

平成29年度
高レベル放射性廃棄物等の地層処分に
関する技術開発事業
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30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29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 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 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 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 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 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 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 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 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 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 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 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 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 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る。その国が前面に立った取組として、平成 29 年 7 月には地層処分に関係する地域の科学的特性が整理された科学的特性マップが公表された。これにより処分地選定調査を進めるために地層処分に関する広範な国民理解を得る重要性が改めて認識されるとともに、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である 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 2 分冊）では、炭素 14 長期放出挙動評価に関する平成 29 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 29 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.....	2-4
2.2.1 目的.....	2-4
2.2.2 試験方法.....	2-4
2.2.3 試験結果・考察.....	2-9
2.3 中温温度領域における腐食試験.....	2-20
2.3.1 オートクレーブを用いた中温領域におけるジルカロイ腐食データの取得.....	2-20
2.3.2 ジルカロイ酸化膜性状の検討ー交流インピーダンス法の適用可能性検討.....	2-29
2.3.3 交流インピーダンス測定によるその場測定.....	2-37
2.4 酸化膜膜厚による腐食速度の検討.....	2-46
2.4.1 諸言.....	2-46
2.4.2 実験方法.....	2-46
2.4.3 実験結果.....	2-47
2.4.4 考察.....	2-52
2.5 酸化膜の特性およびその腐食影響.....	2-53
2.5.1 酸化膜の腐食影響評価方法の検討.....	2-53
2.5.2 水素等の 3 次元存在状態.....	2-55
2.5.3 酸化膜結晶構造の放射光 XRD による評価.....	2-59

2.5.4 酸化膜特性の収差補正 TEM による評価.....	2-62
2.6 加速因子の検討（材料）	2-72
2.6.1 純ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得.....	2-72
参考文献	2-74
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	3-9
3.3 まとめ.....	3-19
参考文献	3-20
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.....	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.....	4-6
4.3 まとめ.....	4-11
参考文献	4-12
第 5 章 炭素化学形態の調査.....	5-1
5.1 概要.....	5-1
5.2 鉄粉を用いたガラスアンプル試験	5-3
5.2.1 目的.....	5-3
5.2.2 試験方法.....	5-3
5.2.3 試験結果.....	5-6
5.2.4 炭素物質収支の評価.....	5-17
5.2.5 鉄粉を用いたガラスアンプル試験まとめ	5-20
5.3 ジルコニウム粉末を用いたガラスアンプル試験	5-21
5.3.1 目的.....	5-21
5.3.2 試験方法.....	5-21
5.3.3 試験結果.....	5-26
5.3.4 ジルコニウム粉末を用いたガラスアンプル試験まとめ	5-32
5.4 考察.....	5-33

5.4.1 概要.....	5-33
5.4.2 溶液条件と生成化学種の関係.....	5-33
5.4.3 熱力学計算による検討.....	5-35
5.5 まとめ.....	5-38
参考文献.....	5-39
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.....	6-2
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
6.5 炭素 14 長期放出挙動評価の総合評価.....	6-3
添付資料 国際的な情報共有・調査.....	添付資料-1

目 次

図 1.1.1-1	ハル・エンドピースの廃棄物概要.....	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 2.2.2-1	ガス蓄積型腐食試験の試験手順.....	2-6
図 2.2.2-2	低酸素グローブボックス.....	2-6
図 2.2.2-3	アンプル容器.....	2-6
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）.....	2-9
図 2.2.3-2	浸漬試験（NaOH, pH12.5, 30°C, 120 ヶ月, a-6）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.....	2-12
図 2.2.3-3	浸漬試験（NaOH, pH12.5, 50°C, 120 ヶ月, a-15）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.....	2-13
図 2.2.3-4	浸漬試験（NaOH, pH12.5, 80°C, 120 ヶ月, a-21）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.....	2-14
図 2.2.3-5	浸漬試験（純水, 30°C, 60 ヶ月, aa-5）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.....	2-15
図 2.2.3-6	浸漬試験（純水, 50°C, 60 ヶ月, aa-12）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.....	2-16
図 2.2.3-7	浸漬試験（純水, 80°C, 60 ヶ月, aa-17）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.....	2-17
図 2.2.3-8	浸漬試験後のジルカロイ-4 皮膜の XPS 分析結果（純水）.....	2-18
図 2.2.3-9	浸漬試験後のジルカロイ-4 皮膜の XPS 分析結果（アルカリ）.....	2-19
図 2.3.1-1	供試材写真.....	2-20
図 2.3.1-2	中温での腐食量測定結果.....	2-22
図 2.3.1-3	中温での腐食速度結果.....	2-22
図 2.3.2-1	交流インピーダンス測定装置外観.....	2-31
図 2.3.2-2	試験温度 30°Cにおけるナイキスト線図.....	2-33
図 2.3.2-3	試験温度 30°Cにおけるボード線図.....	2-34
図 2.3.2-4	試験温度 80°Cにおけるナイキスト線図.....	2-35
図 2.3.2-5	試験温度 80°Cにおけるボード線図.....	2-36
図 2.3.3-1	高温水中電気化学測定装置.....	2-38

図 2.3.3-2	交流インピーダンス測定結果 (ナイキスト線図) 試験温度 120°C, 皮膜厚さ 10nm	2-42
図 2.3.3-3	交流インピーダンス測定結果 (ナイキスト線図) 試験温度 120°C, 皮膜厚さ 30nm	2-42
図 2.3.3-4	交流インピーダンス測定結果 (ナイキスト線図) 試験温度 150°C, 皮膜厚さ 10nm	2-43
図 2.3.3-5	交流インピーダンス測定結果 (ナイキスト線図) 試験温度 180°C, 皮膜厚さ 30nm	2-43
図 2.3.3-6	ジルカロイ酸化膜構造の模式図と等価回路	2-44
図 2.4.2-1	消光点型エリプソメトリーの装置構成	2-47
図 2.4.3-1	表面酸化物の構造モデル図と光学定数	2-48
図 2.4.3-2	水素吸収なし Zr および Zircaloy-4 に試料に生成した酸化物皮膜の エリプソメトリー・パラメータ(Δ - \square) 測定結果	2-48
図 2.4.3-3	Zr と Zircaloy-4 に関する光学定数のまとめ	2-49
図 2.4.3-4	純水中での腐食にともなう酸化物皮膜厚さの経時変化	2-50
図 2.4.3-5	腐食速度変化(重量増)の三乗則プロット	2-51
図 2.4.3-6	腐食速度変化(重量増)の三乗則速度定数のまとめ	2-51
図 2.4.4-1	腐食重量増の両対数プロット	2-52
図 2.5.1-1	ジルカロイの典型的な重量増加曲線 (模式図)	2-53
図 2.5.1-2	重水を用いたガス蓄積型腐食試験の試験手順	2-54
図 2.5.1-3	ジルカロイに吸収された水素 (重水素) の分析方法案	2-55
図 2.5.2-1	①O18 水+重水サンプルの酸化膜領域におけるイメージ	2-57
図 2.5.2-2	②重水サンプルの酸化膜領域における水素存在イメージ	2-58
図 2.5.2-3	NaOH(pH12.5), 80°C, 120 ヶ月サンプルの金属領域におけるイメージング	2-58
図 2.5.3-1	(a)純水中 5 年間および(b)NaOH 水溶液中 10 年間腐食試験終了後の Zry4 表面酸化膜の XRD 結果	2-60
図 2.5.3-2	純水中 2 年間および 5 年間腐食試験終了後の Zry4 表面酸化膜の XRD 結果	2-61
図 2.5.4-1	浸漬試験 (NaOH,pH12.5, 30°C, 120 ヶ月, a-6) 後のジルカロイ-4 金属部	2-63
図 2.5.4-2	浸漬試験 (NaOH,pH12.5, 30°C, 120 ヶ月, a-6) 後のジルカロイ-4 酸化膜部	2-64
図 2.5.4-3	浸漬試験 (NaOH,pH12.5, 50°C, 120 ヶ月, a-15) 後のジルカロイ-4 金属部	2-65
図 2.5.4-4	浸漬試験 (NaOH,pH12.5, 50°C, 120 ヶ月, a-15) 後のジルカロイ-4 酸化膜部	2-66
図 2.5.4-5	浸漬試験 (NaOH,pH12.5, 80°C, 120 ヶ月, a-21) 後のジルカロイ-4 金属部	2-67
図 2.5.4-6	浸漬試験 (NaOH,pH12.5, 80°C, 120 ヶ月, a-21) 後のジルカロイ-4 酸化膜部	2-68
図 2.5.4-7	浸漬試験 (純水, 50°C, 60 ヶ月, aa-12) 後のジルカロイ-4 金属部	2-69

図 2.5.4-8	浸漬試験（純水, 50°C, 60 ヶ月, aa-12）後のジルカロイ-4 酸化膜部	2-70
図 2.6.1-1	ジルコニウム試験片の外観（純水）	2-73
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	STEP I 照射済み被覆管母材浸漬試料と浸漬容器	3-3
図 3.2.2-3	STEP I 照射済み被覆管母材浸漬試料を回収した浸漬液	3-3
図 3.2.2-4	気相回収装置と気相 C-14 再回収装置の模式図	3-5
図 3.2.2-5	照射済み被覆管浸漬液中の C-14 濃度の分析装置の模式図	3-6
図 3.2.2-6	C-14 浸出割合算定式と試験手順の関係	3-8
図 3.2.3-1	浸漬液の γ スペクトル	3-12
図 3.2.3-2	C-14 浸出割合の経時変化	3-15
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マイクロ組織	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）	4-4
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）	4-4
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）	4-5
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）	4-5
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）	4-6
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）	4-6
図 4.2.2-1	ガス蓄積型腐食試験の模式図	4-7
図 4.2.2-2	ガス蓄積型腐食試験におけるステンレス鋼の腐食速度（環境模擬水）	4-9
図 4.2.2-3	ガス蓄積型腐食試験におけるステンレス鋼の腐食速度（純水）	4-10
図 4.2.2-4	ガス蓄積型腐食試験におけるステンレス鋼の腐食速度（NaOH, pH12.5）	4-10
図 5.2.2-1	ガラスアンプル試験前の鉄粉試料の XRD 分析結果	5-4
図 5.2.2-2	ガラスアンプル試験のサンプリング・分析装置の概略	5-6
図 5.2.2-3	大気非開放の液体注入装置	5-6
図 5.2.3-1	ガラスアンプル外観（試験前：酸性条件）	5-7
図 5.2.3-2	ガラスアンプル外観（試験前：pH12）	5-7
図 5.2.3-3	ガラスアンプル試験後の残渣の XRD 分析結果（試料番号 29-2-2）	5-11

図 5.2.3-4	ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-2-3)	5-12
図 5.2.3-5	ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-2-4)	5-12
図 5.2.3-6	ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-3-2)	5-13
図 5.2.3-7	ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-3-3)	5-13
図 5.2.3-8	ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-3-4)	5-14
図 5.2.4-1	酸性条件における炭素物質収支算出結果	5-18
図 5.2.4-2	アルカリ条件における炭素物質収支算出結果 (pH8)	5-19
図 5.2.4-3	アルカリ条件における炭素物質収支算出結果 (pH12)	5-20
図 5.3.2-1	ジルコニウム粉末の検査成績書	5-23
図 5.3.2-2	ジルコニウム粉末の粒度分布測定結果	5-24
図 5.3.3-1	ガラスサンプル試験前のジルコニウム粉末の XRD 分析	5-27
図 5.3.3-2	ガラスサンプル外観 (試験前: 酸性)	5-27
図 5.3.3-3	ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-4-1)	5-28
図 5.3.3-4	ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試験番号 29-4-4)	5-29
図 5.3.3-5	ジルコニウム粉末の試験における炭素物質収支算出結果	5-31
図 5.4.2-1	水素発生量と炭素生成量の関係	5-34
図 5.4.2-2	液性条件と気相生成種の分布の関係	5-35
図 2-1	CAST プロジェクトの全体構成	添付資料-2

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	2-5
表 2.2.2-2	純水条件での腐食試験条件および測定項目	2-9
表 2.2.3-1	ジルカロイの腐食速度および水素吸収率（純水）	2-10
表 2.2.3-2	ジルカロイの腐食速度および水素吸収率（アルカリ）	2-10
表 2.2.3-3	ジルカロイ-4 の浸漬溶液中の金属濃度	2-11
表 2.3.1-1	供試材内容	2-20
表 2.3.1-2	供試材化学成分(wt%)	2-20
表 2.3.1-3	中温での腐食試験条件	2-21
表 2.3.1-4	中温腐食の測定項目	2-21
表 2.3.1-5	酸化膜厚さ測定結果（試験時間 15 日～75 日）	2-23
表 2.3.1-6	酸化膜厚さ測定結果（試験時間 90 日～150 日）	2-24
表 2.3.1-7	酸化膜厚さ測定結果（試験時間 165 日～225 日）	2-25
表 2.3.1-8	酸化膜厚さ測定結果（試験時間 240 日～300 日）	2-26
表 2.3.1-9	酸化膜厚さ測定結果（試験時間 330 日～485 日）	2-27
表 2.3.1-10	吸収水素量及び水素吸収率測定結果	2-28
表 2.3.2-1	予皮膜形成オートクレーブ試験条件	2-30
表 2.3.2-2	予皮膜形成後の供試材	2-30
表 2.3.2-3	交流インピーダンス測定条件	2-31
表 2.3.3-1	製作した高温水中電気化学測定装置仕様	2-37
表 2.3.3-2	予皮膜形成オートクレーブ試験条件	2-40
表 2.3.3-3	交流インピーダンス測定条件	2-40
表 2.3.3-4	フィッティングによる各パラメータの値	2-45
表 2.4.2-1	水素吸収なし試料について腐食試験を実施した温度と保持時間	2-46
表 2.5.1-1	質量分析装置の性能と特徴	2-55
表 2.5.2-1	ジルカロイの腐食速度および水素吸収率	2-56
表 2.5.2-2	分析サンプルの腐食速度および水素吸収率	2-57
表 2.5.3-1	試料の腐食条件および酸化膜厚さ	2-59
表 2.5.3-2	XRD 実験条件	2-60
表 2.5.4-1	サンプル作製条件	2-62
表 2.6.1-1	ジルコニウム部の化学組成	2-72
表 2.6.1-2	ジルコニウムの等価腐食速度および水素吸収率	2-73
表 3.2.1-1	STEP I 燃料被覆管母材の浸漬試料一覧	3-2

表 3.2.2-1	C-14 分析条件の一覧（気相・液相分析）	3-4
表 3.2.3-1	C-14 分析結果および浸出割合	3-10
表 3.2.3-2	C-14 分析結果および浸出割合	3-11
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	3-13
表 3.2.3-4	浸漬液に含まれる γ 線放出核種の浸出割合	3-14
表 3.2.3-5	浸漬液に含まれる非放射性元素の浸出割合	3-14
表 4.2.1-1	ガスフロー型腐食試験の試験条件	4-2
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	4-3
表 4.2.2-1	ガス蓄積型腐食試験での浸漬試験条件	4-8
表 4.2.2-2	環境模擬水の溶液組成	4-8
表 4.2.2-3	ガス蓄積型腐食試験での分析項目	4-9
表 4.2.2-4	ステンレス鋼の浸漬溶液中の金属濃度	4-11
表 5.2.2-1	ガラスアンプル試験前の鉄粉試料の炭素分析結果	5-3
表 5.2.2-2	ガラスアンプル試験条件（酸性条件）	5-4
表 5.2.2-3	ガラスアンプル試験条件（アルカリ条件）	5-5
表 5.2.3-1	溶解残渣の分析結果（酸性条件）	5-8
表 5.2.3-2	気相の Q-MS による分析結果（酸性条件）	5-9
表 5.2.3-3	気相の GC-TCD、FID による分析結果（酸性条件）	5-10
表 5.2.3-4	液相の分析結果（酸性条件）	5-10
表 5.2.3-5	溶解残渣の分析結果（アルカリ条件）	5-11
表 5.2.3-6	気相の Q-MS による分析結果（pH 8）	5-14
表 5.2.3-7	気相の Q-MS による分析結果（pH 12）	5-15
表 5.2.3-8	気相の GC-TCD、FID による分析結果（pH 8）	5-16
表 5.2.3-9	気相の GC-TCD、FID による分析結果（pH 12）	5-16
表 5.2.3-10	液相の分析結果（pH8）	5-17
表 5.2.3-11	液相の分析結果（pH 12）	5-17
表 5.2.4-1	炭素の物質収支の算出結果（酸性試験）	5-18
表 5.2.4-2	アルカリ条件における炭素の物質収支の算出結果（pH8）	5-19
表 5.2.4-3	アルカリ条件における炭素の物質収支の算出結果（pH12）	5-19
表 5.3.2-1	ジルコニウムおよびジルカロイの腐食速度	5-22
表 5.3.2-2	計算条件と生成炭素濃度の試算	5-25
表 5.3.2-3	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	5-26
表 5.3.2-4	ガラスアンプル試験（ジルコニウム粉末）	5-26

表 5.3.3-1	ガラスサンプル試験前のジルコニウム粉末中の炭素・水素分析結果.....	5-27
表 5.3.3-2	炭素の物質収支の算出結果（ジルコニウム粉末）	5-28
表 5.3.3-3	気相の Q-MS による分析結果	5-29
表 5.3.3-4	気相の GC-TCD、FID による分析結果（ジルコニウム粉末）	5-30
表 5.3.3-5	液相の分析結果（ジルコニウム粉末）	5-30
表 5.3.3-6	炭素の物質収支の算出結果（ジルコニウム粉末）	5-31
表 5.4.2-1	溶液条件と生成化学種の関係.....	5-33
表 5.4.3-1	計算結果一覧	5-37
表 3-1	海外機関におけるホット試験の計画	添付資料-3

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。

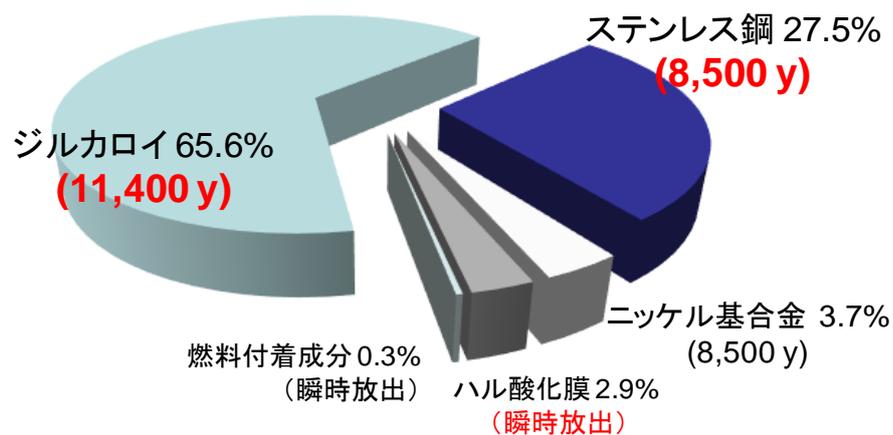


図 1.1.1-2 ハル・エンドピースのインベントリ割合と第 2 次 TRU レポートにおける安全評価上の取り扱い（浸出期間）

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。

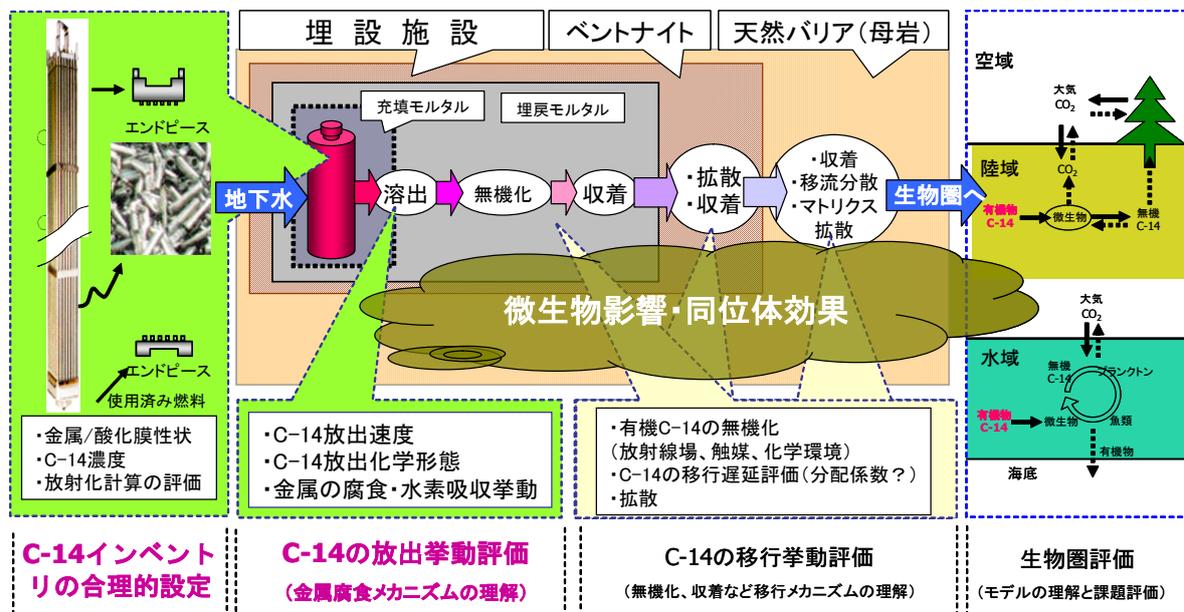


図 1.2.1-1 放射化金属廃棄物中の C-14 に関する体系的な安全評価方法の考え方

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

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)	全体計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	
2. ジルカロイの長期腐食モデルの検討		長期浸漬試験(ホット・コールド)	毎年、1サンプル程度の分析を行い、平成29年度以降にも長期C-14浸出データを取得する。	高温腐食式の適用、もしくは必要に応じた低温独自の腐食モデルの検討			低温腐食モデルの提示
		高温腐食式の適応性の検討 適応性確認に必要なデータの取得 腐食に与える影響因子(材料、環境)の検討	酸化膜の物性データの取得	速度論的評価(活性化エネルギー)の評価	中温データ取得による補完		
		セメント影響(Ca)の検討	アルカリ影響(NaOH)の検討	合金組成の影響検討	水素化物影響の検討	温度影響の検討	
3. ステンレス鋼の長期腐食モデルの検討		評価・試験内容の検討(計画策定)		基礎的な腐食データ(長期)の一部を取得			ステンレス鋼の情報を反映し、ニッケル基金金についても検討する 概念モデルの提示
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)		全体計画の策定において、重要性や実現性を考慮し優先度を検討する。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。			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。概念モデルの提示
5. 炭素化学形態の調査			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)
		質量分析手法の検討(C-12対象)	質量分析手法の高度化(C-12対象)	サンプリング・分析システムの構築	マスバランスの確認	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。
総合評価(目標)							

図 1.4.1-1 炭素 14 放出挙動評価の 5 年計画

1.4.2 平成 29 年度の実施事項

平成 29 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 分析などから検討を行い、処分環境での腐食挙動について総合的に評価した。その際にはジルカロイへの水素吸収挙動についても合わせて検討を行った。

(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 I) について浸漬期間 9.5 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、アンブルを用いたガス蓄積型腐食試験を実施してきた。平成 29 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速度を評価した。

(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鉄粉を用いて試験したが、実際の処分環境条件に合わせた中性～アルカリ性やジルコニウム合金を対象とした評価が必要である。そこで、平成 29 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、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適用したデータ取得を実施した。さらに、ジルコニウム金属の浸漬試験を行い、炭素化学形態の分析を行った。

(4) 国際的な情報共有・調査

欧州の共同研究である CAST (CArbon 14 Source Term) プロジェクトへの参画を継続し、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の影響を織り込む観点から最高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 [16], [17]）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[17]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。

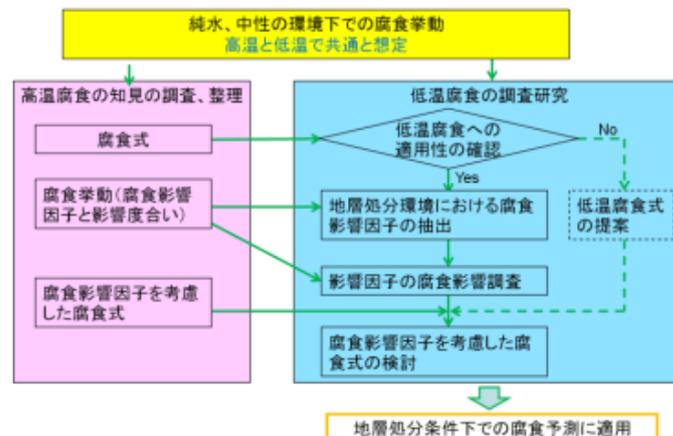


図 2.1.3-1 高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討の手順[12]

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されている[18][19]。

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

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

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

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

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。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[17]。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。さらに、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

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 $10^8 \sim 10^{10}$ 年と推定される。しかし、これはごく初期（数ナノから数十ナノメートルの腐食増量）の結果を外挿しているため、長期挙動の予測には不確実性が大きい。一方、高温の炉外試験（300℃前後）では、数十年におよぶ研究・知見の蓄積により、経験的な腐食挙動や腐食式が提案されている。炉外試験は、処分環境から考えると加速的な条件であり、長期的な腐食挙動の変遷（速度やメカニズムが変化する遷移点の存在）を模擬している可能性がある。したがって、高温と低温の腐食が類似の腐食挙動であるならば、高温で得られた腐食式や腐食挙動を低温に適用でき、長期的な腐食挙動の予測の信頼性を高めることが期待できる。

そこで、高温炉外試験と同じ条件（純水条件）にて低温の腐食試験を行う。腐食速度や酸化膜の性状等に関するデータを取得し、腐食メカニズムに関して考察することで、高温での腐食式や知見の低温への適用性について検討する。平成 29 年度は、5 年間浸漬したア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、9 ヶ月、15 ヶ月のものについて分析を行う。さらに、アルカリ条件で 10 年間浸漬したアンプルを開封し、分析を実施する。

2.2.2 試験方法

(1) 試料

1) 試験材の作製

分析に必要な腐食に伴い発生する放出された水素ガス量を確保するため、ジルカロイ板材を圧延し比表面積を大きくした箔材を用いた。供試材は 2.0mm^t のジルカロイ-4 およびジルカロイ-2 の板材を用い 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。

《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ー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 等）を実施した。

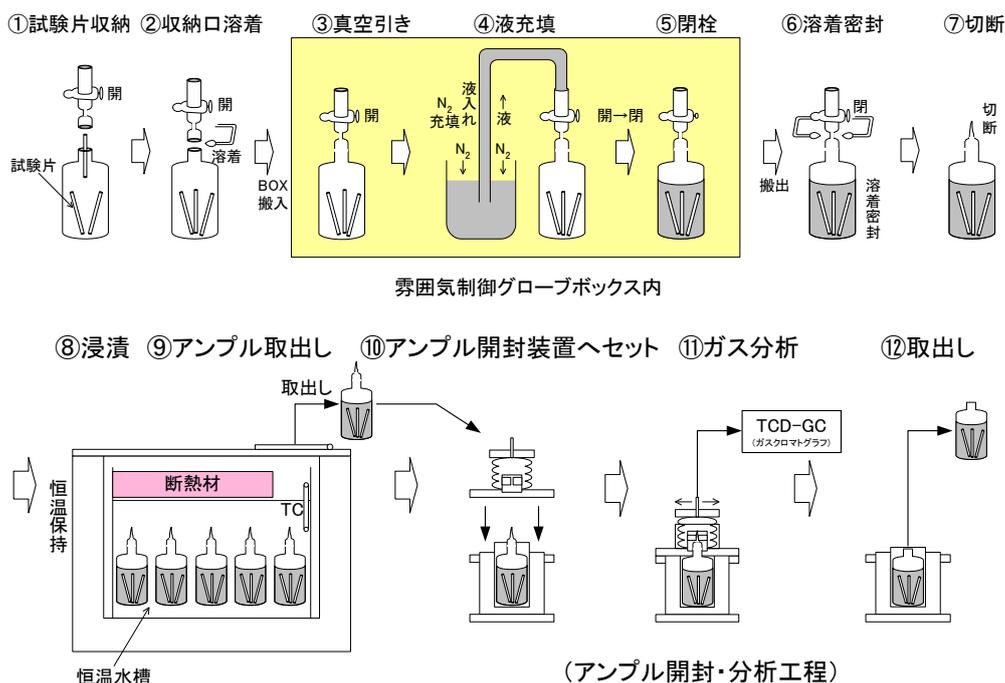


図 2.2.2-1 ガス蓄積型腐食試験の試験手順

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

(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°C

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。

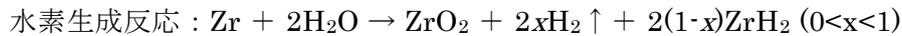
- ・装置 : Leco 社製 RH404
- ・融解方法 : 高周波加熱炉融解
- ・分離カラム : パックドカラム (固定相: モレキュラシーブ)
- ・キャリアガス: Ar

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。

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 (cm³)
 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 (m²)
 W : 試験体重量 (g)
 ρ : ジルコニウムの密度 (= 6.5 g/cm³)
 T : 試験時間 (日)

6) 皮膜分析

浸漬試験後のサンプルの皮膜厚さおよび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
+日本電子製 EDX 分析装置 JED-2300T (JEM-2100F 付属)
- ・ 加速電圧 : 200kV
- ・ ビーム径 : 約 1nm Φ (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 \times 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 に示す。各条件において所定期間腐食試験を実施後、それぞれ分析・観察した。

表 2.2.2-2 純水条件での腐食試験条件および測定項目

水素測定試験	
供試材	ジルカロイ-4：箔材（表面積 0.012m ² ） 3mm×90mm×0.1mm ^t ×21 枚 3mm×50mm×0.05mm ^t ×2 枚（吸収された水素量測定）
試験溶液	・イオン交換水（pH 調製なし） ・イオン交換水を NaOH で pH12.5 に調整した溶液
試験温度	低温：30、50、80℃
試験雰囲気	窒素雰囲気；酸素濃度<0.1 vol. ppm
測定項目	・外観観察 ・放出された水素ガス量（ガスクロマトグラフ） ・吸収された水素量 ・溶液中に溶出した金属成分（ICP） ・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）

2.2.3 試験結果・考察

(1) 外観観察

60 ヶ月浸漬試験後の試験片の外観を図 2.2.3-1 に示す。温度が高くなるにあわせて、金属光沢は弱まり、黄色を強く帯びるようになっていた。酸化膜の形成、厚膜化による干渉と考えられた。

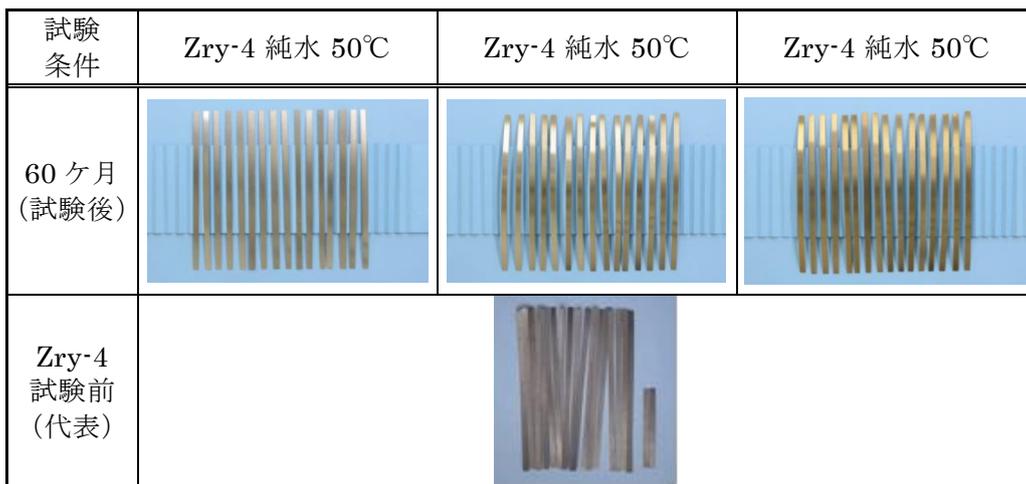


図 2.2.3-1 腐食試験前後のジルカロイ試験片の外観（純水）

(2) 腐食速度及び水素吸収率

放出水素ガス量および吸収水素量から求めた腐食速度、水素吸収率を求めた結果を表 2.2.3-1、表 2.2.3-2 に示す。

純水中のジルカロイ-4 の水素吸収率は約 60%以上であり、温度が高くなると水素吸収率が低下する傾向が認められた。ただし、アルカリ条件では必ずしもそうっておらず、酸化膜や水素化物の成長によるものかといったものは不明である。

ここで、腐食速度がマイナスとなったものは、初期値よりも試験後のほうが測定した水素値が小さいことを意味し、参考値である。

表 2.2.3-1 ジルカロイの腐食速度および水素吸収率（純水）

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-19-1	Zry-4	純水	—	30	9	5.5E-04	1.5E-03	2.1E-3	73.5
aa-19-2						5.2E-04	-3.5E-03	-3.0E-3	117.4
aa-20-1	Zry-4	純水	—	30	15	1.3E-03	1.1E-02	1.2E-2	89.3
aa-20-2						4.9E-04	1.3E-02	1.3E-2	96.2
aa-5-1	Zry-4	純水	—	30	60	1.5E-04	-5.5E-04	-4.0E-4	137.0
aa-5-2						1.5E-04	-7.9E-04	-6.4E-4	123.8
aa-5-3						7.1E-05	0.0E+00	7.1E-5	0.0
aa-22-1	Zry-4	純水	—	50	9	7.1E-04	-3.3E-03	-2.6E-3	127.3
aa-22-2						1.9E-03	0.0E+00	1.9E-3	0.0
aa-23-1	Zry-4	純水	—	50	15	1.4E-03	1.1E-02	1.2E-2	88.0
aa-23-2						2.2E-03	1.2E-02	1.4E-2	84.0
aa-11-1	Zry-4	純水	—	50	24	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-12-1	Zry-4	純水	—	50	60	2.5E-04	1.5E-03	1.7E-3	85.3
aa-12-2						2.0E-04	4.8E-04	6.8E-4	71.0
aa-25-1	Zry-4	純水	—	80	9	2.2E-03	3.1E-03	5.2E-3	58.7
aa-25-2						2.0E-03	4.7E-03	6.6E-3	70.5
aa-26-1	Zry-4	純水	—	80	15	5.8E-03	1.4E-02	2.0E-2	71.1
aa-26-2						3.4E-03	1.3E-02	1.7E-2	79.4
aa-16-1	Zry-4	純水	—	80	24	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
aa-17-1	Zry-4	純水	—	80	60	8.5E-04	1.3E-03	2.2E-3	60.5
aa-17-2						1.0E-03	1.6E-03	2.6E-3	61.3

表 2.2.3-2 ジルカロイの腐食速度および水素吸収率（アルカリ）

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)]
a-6	Zry-4	NaOH	12.5	30	120	7.2E-5	7.3E-04	8.0E-04	91.0%
a-15	Zry-4	NaOH	12.5	50	120	1.7E-4	9.0E-04	1.1E-03	84.1%
a-21	Zry-4	NaOH	12.5	80	120	3.5E-4	2.3E-03	2.6E-03	86.6%

(3) 溶液分析結果

溶液中の金属濃度分析結果を表 2.2.3-3 に示す。純水中では、30°Cから 50°Cに上昇すると Zr、Sn、Fe 濃度が高くなったが、80°Cでは 50°Cよりも濃度が低下した。Cr、Ni

は 80℃での低下傾向は小さかった。

NaOH 中では、30℃に比べ、50℃、80℃では Zr、Sn、Fe 濃度が低下した。Cr、Ni 濃度は温度に対する変化が小さかった。

表 2.2.3-3 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 /℃	期間 /ヶ月	濃度 (ng/mL)				
						Zr Bal.	Sn 1.24%	Fe 0.18%	Cr 0.10%	Ni 0.00%
aa-5-1	Zry-4	純水	—	30	60	250	3.8	15	1.0	0.7
aa-5-2						270	4.0	13	1.3	0.8
aa-5-3						170	2.4	16	0.8	0.6
aa-12-1	Zry-4	純水	—	50	60	730	7.6	440	5.5	6.5
aa-12-2						520	5.3	400	11	12
aa-17-1	Zry-4	純水	—	80	60	260	3.1	230	11	5.5
aa-17-2						150	1.7	270	22	11
a-6	Zry-4	NaOH	12.5	30	120	1400	9.4	880	14	11
a-15	Zry-4	NaOH	12.5	50	120	950	6.7	860	15	12
a-21	Zry-4	NaOH	12.5	80	120	1100	8.0	640	14	13

(4) 皮膜分析

1) TEM 観察、電子線回折

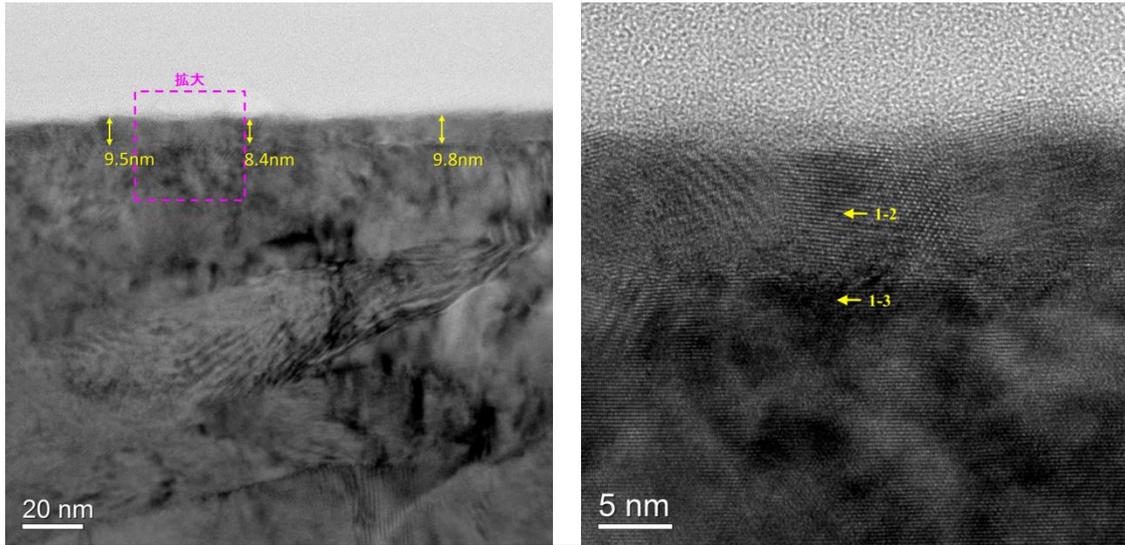
図 2.2.3-2～図 2.2.3-7 に TEM 観察、EDX 点分析および電子線回折像を示す。ここで、該当箇所が酸化膜か金属基材であるかを確認するため、EDX 点分析を行って半定量しているが、軽元素の O を含み誤差が大きい参考値である。また、スペクトル中の Cu は試料保持メッシュ成分由来、C はコンタミ由来のシステムノイズを含んでおり、注意が必要である。

酸化膜との界面付近のジルカロイ金属基材は、全て六方晶のジルコニウムであった。水素化物などは見つけられず、腐食反応にともない吸収したであろう水素の痕跡を見つけれなかった。

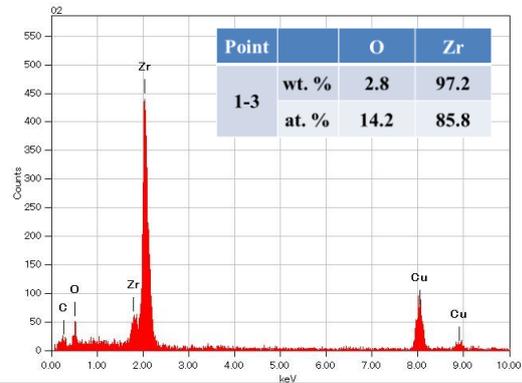
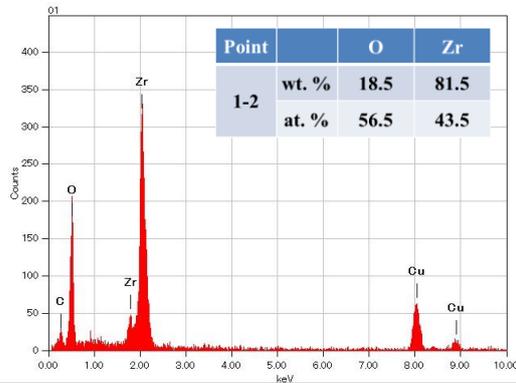
NaOH, pH12.5, 120 ヶ月 (a-6, a-15, a-21) および純水, 60 ヶ月, 80℃ (aa-17) に関しては、表面付近において ZrO₂ の立方晶もしくは正方晶であり、内部は単斜晶を示した。

これらと比較して、純水, 60 ヶ月, 30℃/50℃ (aa-5, aa-12) はほぼ単層の構造であり、構造は単斜晶であった。なお aa-17 に関しては電子回折が既知の構造では同定できないものもあった。

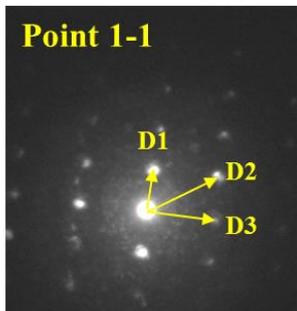
TEM



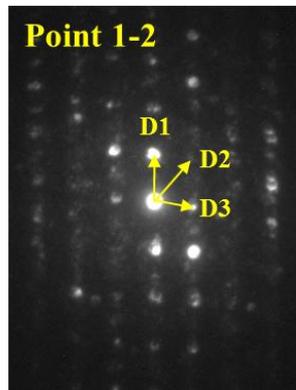
EDX



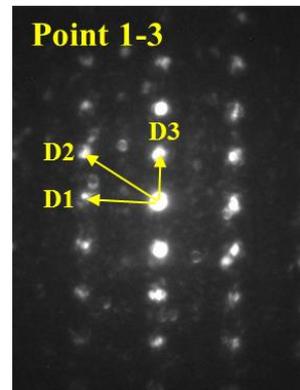
電子線回折



ZrO ₂ Tetragonal [-3 1 1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	0 1 -1	1 2 1	1 1 2
測定値[nm]	0.296	0.155	0.185
計算値[nm]	0.2950	0.1536	0.1810
ZrO ₂ Cubic [-2 1 1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	1 1 1	1 -1 3	0 -2 2
測定値[nm]	0.296	0.155	0.185
計算値[nm]	0.2961	0.1546	0.1813



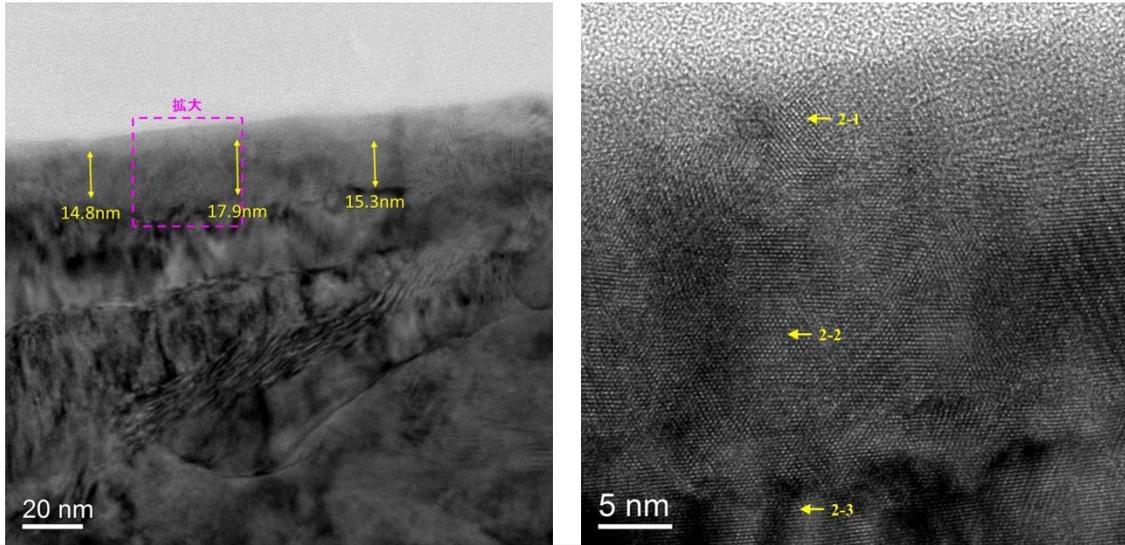
ZrO ₂ Monoclinic [-2 3 -1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	1 0 -2	2 1 -1	1 1 1
測定値[nm]	0.256	0.215	0.296
計算値[nm]	0.2512	0.2223	0.2853



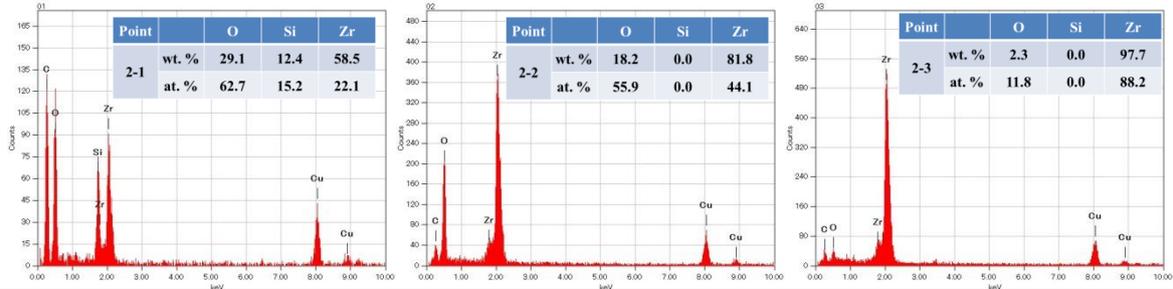
Zr hexagonal [-1 1 0]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	1 1 0	1 1 2	0 0 2
測定値[nm]	0.163	0.137	0.260
計算値[nm]	0.1616	0.1369	0.2574

図 2.2.3-2 浸漬試験 (NaOH, pH12.5, 30°C, 120 ヶ月, a-6) 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

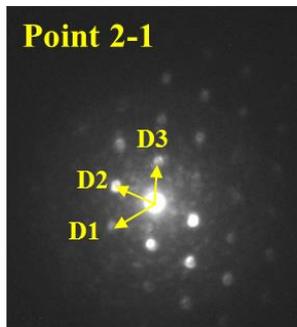
TEM



EDX

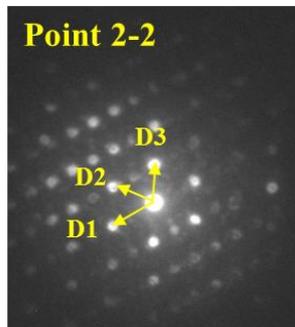


電子線回折



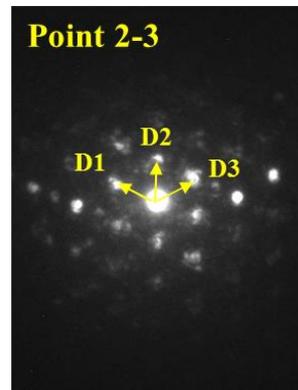
ZrO ₂ Cubic [-1 1 0]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	0 0 -2	1 1 -1	1 1 1
測定値[nm]	0.255	0.297	0.293
計算値[nm]	0.2564	0.2961	0.2961

ZrO ₂ Tetragonal [-1 1 1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	1 1 0	1 0 1	0 -1 1
測定値[nm]	0.255	0.297	0.293
計算値[nm]	0.2544	0.2950	0.2950



ZrO ₂ Monoclinic [-1 0 1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	0 2 0	1 1 1	1 -1 1
測定値[nm]	0.260	0.290	0.290
計算値[nm]	0.2616	0.2853	0.2853

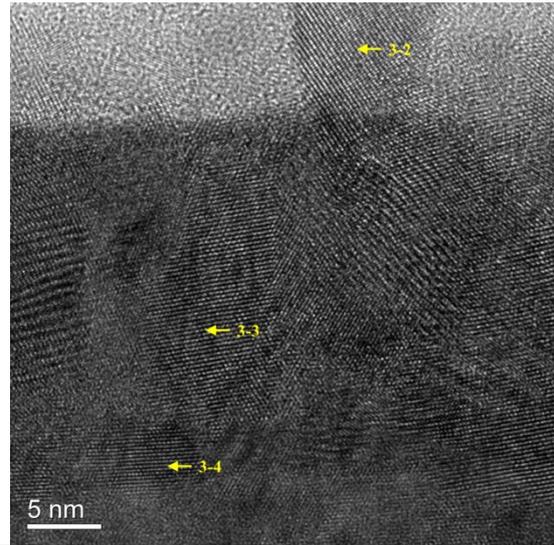
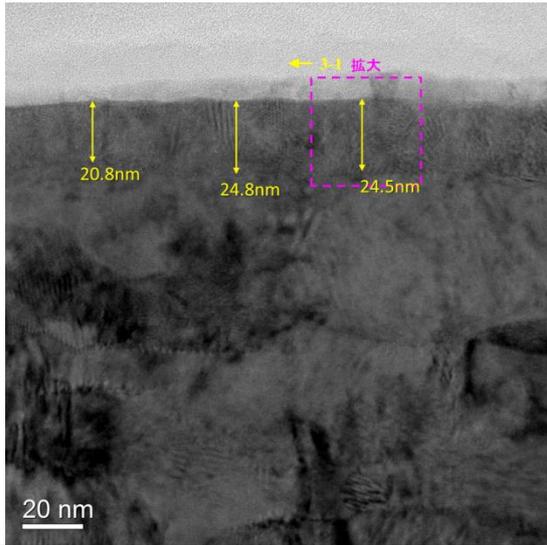
ZrO ₂ Orthorhombic [-1 0 1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	0 2 0	1 1 1	1 -1 1
測定値[nm]	0.260	0.290	0.290
計算値[nm]	0.2630	0.2963	0.2963



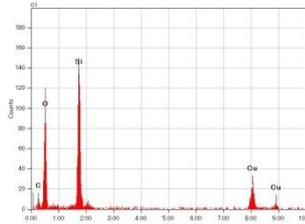
Zr hexagonal [001]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	0 1 0	1 0 0	1 -1 0
測定値[nm]	0.276	0.275	0.276
計算値[nm]	0.2799	0.2799	0.2799

図 2.2.3-3 浸漬試験 (NaOH, pH12.5, 50°C, 120 ヶ月, a-15) 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

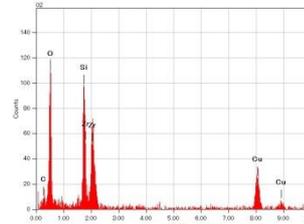
TEM



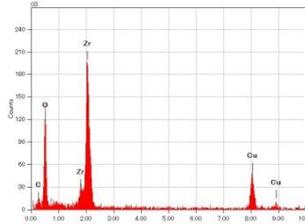
EDX



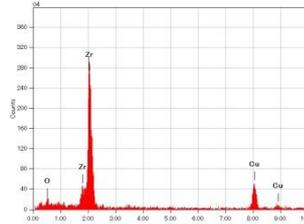
Point	O	Si	Zr	
3-1	wt. %	50.3	47.1	2.6
	at. %	64.8	34.6	0.6



Point	O	Si	Zr	
3-2	wt. %	29.9	18.1	52.0
	at. %	60.6	20.9	18.5

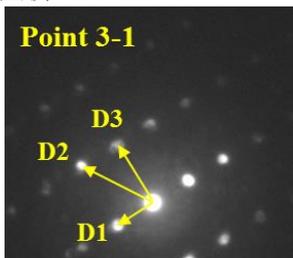


Point	O	Si	Zr	
3-3	wt. %	19.4	0.0	80.6
	at. %	57.9	0.0	42.1

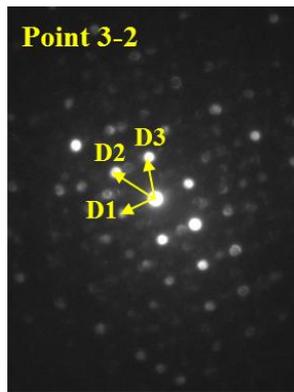


Point	O	Si	Zr	
3-4	wt. %	2.7	0.3	97.0
	at. %	13.4	0.8	85.8

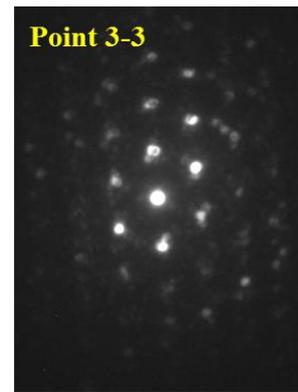
電子線回折



ZrO ₂ Cubic [-2 1 1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	1 1 1	1 -1 3	0 -2 2
測定値[nm]	0.295	0.155	0.183
計算値[nm]	0.2961	0.1546	0.1813
ZrO ₂ Tetragonal [-3 1 1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	0 1 -1	1 2 1	1 1 2
測定値[nm]	0.295	0.155	0.183
計算値[nm]	0.2950	0.1536	0.1810



ZrO ₂ Monoclinic [-1 1 0]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	-1 -1 1	0 0 2	1 1 1
測定値[nm]	0.325	0.256	0.288
計算値[nm]	0.3178	0.2636	0.2853



Zr Hexagonal[-1 0 1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	0 1 0	1 0 1	1 -1 1
測定値[nm]	0.270	0.249	0.244
計算値[nm]	0.2799	0.2459	0.2459

図 2.2.3-4 浸漬試験 (NaOH, pH12.5, 80°C, 120 ヶ月, a-21) 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

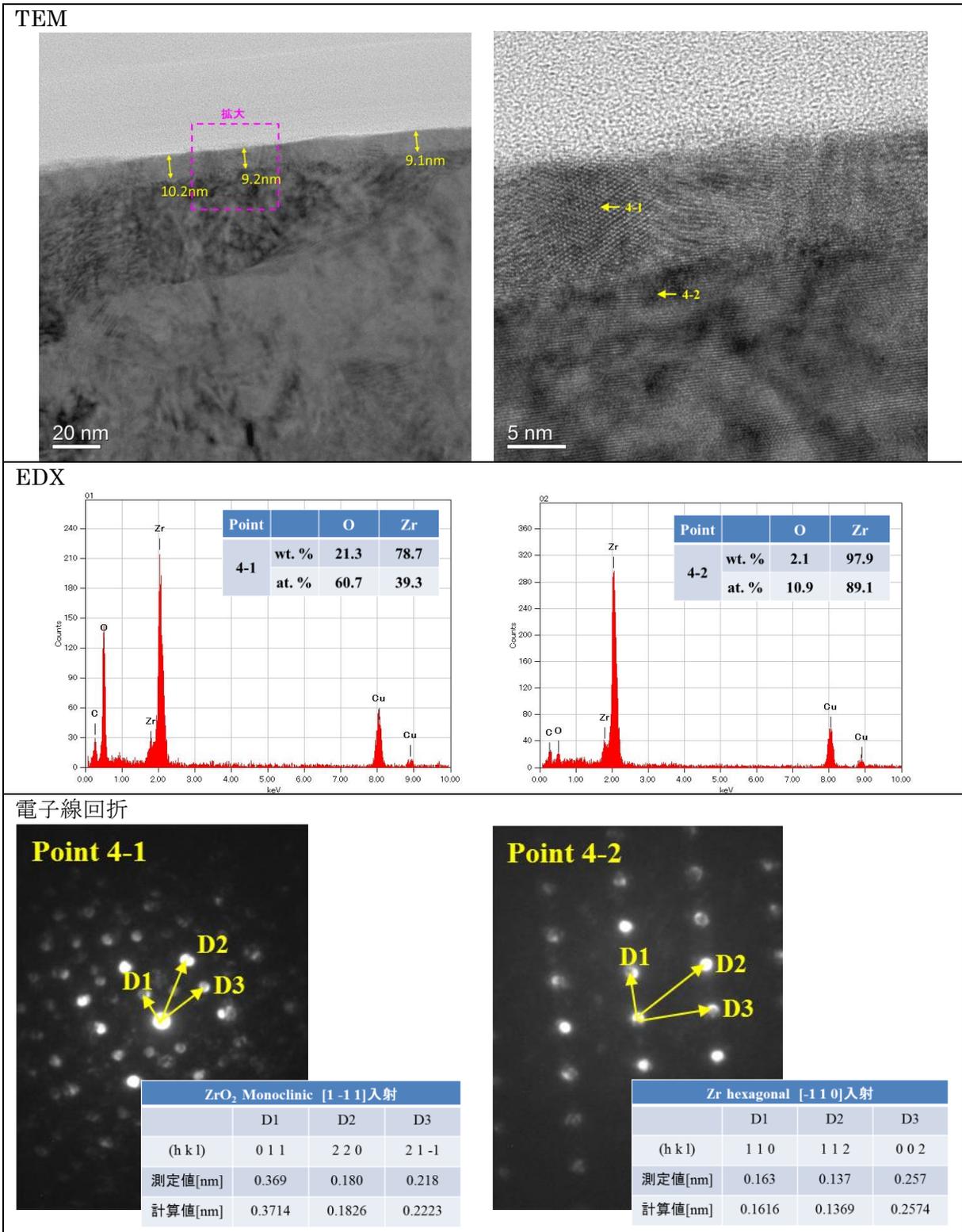
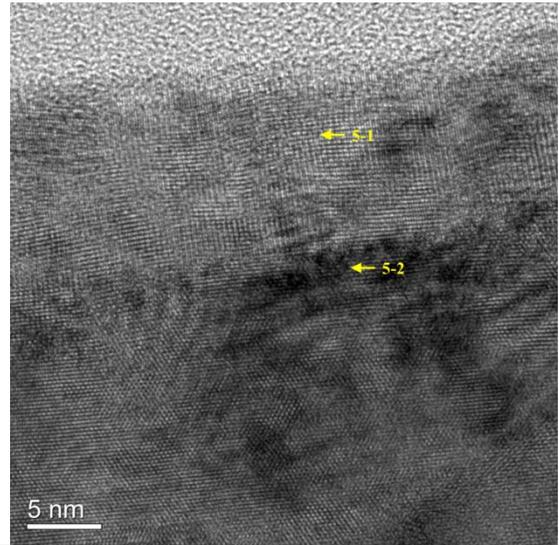
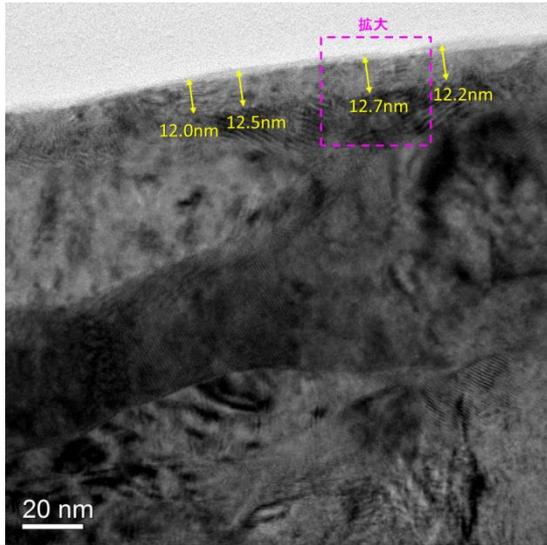
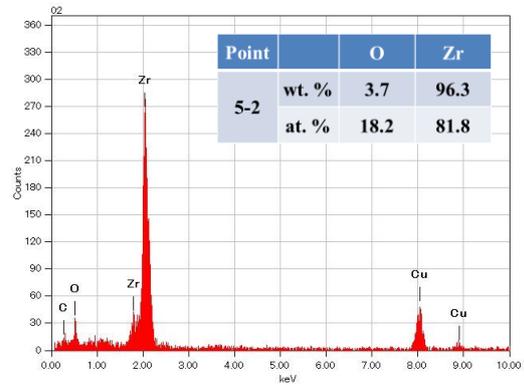
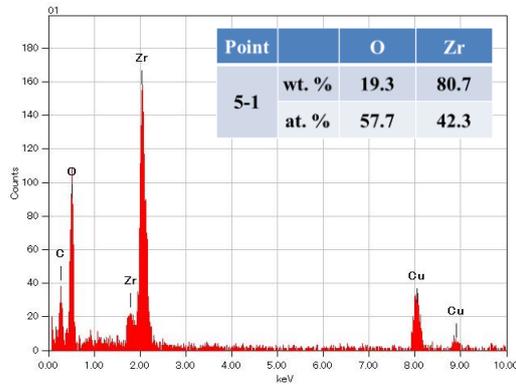


図 2.2.3-5 浸漬試験（純水, 30°C, 60 ヶ月, aa-5）後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

TEM



EDX



電子線回折

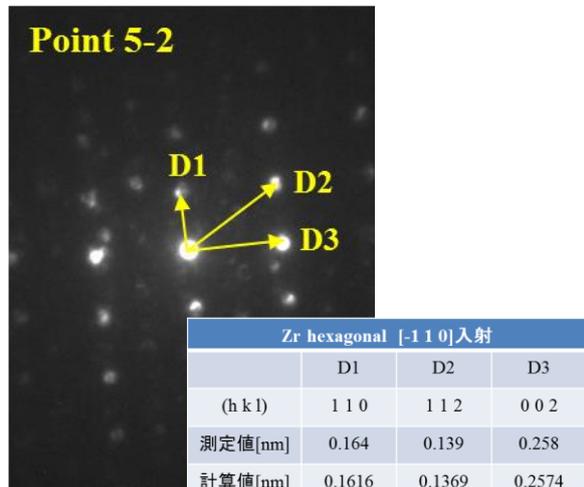
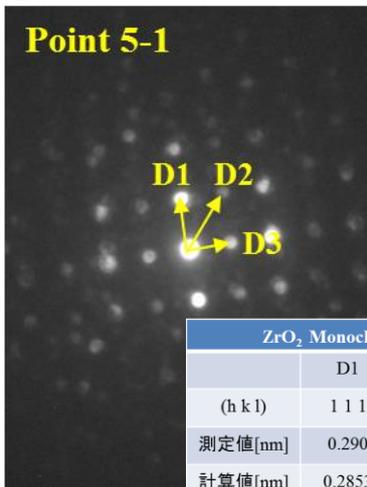
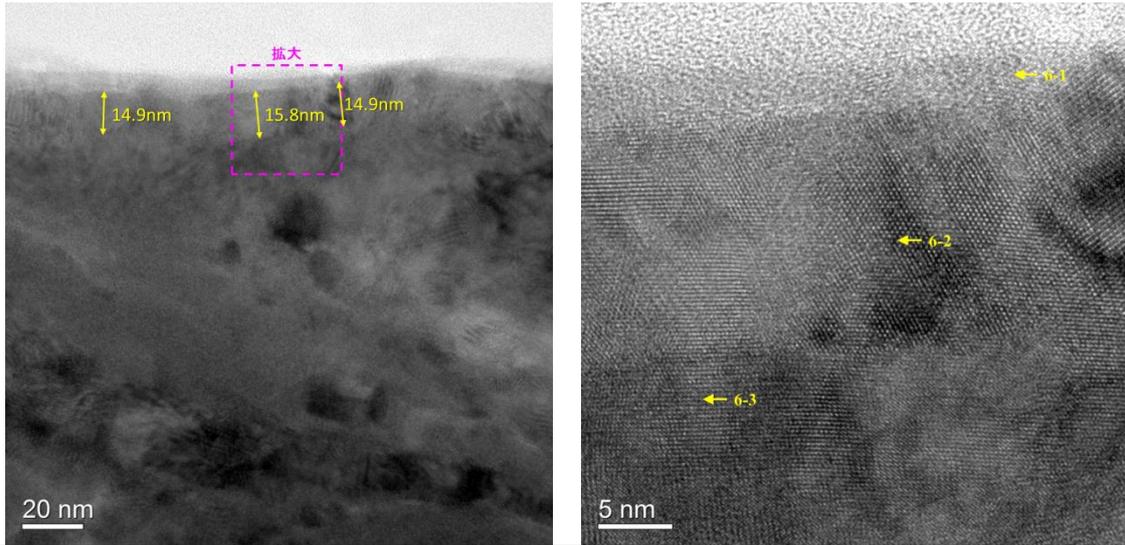
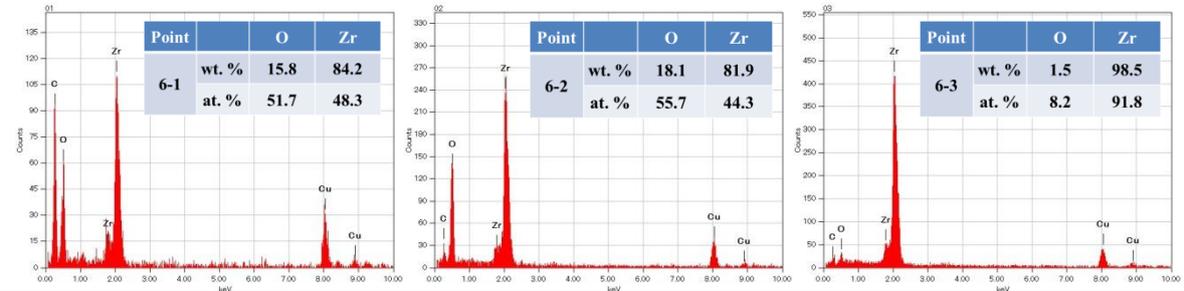


図 2.2.3-6 浸漬試験（純水、50℃、60 ヶ月、aa-12）後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

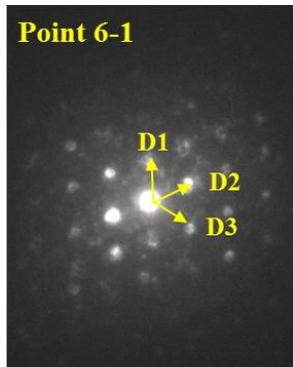
TEM



EDX

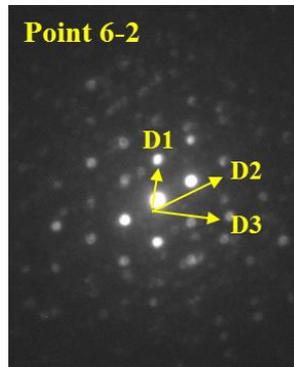


電子線回折

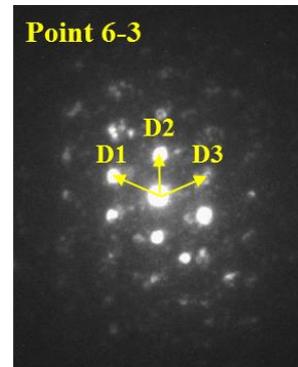


ZrO ₂ Cubic [-1 0 1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	0 2 0	1 1 1	1 -1 1
測定値[nm]	0.259	0.291	0.290
計算値[nm]	0.2564	0.2961	0.2961

ZrO ₂ Tetragonal [-3 1 1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	1 1 0	1 0 1	0 -1 1
測定値[nm]	0.259	0.291	0.290
計算値[nm]	0.2544	0.2950	0.2950



同定できず			
	D1	D2	D3
測定値[nm]	0.289	0.316	0.315



Zr hexagonal [-1 0 1]入射			
	D1	D2	D3
(h k l)	-1 1 -1	0 1 0	1 0 1
測定値[nm]	0.245	0.290	0.247
計算値[nm]	0.2459	0.2799	0.2459

図 2.2.3-7 浸漬試験（純水, 80°C, 60 ヶ月, aa-17）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) XPS 分析

図に 30℃、50℃、80℃、純水 60 ヶ月浸漬後、図に 30℃、50℃、80℃、pH12.5、120 ヶ月浸漬後の XPS 分析結果を示す。いずれも温度の上昇とともに、酸化皮膜厚さが増加する傾向が見られた。

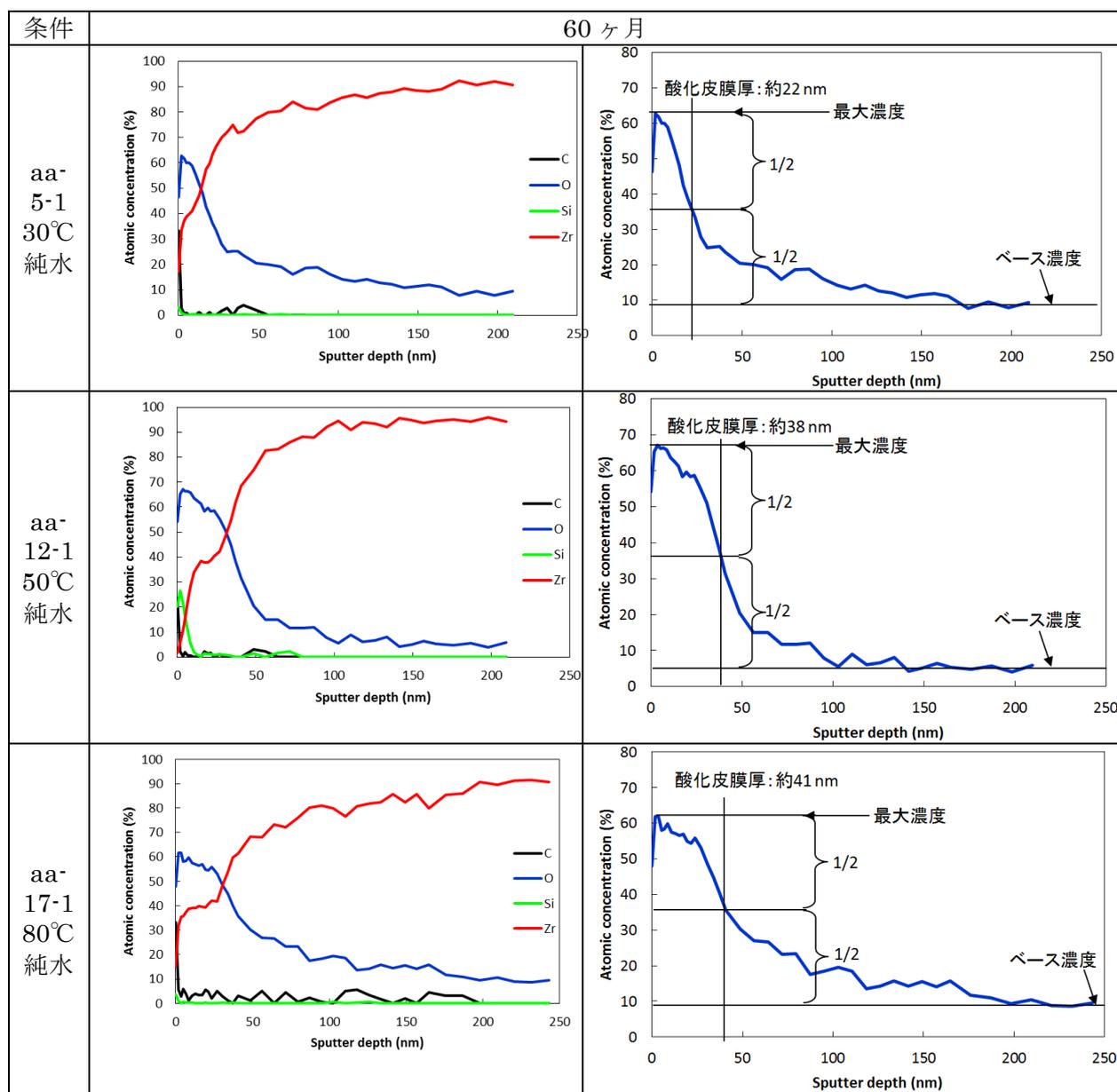


図 2.2.3-8 浸漬試験後のジルカロイ-4 皮膜の XPS 分析結果 (純水)

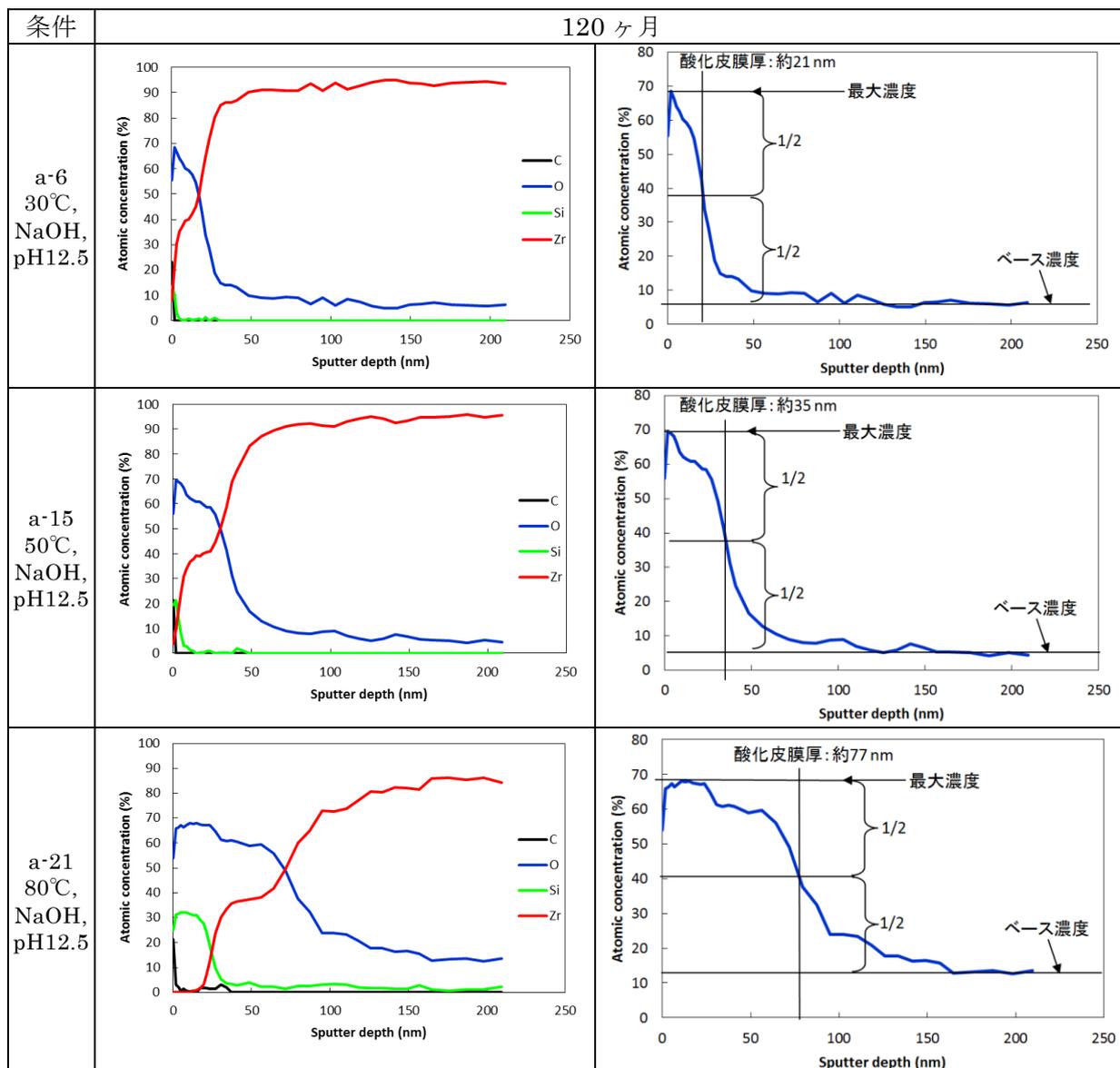


図 2.2.3-9 浸漬試験後のジルカ洛伊-4 皮膜の XPS 分析結果 (アルカリ)

2.3 中温温度領域における腐食試験

2.3.1 オートクレーブを用いた中温領域におけるジルカロイ腐食データの取得

(1) 試験

供試材には、ジルカロイ 4 燃料被覆管実機材を用いた。供試材内容を表 2.3.1-1、供試材の化学成分を表 2.3.1-2、供試材の外観写真を図 2.3.1-1 に示す。

表 2.3.1-1 供試材内容

材質	ジルカロイ 4 燃料被覆管実機材
形状	$\phi 9.5 \times t 0.64 \times L50$ (mm)

表 2.3.1-2 供試材化学成分(wt%)

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



図 2.3.1-1 供試材写真

(2) オートクレーブ法による腐食試験

オートクレーブ法を用いて作る高温高压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 2.3.1-3 に示す。

表 2.3.1-3 中温での腐食試験条件

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

腐食試験中、所定期間毎に適宜サンプリングし、表 2.3.1-4 に示す(a)~(c)に示す項目について測定し、評価した。

表 2.3.1-4 中温腐食の測定項目

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

(4) 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 2.3.1-2 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 2.3.1-3 に示す。270℃、210℃の腐食速度はおよそ 1/3 乗則を示したが、180℃の腐食速度は 1/2 乗則に近い挙動を示した。腐食試験で形成した酸化膜厚さを測定した結果を表 2.3.1-5 から表 2.3.1-9 に示す。酸化膜 1 μm に相当する腐食増量は $7\text{mg}/\text{dm}^2 \sim 16\text{mg}/\text{dm}^2$ の範囲であった。

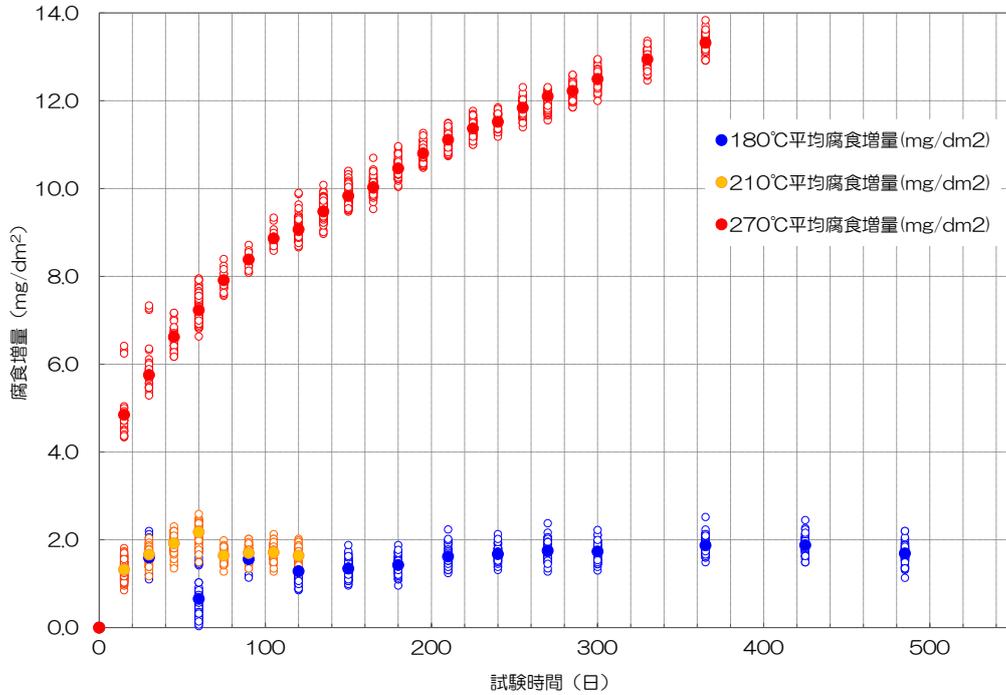


図 2.3.1-2 中温での腐食量測定結果

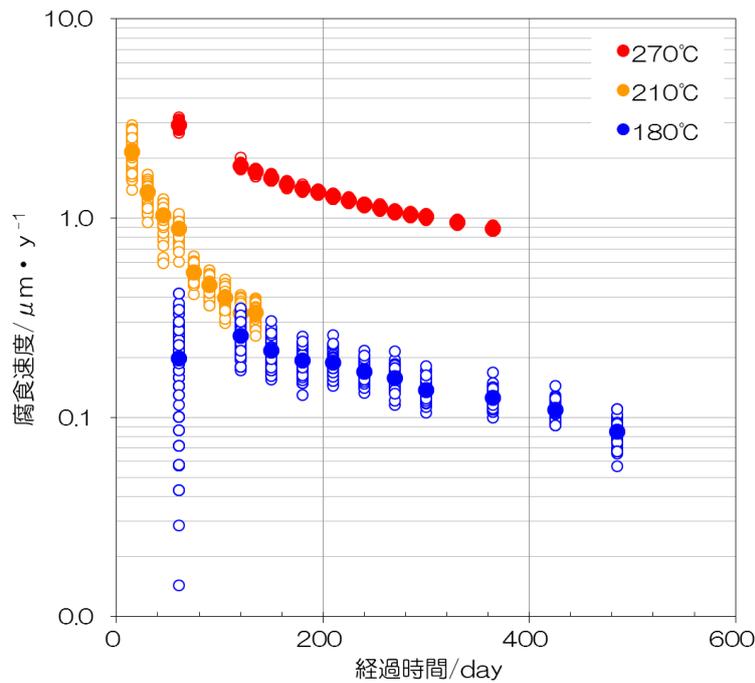


図 2.3.1-3 中温での腐食速度結果

表 2.3.1-5 酸化膜厚さ測定結果（試験時間 15 日～75 日）

試験温度 \ 試験時間		15 日	30 日	45 日	60 日	75 日
180℃	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—	—
210℃-1	皮膜厚さ (nm)	173	189	144	168	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	1.313	1.666	1.916	2.165	—
210℃-2	皮膜厚さ (nm)	110	102	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	1.74	1.135	—	—	—
240℃	皮膜厚さ (nm)	231	330	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	3.430	2.911	—	—	—
270℃	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—	—

注) 表中のハイフン (—) は取得計画がないことを示す。以下の表も同様。

表 2.3.1-6 酸化膜厚さ測定結果（試験時間 90 日～150 日）

試験温度		試験時間				
		90 日	105 日	120 日	135 日	150 日
180℃	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—	114
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—	1.278
210℃-1	皮膜厚さ (nm)	135	183	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	1.702	1.703	—	—	—
210℃-2	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—	—
240℃	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—	—
270℃	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	639	745
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	9.510	9.876

表 2.3.1-7 酸化膜厚さ測定結果（試験時間 165 日～225 日）

試験温度		試験時間				
		165 日	180 日	195 日	210 日	225 日
180℃	皮膜厚さ (nm)	—	107	—	137	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	1.420	—	1.630	—
210℃-1	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—	—
210℃-2	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—	—
240℃	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—	—
270℃	皮膜厚さ (nm)	954	769	907	1111	1157
	腐食増量 (mg/dm ²)	10.019	10.460	10.794	11.131	11.362

表 2.3.1-8 酸化膜厚さ測定結果（試験時間 240 日～300 日）

試験温度		試験時間				
		240 日	255 日	270 日	285 日	300 日
180℃	皮膜厚さ (nm)	118	—	126	—	131
	腐食増量 (mg/dm ²)	1.668	—	1.738	—	1.692
210℃-1	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—	—
210℃-2	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—	—
240℃	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—	—
270℃	皮膜厚さ (nm)	907	972	1187	1014	1152
	腐食増量 (mg/dm ²)	11.519	11.846	11.956	12.232	12.488

表 2.3.1-9 酸化膜厚さ測定結果（試験時間 330 日～485 日）

試験温度		試験時間			
		330 日	365 日	425 日	485 日
180°C	皮膜厚さ (nm)	—	139	174	178
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	1.844	1.913	1.703
210°C-1	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—
210°C-2	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—
240°C	皮膜厚さ (nm)	—	—	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	—	—	—	—
270°C	皮膜厚さ (nm)	1080	990	—	—
	腐食増量 (mg/dm ²)	12.945	13.336	—	—

腐食試験により試料内に吸収された水素量を測定し、水素吸収率を算出した。水素吸収率の算出は、ジルカロイの腐食反応式を、水素の原子量を 1、酸素の原子量を 8 として以下の式を用いて算出した。吸収水素量および水素吸収率を表 2.3.1-10 に示す。



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

表 2.3.1-10 吸収水素量及び水素吸収率測定結果

試験温度	試験時間	初期重量	試験後重量	初期水素量	試験後水素量	腐食に伴う吸収水素量	水素吸収率
(°C)	(日)	(g)	(g)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)
180°C	60	5.74927	5.74942	10	11	1	31.9
	120	5.75846	5.75896		12	2	18.9
	150	5.75014	5.75050		12	2	26.4
	180	5.70148	5.70188		10	0	0.0
	210	5.71714	5.71760		9	-1	-9.8
	240	5.75245	5.75292		9	-1	-9.7
	270	5.76735	5.76784		10	0	0.0
	300	5.75423	5.75471		10	-1	-4.8
	365	5.75133	5.75185		9	-1	-8.8
	425	5.7186	5.71914		9	-2	-12.5
485	5.76452	5.76500	9		-1	-9.5	
210°C-1	15	5.74564	5.74601		8	-2	-24.1
	30	5.73724	5.73771		9	-1	-9.6
	45	5.76048	5.76102		7	-3	-24.8
	60	5.73303	5.73364		11	1	3.8
	75	5.76278	5.76325		—	—	—
	90	5.75132	5.75180		9	-1	-9.5
	105	5.76468	5.76516		8	-2	-18.8
210°C-2	15	5.76349	5.76398		8	-2	-18.4
	30	5.76888	5.76920		8	-2	-27.8
240°C	15	5.73832	5.73928		8	-2	-9.5
	30	5.75788	5.75870		8	-2	-11.1
270°C	60	5.73815	5.74020		9	-1	-2.2
	120	5.75311	5.75590		11	1	1.7
	135	5.73952	5.74220		13	3	5.2
	150	5.76423	5.76702		14	4	6.7
	165	5.75555	5.75837		11	1	1.6
	180	5.75863	5.76158		13	3	4.7
	195	5.76595	5.76899		11	1	1.5
	210	5.71268	5.71582		12	2	2.9
	225	5.75337	5.75657		11	1	1.4
	240	5.75429	5.75754		11	1	1.4
	255	5.7745	5.77784		12	2	2.8
	270	5.70832	5.71169		11	1	1.4
	285	5.74889	5.75234		13	3	3.3
	300	5.71713	5.72065		12	2	2.0
330	5.76378	5.76743	12		2	2.5	
365	5.73438	5.73814	12		2	2.4	

(5) まとめ

180℃、210℃、240℃、270℃を腐食温度として、高温炉外試験と同じオートクレーブ法により腐食試験を実施した。その結果、210℃、240℃、270℃の腐食試験結果は1/3乗則の挙動をしめしており、高温知見と整合性のある結果が得られた。一方、180℃の腐食試験では、高温知見と比較し腐食温度が速い結果が得られた。しかし、180℃腐食試験は腐食の初期である可能性を考慮に入れると、高温知見と相違ないと考えられる。腐食に伴う水素の吸収について、いずれの腐食温度においても初期水素量からほぼ増加はみられなかった。

2.3.2 ジルカロイ酸化膜性状の検討ー交流インピーダンス法の適用可能性検討

ジルカロイの腐食挙動を評価するためには、高温腐食の低温への適応性の評価が重要である。そのため、高温および低温で生成した酸化膜の特性評価が求められている。一方、高温と低温の中間付近の温度条件での腐食挙動や酸化膜特性は、両方の温度の挙動・モデルをつなぐものであるが従来の知見が乏しい。そこで本業務では、交流インピーダンス法を用いたその場測定による分析を検討する。金属の腐食反応は電気化学反応で表され、電気回路に模擬することができる。ジルカロイ表面に生成した酸化膜は酸素の内方拡散により成長することが知られている。そのことから、腐食により成長したジルカロイ酸化膜の特性は交流インピーダンス法によって評価できる可能性が示唆される。したがって、低温域から高温域におけるジルカロイ腐食挙動や酸化膜の性状・特性について評価するため、ジルカロイの酸化膜を交流インピーダンス法で測定した際、適当な測定データが採取できるかを検討した。

(1) 試験方法

オートクレーブ試験において予皮膜を形成させたジルカロイ 4 板材（形状）を供試材とした。この際、厚み 100nm の予皮膜を形成させることを目標とし、高温知見（酸化膜厚さ $1\mu\text{m}=15\text{mg}/\text{dm}^2$ ）からオートクレーブ試験条件を選定した。また、形成された予皮膜厚さについても、オートクレーブ試験で得た腐食増量より算出した。

オートクレーブ試験条件を表 2.3.2-1、供試材の腐食増量、皮膜厚さ、外観写真を表 2.3.2-2 に示す。

表 2.3.2-1 予皮膜形成オートクレーブ試験条件

試験温度	180℃	210℃	240℃	270℃
試験時間	60 日	10 日	2 日	0.5 日
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			

表 2.3.2-2 予皮膜形成後の供試材

試験温度	180℃	210℃	240℃	270℃
供試材 外観写真				
腐食増量 (mg/dm ²)	2.4412	1.4204	1.7037	1.4604
予皮膜厚さ (nm)	163	95	107	98

交流インピーダンス測定条件を表 2.3.2-3 に示す。また、測定装置外観写真を図 2.3.2-1 に示す。

表 2.3.2-3 交流インピーダンス測定条件

試験溶液	0.1mol Na ₂ SO ₄ 溶液 Ar 通気脱気
試験温度	30°C, 80°C
測定周波数	20000Hz~0.001HZ
電位振幅	自然電位±10mV
参照電極	Ag/AgCl
対極	白金

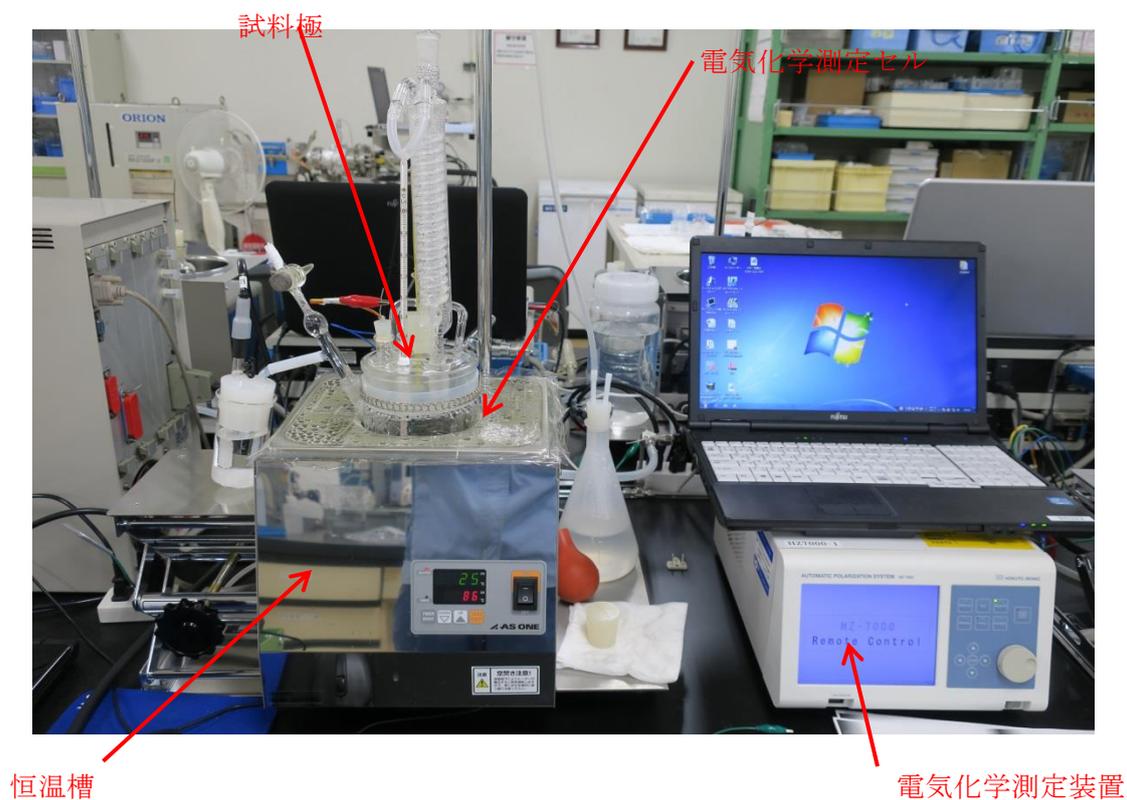


図 2.3.2-1 交流インピーダンス測定装置外観

(2) 結果

予皮膜形成温度 180℃, 210℃, 240℃, 270℃で酸化膜を形成させた供試材に対し、試験温度 30℃で交流インピーダンス測定した結果を図 2.3.2-2 にナイキスト線図、図 2.3.2-3 にボード線図、試験温度 80℃で交流インピーダンス測定した結果を図 2.3.2-4 にナイキスト線図、図 2.3.2-5 にボード線図を示す。ナイキスト線図では、270℃で予皮膜を形成させた試料以外、容量性半円の軌跡を描いた。また、ボード線図においても、周波数依存性を示す軌跡を得た。

予皮膜形成温度で比較すると、交流インピーダンス測定温度 30℃では、予皮膜形成温度 210℃の抵抗値が最も低く、予皮膜形成温度 180℃・240℃の抵抗値は同等の値を示した。一方交流インピーダンス測定温度 80℃では、30℃の時と同様、予皮膜形成温度 180℃・240℃の抵抗値は同等の値を示したが、予皮膜形成温度 210℃の抵抗値は前者 2 試料より大きい値を示した。

今回の試験から、ジルカロイの酸化膜に対し交流インピーダンス測定でデータを得ることができることが判った。このことから、高温水中においてジルカロイの酸化膜評価をその場測定できる可能性が示唆された。

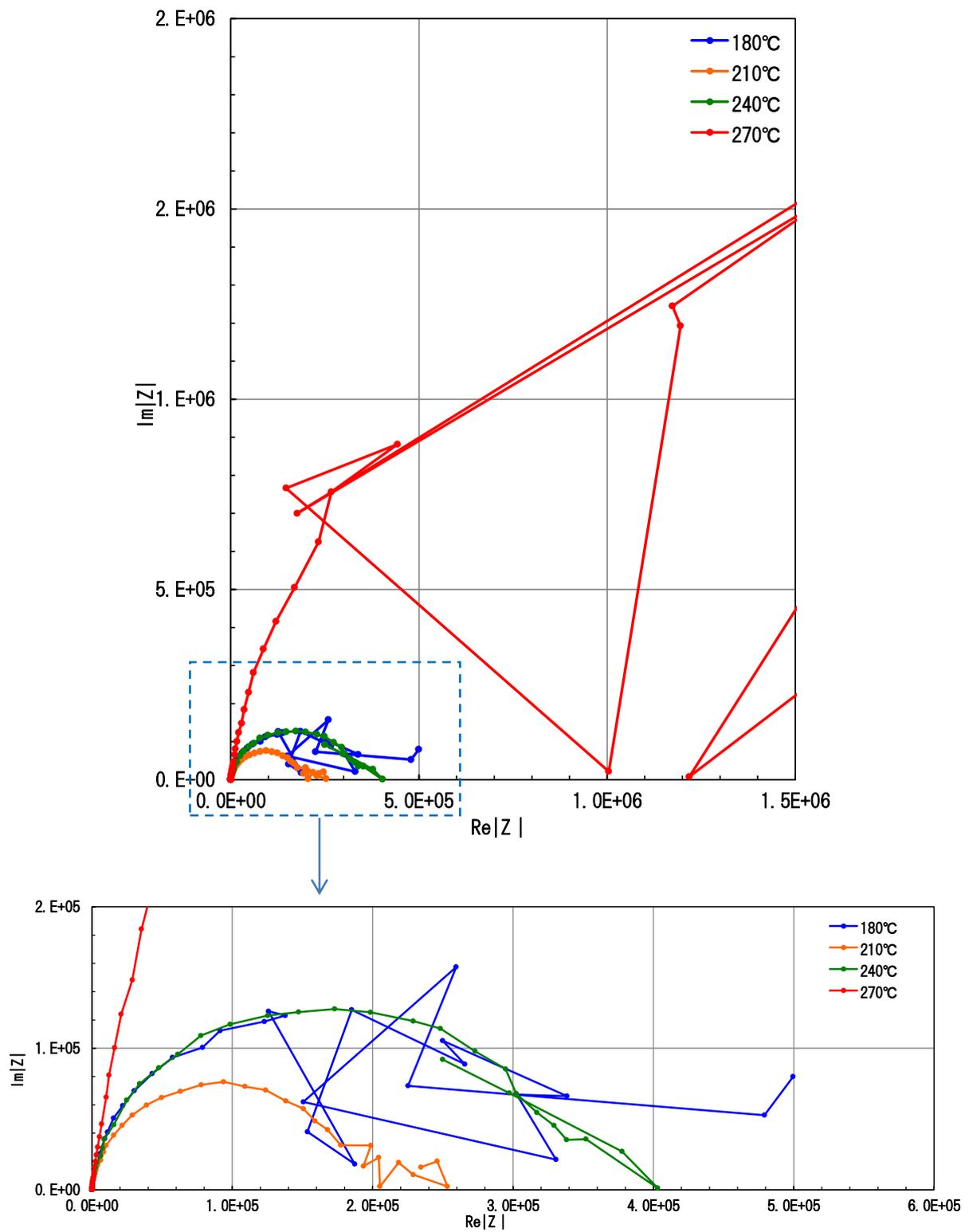


図 2.3.2-2 試験温度 30°Cにおけるナイキスト線図

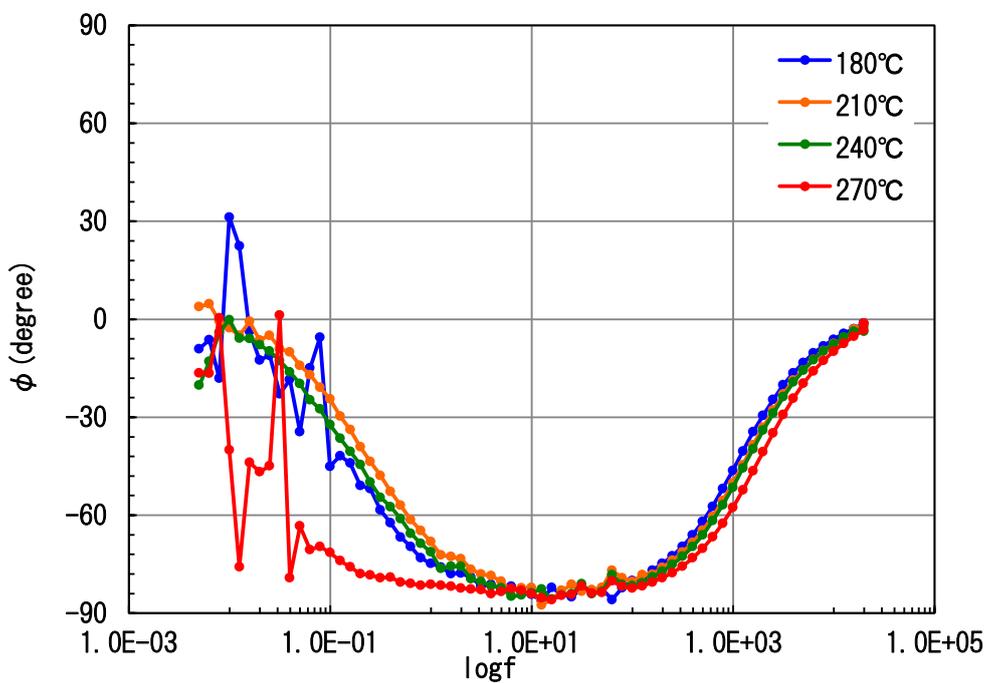
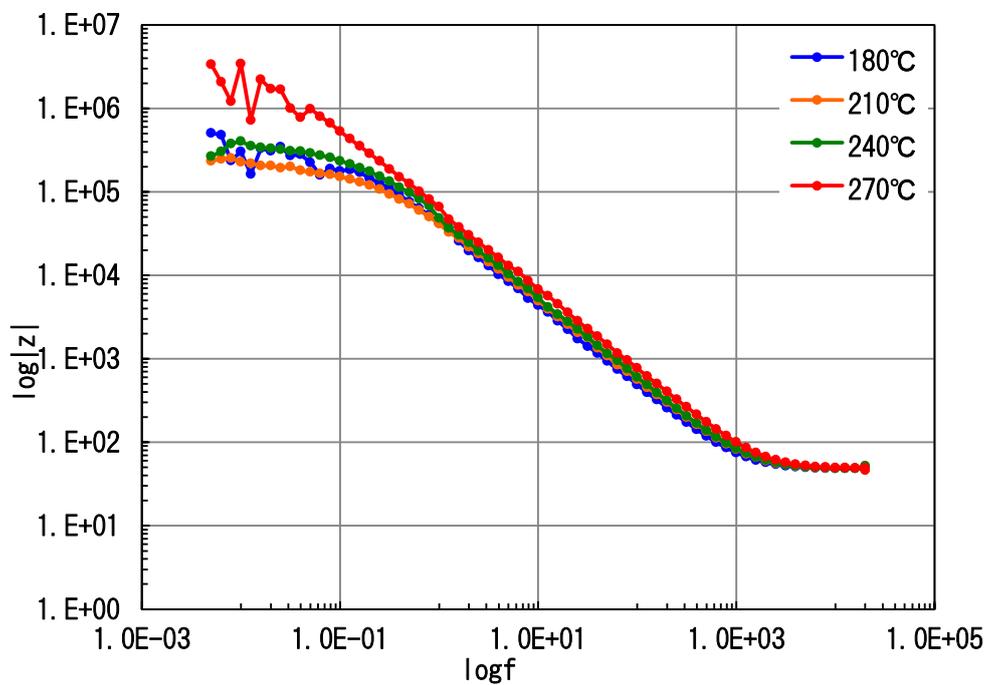


図 2.3.2-3 試験温度 30°C におけるボード線図

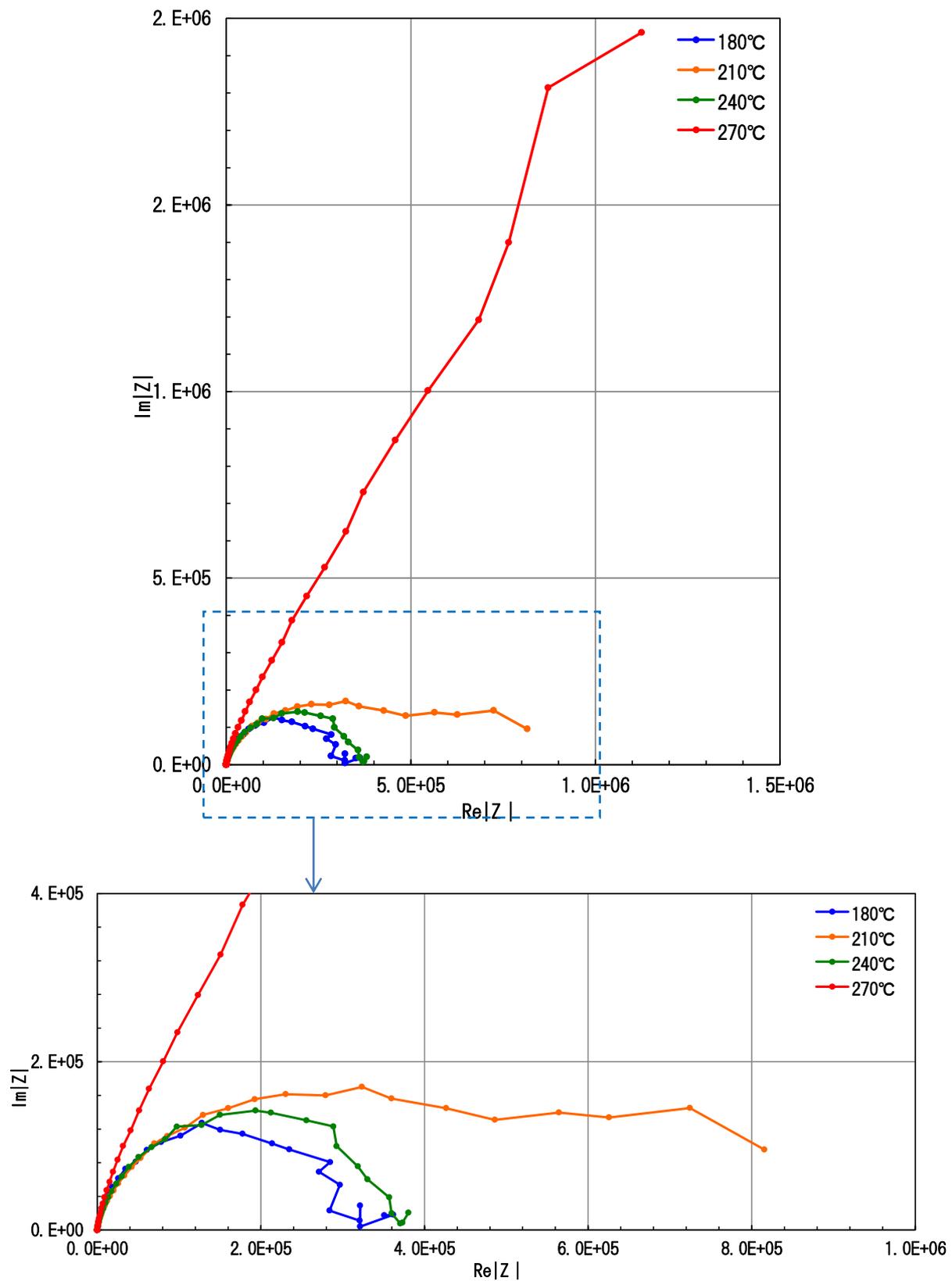


図 2.3.2-4 試験温度 80°Cにおけるナイキスト線図

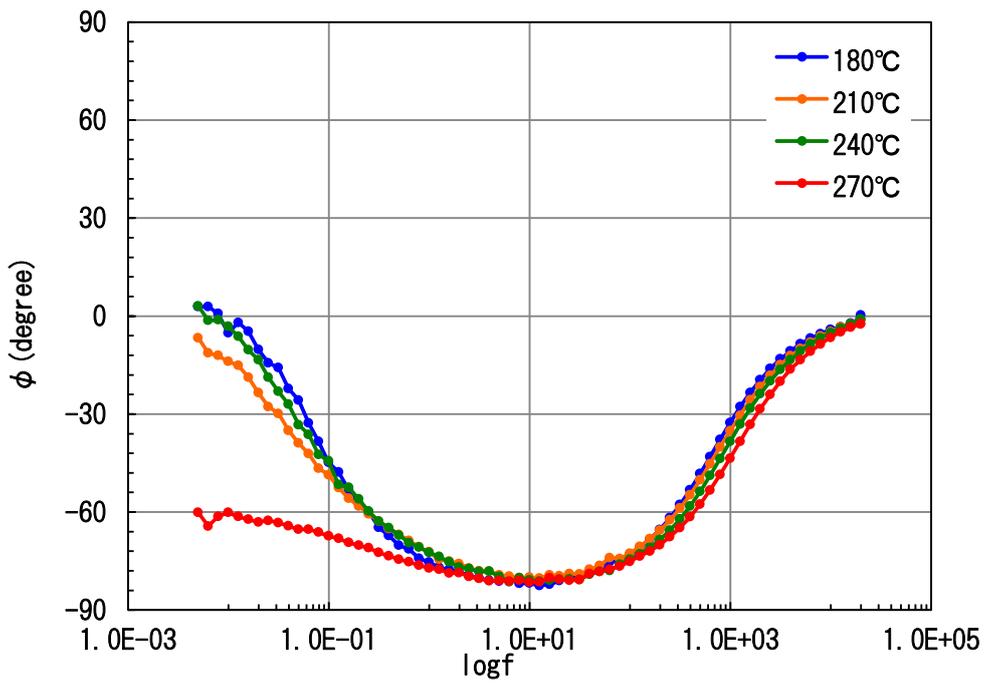
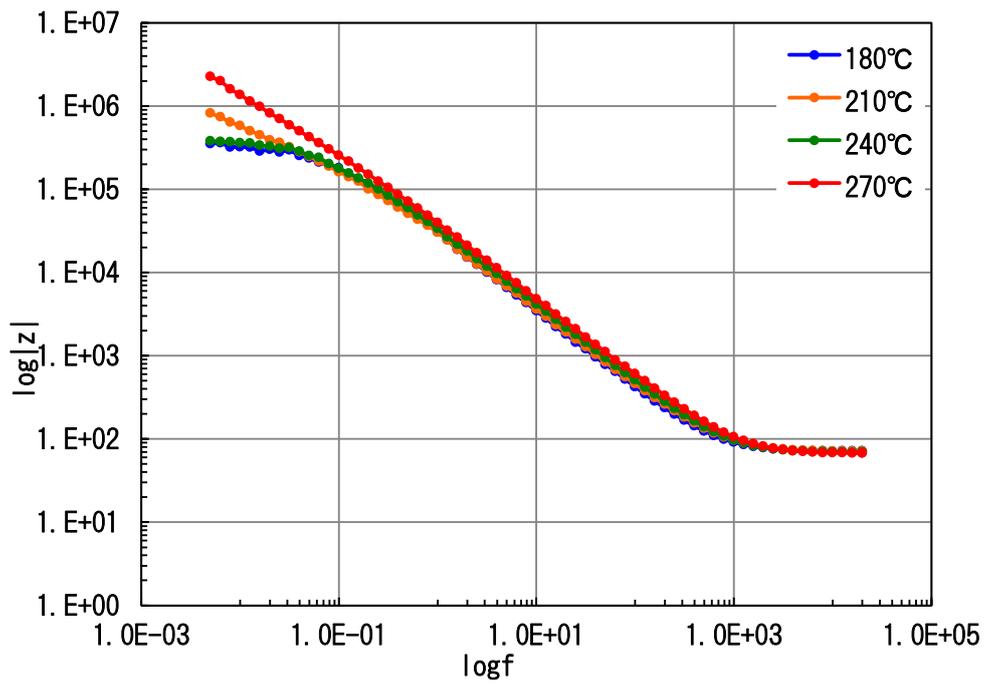


図 2.3.2-5 試験温度 80°C におけるボード線図

2.3.3 交流インピーダンス測定によるその場測定

(1) 交流インピーダンス測定によるその場測定装置の製作

2.3.2 においてジルカロイ酸化膜に対し交流インピーダンス法を用いてデータ取得の可能性が示唆された。そこで、中温域～高温域（100℃～270℃）においてジルカロイの酸化膜が腐食により成長する過程を、交流インピーダンス法を用いてその場測定することを目的とした測定装置を製作した。測定装置は高温水中環境を実現できるオートクレーブ装置に、電気化学測定機能を付随させたものである。測定装置外観写真を図 2.3.3-1 に示す。

参照電極および試料極、対極はオートクレーブ上部から先端を出している構造をしていることから高温環境に曝されることが懸念されたため、各極に冷却水が循環させ、各極が高温になることを避けられる構造とした。なお、図 2.3.3-1 はオートクレーブ試験槽内を Ti 製にし、酸性および海水環境を模擬した環境の試験に対応可能な仕様とした。また、図 2.3.3-1 と同構造を持ち、試験槽内をインコネル製にし、アルカリ環境における試験に対応可能な装置も製作している。それぞれの高温水中電気化学測定装置の仕様を表 2.3.3-1 に示す。

次項において、上記測定装置を用いて、実際に高温水中において交流インピーダンス測定を実施し、ジルカロイ酸化膜の成長過程および酸化膜性状の評価を実施する。

表 2.3.3-1 製作した高温水中電気化学測定装置仕様

	高温水中電気化学測定装置①	高温水中電気化学測定装置②
試験槽内部素材	Ti	インコネル
使用最高温度	300℃	280℃
使用最高圧力	12MPa	10MPa
容量	20L	1.2L
特徴	・ Ti 製のため試験中の装置からの溶出因子が少ない ・ 容量が大きく、一度に多数の試験並列が可能	・ 小型のため昇温時間が短縮

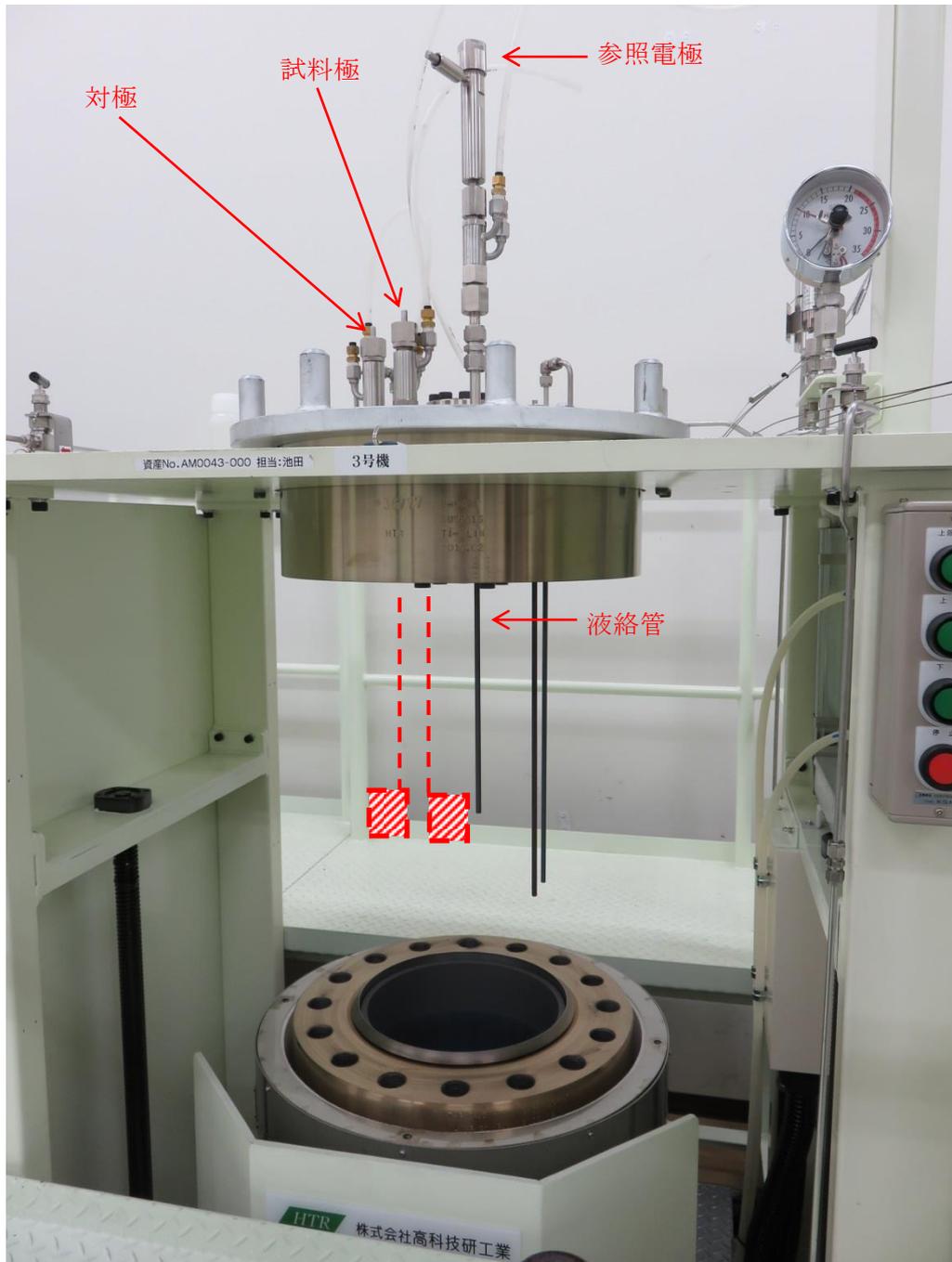


図 2.3.3-1 高温水中電気化学測定装置

(2) 交流インピーダンスによるその場測定データ取得

ジルカロイの腐食挙動を評価するためには、高温腐食の低温への適応性の評価が重要である。そのため、高温および低温で生成した酸化膜の特性評価が求められている。一方、高温と低温の中間付近の温度条件での腐食挙動や酸化膜特性は、両方の温度の挙動・モデルをつなぐものであるが従来の知見が乏しい。

高温腐食式の低温への適応性検討を目的として、高温域と低温域をつなぐ温度域である中温域のジルカロイ 4 の腐食試験を高温炉外試験と同等のオートクレーブ法により実施し、腐食増量により腐食挙動の評価を実施している。一方で、腐食挙動の適応評価の方法として、各温度条件下で腐食により形成された酸化膜性状を比較することで評価する方法が挙げられる。これまでオートクレーブ試験で形成した酸化膜に対し、構造面からのアプローチを試みている。それに加え今年度は、酸化膜の機能面からアプローチし多角的な評価を検討した。

具体的な評価方法として、前項にて検討および装置立ち上げを行った高温水中電気化学測定装置を用い、電気化学インピーダンス法を主体として、各温度条件下での腐食反応をその場測定し、得られたインピーダンススペクトル（ナイキスト線図）から酸化膜性状の違いを比較、評価することで、各温度域におけるジルカロイの腐食挙動を検討した。

(3) 供試材

オートクレーブ試験において予皮膜を形成させたジルカロイ 4 板材（形状）を供試材とした。この際、厚み 10nm～30nm の予皮膜を形成させることを目標とし、高温知見（酸化膜厚さ $1\mu\text{m}=15\text{mg}/\text{dm}^2$ ）からオートクレーブ試験条件を選定した。また、形成された予皮膜厚さについても、オートクレーブ試験で得た腐食増量より算出した。予皮膜形成オートクレーブ試験条件を表 2.3.3-2 に示す。

表 2.3.3-2 予皮膜形成オートクレーブ試験条件

試験温度	120℃	150℃	180℃
目標皮膜厚さ	10～30nm (腐食増量 15mg/dm ² =皮膜厚さ 1 μ m として換算)		
試験時間	83 時間	19 時間	4.5 時間
圧力 (飽和蒸気 圧)			
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		

(4) 腐食反応のその場測定 (交流インピーダンス測定)

(3)で作製した供試材を用い、ジルカロイ 4 の腐食反応を交流インピーダンス法を用いたその場測定を実施した。交流インピーダンス測定条件を表 2.3.3-3 に示す。

表 2.3.3-3 交流インピーダンス測定条件

試験溶液	0.1mol Na ₂ SO ₄ 溶液 Ar 通気脱気
試験温度	予皮膜形成温度 (腐食温度 ; 120℃, 150℃, 180℃)
測定周波数	20000Hz～0.001HZ
電位振幅	自然電位±10mV
参照電極	0.1MKCl
対極	白金

(5) 結果

交流インピーダンス測定の結果得られたインピーダンススペクトル（ナイキスト線図）を図 2.3.3-2～図 2.3.3-5 に示す。皮膜厚みが同じものについてインピーダンススペクトルと腐食温度の関係を比較すると、腐食温度が低い方が皮膜の持つ抵抗値が大きい傾向が見られた。

高温腐食の知見において、ジルカロイ酸化膜は 2 層構造を持つといわれていることから、ジルカロイの交流インピーダンス測定で得られたナイキスト線図は、図 2.3.3-6 に示すような等価回路に置き換えられるとし、解析ソフトを用いてフィッティングを行った。解析ソフトによるフィッティングの結果と、等価回路上での各パラメータの値を表 2.3.3-4 にまとめる。溶液抵抗は $0.73\sim 0.79\Omega$ にあり、いずれの試料および腐食温度においても近い値を示した。等価回路に置き換えた際に容量成分を示す容量 1, 容量 2 はいずれも $10\mu\text{F}$ のオーダーを示し、これらもいずれの試料も近い値を示すと考えられる。一方、腐食環境側に存在すると仮定した酸化膜①中の抵抗成分「抵抗 1」においては、例えば皮膜厚さ 30nm の試料間で比較すると、腐食温度 120°C と 180°C では、腐食温度 120°C の方が 2 ケタ大きい結果であった。また、抵抗 1 の値は、腐食温度が低いほうが大きく、腐食温度が高くなるほど小さくなる傾向が見られた。

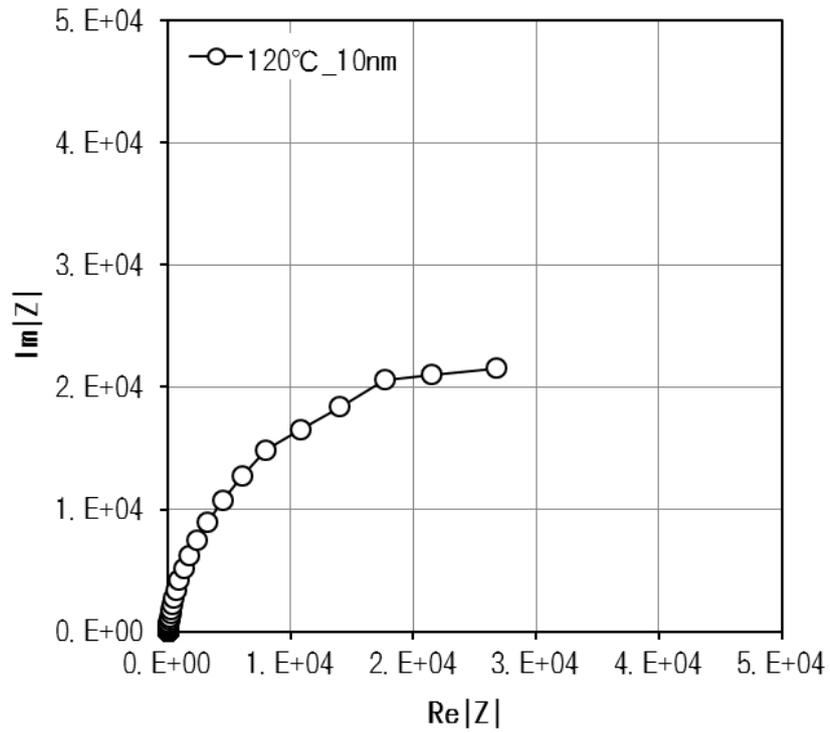


図 2.3.3-2 交流インピーダンス測定結果 (ナイキスト線図)
試験温度 120°C, 皮膜厚さ 10nm

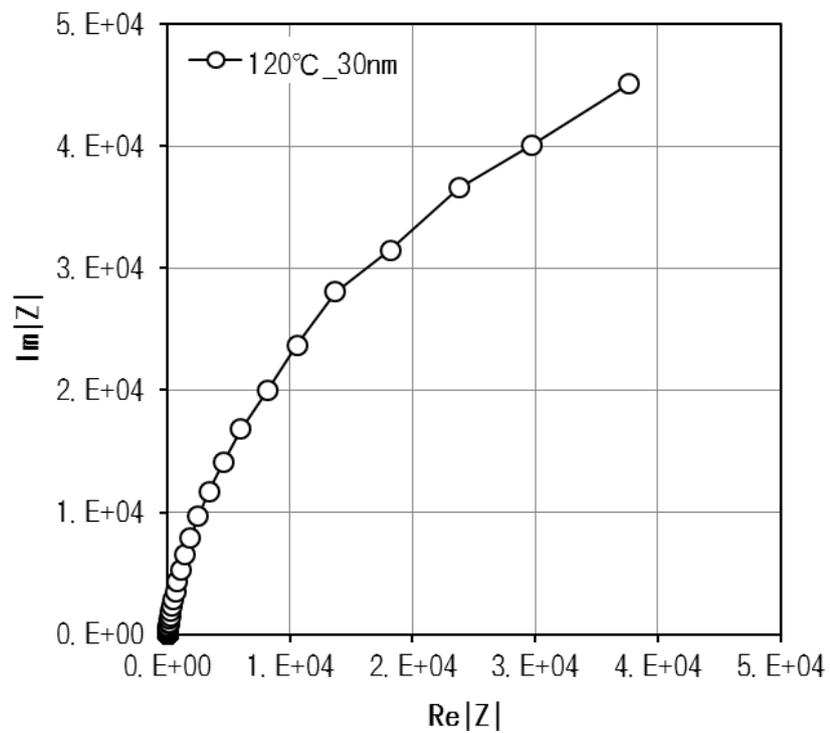


図 2.3.3-3 交流インピーダンス測定結果 (ナイキスト線図)
試験温度 120°C, 皮膜厚さ 30nm

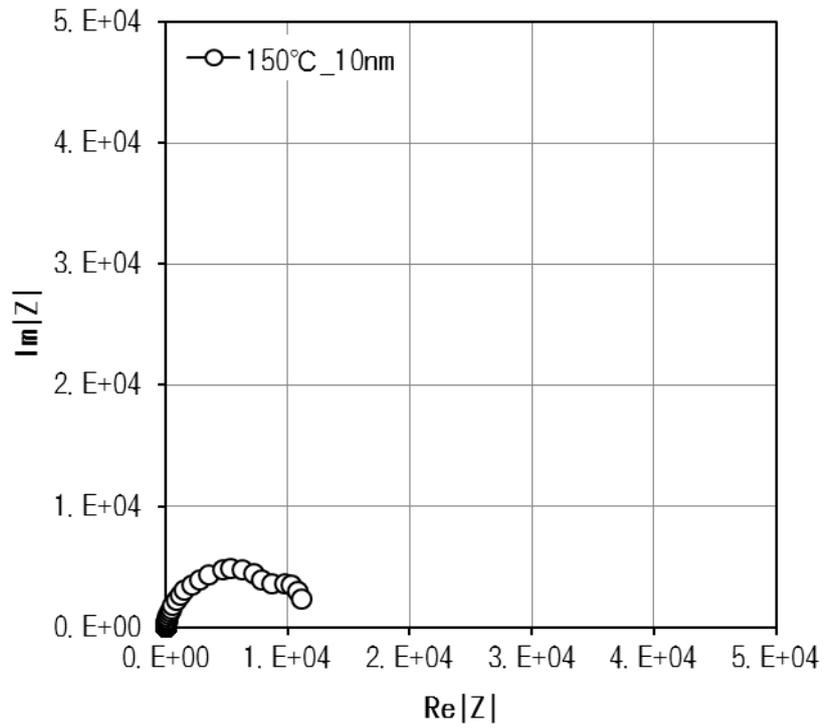


図 2.3.3-4 交流インピーダンス測定結果 (ナイキスト線図)
試験温度 150°C, 皮膜厚さ 10nm

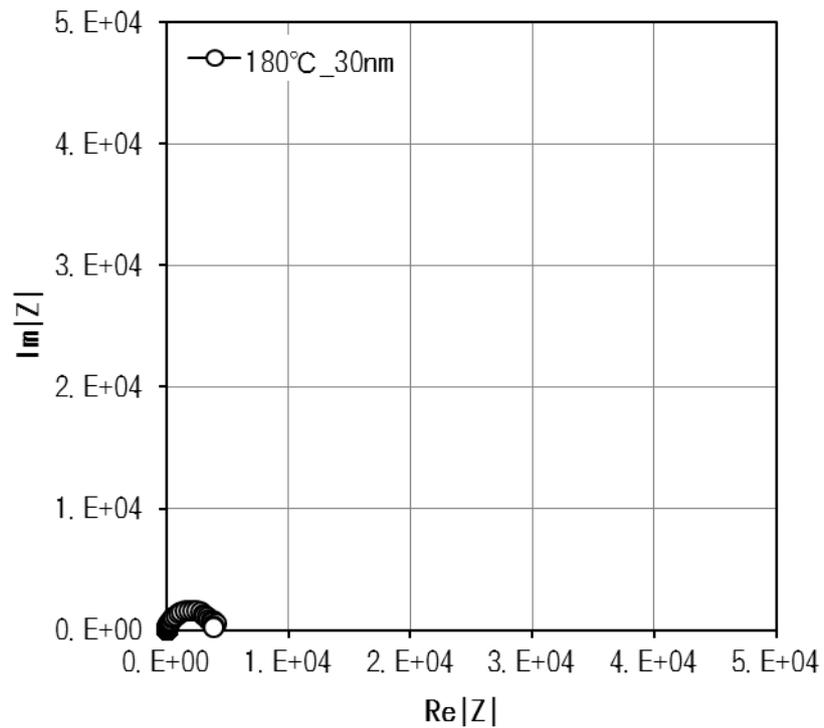


図 2.3.3-5 交流インピーダンス測定結果 (ナイキスト線図)
試験温度 180°C, 皮膜厚さ 30nm

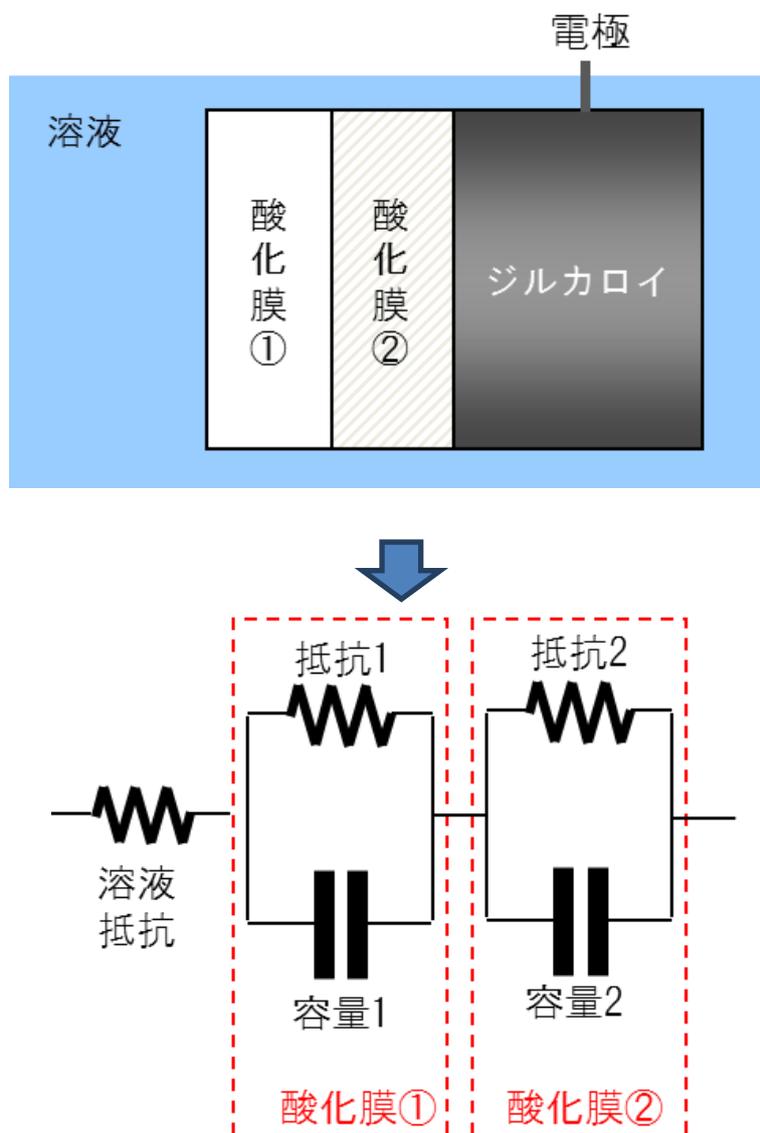


図 2.3.3-6 ジルカロイ酸化膜構造の模式図と等価回路

表 2.3.3-4 フィットティングによる各パラメータの値

試料	溶液抵抗 (Ω)	抵抗 1 (Ω)	容量 1 (F)	抵抗 2 (F)	容量 2 (F)
120°C_10nm	0.74	3.6×10^5	11×10^{-5}	23	14×10^{-5}
120°C_30nm	0.79	7.2×10^5	7.8×10^{-5}	181	11×10^{-5}
150°C_10nm	0.73	9.8×10^4	9.5×10^{-5}	22	13×10^{-5}
180°C_30nm	0.78	3.5×10^3	7.7×10^{-5}	63	9.3×10^{-5}

(6) まとめ

高温腐食と低温腐食をつなぐ中温域（120°C，150°C，180°C）において交流インピーダンス法を用いて腐食挙動のその場測定を実施し、腐食に伴い形成される酸化膜の性状評価を検討した。その結果、同じ酸化膜の厚みであれば、腐食温度が低い方が皮膜の持つ抵抗値が大きくなる傾向が見られた。また、交流インピーダンス法による測定値および等価回路変換によって、酸化膜性状が比較、および評価できる可能性が示唆された。

2.4 酸化膜厚による腐食速度の検討

2.4.1 諸言

純 Zr およびジルカロイ-4 の中低温域の純水中における腐食挙動を表面酸化皮膜の厚さの測定に基づいて、酸化物皮膜の成長過程から明らかにし、腐食速度経験式の低温への外挿の妥当性を検討する。これまで、腐食反応により生成する水素量か腐食速度を求めて反応速度定数を求めているが、酸化物皮膜の厚さについてエリプソメトリー法を用いて腐食速度を求め、その確からしさを検討した。また、反応速度定数が高温高压水中と同様に三乗則に従うかどうか評価した。

2.4.2 実験方法

(1) 試料

供試材として純度 99.92 %の Zr およびジルカロイ-4 を用いた。放電加工機によってそれぞれ 10×10 mm²に切り出し、#400 から#800 の SiC 研磨紙を用いて湿式研磨を行った。

(2) 浸漬試験

地層処分環境を模擬するため、溶存酸素濃度を低くした脱イオン水を作製した。脱イオン水 2 L を溶液ボトルに注ぎ、実験室環境で 24 時間 N₂ ガスを通気した。その後、N₂ 置換したグローブボックス内でさらに 1 時間 N₂ 通気することで、脱イオン水の溶存酸素濃度を 0.1 ppm 程度に調製した。

上記のように試料を研磨・乾燥した直後にグローブボックス内にて容器に上記脱気純水を注ぎ試料を浸漬、密栓した。容器には 80 °C まではガラス製サンプル管、120 °C では PTFE 製容器、それ以上の温度では PTFE を内張りしたステンレス製耐圧容器を用いた。浸漬温度と浸漬時間を表 2.4.2-1 に示す。

表 2.4.2-1 水素吸収なし試料について腐食試験を実施した温度と保持時間

	浸漬温度[°C]	40	60	80	120	160	180	200
浸漬時間 [day]	純Zr	1, 3, 7, 28			1, 10, 30	1, 3, 7		
	ジルカロイ-4	10, 30, 60			1, 10, 30			

(3) エリプソメトリーによる膜厚の解析

消光点方式エリプソメトリーを用いて酸化膜厚を評価した。使用した装置の構成を図 2.4.2-1 に示す。光源に He-Ne レーザ（波長 633 nm）を用い、偏光解消板—偏光板—1/4 波長板を経て楕円偏光とした光を試料に入射角 70° で照射した。検光板を通過させた後の反射光を、半導体測光機にて光強度を測定した。板入射側の偏光板と検出側の検光板を調整して入射光と反射光の偏光をそれぞれ調整し、検出光強度が最小となる消光点を得た。この操作により、エリプソメトリーの 2 つのパラメータである位相差 Δ と振幅比 Ψ を決定した。

なお、基板の光学定数は研磨まま試料から決定した。その値を用いて膜厚が変化した際の理論 Δ - Ψ 曲線を作成し、測定結果と比較することで、酸化皮膜の光学定数および膜厚を検討した。 (Δ, Ψ) の計算には、解析ソフト deltapsi-2 (HORIBA 製) を用いた。

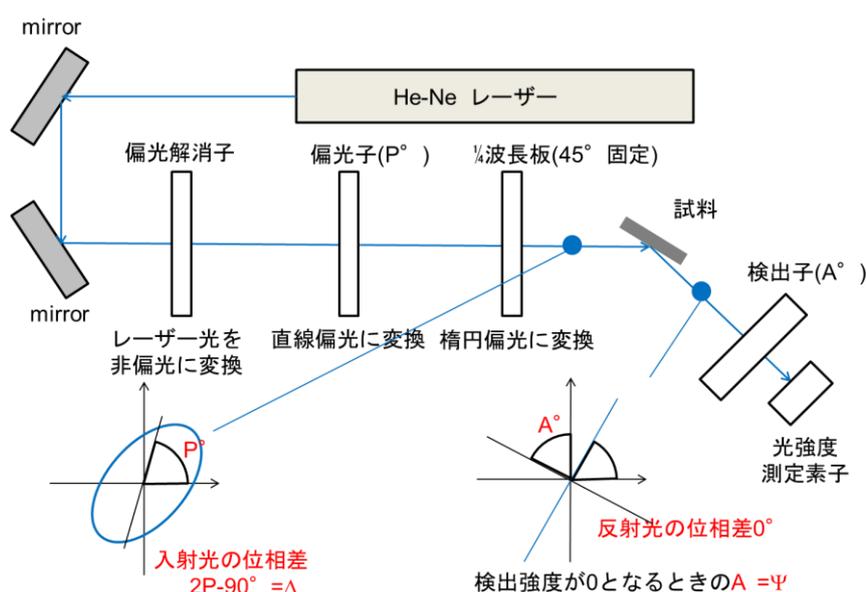


図 2.4.2-1 消光点型エリプソメトリーの装置構成

2.4.3 実験結果

(1) 光学定数の決定

表面酸化物の構造モデルと基盤と酸化物層の光学定数について図 2.4.3-1 に示す。純 Zr およびジルカロイ-4 の研磨まま試料のエリプソメトリー・パラメータ (Δ, Ψ) はそれぞれ (115.8, 27), (120.6, 30) であった。純 Zr の研磨まま試料の表面に形成する酸化物皮膜厚さを 2.5 nm、酸化皮膜の屈折率を 2、消衰係数が 0 であると仮定し[20][21]、これらの値から Zr 基板の光学定数を算出した。一方、ジルカロイ-4 についても研磨まま表面に生成する酸化物皮膜に同条件を仮定した。これらの操作により、基板の光学定数

$$\text{純 Zr} \quad N_{\text{Zr}} = 2.56 - 2.72i \quad (2.4-1)$$

$$\text{ジルカロイ-4} \quad N_{\text{Zircaloy-4}} = 2.8 - 3.3i \quad (2.4-2)$$

を得た。以降の解析ではこれらをバルクの光学定数として用いる。酸化膜の光学定数につ

いては、実際の酸化物のエリプソメトリー測定に基づき、次に示す方法で決定した。



図 2.4.3-1 表面酸化物の構造モデル図と光学定数

Zr およびジルカロイ-4 を 40~80 °C では最大 60 日間、120 °C、160~200 °C ではそれぞれ最大 30 日間、最大 7 日間まで浸漬した。図 2.4.3-2 に各温度の純水中にて酸化した純 Zr およびジルカロイ-4 のエリプソメトリー測定から得られた Δ - Ψ プロットを示す。図中に、酸化物皮膜の屈折率が 2 または 2.5 のときの膜厚変化に対応した理論 Δ - Ψ 曲線を示した。

Δ は膜厚の増大とともに小さくなり、 Ψ は膜厚が小さい領域では大きく変動しないが、膜厚の増加とともに徐々に大きくなる。理論曲線との比較から、純 Zr の結果は皮膜の屈折率を 2.5 としたときの挙動に近く、ジルカロイ-4 では、皮膜の屈折率が 2.5 であるときの挙動とよく一致した。そこで、皮膜の屈折率を以下のように設定した。

純 Zr $N_{Zr, ox} = 2.0 - 0.0 i$ (2.4-3)

ジルカロイ-4 $N_{Zircaloy-4, ox} = 2.5 - 0.0 i$ (2.4-4)

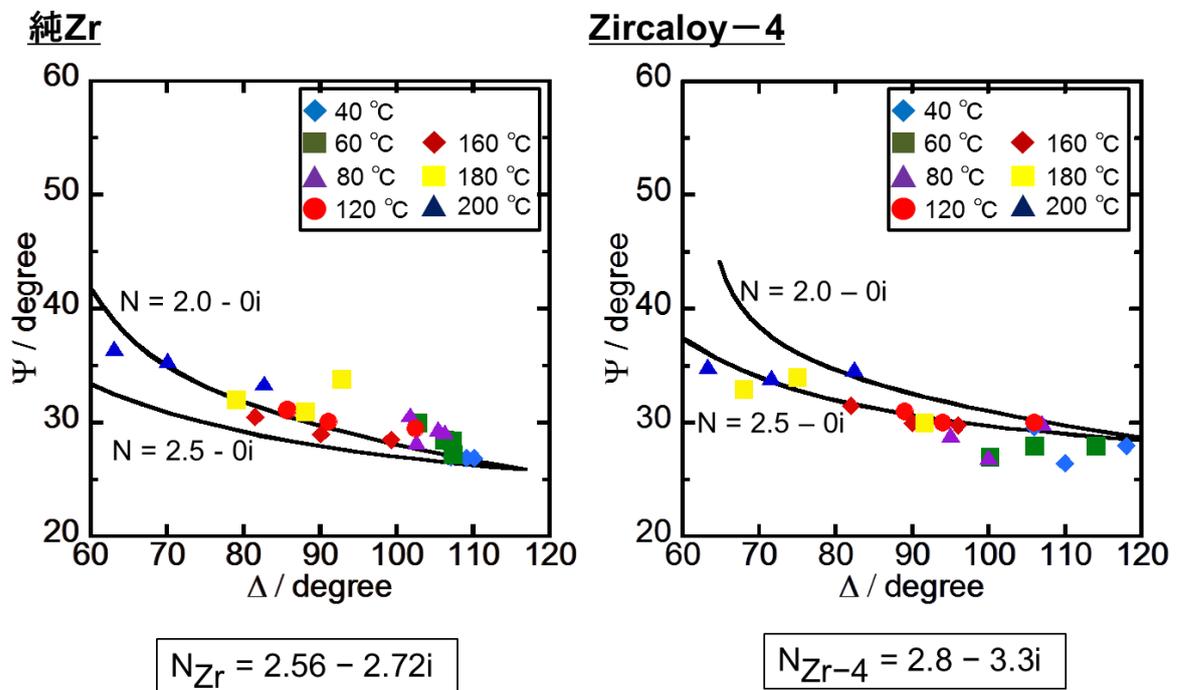


図 2.4.3-2 水素吸収なし Zr および Zircaloy-4 に試料に生成した酸化物皮膜のエリプソメトリー・パラメータ(Δ →) 測定結果

純 Zr とその酸化物の光学定数についてはいくつかの報告があり、Patrito ら[22]および Schweinsberg ら[23]はそれぞれ

$$N_{Zr} = 2.8 - 2.7i, \quad NZrO_2 = 2.15 - 0.03i \quad \text{Patrito et al}[22]$$

$$N_{Zr} = 2.21 - 2.83i, \quad NZrO_2 = 2.06 - 0.0057i \quad \text{Schweinsberg et al [23]}$$

の値を報告している。図 2.4.3-3 に基板と皮膜の光学定数を、上記の報告例と今回の結果とをまとめて示す。今回採用した Zr の光学定数は Patrito らの報告と Schweinsberg らの報告との中間に位置している。一方、ジルカロイ-4の酸化物の光学定数の報告は見当たらないものの、Zr と比べて消衰係数 k が大きい値が得られた。

以下の実験結果の解析では、(2.4-1)~(2.4-4)式に示した光学定数を採用した。

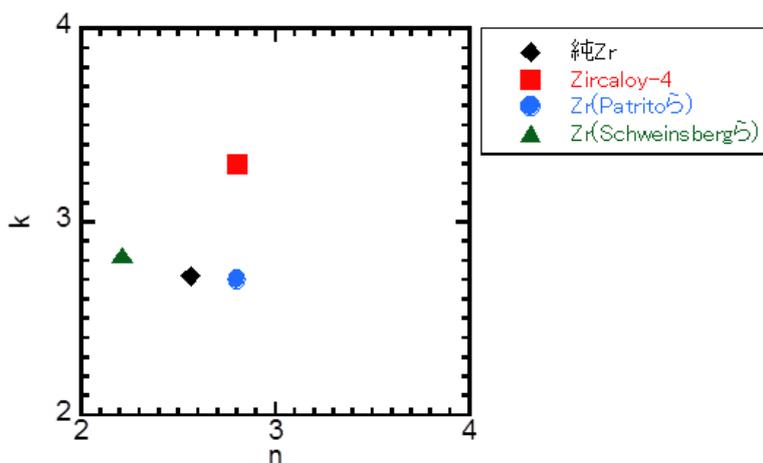


図 2.4.3-3 Zr と Zircaloy-4 に関する光学定数のまとめ

(2) 浸漬試験結果から得た腐食速度

図 2.4.3-4 に純 Zr およびジルカロイ-4 の各温度での酸化物膜厚変化をまとめて示す。いずれも、浸漬時間の経過とともに酸化物膜厚は増加し、さらに高温ほど膜厚が大きいことが明らかである。

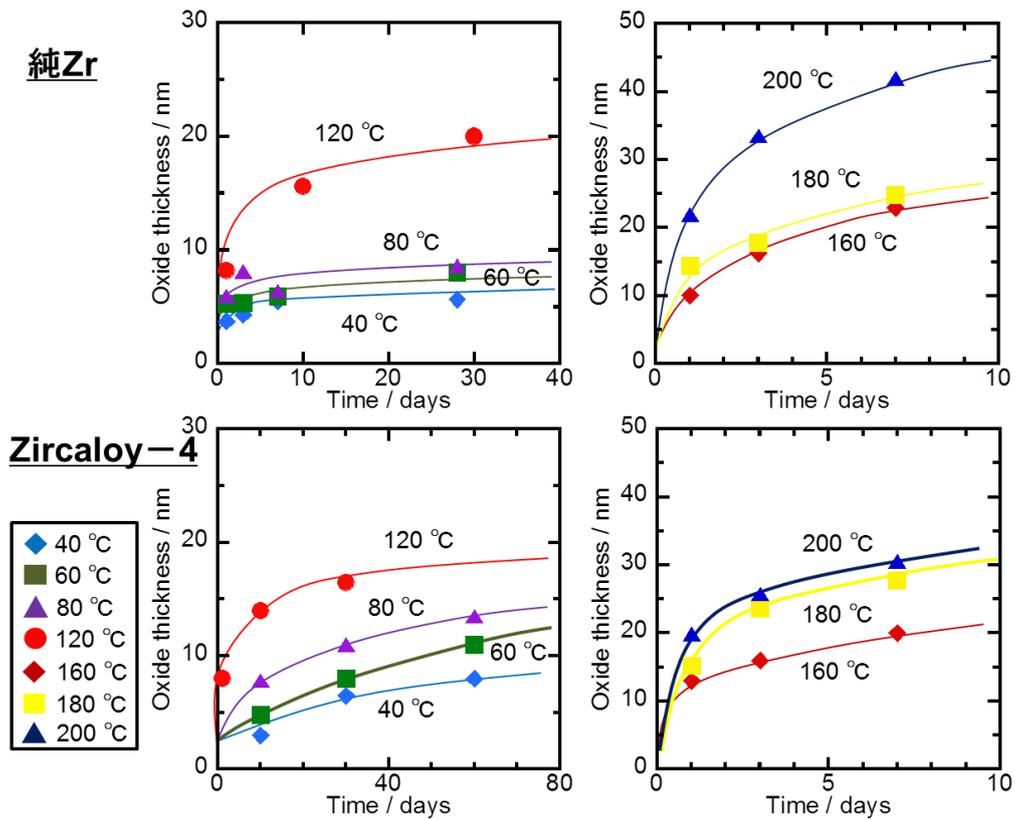


図 2.4.3-4 純水中での腐食にもなう酸化物皮膜厚さの経時変化

図 2.4.3-5 では上記の結果を皮膜の密度を 6.5 g/cm^3 と仮定して腐食重量変化に変換し、腐食重量増加の三乗値と経過時間との関係に再プロットして示す。いずれも、概ね直線であり三乗則として整理できる。ここで、酸化速度を

$$\Delta W = A t^3 \quad (2.4-5)$$

としたときの、速度定数 A と絶対温度との関係を図 2.4.3-6 に示す。図中の破線は Hillner らが報告[17]した、ジルカロイの高温高压水中での $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近における腐食速度定数を低温まで外挿した直線である。 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近での折れ曲りが認められ、高温側では Hillner らの経験式と比べてやや小さいが概ね一致しているのに対し、低温側でより大きな値となっていることがわかる。

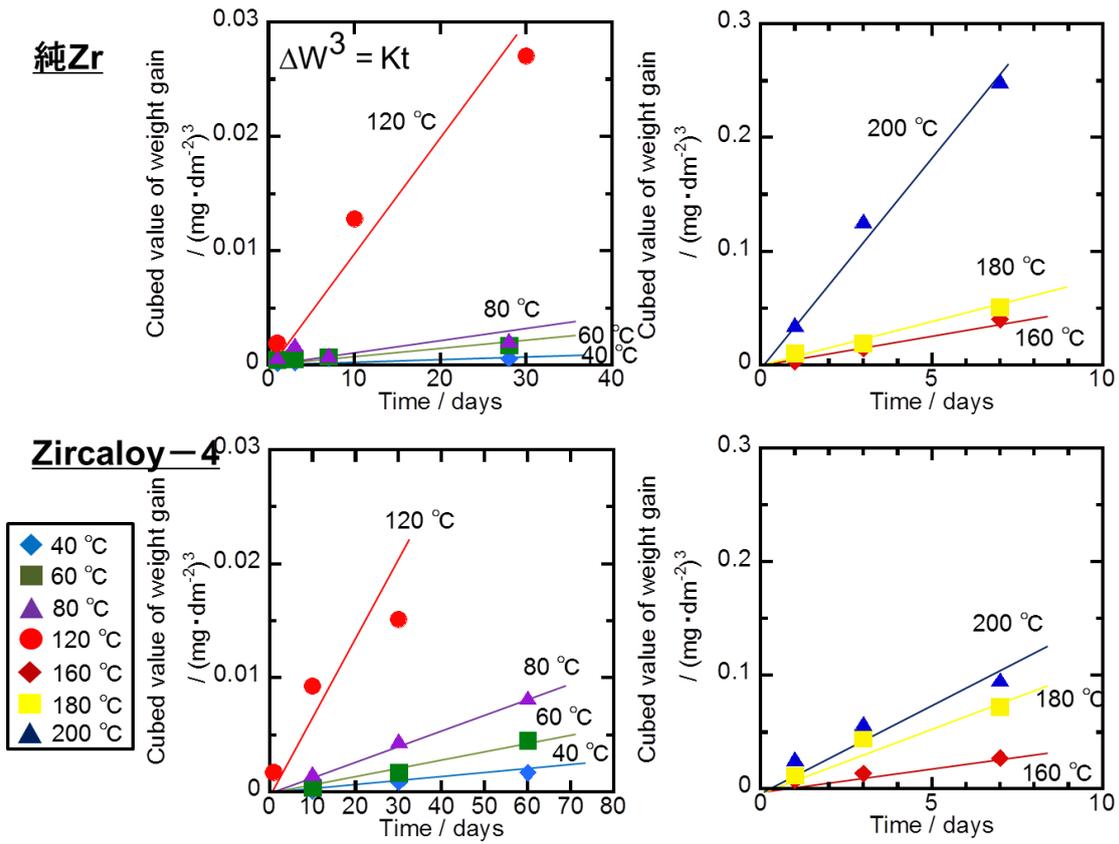


図 2.4.3-5 腐食速度変化(重量増)の三乗則プロット

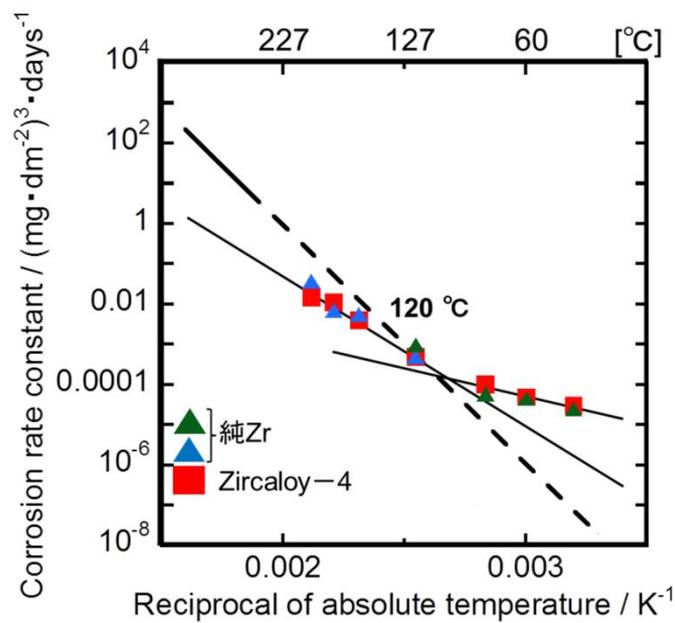


図 2.4.3-6 腐食速度変化(重量増)の三乗則速度定数のまとめ

2.4.4 考察

(1) 純 Zr およびジルカロイ-4 の純水中での腐食速度則

結果で示したように、純 Zr およびジルカロイ-4 の腐食速度は概ね三乗則で整理できるが、速度定数の詳細を検討するため、経過時間と腐食増量を両対数プロットで整理し、図 2.4.4-1 に示す。腐食速度反応速度式を次のように一般式で示すと、

$$\Delta W = A t^n \quad (2.4-6)$$

純 Zr では 80 °C 以上、またジルカロイ-4 では 120 °C 以上の高温度域でともに傾き n はほぼ 1/3 であり、図 2.4.3-6 に示したように高温域での三乗則反応速度定数は Hillner らの報告⁽⁵⁾とほぼ一致しているの、腐食速度は三乗則に従っていると見なせる。

一方、低温側では異なった挙動がみられた。すなわち、純 Zr では傾き n は 0.3 よりもさらに小さく、 $n = 0.25$ 程度である。他方、ジルカロイ-4 では低温側で $n = 0.5$ であった。すなわち、ジルカロイ-4 については低温側では一般的な放物線則に従っていると考えられた。

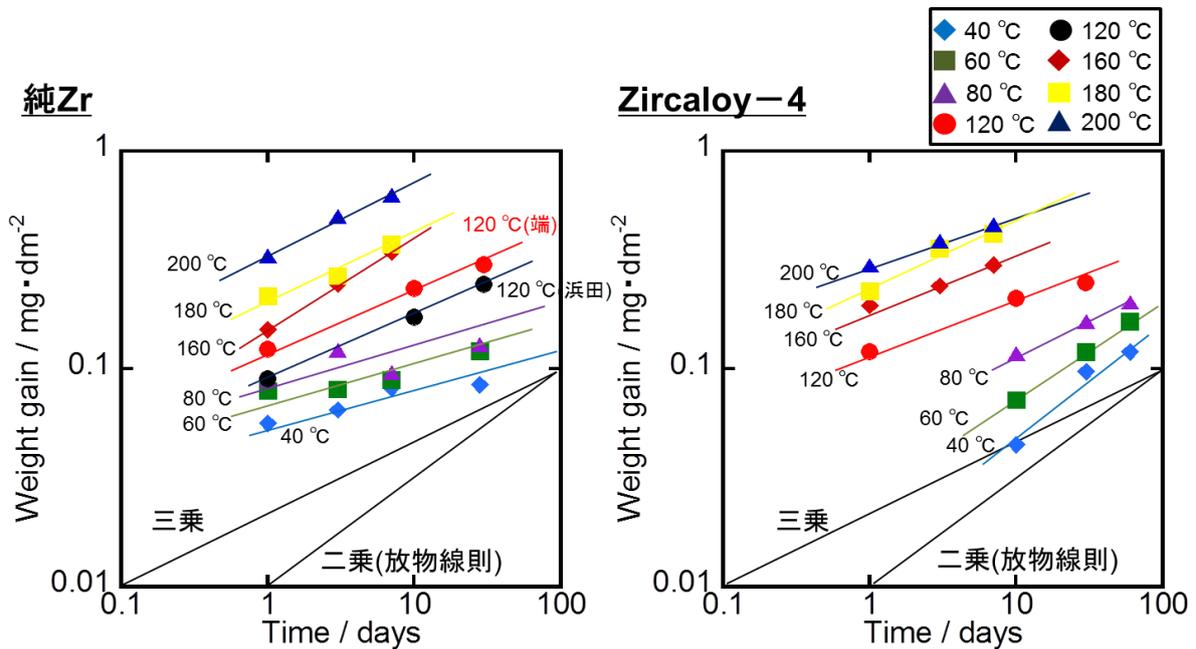


図 2.4.4-1 腐食重量増の両対数プロット

2.5 酸化膜の特性およびその腐食影響

2.5.1 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、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 2.5.1-1 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および酸素の同位体である O-18 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、評価可能な手法を構築するための試験方法の検討を行う。

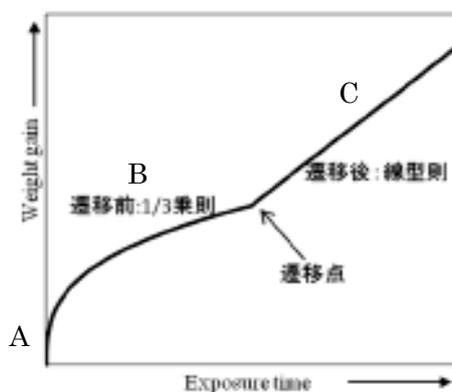


図 2.5.1-1 ジルカロイの典型的な重量増加曲線 (模式図)

(2) 試験方法の検討

1) 腐食試験の検討

腐食試験は、図 2.5.1-2 に示したガス蓄積型腐食試験により行う。試験溶液は重水（100% D_2O ）および重水+O18 水を用い、放出された重水素ガス（ D_2 ）および水素ガス、金属中に吸収された重水素（ D ）および水素を分析して、その量から腐食速度を評価する方法を検討した。これは、重水が非放射性であるため、ホット施設が不要であることが利点である。さらに、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ことも挙げられる。

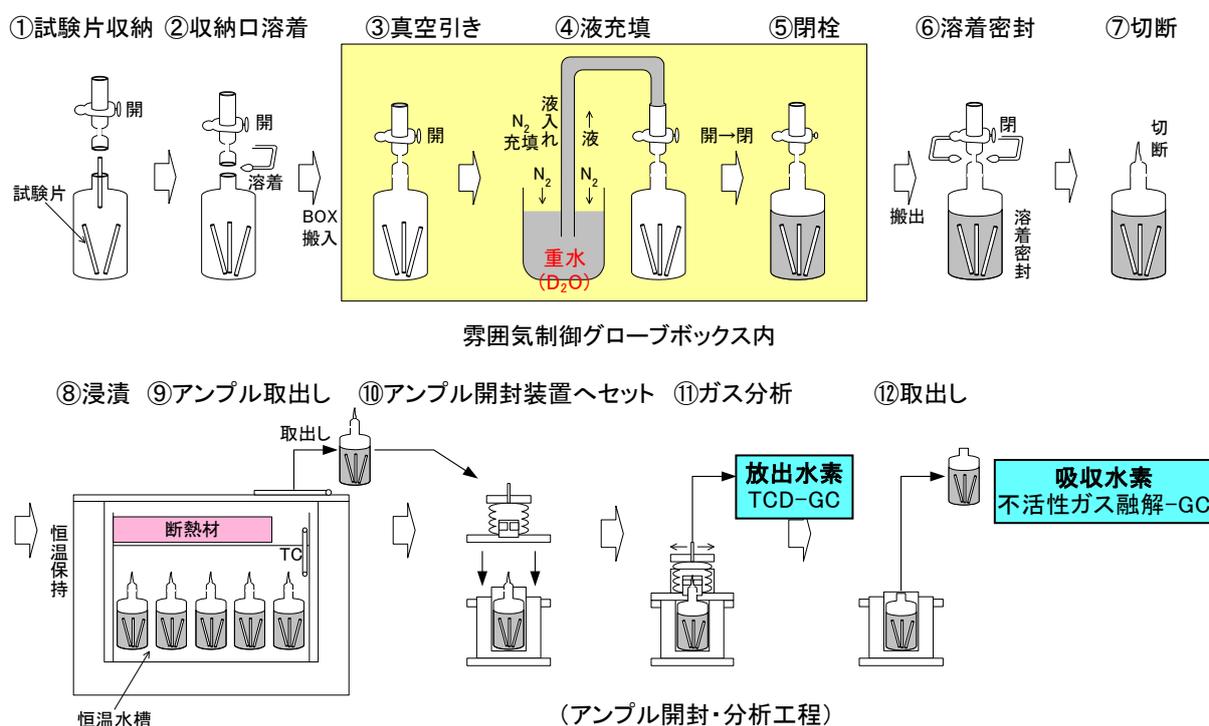


図 2.5.1-2 重水を用いたガス蓄積型腐食試験の試験手順

*日本国特許第 2912365 号の技術の許諾を受けて利用[6]

2) 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、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として質量分析法を用いた方法が考えられる。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、ガスクロマトグラフよりも分析感度の向上は期待できない。そこで、より高感度な大気圧イオン化質量分析装置（API-MS）を用いることが考えられた。

表 2.5.1-1 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	キャノンヘルパテクノス(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。

3) 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した。現状、不活性ガス融解-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。そこで、質量分析法で分析する方法について検討した。分析感度が高く同位体分離が容易な API-MS が挙げられた。図 2.5.1-3 に、ジルカロイに吸収された水素（重水素）の分析方法案のフロー図を示す。

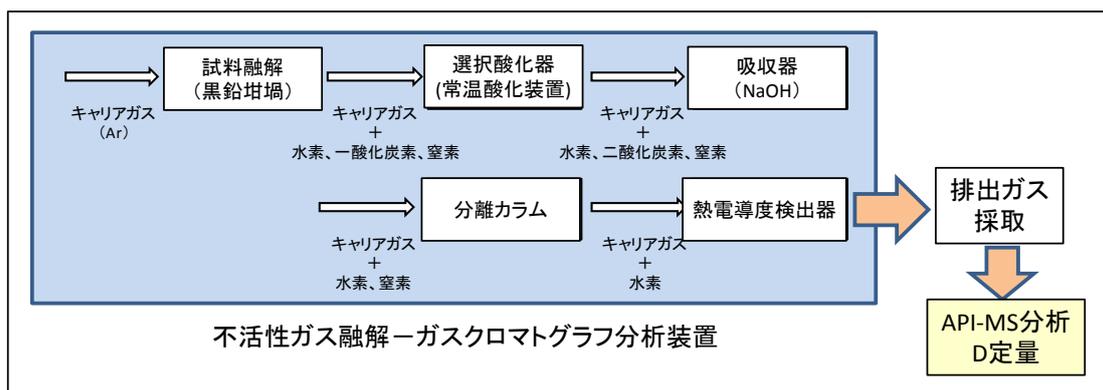


図 2.5.1-3 ジルカロイに吸収された水素（重水素）の分析方法案

2.5.2 水素等の 3次元存在状態

腐食により生成、吸収した水素がどのように金属および酸化膜に存在しているかは、ジルカロイ金属の腐食過程を検討するために重要な問題である。これまで、吸収した水素が金属と酸化膜の界面付近に濃縮しているのではないかと考え、XPS によるデプスプロファイルや TEM 断面観察などにより調査をしてきたが、明確に認めることができなかった。

そこで、前項のように作製したサンプルと NaOH (pH12.5), 80℃, 10年間腐食試験したサンプルについて、金属への水素および重水素の吸収分布を評価する。また、腐食により形成する酸化膜中の酸素同位体等についても確認する。

(1) 腐食試験の実施

O18 水+重水の腐食溶液と重水のみを試験溶液を用いて、腐食試験を行った。今回は超高質量分解能 SIMS に、10 年腐食試験を行ったサンプルとともに供することを踏まえて、これまでに実施してきたガスクロマトグラフと不活性ガス-融解ガスクロマトグラフ法をもちいて水素を測定した。これにより算出される腐食速度は重水素 (^2H) および水素 (^1H) の違いはなく、合同した値として求められる。ここで、①O18 水+重水のサンプルは O18 水 : 重水 = 4 : 6 で調整している。

- ・試験材 : ジルカロイ-4 (# 800 研磨)
- ・溶液 : ①O-18 水(98.1%) + 重水(99.9%), ②重水(99.9%)
- ・温度 : 160°C
- ・期間 : 60 日
- ・n 数 : 1
- ・分析 : 放出水素量 (ガスクロマトグラフ)
吸収水素量 (不活性ガス-融解ガスクロマトグラフ)

(2) 腐食試験結果

腐食試験結果を表 2.5.2-1 に示す。どちらも同程度の腐食速度となった。

表 2.5.2-1 ジルカロイの腐食速度および水素吸収率

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	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)]
①O-18 水 +重水	Zry-4	純水	-	160	2	4.3E-01	8.5E-02	5.2E-01	16.5
②重水						4.0E-01	2.7E-01	6.7E-01	40.4

(3) 分析および分析装置

本分析には「原子・分子の顕微イメージングプラットフォーム」事業を通じて、北海道大学創生研究機構が所有する同位体顕微鏡システムを利用し、サンプルを酸化膜表面から分析した。これは超高質量分解能 SIMS (Secondary Ionization Mass Spectrometer ; 二次イオン質量分析計) である CAMECA 社製 IMS-1270 の技術を発展させ、物質中の同位元素の 3 次元分布をイメージング可能とした装置である。

一次イオンには Cs⁺イオンを使用し、約 100×100 μm の範囲を狙って、 ^1H , ^2H , ^{16}O , ^{18}O および ZrO を対象として酸化膜表面から 3 次元的な分布をイメージングした。分析後にレーザー顕微鏡 (KEYENCE 社、VK-X200) を使用して最終的な掘削深度を測定して、酸化膜厚さ等を推定した。

(4) 分析試料

分析に供した試料を表 2.5.2-2 に示す。

表 2.5.2-2 分析サンプルの腐食速度および水素吸収率

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	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)]
① O-18 水 +重水	Zry-4	純水	—	160	2	4.3E-01	8.5E-02	5.2E-01	16.5
②重水	Zry-4	純水	—	160	2	4.0E-01	2.7E-01	6.7E-01	40.4
a-21	Zry-4	NaOH	12.5	80	120	3.5E-4	2.3E-03	2.6E-03	86.6

(5) 分析結果

図 2.5.2-1 に①¹⁸O 水+重水のサンプルを表面からイメージングしたものを示す。白色部がその元素が存在していることを示している。¹⁶O, ¹⁸O とともに同じコントラストの白色を呈しており、¹⁸O 水と重水は同じように腐食反応に寄与していることが推定された。酸素に比べて、水素 (¹H, ²H) は局在して存在しているように見えた。

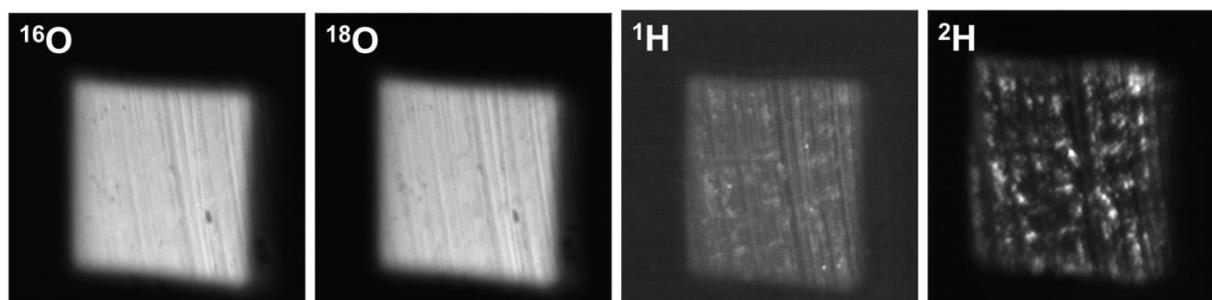


図 2.5.2-1 ①¹⁸O 水+重水サンプルの酸化膜領域におけるイメージ

図 2.5.2-2 に②重水で腐食試験を行ったサンプルのイメージを示す。分析後の中心部の深さはレーザー顕微鏡を用いて約 $6\mu\text{m}$ と求められ、全部で 117 層撮影したのでおよそ $50\mu\text{m}$ /層である。は上から 2 層目であり、酸化膜表面からおよそ $100\mu\text{m}$ の深さにおける画像である。実際には、下に凸の形で掘削されるため $50\sim 100\mu\text{m}$ 程度の深さである。腐食速度の情報によれば $0.67\mu\text{m}/\text{y}$ であり、計算上 $112\mu\text{m}$ の腐食（酸化膜の形成）をしていることになり、酸化膜中から界面近傍における情報（画像）と考えられる。

このとき、²H では認められるが ¹H では認められない信号箇所（黄色矢印）があり、重水により腐食され、酸化膜等に取り込まれていることが確認できた。このことから、重水を

用いて腐食試験を行い、 ^2H の値から腐食量を評価できると考えられた。さらに、前もって ^1H により厚い酸化膜を形成させたうえで、腐食試験を重水で行えば、図 2.5.1-1 に示した遷移点前後以降（B 領域、C 領域）における腐食挙動の解明に寄与できると期待された。

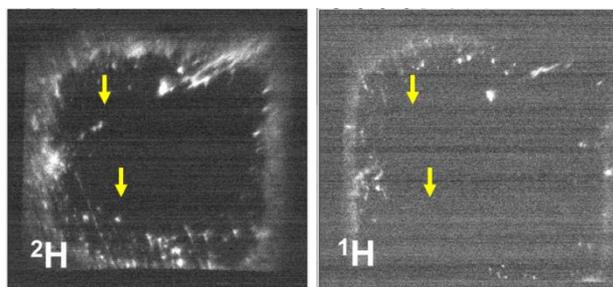


図 2.5.2-2 ②重水サンプルの酸化膜領域における水素存在イメージ

図 2.5.2-3 に 10 年間腐食試験を行ったサンプル（a-21）をイメージングしたものを示す。ここで、 $^1\text{H total}$ はその信号が小さいため深さ方向に測定した画像を積分して強度を高めたものである。黄色矢印に強い信号が認められ、その場所の ZrO のイメージと比べると小さな結晶粒が見える。そのとき ^{16}O では特別な信号が認められないため酸化物である可能性は低く、ジルカロイ金属中の水素は水素化物として図のように局在しているものがあることを示唆していた。

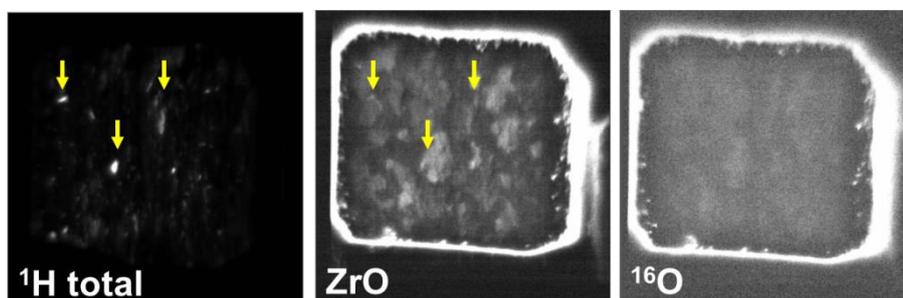


図 2.5.2-3 NaOH(pH12.5), 80°C, 120 ヶ月サンプルの金属領域におけるイメージング

(6) まとめおよび考察

超高質量分解能 SIMS を用いて、金属が吸収した水素および重水素の分布をイメージングした。これまで金属中に水素が吸収されている姿を低温腐食試験後に認めることができなかったが、水素化物として点在することが認められた。

また、水素 (^1H , ^2H) を見分けることが可能であることを示し、酸化膜を厚膜にする際の ^1H と、そのときの腐食速度を評価する ^2H を使い分けることで、埋設後長期間経過したのちの模擬的な腐食評価につながると考えられた。

2.5.3 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。深地層処分環境（室温付近・還元環境の水中）におけるジルカロイの腐食挙動については、その腐食速度が極めて小さいため、数十 nm 以下の厚さをもつ極薄い酸化膜の特性を評価する必要がある。しかし、酸化膜が薄くなるほど、各種分析手法における信号強度が小さくなるので、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。

これまで、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、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、1 年、2 年）と、酸化膜の結晶構造との相関を調べた。この結果、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、室温近傍で成長した酸化膜の結晶構造が高温で生成した酸化膜と同様なのかどうかを明らかにするために、腐食温度 180°C ～ 270°C において膜厚 100 nm 程度に成長させた酸化膜の結晶構造を調べた。この結果、腐食温度が高くなるにつれて、単斜晶に対して正方晶の占める割合が小さくなることが示唆された。

平成 29 年度は、室温近傍における腐食試験（腐食期間 5 年および 10 年）を実施したジルカロイ-4 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、これまでの結果と比較した。

(2) 試験方法

表 2.5.3-1 に本実験で用いた試料の腐食条件を示す。試料 1～3 は純水中で、試料 4～6 は水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液中で、室温近傍の温度領域 30°C 、 50°C 、 80°C においてジルカロイ-4 を腐食させたものである。

表 2.5.3-1 試料の腐食条件および酸化膜厚さ

番号	組成、形状	腐食条件（腐食溶液、温度、期間）
1	ジルカロイ-4, 箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 30°C , 5 年
2	ジルカロイ-4, 箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 50°C , 5 年
3	ジルカロイ-4, 箔 (0.1 mm 厚さ)	純水, 80°C , 5 年
4	ジルカロイ-4, 箔 (0.1 mm 厚さ)	NaOH 水溶液, 30°C , 10 年
5	ジルカロイ-4, 箔 (0.1 mm 厚さ)	NaOH 水溶液, 50°C , 10 年
6	ジルカロイ-4, 箔 (0.1 mm 厚さ)	NaOH 水溶液, 80°C , 10 年

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 2.5.3-2 にまとめた。

表 2.5.3-2 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° 2 θ 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 2.5.3-1 に、(a) 純水中で 5 年および (b) NaOH 水溶液中で 10 年、腐食試験を実施したジルカロイ-4 表面酸化膜の XRD 結果を示す。図中、(a) 純水中 5 年間腐食試験において、腐食温度 30°C では、Zry4 表面に正方晶 (Tetragonal) の (1 1 1) のピーク ($t(1\ 1\ 1)$) だけが観察されたが、腐食温度 50°C および 80°C では、 $t(1\ 1\ 1)$ および単斜晶の (1 1 $\bar{1}$) のピーク ($m(1\ 1\ \bar{1})$) が観察され、 $t(1\ 1\ 1)$ のピーク強度が $m(1\ 1\ \bar{1})$ よりもやや高いことがわかった。

NaOH 水溶液中 10 年腐食試験 (b) においても、腐食温度 30°C では、 $t(1\ 1\ 1)$ のみが観察されたが、腐食温度 50°C および 80°C では、 $t(1\ 1\ 1)$ および $m(1\ 1\ \bar{1})$ のピークが明瞭に観察され、 $t(1\ 1\ 1)$ よりも $m(1\ 1\ \bar{1})$ のピーク強度が高くなる傾向が見られた。

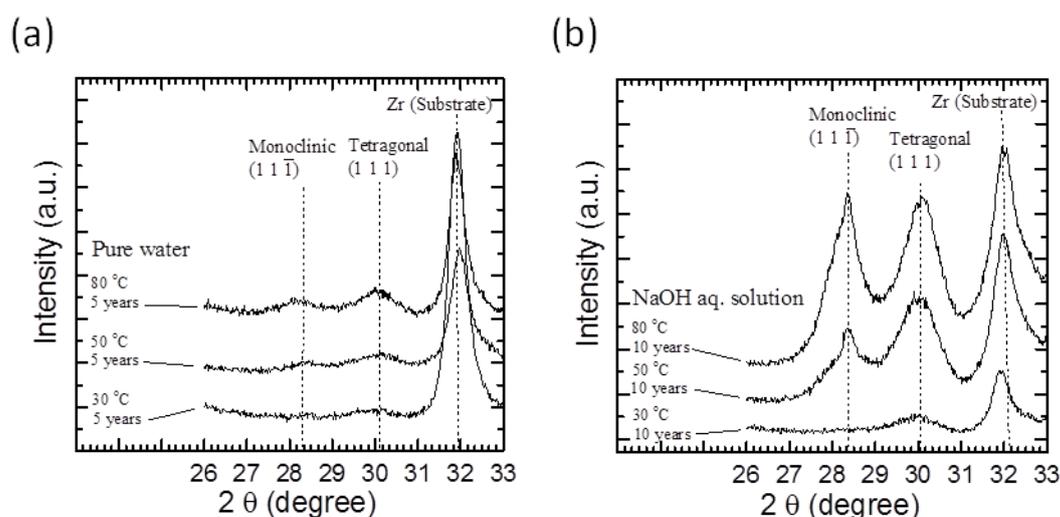


図 2.5.3-1 (a)純水中 5 年間および (b)NaOH 水溶液中 10 年間腐食試験終了後の Zry4 表面酸化膜の XRD 結果

図 2.5.3-2 に、今年度得られた純水中 5 年間腐食試験したジルカロイ-4 表面酸化膜の結晶構造とこれまでに得られた純水中 2 年間腐食試験結果とを比較したものを示す。図中、Zr 基板のピークに相違が見られた点については現在調査中である。図をみると、腐食温度 30℃では正方晶のみ、50℃、80℃では正方晶と単斜晶の両方が観察され、腐食期間が長くなるにつれて、ピーク強度が増大している。これは、腐食により生成した酸化膜が厚くなっており、X 線回折強度が大きくなっていることに起因している。また、酸化膜中では正方晶の占める割合が単斜晶よりもやや大きかった。この傾向は、図 2.5.3-1(b)の NaOH 水溶液中の酸化膜の結晶状態と大きく異なった。

高温におけるジルコニウムおよびジルカロイ腐食挙動の知見に基づけば、正方晶はジルコニウム（ジルカロイ）基材と酸化膜との界面近傍において圧縮応力により安定化して存在するとされている。また、酸化膜の最表面近傍では圧縮応力が開放されて、熱力学的に安定な単斜晶が晶出するとされている。このため、酸化膜が成長し、厚くなるにつれて、正方晶に対して単斜晶の占める割合が増加することが知られている。図 2.5.3-1(b)において NaOH 水溶液中腐食試験では、腐食温度 50℃および 80℃で著しい単斜晶の成長が見られた。酸化膜厚さ、およびアルカリ性、水溶液中の Na イオンが単斜晶の晶出に影響を及ぼす可能性がある。

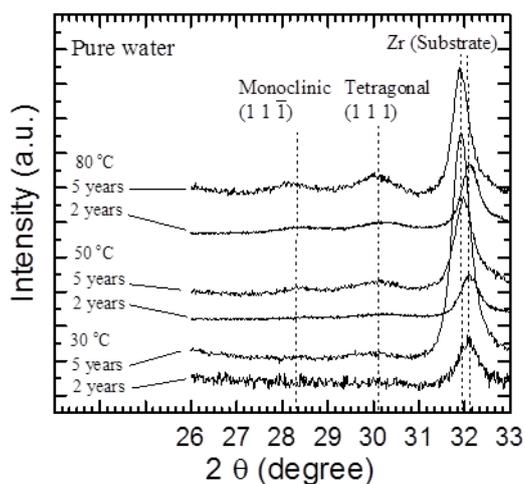


図 2.5.3-2 純水中 2 年間および 5 年間腐食試験終了後の Zry4 表面酸化膜の XRD 結果

(4) まとめ

室温近傍（30℃，50℃，80℃）における純水中腐食試験（腐食期間 5 年）および NaOH 水溶液（腐食期間 10 年）を実施したジルカロイ-4 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）法により調べた。この結果、純水中腐食期間 5 年までは単斜晶に対して正方晶の占める割合が高いことがわかった。一方、NaOH 水溶液中腐食期間 10 年では、腐食温度が増加するにつれて、正方晶よりも単斜晶の占める割合が大きくなることがわかった。

2.5.4 酸化膜特性の収差補正 TEM による評価

(1) 緒論

2.5.3 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。そこで、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る。平成 29 年度は純水で 50℃×5 年浸漬したサンプルおよびアルカリ条件で 30℃, 50℃, 80℃×10 年浸漬したジルカロイ-4 酸化膜を分析し、比較評価する。

(2) 供試材

分析したサンプルの腐食試験の実施条件を表 2.5.4-1 に示す。Cs-TEM 観察用の薄膜試料は、収束イオンビーム加工観察装置 (FIB : 日立製作所製 FB2000A) を用いて行い、nm オーダーとなるよう薄く切り出した。

表 2.5.4-1 サンプル作製条件

サンプル No.	供試材	試験溶液	pH	試験温度 ℃	試験期間 (月)	雰囲気
a-6	Zry-4	NaOH	12.5	30	120	N ₂
a-15	Zry-4	NaOH	12.5	50	120	N ₂
a-21	Zry-4	NaOH	12.5	80	120	N ₂
aa-12	Zry-4	純水	調整まま	50	60	N ₂

(3) 分析方法

Cs-TEM 観察 (日本電子製 JEM-ARM200F) により試料の表面酸化膜と基材金属を観察した。酸化膜の厚さから腐食速度を間接的に求めた。基材金属は酸化膜との界面に接する箇所を対象とし、腐食由来の水素が水素化物として存在していないか確認した。酸化膜と一部の金属について、指定した領域における FFT (Fast Fourier Transform : 高速フーリエ変換) 像を求め、結晶構造の同定を試みた。

(4) 結果

図 2.5.4-1～図 2.5.4-8 に各条件の酸化皮膜側と金属側、それぞれについて分析した結果をまとめた。特に記載のないものは明視野像である。FFT 像との結晶構造の同定には、計算から求めた像と最もよくフィットしたものを結晶構造とした。

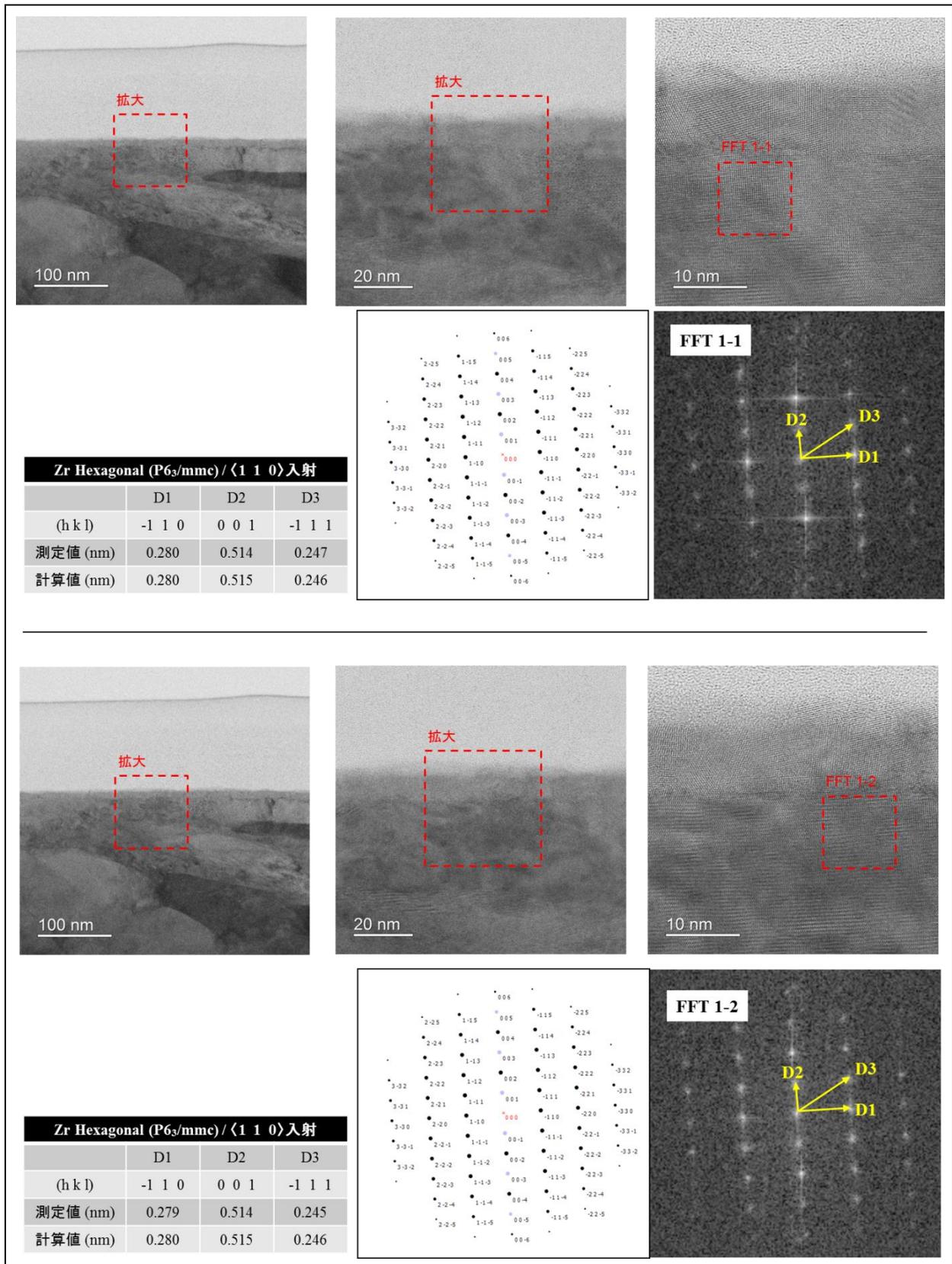


図 2.5.4-1 浸漬試験 (NaOH, pH12.5, 30°C, 120 ヶ月, a-6) 後のジルカロイ-4 金属部

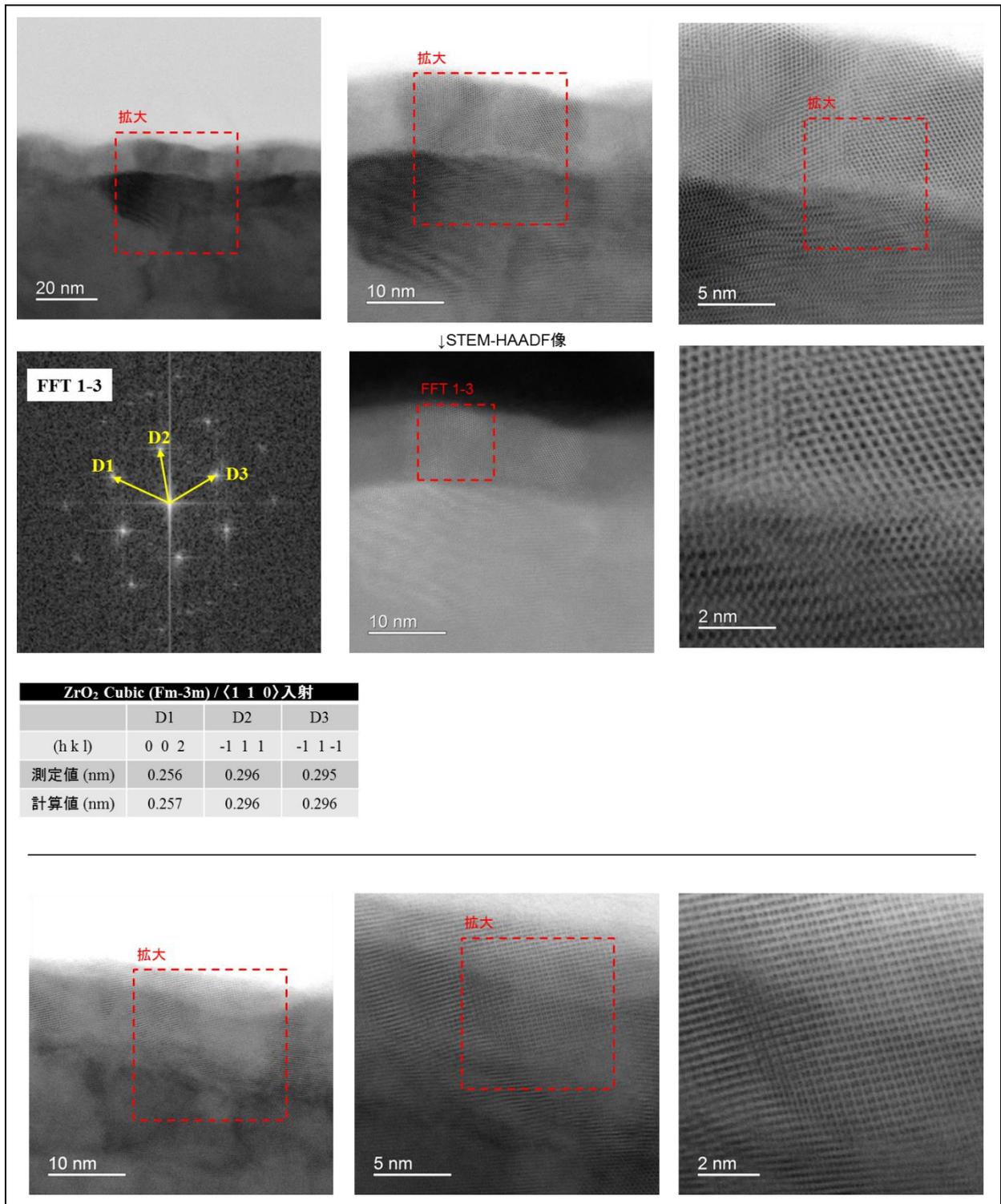


図 2.5.4-2 浸漬試験 (NaOH, pH12.5, 30°C, 120 ヶ月, a-6) 後のジルカロイ-4 酸化膜部

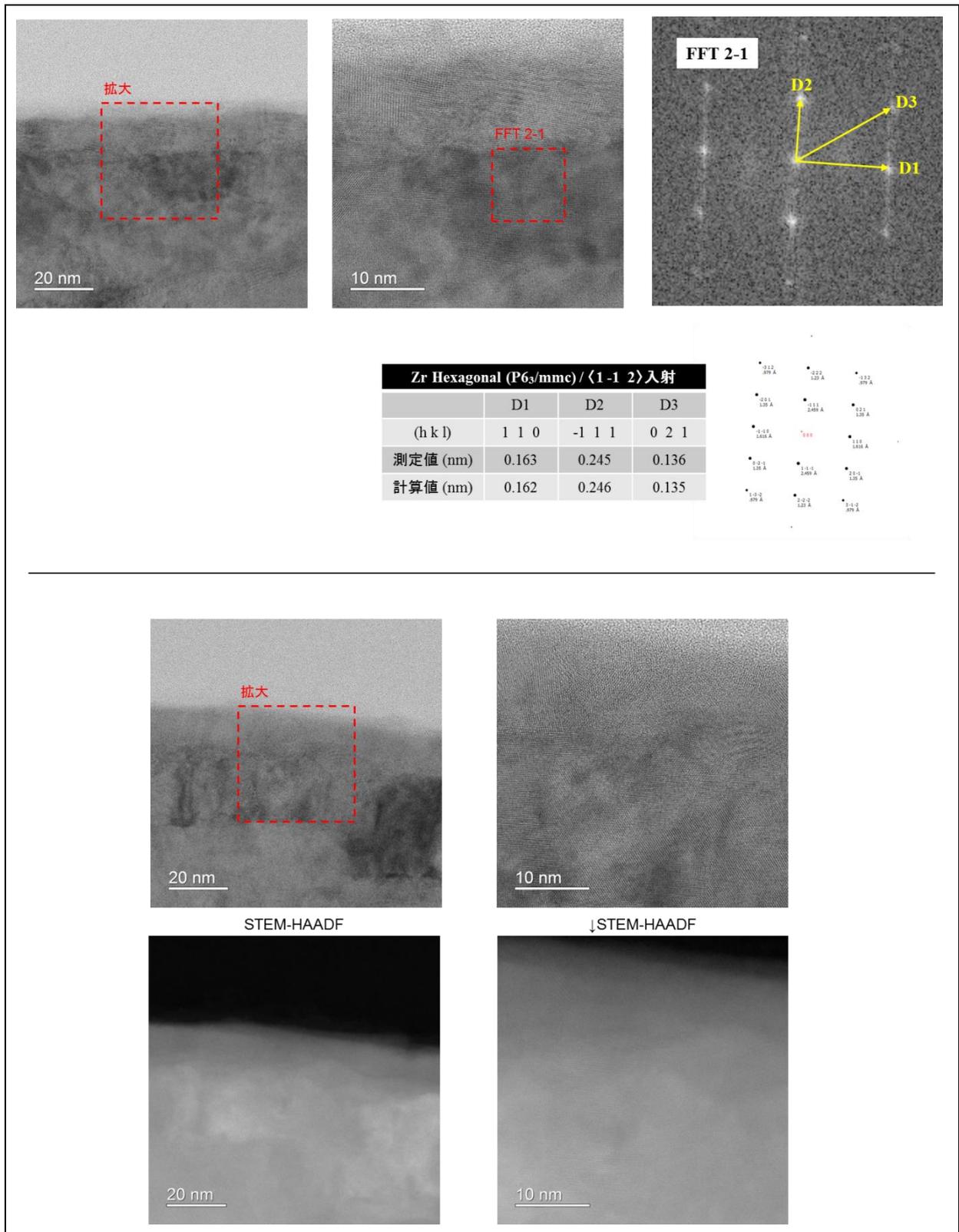


図 2.5.4-3 浸漬試験 (NaOH,pH12.5, 50℃, 120 ヶ月, a-15) 後のジルカロイ-4 金属部

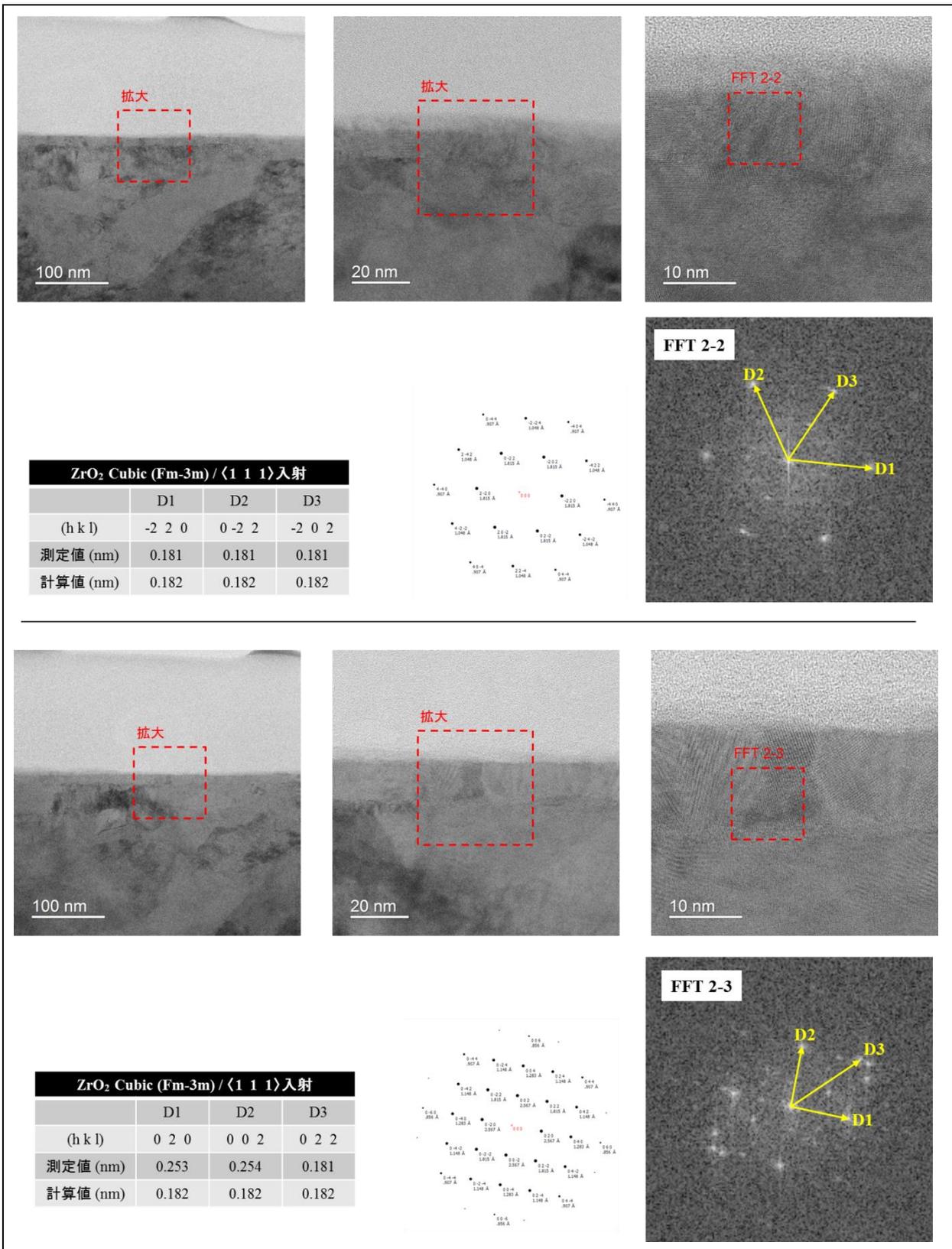


図 2.5.4-4 浸漬試験 (NaOH,pH12.5, 50℃, 120 ヶ月, a-15) 後のジルカロイ-4 酸化膜部

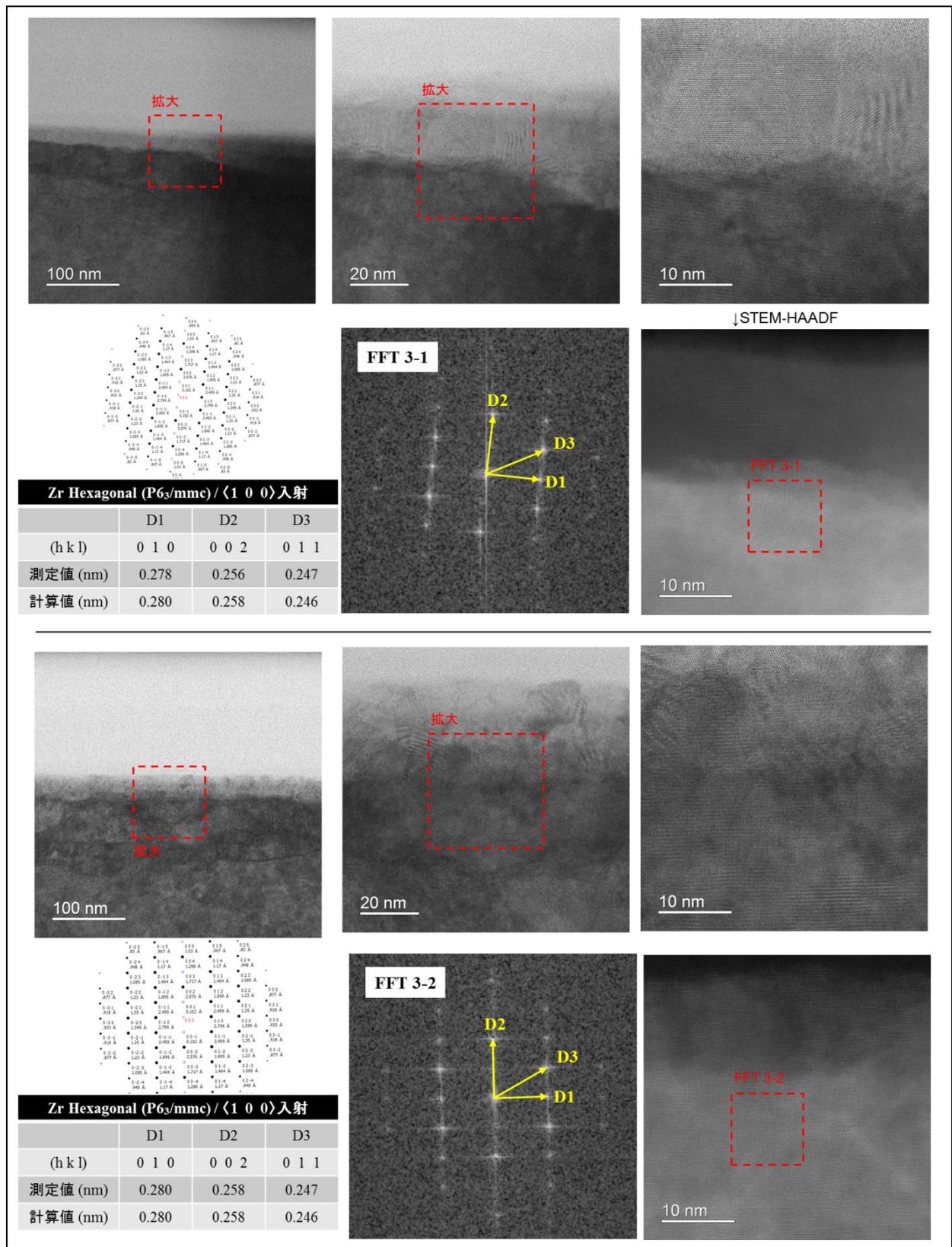


図 2.5.4-5 浸漬試験 (NaOH,pH12.5, 80°C, 120 ヶ月, a-21) 後のジルカロイ-4 金属部

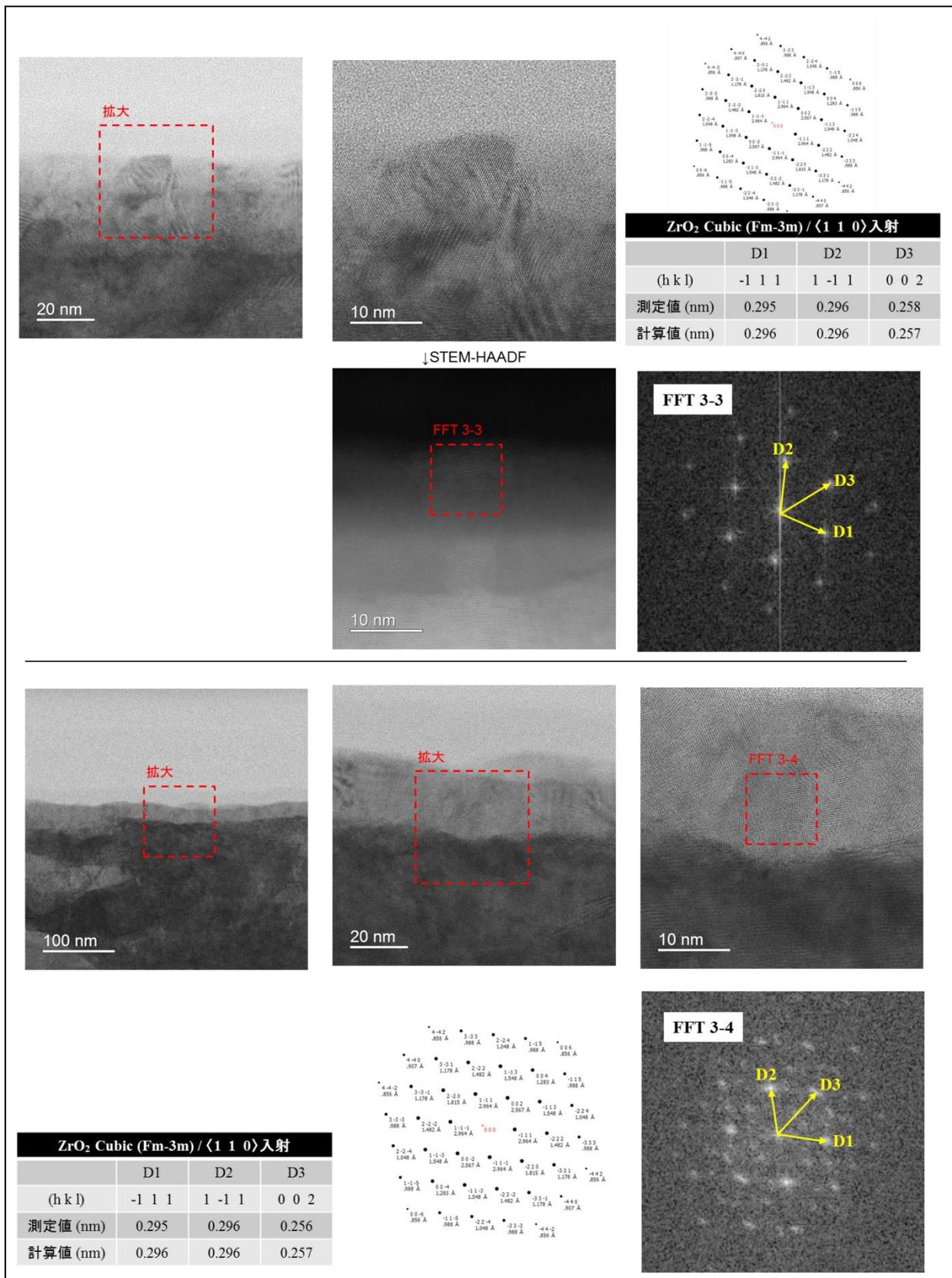


図 2.5.4-6 浸漬試験 (NaOH,pH12.5, 80℃, 120 ヶ月, a-21) 後のジルカロイ-4 酸化膜部

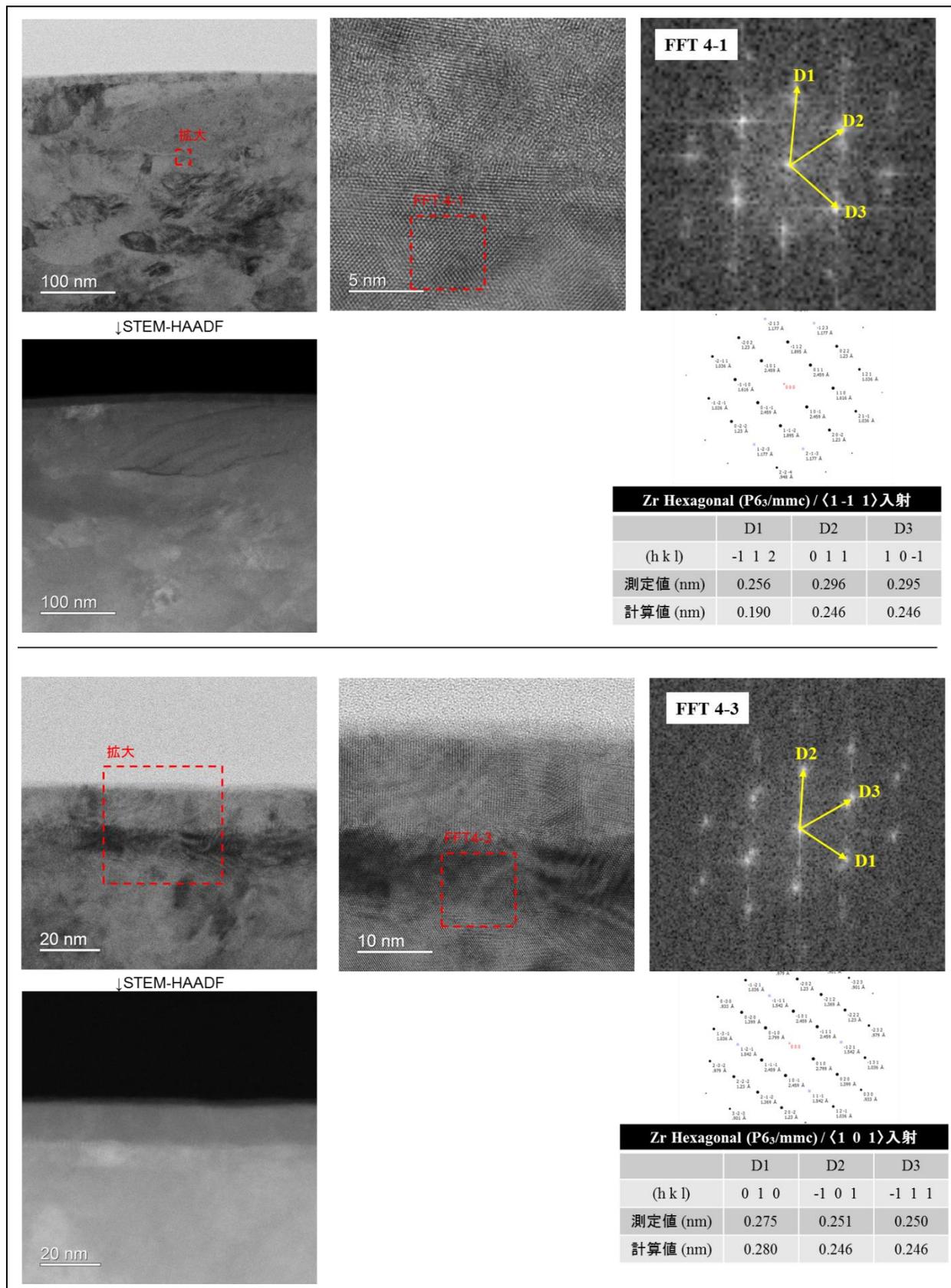


図 2.5.4-7 浸漬試験（純水, 50°C, 60 ヶ月, aa-12）後のジルカロイ-4 金属部

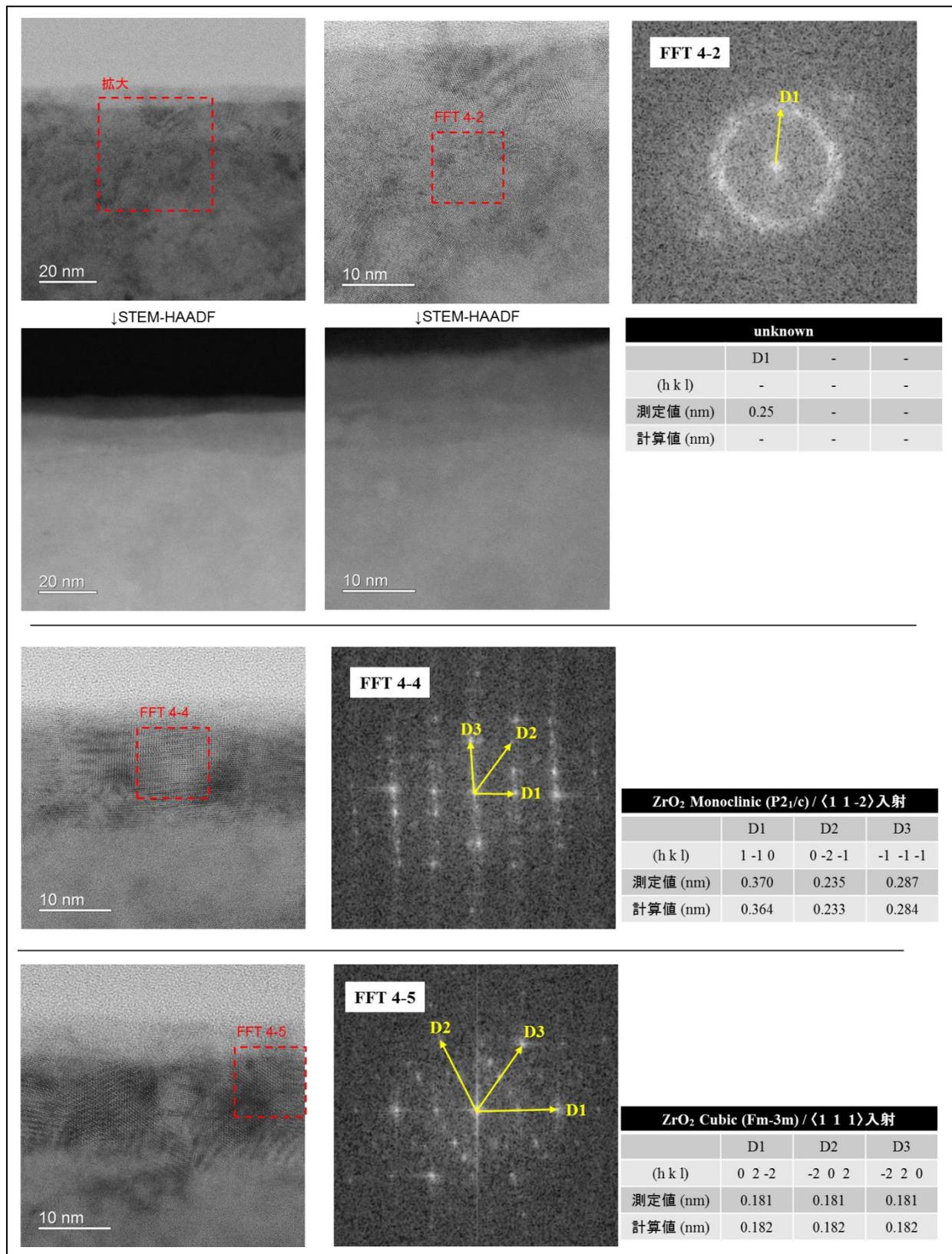


図 2.5.4-8 浸漬試験（純水, 50°C, 60 ヶ月, aa-12）後のジルカロイ-4 酸化膜部

(5) まとめ

アルカリ条件で 30°C, 50°C, 80°C×10 年浸漬したジルカロイ-4 の金属および酸化皮膜、純水で 50°C×5 年浸漬した金属および酸化膜を調査した。

金属側ではすべてジルコニウムの六方晶が認められた。ジルコニウムは水素吸蔵合金として良く知られており、本研究においても腐食反応において発生する水素の大半が金属中に吸収されていると算出している。このことから、ジルコニウム水素化物の形成が期待されたが、Cs-TEM を用いた今回の観察では、認めることが出来なかった。吸収率は高いものの、その絶対値自体が小さいことが原因のひとつと考えられる。また、金属中に局在して存在していることも考えられ、Cs-TEM のようなマイクロ観察よりもマクロに水素の存在を調査できる手法の適用も必要である。

酸化膜については立方晶や単斜晶が認められたが、正方晶を見出すことができなかった。

2.6 加速因子の検討（材料）

2.6.1 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。

平成 29 年度は 160℃の中温域における浸漬を開始し、分析を行い、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 2.6.1-1 であった。

表 2.6.1-1 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) 結果

浸漬後の試験片の外観を図 2.6.1-1 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。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 2.6.1-2 に示す。24 ヶ月後のジルコニウムの等価腐食速度は温度が高くなるほど速い。また、水素吸収率は約 85～95%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。

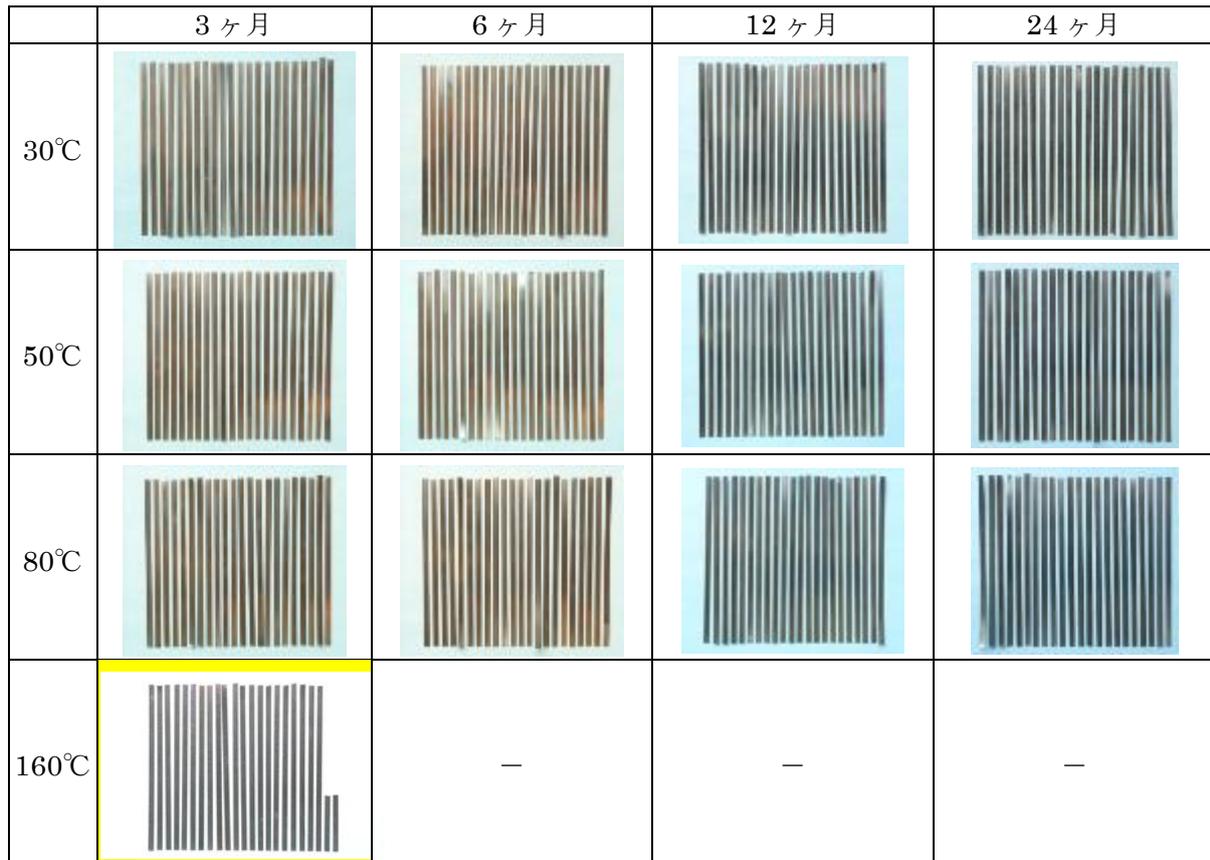


図 2.6.1-1 ジルコニウム試験片の外観（純水）

表 2.6.1-2 ジルコニウムの等価腐食速度および水素吸収率

No.	試験材	溶液	pH	温度 /℃	期間 /ヶ月	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-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-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-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
d-16	Zr	純水	—	160	3	7.7E-02	1.7E-01	2.5E-01	69.4
d-17	Zr	純水	—	160	5	8.3E-02	1.8E-01	2.6E-01	68.6

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.Hansson, The corrosion of steels and zirconium in anaerobic concrete, 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] 日本機械学会, ジルコニウム合金ハンドブック, (1997)
- [17] E.Hillner, D.G.Franklin, J.D.Smee, Long-term Corrosion of Zircaloy before and after Irradiation., Journal of Nuclear Materials 278,334-345, (2000)
- [18] E.Hillner, Corrosion of Zirconium-Base Alloys-An Overview, Zirconium in the

Nuclear Industry, ASTM STP 633, 211-235, (1977)

- [19] 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)
- [20] 窪田壮男, 赤尾 昇, 原 信義, 杉本克久 : 日本金属学会誌, 60 (1996) 980-987.
- [21] M. Schweinsberg, A. Michaelis, J.W. Schultze : *Electrochimi. Acta*, 42 (1997) 3303.
- [22] E. M. Patrito and V. A. Macagno : *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371 (1994)
59.
- [23] M. Schweinsberg, A. Michaelis and J. W. Schultze : *Electrochimica Acta*, 42(1997) 20.

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]。平成 28 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]。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[9]。平成 29 年度は、平成 19 年度に浸漬を開始した BWR 燃料被覆管（STEP I）の浸漬 9.5 年試料を分析し、照射済み被覆管母材試料からの核種浸出データを蓄積した。

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 19 年度に浸漬を開始した BWR 燃料被覆管（STEP I）のうち表 3.2.1-1 STEP I 燃料被覆管母材の浸漬試料一覧に示す浸漬試料の No.5 を分析対象とする。

表 3.2.1-1 STEP I 燃料被覆管母材の浸漬試料一覧

試料 No	試料名	浸漬被覆管試料	浸漬開始日	開封日	核種濃度 / Bq g ⁻¹			
					C-14	Sb-125	Cs-137	Co-60
1	STEP I	F3GT3-C7 (D469)	2008.3.7	浸漬継続	未測定	未測定	未測定	未測定
2			2008.3.7	浸漬継続				
3	照射済み被覆管母材	F3GT3-C7 (D474)	2008.3.7	浸漬継続	3.61×10 ⁴	(1.10×10 ⁶)	(1.47×10 ⁶)	(2.46×10 ⁵)
4	浸漬試料	F3GT3-G8 (C496)	2008.3.7	2013.11.20	2.48×10 ⁴	1.24×10 ⁶	1.63×10 ⁶	2.07×10 ⁵
5			2008.3.7	2017.7.20				
6			2008.3.7	浸漬継続				

放射能基準日：2008年3月7日

”0”は、 γ 線放出核種の値はジオメトリ等の補正条件が不明確なため参考値であることを示す。

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する。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。

STEP I 燃料被覆管母材の浸漬試料の外観写真を図 3.2.2-2 に、照射済み被覆管母材を回収した浸漬液の外観写真を図 3.2.2-3 にそれぞれ示す。図 3.2.2-3 に示すように照射済み被覆管母材を回収した浸漬液には白色の析出物が確認された。

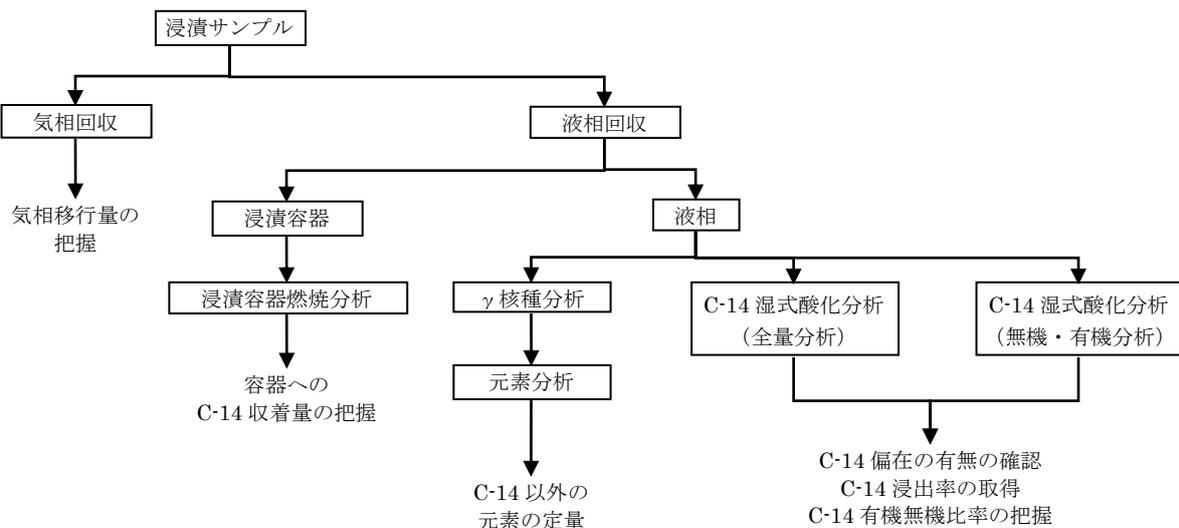


図 3.2.2-1 照射済み燃料被覆管浸漬試料の C-14 分析フロー



図 3.2.2-2 STEP I 照射済被覆管母材浸漬試料と浸漬容器



図 3.2.2-3 STEP I 照射済被覆管母材浸漬試料を回収した浸漬液
(左：容器全体、右：容器底部拡大)

(1) 分析方法

分析方法については、平成 26 年度の報告書[7]に準じて行った。以下に分析方法の概略を示す。また、気相分析、液相分析の試験条件の一覧を表 3.2.2-1 に示す。

表 3.2.2-1 C-14 分析条件の一覧（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) 気相分析方法

3.1.1 ②項に示した気相中の C-14 の分析方法を以下に示す。

図 3.2.2-4 に示す装置を用い、以下の要領で気相中の C-14 を回収した。回収操作は 2 段階で行い、まずアルカリトラップ (NaOH 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。

- ① 図 3.2.2-4 のグローブバッグに試料容器およびその開封に必要な物品 (六角レンチ、ラジオペンチ等) を入れた。
- ② 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。
- ③ 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。
- ④ 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。
- ⑤ グローブバッグとの接続を解除し、30 min 通気を継続することで、ライン中のガスを完全に通気させた。
- ⑥ C-14 トラップ溶液を全量回収すると共に、トラップ容器を少量の NaOH 水溶液 (1 mol dm⁻³) で洗浄回収した。
- ⑦ 図 3.2.2-4 の反応容器に純水、pH 調整のため 1 mol dm⁻³ NaOH 水溶液を 1 cm³ 程度、無機キャリアとして飽和 Na₂CO₃ 水溶液を 0.5 cm³、⑥ の回収液の一部を投入した。
- ⑧ 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。

- ⑨ 気相移行した C-14 はコールドトラップを通過させ、C-14 トラップ（カーボソープ 7 cm³を 3 段設置）で捕集した。
- ⑩ 通気時間30 min経過後に各アルカリトラップ溶液を少量（～1 cm³）のカーボソープで洗浄回収し、重量測定した（W_{recover}, g）。
- ⑪ カーボソープ1段目の洗浄回収液の一部W_{use} g（7 cm³、約6.1 g）を液体シンチレータ（パーマフロー、8 cm³）と混合し、LSC測定した。（Perkinelmer社製、Tri-Carb3100R、高感度³H-¹⁴C dual mode）
- ⑫ 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った。（後述のb_{gas}（Bq））

回収ラインの条件を表 3.2.2-1 に示す。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、液相の分析まで保管した。

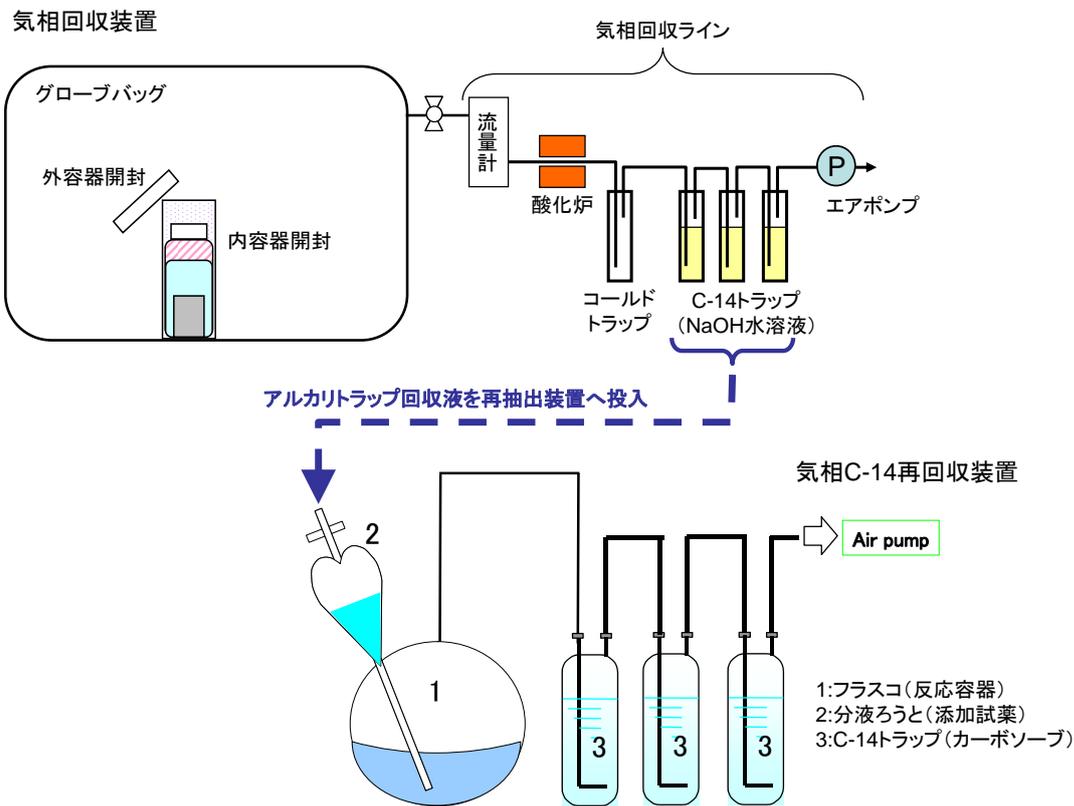


図 3.2.2-4 気相回収装置と気相 C-14 再回収装置の模式図

2) 液相の分析方法

3.1.1 ⑤項に示した γ 線放出核種の測定は、浸漬液全量約 20 cm³ (V_{total}) のうち、2 cm³ を用いて行った。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) により 10 万秒の測定を実施した。

その後、3.1.1 ⑥項に示した非放射性元素濃度の分析を、誘導結合プラズマ質量分析装置

(ICP-MS : Agilent Technologies 社製、Agilent 7700x) で行った。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、Fe、Cr、Ni とした。

残りの溶液は以下の要領で 3.1.1 ③、④項に示した C-14 分析に供した。共試量 (V_{use}) はそれぞれ、全 C-14 回収法では 4 cm^3 、無機／有機分別回収法では 10 cm^3 とした。図 3.2.2-5 に照射済み被覆管浸漬液中の C-14 濃度の分析装置の概要を示す。試験条件は表 3.2.2-1 に示したとおりである。

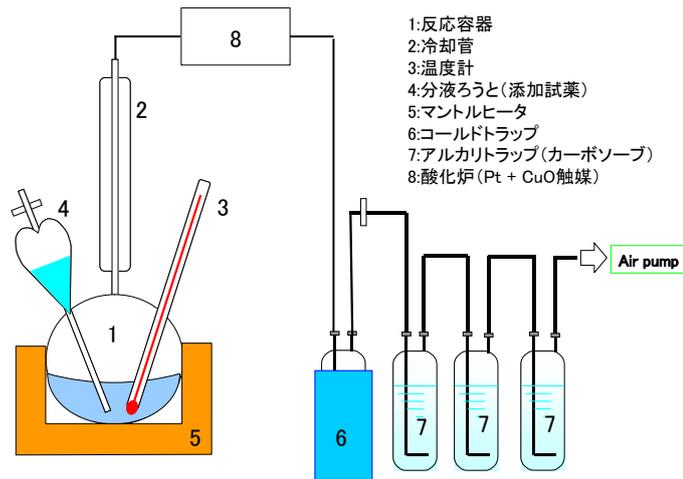


図 3.2.2-5 照射済み被覆管浸漬液中の C-14 濃度の分析装置の模式図

全 C-14 回収法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、浸漬液を添加した。
- ③ 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 は酸化炉およびコールドトラップを通過させ、カーボソープで捕集した。
- ⑤ カーボソープ 1 段目を回収し、気相分析と同様に LSC で測定した。(b_{total} (Bq))

無機／有機分離回収法は以下の手順とした。

- ① 反応容器に純水、各キャリア、浸漬液を添加した。
- ② 硫酸酸性とし、30 分バブリングすることで、カーボソープに無機 C-14 を回収した。
- ③ 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。
- ④ カーボソープ 1 段目 (無機フラクション、有機フラクション) をそれぞれ回収し、気相分析と同様に LSC で測定した。($b_{inorg, org}$ (Bq))

3) 浸漬容器に付着した C-14 の分析方法

浸漬試験で使用された内容器に残留する C-14 量を分析するため、回収した浸漬内容器に対し、燃焼法による分析を行った。分析操作は平成 24 年度に実施した条件、手順、試験装置[5]を踏襲し、回収液を LSC で測定した。(後述の b_{sorb} (Bq))

(2) 照射済み被覆管を用いた浸出試験における C-14 浸出割合の算定

(1)で得られた各 LSC 測定結果 b (Bq)より、各フラクションの放射能 B' (Bq)を以下から求めた。下付文字の、 gas , $total$, $inorg$, org , $sorb$ は、気相、液相全 C-14、液相無機、液相有機、容器への付着、のフラクションを表す。

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

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

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

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

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

ここで、

$W_{recover}$: 洗浄回収液 (カーボソープ) の重量

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

V_{total} : 浸漬液量

V_{use} : 分析に供した浸漬液量

b_{gas} : 気相の LSC 測定結果(Bq)

b_{inorg} : 無機・有機分析の無機フラクションの LSC 測定結果 (Bq)

b_{org} : 無機・有機分析の有機フラクションの LSC 測定結果 (Bq)

b_{total} : 全量フラクションの LSC 測定結果 (Bq)

b_{sorb} : 浸漬容器の LSC 測定結果 (Bq)

B'_{gas} : 収率補正前の気相 C-14 の放射能(Bq)

B'_{inorg} : 収率補正前の無機 C-14 放射能 (Bq)

B'_{org} : 収率補正前の有機 C-14 放射能 (Bq)

B'_{total} : 収率補正前の全 C-14 放射能 (Bq)

B'_{sorb} : 収率補正前の浸漬容器 C-14 の放射能 (Bq)

浸出割合算定式と試験手順の関係を図 3.2.2-6 に示す。

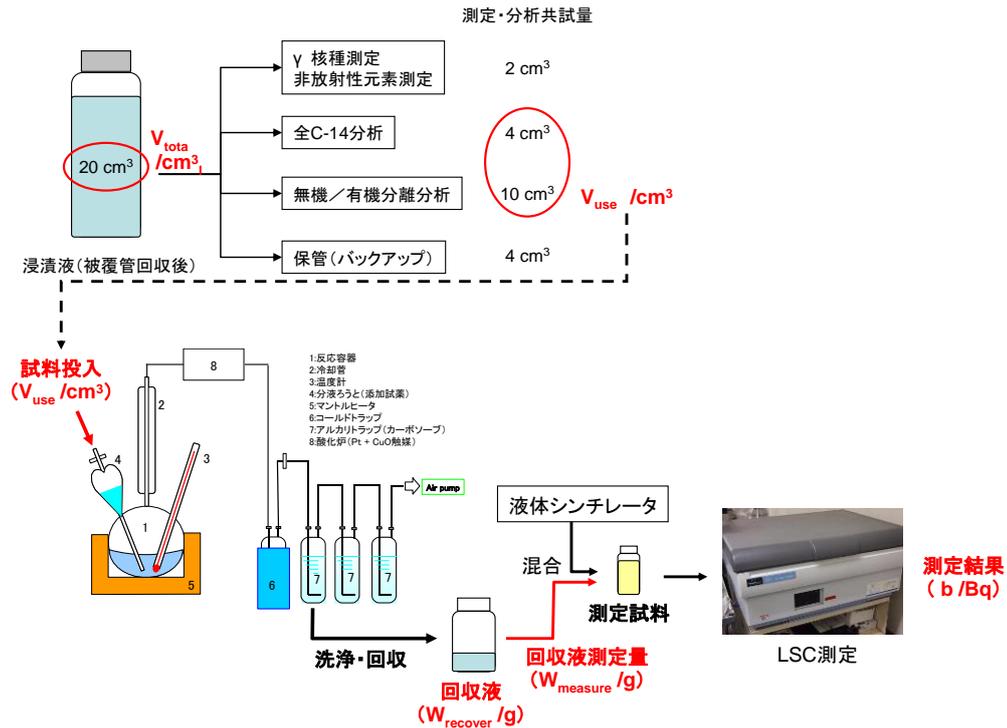


図 3.2.2-6 C-14 浸出割合算定式と試験手順の関係

各分析における回収率については、平成 26 年度までの検討を踏まえ、以下のように設定した。気相および容器付着 C-14 の回収率は以下の式で求めた。

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

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

ここで、

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)

r_{gas} : 気相 C-14 分析の回収率 (—)

r_{sorb} : 容器付着 C-14 分析の回収率 (—)

なお、平成 24 年度までの検討結果から気相 C-14 分析の回収率は 87.2%、容器付着 C-14 分析の回収率は 100%とした ($r_{gas}=0.872$ 、 $r_{sorb}=1$)。

液相の回収率 (r_{total} , r_{inorg} , r_{org}) は平成 26 年度の検討から、一意に設定せず、本年度の全 C-14 分析、無機有機分析の結果 (B'_{total} , B'_{inorg} , B'_{org}) を用いて、全 C-14 量、無機 C-14 量、有機 C-14 量 (B_{total} , B_{inorg} , B_{org}) をそれぞれ設定した。

$$B_{inorg} = \frac{0.933 \times B'_{inorg} - 0.005 \times B'_{org}}{0.915143} \quad (\text{式 8})$$

$$B_{org} = \frac{0.026 \times B'_{inorg} - 0.981 \times B'_{org}}{-0.915143} \quad (\text{式 9})$$

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

ここで、

B_{inorg} : 収率補正した無機 C-14 量 (Bq)

B_{org} : 収率補正した有機 C-14 量 (Bq)

B_{total} : 収率補正した全 C-14 量 (Bq)

無機有機分析および全量分析の平均値を B_{liquid} (Bq) とした。

$$B_{liquid} = (B_{total} + B_{inorg} + B_{org}) / 2 \quad (\text{式 11})$$

浸出割合 R (Bq/Bq) はここまでに得られた C-14 放出量および (式 12) を用いて算定した。

$$R = \frac{B_{gas} + B_{liquid} + B_{sorb}}{B_{inventory}} \quad (\text{式 12})$$

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。今年度の分析試料は、STEP I No.5 の浸漬期間 9.5 年の試料である。なお、今年度分析対象の浸漬液の浸漬終了時の pH は 11.83 であった。

表 3.2.3-1 C-14 分析結果および浸出割合

試料	試料 No.	浸漬期間/年	LSC 測定結果/Bq					C-14 放射能(収率補正前)/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			全量分析	無機/有機分離分析				
			b_{gas}	b_{total}	b_{inorg}	b_{org}	b_{sorb}	B'_{gas}	B'_{total}	B'_{inorg}	B'_{org}	B'_{sorb}	
STEP III	No.19	0.5	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	$< 7.86 \times 10^{-3}$	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	$< 8.73 \times 10^{-3}$	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	$< 8.73 \times 10^{-3}$	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	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})	
	No.5	9.5	2.38×10^{-2}	2.07×10^{-1}	5.03×10^{-2}	4.16×10^{-1}	$< 7.92 \times 10^{-3}$	2.77×10^{-1}	1.89×10^0	4.02×10^{-1}	1.17×10^0	$< 1.06 \times 10^{-2}$	
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、”0”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							浸出割合	
				気相	液相		浸漬容器	全量分析 の合計	分離分析 の合計	全量分析 の合計	分離分析 の合計	
					全量分析	無機/有機分離分析						
				$B_{inventory}$	B_{gas}	B_{total}	B_{norg}	B_{org}	B_{sorb}	$B_{gas} + B_{total} + B_{gas}$	$B_{gas} + B_{norg} + B_{org} + B_{sorb}$	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	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	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	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	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}
	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}
STEP I	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}
	No.5	9.5	1.90×10^5	3.17×10^{-1}	2.00×10^0	4.03×10^{-1}	1.24×10^0	$< 1.06 \times 10^{-2}$	1.38×10^0	1.30×10^0	7.29×10^{-6}	6.87×10^{-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、”0”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 スペクトルを図 3.2.3-1 に、液相中 γ 線放出核種量の測定結果、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 3.2.2-3~5 にそれぞれ示す。今年度の分析試料は、STEP I No.5 の浸漬期間 9.5 年の試料である。

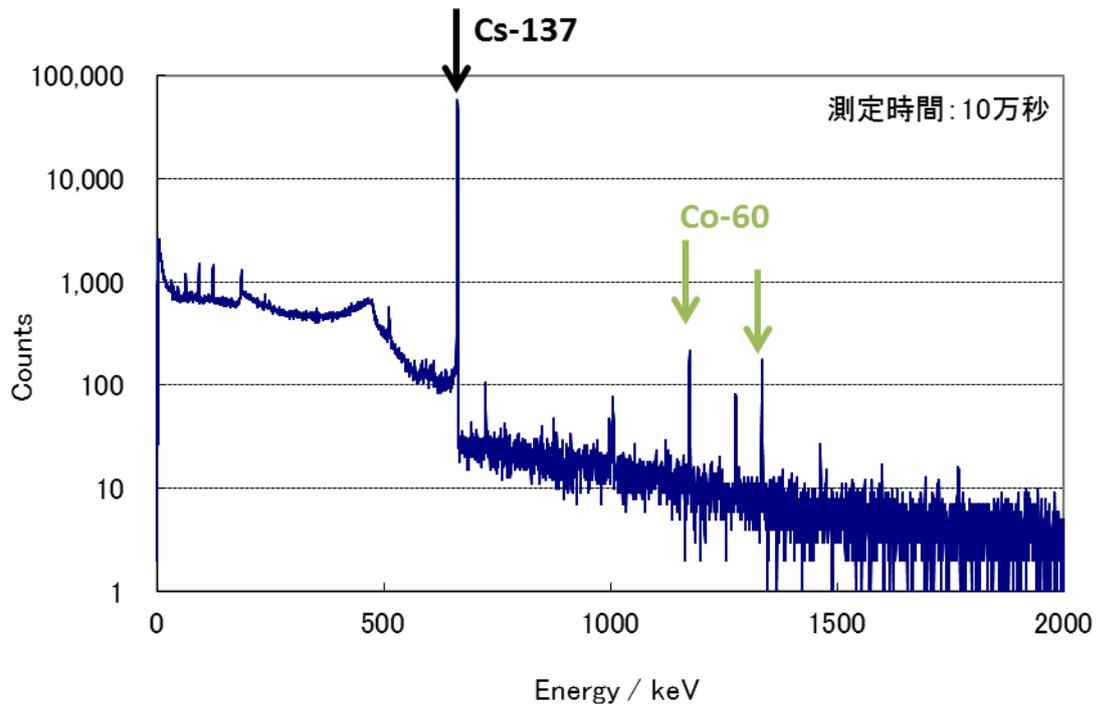


図 3.2.3-1 浸漬液の γ スペクトル

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 $\times 10^{-10}$	—
	5	9.5	<2.82 $\times 10^2$	15.7 ± 0.7	874.4 ± 2.2	1.9 $\times 10^{-7}$	7.5 $\times 10^{-10}$	4.1 $\times 10^{-9}$	3.0 $\times 10^{-9}$	1.1 $\times 10^{-7}$
STEP I 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

表中”<”は検出下限値以下であることを示す。

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
STEPⅢ	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}
	5	9.5	$< 2.99 \times 10^{-6}$	9.97×10^{-6}	7.03×10^{-5}
STEP I 酸化膜付	7	6.5	$< 9.51 \times 10^{-7}$	1.04×10^{-4}	2.52×10^{-2}

表中”<”は検出下限値以下であることを示す。

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
STEPⅢ	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}	—
	5	9.5	2.29×10^{-6}	8.82×10^{-7}	2.81×10^{-5}	3.29×10^{-5}	4.46×10^{-4}
STEP I 酸化膜付	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[4]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 3 年以降 1.0×10^{-5} 程度で横ばいとなる傾向であり、浸出速度が極めて遅くなった。

図 3.2.3-3 に C-14 化学種割合を示す。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ており、長期浸漬では有機形態が優勢であることが示唆された。

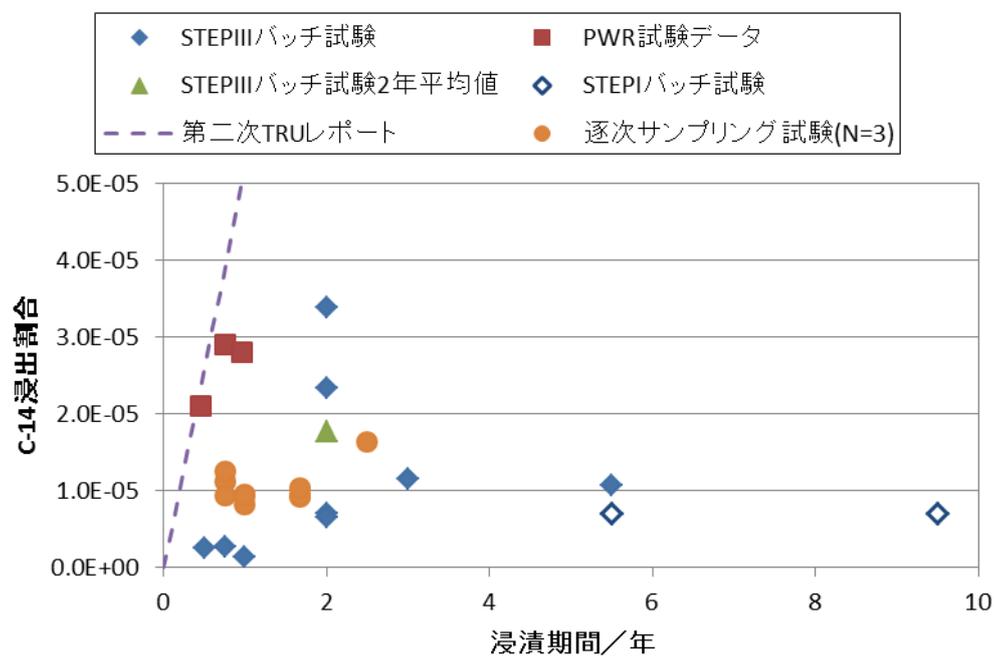


図 3.2.3-2 C-14 浸出割合の経時変化

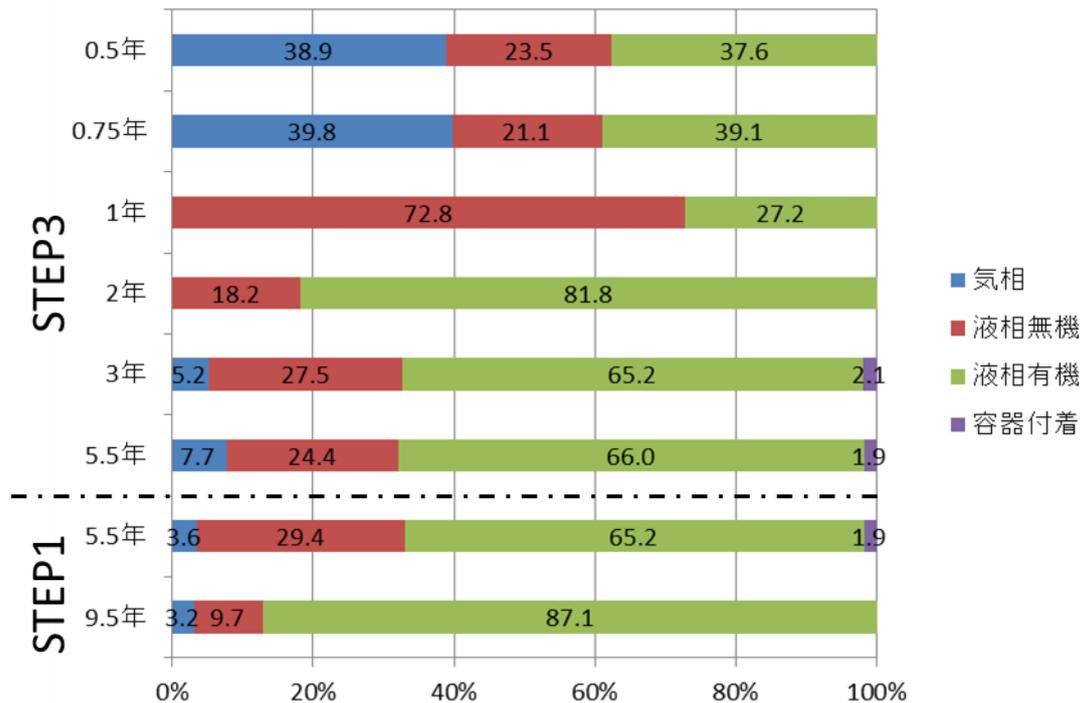


図 3.2.3-3 放出 C-14 の化学種割合の経時変化

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 3.2.3-4~6 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。STEP I 試料は、5.5 年、9.5 年共に 2.0×10^{-6} 程度で横ばいとなる傾向であり、浸出速度が極めて遅くなっていると示唆される。

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 5.5 年目までは浸漬期間とともに上昇した。その後、9.5 年の浸出割合は 5.5 年度同等であり、浸出速度が極めて遅くなっていると示唆される。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。

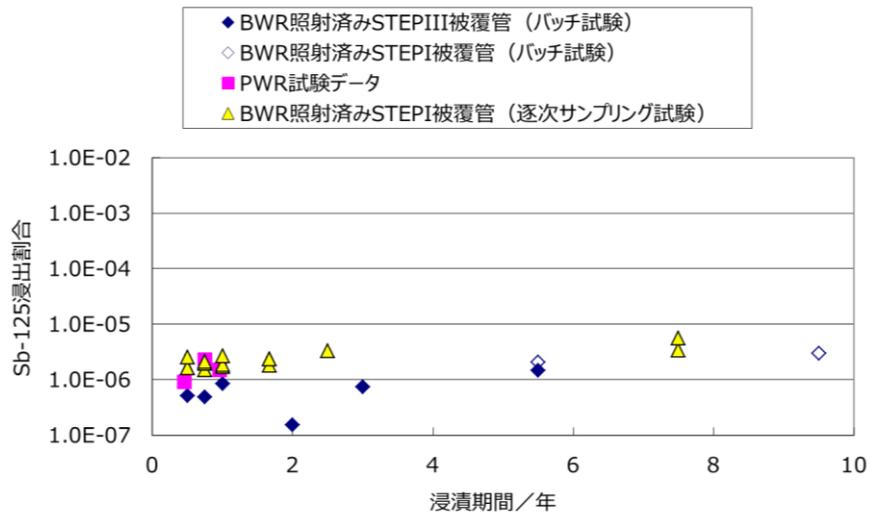


図 3.2.3-4 Sb-125 の浸出割合の経時変化

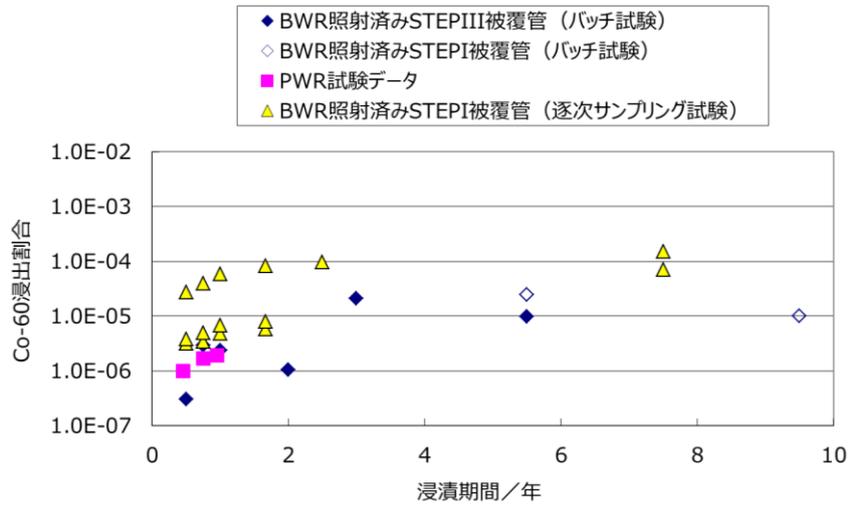


図 3.2.3-5 Co-60 の浸出割合の経時変化

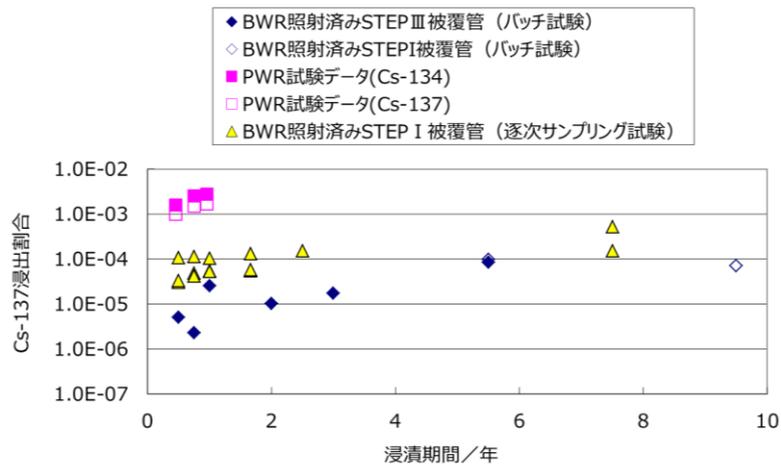


図 3.2.3-6 Cs-137 の浸出割合の経時変化

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。図中点線で示したデータは逐次サンプリング試験の結果であり、その他のデータは長期浸漬バッチ試験データである。浸出速度は全体を通して低下傾向であるが、浸漬5.5年以降の浸出速度は極めて低くなっていると考えられる。Zry中で粒界析出しているFe, Cr, Niは 10^{-5} ～ 10^{-4} 、マトリクス元素であるZr, Snは 10^{-6} 程度の浸出割合となった。C-14浸出割合は 10^{-5} 程度であり、ちょうど両者の中間程度の値を示している。C-14の存在状態の考察に向け、粒界析出元素、マトリクス元素の浸出挙動データの蓄積が重要である。

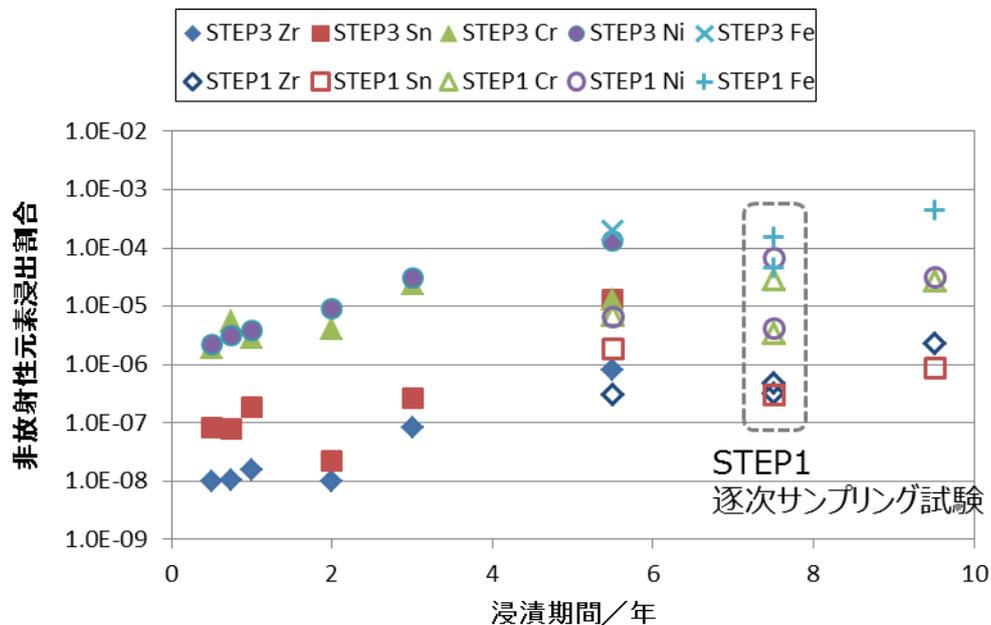


図 3.2.3-7 非放射性元素の浸出割合の経時変化

3.3 まとめ

平成 25 年度から平成 29 年度までの 5 ヶ年、BWR 照射済み燃料被覆管試料を用いた浸漬試験を継続実施し、STEP I/STEP III 照射済み被覆管母材試料からの核種浸出挙動データを蓄積した。C-14 浸出割合は浸漬期間とともに増加傾向であったが、浸出速度は浸漬期間の経過とともに遅くなる傾向が確認され、STEP I/STEP III 間での差異は小さいことがわかった。C-14 化学形態分析では、これまでに取得したすべての試料で無機形態の C-14 が検出された。また、浸漬期間が長い試料においては有機 C-14 が優勢な形態であることが示唆された。ガンマ線放出核種および非放射性元素である Sb、Co はジルカロイの不純物由来であり、Zr、Sn は固溶し、Fe、Cr、Ni は粒界析出元素である。これらの浸出割合も増加傾向ではあるが、浸出速度は浸漬期間とともに遅くなる傾向であった。これら核種の浸出挙動を C-14 浸出挙動と比較することにより、照射済み被覆管中での C-14 存在状態に関する情報が得られる可能性があり、蓄積が重要なデータであると考えられる。

ここで得られた放射化金属廃棄物からの C-14 浸出速度を金属腐食速度と比較することで、現実的・合理的なソースタームが設定でき、TRU 廃棄物の安全評価の信頼性向上につながると考えられる。

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)原子力環境整備促進・資金管理センター.:平成 28 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 29 年 3 月(2017)

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 廃棄物の一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(半減期：5730 年)は処分環境下のステンレス鋼の腐食減肉に伴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]。その地下水移行シナリオを考えるにあたり、現実的な腐食速度の評価に加え、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をすること、そのために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、その後時間に対して直線的に腐食する挙動をみせる[3]と考えられた。なお、この直線的に腐食する領域における腐食速度の一例として、約 1nm/年程度 (30℃、pH12.5) 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℃、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 29 年度は現実的な腐食速度の評価の観点からこれまで取得してきた腐食速度を引き続き取得、評価した。

4.2 処分環境における腐食挙動

ステンレス鋼の長期的な腐食挙動を評価するため、腐食挙動に影響を与えるとみら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、溶液組成及び pH であった[5]～[7]。これらを踏まえて、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いデータを取得した。

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[8]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。表 4.2.1-1 にガスフロー型

腐食試験の試験条件を示す。

- ・試験方式 : ガスフロー型腐食試験
- ・供試材 : ステンレス鋼 (SUS304) 箔材
(100 mm × 100 mm × 0.1mm × 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)

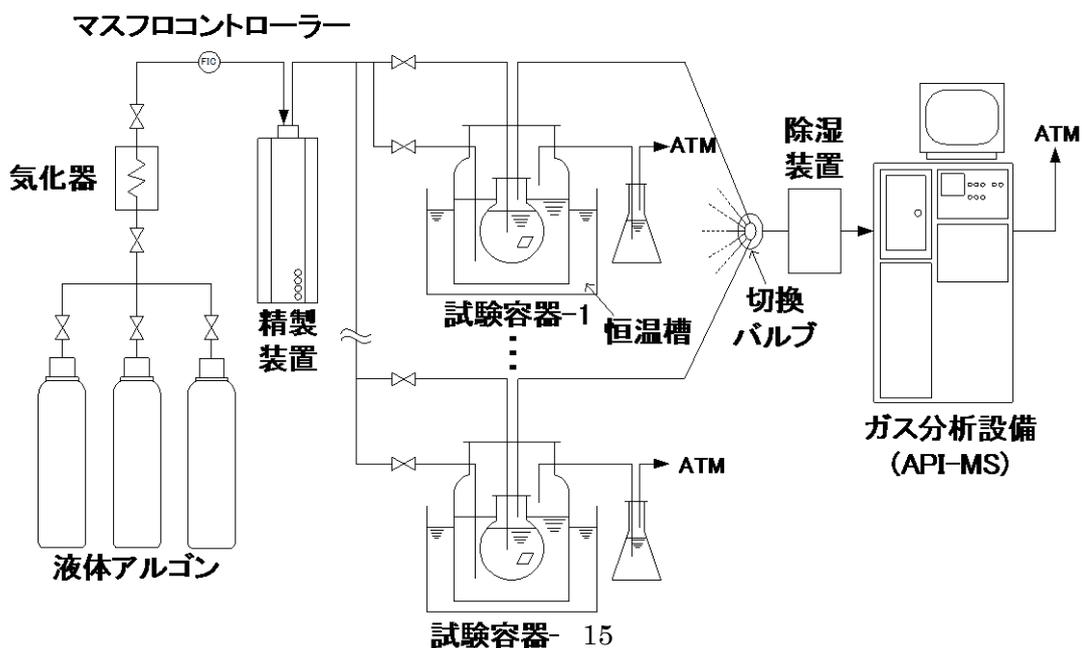


図 4.2.1-1 ガスフロー試験の装置概略図

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
No.6	SUS304	12.5	303K	平成 19 年度
No.10	SUS304	12.5	303K	平成 19 年度
No.5	SUS304	中性 (pH7~8)	298K	平成 25 年度
No.3	SUS304	中性 (pH7~8)	298K	平成 25 年度

腐食試験に用いたステンレス鋼の組成を表 4.2.1-2 に示す。また、その断面のマイクロ組織観察結果を図 4.2.1-2 に示す。板厚 0.1mm 箔材を用い、その組成を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。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求めた。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。

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

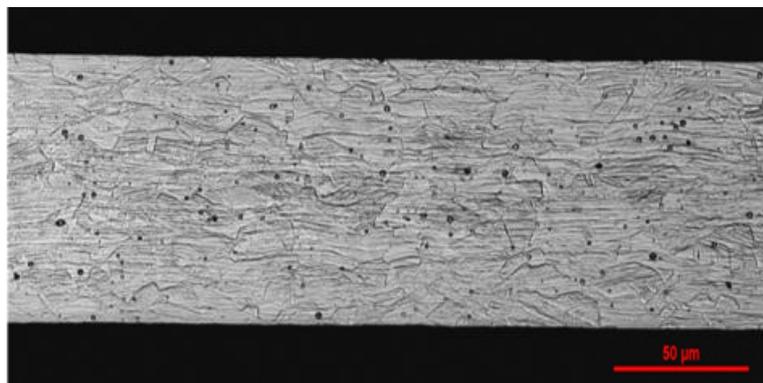


図 4.2.1-2 ステンレス鋼試験片断面のマイクロ組織

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。累積放出ガス量については、試験初期 (1 年まで) は時間に対して 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した。

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。25℃、純水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

30℃、pH12.5 の結果とほぼ類似している。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。

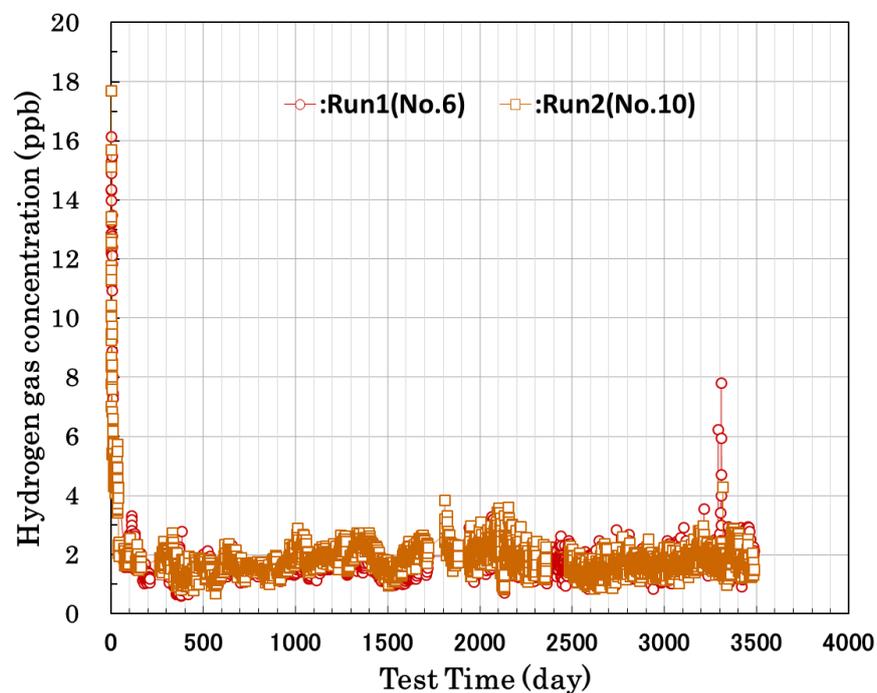


図 4.2.1-3 ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度 (30℃、pH12.5)

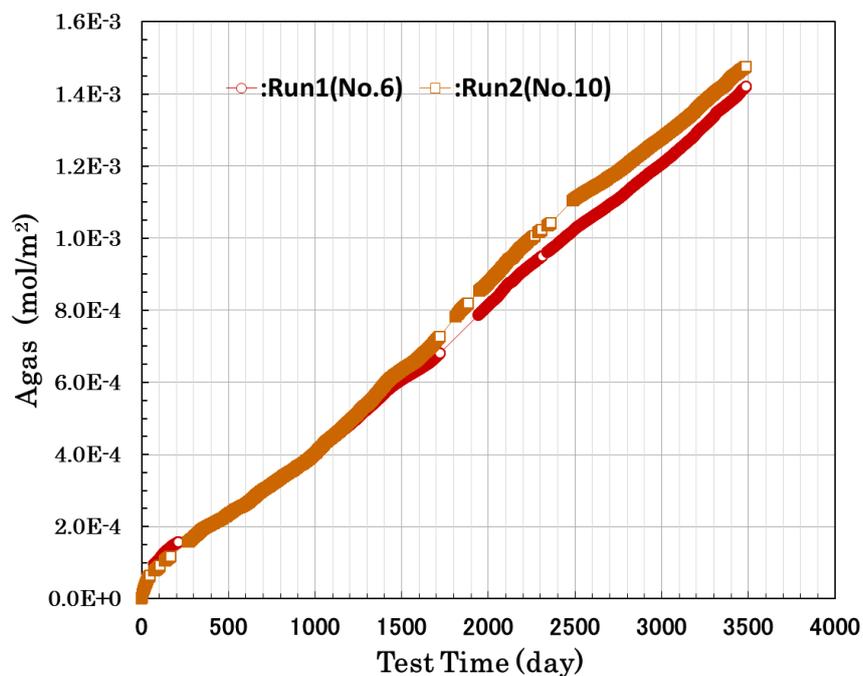


図 4.2.1-4 ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (30℃、pH12.5)

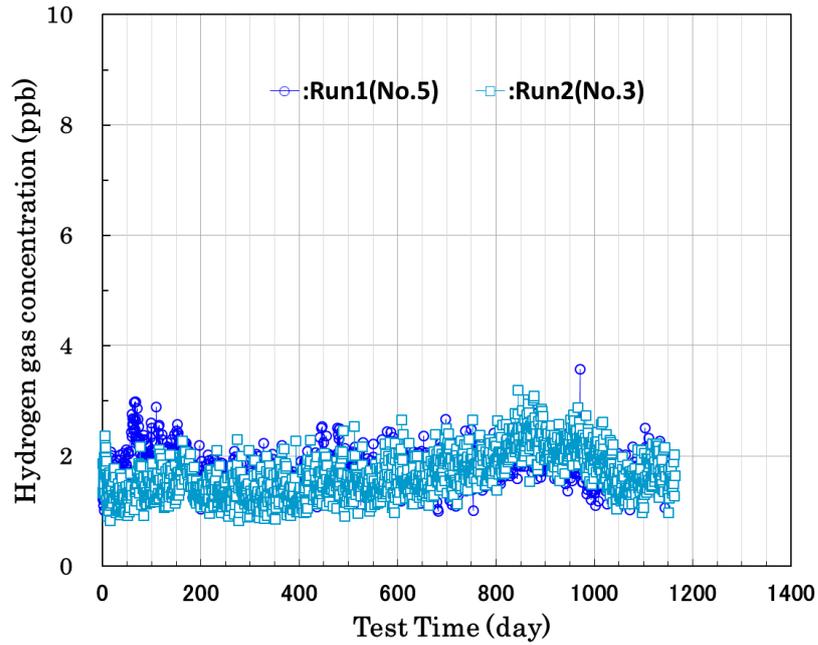


図 4.2.1-5 ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度 (25℃、純水)

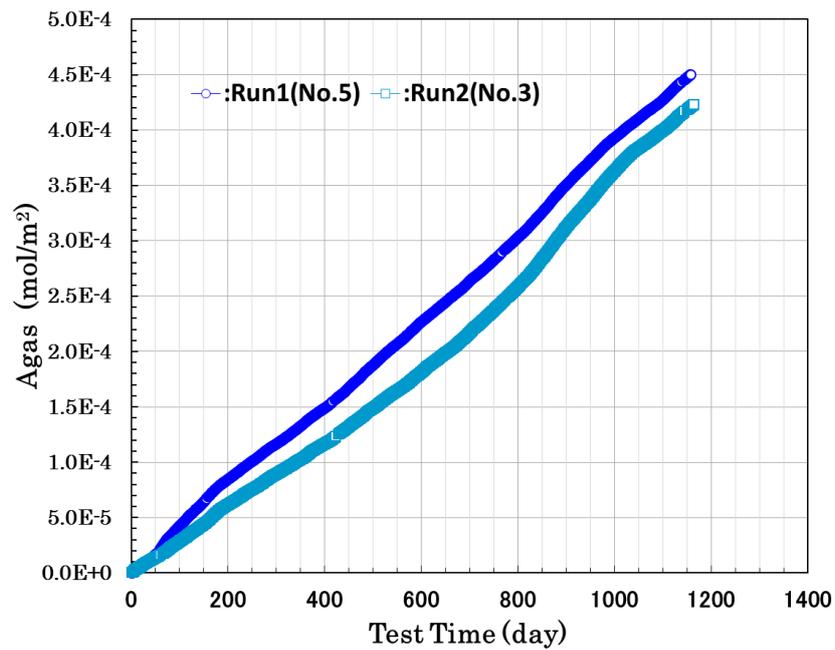


図 4.2.1-6 ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (25℃、純水)

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増加傾向を示しているがおおよそ $4 \times 10^{-4} \mu\text{m}/\text{年}$ となり、30℃、pH12.5 の条件とほぼ同等の値を示している。

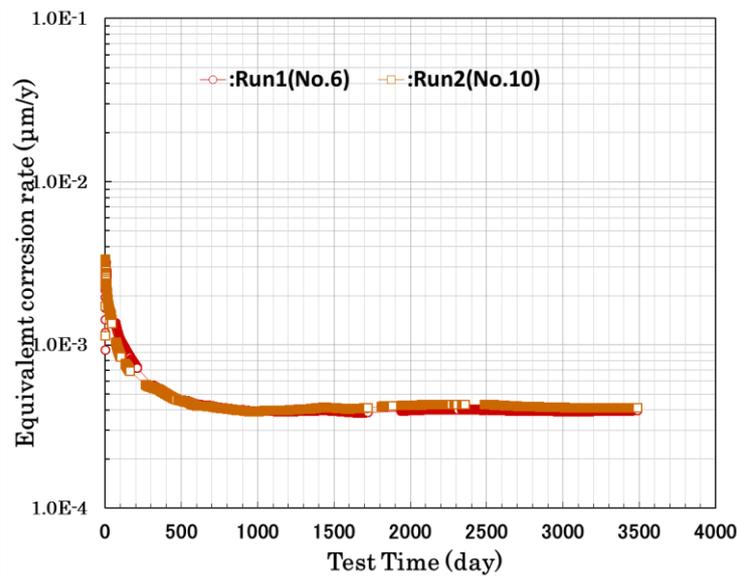


図 4.2.1-7 ステンレス鋼の等価腐食速度（ガスフロー試験）（30℃、pH12.5）

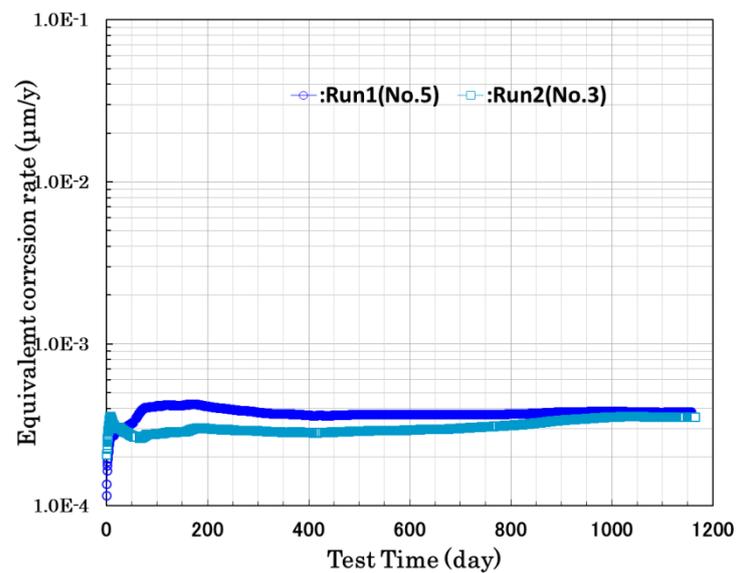


図 4.2.1-8 ステンレス鋼の等価腐食速度（ガスフロー試験）（25℃、純水）

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[9]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。

試験条件及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。

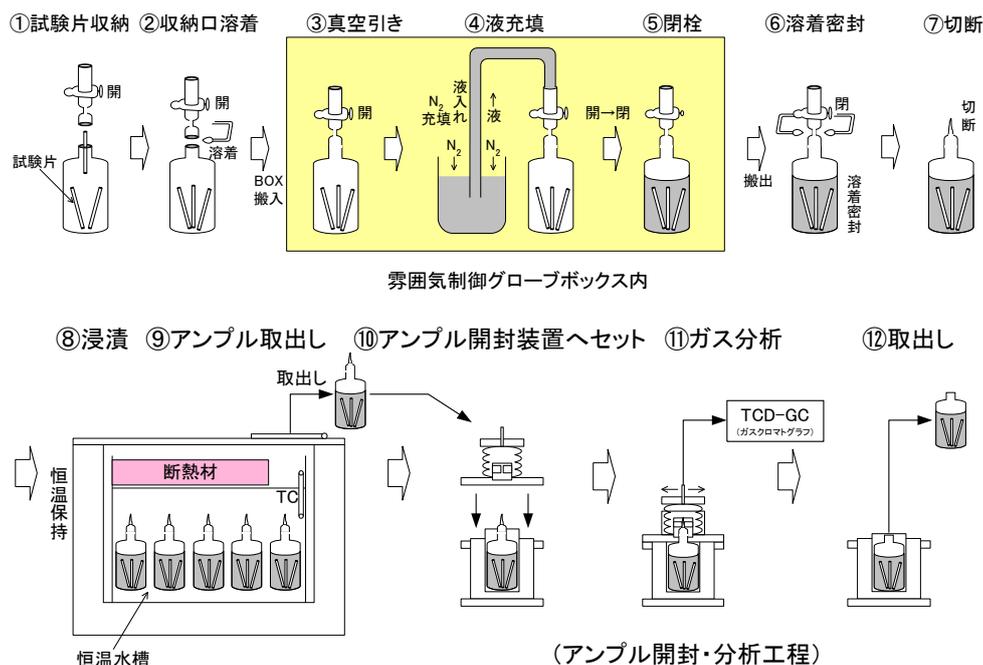


図 4.2.2-1 ガス蓄積型腐食試験の模式図

*日本国特許第 2912365 号[9]の技術の許諾を受けて利用

1) 試験条件

表 4.2.2-1 に実施してきた浸漬試験条件を示す。

供試材のサイズ・形状、試験雰囲気は以下に示す通りであり、共通である。

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

表 4.2.2-1 ガス蓄積型腐食試験での浸漬試験条件

No.	溶液	溶液 pH	温度	試験期間	浸漬後分析項目		N 数
					水素	皮膜	
ca6-1,2	純水	—	30℃	24ヶ月	○	○	2
ca7-1,2	純水	—	30℃	36ヶ月	○	○	2
ca8-1,2	純水	—	30℃	60ヶ月	(○)		2
ca9-1,2	純水	—	30℃	96ヶ月	(○)		2
ca10-1,2	純水	—	30℃	長期	(○)		2
ca14-1,2	純水	—	50℃	24ヶ月	○	○	2
ca15-1,2	純水	—	50℃	36ヶ月	○	○	2
ca16-1,2	純水	—	50℃	60ヶ月	(○)		2
ca17-1,2	純水	—	50℃	96ヶ月	(○)		2
ca18-1,2	純水	—	50℃	長期	(○)		2
ca22-1,2	純水	—	80℃	24ヶ月	○	○	2
ca23-1,2	純水	—	80℃	36ヶ月	○	○	2
ca24-1,2	純水	—	80℃	60ヶ月	(○)		2
ca25-1,2	純水	—	80℃	96ヶ月	(○)		2
ca26-1,2	純水	—	80℃	長期	(○)		2
cb1-1	環境模擬水	12.5	25℃	6ヶ月	○		1
cb1-2	環境模擬水	12.5	25℃	12ヶ月	○		1
cb1-3	環境模擬水	12.5	25℃	18ヶ月	(○)		1
cb1-4	環境模擬水	12.5	25℃	24ヶ月	◎		1
cb1-5	環境模擬水	12.5	25℃	長期	(○)		1
cb2-1	環境模擬水	12.0	25℃	6ヶ月	○		1
cb2-2	環境模擬水	12.0	25℃	12ヶ月	○		1
cb2-3	環境模擬水	12.0	25℃	18ヶ月	(○)		1
cb2-4	環境模擬水	12.0	25℃	24ヶ月	◎		1
cb2-5	環境模擬水	12.0	25℃	長期	(○)		1
cb3-1	環境模擬水	11.5	25℃	6ヶ月	○		1
cb3-2	環境模擬水	11.5	25℃	12ヶ月	○		1
cb3-3	環境模擬水	11.5	25℃	18ヶ月	(○)		1
cb3-4	環境模擬水	11.5	25℃	24ヶ月	◎		1
cb3-5	環境模擬水	11.5	25℃	長期	(○)		1

○：実施済み ◎：H29年度分析実施項目 (○)：浸漬試験継続中 *：必要に応じて終了時期決定

今年度は環境模擬水において 24 ヶ月経過したサンプルを評価した。このとき、処分環境等で想定される溶液のイオン種や pH を踏まえた環境模擬水の溶液組成を表 4.2.2-2 に示す。

表 4.2.2-2 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

2) 測定・分析方法

ステンレス鋼の腐食速度の検討、及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・分析を行ってきた（表 4.2.2-3）。

このうち、今年度は TCD-GC を用いて H₂ ガス分析を行い、腐食速度を求めた。また、溶液中に溶出した金属成分（Fe, Cr, Ni, Si）濃度について、ICP 質量分析法（PerkinElmer 社製 ELAN DRC II）を用いて分析した。

表 4.2.2-3 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	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 不働態皮膜（局所）の元素分布	FE-TEM Cs-TEM
	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

(2) 試験結果

1) 放出水素ガス量分析

25℃で処分環境を模擬した溶液中における腐食速度を、30℃、pH12.5 の NaOH 水と比較して図 4.2.2-2 に示す。24 ヶ月までの腐食速度は、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。

また、参考として、純水及び NaOH（pH12.5）についても腐食速度を図 4.2.2-3 と図 4.2.2-4 に示した。NaOH（pH12.5）に比べて純水の方が小さい傾向にあった。

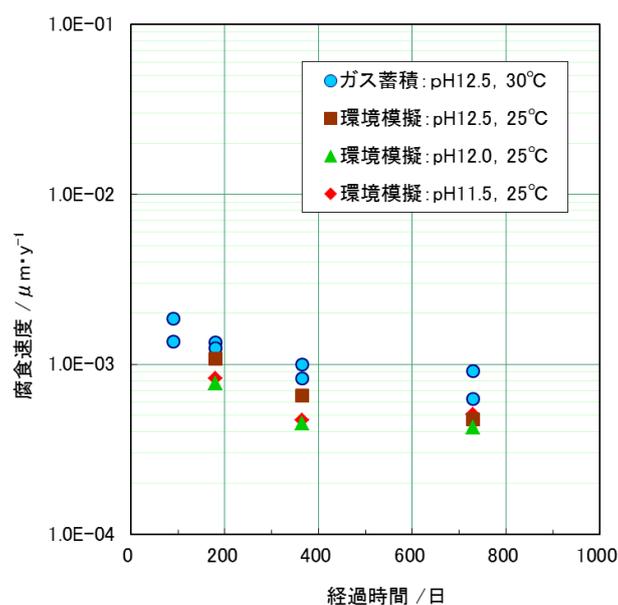


図 4.2.2-2 ガス蓄積型腐食試験におけるステンレス鋼の腐食速度（環境模擬水）

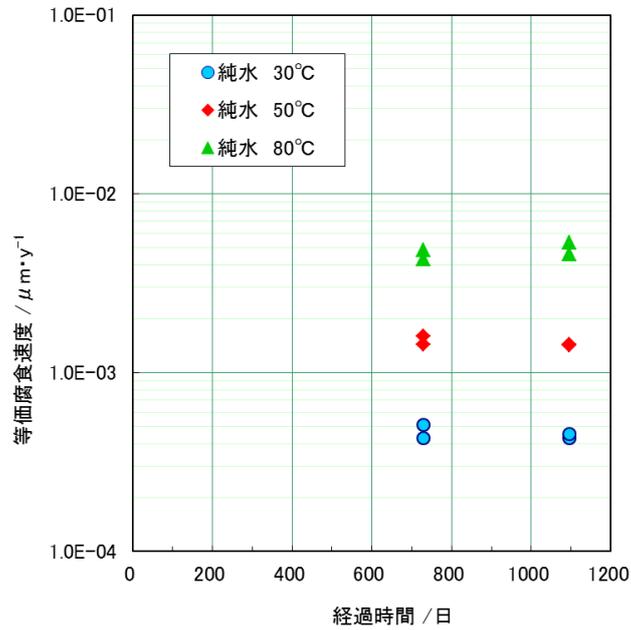


図 4.2.2-3 ガス蓄積型腐食試験におけるステンレス鋼の腐食速度（純水）

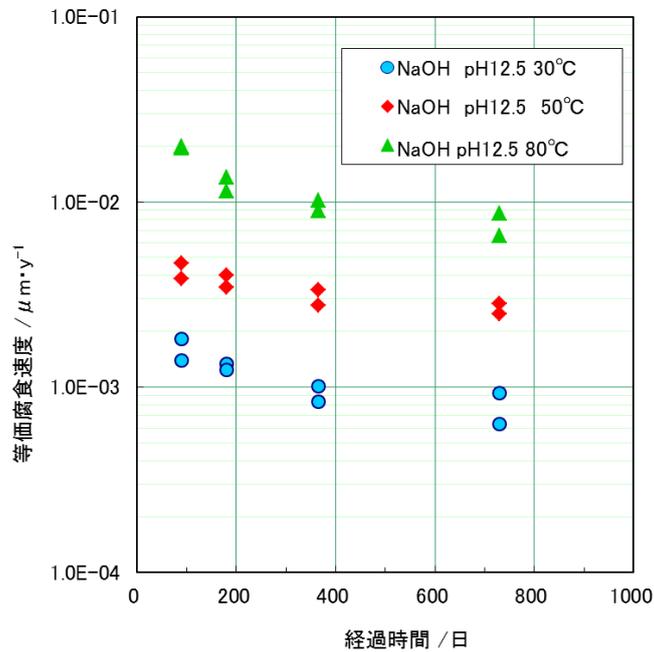


図 4.2.2-4 ガス蓄積型腐食試験におけるステンレス鋼の腐食速度（NaOH, pH12.5）

2) 溶液分析

ステンレス鋼を環境模擬水条件で、30°C、50°C、80°C×2年間浸漬した溶液中の金属の分析を実施した結果を表 4.2.2-4 に示す。環境模擬水においては、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。なお、Si はガラスサンプルからの

溶出成分と考えらえる。

表 4.2.2-4 ステンレス鋼の浸漬溶液中の金属濃度

No.	試験材	溶液	pH	温度 °C	期間 /ヶ月	濃度 (μg/mL)			
						Fe	Cr	Ni	Si
cb1-4	SUS304	環境模擬水	12.5	25	24	<0.1	<0.1	<0.1	390
cb2-4	SUS304	環境模擬水	12.0	25	24	<0.1	<0.1	<0.1	280
cb3-4	SUS304	環境模擬水	11.5	25	24	<0.1	<0.1	<0.1	110

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た。ガスフロー試験においては、30°C、pH12.5 での条件で約 1nm/年程度を示し続けており、腐食速度は一定の値に収束しつつあると期待される。今後、その推定の妥当性を議論・示していく必要がある。ガス蓄積型試験においては、環境模擬水について腐食挙動を評価した。pH11.5 と pH12.0 ではほぼ同じであり、pH12.5 では若干高くなった。今後は局部腐食の評価なども含め、処分環境でのステンレス鋼腐食の詳細なプロセスやモデル化が必要である。

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)ー炭素 14 長期放出挙動評価ー,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)ー炭素 14 長期放出挙動評価ー,平成 28 年 3 月,(2016)
- [5] 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
- [6] 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
- [7] A.B.Johnson,jr : Behavior of Spent Nuclear Fuel in Water Pool Storage,Pacific Northwest Laboratory Report,BNWL-2256,1977
- [8] 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)ー放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価ー, 平成 25 年 3 月
- [9] 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).

第5章 炭素化学形態の調査

5.1 概要

放射化金属から放出される C-14 は、無機化合物や有機化合物など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定量的な化学形態の特定が難しいこと等から、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 移行特性の評価に反映させるため、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で、目標成分の分析評価が可能であると考えられた[1]。これらを踏まえ、金属の腐食試験において放出される炭素の化学形態を評価する試験方法および、その試験溶液と発生ガスのサンプリング方法を検討した。この結果、ガス蓄積型試験で用いるガラスアンプルと四重極質量分析装置 (Q-MS) を直結させるサンプリング・分析システムを構築し、アンプル試験後の不純物混入を抑制することができるようになった。また、メタン、エタンなどの有機ガス成分の微量分析が可能であることを確認した[2]。

そこで、ガラスアンプル試験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した。低 pH 条件において、腐食量が大きくガス発生量が大きいとみられる鉄粉を対象にガラスアンプル試験を行い、試験開始前の試料に含まれる炭素量と終了後の固体残渣に含まれる炭素量の差から、反応した炭素量を求めることで、物質収支の確認試験が可能と考えられた。これに基づき、塩酸により低 pH に調整し、鉄粉を用いてガラスアンプル試験を行い、ガス成分を Q-MS で測定、溶液をイオンクロマトグラフや LC-TOF/MS など分析した。低 pH 条件では、鉄粉から放出された炭素量と生成したガス中の炭素量のバランスが取れた。一方、溶液中への炭素量は定量下限より小さい数値が得られ、ガス相成分に対して、溶液中へ生成した炭素生成量は少量であった。低 pH 条件では炭素量のバランスが取れており、試験の妥当性が示されたが、再現性の確認が必要と考えられた。一方、中性条件では酸性条件と異なり、溶液中へ炭素が移行していることが確認された。しかし、鉄粉から放出された炭素量と比べ、生成したガス相中の炭素量と溶液中の炭素量を合計した値が低く、鉄粉から放出された炭素量と生成した炭素量のバランスが取れていなかった。

地層処分環境下では溶液は中性からアルカリ性となり、酸性条件で行った試験結果とは異なる炭素生成物の分布を示す可能性が考えられる。そこで、アルカリ条件でのガラスアンプル試験データの取得が必要であると考えられた。

平成 29 年度は、平成 28 年度に実施した低 pH 条件におけるガラスアンプル試験の再現性を確認し、発生した炭素成分の化学形態の評価を行った。さらに、地層処分環境下の条件であるアルカリ性条件でのガラスアンプル試験を行い、発生した炭素成分の化学形態を評価した。

また、放射化金属廃棄物の一つであるジルコニウムを対象とした検討も必要である。しかし、ジルコニウムに含まれる炭素量は上述の鉄粉と比べて低く、ガス相および溶液中に生成する炭素の量が少ない。そこで、炭素生成量を大きくするため、表面積が大きいジルコニウム粉末を用いた。平成 29 年度は、中性条件および酸性条件において、ガラスアンプル試験で発生した炭素成分の化学形態の評価を行った。

5.2 鉄粉を用いたガラスサンプル試験

5.2.1 目的

金属の腐食に伴い生成する炭素化合物の評価について、ガラスサンプル試験の適用の可否について評価している。ガラスサンプル試験による評価の信頼性の向上のため、試験の再現性の確認を行う。炭素化合物の生成量が多い鉄粉を用いて、鉄粉からの炭素の供給量と、気相および液相に放出された炭素化合物の量を把握することにより炭素収支を確認する。これにより、ガラスサンプル試験による炭素化合物の評価の信頼性を評価する。

5.2.2 試験方法

(1) 試験試料

試料には、高純度化学研究所製（FEE13PB C：1%、Lot.4111121）の鉄粉を用いた。鉄粉は、表面に付着している有機酸類を試験前に除去する必要があり、塩酸（関東化学製、特級）と純水を用いて洗浄溶液を作製し、15分間超音波洗浄を行って有機酸類を除去した。

試験前に含まれている試験試料の炭素量を把握するため、燃焼-赤外線吸収法（LECO ジャパン合同会社製 CS844）で分析を行った。また、XRD（株式会社リガク 水平型 X 線回折装置 SmartLab）で試験前の鉄粉の化学状態を確認した。分析結果を表 5.2.2-1 と図 5.2.2-1 に示す。鉄粉の主成分は鉄であり、酸化物は認められなかった。

表 5.2.2-1 ガラスサンプル試験前の鉄粉試料の炭素分析結果

試料名	C (wt%)
高炭素含有鉄粉 (高純度化学研究所製 FEE13PB)	1.00

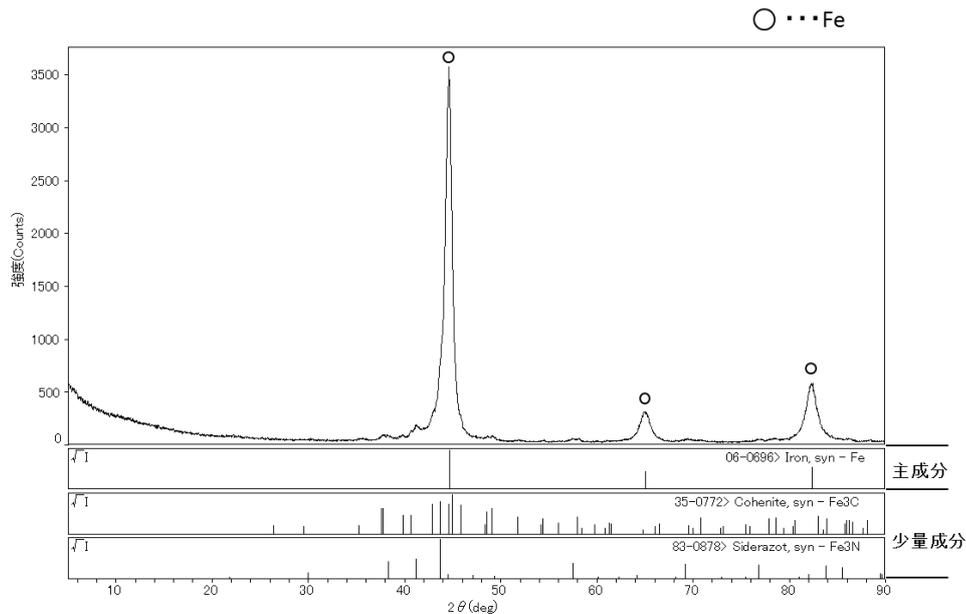


図 5.2.2-1 ガラスアンプル試験前の鉄粉試料の XRD 分析結果

(2) 試験方法

金属の腐食に伴い発生する炭素化合物を評価するためのデータ取得として、腐食速度が速く放出される炭素化合物量が多いと考えられる、酸性条件でガラスアンプル試験を行う。また、実際の処分環境を想定した弱アルカリおよび強アルカリ条件での試験を行う。

ガラスアンプル試験を行い、生成した気相中および液相中の炭素化合物の成分分析を行う。また、残渣が残っている場合は、残渣中の炭素量の分析を行う。

1) 酸性条件でのガラスアンプル試験

臭化カリウム (KBr) と鉄粉 25mg を混合、成型することにより試料を作製した。次に、24 時間以上 Ar ガスで置換したグローブボックス内で、ガラスアンプルの中に作製した試料を仕込み、24 時間以上高純度 Ar ガスによるバブリングで脱気した純水を用いて 1% HCl 溶液を作製した。これをアンプル中に 40ml 加えて密栓した。ガラスアンプルをグローブボックスから取り出し、80℃と 50℃に設定した定温乾燥機に入れ、所定の期間保管した。試験条件を表 5.2.2-2 に示す。

表 5.2.2-2 ガラスアンプル試験条件 (酸性条件)

試験番号	鉄粉		溶液種	溶液量 / ml	温度 / °C	試験期間 / 日
	種類	仕込量 / g				
29-0-0	なし	0	—	0	80	30
29-1-0	なし	0	1% HCl	40	80	30
29-1-1	高炭素含有鉄粉	25mg/KBr	1% HCl	40	80	30
29-1-2		25mg/KBr	1% HCl	40	50	30
29-1-3	なし	KBr	1% HCl	40	80	30

2) アルカリ条件での試験

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、24 時間以上高純度 Ar ガスを用いたバブリングで脱気した純水と NaOH（双葉化学薬品株式会社製、特級）とで pH8 と pH12 に調整した溶液 40ml 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℃の定温乾燥機に入れ、所定の期間保管した。試験条件を表 5.2.2-3 に示す。

表 5.2.2-3 ガラスアンプル試験条件（アルカリ条件）

試験番号	鉄粉		溶液 pH	溶液量 / ml	温度 / °C	試験期間 / 日
	種類	仕込量 / g				
29-0-0	なし	0	—	0	80	30
29-2-1	なし	0	8	40	80	30
29-2-2	高炭素 含有鉄粉	2.5	8	40	80	30
29-2-3		2.5	8	40	80	30
29-2-4		2.5	8	40	80	30
29-3-1	なし	0	12	40	80	30
29-3-2	高炭素 含有鉄粉	2.5	12	40	80	30
29-3-3		2.5	12	40	80	30
29-3-4		2.5	12	40	80	30

3) 分析方法

所定の期間経過後、定温乾燥機からガラスアンプルを取り出し、室温となるまで放置した。その後、ガラスアンプル開封器[1]にガラスアンプルをセットした。ガラスアンプル開封器内でガラスアンプルを開封し、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社製 M101-QA-TDM 型）へと導入し分析を行った。図 5.2.2-2 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 分析では区別できない N₂/C₂H₂/CO（質量数 28）および CO₂/C₃H₈（質量数 44）の区別を目的として、一部のサンプルについて、Q-MS 測定後、図内に示したバッファータンク内に残ったサンプルガス（減圧状態）を Ar ガスで常圧まで希釈した後、ガスタイトシリンジでサンプリングして、GC-TCD、FID（柳本製作所製、TCD : G2800 型、FID : G3810 型）を用いて分析した。

溶液の分析については、開封後のガラスアンプル中の液体を大気混入なしに分析装置に導入するため、大気非開放試料注入システムを試作して用いた。大気非開放の液体注入装置の概要を図 5.2.2-3 に示す。これにより、シリンジでのサンプリングなしに試料溶液を直接イオンクロマトグラフに導入して、有機酸類（ギ酸、酢酸、プロピオン酸）および炭酸イオンの分析を行った。炭酸イオンの分析においては、イオン排除クロマトグラフ法を用いた。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を確認するために、LC-TOF/MS（LC 装置 : Agilent Technologies 社製 1260 型液体クロマトグラフ、MS 装置 : Bruker Daltonics 社製 micrOTOF-QIII）を用いて分析を行った。

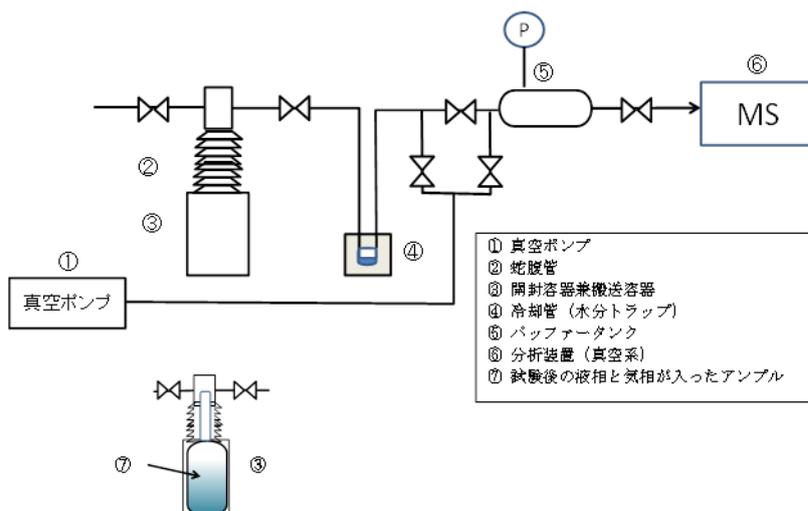


図 5.2.2-2 ガラスアンブル試験のサンプリング・分析装置の概略

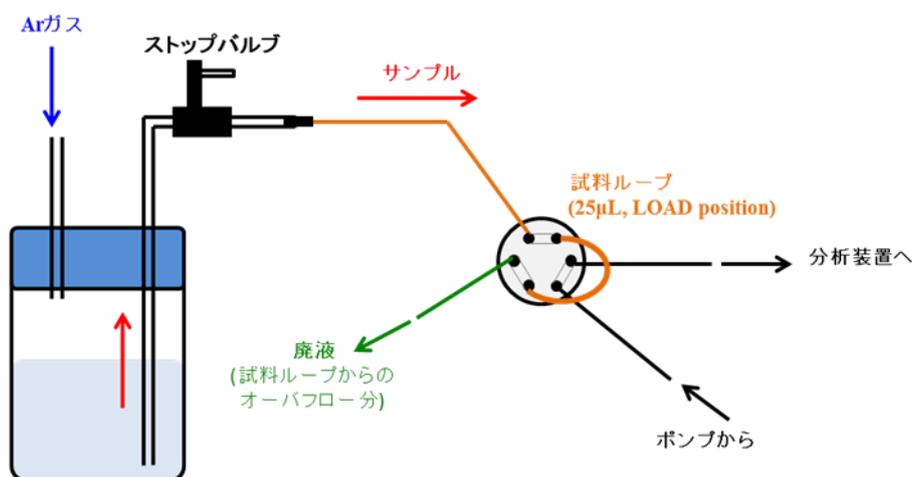


図 5.2.2-3 大気非開放の液体注入装置

5.2.3 試験結果

(1) ガラスアンブルの作製

酸性条件の試験では、アンブル調整直後から KBr 錠剤が溶けて鉄粉も溶解し、試験終了後には残渣が認められなかった。鉄粉中の炭素もすべて気相および液相に移行したと考えられる。

アルカリ条件 (pH8 および pH12) の試験では、鉄粉の溶解は目視では判断できなかったため、移行炭素の量は、残渣の重量と炭素濃度分析で確認した。参考として、作製したガラスアンブルの外観の KBr 錠剤を用いたもの (試験番号 29-1-1) を図 5.2.3-1 に、鉄粉を用いたもの (試験番号 29-3-2) を図 5.2.3-2 を示す。

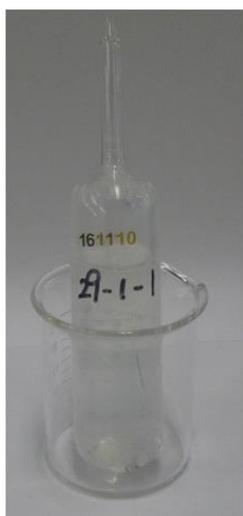


図 5.2.3-1 ガラスアンプル外観（試験前：酸性条件）



図 5.2.3-2 ガラスアンプル外観（試験前：pH12）

(2) 分析結果

1) 酸性条件

分析結果を表 5.2.3-1～表 5.2.3-4 に示す。固相についてはすべて溶解しており、試験後に残渣は回収されなかった。気相については、アンプル開封器に直接接続して Q-MS 測定を行った後、バッファータンク内のガスを GC-TCD、FID で分析した。さらに GC-TCD、FID の分析結果をもとに、質量数 28 の $\text{N}_2/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_2$ および質量数 44 の $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ の同定を行い、Q-MS の分析結果として示した。

液相については、イオンクロマトグラフ、LC-TOF/MS 分析を実施した。試料番号 29-1-1 においては、アンプル開封器からの Q-MS 導入時に水分トラップ管（図 5.2.2-2 中の④）が冷却機から外れたため、多量の蒸発水分が Q-MS に導入されてしまい、質量数 18 : H_2O のピークが大きな値を示し、他の成分の測定を妨害する結果となった。

表 5.2.3-1 溶解残渣の分析結果 (酸性条件)

試料番号	鉄粉(C : 1.0%)	試験期間 (日)	回収重量	重量減少量	炭素分析値
	重量(mg)		(mg)	(mg)	(wt%)
29-0-0	0 空アンプル	30	-	-	-
29-1-0	0 1%HCl 溶液	30	-	-	-
29-1-1	25mg KBr 錠剤	30	残渣なし	-	-
29-1-2		30	残渣なし	-	-
29-1-3	0 KBr のみ	30	-	-	-

表 5.2.3-2 気相の Q-MS による分析結果 (酸性条件)

m/z	推定化学 形態	生成量(μ mole)		ブランク試験(μ mole)		
		29-1-1	29-1-2	29-0-0* ¹	29-1-0* ²	29-1-3* ³
2	H ₂	453	322	0.5	0.2	0.2
16	CH ₄	64	5.1	0.1	0.1	0.0
18	H ₂ O	2215	7.0	2.8	0.5	0.0
26	C ₂ H ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	
28	N ₂	0.0	0.0	0.7	0.5	0.79
	CO	0.0	0.0			
	C ₂ H ₄	89	2.6			
30	C ₂ H ₆	1.9	0.2	0.0	0.0	0.01
32	O ₂	10	0.0	0.0	0.1	0.0
40	Ar	155	193	763	277	244
42	C ₃ H ₆	1.6	0.3	0.0	0.0	0.0
44	CO ₂	39	0.0	0.9	0.3	0.1
	C ₃ H ₈	24	1.0	0.0	0.0	
56	C ₄ H ₈	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
58	C ₄ H ₁₀	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
70	C ₅ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
72	C ₅ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
84	C ₆ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
86	C ₆ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
98	C ₇ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
100	C ₇ H ₁₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

*¹ 空アンプル、*² 1% HCl 溶液を仕込んだアンプル、*³ KBr 錠剤のみを仕込んだアンプル

表 5.2.3-3 気相の GC-TCD、FID による分析結果 (酸性条件)

(単位 : v/vppm)

試験番号 成分	生成量*1		ブランク試験		
	29-1-1	29-1-2	29-0-0*2	29-1-0*3	29-1-3*4
水素 (H ₂)	0.88	1.3	<0.50	<0.50	<0.50
一酸化炭素 (CO)	<10	<10	<10	<10	<10
二酸化炭素 (CO ₂)	19	<10	18	28	11
メタン (CH ₄)	130	170	<10	<10	<10
アセチレン(C ₂ H ₂)	<10	<10	<10	<10	<10
エタン (C ₂ H ₆)	20	24	<10	<10	<10
エチレン (C ₂ H ₄)	14	16	<10	<10	<10
プロパン (C ₃ H ₈)	12	12	<10	<10	<10
i-ブタン (C ₄ H ₁₀)	<10	<10	<10	<10	<10
n-ブタン (C ₄ H ₁₀)	<10	<10	<10	<10	<10
プロピレン (C ₃ H ₆)	<10	12	<10	<10	<10

*1 水素 (H₂) の単位は v/v%。それ以外の成分は v/vppm

不活性ガスで大気圧に希釈。*2 空アンプル、

*3 1% HCl 溶液を仕込んだアンプル、*4 KBr 錠剤のみを仕込んだアンプル

表 5.2.3-4 液相の分析結果 (酸性条件)

手法	成分	試料番号			
		29-1-0*1	29-1-1	29-1-2	29-1-3
イオンクロマト グラフィー	ギ酸(mg/L)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
	酢酸(mg/L)	<0.5	<0.5	<0.5	0.6
	プロピオン酸(mg/L)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
	炭酸イオン(mg/L)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
LC-TOF/MS	有機物の検出(mg/L)	ND	ND	ND	ND
生成モル数に 換算	ギ酸(μ mole)	<0.43	<0.43	<0.43	<0.43
	酢酸(μ mole)	<0.67	<0.67	<0.67	0.80
	プロピオン酸(μ mole)	<0.81	<0.81	<0.81	<0.81
	炭酸イオン(μ mole)	<0.32	<0.32	<0.32	<0.32

*1 1% HCl 溶液を仕込んだアンプル

2) アルカリ条件

分析結果を表 5.2.3-5~表 5.2.3-11 および図 5.2.3-3~図 5.2.3-8 に示す。固相については、残渣の重量測定、残渣に含まれている炭素分析結果と XRD 分析結果を示す。気相については、Q-MS および GC-TCD、FID の分析結果を示す。GC-TCD、FID 分析では、試料をバ

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 で分析を実施した。

表 5.2.3-5 溶解残渣の分析結果（アルカリ条件）

試料番号	仕込み			試験後			移行量	
	試験期間	鉄粉	炭素	回収重量	炭素濃度	炭素量	炭素	
	(日)	(g)	(mg)	(g)	(wt%)	(mg)	mg	μ mole
29-0-0* ¹	30	0	-	-	-	-	-	-
29-2-1* ²	30	0	-	-	-	-	-	-
29-2-2	30	2.5	25.0	2.5642	0.81	20.8	4.23	352
29-2-3	30	2.5	25.0	2.4556	0.81	19.8	5.19	433
29-2-4	30	2.5	25.0	2.4378	0.83	20.2	4.77	397
29-3-1* ³	30	0	-	-	-	-	-	-
29-3-2	30	2.5	25.0	2.8074	0.81	22.8	2.17	181
29-3-3	30	2.5	25.0	2.7973	0.81	22.6	2.44	203
29-3-4	30	2.5	25.0	2.7182	0.82	22.3	2.71	226

*1 空のサンプル、*2 pH8 溶液のみを仕込んだサンプル、*3 pH12 の溶液のみのサンプル

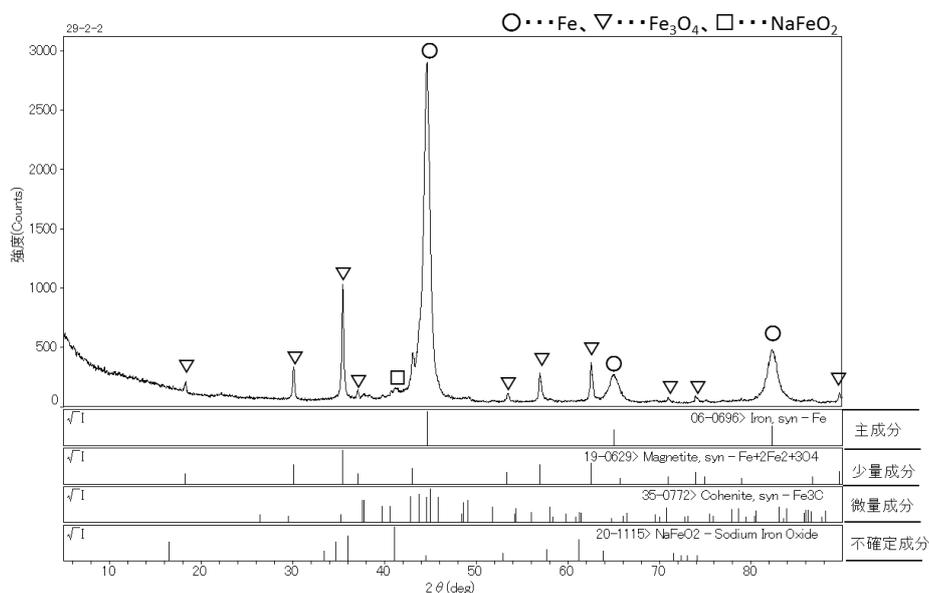


図 5.2.3-3 ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果（試料番号 29-2-2）

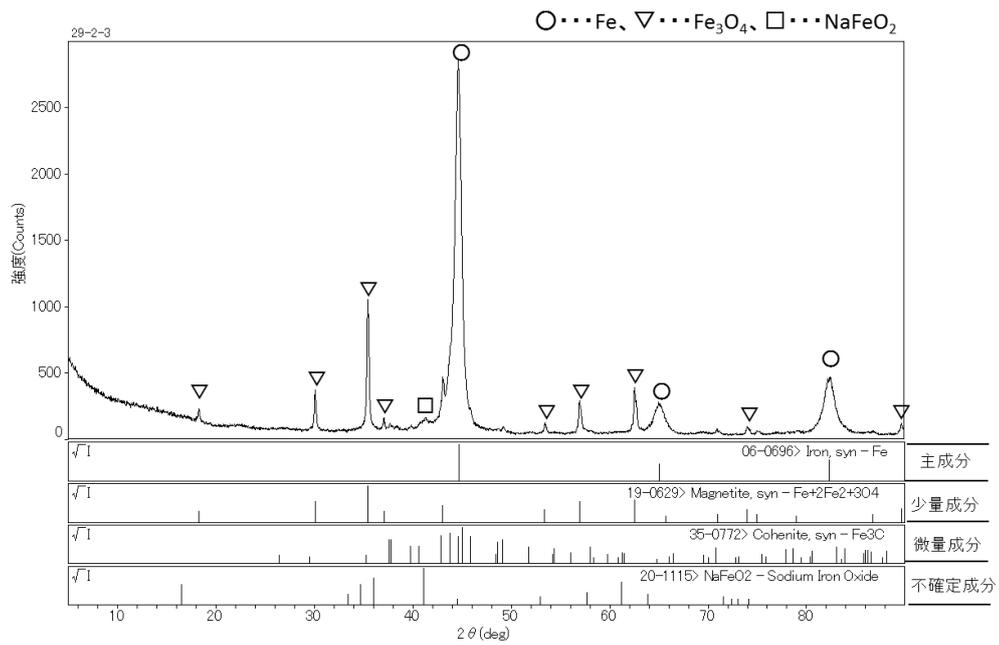


図 5.2.3-4 ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-2-3)

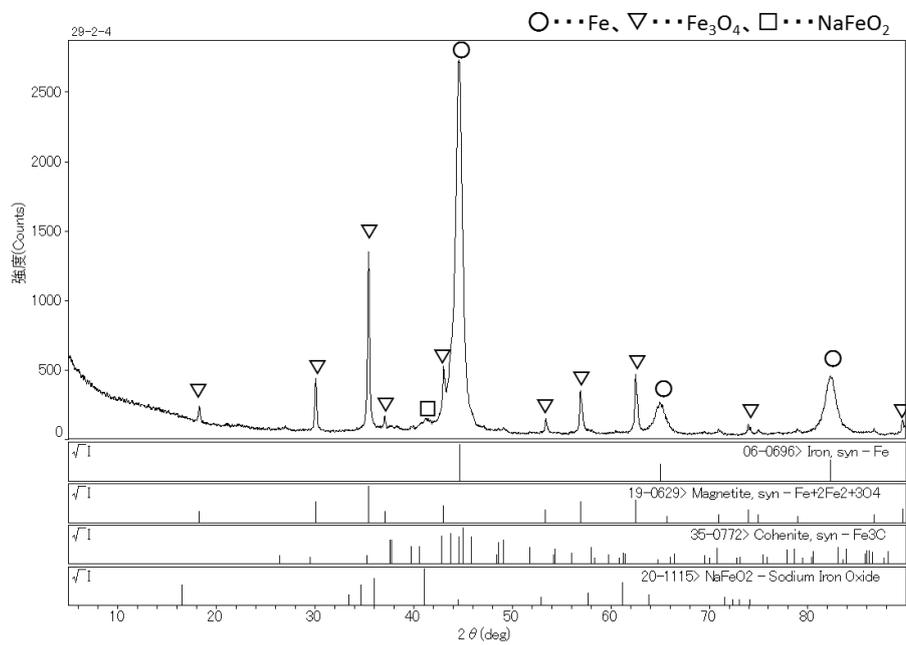


図 5.2.3-5 ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-2-4)

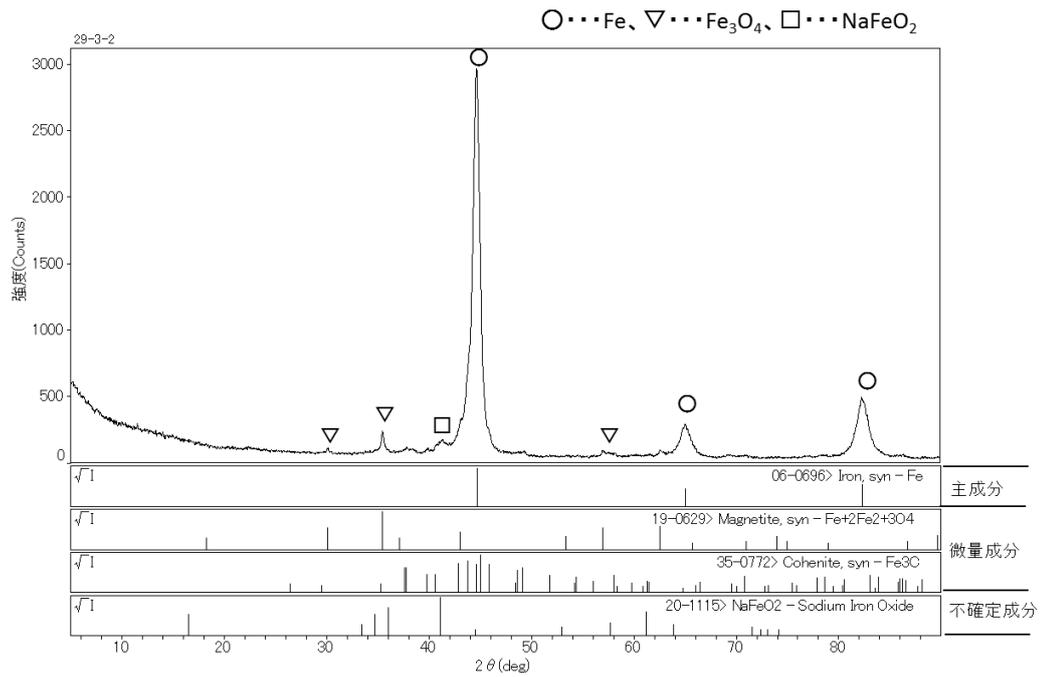


図 5.2.3-6 ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-3-2)

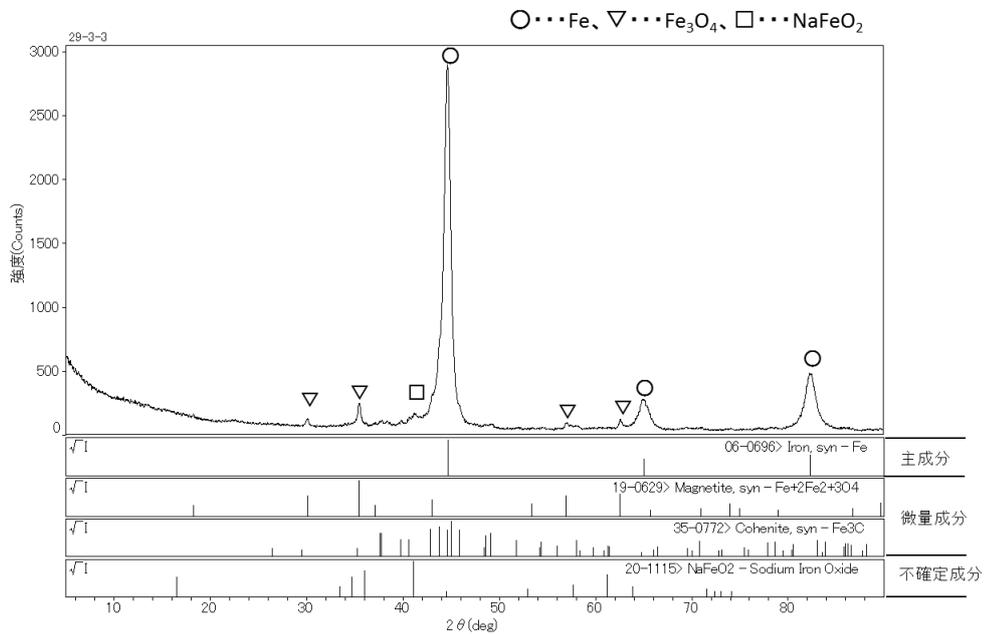


図 5.2.3-7 ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-3-3)

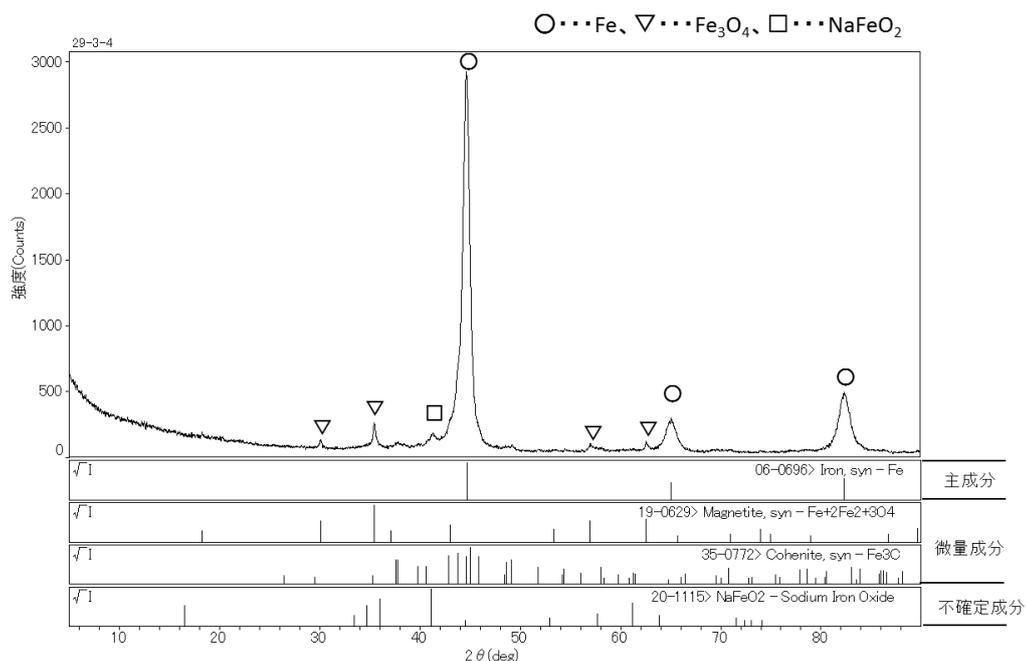


図 5.2.3-8 ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-3-4)

表 5.2.3-6 気相の Q-MS による分析結果 (pH 8)

m/z	推定化学形態	生成量(μ mole)			ブランク試験(μ mole)	
		29-2-2	29-2-3	29-2-4	29-0-0*1	29-2-1*2
2	H ₂	7760	7752	7991	0.7	0.2
16	CH ₄	33	32	33	0.1	0.0
18	H ₂ O	182	150	136	1.5	0.2
28	N ₂	0.0	0.0	0.0	0.45	0.12
	CO	0.0	0.0	0.0		
	C ₂ H ₄	53	52	52		
30	C ₂ H ₆	3.4	3.2	3.6	0.0	0.0
32	O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
40	Ar	205	205	203	729	288
42	C ₃ H ₆	7.1	6.8	7.3	0.0	0.0
44	CO ₂	2.5	0.0	0.9	0.8	0.3
	C ₃ H ₈	16	17	15	0.0	0.0
56	C ₄ H ₈	1.6	1.6	1.6	0.0	0.0
58	C ₄ H ₁₀	0.3	0.3	0.3	0.0	0.0
70	C ₅ H ₁₀	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
72	C ₅ H ₁₂	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
84	C ₆ H ₁₂	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
86	C ₆ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
98	C ₇ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
100	C ₇ H ₁₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

*1 空のサンプル、*2 pH8 溶液のみを仕込んだサンプル

表 5.2.3-7 気相の Q-MS による分析結果 (pH 12)

m/z	推定化学 形態	生成量(μ mole)			ブランク試験 (μ mole)
		29-3-2	29-3-3	29-3-4	29-3-1* ¹
2	H ₂	4433	4544	4550	0.0
16	CH ₄	14	15	15	0.7
18	H ₂ O	29	32	38	0.0
28	N ₂	0.0	0.0	0.0	34.7
	CO	0.0	0.0	0.0	
	C ₂ H ₄	22	23	24	
30	C ₂ H ₆	1.4	1.5	1.5	0.0
32	O ₂	0.0	0.0	0.0	6.0
40	Ar	181	198	185	231
42	C ₃ H ₆	4.2	4.4	4.5	0.0
44	CO ₂	0.4	0.4	0.5	0.2
	C ₃ H ₈	2.7	2.9	3.2	0.0
56	C ₄ H ₈	1.1	1.1	1.1	0.0
58	C ₄ H ₁₀	0.2	0.2	0.2	0.0
70	C ₅ H ₁₀	0.0	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

*1 pH12 の溶液のみを仕込んだサンプル

表 5.2.3-8 気相の GC-TCD、FID による分析結果 (pH 8)

(単位 : v/v ppm)

試験番号 成分	生成量*1			ブランク試験	
	29-2-2	29-2-3	29-2-4	29-0-0*2	29-2-1*3
水素 (H ₂)	25	22	24	<0.50	<0.50
一酸化炭素 (CO)	<10	<10	<10	<10	<10
二酸化炭素 (CO ₂)	34	<10	11	19	12
メタン (CH ₄)	990	770	850	<10	<10
アセチレン (C ₂ H ₂)	<10	<10	<10	<10	<10
エタン (C ₂ H ₆)	320	230	280	<10	<10
エチレン (C ₂ H ₄)	180	140	130	<10	<10
プロパン (C ₃ H ₈)	220	160	180	<10	<10
i-ブタン (C ₄ H ₁₀)	18	13	14	<10	<10
n-ブタン (C ₄ H ₁₀)	120	84	92	<10	<10
プロピレン (C ₃ H ₆)	230	170	180	<10	<10

*1水素 (H₂) の単位は v/v%。それ以外の成分は v/vppm

注 : 不活性ガスで大気圧に希釈

*2 pH8 の溶液のみを仕込んだサンプル

表 5.2.3-9 気相の GC-TCD、FID による分析結果 (pH 12)

(単位 : v/v ppm)

試験番号 成分	生成量*1			ブランク試験
	29-3-2	29-3-3	29-3-4	29-3-1*2
水素 (H ₂)	14	14	17	<0.50
一酸化炭素 (CO)	<10	<10	<10	<10
二酸化炭素 (CO ₂)	11	12	15	10
メタン (CH ₄)	400	410	510	<10
アセチレン (C ₂ H ₂)	<10	<10	<10	<10
エタン (C ₂ H ₆)	110	120	140	<10
エチレン (C ₂ H ₄)	97	99	120	<10
プロパン (C ₃ H ₈)	85	86	100	<10
i-ブタン (C ₄ H ₁₀)	<10	<10	<10	<10
n-ブタン (C ₄ H ₁₀)	46	46	54	<10
プロピレン (C ₃ H ₆)	97	98	110	<10

*1水素 (H₂) の単位は v/v%。それ以外の成分は v/vppm

注 : 不活性ガスで大気圧に希釈

*2 pH12 の溶液のみを仕込んだサンプル

表 5.2.3-10 液相の分析結果 (pH8)

手法	試料番号				
	成分	29-2-1*1	29-2-2	29-2-3	29-2-4
イオンクロマトグラフィー	ギ酸(mg/L)	0.17	0.89	0.89	0.94
	酢酸(mg/L)	0.34	1.1	1.1	1.2
	プロピオン酸(mg/L)	<0.05	0.15	0.15	0.16
	炭酸(mg/L)	2.3	5.6	4.4	4.1
LC-TOF/MS	有機物の検出(mg/L)	ND	ND	ND	ND
生成モル数に換算	ギ酸(μ mole)	0.15	0.77	0.77	0.82
	酢酸(μ mole)	0.45	1.5	1.5	1.6
	プロピオン酸(μ mole)	<0.08	0.24	0.24	0.26
	炭酸(μ mole)	1.5	3.6	2.8	2.6

*1 pH8 の溶液のみを仕込んだアンプル

表 5.2.3-11 液相の分析結果 (pH 12)

手法	試料番号				
	成分	29-3-1*1	29-3-2	29-3-3	29-3-4
イオンクロマトグラフィー	ギ酸(mg/L)	0.16	0.89	0.92	0.95
	酢酸(mg/L)	0.5	1.5	1.4	1.6
	プロピオン酸(mg/L)	<0.05	0.23	0.22	0.23
	炭酸(mg/L)	15	11	11	9.9
LC-TOF/MS	有機物の検出(mg/L)	ND	ND	ND	ND
生成モル数に換算	ギ酸(μ mole)	0.14	0.77	0.80	0.83
	酢酸(μ mole)	0.67	2.0	1.87	2.13
	プロピオン酸(μ mole)	<0.08	0.37	0.36	0.37
	炭酸(μ mole)	9.7	7.1	7.1	6.4

*1 pH12 の溶液のみを仕込んだアンプル

5.2.4 炭素物質収支の評価

(1) 酸性条件における炭素物質収支

表 5.2.4-1 と図 5.2.4-1 に酸性条件における炭素の物質収支の評価結果を示す。鉄粉が完全に溶解したため、また、液相では炭素が確認できなかったことから、仕込み炭素のほとんどが気相に移行したものと考えられる。

表 5.2.4-1 炭素の物質収支の算出結果（酸性試験）

項目分類	項目	単位	29-1-2
Input	仕込み炭素量	μg	250
	残渣中の炭素量	μg	0
	移行炭素量	μg	250
	移行炭素量	μmole	20.8
Output	気相の炭素生成量	μmole	13.8
	液相の炭素生成量	μmole	<1
	液相の炭素量	μmole	<0.32

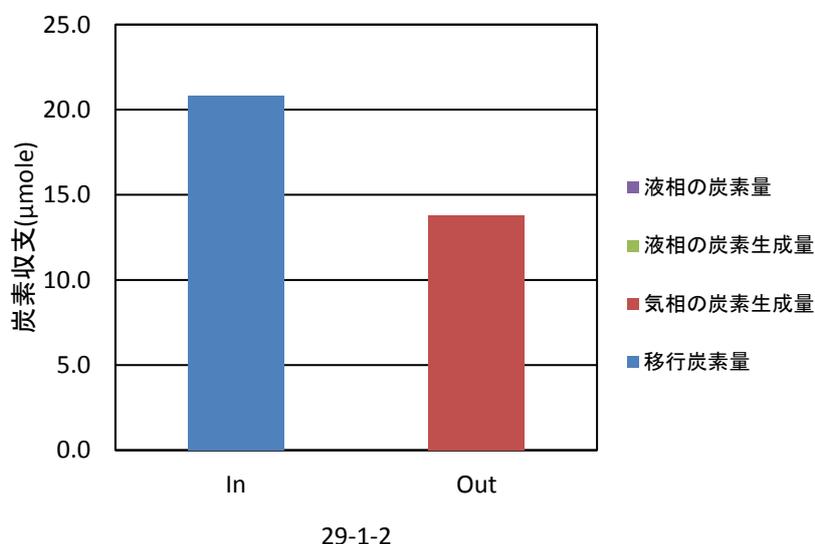


図 5.2.4-1 酸性条件における炭素物質収支算出結果

(2) アルカリ条件における炭素物質収支

表 5.2.4-2、表 5.2.4-3 と図 5.2.4-2、図 5.2.4-3 に、アルカリ条件（pH8 および pH12）における炭素物質収支の評価結果を示す。ここで、推定移行炭素量とは、Q-MS 分析結果の水素量から鉄の腐食（溶解）量を求め、鉄の溶解に伴い調和的に炭素が放出されたとして算出したものである。

表 5.2.4-2 アルカリ条件における炭素の物質収支の算出結果 (pH8)

項目分類	項目	単位	29-2-2	29-2-3	29-2-4
Input	仕込み炭素量	mg	25.0	25.0	25.0
	残渣中の炭素量	mg	20.8	19.8	20.2
	移行炭素量	mg	4.23	5.19	4.77
	移行炭素量	μ mole	352	433	397
	推定移行炭素量	μ mole	273	273	282
Output	気相の炭素生成量	μ mole	227	219	220
	液相の炭素生成量	μ mole	1.80	1.80	1.99
	液相の炭素量	μ mole	2.13	1.35	1.16

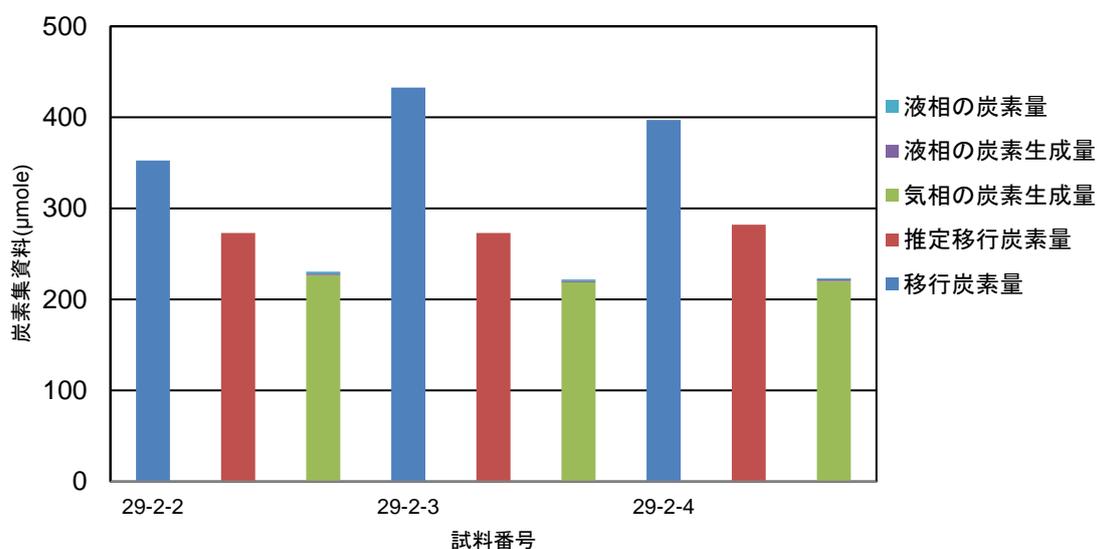


図 5.2.4-2 アルカリ条件における炭素物質収支算出結果 (pH8)

表 5.2.4-3 アルカリ条件における炭素の物質収支の算出結果 (pH12)

項目分類	項目	単位	29-3-2	29-3-3	29-3-4
Input	仕込み炭素量	mg	25.0	25.0	25.0
	残渣中の炭素量	mg	22.8	22.6	22.3
	移行炭素量	mg	2.17	2.44	2.71
	移行炭素量	μ mole	181	203	226
	推定移行炭素量	μ mole	156	160	160
Output	気相の炭素生成量	μ mole	86.3	91.5	94.5
	液相の炭素生成量	μ mole	2.26	2.14	2.45
	液相の炭素量	μ mole	<0.32	<0.32	<0.32

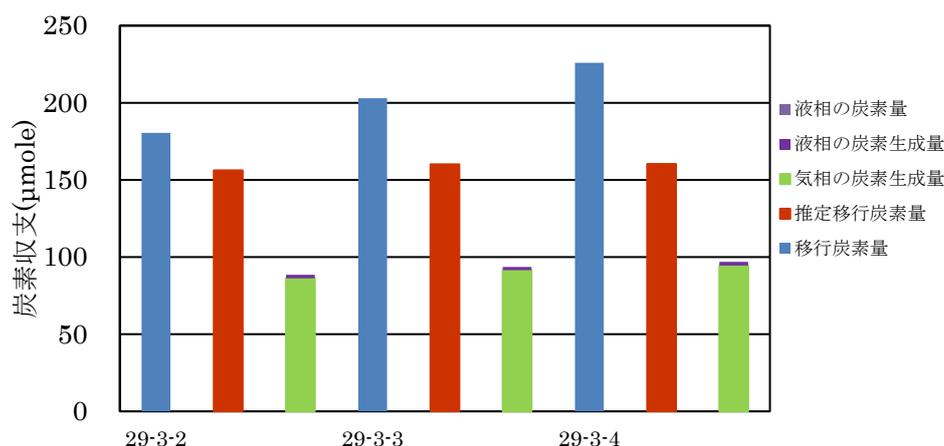


図 5.2.4-3 アルカリ条件における炭素物質収支算出結果 (pH12)

5.2.5 鉄粉を用いたガラスサンプル試験まとめ

ガラスサンプル試験で、金属の腐食に伴い生成する炭素化合物の評価の信頼性を確認するため、鉄粉による試験を行い、生成する炭素化合物を定量することにより炭素収支を評価した。

酸性条件の結果について、ガラスサンプル試験中に気相または液相に移行した炭素量と移行炭素量を比較した。昨年度と比較して低下したが、炭素収支量は 70%程度で一致した。アルカリ条件 (pH8、pH12) の結果について炭素収支量を比較すると、pH8 および pH12 とともに 50%程度となった。

ここで、液相成分として有機酸等が検出された。また、炭酸についても検出された。ただし、pH12 の試験においては、実試料よりもブランク試料の方が、炭酸量が多く検出される結果となった。このブランクは溶液のみを仕込んだサンプルを他のサンプルと同じ工程を扱ったもので、工程の中で何らかの混入した可能性を示している。その要因として、今回は GB 外で溶液を調整してから、GB 内で Ar バブリング処理をしたため、外気の炭酸ガスがアルカリ溶液に吸収されて安定な炭酸イオンになり、脱炭酸が不十分であった可能性が考えられる。また、試薬の NaOH の炭酸混入の可能性も考えられる。後述する化学平衡計算では、pH7 と pH12 の気相炭素成分の生成量の差が、pH12 における液相の炭酸に相当するとの計算結果がでている。試験結果でも pH7 に比べ pH12 では気相炭素成分が減少したが、液相については炭酸の評価が十分にできず、今後の課題として残った。

気相中には、金属腐食に伴う水素ガスの発生とともに、炭化水素としてメタンおよびエチレンを主とした炭素化合物が検出された。

炭素量の収支に課題を残したものの、ガラスサンプル試験により金属の腐食に伴い生成する炭素化合物の評価が可能であると考えられた。

5.3 ジルコニウム粉末を用いたガラスサンプル試験

5.3.1 目的

金属の腐食に伴い生成する炭素化合物の評価手法として妥当と考えられたガラスサンプル試験により、放射化金属廃棄物の一つであるジルカロイについて、腐食に伴い生成する炭素化合物の化学形態について検討を行う。

ガラスサンプル試験によりジルカロイの腐食に伴い生成する炭素化合物の化学形態を評価する。

5.3.2 試験方法

(1) 金属腐食速度と炭素の検出濃度の関係

試験には、短期間で少しでも多くの炭素を放出させるため、粉末試料を用いて行う。このため、粉末試料の入手が可能なジルコニウムを用いて試験を行うものとする。

既往の研究で行われているジルカロイについての腐食試験の結果から推定される水素ガス発生量を基に、ジルコニウム粉末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難い状況も考慮して、想定される炭素生成量を推算・整理した。

金属の腐食速度と腐食条件（期間、表面積、溶液量）から、金属中の炭素含有率による炭素生成量および溶液中炭素化合物濃度の関係を以下に示す。

$$\begin{aligned} & \cdot \text{年間の金属腐食量 (g/y)} = r_c \cdot A \cdot d \\ & \cdot \text{腐食に伴う年間の炭素生成量 (g/y)} = r_c \cdot A \cdot d \cdot X_c \cdot r \\ & \cdot t \text{年後の溶液中炭素濃度 (g/L)} = r_c \cdot A \cdot d \cdot X_c \cdot r \cdot t / V \end{aligned} \quad (5.3.2-1)$$

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)

式 5.3.2-1 では、金属試料の表面積を設定する必要がある。粉末を用いる試験においては、一般に、溶液に加える粉末重量を把握することが多い。そこで、粉末の単位重量あたりの表面積（比表面積）を A_p (cm²/g) とすると、粉末の重量 W (g) から表面積は $A=A_p \times W$ として、置き換えることができる。

このとき、粉末を球体と仮定して、次のように比表面積を計算することができる。

$$\begin{aligned} & \cdot \text{比表面積 } A_p \text{ (cm}^2\text{/g)} = \text{単位重量あたりの粒子数} \times \text{粒子一個あたりの表面積} \\ & \quad = \{1 \times (4/3 \pi (d_p/2)^3 \times d)^{-1}\} \times \{4 \pi (d_p/2)^2\} = 6 \times (d_p \times d)^{-1} \end{aligned} \quad (5.3.2-2)$$

ここで、 d_p は粒径 (cm) である。

式 5.3.2-1 は、式 5.3.2-2 を代入すると以下の通りとなる。

$$\begin{aligned} \cdot t \text{年後の溶液中炭素濃度 (g/L)} &= r_c \cdot (A_p \cdot W) \cdot d \cdot (X_c \cdot r) \cdot t / V \\ &= r_c \cdot [6 \times (d_p \cdot d)^{-1} \cdot W] \cdot d \cdot X_c \cdot r \cdot t / V \quad (5.3.2-3) \end{aligned}$$

なお、式 5.3.2-3 中の d は消去できるが、式 5.3.2-2 と並べて比較するためにこの形のままだにしている。

(2) 低酸素下における金属の腐食速度

想定される腐食速度を表 5.3.2-1 に示す。なお、粉末試料に関するデータがないため、ジルカロイ-4 (Zry-4) およびジルコニウム (Zr) の箔での試験結果[4]による。

表 5.3.2-1 ジルコニウムおよびジルカロイの腐食速度

試験材	溶液	pH	温度 / °C	試験期間 / 月	腐食速度 / μ m/y
Zry-4	純水	—	80	3	0.03
Zry-4	NaOH	12.5	80	1	0.10
Zry-4	NaOH	12.5	80	3	0.05
Zr	純水	—	80	3	0.03

これらの結果から、腐食速度 (r_c) は、 $1 \times 10^{-6} \text{cm/y}$ と設定した。

(3) ジルコニウム粉末中の炭素濃度と調和溶解からのずれ

炭素濃度は、後述するようにその分析結果から 0.01wt% とした。

調和溶解からのずれについては、鉄粉を用いた試験では約 0.6~0.7 であった[4]が、ジルコニウムについては不明なため、 r として 0.1~1.0 の間の水準を考えるものとした。

(4) ジルコニウム粉末の粒径について

使用したジルコニウム粉末 (RockwoodLithum 社製) の仕様書を図 5.3.2-1 に、粒度分布測定結果を図 5.3.2-2 に示す。

ジルコニウム粉末の粒径 (d_p) については、この測定結果から、 $d_p = 1 \times 10^{-3} \text{(cm)}$ とする。

Rockwood Lithium Japan K.K.
Aoyama Yasuda Building 11Floor
7-1-1, Akasaka
Minato-Ku
Tokyo
107-0052 JAPAN

Inspection certificate 3.1 according to EN 10 204:2004

Product : Zirconium Metal Powder GA - aqueous
packaging: 1 L PE-wide necked bottles in cans
of 99x230mm and a content of 0,5 kg powder
Zr incl. Hf total: min. 98,8 %, Hf ca.2%
Average particle size acc. to Blaine: 4,4 - 6,5 µm
Product number : 453111505 Customer material no. :
Order number / item : 20037313/10
Customer order no. : 471002058 Mitsuwa
Quantity : 30.000 KG
Remarks : Production date: 04 / 2016

Batch 74547 Zirconium Metal Powder GA - aqueous

Test (Method)	Unit	Result	Specification	
			min.	max.
Gain on ignition	%	34.5	33.5	
Zr (incl. Hf) total	%	99.6	98.8	
Combustion rate / 50 cm	sec.	86	50	90
Average particle size (According to Blaine)	µm	5.5	4.4	6.5
Particle size <45 µm	%	100.0	99.9	
Ignition point	°C	235	215	265
Mg	%	0.11		0.20
Si	%	0.02		0.30
Fe	%	0.017		0.080
Al	%	0.07		0.30
Ca total	%	0.15		0.20
Ca soluble	%	< 0.03		0.03
Hf	%	2.1	0.2	
H	%	0.12		0.25
Chloride	%	0.004		0.050

Dr. Storsberg

Manager quality control laboratory

The analysis values stated above were measured in samples taken out of the production batch delivered to you. The conveyance of these results neither contains any agreement on specifications or any guarantee of specifications nor does it release you from your obligation to control the goods for your own processes and purposes. Our liability for the quality of these goods as well as for this inspection certificate is stipulated in No. 7 to 9 of our Terms of Sale and Delivery. Being an electronic document, this inspection certificate is valid without signature.
Certified according to DIN EN ISO 9001

page 1 of 1

図 5.3.2-1 ジルコニウム粉末の検査成績書

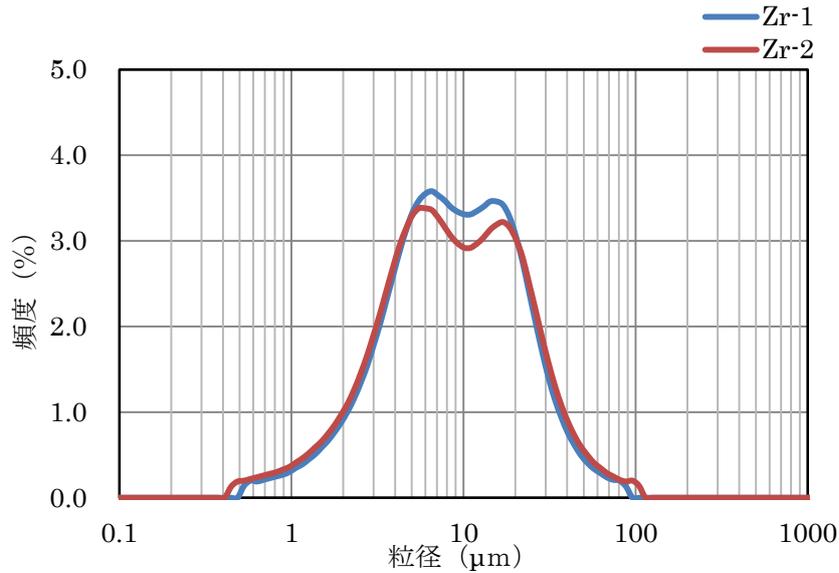
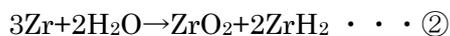
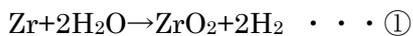


図 5.3.2-2 ジルコニウム粉末の粒度分布測定結果

(5) 水素発生量

ジルコニウム粉末の腐食とともに、水素ガスが発生する。ガラスアンプル試験は密封された系での試験となるため、発生した水素ガスがガラスアンプル内に蓄積されて内圧が上昇する。内圧が上昇しすぎるとガラスアンプルが破損する懸念があるため、以下の通り水素ガス発生量を評価する。

低酸素環境下でのジルコニウム粉末の腐食反応より、ジルコニウム粉末 1 モルから、水素ガス 2 モルが発生する（化学反応式①）。また、水素化物が生成する反応も考えられる（化学反応式②）。腐食試験では、発生した 9 割程度の水素がジルコニウムに吸収される（水素化物になる）と考えられるが、安全性を考えて化学反応式①で水素発生量を計算する[4]。



以下のように、水素ガス発生後のガラスアンプル内の内圧を推算することができる。

$$\cdot \text{水素ガス発生量 (mole/y)} : M_{\text{H}_2} = 2 \times (r_c \times A \times d) / M_w \times t$$

$$\begin{aligned} \cdot \text{内圧 (atm)} : P_A &= (V_G \times P_0 + 22.4 \times M_{\text{H}_2}) / V_G \\ &= P_0 + (2) \times 22.4 \times (r_c \times A \times d) / (M_w \times V_G) \times t \quad (5.3.2-4) \end{aligned}$$

ここで、金属の腐食速度： r_c (cm/y)、表面積： A (cm²)、アンプル内気相部体積： V_G (L)、金属の密度： d (g/cm³)、試験期間： t (y)、アンプル内初期圧： P_0 (atm)、金属の原子量： M_w (g/mole)

(6) 最大使用可能試料量の算定

ガラスアンプルの破損を防ぐためには $P_A \leq 2.0$ とする必要がある。式 (5.3.2-4) から、このときの最大使用可能な試料量を算出する。

使用するジルコニウム粉末を W (g) とすると表面積は下記の式より求められる。ここで、式 (5.3.2-2) より計算される試料の比表面積 (A_p) から、表面積 (A) は以下の通りとなる。

$$A \text{ (cm}^2\text{)} = 920.245 \times W$$

$r_c = 1 \times 10^{-6}$ (cm/y)、 $A = 920.245 \times W$ (cm²)、 $d = 6.52$ (g/cm³)、 $M_w = 91.224$ (g/mole)、 $V_G = 0.01$ (L)、 t (y) = 1、 $P_0 = 1$ (atm) とすると、水素ガス発生に伴い発生するガス圧は下記式で計算される。

$$P_A \text{ (atm)} = 1 + 2 \times 22.4 \times (1 \times 10^{-6}) \times 920.245 \times W \times 6.52 / (91.224 \times 0.01) \times 1 \text{ (5.3.2-5)}$$

この条件で W 値を計算すると、使用できる最大試料量は W (g) = 3.39 (g) と計算された。

(7) 発生する炭素量の試算

ガラスアンプル試験に用いるジルコニウム粉末量を、鉄粉を用いたガラスアンプル試験の重量と同じ 2.5g、また、調和溶解からのずれ (r) がどの程度となるか不明なため、0 から 1 の中間値である $r = 0.5$ と設定した場合のガラスアンプル試験で発生する炭素量を計算した。計算条件および結果を表 5.3.2-2 に示す。

ジルコニウム粉末と純水との反応では、先に示した化学反応式①と化学反応式②の両方でジルコニウムの反応が進む。ただし、化学反応式②が主反応であるため、2 倍量のジルコニウム粉末を用いてもガラスアンプルの破損はないと考えられる。そのため、ジルコニウム粉末の重量は 5g としてガラスアンプル試験を実施することにした。

表 5.3.2-2 計算条件と生成炭素濃度の試算

パラメータ	数値	試験期間		液相中炭素濃度
腐食速度(cm/y)、 r_c	1×10^{-6}	(年)	(日)	(μ g/L=ppb)
粒径(cm)、 d_p	1×10^{-3}	0.082	30	1.5
密度(g/cm ³)、 d	6.52	0.16	60	3.0
調和溶解からのずれ、 r	0.5	0.27	100	5.1
溶液体積(L)	0.04	1	365	18.8

表 5.3.2-3 に、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を示す。

表 5.3.2-3 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

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

30 日の浸漬期間でもクリーンルームを使用することにより検出可能と考えられる。

(8) ガラスアンプル試験条件の設定

ジルコニウム粉末を用いたガラスアンプル試験の条件を表 5.3.2-4 に示す。ジルコニウム粉末は、Rockwood Lithium 社製 (Product Number : 453111505) を使用した。炭素濃度については不明であったため、試験開始前に炭素濃度を確認した上で使用するものとした。

表 5.3.2-4 ガラスアンプル試験 (ジルコニウム粉末)

試験番号	ジルコニウム粉末		溶液 pH	溶液量 /ml	温度/°C	試験期間/日
	種類	仕込量/g				
29-4-0A	なし	-	-	0	80	30
29-4-1	ジルコニウム粉末	5.0	純水	40	80	30
29-4-4		5.0	1%HCl	40	80	30

5.3.3 試験結果

(1) ガラスアンプル試験前の炭素量と化学状態の確認

ガラスアンプル試験前のジルコニウム粉末に含まれている炭素量と水素量を把握するために、燃焼-赤外線吸収法と不活性ガス融解法で分析を行った。また、ジルコニウム粉末のガラスアンプル試験前の化学状態を確認するために、XRD で分析を行った。分析結果を表 5.3.3-1 と図 5.3.3-1 に示す。また、参考として、作製したガラスアンプルの外観 (試験番号 29-4-4) を図 5.3.3-3 に示す。

表 5.3.3-1 ガラスサンプル試験前のジルコニウム粉末中の炭素・水素分析結果

試料名	C(wt%)	H(wt%)
ジルコニウム粉末	0.012	0.15

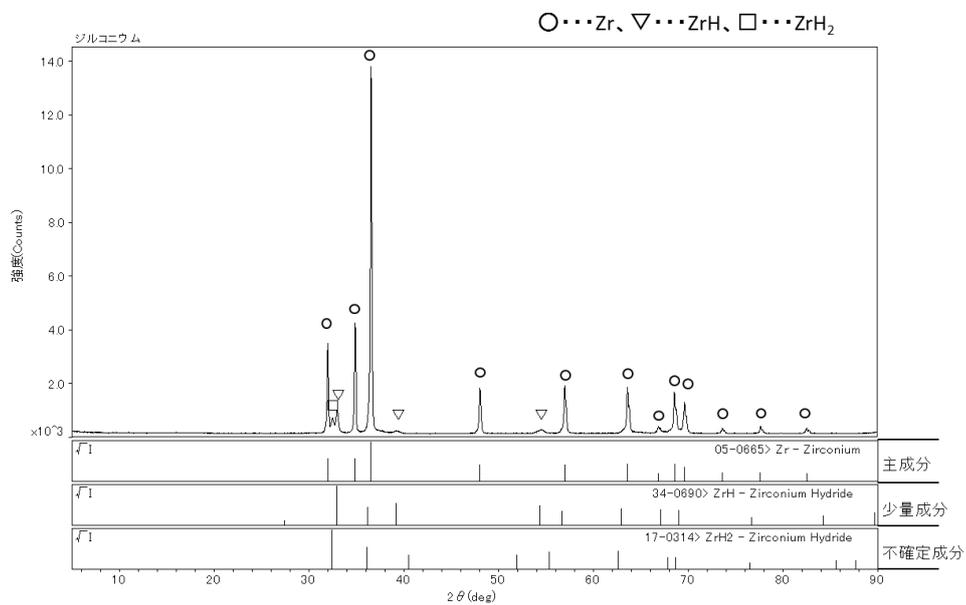


図 5.3.3-1 ガラスサンプル試験前のジルコニウム粉末の XRD 分析



図 5.3.3-2 ガラスサンプル外観 (試験前：酸性)

(2) 生成した炭素化合物の評価

1) 炭素化合物の分析結果

分析結果を表 5.3.3-2～表 5.3.3-5 および図 5.3.3-3～図 5.3.3-4 に示す。固相については、残渣の重量測定、残渣中に含まれる炭素と水素分析結果と XRD 分析結果を示す。気相については、Q-MS および GC-TCD、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 の分析結果を示す。また、液相のブランク試験データとして、鉄粉で同様の条件で行った結果を用いた。ここで、試験後の残渣中の炭素濃度が、試験前の炭素濃度 (0.012wt%) に比べ大きくなっている。残渣の回収過程等でのコンタミが考えられる。

表 5.3.3-2 炭素の物質収支の算出結果 (ジルコニウム粉末)

試料番号	試験期間 (日)	仕込み		試験後				移行量	
		Zr 粉末	炭素	回収重量	炭素濃度	炭素量	水素濃度	炭素	
		g	mg	g	wt%	mg	wt%	mg	μ mole
29-4-0A*1	30	—	—	—	—	—	—	—	—
29-4-1	30	5.0	0.60	4.9064	0.015	0.74	0.16	—	—
29-4-4	30	5.0	0.60	4.8811	0.013	0.63	0.16	—	—

*1 空のサンプル

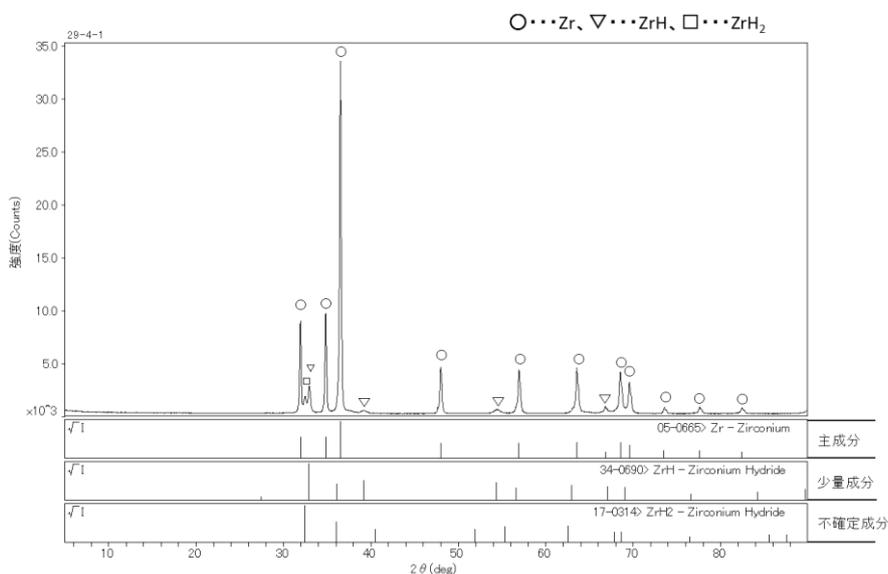


図 5.3.3-3 ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試料番号 29-4-1)

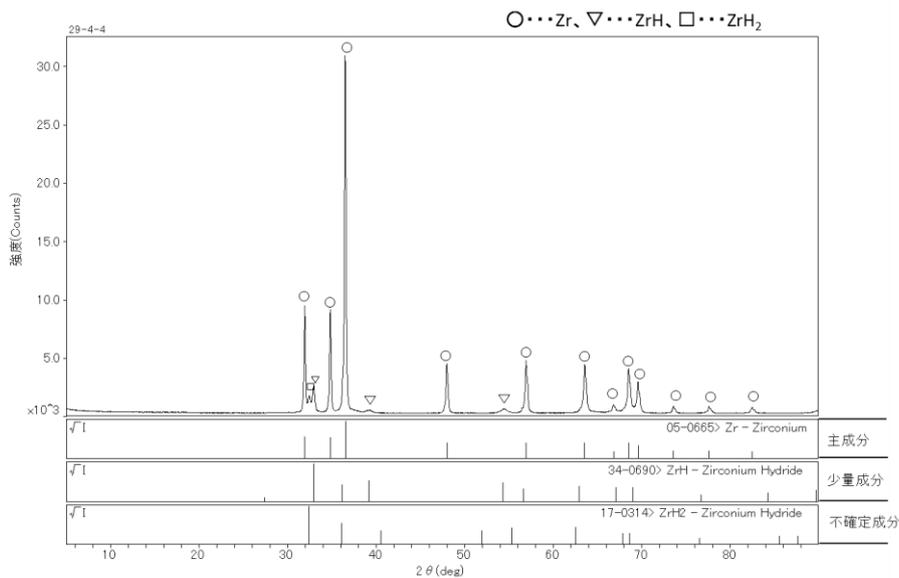


図 5.3.3-4 ガラスサンプル試験後の残渣の XRD 分析結果 (試験番号 29-4-4)

表 5.3.3-3 気相の Q-MS による分析結果

m/z	推定化学 形態	生成量 (μ mole)		ブランク試験 (μ mole)
		29-4-1	29-4-4	29-4-0A ^{*1}
2	H ₂	598	328	0.5
16	CH ₄	0.3	0.5	0.1
18	H ₂ O	2.2	2.2	1.1
28	N ₂	1.3	1.1	2.0
	CO	0.0	0.0	0.0
	C ₂ H ₄	0.0	0.0	0.0
30	C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0
32	O ₂	0.0	0.0	0.0
40	Ar	188	208	746
42	C ₃ H ₆	0.1	0.1	0.1
44	CO ₂	0.3	0.4	0.3
	C ₃ H ₈	0.0	0.0	
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

*1 空のサンプル

表 5.3.3-4 気相の GC-TCD、FID による分析結果 (ジルコニウム粉末)

(単位 : v/v ppm)

成分	試験番号	生成量*1		ブランク試験
		29-4-1	29-4-4	29-4-0A*2
水素 (H ₂)		2.0	1.3	<0.50
一酸化炭素 (CO)		<10	<10	<10
二酸化炭素 (CO ₂)		24	31	<10
メタン (CH ₄)		<10	13	<10
エタン (C ₂ H ₆)		<10	<10	<10
エチレン (C ₂ H ₄)		<10	<10	<10
プロパン (C ₃ H ₈)		<10	<10	<10
i-ブタン (C ₄ H ₁₀)		<10	<10	<10
n-ブタン (C ₄ H ₁₀)		<10	<10	<10
プロピレン (C ₃ H ₆)		<10	<10	<10

*1 水素(H₂)の単位は v/v%。それ以外の成分は v/vppm

注：不活性ガスで大気圧に希釈。

*2 空のアンブル

表 5.3.3-5 液相の分析結果 (ジルコニウム粉末)

手法	成分	試料番号		純水系		1%HCl 系	
		29-4-1	28-2-0*1	29-4-4	29-1-0*2		
イオンクロマトグラフィー	ギ酸(mg/L)	0.60	<0.01	0.5	<0.5		
	酢酸(mg/L)	0.92	0.03	<0.5	<0.5		
	プロピオン酸(mg/L)	0.02	<0.01	<0.5	<0.5		
	炭酸イオン(mg/L)	<0.5	-	<0.5	<0.5		
LC-TOF/MS	有機物の検出(mg/L)	ND	-	ND	ND		
生成モル数に換算	ギ酸(μ mole)	0.52	<0.01	0.43	<0.43		
	酢酸(μ mole)	1.2	0.04	<0.67	<0.67		
	プロピオン酸(μ mole)	0.03	<0.02	<0.81	<0.81		
	炭酸イオン(μ mole)	<0.32	-	<0.32	<0.32		

*1 純水のみを仕込んだアンブル (H28 年実施データ)、*2 1%HCl のみを仕込んだアンブル

(3) 炭素物質収支の検討

1) ジルコニウム粉末での試験における炭素物質収支

表 5.3.3-6 と図 5.3.3-5 にジルコニウム粉末を用いたガラスアンブル試験の炭素物質収支について検討する。ここで、先に示した通り、残渣中の炭素量からは炭素移行量が評価でき

なかった。ここで、推定移行炭素量とは、Q-MS 分析結果の水素発生量と試験前後のジルコニウム粉末の水素濃度の差からジルコニウムの腐食（溶解）量を求め、その溶解量と調和的に炭素が放出されたとして求めたものである。なお、残渣中の炭素の分析結果から推定される移行炭素量は評価できなかったため、以降の物質収支の評価はこの推定移行炭素量を用いて行う。

表 5.3.3-6 炭素の物質収支の算出結果（ジルコニウム粉末）

項目分類	項目	単位	29-4-1	29-4-4
Input	仕込み炭素量	mg	0.60	0.60
	残渣中の炭素量	mg	0.74	0.63
	移行炭素量	mg	-	-
	移行炭素量	μ mole	-	-
	推定移行炭素量	μ mole	0.48	0.26
Output	気相の炭素生成量	μ mole	0.60	0.50
	液相の炭素生成量	μ mole	1.74	0.43
	液相の炭素量	μ mole	<0.32	<0.32

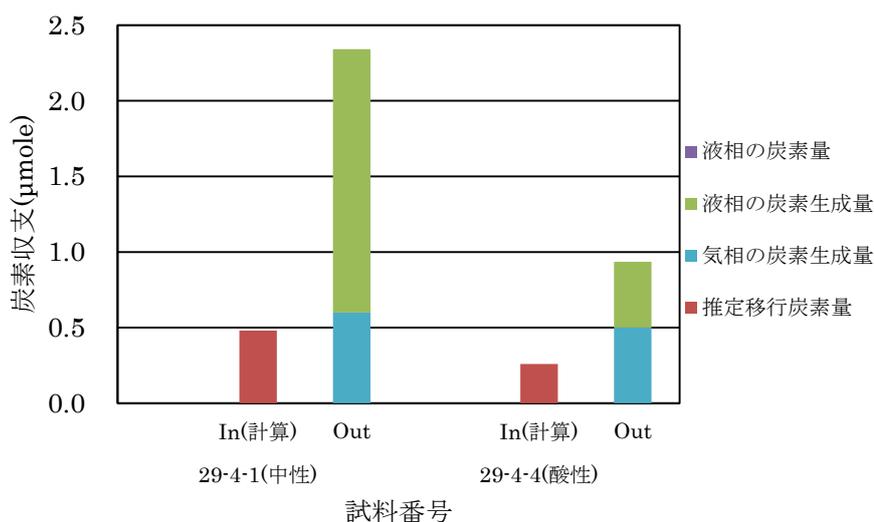


図 5.3.3-5 ジルコニウム粉末の試験における炭素物質収支算出結果

5.3.4 ジルコニウム粉末を用いたガラスサンプル試験まとめ

仕込重量 5g に対して、ガラスサンプル試験後の固体残渣重量は中性条件と酸性条件ともに約 4.9g であった。また、試験前と試験後の固体残渣の XRD 分析結果を比較すると、中性条件および酸性条件ともに大きな変化は確認できなかった。

ガラスサンプル試験前と試験後の固体中に含まれる水素量を比較すると、若干増えていることが確認された。しかし、これが分析精度上有意な差であるかは検討が必要であると考えられる。

また、鉄粉を用いたガラスサンプル試験と同じように、気相中と液相中の炭素収支量について評価を行った。しかし残渣の分析による炭素移行量の評価ができなかったため、ここでは水素生成量から想定した炭素放出量を推算した。炭素収支では、Input 側が小さく評価された。残渣中の炭素量の評価の精度向上が必要と考えられた。

生成した炭素化合物については、鉄粉による試験ではメタン等が主に気相成分として回収された。これに対し、ジルコニウム粉末ではギ酸等が液相成分として回収された。これは、中性条件と酸性条件の結果を比較しても大きな変化は確認されなかった。また、気相成分としてメタンは検出されたが、鉄粉による試験で検出されたメタン量に比べ低い結果となった。液相中の炭素化合物は、中性条件ではギ酸、酢酸及びプロピオン酸が確認されたが、酸性条件では検出下限が高いこともあり炭素化合物を確認できなかった。この点は鉄粉を用いたガラスサンプル試験と同じ傾向である。

5.4 考察

5.4.1 概要

平成 28 年度および今年度の鉄粉を用いたガラスアンプル試験結果をまとめて、溶液条件と生成化学種の間を整理した。また、この結果について、熱力学計算による考察を行った。

5.4.2 溶液条件と生成化学種の間

溶液の条件と水素ガス発生量、炭素成分のうち、CH₄ および気相の炭素総量の結果を表 5.4.2-1 に整理した。

表 5.4.2-1 溶液条件と生成化学種の間

溶液種条件	仕込み試料	実施年度	H ₂ 生成量 (μ mole)	CH ₄ 生成量 (μ mole) ①	気相中炭素成分総量 (μ mole) ②	気相中に占める CH ₄ の割合 (①/②)	液相中炭素総量 (μ mole) ③	気相中炭素と液相中炭素の割合 (③/②)
酸性	鉄粉	H28	313	6.4	19	0.34	ND	0
		H28	324	7.1	21	0.34	-	-
		H28	326	6.9	19.9	0.35	-	-
		H29	322	5.1	13.8	0.37	0	0
pH 7(中性)		H28	4222	24.7	171	0.14	23	0.13
		H28	5034	28.8	191	0.15	-	-
		H28	4068	23.8	180	0.13	-	-
アルカリ性 (pH 8)		H29	7760	33	227	0.15	3.9	0.02
		H29	7752	32	219	0.15	3.2	0.01
		H29	7991	33	220	0.15	3.2	0.01
アルカリ性 (pH 12)		H29	4432	14	86.3	0.16	2.3	0.03
		H29	4544	15	91.5	0.16	2.1	0.02
	H29	4550	15	94.5	0.16	2.5	0.03	
酸性	ジルコニウム粉末	H29	328	0.48	0.50	0.96	0.43	0.9
pH 7(中性)		H29	598	0.28	0.60	0.47	1.7	2.9

まず、鉄粉を用いた試験について、傾向を見る。酸性条件では添加した鉄粉量が少ないため、他のものと単純な比較はできないが、鉄粉を過剰に添加した pH7, 8, 12 を比較すると、pH に対する炭素生成量 (CH₄ および気相中炭素成分総量) は単調増加ではなく、pH8 で最も多い結果となっている。一方、水素ガスの生成量も同様に、pH8 で最大となり、鉄粉の腐食量と炭素生成量が関係していると考えられる。また、pH7, 8, 12 における気相中炭素成分に対する CH₄ の割合を見てみると、各溶液種においてほぼ一定であることが分かる。また、酸性条件では試料が全て溶解したため、気相中炭素成分に対する CH₄ の割合が高いと考えられる。

気相中の炭素量と比較して、液相中の炭素量が占める割合が少ないことが分かる。腐食により発生した炭素成分については液相中よりも気相中に移行したと分かる。

水素ガス発生量と炭素生成量の相関を評価した結果を図 5.4.2-1 に示す。水素ガス生成量が増えるにしたがって気相炭素生成量が増加する傾向が見られる。すなわち、鉄粉の腐食反応の進行とともに炭素が放出され、気相炭素化学種を生成したことを示している。それぞれのガス生成種の違いは、図 5.4.2-2 に示すように、大きな違いのあるような成分は確認できなかった。液相種の影響や化学種分布に関する熱力学計算等による検討が必要と考えられる。

ジルコニウムを用いた試験については、試験点数が少ないことから、詳しい考察は難しいが、鉄粉の試験と比べた大きな違いとして、気相種と液相種の生成割合が液相種に傾いていること、気相中の炭素種に占める液相種の生成割合が高めであることが表 5.4.2-1 でわかる。また、図 5.4.2-2 に示した割合のグラフから気相炭素種の生成割合も鉄粉とは異なった傾向を示していることがわかる。一方、炭素総生産量と水素ガス発生量との比は中性条件では、 $0.0038 (= (0.60 + 1.7) / 598)$ となり、同じ条件での鉄粉試験の値 $0.046 (= (171+23)/4222)$ に対して約 0.08 倍となった。ジルコニウムと鉄粉の炭素含有量の比率 (0.012 倍) を考慮すると、腐食割合に比べ炭素生成率が高い可能性がある。さらなる長期の試験で確認していく必要があると考えられる。

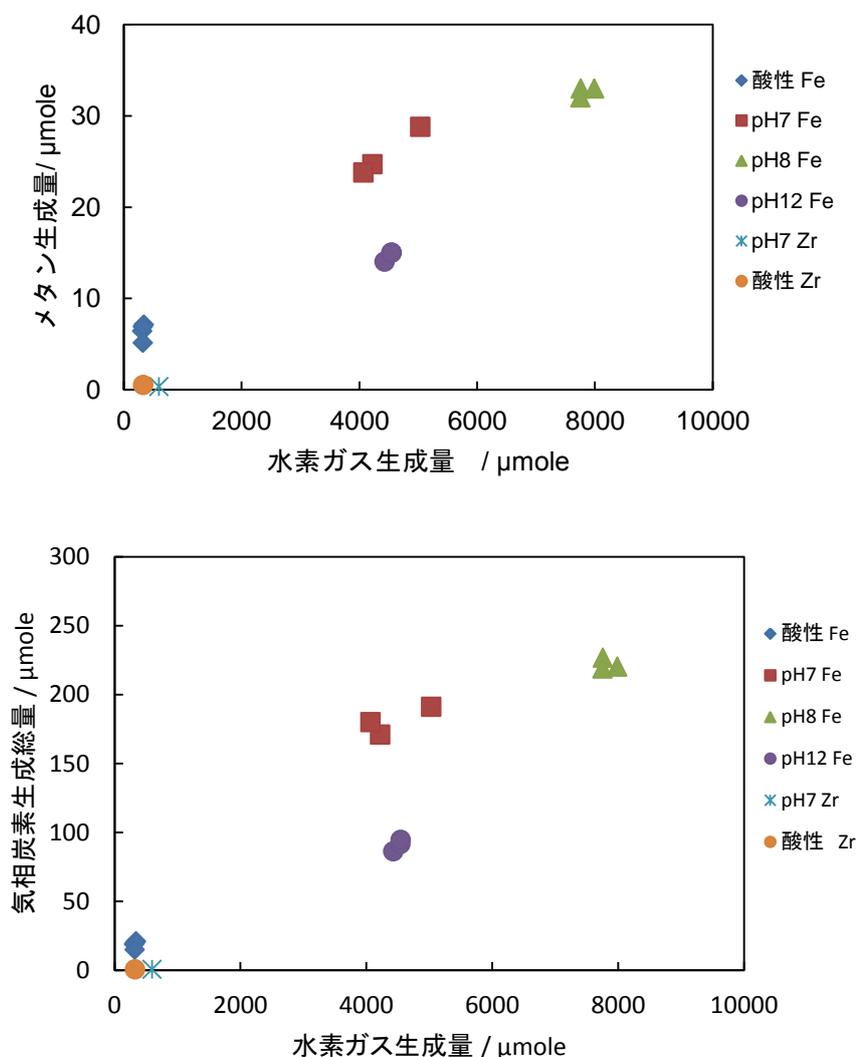


図 5.4.2-1 水素発生量と炭素生成量の関係

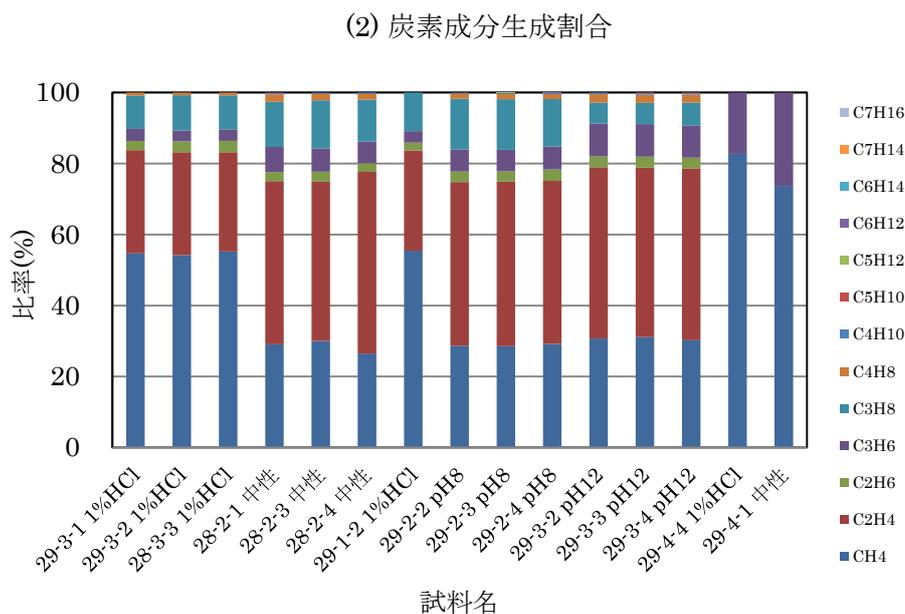
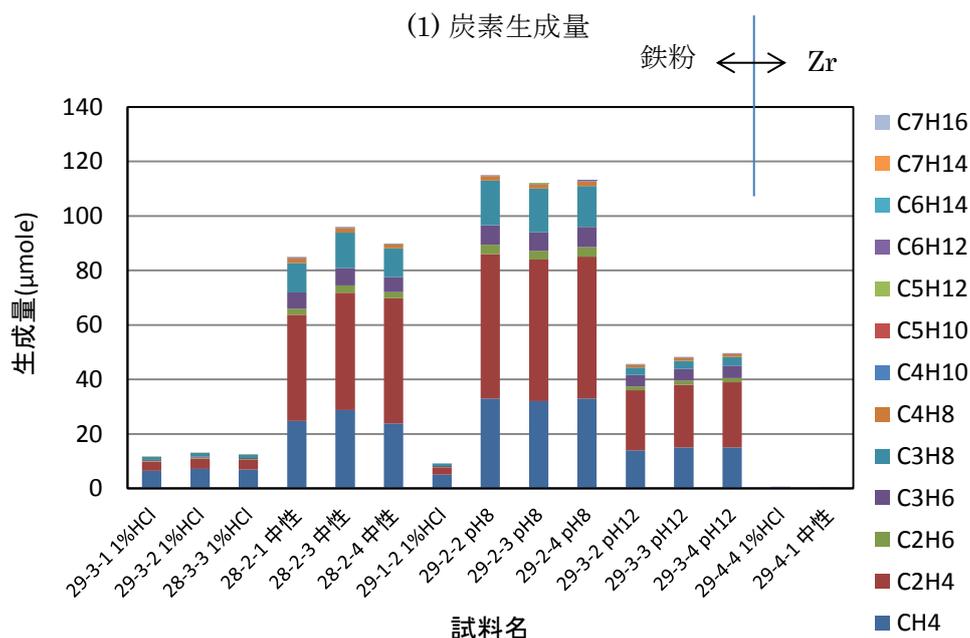


図 5.4.2-2 液性条件と気相生成種の分布の関係

5.4.3 熱力学計算による検討

モデル物質、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て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。

平成 28 年度は、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評価した[4]。ここではデータベースを適用して、実験結果に合わせた条件での計算を行い、化学種の生成量の変化等についての知見が得られるか

検討する。

(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[5]。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[5]。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[4]。

(2) 計算方法

中性の試験と pH12 の系を模擬して計算を行った。中性において、40mL の水に 1g の Fe と 0.01g の C を初期組成とし、pH12 において、これらに加えて、水に対して $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に相当する NaOH を添加した系を初期組成として計算した。計算に考慮した化合物は、初期組成に含まれる元素の各種組合せに基づき、HSC-Chemistry のデータベースから抽出した。ただし、有機物の炭素数を増えると考慮すべき化学種が急激に増えるため、C3 までの炭素数の物質に限定して計算を行った。温度は 80°C とした。これら初期組成から決まる元素組成の制限のもとで、考慮した化合物の濃度の組合せで、自由エネルギーが極小化される組成が出力される。生成量が 1×10^{-36} モル (事実上、生成量ゼロ) の物質は除いて、整理をした。

(3) 計算結果および考察

計算結果を表 5.4.3-1 に示す。気相種と凝縮相 (液相+固相) に分けて集計した。計算結果では、中性も pH12 も気相種として生成するものは、メタン (CH_4) がほとんどで、それ以外の成分は CO_2 であっても、10 桁以上の差がある結果となった。

一方、液相種については、中性では炭酸塩の生成は少ないが、pH12 では、 Na_2CO_3 の形で炭酸塩が多くなった。炭素バランスをみると、中性から pH12 への変化として気相のメタンが約 $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 減少して、 Na_2CO_3 を主とする炭酸塩が $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 増加する形となった。アルカリ性における炭酸の溶解度の高さが液相への分配を高めた結果と考えられる。

メタンが主であることは、定性的に試験結果と一致しているが、その他の成分が桁違いに生成量が少ないところは実験結果を再現していない。熱力学計算は、完全な平衡状態を推定した計算結果になっていると考え、実際の系においては、炭化水素の生成反応を抑制するような反応機構があり、有機酸等の熱力学的に生成量の少ない成分も生成しているとみられ、その解明が今後求められる。

表 5.4.3-1 計算結果一覧

分類		個別		種類ごと		
		中性	pH12	中性	pH12	
気相	炭化水素	CH ₄	8.33E-04	6.90E-04	8.33E-04	6.90E-04
		CH ₃	3.78E-32	-		
		C ₂ H ₄	2.25E-28	1.47E-28		
	炭酸	CO	2.69E-20	2.08E-20	1.02E-15	7.75E-16
		CO ₂	1.02E-15	7.75E-16		
	アルコール	CH ₃ OH	1.98E-20	1.60E-20	1.98E-20	1.60E-20
	有機酸	HCOOH	6.05E-24	4.68E-24	6.08E-24	4.71E-24
		CH ₂ O	3.00E-26	2.38E-26		
炭化水素	C ₃ H ₈	7.84E-26	4.22E-26	7.84E-26	4.22E-26	
液相	炭酸	FeCO ₃	4.23E-17	3.28E-17	4.23E-17	1.43E-04
		Na ₂ CO ₃	—	1.43E-04		
		NaCO ₃ (-a)	—	2.18E-12		
		NaHCO ₃	—	6.75E-10		
	アルコール	C ₂ H ₅ OH	1.31E-28	8.57E-29	1.31E-28	8.57E-29
	有機酸	CH ₃ COONa	—	1.82E-20	1.22E-22	1.82E-20
		CH ₃ COO ⁻	2.37E-25	1.47E-25		
		CH ₃ COOH	3.17E-29	1.98E-29		
		Fe(HCOO) ²⁺	6.10E-23	4.68E-23		
		Fe(HCOO) ⁺	5.38E-23	4.13E-23		
		HCOOH	6.45E-24	4.99E-24		
		HCOOH	2.45E-26	1.90E-26		
	Na(HCOO) ²⁻	—	6.01E-28			

(単位 : mole)

5.5 まとめ

低酸素下での金属に含まれる炭素が、金属腐食に伴い放出され炭素化合物に変化する状況を調べるために、ガラスアンプル試験法とガラスアンプル開封器および液相のイオンクロマトグラフ装置への大気非接触導入法による試験を行った。平成 28 年度までに実施した酸性、中性条件に続き、今年度はアルカリ条件の試験として pH8 と pH12 の試験を鉄粉で行った。30 日の試験を行い、分析結果を整理したところ、pH8 において炭素移行量が最も大きく、次に中性で pH12 になると炭素移行量が減少した。一方、水素ガスの生成量も同様の傾向を示し、水素ガス発生量とメタン等の気相炭素成分の生成量との間に相関がみられた。金属腐食に伴う炭素の移行状況が実験で確認できていると考えられる。また、腐食により発生した炭素成分は液相よりも気相に移行したと確認できた。これらの鉄粉による試験結果に基づき、約 0.01%の炭素を含有するジルコニウム粉末を用いたガラスアンプル試験の試験条件を検討した。その条件に従ってガラスアンプル試験を行い、生成した炭素の成分分析を行った。鉄粉試料に比較してジルコニウム粉末では腐食した量が少なく、炭素含有率も低いため、気相および液相に移行した炭素量は鉄粉試料と比較して少なかったが、炭素含有率の違いを考慮すると、水素発生量に対する炭素生成量は小さいとはいえない可能性も示された。今後の長期試験が必要と考えられた。これらの結果を説明するため、熱力学計算法を用いた検討を行った。計算結果では、気相中に生成した炭素化合物はメタンであることがわかった。これはガラスアンプルの試験結果と一致している。液相中には、pH12 において炭酸塩が多くなる結果であった。これは、アルカリ性において液相中への炭酸の分配が多いことを示している。

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 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)
- [4] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 28 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 29 年 3 月,(2017)

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。10年アルカリ条件で浸漬したアンプル等を開封し、純水でも5年浸漬したものを評価した。純水における水素吸収率は約60%以上であり、温度が高くなると水素吸収率が低下する傾向が認められた。腐食速度には幅があるものの、 $10^{-2} \sim 10^{-3} \mu\text{m/y}$ 程度であった。腐食にともない溶出する金属成分は、ジルカロイ金属の添加元素であるFe (0.18%)がZrの次に多く溶出しており、CrやNiはFeの1/10以下を示した。必ずしもすべての元素が調和的に溶出されてはいなかった。調和性は引き続いての課題である。10年のアルカリ条件における酸化膜は、TEM観察において ZrO_2 の立方晶もしくは正方晶であり、内部は単斜晶であった。Cs-TEMでも立方晶や単斜晶が認められ、また、放射光XRDでは正方晶と単斜晶が認められた。これまで、高温高压水中で形成するジルカロイ金属の酸化膜は正方晶から厚膜化するにつれて単斜晶になると言われており、同定した結晶は同じだが、その順序は異なっていた。これは高温の評価を否定するというよりも、高温にとっては極初期の状況を模擬して、Cs-TEMや放射光XRD等の新しい分析装置により評価が可能となったと考えることができる。また、これまで、腐食にともない生成する水素に着目し腐食速度を算出してきたが、形成する酸化膜厚さに着目して、エリプソメトリー法を用いて確からしさを検討した。反応速度定数が高温高压水中と同様に三乗則に従うかどうか評価したところ、 120°C 前後を境に低温側では放物線則に従っているとみられた。低温と高温をつなぐ中温領域としてオートクレーブ法により行った腐食試験では、三乗則の腐食挙動を示し、エリプソメトリーの結果を支持した。さらに、そのin-situでの交流インピーダンス法による酸化膜性状評価を行うと、高温高压で形成された2層構造を持つ酸化膜の等価回路によくフィットした。中温領域における腐食によって形成された酸化膜は高温高压中の酸化膜と同じである可能性を示唆していた。

以上のように、地層処分を見据えたジルカロイ金属の低温腐食は、一定の類似性はあるものの単純にそのまま高温高压の情報を利用することは難しい。一方で、低温側では放物線則に従う可能性が示され、高温高压の腐食挙動で完全に解明できていない極初期の腐食を説明する有用な情報が得られた。ジルカロイに重点をおいて検討を行ってきたが、被覆管の内面は純ジルコニウムで、純ジルコニウムの腐食速度の評価も必要である。腐食速度にはジルコニウムとジルカロイで顕著な差が認められなかった。さらに、これまで腐食により発生する水素などから形成する可能性のある水素化物について、TEMなどでは見出すことができてこなかった。今回、同位体を評価できるSIMSを用いることで、水素化物をイメージングすることが可能となった。これにより、腐食に寄与する水素や酸素の同位体を用いることで、ジルカロイやジルカロイ金属の長期的な腐食評価や腐食機構の解明が今後期待できる。

6.2 ジルカロイの照射影響の評価

平成 25 年度から平成 29 年度までの 5 ヶ年、BWR 照射済み燃料被覆管試料を用いた浸漬試験を継続実施し、STEPI/STEP III 照射済み被覆管母材試料からの核種浸出挙動データを蓄積した。C-14 浸出割合は浸漬期間とともに増加傾向であったが、浸出速度は浸漬期間の経過とともに遅くなる傾向が確認され、STEPI/STEP III 間での差異は小さいことがわかった。C-14 化学形態分析では、これまでに取得したすべての試料で無機形態の C-14 が検出された。また、浸漬期間が長い試料においては有機 C-14 が優勢な形態であることが示唆された。ガンマ線放出核種および非放射性元素である Sb、Co はジルカロイの不純物由来であり、Zr、Sn は固溶し、Fe、Cr、Ni は粒界析出元素である。これらの浸出割合も増加傾向ではあるが、浸出速度は浸漬期間とともに遅くなる傾向であった。これら核種の浸出挙動を C-14 浸出挙動と比較することにより、照射済み被覆管中での C-14 存在状態に関する情報が得られる可能性があり、蓄積が重要なデータであると考えられる。また、ここで得られた放射化金属廃棄物からの C-14 浸出速度を未照射材料の金属腐食速度と比較が可能となり、照射影響や腐食との調和性についての知見が得られたことから、現実的・合理的なソースタームの評価・信頼性向上につながると考えられる。

6.3 ステンレス鋼の腐食データの取得

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基礎的な腐食速度・挙動を評価してきた。およそ 10 年間にわたる腐食試験により、ステンレス鋼の腐食速度は 0.4nm/y 以下であり、第 2 次 TRU レポート (2.0×10^{-8} m/y) の 1/10 以下となることを示した。このように、事業者による安全評価に際し、より現実的な値を提示することができた。一方、電気化学試験によりすきま腐食の発生可能性を否定できず、局部腐食の問題が残されており、また、ジルカロイやニッケル合金との異種金属接触腐食の評価も必要である。あわせて、腐食速度に根拠を与えるため、TEM 等を用いて腐食により形成する酸化膜の経時的な観察や分析を行うことが求められる。今後、腐食速度の妥当性を議論していく必要があるとともに、環境因子が腐食速度に与える影響評価等も必要である。ステンレス鋼腐食の長期予測は将来残された大きな課題である。

6.4 炭素化学形態の調査

低酸素下での金属に含まれる炭素が、金属腐食に伴い放出され炭素化合物に変化する状況を調べるために、アンプル試験法とアンプル開封器および液相のイオンクロマトグラフ装置への大気非接触導入法による試験を行った。H28 年度迄に実施した酸性、中性条件に続き、今年度はアルカリ条件の試験として pH8 と pH12 の試験を鉄粉で行った。30 日の試験を行い、分析結果を整理したところ、pH8 において炭素移行量が最も大きく、つぎに中性で pH12 になると炭素移行量が減少した。一方、水素ガスの生成量も同様の傾向を示し、水素ガス発生量とメタン等の気相炭素成分の生成量との間に相関がみられた。金属腐食に伴う炭素の移行状況が実験で確認できてい

ると考えられる。これらの鉄粉による試験結果に基づき、約 100 ppm の炭素を含有するジルコニウムを用いた浸漬試験を行い、生成した炭素の成分分析を行った。鉄粉と比べ、腐食量が少なく炭素含有率も小さいため、気相および液相に移行した炭素量は少なかった。しかしながら、炭素含有率の違いを考慮すると、水素発生量に対する炭素生成量は小さくはなく、より長期での試験が必要と考えられた。これらの結果を考察するため、熱力学計算法を用いた検討を行った。気相中に生成した炭素化合物は主にメタンであることがわかり試験結果と一致が確認されたが、その他の炭化水素や有機酸など生成プロセスについては今後詳細な検討が必要である。

6.5 炭素 14 長期放出挙動評価の総合評価

TRU 廃棄物の地層処分において、放射化金属廃棄物の腐食によって放出される炭素 14 は長期安全上の重要核種である。そのため本技術開発は、燃料被覆管の材料であるジルカロイを中心に腐食挙動等の評価を行い、これまでの安全評価パラメータと比較し、影響度合いを確認することを目的として実施した。特に、10 年間の長期試験計画に基いたデータ取得・評価を行った。燃料被覆管の材料であるジルカロイの長期腐食試験では、現実的な腐食速度を提示することができ、その腐食機構は炉内腐食と一定の類似性が確認された。さらに、放射化した燃料被覆管から放出した炭素 14 等の測定から、これまで仮定されてきた腐食との調和放出モデルの保守性が認められた一方で、核種毎にそれらの特性に応じて放出率が異なることから調和放出モデルの限界が示された。エンドピースの材料である未照射のステンレス鋼についても、ジルカロイと同様の腐食試験を行い、これまでの仮定された腐食速度の保守性を確認することができた。一方で、酸化膜の特性データや多様な条件での腐食データが不足しており、さらに、照射材を用いた特性評価によるエンドピースの影響確認が求められる。炭素 14 の化学形態については、安全評価シナリオや移行特性上きわめて重要である。燃料被覆管から放出された炭素 14 の形態（ガス、溶存有機・無機）を長期的に確認するとともに、国際プロジェクト（CAST プロジェクト）に参画することで、国際的にも最新の知見・情報を入手することができ、ガス移行シナリオの影響等含め、炭素 14 に関する課題を共有することができた。

以上のように、安全評価に必要な評価技術が進展し、影響低減に見通しが得られつつあることから、今後も継続的に TRU 廃棄物の処理・処分技術に係る課題の解決や安全評価の信頼性を向上など、処分事業への国民の信頼感の向上に資する必要がある。そのためには、廃棄体の特性評価などのソースチームだけではなく、浸出後の移行特性や生活圏まで含めた総合的な炭素 14 対策の必要性が国際的にも認識されており、特に、炭素 14 の放出時の化学形態やその後の安定性の評価が重要となる。一方で、放射化金属廃棄物は廃棄体化のための最適な処理プロセスを行わないため、実廃棄物（使用済み燃料）そのものの特性を保持しており、不均質で複雑な組成・特性を有している。例えば、ハルにおける瞬時放出割合やジルカロイ腐食における水素吸収の影響などが、上記の国際プロジェクトでも課題として指摘されている。放射化金属廃棄物には解決すべき課題が多いのが現状であり、国際的な協力関係も活用し、処分の実施に向けて着実に技術開発を継続・進展させていくことが望まれる。

添付資料 国際的な情報共有・調査

1. 目的

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

2. CAST プロジェクトの枠組み

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

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

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

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

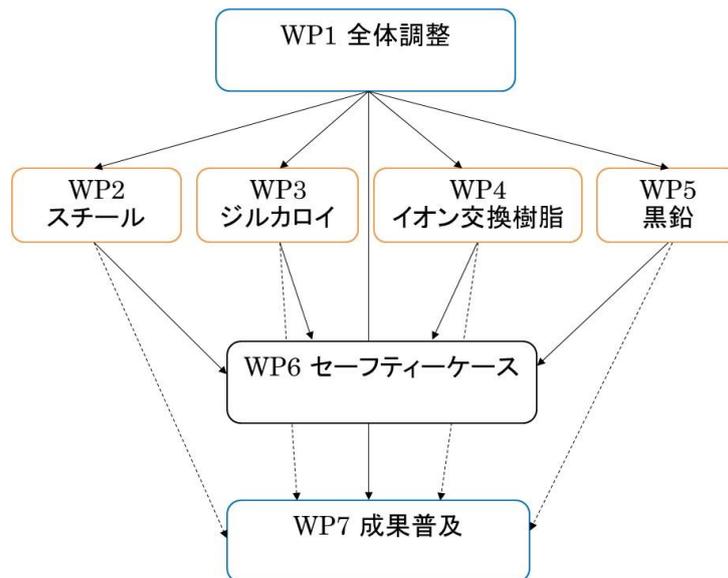


図 2-1 CAST プロジェクトの全体構成

3. ワークパッケージ (WP) の内容

3.1 参画 WP の概要

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

3.2 WP2&3 (スチール&ジルカロイ)

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

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

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

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

表 3-1 海外機関におけるホット試験の計画

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

3.3 WP6 (安全評価)

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

4. 本年度の活動

4.1 WP6 ミーティング

WP6（安全評価）のミーティングが9月にダボス（スイス）で開催された。WP6は安全評価を対象としている。WP6では他のWPで得られた試験データ等を、安全評価手法・パラメータ等へ反映させる予定である。今回のWP6の最終ミーティングでは、最終報告を取りまとめるために必要なデータや考え方の確認を行い、最終ワークショップへの報告内容について確認することを目的とした。

参加機関は以下。

ONDRAF（ベルギー、WPリーダー）、Enresa（スペイン）、RWM/NDA（英国）、ANDRA（フランス）、ENEA（イタリア）、NRG（オランダ）、COVRA（オランダ）、Fortum（フィンランド）、SURA0（チェコ）、LEI（リトアニア）、RATEN ICN×2（ルーマニア）、RWMC

主な内容および確認事項を以下に記載する。

- ・ZrO₂からのC-14放出について、そのメカニズムはジルコニアの溶解と考えられるが、速度論なのか平衡論とした扱うのか现阶段では未定なため、安全マージンとしての瞬時放出割合を設定することとする。
- ・Zrの腐食速度の設定について最終確認をする。
- ・水素化による脆化や、その影響については限定的と考えられるので、安全評価には反映しないが、EDF等の電力機関への確認を行うこととする。
- ・スチールの腐食速度については、保守的な値を提案する。
- ・有機/無機C-14の比率およびその安定性について確認する。
- ・スチール内でのC-14分布の均一性については課題。
- ・Zryの腐食速度について、照射の影響はCASTでは確認できなかったが、Hillner et al. 2000の照射影響を参考に、腐食速度が2倍となることを取り込む。
- ・グラファイトについては過去の報告書（D5.19）を再確認
- ・樹脂については、WP4リーダー（Pascal Reiller、CEA）に確認する。
- ・ガス移行シナリオについてはカナダを参考にする。
- ・スチールの瞬時放出についてはゼロとする。

以上の観点から最終報告書（D6.4）の方針について確認し、最終ワークショップでの報告および取りまとめを進めることとなった。

4.2 最終シンポジウム

CASTプロジェクトの最終報告会（CAST Final Symposium）が平成30年1月にリヨン（フランス）にて開催された。参加者はおよそ100名。口頭発表による報告およびポスター発表による個別成果の報告が行われ、本プロジェクトの総括が行われた。

(1) WP2 (スチール) に関する成果概要は以下

- ・ C-14 インベントリは放射化計算で解析評価される。
- ・ 独立的な 2 つの評価結果から、計算の不確実性は 3-4 倍と見積もられる。
- ・ 浸漬試験では、浸漬初期 (数日から一週間程度) に一定量の瞬時放出 C-14 が存在する。
- ・ 瞬時放出は金属表面もしくは炉内や貯蔵時に生成した酸化膜が起源と推定される。
- ・ しかし、その瞬時放出割合は、インベントリの 1%以下であり、溶存種が支配的である。
- ・ その後、溶存種とガス成分が放出されるが、浸出率は減少する。
- ・ これはステンレス鋼の極めて遅い腐食速度(0.1 to 3 nm/y)と相関すると考えられる。
- ・ 浸出 C-14 の化学形態に対する pH 影響は明確に確認できない。
- ・ 金属種は化学形態に影響しない (安定炭素の結果)。
- ・ 酸化性雰囲気では、より酸素を含む化合物が生成する傾向にある (安定炭素の結果)。
- ・ ただし、初期の化学種は、貯蔵環境などの影響を受けた、瞬時放出の化合物に支配される点に留意する必要がある。
- ・ 長期評価のための検討としては、浸出 C-14 として有機酸などが確認されているが、還元環境では酸素の供給源が不明である。ガンマ線照射による放射線分解の可能性も否定できない。
- ・ 溶存種としてカルボン酸が還元環境の複数の腐食試験で、特に浸漬初期に確認されている。
- ・ その後、10-30%のガス成分 (主にメタン) が放出される。
- ・ カルボン酸はアルカリ条件では不安定であり、高温では分解が確認される。
- ・ 課題としては、インベントリ評価における放射化計算として、窒素濃度や計算モデルに課題が残る。
- ・ 長期の C-14 放出はガス成分なのか溶存種なのか課題。
- ・ 炭素化合物の生成メカニズムや、その際の放射線分解の役割が課題。
- ・ 溶存種およびガス成分 C-14 の移行挙動は課題であり、特に化学種の安定性、構造物・構造材などとの相互作用、ガス移行モデルが重要な課題となる。
- ・ 今後については、複数の研究期間では腐食試験を継続する予定。
- ・ ガス成分の分析方法については改良が望まれる。
- ・ 有機成分の安定性については特にニアフィールドのセメント環境での検討が必要。
- ・ ガス成分の移行モデルが必要。

(2) WP3 (ジルカロイ) に関する成果概要は以下

- ・ C-14 インベントリは放射化計算による解析と実験データが比較的良く一致する。
- ・ C-14 分析手法はチャレンジングであり、非常に高感度な手法を必要とする。
- ・ C-14 は酸化膜の濃度が金属母材より高い。
- ・ 浸出試験の結果、放出される溶存 C-14 は有機が無機より多く (一部異なる結果もある)、カルボン酸が主要な形態。
- ・ 合金タイプは化学形態に影響しない (Zr-4 + M5™)。
- ・ 結果が整合しないケースがあるが、これは分析が非常に難しいことに起因している。

- ・溶存種は主にカルボン酸と炭酸種。
- ・ガス成分は炭化水素と二酸化炭素。
- ・腐食速度は時間とともに低下する。酸化膜による遅延効果がある。
- ・塩化物イオンによって腐食速度が速くなる可能性がある。
- ・照射材と未照射材では腐食速度に違いがあった。
- ・ただし、腐食速度は測定方法によって結果が大きくなるが（不確実性が多い）、水素発生量測定が最も信頼性が高い。
- ・腐食に伴って酸化膜の厚さが増大。
- ・酸化膜について、単斜晶は確認できなかった。
- ・照射材では、硝酸による洗浄過程で、酸化膜の構造に影響はなかった。（浸出試験の前後でも同様）
- ・腐食と核種浸出の調和性は確認できなかった。
- ・酸化膜の溶解は、アルカリ条件では影響は少ないと想定される。
- ・IRF（瞬時放出率）は10%以下。
- ・材料中でのC-14移行は起こり得ない。
- ・今後の対応としては、加速器質量分析の利用による極低濃度C-14分析が期待できるが、一部の機関では現在進行形で実施・検討中。
- ・残った課題として、ガス成分のC-14化学形態は無機形態かどうかの確認。
- ・安全評価の観点から、酸化膜から核種浸出挙動やプロセスの理解が必要。その際、被覆管内側の酸化膜の役割も重要。
- ・複数のジルカロイ合金タイプによる、長期の腐食試験によるデータ取得が課題であり期待される。

(3) WP6（安全評価）に関する成果概要

主に WP2 および WP3 の成果に基いた安全評価への反映や今後の課題について以下のように取りまとめられた。

- ・処分の安全性そのものについては、本プロジェクトの成果の反映によって大きく変化・影響するものではないが、より多くの知見が得られ安全性の説明に厚みが増した。
- ・代表性の問題として、試験データをどのように実廃棄物や実際の処分場の条件に合わせた安全評価に反映させるかが重要（被ばく線量への影響、長期の腐食速度、人工バリアの評価、放射線の線量がある場での腐食速度など）。
- ・有意な影響がある有機C-14については、アルカリ条件や還元条件での知見が増えた。
- ・C-14の移行遅延は、無機形態については知見がある。有機については、化学形態の確定や浸出メカニズム、長期挙動、収着分配係数の評価などの問題がある。
- ・照射済みのスチールについてはいくつかの重要な知見が得られており、腐食速度が極めて小さいこと、水素発生量が少ないこと、照射影響・温度・腐食を促進する化学種（Cl など）の影響などの理解が深まった。
- ・ジルカロイについては、腐食やC-14浸出メカニズムが複雑であり、特に酸化膜の特性・役

割、水素脆化、調和浸出などの課題がある。

- ・腐食速度に対して照射影響が確認された。
- ・腐食速度の安全評価への影響は、金属の厚みが重要であり、C-14 の 10 半減期で腐食量は 200 ミクロン程度。
- ・瞬時放出は 3-10%程度であるが、そのメカニズムや説明性を向上させる必要がある。ただし、長期の安全評価への影響度は大きくない。
- ・廃樹脂や黒鉛については、浅地中処分が対象になるが、地層処分とは安全性に関する概念やシステムが異なると想定される。
- ・特に、有機 C-14 とセメント系材料との相互作用がクリティカルな検討課題となる。
- ・廃樹脂については、インベントリや廃棄体の状態（処理方法）など、ジェネリックな評価が難しい。

(4) 総括

外部専門家によるレビューおよび総括は以下。

- ・これまで例がなかったプロジェクトであり、非常に難しい課題である C-14 の問題に取り組んだ姿勢が高く評価された。
- ・成果として、全般的な課題に対する科学的な理解については明らかに達成できたと評価された。
- ・特に、腐食の専門家からは、得られた成果についても、スチールやジルカロイの腐食の分野でも新しい多くの知見が本プロジェクトで得られたと評価された。
- ・安全評価への反映の観点では、安全評価解析に使用できる有用なパラメータが多く取得され、特に、安全評価をサポートする基礎的な情報が取得できた。
- ・成果の普及の観点では、ワークショップ、極めて多くのレポート類、シンポジウム、Radiocarbon 誌 Special edition の発行など、十二分に達成できた。
- ・若手研究者の育成の観点は、今回のシンポジウムを見れば一目同然（十分に達成できた）、と評価された。
- ・環境・分析（年代測定）の専門家からは、今後も最新の C-14 分析技術などを活用し、継続的に C-14 問題に取り組んで欲しいとの期待が示された。

なお、本プロジェクトの後継プロジェクトの予定は現状では存在しないとのこと。ただし、複数の研究機関が試験を継続し、長期の腐食挙動や化学形態に関するデータを取得すると表明したことから、個別の共同研究や将来のプロジェクト継続について期待できる可能性がある。