

平成 28 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 29 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28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 28 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 28 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 28 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 28 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 28 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 28 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、平成 40 年代後半を目途に最終処分事業を開始す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 が必要な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、多様な廃棄体が存在し、HLW のようなオーバーパックの機能がない坑道集積型の処分場概念する TRU 廃棄物の処分では、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の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1分冊)では、炭素 14 長期放出挙動評価に関する平成 28 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 本挙動評価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
1.4 実施概要	1-5
1.4.1 全体計画.....	1-5
1.4.2 平成 28 年度の実施事項	1-6
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 低温温度領域における腐食試験（高温腐食式の適用性検討）	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 中温温度領域における腐食試験.....	2-25
2.3.1 目的.....	2-25
2.3.2 オートクレーブによる腐食試験	2-25
2.3.3 まとめ	2-27
2.4 酸化膜の特性およびその腐食影響.....	2-28
2.4.1 酸化膜の腐食影響評価方法の検討.....	2-28
2.4.2 酸化膜結晶構造の放射光 XRD による評価	2-35
2.4.3 酸化膜特性の収差補正 TEM による評価	2-40
2.5 加速因子の検討（水素化物、材料）	2-43
2.5.1 ジルコニウム水素化物の安定性に関するデータの取得	2-43
2.5.2 ジルカロイの腐食に与える水素化物の影響の検討.....	2-55
2.5.3 純ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得	2-60
参考文献	2-73

第3章 ジルカロイの照射影響の評価	3-1
3.1 緒言	3-1
3.2 照射済み燃料被覆管を用いた浸出試験	3-1
3.2.1 試料	3-1
3.2.2 分析概要	3-2
3.2.3 照射済み燃料被覆管を用いた浸出試験の結果と考察	3-11
3.3 まとめ	3-20
参考文献	3-21
第4章 ステンレス鋼の腐食データの取得	4-1
4.1 緒言	4-1
4.2 処分環境における腐食挙動（全面腐食）	4-1
4.2.1 ガスフロー型腐食試験	4-1
4.2.2 ガス蓄積型腐食試験	4-8
4.3 まとめ	4-20
参考文献	4-21
第5章 炭素化学形態の調査	5-1
5.1 緒言	5-1
5.2 浸漬条件や原料種の化学形態に及ぼす影響確認	5-2
5.2.1 目的	5-2
5.2.2 試験方法	5-2
5.2.3 試験条件の設定に関する検討	5-3
5.2.4 バイアル試験による予備試験	5-9
5.2.5 アンプル試験	5-13
5.2.6 まとめ	5-24
5.3 非大気開放下における液相サンプルの採取方法と装置の検討	5-25
5.3.1 目的	5-25
5.3.2 試験システムの検討	5-25
5.3.3 装置の試作と試験	5-27
5.3.4 まとめ	5-27
5.4 熱力学計算による検討	5-28
5.4.1 目的	5-28
5.4.2 検討方法	5-28
5.4.3 検討結果	5-29
5.4.4 まとめ	5-31
5.5 ホット試験に向けた課題の抽出	5-32
5.6 まとめと今後の課題	5-32

参考文献.....	5-33
第6章 まとめ.....	6-1
6.1 ジルカロイの長期腐食モデルの検討.....	6-1
6.2 ジルカロイの照射影響の評価.....	6-1
6.3 ステンレス鋼の腐食データの取得.....	6-2
6.4 炭素化学形態の調査.....	6-2
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（第3回）.....	添付資料-4
4.2 総会（GAM）.....	添付資料-4
4.3 WP2&3 ミーティング（第4回）.....	添付資料-5

表 目 次

表 2.1.2-1	地層処分環境と軽水炉内環境の比較*	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）	2-15
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）	2-17
表 2.2.3-4	ジルカロイ-4 の浸漬溶液中の金属濃度	2-19
表 2.3.2-1	供試材化学成分(%)	2-25
表 2.3.2-2	腐食試験条件	2-26
表 2.4.1-1	酸化膜形成処理の例	2-29
表 2.4.1-2	質量分析装置の性能と特徴	2-30
表 2.4.2-1	試料の腐食条件および酸化膜厚さ	2-36
表 2.4.2-2	XRD 実験条件	2-36
表 2.5.1-1	ジルコニウム ZrH_2 の粒度分布および比表面積測定結果	2-45
表 2.5.1-2	ジルコニウム水素化物の浸漬試験条件	2-46
表 2.5.1-3	ジルコニウム水素化物の浸漬試験の評価項目	2-46
表 2.5.1-4	測定項目	2-47
表 2.5.1-5	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	2-48
表 2.5.2-1	測定項目	2-56
表 2.5.2-2	水素化材の水素濃度分析結果	2-58
表 2.5.2-3	水素吸収の影響評価試験条件	2-60
表 2.5.3-1	ジルコニウム部の化学組成	2-61
表 2.5.3-2	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	2-61
表 2.5.3-3	ジルコニウムから放出された水素ガス量および腐食速度	2-63
表 2.5.3-4	ジルコニウムの吸収された水素量および等価腐食速度	2-64
表 2.5.3-5	ジルコニウムの吸収された水素量および等価腐食速度	2-66
表 2.5.3-6	ジルコニウムの浸漬溶液中の金属濃度	2-68
表 3.2.1-1	STEP III 燃料被覆管母材試料の浸漬条件一覧	3-2
表 3.2.2-1	C-14 分析条件（気相・液相分析）	3-3
表 3.2.3-1	C-14 測定結果および試料中放射能	3-12
表 3.2.3-2	C-14 分析結果および浸出割合	3-13
表 3.2.3-3	浸漬液に含まれる γ 線放出核種量および非放射性元素量	3-14
表 3.2.3-4	浸漬液に含まれる γ 線放出核種の浸出割合	3-15

表 3.2.3-5	浸漬液に含まれる非放射性元素の浸出割合	3-15
表 3.2.3-6	BWR 燃料被覆管の外径および厚さ [9]	3-19
表 3.2.3-7	単位表面積当たりの C-14 浸出量の比較	3-19
表 4.2.1-1	ガスフロー型腐食試験の試験条件	4-3
表 4.2.1-2	ステンレス鋼試験片の組成	4-3
表 4.2.1-3	ステンレス鋼試験片の平均粒径	4-4
表 4.2.2-1	ガス蓄積型腐食試験での分析項目	4-9
表 4.2.2-2	ガス蓄積型腐食試験での浸漬試験条件	4-10
表 4.2.2-3	純水条件におけるガス蓄積試験の試験条件	4-11
表 4.2.2-4	環境模擬水条件における蓄積型腐食試験の試験条件	4-11
表 4.2.2-5	環境模擬水の溶液組成	4-11
表 4.2.2-6	ステンレス鋼の浸漬溶液中の金属濃度	4-20
表 5.2.2-1	ガス蓄積型試験によるジルカロイの浸漬試験における発生炭素量の例	5-2
表 5.2.3-1	各種金属中の炭素濃度の比較	5-5
表 5.2.3-2	調和溶解からのずれ	5-5
表 5.2.3-3	イオンクロマトグラフによる溶液中の微量有機酸の検出下限の確認	5-6
表 5.2.3-4	試験と生成炭素濃度の関係を試算するためのパラメータ設定値	5-7
表 5.2.4-1	鉄粉を用いたバイアル試験での予備試験	5-9
表 5.2.4-2	バイアル試験分析結果	5-10
表 5.2.5-1	ガラスサンプルを用いた試験条件（中性条件）	5-14
表 5.2.5-2	サンプル試験条件（酸性条件）	5-14
表 5.2.5-3	溶解残渣の分析結果	5-17
表 5.2.5-4	気相の Q-MS による分析結果	5-18
表 5.2.5-5	気相の TCD-GC、FID による分析結果(単位：v/v ppm)	5-19
表 5.2.5-6	液相の分析結果	5-19
表 5.2.5-7	溶解残渣の分析結果	5-20
表 5.2.5-8	気相の Q-MS による分析結果	5-20
表 5.2.5-9	気相の TCD-GC、FID による分析結果(単位：v/v ppm)	5-21
表 5.2.5-10	液相の分析結果	5-21
表 5.2.5-11	炭素の物質収支の算出結果（中性試験）	5-22
表 5.2.5-12	炭素の物質収支の算出結果（酸性試験）	5-23
表 5.4.2-1	計算に用いた化学種と 25°Cにおける自由エネルギー値	5-29

(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	2-14
図 2.2.3-3	水素吸収等価腐食速度の経時変化	2-16
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	2-18
図 2.2.3-5	ジルカロイの水素吸収率	2-18
図 2.2.3-6	ジルカロイの腐食量の経時変化	2-19
図 2.2.3-7	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	2-21
図 2.2.3-8	浸漬試験（50℃×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	2-22
図 2.2.3-9	浸漬試験（80℃×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	2-23
図 2.2.3-10	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	2-24
図 2.3.2-1	供試材	2-25
図 2.3.2-2	腐食量測定結果	2-26
図 2.3.2-3	腐食速度結果	2-27
図 2.4.1-1	ジルカロイの典型的な重量増加曲線（模式図）	2-28
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	2-30
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	2-31
図 2.4.1-4	標準ガス（D2）を用いた API-MS による分析結果	2-32

図 2.4.1-5	ジルカロイ金属中の水素の分析結果	2-32
図 2.4.1-6	ジルカロイ金属中の重水素の分析結果	2-33
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	2-37
図 2.4.2-2	酸化膜厚さ（腐食温度）が(a) 10.8 nm（120°C）, (b)10.8 nm（150°C）(c) 29.9 nm （120°C）, (d) 32.4 nm（180°C）のジルコニウム酸化膜の XRD 測定結果	2-38
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（純水、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 （純水、80°C×2年）	2-42
図 2.5.1-1	ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の X 線回折結果	2-44
図 2.5.1-2	ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の SEM 像	2-44
図 2.5.1-3	ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の粒度分布	2-45
図 2.5.1-4	ジルコニウム水素化物の浸漬試験状況	2-46
図 2.5.1-5	ジルコニウム水素化物の水素ガス放出率	2-48
図 2.5.1-6	ジルコニウム水素化物の放出水素ガス等価腐食速度	2-49
図 2.5.1-7	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	2-49
図 2.5.1-8	浸漬試験（160°C×6ヶ月、純水）後の Zr 皮膜の TEM 観察、 EDX 分析および電子線回折結果	2-51
図 2.5.1-9	浸漬試験（160°C×6ヶ月、純水）後の $ZrH_{1.7}$ 皮膜の TEM 観察、 EDX 分析および電子線回折結果	2-52
図 2.5.1-10	浸漬試験（160°C×6ヶ月、純水）後の $ZrH_{1.7}$ 皮膜の XPS 分析結果	2-53
図 2.5.1-11	浸漬試験（160°C×6ヶ月、純水）後の Zr および $ZrH_{1.7}$ 皮膜の RBS 分析結果	2-54
図 2.5.2-1	ガラスアンブル内での試料浸漬状況および 50°C 恒温槽における腐食実験状況	2-56
図 2.5.2-2	(a) 気体状水素（トリチウム）発生量定量装置の概念図および(b)写真	2-58
図 2.5.2-3	水素化材断面のミクロ組織	2-59
図 2.5.2-4	GD-OES による水素化材の水素濃度分布分析	2-59
図 2.5.3-1	ジルコニウム試験片の外観（純水）	2-62
図 2.5.3-2	ジルコニウムの放出水素ガス等価腐食速度	2-63
図 2.5.3-3	ジルコニウムの水素吸収等価腐食速度の経時変化	2-65
図 2.5.3-4	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	2-67
図 2.5.3-5	ジルコニウムの水素吸収率	2-67
図 2.5.3-6	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	2-69
図 2.5.3-7	浸漬試験（純水、30°C,50°C,80°C×2年）後のジルコニウム皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果	2-70
図 2.2.3-8	浸漬試験後（純水、30°C,50°C,80°C×1年、30°C,50°C,80°C×2年）の ジルコニウム皮膜の XPS 分析結果	2-71

図 3.2.2-1	照射済み燃料被覆管浸漬試料の C-14 分析フロー	3-2
図 3.2.2-2	照射済み燃料被覆管（左）と回収した浸漬液試料（右）	3-3
図 3.2.2-3	気相 C-14 分析手順と装置の概要	3-5
図 3.2.2-4	浸漬液中の C-14 分析手順と装置の概要	3-7
図 3.2.2-5	浸漬容器に付着した C-14 分析手順と装置の概要	3-8
図 3.2.2-6	液相 C-14 量の各フラクションへの分布	3-9
図 3.2.3-1	浸漬液の γ 線スペクトル	3-14
図 3.2.3-2	C-14 浸出割合の経時変化	3-16
図 3.2.3-3	放出 C-14 の化学種割合の経時変化	3-16
図 3.2.3-4	Sb-125 の浸出割合の経時変化	3-17
図 3.2.3-5	Co-60 の浸出割合の経時変化	3-17
図 3.2.3-6	Cs-137 の浸出割合の経時変化	3-18
図 3.2.3-7	非放射性元素の浸出割合の経時変化	3-18
図 4.2.1-1	ガスフロー試験の装置概略図	4-2
図 4.2.1-2	ステンレス鋼試験片断面のミクロ組織	4-3
図 4.2.1-3	ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度 (30°C、pH12.5)	4-5
図 4.2.1-4	ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (30°C、pH12.5)	4-5
図 4.2.1-5	ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度 (25°C、純水)	4-6
図 4.2.1-6	ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (25°C、純水)	4-6
図 4.2.1-7	ステンレス鋼の等価腐食速度 (ガスフロー試験) (30°C、pH12.5)	4-7
図 4.2.1-8	ステンレス鋼の等価腐食速度 (ガスフロー試験) (25°C、純水)	4-7
図 4.2.2-1	ガス蓄積型腐食試験の模式図	4-9
図 4.2.2-2	ガス蓄積型腐食試験における累積放出水素ガス量 (純水)	4-12
図 4.2.2-3	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)	4-13
図 4.2.2-4	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)	4-13
図 4.2.2-5	浸漬試験 (NaOH, pH12.5、30°C×2 年) 前後のステンレス鋼皮膜 TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果	4-15
図 4.2.2-6	浸漬試験 (純水、30°C×2 年) 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	4-16
図 4.2.2-7	浸漬試験 (純水、50°C×2 年) 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	4-17
図 4.2.2-8	浸漬試験 (純水、80°C×2 年) 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	4-18
図 4.2.2-9	浸漬試験 (純水、30°C×3 年) 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	4-18

図 4.2.2-10	浸漬試験（純水、50°C×3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	4-19
図 4.2.2 11	浸漬試験（純水、80°C×3年）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	4-19
図 5.2.3-1	低酸素環境下における Zry-4 の等価腐食速度の測定結果[11]	5-4
図 5.2.3-2	低酸素環境下における SUS304 の等価腐食速度の測定例[11]	5-4
図 5.2.3-3	金属の腐食試験の試験期間と発生炭素予想量の関係（試算 case1）	5-7
図 5.2.3-4	金属の腐食試験の試験期間と発生炭素予想量の関係（試算 case2）	5-8
図 5.2.4-1	イオンクロマトグラフの分析結果（クロマトグラム）	5-10
図 5.2.4-2	LC-TOF/MS による TIC 分析結果（試料番号 28-1-2、鉄粉/溶液：1g/50mL、 30 日後）	5-11
図 5.2.4-3	LC-TOF/MS による TIC 分析結果（試料番号 28-1-5、ブランク）	5-11
図 5.2.4-4	試験期間と炭素生成量の関係	5-12
図 5.2.4-5	鉄粉使用量と生成炭素量の関係	5-12
図 5.2.4-6	予備試験における生成炭素量の予測図との比較	5-13
図 5.2.5-1	アンプル試験のサンプリング・分析装置概略	5-15
図 5.2.5-2	試験前後のガラスアンプル写真（中性条件試験）	5-15
図 5.2.5-3	試験前後のガラスアンプル写真（中性条件試験）	5-16
図 5.2.5-4	試験後の残渣の XRD 分析結果（試験番号 28-2-1）	5-17
図 5.2.5-5	中性条件の試験における炭素バランス算出結果	5-22
図 5.2.5-6	酸性条件の試験における炭素バランス算出結果	5-23
図 5.3.2-1	液体クロマトグラフィーのサンプル注入口の構造の概念	5-25
図 5.3.2-2	溶液サンプルの液体クロマトグラフィーへの直接導入の概念	5-26
図 5.3.2-3	液相サンプリング全体のシステム概念	5-26
図 5.3.3-1	液相サンプリング装置を用いた分析例	5-27
図 5.4.3-1	電位-pH ダイアグラム（C-H ₂ O 系、25°C）	5-30
図 5.4.3-2	電位-pH ダイアグラム（C-Fe-H ₂ O 系その 1）	5-31
図 5.4.3-3	電位-pH ダイアグラム（C-Fe-H ₂ O 系その 2）	5-31

（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・エンドピースの廃棄物は一軸圧縮された後、ステンレス製のキャニスターに封入され、処分される計画となっている（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・エンドピースの廃棄物概要

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。

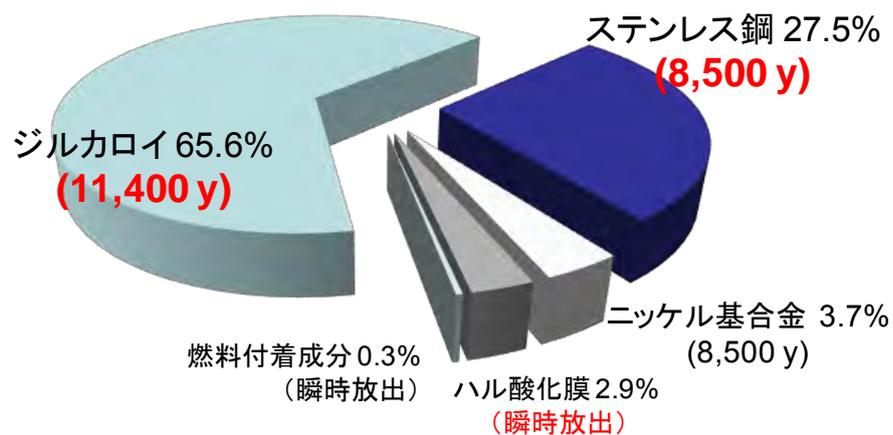


図 1.1.1-2 ハル・エンドピースのインベントリ割合と第 2 次 TRU レポートにおける安全評価上の取り扱い（浸出期間）

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・エンドピースの廃棄物中の 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系材料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大きく、取扱い手法も確立されていない。特に、微生物影響については処分地の環境に依存する。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[4]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。

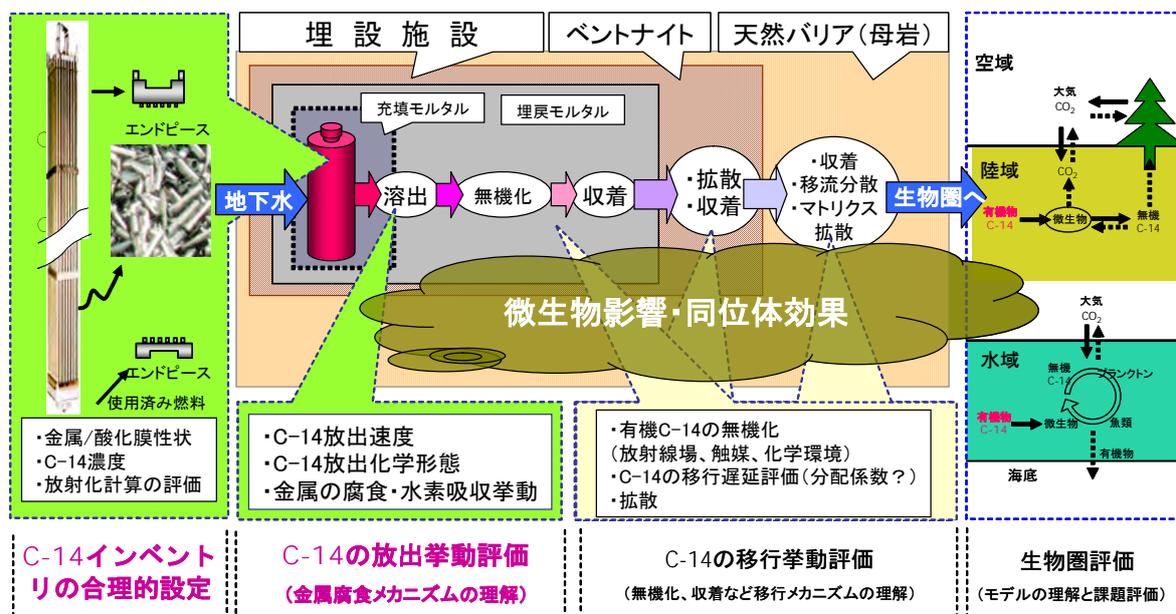


図 1.2.1-1 放射化金属廃棄物中の C-14 に関する体系的な安全評価方法の考え方

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 放出挙動の評価、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などの評価（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。

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ュ（FT）反応といった想定される C-14 の化学種の生成プロセス[4]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。

1.4 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。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、ステンレス鋼における成果を将来、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	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	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	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	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
		高温腐食式の適応性の検討	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	低温独自の腐食モデルの検討	低温腐食モデルの提示
		適応性確認に必要なデータの取得	腐食に与える影響因子(材料、環境)の検討	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	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
3. ステンレス鋼の長期腐食モデルの検討		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	概念モデルの提示
		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			平成29年度までに検討できなかった項目および課題について実施。
4. 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
			全体計画の策定において、重要性や実観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。				
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。				AMS等の適応性の検討(C-14対象)
		質量分析法の検討(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	
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。		参画し、情報共有・調査することで、合理的なデータ取得・評価を行う。		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 28 年度の実施事項

平成 28 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(約 260~400°C)の炉外試験に基づくジルカロイ腐食式の処分環境への適応性を検討するため、水素ガス測定法による低温領域(約 80°C以下)での腐食挙動の検討を継続するとともに、中温領域(約 80~260°C)におけるオートクレーブ法による腐食量の評価も実施した。さらに、腐食式の適応性の論拠となる酸化膜の特性・性状について、TEM 分析や放射光を利用した XRD 分析などを行なってデータを取得し、評価した。

(2) ジルカロイの照射影響の評価

実際の照射済み燃料被覆管（BWR、STEP III）について浸漬期間 5.5 年のサンプルを分析し、C-14 をはじめとする核種の浸出挙動について検討した。

(2) ステンレス鋼の腐食データの取得

これまで、エンドピースなどに用いられるステンレス鋼の腐食の長期予測の信頼性を高めるため、連続して腐食速度を求めるガスフロー型腐食試験や、アンプルを用いたガス蓄積型腐食試験を実施してきた。

平成 28 年度はこれら腐食試験を継続して実施するとともに、一部のサンプルを取り出して腐食量を評価し、形成した酸化膜について分析した。

(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、重要な課題である。そのため、分析方法やサンプリング方法を検討し、システムの検証を行ってきた。まずは酸性条件のもとで試験したが、実際の処分環境条件に合わせた中性～アルカリ性における評価が必要である。

そこで、平成 28 年度は、中性条件における浸漬試験を行うとともに、低 pH 条件における浸漬試験の再現性の確認を実施し、発生した炭素成分の化学形態の評価を行った。また、これまでの注力していた気相部サンプリングだけでなく、液相についても、外部からの炭素化合物の混入の恐れがないサンプル採取方法の検討を実施した。

(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) プロジェクトへの参画を継続し、分析・評価手法の共通化、安全評価の手法・課題などの最新の情報・知見を取得し、研究計画への反映を行うといったことを検討し、合理的に事業を進めた。

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ー平成19年度～平成24年度の取りまとめ報告書ー平成25年3月(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。その核種はジルカロイ金属の腐食による溶出と、調和的に放出されると仮定しており、核種の放出速度はジルカロイ金属の腐食速度と相関があるため[1]、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の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高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）腐食量は時間の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。

表 2.1.2-1 地層処分環境と軽水炉内環境の比較*

	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

*文献[20]に基づき作成

2.1.3 高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討

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。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られる着想を得るに至った。

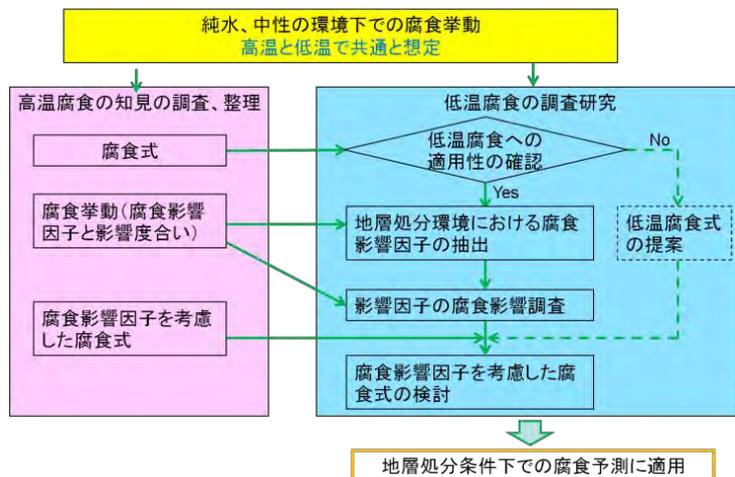


図 2.1.3-1 高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討の手順[12]

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ており、遷移前後に分けた腐食式が提案[15]～[18]されている。

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

$$K_c = K_{c0} \cdot \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right)$$

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

$$K_L = K_{L0} \cdot \exp\left(-\frac{Q_L}{RT}\right)$$

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。

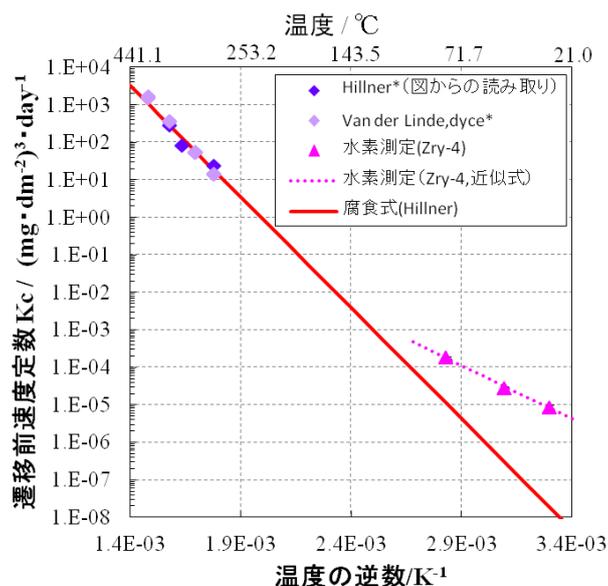


図 2.1.3-2 高温側のデータおよび低温側データより算出した遷移前速度定数[12]

*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）。

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

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

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。

2.2 低温温度領域における腐食試験（高温腐食式の適用性検討）

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 28 年度は、平成 26 年度までに開始した試験について 2 年間浸漬したサンプルを開封し分析を実施する。また、腐食速度の経時変化を検討するため、過去の試験を補完する試験期間（4 ヶ月、9 ヶ月、15 ヶ月）のガス蓄積型試験を開始しており、平成 28 年度はそのうちの 4 ヶ月ものについて分析を行う。

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 6～7mass ppm となった。吸収された水素量を評価するための 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 であった。試験片に含まれる初期の水素濃度が 10mass ppm 未満であれば、腐食試験により吸収される水素量を十分に検出し得るため、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。いずれの成分値も JIS H 4751 ジルコニウム合金管の規格値の範

囲内であった。

表 2.2.2-1 ジルカロイ試験片の組成分析結果

		各元素の濃度 / 重量%						
		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、オーブ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。

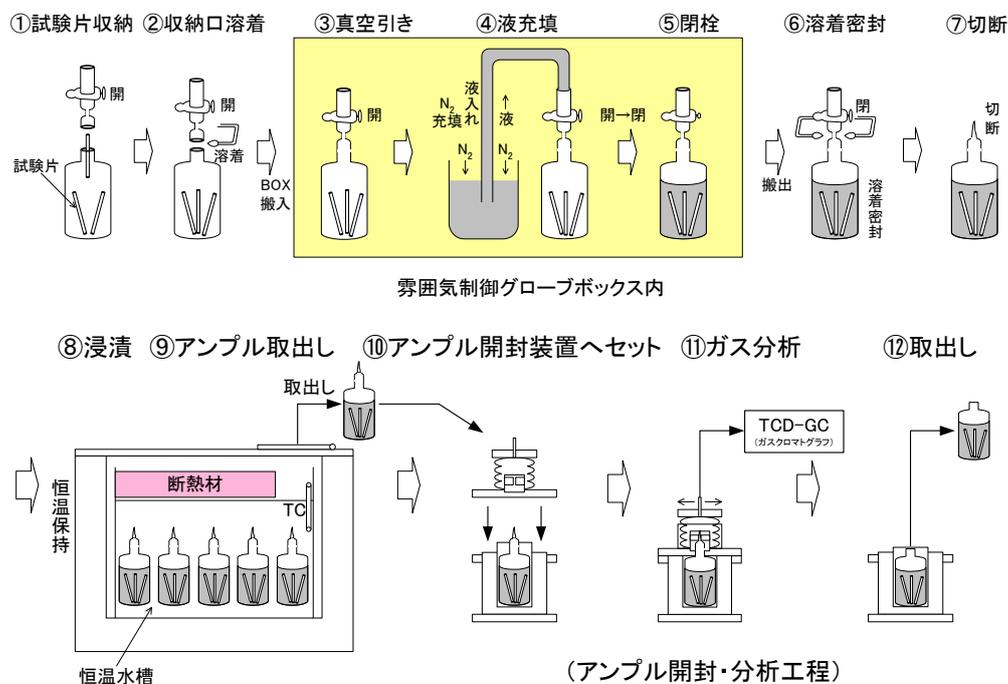


図 2.2.2-1 ガス蓄積型腐食試験の試験手順

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

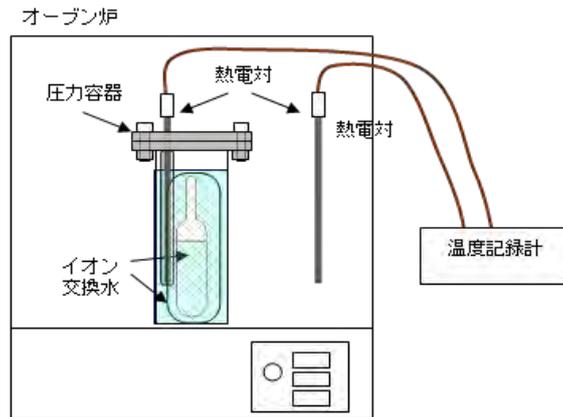


図 2.2.2-4 中温（160℃）における浸漬試験方法

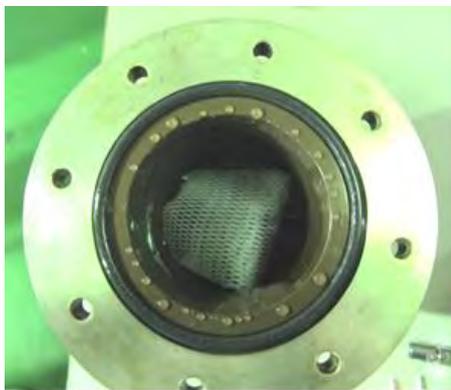


図 2.2.2-5 中温（160℃）における浸漬試験状況

(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 28 年度は 50℃、80℃×2 年間浸漬したアンプルを開封し分析を行った。また、30℃、50℃、80℃×4 ヶ月、9 ヶ月、15 ヶ月の浸漬アンプルを作製して腐食試験を開始し、そのうち、4 ヶ月経過後のアンプルを開封して分析を行った。

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、4、6、9、12、15、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
aa-18-1~2	Zry-4	純水	30	4	○	○	○	—	—	n=2,H28 年度
aa-19-1~2	Zry-4	純水	50	4	○	○	○	—	—	n=2,H28 年度
aa-20-1~2	Zry-4	純水	80	4	○	○	○	—	—	n=2,H28 年度
aa-21-1~2	Zry-4	純水	30	9	(○)	(○)	(○)	—	—	n=2,H29 年度
aa-22-1~2	Zry-4	純水	50	9	(○)	(○)	(○)	—	—	n=2,H29 年度
aa-23-1~2	Zry-4	純水	80	9	(○)	(○)	(○)	—	—	n=2,H29 年度
aa-24-1~2	Zry-4	純水	30	15	(○)	(○)	(○)	—	—	n=2,H29 年度
aa-25-1~2	Zry-4	純水	50	15	(○)	(○)	(○)	—	—	n=2,H29 年度
aa-26-1~2	Zry-4	純水	80	15	(○)	(○)	(○)	—	—	n=2,H29 年度
ab-1~3	Zry-4	純水	160	5	○	○	○	○	—	n=3,H24 年度

○：実施済み ◎：平成 28 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、酸化膜による干渉色と思われる。

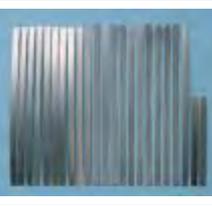
試験条件	90日試験後	150日試験後	180日試験後	365日試験後	730日試験後
Zry-4 純水 30℃		—			
Zry-4 純水 50℃		—			—
Zry-4 純水 80℃		—			—
Zry-4 純水 160℃	—		—	—	—
Zry-4 試験前 (代表)					

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-18-1	Zry-4	純水	—	30	4	59	0.012	3.1E+0	9.8E-4	3.2E-4
aa-18-2						45	0.009	2.3E+0	7.4E-4	2.4E-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-19-1	Zry-4	純水	—	50	4	128	0.026	6.6E+0	2.1E-3	6.9E-4
aa-19-2						136	0.028	7.1E+0	2.3E-3	7.4E-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-11-1	Zry-4	純水	—	50	24	356	0.073	3.0E+0	9.7E-4	1.9E-3
aa-11-2						309	0.063	2.6E+0	8.5E-4	1.7E-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-20-1	Zry-4	純水	—	80	4	294	0.060	1.5E+1	4.9E-3	1.6E-3
aa-20-2						280	0.057	1.5E+1	4.7E-3	1.5E-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	0.110	8.8E+0	2.8E-3	2.8E-3
aa-15-2						404	0.083	6.9E+0	2.2E-3	2.2E-3
aa-16-1	Zry-4	純水	—	80	24	778	0.160	6.6E+0	2.1E-3	4.2E-3
aa-16-2						698	0.140	6.0E+0	1.9E-3	3.8E-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

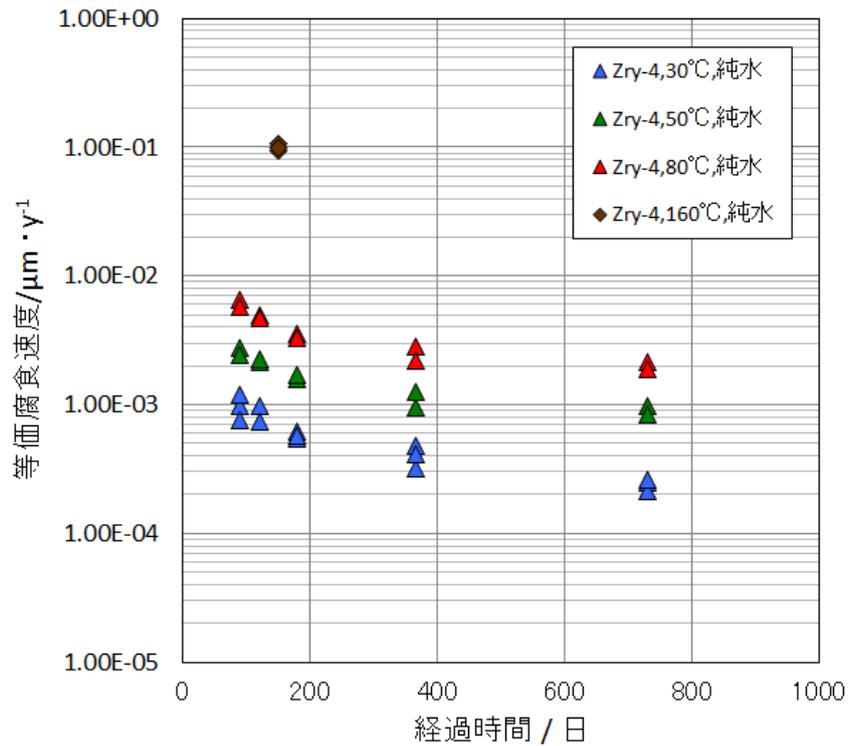


図 2.2.3-2 ジルカロイ-4 の放出水素ガス等価腐食速度

(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-18-1	Zry-4	純水	-	30	4	9	13	9.4E-4	1.0E-2	3.3E-3
aa-18-3						9	13	8.1E-4	8.7E-3	2.9E-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-19-1	Zry-4	純水	-	50	4	9	16	1.5E-3	1.6E-2	5.3E-3
aa-19-2						9	15	1.3E-3	1.4E-2	4.7E-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-11-1	Zry-4	純水	-	50	24	9	23	1.7E-3	6.0E-3	1.2E-2
aa-11-2						9	22	1.4E-3	5.1E-3	1.0E-2
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-20-1	Zry-4	純水	-	80	4	9	19	2.2E-3	2.3E-2	7.7E-3
aa-20-2						9	18	2.1E-3	2.3E-2	7.4E-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
aa-16-1	Zry-4	純水	-	80	24	9	29	2.4E-3	8.4E-3	1.7E-2
aa-16-2						9	28	2.1E-3	7.5E-3	1.5E-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

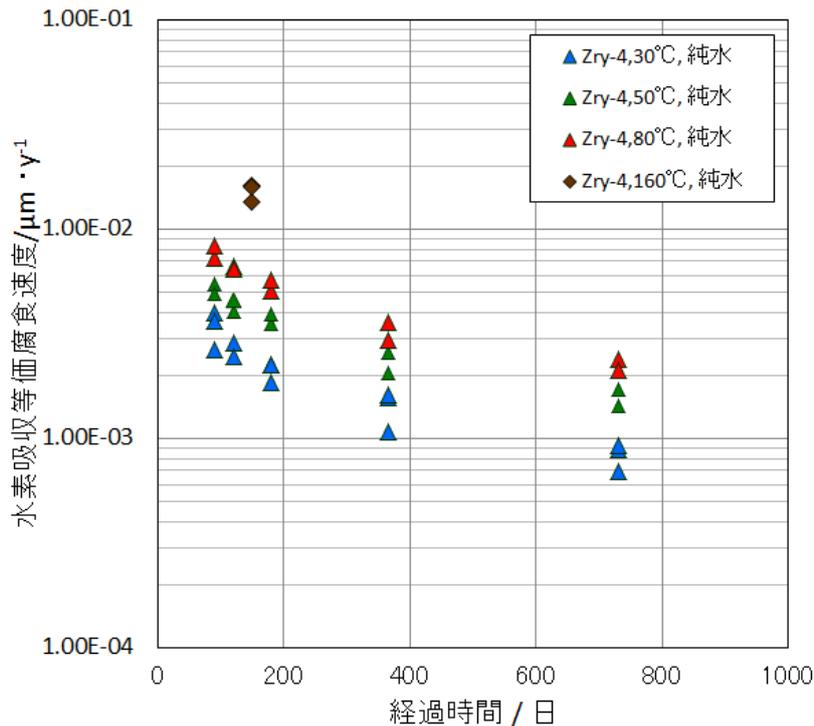


図 2.2.3-3 水素吸収等価腐食速度の経時変化

(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、今後さら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-18-1	Zry-4	純水	-	30	4	9.8E-4	1.0E-2	1.1E-2	91.2
aa-18-3						7.4E-4	8.7E-3	9.4E-3	92.2
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-19-1	Zry-4	純水	-	50	4	2.1E-3	1.6E-2	1.8E-2	88.4
aa-19-2						2.3E-3	1.4E-2	1.7E-2	86.4
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-11-1	Zry-4	純水	-	50	12	9.7E-4	6.0E-3	7.0E-3	86.1
aa-11-2						8.5E-4	5.1E-3	6.0E-3	85.7
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-20-1	Zry-4	純水	-	80	4	4.9E-3	2.3E-2	2.8E-2	82.7
aa-20-2						4.7E-3	2.3E-2	2.7E-2	82.9
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
aa-16-1	Zry-4	純水	-	80	12	2.1E-3	8.4E-3	1.1E-2	80.0
aa-16-2						1.9E-3	7.5E-3	9.4E-3	79.8
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

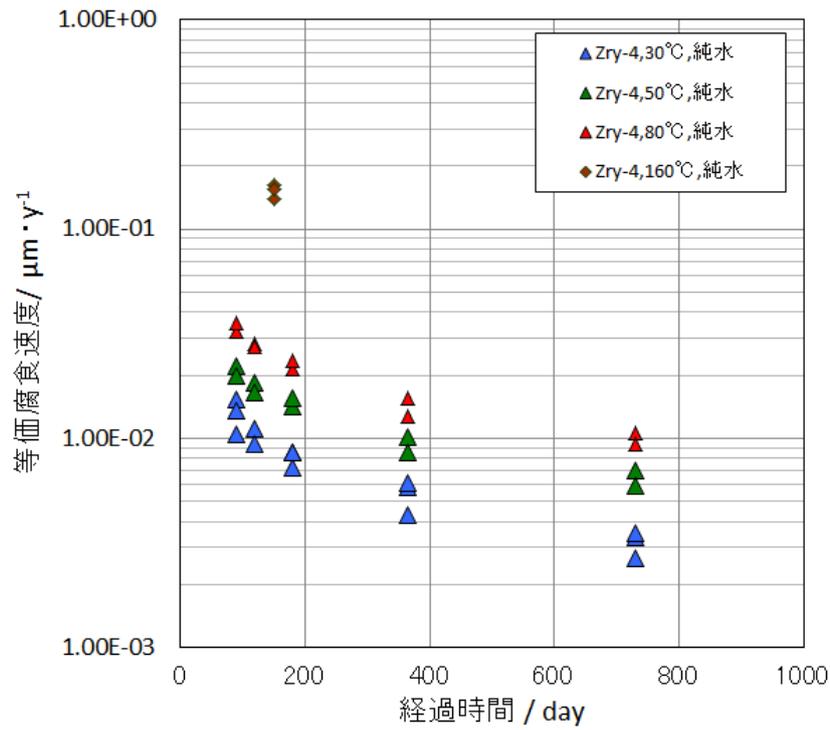


図 2.2.3-4 水素生成（放出水素+吸収水素）量から算出したジルカロイの累積等価腐食速度

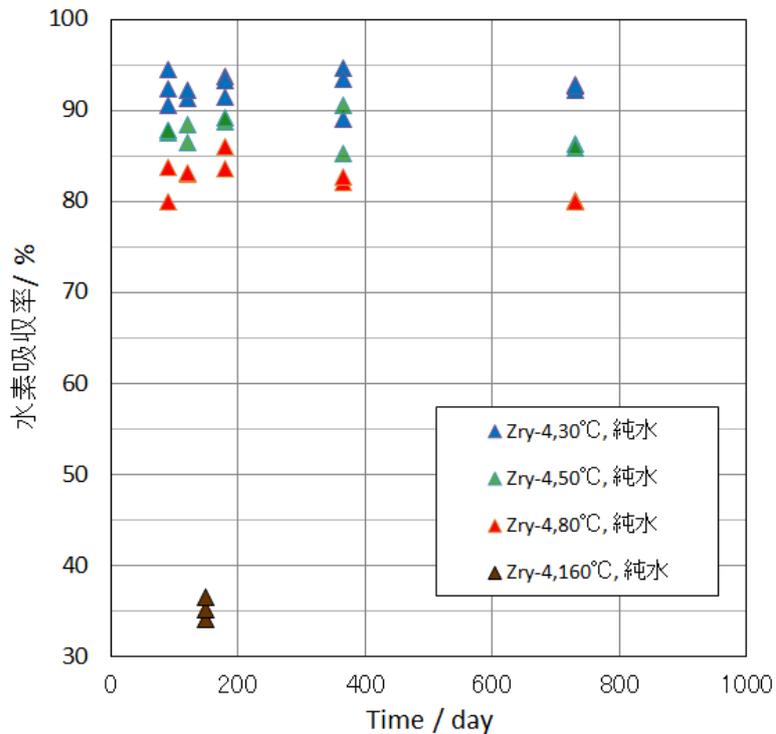


図 2.2.3-5 ジルカロイの水素吸収率

図 2.2.3-6 にジルカロイの腐食量の経時変化を示す。現時点のところ腐食量は $1/2$ 乗と $1/3$ 乗の中間にあり、 30°C では $1/3$ 乗側、 50°C 、 80°C では $1/2$ 乗側に近い。

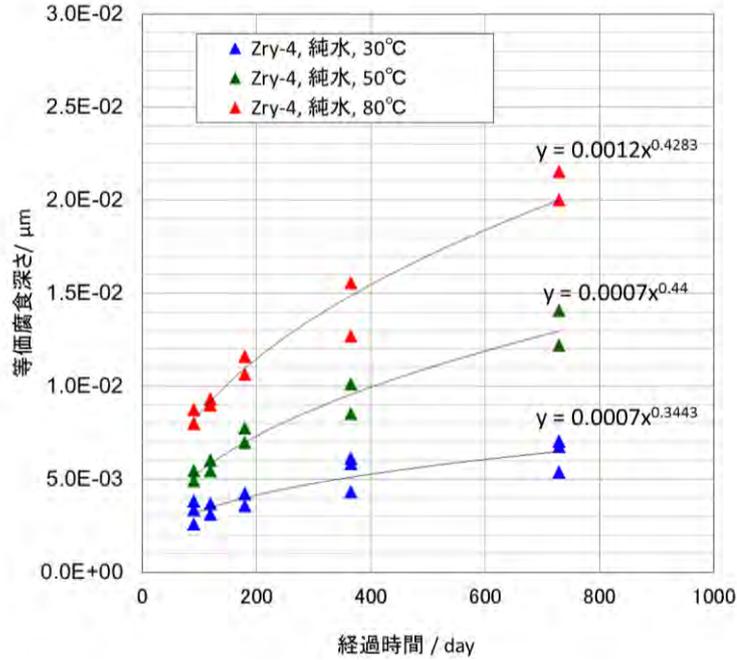


図 2.2.3-6 ジルカロイの腐食量の経時変化

(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。温度が高いほど Zr 濃度が高くなった。Sn 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、温度依存性小さかった。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	12	31	0.3	28	1.2	<0.1
aa-10-2						33	0.3	23	0.8	<0.1
aa-11-1	Zry-4	純水	—	50	24	35	0.3	28	1.2	<0.1
aa-11-2						34	0.3	23	1.4	<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
aa-16-1	Zry-4	純水	—	80	24	58	0.1	36	1.8	<0.1
aa-16-2						50	0.1	30	2.4	<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 2.2.3-7 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 2.2.3-10 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。

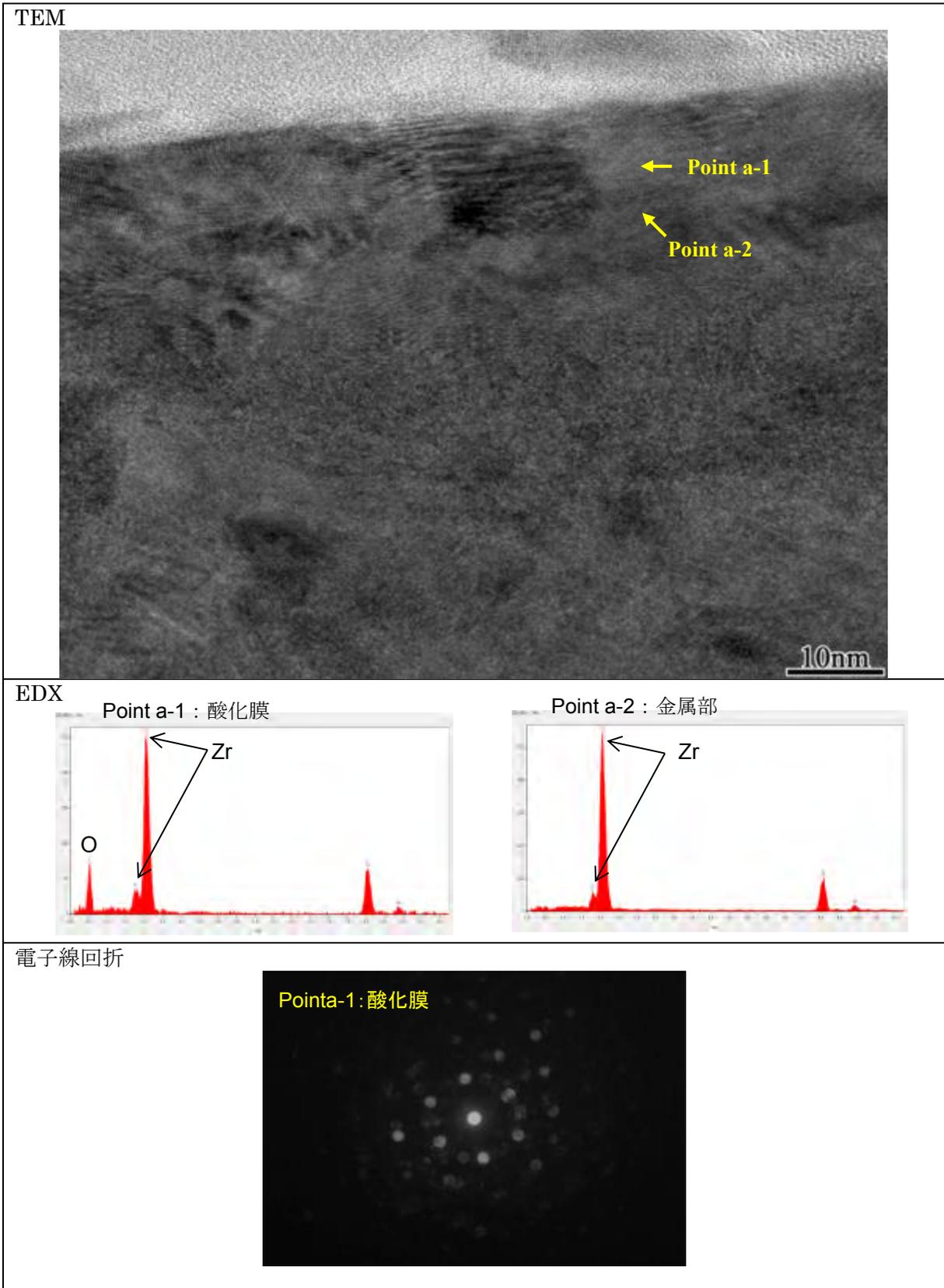
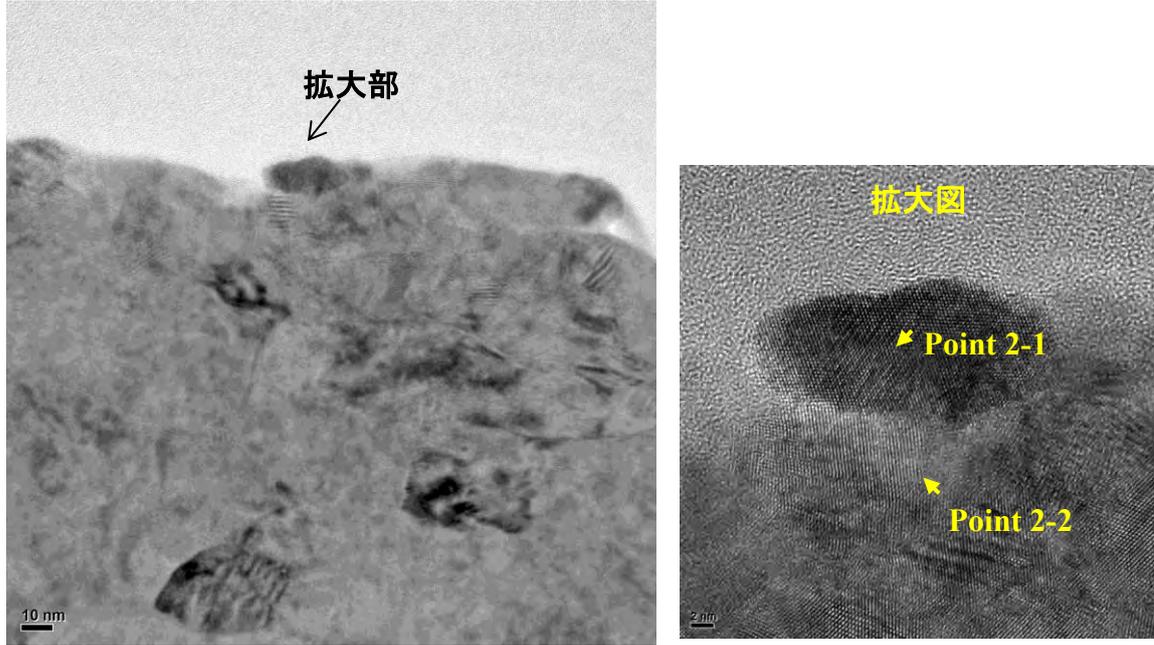
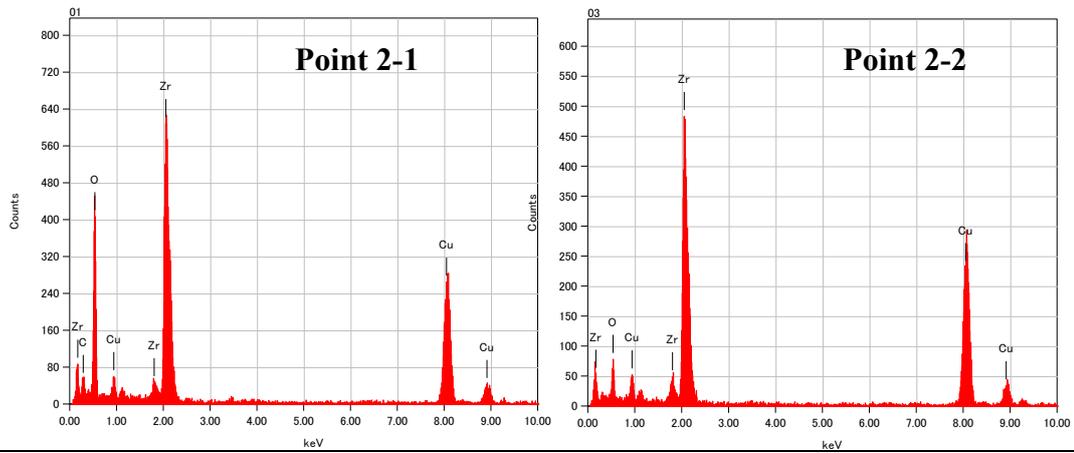


図 2.2.3-7 浸漬試験 (30°C×24 ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

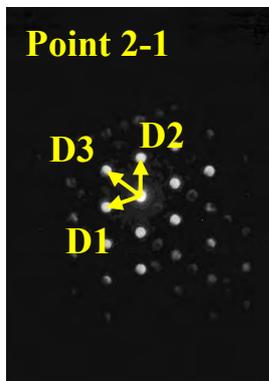
TEM



EDX



電子線回折

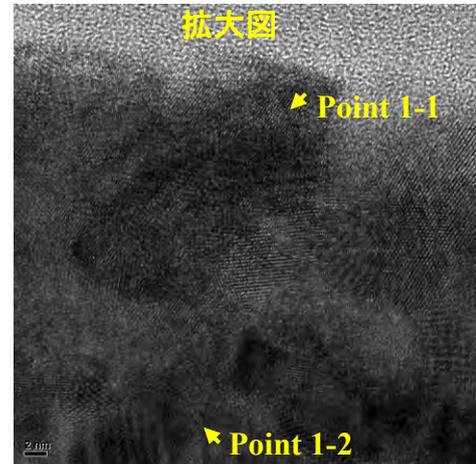
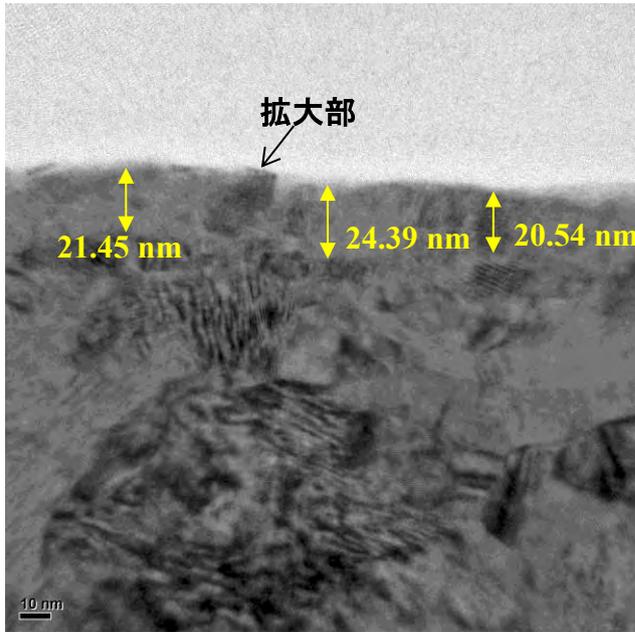


ZrO₂ Cubic / $\langle 1 -1 0 \rangle$ 入射

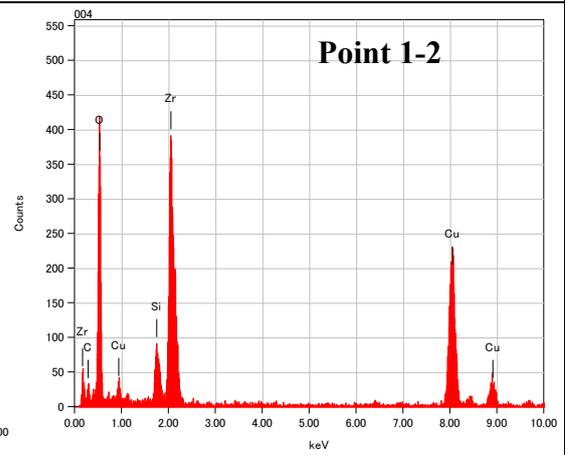
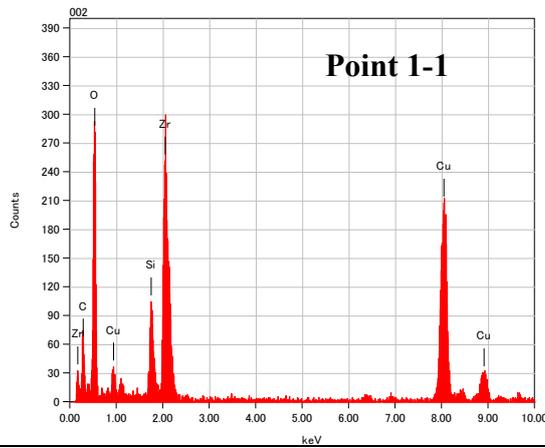
	D1	D2	D3
(h k l)	-1 -1 1	1 1 1	0 0 2
測定値 (nm)	0.297	0.292	0.256
計算値 (nm)	0.296	0.296	0.256

図 2.2.3-8 浸漬試験 (50°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

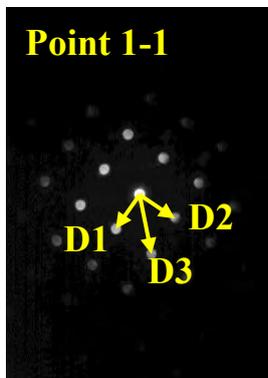
TEM



EDX



電子線回折



ZrO₂ Tetragonal / $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ 入射

	D1	D2	D3
(h k l)	1 -1 0	1 1 0	2 0 0
測定値 (nm)	0.252	0.252	0.174
計算値 (nm)	0.254	0.254	0.180

図 2.2.3-9 浸漬試験 (80°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

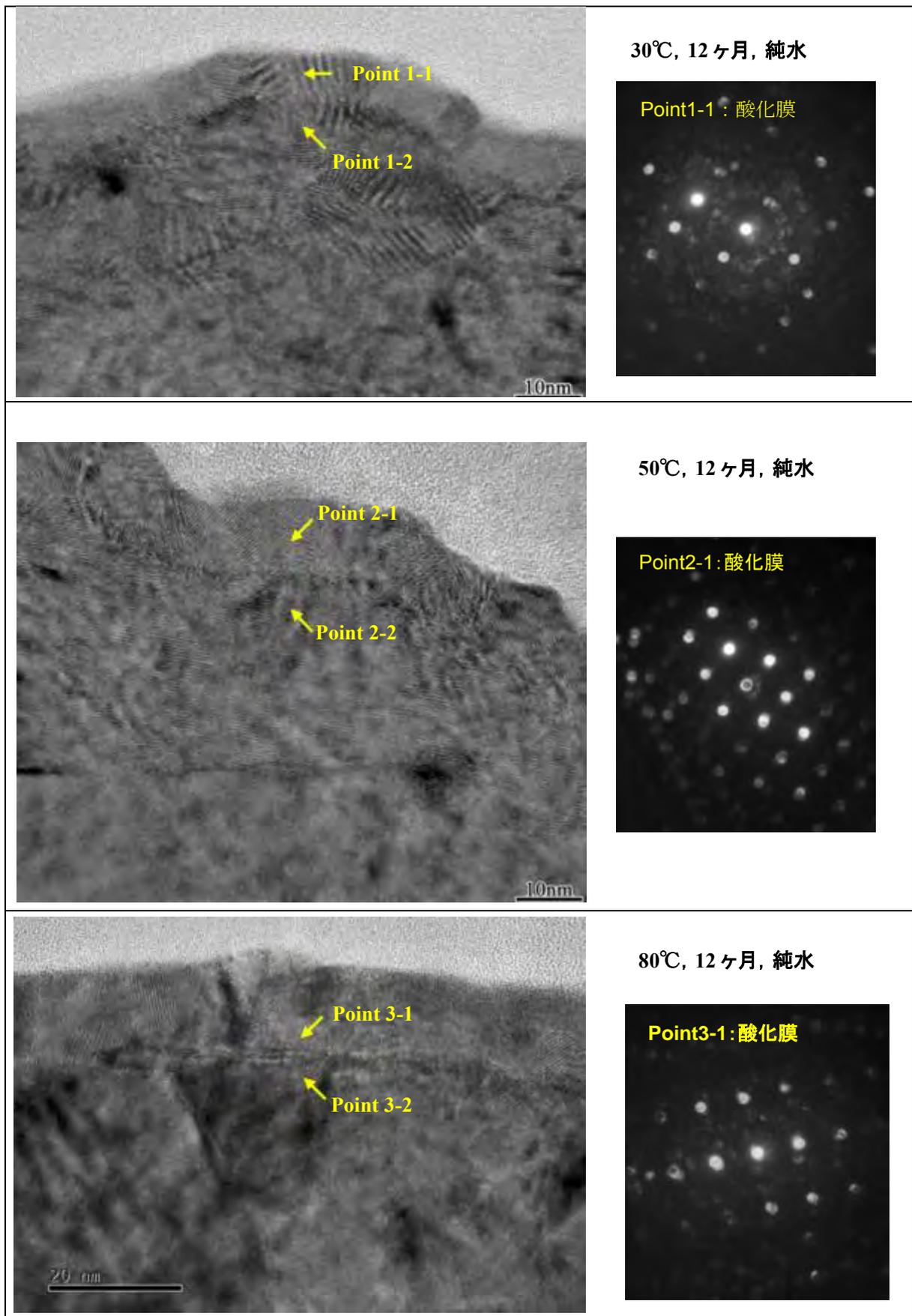


図 2.2.3-10 浸漬試験 (30,50,80°C×12ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の
TEM 観察像および電子線回折像

2.3 中温温度領域における腐食試験

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、100～300℃程度のこれまでにあまり評価されていない温度領域（便宜上、中温と呼ぶ）におけるジルカロイ-4の腐食試験を、高温炉外試験と同様のオートクレーブ法により実施している。一定期間ごとにサンプリングし、腐食データを取得した。

2.3.2 オートクレーブによる腐食試験

(1) 試料

供試材は、ジルカロイ-4 燃料被覆管の実機材相当（外径φ9.5×肉厚t0.64×長さL50(mm)）の未使用材（放射化していない）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(%)

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

オートクレーブ法を用いて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			

(3) 評価項目

所定期間毎に適宜サンプリングし、アセトンで超音波洗浄した後、乾燥させて重量を測定し、評価した。

(4) 試験結果

腐食試験により得られた腐食量を測定した結果を図 2.3.2-2 に示す。また、測定で得られた結果から算出した腐食速度を図 2.3.2-3 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。

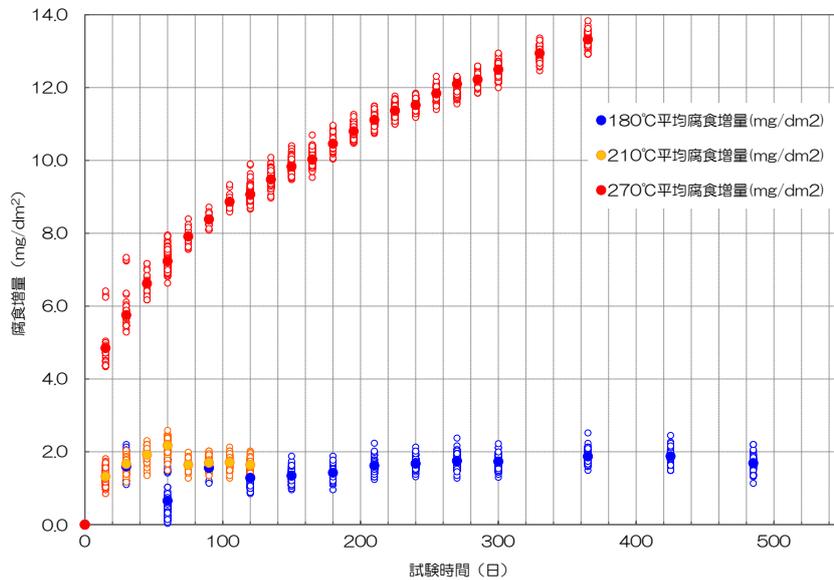


図 2.3.2-2 腐食量測定結果

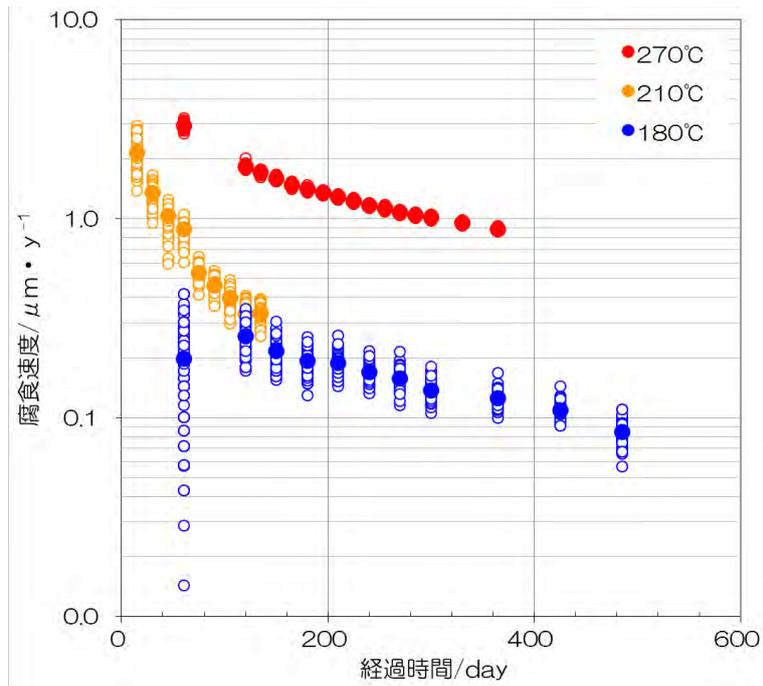


図 2.3.2-3 腐食速度結果

2.3.3 まとめ

270°C試験においては、腐食挙動は Hillner の高温腐食式など高温知見の示す挙動に沿ったものと考えられる。また 210°Cも 1/3 乗則の腐食近似式に従っていると見られたが、一方で 180°Cでは 1/2 乗則に近く、200°C前後において腐食挙動が変化する可能性があった。

2.4 酸化膜の特性およびその腐食影響

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、2.1.2 項で述べたように、 $1/3$ 乗則で腐食したあと、遷移点とよばれる点を迎えると直線則に従って腐食する挙動を取ると言われている。一方で、我々の評価している低温における腐食速度は非常に小さく、遷移前の $1/3$ 乗則の領域におけるごく初期に長い間位置し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。遷移前の重量増加曲線はそのほとんどが $1/3$ 乗則 (B 領域) であり、遷移点を超えると直線側 (C 領域) となる。万が一、非常に初期において $1/3$ 乗則とは異なる腐食挙動を示していることがあれば、単純な外挿によって長期挙動を求めることは不適當である。

そこで、あらかじめ間違いなく $1/3$ 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たうえで、低温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適切に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 10 mass ppm 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。

これらを鑑み、B 領域における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。

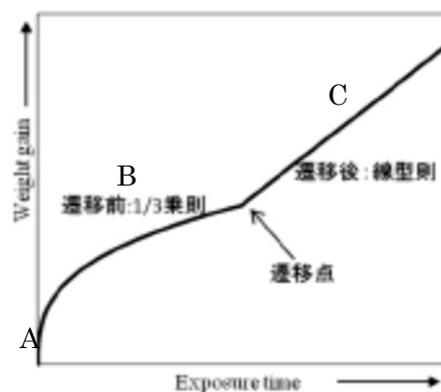


図 2.4.1-1 ジルカロイの典型的な重量増加曲線 (模式図)

(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（ $1\mu\text{m}$ 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°C	10.3MPa	48h	水蒸気	$1.2\mu\text{m}$

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。

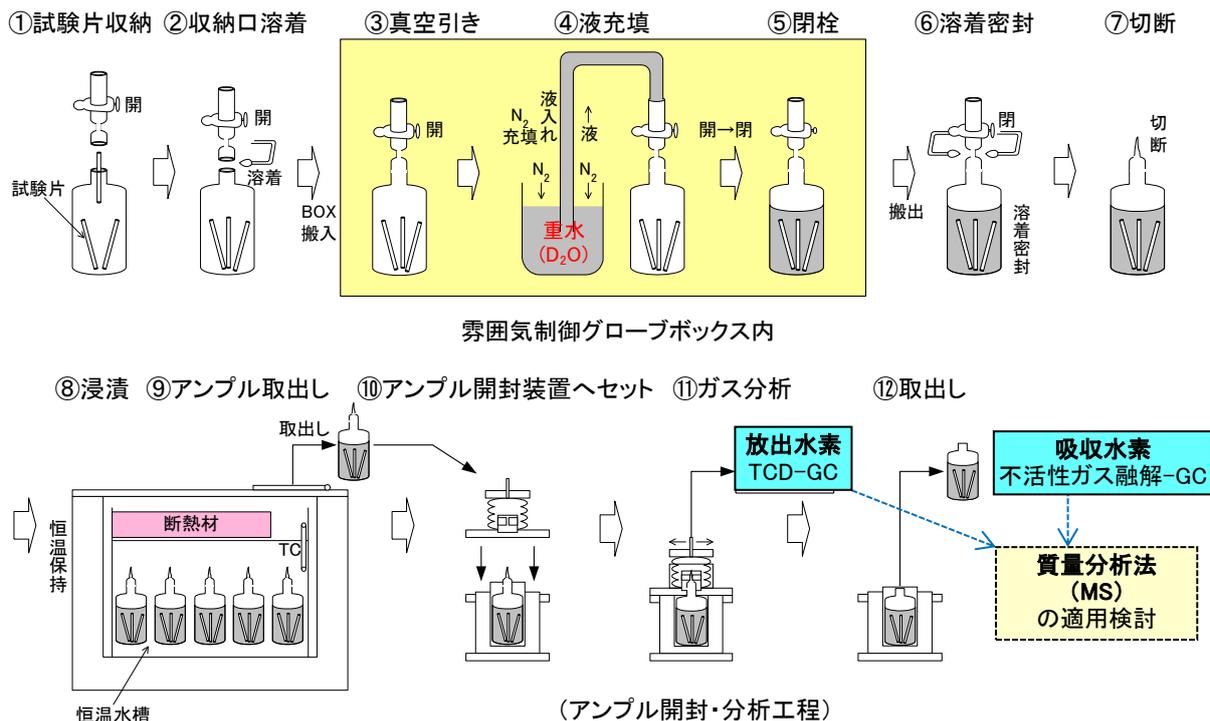


図 2.4.1-2 重水を用いたガス蓄積型腐食試験の試験手順

*日本国特許第 2912365 号の技術の許諾を受けて利用[6]

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]、熱伝導度検出器を用いたガスクロマトグラフ (TCD-GC) を利用し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。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、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	日本エーアイ社製 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	キヤンアネルバテクノクス(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、O₂、N₂、H₂O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。

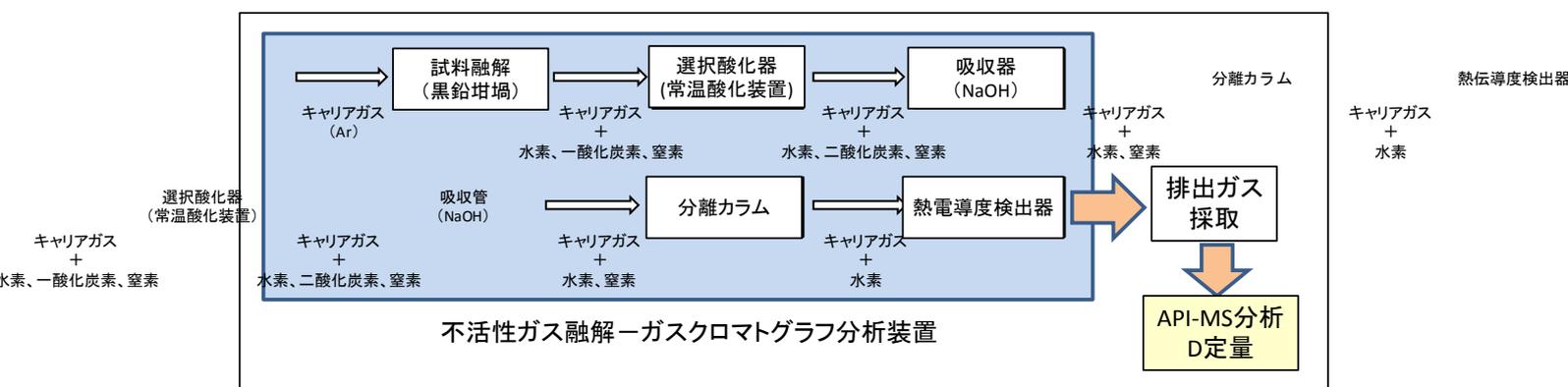


図 2.4.1-3 ジルカロイに吸収された水素（重水素）の分析方法

(3) 結果

1) 放出水素量の測定

重水素標準ガス（1ppmD₂/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（H₂）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。

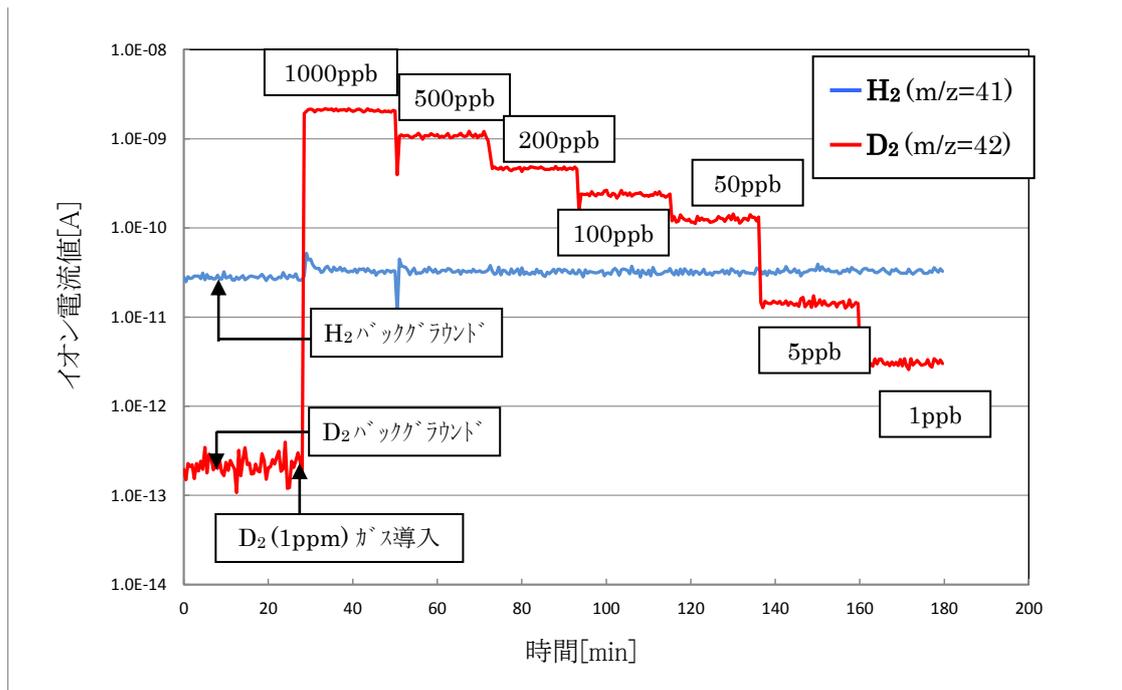


図 2.4.1-4 標準ガス (D₂) を用いた API-MS による分析結果

2) 吸収水素量の測定

吸収水素量の測定するため、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、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。

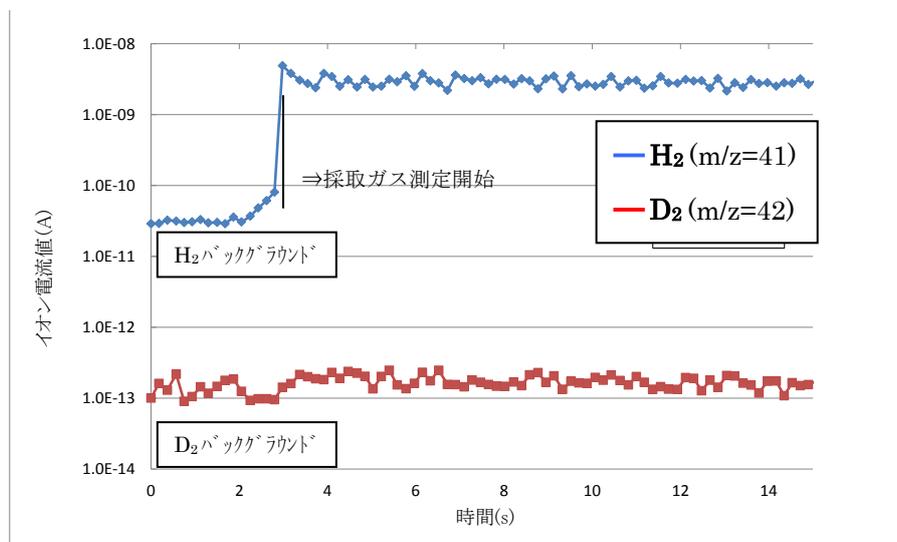


図 2.4.1-5 ジルカロイ金属中の水素の分析結果

さらに、ジルカロイ-4 試験に陰極電解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、分析ガスの回収率が 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る。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、16 時間
(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。吸収電解時間の増加とともに重水素濃度の増加が確認され、重水素の分析が可能であることが確認された。なお、図中には同一電解条件で軽水素を吸収させた場合の水素濃度の分析結果も併せて示したが、重水素の吸収量が少ない傾向にある。この差が試験のばらつきによるものか、水素と重水素の吸収挙動が異なることによるものかは不明である。

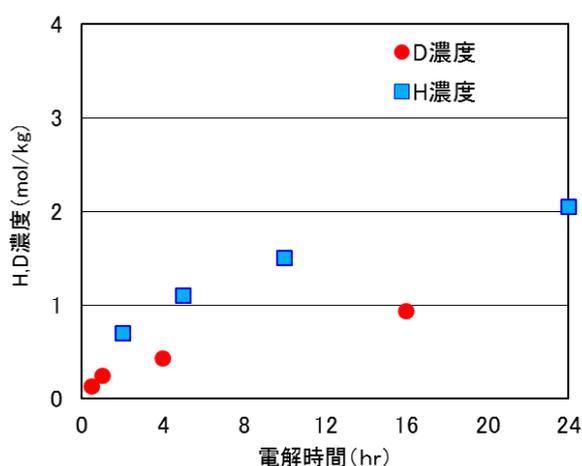


図 2.4.1-6 ジルカロイ金属中の重水素の分析結果

そこで、重水を用いたガス蓄積型腐食試験システムにより腐食速度の取得が可能であることを確認するとともに、軽水のデータと比較を行い重水における腐食速度の妥当性を確認するため、平成 28 年度は、ガス蓄積試験により重水素の定量性を確認するため重水中にジルカロイを浸漬したガス蓄積試験を開始した。試験条件を以下に示す。

- ・ 試料 : ジルカロイ-4 (#800 研磨材)
- ・ 溶液 : 重水 (>99.9%)
- ・ 雰囲気 : N₂ (O₂ 濃度<0.1ppm)
- ・ 温度 : 80℃
- ・ 試験期間 : 3 ヶ月
- ・ 分析項目 : 重水素ガス (API-MS)
金属中重水素 (不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ⇒API-MS)

(4) 考察

今後、上記、重水素を用いた検討に加え、O-18 を用いた測定・解析を検討中であり、以下のような事例をもとに、ジルカロイにおいても SIMS を用いた分析を行うことにより、腐食メカニズムを解明する予定である。

Jia Gong ら[32]は、SUS430 において、2 段階で酸化 (850℃、N₂-H₂¹⁶O 100min + N₂-H₂¹⁸O 100min) 後、SIMS で H₂¹⁸O、O-18 と O-16 の分布を測定したところ、O-18 は表層で高濃度であり、カチオンの拡散により酸化皮膜が成長したことから、H₂¹⁸O は酸化膜と金属の界面に輸送され、界面での酸化膜形成に寄与していると結論づけている。

また、Yardley[33]らは、低濃度 Sn 含有ジルコニウム合金 ZIRLO において、2 段階で酸化 (380℃、18MPa、水、34~160day + 380℃、18MPa、水(5%¹⁸O, 5%²H) 20day) 後、SIMS で O-18、O-16、重水素の分布を測定したところ、初期に 34 日酸化した試料では酸化膜厚さは 2 μm 以下で、O-18 は表層で高濃度であった。しかし、80 日酸化した試料では酸化膜は 3 μm 以上に厚くなり、O-18 は酸化膜と金属の界面で高濃度であったことから、80 日酸化した試料では酸化膜がポーラスなため H₂¹⁸O は酸化膜と金属の界面に輸送され、界面での酸化膜形成に寄与していると考えられた。また、²H は酸化膜と金属界面の金属側の内面に濃縮しており、水素化物の形成によると結論づけている。

このように、O-18 を用いることによって、腐食挙動をより詳細に検討することができる可能性がある。

2.4.2 酸化膜結晶構造の放射光 XRD による評価

(1) 緒論

ジルカロイの腐食メカニズムを明らかにするうえで、酸化膜の特性評価は必要不可欠である。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。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ので、実験研究は困難になる一方であり、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、平成 23 年度に放射光の高強度 X 線を利用することにより、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成功した。また、平成 24 年度には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（腐食期間 6 ヶ月）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 28 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 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、平成 27 年度の結果と比較した。また、酸化膜の結晶生成に及ぼす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

試料番号	組成、形状	腐食条件 (腐食溶液, 温度, 期間)	酸化膜厚さ
1	ジルコニウム (Zr) 箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 30°C, 2 年	7~9nm TEM 観察
2	ジルコニウム (Zr) 箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 50°C, 2 年	14~15nm TEM 観察
3	ジルコニウム (Zr) 箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 80°C, 2 年	20~24nm TEM 観察
4	ジルカロイ-4 板 (1 mm 厚さ)	純水オートクレーブ, 120°C, 28 時間	10.8nm 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, 150°C, 19 時間	10.8 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, 120°C, 84 時間	29.9 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, 180°C, 2 時間	32.4 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

(3) 結果

図 2.4.2-1 (a)~(c) に、試料 1~3 の XRD 測定結果をそれぞれ示す。腐食期間 6 ヶ月と 1 年間のデータとを掲載した。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あり、平成 27 年度取得データと比べて平成 28 年度取得データでは S/N 比が向上したものと考えられる。

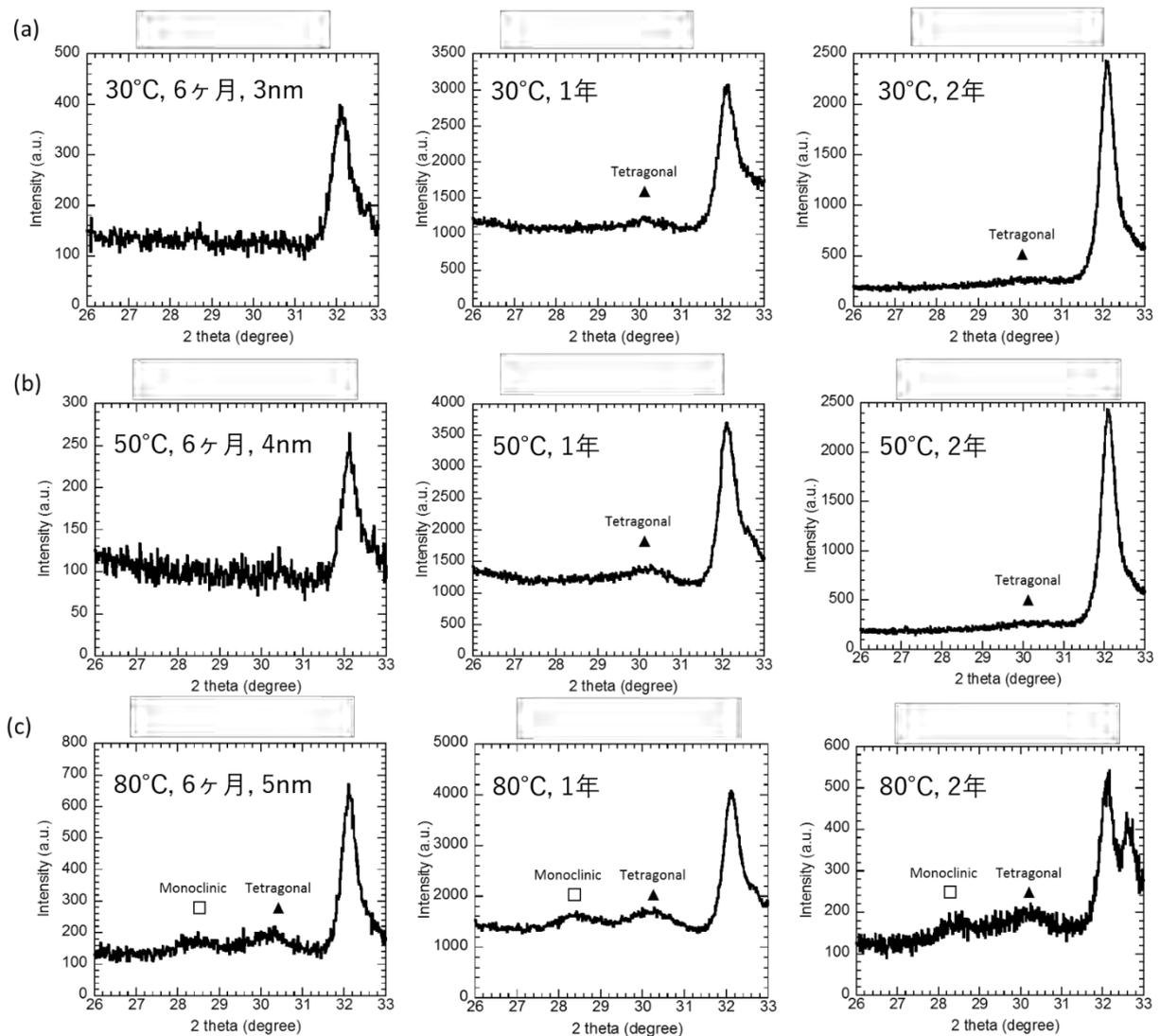


図 2.4.2-1 室温近傍(a)30°C(b)50°C(c)80°Cにおける純水中腐食試験後にジルコニウム表面に形成された酸化膜の XRD 測定結果

図 2.4.2-1 図 2.4.2-2(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), $t\text{-ZrO}_2$) 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 2 年を経過しても両者のピーク形状や高さには顕著な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。

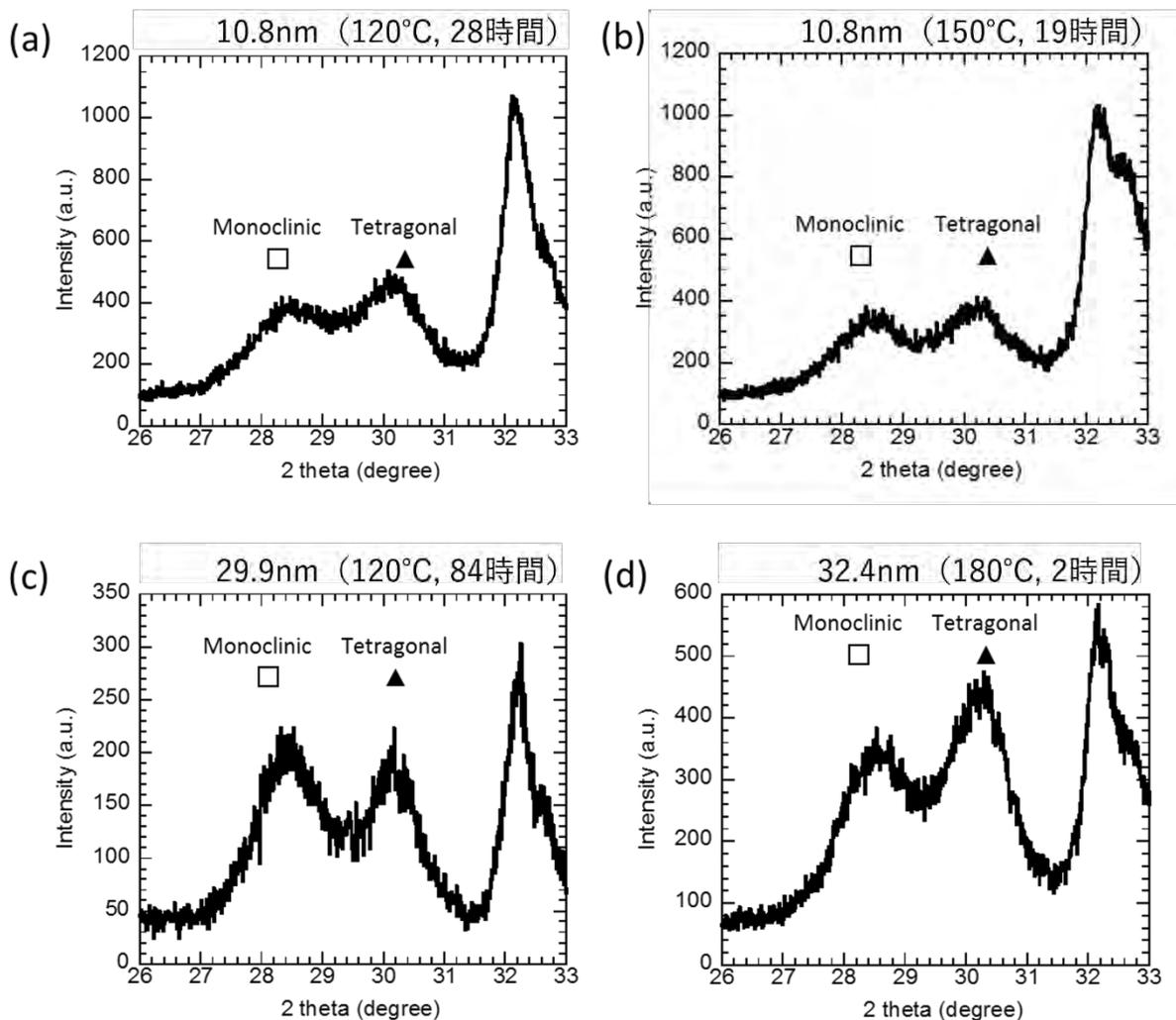


図 2.4.2-2 酸化膜厚さ（腐食温度）が(a) 10.8 nm（120°C）, (b) 10.8 nm（150°C）(c) 29.9 nm（120°C）, (d) 32.4 nm（180°C）のジルコニウム酸化膜の XRD 測定結果

図 2.4.2-2(a)～(d)に、試料 4～7 の XRD 測定結果を示す。すべての試料において単斜晶ジルコニウム酸化物（ $(1,1,1^-)$, $m\text{-ZrO}_2$ ）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。まず、(a)と(b)を比較してみると、ほぼ同じ酸化膜厚さ 10.8nm であるので、ピークの形状は似通っているものの、高温で形成された酸化膜では相対的に単斜晶に比べ正方晶の割合が少なかった。一方、また、(c)と(d)では、酸化膜厚さは 30nm 前後であり、高温短時間で形成された酸化膜では逆に単斜晶に比べ正方晶の割合が高くなっていった。

このように、低温腐食ではジルコニウム表面に正方晶の酸化膜が形成される傾向が見られ、腐食温度の影響は小さいながらも、低温では高温よりも正方晶が安定化する傾向がある。しかし、測定時の試料の配置によってピーク強度が変化することがあった。これは酸化膜または地金に配向性がある可能性を示しており、試料を回転させながら測定して配向性の影響を消去するような、配向性の可能性を考慮した測定方法を検討し、改めて結論すべきである。

(4) 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。

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することがわかった。

また、腐食温度 180°C~270°C において、ほぼ同じ厚さである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っていった。しかし、ここでは配向性の影響を無視することが出来ないため、安易な結論は危険であり、TEM 観察など異なる分析方法も踏まえた検討が必要である。

従来、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。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得ることを明らかにした。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極初期の段階や、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 年度に球面収差補正 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。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て、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った。

平成 28 年度は純水で 80°C×2 年浸漬したジルカロイ-4 酸化膜を分析し、比較評価した。

(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 には純水で 80°C×2 年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。酸化膜はデータベースと一致しないものもあったが、正方晶(Tetragonal)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 20~30nm であり、分布のばらつきはなかった。これは、平成 27 年度に分析した NaOH (pH12.5) 水溶液で腐食させたものと同様である。

(4) まとめ

Cs-TEM 観察と電子線回折により、純水で 80°C×2 年浸漬したて形成したジルカロイ-4 酸化膜には、少なくとも正方晶を形成していることがわかった。平成 27 年度に分析した NaOH (pH12.5), 80°C×2 年浸漬したのものでは正方晶に加えて単斜晶も認められた。サンプルが純ジルコニウムではあるが、前項の酸化膜 XRD 分析結果を見ると、単斜晶のピークは非常に小

さいため、存在量（分布）自体が非常に少ないとことにより、今回は正方晶のみが検出できたものと考えられた。

NaOH (pH12.5) に 80°C×2 年浸漬したジルカロイ-4 酸化膜では、酸化膜表面側が単斜晶、金属界面部近傍では正方晶となっていて、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った。一方、純水では単斜晶が見つけれなかったものの、NaOH の結果を否定するものではなく、より厚膜化を果たせば、酸化膜表面の単斜晶が成長、増加して検出出来るようになる可能性がある。

このように、80°Cで形成させた酸化膜が、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り得ると考えられ、高温腐食式の適用の可能性が認められた。

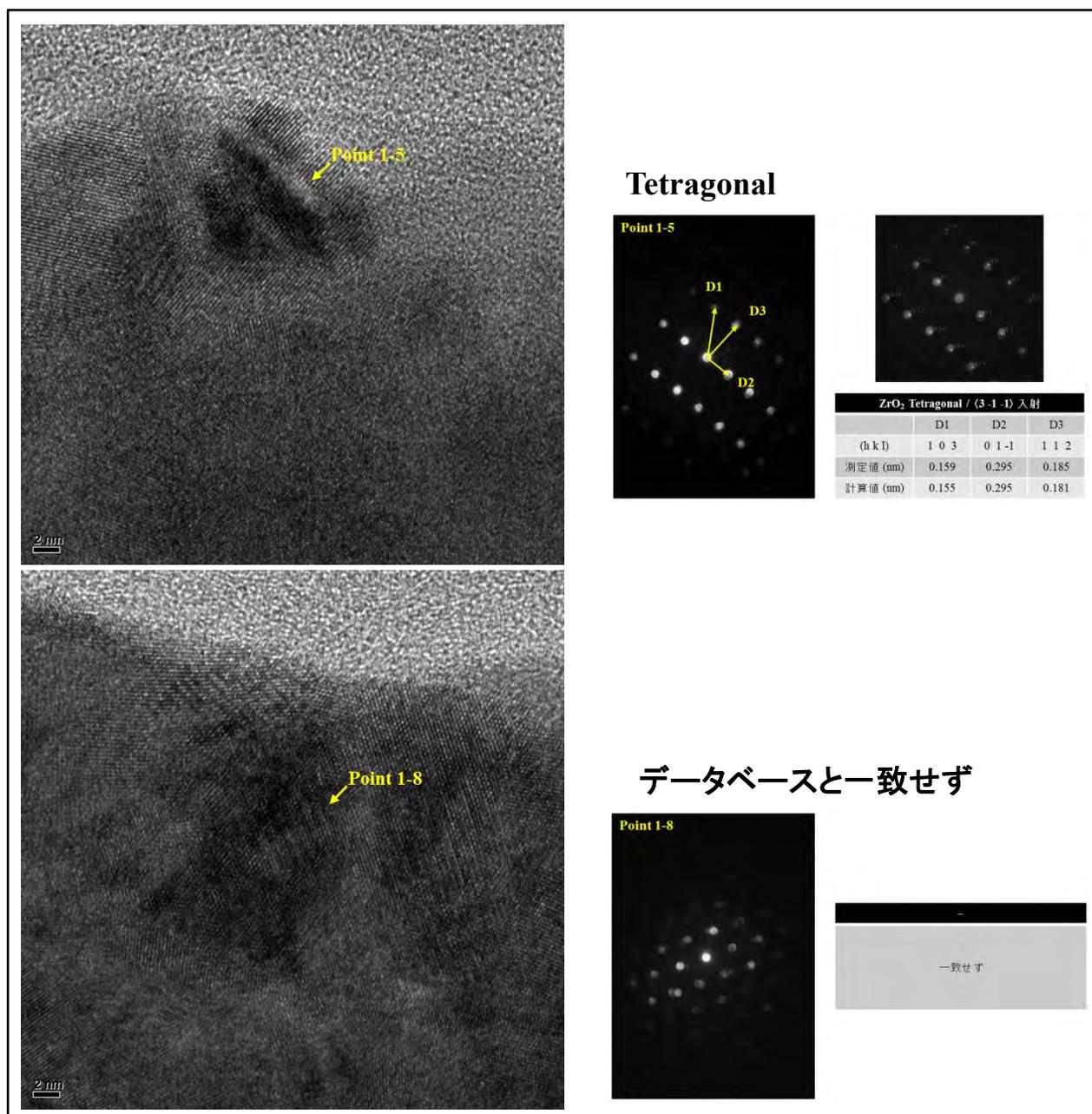


図 2.4.3-1 ジルカロイ酸化膜の Cs-TEM 観察および電子線回折（純水、80°C×2 年）

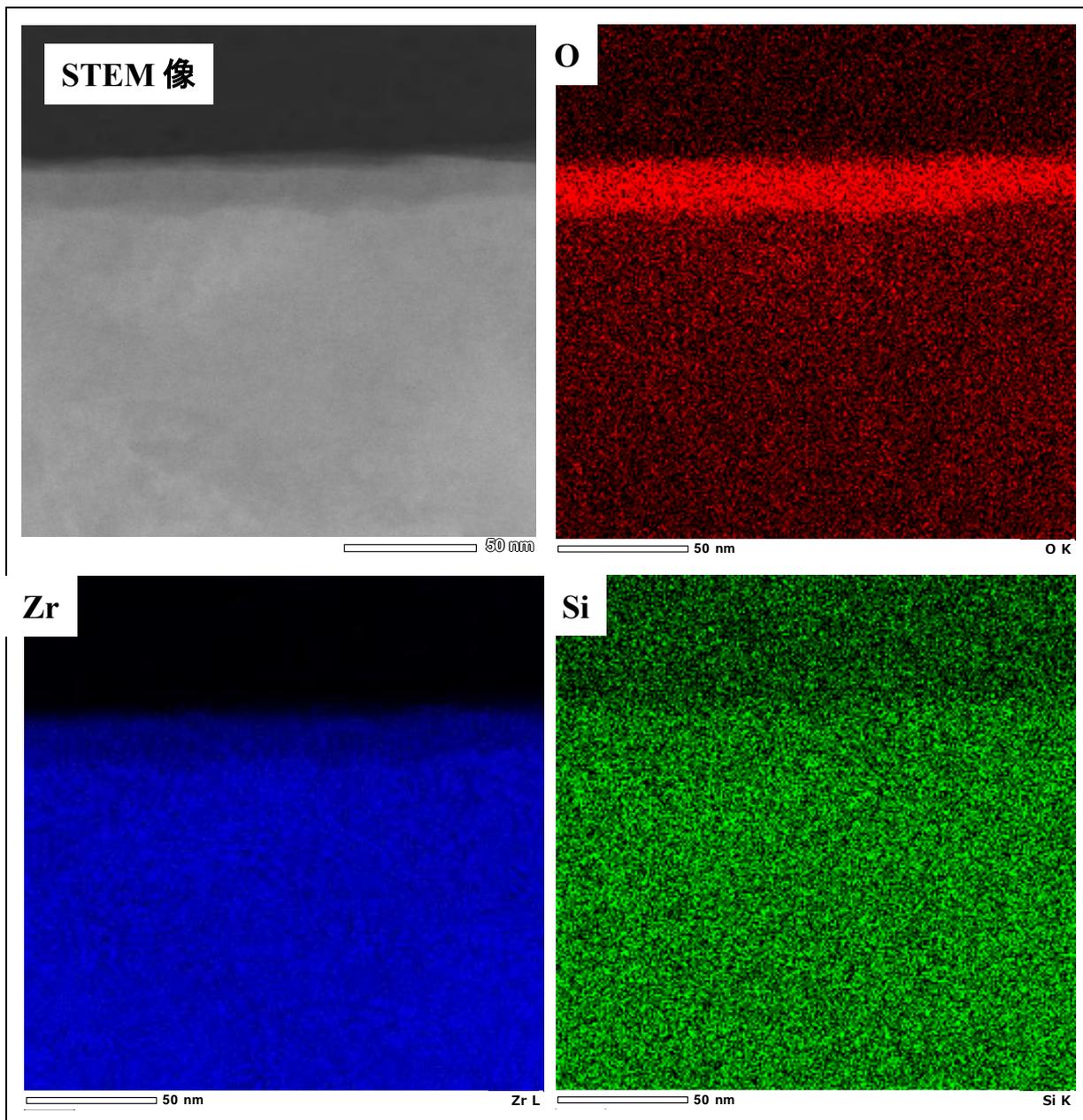


図 2.4.3-2 ジルカロイ酸化膜の Cs-TEM による EDX マッピング分析 (純水、80°C×2年)

2.5 加速因子の検討（水素化物、材料）

2.5.1 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 [1]、ジルカロイについては、腐食に伴い生成する一部の水素は金属中に吸収されることが知られている。ジルカロイ中の水素の固溶限は非常に小さいことから、吸収された水素のほとんどは、水素化物として存在すると考えられるが、その長期安定性についてはよく分かっていない。地層処分における安全評価においては、ハルからの放射性核種の放出やガスの発生を長期に亘り評価する必要があるため、水素化物の長期的な安定性について把握することは重要である。

これまでにジルカロイハルの腐食挙動の評価のため、腐食試験などに供するジルコニウム水素化物のうち被覆管内で生成する δ -ZrH_x を平成 24 年度作製し [23]、純水中でガス築盛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 に比べて小さい結果となった。その要因の一つとして ZrH₂ 試薬のみ粉末であり、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 28 年度は ZrH₂ 試薬について、振とう条件下で安定性の評価試験を開始する。

(2) 水素化物試料の作製

ジルカロイベースの被覆管においては、高燃焼度領域で腐食速度の加速が認められる [24]。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 [27] による析出物の消失や多量の水素化物形成 [28] がその要因のひとつと考えられている。ジルカロイハルでは照射によって析出物の数・密度・組成が変化しており、また水素化物も多く形成されていると考えられる。このため、ジルカロイハルの腐食挙動評価には析出物の影響のほか、水素化物の影響および水素化物自身の耐食性を評価する必要があると考えられる。

ジルコニウム水素化物 ZrH_x には γ 相 ($x=1.0$)、 δ 相 ($x=1.57\sim 1.67$)、 ϵ 相 ($x=1.67\sim 2.0$) などが存在するが、被覆管内で形成される水素化物はほぼ 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 [29-31] により δ 水素化物の単相材料を作製した。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。1 つ 1 つの試料が小さいため重量変化が小さく、誤差がそれなりにあると思われるが、 $x=H/Zr$ 比は 1.53 から 1.70 の範囲にあり、平均して 1.60 ± 0.05 となった。わずかにずれているものもあるが、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。

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 ZrH₂ 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 ZrH₂ 試薬の X 線回折結果を図 2.5.1-1 に示す。検出された回折ピークはいずれも ZrH₂ と同定された。ZrH₂ 試薬の SEM

像を図 2.5.1-2 に示す。数 μm ~ $100\mu\text{m}$ 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 2.5.1-3 に示す。粉末の粒径は約 $3\sim 120\mu\text{m}$ の範囲にあり、 $30\mu\text{m}$ 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 2.5.1-1 に示す。体積平均径は約 $28.5\mu\text{m}$ であった。また、BET 法による比表面積測定結果も表 2.5.1-1 に示したが、比表面積は $0.45\text{m}^2/\text{g}$ となった。

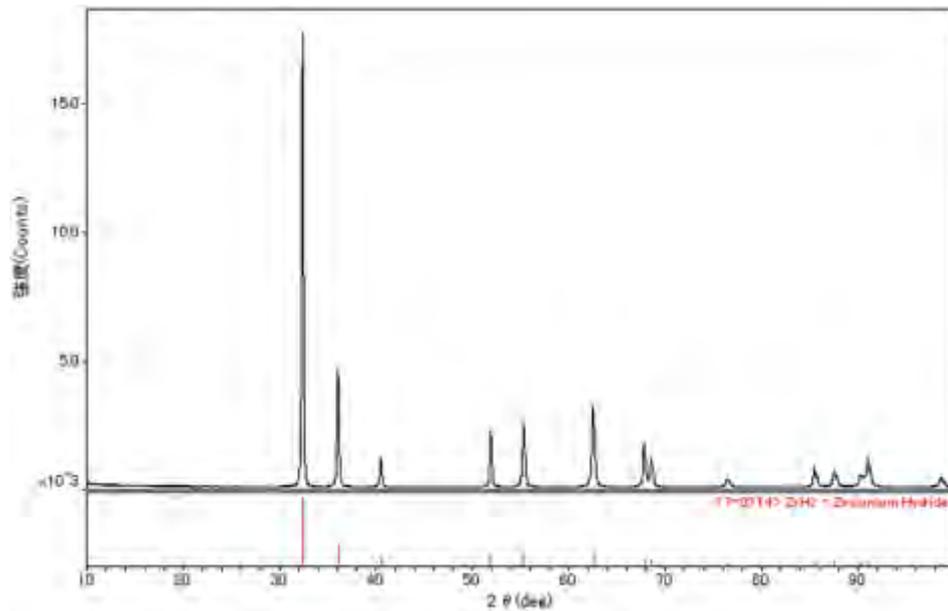


図 2.5.1-1 ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の X 線回折結果

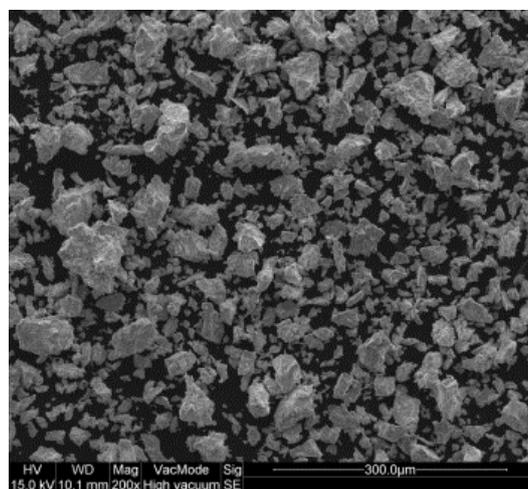


図 2.5.1-2 ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の SEM 像

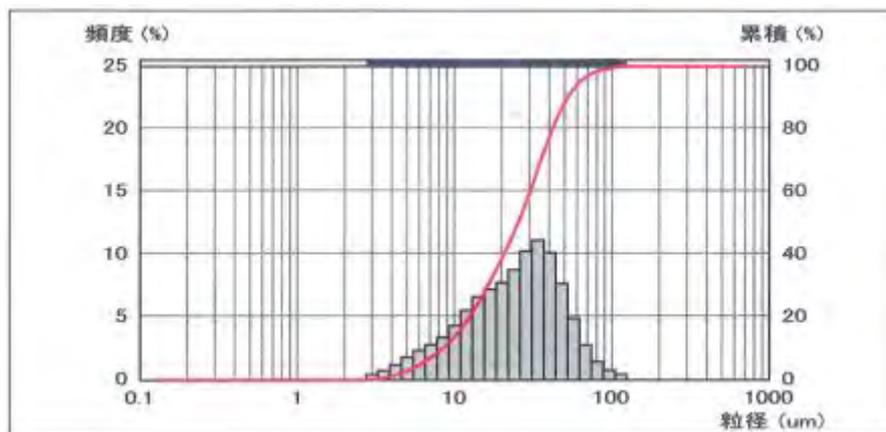


図 2.5.1-3 ジルコニウム水素化物 ZrH_2 の粒度分布

表 2.5.1-1 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) 水素化物の浸漬試験

平成 27 年度に実施した試験は、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。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。 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 2.5.1-2 の通りとした。 δ - ZrH_x 試料片は H/Zr 比 1.58 以上のものを用い、1 アンプル当り 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 28 年度は振とうにより溶液を攪拌して行った。

表 2.5.1-2 ジルコニウム水素化物の浸漬試験条件

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、振とう*

*平成 28 年度は ZrH₂ について、50℃、振とう条件について試験を実施する。

平成 28 年度開始した攪拌（振とう）条件での ZrH₂ のは表 2.5.1-3 の通りとした。
また、試験の状況を図 2.5.1-4 に示す。

表 2.5.1-3 ジルコニウム水素化物の浸漬試験の評価項目

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 (振とう)	—	50	N ₂	3	n2	○	平成 28 年度分析
e-10	ZrH ₂	純水 (振とう)	—	50	N ₂	6	n2	○	H28 年度分析



図 2.5.1-4 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 2.5.1-4 の通りとした。

表 2.5.1-4 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-ガスクロマトグラフ法にて定量する。
皮膜分析	腐食試験後の試験片について、膜厚評価(TEM-EDX)、酸化膜の結晶性評価(XRD)、膜厚、深さ方向の状態分析(XPS)、及び皮膜密度(RBS)を行う。

3) 評価項目

評価項目は以下の通りとした。

- ・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。

- ・皮膜分析

実際に、水素化材が腐食に伴い酸化物に変化しているのを確認する。

(4) 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 2.5.1-5 に示す。水素ガス放出率を図 2.5.1-5 に示し、放出水素ガス等価腐食速度を図 2.5.1-6 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℃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℃、50℃ともにジルコニウムと同程度である。振とう条件の ZrH_2 の水素放出率は、静置条件と比較してほぼ同じになった。

表 2.5.1-5 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	1420	3.1E-1	1.8E-1	4.1E-1	1.5E-1
e-3-2					1920	4.2E-1	2.4E-1	5.5E-1	2.0E-1	
e-4-1	ZrH _{1.7}	純水	—	160	6	1970	4.3E-1	1.2E-1	2.8E-1	2.1E-1
e-4-2					2270	5.0E-1	1.4E-1	3.3E-1	2.4E-1	
e-5-1	ZrH ₂	純水	—	160	3	29600	6.5E+0	1.1E-2	2.5E-2	9.2E-3
e-5-2					31300	6.9E+0	1.1E-2	2.7E-2	9.7E-3	
e-6-1	ZrH ₂	純水	—	160	6	40000	8.8E+0	7.1E-3	1.7E-2	1.2E-2
e-6-2					41400	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 (振とう)	—	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	
e-10-1	ZrH ₂	純水 (振とう)	—	50	6	1580	3.5E-1	2.8E-4	6.7E-4	4.9E-4
e-10-2					1510	3.3E-1	2.7E-4	6.4E-4	4.7E-4	

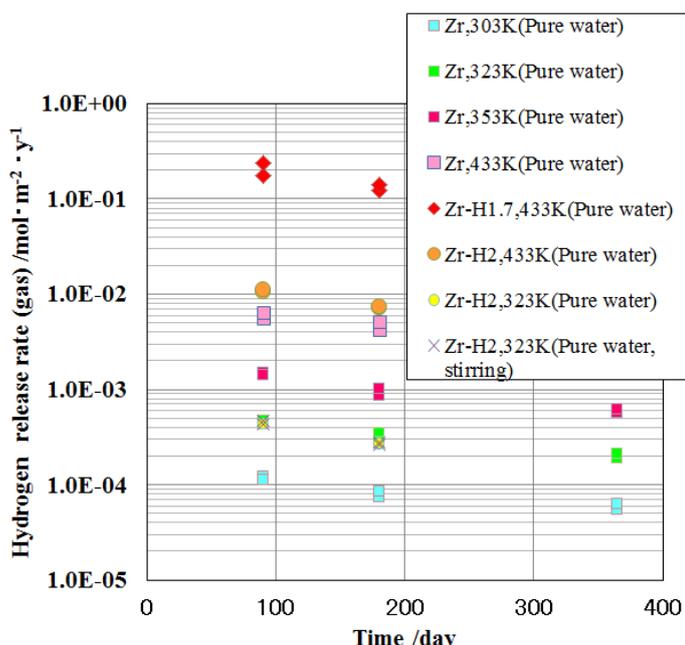


図 2.5.1-5 ジルコニウム水素化物の水素ガス放出率

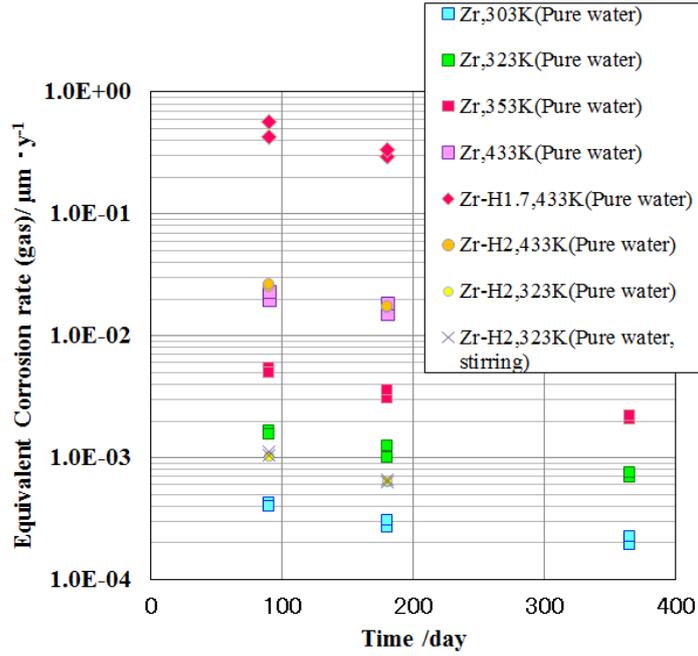


図 2.5.1-6 ジルコニウム水素化物の放出水素ガス等価腐食速度

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 2.5.1-7 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。ここで、 ZrH_2 （粉末）および $ZrH_{1.7}$ は既に十分に水素と含有しているため、水素吸収は無いものと仮定して考えた。

$ZrH_{1.7}$ はジルコニウムと同程度の等価腐食速度を示し、水素化物による腐食速度への影響は小さいと見られた。

また、振とうの有無による ZrH_2 （粉末）の腐食速度の変化は小さく、粉末の凝集による未反応部分の影響はないと考えられた。

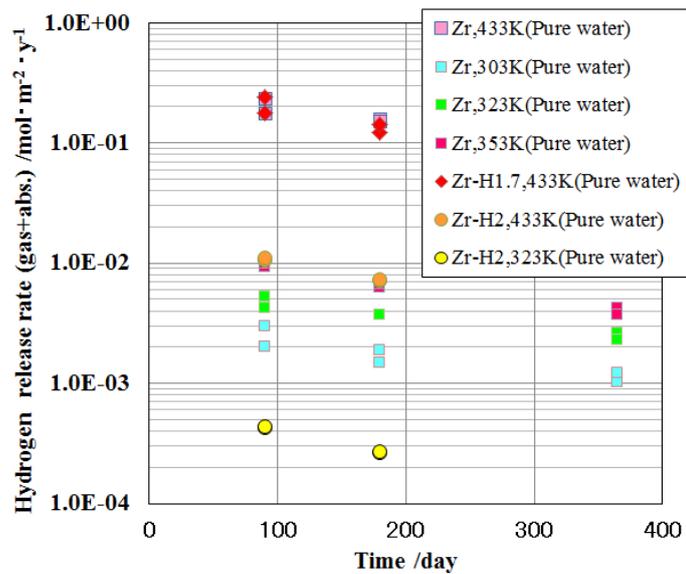


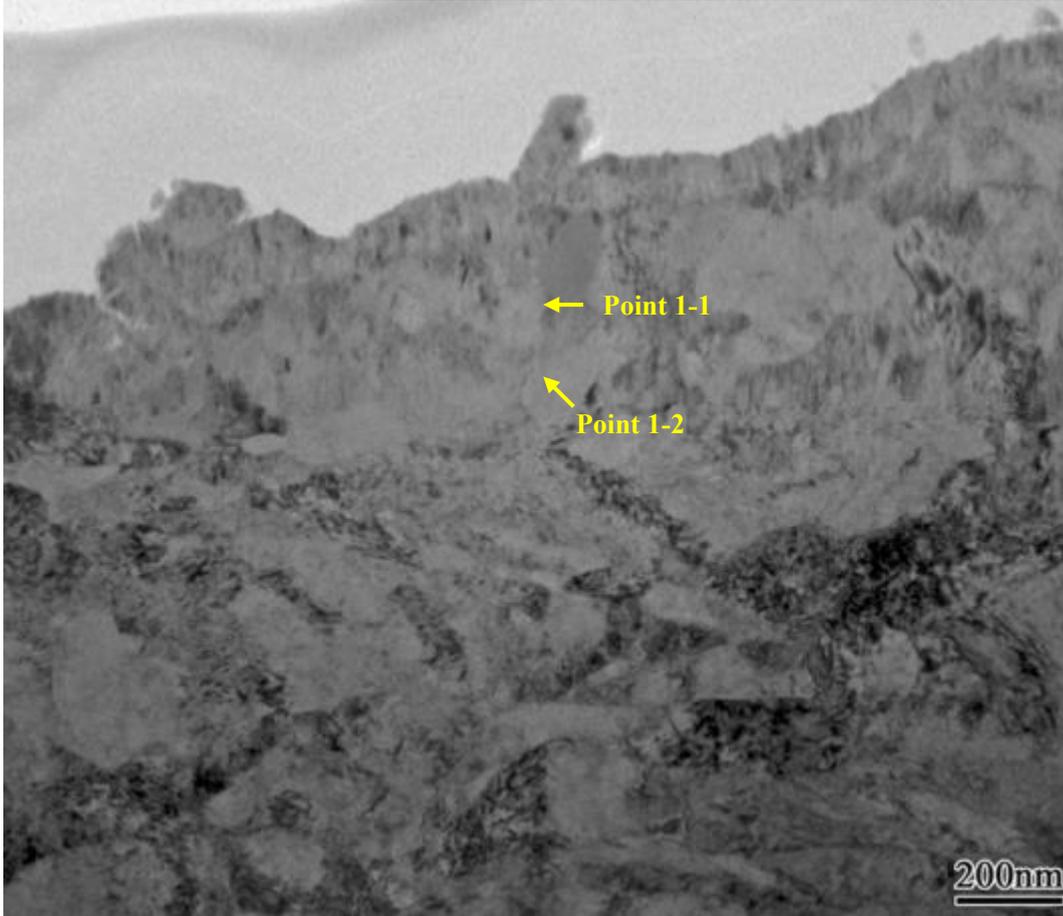
図 2.5.1-7 ジルコニウム水素化物およびジルコニウムの等価腐食速度

3) 皮膜分析結果

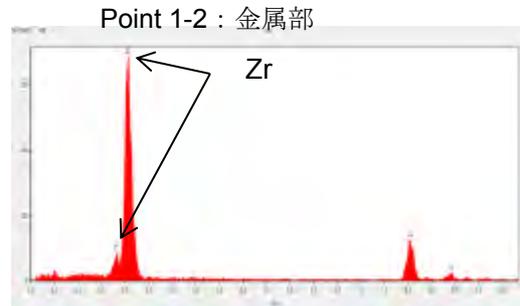
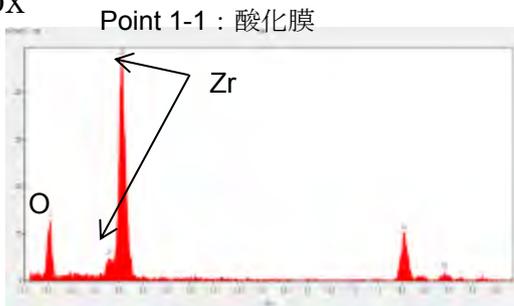
a. TEM 観察、電子線回折

純水中に 160 °C で 6 ヶ月浸漬試験した後の Zr および ZrH_{1.7} 試験片の皮膜断面の TEM 観察結果、EDX 分析結果および電子線回折結果を図 2.5.1-8 および図 2.5.1-9 に示す。Zr の表面皮膜の厚さは約 50~150nm であり、局所的に皮膜が薄くなっているところが観察された。平均的な膜厚は 100nm 程度と考えられた。ZrH_{1.7} の皮膜厚さは約 50~200nm であり、膜厚の変動が大きかった。平均的な膜厚は 120nm 程度と考えられた。これらの試料はいずれも膜厚があまり均一でないため、局所的な TEM 観察で求めた酸化膜厚さは、平均的な膜厚とは一致しない可能性がある。

TEM



EDX



電子線回折

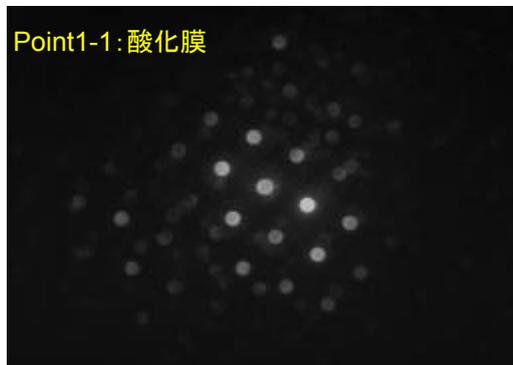
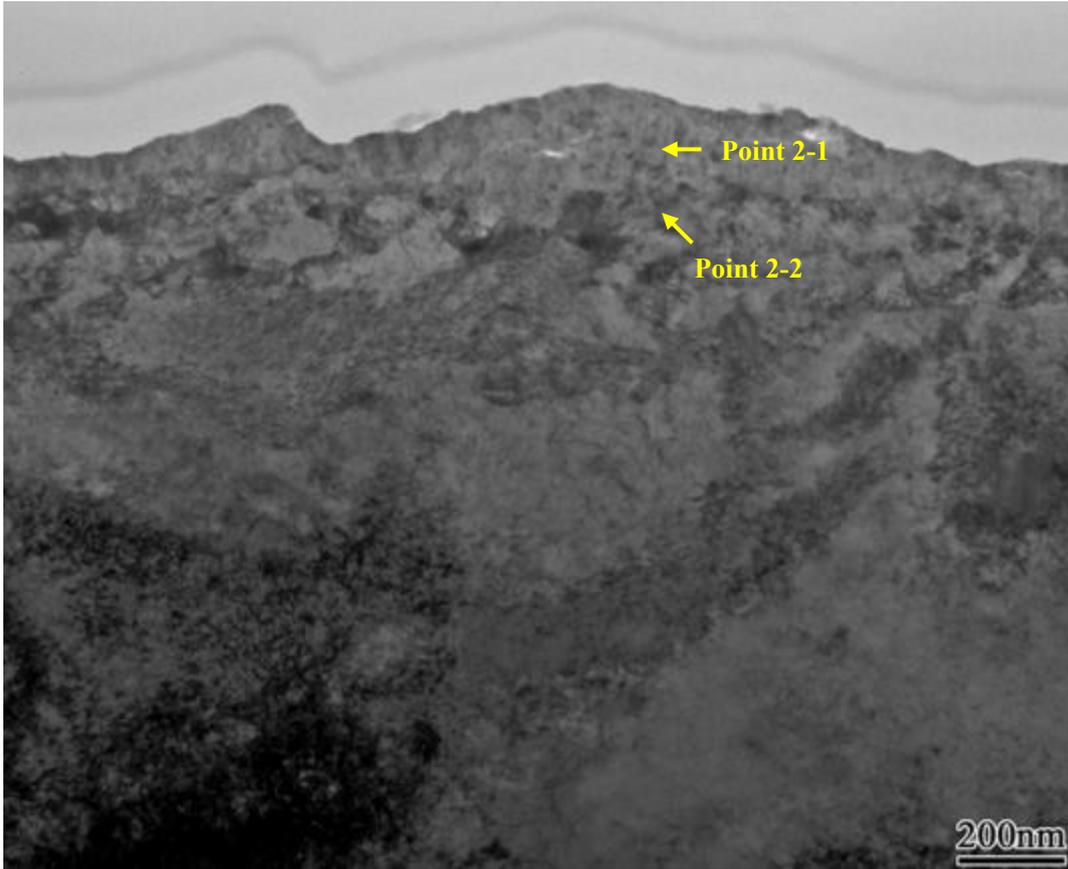
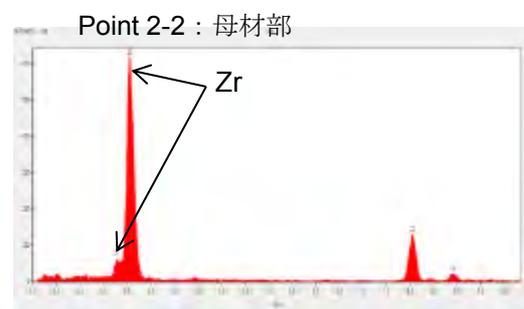
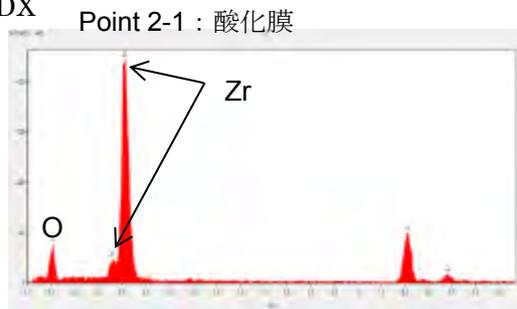


図 2.5.1-8 浸漬試験（160°C×6ヶ月、純水）後のZr皮膜のTEM観察、EDX分析および電子線回折結果

TEM



EDX



電子線回折

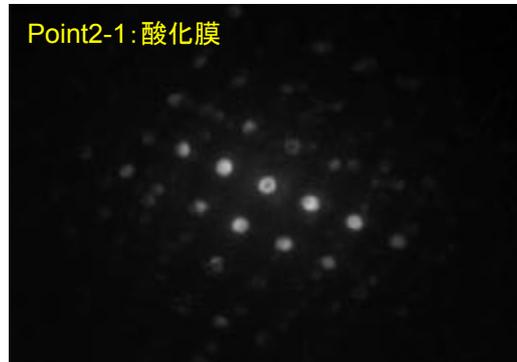


図 2.5.1-9 浸漬試験 (160°C×6 ヶ月、純水) 後の $ZrH_{1.7}$ 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

b. XPS 分析

純水中に 160 °C で 6 ヶ月浸漬試験後の Zr および ZrH_{1.7} 試験片の XPS 分析結果を図 2.5.1-10 に示す。ジルコニウムおよびジルコニウム水素化物 (ZrH_{1.7}) はいずれも表面に酸化膜が形成されており、厚さはいずれも 250nm 程度であった。

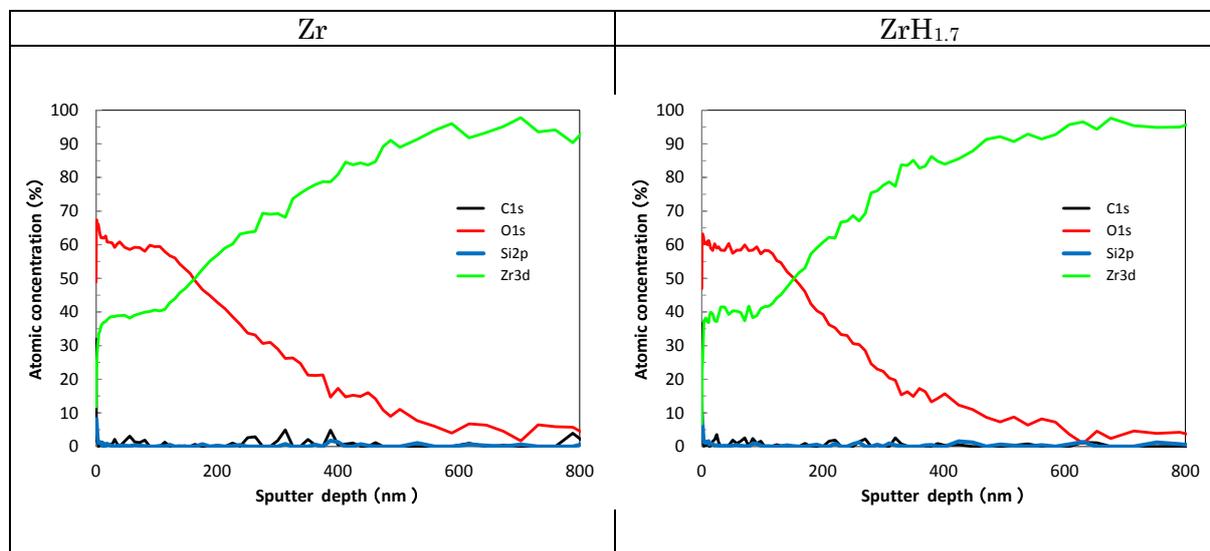


図 2.5.1-10 浸漬試験 (160°C×6 ヶ月, 純水) 後の ZrH_{1.7} 皮膜の XPS 分析結果

c. RBS 分析

浸漬試験後の ZrH_{1.7} の RBS 分析結果を図 2.5.1-11 に示す。測定プロファイルのシミュレーションフィッティングは、酸化膜厚を TEM 観察で得られた膜厚を仮定して、酸化膜の密度を変動パラメータとして行った。Zr の酸化膜の密度は 4.8g/cm³ で ZrH_{1.7} の酸化膜の密度は 4.5g/cm³ であり、酸化ジルコニウムの真密度 (5.49~5.6) に比べ小さかった。

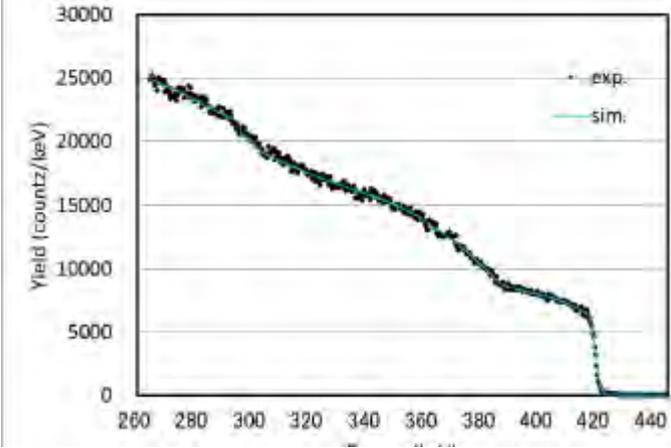
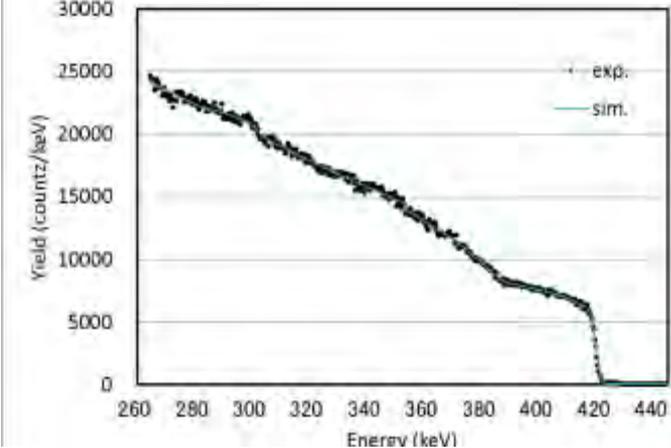
温度	RBS スペクトルおよびシミュレーション	皮膜密度
Zr 160°C		膜厚 100nm 4.8g/cm ³
ZrH _{1.7} 160°C		膜厚 120nm 4.5g/cm ³

図 2.5.1-11 浸漬試験 (160°C×6 ヶ月,純水) 後の Zr および ZrH_{1.7}皮膜の RBS 分析結果

(4) 考察

ジルコニウムとその水素化材において、腐食速度に差異が生まれるか検討した。ジルコニウムと同じ板材で水素化させた ZrH_{1.7} とジルコニウムでは、腐食速度はほぼ同じであった。また、TEM 観察によりどちらも酸化膜を形成していることが確認され、酸化膜の同定はできなかったが、どちらも結晶を成していた。さらに、XPS によるとその酸化膜厚さは同じで、RBS スペクトルもほぼ同様であり、水素化 (物) による腐食速度への影響は小さいものと期待された。

しかし、RBS から求めた酸化膜厚さの密度は、少しではあるが ZrH_{1.7} のほうが小さく、ジルコニウムであっても、酸化ジルコニウムの真密度より小さかった。試験温度 160°Cであったため、より粗な酸化膜を形成し、ZrH_{1.7} は水素の放出がより粗な酸化膜を形成させたとも考え得るが、これは推測の域を出ない。

このように、水素化物の ZrH_{1.7} も ZrO₂ となり酸化し、腐食速度という面ではジルコニウムと同等に考えて良いと見られた。一方、ZrH₂ (粉末) については物理形状の違いなどあり、比較結論できるに至っていない。

2.5.2 ジルカロイの腐食に与える水素化物の影響の検討

(1) 目的

本試験の目的は、検出しやすい放射性の水素同位体トリチウムを軽水素ガスまたは水に極微量含ませることにより（トリチウムトレーサー技術の利用）、ジルカロイの腐食および水素吸収挙動に及ぼす水素（水素化物）の影響を調べようとするものである。具体的には、既知量のトリチウムを含ませた水中でジルカロイの腐食試験を実施し、ジルカロイの酸化反応により発生したガス状水素（トリチウム）およびジルカロイ中に取り込まれたトリチウムを定量するものである。この際、試料として軽水素を吸収させたジルカロイを用いた場合でも、腐食により発生した軽水素とトリチウムとを区別して定量できるという利点がある。

平成 22～23 年度には、標準材および水素化材（水素濃度 500 mass ppm）について、腐食温度 30℃におけるトリチウム水中腐食試験（腐食期間 19 ヶ月まで）を実施し、腐食によって発生した気相水素量、トリチウム量およびジルカロイに取り込まれた水素（トリチウム）量を定量することができた[12][13]。これによりジルカロイ母材の腐食および水素取り込み挙動に及ぼす析出水素化物の影響は小さいことが示唆された。

平成 28 年度は、水素化材の腐食挙動に及ぼす腐食温度の影響を明らかにするために、50℃におけるトリチウム水中腐食試験を行う。

(2) 試験方法

試料として、薄板状（0.1 mm 厚さ）のジルカロイ-4 を（以下、標準材と称する）、また、標準材を下記の手順によって水素化したもの（以下、水素化材）を用いた。水素化は、窒素ガスにより脱気した 0.3 N NaOH 水溶液中で標準材を陰極とし、室温にて陰極電解注入法によって実施した。陰極電解の電流密度は 2 A/dm²、電解時間は 24 時間とした。水素化後、試料中の水素分布を均一化するために、430 °Cにて 26 時間、アルゴンガス雰囲気中で焼鈍を行い、その後、室温まで空冷した。

図 2.2.5-1 に示すように、標準材および水素化材の 2 水準の試料を窒素ガス雰囲気中で封じたガラスアンプル内でトリチウム水中に浸漬した。これらのアンプルを強制循環型の恒温槽に静置し、50℃における腐食試験を開始した。



図 2.5.2-1 ガラスアンプル内での試料浸漬状況および 50°C恒温槽における腐食実験状況

表 2.5.2-1 に測定項目およびその内容を示す。各項目の測定方法はこれまでの方法[12][13]と同様であるが、以下に簡単に述べる。腐食試験中に、試料の腐食により水素とトリチウムが発生し、一部は気体状の水素 (H_2) およびトリチウム (HT または T_2) としてアンプル内の気相中に蓄積するとともに、一部は試料中に取り込まれる。気相中に蓄積した気体状水素量およびトリチウム量をガスクロマトグラフ法と酸化法により定量するとともに、試料をフッ硝酸溶液中に溶解し、このフッ硝酸溶液中のトリチウム量を液体シンチレーション装置で測定することにより、試料中に取り込まれたトリチウム量を定量する。

表 2.5.2-1 測定項目

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

図 2.5.2-2 に気体状水素（トリチウム）定量装置の概略図(a)および、その写真(b)を示す。気体状水素（トリチウム）定量装置は、ガラスアンプル開封系、水素分析系、トリチウム分析系により構成されている。ガラスアンプルを開封した後、アンプル内の気相を一定量採取し、これをガスクロマトグラフに導き、水素量を測定することにより、腐食により発生した気体状水素量を定量する。ガスクロマトグラフでは、水素化材から発生した軽水素とトリチウムとを区別できないので、ガスクロマトグラフ装置で分析後に気体状水素（トリチウム）をトリチウム分析系に導き、すべて酸化銅（CuO）により酸化し、水（H₂O および HTO）の化学形態とし、水バブラーにより純水中に捕集する。この純水を一定量採取し、トリチウム量を液体シンチレーション計測（LSC）装置により測定することにより、腐食により発生した気体状トリチウム量を定量することができる。

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

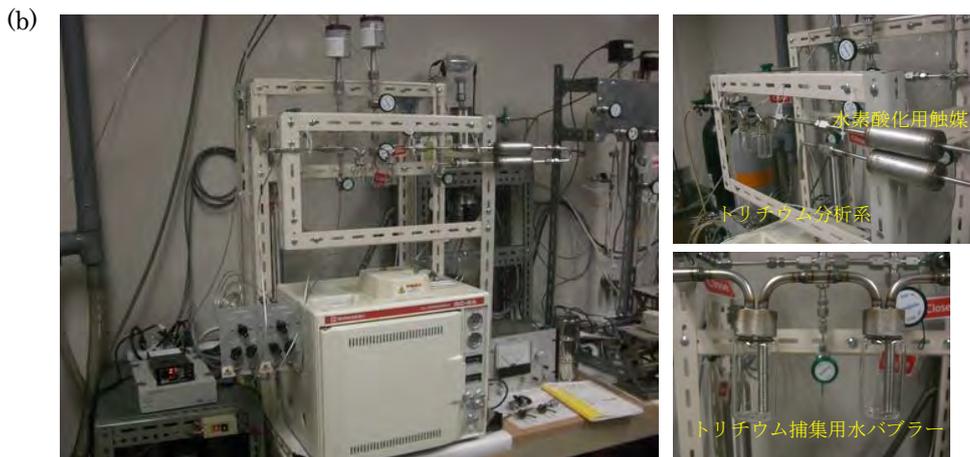
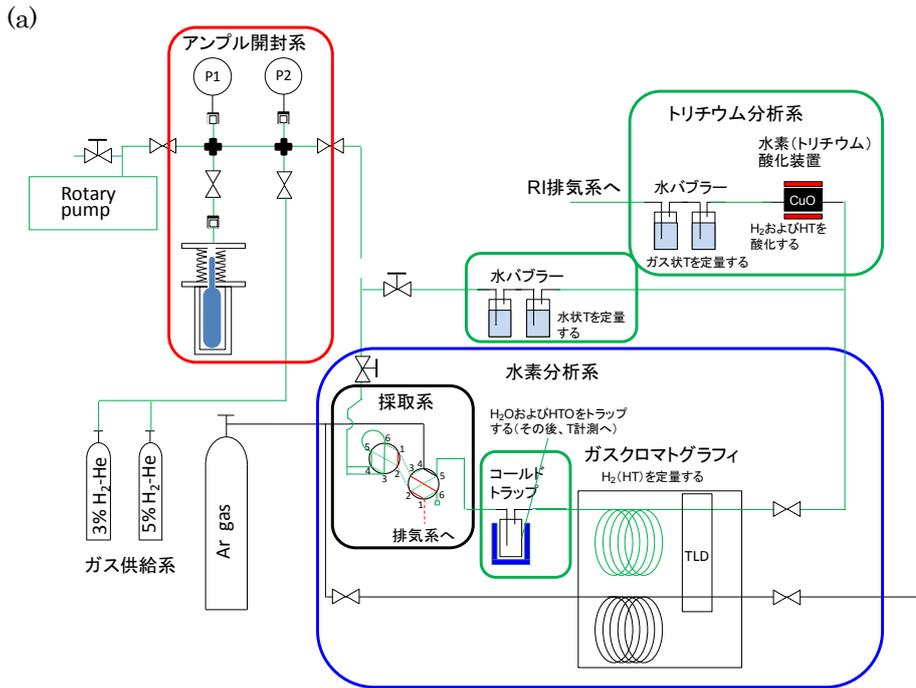


図 2.5.2-2 (a)気体状水素（トリチウム）発生量定量装置の概念図および(b)写真

(3) 結果

平成 27 年度までに得られた結果を以下に述べる。平成 29 年度に平成 28 年度開始した試験のデータを取得し、温度影響を評価する予定である。水素化材について、不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ法により水素濃度を分析した結果を表 2.5.2-2 に示す。水素濃度は約 500 mass ppm であった。

表 2.5.2-2 水素化材の水素濃度分析結果

No.	H 濃度 / mass ppm
1	490, 520
2	460, 510
3	540, 480

次に、水素化材断面のマイクロ組織観察結果を図 2.5.2-3 に示す。水素化物は不定型な線状に成長しているものも観察されるが、試験片内部まで比較的均一に分布している。

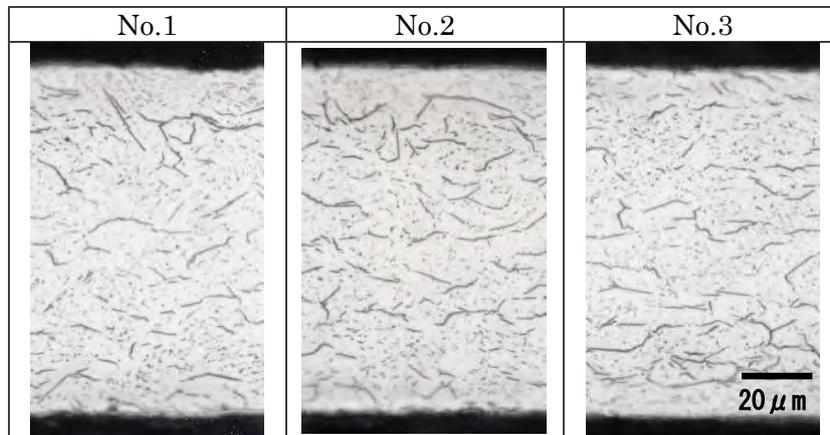


図 2.5.2-3 水素化材断面のマイクロ組織

図 2.5.2-4 に、グロー放電発光分光分析法（GD-OES）による水素化材の水素濃度分布の分析結果を示す。水素化材の水素濃度は約 500ppm 前後で推移している。

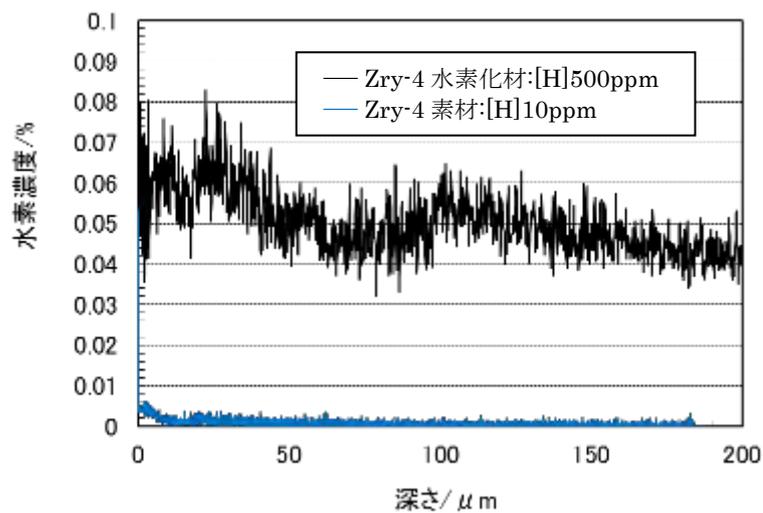


図 2.5.2-4 GD-OES による水素化材の水素濃度分布分析

表 2.5.2-3 に、作製したガラスサンプル試験体についての試験条件を示す。

表 2.5.2-3 水素吸収の影響評価試験条件

No.	H 濃度 / mass ppm	試験溶液	溶液 pH	試験温度 / °C	雰囲気	期間	備考
1	<10	純水	7	30	N ₂	5 ヶ月	実施済み
H-1	500	純水	7	30	N ₂	5 ヶ月	実施済み
2	<10	純水	7	30	N ₂	10 ヶ月	実施済み
H-2	500	純水	7	30	N ₂	10 ヶ月	実施済み
3	<10	純水	7	30	N ₂	19 ヶ月	実施済み
H-3	500	純水	7	30	N ₂	19 ヶ月	実施済み
4	<10	純水	7	50	N ₂	5 ヶ月	平成 28 年度浸漬開始
H-4	500	純水	7	50	N ₂	5 ヶ月	平成 28 年度浸漬開始
5	<10	純水	7	50	N ₂	10 ヶ月	平成 28 年度浸漬開始
H-5	500	純水	7	50	N ₂	10 ヶ月	平成 28 年度浸漬開始
6	<10	純水	7	50	N ₂	19 ヶ月	平成 28 年度浸漬開始
H-6	500	純水	7	50	N ₂	19 ヶ月	平成 28 年度浸漬開始

(4) まとめ

トリチウムトレーサー技術を利用することにより、標準材および水素化材（水素濃度 500 mass ppm）について純水中で腐食試験を実施し、19 ヶ月腐食によって発生した気相水素量、トリチウム量およびジルカロイに取り込まれた水素（トリチウム）量を定量することができた。これによりジルカロイ母材の腐食および水素取り込み挙動に及ぼす析出水素化物の影響は小さいことが分かった。

現在、50°Cにおけるトリチウム水中腐食試験の浸漬試験を実施中であり、来年度には水素化材の腐食温度依存性を評価できる見込みである。

2.5.3 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、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 24 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した。

(2) 試験

1) 試料

腐食試験用試料として厚さ 0.1mm のジルコニウム板を用い、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。成分分析に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た。また、そのときのジルコニウムの化学組成は表 2.5.3-1 であった。

表 2.5.3-1 ジルコニウム部の化学組成

Zr	Sn	Fe	Cr	Ni
Bal.	<0.006%	0.04%	<0.006%	<0.006%

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-ガスクロマトグラフ法)

また、ジルコニウムに含まれる各成分について括弧内に示す方法で分析した。

- 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 2.5.3-2 に示す。

表 2.5.3-2 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 ○：実施済み ◎：平成 28 年度分析実施項目

(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、24 ヶ月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 2.5.3-1 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。

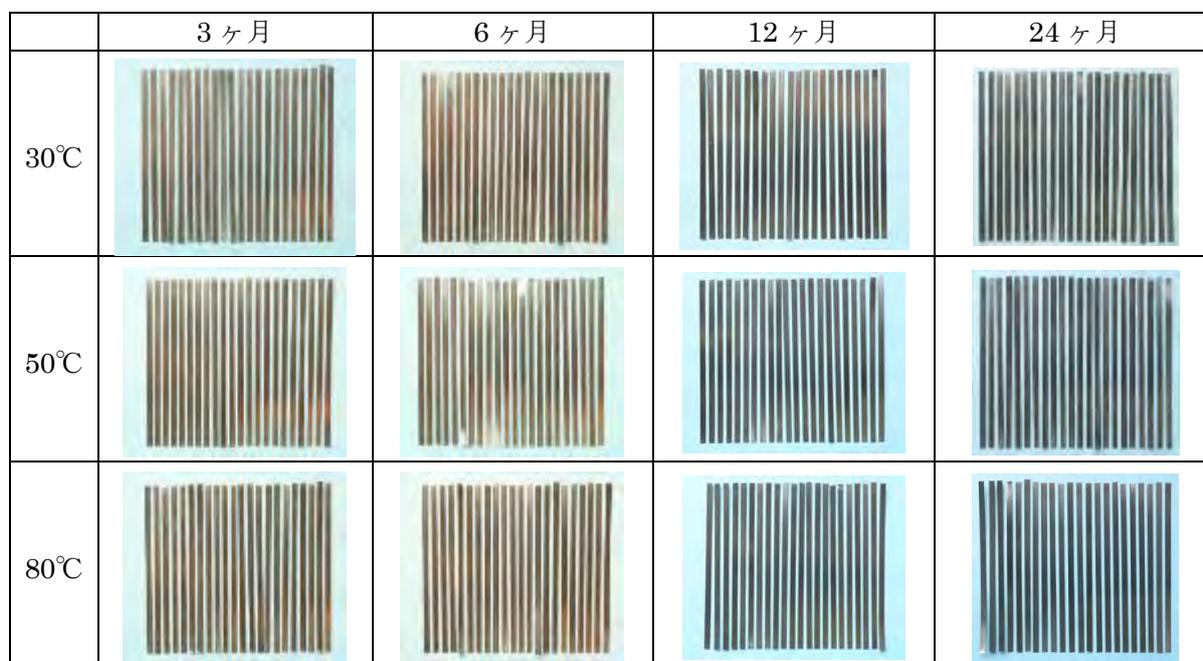


図 2.5.3-1 ジルコニウム試験片の外観（純水）

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 2.5.3-3 に示す。ジルカロイ-4 との比較を

図 2.5.3-2 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℃においては、ジルカロイとジルコニウムの差が最も小さく、顕著な差は認められなかった。

表 2.5.3-3 ジルコニウムから放出された水素ガス量および腐食速度

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-4-1	Zr	純水	—	30	24	59	0.012	5.0E-1	1.6E-4	3.2E-4
d-4-2						64	0.013	5.5E-1	1.7E-4	3.5E-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-9-1	Zr	純水	—	50	24	161	0.033	1.4E+0	4.4E-4	8.7E-4
d-9-2						185	0.038	1.6E+0	5.1E-4	1.0E-3
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
d-14-1	Zr	純水	—	80	24	475	0.097	4.1E+0	1.3E-3	2.6E-3
d-14-2						498	0.10	4.3E+0	1.4E-3	2.7E-3

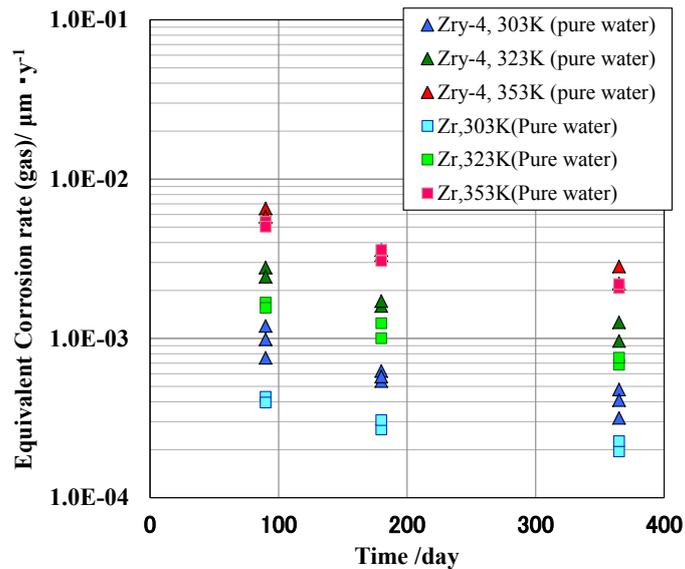


図 2.5.3-2 ジルコニウムの放出水素ガス等価腐食速度

3) 水素吸収量

24 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 2.5.3-4 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 2.5.3-3 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 2.5.3-4 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	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-4-1	Zr	純水	—	30	24	13	20	1.6E-3	2.8E-3	5.5E-3
d-4-2						13	20	1.7E-3	2.9E-3	5.9E-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-9-1	Zr	純水	—	50	24	13	24	2.6E-3	4.6E-3	9.3E-3
d-9-2						13	25	2.9E-3	5.1E-3	1.0E-2
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
d-14-1	Zr	純水	—	80	24	13	33	4.7E-3	8.3E-3	1.7E-2
d-14-2						13	35	5.1E-3	9.1E-3	1.8E-2

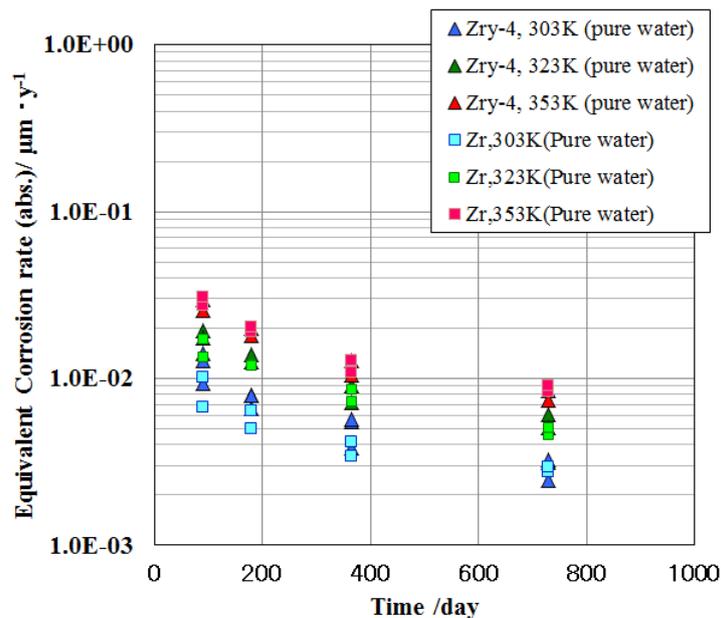


図 2.5.3-3 ジルコニウムの水素吸収等価腐食速度の経時変化

4) 腐食速度および水素吸収率

24 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 2.5.3-4 に、水素吸収率を図 2.5.3-5 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 2.5.3-5 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-4-1	Zr	純水	—	50	24	1.6E-4	2.8E-3	3.0E-3	94.6
d-4-2						1.7E-4	2.9E-3	3.1E-3	94.5
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-9-1	Zr	純水	—	50	24	4.4E-4	4.6E-3	5.0E-3	91.3
d-9-2						5.1E-4	5.1E-3	5.6E-3	90.9
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
d-14-1	Zr	純水	—	80	24	1.3E-3	8.3E-3	9.6E-3	86.5
d-14-2						1.4E-3	9.1E-3	1.1E-2	86.7

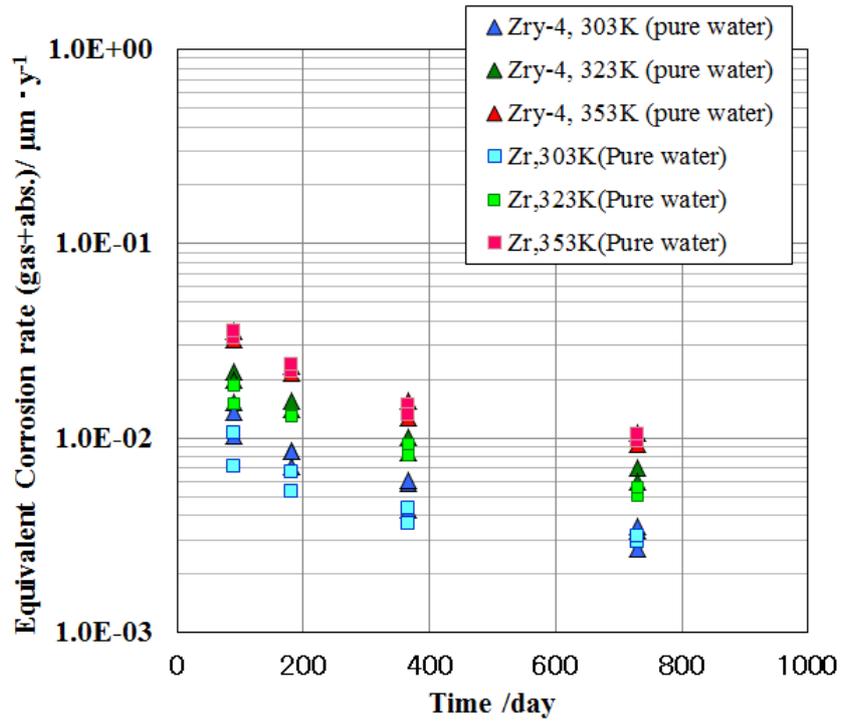


図 2.5.3-4 水素生成（放出水素+吸収水素）量から算出したジルコニウムの累積等価腐食速度

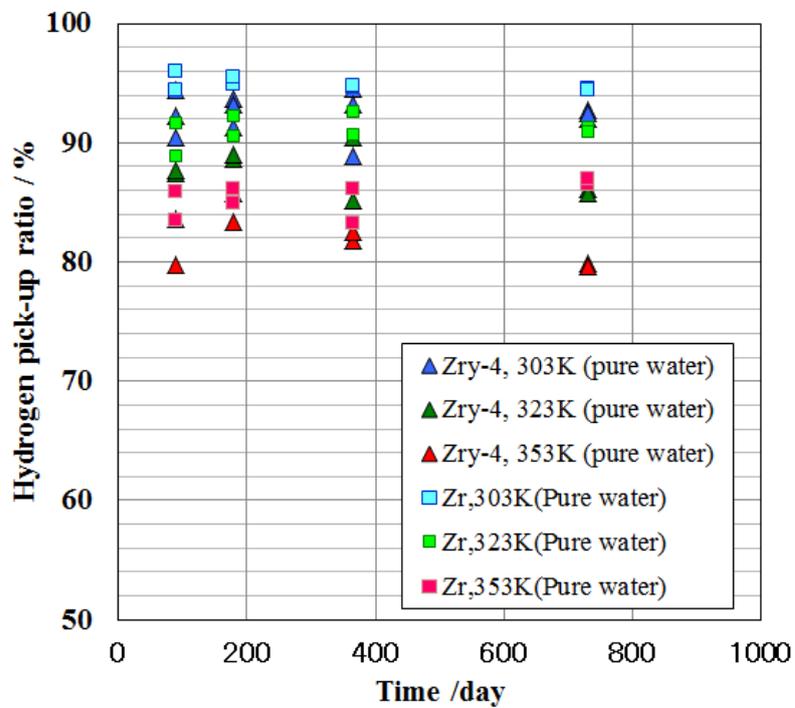


図 2.5.3-5 ジルコニウムの水素吸収率

5) 腐食速度および水素吸収率

溶液中の金属濃度分析結果を表 2.5.3-6 に示す。Zr 濃度は 280~630ng/mL であり、温度が高いほど濃度が高かった。Fe は 4~19 ng/mL、Cr は 0.1~0.2ng/mL 検出されたものの、Sn、Ni は検出されなかった。

表 2.5.3-6 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	280	<0.1	5	<0.1	<0.1
d-3-2						260	<0.1	4	<0.1	<0.1
d-4-1	Zr	純水	-	30	24	280	<0.1	6	<0.1	<0.1
d-4-2						290	<0.1	4	<0.1	<0.1
d-8-1	Zr	純水	-	50	12	380	<0.1	7	<0.1	<0.1
d-8-2						400	<0.1	15	<0.1	<0.1
d-9-1	Zr	純水	-	50	24	370	<0.1	15	0.2	<0.1
d-9-2						430	<0.1	16	0.1	<0.1
d-13-1	Zr	純水	-	80	12	620	<0.1	16	<0.1	<0.1
d-13-2						590	<0.1	18	<0.1	<0.1
d-14-1	Zr	純水	-	80	24	630	<0.1	19	0.2	<0.1
d-14-2						610	<0.1	18	0.2	<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、24 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 2.5.3-6 および図 2.5.3-7 に示す。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。

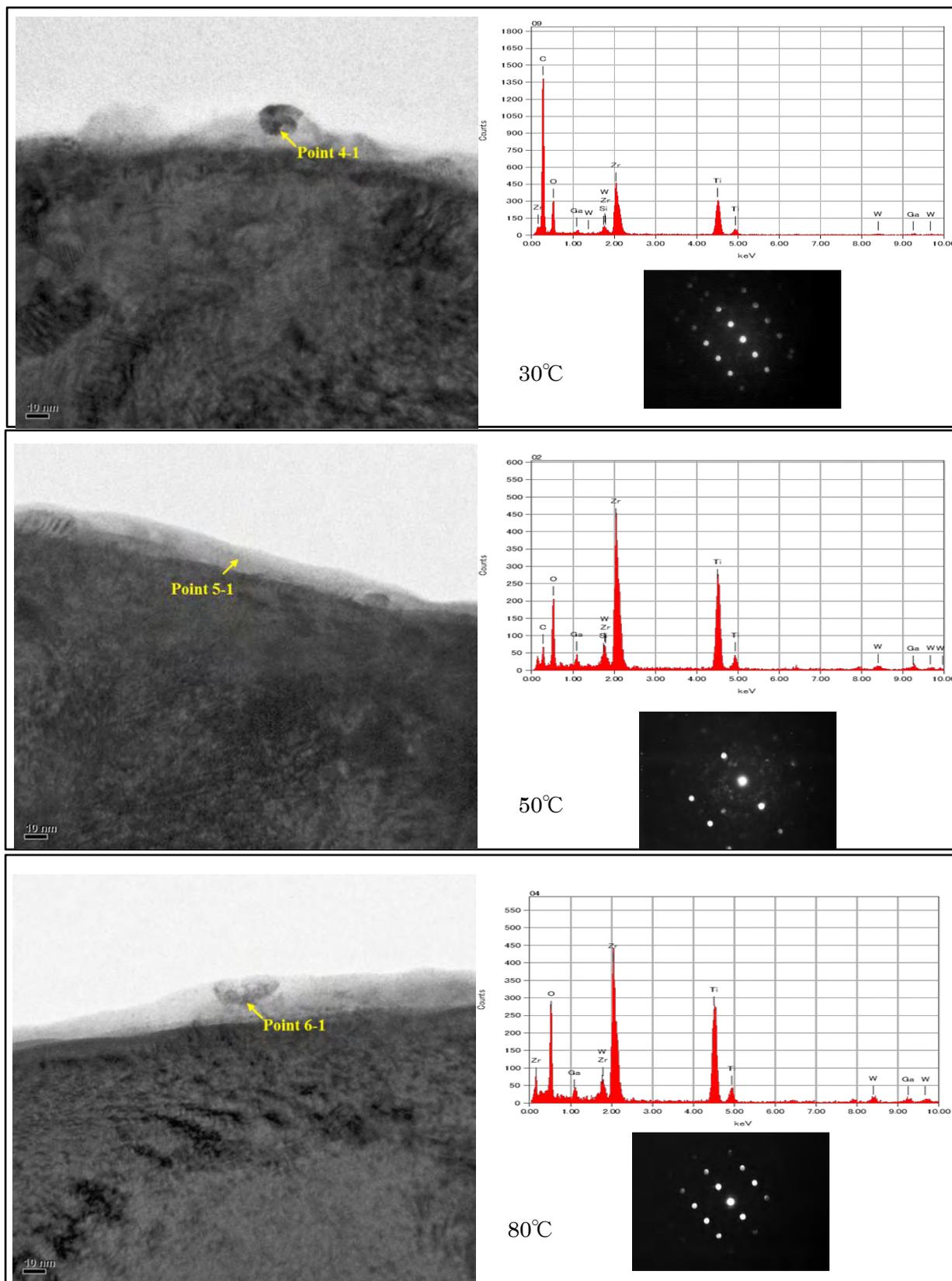


図 2.5.3-6 浸漬試験（純水、30°C・50°C・80°C、1年）ジルコニウム酸化膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

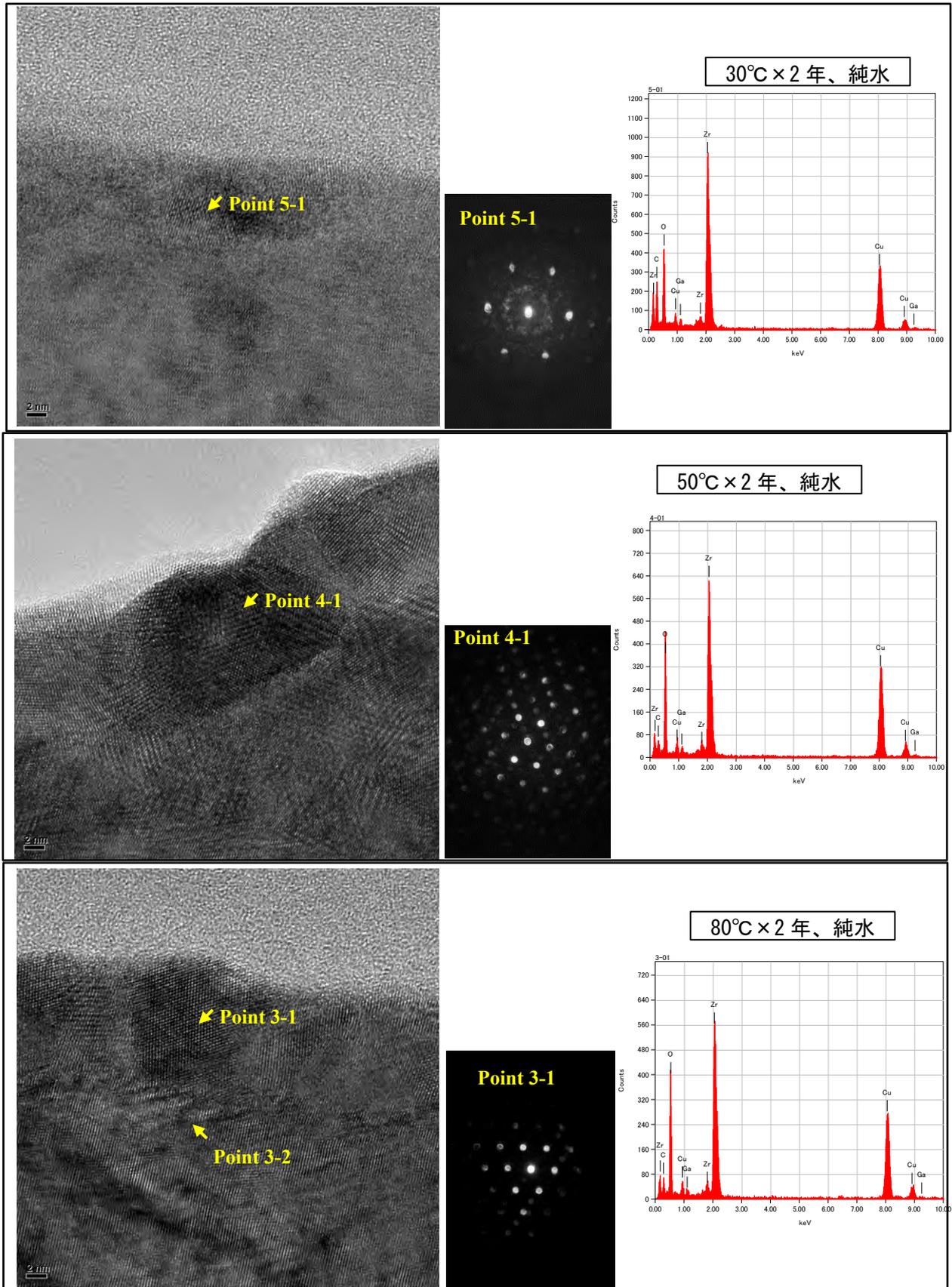


図 2.5.3-7 浸漬試験（純水、30℃,50℃,80℃×2年）後のジルコニウム皮膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

b. XPS 分析

30℃～80℃の純水中 12、24 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。試験温度と酸化膜厚さに正の関係が認められた。

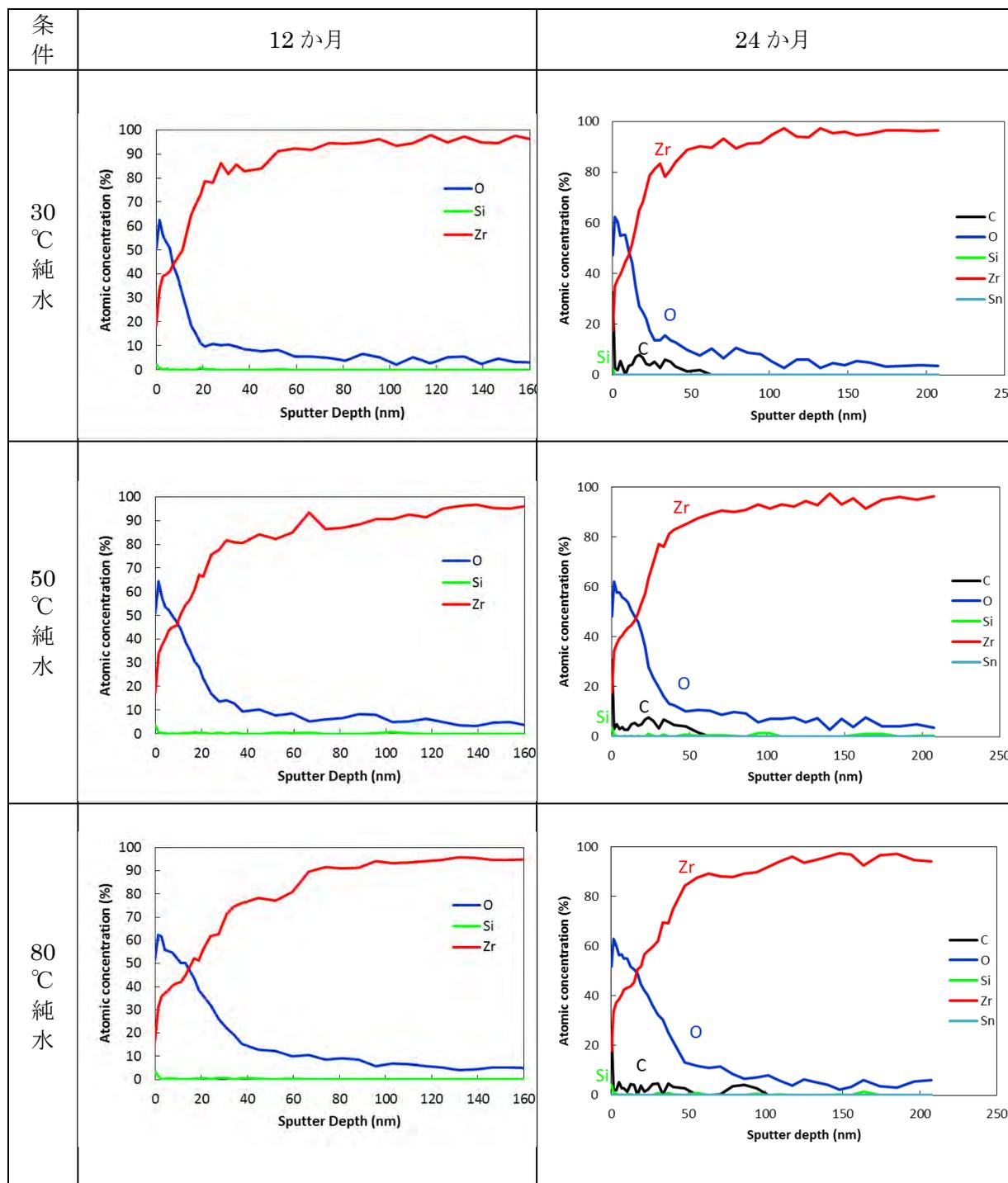


図 2.2.3-8 浸漬試験後 (純水、30℃,50℃,80℃×1年、30℃,50℃,80℃×2年) のジルコニウム皮膜の XPS 分析結果

(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可能性も考えられた。

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 と同じ傾向であった。

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、腐食速度の差異については有意であるかどうかも含めて、検討を行っていく。

参考文献

- [1] 電気事業連合, 核燃料サイクル開発機構, TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005 年 9 月
- [2] 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構, TRU 廃棄物処分概念検討書, JNC TY1400 2000-001, TRU TR-2000-01, (2000)
- [3] 三原, TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行データセット, JAEA-Review-2006-011, (2006)
- [4] C.M.Hansson: The corrosion of steel and zirconium in anaerobic condition, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.50 (1985).
- [5] 三原ら, 低酸素かつアルカリ条件における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからのガス発生率及び腐食速度の評価. サイクル機構技報、NO.15 2002.6
- [6] 本田ら, 試験用容器および測定用容器, 日本国特許第 2912365 号(1998).
- [7] 本田ら, 炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの化学的変遷のモデル化、JNC TN8400 2005-023(2005)
- [8] 財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 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).
- [9] 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)
- [10] 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)
- [11] 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)
- [12] 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)
- [13] 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)
- [14] 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, (2013)
- [15] 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)
- [16] 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)
- [17] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発 報告書(第 2 分冊)－炭素 14 長期放出挙動評価－, 平成 28 年 3

- 月,(2016)
- [18] 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)
- [19] 日刊工業新聞社, ジルコニウム合金ハンドブック,(1997)
- [20] E.Hillner, E.G.Franklin , J.E.Smee, Long-term Corrosion of Zircaloy before and after Irradiation., *Journal of Nuclear Materials* 278,334-345, (2000)
- [21] A.J.Rothman, Potential Corrosion and Degradation Mechanisms of Zircaloy Cladding on Spent Nuclear Fuel in a Tuff Repository. , UCIE-20172, (1984)
- [22] A.B.Johnson Jr., Behavior of spent Nuclear fuel in water pool storage, Battelle, BNWL-2256 ,(1977)
- [23] E.Hillner, Corrosion of Zirconium-Base Alloys-An Overview, *Zirconium in the Nuclear Industry* ,ASTM STP 633,211-235, (1977)
- [24] T.Kieo, et al., PWR Zircaloy cladding corrosion behavior: quantitative analyses, *Journal of Nuclear Materials* 248, 281-287 , (1997)
- [25] Yamaguchi, T., Tanuma, S., Yasutomi, I., Nakayama, T., Tanabe, H., Katsurai, K., Kawamura, W., Maeeda, K., Kitao, H., Saigusa, M.: A Study on Chemical forms and Migration Behavior of Radioisotopes in HULL Waste. Proceedings of ICEM 99, September, Nagoya, Japan (1999).
- [26] 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)
- [27] Y.Etoh, S.Shimada, *J. Nucl.Mater.*, 200 (1993) 59.
- [28] T.Kido, et al., PWR Zircaloy cladding corrosion behavior: quantitative analyses, *Journal of Nuclear Materials* 248, 281-287 , (1997)
- [29] S.Yamanaka, et al., Hydrogen dissolution into zirconium oxide, *J.Alloys Compd*, 293-295, (1999) 23
- [30] S.Yamanaka, K.Yamada, K.Kurosaki, M.Uno, K.Takeda, H.Anada, T.Matsuda, S.Kobayashi, *J.Alloys Compd*, 330-332, (2002) 99
- [31] M.Uno, K.Yamada, T.Maruyama, H.Muta, S.Yamanaka, *J.Alloys Compd*, 336, (2004) 101
- [32] Jia Gong, *Metall. Mater. Trans. A*, 40, 2511(2009)
- [33] Yardley, Sean S., et al. "An investigation of the oxidation behaviour of zirconium alloys using isotopic tracers and high resolution SIMS." *Journal of Nuclear Materials* 443.1 (2013): 436-443.

第3章 ジルカロイの照射影響の評価

3.1 緒言

ハル・エンドピース中に含まれる C-14 は、TRU 廃棄物の安全評価において重要核種とされている。これら放射化金属からの C-14 放出挙動について、これまで様々な研究が行われてきた[1]。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[2]。ここで得られた成果が、「TRU 廃棄物処分概念検討書」[3]および「TRU 廃棄物処分技術検討書」（第 2 次 TRU レポート）[4]において、C-14 インベントリおよび放出率を設定する際の根拠として用いられ、安全評価が実施されたが、この研究での浸漬期間は 11.5 ヶ月と短期間であり、埋設を考慮した長期的な浸出挙動を把握するまでには至っておらず、保守的な設定をせざるを得なかった。また、被覆管以外の材料としてステンレス鋼、Ni 基合金等についても同様の浸出試験が実施されているが、浸漬期間は 11 ヶ月であり、長期的なデータ取得には至っていない[5]。

本検討では平成 17 年度から、体系的なデータ取得および C-14 浸出機構の理解を深めることを目標とし、BWR 照射済み被覆管試料、酸化膜および照射済みステンレス鋼を用いた浸出試験を実施してきた[5]。昨年度までに、平成 22 年度に浸漬を開始した、照射済み被覆管試料（STEP III 燃料）の 6 ヶ月～24 ヶ月の気相および浸出液の分析を行い、放射化金属からの核種浸出挙動に関する知見を蓄積し、水素ガス発生試験で評価されている腐食速度よりも小さい C-14 浸出割合を示した[5]。

平成 25 年度は、平成 19 年度および平成 22 年度に浸漬を開始した BWR 燃料被覆管（STEP I、および STEP III）の浸漬試料について、所定の浸漬期間（約 5.5 年および約 3 年）の各 1 試料（合計 2 試料）の C-14 浸出データを取得した[6]。平成 26 年度には BWR 燃料被覆管外面酸化膜試料付き試料の浸漬期間 6.5 年データを取得し、酸化膜からの核種放出寄与が大きいことを確認した[7]。平成 27 年度には平成 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、ガンマ線放出核種および非放射性元素の浸出データを取得、核種浸出データの蓄積を行った[8]。

これまでの試験では STEP I および STEP III 燃料被覆管を用いており、両者の差異についての検討は行っていない。材料組成等を考慮すると両者の差は微小であるものの、実サンプルを用いた確認は重要である。平成 28 年度は照射済み STEP III 燃料被覆管母材の浸漬 5.5 年試料を分析し、STEP I 燃料被覆管母材の浸漬 5.5 年データと比較することにより両者の差異について検討した。

3.2 照射済み燃料被覆管を用いた浸出試験

3.2.1 試料

平成22年度に浸漬を開始したBWR燃料被覆管（STEP III）母材の浸漬試料の一覧を表

3.2.1-1に示す。表中の試料No.24を分析対象とした。

なお、この他の平成19年度から平成22年度までに浸漬を開始したBWR照射済み燃料被覆管試料の浸漬試験を継続している。

表 3.2.1-1 STEP III 燃料被覆管母材試料の浸漬条件一覧

試料 No	試料名	浸漬被覆管 試料	浸漬開始日	開封日	核種濃度 / Bq g ⁻¹			
					C-14	Sb-125	Cs-137	Co-60
19	STEP III 照射済み 被覆管母材 浸漬試料	2F1Z3-E2	2010.12.22	2011.6.25	(1.74±0.01) × 10 ⁴	(1.04±0.01) × 10 ⁷	(4.95±0.03) × 10 ⁶	(1.17±0.02) × 10 ⁶
20			2010.12.22	2011.9.29				
21			2010.12.22	2011.12.22				
22			2010.12.22	2012.12.13				
23			2010.12.22	2013.11.19				
24			2010.12.22	2016.7.26				

放射能基準日：2010年12月22日

放射能基準日：2010年12月22日

3.2.2 分析概要

図 3.2.2-1に照射済み燃料被覆管浸漬試料のC-14分析フローを示す。浸漬容器の外容器および内容器の中の気相を回収後、浸漬液の全量を回収した。浸漬容器に付着していると考えられるC-14についても浸漬容器を燃焼・C-14の回収を行い、C-14を定量した。C-14浸出率測定および有機無機比率の把握とともに、気相、液相、浸漬容器におけるC-14量を把握した。

図 3.2.2-2にSTEP I燃料被覆管外面酸化皮膜付の浸漬試料および回収した浸漬液液相試料の外観写真を示す。

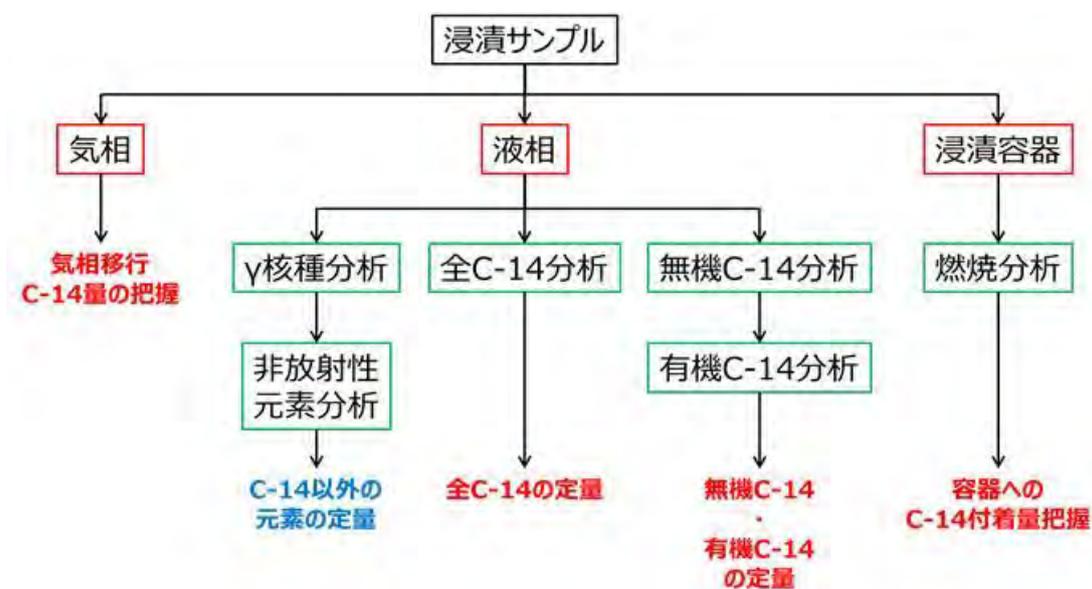


図 3.2.2-1 照射済み燃料被覆管浸漬試料の C-14 分析フロー

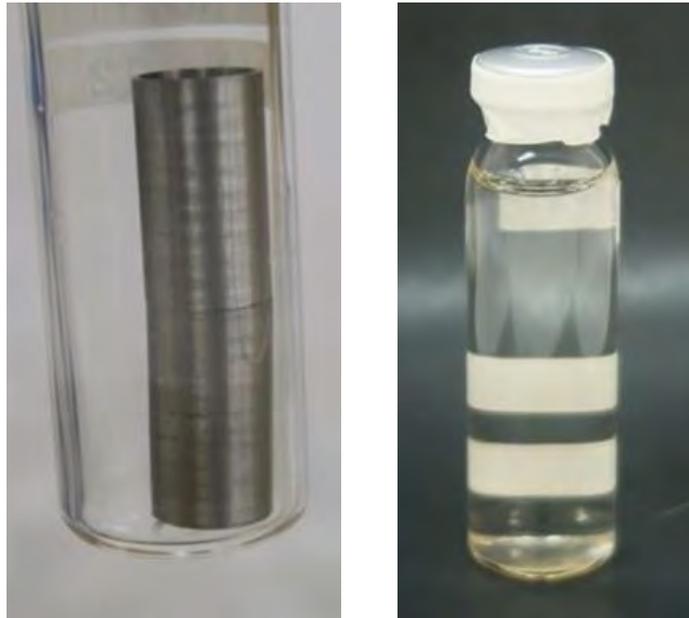


図 3.2.2-2 照射済み燃料被覆管（左）と回収した浸漬液試料（右）

(1) 分析方法

分析方法については、平成26年度の報告書[7]に記載している方法を踏襲した。以下に概略を示す。なお、気相分析、液相分析の試験条件は表 3.2.2-1に示したとおりである。

表 3.2.2-1 C-14 分析条件（気相・液相分析）

		気相分析		液相分析	
		気相回収	気相C-14再回収	全C-14回収	無機/有機分離回収
無機キャリア	化学形態	—	Na ₂ CO ₃		
	添加量	—	1.0 × 10 ⁻³ mol(炭素量1.0 × 10 ⁻³ mol)		
有機キャリア	化学形態	—	—	C ₂ H ₅ OH	
	添加量	—	—	2.0 × 10 ⁻⁵ mol(炭素量4.0 × 10 ⁻⁵ mol)	
ヨウ素キャリア	化学形態	—	—	NaI	
	添加量	—	—	1.0 × 10 ⁻⁴ mol	
その他 添加試薬	酸化剤	—	—	K ₂ S ₂ O ₈ , 9.5 × 10 ⁻⁴ mol	
	酸化触媒	—	—	AgNO ₃ , 7.7 × 10 ⁻⁴ mol	
	酸	H ₂ SO ₄ , 3.1 × 10 ⁻² mol			
加熱温度		—	—	最大80°C	最大50°C(無機C-14分析時) 最大80°C(有機C-14分析時)
加熱時間		—	—	60min	30min(無機C-14分析時) 60min(有機C-14分析時)
通気ガス流量		0.1~0.2 dm ³ min ⁻¹ (0.25% CO ₂ - 純空気)		0.5 dm ³ min ⁻¹ (大気)	
回収ライン	酸化炉	Pt + CuO触媒充填 (800°C)	—	Pt + CuO触媒充填 (800°C)	
	コールドトラップ	ドライアイス冷却	—	氷水冷却	
	C-14トラップ	1 mol dm ⁻³ NaOH水溶液 (10 cm ³ , 3段)	カーボソープ (7 cm ³ , 3段)		

1) 気相の分析方法

図 3.2.2-3に気相C-14分析手順と装置の概要を示す。図の装置を用い、以下の要領で気相中のC-14を分析した。回収操作は2段階で行い、まずC-14トラップ (NaOH水溶液) でC-14を回収した後、液体シンチレーションカウンター (LSC) 出力値の影響を考慮し、カーボソープに再抽出した[7]。

- ① 気相回収装置のグローブバッグ内のガスを吸引し、真空状態とした後、純空気とCO₂の混合気体 (CO₂濃度 : 0.25 vol%) を導入した。
- ② 容器を開封し、エアポンプで吸引することでグローブバッグ内の気相をC-14回収ラインに導入し、C-14トラップ (NaOH水溶液10 cm³を3段設置) でC-14を回収した。
- ③ 再度、5 dm³の混合気体をバッグ内に導入し、C-14の回収操作を3回繰り返した。
- ④ C-14トラップ溶液を全量回収すると共に、C-14トラップ容器を少量のNaOH水溶液 (1mol dm⁻³) で洗浄回収した。
- ⑤ 気相C-14再回収装置の反応容器に純水、pH調整のため1mol dm⁻³ NaOH水溶液を1cm³程度、無機キャリアとして飽和Na₂CO₃水溶液を0.5cm³、④の回収液の一部 (G_r / wt% = 60.1) を投入した。
- ⑥ 濃硫酸水溶液を投入することで反応容器内液性を酸性とし、C-14を気相移行させた。
- ⑦ 気相移行したC-14はC-14トラップ (カーボソープ 7cm³を3段設置) で捕集した。
- ⑧ 通気時間30 min経過後に各C-14トラップ溶液を少量 (~1cm³) のカーボソープで洗浄回収し、重量測定した (W_{recover}, g)。
- ⑨ C-14トラップ (カーボソープ) 洗浄回収液の一部W_{use} g (7cm³、約6.1g) を液体シンチレータ (パーマフロー、8cm³) と混合し、LSC (Perkinelmer社製、Tri-Carb3100R、高感度³H-¹⁴C dual mode) で測定した。(b_{gas}、Bq)
- ⑩ LSC測定サンプル (カクテル) は、Ge半導体検出器でガンマ線測定を行い、妨害核種の影響を確認した。
- ⑪ サンプルの一部をLSC測定しているため、分析操作における収率補正を行う前の気相中C-14量を以下の式で算出した。

$$B'_{gas} = b_{gas} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{100}{G_r} \quad (\text{式3.2.2-1})$$

B'_{gas} : 収率補正を行う前の気相中C-14量 (Bq)

b_{gas} : 気相分析における LSC 測定結果 (Bq)

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

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

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

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

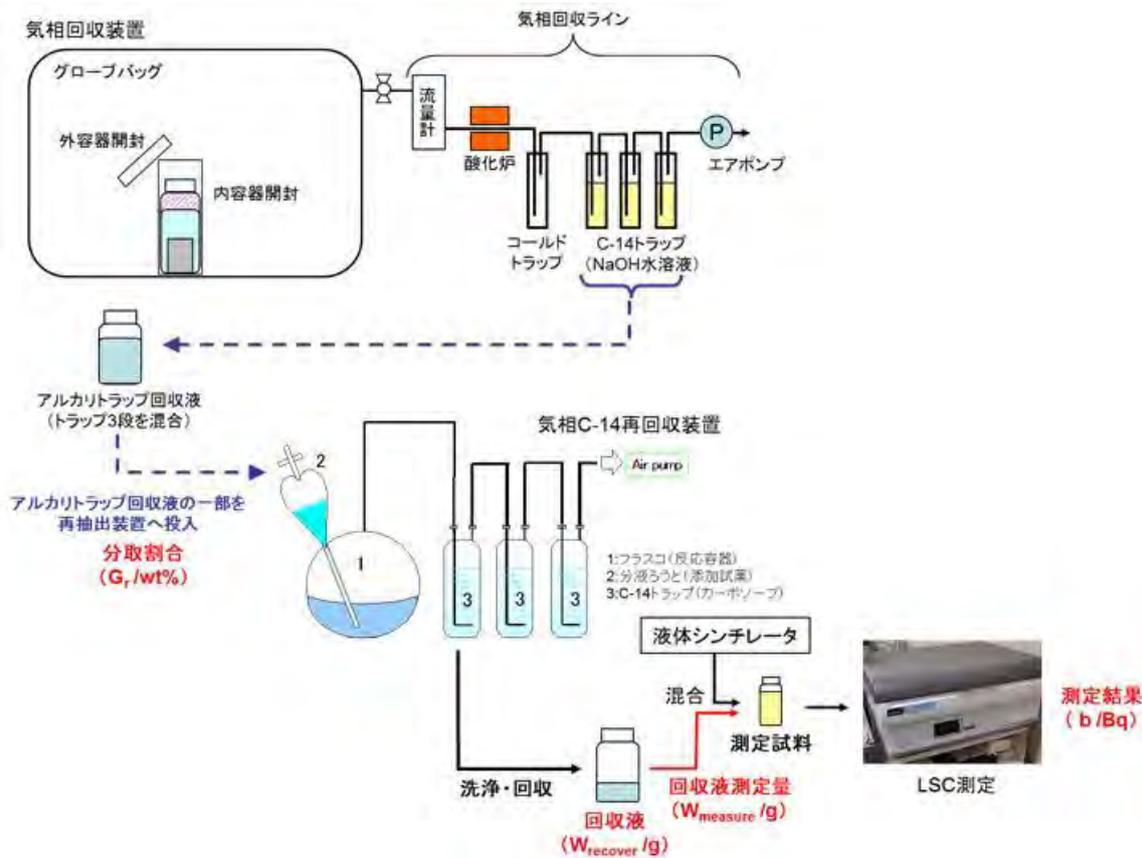


図 3.2.2-3 気相 C-14 分析手順と装置の概要

2) 液相の分析方法

図 3.2.2-4に浸漬液中のC-14分析手順と装置の概要を示す。

浸漬液全量約 20 cm^3 (V_{total})のうち、 2 cm^3 は γ 線放出核種の測定 (CANBERRA社製 Ge 半導体検出器、GC3519S-7500RDC/S、DSA1000デジタルスペクトルアナライザー)、および非放射性元素濃度の分析 (ICP-MS: Agilent Technologies社製、Agilent 7700x) に供した。非放射性の対象元素は被覆管材料 (Zry-2) の主成分であるZr、添加元素であるSn、Cr、Ni、Feとした。

残りの溶液は以下の要領でC-14分析に供した。供試量 (V_{use}) は、全C-14回収法では 4 cm^3 、無機/有機C-14分離回収法では 8 cm^3 とした。試験条件は表 3.2.2-1に示したとおりである。

液相中の全C-14回収法によるC-14分析は以下の手順とした。

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

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

$$B'_{total} = b_{total} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{V_{total}}{V_{use}} \quad (\text{式 3.2.2-2})$$

B'_{total} : 収率補正を行う前の液相中全C-14量 (Bq)

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

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

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

V_{total} : 浸漬液量 (20cm³)

V_{use} : 全 C-14 分析に供した浸漬液量 (4cm³)

液相中の無機/有機C-14分離回収法によるC-14分析は以下の手順とした。

- ① 反応容器に純水、各キャリア、浸漬液を加入した。
- ② 反応溶液に硫酸を添加し酸性とし、30分バブリングすることで、C-14 トラップ (カーボソープ 7cm³ を 3 段設置) に無機 C-14 を回収した。
- ③ カーボソープ 1 段目 (無機フラクション) を回収し、LSC で測定した。(b_{inorg}、Bq)
- ④ 有機 C-14 を回収するための C-14 トラップ (カーボソープ 7cm³) を 3 段設置した。
- ⑤ 酸化剤・触媒を加え、硫酸で液性を酸性とし、反応容器を加熱 (80°C、60 分) することで、有機 C-14 を湿式酸化分解し、同様にカーボソープに回収した。
- ⑥ カーボソープ 1 段目 (有機フラクション) を回収し、LSC で測定した。(b_{org}、Bq)
- ⑦ 分析操作における収率補正を行う前の液相中無機 C-14 量 (B_{inorg}、Bq) および有機 C-14 量 (B_{org}、Bq) を、式 3.2.2-3 および式 3.2.2-4 によりそれぞれ算出した。

$$B'_{inorg} = b_{inorg} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{V_{total}}{V_{use}} \quad (\text{式 3.2.2-3})$$

$$B'_{org} = b_{org} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{V_{total}}{V_{use}} \quad (\text{式 3.2.2-4})$$

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

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

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

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

V_{total} : 浸漬液量 (20 cm³)

V_{use} : 無機/有機 C-14 分離分析に供した浸漬液量 (8 cm³)

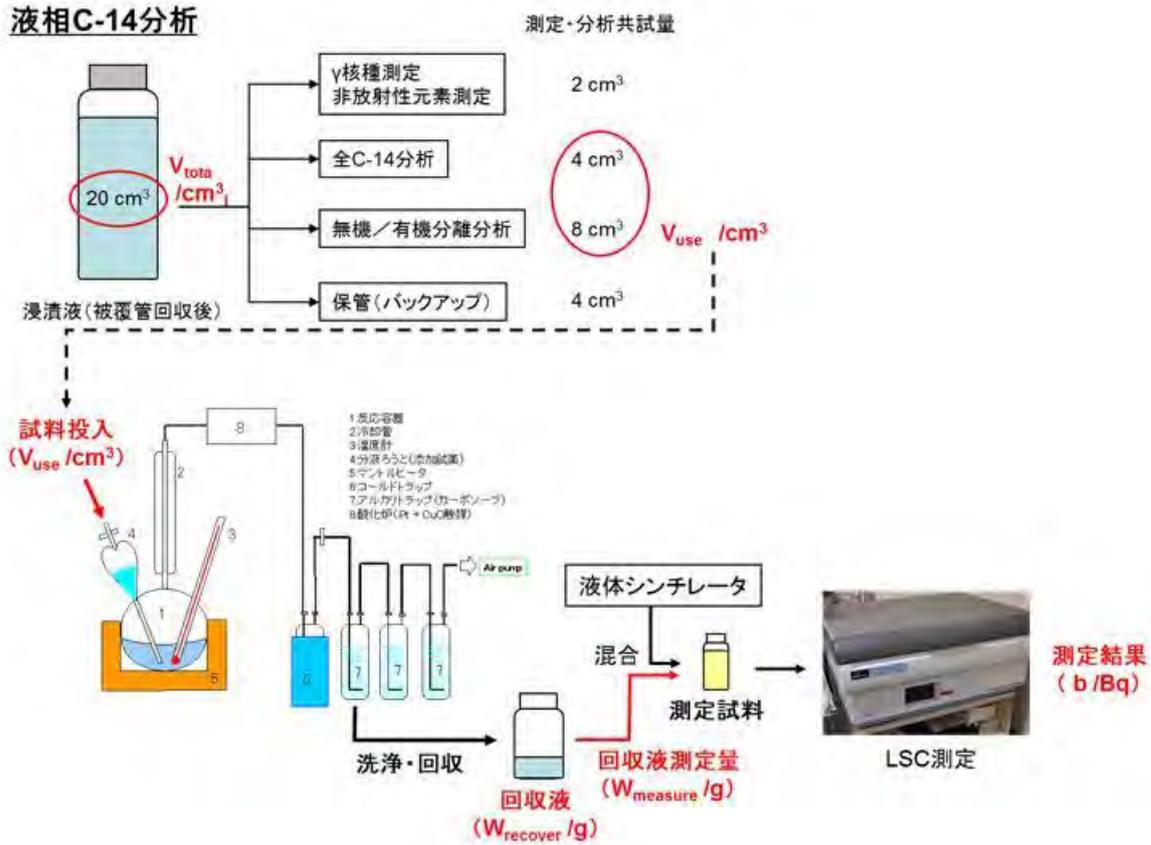


図 3.2.2-4 浸漬液中の C-14 分析手順と装置の概要

3) 浸漬容器に付着したC-14の分析方法

浸漬試験で使用された内容容器に残留するC-14を分析するため、回収した浸漬内容器に対し、燃焼法による分析を行った。図 3.2.2-5に浸漬容器に付着したC-14分析手順と装置の概要を示す。分析操作は気相、液相と同様に平成24年度に実施した条件、手順、試験装置[5]を踏襲した。また、分析操作における収率補正を行う前の容器付着C-14量 (B_{sorb} (Bq)) を式3.2.2-5により算出した。

$$B'_{sorb} = b_{sorb} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \quad (\text{式 3.2.2-5})$$

B'_{sorb} : 収率補正を行う前の容器付着C-14量 (Bq)

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

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

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

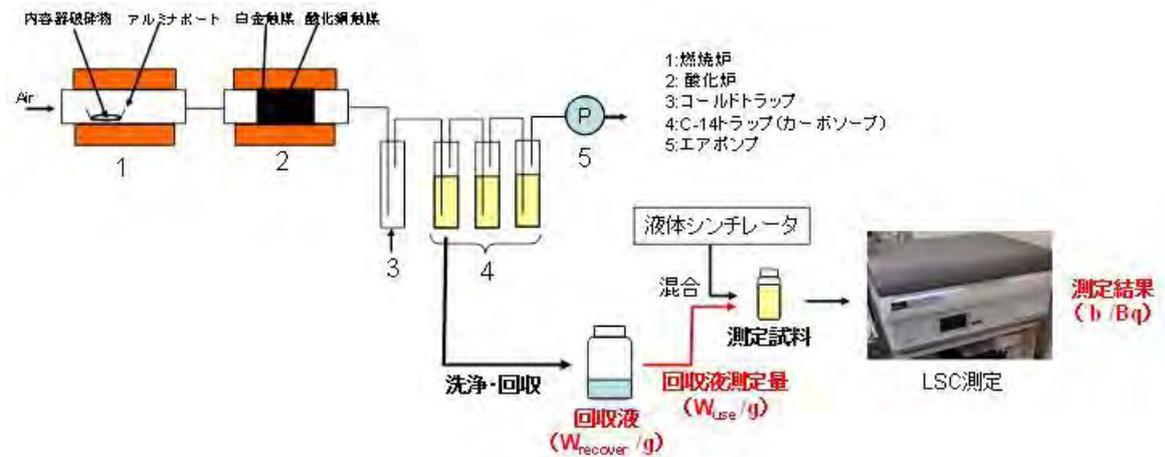


図 3.2.2-5 浸漬容器に付着した C-14 分析手順と装置の概要

(2) 収率による補正

1) 気相C-14量および容器付着C-14量の収率補正

(3)で得られたC-14量に対し、分析操作における収率を補正する必要がある。それぞれの分析操作における収率 r については、平成24年度の検討[5]を踏まえ、気相の収率は87.2%、容器付着の収率は100%とし ($r_{\text{gas}}=0.872$ 、 $r_{\text{sorb}}=1$)、式3.2.2-6、式3.2.2-7によって気相C-14量および容器付着C-14量を補正した。

$$B_{\text{gas}} = \frac{B'_{\text{gas}}}{r_{\text{gas}}} \quad (\text{式 3.2.2-6})$$

$$B_{\text{sorb}} = \frac{B'_{\text{sorb}}}{r_{\text{sorb}}} \quad (\text{式 3.2.2-7})$$

B_{gas} : 収率補正した気相 C-14 量 (Bq)

B_{sorb} : 収率補正した容器付着 C-14 量 (Bq)

2) 液相C-14量の収率補正

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

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

B_{total} : 収率で補正した全 C-14 量 (Bq)

B_{inorg} : 収率で補正した無機 C-14 量 (Bq)

B_{org} : 収率で補正した有機 C-14 量 (Bq)

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

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

以上を整理した図を図 3.2.2-6 に示す。

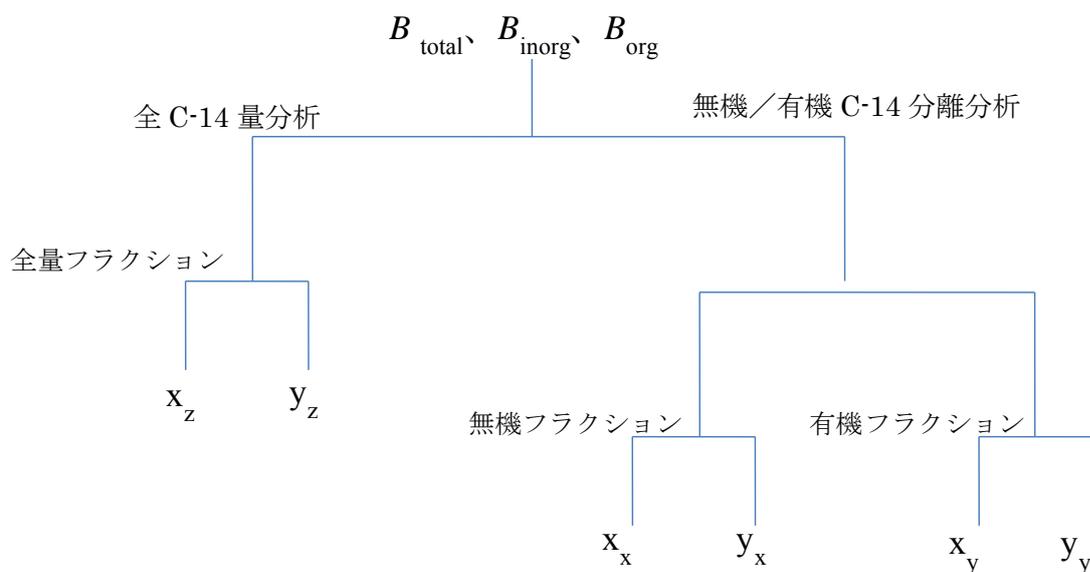


図 3.2.2-6 液相 C-14 量の各フラクションへの分布

全 C-14 量分析における全フラクションに含まれる C-14 量の真値を Z、無機/有機 C-14 分離分析における無機フラクション中の C-14 量の真値を X、無機/有機 C-14 分離分析における有機フラクション中の C-14 量の真値を Y と定義する。この場合、真値の Z、X、および Y を直接測定することはできず、図 3.2.2-6 における全フラクション中の C-14 測定値 (B'_{total})、無機フラクション中の C-14 測定値 (B'_{inorg})、および有機フラクション中の C-14 測定値 (B'_{org}) と、平成 24 年度に求めた各フラクションにおける無機 C-14 および有機 C-14 の分析値から求めた収率から上記の B_{total} 、 B_{inorg} 、および B_{org} を算定する。算定方法について以下に示す。

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

- r_{x_z} : 無機 C-14 の全量フラクションへの収率 (98.4%)
- r_{y_z} : 有機 C-14 の全量フラクションへの収率 (93.2%)
- r_{x_x} : 無機 C-14 の無機フラクションへの収率 (98.1%)
- r_{y_x} : 有機 C-14 の無機フラクションへの収率 (0.5%)

r_{Xy} : 無機 C-14 の有機フラクションへの収率 (2.6%)

r_{Yy} : 有機 C-14 の有機フラクションへの収率 (93.3%)

全 C-14 量分析における収率補正した全 C-14 量 B_{total} は、式 3.2.2-2 で求めた B'_{total} から、以下により導出する。このとき、全量フラクションの収率 r_{total} は式 3.2.2-9 で求める。

$$B_{total} = \frac{B'_{total}}{r_{total}} \quad (\text{式 3.2.2-8})$$

$$r_{total} = \frac{x_z + y_z}{B_{inorg} + B_{org}} = \frac{B_{inorg} \cdot r_{Xz} + B_{org} \cdot r_{Yz}}{B_{inorg} + B_{org}} \quad (\text{式 3.2.2-9})$$

収率を入れると以下の式になる。

$$B_{total} = \frac{B'_{total} (B_{inorg} + B_{org})}{0.984 \times B_{inorg} + 0.932 \times B_{org}} \quad (\text{式 3.2.2-10})$$

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

無機/有機 C-14 分離分析における収率補正した C-14 量 B_{inorg} および B_{org} は、式 3.2.2-3 および式 3.2.2-4 で求めた B'_{inorg} および B'_{org} から、以下のとおり導出する。

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

$$\begin{aligned} B'_{inorg} &= x_x + y_x \\ &= r_{Xx} \cdot B_{inorg} + r_{Yx} \cdot B_{org} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} B'_{org} &= x_y + y_y \\ &= r_{Xy} \cdot B_{inorg} + r_{Yy} \cdot B_{org} \end{aligned}$$

したがって、

$$B_{inorg} = \frac{B'_{inorg} \cdot r_{Yy} - B'_{org} \cdot r_{Yx}}{r_{Xx} \cdot r_{Yy} - r_{Yx} \cdot r_{Xy}} \quad (\text{式 3.2.2-11})$$

$$B_{org} = \frac{B'_{inorg} \cdot r_{Xy} - B'_{org} \cdot r_{Xx}}{r_{Yx} \cdot r_{Xy} - r_{Xx} \cdot r_{Yy}} \quad (\text{式 3.2.2-12})$$

それぞれ収率を入れて計算すると以下の式になる。

$$B_{inorg} = \frac{0.933 \times B'_{inorg} - 0.005 \times B'_{org}}{0.915143} \quad (\text{式 3.2.2-13})$$

$$B_{org} = \frac{0.026 \times B'_{inorg} - 0.981 \times B'_{org}}{-0.915143} \quad (\text{式 3.2.2-14})$$

3) C-14浸出割合の算定

液相中の C-14 量を B_{liquid} とすると、C-14 浸出割合 R (Bq/Bq) は、収率補正した気相中の C-14 量、液相中の C-14 量および容器付着 C-14 量から、式 3.2.2-15 を用いて算定できる。

$$R = \frac{B_{gas} + B_{liquid} + B_{sorb}}{B_{inventory}} \quad (\text{式 3.2.2-15})$$

R : C-14 浸出割合 (Bq / Bq)

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

3.2.3 照射済み燃料被覆管を用いた浸出試験の結果と考察

(1) C-14 浸出試験結果

収率補正した気相、液相および容器付着の C-14 分析結果とそれらを用いて算定した浸出割合を過年度分も含めて表 3.2.3-1 および表 3.2.3-2 にそれぞれ示す。なお、浸漬終了時の液相 pH は 9.89 であった。

表 3.2.3-1 C-14 測定結果および試料中放射能

試料	試料 No.	浸漬期間/年	LSC測定結果/Bq						C-14放射能(仮率補正前)/Bq			
			気相	液相			浸漬容器	気相	液相			浸漬容器
				全量分析	無機/有機分離分析	無機/有機分離分析			全量分析	無機/有機分離分析	無機/有機分離分析	
b_{gas}	b_{total}	b_{inorg}	b_{org}	b_{soib}	B'_{gas}	B'_{total}	B'_{inorg}	B'_{org}	B'_{soib}			
STEP III	No.19	0.50	3.72×10^2	3.79×10^2	2.55×10^2	5.32×10^2	$< 9.69 \times 10^3$	9.74×10^2	1.96×10^1	5.10×10^2	7.85×10^2	$< 1.24 \times 10^2$
	No.20	0.75	2.00×10^2	3.09×10^2	2.71×10^2	4.98×10^2	$< 1.26 \times 10^2$	1.05×10^1	1.82×10^1	5.46×10^2	9.65×10^2	$< 1.62 \times 10^2$
	No.21	1.0	$< 7.86 \times 10^3$	1.95×10^2	4.61×10^2	1.90×10^2	$< 7.86 \times 10^3$	$< 2.46 \times 10^2$	1.36×10^1	9.14×10^2	3.48×10^2	$< 8.24 \times 10^3$
	No.22	2.0	$< 8.73 \times 10^3$	3.63×10^1	4.96×10^2	2.24×10^1	$< 9.93 \times 10^3$	$< 1.41 \times 10^2$	2.35×10^0	1.32×10^1	5.80×10^1	$< 1.27 \times 10^2$
	No.22	2.0	$< 8.73 \times 10^3$	1.42×10^1	2.33×10^2	9.70×10^2	$< 9.93 \times 10^3$	$< 1.41 \times 10^2$	3.41×10^0	1.32×10^1	5.32×10^1	$< 1.27 \times 10^2$
	No.23	3.0	2.61×10^2	2.11×10^1	1.44×10^1	3.23×10^1	(2.16×10^2)	5.71×10^2	1.19×10^0	3.00×10^1	6.80×10^1	(2.61×10^2)
	No.24	5.5	4.97×10^2	1.62×10^1	8.50×10^2	2.54×10^1	(1.87×10^2)	7.40×10^2	8.95×10^1	2.84×10^2	7.26×10^1	(2.09×10^2)
STEP I	No.4	5.5	2.03×10^2	1.95×10^1	1.33×10^1	2.91×10^1	(2.39×10^2)	4.46×10^2	1.53×10^0	3.28×10^1	6.95×10^1	(2.63×10^2)
STEP I 酸化膜付	No.7	6.5	2.23×10^1	3.68×10^1	1.44×10^1	4.52×10^1	$< 7.92 \times 10^3$	2.77×10^1	1.89×10^0	4.02×10^1	1.17×10^0	$< 1.06 \times 10^2$

表中“<”は検出下限値以下、“()”はH-3スペクトルの干渉がC-14として検出されたデータのため参考値であることを示す。

表 3.2.3-2 C-14 分析結果および浸出割合

試料	試料 No.	浸漬期間/年	インベントリ	C-14分析値 (収率補正後) / Bq									
				気相	液相				浸漬容器	全量分析の合計	分離分析の合計	浸出割合	
					全量分析	無機/有機分離分析	全量分析の合計	分離分析の合計				全量分析の合計	分離分析の合計
B_{inven}	B_{gas}	B_{total}	B_{inorg}	B_{org}	B_{soib}	$B_{\text{gas}} + B_{\text{inorg}} + B_{\text{org}}$	$B_{\text{gas}} + B_{\text{inorg}} + B_{\text{org}} + B_{\text{soib}}$	R	R				
STEP III	No.19	0.5	1.02×10^5	1.62×10^{-1}	2.06×10^{-1}	5.15×10^{-1}	8.27×10^{-2}	$< 1.24 \times 10^{-2}$	3.68×10^{-1}	2.97×10^{-1}	3.60×10^{-6}	2.90×10^{-6}	
	No.20	0.75	1.01×10^5	1.75×10^{-1}	1.91×10^{-1}	5.51×10^{-2}	1.02×10^{-1}	$< 1.62 \times 10^{-2}$	3.66×10^{-1}	3.32×10^{-1}	3.62×10^{-6}	3.28×10^{-6}	
	No.21	1.0	1.02×10^5	$< 3.08 \times 10^{-2}$	1.40×10^{-1}	9.30×10^{-2}	3.48×10^{-2}	$< 8.24 \times 10^{-3}$	1.40×10^{-1}	1.28×10^{-1}	1.38×10^{-6}	1.26×10^{-6}	
	No.22	2.0	1.01×10^5	$< 1.62 \times 10^{-2}$	2.49×10^0	1.32×10^{-1}	6.18×10^{-1}	$< 1.27 \times 10^{-2}$	2.49×10^0	7.49×10^{-1}	2.48×10^{-5}	7.44×10^{-6}	
	No.22	2.0	1.01×10^5	$< 1.62 \times 10^{-2}$	3.63×10^0	1.32×10^{-1}	5.67×10^{-1}	$< 1.27 \times 10^{-2}$	3.63×10^0	6.99×10^{-1}	3.60×10^{-5}	6.93×10^{-6}	
	No.23	3.0	1.02×10^5	6.54×10^{-2}	1.26×10^0	3.03×10^{-1}	7.19×10^{-1}	(2.61×10^{-2})	1.35×10^0	1.11×10^0	1.30×10^{-5}	1.07×10^{-5}	
STEP I	No.24	5.5	1.01×10^5	8.48×10^{-2}	9.46×10^{-1}	2.85×10^{-1}	7.70×10^{-1}	(2.09×10^{-2})	1.03×10^0	1.14×10^0	1.02×10^{-5}	1.12×10^{-5}	
	No.4	5.5	1.92×10^5	5.11×10^{-2}	1.61×10^0	3.32×10^{-1}	7.37×10^{-1}	(2.68×10^{-2})	1.69×10^0	1.15×10^0	8.66×10^{-6}	5.83×10^{-6}	
STEP I 酸化膜付	No.7	6.5	6.15×10^4	3.17×10^{-1}	2.00×10^0	4.03×10^{-1}	1.24×10^0	$< 1.06 \times 10^{-2}$	2.32×10^0	1.96×10^0	3.76×10^{-5}	3.19×10^{-5}	

表中“<”は検出下限値以下、“()”はH-3スペクトルの干渉がC-14として検出されたデータのため参考値であることを示す。

(2) γ 線放出核種および非放射性元素の浸出試験結果

浸漬液の γ 線スペクトルを図 3.2.3-1に、液相中 γ 線放出核種量、非放射性元素量の測定結果および算定した浸出割合を過年度分も含めて表 3.2.3-3～表 3.2.3-5にそれぞれ示す。

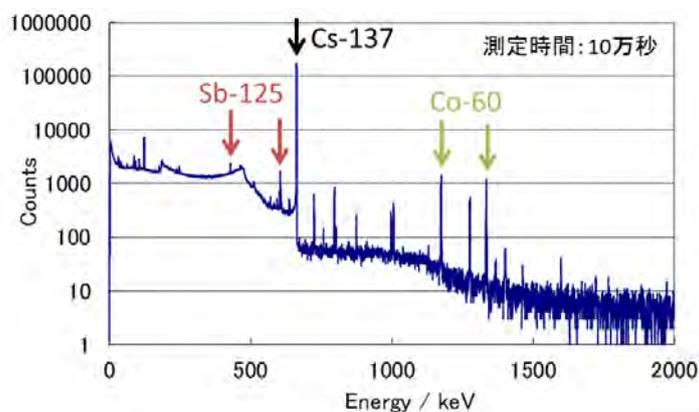


図 3.2.3-1 浸漬液の γ 線スペクトル

表 3.2.3-3 浸漬液に含まれる γ 線放出核種量および非放射性元素量

試料	試料No.	浸漬期間 /年	ガンマ線放出核種量 /Bq			非放射性元素量 /mol				
			Sb-125	Co-60	Cs-137	Zr	Sn	Cr	Ni	Fe
STEP III 母材	19	0.5	31.0 ± 1.8	2.1 ± 0.4	145.4 ± 1.8	6.2 $\times 10^{-10}$	5.5 $\times 10^{-11}$	2.2 $\times 10^{-10}$	1.5 $\times 10^{-10}$	—
	20	0.75	29.1 ± 3.0	19.7 ± 1.6	65.8 ± 2.3	6.4 $\times 10^{-10}$	5.0 $\times 10^{-11}$	6.0 $\times 10^{-10}$	2.1 $\times 10^{-10}$	—
	21	1	50.6 ± 1.5	16.3 ± 0.5	736.8 ± 2.7	9.6 $\times 10^{-10}$	1.2 $\times 10^{-10}$	3.1 $\times 10^{-10}$	2.6 $\times 10^{-10}$	—
	22	2	9.3 ± 0.2	7.2 ± 0.1	293.2 ± 0.5	6.2 $\times 10^{-10}$	1.5 $\times 10^{-11}$	4.5 $\times 10^{-10}$	6.2 $\times 10^{-10}$	—
	23	3	45.1 ± 1.5	142.4 ± 1.3	504.3 ± 1.6	5.1 $\times 10^{-9}$	1.7 $\times 10^{-10}$	2.7 $\times 10^{-9}$	2.2 $\times 10^{-9}$	—
	24	5.5	87.9 ± 4.5	66.2 ± 0.9	2402 ± 3.4	2.6 $\times 10^{-8}$	1.6 $\times 10^{-9}$	1.0 $\times 10^{-9}$	9.2 $\times 10^{-9}$	3.6 $\times 10^{-8}$
STEP I 母材	4	5.5	19.8 ± 3.3	39. 4 ± 0.8	1245.3 ± 2.5	2.6 $\times 10^{-8}$	1.6 $\times 10^{-9}$	1.0 $\times 10^{-9}$	6.2 $\times 10^{-10}$	—
STEP I 外面酸化 膜付	7	6.5	<3.24 $\times 10^2$	1080 ± 4.1	4.90×10^5 ± 48	5.9 $\times 10^{-8}$	1.6 $\times 10^{-10}$	2.0 $\times 10^{-9}$	4.1 $\times 10^{-9}$	—

STEP III試料の放射能基準日：2010年12月22日

STEP I試料の放射能基準日：2008年3月7日

外面酸化膜付STEP I試料の放射能基準日：2008年3月10日

表 3.2.3-4 浸漬液に含まれる γ 線放出核種の浸出割合

試料	試料No.	浸漬期間 ／年	浸出割合		
			Sb-125	Co-60	Cs-137
STEP III	19	0.50	5.08×10^{-7}	3.08×10^{-7}	4.99×10^{-6}
	20	0.75	4.81×10^{-7}	2.90×10^{-6}	2.29×10^{-6}
	21	1.0	8.33×10^{-7}	2.38×10^{-6}	2.55×10^{-5}
	22	2.0	1.54×10^{-7}	1.06×10^{-6}	1.02×10^{-5}
	23	3.0	7.41×10^{-7}	2.08×10^{-5}	1.74×10^{-5}
	24	5.5	1.45×10^{-6}	9.70×10^{-6}	8.32×10^{-5}
STEP I	4	5.5	2.06×10^{-6}	2.45×10^{-5}	9.84×10^{-5}
外面酸化膜 付STEP I	7	6.5	$< 9.51 \times 10^{-7}$	1.04×10^{-4}	2.52×10^{-2}

表 3.2.3-5 浸漬液に含まれる非放射性元素の浸出割合

試料	試料 No.	浸漬期間 ／年	浸出割合				
			Zr	Sn	Cr	Ni	Fe
STEP III	19	0.50	9.82×10^{-9}	8.45×10^{-8}	1.93×10^{-6}	2.17×10^{-6}	—
	20	0.75	1.02×10^{-8}	7.75×10^{-8}	5.38×10^{-6}	3.09×10^{-6}	—
	21	1.0	1.53×10^{-8}	1.81×10^{-7}	2.80×10^{-6}	3.78×10^{-6}	—
	22	2.0	9.97×10^{-9}	2.27×10^{-8}	3.99×10^{-6}	8.96×10^{-6}	—
	23	3.0	8.12×10^{-8}	2.64×10^{-7}	2.43×10^{-5}	3.11×10^{-5}	—
	24	5.5	7.98×10^{-7}	1.27×10^{-5}	1.30×10^{-5}	1.33×10^{-4}	1.93×10^{-4}
STEP I	4	5.5	3.07×10^{-7}	1.88×10^{-6}	7.04×10^{-6}	6.73×10^{-6}	—
外面酸化 膜付 STEP I	7	6.5	1.36×10^{-6}	3.55×10^{-7}	2.63×10^{-5}	8.43×10^{-5}	—

(3) 核種浸出挙動の比較

1) C-14浸出挙動

C-14浸出割合の経時変化を図 3.2.3-2に示す。図には過年度データの外、PWR燃料被覆管の浸漬試験データ[2]、第二次TRUレポート[3]において安全評価データとして用いた金属腐食速度から算定したC-14浸出割合を併記した。なお、今年度試験結果は全C-14分析および無機・有機分離分析のそれぞれで得られたC-14浸出割合の平均値をプロットした。C-14浸出割合は浸漬期間とともに 1.0×10^{-5} 程度で横ばいとなる傾向であることがわかった。STEP I試料とSTEP III試料の浸漬5.5年のC-14浸出割合はほぼ同等であり、両者にC-14放出挙動に大きな差異はないと考えられる。

図 3.2.3-3にC-14化学種割合を示す。STEP III試料のC-14化学種割合は、浸漬2年以降でほぼ同等の値を示している。浸漬期間の長期化とともに放出C-14化学種割合が安定してきたと

考えられる。STEP I浸漬試料の5.5年データと比較してもC-14化学種割合はほぼ同等であり、STEP IIIとSTEP I試料で大きな差がないことが示唆される。

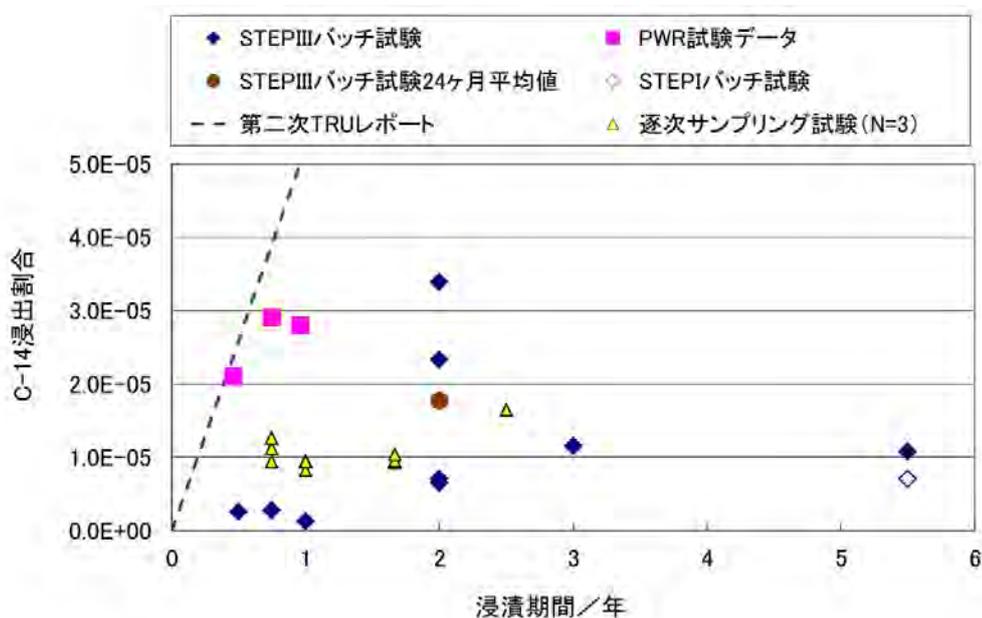


図 3.2.3-2 C-14 浸出割合の経時変化

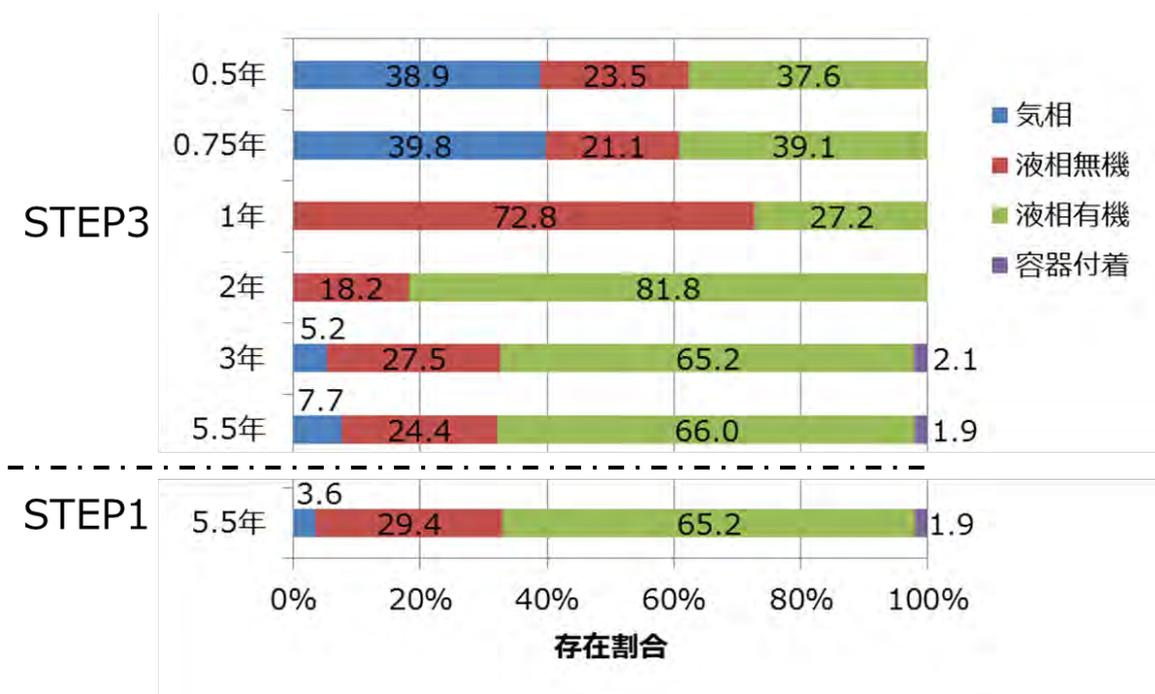


図 3.2.3-3 放出 C-14 の化学種割合の経時変化

2) ガンマ線放出核種および非放射性元素の浸出挙動

ガンマ線放出核種の浸出割合の経時変化を図 3.2.3-4～図 3.2.3-6に示す。図にはPWR燃料被覆管の浸漬試験データ[2]を併記した。

Sb-125の浸出割合は浸漬期間とともにやや増加傾向を示し、 10^{-7} ~ 10^{-5} のオーダーとC-14浸出割合に比較的近い値を示した。Sb-125はアルカリ溶液中では陰イオンとして存在する可能性が高く、炭素と化学的挙動が近い可能性が考えられる。なお、STEP IとSTEP IIIの5.5年データの差は小さく、両者の差異は小さいと考えられた。

Co-60の浸出割合は浸漬期間とともに上昇する傾向が確認できた。図から、浸漬期間3年以上ではほぼ横ばいとなっており、浸出速度が低下したことが示唆される。混入核種であるCs-137の浸出割合は浸漬期間とともに直線的に上昇した。Co-60、Cs-137共にSTEP I、STEP IIIの差は小さく、両者の核種放出挙動に大きな差異はないと考えられる。

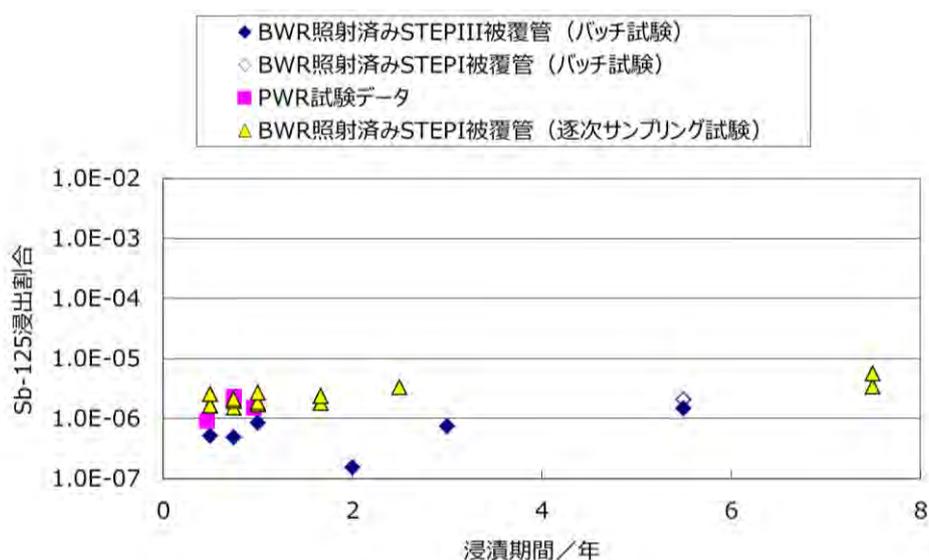


図 3.2.3-4 Sb-125 の浸出割合の経時変化

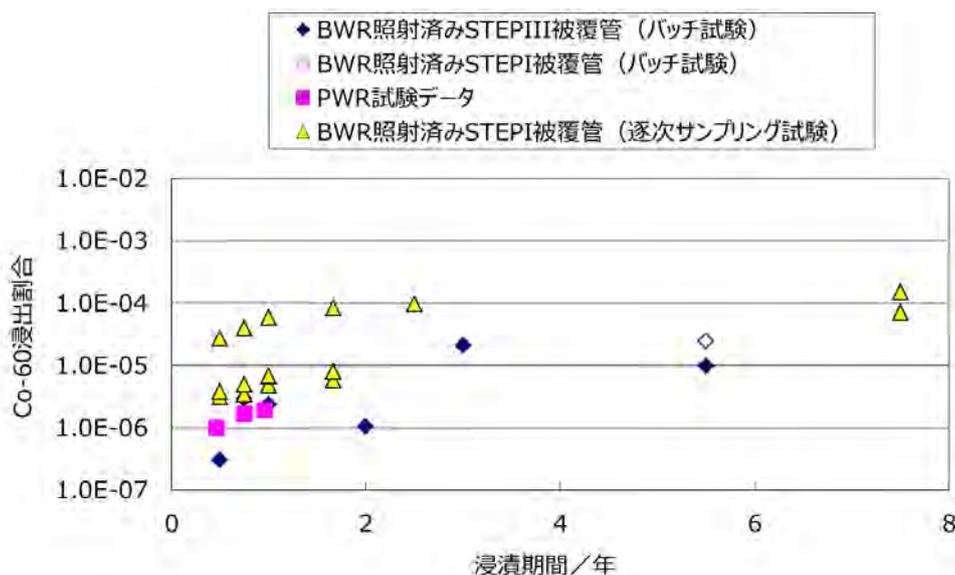


図 3.2.3-5 Co-60 の浸出割合の経時変化

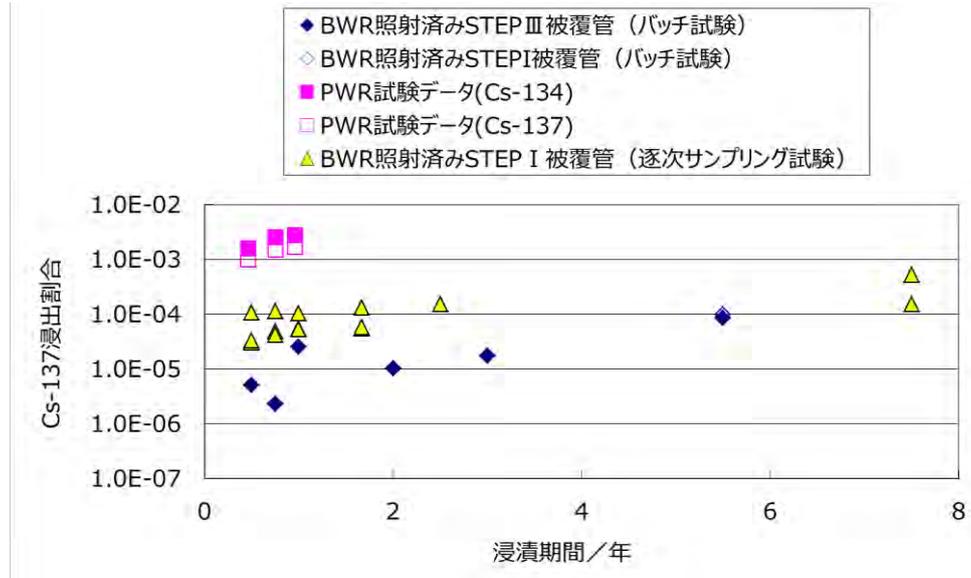


図 3.2.3-6 Cs-137 の浸出割合の経時変化

非放射性元素の浸出割合の経時変化を図 3.2.3-7にまとめて示す。各元素は浸漬期間とともに上昇傾向であり、より長期での挙動確認が重要と考えられる。STEP I、STEP IIIの比較ではZr、Crはほぼ同等の値を示し、Sn、Niで一桁程度の差が確認された。平成27年度に取得したSTEP I逐次サンプリング試験の浸漬期間7.5年のデータ[8]から、同一試料間でも一桁程度の差異が生じていることから、STEP I、STEP III間の材料差異に起因するものではないと推察した。今後のSTEP I長期浸漬試験結果と比較しての考察が必要である。

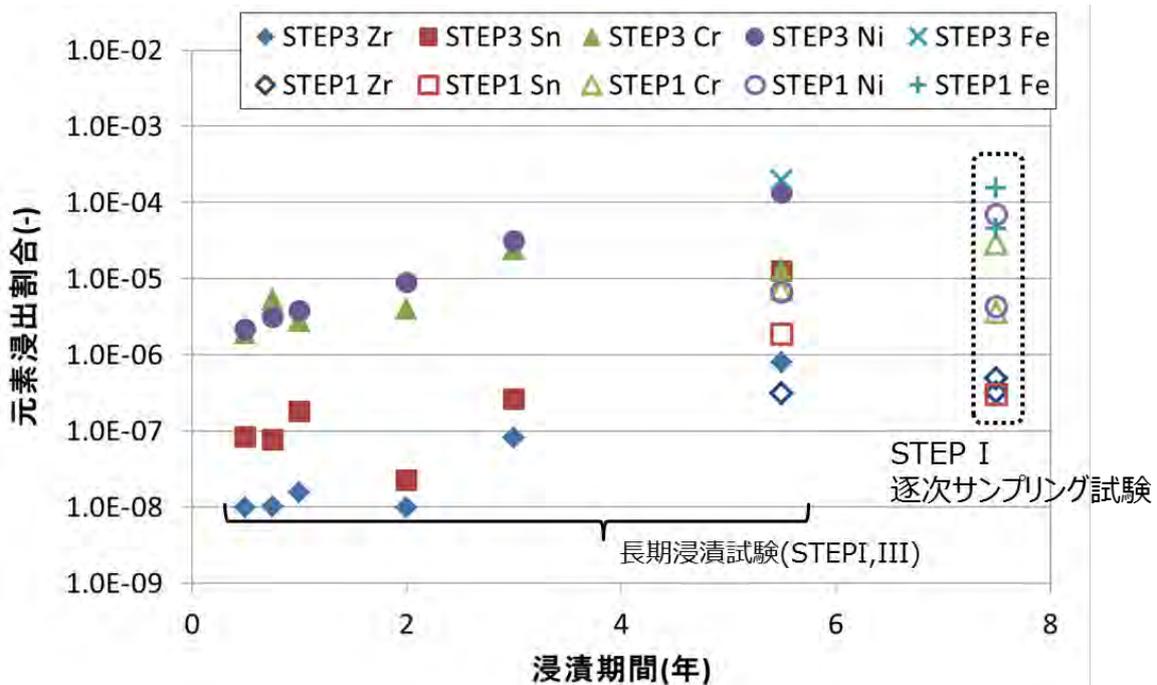


図 3.2.3-7 非放射性元素の浸出割合の経時変化

3) 浸漬試料表面積を考慮したC-14浸出量の比較

今回比較したSTEP IおよびSTEP III照射済み被覆管は形状に差異がある。表 3.2.3-6にBWR被覆管の外径および厚さを示す。表 3.2.3-6およびSTEP I、STEP III照射済み被覆管の5.5年浸漬試験の条件から、試料表面積を算定、単位表面積当たりのC-14浸出量を比較した結果を表 3.2.3-7に示す。単位表面積当たりのC-14浸出量においてもSTEP I、STEP III間で顕著な差は見られず、両者の差異は微小であると考えられる。ただし、STEP I、STEP III照射済み被覆管試料は試料調製時に炉内生成酸化膜を研磨除去した際の研磨除去量が不明確であり、実際に浸漬した試料の形状が決定できず、正確な評価ができない課題がある。今後、浸漬後試料の寸法測定等を実施して試料形状を確定し、本浸漬試験におけるC-14浸出挙動と試料表面積との関係性について議論が必要である。

表 3.2.3-6 BWR 燃料被覆管の外径および厚さ [9]

被覆管種類	外径 (mm)	厚さ (mm)
STEP I 新型8×8 ジルコニウムライナ燃料	12.3	0.86
STEP III 9×9燃料	11.2	0.71

表 3.2.3-7 単位表面積当たりの C-14 浸出量の比較

試料	高さ (cm)	本数 (本)	表面積* (cm ²)	C-14 浸出量(Bq)	単位表面積当たりの C-14浸出量(Bq/cm ²)
STEP I	2	2	28.75	1.35	4.84×10^{-2}
STEP III	2	2	26.36	1.09	4.12×10^{-2}

*被覆管内外面のみ考慮。切断面は考慮していない。

3.3 まとめ

STEP III 燃料被覆管母材試料の浸漬液を浸漬 5.5 年でサンプリング、放出された核種の分析を実施し、STEP I 試料との材料差異の影響について検討した。

浸漬期間 5.5 年の C-14 浸出割合は浸漬 3 年データとほぼ同等であり、C-14 浸出速度は浸漬期間とともに低下した。

C-14 化学種割合は浸漬期間 3 年と 5.5 年でほぼ同等となり、ガス相に 5~8%、液相無機が 24~28%、液相有機が 65~66%となった。有機形態 C-14 の割合が優勢ではあるものの、一定割合の無機成分の存在が確認された。

ガンマ線放出核種の浸出割合は浸漬期間とともに増加した。これらのうち Sb-125 と Co-60 は浸漬期間の長期化に従って浸出速度が低下したが、汚染核種である Cs-137 はほぼ直線的な増加を示した。

非放射性元素についても浸漬期間とともに浸出割合は増加傾向であり、STEP I データとの比較から浸漬期間が長期になるにしたがって浸出速度が低下している傾向にある。より浸漬期間の長いデータとの比較により傾向を確認する必要がある。

C-14浸出割合、C-14化学種割合、ガンマ線放出核種の浸出割合、非放射性元素の浸出割合、単位表面積当たりのC-14浸出量についてSTEP IIIとSTEP I試料の浸漬5.5年データで比較したところ、各項目で有意な差異は確認できず、両者間で核種浸出挙動に大きな差異がないことを確認した。試料表面積については浸漬終了後試料の寸法測定を行い、C-14浸出挙動との関係性について再度議論が必要である。

参考文献

- [1] (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)
- [2] 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 ICEM1999, September, Nagoya, Japan, (1999)
- [3] 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)
- [4] 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)
- [5] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター.:平成 24 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊). 平成 25 年 3 月(2013)
- [6] (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)
- [7] (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)
- [8] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター.:平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発 報告書(第 2 分冊)－炭素 14 長期放出挙動評価－. 平成 28 年 3 月(2016)
- [9] (公財)原子力安全研究協会：軽水炉燃料のふるまい (改訂第 5 版)、平成 25 年 3 月

第4章 ステンレス鋼の腐食データの取得

4.1 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 [3] 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 [3][4] 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 [4]。

平成 28 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。

4.2 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]。これらをふまえて、低酸素雰囲気や処分環境を模擬した溶液環境中におけるステンレス鋼の腐食速度を求める試験を行っており、平成 28 年度も継続してデータを取得した。

4.2.1 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 4.2.1-1 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 × 0.1mmt × 20 枚/容器)
- ・試験溶液 : 純水, pH12.5 (NaOH にて調整)
- ・試験温度 : 25°C (純水), 30°C (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

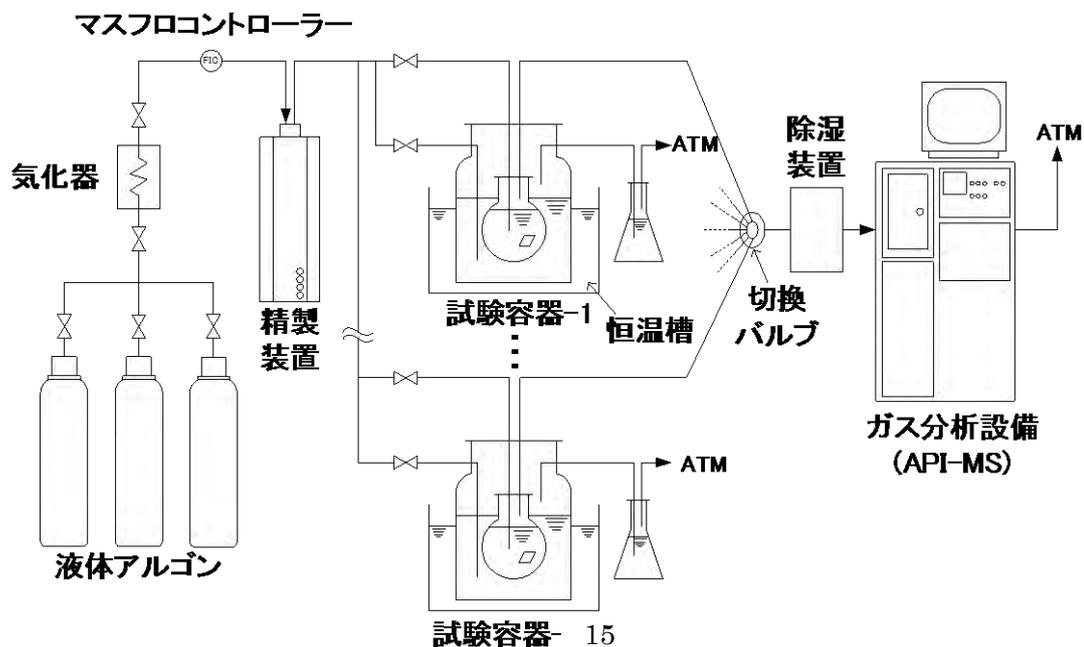


図 4.2.1-1 ガスフロー試験の装置概略図

表 4.2.1-1 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°C”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°C)”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 4.2.1-1 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	備考
No.6	SUS304	12.5	303K	平成 19 年度	
No.10	SUS304	12.5	303K	平成 19 年度	平成 27 年度終了
No.1	SUS304	中性 (pH7~8)	298K	平成 25 年度	
No.3	SUS304	中性 (pH7~8)	298K	平成 25 年度	平成 28 年度終了

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 4.2.1-2 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 4.2.1-2 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 4.2.1-2 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 4.2.1-3 に示す。平均粒径は約 15 μm であった。

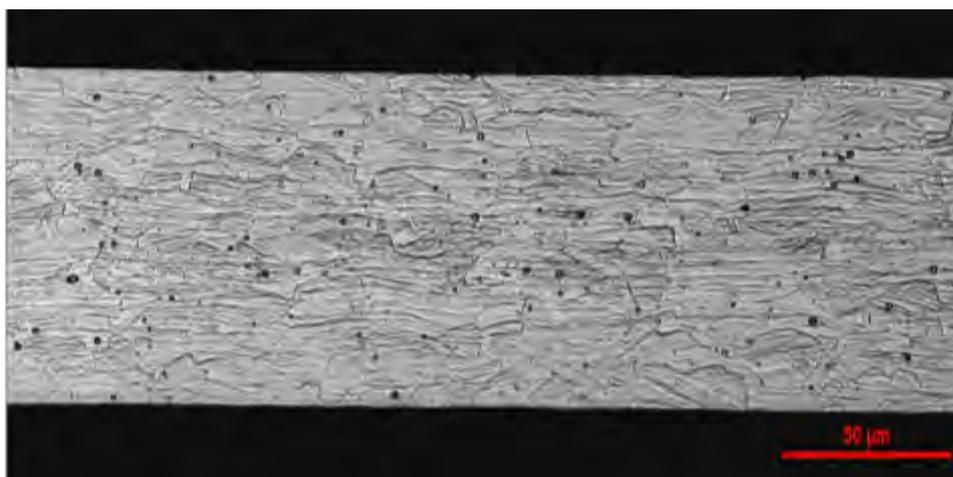


図 4.2.1-2 ステンレス鋼試験片断面のマイクロ組織

表 4.2.1-3 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 4.2.1-3 に、累積放出水素ガス量の経時変化を図 4.2.1-4 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約 3000 日程度まで至ってもこれまでと同じく、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、それ以降はほぼ直線則に従い累積ガス放出量が増加する結果を得た。

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 4.2.1-5 に、累積放出水素ガス量の経時変化を図 4.2.1-6 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も、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。累積放出ガス量については、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。

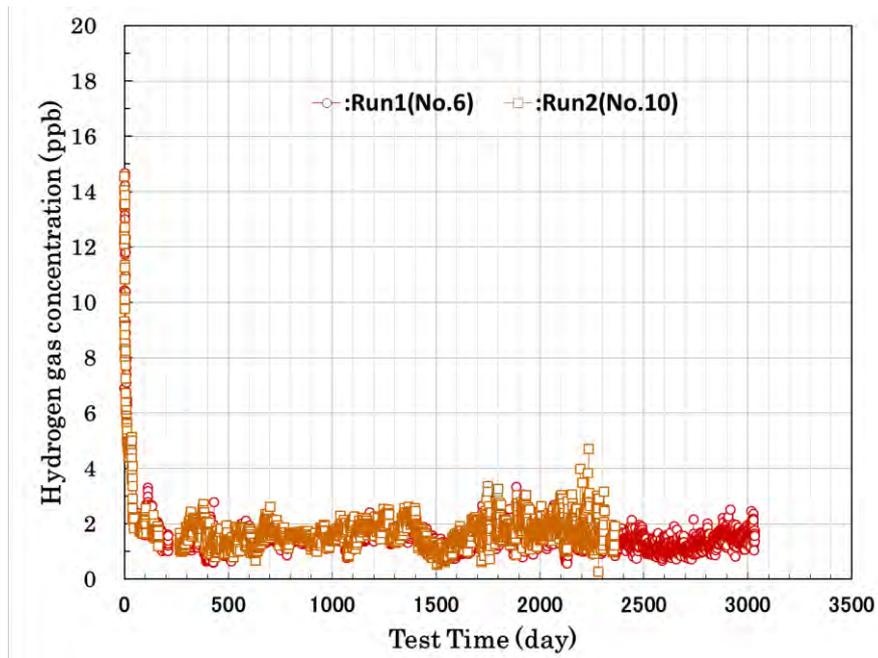


図 4.2.1-3 ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度 (30°C、pH12.5)

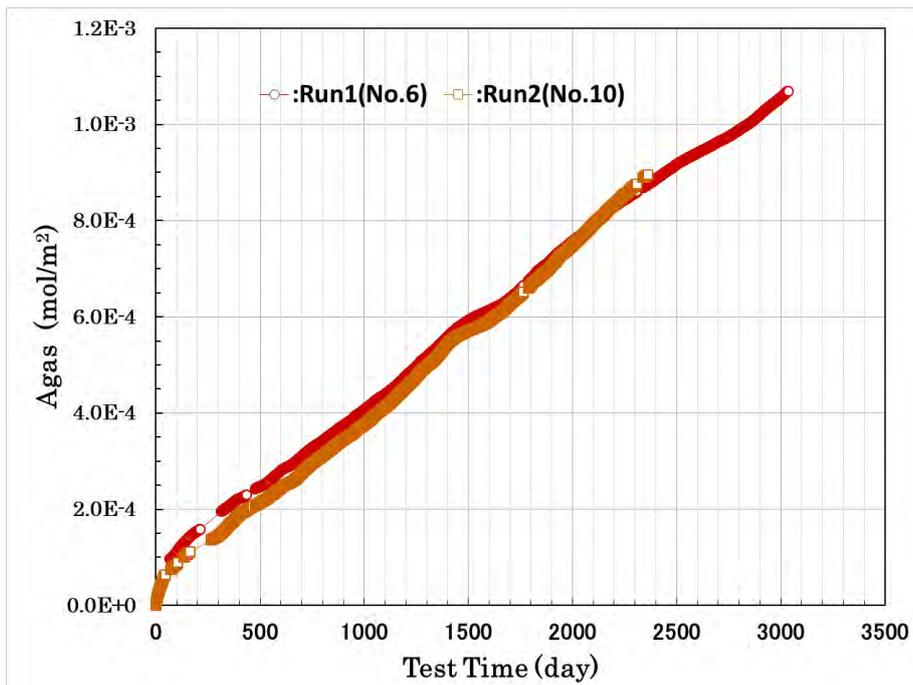


図 4.2.1-4 ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (30°C、pH12.5)

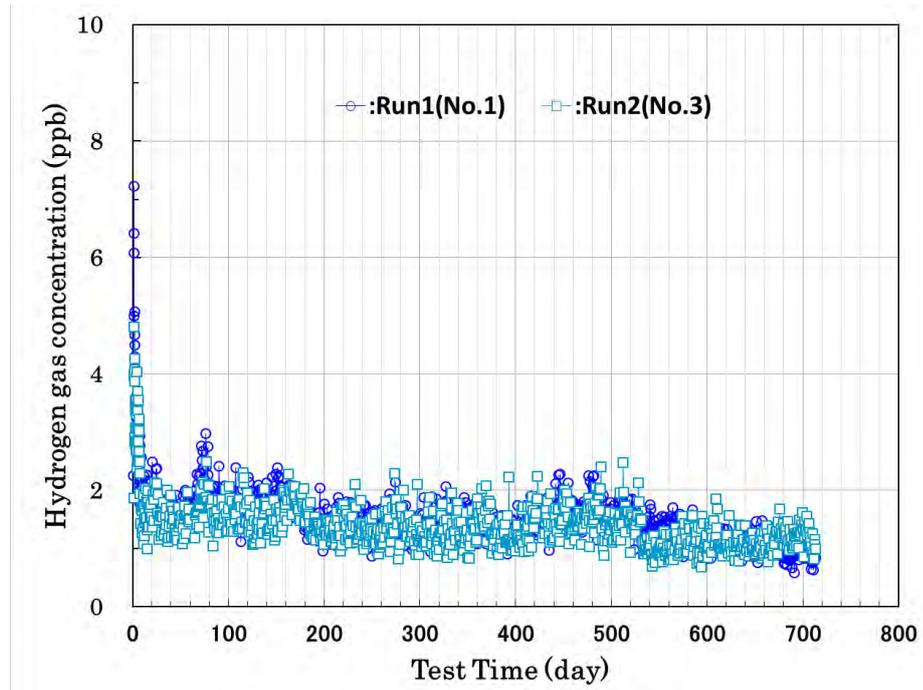


図 4.2.1-5 ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度 (25℃、純水)

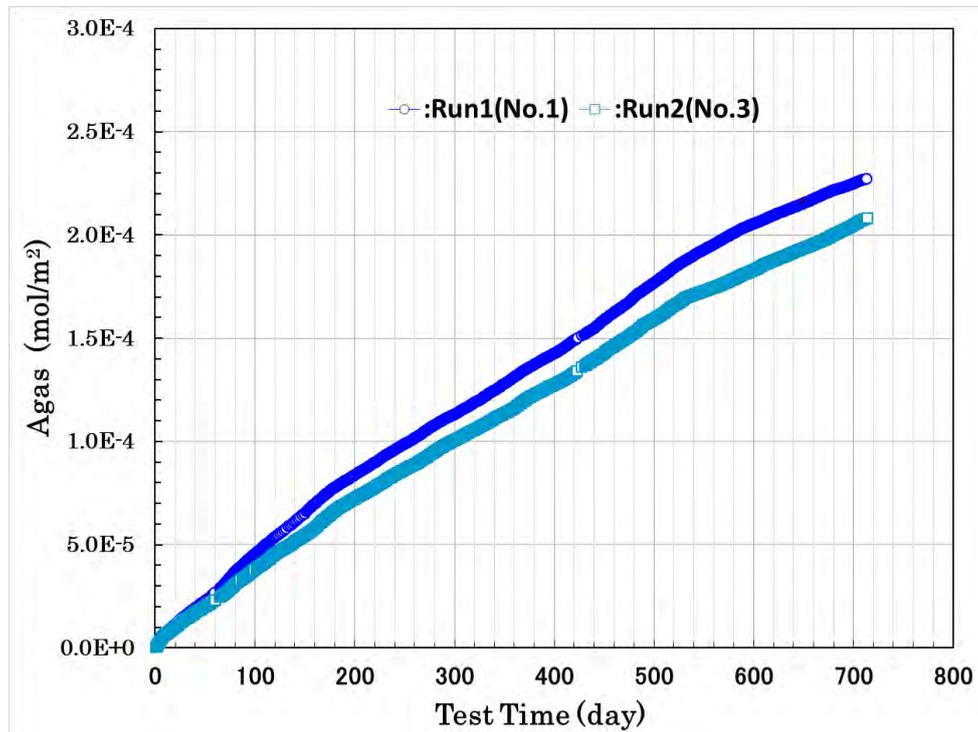


図 4.2.1-6 ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (25℃、純水)

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℃、pH12.5のデータを図 4.2.1-7 に、25℃、純水のデータを図 4.2.1-8 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℃、pH12.5、および 25℃、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℃、pH12.5 の条件では 1000 日以降ほぼ一定値となっており、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 300 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。

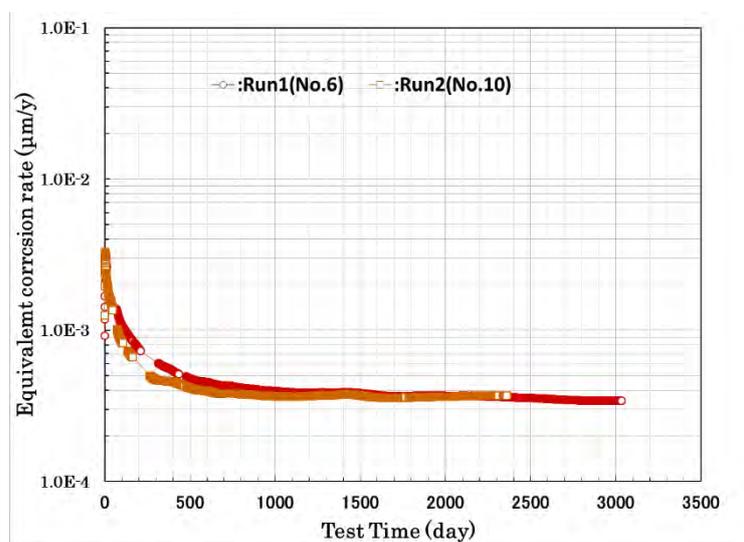


図 4.2.1-7 ステンレス鋼の等価腐食速度（ガスフロー試験）（30℃、pH12.5）

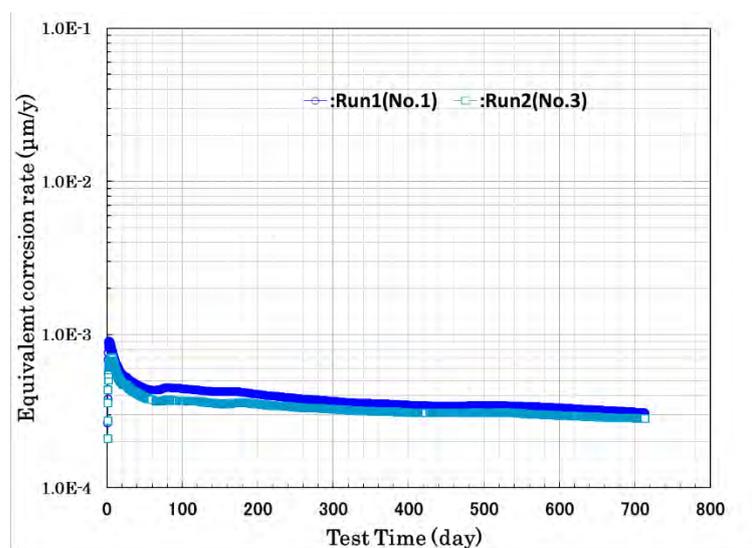


図 4.2.1-8 ステンレス鋼の等価腐食速度（ガスフロー試験）（25℃、純水）

4.2.2 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。しかし、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 4.2.2-1 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°C
- ・ 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

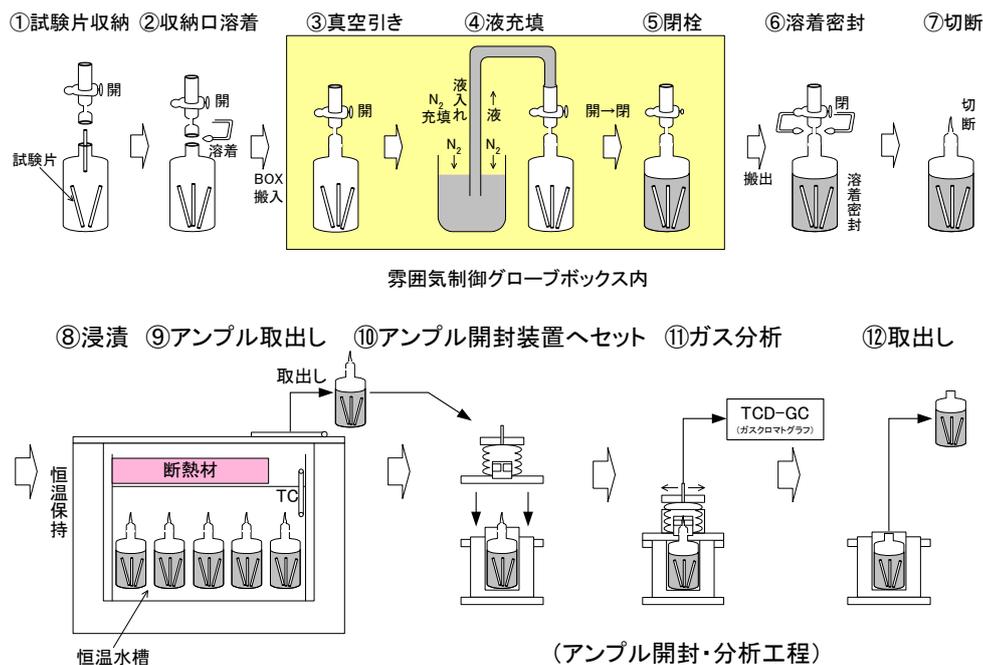


図 4.2.2-1 ガス蓄積型腐食試験の模式図

*日本国特許第 2912365 号[5]の技術の許諾を受けて利用

ガス蓄積型腐食試験では、主に表 4.2.2-1 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 4.2.2-1 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-TEM[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 4.2.2-2 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 4.2.2-1 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 4.2.2-2 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	備考
						水素	皮膜	溶液		
ca6-1,2	SUS304	純水	—	30℃	24 ヶ月	○	○	○	2	実施済
ca7-1,2	SUS304	純水	—	30℃	36 ヶ月	○	○	○	2	本年度分析
ca8-1,2	SUS304	純水	—	30℃	60 ヶ月	(○)		(○)	2	浸漬継続
ca9-1,2	SUS304	純水	—	30℃	96 ヶ月	(○)		(○)	2	浸漬継続
ca10-1,2	SUS304	純水	—	30℃	XX ヶ月	(○)		(○)	2	浸漬継続
ca14-1,2	SUS304	純水	—	50℃	24 ヶ月	○	○	○	2	実施済
ca15-1,2	SUS304	純水	—	50℃	36 ヶ月	○	○	○	2	本年度分析
ca16-1,2	SUS304	純水	—	50℃	60 ヶ月	(○)		(○)	2	浸漬継続
ca17-1,2	SUS304	純水	—	50℃	96 ヶ月	(○)		(○)	2	浸漬継続
ca18-1,2	SUS304	純水	—	50℃	XX ヶ月	(○)		(○)	2	浸漬継続
ca22-1,2	SUS304	純水	—	80℃	24 ヶ月	○	○	○	2	実施済
ca23-1,2	SUS304	純水	—	80℃	36 ヶ月	○	○	○	2	本年度分析
ca24-1,2	SUS304	純水	—	80℃	60 ヶ月	(○)		(○)	2	浸漬継続
ca25-1,2	SUS304	純水	—	80℃	96 ヶ月	(○)		(○)	2	浸漬継続
ca26-1,2	SUS304	純水	—	80℃	XX ヶ月	(○)		(○)	2	浸漬継続
cb1-1	SUS304	処分環境模擬	12.5	25℃	6 ヶ月	○		○	1	実施済
cb1-2	SUS304	処分環境模擬	12.5	25℃	12 ヶ月	◎		◎	1	本年度分析
cb1-3	SUS304	処分環境模擬	12.5	25℃	18 ヶ月	●		●	1	本年度浸漬開始
cb1-4	SUS304	処分環境模擬	12.5	25℃	24 ヶ月	(○)		(○)	1	H29 年度分析
cb1-5	SUS304	処分環境模擬	12.5	25℃	長期	(○)		(○)	1	
cb2-1	SUS304	処分環境模擬	12.0	25℃	6 ヶ月	○		○	1	実施済
cb2-2	SUS304	処分環境模擬	12.0	25℃	12 ヶ月	◎		◎	1	本年度分析
cb2-3	SUS304	処分環境模擬	12.0	25℃	18 ヶ月	●		●	1	本年度浸漬開始
cb2-4	SUS304	処分環境模擬	12.0	25℃	24 ヶ月	○		○	1	H29 年度分析
cb2-5	SUS304	処分環境模擬	12.0	25℃	長期	○		○	1	
cb3-1	SUS304	処分環境模擬	11.5	25℃	6 ヶ月	○		○	1	実施済
cb3-2	SUS304	処分環境模擬	11.5	25℃	12 ヶ月	◎		◎	1	本年度分析
cb3-3	SUS304	処分環境模擬	11.5	25℃	18 ヶ月	●		●	1	本年度浸漬開始
cb3-4	SUS304	処分環境模擬	11.5	25℃	24 ヶ月	(○)		(○)	1	H29 年度分析
cb3-5	SUS304	処分環境模擬	11.5	25℃	長期	(○)		(○)	1	

○：実施済み ◎：H28 年度分析実施項目 ●：H28 年度年度試験開始 (○)：浸漬試験継続中

(2) 試験結果

ガス蓄積型腐食試験では、表 4.2.2-3 に示した純水条件および表 4.2.2-4 に示した環境模擬水条件（6 ヶ月経過後のみ）のアンプルを開封し、分析を行った。なお、環境模擬水の溶液組成を表 4.2.2-5 に示す。

表 4.2.2-3 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				備考
								放出水素量	吸収水素量	皮膜分析	溶液分析	
ca-6-1,2	SUS304	純水	—	30	N ₂	24	2	○	○	○	○	分析実施済み
ca-14-1,2	SUS304	純水	—	50	N ₂	24	2	○	○	○	○	分析実施済み
ca-22-1,2	SUS304	純水	—	80	N ₂	24	2	○	○	○	○	分析実施済み
ca-7-1,2	SUS304	純水	—	30	N ₂	36	2	◎	◎	◎	◎	H28 年度分析
ca-15-1,2	SUS304	純水	—	50	N ₂	36	2	◎	◎	◎	◎	H28 年度分析
ca-23-1,2	SUS304	純水	—	80	N ₂	36	2	◎	◎	◎	◎	H28 年度分析

○：実施済み ◎：H28 年度分析実施項目

表 4.2.2-4 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				備考
								放出水素量	吸収水素量	皮膜分析	溶液分析	
cb1-1	SUS304	環境 模擬水	12.5	25	N ₂	6	1	○	○	—	○	分析実施済み
cb1-2	SUS304		12.5	25	N ₂	12	1	◎	◎	—	◎	H28 年度分析
cb1-3	SUS304		12.5	25	N ₂	18	1	●	●	—	●	H28 年度浸漬開始
cb1-4	SUS304		12.5	25	N ₂	24	1	(○)	(○)	(○)	(○)	H29 年度分析
cb1-5	SUS304		12.5	25	N ₂	長期	1	(○)	(○)	(○)	(○)	
cb2-1	SUS304		12.0	25	N ₂	6	1	○	○	—	○	分析実施済み
cb2-2	SUS304		12.0	25	N ₂	12	1	◎	◎	—	◎	H28 年度分析
cb2-3	SUS304		12.0	25	N ₂	18	1	●	●	—	●	H28 年度浸漬開始
cb2-4	SUS304		12.0	25	N ₂	24	1	(○)	(○)	(○)	(○)	H29 年度分析
cb2-5	SUS304		12.0	25	N ₂	長期	1	(○)	(○)	(○)	(○)	
cb3-1	SUS304		11.5	25	N ₂	6	1	○	○	—	○	分析実施済み
cb3-2	SUS304		11.5	25	N ₂	12	1	◎	◎	—	◎	H28 年度分析
cb3-3	SUS304		11.5	25	N ₂	18	1	●	●	—	●	H28 年度浸漬開始
cb3-4	SUS304		11.5	25	N ₂	24	1	(○)	(○)	(○)	(○)	H29 年度分析
cb3-5	SUS304		11.5	25	N ₂	長期	1	(○)	(○)	(○)	(○)	

○：実施済み ◎：H28 年度分析実施項目 ●：H28 年度年度試験開始 (○)：浸漬試験継続中

表 4.2.2-5 環境模擬水の溶液組成

No.	pH	濃度 (mol/L)			
		Na ⁺ *	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
cb1-1~5	12.5	1.34E-01	4.0E-04	5.0E-02	1.5E-03
cb2-1~5	12.0	1.12E-01			
cb3-1~5	11.5	1.05E-01			

*) 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 4.2.2-2 に累積放出ガス量を示すが、図 4.2.2-3 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 4.2.1-4 に示した 30℃、pH12.5 および図 4.2.1-6 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、25℃で処分環境を模擬した溶液中における累積放出ガス量を 30℃、pH12.5 の NaOH 水と比較して図 4.2.2-4 に示す。12 か月までの累積放出ガス量は、pH11.5 と pH12.0 ではほぼ同じであり、pH12.5 では若干高くなっている。30℃、pH12.5 の NaOH 水と比較すると累積放出ガス量は若干低めであるが、温度影響も考慮するとその差は小さいと考えられた。

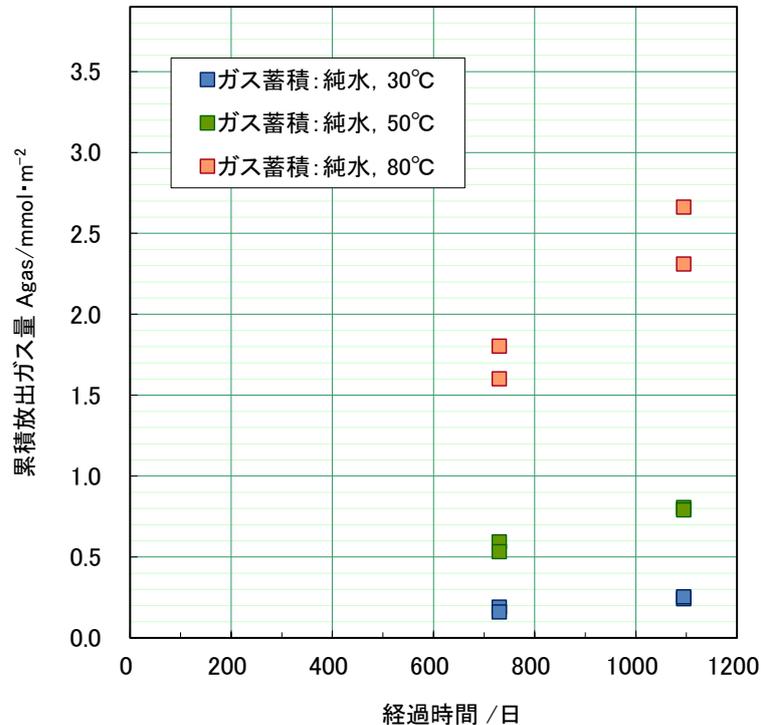


図 4.2.2-2 ガス蓄積型腐食試験における累積放出水素ガス量 (純水)

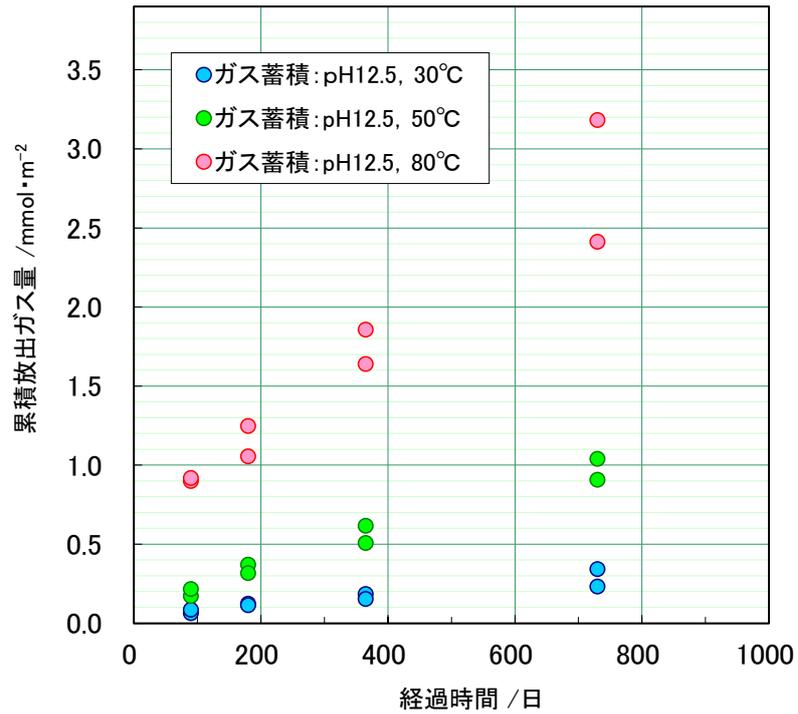


図 4.2.2-3 ガス蓄積型腐食試験における累積放出水素ガス量 (NaOH, pH12.5)

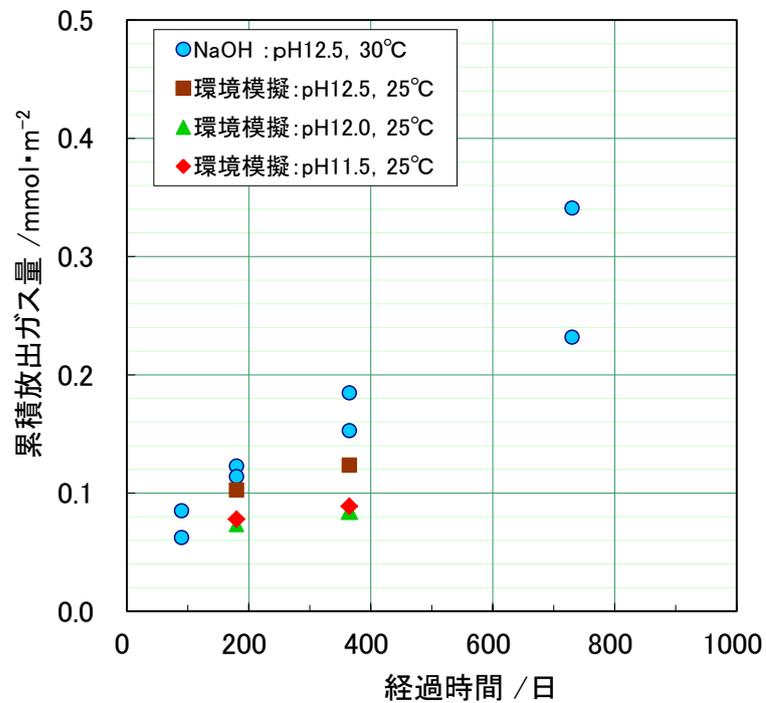


図 4.2.2-4 ガス蓄積型腐食試験におけるステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (環境模擬水)

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) および純水で、30℃×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 28 年度は、純水条件で、30℃、50℃、80℃×3 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 4.2.2-5～図 4.2.2-11 に示す。

試験前の酸化膜厚さは数 nm 程度であり、30℃では pH や期間による酸化膜厚さの経時的な増加を判別することは難しかった。純水の 50℃および 80℃では、酸化膜厚は数 nm～10nm であり、温度が高いほど厚くなる傾向が認められた。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 濃度が増加していた。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明瞭に見える箇所もあった。純水条件においては、非晶質に近い不動態皮膜の表層側には一部結晶化した部位も認められ、80℃では Fe₃O₄や FeOOH といった結晶化した腐食生成物が同定できていた。

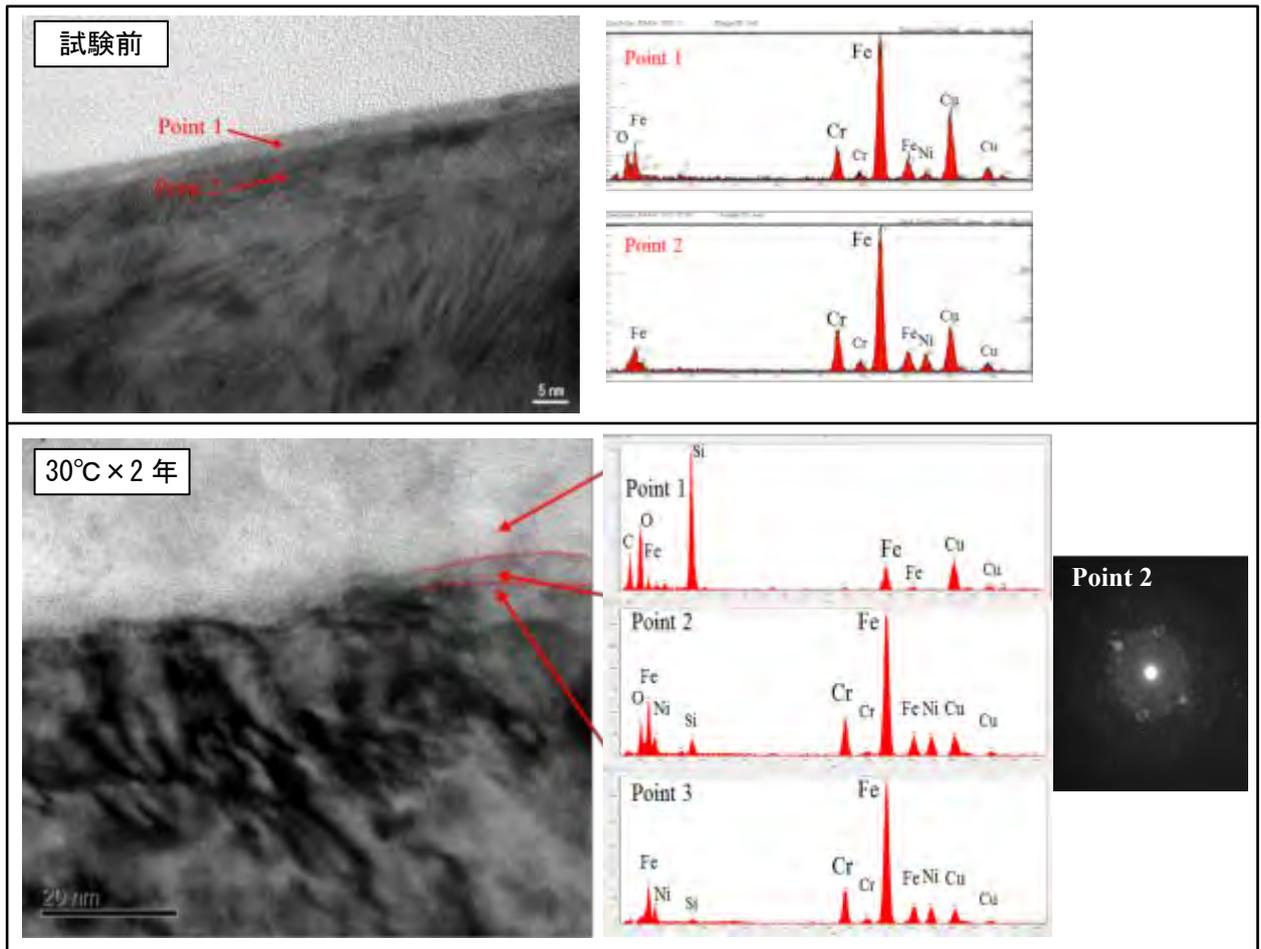


図 4.2.2-5 浸漬試験 (NaOH,pH12.5、30°C×2年) 前後のステンレス鋼皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

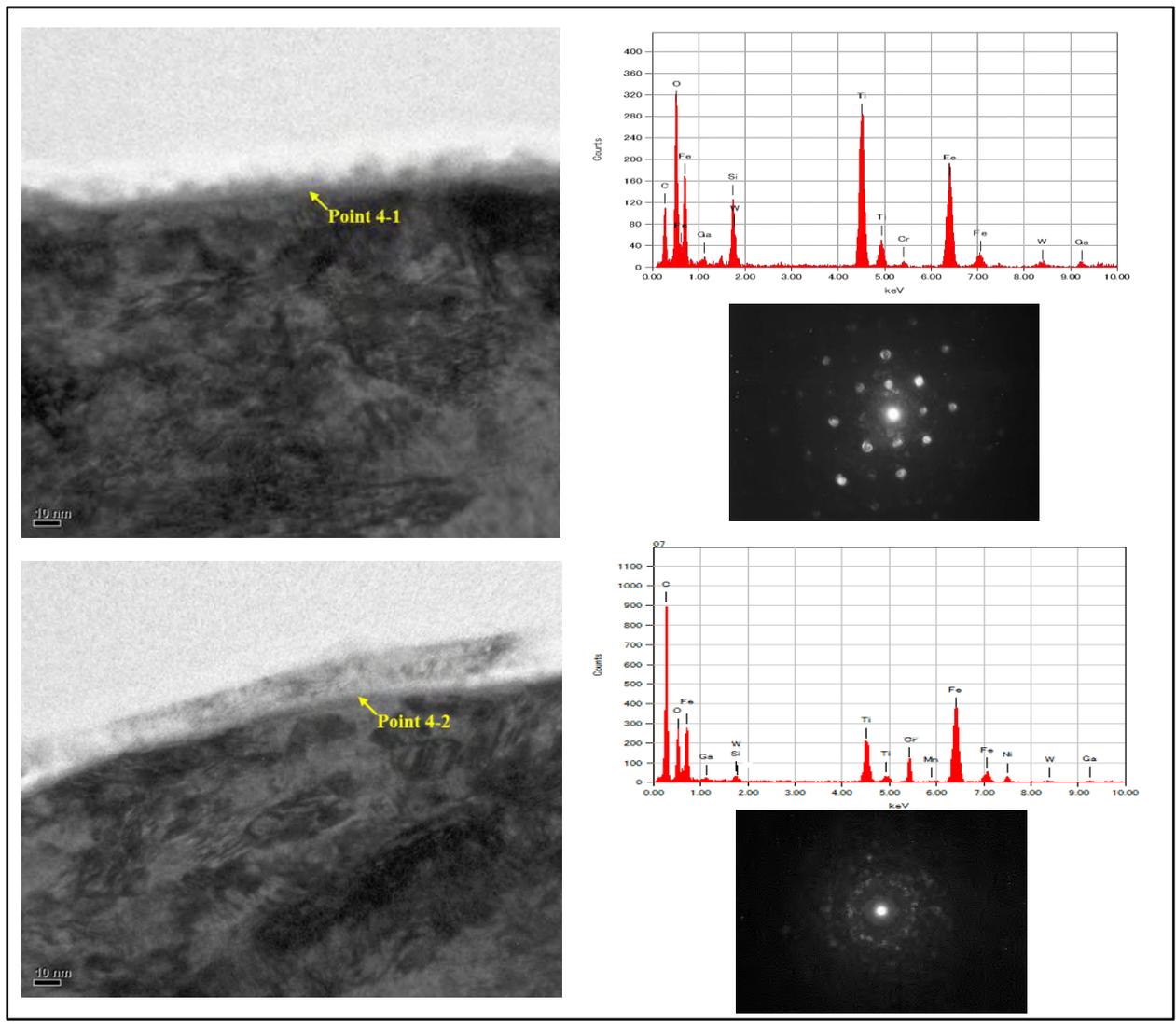


図 4.2.2-6 浸漬試験（純水、30°C×2年）後のステンレス鋼皮膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

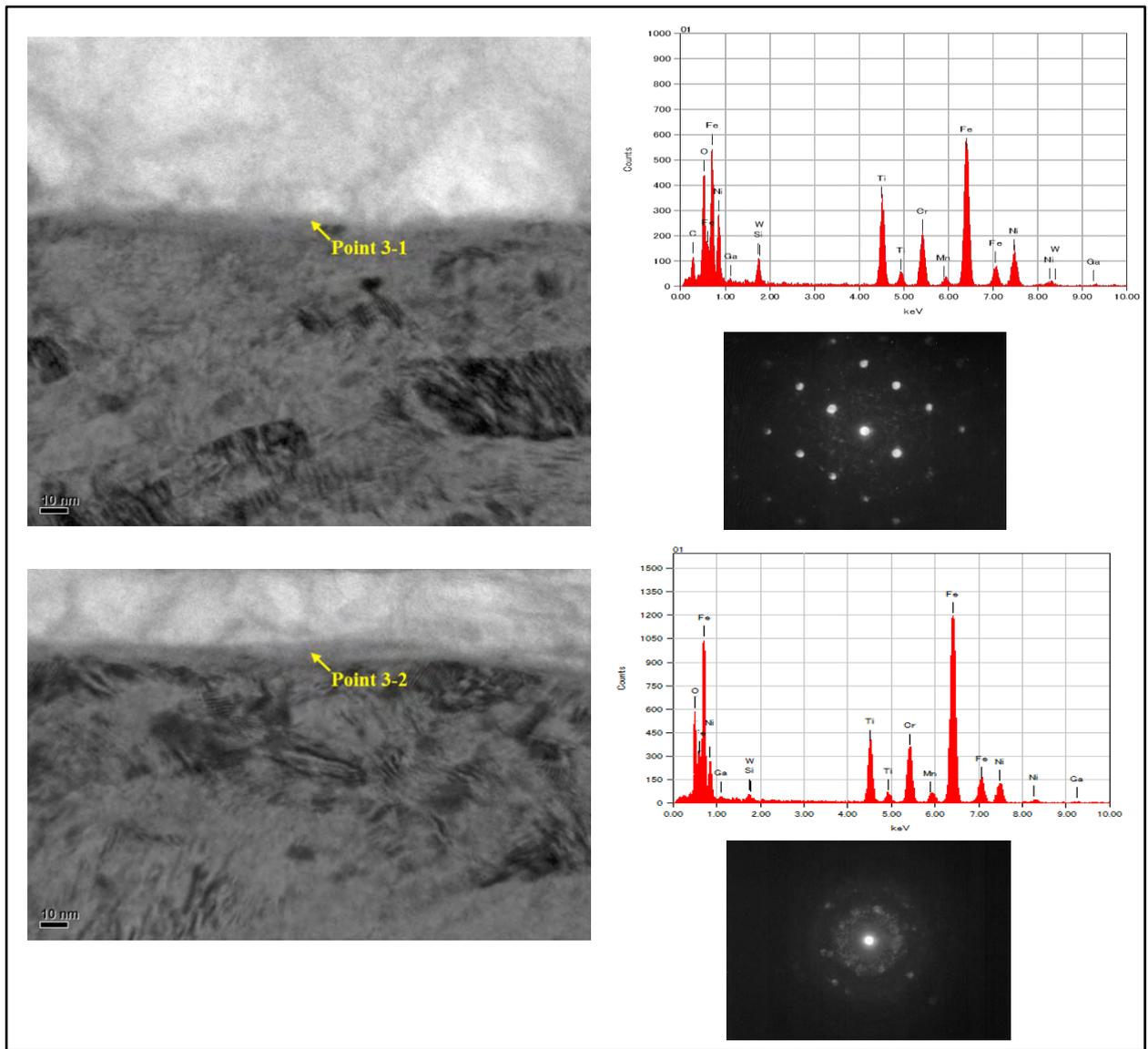


図 4.2.2-7 浸漬試験（純水、50°C×2年）後のステンレス鋼皮膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

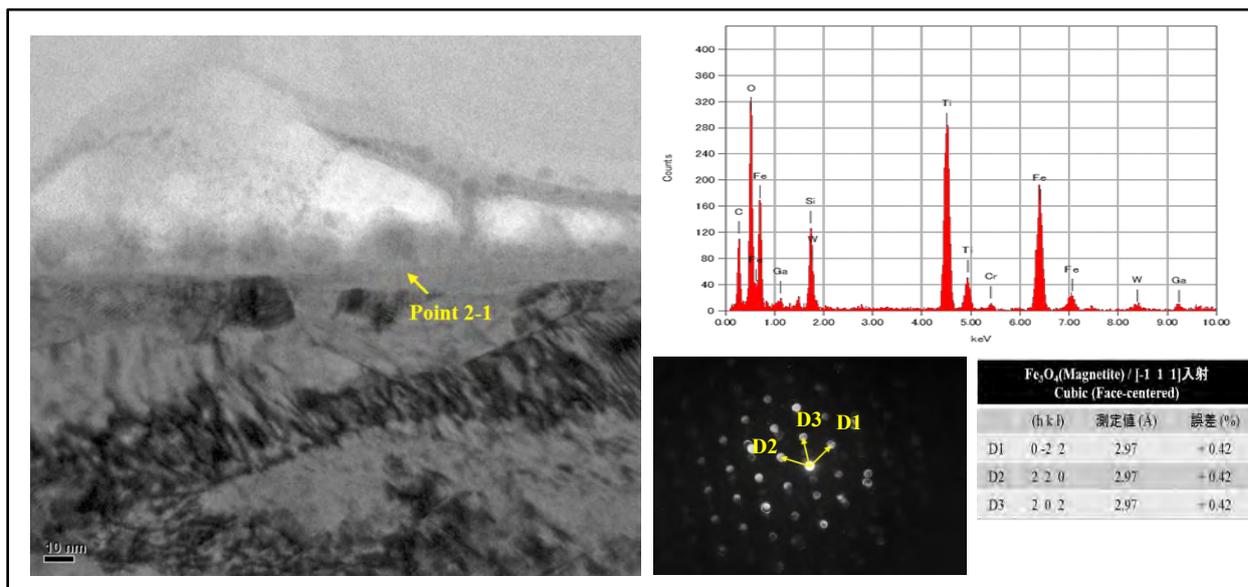


図 4.2.2-8 浸漬試験（純水、80°C×2年）後のステンレス鋼皮膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

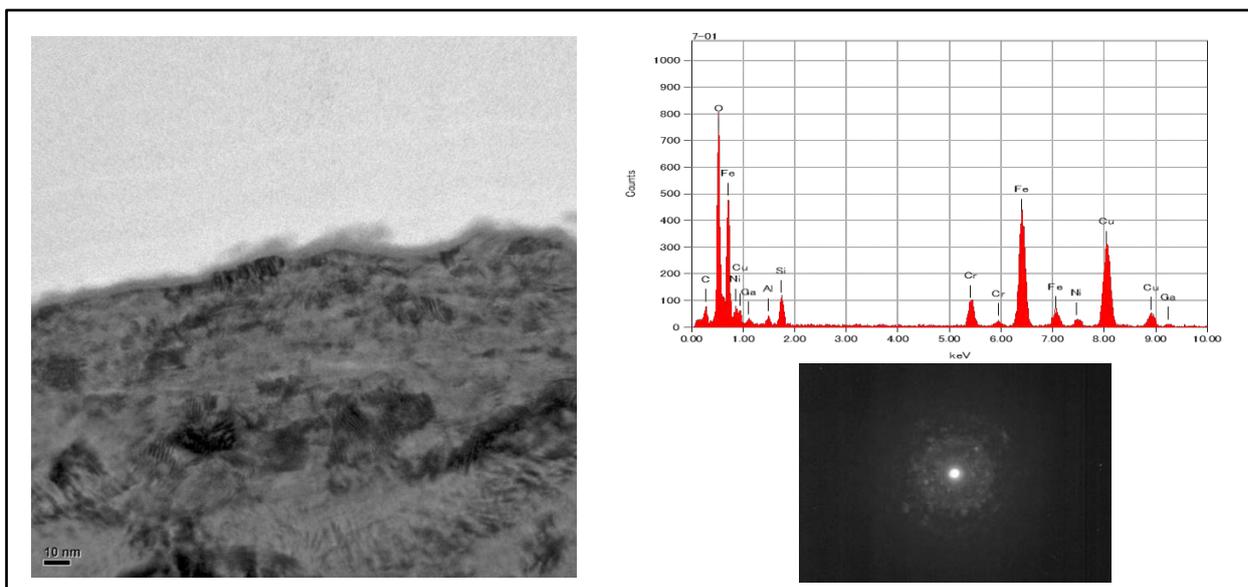


図 4.2.2-9 浸漬試験（純水、30°C×3年）後のステンレス鋼皮膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

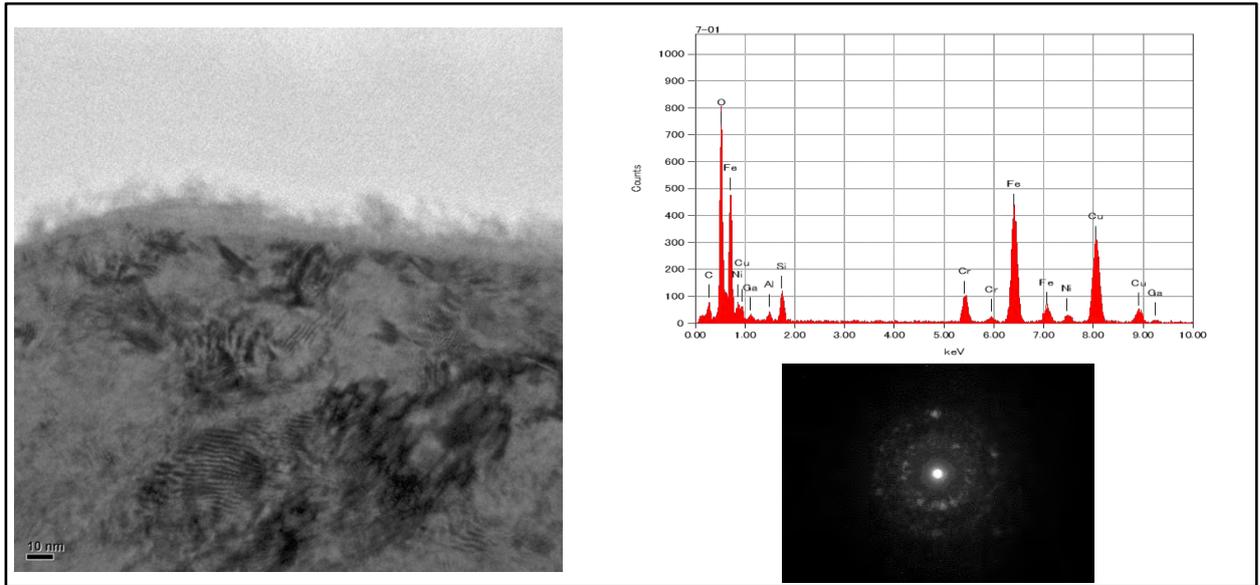


図 4.2.2-10 浸漬試験（純水、50°C×3年）前後のステンレス鋼皮膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

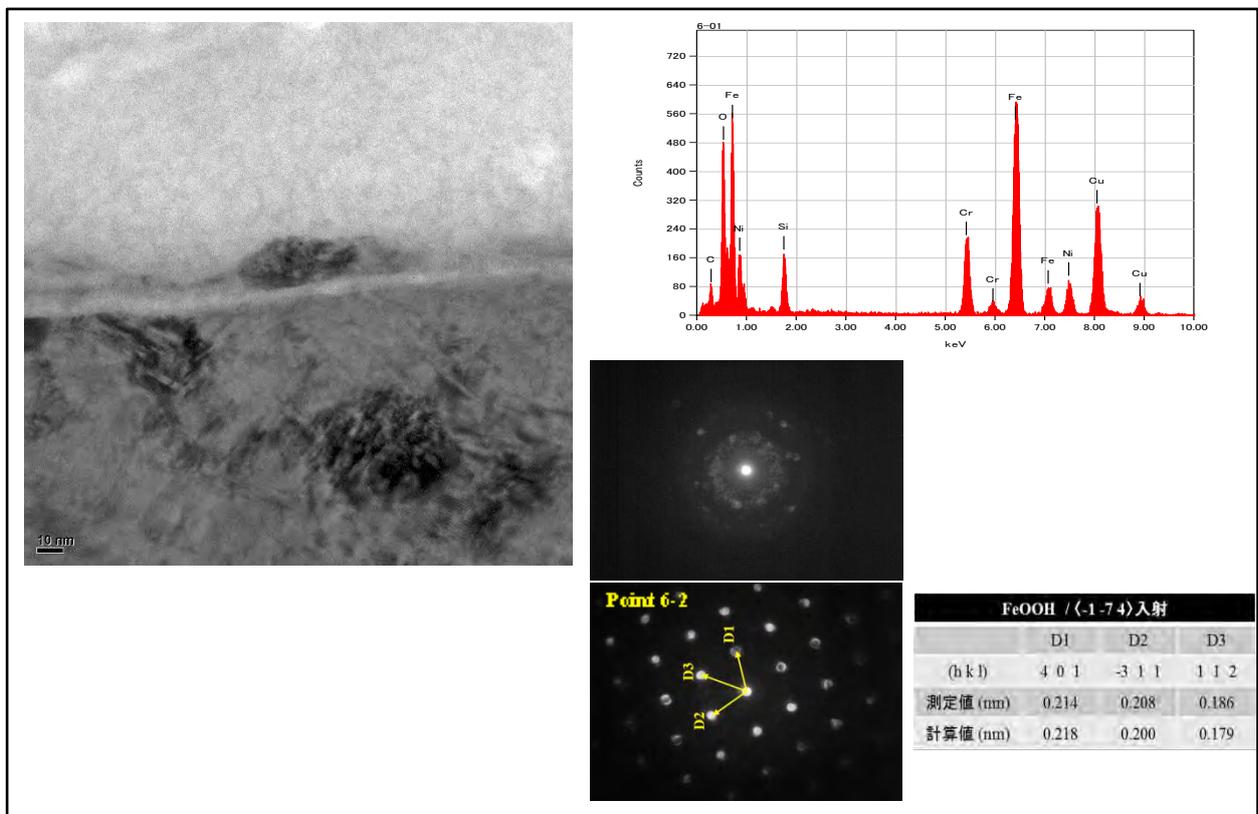


図 4.2.2-11 浸漬試験（純水、80°C×3年）後のステンレス鋼皮膜の
TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

2) 溶液分析

ステンレス鋼を純水条件で、30℃、50℃、80℃×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 4.2.2-6 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大きい。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 1/50～1/20 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。環境模擬地下水においては、アルカリ溶液のため定量下限が高いこともあり、金属イオンは検出されなかった。

表 4.2.2-6 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 ℃	期間 /ヶ月	濃度 (mg/L)			
						Fe	Cr	Ni	Si
ca-6	SUS304	純水	—	30	24	0.02	0.0002	0.001	0.5
ca-7	SUS304	純水	—	30	36	0.05	0.0013	0.008	2.0
ca-14	SUS304	純水	—	50	24	0.19	0.0006	0.005	1.9
ca-15	SUS304	純水	—	50	36	0.21	0.0019	0.011	3.3
ca-22	SUS304	純水	—	80	24	0.37	0.0014	0.006	3.6
ca-23	SUS304	純水	—	80	36	0.58	0.0048	0.036	6.5
cb2-1	SUS304	模擬地下水	12.5	25	6	<0.1	<0.1	<0.1	290
cb2-2	SUS304	模擬地下水	12.5	25	12	<0.1	<0.1	<0.1	320
cb2-1	SUS304	模擬地下水	12.0	25	6	<0.1	<0.1	<0.1	120
cb2-2	SUS304	模擬地下水	12.0	25	12	<0.1	<0.1	<0.1	150
cb2-1	SUS304	模擬地下水	11.5	25	6	<0.1	<0.1	<0.1	100
cb2-2	SUS304	模擬地下水	11.5	25	12	<0.1	<0.1	<0.1	120

4.3 まとめ

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。3100 日経過時点で、30℃、pH12.5 での条件で約 1nm/年程度を示し続けている。

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] 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)
- [4] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発 報告書(第 2 分冊) ―炭素 14 長期放出挙動評価―,平成 28 年 3 月,(2016)
- [5] 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).
- [6] 谷口ら, 材料と環境, Vol59, (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] VAN CAPPELLEN ら, 表面科学, 34(5), 234-239. (2013).
- [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働態化電位に及ぼす塩化物イオン濃度の影響,第 59 回材料と環境討論会,377-378,2012
- [17] A.B.Johnson,jr : Behavior of Spent Nuclear Fuel in Water Pool Storage,Pacific Northwest Laboratory Report,BNWL-2256,1977

第5章 炭素化学形態の調査

5.1 緒言

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吸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、吸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]。そこで、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することにより、アンプル試験後の分析において系外からのガスの混入を抑制することができることを確認した。さらに、メタン、エタンなどの生成が確認された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]。

ガス蓄積型試験 (アンプル試験) による生成する炭素化合物の化学形態評価の信頼性確認のために、炭素の物質収支を取得する試験系について検討を行った。検討の結果、腐食量が大きくなる低 pH 条件下では、浸漬前の試料と試験後の固体残渣中の炭素量の差を反応した炭素量として考える方法により物質収支の確認が可能と考えられた。液性を高濃度塩酸により低 pH に調整し、反応を加速させるために高炭素濃度の鉄粉を利用して、アンプル試験を実施した。所定期間後のガラスアンプルをアンプル開封器で開封し、ガス成分を QMS で測定、溶液成分をイオンクロマトや LC/MS など分析した。分析結果を解析したところ、低 pH 条件での試験では、鉄粉から放出された炭素量と生成したガス中の炭素量がほぼバランスする結果となった。一方、溶液中への炭素量は、定量下限未満であり、ガス相成分に対して生成量は少量であったものと考えられた[2]。

炭素バランスによりアンプル試験による評価の妥当性が示されたが、再現性の確認など、基礎的な検討が必要と考えられた[3]。また、処分環境下の条件は、中性からアルカリ性の条件であり、酸性条件で行った試験結果とは、異なる生成物分布を示す可能性が十分に考えられる。そこで、中性及び高 pH 条件での評価が必要と考えられた。

平成 28 年度は、中性条件における浸漬試験を行うと共に、低 pH 条件における浸漬試験の再現性の確認を実施し、発生した炭素成分の化学形態の評価を行う。また、これまでの気相部サンプリングだけでなく、液相においても、実験室や自然環境からの炭素化合物の混入の恐れがないサンプル採取方法の検討を実施する。

5.2 浸漬条件や原料種の化学形態に及ぼす影響確認

5.2.1 目的

発生する炭素化合物の生成反応機構を解明するためのデータとして、現実的な条件である中性付近の液性条件での浸漬試験を行い、気相および液相の分析を行う。

5.2.2 試験方法

(1) 試験条件の設定に関する検討

既往の研究で行われているジルカロイ、炭素鋼、ステンレス鋼等についての腐食試験の結果から、水素ガス発生量をもとに、ジルカロイや鉄の溶解量を推算した。それに対して、炭素が調和的に溶解する場合と、それよりも炭素が溶けにくいような状況も考慮して、想定される炭素発生量を推算・整理した。例えば、Zry-4を用いたアンプル試験（温度 30℃および 80℃）の腐食速度と炭素含有量（81ppm）では、生成する炭素量は 80℃×2年 で液相中濃度 2.6 ppb となり、中性条件の溶液で妨害元素が無い条件であれば、分析可能な濃度である。したがって、これを短期間で確認するために、固液比を上げるといったことで反応を加速し、実験する方法などが考えられる。

同様な検討を板状のステンレス鋼や、炭素濃度の異なる鉄粉等について行った結果を表 5.2.2-1 に整理した。

表 5.2.2-1 ガス蓄積型試験によるジルカロイの浸漬試験における発生炭素量の例

Zry-4	含有量	液中濃度（80℃、2年）*		液中濃度（30℃、1年）*	
	ppm	mol/L	ppb	mol/L	ppb
C量	81	2.1×10^{-7}	2.6	6.8×10^{-8}	0.8

*既存のガス蓄積型試験の溶液（50mL）中の濃度

(2) 試験

浸漬条件として、溶液としては純水を用いて鉄粉の浸漬試験を行い、発生する炭素化学形態の変化を評価した。この際、鉄と炭素が調和的に溶解しない可能性があるため、固液比の高い条件でガスバッグを連結させたバイアル試験を行い、ガス発生量と液相中の成分濃度の分析を行った。

1) 浸漬方法

ガラスアンプル試験およびバイアル試験

2) 浸漬条件

・アンプル試験に先立ち、バイアル試験によって液相成分の生成量を把握した

温度：80℃

試験期間：10~30日

原料種：炭素含有鉄粉（高純度化学製 FEE13PB：炭素濃度 1.1wt%）

固液比：0.1g/50mL、1g/50mL

・アンブル試験

詳細は、バイアル試験の結果にもとづき決定した（後述）

温度：80℃（中性条件）、50℃（中性条件）

試験期間：30日

原料種：炭素含有鉄粉（高純度化学製 FEE13PB：炭素濃度 1.1wt%）

固液比：2.5g/40mL

繰り返し数：1回

3) 分析方法

Q-MS および TCD-GC、FID による気相成分の分析

イオンクロマトグラフ、液体クロマトグラフ、TOC 計による液相分析

5.2.3 試験条件の設定に関する検討

(1) 金属腐食速度と炭素の検出濃度の関係

金属の腐食速度と腐食条件（期間、表面積、溶液量）、および炭素含有率による発生炭素量および溶液中炭素化合物濃度の関係を以下に示す。

$$\cdot \text{年間の金属腐食量}[\text{g/y}] = r_c \cdot A \cdot d$$

$$\cdot \text{腐食にともなう年間の炭素生成量}[\text{g/y}] = r_c \cdot A \cdot d \cdot X_c \cdot r$$

$$\cdot t \text{ 年後の溶液中炭素濃度}[\text{g/L}] = r_c \cdot A \cdot d \cdot X_c \cdot r \cdot t / V \quad (5.2.3-1)$$

ここで、金属の腐食速度： r_c [cm/y]、表面積： A [cm²]、浸漬溶液量： V [L]、金属中炭素含有率： X_c [wt/wt]、金属中炭素濃度： $100X_c$ [wt%]、金属の密度： d [g/cm³]、調和溶解からのずれ： r [—]、試験期間： t [y]、である。

式 5.2.3-1 は、平板と仮定できるようなサンプル（試験片）で、重量ではなく、仕込んだ試験片の表面積を指標として行う実験を想定しているが、鉄粉のような金属粒を用いた試験であれば、使用する金属粉の重量を把握すればよい。金属粉の単位重量あたりの表面積（比表面積）を A_p [cm²/g] とすれば、鉄粉の重量 W [g] から、 $A = A_p \cdot W$ として、式 5.2.3-1 を置き換えることができる。

また、金属粉を完全な球体と仮定して、その見かけの表面積を表面積と考えると、次のように比表面積を計算することができる。

・比表面積 A_p = 単位重量あたりの粒子数 × 粒子一個あたりの表面積

$$= \frac{1}{4/3\pi \cdot (d_p/2)^3 \cdot d} \times 4\pi \cdot (d_p/2)^2 = \frac{6}{d_p \cdot d} \quad (5.2.3-2)$$

ここで、 d_p は粒径 [cm] である。

式 5.2.3-1 に式 5.2.3-2 を代入して

$$\cdot t \text{ 年後の溶液中炭素濃度}[\text{g/L}] = r_c \cdot (A_p \cdot W) \cdot d \cdot X_c \cdot r \cdot t / V$$

$$= r_c \cdot \left(\frac{6}{d_p \times d} \cdot W \right) \cdot d \cdot X_c \cdot r \cdot t / V \quad (5.2.3-3)$$

ここで、式 5.2.3-2 と並べて比較するために式 5.2.3-3 中の d を残している。

(2) 低酸素環境下における金属の腐食速度に関する知見

図 5.2.3-1 にジルカロイ (Zry-4) の腐食速度に関する測定結果、図 5.2.3-2 に SUS304 の腐食速度に関するデータ[11]を示す。いずれも、純水中で、温度を 80°C の場合、 $0.01 \mu\text{m}/\text{y}$ 程度の腐食速度となることが示されている。そこで、式 5.2.3-1 中の $r_c \doteq 1 \times 10^{-6} \text{ cm}/\text{y}$ を代表値として採用した。

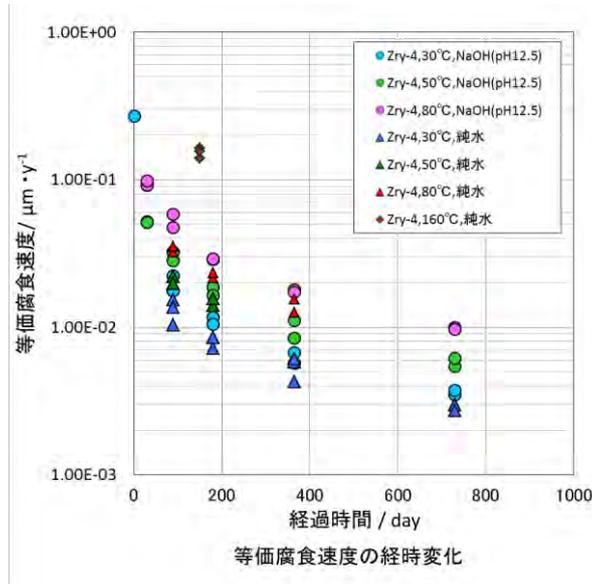


図 5.2.3-1 低酸素環境下における Zry-4 の等価腐食速度の測定結果[11]

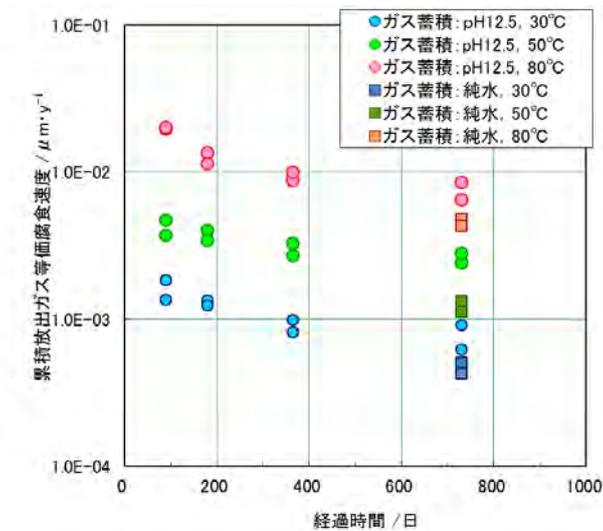


図 5.2.3-2 低酸素環境下における SUS304 の等価腐食速度の測定例[11]

(3) 金属中の炭素濃度

代表的な金属中の炭素濃度を表 5.2.3-1 に示す。炭素濃度は、0.01wt%、0.1 および 1wt% 程度のものが考えられる。そこで、式 5.2.3-1 中の X_c については、 1×10^{-4} 、 1×10^{-3} 、 1×10^{-2} の 3 水準を考えた。

また、平成 27 年度実施した高炭素含有鉄粉による試験で得られた結果[3]から、腐食速度と炭素放出量を調和溶解からのずれとして評価した結果を表 5.2.3-2 に示す。式 5.2.3-1 中の r は、上記試験結果から、約 0.6~0.7 の値であったが、他の金属については不明な点があるため、 r として 0.1~1.0 の水準を考える必要があると思われる。

表 5.2.3-1 各種金属中の炭素濃度の比較

品種	規格	一般的な炭素含有率 (wt%)
ジルカロイ	0.02wt%以下	0.01~0.015
SUS304	0.08wt%以下	0.04~0.06
炭素鋼 例：SM400B	鋼種による 例：0.2wt%以下	0.1wt%前後のものが多い
高炭素含有鉄粉	-	神戸製鋼所製) SKD11：1.6 wt% 高純度化学製) FEE13PB：1.1wt%

表 5.2.3-2 調和溶解からのずれ

材料	試験	結果	調和溶解からのズレ (r) の試算
SKD11 (神戸製鋼所) (炭素濃度 1.6wt%)	塩酸条件 (ビーカ試験)	85.3 mg の鉄が溶けて(腐食)、炭素が 0.91mg 溶出	0.67 (=0.91/(85.3*0.016))
FEE13PB (高純度化学) (炭素濃度 1.1wt%)	塩酸条件 (アンプル試験)	8800 μ g の鉄が溶けて(腐食)、炭素が 57 μ g 溶出	0.59 (= 57/(8800*0.011))

(4) 分析感度

微量分析を行う高感度の分析装置を用いる場合、溶液に高濃度に共存する元素があると、分析の際に希釈を行う必要がある。これは、高濃度の成分が微量成分の妨害をすることや、装置に残留してバックグラウンドを悪化させてしまうことなどによる。純水を用いた系であれば、妨害元素のための希釈が無く、分析装置の本来の感度を発揮可能となる。

高感度分析の例として、有機酸類の分析に用いるイオンクロマトグラフの定量下限を調査した結果を表 5.2.3-3 に示す。繰返し分析を行った際の標準偏差の 3 倍 (3σ) を検出下限とすると、クリーンルーム(クラス 10 とクラス 100 で構成)の清浄な環境で分析を行えば、3~4 nmol/L (0.05~0.08 ppb-TOC) の検出下限が実現できる。ただし、炭素化合物は種類が多いため、炭素の発生総量としては検出下限の 10 倍から 100 倍、すなわち 40~400nmol/L (0.8~8ppb) 程度の総炭素量が必要と考えられた。

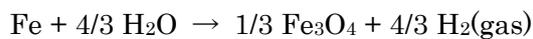
表 5.2.3-3 イオンクロマトグラフによる溶液中の微量有機酸の検出下限の確認

対象有機酸	装置設置場所	検出下限 (3σ)	
		nmol/dm ³	ppb-TOC
ギ酸	通常ラボ	41	0.5
酢酸	通常ラボ	65	1.6
プロピオン酸	通常ラボ	38	1.4
ギ酸	クリーンルーム	4	0.05
酢酸	クリーンルーム	3	0.08

(5) 水素発生量

金属の腐食とともに水素ガスが発生する。アンプル試験では密封された系での試験となるため、水素ガスが蓄積されて内圧が上昇する。そこで、水素ガスの発生量を評価した。

低酸素環境下での鉄の腐食反応式を以下に示す。Fe が 1mol 腐食すると、H₂ ガスが 4/3mol 発生する。このように水素ガス発生後のアンプル内の内圧を推算した。



・水素ガス発生量 [mol/y] : $M_{\text{H}_2} = (4/3) \cdot (r_c \cdot A \cdot d) / M_w \cdot t$

・内圧 [atm] : $P_A = (V_G \cdot P_0 + 22.4 \cdot M_{\text{H}_2}) / V_G$
 $= P_0 + (4/3) \cdot 22.4 \cdot (r_c \cdot A \cdot d) / (M_w \cdot V_G) \cdot t$

ここで、金属の腐食速度: r_c [cm/y]、表面積: A [cm²]、ガス容積: V_G [L]、金属の密度: d [g/cm³]、試験期間: t [y]、大気圧: P_0 [atm]、分子量: M_w (g/mol)、である。

(6) 試験条件の算定

炭素化合物が検出可能な量を生成するために、必要な金属腐食量を金属種ごとに試算した。

式 5.2.3-1 によれば、溶液量以外の変数は、溶液中の炭素濃度に対して正の線形な相関関係があることから、基準の条件を決めて計算した結果に対して各パラメータの影響を計算できる。そこで、上記の検討によって導かれた金属の腐食速度、金属中の炭素濃度およびアンプル試験に用いる典型的な数値を表 5.2.3-4 のように設定した。ここで、金属粉を使ったケースとして、同様に式 5.2.3-2 を用いて計算を行った。

表 5.2.3-4 試験と生成炭素濃度の関係を試算するためのパラメータ設定値

パラメータ	単位	試算 case1 (板状試験片想定)	試算 case2 (鉄粉想定)
10000rc	[μ m/y]	0.01	0.01
A	[cm ²]	120	
A _p · W	[cm ²]		3850
d	[g/cm ³]	7.8	7.8
100X _c	[wt%]	0.01	1
r	[—]	0.5	0.5
t	[y]	可変とする	可変とする
V	[L]	0.05	0.05

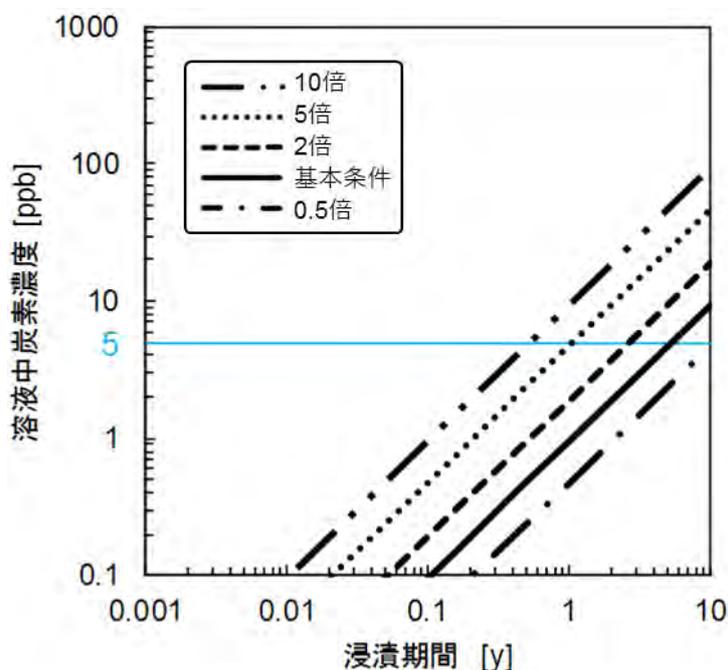


図 5.2.3-3 金属の腐食試験の試験期間と発生炭素予想量の関係 (試算 case1)

試算 case1 の計算結果を図 5.2.3-3 に示す。炭素化合物の定量に総炭素量として 5ppb が必要であるとすると、基本条件では浸漬期間として 5 年程度が必要となる。試験片の表面積を 2 倍にすれば、試験期間は 2.5 年となる。また、この計算に使っている鉄として炭素濃度が 100ppm ではなく、例えば 500ppm 程度のものを用いれば、さらに 1/5 短縮され、0.5 年程度の浸漬期間で達成出来ると考えられる。

図 5.2.3-3 では、鉄を想定して密度 7.8g/cm³ で試算しているが、ジルコニウム (Zr) の密度は 4.7g/cm³ であることから、式 5.2.3-1 より密度に反比例して時間が必要となる。溶液中の炭素濃度が 5ppb となるためには、試算した基本条件に対して 1.7 倍を要し、8 年程度が必要になる。ジルカロイについて検証を行うためには、表面積を増やす等により加速した条件での試験

が必要と考えられる。

図 5.2.3-4 に鉄粉の試験を想定した条件（試算 case2）での試算結果を示す。炭素濃度 5ppb は数日の試験で達成可能との試算結果となった。鉄粉の表面積が試算した基本条件の 1/10 としても、0.1 年（約 40 日）で 10ppb 以上が達成可能と考えられる。また、この試算 case2 では、高炭素濃度鉄粉（炭素濃度 1wt%）を想定して計算しているが、図 5.2.3-3 の試算と同様の炭素濃度 100ppm（0.01wt%）のものを使った場合も計算可能である。炭素濃度が試算 case2 の基本条件での想定値の 1/100 であるので、目標の溶液中炭素濃度に達する基本条件での期間を求め、その 100 倍の浸漬期間を考えればよい。あるいは、目標値を 100 倍として、基本条件において、その値に達するまでの期間を求めることもできる。後者の方法で評価すると、500ppb（目標 5ppb の 100 倍）に達する基本条件での浸漬期間は 0.2 年弱となり、約 70 日での試験で分析可能な炭素量になる可能性がある。

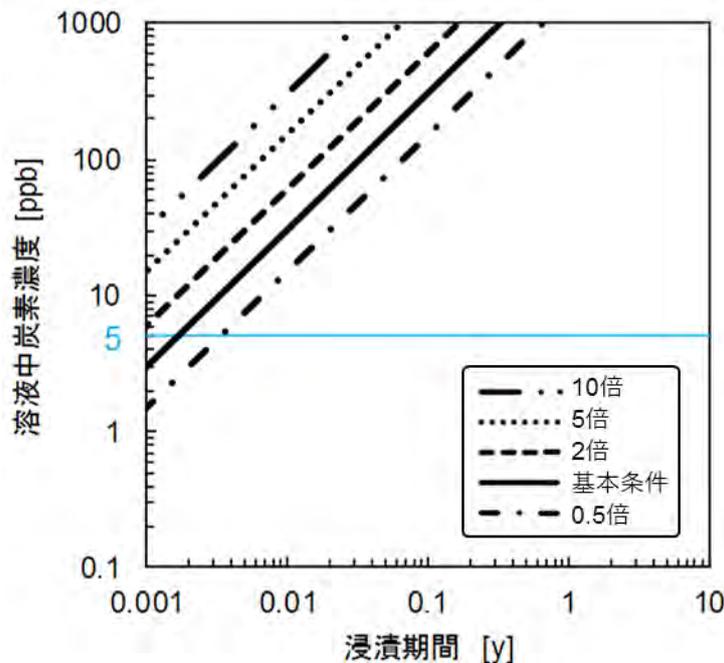


図 5.2.3-4 金属の腐食試験の試験期間と発生炭素予想量の関係（試算 case2）

一方、上記の試験における水素発生量は以下の通りとなる。

① ガラスアンプルの標準的な条件

$rc=10^{-6}[\text{cm}/\text{y}]$, $A=120[\text{cm}^2]$, $d=7.8[\text{g}/\text{cm}^3]$, $Mw=55.8 [\text{g}/\text{mol}]$, $VG =0.01 [\text{L}]$, $t=1[\text{y}]$, $P_0=1[\text{atm}]$ とすると、

$$P_A = 1 + (4/3) \cdot 22.4 \cdot (10^{-6} \cdot 120 \cdot 7.8) / (55.8 \cdot 0.01) \cdot 1 = 1.05$$

→ 表面積 20 倍 (2400cm²) にすると、 $P_A=2.00$

板状の試料を用いた場合は水素ガスの発生はほとんど問題とならない。

② 鉄粉を用いた試験

$rc=10^{-6}[\text{cm}/\text{y}]$, $A_w=3850[\text{cm}^2]$, $d=7.8[\text{g}/\text{cm}^3]$, $Mw=55.8 [\text{g}/\text{mol}]$, $VG =0.01 [\text{L}]$, $t=1[\text{y}]$, $P_0=1[\text{atm}]$

$$P_A = 1 + (4/3) \cdot 22.4 \cdot (10^{-6} \cdot 3850 \cdot 7.8) / (55.8 \cdot 0.01) \cdot 1 = 2.6$$

→ $P_A \leq 2.0$ とするには、 $A_w \leq 2400$ 故に鉄粉量 $W \leq 2400 \div 3850 = 0.6[\text{g}]$ の条件であれば、内圧 2 気圧を超えない。

5.2.4 バイアル試験による予備試験

(1) 目的

前項の検討結果をもとに予備試験として、加速条件での知見を得るために表 5.2.4-1 の条件でバイアル試験を行った。バイアル試験に用いた試料は以下のように準備した。

(2) 試験方法

クリーンルーム内で調整した超純水を Ar ガスでバブリングし、超純水を脱気した。次に、Ar ガスで置換した簡易グローブボックス内で、バイアルびんに鉄粉を仕込み、脱気した超純水 50mL を加え密栓した。ガスバックをバイアルびんに取り付けた後、80℃に設定した恒温槽中にバイアルびんを入れ、所定期間保管した。所定期間経過後、バイアルびんを恒温槽から取り出し、室温になるまで放置し、生成した炭素化合物を分析した。表 5.2.4-1 に前項の検討結果をもとに設定した試験条件を示す。

表 5.2.4-1 鉄粉を用いたバイアル試験での予備試験

試験番号	鉄粉		純水仕込量 (cm ³)	温度 (℃)	試験期間 (日)
	種類	重量 (g)			
28-1-0	なし	なし	50	80	10
28-1-1	高炭素含有鉄粉 (高純度化学製 FEE13PB (C : 1.1%))	1	50	80	10
28-1-2		1	50	80	35
28-1-3		0.1	50	80	35
28-1-4	鉄粉 (C : 100 ppm 程度)	1	50	80	35
28-1-5	なし	なし	50	80	35

(3) 試験結果

バイアル試験終了後、クリーンルーム内に設置したイオンクロマトグラフ (DIONEX 社製 ICS-2000) を用いて液相中に含まれる有機酸類 (ギ酸、酢酸、プロピオン酸) の分析を行った。イオンクロマトグラフによる分析結果を表 5.2.4-2 及び図 5.2.4-1 に示す。

また、イオンクロマトグラフで検出された有機酸類以外に有機物が液相中に存在しないかを確認するため、試験番号 28-1-2 と 28-1-5 について、LC-TOF/MS (LC : Agilent Technologies 社製 1260 型、MS : Bruker Daltonics 社製 micrOTOF-QIII) を用いて分析を行った。また、

各試料のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 5.2.4-2 と図 5.2.4-3 に示す。なお、TIC は、質量分析計で検出されたすべての質量数のシグナル強度の和を時間に対してプロットしたもので、通常の GC におけるクロマトグラムに相当するものである。

表 5.2.4-2 バイアル試験分析結果

試験 番号	試験条件		ギ酸			酢酸			プロピオン酸		
	鉄粉 / 溶液比 g/mL	期間 日	*1 ppb	*2 ppb-C	*3 μ mol-C	ppb	ppb-C	μ mol-C	ppb	ppb-C	μ mol-C
28-1-0	0 (ブランク)	10	200	—	—	89	—	—	14	—	—
28-1-1	1 / 50	10	690	128	0.53	250	64	0.27	51	18	0.08
28-1-5	0 (ブランク)	35	210	—	—	100	—	—	17	—	—
28-1-2	1 / 50	35	740	138	0.58	490	156	0.65	140	60	0.25
28-1-3	0.1 / 50	35	280	18	0.076	190	36	0.15	37	10	0.04

*1 : 試験溶液中の各化合物の濃度、*2 : 各化合物の濃度を炭素ベースで表したもの (ブランク補正後)、*3 : 炭素濃度に溶液量を乗じて炭素の生成量としたもの。

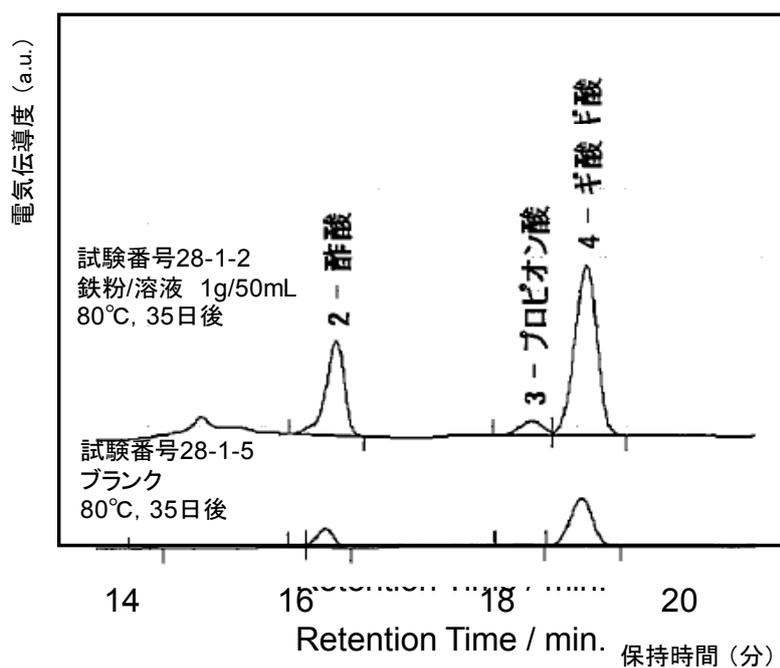


図 5.2.4-1 イオンクロマトグラムの分析結果 (クロマトグラム)

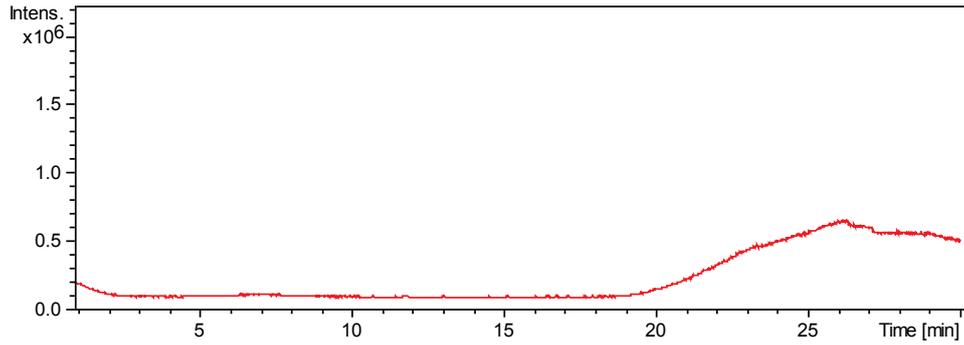


図 5.2.4-2 LC-TOF/MS による TIC 分析結果 (試料番号 28-1-2、鉄粉/溶液: 1g/50mL、30 日後)

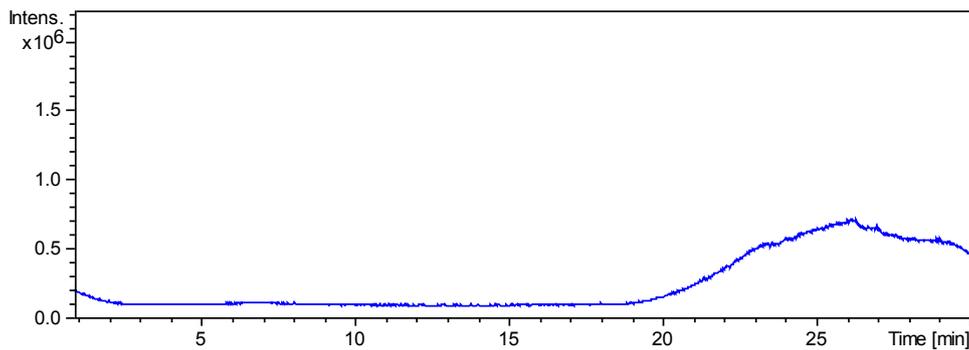


図 5.2.4-3 LC-TOF/MS による TIC 分析結果 (試料番号 28-1-5、ブランク)

(4) 考察

バイアル試験の分析結果より、イオンクロマトグラフ法を用いて、高感度 (ppb レベル) での有機酸類の分析が可能であることが分かった。ブランク試験の分析結果に有機酸類が検出されたが、ブランク試験に用いたバイアルびんの素材に由来すると考えられる。樹脂材料を用いないガラスサンプル試験では、樹脂由来のブランクへの混入要因は除外できると期待される。

10 日後、30 日後の分析結果から、ブランク値を差し引いた値を、試験条件ごとに整理したものを図 5.2.4-4 と図 5.2.4-5 に示す。図 5.2.4-4 では、試験期間にともない、酢酸、プロピオン酸の生成量が原点を通る直線上に増加したと考えられる結果が得られている。また、図 5.2.4-5 でも、各有機酸の生成量は鉄粉使用量にともない増加すると考えられる結果が得られた。これらの結果より、予備試験として、鉄粉中の炭素を起源とする液相中の炭素化合物として有機酸を検出できたものと考えられる。

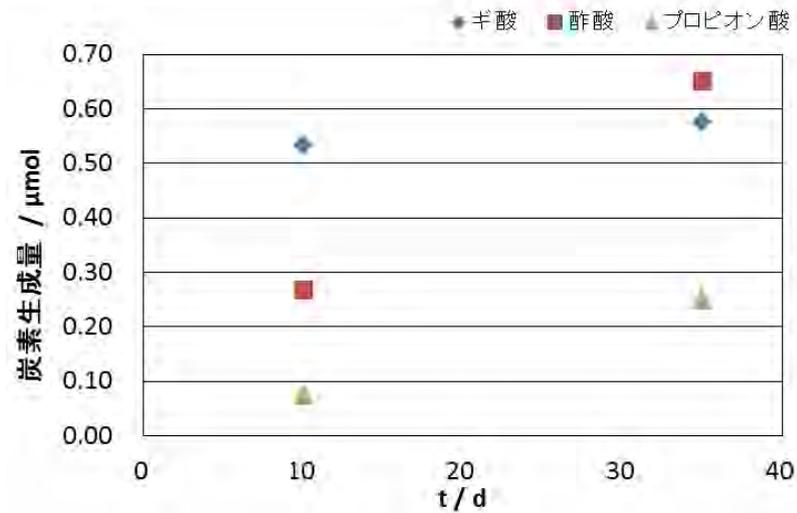


図 5.2.4-4 試験期間と炭素生成量の関係

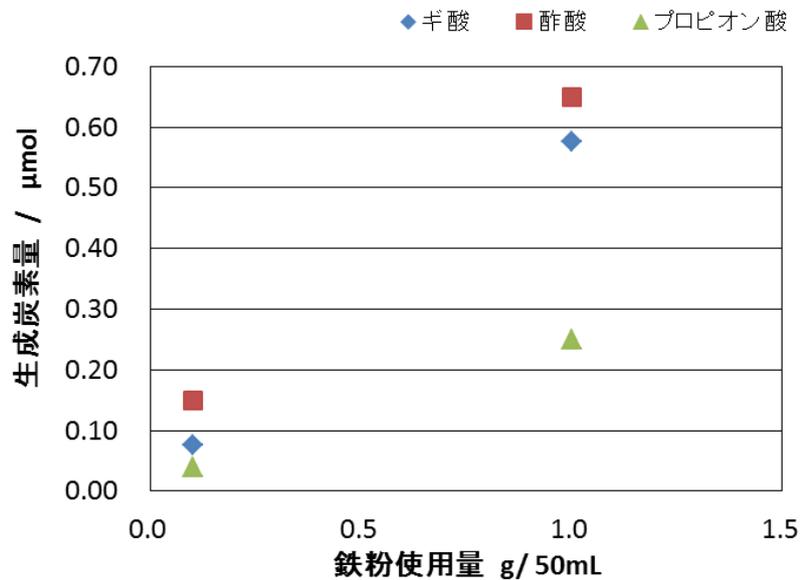


図 5.2.4-5 鉄粉使用量と生成炭素量の関係

ここで得られた予備試験による有機酸の生成量を先に示した予測図 (図 5.2.3-4) と比較したものを、図 5.2.4-6 に示す。予備試験における、試験期間 10 日と試験期間 35 日の試験において発生した液相炭素量をプロットしたが、試験結果は予測図の線図上にほぼ位置づけられており、この予測図で炭素量の発生のおおよその想定が可能であると考えられ、今後の試験条件設定に利用できると思われる。

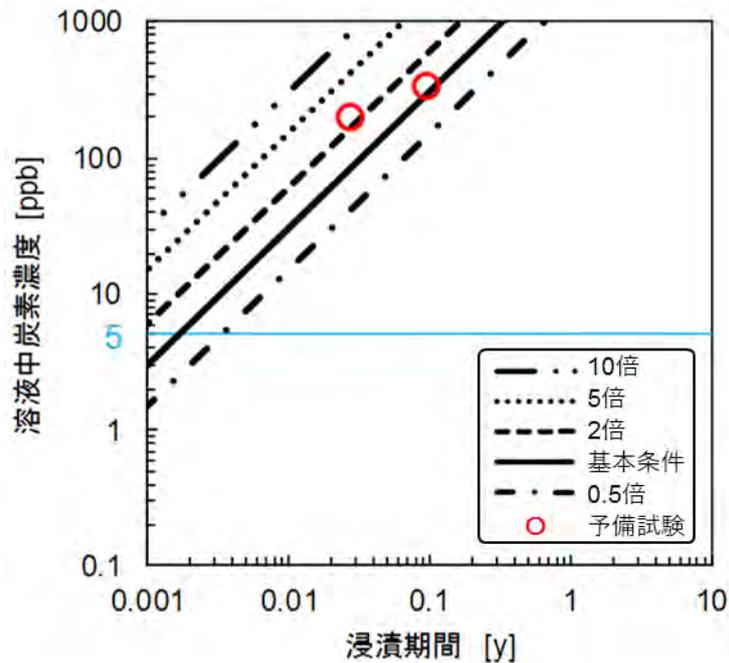


図 5.2.4-6 予備試験における生成炭素量の予測図との比較

5.2.5 アンプル試験

(1) 目的

バイアル試験の結果より、中性条件での試験では、鉄粉を用いた試験では液相部から有機酸類を検出できることが分かった。この結果をふまえて、ガラスアンプルを使用した浸漬試験を行い、気相・液相全体を分析した。前項までの結果から、試験期間は10日以上、使用する鉄粉量は1g以上とすれば、浸漬試験により分析可能な炭素量が発生すると考えた。また、一部、平成27年度に実施した試験について、再現性を確認しながら比較データとするため、酸性条件での試験も行った。

(2) 試験方法

ガラスアンプル試験に用いた試料は次の手順で準備した。

1) 中性条件での試験

24時間以上Arガスで置換したグローブボックス内で、ガラスアンプルに鉄粉2.5gを仕込み、超純水40cm³を加え密栓した。ガラスアンプルをグローブボックスから取り出し、80℃の恒温槽に入れ所定期間保管した。試験条件を表5.2.5-1に示す。

表 5.2.5-1 ガラスサンプルを用いた試験条件（中性条件）

試験番号	鉄粉		溶液種	溶液量 (cm ³)	温度 (°C)	試験期間 (日)
	種類	仕込量 (g)				
28-2-0	なし (ブランク)	なし	純水	40	80	30
28-2-1	高炭素含有鉄粉 (高純度化学製 FEE13PB (C : 1.1%))	2.5	純水	40	80	30
28-2-3		2.5	純水	40	80	30
28-2-4		2.5	純水	40	80	30

2) 酸性条件での試験

臭化カリウム (KBr) と鉄粉 25mg を混合して成型して試料を作成した。24 時間以上 Ar ガスで置換したグローブボックス内で、ガラスサンプルに成型して作成した試料を仕込み、超純水 40cm³ を加えて密栓した。ガラスサンプルをグローブボックスから取り出し、80°C の恒温槽に入れ所定期間保管した。試験条件を表 5.2.5-2 に示す。

表 5.2.5-2 アンプル試験条件（酸性条件）

試験番号	鉄粉		溶液種	溶液量 (cm ³)	温度 (°C)	試験期間 (日)
	種類	仕込量				
28-3-1	高炭素含有鉄粉 (高純度化学 FEE13PB (C : 1.1%))	25mg/KBr	1%HCl	40	50	30
28-3-2		25mg/KBr	1%HCl	40	50	30
28-3-3		25mg/KBr	1%HCl	40	50	30

3) 分析方法

所定期間経過後、恒温槽からガラスサンプルを取り出し室温になるまで冷却した。その後、アンプル開封器にセットし、アンプル開封器内でアンプル容器を開封した。ガス成分を四重極質量分析計 (Q-MS) (キャノンアネルバテクニクス(株)製 M101-QA-TDM 型) へと導入し分析を行った。図 5.2.5-1 にサンプリングと分析装置の概略を示す。

また、同質量数のため Q-MS では区別できない N₂/C₂H₂/CO および CO₂/C₃H₈ の区別を目的として、一部のサンプルは Q-MS 測定後、⑤のバッファータンク内に残ったガスを TCD-GC、FID (島津製作所製 GC-2014) により分析した。タンク⑤内は負圧のため、GC 分析の前に Ar で希釈して大気圧としてから分析した。

液相部については、クリーンルーム内に設置したイオンクロマトグラフを用いて有機酸類の分析を行った。また、イオンクロマトグラフで検出された有機酸類以外の有機物が液相部に存在するのかを確認するために、LC-TOF/MS (LC : Agilent Technologies 社製 1260 型、MS : Bruker Daltonics 社製 micrOTOF-QIII) を用いて分析を行い、炭素総量を評価するため TOC 分析 (島津製作所製 TOC-V CPH) を行った。

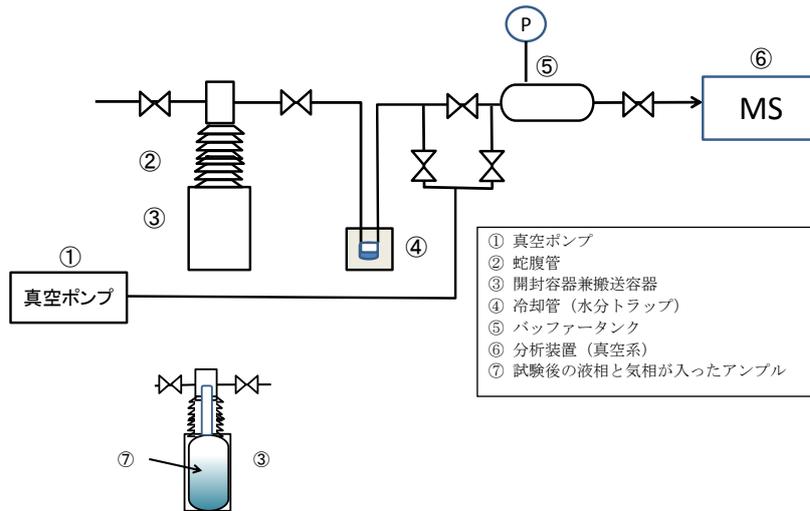


図 5.2.5-1 アンブル試験のサンプリング・分析装置概略

(3) 試験結果と分析結果

1) ガラスアンブルの状況

仕込時および所定期間終了後のガラスアンブルの外観を図 5.2.5-2 および図 5.2.5-3 に示す。



試験前（中性条件試験）



試験後（中性条件試験）

図 5.2.5-2 試験前後のガラスアンブル写真（中性条件試験）



試験前（酸性条件試験）



試験後（酸性条件試験）

図 5.2.5-3 試験前後のガラスサンプル写真（中性条件試験）

2) 分析結果

a. 中性条件

分析結果を表 5.2.5-3～表 5.2.5-6 および図 5.2.5-4 に示す。固相については、残渣の重量測定、残渣中の炭素濃度、XRD 分析結果を示す。気相については、Q-MS および TCD-GC、FID の分析結果を示す。液相については、イオンクロマトグラフ、LC-TOF/MS、TOC の分析を実施した。

固相では重量増加が見られた。残渣の XRD 分析結果において Fe_3O_4 が検出されていることから、鉄の腐食に伴い腐食生成物として酸化物が生じて重量が増加したものと考えられる。試験前後の炭素分析から試験前後の炭素量の変化を計算し、炭素物質収支の検討に用いた。

Q-MS 分析結果について、標準ガスによって別途確認した H_2 、 CH_4 と Ar の感度比 (0.8/1.0/1.0) から、 H_2 について強度補正を行った。また、GC-FID の結果をもとに、質量数 28 は、 C_2H_4 (エチレン)、質量数 44 は、TCD-GC、FID で求められた $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 比で分配した結果を示した。質量数 28 の N_2 については、ブランクを差し引くことで除外した。

液相ではイオンクロマトグラフにより、予備試験と同様に有機酸が検出された。また、TOC 分析を行ったところ、有機炭素と無機炭素を合計した全炭素 (TC) が検出されたことから、無機炭素としての炭酸イオンが生成した可能性がある。

表 5.2.5-3 溶解残渣の分析結果

試験番号	期間 (日)	仕込み		試験後			移行量	
		鉄粉 g	炭素 mg	回収重量 (g)	炭素濃度 (wt%)	炭素量 mg	炭素 mg	μ mol
28-2-1	30	2.5	27.5	2.6749	0.86	23.0	4.50	375
28-2-3	30	2.5	27.5	2.6315	0.86	22.6	4.87	406
28-2-4	30	2.5	27.5	2.5847	0.87	22.5	5.01	418

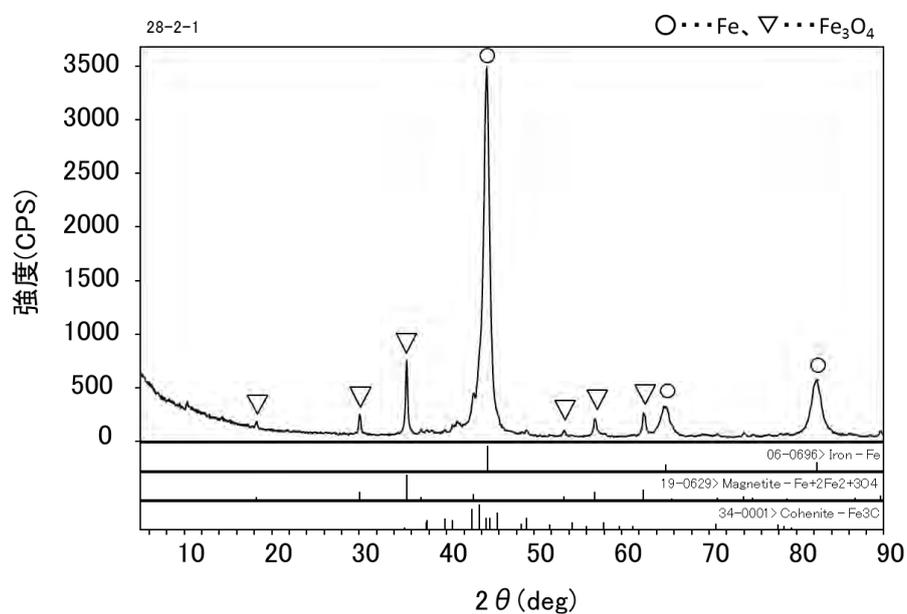


図 5.2.5-4 試験後の残渣の XRD 分析結果 (試験番号 28-2-1)

表 5.2.5-4 気相の Q-MS による分析結果

m/z	推定化学 形態	生成量 (μ mol)			ブランク試験
		28-2-1	28-2-3	28-2-4	28-2-0
2	H ₂	4529	5159	4173	0.1
16	CH ₄	19.4	22.7	18.7	0.0
18	H ₂ O	119	177	127	0.5
28	N ₂	0	0	0	0.3
	CO	0	0	0	
	C ₂ H ₄	31	34	36	
30	C ₂ H ₆	1.7	2.1	1.8	0.0
32	O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0
40	Ar	192	189	174	268
42	C ₃ H ₆	4.7	5.0	4.3	0.0
44	CO ₂	2.8	3.4	2.8	0.3
	C ₃ H ₈	8.5	10.2	8.3	
56	C ₄ H ₈	1.4	1.4	1.2	0.0
58	C ₄ H ₁₀	0.2	0.2	0.2	0.0
70	C ₅ H ₁₀	0.1	0.1	0.1	0.0
72	C ₅ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0
84	C ₆ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0
86	C ₆ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0
98	C ₇ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0
100	C ₇ H ₁₆	0.0	0.0	0.0	0.0

表 5.2.5-5 気相の TCD-GC、FID による分析結果(単位 : v/v ppm)

成分	試験番号	⇒	同質量数の	比率
	28-2-3		化合物	v/v
水素 (H ₂)	210000		CO/C ₂ H ₄	0/100
一酸化炭素 (CO)	< 10		CO ₂ /C ₃ H ₈	21/79
二酸化炭素 (CO ₂)	41			
メタン (CH ₄)	670			
エタン (C ₂ H ₆)	190			
エチレン (C ₂ H ₄)	140			
プロパン (C ₃ H ₈)	150			
i-ブタン (C ₄ H ₁₀)	13			
n-ブタン (C ₄ H ₁₀)	82			
プロピレン (C ₃ H ₆)	150			

注 : Ar で大気圧に希釈

表 5.2.5-6 液相の分析結果

手法	成分	試料番号			
		28-2-0	28-2-1	28-2-3	28-2-4
イオンクロマトグラフィー	ギ酸 (mg/L)	<0.01	1.3	1.6	1.3
	酢酸 (mg/L)	0.03	0.8	1.1	0.8
	プロピオン酸 (mg/L)	<0.01	0.2	0.3	0.2
TOC 計*	TOC (mg/L)		<5		
	全炭素 (mg/L)		7		
LC-TOF/MS**	有機物の検出 (mg/L)				<1
生成モル数に 換算	ギ酸 (μ mol)		1.13	1.39	1.13
	酢酸 (μ mol)		1.03	1.43	1.03
	プロピオン酸 (μ mol)		0.40	0.60	0.40
	TOC (μ mol)		<20		
	全炭素 (μ mol)		23.3		

*TOC 計による測定はサンプル 28-2-1 のみで実施し、代表させた

**LC-TOF/MS 測定はサンプル 28-2-4 のみで実施し、代表させた

b. 酸性条件

分析結果は表 5.2.5-7～表 5.2.5-10 に示す。固相については、残渣の各種分析を計画したが、鉄粉がすべて溶けており、試験後に残渣は回収されなかった。気相については、Q-MS および TCD-GC、FID 分析を用いて成分分析を実施した。TCD-GC、FID は、一部のサンプルを Q-MS 測定後にバッファータンクからサンプリングして分析した。液相については、イオンクロマトグラフ、LC-TOF/MS、TOC 分析を実施した。

表 5.2.5-7 溶解残渣の分析結果

試験番号	鉄粉 (C:1.1%) 重量 (g)	試験期間 (日)	回収重量	重量減少量	炭素分析値	鉄分析値
			(mg)	(mg)	(wt%)	(wt%)
28-3-1	25mg/KBr	30	残渣なし			
28-3-2		30				
28-3-3		30				

表 5.2.5-8 気相の Q-MS による分析結果

m/z	推定化学形態	鉄粉 (25mg/KBr) 入り試験 (μ mol)		
		28-3-1	28-3-2	28-3-3
2	H ₂	350	380	364
16	CH ₄	5.5	6.0	5.9
18	H ₂ O	10.9	14.0	11.7
28	N ₂	0	0	0
	CO	0	0	0
30	C ₂ H ₄	2.9	3.3	3.0
	C ₂ H ₆	0.3	0.3	0.3
32	O ₂	0.0	0.0	0.0
40	Ar	204	192	204
42	C ₃ H ₆	0.3	0.3	0.3
44	CO ₂	0.3	0.3	0.3
	C ₃ H ₈	1.3	1.1	1.0
56	C ₄ H ₈	0.0	0.0	0.0
58	C ₄ H ₁₀	0.0	0.0	0.0
70	C ₅ H ₁₀	0.0	0.0	0.0
72	C ₅ H ₁₂	0.0	0.0	0.0
84	C ₆ H ₁₂	0.0	0.0	0.0
86	C ₆ H ₁₄	0.0	0.0	0.0
98	C ₇ H ₁₄	0.0	0.0	0.0
100	C ₇ H ₁₆	0.0	0.0	0.0

表 5.2.5-9 気相の TCD-GC、FID による分析結果(単位 : v/v ppm)

成分	試験番号	⇒	同質量数の物質	比率	
	28-3-2			v/v	
水素 (H ₂)	24000			CO/C ₂ H ₄	0/100
一酸化炭素 (CO)	< 10			CO ₂ /C ₃ H ₈	25/75
二酸化炭素 (CO ₂)	13				
メタン (CH ₄)	420				
エタン (C ₂ H ₆)	80				
エチレン (C ₂ H ₄)	23				
プロパン (C ₃ H ₈)	40				
i-ブタン (C ₄ H ₁₀)	< 10				
n-ブタン (C ₄ H ₁₀)	13				
プロピレン (C ₃ H ₆)	25				

注 : Ar で大気圧に希釈

表 5.2.5-10 液相の分析結果

手法	試料番号	28-3-1	28-3-2	28-3-3
	成分			
イオンクロマトグラフィー	ギ酸 (mg/L)	<1	1	2
	酢酸 (mg/L)	<1	1	1
	プロピオン酸 (mg/L)	<1	<1	<1
TOC 計	TOC (mg/L)	<5		
	全炭素 (mg/L)	<5		
LC-TOF/MS	有機物の検出 (mg/L)		<1	
生成モル数に 換算	ギ酸 (μ mol)	<1	0.87	1.7
	酢酸 (μ mol)	<1	1.3	1.3
	プロピオン酸 (μ mol)	<1	<1	<1
	TOC (mg/L)	<20		
	全炭素 (mg/L)	<20		

*TOC 計による測定はサンプル 28-3-1 のみで実施し、代表させた

**LC-TOF/MS 測定はサンプル 28-3-2 のみで実施し、代表させた

(4) 炭素収支の検討

1) 中性条件

中性条件においては、期待したように、液相成分として有機酸等が検出された。その有機酸の生成量については、予備試験で得られた結果とほぼ同程度であった。また、気相中には金属腐食にともなう水素ガスの発生とともに、炭化水素としてメタンを主とする気相炭素化合物が検出された。そこで、残渣の分析結果から、炭素の移行量を算出した。これに対して、気相生成物中の炭素化合物の総量と液相の炭素化合物の総量とを比較して、物質収支の検討を行った。結果を表 5.2.5-11 に示す。炭素収支はいずれの結果も生成物側の量が少ない結果となった。炭素の移行量を炭素の分析値の差で求めることによる誤差の影響等（サンプリング誤差や重量測定誤差）が考えられるが、課題として残った。

表 5.2.5-11 炭素の物質収支の算出結果（中性試験）

項目分類	項目	28-2-1	28-2-3	28-2-4
Input	仕込み炭素量 (mg)	27.5	27.5	27.5
	残渣中の炭素量 (mg)	23.0	22.6	22.5
	移行炭素量 (mg)	4.50	4.87	5.01
	移行炭素量 (μ mol)	375	406	418
Output	気相の炭素生成量 (μ mol)	134	151	141
	液相の炭素生成量 (μ mol)	2.6	3.4	2.6
	液相の全炭素 (μ mol)	23	-	-

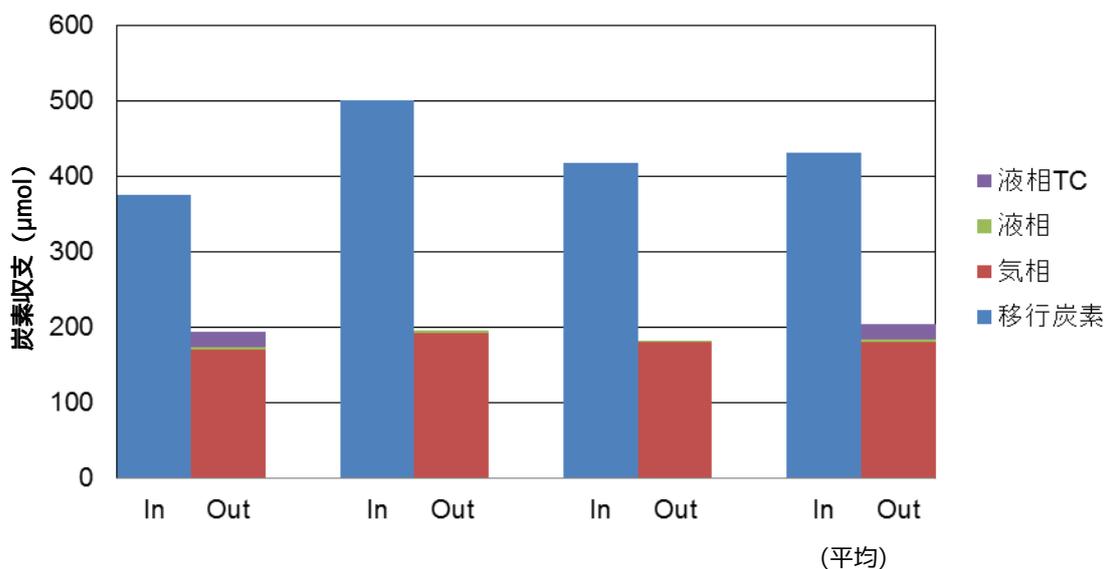


図 5.2.5-5 中性条件の試験における炭素バランス算出結果

2) 酸性条件

試験後の固体残渣の重量と炭素濃度から、気相または液相に移行した炭素の量を求め、生成物の炭素量と比較した。その結果を表 5.2.5-12 および図 5.2.5-6 に示す。酸性条件の試験は平成 27 年度と同条件での試験を行ったが、異なる現象が見られた。平成 28 年度の試験では、試験後、残渣が全く確認されず、全溶解したように見られた。それに対し、平成 27 年度は鉄粉があまり溶解せず、それにともない炭素移行量も平成 28 年度の 1/10 程度であった。本来は、少量の鉄粉を強酸性条件で実験しているため、平成 28 年度の結果のように固体残渣が残らない試験の方が想定していた結果である。また、平成 27 年度の結果同様、平成 28 年度も炭素収支はかなり良い一致を示しており、また、液相成分より気相成分の生成が多いという点では傾向が一致した。

表 5.2.5-12 炭素の物質収支の算出結果（酸性試験）

項目分類	項目	28-3-1	28-3-2	28-3-3
Input	仕込み炭素量 (μg)	275	275	275
	残渣中の炭素量 (μg)	0	0	0
	移行炭素量 (μg)	275	275	275
	移行炭素量 (μmol)	22.9	22.9	22.9
Output	気相の炭素生成量 (μmol)	24.2	18.1	17.0
	液相の炭素生成量 (μmol)	ND	2.2	3.1

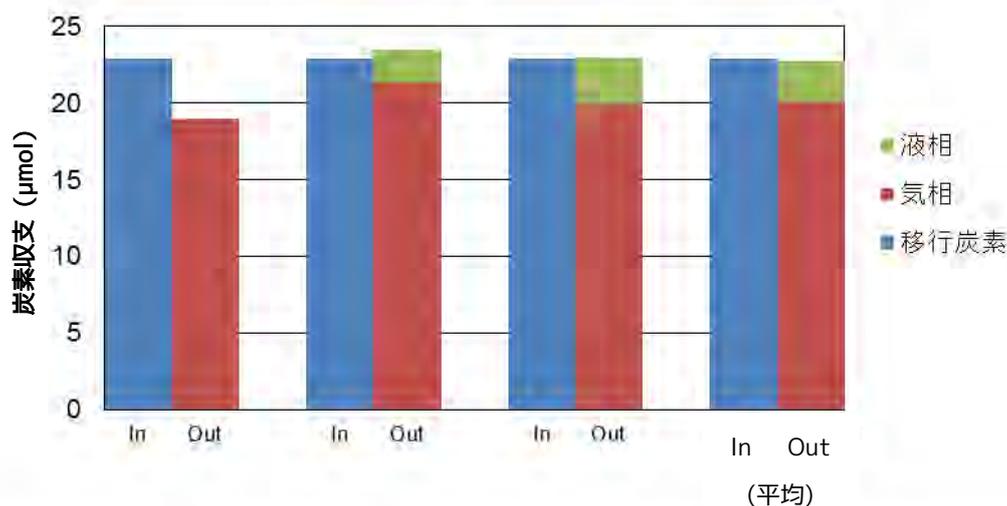


図 5.2.5-6 酸性条件の試験における炭素バランス算出結果

5.2.6 まとめ

中性条件下で鉄粉を用いた試験を行い、液相の分析を含めた炭素化合物の把握を行った。平成27年度の酸性条件での試験に比べ、中性条件のため、イオンクロマトグラフ等の液相分析の際に十分な感度が得られることもあり、液相成分として有機炭素の生成を確認した。この結果と気相成分の結果をあわせて、炭素収支の検討を行い、おおよそ入りと出の炭素量がバランスすることを確認した。

また、酸性条件での試験については、再現性の確認を行って、同じく炭素バランスのデータを採取した。今後、アルカリ条件での試験を行い、溶液条件と生成物の関係をもとに反応機構を検討するためのデータをそろえていく。

5.3 非大気開放下における液相サンプルの採取方法と装置の検討

5.3.1 目的

気相の分析については、アンプル封入したサンプルを非大気開放条件で開封し、ガスをそのまま Q-MS 分析装置や TCD-GC に導入するという方法を確立した。一方、液相の分析については、アンプル開封器をグローブボックス内に持込み、そこでサンプリングする方法も考えられたが、グローブボックスから取り出し分析装置まで持って行く間、および分析のためにシリンジで注入する際に大気と触れてしまう可能性が避けられないと考えられた。

そこで、液相についても、サンプリングから測定までの過程のすべてで、非大気開放条件で分析できるシステムを構築する必要があると考えられる。

5.3.2 試験システムの検討

液相分析の代表的なものとして、液体クロマトグラフィー（イオンクロマトグラフィーもその一種）のサンプリングシステムの改良が考えられる。

液体クロマトグラフィーのサンプル注入部は、ロータリーバルブ等を用いて、複数の流路を切り替えるようになっている。図 5.3.2-1 に溶離液とサンプル流路の切り替えの概念図を示す。

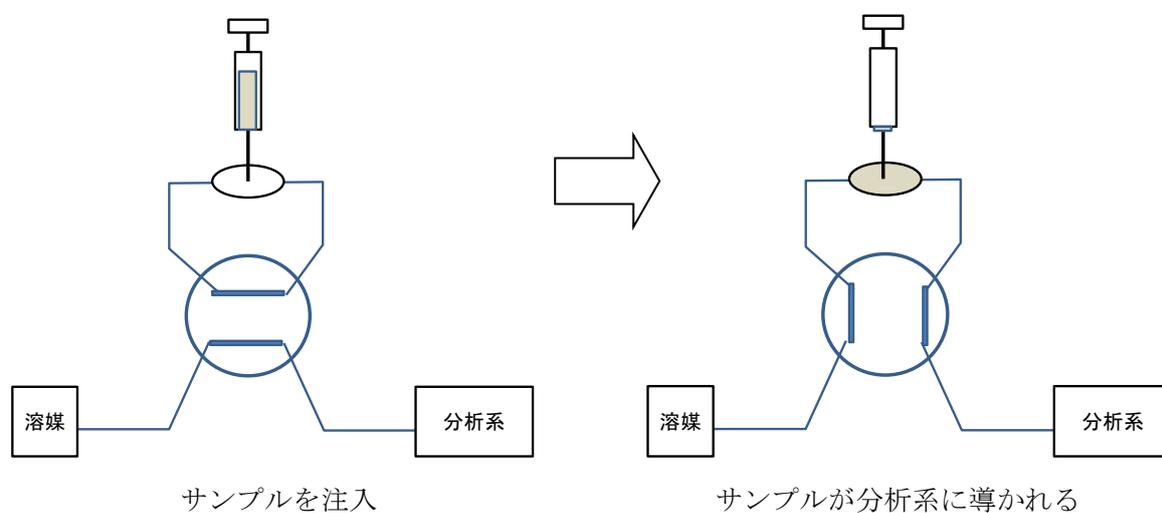


図 5.3.2-1 液体クロマトグラフィーのサンプル注入部の構造の概念

これをもとに、検討したシステムを図 5.3.2-2 に示す。さらに、ロータリーバルブを 6 口のものに変えることであれば、サンプル系から直接、分析装置にサンプルを導くことが可能と考えられる。

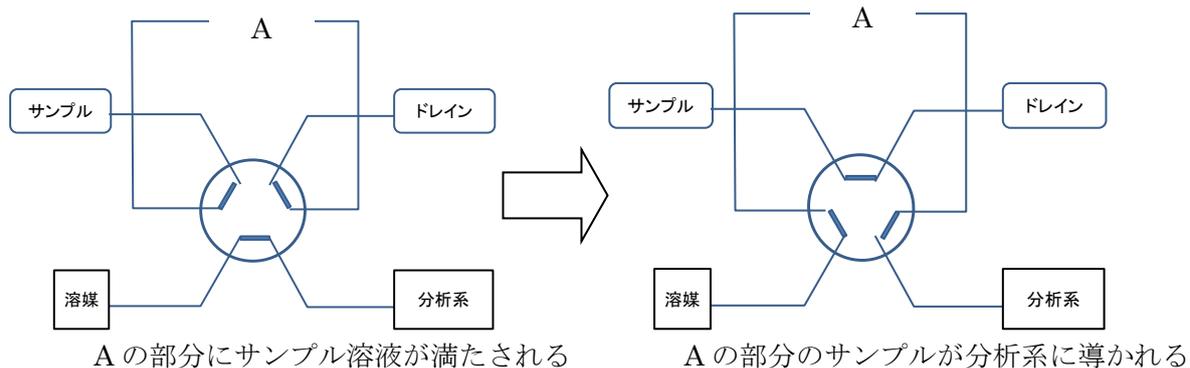


図 5.3.2-2 溶液サンプルの液体クロマトグラフィーへの直接導入の概念

実際には、図 5.3.2-2 における A の部分を炭素の汚染がないようにするための流通操作が必要である。また、配管内のエア抜きというようなことを考えて装置設計する必要がある。各種バルブ、液流通のための機構が必要であり、これらを考慮した装置設計が必要である。

図 5.3.2-2 で検討したようなサンプルの分析装置への直接導入概念は、サンプル系からポンプ等を介して配管接続により実現できるが、サンプル系から分析系へのサンプルの移送について非大気開放を実現するにも課題があると考えられる。すなわち、密封したサンプルびんから分析系に上記システムで示したように液を移送すると、サンプルびん中の圧力が低下するため、圧力バランスが保てず、結果的に液が移送できなくなる。また、非大気開放のサンプリングのためのアンプル開封器では気相はサンプリングできるが、液のサンプリングは難しいため、別の方法が必要となる。

そこで、以下のような方法を検討した。

- ① 気相サンプリングしたあとのアンプル開封器を、密封したまま、グローブボックスに持ち込む。
- ② グローブボックス内で、専用のサンプルびんに液を移し替える。このサンプルびんは、シリコン製のシールがされている。
- ③ サンプルびんを密封した状態でグローブボックスから取り出す。
- ④ そのサンプルびんを図 5.3.2-3 に示すようにセッティングする。すなわち、上流はアルゴンガスポンプに接続し、下流は分析系に接続する。

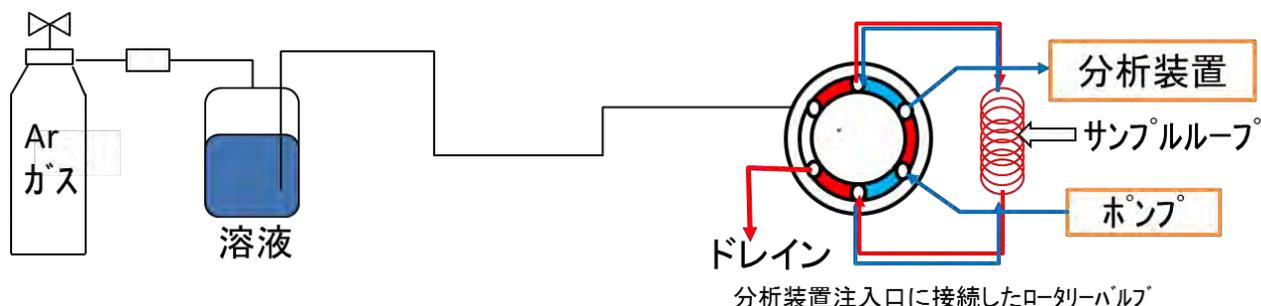
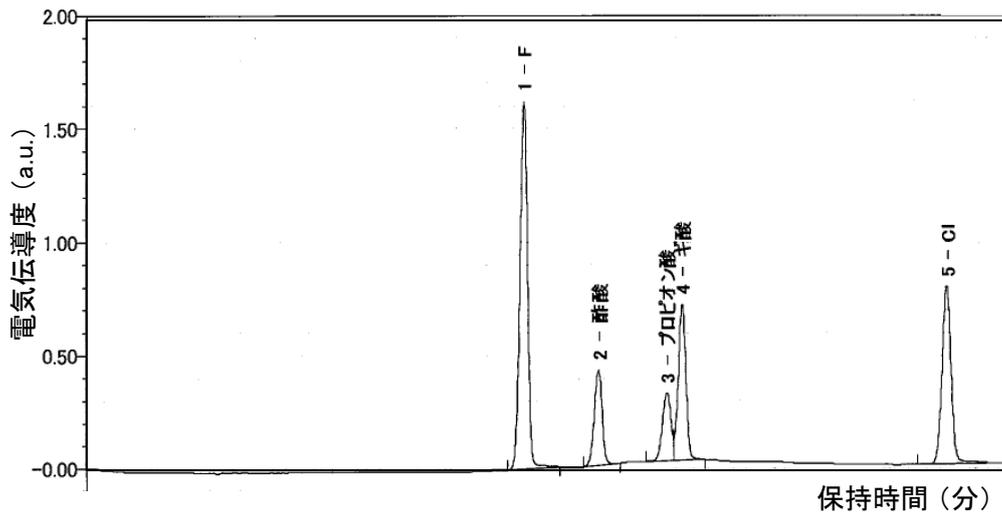


図 5.3.2-3 液相サンプリング全体のシステム概念

5.3.3 装置の試作と試験

図 4.3.2-3 の基本概念を元に、各種バルブ類やポンプ類を組み合わせて原理確認を行うための試作をした。試作した装置を既存のクロマトグラフ装置に接続した試験およびアンプル開封器と結合して液をサンプリングできることを確認した。図 5.3.3-1 に、本装置を用いて有機酸の標準溶液の分析を行った結果を示す。問題なく作動することを確認した。



イオンクロマトグラムによる 50ppb 標準溶液 (有機酸、フッ素、塩素)

図 5.3.3-1 液相サンプリング装置を用いた分析例

5.3.4 まとめ

非大気開放下での液相サンプリングと分析を行う装置を試作し、その動作を確認した。今後、バイアル試験やガラスアンプル試験の分析に利用することが可能と考えられる。

5.4 熱力学計算による検討

5.4.1 目的

文献[4]において実施されている熱力学計算を参考に、今回行ったアンプル試験の条件等を加味して熱力学計算による理論計算の適用を試みる。その結果と実験結果とを比較し、熱力学計算の適用可能性や反応機構に関する知見が得られるかを検討する。

5.4.2 検討方法

モデル物質と水その他の溶液成分とからなる系に、平衡計算等を適用し、実験で得られる気相成分や液相成分の生成可能性を検討し、反応機構の参考とする。

(1) 計算プログラム

計算プログラムは、熱力学計算プログラム HSC-Chemistry (Outbec 社) を用いた[12]。各種化合物の生成エンタルピー、エントロピー、比熱のデータベースをもとに、与えられた元素組成と化学種の候補に対して、系の自由エネルギーが極小化する組成を探索する計算を行った。

HSC-Chemistry の電位-pH 計算では、電位と pH をメッシュ状に変化させ、それぞれのポイントにおいて系の自由エネルギーが極小化する組成を求め、そこから溶存卓越種または沈殿固相を求める方法がとられている[12]~[14]。計算条件には、系の元素濃度、想定される生成物のリストとその自由エネルギーが必要であるが、自由エネルギーは各物質について、エンタルピー、エントロピー、比熱及びその温度変化の関数がデータベース化されており、それらから計算される。

ここでは、基本的な C-H₂O 系の熱力学データに基づき、電位-pH ダイアグラムを作成し、さらに、その系に Fe が含まれた場合の影響を調べた。

(2) 計算条件

1) C-H₂O 系の電位-pH ダイアグラム

HSC-Chemistry に登録されている C-H-O の 3 元素からなる化合物をすべて利用し、温度 25°C、トータル C 濃度 1×10^{-3} mol/L の条件で計算した。用いた化合物と温度 25°C における自由エネルギー (ΔG) のリストを表 5.4.2-1 に Case1 として示す。なお、水の ΔG は -56.69kcal、イオン強度は 0 として計算した。

2) Fe-C-H₂O 系の電位-pH ダイアグラム

上で示した 1)の系に、さらに Fe を 1 mol/L 添加して、温度 25°C における電位-pH 図を作成した。その際に計算に用いる化合物として、すべてを対象にした場合と、炭化水素化合物を除いた化合物セットを選択する 2 種類の計算を行った。表 5.4.2-1 に、Case2a と Case2b として計算対象とした化合物と自由エネルギーを記載した。

表 5.4.2-1 計算に用いた化学種と 25℃における自由エネルギー値

化学種	ΔG /kcal			化学種	ΔG / kcal		
	Case1	Case2a	Case2b		Case1	Case2a	Case2b
(COOH) ₂	-165.489	-165.489	-165.489	Fe _{0.945} O	-57.9952	-57.9952	
C	0	0	0	Fe _{0.947} O	-58.6015	-58.6015	
C ₂ H ₂ (a)	51.8857	51.8857	/	Fe ₂ (CO) ₉	-295.789	-295.789	
C ₂ H ₄ (a)	19.4826	19.4826		Fe ₂ (OH) ₂ (+4a)	-111.743	-111.743	
C ₂ H ₆ (1bar)	-3.1927	-3.1927		Fe ₂ O ₃	-177.114	-177.114	
C ₂ H ₆ (a)	-3.8833	-3.8833		Fe ₂ O ₃ (G)	-173.952	-173.952	
C ₂ O ₄ (-2a)	-161.0819	-161.082		-161.082	Fe ₂ O ₃ (H)	-159.427	-159.427
C ₆₀	573.3013	573.3013	573.3013	Fe ₂ O ₃ *H ₂ O	5.7759	5.7759	
CH ₄ (1bar)	-6.9014	-6.9014	/	Fe ₃ (CO) ₁₂	-388.739	-388.739	
CH ₄ (a)	-8.234	-8.234		Fe ₃ C	4.7861	4.7861	
CO(a)	-28.5051	-28.5051	-28.5051	Fe ₃ C(B)	4.9856	4.9856	
CO ₂ (a)	-92.3777	-92.3777	-92.3777	Fe ₃ O ₄	-241.956	-241.956	
CO ₃ (-2a)	-126.1727	-126.173	-126.173	Fe ₃ O ₄ (H)	-203.856	-203.856	
Fe		0	0	FeC ₂ H ₃ O ₃ (+a)	-145.446	-145.446	
Fe(+2a)		-21.875	-21.875	FeC ₂ O ₄ (+a)	-173.781	-173.781	
Fe(+3a)		-4.1069	-4.1069	FeC ₃ H ₅ O ₃ (+a)	-146.714	-146.714	
Fe(A)		-0.0029	-0.0029	FeC ₃ H ₉ O ₂ (+a)	-106.099	-106.099	
Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (a)		-265.953	-265.953	FeCHO ₂ (+a)	-107.635	-107.635	
Fe(C ₂ H ₃ O ₃) ₂ (a)		-268.875	-268.875	FeCO ₃	-159.338	-159.338	
Fe(C ₃ H ₅ O ₂)(+a)		-110.273	-110.273	FeHC ₂ O ₄ (+2a)	-172.781	-172.781	
Fe(C ₃ H ₅ O ₂) ₂ (a)		-198.44	-198.44	FeO	-58.7295	-58.7295	
Fe(C ₃ H ₅ O ₃) ₂ (a)		-271.418	-271.418	FeO(+a)	-53.0932	-53.0932	
Fe(C ₄ H ₇ O ₂)(+a)		-107.472	-107.472	FeO(a)	-50.7151	-50.7151	
Fe(C ₄ H ₇ O ₂) ₂ (a)		-192.805	-192.805	FeO*OH	-116.929	-116.929	
Fe(C ₅ H ₅) ₂		74.4737	74.4737	FeO*OH(L)	-114.73	-114.73	
Fe(C ₅ H ₉ O ₂) ₂ (a)		-190.055	-190.055	FeO _{1.056}	-61.6194	-61.6194	
Fe(CH ₃ COO)(+a)		-111.92	-111.92	FeO _{1.5} (W)	-82.041	-82.041	
Fe(CH ₃ COO) ₂ (a)		-201.784	-201.784	FeO ₂ (-a)	-92.6416	-92.6416	
Fe(CH ₃ COOH) ₂		-192.471	-192.471	FeOH(+2a)	-57.8297	-57.8297	
Fe(CHO ₂)(+a)		-107.635	-107.635	FeOH(+a)	-65.8452	-65.8452	
Fe(CHO ₂)(a)		-212.759	-212.759	H ₂ CO ₃ (a)	-148.9477	-148.948	-148.948
Fe(CHO ₂) ₂ (a)		-193.075	-193.075	HC ₂ O ₄ (-a)	-166.9655	-166.966	-166.966
Fe(CO) ₅		-166.071	-166.071	HCO ₂ (-a)	-83.8098	-83.8098	-83.8098
Fe(OH) ₂		-117.578	-117.578	HCO ₃ (-a)	-140.264	-140.264	-140.264
Fe(OH) ₂ (+a)		-108.078	-108.078	HCOOH(a)	-88.938	-88.938	-88.938
Fe(OH) ₃		-168.638	-168.638	HFeO ₂ (-a)		-95.3529	-95.3529
Fe(OH)O(a)		-105.7	-105.7	HFeO ₂ (a)		-105.7	-105.7

* ()内の大文字は結晶構造の異なる固体種を示す。()内の a は溶液種を示し、-は陰イオン、+は陽イオン種を示す。

5.4.3 検討結果

計算結果を図 5.4.3-1、図 5.4.3-2 および図 5.4.3-3 に示す。図 5.4.3-1 は、C-H₂O 系での電位-pH ダイアグラムで、文献[4]で検討された計算内容と同じ計算条件で計算したものである。炭素化合物としては、炭酸とメタンのみとの計算結果となり、電位が高いと炭酸、低いとメタンとな

り、高電位では pH により炭酸ガス、炭酸水素イオン、炭酸イオンと変化する結果となっている。これは、既往の文献[4]と同じ結果となっている。ここで計算した方法は、原理は異なるがいずれも熱力学平衡計算であることから、同じ結果が得られたものと考えられる。

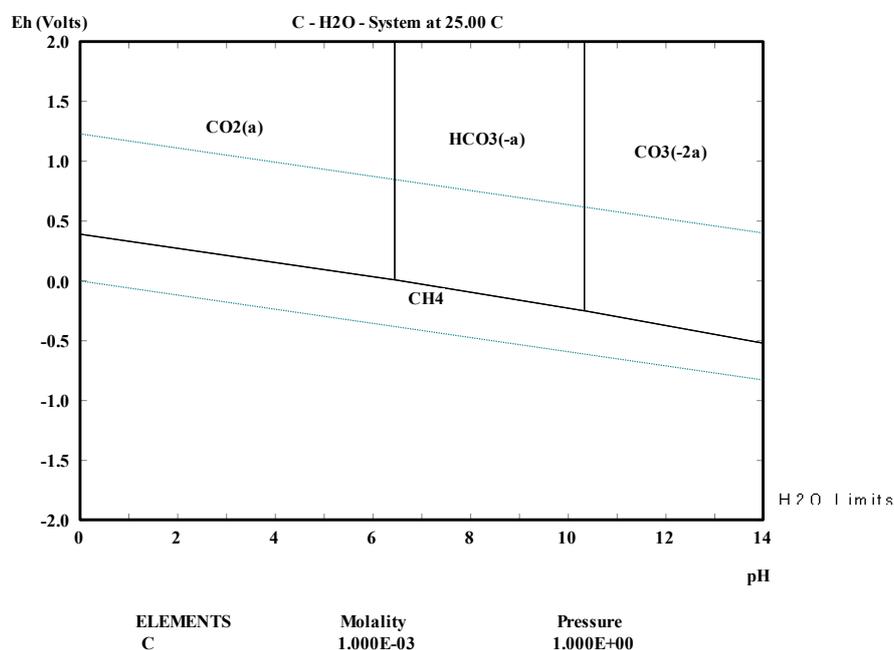


図 5.4.3-1 電位-pH ダイアグラム (C-H₂O 系、25°C)

次に、C-H₂O の系に、さらに Fe を加えて、C-Fe-H₂O 系での計算を行ったのが、図 5.4.3-2 と図 5.4.3-3 である。この 2 つの違いは、前者では、生成物として、有機酸、炭酸、炭化水素など幅広く化合物候補を設定して計算したもので、後者は、生成物の中から炭化水素を除いた計算条件での計算結果である。両者では、高電位側では、先に示した C-H-O 系の計算結果とほとんど変わらないが、中間の電位では、広い電位-pH 領域で、Fe(CHO₂) (ギ酸鉄(I)) が優勢となっている。

また、より低電位では、炭化水素の生成も考慮した前者では CH₄ が生成するが、炭化水素を除いた後者の計算では Fe(C₅H₉O₂) (吉草酸鉄 (II)) が優勢との計算結果が得られた。いずれも、有機酸イオンと Fe が結合した化合物である。先の文献[4]でも C-H-O 系の平衡計算において炭化水素の生成を除いて計算すると有機酸の生成が顕著になることを示していることと対応している。

これらのことから、いろいろな条件でも熱力学的な平衡状態としては低電位領域では、メタンの生成が優勢と考えられるが、なんらかの現象で非平衡な状態が生じるようなことがあるときに、有機酸を生じる可能性があるものと考えられる。

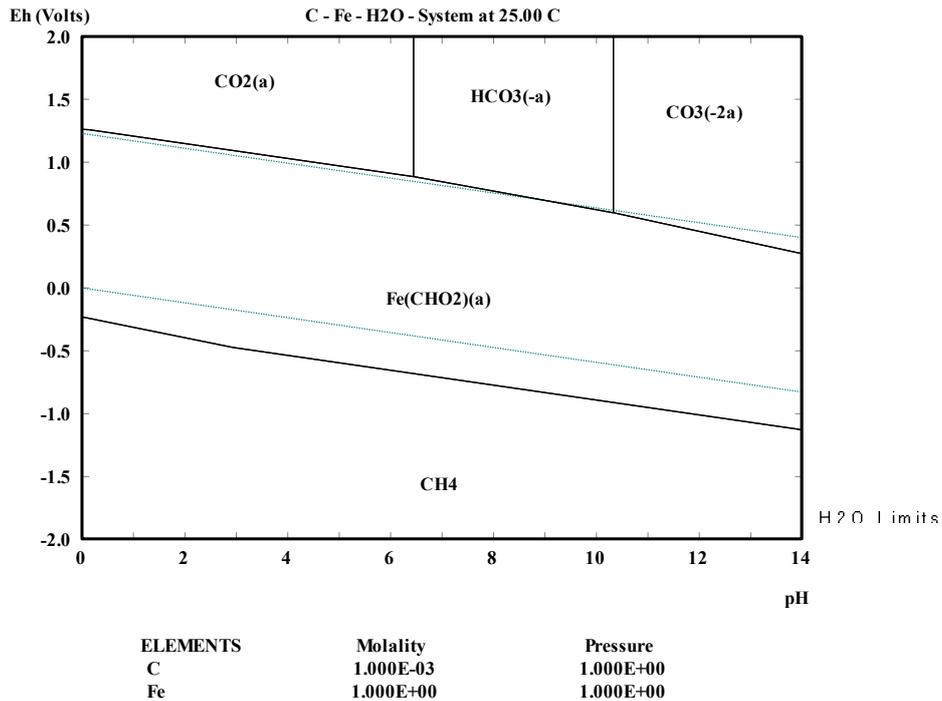


図 5.4.3-2 電位-pH ダイアグラム (C-Fe-H₂O 系その 1)

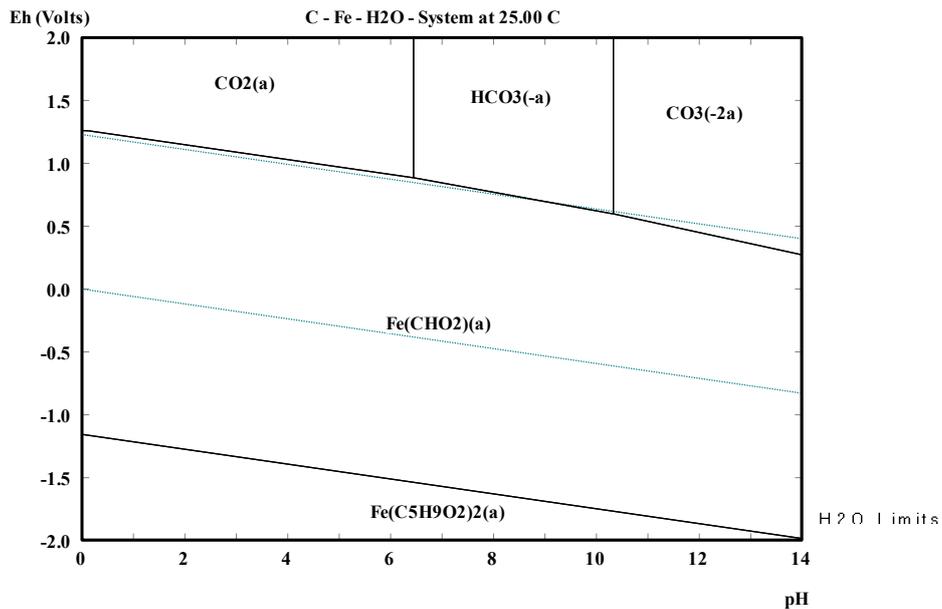


図 5.4.3-3 電位-pH ダイアグラム (C-Fe-H₂O 系その 2)

5.4.4 まとめ

低電位における金属腐食にともなう炭素化合物としては、メタン等の炭化水素が熱力学的に安定と考えられる。しかし、実際の実験結果では、有機酸等が検出されている。平衡計算において、炭化水素の生成が抑制される部分的な非平衡状態が生じると有機酸が生成されると考えられることから、実験系では、速度論に支配される反応機構が主となっているものと推察される。

5.5 ホット試験に向けた課題の抽出

今後のホット試験に、本分析法を適用するための課題を整理する。これまでの検討結果から、外部環境からの試料汚染の排除が重要な課題と考えられる。外乱要因を排除するためには、サンプリングから分析までの手順をできるだけ省くことが必要である。一方、生成する炭素化合物は無機・有機、気相・液相にわたり各種化合物であることから、単純ではない。したがって、本研究のように、コールド試験を十分に重ねて行い、分析対象物を十分に絞り込んでいくのが重要であると考えられる。そのように絞り込んで、メタン、CO₂や有機酸というようにターゲットを絞り込んだとしても、気相成分の分析法と液相成分の少なくとも2種類の分析方法を組み合わせる必要があるため、絞り込まずに臨むと様々な分析装置が必要になって非効率であると考えられる。

また、サンプリング操作やサンプルの分析装置への投入等の各種操作において、作業が生じると、その際に、雰囲気ガスの混入や器具等からの汚染物質の混入可能性が増加する。当然、ホットラボでは自動化がなされると考えられるが、その際に、試験から分析までを一体化して考え、サンプリングから分析までを一気通貫できるような試験装置の設計が必要と考えられる。

5.6 まとめと今後の課題

アンプル試験およびアンプル開封器を用いて構築した評価方法を適用して、金属の腐食にともない気相、液相に移行する金属中炭素由来の炭素化合物の分析を行った。

平成28年度は、中性条件での試験を中心に行い、気相成分、液相成分の同定、これらの分布状態の把握を行った。また、炭素の物質収支の取得を行った。その結果、気相からはメタンを主とする炭化水素、液相からは、ギ酸、酢酸等の有機酸が主に検出され、酸性条件とは異なり、液相の炭素化合物の生成も多くなると考えられた。また、予備試験とアンプル試験を行うにあたり、金属中炭素量と金属の腐食速度をもとに、試験温度や試験期間および金属表面積/溶液比などと生成炭素量との関係を予測する線図を作成した。線図による予測結果を、実験結果における生成炭素量と比較・検証して、今後計画するSUSやジルカロイの金属片を用いた長期浸漬試験の条件選定等に活用できると考えられた。

また、気相成分のサンプリング・分析に比べて、遅れていた液相成分の非大気開放下でのサンプリング方法について検討し、大気に触れないように試料液をサンプリングし、分析装置に導入できるサンプリング装置を試作し、今後の試験に使えるよう準備した。

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] 公財) 原子力環境整備推進・資金管理センター,平成 27 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 -炭素 14 長期放出挙動評価-,平成 28 年 3 月,(2016)
- [4] E.Wieland and W.Hummel.,Formation and stability of ^{14}C -containing organic compounds In alkaline iron-water systems:preliminary assessment based on a literature survey and thermodynamic modelling, Mineralogical Magazine,November2015,Vol 76(6),pp.1275-1286
- [5] LES(Laboratory for Waste Management)(2014) Progress Report 2014.Laboratory for Waste Management, Paul Scherre Institut,Villigen PSI, Switzerland.
- [6] Ning,J.,Zheng,Y.G.,Young,D.,Brown,B. and Nesic,S.(2014) Thermodynamic study of hydrogen sulfide corrosion of mild steel. Corrosion,70,375-389.
- [7] Elizabeth Atherton(2012)Nuclear Decommissioning Authority(2012) Geological Disposal.Carbon-14 Project-Phase1 Report,NDA/RWMD/092
- [8] Wieland,E.(2014)Sorption Data Base for the Cementitious Near Field of L/ILW and ILW repositories for Provisional Safety Analyses for SGT-E2.Nagra Technical Report NTB 14-08,Nagra,Wettingen,Switzerland.
- [9] Yamashita,Y.,Tanabe,H.,Sakuragi,T.,Takahashi,R.and Sasoh,M.(2014) C-14 release behavior and chemical species from irradiated hull waste under geological disposal conditions.Materials Research Society Symposium Proceedings,1665,187-194.
- [10] Deng,B.L., Campbell,T.J. and Burris, D.R.(1997) Hydrocarbon formation in metallic iron/water systemis.Environmental Science &Technology,31,1185-1190.
- [11] 公財) 原子力環境整備推進・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 廃棄物処分技術ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書 -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,(2013)
- [12] Outobec Research Oy, (2006.), HSC Chemistry 6.0 User's Guide, 06120-ORC-T.
- [13] Huang, H.,H.(2016), The Eh-pH Diagram and Its Advances, Metals, Vol.6,231-30.
- [14] 竹野直人(2005)、Eh-pH 図アトラス~熱力学データベースの相互比較、地質調査総合センター研究資料集 No.419.

第6章 まとめ

6.1 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。

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。水素生成量から算出した腐食速度は緩やかに低減し、30～80℃が2年経過した時点で0.01 $\mu\text{m/y}$ 以下であり、30℃では1/3乗側、50℃・80℃では1/2乗側に近い挙動を示していた。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、高温腐食式に今のところ従っておらず、200℃付近において腐食挙動が変化する境目がある可能性が考えられた。

低温で形成する酸化膜の特性およびその腐食影響を評価するため、重水素やO-18を用いた測定・解析を検討し、目処を得つつある。さらに、酸化膜を分析・評価することで、腐食挙動に迫ることに取り組んでいる。放射光を用いたXRDにより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得ることも考えられた。また収差補正TEMともあわせると、高温水中で形成した酸化膜の結晶構造と同じ構成となり得ると考えられ、高温腐食式の適用の可能性が認められた。

また、腐食にともない発生する水素は金属中に吸収され水素化物となると想定される。ZrHxの安定性や腐食速度を求めるとともに、水素化物が金属母材の腐食や水素吸収に与える影響を評価する取り組みを続けている。

被覆管の内面は純ジルコニウムが被覆されている。この腐食量も炭素14放出を評価するためには重要であるため、腐食速度を求めているが、2年経過時点ではほとんどジルカロイと変わらないことがわかってきている。

6.2 ジルカロイの照射影響の評価

STEP III 燃料被覆管母材試料の浸漬液を浸漬5.5年でサンプリング、放出された核種の分析を実施し、STEP I 試料との材料差異の影響について検討した。

浸漬期間5.5年のC-14浸出割合は浸漬3年データとほぼ同等であり、C-14浸出速度は浸漬期間とともに低下した。C-14化学種割合は浸漬期間3年と5.5年でほぼ同等となり、ガス相に5～8%、液相無機が24～28%、液相有機が65～66%となった。有機形態C-14の割合が優勢ではあるものの、一定割合の無機成分の存在が確認された。ガンマ線放出核種の浸出割合は浸漬期間とともに増加した。これらのうちSb-125とCo-60は浸漬期間の長期化に従って浸出速度が低下したが、汚染核種であるCs-137はほぼ直線的な増加を示した。非放射性元素についても浸漬期間

とともに浸出割合は増加傾向であり、STEP I データとの比較から浸漬期間が長期になるにしたがって浸出速度が低下している傾向にある。より浸漬期間の長いデータとの比較により傾向を確認する必要がある。

C-14 浸出割合、C-14 化学種割合、ガンマ線放出核種の浸出割合、非放射性元素の浸出割合、単位表面積当たりの C-14 浸出量について STEP III と STEP I 試料の浸漬 5.5 年データで比較したところ、各項目で有意な差異は確認できず、両者間で核種浸出挙動に大きな差異がないことを確認した。試料表面積については浸漬終了後試料の寸法測定を行い、C-14 浸出挙動との関係性について再度議論が必要である。

6.3 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。3100 日経過時点で、30°C、pH12.5 での条件で約 1nm/年程度を示し続けている。

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く。

6.4 炭素化学形態の調査

アンプル試験およびアンプル開封器を用いて構築した評価方法を適用して、金属の腐食に伴い気相、液相に移行する金属中炭素由来の炭素化合物の分析を行った。

平成 28 年度は、中性条件での試験を中心にを行い、気相成分、液相成分の同定、これらの分布状態の把握を行った。また、炭素の物質収支の取得を行った。その結果、気相からはメタンを主とする炭化水素、液相からは、ギ酸、酢酸等の有機酸が主に検出され、酸性条件とは異なり、液相の炭素化合物の生成も多くなると考えられた。また、予備試験とアンプル試験を行うにあたり、金属中炭素量と金属の腐食速度をもとに、試験温度や試験期間および金属表面積/溶液比などと生成炭素量との関係を予測する線図を作成した。線図による予測結果を、実験結果における生成炭素量と比較・検証して、今後計画する SUS やジルカロイの金属片を用いた長期浸漬試験の条件選定等に活用できると考えられた。

また、気相成分のサンプリング・分析に比べて、遅れていた液相成分の非大気開放下でのサンプリング方法について検討し、大気に触れないように試料液をサンプリングし、分析装置に導入できるサンプリング装置を試作した。

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。

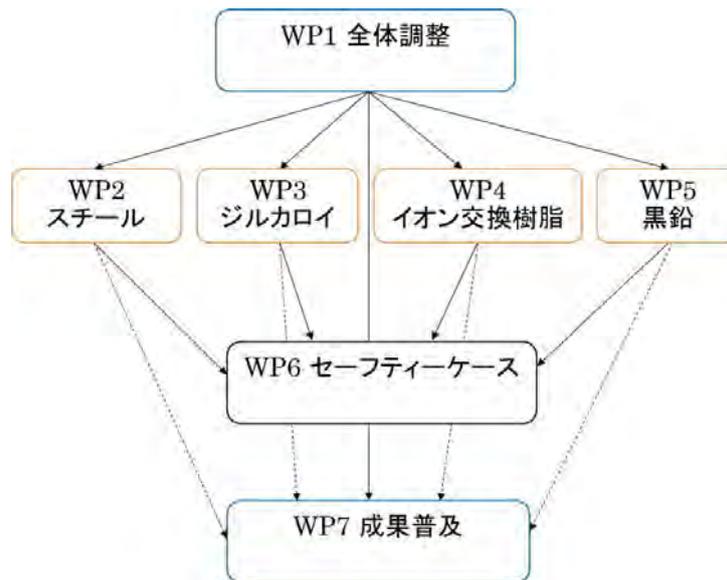


図 2-1 CAST プロジェクトの全体構成

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（第3回）

WP2&3 の合同ミーティングが6月に Ceimat オフィス（スペイン）で開催された。参加者 17 機関 24 名。SKB がオブザーバー的に参加し、議論に加わった。今回のミーティングでは各機関の進捗状況およびプロジェクト取りまとめに向けた今後の計画の確認を行うことを目的とした。

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。全体的に大きな進展は見られないが着実に進んでいる様子であり、PSI（スイス）や KIT（ドイツ）は国際会議等で成果を公表していくとのこと。RWMC からはホット試験（被覆管からの 6.5 年の C-14 浸出）について報告し、被覆管からの瞬時放出の割合について、計算および分析データに基づいた評価結果を報告した。これは瞬時放出および核種浸出に対する酸化膜の役割について大きく議論される結果となった。

取りまとめに向けた今後の方針として、最終報告書の締め切りが若干流動的であるが、来年春までには試験を終わらせる必要がある。そのため、浸出・腐食試験を（まだ開始していない機関は）早く開始させ、各機関ともに最低 6 ヶ月の浸漬期間を確保することとした。

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。本年はスイス・ルツェルンで開催された。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 6 月からの進捗確認が行われた。多くの機関でホット試験の開始などの進捗が報告された。また、来年の取りまとめに向けた予定・課題などを確認した。WP2&3 では腐食速度（C-14 浸出）と化学形態に注力しているが、一方で、水素化物影響、酸化物の溶解、瞬時放出、腐食との調和性、さらに化学形の課題（材料中&溶出、Fate・安定性）など、RWMC でもこれまで重要視し一部取り組んでいる課題について、今後セーフティーケースの信頼性を高めるうえで重要な課題として示された。なお、次回は最終ミーティングなので、それまでにすべての成果を出し、WP6 へ引き渡す必要があることが確認された。

WP6 については、4 つの機関からの進捗報告とともに、安全評価の今後の課題について議論した。各 WP の成果を反映した安全評価解析は、来年の春以降に実施し、CAST 全体の取りまとめ（冬）に反映することとした。CAST 以降の課題としては、スケールアップ（長期の腐食速度、実験室で取得した分配係数の実環境への適用）、微生物影響などが挙げられ、CAST プロジェクトが終了したあとのプロジェクトへの引き継ぎが必要であり、地下研などを利用した原位置試験などの利用が有効と考えられるという認識が示された。

総会では、WP1~6 の各 WP について、3 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 からはステークホルダー向けのワークショップや研修プログラムについて報告された。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、プロジェクトの最終ワークショップに関する決定を行っ

た。

4.3 WP2&3 ミーティング（第4回）

最終的な WP2&3 の合同ミーティングが3月に Andra（フランス）で開催された。ワークパッケージ参加機関とともに、WP6 の機関も加えて最終まとめに向けた議論が行われた。

ワークパッケージミーティングでは、各機関からこれまで得られた試験結果などの最終報告が行われた。各機関ともに、当初目的を概ね達成していることが確認された。RWMC からはこれまでに取得した腐食試験のデータ（ジルカロイおよびステンレス鋼）およびホット試験の結果について取りまとめを報告した。これら各機関のデータについて、代表性などについて検討を行い、WP6 で実施する安全評価に反映することとした。

