高レベル放射性廃棄物の地層処分容器 材料の腐食寿命評価

谷口 直樹* 本田 明**

1. はじめに

わが国は総発電量の約3分の1を原子力に依存しており、原子力発電に伴って発生する高レベル放射性廃棄物の対策は避けることのできない課題である。わが国では使用済み燃料を再処理して、未使用のウランやプルトニウムを回収することを基本的な方針としている⁽¹⁾。このため、再処理工程で発生する高レベル放射性廃液をガラスとともに熔融・固化したガラス固化体が高レベル放射性廃棄物となっている。エネルギー政策の相違により使用済み燃料そのものを高レベル放射性廃棄物としている国もある。高レベル放射性廃棄物の放射能による潜在的危険性は極めて長期間にわたって存在し続ける。この高レベル放射性廃棄物に対する最も有望な対策として各国とも深い地層への処分を検討している⁽²⁾。

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性は、人工の構造物と天然の地層からなる多重の障壁により人間環境から廃棄物を隔離することにより担保される。このように、何重もの障壁により廃棄物を隔離するシステムを多重バリアシステムと呼んでおり、このうち、工学的に施された対策を人工バリアと呼んでいる。人工バリアには安定な形態を持つ廃棄体（ガラス固化体または使用済み燃料）、廃棄体を格納するオーバーパックと呼ばれる円筒形の金属製の容器および地下に埋設する際にオーバーパックと岩盤の間に充填される緩衝材（ベントナイトという粘土を圧縮したもの）が含まれる。図1に人工バリアの概念の一例を示す⁽³⁾。これに対して放射性核種の隔離、保持、移行遅延など障壁としての機能を有する地

図1 人工バリアの構成と現時点における仕様の一例。

層自体は天然バリアと呼ばれる。

人工バリアの要素のうち、オーバーパックには処分直後から1000年にわたって地下水と廃棄体との接触を防止し、放射性物質をその内部に閉じ込めておく機能が期待されている。この閉じ込め機能は地下水による腐食で失われると考えられる。本稿ではオーバーパックの候補材料とその分類、および炭素鋼を主にオーバーパック材料の腐食評価の現状について示す。

2. オーバーパック候補材料と、各材料の分類

処分場の概念がわが国と類似しているスウェーデン、フィ

* 核燃料サイクル開発機構処分研究部研究員(〒319-1106 茨城県那珂郡東海村村松4-33)

** 核燃料サイクル開発機構処分研究部副主任研究員

An Assessment of Corrosion Lifetime of Materials for High-Level Radioactive Waste Containers; Naoki Taniguchi, Akira Honda (Waste Isolation Division, Japan Nuclear Cycle Development Institute, Naka-gun, Ibaragi)

Keywords: high-level radioactive waste, corrosion lifetime, overpack, carbon steel, titanium, copper, bentonite, buffer materials, engineered barrier

1999年12月17日受理

ンランド、スイス、カナダなどにおけるオーバーバックの耐食性を担う材料は炭素鋼、銅、チタンのいずれかである⁽⁴⁾。わが国において、現時点では機械的強度や放射線の遮蔽などオーバーバックに要求される耐食性以外の機能も単一の材料で満足し、製作・施工性も比較的良好な炭素鋼を基本材料として検討を行っている。また、幅広い地質環境条件に柔軟に対応するという観点から、チタンおよび銅を代替材料として検討している⁽³⁾。

これらの候補材料は、その腐食挙動の特性から準耐食性金属と高耐食性金属に分類されている⁽⁵⁾。準耐食性金属はある程度速度で腐食するが、局部腐食を起こしにくいという特徴を有する。炭素鋼と銅はこれに分類される。準耐食性金属を用いたオーバーバックの場合には、ある程度腐食することを前提として、適正な腐食代を設定することによって腐食寿命を担保するため、腐食量や腐食速度を把握することが課題となる。一方、高耐食性金属は金属表面に保護性の高い不動態皮膜を形成し、不動態皮膜が健全な限りほとんど腐食しないという特徴を有する。チタン(低合金チタンを含む)はこの高耐食性金属に分類される。これらの金属で問題となるのは孔食やすきま腐食などの局部腐食である。高耐食性金属の特徴を生かすためには、局部腐食の起こらない条件でこれらの材料を使用することが重要である。したがって、局部腐食の発生臨界条件を把握することが課題となる。

3. オーバーバックをとりまく環境条件

腐食寿命を評価するうえで、環境条件を特定することは重要である。しかし、わが国では処分場が決定されていないため、広く日本全土の深部地下環境を対象として検討を行っている。処分場の深度は数百メートル以深、オーバーバックの表面温度は100℃以下になるよう設計で対応することとされている。地下水の組成は淡水系から海水系まで考慮しており、緩衝材を通してオーバーバックと接する水のpHは約6～8.5程度と考えられている⁽⁶⁾。また、地下深部の酸化還元性は本来、溶存酸素濃度の極めて低い還元性環境であるが、処分坑道の掘削などの際に地上から持ち込まれた大気によって処分開始初期には比較的酸化性の雰囲気をもたらされる可能性がある。しかし、やがてオーバーバックの腐食や緩衝材中に含まれる黄鉄鉱などの鉱物によって酸素が消費され、本来の還元性環境に戻ると考えられる。

4. 炭素鋼オーバーバックの腐食寿命評価

(1) 腐食形態

緩衝材として考えられている圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食形態は全面腐食である可能性が高い。孔食やすきま腐食などの局部腐食は金属表面が不動態化し、その不動態皮膜が局部的に破壊された場合に発生し、進展する。よっ

図2 ベントナイトの密度とベントナイト空隙水のpHに対する炭素鋼の不動態化条件。

図3 試験溶液のpHとベントナイトの空隙水のpHの関係。

て、金属表面が不動態化しなければ全面腐食型の腐食を受けると考えられる。これまで、ベントナイトと接触した溶液中において、pHが10以下の条件では炭素鋼は不動態化しにくいことが確認されている⁽⁷⁾。また、ベントナイト中における炭素鋼の不動態化条件は図2のようにまとめられており、ベントナイトの空隙水のpHが約9.5以下では不動態化しないといえる⁽⁹⁾。また、ベントナイトには弱アルカリ性の溶液を中性側に緩衝する効果のあることが確認されている⁽⁸⁾。この効果は図3に示すようにベントナイトの密度が大きいくほど顕著である。現時点で提案されている緩衝材の仕様である密度1.6 Mg/m³の場合、不動態化に必要な9.5以上のpHがもたらされるのは、ベントナイトに浸潤する水溶液のpHが約11.5を超えた場合である⁽⁹⁾。そのような高いpHの地下水は極く特殊な場所にしか存在しない。さらに、緩衝材が地下水

で飽和した後は不動態保持電流密度を維持できるほどの酸素が供給されないため、不動態皮膜の局所的破壊に起因する局部腐食はほとんど進展しない⁽¹⁰⁾。

(2) 腐食深さの評価

上記のとおり、炭素鋼オーバーパックの腐食形態は全面腐食の可能性が高く、処分開始初期には酸素還元を、酸素が消費された後は水の還元をカソード反応とする全面腐食が進展すると考えられる。ここではオーバーパックの寿命を1000年として、酸素および水による腐食量を別々に見積もり、合算することによって腐食深さを評価した。なお、微生物の活動による腐食挙動への影響についても懸念されるが、処分環境において腐食に寄与する代表的な微生物である硫酸塩還元菌はベントナイト中でほとんど活性を維持できないことが確認されており、腐食へ寄与する可能性は低い⁽¹¹⁾。ただし、実際の処分においては処分場周辺や緩衝材に生息する微生物の種類とその活動の可能性および腐食への影響について確認が必要である。

(a) 酸素による腐食

緩衝材にとりこまれた酸素がすべて腐食によって消費されると仮定して図1に示すような横置き方式の人工バリアの場合を例に腐食量を見積もった。緩衝材に含まれる酸素のほか、ベントナイトに吸着した酸素を考慮すると⁽⁵⁾、115 molの酸素が存在すると考えられる。以下のような2価鉄としての反応を仮定すると、230 molの鉄が腐食する。

これをオーバーパック(表面積: 5.51 m²)の平均腐食深さに換算すると、0.3 mmとなる。酸素の存在する条件での浸漬試験データ⁽⁵⁾の極値統計解析より、平均腐食深さと最大腐食深さ推定値の上限の関係が得られており⁽⁹⁾、これによると0.3 mmの平均腐食深さに対する最大腐食深さは4.4 mmと推定された。

(b) 水の還元による腐食

脱気した水溶液中における炭素鋼の平均腐食速度は1年間で数μm以下と求められ、炭酸水素/炭酸イオン濃度(0.001~0.1 kmol/m³の範囲)や塩化物イオン濃度(0.0028~0.28 kmol/m³)およびpH(約7~10)に対して明確な依存性は認められない⁽¹²⁾。また、緩衝材を模擬した圧縮ベントナイト中では、図4に示すように、平均腐食速度は経時的に低下する傾向があり、約2年以降における平均腐食速度を用いると、1000年間の平均腐食深さは5 mm以下と考えられる⁽⁸⁾。しかし、現時点では処分場が未定であることから、ここでは環境条件に伴う不確実性を考慮してその2倍の腐食速度を仮定し、平均腐食深さを1000年間で10 mmと評価した。酸素のない環境では腐食の不均一化は生じにくい、加速試験結果に基づいて最大腐食深さを平均腐食深さの2倍として⁽⁹⁾、1000年間の最大腐食深さを20 mmと見積もった。

図4 低酸素濃度下における圧縮ベントナイト中の炭素鋼の平均腐食速度の時間依存性。

(c) 1000年間の最大腐食深さの推定

酸素による最大腐食深さ(4.4 mm)と、水の還元による最大腐食深さ(20 mm)を合算し、1000年間の最大腐食深さを24.4 mmと評価した。なお、今回のような方法に基づく評価では、酸素による腐食量は人工バリアの仕様に依存し、オーバーパックの定置方法などによって評価の値が異なる。現時点で提案されているいくつかの人工バリア仕様について同様の評価を行うと、最も大きい場合で約32 mmの腐食深さが得られている⁽³⁾。これ以上の腐食しろを設定することにより、所定の期間、オーバーパックが腐食により貫通することを避けることができると考えられる。また、前述したとおり、処分環境における炭素鋼の腐食形態は全面腐食と考えられるが、仮に炭素鋼が不動態化し、孔食やすきま腐食が生起・進展した場合の検討も行われている。図5に炭酸塩と塩化物を含む水溶液中の孔食およびやすきま腐食における平均腐食深さと孔食係数の関係を示す⁽⁹⁾。図中には天然の各種土壌中の試験で得られている孔食係数⁽¹³⁾も示した。ここで、平均腐食深さは試験片の質量減少量より計算された値で、孔食係数は、最大腐食深さを平均腐食深さで除した値である。なお、水溶液中の試験は土壌中の試験よりも試験片表面積が小さいため、Gumbel 分布関数による極値統計解析を行い、土壌中の試験片表面積に相当する再帰期間で推定された値を最大腐食深さとして用いた。図5に示すように、例えば孔食やすきま腐食が生起・進展したとしても、その孔食係数は腐食の進展に伴って小さくなるのがわかる。その傾向は天然の土壌中での挙動と同様である。孔食やすきま腐食の生起・進展を想定しても、その最大腐食深さは前述した酸素による最大腐食深さの評価値4.4 mmを超えないことが示されている⁽⁹⁾。

処分環境と類似した環境として、淡水性粘土中に数十年間埋設されていた鋳鉄管の調査が行われており、腐食深さの時間依存性の経験式が得られている⁽¹⁴⁾。これによると、最大

図5 炭酸塩/塩化物水溶液中および種々の土壌における炭素鋼の平均腐食深さと孔食係数の関係。

図6 チタンにおけるすきま腐食再不動化電位 ($E_{R, CREV}$) の NaCl 濃度依存性。

腐食深さは1000年間で 15 mm 程度と求められている。この値と比較しても今回見積もられた値は保守的であるといえる。

5. チタンおよび銅オーバーパックの寿命評価方法の概要

チタンは前述したとおり、高耐食性金属に位置づけられており、局部腐食の発生条件の把握が課題となる。そこで、最も発生する可能性の高いすきま腐食について、図6に示すように再不動化法を用いてその発生臨界電位を評価している⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。このようなデータの取得によって処分場の条件に応じてすきま腐食の起こさない材料を選定することができる。また、すきま腐食が発生しない場合においても、水の還元によって生じた水素を吸収して脆化するおそれがあるため、実験により得られた皮膜の成長速度を水素発生速度に換算し、発生した水素がすべて吸収された場合の水素濃度を評価した。その結果、1000年程度では脆化に至るレベルには達しないことが確認された⁽¹⁵⁾。

銅については、腐食に寄与する物質として、酸素および硫化物を考慮し、その物質収支に基づく評価を行った⁽³⁾。その結果、最も厳しい場合で1000年間の最大腐食深さは約 39 mm と見積もられた⁽³⁾。銅製の考古学的遺物の腐食調査によると、1000年間の腐食量は約 3 mm 以下とされており⁽¹⁸⁾、現時点での評価結果は十分保守的であるといえる。

6. おわりに

高レベル放射性廃棄物処分に用いられる容器(オーバーパック)の候補材料とその腐食挙動評価の考え方を示すとともに、炭素鋼製オーバーパックの1000年間の腐食寿命評価の現状を紹介した。チタンと銅についても代替材料として検討

されており、その評価の現状について概要を述べた。

文 献

- (1) 原子力委員会：原子力の研究、開発および利用に関する長期計画(平成6年度)，(1994)。
- (2) OECD/NEA: Review of Safety Assessment Methods, Disposal of Radioactive Waste, Report of the Performance Assessment Advisory of the Radioactive Waste Management Committee, (1991)。
- (3) 核燃料サイクル開発機構：JNC TN1400 99-022(1999)。
- (4) 石川博久，本田 明，谷口直樹：第44回材料と環境討論会講演集，(1997)，401。
- (5) 石川博久，本田 明，鶴留浩二，井上邦博，小畑政道，佐々木憲明：PNC TN8410 92-139(1992)。
- (6) 小田 治恵，柴田雅博，油井 三和：JNC TN8400 99-078 (1999)。
- (7) 大場和博，原 信義，杉本克久，本田 明，石川博久：材料と環境，45(1996)，209-219。
- (8) 谷口直樹，本田 明，川崎 学，水流 徹：JNC TN8400 99-003(1999)。
- (9) 谷口直樹，本田 明，川崎 学，森田光男，森本昌孝，油井三和：JNC TN8400 99-067(1999)。
- (10) A. Honda, N. Taniguchi and H. Ishikawa: *Proceedings of International Symposium on Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures*, NACE, (1995), 217-226。
- (11) 西村 務，和田隆太郎，西本英敏，藤原和雄，谷口直樹，本田 明：JNC TN8400 99-077(1999)。
- (12) 本田 明，谷口直樹，石川博久，藤原和雄：動燃技報，No. 104(1997)，125。
- (13) Romanoff: *Underground Corrosion*, originally issued by NBS in 1957, reprinted by NACE, (1989)。
- (14) 炭山守男，玉田明宏，三ツ井誠一郎，本田 明：第44回材料と環境討論会講演集，(1997)，417。
- (15) 本田 明，谷口直樹，濱田啓志，石川博久：第44回材料と環境討論会講演集，(1997)，401。
- (16) T. Fukuda and M. Akashi: *Proceedings of Focus'91*, (1991)，201。
- (17) 貴堂高德，辻川茂男：鉄と鋼，75(1989)，1332。
- (18) 三ツ井誠一郎，久保田 満，村上 隆：勅大阪府文化財調査研究センター報告書，(1996)，18集。