

**平成 26 年度  
地層処分技術調査等事業  
TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発  
報 告 書  
(第 2 分冊)**

—炭素 14 長期放出挙動評価—

**平成 27 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26年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発のうち炭素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 26 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－炭素 14 長期放出挙動評価－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 26 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上－
◎	第 2 分冊	平成 26 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－炭素 14 長期放出挙動評価－
	第 3 分冊	平成 26 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－ナチュラルアナログ調査－
	第 4 分冊	平成 26 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発－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 26 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発－ガス移行連成挙動評価手法の開発－



## はじめに

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

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

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

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

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

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

ヨウ素・炭素移行挙動評価技術高度化開発

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

人工バリア特性変化評価技術開発

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

本分冊(第2分冊)では、炭素 14 長期放出挙動評価に関する平成 26 年度の成果を取り纏めた。

# 目 次

第1章 事業概要.....	1-1
1.1 背景.....	1-1
1.2 目的.....	1-2
1.3 本事業のこれまでの成果概要.....	1-3
1.3.1 C-14 インベントリの合理的設定方法の検討.....	1-3
1.3.2 長期腐食（C-14 浸出挙動）の予測.....	1-4
1.3.3 C-14 の化学形態.....	1-5
1.3.4 移行パラメータ等.....	1-5
1.4 実施概要.....	1-6
1.4.1 全体計画.....	1-6
(1) ジルカロイの長期腐食モデルの検討.....	1-6
(2) ステンレス鋼・ニッケル基合金の長期腐食モデルの検討.....	1-6
(3) C-14 化学形態の調査.....	1-6
1.4.2 平成 26 年度の実施事項.....	1-7
(1) ジルカロイの長期腐食モデルの検討.....	1-7
(2) ステンレス鋼・ニッケル基合金の長期腐食モデルの検討.....	1-7
(3) C-14 化学形態の調査.....	1-8
参考文献.....	1-9
第2章 ジルカロイの長期腐食モデルの検討.....	2-1
2.1 高温腐食式の低温腐食への適用に関する検討経緯.....	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）.....	2-3
2.1.3 高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討.....	2-4
2.2 高温腐食式の適用性の検討（低温腐食試験）.....	2-7
2.2.1 ジルカロイの純水条件下の長期腐食データの取得.....	2-7
(1) 目的.....	2-7
(2) 試験.....	2-7
(3) 試験結果、考察.....	2-18
2.2.2 ジルカロイの腐食速度に及ぼす環境影響データの取得.....	2-29
(1) 目的.....	2-29
(2) 環境影響評価試験の検討.....	2-29
(3) 表面粗さ影響試験.....	2-33
(4) 結果、考察.....	2-34
2.2.3 ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得.....	2-37
(1) 目的.....	2-37

(2) 試験 .....	2-37
(3) 結果 .....	2-38
2.2.4 ジルコニウム水素化物の安定性に関するデータの取得 .....	2-43
(1) 目的 .....	2-43
(2) 水素化物試料の作製 .....	2-43
(3) 腐食試験方法 .....	2-49
(4) 試験結果 .....	2-51
2.3 ジルカロイの長期腐食モデルの検討（中温腐食試験） .....	2-58
2.3.1 試験概要 .....	2-58
2.3.2 試験方法 .....	2-58
(1) 供試材 .....	2-59
(2) オートクレーブ試験 .....	2-59
(3) 腐食増量の算出方法 .....	2-60
(4) 水素吸収率の算出方法 .....	2-60
(5) 酸化膜厚さ測定方法 .....	2-60
2.3.3 試験結果 .....	2-60
(1) 腐食増量 .....	2-60
(2) 水素吸収率 .....	2-62
(3) 酸化膜厚さ .....	2-64
2.4 高温腐食式の適用性の検討（酸化膜特性および影響） .....	2-69
2.4.1 目的 .....	2-69
2.4.2 試験方法 .....	2-69
(1) 酸化膜付き試料の作製方法の検討 .....	2-69
(2) 腐食試験方法 .....	2-70
(3) 放出水素量の測定方法の検討 .....	2-71
(4) 吸収水素量の測定方法の検討 .....	2-72
2.4.3 試験結果 .....	2-72
(1) 放出水素量の測定結果 .....	2-72
(2) 吸収水素量の測定結果 .....	2-73
2.5 加速因子の検討（ホット試験による照射影響） .....	2-74
2.5.1 目的 .....	2-74
2.5.2 照射済み燃料被覆管を用いた浸出試験 .....	2-74
(1) 試料 .....	2-74
(2) 分析概要 .....	2-75
(3) 分析方法 .....	2-76
(4) 収率による補正 .....	2-81

(5) C-14 浸出割合の算定 .....	2-84
2.5.3 照射済み燃料被覆管を用いた浸出試験の結果と考察分析結果 .....	2-84
(1) 試験結果 .....	2-84
(2) 酸化膜からの C-14 放出割合の推定 .....	2-86
(3) $\gamma$ 線核種および非放射性元素の浸出割合 .....	2-91
2-6 ジルカロイの腐食に与える水素化物の影響の検討 .....	2-94
2.6.1 目的 .....	2-94
2.6.2 試験方法 .....	2-94
2.6.3 試験結果 .....	2-96
2-7 まとめ .....	2-100
2.7.1 高温腐食式の適用性の検討（低温腐食試験） .....	2-100
(1) ジルカロイの純水条件下（30°C、2 年浸漬）の長期腐食データの取得 .....	2-100
(2) ジルカロイの腐食速度に及ぼす環境影響データの取得 .....	2-100
2.7.2 ジルカロイの長期腐食モデルの検討（中温腐食試験） .....	2-100
2.7.3 高温腐食式の適用性の検討（酸化膜特性および影響） .....	2-101
2.7.4 加速因子の検討（ホット試験による照射影響） .....	2-101
2.7.5 ジルカロイの腐食に与える水素化物の影響の検討 .....	2-101
参考文献 .....	2-102
第 3 章 ステンレス鋼の長期腐食モデルの調査 .....	3-1
3.1 概要 .....	3-1
3.2 処分環境におけるステンレス鋼の腐食挙動（全面腐食） .....	3-2
3.2.1 目的 .....	3-2
3.2.2 試験 .....	3-2
(1) 試料 .....	3-2
(2) ガスフロー試験 .....	3-3
(3) ガス蓄積型腐食試験 .....	3-4
3.2.3 試験結果 .....	3-5
(1) ガスフロー腐食試験 .....	3-5
(2) ガス蓄積型腐食試験 .....	3-12
3.3 処分環境におけるステンレス鋼の腐食挙動（局部腐食挙動） .....	3-12
3.3.1 目的 .....	3-12
3.3.2 試験 .....	3-13
(1) 試料 .....	3-13

(2) 腐食すきま再不動態化電位測定 .....	3-13
3.3.3 試験結果 .....	3-14
(1) 自然電位測定結果 .....	3-14
(2) 腐食すきま再不動態化電位測定結果 .....	3-15
3.4 ステンレス鋼の長期腐食モデルの検討 .....	3-18
3.5 残された課題および今後の計画 .....	3-21
3.6 まとめ .....	3-22
3.6.1 処分環境におけるステンレス鋼の腐食挙動 .....	3-22
3.6.2 ステンレス鋼の長期腐食モデルの検討 .....	3-22
参考文献 .....	3-23
第4章 炭素化学形態の調査 .....	4-1
4.1 概要 .....	4-1
4.2 既往研究調査による分析方法の検討 .....	4-1
4.3 化学形態の分析 .....	4-2
4.3.1 試験・分析手順の構築 .....	4-2
(1) 分析全体システムの検討と具体化 .....	4-2
(2) 溶液分析時の汚染防止対策 .....	4-4
(3) サンプルング方法の検討 .....	4-5
(4) その他の検討事項 .....	4-6
4.3.2 システムの検証 .....	4-10
(1) ブランク、標準試料による精度確認 .....	4-10
(2) 確認結果 .....	4-11
4.3.3 結果 .....	4-17
4.3.4 考察 .....	4-20
4.4 ジルカロイサンプルのアンプル試験 .....	4-22
4.5 まとめ .....	4-22
参考文献 .....	4-23
第5章 まとめ .....	5-1
5.1 ジルカロイの長期腐食モデルの検討 .....	5-1
5.2 ステンレス鋼の長期腐食モデルの調査 .....	5-1
5.3 炭素化学形態の調査 .....	5-2

# 目 次

図 1.1-1	ハル・エンドピース廃棄物の概要.....	1-1
図 1.2-1	放射化金属廃棄物中の C-14 に関する体系的な安全評価方法の考え方.....	1-3
図 1.4.1-1	炭素 14 放出挙動評価の 5 年計画.....	1-7
図 2.1.1 1	腐食に伴い消費する Zr(metal)の長期予測.....	2-2
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.....	2-4
図 2.1.3 2	高温側のデータおよび低温側データより算出した遷移前速度定数.....	2-5
図 2.2.1-1	ジルカロイ試験材の加工フロー.....	2-9
図 2.2.1-2	ジルカロイ試験材の圧延状況.....	2-10
図 2.2.1-3	高真空焼鈍処理状況.....	2-10
図 2.2.1-4	ジルカロイ試料の析出物の粒径.....	2-12
図 2.2.1-5	ガス蓄積型腐食試験の試験手順.....	2-13
図 2.2.1-6	低酸素グローブボックス.....	2-14
図 2.2.1-7	アンプル容器.....	2-14
図 2.2.1-8	中温 (160℃) における浸漬試験方法.....	2-14
図 2.2.1-9	中温 (160℃) における浸漬試験状況.....	2-14
図 2.2.1-10	腐食試験前後のジルカロイ試験片の外観 (純水).....	2-18
図 2.2.1-11	ジルカロイ-4 の放出水素ガス等価腐食速度.....	2-20
図 2.2.1-12	水素吸収等価腐食速度の経時変化.....	2-22
図 2.2.1-13	水素生成 (放出水素+吸収水素) 量から算出した ジルカロイの累積等価腐食速度.....	2-24
図 2.2.1-14	ジルカロイの水素吸収率.....	2-24
図 2.2.1-15	浸漬試験 (30℃×24 ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果.....	2-26
図 2.2.1-16	浸漬試験 (30,50,80℃×12 ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察および電子線回折結果.....	2-27
図 2.2.1-17	浸漬試験 (30,50,80℃×12 ヶ月、30℃×24 ヶ月) 後の ジルカロイ-4 皮膜の XPS 分析結果.....	2-28
図 2.2.2-1	ジルカロイの等価腐食速度のに及ぼすアルカリの影響.....	2-32
図 2.2.2-2	ジルカロイの等価腐食速度のに及ぼす模擬地下水の影響.....	2-32
図 2.2.2-3	ジルカロイ試験片の表面粗さ測定結果.....	2-35
図 2.2.2-4	ジルカロイの等価腐食速度 (表面粗さ影響).....	2-36
図 2.2.2-5	ジルカロイの放出された水素ガス量および等価腐食速度 (表面粗さ影響).....	2-36
図 2.2.3-1	ジルコニウム試験片の外観 (純水).....	2-38
図 2.2.3-2	ジルコニウムの放出水素ガス等価腐食速度.....	2-39

図 2.2.3-3	ジルコニウムの水素吸収等価腐食速度の経時変化 .....	2-40
図 2.2.3-4	水素生成（放出水素+吸収水素）量から算出した ジルコニウムの累積等価腐食速度 .....	2-41
図 2.2.3-5	ジルコニウムの水素吸収率.....	2-42
図 2.2.3-6	被覆管より採取したジルコニウム試料 .....	2-42
図 2.2.4-1	水素化に用いたジーベルツ装置概略 .....	2-44
図 2.2.4-2	水素化時の温度プログラム.....	2-44
図 2.2.4-3	水素化前 Zr 板材の XRD パターン .....	2-45
図 2.2.4-4	水素化時の試料配置.....	2-45
図 2.2.4-5	水素化後の試料外観（左から No. 1, 6, 12） .....	2-45
図 2.2.4-6	作製した水素化物の XRD パターン .....	2-47
図 2.2.4-7	ジルコニウム水素化物 ZrH <sub>2</sub> の X 線回折結果.....	2-48
図 2.2.4-8	ジルコニウム水素化物 ZrH <sub>2</sub> の SEM 像.....	2-49
図 2.2.4-9	ジルコニウム水素化物 ZrH <sub>2</sub> の粒度分布.....	2-49
図 2.2.4-10	ジルコニウム水素化物の水素ガス放出率.....	2-52
図 2.2.4-11	ジルコニウム水素化物の放出水素ガス等価腐食速度.....	2-52
図 2.2.4-12	ジルコニウム水素化物およびジルコニウムの等価腐食速度.....	2-53
図 2.2.4-13	浸漬試験（160℃×6 ヶ月、純水）後の Zr 皮膜の TEM 観察、EDX 分析 および電子線回折結果.....	2-54
図 2.2.4-14	浸漬試験（160℃×6 ヶ月、純水）後の ZrH <sub>1.7</sub> 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果 .....	2-55
図 2.2.4-15	浸漬試験（160℃×6 ヶ月、純水）後の ZrH <sub>1.7</sub> 皮膜の XPS 分析結果.....	2-56
図 2.2.4-16	浸漬試験（160℃×6 ヶ月、純水）後の Zr および ZrH <sub>1.7</sub> 皮膜の RBS 分析結果	2-57
図 2.3.3-1	腐食増量測定結果 .....	2-61
図 2.3.3-2	水素量分析結果.....	2-63
図 2.3.3-3	水素吸収率測定結果.....	2-63
図 2.3.3-4	酸化膜厚さ 1 μm あたりの腐食増量 .....	2-64
図 2.3.3-5	酸化膜 SEM 写真（試験温度 180℃） .....	2-65
図 2.3.3-6	酸化膜 SEM 写真（試験温度 210℃） .....	2-66
図 2.3.3-7	酸化膜 SEM 写真（試験温度 240℃） .....	2-67
図 2.3.3-8	酸化膜 SEM 写真（試験温度 270℃） .....	2-68
図 2.4.1-1	ジルカロイの典型的な重量増加曲線（模式図） .....	2-69
図 2.4.1-2	重水を用いたガス蓄積型腐食試験の試験手順 .....	2-70
図 2.4.1-3	ジルカロイに吸収された水素（重水素）の分析方法 .....	2-72
図 2.4.3-1	標準ガス（H <sub>2</sub> 、D <sub>2</sub> ）を用いた API-MS による分析結果 .....	2-73
図 2.4.3-2	ジルカロイ金属中の水素の分析結果.....	2-73
図 2.5.2-1	照射済み燃料被覆管浸漬試料の C-14 分析フロー .....	2-75
図 2.5.2-2	照射済み燃料被覆管の浸漬試料(左)および液相試料(右)の外観写真 .....	2-76

図 2.5.2-3	気相 C-14 分析手順と装置の概要	2-78
図 2.5.2-4	浸漬液中の C-14 分析手順と装置の概要	2-80
図 2.5.2-5	浸漬容器に付着した C-14 分析手順と装置の概要	2-81
図 2.5.2-6	液相 C-14 量の各フラクションへの分布	2-82
図 2.5.3-1	外面酸化膜付き母材試料と C-14 放出元の模式図と C-14 放出量の推定	2-86
図 2.5.3-2	金属母材浸出データからの C-14 放出量の推定方法	2-87
図 2.5.3-3	外面酸化膜付き試料の各フラクションからの C-14 放出量の分布	2-89
図 2.5.3-4	液相 C-14 量の各フラクションへの分布	2-90
図 2.5.3-5	酸化膜からの C-14 放出割合の比較	2-91
図 2.5.3-6	$\gamma$ 線核種の浸出割合の経時変化	2-92
図 2.5.3-7	非放射性元素の浸出割合の経時変化	2-93
図 2.6.2-1	(a)気体状水素（トリチウム）発生量定量装置の概念図および(b)写真	2-96
図 2.6.3-1	(a)ガラスアンプル試験体中での試料の浸漬状況、(b)腐食試験中のガラスアンプル試験体の保持状況	2-97
図 2.6.3-2	気相水素量の腐食時間依存性	2-98
図 2.6.3-3	ジルカロイ中に取り込まれた水素量の腐食時間依性	2-99
図 2.6.3-4	ジルカロイ中に取り込まれた水素量の腐食時間依性	2-99
図 3.1-1	不動態皮膜の観点から想定される全面腐食における想定腐食メカニズムの図	3-2
図 3.2.2-1	ガスフロー試験の装置概略図	3-3
図 3.2.2-2	ガス蓄積型腐食試験の模式図	3-4
図 3.2.3-1	ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度 (30°C、pH12.5)	3-6
図 3.2.3-2	ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (30°C、pH12.5)	3-6
図 3.2.3-3	ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度 (25°C、純水)	3-7
図 3.2.3-4	ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (25°C、純水)	3-7
図 3.2.3-5	30°C、pH12.5 および 25°C、純水の試験初期（～120 日）までの 累積放出水素ガス量の比較	3-8
図 3.2.3-6	Fe、Cr、Ni の電位-pH 図	3-9
図 3.2.3-7	Fe、Cr、Ni 系酸化物の pH と溶解量の関係 (25°C、1atm)	3-9
図 3.2.3-8	試験期間別のガス蓄積試験における試験温度と平均 $A_{\text{gas}}$ の関係	3-10
図 3.2.3-9	ステンレス鋼の等価腐食速度 (ガスフロー試験) (30°C、pH12.5)	3-11
図 3.2.3-10	ステンレス鋼の等価腐食速度 (ガスフロー試験) (25°C、純水)	3-11
図 3.3.2-1	腐食すき間再不動態化電位測定装置の装置模式図	3-14
図 3.3.3-1	大気雰囲気、80°C、純水でのステンレス鋼の自然電位 ( $E_{\text{SP}}$ )	3-15
図 3.3.3-2	アルゴン雰囲気、80°C、純水でのステンレス鋼の自然電位 ( $E_{\text{SP}}$ )	3-15
図 3.3.3-3	アルゴン雰囲気、80°C、純水でのステンレス鋼の 腐食すきま再不動態化電位 ( $E_{\text{R,CREV}}$ ) の測定結果例	3-16

図 3.3.3-4	アルゴン雰囲気、80°C、純水でのステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位 ( $E_{R,CREV}$ ) 測定後のすきま部外観観察結果、すきま成長条件とすきま腐食深さ..	3-17
図 3.3.3-5	自然電位 ( $E_{SP}$ ) と腐食すきま再不動態化電位 ( $E_{R,CREV}$ ) との比較 .....	3-17
図 3.4-1	平成 19 年度から実施中のガスフロー試験 (30°C、pH12.5) における 皮膜成長厚さ と成長速度の関係 .....	3-19
図 3.4-2	ステンレス鋼 (SUS304) における試験時間と累積放出水素ガス量、試験温度の関係 .....	3-19
図 3.4-3	電場の形成と電気化学反応を考慮したステンレス鋼の不動態皮膜成長モデル .....	3-21
図 4.3.1-1	大気非開放サンプリング装置 (概念図) .....	4-3
図 4.3.1-2	アンプル開封器 組立状態、アンプル仕込み状態 .....	4-3
図 4.3.1-3	in-situ 分析システムの概観.....	4-4
図 4.3.1-4	溶液成分の前処理、分析 .....	4-4
図 4.3.1-5	全体分析フロー (気相成分) .....	4-5
図 4.3.2-1	QMS のブランクシグナル .....	4-11
図 4.3.2-2	開封前後のアンプルの状態.....	4-12
図 4.3.2-3	ブランクテスト結果の QMS .....	4-13
図 4.3.2-4	ブランクテストの QMS (脱気処理改善後) .....	4-13
図 4.3.2-5	QMS の定量方法.....	4-14
図 4.3.2-6	メタン導入量とイオン電流の変化.....	4-14
図 4.3.2-7	図 4.3-11 のシグナル 積算値の変化 .....	4-14
図 4.3.2-8	メタンの注入量とイオン電流値の関係 (検量線) における積算回数の影響 .....	4-14
図 4.3.2-9	高炭素含有鉄粉で実施された炭素溶出試験 (井上ら) 条件と結果の整理.....	4-16
図 4.3.2-10	試験手順.....	4-16
図 4.3.3-1	アンプル開封器で分析した QMS 分析結果.....	4-17
図 4.3-3-2	個別の質量数ごとのシグナルとブランクの比較.....	4-18
図 4.3.4-1	物質収支の検討 .....	4-21

# 表 目 次

表 1.1-1	第2次 TRU レポートにおけるハル・エンドピース廃棄体中の C-14 放出挙動に関する安全評価上の取り扱い .....	1-2
表 2.1.1-1	処分環境における溶液組成の長期変遷（降水系高 pH 型地下水のケース） .....	2-1
表 2.1.2-1	地層処分環境と軽水炉内環境の違い .....	2-3
表 2.1.3-1	平成 26 年度 実施項目の一覧 .....	2-6
表 2.2.1-1	ジルカロイ試験片の水素濃度 .....	2-11
表 2.2.1-2	ジルカロイ試験片の組成分析結果 .....	2-11
表 2.2.1-3	純水条件での腐食試験条件および測定項目 .....	2-17
表 2.2.1-4	純水条件での腐食試験条件および評価項目一覧 .....	2-17
表 2.2.1-5	ジルカロイの放出された水素ガス量および等価腐食速度 .....	2-19
表 2.2.1-6	ジルカロイの吸収された水素量および等価腐食速度（平成 24 年度開始） .....	2-21
表 2.2.1-7	ジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率（平成 24 年度開始） .....	2-23
表 2.2.1-8	ジルカロイ-4 の浸漬溶液中の金属濃度 .....	2-25
表 2.2.2-1	環境影響評価試験における試験条件および測定項目 .....	2-30
表 2.2.2-2	模擬地下水の組成および溶液調整方法[21] .....	2-30
表 2.2.2-3	アルカリ条件におけるジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率 .....	2-31
表 2.2.2-4	模擬地下水中におけるジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率 .....	2-32
表 2.2.2-5	表面粗さ影響評価試験におけるガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧① .....	2-33
表 2.2.2-6	表面粗さ影響評価試験におけるガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧② .....	2-34
表 2.2.2-7	表面粗さ影響評価試験におけるガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧③ .....	2-34
表 2.2.2-8	ジルカロイ試験片の表面粗さ測定結果 .....	2-35
表 2.2.2-9	ジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率（表面粗さ影響） .....	2-35
表 2.2.3-1	ジルコニウムのガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧 .....	2-38
表 2.2.3-2	ジルコニウムの放出された水素ガス量および等価腐食速度 .....	2-39
表 2.2.3-3	ジルコニウムの吸収された水素量および等価腐食速度 .....	2-40
表 2.2.3-4	ジルコニウムの吸収された水素量および等価腐食速度 .....	2-41
表 2.2.3-5	被覆管のジルコニウムの成分分析結果 .....	2-42
表 2.2.4-1	水素化前後の重量変化と推定 H/Zr 比 .....	2-46
表 2.2.4-2	ジルコニウム $ZrH_2$ の粒度分布および比表面積測定結果 .....	2-49
表 2.2.4-3	ジルコニウム水素化物腐食試験条件 .....	2-50
表 2.2.4-4	測定項目 .....	2-50
表 2.2.4-5	ジルコニウム水素化物の放出された水素ガス量および等価腐食速度 .....	2-51
表 2.3.2-1	オートクレーブ試験条件 .....	2-59
表 2.3.3-1	各オートクレーブ試験温度における水素吸収率 .....	2-62

表 2.3.3-2	酸化膜厚さ測定結果.....	2-64
表 2.4.2-1	酸化膜形成処理の例.....	2-70
表 2.4.2-2	質量分析装置の性能と特徴.....	2-71
表 2.5.2-1	STEP I 燃料被覆管外面酸化膜付試料母材の核種濃度一覧.....	2-75
表 2.5.2-2	STEP I 燃料被覆管外面酸化膜付試料外面酸化膜の核種濃度一覧.....	2-75
表 2.5.2-3	C-14 分析条件（気相・液相分析）.....	2-76
表 2.5.3-1	LSC 測定結果および C-14 放射能(収率補正前).....	2-85
表 2.5.3-2	C-14 分析結果および浸出割合.....	2-85
表 2.5.3-3	外面酸化膜付き母材試料の性状.....	2-87
表 2.5.3-4	試料内面の金属母材からの C-14 放出量の算定結果.....	2-88
表 2.5.3-5	試料の酸化膜/金属界面の金属母材からの C-14 放出量算定結果.....	2-88
表 2.5.3-6	試料外面の酸化膜からの放出量算定結果.....	2-89
表 2.5.3-7	PWR 酸化膜付き試料情報と C-14 放出量試算結果の一覧.....	2-90
表 2.5.3-8	浸漬液に含まれる $\gamma$ 線放出核種量および非放射性元素量.....	2-91
表 2.5.3-9	浸漬液に含まれる $\gamma$ 線放出核種の浸出割合.....	2-92
表 2.5.3-10	浸漬液に含まれる非放射性元素の浸出割合.....	2-92
表 2.6.2-1	測定項目.....	2-95
表 2.6.3-1	水素化材の水素濃度分析結果.....	2-97
表 2.6.3-2	水素吸収の影響評価試験条件.....	2-97
表 3.2.2-1	ステンレス鋼試験片の組成.....	3-2
表 3.2.3-1	ガス蓄積型腐食試験の各試験期間における 30°C との比較.....	3-10
表 3.2.3-2	ガス蓄積試験の試験実施条件.....	3-12
表 3.3.2-1	ステンレス鋼試験片の組成.....	3-13
表 4.2-1	対象分析成分と分析方法.....	4-2
表 4.3.1-1	ヘンリー定数の出典とそれを用いた気液分配比の計算結果(1/2).....	4-8
表 4.3.1-1	ヘンリー定数の出典とそれを用いた気液分配比の計算結果(2/2).....	4-9
表 4-3.2-1	ブランク試験として計画する試験一覧.....	4-10
表 4.3.2-2	高炭素含有鉄粉での追試条件.....	4-16
表 4.3.3-1	高炭素含有鉄粉の浸漬後の炭素成分の分析結果(1/2).....	4-19
表 4.3.3-1	高炭素含有鉄粉の浸漬後の炭素成分の分析結果(2/2).....	4-19
表 4.3.3-2	液相の分析結果(1/2).....	4-19
表 4.3.3-2	液相の分析結果(2/2).....	4-20
表 4.3.4-1	物質収支(試験時間 88 時間).....	4-20
表 4.3.4-2	物質収支(試験時間 240 時間).....	4-21

# 第1章 事業概要

## 1.1 背景

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



図 1.1-1 ハル・エンドピース廃棄物の概要

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

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必要であり、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、昨年度からは、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、C-14 化学形態の検討調査を実施した。

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

項目	付着	ジルカロイ		ステンレス鋼・インコ ネル
		酸化被膜	母材	
C-14 存在割合 ( )内はジルカロイ中の割合	0.00	0.13 (20%)	0.53 (80%)	0.34
核種浸出機関(年)	0.00	瞬時	11.4~*)	8.5**)

\*) ジルカロイの腐食に伴い発生する水素ガスジルカロイの水素吸収率:75%[4]を合計して腐食速度を0.02 $\mu$  m/y に設定

\*\* ) 被覆冠の肉厚から酸化膜厚さを除いた有効肉厚と腐食速度から核種の浸出機関を設定。構造材の肉厚と腐食速度から核種の浸出機関を設定。

## 1.2 目的

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

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

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

したがって、本研究開発では、平成 24 年度までの研究に引き続き、現実的なデータに基づく安全評価を行うために、被ばく評価に係わるソースタームデータを高い精度で測定・蓄積し、評価の信頼性の向上を目指すとともに、被ばく線量の低減を図るものである。さらに、ソースタームの長期評価について、科学的な論拠に基づいた検討を行うことで、安全評価の信頼性向上を図るものである。そのため、コールド試験によって金属腐食などの機構・プロセスについて検討する

ことで長期のモデルを構築するとともに、実際に商用原子炉で照射された放射化金属を用いた確証試験とあわせて検討を進めるものである。

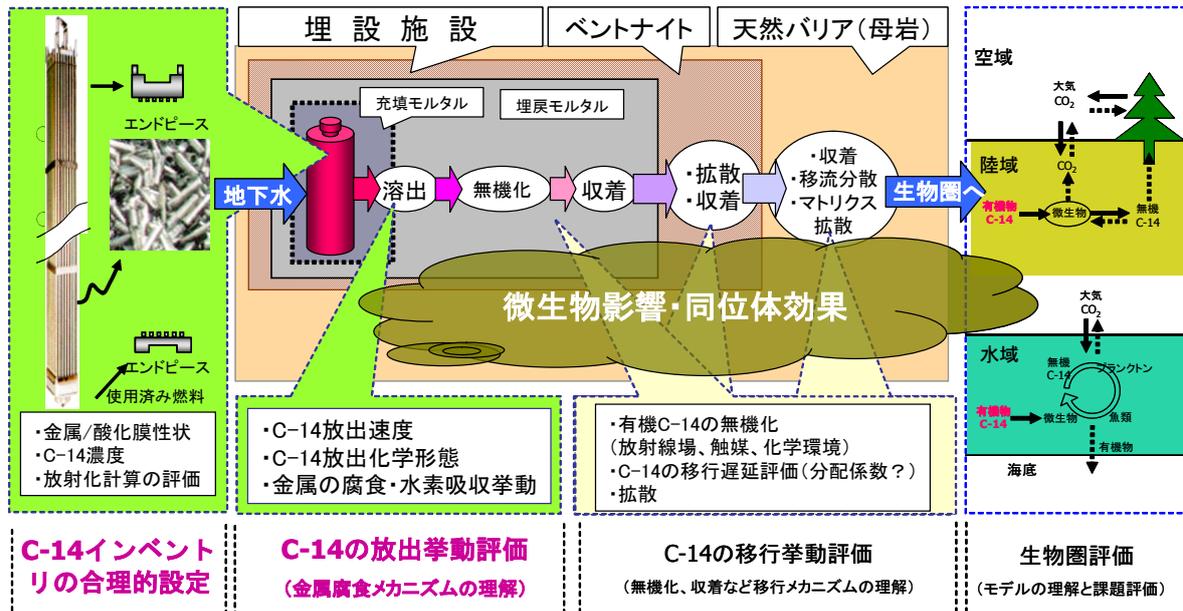


図 1.2-1 放射化金属廃棄物中の C-14 に関する体系的な安全評価方法の考え方

### 1.3 本事業のこれまでの成果概要

本研究は平成 16 年度に開始された。本研究は大きく 3 つの項目に分類される。第一に、C-14 インベントリの合理的設定方法の検討、第二に、放射化金属からの C-14 放出挙動評価、第三に、上述の補完試験との位置づけとしての金属の腐食速度評価などのコールド試験である。フェーズ 1 に該当する平成 18 年度までに、ハル・エンドピースの特性に関わる情報収集等を行い、各試験計画の立案を行うとともに、各基礎試験を実施し、一部のデータを取得した。フェーズ 2 に該当する平成 19 年度から平成 24 年度までに、インベントリの評価を行うとともに、10 年を目標とした長期試験の開始など、本格的な試験を開始させた。成果概要と課題を以下に記載する[5]。

#### 1.3.1 C-14 インベントリの合理的設定方法の検討

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

が向上した。また、分析結果と放射化計算との整合性を確認するとともに、材料組成等の計算結果へ影響の大きいパラメータを抽出することで、特性評価の重要度への判断根拠を得ることができた。

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

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

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

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

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

### 1.3.2 長期腐食（C-14 浸出挙動）の予測

第 2 次 TRU レポートにおいてジルカロイの腐食速度は、1 年の試験データを論拠に評価・設定されている。しかし、その腐食速度は非常に遅く、1 年の試験結果の外挿によってジルカロイ被覆管の寿命や長期の腐食挙動を予測することは、非常に不確実性が大きいと考えられる。一方、

原子炉の運転温度付近（300℃前後、以下、高温と称す）では、腐食式（腐食増量を予測する式）や腐食に影響を与える因子やその度合いについて数十年に亘り研究が進められ、多くの知見が蓄積されている。したがって、高温で得られた知見を活用し処分環境における長期の腐食予測を検討することを方針とした。また、高温で報告されている知見を基に、処分環境において腐食に影響を与える可能性のある因子を抽出した結果、主に材料に係るものとして照射、水素化、環境に係るものとして温度、溶液条件などが挙げられた。

以上の方針にもとづいて、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、質量分析（C-12 分析）にも期待できる。今後はホット試料への適応が望まれる。その一方で、浸出形態の機構論やそのために必要な再現性・統計的なデータ取得についてホット試験には限りがある。今後、コールド試験などを活用し、仮にフィッシャートロプシュ（FT）反応など、化学形態の生成プロセスについて科学的根拠を得ることで、C-14 形態について核種移行評価への反映が可能となる。また、地質環境中での有機形態の安定性、形態変化も移行評価上重要となる。

### 1.3.4 移行パラメータ等

C-14 のバリア材への収着特性や化学形態の変化など移行パラメータについては、微生物影響やサイトスペシフィックな要素が大きいため、これまで具体的な評価を行っていない。しかし、安全評価の信頼性や被ばく線量低減の観点からは、移行パラメータの評価は非常に重要である。したがって、将来的には化学形態評価の進展と合わせて、バリア材中での現実的な移行挙動の評価

が望まれる。その際には、C-14 で顕著な現象である同位体交換や微生物影響の検討を行い、分配平衡モデルの適応性を含めて評価していく必要がある。

## 1.4 実施概要

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

### 1.4.1 全体計画

#### (1) ジルカロイの長期腐食モデルの検討

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

#### (2) ステンレス鋼・ニッケル基合金の長期腐食モデルの検討

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

#### (3) C-14 化学形態の調査

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

事業項目	～平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度以降
1.実施計画策定	(平成24年度までの「ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発」の成果を反映)	全体計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	年度計画の策定	
2.ジルカロイの長期腐食モデルの検討		長期浸漬試験(ホット、コールド)	毎年、数サンプルの分析を行い、平成29年度までに10年程度のC-14浸出データを提示する。				
		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	高温腐食式の適応性について見込みを得る	高温腐食式の応用、もしくは必要に応じた低温独自の腐食モデルの検討 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	低温腐食モデルの提示	
		アルカリ影響(NaOH)の検討	セメント影響(Ca)の検討	合金組成の影響検討	温度影響の検討	水素化物影響の検討	
3.ステンレス鋼・ニッケル基合金の長期腐食モデルの検討		評価・試験内容の検討(計画策定)			ステンレス鋼の情報を反映し、ニッケル基合金についても検討する	概念モデルの提示	
4.酸化膜からのC-14放出挙動の検討		評価・試験内容の検討(計画策定)		全体計画の策定において、重要性や実現性を考慮し優先度を検討する。平成26年度からは優先度の高い項目について注力して実施する。		概念モデルの提示	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。
5. C-14化学形態の調査			長期浸漬試験の分析毎に、化学形態についても調査する。				
		質量分析法の検討(C-12対象)	質量分析法の高度化(C-12対象)	低BGの放射線計測の適応性検討(C-14対象)	AMS等の適応性の検討(C-14対象)	生成機構の概念検討	
6.国際的な情報共有・調査		欧州の共同研究であるCASTプロジェクトへ参画し、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 26 年度の実施事項

平成 26 年度は、1.4.1 項で示された全体計画のうち、以下の項目について調査を実施した。

#### (1) ジルカロイの長期腐食モデルの検討

高温の炉外試験に基づくジルカロイ腐食式の低温（処分環境）への適応性を検討し腐食式を構築し、また、腐食に与える影響の高い因子について影響度を把握するため、低温領域における腐食試験、高・中温領域におけるオートクレーブ試験を実施しジルカロイの長期腐食速度の取得（純水条件）、ジルカロイの腐食速度に及ぼす環境影響（NaOH、模擬地下水）の把握、ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データを取得する。

そのデータに基づきジルカロイ中に吸収された水素の長期安定性、ジルカロイの腐食に与える水素化物の影響、ジルカロイの長期腐食予測の検討を行った。また、加速因子の検討として平成 19 年度に浸漬した酸化膜付照射済み被覆管(STEP D1 試料)の C-14 浸出データを取得した。

#### (2) ステンレス鋼の長期腐食モデルの調査

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 の放出挙動を把握し、ステンレス鋼の低温腐食（処分環境）の長期予測のためのモデルを構築するため、想定される処分環境（酸素濃度 < 1 vol. ppm、30～80℃、pH=7～12.5）でのステンレス鋼の腐食挙動を、全面腐食と局部腐食の二種類、およびステンレス鋼の全面腐食における長期腐食モデルと

して、3パターンを想定し検討を行った。それらモデルの妥当性の検証として、腐食速度を連続的に取得するガスフロー型腐食試験や環境因子の影響を見極めるのに有効であるガス蓄積型腐食試験を計画しており、一部条件についてはデータを取得した。次に局部腐食については従来技術調査から想定される処分環境下においてすきま腐食が発生するか否かを腐食すきま再不動電位法で検討し、そこで得られた結果を妥当性を人工的に ER,CREV を印加した加速試験や長期的な浸漬試験により確認した。

### (3) C-14 の化学形態の調査

C-14 の化学形態は、その形態により生物圏への移行速度等が異なってくるため化学形態を把握することは移行モデルの精度向上につながる。また、H25 年度の調査により、金属腐食に伴う炭素化合物の生成について、既往文献などから、想定される対象となる化学形態の知見を得た。その結果より、目標とする成分の分析評価がクロマトグラフィー、質量分析法 (MS) および両者を組み合わせた方法を適用することにより可能であると考えられたことから、本年度は、ジルカロイ等の金属の浸漬試験において放出される炭素の化学形態を評価するための試験法の検討 (試験溶液と発生ガスのサンプリング方法の検討) およびシステムの検証を行った。

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] 核燃料サイクル開発機構: 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).
- [5] 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一平成19年度～平成24年度の取りまとめ報告書一平成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 高温腐食式の低温腐食への適用に関する検討経緯

#### 2.1.1 地層処分環境での腐食（低温腐食）

地層処分において、ジルカロイ被覆管に含まれる放射化生成物の炭素 14 は、安全評価上の重要核種となっており、放射化金属からの核種の放出速度は、金属の腐食速度と相関があると想定されている [1]。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。

想定される処分環境は、再冠水（処分場が地下水で満たされること）までの 500 年程度は酸性性雰囲気、それ以降は還元性雰囲気になるとされており、溶液組成については、地下水とセメント系材料の接触により、廃棄体近傍の溶液組成は表 2.1.1-1 に示すような変遷（Region I～IV に区分）となることが予測されている [2,3]。処分場内の温度については、処分場内の人工バリアの性能低下を防止する観点から最大 80℃になるよう設定されている [1]。

表 2.1.1-1 処分環境における溶液組成の長期変遷（降水系高 pH 型地下水のケース） [2,3]

		～再冠水 (初期組成)	Region I	Region II	Region III	Region IV (初期組成)
期間/y	結晶質岩	-	6,000	40,000	400,000	-
	堆積岩	-	600	3,000	30,000	-
pH		8.5	13.3→12.5	12.5	12.5→11	8.5
Eh/mV		-281	-438	-426	-391	-281
溶液中の濃度 / mol・l <sup>-1</sup>	Na	3.60×10 <sup>-3</sup>	1.00×10 <sup>-1</sup>	3.60×10 <sup>-3</sup>	3.60×10 <sup>-3</sup>	3.60×10 <sup>-3</sup>
	Ca	1.10×10 <sup>-4</sup>	2.40×10 <sup>-3</sup>	2.10×10 <sup>-2</sup>	6.80×10 <sup>-4</sup>	1.20×10 <sup>-4</sup>
	K	6.20×10 <sup>-5</sup>	1.00×10 <sup>-1</sup>	6.20×10 <sup>-5</sup>	6.20×10 <sup>-5</sup>	6.20×10 <sup>-5</sup>
	Mg	5.00×10 <sup>-5</sup>				
	Fe	9.70×10 <sup>-10</sup>				
	Al	3.40×10 <sup>-7</sup>	7.00×10 <sup>-5</sup>	2.10×10 <sup>-7</sup>	3.40×10 <sup>-7</sup>	3.40×10 <sup>-7</sup>
	C	3.50×10 <sup>-3</sup>	7.60×10 <sup>-5</sup>	6.80×10 <sup>-6</sup>	1.90×10 <sup>-5</sup>	3.60×10 <sup>-3</sup>
	S	1.10×10 <sup>-4</sup>	2.20×10 <sup>-4</sup>	1.10×10 <sup>-4</sup>	1.10×10 <sup>-4</sup>	1.10×10 <sup>-4</sup>
	B	2.90×10 <sup>-4</sup>				
	P	2.90×10 <sup>-6</sup>				
	F	5.40×10 <sup>-5</sup>				
	N	2.30×10 <sup>-5</sup>				
	Cl	1.50×10 <sup>-5</sup>				
	Si	3.40×10 <sup>-4</sup>	2.10×10 <sup>-3</sup>	7.00×10 <sup>-5</sup>	1.40×10 <sup>-3</sup>	2.80×10 <sup>-5</sup>
	Br	-	-	-	-	-
I	-	-	-	-	-	

金属の腐食速度を測定する方法は、重量法、酸化膜厚さ測定法、電気化学測定法および水素測定法等が挙げられる。しかし、想定される処分環境下ではジルカロイの腐食速度は極めて小さく、直接腐食量を測定する重量法を適用することはできない。この環境において過去に報告された例として、Hansson[4]はジルカロイ-2 を用いて窒素ガスで脱気したセメント模擬水中で電気化学試験を行い、腐食速度を  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$  以下と報告している。三原ら[5]は、本田らが発明した、低酸素雰囲気下においてガラス製容器に試験片と溶液を封入する試験システム[6]を利用することにより、窒素ガス雰囲気のアルカリ溶液 (pH12.5、温度  $50^\circ\text{C}$ ) 条件下でジルカロイ-4 について水素測定法を用いた試験を行い、放出された水素ガス速度より算出した等価腐食速度を  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$  と報告している。また、ジルカロイは水素を吸蔵する金属であることから、本田ら[7]は三原らと同様の方法および条件で試験を行い、ジルカロイ-4 の水素吸蔵割合を測定し、放出された水素ガス量と比較して3倍の水素が吸蔵されると報告している。

このような背景のもと、これまで本調査では、水素ガス測定法を用いたジルカロイの腐食試験を行い、低酸素、高 pH 環境下において放出される水素ガス挙動および金属母材中への吸収速度データの取得と、これらの結果に基づく腐食速度の評価を行ってきた[8]~[12]。試験で得られた結果より、ジルカロイの腐食は時間の  $1/2$  乗に比例すると仮定することで被覆管の寿命は、数億年を超える寿命となる。寿命予測の一例を図 2.1.1-1 に示す。しかしながら、この評価はごく初期 (数年程度) の試験結果を外挿しているため、不確実性が非常に大きい。

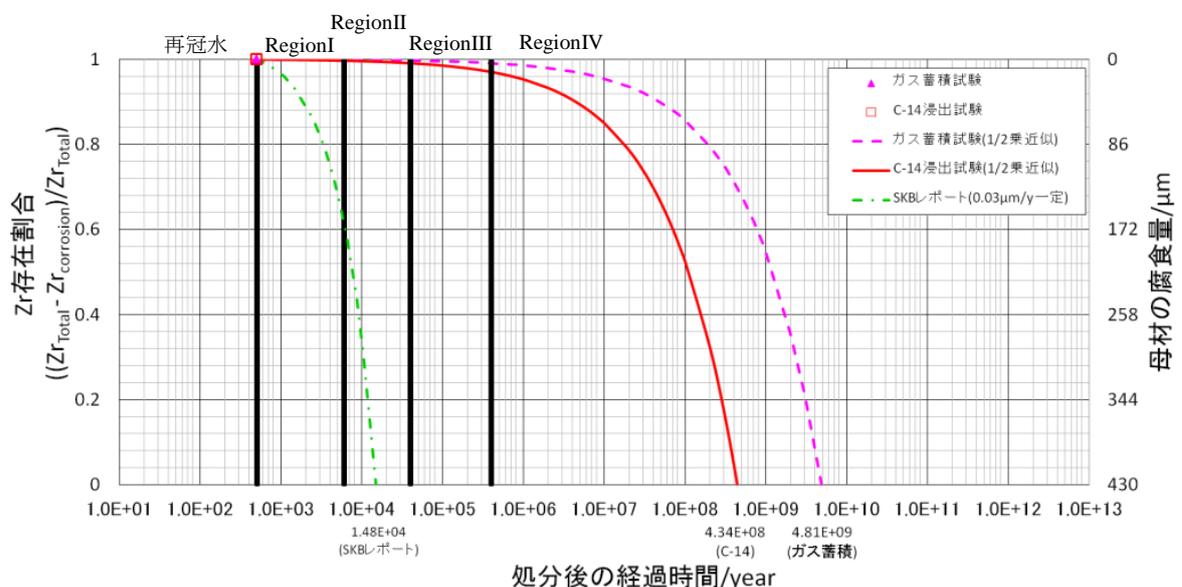


図 2.1.1-1 腐食に伴い消費する Zr(metal)の長期予測[12]

\*:被覆管(ハル)の腐食は内外面より腐食するとして腐食代は、Zry-2 被覆管の代表的な肉厚  $860 \mu\text{m}$  の  $1/2$  となる  $430 \mu\text{m}$  と設定した。

\*:ジルカロイは再冠水後(Region I~)に環境中の溶液と接液することで、腐食が始まると仮定とした。

## 2.1.2 軽水炉内環境での腐食（高温腐食）

一方、高温(260～400℃)では、数十年におよぶ軽水炉、燃料設計に関わる研究によって経験的な腐食挙動や、腐食式(腐食によって増加する重量を予測する式)が提案されており、さらに腐食に影響を与える因子が報告されている(例えば [13], [14])。一般的に腐食量の経時変化は、遷移点を迎えるまでは時間の1/3乗に比例して増加する(1/3乗則)が、腐食量が30 mg/dm<sup>2</sup>程度(酸化膜厚が2～2.7 μm以下という報告もある)で遷移点を迎え、遷移後は時間の1乗に比例して増加する(線型則)ことが知られている。

軽水炉と地層処分の腐食環境の概略を表 2.1.2-1に示す。腐食環境は異なるものの、想定される腐食反応は同じであることから、高温での腐食環境は、加速的な条件であり、腐食状態の変遷(速度やメカニズムが変化する遷移点の存在)など、より長期の腐食状態を模擬していることが考えられる。

表 2.1.2-1 地層処分環境と軽水炉内環境の違い[14]

	軽水炉 (下記は一例である)		地層処分
	PWR	BWR	
温度/℃	289 (入口) 325 (出口)	278 (入口) 287 (出口)	80℃から 30℃ (地温) へ徐々に低下
pH	6.9-7.3	5.5	13.2 から 8.5 へ徐々に低下 (降水系地下水)
環境水組成	Li、B、H <sub>2</sub> を添加	添加物なし	地下水とセメントの平衡水から徐々に地下水に戻る
O <sub>2</sub> /ppb	<1	200	初期酸化雰囲気から埋め戻しにより還元環境に移行
Eh/mV	酸化物/金属界面のポテンシャルは酸化と同時に-1.1～-1.2V		-431 から-281 に徐々に低下 (降水系地下水) 酸化物/金属界面のポテンシャルは酸化と同時に-1.1～-1.2V
圧力/MPa	15.5	7.17	5 (地下 500m の静水圧)
中性子照射 (材料)	有	～10 <sup>25</sup> n/m <sup>2</sup>	自己照射は殆どなし
照射 (環境水)	有	有	γ線：4x10 <sup>4</sup> Gy/y at 廃棄体表面、 n線：5x10 <sup>-1</sup> Gy/y at 廃棄体表面
水素吸収	有	有	有 (初期数年は約 70～90%)
腐食反応式	$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$		$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$
想定される腐食速度	数 μm/y	数 μm/y	1年間以内のデータの直線外挿の場合 約 0.02μm/y

### 2.1.3 高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討

したがって、高温と低温の腐食が同じの挙動を示すならば、高温条件で得られた腐食式や腐食挙動の適用することで、低温における長期の腐食予測への信頼性を高めることが期待できる。そこで、図 2.1.3-1 に示す検討フローに基づき、高温腐食の知見を活用し、処分環境におけるジルカロイの長期腐食挙動について検討を進めている。

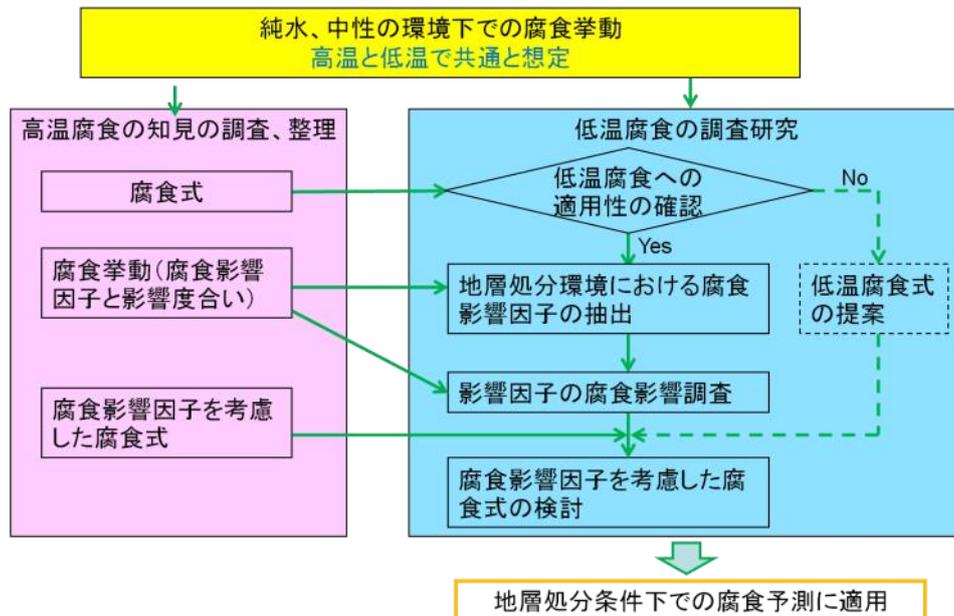


図 2.1.3-1 高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討の手順[12]

高温腐食に関する既往の文献を調査、整理とするとともに、地層処分環境への適用するための課題について検討した[12]。また、材料や環境による腐食への影響についても同様に調査し、課題を抽出した。

文献調査の結果、高温においては、炉外試験として純水条件で行われた試験結果を基に、腐食モデルが構築されており、遷移前は、腐食増量は時間の 1/3 乗に比例する形で進行し、遷移後は時間に対して 1 乗に比例するとされており、数式化した腐食式は以下の形で提案されている[13]。また、各係数について複数の研究者によって提案されている[14]。この式を用いることで各温度、時間における腐食増量を算出することができる。

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

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

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

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

さらに、Hillner ら[15]によると、高温にて最大約 30 年に亘る長期腐食試験を行った結果より、

遷移後の領域は stage1,2 の 2 段階に分けられ、その速度定数  $K$  は、stage1 :  $K_{(1)} = \text{or} < \text{stage2} : K_{(2)}$  となり、腐食は加速するとしている。

また、これらの高温の腐食式を用いて地層処分におけるジルカロイ被覆管の安全性、寿命を検討している例が複数ある[16][17]。腐食式を構築するための腐食データベース、腐食式をジルカロイに適用する相関性が示されることが課題とされているが、高温の腐食式の低温への適用の可能性が示されている。

そこで、これまでに得られている低温での腐食試験結果を基に、腐食式の適用性について予察的に評価を行った。その結果を図 2.1.3-2 に示す。低温での腐食試験結果が  $1/3$  乗則になっていると仮定し、算出した速度定数、速度定数を基に算出した活性化エネルギーは、高温腐食式と大きくかい離した。これは、温度条件が大きくかい離していることに加え、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）等が考えられ、高温と同じ条件での腐食試験や生成した酸化膜の分析等から高温における腐食挙動と同じかどうか確認し、高温腐食式の低温への適用性について検討を進めていく必要がある。

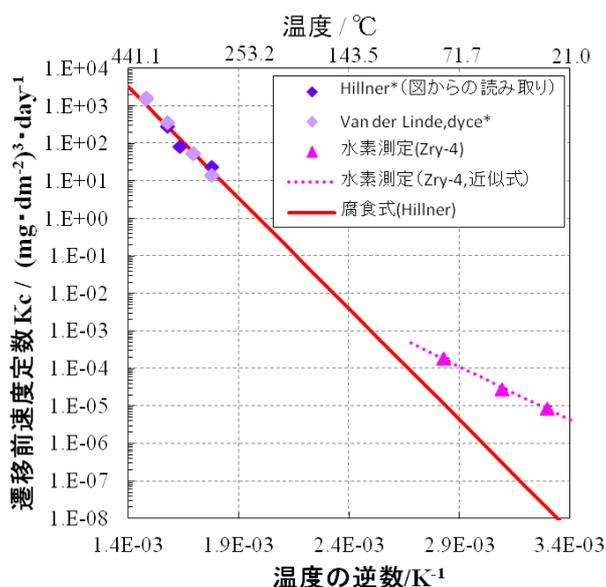


図 2.1.3-2 高温側のデータおよび低温側データより算出した遷移前速度定数[12]

\*高温側の速度定数、腐食式は参考文献[18]より引用。

一方、腐食に影響を与える因子については、高温において材料に係る因子と環境に係る因子の大きく 2 つに分けて整理されており、材料については照射、水素化、環境については、水質（液性、圧力）、温度が挙げられている[14]。高温で考慮されているこれらの影響因子は、地層処分においても影響を考慮しなければならない因子とほとんどが共通であり、地層処分においてはさらに微生物の影響についても考慮する必要があると考えられる。また、これらの腐食影響因子の腐食式への反映方法については、温度以外すべてのものが加速係数として腐食式に乗じる方法が提案されている（例として Kido らが提案した式[19]を以下に示す）。低温において、これらの影

響因子が腐食に与える影響度合いについて試験的に把握する必要がある。

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

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

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

そこで、本年度は平成 25 年度までの成果[22]に基づき、表 2.1.3-1 に示す項目の試験を実施する。

表 2.1.3-1 平成 26 年度 実施項目の一覧

- |   |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>● 低温領域における腐食試験<ul style="list-style-type: none"><li>・ ジルカロイの長期腐食速度の取得（純水条件）</li><li>・ ジルカロイの腐食速度に及ぼす環境影響（NaOH、模擬地下水）</li><li>・ ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得</li></ul></li><li>● 高・中温領域におけるオートクレーブ試験</li><li>● ジルカロイ中に吸収された水素の長期安定性の検討</li><li>● ジルカロイの腐食に与える水素化物の影響の検討</li><li>● ジルカロイの長期腐食予測の検討</li></ul> |
|---|

ここでは、これらのうち低温腐食領域における下記の腐食試験について報告する。

- (1) ジルカロイの純水条件下の長期腐食データの取得
- (2) ジルカロイの腐食に与える影響因子に関するデータの取得
- (3) ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得
- (4) ジルコニウム水素化物の安定性に関するデータの取得

## 2.2 高温腐食式の適用性の検討（低温腐食試験）

### 2.2.1 ジルカロイの純水条件下の長期腐食データの取得

#### (1) 目的

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

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

#### (2) 試験

##### 1) 試料

##### a. ジルカロイ試験材の作製

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

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

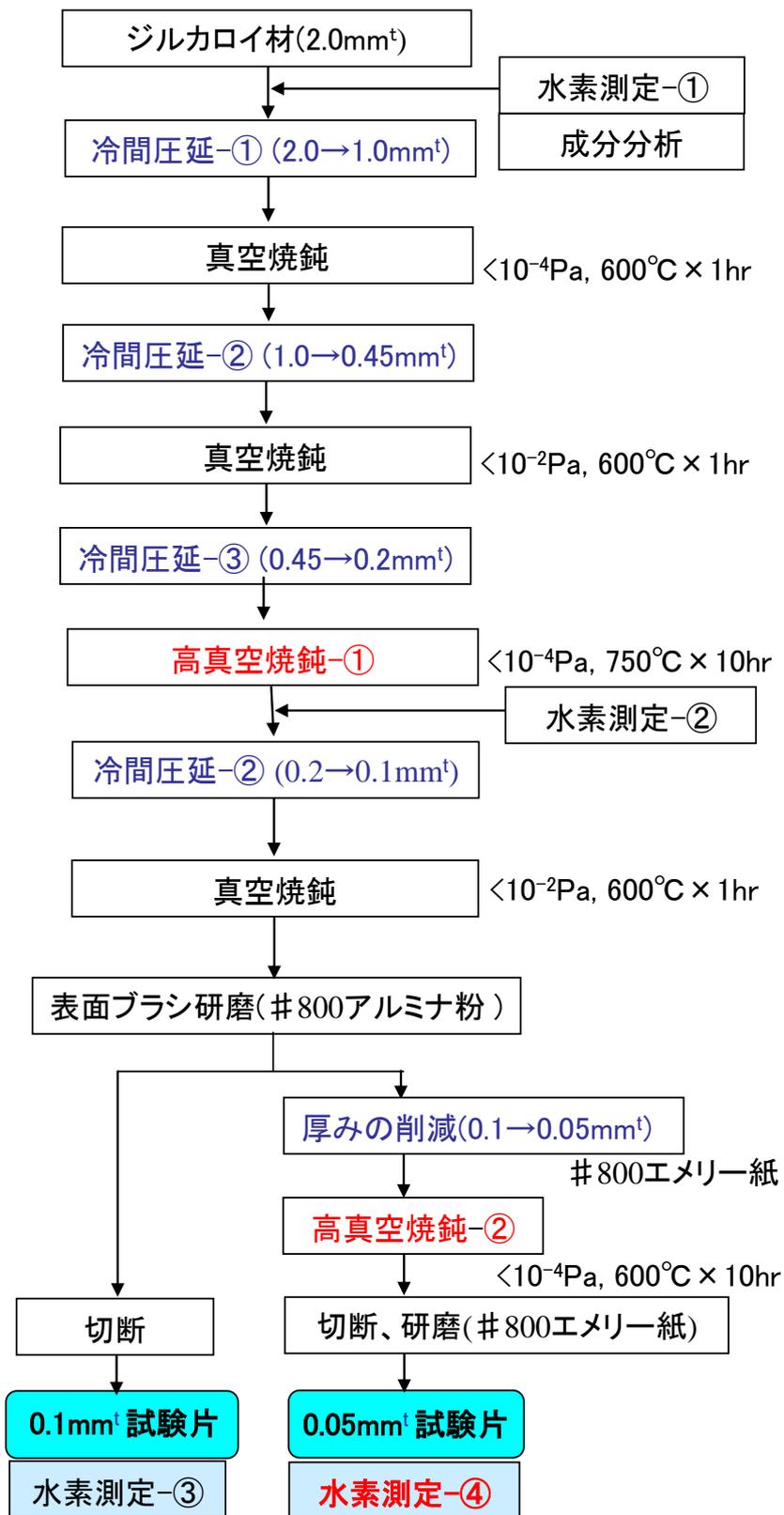


図 2.2.1-1 ジルカロイ試験材の加工フロー

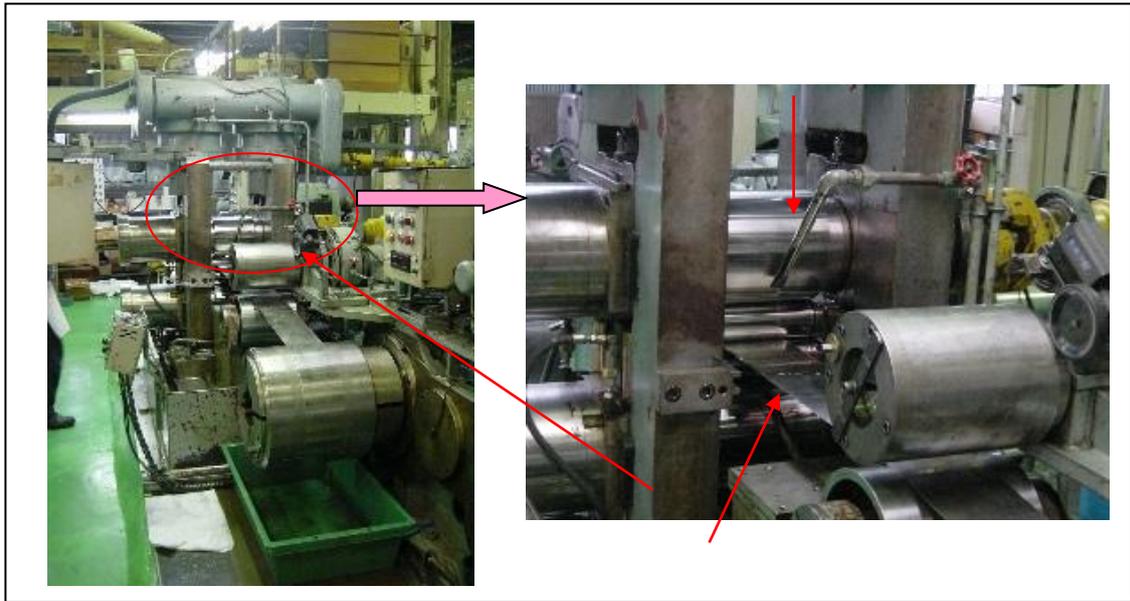


図 2.2.1-2 ジルカロイ試験材の圧延状況



図 2.2.1-3 高真空焼鈍処理状況

b. ジルカロイ試験材の水素濃度および化学成分

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

表 2.2.1-1 ジルカロイ試験片の水素濃度

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

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

表 2.2.1-2 ジルカロイ試験片の組成分析結果

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

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

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

また、腐食試験に用いた試料中に含まれる添加元素で構成された析出物の粒径を測定した。測定結果を図 2.2.1-4 に示す。なお、析出物粒径の測定は、一般的に用いられる

方法として析出物観察用エッチング溶液（フッ酸：硝酸：グリセリン=17.5cm<sup>3</sup>：5～10cm<sup>3</sup>：75cm<sup>3</sup>）でエッチングした後、70℃の硝酸に10秒間浸漬し、SEM観察（画像解析）によって測定した。試料中の析出物の粒径は主に0.23～0.27μmであり、平均粒径は0.25μmとなった。

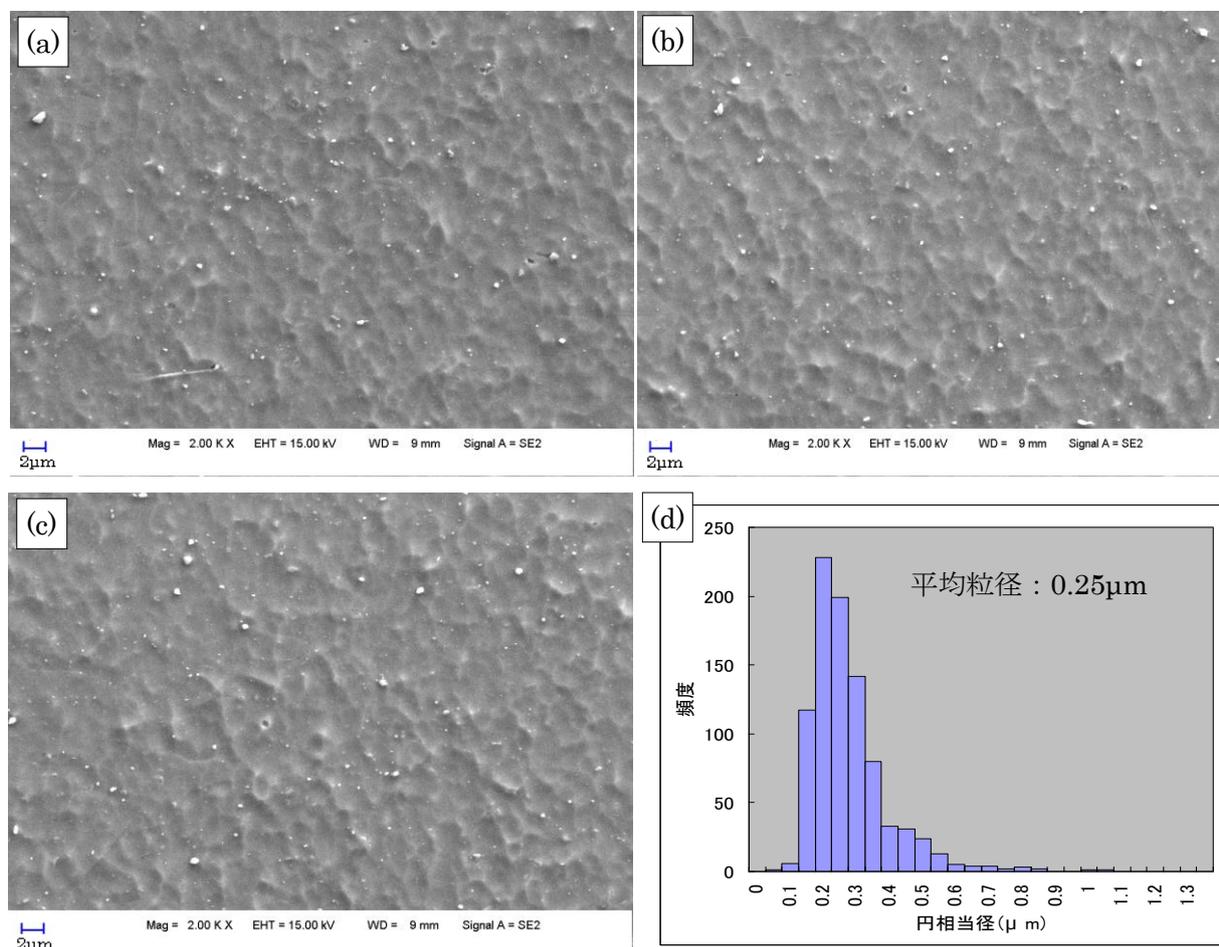


図 2.2.1-4 ジルカロイ試料の析出物の粒径

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

## 2) 試験方法

本試験は日本国特許第 2912365 号[6]の技術の許諾のもと、低酸素環境下での浸漬試験として、ガラス（パイレックス）製密封容器（以下、アンプル）を用いた水素測定試験を実施した。詳細な手順を以下に示し、そのフロー図を図 2.2.1-5 に示す。アンプル内の雰囲気低酸素 (<0.1 vol. ppm) に保持するために用いた雰囲気制御グローブボックスを図 2.2.1-6 に、試料封入後の試験アンプルを図 2.2.1-7 に示す。なお、160℃における温度保持は、水蒸気圧によりアンプルの内圧が 0.6MPa 程度まで上昇するため、アンプルの破損を防ぐため、純水を入れた圧力容器内にアンプルを入れて密封し、オーブン炉で圧力容器ごと加熱した（図 2.2.1-8、図 2.2.1-9 参照）。

《試験手順》

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

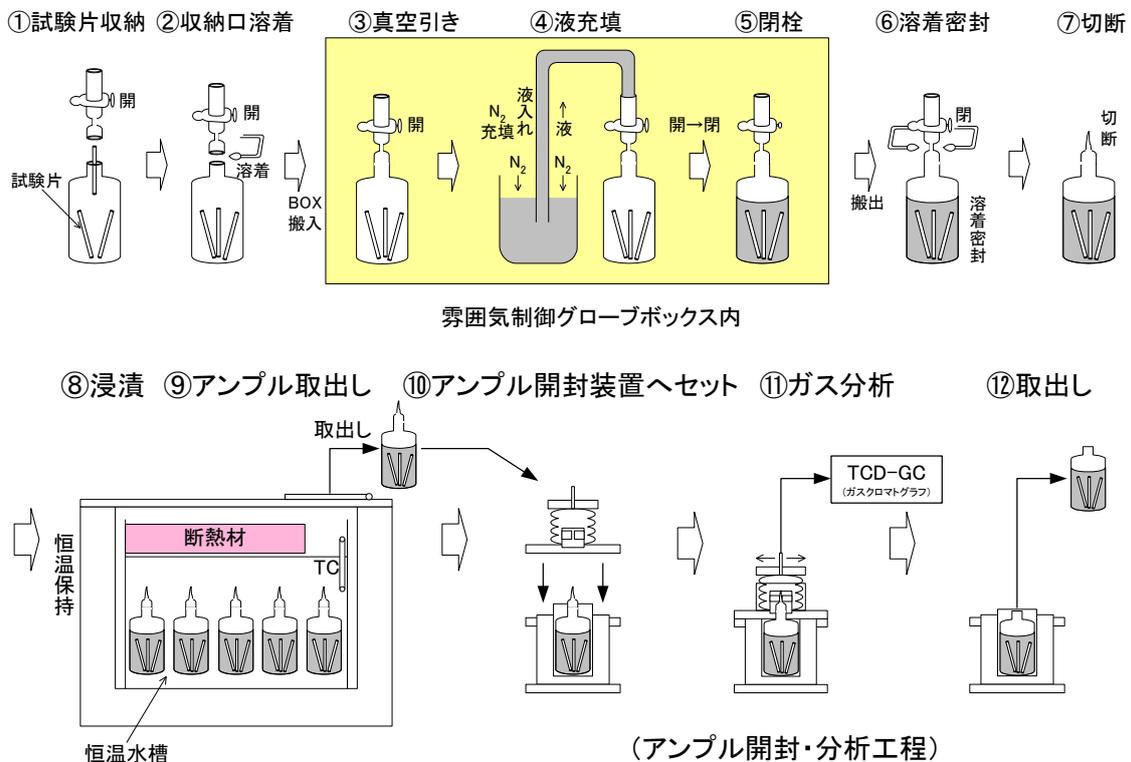


図 2.2.1-5 ガス蓄積型腐食試験の試験手順

\*日本国特許第 2912365 号[6]の技術の許諾を受けて利用



図 2.2.1-6 低酸素グローブボックス



図 2.2.1-7 アンプル容器

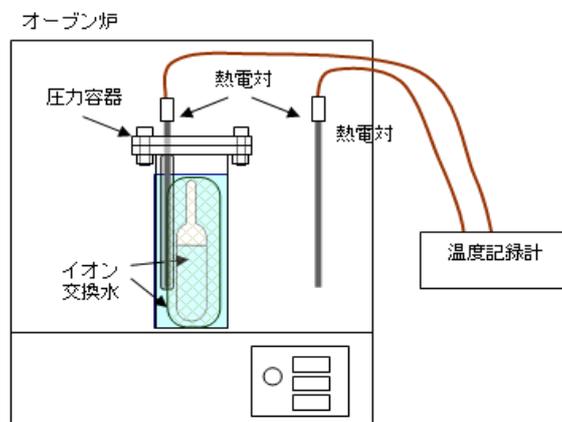


図 2.2.1-8 中温（160℃）における浸漬試験方法

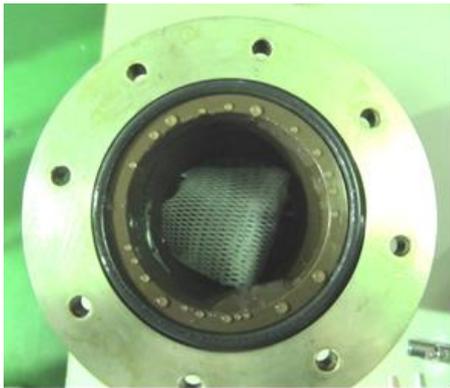


図 2.2.1-9 中温（160℃）における浸漬試験状況

### 3) 測定項目および評価方法

#### a. 外観観察

浸漬試験後の試験片の外観状況を写真記録した。

#### b. 放出水素ガス量

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

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

#### c. 水素吸収量

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

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

#### d. 溶液分析

溶液中に溶出した金属成分濃度について、ICP 質量分析法を用いて分析した。装置および分析元素を以下に示す。

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

#### e. 腐食速度

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



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

$$R_{total} = R_{gas} + R_{abs}$$

$$R_{gas} = \frac{V \times 10^{-3} \times M \times 365}{2 \times 22.4 \times S \times \rho \times T}$$

$$R_{abs} = \frac{C \times 10^{-6} \times W \times M \times 365}{4 \times S \times \rho \times T}$$

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

#### f. 皮膜分析

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

##### (a) TEM 観察、電子線回折

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

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

##### (b) XPS 分析

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

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

#### 4) 試験条件

純水条件におけるジルカロイの試験条件および測定項目を表 2.2.1-3 および表 2.2.1-4 に

示す。本年度は、30℃で2年間浸漬したもの（aa-4-1～3）についてアンプルを開封して分析を実施した。また、50℃と80℃の浸漬期間2年間のアンプルを製作し、浸漬を開始した。（分析点数及びアンプル製作数は、センター殿管理者との協議による。）

表 2.2.1-3 純水条件での腐食試験条件および測定項目

水素測定試験	
供試材	ジルカロイ-4：箔材（表面積 0.012m <sup>2</sup> ） 3mm×90mm×0.1mm <sup>t</sup> ×21 枚 3mm×50mm×0.05mm <sup>t</sup> ×2 枚（吸収された水素量測定）
試験溶液	・イオン交換水（pH 調製なし）
試験温度	低温：30、50、80℃ 中温：160℃
試験雰囲気	窒素雰囲気；酸素濃度<0.1 vol. ppm
試験期間	30～80℃：3、6、12、24、60、96、120ヶ月 160℃：5ヶ月
測定項目	・外観観察 ・放出された水素ガス量（ガスクロマトグラフ） ・吸収された水素量 ・皮膜の性状分析、透過型電子顕微鏡（TEM）観察、電子線回折 X線光電子分光分析（XPS） （ラザフォード後方散乱分光分析（RBS）*） （2次イオン質量分析（SIMS）*） *本年度未実施

表 2.2.1-4 純水条件での腐食試験条件および評価項目一覧

No.	試験材	溶液	温度 /℃	期間 /ヶ月	評価項目					n 数 評価実施時期
					外観	放出 水素	吸収 水素	皮膜 分析	溶液 分析	
aa-1-1～3	Zry-4	純水	30	3	○	○	○	—	—	n=3,H24年度
aa-2-1～3	Zry-4	純水	30	6	○	○	○	—	—	n=3,H24年度
aa-3-1～3	Zry-4	純水	30	12	○	○	○	○	○	n=3,H25年度
aa-4-1～3	Zry-4	純水	30	24	◎	◎	◎	◎	◎	n=3,H26年度
aa-5-1～3	Zry-4	純水	30	60	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=3,H29年度
aa-6-1～3	Zry-4	純水	30	96	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=3,H32年度
aa-7-1～3	Zry-4	純水	30	120	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=3,H34年度
aa-8-1～2	Zry-4	純水	50	3	○	○	○	—	—	n=2,H24年度
aa-9-1～2	Zry-4	純水	50	6	○	○	○	—	—	n=2,H24年度
aa-10-1～2	Zry-4	純水	50	12	○	○	○	○	○	n=2,H25年度
aa-11-1～2	Zry-4	純水	50	24	(◎)	(◎)	(◎)	(◎)	(◎)	n=2,H28年度
aa-12-1～2	Zry-4	純水	50	60	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=2,H29年度
aa-13-1～2	Zry-4	純水	80	3	○	○	○	—	—	n=2,H24年度
aa-14-1～2	Zry-4	純水	80	6	○	○	○	—	—	n=2,H24年度
aa-15-1～2	Zry-4	純水	80	12	○	○	○	○	○	n=2,H25年度
aa-16-1～2	Zry-4	純水	80	24	(◎)	(◎)	(◎)	(◎)	(◎)	n=2,H28年度
aa-17-1～2	Zry-4	純水	80	60	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	n=2,H29年度
ab-1～3	Zry-4	純水	160	5	○	○	○	○	—	n=3,H24年度

○：実施済み ◎：本年度分析実施項目 (○)：昨年度から試験継続中 (◎)：本年度から試験継続

(3) 試験結果、考察

1) 外観観察

浸漬試験前後の試験片の外観を図 2.2.1-10 に示す。本年度開封した 30℃、2 年浸漬後のジルカロイ-4 の外観は金属光沢のままであり、試験前と顕著な差は認められなかった。また、浸漬試験後の試験片は 50、80℃では 90～365 日において若干の干渉色を呈しているが金属光沢があり、試験前後で変化は少ない。160℃で 5 ヶ月浸漬した試験片は濃い紫色を呈している。

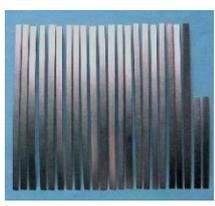
試験条件	90 日試験後	150 日試験後	180 日試験後	365 日試験後	730 日試験後
Zry-4 純水 30℃		—			
Zry-4 純水 50℃		—			—
Zry-4 純水 80℃		—			—
Zry-4 純水 160℃	—		—	—	—
Zry-4 試験前 (代表)					

図 2.2.1-10 腐食試験前後のジルカロイ試験片の外観（純水）

2) 放出された水素ガス量

腐食試験後の容器内の水素ガス濃度を分析し、放出された水素ガス量より算出した放出水素ガス等価腐食速度を表 2.2.1-5 に示す。また、ジルカロイ-4 の純水中の放出水素ガス等価腐食速度を図 2.2.1-11 に示す。純水中のジルカロイ-4 の放出水素ガス等価腐食速度は 12 ヶ月経過後は 30°Cでは  $4 \times 10^{-4} \mu\text{m/y}$  前後であり、50°Cではその約 2.5 倍、80°Cでは約 6 倍であり、温度依存性が認められる。また、30°Cでは 24 ヶ月後の放出水素ガス等価腐食速度は  $2 \sim 3 \times 10^{-4} \mu\text{m/y}$  程度に低下した。

表 2.2.1-5 ジルカロイの放出された水素ガス量および等価腐食速度

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	水素 ガス 濃度 / $\mu\text{l} \cdot \text{l}^{-1}$	放出水素 ガス量 /ml; 0°C, 1atm	水素ガス 放出速度 / $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{y}^{-1}$	放出水素 ガス等価 腐食速度 / $\mu\text{m} \cdot \text{y}^{-1}$	等価 腐食量 / $\mu\text{m}$
aa-1-1	Zry-4	純水	—	30	3	45	0.009	3.1E+0	9.9E-4	2.4E-4
aa-1-2						54	0.011	3.7E+0	1.2E-3	2.9E-4
aa-1-3						34	0.007	2.4E+0	7.5E-4	1.9E-4
aa-2-1	Zry-4	純水	—	30	6	49	0.010	1.7E+0	5.4E-4	2.7E-4
aa-2-2						56	0.012	1.9E+0	6.2E-4	3.1E-4
aa-2-3						52	0.011	1.8E+0	5.8E-4	2.8E-4
aa-3-1	Zry-4	純水	—	30	12	87	0.018	1.5E+0	4.8E-4	4.7E-4
aa-3-2						58	0.012	9.9E-1	3.2E-4	3.1E-4
aa-3-3						75	0.015	1.3E+0	4.1E-4	4.1E-4
aa-4-1	Zry-4	純水	—	30	24	90	0.018	7.7E-1	2.5E-4	4.9E-4
aa-4-2						78	0.016	6.7E-1	2.1E-4	4.2E-4
aa-4-3						96	0.019	8.2E-1	2.6E-4	5.2E-4
aa-8-1	Zry-4	純水	—	50	3	125	0.026	8.7E+0	2.8E-3	6.9E-4
aa-8-2						110	0.023	7.6E+0	2.4E-3	6.0E-4
aa-9-1	Zry-4	純水	—	50	6	144	0.030	5.0E+0	1.6E-3	7.9E-4
aa-9-2						155	0.032	5.4E+0	1.7E-3	8.4E-4
aa-10-1	Zry-4	純水	—	50	12	176	0.036	3.0E+0	9.6E-4	9.5E-4
aa-10-2						231	0.047	3.9E+0	1.3E-3	1.2E-3
aa-13-1	Zry-4	純水	—	80	3	295	0.060	2.0E+1	6.5E-3	1.6E-3
aa-13-2						262	0.054	1.8E+1	5.8E-3	1.4E-3
aa-14-1	Zry-4	純水	—	80	6	323	0.066	1.1E+1	3.6E-3	1.8E-3
aa-14-2						300	0.062	1.0E+1	3.3E-3	1.6E-3
aa-15-1	Zry-4	純水	—	80	12	517	0.11	8.8E+0	2.8E-3	2.8E-3
aa-15-2						404	0.083	6.9E+0	2.2E-3	2.2E-3
ab-1	Zry-4	純水	—	160	5	6,970	1.429	2.9E+2	9.3E-2	3.8E-2
ab-2						7,975	1.635	3.3E+2	1.1E-1	4.4E-2
ab-3						7,436	1.524	3.1E+2	9.9E-2	4.1E-2

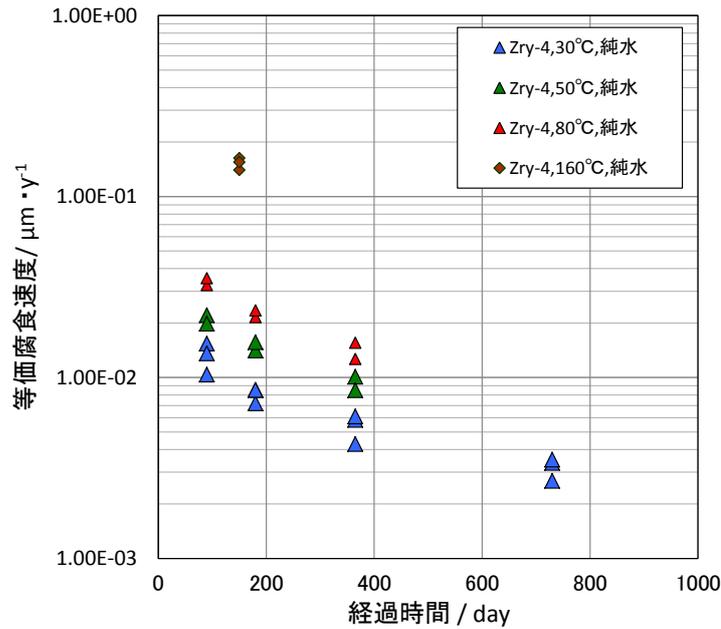


図 2.2.1-11 ジルカロイ-4 の放出水素ガス等価腐食速度

### 3) 水素吸収量

表 2.2.1-6 に浸漬試験前後の水素濃度、吸収された水素量から求めた水素吸収等価腐食速度および水素吸収等価腐食量を示す。また、水素吸収等価腐食速度を図 2.2.1-12 に示す。純水中のジルカロイ-4 の水素吸収等価腐食速度は 12 ヶ月経過時では、30°Cで約  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$  のオーダーにあり、温度依存性も認められ、50°Cでは約 1.6 倍、80°Cでは約 2.3 倍となっている。また、30°Cにおいて水素吸収等価腐食速度は 24 ヶ月経過後には約  $3 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$  程度に低下した。

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

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	水素濃度 /mass ppm		吸収 水素量 /mol・m <sup>-2</sup>	水素吸収 等価腐食速度 /μm・y <sup>-1</sup>	水素吸収 等価腐食量 /μm
						試験前	試験後			
aa-1-1	Zry-4	純水	—	30	3	9	13	6.5E-4	9.4E-3	2.3E-3
aa-1-2						9	14	9.9E-4	1.4E-2	3.5E-3
aa-1-3						9	13	8.9E-4	1.3E-2	3.2E-3
aa-2-1	Zry-4	純水	—	30	6	9	14	1.1E-3	8.0E-3	2.3E-3
aa-2-2						9	13	9.1E-4	6.6E-3	3.5E-3
aa-2-3						9	14	1.1E-3	8.0E-3	3.2E-3
aa-3-1	Zry-4	純水	—	30	12	9	14	1.1E-3	3.8E-3	3.8E-3
aa-3-2						9	16	1.6E-3	5.5E-3	5.5E-3
aa-3-3						9	16	1.6E-3	5.7E-3	5.7E-3
aa-4-1	Zry-4	純水	—	30	24	9	17	1.8E-3	3.1E-3	6.2E-3
aa-4-2						9	16	1.4E-3	2.5E-3	4.9E-3
aa-4-3						9	18	1.8E-3	3.3E-3	6.5E-3
aa-8-1	Zry-4	純水	—	50	3	9	15	1.3E-3	1.9E-2	3.9E-3
aa-8-2						9	15	1.2E-3	1.7E-2	3.2E-3
aa-9-1	Zry-4	純水	—	50	6	9	17	1.7E-3	1.2E-2	3.9E-3
aa-9-2						9	18	1.9E-3	1.4E-2	4.8E-3
aa-10-1	Zry-4	純水	—	50	12	9	20	2.6E-3	9.1E-3	9.1E-3
aa-10-2						9	19	2.0E-3	7.2E-3	7.2E-3
aa-13-1	Zry-4	純水	—	80	3	9	17	1.8E-3	2.6E-2	4.3E-3
aa-13-2						9	18	2.1E-3	3.0E-2	6.2E-3
aa-14-1	Zry-4	純水	—	80	6	9	20	2.5E-3	1.8E-2	6.9E-3
aa-14-2						9	21	2.8E-3	2.0E-2	6.4E-3
aa-15-1	Zry-4	純水	—	80	12	9	25	3.6E-3	1.3E-2	1.3E-2
aa-15-2						9	22	3.0E-3	1.0E-2	1.0E-2
ab-1	Zry-4	純水	—	160	5	9	34	5.5E-3	4.7E-2	7.3E-3
ab-2						9	37	6.6E-3	5.7E-2	8.9E-3
ab-3						9	36	6.5E-3	5.6E-2	9.9E-3

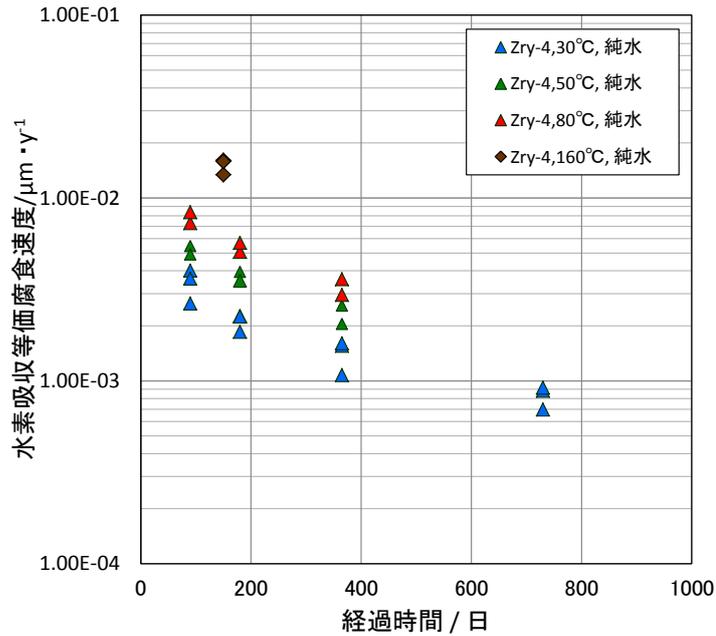


図 2.2.1-12 水素吸収等価腐食速度の経時変化

4) 腐食速度及び水素吸収率

放出された水素ガス量および吸収された水素量から求めた等価腐食速度、水素吸収率を求めた結果を表 2.2.1-7 に示す。

等価腐食速度の経時変化を図 2.2.1-13 に示す。腐食速度は、いずれも経時的に低下し、30°Cにおける 1 年経過後の等価腐食速度は約  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$  であり、温度が高くなると腐食速度は高くなり（50°Cで約 2 倍、80°Cで約 3 倍）、温度依存性が認められた。また、経時的に低下する傾向が認められた。

また、純水条件における水素吸収率の経時変化を図 2.2.1-14 に示す。30°Cにおける純水中のジルカロイ-4 の水素吸収率は約 90~95%であり、経時変化は認められなかった。温度が高くなると水素吸収率が低下する傾向が認められ、80°Cにおける水素吸収率は約 80~83%である。一方、160°Cの純水中における水素吸収率は約 35%であり、かなり低下していた。これが、温度のみの影響によるものか酸化膜や水素化物の成長によるものかは現在のところ不明である。酸化膜や水素化物の成長に伴う変化の有無については、今後更に長期的な水素吸収率の変化を確認していく予定である。

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

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	放出水素ガス 等価腐食速度 / $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$	水素吸収 等価腐食速度 / $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$	腐食速度 / $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$	水素吸収率 /%
						(a)	(b)	(a)+(b)	(b) / [(a)+(b)]
aa-1-1	Zry-4	純水	-	30	3	9.9E-4	9.4E-3	1.0E-2	90.5
aa-1-2						1.2E-3	1.4E-2	1.5E-2	92.2
aa-1-3						7.5E-4	1.3E-2	1.4E-2	94.4
aa-2-1	Zry-4	純水	-	30	6	5.4E-4	8.0E-3	8.5E-3	93.7
aa-2-2						6.2E-4	6.6E-3	7.2E-3	91.3
aa-2-3						5.8E-4	8.0E-3	8.5E-3	93.3
aa-3-1	Zry-4	純水	-	30	12	4.8E-4	3.8E-3	4.3E-3	88.9
aa-3-2						3.2E-4	5.5E-3	5.8E-3	94.6
aa-3-3						4.1E-4	5.7E-3	6.1E-3	93.3
aa-4-1	Zry-4	純水	-	30	24	2.5E-4	3.1E-3	3.4E-3	92.7
aa-4-2						2.1E-4	2.5E-3	2.7E-3	92.1
aa-4-3						2.6E-4	3.3E-3	3.5E-3	92.5
aa-8-1	Zry-4	純水	-	30	3	2.8E-3	1.9E-2	2.2E-2	87.4
aa-8-2						2.4E-3	1.7E-2	2.0E-2	87.7
aa-9-1	Zry-4	純水	-	50	6	1.6E-3	1.2E-2	1.4E-2	88.7
aa-9-2						1.7E-3	1.4E-2	1.6E-2	89.1
aa-10-1	Zry-4	純水	-	50	12	9.6E-4	9.1E-3	1.0E-2	90.5
aa-10-2						1.3E-3	7.2E-3	8.5E-3	85.2
aa-13-1	Zry-4	純水	-	80	3	6.5E-3	2.6E-2	3.2E-2	79.8
aa-13-2						5.8E-3	3.0E-2	3.5E-2	83.6
aa-14-1	Zry-4	純水	-	80	6	3.6E-3	1.8E-2	2.2E-2	83.4
aa-14-2						3.3E-3	2.0E-2	2.3E-2	85.8
aa-15-1	Zry-4	純水	-	80	12	2.8E-3	1.3E-2	1.6E-2	81.8
aa-15-2						2.2E-3	1.0E-2	1.3E-2	82.6
ab-1	Zry-4	純水	-	160	5	9.3E-2	4.7E-2	1.4E-1	33.9
ab-2						1.1E-1	5.7E-2	1.6E-1	34.9
ab-3						9.9E-2	5.6E-2	1.6E-1	36.2

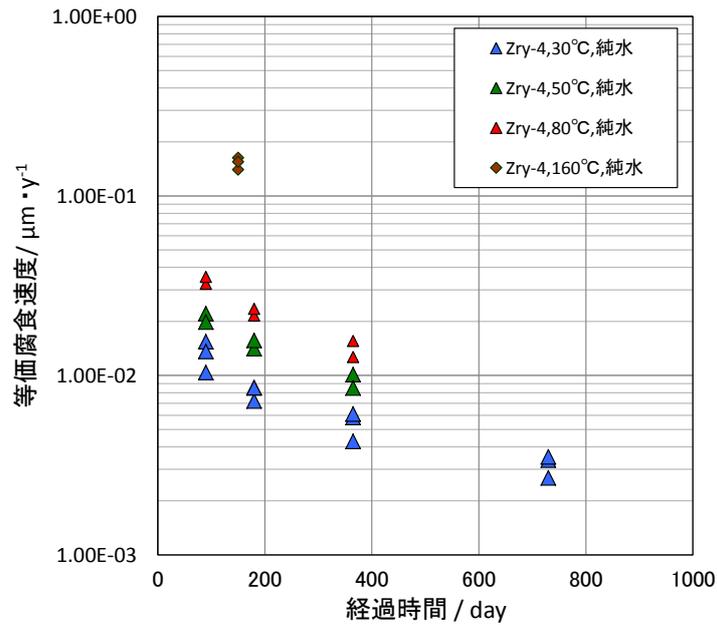


図 2.2.1-13 水素生成（放出水素+吸収水素）量から算出したジルカロイの累積等価腐食速度

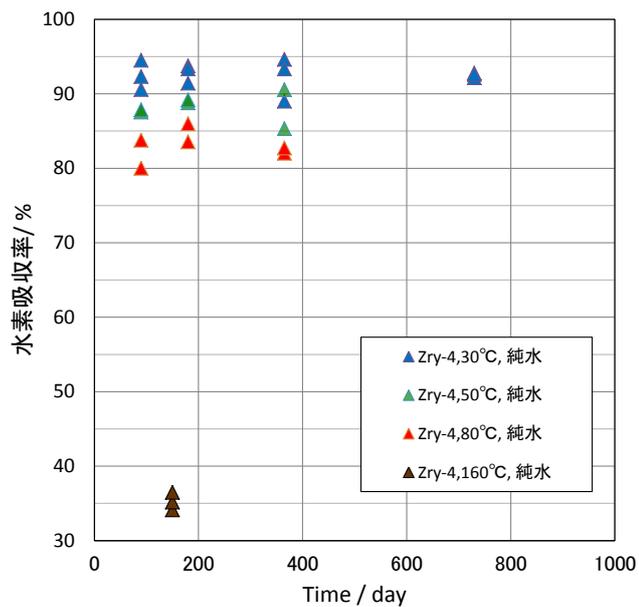


図 2.2.1-14 ジルカロイの水素吸収率

### 5) 溶液分析結果

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

金属濃度の経時変化については、12 ヶ月と 24 ヶ月（30°C）でわずかに増加傾向にあるもののその変化は小さい。

表 2.2.1-8 ジルカロイ-4 の浸漬溶液中の金属濃度

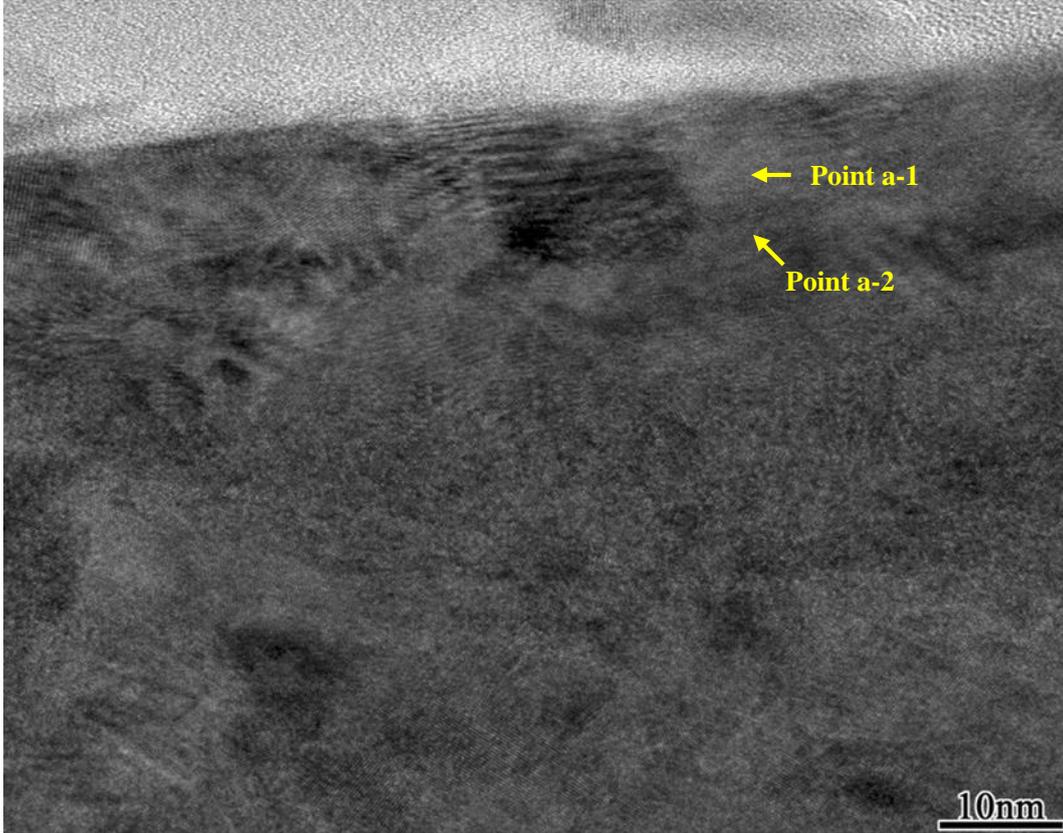
No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	濃度 (ng/L)				
						Zr	Sn	Fe	Cr	Ni
aa-4-1	Zry-4	純水	-	30	12	21	0.2	28	0.5	<0.1
aa-4-2						24	0.1	24	0.7	<0.1
aa-4-3						18	0.2	22	0.4	<0.1
aa-5-1	Zry-4	純水	-	30	24	28	0.2	28	0.6	<0.1
aa-5-2						19	0.3	24	0.5	<0.1
aa-5-3						27	0.2	22	0.9	<0.1
aa-10-1	Zry-4	純水	-	50	2	31	0.3	28	1.2	<0.1
aa-10-2						33	0.3	23	0.8	<0.1
aa-15-1	Zry-4	純水	-	80	12	37	0.5	22	0.9	<0.1
aa-15-2						42	0.6	26	1.1	<0.1

## 6) 皮膜分析結果

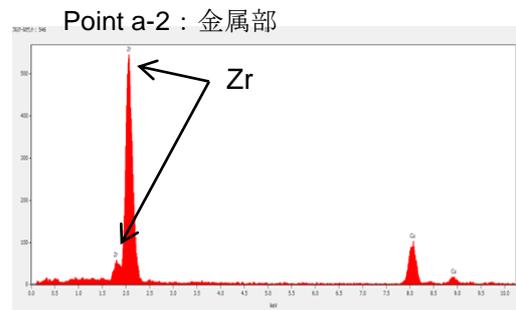
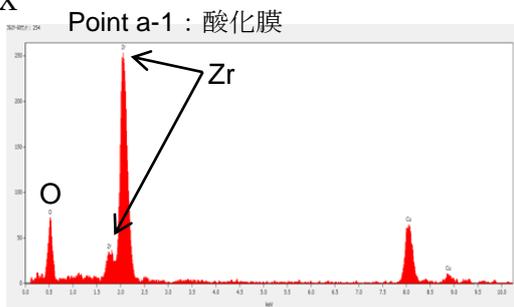
### a. TEM 観察、電子線回折

30°Cの純水中に24ヶ月の浸漬試験後のジルカロイ-4の皮膜断面のTEM観察結果、EDX分析結果、および電子線回折結果を図2.2.1-15に示す。また、昨年度までに実施した12ヶ月浸漬試験材の結果を図2.2.1-16に示す。酸化膜の厚さは、30°Cでは12ヶ月で約6~8nm（平均約7nm）、24か月後は約8~10nm（平均約9nm）となった。50°C、12ヶ月では約8~12nm（平均約10nm）、80°C、12ヶ月では約12~16nm（平均約14nm）となっており、温度が高くなるほど酸化膜が厚い。酸化膜部位はEDXによりOが確認されており、電子線回折結果より、結晶化していることが分かる。結晶構造は、金属近傍は正方晶（Tetragonal）の可能性が考えられる。

TEM



EDX



電子線回折

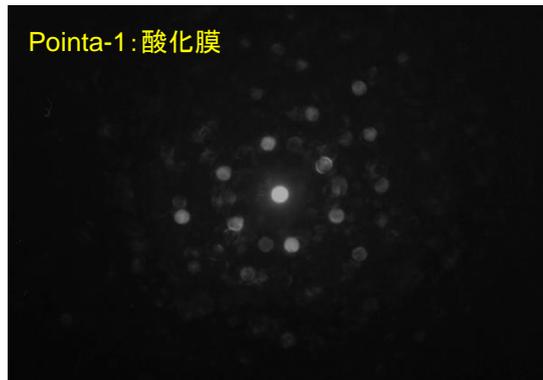


図 2.2.1-15 浸漬試験 (30°C×24 ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

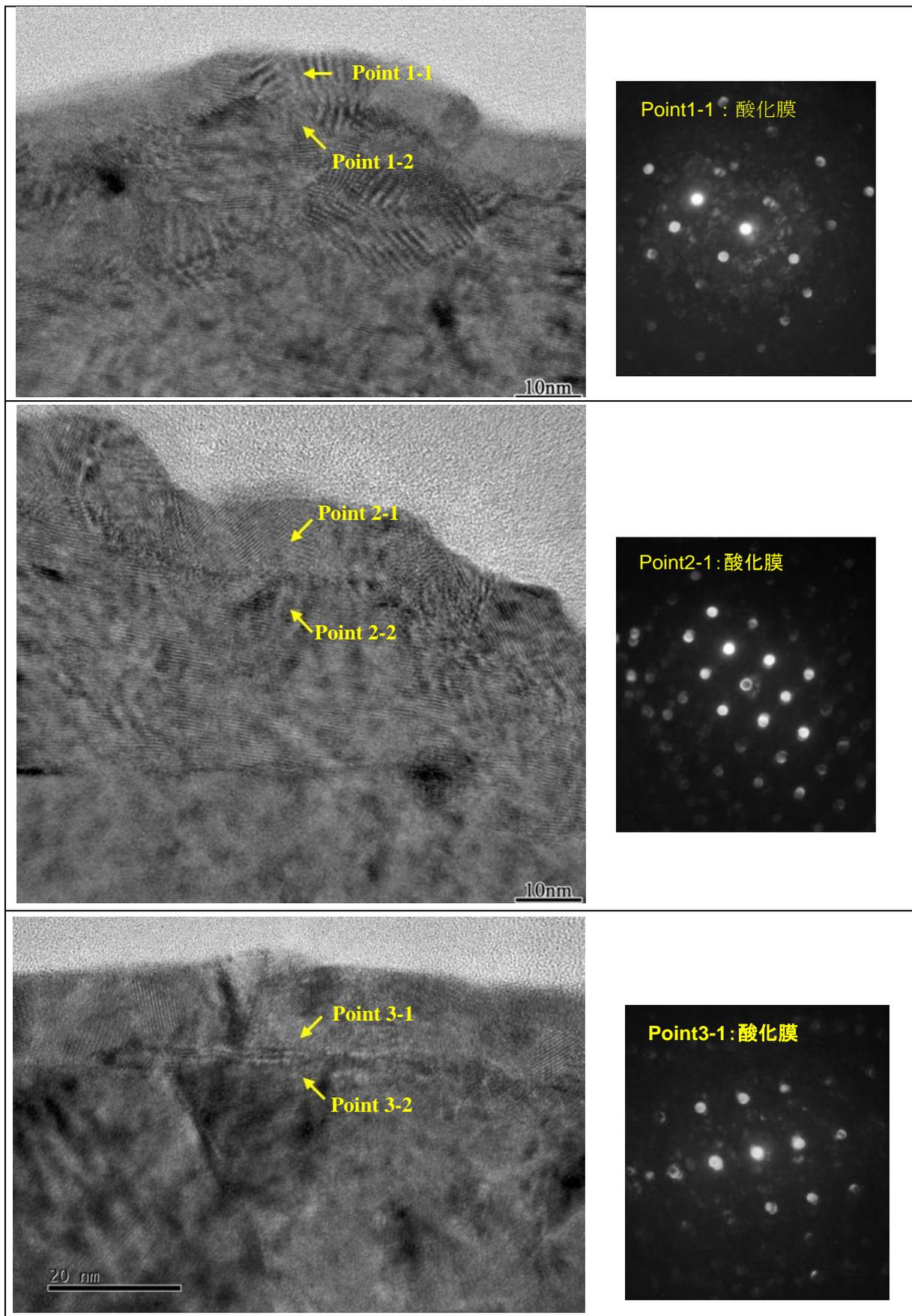


図 2.2.1-16 浸漬試験 (30,50,80°C×12 ヶ月、純水) 後のジルカロイ-4 皮膜の  
TEM 観察および電子線回折結果

## b. XPS 分析

純水に 24 ヶ月間浸漬した後のジルカロイ-4 の XPS 分析結果を昨年度までに実施した 12 ヶ月浸漬材の分析結果とともに図 2.2.1-17 に示す。酸化膜厚 (SiO<sub>2</sub> 換算) は、12 ヶ月浸漬では、30℃で約 20nm、50℃で約 30nm、80℃では約 50nm であり、温度が高い程酸化膜が厚くなっていることが分かる。30℃、24 ヶ月浸漬では、酸化膜厚さは約 25nm であり、12 ヶ月後に比べて数 nm の膜厚増加となった。

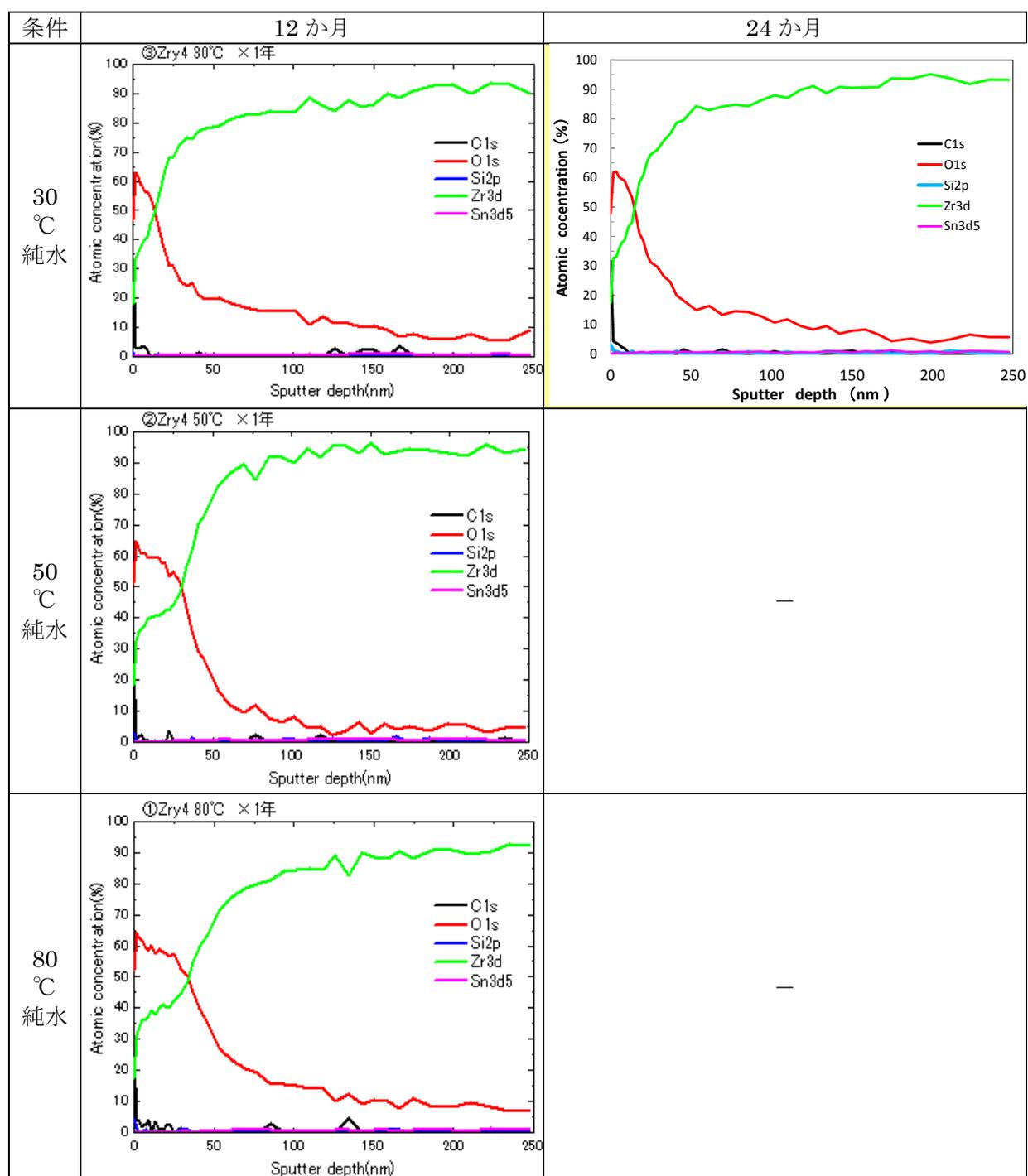


図 2.2.1-17 浸漬試験 (30,50,80℃×12 ヶ月、30℃×24 ヶ月) 後の  
ジルカロイ-4 皮膜の XPS 分析結果

## 2.2.2 ジルカロイの腐食速度に及ぼす環境影響データの取得

### (1) 目的

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

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

本年度は、これらの要因の中で地層処分環境を考慮してジルカロイの腐食速度に影響があると考えられる要因を抽出し、それらの影響を評価するためのガス蓄積型試験を検討する。また、ジルカロイの腐食に与える影響評価について、試験手法として試験に用いる試験片の表面積の影響が考えられることから、表面積（表面粗さ）の影響を評価するためのガス蓄積型試験を開始する。このうち所定の期間経過したものについて放出水素量および吸収水素量の分析を行う。

### (2) 環境影響評価試験の検討

これまでに実施した環境影響評価試験（ガス蓄積型試験）の試験条件を表 2.2.2-1 に示す。また、模擬地下水組成および溶液調整方法を表 2.2.2-2 に示す。

表 2.2.2-1 環境影響評価試験における試験条件および測定項目

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

表 2.2.2-2 模擬地下水の組成および溶液調整方法[21]

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

これらの条件で得られた腐食速度の一覧を表 2.2.2-3 および表 2.2.2-4 に示す。純水条件に対するアルカリ条件の腐食速度の比較を図 2.2.2-1 に示す。純水条件に比べてアルカリ条件 (NaOH) では、30℃～80℃において腐食速度が大きくなる傾向にあることが分かる。処分初期においては、セメント中の Na, K 等の影響で pH が 12.5 よりも高くなる可能性があり、高 pH 環境での腐食速度の評価が必要と考えられる。また、図 2.2.2-2 に模擬地下水条件における等価腐食速度を NaOH と比較した結果を示す。模擬地下水条件では NaOH よりも腐食速度が大きくなる傾向にあることが分かる。これらの溶液の pH は 12.5 で同じであるので溶液組成の影響が考えられるが、模擬地下水で大きく異なる組成は Ca と Cl でありこれらの組成の影響評価が必要と考えられる。

表 2.2.2-3 アルカリ条件におけるジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率

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

表 2.2.2-4 模擬地下水中におけるジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率

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

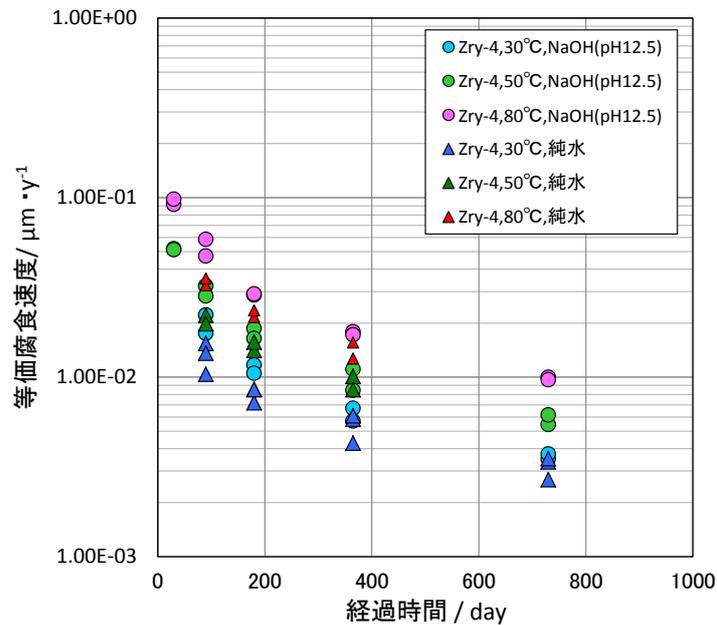


図 2.2.2-1 ジルカロイの等価腐食速度のに及ぼすアルカリの影響

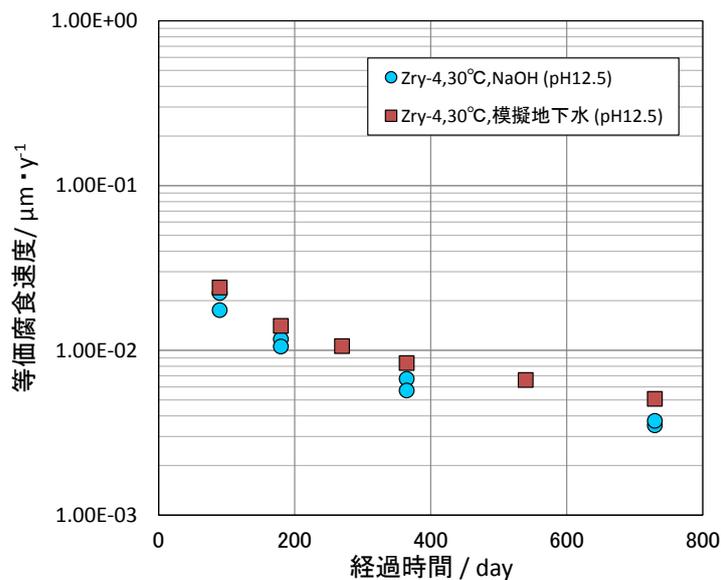


図 2.2.2-2 ジルカロイの等価腐食速度のに及ぼす模擬地下水の影響

以上のことから、ジルカロイの腐食速度に影響を及ぼす可能性のある溶液組成として、アルカリ（pH）、Ca および Cl が考えられることから、今後の腐食試験としてこれらの影響を評価する必要があると考えられる。今後実施する試験条件案を表 2.2.2-5 に示す。

表 2.2.2-5 表面粗さ影響評価試験におけるガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧①

No.	試験材	溶液組成	pH			温度			期間 /ヶ月	n 数
			純水	12.5	13	30℃	50℃	80℃		
1	Zry-4	NaOH			○	○			3,6,12,24	n=2
2	Zry-4	NaOH			○		○		3,6,12,24	n=2
3	Zry-4	NaOH			○			○	3,6,12,24	n=2
4	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>		○		○			3,6,12,24	n=2
5	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>		○			○		3,6,12,24	n=2
6	Zry-4	Ca(OH) <sub>2</sub>		○				○	3,6,12,24	n=2
7	Zry-4	NaCl (Cl:19000ppm)	○			○			3,6,12,24	n=2
8	Zry-4	NaCl (Cl:19000ppm)	○				○		3,6,12,24	n=2
9	Zry-4	NaCl (Cl:19000ppm)	○					○	3,6,12,24	n=2

### (3) 表面粗さ影響試験

試験片の表面粗さの腐食速度への影響を評価するため、ガス蓄積型試験を以下の通り実施した。

#### 1) 試料

試料の圧延および切断については、2.2.1 項で示した方法と同じ方法で調製した。試験片の表面粗さは、粗さの異なる下記のエメリー紙を用いて研磨を実施した。なお、#800 の条件については、前述の純水条件の試験を用いた。

表面粗さ：#200、(#800)、#2000

#### 2) 腐食試験方法

腐食試験方法については、2.2.1 項で示した方法と同じ方法で実施した。

#### 3) 測定項目および評価方法

測定項目および評価方法については、2.2.1 項で示したものと同一項目・方法で実施した（ただし、皮膜性状分析はここでは実施しない）。また、試験片の表面粗さはレーザ顕微鏡を用いて測定した。

#### 4) 試験条件

実施している表面粗さ影響評価試験の試験条件及び評価項目を表 2.2.2-6 および表 2.2.2-7 に示す。

表 2.2.2-6 表面粗さ影響評価試験におけるガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧②

ガス蓄積型腐食試験	
供試材	ジルカロイ-4：箔材（表面積 0.012m <sup>2</sup> ） 3mm×90mm×0.1mm <sup>t</sup> ×21 枚 3mm×50mm×0.05mm <sup>t</sup> ×2 枚（吸収水素量測定）
試験溶液	純水
試験温度	80℃
試験雰囲気	窒素雰囲気；酸素濃度<0.1 vol. ppm
試験期間	3、6、12 ヶ月
測定項目	・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 ・表面粗さ（比表面積）

表 2.2.2-7 表面粗さ影響評価試験におけるガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧③

No.	試験材	表面粗さ	溶液	温度 /℃	期間 /ヶ月	評価項目					n 数 評価実施時期
						外観	放出 水素	吸収 水素	皮膜 分析	溶液 分析	
f-1-1～3	Zry-4	#200	純水	80	3	◎	◎	◎	—	—	n=3,H26 年度
f-2-1～3	Zry-4	#200	純水	80	6	◎	◎	◎	—	—	n=3,H26 年度
f-3-1～3	Zry-4	#200	純水	80	12	(○)	(○)	(○)	—	—	n=3,H27 年度
f-4-1～3	Zry-4	#2000	純水	80	3	◎	◎	◎	—	—	n=3,H26 年度
f-5-1～3	Zry-4	#2000	純水	80	6	◎	◎	◎	—	—	n=3,H26 年度
f-6-1～3	Zry-4	#2000	純水	80	12	(○)	(○)	(○)	—	—	n=3,H27 年度

◎：本年度分析実施項目 (○)：試験継続中

#### (4) 結果、考察

##### 1) 表面粗さ測定結果

レーザ顕微鏡による各条件の試験片の表面粗さ測定結果を図 2.2.2-3 に示す。また、表面粗さの比較を表 0-8 に示す。平均粗さ(Ra)は、従来の試験で用いている#800 に対して #200 では約 3 倍、#2000 では約 1/2 である。比表面積については、#200 では#800 に対して 2%程度増加しているが顕著な差が認められない。#2000 は#800 とほとんど差が認められなかった。なお、本試験では、種々の腐食試験で試験片の形状や製作方法の違いなどで表面積評価が違っている可能性を確認するために実施しており、低温での初期の腐食に影響すると考えられる 10nm 以下の微細な表面の凹凸の腐食速度への影響評価については、別途鏡面研磨試験片などを用いて評価する必要があると思われる。その場合、レーザ顕微鏡の繰り返し測定誤差は 0.02 μm であり、より高精度に表面粗さを測定する方法（例えば原子間力顕微鏡 (AFM) 等）が必要と考えられる。

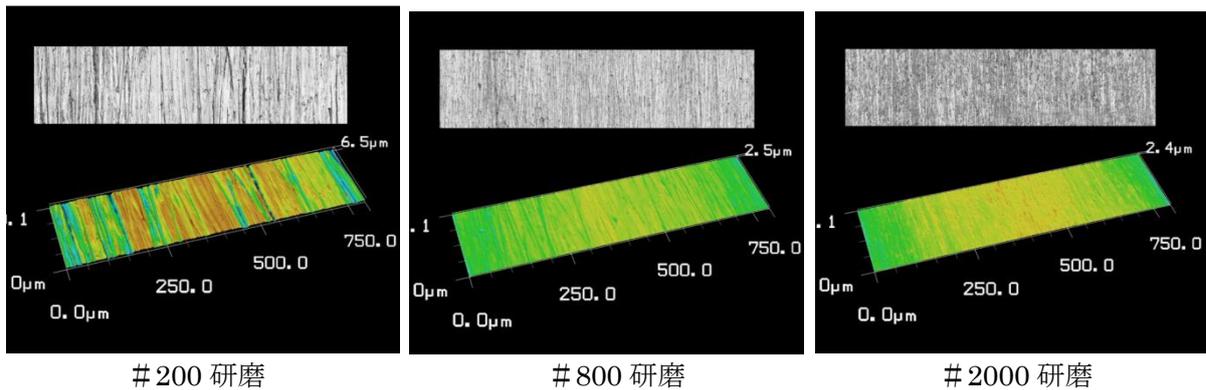


図 2.2.2-3 ジルカロイ試験片の表面粗さ測定結果

表 0-8 ジルカロイ試験片の表面粗さ測定結果

試料	平均粗さ(Ra) ( $\mu\text{m}$ )	最大高さ(Ra) ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{mm}^2/\text{mm}^2$ )
#200 研磨	0.63	5.4	1.029
#800 研磨	0.19	1.5	1.006
#2000 研磨	0.11	1.0	1.004

## 2) 腐食速度

放出された水素ガス量より算出した放出水素ガス等価腐食速度を表 2.2.2-に示す。また、表面粗さの違いによる放出水素ガス等価腐食速度の比較を図 2.2.2-4 に水素吸収率の比較を図 2.2.2-5 に示す (#800 の結果は表 2.2.1-6 に示した)。6 ヶ月まででは、表面粗さの違いによる等価腐食速度および水素吸収率への影響は顕著には認められない。

表 2.2.2-9 ジルカロイの等価腐食速度および水素吸収率 (表面粗さ影響)

No.	試験材	表面粗さ	溶液	温度 /°C	期間 /ヶ月	累積等価腐食速度/ $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$			水素吸収率 /%
						放出水素	吸収水素	生成水素	
						(a)	(b)	(a)+(b)	(b)/[(a)+(b)]
f-1-1	Zry-4	#200	純水	80	3	7.8E-3	2.3E-2	3.1E-2	74.8
f-1-2						6.0E-3	3.6E-2	4.2E-2	85.7
f-1-3						5.5E-3	2.9E-2	3.4E-2	83.8
f-2-1	Zry-4	#200	純水	80	6	3.4E-3	2.3E-2	2.6E-2	87.1
f-2-2						4.9E-3	2.0E-2	2.5E-2	80.5
f-2-3						4.3E-3	1.9E-2	2.3E-2	81.4
f-4-1	Zry-4	#2000	純水	80	3	5.4E-3	2.6E-2	3.1E-2	82.4
f-4-2						5.8E-3	2.2E-2	2.8E-2	79.0
f-4-3						5.7E-3	2.7E-2	3.3E-2	82.5
f-2-1	Zry-4	#2000	純水	80	6	3.9E-3	1.6E-2	2.0E-2	80.9
f-2-2						3.1E-3	2.0E-2	2.3E-2	86.4
f-2-3						3.5E-3	1.8E-2	2.2E-2	83.8

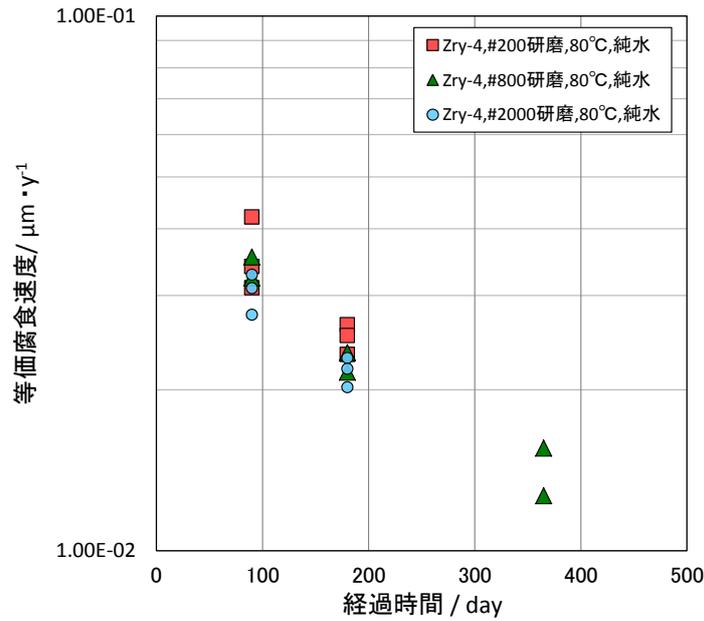


図 2.2.2-4 ジルカロイの等価腐食速度（表面粗さ影響）

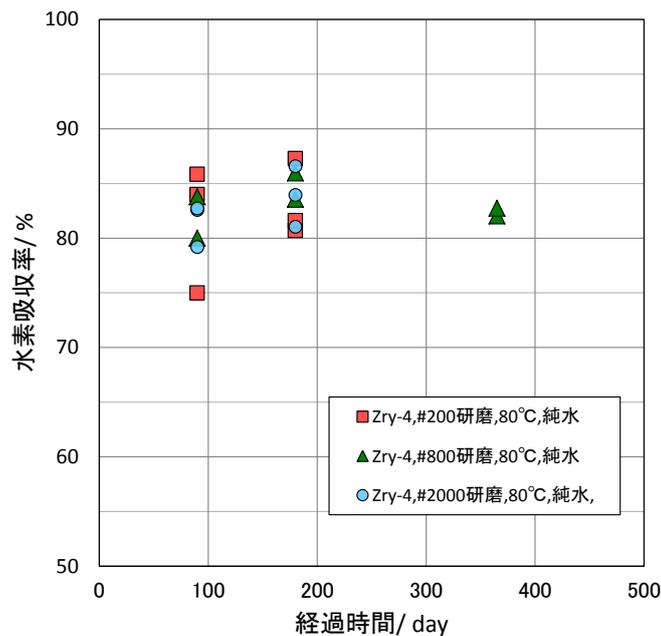


図 2.2.2-5 ジルカロイの放出された水素ガス量および等価腐食速度（表面粗さ影響）

### 3) まとめ

ジルカロイの腐食に与える影響評価について、試験手法として試験に用いる試験片の表面積の影響が考えられることから、表面積（表面粗さ）を変えてガス蓄積型試験を開始したが、6ヶ月経過時点では表面粗さの影響は顕著には認められなかった。その要因として、表面粗さ（平均粗さ）を数倍変えても比表面積は3%程度の変化しかなく、表面積が大きく変化しないためと考えられる。今後12ヶ月の試験データを取得予定である。

### 2.2.3 ジルコニウムの純水条件下の長期腐食データの取得

#### (1) 目的

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

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

#### (2) 試験

##### 1) 試料

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

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

##### 2) 試験方法

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

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

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

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

##### 3) 試験条件

本年度試験を開始したジルコニウムのガス蓄積型腐食試験の試験条件および測定項目を表 2.2.3-1 に示す。

表 2.2.3-1 ジルコニウムのガス蓄積型腐食試験条件および評価項目一覧

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

\*分析項目：水素ガス放出量、水素吸収量

### (3) 結果

#### 1) 外観観察

本年度ガス蓄積型試験用のアンプルを作製し、浸漬試験を開始した。浸漬後の試験片の外観を図 2.2.3-1 に示す。

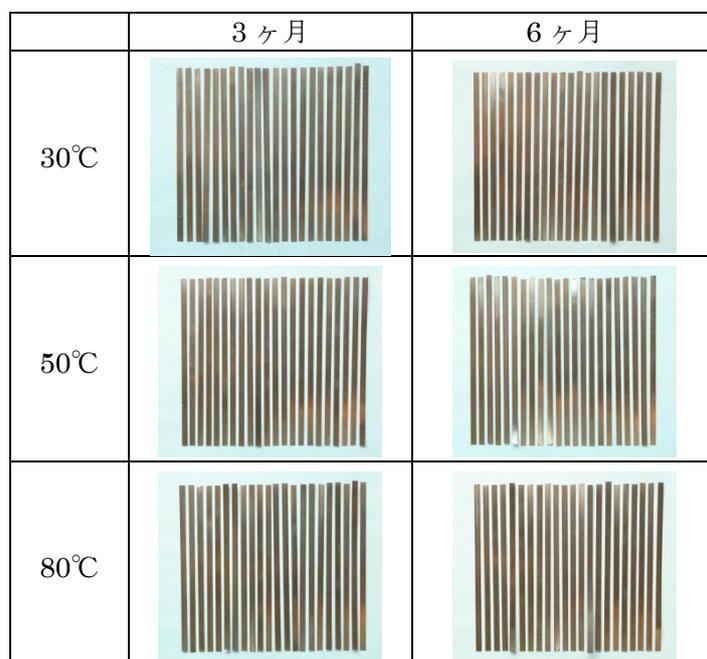


図 2.2.3-1 ジルコニウム試験片の外観（純水）

#### 2) 放出された水素ガス量

腐食試験後の容器内の水素ガス濃度を分析し、放出された水素ガス量より算出した放出水

素ガス等価腐食速度を表 2.2.3-2 に示す。ジルカロイ-4 との比較を図 2.2.3-2 に示す。30℃ではジルコニウムの放出水素ガス等価腐食速度はジルカロイよりも小さい傾向にあるが、80℃においてはジルカロイとジルコニウムの差は顕著には認められない。

表 2.2.3-2 ジルコニウムの放出された水素ガス量および等価腐食速度

No.	試験材	溶液	溶液	温度 /°C	期間 /ヶ月	水素 ガス 濃度 / $\mu\text{l}\cdot\text{l}^{-1}$	放出水素 ガス量 /ml; 0°C,1atm	水素ガス 放出速度 / $\text{ml}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$	放出水素 ガス等価 腐食速度 / $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$	等価 腐食量 / $\mu\text{m}$
d-1-1	Zr	純水	—	30	3	18	0.004	1.3E+0	4.3E-4	1.0E-4
d-1-2					17	0.004	1.2E+0	4.0E-4	9.6E-5	
d-2-1	Zr	純水	—	30	6	23	0.005	8.4E-1	2.7E-4	1.3E-4
d-2-2					26	0.006	9.6E-1	3.1E-4	1.5E-4	
d-6-1	Zr	純水	—	50	3	71	0.016	5.2E+0	1.7E-3	4.1E-4
d-6-2					65	0.014	4.9E+0	1.6E-3	3.8E-4	
d-7-1	Zr	純水	—	50	6	105	0.023	3.9E+0	1.2E-3	6.1E-4
d-7-2					84	0.019	3.1E+0	1.0E-3	4.9E-4	
d-11-1	Zr	純水	—	80	3	226	0.050	1.7E+1	5.4E-3	1.3E-3
d-11-2					211	0.046	1.6E+1	5.0E-3	1.2E-3	
d-12-1	Zr	純水	—	80	6	257	0.057	9.6E+0	3.1E-3	1.5E-3
d-12-2					302	0.066	1.1E+1	3.6E-3	1.8E-3	

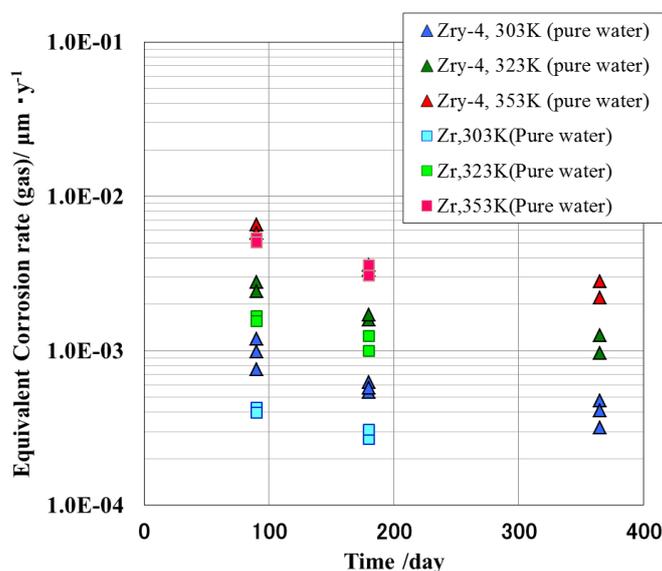


図 2.2.3-2 ジルコニウムの放出水素ガス等価腐食速度

### 3) 水素吸収量

浸漬試験前後の水素濃度、吸収された水素量から求めた等価腐食速度および等価腐食量を表 2.2.3-3 に示す。また、水素吸収等価腐食速度の経時変化をジルカロイと比較した結果を図 2.2.3-3 に示す。ジルカロイとジルコニウムの差は顕著には認められない。

表 2.2.3-3 ジルコニウムの吸収された水素量および等価腐食速度

No.	試験材	溶液	pH	温度 °C	期間 /ヶ月	水素濃度 /mass ppm		吸収 水素量 /mol・m <sup>-2</sup>	水素吸収 等価腐食速度 /μm・y <sup>-1</sup>	水素吸収 等価腐食量 /μm
						試験前	試験後			
d-1-1	Zr	純水	—	30	3	13	16	7.1E-4	1.0E-2	2.5E-3
d-1-2						13	15	4.7E-4	6.7E-3	1.7E-3
d-2-1	Zr	純水	—	30	6	13	16	7.0E-4	5.0E-3	2.5E-3
d-2-2						13	17	9.0E-4	6.4E-3	3.2E-3
d-6-1	Zr	純水	—	50	3	13	17	9.3E-4	1.3E-2	3.3E-3
d-6-2						13	18	1.2E-3	1.7E-2	4.2E-3
d-7-1	Zr	純水	—	50	6	13	20	1.7E-3	1.2E-2	5.9E-3
d-7-2						13	20	1.7E-3	1.2E-2	5.9E-3
d-11-1	Zr	純水	—	80	3	13	21	1.9E-3	2.7E-2	6.7E-3
d-11-2						13	22	2.1E-3	3.0E-2	7.5E-3
d-12-1	Zr	純水	—	80	6	13	24	2.6E-3	1.9E-2	9.4E-3
d-12-2						13	25	2.8E-3	2.0E-2	1.0E-2

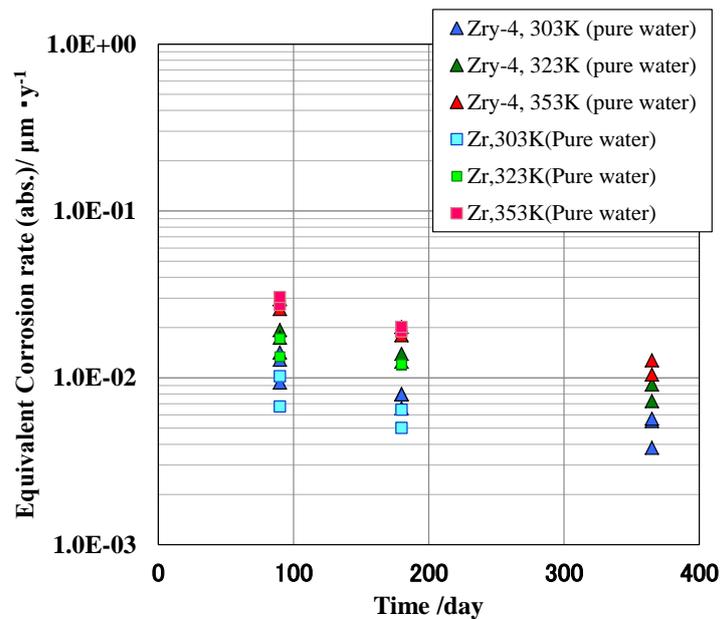


図 2.2.3-3 ジルコニウムの水素吸収等価腐食速度の経時変化

#### 4) 腐食速度および水素吸収率

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 2.2.3-4 に示す。また、ジルコニウムの腐食速度を図 2.2.3-4 に、水素吸収率を図 2.2.3-5 に示す。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る。

表 2.2.3-4 ジルコニウムの吸収された水素量および等価腐食速度

No.	試験材	溶液	pH	温度 /°C	期間 /ヶ月	累積等価腐食速度/ $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$			水素吸収率 /%
						放出水素	吸収水素	生成水素	
						(a)	(b)	(a)+(b)	(b)/[(a)+(b)]
d-1-1	Zr	純水	—	30	3	4.3E-4	1.0E-2	1.1E-2	96.0
d-1-2						4.0E-4	6.7E-3	7.1E-3	94.5
d-2-1	Zr	純水	—	30	6	2.7E-4	5.0E-3	5.3E-3	94.9
d-2-2						3.1E-4	6.4E-3	6.7E-3	95.5
d-6-1	Zr	純水	—	50	3	1.7E-3	1.3E-2	1.5E-2	88.8
d-6-2						1.6E-3	1.7E-2	1.9E-2	91.7
d-7-1	Zr	純水	—	50	6	1.2E-3	1.2E-2	1.3E-2	90.5
d-7-2						1.0E-3	1.2E-2	1.3E-2	92.3
d-11-1	Zr	純水	—	80	3	5.4E-3	2.7E-2	3.3E-2	83.5
d-11-2						5.0E-3	3.0E-2	3.6E-2	85.9
d-12-1	Zr	純水	—	80	6	3.1E-3	1.9E-2	2.2E-2	86.1
d-12-2						3.6E-3	2.0E-2	2.4E-2	84.9

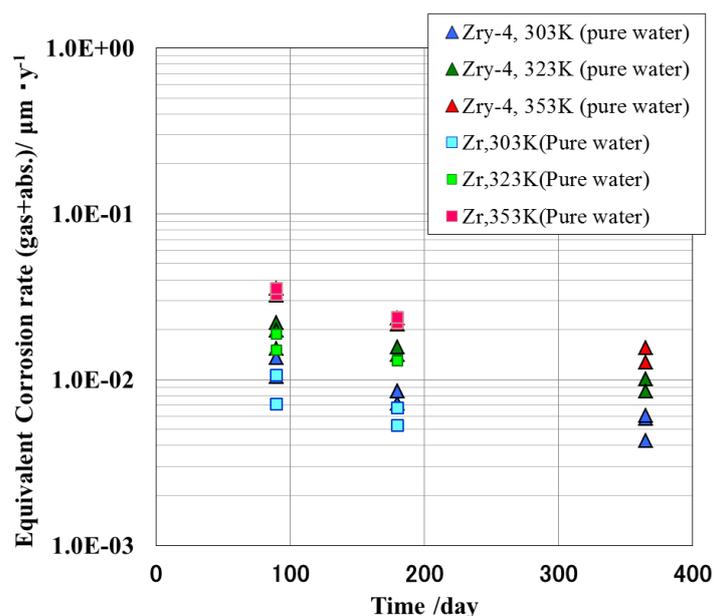


図 2.2.3-4 水素生成（放出水素+吸収水素）量から算出した  
ジルコニウムの累積等価腐食速度

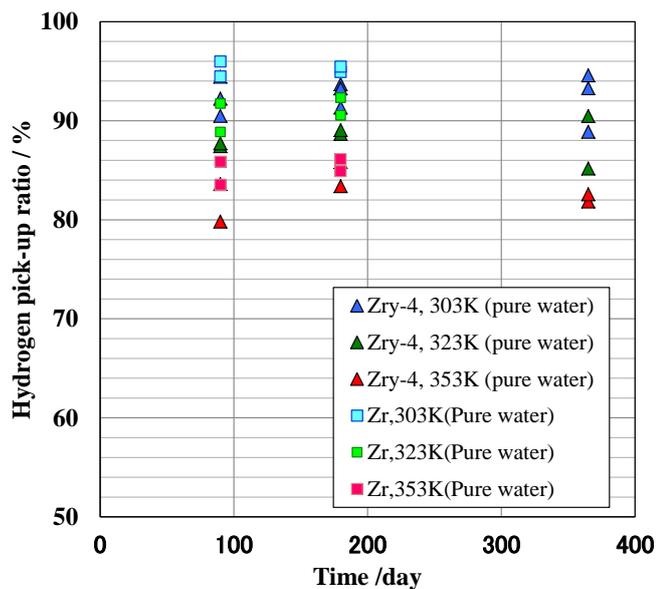


図 2.2.3-5 ジルコニウムの水素吸収率

5) ジルコニウムの成分分析結果

ジルコニウムの成分分析用の試料は圧延前の被覆管内面のジルコニウム部分を放電加工により切断し採取した (図 2.2.3-6)。成分分析結果を表 2.2.3-5 に示す。

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



図 2.2.3-6 被覆管より採取したジルコニウム試料

表 2.2.3-5 被覆管のジルコニウムの成分分析結果

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

## 2.2.4 ジルコニウム水素化物の安定性に関するデータの取得

### (1) 目的

TRU 廃棄物のうち、グループ 2 として分類されているハル中の C-14 は、金属の減容と調和的に放出されると仮定されており [3]、ジルカロイについては、腐食に伴い生成する一部の水素は金属中に吸収されることが知られている。ジルカロイ中の水素の固溶限は非常に小さいことから、吸収された水素のほとんどは、水素化物として存在すると考えられるが、その長期安定性についてはよくわかっていない。地層処分における安全評価においては、ハルからの放射性核種の放出やガスの発生を長期に亘り評価する必要があるため、水素化物の長期的な安定性について把握することは重要である。

ここでは、ジルカロイハルの腐食挙動の評価のため、腐食試験などに供するジルコニウム水素化物のうち被覆管内で生成する  $\delta$ -ZrH<sub>x</sub> を昨年度作製した [1]。本年度は、水素化物試料を用いて安定性の評価試験を行う。また、比較のため、ジルコニウム金属および市販の ZrH<sub>2</sub> 試薬を用いて浸漬試験を行う。

### (2) 水素化物試料の作製

ジルカロイベースの被覆管においては、高燃焼度領域で腐食速度の加速が認められる [4]。腐食には材料・水質・照射・冷却水流量など、様々な因子が影響するため、この加速における詳細なメカニズムは明らかになってはいないものの、照射誘起固溶 [5] による析出物の消失や多量の水素化物形成 [6] がその要因のひとつと考えられている。ジルカロイハルでは照射によって析出物の数密度・組成が変化しており、また水素化物も多く形成されていると考えられる。このため、ジルカロイハルの腐食挙動評価には析出物の影響のほか、水素化物の影響および水素化物自身の耐食性を評価する必要があると考えられる。

ジルコニウム水素化物 ZrH<sub>x</sub> には  $\gamma$  相 ( $x=1.0$ )、 $\delta$  相 ( $x=1.57\sim 1.67$ )、 $\epsilon$  相 ( $x=1.67\sim 2.0$ ) などが存在するが、被覆管内で形成される水素化物はほぼ  $\delta$ -ZrH<sub>x</sub> である。そこで、過去に山中らによって作製実績のある方法 [7]~[9] により  $\delta$  水素化物の単相材料を作製した。

作製は、ジーベルツ装置を用いて  $\sim 10^{-6}$  Pa ( $\sim 1 \times 10^{-8}$  torr) まで真空引きした後、900 °C で 48 時間の活性化処理を行った。その後、徐冷し 700 °C で 99.9999 % 高純度水素ガスを用いて水素化した。ジーベルツ装置の概略を図 2.2.4-1 に、熱処理および水素化時の温度プログラムを図 2.2.4-2 に示す。

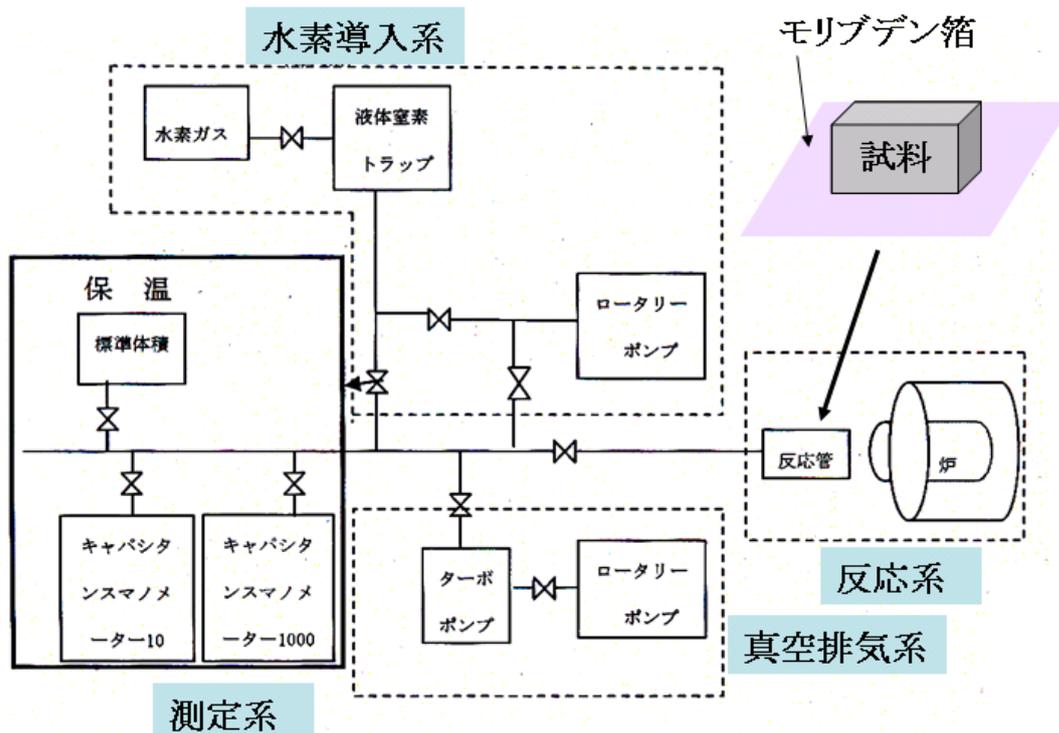


図 2.2.4-1 水素化に用いたジーベルツ装置概略

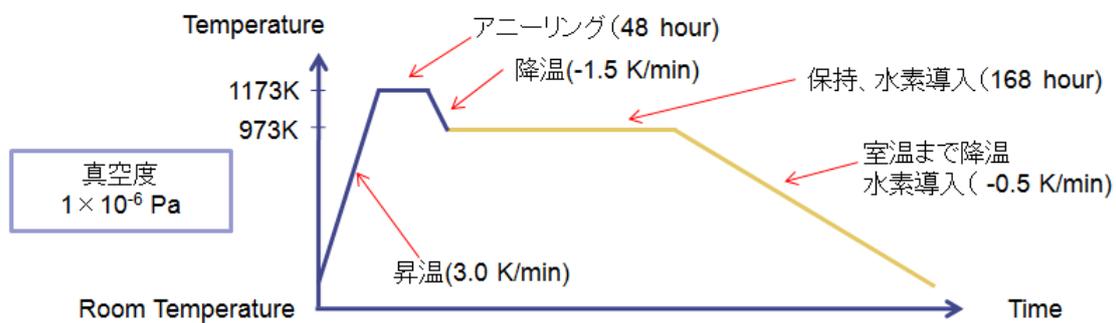


図 2.2.4-2 水素化時の温度プログラム

試料内のクラック・ボイド形成を防ぐため、およそ 1 週間かけ昇温・降温・水素導入を行った。用いた試験材は、 $3 \times 20 \times 1$  mm ジルコニウム板材：24 個、計 10.68 g である。板材に垂直な方向からとった XRD パターンを図 2.2.4-3 に示す。

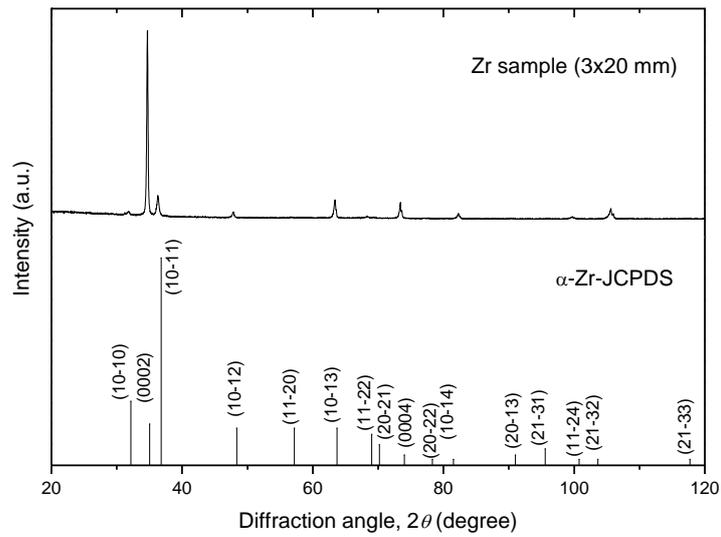


図 2.2.4-3 水素化前 Zr 板材の XRD パターン

これら試験材を図 2.2.4-4 に示すようにモリブデン板に載せ、石英製の保護管に入れたのちジーベルツ装置の反応管電気炉中に配置した。



図 2.2.4-4 水素化時の試料配置

取り出し後の試料 No.1, 6, 12 の外観を図 2.2.4-5 に示す。いずれの試料にも大きいクラック等は観察されなかった。



図 2.2.4-5 水素化後の試料外観 (左から No. 1, 6, 12)

取り出し前後の各試料片の重量、およびここから算出した組成を表 2.2.4-1 に示す。

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

図 2.2.4-6 に  $3 \times 20$  mm の面に対しての XRD 測定結果を示す。試料は粉末にせず、バルク表面について測定した。

表 2.2.4-1 水素化前後の重量変化と推定 H/Zr 比

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

● :  $\delta$ -ZrHx,  $\nabla$   $\alpha$ -Zr

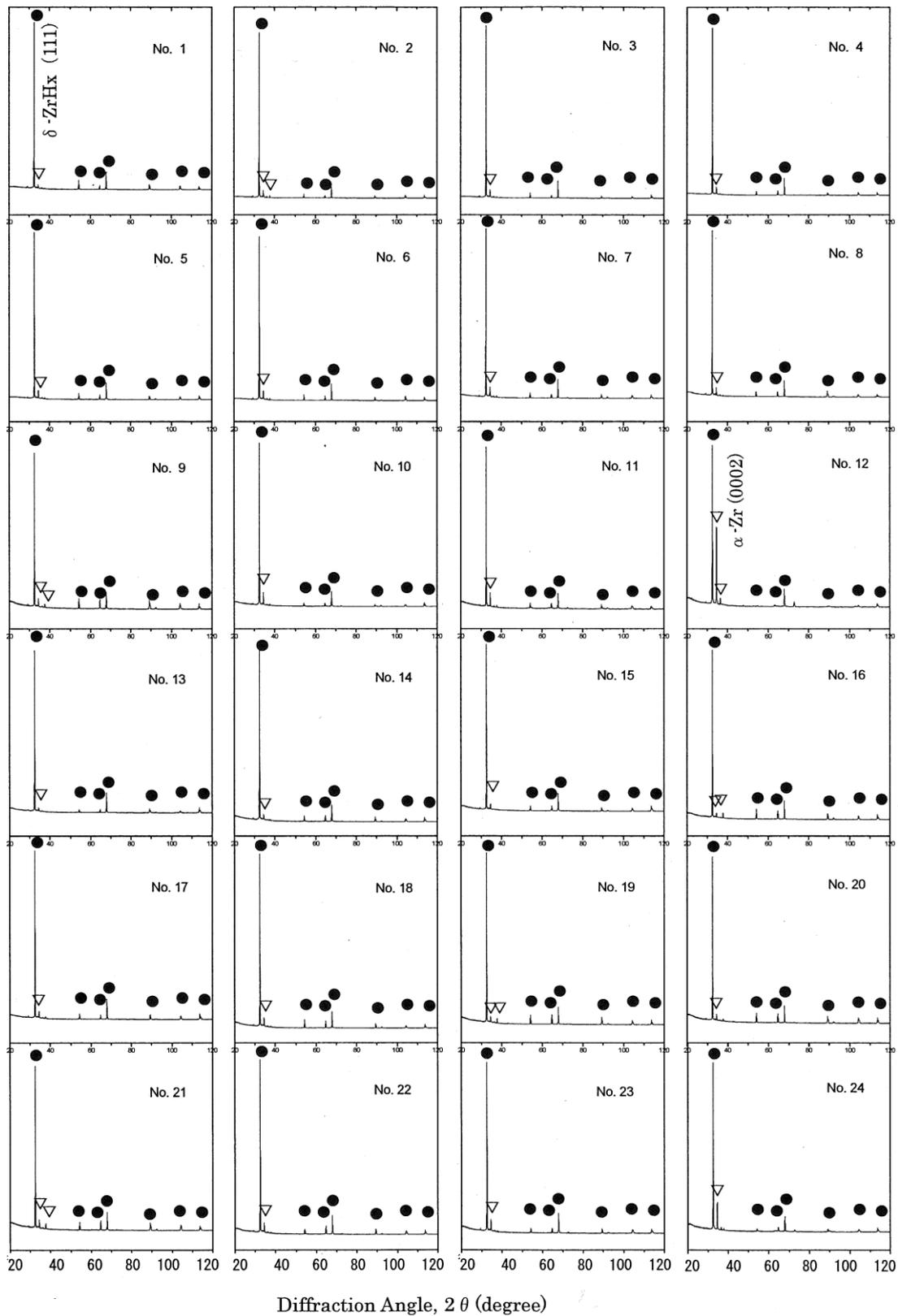


図 2.2.4-6 作製した水素化物の XRD パターン

全ての資料においてもっとも強度の強いピークはいずれも  $\delta$ -ZrH<sub>x</sub> 相の (111) 面のものと一致しており、他の  $\delta$ -ZrH<sub>x</sub> 相のピークと比較して非常に強いピークとなった。水素化物が形成される際の晶癖面は  $\alpha$ -Zr(0001)// $\delta$ -ZrH<sub>x</sub>(111)であるため、もとの  $\alpha$ -Zr の強い集合組織に対応したものと思われた。また、特に No.12 の試料において  $\alpha$ -Zr の (0002) 面による不純物ピークが見られた。このそれぞれの XRD ピークの強度比を表 2.2.4 1 に示した。多くの試料では  $\alpha$ -Zr (0002) 面に相当するピークは 5 %未満となっている。これらのピーク以外に認められるピークは、ほぼ  $\delta$ -ZrH<sub>x</sub> に帰属するものである。

ジルコニウム水素化物  $\delta$  相 ( $x=1.57\sim 1.67$ ) の比較材として、 $\epsilon$  相である ZrH<sub>2</sub> については、試薬粉末 (キシダ化学製、試薬特急、>99.0%) を用いた。使用した ZrH<sub>2</sub> 試薬の X 線回折結果を図 2.2.4-7 に示す。検出された回折ピークはいずれも ZrH<sub>2</sub> と同定された。ZrH<sub>2</sub> 試薬の SEM 像を図 2.2.4-8 に示す。数  $\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$  程度の粉末であることが分かる。レーザ回折法を用いて粒度分布を測定した結果を図 2.2.4-9 に示す。粉末の粒径は約 3~120  $\mu\text{m}$  の範囲にあり、30  $\mu\text{m}$  前後の粒子が多い。これらの結果から求めた粉末の平均粒径を表 2.2.4-2 に示す。体積平均径は約 28.5  $\mu\text{m}$  である。また、BET 法による比表面積測定結果も表 2.2.4-2 に示したが、比表面積は 0.45  $\text{m}^2/\text{g}$  となった。

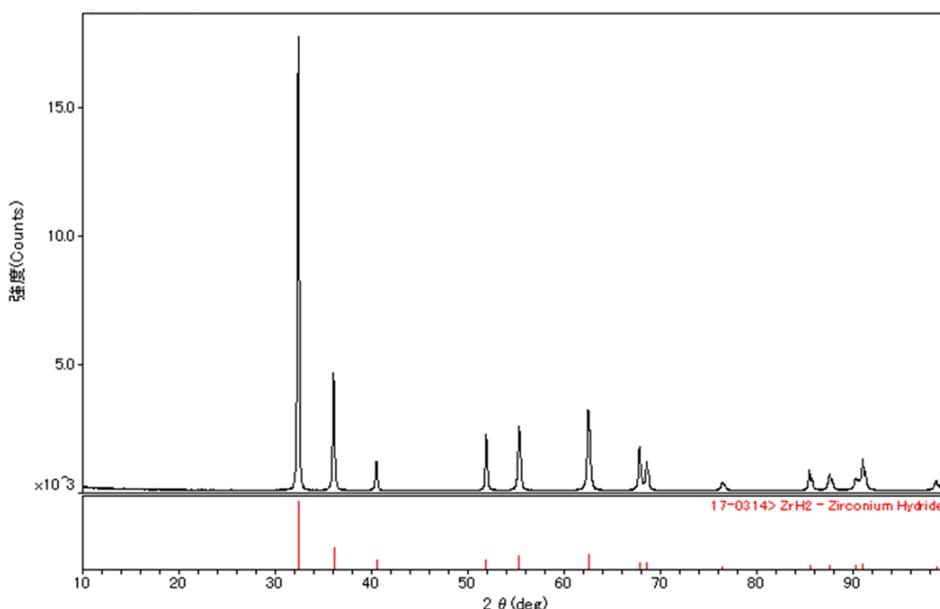


図 2.2.4-7 ジルコニウム水素化物 ZrH<sub>2</sub> の X 線回折結果

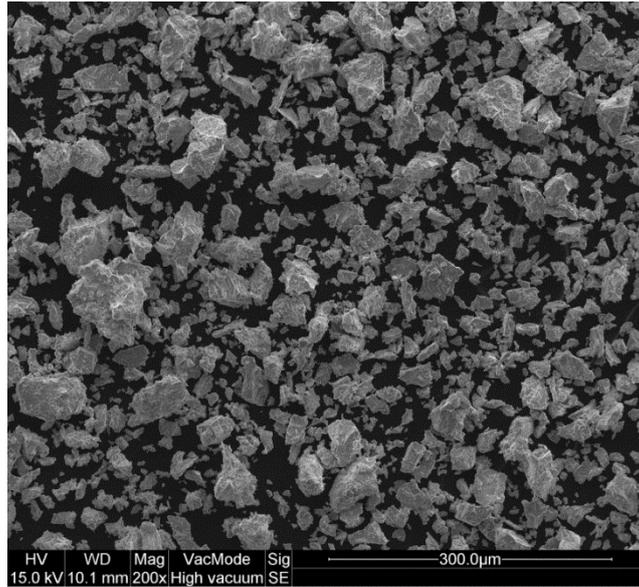


図 2.2.4-8 ジルコニウム水素化物  $ZrH_2$  の SEM 像

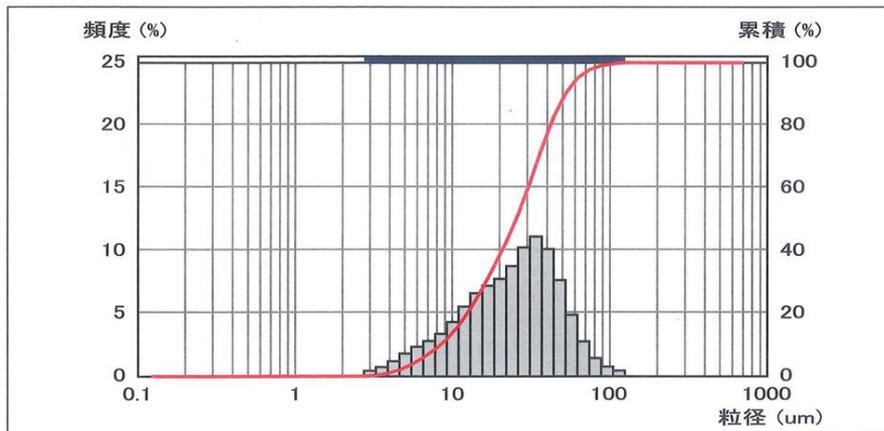


図 2.2.4-9 ジルコニウム水素化物  $ZrH_2$  の粒度分布

表 2.2.4-2 ジルコニウム  $ZrH_2$  の粒度分布および比表面積測定結果

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

### (3) 腐食試験方法

ジルコニウムの受入材と水素化材の 2 水準を試料とし、窒素ガス雰囲気中で封じたガラスサンプル内で純水中に試料を浸漬し、このガラスサンプルを  $160^\circ C$  の一定温度で保持することにより、腐食試験を実施する。ここで、試験温度は、ジルコニウム水素化材試料の表面積から、評価可能な発生水素量を得るために設定した。また、比較試験として  $ZrH_2$  試薬 (粉末状) についても行った。

### 1) 試験条件

腐食試験方法はガス蓄積型試験とし、の試験条件は表 2.2.4-3 の通りとした。使用する試料片は表 2.2.4-1 の中で H/Zr 比 1.58 以上のものを用い、1 アンプル当たり 4 本の試料片を入れて試験を行った。ここで、比較試験の ZrH<sub>2</sub> は粉末状であるが、試験中に攪拌などの操作は行っていない。

表 2.2.4-3 ジルコニウム水素化物腐食試験条件

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

### 6) 測定項目

測定項目は表 2.2.4-4 の通りとした。

表 2.2.4-4 測定項目

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

### 7) 評価項目

評価項目は以下の通りとした。

- ・腐食量（放出水素量、吸収水素量）

水素化材が、水との反応により酸化物に変化するのか確認する。また、受入材との比較により、ジルコニウムとの腐食速度の差異を評価する。

- ・皮膜分析

実際に、水素化材が腐食に伴い酸化物に変化しているのか確認する。

(4) 試験結果

1) 放出水素ガス量

ジルコニウム水素化物およびジルコニウムの放出水素ガス量を表 2.2.4-5 に示す。水素ガス放出率を図 2.2.4-10 に示し、放出水素ガス等価腐食速度を図 2.2.4-11 に示す。なお、等価腐食速度の算出については、以下の反応を仮定して算出した。

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

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

表 2.2.4-5 ジルコニウム水素化物の放出された水素ガス量および等価腐食速度

No.	試験材	溶液	溶液	温度 °C	期間 /ヶ月	水素 ガス 濃度 / $\mu l \cdot l^{-1}$	放出水素 ガス量 /ml; 0°C,1atm	水素ガス 放出速度 / $mol \cdot m^{-2} \cdot y^{-1}$	放出水素 ガス等価 腐食速度 / $\mu m \cdot y^{-1}$	等価 腐食量 / $\mu m$
e-1-1	Zr	純水	—	160	3	45	9.9E-3	5.6E-3	2.0E-2	4.9E-3
e-1-2						52	1.2E-2	6.5E-3	2.3E-2	5.7E-3
e-2-1	Zr	純水	—	160	6	69	1.5E-2	4.3E-3	1.5E-2	7.5E-3
e-2-2						82	1.8E-2	5.1E-3	1.8E-2	9.0E-3
e-3-1	$ZrH_{1.7}$	純水	—	160	3	1428	3.1E-1	1.8E-1	4.2E-1	1.6E-1
e-3-2						1926	4.2E-1	2.4E-1	5.7E-1	2.1E-1
e-4-1	$ZrH_{1.7}$	純水	—	160	6	1972	4.3E-1	1.2E-1	2.9E-1	2.1E-1
e-4-2						2281	5.0E-1	1.4E-1	3.4E-1	2.5E-1
e-5-1	$ZrH_2$	純水	—	160	3	29700	6.5E+0	1.1E-2	2.5E-2	9.2E-3
e-5-2						31400	6.9E+0	1.1E-2	2.7E-2	9.7E-3
e-6-1	$ZrH_2$	純水	—	160	6	40100	8.8E+0	7.1E-3	1.7E-2	1.2E-2
e-6-2						41500	9.1E+0	7.3E-3	1.8E-2	1.3E-2
e-7-1	$ZrH_2$	純水	—	50	3	1210	2.7E-1	4.3E-4	1.0E-3	3.8E-4
e-7-2						1220	2.7E-1	4.3E-4	1.0E-3	3.8E-4
e-8-1	$ZrH_2$	純水	—	50	6	1500	3.3E-1	2.7E-4	6.4E-4	4.6E-4
e-8-2						1520	3.4E-1	2.7E-4	6.4E-4	4.7E-4

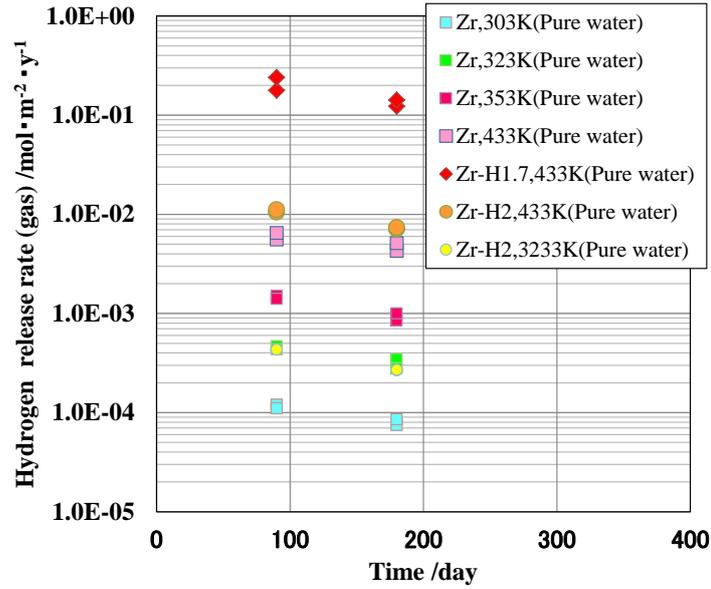


図 2.2.4-10 ジルコニウム水素化物の水素ガス放出率

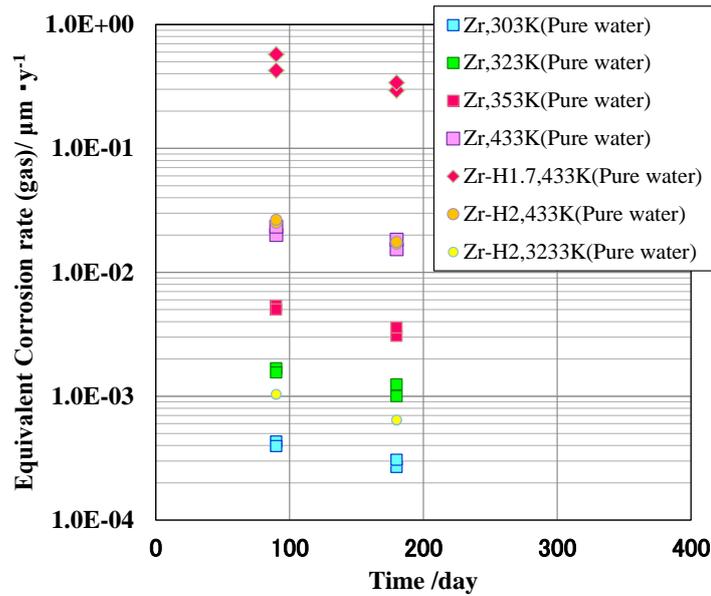


図 2.2.4-11 ジルコニウム水素化物の放出水素ガス等価腐食速度

## 2) 腐食速度

ジルコニウム水素化物およびジルコニウムの等価腐食速度を図 2.2.4-12 に示す。ジルコニウムは放出水素量に水素吸収量を加えて等価腐食速度を求めた。ZrH<sub>1.7</sub> ではジルコニウムと同程度の等価腐食速度であるが、ZrH<sub>2</sub> では約 1 桁小さい。

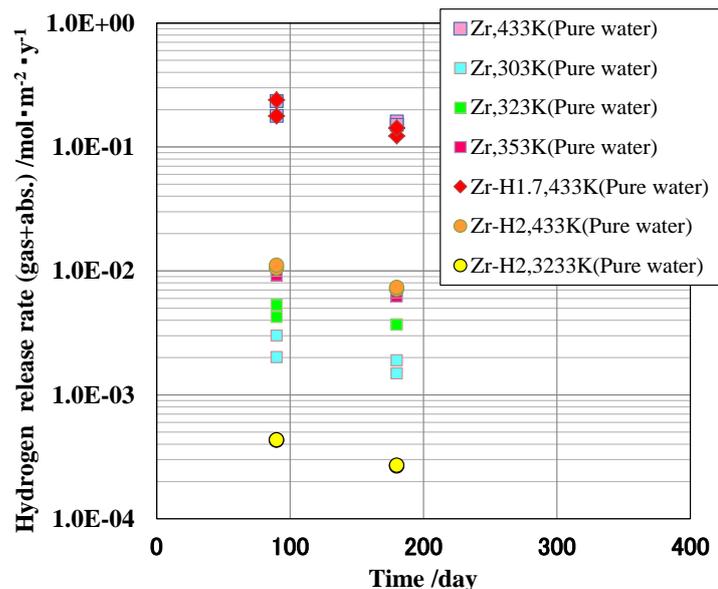


図 2.2.4-12 ジルコニウム水素化物およびジルコニウムの等価腐食速度

### 3) 皮膜分析結果

#### a. TEM 観察、電子線回折

純水中に 160 °C で 6 ヶ月浸漬試験した後の Zr および ZrH<sub>1.7</sub> 試験片の皮膜断面の TEM 観察結果、EDX 分析結果および電子線回折結果を図 2.2.4-13 および図 2.2.4-14 に示す。Zr の表面皮膜の厚さは約 50~150nm であり、局所的に皮膜が薄くなっているところが観察される。平均的な膜厚は 100nm 程度と考えられる。ZrH<sub>1.7</sub> の皮膜厚さは約 50~200nm であり、膜厚の変動が大きいように見受けられる。平均的な膜厚は 120nm 程度と考えられる。これらの試料はいずれも膜厚があまり均一でないため、気局所的な TEM 観察で求めた酸化膜厚さは、平均的な膜厚とは一致しない可能性がある。

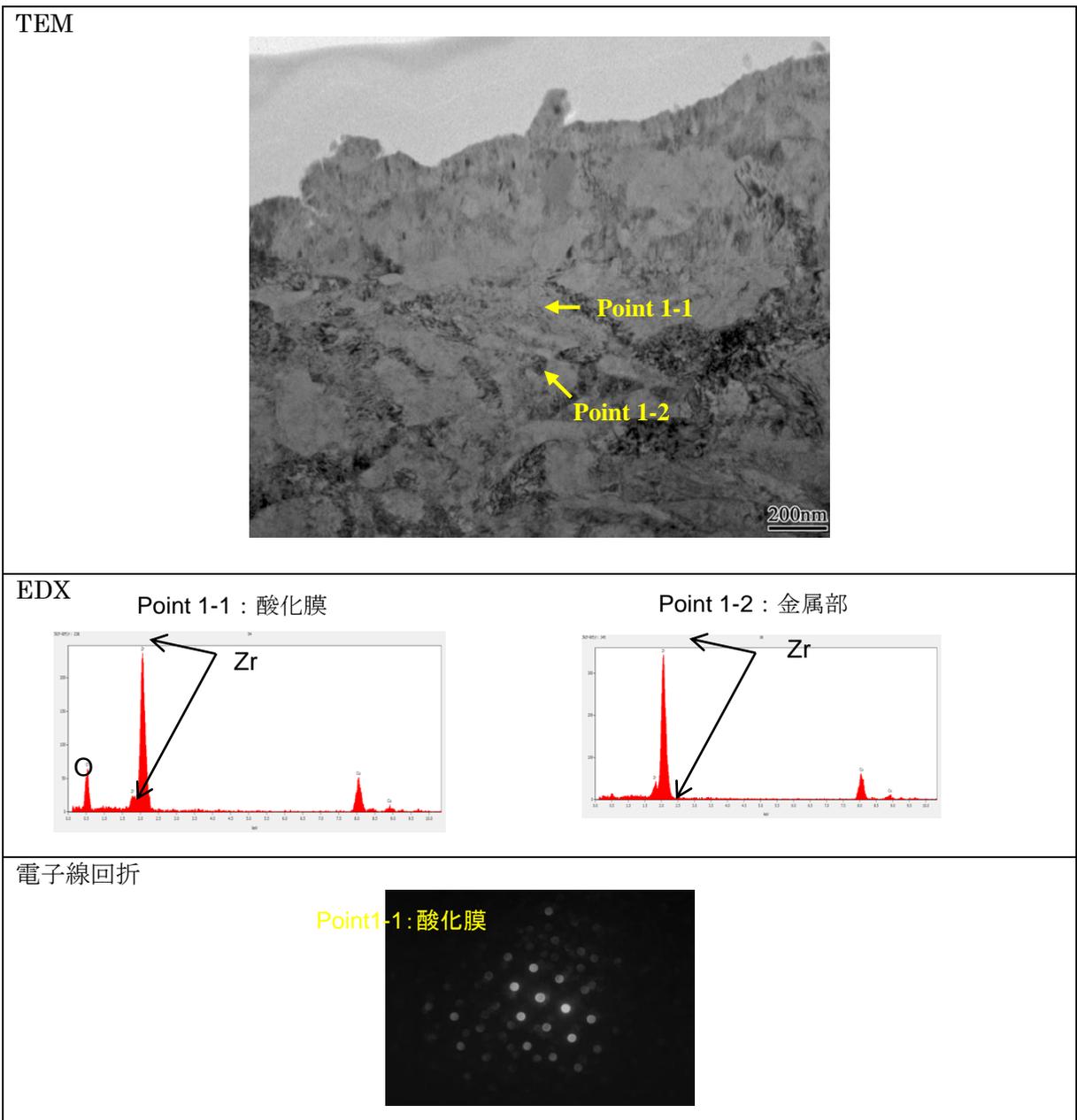
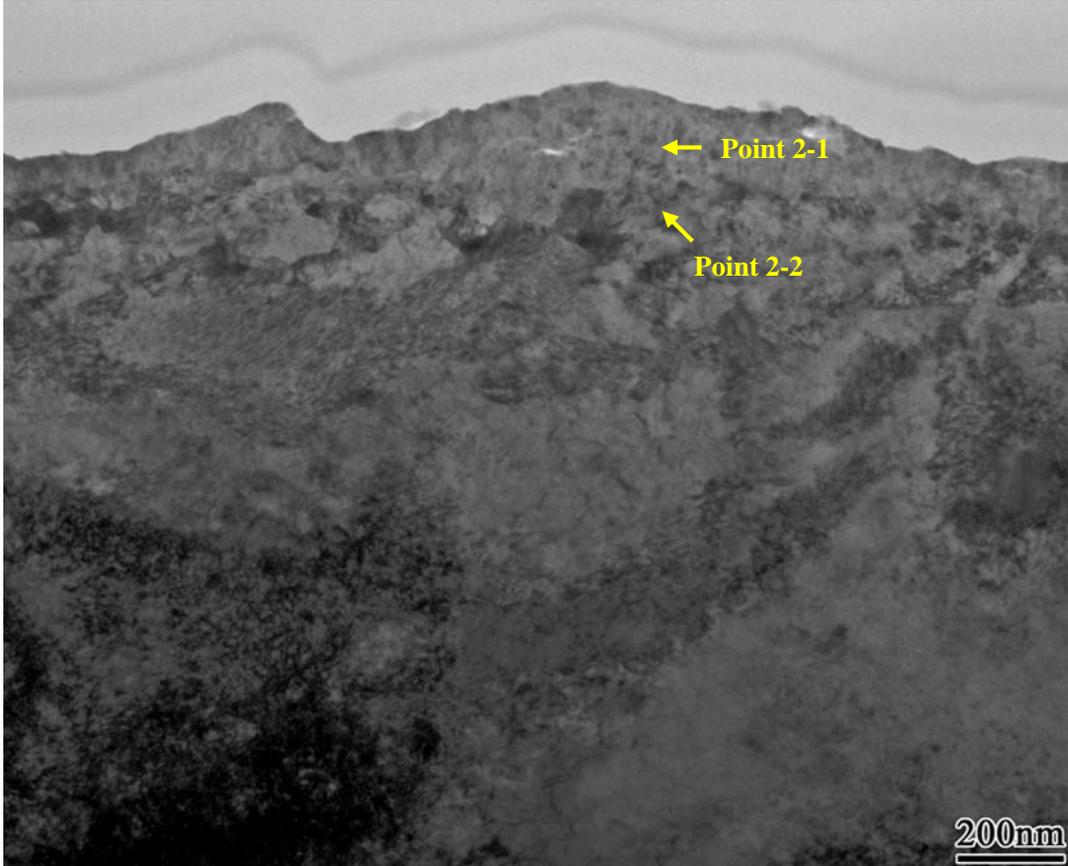
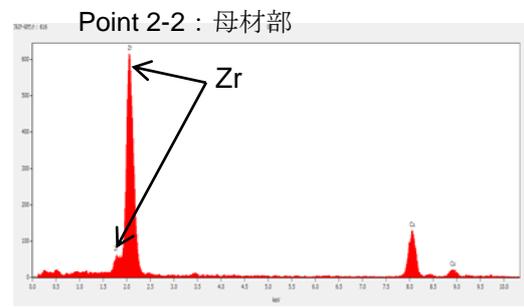
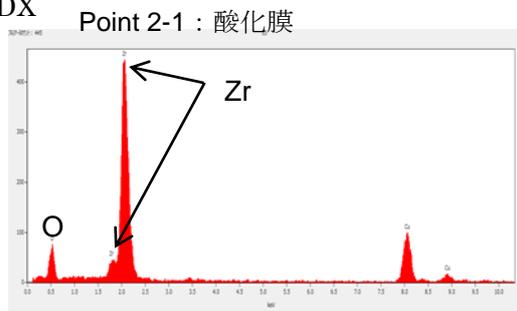


図 2.2.4-13 浸漬試験（160°C×6ヶ月、純水）後の Zr 皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

TEM



EDX



電子線回折

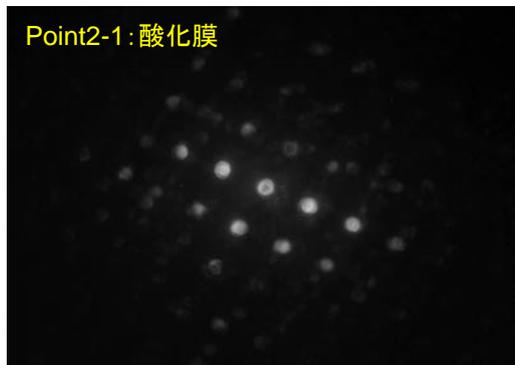


図 2.2.4-14 浸漬試験 (160°C×6ヶ月、純水) 後の  $ZrH_{1.7}$  皮膜の TEM 観察、EDX 分析および電子線回折結果

## b. XPS 分析

純水中に 160 °C で 6 ヶ月浸漬試験した後の Zr および ZrH<sub>1.7</sub> 試験片の XPS 分析結果を図 2.2.4-15 に示す。ジルコニウムおよびジルコニウム水素化物 (ZrH<sub>1.7</sub>) はいずれも表面に酸化膜が形成されており、厚さはいずれも 250nm 程度である。

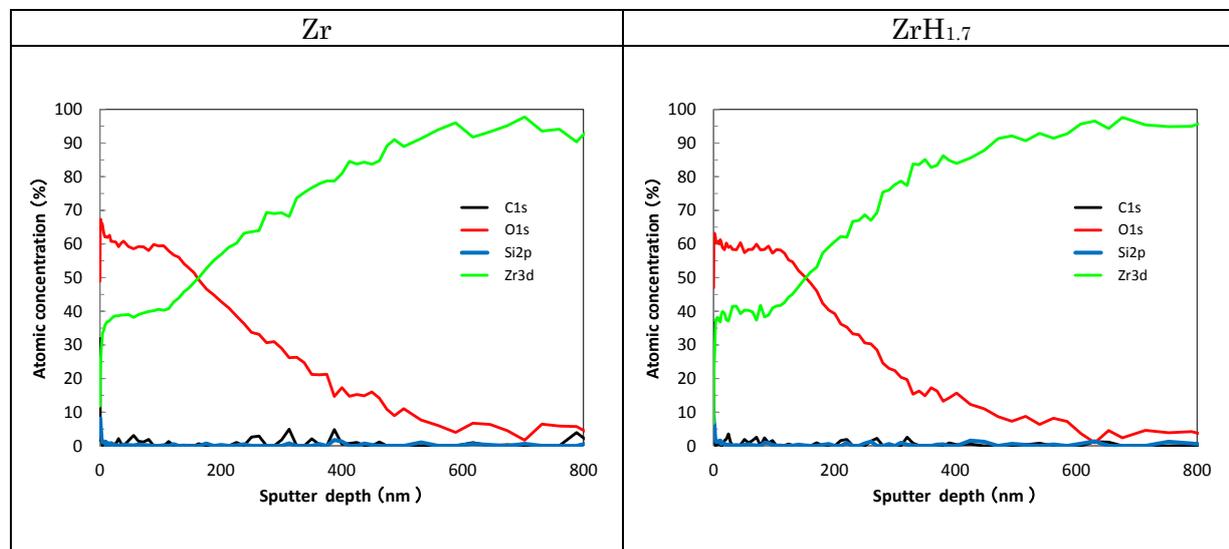


図 2.2.4-15 浸漬試験 (160°C×6 ヶ月,純水) 後の ZrH<sub>1.7</sub> 皮膜の XPS 分析結果

## c. RBS 分析

浸漬試験後の ZrH<sub>1.7</sub> の RBS 分析結果を図 2.2.4-16 に示す。測定プロファイルのシミュレーションフィッティングは、酸化膜厚を TEM 観察で得られた膜厚を仮定して、酸化膜の密度を変動パラメータとして行った。Zr の酸化膜の密度は 4.8g/cm<sup>3</sup> で ZrH<sub>1.7</sub> の酸化膜の密度は 4.5g/cm<sup>3</sup> であり、酸化ジルコニウムの真密度 (5.49~5.6) に比べ小さい。

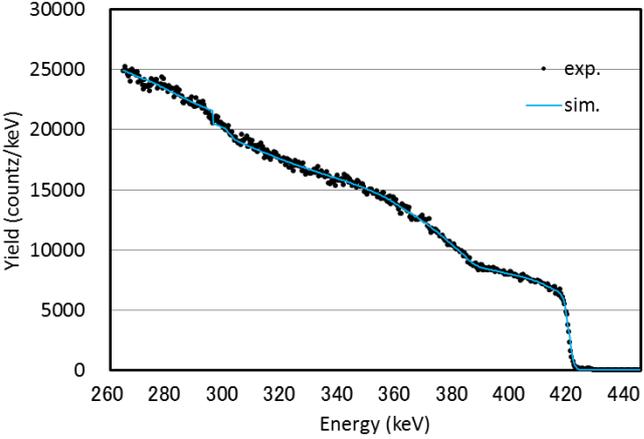
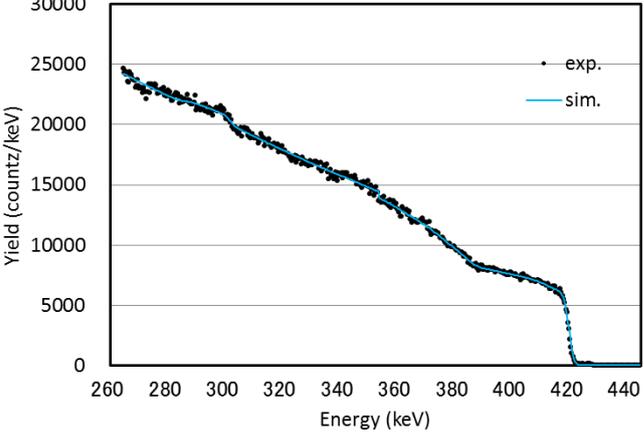
温度	RBS スペクトルおよびシミュレーション	皮膜密度
Zr 160°C		膜厚 100nm 4.8g/cm <sup>3</sup>
ZrH <sub>1.7</sub> 160°C		膜厚 120nm 4.5g/cm <sup>3</sup>

図 2.2.4-16 浸漬試験 (160°C×6 ヶ月,純水) 後の Zr および ZrH<sub>1.7</sub>皮膜の RBS 分析結果

## 2.3 ジルカロイの長期腐食モデルの検討（中温腐食試験）

### 2.3.1 試験概要

本業務は、放射化金属廃棄物（ハル・エンドピース）中の C-14 について、インベントリの合理的な設定方法の検討や長期的な C-14 放出速度データの取得を行い、ソースタームを現実的・合理的に評価設定することにより、TRU 廃棄物の安全評価の信頼性向上に資することを目的とする。本業務ではジルカロイの腐食挙動について、高温腐食式の低温環境への適応性を確認するために、オートクレーブ試験を継続し、中温での腐食増量や酸化膜厚等の腐食データを取得する。

### 2.3.2 試験方法

オートクレーブによりジルカロイの中温領域において以下の内容で腐食データを取得した。地層処分において、ハル・エンドピースに含まれる放射化生成物の炭素 14 は、安全評価上の重要核種と位置づけられている。放射化金属からの核種の放出速度は、金属の腐食速度と相関があると想定されていることから、長期にわたる C-14 の放出挙動の評価に加え、腐食に伴って発生する水素ガスによる処分施設への影響評価の観点からも、処分環境における金属の長期の腐食挙動を予測することが重要となる。

これまで、処分環境を想定した低温条件下（30～80℃）で、照射済み試料（ジルカロイ-4）を用いた C-14 の放出量や未照射のジルカロイから生成する水素量を測定することで腐食速度を求めた結果、非常に腐食速度が小さく、この腐食速度を単純外挿すると、被覆管の寿命は $10^8 \sim 10^{10}$ 年と推定される。しかしながら、上記試験は腐食のごく初期（数ナノから数十ナノメートルの腐食増量）の観察であり、超長期挙動の予測には不確実性が大きいと考えられる。

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おり、さらに腐食与える加速・影響因子が報告されている。一般的に腐食量は、初期段階は時間の1/2乗に、やがて1/3乗に比例して増加するが、腐食量が20 mg/dm<sup>2</sup>程度で遷移点を迎え、その後は、見かけ上、反応律速のような時間に比例した増加傾向を示すことが知られている。炉外試験は、処分環境から考えると加速的な条件であるが、腐食厚さが数10 μm程度と進行した状態であり、腐食状態の変遷（速度やメカニズムが変化する遷移点の存在）など、超長期の腐食状態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の適応により、低温での挙動や寿命評価に関する予測の信頼性を高めることが期待できる。しかしながら、これまでのところ、上記、低温と高温の試験では異なる腐食の活性化エネルギーが報告されており、温度条件が大きくかい離していることに加え、試験条件や腐食の進展状態の違いなどにより、十分な比較検討が実施できていないのが現状である。

そこで本業務では、高温腐食式の低温への適応性について検討するため、これまでに取得されていない中温（100～300℃）におけるジルカロイ-4の腐食試験を、高温炉外試験と同等のオートクレーブ法（純水条件）により実施する。本試験は、平成24年度に中温におけるオートクレーブ試験を開始し、平成25年度までにおよそ280日程度の腐食増量を測定している。平成26年

度は、上記試験を継続し、所定の期間ごとに適宜サンプリングし、腐食データを取得する。その際、腐食増量に加え、酸化膜の性状分析、水素吸収率データを取得する。条件および点数を以下に示す。

なお、サンプリング期間や水素吸収率測定等の対象試料については別途センター管理員と相談のうえ決定する。

- ・サンプリング分析回数：13回
- ・腐食増量分析：1040点（80点×13回）
- ・水素吸収率：1回のサンプリング分析あたり1点（計13点）。（ただし、腐食増量が平均的な試料を用いることとする）
- ・酸化膜厚さ（SEM分析）：1回のサンプリング分析あたり1点（計13点）。（ただし、腐食増量が平均的な試料を用いることとする）

(1) 供試材

供試材には、燃料被覆管ジルカロイ 4（外径 9.5×肉厚 0.64）を使用した。

(2) オートクレーブ試験

オートクレーブ試験条件を表 2-3.2-1 に示す。オートクレーブは、バッチ式を用いた。今年度は平成 24 年度から継続実施しているオートクレーブ試験温度条件（180℃、270℃）に加え、210℃、240℃の 2 条件での試験を開始した。なお、温度条件 270℃のオートクレーブ試験については、積算試験時間 365 日をもって終了とした。

表 2.3.2-1 オートクレーブ試験条件

試験温度	180℃	210℃	240℃	270℃
圧力	飽和蒸気圧			
試験溶液	純水（電気伝導度>18MΩ）			
溶存酸素濃度	<8ppm（加圧脱気による計算値）			
平成 25 年度 までの 積算試験時間	270 日	平成 26 年度 より 試験開始	平成 26 年度 より 試験開始	270 日
サンプリング 間隔	60 日毎 ※積算試験時間 が 365 日となる 時点のみ 65 日 とした。	15 日毎	15 日毎	30 日毎 ※積算試験 間時間が 365 日 なる時点のみ 35 日とした。

(3) 腐食増量の算出方法

各温度条件のオートクレーブ試験において、サンプリング毎に腐食増量を測定した。腐食増量は式 a で算出して得られた値とした。

$$\text{腐食増量} = (\text{サンプリング時の試料重量} - \text{初期の試料重量}) / \text{初期試料面積} \quad \dots \text{ (式 a)}$$

(4) 水素吸収率の算出方法

各温度条件のオートクレーブ試験において、(3)で取得した腐食増量の平均的な試料の水素量を不活性ガス搬送融解熱伝導度法を用いて分析し、水素吸収率を取得した。オートクレーブ試験における腐食反応を  $\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{各温度 } \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$  と仮定し、水素吸収率は式 b で算出して得られた値とした。

水素吸収率 (%) =

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

(5) 酸化膜厚さ測定方法

各温度条件のオートクレーブ試験において、(3)で取得した腐食増量の平均的な試料の酸化膜を SEM で観察し、得られた酸化膜 SEM 画像より酸化膜厚さを測定した。

### 2.3.3 試験結果

(1) 腐食増量

腐食増量のデータを図 2.3.3-1 に示す。試験温度 270°C の腐食増量の挙動はおおよそ 1/3 乗則に則っており、過去の知見データ (Hillner の高温腐食式) とも整合性のある挙動を得られたと考えられる。一方、試験温度 180°C の腐食増量の挙動は、積算試験時間 425 日の時点で 1/5 乗測に近似しているが、今後もデータの蓄積が必要と考えられる。試験温度 210°C、240°C は、積算試験時間が短いことから、今後のデータ蓄積により腐食挙動を観察する必要がある。

現時点における、試験温度 180°C、210°C、270°C の腐食増量の近似式は以下の通りである。

$$180^\circ\text{C} \quad \dots \quad \Delta W = 0.5277 t^{0.2035}$$

$$210^\circ\text{C} \quad \dots \quad \Delta W = 0.5392 t^{0.3312}$$

$$270^\circ\text{C} \quad \dots \quad \Delta W = 1.9313 t^{0.3262}$$

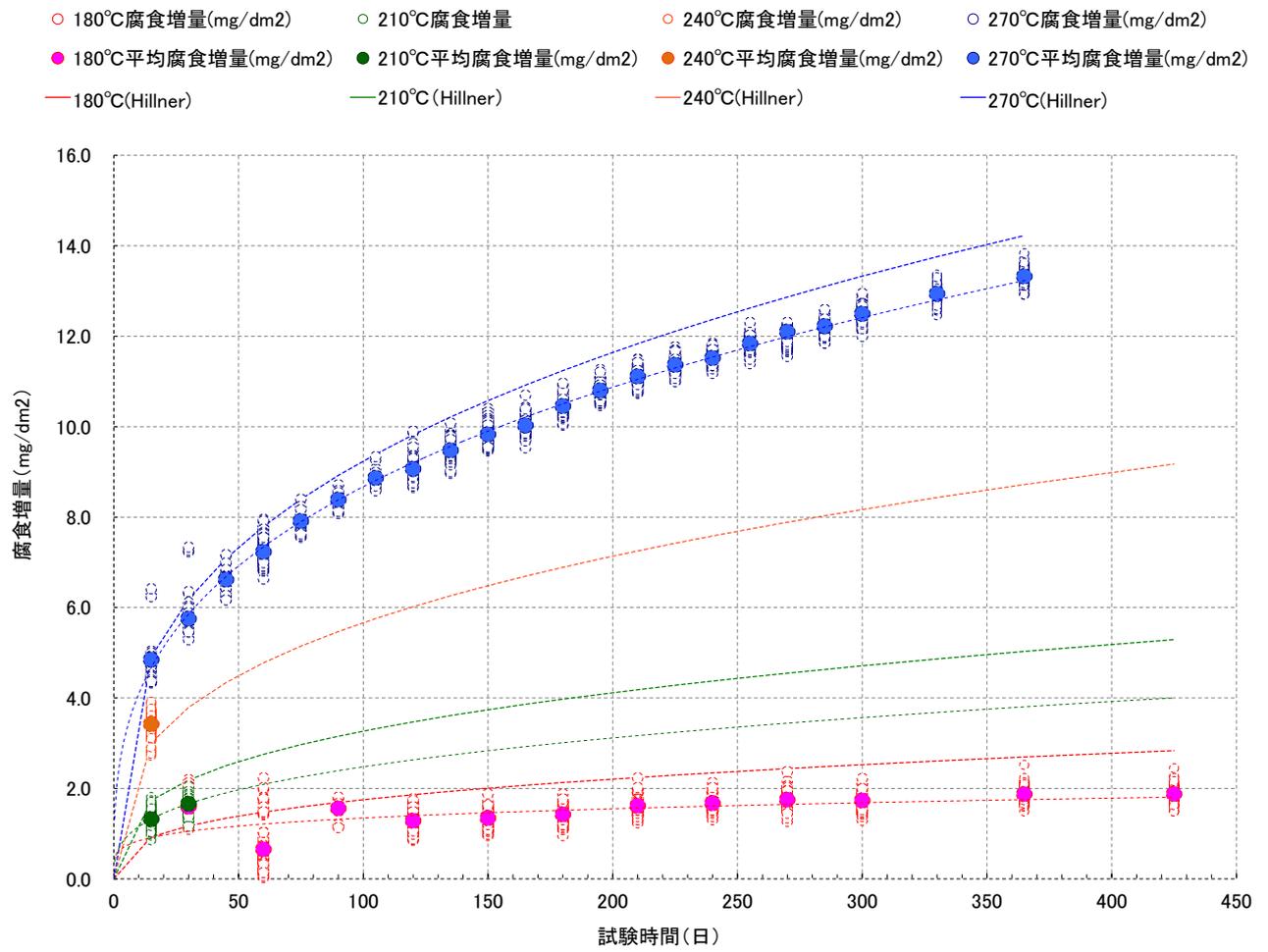


図 2.3.3-1 腐食増量測定結果

(2) 水素吸収率

各試験温度および試験時間における水素吸収率測定の結果を表 2.3.3-1、図 2.3.3-2、図 2.3.3-3 に示す。試験温度 270℃では、積算試験時間の増加に伴い、水素量がわずかに増加している様子が見られた。一方、試験温度 180℃、210℃では水素量の増加は見られていない。

表 2.3.3-1 各オートクレーブ試験温度における水素吸収率

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
(℃)	(日)	(g)	(g)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)
180℃	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
210℃	15	5.74564	5.74601		8	-2	-24.1
	30	5.73724	5.73771		9	-1	-9.6
270℃	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		

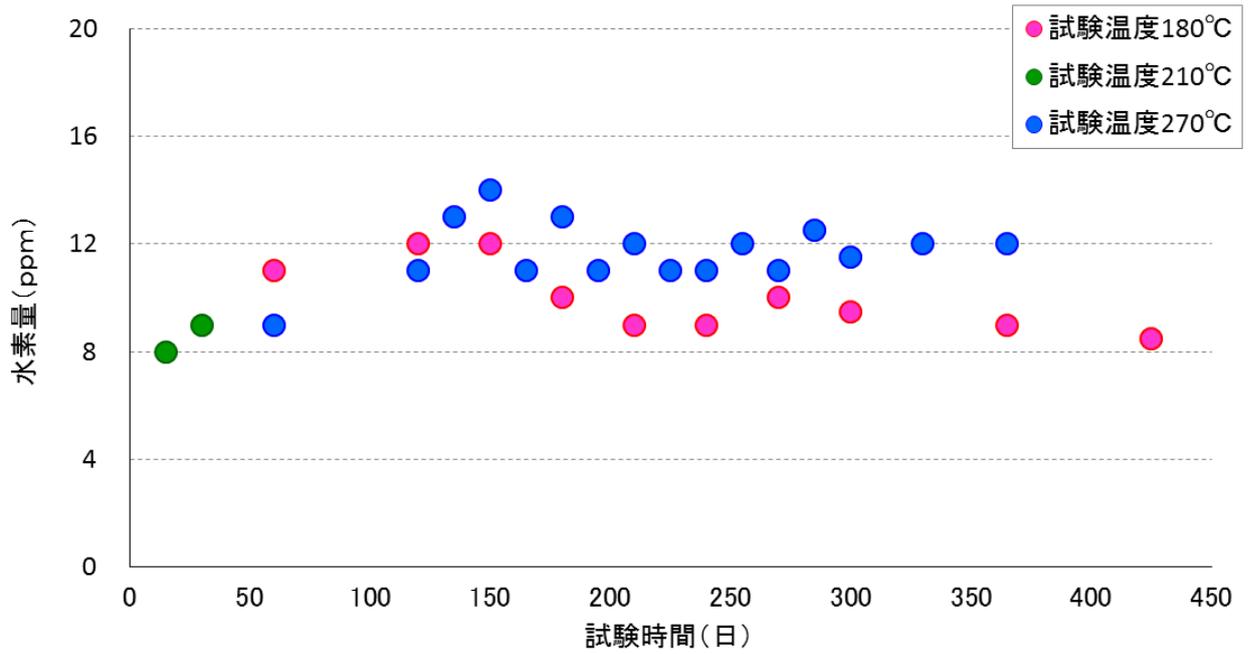


図 2.3.3-2 水素量分析結果

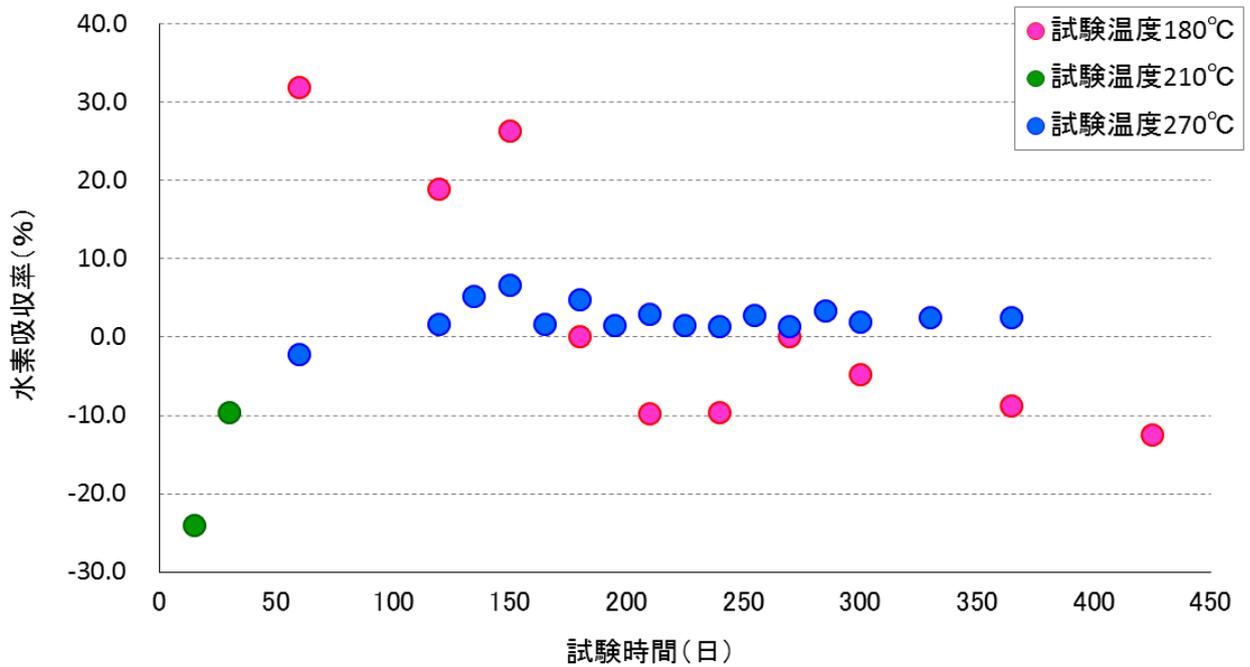


図 2.3.3-3 水素吸収率測定結果

(3) 酸化膜厚さ

酸化膜の厚さ測定結果を表 2.3.3-2 に、酸化膜  $1\mu\text{m}$  あたりの腐食増量を算出したものを図 2.3.3-4 に示す。また、SEM で観察した酸化膜の様子を図 2.3.3-5～図 2.3.3-8 に示す。いずれの試験温度においても、経時的に酸化膜が厚くなっている様子が見られている。

高温腐食における知見に、腐食増量  $15\text{mg}/\text{dm}^2$  が酸化膜  $1\mu\text{m}$  に相当するという文献値 [23]がある。それと比較すると、わずかに酸化膜  $\mu\text{m}$  あたりの腐食増量は少ない傾向が見られた。また、試験開始まもなくである  $210^\circ\text{C}$  では、高温知見の文献値のおよそ半分～ $2/3$  程度の値であり、今後の皮膜厚さ換算値を蓄積する必要がある。

表 2.3.3-2 酸化膜厚さ測定結果

試験温度 ( $^\circ\text{C}$ )	試験時間 (日)	腐食増量 (g)	酸化膜厚さ (nm)						
			1	2	3	4	5	6	平均
180	300	1.69184	139	111	124	163	111	135	131
	365	1.84421	168	154	148	124	128	113	139
	425	1.91260	180	186	201	154	166	156	174
210 $^\circ\text{C}$	15	1.31281	202	190	188	139	156	160	173
	30	1.66637	158	181	178	195	218	201	189
270 $^\circ\text{C}$	285	12.23172	925	1280	1070	988	934	888	1014
	300	12.48824	1160	1060	1180	1160	1260	1090	1152
	330	12.94547	878	1060	959	1240	1180	1160	1080
	365	13.33623	1010	913	925	919	1130	1040	990

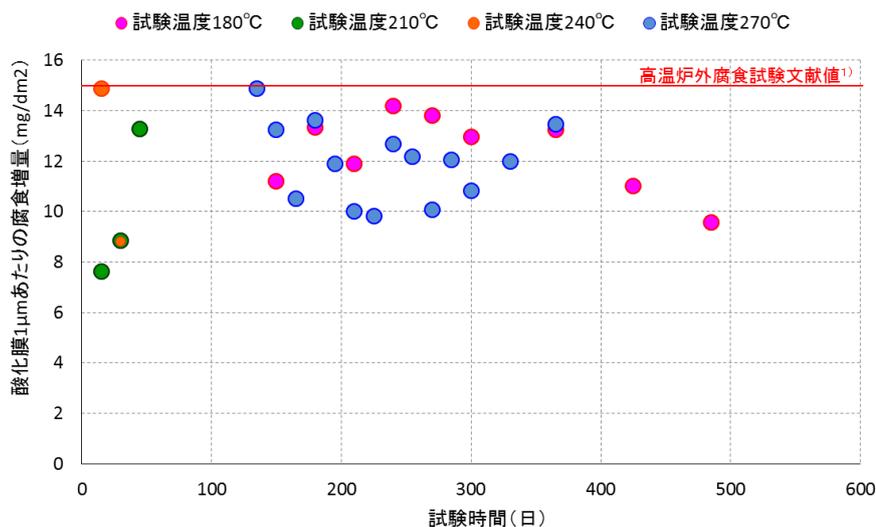


図 2.3.3-4 酸化膜厚さ  $1\mu\text{m}$  あたりの腐食増量

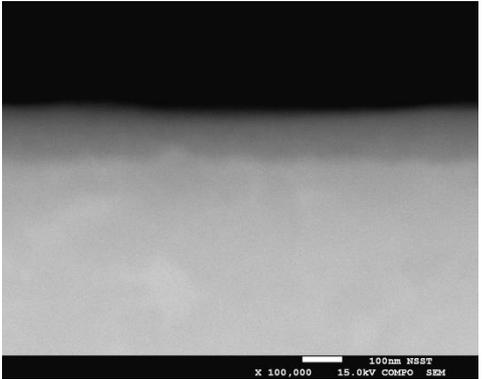
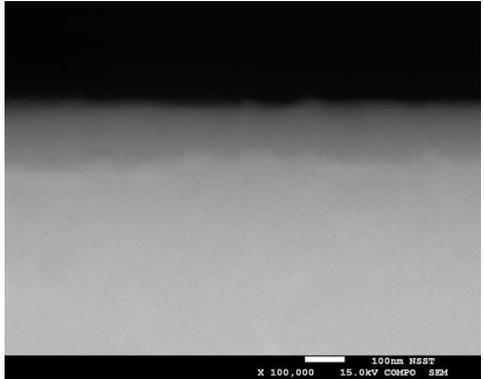
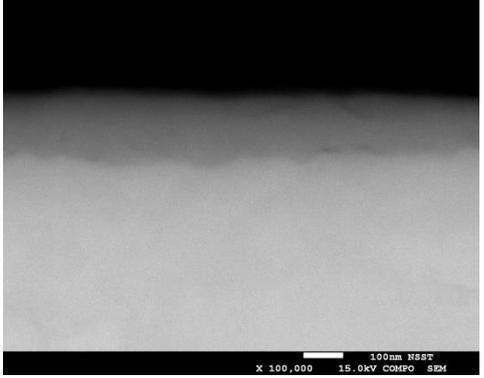
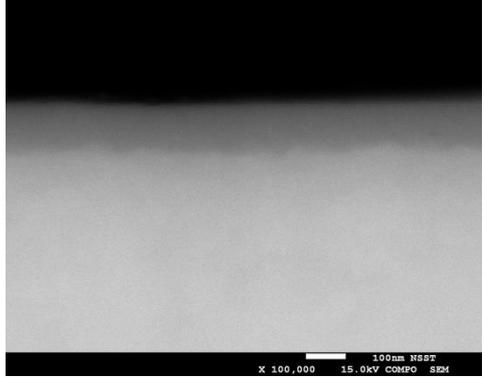
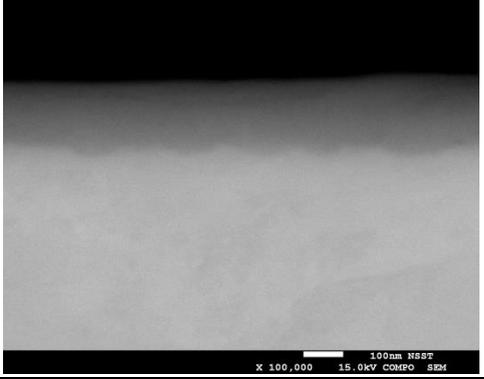
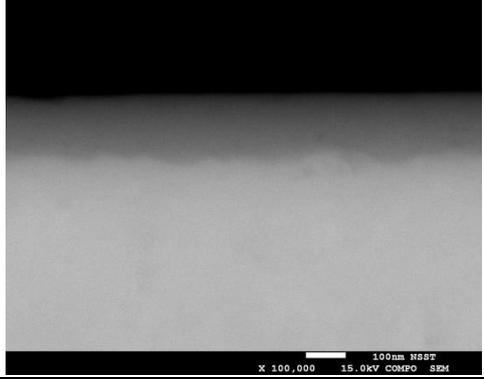
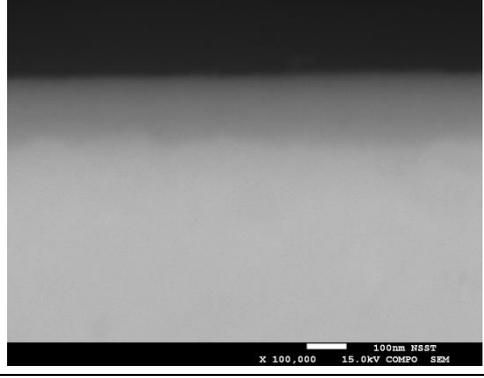
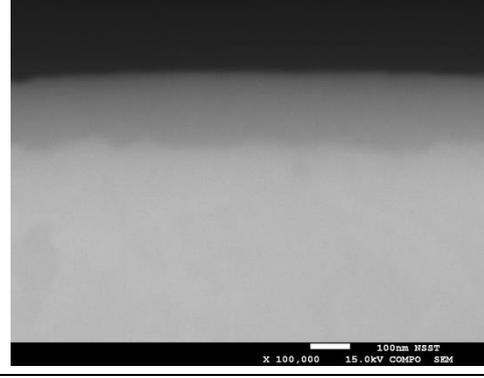
試験温度	試験時間	酸化膜 SEM 写真	
180°C	300日		
	365日		
	425日		
	485日		

図 2.3.3-5 酸化膜 SEM 写真 (試験温度 180°C)

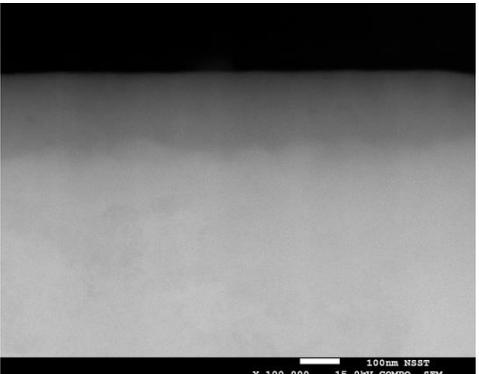
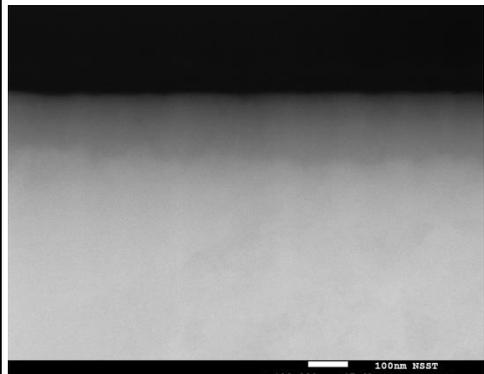
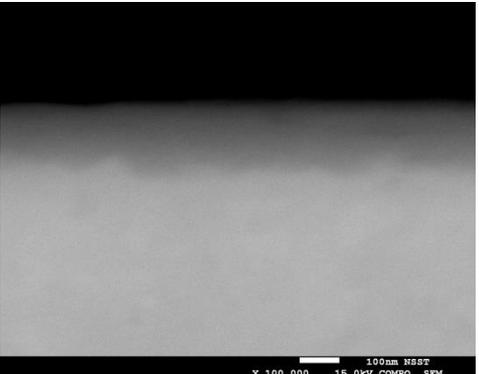
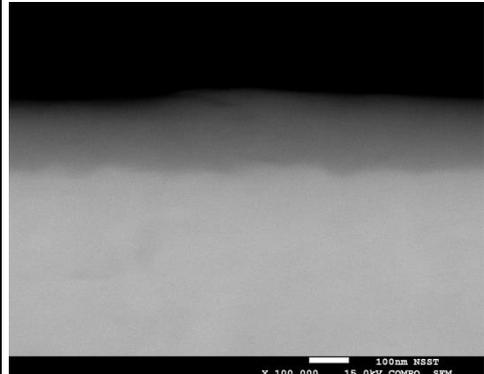
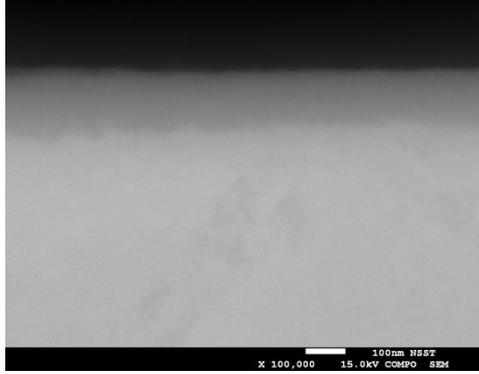
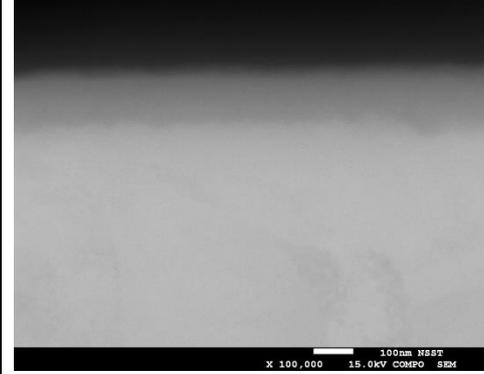
試験温度	試験時間	酸化膜 SEM 写真	
210°C	15 日		
	30 日		
	45 日		

図 2.3.3-6 酸化膜 SEM 写真 (試験温度 210°C)

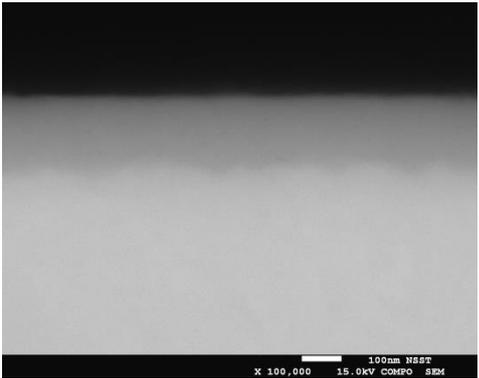
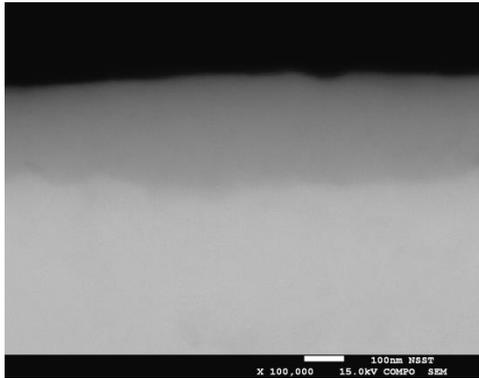
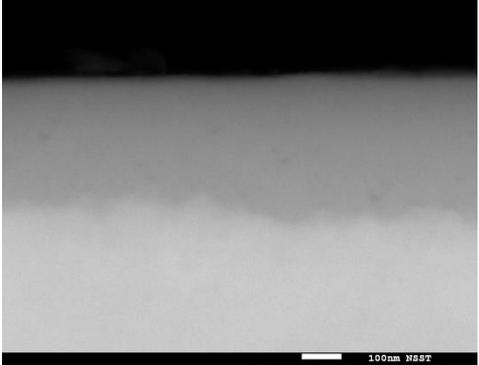
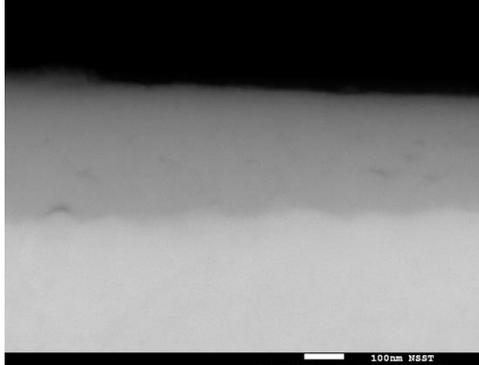
試験 温度	試験 時間	酸化膜 SEM 写真	
240°C	15 日		
	30 日		

図 2.3.3-7 酸化膜 SEM 写真 (試験温度 240°C)

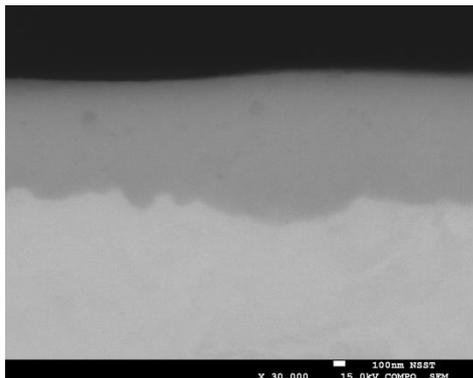
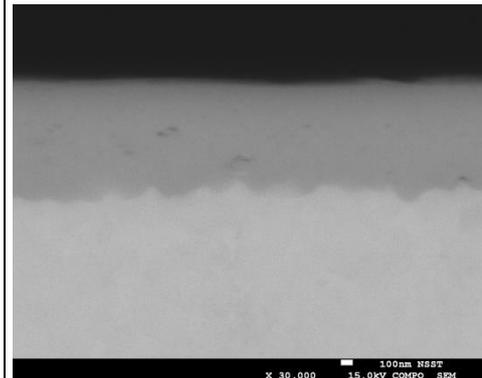
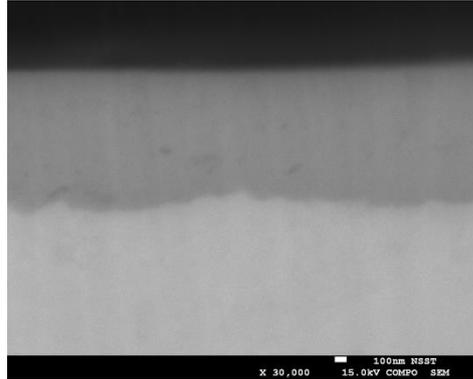
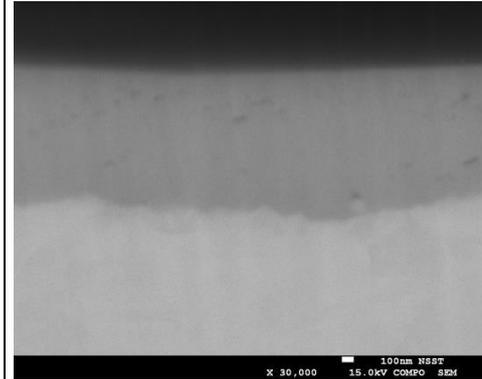
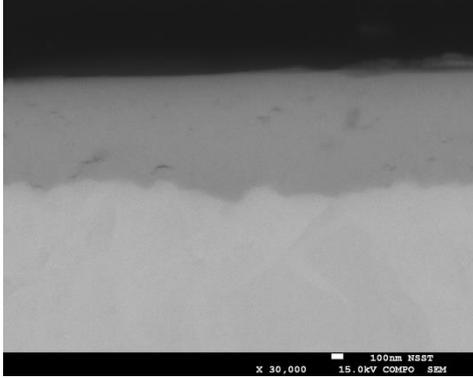
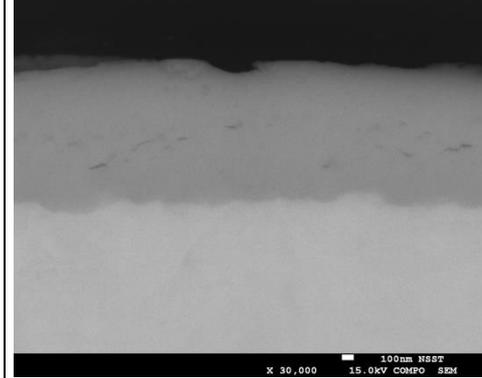
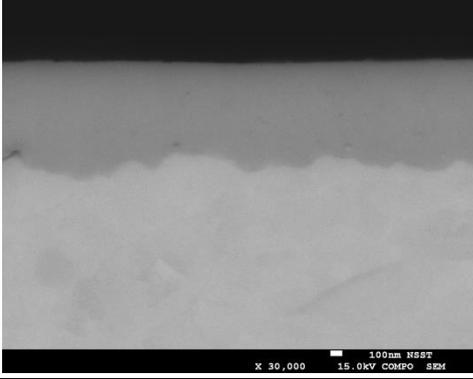
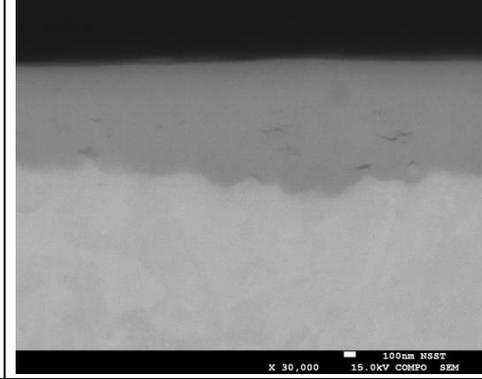
試験温度	試験時間	酸化膜 SEM 写真	
270°C	285 日		
	300 日		
	330 日		
	365 日		

図 2.3.3-8 酸化膜 SEM 写真 (試験温度 270°C)

## 2.4 高温腐食式の適用性の検討（酸化膜特性および影響）

### 2.4.1 目的

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

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

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

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

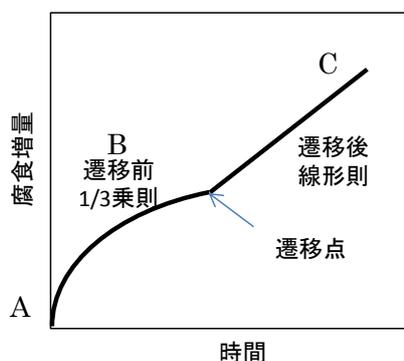


図 2.4.1-1 ジルカロイの典型的な重量増加曲線（模式図）

### 2.4.2 試験方法

#### (1) 酸化膜付き試料の作製方法の検討

遷移点の酸化膜厚さは、約  $2\mu\text{m}$  とされており、B 領域（遷移前）に相当する厚さの酸化膜 ( $1\mu\text{m}$  前後) を形成させるための処理方法について検討する。

表 2.4.1-1 に酸化膜形成処理について、オートクレーブ中で水蒸気酸化を行った例を示す。この条件で B 領域相当する膜厚の酸化膜が形成されているが、酸化膜の性状が低温腐食試験と同じであるかどうかを確認して用いる必要がある。また、オートクレーブの処理雰囲気

により処理中に吸収される水素濃度が変わるため、腐食速度に影響を与えないような水素濃度となるような処理条件（雰囲気条件）を検討する必要がある。そこで、高温で酸化膜形成処理を行った後、吸収された水素濃度を測定するとともに下記の項目について形成された酸化膜の性状を評価するものとする（実際の検討は次年度以後に行う）。

酸化膜の性状評価項目

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

表 2.4.2-1 酸化膜形成処理の例

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

(2) 腐食試験方法

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

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

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

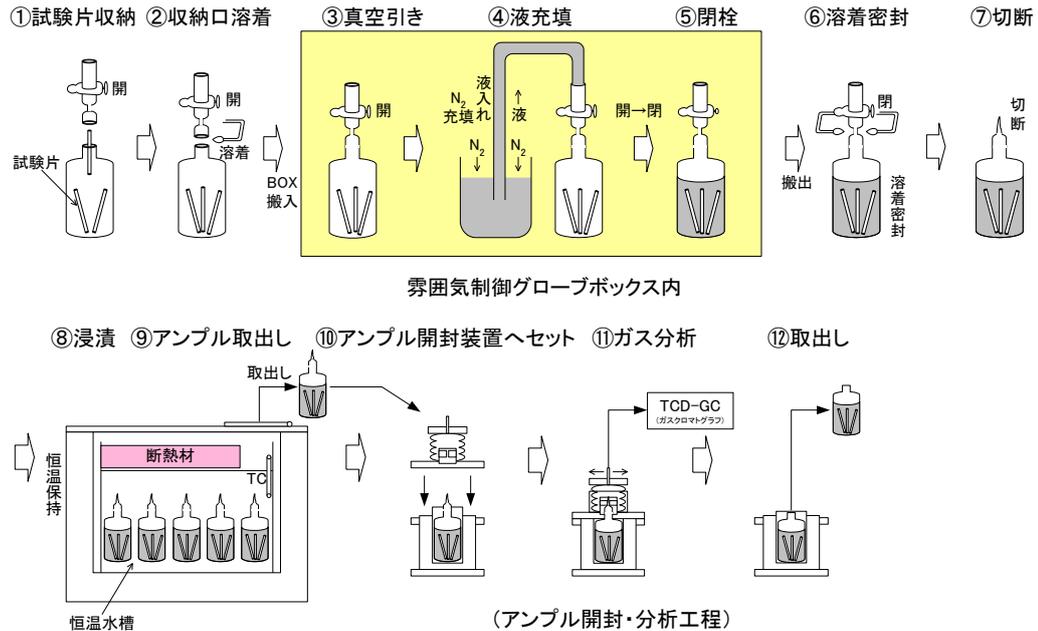


図 2.4.1-1 重水を用いたガス蓄積型腐食試験の試験手順

\*日本国特許第 2912365 号の技術の許諾を受けて利用

### (3) 放出水素量の測定方法の検討

放出水素量の測定については、表 2.4.1-1 に示した酸化膜付き試料を用いてガス蓄積型試験を実施した結果[8]、ガスクロマトグラフ (TCD) を用いた分析では放出水素を検出することができなかった。そこで、より高感度な水素分析法を検討する必要がある。

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

表 2.4.2-2 質量分析装置の性能と特徴

装置名	装置型式	定量下限	特徴
API-MS	日本エーアイ社製 FLEX-MS400	5ppb 以下	<ul style="list-style-type: none"> <li>高感度分析</li> <li>同位体水素の分析が容易</li> <li>不純物ガスの影響を受けやすい</li> </ul>
Q-MS	キャンパネルバテクニクス(株)製 M-101QA-TDM 型	1 $\mu$ l-gas <sup>注1)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>不純物ガスの影響を受けにくい</li> <li>同位体水素の分析が複雑になる</li> </ul>

注1) 導入ガス量 1L の場合は、定量下限は 1ppm となる

#### (4) 吸収水素量の測定方法の検討

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

吸収水素量の測定は、現状、不活性ガス融解ーガスクロマトグラフ装置を用いて実施しているが、ガスクロマトグラフは検出下限が高く、H と D の分離ができない問題点がある。そこで、不活性ガス融解法で分析を行ったガスを採取し、質量分析法で分析する方法について検討を行う。質量分析法は、分析感度が高く同位体分離が容易な API-MS を用いて検討を行う。API-MS は、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等の不純物ガスが定量値に影響を及ぼすため、定量性を確保するため、不純物ガスの混入を排除できるサンプリング方法についても検討する。図に、ジルカロイに吸収された水素（重水素）の分析方法のフロー図を示す。

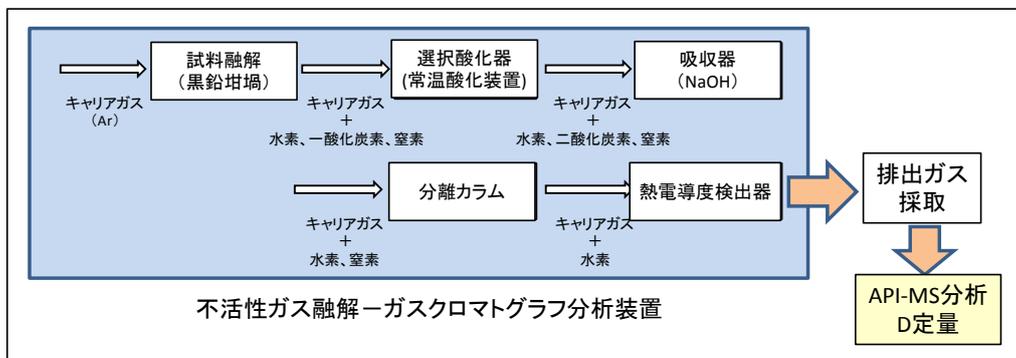


図 2.4.2-2 ジルカロイに吸収された水素（重水素）の分析方法

#### 2.4.3 試験結果

##### (1) 放出水素量の測定結果

重水素標準ガス（1ppmD<sub>2</sub>/Ar）を用いて、API-MS による分析を実施した結果を図 2.4.1-4 に示す。重水素濃度は標準ガスと高純度アルゴンガスで希釈しその割合を変えることにより調整した。なお、この時不純物として含まれる水素ガス（H<sub>2</sub>）も測定を行った。

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

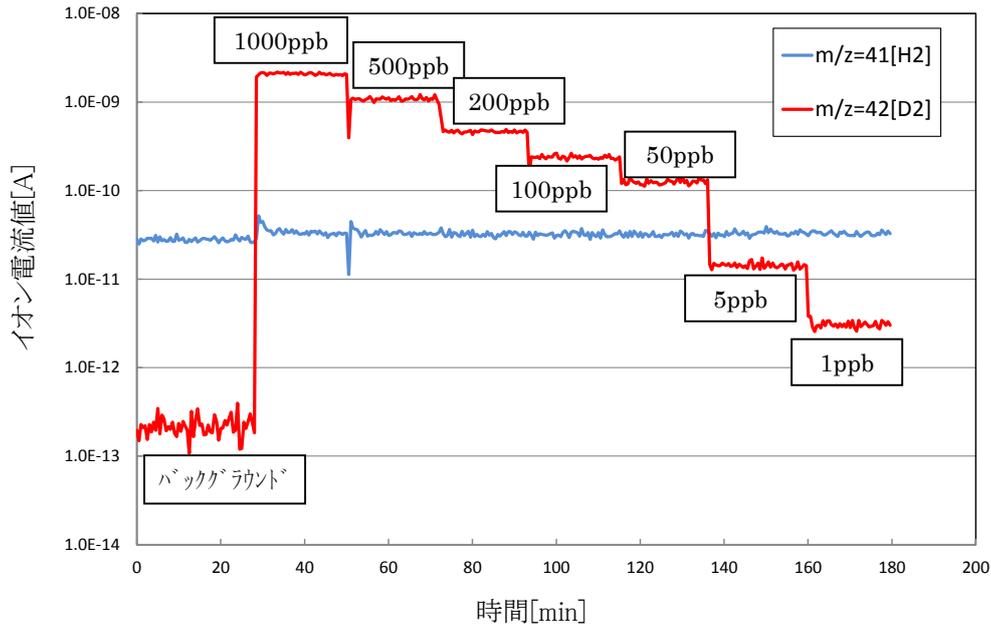


図 2.4.3-1 標準ガス (H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>) を用いた API-MS による分析結果

(2) 吸収水素量の測定結果

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

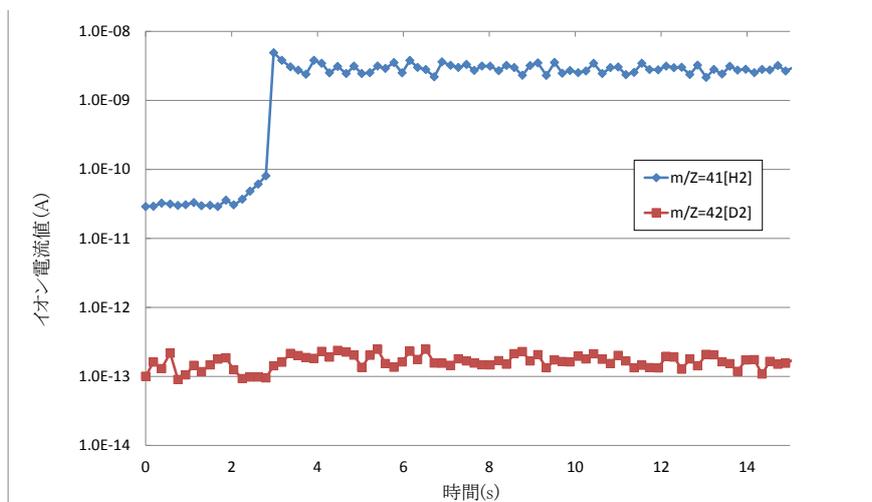


図 2.4.3-2 ジルカロイ金属中の水素の分析結果

## 2.5 加速因子の検討（ホット試験による照射影響）

### 2.5.1 目的

ハル・エンドピース中に含まれる C-14 は、TRU 廃棄物の安全評価において重要核種とされている。これら放射化金属からの C-14 放出挙動について、これまで様々な研究が行われてきた[24]。実際の照射済み被覆管の C-14 濃度（インベントリ）や放出率については、商業用加圧水型原子炉（PWR）にて照射された燃料被覆管を用いた研究で示されている[21]。ここで得られた成果が、「TRU 廃棄物処分概念検討書」[2]および「TRU 廃棄物処分技術検討書」（第 2 次 TRU レポート）[1]において、C-14 インベントリおよび放出率を設定する際の根拠として用いられ、安全評価が実施されたが、この研究での浸漬期間は 11.5 ヶ月と短期間であり、埋設を考慮した長期的な浸出挙動を把握するまでには至っておらず、保守的な設定をせざるを得なかった。また、被覆管以外の材料としてステンレス鋼、Ni 基合金等についても同様の浸出試験が実施されているが、浸漬期間は 11 ヶ月であり、長期的なデータ取得には至っていない[22]。

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

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

一方、C-14 のインベントリの約 3%の酸化膜から放出される C-14 は瞬時放出と評価されている。C-14 の放出挙動について、より現実的な評価をするためには、現在瞬時放出と評価されている酸化膜からの C-14 放出挙動についても評価する必要がある。本年度は平成 19 年度に浸漬した酸化膜付照射済み被覆管（STEP I）1 試料の C-14 浸出データを取得したので報告する。

### 2.5.2 照射済み燃料被覆管を用いた浸出試験

#### (1) 試料

平成19年度から開始（2008年3月浸漬開始）した外面酸化膜付STEP I燃料被覆管1試料を用いた。試料の一覧を表2.5.2-1, 2に示す。表中の試料No.7を分析対象とした。

表2.5.2-1 STEP I燃料被覆管外面酸化膜付き母材試料の浸漬条件一覧

試料 No	試料名	浸漬被覆管 試料	金属母材 厚さ/ $\mu\text{m}$	外面酸化膜 厚さ/ $\mu\text{m}$	浸漬試料 重量/g	浸漬開始日
7	STEP I 燃料被覆管外面酸化膜付き試料	F3GT3-H7 (B481)	704.7	25.3	4.0309	2008.3.10
8					4.0403	
9					4.0627	
10		F3GT3-H7 (B486)			4.0915	
11					3.9598	
12					3.9557	

表2.5.2-2 STEP I燃料被覆管試料の核種濃度一覧

試料 No	外面酸化膜付き母材核種濃度 / $\text{Bq g}^{-1}$				外面酸化膜の核種濃度 / $\text{Bq g}^{-1}$			
	C-14	Sb-125	Cs-137	Co-60	C-14	Sb-125	Cs-137	Co-60
7	$1.53 \times 10^4$	$8.45 \times 10^7$	$4.82 \times 10^6$	$2.59 \times 10^6$	$4.25 \times 10^4$	$1.18 \times 10^8$	$2.89 \times 10^7$	$1.71 \times 10^8$
8					$3.83 \times 10^4$	$1.25 \times 10^8$	$3.16 \times 10^7$	$1.69 \times 10^8$
9					$(4.04 \times 10^4)$	$(1.22 \times 10^8)$	$(3.02 \times 10^7)$	$(1.70 \times 10^8)$
10	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
11								
12								

核種濃度は2008年3月10日を基準に半減期補正で算定した。  
 外面酸化膜核種濃度は測定値2点および平均値を括弧書きで表示した。  
 核種濃度はZr金属換算での値..

(2) 分析概要

図2.5.2-1に照射済み燃料被覆管浸漬試料のC-14分析フローを示す。浸漬容器の外容器および内容器の中の気相を回収後、浸漬液の全量を回収した。浸漬容器に付着していると考えられるC-14についても浸漬容器を燃焼・C-14の回収を行い、C-14を定量した。C-14浸出率測定および有機無機比率の把握とともに、気相、液相、浸漬容器におけるC-14量を把握した。

図2.5.2-2にSTEP I燃料被覆管外面酸化皮膜付の浸漬試料および回収した浸漬液液相試料の外観写真を示す。

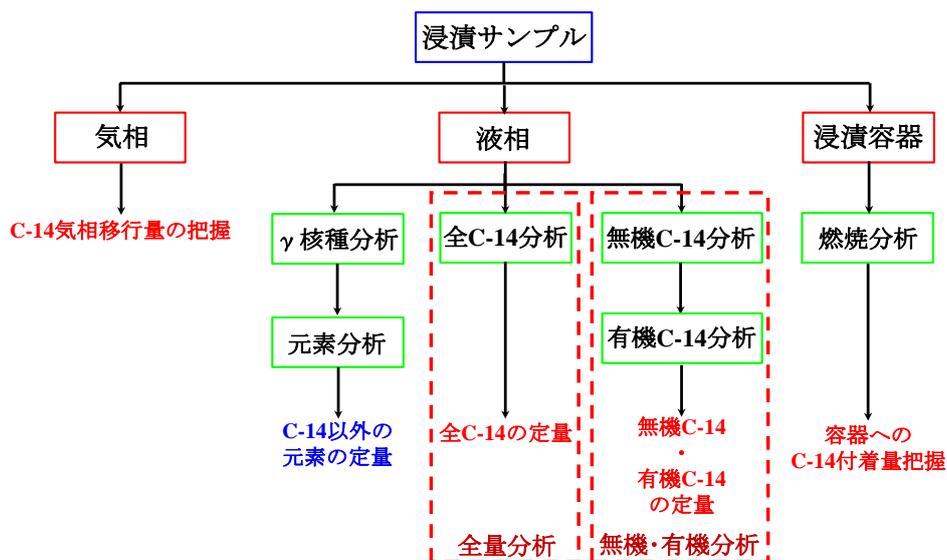


図2.5.2-1 照射済み燃料被覆管浸漬試料のC-14分析フロー



図2.5.2-2 照射済み燃料被覆管の浸漬試料(左)および液相試料(右)の外観写真

### (3) 分析方法

分析方法については、平成24年度の報告書[22]に記載している方法を踏襲しており、以下に概略を示す。気相分析、液相分析の試験条件は表2.5.2-3に示したとおりである。

表2.5.2-3 C-14分析条件（気相・液相分析）

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

## 1) 気相の分析方法

図2.5.2-3に気相C-14分析手順と装置の概要を示す。図の装置を用い、以下の要領で気相中のC-14を分析した。回収操作は2段階で行い、まずC-14トラップ (NaOH水溶液) でC-14を回収した後、液体シンチレーションカウンター (LSC) 出力値の影響を考慮し、カーボソープに再抽出した[22]。

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

$$B'_{gas} = b_{gas} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{100}{G_r} \quad (\text{式2.5.2-1})$$

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

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

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

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

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

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

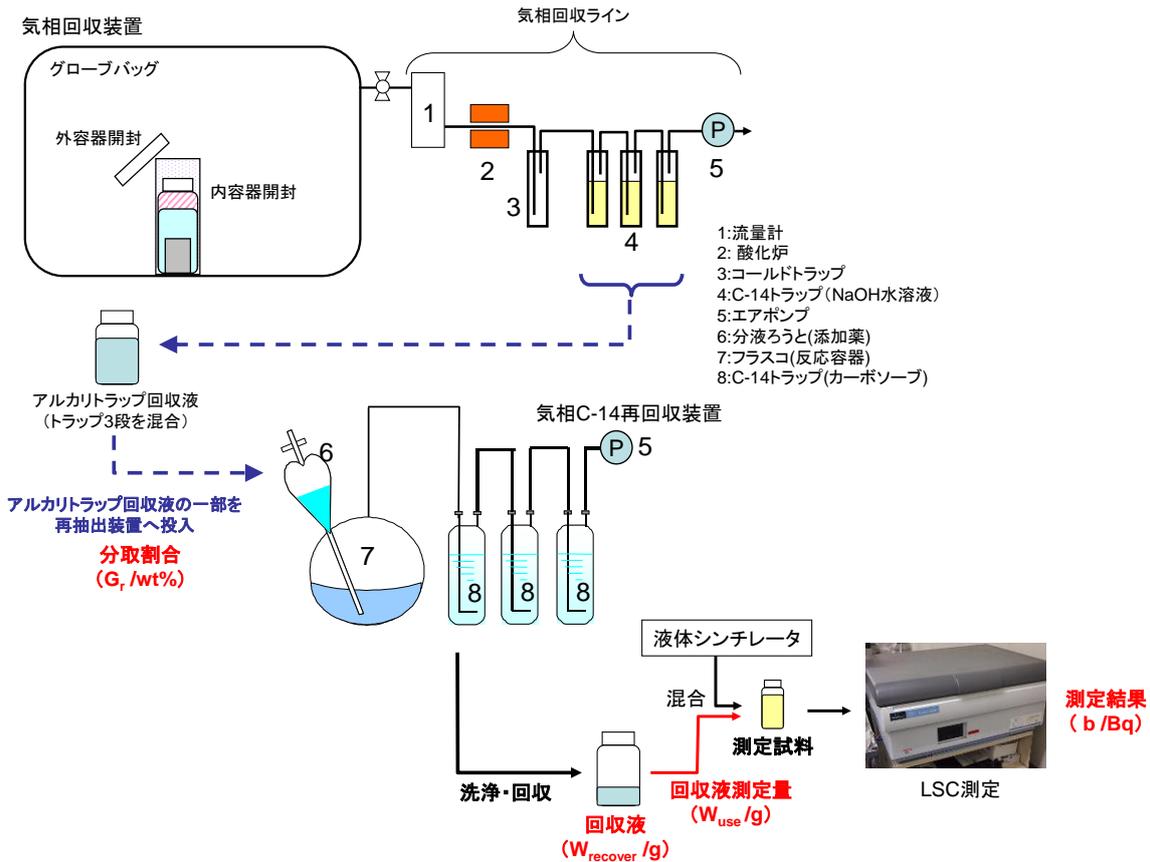


図 2.5.2-3 気相 C-14 分析手順と装置の概要

## 2) 液相の分析方法

図2.5.2-4に浸漬液中のC-14分析手順と装置の概要を示す。

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

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

液相中の全C-14回収法によるC-14分析は以下の手順とした。

- ① 浸漬液の pH を事前に測定した。
- ② 反応容器に純水、各キャリア、浸漬液を投入した。
- ③ 反応容器に酸化剤・触媒を加え、硫酸で液性を酸性とし、反応容器を加熱 (80°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、C-14 トラップ(カーボソープ 7 cm<sup>3</sup> を 3 段設置)で捕集した。

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

$$B'_{total} = b_{total} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{V_{total}}{V_{use}} \quad (\text{式 2.5.2-2})$$

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

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

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

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

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

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

液相中の無機／有機C-14分離回収法によるC-14分析は以下の手順とした。

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

$$B'_{inorg} = b_{inorg} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{V_{total}}{V_{use}} \quad (\text{式 2.5.2-3})$$

$$B'_{org} = b_{org} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \times \frac{V_{total}}{V_{use}} \quad (\text{式 2.5.2-4})$$

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

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

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

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

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

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

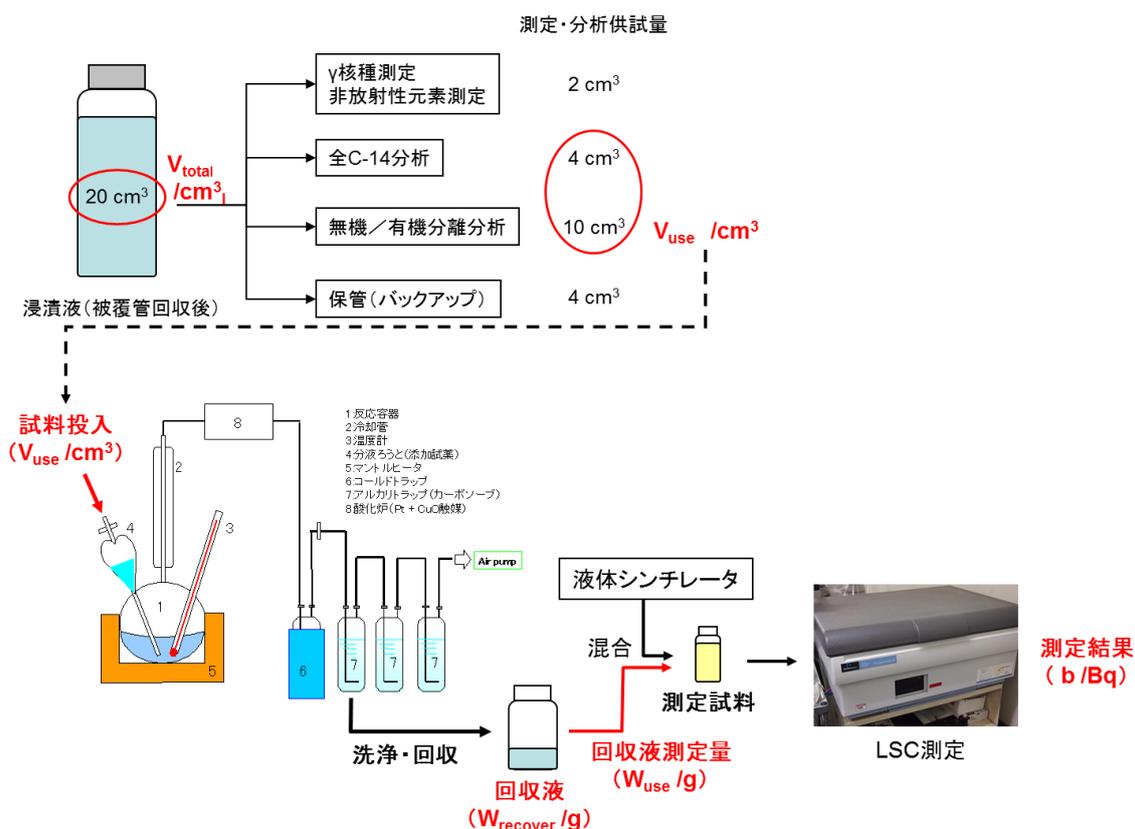


図 2.5.2-4 浸漬液中の C-14 分析手順と装置の概要

### 3) 浸漬容器に付着したC-14の分析方法

浸漬試験で使用された内容容器に残留するC-14を分析するため、回収した浸漬内容容器に対し、燃焼法による分析を行った。図2.5.2-5に浸漬容器に付着したC-14分析手順と装置の概要を示す。分析操作は気相、液相と同様に平成24年度に実施した条件、手順、試験装置[22]を踏襲した。また、分析操作における収率補正を行う前の容器付着C-14量 ( $B_{sorb}$  (Bq)) を式 2.6.2-5により算出した。

$$B'_{sorb} = b_{sorb} \times \frac{W_{recover}}{W_{use}} \quad (\text{式 2.5.2-5})$$

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

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

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

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

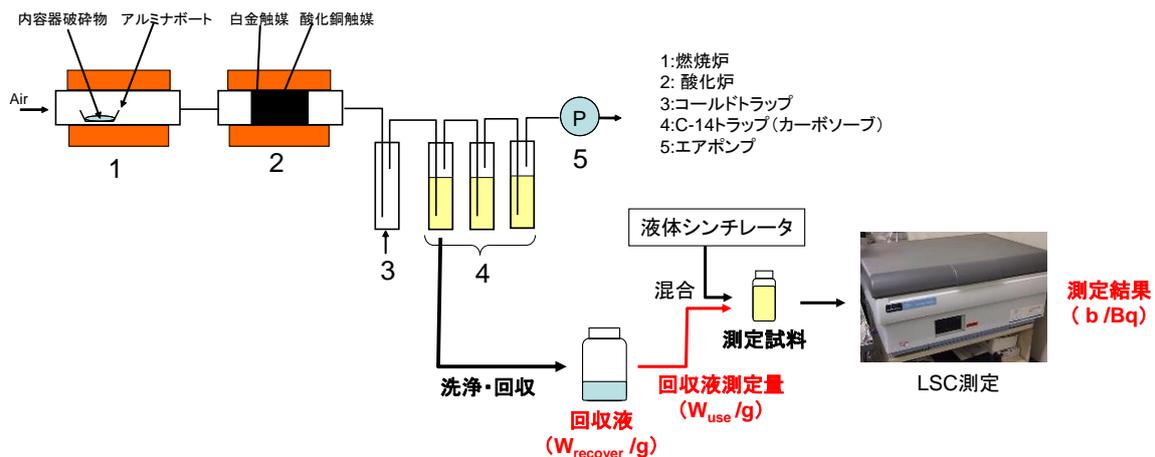


図 2.5.2-5 浸漬容器に付着した C-14 分析手順と装置の概要

#### (4) 収率による補正

##### 1) 気相C-14量および容器付着C-14量の収率補正

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

$$B_{\text{gas}} = \frac{B'_{\text{gas}}}{r_{\text{gas}}} \quad (\text{式 2.5.2-6})$$

$$B_{\text{sorb}} = \frac{B'_{\text{sorb}}}{r_{\text{sorb}}} \quad (\text{式 2.5.2-7})$$

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

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

##### 2) 液相C-14量の収率補正

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

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

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

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

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

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

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

以上を整理した図を図 2.5.2-6 に示す。

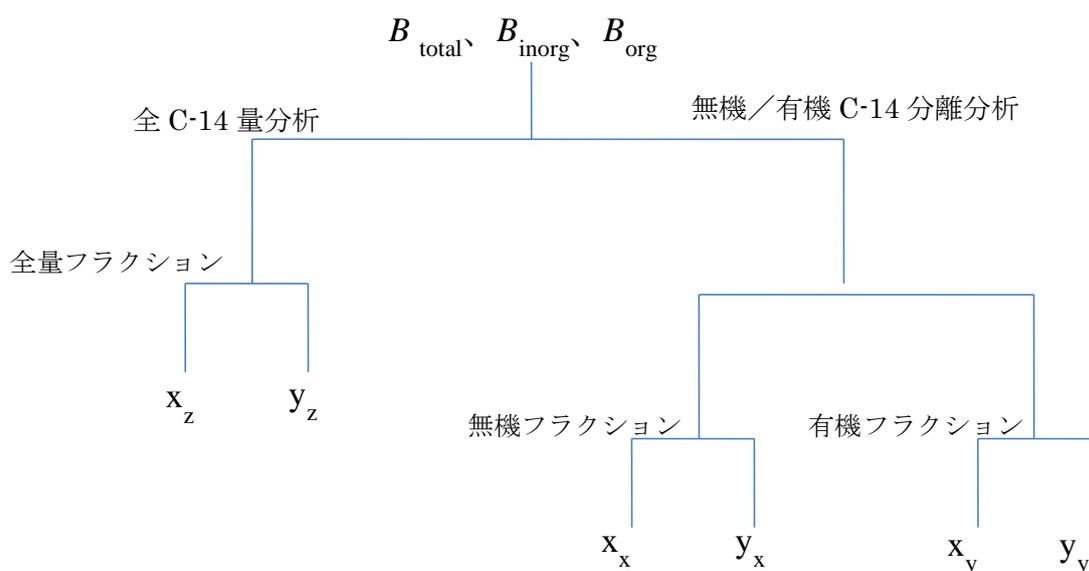


図 2.5.2-6 液相 C-14 量の各フラクションへの分布

全 C-14 量分析における全フラクションに含まれる C-14 量の真値を Z、無機/有機 C-14 分離分析における無機フラクション中の C-14 量の真値を X、無機/有機 C-14 分離分析における有機フラクション中の C-14 量の真値を Y と定義する。この場合、真値の Z、X、および Y を直接測定することはできず、図 2.5.2-6 における全フラクション中の C-14 測定値( $B'_{total}$ )、無機フラクション中の C-14 測定値( $B'_{inorg}$ )、および有機フラクション中の C-14 測定値( $B'_{org}$ )と、平成 24 年度に求めた各フラクションにおける無機 C-14 および有機 C-14 の分析値から求めた収率から上記の  $B_{total}$ 、 $B_{inorg}$ 、および  $B_{org}$  を算定する。算定方法について以下に示す。

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

- $r_{zX}$  : 無機 C-14 の全量フラクションへの収率 (98.4%)
- $r_{zY}$  : 有機 C-14 の全量フラクションへの収率 (93.2%)
- $r_{xX}$  : 無機 C-14 の無機フラクションへの収率 (98.1%)
- $r_{xY}$  : 有機 C-14 の無機フラクションへの収率 (0.5%)
- $r_{yX}$  : 無機 C-14 の有機フラクションへの収率 (2.6%)
- $r_{yY}$  : 有機 C-14 の有機フラクションへの収率 (93.3%)

全 C-14 量分析における収率補正した全 C-14 量  $B_{total}$  は、式 2.5.2-2 で求めた  $B'_{total}$  から、以下により導出する。このとき、全量フラクションの収率  $r_{total}$  は式 2.5.2-9 で求める。

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

$$r_{total} = \frac{x_z + y_z}{B_{inorg} + B_{org}} = \frac{B_{inorg} \cdot r_{zX} + B_{org} \cdot r_{zY}}{B_{inorg} + B_{org}} \quad (\text{式 2.5.2-9})$$

収率を入れると以下の式になる。

$$B_{total} = \frac{B'_{total} (B_{inorg} + B_{org})}{0.984 \times B_{inorg} + 0.932 \times B_{org}} \quad (\text{式 2.5.2-10})$$

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

無機／有機 C-14 分離分析における収率補正した C-14 量  $B_{inorg}$  および  $B_{org}$  は、式 2.6.2-3 および式 2.5.2-4 で求めた  $B'_{inorg}$  および  $B'_{org}$  から、以下のとおり導出する。

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

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

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

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

したがって、

$$B_{inorg} = \frac{B'_{inorg} \cdot r_{yY} - B'_{org} \cdot r_{xY}}{r_{xX} \cdot r_{yY} - r_{xY} \cdot r_{yX}} \quad (\text{式 2.5.2-11})$$

$$B_{org} = \frac{B'_{inorg} \cdot r_{yX} - B'_{org} \cdot r_{xX}}{r_{xY} \cdot r_{yX} - r_{xX} \cdot r_{yY}} \quad (\text{式 2.5.2-12})$$

それぞれ収率を入れて計算すると以下の式になる。

$$B_{inorg} = \frac{0.933 \times B'_{inorg} - 0.005 \times B'_{org}}{0.915143} \quad (\text{式 2.5.2-13})$$

$$B_{org} = \frac{0.026 \times B'_{inorg} - 0.981 \times B'_{org}}{-0.915143} \quad (\text{式 2.5.2-14})$$

#### (5) C-14浸出割合の算定

液相中の C-14 量を  $B_{liquid}$  とすると、C-14 浸出割合  $R$  (Bq/Bq)は、収率補正した気相中の C-14 量、液相中の C-14 量および容器付着 C-14 量から、式 2.5.2-15 を用いて算定できる。

$$R = \frac{B_{gas} + B_{liquid} + B_{sorb}}{B_{inventory}} \quad (\text{式 2.5.2-15})$$

$R$  : C-14 浸出割合 (Bq / Bq)

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

### 2.5.3 照射済み燃料被覆管を用いた浸出試験の結果と考察

#### (1) 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2.5.3-1に示す。また液相中 $\gamma$ 線放出核種量の測定結果、非放射性元素量の測定結果を過年度分も含めて表2.5.3-2にそれぞれ示す。

表2.5.3-1 LSC測定結果およびC-14放射能(収率補正前)

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				
記号			$b_{gas}$	$b_{total}$	$b_{inorg}$	$b_{org}$	$b_{sorb}$	$B'_{gas}$	$B'_{total}$	$B'_{inorg}$	$B'_{org}$	$B'_{sorb}$	
STEP III	No.19	0.50	$3.72 \times 10^{-2}$	$3.79 \times 10^{-2}$	$2.55 \times 10^{-2}$	$5.32 \times 10^{-2}$	$< 9.69 \times 10^{-3}$	$9.74 \times 10^{-2}$	$1.96 \times 10^{-1}$	$5.10 \times 10^{-2}$	$7.85 \times 10^{-2}$	$< 1.24 \times 10^{-2}$	
	No.20	0.75	$2.00 \times 10^{-2}$	$3.09 \times 10^{-2}$	$2.71 \times 10^{-2}$	$4.98 \times 10^{-2}$	$< 1.25 \times 10^{-2}$	$1.05 \times 10^{-1}$	$1.82 \times 10^{-1}$	$5.46 \times 10^{-2}$	$9.65 \times 10^{-2}$	$< 1.62 \times 10^{-2}$	
	No.21	1.0	$< 7.86 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-2}$	$4.61 \times 10^{-2}$	$1.90 \times 10^{-2}$	$< 7.86 \times 10^{-3}$	$< 2.46 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-1}$	$9.14 \times 10^{-2}$	$3.48 \times 10^{-2}$	$< 8.24 \times 10^{-3}$	
	No.22	2.0	$< 8.73 \times 10^{-3}$	$3.63 \times 10^{-1}$	$4.96 \times 10^{-2}$	$2.24 \times 10^{-1}$	$< 9.93 \times 10^{-3}$	$< 1.41 \times 10^{-2}$	$2.35 \times 10^0$	$1.32 \times 10^{-1}$	$5.80 \times 10^{-1}$	$< 1.27 \times 10^{-2}$	
	No.22	2.0	$< 8.73 \times 10^{-3}$	$1.42 \times 10^{-1}$	$2.33 \times 10^{-2}$	$9.70 \times 10^{-2}$	$< 9.93 \times 10^{-3}$	$< 1.41 \times 10^{-2}$	$3.41 \times 10^0$	$1.32 \times 10^{-1}$	$5.32 \times 10^{-1}$	$< 1.27 \times 10^{-2}$	
No.23	3.0	$2.61 \times 10^{-2}$	$2.11 \times 10^{-1}$	$1.44 \times 10^{-1}$	$3.23 \times 10^{-1}$	$(2.16 \times 10^{-2})$	$5.71 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^0$	$3.00 \times 10^{-1}$	$6.80 \times 10^{-1}$	$(2.61 \times 10^{-2})$		
STEP I	No.4	5.5	$2.03 \times 10^{-2}$	$1.95 \times 10^{-1}$	$1.33 \times 10^{-1}$	$2.91 \times 10^{-1}$	$(2.39 \times 10^{-2})$	$4.46 \times 10^{-2}$	$1.53 \times 10^0$	$3.28 \times 10^{-1}$	$6.95 \times 10^{-1}$	$(2.63 \times 10^{-2})$	
STEP I 酸化膜付	No.7	6.5	$2.23 \times 10^{-1}$	$3.68 \times 10^{-1}$	$1.44 \times 10^{-1}$	$4.52 \times 10^{-1}$	$< 7.92 \times 10^{-3}$	$2.77 \times 10^{-1}$	$1.89 \times 10^0$	$4.02 \times 10^{-1}$	$1.17 \times 10^0$	$< 1.06 \times 10^{-2}$	

表2.5.3-2 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/Bq						浸出割合		
				気相	液相		浸漬容器	全量分析の合計	分離分析の合計	全量分析の合計	分離分析の合計	
					全量分析	無機/有機分離分析						
記号			$B_{inventory}$	$B_{gas}$	$B_{total}$	$B_{inorg}$	$B_{org}$	$B_{sorb}$	$B_{gas} + B_{total} + B_{gas}$	$B_{gas} + B_{inorg} + B_{org} + B_{sorb}$	$R$	$R$
STEP III	No.19	0.5	$1.02 \times 10^5$	$1.62 \times 10^{-1}$	$2.06 \times 10^{-1}$	$5.15 \times 10^{-1}$	$8.27 \times 10^{-2}$	$< 1.24 \times 10^{-2}$	$3.68 \times 10^{-1}$	$2.97 \times 10^{-1}$	$3.60 \times 10^{-6}$	$2.90 \times 10^{-6}$
	No.20	0.75	$1.01 \times 10^5$	$1.75 \times 10^{-1}$	$1.91 \times 10^{-1}$	$5.51 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-1}$	$< 1.62 \times 10^{-2}$	$3.66 \times 10^{-1}$	$3.32 \times 10^{-1}$	$3.62 \times 10^{-6}$	$3.28 \times 10^{-6}$
	No.21	1.0	$1.02 \times 10^5$	$< 3.08 \times 10^{-2}$	$1.40 \times 10^{-1}$	$9.30 \times 10^{-2}$	$3.48 \times 10^{-2}$	$< 8.24 \times 10^{-3}$	$1.40 \times 10^{-1}$	$1.28 \times 10^{-1}$	$1.38 \times 10^{-6}$	$1.25 \times 10^{-6}$
	No.22	2.0	$1.01 \times 10^5$	$< 1.62 \times 10^{-2}$	$2.49 \times 10^0$	$1.32 \times 10^{-1}$	$6.18 \times 10^{-1}$	$< 1.27 \times 10^{-2}$	$2.49 \times 10^0$	$7.49 \times 10^{-1}$	$2.48 \times 10^{-5}$	$7.44 \times 10^{-6}$
	No.22	2.0	$1.01 \times 10^5$	$< 1.62 \times 10^{-2}$	$3.63 \times 10^0$	$1.32 \times 10^{-1}$	$5.67 \times 10^{-1}$	$< 1.27 \times 10^{-2}$	$3.63 \times 10^0$	$6.99 \times 10^{-1}$	$3.60 \times 10^{-5}$	$6.93 \times 10^{-6}$
No.23	3.0	$1.02 \times 10^5$	$6.54 \times 10^{-2}$	$1.25 \times 10^0$	$3.03 \times 10^{-1}$	$7.19 \times 10^{-1}$	$(2.61 \times 10^{-2})$	$1.35 \times 10^0$	$1.11 \times 10^0$	$1.30 \times 10^{-5}$	$1.07 \times 10^{-5}$	
STEP I	No.4	5.5	$1.92 \times 10^5$	$5.11 \times 10^{-2}$	$1.61 \times 10^0$	$3.32 \times 10^{-1}$	$7.37 \times 10^{-1}$	$(2.68 \times 10^{-2})$	$1.69 \times 10^0$	$1.15 \times 10^0$	$8.66 \times 10^{-6}$	$5.83 \times 10^{-6}$
STEP I 酸化膜付	No.7	6.5	$6.15 \times 10^4$	$3.17 \times 10^{-1}$	$2.00 \times 10^0$	$4.03 \times 10^{-1}$	$1.24 \times 10^0$	$< 1.06 \times 10^{-2}$	$2.32 \times 10^0$	$1.96 \times 10^0$	$3.76 \times 10^{-5}$	$3.19 \times 10^{-5}$

## (2) 酸化膜からのC-14放出割合の推定

### 1) 放出割合算定方法

今年度分析を行った外面酸化膜付き母材試料の模式図を図2.5.3-1に示す。試料の内面は浸漬前に酸化膜を研磨除去しており、Zry金属母材が露出した状態である。試料外面は炉内で生っていた。また、今年度分析した外面酸化膜付き母材試料の性状を表2.5.3-3にまとめて示す。

本試料からのC-14放出元として、以下の3点が考えられ、浸漬試験により得られた放出C-14はこれらを合計したものと考えることができる。

- ① 試料内面の金属母材からの放出
- ② 試料の酸化膜/金属界面の金属母材からの放出
- ③ 試料外面の酸化膜からの放出

しかしながら、これらの成分は個別に測定することができないため、①、②のフラクシオンについて放出量を推定することで、酸化膜からのC-14放出割合を算定することとした。①についてはこれまでに取得してきたBWR照射済み被覆管母材試料からのC-14浸出データからの外挿算定およびHillner式を用いた腐食増加量算定が考えられる。②についてはHillner式を用い、酸化膜が存在する状態からの腐食増加量として算定することができる。詳細については後述する。

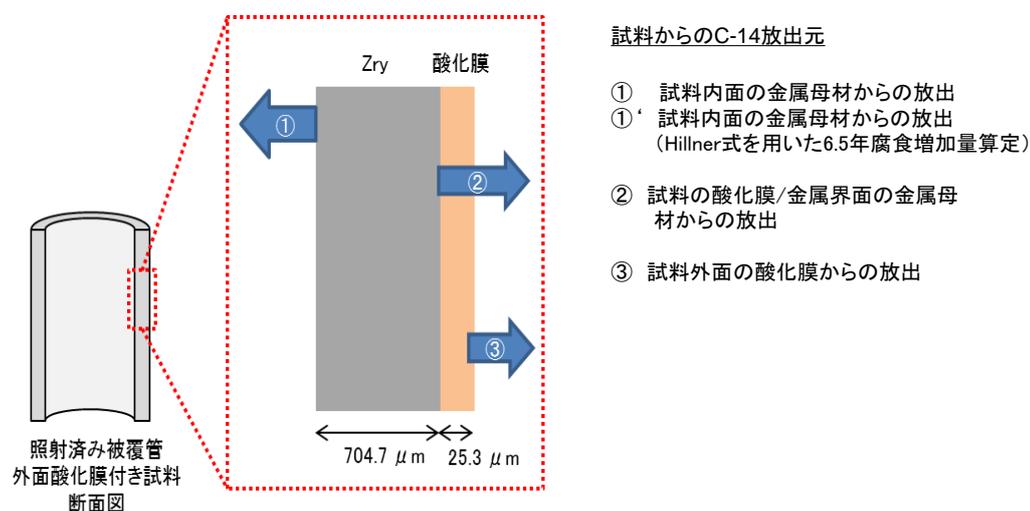


図2.5.3-1 外面酸化膜付き母材試料とC-14放出元の模式図とC-14放出量の推定

表2.5.3-3 外面酸化膜付き母材試料の性状

	記号	値	備考
試料重量/g	mSam	4.0309	2.5.2項 表2.5.2-1より
Zry母材厚さ/ $\mu$ m	ThMet	704.7	
内面酸化膜厚さ/ $\mu$ m	ThInnerOx	0	
外面酸化膜厚さ/ $\mu$ m	ThOuterOx	25.3	
Zry密度/ $\text{g cm}^{-3}$	DZry	6.55	
ZrO <sub>2</sub> 理論密度/ $\text{g cm}^{-3}$	DZrO <sub>2</sub>	5.82	
母材重量/g	mMet	3.906	$m_{\text{Sam}} \times (\text{Th}_{\text{Met}} \times D_{\text{Zry}}) / (\text{Th}_{\text{Met}} \times D_{\text{Zry}} + \text{Th}_{\text{OuterOx}} \times D_{\text{ZrO}_2})$
酸化膜重量/g	mOx	0.125	$m_{\text{Sam}} - m_{\text{Met}}$
母材C-14濃度/Bq g-Zr <sup>-1</sup>	C <sub>Met</sub>	$1.49 \times 10^4$	平成22年度報告書 表2.2.2-2 (Zr金属換算での値)
酸化膜C-14濃度/Bq g-Zr <sup>-1</sup>	C <sub>Ox-Zr</sub>	$4.04 \times 10^4$	
Zr分子量/mol g <sup>-1</sup>	M <sub>Zr</sub>	91.22	
O <sub>2</sub> 分子量/mol g <sup>-1</sup>	M <sub>O<sub>2</sub></sub>	32.0	
ZrO <sub>2</sub> 分子量/mol g <sup>-1</sup>	M <sub>ZrO<sub>2</sub></sub>	123.22	
酸化膜C-14濃度/Bq g-ZrO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	C <sub>Ox-ZrO<sub>2</sub></sub>	$2.99 \times 10^4$	$C_{\text{Ox-Zr}} \times M_{\text{ZrO}_2} / M_{\text{Zr}}$ (ZrO <sub>2</sub> としての値)
母材C-14インベントリ/Bq	A <sub>Met</sub>	$5.81 \times 10^4$	$C_{\text{Met}} \times m_{\text{Met}}$
酸化膜C-14インベントリ/Bq	A <sub>Ox</sub>	$3.73 \times 10^3$	$C_{\text{Ox-ZrO}_2} \times m_{\text{Ox}}$

a. 試料内面の金属母材からの放出量の推定

試料内面の金属母材からの放出量の推定には2通りの手法が考えられる。

1つ目は照射済み被覆管母材試料で取得してきたC-14放出挙動からの外挿による推定である。照射済み被覆管母材試料を用いた浸漬試験はこれまでに浸漬期間5.5年までのデータが存在する。これらの浸出割合データを1/3乗則で近似、外挿することで6.5年時点の母材からのC-14放出量を算出できる(図2.5.3-2)。

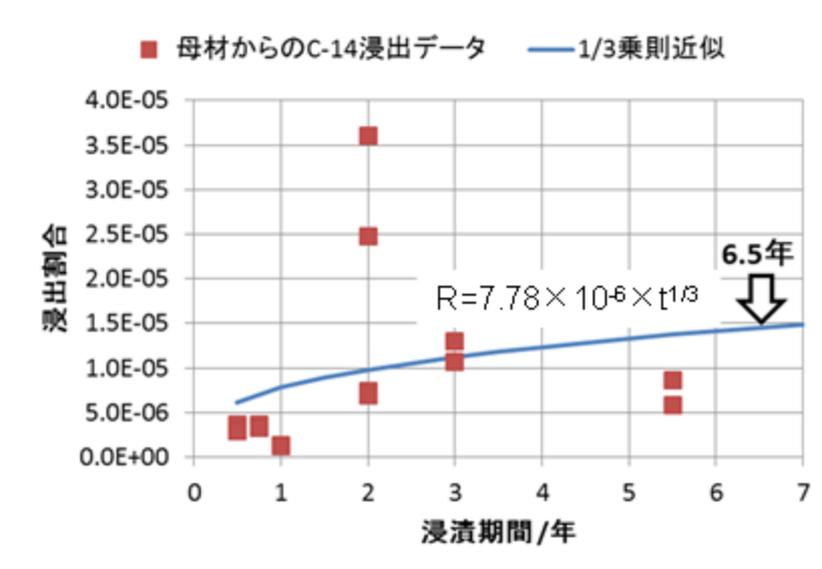


図2.5.3-2 金属母材浸出データからのC-14放出量の推定方法

図より浸漬期間5.5年までの照射済み被覆管母材試料のC-14浸出データから、C-14浸出割合をR、浸漬期間をt(年)とすると、以下の近似式が得られた。

$$R = 7.78 \times 10^{-6} \times t^{1/3}$$

本式より外面酸化膜付き母材試料の母材C-14インベントリを用いてC-14放出量B(Bq)を下式により算定した。

$$B = R \times A_{Met}$$

2つ目はHillner式による推定である。遷移前後のHillnerの式を以下に示す。

$$\Delta W^3 = 6.36 \times 10^{11} \exp[-13636/T] \times t \quad (\text{pre-transition}) \quad \dots (1)$$

$$\Delta W = 1.12 \times 10^8 \exp[-12529/T] \times t \quad (\text{post-transition}) \quad \dots (2)$$

これらの式から30°C条件においてΔdを算定した。なお、遷移点に相当する腐食深さは0.208 μmであった。外面酸化膜付き母材試料の内面は浸漬前に母材を露出していることから、酸化膜厚さは0 μmとし、6.5年間での腐食増加量Δd(m)からC-14放出量B(Bq)に換算した。結果を表2.5.3-4にまとめた。

$$B = \frac{\Delta d}{Th_{Met} \times 10^{-6}} \times A_{Met}$$

表2.5.3-4 試料内面の金属母材からのC-14放出量の算定結果

	母材試料データの 近似式による算定①	Hillner式による 算定①'
内面母材からのC-14放出割合	$7.26 \times 10^{-6}$	—
腐食増量 / μm	—	$2.32 \times 10^{-3}$
C-14放出量 / Bq	$4.22 \times 10^{-1}$	$1.91 \times 10^{-1}$

b. 試料の酸化膜/金属界面の金属母材からの放出量の推定

試料の酸化膜/金属界面の金属母材からの放出量はHillner式を用いることで推定可能である。本試料は浸漬開始時点で25.3 μmの酸化膜が存在していたことから、遷移後と考えられる。遷移後のHillner式を用いて算定した結果を表2.5.3-5に示す。

表2.5.3-5 試料の酸化膜/金属界面の金属母材からのC-14放出量算定結果

	Hillner式による算定②
腐食増量 / μm	$1.94 \times 10^{-8}$
C-14放出量 / Bq	$1.60 \times 10^{-6}$

c. 試料外面の酸化膜からの放出量の推定

酸化膜からのC-14放出量は酸化膜付き試料からのC-14放出量から、前項a, bで算定されたC-14放出量を減じたものとして算定できる。算定結果を表2.5.3-6に示す。試算結果から、C-14の多くは酸化膜から放出されたものと推定される。

表2.5.3-6 試料外面の酸化膜からの放出量算定結果

分析手法	外面酸化膜付き母材試料からのC-14放出量 / Bq	内面母材からのC-14放出量 / Bq	外面母材からのC-14放出量 / Bq	酸化膜からのC-14放出量③ / Bq	酸化膜からのC-14放出割合
全炭素分析	2.32	$4.22 \times 10^{-1}$ (母材データ外挿①)	$1.60 \times 10^{-6}$ (Hillner式②)	1.89	$5.08 \times 10^{-4}$
		$1.91 \times 10^{-1}$ (Hillner式①')		2.13	$5.70 \times 10^{-4}$
無機有機分離分析	1.96	$4.22 \times 10^{-1}$ (母材データ外挿①)	$1.60 \times 10^{-6}$ (Hillner式②)	1.54	$4.13 \times 10^{-4}$
		$1.91 \times 10^{-1}$ (Hillner式①')		1.77	$4.75 \times 10^{-4}$

得られた結果のうち、全炭素分析および母材データの外挿で算出した場合のC-14放出元の各フラクションからC-14放出量の割合を図2.5.3-3に示す。図より、酸化膜からの放出が顕著であることが確認できた。

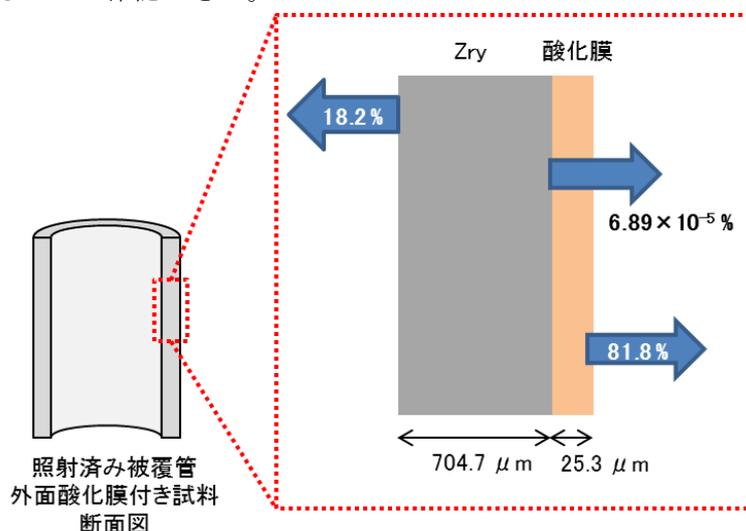
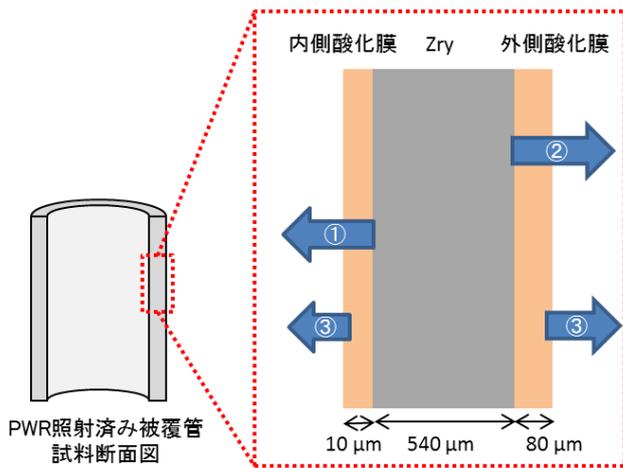


図2.5.3-3 外面酸化膜付き試料の各フラクションからのC-14放出量の分布

## 2) PWR照射済み被覆管試料のC-14放出挙動との比較

BWR照射済み被覆管試料における酸化膜からのC-14放出挙動と比較するため、PWR照射済み被覆管試料において、同様の試算を実施した。図2.5.3-4にPWR酸化膜付き被覆管試料の模式図を、表2.5.3-7にPWR酸化膜付き試料に関する情報一覧をそれぞれ示す。PWR酸化膜付き被覆管試料は内外面に酸化膜が存在する状態で浸漬が行われた。金属母材の露出面がないため、母材試料からのC-14浸出データからの外挿による評価は不適である。このため、内外面母材からの放出をHillner式で算定し、酸化膜付き試料からのC-14放出量から減ずることで酸化膜からの放出量を算定した。なお、酸化膜厚さは内面、外面ともに遷移点を越えていたため、遷移後のHillner式を用いて計算を実施した。結果を表2.5.3-7にまとめて示す。



#### 試料からのC-14放出元

- ① 試料の酸化膜/金属界面の金属母材からの放出  
(Hillner式、酸化膜厚10μ mから進出両を算定)
- ② 試料の酸化膜/金属界面の金属母材からの放出  
(Hillner式、酸化膜厚80μ mから進出両を算定)
- ③ 試料外面の酸化膜からの放出

図2.5.3-4 PWR酸化膜付き試料とC-14放出元の模式図

表2.5.3-7 PWR酸化膜付き試料情報とC-14放出量試算結果の一覧

Zry母材厚さ / μ m	540			
外面酸化膜厚さ / μ m	80			
内面酸化膜厚さ / μ m	10			
母材C-14濃度 / Bq g-Zr <sup>-1</sup>	2.99 × 10 <sup>4</sup>			
酸化膜C-14濃度 / Bq g-ZrO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	4.32 × 10 <sup>4</sup>			
母材C-14インベントリ / Bq	4.95 × 10 <sup>5</sup>			
酸化膜C-14インベントリ / Bq	1.00 × 10 <sup>5</sup>			
浸漬期間 / 月	5.5	9	11.5	
C-14浸出量 / Bq	122	191	214	198
Hillner式から試算した内面母材の腐食増量 / μ m	1.37 × 10 <sup>-9</sup>	2.23 × 10 <sup>-9</sup>	2.86 × 10 <sup>-9</sup>	
Hillner式から試算した外面母材の腐食増量 / μ m	1.37 × 10 <sup>-9</sup>	2.23 × 10 <sup>-9</sup>	2.86 × 10 <sup>-9</sup>	
内面母材からのC-14放出量 / Bq	1.25 × 10 <sup>-6</sup>	2.05 × 10 <sup>-6</sup>	2.62 × 10 <sup>-6</sup>	
外面母材からのC-14放出量 / Bq	1.25 × 10 <sup>-6</sup>	2.05 × 10 <sup>-6</sup>	2.62 × 10 <sup>-6</sup>	
酸化膜からのC-14放出割合	1.22 × 10 <sup>-3</sup>	1.91 × 10 <sup>-3</sup>	2.14 × 10 <sup>-3</sup>	1.98 × 10 <sup>-3</sup>

試算により得られた結果を図2.5.3-5にまとめて示す。BWR試料に比較してPWR試料では酸化膜からのC-14放出割合が大きい傾向が示された。BWR試料とPWR試料の違いとして、内面酸化膜の有無が挙げられる。もし、内面酸化膜からの放出量が外面酸化膜に比べて大きいとすると、今回のような差が現れる。内面酸化膜からの放出挙動を詳細に調査するには、外面酸化膜を除去した試料での浸漬試験結果との比較が効果的と考えられる。ただし、照射済み被覆管内面は照射時の燃料要素との相互作用により構造や核種存在状態などが被覆管外面に比べて複雑であり、試料の代表性の観点に留意が必要である。

また、PWR試料はBWR試料に比べて外面酸化膜が厚いという特徴がある。一般にZry酸化膜は成長と共にポーラス層が増加することから、PWR試料の酸化膜はBWR試料に比較し

て浸漬液との接触面積が大きく、C-14放出が促された可能性も考えられる。この点については酸化膜からのC-14放出メカニズムの理解が重要であり、今後、C-14放出機構、放出速度とその表面積依存性などの調査が重要となる。

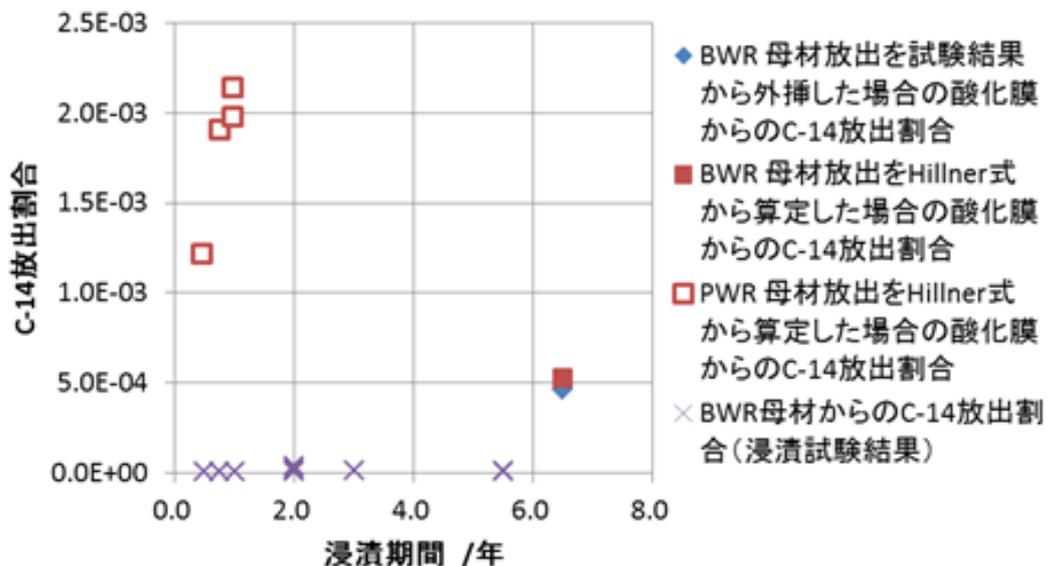


図2.5.3-5 酸化膜からのC-14放出割合の比較

(3)  $\gamma$ 線および非放射性元素の浸出割合

表2.5.3-8より  $\gamma$ 線核種の浸出割合を表2.5.3-9に、非放射性元素の浸出割合を表2.5.3-10にそれぞれ示す。

表2.5.3-8 浸漬液に含まれる  $\gamma$ 線放出核種量および非放射性元素量

	No.	浸漬期間 / 年	$\gamma$ 線放出核種量 / Bq			非放射性元素量 / mol			
			Sb-125	Co-60	Cs-137	Zr	Sn	Cr	Ni
STEP III 母材	19	0.5	31.0±1.8	2.1±0.4	145.4±1.8	6.2×10 <sup>-10</sup>	5.5×10 <sup>-11</sup>	2.2×10 <sup>-10</sup>	1.5×10 <sup>-10</sup>
	20	0.75	29.1±3.0	19.7±1.6	65.8±2.3	6.4×10 <sup>-10</sup>	5.0×10 <sup>-11</sup>	6.0×10 <sup>-10</sup>	2.1×10 <sup>-10</sup>
	21	1	50.6±1.5	16.3±0.5	736.8±2.7	9.6×10 <sup>-10</sup>	1.2×10 <sup>-10</sup>	3.1×10 <sup>-10</sup>	2.5×10 <sup>-10</sup>
	22	2	9.3±0.2	7.2±0.1	293.2±0.5	6.2×10 <sup>-10</sup>	1.5×10 <sup>-11</sup>	4.5×10 <sup>-10</sup>	6.2×10 <sup>-10</sup>
	23	3	45.1±1.5	142.4±1.3	504.3±1.6	5.1×10 <sup>-9</sup>	1.7×10 <sup>-10</sup>	2.7×10 <sup>-9</sup>	2.2×10 <sup>-9</sup>
STEP I 母材	4	5.5	19.8±3.3	39.4±0.8	1245.3±2.5	2.5×10 <sup>-8</sup>	1.6×10 <sup>-9</sup>	1.0×10 <sup>-9</sup>	6.2×10 <sup>-10</sup>
STEP I 外面酸化膜付	7	6.5	<3.24×10 <sup>2</sup>	1080±4.1	4.90×10 <sup>5</sup> ±48	5.9×10 <sup>-8</sup>	1.6×10 <sup>-10</sup>	2.0×10 <sup>-9</sup>	4.1×10 <sup>-9</sup>

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

外面酸化膜付STEP I試料の放射能基準日：2008年3月10日

表2.5.3-9 浸漬液に含まれるγ線放出核種の浸出割合

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

表2.5.3-10 浸漬液に含まれる非放射性元素の浸出割合

試料	試料No.	浸漬期間／年	浸出割合			
			Zr	Sn	Cr	Ni
STEP III	No.19	0.50	$9.82 \times 10^{-9}$	$8.45 \times 10^{-8}$	$1.93 \times 10^{-6}$	$2.17 \times 10^{-6}$
	No.20	0.75	$1.02 \times 10^{-8}$	$7.75 \times 10^{-8}$	$5.38 \times 10^{-6}$	$3.09 \times 10^{-6}$
	No.21	1.0	$1.53 \times 10^{-8}$	$1.81 \times 10^{-7}$	$2.80 \times 10^{-6}$	$3.78 \times 10^{-6}$
	No.22	2.0	$9.97 \times 10^{-9}$	$2.27 \times 10^{-8}$	$3.99 \times 10^{-6}$	$8.96 \times 10^{-6}$
	No.23	3.0	$8.12 \times 10^{-8}$	$2.54 \times 10^{-7}$	$2.43 \times 10^{-5}$	$3.11 \times 10^{-5}$
STEP I	No.4	5.5	$3.07 \times 10^{-7}$	$1.88 \times 10^{-6}$	$7.04 \times 10^{-6}$	$6.73 \times 10^{-6}$
外面酸化膜付STEP I	No.7	6.5	$1.36 \times 10^{-6}$	$3.55 \times 10^{-7}$	$2.53 \times 10^{-5}$	$8.43 \times 10^{-5}$

表2.5.3-9に示したγ線核種の浸出割合の経時変化を図2.5.3-6、表2.5.3-10に示した非放射性元素の経時変化を図2.5.3-7にそれぞれ示す。

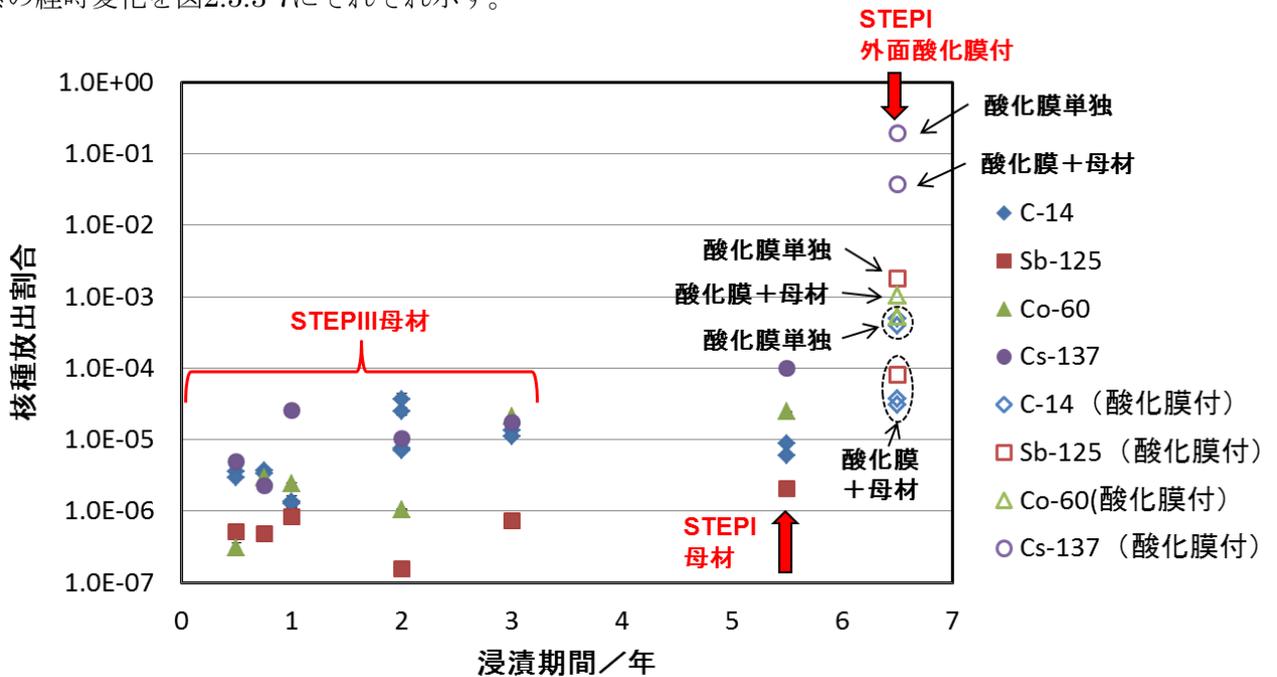


図2.5.3-6 γ線核種の浸出割合の経時変化

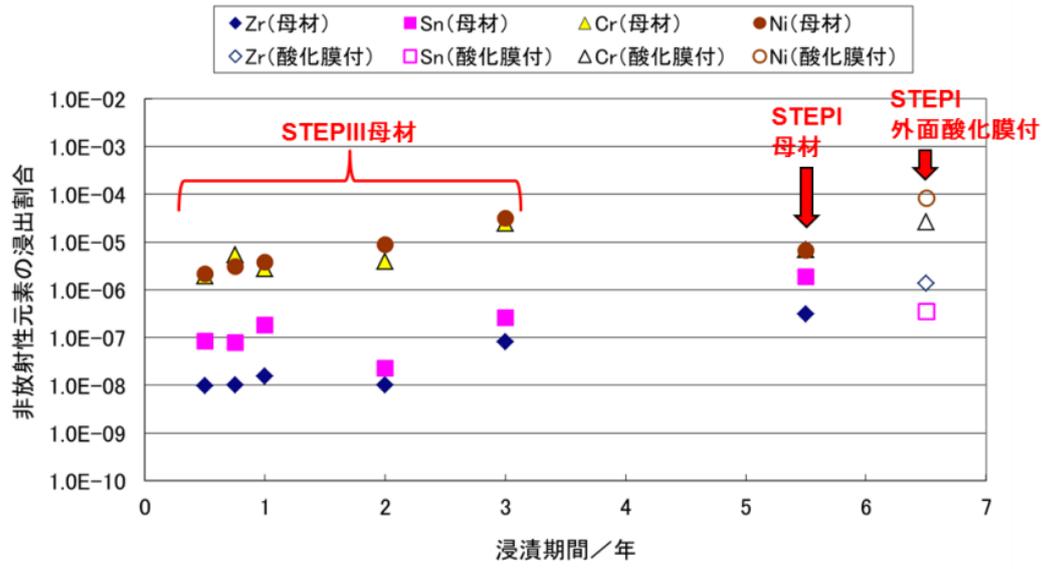


図2.5.3-7 非放射性元素の浸出割合の経時変化

## 2.6 加速因子の検討（水素化物）

### 2.6.1 目的

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

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

平成 23 年度から本年度にかけて、腐食開始初期から中長期において、ジルカロイの腐食速度がどのように変化するのか、またジルカロイ中の水素（水素化物）が腐食速度にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするためのトリチウム水中ジルカロイ腐食試験を開始した。

### 2.6.2 試験方法

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

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

表 2.6.2-1 に測定項目およびその内容を示す。各項目の測定方法は既に報告済み[22]であるが、以下に簡単に述べる。腐食試験中に、試料の腐食により水素とトリチウムが発生し、一部は気体状の水素（H<sub>2</sub>）およびトリチウム（HT または T<sub>2</sub>）としてアンプル内の気相中に蓄積するとともに、一部は試料中に取り込まれる。気相中に蓄積した気体状水素量およびトリチウム量をガスクロマトグラフ法と酸化法により定量するとともに、試料をフッ硝酸溶液中に溶解し、このフッ硝酸溶液中のトリチウム量を液体シンチレーション装置で測定することにより、試料中に取り込まれたトリチウム量を定量する。

表 2.6.2-1 測定項目

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

図 2.6.2-1 に気体状水素（トリチウム）定量装置の概略図(a)および、その写真(b)を示す。装置は、ガラスアンプル開封系、水素分析系、トリチウム分析系により構成されている。ガラスアンプルを開封した後、アンプル内の気相を一定量採取し、これをガスクロマトグラフに導き、水素量を測定することにより、腐食により発生した気体状水素量を定量する。ガスクロマトグラフでは、水素化材から発生した軽水素とトリチウムとを区別できないので、ガスクロマトグラフ装置で分析後に気体状水素（トリチウム）をトリチウム分析系に導き、すべて酸化銅（CuO）により酸化し、水（H<sub>2</sub>O および HTO）の化学形態とし、水バブラーにより純水中に捕集する。この純水を一定量採取し、トリチウム量を液体シンチレーション計測（LSC）装置により測定することにより、腐食により発生した気体状トリチウム量を定量することができる。

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

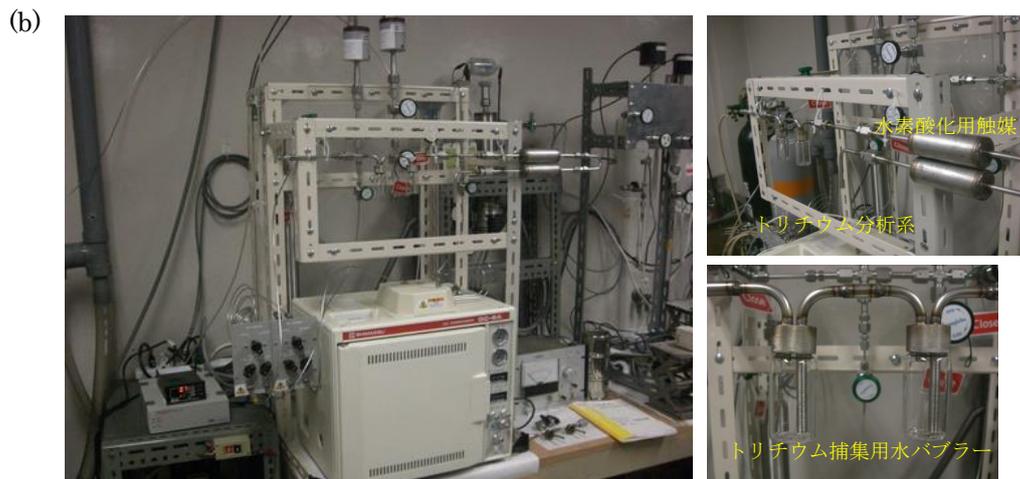
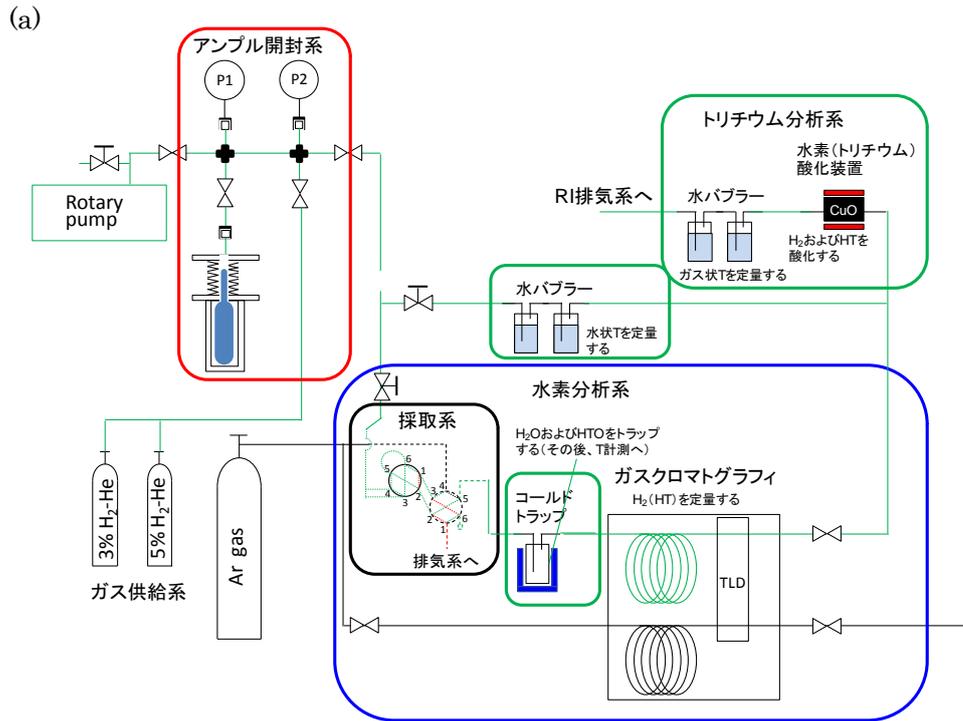


図 2.6.2-1 (a)気体状水素（トリチウム）発生量定量装置の概念図および(b)写真

### 2.6.3 試験結果

これまでに実施した腐食試験[11]と同様に、標準材および水素化材の 2 水準の試料を窒素ガス雰囲気中で封じたガラスアンプル内でトリチウム水中に浸漬した。水中のトリチウム濃度は 84 MBq/cc であり、これまでのもの (7.4 MBq/cc) よりも約 10 倍高濃度である。このため、本試験では水素（トリチウム）検出限界を一桁程度改善されることが見込まれる。次に、このガラスアンプル試験体を 30℃の一定温度で保持することにより、腐食試験を実施した。図 2.6.3-1 は、それぞれ(a)ガラスアンプル試験体中での試料の浸漬状況、(b)腐食試験中のガラスアンプル試験体の保持状況を示している。

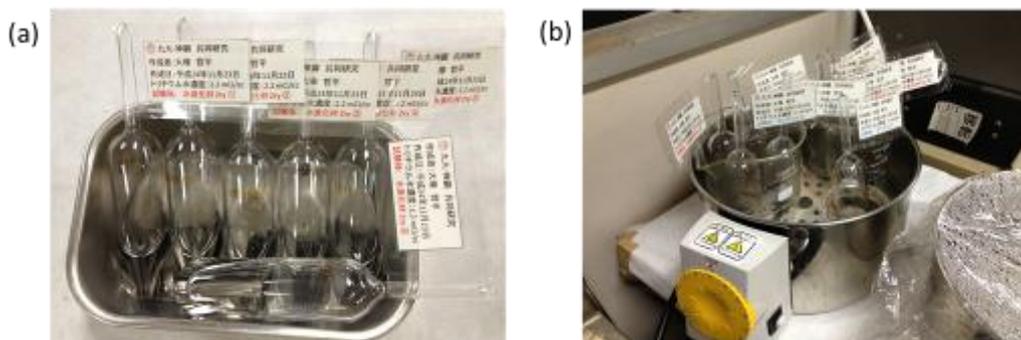


図 2.6.3-1 (a)ガラスアンプル試験体中での試料の浸漬状況、  
(b)腐食試験中のガラスアンプル試験体の保持状況

表 2.6.3-1 に、作製したガラスアンプル試験体についての試験条件を示す。

表 2.6.3-1 水素吸収の影響評価試験条件

No.	H 濃度 / wt-ppm	試験溶液	溶液 pH	試験温度 /°C	雰囲気	期間
1	<10	純水	7	30	N <sub>2</sub>	5 ヶ月
H-1	500	純水	7	30	N <sub>2</sub>	5 ヶ月
2	<10	純水	7	30	N <sub>2</sub>	10 ヶ月
H-2	500	純水	7	30	N <sub>2</sub>	10 ヶ月
3	<10	純水	7	30	N <sub>2</sub>	19 ヶ月
H-3	500	純水	7	30	N <sub>2</sub>	19 ヶ月

表 2.6.3-2 に得られたデータを示す。表中では、腐食により発生した水素 (H) とトリチウム (T) の濃度比が腐食溶液である純水中と同じであり、腐食反応により HTO の乖離により気相には HT が発生し、固相には ZrH (T) が取り込まれるものとして、トリチウム量 (Bq) から水素量 ( $\mu\text{mol H}_2$ ) を算定している。

表 2.6.3-2 標準材および水素化材のトリチウム水中腐食試験結果

	標準材			水素化材		
	気相水素量 ( $\mu\text{mol H}_2$ )	気相トリチウム量 ( $\mu\text{mol H}_2$ )	固相トリチウム量 ( $\mu\text{mol H}_2$ )	気相水素量 ( $\mu\text{mol H}_2$ )	気相トリチウム量 ( $\mu\text{mol H}_2$ )	固相トリチウム量 ( $\mu\text{mol H}_2$ )
5 ヶ月	0.54	0.28 (174 Bq)	0.16 (232 Bq)	0.69	0.24 (179 Bq)	0.22 (328 Bq)
10 ヶ月	0.80	0.66 (476 Bq)	0.12 (186 Bq)	1.23	0.56 (420 Bq)	0.17 (250 Bq)
	-	-	-	1.26	0.76 (560 Bq)	-
19 ヶ月	1.38	0.64 (477 Bq)	0.17 (248 Bq)	4.48	0.52 (387 Bq)	0.31 (453 Bq)

図 2.6.3-2 に表中の気相水素（トリチウム）量の、図にジルカロイに取り込まれた水素量の腐食時間依存性を示す。図を見ると、標準材の腐食に伴って発生した気相水素量は腐食時間が進むにつれて、やや増加しており、ジルカロイの腐食が進行したことを示している。水素化材では、19 か月間腐食試験後の気相水素量は標準材よりも 4 倍多かった。これは、水素化材の腐食速度が標準材よりも大きいこと、または水素化材の表面水素化物が腐食に伴って分解し、その分だけ気相水素量が増加したことを示唆している。

一方、気相トリチウム量から算定した水素量は標準材と水素化材とでほぼ同程度であり、腐食時間依存性は同傾向であった。本結果は、水素化材の気相水素量の増加の原因が水素化材の表面水素化物の分解によるものであることを示している。これは、本手法において、水素化物の分解により発生した軽水素と腐食により発生したトリチウムとを区別して測定することで初めて明らかになったものといえる。

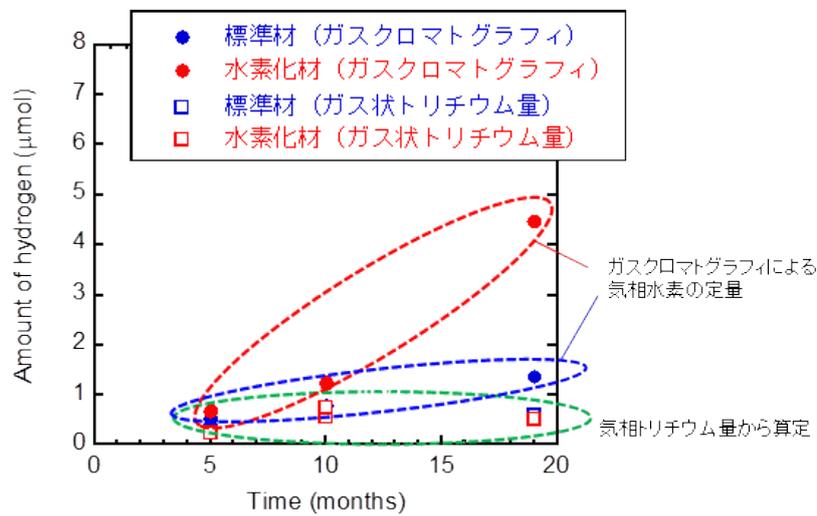


図 2.6.3-2 気相水素量の腐食時間依存性

図 2.6.3-3 にジルカロイ中に取り込まれた水素（トリチウム）量の腐食時間依存性を示した。標準材と水素化材との違いは小さいが、系統的に水素化材の取り込み量がやや高かった。これは水中のトリチウムがジルカロイ水素化物に同位体交換によって取り込まれた可能性がある。しかし、短期間腐食ではトリチウム取り込み量は極めて小さく、ジルカロイの腐食および水素取り込み挙動に及ぼす表面水素化物の影響は実験の誤差範囲内であると考えられる。

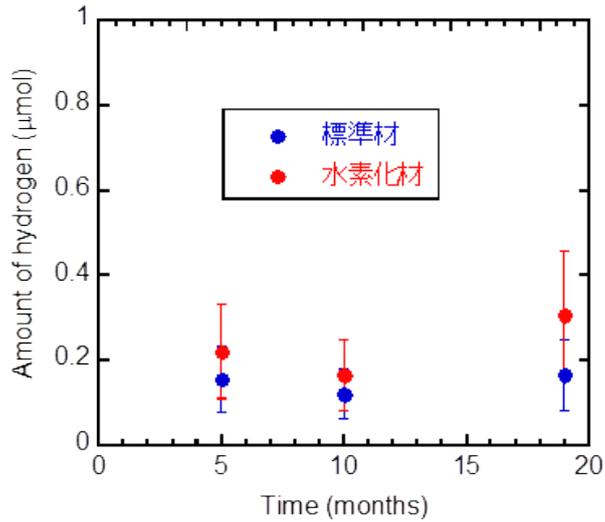


図 2.6.3-3 ジルカロイ中に取り込まれた水素量の腐食時間依性

図 2.6.3-4 に気相トリチウム量および固相トリチウム量から算定したジルカロイのトリチウム吸収率を示す。図中、トリチウム吸収率は 50%程度であった。平成 23 年度までの報告[31]によると、気相水素量および固相水素量から算定したジルカロイの水素吸収率は 90%程度またはそれ以上であった。本手法では、トリチウム量を原子状トリチウム (T) で測定しており、HT 分子が乖離することにより、H と T の両方をジルカロイが吸収することを仮定している。しかし、実際にはジルコニウム表面において  $H_2O$  からの H の取り込みと HTO からの T または H の取り込み機構が異なっている可能性がある。今後は、H と T の定量精度の向上を目指すとともに、これらのジルカロイまたはジルカロイ水素化物への取り込み挙動を明らかにする必要がある。

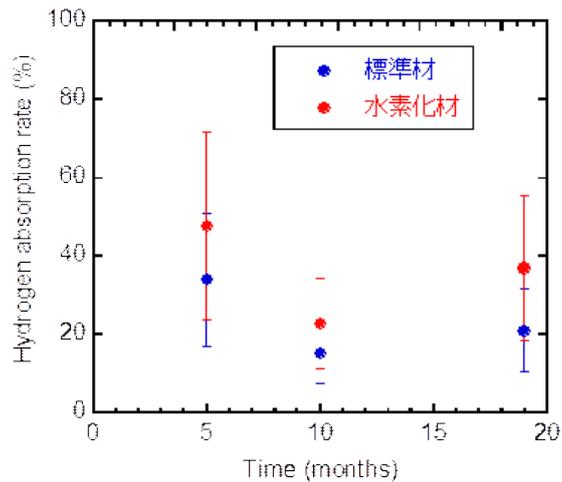


図 2.6.3-4 ジルカロイ中に取り込まれた水素量の腐食時間依性

## 2.7 まとめ

### 2.7.1 高温腐食式の適用性の検討（低温腐食試験）

#### (1) ジルカロイの純水条件下（30℃、2年浸漬）の長期腐食データの取得

- ・ 外観：ジルカロイ-4の外観は金属光沢のままであり、試験前と顕著な差は認められなかった。
- ・ 放出水素ガス等価腐食速度：放出された水素ガス量より算出した放出水素ガス等価腐食速度は、 $2\sim 3\times 10^{-4}\mu\text{m/y}$ であった。
- ・ 水素吸収等価腐食速度：吸収された水素量から求めた水素吸収等価腐食速度は、約  $3\times 10^{-3}\mu\text{m/y}$ であった。
- ・ 水素吸収率：約 90～95%、経時変化は認められなかった。
- ・ 溶液中の金属濃：12か月浸漬時と比べてわずかに増加傾向にあるものその変化は小さい。
- ・ 被膜分析：厚さは、12ヶ月浸漬時約 6～8nm（平均約 7nm）であったものが、24か月浸漬後は約 8～10nm（平均約 9nm）となった。酸化膜部位は EDX により O が確認されており、電子線回折結果より、結晶化していることが分かる。結晶構造は、金属近傍は正方晶（Tetragonal）の可能性が考えられる。また、XPS による分析も実施した。

#### (2) ジルカロイの腐食速度に及ぼす環境影響データの取得

- ・ 表面粗さの影響：#200、#2000 エメリー紙による表面仕上げサンプルについて 6ヶ月浸漬した時点では顕著な影響は認められなかった。
- ・ 下記の腐食速度に及ぼす環境因子として下記溶液を作成し試験を開始した
  - a. イオン交換水を NaOH で pH12.5 に調整した溶液、
  - b. イオン交換水を  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  で pH12.5 に調整した溶液
  - c. 模擬地下水

### 2.7.2 ジルカロイの長期腐食モデルの検討（中温腐食試験）

腐食増量について試験温度 270℃の腐食増量の挙動はおおよそ 1/3 乗則に則っており、過去の知見データ（Hillner の高温腐食式）とも整合性のある挙動を得られた。一方、試験温度 180℃の腐食増量の挙動は、積算試験時間 425 日の時点で 1/5 乗測に近似しているが、今後もデータの蓄積が必要と考えられる。試験温度 210℃、240℃は、積算試験時間が短いことから、本年度は、十分な結果が得られなかった。

水素吸収率については試験温度 270℃で積算試験時間の増加に伴い、水素量がわずかに増加している様子が見られた。一方、試験温度 180℃、210℃では水素量の増加は見られなかった。

酸化膜厚さについては、いずれの試験温度においても、経時的に酸化膜が厚くなっている様子が見られた。腐食増量  $15\text{mg/dm}^2$  が酸化膜  $1\mu\text{m}$  に相当するという文献値に対し、わずかに酸化膜  $\mu\text{m}$  あたりの腐食増量は少ない傾向が見られた。

### 2.7.3 高温腐食式の適用性の検討（酸化膜特性および影響）

酸化膜が形成された後の非常に遅いジルカロイの腐食速度を重水を用いたガス蓄積型試験により測定する方法について検討を行った結果、放出ガスおよび吸収された重水素の分析を大気圧イオン化質量分析装置（API-MS）を用いて分析することにより、従来の方法に比べてより高感度に分析することが出来ることが確認された。また、最初から金属中に存在する水素と腐食により吸収された重水素の区別も可能であることが分かった。なお、今後の課題として、ガス採取方法の検討（採取時のコンタミ影響）や API-MS を用いて分析を行う際に不純物ガスなどの影響等による定量性への影響を評価する必要があると考えられる。

### 2.7.4 加速因子の検討（ホット試験による照射影響）

STEP I 燃料被覆管外面酸化皮膜付試料の浸漬液を浸漬 6.5 年でサンプリング、放出された核種の分析を実施した。

母材+酸化膜で評価した場合、C-14 の浸出割合は過年度に報告した STEP I および STEP III の母材試料の C-14 浸出割合の延長線上に位置し、類似した傾向が観察された。一方、酸化膜のみから C-14 浸出割合を計算した場合は、従来の母材のみの C-14 浸出割合に比較して約 1 桁大きい数値を示した。酸化膜からの C-14 の浸出速度は母材に比較して 1 桁大きいことを示唆している

### 2.7.5 ジルカロイの腐食に与える水素化物の影響の検討

本年度は、トリチウムトレーサー技術を利用することにより、標準材および水素化材（水素濃度 500 wt-ppm）について純水中で腐食試験を実施し、19 ヶ月腐食によって発生した気相水素量、トリチウム量およびジルカロイに取り込まれた水素（トリチウム）量を定量することができた。これによりジルカロイ母材の腐食および水素取り込み挙動に及ぼす析出水素化物の影響は小さいことがわかった。ただし、ジルコニウム中の水素濃度が高まった場合に、ジルコニウム水素化物（ $ZrH_{2-x}$ ）自身の腐食挙動および水素またはトリチウム取り込み挙動は不明確なままである。

## 参考文献

- [1] 電気事業連合, 核燃料サイクル開発機構, TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005 年 9 月(2005).
- [2] 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構, TRU 廃棄物処分概念検討書, JNC TY1400 2000-001, TRU TR-2000-01, (2000).
- [3] 三原, TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行データセット, JAEA-Review-2006-011, (2006)
- [4] C.M.Hansson: The corrosion of steel and zirconium in anaerobic condition, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.50 (1985).
- [5] 三原ら, 低酸素かつアルカリ条件における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからのガス発生率及び腐食速度の評価. サイクル機構技報、NO.15 2002.6 (2002).
- [6] 本田ら, 試験用容器および測定用容器, 日本国特許第 2912365 号(1998).
- [7] 本田ら, 炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの化学的変遷のモデル化、JNC TN8400 2005-023(2005).
- [8] 財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 19 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊), 平成 20 年 3 月, (2008).
- [9] 財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 20 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊), 平成 21 年 3 月, (2009).
- [10] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 21 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊), 平成 22 年 3 月, (2010).
- [11] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 22 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊), 平成 23 年 3 月, (2011).
- [12] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 23 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価－報告書(第 3 分冊), 平成 24 年 3 月, (2012).
- [13] 公財) 原子力安全研究協会, 軽水炉燃料のふるまい編集委員会, 実務テキストシリーズ No.3 軽水炉燃料のふるまい 平成 10 年 7 月, (1998).
- [14] 日刊工業新聞社, ジルコニウム合金ハンドブック, (1997).
- [15] E.Hillner, E.G.Franklin, J.E.Smee, Long-term Corrosion of Zircaloy before and after Irradiation., Journal of Nuclear Materials 278,334-345, (2000).
- [16] A.J.Rothman, Potential Corrosion and Degradation Mechanisms of Zircaloy Cladding on Spent Nuclear Fuel in a Tuff Repository., UCIE-20172, (1984).
- [17] A.B.Johnson Jr., Behavior of spent Nuclear fuel in water pool storage, Battelle, BNWL-2256 ,(1977).
- [18] E.Hillner, Corrosion of Zirconium-Base Alloys-An Overview, Zirconium in the Nuclear Industry ,ASTM STP 633,211-235, (1977).

- [19] T.Kieo, et al., PWR Zircaloy cladding corrosion behavior: quantitative analyses, *Journal of Nuclear Materials* 248, 281-287, (1997).
- [20] (財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 18 年度 地層処分技術調査等－放射化金属廃棄物炭素移行評価技術調査－報告書、平成 19 年 3 月 (2007).
- [21] Yamaguchi, T., Tanuma, S., Yasutomi, I., Nakayama, T., Tanabe, H., Katsurai, K., Kawamura, W., Maeeda, K., Kitao, H., Saigusa, M.: A Study on Chemical forms and Migration Behavior of Radioisotopes in HULL Waste. Proceedings of ICEM 99, September, Nagoya, Japan (1999).
- [22] 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 26 年 3 月,(2014).
- [23] D.D.Lanning, A.B.Johnson, D.J.Trimble and S.M.Boyd, ASTM STP 1032 3-19 (2.4) (1989).
- [24] (財)原子力環境整備促進・資金管理センター “金属廃棄物中の放射化物 (炭素 14) の挙動などに関する国内外の情報調査 RWMC-TRJ-04002-1”、平成 16 年 7 月(2004).



## 第3章 ステンレス鋼の長期腐食モデルの調査

### 3.1 概要

TRU 廃棄物の一つである燃焼集合体の上下ノズルであるエンドピース（ステンレス鋼[1]）は、原子炉内での照射により C-14 等の放射化生成核種を含んでいる。半減期の長い放射性元素（C-14：5730年）は処分環境下のステンレス鋼の腐食反応に伴い放出されるとされ、地下水移行シナリオによる被ばく線量への寄与の大きい核種の一つとして評価されている[2]。地下水移行シナリオを考えるにあたり、処分環境における少なくとも数千年レベルのステンレス鋼の腐食の長期予測・モデルを構築することが必要である。

平成 25 年度はステンレス鋼の長期腐食モデルを検討するにあたり、従来技術の調査を実施した。ステンレス鋼の腐食速度は大気腐食環境下で  $1\mu\text{m}/\text{年}$ 以下（最大でも  $10\mu\text{m}/\text{年}$ 程度[3]）であるが、環境温度、pH、特に塩化物イオンの状態により不働態皮膜による耐食性が維持されない場合は腐食速度の推定が困難な局部腐食が生じる可能性がある。そのため想定される処分環境[1]においてステンレス鋼が不働態皮膜により耐食状態にあるかどうか腐食挙動の評価において最も重要である。

一般的にはステンレス鋼の様に不働態皮膜の作用により耐食性を発現する材料の腐食においては全面腐食と局部腐食の二パターンが想定される[4]。過去の報告例において、全面腐食については主に高温（ $250^{\circ}\text{C}$ 以上）での検討例が多く、この温度で生成する皮膜は Fe、Cr、Ni の混合酸化物であることが報告されている[5]。また溶液 pH により皮膜の安定層が変化[6]すること、溶液中の溶存酸素量が少ない場合は大気腐食環境下の様な不働態皮膜による保護作用[7]が期待できない可能性があることが報告されている。次に局部腐食については、孔食とすきま腐食の二パターンの形態が想定されるが、一般に孔食の臨界電位よりもすきま腐食の臨界電位の方が卑、すなわちすきま腐食の方が起こりやすいため、すきま腐食で評価しておけば安全側に評価できると考えられる。また当該環境ですきま腐食が生じるか否かについては、腐食すきま再不動態化電位[9]と自然電位の関係から検討する手法が主流である。特にすきま腐食においては温度、pH、Cl<sup>-</sup>濃度をパラメータとした検討[9]が主流であり、SUS304 鋼の場合、 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の間では、すきま腐食を進行させるには数千 ppm の塩化物イオン濃度[10]が必要と報告されている。またその他の腐食形態として、ハル・エンドピースの構成材であるジルカロイ、ステンレス鋼、ニッケル基合金の組合せにより電位が卑な金属の溶出が加速される異種金属接触腐食についても考慮に入れておく必要がある。

これら従来技術の調査結果から、想定される処分環境（酸素濃度 $<1\text{ vol. ppm}$ 、 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=7\sim 12.5$ ）でのステンレス鋼の腐食挙動として、全面腐食と局部腐食の二種類が想定される。まずステンレス鋼の全面腐食における長期腐食モデルとして、図 3.1-1 に示す 3 パターンを想定した。本モデルの妥当性の検証として、腐食速度を連続的に取得するガスフロー型腐食試験[11]や環境因子の影響を見極めるのに有効であるガス蓄積型腐食試験[11]を計画しており、一部条件についてはデータを取得中である。次に局部腐食については従来技術調査から想定される処分環境下においてすきま腐食が発生するか否かを腐食すきま再不動態化電位法で検討し、そこで得ら

れた結果の妥当性を人工的に  $E_{R,CREV}$  を印加した加速試験や長期的な浸漬試験により確認する計画を立案した。

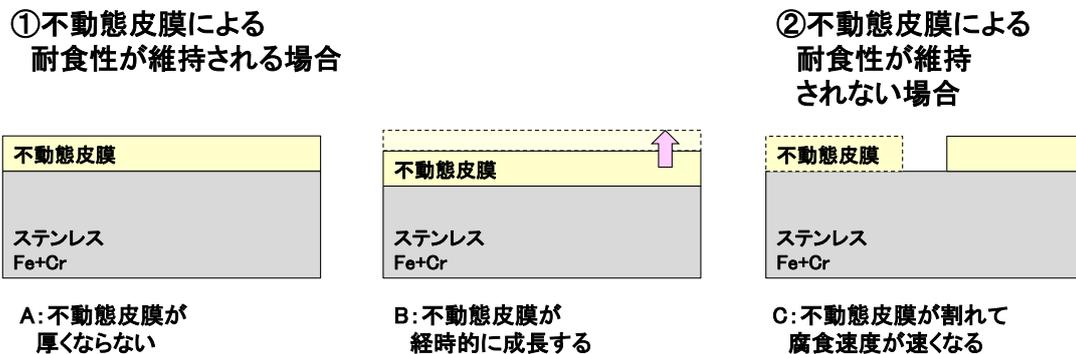


図 3.1-1 不動態皮膜の観点から想定される全面腐食における想定腐食メカニズムの図

### 3.2 処分環境におけるステンレス鋼の腐食挙動（全面腐食）

#### 3.2.1 目的

本項では、ステンレス鋼の腐食に関して長期的な予測、およびモデル化を行うため、ステンレス鋼の腐食挙動に影響を与えると想定される環境因子について、全面腐食速度に影響を与える可能性が高いと考えられる因子として温度、溶液 pH を抽出した。低酸素雰囲気にてステンレス鋼の腐食速度を求める実験を行い、これら因子の影響を評価することを目的とする。

ステンレス鋼のうちエンドピース等に使用されている SUS304 について、平成 19 年度より低酸素、30°C、pH12.5 の環境下での放出された水素ガス量をモニタリングすることにより腐食速度の経時変化データが取得されている[11]。

#### 3.2.2 試験

##### (1) 試料

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

表 3.2.2-1 ステンレス鋼試験片の組成

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

## (2) ガスフロー型腐食試験

腐食速度を連続的に取得するガスフロー型腐食試験[11]の、試験条件および分析項目は以下の通りである。また、図 3.2.2-1 にガスフロー試験の試験装置概略図を示す。ガスフロー型腐食試験は、試験片を試験溶液と共に試験容器内に封入し、外部よりアルゴンガス（酸素濃度：1 vol. ppb 以下）をキャリアガスとして供給し、試験容器内部を低酸素状態に維持しながら、発生した水素ガスを測定する方法である。なお後述の測定値については、ステンレス鋼の腐食に伴い発生し放出された水素ガス量からバックグラウンドでの水素ガス量を引いた値、すなわちステンレス鋼の腐食に伴い発生し放出された水素量としている。

- ・試験方式 : ガスフロー型腐食試験
- ・供試材 : ステンレス鋼 (SUS304) 箔材  
(100 mm × 100 mm × 0.1mmt × 20 枚/容器)
- ・試験溶液 : 純水  
pH12.5 (NaOH にて調整)
- ・試験温度 : 25°C (純水)  
30°C (pH12.5)
- ・試験雰囲気 : アルゴン雰囲気 ; 酸素濃度 < 1 vol.ppb
- ・測定項目 : 放出された水素ガス量 (API-MS)
- ・試験 n 数 : 各 2 体、計 4 体  
純水 : No.6、No.10 (平成 25 年度から実施)  
pH12.5 : No.1、No.2 (平成 19 年度から実施)

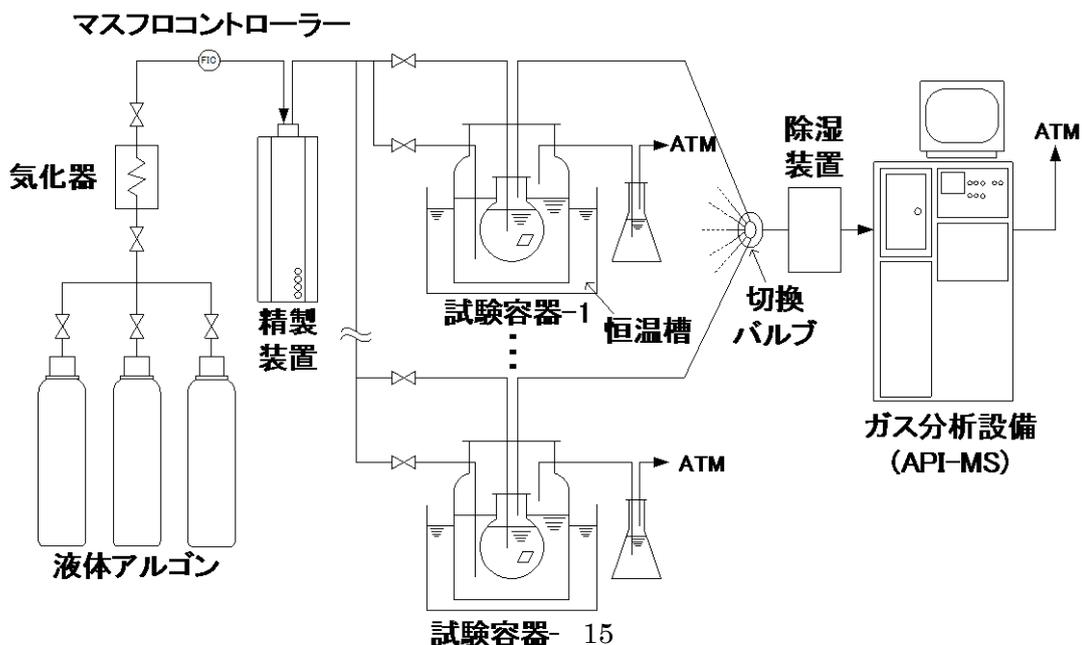


図 3.2.2-1 ガスフロー試験の装置概略図

### (3) ガス蓄積型腐食試験

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非常に有効な試験評価装置であるが、測定系が複雑になるため、幅広い試験環境における腐食速度の評価を行うのは制約が多い。そのため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ガス蓄積型腐食試験[11]は有用な試験法である。試験条件および分析項目は以下の通りである。なお後述の測定値については、ステンレス鋼の腐食に伴い発生し放出された水素ガス量からバックグラウンドでの水素ガス量を引いた値としている。また参考までに図 3.2.2-2 にガス蓄積型腐食試験の模式図を示す。

#### ① 試験条件

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

#### ② 測定・分析項目

- ・ 放出された水素ガス量 : ガスクロマトグラフ (GC)

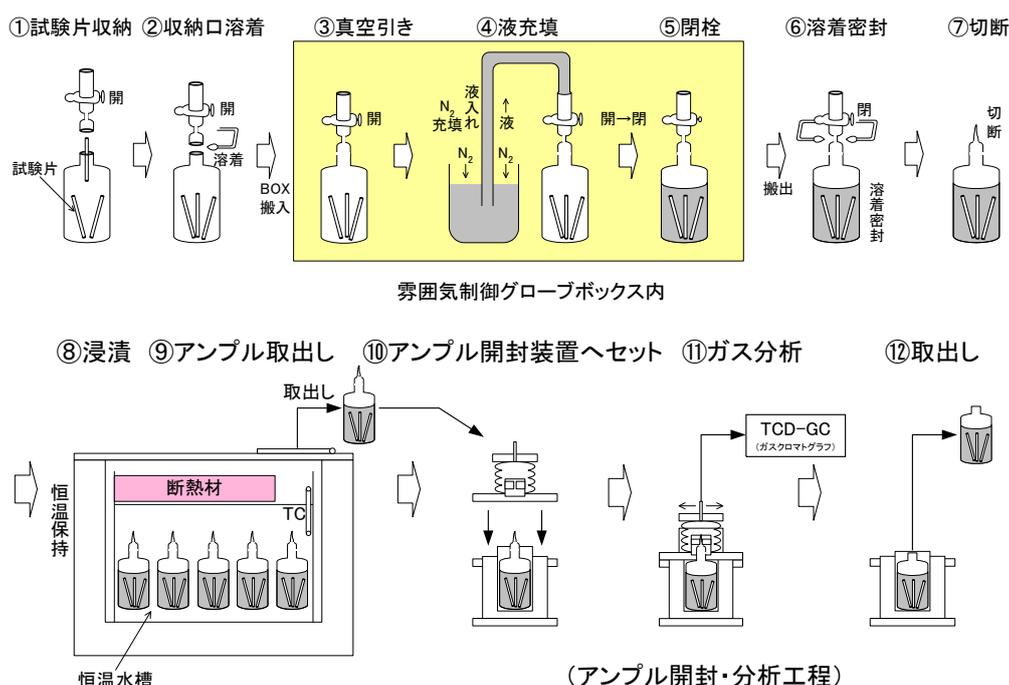


図 3.2.2-2 ガス蓄積型腐食試験の模式図

### 3.2.3 試験結果

#### (1) ガスフロー型腐食試験

##### a. 放出された水素ガス量経時変化

平成 19 年度から実施している 30℃、pH12.5 の条件におけるステンレス鋼の単位面積あたりの水素ガス放出速度の経時変化を図 3.2.3-1 に、累積放出水素ガス量の経時変化を図 3.2.3-2 に示す。2 体の試験体（同一試験条件）は、浸漬直後を除くとほぼ同一の水素ガス放出挙動を示している。なお直近の 2 年（試験開始から約 1700～2400 日のデータ）においてもこれまでと同じく、ほぼ一定の水素ガス放出速度ではあるが、1700 日以前と比較して水素放出ガス速度の値の振れが大きくなっている傾向を示した。また累積放出ガス量は直近の 2 年（試験開始から約 1700～2400 日のデータ）においてもこれまでと同じく、約一年以降は直線的に増加する傾向は変わらなかった。

累積放出ガス量の経時変化について検討するため、得られた曲線に対しフィッティングを行った。フィッティングは試験初期の放物線部分（1 年まで）とそれ以降の直線部分の期間に別けて実施した。その結果、試験初期（1 年まで）では  $A_{\text{gas}} = 0.99 \times 10^{-6} \times t^{0.5}$ 、それ以降では  $A_{\text{gas}} = 1.03 \times 10^{-4} + 1.53 \times 10^{-7} \times t^{1.1}$  となり、試験初期（1 年まで）は時間  $t$  の 0.5 乗、すなわち 1/2 乗則に従い累積放出ガス量が増加し、それ以降は時間  $t$  の 1.1 乗、すなわちほぼ直線則に従い累積ガス放出量が増加することがわかった。

次に平成 25 年度から実施している 25℃、純水の条件におけるステンレス鋼の単位面積あたりの水素ガス放出速度の経時変化を図 3.2.3-3 に、累積放出水素ガス量の経時変化を図 3.2.3-4 に示す。30℃、pH12.5 および 25℃、純水のいずれの試験条件において 2 体の試験体は、浸漬直後を除くと水素ガス放出挙動はほぼ類似しているが、放出水素ガスの挙動が見かけ上一定になる時間については、pH12.5 の場合の約 200 日に対して約 10 日と短かった。なおここで“見かけ上”と記したのは、25℃、純水の試験条件は 30℃、pH12.5 の試験条件に対して試験時間が短く、今後の放出水素ガスの挙動が変化する可能性があるためである。また累積放出ガス量は約 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。

また 30℃、pH12.5 の試験条件および 25℃、純水の条件において試験初期（140 日まで）の  $A_{\text{gas}}$  の違いを比較するため、両者のグラフの表示範囲を揃えたものを図 3.2.3-5 に示す。30℃、pH12.5 の試験開始から 140 日までの  $A_{\text{gas}}$  の挙動を確認すると、Run1 では 10 日、Run2 では 40 日付近にて曲線から直線に移行しているようにも見える。なお 25℃、純水の条件は pH12.5、30℃の条件に比べて現時点では非常に 300 日程度と短期間でのデータしか無いため、今後も腐食挙動の変化を観察し、長期的な挙動を把握していく必要があると考えられる。

25℃、純水の  $A_{\text{gas}}$  についても 30℃、pH12.5 の  $A_{\text{gas}}$  と同様に累積放出ガス量の経時変化について検討するため、得られた累積水素ガス放出曲線に対しフィッティングを行った。なおフィッティングは試験初期の放物線部分（10 日まで）とそれ以降の直線部分の期間に別けて実施した。その結果、試験初期（10 日まで）では  $A_{\text{gas}} = 1.58 \times 10^{-6}$

$\times t^{0.6}$ 、それ以降では  $A_{\text{gas}} = 3.44 \times 10^{-6} + 1.27 \times 10^{-6} \times t^{0.80}$  となり、先に述べた 30℃、pH12.5 の条件と絶対値は異なるものの類似の傾向を示し、試験初期（1 年まで）は時間  $t$  の 0.6 乗、すなわちほぼ 1/2 乗則に従い累積放出ガス量が増加し、それ以降は時間  $t$  の 0.8 乗、すなわちほぼ直線則に従い累積ガス放出量が増加することがわかった。

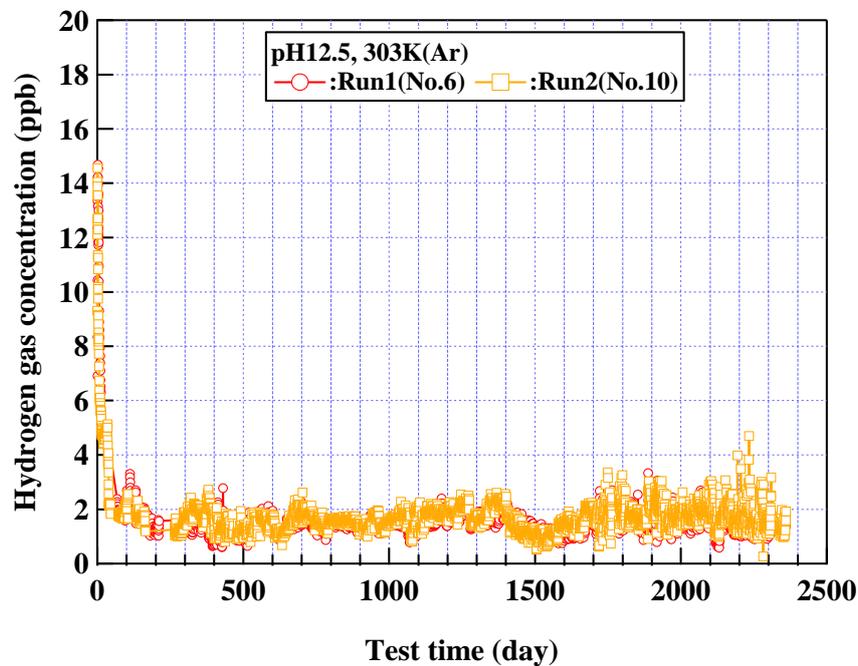


図 3.2.3-1 ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度 (30℃、pH12.5)

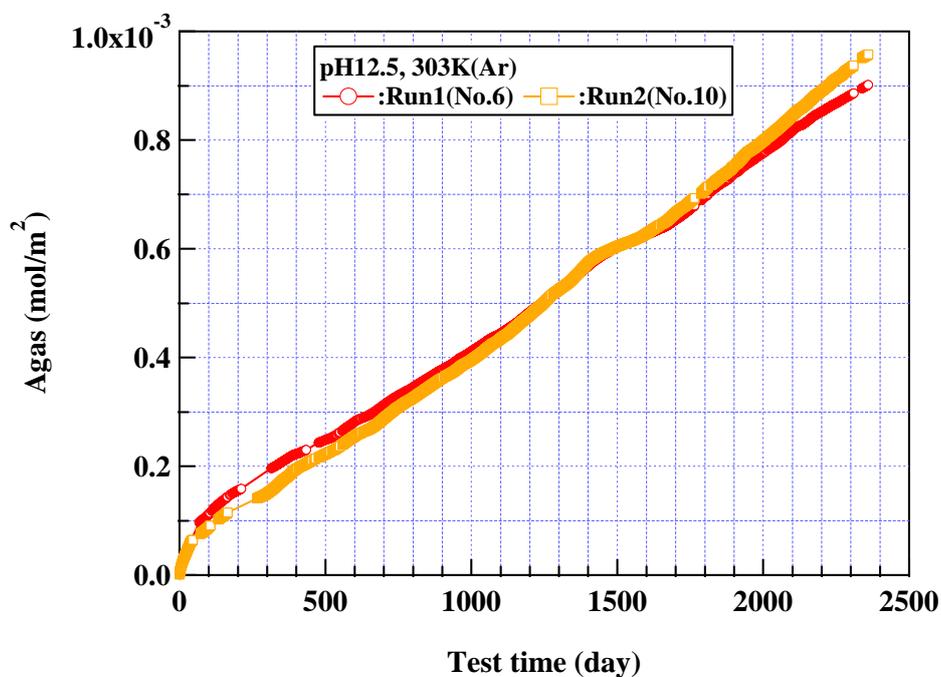


図 3.2.3-2 ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (30℃、pH12.5)

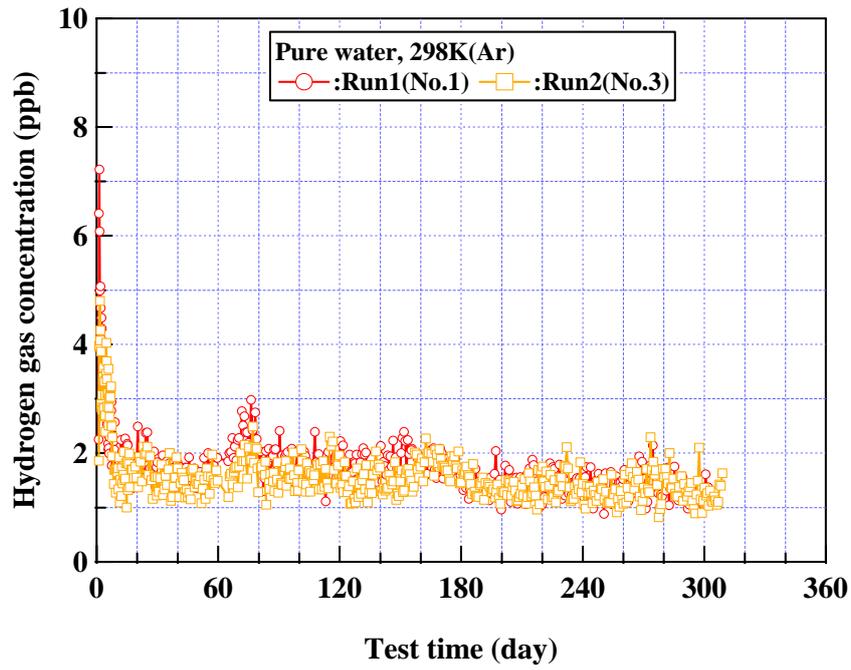


図 3.2.3-3 ステンレス鋼からの水素ガス放出濃度 (25℃、純水)

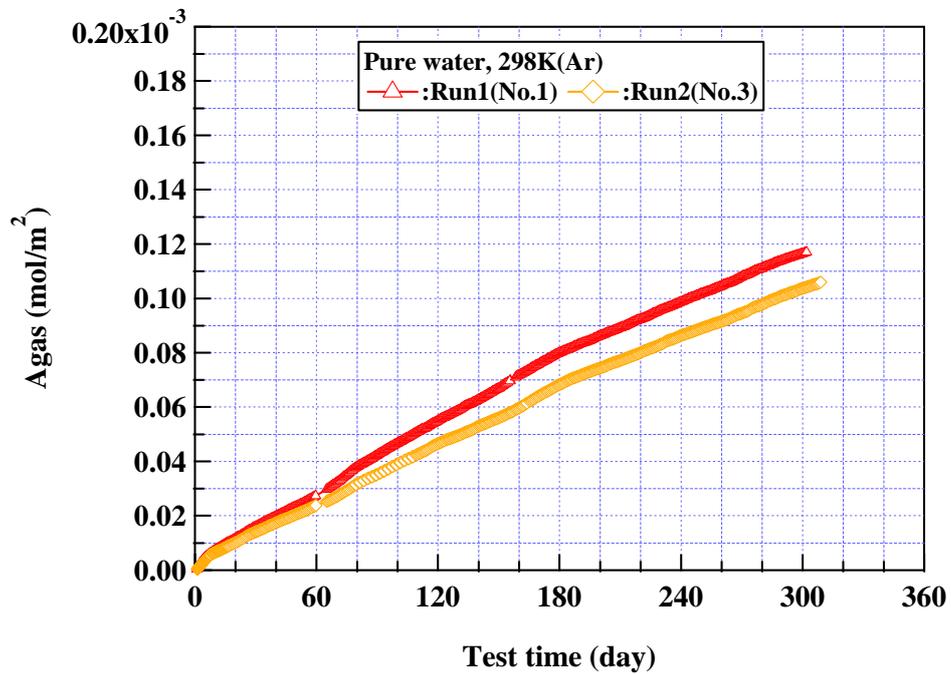


図 3.2.3-4 ステンレス鋼からの累積放出水素ガス量 (25℃、純水)

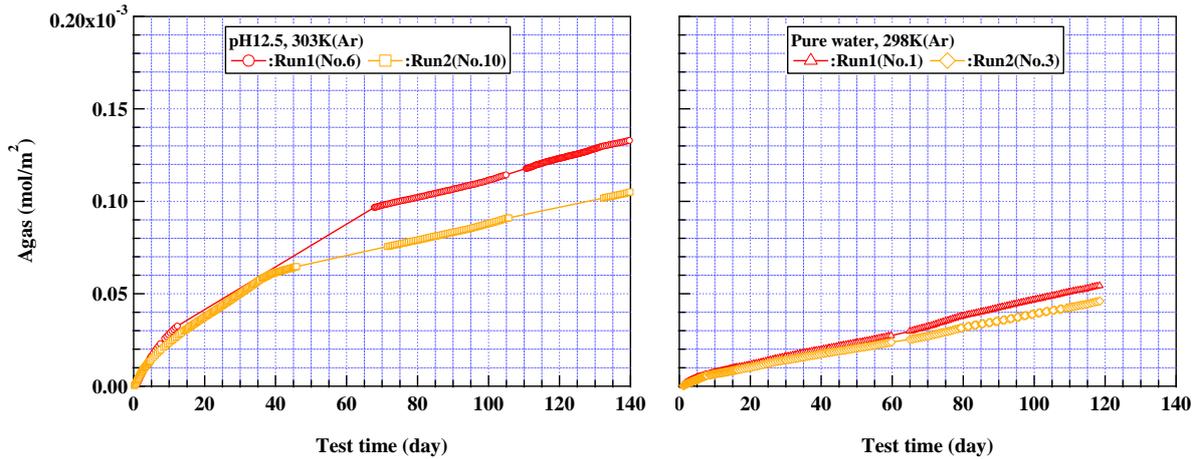


図 3.2.3-5 30°C、pH12.5 および 25°C、純水の試験初期（～140 日）までの累積放出水素ガス量の比較

以上の結果から、現時点での実験結果から得られた事実として、30°C、pH12.5 および 25°C、純水のいずれの条件においてもステンレス鋼の腐食に伴い発生する水素ガスの総量は、初期は 1/2 乗則に、一定期間後は直線則に従う傾向を示している。この実験結果を踏まえると、図 3.1-1 に示した皮膜の経時変化モデルとして C（不働態皮膜が割れて腐食速度が速くなる）は考えにくく、A（不働態皮膜が厚くならない）または B（不働態皮膜が経時的に成長する）のケースが考えられる。ステンレス鋼の表面に形成する不働態皮膜の成長が A のケースか B のケースか長期的にどちらで進んでいくかは、水素ガス放出挙動の調査だけではステンレスの構成元素（主に Fe、Cr、Ni）の腐食反応に伴い発生する水素の挙動が把握できるのみであり、不働態皮膜の成長の観点からは正確な判断が出来ないと考えられる。そのため詳細は後述するが、別途実施するガス蓄積型腐食試験における試験後の皮膜分析、試験後の溶液中に存在する微量イオンの分析を行うことにより、環境中に曝されることで成長する不働態皮膜を含む表面被覆部の詳細を把握することでどちらのケースで進むかの判断を行っていく必要がある。

ここでこれまでのガスフロー試験において、30°C、pH12.5 の条件と 25°C、純水のいずれの条件においても両者の累積放出水素ガス量は類似の挙動を示したが、累積放出水素ガス量の挙動が 1/2 乗則から直線則に変化する時間に大きな違いがある可能性も示唆された。その原因として両者で異なるのは環境条件（pH : 12.5 と純水なのでほぼ中性）および温度（30°C と 25°C）が挙げられる。まず溶液 pH の観点から考えると、ステンレス（SUS304）の表面に形成している不働態皮膜の pH に対する安定性が  $A_{\text{gas}}$  に影響を与えている可能性が考えられる。

図 3.2.3-6 に SUS304 を構成する主要な元素である Fe、Cr、Ni の電位-pH 図[12]を、図 3.2.3-7 に Fe、Cr、Ni 系酸化物の pH と溶解量の関係（25°C、1atm）[12]を示す。pH12.5、当該環境での SUS304 の自然電位（おおよそ 0.2V vs. SHE と想定）において Fe は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Cr は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ （ただし  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{CrO}_3^{3-} = 10^{-6\sim-4}$ ）、Ni は  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ （ただし  $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{H}\text{NiO}_2^- = 10^{-6\sim-4}$ ）となるため皮膜としては  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が安定と考えられる。一方、



次に試験温度が累積放出水素ガス量に与える影響について、既存のガス蓄積型腐食試験のデータ（30℃、50℃、80℃のそれぞれ 90 日、180 日、360 日、720 日）を用いて外挿により 25℃での累積放出水素量を推算することを試みた。図 3.2.3-8 に試験期間別のガス蓄積試験における試験温度と累積放出水素ガス量の平均値の関係を示す。いずれの試験期間においても累積放出水素ガス量の平均値は絶対温度の逆数（1/T）と良い相間を示した。この結果から 25℃における累積放出水素ガス量を推算した結果を表 3.2.3-1 に示す。なお表 3.2.3-1 には 25℃と 30℃との比較結果も併記した。この結果より、25℃での累積放出水素ガス量の平均値は 30℃に対して 76～90%の値を取ると見積もられた。

以上の結果より、30℃、pH12.5 の条件と 25℃、純水での累積放出水素ガス量の平均値の差は温度と pH の双方が影響を与えている可能性が示唆されたが、累積放出水素ガス量に試験温度の違いが与える影響は両者の累積放出水素ガス量に対して 10～24%程度と推算されたため、温度の違いよりも溶液 pH の違いの影響の方が大きいと考えられる。

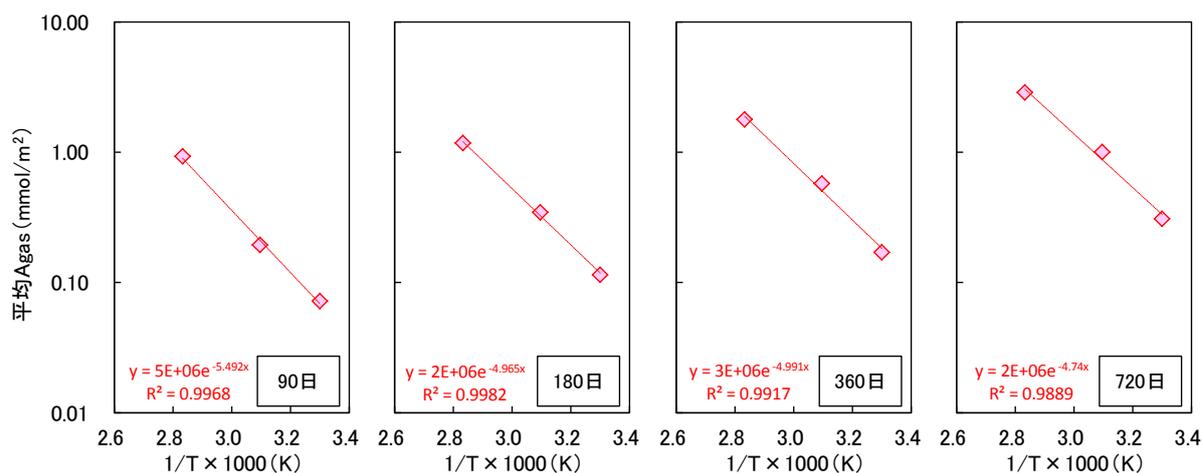


図 3.2.3-8 試験期間別のガス蓄積試験における試験温度と平均 A<sub>gas</sub> の関係

表 3.2.3-1 ガス蓄積型腐食試験の各試験期間における 30℃との比較

	90日	180日	360日	720日
30℃平均	0.072	0.115	0.171	0.308
50℃平均	0.194	0.345	0.574	1.003
80℃平均	0.929	1.175	1.786	2.872
25℃外挿	0.055	0.097	0.151	0.277
30℃比	0.76	0.85	0.88	0.90

#### b. ステンレス鋼の腐食速度

放出された水素ガス量から算出した累積透過腐食速度の経時変化について、30℃、pH12.5 のデータを図 3.2.3-9 に、25℃、純水のデータを図 3.2.3-10 に示す。なお、ステンレス鋼の腐食速度は、ステンレス鋼の腐食反応として  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \uparrow$  を

仮定して算出している（この場合、放出水素ガス量：100ml/m<sup>2</sup> 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、直近の 2 年（1700～2400 日）での腐食速度は  $4 \times 10^{-4} \mu\text{m}/\text{年}$  であった。一方 25℃、純水の条件では 60 日以降ほぼ一定の腐食速度は若干の低下傾向を示しているがおおよそ  $3 \sim 4 \times 10^{-4} \mu\text{m}/\text{年}$  となり、30℃、pH12.5 の条件とほぼ同等の値を示している。

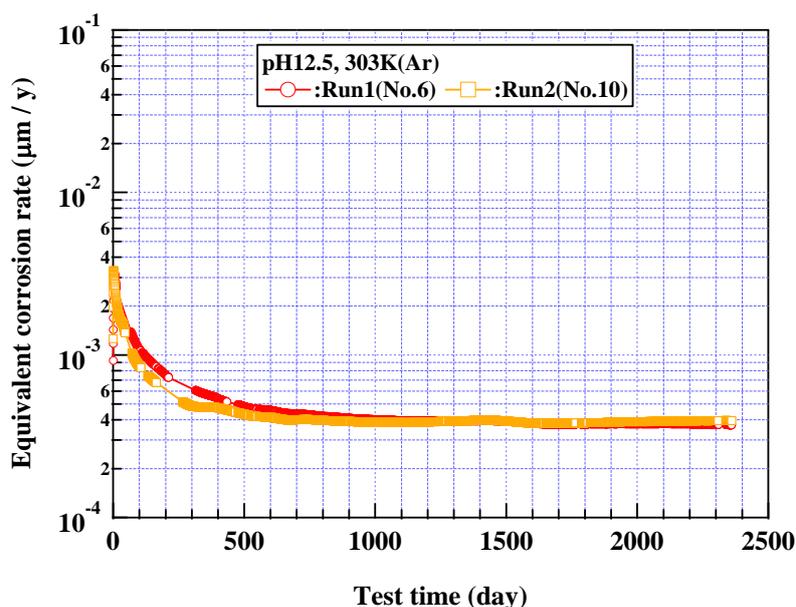


図 3.2.3-9 ステンレス鋼の等価腐食速度（ガスフロー試験）（30℃、pH12.5）

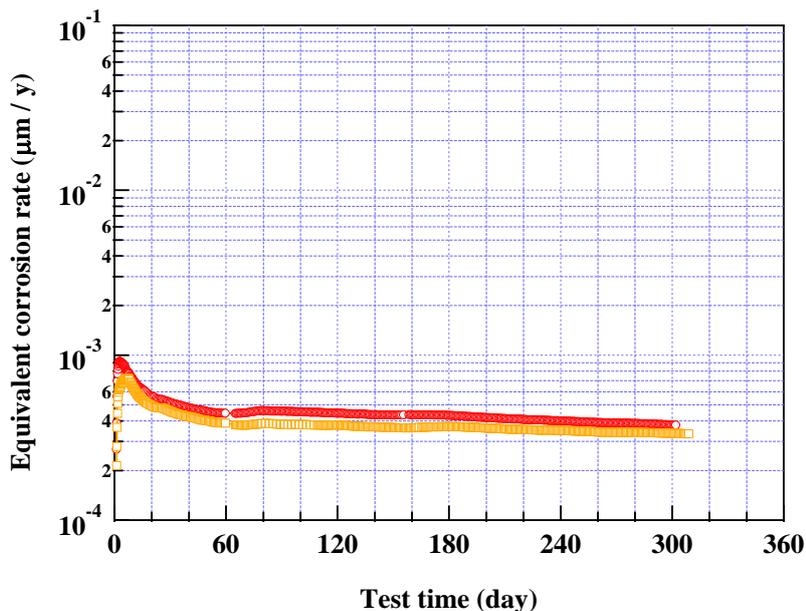


図 3.2.3-10 ステンレス鋼の等価腐食速度（ガスフロー試験）（25℃、純水）

## (2) ガス蓄積型腐食試験

ガス蓄積型腐食試験では、昨年度に仕込んだ表 3.2.3-2 に記載のAMPLEの開封を行っていないため、ステンレス鋼の腐食に伴い発生する水素ガスの測定は実施していない。今後、これまでに実施しているステンレス鋼のガス蓄積型腐食試験よりもより長期間（24 ヶ月以降）の放出水素ガス量の分析や不働態皮膜の性状分析、および溶液中に溶出した金属イオンの分析に用いる計画としている。

表 3.2.3-2 ガス蓄積試験の試験実施条件

材料	研磨	Cl- (ppm)	pH			温度			雰囲気	試験期間(ヶ月)
			10	12.5	純水	30	50	80		
SUS304	#800	0			○	○			O <sub>2</sub> <0.1ppm	24,36,60,96,xx
					○		○		O <sub>2</sub> <0.1ppm	24,36,60,96,xx
					○			○	O <sub>2</sub> <0.1ppm	24,36,60,96,xx

## 3.3 処分環境におけるステンレス鋼の腐食挙動（局部腐食挙動）

### 3.3.1 目的

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

ここでは想定される処分環境においてステンレス鋼のすきま腐食発生に影響を与える因子として抽出された温度、および塩化物イオン（Cl<sup>-</sup>）が最も厳しい条件において SUS304 にすきま腐食が発生するかを確認することを目的とする。なお当該環境においてステンレス鋼にすきま腐食が発生するか否かの判断法としては、当該環境における自然電位（ $E_{sp}$ ）と腐食すき間再不動態化電位（ $E_{R,CREV}$ ：JIS G0592 に準拠）の両方を測定し、両者の値を比較した場合、 $(E_{R,CREV}) > (E_{sp})$  な場合に、すきま腐食が発生する可能性がある（ $E_{R,CREV}$  は“生成したすきま腐食が不働態皮膜の再不動態化に伴い進展が停止する電位”であるため、正確にはすきま腐食が発生するかどうかはわからないが、仮にすきま腐食が発生した場合は腐食の進展が止まらないことを示している）と判断する方法が一般的[13~14]であり、すきま腐食が発生する電位（ $V_{CREV}$ ）よりも保守的であることから、本手法により想定される処分環境においてステンレス鋼にすきま腐食が発生するかどうかの検討方法に採用することとした。

### 3.3.2 試験

#### (1) 試料

想定される処分環境においてすきま腐食の判定を行うための腐食すきま再不動態化電位 ( $E_{R,CREV}$ ) 測定、および自然電位 ( $E_{SP}$ ) 測定に用いられているステンレス鋼は板厚 2mm の板材であり、その成分組成を表 3.3.2-1 に示す。供試材は所定の形状に裁断した後、#800 エメリー紙で研磨を行った後、試験に供されている。

表 3.3.2-1 ステンレス鋼試験片の組成

		各元素の濃度/mass %						
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
ステンレス鋼 SUS304 (2.0 mm <sup>t</sup> )	JIS G 4305	<0.08	<1.00	<2.00	<0.045	<0.030	8.00   10.50	18.00   20.00
	ミルシート値	0.07	0.45	0.79	0.028	0.005	8.29	18.14

#### (2) 腐食すきま再不動態化電位測定

想定される処分環境下でステンレス鋼にすきま腐食が生じるか否かの検討を行う試験条件を示す。平成 25 年度に実施した文献調査の結果[15~17]から、溶液温度および塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) の影響が大きいと考えられたため、そのそれぞれを想定される範囲内での最大値 (温度: 80℃、Cl<sup>-</sup>: 19000 mass ppm) とした。また参考までに図 3.3.2-1 に腐食すき間再不動態化電位測定の装置模式図を示す。

- ・ 試験方法 : 腐食すきま再不動態化電位測定試験 (JIS G0592 に準拠)  
自然電位測定 (7 日間)
- ・ 供試材 : ステンレス鋼 (SUS304) 板材 2.0mm<sup>t</sup>
- ・ 試験溶液 : 純水 (pH7~8)、Cl<sup>-</sup>=19000 mass ppm
- ・ 試験温度 : 80℃
- ・ 試験雰囲気 : (自然電位測定) アルゴン雰囲気; 酸素濃度<1 vol.ppb  
試験数 N=3  
(自然電位測定) 大気雰囲気  
試験数 N=3  
(腐食すきま再不動態化電位測定) アルゴン雰囲気; 酸素濃度<1 vol.ppb  
試験数 N=3

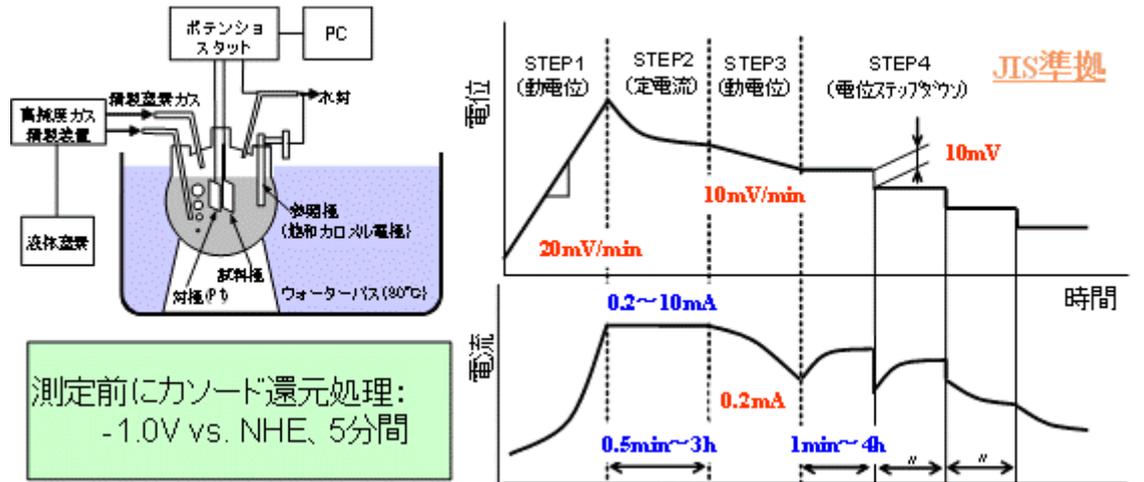


図 3.3.2 -1 腐食すき間再不動態化電位測定装置の装置模式図

### 3.3.3 試験結果

#### (1) 自然電位測定結果

図 3.3.3-1 に大気雰囲気、80°C、純水でのステンレス鋼の自然電位 ( $E_{SP}$ ) 測定結果を示す。7 日後の平均値は-0.048V (vs.SCE) であった。次に図 3.3.3-2 にアルゴン雰囲気、80°C、純水でのステンレス鋼の自然電位 ( $E_{SP}$ ) 測定結果を示す。7 日後の平均値は-0.067V (vs.SCE) であり、大気雰囲気に比べて自然電位は 19mV 卑であり、アルゴン雰囲気と大差ない値を示した。これは 80°Cになると溶液中の溶存酸素濃度が低くなり (飽和量で 3 vol. ppm 程度)、カソード反応 (溶液中の溶存酸素の還元反応:  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ) が抑制されることで自然電位が卑化し、結果としてアルゴン雰囲気での自然電位に近づいたためと考えられる。

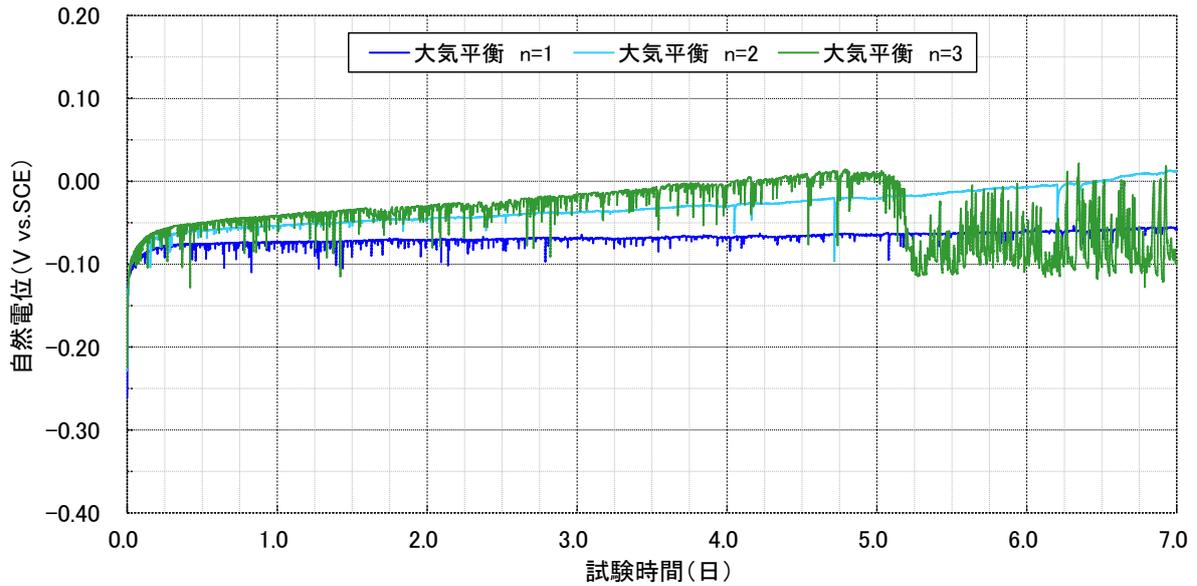


図 3.3.3-1 大気雰囲気、80°C、純水でのステンレス鋼の自然電位 ( $E_{SP}$ )

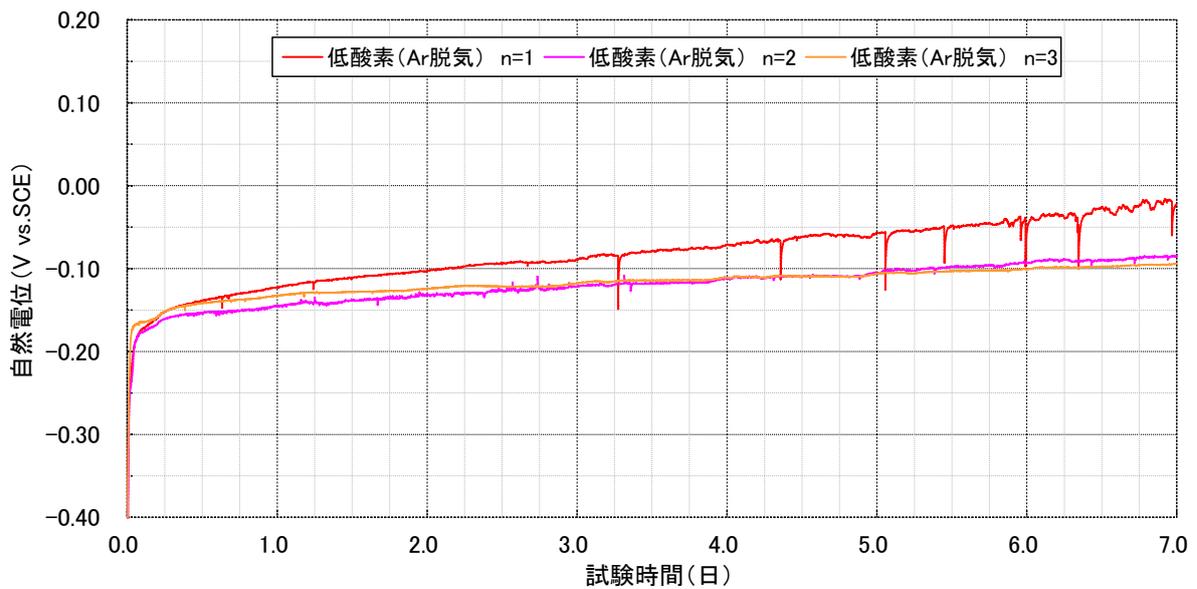


図 3.3.3-2 アルゴン雰囲気、80°C、純水でのステンレス鋼の自然電位 ( $E_{SP}$ )

#### 1) 腐食すきま再不動態化電位測定結果

図 3.3.3-3 にアルゴン雰囲気、80°C、純水でのステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位測定結果の一例 (n=1) を示す。本測定において  $E_{R,CREV}$  の値は-0.208V (vs. SCE) と決定されたが、試験後に図 3.3.3-4 に示すようにすきま付試験片を分解し、すきま部の腐食深さを測定したところ最大値は  $37\mu\text{m}$  であった。規格 (JIS G0592) には試験後の試験片すきま部の最大腐食深さが  $40\mu\text{m}$  に満たなかった場合は参考値とすることが記載されているが、本検討ではより保守的に結果を捉えるために参考値扱いとはしないこととした。また n=2、

n=3 の測定においては n=1 の測定ですきま部での腐食の成長が小さかったため電流の印加時間を 2 時間から 4 時間に延長して試験片のすきま径性部における初期の腐食を促進させたが、すきま部での最大腐食深さは n=2、n=3 の双方とも  $33\mu\text{m}$  であり、結果としては効果が認められなかった。

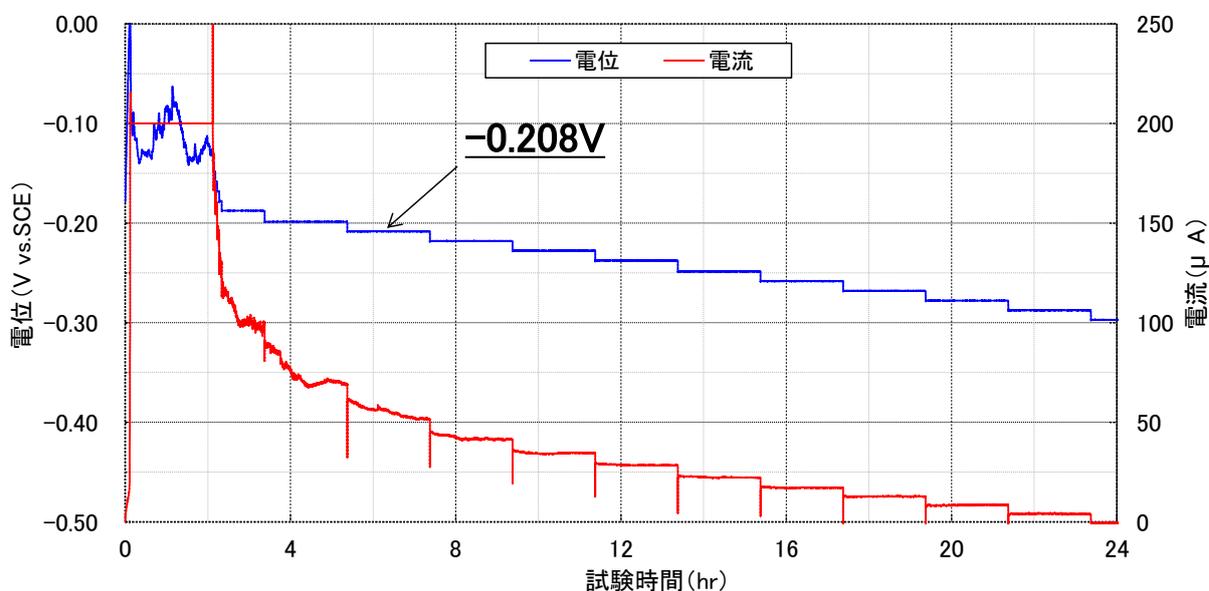


図 3.3.3-3 アルゴン雰囲気、 $80^{\circ}\text{C}$ 、純水でのステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位 ( $E_{R,CREV}$ ) の測定結果例

図 3.3.3-4 に  $80^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{Cl}^{-}=19000\text{ mass ppm}$ 、アルゴン雰囲気での  $E_{SP}$  測定結果、および腐食すきま再不動態化電位 ( $E_{R,CREV}$ ) の各 n=3 の測定結果を示す。図 3.3.3 5 には溶液中の溶存酸素の影響を確認するため、 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{Cl}^{-}=19000\text{ mass ppm}$ 、大気雰囲気での  $E_{SP}$  測定結果も併記した。アルゴン雰囲気での  $E_{SP}$  は n=3 の平均値で  $-0.067\text{mV(vs.SCE)}$  となり、 $E_{R,CREV}$  の n=3 の平均値である  $-0.182\text{mV(vs.SCE)}$  に対して卑な値となった。すなわち同環境では “ $E_{SP} > E_{R,CREV}$ ” の関係となることからすきま腐食が発生するかどうかは本試験結果から判断できないが、仮にすきま腐食が発生した場合腐食が止まらない。そのため今後想定される処分環境においてもステンレス鋼のすきま腐食について考慮する必要があると考えられる。

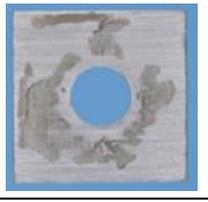
すきま成長電流 (STEP2)		試験 番号	試験後試料外観		すきま腐食 深さ
			試料電極	すきま形成材	
200 $\mu$ A	2hr	n=1			<b>37<math>\mu</math> m</b> *すきま部以外での腐食なし
200 $\mu$ A	4hr	n=2			<b>33<math>\mu</math> m</b> *すきま部以外での腐食なし
200 $\mu$ A	4hr	n=3			<b>33<math>\mu</math> m</b> *すきま部以外での腐食なし

図 3.3.3-4 アルゴン雰囲気、80°C、純水でのステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位 ( $E_{R,CREV}$ ) 測定後のすきま部外観観察結果、すきま成長条件とすきま腐食深さ

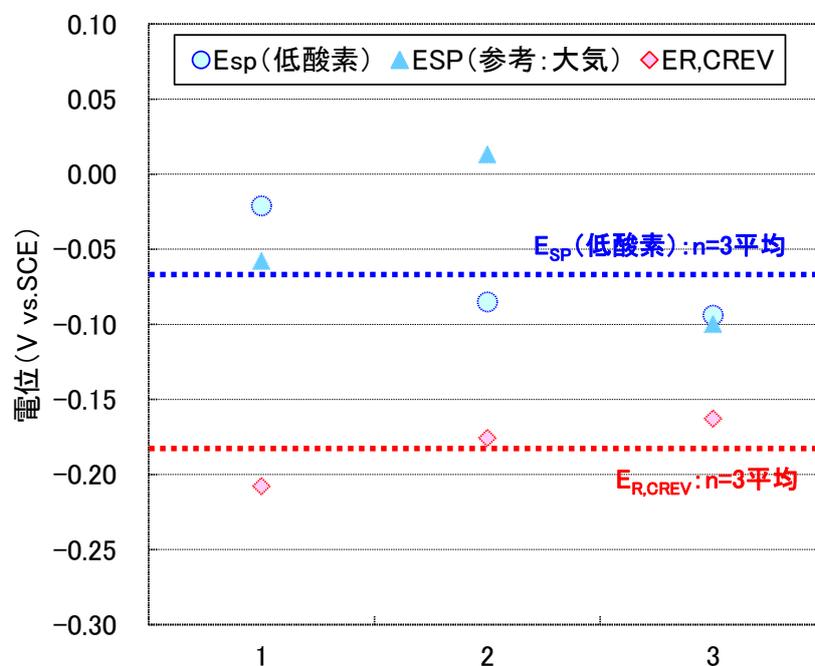


図 3.3.3-5 自然電位 ( $E_{SP}$ ) と腐食すきま再不動態化電位 ( $E_{R,CREV}$ ) との比較

### 3.4 ステンレス鋼の長期腐食モデルの検討

平成 25 年度の文献調査結果から、20nm を切るような薄い酸化皮膜の成長理論として、Atkioson ら[18]、八代ら[19]、Cabrera ら[20]の提案がある。ここで Atkinson の提案式を示す。

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

$X_L$  : 皮膜の成長上限

※これ以上の厚さになると成長速度が無視出来るほど小さくなる皮膜の上限値

Cabrera-Mott の基準 :  $10^{-15}\text{m/s}$

$X_1$  : Cabrera&Mott 理論の電場の仮定が成り立つ上限の皮膜厚さ ( $X_1=qaF/2kT$ )

$W$  : 界面のポテンシャルバリア、 $k$  : ボルツマン定数、 $q$  : 金属イオンの電荷、 $a$  : ジャンプの距離

本モデルに基づく、 $X_1$  はこの理論が適用できる上限値であるから、 $X_L=X_1$  の時の温度  $T_0$  ( $T_0=W/39k$ ) はある臨界温度であり、 $T < T_0$  の時は皮膜の限界の厚さ  $X_L (< X_1)$  まで成長し続けるが、 $T > T_0$  の時に皮膜は  $X_L$  を超えて成長し続け、結果的には放物線則成長域まで成長し続けることになる。具体的な数値を挙げると、ステンレス鋼表面に形成する不働態皮膜を構成する Cr 酸化物 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) を例にすると、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  では  $T_0=475\text{K}$  であるのに対し、想定される環境での最高温度は  $80^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{max}}=353\text{K}$ ) であるため、“ $T < T_0$ ” の関係が成り立つ。そのため、ステンレス鋼表面の皮膜形成に対して、電場の形成に基づいた考えでは、想定される処分環境において皮膜は限界の厚さ  $X_L$  まで成長して止まると考えられる。そのため  $X_1$  の値が分かれば、想定される環境下におけるステンレス鋼の最終的な腐食量 (全面腐食量) の目安を得られる可能性があると考えられるが、実際のところ電場  $F$  に関するデータが不足しているため見積もれていない。なおこの考えが適用できる上限の皮膜の成長速度は  $10^{-15}\text{m/s}$  とされている。図 3.4-1 に pH12.5、 $30^\circ\text{C}$  のガスフロー型腐食試験における皮膜の成長量と皮膜成長速度の関係を示すが、Cabrera & Mott が提唱している通り、皮膜厚さに対して皮膜の成長速度が指数関数的に低下していることから逆対数則が成り立っていることが確認できる。また、想定される処分環境において長期的に維持されると考えられる温度域である  $30^\circ\text{C}$  以下の温度域における皮膜の成長速度はおおよそ  $1\text{nm/年}$  ( $=3.2 \times 10^{-17}\text{m/s}$ ) と見積もられる。仮に温度が  $80^\circ\text{C}$  になったとしても、図 3.4-2 に示す過去に実施したステンレス鋼のガス蓄積型腐食試験結果から腐食速度の増加は 1 桁程度と見積もられるため、 $80^\circ\text{C}$  においてもステンレス鋼の腐食速度が一定値に収束する場合には不働態皮膜が限界厚さに到達した際に成長が停止するものと考えられる。

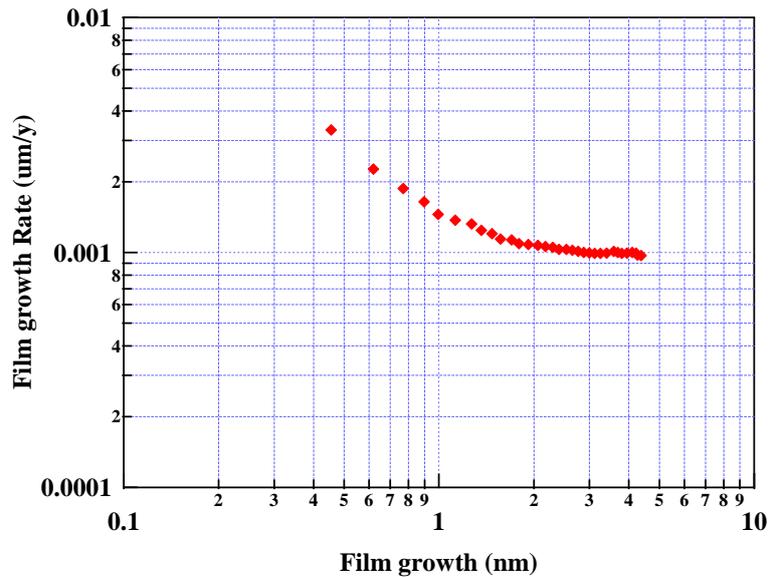


図 3.4-1 平成 19 年度から実施中のガスフロー試験（30℃、pH12.5）における皮膜成長厚さと成長速度の関係

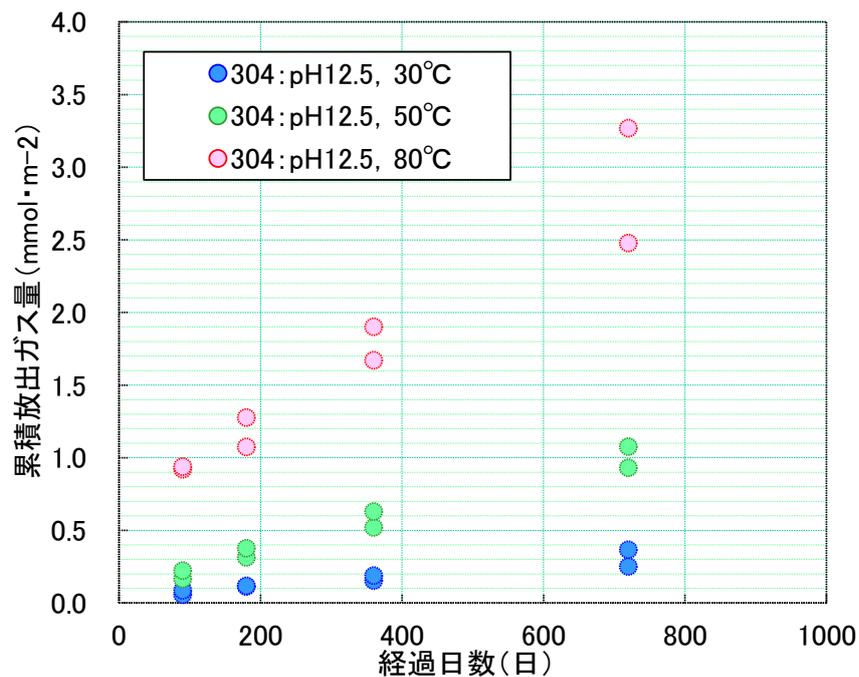


図 3.4-2 ステンレス鋼（SUS304）における試験時間と累積放出水素ガス量、試験温度の関係

ただし上記の考え方は金属中に含有されるイオンにより形成される電場の影響しか考慮されていない。実際のステンレス鋼の腐食では上記の電場の形成による皮膜成長だけではなく、ステンレス鋼が置かれる環境（溶存酸素、温度、Cl<sup>-</sup>などにより決まる電位と pH）に応じて形成される（水）酸化膜に加え、ステンレス鋼の腐食に伴い溶液に溶出したイオン種（Fe、Ni、Cr など）が溶液中での平衡溶解量を超えた際にステンレス鋼上に沈殿析出したものも（水）酸化膜として

ステンレス鋼表面に存在する可能性も考えられる。

これまでに得られた実験結果や調査結果を総合すると、想定される処分環境におけるステンレス鋼の腐食反応に伴い放出される累積放出水素ガス量は、試験条件間での絶対値は異なるものの、30℃、pH12.5 および 25℃、純水の両条件において試験初期は時間の経過に対して 1/2 乗則に従い増加していくが、ある期間を境にして時間の経過と共に直線的に増加する挙動に変化していく。また溶液の pH の違いがステンレス鋼を構成する主な元素 (Fe、Cr、Ni) の酸化物の溶解度にも影響を与えることが示唆される。

これらの結果を踏まえると、現時点でのステンレス鋼の全面腐食のモデルは図 3.4-3 のように考えられる。埋設前 (処分環境に曝される前) の不動態皮膜の状態は大気中での平衡となるため、一般的な不動態皮膜の状態を考えるとその厚さは数 nm 程度と考えられる。次に埋設初期から累積放出水素ガス量に変曲点が生じる以前までの状態は、処分環境の溶存酸素、温度、pH などに応じた皮膜厚さに成長するまで、ステンレス鋼中のイオンが表面に形成した不動態皮膜を超えて移動し成長 (電気化学的な反応による成長: イオンの移動は拡散に支配されるため 1/2 乗則に従う。また皮膜厚さの上限は<10nm 程度) すると考えられる。次に変曲点以降は皮膜を通じて金属中のイオンが環境中に溶け出す点に変わりは無いが、皮膜自体の厚さが増加しているため拡散には時間を要し、イオンの拡散に伴う皮膜の成長速度は低下していくものと考えられる。その反面溶液中に溶け出したイオンの量も時間の経過と共に増加しており、溶液中に溶け出したイオンの濃度がそれぞれの環境下での飽和量に到達した後は、電位-pH 図から考えると (水) 酸化物となり沈殿しステンレス鋼の表面に形成している不動態皮膜上に堆積していくことであたかも皮膜が成長しているように見えると考えられる (溶解度平衡による成長: 直線則)。なお溶液中に溶け出したイオンが飽和量に達した後に沈殿した (水) 酸化物と想定される皮膜のように見える部分は、その形成過程を考慮すると構造的には初期に形成した不動態皮膜のような緻密では無いため電気化学的に成長した皮膜ほどの保護性は無く、物質拡散の障壁程度のものと考えられる。またこの部分の速度が 1nm/年程度の成長速度で収束しつつあることから、長期的にはこの程度の腐食速度で腐食が進展していくと考えられる。

上記の想定メカニズムの妥当性を検証するためには、今後実施するガス蓄積型腐食試験後のステンレス鋼表面に形成した不動態皮膜の状態を XPS や TEM により詳細に分析することで不動態皮膜中の元素構成率の変化や不動態皮膜の厚さ、またその構造の経時変化を確認することで明らかにしていく必要があると考えられる。なお TEM については、球面収差補正走査透過型電子顕微鏡 (Cs-STEM) を用いることで従来の透過型電子顕微鏡 (TEM) では非晶質として判別されていた不動態皮膜が、何かしらの結晶構造を持つことを観察できる可能性があるため、Cs-STEM の適用を検討する。また試験溶液についても Fe、Cr、Ni 濃度を分析し各環境での飽和濃度と対比することで、放出水素ガス量以外の観点から不動態皮膜の成長性を考察していく。

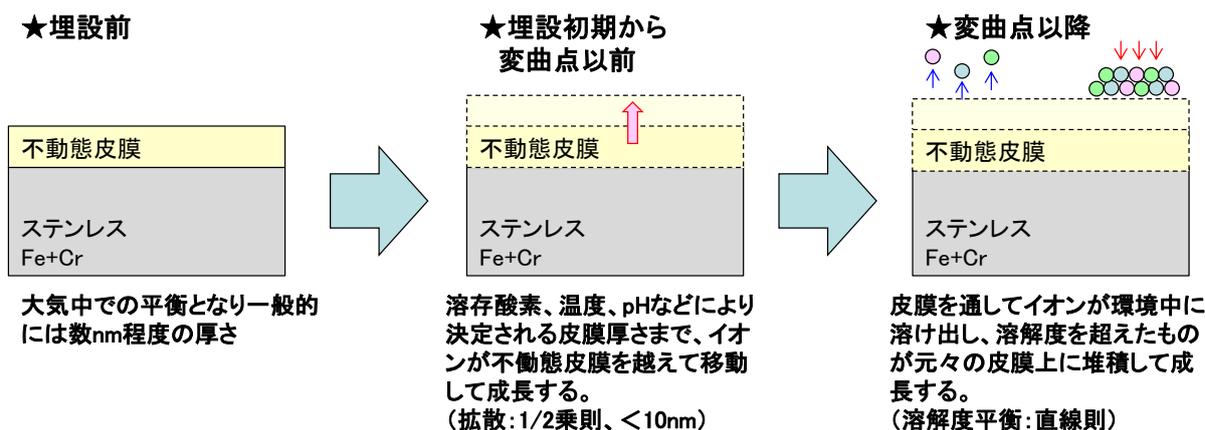


図 3.4-3 電場の形成と電気化学反応を考慮したステンレス鋼の不動態皮膜成長モデル

### 3.5 残された課題および今後の計画案

ステンレス鋼の長期腐食モデルについて当初は図 3.1-1 に示す様な 3 パターンの皮膜成長モデルを想定していたが、これまでに実施してきたステンレス鋼の腐食試験結果から、現時点では図 3.4-3 に示すように、埋設初期はステンレス鋼中のイオンが不動態皮膜を超えて移動して成長（拡散のため 1/2 乗則に従う）するが、環境中での溶存酸素濃度、温度、pH などにより決定される環境に平衡する不動態皮膜の厚さまで成長するが、それ以降は溶出したイオンの溶液中での溶解度に応じて析出した（水）酸化物が不動態皮膜上に堆積することで皮膜が成長しているよう（溶解度平衡のため直線則に従う）に見えるモデルが考えられる。なおこの直線則の部分の皮膜成長速度の例として、現時点では 30℃、pH12.5 での実験値からおおよそ 1nm/年程度という値が得られている。

現時点で想定されるステンレス鋼の不動態皮膜成長モデルの妥当性を検証するためには、3.4. 項で述べたように不動態皮膜の各形成段階での詳細な分析が必要と考えられる。これにより、ステンレス鋼の表面に形成した不動態皮膜について、処分環境の溶存酸素、温度、pH などに応じて形成された部分と溶液中に溶出したイオンの溶解度平衡により沈殿、堆積した部分との切り分けを行うことが出来ると考えられるため、不動態皮膜成長モデルに基づいた長期的な腐食速度の変化の推定が可能になると考えられる。

ここで不動態皮膜の分析法として、XPS による不動態皮膜の深さ方向における元素分布の変化や不動態皮膜を構成する主な元素（Fe、Cr、Ni）と酸素の結合状態の変化の調査、Cs-STEM による不動態皮膜の厚さや構造の調査、XRD による不動態皮膜の構造解析など想定している。またガス蓄積型腐食試験での試験溶液に溶出したイオンを分析することで、溶出したイオン種の濃度（溶出速度）と溶液 pH における溶解度平衡の関係が把握できることから、埋設期間の多くを占めると想定される溶解度平衡により不動態皮膜が成長しているように見える部分における長期的な挙動を推察することが出来ると考えられる。このため、従来の全体計画に加えてこれらの分析を行う必要があると考えられる。

またステンレス鋼の腐食状況の調査については従来全体計画に従い、今後は全面腐食試験としてガスフロー試験の継続とガス蓄積試験を実施する計画である。

### 3.6 まとめ

#### 3.6.1 処分環境におけるステンレス鋼の腐食挙動

ガスフロー試験の結果から、30°C、pH12.5 および 25°C、純水のいずれの条件においても、累積放出ガス量の経時変化は試験初期では時間  $t$  の 0.5 乗、すなわち 1/2 乗則に従い累積放出ガス量が増加し、それ以降は時間  $t$  の 1.1 乗、すなわちほぼ直線則に従い累積ガス放出量が増加することがわかった。なお 1/2 乗則から直線則に移行する時期については、試験溶液の pH が影響を与える可能性が示唆される結果を得た。

文献調査から抽出した想定される処分環境における最もすきま腐食に厳しい条件（80°C、低酸素、高 Cl<sup>-</sup>）では“ESP>ER,CREV”の関係となり、想定される処分環境においてすきま腐食が発生する可能性があると考えられることが明らかになった。

#### 3.6.2 ステンレス鋼の長期腐食モデルの検討

以下に示すメカニズムの想定を行うことが出来た。

- ・ステンレス鋼の全面腐食のモデルは埋設前（処分環境に曝される前）の不働態皮膜の状態は大気中での平衡となるため、一般的な不働態皮膜の状態を考えるとその厚さは数 nm 程度である。
- ・埋設初期から累積放出水素ガス量に変曲点が生じる以前までの状態は、処分環境の溶存酸素、温度、pH などに応じた皮膜厚さに成長するまで、ステンレス鋼中のイオンが表面に形成した不働態皮膜を超えて移動し成長（電気化学的な反応による成長：イオンの移動は拡散に支配されるため 1/2 乗則に従う。また皮膜厚さの上限は<10nm 程度）する。
- ・変曲点以降は皮膜を通じて金属中のイオンが環境中に溶け出す点に変わりは無いが、皮膜自体の厚さが増加しているため拡散には時間を要し、イオンの拡散に伴う皮膜の成長速度は低下していく。
- ・長期的には 1nm/年程度の腐食速度で腐食が進展していく

## 参考文献

- [1] 電気事業連合会,核燃料サイクル開発機構: TRU 廃棄物処分技術検討, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005年9月(2005).
- [2] 原環センター技術報告書 RWMC-TRJ-04002-1, 2004年7月(2004).
- [3] (社)腐食防食協会編: 材料環境学入門, 丸善, 273(1993).
- [4] ステンレス鋼の特性と使用上の要点 腐食防食協会編, 日刊工業新聞社, (1995).
- [5] 前川ら 日本金属学会誌 Vol31, No10, 1213(1967).
- [6] 谷口ら, 材料と環境, Vol59, No.11, 418(2010).
- [7] 大中ら 防食技術, Vol.32, No.2, 79 (1985).
- [8] 腐食防食協会編: 材料環境学入門, p.33,1993年9月(1993).
- [9] 小崎ら 耐食合金のすきま腐食発生条件の評価 - 自然水環境におけるすきま腐食領域図 -, 電力中央研究所報告, 研究報告 U9729,(1996).
- [10] A.B.Johnson,jr : Behavior of Spent Nuclear Fuel in Water Pool Storage,Pacific Northwest Laboratory Report,BNWL-2256,(1977).
- [11] 原環センター,平成 24 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第 3 分冊) —放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価—,2013年3月(2013).
- [12] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press (1966).
- [13] 辻川ら 中性塩化物水溶液環境でのステンレス鋼局部腐食の評価と対策,材料と環境 2012,23-24,(2012).
- [14] 腐食防食協会編: 材料環境学入門, p.33(1993年9月)(1993).
- [15] 小崎ら 耐食合金のすきま腐食発生条件の評価 - 自然水環境におけるすきま腐食領域図 -, 電力中央研究所報告, 研究報告 U9729,(1996).
- [16] 加古ら 希薄海水中におけるステンレス鋼の再不働態化電位に及ぼす塩化物イオン濃度の影響,第 59 回材料と環境討論会,377-378,(2012).
- [17] A.B.Johnson,jr : Behavior of Spent Nuclear Fuel in Water Pool Storage,Pacific Northwest Laboratory Report,BNWL-2256,(1977).
- [18] A. Atkinson, Review of Modern Physics, Vol.57 (1985).
- [19] 八代ら 表面技術, Vol.41, No.3, 227(1990).
- [20] N. Cabrera et al. Rep. Prog. Phys., Vol.12 163 (1949).
- [21] J.E. Truman, Corros. Sci., Vol.17 737(1977).
- [22] 藤原ら 日本海水学会誌 Vol.48, 263(1994).
- [23] 小川ら 防食技術 Vol.30, 615(1981).
- [24] 梅村ら 防食技術 Vol.31, 275(1982).
- [25] 松島ら 防食技術 Vol.25, 665(1976).
- [26] M. A. Streicher, et al. Corrosion Vol.14 59 (1958).

- [27] 鈴木ら 防食技術 Vol.25, 761 (1976).
- [28] 藤井ら 日本金属学会誌会報 Vol.23 805 (1984).
- [29] F. L. LaQue : Marine Corrosion, John Wiley & Sons Inc,p.179 (1975)..
- [30] SUMERLING, R. et al : ASTM STP 681, 107 (1979).
- [31] FRANKLIN, D. : ASTM STP 939, 206 (1987).
- [32] JOHNSON, A. B. : EPRI NP-5132 (1987).

## 第4章 炭素化学形態の調査

### 4.1 概要

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

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

昨年度の調査により、金属腐食に伴う炭素化合物の生成について、既往文献などから、想定される対象となる化学形態の知見を得た。[1] また、それら化学形態を評価する分析方法を調査し、高感度かつ化学形態の特定に有効な分析方法としてクロマトグラフィー、質量分析法（MS）および両者を組み合わせた分析方法を適用することにより、目標とする成分の分析評価が可能であると考えられた。

ここでは、ジルカロイ等の金属の浸漬試験において放出される炭素の化学形態を評価するための試験法の検討、および、その試験法における試験溶液と発生ガスのサンプリング方法の検討を行う。また、そのシステムの検証を行う。

### 4.2 既往研究調査による分析方法の検討

金属腐食に伴う炭素化合物の生成について既往の知見を調査した結果、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（ガスクロマトグラフィー（GC）、液体クロマトグラフィー（LC）、イオンクロマトグラフィー（IC）、GC-質量分析（GC/MS）、LC/MS、四重極質量分析（QMS）、キャピラリー電気泳動（CE）、CE/MS 等）を適用することにより、目標とする成分の分析評価が可能であると考えられた。検討結果を表 4.2-1 に示す。

表 4.2-1 対象分析成分と分析方法

対象物	対象成分	分析方法	備考
気相	低分子炭化水素及び無機ガス	・四重極質量分析計 キャリアネルバテクニクス株製 M-101QA-TDM 型	・質量別に成分が展開される ・試作するアンプル開封システムと直結させる
液相	有機酸	・イオンクロマトグラフ DIONEX 社製 ICS-2000	・ギ酸、酢酸等の分析 ・クリーンルーム内サンプルリング
	全有機物	・燃焼赤外法 島津 Analytikjena 社製 multi N/C 2100S	・全炭素及び全有機炭素
	アルコール類	・GC-MS Agilent 社製 6890 GC/5973N MSD	・ガスクロマトグラフ分離と質量分析
	その他	LC/MS/MS Applied Biosystems 社製 API4000	有機酸、アルコール以外のものの存在の確認（サンプルは限定する）

また、生成化合物として想定される代表的な有機化合物である有機酸（ギ酸、酢酸、プロピオン酸）および炭化水素（C1～C4）の分析を IC 法および GC/MS により行い、定量下限として、0.1ppb レベルが見込めることを確認した。アンプルを用いた試験[2]で得られるサンプルとして、0.1 ppb 程度の定量下限があれば、主成分の定量分析は可能であると考えられた。

### 4.3 化学形態の分析

#### 4.3.1 試験・分析手順の構築

##### (1) 分析全体システムの検討と具体化

基本コンセプトは、以下の通り。

- ① ガス成分については、アンプル開封器と質量分析計の直結による非大気開放分析を実現する。
- ② クリーンルーム環境を活用した汚染レベルの低減

まず、①について、図 4.3.1-1 にアンプル開封器を質量分析計に直結したガス成分の分析システム案を示す。この装置では、開放器を質量分析にセットしたあと、系を不活性雰囲気にする。その後、蛇腹管を外から折り曲げることにより、アンプルの先端部を開封し、大気からのコンタミを極力減らした状態で質量分析計に導入する。

質量分析計は、金属や樹脂材料中の気泡成分の分析等で同様の非大気開放の実績のある四重極質量分析計（QMS）を用いる。アンプル開封器は、定量下限の維持のため、デッドスペースを極力減らした設計として試作する。

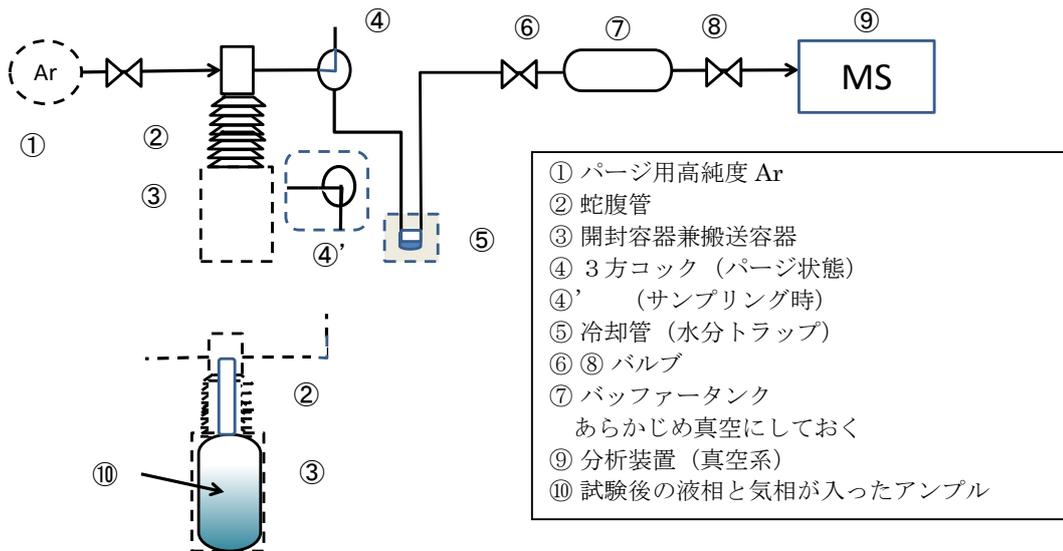
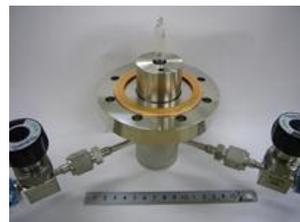


図 4.3.1-1 大気非開放サンプリング装置 (概念図)

アンプル開封器の組立後の外観、分解して、アンプルを仕込んだ状態を図 4.3.1-2 に示す。これに、低温トラップ装置及び四重極型質量分析計 (QMS) と接続した試験系を構築した。構築したシステムの外観を図 4.3.1-3 に示す。現在、ブランク試験によるコンタミレベルの確認、標準ガスによる検証試験を行っている。実施内容と結果については後述する。



組立時の外観



分解して、アンプルを仕込んだ状態

図 4.3.1-2 アンプル開封器 組立状態、アンプル仕込み状態

アンプル開封器

QMS

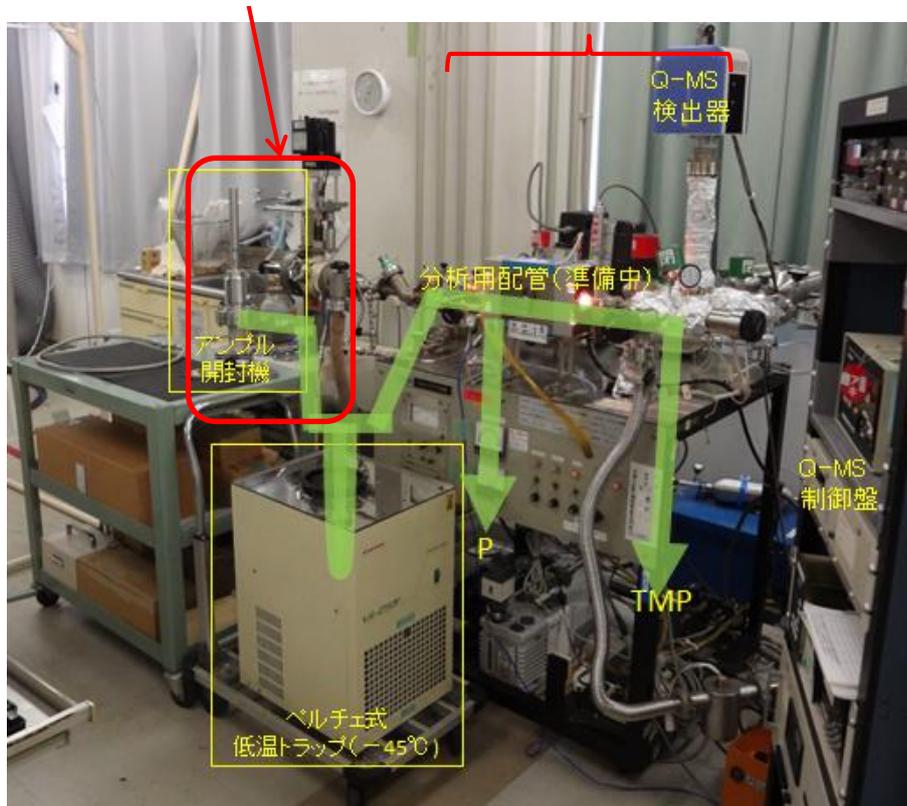


図 4.3.1-3 in-situ 分析システムの概観

## (2) 溶液分析時の汚染防止対策

溶液成分の分析においては、上記②項に示したようにクリーンルーム環境を活用した汚染レベルの低減を行う。過去の事例によれば、溶液成分としては、酢酸、ギ酸等の低分子有機酸、あるいはメタノールやエタノール等が検出されたとされている[3]-[7]。しかし、これらは、実験室や一般環境の大気中 VOC 成分、あるいは実験員などの皮膚からの汚染も考えられる可能性の高い成分である。そこで、図 4.3.1-4 に示すように、粒子フィルターおよびケミカルフィルターを装備したようなクリーンルーム内での分析や前処理が必要である。

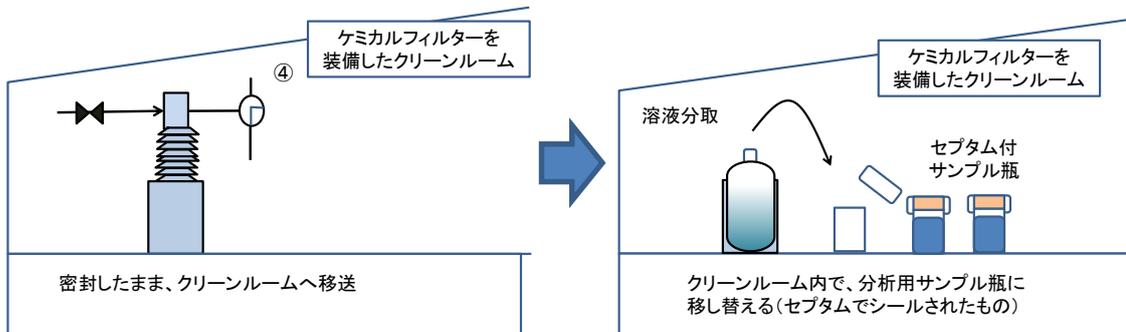


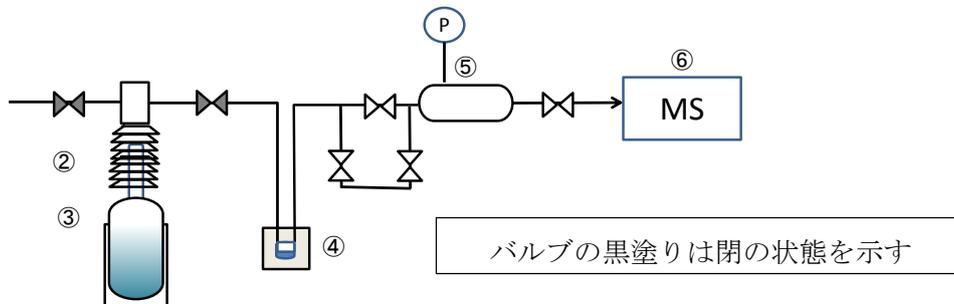
図 4.3.1-4 溶液成分の前処理、分析

### (3) サンプルング方法の検討

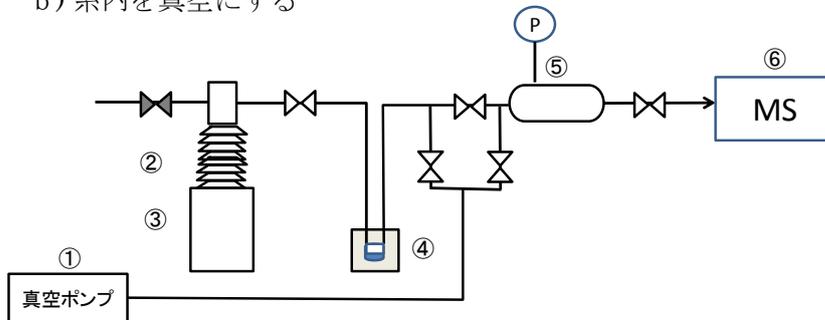
図 4.3.1-1 の全体システムを使った分析手順案を図 4.3.1-5 に示す。この方法を基準として、次項に示すサンプルを使って検証を進める。

#### a) 開封前のアンプルを仕込む

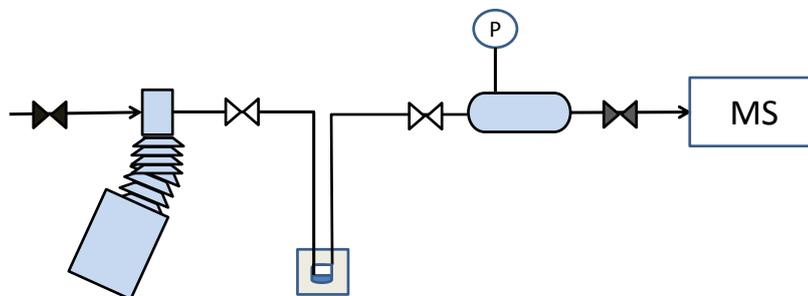
(分析系は真空状態)



#### b) 系内を真空にする



#### c) アンプルを開封し、バッファータンクに気相を採取



#### d) 気相部の質量分析を行う

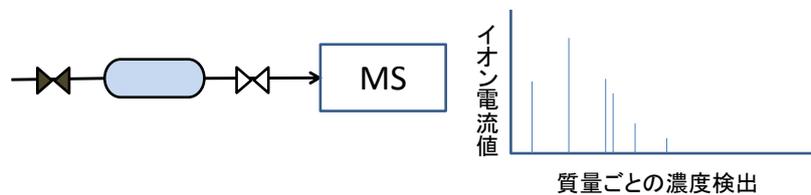


図 4.3.1-5 全体分析フロー (気相成分)

以下に試験後のサンプリング手順を含む分析手順について説明する。図 4.3-5 を参照。

- ・ バッファータンク⑤のラインを真空引きして、分析装置のライン系統を真空にしておく。
- ・ 容器③に試験後のアンプルを入れて、蛇腹管のついた蓋を取り付ける(手順 1)。
- ・ 開封前にサンプリング系全体を真空引きする (手順(2))
- ・ 蛇腹管②を操作して、アンプルの封を切断し、バッファータンク内に気相を移送する (手順(3))。
- ・ バッファータンク後流のバルブ操作によって質量分析装置内に気相を移送し分析する (手順(4))。
- ・ 冷却トラップで、真空移送する際にまざる水蒸気をトラップする。(質量分析計での CH<sub>4</sub> 等の分析への干渉を防ぐため。)
- ・ なお、残った液相は、容器③を密封状態にしたまま、ケミカルフィルター設備のあるクリーンルームに移送し、シール (セプタム) 付の分析用サンプル瓶に移し替えた後、各種分析に供する。

#### (4) その他の検討事項

##### a. 気液分配に関する検討

今回のシステムでは、気相と液相が共存する系で質量分析計に接続する。また、途中で冷却トラップを挟むため、気液分配を検討しておく必要がある。そこで、これまで既往の研究で生成可能性が指摘されている成分についての気液分配についてヘンリー定数をもとに考察する。

気体の溶解度に関するヘンリー則は、成分の気相分圧  $y$ 、液相中のモル分率を  $x$  とすると、ヘンリー則は次のようになる。

$$y = Hx$$

モル分率  $x$  ではなく、溶液中濃度  $C_x$  ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )を使う場合は、溶液の分子量  $M$  を用いて、

$$y = H \cdot M \cdot C_x$$

となる。HM を  $H_m$  と記述すると、

$$y = H_m \cdot C_x$$

ここで、単位を整理すると、 $y$ [MPa]、 $x$ [-]なので、 $H$ [MPa]、 $M$  [kg/mol](通常分子量  $\text{g/mol}$  の 1000 分の 1 とすれば、 $C_x$  として、[mol/kg]を使える。希薄水溶液を仮定すれば、

$$M=0.018 \text{ (g/mol) (水の 1mol は 18g)}$$

気相の体積  $V_G$ 、液相の密度  $1\text{kg/L}$  体積  $V_L$  とすると、気相中の量÷液相中の量 (分配比)

$$= \frac{V_G \cdot \frac{y}{0.1013} / 22.4}{V_L \cdot C_x} = \frac{V_G \cdot \frac{H_c \cdot C_x}{0.1013} / 22.4}{V_L \cdot C_x} = \left( \frac{V_G}{V_L} \right) \cdot \left( \frac{H_c}{2.27} \right)$$

ここで、VG/VL をパラメータにして、気液分配の計算を行った。アンプル試験中の気相と液相の体積比は、おおよそ VG/VL = 10mL/50mL = 1/5 である。そこで、その気相と液相の体積比をもとにした場合の計算を行った。加えて、アンプル開封器を備えたサンプリング系内で配管やバッファータンク内の気相にガスが開放される場合を想定して、気相体積と液相体積を同程度にした場合の計算として、VG/VL = 1/1 の条件で計算を行った。その計算結果を計算に用いたヘンリー定数とともに、表 4.3.1-1(1/2)(2/2)に示す。ここで、ヘンリー定数は、化工便覧[9]および NIST Webchemistry[10]に記載の値を用いた。

ここでとりあげた化合物の中では、CO<sub>2</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(アセチレン) の水への溶解度が高く、気相中への分配が Vg/VL=1/5 のときに約 20%、Vg/VL=1 のときで 50~60%であった。その他の物質については、気相中濃度を把握すれば、90%以上の定量をしたことになるといえる。アンプル開封器と質量分析計を直結した分析システムにおいては、デッドボリュームをできる限り低減することを考えているが、配管や分析装置部の体積を考えれば、アンプル中の気相体積よりも大きな体積内に気相部が拡大するのは避けられない。したがって、実際の分析においては、表 4.3.1-1(1/2)に右側 2 列のカラムで試算しているように、アンプル試験中よりも Vg/VL が拡大したような条件となるため、さらに気相部分への分配が大きくなるため、表 4.3.1-1 に掲げたような化合物については、気相部分の評価を行えば、ほぼ十分といえる。

この中で、CO<sub>2</sub> については、溶液内では pH によって、CO<sub>2</sub> 分子、重炭酸イオン (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) および炭酸イオン (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) での存在が考えられ、たとえば、高アルカリ下では、炭酸イオンになって、気相への分配は少なくなる。したがって、溶液を酸性側にして、気相中への分配を高めて分析する必要がある。

#### b. 気液分配に関する温度影響

サンプリングの際に、水分をトラップするためにペルチエ素子による低温トラップを用いる。その低温トラップにおいて凝縮した水分に対する炭素成分の溶解度について確認しておく必要がある。ただし、水は 0℃以下で氷結するため、0℃での溶解度の値を確認する。ここでは、代表的なメタン、CO<sub>2</sub> で確認する。

ヘンリー定数の温度変化については、下記の式[8]を用いた。計算結果を表 4.3.1-1 に示す。その結果、メタン、CO<sub>2</sub> の溶解度は 25℃から 0℃にすると約 2 倍程度になる。ただし、冷却トラップされる水の量は、試験時に確認する必要はあるが、サンプリング時に気化した水であるため、量がすくなく、そこにトラップされる量は無視できると考えられる。

$$\ln(H/H_0) = A(1 - T_0/T) + B \ln(T/T_0) + C(T/T_0 - 1)$$

ここで、 $H_o$  : 25°Cにおけるヘンリー定数[MPa]、 $T$  : 絶対温度[K]、 $T_o$ :298.15 [K]、  
A,B,C:定数 (表 4.3.1-2 に記載)

表 4.3.1-1 ヘンリー定数の出典とそれを用いた気液分配比の計算結果(1/2)

種類	物質名	化学式	発生確認された文献			ヘンリー定数		単位統一 <sup>3)</sup>	
						化工便覧 <sup>1)</sup>	NIST <sup>2)</sup>	化工便覧	NIST
			Kanekoら[5]	井上ら[6][7]	PSI[8]	(MPa)	mol·(kg·bar) <sup>-1</sup>	Hm (MPa · kg · mol <sup>-1</sup> )	
炭化水素	メタン	CH <sub>4</sub>	-	●	●	4041	0.0014	7.27E+01	7.24E+01
	アセチレン	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	● (ND)	-	135.5	0.039	2.44E+00	2.60E+00
	エタン	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	●	●	3029	0.0019	5.45E+01	5.33E+01
	エチレン	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	●	●	1181	0.0048	2.13E+01	2.11E+01
	プロパン	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	●	●	3747	0.0015	6.74E+01	6.75E+01
	プロペン	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	●	●		0.0048		2.11E+01
	n-ブタン	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	●	●	4612	0.0011	8.30E+01	9.21E+01
	イソブタン	iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	●	●		0.00086		1.18E+02
	ブテン	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-	-	●		0.004		2.53E+01
	ペンテン	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	-	-	●		0.0025		4.05E+01
アルコール	メタノール	CH <sub>3</sub> OH	●	●	●		140		7.24E-04
	エタノール	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	●	●	●		120		8.44E-04
アルデヒド	ホルムアルデヒド <sup>3)</sup>	CH <sub>2</sub> O	-	●	●				
	アセトアルデヒド <sup>3)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-		●		14		7.24E-03
	プロピオンアルデヒド <sup>3)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	-		●		13		7.79E-03
カルボン酸	ギ酸	HCOOH	●	●	●		8900		1.14E-05
	酢酸	CH <sub>3</sub> COOH	●	●	●		4100		2.47E-05
	プロピオン酸	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH			●		5700		1.78E-05
	酪酸 (ブタン酸)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH			●		4700		2.16E-05
	マロン酸	CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>			●		4.00E+08		2.53E-10
	シュウ酸	(COOH) <sub>2</sub>			●		5.00E+08		2.03E-10
その他	CO					5878	0.00099	1.06E+02	1.02E+02
	CO <sub>2</sub>					165.8	0.035	2.98E+00	2.89E+00
	O <sub>2</sub>					4420	0.0013	7.96E+01	7.79E+01
	Ar					4023	0.0014	7.24E+01	7.24E+01

1)定義は、 $p=H \cdot x$ 、(p:分圧、x : モル分率)

2) 定義は、 $C_x = kH \cdot p$  (p:分圧、 $C_x$  : モル濃度)

3)  $p = Hm \cdot C_x$  の形に統一

表 4.3.1-1 ヘンリー定数の出典とそれを用いた気液分配比の計算結果(2/2)

種類	物質名	Vg/VL=1/5				Vg/VL=5/5			
		気液分配比		気相種の割合 (%)		気液分配比		気相種の割合 (%)	
		化工便覧	NIST	化工便覧	NIST	化工便覧	NIST	化工便覧	NIST
炭化水素	メタン	6.41E+00	6.38E+00	87	86	3.20E+01	3.19E+01	97	97
	アセチレン	2.15E-01	2.29E-01	18	19	1.07E+00	1.14E+00	52	53
	エタン	4.80E+00	4.70E+00	83	82	2.40E+01	2.35E+01	96	96
	エチレン	1.87E+00	1.86E+00	65	65	9.36E+00	9.30E+00	90	90
	プロパン	5.94E+00	5.95E+00	86	86	2.97E+01	2.98E+01	97	97
	プロペン		1.86E+00		65		9.30E+00		90
	n-ブタン	7.31E+00	8.11E+00	88	89	3.66E+01	4.06E+01	97	98
	イソブタン		1.04E+01		91		5.19E+01		98
	ブテン		2.23E+00		69		1.12E+01		92
	ペンテン		3.57E+00		78		1.79E+01		95
アルコール	メタノール		6.38E-05		6.4E-03		3.19E-04		3.2E-02
	エタノール		7.44E-05		7.4E-03		3.72E-04		3.7E-02
ヒドアルデ	ホルムアルデヒド								
	アセトアルデヒド		6.38E-04		6.4E-02		3.19E-03	0	0
	プロピオンアルデヒド		6.87E-04		6.9E-02		3.43E-03	0	0
カルボン酸	ギ酸		1.00E-06		1.0E-04		5.01E-06	0	0
	酢酸		2.18E-06		2.2E-04		1.09E-05	0	0
	プロピオン酸		1.57E-06		1.6E-04		7.83E-06	0	0
	酪酸 (ブタン酸)		1.90E-06		1.9E-04		9.49E-06	0	0
	マロン酸		2.23E-11		2.2E-09		1.12E-10	0	0
	シュウ酸		1.79E-11		1.8E-09		8.93E-11	0	0
その他	CO	9.32E+00	9.02E+00	90	90	4.66E+01	4.51E+01	98	98
	CO2	2.63E-01	2.55E-01	21	20	1.31E+00	1.28E+00	57	56
	O2	7.01E+00	6.87E+00	88	87	3.50E+01	3.43E+01	97	97
	Ar	6.38E+00	6.38E+00	86	86	3.19E+01	3.19E+01	97	97

表 4.3.1-2 低温での溶解度の試算

ガス	Ho	T	A	B	C	H(T=273.15K)	25℃→0℃の溶解度変化
CH4	4041	273.15	30.561	-25.038	0.0428	2200.2	1.84
CO2	165.5	273.15	29.319	-21.669	0.3287	73.4	2.25

c.液相中無機炭素の分析方法

液相中の無機炭酸、すなわち、炭酸イオン類の分析法としては、気相に追い出して、CO<sub>2</sub>として精密定量することにつぎる。

TOC 分析計でも同様である。最近では従来の TOC 計より数ケタ定量下限を向上させた機種が見られる (検出感度 0.5 μg/L[11])。

アンプル試験の場合は、質量分析計への直結により、微量の CO<sub>2</sub> を分析ができる状態であれば、試験条件次第 (酸性から中性付近) では、(4)項で検討したように、気相中の評価でほとんど代表できると考えられる。

#### 4.3.2 システムの検証

##### (1) ブランク、標準試料による精度確認

###### a. 既往研究からの検討

試験に関連して、既往研究での課題などから今回のシステムについて評価を行った。

- ① アンプル試験は、保管中のコンタミネーション防止が確保され、さらに、それを QMS で直接分析するという点で他の方法と差別化できると考えられる。
- ② ただし、経験上、思わぬところからコンタミネーションを生じるため、徹底したブランク確認が必須である。
- ③ とくに、今回の試験では、試料調製の雰囲気影響の確認が重要である。たとえば、別の試験で用いた有機溶剤の影響がみられることがある。グローブボックス内での試料調整時のブランク確認などを十分にしておくこと。
- ④ また、ペルチエ素子による冷却トラップで水等が凝縮される場合、そこで有機成分もトラップされる可能性は高いと考えられるので、物質収支等を評価する場合には、トラップ内の成分も別途分析するべきである。この点については、冷却トラップ内の成分は別途、GC/MS や LC(LC/MS)等で分析する予定であるが、それに対して、むしろ、冷却トラップ内の成分の GC/MS 等による分析をメインとして、トラップしきれないものを QMS で分析するという考え方も考えられるとのご指摘があった。

###### b. ブランク試験の計画

上記も踏まえ、ブランク試験として表 4.3.2-1 に示す試験を計画する。

表 4.3.2-1 ブランク試験として計画する試験一覧

試験目的	汚染要因	試験方法
質量分析計のバックグラウンド	検出器の電気ノイズ 真空系の部材	何も接続しない状態で、QMS のブランクシグナル（特にメタン等の目標成分の質量数領域）の確認
サンプリングシステムのバックグラウンド	配管・継手の汚染 接続部からのリーク	サンプリングシステム組立後のブランク試験
サンプル調製雰囲気 のバックグラウンド	グローブボックス内汚染 用いる容器等の汚染	試験片も溶液も仕込まない状態の空のアンフルを、試験溶液と同じ手順でグローブボックス内にて調製し分析する
試薬類のバックグラウンド	超純水の汚染 (購入時、調製時、保管時)	試験片を用いず、超純水のみをグローブボックス内でアンフルに仕込み、それを分析する。

###### c. 回収率確認

質量分析計では、検量線の作成が必要であるため、標準ガスによる検量線の作成を行い、そのうえで、アンフル系からのサンプル回収率の確認を、メイクアップサンプルとをアンフルに仕込み、アンフル開放から QMS 分析、イオンクロマト分析までの一貫を実施して、

確認する。

メークアップサンプルとしては、

気相：メタン、エタン、 溶液相：ギ酸、酢酸の水溶液 とする。

## (2) 確認結果

### a. QMS のブランク確認

図 4.3.2-1 は、質量分析 (QMS) 本体のブランク試験の結果である。装置本体の圧力を  $10^{-5}$  Pa まで減圧したときのブランク (バックグラウンド) のシグナルである。図 4.3.1-6 からわかるように、水 ( $m/z=18$ ) が主成分である。逆に、 $10^{-5}$  Pa が水の分圧によるものとする、分析部の体積を  $V$  とすれば、水分の標準状態での体積は、 $V \times 10^{-5} / 10^5 = V \times 10^{-10}$  となる。  $V$  を 0.1L とすると、 $10^{-11}$ L となる。これに対して、メタンに相当する  $m/z=15,16$  のピークの相対強度は、 $m/z=18$  に対して、 $1/300$  及び  $1/20$  であり、エタンに相当する  $m/z=29,30$  に相当するピーク強度は、 $m/z=18$  のピークに対して、約  $70$  及び  $1/550$  である。したがって、両成分のバックグラウンドは、 $10^{-9} \sim 10^{-12}$  L 程度まで低減できる可能性があると考えられる。メタンを例に挙げると、質量数 15 を定量分析用のピークとすれば、バックグラウンド値は  $10^{-13}$ L、この場合、アンプル試験の気相部の体積部がおおよそ 0.001L であるため、 $<0.1$  ppb に相当するバックグラウンドである。

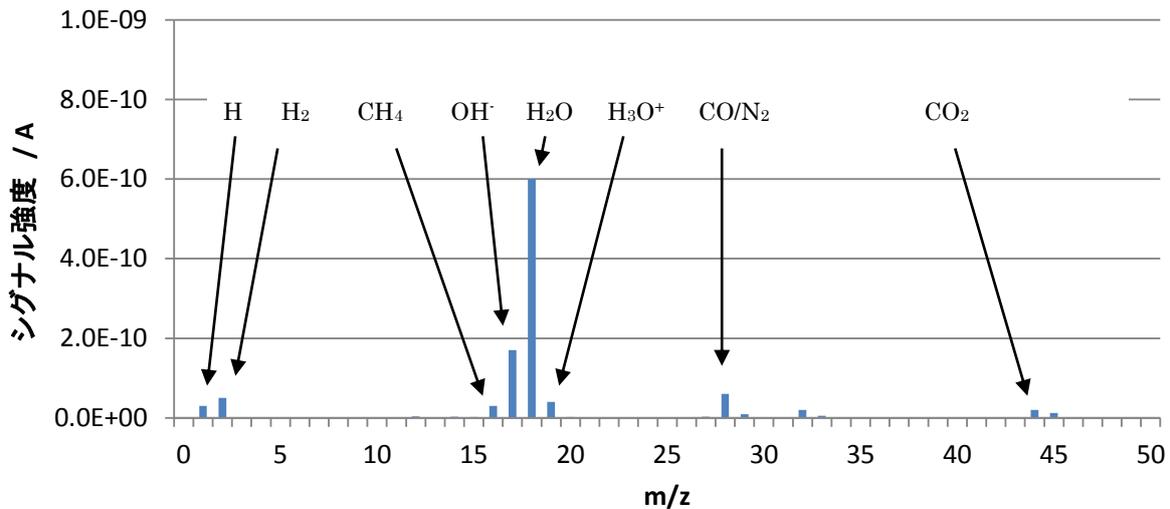


図 4.3.2-1 QMS のブランクシグナル

### b. サンプル調製雰囲気バックグラウンド

グローブボックスに、空のガラスアンプルを持ち込み、アンプル内を雰囲気ガスに置換後、通常と同様に封じて、アンプル開封器にセットして分析した。同様に、超純水 (ミリポア製超純水製造装置) を Ar 雰囲気にしたグローブボックス内にて約 12 時間 Ar バブリングして脱気した後、アンプルに仕込み、通常の手順で封じて、保管中し、アンプル開封器にセット

して分析した。

図 4.3.2-3 にアンプルの仕込み状態と開封後の状態を示す。アンプル開封器によりきれいに先端部が割れて開封されていることを確認できた。

図 4.3.2-3 に、空のアンプルおよび超純水を仕込んだアンプルの分析時に測定した QMS のスペクトルを示す。その結果、両者において、 $m/z=14,16,18,20,28,32,40$  のピークが顕著であった。このうち、20,40 はキャリアガスとしての Ar に由来し、18 は水であるが、その他の成分として、 $N_2$  及び  $O_2$  とそのフラグメント (N, O) に相当するピークが見られた。空気がコンタミした可能性があり、GB への持ち込み時の残留空気の除去が不十分などの課題が見られた。そこで、雰囲気置換の時間を延長するなどの検討を加えて、再分析 (空のアンプルおよび超純水を仕込んだアンプルの分析) した結果を図 4.3.2-4 に示す。図 4.3.2-1 と同様のスペクトルとなり、サンプリングシステム固有のコンタミは無いと考えられる。

一方、その他のピークはいずれのサンプルにおいても見られず、GB 内等における試料調製雰囲気の有機物汚染は問題ないと考えられる。なお、今回の測定では質量数範囲 100 までを分析しており、炭化水素であれば、 $C_7H_{14}$  (ヘプタン) まで、アルコール類  $C_5H_{11}OH$ 、有機酸  $C_3H_7COOH$  (プロピオン酸) までが検出範囲となり、主要な候補物質は範囲に含まれる。



(開封前) (開封後:分析後)

図 4.3.2-2 開封前後のアンプルの状態

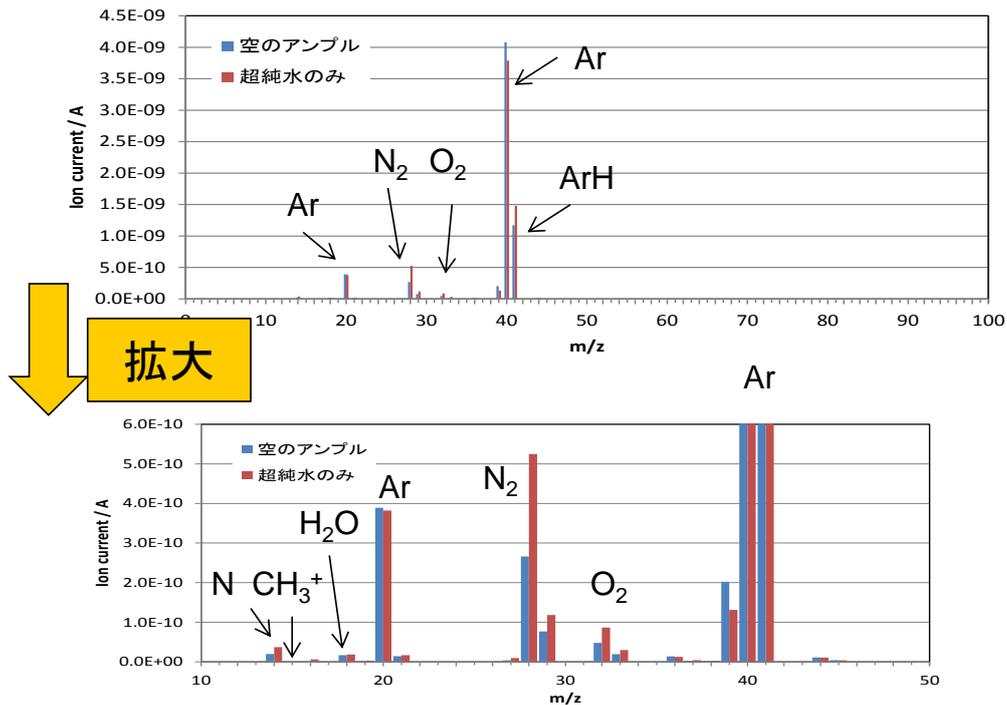


図 4.3.2-3 ブランクテスト結果の QMS

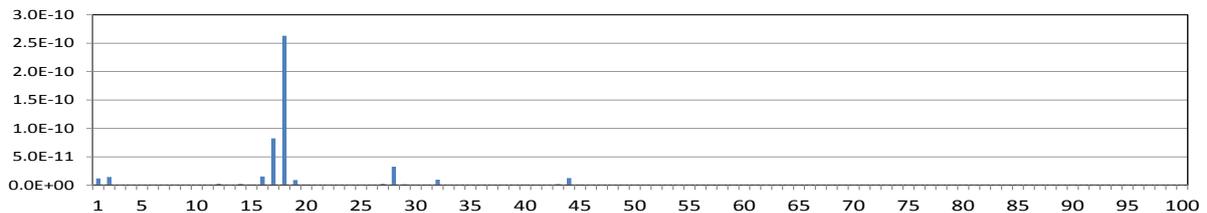
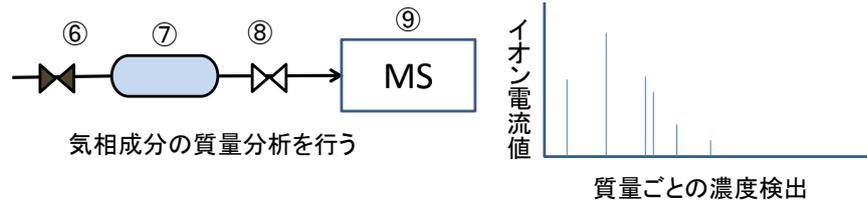


図 4.3.2-4 ブランクテストの QMS (脱気処理改善後)

c. 標準ガスによる確認

図 4.3.2-5 にしめすように、メタンガスおよびエタンガスの 1ppm, 10ppm 及び 100ppm の He バランスの混合ボンベガスを接続して、サンプリングシステム内に、25°C、0.1MPa 基準で  $10^{-8}$ 、 $10^{-7}$ 、 $10^{-6}$  L (モル換算  $4.5 \times 10^{-10}$ 、 $4.5 \times 10^{-9}$ 、 $4.5 \times 10^{-8}$  mole) のメタン及びエタンガスを注入し、QMS により定量した。本装置では、検出器前段のバッファから、QMS への検出器へ徐々にサンプリングガスを流入させて QMS の検出器で電気信号 (イオン電流値) を得る。検出器は一定質量範囲のスキャンを繰り返しながら、質量ごとのイオン電流値を記録する。



⑧のバルブの開度を調整し、⑦に貯めた気相成分を徐々に⑨の検出部分に導入する。⑨の部分では、検出器で質量スキャンが行われ、右図のような質量ごとのイオン電流値（質量スペクトル）が得られる。⑧から気相成分が流入し続ける間スキャンが行われ、スキャンごとのイオン電流値が記録されていく。

図 4.3.2-5 QMS の定量方法

図 4.3.1-6 に、注入していないブランク、 $4.5 \times 10^{-10}$ ,  $4.5 \times 10^{-9}$ ,  $4.5 \times 10^{-8}$  mole のイオン電流値のスキャンごとの変化を示す。また、イオン電流値を積算した結果を図 4.3.2-7 に示す。図 4.3.2-6 に示したように 1 スキャンごとの瞬間値の差は小さくばらつきもあるが、図 4.3.2-7 に示したように、数値を積算していくとその差が徐々に有意な差を示す。積算値を使って、注入量とイオン電流値の関係（検量線）を求めた結果を図 4.3.2-8 に示す。スキャン数を多くするほど直線性も向上することがわかった。

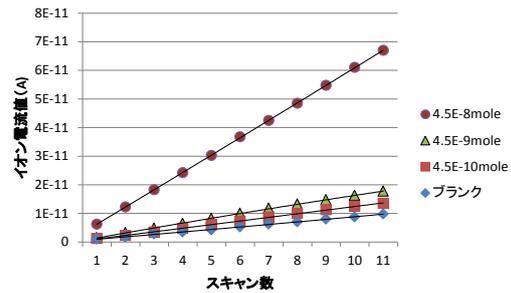
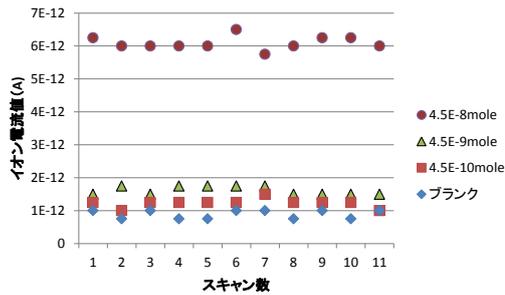


図 4.3.2-6 メタン導入量とイオン電流の変化  
(1 スキャンごとの瞬間値)

図 4.3.2-7 図 4.3.1-6 のシグナル積算値の変化

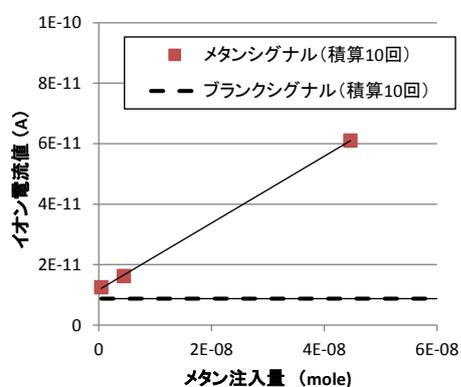
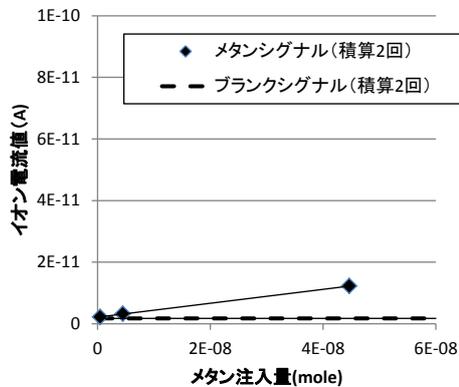


図 4.3.2-8 メタンの注入量とイオン電流値の関係（検量線）における積算回数の影響

#### d. 加速型試験による検証

ジルカロイの浸漬試験溶液の分析の前に、既往の研究を追試してシステム検証を行う。その例として、井上らによる高炭素含有鉄粉による加速型試験[6][7]を、有意な有機ガス成分の発生を確認した例として参考として行う。

高濃度炭素含有鉄粉を用いた加速試験を追試するため、図 4.3.1-14 に井上らの試験[6][7]における物質収支等のデータを整理した。中性からアルカリ性の条件にて、90～140 時間程度の試験で有意なガス成分の発生を確認している。アンプル試験の容量に合わせて、10g/40mL の固液比での試験となるが、物質収支の検討のために、仕込み量を減少させた試験条件とする。

すなわち、図 4.3.2-9 の条件である 20g/80mL の条件では、仕込みの総炭素量は 17500  $\mu$  mol であるのに対して、溶液中有機酸を含めて、生成有機物量は 100  $\mu$  mol であり、仕込み総炭素に対して、0.6%程度である。したがって、「金属中から減少した炭素量＝生成した炭素量」という形での物質収支を評価するのが非常に困難である。

そこで、仕込み量を 100 分の 1 の 175  $\mu$  mol にすれば、移行量 (100  $\mu$  mol 程度) とバランスするため、コンタミ等の外的要因との区別ができ、より信頼性の向上につながる。

ただし、ここで以下の点について検討する必要があると考えられた。

- ① 鉄粉の量を減らすと、表面積が減少するため、腐食速度が低下し、炭素成分の溶出速度も低下する。
- ② 井上らの試験系は、炭酸イオン含有系でアルカリ性の溶液による浸漬試験である。
- ③ 物質収支の確認のためであれば、酸性の系での試験を行うことが考えられる。

これらから、中性から酸性領域においての腐食試験を行うこととして、鉄粉が適度に溶解する条件を見出す予備試験を行ってから実施することとする。

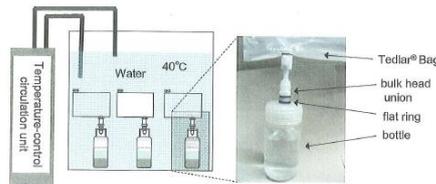
なお、鉄粉は表面に酸化膜が形成されている可能性が高いため、井上らの方法[6][7]で、酸処理した上で利用する。この試験の追試条件としての中性およびアルカリ性の試験に加え、酸性雰囲気での試験条件も加え表 4.3.2-2 に示す条件での試験を行った。鉄粉には 1.7%炭素含有鉄粉 (SKD11) を入手して用いた。また、試験手順の全体を図 4.3.2-10 に示す。鉄粉は、pH3 の塩酸溶液で酸洗して乾燥させた後、溶液と別々にグローブボックスに搬入する。鉄粉は持ち込まれた気相を置換させるために、GB 内で保管し、溶液は Ar バブリングした後両者を混合して、アンプルを封止した。アンプルは 40°C の恒温槽内に所定時間保管した後、アンプル開封器に設置して QMS で気相を分析した。アンプル内に残った溶液はクラス 1000 及びケミカルフィルターを装備したクリーンルーム内でセプタムシールしたバイアル容器に移した後、液相分析に供した。

試験液: 0.01M NaCl, 0.01M NaHCO<sub>3</sub>, 0.01M NaOH (いずれも40°C)

試験液	試料質量	浸漬時間	pH	
			浸漬前	浸漬後
0.01M NaCl	20.0g	114hrs	7.5	9.9
0.01M NaHCO <sub>3</sub>	19.8g	136hrs	9.7	9.8
0.01M NaOH	21.0g	93hrs	12.1	11.8

井上ら 試験結果

高炭素含有鉄粉 1.05% C → 20g / 80mL → 総炭素量 17500 μmol



気相	生成量		1Lに希釈時濃度 (ppmV)
	(μmol)	(NμL)	
CH <sub>4</sub>	36	806	806
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	30	672	672
液相	(μmol)	(μg)	80mL中の濃度(ppb)
HCOOH	28	1288	16100
CH <sub>3</sub> COOH	4.3	198	2470
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	?	?	?

トータルTOC ≒ 100μmol

仕込み量を10~100分の1程度とし、試験前後の固体中炭素の減少量と生成量のバランスを解析する

図 4.3.2-9 高炭素含有鉄粉で実施された炭素溶出試験 (井上ら) 条件と結果の整理[6][7]

表 4.3.2-2 高炭素含有鉄粉での追試条件

目的	液性		鉄粉/溶液量	浸漬条件	
	pH	その他		温度/°C	浸漬時間 / h
酸性条件	3	0.001M HCl	10g/40mL	40	88, 240
先行事例追試条件	7	0.01M NaCl			
	12	0.01M NaOH			

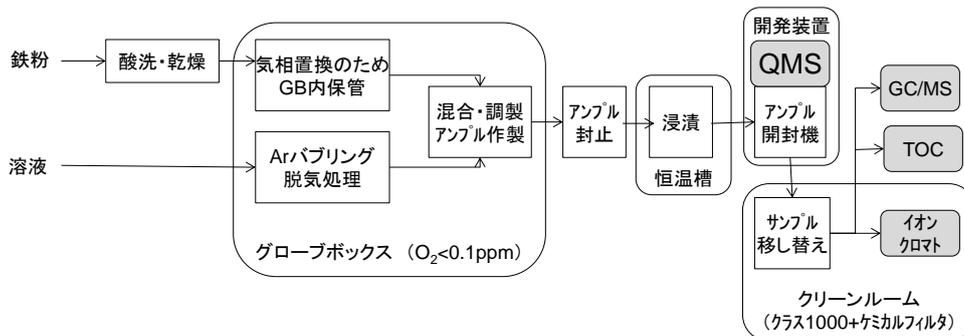


図 4.3.2-10 試験手順

### 4.3.3 結果

気相炭素成分および液相中炭素成分を、試作したアンプル開封器を用いてサンプリングして分析を行った。気相成分は QMS による直接分析を行った後、残ったガスを GC/MS 分析に供した。また、液相部分については、ケミカルフィルターを備えたクリーンルーム内で開封し、すばやく密封溶液へ移した後、イオンクロマトグラフにより有機酸、GC/MS によりアルコール類の定量分析を行った。また、並行して、TOC 分析計により液中炭酸濃度の定量を行った。

図 4.3.3-1 にアンプル開封後の気相の質量スペクトルを示す。赤で示したアンプル開封後のスペクトルは、青で示したブランクスペクトルより有意に成分が検出できている。図 4.3.3-2 は、質量数ごとのシグナルのサンプルとブランクの比較をしたものである。分析値は、ブランクとサンプルのシグナルの平均値の差を用いて定量した。

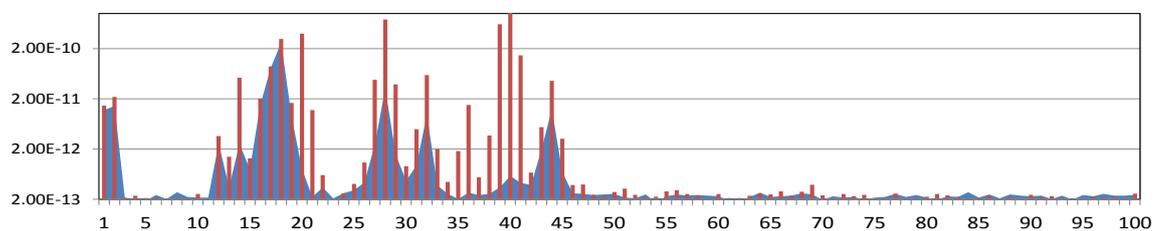


図 4.3.3-1 アンプル開封器で分析した QMS 分析結果

赤：サンプル、青：開封前のブランク

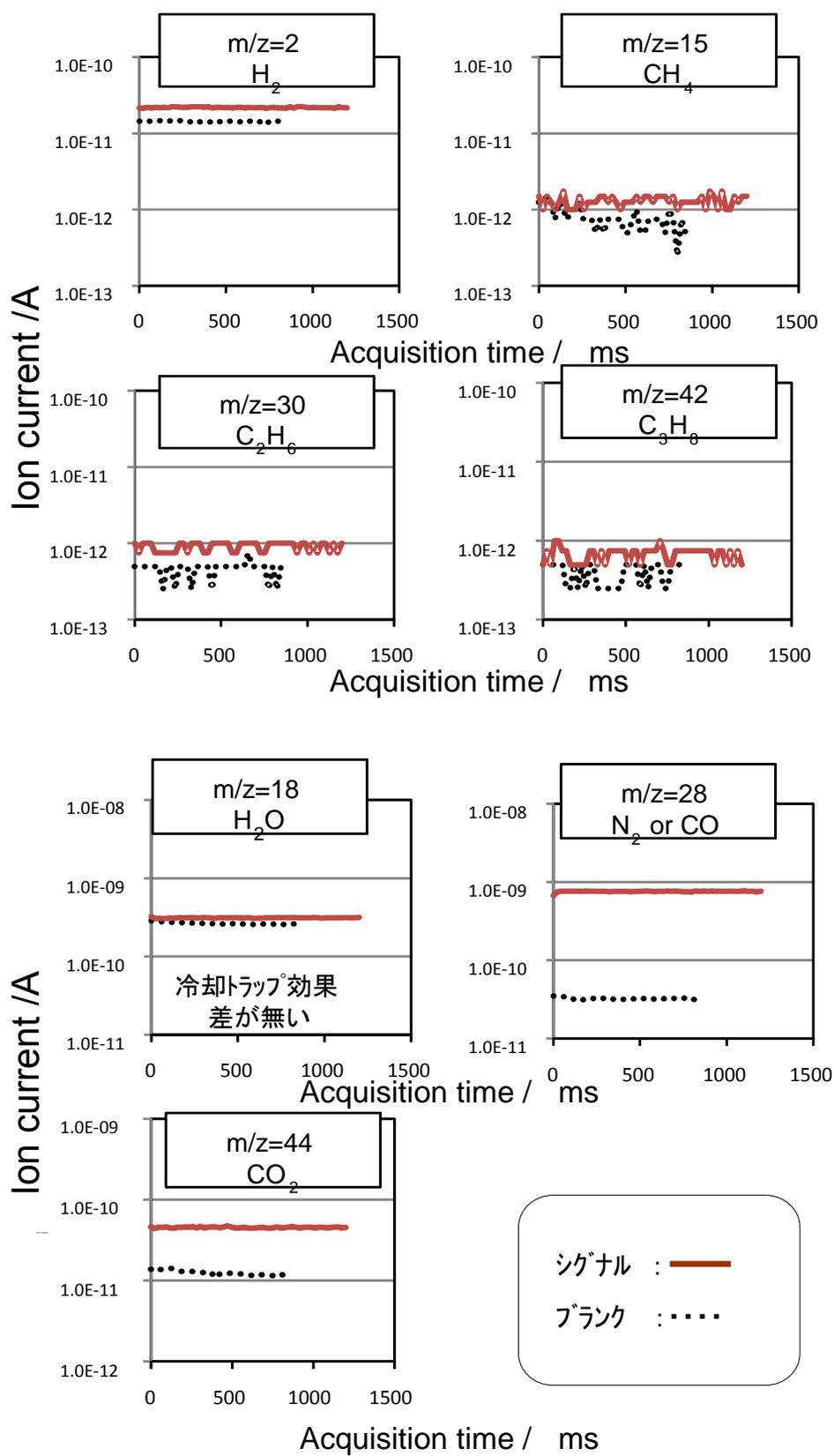


図 4.3.3-2 個別の質量数ごとのシグナルとブランクの比較

なお、サンプル中に、N<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>と考えられる28と32のシグナルが大きく、空気のコンタミが確認された。そのため、同じ質量数を持つCO(28)、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(エチレン、28)を個別に定量できなかった。CH<sub>4</sub>(メタン、16)はO(16)と重なるため、標準ガスの分析で他の成分と重なる可能性の低いサブピーク15(CH<sub>3</sub><sup>+</sup>)を用いて分析した。また、CO<sub>2</sub>(44)と同じ質量数を持つC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(プロパン)は、標準ガスで確認したサブピーク42を用いて定量した。そのため、42のピークをもつC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(プロピレン)と合算した値となる。

以上の結果を表4.3.3-1(1/2)(2/2)に示す。

表 4.3.3.1 高炭素含有鉄粉の浸漬後の炭素成分の分析結果(1/2)

試験条件		検出量 (μmole / 10g-鉄粉)																				
		気相種 (QMS) *1																				
pH	経過時間	成分	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> *1	Ar	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
			水素	水	窒素	酸素	アルゴン	一酸化炭素	二酸化炭素	メタン	エチレン	エタン	プロピレン	プロパン	ブチレン	ブタン	ペンテン	ヘキサン	ヘプタン	オクタン	ノナン	デカン
	h	m/z	2	18	28	32	40	28	44	15	28	30	42	42*3	56	58	70	72	86	88	98	100
3	88	検出量	0.29	0.86	30.9	3.9	200	-*2	1.22	0.028	-*2	0.020	-*3	0.016	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
7	88		0.34	2.19	33.7	2.3	201	-	1.54	0.023	-	0.021	-	0.013	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
12	88		3.27	0.71	31.7	2.7	170	-	0.50	0.032	-	0.019	-	0.012	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

表 4.3.3-1 高炭素含有鉄粉の浸漬後の炭素成分の分析結果(2/2)

試験条件		検出量 (μmole / 10g-鉄粉)																					
		気相種 (QMS) *1																					
pH	経過時間	成分	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> *1	Ar	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	
			水素	水	窒素	酸素	アルゴン	一酸化炭素	二酸化炭素	メタン	エチレン	エタン	プロピレン	プロパン	ブチレン	ブタン	ペンテン	ヘキサン	ヘプタン	オクタン	ノナン	デカン	ウンデカン
	h	m/z	2	18	28	32	40	28	44	15	28	30	42	42*3	56	58	70	72	86	88	98	100	
3	240	検出量	0.75	0.98	38	0.23	220	-*2	1.04	0.025	-*2	0.021	-*3	0.016	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
7	240		1.86	0.64	26	0.14	220	-	0.61	0.017	-	0.015	-	0.020	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
12	240		30.2	1.21	23	0.60	201	-	0.52	0.074	-	0.022	-	0.020	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

\*1 メタン、エタン、プロパンについては、標準ガスの質量スペクトルから、バックグラウンドとの重なりが無い質量数として、15, 30, 42を選択した。その他の成分は分子量ピークを使って定量した。検出質量数は標準物質の種類を増やして確認する必要がある。

\*2 COとエチレンは質量数がN<sub>2</sub>と重なるため定量できなかった。\*3 プロパンがCO<sub>2</sub>と重なるため42で定量したがってプロピレンとの合算となる

表 4.3.3-2 液相の分析結果(1/2)

試験条件		検出量 (μmole / 10g-鉄粉)							
		液相							
pH	経過時間	分析法	イオンクロマトグラフ		GC		TOC計		
			h	成分	HCOOH	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	TOC
3	88	検出量	< 0.1	0.133	<10	<20	<30	<30	<30
7	88		< 0.1	0.067	<10	<20	<30	<30	<30
12	88		< 0.1	0.267	<10	<20	<30	<30	<30

表 4.3 3-2 液相の分析結果(2/2)

試験条件		検出量 (μ mole / 10g-鉄粉)							
		液相							
pH	経過時間	分析法	イソクロマトグラフ		GC		TOC 計		
	h	成分	HCOOH	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	TOC	IC	TC
3	240	検出量	-	-	<10	<20	<30	<30	<30
7	240		-	-	<10	<20	<30	<30	<30
12	240		-	-	<10	<20	<30	<30	<30

#### 4.3.4 考察

今回得られた結果をもとに、炭素の収支計算を試みた。

このとき、鉄の腐食に伴って炭素が溶出すると仮定した。

また、腐食に伴って生成した H が H<sub>2</sub> ガスのみに変化して炭化水素の水素は別のソース（例えば水）から得る場合（想定反応①）と、H が H<sub>2</sub> 及び炭化水素の水素として用いられる場合（想定反応②）を考えて、2通りの試算を行う。



すなわち、想定反応①を想定した場合は、生成 H<sub>2</sub> ガスから腐食反応をもとに、腐食した Fe の量を計算し、それと調和的に放出される C の量を計算する。想定反応②の場合は、H<sub>2</sub> と炭化水素中の H の量をすべて合計した量を腐食で生成した H の量と仮定して、腐食した Fe の量から調和的に放出された C 量を見積もる。

このようにして、水素量から逆算した Fe 腐食に伴う C 放出量を計算し、その値と実際に分析された炭素量を合計したものとを比較して、物質収支の算出を試みる。

計算した結果を表 4.4-1 及び表 4.3-9 に示す。また、図 4.4-1 に図示する。

表 4.3.4-1 物質収支(試験時間 88 時間)

試験 pH	水素発生量 (μ mole/10g 鉄粉)		鉄の消費量 (μ mole/10g 鉄粉)		炭素溶解量 (μ mole/10g 鉄粉)		炭素生成量実験値 (μ mole/10g 鉄粉)
	想定①	想定②	想定①	想定②	想定①	想定②	
3	0.29	0.68	0.22	0.55	0.014	0.033	total 1.6
7	0.34	0.59	0.26	0.48	0.017	0.029	1.8
12	3.27	3.91	2.45	2.98	0.16	0.19	1.1

表 4.3.4-2 物質収支 (試験時間 240 時間)

試験 pH	水素発生量 ( $\mu$ mole/10g 鉄粉)		鉄の消費量 ( $\mu$ mole/10g 鉄粉)		炭素溶解量 ( $\mu$ mole/10g 鉄粉)		炭素生成量実験値 ( $\mu$ mole/10g 鉄粉)
	想定①	想定②	想定①	想定②	想定①	想定②	
							total
3	0.75	0.88	0.56	0.66	0.037	0.043	(1.2)* <sup>1</sup>
7	1.86	1.99	1.40	1.49	0.097	0.097	(0.7)
12	30.2	30.4	22.7	22.8	1.47	1.48	(0.7)

\*1 有機酸の分析データを除く炭素総量

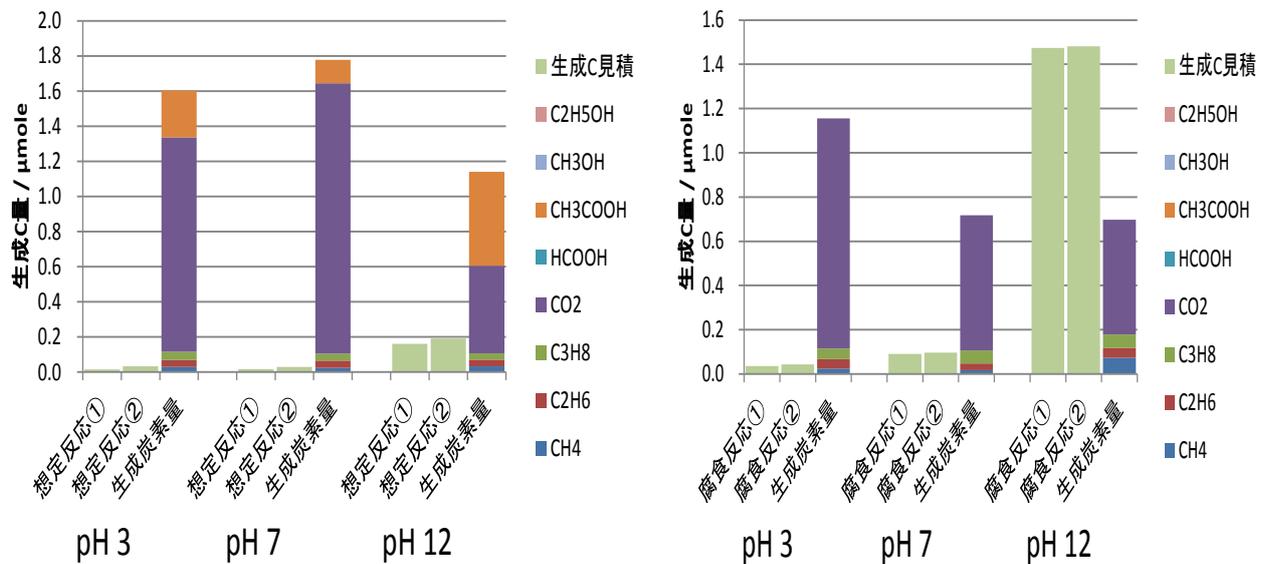


図 4.3.4-1 物質収支の検討

これらの計算結果から、生成炭素に対し、88h の試験では、水素発生量から換算した炭素溶出量の方が生成側の炭素総量より少なかった。特に、生成物として CO<sub>2</sub> や酢酸等が多く見られた。また、240h 経過後には、水素発生量が特に増加した pH12 においては、生成炭素量が増加したが、生成炭素量の方では炭化水素の発生量が増えたものの、全体的な増加とは対応しなかった。今回の結果のように、還元的な生成物である水素や炭化水素類と酸化的な生成物である CO<sub>2</sub> や有機酸が共存することは既往の研究例でも報告されているが、今回の試験では、初期に混入したと考えられる微量の酸素の影響により別途これらの酸化的生成物が発生した可能性も考えられる。また、上記の仮定では、鉄腐食に伴って調和的に放出された炭素がすべて反応生成物に変化すると仮定しているが、固体炭素のまま固相にとどまる可能性も考えられることから、より、直接的に炭素の物質収支を把握することが必要と考えられる。

以上のことから、今後、試験上の課題として以下のことを確認していく必要がある。

- ① 操作におけるブランクの影響 (調製時コンタミ、等)
- ② 酸素との反応の影響
- ③ 未同定成分の影響 (特に溶液種)

また、物質収支の精度改善として、例えば、初期に加える鉄粉の量を減らして、溶解した炭

素の量を精度よく把握できるようにした試験方法等を検討する必要があると考えられる。

#### 4.4 ジルカロイサンプルのアンプル試験

上記検討結果等を参考にして固液比や温度条件等を決定して開始する。

現在、想定している条件としては、以下の通り。

pH 8 ~ 12 (なるべく腐食量が多い、低 pH 側か)

温度 40°Cあるいはそれ以上 (加速させる)

液量 50mL、気相部 10mL

期間 半年後用、1 年用、2 年用 程度

#### 4.5 まとめ

アンプル試験とそれに QMS を直結させるサンプリング・分析システムを構築した。これによって、アンプル試験後のコンタミを抑制することができる。メタン、エタン等の有機ガス成分の微量分析が可能なことを確認した。

ブランク試験において、(a)分析装置ブランク、(b)配管径のブランク、(c)試料調製時のブランク、(d)試薬のブランクについての確認を行った。その結果、分析装置、配管径、試薬については問題ないと考えられたが、試料調製時については注意を要することが確認された。

上記を踏まえて、高炭素含有鉄粉の試験での確認を行い、気相・液相成分の分析方法の確認を行った。液相成分についても、GC/MS 及びイオンクロマトグラフにより、アルコール類や有機酸成分の分析が可能であった。

システムの検証については、4.4 項に示すように物質収支の検討が充分に行えておらず、直接的に炭素の物質収支を把握することが課題として残った。

## 参考文献

- [1] 公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 25 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 2 分冊) -炭素 14 長期放出挙動評価-, 平成 26 年 3 月,(2014).
- [2] 和田隆太郎ら. 1999, 特許 2912365.(1999).
- [3] (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).
- [4] Gruhlke, J.M., Neiheisel, J., Battist, L., Estimates of the Quantities, Form, and Transport of Carbon-14 in Low-Level Radioactive Waste, EPA 520/1-86-019 Sep, (1986) .
- [5] S. Kaneko, et al., A Study on the Chemical Forms and Migration Behavior of Carbon-14 Leached from the Simulated Hull Waste in the Underground condition, 2002 MRS FALL MEETING, December 2-6, Boston, MA(2002).
- [6] 井上博之, 近藤直之, 加藤 修, 阪下真司, 中山武典, “腐食にともない溶出した金属中炭素の化学形態”, 第 56 回材料と環境討論会 講演集, 大阪 B-105, (2009).
- [7] 井上博之, 近藤直之, 加藤 修, 阪下真司, 中山武典, “金属の腐食反応にともなう炭化水素の生成(2)”, 日本原子力学会「2010 年秋の大会」予稿集,, 札幌 D-24, (2010).
- [8] J.Schenzel, E.Wieland, G.Schlotterbeck, Speciation of carbon-14 in a cementitious repository for radioactive waste: Results from anoxic corrosion experiments, MRS 2013, September 30- October 3, Barcelona, Spain(2013).
- [9] 改訂五版 化学工学便覧、社団法人 化学工学協会、丸善、(1988) .
- [10] NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [11] <http://www.an.shimadzu.co.jp/enviro/water/toc/toc-vw.htm>



## 第5章 まとめ

### 5.1 ジルカロイの長期腐食モデルの検討

高温条件で得られた腐食式や腐食挙動データを処分環境下の腐食挙動に適用するために種々の試験を実施している。その一環として今年度は以下の項目について試験を行いデータを取得した。その結果、影響を与える因子も含めデータの蓄積が行え、高温の炉外試験に基づくジルカロイ腐食式の低温（処分環境）への適応について検討を進めることができた。

ジルカロイの純水条件下の長期腐食では、30℃、2年間浸漬後のサンプルについて試験を実施し、放出水素ガス等価腐食速度（ $2\sim 3\times 10^{-4}\mu\text{m/y}$ ）、水素吸収等価腐食速度（約  $3\times 10^{-3}\mu\text{m/y}$ ）、水素吸収率（約 90～95%）、金属濃度（増加傾向）、被膜厚さ（約 8～10nm）という結果が得られた。

ジルカロイの腐食に与える影響因子については、表面粗さについては、#200、#2000 で表面仕上げを行った試験片について 6 ヶ月浸漬した時点では顕著な影響は認められなかった。

中温腐食試験では、腐食増量について試験温度 270℃の腐食増量の挙動はおおよそ 1/3 乗則に則っており、過去の知見データ（Hillner の高温腐食式）とも整合性のある挙動を得られた。一方、試験温度 180℃の腐食増量の挙動は、積算試験時間 425 日の時点で 1/5 乗測に近似しているが、今後もデータの蓄積が必要と考えられる。水素吸収率については試験温度 270℃で積算試験時間の増加に伴い、水素量がわずかに増加している様子が見られた。一方、試験温度 180℃、210℃では水素量の増加は見られなかった。酸化膜厚さについては、いずれの試験温度においても、経時的に酸化膜が厚くなっている様子が見られた。

照射済被覆管（酸化膜付）を用いた浸出試験では、STEP I 燃料被覆管外面酸化皮膜付試料の浸漬液を浸漬 6.5 年でサンプリング、放出された核種の分析を実施した。母材+酸化膜で評価した場合、C-14 の浸出割合は過年度に報告した STEP I および STEP III の母材試料の C-14 浸出割合の延長線上に位置し、類似した傾向が観察された。

ジルコニウム水素化物の安定性については、トリチウムトレーサー技術を利用することにより、標準材および水素化材（水素濃度 500 wt-ppm）について純水中で腐食試験を実施し、19 ヶ月腐食によって発生した気相水素量、トリチウム量およびジルカロイに取り込まれた水素（トリチウム）量を定量することができた。

### 5.2 ステンレス鋼の長期腐食モデルの調査

処分環境におけるステンレス鋼の腐食挙動について、ガスフロー試験の結果から、30℃、pH12.5 および 25℃、純水のいずれの条件においても、累積放出ガス量の経時変化は試験初期では時間  $t$  の 0.5 乗、すなわち 1/2 乗則に従い累積放出ガス量が増加し、それ以降は時間  $t$  の 1.1 乗、すなわちほぼ直線則に従い累積ガス放出量が増加することがわかった。なお

1/2 乗則から直線則に移行する時期については、試験溶液の pH が影響を与える可能性が示唆される結果を得た。文献調査から抽出した想定される処分環境における最もすきま腐食に厳しい条件（80℃、低酸素、高 Cl<sup>-</sup>）では“ESP>ER,CREV”の関係となり、想定される処分環境においてすきま腐食が発生する可能性があると考えられることが明らかになった。

ステンレス鋼の長期腐食モデルの検討では、現時点でのステンレス鋼の全面腐食のモデルは、以下の通りと考えられる。

- ① 埋設前 : 大気中での平衡となり一般的には数 nm の被膜となる
- ② 埋設初期から変更点以前 : 溶存酸素、温度、pH などにより決定される被膜厚さまでイオンが不動態化被膜を超えて成長する。
- ③ 変更点以降 : 被膜を通してイオンが環境中に溶け出し、溶解度を越えたものが元々の被膜に蓄積して成長する。

以上の結果より、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 の放出挙動を把握し、ステンレス鋼の低温腐食（処分環境）の長期予測のためのモデルを構築するための基礎を構築できた。

### 5.3 炭素化学形態の調査

アンプル試験とそれに QMS を直結させるサンプリング・分析システムを構築した。これによって、アンプル試験後のコンタミを抑制することができ、メタン、エタン等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。これにより、C-14 の化学形態の調査、把握を行うためのシステムができた。ただし、以下の示す問題点、課題も確認されたことから、対策等を検討し、精度向上に努めていく。

ブランク試験において、(a)分析装置ブランク、(b)配管径のブランク、(c)試料調製時のブランク、(d)試薬のブランクについての確認を行った。その結果、分析装置、配管径、試薬については問題ないと考えられたが、試料調製時については注意を要することが確認された。

上記を踏まえて、高炭素含有鉄粉の試験での確認を行い、気相・液相成分の分析方法の確認を行った。液相成分についても、GC/MS 及びイオンクロマトグラフにより、アルコール類や有機酸成分の分析が可能であった。

一方、無機炭素（主に炭酸イオンおよび CO<sub>2</sub>）については、炭酸イオンの高精度分析が課題として残った。