あるいは溶解した銅塩化物のキャニスタ表面からの輸送速度により支配される。これらの輸送速度は他の化学反応(たとえば新しい銅固相の沈澱、銅1価から2価への酸化および銅1価化学種と2価化学種の収着)により影響を受ける。この二つの律速過程を図10に示す。

(1)マイルドな酸化性条件下における酸素のキャニスタ表面への輸送

弱酸性条件下では溶存酸素のキャニスタ表面への輸送が銅キャニスタの全面腐食速度を律速する。キャニスタ表面に拡散する1モルの溶存酸素により4モルの銅が腐食される(式(2))。緩衝材を通しての酸素の輸送速度は緩衝材/岩石境界での地下水中の酸素分圧により支配される。これは銅金属から赤銅鉱を生成するために必要な 10^{-5} barsと同じ程度低いであろう。緩衝材/岩石境界での酸素濃度は移流により固定されると仮定した。緩衝材を拡散により通過してコンテナに達した全ての酸素は消費されると仮定した。したがって酸素濃度の内側境界条件はゼロである。 Cu_2O などの被膜の効果は無視した。酸素拡散モデルの構造と仮定は還元条件下での硫化物の拡散モデルのそれに類似している。

酸素の供給源は掘削、建設時に持ち込まれる酸素(人工バリアと岩盤に導入されトラップされた酸素)と酸素を含む水の循環である。硫化物の場合と同様に全面腐食速度は化学的濃度勾配により決定される。この勾配は緩衝材/岩石境界の酸素濃度に比例する。

(2)強酸性条件下における銅塩化物のキャニスタ表面からの輸送

緩衝材/岩石境界の酸素濃度が増加すると、銅キャニスタの全面腐食はキャニスタ表面への酸素の輸送に律速されなくなる。かわりに反応生成物(溶存銅塩化物イオン(CuCl_2^-))と仮定された)のキャニスタ表面からの輸送により律速される(図10)。この速度を決定するためにはキャニスタ/緩衝材境界と緩衝材/岩石境界との銅塩化物化学種(CuCl_2^-)濃度を知るあるいは計算する必要がある。

CuCl₂⁻ のキャニスタ表面における最大濃度は、緩衝材/ 岩石境界で仮定される高酸化性Ehにおける銅の平衡溶解度により設定される。銅はそのような高酸化性条件では熱力学的に安定な固相ではない。たとえより安定な相が生成しても銅キャニスタの腐食速度自体は、準安定な銅の平衡溶解度を維持して進行すると仮定した。他の研究者はそのような環境での銅の濃度は混成電位における反応速度が銅表面の境界条件を決定すると示唆してきた。

CuCl₂⁻ の境界濃度は金属銅の溶解度、C_{sat}^{Cu}に支配されると仮定した。これは反応(13)の平衡定数を用いて計算できる。

$$10^{16.84} = [\text{CuCl}_2^-] \cdot ([\text{H}^+] \text{P}_{\text{O}_2}^{0.25} [\text{Cl}^-]^2)^{-1} \tag{14}$$

$$C_{\text{sat}}^{\text{Cu}} = [\text{CuCl}_2^-] = 10^{16.84} \cdot [\text{H}^+] \text{P}_{\text{O}_2}^{0.25} [\text{Cl}^-]^2 \tag{15}$$

$$= 10^{16.84} \cdot 10^{-\text{pH}} \text{P}_{\text{O}_2}^{0.25} [\text{Cl}^-]^2 \tag{16}$$

$$= 10^{-4.01} \cdot 10^{-16.95\text{Eh}} \cdot [\text{Cl}^-]^2 \tag{17}$$

括弧内の項はmol/l で酸素分圧P_{O₂}はbars、EhはV である。外側境界条件は、移流による輸送が拡散と比較して速いとして、緩衝材/ 岩石境界の[CuCl₂⁻] はゼロと設定した。[CuCl₂⁻] のネットの輸送速度はさらに一価の銅の二価の銅への酸化による影響を受ける。たとえ高酸化性の環境でも、初期の銅金属の腐食/溶解により銅一価の化学種が生成する。さらに銅の全面腐食における律速段階としての CuCl₂⁻ 拡散は強酸化性の条件でのみ期待しうる。それゆえ初期に放出された銅一価が、緩衝材中の輸送過程で銅二価に酸化されることが起こりそうである。この酸化の機構は銅の腐食速度に影響する。なぜなら陰イオンである銅一価の化学種は、ベントナイトに非常に弱く吸着するだけであろうが陽イオンである銅二価化学種は強く吸着されるからである。強い吸着は溶存する銅濃度を局所的に減少させ濃度勾配を大きくする。これにより銅の銅キャニスタ表面からの拡散による輸送速度を大きくする。

4.3 CAMEO/CALIBRE コードの構成

CAMEO でモデル化したキャニスタとニアフィールドを図11に示す。岩石中の亀裂は水平な平面で表現した。このように亀裂を水平の平面で表現することにより対称性の有利な点を利用できる。内部のz 軸は円筒状キャニスタの垂直軸に対応し、r 軸は半径方向に対応する。

酸素と硫化物が腐食物質(腐食させる物質)の場合には、ニアフィールド・コンポーネントはキャニスタと緩衝材のみであり、緩衝材/ 岩石界面の濃度はそれぞれ固定された。硫化物の場合には、緩衝材中に均一に分布している鉄硫化物は、反応性硫化物化学種として寄与するものとしてベントナイト緩衝材の一部としてモデル化した。

キャニスタ表面からの CuCl₂⁻ の拡散による輸送モデルは、CuCl₂⁻ のフラックスを増大させる亀裂岩盤を含んでいる。CAMEO は腐食速度と表面の CuCl₂⁻ 濃度を評価するのに、化学的平衡

モデル(pH, Eh および $[Cl^-]$ の関数として) と混成電位モデルとの何れかを採用した。

pH, Eh および $[Cl^-]$ の関数としての、銅一価から銅二価への酸化に関する速度論モデルがCAMBO 中に組み込まれた。銅一価化学種と銅二価化学種には、それぞれ異なる吸着パラメータを与えた。CAMBO における輸送方程式は微分方程式を時間と空間の差分方程式で近似し解いた。非線型の方程式を解くのを避けるため、それぞれの溶存化学種濃度の全物質濃度に対する割合は、全ての時間ステップで一定であると仮定した。これらの近似により導入される誤差を最小にするために適応性時間ステップアルゴリズムを採用した。このアルゴリズムは急激な変化がある期間は短い時間ステップをとり、系が定常状態に近づくにつれて時間ステップを大きくする。

4.4 試計算の結果

0.06m 厚さのACP 銅キャニスタの定常全面腐食速度に関する一連のCAMBO の計算結果を表6 から表8 に示した。全ての反応物質が無制限で断続なく、0.35m 厚さの緩衝材を横切って拡散により供給されるとした。標準的孔食係数は5 を用いた。

表6 は還元条件でのコンテナ破損時間と定常腐食速度を示す。たとえ孔食を考えても、通常設定される還元条件下ではキャニスタの寿命は数百万年のオーダーであることがわかる。ベントナイト緩衝材中に含まれる微量成分を起源とする硫化物の効果は無視できるほど小さい(表6中の r)。硫酸イオンが緩衝材を拡散をして還元され(おそらくバクテリアの介在による)銅と反応するというシナリオを仮定した場合、1万年程度の非常に短い寿命が予測された。

表7では、空気で飽和した地下水の場合に予測されたキャニスタの破損時間は780000年である。そのような酸化性の地下水が循環することによってもたらされる条件は危険であるし、この期間に至るほどの期間にこの状態が持続するのは疑わしい。より酸化性の乏しい水ではキャニスタの寿命は非常に長くなる。

$CuCl_2^-$ の拡散の場合の感度を表8に示す。これにより定常状態での腐食速度が $[CuCl_2^-]$ に比例する($[Cl^-]$ の二乗、式(17)参照)。銅キャニスタの表面が非常に酸化性のEhでないかぎり、予測された閉じ込め時間は十分に 10^6 年を超えている。酸素が十分にある非常に酸化性の条件でのみ $CuCl_2^-$ の拡散輸送が銅キャニスタの全面腐食における律速段階となる。

5. まとめ

上記調査結果を表9にまとめて示す。なお表中の処分環境とオーバーパックの項に関する記載については既往の調査報告^{8) 9)}も参考とした。

参考文献

- 1) 動燃事業団: 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書 -平成3年度-, PNC TN 1410 92-081(1992).
- 2) L. H. JOHNSON, D. W. SHOESMITH, B. M. IKEDA and F. KING: "LIFETIMES OF TITANIUM AND COPPER CONTAINERS FOR THE DISPOSAL OF USED NUCLEAR FUEL", in Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Mat. Res. Soc. Proc., 257, pp.439-446(1992).
- 3) LARS WERME, PATRIK SELLIN, NILS KJELLBERT: "COPPER CANISTERS FOR NUCLEAR HIGH LEVEL WASTE DISPOSAL. CORROSION ASPECTS", SKB TR 92-26(1992).
- 4) 石川 博久, 本田 明, 鶴留 浩二, 井上 邦博, 小畑 政道, 佐々木 憲明: "オーバーパック候補材料選定と炭素鋼オーバーパックの寿命評価", PNC TN 8410 92-139(1992).
- 5) F. KING, D. LENEVEU, S. RYAN and C. LITKE: "PREDICTING THE LONG-TERM CORROSION BEHAVIOR OF COPPER NUCLEAR FUEL WASTE CONTAINERS", in proceedings of "LIFE PREDICTIONS OF CORRODIBLE STRUCTURES", Cambridge, VOL. 1, pp. 497-506(1994).
- 6) F. KING and D. LENEVEU: "PREDICTION OF THE LIFETIMES OF COPPER NUCLEAR WASTE CONTAINERS", in proceedings of "FOCUS '91", pp.253-261(1991).
- 7) K. WORGAN, M. APTED and R. SJÖBEROM: "PERFORMANCE ANALYSIS OF COPPER CANISTER CORROSION UNDER OXIDIZING OR REDUCING CONDITIONS", in Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Mat. Res. Soc. Proc., 353, pp.695-702(1995).
- 8) 石川 博久, 本田 明, 鶴留 浩二, 井上 邦博, 小畑 政道, 佐々木 憲明: "海外におけるオーバーパックの検討例について", PNC TN 8420 92-010(1992).
- 9) 藤田 朝雄: "高レベル放射性廃棄物の地層処分システムに関する各国の現状", PNC N8420 90-001(1990).

表1 銅オーバーパックスの均一腐食モデルの感度解析におけるモデルパラメータ値

| Run | $c_0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | Layer 1 | | Layer 2 | | | |
|------|---|---------------------------------------|------|---------------------------------------|------|---------------------------------------|-----|
| | | buffer material | | backfill | | rock | |
| | | $D / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | r | $D / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | r | $D / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | r |
| 1(a) | 0.05 | 2.0×10^{-6} | 10 | 3.2×10^{-6} | 5 | - | - |
| 1(b) | 0.0325 | 2.0×10^{-6} | 10 | 3.2×10^{-6} | 5 | - | - |
| 1(c) | 0.005 | 2.0×10^{-6} | 10 | 3.2×10^{-6} | 5 | - | - |
| 2(a) | 0.05 | 2.0×10^{-6} | 10 | 3.2×10^{-6} | 5 | - | - |
| 2(b) | 0.05 | 2.0×10^{-6} | 1 | 3.2×10^{-6} | 5 | - | - |
| 2(c) | 0.05 | 2.0×10^{-6} | 0.1 | 3.2×10^{-6} | 5 | - | - |
| 3(a) | 0.05 | 2.0×10^{-6} | 10 | 3.2×10^{-6} | 5 | - | - |
| 3(b) | 0.05 | 2.0×10^{-6} | 10 | 3.2×10^{-6} | 5 | - | - |
| 3(c) | 0.05 | 2.0×10^{-6} | 10 | - | - | 4.6×10^{-9} | 100 |
| 3(d) | 0.05 | 2.0×10^{-6} | 10 | - | - | 3.9×10^{-9} | 100 |
| 4 | 8.8×10^{-5} | 5×10^{-7} | 2500 | 5×10^{-7} | 2500 | - | - |

表2 銅オーバーパックの均一腐食モデルの感度解析結果

| Run | Instantaneous corrosion rate ($\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$) after periods of: | | | | Container Lifetime* (a) |
|------|---|------|-------|--------|----------------------------|
| | 0.1 a | 1 a | 310 a | 1000 a | |
| 1(a) | 160 | 50 | - | 1.4 | 31 000 |
| 1(b) | 104 | 32 | - | 0.91 | 76 000 |
| 1(c) | 16 | 5.0 | - | 0.14 | $>10^6$ |
| 2(a) | 160 | 50 | - | 1.4 | 31 000 |
| 2(b) | 50 | 16 | - | 1.3 | 34 000 |
| 2(c) | 16 | 8.1 | - | 1.3 | 34 000 |
| 3(a) | 160 | 50 | - | 1.4 | 31 000 |
| 3(b) | 160 | 50 | - | 1.4 | 31 000 |
| 3(c) | 160 | 50 | - | 0.25 | 890 000 |
| 3(d) | 160 | 50 | - | 0.23 | $>10^6$ |
| 4 | 2.2 | 0.70 | 0.040 | 0.022 | - |

* Container lifetime is defined as the time for the uniform corrosion front to penetrate a distance of 16 mm.

表 3 最大孔食深さの累積確率分布パラメータ

| Data set # | Exposure time, t (a) | a (m^{-1}) | b | Surface area, A (m^2) | b' ($A' = 5.15 m^2$) |
|------------|----------------------|----------------|-------|---------------------------|------------------------|
| 1 | 2.0 | 6863 | 0.289 | 0.0413 | 5.115 |
| 2 | 5.4 | 6531 | 1.019 | 0.0413 | 5.844 |
| 3 | 7.4 | 7538 | 1.209 | 0.0413 | 6.035 |
| 4 | 9.3 | 15117 | 4.397 | 0.0413 | 9.223 |
| 5 | 14.3 | 4924 | 1.056 | 0.0413 | 5.882 |
| 6 | 3000 | 5105 | 1.470 | 2.5×10^{-5} | 13.71 |

表4 オーバーパック表面に供給される酸素量とそれと反応する銅（1価）の量（kg）

| Reactant | Exposure time, years | | | |
|------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|
| | 10^3 | 10^4 | 10^5 | 10^6 |
| Initially in deposition hole | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 |
| From tunnel | 0.30 | 0.38 | 0.38 | 0.38 |

表5 オーバーバック表面に供給される硫化物量とそれと反応する銅（1 備）の量（kg）

| Reactant | Exposure time, years | | | |
|---|----------------------|--------|--------|--------|
| | 10^3 | 10^4 | 10^5 | 10^6 |
| Initially in deposition hole with 0.02% S in bentonite | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| Formed through microbial activity in deposition hole | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| From tunnel: | | | | |
| - with 0-0.02% S in bentonite | 0.004 | 0.035 | 0.35 | 3.5 |
| - formed through microbial activity | 0.001 | 0.006 | 0.06 | 0.6 |
| From groundwater via fractures | 0.010 | 0.095 | 0.95 | 9.5 |
| Formed through microbial activity in groundwater | 0.010 | 0.095 | 0.95 | 9.5 |

表 6 溶存イオン 化学種の拡散に支配される全面腐食の評価結果

| Concentration at Rock-Buffer Interface (mol/m ³) | Steady-State Corrosion Rate (mol/yr) | Time to Failure by General Corrosion (10 ⁶ yr) | Time to Failure by Pitting Corrosion (10 ⁶ yr) |
|--|--------------------------------------|---|---|
| [S ²⁻] = 3.2 × 10 ⁻² | 3.9 × 10 ⁻⁴ | 26. | 6.7 |
| [S ²⁻] = 3.2 × 10 ⁻²⁵ | 3.9 × 10 ⁻⁴ | 26. | 6.7 |
| [SO ₄ ²⁻] = 2.1 × 10 ¹⁴ † | 2.6 × 10 ⁻¹ | 0.039 | 0.010 |
| [SO ₄ ²⁻] = 2.1 × 10 ¹⁵ ‡ | 2.6 × 10 ⁻¹ | 0.039 | 0.010 |

表 7 溶存酸素の拡散に支配される全面腐食の評価結果

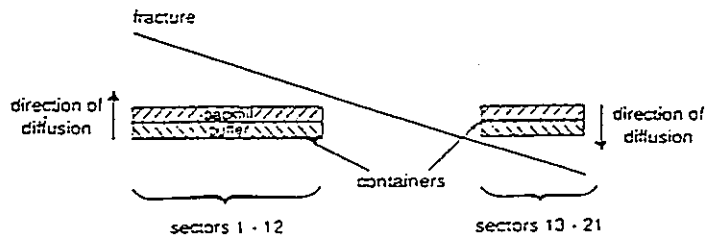
| O ₂ Concentration at Rock-Buffer Interface (mol/m ³) | Steady-State Corrosion Rate (mol/yr) | Time to Failure by General Corrosion (10 ⁶ yr) | Time to Failure by Pitting Corrosion (10 ⁶ yr) |
|---|--------------------------------------|---|---|
| 5 × 10 ⁻¹ | 1.3 × 10 ⁻² | 0.78 | 0.20 |
| 5 × 10 ⁻⁴ | 1.3 × 10 ⁻⁵ | 780 | 200 |
| 5 × 10 ⁻⁷ | 1.3 × 10 ⁻⁸ | × 10 ⁹ | × 10 ⁹ |

表 8 銅塩化物の拡散に支配される全面腐食の評価結果

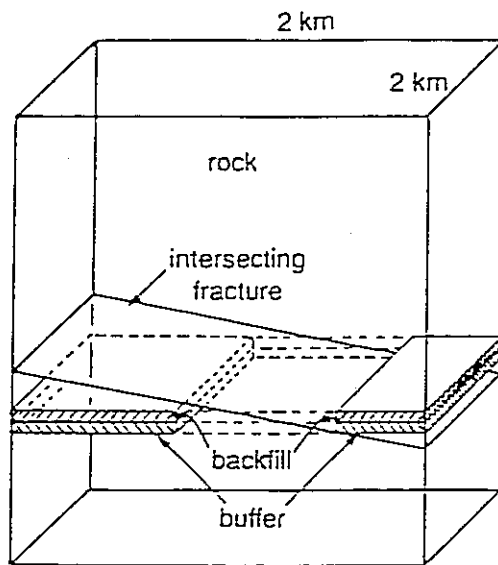
| Eh (V) at Canister Surface | [Cl ⁻] (mol/m ³) | Steady-State Corrosion Rate (mol/year) | Failure Time for General Corrosion (Years) | Failure Time for Pitting Corrosion (Years) |
|----------------------------|--|--|--|--|
| 0.4 | 10 | 3.7×10^{-1} | 2.7×10^4 | 5.7×10^3 |
| 0.0 | 0.1 | 6.1×10^{-12} | $\gg 10^9$ | $\gg 10^9$ |
| 0.0 | 10 | 6.1×10^{-8} | $\gg 10^9$ | $\gg 10^9$ |
| 0.0 | 1000 | 6.1×10^{-4} | 1.6×10^7 | 3.4×10^6 |

表9 海外各機関の銅オーバーパック寿命評価手法の比較

| 項目 \ 機関 | カナダ (AECL) | スウェーデン (SKB) | スウェーデン (SKI) |
|---------|--|--|---|
| 処分環境 | <ul style="list-style-type: none"> 処分深度: 500~1000 m 岩種: 花崗岩 容器表面最高温度: 100°C 放射線場: 最大吸収線量率 1.5 Gy/h 応力場: 静水圧 9.8 MPa, 緩衝材膨潤圧 3 MPa 緩衝材: Na型ベントナイトとケイ砂の混合物 (1:1) 乾燥密度: 1.66 Mg/m³ 緩衝材厚さ: 25 cm 塩化物イオン濃度: 最大 1 mol/dm³ | <ul style="list-style-type: none"> 処分深度: 500 m 岩種: 花崗岩 容器表面最高温度: 100°C 放射線場: 最大線量当量率: γ線 60 mSv/h, 中性子線 3 mSv/h 応力場: 静水圧 5 MPa, 緩衝材膨潤圧 10 MPa 緩衝材: Na型ベントナイト 乾燥密度: 2.0-2.1 Mg/m³ 緩衝材厚さ: 35 cm 塩化物イオン濃度: 1-17000 mg/dm³ | |
| オーバーパック | <ul style="list-style-type: none"> 呼称: コンテナ 材質: 無酸素銅 (UNS C10100) 構造: 銅容器内に燃料集合体を装填し空隙にガラスビーズ等を充填する。あるいは鉛で満たす。 肉厚: 25 mm 腐食代: 16 mm (孔食に対しては 25 mm) 期待される閉じ込め期間: 500 年 | <ul style="list-style-type: none"> 呼称: キャニスタ (ACP 銅キャニスタ) 材質: 外層は銅 (OFHC), 内層は鋼 構造: 銅製耐食性外層 (50 mm) と鋼製強度内層 (50 mm) の 2 層構造で空隙にはガラスビーズ等を充填する。 肉厚: 100 mm [銅製耐食性外層 (50 mm) + 鋼製強度内層 (50 mm)] 腐食代: 50 mm 期待される閉じ込め期間: 1000 年 | |
| 評価の概略 | <ul style="list-style-type: none"> 均一腐食評価モデル -銅化学種のオーバーパックからの拡散が腐食反応を律速すると仮定した。 -緩衝材 (25 cm) + 埋め戻し材 (半無限) および緩衝材 (25 cm) + 岩石 (半無限) なる場を設定して評価に用いた。 -評価式 (1) $J_m = J_{ss} + [1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \alpha^n \exp(-n^2 \beta)] \cdot (D_1 r_1)^{1/2} C_0 / (\pi t)^{1/2} \quad (1)$ <p>ここで $\alpha = [(D_1 r_1)^{1/2} - (D_2 r_2)^{1/2}] / [(D_1 r_1)^{1/2} + (D_2 r_2)^{1/2}]$ $\beta = a_1^2 r_1 / D_1 t$, D_1, D_2: それぞれ緩衝材, 埋め戻し材あるいは岩石中の拡散係数, r_1, r_2: それぞれ緩衝材, 埋め戻し材あるいは岩石中の容量因子 (ρK_d), J_{ss}: 定常状態でのフラックス, a_1: 緩衝材の厚さ</p> -評価結果 リファレンスケースで 76000 年の寿命を持つ。 ・孔食評価モデル 14年までの土壌埋設銅試験片 (銅合金含む) と約 3000 年間土壌に埋設されていた青銅器時代の考古学品とについての孔食深さデータを極値統計法により解析し Gumbel 分布関数 (2) 式で近似した。 $F(x) = \exp[-\exp(-ax + b)] \quad (2)$ (2) をオーバーパック 1 体当たりの分布に変換し (3) 式を得た。 $F'(x) = \exp[-\exp(-ax + b')] \quad (3)$ ここで $b' = b + \ln c$ (c は再帰期間) である。 a には時間依存性がないので平均値を用い、 b' には $m \ln t + c$ (t は時間) なる型の関数をフィットして $F'(x)$ を時間の関数 (4) 式として表現した。 $F'(x) = \exp[-\exp(-ax + m \ln t + c)] \quad (4)$ これにより孔食深さ分布の時間依存性を評価した。 -評価結果 10⁵ 年後でも 4 mm を超える孔食が存在する確率は極めて低い。 | <ul style="list-style-type: none"> ・酸化性環境での腐食 -酸素による腐食 ボアホール内の酸素は初期の 1000 年間に、全て腐食により消費される。トンネル内の酸素は、ほとんどが 2 価鉄の 3 価への酸化反応により消費され 1% だけが 1000 年以内にキャニスタに到達するとして評価した。50 μm 以下である。孔食係数は保守的に 5 現実的には 2 であり、カナダの評価でも 10⁶ 年で 4 mm を超す孔食が存在する確率は低い。 -放射線分解生成物による腐食 10⁶ 年で 4.1 kg/キャニスタの銅が腐食する。 ・非酸化性環境での腐食 -硫化物による腐食 硫化物の枯渇領域は以下の式で表される。 $x(t) = (2t \cdot D_e \cdot C_{HS} \cdot q_{HS}^{-1}) \quad (1)$ 腐食した銅の量を時間の関数として表現すると、 $M(t) = [h[d_1 + 2x(t)]^2 - d_1^2] \cdot (\pi/4) \cdot q_{HS} \cdot f \quad (2)$ D_e: ベントナイト中での拡散係数 ($1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) q_{HS}: ベントナイト中の硫化物濃度 (0.16 mol/dm^3) C_{HS}: 空隙水中の硫化物濃度 ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) h: キャニスタ高さ (4.5 m) d_1: キャニスタ直径 (0.8 m) f: Cu_2S 生成反応の化学量論係数 (2) 壁面は 850000 年で腐食深さは 1 mm 程度, 蓋部は 4 千万年で 20 mm 程度 -塩化物による腐食 保守的な孔食係数 5 を仮定しても貫通に 20 万年かかる。 ・応力腐食割れ 地下水の上限に近いほど硝酸塩濃度が高く ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) 酸化還元電位が高い場合のみ OFHC 銅とリン脱酸銅において応力腐食割れが起こる (実験により確認)。そのような環境は処分場で考えられる環境とは程遠い。しかし可能性を完全に否定するためには、さらに研究が必要である。 | <ul style="list-style-type: none"> ・腐食評価モデル -銅キャニスタの全面腐食をモデル化し、有限差分コード CAMBO (3次元の円筒座標系) を開発した。 -銅の全面腐食は、反応物質のキャニスタ表面への輸送あるいはキャニスタ表面からの反応生成物の輸送が律速すると仮定してモデル化した。以下の 3 種類の制限モデルが検討された。現時点の検討では 0.06 m の ACP 銅キャニスタと 0.35 m の緩衝材を対象とした。孔食係数は 5 を用いた。 ①還元条件下における硫化物のキャニスタ表面への輸送 反応式: $\text{Cu} + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2 + \text{OH}^- \quad (1)$ 拡散によりキャニスタ表面に拡散してきた硫化物は (1) の反応式にしたがって瞬時に反応するとした。局所的な硫化物濃度は溶解度により制限されるとした。緩衝材/岩石界面の境界濃度は固定した。 均一腐食を仮定すると緩衝材/岩石境界濃度 $[\text{S}^{2-}] = 3.2 \text{ mol/m}^3$ で 2.6×10^7 年の寿命を持つ。孔食を検討に加えると寿命は 6.7×10^6 年となる。 ②マイルドな酸化性条件下における酸素のキャニスタ表面への輸送 反応式: $\text{Cu} + \text{H}^+ + 1/4\text{O}_2 + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^- + 1/2\text{H}_2\text{O} \quad (2)$ 拡散によりキャニスタ表面に拡散してきた酸素は (2) の反応式にしたがって瞬時に反応するとした。したがってキャニスタ/緩衝材界面の酸素濃度はゼロとした。緩衝材/岩石界面の境界濃度は固定した。 均一腐食を仮定すると緩衝材/岩石境界濃度 $[\text{O}_2] = 5 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^3$ で 0.78×10^6 年の寿命を持つ。孔食を検討に加えると寿命は 0.20×10^6 年となる。 ③強酸化性条件下における銅塩化物のキャニスタ表面からの輸送 銅塩化物錯イオン (CuCl_2^-) の輸送が腐食を律速すると仮定した。キャニスタ/緩衝材界面の銅塩化物錯イオン濃度は (2) 式の平衡定数から算定した。緩衝材/岩石境界濃度はゼロとした。 $B_h = 0.4$, $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ (mol/m}^3)$ なる条件で均一腐食を仮定すると 27000 年の寿命を持つ。孔食を検討に加えると 5700 年の寿命となる。 |



Cross Section Through Model Geometry



1-dimensional, Planar Model Geometry

図 1 モデル化された処分場の概念

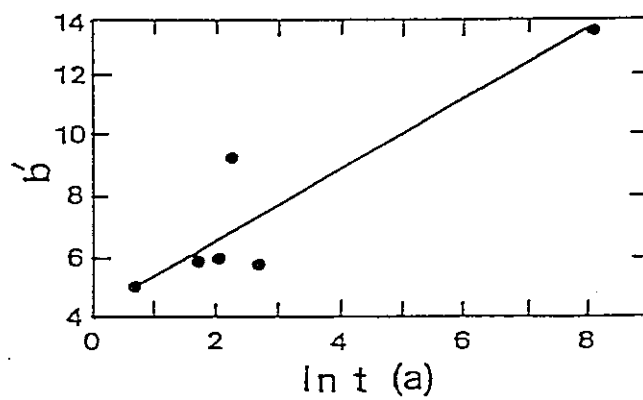


図2 極値統計分布パラメータ b' の時間依存性

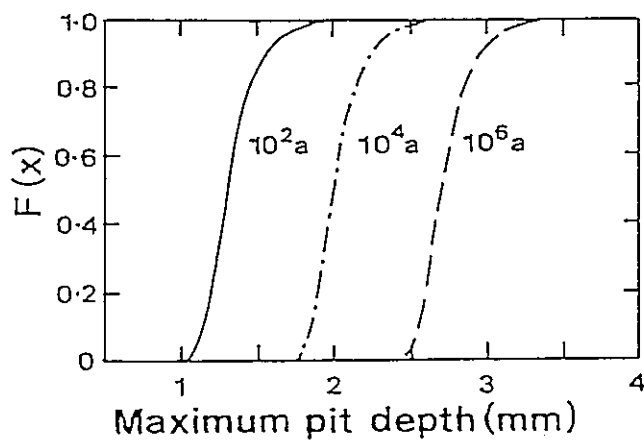


図3 10^2 年, 10^4 年および 10^6 年後における最大孔食深さの累積確率分布
(銅オーバーパック1体当たり)

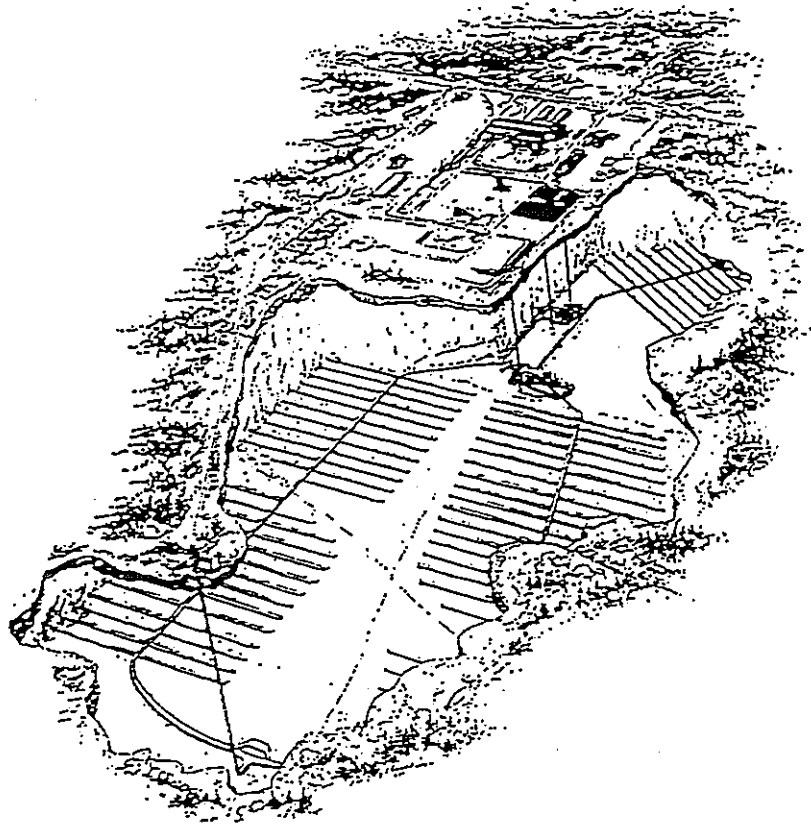


図4 処分場の鳥瞰図

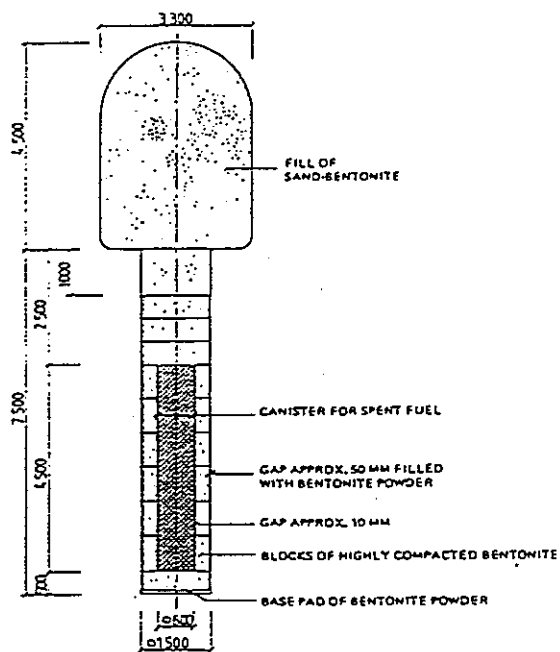


図5 処分孔の概念図

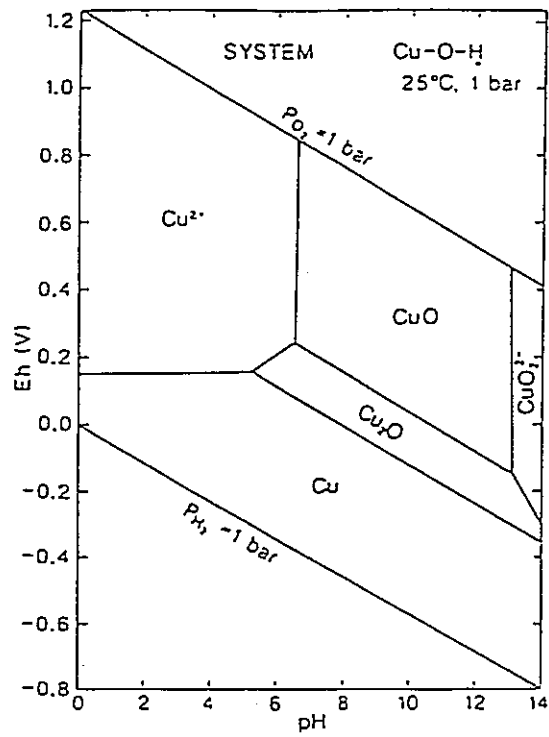


図 6 Cu-H₂O系の電位-pH 図

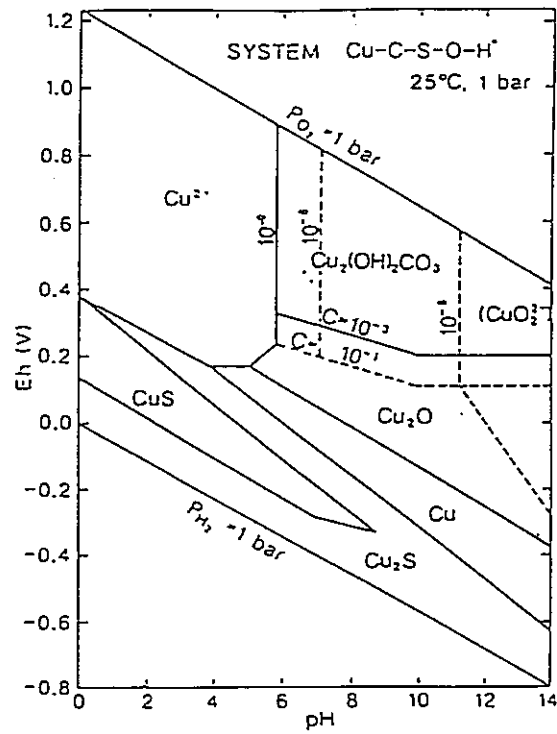


図7 Cu-S-H₂O系の電位-pH図

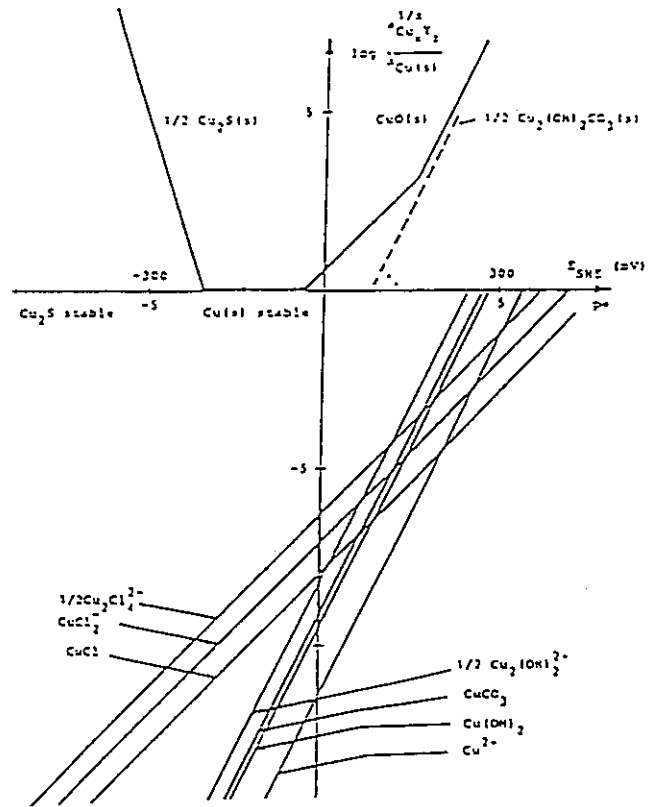


図8 "通常の地下水" 中における銅の酸化還元ダイアグラム

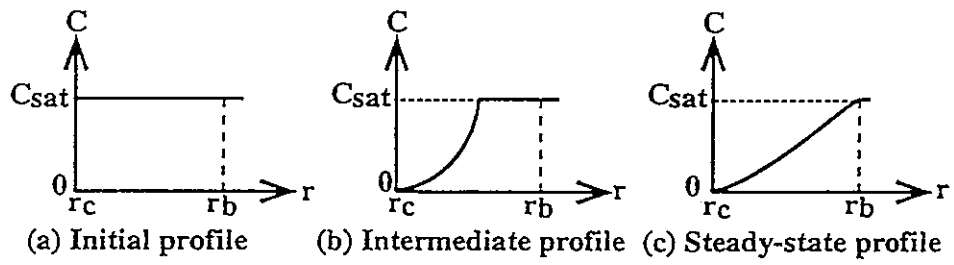


図 9 緩衝材中における硫化物濃度の経時変化

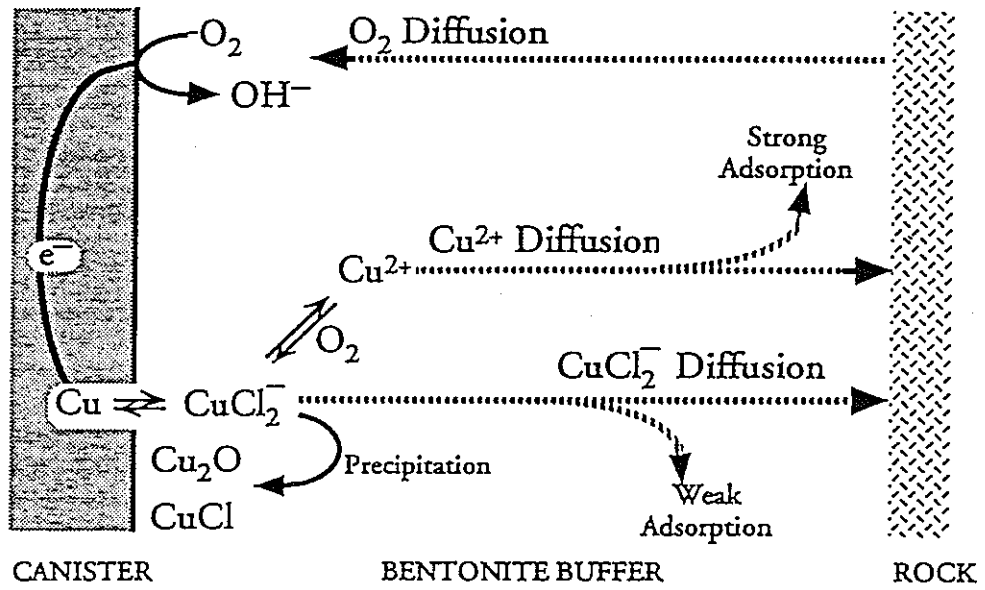


図 1 0 酸化性条件下において銅オーバーバックの均一腐食に影響する
化学反応過程と物質輸送過程

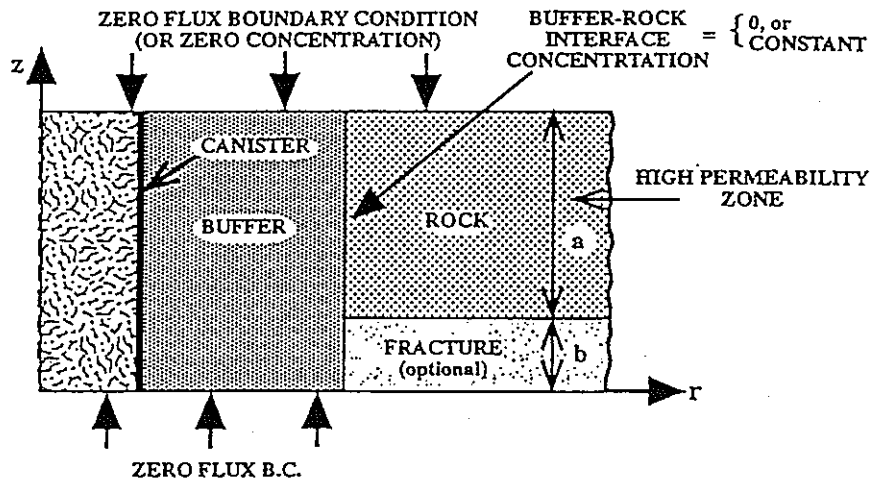


図 1 I CAMEOコードでモデル化されたニアフィールド部位