



炭素鋼オーバーパックの長期寿命 予測モデルの開発

谷口直樹 本田 明 石川博久

東海事業所環境技術開発部

資料番号：98-9

A Modelling Study for Long-Term Life Prediction of
Carbon Steel Overpack for Geological Isolation of High-
Level Radioactive Waste

Naoki Taniguchi Akira Honda Hirohisa Ishikawa
(Waste Technology Development Division, Tokai Works)

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、廃棄物（ガラス固化体）が封入されるオーバーパックには数百年以上放射性核種を封じ込める機能が期待されている。この機能は地下水による腐食により失われると想定される。オーバーパックの有力な候補材料である炭素鋼について、その腐食寿命を腐食メカニズムに基づいて評価するためのモデルの開発を行った。モデル開発においては、処分環境下で炭素鋼に起こりうると考えられる全面腐食と局部腐食を対象とした。全面腐食モデルでは酸素と水の還元による腐食を考慮した。また、局部腐食については酸素の輸送に基づいて、進展期間を評価するモデルと質量保存の式を支配方程式とする進展速度評価モデルを開発した。

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行われている。地層処分における安全確保のための多重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初期の一定期間高レベル放射性廃棄物を封じ込め、地下水との接触を防止する機能が期待されている¹⁾。この機能は腐食により失われると想定されることから、オーバーパック候補材料の腐食挙動を評価することが重要である。オーバーパックの候補材料として炭素鋼、銅、チタン（低合金チタンを含む）、ニッケル基合金等の金属材料が考えられている²⁾。我が国においては、炭素鋼は有力なオーバーパックの候補材料とされており、その腐食寿命を予測するための研究が行われている³⁾。

炭素鋼の腐食形態は、不動態化するかどうかで大きく異なる。不動態化しない場合には、金属の全面が比較的均一に腐食する全面腐食が進行する。一方、不動態化した場合には不動態皮膜を破壊する作用のある化学種（塩化物イオン等）が存在すると、孔食、すきま腐食などの局部腐食を受ける

可能性がある。一般に炭素鋼は中性の天然水中では不動態化しにくく、全面腐食が進行する。しかし、ある程度酸化性で、かつアルカリ性の環境では不動態化して局部腐食の起きる可能性がある。

後に2.4で述べるとおり、オーバーパックの置かれる環境は、初期の比較的酸化性の環境から徐々に地下本来の還元性になると考えられる。このような環境の酸化還元性の変化に伴って局部腐食の発生/進展は制限され、全面腐食速度も小さくなると考えられる。したがって、適当な腐食代を設定することにより、炭素鋼オーバーパックは腐食寿命を確保することができると考えられる。

炭素鋼オーバーパックの腐食代を設定するためには、健全性の確保が期待される期間に見合う腐食深さを合理的に予測することが必要である。単に室内試験のデータを経験則に従い外挿するだけでは必ずしも十分ではない。炭素鋼の処分環境における腐食メカニズムに基づいて、評価の妥当性が支持されねばならない。

本稿ではオーバーパックの置かれる環境について述べた後、全面腐食と局部腐食のそれぞれに關

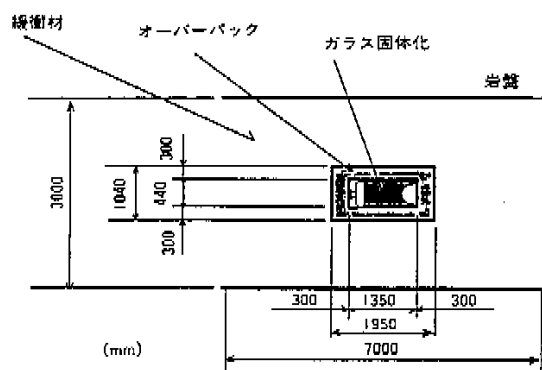


図1 人工バリアシステムの構成

し腐食メカニズムに基づく寿命予測の方法と現状のモデルによる予測について述べる。

2. オーバーバックの置かれる環境

地層処分では、オーバーバックに封入した廃棄物（ガラス固化体）の周囲に圧結ベントナイト（粘土）層を設け、地下数百mより深い地層に埋設する方法が考えられている¹⁾。ここでは、地層処分の化学的環境に関する研究のこれまでの成果²⁾に基づき、オーバーバックの置かれる環境について述べる。今回の検討の対象とした人工バリアシステムの構成を図1に示す。

2. 1 温度

熱による緩衝材の変質を防止するため、オーバーバック周囲の温度が100℃を超えないように適切な間隔を置いて廃棄物を埋設することを設計上考えている³⁾。したがって、オーバーバック外面の温度は初期に100℃程度まで上昇したのち、放射能の減衰により、その地層本来の温度（例えば深度1000m付近で50℃程度⁴⁾）まで経時的に低下すると考えられる。

2. 2 圧力

オーバーバックに働く想定される圧力には、緩衝材の膨潤圧力（数MPa）、静水圧（10MPa程度）、腐食生成物によるオーバーバックの体積膨張に起因する圧力、腐食に伴い発生する水素ガスの圧力および岩圧（最大56MPa程度）⁵⁾がある。

2. 3 地下水の化学的条件

一般に日本の地下水は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の陽イオンと塩化物

イオン、硫酸イオン、炭酸水素イオン等の陰イオンを含み、その濃度は場所により異なる。pHは特異な地下水を除けば、弱酸性から弱アルカリ性までの範囲に入る。ただしオーバーバックと接触する地下水のpHは、ベントナイトの化学的緩衝性により中性から弱アルカリ性となる⁶⁾。

2. 4 溶存酸素濃度

深部地下水中の溶存酸素濃度は低く還元性の条件であるが、処分場の掘削、埋め戻しの際に地上から持ち込まれる酸素により、処分場閉鎖直後は本来の深部地下水の溶存酸素濃度よりも高いレベルになると予想される。しかしオーバーバックの腐食および緩衝材に含まれる鉄鉱物（例えば黄鉄鉱）による消費並びに岩体中への散逸等により、やがて溶存酸素濃度は低下していく。溶存酸素濃度の低下とともに、オーバーバック周囲の環境は酸化性から地下深部本来の還元性になると考えられる。

3. 腐食メカニズムに基づくモデル開発とモデルによる評価

処分環境において炭素鋼が不動態化しない場合には、オーバーバックの寿命期間を通じて全面腐食が進行すると想定される。一方炭素鋼が不動態化した場合には、処分開始初期の酸化性の期間には局部腐食の進展することが予想される。しかし、局部腐食の進展はオーバーバック周囲の環境が還元性となるにつれてやがて停止し、全面腐食が進行すると考えられる。

このように処分環境において、炭素鋼オーバーバックに起こりうる腐食形態として全面腐食と局部腐食の2種類を考慮し、それぞれの腐食挙動を評価するためのモデル開発を行った。全面腐食についてはその進展速度を評価するモデルを作成し、局部腐食についてはその進展期間と進展速度を評価するモデルを作成した。

3. 1 全面腐食モデル

3. 1. 1 全面腐食モデルの基本構成

まず海外での検討⁷⁾を参考に、炭素鋼オーバーバックの全面腐食を評価する腐食モデルの基本ケースとして、保守的な仮定に基づく均一腐食モデルを作成した。このモデルでは、ベントナイトは完全に地下水で飽和した状態のみを検討の対象としており、初期の不飽和期間は考慮していない。また、全面腐食による最大侵食深さを評価することを目的として、腐食反応に及ぼす皮膜の影響は

無視した。ベントナイト中のような中性から弱アルカリ性の環境では、鉄の腐食反応は、鉄の溶解反応 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) であるアノード反応と、酸素および水の還元反応であるカソード反応がバランスして進行する。酸素によるカソード反応 ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$) の反応速度は、ベントナイト中における溶存酸素の拡散に律速されるものとした。したがって、オーバーバック表面での溶存酸素濃度を近似的に 0 と仮定してベントナイト層中での以下の拡散方程式を解くことにより、酸素の供給速度が与えられ反応速度が計算される。なお酸素のベントナイトへの収着はないものとして扱った。

$$\partial C / \partial t = D_a \partial^2 C / \partial r^2 + D_a / r \partial C / \partial r \quad (1)$$

C : 溶存酸素濃度 (g/m³)

D_a : 溶存酸素のみかけの拡散係数 (m²/s)

t : 時間 (s)

r : 半径方向距離 (m)

水の還元反応 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$) によるカソード電流および鉄の溶解反応によるアノード電流は、前述のように皮膜の影響を無視して活性化律速を仮定すると、以下のような Butler-Volmer 型の速度式で記述できる。

$$i_{\text{H}_2\text{O}} = i_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \exp(-n_{\text{H}_2\text{O}}(1-\beta'') \cdot FE/RT) \quad (2)$$

$$i_{\text{Fe}} = i_{0,\text{Fe}} \cdot \exp(n_{\text{Fe}}\beta' \cdot FE/RT) \quad (3)$$

i₀' : 飽和カロメル電極 (SCE) との電位差 0V における電流密度 (A/m²)

β', β'' : 電荷移動に係わる係数

T : 温度 (K)

F : ファラデー定数 (C/mol)

R : 気体定数 (J/mol · K)

n : 電荷移動数

E : 腐食している金属の電位 (V_{vs. SCE})

酸素および水の還元によるカソード電流を I_{O₂}、I_{H₂O} とすると、電荷のバランスから鉄の溶解電流 I_{Fe} との間に(4)式の関係が成り立つ。

$$I_{\text{O}_2} + I_{\text{H}_2\text{O}} = I_{\text{Fe}} \quad (4)$$

酸素の還元によるカソード電流は(1)式の解で与えられるので、この(4)式を満足する I_{H₂O} および I_{Fe} を与える電位 E が(2)、(3)式から決定され、鉄の平均腐食速度が計算される。

3. 1. 2 入力パラメータの評価

飽和ベントナイト中での溶存酸素の拡散係数は、酸素還元反応の拡散限界電流密度の測定により評価した。人工海水で飽和した精製ナトリウムベントナイト中の溶存酸素の実効拡散係数 De (m²/s) は以下のように表された⁵⁾。

$$De = 3.2 \times 10^{-9} \cdot \exp(-3.7 \rho) \quad (5)$$

ρ : ベントナイトの乾燥密度 (g/cm³)

上式は常温での式であり、以下に示すようにアレニウス型の温度依存性を示すものとして温度補正を行った(活性化エネルギーは、3490cal/mol とした⁶⁾)。

$$De = D_0 \exp(Q_0/RT) \quad (6)$$

T : 絶対温度

D₀ : T → ∞ における拡散係数

Q₀ : 活性化エネルギー

速度式(2)、(3)の係数は、窒素ガス雰囲気(酸素濃度 1ppm 以下)のグローブボックス内における、脱気した試験溶液中でのアノードおよびカソード分極測定により求めた。試験溶液としては、3.5% NaCl 水溶液を使用した。これは、平均腐食速度として可能な限り大きな値が算定されるように、安定な皮膜の生成を妨げる塩化物の水溶液(海水レベルの塩化物濃度を想定した)とし、試料電極表面での固体塩析出による反応抵抗の増加を避けるためである。試験片は、SM400B(JIS G3106)を使用し、前処理として、湿式研削(エメリー紙#800)、アセトン脱脂を施して試験に供した。分極速度は 0.2mV/min. とし、気相中で生成する初期皮膜の除去のため、-1300mV vs. SCE で2分間のカソード処理を実施した。分極曲線上のターフェル直線部(電位と電流の対数が直線関係を示す部分)での勾配(b_c、b_a)から、以下の式に従い電荷移動に係わる係数を評価した。

$$n_{\text{H}_2\text{O}}(1-\beta'') = 2.303 \cdot RT/b_c F \quad (7)$$

$$n_{\text{Fe}}\beta' = 2.303 \cdot RT/b_a F \quad (8)$$

表1. 分極曲線から求められた電気化学速度式の定数

温度(°C)	n(1-β'')	nβ'	i _{0,H₂O} (A/m ²)	i _{0,Fe} (A/m ²)
50	5.10×10 ⁻¹	1.23	1.43×10 ⁻⁶	8.37×10 ⁻¹³
80	5.58×10 ⁻¹	1.80	2.87×10 ⁻⁶	4.57×10 ⁻¹⁶
90	5.56×10 ⁻¹	1.87	8.00×10 ⁻⁶	6.91×10 ⁻¹⁶

また、飽和カロメル電極 (SCE) との電位差0V にターフェル直線を外挿し、電流密度(i_0') を求めた。測定データを表1に示す。

3. 1. 3 モデルによる評価結果および検討

図1に示すような実際の人工バリアを想定して計算された乾燥密度 1.8g/cm^3 、厚さ98cmの圧縮ベントナイト中での腐食速度の経時変化を図2に示す。本計算ではベントナイト中での温度勾配は考慮せず、ベントナイト外側では溶存酸素濃度は一定(8ppm)とした。図中には、 50°C における酸素による腐食速度の経時変化と 50°C 、 80°C 、 90°C における腐食速度(水と酸素による)の経時変化を示した。酸素による腐食速度は経時的に減少し、 10^{-3} 年以降は腐食量のほとんどは水の還元反応によるものとなった。よって地下水で飽和した圧縮ベントナイト中では、酸素による腐食への寄与はほとんど無視できると考えられる。

次に、圧縮ベントナイト中(厚さ6mm)で実施した腐食試験⁷⁾により得られた平均腐食速度とモデルによる計算値を図3に示す。前述したとおり、本モデルは全面腐食による最大侵食深さを評価することを目的として皮膜による腐食の抑制の効果を無視しているため、モデルによる予測値は実験値に比べて過大な値となっている。還元条件において地下水を想定した水溶液中で、腐食速度が時間とともに低下することはBlackwoodら⁸⁾やSimpson⁹⁾によっても実験的に確認されている。また、安定な皮膜の形成されていない浸漬開始直後の鉄の腐食速度が比較的大きいという報告もある¹⁰⁾。一方、還元条件における皮膜の腐食抑制機構についてはほとんど解明されておらず、皮膜が形成された状態で腐食速度を律速している過程は明

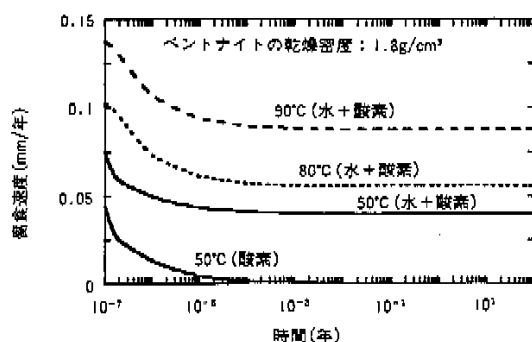


図2 処分環境における炭素鋼オーバーパックの腐食速度の経時変化(モデルによる計算値)

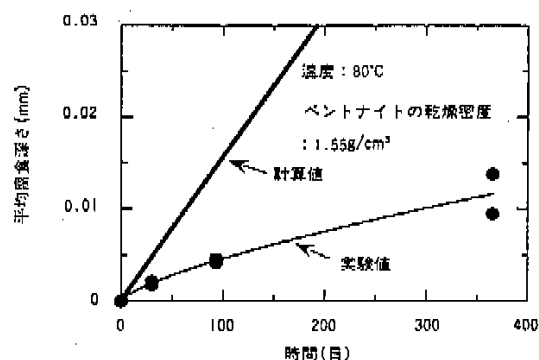


図3 80°C における平均腐食深さの経時変化(モデルによる予測値と実験値の変化)

らかではない。N. Plattsらは腐食反応生成物である水素の皮膜内での輸送が律速段階となっているとした¹¹⁾。しかし、他の腐食反応生成物(鉄イオン等)やカソード反応物質の輸送が律速段階となっている可能性もある。今後、より現実に近い評価を行うためには、皮膜の形成下での腐食機構、腐食速度の律速過程を調査するとともに還元条件下で皮膜の形成に伴う腐食反応抵抗の変化を調査し、皮膜の腐食抑制効果をモデルに導入する必要がある。

3. 2 局部腐食モデル

3. 2. 1 局部腐食進展期間評価モデル

(1) 局部腐食進展期間評価モデルの概要

不動態破壊型の局部腐食が維持されるためには、不動態保持電流を上回るカソード電流を流しうだけの水以外の酸化剤の供給が必要である¹²⁾。天然水中では溶存酸素が、この酸化剤としての役割を果たす。

一方、処分の環境ではオーバーバックは圧縮ベントナイトに取り巻かれており、この圧縮ベントナイトが地下水で飽和されれば、その中での物質の移動は拡散のみによって考えて良いことから、溶存酸素のオーバーバックへの供給速度は式(9)で示される。

$$J = -D_e \cdot \partial C / \partial r \quad (9)$$

J : 溶存酸素の供給速度 ($\text{mol/m}^2 \text{ s}$)

C : 溶存酸素の濃度 (mol/m^3)

D_e : 反応物質の圧縮ベントナイト中における実効拡散係数 (m^2/s)

r : 座標 (m)

したがって、上記のような場において不動態破壊型の局部腐食が維持される条件は(10)式で示される。

$$I_{\text{pass}} \leq -nFD_e \cdot \partial C / \partial r \quad (10)$$

I_{pass} : 不動態保持電流密度 (A/m^2)

n : 酸素 1 分子の反応で授受される電子数

F : Faraday 定数 (C/mol)

式(10)の条件を満たしうる期間が局部腐食の進展しうる期間であるから、圧縮ベントナイト中の溶存酸素の拡散方程式を解くことにより、局部腐食の進展しうる期間が評価できる。

(2) 計算方法

円筒状のベントナイト層における酸素の移行は、以下の拡散方程式で記述される。

$$\partial C / \partial t = Da \cdot \partial^2 C / \partial r^2 + (Da/r) \partial C / \partial r \quad (11)$$

C : 酸素濃度 (g/m^3)

r : 半径方向座標 (m)

t : 時間 (s)

Da : 酸素のみかけの拡散係数 (m^2/s)

オーバーバック表面での酸素フラックス (オーバーバック表面での酸素消費速度) は、 I_{pass} 相当として、オーバーバック表面での境界条件を(12)式のように設定した。

$$-De \cdot \partial C / \partial r = I_{\text{pass}} \cdot M/nF \quad (12)$$

De : 酸素の実効拡散係数 (m^2/s)

I_{pass} : 不動態保持電流密度 (A/m^2)

F : ファラデー定数 (C/mol)

M : 酸素の分子量

n : 酸素 1 分子の反応で授受される電子数

I_{pass} は以下の条件の溶液中での値を用いた¹³⁾。

$$[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}] = 6000 \text{ ppm}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1000 \text{ ppm}$$

pH10

温度 : 室温

ベントナイト中の溶存酸素の拡散係数は3.2で述べたとおり、ベントナイト中の酸素の還元反応の拡散限界電流の測定により評価した¹³⁾。また、ベントナイトの外側境界では酸素濃度一定 (飽和濃度) の境界条件を与えた。初期条件は、全領域で酸素濃度一定 (飽和濃度) とし、(11)式の差分分解をもとめた。計算には以下の物性値を使用した。

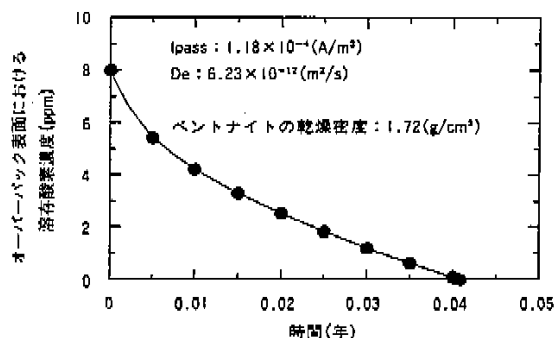


図4 オーバーバック表面の溶存酸素濃度の経時変化

不動態保持電流密度: $1.18 \times 10^{-4} \text{ (A/m}^2\text{)}$

酸素のみかけの拡散係数: $1.72 \times 10^{-11} \text{ (m}^2/\text{s)}$

酸素の実効拡散係数: $6.23 \times 10^{-12} \text{ (m}^2/\text{s)}$

ベントナイトの空隙率: 0.33

オーバーバックの半径: 0.52 (m)

ベントナイトの外径 : 1.52 (m)

飽和酸素濃度 : 8 (g/m^3)

(3) 計算結果

計算により得られたオーバーバック表面の溶存酸素濃度の経時変化を図4に示す。オーバーバック表面の酸素濃度は経時的に減少し、0.04年後には0となった。したがって、水で飽和した圧縮ベントナイト中では、不動態保持電流密度に相当する酸素フラックスが供給され、局部腐食の進展が可能な期間は、0.04年と評価された。この期間は、オーバーバックに期待されている腐食寿命 (数百年以上)¹¹⁾や圧縮ベントナイトが飽和に至るまでの期間 (百年程度)¹²⁾と比較してきわめて短い。この計算結果は、圧縮ベントナイトが地下水で飽和してしまえば局部腐食の進展を考慮する必要はほとんどなく、局部腐食の進展しうる期間は、ほとんど圧縮ベントナイトが飽和に至るまでの期間に対応することを示している。

3. 2. 2 局部腐食進展速度評価モデル

(1) 局部腐食進展速度評価モデルの概要

局部腐食進展速度については、国際的に最も進んでいるモデルのひとつである、Harwell 研究所の“CAMLE”¹⁴⁾に基づき、動燃事業団で改良を行い、モデル化を実施している。

“CAMLE”は孔食、すきま腐食の形状を、平行な側壁をもつスロットとして扱った2次元の有限要素モデルである。“CAMLE”では図5に模式的に示すように孔食 (すきま腐食) 内外での化学種の

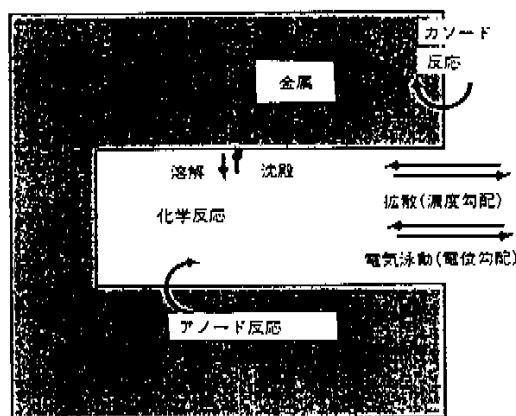


図5 局部腐食進展速度評価モデルCAMLEの模式図

拡散、電気泳動、化学反応を考慮している。したがって、水溶性化学種の輸送は以下の質量保存の方程式により記述される。

$$\partial C_i / \partial t = D_i \nabla^2 C_i + z_i D_i \nabla (C_i \nabla \phi) / RT + R_i \quad (13)$$

C_i : 化学種 i の濃度

D_i : 化学種 i の実効拡散係数

z_i : 化学種 i の価数

R_i : 化学種 i の生成・消滅速度

R : 気体定数

T : 絶対温度 (K)

ϕ : 系の静電ポテンシャル

ここで静電ポテンシャル ϕ は以下の Poisson の方程式で示される。

$$\nabla^2 \phi = \rho / \epsilon \quad (14)$$

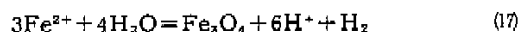
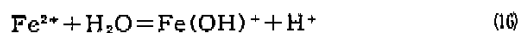
ρ : 空間電荷密度

ϵ : 電解質溶液の誘電率

水の誘電率 ϵ は80であるから、 ϵ^{-1} は電気的中性条件からの逸脱をきわめて速やかに修復する力が働くのに十分な大きさを持つ。この力は電荷の勾配を、拡散に伴う電荷勾配形成より遙かに短い時間で動かす。それゆえ、Poisson の方程式は(15)式の局所的な電気的中性の式で置き換えることができる。

$$\sum z_i C_i(x) = 0 \quad (15)$$

化学種については、7種の水溶性化学種(Fe^{2+} 、 FeOH^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 FeCl^+ 、 H^+ 、 OH^-)および、固相として FeCl_2 と Fe_3O_4 を仮定し、以下の化学平衡を考慮している。



(13)式の質量保存の方程式群を解くために、質量保存の方程式群を無次元化し、方程式を加減することで、化学反応の項を消去する。化学反応の項が消去された方程式群は数値計算により解かれ、ピット内のイオンの濃度と電位降下が予測される。予測されたある点での電位から溶解速度を算出する。

電位と溶解速度の関係は、次のように実験的に評価した。孔食内の溶液は FeCl_2 で飽和しているものと想定されることから、 FeCl_2 で飽和した溶液中でアノード分極測定を行い、そのアノード分極データを孔食内の鉄の溶解速度として用いた。孔食内の壁面の溶解速度は、式(21)、(22)のように電位の関数として示された¹⁵⁾。

$$E > -500 \text{ mV (SCE)} \quad i = i_A + KE \quad (21)$$

$$E < -500 \text{ mV (SCE)} \quad i = i_0 \exp [\alpha F (E - E_0) / (RT)] \quad (22)$$

i : アノード溶解電流密度 (A/m^2)

i_0 : 交換電流密度 (A/m^2)

E_0 : アノード溶解反応の平衡電位 (mV/SCE)

E : 局所的な電極電位 (mV/SCE)

F : Faraday 定数 (C/mol)

α : 電荷移動度係数

i_A : (20)式による -500mV (SCE) での i

K : 液抵抗の逆数

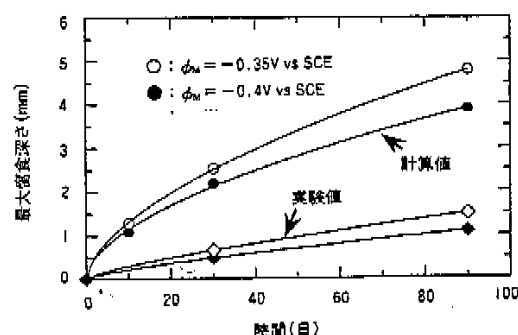


図6 局部腐食進展速度評価モデルによる最大腐食深さの予測と実験値の比較

(2) 計算結果

モデルによる予測値と実験的に求められた腐食深さの経時変化を図6に示す。実験データについては、以下の溶液中で浸漬試験を行い試験結果に局値統計法を適用して、オーバーパック一体の表面積における最大腐食深さとして得られた値を示した¹⁵⁾。

$$[\text{Cl}^-] = 1000 \text{ ppm}$$

$$[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}] = 600 \text{ ppm}$$

$$\text{温度: } 80^\circ\text{C}$$

モデルによる予測値は実験値よりも大きな値を示した。この要因として、このモデルがカソード反応の制限を無視していることが挙げられる。実際の腐食反応では金属表面の酸素濃度や電位によってカソード反応速度が変化するとともに、アノード反応とカソード反応の電荷バランスが保たれる。しかし、このモデルでは無限のカソード電荷が供給されることを仮定しており、カソード反応側の抑制が考慮されていない。また、腐食生成物による影響を考慮していないことも要因のひとつと考えられる。実際の腐食反応では腐食の進展に伴って腐食生成物が堆積し、ビット外側の物質輸送が制限され、ビット内部の電位分布に影響を与えることが想定される。現在、より現実に近い評価を行うために、これらの抑制要因を考慮したモデルに改良するための研究が進められている。

4. おわりに

全面腐食についてはアノード反応として鉄の溶解反応を、カソード反応として酸素の還元反応と水の還元反応を考慮したモデルを作成した。鉄の溶解反応と水の還元反応は、活性化律速にあるとして Butler-Volmer 型の速度式で表した。酸素の還元反応は溶存酸素の輸送が律速するとして、圧縮ベントナイト中の溶存酸素の拡散を評価することにより、酸素の還元反応の速度を評価した。このモデルでは皮膜の効果を無視するという保守的な仮定を設けているため、実験値よりも大きな腐食速度が算定された。

全面腐食モデルについては皮膜の影響等を考慮した、より現実的なモデルに改良することが今後の課題である。この場合、還元条件における皮膜形成下での腐食速度の律速段階を評価するとともに皮膜の存在下での不均一腐食の影響を考慮しなければならない。しかし、現状ではこれらについて定量的な研究例はほとんどなく、今後検討が必

要である。

局部腐食については、その進展しうる期間を、不動態保持電流以上のカソード電流を流せるだけの酸素のフラックスが維持される期間として、ベントナイト中の酸素の拡散を評価した。その結果、地下水で飽和した圧縮ベントナイト中では局部腐食は短期間で停止することがわかった。局部腐食の進展挙動については、質量保存の方程式を支配方程式とする腐食モデルを開発した。現状のモデルは、保守的にカソード反応による抑制要因とビット外側における物質移動制限による抑制要因を無視しており、過度に大きな腐食速度を与える。現在、このような抑制要因を考慮した、より現実的なモデルに改良するための研究が進められている。

参考文献

- 1) 動力炉・核燃料開発事業団：“高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書”，PNC TN1410 92-081(1992)。
- 2) 石川博久、本田明、他：“海外におけるオーバーパックの検討例について”，PNC TN8420 92-010 (1992)。
- 3) 石川博久、本田明、他：“オーバーパックの候補材料選定と炭素鋼オーバーパックの寿命評価”，PNC TN8410 92-139 (1992)。
- 4) G. P. Marsh and K. J. Taylor: “An Assessment of Carbon Steel Containers for Radioactive Waste Disposal”, *Corros. Sci.*, 28, 3, pp. 289-320 (1988)。
- 5) 川崎孝、本田明：“ベントナイト中における溶存酸素の実効拡散係数の測定”，原子力学会「1994 秋の大会」予稿集 K-9。
- 6) B. Case: “The Diffusivity of Oxygen in Dilute Alkaline Solution from 0 °C to 65 °C”, *Electrochimica Acta*, 18, 293 (1973)。
- 7) H. Ishikawa, A. Honda, et al.: “Long Life Prediction of Carbon Steel Overpacks for Geological Isolation of High-Level Radioactive Waste” Proc. of NACE Conf. on “Life Prediction of Corrodible Structures”(1991)。
- 8) B. J. Blackwood, A. R. Hock, et al.: “Research on Corrosion Aspects of Advanced Cold Process Canister”, SKB TR94-12 (1994)。
- 9) J. P. Simpson, P. H. Vallotton: “Experiments on Container Materials for Swiss High-Level Waste Disposal Projects Part III”, *Nagra Technical Report 56-25* (1984)。
- 10) K. Noda, Y. Hirota, et al.: “Evaluation of Uniform Corrosion Rate of Carbon Steel in Degraded Carbonate Solutions”, Draft Proceeding of International Symposium on “Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures”, (1995)。
- 11) N. Platts, D. J. Blackwood, et al.: “Anaerobic Oxidation of Carbon Steel in Granitic Groundwater: A Review of the Relevant Literature”, SKB TR94-01 (1994)。
- 12) G. P. Marsh, A. H. Harker, et al.: “Corrosion of Carbon Steel Nuclear Waste Containers in Marine Sediment”, *Corrosion*, 45, 7, pp. 579-589(1989)。
- 13) 鈴木直樹、本田明、他：“圧縮ベントナイト中における炭素鋼オーバーパックの局部腐食進展期間の評価”，「第41回腐食防食討論会」講演集，B-315(1994)。
- 14) S. M. Sharland, C. C. Naish, et al.: “An Experimental

Study of the Localized Corrosion of Carbon Steel Overpacks for the Geological Disposal of Radioactive Waste", *Proc. of NACE Conf. on 'Life Prediction of Corrodible Structures'*(1991).

15) A. Hoch, A. Honda, et al.: "A Modelling Study and

Experimental Study for Long-Term Prediction of Localized Corrosion in Carbon Steel Overpacks for High-Level Radioactive Waste", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* , 353, pp. 703-710 (1995).