

平成 27 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 28 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27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 27 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 27 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 27 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 27 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 27 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 27 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

長半減期低発熱放射性廃棄物（以下、TRU 廃棄物という。）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の改正により、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。

平成 27 年 5 月には、平成 26 年 4 月に閣議決定されたエネルギー基本計画や、同年 5 月に公表された放射性廃棄物 WG の「中間とりまとめ」を踏まえ、最終処分法に基づく基本方針の改定（閣議決定）が行われた。改定のポイントは、①現世代の責任と将来世代の選択可能性、②全国的な国民理解、地域理解の醸成、③国が前面に立った取組、④事業に貢献する地域に対する支援、⑤推進体制の改善等であり、特に、③国が前面に立った取組として、科学的有望地が提示されることで、今後処分地の選定プロセスが進むことが予想され、TRU 廃棄物特有の問題が地層処分の安全評価において大きな障壁とならないよう、技術開発を着実に進める必要がある。

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 レポートのレファレンスケースでは最大線量が処分後 10,000 年で $2\mu\text{Sv/y}$ とされている）ヨウ素 129 および炭素 14 の低減対策に加え、その廃棄体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。

これらの重要課題に対して、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、平成 25 年度から以下の各技術開発に取り組んできた。

- (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
- (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 27 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.....	1-5
1.4.1 全体計画.....	1-5
1.4.2 平成 27 年度の実施事項.....	1-7
参考文献.....	1-8
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 目的.....	2-5
2.2.2 試験方法.....	2-5
2.2.3 試験結果・考察.....	2-11
2.3 高温腐食式の適用性の検討（中温腐食試験）.....	2-22
2.3.1 目的.....	2-22
2.3.2 試験方法.....	2-22
2.3.3 試験結果・考察.....	2-24
2.3.4 まとめ.....	2-26
2.4 高温腐食式の適用性の検討（酸化膜特性および影響）.....	2-27
2.4.1 酸化膜の腐食影響評価方法の検討.....	2-27
2.4.2 酸化膜結晶構造の放射光 XRD による評価.....	2-33
2.4.3 酸化膜特性の収差補正 TEM による評価.....	2-39
2.5 加速因子の検討（環境、材料、試験）.....	2-42
2.5.1 腐食速度に及ぼす環境影響データの取得.....	2-42
2.5.2 純ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得.....	2-48
2.5.3 吸収水素濃度分析の信頼性.....	2-57
2.5.4 ジルコニウム水素化物の安定性に関するデータの取得.....	2-60

2.6 加速因子の検討（ホット試験による照射影響）	2-69
2.6.1 目的	2-69
2.6.2 照射済み被覆管を用いた浸出試験方法	2-70
2.6.3 結果と考察	2-73
2.6.4 まとめ	2-83
参考文献	2-84
第3章 ステンレス鋼の腐食データの取得	3-1
3.1 緒言	3-1
3.2 処分環境における腐食挙動（全面腐食）	3-1
3.2.1 ガスフロー型腐食試験	3-1
3.2.2 ガス蓄積型腐食試験	3-9
3.3 処分環境における腐食挙動（局部腐食）	3-21
3.3.1 試験方法	3-22
3.3.2 試験結果	3-23
3.4 まとめ	3-25
参考文献	3-26
第4章 炭素化学形態の調査	4-1
4.1 概要	4-1
4.2 炭素化学形態評価システム	4-1
4.2.1 高感度分析機器と手法の確立と性能確認	4-2
4.2.2 浸漬試験・サンプリング方法（混入影響のない試験系）の検討	4-2
4.2.3 浸漬～分析システムの構築と予備試験による性能確認	4-3
4.3 空気混入防止策の検討	4-4
4.3.1 目的	4-4
4.3.2 試験方法	4-4
4.3.3 試験結果	4-5
4.4 サンプリング装置の改良と増設	4-9
4.4.1 目的	4-9
4.4.2 検討内容	4-9
4.4.3 結果	4-10
4.5 浸漬試験後のサンプリング方法の確立	4-13
4.5.1 目的	4-13
4.5.2 試験方法	4-14
4.5.3 検討結果	4-16
4.6 炭素含有鉄粉を用いたアンプル試験による炭素化学形態の分析	4-24
4.6.1 目的	4-24

4.6.2 試験方法.....	4-24
4.6.3 試験結果.....	4-29
4.6.4 考察.....	4-33
4.7 まとめ.....	4-38
参考文献.....	4-40
第5章 まとめ.....	5-1
5.1 ジルカロイの長期腐食モデルの検討.....	5-1
5.2 ステンレス鋼の腐食データの取得.....	5-2
5.3 炭素化学形態の調査.....	5-2
添付資料 国際的な情報共有・調査.....	添付資料-1
1. 目的.....	添付資料-1
2. CASTプロジェクトの枠組み.....	添付資料-1
3. ワークパッケージ (WP) の内容.....	添付資料-2
3.1 参画 WP の概要.....	添付資料-2
3.2 WP2&3 (スチール&ジルカロイ).....	添付資料-2
3.3 WP6 (安全評価).....	添付資料-3
4. 本年度の活動.....	添付資料-4
4.1 WP2&3 ミーティング.....	添付資料-4
4.2 総会 (GAM).....	添付資料-4
4.3 WP6 ミーティング.....	添付資料-5

表 目 次

表 1.3.1-1	平成 12 年度に調査したヨウ素固定化技術.....	1-4
表 1.3.1-2	候補となる代替固化技術の概要	1-5
表 2.1.2-1	地層処分環境と軽水炉内環境の比較[20].....	2-2
表 2.2.2-1	ジルカロイ試験片の組成分析結果.....	2-6
表 2.2.2-2	純水条件での腐食試験条件および測定項目	2-10
表 2.2.2-3	純水条件での腐食試験条件および評価項目一覧.....	2-11
表 2.2.3-1	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	2-13
表 2.2.3-2	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）	2-14
表 2.2.3-3	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）	2-16
表 2.2.3-4	ジルカロイ-4 の浸漬溶液中の金属濃度.....	2-18
表 2.3.2-1	供試材化学成分(wt%)	2-22
表 2.3.2-2	腐食試験条件	2-23
表 2.3.2-3	測定項目.....	2-23
表 2.3.3-1	腐食量から近似した腐食式.....	2-24
表 2.3.3-2	吸収水素量及び水素吸収率測定結果	2-25
表 2.4.1-1	酸化膜形成処理の例.....	2-28
表 2.4.1-2	質量分析装置の性能と特徴.....	2-29
表 2.4.2-1	試料の腐食条件および酸化膜厚さ	2-35
表 2.4.2-2	XRD 実験条件.....	2-35
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	2-44
表 2.5.1-2	模擬地下水の組成および溶液調整方法[13].....	2-44
表 2.5.1-3	アルカリ条件におけるジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率	2-46
表 2.5.1-4	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.....	2-47
表 2.5.1-5	環境影響評価試験におけるガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧.....	2-48
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.....	2-50
表 2.5.2-2	ジルコニウムの放出された水素ガス量および等価腐食速度.....	2-51
表 2.5.2-3	ジルコニウムの吸収された水素量および等価腐食速度	2-52
表 2.5.2-4	ジルコニウムの吸収された水素量および等価腐食速度	2-53
表 2.5.2-5	ジルコニウムの浸漬溶液中の金属濃度	2-55
表 2.5.3-1	想定される水素の存在形態と水素測定への影響.....	2-59
表 2.5.3-2	不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法によるガス蓄積型試験後の ジルカロイ-4 試験片の水素分析値.....	2-60
表 2.5.4-1	ジルコニウム ZrH_2 の粒度分布および比表面積測定結果	2-64
表 2.5.4-2	ジルコニウム水素化物腐食試験条件	2-65

表 2.5.4-3	攪拌条件での ZrH_2 の安定性評価試験条件	2-65
表 2.5.4-4	測定項目	2-66
表 2.5.4-5	ジルコニウム水素化物の放出された水素ガス量および等価腐食速度	2-67
表 2.6.2-1	照射済み被覆管を用いた浸漬試料の一覧	2-71
表 2.6.3-1	液相中 γ 線放出核種濃度の測定結果	2-75
表 2.6.3-2	液相中非放射性元素濃度の測定結果	2-76
表 2.6.3-3	ガンマ線放出核種に関する逐次サンプリング試験結果の一覧	2-77
表 2.6.3-4	ジルカロイ-2 被覆管の化学組成の一例[28]	2-82
表 2.6.3-5	非放射性元素の積算浸出割合	2-82
表 3.2.1-1	ガスフロー型腐食試験の試験条件	3-3
表 3.2.1-2	ステンレス鋼試験片の組成	3-3
表 3.2.1-3	ステンレス鋼試験片の平均粒径	3-4
表 3.2.2-1	ガス蓄積型腐食試験での分析項目	3-10
表 3.2.2-2	ガス蓄積型腐食試験での浸漬試験条件	3-11
表 3.2.2-3	純水条件におけるガス蓄積試験の試験条件	3-12
表 3.2.2-4	環境模擬水条件における蓄積型腐食試験の試験条件	3-12
表 3.2.2-5	環境模擬水の溶液組成	3-12
表 3.2.2-6	ステンレス鋼の浸漬溶液中の金属濃度	3-21
表 3.3.1-1	ステンレス鋼試験片の組成	3-22
表 4.3.2-1	空気混入の要因の可能性の判断	4-4
表 4.3.2-2	試験条件	4-5
表 4.5.2-1	全溶解条件での浸漬試験の条件	4-15
表 4.5.2-2	改良サンプリング装置での確認試験	4-15
表 4.5.3-1	鉄粉特性	4-16
表 4.5.3-2	鉄粉溶解試験の結果	4-16
表 4.5.3-3	燃焼赤外法による炭素分析結果	4-17
表 4.5.3-4	EDX による半定量値 (鉄粉 A)	4-21
表 4.5.3-5	EDX による半定量値 (鉄粉 B)	4-21
表 4.6.2-1	鉄粉溶解試験	4-27
表 4.6.2-2	分析方法	4-28
表 4.6.3-1	溶解残渣の炭素分析	4-29
表 4.6.3-2	気相の Q-MS による分析結果	4-30
表 4.6.3-3	気相の GC-TCD による分析結果	4-31
表 4.6.3-4	液相成分の分析	4-31
表 4.6.3-5	高固液比の試験後の液相成分の分析結果	4-33
表 4.6.4-1	物質収支計算結果~炭素および水素の移行量	4-34

表 4.6.4-2	物質収支計算結果 (Run④-1) ~気相分析における炭素および水素の収支.....	4-35
表 4.6.4-3	サンプル試験条件での液相種の生成量の推定	4-36

(添付資料)

表 3-1	海外機関におけるホット試験の計画.....	添付資料-3
-------	-----------------------	--------

目 次

図 1.1.1-1	ハル・エンドピース廃棄物の概要	1-1
図 1.1.1-2	ハル・エンドピース廃棄体中のインベントリ割合と 第2次 TRU レポートにおける安全評価上の取り扱い（浸出期間）	1-2
図 1.2.1-1	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	1-6
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 2.2.2-1	ガス蓄積型腐食試験の試験手順	2-7
図 2.2.2-2	低酸素グローブボックス	2-7
図 2.2.2-3	アンプル容器	2-7
図 2.2.2-4	中温（160℃）における浸漬試験方法	2-8
図 2.2.2-5	中温（160℃）における浸漬試験状況	2-8
図 2.2.3-1	腐食試験前後のジルカロイ試験片の外観（純水）	2-12
図 2.2.3-2	ジルカロイ-4 の放出水素ガス等価腐食速度	2-13
図 2.2.3-3	単位面積当たりの吸収された水素量の経時変化	2-15
図 2.2.3-4	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	2-17
図 2.2.3-5	ジルカロイの水素吸収率	2-17
図 2.2.3-6	浸漬試験（30℃×24 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	2-19
図 2.2.3-7	浸漬試験（30,50,80℃×12 ヶ月、純水）後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察像および電子線回折像	2-20
図 2.2.3-8	浸漬試験（30,50,80℃×12 ヶ月、30℃×24 ヶ月）後の ジルカロイ-4 皮膜の XPS 分析結果	2-21
図 2.3.2-1	供試材	2-22
図 2.3.3-1	腐食量測定結果	2-24
図 2.4.1-1	ジルカロイの典型的な重量増加曲線（模式図）	2-27
図 2.4.1-2	重水を用いたガス蓄積型腐食試験の試験手順	2-29
図 2.4.1-3	ジルカロイに吸収された水素（重水素）の分析方法	2-30
図 2.4.1-4	標準ガス（D ₂ ）を用いた API-MS による分析結果	2-31
図 2.4.1-5	ジルカロイ金属中の水素の分析結果	2-31
図 2.4.2-1	室温近傍(a)30℃(b)50℃(c)80℃における純水中腐食試験後に	2-37
図 2.4.2-2	ジルカロイ-4 酸化膜の XRD 測定結果	2-38
図 2.4.2-3	腐食温度に対するジルカロイ-4 酸化膜中の正方晶と単斜晶の比	2-39

図 2.4.3-1	ジルカロイ酸化膜の Cs-TEM 観察および電子線回折 (NaOH、pH12.5、80°C×2年)	2-41
図 2.4.3-2	ジルカロイ酸化膜の Cs-TEM による EDX マッピング分析 (NaOH、pH12.5、80°C×2年)	2-42
図 2.5.1-1	ジルカロイの等価腐食速度のに及ぼすアルカリの影響.....	2-47
図 2.5.1-2	ジルカロイの等価腐食速度のに及ぼす模擬地下水の影響.....	2-47
図 2.5.2-1	ジルコニウム試験片の外観 (純水)	2-50
図 2.5.2-2	ジルコニウムの放出水素ガス等価腐食速度	2-51
図 2.5.2-3	ジルコニウムの水素吸収等価腐食速度の経時変化.....	2-52
図 2.5.2-4	水素生成 (放出水素+吸収水素) 量から算出した ジルコニウムの累積等価腐食速度	2-54
図 2.5.2-5	ジルコニウムの水素吸収率.....	2-54
図 2.5.2-6	浸漬試験 (純水、30°C・50°C・80°C、1年) ジルコニウム酸化膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果.....	2-56
図 2.5.3-1	不活性ガス融解法による水素分析方法	2-59
図 2.5.4-1	水素化に用いたジーベルツ装置概略	2-62
図 2.5.4-2	水素化時の温度プログラム.....	2-62
図 2.5.4-3	水素化後の試料外観 (左から No. 1, 6, 12)	2-62
図 2.5.4-4	ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の X 線回折結果.....	2-63
図 2.5.4-5	ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の SEM 像.....	2-63
図 2.5.4-6	ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の粒度分布	2-64
図 2.5.4-7	ジルコニウム水素化物の浸漬試験状況	2-65
図 2.5.4-8	ジルコニウム水素化物の水素ガス放出率.....	2-67
図 2.5.4-9	ジルコニウム水素化物の放出水素ガス等価腐食速度.....	2-68
図 2.5.4-10	ジルコニウム水素化物およびジルコニウムの等価腐食速度.....	2-68
図 2.6.2-1	逐次サンプリング試験の概要	2-72
図 2.6.2-2	STEPI 照射済み被覆管母材試料の外観	2-72
図 2.6.2-3	STEPI 照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料の外観.....	2-73
図 2.6.2-4	超音波による析出物溶解・分散後の浸漬試料外観.....	2-73
図 2.6.3-1	逐次サンプリング液相の γ 線スペクトル (母材試料 No.13)	2-74
図 2.6.3-2	逐次サンプリング液相の γ 線スペクトル (母材試料 No.14)	2-74
図 2.6.3-3	逐次サンプリング液相の γ 線スペクトル (外面酸化膜付き母材試料 No.17)	2-75
図 2.6.3-4	逐次サンプリング液相の γ 線スペクトル (外面酸化膜付き母材試料 No.18)	2-75
図 2.6.3-5	Sb-125 の浸出割合 (照射済み被覆管母材試料)	2-78
図 2.6.3-6	Cs-137 の浸出割合 (照射済み被覆管母材試料)	2-79
図 2.6.3-7	Co-60 の浸出割合 (照射済み被覆管母材試料)	2-79
図 2.6.3-8	Sb-125 の浸出割合 (照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料)	2-80
図 2.6.3-9	Cs-137 の浸出割合 (照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料)	2-80

図 2.6.3-10	Co-60 の浸出割合（照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料）	2-81
図 2.6.3-11	非放射性元素の浸出割合（照射済み被覆管母材試料）	2-83
図 2.6.3-12	非放射性元素の浸出割合（照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料）	2-83
図 3.2.1-1	ガスフロー試験の装置概略図	3-2
図 3.2.1-2	ステンレス鋼試験片断面のマイクロ組織	3-3
図 3.2.1-3	ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度（30℃、pH12.5）	3-5
図 3.2.1-4	ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量（30℃、pH12.5）	3-6
図 3.2.1-5	ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度（25℃、純水）	3-6
図 3.2.1-6	ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量（25℃、純水）	3-7
図 3.2.1-7	30℃、pH12.5 および 25℃、純水の試験初期（～140 日）までの 累積放出水素ガス量の比較	3-7
図 3.2.1-8	ステンレス鋼の等価腐食速度（ガスフロー試験）（30℃、pH12.5）	3-8
図 3.2.1-9	ステンレス鋼の等価腐食速度（ガスフロー試験）（25℃、純水）	3-8
図 3.2.2-1	ガス蓄積型腐食試験の模式図	3-10
図 3.2.2-2	ガス蓄積型腐食試験における累積放出水素ガス量（純水）	3-13
図 3.2.2-3	ガス蓄積型腐食試験における累積放出水素ガス量（NaOH, pH12.5）	3-14
図 3.2.2-4	ガス蓄積型腐食試験におけるステンレス鋼からの 累積放出水素ガス量 （環境模擬水）	3-14
図 3.2.2-5	浸漬試験（NaOH,pH12.5、30℃×2 年）前後のステンレス鋼皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果	3-15
図 3.2.2-6	浸漬試験（純水、30℃×2 年）前後のステンレス鋼皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果	3-16
図 3.2.2-7	浸漬試験（純水、50℃×2 年）前後のステンレス鋼皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果	3-16
図 3.2.2-8	浸漬試験（純水、80℃×2 年）前後のステンレス鋼皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果	3-17
図 3.2.2-9	浸漬試験（純水、80℃×2 年）前後のステンレス鋼皮膜の Cs-TEM 観察および EDX マッピング分析結果	3-18
図 3.2.2-10	浸漬試験前後のステンレス鋼皮膜の XPS 分析結果	3-20
図 3.3.1-1	腐食すき間再不動態化電位測定装置の装置模式図	3-23
図 3.3.1-2	ESP 測定用試験片	3-23
図 3.3.1-3	$E_{R,CREV}$ 測定用試験片	3-23
図 3.3.2-1	アルゴン雰囲気、80℃、NaOH 水溶液（pH12.5）での ステンレス鋼の自然電位（ESP）	3-24
図 3.3.2-2	腐食すきま再不動態化電位（ $E_{R,CREV}$ ）の測定結果	3-24
図 3.3.2-3	アルゴン雰囲気、80℃、NaOH 水溶液（pH12.5）での 腐食すきま再不動態化電位（ $E_{R,CREV}$ ）の測定後のすきま内部の外観	3-25

図 4.2.2-1	試作したガラスアンプル試験サンプルのサンプリング・分析装置	4-2
図 4.3.3-1	Q-MS によるイオン強度の測定結果（平成 26 年度）	4-6
図 4.3.3-2	空のアンプルの試験	4-7
図 4.3.3-3	試薬からのブランク確認試験結果	4-8
図 4.4.2-1	試作したガラスアンプル試験サンプルのサンプリング・分析装置	4-9
図 4.4.3-1	LC/TOF-MS 分析装置の例.....	4-12
図 4.4.3-2	TOF-MS の原理.....	4-12
図 4.4.3-3	ページ&トラップ部外観.....	4-13
図 4.4.3-4	ページ部の模式図.....	4-13
図 4.5.3-1	塩酸濃度と鉄粉の溶解量の関係	4-17
図 4.5.3-2	溶解残渣の SEM-EDX 法による組成分析結果.....	4-19
図 4.5.3-3	溶解残渣の SEM-EDX 法による組成分析結果.....	4-20
図 4.5.3-4	鉄粉 B の溶解試験の状況	4-21
図 4.5.3-5	鉄粉 B の SEM-EDX 法による組成分析結果.....	4-22
図 4.5.3-6	鉄粉 B の溶解残渣の SEM-EDX 法による組成分析結果.....	4-23
図 4.6.2-1	試験フロー	4-25
図 4.6.2-2	鉄粉の変化.....	4-27
図 4.6.3-1	試験後の溶解残渣の状況	4-29
図 4.6.3-2	LC/TOF-MS によるサンプル中の炭素成分の分析	4-32
図 4.6.4-1	炭素の物質収支（④-1）	4-35
図 4.6.4-2	水素の物質収支.....	4-36

（添付資料）

図 2-1	CAST プロジェクトの全体構成	添付資料-2
-------	------------------------	--------

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（TRU 廃棄物）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、グループ 2 に分類されている。ハル・エンドピース廃棄物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 1.1.1-1）。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、図 1.1.1-2 のような存在割合および放出期間が設定されており、TRU 廃棄物の安全評価において被ばく線量が高く重要核種として位置づけられている。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いるからである。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も起因している。



図 1.1.1-1 ハル・エンドピース廃棄物の概要

これまで、商業用加圧水型原子炉（PWR）にて実際に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、浸出試験が 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。したがって、第 2 次 TRU レポートにおける C-14 被ばく線量の評価の際に、これらを勘案した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必要である。そのため平成 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。平成 19 年度から平成 24 年度までに、インベントリの評価、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。それら実績を踏まえ、被ばく線量への影響の大きい金属材料を対象として、平成 25 年度からは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、さらに、C-14 化学形態の検討調査を開始した。

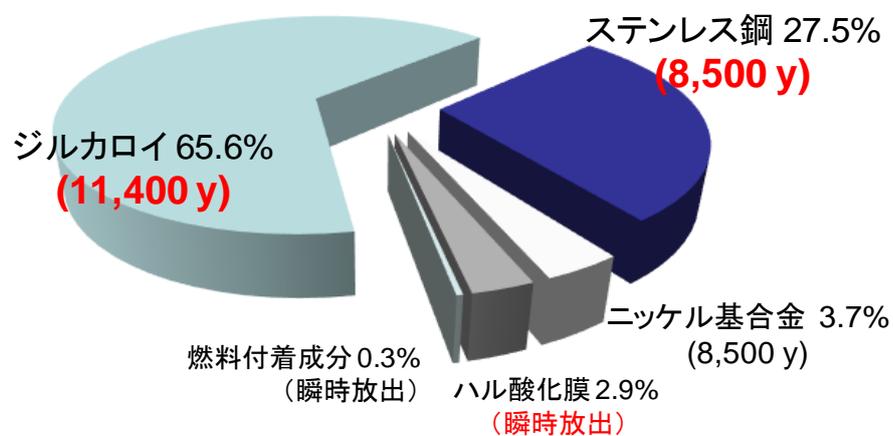


図 1.1.1-2 ハル・エンドピース廃棄体中のインベントリ割合と第 2 次 TRU レポートにおける安全評価上の取り扱い（浸出期間）

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 1.2.1-1 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、正確な評価手法が適応可能ならば、被ばく線量の大幅な低減が期待される。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高く、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も高く、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。重要なソースターム評価には、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、本挙動評価は、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・蓄積することで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。

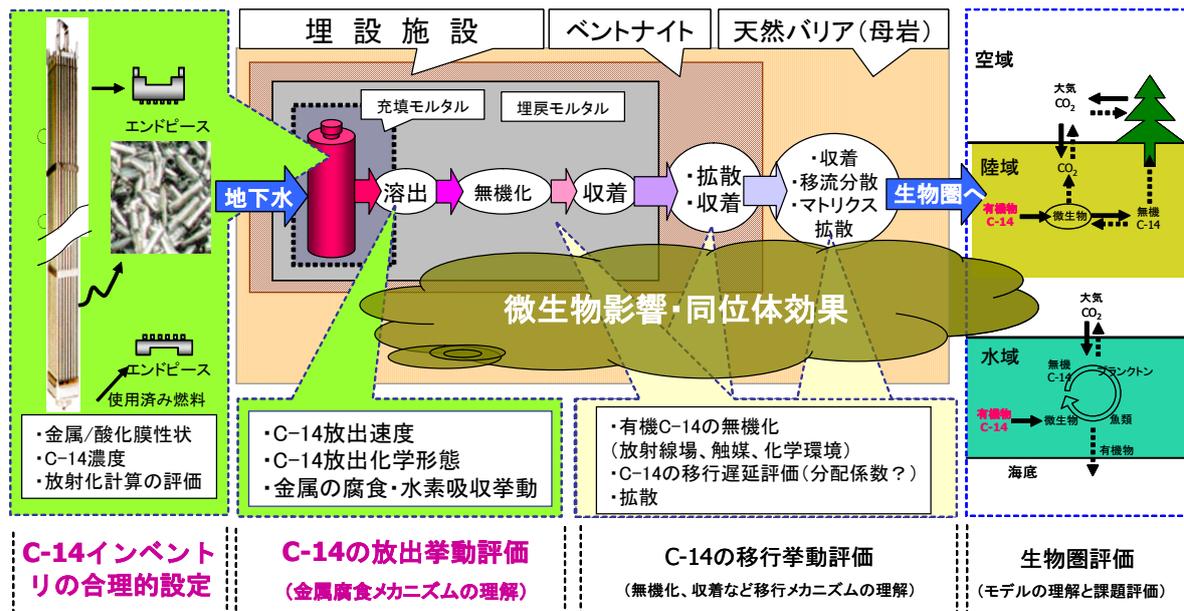


図 1.2.1-1 放射化金属廃棄物中の C-14 に関する体系的な安全評価方法の考え方

1.3 本挙動評価のこれまでの成果概要

放射化金属や C-14 に関するソースタームの課題は大きく 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、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[4]。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、燃料の特性の観点から対象廃棄物（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。その方法に基づいて、はじめに廃棄物材料の特性調査を行い、酸化膜厚さの燃焼度、燃料型式依存性の知見を得た。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。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、実廃棄物の測定データに基づいた確証などの評価も必要である。

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、ジルカロイの腐食速度は非常に遅いため、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°C 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、処分環境に近い温度（以下、低温と称す）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）を構築した。また質量分析（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ブシユ（FT）反応など、想定される C-14 の化学種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

本挙動評価に関する今後 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 全体計画

(1) ジルカロイの長期腐食モデルの検討

長期腐食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のうち影響の高い因子について評価する。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) ステンレス鋼の腐食データの取得

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必要があるが、ここでは、そのための基礎的なデータ取得を行う。そのため、腐食モデルの検討に資するため、全面腐食と局部腐食について分けて検討を行う。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 年程度の成果を将来に流用・反映させることとする。

(3) 炭素化学形態の調査

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。

(4) 国際的な情報共有・調査

欧州の共同研究である CAST (CArbon 14 Source Term) プロジェクトへ参画することで、課題等を適宜全体計画へ反映させると共に、R&D 成果を共有することで研究開発を合理的に実施し、取りまとめに反映させる。

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	年度計画	年度計画	年度計画	年度計画	
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、1サンプル程度のホット分析を行い、平成29年度以降にも長期C-14浸出データを取得する。				
		高温腐食式の適応性の検討	高温腐食式の応用、もしくは必要に応じた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	酸化膜の物性データの取得	中温データ取得による補完	速度論(活性化エネルギー)の評価		低温腐食モデルの提示
		腐食に与える影響因子(材料、環境)の検討	セメント影響(Ca)の検討	アルカリ影響(NaOH)の検討	合金組成の影響検討	水素化物影響の検討	温度影響の検討
3. ステンレス鋼の腐食データの取得		評価・試験内容の検討(計画策定)	局部腐食の評価	基礎的な腐食データ(長期)の一部を取得			
			全体計画の策定において、重要性や実用性を考慮し優先度を検討する。その結果、平成26年度からステンレス鋼について注力して実施する。				ステンレス鋼の情報を反映し、ニッケル基合金についても検討する
4. ハル酸化膜からのC-14放出挙動の検討		評価・試験内容の検討(計画策定)					概念モデルの提示
							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)	気相サンプリングシステムの検討	液相サンプリングシステムの検討	質量分析によるデータ取得	生成機構の概念検討	AMS等の適応性の検討(C-14対象)
6. 国際的な情報共有・調査		欧州の共同研究であるCASTプロジェクトへ参画し、情報共有・調査を行う。					CASTプロジェクトの成果は都度評価に取り込み、CAST報告書は取りまとめに反映。

図 1.4.1-1 炭素 14 放出挙動評価の 5 年計画

1.4.2 平成 27 年度の実施事項

平成 27 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。

(1) ジルカロイの長期腐食モデルの検討

高温の炉外試験に基づくジルカロイ腐食式の低温（処分環境）への適応性を検討し、処分環境に適用可能な腐食式を構築するとともに腐食に与える影響の高い因子について影響度を把握するため、低温領域におけるガスフロー試験における長期腐食速度の取得（pH12.5 および純水条件）、高・中温領域におけるオートクレーブ試験を実施しジルカロイの長期腐食速度の取得（純水条件）、ジルコニウムの腐食速度の取得を行った。また、ジルコニウム水素化物の安定性、および酸化膜の性状について評価した。このとき、取得されたデータの信頼性向上のため、試験片の形状等による腐食速度への影響、およびジルカロイに吸収された水素量分析方法について検討を行った。それらのデータに基づきジルカロイ中に吸収された水素の長期安定性、ジルカロイの腐食に与える水素化物の影響、ジルカロイの長期腐食予測の検討を行った。また、加速因子の検討として照射済み被覆管のガンマ核種や添加元素の浸出データを取得した。

(2) ステンレス鋼の腐食データの取得

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 の放出挙動に関連し、ステンレス鋼の低温腐食（処分環境）の現実的な速度を把握することを目的に、想定される処分環境（酸素濃度 < 1 vol. ppm、30～80℃、pH=7～12.5）でのステンレス鋼の腐食挙動を、全面腐食と局部腐食について検討した。腐食速度を連続的に取得するガスフロー試験、および環境因子の影響を見極めるのに有効であるガス蓄積型腐食試験を計画し、pH および温度影響評価のためのデータを取得した。次に局部腐食については、想定される処分環境のうち、全面腐食試験を行っている塩素（Cl）の無い条件で局部腐食が発生するか確認した。

(3) 炭素化学形態の調査

放射化金属から放出される C-14 の化学形態については、その形態により各バリアでの移行速度や生活圏の挙動等が異なると想定されることから重要な課題である。これまでの既往文献などの調査により、金属腐食に伴う炭素化合物の生成について、想定される化学形態の知見を得た。その結果より、目標とする成分の分析評価がクロマトグラフィー、質量分析法（MS）および両者を組み合わせた方法を適用することにより可能であると考えられた。そこで、本年度は、引き続きジルカロイ等の金属の浸漬試験において放出される炭素の化学形態を評価するための試験法の検討（試験溶液と発生ガスのサンプリング方法の検討）およびシステムの検証を行った。

(4) 国際的な情報共有・調査

欧州の共同研究である CAST（CArbon 14 Source Term）プロジェクトについて、スチール

やジルカロイを対象としたソースターム評価の試験条件などの情報を取得するとともに、安全評価への反映方法について検討した。

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 (2005).
- [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－平成 19 年度～平成 24 年度の取りまとめ報告書－平成 25 年 3 月(2014).

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）をたどり[1]、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、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]～[15]。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 [19], [20]）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 mg/dm²程度（酸化膜厚2～2.7 μm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）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[20]

	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 ₂ 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 ₂ (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 ²⁵ n/m ²	自己照射は殆どなし
照射 (環境水)	有	有	γ線 : 4x10 ⁴ Gy/y at 廃棄体表面、 n線 : 5x10 ⁻¹ 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。

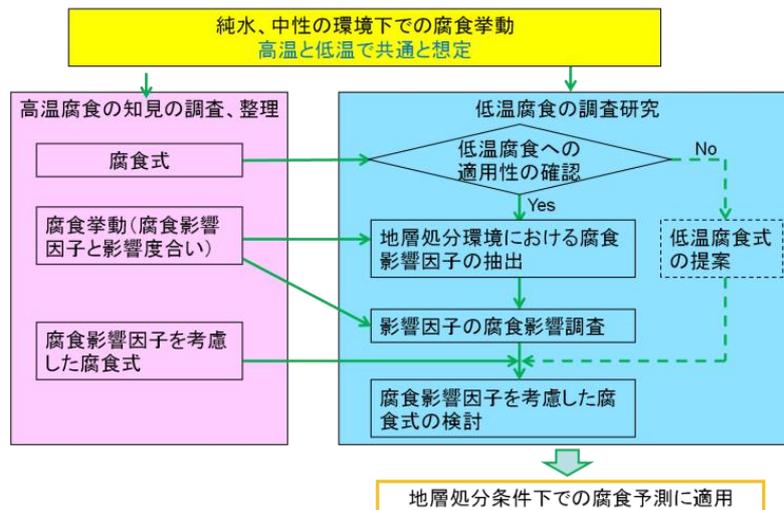


図 2.1.3-1 高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討の手順[12]

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[15]~[18]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。

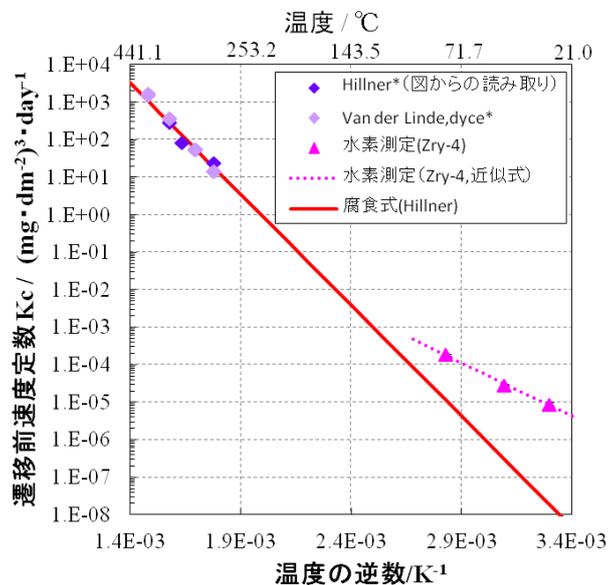


図 2.1.3-2 高温側のデータおよび低温側データより算出した遷移前速度定数[12]

*高温側の速度定数、腐食式は参考文献[21]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

[20]。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乗じる方法が提案されている（例として Kido らが提案した式[22]を以下に示す）。

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

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

ジルカロイは、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必要がある。

そこで、平成 27 年度はこれまでの成果[22]に基づき、以下に示す項目の試験を実施した。

平成 27 年度 実施項目の一覧

- 低温領域における腐食試験
- 中温領域におけるオートクレーブ試験
- 酸化膜特性および影響の評価
 - ・ 酸化膜の腐食影響評価方法の検討
 - ・ 酸化膜結晶構造の放射光 XRD による評価
 - ・ 酸化膜特性の収差補正 TEM による評価
- 加速因子の検討（環境、材料、試験方法）
 - ・ 腐食速度に及ぼす環境影響データの取得
 - ・ 純ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得
 - ・ 吸収水素濃度分析の信頼性
 - ・ ジルコニウム水素化物の安定性評価
- 加速因子の検討（ホット試験による照射影響）

2.2 高温腐食式の適用性の検討（低温腐食試験）

2.2.1 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 ～ 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。平成 27 年度は、平成 26 年度までに開始した試験について浸漬を継続する。

2.2.2 試験方法

(1) 試料

1) 試験材の作製

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^t 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[23]により 0.1mm^t および 0.05mm^t の箔材を製作した。

2) 水素濃度および化学成分

0.1mm^t 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^t 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。

腐食試験に用いた材料（20mm^t）の組成分析結果を表 2.2.2-1 に示す。水素濃度は分析値の平均値を記載した。いずれの成分値 JIS H 4751 ジルコニウム合金管の規格値の範囲内である。

表 2.2.2-1 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* ¹⁾ 0.0009* ²⁾	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* ¹⁾ 0.0006* ²⁾	0.002

注記*¹⁾ 0.1 mm^t試験片（放出された水素ガス量測定用の平均値）

*²⁾ 0.05 mm^t試験片（吸収された水素量測定用の平均値）

(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 2.2.2-1 に示す。アンプル内の雰囲気は低酸素（<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 2.2.2-2 に、試料封入後の試験アンプルを図 2.2.2-3 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、オープン炉で圧力容器ごと加熱した（図 2.2.2-4、図 2.2.2-5 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。

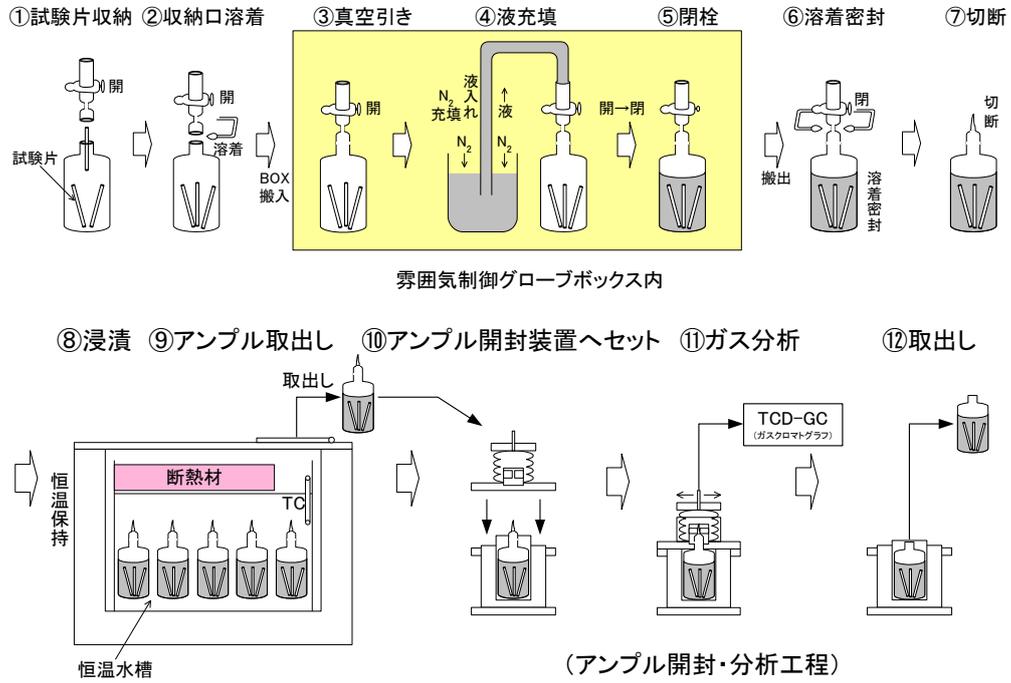


図 2.2.2-1 ガス蓄積型腐食試験の試験手順

*日本国特許第 2912365 号[6]の技術の許諾を受けて利用



図 2.2.2-2 低酸素グローブボックス



図 2.2.2-3 アンプル容器

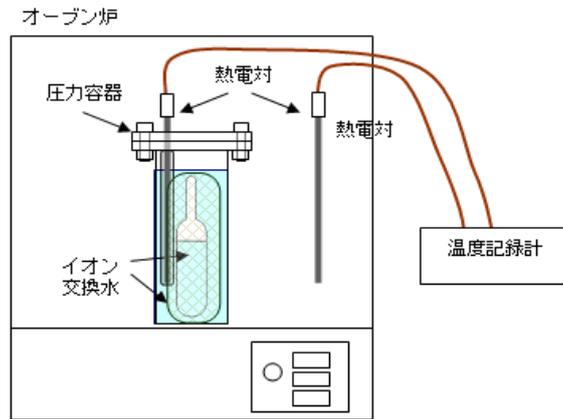


図 2.2.2-4 中温（160℃）における浸漬試験方法

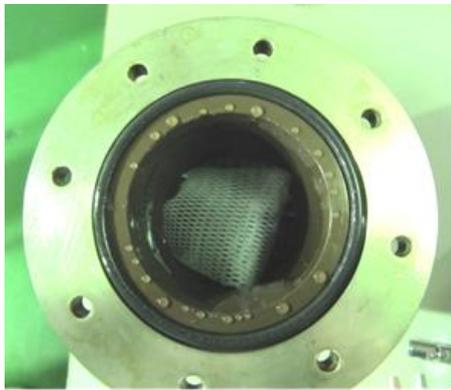


図 2.2.2-5 中温（160℃）における浸漬試験状況

(3) 測定項目および評価方法

1) 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。

2) 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℃

3) 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

4) 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

5) 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_{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_{abs}) とすると、腐食速度 (R_{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^3)
 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^2)
 W : 試験体重量 (g)
 ρ : ジルコニウムの密度 (= 6.5 g/cm^3)
 T : 試験時間 (日)

6) 皮膜分析

中温 (160°C、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 1nmΦ (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 μ m ϕ
- ・スパッタ条件 : Ar⁺イオン、エネルギー 1keV、領域 1×1mm

(4) 試験条件

純水条件におけるジルカロイの試験条件および測定項目を表 2.2.2-2 および表 2.2.2-3 に示す。平成 27 年度はアンプル開封をせず浸漬試験を継続した。

表 2.2.2-2 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 ^t ×21 枚 3mm×50mm×0.05mm ^t ×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"> ・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) (ラザフォード後方散乱分光分析 (RBS)) (2 次イオン質量分析 (SIMS))

表 2.2.2-3 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	溶液 分析	
aa-1-1~3	Zry-4	純水	30	3	○	○	○	—	—	n=3,H24 年度
aa-2-1~3	Zry-4	純水	30	6	○	○	○	—	—	n=3,H24 年度
aa-3-1~3	Zry-4	純水	30	12	○	○	○	○	○	n=3,H25 年度
aa-4-1~3	Zry-4	純水	30	24	○	○	○	○	○	n=3,H26 年度
aa-5-1~3	Zry-4	純水	30	60	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=3,H29 年度
aa-6-1~3	Zry-4	純水	30	96	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=3,H32 年度
aa-7-1~3	Zry-4	純水	30	120	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=3,H34 年度
aa-8-1~2	Zry-4	純水	50	3	○	○	○	—	—	n=2,H24 年度
aa-9-1~2	Zry-4	純水	50	6	○	○	○	—	—	n=2,H24 年度
aa-10-1~2	Zry-4	純水	50	12	○	○	○	○	○	n=2,H25 年度
aa-11-1~2	Zry-4	純水	50	24	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=2,H28 年度
aa-12-1~2	Zry-4	純水	50	60	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=2,H29 年度
aa-13-1~2	Zry-4	純水	80	3	○	○	○	—	—	n=2,H24 年度
aa-14-1~2	Zry-4	純水	80	6	○	○	○	—	—	n=2,H24 年度
aa-15-1~2	Zry-4	純水	80	12	○	○	○	○	○	n=2,H25 年度
aa-16-1~2	Zry-4	純水	80	24	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=2,H28 年度
aa-17-1~2	Zry-4	純水	80	60	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=2,H29 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

2.2.3 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 2.2.3-1 に示す。浸漬試験後の試験片は、30°Cでは2年浸漬後でも金属光沢を有し、試験前と顕著な差は認められなかった。また、50、80°Cでは90~365日において干渉色を呈しているが金属光沢を有し、試験前後での変化は小さい。160°Cで5ヶ月浸漬した試験片は濃い紫色を呈しており、厚い酸化膜による干渉色と思われる。

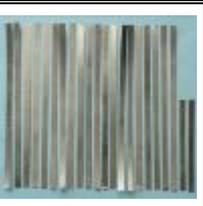
試験条件	90日試験後	150日試験後	180日試験後	365日試験後	730日試験後
Zry-4 純水 30℃		—			
Zry-4 純水 50℃		—			—
Zry-4 純水 80℃		—			—
Zry-4 純水 160℃	—		—	—	—
Zry-4 試験前 (代表)					

図 2.2.3-1 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 2.2.3-1 に示す。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図 2.2.3-2 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 ヶ月経過後の 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た。また、30℃では 24 ヶ月後の放出水素ガス等価腐食速度は $2 \sim 3 \times 10^{-4} \mu \text{ m/y}$ 程度に低下した。

表 2.2.3-1 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 / μm
aa-1-1	Zry-4	純水	—	30	3	45	0.009	3.1E+0	9.9E-4	2.4E-4
aa-1-2						54	0.011	3.7E+0	1.2E-3	2.9E-4
aa-1-3						34	0.007	2.4E+0	7.5E-4	1.9E-4
aa-2-1	Zry-4	純水	—	30	6	49	0.010	1.7E+0	5.4E-4	2.7E-4
aa-2-2						56	0.012	1.9E+0	6.2E-4	3.1E-4
aa-2-3						52	0.011	1.8E+0	5.8E-4	2.8E-4
aa-3-1	Zry-4	純水	—	30	12	87	0.018	1.5E+0	4.8E-4	4.7E-4
aa-3-2						58	0.012	9.9E-1	3.2E-4	3.1E-4
aa-3-3						75	0.015	1.3E+0	4.1E-4	4.1E-4
aa-4-1	Zry-4	純水	—	30	24	90	0.018	7.7E-1	2.5E-4	4.9E-4
aa-4-2						78	0.016	6.7E-1	2.1E-4	4.2E-4
aa-4-3						96	0.019	8.2E-1	2.6E-4	5.2E-4
aa-8-1	Zry-4	純水	—	50	3	125	0.026	8.7E+0	2.8E-3	6.9E-4
aa-8-2						110	0.023	7.6E+0	2.4E-3	6.0E-4
aa-9-1	Zry-4	純水	—	50	6	144	0.030	5.0E+0	1.6E-3	7.9E-4
aa-9-2						155	0.032	5.4E+0	1.7E-3	8.4E-4
aa-10-1	Zry-4	純水	—	50	12	176	0.036	3.0E+0	9.6E-4	9.5E-4
aa-10-2						231	0.047	3.9E+0	1.3E-3	1.2E-3
aa-13-1	Zry-4	純水	—	80	3	295	0.060	2.0E+1	6.5E-3	1.6E-3
aa-13-2						262	0.054	1.8E+1	5.8E-3	1.4E-3
aa-14-1	Zry-4	純水	—	80	6	323	0.066	1.1E+1	3.6E-3	1.8E-3
aa-14-2						300	0.062	1.0E+1	3.3E-3	1.6E-3
aa-15-1	Zry-4	純水	—	80	12	517	0.11	8.8E+0	2.8E-3	2.8E-3
aa-15-2						404	0.083	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

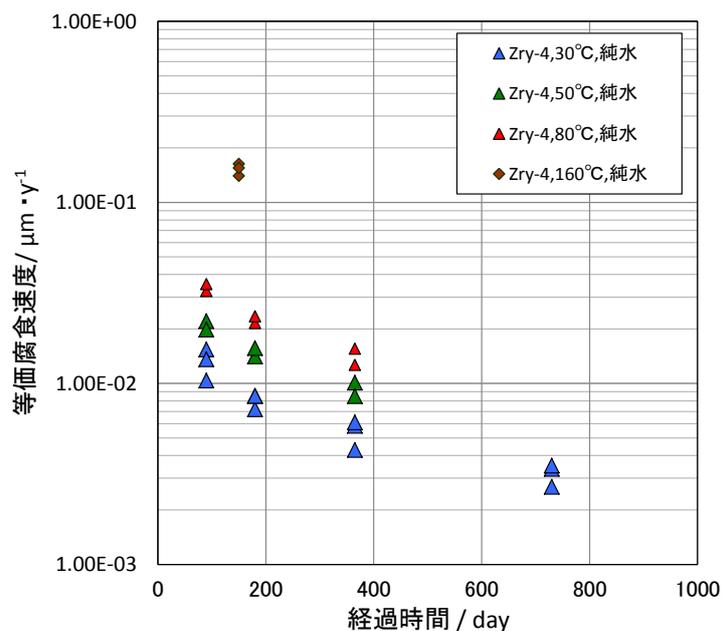


図 2.2.3-2 ジルカロイ-4 の放出水素ガス等価腐食速度

(3) 水素吸収量

表 2.2.3-2 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。また、水素吸収等価腐食速度を図 2.2.3-3 に示す。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 倍となった。また、30°Cにおいて水素吸収等価腐食速度は 24 ヶ月経過後には約 $3 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$ 程度に低下した。

表 2.2.3-2 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		吸収 水素量 /mol・m ²	水素吸収 等価腐食速度 /μm・y ⁻¹	水素吸収 等価腐食量 /μm
						試験前	試験後			
aa-1-1	Zry-4	純水	-	30	3	9	13	6.5E-4	9.4E-3	2.3E-3
aa-1-2						9	14	9.9E-4	1.4E-2	3.5E-3
aa-1-3						9	13	8.9E-4	1.3E-2	3.2E-3
aa-2-1	Zry-4	純水	-	30	6	9	14	1.1E-3	8.0E-3	2.3E-3
aa-2-2						9	13	9.1E-4	6.6E-3	3.5E-3
aa-2-3						9	14	1.1E-3	8.0E-3	3.2E-3
aa-3-1	Zry-4	純水	-	30	12	9	14	1.1E-3	3.8E-3	3.8E-3
aa-3-2						9	16	1.6E-3	5.5E-3	5.5E-3
aa-3-3						9	16	1.6E-3	5.7E-3	5.7E-3
aa-4-1	Zry-4	純水	-	30	24	9	17	1.8E-3	3.1E-3	6.2E-3
aa-4-2						9	16	1.4E-3	2.5E-3	4.9E-3
aa-4-3						9	18	1.8E-3	3.3E-3	6.5E-3
aa-8-1	Zry-4	純水	-	50	3	9	15	1.3E-3	1.9E-2	3.9E-3
aa-8-2						9	15	1.2E-3	1.7E-2	3.2E-3
aa-9-1	Zry-4	純水	-	50	6	9	17	1.7E-3	1.2E-2	3.9E-3
aa-9-2						9	18	1.9E-3	1.4E-2	4.8E-3
aa-10-1	Zry-4	純水	-	50	12	9	20	2.6E-3	9.1E-3	9.1E-3
aa-10-2						9	19	2.0E-3	7.2E-3	7.2E-3
aa-13-1	Zry-4	純水	-	80	3	9	17	1.8E-3	2.6E-2	4.3E-3
aa-13-2						9	18	2.1E-3	3.0E-2	6.2E-3
aa-14-1	Zry-4	純水	-	80	6	9	20	2.5E-3	1.8E-2	6.9E-3
aa-14-2						9	21	2.8E-3	2.0E-2	6.4E-3
aa-15-1	Zry-4	純水	-	80	12	9	25	3.6E-3	1.3E-2	1.3E-2
aa-15-2						9	22	3.0E-3	1.0E-2	1.0E-2
ab-1	Zry-4	純水	-	160	5	9	34	5.5E-3	4.7E-2	7.3E-3
ab-2						9	37	6.6E-3	5.7E-2	8.9E-3
ab-3						9	36	6.5E-3	5.6E-2	9.9E-3

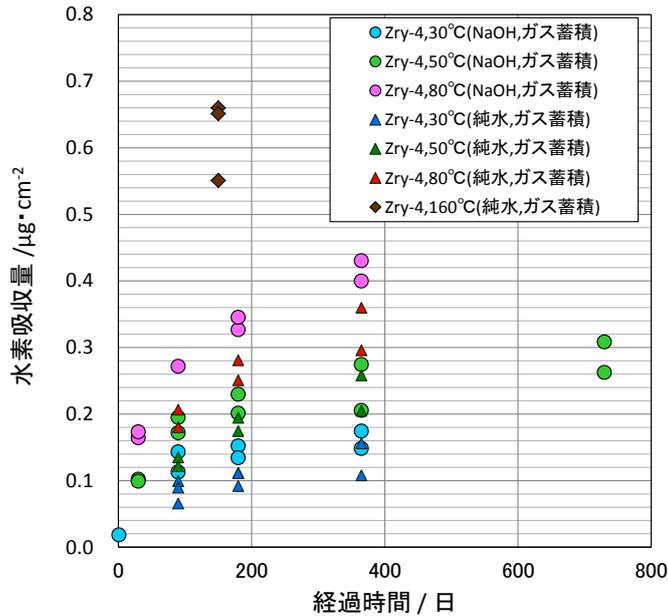


図 2.2.3-3 単位面積当たりの吸収された水素量の経時変化

(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 2.2.3-3 に示す。

等価腐食速度の経時変化を図 2.2.3-4 に示す。腐食速度は、いずれも経時的に低下し、30°Cにおける 1 年経過後の等価腐食速度は約 $5 \times 10^{-3} \mu \text{m/y}$ 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、経時的に低下する傾向が認められた。

また、純水条件における水素吸収率の経時変化を図 2.2.3-5 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、経時変化は認められなかった。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%であった。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していく予定である。

表 2.2.3-3 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-1-1	Zry-4	純水	-	30	3	9.9E-4	9.4E-3	1.0E-2	90.5
aa-1-2						1.2E-3	1.4E-2	1.5E-2	92.2
aa-1-3						7.5E-4	1.3E-2	1.4E-2	94.4
aa-2-1	Zry-4	純水	-	30	6	5.4E-4	8.0E-3	8.5E-3	93.7
aa-2-2						6.2E-4	6.6E-3	7.2E-3	91.3
aa-2-3						5.8E-4	8.0E-3	8.5E-3	93.3
aa-3-1	Zry-4	純水	-	30	12	4.8E-4	3.8E-3	4.3E-3	88.9
aa-3-2						3.2E-4	5.5E-3	5.8E-3	94.6
aa-3-3						4.1E-4	5.7E-3	6.1E-3	93.3
aa-4-1	Zry-4	純水	-	30	24	2.5E-4	3.1E-3	3.4E-3	92.7
aa-4-2						2.1E-4	2.5E-3	2.7E-3	92.1
aa-4-3						2.6E-4	3.3E-3	3.5E-3	92.5
aa-8-1	Zry-4	純水	-	30	3	2.8E-3	1.9E-2	2.2E-2	87.4
aa-8-2						2.4E-3	1.7E-2	2.0E-2	87.7
aa-9-1	Zry-4	純水	-	50	6	1.6E-3	1.2E-2	1.4E-2	88.7
aa-9-2						1.7E-3	1.4E-2	1.6E-2	89.1
aa-10-1	Zry-4	純水	-	50	12	9.6E-4	9.1E-3	1.0E-2	90.5
aa-10-2						1.3E-3	7.2E-3	8.5E-3	85.2
aa-13-1	Zry-4	純水	-	80	3	6.5E-3	2.6E-2	3.2E-2	79.8
aa-13-2						5.8E-3	3.0E-2	3.5E-2	83.6
aa-14-1	Zry-4	純水	-	80	6	3.6E-3	1.8E-2	2.2E-2	83.4
aa-14-2						3.3E-3	2.0E-2	2.3E-2	85.8
aa-15-1	Zry-4	純水	-	80	12	2.8E-3	1.3E-2	1.6E-2	81.8
aa-15-2						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

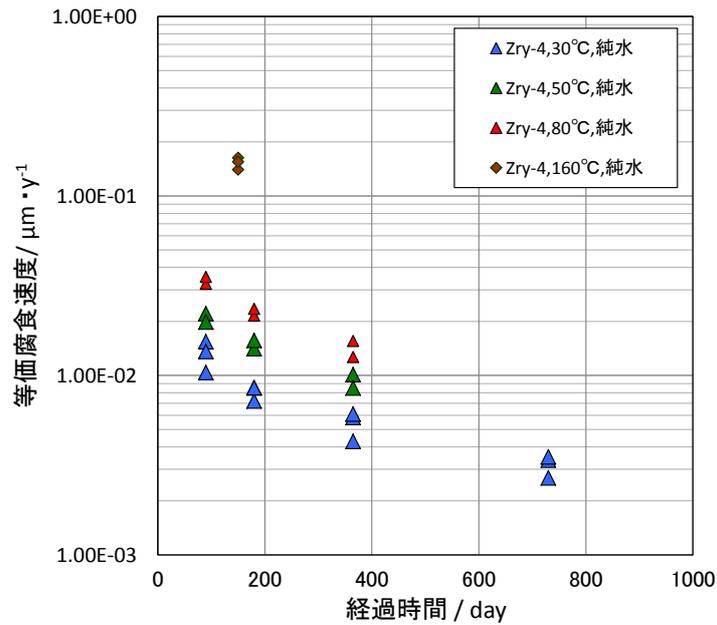


図 2.2.3-4 水素生成（放出水素+吸収水素）量から算出したジルカロイの累積等価腐食速度

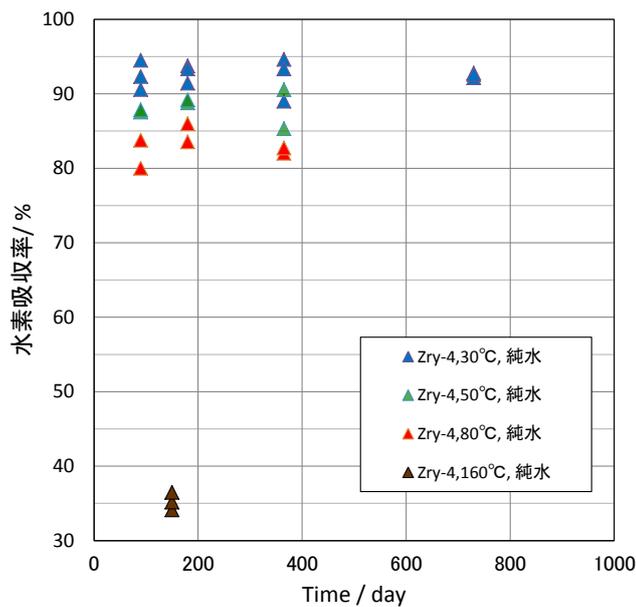


図 2.2.3-5 ジルカロイの水素吸収率

(5) 溶液分析結果

溶液中の金属濃度分析結果を表 2.2.3-4 に示す。Zr 濃度は 21~42ng/mL であり、温度が高いほど濃度が高くなった。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 金属の組成と同じオーダーにあった。Fe、Cr はジルカロイ-4 金属の組成に比べて Zr 濃度に対する割合が高く、温度依存性はあまり見られなかった。なお、Ni は検出されなかった。金属濃度の経時変化については、12 ヶ月と 24 ヶ月（30°C）でわずかに増加傾向にあるもの、その変化は小さかった。

表 2.2.3-4 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/mL)				
						Zr	Sn	Fe	Cr	Ni
aa-4-1	Zry-4	純水	-	30	12	21	0.2	28	0.5	<0.1
aa-4-2						24	0.1	24	0.7	<0.1
aa-4-3						18	0.2	22	0.4	<0.1
aa-5-1	Zry-4	純水	-	30	24	28	0.2	28	0.6	<0.1
aa-5-2						19	0.3	24	0.5	<0.1
aa-5-3						27	0.2	22	0.9	<0.1
aa-10-1	Zry-4	純水	-	50	2	31	0.3	28	1.2	<0.1
aa-10-2						33	0.3	23	0.8	<0.1
aa-15-1	Zry-4	純水	-	80	12	37	0.5	22	0.9	<0.1
aa-15-2						42	0.6	26	1.1	<0.1

(6) 皮膜分析結果

1) TEM 観察、電子線回折

30°Cの純水中に 24 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 2.2.3-6 に示す。また、30~80°Cで 12 ヶ月浸漬試験後の TEM 観察結果を図 2.2.3-7 に示す。酸化膜の厚さは、30°Cでは 12 ヶ月で約 6~8nm (平均約 7nm)、24 か月後は約 8~10nm (平均約 9nm) で経時的に厚くなった。50°C、12 ヶ月では約 8~12nm (平均約 10nm)、80°C、12 ヶ月では約 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ことが分かった。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確認された。結晶構造は、金属近傍は正方晶 (Tetragonal) の可能性が考えられた。

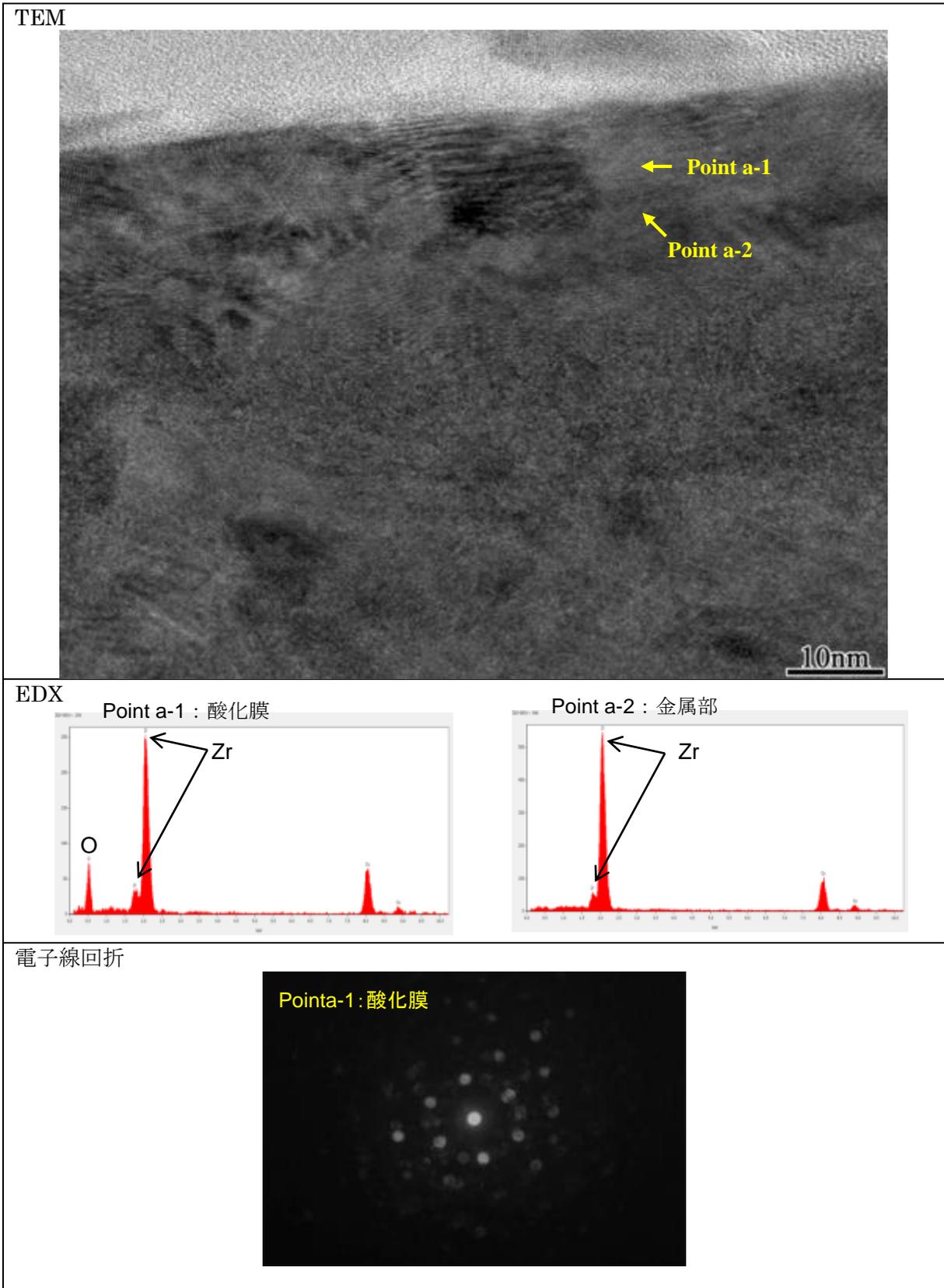


図 2.2.3-6 浸漬試験 (30°C×24 ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

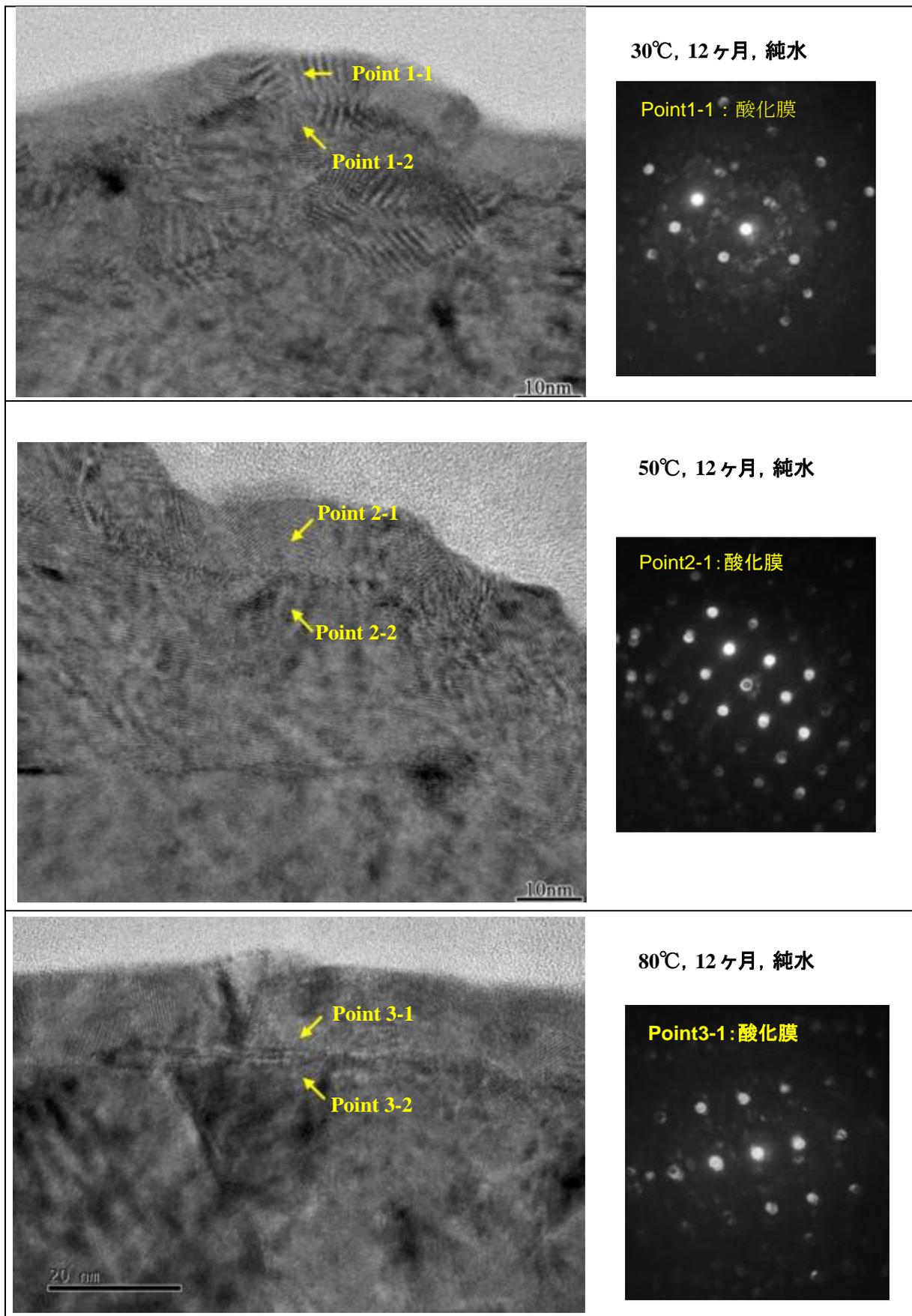


図 2.2.3-7 浸漬試験 (30,50,80°C×12ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察像および電子線回折像

2) XPS 分析

純水に 12 ヶ月および 24 ヶ月浸漬した後のジルカロイ-4 の XPS 分析結果を図 2.2.3-8 に示す。酸化膜厚 (SiO₂ 換算) は、12 ヶ月浸漬では、30℃で約 20nm、50℃で約 30nm、80℃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った。30℃、24 ヶ月浸漬では、酸化膜厚さは約 25nm であり、12 ヶ月後に比べて数 nm の膜厚増加となった。

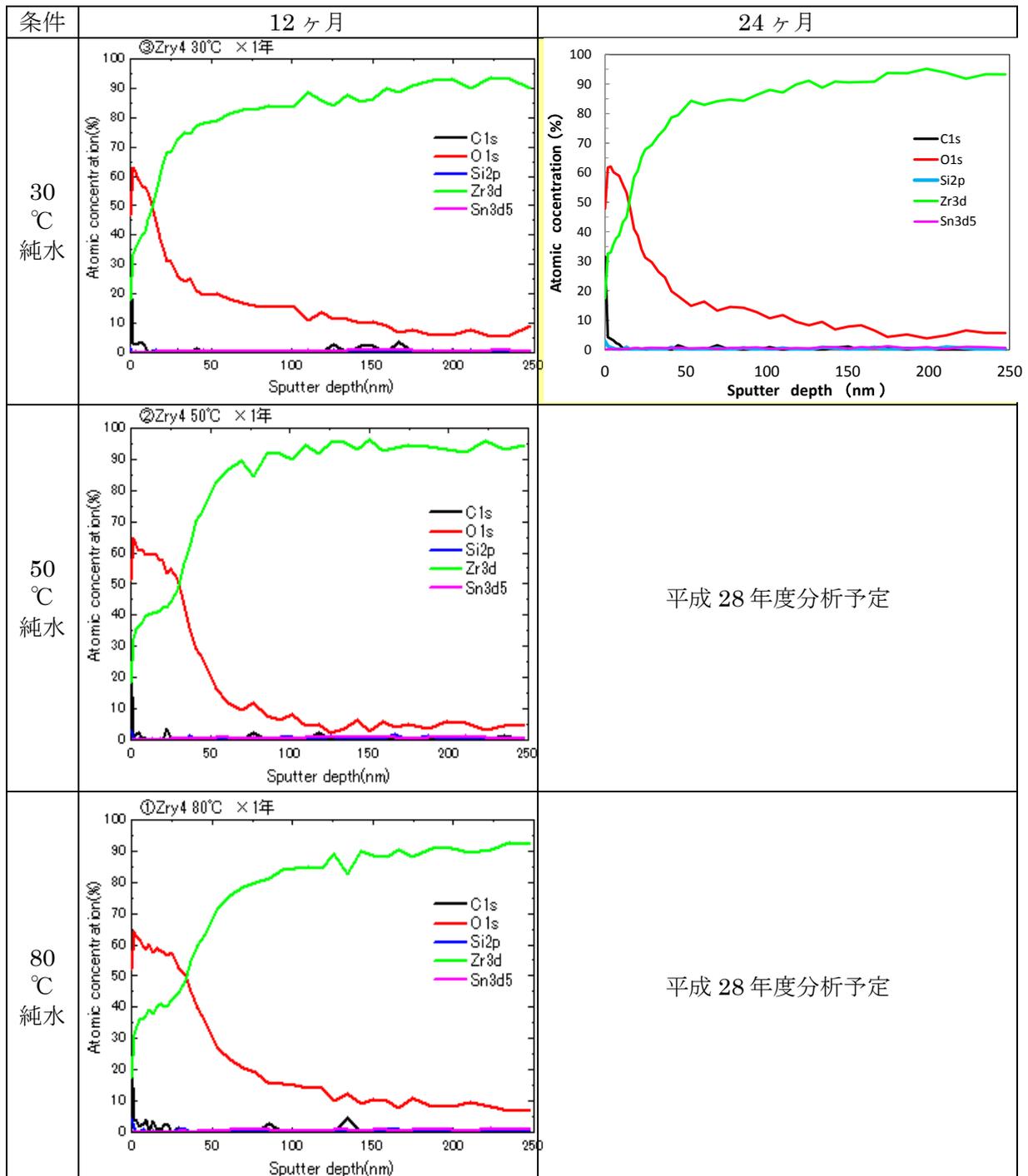


図 2.2.3-8 浸漬試験 (30,50,80℃×12 ヶ月、30℃×24 ヶ月) 後の
ジルカロイ-4 皮膜の XPS 分析結果

2.3 高温腐食式の適用性の検討（中温腐食試験）

2.3.1 目的

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 試験方法

(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。

表 2.3.2-1 供試材化学成分(wt%)

Sn	Fe	Cr	Si	C	N	O	Zr	Fe+Cr
1.34	0.21	0.11	0.01	0.013	0.003	0.116	balance	0.32



図 2.3.2-1 供試材

(2) 試験方法

1) オートクレーブ法による腐食試験

オートクレーブ法を用いて作る高温高圧水環境に供試材を一定期間浸漬させる腐食試験を実施した。実施した腐食試験条件を表 2.3.2-2 に示す。

表 2.3.2-2 腐食試験条件

温度	180℃	210℃	240℃	270℃
圧力 (飽和蒸気圧)	約 1MPa	約 2MPa	約 5MPa	約 8MPa
試験溶液	純水 (電気伝導度 > 10 ¹⁸ MΩ)			
溶存酸素	< 5ppb Ar ガス 5MPa 加圧×10 回による脱気, 理論計算値による溶存酸素			

2) 評価項目

腐食試験中、所定期間毎に適宜サンプリングし、表 2.3.2-3 に示す(a)~(c)に示す項目について測定し、評価した。

表 2.3.2-3 測定項目

	評価方法	使用機器	前処理	測定試料
(a) 腐食量	重量測定法	—	アセトンで超音波洗浄後、乾燥	試料全量
(b) 酸化膜厚さ	電解放射型走査電子顕微鏡により試料断面を観察し、皮膜部分の厚みを実測する。	日本電子 (株) 製 JSM7001F	イオンミリング法を用いて試料断面を研磨	(1)で求めた腐食量の内、平均腐食量に近い腐食量が測定された試料
(c) 吸収水素量	不活性ガス搬送融解熱伝導度法	—	アセトンで超音波洗浄	同上

腐食試験により試料内に吸収された水素量を測定し、水素吸収率を算出した。水素吸収率の算出は、ジルカロイの腐食反応式を式(1.2.2-1)、水素の原子量を 1、酸素の原子量を 8 として式(1.2.2-2)を用いて算出した。吸収水素量および水素吸収率を表 1.2.2-7 に示す。

ジルカロイの腐食反応式 : $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$. . . 式 (1.2.2-1)

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

. . . 式(1.2.2-2)

2.3.3 試験結果・考察

(1) 腐食増量測定結果

腐食試験により得られた腐食量を測定した結果を図 2.3.3-1 に示す。また、測定で得られた結果から算出した腐食量近似式を表 2.3.3-1 に示す。270℃、210℃の腐食近似式はおよそ 1/3 乗則を示したが、180℃の腐食近似式は 1/2 乗則に近い挙動を示した。

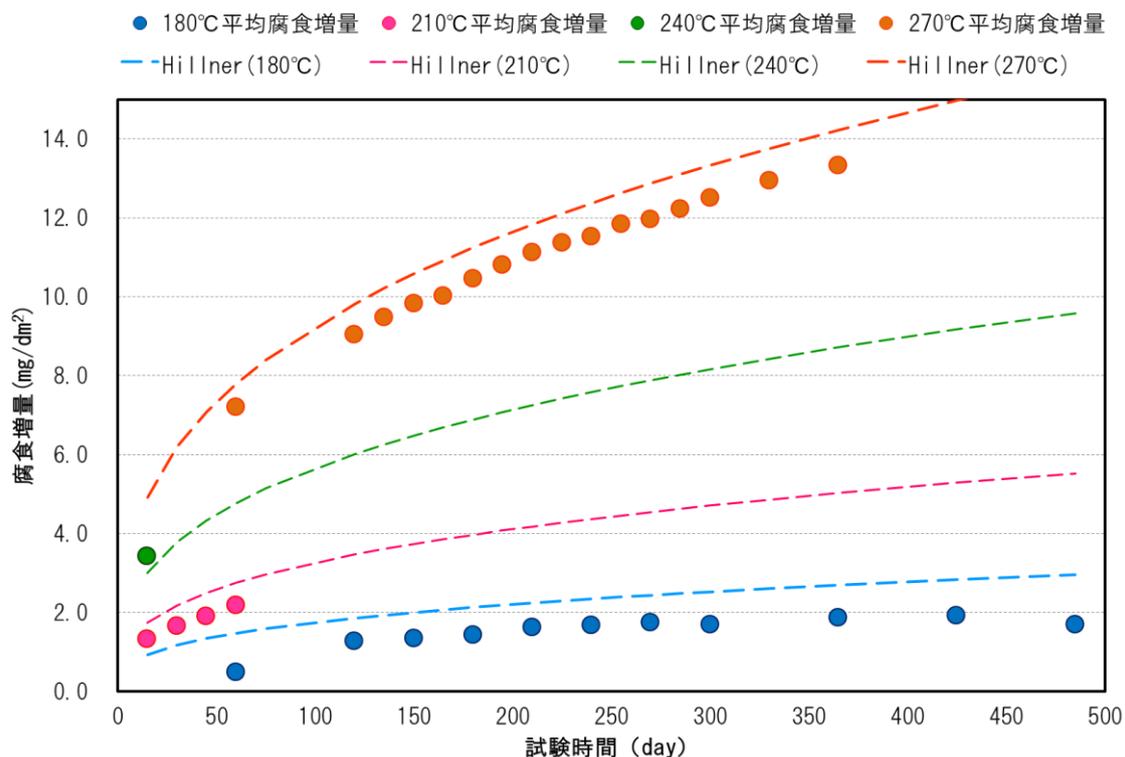


図 2.3.3-1 腐食量測定結果

表 2.3.3-1 腐食量から近似した腐食式

腐食試験温度	測定結果から近似した腐食式
180℃	$\Delta W=0.072 t^{0.56}$
210℃	$\Delta W=0.50 t^{0.36}$
270℃	$\Delta W=1.75 t^{0.34}$

(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 2.3.3-2 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 2.3.3-2 吸収水素量及び水素吸収率測定結果

試験温度	試験時間	初期重量	試験後重量	初期水素量	試験後水素量	腐食に伴う吸収水素量	水素吸収率
(°C)	(日)	(g)	(g)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)
180°C	60	5.74927	5.74942	10	11	1	31.9
	120	5.75846	5.75896		12	2	18.9
	150	5.75014	5.75050		12	2	26.4
	180	5.70148	5.70188		10	0	0.0
	210	5.71714	5.71760		9	-1	-9.8
	240	5.75245	5.75292		9	-1	-9.7
	270	5.76735	5.76784		10	0	0.0
	300	5.75423	5.75471		10	-1	-4.8
	365	5.75133	5.75185		9	-1	-8.8
	425	5.7186	5.71914		9	-2	-12.5
	485	5.76452	5.76500		9	-1	-9.5
210°C-1	15	5.74564	5.74601	8	-2	-24.1	
	30	5.73724	5.73771	9	-1	-9.6	
	45	5.76048	5.76102	7	-3	-24.8	
	60	5.73303	5.73364	11	1	3.8	
	75	5.76278	5.76325	—	—	—	
	90	5.75132	5.75180	9	-1	-9.5	
	105	5.76468	5.76516	8	-2	-18.8	
210°C-2	15	5.76349	5.76398	8	-2	-18.4	
	30	5.76888	5.76920	8	-2	-27.8	
240°C	15	5.73832	5.73928	8	-2	-9.5	
	30	5.75788	5.75870	8	-2	-11.1	
270°C	60	5.73815	5.74020	9	-1	-2.2	
	120	5.75311	5.75590	11	1	1.7	
	135	5.73952	5.74220	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	
	285	5.74889	5.75234	13	3	3.3	
	300	5.71713	5.72065	12	2	2.0	
	330	5.76378	5.76743	12	2	2.5	
365	5.73438	5.73814	12	2	2.4		

2.3.4 まとめ

270℃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℃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 ($1\mu\text{m}=15\text{mg}/\text{dm}^2$) 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℃、270℃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、供試材として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 酸化膜の腐食影響評価方法の検討

(1) 目的

ジルカロイの遷移前の腐食は、ごく初期は $1/2$ 乗則 ($W=kt^{1/2}$) であり、徐々に $1/3$ 乗則 ($W=kt^{1/3}$) となると言われている。このため、低温の試験では、みかけ上腐食速度を大きく見積もっている可能性がある。

ジルカロイの典型的な重量増加曲線の模式図を図 2.4.1-1 に示す。重量増加曲線の初期は $1/2$ 乗則 (A 領域) であり、その後 $1/3$ 乗則 (B 領域) となり、遷移点を超えると直線側 (C 領域) となる。

そこで、予め $1/3$ 乗則となる B 領域に相当する厚さの酸化膜を付けた試料を作製し、低温での腐食試験を行って活性化エネルギーを評価すれば、高温式と違いがあるかを評価できると考えられる。しかしながら、酸化膜形成後のジルカロイの低温での腐食速度は非常に小さいと想定され、重量測定法より高感度な水素測定法を用いたとしても、現状の測定システムでは測定が困難と予測される。また、ジルカロイは水素吸蔵合金であり、その吸収水素量の測定においては、試験前のジルカロイ試料中にすでに 10ppm 程度の水素が含まれている。酸化膜形成時にはさらに水素を吸収する可能性があることから、試験前に吸収された水素と低温腐食試験によって吸収された水素の分別を行う必要がある。このためには、水素の同位体である重水素を用いることが考えられるが、分析の可否などを含めて試験方法を検討する必要がある。

ここでは、酸化膜付きジルカロイの腐食速度について、評価可能な手法を構築するための検討を行うものとする。平成 27 年度は、ガス蓄積型腐食試験により放出された水素量および金属中に吸収された水素量の分析方法について、質量分析法を適用できるかを検討した。

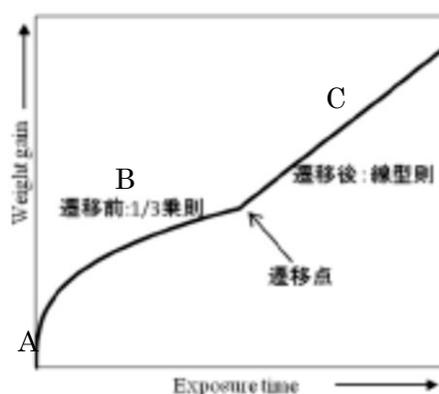


図 2.4.1-1 ジルカロイの典型的な重量増加曲線（模式図）

(2) 試験方法

1) 酸化膜付き試料の作製方法の検討

遷移点の酸化膜厚さは、約 $2\mu\text{m}$ とされており、B 領域（遷移前）に相当する厚さの酸化

膜（1 μ m 前後）を形成させるための処理方法について検討した。

表 2.4.1-1 に酸化膜形成処理について、オートクレーブ中で水蒸気酸化を行った例を示す。この条件で B 領域相当する膜厚の酸化膜が形成されているが、酸化膜の性状が低温腐食試験と同じであるかどうかを確認して用いる必要がある。また、オートクレーブの処理雰囲気により処理中に吸収される水素濃度が変わるため、腐食速度に影響を与えないような水素濃度となるような処理条件（雰囲気条件）を検討する必要がある。そこで、高温で酸化膜形成処理を行った後、吸収された水素濃度を測定するとともに下記の項目について形成された酸化膜の性状を評価することを検討した。

酸化膜の性状評価項目

- ・酸化膜厚さ：SEM、TEM
- ・酸化膜組成：XPS
- ・結晶構造：TEM+電子線回折、(放射光 XRD)
- ・密度：RBS

表 2.4.1-1 酸化膜形成処理の例

試験片		処理条件				酸化膜厚さ
材質	厚さ	温度	圧力	時間	雰囲気	
Zry-4	0.1mm	425℃	10.3MPa	48h	水蒸気	1.2 μ m

2) 腐食試験方法

腐食試験の方法は、図 2.4.1-2 に示したすガス蓄積型腐食試験により行う。試験溶液は重水（100%D₂O）を用い、放出された重水素ガス（D₂）および金属中に吸収された重水素（D）を分析してその量から腐食速度を評価する方法を検討する。後述するトリチウム水を用いた試験と同様の試験ではあるが、以下のような利点が考えられる。

- ・重水は非放射性であるため、ホット施設が不要であり、試験条件を変えて試験をすることが可能である。
- ・100%重水を用いるため、発生した重水素ガスの同位体交換を考慮する必要が無い。

しかしながら、酸化膜を形成された後のジルカロイの低温での腐食速度は非常に遅く、放出水素はガスクロマトグラフでは検出下限以下で測定できていない。また、金属中に吸収される重水素（D）においても微量であるため、従来分析に用いている不活性ガス－融解ガスクロマトグラフでは検出下限以下であり、また、最初から金属中に含まれている水素との識別ができないという問題点がある。そこで、これらの分析方法について質量分析法を用いて検討を行うこととした。

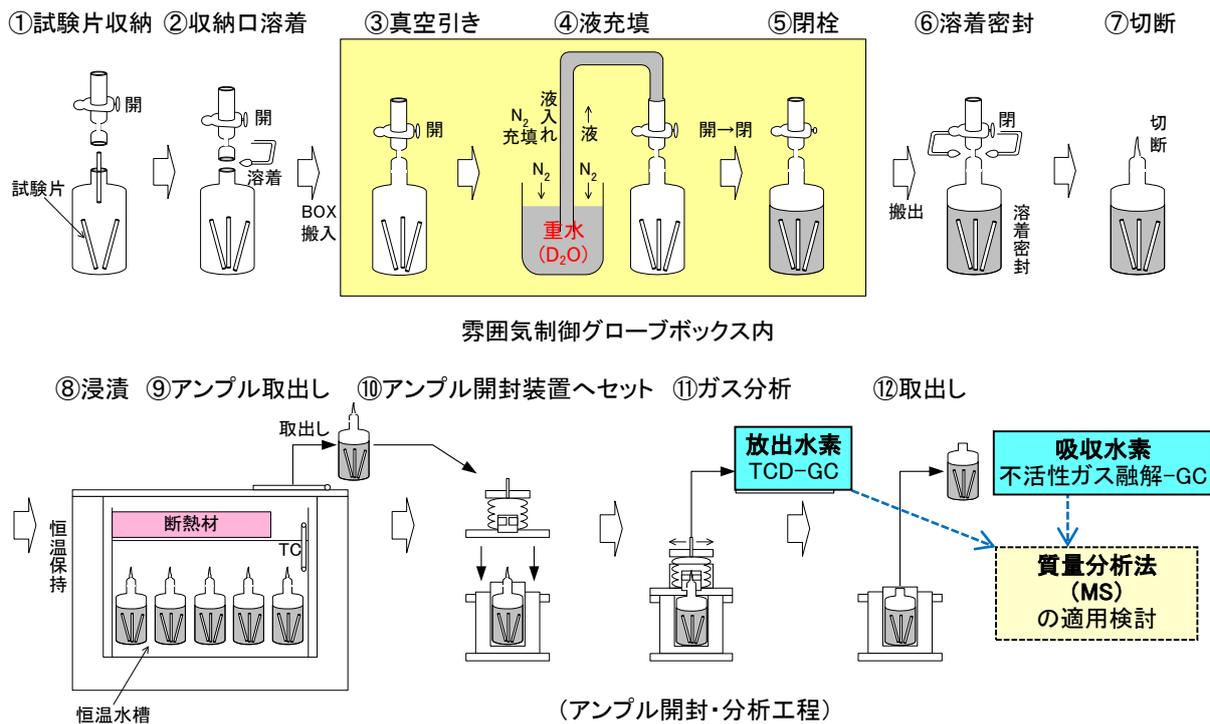


図 2.4.1-2 重水を用いたガス蓄積型腐食試験の試験手順

3) 放出水素量の測定方法の検討

放出水素量の測定については、表 2.4.1-1 に示した酸化膜付き試料を用いてガス蓄積型試験を実施した結果[1]、ガスクロマトグラフ (TCD) を用いた分析では放出水素を検出することができなかった。そこで、より高感度な水素分析法を検討する必要がある。

高感度分析法として質量分析法を用いた方法が考えられるが、適用可能と考えられる質量分析装置とその特徴を表 2.4.1-2 に示す。四重極質量分析装置 (Q-MS) は不純物ガスの影響を受けにくいものの、分析感度があまり高くないため、ガスクロマトグラフよりも感度の向上が大きくは期待できない。そこで、平成 26 年度は四重極質量分析装置 (Q-MS) に比べ、より高感度な大気圧イオン化質量分析装置 (API-MS) を用いて、放出水素を定量できる分析システムを検討した。

表 2.4.1-2 質量分析装置の性能と特徴

装置名	装置型式	定量下限	特徴
API-MS	日本エヒテール社製 FLEX-MS400	5ppb 以下	<ul style="list-style-type: none"> 高感度分析 同位体水素の分析が容易 不純物ガスの影響を受けやすい
Q-MS	キャノンバルバテックス(株)製 M-101QA-TDM 型	1 μ l-gas ^{注1)}	<ul style="list-style-type: none"> 不純物ガスの影響を受けにくい 同位体水素の分析が複雑になる

注1) 導入ガス量 1L の場合は、定量下限は 1ppm となる。

4) 吸収水素量の測定方法の検討

吸収水素量の測定については、初期の試料中の水素と吸収された水素の識別を行うため、重水中に酸化膜付き試料を浸漬し、試料中に吸収された重水素(D)を分析する方法を検討する。

吸収水素量の測定は、現状、不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ装置を用いて実施しているが、ガスクロマトグラフは検出下限が高く、HとDの分離ができない問題点がある。そこで、不活性ガス融解法で分析を行ったガスを採取し、質量分析法で分析する方法について検討を行った。質量分析法は、分析感度が高く同位体分離が容易なAPI-MSを用いて検討を行った。API-MSは、 O_2 、 N_2 、 H_2O 等の不純物ガスが定量値に影響を及ぼすため、定量性を確保するため、不純物ガスの混入を排除できるサンプリング方法についても検討した。図2.4.1-3に、ジルカロイに吸収された水素（重水素）の分析方法のフロー図を示す。

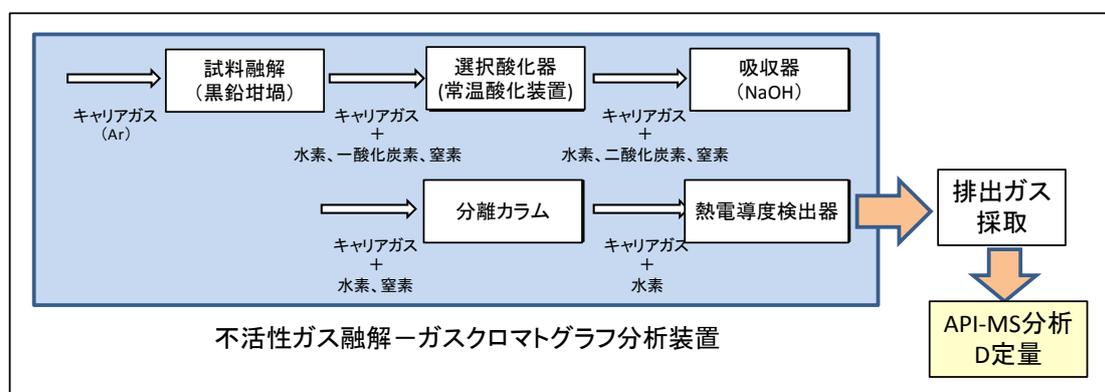


図 2.4.1-3 ジルカロイに吸収された水素（重水素）の分析方法

(3) 結果

1) 放出水素量の測定

重水素標準ガス ($1\text{ppmD}_2/\text{Ar}$) を用いて、API-MS による分析を実施した結果を図2.4.1-4に示す。重水素濃度は標準ガスと高純度アルゴンガスで希釈しその割合を変えることにより調整した。なお、この時不純物として含まれる水素ガス (H_2) も測定を行った。

重水素濃度 1ppb の強度はバックグラウンドよりも1桁高く、 1ppb の重水素が十分定量可能と判断される。また、重水素のバックグラウンドは水素のバックグラウンドに比べて2桁小さく、重水で腐食試験を行った時に放出される重水素ガスは水素ガスよりもより高感度に分析できる可能性があると考えられた。

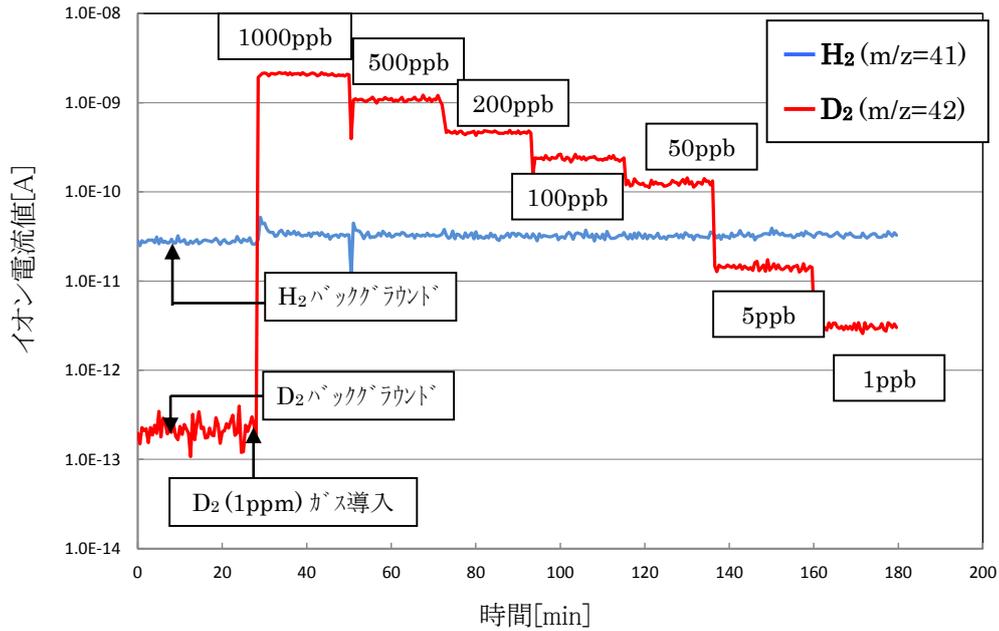


図 2.4.1-4 標準ガス (D₂) を用いた API-MS による分析結果

2) 吸収水素量の測定

吸収水素量の測定するため、平成 26 年度は不活性ガス融解—ガスクロマトグラフ分析装置で分析した後のガスを採取して、API-MS による分析が可能かを検討した。腐食試験に用いているジルカロイ-4（水素濃度 9ppm）の試料を用いて分析を実施した結果を図 2.4.1-5 に示す。採取ガス中の水素のイオン強度はバックグラウンドに対して 2 桁程度上昇しており、ジルカロイ中の水素濃度は 1ppm 以下でも分析可能と考えられた。重水素のバックグラウンドは水素のバックグラウンドよりも 2 桁小さく、さらに微量の重水素が分析可能と考えられ、非常に腐食速度が遅い酸化膜付試料でものに対して吸収された微量の重水素も分析できる可能性があると考えられた。

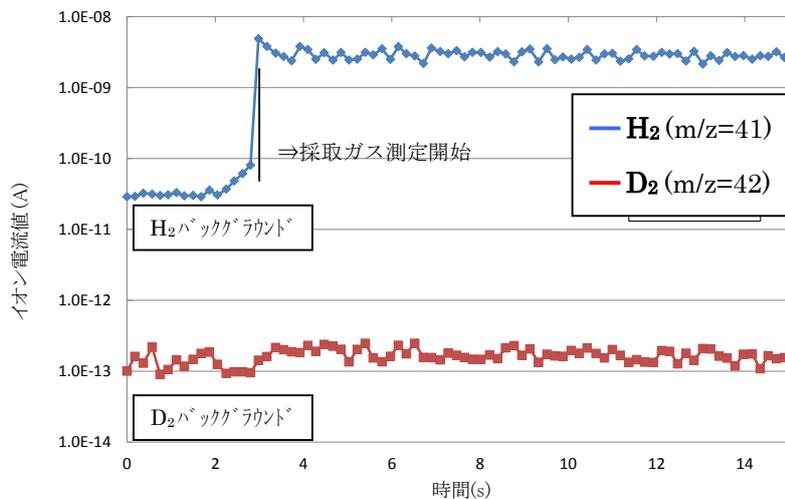


図 2.4.1-5 ジルカロイ金属中の水素の分析結果

平成 27 年度は、ジルカロイ-4 試験に陰極電界により重水素を吸収させ、上記と同様に分析を行い、重水素の定量分析が可能かを検討した。本分析において定量性を確保するためには、分析ガスの回収率を 100%に近いこと、API-MS の定量性に影響を及ぼす可能性のある大気成分等の混入が十分小さいことが必要であり、これらを重水中で陰極電解して重水素を吸収させたジルカロイ試料を作製し、分析を行うこととする。試料および分析方法と確認項目は以下の通りとした。

- ・ 試料 : ジルカロイ-4 (陰極電解して、重水素を吸収させた試料)
- ・ 電解溶液 : 0.3mol/L NaOD/D₂O 溶液
- ・ 電流密度 : 10mA/cm²
- ・ 電解時間 : 0.5、1、4、16hr
(水素では 50~400ppm 程度吸収される条件)
- ・ 分析法方 : 不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ⇒API-MS
- ・ 確認項目 : 不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ分析後のガスの回収率
採取ガス中の不純物濃度 (O₂、N₂ 他)

図 2.4.1-6 に API-MS を用いて重水素濃度を分析した結果を示す。電解時間の銅かとともに重水素濃度の増加が確認された。ただし、不活性ガス誘拐法で分析したガスの回収率については、今後の検討が必要である。

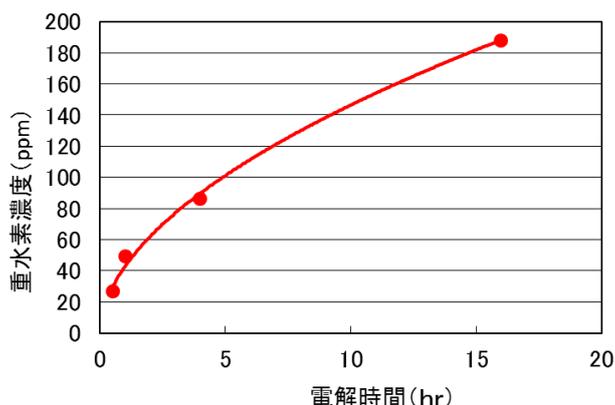


図 2.4.1-6 ジルカロイ金属中の重水素の分析結果

(4) まとめ

酸化膜が形成された後の非常に遅いジルカロイの腐食速度について、重水を用いたガス蓄積型試験により測定する方法について検討を行った。API-MS を用いて、放出ガスおよび吸収された重水素の分析を行い、従来のガスクロマトグラフ法に比べて約 2 桁高感度に分析することができることを確認した。さらに、陰極電解を行って金属中に重水素を吸収させたジルカロイ試料を用いて API-MS 分析を実施し、陰極電解時間の増加とともに金属中の重水素濃度が増加することが確認できた。ただし、重水素の回収率が確認できていないため、重水素濃度を別手法で確認する必要があると考えられた。

今後、軽水素を吸収させた試料を用いて、不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法と API-MS 法の分析値の比較を行い、回収率を確認する予定である。

2.4.2 酸化膜結晶構造の放射光 XRD による評価

(1) 緒論

ジルカロイの腐食によって形成されるその酸化膜の特性を評価することは、どのような腐食メカニズムで腐食が起きていたかを明らかにするために、必要不可欠である。従来、主な研究対象は原子炉運転時における高温水中のジルカロイ腐食挙動であり、数 μm 以上の厚さに成長した酸化膜の結晶構造や不定比性が調べられてきた。深地層処分環境（室温付近・還元環境の水中）におけるジルカロイの腐食挙動については、その腐食速度が極めて小さいため、数十 nm 以下の厚さをもつ極薄い酸化膜の特性を評価する必要がある。しかし、酸化膜が薄くなるほど、各種分析手法における信号強度が小さくなるため、実験研究は困難になる。このため、これまで極薄い酸化膜に関する特性評価がほとんど実施されてこなかった。

本研究では、放射光の高強度 X 線を利用することによって、数 nm～数十 nm 厚さの極薄いジルカロイ 4 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取り組み[14]、室温近傍においてジルコニウムの純水中腐食試験を実施し、その腐食挙動と酸化膜の結晶構造との相関を調べる研究に着手した。

平成 27 年度は、室温近傍におけるジルコニウム腐食試験（腐食期間 6 ヶ月、1 年）を実施したジルコニウムについて、表面に形成された酸化膜の結晶構造を放射光 X 線回折（XRD）法により調べ、酸化膜を形成する腐食試験における温度と腐食期間による構造変化を調査した。

また、ジルカロイ-4 が形成する酸化膜の結晶構造が、酸化膜を形成する温度に影響を受けるのかどうか、高温での腐食知見と低温をつなぐ温度領域（180℃～270℃）に焦点を合わせ、酸化膜の厚さおよび腐食温度の影響に関する検討を行った。

(2) 試験方法

試験方法表 2.4.2 1 に、本実験で用いた 8 試料の腐食条件を示す。なお、酸化膜厚さは腐食試験後の水素分析または増加重量測定法によって求められた。試料 1～3 は室温近傍の温度領域において純水中でジルコニウムを腐食させたものであり、6 ヶ月、1 年間の腐食試験を継続したものである。試料 4～8 は、酸化膜中の結晶構造に及ぼす腐食温度および酸化膜厚さの影響を明らかにするためのものであり、温度、腐食試験時間を制御することにより、酸化膜厚さを 100 nm 近傍とした。

表 2.4.2-1 試料の腐食条件および酸化膜厚さ

試料名	組成、形状	腐食条件 (腐食溶液, 温度, 期間)	酸化膜厚さ 測定方法
1	純ジルコニウム (Zr)、 箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 30°C, 6 ヶ月 / 1 年	3~15nm TEM 観察
2	純ジルコニウム (Zr)、 箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 50°C, 6 ヶ月 / 1 年	10~20nm TEM 観察
3	純ジルコニウム (Zr)、 箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 80°C, 6 ヶ月 / 1 年	12~25nm TEM 観察
4	ジルカロイ-4、 板 (1 mm 厚さ)	純水オートクレーブ, 180°C, 60 日	148.48 nm 増加重量測定法
5	ジルカロイ-4、 板 (1 mm 厚さ)	純水オートクレーブ, 210°C, 10 日	94.83 nm 増加重量測定法
6	ジルカロイ-4、 板 (1 mm 厚さ)	純水オートクレーブ, 240°C, 2 日	94.68 nm 増加重量測定法
7	ジルカロイ-4、 板 (1 mm 厚さ)	純水オートクレーブ, 270°C, 0.5 日	99.34 nm 増加重量測定法
8	ジルカロイ-4、 板 (1 mm 厚さ)	純水オートクレーブ, 270°C, 0.5 日	144.68 nm 増加重量測定法

各腐食条件下で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) 実験によって調べた。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) にて実施した。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 0.3° とし、2θ 法を用いた。XRD 実験条件の詳細を表 2.2.7.2 にまとめた。

表 2.4.2-2 XRD 実験条件

分析機器	佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) BL-15 (光源: 偏向電磁石、光子エネルギー: 3.5keV~23keV)
回折装置	RIGAKU 製 SmartLab.
分析条件	入射 X 線 8.0164 keV (波長 0.15498 nm) X 線入射角度 0.3° 2θ 法 (Zry の母材の影響を小さくするため) 連続測定 0.15° /min

(2) 結果

図 2.4.2-1 に、試料 1~3 の XRD 測定結果をそれぞれ示す。図中には、腐食期間 6 ヶ月間のデータ (左) と 1 年間のデータ (右) とを掲載した。なお、両者の回折 X 線強度は 8 倍程度異なるが、これは主に連続測定時のスキャンスピードが異なったこと、および入射 X 線強度の時間減衰によってもたらされたもので、S/N 比が向上したものの、ピークの強度自体の差異は本質ではない。図 2.4.2-1(a) および (b) は、それぞれ 30°C および 50°C において腐食させた試料についての結果を示している。腐食期間 6 ヶ月を経過した試料ではジルコニウムに起因するピークしか見られなかったが、腐食期間 1 年経過した試料では、正方晶ジルコニウム酸化物 ((1,1,1), t-ZrO₂) に帰属されるピークのみが観察された。一方、80°C において腐食させた試

料については、図 2.4.2-1(c)に示すように、腐食期間 6 ヶ月を経過した試料に単斜晶ジルコニウム酸化物 $((1,1,\bar{1}), m\text{-ZrO}_2)$ および正方晶ジルコニウム酸化物 $((1,1,1), t\text{-ZrO}_2)$ に起因するピークが見られており、腐食期間 1 年を経過しても両者のピーク形状や高さには変化が見られなかった。以上の結果から、室温近傍 50°C 以下では、主に正方晶のジルコニウム酸化膜が成長したことが示唆される。一方、80°C では、単斜晶と正方晶が混在した状態で酸化膜が成長したか、または酸化膜の成長により自由表面近傍で単斜晶が生成したかのいずれかであると考えられる。

図 2.4.2-2(a)~(d)に、試料 4~8 の XRD 測定結果を示す。試料 4 および 8 を除けば、試料の酸化膜厚さは概ね 100 nm である。全ての試料において単斜晶ジルコニウム酸化物 $((1,1,\bar{1}), m\text{-ZrO}_2)$ および正方晶ジルコニウム酸化物 $((1,1,1), t\text{-ZrO}_2)$ のピークが見られた。また、正方晶に比べて単斜晶ジルコニウム酸化物の割合が高いことがわかる。図中のピークにガウス関数をフィッティングすることにより、両者のピーク高さを求めた。図 2.4.2-3 は、正方晶と単斜晶のピーク高さの比 $(1,1,1)t/(1,1,\bar{1})m$ を腐食温度に対してプロットしたものである。図より、腐食温度が高くなるにつれて単斜晶に対して正方晶の占める割合が小さくなることがわかった。

図 2.4.2-2(c)と(d)に示すように、同じ腐食温度で比較すると、酸化膜厚さが 99.34 nm と 144.68 nm と厚くなると、 $(1,1,1)t/(1,1,\bar{1})m$ は 2/3 程度小さくなった。一方、図 2.4.2-2 (a)と(d)に示すように、同じような酸化膜厚さ (140 nm) で比較すると、腐食温度が 180°C と 270°C では、 $(1,1,1)t/(1,1,\bar{1})m$ は 1/10 程度小さくなった。これらの結果は、酸化膜中の正方晶/単斜晶の比が、単純に酸化膜厚さだけでなく、腐食温度または腐食速度の影響を受けることを示唆するものである。

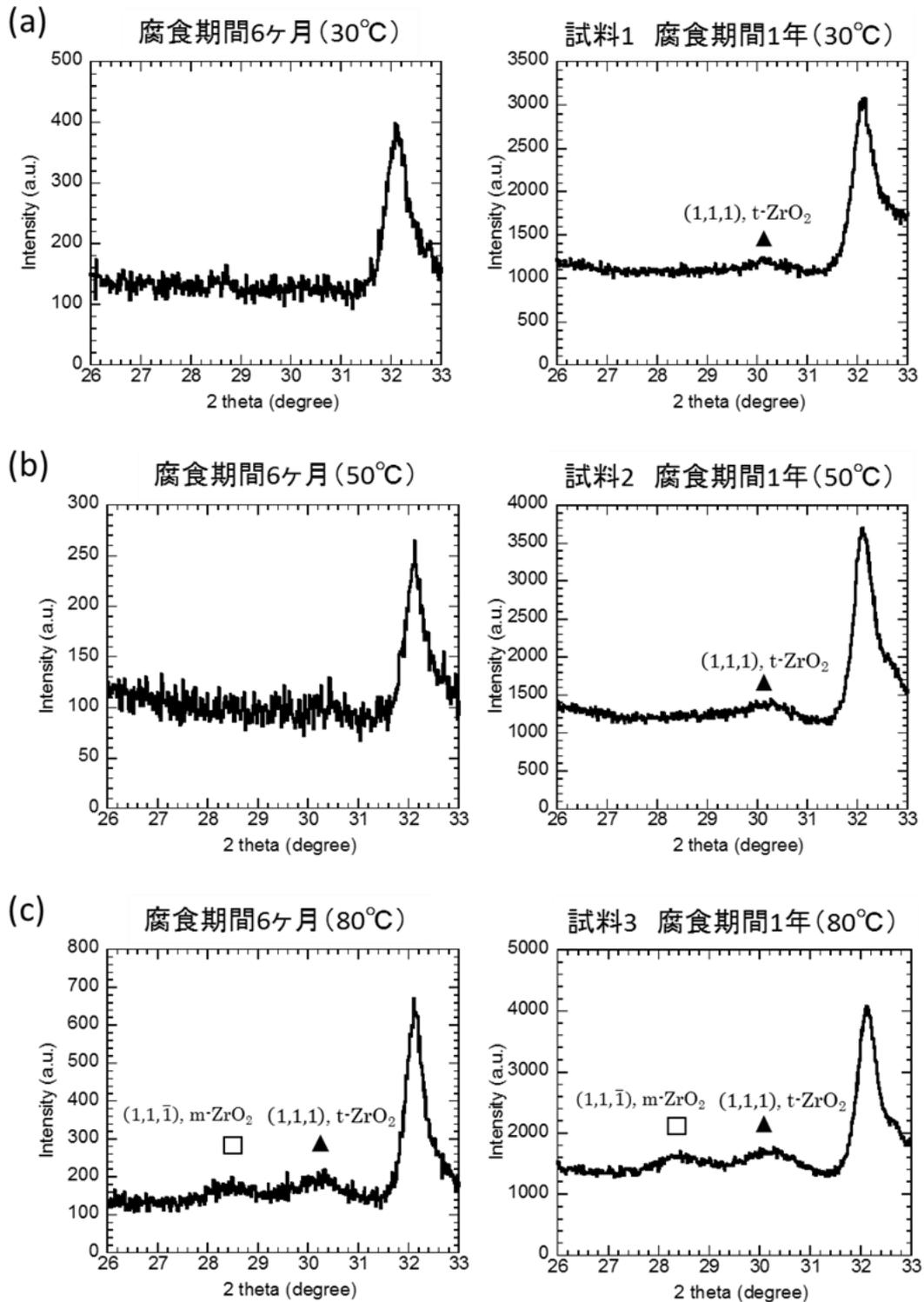
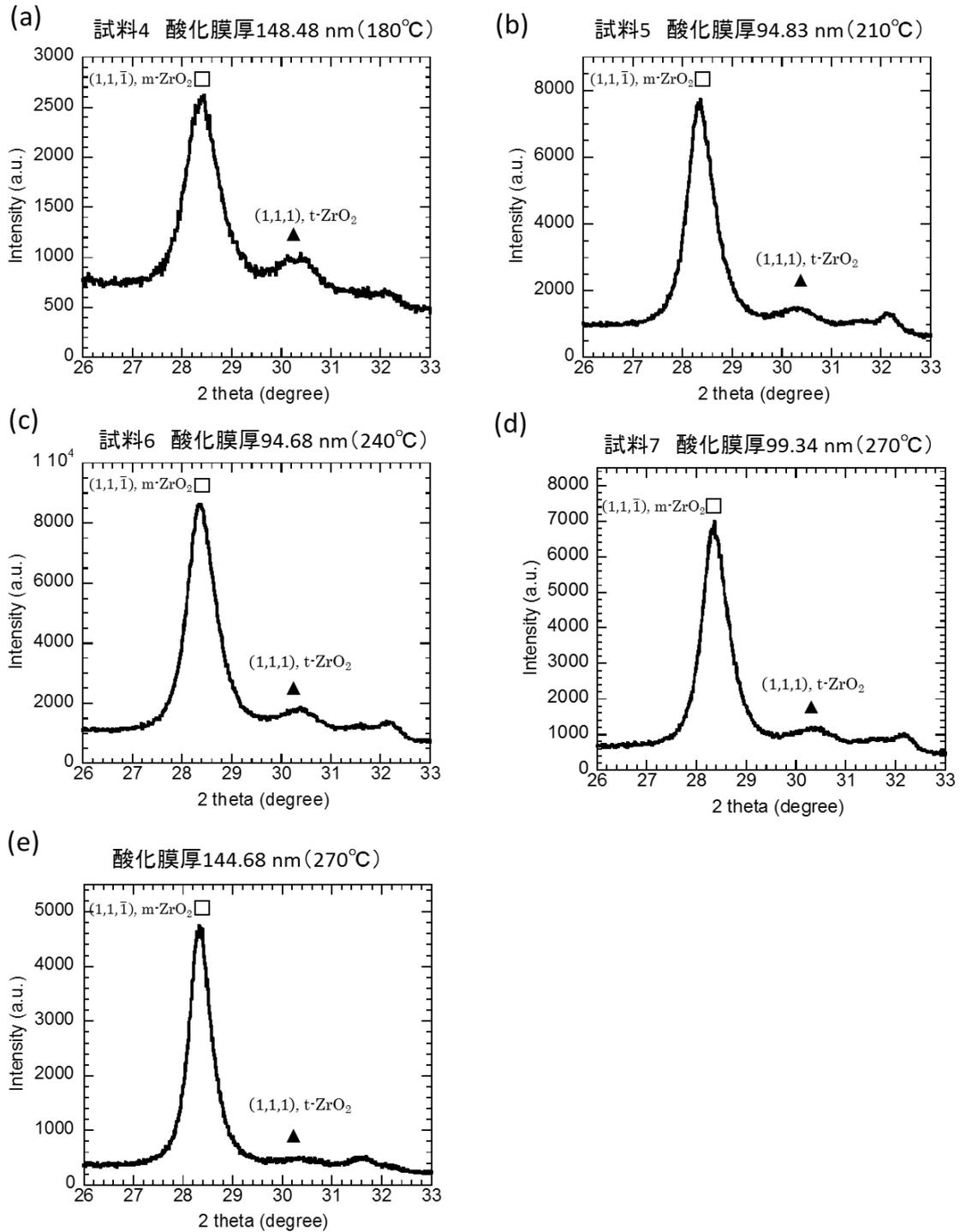


図 2.4.2-1 室温近傍(a)30°C(b)50°C(c)80°Cにおける純水中腐食試験後にジルコニウム表面に形成された酸化膜の XRD 測定結果



酸化膜厚さ (腐食温度) (a) 148.48 nm (180°C) , (b) 94.83 nm (210°C)
 (c) 94.68 nm (240°C) , (d) 99.34 nm (270°C) , (e) 144.68 nm (270°C)

図 2.4.2-2 ジルカロイ-4 酸化膜の XRD 測定結果

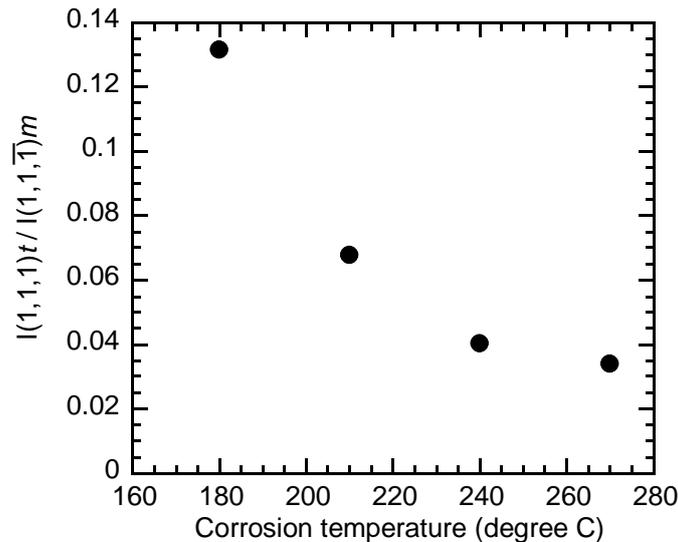


図 2.4.2-3 腐食温度に対するジルカロイ-4 酸化膜中の正方晶と単斜晶の比

(3) まとめ

放射光の高強度 X 線を利用することにより、極めて薄いジルコニウム酸化膜の結晶構造を同定することにより、腐食温度、腐食期間、酸化膜厚さにより酸化膜中の結晶構造がどのような影響を受けるのかを明らかにすることができた。

ジルコニウムについて室温近傍の 50°C 以下では、腐食期間が 6 ヶ月から 1 年に伸びることにより、主に正方晶が成長することがわかった。また、腐食温度が 80°C の場合は、正方晶と単斜晶が共存していた。

さらに、腐食温度 180°C~270°C において、ほぼ同じ厚さであるジルカロイ-4 酸化膜中の正方晶と単斜晶の比を調べた結果、腐食温度が高くなるにつれて、単斜晶に対して正方晶の占める割合が小さくなることが示された。

従来、高温水中で形成するジルコニウム合金の酸化膜について、圧縮応力によって安定化している正方晶は、酸化膜厚さが厚くなるにつれて、表面で圧縮応力が開放されることにより単斜晶に変態するとされてきた[16, 17]。今回、50°C 以下の結果は高温水中の例に従わず、正方晶が成長していた。高温と低温で形成する酸化膜が異なる可能性が出てきたが、一方で、高温腐食の極めて初期段階の、正方晶を経て単斜晶に至る途中段階である可能性も考えられ、今後の検討課題である。

本研究では、ジルコニウム酸化膜中の正方晶の安定化が、必ずしも酸化膜厚さだけでなく、腐食温度または腐食速度の影響を受ける可能性を示すことができた。このことは、これまでのジルコニウム合金の高温腐食では顧みられてこなかった腐食のごく初期の段階や、室温近傍における極めて遅い腐食のメカニズムを解明する際に重要であると考えられる。

2.4.3 酸化膜特性の収差補正 TEM による評価

(1) 緒論

前項では放射光の高強度 X 線を利用して、数 nm～数十 nm 厚さの極薄いジルカロイ-4 酸化膜のマクロな結晶構造について評価を行った。一方で、結晶構造や元素の分布といったミクロな情報も腐食メカニズムや挙動を評価するうえでは必要不可欠である。

これまで、低温腐食によりジルカロイ-4 に形成した酸化膜について、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と電子線回折を取得してきた。金属界面近傍は正方晶、表層側には単斜晶が存在している可能性が高かったものの、電子線回折像を明瞭に分離することができず、確証を得ることが難しかった[15]。このため、結晶構造の正確な同定を行うには、測定サンプルのさらなる薄膜化と、分解能を高める必要があった。

そこで、平成 27 年度は球面収差補正 TEM (Spherical aberration corrected TEM ; Cs-TEM) を用いて酸化膜観察を行い、電子線回折により酸化皮膜の結晶構造を解析し、結晶構造の同定を試みた。また、あわせてエネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray spectrometry ; EDX) を用いて酸化膜組成のマッピング分析を行い、元素分布を評価した。

(2) 試験方法

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) を用いて行い、nm オーダーに薄く切り出した。Cs-TEM 観察 (日本電子製 JEM-ARM200F) によりジルカロイ試料の表面皮膜厚さを確認した。また、EDX (Noran 社製 Vantage) を用いて構成元素のマッピング分析を行い、皮膜の組成の分布を評価した。また、電子線回折 (ED、ビーム径 : 約 1nm ϕ) を行い、皮膜の深さ方向の結晶性を評価した。

(3) 結果

図 2.4.3-1 に NaOH 水溶液 (pH12.5) に 2 年間浸漬したジルカロイ-4 の酸化膜断面の Cs-TEM 観察および酸化膜の深さ方向の電子線回折結果を示す。酸化膜表面側は単斜晶 (Monoclinic)、金属界面近傍は正方晶 (Tetoragonal) となっていることが確認された。また、図 2.4.3-2 に酸化膜断面の EDX マッピング分析結果を示す。Zr と O からなる酸化膜の厚さは約 20nm であり、分布のばらつきはなかった。ここで、酸化膜の表面側に数 nm 程度の Si の存在が認められるが、ガラスアンクルから溶出したシリカが堆積しているものと考えられる。

(4) まとめ

Cs-TEM 観察と電子線回折により、NaOH 水溶液 (pH12.5) に 80°C×2 年浸漬したジルカロイ-4 酸化膜は、酸化膜表面側が単斜晶、金属界面近傍では正方晶となっていることが明確となった。これは、前項で示したように、高温水中におけるジルカロイ-4 が形成する酸化膜の結晶構造と同様である。

腐食溶液など酸化膜を形成させた条件が異なるうえ、ジルカロイ-4 と純ジルコニウムである

ため短絡的に考えてはならないが、前項の放射光の XRD 結果を踏まえると、少なくとも 80°C で形成した酸化膜は、知見の多い高温水中で形成した酸化膜の結晶構造と同じ構成となっていた。これが 50°C、30°C といったさらなる低温領域でも、同様になるかどうか低温における腐食メカニズムを明らかにするため、今後、分析を進めていく。

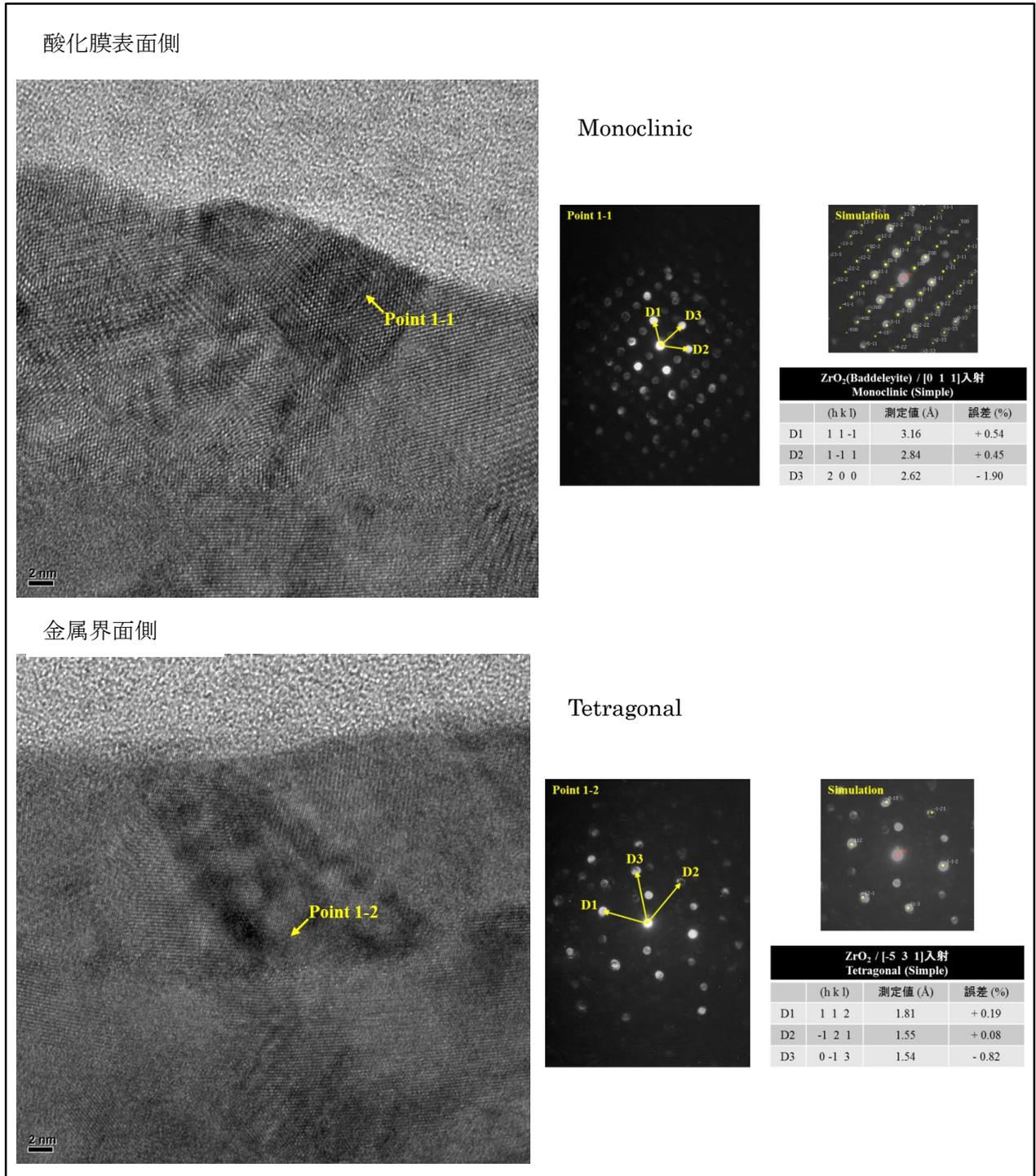


図 2.4.3-1 ジルカロイ酸化膜の Cs-TEM 観察および電子線回折
(NaOH、pH12.5、80°C×2年)

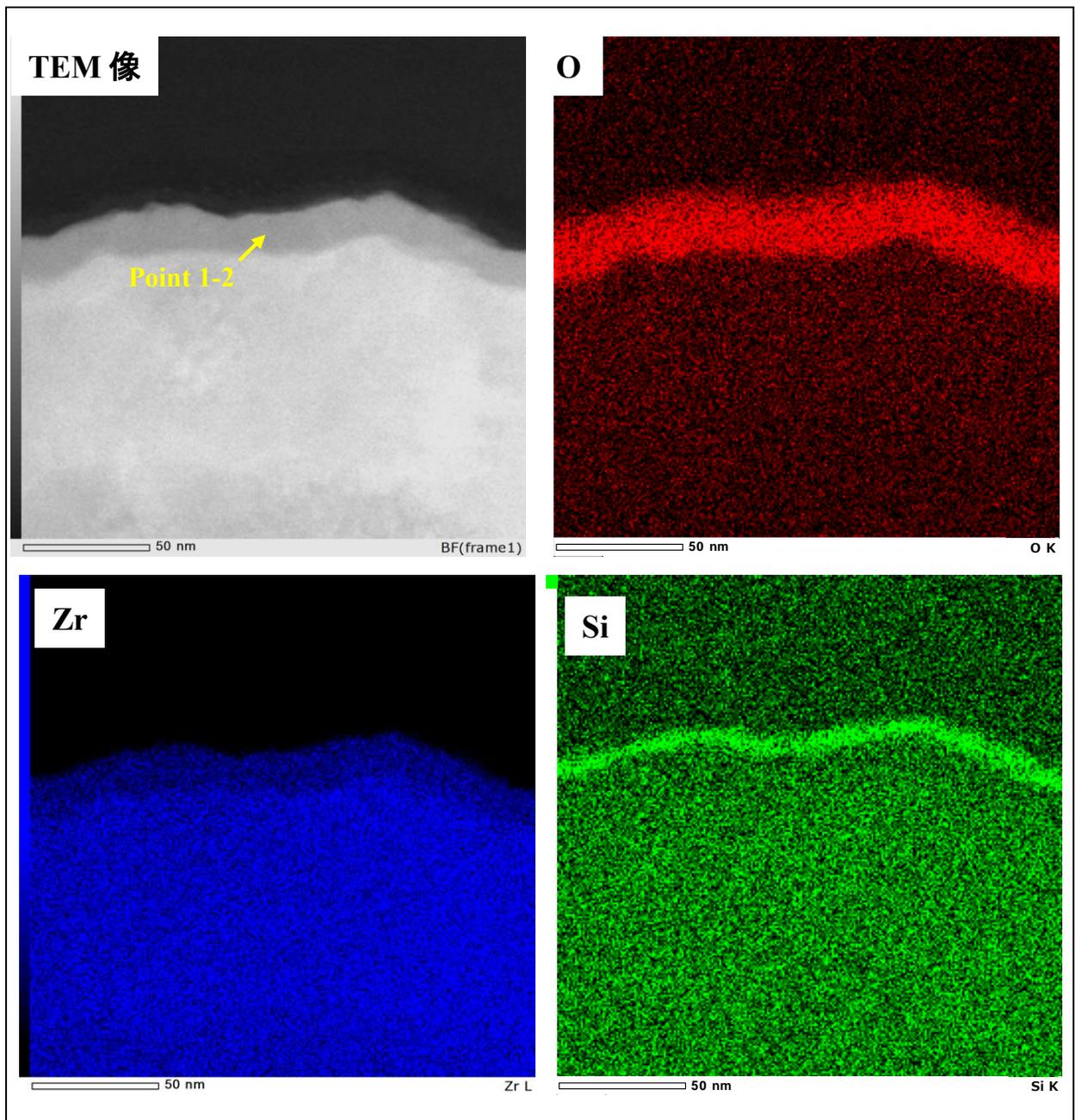


図 2.4.3-2 ジルカロイ酸化膜の Cs-TEM による EDX マッピング分析
(NaOH、pH12.5、80°C×2年)

2.5 加速因子の検討（環境、材料、試験）

2.5.1 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 の長期にわた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。腐食影響因子として、模擬地下水や pH などについて文献調査を行い、優先度を決めて環境因子の影響を評価している。

平成 19 年度より、まずは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、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。

平成 26 年度までに、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）[13]。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と考えられた。そこで、溶液組成の影響を把握するため、C-14 浸出試験[13]と同等の溶液組成として模擬地下水による試験も実施した。

平成 27 年度はこれらの要因の中で地層処分環境を考慮してジルカロイの腐食速度に影響があると考えられる要因を抽出し、それらの影響を評価する試験を検討し、ガス蓄積型試験を開始した。また、ジルカロイの腐食に与える影響評価について、試験手法として試験に用いる試験片の表面積の影響が考えられることから、表面積（表面粗さ）の影響を評価するためのガス蓄積型試験を行っており、このうち所定の期間経過したものについて放出水素量および吸収水素量の分析を行った。さらに、試験片形状の違いにより、切断面と研磨面の表面積比が異なる可能性があり、その影響を評価するためのガス蓄積型試験を開始した。

(1) 環境影響評価試験の検討

これまでに実施した環境影響評価試験（ガス蓄積型試験）の試験条件を表 2.2.2-1 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。

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（表面積 0.012m ² ） 3mm×90mm×0.1mm ^t ×21 枚 3mm×50mm×0.05mm ^t ×2 枚（吸収水素量測定）
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) ₂ 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	・1、3、6、12、18、24 ヶ月（模擬地下水） ・3、6、12、24、60、96、120 ヶ月（NaOH, Ca(OH) ₂ , 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[13]

成分	Na ⁺	Ca ²⁺	SiO ₂	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	pH
濃度 /mol・L ⁻¹	6.0×10 ⁻¹	2.8×10 ⁻²	3.0×10 ⁻⁵	7.7×10 ⁻⁶	6.0×10 ⁻¹	2.4×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻⁵	12.5
溶液調整 方法	溶液調製に用いた試薬は、NaCl、Ca(OH) ₂ 、Na ₂ SiO ₅ 、AlCl ₃ ・6H ₂ O、Na ₂ SO ₄ 、Na ₂ CO ₃ 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ラ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。							

(2) 結果と考察

これらの条件で得られた腐食速度の一覧を表 2.5.1-3 および表 2.5.1-4 に示す。純水条件に対するアルカリ条件の腐食速度の比較を図 2.5.1-1 に示す。純水条件に比べてアルカリ条件 (NaOH) では、30℃～80℃において腐食速度が数倍程度大きくなる傾向にあった。処分初期においては、セメント中の Na, K 等の影響で pH が 12.5 よりも高くなる可能性があり、さらに高 pH 環境での腐食評価が必要と考えた。

また、図 2.5.1-2 に模擬地下水条件における等価腐食速度を NaOH と比較した結果を示す。模擬地下水条件は NaOH よりも腐食速度が大きくなる傾向にある。これらの溶液は同じ pH 12.5 に調整してあるため、溶液組成の影響が考えられる。模擬地下水に含まれる成分で大きく異なる元素は Ca と Cl であり、これらの元素について影響評価が必要であった。

以上のことから、ジルカロイの腐食速度に影響を及ぼす可能性のある溶液組成として、pH、Ca および Cl が挙げられた。今後の腐食試験としてこれらの影響を評価する必要があると考え、今後の検討する試験条件案を表 2.5.1-5 に示す。

表 2.5.1-3 アルカリ条件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	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) ₂	50	1	5.6E-3	5.0E-2	5.6E-2	89.8
C-2	Zry-4	Ca(OH) ₂	50	3	2.4E-3	2.7E-2	2.9E-2	91.8
C-3	Zry-4	Ca(OH) ₂	50	12	1.0E-3	7.1E-3	8.1E-3	87.5

表 2.5.1-4 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-2	93
2	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	6	9.9E-4	1.3E-2	1.4E-2	93
3	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	9	7.3E-4	9.9E-3	1.1E-2	93
4	Zry-4	模擬地下水	12.5	30	12	6.1E-4	7.7E-3	8.3E-3	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

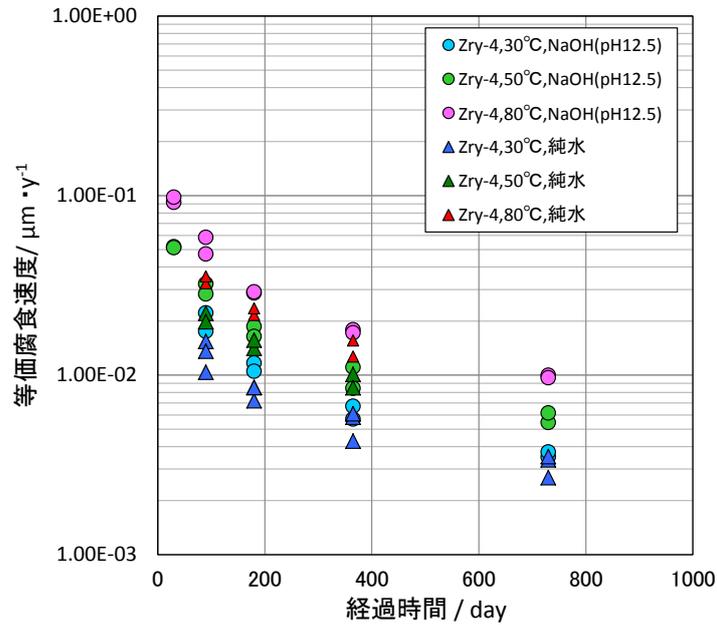


図 2.5.1-1 ジルカロイの等価腐食速度のに及ぼすアルカリの影響

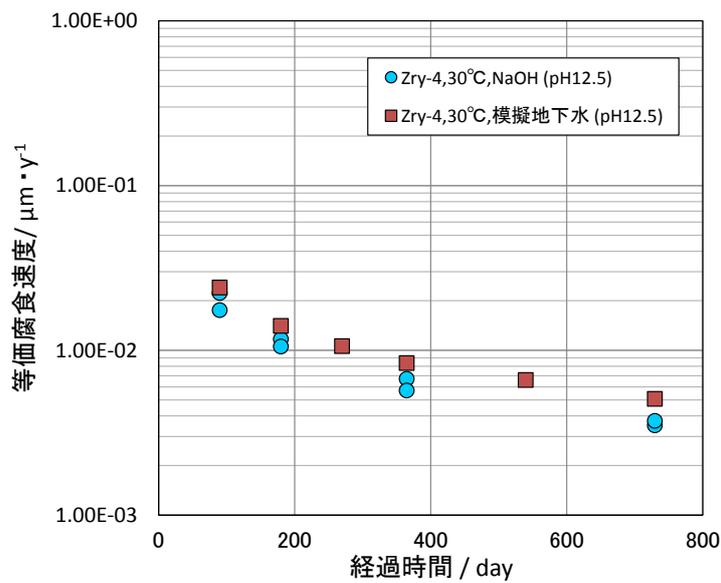


図 2.5.1-2 ジルカロイの等価腐食速度のに及ぼす模擬地下水の影響

表 2.5.1-5 環境影響評価試験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	溶液組成	pH			温度			期間 /ヶ月	n 数
			純水	12.5	13	30℃	50℃	80℃		
1	Zry-4	NaOH			○	○			3,6,12,24	n=2
2	Zry-4	NaOH			○		○		3,6,12,24	n=2
3	Zry-4	NaOH			○			○	3,6,12,24	n=2
4	Zry-4	Ca(OH) ₂		○		○			3,6,12,24	n=2
5	Zry-4	Ca(OH) ₂		○			○		3,6,12,24	n=2
6	Zry-4	Ca(OH) ₂		○				○	3,6,12,24	n=2
7	Zry-4	NaCl (Cl:19000ppm)	○			○			3,6,12,24	n=2
8	Zry-4	NaCl (Cl:19000ppm)	○				○		3,6,12,24	n=2
9	Zry-4	NaCl (Cl:19000ppm)	○					○	3,6,12,24	n=2

2.5.2 純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

これまで見てきたように、被覆管外面を構成するジルカロイ-4 に焦点を合わせて評価を行ってきた。一方で、その被覆管の内面は純ジルコニウムで被覆されており、純ジルコニウムの腐食速度の評価も必要である。ジルカロイの主たる構成元素がジルコニウムであるため、その腐食メカニズムといったものは同一であると期待されるものの、純ジルコニウムの耐食性や機械特性などの改良を狙って合金化されているため、安易に結論できない。

そこで、腐食速度に差異はあるであろうが、その腐食メカニズムがジルカロイと純ジルコニウムで同等であると仮定して、ガス蓄積型腐食試験を行った。ジルカロイでの検討や結果を純ジルコニウムに応用することをねらって、ジルカロイにおいて評価の基礎としている純水・低温の腐食条件で長期的な腐食速度を取得している。

ここでは、平成 26 年度浸漬試験を開始した 12 ヶ月経過した後のアンプルを開封して分析し、ジルカロイ-4 の結果と比較して考察する。

(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、2.2.2 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、2.2.2 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（不活性ガス融解ー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、分析を行うサンプル数は 3 とした。

- ① N, H₂O（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

純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 ₂	3ヶ月	n2	○	○
d-2	Zr	純水	—	30	N ₂	6ヶ月	n2	○	○
d-3	Zr	純水	—	30	N ₂	12ヶ月	n2	○	◎
d-4	Zr	純水	—	30	N ₂	24ヶ月	n2	○	
d-5	Zr	純水	—	30	N ₂	長期	n2	○	
d-6	Zr	純水	—	50	N ₂	3ヶ月	n2	○	○
d-7	Zr	純水	—	50	N ₂	6ヶ月	n2	○	○
d-8	Zr	純水	—	50	N ₂	12ヶ月	n2	○	◎
d-9	Zr	純水	—	50	N ₂	24ヶ月	n2	○	
d-10	Zr	純水	—	50	N ₂	長期	n2	○	
d-11	Zr	純水	—	80	N ₂	3ヶ月	n2	○	○
d-12	Zr	純水	—	80	N ₂	6ヶ月	n2	○	○
d-13	Zr	純水	—	80	N ₂	12ヶ月	n2	○	◎
d-14	Zr	純水	—	80	N ₂	24ヶ月	n2	○	
d-15	Zr	純水	—	80	N ₂	長期	n2	○	

*分析項目：水素ガス放出量、水素吸収量

(3) 結果

1) 外観観察

平成26年度に作製したガス蓄積型試験用のアンプルについて、1年経過したアンプルとして開封した。浸漬後の試験片の外観を図2.5.2-1に示す。いずれも金属光沢を呈したままであり、光の干渉によると思われる若干の変色が認められたが、顕著な変化は認められなかった。

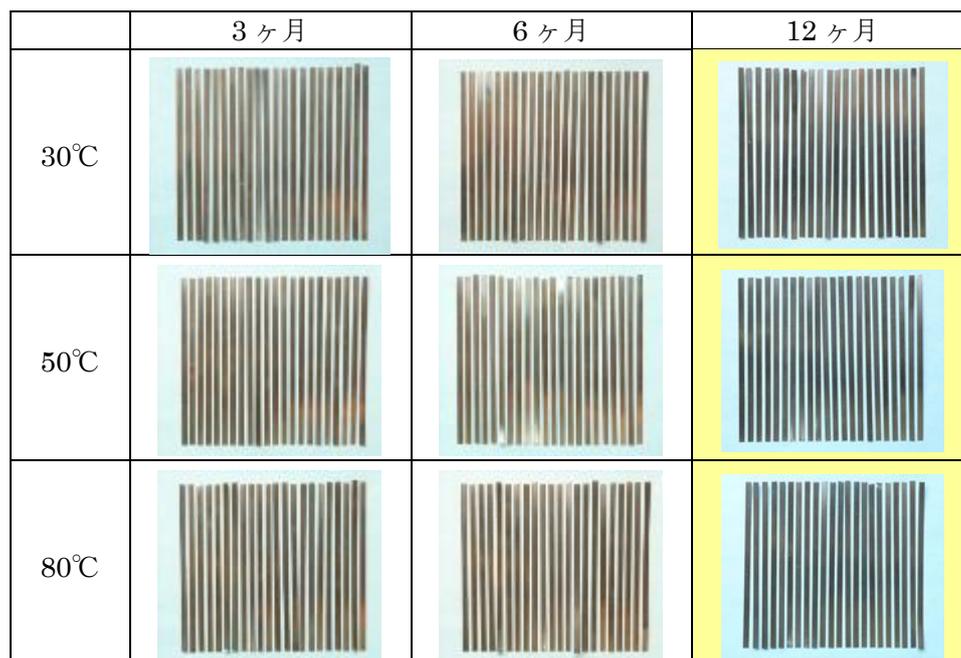


図 2.5.2-1 ジルコニウム試験片の外観（純水）

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 2.5.2-2 に示す。ジルカロイ-4 との比較を

図 2.5.2-2 に示す。ジルコニウムの放出水素ガス等価腐食速度はジルカロイよりも小さい傾向にあるが、特に 80°C においては、ジルカロイとジルコニウムの差が最も小さかった。

表 2.5.2-2 ジルコニウム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	溶液	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 / μm
d-1-1	Zr	純水	—	30	3	18	0.004	1.3E+0	4.3E-4	1.0E-4
d-1-2					17	0.004	1.2E+0	4.0E-4	9.6E-5	
d-2-1	Zr	純水	—	30	6	23	0.005	8.4E-1	2.7E-4	1.3E-4
d-2-2					26	0.006	9.6E-1	3.1E-4	1.5E-4	
d-3-1	Zr	純水	—	30	12	36	0.007	6.1E-1	2.0E-4	1.9E-4
d-3-2					41	0.008	7.1E-1	2.3E-4	2.2E-4	
d-6-1	Zr	純水	—	50	3	71	0.016	5.2E+0	1.7E-3	4.1E-4
d-6-2					65	0.014	4.9E+0	1.6E-3	3.8E-4	
d-7-1	Zr	純水	—	50	6	105	0.023	3.9E+0	1.2E-3	6.1E-4
d-7-2					84	0.019	3.1E+0	1.0E-3	4.9E-4	
d-8-1	Zr	純水	—	50	12	125	0.026	2.1E+0	6.8E-4	6.8E-4
d-8-2					138	0.028	2.4E+0	7.6E-4	7.5E-4	
d-11-1	Zr	純水	—	80	3	226	0.050	1.7E+1	5.4E-3	1.3E-3
d-11-2					211	0.046	1.6E+1	5.0E-3	1.2E-3	
d-12-1	Zr	純水	—	80	6	257	0.057	9.6E+0	3.1E-3	1.5E-3
d-12-2					302	0.066	1.1E+1	3.6E-3	1.8E-3	
d-13-1	Zr	純水	—	80	12	378	0.077	6.5E+0	2.1E-3	2.0E-3
d-13-2					401	0.082	6.8E+0	2.2E-3	2.2E-3	

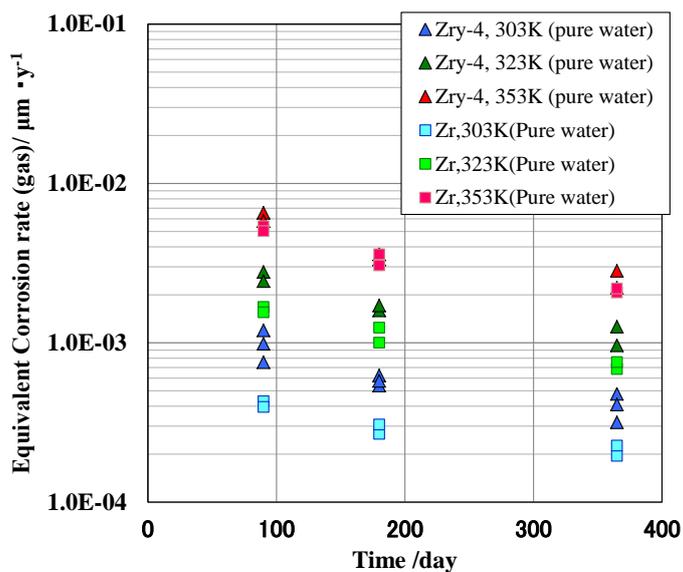


図 2.5.2-2 ジルコニウムの放出水素ガス等価腐食速度

3) 水素吸収量

12 ヶ月までの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表 2.5.2-3 に示す。また、水素吸収等価腐食速度の経時変化をジルカロイと比較した結果を図 2.5.2-3 に示す。ジルカロイとジルコニウムの差は顕著には認められなかった。

表 2.5.2-3 ジルコニウム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		吸収 水素量 /mol・m ⁻²	水素吸収 等価腐食速度 /μm・y ⁻¹	水素吸収 等価腐食量 /μm
						試験前	試験後			
d-1-1	Zr	純水	—	30	3	13	16	7.1E-4	1.0E-2	2.5E-3
d-1-2						13	15	4.7E-4	6.7E-3	1.7E-3
d-2-1	Zr	純水	—	30	6	13	16	7.0E-4	5.0E-3	2.5E-3
d-2-2						13	17	9.0E-4	6.4E-3	3.2E-3
d-3-1	Zr	純水	—	30	12	13	17	9.7E-4	3.4E-3	3.4E-3
d-3-2						13	18	1.2E-3	4.1E-3	4.1E-3
d-6-1	Zr	純水	—	50	3	13	17	9.3E-4	1.3E-2	3.3E-3
d-6-2						13	18	1.2E-3	1.7E-2	4.2E-3
d-7-1	Zr	純水	—	50	6	13	20	1.7E-3	1.2E-2	5.9E-3
d-7-2						13	22	1.7E-3	1.2E-2	5.9E-3
d-8-1	Zr	純水	—	50	12	13	22	1.7E-3	6.0E-3	6.0E-3
d-8-2						13	21	2.1E-3	7.4E-3	7.4E-3
d-11-1	Zr	純水	—	80	3	13	21	1.9E-3	2.7E-2	6.7E-3
d-11-2						13	22	2.1E-3	3.0E-2	7.5E-3
d-12-1	Zr	純水	—	80	6	13	24	2.6E-3	1.9E-2	9.4E-3
d-12-2						13	25	2.8E-3	2.0E-2	1.0E-2
d-13-1	Zr	純水	—	80	12	13	28	3.6E-3	1.3E-2	1.3E-2
d-13-2						13	26	3.1E-3	1.1E-2	1.1E-2

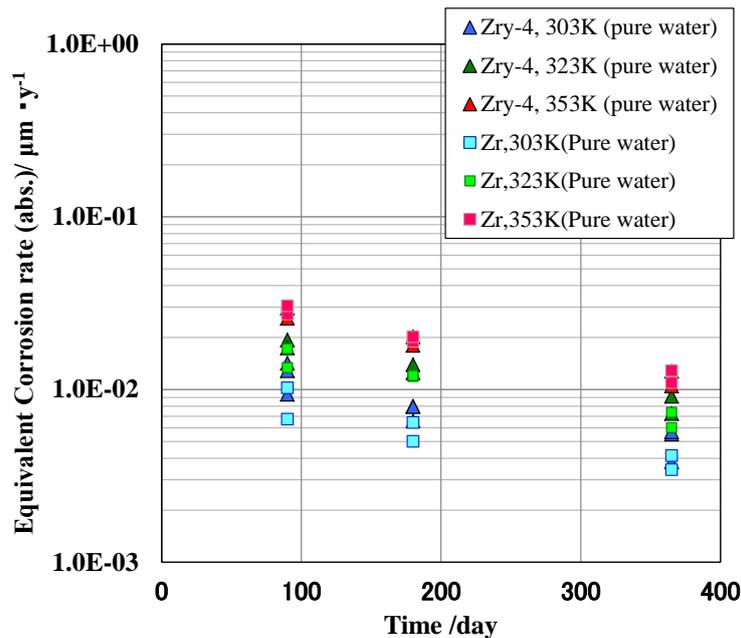


図 2.5.2-3 ジルコニウムの水素吸収等価腐食速度の経時変化

4) 腐食速度および水素吸収率

12ヶ月までの純水条件におけるジルコニウムの腐食速度および水素吸収率を表 2.5.2-4 に示す。また、ジルコニウムの腐食速度を図 2.5.2-4 に、水素吸収率を図 2.5.2-5 にジルカロイと比較して示す。12ヶ月後のジルコニウムの等価腐食速度は 30℃~80℃で約 0.4~1.5 μm であり、温度が高くなるほど速くなった。また、水素吸収率は約 83~95%であり、温度が高いほど低下した。等価腐食速度はジルコニウムとジルカロイで顕著な差が認められないが、水素吸収率はジルコニウムの方がジルカロイよりも若干高い傾向にあった。

表 2.5.2-4 ジルコニウム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	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)]
d-1-1	Zr	純水	—	30	3	4.3E-4	1.0E-2	1.1E-2	96.0
d-1-2						4.0E-4	6.7E-3	7.1E-3	94.5
d-2-1	Zr	純水	—	30	6	2.7E-4	5.0E-3	5.3E-3	94.9
d-2-2						3.1E-4	6.4E-3	6.7E-3	95.5
d-3-1	Zr	純水	—	50	12	2.0E-4	3.4E-3	3.6E-3	94.6
d-3-2						2.3E-4	4.1E-3	4.4E-3	94.8
d-6-1	Zr	純水	—	50	3	1.7E-3	1.3E-2	1.5E-2	88.8
d-6-2						1.6E-3	1.7E-2	1.9E-2	91.7
d-7-1	Zr	純水	—	50	6	1.2E-3	1.2E-2	1.3E-2	90.5
d-7-2						1.0E-3	1.2E-2	1.3E-2	92.3
d-8-1	Zr	純水	—	50	12	6.8E-4	6.0E-3	6.7E-3	89.8
d-8-2						7.6E-4	7.4E-3	8.1E-3	90.7
d-11-1	Zr	純水	—	80	3	5.4E-3	2.7E-2	3.3E-2	83.5
d-11-2						5.0E-3	3.0E-2	3.6E-2	85.9
d-12-1	Zr	純水	—	80	6	3.1E-3	1.9E-2	2.2E-2	86.1
d-12-2						3.6E-3	2.0E-2	2.4E-2	84.9
d-13-1	Zr	純水	—	80	12	2.1E-3	1.3E-2	1.5E-2	86.1
d-13-2						2.2E-3	1.1E-2	1.3E-2	83.3

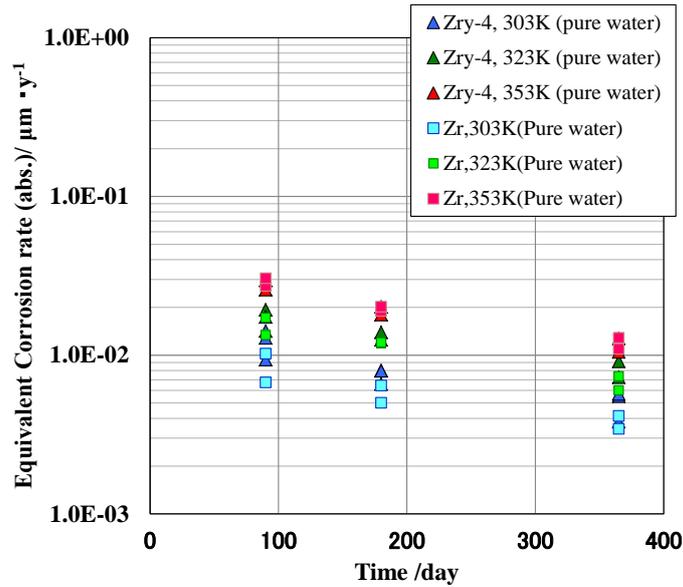


図 2.5.2-4 水素生成（放出水素+吸収水素）量から算出したジルコニウムの累積等価腐食速度

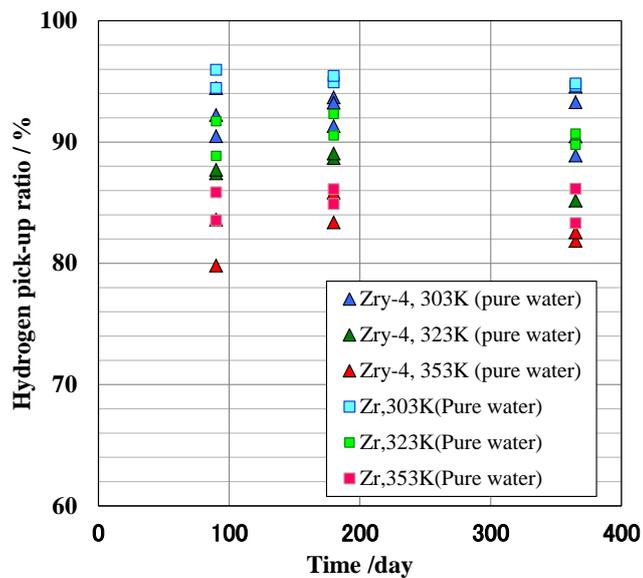


図 2.5.2-5 ジルコニウムの水素吸収率

5) 溶液分析結果

溶液中の金属濃度分析結果を表 2.5.2-5 に示す。Zr 濃度は 280~620ng/mL であり、温度が高いほど濃度が高かった。Fe は 4~18 ng/mL 検出されたものの、Sn、Cr、Ni は検出されなかった。

表 2.5.2-5 ジルコニウム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/mL)				
						Zr	Sn	Fe	Cr	Ni
d-3-1	Zr	純水	—	30	12	620	<0.1	16	<0.1	<0.1
d-3-2						590	<0.1	18	<0.1	<0.1
d-8-1	Zr	純水	—	50	12	380	<0.1	15	<0.1	<0.1
d-8-2						400	<0.1	13	<0.1	<0.1
d-13-1	Zr	純水	—	80	12	280	<0.1	5	<0.1	<0.1
d-13-2						260	<0.1	4	<0.1	<0.1

6)皮膜分析結果

a. TEM 観察、電子線回折

30°C～80°Cの純水中12ヶ月の浸漬試験後のジルコニウム酸化膜断面のTEM観察結果、EDX分析結果、および電子線回折結果を図2.2.3-6に示す。12ヶ月経過したあとの酸化膜の厚さは、30°Cで約3～15nm、50°Cで約10～20nm、80°Cで約12～25nmとなり、試験温度と酸化膜厚さに正の関係が認められた。ただし、酸化膜の厚さはその薄さから均一とは言いきれなかった。酸化膜部にはEDXの点分析によりZrとOが確認されており、電子線回折結果から結晶化していることを確認したが、結晶構造の同定は出来なかった。

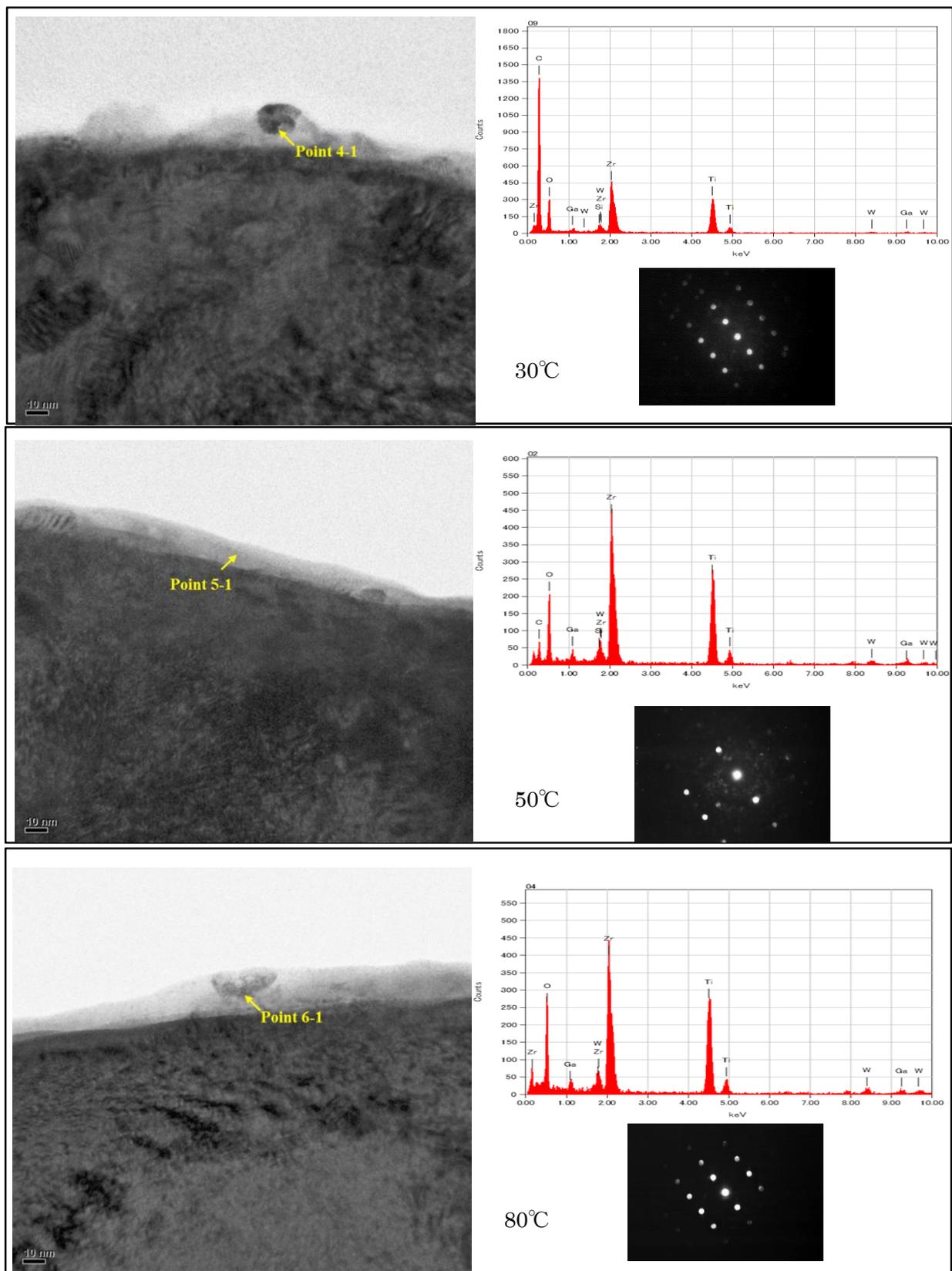


図 2.5.2-6 浸漬試験（純水、30°C・50°C・80°C、1年）ジルコニウム酸化膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

b. XPS 分析

30°C～80°Cの純水中 12 ヶ月の浸漬試験後のジルコニウム皮膜断面の XPS 分析結果 (SiO₂ 換算) を図 2.2.3-7 に示す。酸化膜の厚さは、30°Cで約 10nm、50°Cで約 15nm、80°Cで約 23nm であり、試験温度と酸化膜厚さに正の関係が認められた。

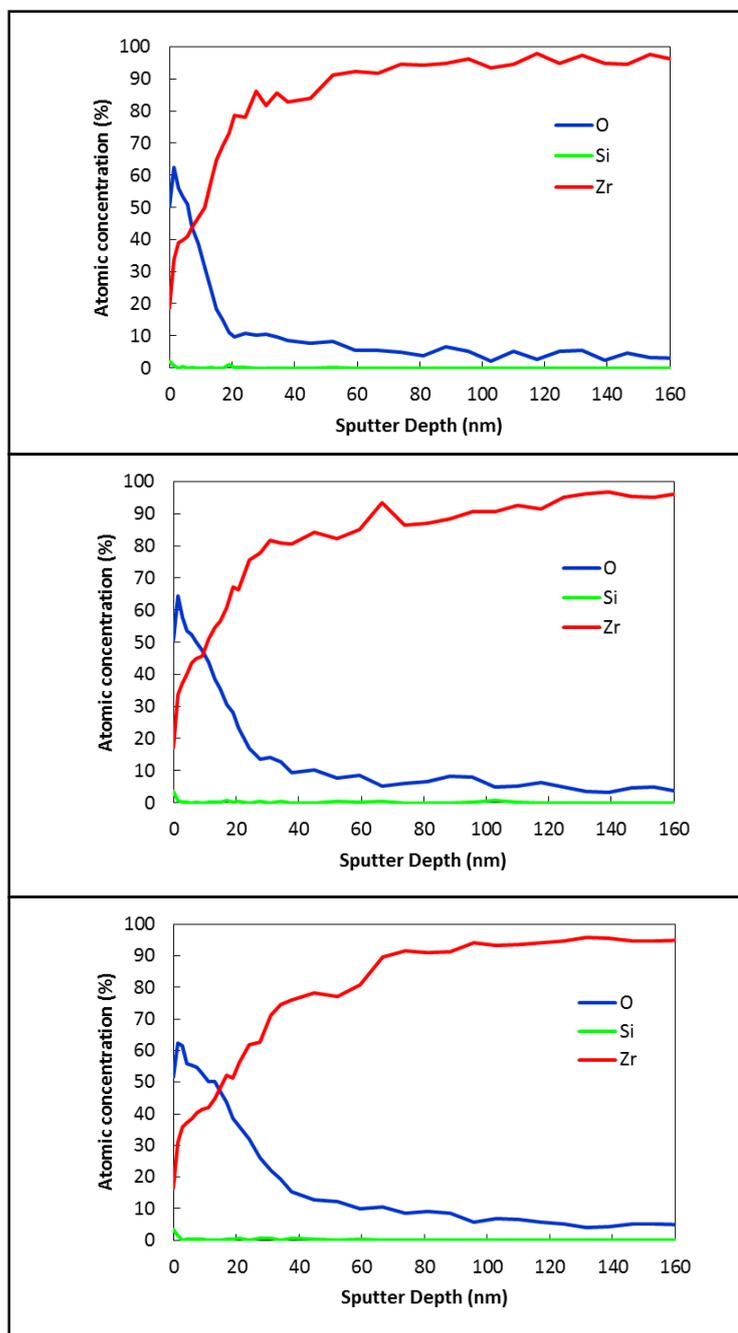


図 2.2.3-7 浸漬試験後（純水、30°C・50°C・80°C、1年）のジルコニウム皮膜の XPS 分析結果

(4) 考察

ガス蓄積型腐食試験を用いて、純ジルコニウムを 12 ヶ月まで純水・低温の条件で腐食させたものを評価した。腐食により放出した水素ガス量、吸収した水素量およびそれらの総和の水素量は、ジルカロイ-4 と比べてわずかながらも純ジルコニウムのほうが小さく、換算した腐食速度も小さくなった。全体としてジルカロイ-4 も純ジルコニウムも同じ腐食挙動を得られているものの、この結果は、ジルカロイ-4 が腐食性能を純ジルコニウムよりも高めたもの[16, 17]であることを踏まえると、高温水中の知見とは異なるものであった。また、温度が高くなるほど、ジルカロイ-4 と純ジルコニウムの差は小さくなっており、低温での腐食において特徴的であるとも考えられる。

一方で、水素吸収率はジルカロイ-4 よりも純ジルコニウムのほうが微量ながらも大きかった。さらに、温度が高いほど水素吸収率は低くなる傾向があり、これはジルカロイ-4 と同じ傾向である。

皮膜分析結果は酸化膜が結晶化していることや、Zr と O から成る酸化膜の厚さと試験温度に正の相関がある点など、ジルカロイ-4 と同じ結果が得られつつある。このため、腐食挙動やメカニズムという面ではジルカロイ-4 と純ジルコニウムは同等とみなして、応用することが期待されるが、腐食速度の差異には引き続き検討を行っていく。

2.5.3 吸収水素濃度分析の信頼性

(1) 目的

ジルカロイの腐食により発生した水素は、低温では 90%前後が金属中に吸収されると評価されている。吸収水素量は不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法で分析を行っているが、酸化膜に含まれる水素が、この分析の結果に影響を及ぼし、水素吸収量の計算値の精度の低下を招いている可能性がある。そこで、この分析結果の確からしさについて評価した。

(2) 水素分析方法と誤差要因

1) 不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法による水素濃度分析方法

サンプルを開封した後の試験片中の水素濃度の分析は以下の手順で実施した。

- ① 試料は純水で洗浄したあとブロワーで乾燥させ、水分の吸着を防止するため真空デシケーター内で保管し、以下の不活性ガス融解ーガスクロマトグラフによる水素分析に供した。
- ② 上記試料を細断し、黒鉛るつぼ内に充填し、不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ装置(図 2.5.3-1) にセットした。
- ③ 不活性ガス (Ar) 雰囲気中で黒鉛るつぼに入れた金属試料を交流インパルス炉で加熱融解し、金属意中のガスを放出させた。
- ④ 上記ガスを選択酸化炉 (常温酸化装置) に送り、一酸化炭素は二酸化炭素に酸化した後、吸収器 (NaOH 充填) を通して二酸化炭素を除去した。

⑤次に、分離カラムを通して水素を分離した後、熱伝導度検出器（TCD）に送り、水素を分析した。

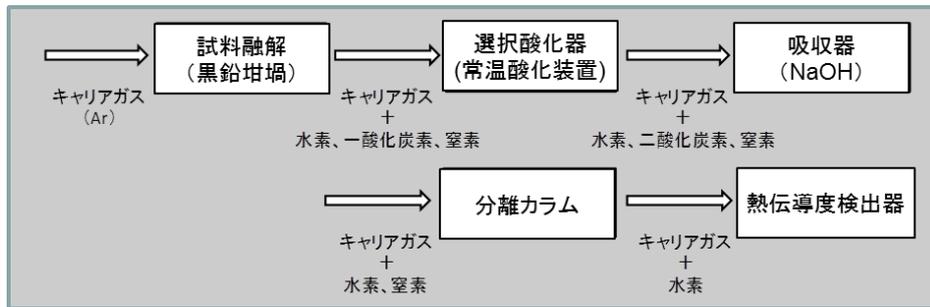


図 2.5.3-1 不活性ガス融解法による水素分析方法

2) 水素分析における誤差要因

上記分析手順において、不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法は JIS (JIS Z 2614) に規定された方法であり、金属中の水素の定量方法として確立された方法である。また、このシステムは、金属の標準試料として水素濃度が既知 (10~20ppm) の金属ジルコニウム (ALPHA 社製) を用いて補正しており、金属のみの分析であれば特に問題の無い方法である。しかし、腐食試験後の試験片では、形成された酸化膜を含めて分析しており、酸化膜中の水素が分析値にどの程度影響するかは明確になっていない。

表 2.5.3-1 に想定されるジルカロイ中の水素の存在形態と水素測定への影響を示す。No.1 の酸化皮膜に結合した水素 (水あるいは水酸基) は不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法による測定結果への影響が懸念されるため、酸化皮膜に結合した水と水酸基を想定し、水酸化ジルコニウム (試薬) を用いて、脱離温度と還元温度を調べることにより、不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法への影響を確認する。ここで、水酸化ジルコニウムの Zr-OH の結合状態は、(結晶サイズは異なるが) 微視的には酸化皮膜中の Zr-OH 結合状態と同様と考えられる。

No.2~4 の存在形態は測定すべき水素であり、不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法により測定可能である。

表 2.5.3-1 想定される水素の存在形態と水素測定への影響

No.	項目	想定される水素吸収メカニズム	測定への影響
1	酸化皮膜に結合した水素	①水酸基 Zr-OH ②水和水 Zr·OH ₂ 、Zr-O·· HOH	<ul style="list-style-type: none"> ・不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法への影響の可能性あり。 ・水酸化ジルコニウムの TG/DTA により、H₂O の脱離温度を確認 ・水酸化ジルコニウムとカーボン（黒鉛坩堝を想定）の混合物の TG/DTA により、還元反応温度を確認
2	母材に結合した水素	①水素の固溶 Zr-H ②水素化物の析出 Zr-H（水素化物結晶）	<ul style="list-style-type: none"> ・不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法による測定値に含まれる
3	表面の吸着水素	①酸化皮膜に吸着した H ₂ ②母材と酸化皮膜の界面に吸着した H ₂	<ul style="list-style-type: none"> ・不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法による測定値に含まれる
4	トラップされた水素	①母材の欠陥にトラップされた H ₂ ②酸化皮膜の欠陥にトラップされた H ₂	<ul style="list-style-type: none"> ・不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法による測定値に含まれる

(3) 検討方法

不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法を用いて、腐食試験後のジルカロイ金属中の水素を定量する際に酸化膜中に含まれ水素の定量値への影響を調査する。酸化膜中の水素は主に結晶水や水酸基として存在していると考えられるが、黒鉛るつぼ中で融解した時に一部が黒鉛と反応して水素に還元され（ $H_2O+C \rightarrow H_2+CO$ ）、水素の定量値が高くなる可能性がある。

ここでは、腐食試験後の試験片を直接分析した場合と試験片を加熱して結晶水等の水分を除去した場合での比較を行うものとした。

加熱条件については、水酸化ジルコニウムの熱重量測定結果（空気流量 1L/min、昇温速度 100~130°C/h）では、400°C~500°Cで ZrO₂ の重量相当で恒量となることから、500°Cに加熱すれば、酸化膜中の水由来の水素が除去できると推定される。そこで、腐食試験後のジルカロイ試料について、以下の条件で熱処理を実施したものとしていないもので不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法による水素分析を行い、差異があるかを確認した（差がなければ酸化膜中の水素の影響は無視できると判断される）。

- ・試料：80°C×2年、160°C×5か月浸漬後のジルカロイ-4
- ・熱処理：500°C×4時間、Ar 雰囲気

(4) 検討結果

表 2.5.3-2 にガス蓄積型試験後のジルカロイ試験片について不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法を用いて、500°C×4時間の熱処理有無の水素分析値を示す。両者の差は小さく、酸化膜中の水分等への水素の影響は小さいものと考えられる。

表 2.5.3-2 不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法によるガス蓄積型試験後の
ジルカロイ-4 試験片の水素分析値

試料	水素濃度(ppm)	
	熱処理なし	500°C×1h 熱処理
ジルカロイ-4 80°C×2年	28	28
	28	27
	29	28
ジルカロイ-4 160°C×50	36	38
	38	35
	38	37

2.5.4 ジルコニウム水素化物の安定性に関するデータの取得

(1) 目的

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 [3]、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。水素化物の長期的な安定性について把握することは、地層処分の安全評価において、ハルからの放射性核種の放出やガス発生を長期にわたり評価する必要があるため、重要である。

これまでに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 δ -ZrH_x を平成 24 年度作製し [13]、純水中でガス蓄積試験により放出水素量を測定し安定性を評価した。また、比較のため、ジルコニウム金属および市販の ZrH₂ 試薬を用いて浸漬試験を行った。その結果、ZrH₂ の水素放出量が δ -ZrH_x (x=1.7 の材料を用いたので、以下、ZrH_{1.7} と記す) に比べて小さい結果となった。その要因の一つとして ZrH₂ 試薬のみ粉末であるため、溶液との実効接触面積が小さい可能性があることから、平成 27 年度は、ZrH₂ 試薬について揺動条件下で安定性の評価試験を開始した。

(2) 水素化物試料の作製

被覆管に用いられるジルカロイにおいては、高燃焼度領域で腐食速度の加速が認められる [4]。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、照射誘起固溶による析出物の消失や多量の水素化物形成がその要因のひとつと考えられている [16]。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。

ジルコニウム水素化物 ZrH_x には γ 相 (x=1.0)、 δ 相 (x=1.57~1.67)、 ϵ 相 (x=1.67~2.0) 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 δ -ZrH_x 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 [29] により δ 水素化物の単相材料を作製した [13]。

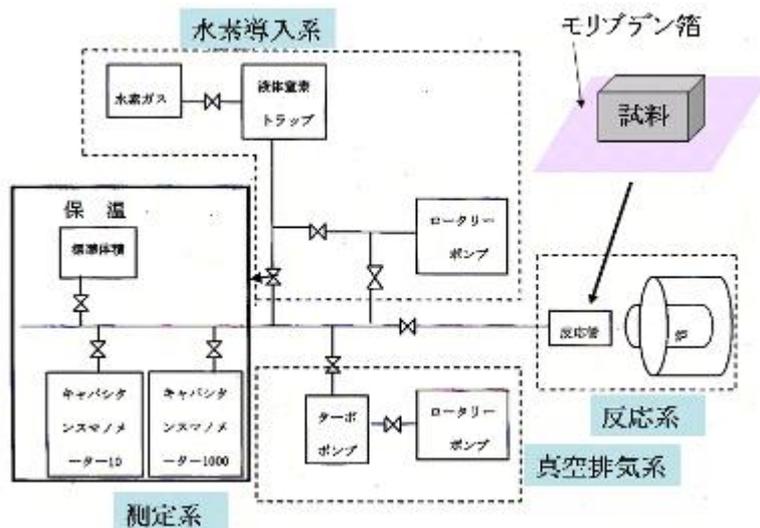


図 2.5.4-1 水素化に用いたジーベルツ装置概略

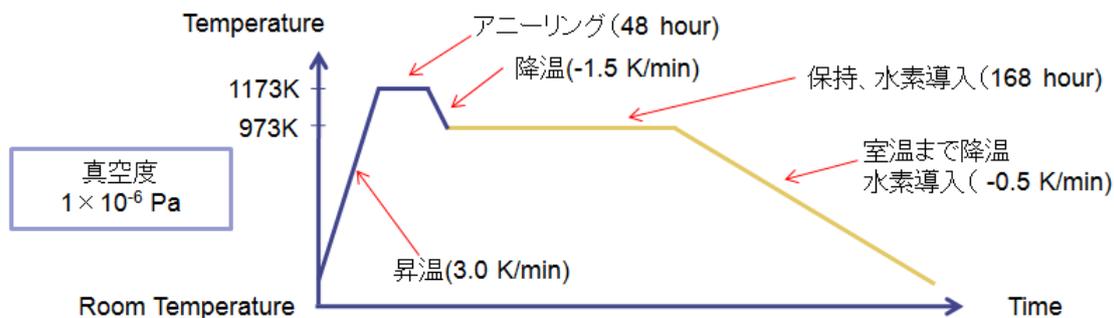


図 2.5.4-2 水素化時の温度プログラム

試料内のクラックやボイドの形成を防ぐため、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。水素化後の試料 No.1, 6, 12 の外観を図 2.5.4-3 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。1 つ 1 つの試料が小さいため重量変化が小さく、誤差が否定できないものの、 $x=H/Zr$ 比は 1.53~1.70 の範囲にあり、平均 1.60 ± 0.05 となった。多くは δ 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。



図 2.5.4-3 水素化後の試料外観 (左から No. 1, 6, 12)

ジルコニウム水素化物 δ 相 ($x=1.57\sim 1.67$) の比較材として、 ϵ 相である ZrH_2 については、試薬粉末（キシダ化学製、試薬特急、 $>99.0\%$ ）を用いた。使用した ZrH_2 試薬の X 線回折結果を図 2.5.4-4 に示す。検出された回折ピークはいずれも ZrH_2 と同定された。 ZrH_2 試薬の SEM 像を図 2.5.4-5 に示す。数 $\mu m\sim 100\mu m$ 程度の粉末であった。レーザ回折法を用いて粒度分布を測定した結果を図 2.5.4-6 に示す。粉末の粒径は約 $3\sim 120\mu m$ の範囲にあり、 $30\mu m$ 前後の粒子が多かった。これらの結果から求めた粉末の平均粒径を表 2.5.4-1 に示す。体積平均径は約 $28.5\mu m$ であった。また、BET 法による比表面積測定結果も表 2.5.4-1 に示したが、比表面積は $0.45m^2/g$ となった。

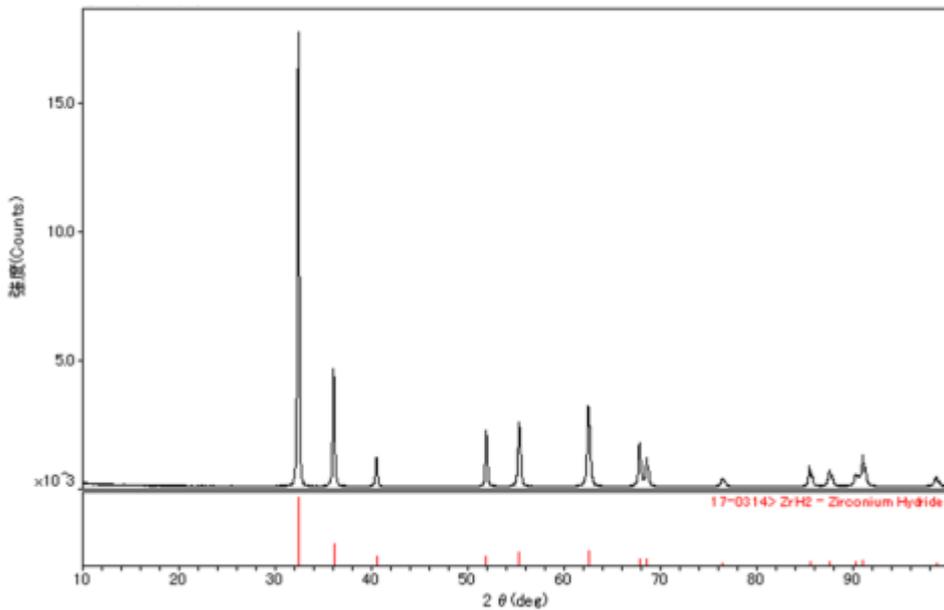


図 2.5.4-4 ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の X 線回折結果

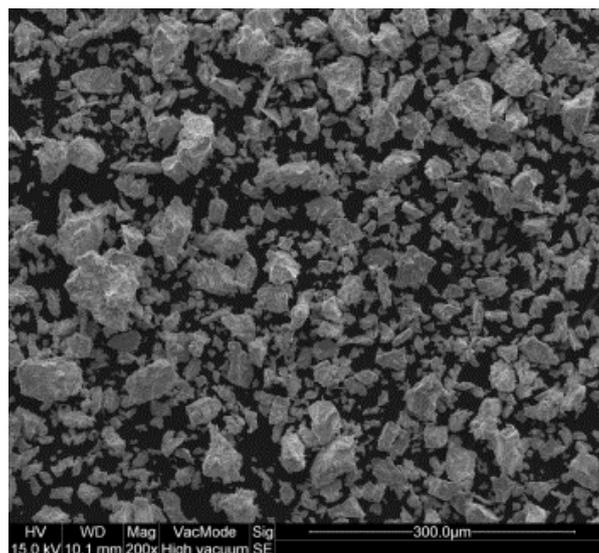


図 2.5.4-5 ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の SEM 像

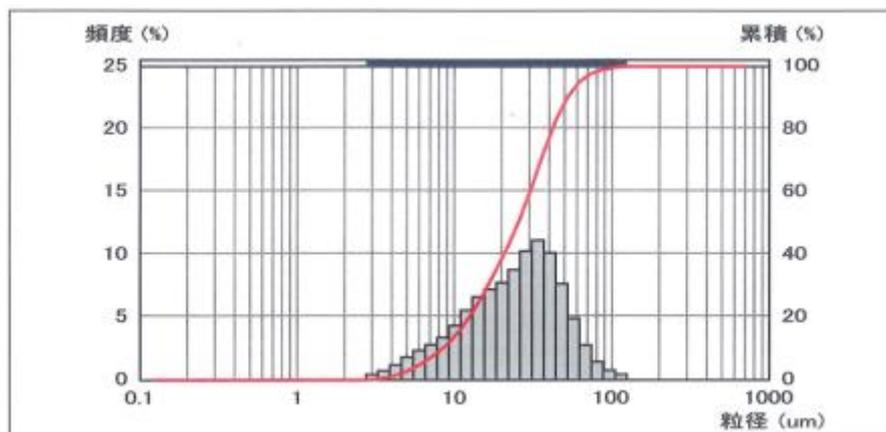


図 2.5.4-6 ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の粒度分布

表 2.5.4-1 ジルコニウム ZrH_2 の粒度分布および比表面積測定結果

試料	粒度分布 (レーザ回折法)				比表面積 (BET 法) (m^2/g)
	体積平均径 (μm)	10%粒径 (μm)	50%粒径 (μm)	90%粒径 (μm)	
ZrH_2 粉末	28.5	8.4	25.4	52.0	0.45

(3) 腐食試験

平成 26 年度、ジルコニウムの受入材と水素化材バルク材 2 水準を試料とし、窒素ガス雰囲気中で封じたガラスアンプル内で純水中に試料を浸漬し、このガラスアンプルを $160^\circ C$ の一定温度で保持することにより、浸漬試験を実施した[15]。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。また、比較試験として ZrH_2 試薬 (粉末状) についても上記 $160^\circ C$ で試験を行うとともに、既往文献とのデータの比較を行うため $50^\circ C$ でも浸漬試験を行った。

平成 27 年度は、 ZrH_2 が粉末試料であるため、静置状態では反応速度が遅くなる可能性があり、溶液を攪拌した状態での腐食速度を取得し、静置状態との結果と比較を行うこととした。

1) 試験条件

腐食試験方法はガス蓄積型試験とし、水素化物安定性評価の試験条件は表 2.5.4-2 の通りとした。平成 26 年度使用した δ - ZrH_x 試料片は H/Zr 比が約 1.7 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。ジルコニウム金属についても同様の形状とした。ここで、比較試験の ZrH_2 は粉末状であるが、平成 26 年度は試験中にかくはんを実施しなかったが、本年度は揺動により溶液をかくはんして行った。平成 27 年度開始したかくはん (揺動) 条件での ZrH_2 のは表 2.5.4-3 の通りである。

表 2.5.4-2 ジルコニウム水素化物腐食試験条件

項目	条件	比較試験条件
試験溶液	純水（イオン交換水）	純水（イオン交換水）
試験材	Zr 金属 水素化材：H/Zr≒1.7 (1×3×20mm×4本)	ZrH ₂ （試薬粉末）（0.5g）*
n 数	2	2
pH	7～8	7～8
試験温度	160℃	50℃*（160℃）
腐食期間	3ヶ月、6ヶ月	3ヶ月、6ヶ月
雰囲気	ガラスアンプル内、窒素雰囲気	ガラスアンプル内、窒素雰囲気
溶液の攪拌	静置	静置、揺動*

*平成 27 年度は ZrH₂ について、50℃、揺動条件について試験を実施する。

表 2.5.4-3 攪拌条件での ZrH₂ の安定性評価試験条件

No.	供試材	試験溶液	溶液 pH	試験温度 /℃	雰囲気	期間 (ヶ月)	n 数	水素分析	備考
e-9	ZrH ₂	純水 (揺動)	—	50	N ₂	3	n2	○	H27 年度分析
e-10	ZrH ₂	純水 (揺動)	—	50	N ₂	6	n2	○	H28 年度分析



図 2.5.4-7 ジルコニウム水素化物の浸漬試験状況

2) 測定項目

測定項目は表 2.5.4-4 の通りとした。

表 2.5.4-4 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。

3) 評価項目

評価項目は以下の通りとした。

- ・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を確認する。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。

(2) 結果

1) 放出水素ガス量

ジルコニウム水素化物およびジルコニウムの放出水素ガス量を表 2.5.4-5 に示す。水素ガス放出率を図 2.5.4-8 に示し、放出水素ガス等価腐食速度を図 2.5.4-9 に示す。なお、等価腐食速度の算出については、以下の反応を仮定して算出した。

- ・ジルコニウム金属 : $Zr+2H_2O \rightarrow ZrO_2+2H_2 \uparrow$
- ・ジルコニウム水素化物 : $ZrH_2+2H_2O \rightarrow ZrO_2+3H_2 \uparrow$

160°Cにおける $ZrH_{1.7}$ の水素放出率は、ジルコニウムに比べ 1 桁程度大きい。静置条件の ZrH_2 の水素放出率は 160°C、50°Cともにジルコニウムと同程度であった。揺動条件の ZrH_2 の水素放出率は、静置条件と同程度であった。

表 2.5.4-5 ジルコニウム水素化物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	溶液	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 / $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$	放出水素 ガス等価 腐食速度 / $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$	等価 腐食量 / μm
e-1-1	Zr	純水	—	160	3	45	9.9E-3	5.6E-3	2.0E-2	4.9E-3
e-1-2					52	1.2E-2	6.5E-3	2.3E-2	5.7E-3	
e-2-1	Zr	純水	—	160	6	69	1.5E-2	4.3E-3	1.5E-2	7.5E-3
e-2-2					82	1.8E-2	5.1E-3	1.8E-2	9.0E-3	
e-3-1	ZrH _{1.7}	純水	—	160	3	1428	3.1E-1	1.8E-1	4.2E-1	1.6E-1
e-3-2					1926	4.2E-1	2.4E-1	5.7E-1	2.1E-1	
e-4-1	ZrH _{1.7}	純水	—	160	6	1972	4.3E-1	1.2E-1	2.9E-1	2.1E-1
e-4-2					2281	5.0E-1	1.4E-1	3.4E-1	2.5E-1	
e-5-1	ZrH ₂	純水	—	160	3	29700	6.5E+0	1.1E-2	2.5E-2	9.2E-3
e-5-2					31400	6.9E+0	1.1E-2	2.7E-2	9.7E-3	
e-6-1	ZrH ₂	純水	—	160	6	40100	8.8E+0	7.1E-3	1.7E-2	1.2E-2
e-6-2					41500	9.1E+0	7.3E-3	1.8E-2	1.3E-2	
e-7-1	ZrH ₂	純水	—	50	3	1210	2.7E-1	4.3E-4	1.0E-3	3.8E-4
e-7-2					1220	2.7E-1	4.3E-4	1.0E-3	3.8E-4	
e-8-1	ZrH ₂	純水	—	50	6	1500	3.3E-1	2.7E-4	6.4E-4	4.6E-4
e-8-2					1520	3.4E-1	2.7E-4	6.4E-4	4.7E-4	
e-9-1	ZrH ₂	純水 (揺動)	—	50	3	1230	2.7E-1	4.3E-4	1.0E-3	3.8E-4
e-9-2					1330	2.9E-1	4.7E-4	1.1E-3	4.1E-4	

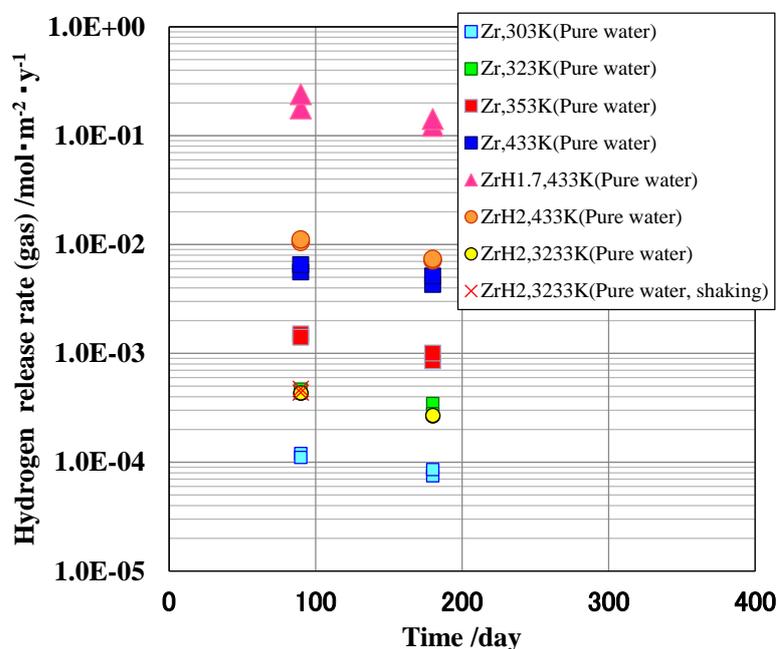


図 2.5.4-8 ジルコニウム水素化物の水素ガス放出率

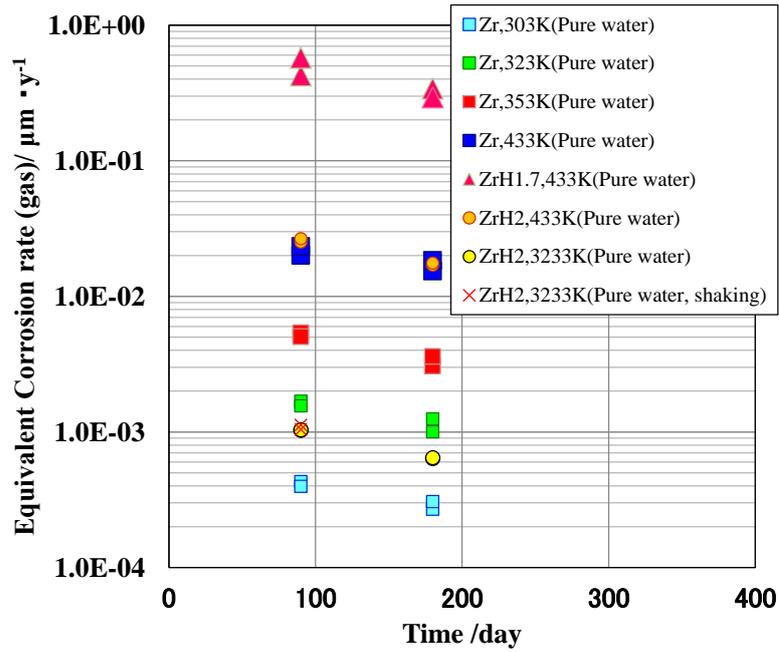


図 2.5.4-9 ジルコニウム水素化物の放出水素ガス等価腐食速度

2) 腐食速度

ジルコニウム水素化物およびジルコニウムの等価腐食速度を図 2.5.4-10 に示す。ジルコニウムは放出水素量に水素吸収量を加えて等価腐食速度を求めた。ZrH_{1.7} ではジルコニウムと同程度の等価腐食速度であるが、静置条件の ZrH₂ では約 1 桁小さい。揺動条件の ZrH₂ の腐食速度は静置条件と静置条件と同程度であった。

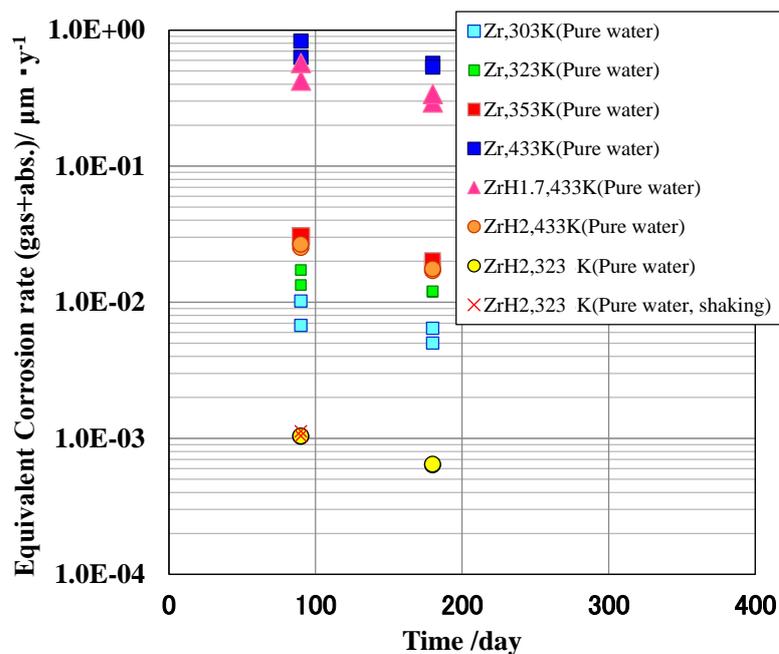


図 2.5.4-10 ジルコニウム水素化物およびジルコニウムの等価腐食速度

(3) 考察

ジルコニウム水素化物のうち、被覆管内で生成する δ -ZrH_x (ZrH_{1.7}) について、純水のガス蓄積試験によって放出水素量を評価したところ、ZrH₂ のほうが 1 桁程度小さかった。その原因として、ZrH₂ 試薬が粉末であるため、溶液との実効接触面積が小さいことに求めて、ZrH₂ 試薬粉末について揺動条件での浸漬試験を実施した。

しかしながら、揺動の有無による放出水素量の差異は認められず、揺動はデータのばらつきを抑制しただけであった。材料自体が放出する水素量に影響を与えている可能性が考えられた。

今後、ジルカロイ材の評価と同じように、XRD や TEM-EDX といった皮膜分析を腐食試験後の水素化材に実施し、放出水素量の差異を明らかにしていく。

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[24]が、処分環境や地質環境中での化学形態や収着挙動を含め、その C-14 の浸出・移行挙動について評価するための、長期浸漬データ、C-14 形態の化学種データ、腐食速度との相関データなどの知見は必ずしも十分ではない。

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[25]。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た。ハル・エンドピースから放出される C-14 は金属の腐食とともに放出されると仮定され、腐食速度を $2 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$ （浸出率として約 $1 \times 10^{-4} \text{y}^{-1}$ ）として安全評価が実施されたが、根拠となるデータの浸漬期間は 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。このことから、より現実的な安全評価を実施するため、長期的な C-14 浸出データや C-14 浸出メカニズムに関する知見の取得・蓄積が望まれてきた[24]。

本検討では平成17年度から、体系的なデータ取得および照射材の腐食挙動とC-14浸出機構の関係性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。長期の浸出試験の予察試験として位置付けた液交換試験では、液相の入れ替えによってC-14浸出を促進することにより、短期的なC-14浸出挙動を把握し、長期浸漬試験の条件を策定することと、C-14浸出メカニズムに関する知見を得ることを目的として平成17年度より実施された[26]。また、より現実に近い条件により、C-14の放出の初期の立ち上がりと短・中期的なC-14浸出挙動を確認することを目的として、平成19年度より試料が液相から露出しない逐次サンプリング試験を開始した[9]。さらに、長期的な浸出データ取得を目的とした最長10年程度の長期浸漬試験についても着手し[9]、C-14浸出メカニズムの確証データとして用いることとした。長期浸漬試験のうち平成22年度に浸漬を開始したSTEP III燃料照射済み被覆管試料および平成19年度に浸漬を開始したSTEP I燃料照射済み被覆管試料の一部試料の分析を行い、放射化金属からの核種浸出挙動に関する知見を蓄積した[12]～[14]。未照射ジルカロイで実施している腐食速度との比較では、未照射データと同等かそれ以下の浸出割合を示していることがわかった。これらの蓄積されたデータを基に超長期にわたるC-14放出挙動の推測が試みられている[27]。

一方で C-14 の微視的な移行挙動を推測する場合、その他の核種・元素の移行挙動との比較が重要となる。これまでの試験においても放射化金属から浸出したγ線放出核種や放射化金属に含まれる主要元素・添加元素の放出データを取得してきたが、長期浸漬試験で取得できるこれらデータ点数は限定的である。平成 27 年度は比較的浸漬期間の長いデータの更なる蓄積を図るため、

平成 19 年度に着手した逐次サンプリング試験溶液を対象とし、 γ 線放出核種および非放射性元素の浸出データを取得した。

2.6.2 照射済み被覆管を用いた浸出試験方法

(1) 試料

表 2.6.2-1にSTEP IおよびSTEP III照射済み被覆管を用いた浸漬試料の一覧を示す。表中試料IDは集合体の型式と被覆管の配置位置を示している。平成27年度は平成19年度から開始（2008年3月浸漬開始）したSTEP I燃料被覆管母材試料（表中試料番号13、14）およびSTEP I燃料被覆管外面酸化膜付き母材試料（表中試料番号17、18）の4試料を分析対象とした（浸漬期間各7.5年）。

表 2.6.2-1 照射済み被覆管を用いた浸漬試料の一覧

試料番号	浸漬試料情報		試料状態	浸漬試験条件							試料の状態 (2015年4月時点)				
	燃料タイプと 試験方法	試料ID		研磨状況				浸漬開始日	試料重量 /g	浸漬液量 /cm ³		浸漬液			
				内面		外面									
			#150	#800	#150	#800									
1	STEP I パッチ試験	F3GT3-C7-469	母材	○	○	○	○	2008.3.6	7.2057	20	NaOH	未開封			
2				○	○	○	○		7.6496	20	NaOH	未開封			
3				F3GT3-C7-474	○	○	○	○	2008.3.7	7.7074	20	NaOH	未開封		
4					○	○	○	○		7.7466	20	NaOH	5.5年で全量回収。(再浸漬状態で保管)		
5		F3GT3-G8-496	母材	○	○	○	○	2008.3.10	7.6255	20	NaOH	未開封			
6				○	○	○	○		7.6752	20	NaOH	未開封			
7				F3GT3-H7-481	外面酸化膜 付き	○	○		×	×	2008.3.11	4.0309	20	NaOH	6.5年で全量回収。(再浸漬状態で保管)
8						○	○		×	×		4.0403	20	NaOH	未開封
9		F3GT3-H7-486	外面酸化膜 付き	○	○	×	×	2008.3.12	4.0627	20	NaOH	未開封			
10				○	○	×	×		4.0915	20	NaOH	未開封			
11				○	○	×	×		3.9598	20	NaOH	未開封			
12				○	○	×	×		3.9557	20	NaOH	未開封			
13	STEP I 逐次サンプリ ング試験	F3GT3-G8-496	母材	○	○	○	○	2008.3.11	7.789	20	NaOH	6, 9, 12, 20ヵ月で逐次サンプリング (再浸漬状態で保管)			
14				○	○	○	○		7.7257	20	NaOH				
15				○	○	○	○		7.7527	20	NaOH				
16		F3GT3-G8-499	外面酸化膜 付き	○	○	×	×	2008.3.12	4.1117	20	NaOH	6, 9, 12, 20ヵ月でサンプリング、 30ヵ月で全量回収。(再浸漬状態で保管)			
17				○	○	×	×		4.0968	20	NaOH				
18				○	○	×	×		3.9662	20	NaOH				
19	STEP III パッチ試験	2F1Z3-E2	母材	○	○	○	○	2010.12.22	5.8763	20	NaOH	6ヵ月で全量回収。(再浸漬状態で保管)			
20				○	○	○	○		5.806	20	NaOH	9ヵ月で全量回収。(再浸漬状態で保管)			
21				○	○	○	○		5.8415	20	NaOH	12ヵ月で全量回収。(再浸漬状態で保管)			
22				○	○	○	○		5.7924	20	NaOH	24ヵ月で全量回収。(再浸漬状態で保管)			
23				○	○	○	○		5.8457	20	NaOH	36ヵ月で全量回収。(再浸漬状態で保管)			
24				○	○	○	○		5.8289	20	NaOH	未開封			

(2) 分析方法

1) 試験および分析手順の概要

図 2.6.2-1 に逐次サンプリング試験および分析手順の概要を示す。本試験では、浸漬サンプルの浸漬液の一部を分析試料として採取し、 γ 線核種および非放射性元素の測定を実施した。浸漬試料はサンプリングした液量と等量の pH を 12.5 に調整した NaOH 水溶液を再投入して密封、浸漬を継続した。

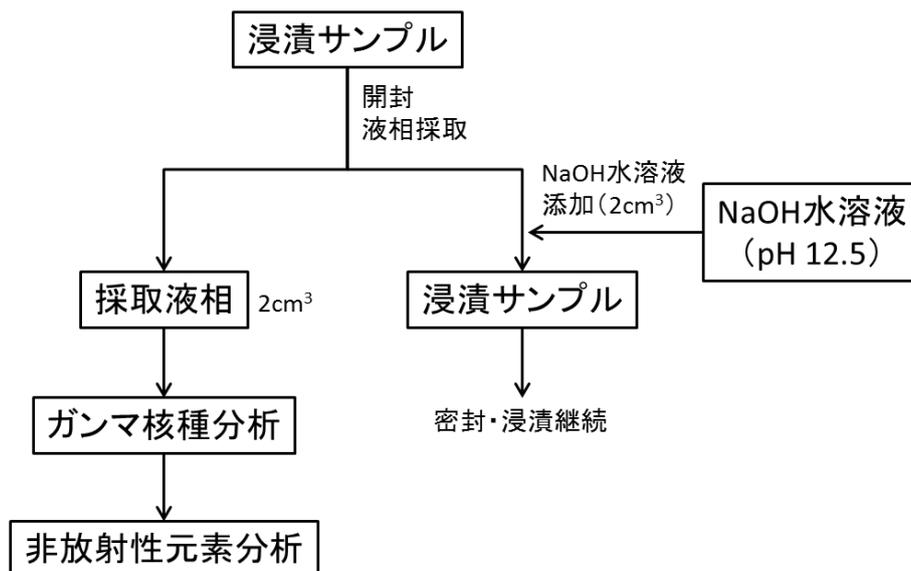


図 2.6.2-1 逐次サンプリング試験の概要

2) 液相回収方法

浸漬試料はステンレス容器から取出し、浸漬液中の析出物有無を確認した。STEPI 照射済み被覆管母材試料および STEPI 照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料の外観を図 2.6.2-2、図 2.6.2-3 にそれぞれ示す。目視確認の結果、すべての試料に析出物が確認されたため、試料瓶ごとに超音波洗浄機にて外部から短時間の攪拌を行い、析出物の分散を確認した。超音波分散後の試料外観を図 2.6.2-4 に示す。最終的な攪拌時間は 20～40 秒であった。

析出物を分散させた浸漬試料は不活性ガスパーズした簡易グローブボックス内に設置した。簡易グローブボックス内にはあらかじめ pH を 12.5 に調整した NaOH 水溶液も入れておいた。浸漬試料を開封し、マイクロピペットを用いて浸漬液をよく攪拌した後、浸漬液 2 cm³ を採取した。浸漬試料に NaOH 水溶液 2 cm³ を投入し、容器を密封して浸漬を継続した。採取した浸漬液 (2 cm³) は密閉容器内で分析まで保管した。



図 2.6.2-2 STEPI 照射済み被覆管母材試料の外観

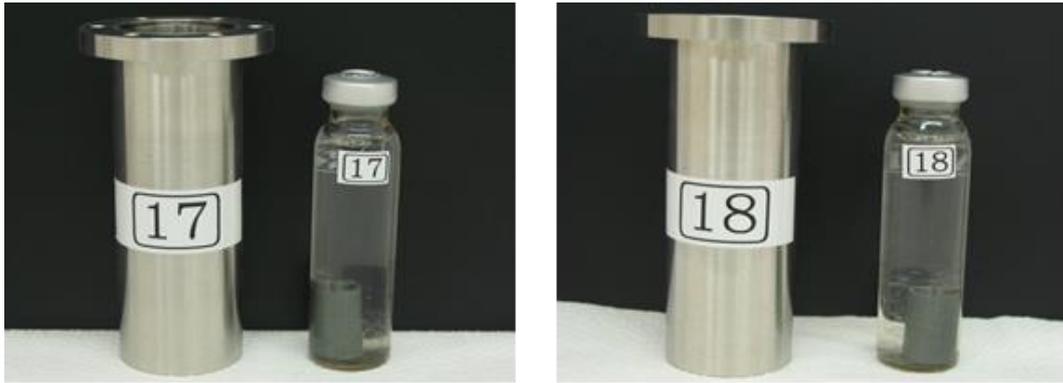


図 2.6.2-3 STEPI 照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料の外観



図 2.6.2-4 超音波による析出物溶解・分散後の浸漬試料外観

3) 液相の分析方法

(1) γ 線放出核種の分析方法

Ge 半導体検出器（CANBERRA 社製、GC3519S-7500RDC/S、DSA1000 デジタルスペクトルアナライザー）で定量測定するため、回収した浸漬液（2 cm³）を 10 cm³ にメスアップした。メスアップ時には希硝酸を用いた。Ge 半導体検出器での測定時間は、有意な計数率が取得できるよう、10 万秒とした。計測された核種量および初期インベントリ量から各核種の浸出率を算出した。

(2) 非放射性元素の分析方法

γ 線放出核種分析を終えた液相試料を誘導結合プラズマ質量分析装置（以降 ICP-MS : Agilent Technologies 社製、Agilent 7700x）を用いて非放射性元素濃度の分析を行った。対象元素は被覆管材料（ジルカロイ-2）の主成分である Zr、添加元素である Sn、Cr、Ni、Fe とした。対象元素の標準溶液を適宜希釈し、検量線用の標準溶液を作製、ICP-MS で検量線を取得した。ジルカロイ-2 合金組成と非放射性元素浸出量から各元素の浸出率を算出した。

2.6.3 結果と考察

(1) 液相中の γ 線放出核種濃度および非放射性元素濃度の測定結果

逐次サンプリング試験の浸漬液の γ 線スペクトルを図 2.6.3-1～図 2.6.3-4に、液相中 γ 線放出核種濃度の測定結果を表 2.6.3-1に、液相中非放射性元素濃度の測定結果表 2.6.3-2にそれぞれ示す。なお、 γ 線放出核種濃度は2015年8月1日時点の数値を示した。

γ 線放出核種のうち、母材試料のSb-125濃度は検出下限値以下となった。これはSb-125濃度に比べ、Cs-137、Co-60の濃度が高かったため、Cs-137、Co-60のコンプトン散乱影響によりSb-125の検出下限値が押し上げられたためと考えられた。

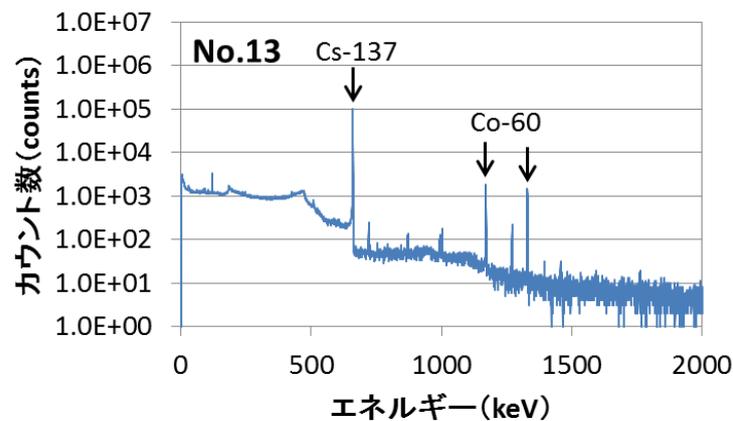


図 2.6.3-1 逐次サンプリング液相の γ 線スペクトル（母材試料 No.13）

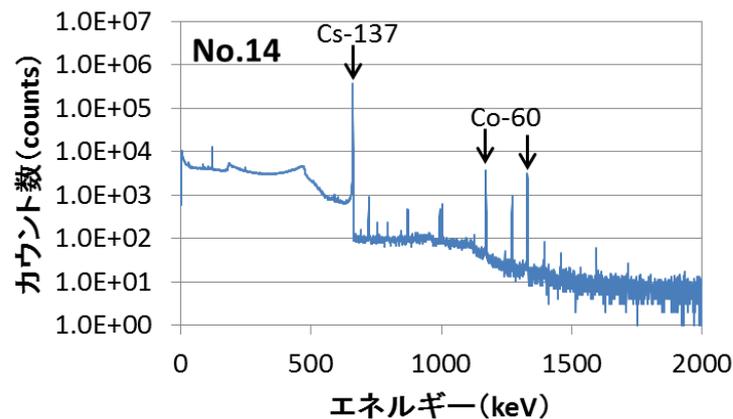


図 2.6.3-2 逐次サンプリング液相の γ 線スペクトル（母材試料 No.14）

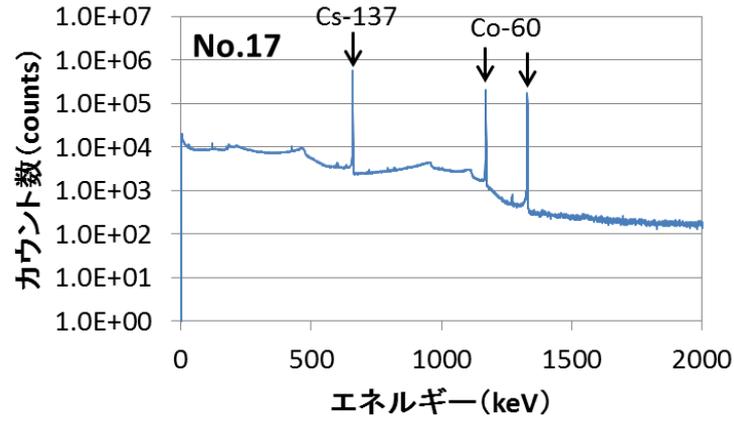


図 2.6.3-3 逐次サンプリング液相の γ 線スペクトル (外面酸化膜付き母材試料 No.17)

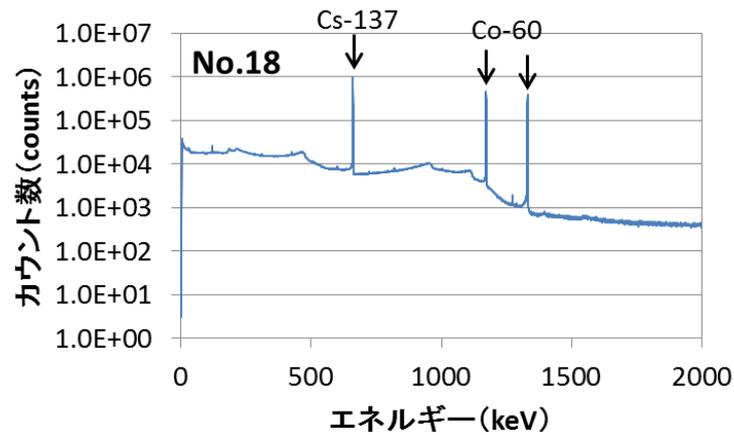


図 2.6.3-4 逐次サンプリング液相の γ 線スペクトル (外面酸化膜付き母材試料 No.18)

表 2.6.3-1 液相中 γ 線放出核種濃度の測定結果

試料 No	試料名	浸漬液中 ガンマ線放出核種濃度*/Bq cm ⁻³		
		Sb-125**	Cs-137**	Co-60**
13	照射済み被覆管 母材試料	< 2.14E-01	7.18E+01 ± 1.26E-01	2.13E+00 ± 2.77E-02
14		< 3.61E-01	2.66E+02 ± 2.44E-01	4.47E+00 ± 4.01E-02
17	照射済み被覆管 外面酸化膜付き 母材試料	3.06E+00 ± 9.47E-02	3.96E+02 ± 3.04E-01	2.45E+02 ± 2.94E-01
18		3.47E+00 ± 1.77E-01	7.57E+02 ± 4.23E-01	5.82E+02 ± 4.55E-01

* 2015年8月1日時点

** 半減期 Sb-125:2.758年、Cs-137:30.04年、Co-60:5.271年

表 2.6.3-2 液相中非放射性元素濃度の測定結果

試料 No	試料名	浸漬液中 非放射性元素濃度/mol dm ⁻³				
		Zr	Sn	Cr	Ni	Fe
13	照射済み被覆管 母材試料	2.05E-06	1.32E-08	2.13E-07	3.24E-07	1.96E-06
14		1.32E-06	1.29E-08	2.63E-08	1.94E-08	5.70E-07
17	照射済み被覆管 外面酸化膜付き 母材試料	1.13E-06	1.52E-08	5.30E-08	2.40E-08	9.85E-07
18		1.28E-06	1.58E-08	5.72E-08	3.77E-08	1.07E-06

(2) γ 線放出核種の放出挙動

1) γ 線放出核種の浸出割合の算定

逐次サンプリング試験では、1回のサンプリングで液量20 cm³のうち2 cm³を採取するため、再浸漬時には浸漬液に浸出した γ 線放出核種の一部が試験系から取り除かれる。一方で浸漬液量20 cm³のうち18 cm³分の γ 線放出核種は系内に留まるため、次回サンプリング時の核種浸出量の算定時には、前回サンプリング時に系内に留まった核種量を減算する必要がある。n回目のサンプリング時に浸出した核種量をA_n(Bq)とすると、n回までサンプリングした際の積算核種浸出量A_{Total-n}(Bq)は以下の式2.3.2-1で示される。

$$A_{Total-n} = A_1 + (A_2 - A_1 \times \frac{18}{20}) + (A_3 - A_2 \times \frac{18}{20}) + \dots$$

$$A_{Total-n} = A_1 + \sum_{n=2}^n (A_n - A_{n-1} \times \frac{18}{20}) \quad (\text{式 2.3.2-1})$$

A_{Total-n} : n回サンプリング時の積算 γ 線放出核種浸出量 (Bq)

A_n : n回目サンプリング時の浸漬液中 γ 線放出核種量 (Bq)

γ 線放出核種の放出挙動評価として、浸出割合を以下の(式2.3.2-2)で算定した。

$$R_H = \frac{A_{Total-n}}{I \times m} \quad (\text{式 2.3.2-2})$$

R_H : γ 線放出核種の浸出割合 (Bq / Bq)

I : 照射済み被覆管の γ 線放出核種濃度 (Bq / g)

m : 照射済み被覆管試料の浸漬重量 (g)

算定に使用した逐次サンプリング試験に使用した照射済み被覆管試料インベントリおよび算定された γ 線放出核種の積算放出割合を表 2.6.3-3にまとめて示す。なお、 γ 線放出核種インベントリ、浸漬液中 γ 線放出核種量は2015年8月1日時点の値を記載した。

表 2.6.3-3 ガンマ線放出核種に関する逐次サンプリング試験結果の一覧

試料番号	浸漬試料重量(m)/g	浸漬試料インベントリ(D) /Bq g ⁻¹			浸漬期間 /年	浸漬液中ガンマ線放出核種量(A _n) /Bq			ガンマ線放出核種 種算浸出割合(R _n)		
		Sb-125	Cs-137	Co-60		Sb-125	Cs-137	Co-60	Sb-125	Cs-137	Co-60
13	7.7890	1.93E+05 ±1.1E+03	1.38E+06 ±5.9E+03	7.80E+04 ±8.0E+02	0.50	2.44E+00 ±1.6E-01	3.22E+02 ±1.6E+00	1.90E+00 ±1.1E-01	1.63E-06 ±1.0E-07	3.00E-05 ±2.0E-07	3.13E-06 ±1.8E-07
					0.75	2.02E+00 ±2.2E-01	4.80E+02 ±2.0E+00	1.90E+00 ±1.2E-01	1.51E-06 ±1.5E-07	4.79E-05 ±2.8E-07	3.43E-06 ±2.0E-07
					1.00	2.15E+00 ±2.2E-01	4.95E+02 ±2.0E+00	2.59E+00 ±1.4E-01	1.73E-06 ±1.5E-07	5.37E-05 ±3.0E-07	4.88E-06 ±2.3E-07
					1.67	2.08E+00 ±2.1E-01	4.49E+02 ±2.0E+00	2.88E+00 ±1.5E-01	1.83E-06 ±1.4E-07	5.40E-05 ±3.0E-07	5.79E-06 ±2.5E-07
					7.50	< 4.28E+00	1.44E+03 ±2.5E+00	4.25E+01 ±5.5E-01	< 3.43E-06	1.50E-04 ±2.4E-07	7.15E-05 ±9.1E-07
14	7.7257	1.93E+05 ±1.1E+03	1.38E+06 ±5.9E+03	7.80E+04 ±8.0E+02	0.50	2.41E+00 ±1.5E-01	3.54E+02 ±1.6E+00	2.29E+00 ±1.2E-01	1.62E-06 ±1.0E-07	3.34E-05 ±2.1E-07	3.79E-06 ±2.0E-07
					0.75	2.70E+00 ±2.3E-01	4.13E+02 ±1.9E+00	2.79E+00 ±1.5E-01	1.97E-06 ±1.5E-07	4.23E-05 ±2.6E-07	5.00E-06 ±2.5E-07
					1.00	2.28E+00 ±2.1E-01	4.83E+02 ±2.1E+00	3.54E+00 ±1.6E-01	1.87E-06 ±1.4E-07	5.27E-05 ±3.0E-07	6.72E-06 ±2.8E-07
					1.67	2.79E+00 ±2.7E-01	4.93E+02 ±2.1E+00	4.00E+00 ±1.7E-01	2.37E-06 ±1.8E-07	5.82E-05 ±3.2E-07	8.06E-06 ±3.0E-07
					7.50	< 7.23E+00	5.32E+03 ±4.9E+00	8.94E+01 ±8.0E-01	< 5.53E-06	5.17E-04 ±4.6E-07	1.50E-04 ±1.3E-06
15	7.7527	1.93E+05 ±1.1E+03	1.38E+06 ±5.9E+03	7.80E+04 ±8.0E+02	0.50	3.84E+00 ±3.4E-01	1.14E+03 ±4.1E+00	1.66E+01 ±4.2E-01	2.57E-06 ±2.3E-07	1.07E-04 ±6.0E-07	2.75E-05 ±7.5E-07
					0.75	2.77E+00 ±2.6E-01	1.10E+03 ±2.7E+00	2.21E+01 ±3.3E-01	2.11E-06 ±1.8E-07	1.14E-04 ±5.5E-07	3.93E-05 ±6.9E-07
					1.00	3.36E+00 ±3.1E-01	8.80E+02 ±2.8E+00	3.15E+01 ±4.6E-01	2.69E-06 ±2.1E-07	1.04E-04 ±5.2E-07	5.84E-05 ±9.7E-07
					1.67	2.53E+00 ±3.4E-01	1.08E+03 ±3.1E+00	4.35E+01 ±5.4E-01	2.36E-06 ±2.3E-07	1.30E-04 ±6.3E-07	8.34E-05 ±1.2E-06
					2.50	3.69E+00 ±4.0E-01	1.20E+03 ±3.3E+00	4.75E+01 ±6.0E-01	3.30E-06 ±2.7E-07	1.52E-04 ±3.1E-07	9.73E-05 ±1.0E-06
16	4.1117	2.16E+05 ±1.2E+03	1.20E+06 ±5.7E+03	4.15E+05 ±1.9E+03	0.50	9.76E+00 ±1.2E+00	8.38E+03 ±1.7E+01	3.80E+01 ±9.7E-01	1.10E-05 ±1.4E-06	1.70E-03 ±8.9E-06	2.23E-05 ±5.8E-07
					0.75	1.09E+01 ±1.8E+00	7.74E+03 ±1.7E+01	4.91E+01 ±1.2E+00	1.33E-05 ±2.0E-06	1.75E-03 ±9.0E-06	3.10E-05 ±7.1E-07
					1.00	1.08E+01 ±1.5E+00	6.94E+03 ±1.6E+01	6.37E+01 ±1.3E+00	1.45E-05 ±1.7E-06	1.74E-03 ±8.9E-06	4.24E-05 ±8.1E-07
					1.67	1.09E+01 ±1.6E+00	6.93E+03 ±1.6E+01	6.25E+01 ±1.3E+00	1.58E-05 ±1.8E-06	1.88E-03 ±9.5E-06	4.54E-05 ±8.2E-07
					2.50	1.28E+01 ±2.0E+00	6.78E+03 ±1.6E+01	8.32E+01 ±1.6E+00	1.91E-05 ±2.2E-06	1.99E-03 ±3.3E-06	6.12E-05 ±9.7E-07
17	4.0968	2.16E+05 ±1.2E+03	1.20E+06 ±5.7E+03	4.15E+05 ±1.9E+03	0.50	1.12E+02 ±2.0E+00	1.11E+04 ±2.0E+01	6.52E+01 ±1.3E+00	1.27E-04 ±2.4E-06	2.27E-03 ±1.2E-05	3.83E-05 ±7.7E-07
					0.75	9.67E+01 ±2.5E+00	1.23E+04 ±2.1E+01	1.02E+02 ±1.7E+00	1.22E-04 ±2.9E-06	2.75E-03 ±1.4E-05	6.37E-05 ±1.0E-06
					1.00	8.71E+01 ±2.3E+00	9.80E+03 ±1.9E+01	1.12E+02 ±1.8E+00	1.22E-04 ±2.7E-06	2.48E-03 ±1.2E-05	7.55E-05 ±1.1E-06
					1.67	7.94E+01 ±2.3E+00	9.60E+03 ±1.9E+01	1.58E+02 ±2.1E+00	1.23E-04 ±2.7E-06	2.64E-03 ±1.3E-05	1.09E-04 ±1.3E-06
					7.50	6.12E+01 ±1.9E+00	7.92E+03 ±6.1E+00	4.90E+03 ±5.9E+00	1.12E-04 ±2.2E-06	2.49E-03 ±1.5E-06	2.91E-03 ±3.5E-06
18	3.9662	2.16E+05 ±1.2E+03	1.20E+06 ±5.7E+03	4.15E+05 ±1.9E+03	0.50	1.09E+02 ±2.7E+00	1.47E+04 ±1.0E+01	2.51E+01 ±3.6E-01	1.27E-04 ±3.3E-06	3.10E-03 ±1.5E-05	1.52E-05 ±2.3E-07
					0.75	9.35E+01 ±2.6E+00	1.41E+04 ±2.3E+01	5.68E+01 ±1.3E+00	1.22E-04 ±3.2E-06	3.29E-03 ±1.6E-05	3.60E-05 ±7.9E-07
					1.00	8.86E+01 ±2.5E+00	1.26E+04 ±2.1E+01	5.60E+01 ±1.3E+00	1.27E-04 ±3.0E-06	3.26E-03 ±1.6E-05	3.90E-05 ±7.9E-07
					1.67	7.71E+01 ±2.4E+00	1.31E+04 ±2.2E+01	1.02E+02 ±1.7E+00	1.24E-04 ±3.0E-06	3.64E-03 ±1.8E-05	7.03E-05 ±1.1E-06
					7.50	6.95E+01 ±3.5E+00	1.51E+04 ±8.5E+00	1.16E+04 ±9.1E+00	1.24E-04 ±4.2E-06	4.34E-03 ±2.0E-06	7.08E-03 ±5.5E-06

*2015年8月1日時点

*試料番号15の浸漬試料インベントリはF3GT3-G8-496の値で代用

2) γ 線放出核種の放出挙動

a. 照射済み被覆管母材試料

照射済み被覆管母材試料のSb-125、Cs-137、Co-60の積算浸出割合を図 2.6.3-5～図 2.6.3-7 にそれぞれ示す。

Sb-125は被覆管の添加元素であるSnの放射化で主に生成する核種であり、照射終了時点では被覆管金属マトリクス中にほぼ均一に存在していると考えられる。また、逐次サンプリング試験の液性 (pH12.5 NaOH) では、陰イオン形態で存在すると考えられ、カルボン酸形態のC-14に浸出挙動に近い可能性がある。母材試料7.5年データでは、Sb-125は検出下限値を用いた値をプロットしており、2.5年浸漬までのデータに比べ、やや高い値となっている。7.5年までのSb-125放出割合は 10^{-6} オーダーで推移しており、極端な放出量増加などは確認されなかった。

Cs-137は代表的な核分裂生成物である。本試験で用いた照射済み被覆管試料は試料調製時に内外面酸化膜を研磨除去されていることから、ここで検出されたCs-137は燃料要素の付着ではなく試料調製時に混入したものと想定される。したがって、その多くが被覆管試料表面に存在すると推測されるが、実際の存在状態は不明確である。浸出割合も 10^{-4} 程度とSb-125に比較するとやや高い傾向にある。浸漬7.5年データはそれまでの浸出割合に比べてやや高い値を示しており、超音波攪拌による影響で試料表層に存在したCsが脱離したことが示唆された。

Co-60は被覆管に含まれる不純物Coが起源と考えられる。照射前はCr、Niと同様にZr結晶粒界に析出していたことが予想される。Sb-125に比べて浸出割合は 10^{-5} ～ 10^{-4} とやや高く、粒界からの核種放出速度が結晶粒からの放出機構に比べて速い可能性も考えられる。浸漬7.5年では超音波攪拌の影響により放出量が増加した。

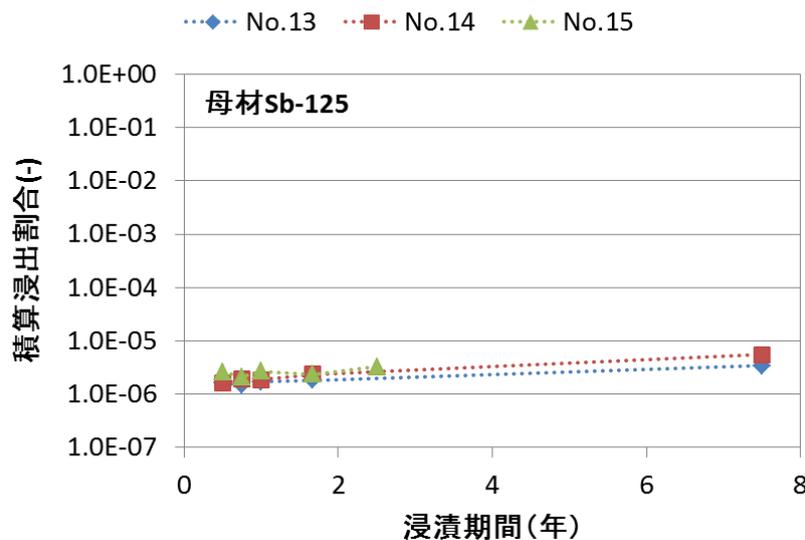


図 2.6.3-5 Sb-125 の浸出割合 (照射済み被覆管母材試料)

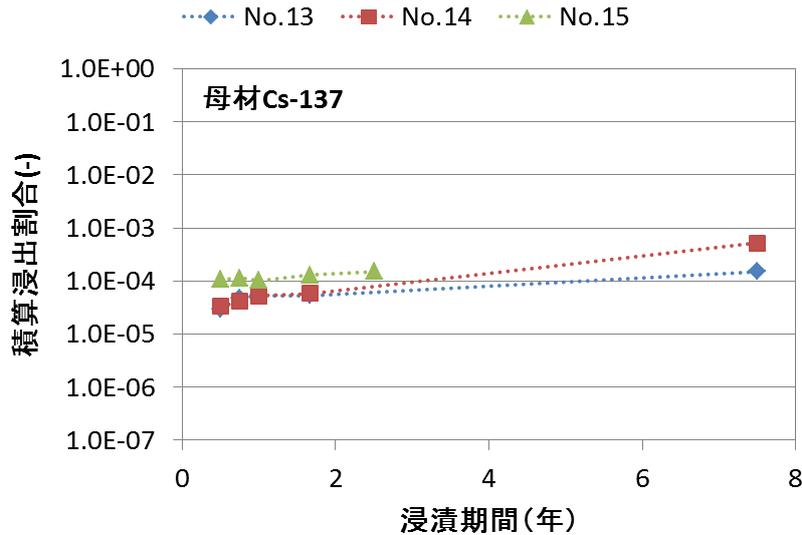


図 2.6.3-6 Cs-137 の浸出割合 (照射済み被覆管母材試料)

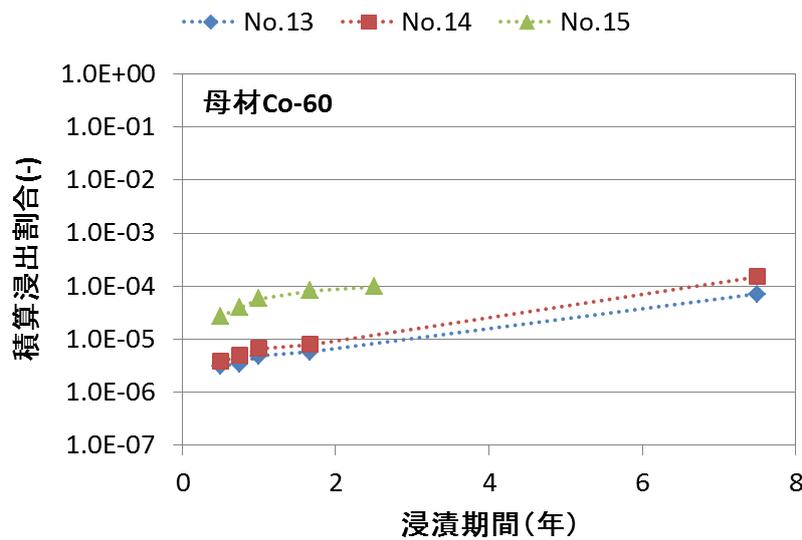


図 2.6.3-7 Co-60 の浸出割合 (照射済み被覆管母材試料)

b. 照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料

照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料のSb-125、Cs-137、Co-60の積算浸出割合を図2.6.3-8～図2.6.3-10にそれぞれ示す。母材試料と比較すると、すべての核種で放出割合が1～2桁程度高く、これらγ線放出核種の酸化膜からの放出が顕著であることを示している。

Sb-125は前述のように金属中では均一に存在すると考えられるが、被覆管酸化膜中での存在状態は明確ではない。7.5年までのデータでは、放出割合はほとんど変化していない。浸漬初期には酸化膜からSb-125が放出されるが、その後の酸化膜からの放出および金属腐食に伴う放出は浸漬初期の放出量に比較して小さく、積算浸出割合の変化として認められないと考えられる。浸漬7.5年で実施した超音波攪拌による影響もみられなかった。

Cs-137は試料調製時の混入核種と考えられる。しかし、積算浸出割合は浸漬期間に対して変

化がなく、超音波撹拌の影響も見られなかった。これらのことから、混入Csの存在状態は単純な付着とは考えにくい。試験体系や酸化膜有無、Cs浸出挙動などからCsの移行挙動を検討することが今後の課題と考えられる。

Co-60では積算浸出割合は母材試料と比べると一桁程度高く、これが酸化膜の寄与と考えられる。金属母材中では前述のようにCoは結晶粒界に存在していると予想されるが、酸化膜中での存在状態は不明確である。また、外面酸化膜が残留しているため炉水から酸化膜に付着したCo-60が混入している可能性もある。積算浸出割合は浸漬2.5年までは大きな変化はなく、浸漬初期とそれ以降の核種放出速度には大きな差があるといえる。浸漬7.5年で実施した超音波撹拌により放出量増加がみられたことから、酸化膜に付着したCo-60が脱離した可能性も考えられる。

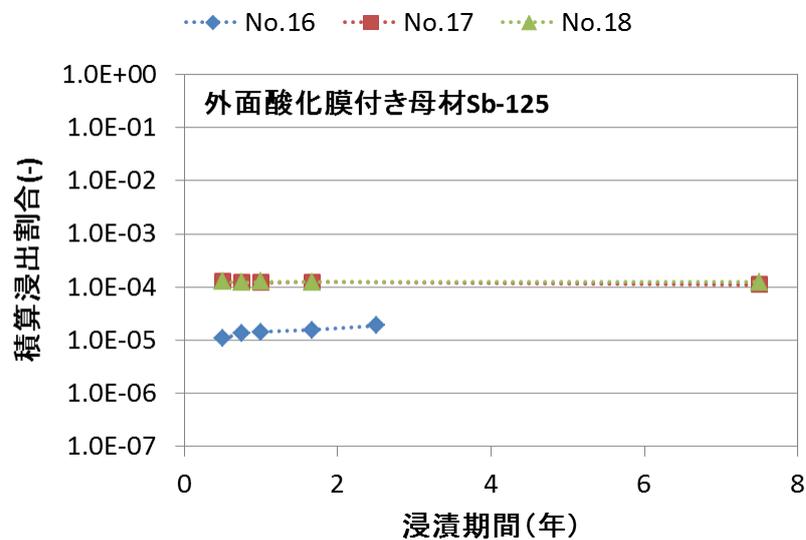


図 2.6.3-8 Sb-125 の浸出割合 (照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料)

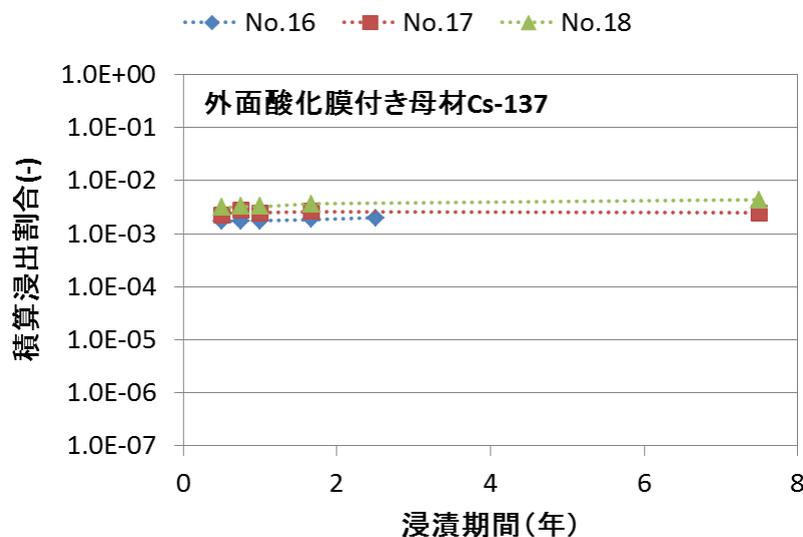


図 2.6.3-9 Cs-137 の浸出割合 (照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料)

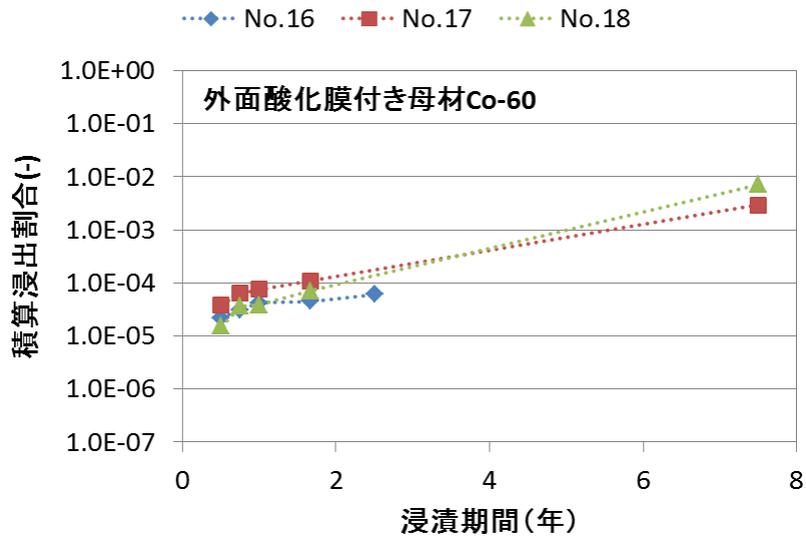


図 2.6.3-10 Co-60 の浸出割合（照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料）

(3) 非放射性元素の放出挙動

1) 非放射性元素の浸出割合の算定

非放射性元素の浸出割合の算定では、 γ 線放出核種の場合と同様にサンプリング毎の濃度変動を考慮する必要があるが、本逐次サンプリング試験では今回のサンプリング以前に4回のサンプリングが行われているが、非放射性元素濃度を測定した実績はなかった。そのため、これまでのサンプリング時の濃度変動を推測することは不可能である。ここでは、参考データとして、逐次サンプリング試験浸漬7.5年データとして、非放射性元素の浸出割合を算定することとした。

浸出割合は以下の（式2.3.3-1）で算定した。

$$R_c = \frac{C \times L}{I \times m} \quad (\text{式 2.3.3-1})$$

R_c : 非放射性元素の浸出割合 (mol / mol)

C : 浸漬液の非放射性元素濃度 (mol / L)

L : 浸漬液量 (L)

I : 被覆管の非放射性元素濃度 (mol / g)

m : 照射済み被覆管試料の浸漬重量 (g)

算定に使用したZry-2被覆管の化学組成の一例を表 2.6.3-4に、算定された非放射性元素の浸出割合を表 2.6.3-5にそれぞれ示す。

表 2.6.3-4 ジルカロイ-2 被覆管の化学組成の一例[28]

元素	被覆管化学組成 /wt%
Zr	98.212*
Sn	1.32
Fe	0.18
Cr	0.1
Ni	0.07
O	0.118

* 100%と他元素組成の差分で表示

表 2.6.3-5 非放射性元素の積算浸出割合

試料 No	試料名	非放射性元素浸出割合(-)				
		Zr	Sn	Cr	Ni	Fe
13	照射済み被覆管 母材試料 (F3GT3-G8-496)	4.89×10^{-7}	3.05×10^{-7}	2.84×10^{-5}	6.97×10^{-5}	1.56×10^{-4}
14	照射済み被覆管 母材試料 (F3GT3-G8-496)	3.17×10^{-7}	3.01×10^{-7}	3.54×10^{-6}	4.20×10^{-6}	4.58×10^{-5}
17	照射済み被覆管 外面酸化膜付き母材試料 (F3GT3-G8-499)	5.13×10^{-7}	6.55×10^{-7}	1.35×10^{-5}	9.82×10^{-6}	1.49×10^{-4}
18	照射済み被覆管 外面酸化膜付き母材試料 (F3GT3-G8-499)	6.00×10^{-7}	7.18×10^{-7}	1.50×10^{-5}	1.59×10^{-5}	1.68×10^{-4}

2) 非放射性元素の放出挙動

非放射性元素の放出挙動の考察として、平成27年度までに実施してきた照射済みSTEPI、STEP III被覆管を用いたバッチ試験結果と比較した。照射済み被覆管母材試料の結果を図 2.6.3-11に、照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料の結果を図 2.6.3-12にそれぞれ示す。

Zrはジルカロイ-2被覆管の主成分であるが、母材・酸化膜付き母材共にバッチ試験とほぼ同等の浸出割合を示し、全体の傾向として 10^{-7} ~ 10^{-6} の低い浸出割合で推移していることがわかった。Snはジルカロイ-2被覆管の添加元素の一種であり、ジルカロイ金属内でZr結晶粒内に存在していると予想される。浸出割合はZrと同等程度であり、Zr金属マトリクス of 腐食溶解によってZrと調和的に放出されている可能性が考えられる。ジルカロイ-2被覆管の添加元素であるCr、Ni、FeはZr、Snと比較してやや高い浸出割合を示した。Feについては今回のデータしかないため、既往データとの比較は難しいが、Cr、Niと同等程度の浸出割合を示していると考えられる。Cr、Ni、Feは照射前は結晶粒界に析出している。照射後にも同様の存在状態と仮定

すると、これら3元素はZr金属腐食溶解にともなって粒界から放出されると想定されるが、本結果から放出メカニズムに関する明瞭な情報は得られていない。どの元素においても放出量変化が小さく、試験系の熱力学計算により各元素の溶解度等を調査、整理しておくことが重要と考えられる。

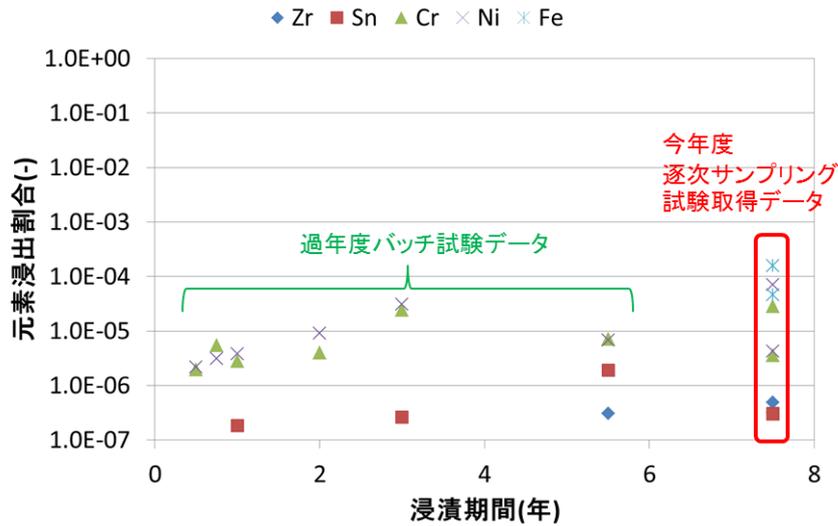


図 2.6.3-11 非放射性元素の浸出割合（照射済み被覆管母材試料）

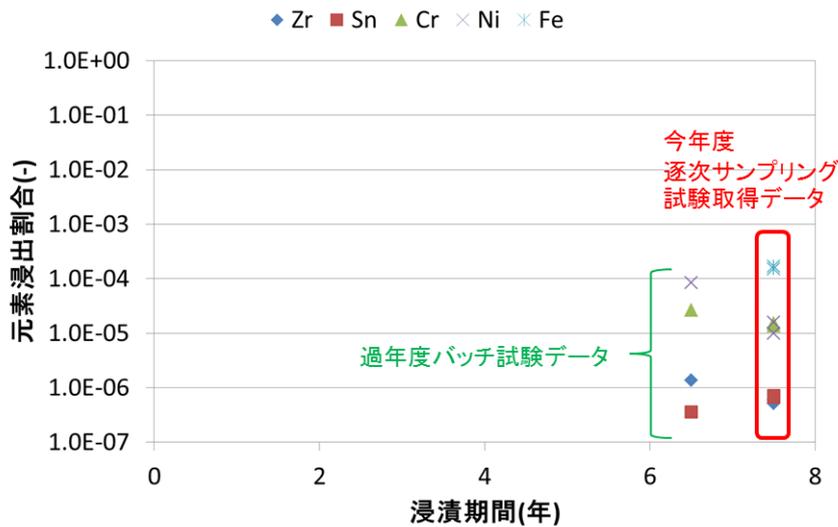


図 2.6.3-12 非放射性元素の浸出割合（照射済み被覆管外面酸化膜付き母材試料）

2.6.4 まとめ

平成19年度に着手した逐次サンプリング試料を用い、浸漬7.5年での γ 線放出核種および非放射性元素の放出量データを取得した。分析対象とした逐次サンプリング試料の4点全てで、試料溶液中に析出物の生成を確認した。採取した浸漬液は γ 線測定および非放射性元素濃度測定を行い、照射済み被覆管試料からの γ 線放出核種および非放射性元素の浸出割合を算定した。一部の核種で析出物分散のための超音波攪拌の影響で浸出割合が増加したが、概ね既往データと同等程度の浸出割合で推移していることが確認できた。

これら核種・元素がジルカロイ金属から腐食・溶解を経て液相に浸出するとした場合、ジルカロイ金属の腐食・溶解速度が極端に遅いため、既往データと同等程度の低い浸出割合になったと考えられた。各核種・元素が結晶粒内に存在するか、結晶粒界に析出するかの違いによって浸出速度が異なる可能性も示されたが、これらを明確にするためには、より微細なジルカロイ金属の腐食・溶解メカニズムについて知見の蓄積が必要と考えられた。一方で、各核種・元素の飽和溶解度を検討し、逐次サンプリング試験体系において熱力学的に安定な状態についての考察が必要と考えられた。

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コ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] (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—報告書 (第 2 分冊), 平成 25 年 3 月, (2013)
- [14] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 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—報告書 (第 2 分冊), 平成 26 年 3 月, (2014)
- [15] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 26 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—報告書 (第 2 分冊), 平成 27 年 3 月, (2015)
- [16] (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)
- [17] 日刊工業新聞社, ジルコニウム合金ハンドブック, (1997)

- [18] 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)
- [19] A.J.Rothman, Potential Corrosion and Degradation Mechanisms of Zircaloy Cladding on Spent Nuclear Fuel in a Tuff Repository., UCID-20172, (1984)
- [20] A.B.Johnson Jr., Behavior of spent Nuclear fuel in water pool storage, Battelle, BNWL-2256, (1977)
- [21] E.Hillner, Corrosion of Zirconium-Base Alloys-An Overview, *Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP 633, 211-235, (1977)
- [22] T.Kido, et al., PWR Zircaloy cladding corrosion behavior: quantitative analyses, *Journal of Nuclear Materials* 248, 281-287, (1997)
- [23] (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) .
- [24] (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)
- [25] 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) .
- [26] (財) 原子力環境整備促進・資金管理センター.:平成 17 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 18 年 3 月 (2006)
- [27] Tanabe, H., Tomofumi, S., Hideaki, M., Ryota, T.: Long Term Corrosion of Zircaloy Hull Waste under Geological Conditions: Corrosion Correlations, Factors Influencing Corrosion, Corrosion Test Data, and Preliminary Evaluation. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.1665* (2014)
- [28] (独) 原子力安全基盤機構.:平成 18 年度 高燃焼度 9×9 型燃料信頼性実証成果報告書 付録 1. 平成 19 年 3 月 (2007)
- [29] S.Yamanaka, et al., Hydrogen dissolution into zirconium oxide, *J.Alloys Compd*, 293-295, (1993) 23

第3章 ステンレス鋼の腐食データの取得

3.1 緒言

エンドピースは TRU 廃棄物のひとつであるステンレス鋼製の燃料集合体の上下ノズル[1]であり、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減肉にもなって放出されるとされ、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]。地下水移行シナリオを考えるにあたり、処分環境における少なくとも数千年レベルのステンレス鋼の腐食の長期予測すること、及び長期予測モデルを構築することが必要である。

これまでの検討の結果、ステンレス鋼の全面腐食の腐食挙動は、初期は時間に対して 1/2 乗で腐食し、その後あるときから時間に対してリニアに腐食する挙動をみせると考えられた。なお、このリニアに腐食する領域における腐食速度の一例として、30°C、pH12.5 において約 1nm/年程度という値が得られている。一方、還元雰囲気のため局部腐食発生の可能性は小さいと考えられたものの、地層処分環境で局部腐食が生起する確率が最も高いと思われる条件 (温度 : 80°C、pH : 7 (中性)、Cl⁻濃度 : 19000 mass ppm) においては、局部腐食が発生する可能性が否定出来なかった。

平成 27 年度は、今後実施する長期腐食モデルの構築に資するために (全面) 腐食速度の経時変化のデータ取得を継続し、一部、酸化膜などについて分析を試みた。また、全面腐食試験を行っている Cl⁻の無い条件で局部腐食の可能性があるかどうか、すきま腐食の発生有無を電気化学的手法により確認した。

3.2 処分環境における腐食挙動 (全面腐食)

ステンレス鋼の腐食に関して長期的な予測およびモデル化を行うため、ステンレス鋼の腐食挙動に影響を与えると想定される環境因子を検討したところ、可能性が高い因子は温度、溶液組成および pH であった [15]~[17]。これをふまえて、低酸素雰囲気におけるステンレス鋼の腐食速度を求める実験を行い、因子の影響を評価した。

3.2.1 ガスフロー型腐食試験

(1) 試験方法

腐食速度を連続的に取得するガスフロー型腐食試験 [11] の、試験条件および分析項目は以下の通りである。また、図 3.2.1-1 にガスフロー試験の試験装置概略図を示す。ガスフロー型腐食試験は、試験片を試験溶液と共に試験容器内に封入し、外部よりアルゴンガス (酸素濃度 : 1 vol. ppb 以下) をキャリアガスとして供給し、試験容器内部を低酸素状態に維持しながら、

発生した水素ガスを測定する方法である。なお後述の測定値については、ステンレス鋼の腐食に伴い発生し放出された水素ガス量からバックグラウンドでの水素ガス量を引いた値、すなわちステンレス鋼の腐食に伴い発生し放出された水素量としている。

- ・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 × 20 枚/容器)
- ・試験溶液 : 純水
pH12.5 (NaOHにて調整)
- ・試験温度 : 25℃ (純水)
30℃ (pH12.5)
- ・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 体、計 4 体

純水	: No.6、No.10 (平成 25 年度から実施)
pH12.5	: No.1、No.2 (平成 19 年度から実施)

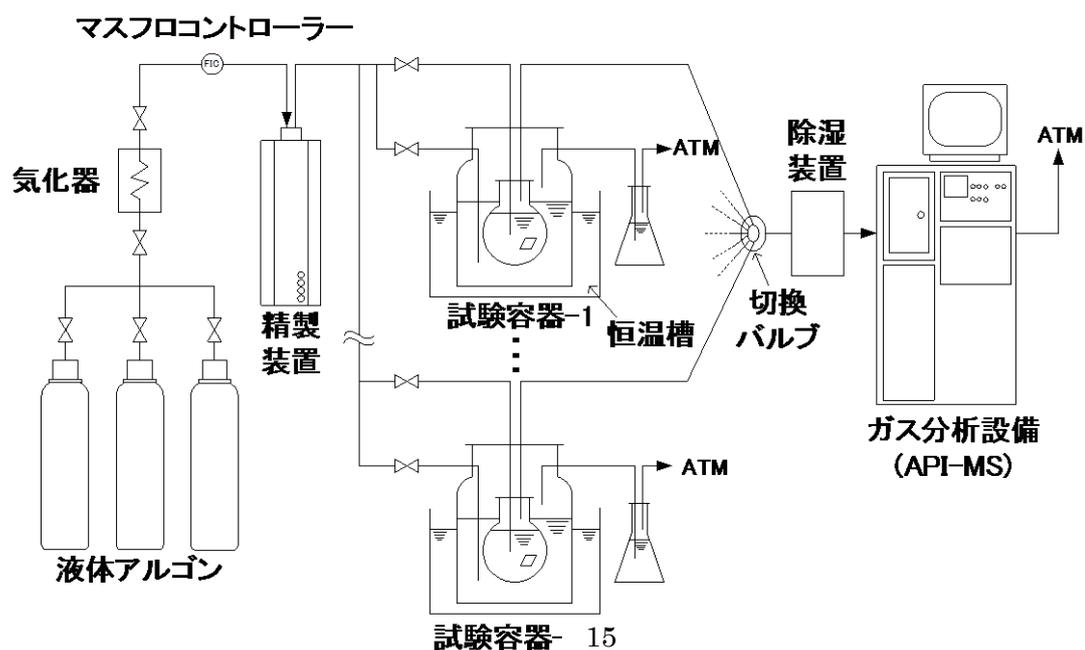


図 3.2.1-1 ガスフロー試験の装置概略図

表 3.2.1-1 にガスフロー型腐食試験の試験条件を示す。継続している 2 条件 (各 n=2) について、平成 19 年度から継続している条件である “pH12.5, 30℃” については、長期的な腐食速度の挙動が把握できつつあるため、平成 27 年度より試験点数を n=1 に減じた。平成 25 年度から継続している条件 “中性 (pH7~8、25℃)” については、平成 27 年度も n=2 の試験点

数を継続してデータ取得した。

表 3.2.1-1 ガスフロー型腐食試験の試験条件

番号	材種	pH	温度	開始年度
No.6	SUS304	12.5	303K	H19
No.1	SUS304	中性 (pH7~8)	298K	H25
No.3	SUS304	中性 (pH7~8)	298K	H25

なお、腐食試験に用いたステンレス鋼の組成およびマイクロ組織を以下に示す。板厚 0.1mm 箔材を用い、その組成を表 3.2.1-2 に示す。所定の形状に裁断した後、#800 エメリー紙研磨を行って試験に供した。

表 3.2.1-2 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 ^t)	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

腐食試験に用いたステンレス鋼断面のマイクロ組織観察結果を図 3.2.1-2 に示す。マイクロ組織は SUS304 鋼に見られるオーステナイト組織であるが、長手方向に圧延の加工フローが認められた。この組織写真より結晶粒の平均粒径をもとめた。平均粒径は観察部位内の結晶粒の数と面積から、真円として直径を算出した。その結果を表 3.2.1-2 に示す。平均粒径は約 15 μm であった。

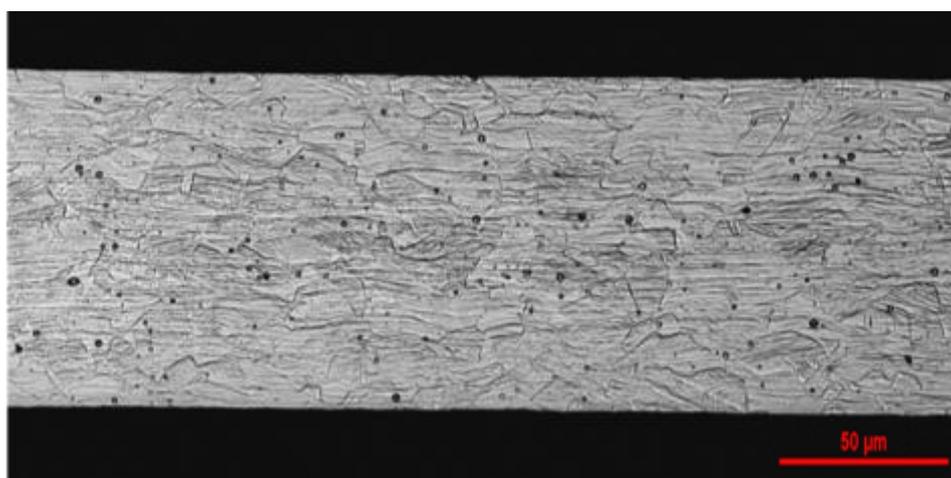


図 3.2.1-2 ステンレス鋼試験片断面のマイクロ組織

表 3.2.1-3 ステンレス鋼試験片の平均粒径

試料	測定した結晶粒数	総面積 (μm^2)	結晶粒の 平均面積 (μm^2)	平均結晶粒径 ^{注)} (μm)
ステンレス鋼 SUS304	96	16300	170	15

注) 円の直径として算出

(2) 試験結果

1) 放出水素ガス量の経時変化

平成 19 年度から実施している 30℃、pH12.5 の条件におけるステンレス鋼の単位面積あたりの水素ガス放出速度の経時変化を図 3.2.1-3 に、累積放出水素ガス量の経時変化を図 3.2.1-4 に示す。平成 26 年度までに実施した検討により本条件における長期的な腐食速度の挙動が把握できつつあるため、試験点数を 1 点に減じた。また累積放出ガス量は直近の 2 年（試験開始から約 1700～2400 日のデータ）においてもこれまでと同じく、試験開始後約 1 年以降から直線的に増加する傾向は変わらなかった。

累積放出ガス量の経時変化について検討するため、得られた曲線に対しフィッティングを行った。フィッティングは試験初期の放物線部分（1 年まで）とそれ以降の直線部分の期間に別けて実施した。平成 26 年度に解析した結果では、Run1 (No.6) および Run2 (No.10) の平均値として試験初期（1 年まで）では、 $A_{\text{gas}}=0.99 \times 10^{-6} \times t^{0.5}$ 、それ以降の期間では $A_{\text{gas}}=1.03 \times 10^{-4} + 1.53 \times 10^{-7} \times t^{1.1}$ となり、試験初期（1 年まで）は時間 t の 0.5 乗、すなわち 1/2 乗則に従い累積放出ガス量が増加し、それ以降は時間 t の 1.1 乗、すなわちほぼ直線則に従い累積ガス放出量が増加する結果を得ている。

今回は 2360 日以降のデータを継続して取得している Run1 (No.6) について、累積放出ガス量が直線となっている試験開始から 1 年（365 日）以降 2850 日の部分についてフィッティングを行った結果、 $A_{\text{gas}}=5.24 \times 10^{-5} + 4.82 \times 10^{-7} \times t^{0.96}$ が得られた。この傾向は平成 26 年度までに取得した近似式の結果（ $A_{\text{gas}}=1.03 \times 10^{-4} + 1.53 \times 10^{-7} \times t^{1.1}$ ）における時間 t に対する 1.1 乗とほぼ同等であることから、試験開始から 1 年以降の放出ガス量は時間に対して線形に増加する傾向を維持していると考えられる。

次に、平成 25 年度から実施している 25℃、純水の条件におけるステンレス鋼の単位面積あたりの水素ガス放出速度の経時変化を図 3.2-10 に、累積放出水素ガス量の経時変化を図 3.2-11 に示す。30℃、pH12.5 および 25℃、純水のいずれの試験条件において 2 体の試験体は、浸漬直後を除くと水素ガス放出挙動はほぼ類似しているが、放出水素ガスの挙動が見かけ上一定になる時間については、平成 26 年度に得られた結果では pH12.5 の場合の約 200 日に対して約 10 日と短かった。なおここで“見かけ上”と記したのは、25℃、純水の試験条件は 30℃、pH12.5 の試験条件に対して試験時間が短く、今後の放出水素ガスの挙動が変化する可能性があるためである。また累積放出ガス量について約 10 日以降は直線的に増加している

が、曲線から直線に移行する期間が pH12.5 の場合の約 1 年に対して 10 日未満であり非常に短期間であった。

また 30℃、pH12.5 の試験条件および 25℃、純水の条件において試験初期（140 日まで）の A_{gas} の違いを比較するため、両者のグラフの表示範囲を揃えたものを図 3.2.1-7 に示す。30℃、pH12.5 の試験開始から 140 日までの A_{gas} の挙動を確認すると、Run1 では 10 日、Run2 では 40 日付近にて曲線から直線に移行しているようにも見える。なお、25℃、純水の条件は pH12.5、30℃の条件に比べて現時点では 300 日程度と短期間でデータしか無いため、今後も腐食挙動の変化を観察し、長期的な挙動を把握していく必要がある。

ここでは、より長期的な挙動を確認するため、25℃、純水の条件において 300 日以降のデータを取得している。図 3.2.1-5 に示したようにステンレス鋼からの水素ガス放出濃度については 300～500 日の間ではほぼ一定の値を示していることが確認された。また図 3.2.1-6 に示したようにステンレス鋼からの累積放出水素ガス量は 300 日以降もほぼ直線的に増加しており変曲点は認められていない。累積放出水素ガス量について初期（10 日まで）に認められた変曲点以降のデータについてフィッティングを行った結果、 $A_{\text{gas}} = 2.52 \times 10^{-5} + 6.31 \times 10^{-7} \times t^{0.90}$ が得られ、試験開始から 10 日以降の放出ガス量は時間に対して線形に増加している傾向を維持していると考えられる。

このように、25℃、純水においては 30℃、pH12.5 よりも早期に不動態皮膜の経時的な成長が終了していると推察される。

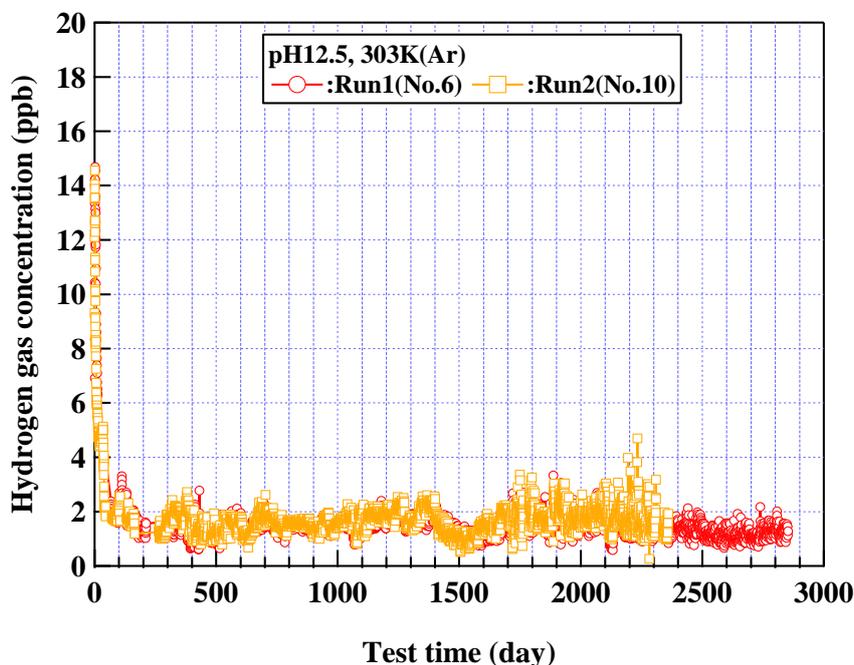


図 3.2.1-3 ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度（30℃、pH12.5）

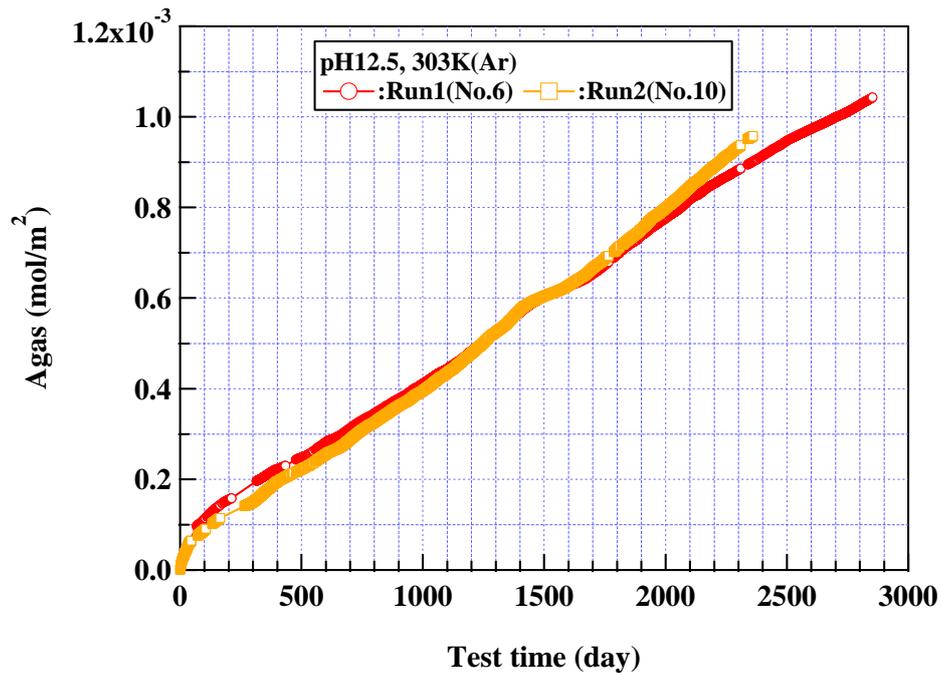


図 3.2.1-4 ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (30℃、pH12.5)

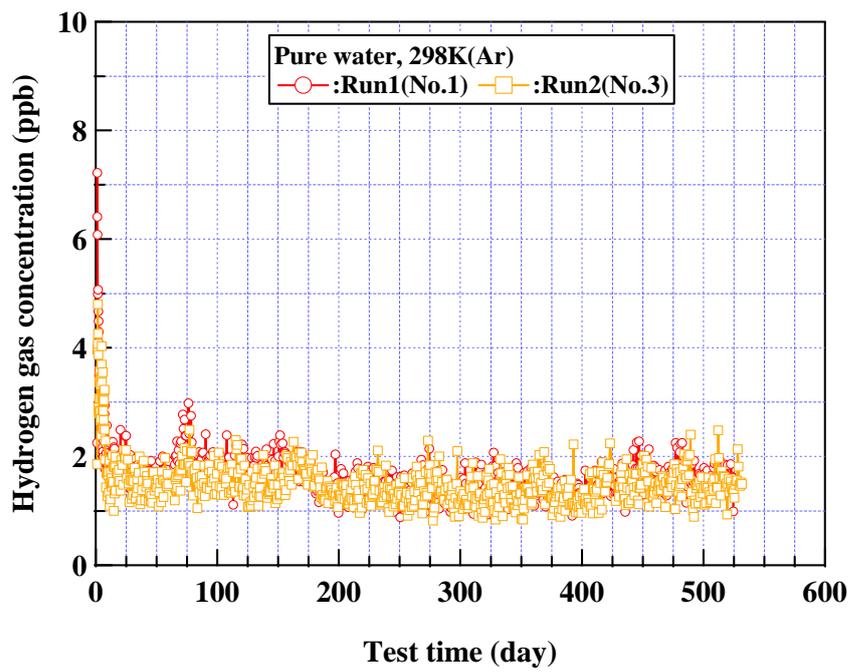


図 3.2.1-5 ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度 (25℃、純水)

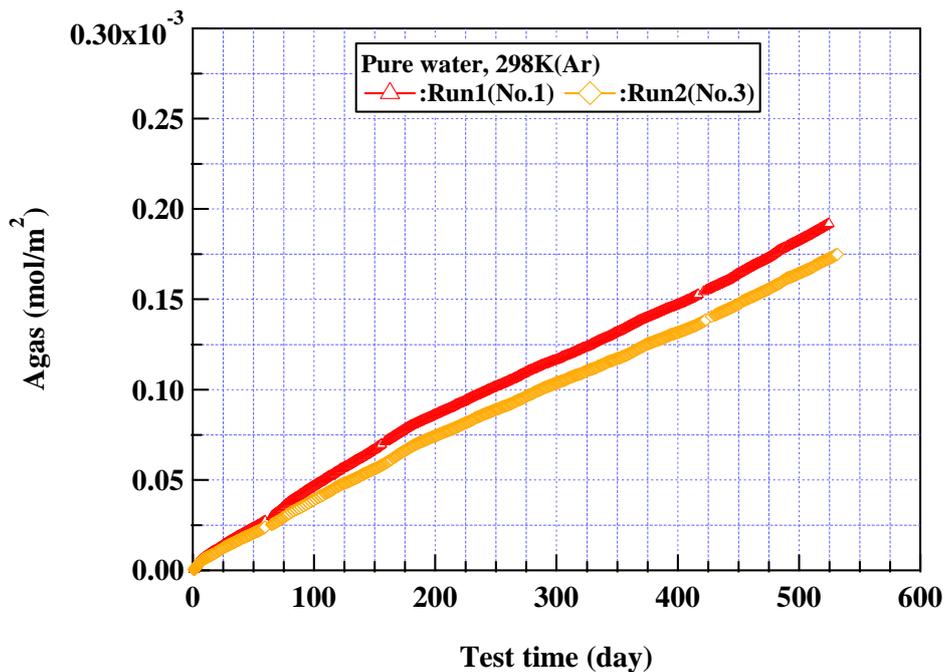


図 3.2.1-6 ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (25°C、純水)

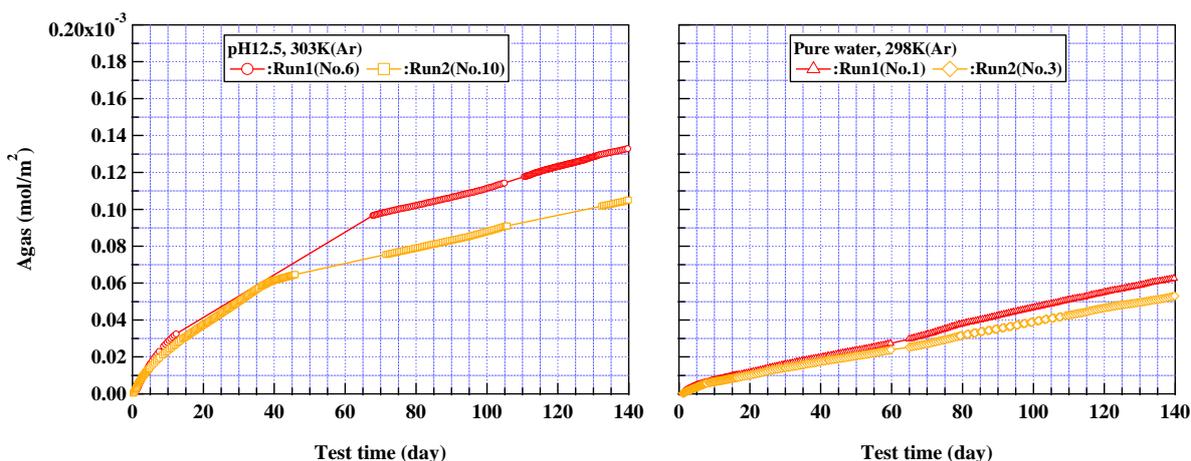


図 3.2.1-7 30°C、pH12.5 および 25°C、純水の試験初期 (~140 日) までの累積放出水素ガス量の比較

2) 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透過腐食速度の経時変化について、30°C、pH12.5のデータを図 3.2.1-8 に、25°C、純水のデータを図 3.2.1-9 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 $3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2$ を仮定して算出した (この場合、放出水素ガス量 : 100ml/m² は、腐食量 : 0.024 μm に相当する)。

ステンレス鋼の腐食速度は 30°C、pH12.5、および 25°C、純水の両条件とも試験時間の経過と共に低下する傾向を示した。30°C、pH12.5 の条件では 1000 日以降ほぼ一定値となってお

り、直近の2年（1700～2400日）での腐食速度は $4 \times 10^{-4} \mu\text{m}/\text{年}$ であった。一方25℃、純水の条件では60日以降の腐食速度は若干の低下傾向を示しているがおおよそ $3 \sim 4 \times 10^{-4} \mu\text{m}/\text{年}$ となり、30℃、pH12.5の条件とほぼ同等の値を示している。

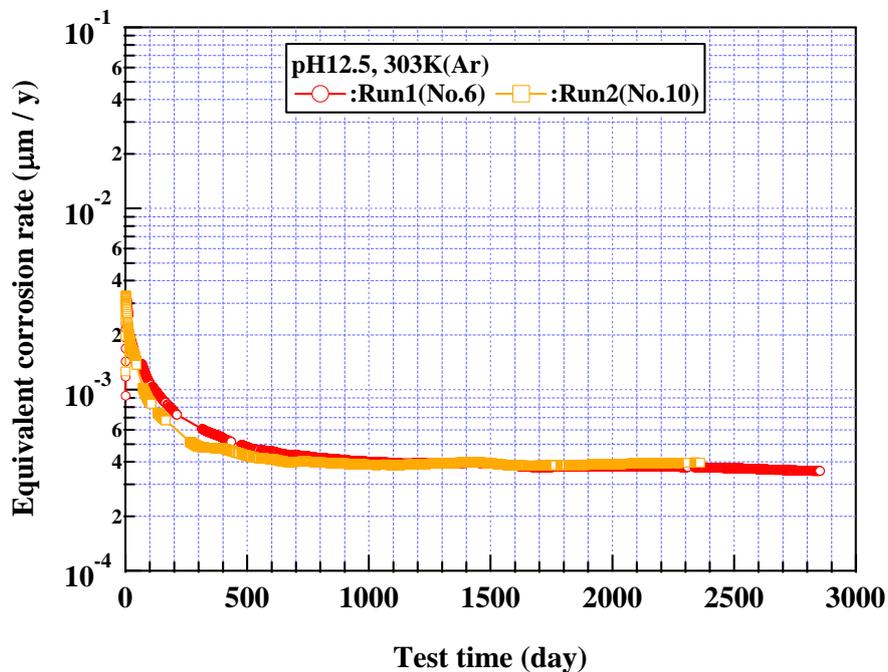


図 3.2.1-8 ステンレス鋼の等価腐食速度（ガスフロー試験）（30℃、pH12.5）

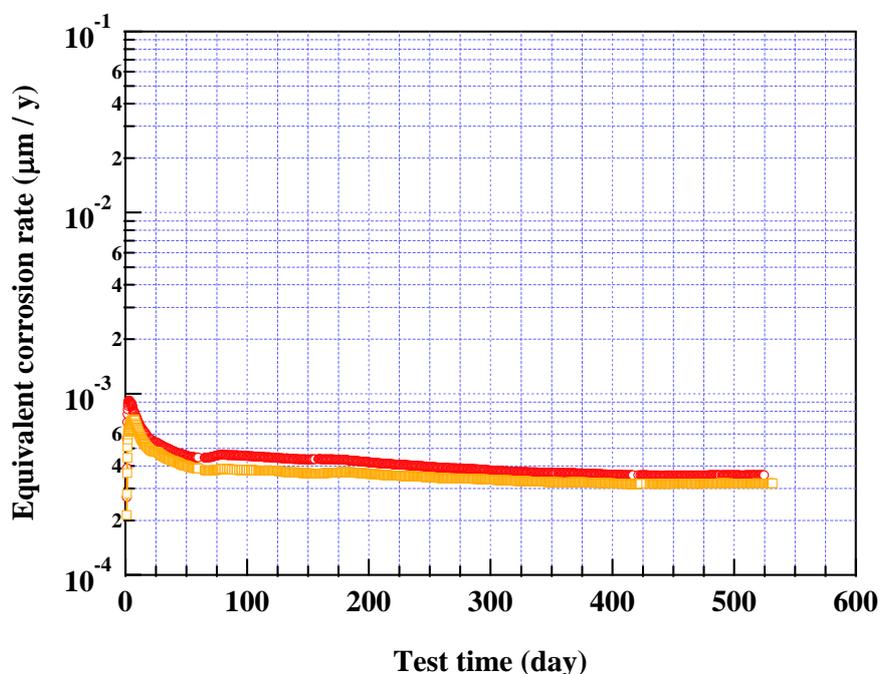


図 3.2.1-9 ステンレス鋼の等価腐食速度（ガスフロー試験）（25℃、純水）

(3) 考察

現状、30℃、pH12.5 および 25℃、純水のいずれの条件においてもステンレス鋼の腐食に伴い発生する水素ガスの総量は、初期は 1/2 乗則、一定期間後は直線則に従う傾向が継続していることを確認した。現状の腐食速度は、 $3\sim 4\times 10^{-4}\mu\text{m}/\text{年}$ であり、純水と pH12.5 に差異はほとんど認められなかった。

この実験結果を踏まえて、皮膜は不動態皮膜がある厚さで留まり続けるか、皮膜が経時的に成長していくか、どちらかの挙動を示すものと絞り込むことができた。今後、ガス蓄積型腐食試験における試験後の皮膜分析、試験後の溶液中に存在する微量イオンの分析を行い、環境中に曝された不動態皮膜を含む表面被覆部の詳細を把握して判断を行っていく。

3.2.2 ガス蓄積型腐食試験

(1) 試験方法

前述のガスフロー型腐食試験はステンレス鋼の腐食反応に伴い発生する水素ガスを連続的にモニタリングできるため、腐食反応速度の経時変化を観察するには有効な試験評価装置であるが、測定系が複雑になるため、幅広い試験環境における腐食速度の評価を行うには制約が多い。ガス蓄積型腐食試験[11]はガスフロー型腐食試験に比べて試験環境の制御や試験容器の保管が比較的容易という観点から、金属腐食に及ぼす環境因子を見極める上で有用な試験法である。試験条件および分析項目は以下の通りである。なお後述の測定値については、ステンレス鋼の腐食に伴い発生し放出された水素ガス量からバックグラウンドでの水素ガス量を引いた値としている。また、参考までに図 3.2.2-1 にガス蓄積型腐食試験の模式図を示す。

1) 試験条件

- ・ 供試材 : ステンレス鋼 (SUS304) 箔材
(3mm×90mm×0.1mm^t×22 枚/容器)
- ・ 試験片表面積 : 120 cm²/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℃
- ・ 試験雰囲気 : 窒素雰囲気 (酸素濃度<0.1 vol. ppm)
- ・ 試験数 : 各 2

2) 測定・分析方法

- ・ 試験材の組織評価 : ミクロ組織観察、結晶粒径測定
- ・ 放出された水素ガス量 : ガスクロマトグラフ (GC)
- ・ 皮膜の性状分析 : TEM 観察、EDX 分析、電子線回折、XPS 分析

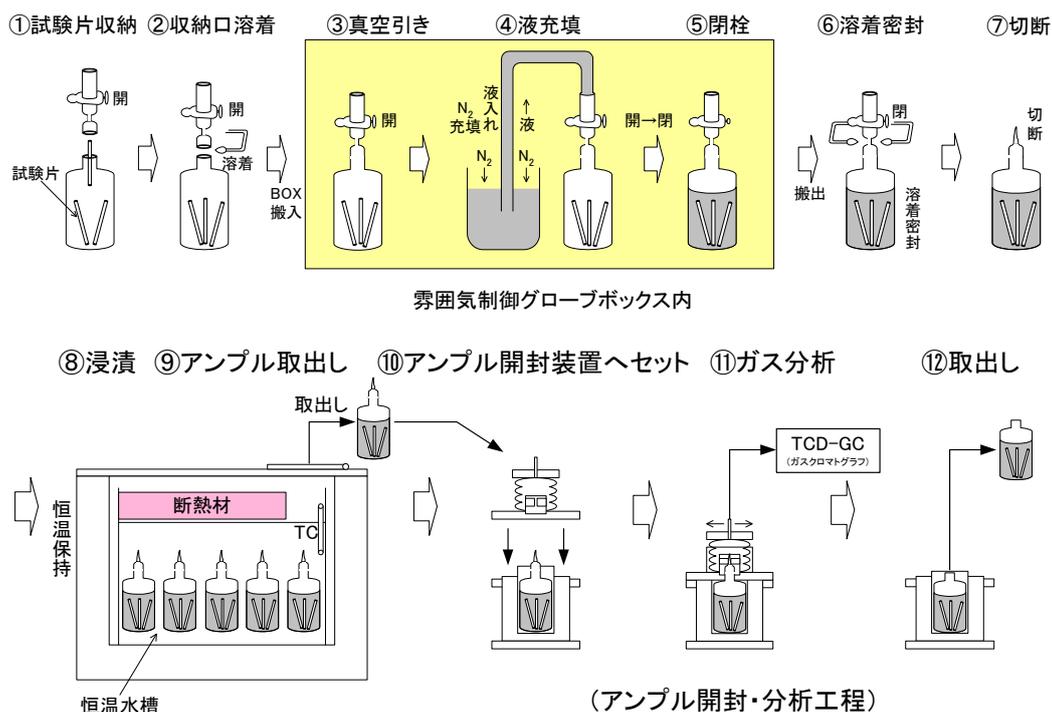


図 3.2.2-1 ガス蓄積型腐食試験の模式図

ガス蓄積型腐食試験では、主に表 3.2.2-1 に示す想定される処分環境下でのステンレス鋼の腐食速度の検討、および腐食速度の経時変化に対して科学的根拠を与えるためのステンレス鋼表面に形成する不働態皮膜の観察・分析、および試験溶液に溶出したイオン濃度の分析を行った。不働態皮膜の観察・分析については通常の TEM に加えて Cs-TEM を用いた詳細分析を行った。最新の Cs-TEM は像観察および局所分析の空間分解能を飛躍的に向上させており、厚さ数 nm 以下の物質を直接的に観察・あるいは分析することが可能となっている[10]。

また試験条件を細かく調整できることから、一部条件では想定される処分環境下の模擬水が腐食速度に与える影響として、余裕深度処分環境において想定される溶液のイオン種濃度 (Na : $1.5 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ 、 CO_3^{2-} : $4.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 、 SO_4^{2-} : $5.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 、 Cl^- : $1.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$)、および pH (12.5、12.0、11.5) がステンレス鋼の腐食速度に与える影響を検討しており、ここでは平成 26 年度に仕込んだアンプルを取り出して分析を行った。

表 3.2.2-1 ガス蓄積型腐食試験での分析項目

項目	目的	手法
H ₂ ガス分析	等価腐食速度	TCD-GC
不働態皮膜	皮膜の結晶構造	XRD
	皮膜厚さ (全体)、元素分布	XPS
	皮膜厚さ (局所)、結晶構造	FE-TEM
	不働態皮膜 (局所) の元素分布	Cs-STEM[10-11]
	膜厚・組成分布、酸化膜密度	RBS
溶出イオン	溶液中への金属イオン溶出量把握 皮膜上への沈殿物との対応	ICP-MS

表 3.2.2-2 に現在腐食試験を実施中のアンプル一覧を示す。ここでは“◎”を付けた以下の条件について、表 3.2.2-1 に記載した分析を実施することで試験環境における温度がステンレス鋼の腐食速度に与える影響、およびステンレス鋼表面に形成する不働態皮膜性状や試験溶液に対する溶出金属イオン濃度を把握した。

表 3.2.2-2 ガス蓄積型腐食試験での浸漬試験条件

No.	供試材	溶液	溶液 pH	温度	試験 期間	試験後の分析項目			N 数
						水素	不働態皮膜	溶液	
ca6-1,2	SUS304	純水		30℃	24 ヶ月	◎	◎	◎	2
ca7-1,2	SUS304	純水		30℃	36 ヶ月	○		○	2
ca8-1,2	SUS304	純水		30℃	60 ヶ月	○		○	2
ca9-1,2	SUS304	純水		30℃	96 ヶ月	○		○	2
ca10-1,2	SUS304	純水		30℃	XX ヶ月	○		○	2
ca14-1,2	SUS304	純水		50℃	24 ヶ月	◎	◎	◎	2
ca15-1,2	SUS304	純水		50℃	36 ヶ月	○		○	2
ca16-1,2	SUS304	純水		50℃	60 ヶ月	○		○	2
ca17-1,2	SUS304	純水		50℃	96 ヶ月	○		○	2
ca18-1,2	SUS304	純水		50℃	XX ヶ月	○		○	2
ca22-1,2	SUS304	純水		80℃	24 ヶ月	◎	◎	◎	2
ca23-1,2	SUS304	純水		80℃	36 ヶ月	○		○	2
ca24-1,2	SUS304	純水		80℃	60 ヶ月	○		○	2
ca25-1,2	SUS304	純水		80℃	96 ヶ月	○		○	2
ca26-1,2	SUS304	純水		80℃	XX ヶ月	○		○	2
cb1-1	SUS304	余裕深度模擬	12.5	25℃	6 ヶ月	◎			1
cb1-2	SUS304	余裕深度模擬	12.5	25℃	12 ヶ月	○			1
cb2-1	SUS304	余裕深度模擬	12.5	25℃	18 ヶ月	○			1
cb2-2	SUS304	余裕深度模擬	12.5	25℃	24 ヶ月	○			1
cb3-1	SUS304	余裕深度模擬	12.0	25℃	6 ヶ月	◎			1
cb3-2	SUS304	余裕深度模擬	12.0	25℃	12 ヶ月	○			1
cb4-1	SUS304	余裕深度模擬	12.0	25℃	18 ヶ月	○			1
cb4-2	SUS304	余裕深度模擬	12.0	25℃	24 ヶ月	○			1
cb5-1	SUS304	余裕深度模擬	11.5	25℃	6 ヶ月	◎			1
cb5-2	SUS304	余裕深度模擬	11.5	25℃	12 ヶ月	○			1
cb6-1	SUS304	余裕深度模擬	11.5	25℃	18 ヶ月	○			1
cb6-2	SUS304	余裕深度模擬	11.5	25℃	24 ヶ月	○			1
cc4-1,2	SUS304	NaOH	10.0	25℃	60 ヶ月	○		○	2
cc5-1,2	SUS304	NaOH	10.0	25℃	XX ヶ月	○		○	2
cc9-1,2	SUS304	NaOH	12.5	25℃	60 ヶ月	○		○	2
cc10-1,2	SUS304	NaOH	12.5	25℃	XX ヶ月	○		○	2

※ 雰囲気は全て N₂ 脱気 (O₂<0.1ppm)

※ 試験片の最終研磨はいずれもエメリー紙#800 で統一

※ ◎ : 平成 27 年度分析項目

(2) 試験結果

ガス蓄積型腐食試験では、表 3.2.2-3 に示した純水条件および表 3.2.2-4 に示した環境模擬水条件（6 ヶ月経過後のみ）のサンプルを開封し、分析を行った。なお、環境模擬水の溶液組成を表 3.2.2-5 に示す。

表 3.2.2-3 純水条件におけるガス蓄積試験の試験条件

No.	供試材	試験溶液	溶液 pH	試験温度 °C	雰囲気	期間 /ヶ月	n 数	分析項目*		
								放出水素量	吸収水素量	皮膜分析
1	SUS304	純水	—	30	N ₂	24	2	○	○	○
2	SUS304	純水	—	50	N ₂	24	2	○	○	○
3	SUS304	純水	—	80	N ₂	24	2	○	○	○

表 3.2.2-4 環境模擬水条件における蓄積型腐食試験の試験条件

No.	供試材	試験溶液	溶液 pH	試験温度 °C	雰囲気	期間 /ヶ月	n 数	分析項目		
								放出水素量	吸収水素量	皮膜分析
1	SUS304	環境模擬水	12.5	25	N ₂	6	1	○	○	—
2	SUS304		12.5	25	N ₂	12	1	○	○	○
3	SUS304		12.5	25	N ₂	18	1	○	○	○
4	SUS304		12.5	25	N ₂	24	1	○	○	○
5	SUS304		12.0	25	N ₂	6	1	○	○	—
6	SUS304		12.0	25	N ₂	12	1	○	○	○
7	SUS304		12.0	25	N ₂	18	1	○	○	○
8	SUS304		12.0	25	N ₂	24	1	○	○	○
9	SUS304		11.5	25	N ₂	6	1	○	○	—
10	SUS304		11.5	25	N ₂	12	1	○	○	○
11	SUS304		11.5	25	N ₂	18	1	○	○	○
12	SUS304		11.5	25	N ₂	24	1	○	○	○

表 3.2.2-5 環境模擬水の溶液組成

No.		1~4	5~8	9~12
pH		12.5	12.0	11.5
濃度 (mol/L)	Na ⁺ ^{注1)}	1.34E-01	1.12E-01	1.05E-01
	CO ₃ ²⁻	4.0E-04		
	SO ₄ ²⁻	5.0E-02		
	Cl ⁻	1.5E-03		

注 1) Na⁺濃度は pH 調製のために変動する

温度が腐食速度、皮膜性状に与える影響について、ここでは 30℃、50℃、80℃において純水、2 年浸漬したアンプルを開封した。図 3.2.2-2 に累積放出ガス量を示すが、図 3.2.2-3 に示す pH12.5 の場合に比べて小さい傾向にあった。この傾向は図 3.2.1-4 に示した 30℃、pH12.5 および図 3.2.1-6 に示した 25℃、純水でのガスフロー試験における累積放出水素ガス量での傾向と同じであり、浸漬後 2 年の値 (n=2 平均値) で比較すると pH12.5 の場合、30℃で 0.29mmol/m²、50℃で 0.97mmol/m²、80℃で 2.8mmol/m² に対し、25℃純水では 30℃で 0.17mmol/m²、50℃で 0.56mmol/m²、80℃で 1.7mmol/m² であり、pH12.5 に対して純水では約 60%程度の累積放出ガス量であった。

また、まだ 6 ヶ月ではあるものの環境模擬水 (pH12.5) は NaOH 調整液よりも放出水素量が小さかった (図 3.2.2-4)。同じ環境模擬水条件でも、pH12 と 12.5 ではほとんど差は認められなかった。

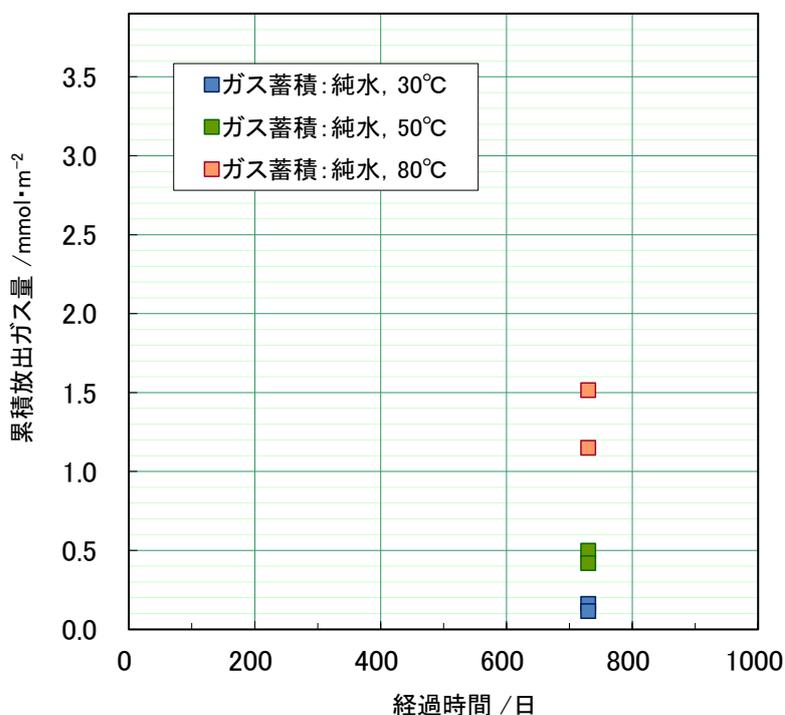


図 3.2.2-2 ガス蓄積型腐食試験における累積放出水素ガス量 (純水)

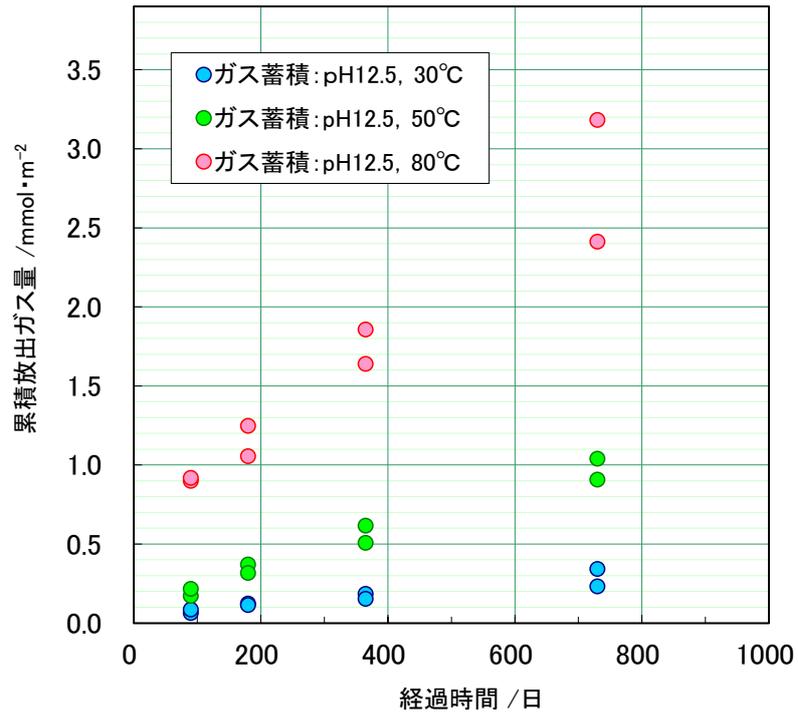


図 3.2.2-3 ガス蓄積型腐食試験における累積放出水素ガス量 (NaOH, pH12.5)

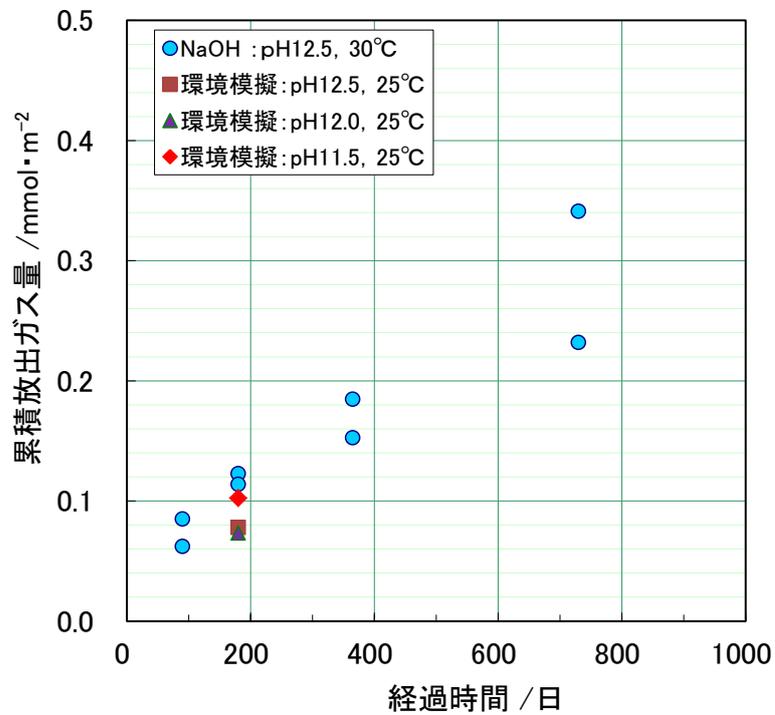


図 3.2.2-4 ガス蓄積型腐食試験におけるステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (環境模擬水)

1) TEM 観察、EDX 分析、電子線回折

平成 26 年度までに実施したガス蓄積型腐食試験で、アルカリ条件 (NaOH、pH12.5) で、30°C、2 年間浸漬したステンレス鋼の皮膜分析を実施した。平成 27 年度は、純水条件で、30°C、50°C、80°C×2 年間浸漬したステンレス鋼の皮膜分析を実施した。

ステンレス鋼の皮膜厚さや組成を確認するため、FIB を用いて断面薄膜試料を作製し、TEM 観察および EDX 分析を行った。また、結晶性を電子線回折により評価した。断面試料作成および分析装置はジルカロイを対象とした試験で用いた装置と同様である。これらの結果を図 3.2.2-2～図 3.2.2-5 に示す。試験前後の酸化膜厚さはいずれも数 nm であり、顕著な膜厚変化は生じていなかった。試験前はステンレス鋼の主成分である Fe、Cr、Ni と O が酸化膜組成の主成分であるが、試験後にはこれらに加えて Si 濃度が増加している。これら酸化膜は多く領域で電子線回折のスポットが見えないためアモルファスと思われるが、試験温度が高まるにつれて、図に示したように局所的なスポットが見える箇所もあった。

また、試験後にはこの皮膜の上に Si と O に Fe を含む厚い皮膜が観察されるが、ガラス容器から溶出したシリカとステンレス鋼から溶出した Fe が共沈した沈殿皮膜と考えられる。

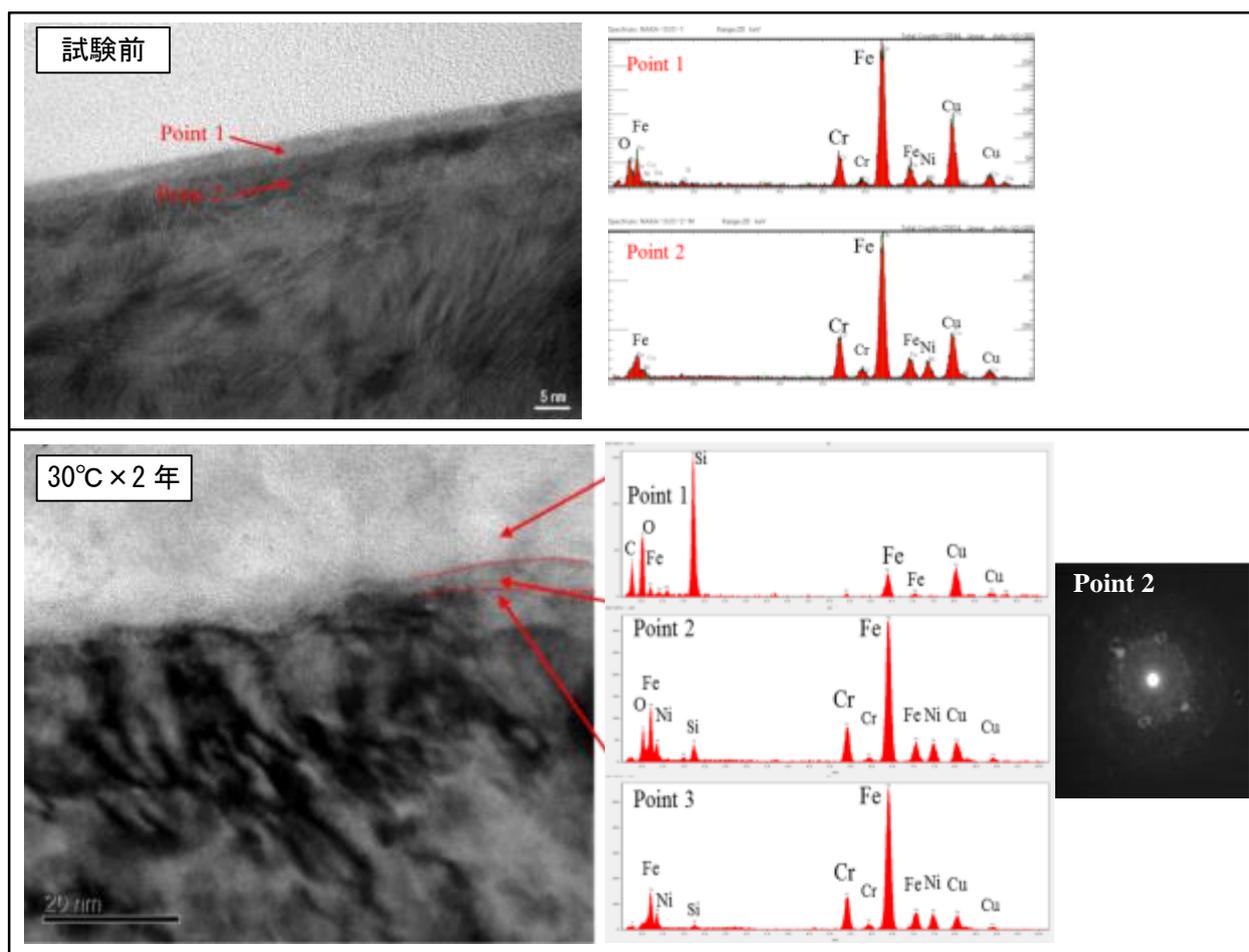


図 3.2.2-5 浸漬試験 (NaOH,pH12.5、30°C×2年) 前後のステンレス鋼皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

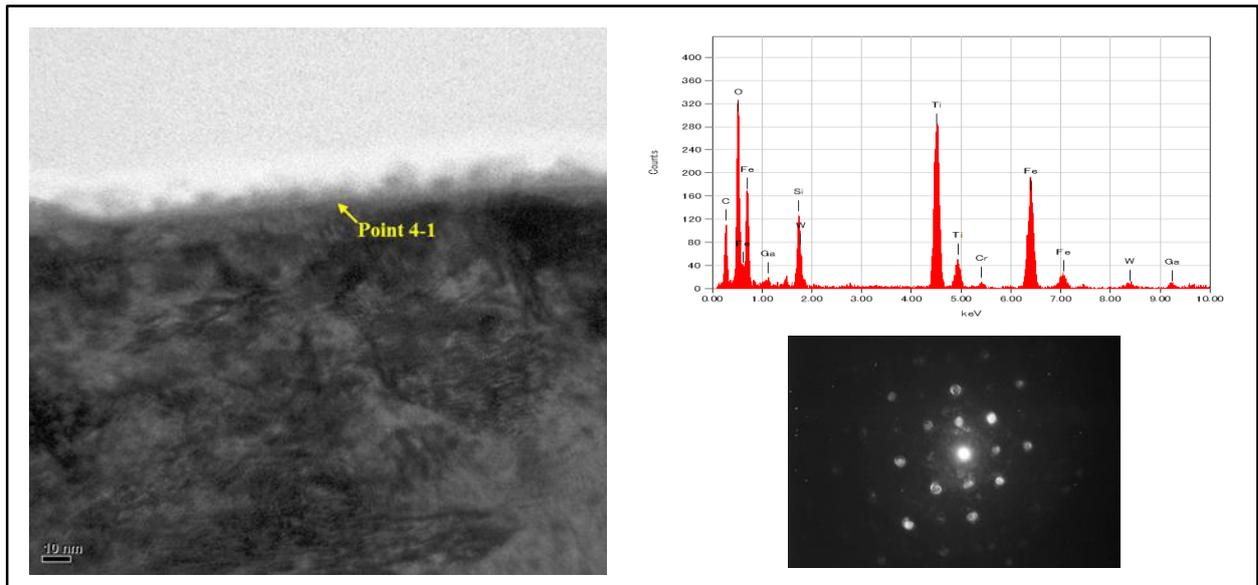


図 3.2.2-6 浸漬試験（純水、30℃×2年）前後のステンレス鋼皮膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

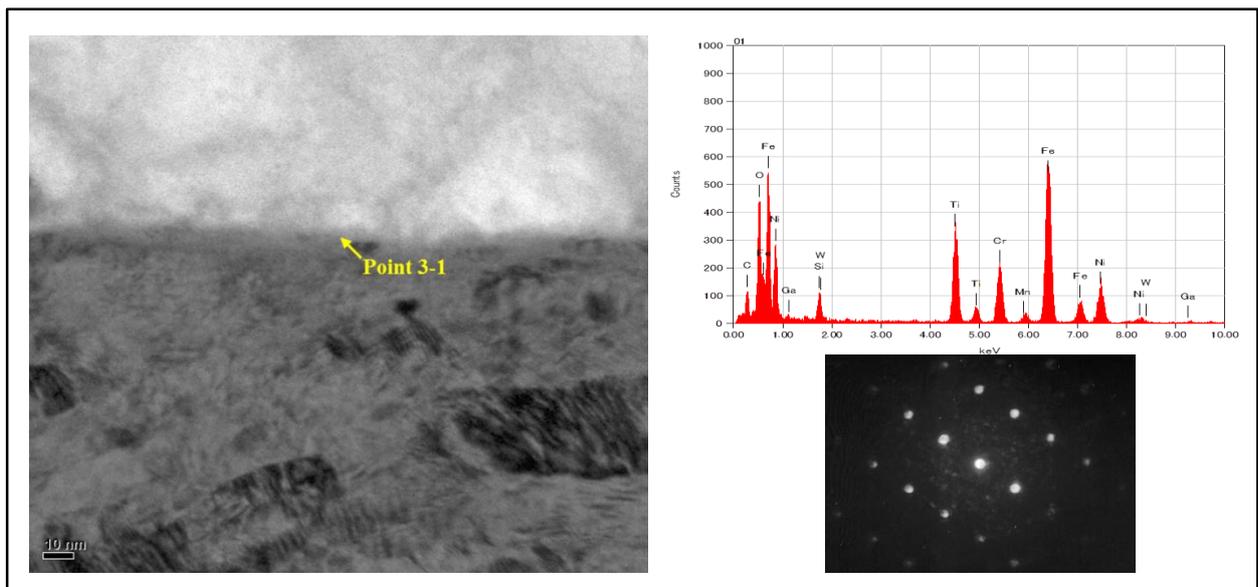


図 3.2.2-7 浸漬試験（純水、50℃×2年）前後のステンレス鋼皮膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

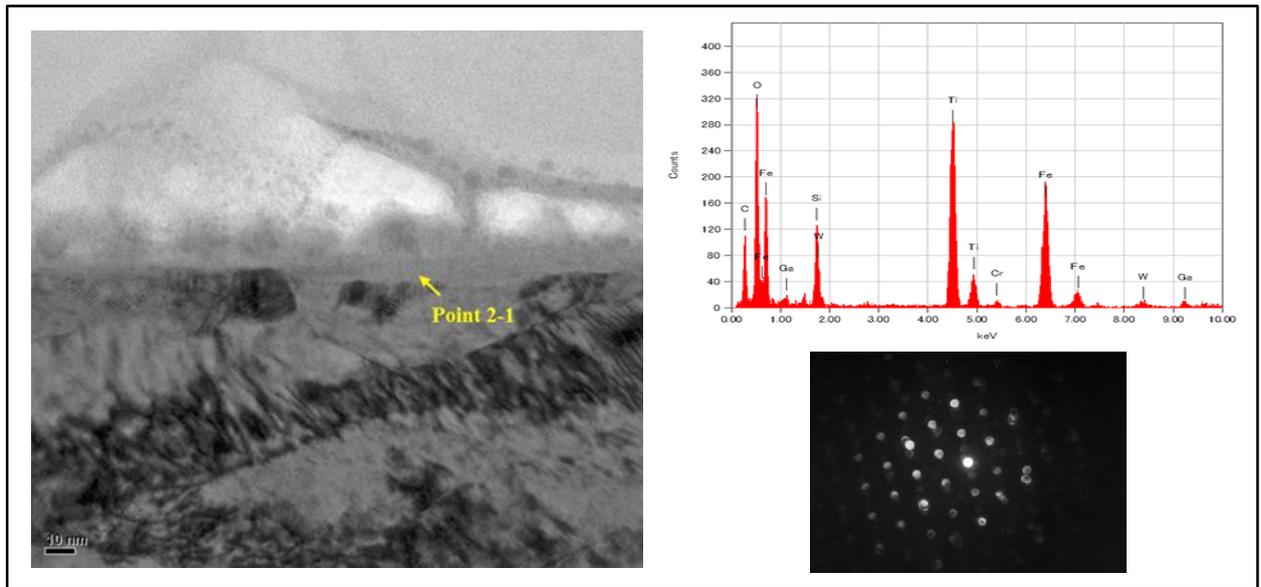


図 3.2.2-8 浸漬試験（純水、80°C×2年）前後のステンレス鋼皮膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

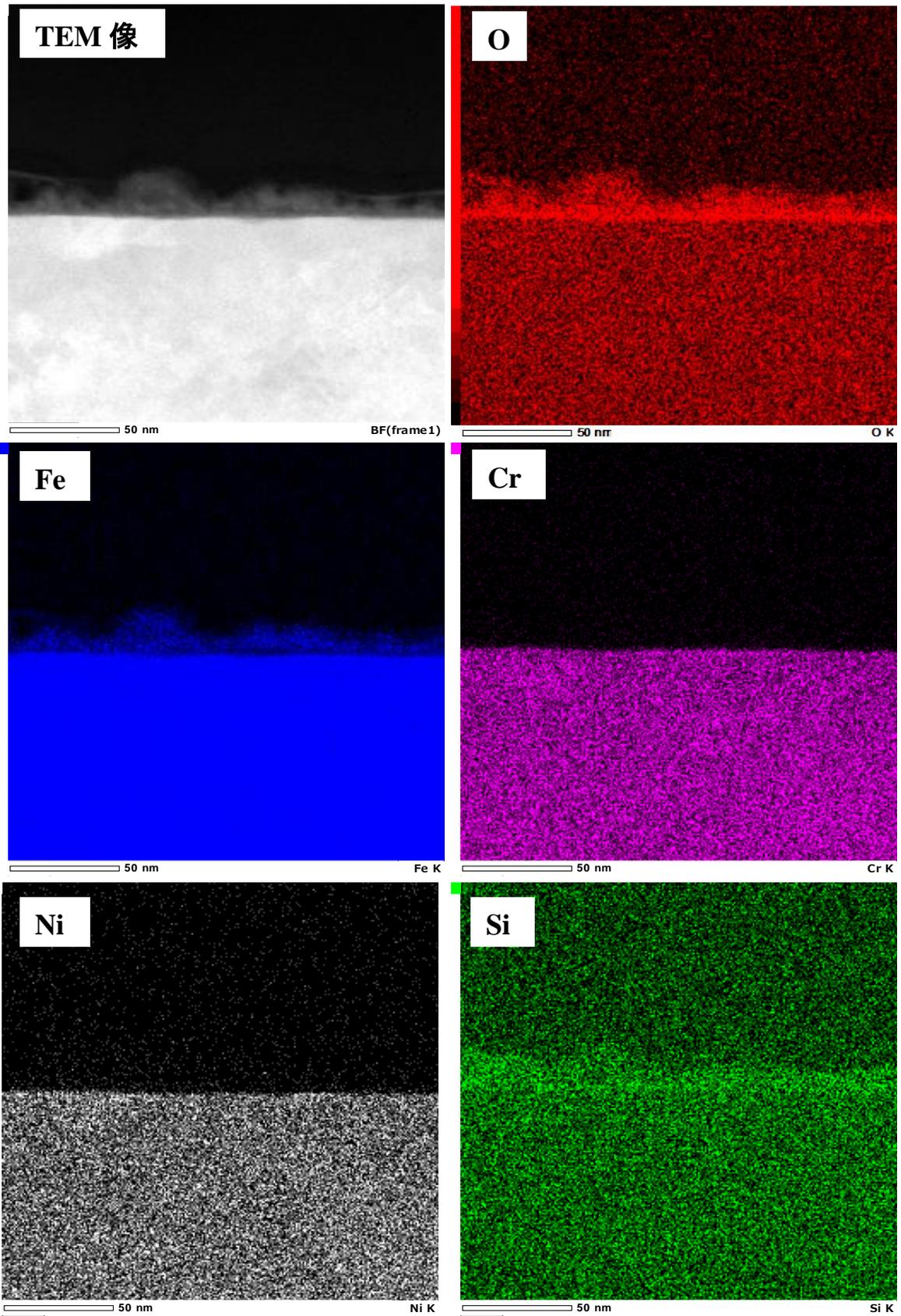


図 3.2.2-9 浸漬試験（純水、80°C×2年）前後のステンレス鋼皮膜の Cs-TEM 観察および EDX マッピング分析結果

Cs-TEM を用いて、80℃の純水に 2 年浸漬した後の酸化膜の TEM 観察および EDX 分析を実施した結果を図 3.2.2-9 に示す。金属表面近傍については、Fe、O を主成分とする数 nm 厚さの酸化膜が観察された。ステンレス鋼の耐食層を成す Cr の濃度はこの EDX では判別出来なかった。この酸化膜の上に Fe、Si、O を主成分とする数 nm～十数 nm の厚さが不均一な皮膜が認められるが、O 濃度が低くポーラスな皮膜と推定され、酸化膜の上に沈殿しているだけとみられる。

2) XPS 分析

ステンレス鋼の皮膜厚さや組成分布を確認するため、XPS を用いて皮膜組成の深さ方向分析を行った。その結果を図 3.2.2-10 に示す。試験前の皮膜は数 nm 程度の厚さであった。試験後の表面には Si と O が表面から階調を成していたが、いずれも Cr の明確な濃縮は XPS では判別できなかった。

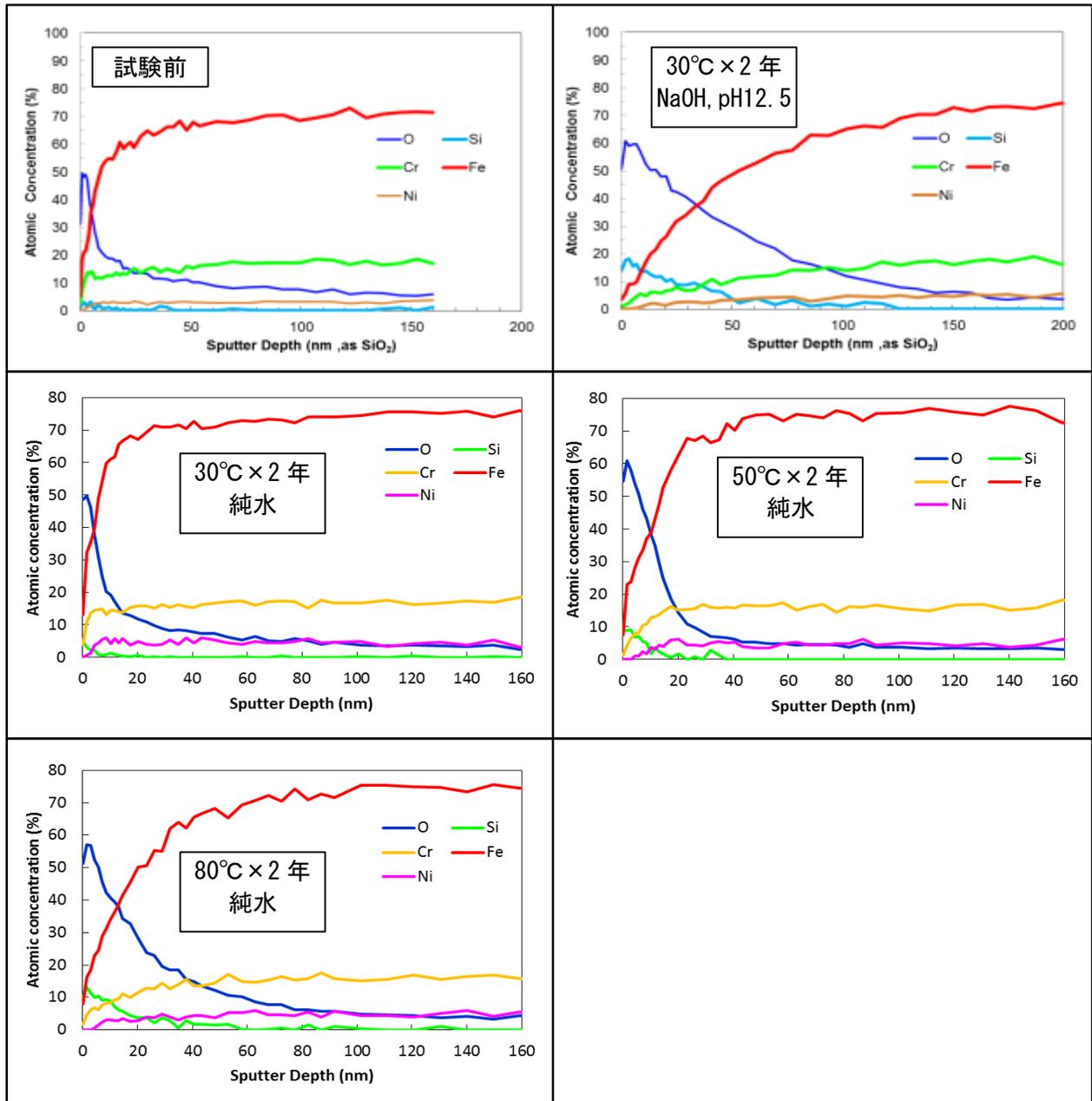


図 3.2.2-10 浸漬試験前後のステンレス鋼皮膜の XPS 分析結果

3) 溶液分析

ステンレス鋼を純水条件で、30°C、50°C、80°C×2年間浸漬した溶液中の金属の分析を実施した結果を表 3.2.2-6 に示す。ステンレス鋼からの溶出金属は Fe が最も多く、温度が高いほど溶出量が多い。Cr は Fe の濃度に比べ 2 桁以上小さく、ほとんど溶液中には存在せず、皮膜中に存在しているものと考えられる。Ni は Cr より高いが、Fe の濃度の 1/50 程度の濃度である。溶出した金属量は水素ガス放出量から求めた金属の腐食量の約 10%以下と少なく、溶出した金属の大部分は皮膜上などに堆積しているものと推察される。

表 3.2.2-6 ステンレス鋼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 (mg/L)			
						Fe	Cr	Ni	Si
1	SUS304	純水	—	30	24	0.02	0.0002	0.001	0.5
2	SUS304	純水	—	50	24	0.19	0.0006	0.005	1.9
3	SUS304	純水	—	80	24	0.37	0.0014	0.006	3.6

(3) 考察

ガス蓄積型腐食試験を用いて、金属腐食に及ぼす環境因子の評価や、TEM 分析に用いるサンプルを作製し、評価してきた。

NaOH (pH12.5) に比べて、純水は 2 年で 60%程度の放出ガス量であった。また、環境模擬水 (pH12.5) は NaOH 調整液よりも放出水素量が小さく、炭酸や硫酸といった環境模擬水の成分が影響を与えていると考えられた。 -

NaOH および純水において 2 年浸漬試験をしたサンプルの一部の分析では、酸化膜に結晶性が局所的に見られる部分があることや、EDX マッピングや XPS のデプスプロファイルに Cr の濃縮が認められないなど、一般に言われるステンレスの特徴[29]とは、一部異なる様相を呈している。これは、今のところ、皮膜が一般的な不動態皮膜として機能していない可能性があるとも言え、今後、皮膜が経時的に成長していくかどうか、評価を行っていく。

3.3 処分環境における腐食挙動（局部腐食）

ステンレス鋼のような不動態皮膜を有する金属では、一般的には全面腐食よりも局部腐食が問題とされることが多い[4]。局部腐食の形態として孔食やすきま腐食が挙げられるが、一般的に孔食の臨界発生電位よりもすきま腐食の臨界発生電位の方が卑、すなわちすきま腐食の方が起こりやすいため、局部腐食の発生有無の判断についてはステンレス鋼 (SUS304) においてすきま腐食が発生する条件を明確化すれば良いと考えられる。

平成 26 年度は想定される処分環境においてステンレス鋼のすきま腐食発生に影響を与える因子として抽出された温度、および塩化物イオン (Cl⁻) が最も厳しい条件において SUS304 にすきま腐食が発生するか、すきま腐食が発生しないことを期待して評価したものの、発生可能性を否定できなかった。

そこで平成 27 年度は、まずは現在、全面腐食試験を行っている Cl⁻の無い条件において、すきま腐食の考慮が不要であることを示す取り組みとした。この条件ですきま腐食が考慮不要であれば、ガスフロー試験などの多くの全面腐食試験結果で、すきま腐食を切り離して考えることができ、今後の評価項目数が少なくなることが期待できる。

なお当該環境においてステンレス鋼にすきま腐食が発生するか否かの判断法としては、当該環

境における自然電位 (E_{SP}) と腐食すき間再不動態化電位 ($E_{R,CREV}$; JIS G0592 に準拠) の両方を測定し、両者の値を比較した場合、腐食すき間再不動態化電位が自然電位よりも貴 ($E_{R,CREV} > E_{SP}$) な場合に、すきま腐食が発生する可能性がある ($E_{R,CREV}$ は“生成したすきま腐食が不動態皮膜の再不動態化に伴い進展が停止する電位”であるため、正確にはすきま腐食が発生するかどうかはわからないが、仮にすきま腐食が発生した場合は腐食の進展が止まらないことを示している) と判断する方法が一般的[13~14]であり、すきま腐食が発生する電位 (V_{CREV}) よりも保守的であることから、本手法により想定される処分環境においてステンレス鋼にすきま腐食が発生するかどうかの検討方法に採用することとした。

3.3.1 試験方法

(1) 試料

想定される処分環境においてすきま腐食の判定を行うための腐食すきま再不動態化電位 ($E_{R,CREV}$) 測定、および自然電位 (E_{SP}) 測定に用いられているステンレス鋼は板厚 2mm の板材であり、その成分組成を表 3.3.1-1 に示す。供試材は所定の形状に裁断した後、#800 エメリー紙で研磨を行った後、試験に供した。

表 3.3.1-1 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 (2.0 mm ^t)	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) 腐食すきま再不動態化電位測定

想定される処分環境下でステンレス鋼にすきま腐食が生じるか否かの検討を行う試験条件を示す。平成 25 年度に実施した文献調査の結果[15~17]から、溶液温度および塩化物イオン (Cl^-) の影響が大きいと考えられたため、そのそれぞれを想定される範囲内での最大値 (温度 : 80°C、 Cl^- : 19000 mass ppm) とした。また参考までに図 3.3.1-1 に腐食すき間再不動態化電位測定の装置模式図を示す。

- ・試験方法 : 腐食すきま再不動態化電位測定試験 (JIS G0592 に準拠)
自然電位測定 (7 日間)
- ・試験装置 : SYRINX 製 SERM-614 4ch 腐食すきま腐食再不動態化電位測定システム
- ・供試材 : ステンレス鋼 (SUS304) 板材 2.0mm^t
- ・試験溶液 : NaOH 水 (pH12.5)、 Cl^- =0 mass ppm

・試験温度 : 80°C

・試験雰囲気 : (自然電位測定) アルゴン雰囲気 ; 酸素濃度 < 1 vol.ppb

試験数 N=1

(腐食すきま再不動電位測定) アルゴン雰囲気 ; 酸素濃度 < 1 vol.ppb

試験数 N=1

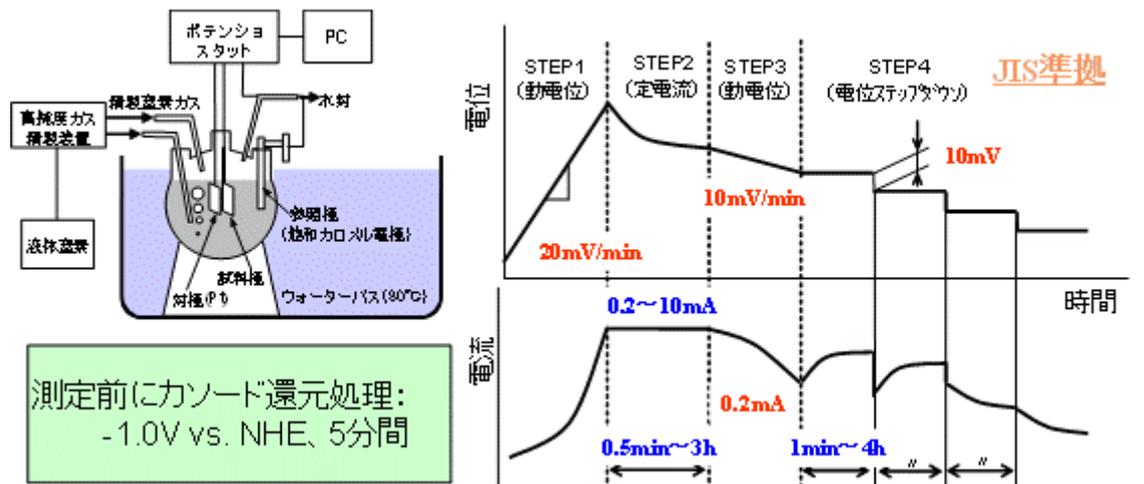


図 3.3.1-1 腐食すきま再不動電位測定装置の装置模式図

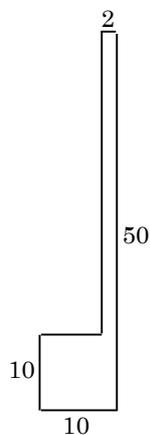


図 3.3.1-2 E_{SP} 測定用試験片

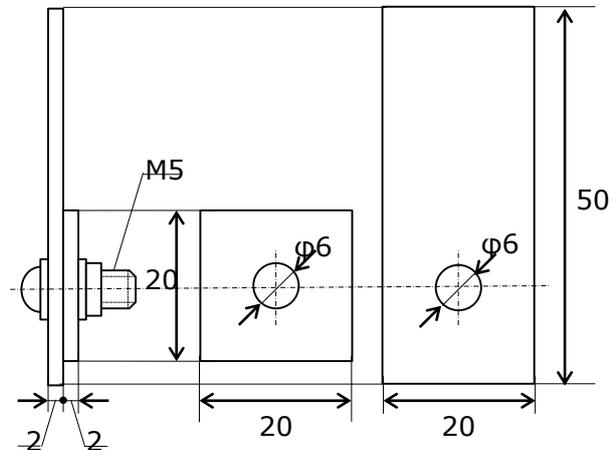


図 3.3.1-3 $E_{R,CREV}$ 測定用試験片

3.3.2 試験結果

(1) 自然電位測定結果

図 3.3.2-1 に大気雰囲気、80°C、純水でのステンレス鋼の自然電位 (E_{SP}) 測定結果を示す。7日間の定常腐食電位は-0.13V vs. SCE 以下となった。

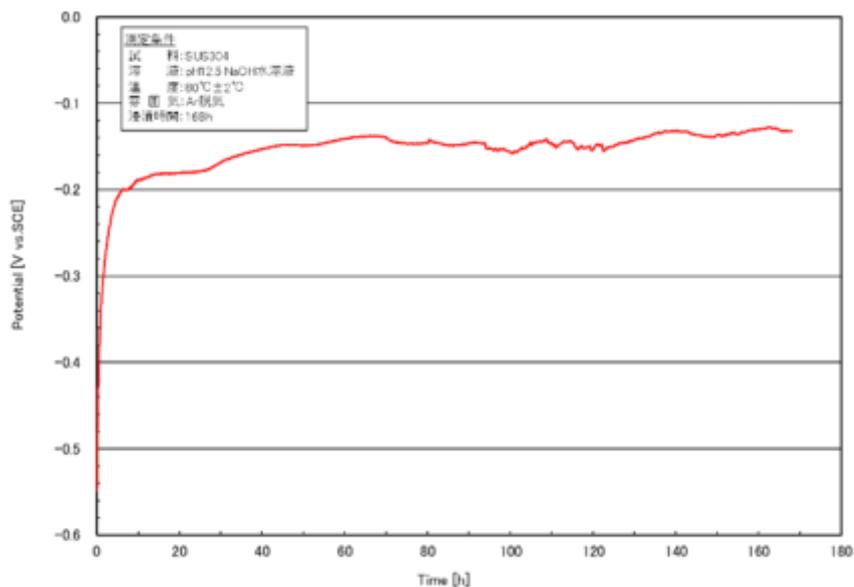


図 3.3.2-1 アルゴン雰囲気、80°C、NaOH 水溶液 (pH12.5) でのステンレス鋼の自然電位 (ESP)

(2) 腐食すきま再不動態化電位測定結果

図 3.3.2-2 にアルゴン雰囲気、80°C、NaOH 水 (pH12.5) でのステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位測定結果を示す。本測定において $E_{R,CREV}$ の値は-0.015V (vs. SCE) と決定された。

以上の結果より、 $ESP < E_{R,CREV}$ となることが確認され、Cl を含まない NaOH 水溶液 (pH12.5) 中において、SUS304 は 80°C であってもすきま腐食を生じないと推定される。

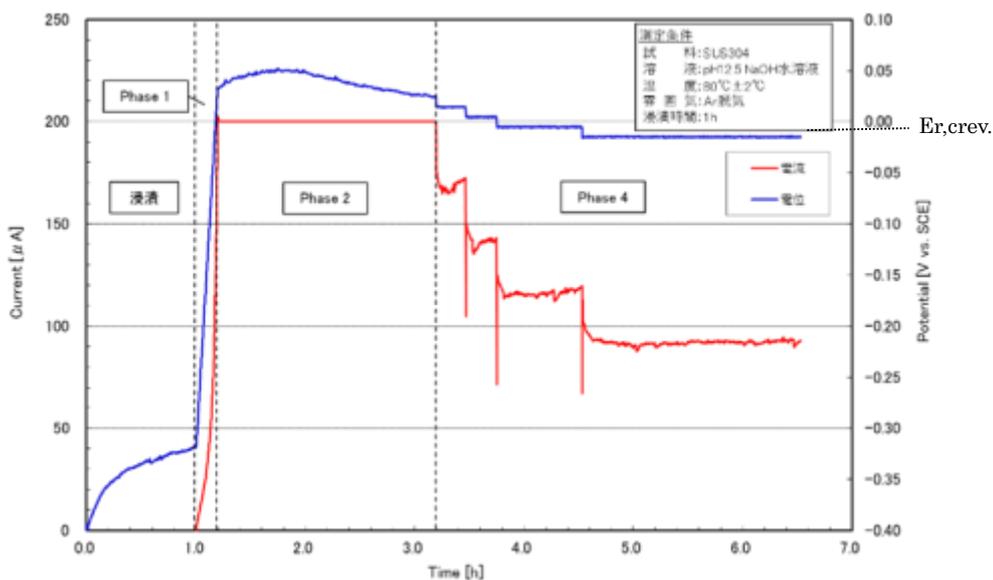


図 3.3.2-2 腐食すきま再不動態化電位 ($E_{R,CREV}$) の測定結果

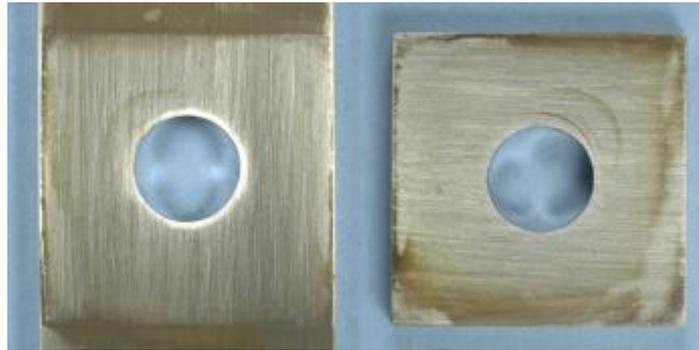


図 3.3.2-3 アルゴン雰囲気、80℃、NaOH 水溶液 (pH12.5) での腐食すきま再不動態化電位 ($E_{R,CREV}$) の測定後のすきま内部の外観

3.4 まとめ

TRU 廃棄物の安全評価の信頼性向上において、燃焼集合体の上下ノズルであるエンドピース中の C-14 の放出挙動を検討するため、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り、腐食挙動を継続して評価している。

全面腐食については、埋設初期はステンレス鋼中のイオンが不働態皮膜を超えて移動して成長（拡散のため 1/2 乗則に従う）し、それ以降は溶解度平衡となって直線則に従う挙動を示し続けている。8 年経過時点では 30℃、pH12.5 での条件でおおよそ 1nm/年程度を示し続けている。

また、想定される処分環境における最もすきま腐食に厳しい条件（80℃、低酸素、高 Cl⁻）ではすきま腐食の発生が懸念されたが、平成 27 年度の検討において、少なくとも塩素が無い環境であればすきま腐食が発生することはないと考えられた。

今後、全面腐食においては中長期的な腐食速度の経時変化や環境因子が腐食速度に与える影響を把握していき、長期的な腐食挙動を明らかにしていく。さらに、局部腐食については温度、pH、塩化物イオン濃度の 3 つの因子を軸に、既知の情報も踏まえつつ、局部腐食の発生可否を体系的に整備できないか検討していく。

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] 前川ら 日本金属学会誌 Vol.31, (1967) No.10, 1213
- [6] 谷口ら、材料と環境, Vol.59, (2010) No.11, 418
- [7] 大中ら 防食技術, Vol.32, (1985) No.2, 79
- [8] 腐食防食協会編: 材料環境学入門, p.33(平成5年9月)
- [9] 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
- [10] A.B.Johnson,jr : Behavior of Spent Nuclear Fuel in Water Pool Storage,Pacific Northwest Laboratory Report,BNWL-2256,1977
- [11] 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) —放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価—, 平成25年3月
- [12] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press (1966).
- [13] 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
- [14] 腐食防食協会編: 材料環境学入門, p.33(平成5年9月)
- [15] 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
- [16] 加古ら 希薄海水中におけるステンレス鋼の再不動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
- [17] A.B.Johnson,jr : Behavior of Spent Nuclear Fuel in Water Pool Storage,Pacific Northwest Laboratory Report,BNWL-2256,1977
- [18] A. Atkinson, Review of Modern Physics, Vol.57 (1985) 437
- [19] 八代ら 表面技術, Vol.41, (1990) No.3, 227
- [20] N. Cabrera et al. Rep. Prog. Phys., Vol.12 (1949) 163
- [21] J.E. Truman, Corros. Sci., Vol.17 (1977) 737
- [22] 藤原ら 日本海水学会誌 Vol.48, (1994) 263
- [23] 小川ら 防食技術 Vol.30, (1981) 615
- [24] 梅村ら 防食技術 Vol.31, (1982) 275
- [25] 松島ら 防食技術 Vol.25, (1976) 665

- [26] M. A. Streicher, et al. Corrosion Vol.14 (1958) 59
- [27] 鈴木ら 防食技術 Vol.25, (1976) 761
- [28] 藤井ら 日本金属学会誌会報 Vol.23 (1984) 805
- [29] 逢坂ら やさしい腐食防食講座 No.K004 ステンレス鋼の特性と使用上の要点、腐食防食協会 腐食センター編
- [30] 荒牧 材料と環境 Vol.56 (2007) No.12, 542
- [31] H. P. Uhlig, et al : J. Electrochem. Soc., Vol.113, 1262 (1966)
- [32] ステンレス協会配管システム普及委員会 ステンレス Vol42, (1998) No.12, 8
- [33] 八代ら 材料と環境 Vol.45 (1996) No.3, 131
- [34] F. L. LaQue : Marine Corrosion, John Wiley & Sons Inc,p.179 (1975).
- [35] SUMERLING, R. et al : ASTM STP 681, 107 (1979)
- [36] FRANKLIN, D. : ASTM STP 939, 206 (1987)
- [37] JOHNSON, A. B. : EPRI NP-5132 (1987)

第4章 炭素化学形態の調査

4.1 概要

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得ると考えられ、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などから、収着特性はほとんど考慮されず、保守的に単一の化学形態が想定されていた。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。

これまでの調査で、金属腐食にともなう炭素化合物の生成について既往文献などから想定される化学形態の知見を得た[1]。また、それら化学形態を評価する分析方法を調査し、高感度かつ化学形態の特定に有効な分析方法としてクロマトグラフィー、質量分析法 (MS) および両者を組み合わせた分析方法を適用することにより、目標とする成分の分析評価が可能であると考えられた[1]。これらより、ジルカロイなどの金属の浸漬試験において放出される炭素の化学形態を評価するための試験法の検討、および、その試験法における試験溶液と発生ガスのサンプリング方法の検討を行った。この結果、ガス蓄積型試験で用いるアンプルとそれに四重極質量分析装置 (Q-MS) を直結させるサンプリング・分析システムを構築し、アンプル試験後の混入を抑制することができた。また、メタン、エタンなどの有機ガス成分の微量分析が可能であることを確認した[2]。

また、ブランク試験では分析装置、配管径について問題はなかったが、試料調製時には大気からの成分混入に注意が必要であった[2]。さらに、高炭素含有鉄粉の試験により、気相・液相成分の分析方法の確認を行ったところ、液相成分についてもガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) およびイオンクロマトグラフによって、アルコール類や有機酸成分の分析が可能であった。しかし、無機炭素（主に炭酸イオンおよび CO₂）については、炭酸イオンの高精度分析が課題として残った[2]。

そこで平成 27 年度は、試料調整時の大気混入の原因を把握し、その対応方法について検討を行った。また、システムの実証のため、鉄粉試料を用いて腐食試験を行い、発生する炭素成分の化学形態および物質収支の評価を行った。

4.2 炭素化学形態評価システム

金属腐食にともなって生成・浸出する炭素の化学形態の評価のため、その化学形態の低酸素環境下における評価システムの開発を行った。開発の成果および残された課題[2]について以下にまとめる。

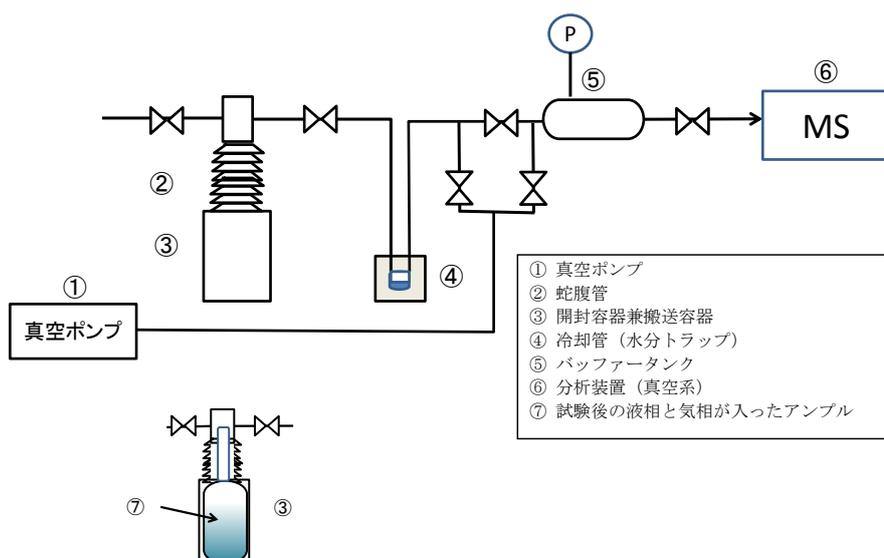
4.2.1 高感度分析機器と手法の確立と性能確認

有機炭素化合物のうち、主に炭化水素などのガス成分についてはガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS、ガス状成分あるいは加熱により気化する成分を分離カラムに通したあと質量分析する方法）や四重極質量分析装置（Q-MS、カラムなどの分離をせずに質量数で成分分離をして分析する方法）などの質量分析法が適していることが確認された。また、溶液中の有機酸についてはケミカルフィルターを装備したクリーンルーム内に設置した、イオンクロマトグラフの利用が効果的であった。一方、炭酸イオンあるいはCO₂については高感度化にさらなる検討が必要であった。

4.2.2 浸漬試験・サンプリング方法（混入影響のない試験系）の検討

既往の研究において検出されてきた成分は、気相であればメタン、エタンなどの炭素数の少ない炭化水素、液相であればギ酸、酢酸などの有機酸である。これらをターゲットとして、分析する必要があるが、これらの成分は、実験室環境や自然環境からの混入の可能性のある成分が多い。そこで、サンプルの仕込みからサンプリング、分析までの外部混入を低減させるため、次項に示すサンプリング装置と試験手順を考案した。

装置の概要は、図 4.2.2-1 に示す。低酸素環境を保つための試験システムとして、ガラスアンプルに試験液を封入する方法を採用した。また、そのアンプルを外気に触れず開封し、分析装置（Q-MS）に接続するサンプリングシステムとした。この試験系では、浸漬溶液の調製は、低酸素グローブボックス内で行い、グローブボックス内で栓をしたあと、ガスバーナーでアンプルを溶封する。分析時には、外気と遮断して Q-MS に直接つないだ状態のアンプル開封器にアンプルを仕込み、蛇腹管でアンプルの先端を割って、中のガスを Q-MS に導入し質量分析をする。



改良予定の部分は、④の冷却トラップ部にトラップされた溶液のサンプリング方法、⑤～⑥部分を GC/MS や LC/MS に接続する機構の改良。

図 4.2.2-1 試作したガラスアンプル試験サンプルのサンプリング・分析装置

4.2.3 浸漬～分析システムの構築と予備試験による性能確認

既往の研究例を参考にして、高濃度炭素含有鉄粉（炭素含有率約 1wt%）を用いた予備試験を行い、開発したシステムの性能を確認した。

- ① 質量分析計（Q-MS）内部のバックグラウンド、サンプリングシステム内のバックグラウンドの確認をしたところ、ブランク成分はとくに認められなかった。また、空のアンブルをグローブボックス内で密栓し、溶封したアンブル内のガスを分析して、操作に伴う調製雰囲気からの混入を確認したところ、 N_2 や O_2 が微量ながら検出され、アンブル調製時のものと思われる空気の混入が認められた。試薬類については、平成 26 年度の超純水のブランク調査によって問題がないことを確認した。
- ② Q-MS を用いた試験では、メタンやエタンといった低分子量の有機物及び水素ガスなどは精度よく分析できるが、分離を質量数で行うため、上記の空気成分混入の影響により、 N_2 と CO やエチレン ($m/z=28$) との分離が困難であった。また、空気の混入が無くとも、CO とエチレンの分離は困難であった。このように、分子量が重なってしまうものについては、別途分離を行い GC/MS によって分離をする必要がある。一方、GC/MS は低分子量のガスの分析は感度が低いため、Q-MS とうまく使い分けて分析をする必要があることが分かった。また、液相中成分の分析としては、イオンクロマト法により酢酸が検出されたが、ギ酸は定量下限以下であった。一方、無機炭素のうち気相から CO_2 が検出されたが、液相中の炭酸イオンや液相中の全炭素（TC）や全有機炭素（TOC）の高感度分析については、課題が残り、液相中の成分を詳細に分離できる分析方法の適用が必要と考えられた。
- ③ 高炭素鉄粉を用いて pH3, 7, 12 の溶液への浸漬試験を行い、本システムにおいて、分析を行った。分析結果や鉄粉の腐食量から放出された炭素と検出された炭素の物質収支を求めたが、良好な一致は見られなかった。その要因として、鉄粉からの炭素の発生量が直接的に求められないこと（鉄粉の腐食量を水素ガスの発生量から推算し、それと調和的に炭素の放出量を見積もったため）や、液相中の炭素成分の分析結果に検出限界以下の結果が多かったこと、また、空気の混入と思われるような形跡が見られたことなどの要因が考えられた。また、各種試薬類のブランク値の影響なども考慮していないといった課題も残った。

これらより、以下について検討を進める必要があると考えられた。

- ① 空気混入防止策の検討ならびに各種試薬のブランク値の確認
- ② サンプリング装置の改良と増設
- ③ 浸漬試験後のサンプリング方法の確立

4.3 空気混入防止策の検討

4.3.1 目的

炭素化合物は既往の研究例などから、実験室や自然環境からの混入の可能性のある成分が多い。このため、平成 26 年度はサンプルの仕込みからサンプリング、分析までの外部混入を低減させる方法を考案した。しかし、Q-MS のスペクトル分析において、空のアンプルと超純水を封入したアンプルともに、酸素や窒素などの試料調製時のものと考えられる空気の混入が認められた。

ここでは空気による混入を生じた要因を検討して、想定される要因に対する対策を行い、空気混入を低減する方法を検討する。

4.3.2 試験方法

(1) 空気混入の想定要因

空気混入の要因として想定される要因を表 4.3.2-1 に示す。可能性の高い要因として、グローブボックス持ち込み時の置換が不十分であったこと、また、鉄粉を用いた試験においては、グローブボックス外で鉄粉と溶液を混合したため、吸着酸素の除去が不十分であったことの影響が大きいと考えられた。そこで、この 2 つの想定原因について対策をとり、予備試験を行った。

表 4.3.2-1 空気混入の要因の可能性の判断

要因	可能性	理由
アンプル開封器での漏れ	無	アンプル開封器のみのブランクテストでは、空気成分の混入は認められなかった。
アンプル内のガスの置換が不十分であった	有	空アンプルの試験にて酸素と窒素が検出された。
鉄粉に吸着した空気が置換しきれなかった	有	鉄粉は細かく、減圧によって飛散することをおそれ、十分に真空度があげられなかった。

(2) アンプル内のガス置換方法の影響の把握

グローブボックス内に単純に保管したもの（静的なガス置換）とアルゴンガスでアンプル内を強制的にガス置換する方法で空アンプル試験を行い、空気混入の程度を比較した。処理方法を記す。

1) 静的なガス置換

アルゴンガス雰囲気、気相酸素濃度 0.1ppm 以下に調整したグローブボックス内にガラスアンプルを持ち込み、24 時間静置したあと容器の注入口のガラスを溶融して封じた。なお、グローブボックス内作業は、グローブボックスをアルゴンガス条件で置換作業を開始して 5 日

間維持し、酸素濃度計にて酸素濃度が 0.1ppm 以下となったことを確認して実施した。

2) アルゴンガスによるガス置換

静的なガス置換と同様にガラスアンプルをグローブボックス内に持ち込み、シリコンチューブを用いて、アルゴンガスを約 10mL/min の流量で 24 時間流通させ、ガスを置換した。また、溶液ブランクを測定するため、HCl 溶液、NaCl 溶液および NaOH 溶液を仕込んだアンプルを調製した。ここで、水は日本ミリポア社製 超純水製造装置 (Milli-Q-Element A-10) により作製した超純水を使用した。これらガラスアンプルを平成 26 年度に製作したアンプル開封器に接続した Q-MS により分析した。

(3) 鉄粉と溶液の混合手順

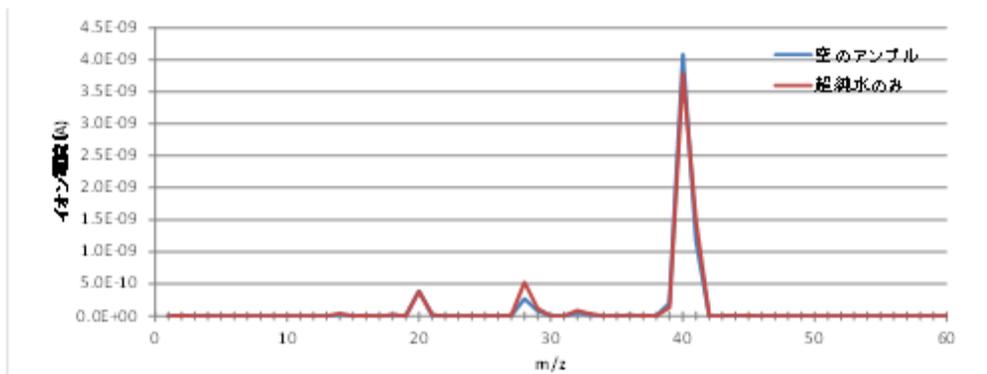
平成 26 年度の試験では、試料調整時のものと考えられる空気の混入が認められた[2]。平成 26 年度の試験手順見直しを行ったところ、鉄粉をグローブボックス内に持ち込む際に、微粉末の鉄粉が減圧操作によって飛び散ってしまうことを防ぐため、通常グローブボックス作業に比べ、中間室の減圧度が十分にあげられていなかった可能性が考えられた。そこで、ブランクを持ち込む際に、鉄粉とは別にして、中間室の減圧を十分に行うこととした。一方、鉄粉については、微粉末であることによって減圧時の気流の発生に伴って飛散するため、本試験では、臭化カリウム (KBr) と鉄粉を混合し、ディスク状に加工してからグローブボックス内に持ち込むこととした。

表 4.3.2-2 試験条件

目的	試験条件	分析法
① ガス置換法の検討	グローブボックス内静的置換 1 日	Q-MS
	グローブボックス内で Ar パージ	
② 試薬類のブランク	HCl 溶液 (pH3) 関東化学社製 特級	
	NaCl 溶液 (pH7) キンダ化学社製 特級	
	NaOH 溶液 (pH12) 双葉化学社製 特級 (顆粒状)	
③ KBr と混合してディスク上に加工した鉄粉	錠剤をアンプルに仕込み、Ar パージ後、密封して保管	

4.3.3 試験結果

参考として、図 4.1.3-1 に超純水のみをアンプルに仕込んで評価した平成 26 年度のデータを示す。いずれも $m/z=28$ に窒素 (N_2) と考えられる質量数 28 のピークが認められた。



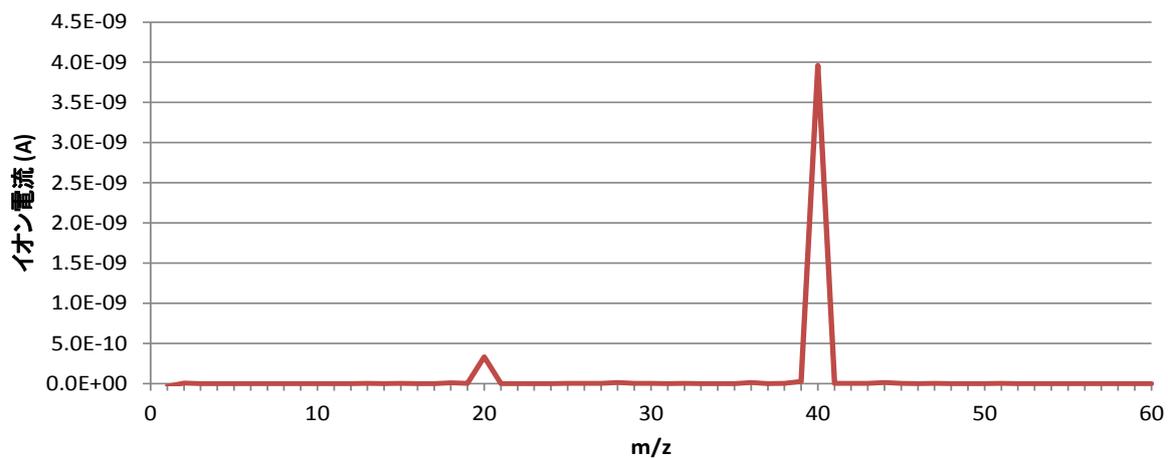
青：空のアンプル、赤：超純水のみをアンプルに仕込んだもの
 図 4.3.3-1 Q-MSによるイオン強度の測定結果（平成26年度）

図 4.3.3-1 に空のアンプルについて空気の置換方法を変えて処理したものを示す。試薬からの混入成分を調べるため、pH3 の HCl 溶液、pH7 の NaCl 溶液、pH12 の NaOH 溶液を Q-MS で分析した結果を示す。

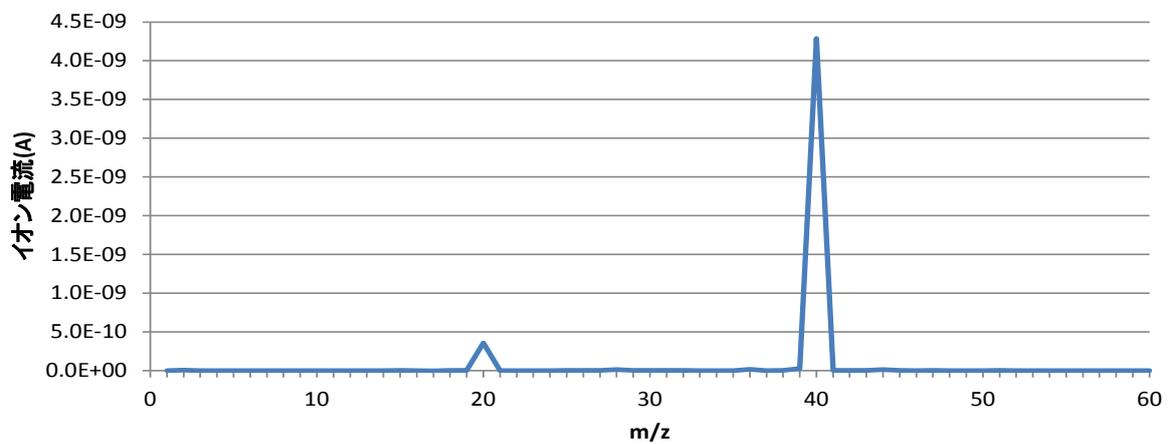
これらの結果より NaOH 溶液以外は、平成 26 年度の結果と比べて Ar のピークの他にはピークが見られなかった。また、ガス置換の方法を変えても、グローブボックス内に保持しただけの静的ガス置換法においてグローブボックス内での Ar パージを行っても、N₂ のピークは見られなかった。平成 26 年度に空アンプル内から空気成分と考えられる O₂ が検出され、不十分な静的ガス置換が原因と考えていたが、このように N₂ のピークが認められなかったため、原因が異なる可能性が出てきた。

そこで、サンプル調製から分析までの手順を評価し直したところ、グローブボックスへの搬入時に予備室を脱気する際に、鉄粉の飛散を防止するため脱気が不十分となってしまった可能性があった。今回、鉄粉の試験とは別に脱気を行ったため、通常グローブボックス運転の手順通り、十分に真空引きした後に搬入することができたと考えられた。これらのことから、グローブボックス内は混入されておらず、大気下からグローブボックス内への搬送の際に細心の注意が必要とわかった。

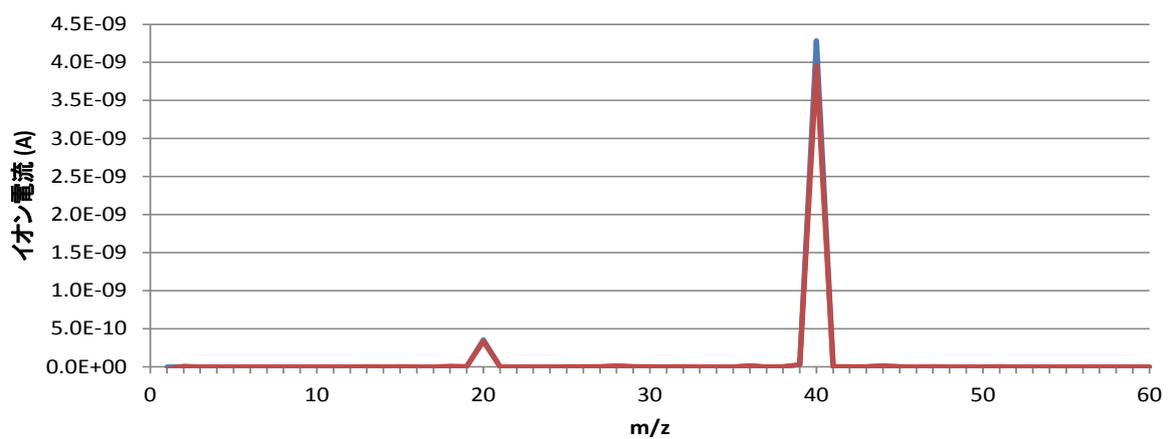
したがって、平成 27 年度は鉄粉とは別に、容器や溶液を予備室から搬入することとする。一方、鉄粉については、非常に微細なものであるため、真空引きの際の飛散が避けられない。また、十分に反応させる条件で鉄粉を仕込む場合、混合と同時に反応が終わってしまわないような方策として、鉄粉をディスク状に固めておく方法をとることとした。具体的には、赤外分析のサンプル調製法を参考に、KBr と所要量の鉄粉（後述する 25mg）を KBr と混合して、ディスク状にすることとした。一方、NaOH 溶液では、N₂ のピークが平成 26 年同様観察された。これについては、再度、試験を行い確認することとした。



(a) 空のアンプル (グローブボックス内で Ar パージ)

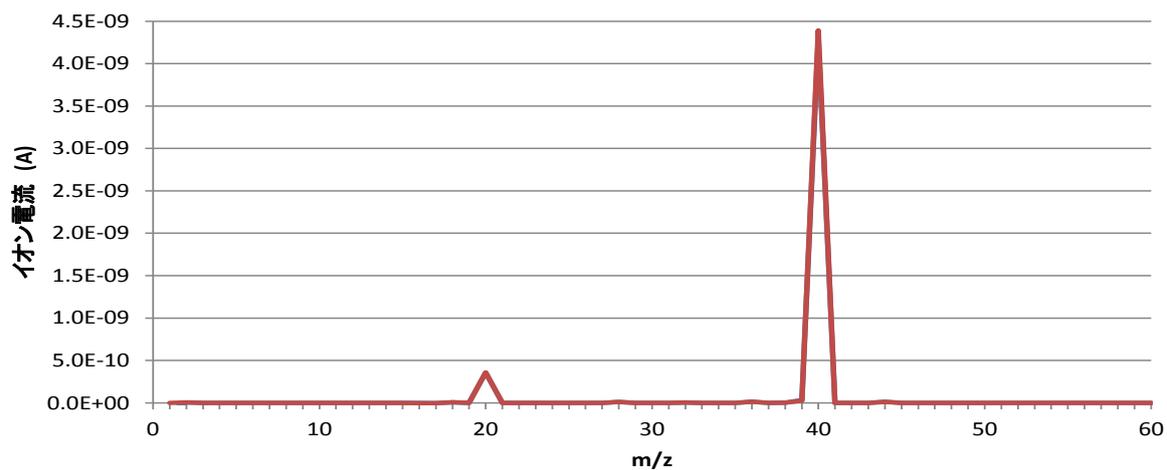


(b) 空のアンプル (グローブボックス内で保持のみ、パージ無)

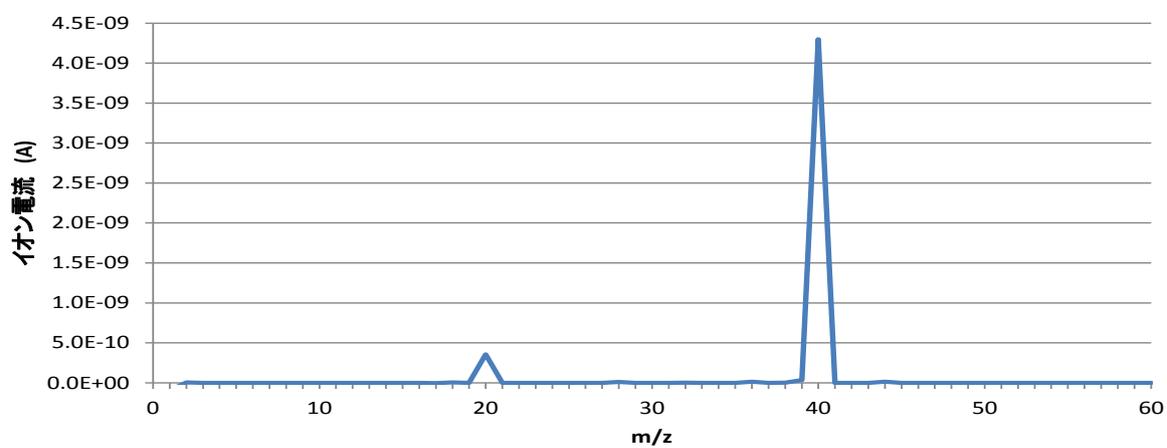


(c) (a)と(b)の重ね書き
(m/z=20, 40 はアルゴンのピークに対応)

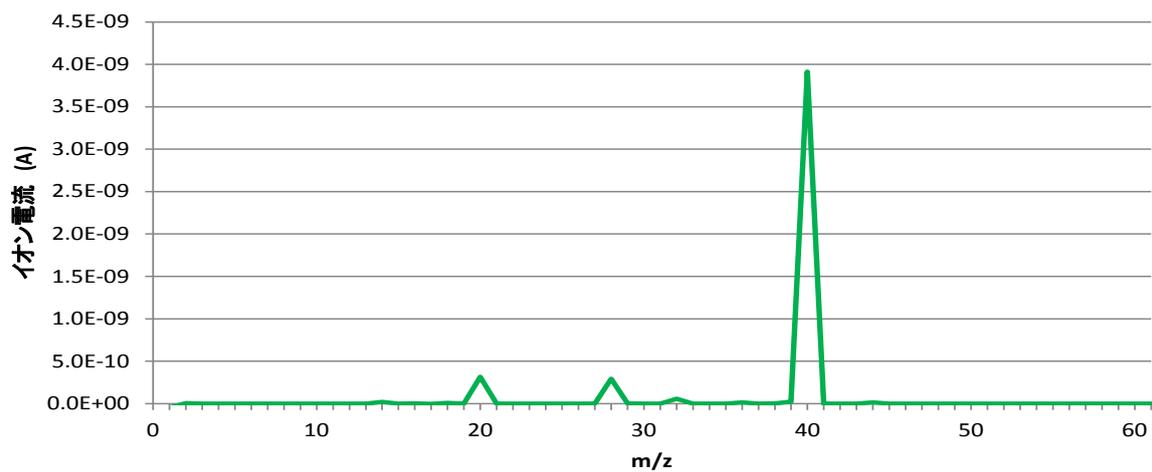
図 4.3.3-2 空のアンプルの試験



(a) HCl 溶液 (pH3)



(b) NaCl 溶液 (pH7)



(c) NaOH 溶液 (pH12)

図 4.3.3-3 試薬からのブランク確認試験結果

4.4 サンプル装置の改良と増設

4.4.1 目的

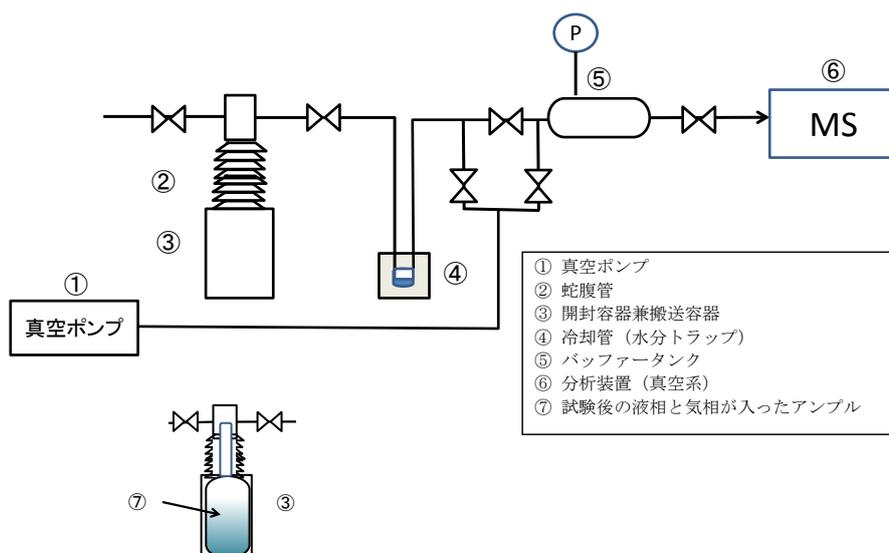
平成 26 年度はサンプリング装置を Q-MS と直接接続して気相部を分析した。しかし、気相部を分析したあと、液相部は大気中で開封してサンプリングしていたため、液相への不純物の混入が否定できない。そこで、液相部も大気中で開封せずにサンプリングできる機構を考案する。また、液相部サンプリング機構を改良した装置については、イオンクロマトグラフ、液体クロマトグラフおよびガスクロマトグラフといった分析機器への接続が可能ないように接続部を設計した。また、気相部についても GC/MS への接続を可能とさせた。

4.4.2 検討内容

(1) サンプリング装置の検討

現状のサンプリングシステムを図 4.4.2-1 に示す。この装置を Q-MS に接続して気相部を分析した後、液相部は大気中でサンプリングしている。そこで、液相部も大気に触れずにサンプリングできる機構を考案した。

この液相部サンプリング機構を改良した装置については、分析機器としてイオンクロマトグラフ、液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフへの接続を可能ないように接続部を設計した。また、気相部についても、Q-MS と共に、GC/MS への接続を可能とするように設計した。炭酸の分析については、アンプル開封時に酸を添加して気相に移行させることや、開封器ごとグローブボックス内に搬入し、酸処理をして気相移行させるなどの方法を検討した。



改良予定の部分は、④の冷却トラップ部にトラップされた溶液のサンプリング方法、

⑤～⑥部分を GC/MS や LC/MS に接続する機構の改良。

図 4.4.2-1 試作したガラスアンプル試験サンプルのサンプリング・分析装置

また、液相の分析装置は種々あるが、イオンクロマトグラフではイオンになる有機酸などに適しているが、ガスクロマトグラフでは逆に気化し難い有機酸は分析が困難である。このように、一つの分析装置ではすべての成分を分析評価することは困難である。そこで、サンプリング装置についても、いくつかの分析装置に適したインターフェースを設けることや、分析項目ごとにアンプルを調整するなどの工夫が必要になる。

(2) 気相分析法の改良

平成 26 年度、気相分析において課題となったのは、①気相分析において Q-MS を適用した際に、同質量の成分、例えば、CO/N₂/C₂H₄ (エチレン) の分離ができないことが挙げられた。そこで、アンプルからの気相を直接 Q-MS に結合する方法とともに、一旦バッファータンクに捕集した上で、クロマトグラフ法を組み合わせた分析方法を適用して同一質量数のものも分別できる分析方法を適用する。

具体的には、次のような分析方法を適用する。

Q-MS : H₂、メタン、エタンなどの低分子物質の検出・定量

GC-TCD : CO, CO₂ などの低分子無機ガス

GC-FID, GC/MS : 比較的高分子の炭化水素成分

サンプリング装置で捕集した気相部をそれぞれの装置に接続できるようにする方法と、複数同条件のアンプルを並行して実験してそれぞれの分析装置で分析する場合も含め検討する。

(3) 液相分析装置の高度化の検討

これまでの検討結果から、気相分析については種々の炭化水素が Q-MS により検出された。一方、同時に回収された溶液の分析においては、イオンクロマトグラフにより酢酸の検出は確認されたが、その他の成分は検知されず、十分な情報が得られたとはいなかった。そこで、気相分析に加えて、液相分析の分析装置についても最新の分析装置を調査して、その適用性を検討して、適用可能性のあると考えられるものについては、テスト分析を行った。

4.4.3 結果

(1) サンプリング装置の検討

平成 26 年度作製したアンプル開封器では、真空引きをした後、アンプルを割って中のガス成分を Q-MS に導入している。このとき、ガス成分は Q-MS に接続された容器に移行するが、溶液については、一部がトラップ管に移り、一部がアンプル内に残る状態であった。したがって、同じ仕組みの装置では溶液の均一なサンプリングが難しい。アンプル内に溶液をすべて残すため、アンプル開封時に常圧あるいは若干の加圧状態で開封することを考えた。そのためには開封器内部を不活性ガスで十分置換しておく必要がある。

しかし、開封器内で溶液を保持したままアンプルが開封できても、その溶液を分析装置の注入口に結合することは容易ではない。分析装置への溶液サンプルの注入は、装置の試料導入口

にシリンジで液を注入する仕組みがとられていることが多いためである。つまり、分析装置の試料導入方法自体を変更する必要がある。そのため、液相分析に用いる大気非開放での自動化装置を調査したが、適当な装置を見つけることが出来なかった。

そこで、大気条件下で大気に触れないよう液相サンプリングを行う装置の製作は困難なので、アンプル開封器をグローブボックス内に持ち込み、グローブボックス内で液相もサンプリングして分析用セルに封入する方法を採用することとした。このため、グローブボックス内への持ち込みおよびグローブボックス内でのハンドリングを容易にした装置を試作した。

試作した装置のグローブボックス内への搬入、グローブボックス内でのハンドリングが可能なことを確認することができた。これにより、この装置の使用によりサンプリング時の大気成分の混入は防ぐことができると考えられる。しかし、このサンプルを分析する際に、大気中でサンプル瓶を開封してマイクロシリンジでのサンプル採取工程が必要となる。このとき、特にアルカリ性のサンプル条件では大気からの CO₂ の混入等の汚染の可能性を否定しきれない。

したがって、この混入の程度を確認し、グローブボックス内あるいは大気混入を防止したサンプリング装置から、分析装置へのサンプルの導入を直接的に行う分析システムの検討が必要である。そのため、今後は、サンプル導入部の改良といった分析装置とサンプリング全体を含めたシステムを課題と捉え、検討していく。

(2) 液相分析装置の高度化検討

液相成分の分析として、検出感度だけでなく未知成分の同定精度の向上が必要であり、そのためには質量分析法を組み合わせた方法が有効である。液相成分に関して質量分析法を適用できる分析方法としては、液体クロマトグラフィー (LC) と質量分析計を組み合わせた LC/MS 法が考えられ、その中でも、液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計 (LC/TOF-MS) は質量分解能が高く、複雑な化学種の分離・同定ができる可能性がある。一方、GC/MS では、気相成分を液相成分の分析に使えるよう工夫されたページ&トラップ-GC/MS 法が考えられた。

平成 26 年度の結果を踏まえると、液相中には有機酸などの比較的揮発しにくい成分が存在する可能性があり、ページ&トラップ-GC/MS では揮発した成分のみしか検出できない恐れがある。このため、溶液をすべて導入できる LC/TOF-MS を用いてアンプル試験から回収された溶液の分析に適用した。アンプル試験後の溶液中の LC/TOF-MS による分析結果は、4.6.3 (3) 項に示すが、今回のアンプル試験条件では、液相種の生成量は微量すぎたと考えられ、溶液中から炭素含有鉄粉由来の炭素化学形態は検出できなかった。

以下に、それぞれの分析装置の原理と適用可能性について検討する。

1) LC/TOF-MS 法

従来から溶液分析に用いられている LC 法あるいは LC/MS 法と同様の分析装置であり、LC では、カラムに充填された固体充填剤とサンプル中の化合物との相互作用の違いによって化合物を分離し、分離された成分を質量分析計 (MS) で分析する。質量分析計の部分に、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) を採用したものである。図 4.4.3-1 に装置外観、図 4.4.3-2 に TOF-MS の原理を示す。TOF-MS は通常の質量分析方法に比べて、質量分解能が高く、小

数点以下の質量数を区別することができるため、化学種の詳細な分離・同定が正確になる可能性がある。



図 4.4.3-1 LC/TOF-MS分析装置の例

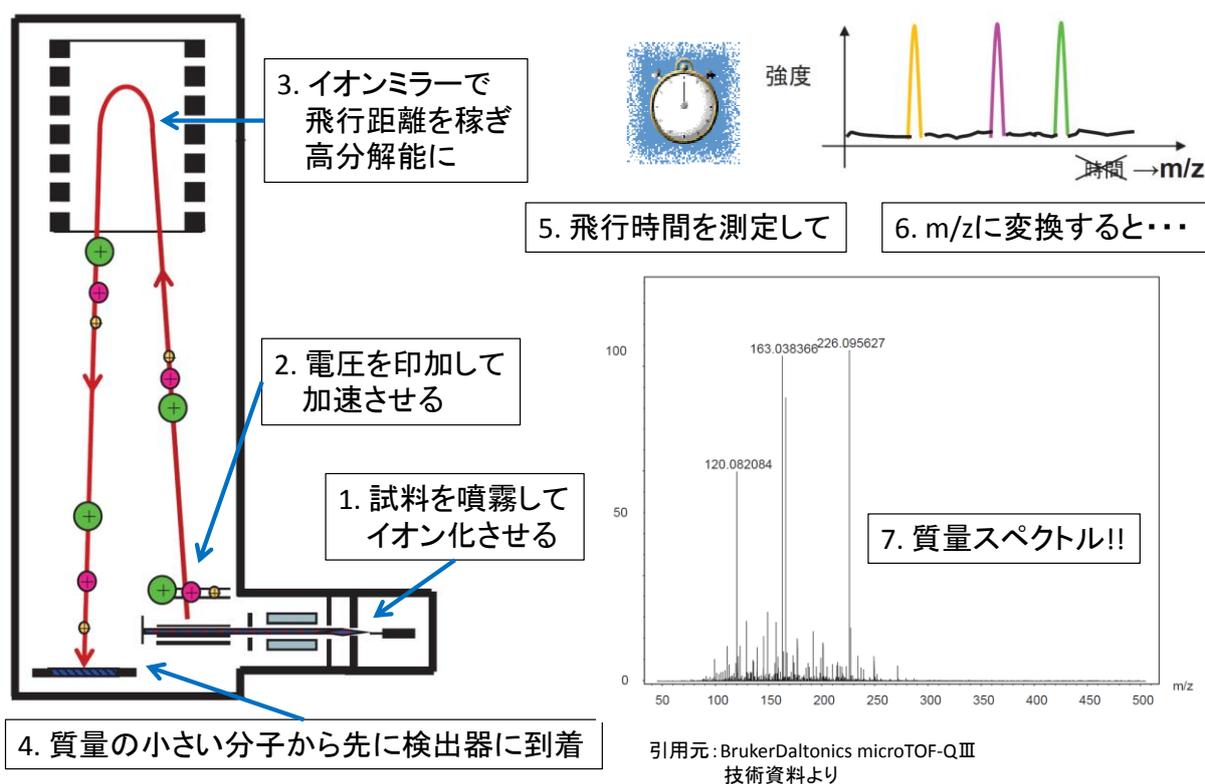


図 4.4.3-2 TOF-MSの原理

2) パージ&トラップ-GC/MS法

この方法では、水溶液にガスを吹き込むことによって水中の有機物を揮発させ、揮発した有機物をカラムなどで濃縮させた後、質量分析計で分析をする。濃縮操作が入るため、直接

的に分析するよりも分析感度を向上させることが期待できる。図 4.4.3-3 に装置外観、図 4.4.3-4 に原理を示す。環境水中の有害有機物の分析といった用途に用いられている。これまで、GC/MS 法で直接分析しても検出できなかったアルコール類などについて分析感度が高まると考えられる。



図 4.4.3-3 パージ&トラップ部外観

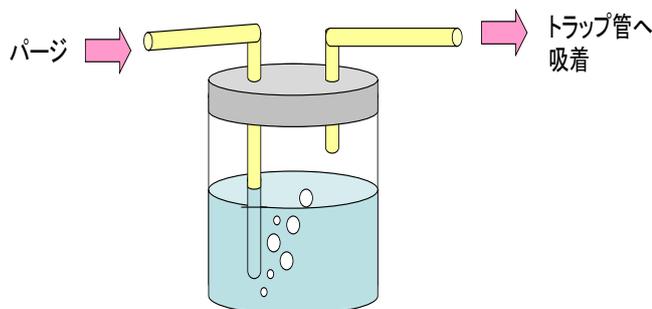


図 4.4.3-4 パージ部の模式図

4.5 浸漬試験後のサンプリング方法の確立

4.5.1 目的

平成 26 年度の試験において、高炭素含有鉄粉を用いた浸漬試験により、発生した炭素成分の物質収支確認を行った。しかし、一部の試験結果を除き、物質収支の把握が不十分であった。その原因として、炭素の鉄粉からの溶出量の把握と、発生した炭素成分の分析精度に課題があった[2]。

具体的には、鉄粉の腐食に伴って発生した炭素量の把握が直接的にできていないことが挙げられる。すなわち、水素ガスの発生量から腐食量を計算し、それと調和的に炭素が溶液内に供給されるとして計算したが、鉄粉中の炭素の分布は表面濃化といった不均一に分布する懸念があった。また、液相分析において不検出となることが多く、浸漬試験の前後での物質収支が合っていない。ただ、酢酸が検出できた試験では物質収支が改善した結果も得られており、液相種を十分に評価できることが必要である。

そこで、前項で製作したサンプリング装置について、ブランク試料を用いたバックグラウンド試験、標準ガスによる精度確認を行った後、高炭素含有鉄粉を浸漬したテストサンプルを用いて、分析までの一連の手順を模擬した試験を行い、システムの検証を行った。高炭素含有鉄粉を用いる際には、サンプル調製にあたって操作ブランクとなるサンプルを用意し、サンプル由来でない混入成分の混入状況を把握した。

さらに、全体システムの検証を行うため、気相部、液相部の炭素成分の分析および試験後の鉄粉中の炭素量、ならびに仕込み鉄粉中の炭素量とのバランスを評価する試験を行った。具体的には、鉄粉を全溶解するような試験条件を設定して、消費された炭素量と仕込んだ炭素量とが同じであるとして、生成物側の炭素を分析する条件を考え実施した。

4.5.2 試験方法

(1) 鉄粉中の炭素量および分布状態の把握

使用する炭素含有鉄粉中の炭素量を SEM-EDX による定性分析と、燃焼赤外法による炭素分析計による定量分析法で確認した。

サンプル : 高炭素含有鉄粉 (1%) および浸漬試験に用いた後の残った鉄粉

分析方法 : SEM-EDX (日立製作所製 SU-70 +OXFORD 社製 INCA Energy+) による定性分析

燃焼赤外法による炭素含有率測定

(2) 全溶解試験条件での鉄粉の浸漬試験

強酸性条件において炭素含有鉄粉が全溶解する条件を予備試験で確認した。目安として、48～72 時間程度で鉄粉が全溶解する酸濃度を確認した。この条件のもと、気相成分の分析および液相成分の分析を行うための試験を行った。ただし、気相分析と液相分析を実施する際に、以下のようにそれぞれ試験条件を変えた。試験条件を表 4.5.2-1 にまとめる。

1) 気相分析に重点を置く場合

少量の鉄粉を用いて全量溶解させた。このとき、水素発生量を鉄の腐食反応からあらかじめ推算しておき、アンプル内の圧力が 2 気圧を越えない条件とした。アンプル内の圧力が上昇するとアンプルが破裂する恐れがある。上記条件の場合、液相種の溶液中濃度は高くないため、液相分析では不検出を示す可能性が高い。このため、液相分析を重視した次の実験を行った。

2) 液相分析に重点を置く場合

全溶解する溶液条件において、液相中の濃度が分析感度と比較して十分高くなるよう、固液比を高めた。例えば、溶液量 50mL, 分析感度 1 mg/L (1ppm) のとき、検出可能な炭素量は 50 μ g である。炭素量 0.1 mg を溶液に溶出させるには、1%の炭素含有鉄粉ならば鉄粉 0.1g を 50mL の溶液に全溶解させる必要がある。なお、この場合、アンプルに封入させると発生する水素ガスの圧力で破裂する可能性があるため、アンプルは用いずにグローブボックス内で浸漬試験を行った。

表 4.5.2-1 全溶解条件での浸漬試験の条件

試験	試験環境/固液比 / 溶液種 (pH) /試験時間/温度	目的
予備試験	<ul style="list-style-type: none"> 試験環境 : ビーカー試験 固液比 : 鉄粉を少量加えて、塩酸濃度を3水準程度変化させて48h程度保持して様子を観察する 溶液種*1 : 塩酸1、5%、10%等を調整 液固比 : 10mg/50mL, 100mg/50mL 試験時間 : 48h~72h、温度 : 40℃*1 	2~3日程度で全溶解する浸漬条件の把握
気相分析に重点を置く試験	<ul style="list-style-type: none"> アンプル試験 固液比 : 腐食によって発生する水素ガスがアンプルの耐圧を越えない範囲の鉄粉量を設定 溶液種 : 予備試験で見出した鉄粉全溶解条件 試験時間 : 48h以上 : 温度*2:40℃ (鉄粉の溶解状態を観察してタイミングを計る) 	炭素の溶解量を明確にした試験と気相の分析
液相分析に重点を置く試験	<ul style="list-style-type: none"> 空気を遮断した条件での試験 固液比 : 分析方法(イオンクロマト法など)の定量下限の10倍程度の濃度に相当する炭素が放出される条件 溶液種 : 予備試験で見出した鉄粉全溶解条件 試験時間 : 48h以上 : 温度*2:40℃ (鉄粉の溶解状態を観察してタイミングを計る) 	炭素の溶解量を明確にした試験と液相分析

*1 一度の試験で条件が得られない場合は条件を厳しくして繰り返す

*2 予備試験において40℃で全溶解が困難な場合は、変更する。

(3) 改良したサンプリング装置の利用

溶液種の非大気非開放のサンプリング装置の完成後、基本性能を調べる試験を行った。表4.5.2-2に試験の概要を示す。

表 4.5.2-2 改良サンプリング装置での確認試験

試験	サンプル内容	目的
ブランク試験	空試料	グローブボックス内操作における混入の確認
	超純水のみを仕込んだアンプル	水由来の混入の確認
高炭素含有鉄粉によるアンプル浸漬試験	pH3	平成26年度の再確認[2]
	pH7	
	pH12	
物質収支確認試験	条件は予備試験後に決定	鉄粉を全溶解させて炭素の収支を明確にする

4.5.3 検討結果

(1) 鉄粉中の炭素量および分布状態の把握

浸漬前後の鉄粉サンプルを、SEM/EDX 観察した。浸漬後の鉄粉については、次に示す溶解試験において全溶解できなかった条件のサンプルを利用して分析した。また、サンプル中の炭素濃度を別途、固体サンプル用の炭素分析計（燃焼赤外法）で分析し、浸漬前の鉄粉と浸漬後の鉄粉とで炭素量の変化を確認した。

(2) 全溶解試験条件での鉄粉の浸漬試験

1) 予備試験

平成 26 年度の課題の一つであった物質収支の取得に関して、溶出した炭素量を明確にするため、加えた鉄粉がすべて溶解する条件を設定して試験を行った。このため、鉄粉が全溶解する条件を求め予備試験を実施した。高炭素含有鉄粉として使用した 2 種類の鉄粉の分析結果を表 4.5.3-1 に示す。また、試験条件として HCl 溶液と鉄粉の混合液を作成し、72 時間経過後の溶液を観察した。HCl 濃度 4 水準（0.1%、1%、5%、10%）50 mL× 含炭素含有鉄粉量 2 水準（10mg、100mg）の条件で実施した。結果のうち、鉄粉 A の結果を表 4.5.3-2 と、図 4.5.3-1 に示す。鉄粉 B の結果を表 4.5.3-2 に示す。

表 4.5.3-1 鉄粉特性

記号	鋼種	平均粒径 (μm)	炭素濃度 (%)
A	SKD11(1.1C-12Cr-1Mo)	4	1.6
B	FEE13PB (公称 0.2%)	2~4	1.1

表 4.5.3-2 鉄粉溶解試験の結果

鉄粉	塩酸濃度 [%]	鉄粉仕込み量(a) [mg]	残った鉄粉(b) [mg]	溶解割合 (a-b)/a [%]
A	10	10.2	0.4	96.1
A	5	9.90	0.4	96.0
A	1	10.2	3	70.6
A	10	100.3	5.8	94.2
A	5	100.1	4.5	95.5
A	1	100.1	14.3	85.7
A	0.1	10.2	10.6	-3.9
A	0.1	103.7	93.9	9.5
B	10	100	<0.1	>99.9
B	5	100	<0.1	>99.9
B	1	100	<0.1	>99.9

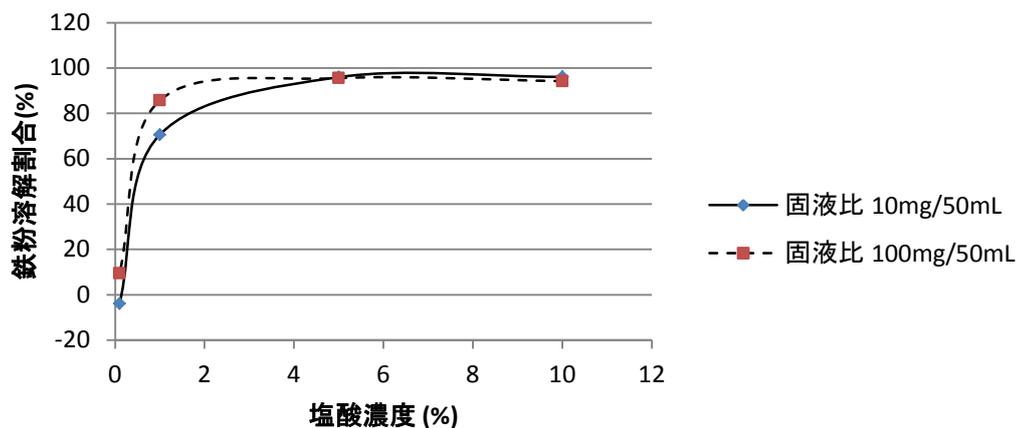


図 4.5.3-1 塩酸濃度と鉄粉の溶解量の関係

鉄粉 A では 1%塩酸で 70%、5%以上の塩酸で 95%程度溶解したものの、すべて溶解するまでには至らなかった。また、鉄粉と溶液の固液比を変化させても 5%以上の塩酸ではほぼ同割合の溶解となった。このうち、固液比 100mg/50mL、酸濃度 1%の実験(溶解割合 85.7%)における残渣について、SEM-EDX の分析により炭素濃度を調べて、溶解前の鉄粉の値と比較した。また、燃焼赤外分析法によって炭素濃度を定量して、同じく溶解前の鉄粉の値と比較した。SEM-EDX の結果を図 4.5.3-2、図 4.5.3-3、図 4.5.3-5 および図 4.5.3-6 に示す。

表 4.6.3-1 示したのは溶解残渣の分析結果である。溶解前の鉄粉は滑らかな表面を持つ粒子に見え、溶解残渣は多孔質のように見える。また、EDX のスペクトルの炭素のシグナルの近辺(低エネルギーの領域で、C, O, Fe などのピークが見える)の様子が溶解前後で大きく変化しており、溶解残渣中での C/Fe の割合増加が認められた。表 4.5.3-3 に、燃焼赤外法による炭素定量結果を示す。

表 4.5.3-3 燃焼赤外法による炭素分析結果

サンプル	炭素濃度
溶解前	1.55
溶解残渣	4.5

この溶解試験は、1%-HCl に鉄粉 100.1mg を溶かして、残渣 14.3mg を生じた試験であり、その分析結果である。この炭素分析の結果と、溶解試験の結果と合わせて、炭素の溶解挙動を計算した。

- ① 溶解前の炭素量は原料の鉄粉 100.1mg に対して 1.55wt% で存在し、1.55mg 含まれる。
- ② 残渣中の炭素量は、残渣 14.3mg のうち 4.5wt% 存在し、0.64mg 含まれる。
- ③ 原料中の炭素 1.55mg に対して 41.3wt% に相当する。つまり、全炭素のうち 58.7wt% が溶出したと考えられる。

③ 溶解残渣中の 4.5wt%以外すべて鉄であるとして、溶け残った鉄の重量は、

14.3 - 0.64 = 13.7 mg である。同様に原料中の鉄は、100.1 - 1.55 = 98.6mg である。

④ 鉄粉トータルとしては、100.1mg のうち、14.3mg が溶け残ったので、溶解量は 85.3 mg である。これは原料の鉄粉の 85.7wt%に相当する。

つまり、鉄粉全体のうち 85.7wt%が溶け、そのうち炭素は 58.7wt%溶けている。

一方、鉄粉 B の溶解途中 (図 4.5.3-4) を見ると、微量ではあるものの瓶底に溶け残った粒子が観察された。この粒子をろ過し、同様に SEM-EDX で観察 (図 4.5.3-5) したところ、溶残した炭素が認められた。また、SEM 写真上に示した各スポットの EDX 分析を行い、元素を半定量した (表 4.5.3-4 と表 4.5.3-5)。鉄粉 A も鉄粉 B も、原料中に比べて残渣中の炭素と鉄の原子比 (C/Fe) が高く、残渣中に炭素が多く含まれ、鉄よりも溶解し難いと考えられた。

このように、高濃度を用いても鉄粉中の炭素が溶残するとみられた。このため、低酸素雰囲気における物質収支を確認するためには、溶解残渣中の炭素量を把握しておく必要がある。実際には、今後、鉄やジルカロイの試料について地層処分環境を模擬した試験を行う場合、金属の溶解速度が遅く、炭素の放出量も相対的に少ないと考えられ、溶解前後の金属中の炭素濃度に有意な差は得られないとみられる。しかし、今回のように溶解量を上げて固液比を下げて試験を行うと、溶解前後の金属中の炭素濃度に有意な差が得られ、物質収支を確認するという観点から試験として適当であると考えた。

以上のように、鉄粉の全溶解は難しいもののお、1%HCl の条件で 100mg 程度の鉄粉を溶解させ、溶解残渣中の炭素量を分析して溶解した炭素量を把握し、物質収支が計算できる見込みを得た。

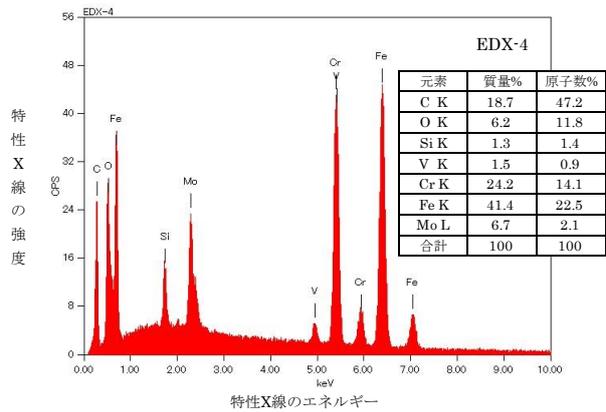
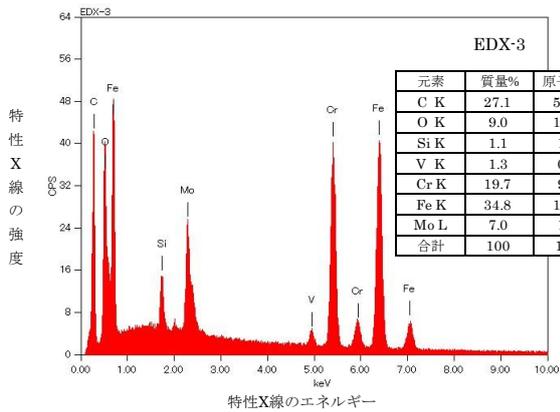
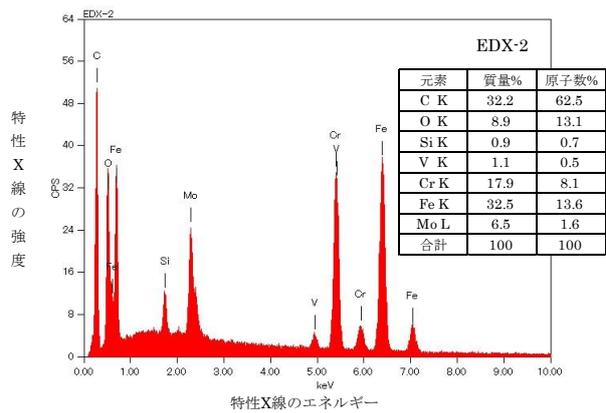
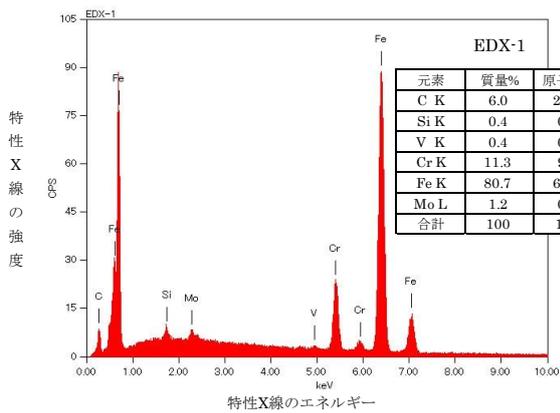
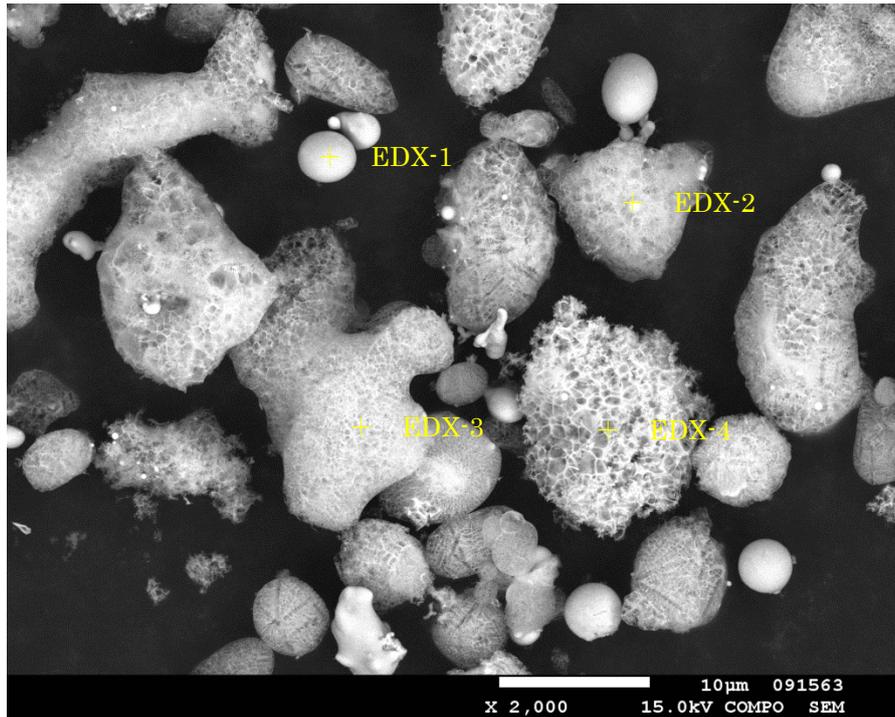
なお、この鉄粉添加量で炭素の約 50%が溶解すれば、溶液中の炭素濃度として、10mg なら 1ppm ($10\text{mg} \times 1\% \div 50\text{mL} = 2\text{mg/L}$)、100mg ならば 10ppm 相当となり、溶液分析でも十分な濃度になるため、液相分析に際して検出しやすくなる。

また、反応後のアンプル中の圧力高はアンプルの破損をもたらすことから、ガス発生量は抑制する必要がある。そこで、アンプルの気相体積と水素ガス発生量の比率から+1 気圧を超えないように鉄の量を抑制した。鉄の溶解反応と水素ガス発生量の関係は以下のように考えられる。



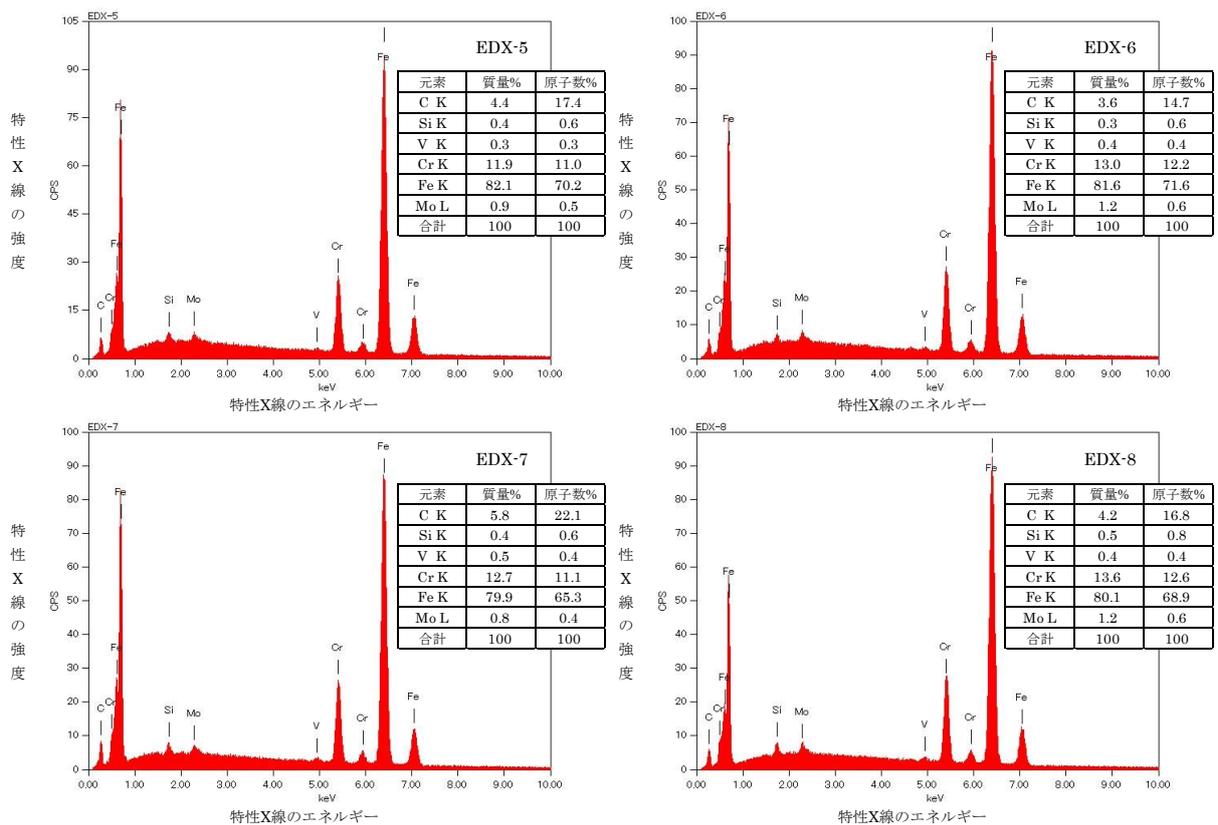
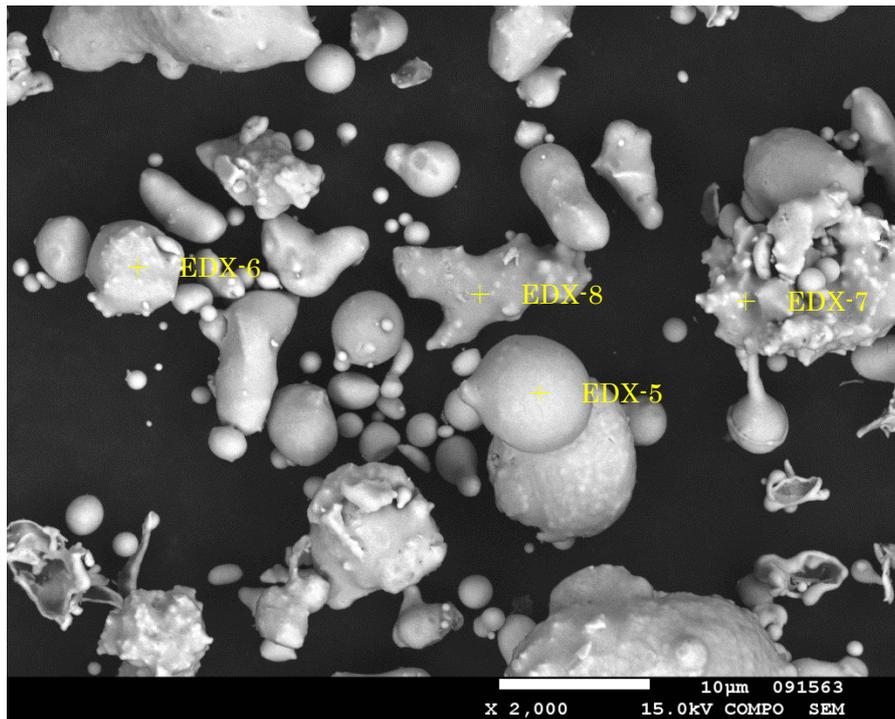
水素ガス 1 モルが鉄 1 モル発生するとしてアンプルの気相部体積を 10mL とすると、25mg 以下に鉄粉を抑えることとした。

$$10 \times 1(\text{mL}) \div 22.4(\text{mmol/mL}) \times 55.8(\text{mg/mmol}) = 25\text{mg}$$



スペクトルは SEM 写真中の EDX-1~4 でラベリングしたポイントの EDX スペクトルに対応する。

図 4.5.3-2 溶解残渣のSEM-EDX法による組成分析結果



スペクトルは SEM 写真中の EDX-1~4 でラベリングしたポイントの EDX スペクトルに対応する。

図 4.5.3-3 溶解残渣のSEM-EDX法による組成分析結果



0h 後

24h 後

72h 後

固液比=100mg/50mL, 酸濃度 1%HCl

図 4.5.3-4 鉄粉Bの溶解試験の状況

表 4.5.3-4 EDXによる半定量値 (鉄粉A)

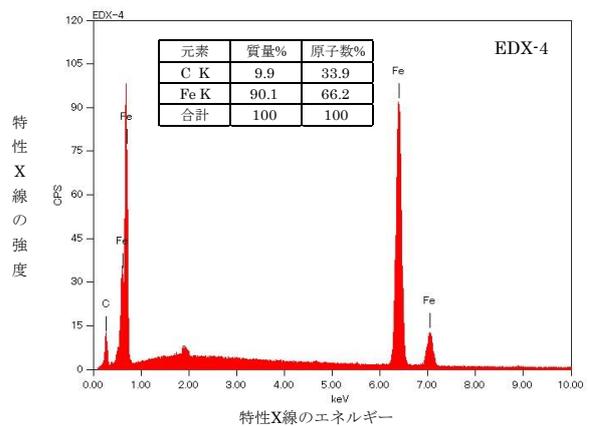
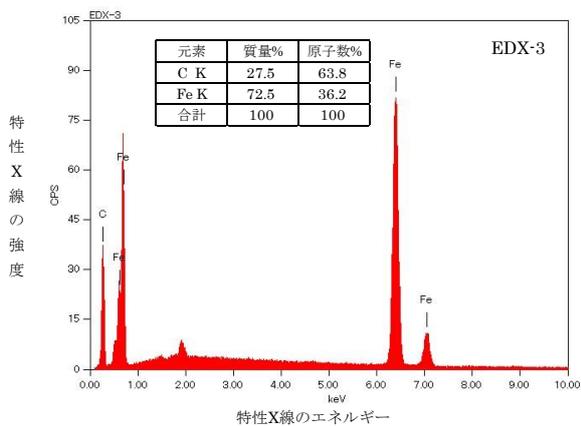
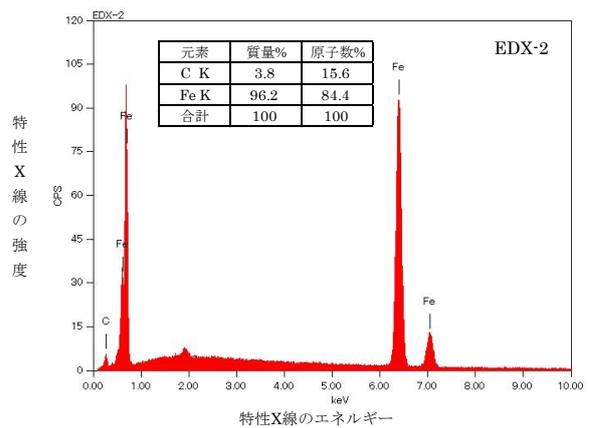
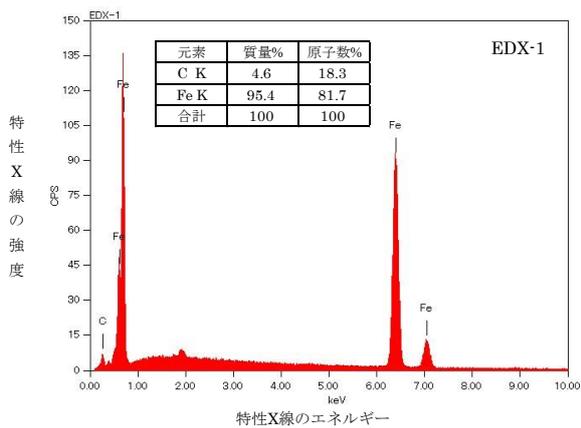
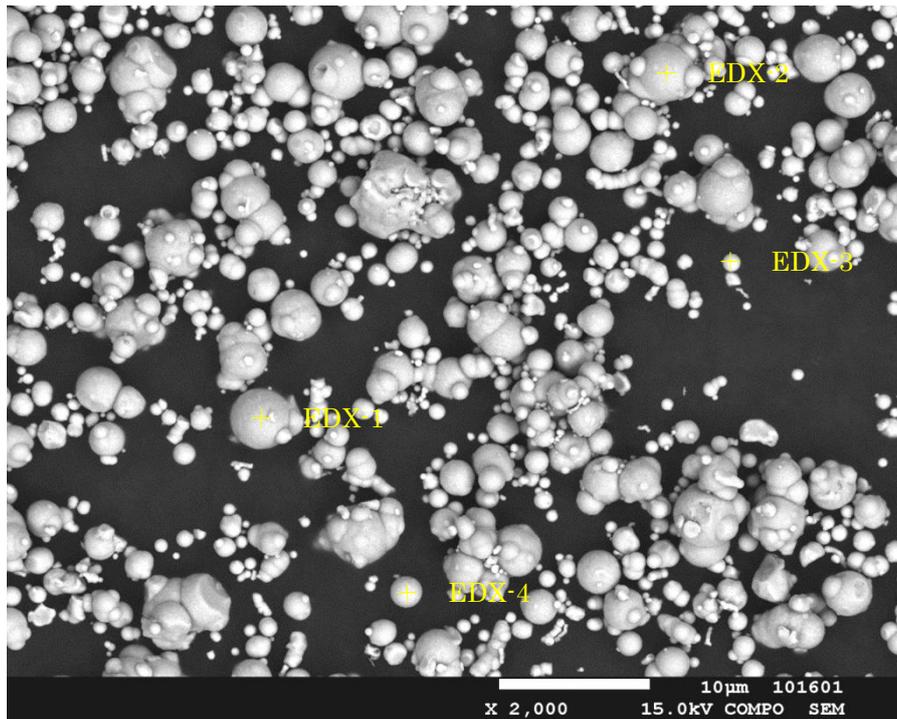
	鉄粉 A (浸漬前)				鉄粉 A の溶解残渣			
	EDX-1	EDX-2	EDX-3	EDX-4	EDX-1	EDX-2	EDX-3	EDX-4
C	17.4	14.7	22.1	16.8	22.6	62.5	57	47.2
O	0	0	0	0	0	13.1	14.2	11.8
Si	0.6	0.6	0.6	0.8	0.7	0.7	1	1.4
V	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.9
Cr	11	12.2	11.1	12.6	9.9	8.1	9.6	14.1
Fe	70.2	71.6	65.3	68.9	65.8	13.6	15.8	22.5
Mo	0.5	0.6	0.4	0.6	0.6	1.6	1.9	2.1
C/Fe	0.25	0.21	0.34	0.24	0.34	4.60	3.61	2.10

数値は原子数%

表 4.5.3-5 EDXによる半定量値 (鉄粉B)

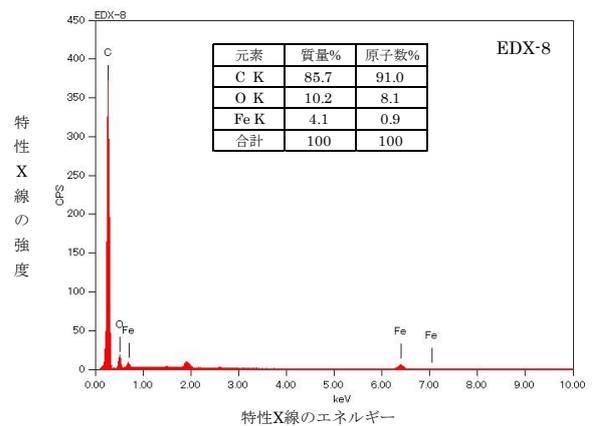
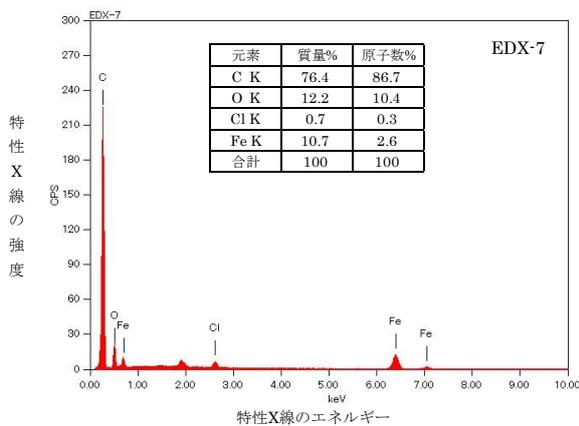
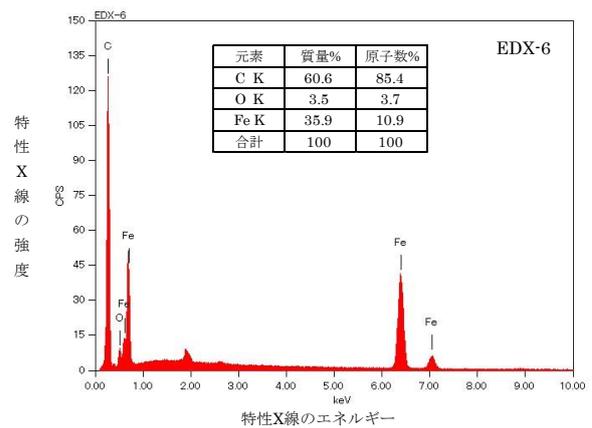
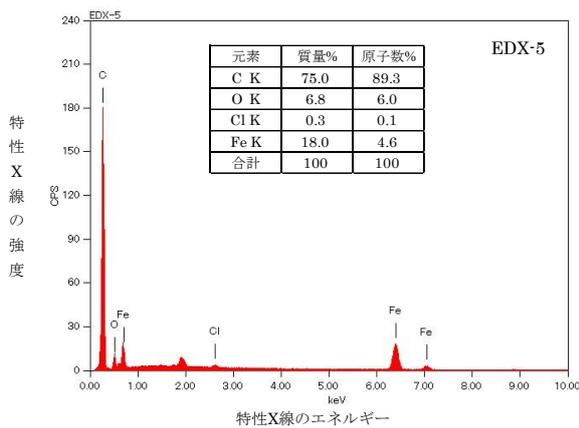
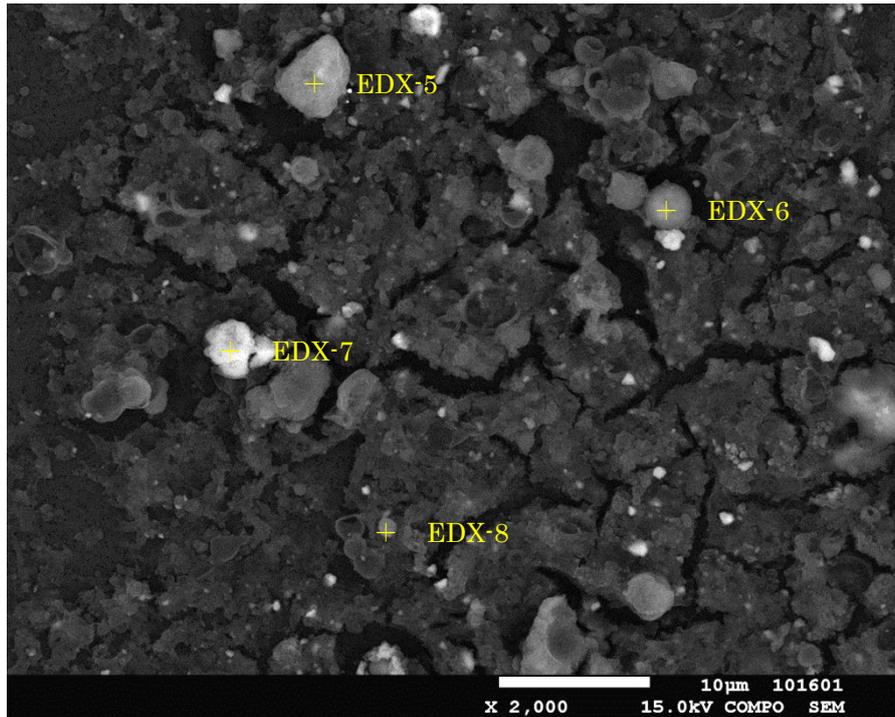
	鉄粉 B(浸漬前)				鉄粉 B の溶解残渣			
	EDX-1	EDX-2	EDX-3	EDX-4	EDX-1	EDX-2	EDX-3	EDX-4
C	18.3	15.6	63.8	33.9	89.3	85.4	86.7	91
O	0	0	0	0	6	3.7	10.4	8.1
Cl	0	0	0	0	0.1		0.3	
Fe	81.7	84.4	36.2	66.2	4.6	10.9	2.6	0.9
C/Fe	0.2	0.2	1.8	0.5	19.4	7.8	33.3	101

数値は原子数%



スペクトルはSEM写真中のEDX-1~4でラベリングしたポイントのEDXスペクトルに対応

図 4.5.3-5 鉄粉BのSEM-EDX法による組成分析結果



スペクトルはSEM写真中のEDX-1~4でラベリングしたポイントのEDXスペクトルに対応

図 4.5.3-6 鉄粉Bの溶解残差のSEM-EDX法による組成分析結果

4.6 炭素含有鉄粉を用いたアンプル試験による炭素化学形態の分析

4.6.1 目的

分析結果をもとに炭素化合物の生成過程の議論を進めるためには、金属から放出された炭素について、気相および液相中の成分への変化割合の関係を把握する必要がある。平成 26 年度は放出された炭素の量について十分な情報が得られず、結果に不確かさが残った。

そこで、平成 27 年度は放出された炭素量が十分把握できるよう、放出された炭素と検出された炭素化合物の物質収支を調べる試験系を構築することを目的とした。金属から放出された炭素は、当初、鉄粉の全溶解条件を探ることによって得ようとしていたが、上述の予備試験で示したように、鉄粉の全溶解は困難であった。しかしながら、固体残渣の炭素量を炭素分析計により把握すれば、原料中に含まれていた炭素との差を計算して、放出された炭素が計算できると考えた。この予備試験で得られた知見をもとに試験系を検討した。

これらを踏まえて、2 つの試験を行う。まず、平成 26 年度実施した条件と同様の溶液組成をもとに鉄粉を溶解させて主に pH の影響 (pH3, 7, 12) を調べる。さらに、液相種に関する手掛かりを得るため、これとは別に多くの鉄粉を溶解させ、炭素を溶液に移行させる条件を設定し、液相の分析で検出できるような液相濃度を高める試験系の設定を行う。

4.6.2 試験方法

(1) 試験手順の検討

鉄粉の溶解実験および残渣の炭素分析の結果から、鉄粉中の炭素は全溶解せず、鉄と炭素は調和的に溶解しなかった。そこで、溶解した炭素量を把握するため、残渣中に残った炭素量を測定した。表 4.5.3-3 に示したように、燃焼赤外法による鉄粉中の炭素濃度分析値は用いた鉄粉の値を示しており、信頼性が高い分析値と考えられる。ただし、アンプル内の未溶解の残渣を回収するには、ろ過による固液分離が必要である。そこで、ろ過による残渣への炭素の混入が無いよう、ろ過にはガラスフィルターを用いて試験後のアンプル内溶液を回収した。

以上の検討結果とこれまでの課題を踏まえて試験フローを検討し、図 4.6.2-1 に示す試験フローを適用した。

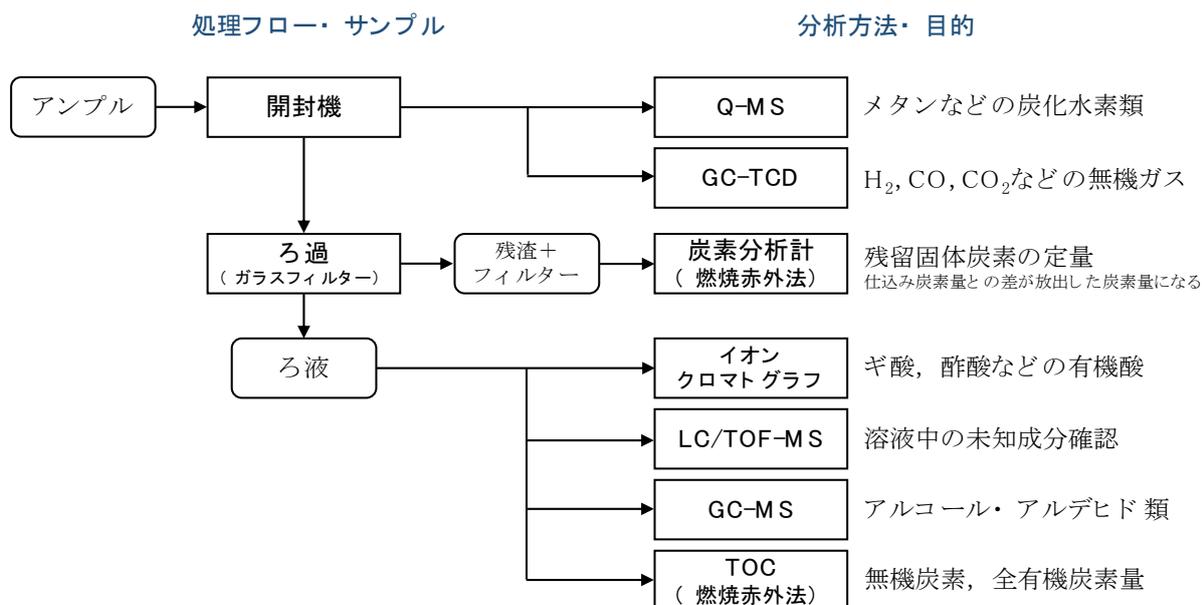


図 4.6.2-1 試験フロー

(2) 鉄粉の仕込み方法

空気の混入の抑制対策の検討に関して、平成 27 年度の検討により、グローブボックス内への持ち込み時の予備室の減圧度が不十分であったことが空気混入の要因であると考えられた。予備室の減圧度を高めると細かい鉄粉の粒子が飛散するため、それを防止するための操作であった。そこで、予備室の減圧によって鉄粉が飛散しないよう、鉄粉を不活性な物質と混ぜて錠剤化することを試みた。具体的には、赤外分光分析で用いる KBr 試薬をベースに鉄粉を均一に混ぜ込み、プレス成型機で錠剤を製作した。錠剤は約 20mm φ × 2mm 厚さのものである。

(3) 試験条件

1) 物質収支の確認試験

a. 実験記号④-1①~③

塩酸濃度 1%の溶液 50mL に対して鉄粉量 25mg を錠剤化したものを浸漬させた。予備試験の結果から、より溶解し易い鉄粉 B (高純度化学製 FEE13PB、炭素含有量: 1.1wt%) を用いた。鉄粉が全量溶けても、発生する水素ガスによってアンプル内圧が 2 気圧を超えないよう、鉄粉は 25mg とした。

この試験は、残渣の発生を予め許して残渣中の炭素量を分析することにより、放出された炭素の量を把握すること狙った。①~③と同一条件で 3 つのアンプルを調製し、気相を Q-MS および GC で分析した。

b. 実験記号④-2 および④-3

平成 26 年度実施した条件のもと、中性およびアルカリ性について鉄粉の初期量を減らした試験である。pH が大きいことから④-1 に比べて鉄の腐食量は小さいとみられるが、同様に炭素量の分析を行って物質収支取得した。

c. 実験記号④-4～6

空サンプルや試薬類のブランク試験とし、④-1～3と同様に扱い、操作ブランクも確認するための試験とした。

d. 実験記号⑤-1・⑤-2

後述するアンフル試験の結果に示すが、今回の試験条件では炭素化合物はほとんど気相種であり、液相種の生成量は非常に低かったと考えられ、溶液分析の結果はすべて検出下限を下回る結果であった。したがって、液相種の濃度を高めて、その化学形態と生成量を確認するため、鉄粉を極力溶解させる条件で試験を行った（以下、高固液比試験と呼ぶ）。鉄粉を多量に入れると、水素ガスの多量発生により、アンフルでは内圧上昇によるガラス損傷の可能性があるため、バイアル瓶にガスバッグを付けたサンプル容器を用意して試験を行った。炭素含有鉄粉 20g を 100mL の溶液と混合し、40 日間保持した後、液相の TOC 分析及びイオンクロマトによる有機酸の分析を行った。この試験での固液比は、上述したアンフル試験の固液比 25mg/50mL に対して、400 倍の値となる。固液比と炭素化合物生成量の相関関係については、今後検証する必要があるが、用いている鉄粉は同じ種類で同じ粒径のものを用いているため、固液比の違いは表面積の違いに対応すると考えられ、加速条件になっていると考えられる。

これら試験条件の一覧表を表 4.6.2-1 に、図 4.6.2-2 にアンフルの外観を示す。

表 4.6.2-1 鉄粉溶解試験

試験番号	目的	試験条件			
		炭素仕込量 mg/mL-溶液	溶液組成	温度 (°C)	時間
④-1①～③	溶解量を加速した炭素物質収支取得試験	25 /50	1%HCl	50	30 日以上
④-2①～③	中性での高炭素鉄粉試験	25/50	1E-2M NaCl pH7	50	30 日以上
④-3①～③	アルカリ性での高炭素鉄粉試験	25/50	1E-2M NaOH	50	30 日以上
④-4①	ブランク (空アンプル)	0		50	
④-5①	ブランク (KBr 錠剤)	0	KBr 錠剤のみ	50	
④-6①	ブランク (1%HCl 溶液)	0	1%HCl	50	④-1 と同じ 期間
④-7①	ブランク (NaCl 溶液)	0	0.01M-NaCl	50	④-2 と同じ 期間
④-8①	ブランク (NaOH 溶液)	0	0.01M-NaOH	50	④-3 と同じ 期間
⑤-1①	高固液比の試験	20000 / 100	1%HCl	50	40 日
⑤-1②			10%HCl	50	40 日



開始時点 10 日経過後 20 日経過後
(試験番号④-1① : 溶液 1%・HCl への浸漬試験)

図 4.6.2-2 鉄粉の変化

2) 分析方法

表 4.6.2-2 分析方法

分析方法		装置	備考
Q-MS		四重極質量分析計キャノンアネルバテクノクス(株)製 M-101QA-TDM 型	アンプル開封器に接続して分析
GC-TCD		島津製作所 GC-2014	アンプル開封器に接続して分析
イオンクロマトグラフ		DIONEX 社製 ICS-2000	—
炭素分析	固体	・ 燃焼赤外法、島津 Analytikjena 社製 multi N/C 2100S	固体試料を分析
	溶液	島津製作所製 TOC-V CPH	—
HPLC-TOF/MS		HPLC Agilent Technologies 社 1260 MS: Bruker Daltonics 社 microTOF-QIII	移動相 45°C,0.1%ギ酸+アセトニトリル イオン化:エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法

4.6.3 試験結果

鉄粉が少しでも多く溶解してから分析することを狙い、試験記号④-1のアンプル内の鉄粉の溶解状況を目視観察しながら浸漬試験を続け、アンプル内の変化が十分に無くなったのち（浸漬期間 40 日）に分析に供した。

(1) 残渣の分析

図 4.6.3-1 に試験後の固体残渣の様子を示す。ガス分析を終了後に、アンプルから取り出し、純水洗浄と遠心分離を 3 回繰り返したあと、ガラスろ紙上に移し、乾燥した後、重量測定した。これを炭素分析して炭素含有量を得て、仕込みの鉄粉 25mg 中に含まれていた炭素量との差を計算した。これが放出された炭素量になる。結果を表 4.6.3-1 に示す。

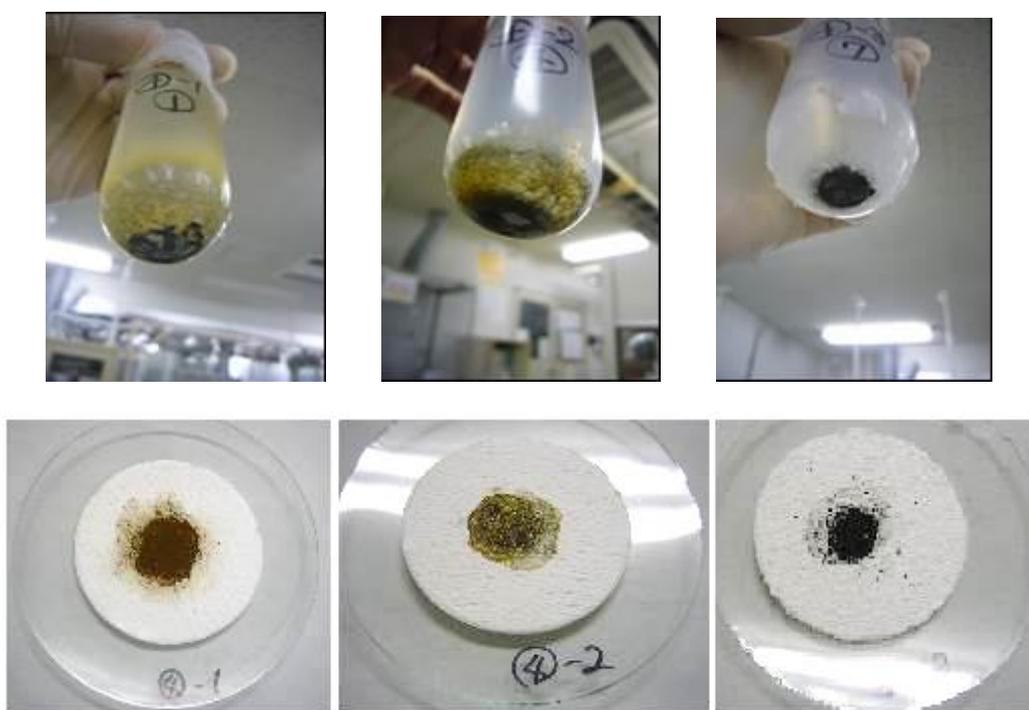


図 4.6.3-1 試験後の溶解残渣の状況

表 4.6.3-1 溶解残渣の炭素分析

実験記号	回収重量 (mg)	重量減少量 (mg)	炭素分析値 (仕込み) (mg)	炭素分析値 (残渣) (mg)
④-1	22.0	3.0	1.1	0.99
④-2	25.0	-0.1	1.1	0.81
④-3	10.0	15.0	1.1	0.92

(2) 気相分析

アンプル開封器を用いて2本のアンプルについて、気相をQ-MSとGC-TCDを使って分析した。結果を表4.6.3-2と表4.6.3-3に示す。

平成26年度に比べて高濃度の塩酸を使って試験を行い、試験期間も長かった④-1については、水素ガスが相当量発生し、鉄粉の腐食が進んだものと考えられる。一方、N₂、O₂に相当する質量数28と32のピークについては、平成26年度では30μmolおよび3μmol程度存在していたが、今回は一桁以上低い値となり、空気の混入は抑制されたものと考えられる。

GC-TCDでは、水素ガスが明瞭に観察され、N₂と考えられるピークが検出された。水素ガス発生量は、④-1で239μmolとなり、Q-MSの結果とほぼ一致した。N₂は定量下限以下であったが、そのピークは④-1を除き、極微量で定量ができなかった。また、その他のCOやエチレン等のピークは観測できなかった。

このため、同じ分子量28であるN₂、CO、エチレンについては、以下の議論においてN₂であると考えたこととした。

表 4.6.3-2 気相のQ-MSによる分析結果

m/z	サンプル名 推定 化学形態	鉄粉入り試験 生成量 (μmol)			ブランク試験 (鉄粉抜きで同溶液) (μmol)		
		④-1 1%HCl	④-2 pH7 NaCl	④-3 pH12 NaOH	1%HCl	pH7 NaCl	pH12 NaOH
2	H ₂	200	11.2	7.6	0.0	0.1	0.1
15	CH ₄	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18	H ₂ O	6.2	1.4	1.5	0.7	2.1	1.9
28	N ₂	1.4	0.3	0.0	0.0	0.1	0.3
30	C ₂ H ₆	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
32	O ₂	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
42	C ₃ H ₈	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
44	CO ₂	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
56	C ₄ H ₈	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
58	C ₄ H ₁₀	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
70	C ₅ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
72	C ₅ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
86	C ₆ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
88	C ₆ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
98	C ₇ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
100	C ₇ H ₁₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 4.6.3-3 気相のGC-TCDによる分析結果

成分 \ サンプル名	④-1	④-2	④-3
H ₂	239	16	13
CO	ND	ND	ND
エチレン	ND	ND	ND
CO ₂	ND	ND	ND
CH ₄	ND	ND	ND
その他 (N ₂)	ごく微量検出	ND	ND

ND : 約 10 μ mol 以下

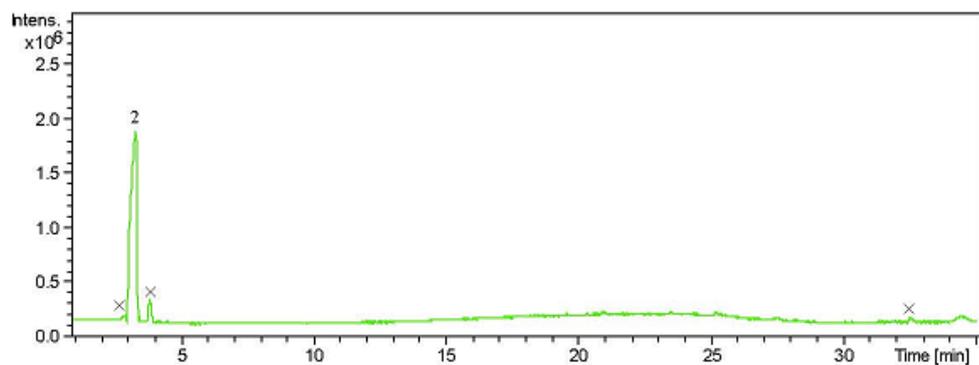
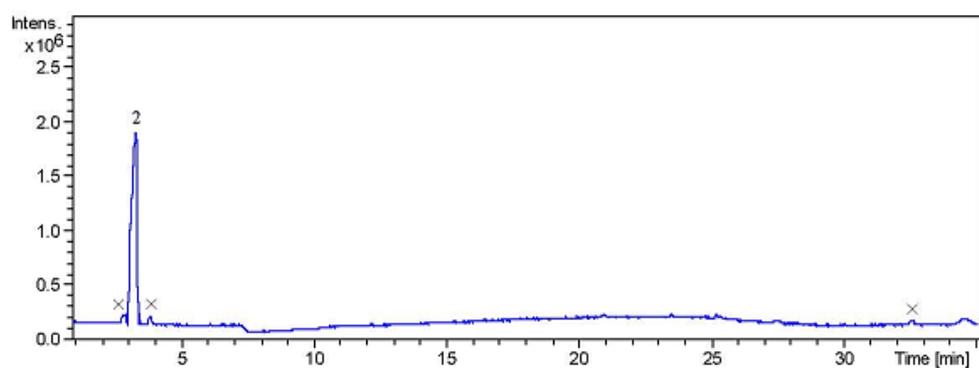
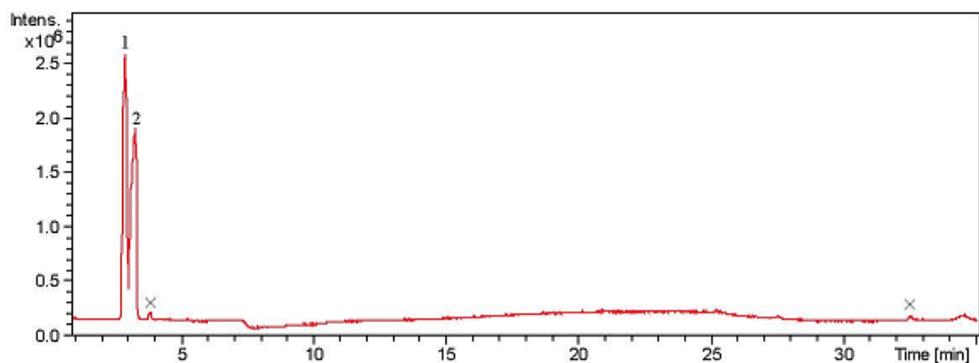
(3) 液相分析

液相分析について表 4.6.3-4 にまとめた。ほとんどの分析結果も定量下限以下であった。今回、新たに適用した LC/TOF-MS の分析結果について、クロマトグラムおよび一部の質量分析スペクトルを図 4.6.3-2 に示すが、有機物や炭酸等の生成物を確認することができなかった。クロマトグラム中に見られる×印をつけたピークは、ブランク由来のピークで、1 と 2 と番号付をしたピークがサンプル由来のピークではあるが質量分析をすると、1 が C₃H₅FeNO₃ (鉄イオンにアセトニトリルなどが配位したもの)、2 が CHKO₂ ((ギ酸カリウム) であり、いずれもピーク分離のために加えた HPLC 用の移動相成分やサンプル中の金属成分 (Fe, KBr 由来の K) に由来するものであった。

表 4.6.3-4 液相成分の分析

手法	サンプル	④-1	④-2	④-3
	成分(mg/L)			
イオンクロマト グラフィー	ギ酸	<0.5	<0.5	<0.5
	酢酸	<0.5	<0.5	<0.5
	プロピオン酸	<0.5	<0.5	<0.5
TOC 計	TOC	<5	<5	<5
	全炭素	<5	<5	19
LC/TOF-MS	有機物の検出	<1	<1	<1

* 全炭素 19mg/L は溶液量を考慮すると、63 μ mol



注) 上から、④-1、④-2、④-3の分析結果 (TIC:トータルイオンクロマトグラム)、ピーク×はバックグラウンドピーク、ピーク 1は $C_3H_5FeNO_3$ (鉄イオンにアセトニトリル等が配位した物質)、ピーク 2は $CHKO_2$ (ギ酸カリウム) である。

図 4.6.3-2 LC/TOF-MSによるサンプル中の炭素成分の分析

(4) 高固液比の試験

高固液比の条件で、バイアル瓶内で塩酸溶液と鉄粉を混合した⑤-1 および⑤-2 の試験について、処理後の溶液の TOC およびイオンクロマトグラフィーによるギ酸および酢酸の分析結果を表 4.6.3-5 に示す。

アンプル試験ではいずれも定量下限未満であった液相種の分析結果の中で、TOC およびギ酸が検出された。この結果とアンプル試験の結果との比較は次項において考察する。

表 4.6.3-5 高固液比の試験後の液相成分の分析結果

サンプル		分析結果 (ppm)*1		
		TOC	ギ酸	酢酸
⑤-1	炭素含有鉄粉 (炭素 : 1.1%) +1%HCl (20g/100mL)	11	2	<2
⑤-2	炭素含有鉄粉(同上)+10%HCl (20g/100mL)	12	5	<5

*1 : TOC は炭素としての濃度、ギ酸と酢酸は化合物としての濃度を示す。

4.6.4 考察

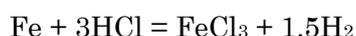
(1) 物質収支の確認

1) 鉄粉から移行した炭素量

表 4.6.3-2 から、鉄粉中の炭素濃度と仕込んだ鉄粉量から仕込み炭素量を計算し、残留固体の重量と炭素濃度から残留した炭素量を求め、両者の差より鉄粉から溶け出した炭素の量を計算した。

2) 鉄粉から移行した鉄の量と理論水素ガス発生量

仕込み時の鉄の量は純鉄と考えて、鉄粉量から炭素量を差し引いたものである。鉄粉は腐食して Fe₃O₄ に変化していると考え、残渣から炭素量を引いたものから鉄の量を見積もった。その上で、仕込みの鉄と残渣の鉄との差を計算して試験前後で減少した鉄の量を求めた。塩酸濃度の高い条件では、溶けた鉄は塩化鉄として溶解すると考えられるので、減少した鉄の量のモル日の 1.5 倍の水素が発生するとして、理論水素発生量を求めた。



3) 生成物中の炭素および水素

a. ブランク値の補正

各試験条件と同じ溶液組成において、鉄粉を仕込まない条件のアンプルを分析した値を各鉄粉試験の結果から差し引いた。なお、ブランクとして差し引く必要のあるものとしては、m/z=2, 18, 28, 32 であった。これらは、分子量から H₂、H₂O、N₂、O₂ に対応するが、H₂ は発生量に比べて小さい数値であった。

b. 生成物中の炭素量及び水素量

各成分の発生量（表中には $\mu\text{ mol}$ で示す）に対し、各成分の炭素、水素の量論比を乗じて、各成分に変化した炭素の量、水素の量を計算した。

4) 物質収支計算結果

物質収支計算を行うため、鉄粉をより多く溶解させる目的で実施した④-1の計算結果を表4.6.4-1および表4.6.4-2に示す。仕込みと残渣の炭素濃度から計算した炭素移行量は $4.8\mu\text{ mol}$ となり、気相の生成化学種中の炭素を合算したものは $4.9\mu\text{ mol}$ からブランクの $0.1\mu\text{ mol}$ を引いて $4.8\mu\text{ mol}$ となった。また、水素についても、移行水素量が $404\mu\text{ mol}$ に対して、生成化学種中の水素量はブランクを引いて $409\mu\text{ mol}$ であった。もし、 $m/z=44$ が C_3H_8 （プロパン）であったとすると、炭素量生成量としては+4、水素は+8となり、いずれも収支が悪化する方向となるため、 $m/z=44$ の成分としては CO_2 が妥当と考えた。

表 4.6.4-1 物質収支計算結果～炭素および水素の移行量

項目分類		項目	単位	④-1	④-2	④-3
試験および分析結果	仕込み	鉄	g	0.025	0.025	0.025
		分析値	wt%	1.1	1.1	1.1
	残渣	回収残渣量	g	0.022	0.025	0.01
		分析値	wt%	0.99	0.81	0.92
計算値		重量変化	g	0.003	0	0.015
		仕込炭素	μg	275	275	275
		残留炭素	μg	218	203	92
		移行炭素量	μmol	4.8	6.0	15
		仕込み鉄	μg	24700	24700	24700
		残渣鉄	μg	15900	18100	7200
		溶解した鉄の量	μg	8800	6600	17500
		理論水素発生量	$\mu\text{mol as H}_2$	200	150	400

表 4.6.4-2 物質収支計算結果 (Run④-1) ~気相分析における炭素および水素の収支

化学形態	炭素量換算の生成量		化学形態	水素換算の生成量	
	④-1	Blank (④-1)		④-1	Blank (④-1)
H ₂	0.0	0.0	H ₂	400	0.0
CH ₄	1.7	0.0	CH ₄	6.8	0.0
H ₂ O	0.0	0.0	H ₂ O	0.0	0.0
N ₂	0.0	0.0	N ₂	0.0	0.0
C ₂ H ₆	0.2	0.0	C ₂ H ₆	0.5	0.0
O ₂	0.0	0.0	O ₂	0.0	0.0
Ar	0.0	0.0	Ar	0.0	0.0
C ₃ H ₆	0.6	0.0	C ₃ H ₆	1.1	0.0
CO ₂	2.0	0.1	CO ₂	0.0	0.0
C ₄ H ₈	0.4	0.0	C ₄ H ₈	0.8	0.0
C ₄ H ₁₀	0.0	0.0	C ₄ H ₁₀	0.0	0.0
C ₅ H ₁₀	0.0	0.0	C ₅ H ₁₀	0.0	0.0
C ₅ H ₁₂	0.0	0.0	C ₅ H ₁₂	0.0	0.0
C ₆ H ₁₂	0.0	0.0	C ₆ H ₁₂	0.0	0.0
C ₆ H ₁₄	0.0	0.0	C ₆ H ₁₄	0.0	0.0
C ₇ H ₁₄	0.0	0.0	C ₇ H ₁₄	0.0	0.0
C ₇ H ₁₆	0.0	0.0	C ₇ H ₁₆	0.0	0.0
合計炭素	4.9	0.1	合計炭素	409	0.2

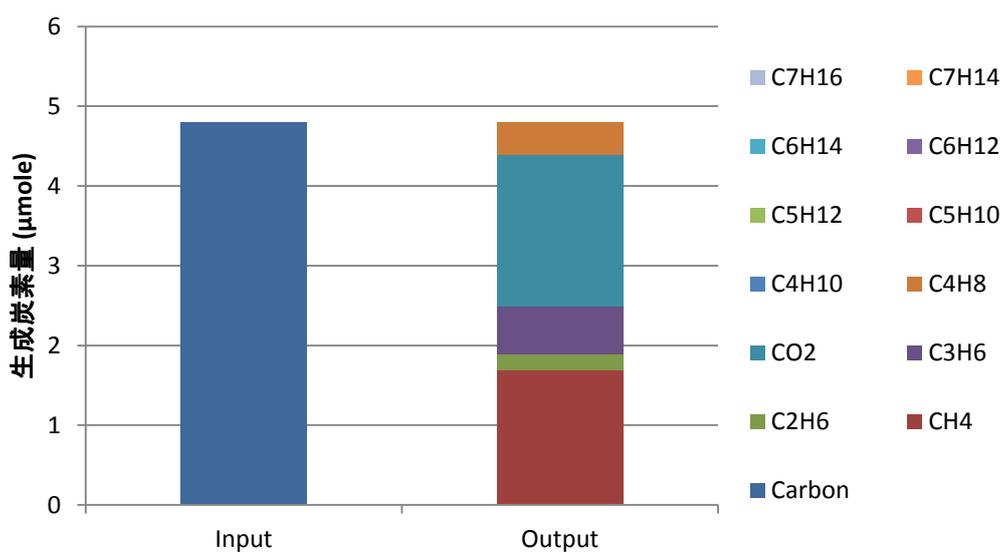
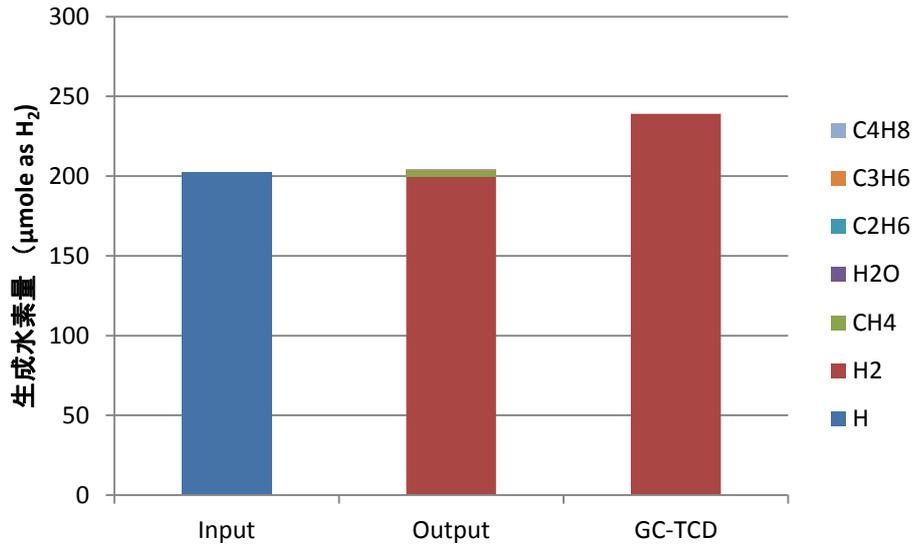


図 4.6.4-1 炭素の物質収支 (④-1)



(GC-TCD は、別ロットで、生成ガス中の水素を GC-TCD で測定し結果)

図 4.6.4-2 水素の物質収支

一方、pH7 および pH12 の結果は、矛盾した結果となり、物質収支がとれなかった。表 4.6.4-1 に示す方法と同様に計算すると、④-2 (pH7) および④-3 では、炭素移行量は、6.0 および 15.3 と計算された。また、理論水素ガス発生量も 304 μmol、804 μmol と計算された。しかしながら、Q-MS の分析結果からは、水素ガス生成量は、11.6 μmol、7.6 μmolにとどまり、気相の生成炭素はほとんど検出されていない。

液相成分では、④-3b (pH12) の分析結果において全炭素成分があるが、その生成量は絶対量として約 63 μmol となり、移行炭素量として計算された 15 μmol よりも多く、大気中の炭素を吸収して高値を示してしまった可能性があり、入りの鉄粉から供給されたと考えられる炭素とは物質収支が合わなかった。

表 4.6.4-3 アンブル試験条件での液相種の生成量の推定

	試験の固液比		TOC		ギ酸		
	鉄粉	溶液	濃度	生成量	ギ酸	炭素換算濃度	生成量
	mg	mL	μg/mL	μmol	μg/mL	μg/mL	μmol
⑤-1 試験結果	20000	100	11	92	5	1.30	11
				↓			↓
アンブル試験条件への換算 (推定)	25	50	0.03	0.1	0.001	0.0003	0.01

また、高固液比での試験結果から検出された液相種の分析結果を、アンプル試験の固液比に換算して生成量を推測した結果を、表 4.6.4-3 に示す。固液比と反応量との関係は今後検証する必要があるが、相関性があると仮定して計算すると次のようになる。

- ・ ⑤-1 で検出された TOC:11 ppm($11 \mu\text{g/mL}$)は、溶液量:100mL、炭素の原子量:12 とすれば、生成量としては $11 \times 100 = 1100 \mu\text{g}$ となり、 $1100 \div 12 = 92 \mu\text{mol}$ となる。
- ・ 20g (20000mg) の鉄粉に対して $92 \mu\text{mol}$ であったことから、生成量が固体量に比例するとすれば、鉄粉 25mg に対しての生成量は $92 \times 25 \div 20000 = 0.11 \mu\text{mol}$ となる。
- ・ アンプルでは固液比 25mg/50mL であったため、液中濃度としては、 $0.11 \times 12 \div 50 = 0.03 \mu\text{g/mL}$ となる。

同様に、ギ酸の炭素としての推定生成量は、 $0.01 \mu\text{mol}$ 相当と換算された。TOC 生成量およびギ酸生成量は、いずれも、アンプル試験で推定された生成炭素量 $4.8 \mu\text{mol}$ と比べて非常に少ない量である。したがって、上記で考察したように、今回の高濃度塩酸条件下での鉄粉腐食に伴い生成する炭素化学形態のほとんどがガス状生成物であることを示す結果であると考えられた。

以上のように、水素ガス発生量については Q-MS、GC-TCD のいずれも理論発生量に近いと考えられる試験では、炭素の移行量と生成炭素成分の量と物質収支が合った。一方、④-2 と④-3 については、腐食速度が非常に遅い腐食試験系と考えられるが、移行炭素量や水素ガス発生量の見積もりが大きく、残渣の回収などに問題があるため、物質収支が正確に合わなかったと考える。今後、今回得られた結果の再現性を確認するとともに、液相成分のさらなる定量下限低減のための試験方法を検討していく。

4.7 まとめ

平成 26 年度までの検討結果により、平成 27 年度の検討課題として以下の検討が必要と考えられた。

- ① アンプル試験から分析の間で、空気の混入があったと考えられたことから、空気成分の混入を低減する方法の確認および用いる試薬等のブランク値を確認して混入を抑制する方法を検討する必要がある。
- ② 液相について、十分な分析データが得られなかったことから、有意なデータを求めるための実験方法や分析方法の検討が必要である。
- ③ サンプリングシステムの検証および炭素生成メカニズムの解明のために必要な炭素の物質収支を把握できる実験方法の検討が必要である。

上記課題に取組み、以下のようなことが分かった。

- ① 空気の混入については、鉄粉等の粉末サンプルをグローブボックス内に導入する際の予備室を通した搬送の際において真空引きする際に、粉末サンプルの飛散を抑制するために、真空度が十分に上げられないことが問題であると考えられた。そこで、鉄粉と溶液を別々に GB 内に仕込むこととし、溶液搬入の際に十分に真空引きすることを徹底した。その結果、GB 内でのアンプル容器からの大気成分の持ち込みは抑制されることを確認した。
- ② 鉄粉の GB 内への搬入については、予備室での減圧時における飛散を防ぐために、KBr と混合して、10mm φ 程度のディスク状に加工する方法を考案した。
- ③ また、試験で用いる試薬類についてもブランク値を確認したところ、特に問題となる成分の存在は確認されなかった。
- ④ 液相成分の分析感度向上について検討し、2 つの方向からのアプローチを考えた。溶液サンプルに適用可能な質量分析手法の検討を行い、LC/TOF-MS 等のクロマトグラフィーと質量分析を組み合わせた分析方法の適用が有効と考えられた。そこで、その適用性を浸漬試験から回収した溶液サンプルで確認した。
- ⑤ 一方、炭素成分の溶解量を増やすことも有効と考えられ、高炭素含有鉄粉をなるべく多量に溶液に溶かす実験条件（鉄粉/溶液比を高くする）での浸漬試験を検討した。その際は、アンプル封入法では鉄粉の溶解とともに発生する水素ガスによる圧力高が考えられるため、バイアル試験を適用することとした。
- ⑥ また、気相成分の分析において Q-MS 法で質量数の重なる成分が分離できないことが課題であった。特に、CO や CO₂ 等の無機炭素成分との重なりが問題となっていた。これについては、アンプル開封器を GC-TCD に接続して別途、CO や CO₂ を把握して Q-MS の結果と照合することとした。
- ⑦ また、炭素の物質収支の把握のために、放出した炭素の絶対量が把握できるような試験方法が必要と考え、高炭素含有鉄粉を全量溶解する浸漬方法を検討した。まず、高濃度塩酸

溶液に少量の高炭素含有鉄粉を添加することによって全量溶解できる条件の探索を行う予備試験を行った。しかし、10%まで塩酸濃度を高めても10~100mgの鉄粉でも全量溶解できなかった。溶け残った鉄粉をEDXや炭素分析計で分析すると、残渣中の炭素と鉄の原子比は、溶解前の原料鉄粉中と異なっており、鉄と炭素の溶解が調和的でないことがわかった。しかし、このことから、原料中の炭素量と残渣中に残った炭素量を分析することで、放出された炭素量が把握できると考えられ、物質収支取得試験に適用することとした。

- ⑧ 空気混入抑制方法、炭素放出量把握方法、液相成分の高感度分析の適用検討等の結果を踏まえて、アンプル試験方法とその分析方法に適用する高炭素含有鉄粉を用いた物質収支把握の試験フローを整理した。
- ⑨ アンプル試験と分析のフローを異なる組成の溶液（塩酸溶液、中性溶液、アルカリ溶液）に適用し、評価した。塩酸溶液における物質収支は、水素および炭素の両者において良好な結果が見られ、ほとんどの成分が気相成分として存在すると考えられた。しかし、中性溶液およびアルカリ溶液の結果では物質収支が合わず、今後の課題として残った。

今後は、試験点数を増やし信頼性向上を図るとともに、溶液種の影響等をさらに詳細に把握し、炭素生成挙動を明らかにするためのデータ取得を図っていく。

参考文献

- [1] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 25 年度 地層処分技術調査等 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, (2014)
- [2] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 26 年度 地層処分技術調査等 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 27 年 3 月, (2015)
- [3] 和田隆太郎ら. 1999, 特許 2912365
- [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] 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
- [6] 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)
- [7] 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
- [8] 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
- [9] J.Schenzel, E.Wieland, G.Schlotterbeck, Speciation of carbon-14 in a cementitious repository for radioactive waste: Results from anoxic corrosion experiments, MRS 2013, September 30- October 3, Barcelona, Spain
- [10] 改訂五版 化学工学便覧、社団法人 化学工学協会、丸善、1988
- [11] NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [12] <http://www.an.shimadzu.co.jp/enviro/water/toc/toc-vw.htm>

第5章 まとめ

5.1 ジルカロイの長期腐食モデルの検討

高温条件で得られている腐食式を、処分環境下の腐食挙動評価に適用するためには、高温環境下と低温環境下とで、腐食が同じ挙動を示すことを確認する必要がある。そのため、種々の試験を実施し、影響を与える因子も含めデータの蓄積を行った。さらに、取得されたデータの信頼性向上のための検討を行った。

低温腐食試験として、高温炉外試験と同じ条件（純水条件）にて腐食試験を継続した。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している。平成 27 年度はこれまでに開始した試験について浸漬を継続した。また、30～80℃純水で 12 ヶ月浸漬試験したジルカロイ-4 の TEM を行い、酸化膜が結晶化していることを示した。

また、高温との橋渡しとして 180～270℃の間で、被覆管のジルカロイ-4 について、オートクレーブを用いた腐食試験を行った。270℃では、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の、試験温度下限の 180℃試験においては時間に対して 1/2 乗則で腐食増量し、高温腐食式には今のところ従っていなかった。高温腐食にとっては、非常に初期の段階であることも考えられ、現状で結論するのは難しい。

このように腐食により形成した酸化膜について、腐食への影響や特性を評価した。酸化膜が形成された後の非常に遅いジルカロイの腐食速度について、重水を用いたガス蓄積型試験により API-MS 用いて測定する方法を検討した。従来のガスクロマトグラフ法に比べて約 2 桁高感度に分析できたが、重水素の回収率が未確認であり、今後の課題である。

さらに、その非常に薄いジルカロイ酸化膜が腐食温度、腐食期間、酸化膜厚さに結晶構造がどのような影響を受けるのか、放射光の高強度 X 線を用いて評価した。50℃以下の低温で腐食して形成した酸化膜は高温水中の例に従わず、正方晶が成長していた。高温と低温で形成する酸化膜が異なる可能性が出てきたが、一方で、高温腐食の極めて初期段階の、正方晶を経て単斜晶に至る途中段階である可能性も考えられ、今後の検討課題である。

加速因子として、環境、材料についても検討した。

純水条件に対してアルカリ（NaOH）条件では、30℃～80℃において腐食速度が数倍程度大きくなる傾向にあった。処分初期においては、セメント中の Na, K 等の影響で pH が 12.5 よりも高くなる可能性があり、さらに高 pH 環境での腐食評価が必要であった。また、模擬地下水条件は NaOH よりも腐食速度が大きくなり、模擬地下水に含まれる Ca, Cl の元素について影響評価が今後、必要である。

被覆管の内張りに用いられる純ジルコニウムとジルカロイについて違いについても評価し、皮膜分析結果は酸化膜が結晶化していることや、Zr と O から成る酸化膜の厚さと試験温度に正の相関がある点など、ジルカロイ-4 と同じ結果が得られつつある。腐食挙動やメカニズムという面では同等とみなすことが期待されるが、腐食速度に有意な差異が認められ、引き続き検討する。

なお、試験信頼性についても検証し、ジルカロイ酸化膜に含まれる水素の影響ほとんどないことや、試験溶液との実効接触面積は影響が小さいことを確認した。

加えて、腐食に与える照射影響などの観点から、照射済み被覆管の浸漬試験を継続して評価した。浸漬開始から 7.5 年経過したサンプルについて、ガンマ核種や金属組成成分の浸出データを取得した。今後、データ蓄積とあわせて金属間化合物の特性や金属酸化物の溶解度の観点から浸出挙動の解明や腐食挙動との関連について検討を進めていく必要がある。

5.2 ステンレス鋼の腐食データの取得

TRU 廃棄物の安全評価の信頼性向上において、燃焼集合体の上下ノズルであるエンドピース中の C-14 の放出挙動を検討するため、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り、腐食挙動を継続して評価している。このとき、これまでの調査で想定される処分環境での腐食挙動として、全面腐食と局部腐食が想定されたことから、それぞれについて評価を行った。

全面腐食については、埋設初期はステンレス鋼中のイオンが不働態皮膜を超えて移動して成長（拡散のため 1/2 乗則に従う）し、それ以降は溶解度平衡となって直線則に従う挙動を示し続けている。8 年経過時点では 30°C、pH12.5 での条件でおおよそ 1nm/年程度となった。また、NaOH および純水において 2 年浸漬試験をしたサンプルの一部の分析では、酸化膜に結晶性が局所的に見られる部分があることや、EDX マッピングや XPS のデプスプロファイルに Cr の濃縮が認められないなど、一般に言われるステンレスの特徴[29]とは、一部異なる様相を呈している。今後、皮膜が経時的に成長していくかどうか、評価を行っていく。

また、想定される処分環境における最もすきま腐食に厳しい条件（80°C、低酸素、高 Cl⁻）ではすきま腐食の発生が懸念されたが、平成 27 年度の検討において、少なくとも塩素が無い環境であればすきま腐食が発生することはないと考えられた。

今後、全面腐食においては中長期的な腐食速度の経時変化や環境因子が腐食速度に与える影響を把握していき、長期的な腐食挙動を明らかにしていく。さらに、局部腐食については温度、pH、塩化物イオン濃度の 3 つの因子を軸に、既知の情報も踏まえつつ、局部腐食の発生可否を体系的に整備できないか検討していく。

5.3 炭素化学形態の調査

ジルカロイ等の金属の腐食に伴い放出される炭素の化学形態を評価するため、試験方法を検討し、その試験における試験溶液と発生ガスのサンプリング方法の検討を行った。ここでは、より簡易に評価するため、安定炭素（C-12）を用いて検討した。

ジルカロイやステンレス鋼の腐食データの取得は、ガス蓄積型試験にて腐食により発生する水素ガス量を定量して評価している。このため、ガス蓄積型試験において、水素ガス量と同時に炭素化合物の発生量と化学形態を評価するシステムの構築を行っている。平成 26 年度までに、ガス蓄積型試験とそれに四重極質量分析計（Q-MS）を直結させるサンプリング・分析システムを

構築した。これによって、試験後の系外からのコンタミを抑制することができ、炭素化合物としてメタン、エタン等の有機ガス成分の微量分析が可能なことを確認した。しかし、ブランク試験において、試料調製時に大気の混入が見られ、 N_2 や O_2 が微量ながら確認されたことから、化学形態への影響が懸念された。また、炭素が水素ガスの発生量から見積もった腐食速度に調和的に放出されたと仮定すると、検出された炭素量との物質収支が取れなかった。

上記を踏まえて、高炭素含有鉄粉の試料調整時の大気混入を防止について試験での確認を行った結果、低酸素グローブボックス内での試料調整には問題ないが、グローブボックス内に鉄分試料を搬入する際に随伴して混入することが分かった。また、物質収支を評価するための課題について整理した。予備試験で、高濃度塩酸溶液により高炭素含有鉄粉の溶解試験を行った結果、高炭素含有鉄粉はその溶解量と炭素の溶解量が比例しないことが分かり、炭素の溶解量は溶け残った残渣重量と炭素濃度を分析によって評価する必要があることが分かった。残渣を回収して固体中炭素の分析法（燃焼赤外法）を適用することにより残留量を把握し、仕込みの炭素量（鉄粉仕込み量×炭素含有率）から残留した炭素量を差し引くことにより、溶液中に放出された炭素量を把握できることを確認した。

これらに基づいてシステムの検証のための試験を行った結果、鉄粉から溶液に放出された炭素量のうち、気相中有機炭素に変化したものの割合と、そのうち、メタン、エタン等の炭化水素に変化したものの割合とを把握することができた。また、液中の炭素化合物の定量については、ガス状物質を把握する試験とは別に、溶液と鉄粉の固液比を上げて液中の有機成分濃度が高くなるように発生させて試験を実施し、溶液に移行した炭素化合物の状況を把握することができた。

今後は、さらにデータ数を増やし、信頼性の向上を図ると共に、浸漬条件を変えて発生する炭素化合物の形態分布の変化を確認し、炭素化合物の発生機構を考察するためのデータを蓄積する。

添付資料 国際的な情報共有・調査

1. 目的

放射性廃棄物に含まれる C-14 に関する問題は、近年、欧州を中心に諸外国でも関心が高まっている。欧州では 2025 年の処分開始に向けた取り組みとして、具体的な R&D を支援する計画 (IGD-TP) が進められており、C-14 の課題に対しては、CAST (CArbon 14 Source Term) プロジェクトという共同研究が 2013 年から 2017 年まで計画されている。このプロジェクトでは、特に、C-14 のソースタームについて注力することとなっており、本委託事業と関連する部分が多いことから、公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター (原環センター) として CAST プロジェクトへ参画している。ここでは、プロジェクトで得られる国際的な情報や課題等を適宜全体計画へ反映させると共に、R&D 成果を共有することで研究開発を合理的に実施し、本事業の取りまとめに反映させることを目的とする。

2. CAST プロジェクトの枠組み

CAST プロジェクトは、C-14 を含む放射性廃棄物の処分に関わる EC (EURATOM) の共同研究であり、C-14 の生成や放出について科学的な理解を促進させ、各国の処分計画や安全評価に反映させることを目的としている。プロジェクトで得られた知見は、参加パートナー全員およびステークホルダーへの普及とともに、教育的効果も期待されている。各ワークパッケージ (WP) の内容は以下のとおりであり、全体の構成を図 2-1 に示す。

- WP1 全体調整 (リーダー: NDA)
- WP2 スチール - 試験とモデル化 (リーダー: Nagra)
- WP3 ジルカロイ - 試験とモデル化 (リーダー: Andra)
- WP4 イオン交換樹脂 - 試験とモデル化 (リーダー: CEA)
- WP5 黒鉛・情報交換タスク (いくつかの国で行われている最新の作業) (リーダー: NDA)
- WP6 各国の状況や安全評価における成果の適切さ (リーダー: Ondraf/Niras)
- WP7 成果の普及 (リーダー: Covra)

プロジェクトの主要な目的は放射性廃棄物からの C-14 含有化学種の生成と放出 (すなわちソースターム) の理解である。プロジェクトに対して、研究の重要な部分が基礎となる科学的理解を発展させること (プロジェクトの最小 25% は基礎科学であること) を証明するという要件がある。これは WP2,3,4 の成果によって適合すると期待出来る。プロジェクトから取得されるデータは全ての参加者に配布される。これによって、適切なモデリング作業が可能となり、安全評価である WP6 への必要なインプットを提供する予定である。

なお、原環センターは WP2,3 および 6 に参画しており、これまで得られた成果や今後得られる委託事業の成果を適宜提供していく予定である。

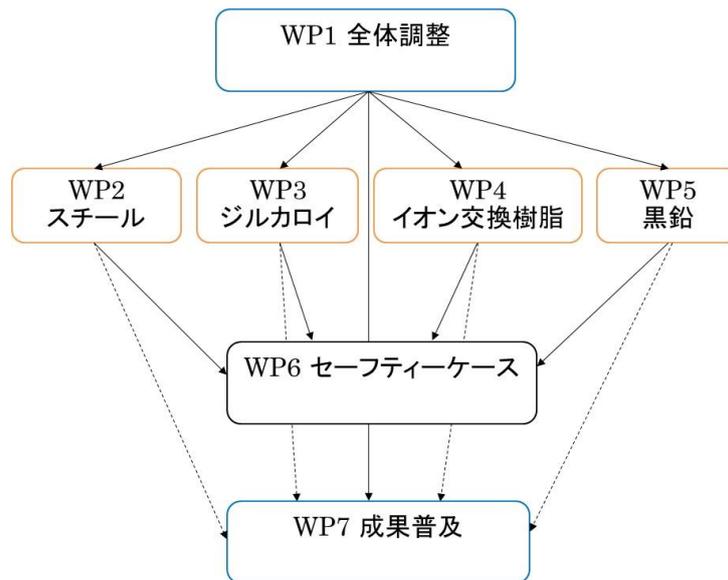


図 2-1 CAST プロジェクトの全体構成

3. ワークパッケージ (WP) の内容

3.1 参画 WP の概要

本委託事業で取り組んでいる廃棄物の対象はジルカロイおよびステンレス鋼である。したがって、関連する CAST プロジェクトのワークパッケージ (WP) である WP2 (スチール) および WP3 (ジルカロイ) に参画する。また、事業計画等へ適宜反映させるため、各 WP 成果の反映先である WP6 (安全評価) へも参画する。

3.2 WP2&3 (スチール&ジルカロイ)

WP2 (スチール) および WP3 (ジルカロイ) はどちらも金属材料を対象としており、共同研究の内容として重複する部分が多いことから、共同で検討を進めている。主な実施内容は以下。

- 照射されたスチールおよびジルカロイの腐食にともなう C-14 の化学種と放出速度のさらなる理解のために試験とモデル化を行う。
- インベントリの評価として、試験と ORIGEN コードによる計算および比較を行う。
- 試験データの品質の観点から、統一された試験条件のもとで各機関が試験を行うことを検討する。ただし、各国の処分システムや地質環境の観点から、独自の試験条件も許容される。
- 化学形態の分析には、分離分画技術の高度化とともに、極低濃度と予想される C-14 を高感度に測定するために、加速器質量分析 (AMS) の導入を検討する。

- 理解を確実なものとするため既存や実施中のプロジェクトの成果を本 WP に取り込む。英国、スウェーデン、フランスのような国々において実施中のプロジェクトがあり、本 WP のスコープに含めることが出来る可能性がある。
- 本 WP は、廃棄体パッケージの長期管理と処分に関連する条件下で、照射済み金属から放出される C-14 の不十分なデータと理解の課題に取り組むものである。そのようなデータの準備は、理解するための試験とモデル化研究とその結果の理解の促進によって、安全評価においてより現実的な取り扱いができることと期待される。

なお、現在のところ、表 3-1 に示すとおり、使用済みの材料や放射化した材料を用いた試験、いわゆるホット試験が計画されている。特にスチールについては、わが国でのデータが非常に限られており、本委託事業でもデータ取得の計画がないことから、海外のデータの情報に期待される。

表 3-1 海外機関におけるホット試験の計画

機関	スチール	ジルカロイ
フランス (Armines&CEA)		△
スペイン (Ciemat)	○	
ルーマニア (INR)		○
ドイツ (JRC/ITU)	○	○
ドイツ (KIT)	○	○
オランダ (NRG)	○	
スイス (PSI)	○	
ベルギー (SCK/CEN)	○	○
フィンランド (VTT)	○	
日本(RWMC)		○

3.3 WP6 (安全評価)

WP6 では各国の安全評価の状況や安全評価の適切さについて議論する。また、各 WP で得られた成果を利用して、最新の安全評価について検討する。ここでは、全ての参加者が各国のプログラムや安全評価の背景において本研究の成果を評価出来るようにする。また、イオン交換樹脂、照射スチール、照射ジルカロイおよび照射黒鉛の長期管理と処分の安全評価のために、本プロジェクトの影響を要約する。

4. 本年度の活動

4.1 WP2&3 ミーティング

WP2&3 の合同ミーティングが 5 月に Nagra (スイス) で開催された。今回のミーティングでは各機関の進捗状況および今後の計画の確認を行うことを目的とした。さらに、PSI (スイス) でワークショップを開催し、CAST 参加機関外 (スイス・ベルン大学) からの専門家も招くことで、化学形態の分析手法や課題について議論するとともに、PSI の分析施設や装置・方法について具体的に調査・確認を行うことで、各機関の分析方法の開発・改善に資することを目的とする。

ワークパッケージミーティングでは、各機関から進捗状況が報告された。RWMC からはステンレス腐食の長期データ (ガスフロー試験) を提示した。各機関の腐食データのスタンダードとなると評価されるとともに、温度依存性のデータを論文として公開するよう要望された。試験条件の共通化に関して、浸出液の液性については pH12.0~12.5 の NaOH 水溶液が提案されたが、C-14 コンタミの情報などに基づいて Ca 系も可能とするが、各機関で炭酸カルシウムの沈殿条件などチェックしたうえで実施することとなった。試験方法については、Armines,CEA,PSI で案を出し、各機関はその情報に基づいて実施する。相互チェックのための試験液の作製・実施については年内を予定することとした。

ワークショップおよび分析施設の調査・確認では、ベルン大学等から加速器質量分析 (AMS) の詳細について説明・質疑を行った。試薬等からのコンタミや分析濃度レベルを事前に把握することが重要とのこと。また、PSI (ポールシェラー研究所) のホットセルおよび分析・サンプリングの装置・操作を調査・確認した。以上、今後の計画への反映および成果の利用として、AMS 前処理法などは、日本で今後予定の化学形態分析の計画に反映できる内容であった。また、C-14 インベントリデータ (KIT) など本事業で得られたデータとの比較が可能であった。

4.2 総会 (GAM)

CAST プロジェクトにおいて総会 (General Assembly Meeting) は基本的に年に一度 (10 月) に開催される。本年はルーマニア・ブカレストで開催された。総会 (GAM) に先立ち、各 WP のミーティングが行われ、WP2&3 については 5 月からの進捗確認が行われた。一部の機関でホット試験の開始などの進捗が報告された。WP6 については、リーダーの案に基づいて今後の方針・計画について検討した。安全評価に使うソースタームパラメーターについては、今後、各 WP に対して得られるデータの提供を求めていくが、一方、安全評価では処分システム全体を扱う必要がある。そのため、特に、微生物影響や、移行挙動 (分配係数など) などのソースターム以外について、ソースターム評価を扱う CAST プロジェクトとの整合性が課題となった。その結果、次回の WP ミーティングでは分配係数などの専門家を招聘し、その取扱いについて議論することとした。

総会では、WP1~6 の各 WP について、2 年目の報告に向けた進捗の確認と、今後のスケジュール等の確認が行われた。特に、WP2&3 については腐食試験・浸出試験の開始について、WP6 では各国の安全評価の整理と課題 (不確実性) について報告された。なお、WP7 について今回

は報告が行われなかった。また、プロジェクト全体として、コーディネーターの交代や新たな機関の参加などについて決定を行った。

4.3 WP6 ミーティング

WP6 のミーティングは 2016 年 3 月に Nagra（スイス）で開催される予定である。

