

平成 25 年度  
地層処分技術調査等事業  
TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発  
報 告 書  
(第 2 分冊)

—炭素 14 長期放出挙動評価—

平成 26 年 3 月

公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター

本報告書は、経済産業省からの委託研究として、公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センターが実施した平成25年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発のうち炭素14長期放出挙動評価の成果を取りまとめたものです。

## 報告書の構成

平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－炭素 14 長期放出挙動評価－は、以下の分冊により構成されている。

当該報告書	分冊名	報告書の標題
	第 1 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上－
◎	第 2 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－炭素 14 長期放出挙動評価－
	第 3 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ナチュラルアナログ調査－
	第 4 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定－
	第 5 分冊	平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発－ガス移行連成挙動評価手法の開発－

## はじめに

TRU 廃棄物の処分方策については、原子力委員会での方針等（平成 6 年の原子力長期計画等）を受けて、「TRU 廃棄物処分概念検討書」（以下、第 1 次 TRU レポート）、「TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－」（以下、第 2 次 TRU レポート）によって、その地層処分の技術的成立性が示され、平成 19 年 6 月には最終処分法の一部改正により、地層処分の対象廃棄物に追加された。これに伴い、平成 20 年 3 月に「特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針」及び「特定放射性廃棄物の最終処分に関する計画」が改定され、併置処分の実施も念頭に、TRU 廃棄物と高レベル放射性廃棄物は地層処分事業という統合された計画の中で、最終処分の開始を平成 40 年代後半を目途に事業を進めるというスケジュールが示されている。また、同改正法は平成 20 年 4 月より施行され、NUMO が高レベル放射性廃棄物の地層処分に加え、TRU 廃棄物の地層処分の実施主体としての認可を受けた。これらの背景を踏まえて、TRU 廃棄物の処分に向けた技術開発については、TRU 廃棄物の地層処分に関する全体基本計画（以下、基盤研究開発計画）に示されるように、高レベル放射性廃棄物処分の技術開発との整合を図りつつ、併置処分の技術的成立性をより確実にするための検討を含め、地層処分事業のスケジュールを考慮して進める必要がある。そして、NUMO が目的とする技術開発等へ直接的に反映させるために、処分事業に先行して技術基盤の整備を進めることに加え、科学的知見の拡充による技術的信頼性や安全性の向上を図るために、国の基盤研究開発として実施することが期待されている。

このような TRU 廃棄物特有の重要課題として、人工バリア材および地質媒体への収着分配係数が小さく、レファレンスケースの被ばく線量評価では高レベル放射性廃棄物に比べ 2 桁以上高いことが示されている（第 2 次 TRU レポートから最大線量が処分後 10,000 年で  $2\mu\text{Sv/y}$ ）ヨウ素 129 および炭素 14 の低減対策に加え、その廃棄物の特性から大量のセメント系材料を使用することや金属腐食等によるガス発生による人工バリアの長期挙動への影響があげられる。

したがって、TRU 廃棄物処分の技術開発において、TRU 廃棄物処分の重要核種であるヨウ素 129（グループ 1）および炭素 14（グループ 2）の影響を低減するための代替技術の開発として、10 万年以上のヨウ素閉じ込め性能を目標とした複数のヨウ素固化体開発に関して、その処理プロセスの成立性を見通しを示すとともに、長期評価のためのヨウ素放出の評価モデルを提案した。一方、炭素 14 対策としては、ソースタームの現実的な評価として、インベントリ設定方法の基本的な考え方を示すとともに、金属の腐食や炭素 14 浸出率のデータを一部取得して、長期予測のためのモデル化を検討した。さらに、炭素 14 の 10 半減期に相当する 6 万年間の閉じ込めのための容器を開発し、その実現性を示した。これらの成果により、環境条件に応じた評価・概念設計に対応できる基礎的な技術・手法を整備することができたが、それらを用いた長期安全性評価の信頼性を確保するためには、これまでに提案、構築した評価手法、評価モデルの信頼性を向上させるとともに、その説明の妥当性について十分な根拠を示すことが必要である。また、精密調査地区の選定時に、対象となる地質環境に応じた予備的安全評価や施設の概念設計を実現可能な現実的な条件で実施可能とするため、材料および地質環境の多様性に対応した、人工バリアの長期挙



動に係わるデータ取得ならびに評価モデルの開発が行われたが、さらにその精緻化、信頼性向上が必要である。

長期安全性評価の信頼性を確保するためには、これまでに提案、構築した評価手法、評価モデルの信頼性を向上させるとともに、その説明の妥当性を示すための根拠を示すことが重要であり、そのためには、長期試験による評価モデルの確証に加え、類似の天然事例等による説明性の確保が必要である。

本開発では、TRU 廃棄物の地層処分における人工バリア材の特性ならびに重要核種の影響について、特に長期評価の信頼性確保の観点から、これまでに明らかになった課題を解決し、安全評価の信頼性を向上させることを目的とし、以下の各開発を実施した。

ヨウ素・炭素移行挙動評価技術高度化開発

- (1) ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上
- (2) 炭素 14 長期放出挙動評価

人工バリア特性変化評価技術開発

- (3) ナチュラルアナログ調査
- (4) 人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定
- (5) ガス移行連成挙動評価手法の開発

本分冊(第2分冊)では、炭素 14 長期放出挙動評価に関する平成 25 年度の成果を取り纏めた。

# 目 次

第1章 事業概要.....	1-1
1.1 背景.....	1-1
1.2 目的.....	1-2
1.3 本事業のこれまでの成果概要 .....	1-3
1.3.1 C-14 インベントリの合理的設定方法の検討.....	1-3
1.3.2 長期腐食（C-14 浸出挙動）の予測 .....	1-4
1.3.3 C-14 の化学形態.....	1-5
1.3.4 移行パラメータ等.....	1-5
1.4 実施概要.....	1-6
1.4.1 全体計画.....	1-6
1.4.2 平成 25 年度の実施事項.....	1-7
参考文献.....	1-9
第2章 ジルカロイの長期腐食モデルの検討.....	2-1
2.1 緒言.....	2-1
2.1.1 地層処分環境での腐食（低温腐食） .....	2-1
2.1.2 軽水炉内環境での腐食（高温腐食） .....	2-1
2.1.3 高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討 .....	2-2
2.2 高温腐食式の適用性の検討（低温腐食試験） .....	2-5
2.2.1 ジルカロイの純水条件下の長期腐食データの取得.....	2-5
2.3 高温腐食式の適用性の検討（中温腐食試験） .....	2-30
2.3.1 緒言 .....	2-30
2.3.2 実施内容 .....	2-30
2.3.3 結果と考察 .....	2-34
2.3.4 まとめ.....	2-44
2.4 高温腐食式の適用性の検討（酸化膜特性および影響） .....	2-45
2.4.1 ジルカロイ酸化膜の腐食影響評価方法の検討.....	2-45
2.4.2 ジルカロイ酸化膜特性の取得方法の検討.....	2-48
2.5 加速因子の検討（材料、環境因子） .....	2-57
2.5.1 ジルカロイの腐食速度に及ぼす環境影響データの取得.....	2-57
2.5.2 ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得.....	2-75
2.6 加速因子の検討（ホット試験による照射影響） .....	2-79
2.6.1 目的.....	2-79
2.6.2 照射済み被覆管を用いた浸出試験.....	2-79
2.6.3 分析結果.....	2-90

2.6.4	まとめ	2-95
2.7	加速因子の検討（水素化物）	2-96
2.7.1	ジルカロイの腐食に与える水素化物の影響の検討	2-96
2.8	水素化物の長期安定性の検討	2-103
2.8.1	水素化物のガス蓄積試験	2-103
	参考文献	2-111
第3章	ステンレス鋼の長期腐食モデルの調査	3-1
3.1	緒言	3-1
3.2	ステンレス鋼の腐食挙動の調査	3-1
3.2.1	文献調査	3-1
3.2.2	低温腐食試験	3-11
3.3	処分環境におけるステンレス鋼の腐食挙動のモデル化のための課題検討	3-15
3.3.1	想定されるステンレス鋼の腐食メカニズム（全面腐食）	3-15
3.3.2	想定されるステンレス鋼の腐食メカニズム（局部腐食）	3-21
3.3.3	想定される処分環境における腐食加速因子	3-22
3.4	全体計画の策定	3-24
3.4.1	試験計画	3-24
3.4.2	実施計画の検討	3-28
3.5	結言	3-28
	参考文献	3-29
第4章	ハル酸化膜からの C-14 放出挙動の調査	4-1
4.1	緒言	4-1
4.2	ハル酸化膜の物理・化学特性の調査	4-2
4.2.1	酸化膜中の C-14 放出挙動評価に必要な情報の整理	4-2
4.2.2	これまでの知見整理	4-5
4.3	処分環境におけるハル酸化膜に対する長期 C-14 放出モデル構築のための課題検討	4-19
4.3.1	長期放出モデル構築方策の検討	4-19
4.3.2	酸化膜からの C-14 放出に係る加速因子の検討	4-24
4.4	全体計画の策定	4-27
4.4.1	長期放出モデル（素案）の検討	4-27
4.4.2	加速因子の検討	4-27
4.4.3	放出試験（コールド試験）の検討	4-27
4.4.4	放出試験（ホット試験）の検討	4-30
4.5	結言	4-32
	参考文献	4-33

第5章 C-14の化学形態の調査 .....	5-1
5.1 緒言 .....	5-1
5.2 有機炭素の化学形態分析機器・手法の調査 .....	5-1
5.2.1 想定される有機炭素の化学形態についての調査 .....	5-1
5.2.2 有機炭素の化学形態分析機器・手法の調査 .....	5-5
5.3 燃料集合体を構成する金属から放出される有機炭素の化学形態把握のための課題検討... ..	5-11
5.3.1 概要 .....	5-11
5.3.2 調査方法 .....	5-11
5.3.3 調査結果 .....	5-12
5.3.4 予備試験による検討 .....	5-20
5.4 全体計画の策定 .....	5-23
5.4.1 概要 .....	5-23
5.4.2 試験計画 .....	5-24
5.5 結言 .....	5-27
参考文献 .....	5-28
第6章 まとめ .....	6-1
6.1 ジルカロイの長期腐食モデルの検討 .....	6-1
6.1.1 高温腐食式の適用性の検討（低温腐食試験） .....	6-1
6.1.2 高温腐食式の適用性の検討（中温腐食試験） .....	6-1
6.1.3 高温腐食式の適用性の検討（酸化膜特性および影響） .....	6-2
6.1.4 加速因子の検討（材料、環境因子） .....	6-2
6.1.5 加速因子の検討（ホット試験による照射影響） .....	6-2
6.1.6 加速因子の検討（水素化物） .....	6-3
6.1.7 水素化物の長期安定性の検討 .....	6-3
6.2 ステンレス鋼の長期腐食モデルの調査 .....	6-3
6.3 ハル酸化膜からの C-14 放出挙動の調査 .....	6-4
6.4 C-14 の化学形態の調査 .....	6-5

## 目 次

図 1.1-1	ハル・エンドピース廃棄物の概要	1-1
図 1.2-1	放射化金属廃棄物中の C-14 に関する体系的な安全評価方法の考え方	1-3
図 1.4.1-1	炭素 14 放出挙動評価の 5 年計画	1-7
図 2.1.3-1	高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討の手順[12]	2-2
図 2.1.3-2	高温側のデータおよび低温側データより算出した遷移前速度定数[12]	2-3
図 2.2.1-1	ジルカロイ試験材の加工フロー	2-6
図 2.2.1-2	ジルカロイ試験材の圧延状況	2-7
図 2.2.1-3	高真空焼鈍処理状況	2-7
図 2.2.1-4	ジルカロイ試料の析出物の粒径	2-9
図 2.2.1-5	ガス蓄積型腐食試験の試験手順	2-10
図 2.2.1-6	低酸素グローブボックス	2-11
図 2.2.1-7	アンプル容器	2-11
図 2.2.1-8	中温 (160°C) における浸漬試験方法	2-11
図 2.2.1-9	中温 (160°C) における浸漬試験状況	2-11
図 2.2.1-10	腐食試験前後のジルカロイ試験片の外観 (純水)	2-16
図 2.2.1-11	ジルカロイ-4 の放出水素ガス等価腐食速度	2-18
図 2.2.1-12	単位面積当たりの吸収された水素量の経時変化	2-20
図 2.2.1-13	水素生成 (放出水素 + 吸収水素) 量から算出したジルカロイの累積等価腐食速度 (ガス蓄積型試験)	2-22
図 2.2.1-14	ジルカロイの水素吸収率	2-22
図 2.2.1-15	浸漬試験 (30°C × 12 ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果	2-24
図 2.2.1-16	浸漬試験 (50°C × 12 ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果	2-25
図 2.2.1-17	浸漬試験 (80°C × 12 ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果	2-26
図 2.2.1-18	浸漬試験 (30,50,80°C × 12 ヶ月) 後のジルカロイ-4 皮膜の XPS 分析結果	2-27
図 2.2.1-19	浸漬試験 (30,50,80°C × 12 ヶ月) 後のジルカロイ-4 皮膜の RBS 分析結果	2-28
図 2.2.1-20	浸漬試験 (30,50,80°C × 12 ヶ月) 後のジルカロイ-4 皮膜の SIMS 分析結果	2-29
図 2.3.3-1	腐食増量測定結果	2-35
図 2.3.3-2	水素吸収率測定結果	2-36
図 2.3.3-3	水素化物光学顕微鏡観察写真 (180°C 試験)	2-36
図 2.3.3-4	水素化物光学顕微鏡観察写真 (270°C 試験)	2-36
図 2.3.3-5	水素化物 XRD 回折結果 (180°C 210 日)	2-37
図 2.3.3-6	FE-SEM 断面写真	2-38

図 2.3.3-7	ラマン分光分析結果 .....	2-39
図 2.3.3-8	TEM 観察画像 (180°C×210 日) .....	2-40
図 2.3.3-9	TEM 観察視野① (180°C×210 日) .....	2-40
図 2.3.3-10	TEM 観察② (180°C×210 日) .....	2-41
図 2.3.3-11	TEM 観察画像 (180°C×210 日) .....	2-42
図 2.3.3-12	TEM 観察視野① (270°C×210 日) .....	2-42
図 2.3.3-13	TEM 観察視野② (270°C×210 日) .....	2-43
図 2.3.3-14	皮膜厚さ測定方法の比較 .....	2-44
図 2.4.1-1	Zry-2 及び Zry-4 の典型的な重量増加曲線 .....	2-45
図 2.4.1-2	トリチウム透過実験手法の応用 .....	2-46
図 2.4.1-3	ジルカロイ薄膜にグロー放電法により注入した水素の分布 .....	2-48
図 2.4.2-1	ジルカロイ酸化膜の XRD スペクトル .....	2-51
図 2.4.2-2	ジルカロイ酸化膜のラマン分光スペクトル .....	2-52
図 2.4.2-3	ジルカロイ酸化膜の TEM 観察および EDX 分析、電線回折 .....	2-53
図 2.4.2-4	ジルカロイ酸化膜 (試料 A~D) および参照試料 (ジルコニウム金属および酸化物) Zr K 吸収端の XANES スペクトル .....	2-54
図 2.4.2-5	XANES スペクトルの線形結合フィッティング結果 .....	2-55
図 2.4.2-6	各試料の酸化膜厚さと XANES スペクトル全強度に対する酸化物スペクトル強度の割合との相関 .....	2-56
図 2.5.1-1	ガス蓄積型腐食試験前後のジルカロイ試験片の外観 (NaOH、pH12.5) .....	2-61
図 2.5.1-2	ガス蓄積型腐食試験前後のジルカロイ-4 試験片の外観 (模擬地下水) .....	2-62
図 2.5.1-3	ジルカロイの累積放出水素ガス等価腐食速度 (ガス蓄積型試験) .....	2-64
図 2.5.1-4	模擬地下水中におけるジルカロイの累積放出水素ガス等価腐食速度 .....	2-65
図 2.5.1-5	単位面積当たりの吸収された水素量の経時変化 .....	2-67
図 2.5.1-6	模擬地下水中におけるジルカロイ単位面積当たりの吸収された水素量の経時変化 .....	2-68
図 2.5.1-7	浸漬試験 (30°C×2 年, 模擬地下水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果 (試料-1) .....	2-71
図 2.5.1-8	浸漬試験 (30°C×2 年, 模擬地下水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果 (試料-2) .....	2-72
図 2.5.1-9	浸漬試験 (30°C×2 年, 模擬地下水および NaOH 水溶液) 後のジルカロイ-4 皮膜の XPS 分析結果 .....	2-73
図 2.5.1-10	水素生成 (放出水素+吸収水素) 量から算出したジルカロイの等価腐食速度の経時変化 .....	2-74
図 2.5.1-11	ジルカロイの水素吸収率 .....	2-75
図 2.5.1-12	模擬地下水中におけるジルカロイ水素吸収率の経時変化 .....	2-75
図 2.5.2-1	ガス蓄積型腐食試験前後のジルコニウム試験片の外観 (純水) .....	2-77
図 2.5.2-2	被覆管より採取したジルコニウム試料 .....	2-77

図 2.6.2-1	照射済み燃料被覆管浸漬試料の C-14 分析フロー .....	2-81
図 2.6.2-2	回収した照射済み燃料被覆管の浸漬液液相試料の外観.....	2-81
図 2.6.2-3	気相 C-14 量の分析手順と装置の概要 .....	2-84
図 2.6.2-4	浸漬液中の C-14 分析手順と装置の概要 .....	2-86
図 2.6.2-5	浸漬容器に付着した C-14 分析手順と装置の概要 .....	2-87
図 2.6.2-6	液相 C-14 量の各フラクションへの分布 .....	2-88
図 2.6.3-1	C-14 浸出割合の経時変化.....	2-92
図 2.6.3-2	$\gamma$ 線核種の浸出割合の経時変化 .....	2-94
図 2.6.3-3	非放射性元素の浸出割合の経時変化 .....	2-94
図 2.7.1-1	(a)気体状水素 (トリチウム) 発生量定量装置の概念図および(b)写真.....	2-98
図 2.7.1-2	水素化材断面のマイクロ組織 .....	2-99
図 2.7.1-3	GD-OES による水素化材の水素濃度分布分析 .....	2-99
図 2.7.1-4	(a)ガラスサンプル試験体中での試料の浸漬状況、 (b)腐食試験中のガラスサンプル 試験体の保持状況.....	2-100
図 2.7.1-5	気相水素量の腐食時間依存性.....	2-101
図 2.7.1-6	ジルカロイ中に取り込まれた水素量の腐食時間依性 .....	2-101
図 2.8.1-1	水素化に用いたジーベルツ装置概略 .....	2-104
図 2.8.1-2	水素化時の温度プログラム .....	2-104
図 2.8.1-3	水素化前 Zr 板材の XRD パターン .....	2-105
図 2.8.1-4	水素化時の試料配置 .....	2-105
図 2.8.1-5	水素化後の試料外観 (左から No. 1, 6, 12) .....	2-106
図 2.8.1-6	作製した水素化物の XRD パターン .....	2-108
図 3.2.1-1	ステンレス鋼のアノード分極曲線と主な腐食形態[4] .....	3-2
図 3.2.1-2	脱気純水中でのステンレス鋼の腐食速度[9].....	3-5
図 3.2.1-3	脱気純水中でのステンレス鋼の腐食速度[10].....	3-5
図 3.2.1-4	200ppbO <sub>2</sub> 環境下での 304 ステンレス鋼における皮膜中での Cr,Ni 分布[17] .....	3-6
図 3.2.1-5	5ppb、1000ppbO <sub>2</sub> 環境下での 316 ステンレス鋼の不動態皮膜中の元素分布[18].	3-6
図 3.2.1-6	SUS27 の溶存酸素を含まない静水中の腐食[19].....	3-7
図 3.2.1-7	SUS27 の溶存酸素を含まない 300°Cの純水および 0.92%ホウ酸水中における平均腐 食率[19].....	3-8
図 3.2.1-8	SUS 304 鋼での腐食すきま再不動態化電位の測定例[22].....	3-9
図 3.2.1-9	SUS 304 鋼でのすきま腐食再不動態化電位の温度依存性[24].....	3-9
図 3.2.1-10	海水中における電位列[27] .....	3-10
図 3.2.2-1	ステンレス鋼単位面積当りの水素ガス放出速度 .....	3-12
図 3.2.2-2	ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 .....	3-13
図 3.2.2-3	ステンレス鋼の等価腐食速度(ガスフロー試験).....	3-13
図 3.2.2-4	ステンレス鋼の累積等価腐食速度 (ガス蓄積型試験) .....	3-15
図 3.3.1-1	不動態皮膜の観点から想定される全面腐食における想定腐食メカニズム .....	3-16

図 3.3.1-2	ステンレス鋼からの水素発生量のフィッティング結果.....	3-17
図 3.3.1-3	ステンレス鋼の腐食挙動の温度依存性（ガス蓄積試験） .....	3-17
図 3.3.1-4	想定される腐食モデルにおける試験期間と腐食量の模式図 .....	3-19
図 3.3.1-5	ステンレス鋼表面に形成した酸化膜性状の調査の模式図 .....	3-20
図 3.3.1-6	活性化エネルギーの評価の模式図.....	3-20
図 3.3.2-1	局部腐食（左：孔食、右：すきま腐食）のモデル[38] .....	3-21
図 3.4.1-1	アンプル試験の模式図.....	3-24
図 3.4.1-2	アンプル試験後の評価の模式図 .....	3-25
図 3.4.1-3	電位印加試験（左）および自然浸漬試験（右）の評価の模式図 .....	3-25
図 3.4.1-4	検証項目と想定モデルとの関連 .....	3-27
図 4.2.2-1	BWR/PWR の腐食挙動例 [1].....	4-6
図 4.2.2-2	ジルカロイ腐食に対するホウ素とリチウムの影響 [1].....	4-6
図 4.2.2-3	ジルカロイ腐食に対する溶存水素の影響 [1].....	4-6
図 4.2.2-4	Zr-N 状態図 [2].....	4-13
図 4.2.2-5	Zr-C 状態図 [2].....	4-13
図 4.2.2-6	Zr 溶解度の温度および pH との関係 [9] .....	4-14
図 4.2.2-7	Zr 酸化物/Zr 水酸化物の溶解度と pH の関係 [10] .....	4-14
図 4.2.2-8	ジルコニア、オキシ水酸化物の溶解度に対する炭酸の影響 [11] .....	4-15
図 4.2.2-9	ジルコニアの溶解度に及ぼす炭酸ガスの影響 [12].....	4-15
図 4.2.2-10	中性子照射した安定化ジルコニアから浸出した Hf-181 と Nb-95 の関係 [13]..	4-16
図 4.3.1-1	長期放出モデル構築方策（構築フロー） .....	4-22
図 4.3.1-2	瞬時放出が考えられる C-14 の概念図.....	4-23
図 4.3.1-3	ペレット端面から内側酸化膜表面までの $\text{UO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ の濃度分布 [21].....	4-23
図 4.3.2-1	加速因子の検討フロー概念図.....	4-26
図 4.3.2-2	ジルコニアの溶解度に対する pH の影響 [14].....	4-26
図 4.4.4-1	全体計画の策定フロー.....	4-31
図 5.2.2-1	分光分析によるスペクトルの例[10] .....	5-6
図 5.3.3-1	ガラス密封試験の概要.....	5-13
図 5.3.3-2	アンプル開封器と液相・気相サンプリング装置概略図.....	5-16
図 5.3.3-3	濃縮の概念 .....	5-17
図 5.3.3-4	濃縮方法の具体的な例.....	5-18
図 5.3.3-5	分析システム案 .....	5-18



## 表 目 次

表 1.1-1	第 2 次 TRU レポートにおけるハル・エンドピース廃棄体中の C-14 放出挙動に関する安全評価上の取り扱い[2].....	1-2
表 2.1.2-1	地層処分環境と軽水炉内環境の比較[14].....	2-2
表 2.2.1-1	ジルカロイ試験片の水素濃度.....	2-8
表 2.2.1-2	ジルカロイ試験片の組成分析結果.....	2-8
表 2.2.1-3	純水条件での腐食試験条件および測定項目.....	2-14
表 2.2.1-4	純水条件での腐食試験条件および評価項目一覧.....	2-15
表 2.2.1-5	ジルカロイの放出された水素ガス量および等価腐食速度.....	2-17
表 2.2.1-6	ジルカロイの吸収された水素量および等価腐食速度（平成 24 年度開始）.....	2-19
表 2.2.1-7	ジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率（平成 24 年度開始）.....	2-21
表 2.2.1-8	ジルカロイ-4 の浸漬溶液中の金属濃度.....	2-23
表 2.3.2-1	オートクレーブ試験内容.....	2-30
表 2.3.2-2	サンプリング時期と分析項目（180℃）.....	2-31
表 2.3.2-3	サンプリング時期と分析項目（270℃）.....	2-32
表 2.3.2-4	水素化物 X 線回折分析条件.....	2-33
表 2.3.2-5	FE-TEM 酸化膜厚さ測定条件.....	2-33
表 2.3.2-6	ESCA 酸化膜厚さ測定条件.....	2-33
表 2.3.2-7	ラマン分光分析条件.....	2-34
表 2.3.2-8	酸化膜透過型電子顕微鏡構造解析条件.....	2-34
表 2.3.3-1	水素吸収率測定結果.....	2-35
表 2.3.3-2	FE-SEM 酸化膜厚さ測定結果.....	2-37
表 2.3.3-3	ESCA 酸化膜厚さ測定結果.....	2-38
表 2.4.1-1	酸化膜生成処理条件.....	2-46
表 2.4.1-2	トリチウム透過試験条件.....	2-47
表 2.4.1-3	測定項目.....	2-47
表 2.4.1-4	評価項目.....	2-47
表 2.4.2-1	酸化膜の性状分析方法一覧.....	2-49
表 2.4.2-2	分析に用いたジルカロイ-4 試料および分析項目.....	2-50
表 2.5.1-1	環境影響評価試験における試験条件および測定項目.....	2-58
表 2.5.1-2	模擬地下水の組成および溶液調整方法[9].....	2-58
表 2.5.1-3	ガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧（平成 19～22 年度開始）.....	2-59
表 2.5.1-4	ガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧（平成 24 年度開始）.....	2-60
表 2.5.1-5	模擬地下水溶液におけるガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧.....	2-60
表 2.5.1-6	ジルカロイの放出された水素ガス量および等価腐食速度（平成 19～22 年度開始） .....	2-63

表 2.5.1-7	模擬地下水中におけるジルカロイの放出された水素ガス量および等価腐食速度	2-64
表 2.5.1-8	ジルカロイの吸収された水素量および等価腐食速度（平成 19～22 年度開始）	2-66
表 2.5.1-9	模擬地下水中におけるジルカロイの吸収された水素量および等価腐食速度	2-67
表 2.5.1-10	ジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率（平成 19～22 年度開始）	2-69
表 2.5.1-11	模擬地下水中におけるジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率	2-70
表 2.5.2-1	ジルコニウムのガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧	2-76
表 2.5.2-2	被覆管のジルコニウムの成分分析結果	2-78
表 2.6.2-1	STEP I 燃料被覆管母材の浸漬試料一覧	2-80
表 2.6.2-2	STEP III 燃料被覆管母材の浸漬試料一覧	2-80
表 2.6.2-3	C-14 分析条件（気相・液相分析）	2-82
表 2.6.3-1	C-14 分析結果および浸出割合	2-91
表 2.6.3-2	浸漬液に含まれる $\gamma$ 線放出核種量および非放射性元素量	2-92
表 2.6.3-3	浸漬液に含まれる $\gamma$ 線放出核種の浸出割合	2-93
表 2.6.3-4	浸漬液に含まれる非放射性元素の浸出割合	2-93
表 2.7.1-1	測定項目	2-97
表 2.7.1-2	水素化材の水素濃度分析結果	2-98
表 2.7.1-3	水素吸収の影響評価試験条件	2-100
表 2.7.1-4	標準材および水素化材のトリチウム水中腐食試験結果（5 ヶ月、10 ヶ月）	2-101
表 2.8.1-1	水素化前後の重量変化と推定 H/Zr 比	2-107
表 2.8.1-2	ジルコニウム水素化物腐食試験条件	2-109
表 2.8.1-3	測定項目	2-109
表 2.8.1-4	評価項目	2-110
表 3.2.1-1	地層処分における腐食環境の変遷の予測（例）	3-3
表 3.2.1-2	軽水炉と地層処分の腐食環境の違い（例）	3-4
表 3.2.2-1	ステンレス鋼試験片の組成	3-11
表 3.2.2-2	ステンレス鋼の水素ガス発生量および等価腐食速度	3-14
表 3.3.3-1	想定される処分環境下における各種腐食促進因子とその影響	3-23
表 3.4.1-1	全面腐食に関するガス蓄積型腐食試験スケジュール案	3-26
表 3.4.1-2	設定した試験条件の理由	3-26
表 3.4.1-3	腐食すき間再不動態化電位測定条件	3-27
表 3.4.2-1	全体計画	3-28
表 4.2.2-1	ジルコニウム金属中での炭素、窒素の拡散係数の計算結果	4-16
表 4.2.2-2	ジルコニア溶解度に関する文献レビュー結果 [14]	4-17
表 4.2.2-3	カナダの地下水 pH、Candu 炉水 pH の条件で測定した $ZrO_2$ 溶解度 [14]	4-17
表 4.2.2-4	ジルカロイ酸化膜の密度 [15]	4-18
表 4.2.2-5	燃料における C-14 の生成 [16,17]	4-18
表 4.2.2-6	加速された粒子の飛程 [20]	4-18
表 4.3.1-1	酸化膜中 C-14 濃度の測定値（平均値）と ORIGEN-S 計算値の比較 [21]	4-22

表 4.4.3-1	供試体製作の観点からの適用試験.....	4-31
表 5.2.2-1	有機物の構造特定に必要な情報 .....	5-5
表 5.2.2-2	分光分析法の例 .....	5-6
表 5.2.2-3	環境試料の分析方法の例 .....	5-7
表 5.2.2-4	大気汚染防止法マニュアルにおける大気中微量有機物（VOC）の分析方法.....	5-9
表 5.2.2-5	環境試料中のダイオキシン類の分析例.....	5-10
表 5.2.2-6	質量分析における化合物種の見分け方の例 .....	5-10
表 5.3.3-1	化学形態分析の対象となる化合物の種類と分析方法の関係 .....	5-12
表 5.3.3-2	ガラス密封試験によるジルカロイの浸漬試験における発生炭素量の例.....	5-14
表 5.3.3-3	分析に用いる装置と概略仕様.....	5-15
表 5.3.3-4	代表的な濃縮方法.....	5-18
表 5.3.3-5	極微量の炭素の汚染源となりうるもの.....	5-19
表 5.3.4-1	GC/MS 分析による気相炭化水素の分析結果と検出下限及び定量下限評価.....	5-21
表 5.3.4-2	IC 法による有機酸の分析結果.....	5-21
表 5.4.2-1	全体計画スケジュール.....	5-26

# 第1章 事業概要

## 1.1 背景

わが国において、使用済燃料再処理施設や MOX 燃料加工施設等の操業等に伴い発生する廃棄物は、TRU 廃棄物としてその一部は地層処分される計画である。地層処分対象の TRU 廃棄物はそれらの特性に応じてグループ化され、ハル・エンドピースと呼ばれる燃料被覆管のせん断片や燃料集合体末端片については、そのうちグループ 2 に分類されている。これらは一軸圧縮された後、ステンレス製のキャニスタに封入され、地層処分される計画である（図 1.1-1）。TRU 廃棄物処分概念検討書[1]及び TRU 廃棄物処分技術検討書（第 2 次 TRU レポート）[2]において、ハル・エンドピースに含まれる C-14 については、表 1.1-1 のような存在割合および放出速度が設定されており、TRU 廃棄物の安全評価における重要核種として位置づけられている（図 1.1-2）。これは、C-14 は半減期が 5730 年と比較的長く、廃棄物中のインベントリが高いことに加え、廃棄体から短期間に放出されると設定されており、さらに、廃棄体から放出される形態は有機物であり、C-14 の各種バリア材への収着性が低いと評価されていることに起因している。



図 1.1-1 ハル・エンドピース廃棄物の概要

これまで、実際に商業用加圧水型原子炉（PWR）にて照射された燃料被覆管を用いて C-14 濃度が測定され、また、浸出試験によって 11.5 ヶ月までの浸出率が取得された[3]。その際に、C-14 は有機形態にて浸出すると報告されているが、ごく微量であったことから化学種の同定までは至っていない[3]。この研究成果は、TRU 廃棄物処分概念検討書[1]及び第 2 次 TRU レポート[2]の安全評価における C-14 のインベントリ、放出率に関する唯一の根拠として使用された。しかし、この研究における知見は、PWR の燃料被覆管に関するもののみであること、浸出試験は 11.5 ヶ月と短期間であることなど、代表性に乏しく限られたものであることから、第 2 次 TRU レポートにおける C-14 被ばく線量の評価の際は、過度に保守的な設定がなされた可能性がある。安全評価の信頼性向上ためには、沸騰水型原子炉(BWR)も含めた合理的なインベントリの設定、現実的な浸出速度の設定、放出される C-14 の化学種の同定、C-14 化学種の安定性や収着挙動などの移

表 1.1-1 第2次 TRU レポートにおけるハル・エンドピース廃棄体中の C-14 放出挙動に関する安全評価上の取り扱い[2]

項目	付着	ジルカロイ		ステンレス鋼・ インコネル
		酸化皮膜	母材	
C-14存在割合 ・括弧内はジルカロイ中の割合	0.00	0.13 (20%)	0.53 (80%)	0.34
核種浸出期間(年)	0.00	瞬時	11,400*)	8,500 **)

\*) ジルカロイの腐食に伴い発生する水素ガスとジルカロイの水素吸収率:75%(本田ほか, 2005)を合計して腐食速度:0.02  $\mu$  m/yに設定。

被覆管の肉厚から酸化膜厚さを除いた有効肉厚と腐食速度から核種の浸出期間を設定。

\*\* ) 構造部材の肉厚と腐食速度から核種の浸出期間を設定。

行パラメータ評価、さらに生物圏における炭素循環を含め、総合的な C-14 の影響評価手法の確立が求められている。

## 1.2 目的

放射化金属廃棄物中の C-14 に関する評価の全体像を図 1.2-1 に示す。ステンレス製のキャニスタに収められたハル・エンドピース廃棄物中の C-14 は、埋設施設に侵入した地下水との接触により溶出し、セメント系材料やベントナイト等の人工バリア中を移行した後、天然バリアから生物圏へと至る可能性がある。

移行パラメータや生物圏評価については、C-14 の被ばくを評価するうえでの影響が大きく、正確な評価手法を適応可能ならば、被ばく線量の大幅な低減が見込まれる。しかしながら、それらの評価においては微生物影響や同位体効果の影響が顕著であり、現状の知見では不確実性が大きく、取扱い手法も確立されていない。特に、微生物影響についてはサイトスペシフィックな課題である。現状の安全評価を高度化する上では、処分場周辺の地質環境に依存した課題であり、かつ、不確実性の高い手法に取り込むよりも、ソースターム評価のような論拠を示しやすく考え方の説明が比較的容易な評価手法を用いる方が信頼性が高く、C-14 による被ばく影響評価の合理化や低減対策として効果的と考えられる。

一方、ソースタームの評価は基本的に廃棄物の特性評価であり、C-14 による被ばく影響評価の合理化や低減対策として効果的と考えられる。重要な廃棄物特性には、インベントリや核種の放出速度（もしくは腐食速度）、さらに放出される C-14 の化学形態などが挙げられる。

したがって、本研究開発では、平成 24 年度までの研究に引き続き、現実的なデータに基づく安全評価を行うために、被ばく評価に係わるソースタームデータを高い精度で測定・蓄積し、評価の信頼性の向上を目指すとともに、被ばく線量の低減を図るものである。さらに、ソースタームの長期評価について、科学的な論拠に基づいた検討を行うことで、安全評価の信頼性向上を図るものである。そのため、コールド試験によって金属腐食などの機構・プロセスについて検討することで長期のモデルを構築するとともに、実際に商用原子炉で照射された放射化金属を用いた確証試験とあわせて検討を進めるものである。

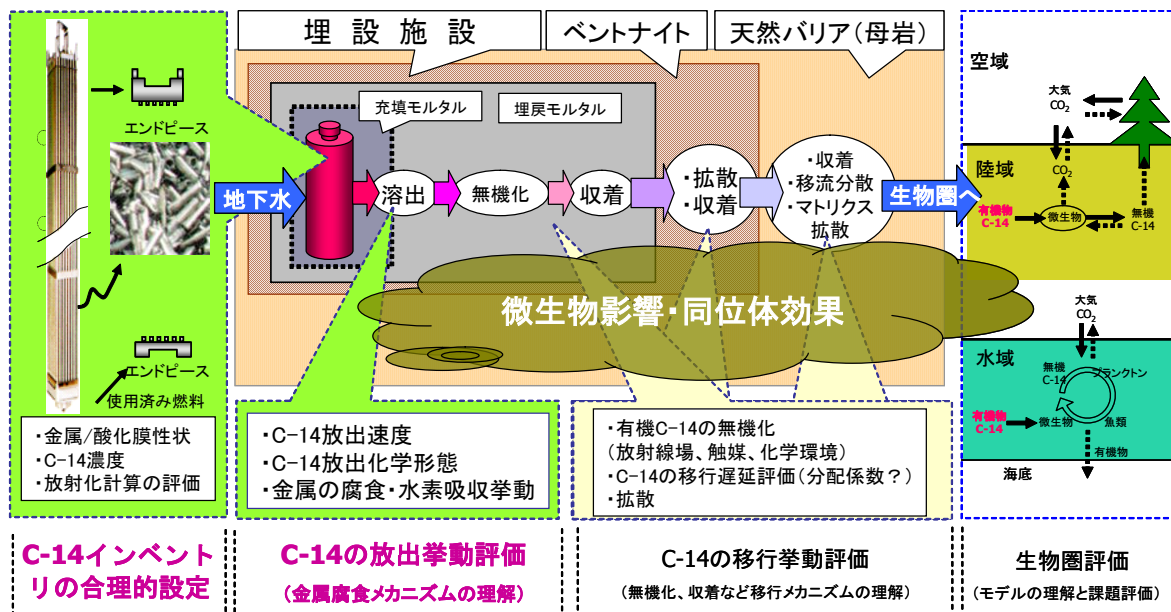


図 1.2-1 放射化金属廃棄物中の C-14 に関する体系的な安全評価方法の考え方

### 1.3 本事業のこれまでの成果概要

本研究は平成 16 年度に開始された。本研究は大きく 3 つの項目に分類される。第一に、C-14 インベントリの合理的設定方法の検討、第二に、放射化金属からの C-14 放出挙動評価、第三に、上述の補完試験との位置づけとしての金属の腐食速度評価などのコールド試験である。フェーズ 1 に該当する平成 18 年度までに、ハル・エンドピースの特性に関わる情報収集等を行い、各試験計画の立案を行うとともに、各基礎試験を実施し、一部のデータを取得した。フェーズ 2 に該当する平成 19 年度から平成 24 年度までに、インベントリの評価を行うとともに、10 年を目途とした長期試験の開始など、本格的な試験を開始させた。成果概要と課題を以下に記載する[4]。

#### 1.3.1 C-14 インベントリの合理的設定方法の検討

第 2 次 TRU レポートでは、国内に存在する BWR や PWR の複数の燃料型式に対して、単一の PWR 燃料を代表としてインベントリが評価されている。より現実的なインベントリの評価方法の構築として、対象廃棄物（燃料集合体）を炉型（PWR、BWR）、燃料型式に区分し、酸化膜含めた材料毎のインベントリを設定する方法を考案した。そのための基礎データとして、照射済み被覆管の C-14 分析・解析を行った。これまでの分析データは PWR の 1 点のみであったが、BWR の 2 つの燃料タイプ（STEP I, III）で計 5 点の金属母材のデータを取得することで基礎データの拡充が図れ、評価の信頼性が高まった。酸化膜についても分析データを蓄積することで、C-14 の生成起源が推定可能となった。これまで、PWR の分析結果（1 点）に基づいて酸化膜中のインベントリが設定されていたが、起源の論拠を得たことで放射化計算による評価が可能となり信頼性が向上した。また、分析結果と放射化計算との整合性を確認するとともに、材料組成等の計算結果へ影響の大きいパラメータを抽出することで、特性評価の重要度への判断根拠を得ることがで

きた。

次に、廃棄物材料の特性調査を行った。酸化膜厚さの燃焼度、燃料型式依存性を調査・整理することで、C-14のインベントリ評価へ反映が可能となり過度の保守性を避けることができた。また、ジルカロイ中の窒素不純物濃度データ・文献値を整理することで、これまで評価に用いられている値（40 ppm）の信頼性を確認することができた。

上記を論拠に、使用済み燃料集合体の発生量（TRU レポートと同等の 36,000 tU 相当）、構成材料（酸化膜を含む）の物量、窒素不純物量等を整理し、代表値を設定した。BWR と PWR それぞれ ORIGEN による放射化計算により、材料毎の C-14 量を計算した。これまで PWR を代表としてインベントリが評価されていたが、炉型（PWR、BWR）や燃料型式、さらに材料毎の詳細なインベントリを初めて評価できた。特に、瞬時放出とされている酸化膜のインベントリは  $1.3 \times 10^{13} \text{Bq}$  となり、これまでの評価値  $5.72 \times 10^{13} \text{Bq}$  より大きく低減し、現実的なデータ取得・設定による効果を示すことができた。インベントリ評価における今後の課題を抽出・整理し、将来の事業者による合理的・現実的な評価への提言を行った。

以上のように、ハル・エンドピース中の C-14 インベントリについては、BWR の実測データを一部取得することに加え、廃棄物の性状や発生量に関する情報を公開情報に基づいて入手することで、これまでの評価と比較して詳細かつ現実的なインベントリを提示することができた。そのことにより、瞬時放出である酸化膜由来の被ばく線量を低減できるなど一定の効果が認められた。その一方で、これまでの評価では材料スペックや廃棄物性状など情報が限られており、代表値を用いる必要があったための不確実性がある。将来のインベントリ評価では事業者の情報に基づく評価が望まれる。

また、基礎データの取得・把握の観点から、ハル（ジルカロイ被覆管）は、C-14 濃度分析などのデータが不足している PWR の知見が必要である。また、エンドピース（ステンレス鋼）はこれまで分析されたことがなく、C-14 濃度等の性状データの取得および集合体端部の中性子束の評価が急務である。さらに、燃料成分やスラッジ・クラッドの付着など、事業の進展に合わせて再処理プロセスデータを反映することで、廃棄物インベントリの評価を行う必要がある。

C-14 以外の核種については、核種移行や発熱の観点を含めて、評価の必要性を判断していく必要がある。特に、Cl-36 については、金属中の不純物塩素濃度を正確に把握することにより、インベントリを大きく低減できる可能性がある。そのような材料特性についての整理・把握が求められる。また、放射化計算においては最新の核データの反映なども評価の際には重要な観点である。

### 1.3.2 長期腐食（C-14 浸出挙動）の予測

第 2 次 TRU レポートにおいてジルカロイの腐食速度は、1 年の試験データを論拠に評価・設定されている。しかし、その腐食速度は非常に遅く、1 年の試験結果の外挿によってジルカロイ被覆管の寿命や長期の腐食挙動を予測することは、非常に不確実性が大きいと考えられる。一方、原子炉の運転温度付近（300℃前後、以下、高温と称す）では、腐食式（腐食増量を予測する式）や腐食に影響を与える因子やその度合いについて数十年に亘り研究が進められ、多くの知見が蓄

積されている。したがって、高温で得られた知見を活用し処分環境における長期の腐食予測を検討することを方針とした。また、高温で報告されている知見を基に、処分環境において腐食に影響を与える可能性のある因子を抽出した結果、主に材料に係るものとして照射、水素化、環境に係るものとして温度、溶液条件などが挙げられた。

以上の方針にもとづいて、低温でのジルカロイの腐食試験や、BWR 照射済み被覆管による長期の試験計画を策定・開始し、一部の C-14 浸出データを取得した。腐食速度は経時的に低下することが確認され、また、照射影響など限られたデータではあるが評価が可能となった。しかし、C-14 浸出と金属の腐食挙動との関連性評価からも、長期データや論拠を得る必要がある。また、過去に短期のデータ取得が行われた PWR や、これまでデータ取得がなされていない放射化ステンレス鋼等からの C-14 の浸出データ取得が望まれる。

一方、金属の腐食挙動は、C-14 浸出との関連性やガス発生の観点からも重要であり、長期の予測が求められる。ジルカロイについては、高温腐食の適応性について今後も検討を進め、提案した長期予測の腐食式の妥当性の確認や新たな提案が最も重要な課題である。その際、影響が大きい因子についても把握する必要がある。ステンレス鋼や瞬時放出とされている酸化膜についてもジルカロイに次いで優先度は高く、核種浸出の長期予測モデルの構築と、ホット試験含めたデータ取得による確証が求められる。また、これまで腐食と核種浸出の相関性を前提としているが、将来的には確認を行う必要がある。

### 1.3.3 C-14 の化学形態

放射化金属から放出される C-14 の化学形態に関し、気相や有機・無機形態の割合については、ホット試験データを一部得られている。しかし、再現性の観点からは現状のデータは十分ではなく、今後は再現性などデータを蓄積する必要がある。有機化学形については、放射化学的手法(C-14 分析)を構築し、質量分析(C-12 分析)にも期待できる。今後はホット試料への適応が望まれる。その一方で、浸出形態の機構論やそのために必要な再現性・統計的なデータ取得についてホット試験には限りがある。今後、コールド試験などを活用し、仮にフィッシャートロプシュ (FT) 反応など、化学形態の生成プロセスについて科学的根拠を得ることで、C-14 形態について核種移行評価への反映が可能となる。また、地質環境中での有機形態の安定性、形態変化も移行評価上重要となる。

### 1.3.4 移行パラメータ等

C-14 のバリア材への収着特性や化学形態の変化など移行パラメータについては、微生物影響やサイトスペシフィックな要素が大きいため、これまで具体的な評価を行っていない。しかし、安全評価の信頼性や被ばく線量低減の観点からは、移行パラメータの評価は非常に重要である。したがって、将来的には化学形態評価の進展と合わせて、バリア材中での現実的な移行挙動の評価が望まれる。その際には、C-14 で顕著な現象である同位体交換や微生物影響の検討を行い、分配平衡モデルの適応性を含めて評価していく必要がある。



## 1.4 実施概要

本調査研究に関する今後 5 年程度の全体計画案を図 1.4.1-1 に示す。なお、本計画は 1.3 節で説明した平成 24 年度までの成果に基づいて検討・作成したものである。ただし、今後の新たに得られた知見により、変更が必要な場合は随時更新することとしている。

### 1.4.1 全体概要

#### (1) ジルカロイの長期腐食モデルの検討

長期腐食挙動確認試験および照射済み被覆管を用いた長期浸出試験を実施し、燃料被覆管（ジルカロイ）からの炭素 14 放出挙動評価のための検討・試験を実施する。具体的には、高温の炉外試験に基づくジルカロイの腐食式について、低温（処分環境）への適応性を検討し腐食式を構築する。また、腐食に与える材料や環境等の加速因子について、影響の高い因子について影響度を把握する。そのため、長期浸出試験について一部のデータを取得する。

#### (2) ステンレス鋼・ニッケル基合金の長期腐食モデルの検討

被覆管以外の放射化金属（ステンレス鋼、ニッケル基合金）からの炭素 14 の放出挙動モデルを構築する。そのため、ステンレス鋼の低温腐食（処分環境）の長期予測のためのモデル化について検討し、概念モデルを構築する。また、そのために必要なデータを取得する。なお、ニッケル基合金については、その基本的な腐食特性がステンレス鋼と類似するものと想定し、今後 5 年程度の期間では、ステンレス鋼の腐食の成果を流用・反映させることとする。

#### (3) ハル酸化膜からの C-14 放出挙動の検討

これまで瞬時放出として扱われてきたハル酸化膜中（ジルカロイ燃料被覆管の表面に生成した酸化膜）の炭素 14 の放出挙動についてもより精緻な挙動を検討し、その影響低減策を検討する。そのため、酸化膜の特性を調査し、ソースタームとしての重要度を判断し、必要に応じてソースタームのモデル化に着手し考え方を提示する。

#### (4) C-14 化学形態の調査

金属から放出される炭素について、質量分析等の最新技術を活用することで、炭素化学形態の同定を行う。当面は、安定炭素を含めて分析対象とし、種々の条件下における生成化合物について調査する。また、生成プロセスを理解するため、石炭液化など燃料合成の分野で知られている炭化水素生成反応など、既存の生成反応モデルの適応性について検討する。ホットサンプルの分析については、目的化合物の分画とともに加速器質量分析など検出感度の高い装置の利用について検討し、確証試験という位置づけで生成プロセスの検証に資する計画である。

事業項目	～平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度以降
1.実施計画策定	(平成24年度までの「ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発」の成果を反映)	全体計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	
2.ジルカロイの長期腐食モデルの検討		長期浸漬試験(ホット、コールド)	毎年、数サンプルの分析を行い、平成29年度までに10年程度のC-14放出データを提示する。				
		高温腐食式の適応性の検討	高温腐食式の適応性について見込みを得る	高温腐食式(活性化エネルギー)の評価	高温腐食式への適用、もしくは必要に応じた中温データ取得による補完	低温独自の腐食モデルの検討	
		適応性確認に必要なデータの取得	腐食に与える影響因子(材料、環境)の検討			低温腐食モデルの提示	
		アルカリ影響(NaOH)の検討	セメント影響(Ca)の検討	合金組成の影響検討	温度影響の検討	水素化合物影響の検討	
3.ステンレス鋼・ニッケル合金の長期腐食モデルの検討		評価・試験内容の検討(計画策定)			ステンレス鋼の情報を反映し、ニッケル合金についても検討する	概念モデルの提示	平成29年度までに検討できなかった項目および課題について実施。
4.酸化膜からのC-14放出挙動の検討		評価・試験内容の検討(計画策定)		全体計画の策定において、平成26年度からは優先度の高い項目について注力して実施する。		概念モデルの提示	
5.C-14化学形態の調査			長期浸漬試験の分析毎に、化学形態についても調査する。				
		質量分析手法の検討(C-12対象)	質量分析手法の高度化(C-12対象)	低BKGの放射線計測の適応性検討(C-14対象)	AMS等の適応性の検討(C-14対象)	生成機構の概念検討	
6.国際的な情報共有・調査		欧州の共同研究であるCASTプロジェクトへ参加し、情報共有・調査を行う。				CASTプロジェクトの成果は年度評価に取り込み、CAST報告書は取りまとめに反映。	
総合評価(目標)							

図 1.4.1-1 炭素 14 放出挙動評価の 5 年計画

#### 1.4.2 平成 25 年度の実施事項

平成 25 年度は、1.4.1 項で示された全体計画のうち、以下の項目について調査を実施した。

- ・ジルカロイの長期腐食モデルの検討
- ・ステンレス鋼の長期腐食モデルの調査
- ・ハル酸化膜からの C-14 放出挙動の調査
- ・C-14 の化学形態の調査

##### (1) ジルカロイの長期腐食モデルの検討

ハル・エンドピース中の C-14 インベントリは、燃料被覆管（ジルカロイ）に占める割合が最も大きい。ジルカロイからの C-14 放出は、腐食減容と調和的に放出されると仮定し、データ取得を行ってきた。しかし、処分環境の低温（30～80℃）では腐食速度は非常に小さく、長期腐食挙動予測は単純には困難である。そこで、豊富な高温の炉外試験（300℃前後）知見を低温の加速条件と見なし適用することで、低温の長期腐食のモデル化の可能性が示された。高温と低温の腐食が同等の腐食挙動であるならば、高温で得られた腐食式や腐食挙動を低温に適用でき、長期的な腐食挙動の予測の信頼性を高めることが期待できる。また、腐食進展により形成する水素化合物や環境影響などの腐食因子についても評価し影響を見積もるとともに、実際に照射材から C-14 を浸出させて、検討の妥当性を評価する。

##### (2) ステンレス鋼の長期腐食モデルの調査

ステンレス鋼もジルカロイと同じくその高い耐食保護皮膜のため、単純な長期腐食のモデル化は容易ではない。ゆえに短期外挿が適用され易いが、これは過度に保守的な結果となり、実際の挙動とも異なると考えられ、適切な長期モデルとは成り得ない。そこで、長期腐食のモデル化およびモデル確認のための試験計画を立案する。また、そのための予備試験として実施している腐食試験について、試料の一部の分析を行い、腐食生成物（酸化膜）の性状に関する基礎データを取得する。

### (3) ハル酸化膜からの C-14 放出挙動の調査

ハル酸化膜中の放射性核種は、処分後に瞬時放出と想定されているが、過度に保守的である可能性がある。したがって、長期ソースタームモデルの検討およびモデル確認のための試験計画を立案する。そのために必要な検討として、酸化膜の溶解や酸化膜中の物質移動（拡散）に関する文献調査や予備的な基礎試験・解析手法について試みる。

### (4) C-14 の化学形態の調査

金属から放出される C-14 の化学形態の調査として、昨年度提案した質量分析による安定炭素の化学形態分析や放射化学的手法による C-14 分離分画手法について予備試験等も踏まえ、実廃棄物への適応性について検討を行い、今後の計画を策定する。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構，電気事業連合会：TRU 廃棄物処分概念検討書，JNC TY1400 2000-001，TRU TR-2000-01 (2000).
- [2] 電気事業連合，核燃料サイクル開発機構：TRU 廃棄物処分技術検討書-第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-，JNC TY1400 2005-013、FEPC TRU-TR2-2005-02，2005 年 9 月
- [3] Yamaguchi, T., Tanuma, S., Yasutomi, I., Nakayama, T., Tanabe, H., Katsurai, K., Kawamura, W., Maeda, K., Kitao, H., Saigusa, M.: A Study on Chemical forms and Migration Behavior of Radionuclides in HULL Waste. Proceedings of ICEM 99, September, Nagoya, Japan (1999).
- [4] 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 24 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物処分技術ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発ー平成 19 年度～平成 24 年度の取りまとめ報告書ー平成 25 年 3 月

## 第2章 ジルカロイの長期腐食モデルの検討

### 2.1 緒言

#### 2.1.1 地層処分環境での腐食（低温腐食）

ジルカロイ被覆管の放射化生成物である炭素14（以下、C-14）は、地層処分において安全評価上の重要核種である。その核種放出速度はジルカロイ金属の腐食速度と相関があると想定[1]され、C-14放出挙動評価にはジルカロイ被覆管の長期腐食挙動予測が不可欠である。

想定されている処分環境[2, 3]は、再冠水（処分場が地下水で満たされる）までの500年程度は酸化性雰囲気、それ以降は還元性雰囲気となる。その溶液組成は地下水とセメント系材料の接触が考慮された変遷（Region I～IV）を辿り、温度は処分場内の人工バリアの性能低下を防止する観点から最大80℃[1]になるよう設定される。

上記想定処分環境ではジルカロイの腐食速度は極めて小さく、一般的な重量法による腐食速度算出は不可能である。このため Hansson[4]は電気化学的手法を用いて評価したが、腐食速度を $1 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$ 以下（ジルカロイ-2、セメント模擬水中、窒素ガス雰囲気）と報告した。また、三原ら[5]は、ガラス製容器に試験片と溶液を封入する試験システム（本田ら[6]）のもと水素測定法を用いて評価することで、さらに小さい腐食速度 $5 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$ （ジルカロイ-4、pH12.5、温度 50℃窒素ガス雰囲気）を算出できている。加えて、本田ら[7]はジルカロイ-4の水素吸収割合を測定し、放出された水素ガス量と比較して3倍の水素が吸収されると報告しているが、知見としては限られている。

これまで本研究では、その測定下限値の低さから水素ガス測定法を採用し、ジルカロイの腐食試験（低酸素、高 pH 環境）を実施してきた[8]～[12]。これにより、ジルカロイ被覆管の寿命は数億年を超えるものと概算されたが、ごく初期（数年程度）の試験結果から腐食挙動が時間に対して外挿によって求めた結果であり、長期の予測の不確実性について課題がある。

#### 2.1.2 軽水炉内環境での腐食（高温腐食）

上記低温環境に比べ、高温（260～400℃）では数十年におよぶ軽水炉・燃料設計に関する研究により経験的な腐食挙動や腐食式が提案されている。さらに、腐食に影響を与える因子が報告（例えば [13], [14]）されている。

一般に、ジルカロイの（高温）腐食挙動は時間の1/3乗に比例して増加（1/3乗則）したあと、腐食量 $30 \text{ mg/dm}^2$ 程度（酸化膜厚 $2 \sim 2.7 \mu\text{m}$ 以下）において遷移点と呼ばれる点を迎えると、時間に対して線形に比例増加する（線形則）ことが知られている。

軽水炉と地層処分の腐食環境（表 2.1.2-1[14]）は必ずしも一致するものではないが、想定する腐食反応式は同じであり、高温腐食環境は我々の着目する低温腐食にとって加速的な条件であると考えられる着想を得るに至った。

表 2.1.2-1 地層処分環境と軽水炉内環境の比較[14]

	軽水炉 (一例)		地層処分
	PWR	BWR	
温度 (°C)	289 (入口) 325 (出口)	278 (入口) 287 (出口)	80°Cから 30°C (地温) へ徐々に低下
pH	6.9~7.3	5.5	13.2 から 8.5 へ徐々に低下 (降水系地下水)
環境水組成	Li、B、H <sub>2</sub> を 添加	添加物なし	地下水とセメントの平衡水から徐々に地下水に戻る
O <sub>2</sub> (ppb)	<1	200	初期酸化雰囲気から埋め戻しにより還元環境に移行
Eh (mV)	酸化物/金属界面のポテンシャルは酸化と同時に-1.1~-1.2V		-431 から-281 に徐々に低下 (降水系地下水) 酸化物/金属界面のポテンシャルは酸化と同時に-1.1~-1.2V
圧力 (MPa)	15.5	7.17	5 (地下 500m の静水圧)
中性子照射 (材料)	有	~10 <sup>25</sup> n/m <sup>2</sup>	自己照射は殆どなし
照射 (環境水)	有	有	γ線 : 4x10 <sup>4</sup> Gy/y at 廃棄体表面、 n線 : 5x10 <sup>-1</sup> Gy/y at 廃棄体表面
水素吸収	有	有	有 (初期数年は約 70~90%)
腐食反応式	$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$		$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$
想定腐食速度	数 μm/y	数 μm/y	1 年間以内のデータの直線外挿の場合約 0.02μm/y

### 2.1.3 高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討

そこで本事業では、処分環境におけるジルカロイの長期腐食挙動の信頼性を高めるため、高温腐食と低温腐食が同じ腐食挙動であるとの仮定に立脚し、高温における腐食式や腐食挙動を低温長期腐食予測へ適用させる可能性を検討[12]してきた。

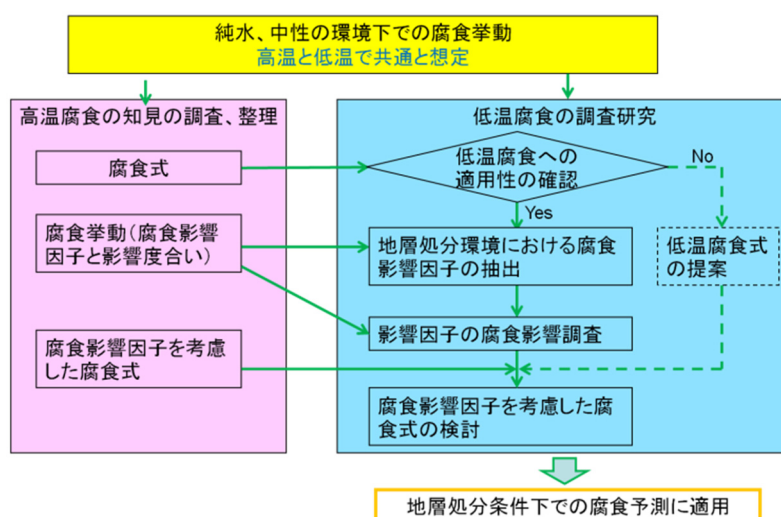


図 2.1.3-1 高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討の手順[12]

高温では、炉外試験として純水条件での試験結果をもとに腐食モデルが構築されたり、遷移前後に分けた腐食式が提案[13]~[15]されている。

$$\text{遷移前} : \Delta W^3 = K_c \cdot t \quad \dots (1)$$

$$K_c = K_{co} \cdot \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right)$$

$$\text{遷移後} : \Delta W = K_L \cdot t \quad \dots (2)$$

$$K_L = K_{Lo} \cdot \exp\left(-\frac{Q_L}{RT}\right)$$

また、これら高温腐食式を用いて地層処分におけるジルカロイ被覆管の安全性や寿命を検討した例[16, 17]がある。このように低温腐食への高温腐食式の適用可能性が示されている。

そこで、これまでに得た低温腐食試験結果を用いて、腐食式の適用性を予察的に評価（図 2.1.3-2）した。低温腐食試験結果が高温腐食と同じく遷移前の 1/3 乗則に従うと仮定し、算出した速度定数と活性化エネルギーは、高温腐食式のそれらとは大きく乖離した。

考え得る原因として、温度条件が大きく乖離していること、液性の違いと指標（腐食増量と水素量による換算）の違い、酸化膜の生成速度の違い、材料の違い（水素化物の影響、新旧の材料の違い）等が挙げられる。またそもそもの高温腐食と低温腐食が同じ腐食挙動であるとした仮定についても検証が必要であり、腐食により生成した酸化膜の分析を行って高温腐食式の低温への適用性可能性についても検討を進めていく必要がある。

そのため、高温腐食と低温腐食と呼ぶ温度領域を繋ぐ、あいだの温度領域（約 100~200℃）における検討も必要である。以下、便宜的に中温腐食と呼ぶ。この中温における腐食挙動、速度定数を低温腐食と同じく高温腐食式と比較することによって、乖離の原因検討の一助とする。

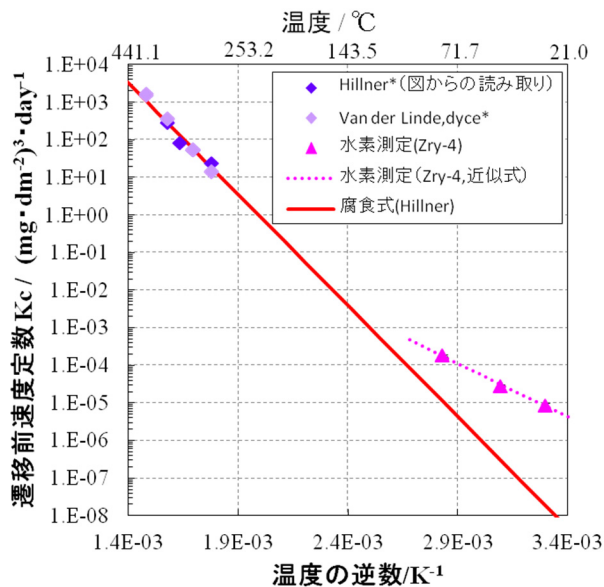


図 2.1.3-2 高温側のデータおよび低温側データより算出した遷移前速度定数[12]

\*高温側の速度定数、腐食式は参考文献[18]より引用。

一方、腐食に影響を与える因子については、高温では材料因子と環境因子の 2 つに分けてられており、材料は照射、水素化、環境については、水質（液性、圧力）、温度が挙げられている

[14]。地層処分ではこれらに加えて微生物の影響についても将来的には考慮する必要があると考えられる。また、これらの腐食影響因子の腐食式への反映方法については、温度以外すべてのものが加速係数として腐食式に乘じる方法が提案されている（例として Kido らが提案した式[19]を以下に示す）。

$$\frac{dW}{dt} = C_{irr} M K_{post} \exp\left(-\frac{Q_{post}}{RT_i}\right) \cdots (3)$$

ここで、 $W$ ：腐食増量、 $T_i$ ：温度、 $C_{irr}$ ：照射にともなう加速因子、 $M$ ：水素化にともなう加速因子、 $K_{post}$ ：遷移後腐食速度の実験因子、 $Q_{post}$ ：遷移後腐食速度の活性化エネルギー、 $t$ ：時間

また、ジルカロイは腐食により発生する水素の一部が金属中に吸収されることが知られている。ジルカロイ中の水素の固溶限は非常に小さいため、ほとんどが水素化物として存在すると推察されるが、腐食速度に与える影響への評価は不十分である。



## 2.2 高温腐食式の適用性の検討（低温腐食試験）

### 2.2.1 ジルカロイの純水条件下の長期腐食データの取得

#### (1) 目的

長期に亘る C-14 の放出挙動を評価するためには、ジルカロイ被覆管の短期的な腐食挙動の把握に加え、長期の腐食挙動を予測する必要がある。これまで、処分環境を想定した低温条件下（30～80℃）で腐食試験結果より求めた腐食速度を外挿すると、被覆管の寿命は  $10^8 \sim 10^{10}$  年と推定される。しかし、これはごく初期（数ナノから数十ナノメートルの腐食増量）の結果を外挿しているため、長期挙動の予測には不確実性が大きい。一方、高温の炉外試験（300℃前後）では、数十年におよぶ研究・知見の蓄積により、経験的な腐食挙動や腐食式が提案されている。炉外試験は、処分環境から考えると加速的な条件であり、長期的な腐食挙動の変遷（速度やメカニズムが変化する遷移点の存在）を模擬している可能性がある。したがって、高温と低温の腐食が類似の腐食挙動であるならば、高温で得られた腐食式や腐食挙動を低温に適用でき、長期的な腐食挙動の予測の信頼性を高めることが期待できる。

そこで、高温炉外試験と同じ条件（純水条件）にて低温の腐食試験を行う。腐食速度や酸化膜の性状等に関するデータを取得し、腐食メカニズムに関して考察することで、高温での腐食式や知見の低温への適用性について検討する。

#### (2) 試験

##### 1) 試料

##### a. ジルカロイ試験材の作製

試験には、分析に必要な腐食に伴い発生する放出された水素ガス量を確保するため、ジルカロイ板材を圧延し比表面積を大きくした箔材を用いた。供試材は 2.0mm<sup>t</sup> のジルカロイ-4 およびジルカロイ-2 の板材を用い、平成 18 年度に確立した製作方法[20]により 0.1mm<sup>t</sup> および 0.05mm<sup>t</sup> の箔材を製作した。以下に加工条件および処理条件を示すとともに、加工フローを図 2.2.1-1 に示す。冷間圧延において可能なジルカロイの加工率は約 50% であるため、冷間圧延と真空焼鈍処理を繰り返し行いながら、0.1mm<sup>t</sup> の箔を製作した。圧延状況を図 2.2.1-2 示す。2.0mm<sup>t</sup> から 0.2mm<sup>t</sup> までの熱処理は、通常の真空焼鈍処理（ $<10^{-2}$ Pa で 600℃×1 時間）を行った。0.2mm<sup>t</sup> に圧延後、ジルカロイ中の水素濃度を低減するため、高真空（ $<10^{-4}$ Pa）下で 750℃×10 時間の焼鈍処理を行った。この水素濃度を低減するための焼鈍処理は、ジルカロイに吸収される水素を測定するために実施した。図 2.2.1-3 に真空焼鈍状況を示す。次に、0.1mm<sup>t</sup> まで圧延後、通常の真空焼鈍処理を行い、#800 アルミナ粉によるブラシ研磨を行い、放出された水素ガス量測定用の試験材とした。研磨後の試験材はシャーリングにより所定サイズに切断後、デシケータ内で保管した。また、吸収された水素量測定用の試験材は、0.1mm<sup>t</sup> の箔を研磨して 0.05mm<sup>t</sup> とし、脱水素のため、高真空焼鈍処理（ $<10^{-4}$ Pa, 600℃×10 時間）を行った後、#800 エメリー紙研磨を行った。

- ① 供試材料 : ジルカロイ-4 (2.0 mm<sup>t</sup>)  
 ジルカロイ-2 (2.0 mm<sup>t</sup>)
- ② 加工方法 : 冷間圧延 (2.0mm<sup>t</sup>⇒1.0 mm<sup>t</sup>⇒0.45 mm<sup>t</sup>⇒0.2 mm<sup>t</sup>⇒0.1 mm<sup>t</sup>)  
 研磨 (0.1 mm<sup>t</sup> ⇒ 0.05 mm<sup>t</sup>)
- ③ 熱処理 : 真空焼鈍 (10<sup>-2</sup> Pa, 600°C×1 時間)  
 高真空焼鈍① (<10<sup>-4</sup> Pa, 750°C×10 時間)  
 高真空焼鈍② (<10<sup>-4</sup> Pa, 600°C×10 時間)
- ④ 仕上げ厚さ : 0.1 および 0.05 mm<sup>t</sup>
- ⑤ 表面仕上げ : #800 アルミナブラシ研磨 (0.1 mm<sup>t</sup>)  
 #800 エメリー紙研磨 (0.05 mm<sup>t</sup>)
- ⑥ 目標水素濃度 : 10 mass ppm 未満 (試験後に水素吸収濃度の分析に使用する  
 0.05mm<sup>t</sup>の試験片のみを対象とする)

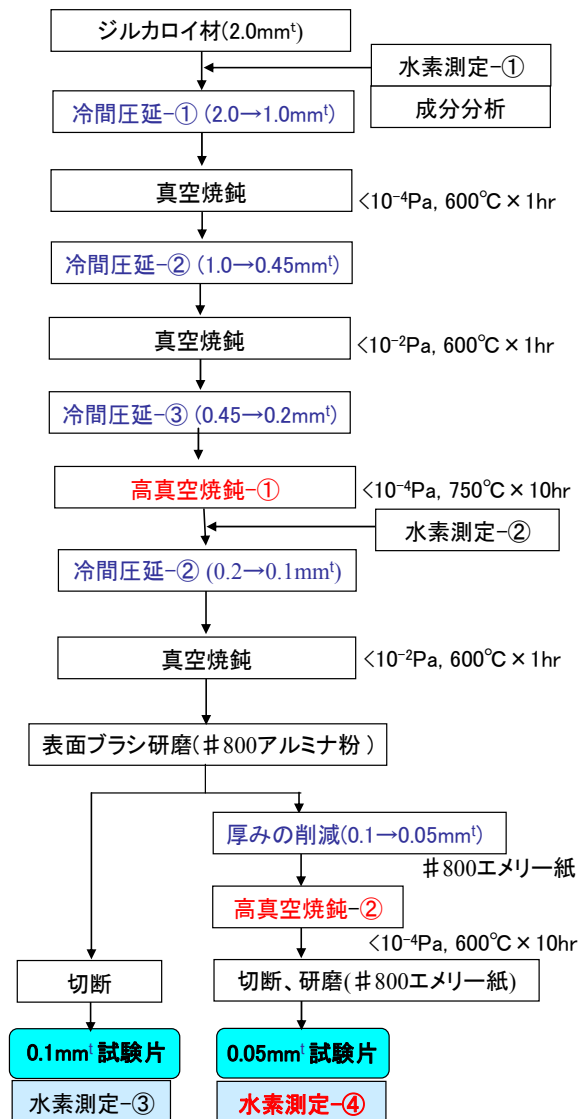


図 2.2.1-1 ジルカロイ試験材の加工フロー

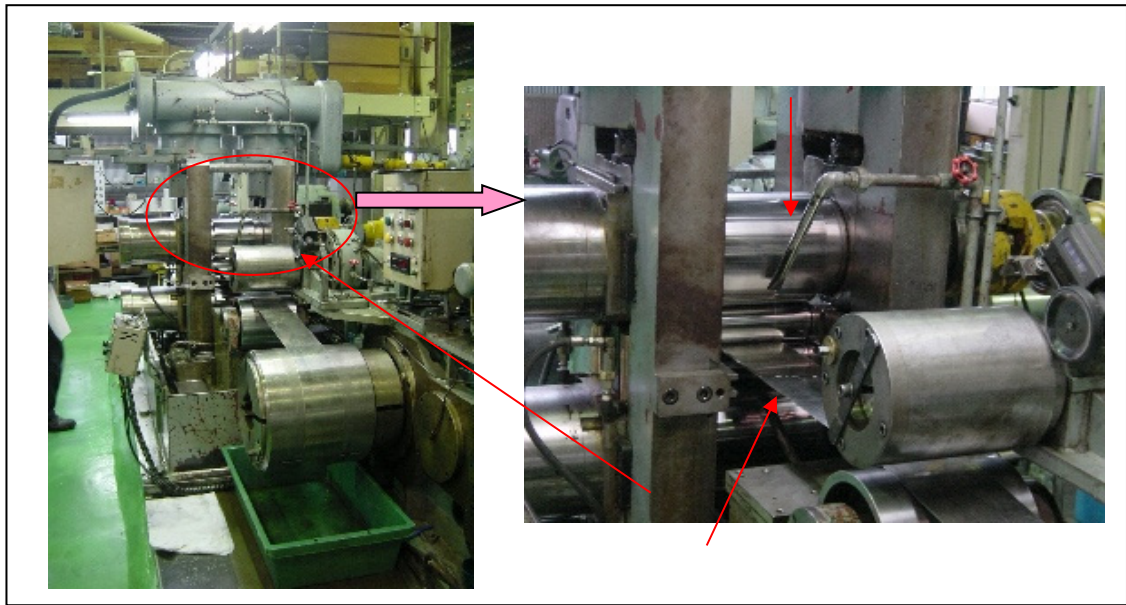


図 2.2.1-2 ジルカロイ試験材の圧延状況



図 2.2.1-3 高真空焼鈍処理状況

b. ジルカロイ試験材の水素濃度および化学成分

表 2.2.1-1 に素材 (2mm<sup>t</sup>)、高真空焼鈍-①処理後 (0.2mm<sup>t</sup>) および製作した試験片 (0.05mm<sup>t</sup>、0.1mm<sup>t</sup>) の水素濃度を示す。ジルカロイ-4、ジルカロイ-2 とともに高真空焼鈍-①処理後には 2~3 mass ppm に低下しているが、その後の加工処理で、0.1mm<sup>t</sup> 試験片の水素濃度はジルカロイ-4 では 10~11 mass ppm、ジルカロイ-2 では 6~7ppm となった。吸収された水素量を評価する 0.05mm<sup>t</sup> 試験片の水素濃度は、ジルカロイ-4 が 9 mass ppm、ジルカロイ-2 が 6 mass ppm であり、目標水素濃度 10 mass ppm 未満の試験片の製作を確認し試験に供した。

表 2.2.1-1 ジルカロイ試験片の水素濃度

		ジルカロイ-4 / mass ppm	ジルカロイ-2 / mass ppm
素材 (2mm <sup>t</sup> )		15	13
高真空焼鈍-①処理後 (0.2mm <sup>t</sup> )		3, 2, 3, 3	2, 3
製作試験片	0.1mm <sup>t</sup> (ガス発生量測定用)	10, 11, 10, 10	6, 7
	0.05mm <sup>t</sup> (吸収された水素量測定用)	9, 9	6, 6

腐食試験に用いた材料 (20mm<sup>t</sup>) の組成分析結果を表 2.2.1-2 ジルカロイ試験片の組成分析結果表 2.2.1-2 ジルカロイ試験片の組成分析結果に示す。水素濃度は分析値の平均値を記載した。また、いずれの成分値も同表中に併記した JIS H 4751 ジルコニウム合金管の規格値の範囲内であった。

表 2.2.1-2 ジルカロイ試験片の組成分析結果

		各元素の濃度 / mass %						
		Sn	Fe	Cr	Ni	O	H	N
ジルカロイ-4	JIS H 4751	1.20   1.70	0.18   0.24	0.07   0.13	<0.0070	—	<0.0025	<0.0080
	分析 結果	1.24	0.18	0.10	<0.006	0.15	0.0010 <sup>*1)</sup> 0.0009 <sup>*2)</sup>	0.002
ジルカロイ-2	JIS H 4751	1.20   1.70	0.07   0.20	0.05   0.15	0.03   0.08	—	<0.0025	<0.0080
	分析 結果	1.23	0.13	0.10	0.04	0.13	0.0007 <sup>*1)</sup> 0.0006 <sup>*2)</sup>	0.002

注記\*<sup>1)</sup> 0.1 mm<sup>t</sup> 試験片 (放出された水素ガス量測定用の平均値)

\*<sup>2)</sup> 0.05 mm<sup>t</sup> 試験片 (吸収された水素量測定用の平均値)

また、腐食試験に用いた試料中に含まれる添加元素で構成された析出物の粒径を測定した。測定結果を図 2.2.1-4 に示す。なお、析出物粒径の測定は、一般的に用いられる方法として析出物観察用エッチング溶液（フッ酸：硝酸：グリセリン=17.5cm<sup>3</sup>：5～10cm<sup>3</sup>：75cm<sup>3</sup>）でエッチングした後、70℃の硝酸に 10 秒間浸漬し、SEM 観察（画像解析）によって測定した。試料中の析出物の粒径は主に 0.23～0.27 μm であり、平均粒径は 0.25 μm となった。

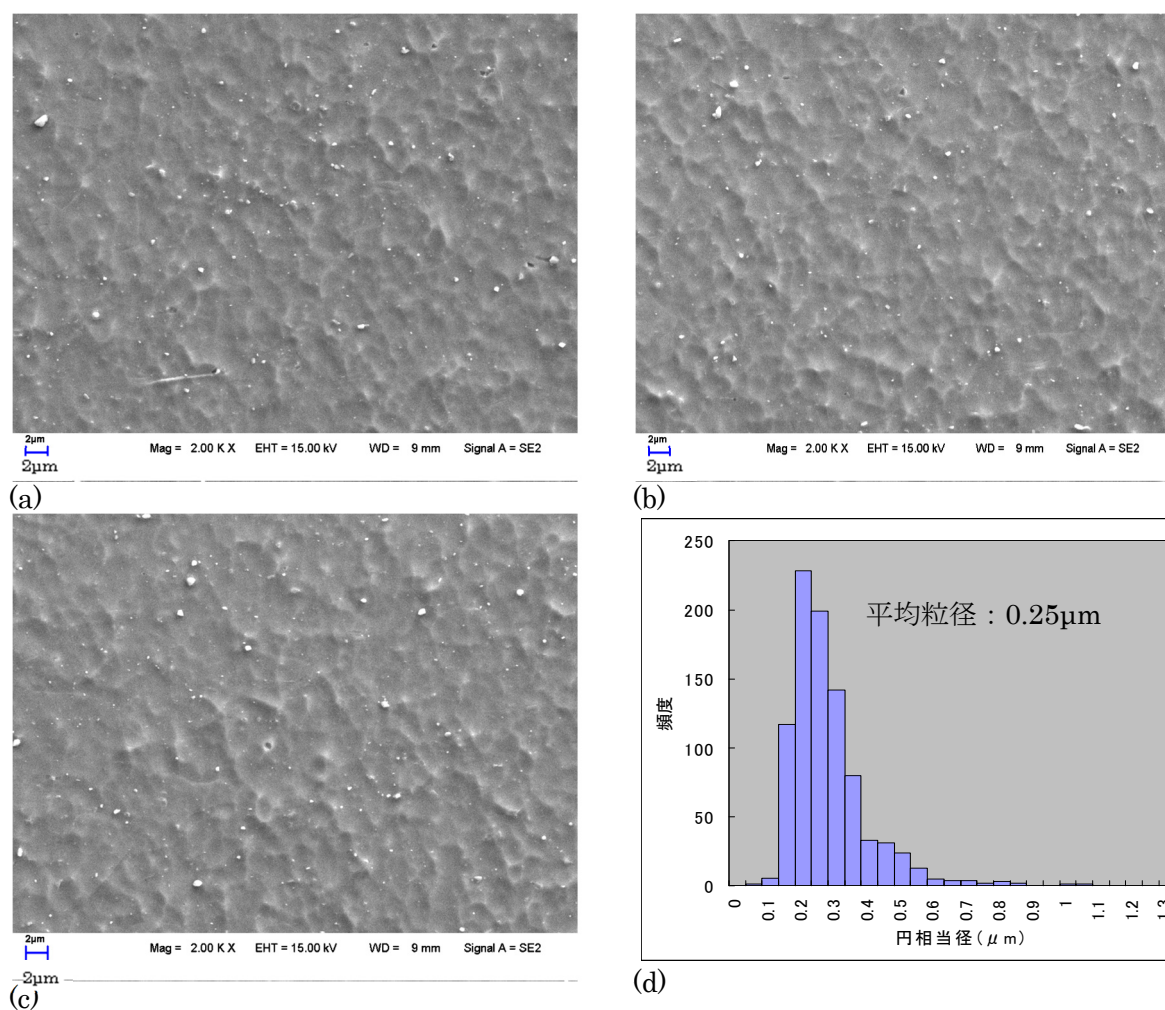


図 2.2.1-4 ジルカロイ試料の析出物の粒径

(a)～(c) : 同一試料内の任意の点における SEM 観察結果（白色は析出物を示す）

(d) : 試料内の析出物粒径分布

## 2) 試験方法

本試験は日本国特許第 2912365 号[6]の技術の許諾のもと、低酸素環境下での浸漬試験として、ガラス（パイレックス）製密封容器（以下、アンプル）を用いた水素測定試験を実施した。詳細な手順を以下に示し、そのフロー図を図 2.2.1-5 に示す。アンプル内の雰囲気を低酸素 (<0.1 vol. ppm) に保持するために用いた雰囲気制御グローブボックスを図 2.2.1-6 に、試料封入後の試験アンプルを図 2.2.1-7 に示す。なお、160℃における温度保持は、水



蒸気圧によりアンプルの内圧が 0.6MPa 程度まで上昇するため、アンプルの破損を防ぐため、純水を入れた圧力容器内にアンプルを入れて密封し、オーブン炉で圧力容器ごと加熱した（図 2.2.1-8、図 2.2.1-9 参照）。

《試験手順》

- ① 試験片をアセトン内で超音波洗浄後、写真撮影および重量測定を行った。
- ② アンプル容器内に試験片を入れた後、コックを溶着し、グローブボックス（酸素濃度<0.1 vol. ppm）内に搬入した。
- ③ 試験溶液を調製し、試験開始前（試験体浸漬前）にグローブボックス内のガスでバブリングして脱気した。
- ④ 脱気した試験溶液をアンプル内に入れ、減圧（-500mmHg）にしてコックを閉じた。
- ⑤ グローブボックス外に搬出し、バーナーでアンプル口を溶着して密閉容器とした。
- ⑥ 恒温槽で製作したアンプルを所定温度に保持した。
- ⑦ 所定期間経過後、ガスクロマトグラフを接続したアンプル容器専用の開封装置内でアンプルを開封し、水素ガス濃度を分析した。
- ⑧ 取り出した試験片は、乾燥後および脱スケール後（ジルカロイの脱スケール方法は、スポンジ洗浄とする）に写真撮影、重量測定（160℃の条件のみ）を行った。
- ⑨ 吸収された水素量測定用試験片の水素濃度を不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法を用いて分析した。
- ⑩ 試験片の皮膜分析（TEM、XPS、RBS、SIMS）を実施した。

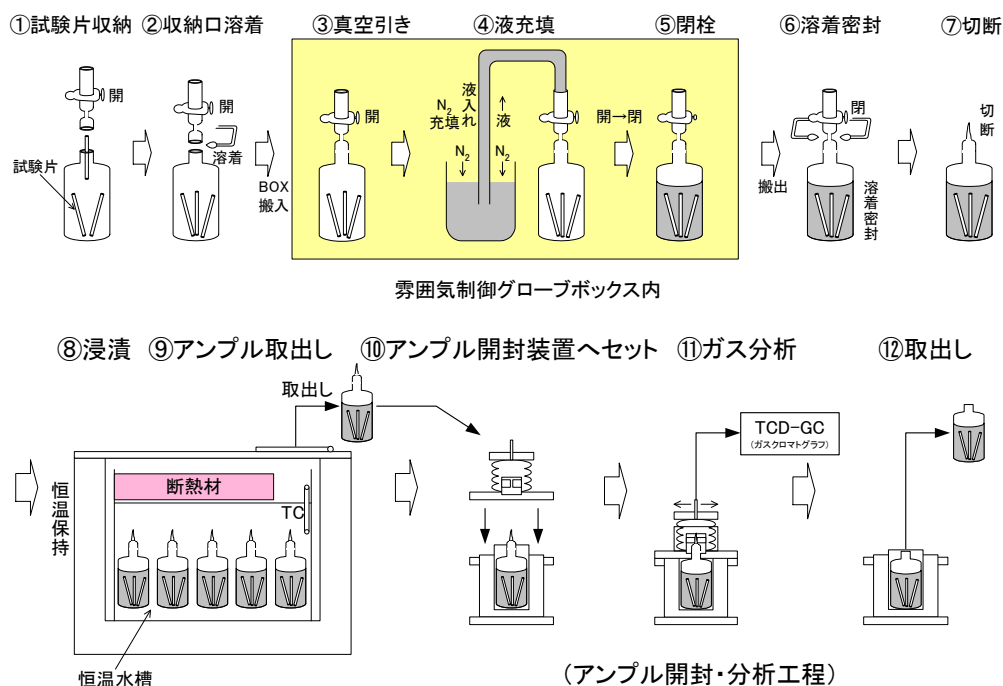


図 2.2.1-5 ガス蓄積型腐食試験の試験手順

\*日本国特許第 2912365 号[6]の技術の許諾を受けて利用



図 2.2.1-6 低酸素グローブボックス



図 2.2.1-7 アンプル容器

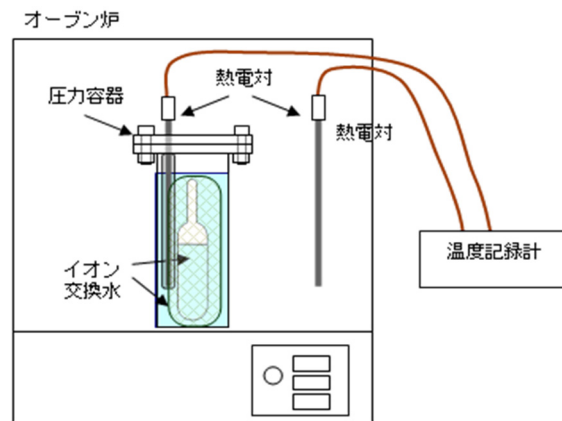


図 2.2.1-8 中温 (160℃) における浸漬試験方法

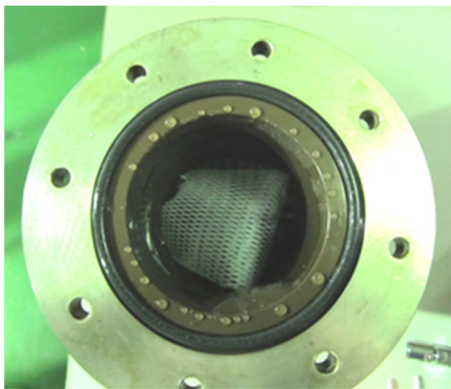


図 2.2.1-9 中温 (160℃) における浸漬試験状況

### 3) 測定項目および評価方法

#### a. 外観観察

浸漬試験後の試験片の外観状況を写真記録した。

## b. 放出水素ガス量

浸漬後、気密チャンバ内でアンプルを開封し、アンプル内に蓄積した水素ガスをガスクロマトグラフに導入して定量した。装置および測定条件を以下に示す。

- ・装置 : 島津製作所製 GC-2014AT TCD-GC
- ・カラム : パックドカラム (固定相: モレキュラシーブ)
- ・キャリアガス: Ar
- ・カラム温度 : 60°C

## c. 水素吸収量

浸漬後の水素吸収量測定用試験片の (3×50×0.05mm) の水素濃度を、不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法により測定し、試験前の水素濃度との差から水素吸収量を求めた。装置および測定条件を以下に示す。

- ・装置 : Leco 社製 RH404
- ・融解方法 : 高周波加熱炉融解
- ・分離カラム : パックドカラム (固定相: モレキュラシーブ)
- ・キャリアガス: Ar

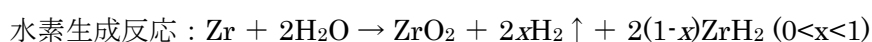
## d. 溶液分析

溶液中に溶出した金属成分濃度について、ICP 質量分析法を用いて分析した。

- ・装置 : PerkinElmer 社製 ELAN DRC II
- ・分析元素 : Zr、Sn、Fe、Cr、Ni

## e. 腐食速度

低酸素条件下におけるジルカロイの腐食反応による水素生成反応として下式を仮定する。



これより、ジルカロイの腐食量は、腐食反応によって生成した水素量 (放出水素ガス量と水素吸収量の和) から算出することが可能となる。便宜上、放出された水素ガス量から換算した腐食速度を放出水素ガス等価腐食速度( $R_{\text{gas}}$ )、吸収された水素量から換算した腐食速度を水素吸収等価腐食速度( $R_{\text{abs}}$ )とすると、腐食速度( $R_{\text{total}}$ )は以下の式で算出することができる。

$$R_{\text{total}} = R_{\text{gas}} + R_{\text{abs}}$$
$$R_{\text{gas}} = \frac{V \times 10^{-3} \times M \times 365}{2 \times 22.4 \times S \times \rho \times T}$$
$$R_{\text{abs}} = \frac{C \times 10^{-6} \times W \times M \times 365}{4 \times S \times \rho \times T}$$

$V$	: 放出された水素ガス量 (cm <sup>3</sup> )
$C$	: 水素吸収濃度 (mass ppm)
$M$	: ジルコニウムの分子量 (= 91.22)
$S$	: 試験体表面積 (m <sup>2</sup> )
$W$	: 試験体重量 (g)
$\rho$	: ジルコニウムの密度 (= 6.5 g/cm <sup>3</sup> )
$T$	: 試験時間 (日)



#### f. 皮膜分析

中温（160℃、5か月間）浸漬後のジルカロイ-4の皮膜厚さおよび皮膜の性状を比較するため、以下の分析を実施した。

##### (a) TEM 観察、電子線回折

酸化皮膜厚さおよび皮膜の結晶性を確認するため、収束イオンビーム加工装置（FIB）を用いて断面試料を作成し、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて皮膜部の断面を観察した。エネルギー分散型 X 線検出器（EDX）を用いて、皮膜と母材の組成を確認し、皮膜の電子線回折を行い、皮膜の結晶性を評価した。装置および測定条件を以下に示す。

- ・ FIB 加工装置 : 日立製作所製 FB2000A 収束イオンビーム加工装置
- ・ 加速電圧 : 30kV
- ・ TEM 装置 : 日本電子製 JEM-2010F 電解放射型等価電子顕微鏡  
+GATAN 社製 CCD UltraScan  
+Noran 社製 Vantage EDX 分析装置
- ・ 加速電圧 : 200kV
- ・ ビーム径 : 約 1nm $\Phi$  (EDX 分析及び電子線回折時)

##### (b) XPS 分析

酸化皮膜厚さおよび皮膜の主要組成を確認するため、X 線光電子分光装置（XPS）を用いて、皮膜組成の定性分析および深さ方向の濃度分布を分析した。装置および測定条件を以下に示す。

- ・ 装置 : Physical Electronics 社製 Quantera SXM 走査型 X 線光電子分光装置
- ・ X 線源 : 単色化 Al  $K\alpha$
- ・ X 線出力 : 25.1W
- ・ X 線ビーム径 : 200  $\mu$  m  $\phi$
- ・ スパッタ条件 : Ar<sup>+</sup>イオン、エネルギー1keV、領域 1 $\times$ 1mm

##### (c) RBS 分析

低温と中温の皮膜性状を比較するため、ラザフォード後方散乱分光装置（RBS）を用いて RBS スペクトルを測定し、皮膜の元素分布状態を評価した。また、TEM 観察により得られた皮膜厚さより、皮膜密度を評価した。

- ・ 装置 : 神戸製鋼所製 HRBS500 高分解能 RBS 分析装置
- ・ 入射イオン : He<sup>+</sup> - 450keV
- ・ 入射角 : 試料面の法線に対して 51.5 度
- ・ 散乱角 : 77 度
- ・ 試料電流 : 8nm
- ・ 照射量 : 10  $\mu$  C

##### (d) SIMS 分析

皮膜中の添加元素の分布状態および皮膜と金属中の水素の分布状態を確認するため、

2次イオン質量分析装置（SIMS）を用いて Zr、O、H、Sn、Fe、Cr の深さ方向のプロファイルを分析した。装置および分析条件は以下の通りとした。

- ・装置 : CAMECA 製 IMS5F 型
- ・1次イオン条件 :  $O_2^+$ , 8keV, 約 500nA
- ・照射領域 :  $150 \times 150 \mu m$
- ・分析領域 : 約  $\Phi 30 \mu m$
- ・2次イオン極性 : 正
- ・スパッタ速度 : 約  $30 \text{ \AA} / \text{sec}$

#### 4) 試験条件

試験条件および測定項目を表 2.2.1-3 および表 2.2.1-4 に示す。

表 2.2.1-3 純水条件での腐食試験条件および測定項目

水素測定試験	
供試材	ジルカロイ-4 : 箔材 (表面積 $0.012m^2$ ) 3mm×90mm×0.1mm <sup>t</sup> ×21 枚 3mm×50mm×0.05mm <sup>t</sup> ×2 枚 (吸収された水素量測定)
試験溶液	・イオン交換水 (pH 調製なし)
試験温度	低温 : 30、50、80℃ 中温 : 160℃
試験雰囲気	窒素雰囲気 ; 酸素濃度 < 0.1 vol. ppm
試験期間	30~80℃ : 3、6、12、24、60、96、120 ヶ月 160℃ : 5 ヶ月
測定項目	<ul style="list-style-type: none"> <li>・外観観察</li> <li>・放出された水素ガス量 (ガスクロマトグラフ)</li> <li>・吸収された水素量</li> <li>・皮膜の性状分析</li> <li>透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、電子線回折</li> <li>ラザフォード後方散乱分光分析 (RBS)</li> <li>X線光電子分光分析 (XPS)</li> <li>2次イオン質量分析 (SIMS)</li> </ul>

表 2.2.1-4 純水条件での腐食試験条件および評価項目一覧

No.	試験材	溶液	温度 /°C	期間 /ヶ月	評価項目				n 数 評価実施時期
					外観	放出 水素	吸収 水素	皮膜 分析	
aa-1~3	Zry-4	純水	30	3	○	○	○	—	n=3,H24 年度
aa-4~6	Zry-4	純水	30	6	○	○	○	—	n=3,H24 年度
aa-7~9	Zry-4	純水	30	12	◎	◎	◎	◎	n=3,H25 年度
aa-10~12	Zry-4	純水	30	24	(○)	(○)	(○)	—	n=3,H26 年度
aa-13~15	Zry-4	純水	30	60	(○)	(○)	(○)	—	n=3,H29 年度
aa-16~18	Zry-4	純水	30	96	(○)	(○)	(○)	—	n=3,H32 年度
aa-19~21	Zry-4	純水	30	120	(○)	(○)	(○)	—	n=3,H34 年度
aa-22,23	Zry-4	純水	50	3	○	○	○	—	n=2,H24 年度
aa-24,25	Zry-4	純水	50	6	○	○	○	—	n=2,H24 年度
aa-26,27	Zry-4	純水	50	12	◎	◎	◎	◎	n=2,H25 年度
aa-28,29	Zry-4	純水	50	24	(○)	(○)	(○)	—	n=2,H26 年度
aa-30,31	Zry-4	純水	80	3	○	○	○	—	n=2,H24 年度
aa-32,33	Zry-4	純水	80	6	○	○	○	—	n=2,H24 年度
aa-34,35	Zry-4	純水	80	12	◎	◎	◎	◎	n=2,H25 年度
aa-36,37	Zry-4	純水	80	24	(○)	(○)	(○)	—	n=2,H26 年度
ab-1~3	Zry-4	純水	160	5	○	○	○	◎	n=3,H24 年度

○：実施済み ◎：本年度分析実施項目 (○)：試験継続中

### (3) 試験結果、考察

#### 1) 外観観察

浸漬試験前後の試験片の外観を図 2.2.1-10 に示す。浸漬試験後の試験片は 30~80°Cでは 90 日と 180 日において若干の干渉色を呈しているが金属光沢があり、試験前後で顕著な差異は認められない。160°Cで 5 ヶ月浸漬した試験片は濃い紫色を呈している。









試験条件	90日試験後	150日試験後	180日試験後	365日試験後
Zry-4 純水 30℃		—		データのみ
Zry-4 純水 50℃		—		データのみ
Zry-4 純水 80℃		—		データのみ
Zry-4 純水 160℃	—		—	—
Zry-4 試験前 (代表)				

図 2.2.1-10 腐食試験前後のジルカロイ試験片の外観（純水）

## 2) 放出された水素ガス量

腐食試験後の容器内の水素ガス濃度を分析し、放出された水素ガス量より算出した放出水素ガス等価腐食速度を表 2.2.1-5 に示す。純水中のジルカロイ-4 の放出水素ガス等価腐食速度は 12 ヶ月経過後 30℃では  $4 \times 10^{-4} \mu\text{m/y}$  前後であり、50℃ではその約 2.5 倍、80℃では約 6 倍であり、温度依存性が認められる。

表 2.2.1-5 ジルカロイの放出された水素ガス量および等価腐食速度

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	水素 ガス 濃度 / $\mu\text{l}\cdot\text{l}^{-1}$	放出水素 ガス量 /ml; 0°C, 1atm	水素ガス 放出速度 / $\text{ml}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$	放出水素 ガス等価 腐食速度 / $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$	等価 腐食量 / $\mu\text{m}$
aa-1	Zry-4	純水	—	30	3	45	0.009	3.1E+0	9.9E-4	2.4E-4
aa-2						54	0.011	3.7E+0	1.2E-3	2.9E-4
aa-3						34	0.007	2.4E+0	7.5E-4	1.9E-4
aa-4	Zry-4	純水	—	30	6	49	0.010	1.7E+0	5.4E-4	2.7E-4
aa-5						56	0.012	1.9E+0	6.2E-4	3.1E-4
aa-6						52	0.011	1.8E+0	5.8E-4	2.8E-4
aa-7	Zry-4	純水	—	30	12	87	1.8.E-2	1.5E+0	4.8E-4	4.7E-4
aa-8						58	1.2.E-2	9.9E-1	3.2E-4	3.1E-4
aa-9						75	1.5.E-2	1.3E+0	4.1E-4	4.1E-4
aa-22	Zry-4	純水	—	30	3	125	0.026	8.7E+0	2.8E-3	6.9E-4
aa-23						110	0.023	7.6E+0	2.4E-3	6.0E-4
aa-24	Zry-4	純水	—	50	6	144	0.030	5.0E+0	1.6E-3	7.9E-4
aa-25						155	0.032	5.4E+0	1.7E-3	8.4E-4
aa-26	Zry-4	純水	—	50	12	176	3.6.E-2	3.0E+0	9.6E-4	9.5E-4
aa-27						231	4.7.E-2	3.9E+0	1.3E-3	1.2E-3
aa-30	Zry-4	純水	—	80	3	295	0.060	2.0E+1	6.5E-3	1.6E-3
aa-31						262	0.054	1.8E+1	5.8E-3	1.4E-3
aa-32	Zry-4	純水	—	80	6	323	0.066	1.1E+1	3.6E-3	1.8E-3
aa-33						300	0.062	1.0E+1	3.3E-3	1.6E-3
aa-34	Zry-4	純水	—	80	12	517	1.1.E-1	8.8E+0	2.8E-3	2.8E-3
aa-35						404	8.3.E-2	6.9E+0	2.2E-3	2.2E-3
ab-1	Zry-4	純水	—	160	5	6,970	1.429	2.9E+2	9.3E-2	3.8E-2
ab-2						7,975	1.635	3.3E+2	1.1E-1	4.4E-2
ab-3						7,436	1.524	3.1E+2	9.9E-2	4.1E-2

また、ジルカロイ-4 の純水中の放出水素ガス等価腐食速度をこれまでに得られている pH12.5 (pH 調整 : NaOH) の結果と合わせて図 2.2.1-11 に示す。放出水素ガス等価腐食速度は経時的に低下し、温度が高くなると放出する放出水素ガス等価腐食速度が大きくなり傾向が認められた。また、pH12.5 の結果に比べ、純水条件では 1 年経過後においても 30°C～80°Cにおいて低い値となっている。

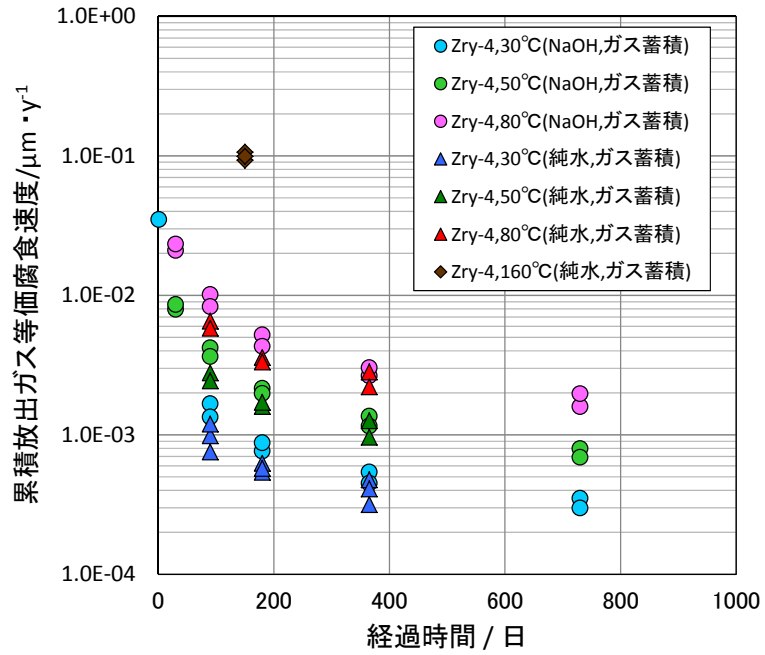


図 2.2.1-11 ジルカロイ-4 の放出水素ガス等価腐食速度

### 3) 水素吸収量

表 2.2.1-6 に浸漬試験前後の水素濃度、吸収された水素量から求めた水素吸収等価腐食速度および水素吸収等価腐食量を示す。純水中のジルカロイ-4 の水素吸収等価腐食速度は 12 ヶ月経過時では、30°Cで約  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$  のオーダーにあり、温度依存性も認められ、50°Cでは約 1.6 倍、80°Cでは約 2.3 倍となっている。

表 2.2.1-6 ジルカロイの吸収された水素量および等価腐食速度（平成 24 年度開始）

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	水素濃度 /mass ppm		水素 吸収量 /g・cm <sup>-2</sup>	水素吸収 等価腐食速度 /μm・y <sup>-1</sup>	水素吸収 等価腐食量 /μm
						試験前	試験後			
aa-1	Zry-4	純水	—	30	3	9	13	6.5E-8	9.4E-3	2.3E-3
aa-2						9	14	9.9E-8	1.4E-2	3.5E-3
aa-3						9	13	8.9E-8	1.3E-2	3.2E-3
aa-4	Zry-4	純水	—	30	6	9	14	1.1E-7	8.0E-3	2.3E-3
aa-5						9	13	9.1E-8	6.6E-3	3.5E-3
aa-6						9	14	1.1E-7	8.0E-3	3.2E-3
aa-7	Zry-4	純水	—	30	12	9	14	1.1E-7	3.8E-3	3.8E-3
aa-8						9	16	1.6E-7	5.5E-3	5.5E-3
aa-9						9	16	1.6E-7	5.7E-3	5.7E-3
aa-22	Zry-4	純水	—	50	3	9	15	1.3E-7	1.9E-2	3.9E-3
aa-23						9	15	1.2E-7	1.7E-2	3.2E-3
aa-24	Zry-4	純水	—	50	6	9	17	1.7E-7	1.2E-2	3.9E-3
aa-25						9	18	1.9E-7	1.4E-2	4.8E-3
aa-26	Zry-4	純水	—	50	12	9	20	2.6E-7	9.1E-3	9.1E-3
aa-27						9	19	2.0E-7	7.2E-3	7.2E-3
aa-30	Zry-4	純水	—	80	3	9	17	1.8E-7	2.6E-2	4.3E-3
aa-31						9	18	2.1E-7	3.0E-2	6.2E-3
aa-32	Zry-4	純水	—	80	6	9	20	2.5E-7	1.8E-2	6.9E-3
aa-33						9	21	2.8E-7	2.0E-2	6.4E-3
aa-34	Zry-4	純水	—	80	12	9	25	3.6E-7	1.3E-2	1.3E-2
aa-35						9	22	3.0E-7	1.0E-2	1.0E-2
ab-1	Zry-4	純水	—	160	5	9	34	5.5E-7	4.7E-2	7.3E-3
ab-2						9	37	6.6E-7	5.7E-2	8.9E-3
ab-3						9	36	6.5E-7	5.6E-2	9.9E-3

また、ジルカロイ-4 の純水中での浸漬による水素吸収量を、これまでに得られている pH12.5（pH 調整：NaOH）の結果と合わせて図 2.2.1-12 に示す。水素吸収量は経時的に増加し、温度が高くなると水素吸収量が増加する傾向が認められた。また、pH12.5 の結果に比べ、純水条件ではいずれの温度においても低い値となっている。

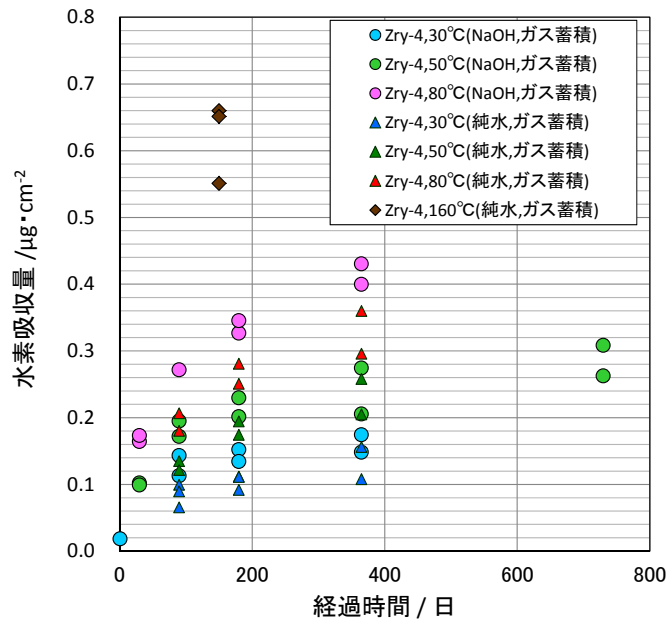


図 2.2.1-12 単位面積当たりの吸収された水素量の経時変化

#### 4) 腐食速度及び水素吸収率

放出された水素ガス量および吸収された水素量から求めた等価腐食速度、水素吸収率を求めた結果を

表 2.2.1-7 に示す。純水中のジルカロイの水素吸収率は 30°C~80°Cではおおよそ 80~90%となっており、温度が高くなると吸収率は低くなる傾向にある。



表 2.2.1-7 ジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率（平成 24 年度開始）

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	放出水素ガス 等価腐食速度 / $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$	水素吸収 等価腐食速度 / $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$	腐食速度 / $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$	水素吸収率 /%
						(a)	(b)	(a)+(b)	(b)/[(a)+(b)]
aa-1	Zry-4	純水	-	30	3	9.9E-4	9.4E-3	1.0E-2	90.5
aa-2						1.2E-3	1.4E-2	1.5E-2	92.2
aa-3						7.5E-4	1.3E-2	1.4E-2	94.4
aa-4	Zry-4	純水	-	30	6	5.4E-4	8.0E-3	8.5E-3	93.7
aa-5						6.2E-4	6.6E-3	7.2E-3	91.3
aa-6						5.8E-4	8.0E-3	8.5E-3	93.3
aa-7	Zry-4	純水	-	30	12	4.8E-4	3.8E-3	4.3E-3	88.9
aa-8						3.2E-4	5.5E-3	5.8E-3	94.6
aa-9						4.1E-4	5.7E-3	6.1E-3	93.3
aa-22	Zry-4	純水	-	30	3	2.8E-3	1.9E-2	2.2E-2	87.4
aa-23						2.4E-3	1.7E-2	2.0E-2	87.7
aa-24	Zry-4	純水	-	50	6	1.6E-3	1.2E-2	1.4E-2	88.7
aa-25						1.7E-3	1.4E-2	1.6E-2	89.1
aa-26	Zry-4	純水	-	50	12	9.6E-4	9.1E-3	1.0E-2	90.5
aa-27						1.3E-3	7.2E-3	8.5E-3	85.2
aa-30	Zry-4	純水	-	80	3	6.5E-3	2.6E-2	3.2E-2	79.8
aa-31						5.8E-3	3.0E-2	3.5E-2	83.6
aa-32	Zry-4	純水	-	80	6	3.6E-3	1.8E-2	2.2E-2	83.4
aa-33						3.3E-3	2.0E-2	2.3E-2	85.8
aa-34	Zry-4	純水	-	80	12	2.8E-3	1.3E-2	1.6E-2	81.8
aa-35						2.2E-3	1.0E-2	1.3E-2	82.6
ab-1	Zry-4	純水	-	160	5	9.3E-2	4.7E-2	1.4E-1	33.9
ab-2						1.1E-1	5.7E-2	1.6E-1	34.9
ab-3						9.9E-2	5.6E-2	1.6E-1	36.2

ジルカロイ-4 の純水中の等価腐食速度（放出水素ガス量+吸収水素量より算出）をこれまでで得られている pH12.5（pH 調整：NaOH）の結果と合わせて図 2.2.1-13 に示す。腐食速度は、いずれも経時的に低下した。また、30°Cにおける 1 年経過後の等価腐食速度は約  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{y}$  であり、温度が高くなると腐食速度は高くなり（50°Cで約 2 倍、80°Cで約 3 倍）、温度依存性が認められた。また、pH12.5 の結果に比べ、純水条件ではいずれの温度においても低い値となっている。

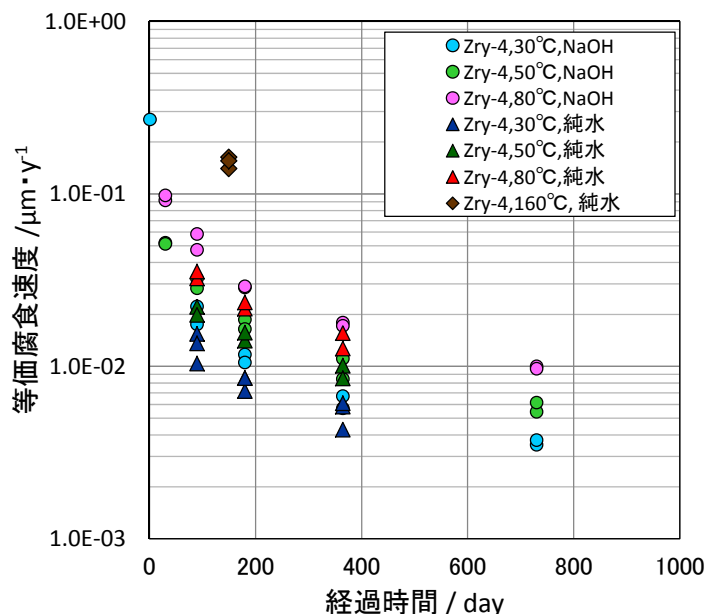


図 2.2.1-13 水素生成（放出水素+吸収水素）量から算出した  
ジルカロイの累積等価腐食速度（ガス蓄積型試験）

また、純水条件における水素吸収率の経時変化を NaOH 水溶液中の結果と比較して示したものを図 2.2.1-14 に示す。30°Cにおける純水中のジルカロイ-4 の水素吸収率は約 90～95%であり、温度が高くなると水素吸収率が低下する傾向が認められ、80°Cにおける水素吸収率は約 80～83%である。pH12.5 の溶液（NaOH）中と比べて水素吸収率に顕著な差は認められない。一方、160°Cの純水中における水素吸収率は約 35%であり、かなり低下していた。これが、温度のみの影響によるものか酸化膜や水素化物の成長によるものかは現在のところ不明である。酸化膜や水素化物の成長に伴う変化の有無については、今後更に長期的な水素吸収率の変化を確認する必要がある。

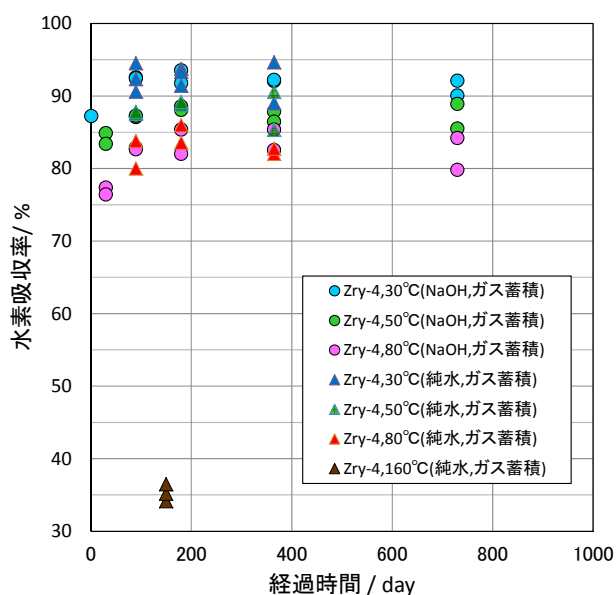


図 2.2.1-14 ジルカロイの水素吸収率

## 5) 溶液分析結果

溶液中の金属濃度分析結果を表 2.2.1-8 に示す。Zr 濃度は 21~42ng/L であり、温度が高いほど濃度が高い。Sn についても Zr と同様に温度依存性があり、Zr に対する濃度比もジルカロイ-4 金属組成と同じオーダーにある。Fe、Cr はジルカロイ-4 金属組成に比べて Zr 濃度に対する割合が高く、温度依存性は見られない。なお、Ni は検出されなかった。

表 2.2.1-8 ジルカロイ-4 の浸漬溶液中の金属濃度

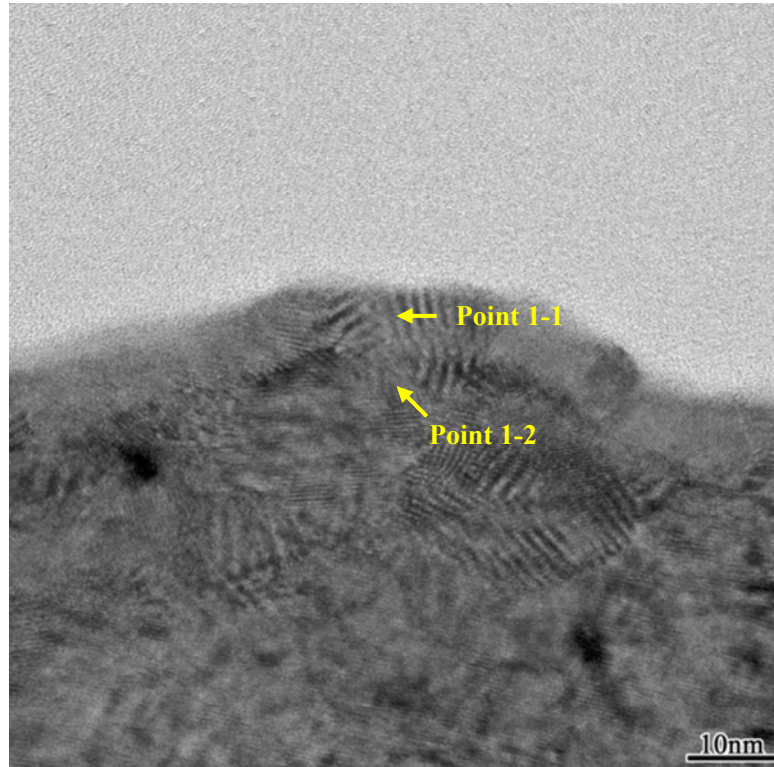
No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	濃度 (ng/L)				
						Zr	Sn	Fe	Cr	Ni
ab-7	Zry-4	純水	—	30	12	21	0.2	28	0.5	<0.1
ab-7	Zry-4	純水	—	30	12	24	0.1	24	0.7	<0.1
ab-7	Zry-4	純水	—	30	12	18	0.2	22	0.4	<0.1
ab-26	Zry-4	純水	—	50	12	31	0.3	28	1.2	<0.1
ab-27	Zry-4	純水	—	50	12	33	0.3	23	0.8	<0.1
ab-34	Zry-4	純水	—	80	12	37	0.5	22	0.9	<0.1
ab-35	Zry-4	純水	—	80	12	42	0.6	26	1.1	<0.1

## 6) 皮膜分析結果

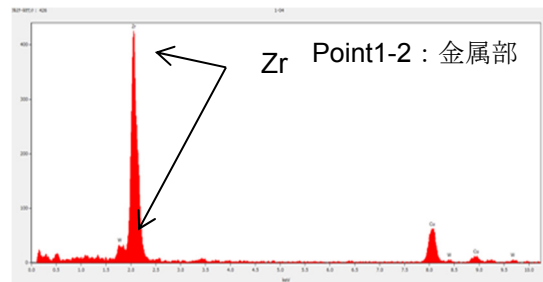
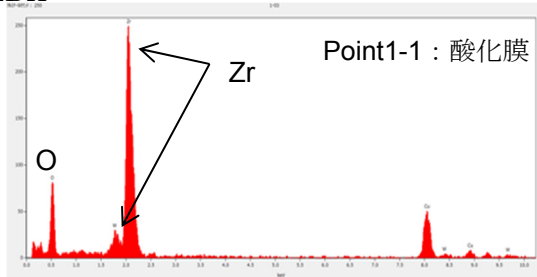
### a. TEM 観察、電子線回折

純水中に 12 ヶ月の浸漬試験後のジルカロイ-4 の皮膜断面の TEM 観察結果、EDX 分析結果、および電子線回折結果を図 2.2.1-15~図 2.2.1-17 に示す。酸化膜の厚さは、30°C では約 6~8nm (平均約 7nm)、50°C では約 8~12nm (平均約 10nm)、80°C では約 12~16nm (平均約 14nm) となっており、温度が高くなるほど酸化膜が厚い。酸化膜部位は EDX により O が確認されており、電子線回折結果より、結晶化していることが分かる。結晶構造は、金属近傍は正方晶 (Tetragonal) の可能性が考えられる。

TEM



EDX



電子線回折

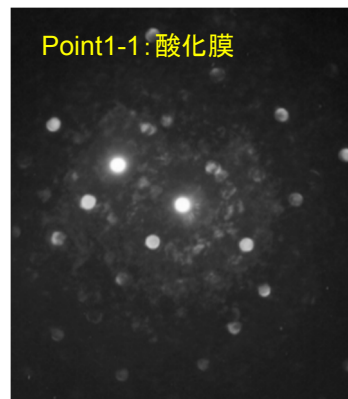
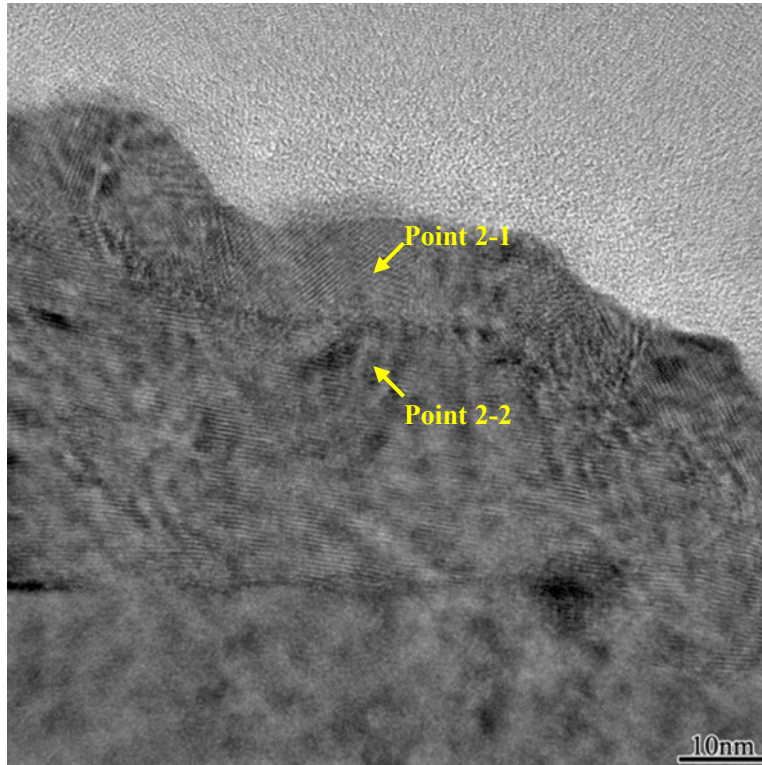
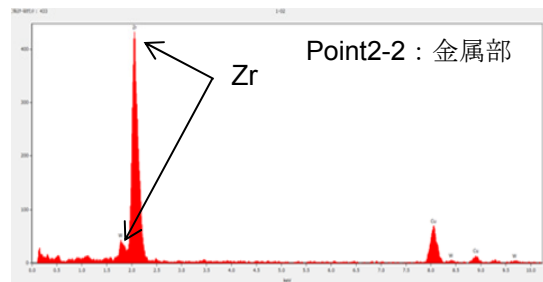
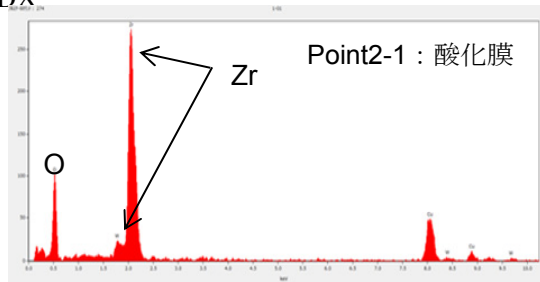


図 2.2.1-15 浸漬試験 (30°C×12ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

TEM



EDX



電子線回折

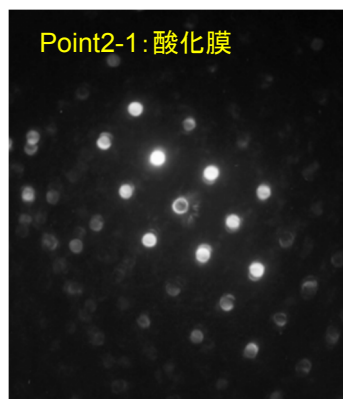
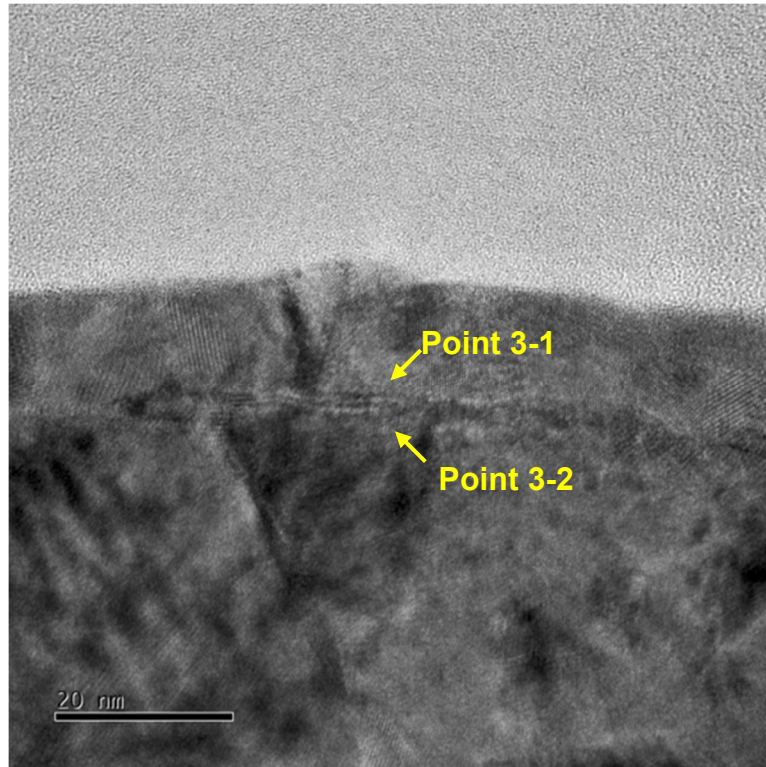
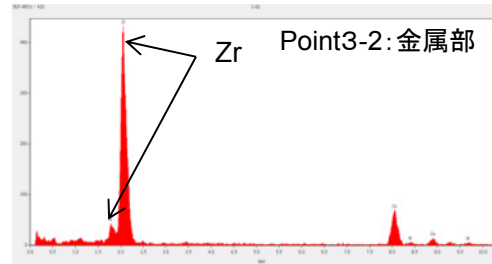
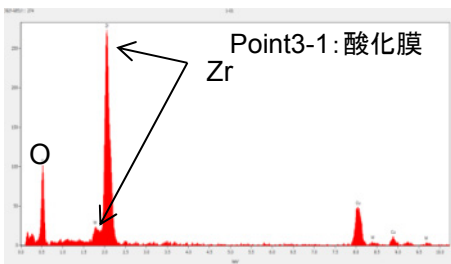


図 2.2.1-16 浸漬試験 (50℃×12 ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

TEM



EDX



電子線回折

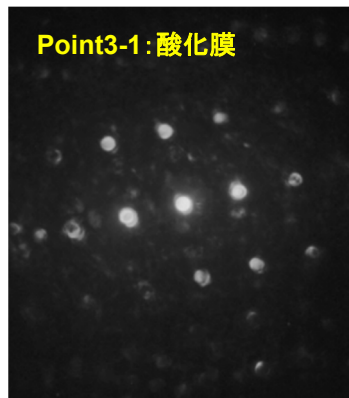


図 2.2.1-17 浸漬試験 (80°C×12 ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果



b. XPS 分析

純水に 12 ヶ月間浸漬した後のジルカロイ-4 の XPS 分析結果を図 2.2.1-18 に示す。酸化膜厚 (SiO<sub>2</sub> 換算) は、30°C では約 20nm、50°C では約 30nm、80°C では約 50nm であり、温度が高い程酸化膜が厚くなっていることが分かる。

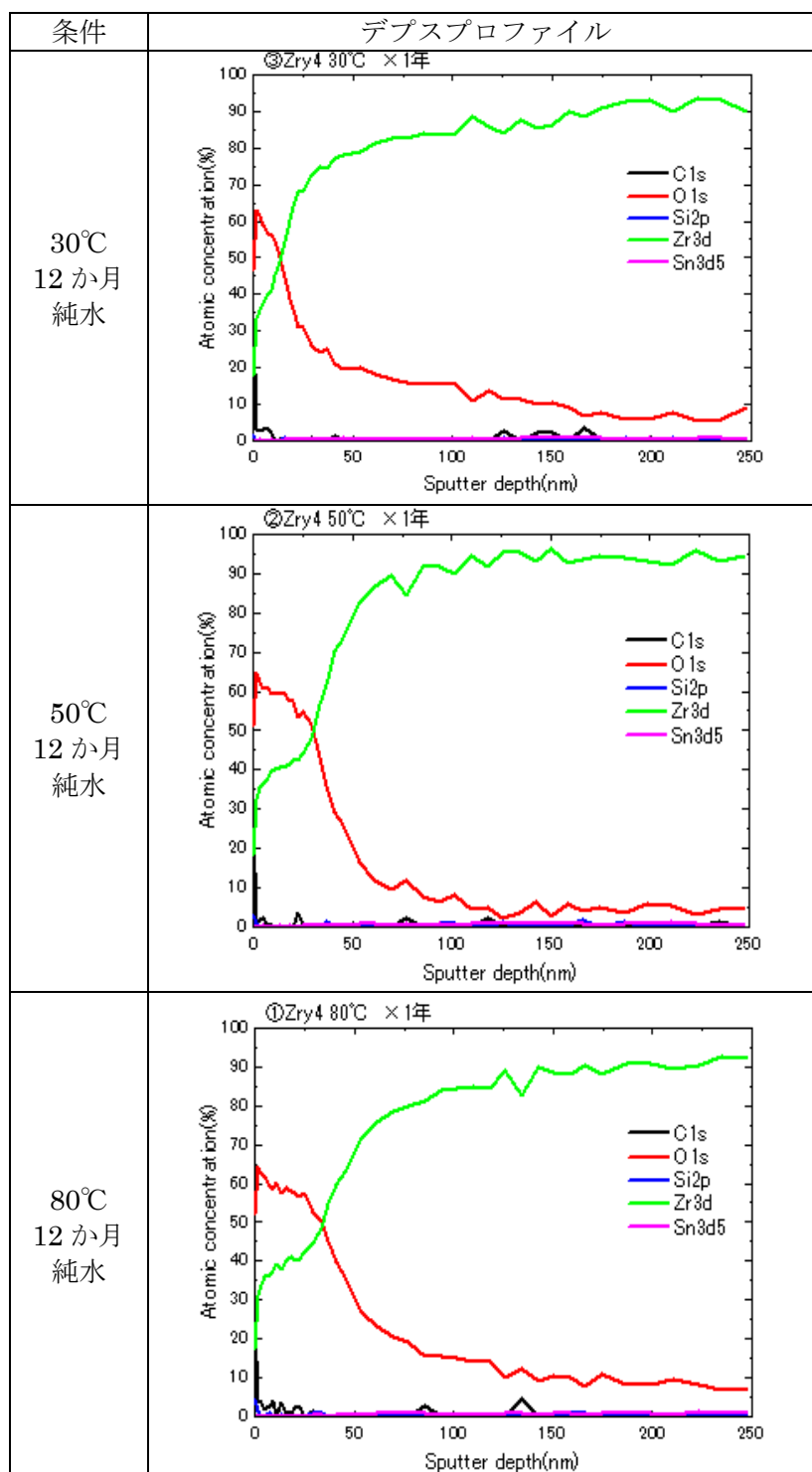


図 2.2.1-18 浸漬試験 (30,50,80°C×12 ヶ月) 後のジルカロイ-4 皮膜の XPS 分析結果

### c. RBS 分析

浸漬試験後のジルカロイ-4 の RBS 分析結果を図 2.2.1-19 に示す。測定プロファイルのシミュレーションフィッティングは、酸化膜厚を TEM 観察で得られた膜厚を仮定して、酸化膜の密度を変動パラメータとして行った。ジルカロイの酸化膜の密度は、 $5.0\sim 5.2\text{ g/cm}^3$  であり、酸化ジルコニウムの真密度 ( $5.49\sim 5.6$ ) に比べ少し小さい。

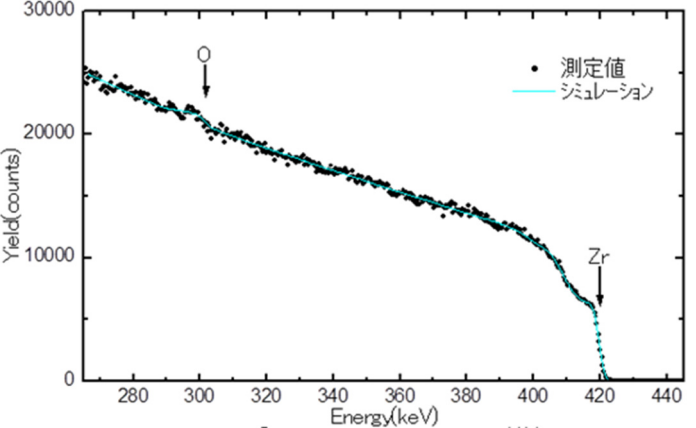
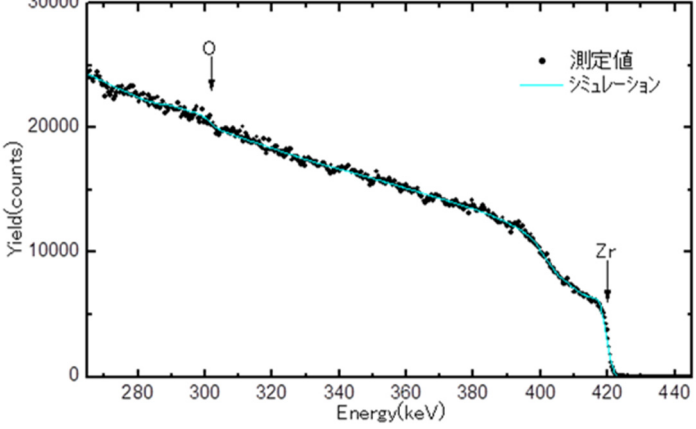
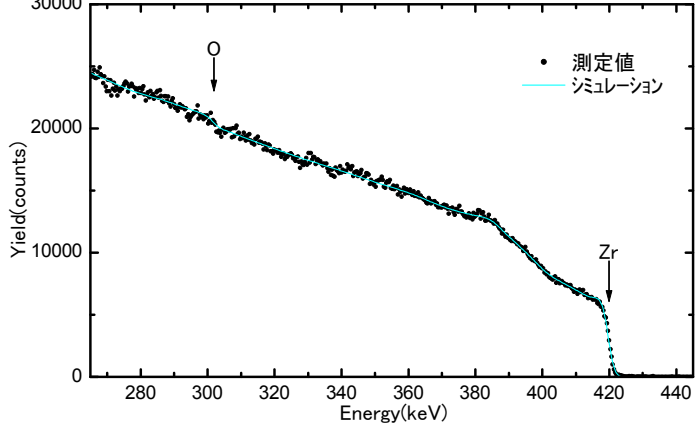
温度	RBS スペクトルおよびシミュレーション	皮膜密度
30°C	 <p>The plot shows Yield (counts) on the y-axis (0 to 30000) and Energy (keV) on the x-axis (280 to 440). A peak for Oxygen (O) is marked at approximately 300 keV, and a peak for Zirconium (Zr) is marked at approximately 420 keV. The data points (測定値) are shown as black dots, and the simulation fit (シミュレーション) is shown as a red line.</p>	<p>膜厚 7nm <math>5.2\text{ g/cm}^3</math></p>
50°C	 <p>The plot shows Yield (counts) on the y-axis (0 to 30000) and Energy (keV) on the x-axis (280 to 440). A peak for Oxygen (O) is marked at approximately 300 keV, and a peak for Zirconium (Zr) is marked at approximately 420 keV. The data points (測定値) are shown as black dots, and the simulation fit (シミュレーション) is shown as a red line.</p>	<p>膜厚 10nm <math>5.0\text{ g/cm}^3</math></p>
80°C	 <p>The plot shows Yield (counts) on the y-axis (0 to 30000) and Energy (keV) on the x-axis (280 to 440). A peak for Oxygen (O) is marked at approximately 300 keV, and a peak for Zirconium (Zr) is marked at approximately 420 keV. The data points (測定値) are shown as black dots, and the simulation fit (シミュレーション) is shown as a red line.</p>	<p>膜厚 15nm <math>5.0\text{ g/cm}^3</math></p>

図 2.2.1-19 浸漬試験 (30,50,80°C×12 ヶ月) 後のジルカロイ-4 皮膜の RBS 分析結果



#### d. SIMS 分析

浸漬試験後のジルカロイ-4 の SIMS 分析結果を図 2.2.1-10 腐食試験前後のジルカロイ試験片の外観（純水）に示す。水素濃度はいずれも最表面の高く、深さ方向に徐々に減少している。水素の金属中への分布は、温度が高くなるほど深く拡散しており。ほぼ一定濃度となる深さは、30℃では約 300 nm、50℃では約 400nm、80℃では約 700nm である。

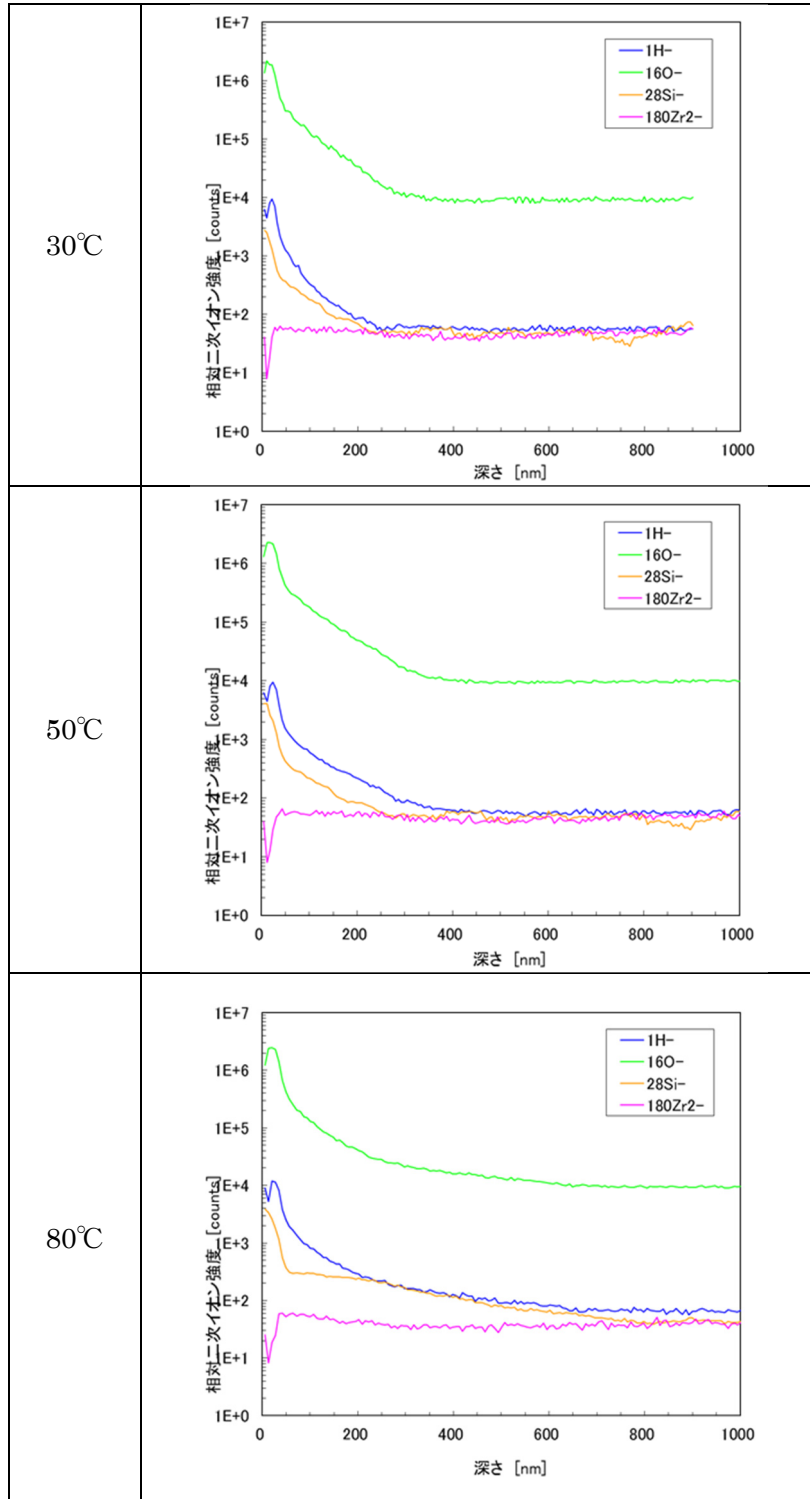


図 2.2.1-20 浸漬試験（30,50,80℃×12 ヶ月）後のジルカロイ-4 皮膜の SIMS 分析結果

## 2.3 高温腐食式の適用性の検討（中温腐食試験）

### 2.3.1 緒言

高温で得られた腐食式や腐食挙動を低温での挙動や寿命評価に適用させることを検討してきた。しかしながら、これまでのところ、低温と高温の試験では異なる腐食の活性化エネルギーが報告されている。温度条件が大きく乖離していることに加え、試験条件や腐食の進展状態などにより、十分な比較検討が実施できていないのが現状である。

そこで高温腐食式の低温への適応性について検討するため、これまでに取得されていない中温（100～200℃）におけるジルカロイ-4の腐食試験を、高温炉外試験と同等のオートクレーブ法（純水条件）により実施する。所定の期間ごとに適宜サンプリングし、腐食データを取得することを目的とした。また、その際、腐食増量に加え、酸化膜の性状分析、水素吸収率、Zr等の溶出元素濃度のデータを取得した。

### 2.3.2 実施内容

#### (1) 試料

供試材は、平成24年度に実施した供試材（燃料被覆管ジルカロイ-4（外径φ9.5×肉厚t0.64））を継続使用した。供試材の試験前の初期含有水素量は、不活性ガス搬送融解熱電導度法で測定した結果、10ppmであった。

#### (2) 方法

##### 1) オートクレーブ試験

平成25年度実施しているオートクレーブ試験内容を表2.3.2-1に示す。平成24年度は、サンプリング間隔が180℃試験及び270℃試験共に60日毎であったが、平成25年度は、180℃試験は30日毎、270℃試験は15日毎とした。

表 2.3.2-1 オートクレーブ試験内容

試験温度	180℃	270℃
オートクレーブ	バッチ式オートクレーブ	
圧力	飽和蒸気圧	
試験溶液	純水(電気伝導度>18MΩ)	
溶存酸素	<8ppm (加圧脱気による理論計算値)	
サンプリング間隔	30日毎	15日毎

##### 2) サンプリング分析

各試験温度におけるサンプリング時期と分析項目を表2.3.2-2、表2.3.2-3に示す。分析項目は、以下9項目である。

- a. 腐食増量測定
- b. 水素吸収率測定
- c. 水素化物光学顕微鏡観察
- d. 水素化物 XRD 回折
- e. FE-SEM 酸化膜厚さ測定
- f. ESCA 酸化膜厚さ測定
- g. ラマン分光分析による酸化膜結晶構造解析
- h. TEM による酸化膜結晶構造解析
- i. オートクレーブ溶液中の Zr 濃度分析

表 2.3.2-2 サンプルング時期と分析項目 (180°C)

試験時間	150 日	180 日	210 日	240 日	270 日
腐食増量測定	○	○	○	○	○
水素吸収率	○	○	○	○	○
光学顕微鏡 水素化物観察	○	○	○	○	○
水素化物 XRD 回折			○		
FE-SEM 酸化膜厚さ測定	○	○	○	○	○
ESCA 酸化膜厚さ測定			○		
ラマン分光分析			○		
TEM 構造解析			○		
溶液中 Zr 濃度分析	○	○	○	○	○

表 2.3.2-3 サンプリング時期と分析項目 (270°C)

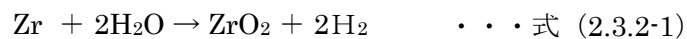
試験時間	135 日	150 日	165 日	180 日	195 日	210 日	225 日	240 日	255 日	270 日
腐食増量測定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
水素吸収率	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光学顕微鏡 水素化物観察	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
水素化物 XRD 回折	○					○				
FE-SEM 酸化膜厚さ測定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ESCA 酸化膜厚さ測定	○					○				
ラマン 分光分析	○					○				
TEM 構造解析	○					○				
溶液中 Zr 濃度 分析	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

a. 腐食増量測定

サンプリング毎に試験片重量を電子天秤で測定し、腐食増量を測定した。

b. 水素吸収率

オートクレーブ腐食試験片の水素量を不活性ガス搬送融解熱伝導度法で分析し、水素吸収率を算出した。水素吸収率は、腐食反応式を式(2.3.2-1)、水素の原子量を 1、酸素の原子量を 8 とし、発生した全水素量のうち腐食試験片に吸収された水素量の割合として、式 (2.3.2-2) を用い算出した。水素分析は、不活性ガス搬送融解熱伝導度法を用いた。また、試験前の試験片の初期含有水素量は同方法を用いて分析した結果 10ppm であり、腐食に伴い吸収した水素量を (試験後の水素量) - (試験前水素量) とした。



水素吸収率 (%)

$$= \frac{\text{試験後重量 (g)} \times \text{水素量 (wt\%)} \times 8 \times 100}{\{\text{試験後重量 (g)} - \text{試験前重量 (g)}\} - \{\text{試験後重量 (g)} \times \text{水素量 (wt\%)}\}}$$

・・・式 (2.3.2-2)

c. 水素化物顕微鏡観察

水素化物の観察は、サンプル断面をバフ研磨した後、硝酸でエッチングし、光学顕微鏡 100 倍で観察した。

d. 水素化物 XRD 回折

水素化物に対し X 線回折を行い、ZrHx 解析を行った。分析条件を表 2.3.2-4 に示す。

表 2.3.2-4 水素化物 X 線回折分析条件

装置仕様	微小部 X 線回折 X'PERT PRO MPD (PANalytical 製)
線源	モノキャピラリ ( $\phi$ 100 $\mu$ m)
検出器	X'Celerator
管球	Cu
電圧	45kV
電流	40mA
測定角度	$\theta$ - $2\theta$ 法 20~100°
Step size	0.05°
Time/Step	150 秒

e. FE-TEM 酸化膜厚さ測定

試験片外面を断面イオンミリング法で加工した後、FE-SEM で酸化膜の BSE 像を撮影し、撮影画像より酸化膜厚さを定規で測定した。測定条件を表 2.3.2-5 に示す。

表 2.3.2-5 FE-TEM 酸化膜厚さ測定条件

装置仕様	電解放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) JSM-7001F (JOEL 製)
加速電圧	15kV
撮影画像	BSE 像

f. ESCA 酸化膜厚さ測定

試験片外面側に対し、ESCA で SiO<sub>2</sub> 換算による酸化膜厚さ測定を行った。測定条件を表 2.3.2-6 に示す。深さ方向分析で O<sub>2</sub> 強度が 1/2 とるまでを酸化膜厚さと定義した。

表 2.3.2-6 ESCA 酸化膜厚さ測定条件

装置仕様	走査型 X 線光電子分光分析器 ( $\mu$ -ESCA) Quantum 2000 (アルバック・ファイ社製)
X 線源	mono-AlK $\alpha$ ( $h\nu = 1486.6\text{eV}$ )
X 線径	$\phi$ 100 $\mu$ m
検出深さ	数 nm (取り出し角 45°)
中和銃	1.0V, 20 $\mu$ A
イオン銃	2kV $\times$ 1mm 口
スパッタ速度	18.0nm/min (SiO <sub>2</sub> 換算)

g. ラマン分光分析

試験片表面をバフ研磨によって斜め研磨した後、ラマン分光分析で酸化膜の結晶構造解析を行った。分析条件を表 2.3.2-7 に示す。

表 2.3.2-7 ラマン分光分析条件

分析器	堀場製作所製
入射光	半導体レーザー 532nm
ビーム径	φ 2μm

h. TEM 構造解析

集束イオンビーム加工により試験片断面から薄膜試料を採取し、透過型電子顕微鏡を用いて酸化膜の結晶構造解析を行った。解析条件を表 2.3.2-8 に示す。

表 2.3.2-8 酸化膜透過型電子顕微鏡構造解析条件

装置仕様	透過型電子顕微鏡 JEM-200CX
カメラ定数	Lλ=18.6

i. 溶液中 Zr 濃度分析

サンプリング毎にオートクレーブ槽内の試験溶液を採取し、溶液中の Zr 濃度 ICP-AES で分析した。

### 2.3.3 結果と考察

#### (1) 腐食増量測定結果

腐食増量測定結果（180℃、270℃）を図 2.3.3-1 に示す。図中の実線は Hillner の高温腐食式を示す。270℃試験は、高温腐食式とほぼ同じ挙動を示していると考えられる。一方、180℃試験は、腐食初期の段階であり、各サンプリング時での腐食増量のばらつきも大きく、現段階では腐食挙動について言及することは難しい。

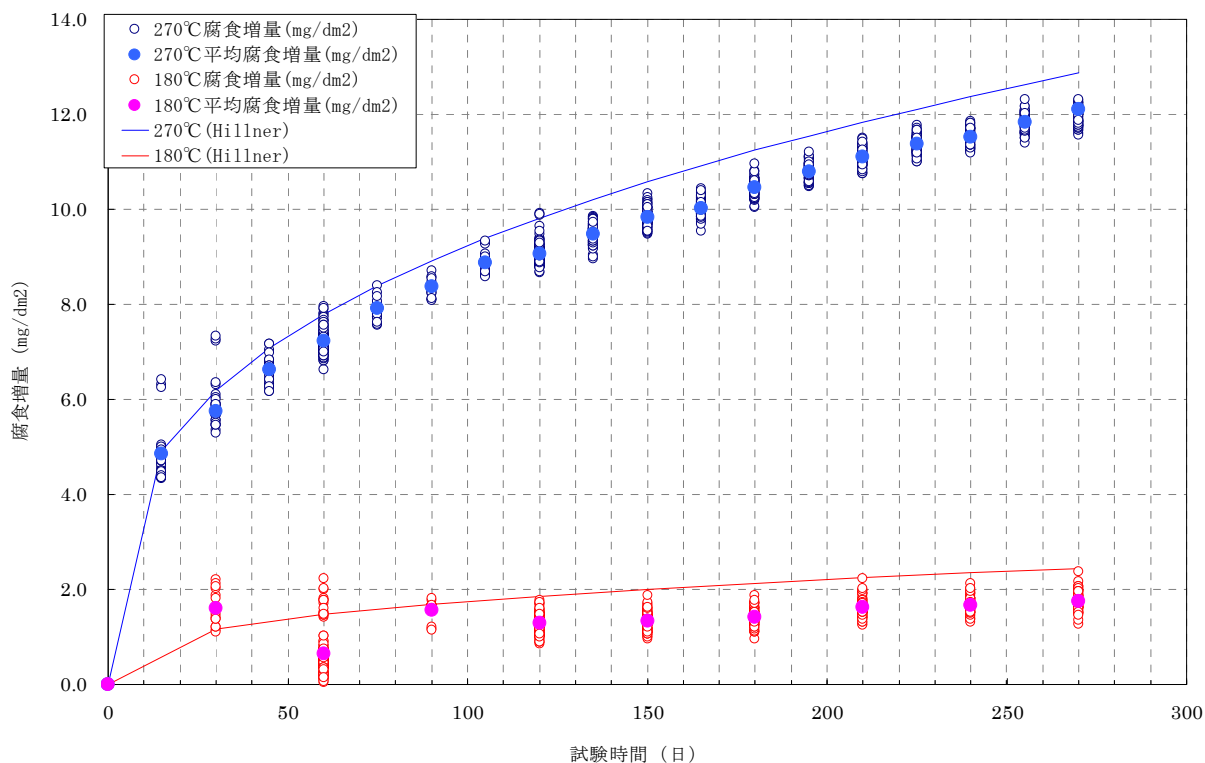


図 2.3.3-1 腐食増量測定結果

(2) 水素吸収率算出結果

サンプリング毎の含有水素量と水素吸収率算出結果を表 2.3.3-1、図 2.3.3-2 に示す。腐食初期の段階であること、また試験片個々の初期含有水素量の個体差等の理由から、腐食による水素吸収が分析結果として現れないものが見られた。

表 2.3.3-1 水素吸収率測定結果

試験温度 (°C)	試験時間 (日)	初期重量 (g)	試験後重量 (g)	初期水素量 (ppm)	試験後水素量 (ppm)	腐食に伴う吸収水素量 (ppm)	水素吸収率 (%)
180°C	150	5.75014	5.7505	10	12	2	26.4
	180	5.70148	5.70188		10	0	0.0
	210	5.71714	5.7176		9	-1	-9.8
	240	5.75245	5.75292		9	-1	-9.7
	270	5.76735	5.76784		10	0	0.0
270°C	135	5.73952	5.7422		13	3	5.2
	150	5.76423	5.76702		14	4	6.7
	165	5.75555	5.75837		11	1	1.6
	180	5.75863	5.76158		13	3	4.7
	195	5.76595	5.76899		11	1	1.5
	210	5.71268	5.71582	12	2	2.9	
	225	5.75337	5.75657	11	1	1.4	
	240	5.75429	5.75754	11	1	1.4	
	255	5.7745	5.77784	12	2	2.8	
270	5.70832	5.71169	11	1	1.4		

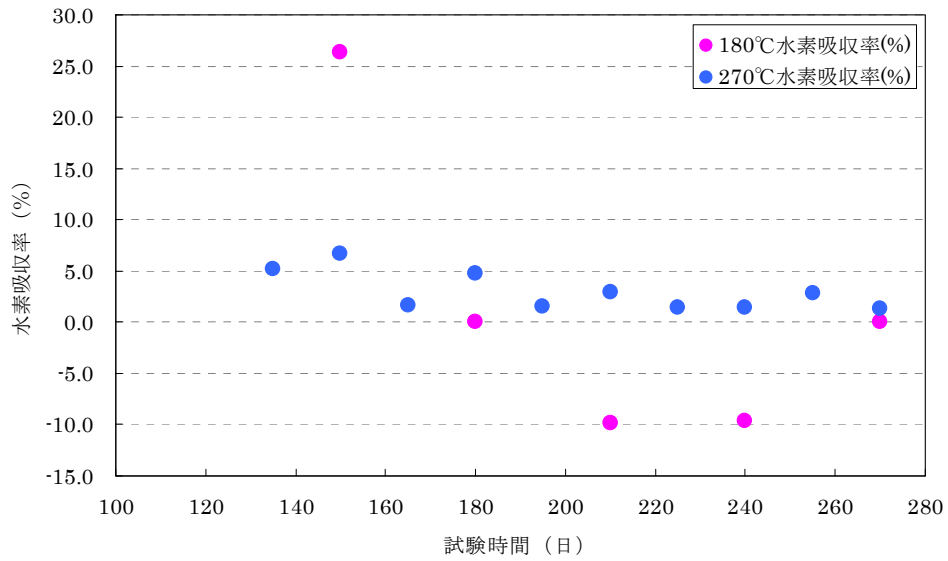


図 2.3.3-2 水素吸収率測定結果

(3) 水素化物観察結果

サンプリング毎の水素化物の光学顕微鏡観察結果の一例を図 2.3.3-3~4 に示す。試験時間の増加に伴う水素化物の析出状態の変化、成長は見られず、水素量の結果と整合性があった。

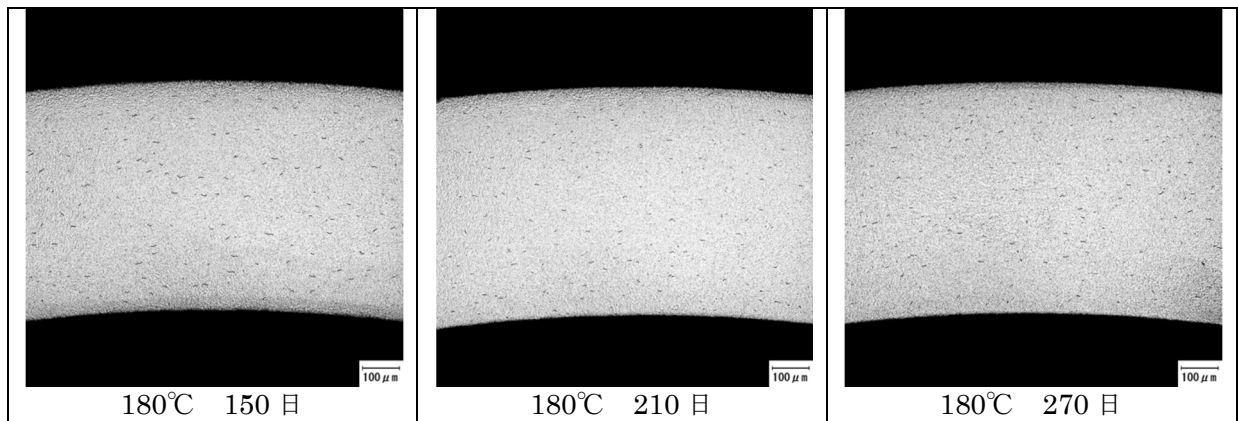


図 2.3.3-3 水素化物光学顕微鏡観察写真 (180°C試験)

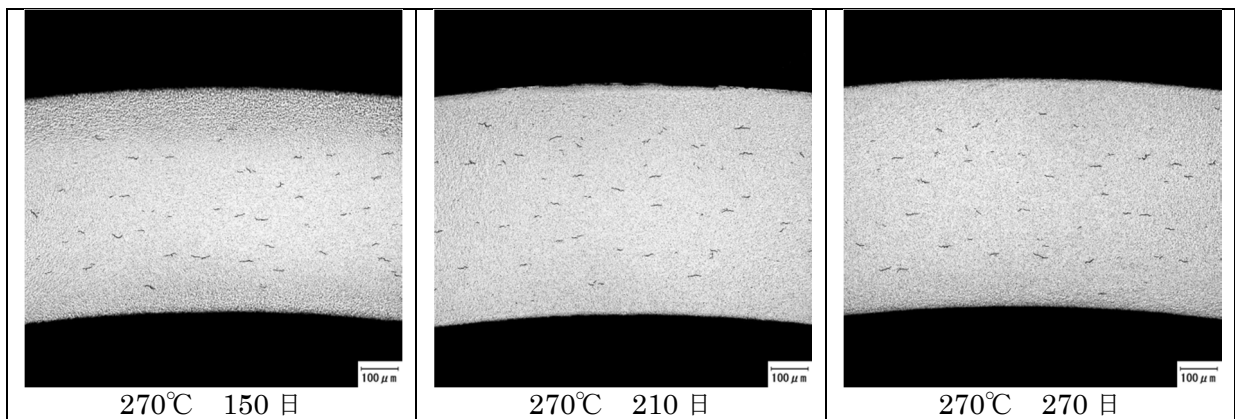


図 2.3.3-4 水素化物光学顕微鏡観察写真 (270°C試験)



(4) 水素化物 XRD 回折結果

水素化物に対し微小部 X 線回折を行った結果の一例を図 2.3.3-5 に示す。今回実施した X 線回折の分析視野に対し、分析対象である水素化物が非常に小さいため、母材のジルコニウムのスペクトルしか得ることができず、水素化物  $ZrHx$  のスペクトルを得ることは出来なかった。

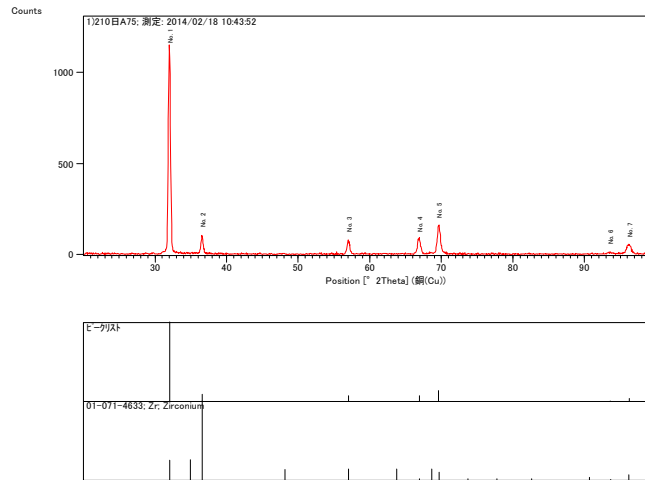


図 2.3.3-5 水素化物 XRD 回折結果 (180°C 210 日)

(5) 酸化膜厚さ測定結果

FE-SEM による酸化膜厚さ測定結果を表 2.3.3-2 に示す。また、測定に用いた FE-SEM 断面観察写真を図 2.3.3-6 に示す。素地の表面粗さの影響が避けられないが、全体的にみると酸化膜が厚くなり成長していることが確認できた。

表 2.3.3-2 FE-SEM 酸化膜厚さ測定結果

日数	酸化膜厚さ (nm)									
	135	150	165	180	195	210	225	240	255	270
180°C	-	114	-	106	-	137	118	118	-	126
270°C	639	745	954	769	907	1,110	1,160	907	972	907

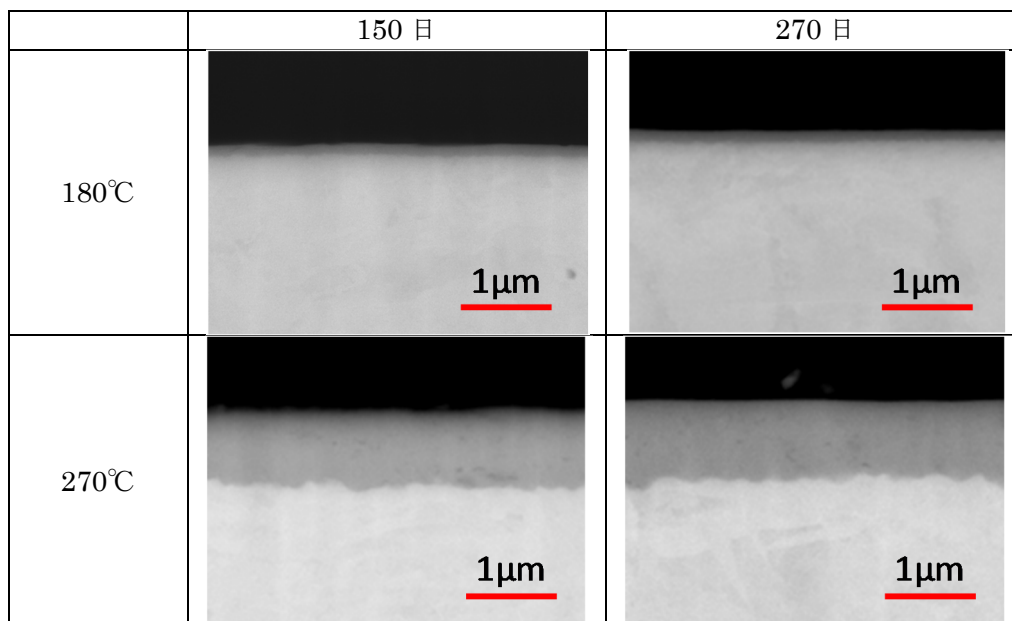


図 2.3.3-6 FE-SEM 断面写真

#### (6) ESCA 測定結果

ESCA による酸化膜厚さ測定結果を表 2.3.3-3 に示す。FE-SEM による厚さと比較すると、酸化膜厚さが薄くなるほど乖離が大きくなることが確認でき、 $1\mu\text{m}$  程度以下では ESCA による厚さ測定の信頼性は非常に低いことが確認された。

表 2.3.3-3 ESCA 酸化膜厚さ測定結果

試験温度	180°C	270°C	
試験時間	210 日	135 日	210 日
酸化膜厚さ(nm)	255	1380	1640
腐食増量(mg/dm <sup>2</sup> )	1.63	9.51	11.1

#### (7) ラマン分光分析結果

ラマン分光分析により酸化膜表面の結晶構造解析を行った結果を図 2.3.3-7 に示す。270°C では  $\text{ZrO}_2$  の単斜晶 (monoclinic) のピーク (矢印部) が見られるが 180°C のものでは十分に判定するには至らなかった。また、ピークがあっても半値幅がブロードであり、結晶性は高いみられる。さらに、正方晶に該当するピークは認められなかった。正方晶の存在を否定するのではなく、単斜晶が存在すると推定される 180°C のものであっても検出出来なかったことから、ラマン分光分析の検出感度として不適當であったと考えるのが妥当であろう。

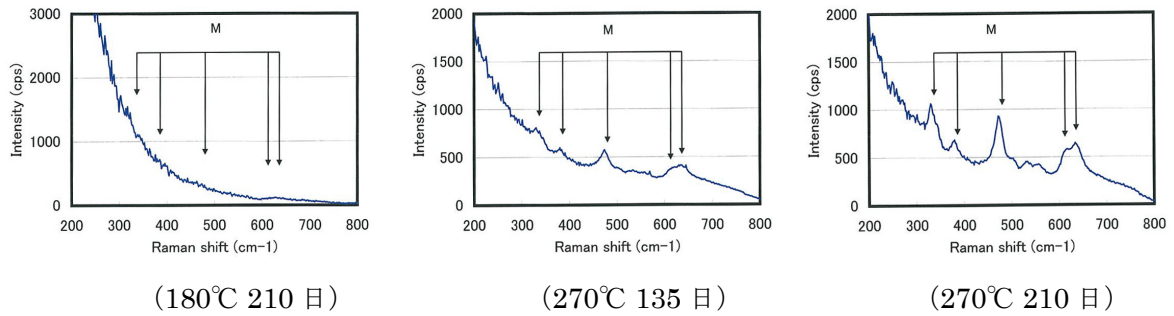


図 2.3.3-7 ラマン分光分析結果

#### (8) TEM 構造解析結果

TEM 観察画像を図 2.3.3-17～25 に示す。180°C 試験、270°C 試験ともに試験時間 210 日のサンプルに対し、酸化膜構造解析を実施した。

使用した TEM の電子ビーム径が大きかったため、電子線回折像はリング状となってしまった。180°C・270°C どちらのサンプルでも、正方晶と単斜晶の  $ZrO_2$  が混在しているようであり、分離はできなかった。

#### (9) 溶液中 Zr 濃度分析結果

試験溶液中の Zr 濃度分析結果は検出下限値 0.1ppm 以下であった。このため、試験溶液中への Zr 溶出は無視できる。

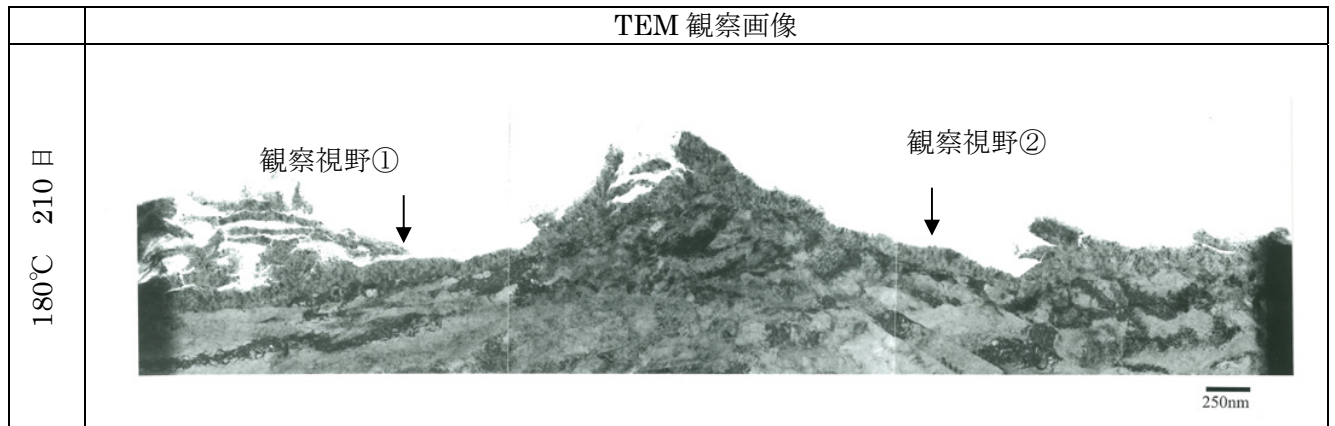


図 2.3.3-8 TEM 観察画像 (180°C×210日)

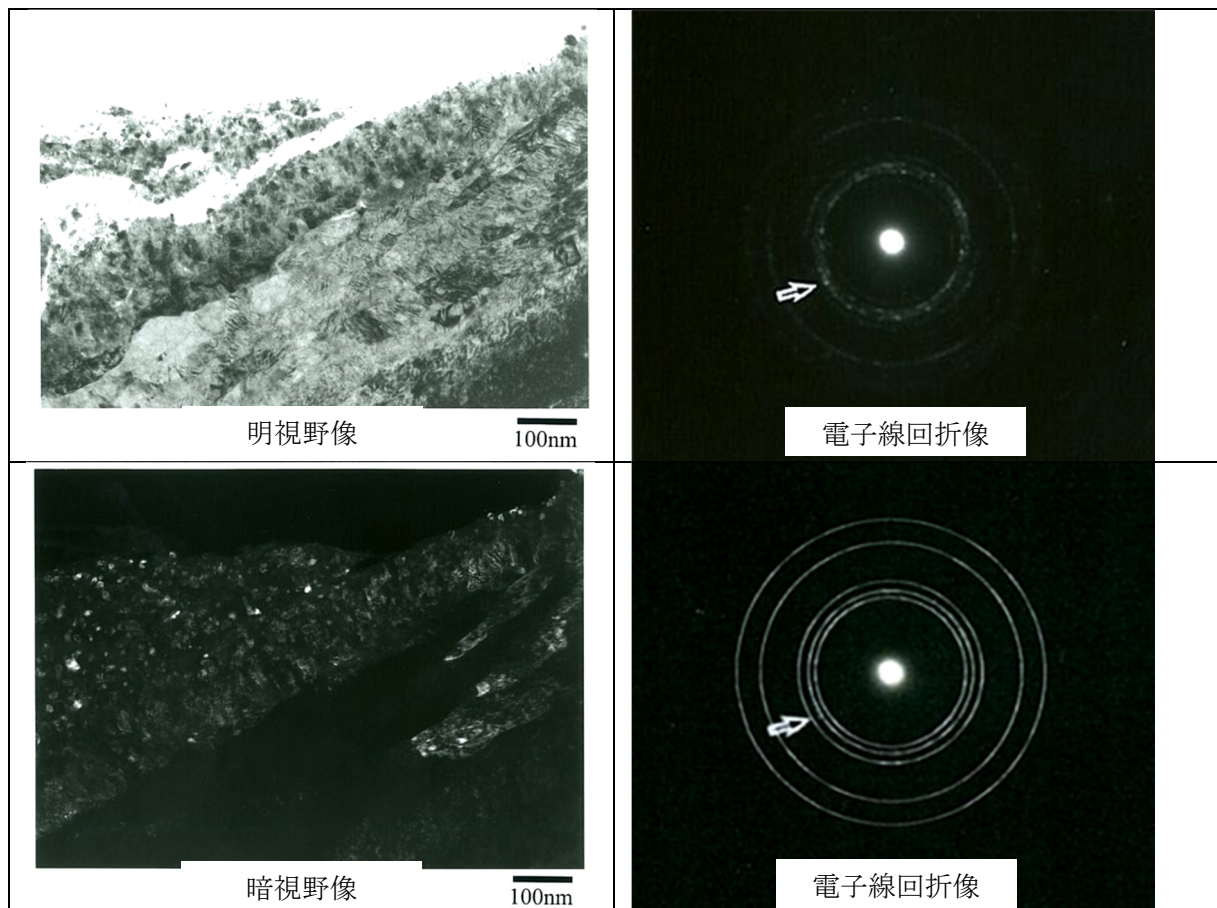


図 2.3.3-9 TEM 観察視野① (180°C×210日)

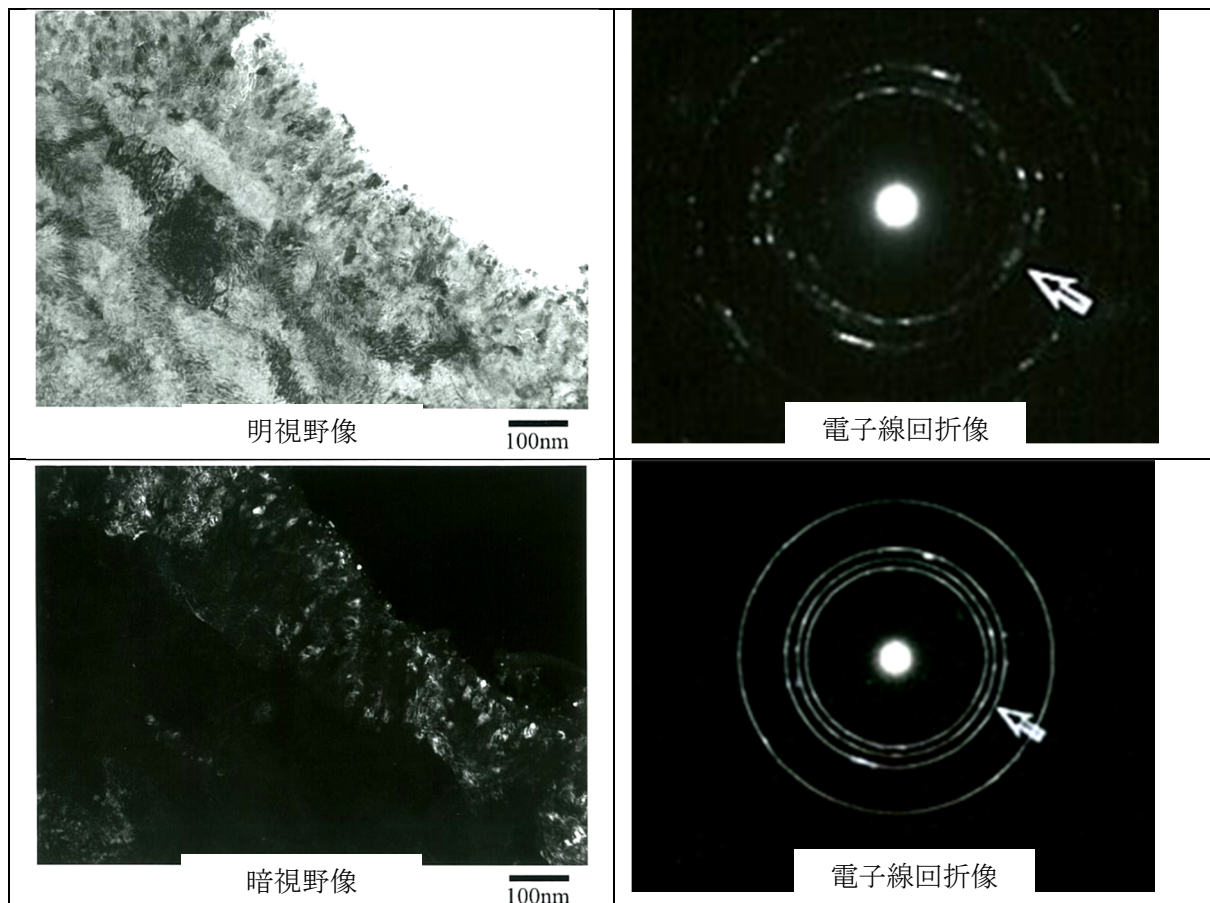


図 2.3.3-10 TEM 観察② (180°C×210 日)



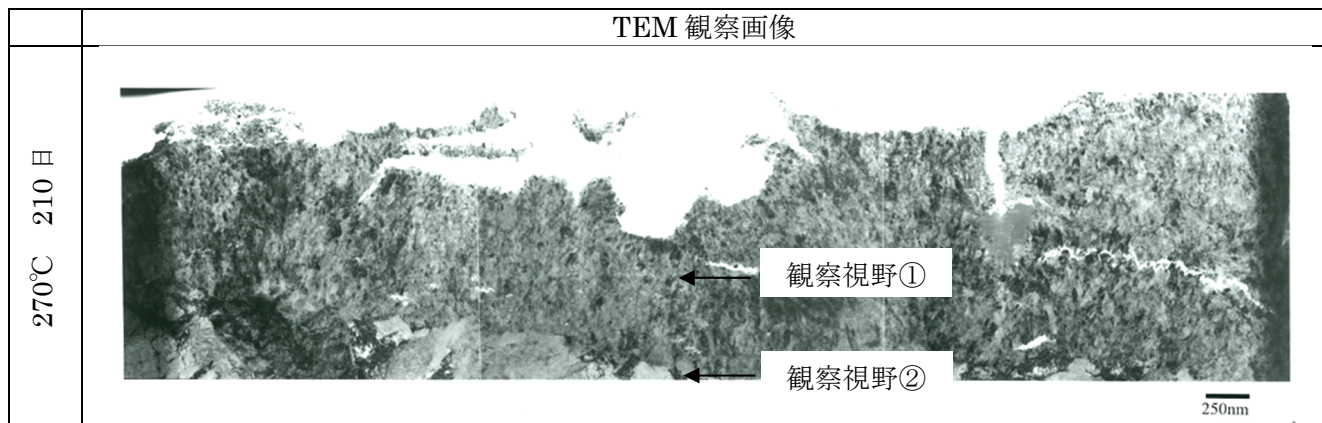


図 2.3.3-11 TEM 観察画像 (180°C×210 日)

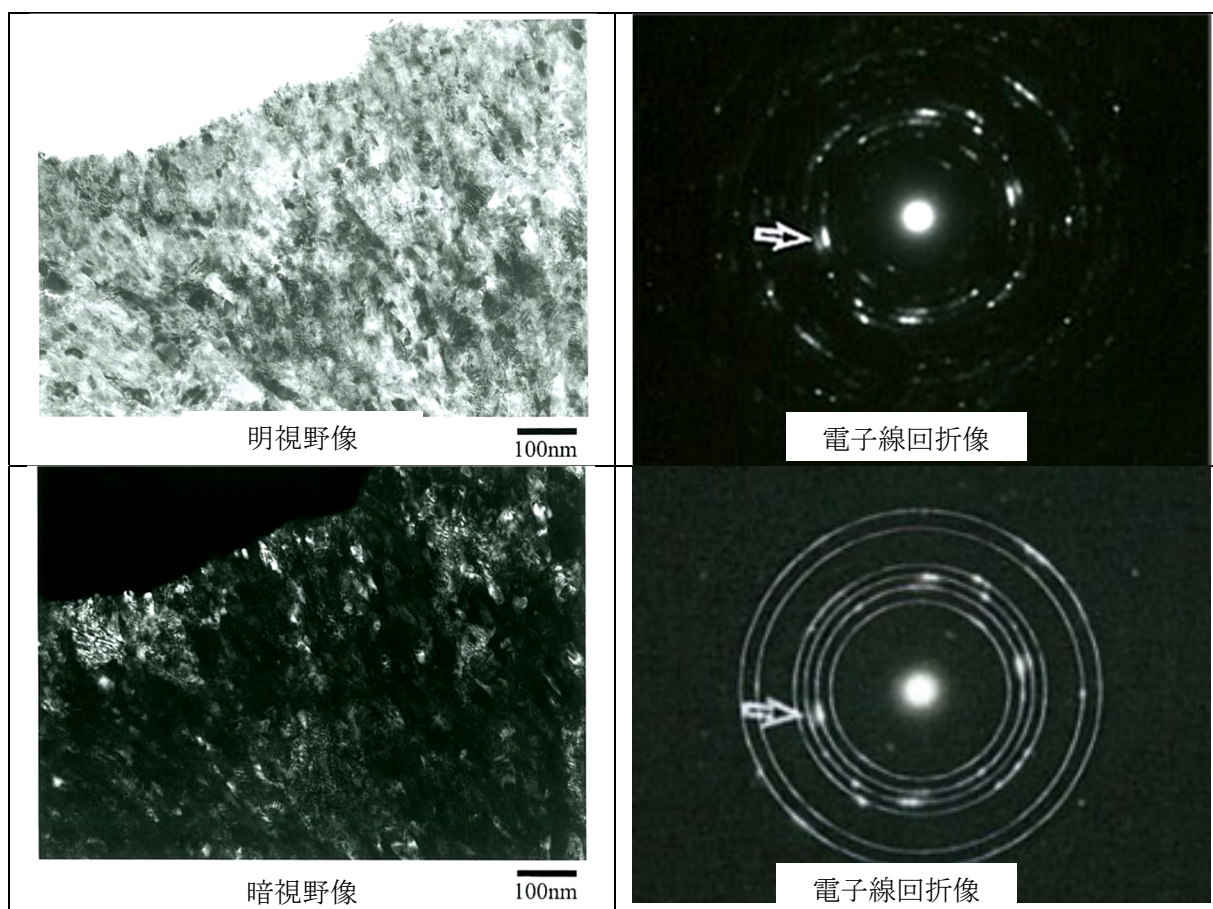


図 2.3.3-12 TEM 観察視野① (270°C×210 日)

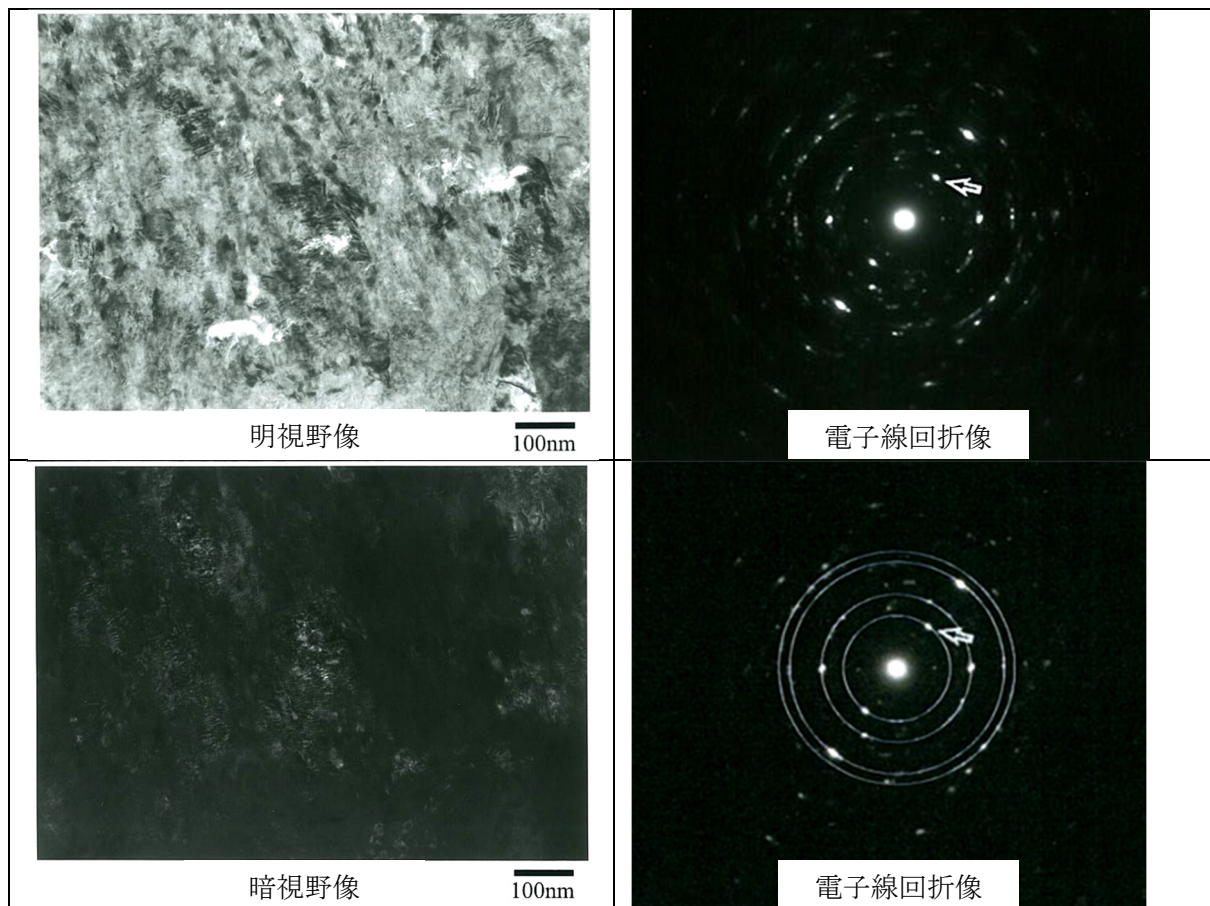


図 2.3.3-13 TEM 観察視野② (270°C×210 日)

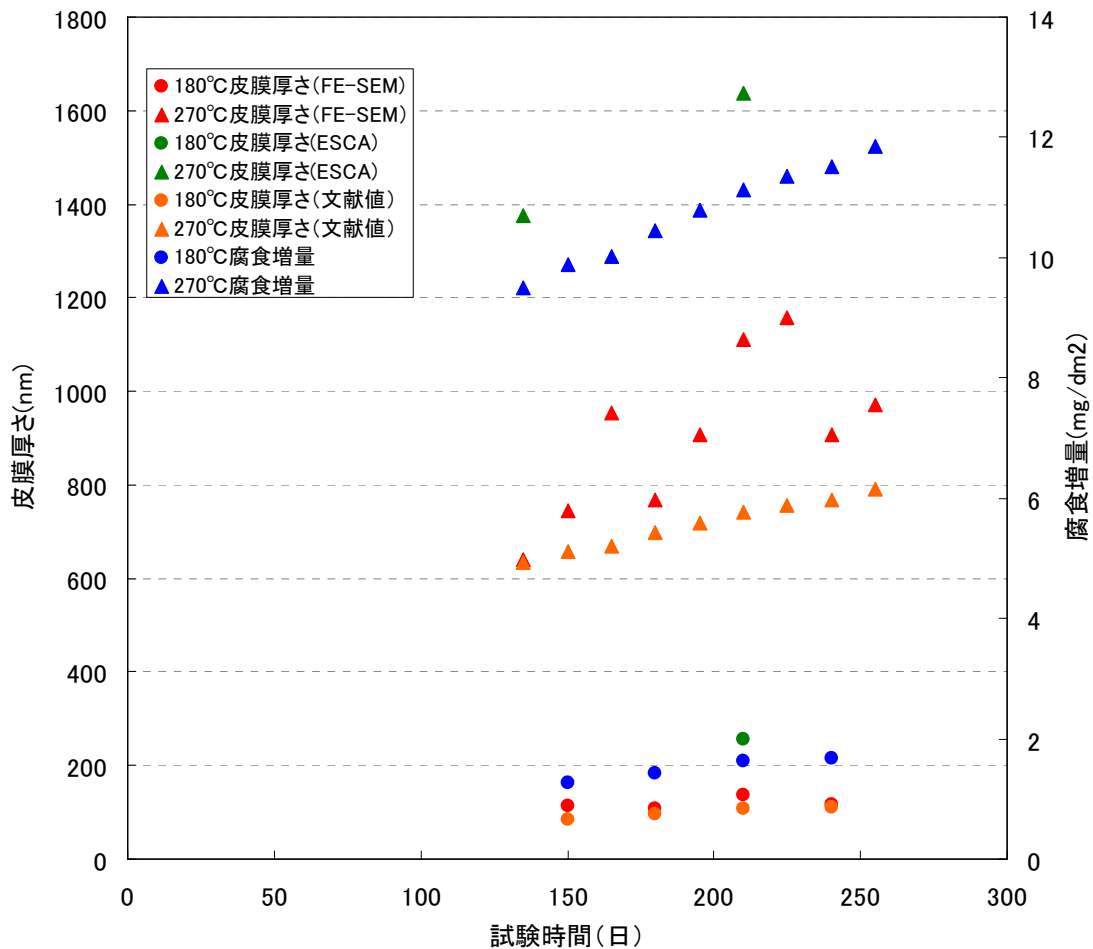


図 2.3.3-14 皮膜厚さ測定方法の比較

#### 2.3.4 まとめ

270°C試験においては、腐食挙動は、Hillner の高温腐食式など高温知見の示す挙動に沿ったものと考えられる。一方、180°C試験においては、腐食のごく初期の段階であることも考えられ、現段階では腐食挙動について言及することは難しい。

酸化膜厚さ測定について、高温腐食の知見 ( $1 \mu m=15mg/dm^2$ ) による皮膜換算値と今回実施した FE-TEM による酸化膜測定値、及び ESCA による酸化膜測定値を比較したものを図 2.3.4-1 に示す。180°C、270°Cのいずれにおいても、高温腐食の知見による酸化膜換算値が最も薄く、ESCA による測定値が最も厚い結果となった。今後、結晶構造の解析等と併せ、皮膜厚さ測定に適した測定方法を検討が必要である。

酸化膜の結晶構造解析について、供試材が実機材を用いていることから素地の表面が粗く、酸化膜の構造解析は非常に困難であった。今後、構造解析を行う上で、表面粗さが与える分析への影響を考慮する必要がある。



## 2.4 高温腐食式の適用性の検討（酸化膜特性および影響）

### 2.4.1 ジルカロイ酸化膜の腐食影響評価方法の検討

#### (1) 緒論

腐食によって生成するジルカロイの酸化膜は、外側（環境側）はポーラス、ジルカロイ側は緻密な酸化膜を形成されるとされ、緻密な酸化膜中の電子あるいは酸素イオンの移動速度によって腐食は律速されていると考えられる。このため、長期的なジルカロイの腐食速度を評価するためには、酸化膜の影響を評価することは重要と考えられる。

そこで、事前に酸化膜を形成させ、酸化膜の腐食速度に与える影響について試験にて確認する。試験は、事前に形成させた酸化膜中の水分に含まれる水素とジルカロイの腐食によって発生する水素とを区別するためトリチウムを用いて行う。

ここでは、試験手法について検討すると共に、その試験手法の妥当性について確認する。

#### (2) 試験

試験は、図 2.4.1-1 のように想定される典型的な重量増加曲線について、事前に A 領域、B 領域及び C 領域に相当する厚さの酸化膜を形成させた試験片を作製し、腐食速度の違いを評価する。

ここでは、試験手法の妥当性を評価するため、B 領域または C 領域に相当する膜厚とする。

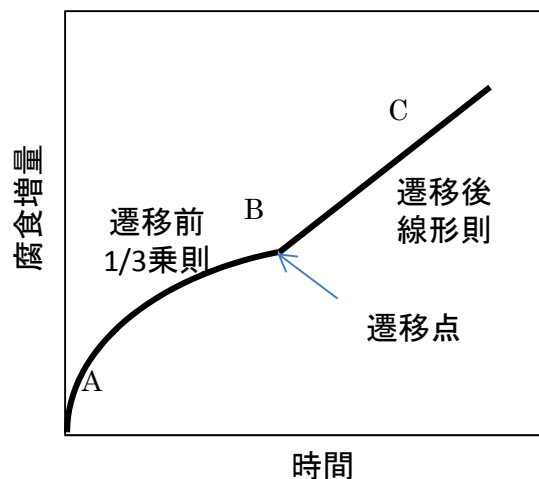


図 2.4.1-1 Zry-2 及び Zry-4 の典型的な重量増加曲線

遷移点の酸化膜厚さは  $2\mu\text{m}$  とされており、B 領域（遷移前）または C 領域（遷移後）の酸化膜を形成させるために、オートクレーブ中で水蒸気酸化を行う。これまでの処理の経験から、各領域に相当する酸化膜を生成させるための処理条件と予想膜厚は、表 2.4.1-1 の通りと考えられる。

表 2.4.1-1 酸化膜生成処理条件

領域	B 領域 (遷移前)	C 領域 (遷移後)
予想酸化膜厚さ ( $\mu\text{m}$ )	1.2	150
試験片厚さ (mm)	3	3
処理温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	425	500
処理圧力 (MPa)	10.3	10.3
処理時間 (hr)	48	24
雰囲気	水蒸気	水蒸気

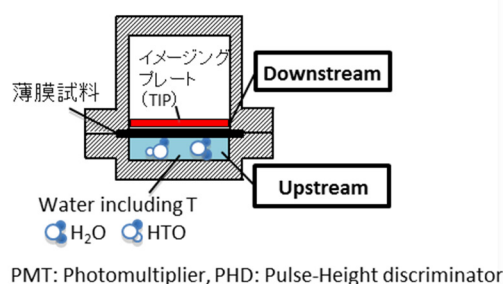
試験は、試料表面酸化膜に吸着した水分の影響を排除するため、トリチウム透過実験手法を用いて行うものとする。

トリチウム水と接しない清浄な裏 (透過) 側面から IP 計測、またはエッチング法を実施し、トリチウムの取込み量を定量する。酸化膜厚さの違いにより、トリチウム取込み量の差異が見られるか確認する。この手法であれば、試料表面状態に関わらず、また酸化膜中の水分の影響もないと考えられる。また、トリチウムの透過挙動については、試料を 1mm 程度以上に厚くして、イメージングプレートで断面の濃度プロファイルを測定して評価を行うことが可能か確認する。

試験方法の概要を図 2.4.1-2 に示す。(a)では、容器下部に入れたトリチウムを含む溶液でジルカロイ薄膜表面を腐食させることにより、ジルカロイに水素 (トリチウム) を導入する。一方、(b)は過去に開発したグロー放電による水素 (トリチウム) 注入法を示している。后者は、室温近傍の低温度領域で多量の水素 (トリチウム) を導入することが可能であり、これまでも様々な遷移金属中の室温近傍における水素拡散実験に利用されてきた。本年度は、室温近傍においてグロー放電によって水素をジルカロイに導入し、ジルカロイ中の水素拡散係数を決定するとともに、今後の腐食による水素 (トリチウム) 導入法について検討する。

トリチウム透過実験セル

(a)水腐食によるトリチウム導入



(b)グロー放電によるトリチウム導入

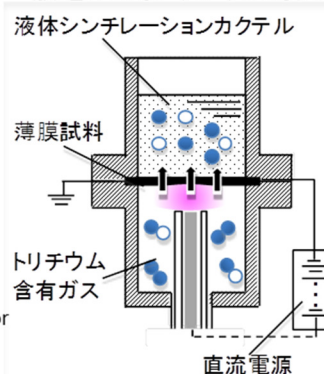


図 2.4.1-2 トリチウム透過実験手法の応用

### 1) 試験条件

腐食試験の試験条件は表 2.4.1-2 の通りとする。

表 2.4.1-2 トリチウム透過試験条件

項目	条 件
試験溶液	イオン交換水(トリチウム水)
試験水準	ジルカロイ試料 試験片厚：1mm 酸化膜厚：1 or 150 μ m
水素イオン濃度	pH 7
試験温度	30℃
雰囲気	大気雰囲気
腐食期間	6ヶ月

### 2) 測定項目

測定項目は表 2.4.1-3 の通りとする。

表 2.4.1-3 測定項目

項目	内容
Zry 母材中のトリチウム濃度分布（断面の濃度プロファイル）	エッチング法により Zry 母材中のトリチウム濃度分布を分析し、酸化膜と Zry 界面の腐食反応で発生した水素が Zry を透過することを確認する。
	イメージングプレートで断面の濃度プロファイルを測定して評価が可能か確認する。

### 3) 評価項目

評価項目は表 2.4.1-4 の通りとする。

表 2.4.1-4 評価項目

項目	内容
試験手法の妥当性	Zry 母材中のトリチウム濃度分布が分析可能であることを確認し、試験手法の妥当性を評価する。

### (3) 結果

本年度は手法の妥当性を確認するために、トリチウムを含んだ溶液による腐食ではなく、トリチウムを含んだ水素ガスの吸収またはグロー放電注入によってジルカロイに水素（トリチウム）を導入した。特に、グロー放電注入では低温で多量の水素を導入できる利点がある。図

2.4.1-3 に室温にて 100 時間かけてジルカロイ薄膜 (0.1 mm 厚さ) の表面に水素 (トリチウム) を注入した後、トリチウムイメージングプレート (TIP) で測定した注入表面および裏面の水素分布を示す。図中、青色、緑色、黄色から赤色になるにつれて、水素濃度が高いことを意味しており、水素が注入表面から侵入し、拡散・透過したために、裏面の水素濃度が上昇していることがわかる。

今後は、ジルカロイ表面から取り込まれ、拡散・透過により裏面側に達した水素の濃度について温度・時間依存性を調べることにより、室温近傍での水素拡散係数を決定する。

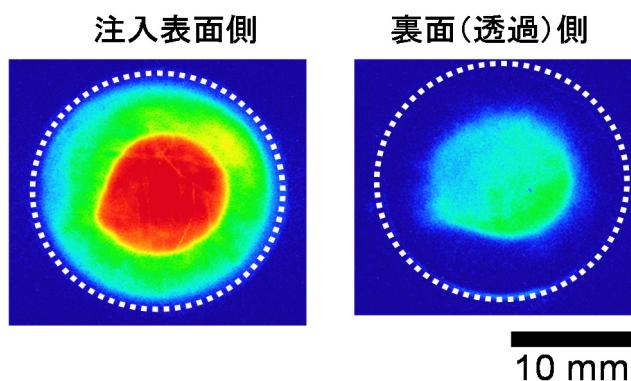


図 2.4.1-3 ジルカロイ薄膜にグロー放電法により注入した水素の分布

#### (4) まとめ

本研究により、ジルカロイ中に多量に取り込まれた水素 (トリチウム) の透過試験が可能であることを示すことができた。ただし、水素の取り込みを腐食試験に切り替えた際には、ジルカロイに取り込まれる水素量が極めて小さいので、高濃度トリチウムを利用する必要がある。

今後は、日本原子力研究開発機構に共同利用申請を実施し、高濃度トリチウム水を用いた本試験を推進することも検討する。

### 2.4.2 ジルカロイ酸化膜特性の取得方法の検討

#### (1) 緒論

高温での結果を用いて処分環境である低温での腐食速度の長期予測を行う場合、高温と低温で活性化エネルギーの違い等の異なった挙動も認められる。これが、温度の違いによるものか酸化膜の厚さの違いによるものか、性状の違いによるものかを考えていく必要がある。

これまでに得られた知見では、酸化膜である  $ZrO_2$  は低温 (50°C、80°C) においても結晶化することが確認された[21]。しかし、その結晶構造については、正方晶 (Tetragonal) か斜方晶 (Orthorhombic) のいずれかと推定されたが、詳細な結晶構造については未確定である。また、酸化膜の成長とともに結晶構造が変化するのか、温度により変化するのかは、酸化膜の深さ方向の結晶構造の変化を詳細に分析する必要があると考えられた。さらに、これらの酸化膜構造の違いが耐食性に及ぼす影響についても解明されていない。酸化膜中の微量元素 (Sn、Fe、Cr 等の添加成分や不純物元素) の分布状態により耐食性が異なっている可能性も考えら

れる。

そこで、これまでに実施した分析方法や、場合によっては放射光などを用いた酸化膜の性状を分析について検討する。

## (2) 検討方法

種々の条件で生成した酸化膜について、ラマン光、赤外光および放射光 X 線などを用いたその性状の分析について検討を行う。

ラマン光分析では格子振動状態を、赤外光分析では酸化膜中の・OH 結合の情報を得ることができる。X 線吸収微細構造解析 (XAFS) では、添加元素の酸化状態や結合状態に関する情報を得ることができる。特に、表面敏感な転換電子法を用いれば、薄い膜でも分析が可能と想定される。また、皮膜を掘って分析していくことも可能で、深さ方向の状態分析も出来る可能性がある。

分析内容の確認として、これまでに実施した試験に用いた試験片に生成した酸化膜について分析を行い、分析の可否、及び以下の内容について評価が可能あるかを調査検討し、分析手法を決定する。検討手法を表 2.4.2-1 に示す。

- ① 膜厚
- ② 結晶性 (深さ方向)
- ③ 深さ方向の状態分析
- ④ 不純物組成分布
- ⑤ 空隙構造 (密度)
- ⑥ 応力
- ⑦ 物質移行特性

表 2.4.2-1 酸化膜の性状分析方法一覧

分析方法	検出事項	深さ分解能	問題点	備考
TEM (ED)	膜厚 結晶構造 (深さ方向)	ビーム径 1nm	構造解析	検討実施
XPS	膜厚 組成分布 (主要組成) 状態解析	1nm	スパッタ速度 不明	—
RBS	膜厚・組成分布 (主要組成) 酸化膜密度	2nm	膜厚データが 別途必要	—
SIMS	膜厚 組成分布 (H,微量元素)	1nm	定量不可	—
エリプソメータ	膜厚 (in-situ 可)	1~数 nm	光学定数	
ラマン分光	結晶構造 (格子振動状態)	100nm 程度	薄膜困難	検討実施
赤外分光光	OH 結合	100nm 程度	薄膜困難	—
放射光 X 線回折	結晶構造	数十 nm	膜厚影響	検討実施
放射光 XZAFS	酸化・結合状態	数十 nm	膜厚影響	検討実施

### (3) 分析方法

試料には、80°C～180°Cの低温水腐食によってジルカロイ-4表面に形成した酸化膜を用いた。表 2.4.2-2 に、本実験で用いた 4 試料の腐食条件および酸化膜厚さを示す。なお、酸化膜厚さは透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面観察から実測したものである。

表 2.4.2-2 分析に用いたジルカロイ-4 試料および分析項目

試料	腐食条件 (腐食溶液, 温度, 期間)	酸化膜厚さ (TEM 観察)	分析項目			
			TEM -ED	ラマン	放射光 XRD	放射光 XAFS
A	純水, 180°C, 4 ヶ月間	100 nm	—	○	○	○
B	純水, 160°C, 5 ヶ月間	50 nm	○	○	○	○
C	NaOH 水溶液, 80°C, 2 年間	20 nm	—	○	○	○
D	純水, 80°C, 1 年間	15 nm	○	○	○	○

試料表面に形成されたジルカロイ酸化膜の結晶構造を、薄膜X線回折 (XRD) 実験、およびラマン分光測定実験によって調べた。また、皮膜の深さ方向の結晶構造の調査は、TEM 観察および電線回折 (ED) により行った。薄膜 XRD 実験は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) のビームライン 15 (BL-15。回折装置: RIGAKU 製 SmartLab.) にて実施した。入射 X 線は 8.0164 keV (波長 0.15498 nm) の単色光を用い、基板に相当するジルカロイ母材の影響を小さくするために、X線入射角度を 0.2° とし、2 $\theta$ 法を用いた。

ラマン分光測定実験は、堀場製作所製 LabRAM ARAMIS を用いて実施した。測定は、励起光に波長 532nm のレーザ光を用い、顕微モード (ビーム径約 1  $\mu$ m) にて、露光 (検出) 時間を 60 秒として行った。

TEM 観察用の薄膜試料の作製は、収束イオンビーム加工観察装置 (FIB: 日立製作所製 FB2000A+GATAN 社製 CCD UltraScan) を用いて行った。FIB 加工に前に試料表面の保護のため、カーボンおよびタングステン膜を蒸着しコーティングした後、加速電圧 30 kV で薄膜加工を行った。皮膜断面の TEM 観察 (日本電子製 JEM-2010F) によりジルカロイ試料の表面皮膜厚さを確認した。また、エネルギー分散型 X 線検出器 (EDX: Noran 社製 Vantage) を用いて構成元素の分析を行い、皮膜および金属部の組成を確認した。更に、電子線回折 (ED、ビーム径: 約 1nm  $\Phi$ ) を行い、皮膜の深さ方向の結晶性を評価した。

試料表面のジルカロイ酸化膜中のジルコニウム (Zr) の酸化状態について、SAGA-LS の BL-7 において X線吸収端微細構造スペクトル分析 (XAFS) 実験によって調べた。XAFS 実験では、表面敏感である内部転換電子収率法を用いた。本手法は、入射 X 線と材料との相互作用により、材料表面から放出された内部転換電子 (光電子やオージェ電子など) を検出することにより、材料中の転換電子の脱出深さ (金属中では数百 nm) までの材料情報を得ることができるので、薄膜材料を調べるのに適している。試料 A~D に加え、金属状態および酸化物状態の参照材として、鏡面研磨処理したジルカロイ 4 および 360°C で 160 日間腐食させた 2.7  $\mu$ m 厚さのジルカロイ酸化膜を用いた。

#### (4) 結果

図 2.4.2-1 に放射光薄膜 XRD 結果を示す。図中に、ジルカロイ母材中の  $\alpha$  ジルコニウム ( $Zr$ ) とジルカロイ表面に形成された正方晶ジルコニウム酸化物 ( $t\text{-ZrO}_2$ ) および単斜晶ジルコニウム酸化物 ( $m\text{-ZrO}_2$ ) の各格子面に帰属される XRD ピークを記載している。図(a)を見ると、純水中 180°C で 4 ヶ月間腐食した試料 A の表面酸化膜 (100 nm 厚さ) には正方晶と単斜晶のジルコニウム酸化物が存在していたことがわかる。図(b)では、純水中 160°C で 5 ヶ月腐食した試料 (試料 B) の表面酸化膜 (50 nm 厚さ) にも正方晶と単斜晶のジルコニウム酸化物が存在していたが、試料 A に比べ、酸化膜が薄い試料 B では正方晶成分に対する単斜晶成分の割合が低下していることが示唆された。図 1(d)に示すように、さらに膜厚さが薄い試料 C (純水中 60°C で 1 年間腐食した試料) では正方晶に帰属される XRD ピークのみが観察された。なお、NaOH 水溶液中で 2 年間腐食した試料 D (図(c)参照) については、表面酸化膜の結晶構造に関する明瞭な情報が得られなかった。この原因は定かではないが、同程度の酸化膜厚さである試料 D (図(d)参照) と比べ、試料母材 (基板) である  $\alpha\text{-Zr}$  の XRD ピークがやや低いことから、試料の表面粗さや反りなどによって、低角度で入射した X 線の回折線が上手く検出できていなかった可能性がある。

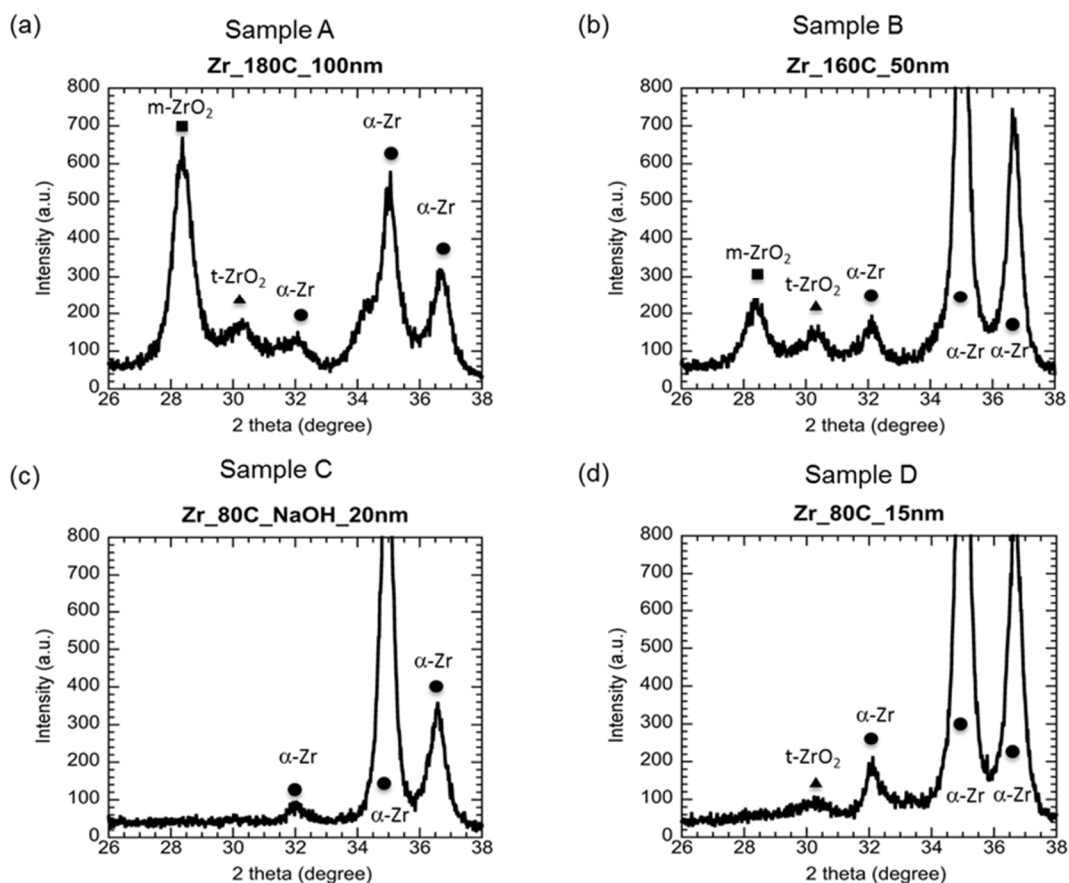


図 2.4.2-1 ジルカロイ酸化膜の XRD スペクトル

図 2.4.2-2 にラマン分光分析結果を示す。図中に、 $\alpha\text{-Zr}$  と  $t\text{-ZrO}_2$  および  $m\text{-ZrO}_2$  の振動状態に帰属されるラマンピークを記載している。ラマン分光結果は、やや不明瞭であったが、定

性的には薄膜 XRD 結果を支持するものであった。ただし、現段階では、放射光薄膜 XRD 結果と比較すると、正方晶ジルコニウム酸化物 ( $t\text{-ZrO}_2$ ) と単斜晶ジルコニウム酸化物 ( $m\text{-ZrO}_2$ ) の存在量比を評価することは難しい。これは、顕微ラマン法では可視光ビームを集光するために、数 $\mu\text{m}$  径の局所的な分析情報であること、および長時間露光では加熱により酸化膜の変質(膜厚さの増加、結晶化など)が生じる可能性があるからである。それでも、ラマン分光測定手法は、酸化膜情報を調べる上で極めて有用であり、簡便でかつ、広範囲高速マッピングにより、膜結晶構造の 2 次元分布測定ができるまでに開発が進んでいる。今後は、薄膜 X 線回折結果、TEM 電子線回折結果と相補完することによりラマン分光測定の定量性を向上させる必要がある。

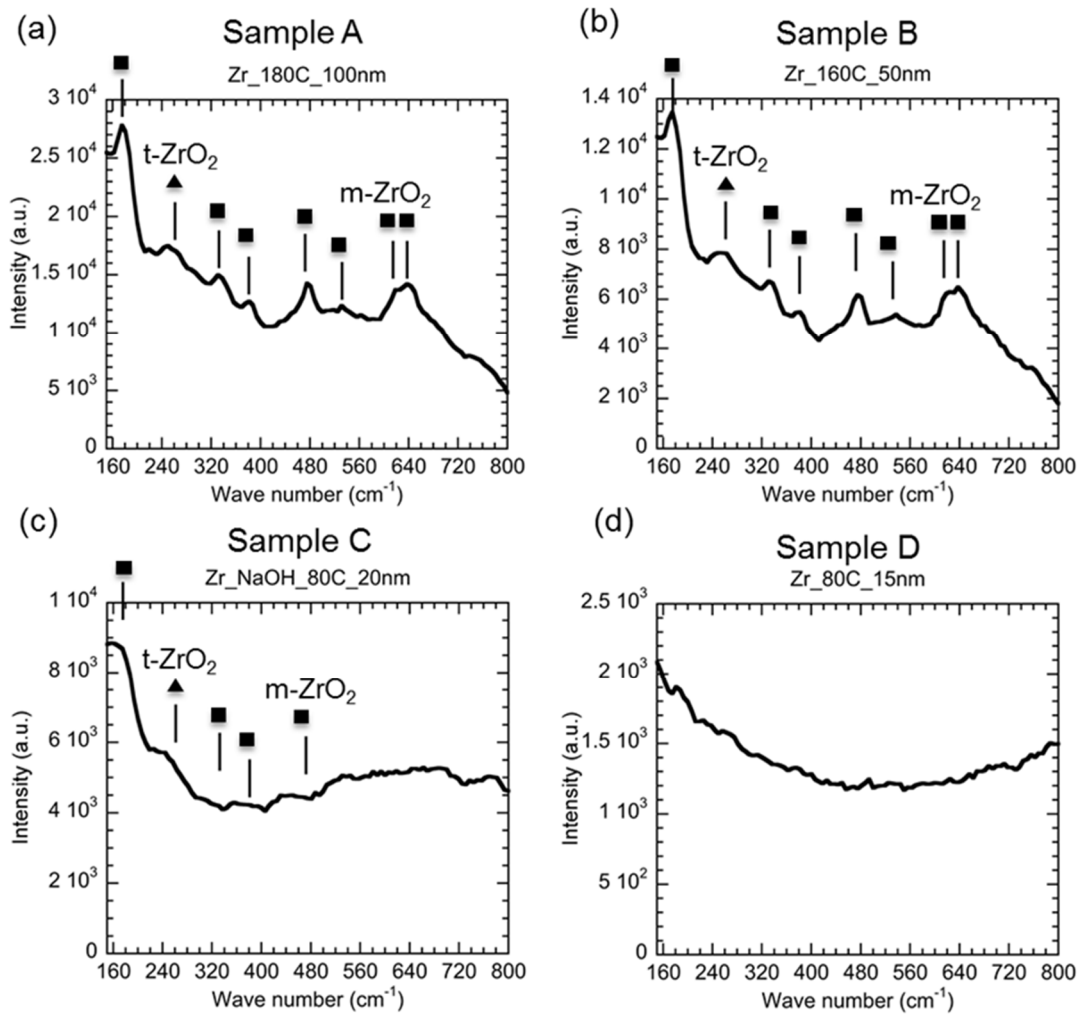


図 2.4.2-2 ジルカロイ酸化膜のラマン分光スペクトル

図 2.4.2-3 に酸化膜断面の TEM 観察および EDX 分析、酸化膜の深さ方向の電子線回折結果を示す。試料 B (160°C 浸漬) と試料 D (80°C 浸漬) のいずれも結晶化しており、金属界面に近い酸化膜は正方晶(Tetragonal)となっている。試料 B は酸化膜表層部が単斜晶(Monoclinic)となっている。



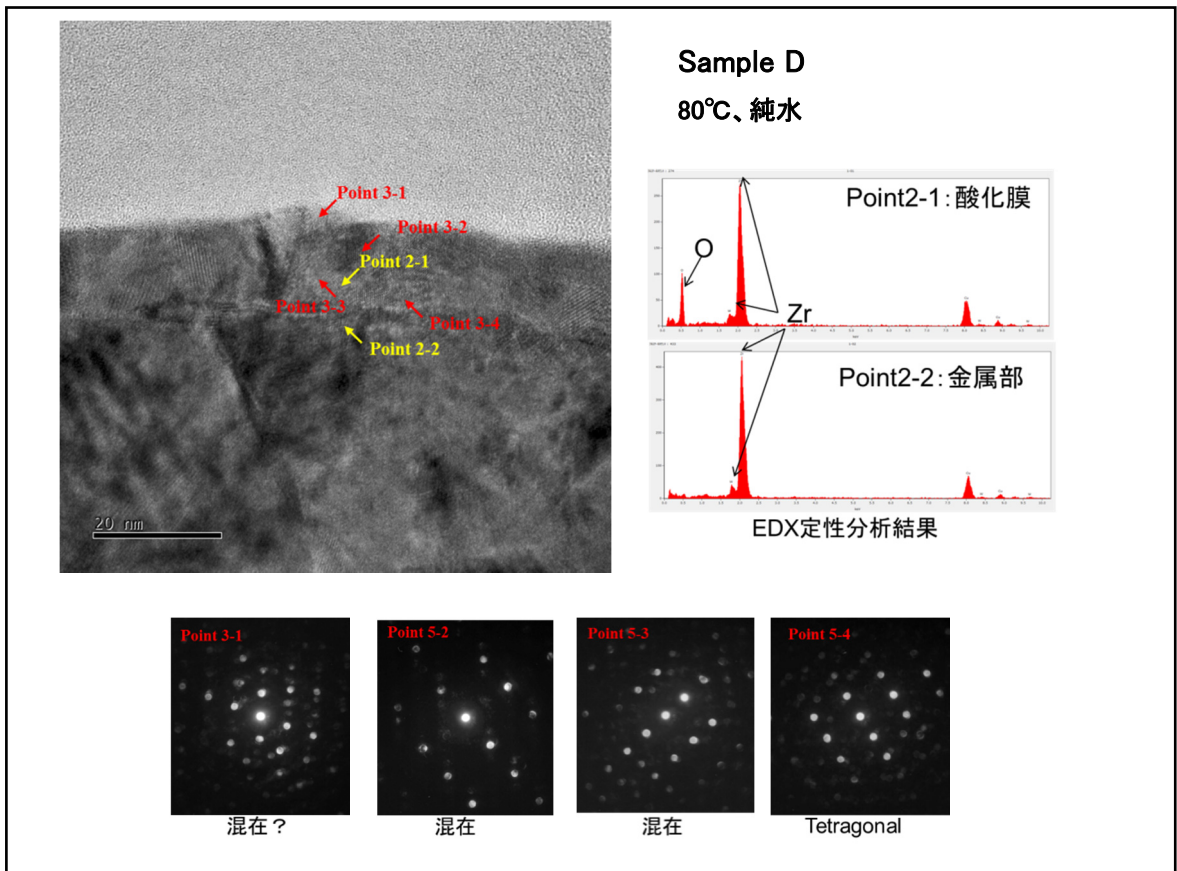
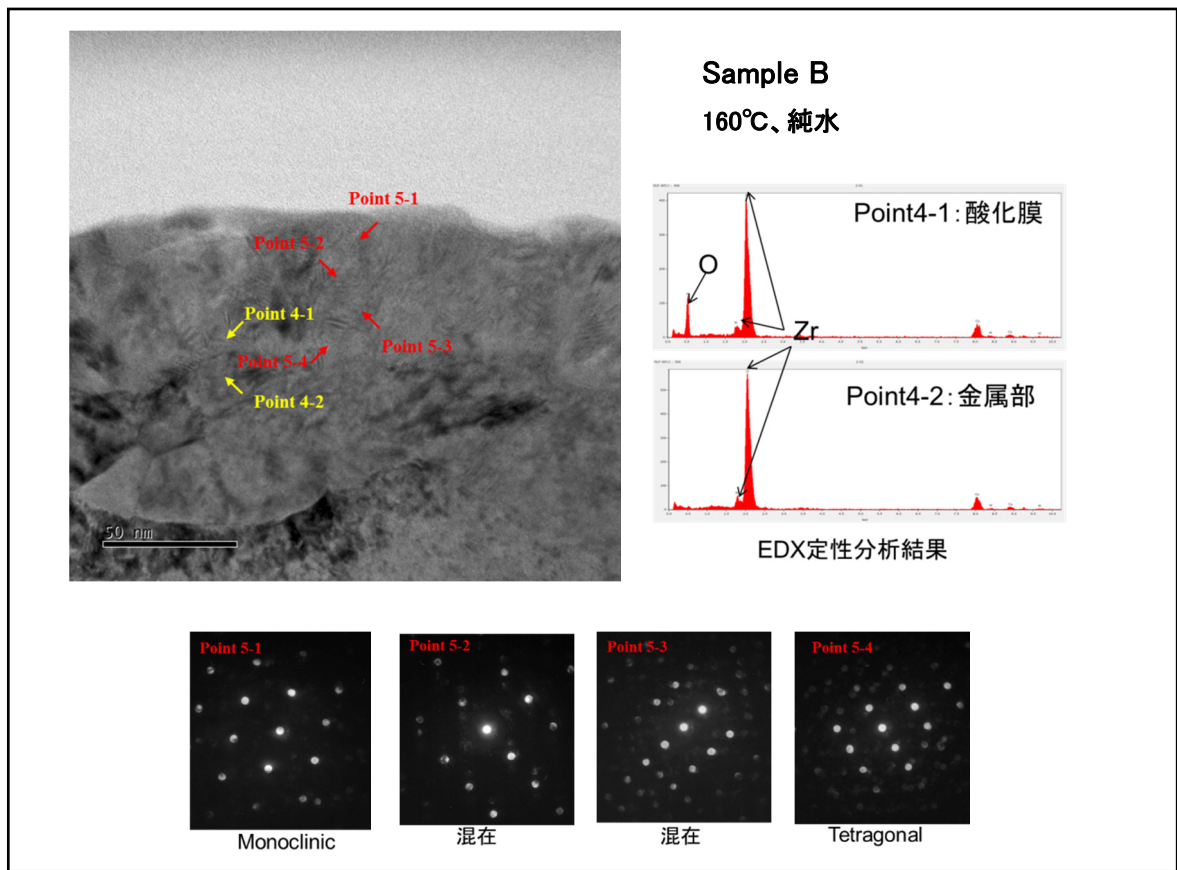


図 2.4.2-3 ジルカロイ酸化膜の TEM 観察および EDX 分析、電線回折

図 2.4.2-4 に、各試料、および参照材としての酸化物状および金属状ジルコニウムについての Zr K 吸収端の X 線吸収端近傍 (XANES) スペクトルを示す。試料中の酸化膜厚さが増加するにつれて、スペクトル形状は金属 Zr から酸化物  $ZrO_2$  の状態に近づいていることがわかる。入射 X 線強度は極めて大きいので、X 線エネルギーはジルカロイ酸化膜およびジルカロイ母材 (基板) の密度に応じて、厚さ方向に一様に付与される。X 線が酸化膜または母材と相互作用すると、光電子やオージェ電子 (これらを内部転換電子と呼ぶ) が発生する。内部転換電子のエネルギーは十数 keV であり、その飛程は酸化膜および母材中で数百 nm である。このため、酸化膜厚さが増大するにつれて、母材 (基板) からの内部転換電子放出が相対的に少なくなり、XANES スペクトル形状変化が生じたと考えられる。

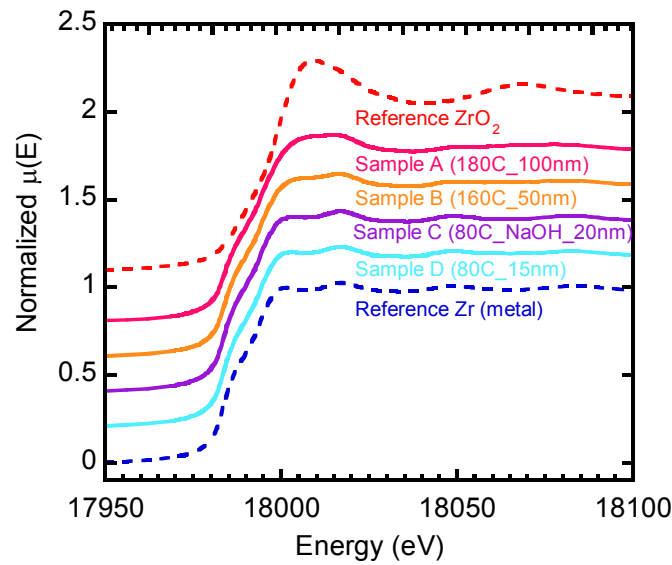


図 2.4.2-4 ジルカロイ酸化膜 (試料 A~D) および参照試料 (ジルコニウム金属および酸化物) Zr K 吸収端の XANES スペクトル

ここで、試料 A (180°C、4 ヶ月腐食、酸化膜厚さ 100 nm) についての XANES スペクトルが参照試料の金属状 Zr と酸化物状  $ZrO_2$  のそれぞれのスペクトル強度  $I$  の線形結合で表されると仮定し、フィッティングした結果を図 2.4.2-5(a)に示す。フィッティング結果は、試料 A の XANES スペクトルを良く再現しており、金属状 Zr と酸化物状  $ZrO_2$  のスペクトル強度比は、 $I_{Zr}/I_{ZrO_2}=0.66/0.33$  と求められた。図 2.4.2-5 (b)~(c)に示すように、他の試料についても線形結合によるフィッティングを行った。

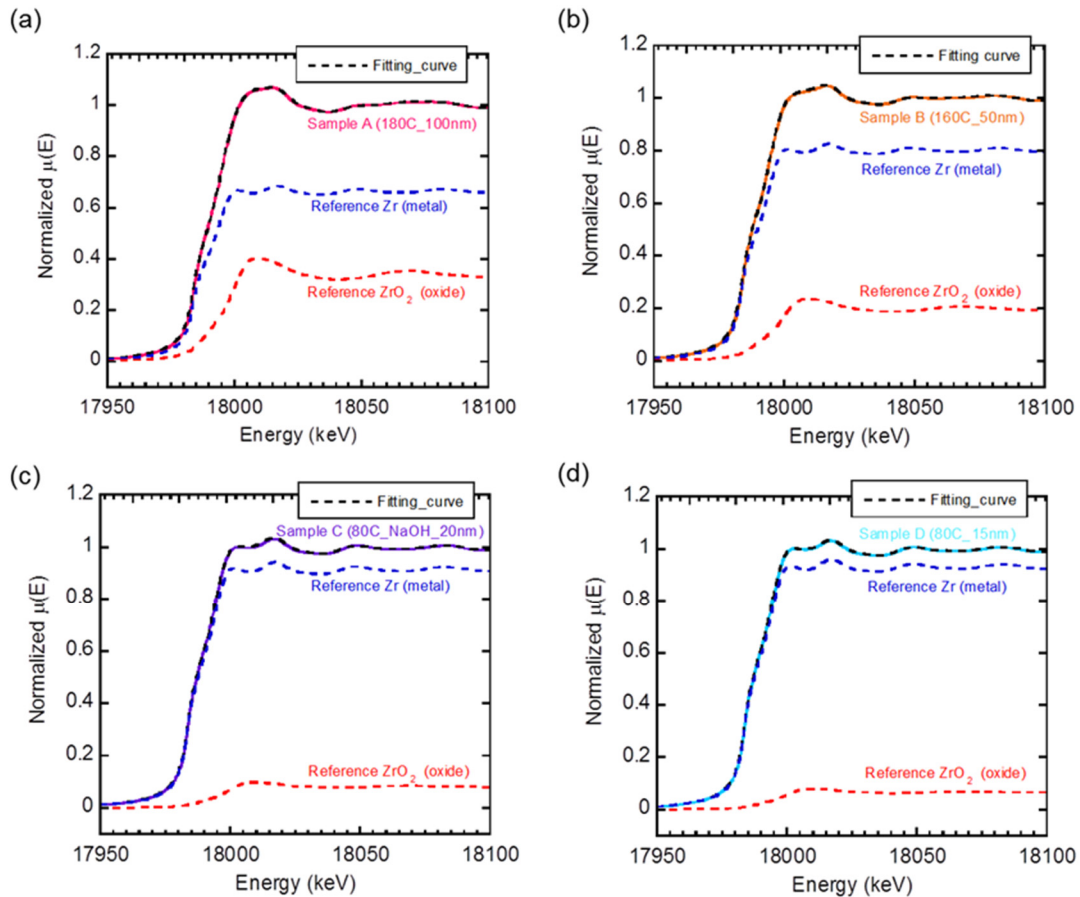


図 2.4.2-5 XANES スペクトルの線形結合フィッティング結果

図 2.4.2-6 に、各試料の酸化膜厚さと、XANES スペクトルの全強度 ( $I_{Zr}+I_{ZrO_2}$ ) に対する酸化物スペクトル強度  $I_{ZrO_2}$  の割合 ( $I_{ZrO_2}/(I_{Zr}+I_{ZrO_2})$ ) をプロットした。図中、酸化膜厚さと  $I_{ZrO_2}/(I_{Zr}+I_{ZrO_2})$  との間には良い直線性の相関が見出された。今後、TEM による酸化膜厚さの実測値と XANES スペクトル強度比  $I_{ZrO_2}/(I_{Zr}+I_{ZrO_2})$  との相関データを蓄積することにより、酸化膜の膜厚測定に应用可能かどうかを調べる必要がある。

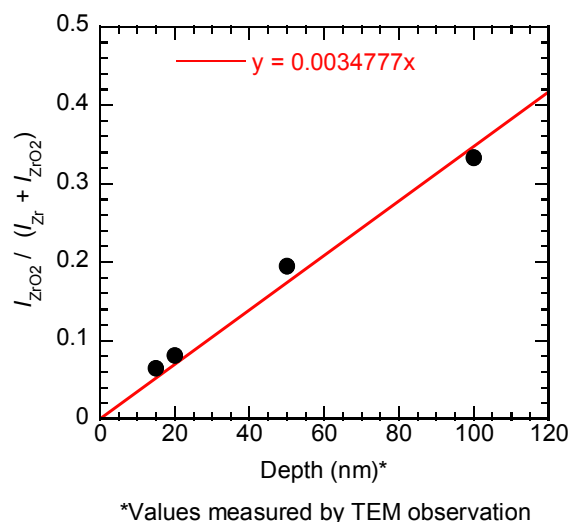


図 2.4.2-6 各試料の酸化膜厚さと XANES スペクトル全強度に対する酸化物スペクトル強度の割合との相関

### (5) 結論

放射光の高強度 X 線を利用することにより、数十 nm 厚さまでの極めて薄いジルカロイ酸化膜の結晶構造および Zr 元素の酸化状態を調べることに成功した。

純水中で 180°C、4 ヶ月腐食したジルカロイ表面の酸化膜（100 nm 厚さ）には単斜晶と正方晶のジルコニウム酸化物が存在していた。酸化膜が薄いほど、単斜晶よりも正方晶の割合が多くなることがわかった。これは、母材であるジルカロイ界面（表面）から受ける圧縮応力により、薄い膜では正方晶が準安定化するが、自由表面である酸化膜表面近傍では単斜晶が安定となり、厚くなるほど単斜晶の割合が増加するからであると推察される。これは、従来のジルカロイの高温腐食実験から得られた知見と一致している。

TEM 観察と電子線回折により、80°C、1 年および 160°C、5 ヶ月浸漬した試料のジルカロイの酸化膜は、金属界面部に近い部位では正方晶(Tetragonal)となっていることが確認された。また、160°C、5 ヶ月では酸化膜表層部は単斜晶(Monoclinic)となっていた。

XAFS 測定で得られた Zr K 吸収端の XANES スペクトルと酸化膜厚さとの間に良い線形の相関を見出すことができた。本手法が確立されれば、非破壊での極薄ジルカロイ酸化膜の膜厚測定が可能になると期待される。

## 2.5 加速因子の検討（材料、環境因子）

### 2.5.1 ジルカロイの腐食速度に及ぼす環境影響データの取得

#### (1) 目的

地層処分において、使用済み燃料被覆管に含まれる C-14 の長期に亘る放出挙動を評価するためには、ジルカロイ被覆管の長期的な腐食挙動に及ぼす環境影響（温度や溶液組成の影響）を評価する必要がある。平成 19 年度より、処分環境を想定したアルカリ溶液中における低温条件下（30～80℃）において、水素測定法のうち、ガス蓄積型腐食試験を用いてジルカロイ-2 およびジルカロイ-4 材の長期的な腐食速度データを取得している。

本年度も試験を継続し、平成 19 年度[8]および平成 22 年度[11]から実施しているアルカリ溶液中における試験温度をパラメータとしたガス蓄積型試験を実施した。また既往の研究において、照射済み試料（ジルカロイ-4）を用い、模擬地下水（模擬海水系セメント平衡水）にて約 1 年間の試験を行っており、C-14 浸出データから換算した腐食速度が示されている（以下、C-14 浸出試験）[21]。腐食量の算出方法は異なるものの C-14 放出データから換算した腐食速度は、ガスフロー、ガス蓄積試験よりも速い結果となった。その要因として試験条件（溶液組成や表面状態、照射有無）等が挙げられ、その影響の程度を把握する必要がある。そこで、溶液組成の影響を把握するため、C-14 浸出試験[22]と同等の溶液組成として模擬地下水による試験を行う。

#### (2) 試験

##### 1) 試料

試料については、2.2.1 項で示した方法と同じ方法で調製した。

##### 2) 試験方法

試験方法については、2.2.1 項で示した方法と同じ方法で実施した。

##### 3) 測定項目および評価方法

測定項目および評価方法については、2.2.1 項で示したものと同一項目・方法で実施した（皮膜性状分析については RBS,SIMS は実施していない）。

##### 4) 試験条件

本年度実施する環境影響を評価試験の試験条件および測定項目を表 2.5.1-1 に示す。また、模擬地下水組成および溶液調整方法を表 2.5.1-2 に示す。平成 19 年度から実施しているガス蓄積型試験の一覧を表 2.5.1-3～表 2.5.1-5 に示す。

表 2.5.1-1 環境影響評価試験における試験条件および測定項目

ガス蓄積型腐食試験	
供試材	ジルカロイ-4、ジルカロイ-2：箔材 3mm×90mm×0.1mm <sup>t</sup> ×21 枚 3mm×50mm×0.05mm <sup>t</sup> ×2 枚 (吸収された水素量測定) (表面積 0.012m <sup>2</sup> )
試験溶液	・イオン交換水を NaOH で pH12.5 に調整した溶液 ・イオン交換水を Ca(OH) <sub>2</sub> で pH12.5 に調整した溶液 ・模擬地下水 (詳細は表 2.2.2-2 に示す)
試験温度	30、50、80℃
試験雰囲気	窒素雰囲気；酸素濃度<0.1 vol. ppm
試験期間	・18、24 ヶ月 (模擬地下水、継続試験のデータ取得) (1、3、6、12 ヶ月は昨年度までに実施) ・3、6、12、24、60、96、120 ヶ月 (NaOH, Ca(OH) <sub>2</sub> , 実施済み)
測定項目	・外観観察 ・放出された水素ガス量 (ガスクロマトグラフ) ・吸収された水素量 ・皮膜の性状分析 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、電子線回折 X 線光電子分光分析 (XPS)

表 2.5.1-2 模擬地下水の組成および溶液調整方法[9]

成分	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Al <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	pH
濃度 /mol・L <sup>-1</sup>	6.0×10 <sup>-1</sup>	2.8×10 <sup>-2</sup>	3.0×10 <sup>-5</sup>	7.7×10 <sup>-6</sup>	6.0×10 <sup>-1</sup>	2.4×10 <sup>-4</sup>	1.4×10 <sup>-5</sup>	12.5
溶液調整 方法	溶液調製に用いた試薬は、NaCl、Ca(OH) <sub>2</sub> 、Na <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> 、AlCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> であり、以下の手順で溶液を調製した。 ①グローブボックス内で脱気したイオン交換水 (約 0.7 L) に水酸化カルシウム以外の試薬を順次溶解した。 ②上記の溶液に水酸化カルシウムを加えて溶解し、イオン交換水を加えて溶液量を 1L とした。 ③生じた沈殿をメンブレンフィルターでろ過して試験溶液とした。 ④ろ過後の溶液の pH を測定した。							

表 2.5.1-3 ガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧（平成 19～22 年度開始）

No.	試験材	溶液 pH	温度 °C	期間 /ヶ月	評価項目				n 数 評価実施時期
					外観	放出 水素	吸収 水素	皮膜 分析	
1	Zry-4	NaOH,12.5	30	3	○	○	○	—	n=1,H19 年度
2	Zry-4	NaOH,12.5	30	6	○	○	○	—	n=2,H20 年度
3	Zry-4	NaOH,12.5	30	12	○	○	○	—	n=2,H23 年度
4	Zry-4	NaOH,12.5	50	24	○	○	○	—	n=2,H24 年度
5	Zry-4	NaOH,12.5	50	1	○	○	○	—	n=2,H19 年度
6	Zry-4	NaOH,12.5	50	3	○	○	○	—	n=1,H19 年度
7	Zry-4	NaOH,12.5	50	6	○	○	○	—	n=2,H20 年度
8	Zry-4	NaOH,12.5	50	12	○	○	○	—	n=2,H20 年度
9	Zry-4	NaOH,12.5	50	24	○	○	○	—	n=2,H20 年度
10	Zry-4	NaOH,12.5	50	60	○	○	○	○	n=2,H24 年度
11	Zry-4	NaOH,12.5	80	1	○	○	○	—	n=2,H19 年度
12	Zry-4	NaOH,12.5	80	3	○	○	○	—	n=1,H19 年度
13	Zry-4	NaOH,12.5	80	6	○	○	○	—	n=2,H20 年度
14	Zry-4	NaOH,12.5	80	12	○	○	○	—	n=2,H23 年度
15	Zry-4	NaOH,12.5	80	24	○	○	○	○	n=2,H24 年度
16	Zry-2	NaOH,12.5	30	3	○	○	○	—	n=2,H19 年度
17	Zry-2	NaOH,12.5	30	12	○	○	○	—	n=2,H23 年度
18	Zry-2	NaOH,12.5	30	24	○	○	○	—	n=2,H24 年度
19	Zry-2	NaOH,12.5	50	3	○	○	○	—	n=2,H20 年度
20	Zry-2	NaOH,12.5	50	12	○	○	○	—	n=2,H22 年度
21	Zry-2	NaOH,12.5	50	24	○	○	○	—	n=2,H24 年度
22	Zry-2	NaOH,12.5	80	3	○	○	○	—	n=2,H20 年度
23	Zry-2	NaOH,12.5	80	12	○	○	○	—	n=2,H23 年度
24	Zry-2	NaOH,12.5	80	24	○	○	○	—	n=2,H24 年度
C-1	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub> ,12.5	50	1	○	○	○	—	n=1,H20 年度
C-2	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub> ,12.5	50	3	○	○	○	—	n=1,H20 年度
C-3	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub> ,12.5	50	12	○	○	○	—	n=1,H21 年度

◎：本年度分析実施項目 ○：実施済み項目

表 2.5.1-4 ガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧（平成 24 年度開始）

No.	試験材	溶液	温度 °C	期間 /ヶ月	評価項目				n 数 評価実施時期
					外観	放出 水素	吸収 水素	皮膜 分析	
aa-1~3	Zry-4	純水	30	3	○	○	○	—	n=3,H24 年度
aa-4~6	Zry-4	純水	30	6	○	○	○	—	n=3,H24 年度
aa-7~9	Zry-4	純水	30	12	◎	◎	◎	◎	n=3,H25 年度
aa-10~12	Zry-4	純水	30	24	(○)	(○)	(○)	—	n=3,H26 年度
aa-13~15	Zry-4	純水	30	60	(○)	(○)	(○)	—	n=3,H29 年度
aa-16~18	Zry-4	純水	30	96	(○)	(○)	(○)	—	n=3,H32 年度
aa-19~21	Zry-4	純水	30	120	(○)	(○)	(○)	—	n=3,H34 年度
aa-22,23	Zry-4	純水	50	3	○	○	○	—	n=2,H24 年度
aa-24,25	Zry-4	純水	50	6	○	○	○	—	n=2,H24 年度
aa-26,27	Zry-4	純水	50	12	◎	◎	◎	◎	n=2,H25 年度
aa-28,29	Zry-4	純水	50	24	(○)	(○)	(○)	—	n=2,H26 年度
aa-30,31	Zry-4	純水	80	3	○	○	○	—	n=2,H24 年度
aa-32,33	Zry-4	純水	80	6	○	○	○	—	n=2,H24 年度
aa-34,35	Zry-4	純水	80	12	◎	◎	◎	◎	n=2,H25 年度
aa-36,37	Zry-4	純水	80	24	(○)	(○)	(○)	—	n=2,H26 年度
ab-1~3	Zry-4	純水	160	5	○	○	○	◎	n=3,H24 年度

◎：本年度分析実施項目 (○)：試験継続中

表 2.5.1-5 模擬地下水溶液におけるガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧

No.	試験材	溶液	pH	温度 °C	期間 /ヶ月	評価項目				n 数 評価実施時期
						外観	放出 水素	吸収 水素	皮膜 分析	
1	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	3	○	○	○	—	n=1,H23 年度
2	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	6	○	○	○	—	n=1,H23 年度
3	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	9	○	○	○	—	n=1,H24 年度
4	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	12	○	○	○	—	n=1,H24 年度
5	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	18	◎	◎	◎	—	n=1,H25 年度
6	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	24	◎	◎	◎	◎	n=1,H25 年度

○：実施済み ◎：本年度分析実施項目

### (3) 結果、考察

#### 1) 外観観察

浸漬試験前後の試験片の外観を図 2.5.1-1 および図 2.5.1-2 に示す。NaOH 水溶液中における浸漬試験後の試験片は 365 日まではいずれも若干の干渉色を呈しているが金属光沢があり、試験前後で顕著な差異は認められなかった。模擬地下水中のジルカロイ-4 の 730 日については、干渉色が比較的強くなるとともに、金属光沢が若干失われている。模擬地下水における浸漬試験後の試験片は 365 日まではいずれも若干の干渉色を呈しているが金属光沢があり、試験前後で顕著な差異は認められない。





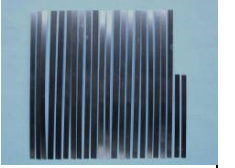

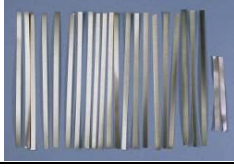


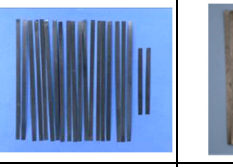
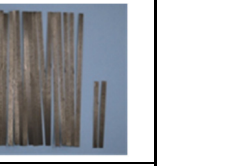
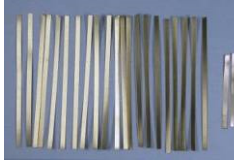

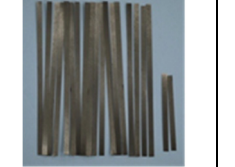
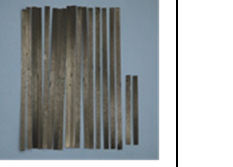
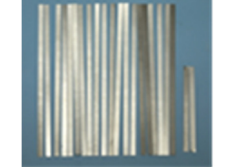
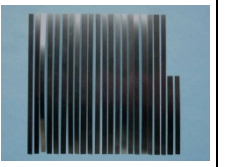
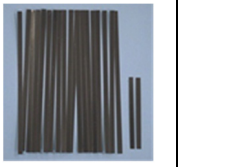
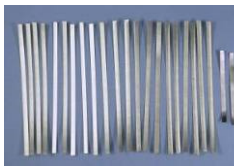
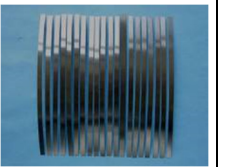

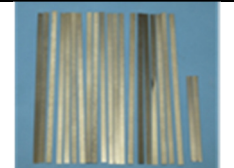

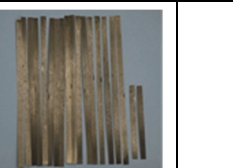

試験条件	90日試験後	180日試験後	365日試験後	730日試験後	1825日試験後
Zry-4 NaOH 30°C					—
Zry-4 NaOH 50°C					
Zry-4 NaOH 80°C					—
Zry-2 NaOH 30°C		—			—
Zry-2 NaOH 50°C		—			—
Zry-2 NaOH 80°C		—			—
Zry-4 Zry-2 試験前 (代表)					

図 2.5.1-1 ガス蓄積型腐食試験前後のジルカロイ試験片の外観 (NaOH、pH12.5)

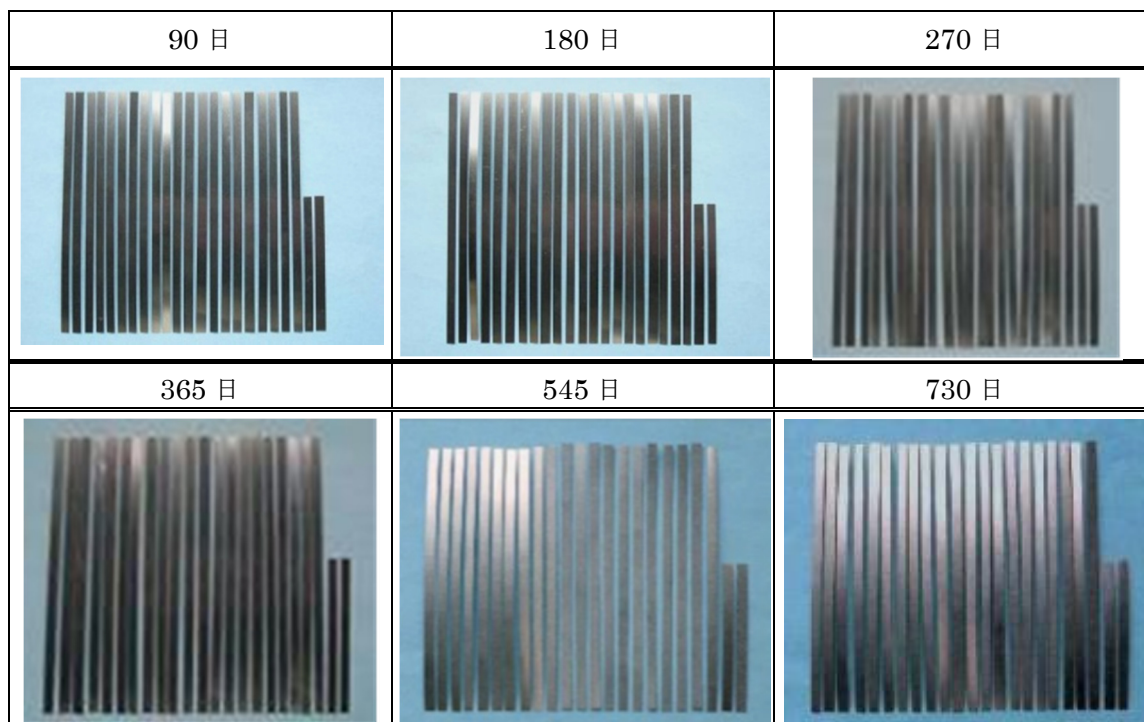


図 2.5.1-2 ガス蓄積型腐食試験前後のジルカロイ-4 試験片の外観（模擬地下水）

## 2) 放出された水素ガス量

ガス蓄積型腐食試験後の容器内の水素ガス濃度を分析し、放出された水素ガス量より算出した累積放出水素ガス等価腐食速度を表 2.5.1-6 および表 2.5.1-7 に示す。なお、等価腐食速度の算出方法はガスフロー型腐食試験の場合と同様に行った。累積放出水素ガス等価腐食速度は  $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu \text{ m/y}$  のオーダーにある。

表 2.5.1-6 ジルカロイの放出された水素ガス量および等価腐食速度（平成 19～22 年度開始）

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	水素 ガス 濃度 / $\mu\text{l}\cdot\text{l}^{-1}$	放出水素 ガス量 /ml; 0°C, 1atm	水素ガス 放出速度 / $\text{ml}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$	放出水素 ガス等価 腐食速度 / $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$	等価 腐食量 / $\mu\text{m}$
1	Zry-4	NaOH	12.5	30	3	60	0.01	4.2E+0	1.3E-3	3.3E-4
2	Zry-4	NaOH	12.5	30	6	69	0.014	2.4E+0	7.6E-4	3.8E-4
						79	0.02	2.7E+0	8.8E-4	4.3E-4
3	Zry-4	NaOH	12.5	30	12	99	0.020	1.7E+0	5.4E-4	5.4E-4
						82	0.017	1.4E+0	4.5E-4	4.5E-4
4	Zry-4	NaOH	12.5	30	24	128	0.026	1.1E+0	3.5E-4	7.0E-4
						109	0.022	9.3E-1	3.0E-4	6.0E-4
5	Zry-4	NaOH	12.5	50	1	119	0.024	2.5E+1	7.9E-3	6.5E-4
						129	0.030	2.7E+1	8.6E-3	7.1E-4
6	Zry-4	NaOH	12.5	50	3	168	0.034	1.1E+1	3.6E-3	9.0E-4
7	Zry-4	NaOH	12.5	50	6	195	0.040	6.7E+0	2.2E-3	1.1E-3
						179	0.04	6.2E+0	2.0E-3	9.8E-4
8	Zry-4	NaOH	12.5	50	12	249	0.051	4.2E+0	1.4E-3	1.4E-3
						211	0.04	3.6E+0	1.2E-3	1.2E-3
9	Zry-4	NaOH	12.5	50	24	292	0.060	2.5E+0	8.0E-4	1.6E-3
						252	0.05	2.2E+0	6.9E-4	1.4E-3
10	Zry-4	NaOH	12.5	50	60	355	0.07	1.2E+0	3.9E-4	1.9E-3
						403	0.08	1.4E+0	4.4E-4	2.2E-3
11	Zry-4	NaOH	12.5	80	1	315	0.065	6.5E+1	2.1E-2	1.7E-3
						351	0.070	7.3E+1	2.3E-2	1.9E-3
12	Zry-4	NaOH	12.5	80	3	383	0.077	2.6E+1	8.3E-3	2.0E-3
13	Zry-4	NaOH	12.5	80	6	470	0.096	1.6E+1	5.2E-3	2.6E-3
						388	0.08	1.3E+1	4.3E-3	2.1E-3
14	Zry-4	NaOH	12.5	80	12	484	0.10	8.3E+0	2.6E-3	2.6E-3
						554	0.11	9.5E+0	3.0E-3	3.0E-3
15	Zry-4	NaOH	12.5	80	24	583	0.119	5.0E+0	1.6E-3	3.2E-3
						721	0.148	6.2E+0	2.0E-3	3.9E-3
16	Zry-2	NaOH	12.5	30	3	45	0.009	3.1E+0	1.0E-3	2.5E-4
						54	0.01	3.8E+0	1.2E-3	3.0E-4
17	Zry-2	NaOH	12.5	30	12	98	0.020	1.7E+0	5.4E-4	5.4E-4
						108	0.022	1.8E+0	5.9E-4	5.9E-4
18	Zry-2	NaOH	12.5	30	24	113	0.023	9.7E-1	3.1E-4	6.2E-4
						124	0.025	1.1E+0	3.4E-4	6.8E-4
19	Zry-2	NaOH	12.5	50	3	145	0.029	9.8E+0	3.1E-3	7.7E-4
						112	0.02	7.9E+0	2.5E-3	6.2E-4
20	Zry-2	NaOH	12.5	50	12	217	0.041	3.4E+0	1.1E-3	1.1E-3
						196	0.040	3.2E+0	1.0E-3	1.0E-3
21	Zry-2	NaOH	12.5	50	24	181	0.037	1.5E+0	4.9E-4	9.9E-4
						238	0.049	2.0E+0	6.5E-4	1.3E-3
22	Zry-2	NaOH	12.5	80	3	362	0.074	2.5E+1	8.0E-3	2.0E-3
						397	0.080	2.8E+1	8.8E-3	2.2E-3
23	Zry-2	NaOH	12.5	80	12	448	0.092	7.7E+0	2.5E-3	2.5E-3
						483	0.10	8.3E+0	2.6E-3	2.6E-3
24	Zry-2	NaOH	12.5	80	24	485	0.099	4.1E+0	1.3E-3	2.7E-3
						571	0.117	4.9E+0	1.6E-3	3.1E-3
C-1	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>	12.5	50	1	85	0.017	1.8E+1	5.6E-3	4.6E-4
C-2	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>	12.5	50	3	110	0.023	7.6E+0	2.4E-3	6.0E-4
C-3	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>	12.5	50	12	185	0.038	3.2E+0	1.0E-3	1.0E-3

表 2.5.1-7 模擬地下水中におけるジルカロイの放出された水素ガス量および等価腐食速度

No.	試験材	溶液	pH	温度 / °C	期間 / ヶ月	水素ガス濃度 / $\mu\text{l}\cdot\text{l}^{-1}$	放出水素ガス量 / ml; 0°C, 1atm	水素ガス放出速度 / $\text{ml}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$	放出水素ガス等価腐食速度 / $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$	等価腐食量 / $\mu\text{m}$
1	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	3	81	0.017	5.6E+0	1.8E-3	4.4E-4
2	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	6	89	0.018	3.1E+0	9.9E-4	4.9E-4
3	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	9	99	0.020	2.3E+0	7.3E-4	5.4E-4
4	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	12	111	0.023	1.9E+0	6.1E-4	6.1E-4
5	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	18	112	2.3E-2	1.3E+0	4.2E-4	6.1E-4
6	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	24	126	2.6E-2	1.1E+0	3.4E-4	6.8E-4

アルカリ溶液中におけジルカロイ-4 およびジルカロイ-2 の放出された水素ガス量より算出した累積放出水素ガス等価腐食速度を図 2.5.1-3 に示す。なお、等価腐食速度の算出方法はガスフロー型腐食試験の場合と同様に行った。累積放出水素ガス等価腐食速度は  $10^{-4}$  ~  $10^{-3} \mu\text{m}/\text{y}$  となった。

ジルカロイ-4 の模擬中の累積放出水素ガス等価腐食速度を NaOH 水 (pH12.5) と比較した結果を図 2.5.1-4 に示す。

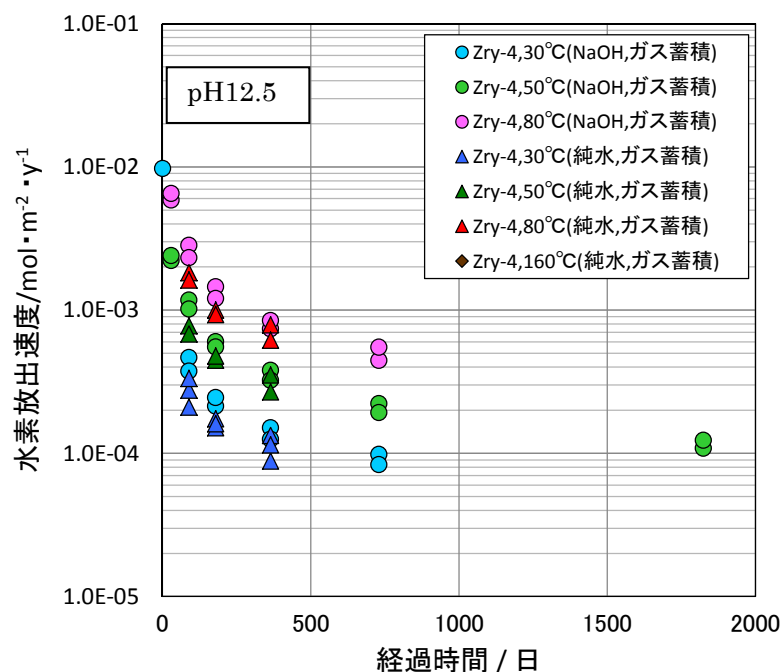


図 2.5.1-3 ジルカロイの累積放出水素ガス等価腐食速度 (ガス蓄積型試験)

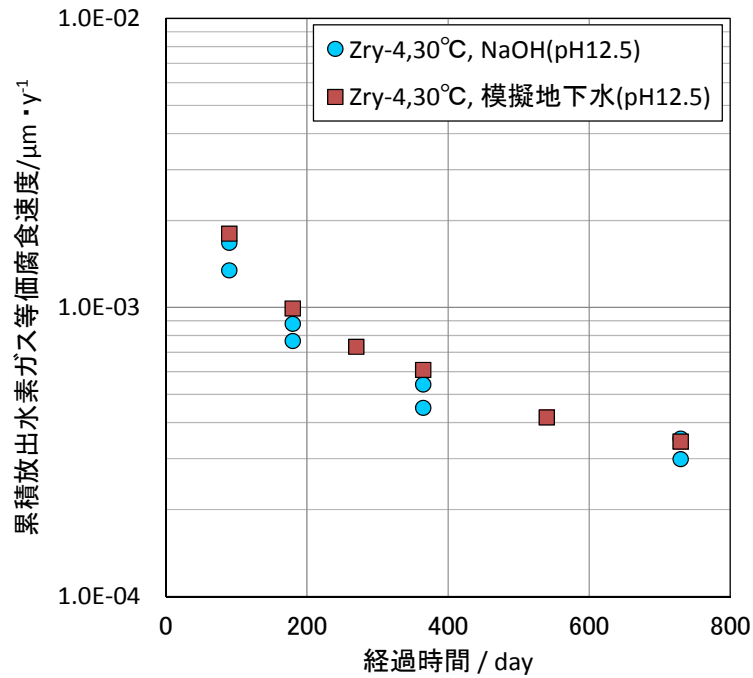


図 2.5.1-4 模擬地下水中におけるジルカロイの累積放出水素ガス等価腐食速度

### 3) 吸収された水素量

表 2.5.1-8 および表 2.5.1-9 に浸漬試験前後の水素濃度、吸収された水素量から求めた等価腐食速度および等価腐食量を示す。また、吸収された水素量の経時変化を

図 2.5.1-5 および図 2.5.1-6 に示す。吸収された水素量は経時的に増加し、温度が高くなると吸収された水素量が増加する傾向が認められた。また、ジルカロイ-4 とジルカロイ-2 では若干ジルカロイ-2 の水素吸収量が大きい結果となった。模擬地下水と NaOH 水溶液では模擬地下水の方が水素吸収量が若干大きくなっており、その影響は 2~4 割程度である。

表 2.5.1-8 ジルカロイの吸収された水素量および等価腐食速度 (平成 19~22 年度開始)

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	水素濃度 /mass ppm		水素 吸収量 /g·cm <sup>-2</sup>	水素吸収 等価腐食速度 /μm·y <sup>-1</sup>	水素吸収 等価腐食量 /μm
						試験前	試験後			
1	Zry-4	NaOH	12.5	30	3	9±0.5	14±0.5	1.1E-7±2E-8	1.6E-2±2E-3	4.0E-3±4E-4
2	Zry-4	NaOH	12.5	30	6	9±0.5	16±0.5	1.5E-7±2E-8	1.1E-2±1E-3	5.4E-3±4E-4
						9±0.5	15±0.5	1.3E-7±2E-8	9.6E-3±1E-3	4.8E-3±4E-4
3	Zry-4	NaOH	12.5	30	12	9±0.5	17±0.5	1.7E-7±2E-8	6.2E-3±4E-4	6.2E-3±4E-4
						9±0.5	16±0.5	1.5E-7±2E-8	5.2E-3±4E-4	5.2E-3±4E-4
4	Zry-4	NaOH	12.5	30	24	9±0.5	17±0.5	1.8E-7±2E-8	3.1E-3±2E-4	6.3E-3±4E-4
						9±0.5	18±0.5	1.9E-7±2E-8	3.4E-3±2E-4	6.9E-3±4E-4
5	Zry-4	NaOH	12.5	50	1	9±0.5	14±0.5	1.0E-7±2E-8	4.4E-2±5E-3	3.6E-3±4E-4
						9±0.5	14±0.5	9.9E-8±2E-8	4.3E-2±5E-3	3.5E-3±4E-4
6	Zry-4	NaOH	12.5	50	3	9±0.5	17±0.5	1.7E-7±2E-8	2.5E-2±2E-3	6.1E-3±4E-4
7	Zry-4	NaOH	12.5	50	6	9±0.5	19±0.5	2.3E-7±2E-8	1.6E-2±1E-3	8.1E-3±4E-4
						9±0.5	18±0.5	2.0E-7±2E-8	1.4E-2±2E-3	7.1E-3±4E-4
8	Zry-4	NaOH	12.5	50	12	9±0.5	21±0.5	2.7E-7±2E-8	9.7E-3±4E-4	9.7E-3±4E-4
						9±0.5	17±0.5	2.1E-7±2E-8	7.3E-3±4E-4	7.3E-3±4E-4
9	Zry-4	NaOH	12.5	50	24	9±0.5	20±0.5	2.6E-7±2E-8	4.6E-3±2E-4	9.3E-3±4E-4
						9±0.5	22±0.5	3.1E-7±2E-8	5.5E-3±2E-4	1.1E-2±4E-4
10	Zry-4	NaOH	12.5	50	60	9±0.5	25±0.5	4.1E-7±2E-8	2.5E-3±1E-4	1.4E-2±4E-4
						9±0.5	24±0.5	3.5E-7±2E-8	2.9E-3±1E-4	1.2E-2±4E-4
11	Zry-4	NaOH	12.5	80	1	9±0.5	17±0.5	1.6E-7±2E-8	7.1E-2±5E-3	5.8E-3±4E-4
						9±0.5	18±0.5	1.7E-7±2E-8	7.5E-2±5E-3	6.1E-3±4E-4
12	Zry-4	NaOH	12.5	80	3	9±0.5	21±0.5	2.7E-7±2E-8	3.9E-2±2E-3	9.6E-3±4E-4
13	Zry-4	NaOH	12.5	80	6	9±0.5	24±0.5	3.3E-7±2E-8	2.3E-2±1E-3	1.2E-2±4E-4
						9±0.5	24±0.5	3.5E-7±2E-8	2.5E-2±1E-3	1.2E-2±4E-4
14	Zry-4	NaOH	12.5	80	12	9±0.5	28±0.5	4.3E-7±2E-8	1.5E-2±4E-4	1.5E-2±4E-4
						9±0.5	27±0.5	4.0E-7±2E-8	1.4E-2±4E-4	1.4E-2±4E-4
15	Zry-4	NaOH	12.5	80	24	9±0.5	29±0.5	4.7E-7±2E-8	8.4E-3±4E-4	1.7E-2±4E-4
						9±0.5	28±0.5	4.3E-7±2E-8	7.7E-3±4E-4	1.5E-2±4E-4
16	Zry-2	NaOH	12.5	30	3	6±0.5	11±0.5	1.3E-7±2E-8	1.8E-2±2E-3	4.6E-3±4E-4
						6±0.5	12±0.5	1.4E-7±2E-8	2.0E-2±2E-3	4.9E-3±4E-4
17	Zry-2	NaOH	12.5	30	12	6±0.5	14±0.5	1.8E-7±2E-8	6.3E-3±4E-4	6.3E-3±4E-4
						6±0.5	15±0.5	2.0E-7±2E-8	7.0E-3±4E-4	7.0E-3±4E-4
18	Zry-2	NaOH	12.5	30	24	6±0.5	16±0.5	2.3E-7±2E-8	4.1E-3±4E-4	8.3E-3±4E-4
						6±0.5	15±0.5	2.0E-7±2E-8	3.5E-3±4E-4	7.0E-3±4E-4
19	Zry-2	NaOH	12.5	50	3	6±0.5	13±0.5	2.0E-7±2E-8	2.8E-2±2E-3	7.0E-3±4E-4
						6±0.5	15±0.5	2.5E-7±2E-8	3.5E-2±2E-3	8.7E-3±4E-4
20	Zry-2	NaOH	12.5	50	12	6±0.5	17±0.5	2.7E-7±2E-8	9.6E-3±2E-3	9.6E-3±4E-4
						6±0.5	18±0.5	3.0E-7±2E-8	1.1E-2±2E-3	1.1E-2±4E-4
21	Zry-2	NaOH	12.5	50	24	6±0.5	20±0.5	3.3E-7±2E-8	5.8E-3±2E-3	1.2E-2±4E-4
						6±0.5	19±0.5	3.4E-7±2E-8	6.0E-3±2E-3	1.2E-2±4E-4
22	Zry-2	NaOH	12.5	80	3	6±0.5	16±0.5	2.5E-7±2E-8	3.7E-2±2E-3	9.0E-3±4E-4
						6±0.5	18±0.5	3.0E-7±2E-8	4.3E-2±2E-3	1.1E-2±4E-4
23	Zry-2	NaOH	12.5	80	12	6±0.5	25±0.5	4.2E-7±2E-8	1.5E-2±4E-4	1.5E-2±4E-4
						6±0.5	26±0.5	4.6E-7±2E-8	1.6E-2±4E-4	1.6E-2±4E-4
24	Zry-2	NaOH	12.5	80	24	6±0.5	27±0.5	4.8E-7±2E-8	8.5E-3±2E-4	1.7E-2±4E-4
						6±0.5	28±0.5	5.2E-7±2E-8	9.3E-3±2E-4	1.9E-2±4E-4
C-1	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>	12.5	50	1	9±0.5	15±0.5	1.2E-7±2E-8	5.0E-2±5E-3	4.1E-3±1.3E-3
C-2	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>	12.5	50	3	9±0.5	18±0.5	1.9E-7±2E-8	2.7E-2±2E-3	6.7E-3±4E-4
C-3	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>	12.5	50	12	9±0.5	19±0.5	2.0E-7±2E-8	7.1E-3±4E-4	7.1E-3±4E-4

表 2.5.1-9 模擬地下水におけるジルカロイの吸収された水素量および等価腐食速度

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	水素濃度 /mass ppm		水素 吸収量 /g · cm <sup>-2</sup>	水素吸収 等価腐食速度 /μm · y <sup>-1</sup>	水素吸収 等価腐食量 /μm
						試験前	試験後			
1	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	3	9	16	1.5E-7	2.2E-2	5.5E-3
2	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	6	9	17	1.8E-7	1.3E-2	6.4E-3
3	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	9	9	17	2.1E-7	9.9E-3	7.3E-3
4	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	12	9	19	2.2E-7	7.7E-3	7.7E-3
5	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	18	9	11	2.6E-7	6.2E-3	9.1E-3
6	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	24	9	13	2.9E-7	5.1E-3	1.0E-2

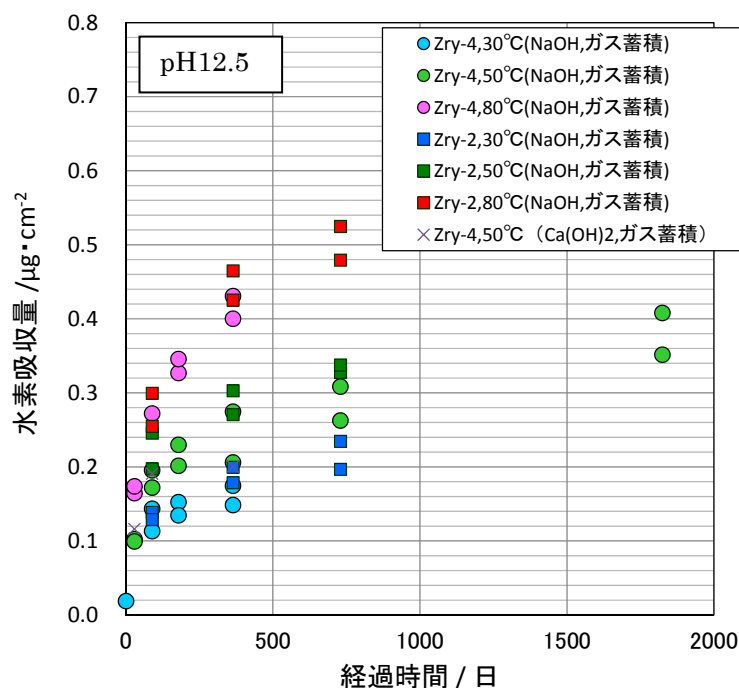


図 2.5.1-5 単位面積当たりの吸収された水素量の経時変化

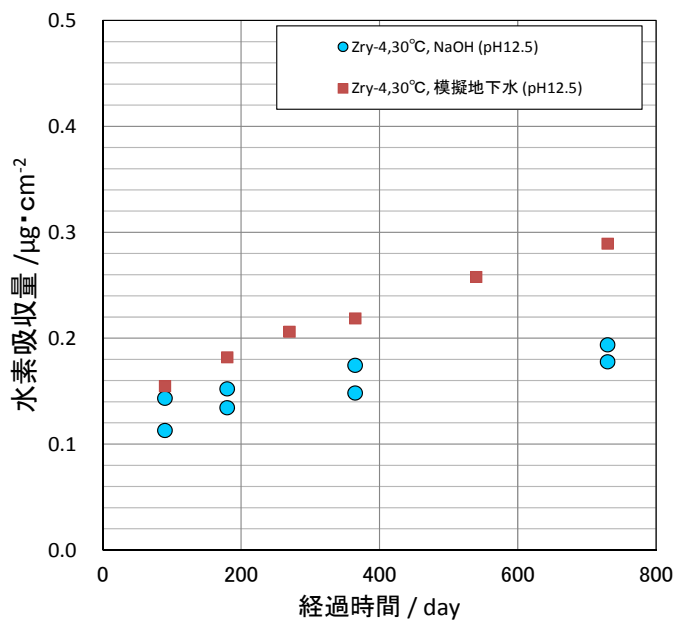


図 2.5.1-6 模擬地下水中におけるジルカロイ単位面積当たりの吸収された水素量の経時変化

放出された水素ガス量および吸収された水素量から求めた等価腐食速度より水素吸収率を求めた結果を表 2.5.1-10 および表 2.5.1-11 に示す。水素吸収率はほぼ 75～95%の範囲にある。また、ジルカロイ-2 とジルカロイ-4 ではジルカロイ-2 の水素吸収率がわずかに高い傾向にある。模擬地下水においても水素吸収率は 93～94%で NaOH と顕著な差は認められない。



表 2.5.1-10 ジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率（平成 19～22 年度開始）

No.	試験材	溶液	温度 °C	期間 /ヶ月	累積等価腐食速度/ $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$			水素吸収率 /%
					放出水素	吸収水素	生成水素	
					(a)	(b)	(a)+(b)	(b)/[(a)+(b)]
1	Zry-4	NaOH	30	3	1.3E-3	1.6E-2	1.7E-2	92.3
2	Zry-4	NaOH	30	6	7.6E-4	1.1E-2	1.2E-2	93.5
					8.8E-4	9.6E-3	1.1E-2	91.7
3	Zry-4	NaOH	30	12	5.4E-4	6.2E-3	6.7E-3	91.9
					4.5E-4	5.2E-3	5.7E-3	92.1
4	Zry-4	NaOH	30	24	3.5E-4	3.1E-3	3.5E-3	90.1
					3.0E-4	3.4E-3	3.7E-3	92.1
5	Zry-4	NaOH	50	1	7.9E-3	4.4E-2	5.2E-2	84.7
					8.6E-3	4.3E-2	5.1E-2	83.2
6	Zry-4	NaOH	50	3	3.6E-3	2.5E-2	2.9E-2	87.1
7	Zry-4	NaOH	50	6	2.2E-3	1.6E-2	1.8E-2	88.4
					2.0E-3	1.4E-2	1.6E-2	87.9
8	Zry-4	NaOH	50	12	1.4E-3	9.7E-3	1.1E-2	87.7
					1.2E-3	7.3E-3	8.4E-3	86.3
9	Zry-4	NaOH	50	24	8.0E-4	4.6E-3	5.4E-3	85.4
					6.9E-4	5.5E-3	6.2E-3	88.8
10	Zry-4	NaOH	50	60	3.9E-4	2.9E-3	3.3E-3	88.3
					4.4E-4	2.5E-3	2.9E-3	85.1
11	Zry-4	NaOH	80	1	2.1E-2	7.1E-2	9.2E-2	77.1
					2.3E-2	7.5E-2	9.8E-2	76.2
12	Zry-4	NaOH	80	3	8.3E-3	3.9E-2	4.7E-2	82.5
13	Zry-4	NaOH	80	6	5.2E-3	2.3E-2	2.8E-2	81.8
					4.3E-3	2.5E-2	2.9E-2	85.2
14	Zry-4	NaOH	80	12	2.6E-3	1.5E-2	1.8E-2	85.2
					3.0E-3	1.4E-2	1.7E-2	82.4
15	Zry-4	NaOH	80	24	1.6E-3	8.4E-3	1.0E-2	84.2
					2.0E-3	7.7E-3	9.7E-3	79.8
16	Zry-2	NaOH	30	3	1.0E-3	1.8E-2	1.9E-2	94.8
					1.2E-3	2.0E-2	2.1E-2	94.3
17	Zry-2	NaOH	30	12	5.4E-4	6.3E-3	6.9E-3	92.1
					5.9E-4	7.0E-3	7.6E-3	92.3
18	Zry-2	NaOH	30	24	3.1E-4	4.1E-3	4.5E-3	93.1
					3.4E-4	3.5E-3	3.8E-3	91.2
19	Zry-2	NaOH	50	3	3.1E-3	2.8E-2	3.1E-2	90.0
					2.5E-3	3.5E-2	3.7E-2	93.3
20	Zry-2	NaOH	50	12	9.7E-4	9.6E-3	1.1E-2	90.8
					9.1E-4	1.1E-2	1.2E-2	92.2
21	Zry-2	NaOH	50	24	4.9E-4	5.8E-3	6.3E-3	92.2
					6.5E-4	6.0E-3	6.6E-3	90.3
22	Zry-2	NaOH	80	3	8.0E-3	3.7E-2	4.5E-2	82.0
					8.8E-3	4.3E-2	5.2E-2	83.0
23	Zry-2	NaOH	80	12	2.5E-3	1.5E-2	1.8E-2	86.0
					2.6E-3	1.6E-2	1.9E-2	86.2
24	Zry-2	NaOH	80	24	1.3E-3	8.5E-3	9.8E-3	86.6
					1.6E-3	9.3E-3	1.1E-2	85.8
C-1	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>	50	1	5.6E-3	5.0E-2	5.6E-2	89.8
C-2	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>	50	3	2.4E-3	2.7E-2	2.9E-2	91.8
C-3	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>	50	12	1.0E-3	7.1E-3	8.1E-3	87.5

表 2.5.1-11 模擬地下水中におけるジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	累積等価腐食速度/ $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$			水素吸収率 /%
						放出水素	吸収水素	生成水素	
						(a)	(b)	(a)+(b)	(b)/[(a)+(b)]
1	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	3	1.8E-3	2.2E-2	2.4E-02	93
2	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	6	9.9E-4	1.3E-2	1.4E-02	93
3	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	9	7.3E-4	9.9E-3	1.1E-02	93
4	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	12	6.1E-4	7.7E-3	8.3E-03	93
5	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	18	4.2E-4	6.2E-3	6.6E-3	94
5	Zry-4	模擬 地下水	12.5	30	24	3.4E-4	5.1E-3	5.5E-3	94

#### 4) 皮膜分析結果

##### a. TEM 観察、電子線回折

模擬地下水 (pH12.5) を用いて 30°C で 2 年間漬試験した後のジルカロイ-4 の皮膜断面の TEM 観察結果、EDX 分析結果および電子線回折結果を図 2.5.1-7 及び図 2.5.1-8 に示す。酸化膜の厚さは、ほぼ 8~12nm (平均約 10nm) である。酸化膜部位は EDX により O が確認されており、電子線回折結果より、結晶化していることが分かる。結晶構造は、斜方晶 (Orthorhombic) と正方晶 (Tetragonal) の可能性が考えられる。

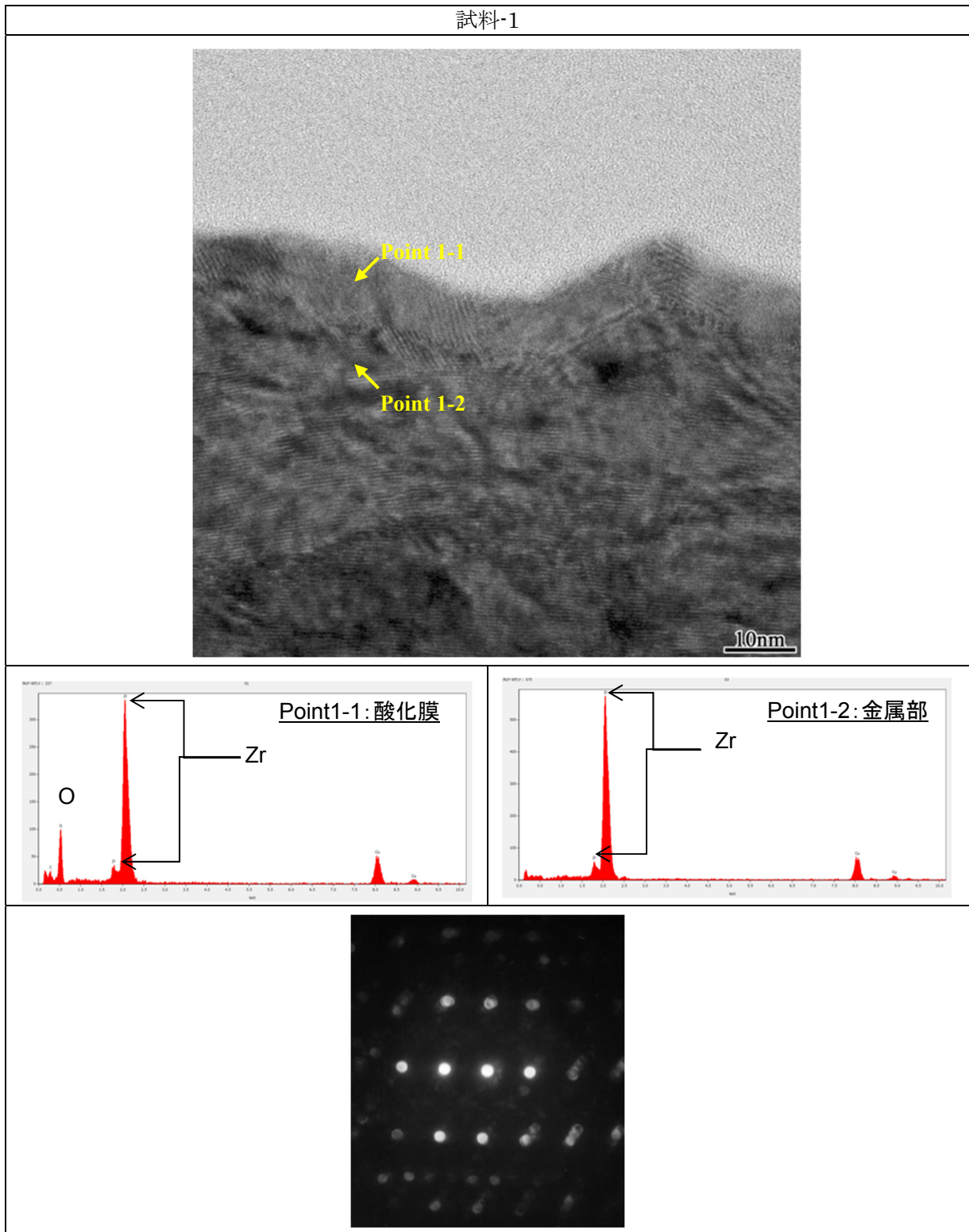


図 2.5.1-7 浸漬試験 (30°C×2年,模擬地下水) 後のジルカロイ-4皮膜の TEM 観察、EDX 分析  
および電子線回折結果 (試料-1)

試料-2

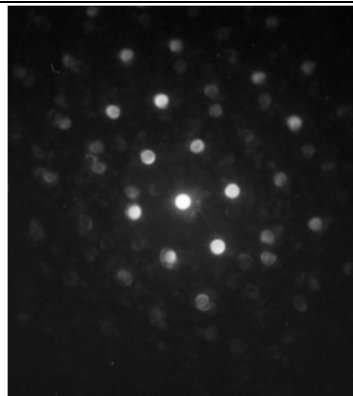
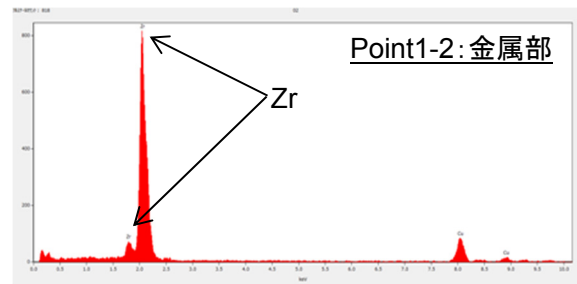
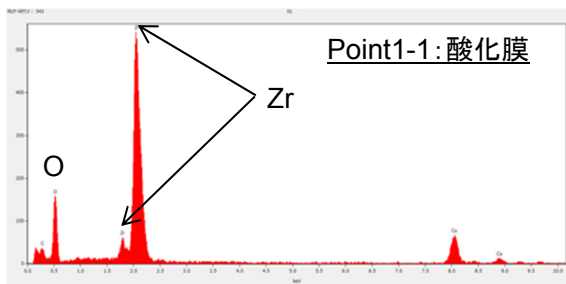
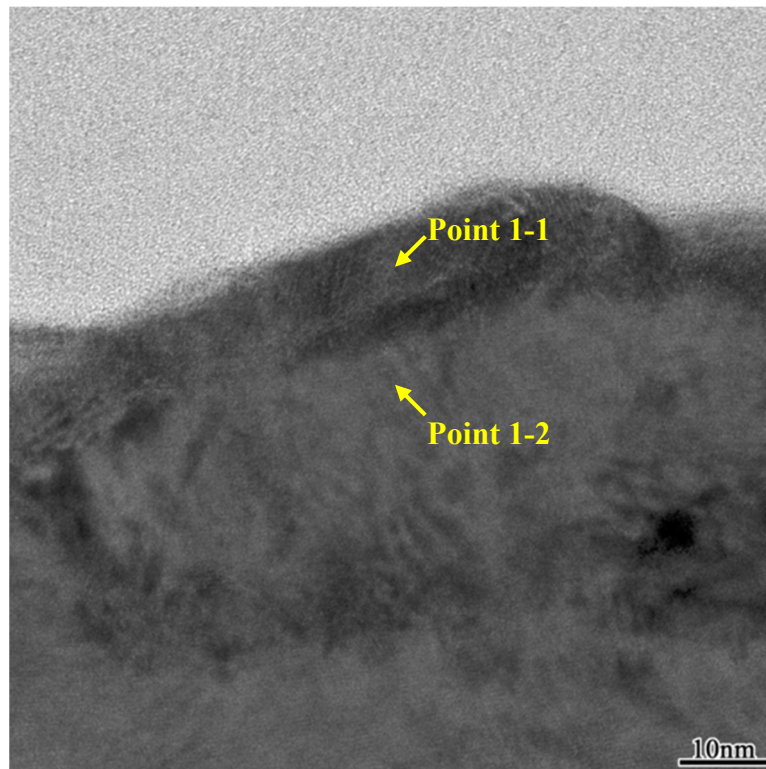


図 2.5.1-8 浸漬試験 (30°C×2年,模擬地下水) 後のジルカロイ-4皮膜の TEM 観察、EDX 分析  
および電子線回折結果(試料-2)

## b. XPS 分析

模擬地下水 (pH12.5) および NaOH 水溶液中に 30 °C で 2 年間浸漬試験した後のジルカロイ-4 の XPS 分析結果を図 2.5.1-9 に示す。

模擬地下水に浸漬した試料では、最表面に数 nm の SiO<sub>2</sub> が認められ、その下層にジルコニウムの酸化膜が認められる。SiO<sub>2</sub> はガラスからの溶出成分であり、試料表面に付着したものと考えられ、一般的には皮膜としての保護作用が弱く、腐食速度への影響は小さいと考えられる。酸化ジルコニウムの皮膜厚さは 20~30nm 程度 (SiO<sub>2</sub> 換算) である。また、NaOH 水溶液中に試料においても模擬地下水とほぼ同じ皮膜厚さ、組成となっている。

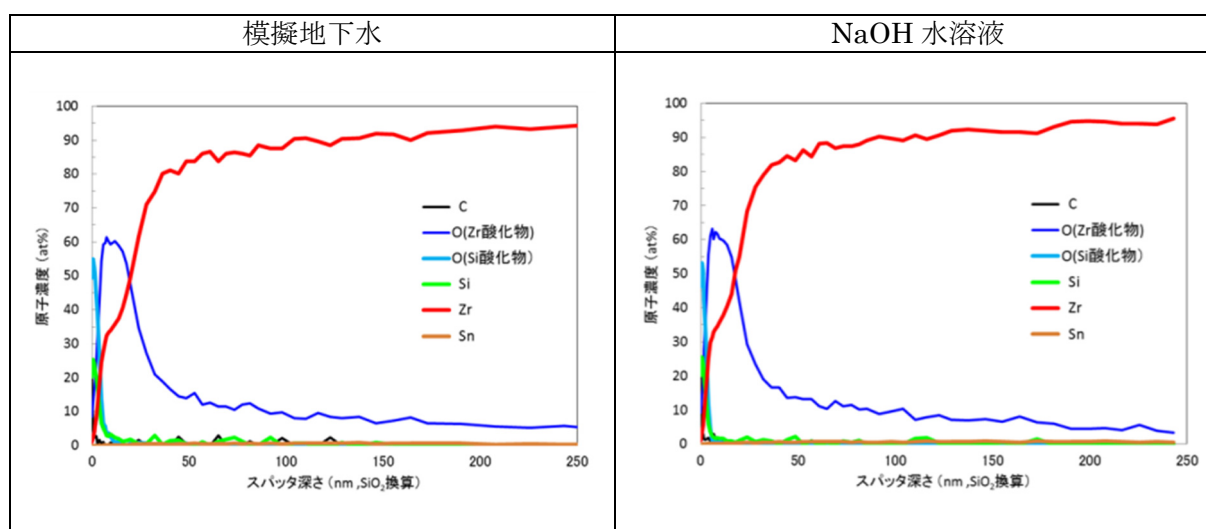


図 2.5.1-9 浸漬試験 (30°C×2年, 模擬地下水および NaOH 水溶液) 後の  
ジルカロイ-4 皮膜の XPS 分析結果

## 5) ジルカロイの腐食速度

放出された水素ガス量と吸収された水素量の合計より求めたジルカロイの等価腐食速度を図 2.5.1-10 に示す。第 2 次 TRU レポート[1]におけるジルカロイの腐食速度の設定値は  $2 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$  であり、それを図中に示した。4 年経過時のジルカロイ-4 の累積等価腐食速度は、この設定値に対して 30°C では約 0.1 倍となり、50°C では、2 年経過後で約 0.5 倍となり、ジルカロイの長期的な腐食速度はさらに低下する傾向になっている。

一般的に軽水炉の運転条件 (260~400°C) でのジルカロイの腐食は、初期は時間に対して 1/3 乗に比例し、酸化膜の厚みが 1~2  $\mu\text{m}$  程度となると、その後は時間に対し 1 乗に比例するとされている。上記を踏まえると、1 年以内の試験結果をもとに設定された第 2 次 TRU レポート[1]でのジルカロイの腐食速度の設定値は、過度に保守的な値となっている可能性が考えられる。現実的な腐食速度を設定するためには、長期間の腐食データを蓄積するだけでなくハルの全腐食期間を考慮することが望ましいと考えられる。また、現実的な腐食速度を設定することで、ジルカロイの腐食とともに放出されると想定されている核種 (C-14 等の超半減期核種) のピーク線量を下げることができると考えられる。

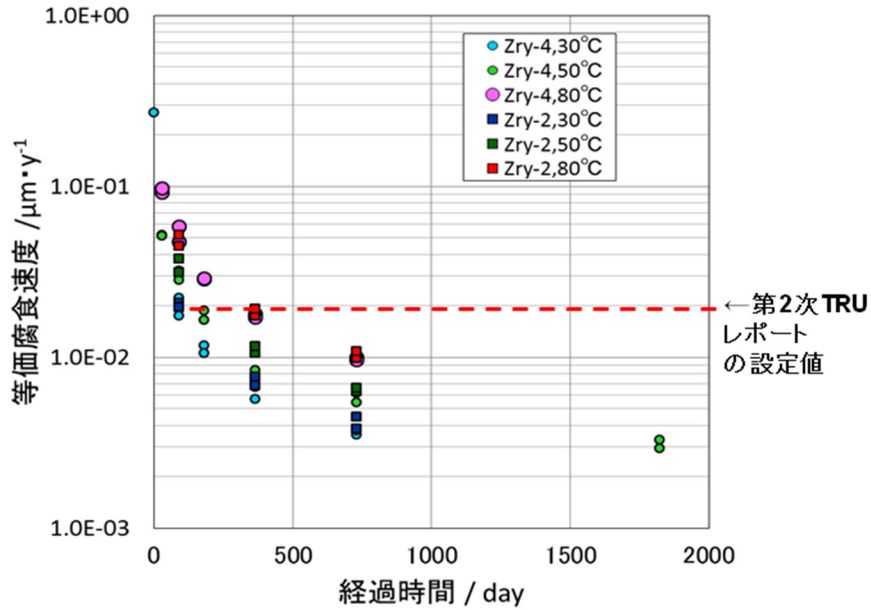


図 2.5.1-10 水素生成（放出水素＋吸収水素）量から算出した  
ジルカロイの等価腐食速度の経時変化

#### 6) 水素吸収率の経時変化

水素生成量（放出された水素ガス量＋吸収された水素量）に対する吸収された水素量の割合として求めた水素吸収率を図 2.5.1-11 および図 2.5.1-12 に示す。

30°Cにおけるジルカロイ-4 の水素吸収率は約 88～93%であり、温度が高くなると水素吸収率が低下する傾向が認められ、ジルカロイ-4 の 80°Cにおける水素吸収率は約 80%である。ジルカロイ-2 の水素吸収率は約 90～94%で、ジルカロイ-4 に比べわずかに水素吸収率が高い傾向にある。また、30 日では水素吸収率が小さい傾向があるものの 90 日から 730 日までの試験結果では若干変動が見られるものの水素吸収率に顕著な経時変化は認められない。また、730 日経過後においても 30°Cと 50°Cで温度依存性が認められた。酸化膜や水素化物の成長に伴う変化の有無については、今後更に長期的な水素吸収率の変化を確認していく必要がある。

溶液の影響については、Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液では NaOH 水溶液に比べて、水素吸収率が少し大きくなる傾向が認められた。模擬地下水においても水素吸収率は NaOH と顕著な差は認められない。

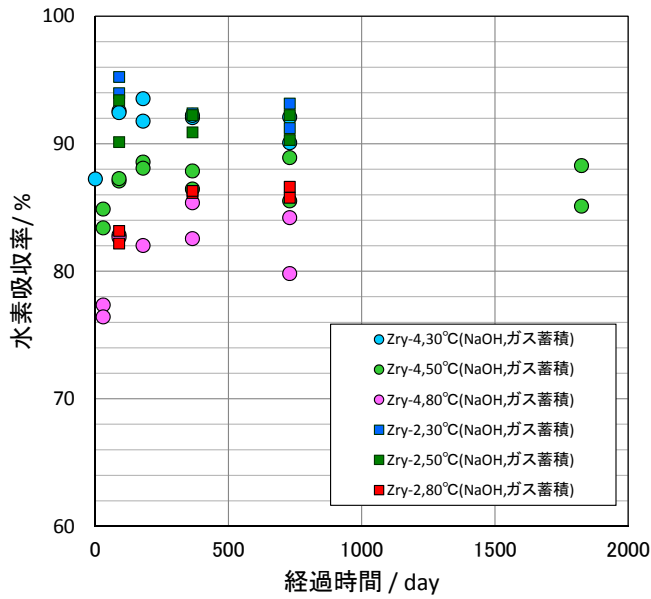


図 2.5.1-11 ジルカロイの水素吸収率

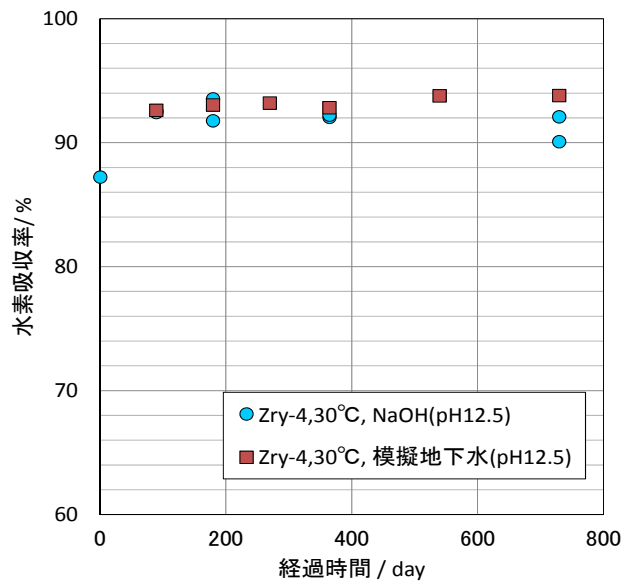


図 2.5.1-12 模擬地下水中におけるジルカロイ水素吸収率の経時変化

## 2.5.2 ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得

### (1) 目的

ジルカロイ被覆管は内面がジルコニウムで被覆されているが、ジルコニウムの処分環境における腐食速度は分かっていない。そこで、ガス蓄積型腐食試験により、低温の純水条件下における長期的な腐食速度を取得する。

本年度は、試験を開始する。また、母材の炭素 14 の由来とみられる窒素元素などの成分濃度についても不明であり、成分分析も併せて実施する。



## (2) 試験

### 1) 試料

腐食試験用試料については、厚さ 0.1mm のジルコニウム板について、2.2.1 項と同じ試料サイズに切断し、同様の研磨を実施した。

また、成分分析用の試料は、圧延前の素管を用いて、内面のジルコニウム部を切り出して用いた。

### 2) 試験方法

腐食試験はガス蓄積型腐食試験により行うものとし、試験方法については、2.2.1 項で示した方法と同じ方法で実施した。なお、分析項目は以下の通りとした。

- ① 放出水素量（ガスクロマトグラフ法）
- ② 吸収水素量（不活性ガス融解－ガスクロマトグラフ法）

また、被覆管のライナーに使用されているジルコニウムについて、下記の成分について括弧内に示す方法にて分析を行った。なお、分析を行う試験片の n 数は 3 とした。

- ① N, H, O（不活性ガス融解法）
- ② C（燃焼赤外線吸収法）
- ③ Co（ICP-MS 法）
- ④ Cl（イオンクロマトグラフ法）

### 3) 試験条件

本年度試験を開始したジルコニウムのガス蓄積型腐食試験の試験条件および測定項目を表 2.5.2-1 に示す。

表 2.5.2-1 ジルコニウムのガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧

No.	供試材	試験溶液	溶液 pH	試験温度 /°C	雰囲気	期間	備考	浸漬*	分析**
d-1	Zr	純水	—	30	N <sub>2</sub>	3 ヶ月	n2	○	○
d-2	Zr	純水	—	30	N <sub>2</sub>	6 ヶ月	n2	○	
d-3	Zr	純水	—	30	N <sub>2</sub>	12 ヶ月	n2	○	
d-4	Zr	純水	—	30	N <sub>2</sub>	24 ヶ月	n2	○	
d-5	Zr	純水	—	30	N <sub>2</sub>	長期	n2	○	
d-6	Zr	純水	—	50	N <sub>2</sub>	3 ヶ月	n2	○	○
d-7	Zr	純水	—	50	N <sub>2</sub>	6 ヶ月	n2	○	
d-8	Zr	純水	—	50	N <sub>2</sub>	12 ヶ月	n2	○	
d-9	Zr	純水	—	50	N <sub>2</sub>	24 ヶ月	n2	○	
d-10	Zr	純水	—	50	N <sub>2</sub>	長期	n2	○	
d-11	Zr	純水	—	80	N <sub>2</sub>	3 ヶ月	n2	○	○
d-12	Zr	純水	—	80	N <sub>2</sub>	6 ヶ月	n2	○	
d-13	Zr	純水	—	80	N <sub>2</sub>	12 ヶ月	n2	○	
d-14	Zr	純水	—	80	N <sub>2</sub>	24 ヶ月	n2	○	
d-15	Zr	純水	—	80	N <sub>2</sub>	長期	n2	○	



### (3) 結果、考察

#### 1) 浸漬試験

本年度ガス蓄積型試験用のアンプルを作製し、浸漬試験を開始した。作製したアンプルの外観を図 2.5.2-1 に示す。

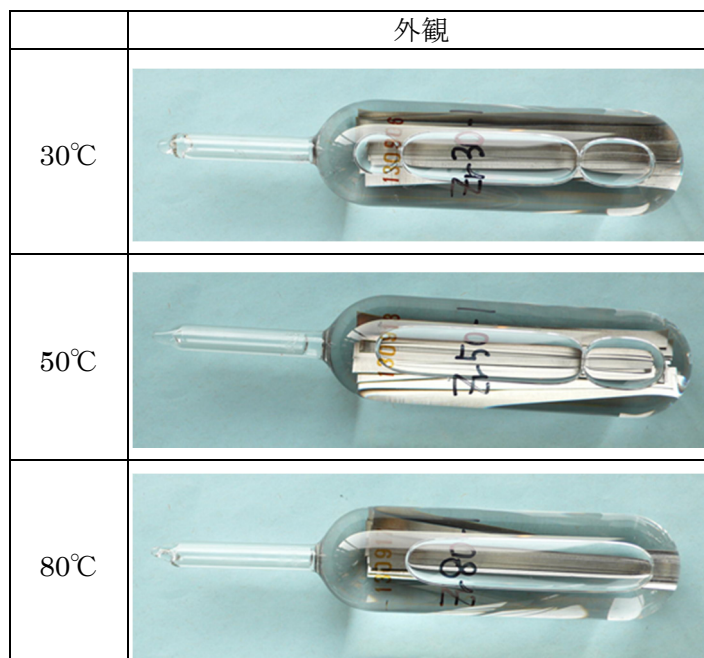
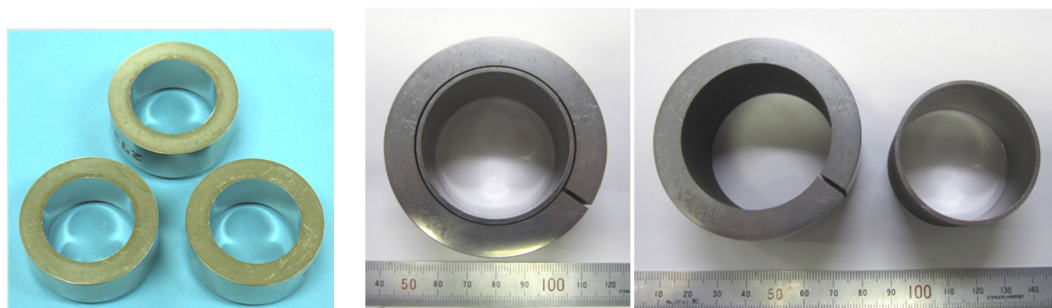


図 2.5.2-1 ガス蓄積型腐食試験前後のジルコニウム試験片の外観（純水）

#### 2) ジルコニウムの成分分析結果

ジルコニウムの成分分析用の試料は圧延前の被覆管内面のジルコニウム部分を放電加工により切断し採取した（図 2.5.2-2 被覆管より採取したジルコニウム試料）。成分分析結果を表 2.5.2-2 被覆管のジルコニウムの成分分析結果に示す。

Co はいずれも 0.1ppm 以下であり、Cl は 0.2~0.6ppm 検出された。N は 10ppm でジルカロイに比べ低かった。



(内面切断前)

(内面切断後)

図 2.5.2-2 被覆管より採取したジルコニウム試料

表 2.5.2-2 被覆管のジルコニウムの成分分析結果

No.	材質	濃度 (mg/L)					
		C	H	N	O	Co	Cl
No.1	Zr	<20	3	10	420	<0.1	0.6
No.2	Zr	<20	3	10	390	<0.1	0.3
No.3	Zr	<20	3	10	410	<0.1	0.2

## 2.6 加速因子の検討（ホット試験による照射影響）

### 2.6.1 目的

ハル・エンドピース中に含まれる C-14 は、TRU 廃棄物の安全評価において重要核種とされている。これら放射化金属からの C-14 放出挙動について、これまで様々な研究が行われてきた[23]。実際の照射済み被覆管の C-14 濃度（インベントリ）や放出率については、商業用加圧水型原子炉（PWR）にて照射された燃料被覆管を用いた研究で示されている[21]。ここで得られた成果が、「TRU 廃棄物処分概念検討書」[2]及び「TRU 廃棄物処分技術検討書」（第 2 次 TRU レポート）[1]において、C-14 インベントリおよび放出率を設定する際の根拠として用いられ、安全評価が実施されたが、この研究での浸漬期間は 11.5 ヶ月と短期間であり、埋設を考慮した長期的な浸出挙動を把握するまでには至っておらず、保守的な設定をせざるを得なかった。また、被覆管以外の材料としてステンレス鋼、Ni 基合金等についても同様の浸出試験が実施されているが、浸漬期間は 11 ヶ月であり、長期的なデータ取得には至っていない[22]。

本検討では平成 17 年度から、体系的なデータ取得および C-14 浸出機構の理解を深めることを目標とし、BWR 照射済み被覆管試料、酸化膜および照射済みステンレス鋼を用いた浸出試験を実施してきた[22]。昨年度までに、平成 22 年度に浸漬を開始した、照射済み被覆管試料（STEP III 燃料）の 6 ヶ月～24 ヶ月の気相および浸出液の分析を行い、放射化金属からの核種浸出挙動に関する知見を蓄積し、水素ガス発生試験で評価されている腐食速度よりも小さい C-14 浸出割合を示した[22]。

平成 25 年度は、平成 19 年度および平成 22 年度に浸漬を開始した BWR 燃料被覆管（STEP I、および STEP III）の浸漬試料について、所定の浸漬期間（約 5.5 年および約 3 年）の各 1 試料（合計 2 試料）の C-14 浸出データを取得した。データ取得では、浸漬液試料中の気相および液相中の C-14 を測定する。液相中 C-14 に関しては混合回収と分別回収の 2 通りを実施した。浸出 C-14 濃度は、平成 24 年度に検討した気相および液相中の回収率[22]を用いることで浸出率を算出することとした。

### 2.6.2 照射済み被覆管を用いた浸出試験

#### (1) 試料

平成19年度から開始（2008年3月浸漬開始）したSTEP I燃料被覆管、平成22年度から開始（2010年12月浸漬開始）したSTEP III燃料被覆管を用いた各1試料を用いた。試料の一覧を表 2.6.2-1、2に示す。STEP I燃料集合体（F3GT3）は燃焼度39.5 GWd/t、5サイクル照射された試料であり、1990年に照射終了した。STEP III燃料集合体（2F1Z3）は燃焼度35.0 GWd/t、3サイクル照射、2000年に照射終了した試料である。STEP I試料では約20 μm、STEP III試料では約2.6 μmの酸化膜が生成しており、これら影響を低減するため浸漬前に研磨によって酸化膜を除去している。

表にはSTEP Iでは平成19年度に、STEP IIIでは平成22年度にそれぞれ取得した燃料被覆管

母材試料の核種濃度も記載した。STEP I試料のγ線放出核種については、測定場所のバックグラウンドが高線量であったため参考値とした。今年度はSTEP I試料として表2.6.2-1中のNo.4、STEP III試料として表2.6.2-2中No.23の試料について分析を実施した。

表 2.6.2-1 STEP I 燃料被覆管母材の浸漬試料一覧

試料 No	燃料タイプ	浸漬被覆管試料	浸漬開始日	開封日	核種濃度 / Bq g <sup>-1</sup>			
					C-14	Sb-125*	Cs-137*	Co-60*
1	BWR 照射済み STEP I 燃料被覆管 母材 浸漬試料	F3GT3-C7 (D469)	2008.3.7	浸漬継続	未測定	未測定	未測定	未測定
2			2008.3.7	浸漬継続				
3		F3GT3-C7 (D474)	2008.3.7	浸漬継続	3.61×10 <sup>4</sup>	2.29×10 <sup>4</sup>	3.03×10 <sup>4</sup>	5.22×10 <sup>3</sup>
4		F3GT3-G8 (C496)	2008.3.7	2013.11.20	2.48×10 <sup>4</sup>	1.24×10 <sup>6</sup>	1.63×10 <sup>6</sup>	2.07×10 <sup>5</sup>
5			2008.3.7	浸漬継続				
6			2008.3.7	浸漬継続				

放射能基準日：2008年3月7日

\*) バックグラウンド高線量のため参考値とした。

表 2.6.2-2 STEP III 燃料被覆管母材の浸漬試料一覧

試料 No	試料名	浸漬被覆管試料	浸漬開始日	開封日	核種濃度 / Bq g <sup>-1</sup>			
					C-14	Sb-125	Cs-137	Co-60
19	BWR 照射済み STEP III 燃料被覆 管母材 浸漬試料	2F1Z3-E2	2010.12.22	2011.6.25	(1.74±0.01) ×10 <sup>4</sup>	(1.04±0.01) ×10 <sup>7</sup>	(4.95±0.03) ×10 <sup>6</sup>	(1.17±0.02) ×10 <sup>6</sup>
20			2010.12.22	2011.9.29				
21			2010.12.22	2011.12.22				
22			2010.12.22	2012.12.13				
23			2010.12.22	2013.11.19				
24			2010.12.22	浸漬継続				

放射能基準日：2010年12月22日

## (2) 分析概要

図2.6.2-1に照射済み燃料被覆管浸漬試料のC-14分析フローを示す。浸漬容器の外容器および内容器の中の気相を回収後、浸漬液の全量を回収した。浸漬容器に付着していると考えられるC-14についても浸漬容器を燃焼・C-14の回収を行い、C-14を定量した。C-14浸出率測定および有機無機比率の把握とともに、気相、液相、浸漬容器におけるC-14量を把握した。

図2.6.2-2にSTEP IおよびSTEP III照射済み燃料被覆管浸漬試料から回収した浸漬液液相試料の外観を示す。

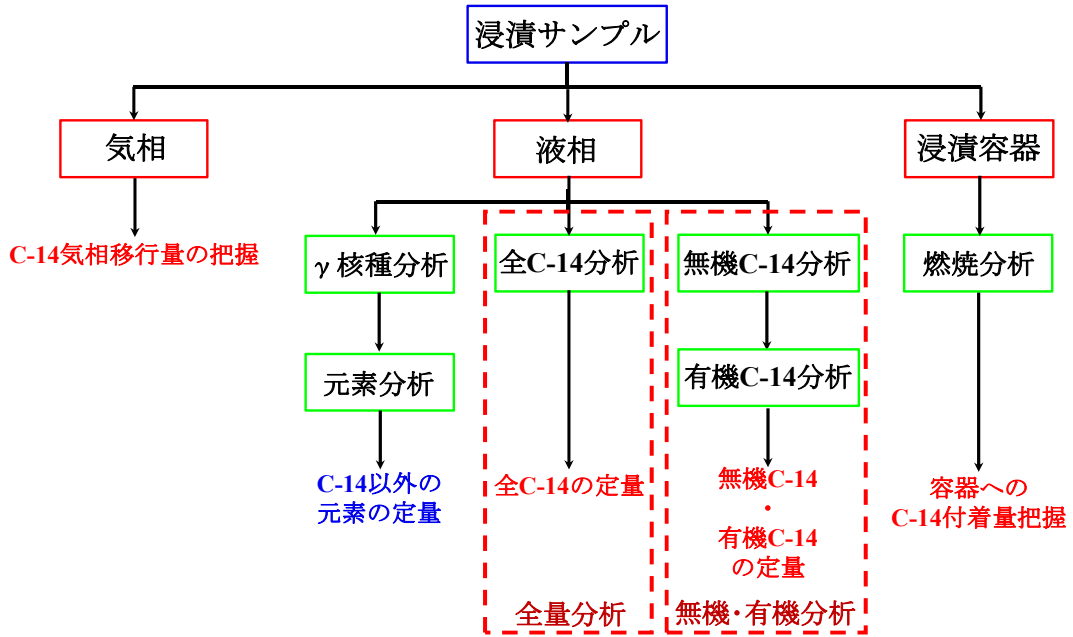


図 2.6.2-1 照射済み燃料被覆管浸漬試料の C-14 分析フロー



a) STEP I 浸漬液      b) STEP III 浸漬液

図 2.6.2-2 回収した照射済み燃料被覆管の浸漬液液相試料の外観

### (3) 分析方法

分析方法については、平成 24 年度の報告書[22]に記載している方法を踏襲しており、以下に概略を示す。気相分析、液相分析の試験条件は表 2.6.2-3 に示したとおりである。

表 2.6.2-3 C-14 分析条件 (気相・液相分析)

		気相分析		液相分析	
		気相回収	気相C-14再回収	全C-14回収	無機/有機分離回収
無機キャリア	化学形態	—	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
	添加量	—	1.0 × 10 <sup>-3</sup> mol (炭素量 1.0 × 10 <sup>-3</sup> mol)		
有機キャリア	化学形態	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	
	添加量	—	—	2.0 × 10 <sup>-5</sup> mol (炭素量 4.0 × 10 <sup>-5</sup> mol)	
ヨウ素キャリア	化学形態	—	—	NaI	
	添加量	—	—	1.0 × 10 <sup>-4</sup> mol	
その他 添加試薬	酸化剤	—	—	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , 9.5 × 10 <sup>-4</sup> mol	
	酸化触媒	—	—	AgNO <sub>3</sub> , 7.7 × 10 <sup>-4</sup> mol	
	酸	—	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 3.1 × 10 <sup>-2</sup> mol		
加熱温度		—	—	最大80°C	最大50°C (無機C-14分析時)
加熱時間		—	—	60min	最大80°C (有機C-14分析時)
通気ガス流量		0.1~0.2 dm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> (0.25% CO <sub>2</sub> - 純空気)		0.5 dm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> (大気)	
回収ライン	酸化炉	Pt + CuO触媒充填 (800°C)	—	Pt + CuO触媒充填 (800°C)	
	コールドトラップ	ドライアイス冷却	—	氷水冷却	
	C-14トラップ	1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH水溶液 (10 cm <sup>3</sup> , 3段)	カーボソープ (7 cm <sup>3</sup> , 3段)		

## 1) 気相の分析方法

図2.6.2-3に気相C-14量の分析手順と装置の概要を示す。図の装置を用い、以下の要領で気相中のC-14を分析した。回収操作は2段階で行い、まずC-14トラップ（NaOH水溶液）でC-14を回収した後、液体シンチレーションカウンター（LSC）出力値の影響を考慮し、カーボソープに再抽出した[22]。

- ① 気相回収装置のグローブバッグ内のガスを吸引し、真空状態とした後、純空気とCO<sub>2</sub>の混合気体（CO<sub>2</sub>濃度：0.25 vol%）を導入した。
- ② 容器を開封し、エアポンプで吸引することでグローブバッグ内の気相をC-14回収ラインに導入し、C-14トラップ（NaOH水溶液10 cm<sup>3</sup>を3段設置）でC-14を回収した。
- ③ 再度、5 dm<sup>3</sup>の混合気体をバッグ内に導入し、C-14の回収操作を3回繰り返した。
- ④ C-14トラップ溶液を全量回収すると共に、C-14トラップ容器を少量のNaOH水溶液（1 mol dm<sup>-3</sup>）で洗浄回収した。
- ⑤ 気相C-14再回収装置の反応容器に純水、pH調整のため1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH水溶液を1 cm<sup>3</sup>程度、無機キャリアとして飽和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を0.5 cm<sup>3</sup>、④の回収液の一部（G<sub>r</sub> / wt% = 60.1）を投入した。
- ⑥ 濃硫酸水溶液を投入することで反応容器内液性を酸性とし、C-14を気相移行させた。
- ⑦ 気相移行したC-14はC-14トラップ（カーボソープ7 cm<sup>3</sup>を3段設置）で捕集した。
- ⑧ 通気時間30 min経過後に各C-14トラップ溶液を少量（～1 cm<sup>3</sup>）のカーボソープで洗浄回収し、重量測定した（W<sub>recover</sub>, g）。
- ⑨ C-14トラップ（カーボソープ）洗浄回収液の一部W<sub>use</sub> g（7 cm<sup>3</sup>, 約6.1 g）を液体シンチレータ（パーマフロー, 8 cm<sup>3</sup>）と混合し、LSC（Perkinelmer社製、Tri-Carb3100R、高感度<sup>3</sup>H-<sup>14</sup>C dual mode）で測定した。（b<sub>gas</sub>, Bq）
- ⑩ LSC測定サンプル（カクテル）は、Ge半導体検出器でガンマ線測定を行い、妨害核種の影響を確認した。
- ⑪ サンプルの一部をLSC測定しているため、分析操作における収率補正を行う前の気相中C-14量を以下の式で補正して算出した。

$$B'_{gas} = b_{gas} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{100}{G_r} \quad (\text{式2.6.2-1})$$

B'<sub>gas</sub> : 収率補正を行う前の気相中C-14量 (Bq)

b<sub>gas</sub> : 気相分析におけるLSC測定結果 (Bq)

W<sub>recover</sub> : C-14トラップ洗浄回収液（カーボソープ）の重量 (g)

W<sub>use</sub> : LSCカクテルに供した洗浄回収液（カーボソープ）の重量 (g)

G<sub>r</sub> : C-14トラップ（NaOH水溶液）から再回収装置（反応容器）への分取率  
(60.1wt%)

なお、気相回収後に浸漬試料を取り出し、容器を再度密閉して液相の分析まで保管した。

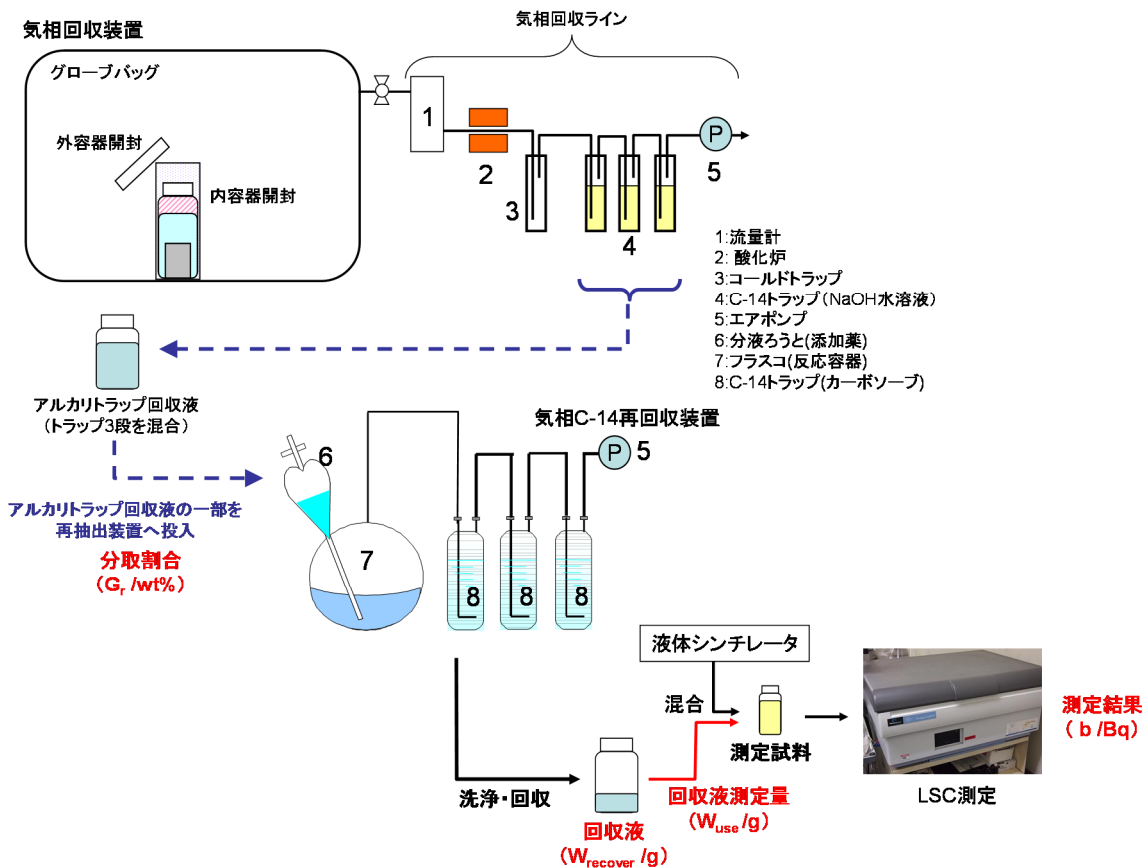


図 2.6.2-3 気相 C-14 量の分析手順と装置の概要

## 2) 液相の分析方法

図2.6.2-4に浸漬液中のC-14分析手順と装置の概要を示す。

浸漬液全量約20 cm<sup>3</sup> (V<sub>total</sub>) のうち、2 cm<sup>3</sup>はγ線放出核種の測定 (CANBERRA社製 Ge半導体検出器、GC3519S-7500RDC/S、DSA1000デジタルスペクトルアナライザ)、および非放射性元素濃度の分析 (ICP-MS : SIIナノテクノロジー社製、SPQ9200) に供した。非放射性の対象元素は被覆管材料 (Zry-2) の主成分であるZr、添加元素であるSn、Cr、Niとした。

残りの溶液は以下の要領でC-14分析に供した。供試量 (V<sub>use</sub>) は、全C-14回収法では4 cm<sup>3</sup>、無機/有機C-14分離回収法では10 cm<sup>3</sup>とした。試験条件は表2.6.2-3に示したとおりである。

液相中の全C-14回収法によるC-14分析は以下の手順とした。

- ① 浸漬液の pH を事前に測定した。
- ② 反応容器に純水、各キャリア、浸漬液を投入した。
- ③ 反応容器に酸化剤・触媒を加え、硫酸で液性を酸性とし、反応容器を加熱 (80℃、60分) することで、有機 C-14 を湿式酸化分解した。
- ④ 無機 C-14 および分解された有機 C-14 は酸化炉およびコールドトラップを通過させ、C-14 トラップ(カーボソープ 7 cm<sup>3</sup>を3段設置)で捕集した。



- ⑤ カーボソープ 1 段目（全量フラクション）を回収し、LSC で測定した。（ $b_{total}$  (Bq)）
- ⑥ サンプルの一部を LSC 測定しているため、分析操作における収率補正を行う前の液相中 C-14 量を以下の式で補正して算出した。

$$B'_{total} = b_{total} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{V_{total}}{V_{use}} \quad (\text{式 2.6.2-2})$$

$B'_{total}$  : 収率補正を行う前の液相中全C-14量 (Bq)

$b_{total}$  : 液相全 C-14 分析における LSC 測定結果 (Bq)

$W_{recover}$  : C-14 トラップ洗浄回収液（カーボソープ）の重量 (g)

$W_{use}$  : LSC カクテルに供した洗浄回収液（カーボソープ）の重量 (g)

$V_{total}$  : 浸漬液量 (20 cm<sup>3</sup>)

$V_{use}$  : 全 C-14 分析に供した浸漬液量 (4 cm<sup>3</sup>)

液相中の無機／有機C-14分離回収法によるC-14分析は以下の手順とした。

- ① 反応容器に純水、各キャリア、浸漬液を加入した。
- ② 反応溶液に硫酸を添加し酸性とし、30 分バブリングすることで、C-14 トラップ(カーボソープ 7 cm<sup>3</sup>を 3 段設置)に無機 C-14 を回収した。
- ③ カーボソープ 1 段目（無機フラクション）を回収し、LSC で測定した。（ $b_{inorg}$ , Bq）
- ④ 有機 C-14 を回収するための C-14 トラップ(カーボソープ 7 cm<sup>3</sup>)を 3 段設置した。
- ⑤ 酸化剤・触媒を加え、硫酸で液性を酸性とし、反応容器を加熱（80℃、60 分）することで、有機 C-14 を湿式酸化分解し、同様にカーボソープに回収した。
- ⑥ カーボソープ 1 段目（有機フラクション）を回収し、LSC で測定した。（ $b_{org}$ , Bq）
- ⑦ 分析操作における収率補正を行う前の液相中無機 C-14 量 ( $B_{inorg}$ , Bq) および有機 C-14 量 ( $B_{org}$ , Bq) を、式 2.6.2-3 および式 2.6.2-4 によりそれぞれ算出した。

$$B'_{inorg} = b_{inorg} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{V_{total}}{V_{use}} \quad (\text{式 2.6.2-3})$$

$$B'_{org} = b_{org} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{V_{total}}{V_{use}} \quad (\text{式 2.6.2-4})$$

$B'_{inorg}$ ,  $B'_{org}$  : 収率補正を行う前の液相中無機・有機C-14量 (Bq)

$b_{inorg}$ ,  $b_{org}$  : 液相無機・有機 C-14 分離分析における無機・有機 LSC 測定結果 (Bq)

$W_{recover}$  : アルカリトラップ洗浄回収液（カーボソープ）の重量 (g)

$W_{use}$  : LSC カクテルに供した洗浄回収液（カーボソープ）の重量 (g)

$V_{total}$  : 浸漬液量 (20 cm<sup>3</sup>)

$V_{use}$  : 無機／有機 C-14 分離分析に供した浸漬液量 (10 cm<sup>3</sup>)

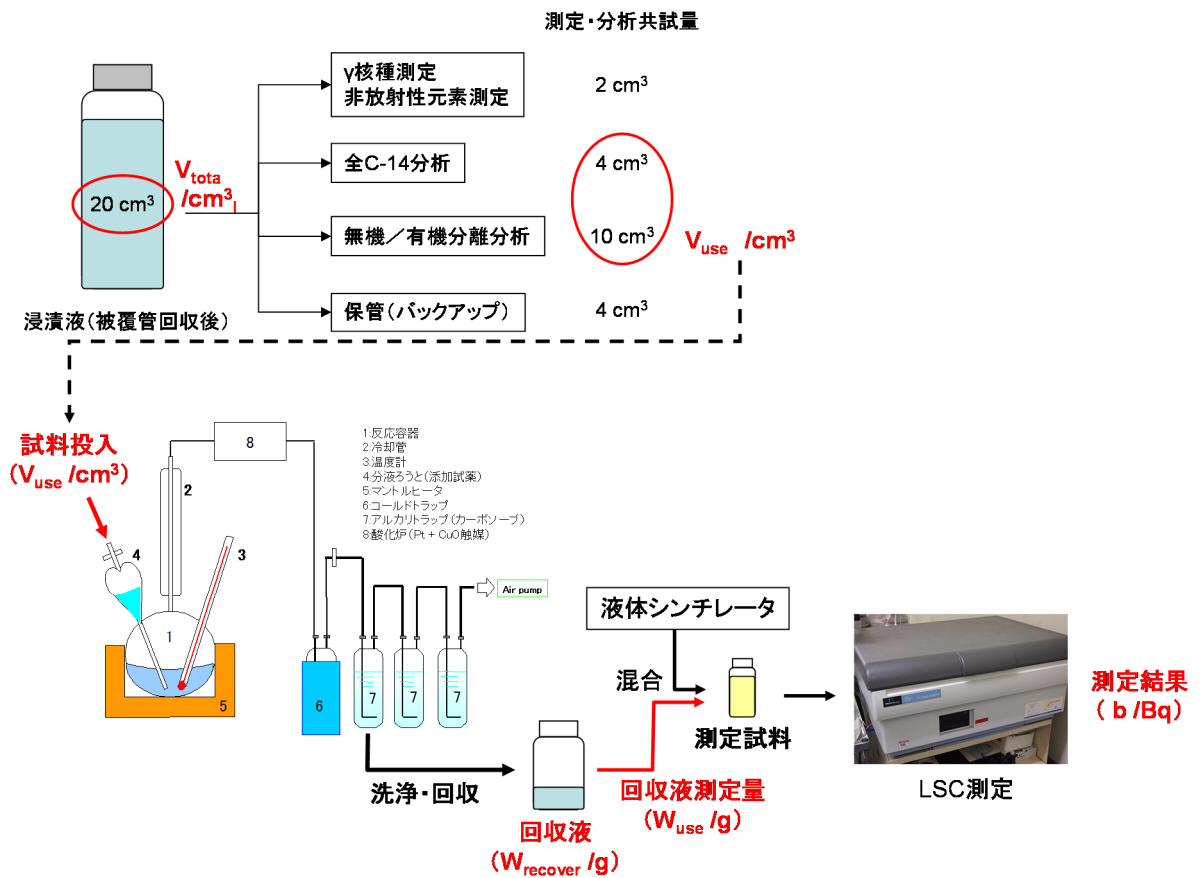


図 2.6.2-4 浸漬液中の C-14 分析手順と装置の概要

### 3) 浸漬容器に付着した C-14 の分析方法

浸漬試験で使用された内容器に残留する C-14 を分析するため、回収した浸漬内容器に対し、燃焼法による分析を行った。図 2.6.2-5 に浸漬容器に付着した C-14 分析手順と装置の概要を示す。分析操作は気相、液相と同様に平成 24 年度に実施した条件、手順、試験装置 [22] を踏襲した。また、分析操作における収率補正を行う前の容器付着 C-14 量 ( $B_{sorb}$  (Bq)) を式 2.6.2-5 により算出した。

$$B'_{sorb} = b_{sorb} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \quad (\text{式 2.6.2-5})$$

$B'_{sorb}$  : 収率補正を行う前の容器付着 C-14 量 (Bq)

$b_{sorb}$  : 浸漬容器付着 C-14 分析における LSC 測定結果 (Bq)

$W_{recover}$  : アルカリトラップ洗浄回収液 (カーボソープ) の重量 (g)

$W_{use}$  : LSC カクテルに供した洗浄回収液 (カーボソープ) の重量 (g)

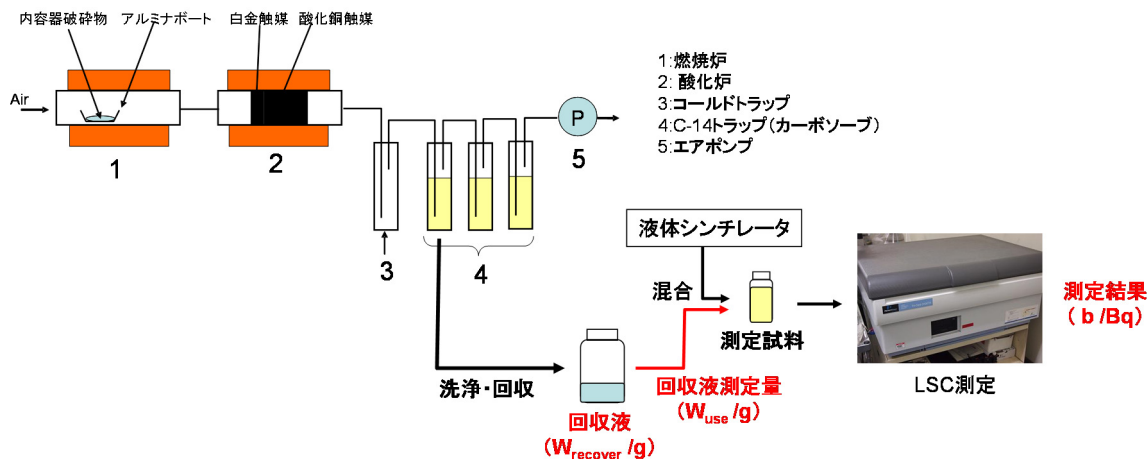


図 2.6.2-5 浸漬容器に付着した C-14 分析手順と装置の概要

#### (4) C-14 浸出割合の算定

##### 1) 気相 C-14 量および容器付着 C-14 量の収率補正

(3)で得られた C-14 量に対し、分析操作における収率を補正する必要がある。それぞれの分析操作における収率  $r$  については、平成 24 年度の検討[22]を踏まえ、気相の収率は 87.2%、容器付着の収率は 100%とし ( $r_{\text{gas}}=0.872$ ,  $r_{\text{sorb}}=1$ )、式 2.6.2-6, 7 によって気相 C-14 量および容器付着 C-14 量を補正した。

$$B_{\text{gas}} = \frac{B'_{\text{gas}}}{r_{\text{gas}}} \quad (\text{式 2.6.2-6})$$

$$B_{\text{sorb}} = \frac{B'_{\text{sorb}}}{r_{\text{sorb}}} \quad (\text{式 2.6.2-7})$$

$B_{\text{gas}}$  : 収率補正した気相 C-14 量 (Bq)

$B_{\text{sorb}}$  : 収率補正した容器付着 C-14 量 (Bq)

##### 2) 液相 C-14 量の収率補正

液相 C-14 量については平成 24 年度の検討を踏まえ、以下の通り収率補正を行った。

液相に含まれる全 C-14 量、無機 C-14 量および有機 C-14 量の補正後の真値をそれぞれ以下のとおりとする。

$B_{\text{total}}$  : 収率で補正した全 C-14 量 (Bq)

$B_{\text{inorg}}$  : 収率で補正した無機 C-14 量 (Bq)

$B_{\text{org}}$  : 収率で補正した有機 C-14 量 (Bq)

液相中の全 C-14 分析で得た全量フラクション中の C-14 量、無機/有機 C-14 分離分析で得た無機/有機フラクション中の C-14 量をそれぞれ以下のとおりとする。

$x_z$  : 全量フラクション中の無機 C-14 量 (Bq)

- $y_z$  : 全量フラクシオン中の有機 C-14 量 (Bq)
- $x_x$  : 無機フラクシオン中の無機 C-14 量 (Bq)
- $y_x$  : 無機フラクシオン中の有機 C-14 量 (Bq)
- $x_y$  : 有機フラクシオン中の無機 C-14 量 (Bq)
- $y_y$  : 有機フラクシオン中の有機 C-14 量 (Bq)

以上を整理した図を図 2.6.2-6 に示す。

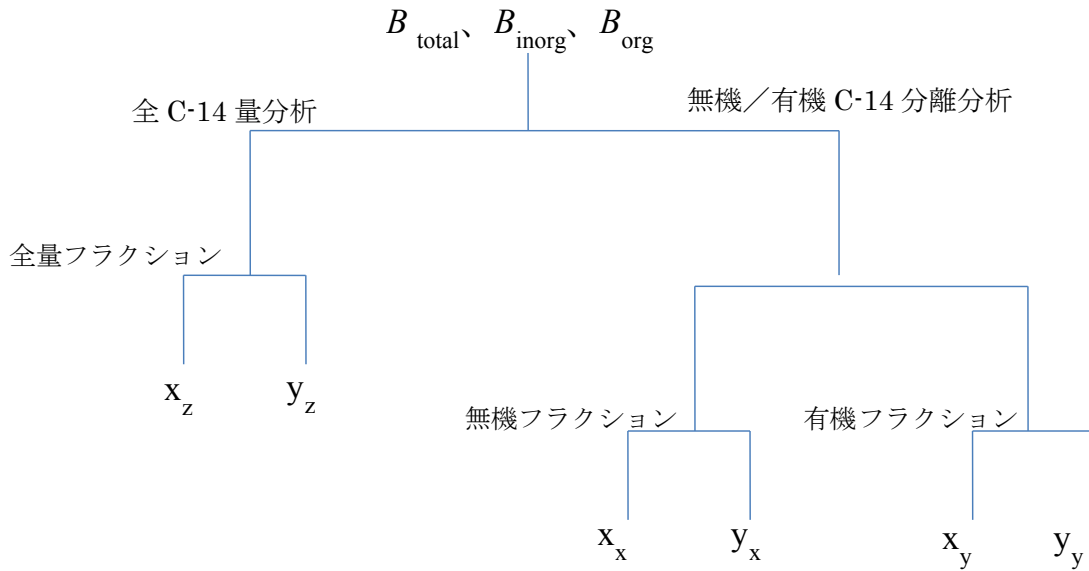


図 2.6.2-1 液相 C-14 量の各フラクシオンへの分布

上記の各フラクシオンにおける収率  $r$  は、平成 24 年度検討の結果、以下のとおりとする。

- $r_{zx}$  : 全量フラクシオンへの無機 C-14 の収率 (98.4%)
- $r_{zy}$  : 全量フラクシオンへの有機 C-14 の収率 (93.2%)
- $r_{xx}$  : 無機フラクシオンへの無機 C-14 の収率 (98.1%)
- $r_{xy}$  : 無機フラクシオンへの有機 C-14 の収率 (0.5%)
- $r_{yx}$  : 有機フラクシオンへの無機 C-14 の収率 (2.6%)
- $r_{yy}$  : 有機フラクシオンへの有機 C-14 の収率 (93.3%)

a. 液相 C-14 量 (全 C-14 分析) の収率補正

全 C-14 量分析における収率補正した全 C-14 量  $B_{total}$  は、式 2.6.2-2 で求めた  $B'_{total}$  から、以下により導出する。このとき、全量フラクシオンの収率  $r_{total}$  は式 2.6.2-9 で求める。

$$B_{total} = \frac{B'_{total}}{r_{total}} \quad (\text{式 2.6.2-8})$$

$$r_{total} = \frac{x_z + y_z}{B_{inorg} + B_{org}} = \frac{B_{inorg} \cdot r_{zx} + B_{org} \cdot r_{zy}}{B_{inorg} + B_{org}} \quad (\text{式 2.6.2-9})$$

ここで、 $B_{inorg}$  と  $B_{org}$  は次の無機／有機分離分析の収率補正から求める。

b. 液相 C-14 量（無機／有機 C-14 分離分析）の収率補正

無機／有機 C-14 分離分析における収率補正した C-14 量  $B_{inorg}$  および  $B_{org}$  は、式 2.6.2-3 および式 2.6.2-4 で求めた  $B'_{inorg}$  および  $B'_{org}$  から、以下のとおり導出する。

無機フラクションには、無機 C-14 の大部分と、有機 C-14 の一部分が混入する。

$$\begin{aligned} B'_{inorg} &= x_x + y_x \\ &= r_{xX} \cdot B_{inorg} + r_{xY} \cdot B_{org} \end{aligned} \quad (\text{式 2.6.2-10})$$

同様に、有機フラクションには、無機 C-14 の一部分と、有機 C-14 の大部分が混入する。

$$\begin{aligned} B'_{org} &= x_y + y_y \\ &= r_{yX} \cdot B_{inorg} + r_{yY} \cdot B_{org} \end{aligned} \quad (\text{式 2.6.2-11})$$

したがって、

$$B_{inorg} = \frac{B'_{inorg} \cdot r_{yY} - B'_{org} \cdot r_{xY}}{r_{xX} \cdot r_{yY} - r_{xY} \cdot r_{yX}} \quad (\text{式 2.6.2-12})$$

$$B_{org} = \frac{B'_{inorg} \cdot r_{yX} - B'_{org} \cdot r_{xX}}{r_{xY} \cdot r_{yX} - r_{xX} \cdot r_{yY}} \quad (\text{式 2.6.2-13})$$

### 3) C-14 浸出割合の算定

液相中の C-14 量を  $B_{liquid}$  とすると、C-14 浸出割合  $R$  ( $Bq/Bq$ ) は、収率補正した気相中の C-14 量、液相中の C-14 量および容器付着 C-14 量から、式 2.6.2-14 を用いて算定できる。

$$R = \frac{B_{gas} + B_{liquid} + B_{sorb}}{B_{inventory}} \quad (\text{式 2.6.2-14})$$

$R$  : C-14 浸出割合 ( $Bq / Bq$ )

$B_{inventory}$  : 浸漬試料に含まれる C-14 量 ( $Bq$ )

本年度実施のSTEPⅢ3年浸漬試料およびSTEPⅠ5.5年浸漬試料において、浸漬容器に付着したC-14が測定値として観測されたが、 $\beta$ 線スペクトルからほとんどがトリチウム由来の

ものであると判断され、C-14量として全体の浸出量へ影響がないことから、浸出割合の算定には含めないこととした。

### 2.6.3 分析結果

収率補正した気相、液相および容器付着のC-14分析結果とそれらを用いて算定した浸出割合を過年度分も含めて表2.6.3-1に示す。また液相中 $\gamma$ 線放出核種量の測定結果、非放射性元素量の測定結果を過年度分も含めて表2.6.3-2にそれぞれ示す。

表 2.6.3-1 C-14 分析結果および浸出割合

試料	試料 No.	浸漬期間/年	インベントリ	C-14分析値/Bq						浸出割合			
				気相	液相			浸漬容器	全量分析の合計	分離分析の合計	全量分析の合計	分離分析の合計	
					全量分析	無機/有機分離分析							
記号			$B_{\text{inventory}}$	$B_{\text{gas}}$	$B_{\text{total}}$	$B_{\text{inorg}}$	$B_{\text{org}}$	$B_{\text{sorb}}$	$B_{\text{gas}} + B_{\text{total}} + B_{\text{gas}}$	$B_{\text{gas}} + B_{\text{inorg}} + B_{\text{org}} + B_{\text{sorb}}$	$R$	$R$	
STEP III	No.19	0.50	$1.02 \times 10^5$	$1.62 \times 10^{-1}$	$2.06 \times 10^{-1}$	$5.15 \times 10^{-2}$	$8.27 \times 10^{-2}$	$< 1.24 \times 10^{-2}$	$3.68 \times 10^{-1}$	$2.97 \times 10^{-1}$	$3.60 \times 10^{-6}$	$2.90 \times 10^{-6}$	
	No.20	0.75	$1.01 \times 10^5$	$1.76 \times 10^{-1}$	$1.91 \times 10^{-1}$	$5.51 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-1}$	$< 1.62 \times 10^{-2}$	$3.68 \times 10^{-1}$	$3.33 \times 10^{-1}$	$3.64 \times 10^{-6}$	$3.30 \times 10^{-6}$	
	No.21	1.0	$1.02 \times 10^5$	$< 3.08 \times 10^{-2}$	$1.40 \times 10^{-1}$	$9.30 \times 10^{-2}$	$3.48 \times 10^{-2}$	$< 8.24 \times 10^{-3}$	$1.40 \times 10^{-1}$	$1.28 \times 10^{-1}$	$1.38 \times 10^{-6}$	$1.26 \times 10^{-6}$	
	No.22	2.0	$1.01 \times 10^5$	$< 1.62 \times 10^{-2}$	$2.49 \times 10^0$	$1.32 \times 10^{-1}$	$6.18 \times 10^{-1}$	$< 1.27 \times 10^{-2}$	$2.49 \times 10^0$	$7.49 \times 10^{-1}$	$2.48 \times 10^{-5}$	$7.44 \times 10^{-6}$	
	No.22	2.0	$1.01 \times 10^5$	$< 1.62 \times 10^{-2}$	$3.63 \times 10^0$	$1.32 \times 10^{-1}$	$5.67 \times 10^{-1}$	$< 1.27 \times 10^{-2}$	$3.63 \times 10^0$	$6.99 \times 10^{-1}$	$3.60 \times 10^{-5}$	$6.93 \times 10^{-6}$	
	No.23	3.0	$1.02 \times 10^5$	$6.54 \times 10^{-2}$	$1.26 \times 10^0$	$3.03 \times 10^{-1}$	$7.19 \times 10^{-1}$	$2.61 \times 10^{-2}$	$1.35 \times 10^0$	$1.11 \times 10^0$	$1.33 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-5}$	
STEP I	No.4	5.5	$1.92 \times 10^5$	$5.11 \times 10^{-2}$	$1.61 \times 10^0$	$3.32 \times 10^{-1}$	$7.37 \times 10^{-1}$	$2.68 \times 10^{-2}$	$1.69 \times 10^0$	$1.15 \times 10^0$	$8.80 \times 10^{-6}$	$5.97 \times 10^{-6}$	

※浸漬容器付着のC-14が測定値として観測されたが、β線スペクトルからほとんどがトリチウム由来のものと判断できることから、浸出割合の算定には含めないこととした。

表 2.6.3-2 浸漬液に含まれる  $\gamma$  線放出核種量および非放射性元素量

試料	試料 No	浸漬期間 / 年	$\gamma$ 線放出核種量 / Bq			非放射性元素量 / mol			
			Sb-125	Co-60	Cs-137	Zr	Sn	Cr	Ni
STEP III 母材試料	19	0.5	31.0±1.8	2.1±0.4	145.4±1.8	6.2×10 <sup>-10</sup>	5.5×10 <sup>-11</sup>	2.2×10 <sup>-10</sup>	1.5×10 <sup>-10</sup>
	20	0.75	29.1±3.0	19.7±1.6	65.8±2.3	6.4×10 <sup>-10</sup>	5.0×10 <sup>-11</sup>	6.0×10 <sup>-10</sup>	2.1×10 <sup>-10</sup>
	21	1.0	50.6±1.5	16.3±0.5	736.8±2.7	9.6×10 <sup>-10</sup>	1.2×10 <sup>-10</sup>	3.1×10 <sup>-10</sup>	2.6×10 <sup>-10</sup>
	22	2.0	9.3±0.2	7.2±0.1	293.2±0.5	6.2×10 <sup>-10</sup>	1.5×10 <sup>-11</sup>	4.5×10 <sup>-10</sup>	6.2×10 <sup>-10</sup>
	23	3.0	45.1±1.5	142.4±1.3	504.3±1.6	5.1×10 <sup>-9</sup>	1.7×10 <sup>-10</sup>	2.7×10 <sup>-9</sup>	2.2×10 <sup>-9</sup>
STEP I 母材試料	4	5.5	19.8±3.3	39.4±0.8	1245.3±2.5	2.6×10 <sup>-8</sup>	1.6×10 <sup>-9</sup>	1.0×10 <sup>-9</sup>	6.2×10 <sup>-10</sup>

STEP III試料の放射能基準日：2010年12月22日、STEP I試料の放射能基準日：2008年3月7日

表2.6.3-1に示した浸出割合Rの経時変化を図2.6.3-1に示す。

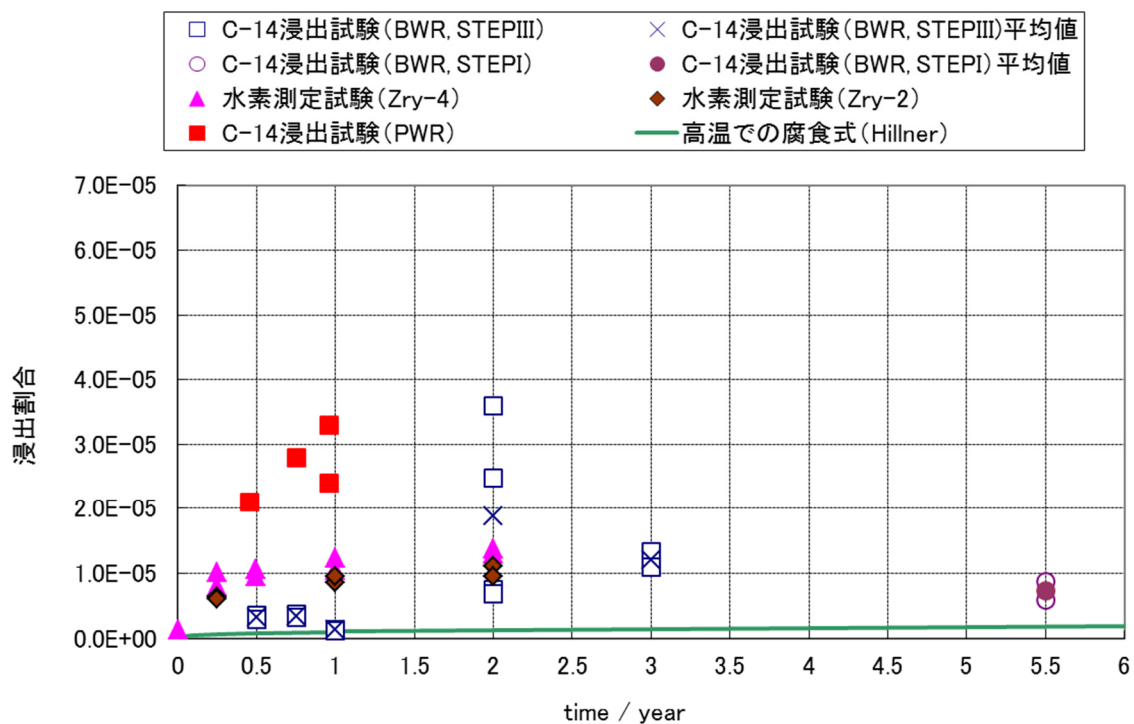


図 2.6.3-1 C-14 浸出割合の経時変化



表2.6.3-2より $\gamma$ 線核種の浸出割合を表2.6.3-3に、非放射性元素の浸出割合を表2.6.3-4にそれぞれ示す。

表 2.6.3-3 浸漬液に含まれる $\gamma$ 線放出核種の浸出割合

試料	試料No.	浸漬期間／年	浸出割合		
			Sb-125	Co-60	Cs-137
STEP III	No.19	0.50	$5.08 \times 10^{-7}$	$3.08 \times 10^{-7}$	$4.99 \times 10^{-6}$
	No.20	0.75	$4.81 \times 10^{-7}$	$2.90 \times 10^{-6}$	$2.29 \times 10^{-6}$
	No.21	1.0	$8.33 \times 10^{-7}$	$2.38 \times 10^{-6}$	$2.55 \times 10^{-5}$
	No.22	2.0	$1.54 \times 10^{-7}$	$1.06 \times 10^{-6}$	$1.02 \times 10^{-5}$
	No.23	3.0	$7.41 \times 10^{-7}$	$2.08 \times 10^{-5}$	$1.74 \times 10^{-5}$
STEP I	No.4	5.5	$2.06 \times 10^{-6}$	$2.45 \times 10^{-5}$	$9.84 \times 10^{-5}$

表 2.6.3-4 浸漬液に含まれる非放射性元素の浸出割合

試料	試料No.	浸漬期間／年	浸出割合			
			Zr	Sn	Cr	Ni
STEP III	No.19	0.50	$9.82 \times 10^{-9}$	$8.45 \times 10^{-8}$	$1.93 \times 10^{-6}$	$2.17 \times 10^{-6}$
	No.20	0.75	$1.02 \times 10^{-8}$	$7.75 \times 10^{-8}$	$5.38 \times 10^{-6}$	$3.09 \times 10^{-6}$
	No.21	1.0	$1.53 \times 10^{-8}$	$1.81 \times 10^{-7}$	$2.80 \times 10^{-6}$	$3.78 \times 10^{-6}$
	No.22	2.0	$9.97 \times 10^{-9}$	$2.27 \times 10^{-8}$	$3.99 \times 10^{-6}$	$8.96 \times 10^{-6}$
	No.23	3.0	$8.12 \times 10^{-8}$	$2.64 \times 10^{-7}$	$2.43 \times 10^{-5}$	$3.11 \times 10^{-5}$
STEP I	No.4	5.5	$3.07 \times 10^{-7}$	$1.88 \times 10^{-6}$	$7.04 \times 10^{-6}$	$6.73 \times 10^{-6}$

表2.6.3-3に示した $\gamma$ 線核種の浸出割合の経時変化を図2.6.3-2、表2.6.3-4に示した非放射性元素の経時変化を図2.6.3-3にそれぞれ示す。

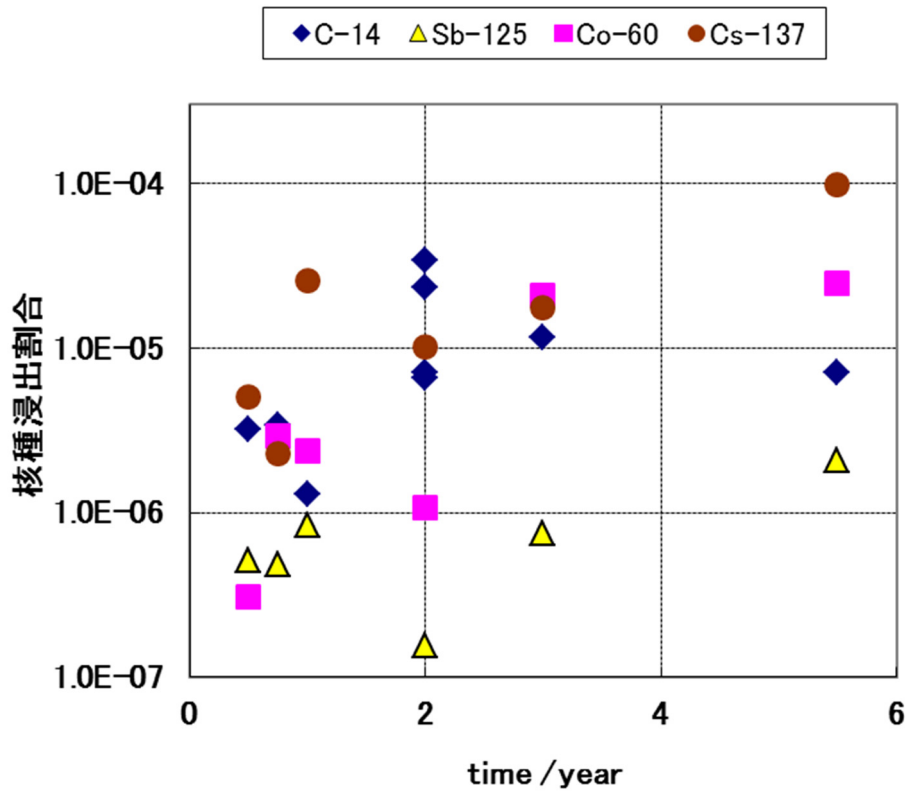


図 2.6.3-2  $\gamma$ 線核種の浸出割合の経時変化

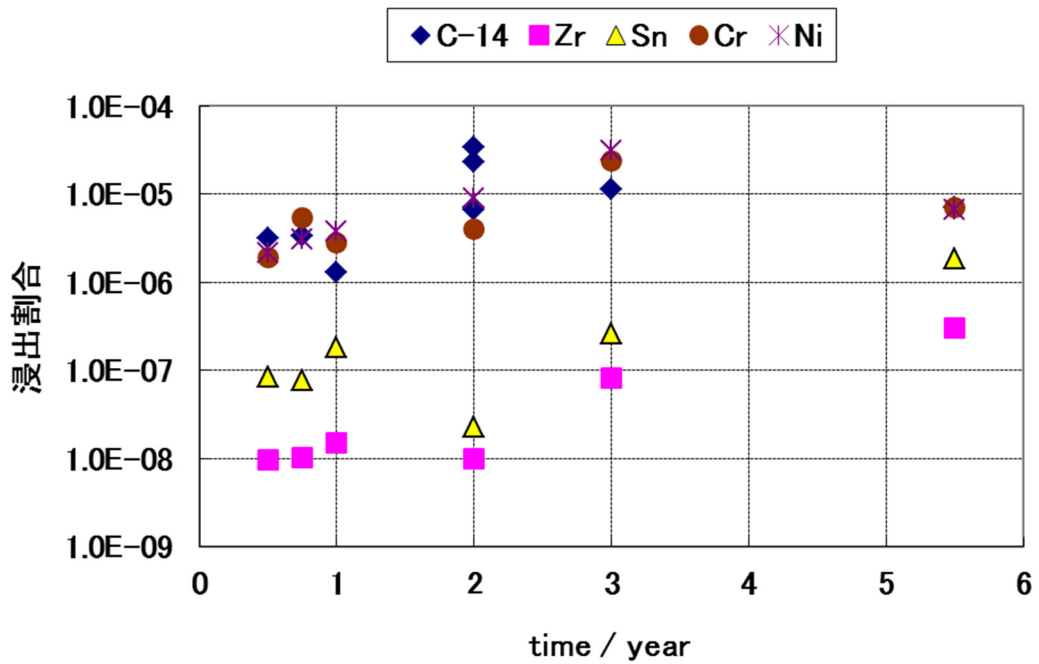


図 2.6.3-3 非放射性元素の浸出割合の経時変化

#### 2.6.4 まとめ

STEP I 燃料被覆管および STEP III 燃料被覆管浸漬液をそれぞれ浸漬 5.5 年、3 年でサンプリング、放出された核種の分析を実施した。

STEP III 試料では、ばらつきは確認されるものの浸漬期間に伴い、徐々に C-14 浸出量は増加傾向にあることが示された。STEP III 試料と STEP I 試料間での浸出挙動の差異は小さいと考えられた。水素測定試験との比較から BWR 被覆管試料では、照射により耐腐食性が向上した可能性が考えられた。

その他核種の分析も実施し、ガンマ線放出核種 (Sb-125, Co-60, Cs-137) が浸漬期間とともに浸出量が増加傾向にあることを確認した。非放射性元素の浸出割合は 3 年、5.5 年でほぼ横ばいの傾向にあった。

C-14 化学形態については、浸漬 1 年未満および 3 年以降で気相に C-14 が検出され、浸漬 5.5 年までの試料のすべてで無機形態・有機形態が検出された。液相中 C-14 形態は浸漬 1 年のデータを除いて有機形態が優勢であった。

## 2.7 加速因子の検討（水素化物）

### 2.7.1 ジルカロイの腐食に与える水素化物の影響の検討

#### (1) 緒論

本試験の目的は、軽水素ガスまたは水に極微量含ませた放射性の水素同位体トリチウムの検出し易さを活かし（トリチウムトレーサー技術の利用）、ジルカロイの腐食および水素吸収挙動に及ぼす水素（水素化物）の影響を調べようとするものである。具体的には、既知量のトリチウムを含ませた水中でジルカロイの腐食試験を実施し、ジルカロイの酸化反応により発生するガス状水素（トリチウム）およびジルカロイ中に取り込まれるトリチウムを定量するものである。この際、試料として軽水素によって水素化させたジルカロイを用いた場合でも、測定対象は腐食により発生したトリチウムであるのでその定量に問題が生じない。

昨年度には、ジルカロイの約 1000 日間に及ぶ長期間トリチウム水中腐食実験を終了し、トリチウムを用いた水素分析手法を確立し、ジルカロイの腐食に伴って発生した気体状水素およびジルカロイに吸収された水素およびトリチウムの定量に成功した[22]。

本年度は、腐食開始初期から中長期において、ジルカロイの腐食速度がどのように変化するのか、またジルカロイ中の水素（水素化物）が腐食速度にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするためのトリチウム水中ジルカロイ腐食試験を開始した。

#### (2) 試験

試料として、薄板状（0.1 mm 厚さ）のジルカロイ-4 を（以下、標準材と称する）、また、標準材を下記の手順によって水素化したもの（以下、水素化材）を用いた。水素化は、窒素ガスにより脱気した 0.3 N NaOH 水溶液中で標準材を陰極とし、室温にて陰極電解注入法によって実施した。陰極電解の電流密度は 2 A/dm<sup>2</sup>、電解時間は 24 時間とした。水素化後、試料中の水素分布を均一化するために、430 °Cにて 26 時間、アルゴンガス雰囲気中で焼鈍を行い、その後、室温まで空冷した。

昨年度までに実施した腐食試験と同様に、標準材および水素化材の 2 水準の試料を窒素ガス雰囲気で封じたガラスアンプル内でトリチウム水中に浸漬し、腐食実験を開始した[22]。

表 2.7.1-1 測定項目に測定項目およびその内容を示す。各項目の測定方法は既に昨年度に報告済みであるが、以下に簡単に述べる。腐食試験中に、試料の腐食により水素とトリチウムが発生し、一部は気体状の水素（H<sub>2</sub>）およびトリチウム（HT または T<sub>2</sub>）としてアンプル内の気相中に蓄積するとともに、一部は試料中に取り込まれる。気相中に蓄積した気体状水素量およびトリチウム量をガスクロマトグラフ法と酸化法により定量するとともに、試料をフッ硝酸溶液中に溶解し、このフッ硝酸溶液中のトリチウム量を液体シンチレーション装置で測定することにより、試料中に取り込まれたトリチウム量を定量する。

表 2.7.1-1 測定項目

項目	内容
腐食により発生した気体状水素量	ガラスアンプル中の気相中に蓄積した気体状水素をガスクロマトグラフ法により定量する。
腐食により発生した気体状トリチウム量	ガスクロマトグラフ法による分析後に排気される気体状水素（トリチウム）を CuO により酸化し、水の状態にして捕集し、液体シンチレーション計測装置により水中のトリチウム濃度を測定することにより、気体状トリチウム量を定量する。
ジルカロイ中のトリチウム濃度（分布）および総トリチウム吸収量	ジルカロイ表面から深さ方向へのトリチウム濃度分布をエッチング法により定量し、最終的にすべて溶解することによりジルカロイへの総トリチウム取り込み量を定量する。

図 2.7.1-1 (a)気体状水素（トリチウム）発生量定量装置の概念図および(b)写真に気体状水素（トリチウム）定量装置の概略図(a)および、その写真(b)を示す。装置は、ガラスアンプル開封系、水素分析系、トリチウム分析系により構成されている。ガラスアンプルを開封した後、アンプル内の気相を一定量採取し、これをガスクロマトグラフに導き、水素量を測定することにより、腐食により発生した気体状水素量を定量する。ガスクロマトグラフでは、水素化材から発生した軽水素とトリチウムとを区別できないので、ガスクロマトグラフ装置で分析後に気体状水素（トリチウム）をトリチウム分析系に導き、すべて酸化銅（CuO）により酸化し、水（H<sub>2</sub>O および HTO）の化学形態とし、水バブラーにより純水中に捕集する。この純水を一定量採取し、トリチウム量を液体シンチレーション計測（LSC）装置により測定することにより、腐食により発生した気体状トリチウム量を定量することができる。

気体状水素およびトリチウム量を測定後、試料をアンプルから取り出し、純水中に浸漬し、試料表面（酸化膜）に残存するトリチウムをできるだけ除去する。この後、試料をフッ硝酸により所定の時間エッチングし、試料表面から深さ方向に削り、フッ硝酸中のトリチウム濃度を LSC 装置によって測定する（エッチング法）。これにより、試料表面から深さ方向のトリチウム濃度分布を求めることができる。最終的には試料を全てフッ硝酸中に溶解し、フッ硝酸中のトリチウム濃度を LSC 装置によって測定することにより、ジルカロイへの総トリチウム取り込み量を定量する。

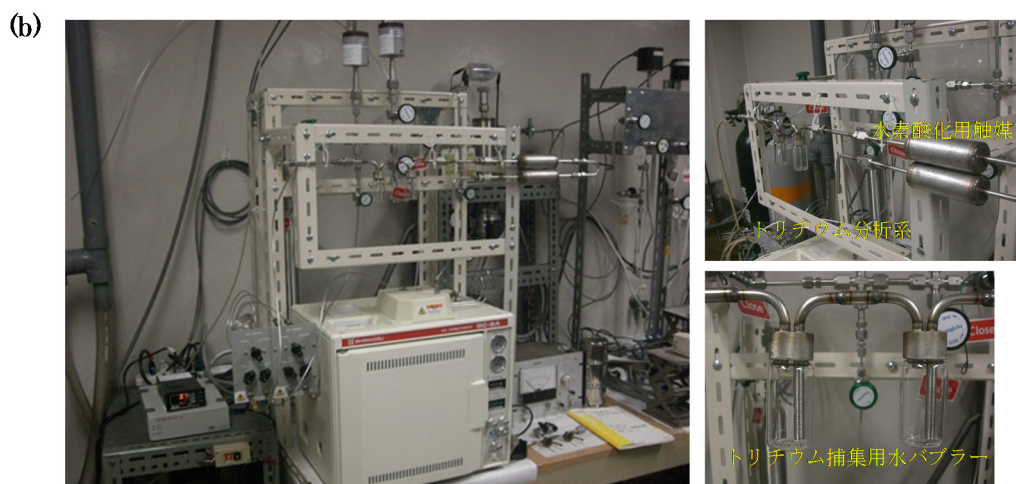
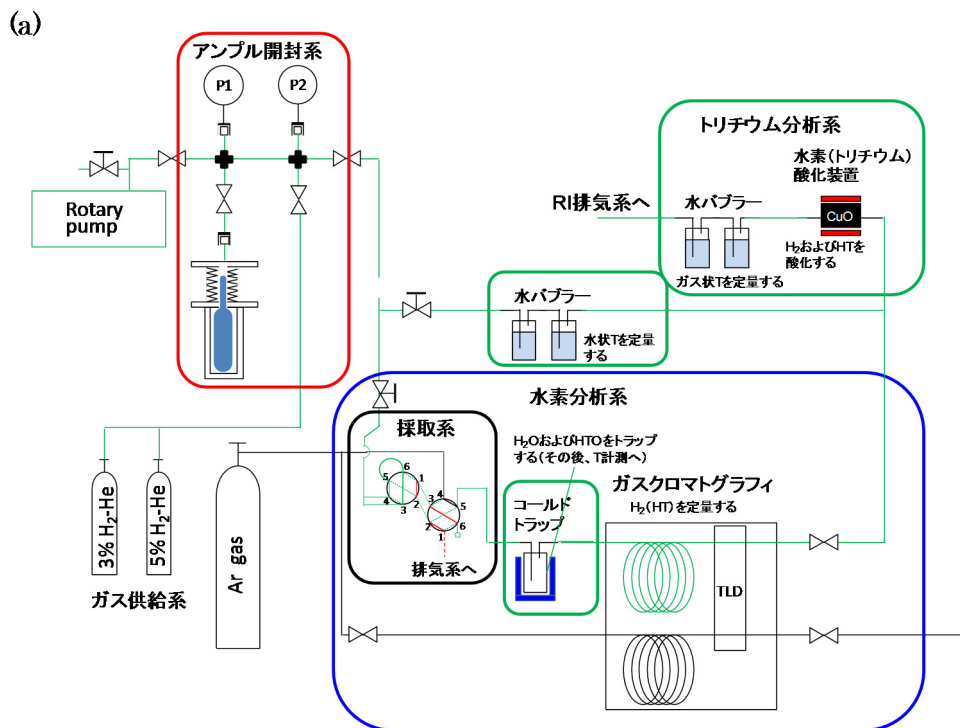


図 2.7.1-1 (a)気体状水素（トリチウム）発生量定量装置の概念図および(b)写真

(4) 結果

水素化材について、各条件 2 枚について不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法により水素濃度を分析した結果を表 2.7.1-2 水素化材の水素濃度分析結果に示す。水素濃度は約 500 wt-ppm であった。

表 2.7.1-2 水素化材の水素濃度分析結果

No.	H 濃度 / wt-ppm
1	480, 540
2	430, 470
3	520, 450

次に、水素化材断面のマイクロ組織観察結果を図 2.7.1-2 水素化材断面のマイクロ組織に示す。水素化物は不定型な線状に成長しているものも観察されるが、試験片内部まで比較的均一に分布している。

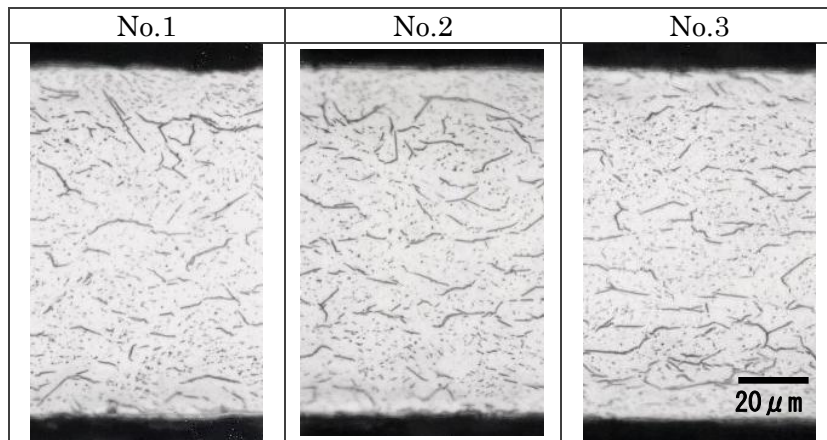


図 2.7.1-2 水素化材断面のマイクロ組織

図 2.7.1-3 GD-OES による水素化材の水素濃度分布分析に、グロー放電発光分光分析法 (GD-OES) による水素化材の水素濃度分布の分析結果を示す。水素化材の水素濃度は約 500ppm 前後で推移している。

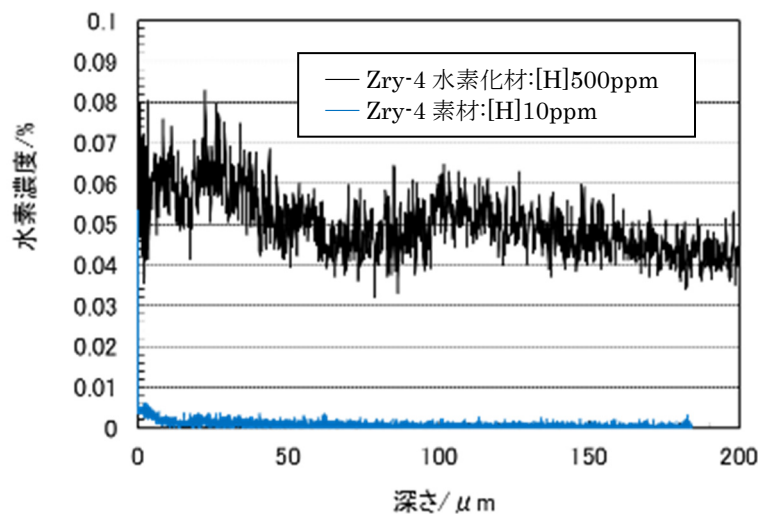


図 2.7.1-3 GD-OES による水素化材の水素濃度分布分析

これまでに実施した腐食試験[12]と同様に、標準材および水素化材の 2 水準の試料を窒素ガス雰囲気中で封じたガラスアンプル内でトリチウム水中に浸漬した。水中のトリチウム濃度は 84 MBq/cc であり、これまでのもの (7.4 MBq/cc) よりも約 10 倍高濃度である。このため、本試験では水素 (トリチウム) 検出限界を一桁程度改善されることが見込まれる。次に、このガラスアンプル試験体を 30°C の一定温度で保持することにより、腐食試験を実施した。図 2.7.1-4 は、それぞれ(a)ガラスアンプル試験体中での試料の浸漬状況、(b)腐食試験中のガラスアンプル試験体の保持状況を示している。

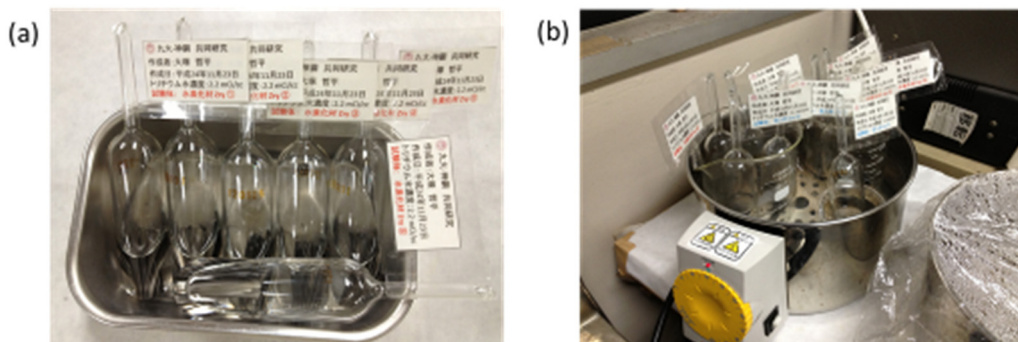


図 2.7.1-4 (a)ガラスアンプル試験体中での試料の浸漬状況、  
(b)腐食試験中のガラスアンプル試験体の保持状況

表 2.7.1-3 水素吸収の影響評価試験条件に、作製したガラスアンプル試験体についての試験条件を示す。

表 2.7.1-3 水素吸収の影響評価試験条件

No.	H 濃度 / wt-ppm	試験溶液	溶液 pH	試験温度 /°C	雰囲気	期間
1	<10	純水	7	30	N <sub>2</sub>	5 ヶ月
H-1	500	純水	7	30	N <sub>2</sub>	5 ヶ月
2	<10	純水	7	30	N <sub>2</sub>	10 ヶ月
H-2	500	純水	7	30	N <sub>2</sub>	10 ヶ月
3	<10	純水	7	30	N <sub>2</sub>	15 ヶ月
H-3	500	純水	7	30	N <sub>2</sub>	15 ヶ月

表 2.7.1-4 に本年度に得られた 5 ヶ月、10 ヶ月データを示す。表中では、腐食により発生した水素とトリチウムの濃度比が腐食溶液である純水中と同じであると仮定し、トリチウム量 (Bq) から水素量 ( $\mu\text{mol}$ ) を算定している。図 2.7.1-5 に表中の気相水素 (トリチウム) 量の、図 2.7.1-6 にジルカロイに取り込まれた水素量の腐食時間依存性を示す。図 2.7.1-5 をみると、ガスクロマトグラフィにより定量された気相水素量は腐食時間が進むにつれてやや増加しており、ジルカロイの腐食が進行したことがわかる。ただし、気相水素量の定量だけでは、標準材よりも水素化材の腐食速度が大きいのか、それとも水素化材の表面水素化物が腐食に伴って分解し、その分だけ気相水素量が増加したのかを判断することはできない。気相トリチウム量から算定した気相水素量は、標準材と水素化材ではほぼ同程度であり、同傾向の腐食時間依存性を示している。これらの結果は、水素化材の腐食速度は標準材と同程度であることを示唆している。図 2.7.1-6 に示したジルカロイ中に取り込まれた水素 (トリチウム) 量も標準材と水素化材とで違いは小さく、ジルカロイの腐食および水素取り込み挙動に及ぼす表面水素化物の影響は小さいことが示唆される。

図 2.7.1-5 において、ガスクロマトグラフィで定量した気相水素量と気相トリチウム量から算定した水素量に 5 倍程度の違いが見られたので、今後、両者の定量結果の取扱いについて議



論する必要がある。

表 2.7.1-4 標準材および水素化材のトリチウム水中腐食試験結果（5ヶ月、10ヶ月）

	標準材			水素化材		
	気相水素量	気相トリチウム量	固相トリチウム量	気相水素量	気相トリチウム量	固相トリチウム量
5ヶ月	0.54 $\mu\text{mol}$	174 Bq (0.14 $\mu\text{mol}$ )	232 Bq (0.31 $\mu\text{mol}$ )	0.69 $\mu\text{mol}$	179 Bq (0.12 $\mu\text{mol}$ )	328 Bq (0.44 $\mu\text{mol}$ )
10ヶ月	0.80 $\mu\text{mol}$	476 Bq (0.33 $\mu\text{mol}$ )	186 Bq (0.24 $\mu\text{mol}$ )	1.23 $\mu\text{mol}$	420 Bq (0.28 $\mu\text{mol}$ )	250 Bq (0.33 $\mu\text{mol}$ )
	—	—	—	1.26 $\mu\text{mol}$	560 Bq (0.38 $\mu\text{mol}$ )	(測定待ち)

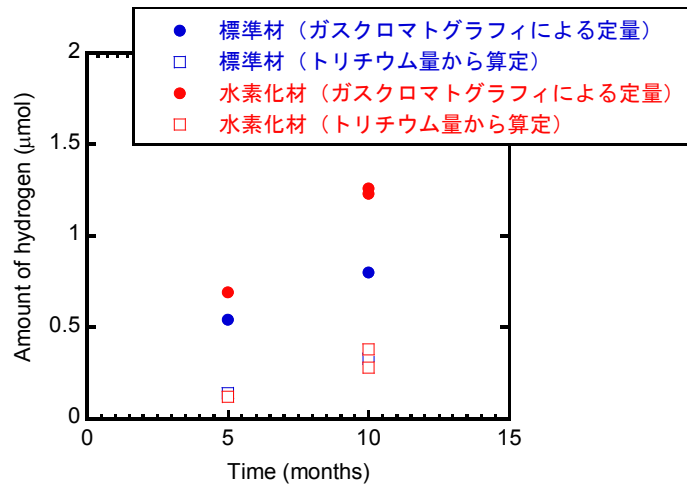


図 2.7.1-5 気相水素量の腐食時間依存性

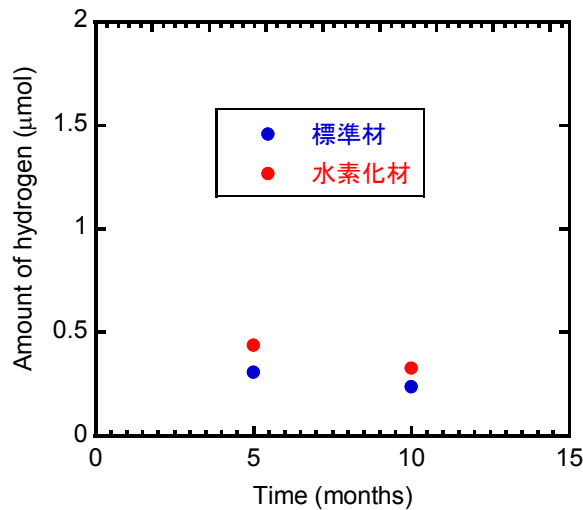


図 2.7.1-6 ジルカロイ中に取り込まれた水素量の腐食時間依存性

(5) まとめ

本年度は、標準材および水素化材について純水中で腐食試験を実施し、5ヶ月腐食および10ヶ月腐食によって発生した気相水素量およびジルカロイに取り込まれた水素量を定量することができた。

これまでの腐食試験結果より、ジルカロイの腐食および水素取り込み挙動に及ぼす表面水素化物の影響は小さいことが示唆された。

## 2.8 水素化物の長期安定性の検討

### 2.8.1 水素化物のガス蓄積試験

#### (1) 緒論

TRU 廃棄物のうち、グループ 2 として分類されているハル中の C-14 は、金属の減容と調和的に放出されると仮定されており [1]、ジルカロイについては、腐食に伴い生成する一部の水素は金属中に吸収されることが知られている。ジルカロイ中の水素の固溶限は非常に小さいことから、吸収された水素のほとんどは、水素化物として存在すると考えられるが、その長期安定性についてはよくわかっていない。地層処分における安全評価においては、ハルからの放射性核種の放出やガスの発生を長期に亘り評価する必要があるため、水素化物の長期的な安定性について把握することは重要である。

ここでは、ジルカロイハルの腐食挙動の評価のため、腐食試験などに供するジルコニウム水素化物のうち被覆管内で生成する  $\delta$ -ZrH<sub>x</sub> を昨年度作製した [22]。

本年度は、水素化物試料を用いて安定性の評価試験を行う。

#### (2) 水素化物試料の作製

ジルカロイベースの被覆管においては、高燃焼度領域で腐食速度の加速が認められる [13]。腐食には材料・水質・照射・冷却水流量など、様々な因子が影響するため、この加速における詳細なメカニズムは明らかになってはいないものの、照射誘起固溶 [24] による析出物の消失や多量の水素化物形成 [19] がその要因のひとつと考えられている。ジルカロイハルでは照射によって析出物の数密度・組成が変化しており、また水素化物も多く形成されていると考えられる。このため、ジルカロイハルの腐食挙動評価には析出物の影響のほか、水素化物の影響および水素化物自身の耐食性を評価する必要があると考えられる。

ジルコニウム水素化物 ZrH<sub>x</sub> には  $\gamma$  相 ( $x=1.0$ )、 $\delta$  相 ( $x=1.57\sim 1.67$ )、 $\epsilon$  相 ( $x=1.67\sim 2.0$ ) などが存在するが、被覆管内で形成される水素化物はほぼ  $\delta$ -ZrH<sub>x</sub> である。そこで、過去に山中らによって作製実績のある方法 [25]~[27] により  $\delta$  水素化物の単相材料を作製した。

作製は、ジーベルツ装置を用いて  $\sim 10^{-6}$  Pa ( $\sim 1 \times 10^{-8}$  torr) まで真空引きした後、900 °C で 48 時間の活性化処理を行った。その後、徐冷し 700 °C で 99.9999 % 高純度水素ガスを用いて水素化した。ジーベルツ装置の概略を図 2.8.1-1 水素化に用いたジーベルツ装置概略に、熱処理および水素化時の温度プログラムを図 2.8.1-2 に示す。

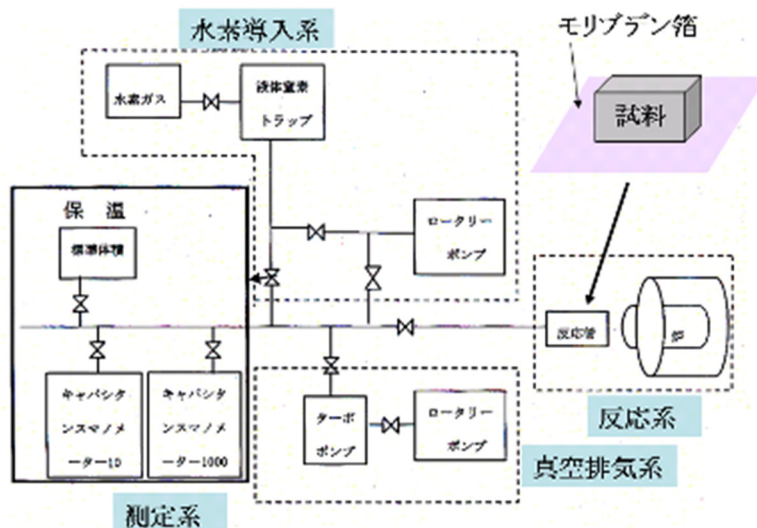


図 2.8.1-1 水素化に用いたジーベルツ装置概略

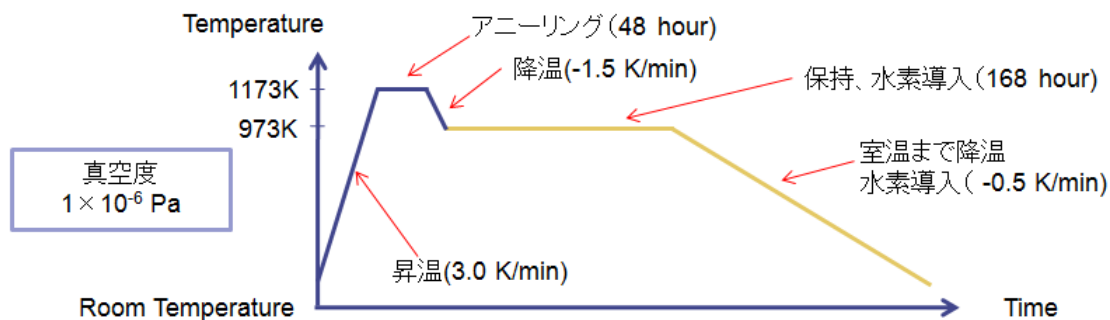


図 2.8.1-2 水素化時の温度プログラム

試料内のクラック・ボイド形成を防ぐため、およそ 1 週間かけ昇温・降温・水素導入を行った。用いた試験材は、 $3 \times 20 \times 1$  mm ジルコニウム板材：24 個、計 10.68 g である。板材に垂直な方向からとった XRD パターンを図 2.8.1-3 に示す。

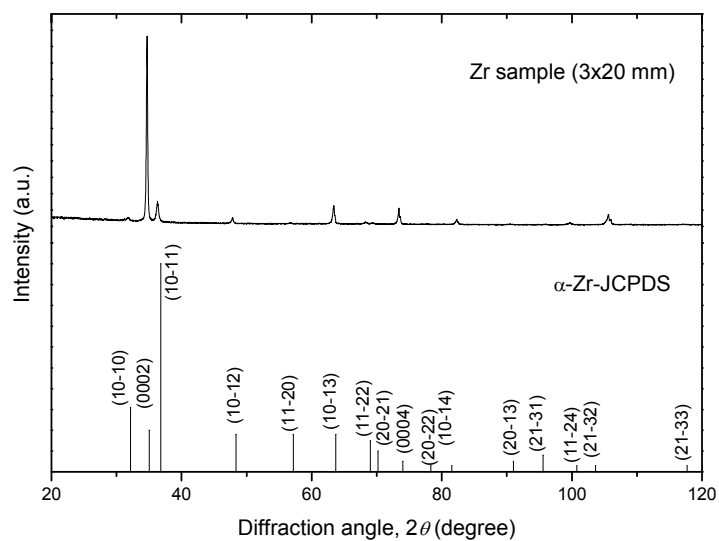


図 2.8.1-3 水素化前 Zr 板材の XRD パターン

これら試験材を図 2.8.1-4 に示すようにモリブデン板上に載せ、石英製の保護管に入れたのちジーベルツ装置の反応管電気炉中に配置した。



図 2.8.1-4 水素化時の試料配置

取り出し後の試料 No.1, 6, 12 の外観を図 2.8.1-5 に示す。いずれの試料にも大きいクラック等は観察されなかった。

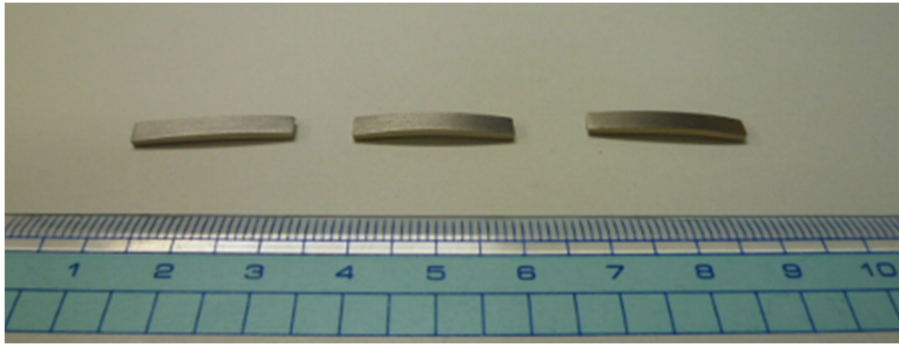


図 2.8.1-5 水素化後の試料外観 (左から No. 1, 6, 12)

取り出し前後の各試料片の重量、およびここから算出した組成を表 2.8.1-1 水素化前後の重量変化と推定 H/Zr 比に示す。

表 2.8.1-1 水素化前後の重量変化と推定 H/Zr 比

試料 No.	質量(g)		換算 H/Zr 比	XRD ピーク比 $\alpha$ -Zr(0002)/ $\delta$ -ZrH <sub>x</sub> (111)
	水素化前	水素化後		
1	0.4445	0.4523	1.59	1.8
2	0.4452	0.4529	1.57	3.9
3	0.4448	0.4523	1.53	3.9
4	0.4342	0.4416	1.54	3.9
5	0.4440	0.4517	1.57	4.5
6	0.4408	0.4483	1.54	5.1
7	0.4442	0.4522	1.63	5.9
8	0.4462	0.4538	1.54	4.1
9	0.4418	0.4496	1.60	4.8
10	0.4435	0.4516	1.65	7.4
11	0.4433	0.4512	1.61	8.3
12	0.4380	0.4454	1.53	48.3
13	0.4428	0.4508	1.64	1.8
14	0.4461	0.4540	1.60	2.9
15	0.4448	0.4526	1.59	2.9
16	0.4448	0.4527	1.61	2.4
17	0.4432	0.4511	1.61	3.9
18	0.4439	0.4517	1.59	4.7
19	0.4459	0.4537	1.58	2.7
20	0.4455	0.4534	1.60	3.4
21	0.4457	0.4535	1.58	4.4
22	0.4410	0.4493	1.70	5.2
23	0.4410	0.4490	1.64	6.3
24	0.4334	0.4415	1.69	15.7
合計	10.6286	10.8162	-	-
平均	0.4429	0.4507	1.60	6.6
標準偏差	0.0034	0.0035	0.05	9.3

1 つ 1 つの試料が小さいため重量変化が小さく、誤差がそれなりにあると思われるが、 $x=H/Zr$  比は 1.53 から 1.70 の範囲にあり、平均して  $1.60 \pm 0.05$  となった。わずかにずれているものもあるが、多くは  $\delta$  水素化物相が単相の領域 ( $x=1.57 \sim 1.67$ ) に調節できたと考えられる。上段/下段等の置く位置による違いは特に見られず、この水素量のばらつきはわずかな水素流量のずれ、試料表面状態の差などによるものと考えられた。

図 2.8.1-6 に  $3 \times 20$  mm の面に対しての XRD 測定結果を示す。試料は粉末にせず、バルク表面について測定した。

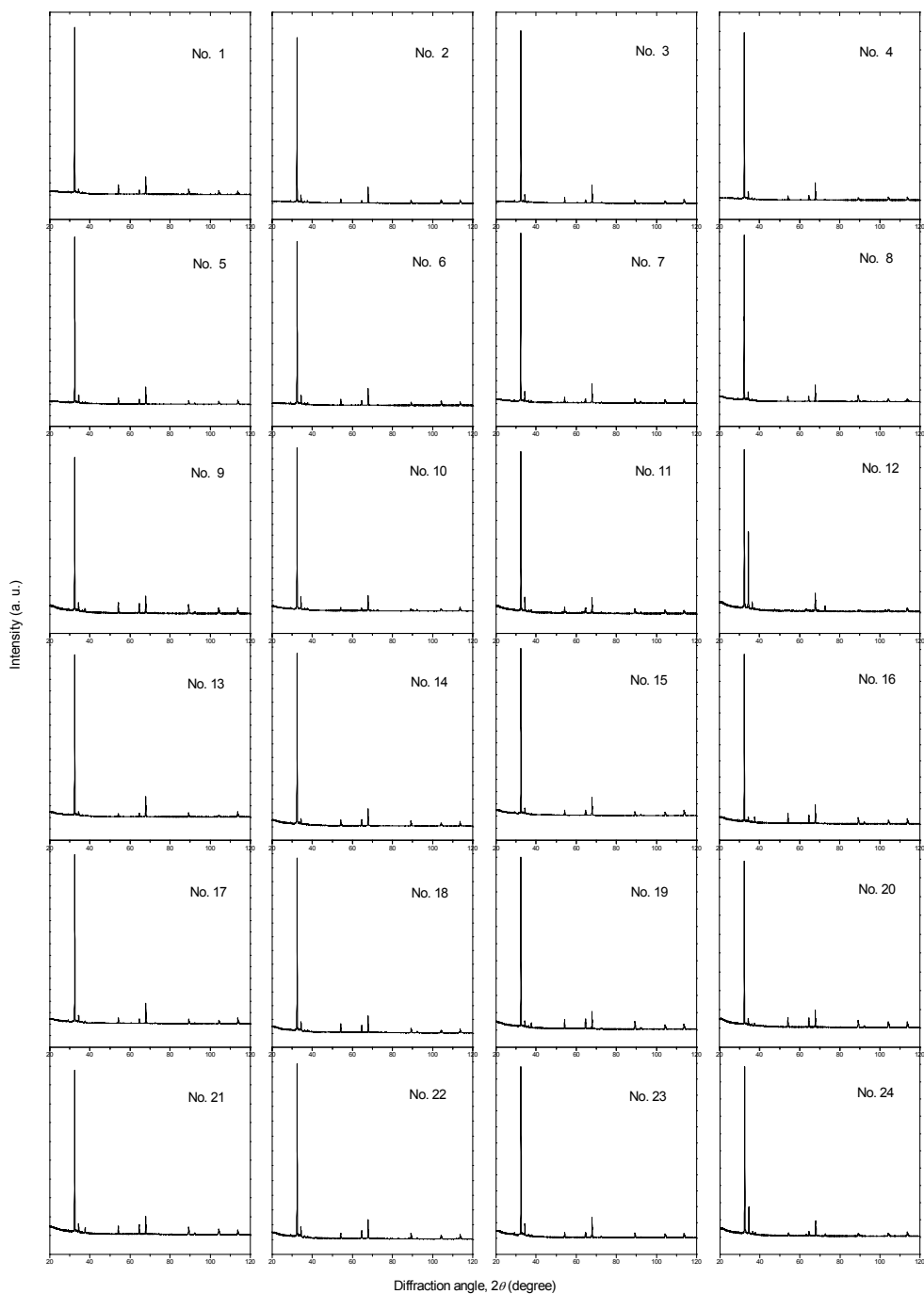


図 2.8.1-6 作製した水素化物の XRD パターン

メインピークはいずれも  $\delta$ -ZrH<sub>x</sub> 相の (111) 面のものと一致しており、他と比較して非常に強いピークとなった。水素化物が形成される際の晶癖面は  $\alpha$ -Zr(0001)// $\delta$ -ZrH<sub>x</sub>(111) であるため、もとの  $\alpha$ -Zr の強い集合組織に対応したものと思われた。また、特に No.12 の試料において  $\alpha$ -Zr の (0002) 面による不純物ピークが見られた。このそれぞれの XRD ピークの強度比を表 2.8.1-1 水素化前後の重量変化と推定 H/Zr 比に示した。多くの試料では  $\alpha$ -Zr (0002) 面に相当するピークは 5%未満となっている。



### (3) 試験

ジルコニウムの受入材と水素化材の 2 水準を試料とし、窒素ガス雰囲気中で封じたガラスサンプル内で純水中に試料を浸漬し、このガラスサンプルを 160℃の一定温度で保持することにより、腐食試験を実施する。ここで、試験温度は、ジルコニウム水素化材試料の表面積から、評価可能な発生水素量を得るために設定した。

#### 1) 試験条件

腐食試験の試験条件は表 2.8.1-2 の通りとした。使用する試料片は表 2.8.1-1 水素化前後の重量変化と推定 H/Zr 比の中で H/Zr 比 1.58 以上のものを用い、1 アンプル当たり 4 本の試料片を入れて試験を行った。

表 2.8.1-2 ジルコニウム水素化物腐食試験条件

項目	条件
試験溶液	純水 (イオン交換水)
試験水準	2 水準 : ・受入材 ・水素化材 : H/Zr ≒ 1.7
n 数	2
水素イオン濃度	pH 7
試験温度	160℃
雰囲気	ガラスアンプル内、窒素雰囲気
腐食期間	3ヶ月、6ヶ月

#### 2) 測定項目

測定項目は表 2.8.1-3 の通りとした。

表 2.8.1-3 測定項目

項目	内容
放出水素量	ガラスアンプル中の気相中に蓄積した気体状水素をガスクロマトグラフ法により定量する。
吸収水素量	金属試料中に吸収された水素量を、不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法にて定量する。
皮膜分析	腐食試験後の試験片について、膜圧評価(TEM-EDX)、酸化膜の結晶性評価(XRD)、膜厚、深さ方向の状態分析(XPS)、及び皮膜密度(RBS)を行う。

#### 3) 評価項目

評価項目は表 2.8.1-4 の通りとした。

表 2.8.1-4 評価項目

項目	内容
腐食量 (放出水素量、 吸収水素量)	水素化材が、水との反応により酸化物に変化するの か確認する。また、受入材との比較により、ジルコ ニウムとの腐食速度の差異を評価する。
皮膜分析	実際に、水素化材が腐食に伴い酸化物に変化して いるのか確認する。

4) 結果

ジルカロイハルの腐食挙動の評価のため、ジルコニウム水素化物のうち被覆管内で生成する  $\delta\text{-ZrHx}$  を作製することができた。今後、ガス蓄積型腐食試験により安定性の評価試験を開始し、評価実施する予定である。

## 参考文献

- [1] 電気事業連合, 核燃料サイクル開発機構, TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005 年 9 月
- [2] 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構, TRU 廃棄物処分概念検討書, JNC TY1400 2000-001, TRU TR-2000-01, (2000)
- [3] 三原, TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行データセット, JAEA-Review-2006-011, (2006)
- [4] C.M.Hansson: The corrosion of steel and zirconium in anaerobic condition, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.50 (1985).
- [5] 三原ら, 低酸素かつアルカリ条件における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからのガス発生率及び腐食速度の評価. サイクル機構技報、NO.15 2002.6
- [6] 本田ら, 試験用容器および測定用容器, 日本国特許第 2912365 号(1998).
- [7] 本田ら, 炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの化学的変遷のモデル化、JNC TN8400 2005-023(2005)
- [8] 財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 19 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊), 平成 20 年 3 月, (2008)
- [9] 財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 20 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊), 平成 21 年 3 月, (2009)
- [10] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 21 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊), 平成 22 年 3 月, (2010)
- [11] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 22 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊), 平成 23 年 3 月, (2011)
- [12] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 23 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊), 平成 24 年 3 月, (2012)
- [13] 財) 原子力安全研究協会, 軽水炉燃料のふるまい編集委員会, 実務テキストシリーズ No.3 軽水炉燃料のふるまい 平成 10 年 7 月, (1998)
- [14] 日刊工業新聞社, ジルコニウム合金ハンドブック, (1997)
- [15] E.Hillner, D.G.Franklin, J.D.Smee, Long-term Corrosion of Zircaloy before and after Irradiation., Journal of Nuclear Materials 278,334-345, (2000)
- [16] A.J.Rothman, Potential Corrosion and Degradation Mechanisms of Zircaloy Cladding on Spent Nuclear Fuel in a Tuff Repository. , UCID-20172, (1984)
- [17] A.B.Johnson Jr., Behavior of spent Nuclear fuel in water pool storage, Battelle, BNWL-2256 ,(1977)
- [18] E.Hillner, Corrosion of Zirconium-Base Alloys-An Overview, Zirconium in the Nuclear Industry ,ASTM STP 633,211-235, (1977)
- [19] T.Kido, et al., PWR Zircaloy cladding corrosion behavior: quantitative analyses, Journal of Nuclear Materials 248, 281-287 , (1997)

- [20] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 18 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物炭素移行評価技術調査－報告書、平成 19 年 3 月 (2007).
- [21] 公財)原子力環境整備促進・資金管理センター、平成 24 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊),平成 25 年 3 月,(2013)
- [22] Yamaguchi, T., Tanuma, S., Yasutomi, I., Nakayama, T., Tanabe, H., Katsurai, K., Kawamura, W., Maeda, K., Kitao, H., Saigusa, M.: A Study on Chemical forms and Migration Behavior of Radionuclides in HULL Waste. Proceedings of ICEM 99, September, Nagoya, Japan (1999).
- [23] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター “金属廃棄物中の放射化物 (炭素 14) の挙動などに関する国内外の情報調査 RWMC-TRJ-04002-1” , 平成 16 年 7 月(2004)
- [24] Y.Etoh, S.Shimada, J. Nucl.Mater., 200 (1993) 59.
- [25] S.Yamanaka, et al., Hydrogen dissolution into zirconium oxide, J.Alloys Compd, 293-295, (1999) 23
- [26] S.Yamanaka, K.Yamada, K.Kurosaki, M.Uno, K.Takeda, H.Anada, T.Matsuda, S.Kobayashi, J.Alloys Compd, 330-332, (2002) 99
- [27] M.Uno, K.Yamada, T.Maruyama, H.Muta, S.Yamanaka, J.Alloys Compd, 336, (2004) 101

## 第3章 ステンレス鋼の長期腐食モデルの調査

### 3.1 緒言

TRU 廃棄物の一つである燃焼集合体の上下ノズルであるエンドピース（ステンレス鋼[1]）は、原子炉内での照射により C-14 等の放射化生成核種を含んでいる。半減期の長い放射性元素（C-14：5730 年）は処分環境下のステンレス鋼の腐食反応に伴い放出されるとされ、地下水移行シナリオによる被ばく線量への寄与の大きい核種の一つとして評価されている[2]。

これら放射性廃棄物は地層処分[1]されることが検討されているが、処分後の核種放出については、金属材料の腐食挙動で評価されることから、ステンレス鋼の腐食挙動を理解し、長期的な評価モデルを構築する必要がある。しかしながらこれまで想定される処分環境下でのステンレス鋼の長期腐食挙動に関する検討はなされていない。そのためここでは文献調査を行い、これまでに提唱されている腐食反応や腐食モデル、また腐食を促進する因子を抽出することとした。

上記の文献調査結果を踏まえ、ステンレス鋼の腐食に関して長期予測・モデル化を行うために必要な試験計画等、全体計画を策定し、腐食モデルの妥当性を検証していく。

### 3.2 ステンレス鋼の腐食挙動の調査

#### 3.2.1 文献調査

##### (1) 目的

ステンレス鋼は主に鉄（Fe）とクロム（Cr）からなる合金（鉄に 10.5%以上のクロムを添加した合金）であり、非常にさびにくい性質を有する。この性質は基本的には自然環境（中性水環境）下において Cr と酸素（O<sub>2</sub>）が結合して表面に形成している数 nm 程度の不動態皮膜（定性的には Cr-O-OH）により保護されていることによる。ステンレス鋼は、この特性に基づき一般産業や原子炉中で使用されてきており、長年にわたり使用された実績があるとともに、腐食挙動評価も行われてきた。

本調査では処分環境での長期腐食モデル構築のための課題検討を行うため、一般産業や原子炉（原子力発電）での腐食に関する知見を調査し、処分環境に適用できる知見として取りまとめる。

##### (2) 調査方法

文献調査はステンレス鋼の長期腐食モデル構築に寄与するため、以下に示すようなキーワードを基本として検索式を設定し、必要に応じて検索式を拡大した。

- ・材料 : ステンレス、SUS304、SUS316L、等
- ・環境 : 水、純水、塩水（海水）、高温、低温、低（溶存）酸素、不動態皮膜、等
- ・使用条件 : 一般産業、原子炉（その内外含め）、燃料プール、等

検索サービスには JST (J-stage)、Dialog、INIS 等のデータベースを使用した。また昨年度までの調査についてもモデル化に寄与できる情報について活用することを検討し、調査した主要論文からのリファレンスについても併せて調査を行った。

### (3) 調査結果

#### 1) 一般的なステンレス鋼の腐食挙動

前述のように、ステンレス鋼は表面に形成する不動態皮膜によりさびにくい（腐食しにくい）性質を有するが、実際は不動態保持電流というアノード反応（ステンレス鋼の主成分である Fe や Cr の酸化反応）とカソード反応（水中の溶存酸素の還元反応）が等速で起こっている。このとき、以下に示すファラデーの電気分解の法則の式に従った腐食速度で、全面腐食の形態にて腐食が進展していく。

$$d = i_{corr} \times \frac{M}{Z} \times F \times \rho \times t$$

ここで、 $d$ ：溶出量  $i_{corr}$ ：不動態保持電流  $M$ ：溶解金属の原子量  
 $Z$ ：溶解原子の価数  $\rho$ ：溶解金属の密度  $t$ ：時間

なお不動態皮膜により耐食状態にある時の腐食速度は  $1 \mu\text{m/年}$ 以下と言われており、大気中の最大でも  $10 \mu\text{m/年}$ 程度[3] である。

しかしながら環境温度、pH、特に塩化物イオンの状態により不動態皮膜による耐食性が維持されない場合がある。従って想定環境においても不動態皮膜による耐食状態にあるかどうか腐食挙動の評価を行う際に最も重要となる。

ステンレス鋼の腐食形態として、一般的には図 3.2.1-1 に示すような電気化学的な特性から全面腐食と局部腐食の二パターンが想定される[4]。全面腐食は図中に示す活性態域にステンレス鋼の電位がある場合に問題になり、局部腐食はステンレス鋼の電位が不動態域にある場合に問題になる。

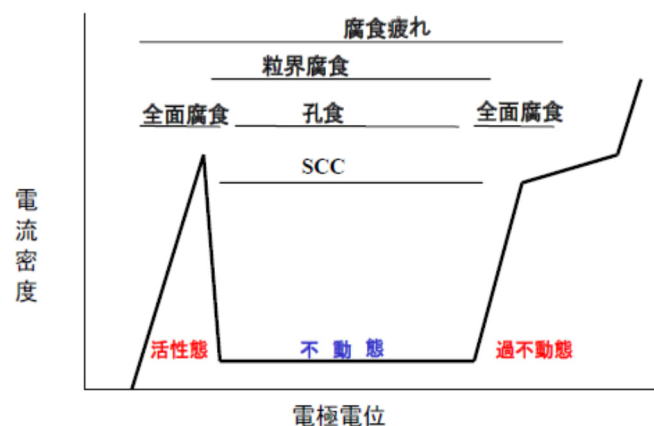


図 3.2.1-1 ステンレス鋼のアノード分極曲線と主な腐食形態[4]

まず全面腐食については、一般的な環境での腐食速度は前述の通り 1~10  $\mu$  m/年程度と想定されるが、環境因子（温度、pH、特に塩化物イオン）が不動態皮膜による保護作用に影響を与えるため、不動態皮膜による防食メカニズムに基づいた長期予測式を構築する必要がある。また腐食挙動に影響を与える環境因子については、それぞれの因子による腐食の促進度合いを別途検討し、構築した予測式の補正に利用していくことが考えられる。

不動態皮膜を有する金属では、一般的に実用上では全面腐食よりも局部腐食（孔食やすきま腐食）が問題となる場合が多いが、局部腐食では腐食速度の評価が困難である。そのためまずは想定処分環境での局部腐食発生の有無の確認し、仮に局部腐食が起きた場合の最悪の腐食状態を想定し、全面腐食で得た予測式を補正していくことが考えられる。

またハル・エンドピースは、ジルカロイ、ステンレス鋼、ニッケル基合金から構成されているため、処分環境ではこれら異種金属が接触する状態で存在することが考えられるため、異種金属接触によるステンレス鋼の腐食促進有無についても調査、確認する必要がある。

## 2) 想定される処分環境

想定される地層処分の環境の例[5]として、金属材料の腐食挙動に影響を与える因子の想定条件については次のように示されている。まず環境温度については比較的低温の 30~80℃と想定されている。溶液については中性の純水が基本であるが、場合により海水系地下水や降水系地下水の流入が想定され、また周囲にセメントやベントナイトが共存することが想定されている。また酸素条件については埋設初期には酸化性雰囲気であるが時間の経過と共に還元性雰囲気に移行すると考えられており、酸素濃度の変化については初期 0.1ppm（0.1 年）、 $10^{-1}$ ~ $10^{-2}$ ppm（1 年）、 $10^{-3}$ ppm（10 年以降）[6]と想定されている。また再処理工場や処分場におけるステンレス鋼が曝される状態の変化についても表 3.2.1-1、表 3.2.1-2 のように整理[7,8]されており、ステンレス鋼は、例えば C-14 の半減期までの長期間に種々の複雑な腐食環境に曝されると考えられる。

表 3.2.1-1 地層処分における腐食環境の変遷の予測（例）

	再処理工場	処分場			
状態	地上貯蔵	地下300m以深に定置	地下坑道等の埋め戻し	処分場の閉鎖	閉鎖後
期間	数十年	数十年		数年	数万年~十万年程度の安全評価
環境条件	空冷貯蔵 大気雰囲気	大気雰囲気	地下水が戻り地下施設が徐々に飽和される 酸素が消費され徐々に還元条件に変化	地上との完全な隔離	地下水で飽和し還元条件を維持
想定されるジルカロイ被覆管の状態	数cmにせん断、硝酸溶解、酸洗浄、高圧縮され容器に封入 ..... 容器内の微量	の残留水分や有機物の放射線分解により微量水素発生 地下水とは接触しない	容器が健全な間は左記の状態が続く 腐食等で容器に孔があいた後は地下水により腐食が進展		地下水により還元条件下で腐食が進展

表 3.2.1-2 軽水炉と地層処分の腐食環境の違い (例)

	軽水炉 (下記は一例である)		地層処分
	PWR	BWR	
温度/°C	289 (入口) 325 (出口)	278 (入口) 287 (出口)	80から30°C (地温) へ徐々に低下
pH	6.9-7.3	5.5	pH13.2から8.5へ徐々に低下 (降水系地下水)
環境水組成	Li, B, H <sub>2</sub> を添加	添加物なし	地下水とセメント、ベントナイトの平衡水から徐々に地下水に戻る
O <sub>2</sub> /ppb	<1	200	初期酸化雰囲気から埋め戻しにより還元環境に移行
Eh/mV	酸化物/金属界面のポテンシャルは酸化と同時に-1.1~-1.2V		-438から-281mVに徐々に低下 (降水系地下水) 酸化物/金属界面のポテンシャルは酸化と同時に-1.1~-1.2V
圧力/MPa	15.5	7.17	5 (地下500mの静水圧)
中性子照射 (材料)	有	~ 10 <sup>25</sup> n/m <sup>2</sup>	自己照射は殆どなし
照射 (環境水)	有	有	γ線: 4x10 <sup>4</sup> Gy/y at 廃棄体表面, n線: 5x10 <sup>-1</sup> Gy/y at 廃棄体表面
水素吸収	有	有	有 (初期数年は約70~90%)
腐食反応式	Zr + 2H <sub>2</sub> O → ZrO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub>		Zr + 2H <sub>2</sub> O → ZrO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub>
想定される腐食速度	数μm/y	数μm/y	1年間以内のデータの直線外挿の場合で約0.02μm/y

・軽水炉データは日本機械学会編:ジルコニウム合金ハンドブック、日刊工業新聞社等より引用。おおよその値である  
 ・地層処分の照射線量(吸収線量)は第2次TRUレポートより引用

### 3) 全面腐食に関する従来技術の調査

前川ら[9]によると、溶存酸素を含まない高温純水中では、SUS304L は極大腐食速度を示す温度 (300°C) より低い温度では、腐食表面に八面体の結晶が出現し、温度上昇とともに成長していき、この結晶の析出に伴い形成された皮膜は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 主体である。また図 3.2.1-2 に示すように、脱気した高温純水中では 250~350°Cの間で腐食速度は極大を示し、この温度付近を境として腐食機構が変わるとしている。具体的には 250°C付近から酸化膜の結晶化 (Cr 酸化物からなるいわゆる“不動態皮膜”ではなく鉄の酸化物である Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) が起こりはじめ、腐食速度が極大となる 300°C付近で酸化物の結晶化が最も著しくなり、数μm の八面体の結晶が認められるようになる。しかし腐食速度が減少する 350°Cになると針状の微結晶 (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の混合物) で表面が覆われるようになる。

図 3.2.1-3 に示すように、Robertson ら[10]も腐食機構が変わる温度については前川らと同じ温度領域を示している。また 150°C以下の領域において不動態皮膜による保護作用により腐食速度がほぼ一定になることを示唆している。その理由としてこの温度域の水中での金属表面の不動態皮膜の成長は金属と溶液間の酸素の化学ポテンシャルの違いにより生じる強い電場の効果により生じるトンネル効果に影響を受けるとしている。これによると最終的には皮膜の成長はトンネル効果がおおよそ 2~4nm で停止するが、トンネル効果の比率は比較的温度独立性がある一方、金属中のイオンの拡散速度は温度に強く依存し、拡散流は 100~150°Cで支配的となること、また皮膜の成長速度は拡散に支配されるため、結果としてこれらの釣り合いから腐食速度が一定になると述べている。Maekawa ら[11]も 150°C以下では SUS304 は不動態皮膜により保護されていると述べている。



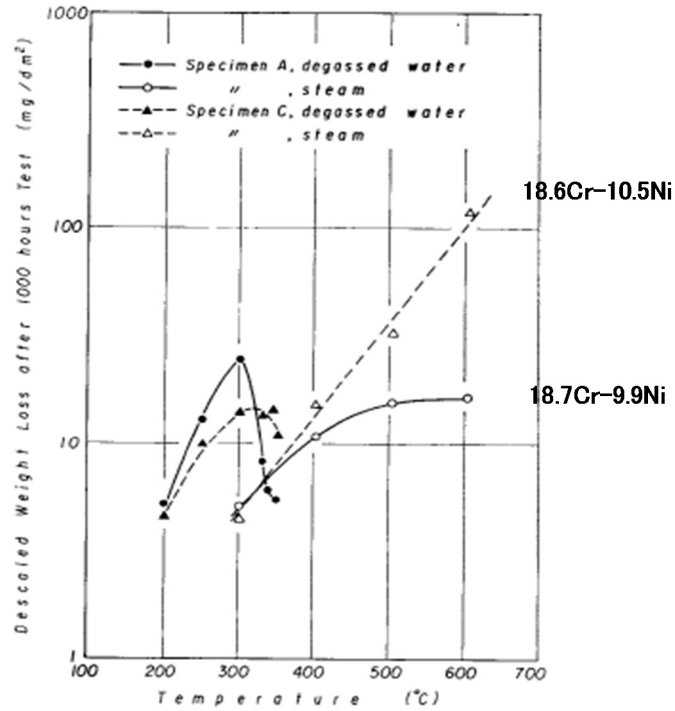


図 3.2.1-2 脱気純水中でのステンレス鋼の腐食速度[9]

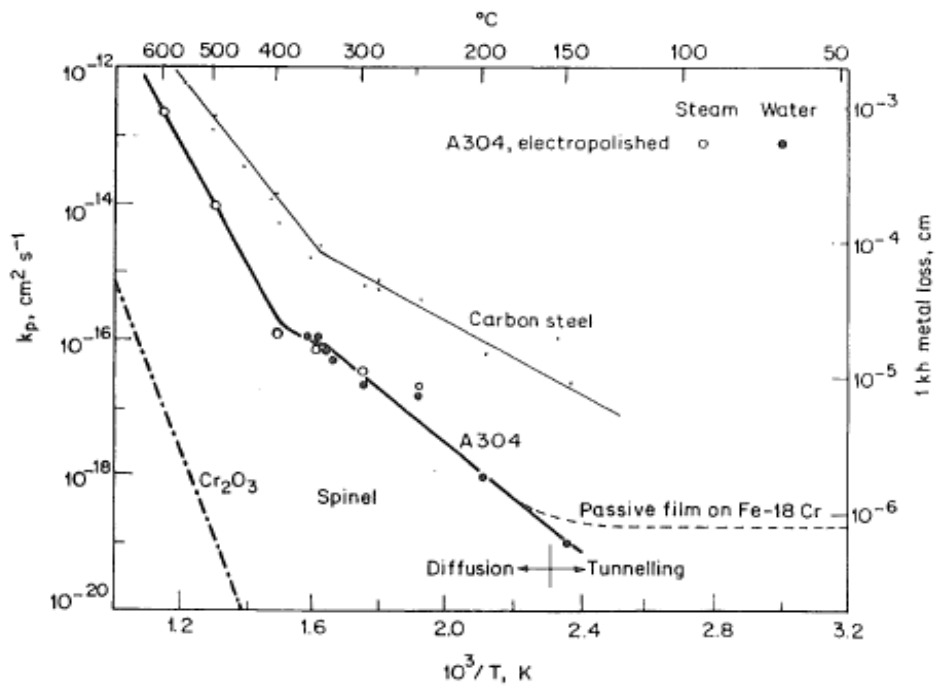


図 3.2.1-3 脱気純水中でのステンレス鋼の腐食速度[10]

腐食に伴う表面生成物の観点について、谷口ら[12]の報告では溶液 pH が高くなるにつれて水素平衡電位付近の安定層が変化 ( $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) することを報告しており、この系で想定される反応式  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow$  であることや、前川ら[9]の報告にあるように  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  主体の皮膜が形成することは妥当であると考えられる。

次に溶存酸素の観点では、大中ら[13]により、pH4 以上では溶存酸素 200~1000ppb の

範囲で不動態化することが報告されている。ここで問題となる酸素量は気相中ではなく液相中の溶存酸素量であり、液相中に溶ける酸素量はヘンリー則に従うため、大気環境（20% O<sub>2</sub>）での飽和溶存酸素量は 30°C で 8ppm 程度、50°C で 6ppm、80°C で 3ppm 程度となる。このとき、不動態による保護作用が期待できる溶液中の溶存酸素量になるための気相中の酸素濃度は 100ppm 程度までの領域になると考えられ[13]、想定処分環境における酸素量[5]から考えると、この様な液相中の溶存酸素量が極少ない環境下では一般的な大気腐食環境で想定されるような“不動態皮膜による保護作用[13~15]”は期待できず、ステンレス鋼であっても極低酸素環境での炭素鋼の腐食挙動に近いものになると考えられる。

高温水中の Fe-Cr-Ni 合金の不動態皮膜については、低 O<sub>2</sub>、弱アルカリでは短時間と長時間で腐食挙動が異なるが、これは皮膜性状の違いが影響していると言われている[16,17]。具体的には図 3.2.1-4 のように 300°C までの中性純水中では温度が高くなるほど皮膜の Cr<sup>3+</sup> および OH<sup>-</sup> 含有量が減少し、逆に Ni<sup>2+</sup> および O<sup>2-</sup> の含有量が増加する。また、図 3.2.1-5 に示すように、溶存酸素濃度が低い（5ppb 以下）時には、Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、および O<sup>2-</sup> の存在割合の高い外層と、Cr<sup>3+</sup> が濃縮した内層からなる二層皮膜が形成される。溶存酸素濃度 100ppb 以上では皮膜は単相となる[18]。

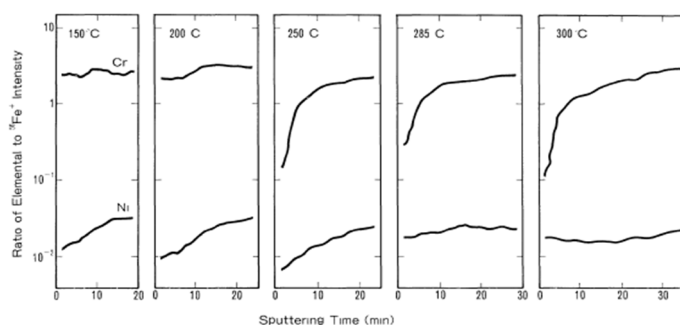


Fig. 2 Depth concentration profiles of elements in oxide films on Type 304 stainless steel exposed to high-purity water containing 200 ppbO<sub>2</sub> for 90 h at different temperatures.

図 3.2.1-4 200ppbO<sub>2</sub> 環境下での 304 ステンレス鋼における皮膜中での Cr, Ni 分布[17]

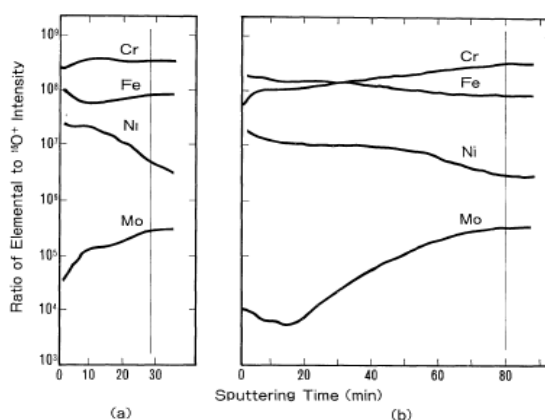


Fig. 10 Effect of dissolved oxygen concentration on depth concentration profiles of elements in oxide films on Type 316L stainless steel exposed to high-purity water for 1,000 h at 288°C; (a) <math>< 5 \text{ ppbO}\_2</math>, (b) 1,000 ppbO<sub>2</sub>.

図 3.2.1-5 5ppb、1000ppbO<sub>2</sub> 環境下での 316 ステンレス鋼の不動態皮膜中の元素分布[18]

腐食速度については、前川ら[19]により純水中（300℃）での SUS27（9Ni-18Cr）の腐食速度が調査されており、最大 10000hr の試験において、3000hr 程度までは腐食速度が増加するが、その後はほぼ一定値に落ち着くことが報告されている。なお 10000hr での腐食量は 18~25mg/dm<sup>2</sup>であった。ここでは 300℃のホウ酸水中での腐食速度も調査されており、純水中の腐食速度と大差ないと報告されている（図 3.2.1-6、図 3.2.1-7）。また西村ら[20]は、SUS304、炭素鋼、ジルカロイについて低 O<sub>2</sub>、高アルカリ条件下において最大 900 日の長期試験を実施し、炭素鋼とステンレス鋼（SUS304）の長期的な腐食速度については一定値（ $2 \times 10^{-2} \mu \text{m/y}$ ）に収束し、両鋼からの水素ガス発生量は長期的には主要構成成分の鉄（Fe）の腐食挙動に支配されると報告しており、想定環境下での炭素鋼とステンレス鋼の腐食挙動は類似と考えられる。これは pH10.5 を超える条件で炭素鋼が不動態化するためと考えられる[21]。

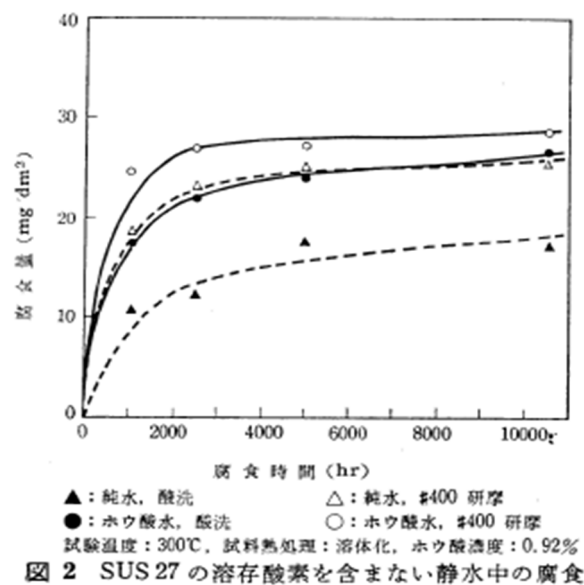


図 3.2.1-6 SUS27 の溶存酸素を含まない静水中の腐食[19]

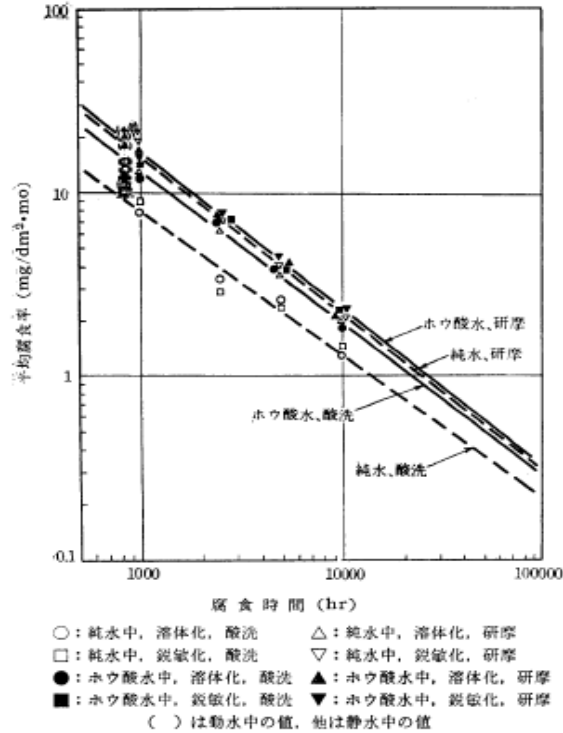


図 3 SUS 27 の溶存酸素を含まない 300°C の純水および 0.92% ホウ酸水中における平均腐食率

図 3.2.1-7 SUS27 の溶存酸素を含まない 300°C の純水および 0.92% ホウ酸水中における平均腐食率 [19]

#### 4) 局部腐食に関する従来技術の調査

辻川ら[22]により、 $E_{R,CREV}$  法を用いることですきま腐食の発生可否を判断できることが報告されている。この考えを適用し、図 3.2.1-8 に示すように SUS304 鋼の腐食すきま再不動態化電位[23]の測定と自然電位の関係から、当該環境ですきま腐食が生じるか否かの検討がなされている。また図 3.2.1-9 に示すように小崎ら[24]は SUS304 鋼を対象に、室温 (~20°C)、55°C、90°C、ならびに pH8、10、12.5 において、大気飽和条件下で自然浸漬電位を測定し、自然浸漬電位の pH ならびに温度依存性を報告している。なおこれまでの文献調査結果から、想定処分環境における液相中の溶存酸素量は ppb オーダー未満と考えられるため、溶液からの酸素の供給によるステンレス鋼の不動態皮膜の補修作用を期待することが出来なくなる。そのため 3.2.1 (1)項に記載したステンレス鋼の耐食性を発現させるメカニズムが作用しなくなることで、腐食挙動としては炭素鋼もステンレス鋼もほとんど差が無くなってしまふことが想定される。そのためすきま腐食発生有無についての検討については、低溶存酸素領域で評価例のある  $E_{R,CREV}$  法や自然浸漬法を用いれば良いと考えられる。

環境の影響として、加古ら[25]は海水相当の塩化物イオン濃度条件と、微量の海水混入の塩化物イオン濃度条件の間である濃度条件において、温度と塩化物イオン濃度の影響を調査している。また A.B.Johnson,jr ら[26]は、SUS304 鋼の場合、50°C~100°Cの間では、すきま腐食を進行させるには数千 ppm の塩化物イオン濃度が必要としている。

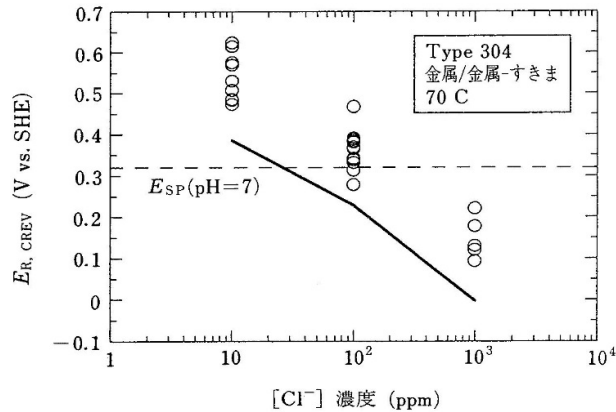


図 3.8 70°C の中性塩化物水溶液環境における 304 鋼の腐食すきま再不動態化電位  $E_{R, CREV}$  測定例 (実線は測定値の分布の下限値推定値)<sup>9)</sup>

図 3.2.1-8 SUS304 鋼での腐食すきま再不動態化電位の測定例[22]

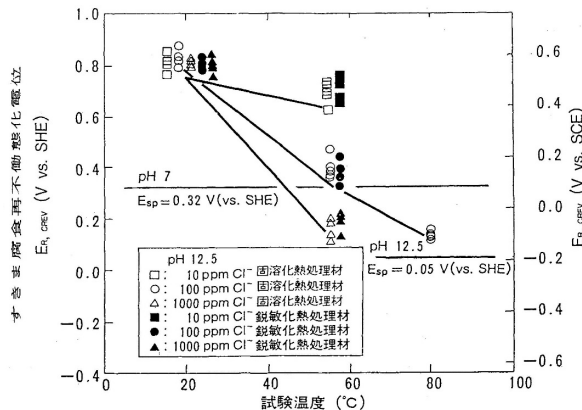


図 4-8 すきま腐食再不動態化電位 ( $E_{R, CREV}$ ) の温度依存性 (SUS 304 鋼)

図 3.2.1-9 SUS304 鋼でのすきま腐食再不動態化電位の温度依存性[24]

### 5) 異種金属接触腐食に関する従来技術の調査

異種金属接触腐食については、ハル・エンドピースの構成材であるジルカロイ、ステンレス鋼、ニッケル基合金の組合せを考える必要がある。異種金属接触腐食（ガルバニック腐食）とは電位が異なる二つの金属が電解液中で接触すると、両者の間で電池が形成されることによって電位が卑な金属がアノードとなって溶出（腐食が促進）し、電位が貴な金属がカソードとなって保護（腐食が抑制）される現象である。

まず始めに各材料のおおよその電位域については、図 3.2.1-10 に示す海水中における各種金属の電位列[27]によると、ステンレス鋼の電位は約-0.1～0V (vs.SCE)、ニッケル基合金 (Alloy600) では約-0.1～-0.2 V (vs.SCE) の関係を示すことから、ステンレス鋼とニッケル基合金が接触した場合、電位が卑なニッケル基合金の腐食が促進されることが示唆される。次にステンレス鋼とジルカロイが接触した場合には、ジルカロイの方がステンレス鋼よりも電位が卑なため、ジルカロイの腐食が促進される報告例[28～30]が多い。

また電位以外に異種金属接触腐食に影響を及ぼす因子として、接触する両金属の面積比、

液の導電率、溶存酸素、流速、温度や pH 等が挙げられる。面積比についてはアノードの腐食（金属のイオン化）速度はカソード／アノード面積比の増加に従い増加する。液の導電率については導電率が増加すると溶液抵抗が低下するため腐食速度は増加する。溶存酸素については溶存酸素濃度が増加するとアノード反応（金属のイオン化）の対反応のカソード反応（中性の液性では一般的に酸素の還元反応）が増加するため、結果として腐食速度の増加に繋がる。流速、温度については増加すると溶存酸素の拡散速度が上がるため、カソード反応を促進して腐食速度の増加に繋がる。ただし溶存酸素に関連する項目については、ステンレス鋼等の表面の不動態皮膜により耐食性が発現する金属では、不動態皮膜の保護作用を強めることにより腐食速度が低下する場合[31]もある。

ただし、検討初期から異種金属接触腐食の影響を考慮すると、試験計画や得られる結果が複雑になってしまうことが懸念されるため、まずは個別の材料の腐食挙動を評価することから着手し、将来的な課題として異種金属接触腐食の影響を検討していくこととする。

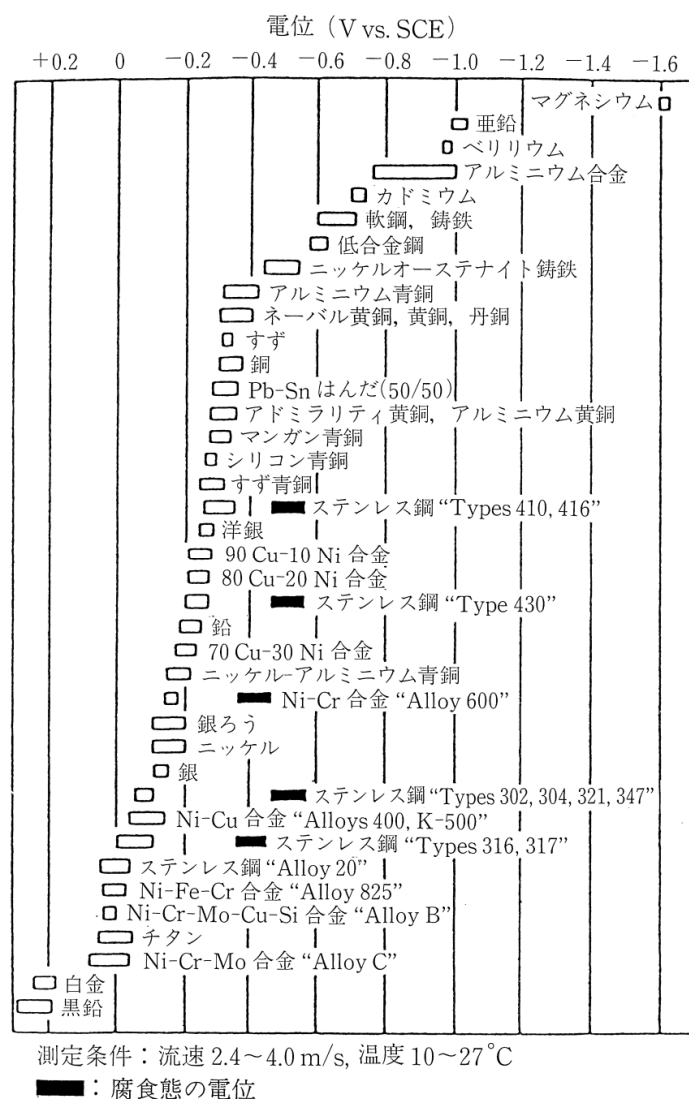


図 3.2.1-10 海水中における電位列[27]

### 3.2.2 低温腐食試験

#### (1) 緒言

3.2.1 項にて想定される処分環境下でのステンレス鋼の腐食に関して長期予測・モデル化を行うため、これまでに報告されているステンレス鋼の腐食挙動や腐食に与える影響因子、および腐食メカニズムを理解・抽出するために文献調査を行った。

本項では想定される処分環境を考慮し、低酸素、低温環境下にてステンレス鋼の腐食速度について実際に実験を行い評価した結果を示す。

ステンレス鋼のうちエンドピース等に使用されている SUS304 鋼について、低酸素、高 pH 環境下での放出された水素ガス量をモニタリングすることにより腐食速度の経時変化データを取得した[32]。

#### (2) 試験

##### 1) 試料

腐食試験に用いられているステンレス鋼は板厚 0.1mm 箔材であり、その組成を表 3.2.2-1 に示す。供試材は所定の形状に裁断した後、#800 エメリー紙研磨を行い、試験に供した。

表 3.2.2-1 ステンレス鋼試験片の組成

		各元素の濃度/mass %						
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
ステンレス鋼 SUS304 (0.1 mm <sup>t</sup> )	JIS G 4305	<0.08	<1.00	<2.00	<0.045	<0.030	8.00   10.50	18.00   20.00
	ミルシート値	0.07	0.45	0.79	0.028	0.005	8.29	18.14

##### 2) ガスフロー型腐食試験

腐食速度を連続的に取得するガスフロー型腐食試験[32]の、試験条件および分析項目は以下の通りである。また、試験条件を以下に示す。

- ・ 試験方式 : ガスフロー型腐食試験
- ・ 供試材 : ステンレス鋼 (SUS304) 箔材  
(100 mm × 100 mm × 0.1mm<sup>t</sup> × 20 枚/容器)
- ・ 試験溶液 : イオン交換水+NaOH、pH 12.5 ; NaOH にて調整
- ・ 試験温度 : 30°C
- ・ 試験雰囲気 : アルゴン雰囲気 ; 酸素濃度<1 vol.ppb
- ・ 測定項目 : 放出された水素ガス量 (API-MS)
- ・ 試験 n 数 : 各 2 (No.1、No.2)

### 3) ガス蓄積型腐食試験

比較的容易に試験容器を保管出来ることから、金属腐食に及ぼす環境因子を見極める上で有効であるガス蓄積型腐食試験[32]の試験条件および分析項目は以下の通りである。

#### a. 試験条件

- ・ 供試材 : ステンレス鋼 (SUS304) 箔材  
(3mm×90mm×0.1mm<sup>t</sup>×22 枚/容器)
- ・ 試験片表面積 : 120 cm<sup>2</sup>/容器
- ・ 試験溶液 : イオン交換水+NaOH (50 ml/容器)
- ・ 溶液 pH : 12.5 (NaOH にて調整)
- ・ 試験温度 : 30、50、80°C
- ・ 試験雰囲気 : 窒素雰囲気 (酸素濃度<0.1 vol. ppm)
- ・ 試験 n 数 : 各 2

#### b. 測定・分析項目

- ・ 放出された水素ガス量 : ガスクロマトグラフ (GC)

### (3) 試験結果

#### 1) ガスフロー型腐食試験

##### a. 放出された水素ガス量経時変化

ステンレス鋼における単位面積あたりの水素ガス放出速度の経時変化を図 3.2.2-1 に、累積放出水素ガス量の経時変化を図 3.2.2-2 に示す。2 体の試験体 (同一試験条件) は、浸漬直後を除くとほぼ同一の水素ガス放出挙動を示している。水素ガス放出速度は浸漬直後に高く、50 日間程度は経時的に低下し、その後はほぼ一定となっている。また、累積放出水素ガス量は、約 400 日以後は直線的に増加している。

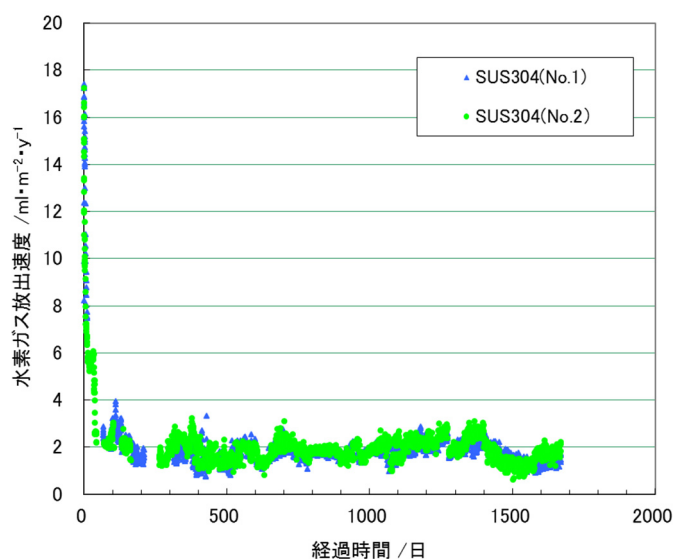


図 3.2.2-1 ステンレス鋼単位面積当りの水素ガス放出速度



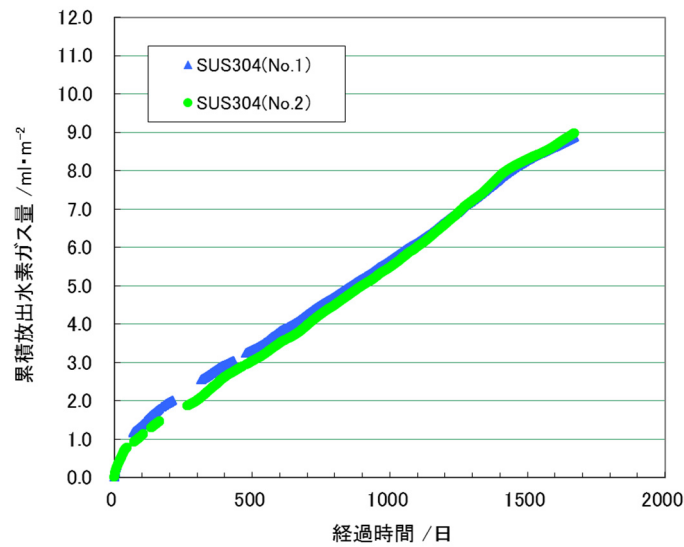


図 3.2.2-2 ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量

b. ステンレス鋼の腐食速度

放出された水素ガス量から算出した累積等価腐食速度の経時変化を図 3.2.2-3 に示す。なお、ステンレス鋼の腐食速度は、ステンレス鋼の腐食反応として  $3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2\uparrow$  を仮定して算出した(この場合、放出水素ガス量:100ml/m<sup>2</sup> は、腐食量:0.024 μm となる)。

腐食速度は経時的に低下し、600 日以後  $5\times 10^{-3}\mu\text{m}/\text{y}$  でほぼ一定となり、約 1700 日経過後も大きな変化はない。

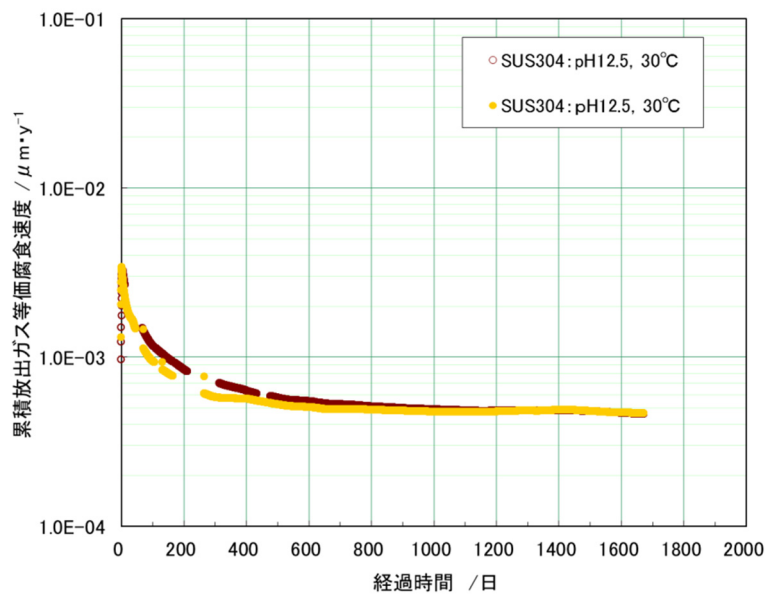


図 3.2.2-3 ステンレス鋼の等価腐食速度(ガスフロー試験)

## 2) ガス蓄積型腐食試験

ガス蓄積型試験におけるステンレス鋼の水素ガス放出量から求めた等価腐食速度を表 3.2.2-2 及び図 3.2.2-4 に示す。30℃におけるガス発生等価腐食速度は、1 年経過後には  $0.8 \sim 1 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$  であり、50℃では 30℃の約 3 倍、80℃では約 10 倍の腐食速度となり、温度依存性が認められた。また、2 年後の腐食速度はいずれも温度も 1 年後に比べてわずかに低下傾向にあるが、顕著な変化は生じていない。

表 3.2.2-2 ステンレス鋼の水素ガス発生量および等価腐食速度

No.	試験材	溶液	pH	温度 /℃	期間 /ヶ月	水素 ガス 濃度 / $\mu\text{l} \cdot \text{l}^{-1}$	水素ガス 放出量 /ml; 0℃,1atm	水素ガス 放出速度 / $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{y}^{-1}$	水素ガス 放出等価 腐食速度 / $\mu\text{m} \cdot \text{y}^{-1}$	等価 腐食量 / $\mu\text{m}$
1	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	30	3	84	0.017	5.7E+0	1.4E-3	3.3E-4
						110	0.02	7.7E+0	1.9E-3	4.6E-4
2	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	50	3	230	0.05	1.6E+1	3.7E-3	9.2E-4
						280	0.06	2.0E+1	4.7E-3	1.2E-3
3	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	80	3	1,179	0.242	8.2E+1	2.0E-2	4.8E-3
						1,204	0.25	8.3E+1	2.0E-2	4.9E-3
4	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	30	6	161	0.033	5.6E+0	1.3E-3	6.6E-4
						149	0.031	5.2E+0	1.2E-3	6.1E-4
5	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	50	6	485	0.099	1.7E+1	4.0E-3	2.0E-3
						414	0.085	1.4E+1	3.4E-3	1.7E-3
6	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	80	6	1,634	0.335	5.7E+1	1.4E-2	6.7E-3
						1,382	0.283	4.8E+1	1.1E-2	5.7E-3
7	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	30	12	242	0.050	4.1E+0	9.9E-4	9.9E-4
						200	0.041	3.4E+0	8.2E-4	8.2E-4
8	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	50	12	665	0.136	1.1E+1	2.7E-3	2.7E-3
						807	0.165	1.4E+1	3.3E-3	3.3E-3
9	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	80	12	2,150	0.441	3.7E+1	8.8E-3	8.8E-3
						2,435	0.499	4.2E+1	1.0E-2	1.0E-2
10	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	30	24	304	0.062	2.6E+0	6.2E-4	1.2E-3
						447	0.092	3.8E+0	9.2E-4	1.8E-3
11	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	50	24	1,189	0.244	1.0E+1	2.4E-3	4.9E-3
						1,364	0.280	1.2E+1	2.8E-3	5.6E-3
12	SUS304	NaOH 水溶液	12.5	80	24	3,163	0.648	2.7E+1	6.5E-3	1.3E-2
						4,172	0.855	3.6E+1	8.6E-3	1.7E-2

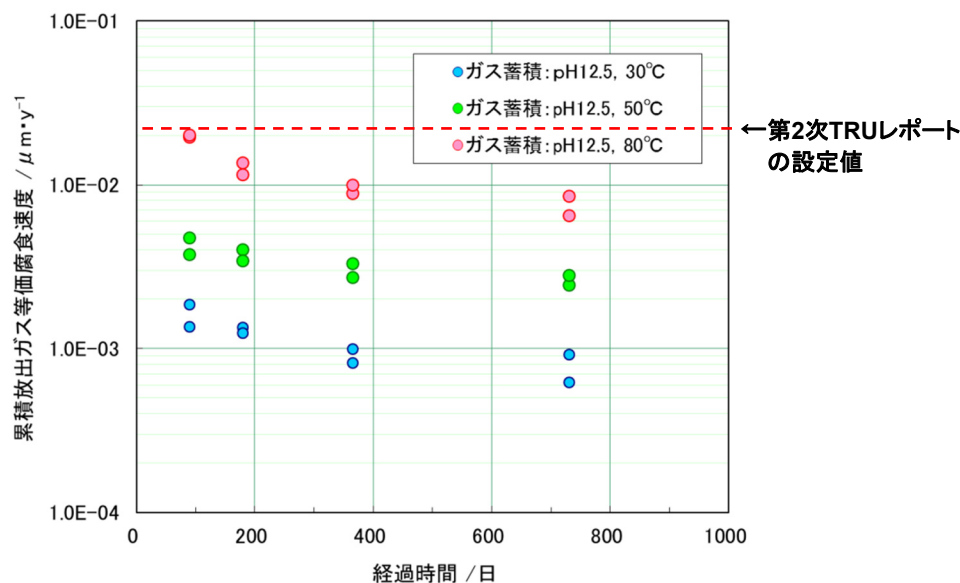


図 3.2.2-4 ステンレス鋼の累積等価腐食速度（ガス蓄積型試験）

#### (4) まとめ

ステンレス鋼の長期的な腐食速度の評価として、30°C、低酸素、高 pH 条件下でのガスフロー型腐食試験を継続し腐食に伴う放出された水素ガス量をモニタリングされている[32]。これまでに 1700 日までのデータを取得され、放出された水素量のデータに大きく変化はなく、腐食速度は約  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$  となっている。第 2 次 TRU レポートの設定値は、 $2.0 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$  となっている[1]が、この根拠とされた試験では本試験と液性が異なっており、この差は溶液組成に由来しているものではないかと考えられる、としている。ガス蓄積型試験における 2 年後のステンレス鋼の水素ガス放出量から求めた等価腐食速度は、30°Cでは  $0.8 \sim 1 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$  であり、50°Cでは 30°Cの約 3 倍、80°Cでは約 10 倍の腐食速度となり、温度依存性が認められた、と報告されている。

### 3.3 処分環境におけるステンレス鋼の腐食挙動のモデル化のための課題検討

#### 3.3.1 想定されるステンレス鋼の腐食メカニズム（全面腐食）

3.2 項で実施した調査結果から、想定される処分環境（低酸素、30~80°C、pH=7~12.5）でのステンレス鋼の腐食挙動として、全面腐食と局部腐食の二種類が想定される。

まず全面腐食で腐食が進展する場合について、ステンレス鋼の長期腐食モデルとして、以下に示す三つのパターンが想定される。これらについて、図 3.3.1-1 にまとめる。

##### ① 不動体皮膜による耐食性が維持される場合

A：皮膜の溶解性と腐食速度が釣り合う（直線則で腐食が進展）

B：皮膜が経時的に成長し腐食速度が低下していく（放物線則で腐食が進展）

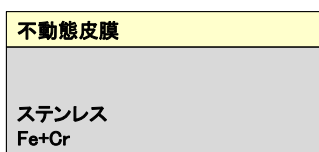
② 不動態皮膜による耐食性が維持されない場合

C : 皮膜が成長するがどこかで破れて保護作用が消失

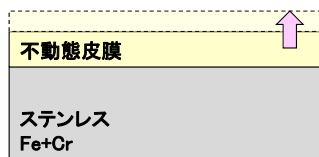
①については、超長期的にステンレス鋼表面に耐食性を発現する不動態皮膜が割れや欠陥などが無い健全な状態で存在し続ける場合である。その中で A は処分環境下での不動態皮膜の保持電流に相当する皮膜溶解と環境中での皮膜補修の速度が釣り合う、不動態皮膜の溶解度律速を想定したモデルである。次に B は処分環境下での不動態皮膜の保持電流に相当する皮膜溶解よりも不動態皮膜の成長の方が支配的であり、不動態皮膜が経時的に成長していく不動態皮膜中の酸素の拡散律速を想定したモデルである。一方②については、超長期的な埋設期間のいずれかのタイミングで、何らかの外部応力が作用することでステンレス鋼表面に形成した不動態皮膜に割れや欠損が生じる場合である。その一例として C はジルカロイの場合と同様に、不動態皮膜は成長するがどこかのタイミングで皮膜の成長に寄与する処分環境下の熱に起因した応力やでステンレス鋼表面に形成した不動態皮膜に割れが生じることで、不動態皮膜の保護作用が消失するモデルである。

想定した 3 つのパターンの妥当性について、想定される処分環境下において SUS304 が A~C のどのモデルで腐食が進展していくかを実験的に検証していく必要がある。その検証実験（想定される低酸素、中性~アルカリ性環境下でのアンプル試験後の水素ガス分析による腐食速度調査、さらに電気化学試験、XPS や TEM による不動態皮膜解析）を実施する。これにより、想定したモデルや文献調査結果の妥当性の確認、および SUS304 の長期的な全面腐食速度（=長期的に溶出する C-14 量）を試算するための計算式を構築する。

①不動態皮膜による  
耐食性が維持される場合

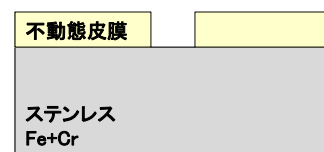


A: 不動態皮膜が厚くならない



B: 不動態皮膜が経時的に成長する

②不動態皮膜による  
耐食性が維持されない場合



C: 不動態皮膜が割れて腐食速度が速くなる

図 3.3.1-1 不動態皮膜の観点から想定される全面腐食における想定腐食メカニズム

図 3.3.1-1 に示した想定腐食モデルの妥当性について、前項に示した過去の試験結果から検討を行った。図 3.3.1-2 はステンレス鋼からの水素発生量のフィッティング結果[32]であるが、初期（~400 日）はおおよそ 1/2 乗則に従っている。しかしその後（400 日~）は直線則に従うことが短期的な結果より考えられた。現時点でのそれぞれの理由として、初期は溶存酸素の不動態皮膜中への拡散が、長期では不動態保持分の溶解がそれぞれ影響を与えていることなどが考えられる。

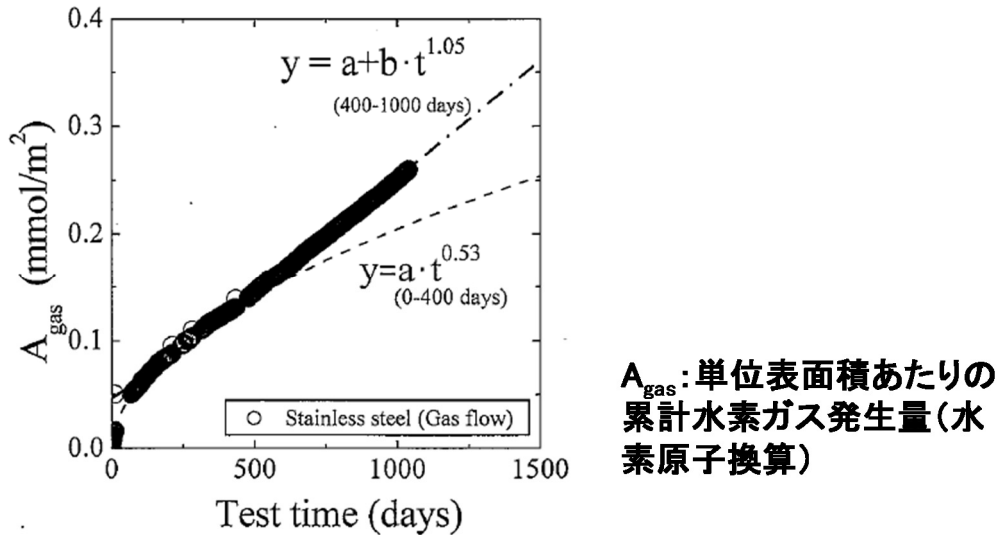


図 3.3.1-2 ステンレス鋼からの水素発生量のフィッティング結果

また図 3.3.1-3 にステンレス鋼の腐食挙動の温度依存性（ガス蓄積試験） [32]の結果を示す。環境温度においては、高い方が腐食速度も速い（80℃では 30℃よりも腐食速度が約 1 桁高い）結果となっている。なお試験期間中の腐食速度の変化については、環境温度によらず初期は速く 1/2 乗則に従う傾向（約 400 日程度まで）。その後（400 日以降）は時間の経過と共に低下していき、ほぼ一定値に収束する傾向（直線則に従う）が得られている。

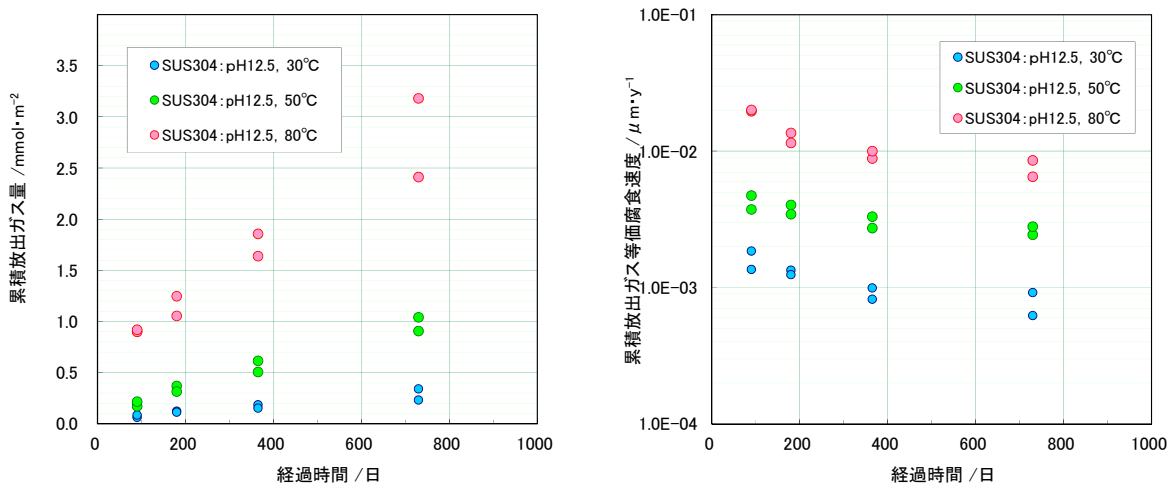


図 3.3.1-3 ステンレス鋼の腐食挙動の温度依存性（ガス蓄積試験）

図 3.3.1-2 および図 3.3.1-3 に示した結果では、ステンレス鋼の腐食挙動として試験初期では 1/2 乗則に、ある程度の期間（おおよそ 1 年以降）が経過した後は直線則に従う結果が得られているが、実際の地層処分は数万年～十万年程度の期間が想定されており、このまま長期モデルは直線則に従うのか、またその理由（律速過程）は何かを実験的に検証していく必要がある。処分環境においてステンレス鋼が曝される環境を考慮すると、ステンレス鋼の腐食挙動に影響を与える

因子として、液の導電率、溶存酸素、温度、pH 等が挙げられる。このうち液の導電率と pH については地殻変動などの予測不可能な事象が起こらない限りはほぼ一定の値となることが想定されるため、より長期的なステンレス鋼の腐食挙動を想定するにあたっては溶存酸素と温度のパラメータを考慮する必要がある。次に溶存酸素については、これまでの文献調査の結果から溶存酸素については極初期では埋設時に巻き込まれた酸素が存在するが、残留酸素は土壌および埋設物（ステンレス鋼）の酸化によって急速に消費されるため、数十年で還元性に移行する。次に温度については 80°C から最終的に 30°C 程度に徐々に低下することが想定されている。環境温度と腐食速度の関係については、図 3.2.1-2 に示す様に脱気高温純水中では 250~350°C で腐食速度は極大を示し、この温度付近を境として腐食速度が変化する報告例が多く、その理由としてステンレス鋼表面に形成する酸化膜層の結晶化（Cr 酸化物→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）が挙げられている。また図 3.2.1-3 には低温（150°C 以下）では、温度独立性のあるトンネル効果と温度依存性のある金属イオン中の Cr の拡散との釣り合いにより、ステンレス鋼表面に形成する酸化膜層（結晶化していないため、いわゆる不動態皮膜）の作用により腐食速度が一定化することが示唆されている。さらに図 3.2.1-4 では 300°C までの中性純水中では温度が高くなるほど皮膜の Cr<sup>3+</sup> および OH<sup>-</sup> 含有量が減少し、逆に Ni<sup>2+</sup> および O<sup>2-</sup> の含有量が増加することが報告されている。

また不動態皮膜の性状の観点からは、20nm を切るような薄い酸化皮膜の成長理論として、Atkinson ら[16]、八代ら[33]、Cabrera ら[34]の提案がある。ここで Atkinson の提案式を示す。

$$X_L = \frac{X_1}{\left[\left(\frac{W}{kT}\right) - 39\right]}$$

X<sub>L</sub> : 皮膜の成長上限

※これ以上の厚さになると成長速度が無視出来るほど小さくなる皮膜の上限値

Cabrera-Mott の基準 : 10<sup>-15</sup>m/s

W : 界面のポテンシャルバリア

k : ボルツマン定数

本モデルに基づくと、X<sub>1</sub> はこの理論が適用できる上限値であるから、X<sub>L</sub>=X<sub>1</sub> の時の温度 T<sub>0</sub> (T<sub>0</sub>=W/39k) はある臨界温度であり、T<T<sub>0</sub> の時は皮膜の限界の厚さ X<sub>L</sub> (<X<sub>1</sub>) まで成長し続けるが、T>T<sub>0</sub> において皮膜は X<sub>L</sub> を超えて成長し続け、結果的には放物線則成長域まで成長し続けることになる。

本調査で対象とする低温（30~80°C）におけるステンレス鋼の腐食に関するデータや直接的なモデルに関する報告例は見当たらないが、想定される処分環境の温度では SUS 表面の皮膜が成長し続けるとは考えにくい。また処分環境においてステンレス鋼の腐食挙動に影響を与える因子は一定（安定）化する方向に進んでいくため、将来的に腐食メカニズムが大きく変わる可能性は小さいと考えられる。

以上のように全面腐食における想定腐食モデルについては、これまでの文献調査結果および過去知見を整理すると、ステンレス鋼の耐食性発現メカニズムである不動態皮膜の性状に埋設環境

の溶存酸素と温度が影響を与えることを考慮すると、超長期的には A のモデル（皮膜の溶解性と腐食速度が釣り合う：直線則で腐食が進展）で腐食が進展していくと想定される。そこで次年度以降の実験により想定される処分環境下での想定腐食メカニズムの検証を行い、腐食速度式の構築を行っていく。図 3.3.1-4 に想定される腐食モデルにおける試験期間と腐食量の模式図を示す。

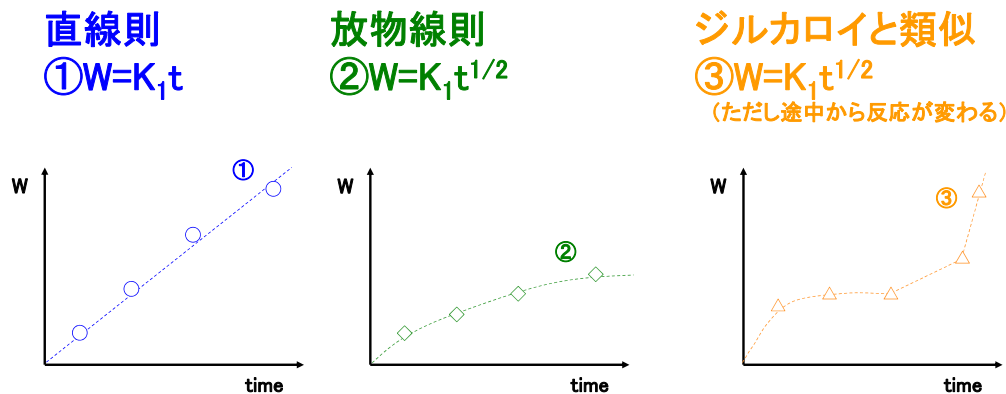


図 3.3.1-4 想定される腐食モデルにおける試験期間と腐食量の模式図  
(W：重量変化、K：定数、t：時間)

また本調査では数年の試験期間で得られた結果から超長期的な腐食量を見積もる必要があるが、超長期的にも実験的に確認した想定メカニズムが適用可能かどうかを検討する必要がある。その手法として図 3.3.1-5 に示す様にステンレス鋼表面に形成した酸化膜性状（厚さ、構造）、および試験環境（温度、pH、Cl<sup>-</sup>等）との関係を調査し、皮膜性状の観点から超長期的な挙動を推測する。さらにジルカロイでの例を参考にし、図 3.3.1-6 に示す様に種々の試験温度にて実施したステンレス鋼の腐食量の調査結果から活性化エネルギーの評価を行うこと、および皮膜（不動態皮膜）の成長性、構造（結晶性の有無）の確認を行い、高温化による促進の妥当性、および皮膜性状の観点から促進試験が適用可能な領域を検討する。

なおステンレス鋼（SUS304）の不動態皮膜に関する活性化エネルギーの評価について、柴田ら[35]は不動態皮膜の形成に対する活性化エネルギーとして 10kcal/mol（42kJ/mol）と報告している。泊里ら[36]は 300℃までの大気酸化処理で  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr 含有スピネル型酸化物の二層皮膜が形成し、この成長に対応する活性化エネルギーは 36kcal/mol（151kJ/mol）と報告している。また 200℃以下の高 NaOH（55～85%NaOH）環境[37]では 37～126kJ/mol 程度と報告されている。今後実施する実験から得られた活性化エネルギーと文献値を比較し、メカニズム検証の一助とする。

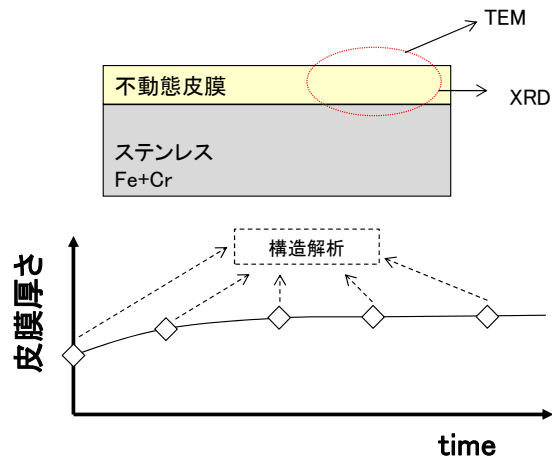


図 3.3.1-5 ステンレス鋼表面に形成した酸化膜性状の調査の模式図

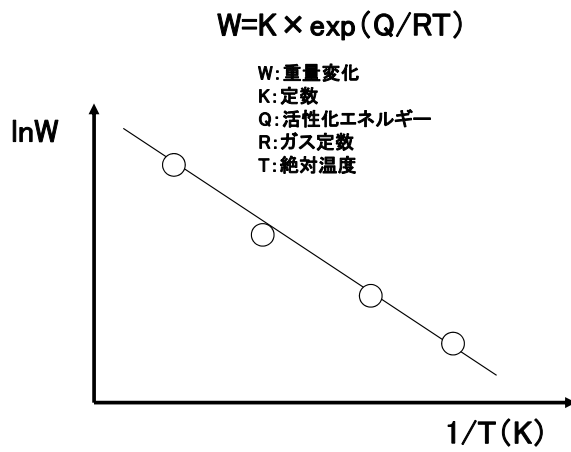


図 3.3.1-6 活性化エネルギーの評価の模式図



### 3.3.2 想定されるステンレス鋼の腐食メカニズム（局部腐食）

次に局部腐食のモデル[38]については、図 3.3.2-1 に示すように孔食、すきま腐食の 2 パターンが考えられる。不動態皮膜を有する金属で問題となる局部腐食は孔食やすきま腐食であり、一般に孔食の臨界電位よりもすきま腐食の臨界電位の方が卑、すなわちすきま腐食の方が起こりやすいため、すきま腐食で評価しておけば安全側に評価できると考えられる。

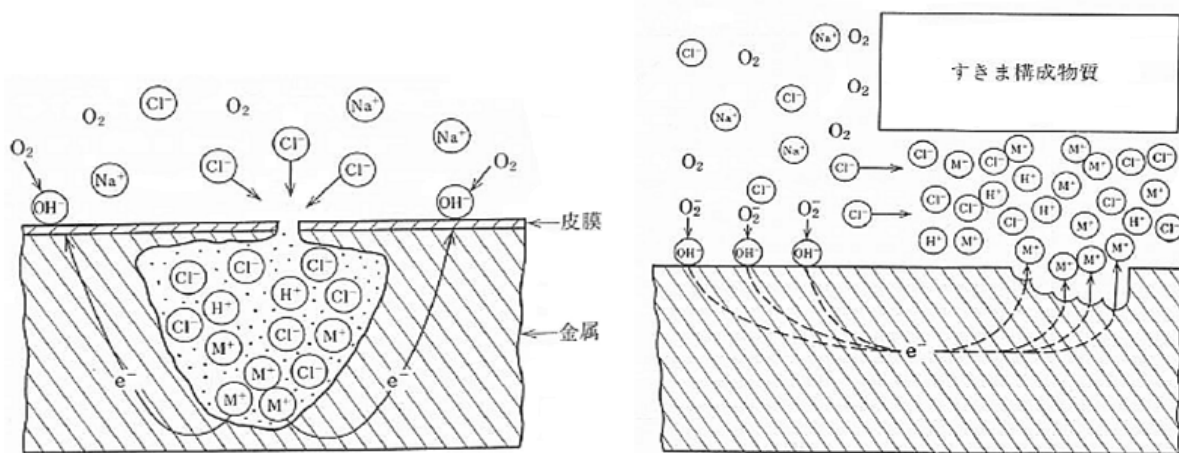


図 1.12 食孔の模型図

図 1.14 すきま腐食の成長過程の模式図

図 3.3.2-1 局部腐食（左：孔食、右：すきま腐食）のモデル[38]

図 3.3.2-1 に示したモデルについて、従来知見の整理を行った。前述のようにすきま腐食発生可否は  $E_{SP}$  と  $E_{R,CREV}$  との比較により検討可能である。酸化性雰囲気下では、pH7、30~80℃で 10~1000ppm 程度の  $Cl^-$  ですきま腐食が発生する可能性がある[24]。高 pH になればすきま腐食が発生する領域（温度、溶液 pH）がより過酷な方向にシフトする（すきま腐食が起きにくい方向）。処分環境では早期に酸素濃度は低下[9]するが、一般的に低酸素雰囲気では  $E_{SP}$  は卑化する傾向があるため、すきま腐食は起き難くなる。

これらの結果から、実際に想定環境にて短期的な電気化学試験（自然電位測定： $E_{SP}$ 、すき間腐食再不動態化電位測定： $E_{R,CREV}$  法）を行いすきま腐食発生の可能性を検証し、さらにすきま腐食試験（ $E_{R,CREV}$  法を参考にした 90 日程度の電位印加浸漬試験[39]、360 日程度の自然浸漬試験[40]）を行い、中～長期的な試験にてすきま腐食が発生するかどうかを確認する。仮に想定環境で局部腐食が生じると考えられた場合は、そこでの腐食量（重量測定は困難と想定されるため、孔食サイズと数から溶出した概算値を求める）変化から概算の腐食速度を求め、全面腐食の検討にて求めた全面腐食速度を補正する係数を求めていく。なお局部腐食箇所を補正係数として取り扱う理由として、局部腐食が発生する箇所（すきま形成箇所）は埋設される SUS304 の表面積に対してわずかと考えられるためである。

また保守的な局部腐食係数の算出方法について述べる。従来の研究では局部腐食については機器の安全性の観点から平均的な浸食深さよりも最大深さを知ることが重要とされており[41]、これらを数学的に取り扱う極値分布の考えが腐食の分野へ導入されている[42]。しかしここで重要

なのは最大深さではなく、局部腐食が起こった場所でのステンレス鋼の溶出量であるため、腐食速度の補正係数を求める場合、“局部腐食が発生した箇所での溶出量”×“局部腐食数”を求めることになる。ここで前者について最悪の溶出量を想定すると、すきま腐食の場合は“形成したすきま部の板厚すべて”となる。また孔食の場合はオーステナイト系ステンレス鋼の場合の成長性孔食の臨界半径は  $20\sim 30\mu\text{m}$ [43]との報告があり、その孔食径にて板厚が貫通した場合を想定すれば良いと考えられる。また後者については、すきま腐食については想定する構造体に形成されるすきま部の数、孔食については試験により求めた単位面積あたりの孔食数を用いれば良いと考えられる。なお局部腐食の定量評価は一般的に難しいと言われているため、深さや確率的な考察、進行の仕方についても検討を行う。例えば故意に孔食を発生させた材料表面のピットの大きさや数を測定し、三次元的な評価解析を行った例等を参考に検討していく。

局部腐食発生の有無については、孔食よりもマイルドな条件でも起こる可能性があるすきま腐食（すきま腐食は局部腐食の発生原因となる酸素濃度差やイオン濃度差、pH 差が構造的に予め成り立っているため、一般的に孔食よりもマイルドな条件で起こりやすい）を対象に検討を行い、想定埋設環境における環境パラメータ（pH、塩化物イオン濃度、温度）を振ることによりすきま腐食発生のリスクがどう変化するかについて電気化学試験を主とした短期的な実験で検証する。さらに一部の条件において長期試験を実施することで、仮にステンレス鋼の電位が  $E_{R,CREV}$  付近になった場合、また自然浸漬状態で本当にすきま腐食が起こらないかを実験で検証する。

### 3.3.3 想定される処分環境における腐食加速因子

これまでの文献調査結果から、ステンレス鋼に耐食性を発現させる不動態皮膜に対して損傷を与えると想定される因子の一例を表 3.3.3-1 に示す。表に示す様に温度、pH、各種イオンなどが挙げられるが、特に不動態皮膜に対して損傷を与える因子として  $\text{Cl}^-$  と pH の組合せが考えられるが、これに加えて模擬地下水だけでなく各イオンが不動態皮膜の損傷に与える影響についても検討する。また本調査（コールド試験）は今後実施していくホット試験でより腐食量を稼げる様にするための基礎データの収集という側面も有する。

表 3.3.3-1 想定される処分環境下における各種腐食促進因子とその影響

No.	項目			優先度	根拠	試験方法・確認方法	優先度根拠
1	材料の違い	材料組成	SUS304、SUS316L	低	代表的なSUS304にて検討を行う	現行材と旧材料を用いた腐食試験	高温のデータでは影響は小さい
2	材料因子	照射		低	照射による影響は別途補正する	-	(実施中)
3	材料因子	水素吸収にともなう腐食加速		低	SUSは水素化物を形成する訳ではないため考慮の必要性は低い	-	高温では腐食に与える影響は大きい。メカニズムよりも
4	材料因子	割れによる表面積増加		低	水素脆化割れる様な水素が発生するとは考えにくい	-	腐食速度等を設定する際には必要
5	環境因子	地下水温度		高	表面皮膜性状が腐食速度に影響を与えるため	温度パラメータの試験	基準となる条件・パラメータ
6 - 1	環境因子	地下水組成	pH	高	表面皮膜性状が腐食速度に影響を与えるため	pHをパラメータとした試験	純水とpH12.5(NaOH調整)
6 - 2	環境因子	地下水組成	Na <sup>+</sup>	低		-	pH影響の確認試験と重複(NaOH調整のため)
6 - 3	環境因子	地下水組成	Ca <sup>2+</sup>	中		文献による調査	1年目までデータ取得。2-3年目のデータも必要か。
6 - 4	環境因子	地下水組成	K <sup>+</sup>	低		文献による調査	高温ではNaよりも影響は小さい
6 - 5	環境因子	地下水組成	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	中		文献による調査	Gr.3で過去に試験を実施している可能性あり
6 - 6	環境因子	地下水組成	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	低		文献による調査	錯化によるZr溶解度上昇(文献調査より)
6 - 7	環境因子	地下水組成	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	低		文献による調査	
6 - 8	環境因子	地下水組成	Cl <sup>-</sup>	高	SUSの耐食性はCl <sup>-</sup> の影響を大きく受けるため	文献による調査	
6 - 9	環境因子	地下水組成	F <sup>-</sup>	低		文献による調査	
6 - 10	環境因子	地下水組成	Mg	低		文献による調査	
6 - 11	環境因子	地下水組成	Fe	低		文献による調査	
6 - 12	環境因子	地下水組成	Al	低		文献による調査	
6 - 13	環境因子	地下水組成	B	低		文献による調査	
6 - 14	環境因子	地下水組成	P	低		文献による調査	ほとんどが沈殿する
6 - 15	環境因子	地下水組成	Si	低		文献による調査	
6 - 16	環境因子	地下水組成	I <sup>-</sup>	低		文献による調査	
6 - 17	環境因子	地下水組成	Br <sup>-</sup>	低		文献による調査	
7 - 1	環境因子	地下水(実環境模擬)	降水系地下水	中		模擬水を用いたガス蓄積試験	
7 - 2	環境因子	地下水(実環境模擬)	降水系ベントナイト平衡水	低	セメントベントナイトとほとんど液性は同じになる	模擬水を用いたガス蓄積試験	セメントベントナイトとほとんど液性は同じになる
7 - 3	環境因子	地下水(実環境模擬)	降水系セメント平衡水	低	SUSとセメントが接触するような状況は考えにくい	模擬水を用いたガス蓄積試験	ジルカロイとセメントが接触するような状況は考えにくい
7 - 4	環境因子	地下水(実環境模擬)	降水系セメントベントナイト平衡水	中		模擬水を用いたガス蓄積試験	
7 - 5	環境因子	地下水(実環境模擬)	海水系地下水	低		模擬水を用いたガス蓄積試験	
7 - 6	環境因子	地下水(実環境模擬)	海水系ベントナイト平衡水	中	セメントベントナイトとほとんど液性は同じになる	模擬水を用いたガス蓄積試験	セメントベントナイトとほとんど液性は同じになる
7 - 7	環境因子	地下水(実環境模擬)	海水系セメント平衡水	低	SUSとセメントが接触する状況は考えにくい	模擬水を用いたガス蓄積試験	ジルカロイとセメントが接触する状況は考えにくい
7 - 8	環境因子	地下水(実環境模擬)	海水系セメントベントナイト平衡水	低		模擬水を用いたガス蓄積試験	
8 - 1	環境因子	ガルバニック腐食	ジルカロイとの共存	低	別途検討	文献による調査	還元性雰囲気ため影響小と推察
8 - 2	環境因子	ガルバニック腐食	Ni基との共存	低	別途検討	文献による調査	還元性雰囲気ため影響小と推察
8 - 3	環境因子	ガルバニック腐食	ジルカロイとNi基との共存	低	別途検討	文献による調査	還元性雰囲気ため影響小と推察
8 - 4	環境因子	微生物		低	未実施	サイト選定まで難しい	嫌気性(例SRB)と想定先に全面腐食等に注力
8 - 5	環境因子	ベントナイトによる膜の剥離、腐食への影響		低	未実施	実験方法の検討	

### 3.4 全体計画の策定

#### 3.4.1 試験計画

腐食速度、腐食形態の検討に用いる供試材（試料）はステンレス鋼（SUS304）とする。なお文献調査の結果から想定される処分環境ではステンレス鋼の腐食速度が小さい。そのため腐食速度はジルカロイ同様[32]水素ガス測定法を用いるものとする。ここで、供試材は所定の形状に切断後、表面をエメリー紙#800 まで研磨し、5 分間のアセトン超音波洗浄を行う。また表面分析用試験片は表面をエメリー紙#1500 まで研磨し、酸化膜厚さの測定精度を向上させる。また、水素吸収量測定試験用のステンレス鋼は、水素吸収量の分析下限を高くするため、板厚 0.1mm 箔材を用いる。

試験環境および試験条件について、温度は 30℃、50℃、80℃、および 150℃、200℃、250℃（従来の高温腐食とのデータ比較）とする。なお 150℃、200℃、250℃についてはガス蓄積型試験（アンプル試験）を実施することが困難なため、その他の方法（例えばオートクレーブ試験）により評価する。試験溶液については、純水（イオン交換水）をベースに、腐食に影響を与える因子（pH、Cl-濃度、その他）の観点から検討を行う。文献調査の結果からステンレス鋼の腐食には Cl-が大きな影響を与えると考えられるため、Yui ら[44]降水系および海水系地下水を参考にし、2 水準の Cl-濃度（2000、19000 mass ppm）で試験を行う。pH については NaOH にて所定の値に調整する。なお埋設環境の周囲に存在すると考えられるセメント起因の Ca を考慮する条件においては、文献[32]に記載の深層地下水セメント平衡水模擬溶液を使用する。

試験期間については 1、3、6、12、24、36、48、60 ヶ月を基本として、さらに長期間の評価に対応できるように予備サンプルを 3 条件加えて検討を行う。

腐食速度の調査については図 3.4.1-1 に示したアンプル試験により行う。腐食量の評価は発生した水素ガスをガスクロマトグラフィー法（TCD-GC）にて測定する。また併せてステンレス鋼に吸収された水素も測定することで、腐食により発生した水素のできるだけ全量を分析できる方法を採用する。

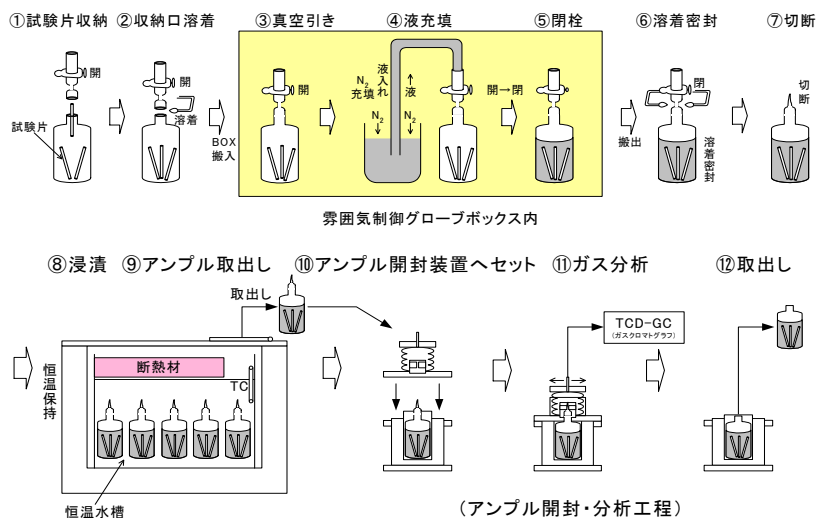


図 3.4.1-1 アンプル試験の模式図

図 3.4.1-2 にアンプル試験による腐食量測定後の調査の模式図を示す。不動態皮膜の成長性の調査として、不動態皮膜の性状を XRD で、不動態皮膜中の元素分布を XPS で、不動態皮膜の厚さを TEM で観察していく。また不動態皮膜の損傷の調査として、試験前後での溶液中のイオン種および濃度の変化も調査していく。

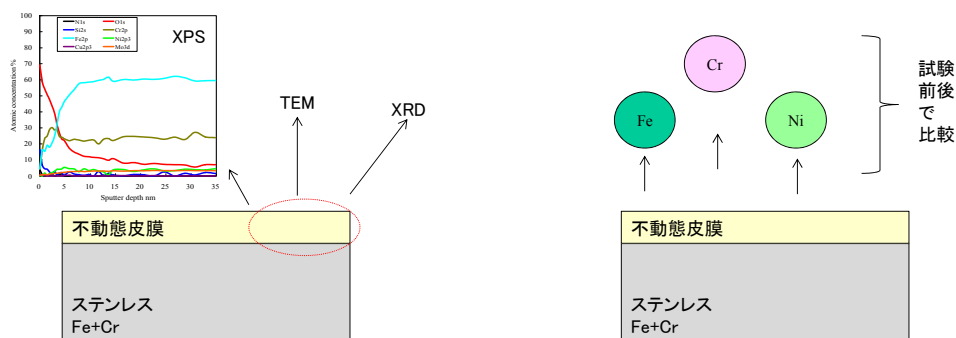


図 3.4.1-2 アンプル試験後の評価の模式図

想定処分環境下で局部腐食が発生するか否かの判断には、まずは想定する環境毎に腐食すき間再不動態化電位 ( $E_{R,CREV}$ ) 測定 (JIS G0592 に準拠)、および自然電位 ( $E_{SP}$ ) を測定し、両者を比較することで局部腐食 (すきま腐食) が発生する可能性の有無を検討する。また  $E_{R,CREV}$  と  $E_{SP}$  の比較から得られたすきま腐食の発生有無の妥当性の検証については、長期的な試験として図 3.4.1-3 に記載の電位印加試験や自然浸漬試験を実施する。電位印加試験については試験片に人工的に  $E_{R,CREV}$  (すきま腐食の進展が停止する電位)、およびそれよりも 0.1V 卑な電位を印加することで、 $E_{R,CREV}$  付近の電位で本当にすきま腐食が生じないかを確認していく。また自然浸漬試験については、人工的に電位を印加しない状態でより長期間浸漬し、同種材 (ステンレス鋼同士) でのすきま腐食発生の有無の確認や、異種金属接触腐食が想定される組合せで試験を行うことで、腐食が促進されるかどうかの確認を行う。

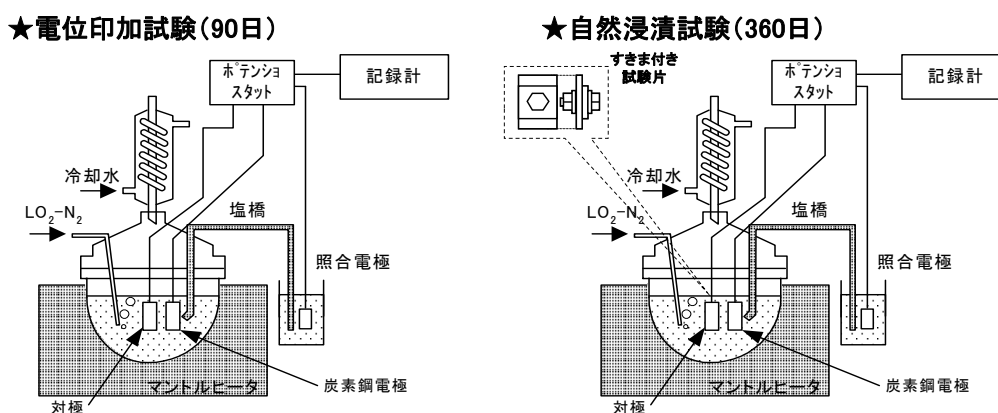


図 3.4.1-3 電位印加試験 (左) および自然浸漬試験 (右) の評価の模式図

上記の検討内容を反映した、全面腐食の観点からの試験スケジュール案を表 3.4.1-1 に示す。

なお”○”で示した期間についてはガス測定を行い、”◎”で示した期間についてはガス測定に加え腐食メカニズム確認のために皮膜分析（XRD、XPS、TEM）を行う。

なお参考までに表 3.4.1-2 に設定した試験条件の理由を示す。

表 3.4.1-1 全面腐食に関するガス蓄積型腐食試験スケジュール案

No.	温度	pH	Cl <sup>-</sup>	試験期間(月)											
				年度	H26			H27	H28	H29	H30	H31			
				1	3	6	12	24	36	48	60	A	B	C	
S-1	30°C	7-8	-	◎	◎	◎	◎	◎			◎			◎	
S-2		10	-	(◎)			(◎)	(◎)			(◎)			(◎)	
S-3		12.5	-	(◎)			(◎)	(◎)			(◎)			(◎)	
S-4		7-8	2000	(◎)	(○)	(○)	(◎)	(◎)	(○)	(○)	(◎)	(○)	(○)	(◎)	
S-5		7-8	19000	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	◎	
S-6	50°C	7-8	-	◎	◎	◎	◎	◎			◎			◎	
S-7		10	-	(◎)			(◎)	(◎)			(◎)			(◎)	
S-8		12.5	-	(◎)			(◎)	(◎)			(◎)			(◎)	
S-9		7-8	2000	(◎)	(○)	(○)	(◎)	(◎)	(○)	(○)	(◎)	(○)	(○)	(◎)	
S-10		7-8	19000	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	◎	
S-11	80°C	7-8	-	◎	◎	◎	◎	◎			◎			◎	
S-12		10	-	(◎)			(◎)	(◎)			(◎)			(◎)	
S-13		12.5	-	(◎)			(◎)	(◎)			(◎)			(◎)	
S-14		7-8	2000	(◎)	(○)	(○)	(◎)	(◎)	(○)	(○)	(◎)	(○)	(○)	(◎)	
S-15		7-8	19000	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	◎	
S-16	150°C	7-8	-	◎											
S-17	200°C	7-8	-	◎											
S-18	250°C	7-8	-	◎											

【注釈】 ○：ガス測定 ◎：ガス測定+皮膜分析 を実施する。

表 3.4.1-2 設定した試験条件の理由

項目	設定範囲	理由
試験溶液		想定される処分環境でのpHとCl <sup>-</sup> Yuiらが提案した深層地下水を適用
温度	低温 (30、50、80°C) 高温 (150、200、250°C)	低温: 想定される処分環境で長期的に維持されると考えられる温度 高温: 主要論文[J. Robertson]等の従来的高温腐食とのデータ比較
試験期間	1、3、6、12、24、36、48、60ヶ月 A*、B*、C*	放物線則など初期の値が重要なモデルのデータを正確に取得できるようにするため特に初期(半年まで)を細かく設定 A、B、Cはより長期の挙動に対応する目的
表面状態	#1500まで研磨	nmオーダーの不動態皮膜の分析を行うので、試験片表面粗さ(凸凹)が皮膜厚さ(成長)に与える誤差要因を小さくするため 表面加工層が不動態皮膜性状に与える影響も除去したい
活性化エネルギー		過去の文献と比較して不動態皮膜の成長メカニズムが妥当かどうかの検証を行う

また局部腐食の検討については、まずは想定処分環境ですきま腐食が起こるか否かの検討から始める。はじめに表 3.4.1-3 に記載の条件下で腐食すき間再不動態化電位 (E<sub>R,CREV</sub>) 測定を行い、

そこで得られた  $E_{R,CREV}$  を用い、その結果を受けて図 3.4.1-3 に示した電位印加試験や自然浸漬試験などより長期的な試験を行うことで、短期試験 ( $E_{R,CREV}$ ) の結果の妥当性を検証していく。

供試材はステンレス鋼 (SUS304) の板厚 2mmt の板材を用い、試験温度は 30°C、50°C、80°C の 3 水準とする。また試験溶液は全面腐食の場合と同じく純水 (pH7~8)、pH10、pH12.5 の 3 水準とするが、局部腐食 (すきま腐食) については図 3.3.2-1 のモデルの様に、構造的にすきまが生じている場合は塩化物イオンの濃縮 (集積) が起こりやすくなることが想定される。従って詳細に塩化物イオンの影響を確認するため、4 水準の Cl<sup>-</sup>濃度 (200、500、2000、19000 mass ppm) で腐食すきま再不動態化電位 ( $E_{R,CREV}$ ) および自然電位 ( $E_{SP}$ ) の測定を行う。なお、雰囲気は自然電位において大気および低酸素、腐食すきま再不動態化電位において低酸素でそれぞれ測定を行う。

表 3.4.1-3 腐食すき間再不動態化電位測定条件

番号	温度	pH	Cl <sup>-</sup> (ppm)			
			200	500	2000	19000
S-101	30°C	7-8	○	○	○	○
S-102		10	(○)	(○)	(○)	(○)
S-103		12.5	(○)	(○)	(○)	(○)
S-104	50°C	7-8	○	○	○	○
S-105		10	(○)	(○)	(○)	(○)
S-106		12.5	(○)	(○)	(○)	(○)
S-107	80°C	7-8	○	○	○	○
S-108		10	(○)	(○)	(○)	(○)
S-109		12.5	(○)	(○)	(○)	(○)

これらの試験により検証される項目と先に示した想定モデルの関連を図 3.4.1-4 に示す。

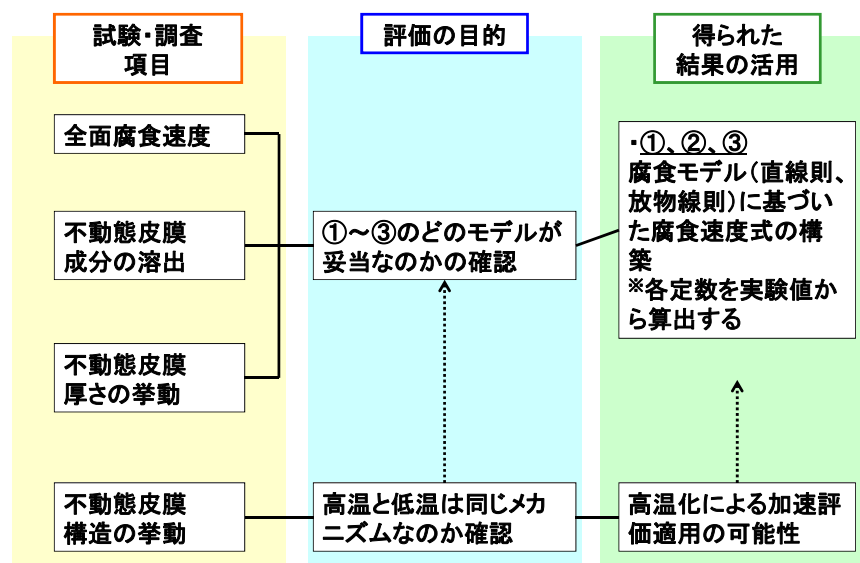


図 3.4.1-4 検証項目と想定モデルとの関連



### 3.4.2 実施計画の検討

表 3.4.2-1 にステンレス鋼の長期腐食モデル検討に関する 5 ヶ年の全体計画を示す。平成 25 年度（今年度）は既往知見の調査に基づき、腐食モデルの仮説を設定した。平成 26 年度以降はその腐食モデルに科学的根拠を与えるために必要な計画を全面腐食と局部腐食に別けて検討していく。

表 3.4.2-1 全体計画

	平成 25年度	平成 26年度	平成 27年度	平成 28年度	平成 29年度	平成 30年度～
調査 計画策定	文献調査 モデル仮説の設定 計画策定					
A 全面腐食		低酸素雰囲気下でのステンレス鋼の腐食試験(アンプル試験) 皮膜、溶液分析	低酸素雰囲気下でのステンレス鋼の腐食試験(アンプル試験) 皮膜、溶液分析	低酸素雰囲気下でのステンレス鋼の腐食試験(アンプル試験) 皮膜、溶液分析 推定メカニズムの検証 長期腐食予測式の構築	低酸素雰囲気下でのステンレス鋼の腐食試験(アンプル試験、pH以外の影響因子) 皮膜、溶液分析 検証 課題抽出	(試験継続) 皮膜、溶液分析 高度化 (試験継続)
B 局部腐食		すき間腐食発生有無の確認	電位印加試験	自然浸漬試験		
想定する 成果	既往の研究を基にした腐食モデルの設定 試験計画策定	すき間腐食の有無の確認(有→加速係数の設定)	設定した腐食モデルの妥当性評価	長期腐食予測式の構築	長期腐食予測式の検証、課題抽出	長期腐食予測式の高度化

### 3.5 結言

TRU 廃棄物の安全評価の信頼性向上のために燃焼集合体の上下ノズルであるエンドピース中の C-14 の放出挙動の検討のため、想定される処分環境下でのステンレス鋼の長期的な評価モデルを構築する必要がある。そのため今年度は文献調査を行い、これまでに提唱されている腐食反応や腐食モデル、また腐食を促進する因子を抽出し、次年度以降の試験計画を立案した。

次年度以降、試験計画に基づいて得られたデータを解析することにより、立案した腐食モデルの妥当性やステンレス鋼の長期的な腐食量の予想式を構築していく。



## 参考文献

- [1] 電気事業連合会,核燃料サイクル開発機構: TRU 廃棄物処分技術検討, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005年9月
- [2] 原環センター技術報告書 RWMC-TRJ-04002-1, 平成16年7月
- [3] (社)腐食防食協会編: 材料環境学入門, 丸善, 273(1993)
- [4] ステンレス鋼の特性と使用上の要点 腐食防食協会編
- [5] ジルカロイハルの長期腐食挙動評価に関するワークショップ資料 2012年12月(原環センター)
- [6] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター: 平成16年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 廃棄体開発調査報告書 (2/2)
- [7] K. Masuda, et al: 10th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2005), Avignon, France, PC3-5 (2005).
- [8] ジルコニウム合金ハンドブック 日本機械学会編 日刊工業新聞社(1997)など
- [9] 前川ら 日本金属学会誌 Vol.31, (1967) No.10, 1213
- [10] J. Robertson, et.al., Corr. Sci. Vol.32, (1991) No.4, 443
- [11] T. Maekawa et. al. Trans. JIM, Vol.9, (1968) 130
- [12] 谷口ら, 材料と環境, Vol.59, (2010) No.11, 418
- [13] 大中ら 防食技術, Vol.32, (1985) No.2, 79
- [14] Bush, E. G et. al. Corrosion, Vol.28, (1972) 129
- [15] 下郡ら 材料, Vol.29, (1980) No.326, 1085
- [16] A. Atkinson, Review of Modern Physics, Vol.57 (1985) 437
- [17] ステンレス鋼便覧 第3版 P346 ステンレス協会編 (1995)
- [18] 本田ら 防食技術, Vol.37 (1988) No.5, 278
- [19] 前川ら 防食技術, Vol.17, (1968) No.3, 114
- [20] 西村ら R&D 神戸製鋼技報 Vol.53 (2003) No.3 78
- [21] N. Taniguchi et. al JNC TN8400 99-067 (1999)
- [22] 辻川ら 中性塩化物水溶液環境でのステンレス鋼局部腐食の評価と対策, 材料と環境 2012,23-24,2012
- [23] 腐食防食協会編: 材料環境学入門, p.33(平成5年9月)
- [24] 小崎ら 耐食合金のすきま腐食発生条件の評価 - 自然水環境におけるすきま腐食領域図 -, 電力中央研究所報告, 研究報告 U9729, 1996
- [25] 加古ら 希薄海水中におけるステンレス鋼の再不働態化電位に及ぼす塩化物イオン濃度の影響, 第59回材料と環境討論会, 377-378, 2012
- [26] A.B.Johnson, jr: Behavior of Spent Nuclear Fuel in Water Pool Storage, Pacific Northwest Laboratory Report, BNWL-2256, 1977
- [27] 腐食防食協会編. 腐食防食ハンドブック CD-ROM 版, (2005)

- [28] SUMERLING, R. et al : ASTM STP 681, 107 (1979)
- [29] FRANKLIN, D. : ASTM STP 939, 206 (1987)
- [30] JOHNSON, A. B. : EPRI NP-5132 (1987)
- [31] H. R. Copson : Indstrian and Engineering Chemistry, 44 (1952), 1745
- [32] 原環センター,平成 24 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 3 分冊) 一放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価一, 平成 25 年 3 月
- [33] 八代ら 表面技術, Vol.41, (1990) No.3, 227
- [34] N. Cabrera et al. Rep. Prog. Phys., Vol.12 (1949) 163
- [35] 柴田ら 北海道大学工学部研究報告 Vol.48 (1968),165
- [36] 泊里 九州大学博士論文 (1995 年 8 月)
- [37] 核燃料サイクル開発機構 研究報告書 JNC TN9400 2004-061 (2004 年 6 月)
- [38] ステンレス鋼便覧 第 3 版 P256 ステンレス協会編 (1995)
- [39] 加藤ら 材料と環境, Vol.56, (2007) No.5 198
- [40] 衣笠ら 材料と環境第 53 回討論会(2006) 481
- [41] 藤本ら まてりあ, Vol.50, (2011) No.7,274
- [42] 例えば 柴田ら 材料と環境, Vol47, (1998) 742
- [43] 井上ら 第 124 回腐食防食シンポジウム資料, p.1, 腐食防食協会 (1999)
- [44] M. Yui, et al. : JNC TN8400-99-030, Japan Nuclear Cycle Development Institute (1999)

## 第4章 ハル酸化膜からのC-14放出挙動の調査

### 4.1 緒言

本研究は、放射化金属廃棄物（ハル・エンドピース）中のC-14について、インベントリの合理的な設定方法やC-14放出挙動などの検討を行い、ソースタームを現実的・合理的に評価設定することにより、TRU廃棄物の安全評価の信頼性向上に資することを目的とする。

燃料被覆管の表面に付随する酸化膜（ハル酸化膜）は原子炉内で生成し、数マイクロンから数十マイクロンの厚さを有している。酸化膜にはC-14等の核種が含まれており、これまでの安全評価では、処分後、瞬時放出されると保守的に仮定されている。従って、本事業では、酸化膜からの核種放出挙動を理解し、長期放出を予測するためのモデル化を行うことで、ハル酸化膜に由来する被ばく線量の低減を図ることを全体目的とする。

本年度は、ハル酸化膜の特性について調査を行うことで、基本的なC-14浸出特性について考察する。その上で、ソースタームとしてのモデル化を行う際の課題について抽出・検討し、今後の全体計画を策定する。

## 4.2 ハル酸化膜の物理・化学特性の調査

原子炉内で燃料被覆管の腐食によって生成した酸化膜は、腐食挙動の観点からその特性評価が行われてきた。本調査では、3章で述べる処分環境での長期C-14放出モデル構築のための課題検討を行うため、まず、酸化膜中での炭素・窒素などの存在状態（化学形態）、酸化膜中の水や炭素（炭素化合物）などの物質移行特性（拡散挙動）、ジルコニアの溶解度、さらにハル酸化膜の空隙等の構造など、核種放出と相関が考えられる特性に関する知見を調査し、処分環境における長期C-14放出モデルへ適用出来る知見としてとりまとめる。また、これまでの知見を整理する。

### 4.2.1 酸化膜中のC-14放出挙動評価に必要な情報の整理

酸化膜中のC-14について、3章において検討する放出挙動評価に必要な情報を整理する。ここで、酸化膜中のC-14については、以下に記す起源毎に性状が異なるものと考えられる。

- ① 母材に含まれる窒素を起源とするもの
- ② 酸化膜中の酸素を起源とするもの
- ③ リコイルによるC-14を起源とするもの
- ④ 汚染C-14を起源とするもの

各起源のC-14は、ハル表面での状態が異なることから、その放出挙動も異なると考えられる。したがって、情報の整理に当たっては、その起源毎に整理を行うものとする。起源としては、現在、以下の4点が想定されている。各起源と評価に必要な情報を以下に記す。

#### (1) 窒素を起源とするもの

燃料被覆管としてのジルカロイが炉心にて放射化されると、N-14が(n,p)反応によりC-14を生成する。ここで、窒素はジルコニウムと化学親和力が大きいために、ジルカロイ合金中に不純物元素として含まれることになる（最大80 ppm）[1]。尚、酸化膜中の窒素起源のC-14としては、以下の2種類のものと考えられる。また、この窒素を起源とするC-14は、ハルの外面及び内面の両方に存在すると考えられる。

- ・ 金属母材中のN-14が放射化した後に酸化したもの
- ・ 金属母材が酸化後にN-14が放射化したもの

窒素起源のC-14の放出挙動は、酸化膜の溶解または酸化膜における拡散挙動によるものと考えられる。したがって、その挙動の評価のためには、以下の情報が必要と考えられる。

- ・ 酸化膜中の炭素の拡散速度
- ・ 酸化膜の溶解速度
- ・ 酸化膜の空隙密度

#### (2) 酸化膜中の酸素を起源とするもの

ジルカロイ上の酸化膜を構成する酸素の同位体の一つにO-17がある。このO-17が放射化されると、(n, α)反応によりC-14が生成する。ここで、ジルカロイの腐食は酸素拡散型の腐食で

ある。水の分解により生じた酸素は、酸化膜から金属母材へと拡散することで腐食は進行する。このため、酸化膜は、表面側の方が金属母材側よりも古い状態にあり、酸化膜中の酸素は表面の方が長く照射されたことになる。O-17 が放射化により C-14 となった時点で、拡散による金属母材側への移動は停止する。したがって、酸化膜における酸素起源の C-14 分布は、表面の濃度が高いと考えられる。この酸素を起源とする C-14 は、ハルの外面及び内面の両方に存在すると考えられる。

酸素を起源とした C-14 は、酸化膜中の酸素が放射化し、C-14 となることから、酸化膜中に取り込まれた状態にあると考えられる。元の酸素では Zr と共有結合しているが、リコイルにより共有結合が切れ、格子間元素の状態にあると考えられる。但し、一部は Zr と共有結合しているものがある可能性も考えられる。したがって、その放出挙動は、酸化膜の溶解または酸化膜における拡散挙動によるものと考えられる。但し、Zr と共有結合している場合は、格子間元素の状態よりも拡散速度は遅くなるものと考えられる。本放出挙動の評価のためには、以下の情報が必要と考えられる。

- ・ 拡散速度（欠陥部における拡散を含む）
- ・ 酸化膜の溶解速度
- ・ 酸化膜の空隙密度

### (3) 燃料によるC-14を起源とするもの

燃料被覆管に装填されている燃料は酸化物である。このため、酸化物中の O-17 の放射化による (n, α) 反応により C-14 が生成する。また、燃料中の窒素 (N-14) の放射化による (n,p) 反応によっても C-14 が生成する。しかし、この反跳エネルギーは数 100 eV 以下なので、密度の高い二酸化ウランから放出されることはなく、燃料内部に留まると考えられる。また、通常、燃料と被覆管内面との間にはヘリウムガスが存在するために、燃料の極表面で生成した C-14 であっても生成時の反跳エネルギーにより被覆管内面に到達することは出来ない。しかしながら、燃料の燃焼の過程において被覆管内面と燃料表面とが近接している場合には、C-14 が被覆管内面に到達する可能性が考えられる。しかしながら、この場合であっても、酸化膜の極表層に付着している状態と考えられる。但し、pellet-cradle interaction によって両者が接触する場合は、燃料中の C-14 が被覆管表面に移行することになる。この燃料による C-14 は、燃料に近接していたハルの内面のみ存在すると考えられる。

リコイルにより被覆管内面に飛来・付着した C-14 は、ハル内表面酸化膜の極表層に存在すると考えられることから、その放出挙動は、短期間での放出になると考えられる。

### (4) 汚染C-14を起源とするもの

一次系冷却材中には C-14 が含まれており、燃料被覆管の表面には、1 次系冷却材より移行・析出したクラッド成分が付着している。これらクラッド成分は、再処理工程における燃料溶解操作及びその後の洗浄操作において分解、剥離するものと考えられる。しかしながら、その一部はハル表面に残留することが考えられる。

また、燃料被覆管に装填された燃料は、上述のように燃焼時に O-17 から C-14 を生成する。

再処理工程における燃料溶解では、燃料被覆管は燃料と一緒にせん断され、硝酸溶解液に浸漬される。燃料の溶解により、燃料中の C-14 が溶解液中に溶出する。この溶解液中の C-14 の一部がハルを汚染することになる。燃料溶解後、ハルは溶解液を除去するためにリンスを行うが、このリンス過程でも、C-14 がハル表面に残留した場合、埋設環境において、溶出することが考えられる。

汚染 C-14 は、ハル表面にルースに付着していると考えられ、その放出挙動は、酸化膜からの短期間での脱離によるものと考えられる。

#### 4.2.2 これまでの知見整理

前節にて調査した情報及び既往研究等を基に、ハル酸化膜の物理・化学特性に係る知見を整理する。

##### (1) 酸化膜の生成

酸化膜中の C-14 放出挙動評価に必要な情報を整理するに先立ち、酸化膜の生成機構について整理を行う。原子力発電プラントの燃料被覆管に用いられているジルカロイは、ジルコニウムにスズ、鉄、クロム、ニッケルなどを少量添加した合金である。ジルカロイ-4 では水素吸収を低減させるためにニッケルを減らしている。このため、ニッケルの含有量が、ジルカロイ-2/-4 の大きな相違点となる。

ジルカロイの腐食は、水側からの酸素イオンの移動により進行するタイプ（酸素拡散型）に分類され、酸化膜は金属/酸化膜界面で成長する。軽水炉内では水が酸化材として作用し、ジルカロイの酸化反応は（式 4.2.2-1）で表せる。



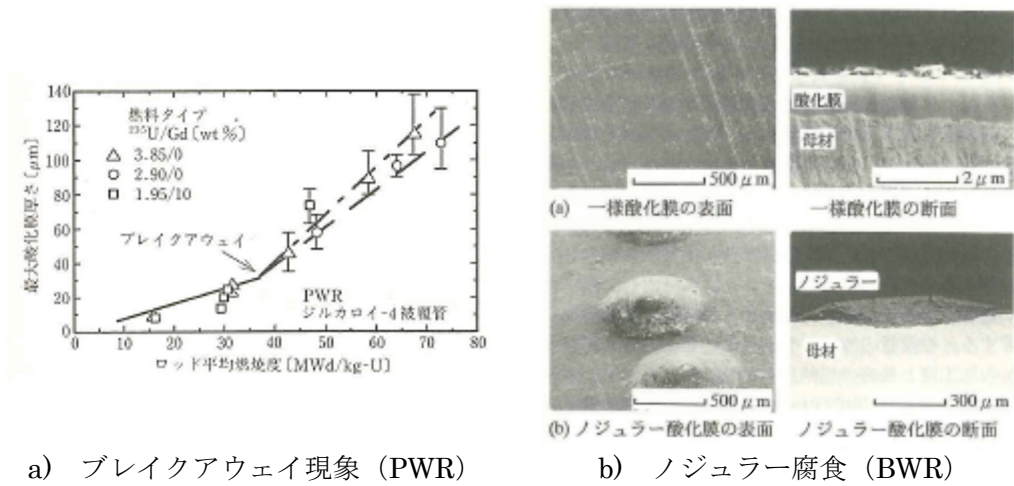
酸化膜は、炉水側はポーラス（単斜晶）であるが、ジルカロイ母材側は緻密（正方晶）となり、これがジルカロイの耐食性に重要な役割を果たすこととなる。

炉外試験におけるジルカロイの酸化膜の成長は重量増加で表現され、腐食初期は 1/3 乗則であるが、腐食量が約 30 mg/dm<sup>2</sup> 以上では線形型となる。この点を遷移点と呼ぶが、遷移点後の腐食は初期腐食のパターンが繰り返し現れる。この腐食パターンの機構は十分に解明されていないが、酸化膜の金属界面に生成した緻密な保護膜が、酸化膜の成長により破壊され、その状態のまま次の酸化膜が生成される現象が繰り返すためと考えられている。

炉内・炉外における腐食において酸化膜厚みは、照射時間とともに増加して行く。ジルカロイが酸化膜に変化していくときの体積比は 1.56 であることから、酸化膜厚さの約 6 割がジルカロイ金属部の減肉に相当することになる。

ジルカロイの腐食は均一腐食が一般的である。初期の BWR では局所的にレンズ状の酸化物が形成されるノジュラー腐食が発生していたが、現在ではジルカロイ製造工程の熱処理の改善によりほぼ解決されている。PWR ではノジュラー腐食は観察されていないが、炉内での滞在期間が長く燃焼度が伸長した場合には、ブレイクアウェイと呼ばれる変曲点が現れ、変曲点以降の腐食量が大きくなる現象が観察されている。ノジュラー腐食とブレイクアウェイ現象の例を図 4.2.2-1 に示す。

PWR では冷却材の pH 管理のためホウ素/リチウムの添加と還元性水質維持のために水素添加を行っているが、BWR はほぼ純水に近い水質管理を行っている。図 4.2.2-2 に示すように、リチウムはジルカロイ腐食を促進するが、ホウ素は腐食を抑制する。但し、この腐食促進・抑制機構については明確にはなっていない。また、図 4.2.2-3 に示すように溶存水素も腐食を抑制している。



a) ブレイクアウェイ現象 (PWR)

b) ノジュール腐食 (BWR)

図 4.2.2-1 BWR/PWR の腐食挙動例 [1]

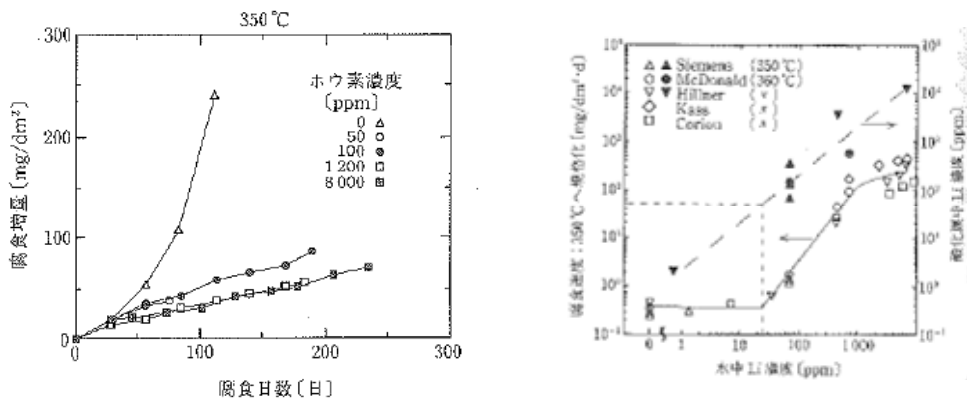


図 4.2.2-2 ジルカロイ腐食に対するホウ素とリチウムの影響 [1]

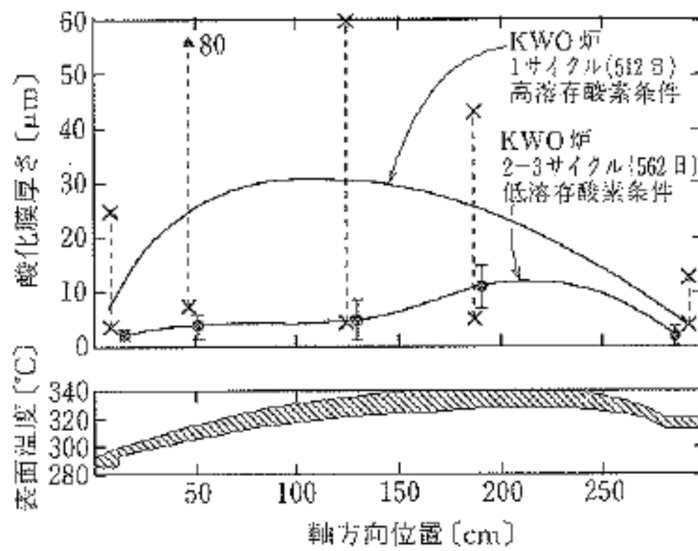


図 4.2.2-3 ジルカロイ腐食に対する溶存水素の影響 [1]



## (2) 酸化膜の特性整理

4.2.1 において必要と検討された C-14 放出挙動における情報を収集する。

しかしながら、C-14 または炭素に係る情報は少ない。ここでは、酸化膜における C-14 の放出挙動評価の傍証として、C-14 または炭素以外の核種／元素（格子間元素となる軽元素を対象）についての関連情報の整理を行う。

前項では、酸化膜中の C-14 を起源毎に分類し、その放出挙動に必要な情報を抽出した。本項では、各情報について、データの有無を含め整理を行う。

### 1) 酸化膜内でのC-14の存在形態

酸化物中の炭素およびC-14の親元素となる窒素の化学形態を測定した報告は見当たらない。もう一つの親元素である酸素については、酸化膜の主成分であり、ジルコニアと共有結合状態にある。

ジルカロイの主要元素であるジルコニウムの窒素および炭素との状態図を図 4.2.2- 4 及び図 4.2.2- 5 に示す [2]。窒素に対する溶解度は%オーダであるので、ジルカロイの窒素制限濃度 0.008W%以下 (ASTM B811) では固溶状態で存在していると考えられる。炭素の溶解度は、図からわかるように非常に小さいものなので、同炭素の制限濃度 0.027W%は固溶状態と炭化物の双方の化学形態が考えられる。ジルカロイ母材中の炭素、窒素は、ジルカロイの酸化過程で酸化膜内に取り込まれるので、両元素を親元素とする C-14 の化学形態は以下と考えられるが、上述のように安定元素及び C-14 の化学形態を測定した報告は見当たらない。

酸化膜内の窒素起源のC-14は、ジルカロイ母材に含まれていた窒素が酸化膜生成に伴い膜内に取り込まれた後に放射化しC-14になった、または、ジルカロイ母材が金属状態において放射化しC-14になった後に酸化膜生成に伴い膜内に取り込まれたものと考えられる。したがって、窒素起源のC-14は、金属界面に生成している緻密な膜内では母材内と同様に原子状の状態が存在していると考えられる。しかしながら、ポーラス酸化膜では水、酸素イオン、水素イオン、電子および照射で生成したラジカルが存在することから、酸化物結晶内に固溶している原子状炭素、親元素の窒素と共にジルコニウムと化学結合したシアン化合物、ジルコニウムの炭化物等が考えられる。

酸化膜内の酸素起源のC-14は、ジルカロイ酸化膜中のO-17が放射化し、C-14になったものである。したがって、放射化後もジルコニウムと共有結合をしている（炭化物である）可能性が考えられる。また、窒素起源C-14と同様に、緻密層内では原子状の状態、ポーラス層内では炭窒化物を形成していることも考えられる。

ここで、後述のジルカロイハルの加熱処理時のC-14放出を調べた試験において、遷移点前ジルカロイからのC-14放出および遷移点後ジルカロイの放出速度から拡散速度を求めた結果、C-14の放出は酸化膜からのものと報告されている [3]。一般に、Zrの炭化物の融点は高く化学的に安定な物質であるので、数百度の温度では炭素を放出しないと考えられる。したがって、酸化膜内のC-14は熱的に移動しやすい化学形態：例えば原子状炭素/炭窒化物と推察される。

上記に述べた酸化膜内の放射性炭素が酸化膜の溶解或いは酸化膜からの拡散によって水環

境に放出された時の化学形態についての報告はない。但し、既研究 [4]において酸化膜付きのハルの浸出試験にて水側で測定されたC-14は有機形態が殆どであったと報告されている。有機形態の炭素が生成する機構は明確ではないが、放射線場での水の分解で生成する水素または極低速度で進行するジルカロイの腐食反応で生成する水素との反応 (Fischer-Tropsch反応が起因)、或いは酸化膜内生成した炭窒化物と水との反応などが考えられる (放射線とZrO<sub>2</sub>による光触媒反応も考えられる)。酸化膜内のC-14の化学形および水環境に放出された時のC-14の化学形は、ハル処分時の安全評価において影響の大きい事項なので、今後の検討課題である。

## 2) 酸化膜内でのC-14の拡散係数

ジルカロイハルの加熱処理時のC-14放出を調べた試験において、遷移点前ジルカロイからのC-14放出および遷移点后ジルカロイの放出速度から拡散係数を求めた結果を以下に示す [3]。

遷移点前  $1.39 \times 10^{-19} \sim 3.4 \times 10^{-14}$  (m<sup>2</sup>/sec.) (100~350°C)  
 遷移点后  $6.4 \times 10^{-18} \sim 1.40 \times 10^{-13}$  (m<sup>2</sup>/sec.) (100~350°C)

ジルコニウムの酸化膜であるジルコニア中の炭素の拡散係数を測定した文献では、拡散係数は下式で示されている [5]。

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/kT) \quad \dots \dots \dots \text{(式4.2.2-2)}$$

ここで、 $D_0$  :  $1.32 \times 10^{-8}$  (m<sup>2</sup>/sec.)

$Q$  :  $2.66 \pm 0.20$  (eV)

$k$  : ボルツマン定数 ( $1.380662 \times 10^{-16}$  erg/T)

$T$  : K (絶対温度)

上式より計算した100°C、350°C、900°C、920°C、1000°Cの拡散係数を以下に示す。

温度°C	拡散係数 (m <sup>2</sup> /sec.)
100	$1.70 \times 10^{-44}$
350	$4.28 \times 10^{-30}$
900	$5.10 \times 10^{-20}$
920	$7.92 \times 10^{-20}$
1000	$4.02 \times 10^{-19}$

100°Cと350°Cの2つの拡散係数を、ジルカロイハルの加熱試験からの拡散係数と比較すると後者が桁違いに大きいことが分かる。ジルコニアで得られた拡散係数を正とすると、ジルカロイハル中の炭素は加熱により放出されやすい化学形態の可能性およびジルカロイハル酸化膜の結晶構造とジルコニウムの結晶構造の違いの可能性などが考えられる。ジルカロイハルからの炭素の拡散を試験的に求めるには、実ハルを供試体とすることが実態を知る上では必要と考えられる。

尚、使用済み燃料集合体を大気中で加熱すると、C-14はCO<sub>2</sub>として放出されることが観察されており、これは放射線照射場での熱誘導酸化 (thermal induced oxidation) によるものと推察されている。このことから、酸化膜中の炭素は大気中の酸素で酸化されCO<sub>2</sub>になるものと考えられる。

また、ジルコニウム中の炭素、窒素の拡散係数は、それぞれ (式4.2.2-3) ~ (式4.2.2-9) にて示される。

$$\text{炭素 [6]: } D_{aZr}=2.00 \times 10^{-7} \exp(-151.59/RT) \quad \dots \dots \text{(式4.2.2-3)}$$

$$D_{bZr}=8.90 \times 10^{-6} \exp(-133.05/RT) \quad \dots \dots \text{(式4.2.2-4)}$$

$$\text{炭素 [7]: } D_{aZr}=3.5 \times 10^{-9} \exp(-128/RT) \quad \dots \dots \text{(式4.2.2-5)}$$

$$D_{bZr}=3.6 \times 10^{-6} \exp(-143/RT) \quad \dots \dots \text{(式4.2.2-6)}$$

ここで、 $D$  : 拡散係数 (m<sup>2</sup>/sec)

$R$  : 気体定数=8.314(J/mol/K)

$T$  : K (絶対温度)

$$\text{炭素 [8]: } D=4.52 \times 10^3 \exp(-17,900/RT) \quad \dots \dots \text{(式4.2.2-7)}$$

$$\text{窒素 [8]: } D=3.5 \times 10^{-2} \exp(-33,800/RT) \quad \dots \dots \text{(式4.2.2-8)}$$

$$D=1.5 \times 10^{-2} \exp(-37,700/RT) \quad \dots \dots \text{(式4.2.2-9)}$$

ここで、 $D$  : 拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)

$R$  : 気体定数=1.98cal/mol · K

$T$  : K (絶対温度)

(式4.2.2-3) ~ (式4.2.2-9) を用いて計算した炭素及び窒素の拡散係数を表4.2.2-1に示す。同表から、炭素と窒素では炭素の移動速度が若干小さいこと、また、炭素についてはジルコニウムの結晶構造によっても拡散係数が異なることが示された。また、炭素及び窒素ともに文献により拡散係数が異なることから、拡散係数の測定・評価については、試験条件 (ジルコニアの性状) を考慮する必要があると考えられる。

### 3) 酸化膜の溶解度および溶解速度

酸化ジルコニウム (ジルコニア) の溶解度のデータは散見されるが、溶解速度のデータは殆ど見当たらない。

酸化ジルコニウムの溶解度は、ジルコニウム塩→水酸化物 (酸化物) の製造、酸化ジルコニウムを燃料要素とする IMF(Inert Matrix Fuels)および高レベル廃棄物 (HLW) の固化材への適用の観点から、溶解度の測定が実施されている。ジルコニアの溶解度、特に水酸化物経由のものは、pHの影響を大きく受ける [9]。図 4.2.2-6 に pH/温度と溶解度の関係を示す。温度との関係 (図 A) では、酸性領域では低温のほうが溶解度大であるが、アルカリ領域では低温のほうが溶解度小となる。pHで見ると中性領域の溶解度が小さく、酸性/アルカリ領域で溶解度が大きいことが分かる。

出発原料をジルコニア (ZrO<sub>2</sub>) とする場合は、溶解度と pH の影響はないとの報告がされている [10]。この試験結果を図 4.2.2-7 [10]に示す。ジルコニアを出発原料とする場合、低

pH 領域 (pH<2) では溶解度の上昇が観察されるが、アルカリ領域では溶解度の上昇は観察されていない。水酸化物 ( $Zr(OH)_4$ ) とする場合には、低 pH/高 pH 領域において溶解度の上昇が観察されている。

また、IMF および HLW 固形化材への適用性の観点から、ジルコニアの地下水に対する溶解度が測定されており、炭酸イオンの溶解度への影響が指摘されている [11]。炭酸イオンの影響を図 4.2.2- 8 及び図 4.2.2- 9 に示す。炭酸イオンを含まない条件でのジルコニアの溶解度は  $10^{-10}$ ~ $10^{-8}$  mol/L であるが 0.05mol/L の炭酸水素イオンを含む環境では  $10^{-6}$ ~ $10^{-5}$ mol/L に上昇する。

また、熱力学的考察からも炭酸イオンはジルコニアの溶解度を上昇させると報告されている [12]。これらの影響は、ジルコニウムイオン/水酸化ジルコニウムイオンが溶存炭酸イオンと錯体を形成するためと考えられている。

アクチノイド廃棄物の固形化材への適用性を評価するため、イットリウム添加により安定化させたジルコニア (YSZ) について、地下水 (SCSSS: Standard Canadian Shield Saline Solution) でのリーチング試験を実施している [13]。安定化ジルコニアの溶解度が非常に低いので、同研究では、試料を中性子照射 (熱中性子  $10^{14}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  ×36 日間) して生成した Hf-181 ( $t_{1/2}=42$  日) 及び Nb-95 ( $t_{1/2}=36$  日) を分析して、その溶解速度を評価している。測定された Hf-181 と Nb-95 とは、その溶解速度が図 4.2.2- 10 に示すように良い一致を示している。その結果より求めた安定化ジルコニアの溶解速度を以下に記す。

$$1.4 \times 10^{-12} \sim 7.0 \times 10^{-12} \text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1} \quad (25 \sim 80^\circ\text{C})$$

S.Sunder と S.Wern は、ジルコニアの溶解度に関する 24 の文献のレビューを行うとともに、カナダの処分環境地下水 pH と Candu 炉の炉水 pH を模擬した条件でジルコニアの溶解度を測定した [14]。同報における文献レビュー結果を表 4.2.2- 2 に、本報にて測定された各 pH での溶解度を表 4.2.2- 3 に示す。文献レビューで示されたジルコニアの溶解度は  $10^{-10}$  ~  $10^{-7}$ mol/L、測定された溶解度は  $10^{-9}$ ~ $10^{-10}$ mol/L で、過去の測定結果の範囲内にある。また、本実験の試験時間は 3 日間から 8 日間であるが、得られた溶解度に時間の影響がみられないことから、試験開始から 3 日間で平衡溶解度に達したと報告している。

S.Sunder と S.Wern の報告におけるジルコニアの比表面積 ( $0.21\text{m}^2/\text{g}$ )、試験重量 (2g)、試験水量 (200ml) と 3 日間 (72時間) から、溶解速度を求めると、 $1.7 \times 10^{-16}$ ~ $1 \times 10^{-15}$  ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ ) となり、安定化ジルコニアによる測定結果から評価された溶解速度に比べ、2-3桁低い。前者のジルコニアは  $Y_2O_3$  添加の安定化ジルコニア (正方晶:cubic) に対して、本報告のジルコニアは単斜晶(monoclinic) であることから、溶解速度の差異は、試験液水質に加え、ジルコニアの結晶構造及び不純物 (イットリウム) が関係していると思われる。このことから、ジルカロイ表面に生成される酸化物であるジルコニアの溶解度測定においては、結晶構造及び不純物元素も重要な因子と考えられる。

#### 4) 酸化膜の密度

ジルカロイ酸化膜の密度を燃焼度別に測定した結果を表 4.2.2- 4 に示す [15]。同表において、理論密度=5.8 とした場合、酸化膜の密度は理論密度の 80-90%となる。ここで、この測

定では（緻密酸化膜＋ポーラス酸化膜）を酸化膜としている。

ジルカロイの水中での腐食は、最初に保護性の酸化膜が生成し、その成長に伴い保護性酸化膜が破壊され、新しい保護性酸化膜が生成・成長するパターンをとる。この保護性酸化膜部の重量増加は約  $30 \text{ mg/dm}^2$  ( $\approx 2 \text{ }\mu\text{m}$ ) と言われている。実際の使用済み燃料の酸化膜厚は照射量に伴って厚くなっていく。酸化膜厚  $20 \text{ }\mu\text{m}$  で、保護性被膜厚は約  $2 \text{ }\mu\text{m}$ 、ポーラスな被膜の厚みは約  $18 \text{ }\mu\text{m}$  と酸化膜の 90%程度を占めるので、酸化膜全体の密度は前述の表 4.2.2- 4 に示すように理論密度の 80%前後と考えるとよいと考えられる。

#### 5) C-14生成時の反跳エネルギー

燃料被覆管に装填されている燃料は酸化物である。このため、酸化物中のO-17の放射化による (n,  $\alpha$ ) 反応によりC-14が生成する。また、燃料中の窒素 (N-14) の放射化による (n,p) 反応によってもC-14が生成する。各反応によるC-14の生成量 [16]及び生成時のC-14に対する反跳エネルギー [17]を表4.2.2- 5に示す。

金属の表面改質や結晶構造研究などの分野でイオンインプラネーション技術が活用されており、ジルカロイに関しても、耐摩耗性/耐食性の向上の観点から、炭素のイオンインプラネーションが行われている [18] [19]。炭素のイオンインプラネーションの条件を以下に示す。

文献 [18] :  $2 \times 10^{17} \text{ ions cm}^{-2} \text{ at } 50\text{keV}$

文献 [19] :  $1 \times 10^{17} \text{ ions cm}^{-2} \text{ at } 100\text{keV}$ 、 $1.5 \times 10^{18} \text{ ions cm}^{-2} \text{ at } 100\text{keV}$

イオンインプラネーションのエネルギーの点から、C-14の反跳エネルギーであればジルカロイ金属への侵入は可能と考えられる。しかし、二酸化ウラン ( $\text{UO}_2$ ) 中の酸素/窒素原子から生成したC-14が二酸化ウランから飛び出すかについては検討が必要である。

表 4.2.2- 6[20]に示す加速された粒子の飛程から、推定した C-14 の二酸化ウラン内での飛程は  $1 \text{ }\mu\text{m}$  未満であり、二酸化ウランで生成される C-14 は燃料内部に留まると考えられ、ハル中の C-14 インベントリへの寄与は小さいと推定される。

#### 6) ジルカロイ表面のC-14汚染密度

既往研究 [4]では、再処理の溶解工程を模擬した後にハル母材およびハル酸化膜のC-14を測定し、下式で持ち込みC-14を評価している。

持ち込みC-14放射能

= (酸化膜のC-14放射能分析結果 :  $2.0 \times 10^4 \text{ Bq/35mm-ハル}$ )

− (母材からの推定酸化膜放射能 :  $1.3 \times 10^4 \text{ Bq/35mm-ハル}$ )

=  $7.00 \times 10^3 \text{ Bq/35mm-ハル}$

ここでの推定酸化膜放射能は酸化膜中の窒素から生成するC-14だけを考慮しているが、その後の研究 [21]では、母材から酸化膜に移動した窒素元素と酸化膜の酸素から生成するC-14を考慮しており、酸化膜内の推定放射能は $1.8 \times 10^4 \text{ Bq/35mm-ハル}$  ( $\leftarrow 1.3 \times 10^4 \text{ Bq/35mm-ハル}$ ) となり、持ち込みC-14放射能は少なく評価される。しかしながら、この場合でも持ち込みC-14放射能は $103 \text{ Bq/35mm-ハル}$ オーダーであり、且つ下記に示すように、燃料付着ク

ラッド中のC-14放射能は $10^4\text{Bq}/35\text{mm}$ -ハルオーダーと評価されるので、持ち込み放射能についてはデータの拡充が必要と考えられる。

プラント運転中には、冷却材中の成分が、被覆管表面に付着し、燃料付着クラッドを形成する。この燃料付着クラッドにはC-14も存在する。既研究で報告された燃料付着クラッドの分析結果 [22]および低レベル廃棄物放射能評価の充填固化体のスケーリングファクタ (SF) を使用して燃料付着C-14を評価する。

- 燃料付着クラッドCo-60比放射能 [22] =  $1.1 \times 10^9 \text{ Bq/mg-Co}$
- 燃料付着クラッド中Co量 [22] =  $(0.1 \sim 0.7) \times 10^{-3} \text{ mg-Co/dm}^2$
- 充填固化体のC-14/Co-60 = 0.22
- 35 mmハルの表面積 =  $0.10 \text{ dm}^2$
- ハル表面の付着Co-60密度  
 $1.1 \times 10^9 \text{ (Bq/mg-Co)} \times (0.1 \sim 0.7) \times 10^{-3} \text{ (mg-Co/dm}^2) = (1.1 \sim 7.7) \times 10^5 \text{ Bq-Co/dm}^2$
- ハル表面の付着C-14密度  
 $(1.1 \sim 7.7) \times 10^5 \text{ (Bq/dm}^2) \times 0.22 = (0.24 \sim 1.69) \times 10^5 \text{ (Bq-C14/dm}^2)$
- 35mmハルの付着C-14量  
 $(0.24 \sim 1.69) \times 10^5 \text{ (Bq-C14/dm}^2) \times 0.1 \text{ dm}^2 / 35 \text{ mm-Hal}$   
 $= (0.24 \sim 1.69) \times 10^4 \text{ (Bq-C-14/35mmHal)}$

ハルに付着する燃料付着クラッドのC-14放射能は、既研究の酸化膜C-14放射能 ( $4 \times 10^4 \text{ Bq}/35\text{mm}$ -ハル) と同等程度、また既研究の持ち込み放射能 ( $7.00 \times 10^3 \text{ Bq}/35\text{mm}$ -ハル) より高い可能性が考えられ、ハルのC-14インベントリに影響すると考えられる。今後の研究において、ハルの再処理溶解工程後に残留する燃料付着クラッドの評価が必要と考えられる。

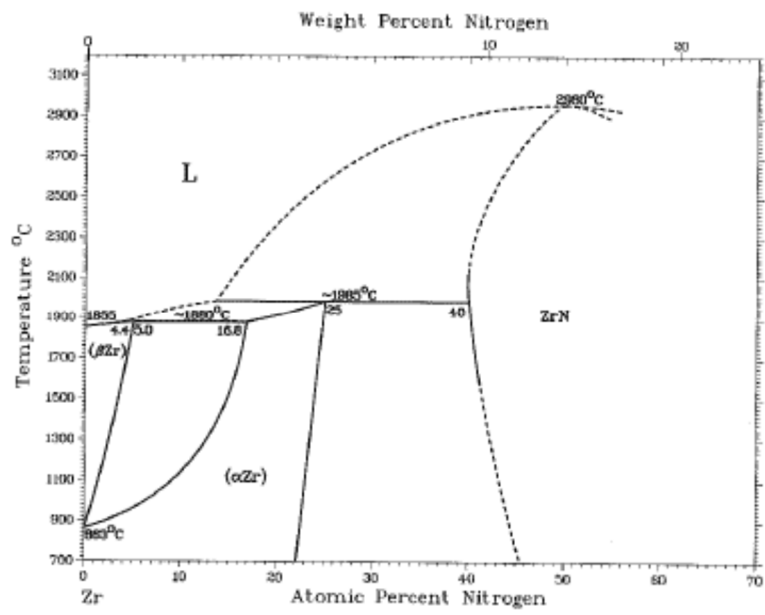


图 4.2.2-4 Zr-N 状态图 [2]

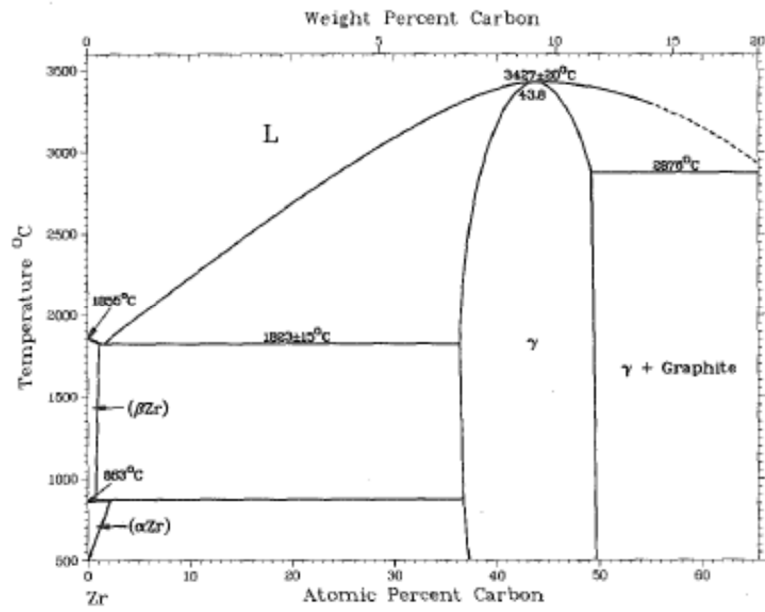


图 4.2.2-5 Zr-C 状态图 [2]

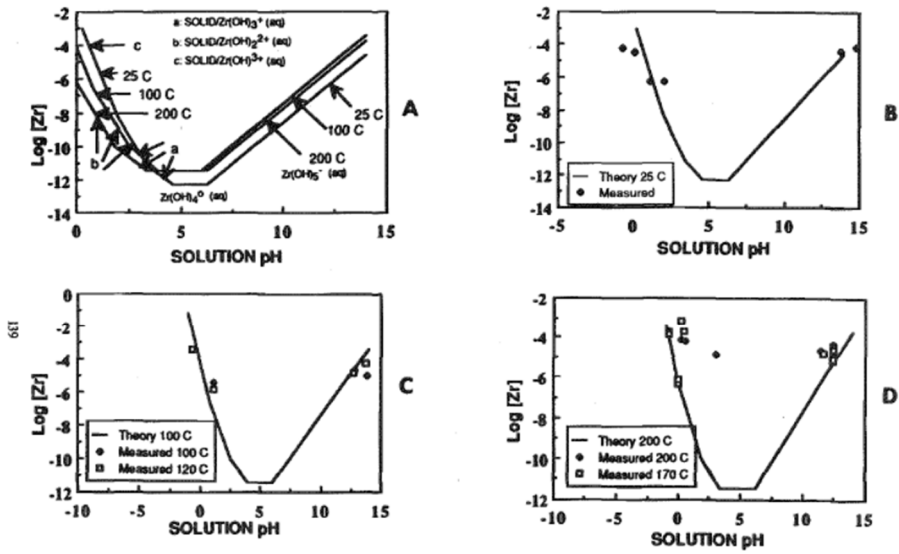


Figure 1. Effect of temperature on the solubility of  $Zr(OH)_4$  and  $ZrO_2$ .  $Zr(OH)_4$  is assumed to be the stable phase below  $\sim 85^\circ C$ .  $ZrO_2$  is assumed to be the stable phase above  $\sim 85^\circ C$ . (A) Theoretical solubility as a function of solution pH at  $25^\circ C$ ,  $100^\circ C$ , and  $200^\circ C$ . (B) Theoretical solubility versus pH at  $25^\circ C$ , points indicate experimental values. (C) Theoretical solubility versus pH at  $100^\circ C$ , points indicate experimental values. (D) Theoretical solubility versus pH at  $200^\circ C$ , points indicate experimental values.

図 4.2.2-6 Zr 溶解度の温度および pH との関係 [9]

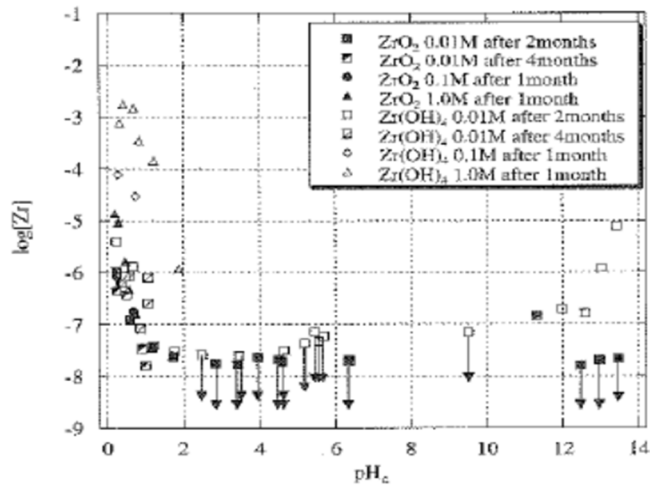


図 4.2.2-7 Zr 酸化物/Zr 水酸化物の溶解度と pH の関係 [10]



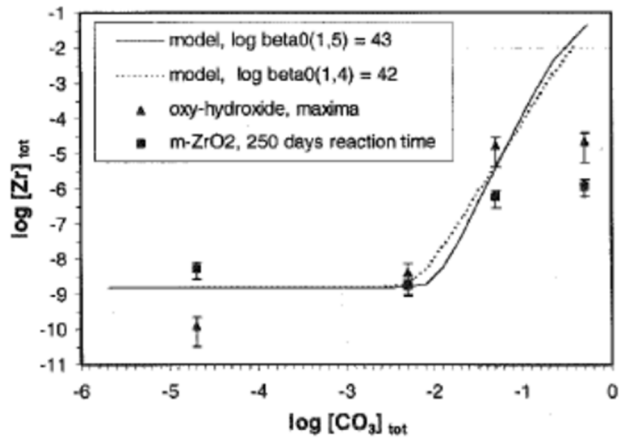


図 4.2.2- 8 ジルコニア、オキシ水酸化物の溶解度に対する炭酸の影響 [11]

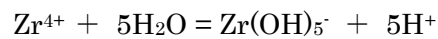
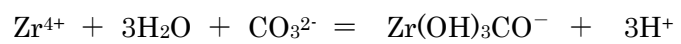
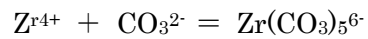
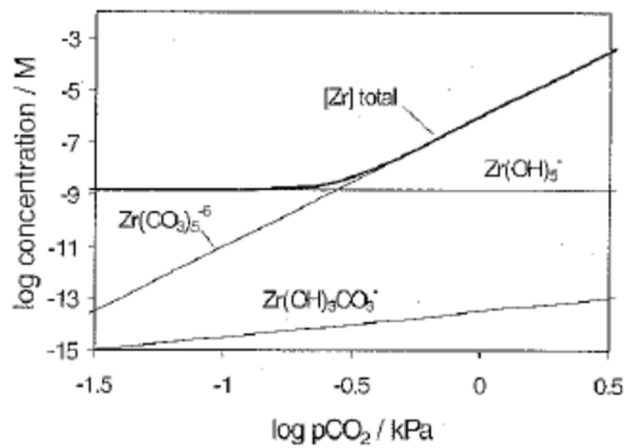


図 4.2.2- 9 ジルコニアの溶解度に及ぼす炭酸ガスの影響 [12]

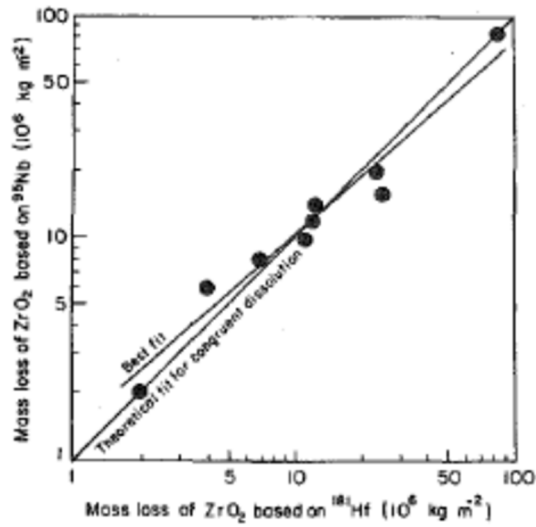


図 4.2.2- 10 中性子照射した安定化ジルコニアから浸出した Hf-181 と Nb-95 の関係 [13]

表 4.2.2- 1 ジルコニウム金属中での炭素、窒素の拡散係数の計算結果

元素	拡散係数 (cm <sup>2</sup> /sec.)		対象	引用文献
	温度=100℃	温度=350℃		
炭素	1.18×10 <sup>-24</sup>	3.90×10 <sup>-16</sup>	Zr(α)	[6]
	2.07×10 <sup>-20</sup>	6.22×10 <sup>-13</sup>	Zr(β)	[6]
	4.15×10 <sup>-23</sup>	6.48×10 <sup>-16</sup>	Zr(α)	[7]
	3.39×10 <sup>-22</sup>	3.68×10 <sup>-14</sup>	Zr(β)	[7]
	1.47×10 <sup>-07</sup>	2.37×10 <sup>-03</sup>	Zr	[8]
窒素	5.47×10 <sup>-22</sup>	4.85×10 <sup>-14</sup>	Zr(β)	[8]
	1.54×10 <sup>-20</sup>	2.54×10 <sup>-13</sup>	βZr with low Hf	[8]

表 4.2.2- 2 ジルコニア溶解度に関する文献レビュー結果 [14]

Solubility(M)	Conditions	Nature of value	Year
$10^{-11} - 10^{-9}$	pH7-9	Calculated by on stability constants	1988
$10^{-9} - 10^{-8}$	pH7-9	Calculated by on stability constants	1999
$< 10^{-12}$		Calculated	2000
$(5.5 \pm 0.6) \times 10^{-9}$	pH9	Obtained by experimentally via leaching tests	2001
$8.9 \times 10^{-8}$	pH7 1M NaClO <sub>4</sub>	Obtained by experimentally via leaching tests	2004
$7.8 \times 10^{-8}$	pH11 1M NaClO <sub>4</sub>	Obtained by experimentally via leaching tests	2004
$3.3 \times 10^{-8}$	pH10.00	Calculated	2006
$4.3 \times 10^{-8}$	pH10.00 423K	Calculated	2006

表 4.2.2- 3 カナダの地下水 pH、Candu 炉水 pH の条件で測定した ZrO<sub>2</sub> 溶解度 [14]

Solvent pH	Solubility (Zr:M)
10.3	$6.7 \times 10^{-9} \pm 1.7 \times 10^{-9}$
8.3	$7.3 \times 10^{-10} \pm 2.4 \times 10^{-10}$
5.75	$1.7 \times 10^{-9} \pm 1.1 \times 10^{-9}$

表 4.2.2- 4 ジルカロイ酸化膜の密度 [15]

燃料棒平均燃焼度 (MWd/t)	酸化膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	酸化膜密度測定方法	酸化膜密度 (理論密度に対する割合%)
35600	21	Combined Metallography, Micrometry and oxideweighing	80.8 (88.8)
31300	23		88 (88.1)
35200	21		84.2 (80.4)
35200	24		79.2 (84.5)

理論密度 = 5.82g/cm<sup>3</sup>

表 4.2.2- 5 燃料における C-14 の生成[16, 17]

親元素	反応	生成量 [16] (PWR:TBq/GW)	反跳エネルギー [17] (keV)
UO <sub>2</sub> 中のO-17	<sup>17</sup> O(n, $\alpha$ ) <sup>14</sup> C	0.14	404
UO <sub>2</sub> 中のN-14 (不純物 : 20 ppm)	<sup>14</sup> N(n,p) <sup>14</sup> C	0.57	42

表 4.2.2- 6 加速された粒子の飛程 [20]

粒子	エネルギー (MeV)	アルミニウム中の飛程 (mm)	備考
ヘリウム原子核	1	0.0058	
ヘリウム原子核	3	0.017	
ヘリウム原子核	10	0.11	
酸素起源 C-14	0.404	—	参考
窒素起源 C-14	0.042	—	参考

#### 4.3 処分環境におけるハル酸化膜に対する長期C-14放出モデル構築のための課題検討

ハル酸化膜からの核種放出は、これまで瞬時放出として評価されている。しかしながら、処分環境の核種放出の環境条件においては、瞬時放出は過度に保守的であると予想される。このため、長期にわたる挙動を評価・説明するためには、ハル酸化膜からの長期放出モデルを構築する必要がある。

そこで本節では、特性調査結果にもとづき、処分環境におけるハル酸化膜からの核種放出について、長期予測・モデル構築のための方策を検討するとともに、核種放出に与える加速・影響因子についても検討することによって、課題を具体化する。

##### 4.3.1 長期放出モデル構築方策の検討

酸化膜中の C-14 の放出挙動に係る長期放出モデルについて、4.2 節における C-14 の知見を基に検討を行う。本年度は、長期放出モデルの構築方法の妥当性およびモデル検討のための知見整理を行い、モデル構築のための課題抽出を行う。図 4.3.1- 1 に長期放出モデル検討のフローを示す。

##### (1) 放出挙動の分類

前述のように、酸化膜中の C-14 については、複数の発生起源が考えられる。これらを、継続的な放出が予想されるもの、および瞬時放出になるものに分類して評価を行う。また、これら C-14 のインベントリ評価方法についても検討を行うものとする。

##### 1) 起源別C-14評価方法の検討

##### a. 継続的な放出が考えられる C-14 (窒素起源・酸素起源)

窒素起源及び酸素起源のC-14は、金属状態または酸化膜状態で放射化されて、C-14となったものである。したがって、生成したC-14は酸化膜内部に存在する。上述の様に酸化膜の溶解速度及び酸化膜中での炭素の拡散速度は小さいことから、経時的な放出が考えられる。

金属におけるC-14生成は、ジルカロイ中の不純物である窒素 (N-14) の放射化による寄与が大部分を占める。これに対して、酸化膜におけるC-14生成については、窒素の放射化に加え酸化物を形成する酸素 (O-17) の放射化による寄与もある。既往研究で行われた照射済み被覆管の酸化膜中のC-14測定値とORIGEN計算値との比較を表4.3.1- 1に示す [21]。この比較では、酸化膜中での酸素に加え、酸化膜中に窒素が金属母材と同程度存在したと仮定した場合に、C-14の酸化膜／金属比は測定値と最も近い値を示した。したがって、酸化膜中のC-14インベントリ評価においては、酸化膜中の窒素濃度の評価が必要となる。また、前述のようにジルカロイの腐食は酸素拡散型であり、O-17が放射化される期間は、酸化膜の表面側の方が母材側よりも長いことになる。このため、C-14濃度は、酸化膜の深さ

方向において不均一である可能性も考えられる。

ここで、C-14インベントリの測定は、ジルカロイ中C-14の放射化学分析にて行われる。放射化学分析は、ジルカロイ内外面の酸化膜を除去した後、ジルカロイ試料を全量溶解し、気相移行C-14と液相中C-14を放射化学分析する。この際、既往研究 [4]では、ジルカロイの溶解に（硝酸+フッ酸=15 : 85）を用い、80°C×2時間、気相雰囲気=Heガスにて行っている。また、文献 [23]によると、（硝酸+フッ酸）混酸による溶解では炭化物炭素は抽出されるが原子状の炭素は抽出されないとしている。したがって、三酸化クロム+硫酸による処理を用いて炭素回収を行い、（硝酸+フッ酸）混酸溶解の分析結果と比較を行うことは、ジルカロイ母材内のC-14化学形の推定に有効であると考えられる。

#### b. 瞬時放出が考えられる C-14（リコイル起源・汚染起源）

酸化膜中C-14は、図4.3.1-2 瞬時放出が考えられるC-14の概念図

に示すように、母材金属または酸化膜中の窒素及び酸素の放射化によるものだけではなく、原子炉運転中に付着したクラッド、再処理溶解工程から持ち込まれるC-14が存在する。

ここで、BWR燃料の再処理時のC-14の分布についての調査結果 [24]では、溶解液中にC-14は殆ど存在しないとされている。これは、沸騰状態の硝酸酸性条件で無機および有機炭素は炭酸ガスとなり気相側に移行するためと考えられる。そのため、燃料溶解液からの汚染を起源とするC-14の影響は小さいと考えられる。

また、炉水中のクラッドにC-14が含まれていることが知られており、このC-14は酸/アルカリに溶解しにくい化学形態との報告がある [25]。前述の様に、この付着クラッドのC-14濃度は大きいことから、再処理工程における残留率によっては、影響が大きいと考えられる。

2.1節 (2) v) で述べたように、リコイル起源のC-14の影響は小さいと考えられる。ただし、燃料集合体の燃焼度が高くなるにつれ、燃料の核分裂生成物（FP核種）による燃料被覆管の内面（内側酸化膜及び金属母材）へのボンディング現象が観察される [21]。図4.3.1-3に示すように、42GWd/tで照射した燃料被覆管内側の酸化膜中に、ZrとUが固溶体として存在するボンディング層の存在が確認されており、被覆管にボンディングした燃料中のC-14はハルに残留すると予想され、その影響は無視できないものと考えられる。

### (2) 酸化膜中の炭素の拡散速度の検討

酸化膜に取り込まれた C-14 の放出挙動との一つとして、酸化膜中の拡散によるものが考えられる。本項では、酸化膜における炭素の拡散挙動の検討（拡散係数、活性化エネルギー等の整理）を、文献調査を基に行うものとする。ここで、前述のように、炭素の酸化膜中の拡散係数は、文献によって大きく異なる。Smith [3]らは、遷移前/遷移後において拡散係数が変化することから、その拡散係数の変化は、結晶構造の変化（正方晶→単斜晶）の影響と考察される。したがって、拡散速度の検討においては、温度だけではなく、酸化膜の結晶構造について考慮しつつ、検討を行う必要があると考えられる。

### (3) 酸化膜の溶解速度の検討

酸化膜に取り込まれた C-14 の放出挙動との一つとして、酸化膜の溶解に伴う C-14 の放出が考えられる。本項では、酸化膜の溶解速度についての検討を、文献調査を基に行うものとする。

前節で述べたように、ジルコニウムの溶解度の測定は原子力分野のニーズで測定されているが、ジルコニウムの溶解度が非常に低いことも影響して、そのデータは  $10^{-8}$ ~ $10^{-10}$ mol/L に分布している。一方、溶解速度のデータはほとんど見当たらないのが現状である。したがって、データの蓄積が今後の課題となる。尚、ジルコニアの結晶構造も溶解度/溶解速度に影響する可能性があるため、拡散速度の検討と同様に、結晶構造を考慮した検討を行うことが必要であると考えられる。また、溶解度が小さいことから、環境によっては、溶解度制限により溶解が抑制されている場合があるため、環境水の移動についても検討を行う必要があると考えられる。

### (4) 酸化膜からのC-14の経時的放出挙動の検討

上記検討結果を基に、酸化膜に取り込まれた C-14 の放出挙動として有意に機能する経時的放出挙動を検討する。

前述のように、酸化膜から経時的に放出することが考えられる C-14 としては、窒素起源の C-14 と酸素起源の C-14 の 2 種類がある。これらは共に放出挙動としては、以下の 2 点がある。

- ・ 拡散挙動による放出
- ・ 溶解挙動による放出

後者の溶解挙動が放出挙動の主要挙動の場合、C-14 を含む全ての核種の放出挙動を溶解挙動として見込むことが可能と考えられる。これに対して、前者の拡散挙動が放出挙動の主要挙動である場合、各核種の拡散速度は核種毎に測定・評価する必要がある。この拡散速度が測定できないものについては、格子間元素については拡散速度の速い水素の拡散速度、格子元素については自己拡散となるジルコニウムの拡散速度を用いる方法が考えられる。

### (5) 酸化膜からのC-14の長期放出モデル（素案）の検討

瞬時放出挙動と経時的放出挙動を基に、酸化膜からの C-14 の長期放出モデル（素案）の構築を検討する。この検討において、モデル構築のための課題（例：必要な情報）を整理する。

酸化膜からの C-14 放出挙動については、瞬時放出挙動と経時的放出挙動とに分かれる。ここで、長期放出モデルにおいては、経時的放出挙動が主要挙動となる。したがって、長期放出モデルの検討においては、以下の検討が必要であると考えられる。

- ・ 酸化膜中の C-14 インベントリにおいて、瞬時放出となる C-14 と経時的放出となる C-14 の存在比を評価する。
- ・ 次に、経時的放出 C-14 について、拡散挙動と溶解挙動の寄与する比率を評価する。
- ・ 最後に、各挙動の放出モデルを検討する。

尚、(4)項の検討において、C-14 放出における寄与率が拡散挙動と溶解挙動との間で大きな差異がある場合は、近似的に寄与の大きなものだけで評価することも可能であると考えられる。

表 4.3.1-1 酸化膜中 C-14 濃度の測定値（平均値）と ORIGEN-S 計算値の比較 [21]

	金属母材濃度 [Bq/g]	酸化膜中C-14濃度 [Bq/g]	評価条件	濃度比 (酸化膜/母材)-1
C-14測定値	1.13E+04	3.07E+04	—	2.71
ORIGEN-S によるC-14 計算値	2.71E+04	1.50E+04	O-17からの生成 (H19年度評価[3])	0.55
		5.67E+04	ZrO <sub>2</sub> と仮定しO-17と母材 中N-14からの生成を評価	2.09

\*金属ジルコニウム換算の濃度  
(注：上記評価において酸化膜の成長は考慮していない)

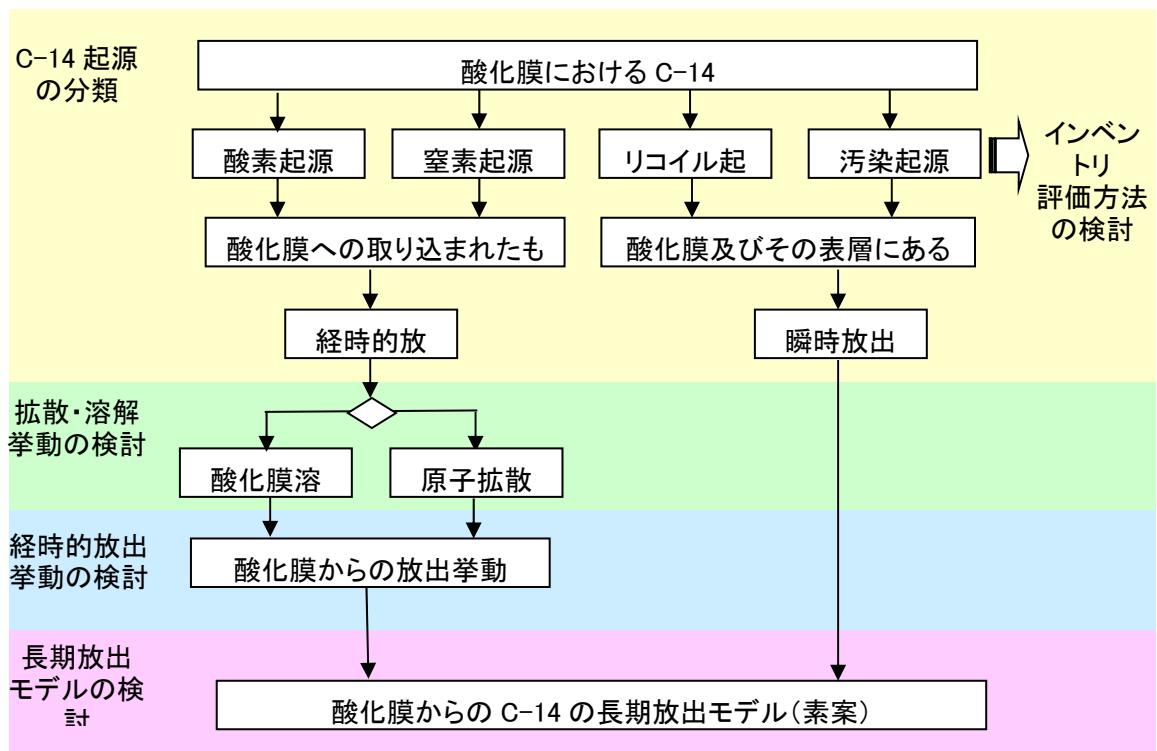


図 4.3.1-1 長期放出モデル構築方策（構築フロー）



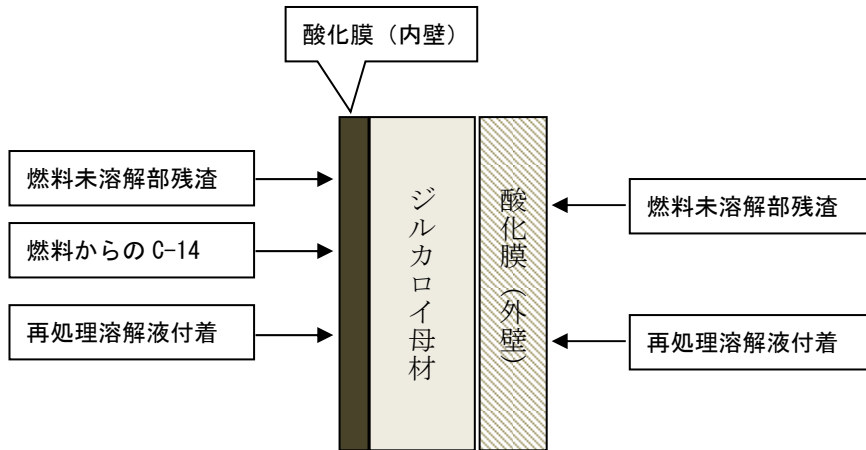


図 4.3.1-2 瞬時放出が考えられる C-14 の概念図

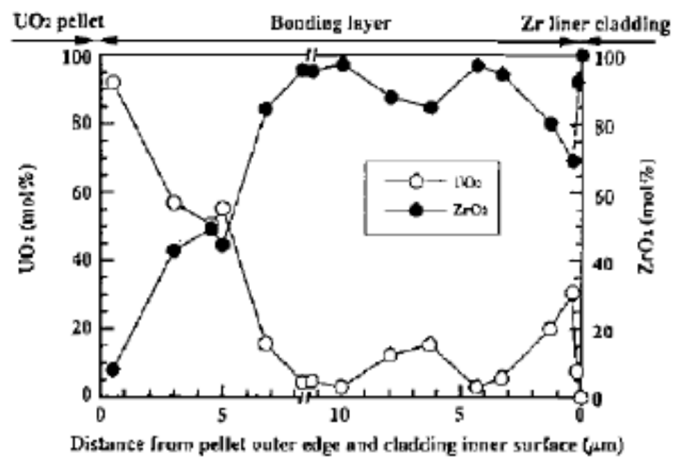


図 4.3.1-3 ペレット端面から内側酸化膜表面までの  $\text{UO}_2$  と  $\text{ZrO}_2$  の濃度分布 [21]  
(49GWd/t の場合のボンディング)

#### 4.3.2 酸化膜からのC-14放出に係る加速因子の検討

埋設環境の環境条件について、前項の結果を基に、腐食挙動を加速させる因子を抽出する。次に、埋設環境において、この加速因子が取り得る値範囲（例えば、濃度範囲）を検討する。この検討の結果、腐食挙動に大きな影響を与える加速因子を、腐食モデル構築の課題として抽出する。尚、加速因子の中で、腐食挙動の反応に影響を与えないものについては、加速腐食試験用のパラメータとして整理を行い、腐食試験への適用を図るものとする（図 4.3.2- 1 参照）。本年度は加速因子の抽出を行うものとする。

##### (1) 埋設環境において放出挙動に影響を与える加速因子

酸化膜からの C-14 放出は、酸化膜の溶解に伴って放出される或いは酸化膜から拡散で放出される、の二通りに分けられる。処分環境（地下水温度数十度～80℃、pH は弱酸性～pH11）において、各放出機構に影響する因子を以下に記す。

	拡散挙動による放出	溶解挙動による放出
共通因子	温度	温度
非共通因子	放出炭素の除去機構	pH 共存イオン Zr イオン吸着物

拡散を想定する場合には、影響因子としては温度と放出された C-14 の連続回収とが考えられる。ここで、連続回収として最も効果的なものは、環境中の酸素となる。環境中の酸素は主としてジルコニウムとの結合に消費される。しかしながら、余剰の酸素は炭素と結合する。酸素と結合した炭素は、空隙を介して環境へ放出されるために、放出速度は大きくなる。しかしながら、この酸素による放出挙動はガスとしての挙動であることから放出挙動としては異なる挙動となる。また、ハル廃棄物の埋設環境は還元環境であることから、除外できると考えられる。したがって、加速因子としては温度だけ該当するものと考えられる。但し、処分環境温度範囲（数十度～80℃）を考慮した場合、その加速による影響は小さいと考えられる。

溶解挙動においては、図 4.3.2- 2 示すように、低 pH/高 pH 側で溶解度が急激に上昇する [14]。したがって、pH の変動が溶解挙動に影響を与える可能性は高いと考えられる。しかしながら、pH の急激な上昇は、前述の図 4.2.2- 6[7]に示されるように温度によって、その領域が変化する。埋設環境における影響評価においては、埋設環境での温度及び pH の範囲で溶解度の変化を把握する必要があると考えられる。また、共存イオンとしては、炭酸イオンが錯体形成に寄与し、溶解度の増加につながるため、溶解挙動に影響を与える可能性が考えられる。

##### (2) 加速試験に適用可能な加速因子

(1)項の検討において、加速因子としては、拡散挙動では温度が、また、溶解挙動では温度、

pH 及び共存イオンが抽出された。これらを加速試験に適用するためには、以下の確認が必要であると考えられる。

- ・それぞれの因子による加速機構を調査し、埋設環境での放出挙動と差異があるか否かを検討する。
- ・埋設環境での放出挙動と差異がない場合、加速係数を定量的に設定出来るか否かを検討する。

尚、拡散挙動に対して温度加速は有効な手段と考えられるが、酸化膜の成分である酸化ジルコニウムは温度により結晶形態が変化することから、前述のように結晶形態の差異が拡散挙動に影響を与える可能性が考えられる。したがって、温度については、酸化膜への影響も考慮し、酸化膜が変化しない状態で加速条件を設定する必要があると考えられる。

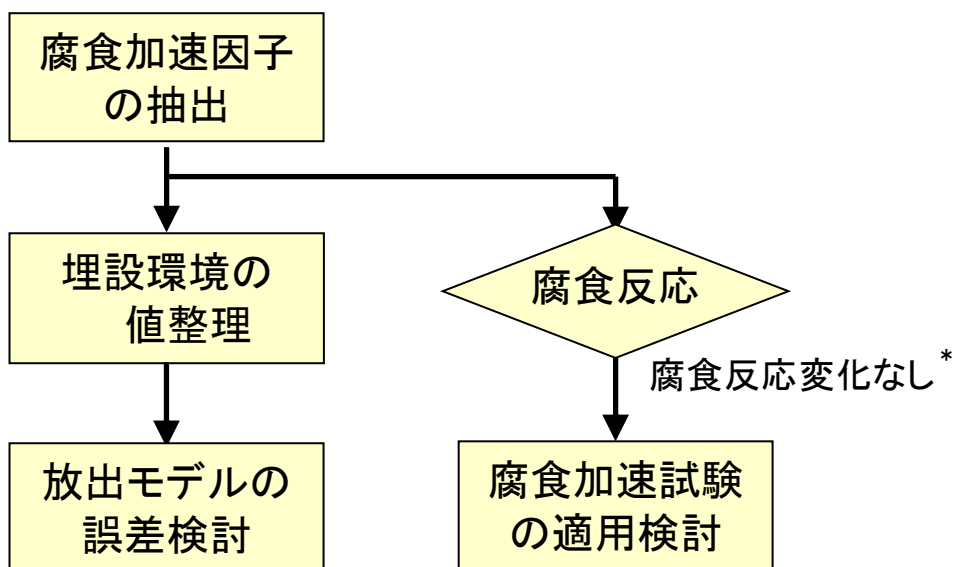


図 4.3.2- 1 加速因子の検討フロー概念図

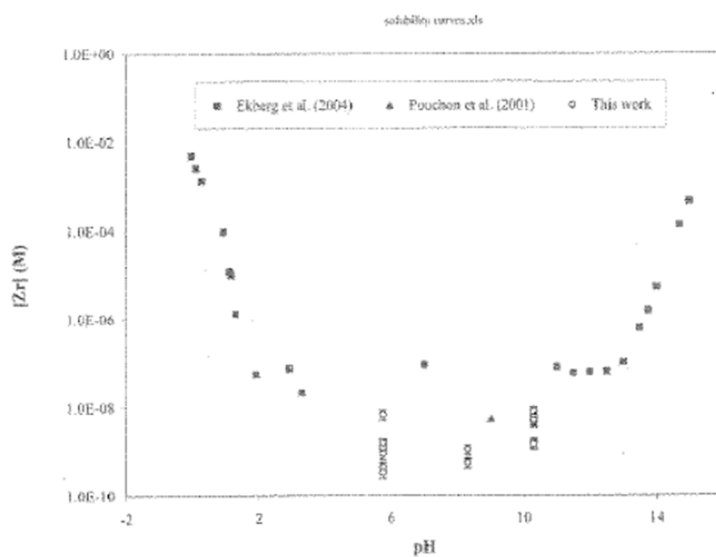


Figure 1 Zirconia solubility at room temperature as a function of solvent pH

図 4.3.2- 2 ジルコニアの溶解度に対する pH の影響 [14]

#### 4.4 全体計画の策定

前節で検討した課題にもとづき、長期放出モデルの妥当性を確認するための試験計画を立案するとともに、今後5カ年程度の全体計画を策定する。全体計画の策定フローを図4.4.1-1に示す。また、各項目の概要を以下に記す。

##### 4.4.1 長期放出モデル（素案）の検討

埋設環境におけるハル酸化膜からのC-14放出モデル（素案）を構築する。構築においては、以下の調査、検討が必要であると考えられる。

- ・ハル酸化膜の物理及び化学特性の調査を行う。この調査では、ハル酸化膜中のC-14の発生源後毎に整理を行う。また、C-14生成起源ごとのインベントリ評価方法とその検証法を検討する。
- ・ハル酸化膜中のC-14の分布・均一性。
- ・上述の調査結果を基に、C-14放出挙動に寄与する機構を整理し、長期放出モデルの素案を策定する。

##### 4.4.2 加速因子の検討

ハル酸化膜からC-14放出挙動に影響を与える加速因子を抽出し、その影響を評価する。また、後述の放出試験に適用可能な加速因子の検討を行う。加速因子の検討においては、以下の調査、検討が必要であると考えられる。

- ・4.1項で整理を行ったハル酸化膜調査結果を基に、C-14放出挙動に影響を与える加速因子を抽出する（実施：初年度（4.3.2））。
- ・埋設環境の環境条件の変動範囲を調査し、その変動範囲において抽出された加速因子が放出挙動に与える影響を検討する。現時点では、炭酸イオンを共存させて錯体形成による効果を確認するため、市販ジルコニア粉末を使用する事前試験を含めた検討が考えられる。また、炭酸イオン以外にも、温度、pHを因子として考える。（実施：2・3年度）。
- ・事前試験の結果を踏まえて、加速因子が放出挙動の機構に与える影響を検討し、機構に影響を与えない加速因子については、後述の放出試験への適用を検討する（実施：2・3年度）。

##### 4.4.3 放出試験（コールド試験）の検討

4.4.1で検討した長期放出モデル（素案）の最適化を図るための放出試験を、コールド材を用いて行うための検討を行う。以下に、検討項目例を記す。

###### (1) コールド試験材の検討

ジルカロイ中の炭素濃度は、管理値の 270ppm 以下である。また、試薬となる市販の酸化ジルコニウムにおける炭素量も微量である。したがって、コールド試験では、試験材中の炭素濃度を増加させることが課題になると考えられる。

また、前述の様に、ハル酸化膜中の C-14 は窒素または酸素を起源としていることから、必ずしも安定炭素として添加された炭素と同じ状態とは限らないと考えられる。さらに、その放出挙動は、酸化膜中の炭素の形態、および酸化膜の化学形態、不純物等の影響を受けることが示唆されている。したがって、試験に供するコールド試験材については、試験において評価する挙動に応じたものを調整することが適策と考えられる。現在、検討している試験材と分析方法との関係を表 4.4.3-1 に記す。以下に概要を記す。

- ・①は市販のジルコニア粉末を用いるもので、ジルコニアの溶解速度測定が対象となる。試験前に表面積測定および結晶形確認（単斜晶/正方晶）を行い、試験はそれぞれの結晶形について行う。試験因子は、温度/pH/共存イオンが考えられる。ジルカロイ表面の酸化物はジルコニアであるが、市販粉末は高温水中で生成したものでないので、製造方法の違いによる溶解速度への影響を検討する必要があると考えられる。
- ・②はジルカロイの粉末を模擬したもので、合金元素（Zr,Fe,Sn）の水酸化物から合金元素を含む酸化物を作成する。この粉末についても、①と同じ試験因子で溶解速度を測定する。但し、実際のジルカロイ表面の酸化物とは合金元素の存在状態が異なっていると考えられることから、その影響の検討、および①と同じく製造方法の違いによる溶解速度への影響を検討する必要があると考えられる。
- ・③は実機模擬の水質条件でジルカロイを処理して酸化物を得るものであり、酸化物中に炭素を含むので、溶解度測定と炭素の拡散試験の双方に対応可能である。実際のジルカロイ表面酸化物とほぼ同等な酸化物での試験が可能であるが、安定炭素とC-14との化学形態の差異の評価が必要であると考えられる。また、炭素の濃度分布についても検討が必要であると考えられる。実験的には、試料製作に時間を要する点、及び放出された微量炭素の測定が課題となると考えられる。
- ・④は基本的には③と同じであるが、試料作製時間の短縮を図り、ジルカロイの腐食速度が大きくなるアルカリ環境において浸漬を行うものである。③に比べて酸化物の製作時間が短くなるが、化学形態、濃度分布及び炭素測定の課題は同じである。
- ・⑤はC-14をジルカロイにドーブしたのち酸化処理を行ってジルカロイ酸化物を得るものなので、③と同様に溶解度測定と拡散試験の双方に使用可能である。但し、酸素拡散型の腐食であるジルカロイの腐食において、十分なC-14が酸化膜に取り込まれるかは不明である。また、腐食において取り込まれC-14の化学形態が放射化により生成したC-14と同じか否かの検討が必要である。実験的には、③と同じく酸化物試料の調整に時間を要すること、および放射化学試験となるので管理区域での試験となることが課題である。
- ・⑥及び⑦は放射化によりC-14を生成するものである。⑥と⑦との違いは、放射化と酸化膜処理の順番の違いである。前者は放射化により生成した窒素起源のC-14が酸化膜に取り込まれた状態が模擬され、後者は酸化膜中で生成する酸素起源のC-14が模擬される。本方法で得た試験片は腐食速度測定と換算試験の双方に使用可能である。実験的には、照射後の

短半減期核種の減衰期間が必要である。また、⑦では管理区域での高温／高圧処理が不要である。但し、分析に必要なC-14を得るのに必要な照射時間によっては、高放射能の試料を取り扱うことになりホットセル使用の試験となる可能性があるため、照射時間の事前評価は重要である。

- ・⑧は、イオンプラントレーション或いは炭酸ガス中で熱処理を行うことで、炭素を金属母材に注入するものである。前者はV. B. Vykhodets [5]らが採用しており、炭素は共有結合状態であると方向されている。後者の方法は、R. P. Agarwala [6]らが採用している。炭素を金属母材に注入した後に、高温水/高温主蒸気処理或いはLi溶液中で酸化膜を生成させ、ジルカロイから酸化膜を圧縮処理などにより剥離回収する。
- ・⑨は実機の燃料被覆管を使用するホット試験で、腐食速度測定試験と拡散試験の双方に対応可能であり、またジルカロイ内面および外面へのC-14持ち込みも評価可能である。ただし、使用済み燃料を含む高放射能試料の取り扱いとなるので、ホットセル使用の試験となる。

上記①～⑧においてジルカロイを供試材とする場合には、ジルコニウムの溶解度/溶解速度が小さいことから、表面積が大きいほうがよいため、ジルカロイの線材或いはホイルなどを使用することが望ましい。安定炭素を用いる場合、高感度の炭素分析方法の開発とともに、試験系からの炭素の汚染を除去する必要がある。このため分析感度の良いC-14を使用する放射化学試験が有効である。但し、C-14の化学形態・分布については、確認及び影響評価が必要となる。

## (2) 炭素分析方法の検討

上記の炭素注入する試料作製において、炭素を多くすると、炭素は炭化物を形成する可能性がある。したがって、炭素注入にあたっては、炭素量は可能な限り少なく抑える必要がある。このため、放出される炭素は微量と予測される、この微量炭素を検出するための分析方法が課題となる。

また、試験系からの炭素の汚染の影響があることから、拡散試験/腐食試験の装置および炭素回収に使用する機器については、可能な限り炭素を含まない材質を使用し、分析試料への炭素の混入を防止する必要がある。また、試験及び炭素回収操作などは、雰囲気制御のグローブボックスの使用が考えられる。

## (3) コールド試験の試験方法の検討

コールド材料を用いて、微量の炭素を用いた放出試験を行う際の方法について検討を行う。現在、検討中の方法を例として以下に記す。

### 1) 拡散試験

炭素を注入したジルコニウム或いはジルコニウムと高炭素物質を接触させて加熱処理を行い、固体内部に拡散した炭素濃度を測定する。固体内の炭素の分析には、IMA等の機器分析装置を用いる。或いは炭素を注入したジルコニウムを脱気環境で加熱処理して、放出された炭素量を回収測定する。

### 2) 腐食試験

炭素の放出が腐食による場合、炭素は酸化膜の溶解とともに放出されることとなる。したがって、溶解速度の評価においては、炭素を用いる必要はなく、酸化膜に含まれる他の元素を測定することで評価が可能である。但し、溶解速度はジルコニウム酸化物の化学形態、不純物濃度の影響を受けることから、ジルカロイを用いた酸化膜の作成が必要となる。

炭素の化学形態の調査においては、試験系からの炭素の汚染をさけるため、C-14を用いた放射化学試験が有効である。但し、放出される炭素が有機形態である原因の一つに放射線場が考えられることから、放射線場での試験が必要となる。また、放射線場の有無による炭素の化学形態の差異の確認により、同仮説（有機形態生成に放射線を要する）の検証ともなると考えられる。

#### 4.4.4 放出試験（ホット試験）の検討

放出モデルはコールド材料によるモデルであることから、ホット材料を用いて妥当性確認が必要となる。特に、C-14 放出を考える際には、ハル酸化膜中での C-14 の分布を把握する、もしくは均一性を仮定する必要がある。ただし、現状の知見では、C-14 の分布・均一性に関する論拠は非常に限られている。したがって、ホット材料（実材料）を用いて行う放出試験（ホット試験）によって知見を得る一方、コールド試験の確認という位置づけとして、ホット試験の方法・課題を今後検討する必要がある。



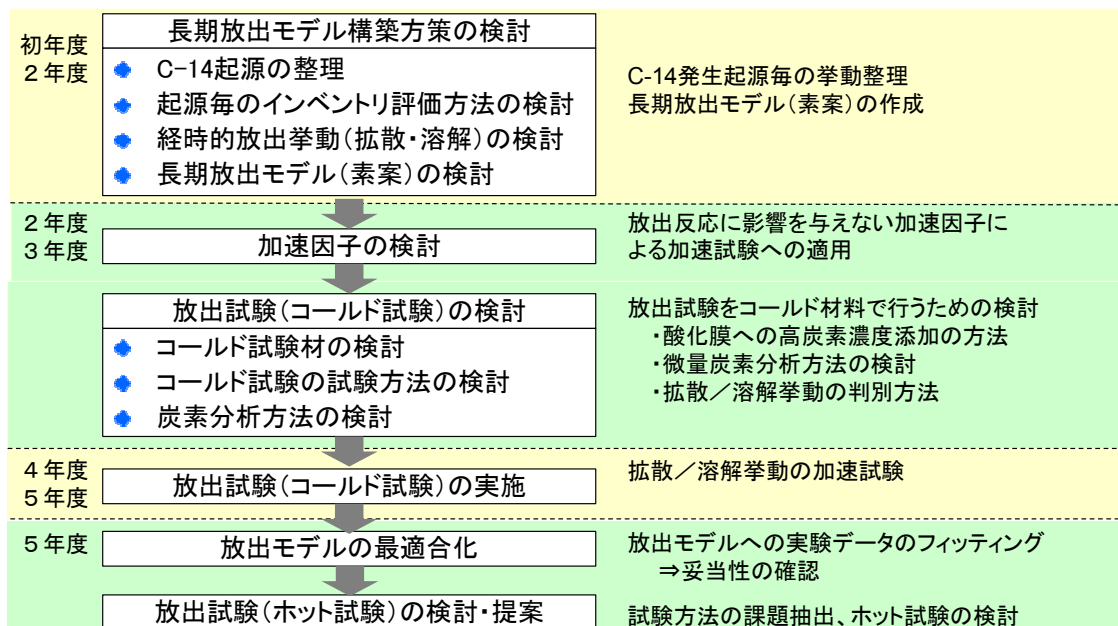


図4.4.1-1 全体計画の策定フロー

表 4.4.3- 1 供試体製作の観点からの適用試験

試験体	注意点	適用試験
① 市販ZrO <sub>2</sub>	炭素含まず 結晶形確認(立方晶/単斜晶)	腐食試験
② (Zr,Sn,Fe)水酸化物からの製作ZrO <sub>2</sub> (市販RIの使用を含む)	炭素含まず 各元素の化学形確認 結晶形確認(立方晶/単斜晶)	腐食試験
③ ジルカロイからの製作ZrO <sub>2</sub> (高温蒸気/高温水中)	炭素含有 結晶形確認(立方晶/単斜晶)	腐食試験 拡散試験(安定C分析法)
④ ジルカロイからの製作ZrO <sub>2</sub> (アルカリ水中腐食 →高温処理)	炭素含有 結晶形確認(立方晶/単斜晶)	腐食試験 拡散試験(安定C分析法)
⑤ C-14ドープ +高温蒸気/高温水中処理	酸化膜中にC-14存在(母材中 は不明) 結晶形確認(立方晶/単斜晶)	腐食試験 拡散試験
⑥ 放射化ジルカロイ +高温蒸気/高温水中処理	酸化膜中/母材にC-14存在 結晶形確認(立方晶/単斜晶)	腐食試験 拡散試験
⑦ 高温蒸気/高温水中処理 +放射化(管理区域での高温 高压処理不要)	酸化膜中/母材にC-14存在 結晶形確認(立方晶/単斜晶)	腐食試験 拡散試験
⑧ 炭素注入ZrO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> +高炭素材	加熱処理により、母材へ拡散 する或いは放出される炭素の 測定	拡散試験
⑨ 実ハル (核燃除去、燃料溶解必要)	酸化膜中/母材にC-14存在 結晶形確認(立方晶/単斜晶)	腐食試験 拡散試験

## 4.5 結言

燃料被覆管の表面に付随する酸化膜（ハル酸化膜）は原子炉内で生成し、数ミクロンから数十ミクロンの厚さを有している。酸化膜にはC-14等の核種が含まれており、これまでの安全評価では、処分後、瞬時放出されると保守的に仮定されている。このため、TRU廃棄物の安全評価の信頼性向上に資することを目的として、放射化金属廃棄物（ハル・エンドピース）中のC-14について、インベントリの合理的な設定方法やC-14放出挙動などの検討を行い、ソースタームを現実的・合理的に評価設定することを目的とした。そのため、本研究では、ハル酸化膜に由来する被ばく線量の低減を図ることを目的として、酸化膜からの核種放出挙動を理解し、長期放出を予測するためのモデル化を行う。本年度は、以下の項目を実施した。

- (1) ハル酸化膜の物理・化学特性の調査
- (2) 処分環境におけるハル酸化膜に対する長期C-14放出モデル構築のための課題検討
- (3) 全体計画の策定

その結果、ハル酸化膜からのC-14放出をモデル化するためには、酸化膜の特性についてより詳細な情報・知見が必要であることが分かった。特に、酸化膜からの放出を、ジルコニアの溶解や酸化膜中の拡散現象から説明するためには、酸化膜中のC-14等の放射性核種の分布や、均一性に関する情報が欠かせないことが分かったが、それらに関する情報を得ることができなかった。したがって、ハル酸化膜からのC-14放出のモデル化を検討するためには、酸化膜特性の詳細情報、ホット試験で得られるC-14浸出データなど、今後のR&D情報の進展に合わせて、改めて検討を行う必要がある。

## 参考文献

- [1] 日本原子力学会, 原子炉水化学ハンドブック, コロナ社, 2000.
- [2] AMERICAN SOCIETY FOR METALS, BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS, 1986.
- [3] H.D Smith, D.L Baldwin, "An investigation of thermal release of carbon-14 from PWR Zircaloy spent fuel cladding," 第 200 巻, 1993.
- [4] 原子力環境整備センター, "ハル廃棄物中の放射性核種の化学形態及び以降挙動に関する研究平成 9 年度最終報告書," 原子力環境整備センター, 平成 10 年.
- [5] V.B.Vykhodets, A.G.Kesarev, M.V.Kuznetsov and T.E.Kurennykh, "Diffusion of insoluble carbon in zirconium oxides," vol. 93, no. 1, 2011.
- [6] R.P Agarwala and A.R Paul, " Diffusion of carbon in zirconium and some of its alloys," vol. 58, 1975.
- [7] 日本金属学会, 金属データブック 改訂 2 版, 丸善出版, 1984.
- [8] N. Person, "Diffusion in refractory materials," Wright air development Division technical report, 1960.
- [9] J.H.Adair, R.P.denkewicz , F.J.Arriagada, "Precipitation and in-site transformation in the hydrothermal synthesis of crystalline zirconium dioxide," Oriando, 1987.
- [10] T.Kobayashi, I.Takagi, H.Moriyama , T.Sasaki, "Solubility of Zirconium(IV) hydrous oxide," 第 44 巻, 第 1, 2007.
- [11] M.A.Pouchon, E.Curti, C.D.Degueldre , L.Tobler, "The influence of carbonate complexes on the solubility of zirconia: new experiment data," 第 38 巻, 第 3-4, 2001.
- [12] W. E. Curti, "Modeling the solubility of zirconia in a repository for high -level radioactive waste," 第 274 巻, 1999.
- [13] Robert B.Heimann , T.T.Vandergraaf, "Cubic zirconia as a candidate waste for actinoides: dissolution studies," 第 7 巻, 1988.
- [14] S.Sunder , S.Wern, "Aqueous solubility of zirconia," Toronto Ontario, 2004.
- [15] EPRI, Waterside Corrosion of Zircaloy Fuel Rods, The Institute, 1982.
- [16] K.Lysakova, J.Neumann and K.Vonkova, "Evaluation of Carbon-14 Life Cycle in Reactors WWER-1000," Paris, 2012.
- [17] Nuclear Physics Institute ASCR, "Nuclear Physics Institute ASCR," [オンライン]. Available: [http://neutron.ujf.cas.cz/vdg/methods\\_ndp.html](http://neutron.ujf.cas.cz/vdg/methods_ndp.html).
- [18] T.Fujihana, Y.Okabe, M.Iwaki , M.Taniguchi, "Crystal structure of carbon-implanted group 4 transition metals," 第 83 巻, 第 1-3, 1996.
- [19] A. J. Anthony, "Ion-implantation of zirconium and its alloys". US 特許番号: US

06/777,645, 9 2 1998.

- [20] J.W.T. スピンクス, R.J.ウッズ , 堀田寛等訳, 放射線化学入門, 産業図書, 1967.
- [21] 原子力環境整備促進・資金管理センター, “平成 21 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 3 分冊) —放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価—,” 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 22 年.
- [22] K.Hisamune, H.Takiguchi, J.Yokoyama and Z.Ojima, "Study on behavior of activated corrosion products in PWR primary coolant system," 1994.
- [23] 核燃料・炉材料等分析委員会, “ジルコニウム合金中の炭素の定量 JAERI-M 83- 035,” 核燃料・炉材料等分析委員会.
- [24] A.Bleier, R.H.Kroebel, H.W.Wiese , K.H.Neeb, “Carbon-14 inventories and behavior in lwr-spent fuel rods during reprocessing,” 1987.
- [25] S.Mukai, M.Saigusa, Y.Horikawa, N.Higuchi , A.Sakashita, “Characterization of C-14 in PWR Radioactive Wastes,” Journal of power and energy systems, 2008.
- [26] 原子力安全研究協会, 軽水炉燃料のふるまい, 原子力安全研究協会.
- [27] ASTM, Standard Specification for Wrought Zirconium Alloy Seamless Tubes for Nuclear Ractor Fuel Cladding, ASTM, 2002.

## 第5章 C-14 の化学形態の調査

### 5.1 緒言

放射化金属廃棄物（ハル・エンドピース）から C-14 が放出される。C-14 は半減期が 5000 年程度と長く、TRU 廃棄物の安全評価上、重要な核種となっているため、インベントリの合理的な設定方法や C-14 放出挙動などの検討を行い、ソースタームを現実的・合理的に評価設定することが必要である。

放射化金属から放出される C-14 は、無機化合物や有機化合物などの様々な化学形態を取りうると考えられ、その化学形態の違いによってバリア材への収着特性などの移行挙動が異なると予想される。しかしながら、これまでの安全評価では、化学形態の定量的な特定が難しいこと等から、保守的に収着特性はほとんど考慮されておらず、単一の化学形態が想定されている。したがって、将来、現実的で合理的な C-14 の移行特性の評価に反映させるためには、放射化金属から放出される C-14 を含む化合物の化学形態を、より現実的に評価することが必要である。

そこで、本業務では、現状の手法や評価方法等の課題を整理した上で、放射化金属から放出される炭素化合物（炭素の化学形態）を同定・定量する手法を構築し、それを用いて放出形態を把握するとともに、生成機構を理解するための今後の全体計画を策定する。

まず、本調査では、第一ステップとして、金属の腐食過程で放出される安定炭素の化合物を対象に、質量分析等の最新分析技術を活用することで、有機・無機化学形態の分析方法を開発する。開発の全体の概要は以下の通りとする。

- ① C-14 の移行特性の評価に反映させるため、現状の手法や評価方法等の課題を整理する。
- ② 放射化金属から放出される炭素化合物（炭素の化学形態）の同定・定量する手法を構築する。
- ③ 放出形態を把握するとともに、生成機構を理解するための今後の全体計画を策定する。

### 5.2 有機炭素の化学形態分析機器・手法の調査

#### 5.2.1 想定される有機炭素の化学形態についての調査

金属の腐食に伴い放出される炭素化合物（炭素の化学形態）を同定、定量するには、気相中とともに、水溶液中の有機炭素の測定を高精度で行う必要がある。

有機炭素の化学形態分析機器・手法の調査を行うに当たり、どのような化合物を分析し、どの程度の検出下限が必要とされるか把握する必要がある。そこで、本調査では、燃料集合体を構成する金属であるジルカロイやステンレス鋼から放出される有機炭素の化学形態を把握するため、既往文献の調査等をもとに、想定される有機炭素の化学形態などについて調査する。これにより、想定される有機炭素の化学形態、放出量を整理する。

既往の文献調査は以下の方法にて行った。

① キーワード

(金属 and 腐食) and (炭素 or 化学形態 or 炭化水素) and (炭素鋼 or ステンレス or ジルカロイ)

② 検索システム

- ・ J-DREAM
- ・ INIS

調査の結果、金属から腐食に伴い放出される炭素化合物を報告した既往研究の成果について代表的なものを以下に示す。

(1) 海外における研究事例

海外において、EPA の調査として低レベル放射性廃棄物全体に関する C-14 の挙動について整理がされている。しかし、その報告では化学形態に関する詳細な知見は示されていない。廃棄物中の C-14 の多くは、溶液成分は炭酸塩であり、ごく一部は有機系の放射性炭素化合物 (organic radiocarbon compounds) と想定している。また、ガス状成分としては CO<sub>2</sub> 及びメタンが挙げられている。一方、金属中の炭素については、他の物質移行しやすい炭素化合物とは区別して議論され、残留物質 (Residual Materials) として扱われ、比較的、長期間処分場に留まる可能性のあるものと位置づけられている。また、炭素の存在形態としては、元素状 (原子状) の炭素 (elemental carbon) とし、ステンレス鋼の腐食の議論もなされているが、「ステンレス鋼の腐食生成物は不溶性のものであるので、元素状の炭素も溶けず、また微生物反応で利用もされないため、処分場近傍に留まる」としている[1]。

また、近年の調査報告 (例えば、英国 NDA(Nuclear Decommissioning Authority)の Carbon-14 プロジェクトの報告書 (2012) [2]、フィンランドの Studvik のセミナー資料[3]等)には、金属の腐食に伴う C-14 化合物の生成とその化学形態の議論として、Kaneko ら、や Deng らの報告事例[4]が引用されて論じられ、また、原環センター及び NAGRA の報告事例 (いずれも、次項に説明) をレビューするかたちで化学形態が論じられており、新しい先端の研究事例は見られなかった。

(2) 原子力環境整備促進・資金管理センターによる調査結果

放射化金属の腐食に伴って放出される C-14 の化学種が、無機 C-14 に比べて有機 C-14 の比率が高いとされる研究結果が得られた。この有機 C-14 は、カルボン酸、アルコール及びアルデヒドなどの小さい分子の有機化合物が優勢であることも同時に明らかにされた。

金属から放出される液相中の有機炭素の比率は、55～90%程度であり、いずれの場合も無機炭素が検出されている (比率は 10～45%)。気相中の炭素は、低分子のアルカン及びアルケンが検出されており、その比率は 0.01%程度と低い。また、金属から放出される有機炭素は低分子のカルボン酸が主体であり、その他に低分子のアルコール類やアルデヒド類が検出された [4]。

気相の有機炭素として、低分子のアルカン類（メタン、エタン、プロパン）及び二重結合を有するアルケン類（エチレン、プロピレン）が測定された。液相の無機有機比率は、無機 10～45%程度、有機 90～55%程度であり、いずれの場合も両者が混在することを確認した。有機形態としては、炭化物及び金属試料の試験結果から、固溶炭素比率が多くなるにつれて、カルボン酸だけでなくアルコール類も発生すると推定される。また、浸漬液 pH により浸漬有機炭素化学形態比率が変化することが明らかとなった。

金子らは、炭化物をアルカリ水溶液に浸漬し、液相中には炭素数が1～2 個の低分子有機化合物が検出されたと報告している[5]。

放出炭素の化学形態のメカニズムとして、鋼中の炭素を起源とした炭化水素生成が、電気化学反応に類似した機構で生じると報告されているが、酸化性環境下では、その逆反応により、無機炭素（CO、CO<sub>2</sub>）が生成するとされている[6]。

一方、山口らは、PWR 照射済み燃料被覆管を用いて C-14 浸出試験を行い、放出される C-14 の化学形態を調査したところ、すべて有機であり、気相には検出されなかったと報告している[7]。

また、放出炭素の化学形態のメカニズムとして、鋼中の炭素を起源とした炭化水素生成が、電気化学 Fischer-Tropsch(FT)反応に類似した機構で生じることを報告されている[8][9]。

さらに、金属から放出される炭素の化合形態として以下のものが確認されており、還元性環境では有機炭素として放出されるが、酸化性環境では無機炭素の放出も認められたとしている[6]。

①気相中の C の化学形態

- ・有機形態：炭化水素（CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等）
- ・無機形態：CO、CO<sub>2</sub>

②液相中の C の化学形態

- ・有機形態：アルコール（CH<sub>3</sub>OH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH等）  
カルボン酸（HCOOH、CH<sub>3</sub>COOH等）
- ・無機形態：HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>等

このように、確認されている有機物は比較的 low molecular weight のものであるが、広範囲な化合物となっており、単純な分析法は適用が困難である。

(3) その他

地球化学的なメタンの成因については、海底でのメタンの生成には微生物が関与したもの以外に、非生物的な過程での生成があるとしているが、触媒的作用の必要性が述べられている。その反応様式として、触媒表面における炭素の還元と連続的に起こる炭素-炭素間結合の生成を伴う Fischer-Tropsch(FT)型反応と、単に触媒によって二酸化炭素をメタンへと還元する Sabatier 反応とがある。非生物メタン生成は、堆積物の関与しない熱水系における主要なメタンの起源と考えられている。

#### (4) 既往の知見のまとめ

以上の調査結果より、金属の腐食に伴い発生する炭素の化学形態について以下のことが分かった。

- ① 炭素数の少ない低分子化合物が主と考えられる。
- ② 液相と気相の両者を分析対象とする必要がある。
- ③ 水の放射線分解による酸化性環境下では、無機炭素が生成する可能性がある。
- ④ 上記以外の有機炭素の化学形態の可能性については、**Sabatier** 反応や **F-T** 反応機構などによって、無機形態の炭素からの還元反応によるメタン生成や、炭素-炭素結合を生じることにより、炭素数の大きな有機化合物の生成する可能性のあることがわかった。



## 5.2.2 有機炭素の化学形態分析機器・手法の調査

### (1) 概要

必要とされる有機炭素の化学形態分析機器・手法の調査を行う。

ここでは、まず一般的な有機炭素の分析方法について、最新の分析機器、環境分析の経験などから想定される分析手法を整理する。このとき、前項での文献調査の結果から、想定される炭素化合物及びその量を念頭に検討する。

### (2) 有機炭素の分析方法

有機炭素分析法について概観する。

無機分析では、X線回折法等による化学構造把握を行う場合もあるが、多くの場合、単一元素濃度の情報によって評価されることが多いのに対して、有機物の分析においては、元素濃度も重要であるが、元素がどのように結合して化学構造を形成しているかを知ることが必須である。化学構造を特定するために必要な情報を表 5.2.2-1 に示す。

表 5.2.2-1 有機物の構造特定に必要な情報

組成式 (元素濃度)	炭素、水素、酸素等の含有量（元素分析）から、組成式（例えば、 $C_nH_mO_l$ 等の形式）を求め、基本的な構成要素を把握する
官能基の情報 (元素間の結合情報)	有機酸：カルボキシル基 塩基：アミノ基 アミノ酸：カルボキシル基とアミノ基をもつ など、化学種に特徴的な構造を明らかにする 化合物を同定するのに重要な情報である。
分子量	上記 2 つの情報では分子の大きさがわからない。分子量測定法を用いて分子の大きさを求める。

表記したもののうち、官能基の情報（元素間の結合情報）を知るための分析手法は、分光分析法に属するものが代表的である。古典的には特定の試薬との反応の有無などで判断する場合があるが、今回の目的には定量下限の問題で適用できない。分光分析法の共通した原理は、①化学結合の種類によって電磁波の吸収波長が異なり、構造の同定が可能になることがある、②化学結合の量と電磁波の吸収量に相関関係があり、定量分析が可能になる場合がある、等である。

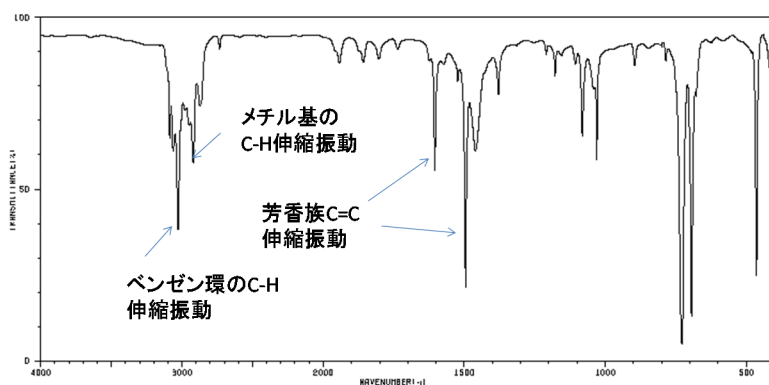
表 5.2.2-2 に代表的な分光分析法を示す。電磁波の波長を横軸に吸収量を縦軸に示したものをスペクトルと呼ぶ。スペクトルの例を図 5.2.2-1 に示す。図中に例示したように、多くの場合、特定の部分構造と吸収ピークの位置とが対応するため、複数のピークの組合せで分子全体の構造を推定できることがある。たとえば、ベンゼン環に対応するピークとメチル基に対応するピークが含まれば、トルエン（ベンゼン環にメチル基が結合したもの）の可能性がある。これらの組合せが物質の構造の違いと対応するため、吸収ピークの集合体であるスペクトルは物質ごとの特徴を示すことになり、物質ごとのスペクトルが赤外分光法などでは膨大な量の情報として蓄積されてライブラリーとして市販されている。

しかしながら、これら分光分析法の最大の弱点は検出感が低いことである。多くの場合、試料は mg 程度で分析できるが、その試料のほとんどが目的成分でないと、目的成分以外の物質のスペクトルが大きくなり、目的成分のピークが隠れてしまうためである。したがって、微量成分の分析に対しては、有効な適用が難しく、今回の課題に挙げられている水中微量有機物等の低濃度の試料の分析には適用ができない。

表 5.2.2-2 分光分析法の例

分析手法	特徴
フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)	官能基に特有の吸収波長、有機物構造把握に適する。溶液分析はできない
レーザーラマン	FT-IR と相補的な関係、レーザーを利用して微小部分 (1 μm 程度の領域) が分析できる。溶液分析が可能
核磁気共鳴分析法 (NMR)	C や H 原子の周辺環境の差 (構造の違い) が吸収波長の違いに分かれる。溶液分析が可能
X線回折法	単結晶の試料を分析して有機物の化学構造を把握する

(1) 赤外分光 (FT-IR) 分析によるスペクトルの例



(2) 炭素 13-核磁気共鳴分析 (13C-NMR)スペクトルの例

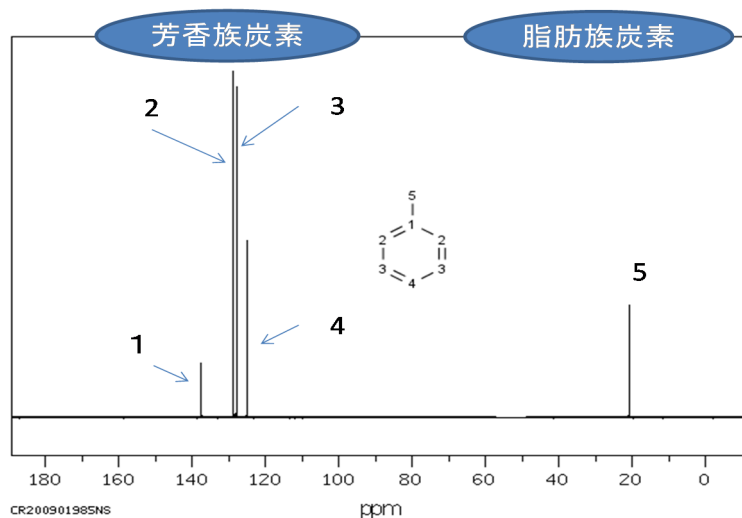


図 5.2.2-1 分光分析によるスペクトルの例[10]

上記のような状況から、環境試料中に含まれる微量有機物の分析などには、表 5.2.2-2 に示した分光分析法が使われることはほとんどない。

多用されている分析方法は、質量分析法である。表 5.2.2-3 に環境試料中の有機物分析法として使われる分析法の例を示す。環境試料中の有機物の濃度は、ppm 以下、ppb や ppt といった低濃度であり、これらの成分を分析するために、これらの方法が適用されている。

表 5.2.2-3 環境試料の分析方法の例

対象試料と分析項目	代表的な分析方法
環境試料中ダイオキシン類 (大気、水、土など)	濃縮分離前処理+ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS)
大気中の VOC	濃縮前処理+GC-MS
大気中の臭気成分	濃縮前処理+GC-MS (硫黄に高感度な GC-ECD の利用もあり)
水などに含まれる微量有機物	固相濃縮またはパーティランドトラップによる濃縮+GC-MS または液体クロマトグラフ-質量分析 (LC-MS)

これらの微量分析法が質量分析法を用いて可能である理由として、以下のことが挙げられる。

- ① 質量分析法 (MS) の検出下限が非常に低い
- ② 化学構造が似ていても分子量が異なれば、違いを判断できる
- ③ 分子量が同じでも、分析時の開裂パターンによって構造の違いを判断できる
- ④ さらに、ガスクロマトグラフ (GC) や液体クロマトグラフ (LC) と容易に組み合わせられることで、保持時間の違いによって構造の違いを判断できる場合がある
- ⑤ また、さらに前処理方法を組合せることによって、大量に採取できる環境試料を非常に高い比率で濃縮して分析試料にすることでさらに分離性能が上げられる

今回の研究開発では、「化学形態」の解明が重要であり、質量分析法を用いた化学形態解明に関連する上記②～⑤については詳しく後述する。

質量分析法を用いた分析として、表 5.2.2-4 に大気汚染防止法マニュアル[11]に記載されている VOC 分析方法の一覧を示し、表 5.2.2-5 に大気中のダイオキシン類の濃縮比の例[12]を示す。

### (3) 質量分析法による化合物同定

質量分析法は環境試料中の分析において広範囲に使われている。また、低濃度成分の分析においては、それに加えて濃縮方法が重要である。

ここで、質量分析法は分光分析法のように化合物の結合状態を直接測定する分析方法ではないが、質量分析法によって化合物の同定が可能であることを示す。

一般に有機化合物は分子量が大きくなると、同じ組成式でありながら構造が異なる、いわゆる構造異性体が多くなる。しかし、ここでは既往の研究結果から主となる有機物の分子量は低分子化合物に限られている。表 5.2.2-6 に、分子構造と質量数の関係を示す。たとえば、飽和炭化水素では、メタン(CH<sub>4</sub>)の分子量 16 に+14n を加えた分子量に限られること、これがア

ルコールでは、メタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )の分子量 32 を基準にして、 $32+14n$  の系列となる。したがって、質量分析法において物質の分子量が分かればかなり高い確率で分子構造を特定することが可能になる。これに加え、ガスクロマトグラフの保持時間の違い等による識別が可能である。また、質量分析法のイオン化方法として、電子衝撃法などを用いると分子が開裂したイオンピークが検出される。このイオンピークは元の分子から解離しやすい部分が切れたものであり、これを解析することにより分子構造をさらに確実なものとするができる。

以上の検討から、本研究における微量有機物の分析方法としては、質量分析法の適用、また想定される生成量との兼ね合いで、濃縮操作あるいは大量に発生させる加速試験等との組合せが考えられる。濃縮操作としては、液体窒素トラップを用いた濃縮法、吸着材等を用いた濃縮法などが考えられ、これらの濃縮法の利用要否の判断や、使用する場合の最適方法の選定や検証が課題である。検証には、実サンプルとしてガラス密封試験を用いた検証が有効であると考えられるが、濃縮操作等にはコンタミネーションのリスク等もあるため、定量下限の確認と発生量予測との関係について十分な事前検討を行い、必要な場合は試料量増加などの検討を優先させる必要があると考えられる。

表 5.2.2-4 大気汚染防止法マニュアルにおける大気中微量有機物 (VOC) の分析方法

	試料採取 - 前処理								分 析			
	容器採取法	固体吸着 - 加熱脱着法	固体吸着 - 溶媒抽出法	フィルタ捕集 - 溶媒抽出法	フィルタ / 固相吸着捕集 - 溶媒抽出法	固相 (DNPH) 捕集 - 溶媒抽出法	溶液 (DNPH) 吸収 - 溶媒抽出法	固相 (HBr) 捕集 - 溶媒抽出法	ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS)	ガスクロマトグラフ (熱イオン化検出器法)	高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC-MS)
VOCs	アクリロニトリル	○							○			
	塩化ビニルモノマー	○	○						○			
	クロロホルム	○	○	○					○			
	1,2-ジクロロエタン	○	○	○					○			
	ジクロロメタン	○	○	○					○			
	テトラクロエチレン	○	○	○					○			
	トリクロエチレン	○	○	○					○			
	1,3-ブタジエン	○							○			
	ベンゼン	○		○					○			
	その他の VOCs	○							○			
高極性 VOCs			○									
ナフタレン等 VOCs 及び SVOCs			○									
ベンゾ[a]ピレン				○								
多環芳香族炭化水素					○							
ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド						○		○	○	○	○	
酸化エチレン及び酸化プロピレン							○	○				

表 5.2.2-5 環境試料中のダイオキシン類の分析例

<p>環境大気中のダイオキシン類</p> <p>0.01 pg/m<sup>3</sup> (0.01ng/L) 程度を可能とするためには、1000m<sup>3</sup> の大気をサンプリングして、最終的には 50 μL の分析用溶液に濃縮する。</p>
<p>具体的な濃縮事例</p> <p>1000 m<sup>3</sup> の大気をサンプリングし吸着材に吸着させる</p> <p>↓</p> <p>吸着材から有機溶媒で吸着物を抽出する</p> <p>↓</p> <p>カラムクロマトグラフィー等で妨害物質を除去する (クリーンアップ)</p> <p>↓</p> <p>有機溶媒を揮発させ、溶液量を 50 μL まで濃縮する</p> <p>↓</p> <p>GC-MS に 1 μL を導入する。</p> <p>0.3 pg を定量できれば、試料中濃度は 0.01pg/m<sup>3</sup> に相当する。</p>

表 5.2.2-6 質量分析における化合物種の見分け方の例

分類	化合物例と質量数 数式化	その他の分析面の特徴
炭化水素	メタン (16)、エタン (30) 質量数=16+14(n-1) n:炭素数	通常の GC では、炭素数順にピークが現れる
アルコール	メタノール(32)、エタノール(46) 質量数=32+14(n-1) n:炭素数	通常の GC では、同じ程度の質量数なら炭化水素より沸点が高く遅くピークが現れる
カルボン酸	ギ酸 (46)、酢酸 (60) 質量数=46+14(n-1) n:炭素数	通常の GC では、同じ程度の質量数なら沸点が高くアルコールよりもさらに遅れる。炭素数が大きくなると GC では分析できない場合もあり LC やイオンクロマト法が必要となる

## 5.3 燃料集合体を構成する金属から放出される有機炭素の化学形態把握のための課題検討

### 5.3.1 概要

燃料集合体を構成する金属から放出される有機炭素の化学形態は、これまで未照射の試料や照射済み試料を対象に分析が行われており、主に酢酸などの形態が確認されている。しかしながら、浸出液中の全炭素の化学量は  $1.2 \times 10^5$  pg 程度の極微量と見込まれ、定量分析の課題も含め、化学形態の把握には至っていない。このため、極低濃度の有機炭素を分析評価するため、分析手法を構築する必要があるとされている。

ここでは、前項までの調査結果から、一般産業や環境科学の分野で利用されている分析機器装置・システムについて、検出下限や測定モードなどのスペックを調査し、適用性の検討を行う。

さらに、金属から放出される有機炭素の化学形態の分析手法について、それらの適用性の確認について検討を行う。

なお、適用性確認については、上記で選定した装置システム、もしくはそれと同等の性能を有する装置・システムを用いた予備試験を実施することで、対象とする炭素化合物の検出精度を確認し、腐食試験等の浸出サンプルへの適用方法を確立させる。そして、確立された技術を元に、次項で全体計画の策定を行う。

### 5.3.2 調査方法

#### (1) 分析条件の検討

化学形態分析法として絞り込んだ分析法について、分析条件及び分析モードと定量下限の関係を整理する。その上で、金属の浸出液から発生する有機炭素化合物の量を比較する。その結果をもとに、分析法の定量下限に合わせるために必要な浸出液の量、あるいは試験に使用する金属試料の量あるいは腐食速度から見積もった必要な試験期間について整理する。その結果に基づき、試料をそのまま分析装置に導入可能か、あるいは濃縮法等が必要かを検討・確認して、その結果をまとめる。

上記の整理を通じて、分析装置、サンプリング装置、必要な場合は濃縮機構などを踏まえた分析の全体システムを設計する。

#### (2) 測定システムの検討

##### 1) ガラス密封試験

適用性確認を行うために、上記検討で得られた分析の全体システムの一部を模擬した装置・システムを考え、構築する。当面の検証手段としては、低酸素環境下での金属腐食に伴って生成する有機物成分を分析する。すなわち、試験溶液として、別途試験を行っているジルカロイを浸漬したガラス密封試験[13]のサンプルを用いて分析を行う。ここでは、ガラス密封試験の開封時に得られる水素ガス発生量を把握し、そこから、その水素ガス発生量に等価な腐食量を算出する。得られた腐食量からそこで発生したと考えられる炭素量を計算し、浸出炭素の理論値を把握して、分析方法で求めた有機炭素量との比較することにより、物質

収支を確認することができる。なお、物質収支が合わない場合は、その原因を考察する。このように密封したガラス容器中で腐食試験を行ったサンプルを用いることによって、水素ガス量から腐食量が評価でき、物質収支の解析から有機炭素の分析方法の信頼性の評価が可能になると考えられる。

ここで、ガラス密封試験を行うまでに、既存のシステムの適用について検討を行う必要があり、想定される濃度等を事前検討した上で模擬サンプルを準備し分析法により定量下限や再現性を確認する方法を検討する。

## 2) サンプルング方法の検討

本件のように超微量の分析を行う場合、サンプルングの上ではサンプルング容器の汚れや外部からの混入などによるコンタミネーションに極力注意をすること、及びそれらの影響を把握することが重要となる。さらに通常は、サンプルングの代表性についての検討が必要であるが、これまでの議論から、なるべく全量をサンプルングして分析できるようなことを考えて定量下限をなるべく向上させる工夫が必要と考えられる。また、サンプルが液相・気相にわかれる場合、それぞれのサンプルングにおいてサンプルの量の把握とそれぞれの回収率の確保が重要となる。

### 5.3.3 調査結果

#### (1) 対象となる炭素化合物の特徴と適用分析法

文献調査から、対象となる炭素化合物は、分析法適用のことを念頭にして分類すると、表 5.3.3-1 のようにまとめられる。

表 5.3.3-1 化学形態分析の対象となる化合物の種類と分析方法の関係

相	化合物種類		分析方法
液相	無機物 (炭酸塩 $\text{HCO}_3^-$ 等)		IC、CE + MS
	有機物	有機酸 ( $\text{HCOOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 等)	IC、CE + MS
		炭化水素 ( $\text{CH}_4$ 等のうち溶液に溶存しているもの) アルコール類 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等)	GC、LC + MS
気相	無機ガス	$\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$	GC + MS、MS
	有機物	( $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 等)	

液相、気相とも分析対象物となること、また、液相成分についても有機酸のようなイオン成分から炭化水素・アルコールなどと多岐にわたっており、一つの分析方法ではカバーしきれないと考えられる。

具体的には、炭酸イオンや有機酸を対象とする場合は、イオン成分を分析することができるイオンクロマトグラフィー (IC)、あるいはキャピラリー電気泳動 (CE-MS) 法を適用する。ガス成分については GC 法あるいは質量分析への直接導入、その他の溶液成分については GC-MS や LC-MS の適用が適当であると想定される。



## (2) 放出される有機炭素の化学形態分析手法の適用性検討

### 1) 有機炭素の生成量の検討

分析方法の検証を行うために、ガラス密封試験（ガス蓄積型試験）を利用して、ジルカロイ等の金属腐食を低酸素環境下で実施し、その溶液やガス中に発生した有機成分の量を分析する。既往の研究結果からわかるように、生成物はガス相、溶液相中の両者に含まれる可能性があり、また生成量も少ないため、密封型の試験装置内に生成成分を蓄積していくガラス密封試験は有効と考えられる。

ガラス密封試験は、標準的には 50ml 程度の溶液を金属片とともにガラス容器に仕込んだ上で溶着密封することで、雰囲気条件を長時間保持可能な試験法であり、試験後の分析も雰囲気を維持したままできるように設計されている。ガラス密封試験の概要を図 5.3.3-1 に示す。

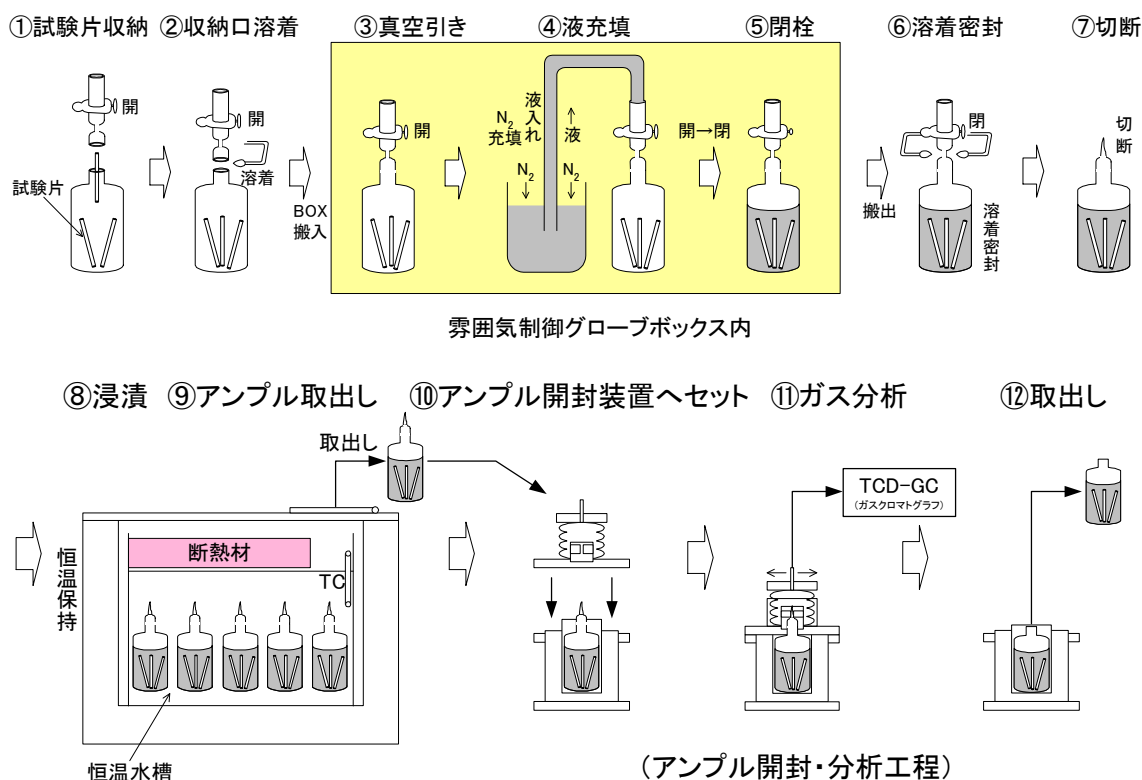


図 5.3.3-1 ガラス密封試験の概要

次に、ガラス密封試験において発生する有機物成分の量を推算する。腐食速度と炭素含有量から想定される炭素量は表 5.3.3-2 の通りとなる。表中に示したように、Zry-4 の炭素の初期全含有量は 120ppm となる。金属中に均一の濃度で存在して、腐食とともに金属の外へ放出されると考えると、炭素原子として 1ppb 程度の溶液濃度となると考えられる。これは溶液量を 50ml とすると、絶対量として 0.05 $\mu$ g 程度に相当する。また、SUS304 等の試験結果からも ppb 程度の溶液濃度となることが示されている。

表 5.3.3-2 ガラス密封試験によるジルカロイの浸漬試験における発生炭素量の例

試験材			溶液		浸漬条件		腐食速度[14]	想定される浸出 C 量			
材料	C 含有量	表面積	pH	液量	温度	期間		浸出 C 量	溶液中濃度		気相濃度 <sup>注 1)</sup>
	ppm	dm <sup>2</sup>		mL	℃	年	μ m/y		× 10 <sup>5</sup> pg	mol/L	
照射済被覆管	200	0.293	12.5	20	室温	1	3.0E-2	1.2	5.0E-7	6	0.2
Zry-4	120	1.2	12.5	50	30℃	1	6.2E-3	0.60	1.0E-7	1.2	0.11
	120	1.2	12.5	50	80℃	1	1.8E-2	1.7	2.8E-7	3.4	0.32
SUS304	700	1.2	12.5	50	30℃	1	9.1E-4	0.52	8.6E-8	1.0	0.10
	700	1.2	12.5	50	80℃	1	9.4E-3	5.3	8.9E-7	11	1.0

注 1) 容積 1 L の容器にガスを採取した時の濃度

## 2) 分析装置の適用性の検討

既往の分析方法の中から、質量分析を利用した分析方法の適用が考えられたことにもとづき、それらについて実績等をもとに定量下限を表 5.3.3-3 に整理した。これらのうち、①～③に示した分析装置は、比較的汎用的な分析装置であることから、性能面やインターフェース部の成立性についても検討した。詳細は後述する。

④～⑤については、その適用性を仕様面から検討し、検証する。なお、MS を使用する装置においては、実燃料被覆管の浸出試験で放出される放射性炭素 (C-14) の影響を考慮しても分析可能であるかを検討する。

調査の結果、ガラス密封試験の溶液分析として想定される 1ppb、あるいはそれ以下という数値と同等程度の定量下限であることが分かった。したがって、これら装置の直接分析では定量が難しい可能性があり、前処理・濃縮操作の検討も必要であることが分かる。

表 5.3.3-3 分析に用いる装置と概略仕様

	装置名	装置型式	主な仕様				性能
			成分 分離原理	イオン化法 <sup>1)</sup>	質量分離 原理 <sup>2)</sup>	測定 質量範囲	定量 下限等 <sup>3)</sup>
①	GC-MS	型式：Agilent 社製 6890 GC/5973N MSD	GC	EI, CI	QMS	1.6-800	1ppb
②	LC-MS/MS	Applied Biosystems 社製 API4000	HPLC	APCI, ESI	QMS	5-30000	0.1 ppb
③	Q-MS	キャノンアナリティクス(株)製 M-101QA-TDM 型 (高感度モデル)	なし	EI	QMS	1-100	1 $\mu$ l-gas
④	CE-TOF-MS	例：Agilent 社製 6230TOF	キャピラリー電気泳動	ESI	TOF	25-2000	0.1ppb
⑤	LC-TOF-MS	例：Agilent 社製 6530QTOF	HPLC	ESI	Q-TOF	25-2000	<0.1ppb

1) EI:電子衝撃イオン化法、APCI:大気圧化学イオン化、ESI:電子スプレーイオン化 (ESI)CI:化学イオン化法、  
2) QMS:四重極質量分析、TOF:飛行時間型、Q-TOF:QMS と TOF のハイブリッド型、3) さまざまな表現があるため、おおよそ 1 $\mu$ l の溶液を注入した場合の濃度とした。③Q-MS は、ガス分析をしたときに定量保証できるガス量として表示。

調査した各装置の概要を以下に示す。

- ①GC-MS は、ガスクロマトグラフ (GC) と質量分析計を組み合わせた装置で、ガス状物質及び沸点 400°C程度以下の揮発性物質を対象とした分析法である。有機酸など沸点の高いものの分析が難しい場合がある。
- ②LC-MS/MS は、高速液体クロマトグラフ (HPLC) と質量分析を組み合わせたもので水溶液中の有機物の分析に適用可能である。
- ③Q-MS は、分離機構を持たずに質量分析計に直接導入する。ガス成分及び揮発成分の分析で、発生物質が限定的な場合、高感度に分析が可能である。
- ④CE-MS は、CE は、キャピラリー電気泳動と呼ばれるイオン性物質の分離に好適な分離方法である。CE と MS を組み合わせて、イオン性物質 (例えば有機酸) の定性・定量分析を行うことができる。
- ⑤LC-TOF-MS は、HPLC と MS の組合せであるが、質量分析部に Q-TOF と呼ばれる質量分解能と検出感度の高い方法を使うことによって、HPLC で分離可能な水溶液成分等の分析を行うことが可能である。

### 3) サンプリング方法の検討

従来から、ガラス密封試験において、溶封して一定期間保管したサンプル中に蓄積されたガス成分の分析を行うために、開封器から GC-TCD に連結して腐食に伴う水素ガス発生量

の分析や、硝酸還元に伴う  $\text{NO}_2$  及び  $\text{NH}_3$ 、微生物硝酸還元における  $\text{N}_2$ 、その他  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等の無機ガスを分析するシステムは確立しており、長期間にわたって還元環境を保った後に、コンタミネーションなく、また空気の影響なく生成ガスの分析を行うなどの成果を上げている。ただし、今回は、低濃度の有機物等を対象として、GC-MS や質量分析計へガスを導入するためのインターフェースの設計・製作が必要となる。ガラス密封試験でのサンプリング方法を例にしたサンプリング装置図を図 5.3.3-2 に示す。この装置では、開封器と液相・気相を分離する部分及び方法として、ガラス密封試験で用いたアンプル容器の首の部分割って中身を取り出すための開封器と分析装置を組合せたものとなる。トラップは気相に同伴したミスト状の物質や水分を捕集するために備えることに使うか、あるいは、低温トラップ装置を減圧にして、アンプル容器に接続して、アンプルを割ってから、バルブを開けることによって気相ガスを低温トラップ装置にすべて回収するというでガス成分すべてを一旦捕集するというとも考えられる。次項で濃縮方法について検討し、それとあわせて全体システムを再考する。

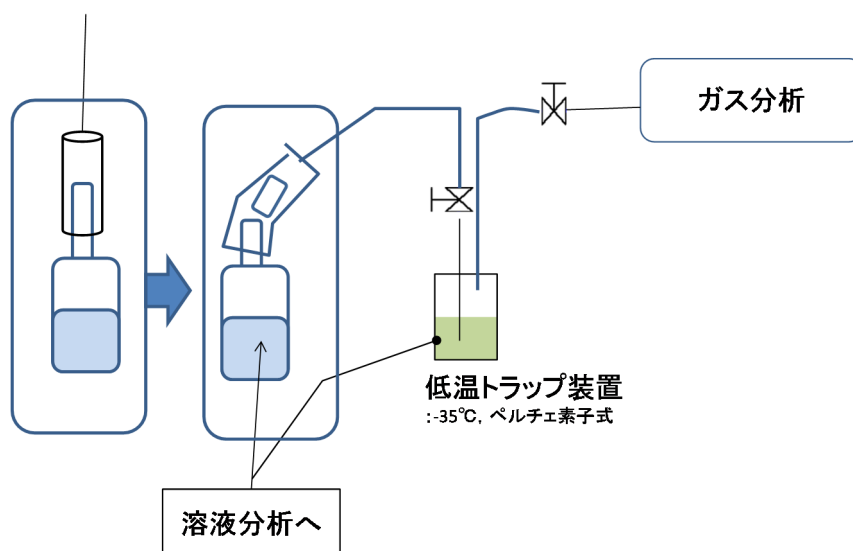


図 5.3.3-2 アンプル開封器と液相・気相サンプリング装置概略図

#### 4) 濃縮方法の検討

前節で検討したように、ガラス密封試験で生成する炭素濃度は非常に低いため、高感度の分析法によっても直接分析できない可能性がある。

図 5.3.3-3 に濃縮の概念を示す。一般的に分析装置では対象成分の絶対量としては、ng 程度でも分析できるが、溶液に溶けているとそれを如何にまとめて分析装置に仕込むかが問題となる。たとえば、GC-MS 等では、溶液として最大  $100 \mu\text{L}$  程度が限度であるため、その溶液中に装置感度に対応する量の目的物質が必要である。定量下限の絶対値が  $1\text{ng}$  とすると、 $100 \mu\text{L}$  の溶液中の濃度としては、約  $10\text{ppb}$  である。したがって、ガラス密封試験で想定される  $0.1\sim 1\text{ppb}$  に対して  $10\sim 100$  倍の濃縮が必要となる。

表 5.3.3-4 および図 5.3.3-4 に代表的な濃縮方法を示す。表 5.3.3-3 に示したように今回

考えている高感度分析法でも定量下限は ppb レベルであるため、ガラス密封試験で想定されるトータルの炭素濃度とほぼ同等であり、複数成分からなるとすると、各成分はそれ以下の濃度であると考えられるため、分析システムは、濃縮を前提として考えるのが妥当と考えられ、これらの組合せ方法を検討する必要がある。気相成分の場合と液相成分の場合とにわけて考察する。

気相成分の場合、たとえば、溶液 50mL 中に対して炭素として ppb レベルのメタンの絶対量は、 $50\text{mL} \times 1\text{ppb}(\text{ng/mL}) = 50\text{ng}$  となる。もし、この量をすべて GC-MS に導入できれば十分に分析が可能である。そこで、図 5.3.3-4 に示した気相中に存在する有機物を冷却回収する冷却捕集パージ&トラップ法が有効と考えられる。これは、液体窒素等で冷却した管に気体を通して有機物を凍結させて捕集し、あとでその管を加熱して集めた有機物を一度に放出させて分析する方法である。この方法を用いれば、比較的低沸点のアルコール類も溶液を加熱したりバブリングしたりすることにより気相に追い出して、同様に濃縮すれば、GC-MS 法により分析することが可能と考えられる。図 5.3.3-5 にこれをガラス密封試験に適用した概略図を示す。このような分析システムを検討することにより気相成分の分析を行うことができると考えられる。

液相成分については、上記のように揮発性の物質については、加熱やバブリングによって気相に追い出して分析することとし、揮発しにくいものについては、逆に水を蒸発させて濃縮する方法が有効と考えられる。たとえば、アルコールやアルデヒド類は加熱やバブリングで気相に追い出して分析し、有機酸類については、水分を蒸発させて溶液を濃縮して高濃度試料とするのが効果的であると考えられる。固相抽出法は、有機物を吸着するような特殊な素材でできた粒子を充填したカラムまたはその素材でできたフィルターに溶液を通液して、有機物を吸着させたあと、少量の有機溶剤等で脱離させて高濃度の溶液を作成して分析に供するものである。有機物の種類がわかっている場合は、適切な固相抽出材を選定できると、有効と考えられるが、未知成分の場合には固相に濃縮されるかがわからないことや、有機溶媒と重なってしまう可能性などがあり、今回の目的には適用は難しいものと考えられる。

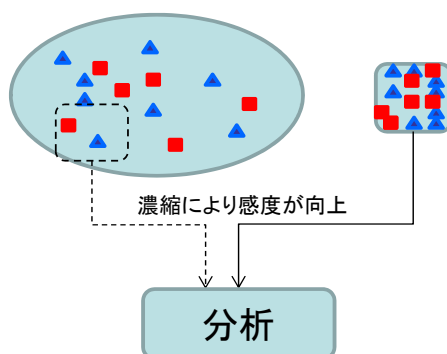


図 5.3.3-3 濃縮の概念

表 5.3.3-4 代表的な濃縮方法

濃縮法の原理		方法
抽出操作	有機溶媒抽出	水と交じり合わない有機溶媒を混合し、有機溶媒に親和性の高い物質が選択的に抽出されて濃縮される。 また、揮発しやすいものを、加熱によって水溶液から追い出したあと、有機溶媒に通すと、揮発した成分が選択的に濃縮される
	固相抽出	有機物に親和性の高い固体物質に溶液を通液して捕集し、そのあと、少量の溶媒で再抽出することにより濃縮液を得る
物理・化学的捕集	吸着剤による捕集	活性炭等 (溶媒脱着、加熱脱着)
	冷却トラップ	液体窒素等で冷却トラップし、有機物を捕集することによりガス中に希薄にしか存在しないものを濃縮する。そのあと、加熱気化させて分析する。

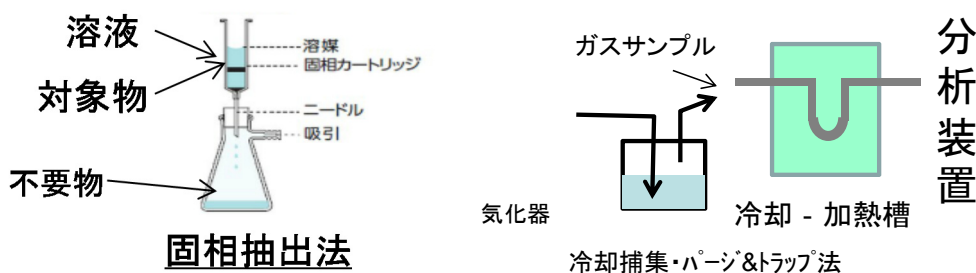


図 5.3.3-4 濃縮方法の具体的な例

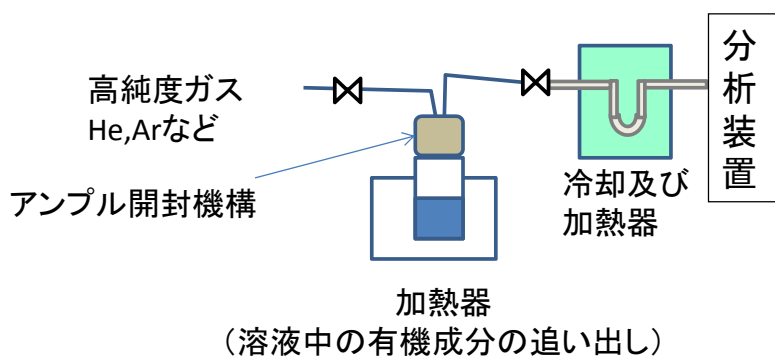


図 5.3.3-5 分析システム案

5) 浸漬試験等におけるコンタミネーション影響

浸漬試験で放出された微量炭素の分析では、C-12 を分析する場合試験時のコンタミネーションが無視できない可能性がある。そこで、ブランク試験、クリーンルーム等を使用して

炭素フリーな環境下での試験等との比較により、ガス蓄積試験で通常の処理で実施した場合におけるコンタミネーション（特に液相）を調査する。たとえば、市販されている「TOC分析用純水」でも、保証濃度は「4ppb 以下」とされており、目的とする 1ppb 以下の濃度の分析には事前の確認検討が必要である。この他、有機物の汚染源は各種考えられ、場合によっては、溶出試験等を行いバックグラウンドとしての炭素量を把握しておく必要がある。汚染源となりうるものを表 5.3.3-5 に示す。

表 5.3.3-5 極微量の炭素の汚染源となりうるもの

環境要因	部品や機器による汚染
空気中のダスト・綿ぼこり等	パッキンや配管部材からの溶出
空気中の溶剤蒸気（試験ラボなどにおいて）	グリース等
水に含まれる TOC	分析の履歴（それまでの分析の痕跡が影響すること）
水に含まれる微生物	
水に含まれる炭酸（空気からの混入）	

#### 6) 照射環境下における浸漬試験

照射環境下では、水の放射線分解による酸化剤（ラジカルや  $H_2O_2$  等）の生成により炭素の化学形態が異なる可能性がある。そこで、 $\gamma$  線照射環境下で浸漬試験を行い、化学形態の影響を調査することも必要であり、その試験方法について検討する必要がある。

### (3) 炭素化合物の化学形態分析方法のまとめ

炭素化合物の分析において、「化学形態の分析」とは、元素の分析ではなく、主に炭素の結合状態を知ることが必要である。一般には、赤外分析法や核磁気共鳴などの分光分析法によって化学結合状態の情報を得ることになるが、分光分析法では、今回の分析対象であるガラス密封試験の分析に必要な定量下限（0.1～1ppb）を満たすことは不可能であり、これらの分析方法の適用は困難であると考えられた。

一方、質量分析法から得られる「分子量の情報」及び「開裂部分の分子量」は、比較的低分子化合物を対象とする分析の場合、その物質の分子構造を特定する情報となりうることが分かった。また、定量下限についても、環境中の低濃度物質の分析に適用されており、感度が高い分析方法である。

ただし、高感度の分析方法を用いても、ガラス密封試験で得られる生成物の成分濃度には足りない可能性がある。そこで、適当な濃縮方法の適用が必要な可能性が高いため、ガラス密封試験の生成物を濃縮する適切な方法の選択が必要である。そこで、固相抽出法および冷却トラップ法を検討して、今回の目的には冷却トラップ法が有効ではないかと考えて、図 5.3.3-5 に示すような分析システム概念を考案した。

また、非常に低濃度の炭素を取り扱う必要があるため、生成物の炭素化合物を正確に分析するためには、いわゆるコンタミネーションの抑制が必要であるが、各種の汚染源が存在する可能性があり、困難な課題であると考えられた。

### 5.3.4 予備試験による検討

#### (1) 目的

本開発の目標としては、ガラス密封試験または改良した浸漬試験方法によって、金属の腐食に伴って発生する金属中炭素に由来する炭素化合物の化学形態を分析することにある。ガラス密封試験において、腐食が十分に進んで、分析可能な炭素を発生させるためには、相当の時間または加速手段を施すなどの手間をかける必要があると考えられる。したがって、ガラス密封試験の分析に供するためには、十分な予備検討をして分析条件を確立しておく必要がある。

#### (2) 試験方法

ガラス密封試験で生じる炭素化学形態として代表的な成分、すなわち①炭化水素、②有機酸、③アルコール類、及び④炭酸イオンの中から、GC-MS 法により炭化水素混合ガスを用いた分析、及び LC 法の一つである IC 法による有機酸の混合水溶液の分析を行った。検出下限及び定量下限は、5 回繰り返し分析による標準偏差 ( $\sigma$ ) をもとに、 $3\sigma$  を検出下限、 $10\sigma$  を定量下限とする。濃度設定値としては、ガラス密封試験の腐食試験によって生成する炭素量の推算値 (0.1~1ppb 程度) を目安とする。

用いた分析装置及び試薬は以下の通りである。

##### 1) 分析装置

GC/MS : Agilent Technologies 社製 5975inertXL 型 質量分析計

IC : DIONEX 社製 ICS-3000 及び ICS-2000 (ICS-2000 はクリーンルーム環境下で使用)

今回は IC については、MS 法ではなく一般的な電気伝導度法検出器による定量法を適用した。

##### a. 試薬

ガス成分については、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレンの 500ppm 混合ガス (高純度窒素ガスに混合されたもの) を  $10\mu\text{L}$  (各成分 5nL に相当する) 注入して分析した。

有機酸溶液については、ギ酸、酢酸、プロピオン酸を超純水に溶解した単独溶液を分析した。

#### (3) 結果

表 5.3.4-1 に GC-MS による気相成分の分析結果、表 5.3.4-2 に IC 法に結果を示す。



表 5.3.4-1 GC/MS 分析による気相炭化水素の分析結果と検出下限及び定量下限評価

成分	検出下限 (3σ)	定量下限 (10σ)
	nmol	nmol
Methane	0.03	0.09
Ethane	0.03	0.12
Ethylene	0.04	0.12
Propane	0.01	0.03
Propylene	0.04	0.13

GC/MS の分析結果より、定量下限を 0.1nmol とすると、標準アンプル試験の 50mL 溶液に対して、炭素として、約 20 ng/L すなわち 0.020 ppb レベルが定量下限となる。

$$(0.1\text{nmol} \times 12 \div 0.05\text{L} = 24\text{ng-TOC/L} = 0.024 \text{ ppb-TOC})$$

表 5.3.4-2 IC 法による有機酸の分析結果

有機酸	装置	検出下限 (3σ)		定量下限 (10σ)	
		nmol/L	ppb-TOC	nmol	ppb-TOC
Formic acid	A	41	0.5	130	1.6
Acetic acid	A	65	1.6	220	5.2
Propanoic acid	A	38	1.4	130	4.6
Formic acid	B	4	0.05	15	0.18
Acetic acid	B	3	0.08	10	0.24

IC 法によって、MS 分析を用いなくても、使用環境等を注意深く実施すれば、1ppb 以下の定量下限の実現が可能であることが確認された。

また、今回用いた超純水のブランクを同条件で分析した結果、上記の有機酸は検出されなかった。超純水中にも TOC が含有される可能性があるが、今回の超純水の場合、有機酸のコンタミネーションは無いと考えられる。アルコール等の成分についてはあらためて確認しておく必要があるが、揮発しやすいため、高純度ガスによるバブリングや煮沸前処理等で低減することなどを検討することも必要と考えられる。

#### (4) まとめ

GC/MS 法によるガス成分としての炭化水素類の分析及び溶液成分としての有機酸の分析を

例にして、定量下限についての検討を行った。単一成分であれば、ガラス密封試験での炭素濃度として想定される 0.1~1ppb レベルでの定量下限で分析が可能であることを確認した。これらは、事前に調査した各分析手法の定量下限値とほぼ一致した。しかし、実サンプルとして、複数の成分の混合物であり、そのトータル濃度が 1ppb レベルである場合は、各成分の濃度は当然その数分の一から一桁あるいは二桁低い濃度で存在する可能性もある。したがって、対策としては、より高濃度で炭素を生成するような試験系を考えること、たとえば、ガラス密封試験による金属腐食試験の場合は、金属表面積と溶液量の比を高めて、より高濃度に炭素成分を生成することなどが考えられる。一方、分析手法の方では、濃縮法を組み合わせ、より定量下限を下げることも必要と考えられる。おそらくは、両方の対策をとって、より感度高く分析することが必要と考えられる。

今回の予備試験では、有機炭素に着目したが、無機炭素の生成も当然考えられる。無機炭素は、化学形態は限られる。すなわち、ガス成分としての CO または CO<sub>2</sub>、溶液成分としての炭酸イオン（通常は HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>）である。これらの微量分析法としては、メタナイザーにより無機炭素をメタンに転換して、メタンとして高感度分析（例えば、GC-FID 法等）する方法などがある。しかしながら、CO は別として、CO<sub>2</sub> あるいは炭酸イオンは周囲の環境中に普遍的に存在するため、コンタミネーションを防ぐことが非常に難しいと考えられる。ガラス密封試験を用いて周囲環境から遮断したとしても、封入時の混入、開封時の混入などの危険性がある。これらは、常にブランク試験などの対照サンプルを並行させておくことなどによって、その混入度を評価できるようにしておくことが重要である。

## 5.4 全体計画の策定

### 5.4.1 概要

調査及び予備試験等の結果から、金属の腐食に伴い放出される炭素の化学形態の評価のための試験について、全体計画を策定する

ここで、全体計画を考える基本方針として以下のことを挙げられる。

- ① C-12 と C-14 の違いは、質量スペクトルには影響するが、それは単純な読み替えによって適用可能であることから、はじめは C-12 をベースとしたコールド試験による検討とする。このとき、GC の保持時間も変化はないことから、分析法の基礎検討としては十分であると考えられる。
- ② 課題の抽出・整理と予備試験を行い、それを踏まえて課題の解決と本格的な試験への以降及び実的な分析システムの構築検討を行う。
- ③ 基礎検討終了後、照射環境下での生成物の分析を検討する。

この方針のもと、以下のようなスケジュールで全体計画を進めることとする。

試験計画としては、次の①～⑧のステップが考えられる。

- ① 想定される化学形態の整理
- ② 分析手法と分析法の課題整理
- ③ 炭素のコンタミネーション影響評価と対策検討
- ④ ガラス密封試験による試験
- ⑤ 分析全体システム的设计・製作
- ⑥ 分析全体システムの検証
- ⑦ 浸漬試験による検討
- ⑧ 照射環境下での試験と検証
- ⑨ 炭素の反応機構の考察、評価

以下、それぞれの内容について整理する。

## 5.4.2 試験計画

### (1) 想定される化学形態の整理

化学形態を同定するためには、発生する炭素の化学成分を推定し、またどの程度の量となると考えられるか調査する必要がある。これに基づき、必要な分析機器、試験方法を決定することができる。

これらについて既往の文献により調査した。

想定される化学形態については、無機炭素として CO、CO<sub>2</sub> 及び炭酸イオン及びメタン等のような低分子有機化合物と考えられるが、溶液成分については、アルコール類や有機酸成分が考えられる。炭素数が増加するほど、一般的に濃度が低下すると考えられ、生成する炭素化合物を 100%把握することは困難と考えられる。たとえば、定量下限が 0.1ppb の分析方法で、総生成量 1ppb の混合炭素成分を分析する際に、10%レベルの存在比を持つ主成分であれば、そのまま分析できるが、1%以下の存在比のものに対しては分析が困難である。総炭素量の何割までの化学構造が同定できれば、良いかを放射線影響評価の面から判断すべきであり、別途検討する必要がある。

### (2) 分析手法と分析法の課題整理

炭素化学形態の分析手法として、有機化合物を対象とする場合、赤外分析法等の分光分析法が用いられるが、これら分光分析法は、純品や高濃度溶液のサンプルを対象とした分析法であり、本課題で想定される混合物であるサンプルや生成量が微量な対象物の分析には適していない。一方、質量分析法を用いれば、定量下限として 1ppb あるいはそれを下回るような分析が期待できる。また、液体サンプルも気体サンプルも分析対象となり、また、GC や LC 等の分離分析法と組み合わせた装置が一般的であることから、本課題で対象となる混合物であるサンプルの分析方法として適していると考えられる。また、質量分析法では比較的 low molecular weight の有機物については化学構造の同定が容易である。

一方、これら高感度分析法によっても、混合物として ppb レベル程度と考えられる本課題における分析には感度が不足すると考えられ、濃縮法との組合せが必須課題となる。これについては、濃縮法の中では冷却トラップ法が有効と考えられた。

### (3) 炭素のコンタミネーション影響評価と対策検討

今年度の検討において、炭素コンタミネーションの可能性がさまざまに考えられることがわかった。コンタミネーションを防止することとともにコンタミネーションの程度を常に把握するようにブランク試験の重要であると考えた。今後、分析システム構築にあたって、用いる純水等の試薬からのコンタミネーション、装置を構成する配管部材等の各種材料からの炭素溶出の有無を溶出試験などによって確認する。

### (4) ガラス密封試験による試験

C-12 の発生源として、金属の腐食に伴って生成する炭素化合物を分析対象として、ガラス

密封試験のサンプルによって分析を行う。これによって、開発する分析方法の検証となり、結果によってはサンプリングシステムや濃縮方法等の改良を行う。これまでの 50℃や 80℃において金属腐食試験を行っているガラス密封試験において ppb レベルの炭素成分が生成していると想定され、検証のために、これらガラス密封試験の一部を用いてサンプリングシステムを適用する。

なお、サンプリングシステムは、図 5.3.3-5 に示した概念とし、今後設計・製作検討する。

#### (5) 分析全体システムの設計・製作

図 5.3.3-5 の概念図をもとに、ガラス密封試験のアンブルをコンタミネーションなく開封し、その中身を効率よく要祝して高感度に分析できる全体システムを構築する。

現状では、ガス相の分析と溶液中の揮発成分を気相に追い出して、これらを冷却トラップ濃縮して分析する方法を考えられる。これを具体化して試作する。

#### (6) 分析全体システムの検証

分析システムの基本的性能は、ガラス密封試験のアンブルを模擬したものをメイクアップして、分析に供して所定の性能（定量下限や濃縮操作の確認）を検証し、必要に応じて、(5)に戻り設計の見直しなどを行う。

上記、基礎検討終了後に、ガラス密封試験を利用して検証試験を行う。

#### (7) 浸漬試験による検討

今年度の予備試験、その後既存のアンブル試験のシステムを用いた炭素発生量の確認試験を行うが、ここで生じた課題を踏まえて、さらに発生する炭素量を増量させる浸漬試験方法の改良検討等を行う。たとえば、金属表面と溶液量の比を高めて生成する炭素の濃度を高める工夫などを行う。また、温度を 80℃にするなどによって、腐食速度を高めて発生炭素量を増量するなどの方法を検討する。

また、ブランク試験を並行して行い、環境からのコンタミネーションや用いる水や試薬あるいは配管部材等からのコンタミネーションの程度を把握して、それらに妨害されないような試験溶液の調製や分析手順あるいは分析システムの見直しを行って改良する。

#### (8) 照射環境下での試験と検証

先に示したように、当初は非放射性炭素 C-12 の分析に絞って検証を行い、その後  $\gamma$  線照射環境下での試験を行い、処分環境下での化学形態について検討を行う。照射に伴い、化学形態に影響が及ぼされるか、非放射性炭素 C-12 の結果と比較して検証する。

そこでの試験内容については、金属廃棄物が地下水と接し腐食が開始される際の放射能強度等を推定し、また C-12 で検討した結果を踏まえて計画策定する。

#### (9) 炭素の反応機構の考察・評価

上記に示したような各種検討を通じて、生成する炭素の化学形態を明らかにしたうえで、そ

の分布状態の把握、浸漬条件等と化学形態の生成割合の相関等を整理して、その結果から炭素の炭能機構について考察・評価を行う。

以上をスケジュール表として、

表 5.4.2-1 に示す。

表 5.4.2-1 全体計画スケジュール

実施項目	H25	H26	H27	H28	H29	H30
想定される化学形態の整理	→					
分析手法と分析法の課題整理	→					
炭素のコンタミネーション影響評価と対策検討	→					
ガラス密封試験による試験	→	→				
分析全体システムの設計・製作		→	→			
分析全体システムの検証				→		
浸漬試験による検討						
照射環境下での試験と検証					→	→
炭素の反応機構の考察、評価						

## 5.5 結言

本調査では、金属から放出される炭素についての化学形態を調べるために、以下のことに取り組んだ。

- ① 想定される化学形態の調査として既往の分析・評価事例によって得られた炭素化合物の化学形態分析の例について調査して、整理した。
- ② 一般産業、環境分野等も含めて微量有機化合物の化学形態分析の現状の調査を行った。
- ③ 上記調査をもとに、炭素化学形態の分析法の課題整理を行った。

以上の調査結果から、炭素化学形態として、有機化合物としては、比較的低分子化合物のものを中心として、気相種、溶液種など様々な可能性があり、また溶液種の中にも有機酸、アルコール、炭化水素等、さらに多様な可能性があることがわかった。したがって、対象とすべきサンプルは、種々の成分の混合物であると想定されることから、化学形態の分析法として、分光分析法の単独の適用は困難である。適用可能性の高い分析手法は、GC や LC 等の分離手段と組み合わせた質量分析法（すなわち、GC-MS、LC-MS その他）であると考えられた。

検証に用いるサンプルは、金属の腐食試験を行っているガラス密封試験のサンプルを用いることが、コンタミネーション影響等を極力避ける目的で有効と考えられた。そこで、分析法確立のための予備検討として、想定されている化学形態の代表的なもののガラス密封試験における生成量を推測し、その値を参考に標準試料を調整し、GC-MS 法及び LC-MS 法によって分析を行い、定量下限に関する情報を取得した。

確認された定量下限値の情報をもとに、ガラス密封試験で生成する炭素量との関係について考察し、現状の溶液サンプル量  $0.05 \text{ dm}^3$  を標準とするガラス密封試験において、定量しうる炭素化合物を生成するまでの金属腐食量あるいは浸漬時間を見積もった。短時間での評価を行うために必要な金属及び溶液の増量などについての試験系についても考察して、来年度に検討するガラス密封試験の概略仕様を検討した。

これら基礎検討を踏まえ、最終的な分析評価システム構築の工程を検討し、全体計画を策定した。

## 参考文献

- [1] Gruhlke, J.M., Neiheisel, J., Battist, L., Estimates of the Quantities, Form, and Transport of Carbon-14 in Low-Level Radioactive Waste, EPA 520/1-86-019 Sep, 1986.
- [2] E. Atherton, Geological Disposal, Carbon-14 Project-Phase 1 Report, NDA Report No. NDA/RWMD/092 (2012).
- [3] T. Eurajoki, Behavior of Carbon-14 Released from Activated Steel in Repository Conditions - a Key Issue in the Long-term Safety of Decommissioning Waste, NKS Seminar on Decommissioning of nuclear facilities, Studsvik, Nykoping, Sweden, September 2010.
- [4] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター“金属廃棄物中の放射化物（炭素 14）の挙動などに関する国内外の情報調査 RWMC-TRJ-04002-1”、平成 16 年 7 月(2004)
- [5] S. Kaneko, et al., A Study on the Chemical Forms and Migration Behavior of Carbon-14 Leached from the Simulated Hull Waste in the Underground condition, 2002 MRS FALL MEETING, December 2-6, Boston, MA(2002).
- [6] 原環センター, 「平成 23 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第 3 分冊) -放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価-」,平成 24 年 3 月
- [7] Yamaguchi, T., Tanuma, S., Yasutomi, I., Nakayama, T., Tnabe, H., Katsurai, K., Kawamura, W., Maeda, K., Kitao, H., Saigusa, M.: A Study on Chemical forms and Migration Behavior of Radionuclides in HULL Waste. Proceedings of ICEM1999, September, Nagoya, Japan, (1999)
- [8] 井上博之, 近藤直之, 加藤 修, 阪下真司, 中山武典, “腐食にともない溶出した金属中炭素の化学形態”, 第 56 回材料と環境討論会 講演集, B-105, (2009), 大阪
- [9] 井上博之, 近藤直之, 加藤 修, 阪下真司, 中山武典, “金属の腐食反応にともなう炭化水素の生成(2)”, 日本原子力学会「2010 年秋の大会」予稿集, D-24, (2010), 札幌
- [10] 産総研の有機化合物スペクトルデータベース SDBS, SDBSWeb :  
<http://sdbb.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 15/Jan/2014)
- [11] 環境省 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成 23 年 3 月改訂) 第 1 編有害大気汚染物質測定方法マニュアル・第 1 部 測定方法の総論  
<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/>
- [12] ㈱コベルコ科研におけるダイオキシン類分析の実績
- [13] 本田 明、西村務、和田龍太郎、田辺 誠、長期間試験システム、試験用容器および測定用容器、特許 2912365 (1999)
- [14] 平成 24 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発報告書(第 3 分冊) 放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価
- [15] 川口 慎介、土岐知弘、海底下地殻内流体系のメタンの起源、地球化学 44、137-154(2010).



## 第6章 まとめ

### 6.1 ジルカロイの長期腐食モデルの検討

#### 6.1.1 高温腐食式の適用性の検討（低温腐食試験）

高温腐食式の適用性の検討のため、低温腐食試験として、ジルカロイの純水条件下の長期腐食データの取得及びジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得を行った。

ジルカロイの純水条件下の長期腐食データの取得は、昨年度までに3ヶ月及び6ヶ月のデータを取得し、今年度は12ヶ月のデータを取得した。この結果、ジルカロイ-4の純水中の等価腐食速度（放出水素ガス量+吸収水素量より算出）は、経時的に低下し、30℃における12ヶ月経過後の等価腐食速度は約 $5 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$ であった。このとき、温度が高くなると腐食速度は高くなり（50℃で約2倍、80℃で約3倍）、温度依存性が認められた。また、pH12.5の結果に比べ、純水条件ではいずれの温度においても低い値（NaOHに対して60~90%）となった。また、純水中のジルカロイの水素吸収率は30℃~80℃ではおおよそ80~90%となっており、温度が高くなると吸収率は低くなる傾向にあった。さらに、純水中に12ヶ月の浸漬試験後のジルカロイ-4の皮膜断面のTEM観察および電子線回折を行った結果、酸化膜の厚さは、30℃では約6~8nm（平均約7nm）、50℃では約8~12nm（平均約10nm）、80℃では約12~16nm（平均約14nm）となっており、温度が高くなるほど酸化膜が厚い結果となった。酸化膜部位はEDXによりOが確認されており、電子線回折結果より、結晶化していることが分かった。結晶構造は、金属近傍は正方晶（Tetragonal）の可能性が考えられた。

ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得においては、被覆管のライナーに使用されているジルコニウムの成分分析を行った結果、Coは0.1ppm以下であり、Clは0.2~0.6ppm検出され、Nは10ppmでジルカロイに比べ低かった。また、ガス蓄積型試験用のアンプルを作製し、浸漬試験を開始した。

#### 6.1.2 高温腐食式の適用性の検討（中温腐食試験）

従来の高温腐食試験における試験方法であるオートクレーブ試験法、及び腐食量を試験前後の重量変化で行う評価方法に倣い、180℃・270℃の2条件で同試験・評価を270日間実施した。その結果、270℃オートクレーブ試験の腐食挙動は、高温腐食式の知見モデル（Hillnerら）とよく一致し、おおよそ1/3乗則で推移していることから、試験方法の整合性は確認された。

一方、180℃オートクレーブ試験は重量変化のばらつきが大きく、現段階では腐食挙動に言及するに到らなかった。その要因の一つに、温度が腐食反応の主たる律速要因であると考えられることから、180℃オートクレーブ試験では腐食速度が小さく、現段階では重量測定法では腐食挙動を観察しにくいことが考えられる。

180℃オートクレーブ試験は今後も継続実施し、腐食挙動を観察していく余地があると考えられる。また、高温腐食式の適用範囲をより詳しく検討するために、高温腐食式の知見モデルと相応の結

果が得られている 270℃と、180℃の間の温度で同様のオートクレーブ試験を実施し、取得データを増やすことを検討する余地がある。

### 6.1.3 高温腐食式の適用性の検討（酸化膜特性および影響）

高温腐食式の適用性の検討のうち酸化膜影響評価として、事前に酸化膜を形成させ、酸化膜の腐食速度に与える影響について確認するための試験方法について検討を行った。試験は、事前に形成させた酸化膜中の水分に含まれる水素とジルカロイの腐食によって発生する水素とを区別するため、また、試料表面酸化膜に吸着した水分の影響を排除するため、トリチウム透過実験手法を用いて行うことにより可能であると考えられた。

また、ジルカロイ酸化膜特性の取得方法について、80℃～180℃の低温腐食によってジルカロイ-4 表面に形成した酸化膜（15nm～100nm 酸化膜について、TEM を用いた電子線回折、ラマン分光法、放射光 X 線回折、およびX線吸収端微細構造スペクトル分析（XAFS）を用いて結晶構造の結合状態の評価検討を行った。放射光 X 線回折の結果より、腐食温度が高く酸化膜が厚い場合（膜厚 100 nm）は、単斜晶と正方晶のジルコニウム酸化物が存在し、160℃で酸化膜が薄くなると（膜厚 50 nm）、単斜晶よりも正方晶の割合が多くなり、80℃では（膜厚 15nm 以下）では正方晶のみであることが分かった。ラマン分光法においても放射光 X 線回折と同様の結果が得られた。また、TEM 観察と電子線回折により、ジルカロイの酸化膜の金属界面部に近い部位では正方晶(Tetoragonal)であり、160℃で生成した酸化膜表層部は単斜晶(Monoclinic)であることが確認された。XAFS測定で得られた Zr K吸収端のXANES スペクトルと酸化膜厚さとの間に良い線形の相関を見出すことができ、非破壊での極薄ジルカロイ酸化膜の膜厚測定が可能になると期待された。

### 6.1.4 加速因子の検討（材料、環境因子）

加速因子として、環境因子である溶液組成の影響を把握するため、模擬地下水による試験を行っており、今年度は18ヶ月及び24ヶ月のデータを取得した。この結果、模擬地下水24ヶ月経過後ジルカロイ-4の等価腐食速度(放出水素ガス量+吸収水素量より算出)は $5.5 \times 10^{-3} \mu \text{m/y}$ となり、NaOHの約1.5倍と少し大きくなった。水素吸収率は、NaOHと顕著な差は認められなかった。

### 6.1.5 加速因子の検討（ホット試験による照射影響）

STEP I 燃料被覆管およびSTEP III 燃料被覆管浸漬液をそれぞれ浸漬5.5年、3年でサンプリング、放出された核種の分析を実施した。STEP III 試料では、ばらつきは確認されるものの浸漬期間に伴い、徐々にC-14 浸出量は増加傾向にあることが示された。STEP III 試料とSTEP I 試料間での浸出挙動の差異は小さいと考えられた。水素測定試験との比較からBWR 被覆管試料では、照射により耐腐食性が向上した可能性が考えられた。その他核種の分析も実施し、ガンマ線放出核種(Sb-125, Co-60, Cs-137)が浸漬期間とともに浸出量が増加傾向にあることを確認した。

非放射性元素の浸出割合は3年、5.5年でほぼ横ばいの傾向にあった。C-14化学形態については、浸漬1年未満および3年以降で気相にC-14が検出され、浸漬5.5年までの試料のすべてで無機形態・有機形態が検出された。液相中C-14形態は浸漬1年のデータを除いて有機形態が優勢であった。

#### 6.1.6 加速因子の検討（水素化物）

ジルカロイの腐食に与える水素化物の影響の検討を行った。腐食開始初期から中長期において、ジルカロイの腐食速度がどのように変化するか、またジルカロイ中の水素（水素化物）が腐食速度にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするため、事前に一定濃度（500ppm）の水素化物を生成させた水素化材について、トリチウム水中ジルカロイ腐食試験を行った。この結果、標準材および水素化材について純水中で腐食試験を実施し、5ヶ月腐食および10ヶ月腐食によって発生した気相水素量およびジルカロイに取り込まれた水素量を定量することができた。したがって、ジルカロイの腐食および水素取り込み挙動に及ぼす表面水素化物の影響は小さいことが示唆されるがより長期のデータの取得が必要である。

#### 6.1.7 水素化物の長期安定性の検討

水素化物の長期安定性の検討するため、昨年度ジーベルツ装置を用いて作製した、被覆管内で生成するジルコニウム水素化物（ $\delta$ -ZrHx）を用い、ガス蓄積型腐食試験を開始した。今後、水素化材が、水との反応により酸化物に変化するのかが確認するとともに、受入材との比較により、ジルコニウムとの腐食速度の差異を評価する。

### 6.2 ステンレス鋼の長期腐食モデルの調査

TRU廃棄物安全評価の信頼性向上を目的とし、燃焼集合体の上下ノズルであるエンドピース中のC-14放出挙動検討のため、想定される処分環境下でのステンレス鋼の長期的な評価モデルを構築する。そのため今年度は文献調査を行い、これまでに提唱されている腐食反応や腐食モデル、腐食促進因子を抽出し、立案した腐食モデルの妥当性を検証するための5ヵ年の試験計画を立案した。計画では既往知見の調査に基づき、腐食モデルの仮説を設定し、その腐食モデルに科学的根拠を与えるために必要な計画を全面腐食と局部腐食に別けて検討していくこととした。

立案した腐食モデルについて、全面腐食では不動態皮膜による耐食性が維持される場合とされない場合の二通りが考えられ、前者では皮膜の溶解性と腐食速度が釣り合う（直線則で腐食が進展）するモデル、および皮膜が経時的に成長して腐食速度が低下していく（放物線則で腐食が進展）モデルが考えられる。一方後者は皮膜が成長するがどこかで破れて保護作用が消失するモデルが考えられた。文献調査結果および後述のSUS304の腐食試験結果を鑑みると、ステンレス鋼の耐食性発現メカニズムである不動態皮膜の性状に処分環境下の溶存酸素と温度が影響を与えることから、直線則で腐食が進展で腐食が進展していくと想定された。次に局部腐食では文献調査

の結果から孔食とすきま腐食の二つのモデルが考えられるが、孔食よりもマイルドな条件でも起こる可能性があるすきま腐食を対象に検討を行い、処分環境下におけるすきま腐食発生リスクを電気化学的な観点から検証していく。

これまでに、SUS304 について pH12.5、NaOH の条件で実施しており、腐食速度は放物線則から直線則へと変わる傾向にあることを確認している。またここでは、ステンレス鋼の長期腐食を予測するモデル構築のためのデータに資するため、2 年間浸漬した試料について、皮膜分析を行った。分析の結果、酸化膜の厚さは、50°C、12 ヶ月では 4~7nm、50°C、24 ヶ月では 5~10nm と少し酸化膜厚さが増加していた。別途観察されたステンレス鋼の酸化膜厚さは、浸漬前が約 3nm であり、50°C で 3 ヶ月浸漬した後は 2~4nm と顕著な変化が認められなかったが、その後酸化膜が成長していることが分かった。酸化膜組成は、母材金属に比べ Cr 濃度が高かった。酸化膜の組成は、母材に比べて、Cr 濃度が高く、Si 濃度も高かった。ただし、Si については、ガラスからの溶出成分の影響がある可能性も考えられた。また、電子線回折結果より、50°C、80°C とともに回折パターンは明確なスポットが認められず、リング状となっていることから、酸化膜は非晶質に近いものと考えられた。

また、純水中におけるステンレス鋼の長期腐食速度のデータを取得するため、ガス蓄積型腐食試験を開始した。

### 6.3 ハル酸化膜からの C-14 放出挙動の調査

燃料被覆管の表面に付随する酸化膜（ハル酸化膜）は原子炉内で生成し、数ミクロンから数十ミクロンの厚さを有している。酸化膜には C-14 等の核種が含まれており、これまでの安全評価では、処分後、瞬時放出されると保守的に仮定されている。

本項では、ハル酸化膜に由来する被ばく線量の低減を図ることを目的として、酸化膜からの核種放出挙動を理解し、長期放出を予測するためのモデル化を行う。本年度は、以下の項目を実施した。

#### (1) ハル酸化膜の物理・化学特性の調査

既研究を含む公開資料を基に、酸化膜の生成機構、酸化膜厚、C-14 存在形態、炭素/窒素の拡散係数、溶解度/溶解速度、酸化膜密度、酸化膜の C-14 汚染密度などの調査を行った。

#### (2) 処分環境におけるハル酸化膜に対する長期 C-14 放出モデル構築のための課題検討

酸化膜からの放出挙動の分類（継続的放出/瞬時放出）を行い、長期 C-14 放出となる継続的放出に影響する酸化膜側因子と環境側因子の整理を行い、長期放出試験に資する加速因子の検討を行った。

#### (3) 全体計画の策定

長期放出モデル構築に必要となるデータ取得に資するため、コールド試験材製作、コールド試験（拡散試験、溶解試験）の方法、試験因子などを整理し、今後計画（案）を検討した。

その結果、ハル酸化膜からの C-14 放出をモデル化するためには、酸化膜の特性についてより詳細な情報・知見が必要であることが分かった。特に、酸化膜からの放出を、ジルコニアの溶解や酸化膜

中の拡散現象から説明するためには、酸化膜中の C-14 等の放射性核種の分布や、均一性に関する情報が欠かせないことが分かったが、それらに関する情報を得ることができなかった。したがって、ハル酸化膜からの C-14 放出のモデル化を検討するためには、酸化膜特性の詳細情報、ホット試験で得られる C-14 浸出データなど、今後の R&D 情報の進展に合わせて、改めて検討を行う必要がある。

#### 6.4 C-14 の化学形態の調査

放射化金属の腐食にともない放出される C-14 の化学形態を調査するため、現状の手法や評価方法等の課題を整理した上で、放射化金属から放出される炭素化合物（炭素の化学形態）を同定・定量する手法構築を目指して、まず同様に腐食反応で生じる微量な C-12 化合物の化学形態を分析する手法を構築した。また、それを用いて放出形態を把握するとともに、生成機構を理解するための今後の全体計画を策定した。

今後の試験計画としては、次の①～⑨のステップが考えられた。このうち、①～⑦については、非放射性の C-12 化合物を対象に検討して、⑧～⑨で C-14 化合物へ適用する。

- ① 想定される化学形態の整理
- ② 分析手法と分析法の課題整理
- ③ 炭素のコンタミネーション影響評価と対策検討
- ④ ガラス密封試験による試験
- ⑤ 分析全体システム的设计・製作
- ⑥ 分析全体システムの検証
- ⑦ 浸漬試験による検討
- ⑧ 照射環境下での試験と検証
- ⑨ 炭素の反応機構の考察、評価

これに基づき、ここでは、想定される化学形態を整理すると共に、分析手法と分析法の課題整理として、質量分析等の最新分析技術を活用することで、有機・無機化学形態の分析方法の開発を行った。また、炭素のコンタミネーション影響評価と対策検討を行った

この結果、炭素化学形態として、有機化合物としては、比較的低分子化合物のものを中心として、気相種、溶液種など様々な可能性があり、また溶液種の中にも有機酸、アルコール、炭化水素等、さらに多様な可能性があることが分かった。したがって、化学形態の分析法として、分光分析法の単独の適用は困難であり、適用可能性の高い分析手法は、GC や LC 等の分離手段と組み合わせた質量分析法（すなわち、GC-MS、LC-MS その他）であると考えられた。

検証に用いるサンプルは、金属の腐食試験を行っているガラス密封試験のサンプルを用いることが、コンタミネーションの影響等を極力避ける目的で有効と考えられた。そこで、分析法確立のための予備検討として、想定されている化学形態の代表的なもののガラス密封試験における生成量を推測し、その値を参考に標準試料を調整し、GC-MS 法及び LC-MS 法によって分析を行い、定量下限に関する情報を取得した。この結果、単一成分であれば、ガラス密封試験での炭素濃度として想定される 0.1～1ppb レベルでの定量下限で分析が可能であることを確認された。