

放射化物等の核種移行挙動に関する検討委員会
(アルカリ・還元雰囲気下の腐食速度評価試験等)
報 告 書

平成14年3月

財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター

目 次

1. はじめに	1
2. 検討計画	2
3. 試験項目・方法	4
3.1 腐食速度評価試験	4
3.1.1 試験方法の選定	4
3.1.2 電気化学測定法	5
3.2 浸出速度測定試験	20
3.2.1 実サンプルの放射エネルギー測定試験	20
3.2.2 実サンプル浸漬試験	21
3.3 参考文献	23
4. 試験条件	30
4.1 浸漬液水質条件	30
4.1.1 浸漬液条件選定試験	30
4.1.2 腐食速度データ採取試験及び浸出速度試験の浸漬液条件	34
4.2 浸漬サンプル条件	38
4.2.1 サンプル選定方針	38
4.2.2 サンプル選定結果	38
4.3 測定核種	42
4.3.1 測定核種の選定	42
4.3.2 核種測定限界の検討	42
5. 試験結果	45
5.1 腐食速度評価試験(コールド試験)	45
5.1.1 浸漬液条件選定試験	45
5.1.2 腐食速度データ採取試験	47

5.2 浸出速度測定試験(ホット試験)	59
5.2.1 実サンプルの放射エネルギー測定試験	59
5.2.2 実サンプル浸漬試験	59
6. 評価	68
6.1 腐食機構	68
6.1.1 腐食反応	68
6.1.2 腐食生成物	68
6.1.3 腐食形態	69
6.2 腐食速度	71
6.2.1 律速過程	71
6.2.2 腐食生成物の影響	72
6.3 海外及び国内文献における腐食データ	79
6.3.1 文献調査の概要	79
6.3.2 一般的な腐食に関する知見	79
6.3.3 水素ガス発生速度による一般的な知見	81
6.3.4 腐食速度の評価・測定事例	82
6.3.5 まとめ	86
6.4 腐食速度評価モデル	89
6.4.1 評価モデルの作成	89
6.4.2 評価モデルの計算結果及び比較	91
6.4.3 まとめ	92
6.5 参考文献	93

(追補) 平成13年度取得データ追加について

1. はじめに

これまで、放射性廃棄物の処分における固体状廃棄物からの核種移行は、その廃棄物に含まれる核種の放出に伴う安全性を保守側に評価するため、廃棄物に含まれるすべての放射性核種が瞬時に廃棄物から放出されるとの条件下で、環境への影響、被ばく線量等が評価されている。

これは、これまで処分対象としている固体状廃棄物が主に表面汚染を主体とした廃棄物であるためであったが、今後、原子炉施設の廃止措置等によって発生することが予測される金属廃棄物のうち、放射化された金属に含まれる放射性核種については、主に金属母材内部の元素(不純物等)が中性子照射により放射化されたものであり、母材内に保持されているため、通常状態ではそれら放射性核種は移行していかないと考えるのが一般的である。

一方、これら放射化金属に腐食が生じた場合は、母材そのものが腐食されるため、腐食分の母材に含まれていた核種が溶出した後、地下水により移行し、被ばく線量に寄与することが考えられる。

これらのことを考えると、放射化された金属については、腐食に伴い母材に閉じ込められている放射性核種が溶出し、移行に寄与していくとの条件で安全性等の影響評価を行っていくことが合理的と考える。

本研究は電力共通研究として、埋設処分環境下を想定した水質の基で、放射化金属廃棄物対象の金属材について、電気化学的な試験方法により腐食速度を求めた。また、実放射化金属サンプルを同様の水質条件で浸漬試験を行うことにより、腐食量以上の放射性核種の浸出が無いことを確認したものである。

2. 検討計画

本検討委員会は放射化物等の核種移行挙動に関する研究を遂行するに当たり、試験条件、手法及び試験により得られた結果、成果について評価・検討することを目的とした。

2.1 検討項目

放射化金属等からの核種移行については、対象金属の腐食に伴って母材内の核種が溶出していくと考えられるため、対象金属の腐食速度、及び実放射化金属サンプルを用いた浸漬試験等を実施することとした。

それら試験に関し、試験項目、試験方法、試験条件等の検討を行うとともに、試験結果、評価に対する検討を行った。

2.2 検討期間

平成11年10月 ～ 平成13年3月

2.3 検討委員会の構成

(主査) 古 屋 廣 高 九州大学 大学院工学研究科 エネルギー量子工学専攻 教授
(委員) 橘 孝 二 東京理科大学 理学部化学科 教授
朽 山 修 東北大学 大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻 助教授
大 江 俊 昭 東海大学 原子力工学科 助教授
大 越 実 日本原子力研究所 東海研究所 バックエンド技術部
放射性廃棄物処分技術課 課長代理
五十嵐 敏 文 電力中央研究所 我孫子研究所 地質部 上席研究員

(オブザーバ)

関西電力株式会社 原子力事業本部 原子力環境技術グループ
東京電力株式会社 原子力技術部 サイクル技術センター
中部電力株式会社 原子力管理部 企画グループ
日本原子力発電株式会社 発電管理室 処分技術グループ
日本原燃株式会社 環境整備部 施設設計グループ
株式会社東芝 原子力システム設計部
三菱重工株式会社 原子力事業本部 原子力技術センター

ニュークリアディベロップメント株式会社 化学技術開発室

日揮株式会社 第2事業本部 PMT 4部

株式会社日立製作所 燃料サイクル部 バックエンド計画グループ

(事務局) 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター 浅地処分システム研究部

2.4 検討委員会の実施状況

検討委員会の実施状況を表 2-1 に示す。

表 2-1 検討委員会の実施状況

回	開催日	検討議題
1	平成11年 10月20日	研究実施計画、試験条件に関する検討
2	平成12年 2月23日	試験水質条件、浸漬液条件選定試験結果検討
3	平成12年 6月30日	腐食速度試験中間データ、補足試験結果検討
4	平成12年 11月28日	腐食速度試験中間データ、 補足試験結果及びホット試験中間データ検討
5	平成13年 3月	全体報告書

3. 試験項目・方法

本研究では、廃棄物対象となる金属材料の腐食速度を測定することを目的に、腐食速度評価試験（コールド試験）及び実放射化金属サンプル等（以下「実サンプルと言う」）の核種の浸出速度を測定する浸出速度測定試験（ホット試験）を主に実施した。

3.1 腐食速度評価試験

腐食速度評価試験として下記に示す、浸漬液条件選定試験及び腐食速度データ採取試験を実施した。

①浸漬液条件選定試験

SUS304材を代表に、浸漬環境パラメータを試験条件として腐食速度を測定し、各環境パラメータが腐食に与える影響を評価した。また、埋設処分環境を模擬した腐食試験（コールド試験／ホット試験）に適した浸漬液条件を選定した。

②腐食速度データ採取試験

浸漬液条件選定試験を基に選定された浸漬液条件において、廃棄物対象となる金属材料について未放射化サンプルを使用した腐食速度測定を実施し、埋設環境における各材料の腐食速度を評価した。

3.1.1 試験方法の選定

腐食速度の測定方法については、表3.1-1 に示されたように、種々の測定法が開発、報告されている¹⁾²⁾³⁾。

これらの測定方法から、本研究の目的、条件に適した、微量腐食速度の長期間にわたる連続モニタリングが可能な電気化学測定法を選択した。

さらに電気化学測定方法(表3.1-2)の中でも、本研究で実施する試験条件として、下記内容を考慮する必要がある

- ①長期間の測定において、測定期間中に測定器具の交換・調整等を行った場合、その影響により、腐食挙動が変化する場合がある。したがって、測定期間中に測定器具のメンテナンス等が不要、又は腐食挙動に影響を与えない必要がある。
- ②電気化学測定法には、腐食量を直接測定せずに、腐食挙動を解析し、腐食量を算出する方法もあるが、この場合解析パラメータを決定する予備試験が必要となる。また試験対象材料が多い場合、その材料ごとに、解析パラメータを決定

する予備試験（間接的検定）を行うこととなり、腐食速度の算出までに長い研究期間が必要となる。したがって、予備試験を必要としない、又は行うとしても短期間、かつ容易に行えることが必要である。

③電気化学測定法では、試験片に電氣的刺激(電位の印加等)を与える。この電氣的刺激が大きい場合、腐食量が自然状態の腐食とは異なる場合がある。したがって、できるだけ自然状態で測定を行う(過度な電氣的刺激を避ける)必要がある。

以上のことを考慮、検討し、測定方法としてメンテナンスが容易であり、かつ自然状態に近い測定が可能な分極抵抗測定法を選択した。また、解析方法としては予備試験が不要な最適曲線算出法を採用した。

3.1.2 電気化学測定法（分極抵抗測定法）

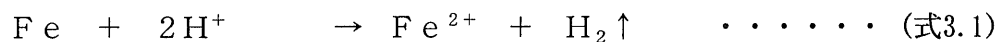
前項において腐食速度評価試験の測定方法として、電気化学測定法（分極抵抗測定法+最適曲線算出法）を選択したが、以下にその測定原理及び方法について記す。

(1) 測定原理

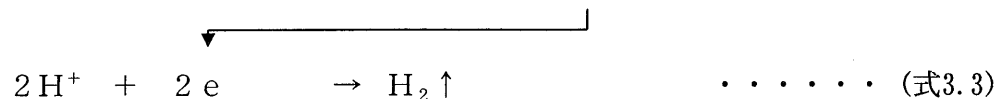
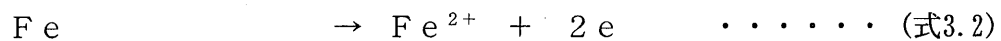
金属材料が腐食する際、試験片には腐食量に応じた腐食電流が流れる。したがって、この腐食電流を測定することにより、腐食速度を評価することができる。

a. 腐食電流の基本概念

金属材料の腐食反応の1例として、鉄の溶解反応を(式3.1)に記す。



この反応は、下記に示す2種類の反応、鉄の溶解反応(アノード反応)と水素発生反応(カソード反応)によるものである。



(式3.2)に示すように、金属材料が、ある環境で腐食する場合、金属材料表面が溶解(アノード反応)することにより、電子の放出、つまりアノード電流(=腐食電流)が流れる。金属表面の腐食量は、この腐食電流により、評価することがで

きる。

しかしながら、実際には腐食反応が進行していても、金属材料から得られる電流は0を示す。

この現象は、図3.1-1 に示す局部電池モデルにて説明することができる。つまり、局部アノードと称される場所で溶解反応（式3.2）が起こり、反応により放出された電子は鉄の内部を移動して、局部カソードと称される場所での水素発生反応（式3.3）に消費される、という機構である。

言い換えるならば、金属材料表面ではアノード反応と同時にカソード反応が進行しており、アノード電流をカソード電流が相殺するために、外部電流が0となるのである。（図3.1-2 参照）。

したがって、金属材料の腐食量を評価するためには、何らかの方法で金属材料内における腐食電流（＝アノード電流）を得ることが必要である。この腐食電流を得る方法として、分極抵抗測定法がある。

b. 測定原理

近年、自然電極電位近傍の電気化学的挙動を測定・解析することにより、腐食電流を評価する方法が、研究されている。この電気化学測定では、直接、アノード電流を測定することはできないが、自然電極電位における腐食挙動を定量的に評価することが可能である。本研究では、電気化学測定法である分極抵抗測定法によって、腐食速度評価試験を実施した。

(a) 分極抵抗測定法

腐食電流（ i_{corr} ）と分極抵抗（ R_p ）は下記の関係を持つ。

$$i_{\text{corr}} = K / R_p \quad \dots \dots \dots \text{(式3.4)}$$

ここで、 i_{corr} : 腐食電流
 R_p : 分極抵抗
 K : 定数 $K = B_a B_c / 2.3 (B_a + B_c)$
 B_a, B_c : ターフェル係数

(式3.4) が示すように、分極抵抗は腐食電流の逆数に比例する値である。本試験では、試験片に $E_{\text{corr}} \pm 25\text{mV}$ 程度の微小の電位間を加電走査し、その際の電流変化（分極曲線の E_{corr} における接線の傾き）から、分極抵抗 R_p を求める（図3.1-3 参照）。

(b) 最適合曲線算出法

(式3.4) が示すように、測定によって求められた分極抵抗 R_p によって、

比例定数Kを除することにより腐食電流 i_{corr} を得ることができる。

Kは、材料及び腐食環境より決定される定数であり、動電位分極によるターフェル勾配測定、重量測定などにより求められる。種々の系統が、Callowら⁴⁾により纏められている。

本研究では、Mansfieldによって開発された最適曲線算出法⁵⁾を採用する。この方法は、分極曲線に最も良く合致する理論分極曲線から、K（を構成するターフェル係数 B_a 、 B_c ）及び i_{corr} を決定する方法である（図3.1-4 参照）。この方法では、分極抵抗測定に使用した分極曲線からターフェル係数を決定することができるため、K値が未知の系統に対しても、 i_{corr} を求めることが可能である。

(c) 腐食量の算出

上述の分極抵抗測定法では、腐食量は腐食電流密度（ i_{corr} ）として評価される。得られた腐食電流密度から、腐食度（単位時間、単位面積当たりの腐食量 \dot{W} ）及び侵食度（単位時間当たりの侵食深さ \dot{L} ）は、ファラデーの法則より、下記の式により得ることができる。

$$\dot{W} = \frac{M}{nF} \cdot i_{corr} \quad (\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}) \quad \dots \dots \dots \text{(式3.5)}$$

$$\dot{L} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{M}{nF} \cdot i_{corr} \quad (\text{mh}^{-1}) \quad \dots \dots \dots \text{(式3.6)}$$

ここで、 M : 金属の原子量
n : 金属の反応電子数
 ρ : 金属の密度
F : ファラデー定数

(d) 特徴

分極抵抗測定は、分極電位が微小かつ短時間の測定ですむため、系を乱すことが少なく、サンプルの消耗も微小である。したがって、長時間の自然状態における腐食試験に向いており、プラント機器等の運転中の防食管理に利用されることが多い。

分極抵抗測定によって得られた腐食速度と重量測定より算出した腐食速度の関係を図3.1-5 に示す⁶⁾。両者は、良い相関関係を示している。

(2) 測定方法

本試験では、試験片に対して微小領域の動電位分極を実施し、分極抵抗 R_p を求める。また、その分極挙動から最適曲線算出法を用いて比例定数 K を求める。得られた R_p 及び K から腐食電流密度 I_{corr} を計算する。試験フローを図3.1-6に示す。

a. 試験片

対象金属材料を、試料電極に適した形状に切断し、電極を作成した。試料電極の概念図を図3.1-7に示す。

なお、試験片表面は、エメリー400番にて研磨後、純水にて超音波洗浄、エタノールにて脱脂を行った。但し、PWR制御棒（Ag-In-Cd合金）は、材料が軟らかいため、砥石粉が表面に残留することから、純水洗浄前に、表面溶解処理を行った。

b. 浸漬液

浸漬液条件選定試験は後述の4.1項により選定された各種水質パラメータを組み合わせた浸漬液を用いて実施した。そして、この浸漬液条件選定試験結果を基に、標準となる浸漬液（5.1.1項参照）を選定し、腐食速度データ採取試験を実施した。

c. 試験装置

試験装置の概念図を図3.1-8に示す。試験装置の構成を以下に記す。

- ①電気化学装置 : 試料電極に電位を印加し、その分極電流を測定する装置。
- ②参照極 : 試験系における基準となる電位を示す電極。浸漬環境における試験片材料の自然腐食電位を本試験系の基準電位とするため、試験片と同じ材料により作製。
- ③試料極 : 試験片による電極。印加電位は参照極と試料極の電位差を意味する。
- ④白金対極 : 電気化学反応における対極。
- ⑤試験セル : 浸漬液と電極を収納した容器。還元雰囲気を保つため $3\%H_2-N_2$ ガスにてシールした。

各電極は、通常は自然浸漬状態（開回路状態）に保持し、分極抵抗を測定する場合のみ回路をつくることとした。

試験装置は、試験温度保持のため、 $25^{\circ}C$ に保持された恒温室に設置された水槽内に保管した。さらに、試験セル内の環境保持のため、水槽内は $3\%H_2-N_2$ ガスを充填、通気した。分極抵抗測定用のケーブル類は水槽外に引き回されており、水槽内の環境を破壊

することなく、測定回路を構成できる構造とした。

d. 測定及び解析

試験操作手順を以下に記す。

- ①浸漬液を3% H_2-N_2 ガスにて脱気する。
- ②試料電極を開回路状態で浸漬する。
- ③所定の期間毎*に回路を閉状態とし分極抵抗測定を行う。

*：経時変化がよく把握できるよう、変化の大きい浸漬初期は測定頻度を多くし、変化が小さくなった段階で測定頻度を少なくした。

- ・走査範囲： $E_{corr} \pm 25\text{mV}$
- ・走査速度： $3.33 \times 10^{-4}\text{V/s}$
- ・測定点： 24点以上（2.5mV間隔以下）
- ・測定時期： 試験開始直後、以後1ヶ月間隔（必要に応じ変更有り）

- ④測定した分極曲線の自然電極電位： E_{corr} における接線の傾きから、分極抵抗値 R_p を算出する。
- ⑤測定した分極曲線に最も良く合致するターフェル係数 B_a 、 B_c を決定する。
- ⑥ R_p 及び B_a 、 B_c から、腐食電流 I_{corr} を算出する。

表3.1-1 代表的な腐食速度測定法

方法	概要	備考
重量変化法	浸漬試験前後の試験片の重量変化を測定する	重量変化量が小さい場合、評価は困難 通算値評価
厚さ測定法	浸漬試験前後の試験片の厚さ変化を測定する	厚み変化量が小さい場合、評価は困難 通算値評価
液中金属イオン測定法	浸漬試験後、浸漬液中の金属イオン量を測定する	腐食生成物による誤差がある 通算値評価
水素発生測定法	腐食反応によって発生する水素発生量を測定する	酸素消費型腐食が起きない場合にのみ適用
酸素消費測定法	腐食反応によって消費される酸素消費量を測定する	酸素消費型腐食にのみ適用
電気抵抗法	腐食により変化する試験片の断面積から規定される電気抵抗を測定する	間接的検定が必要 試験片の精密な形状加工が必要
電気化学測定法	腐食挙動を電気化学手法により測定する ●定電位分極法 ●ターフェル外挿法 ●分極抵抗測定法 ●インピーダンス測定法	間接的検定が必要 専用機器が必要
エリプソメトリー法	表面の腐食生成物を光学的変移から評価する	間接的検定が必要 専用機器が必要

表3.1-2 代表的な電気化学測定法

方法	概要	備考
定電位分極法	試験片に一定電位を常に印加し、その際に流れる分極電流を測定する	得られる分極電流は腐食状態を加速したものである
ターフェル外挿法	試験片を一定電位幅で走査し、その動電位分極挙動から腐食電流を評価する	測定において、印加電位が大きいために試験片表面の腐食が加速される
分極抵抗測定法	試験片の分極抵抗値を測定し、その値から腐食電流を評価する	自然浸漬状態に近い測定が可能 間接的検定が必要*
インピーダンス測定法	試験片のインピーダンスを測定し、その挙動から腐食電流を評価する	自然浸漬状態に近い測定が可能 間接的検定が必要

*：最適曲線算出法を利用すれば、間接的検定（腐食電流評価のための解析パラメータ決定のための予備試験）を必要としない。

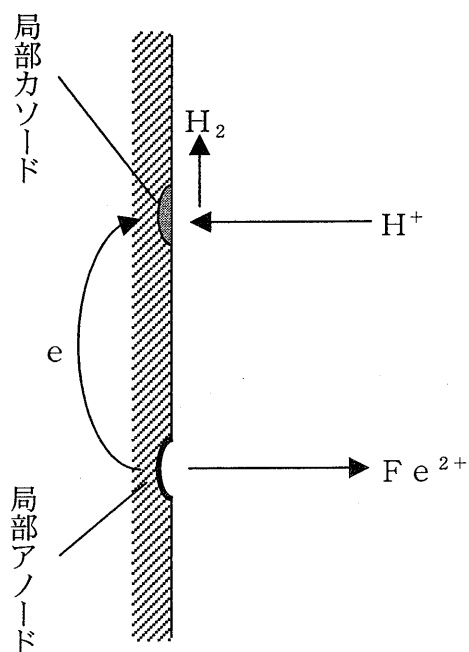


図3.1-1 局部電池モデル

局部的にアノード反応・カソード反応が生じる。

局部電池の個所は固定されておらず、腐食が進行するにつれて、その位置が変化し、マクロ的には表面全体が均一な腐食となる。

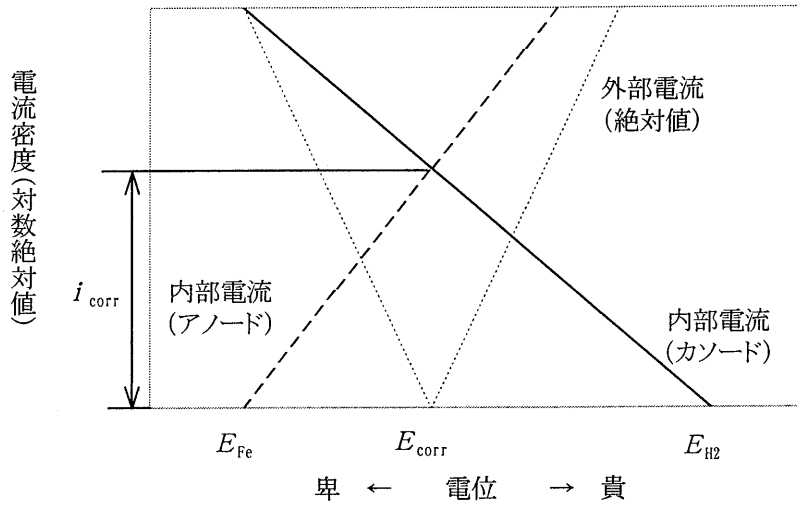


図3.1-2 腐食電流イメージ図

外部電流は、アノード電流とカソード電流の差異を示す。

試験片電位を卑（低電位）から貴（高電位）へ走査した場合、カソード電流は電位増加に伴い減少し、逆に、アノード電流は増加する。

両者の電流量が同じになった時点（自然腐食電位： E_{corr} ）で、アノード電流とカソード電流とが相殺し、外部電流が0になる。この際の内部電流量を腐食電流： i_{corr} という。

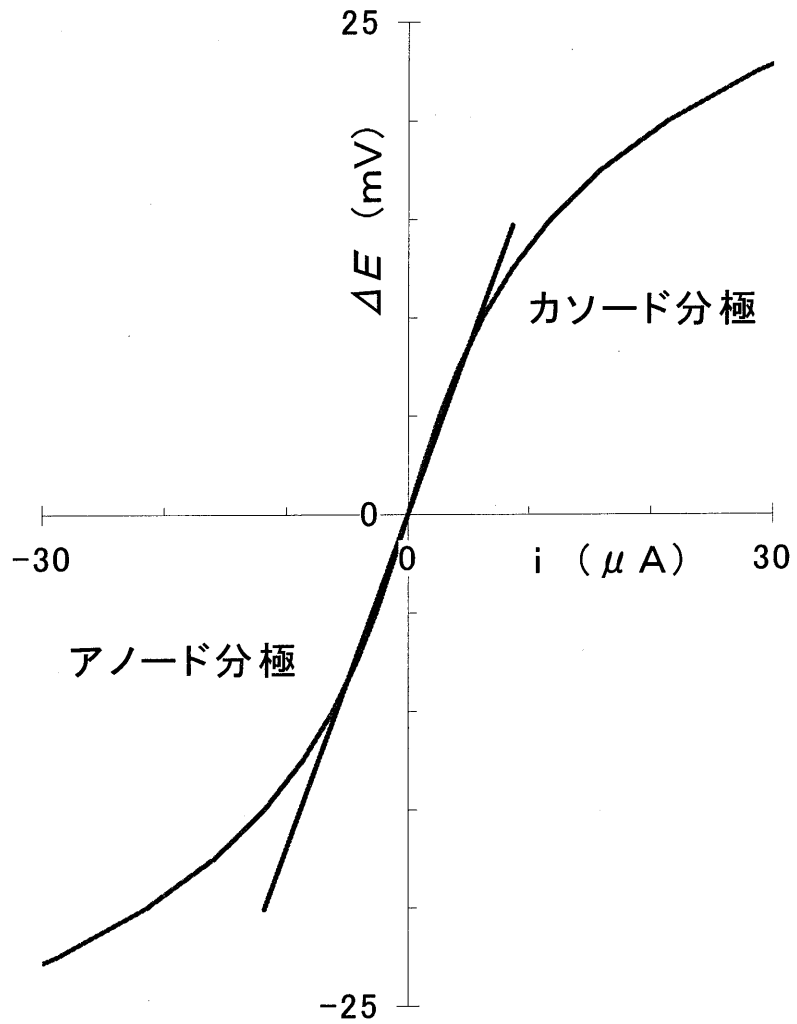


図3.1-3 微小分極時の外部分極曲線

自然電極電位 ($\Delta E = 0$) における接線の傾きから R_p を求める。

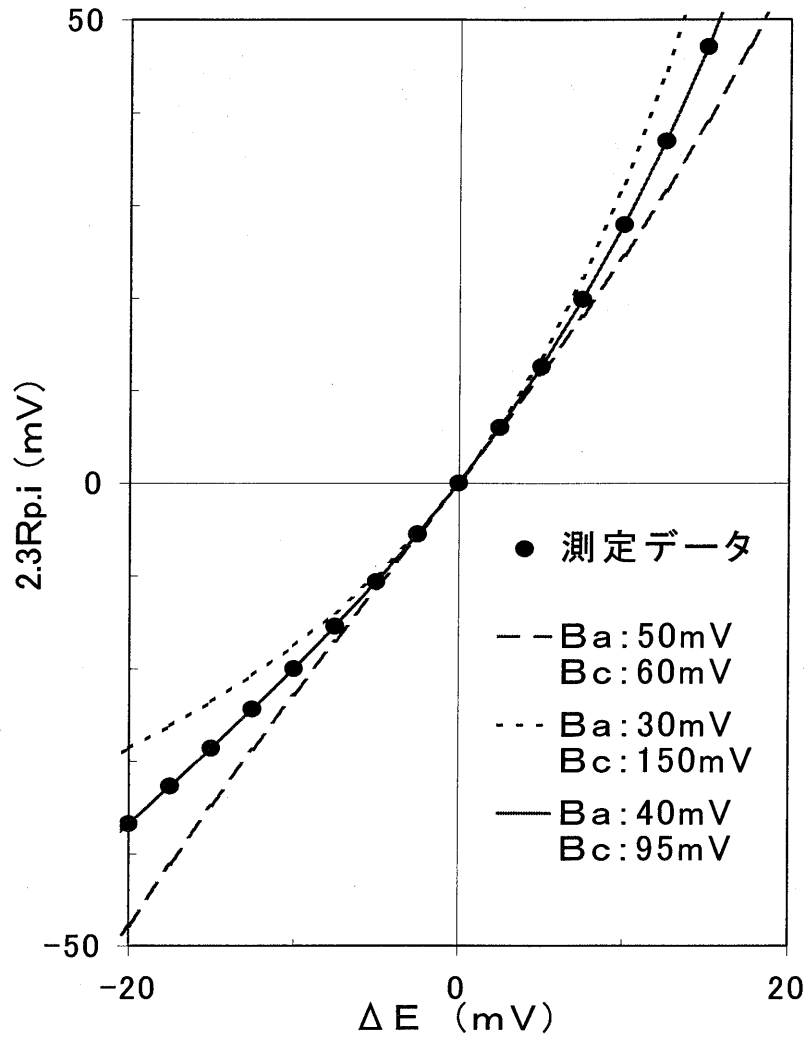
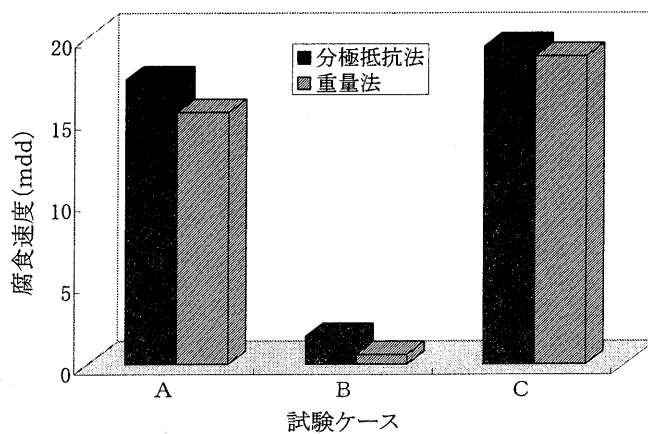


図3.1-4 理論分極曲線の適合

実測分極曲線(測定点をなぞった実線)に対して、 $B_a=40\text{mV}$ 、 $B_c=95\text{mV}$ の時、理論曲線(実線)が一致する。

$$2.3R_p I = \frac{B_a B_c}{B_a + B_c} \left\{ \text{EXP} \left(\frac{2.3 \Delta E}{B_a} \right) - \text{EXP} \left(- \frac{2.3 \Delta E}{B_c} \right) \right\}$$



(mdd : mg/dm²/day 1日10cm四方当たりの腐食重量mg)

図3.1-5 分極抵抗法と重量法による腐食速度の比較

(高崎新一ら：防食技術, 28, 193(1979).)

A : 防食処理水浸漬 (25 ppm*)

B : 防食処理水浸漬 (200 ppm*)

C : 防食処理なし

* : 磷酸塩-亜鉛塩系防食剤

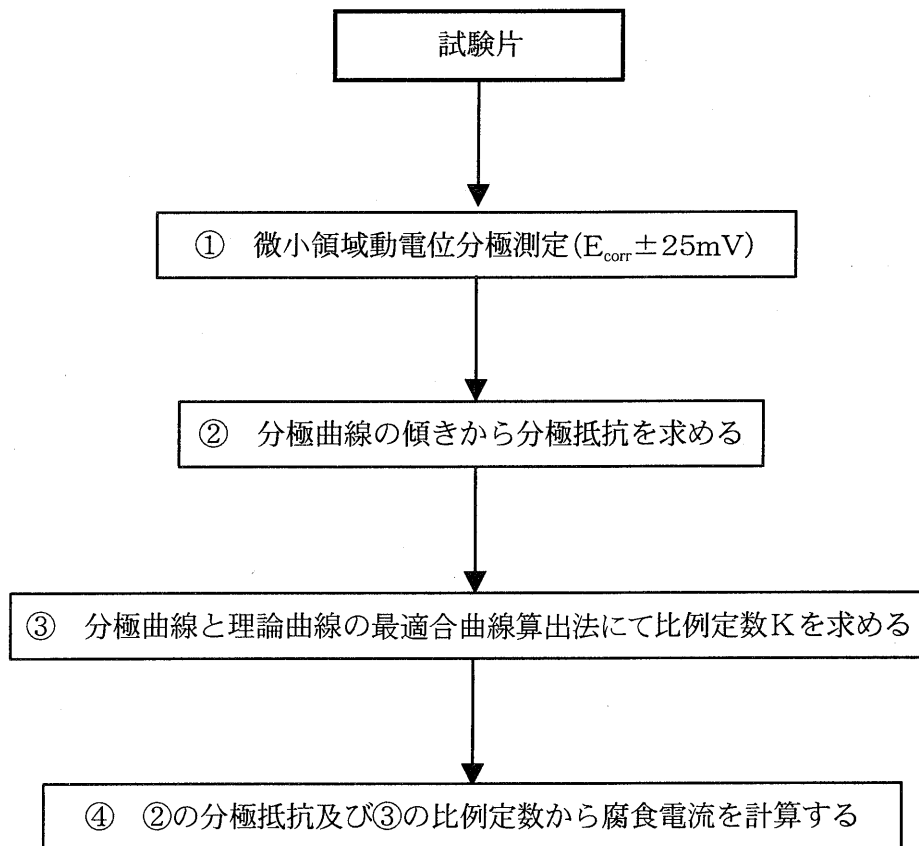


図3.1-6 腐食速度データ採取試験フロー

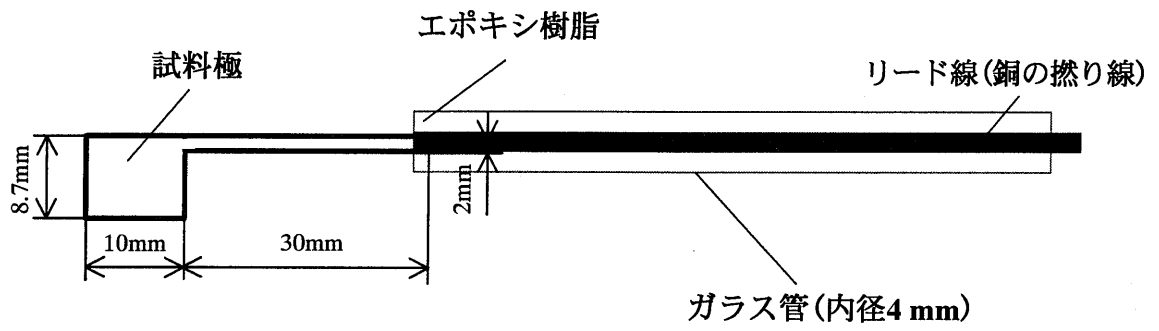


図3.1-7 試料電極形状の概念図

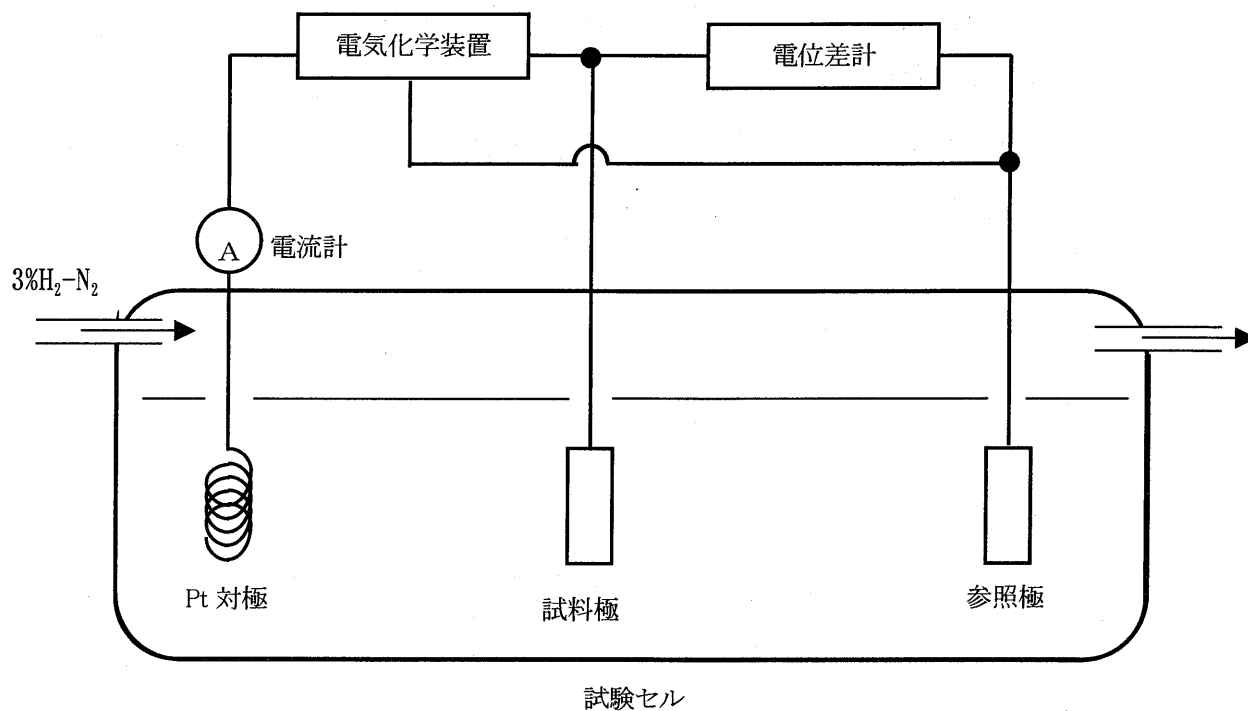


図3.1-8 腐食速度データ採取試験 試験装置概念図

試料極と参照極は同じ試験片材料により作製する。

標準電極電位をパラメータとしない分極抵抗測定の場合、標準電極槽は必要としない。

⇒試験装置が単純となり、環境維持が容易である。また、試験装置（標準電極・塩橋）のメンテナンスを必要としない。

3.2 浸出速度測定試験

浸出速度測定試験は、以下に記す実サンプルの放射エネルギー測定試験、実サンプル浸漬試験を実施した。

①実サンプルの放射エネルギー測定試験

試験に使用する実サンプルについて、放射エネルギーを測定する。

この測定値は、実サンプル浸漬試験の核種浸出速度評価に用いた。

②実サンプル浸漬試験

腐食速度評価試験時に選定した同条件の浸漬液において、実サンプルを用いた浸漬試験を実施し、浸漬液中の核種濃度から核種の浸出速度を評価した。

3.2.1 実サンプルの放射エネルギー測定試験

試験に使用する実サンプルに対して、測定対象核種について放射エネルギーを測定した。

(1) 試験片作製

後述の4.2 項において選定した、実機より採取したサンプルを適切な大きさに切断、水洗し（黒鉛の場合は水洗なし）、溶解用の試験片とした。

なお、黒鉛についても実機にて照射した試験片を用いた。

(2) 試験片の溶解

a. 放射化金属

(a) 溶解装置

溶解装置の概念図を図3.2-1 に示す。試験装置の構成を以下に記す。

- ①空気供給系統 : 溶解液から溶存ガス成分核種(C-14)を採取するために、溶解液中に空気を供給する系統。供給された空気により、溶解液は攪拌され、溶解が促進される。
- ②溶解容器 : 試験片を溶解するための溶解槽。溶解を促進するために加熱装置を装備している。
- ③冷却器 : 加熱により蒸発した溶解液中の水分を液化するための冷却器。
- ④触媒式電気炉 : 溶解により発生したCOガスをCO₂ガスに酸化させるた

めの加熱炉。酸化触媒が充てんされている。

- ⑤コールド
トラップ : 触媒式電気炉において酸化した水素(水蒸気)を液化し、
分離するための冷却器。
- ⑥炭酸ガス
吸収槽 : CO₂ガスを回収するための吸着槽。水酸化ナトリウム
水溶液が充てんされている。回収を確実にを行うため2
連式で構成されている。

(b) 溶解方法

実サンプル試験片の溶解手順を図3.2-2 に示す。

試験片と混合酸溶液を溶解容器に入れ、加熱した。溶解容器のオフガス側は下流側の冷却器を経由し、触媒式電気炉で酸化され(炭酸ガスとなり)、コールドトラップにおいて気液分離後、2連式の炭酸ガス吸着槽で吸着される。この炭酸ガス吸着槽の溶液をC-14の分析用試料とした。(但しPWR制御棒(Ag-In-Cd合金)はC-14を測定しないため、この操作は行わない)

その他の核種は溶解容器内の溶解液を試料として測定した。

b. 黒鉛

黒鉛は、赤外加熱炉(1200℃)で加熱し、この焼却残渣を硝酸により溶解し、この溶解液を分析用試料とした。溶解手順を図3.2-3 に示す。

但し、C-14の測定用試料については前項と類似した溶解装置(溶解容器を赤外加熱炉に置き換えた)により回収した。

(3) 核種分析

前項で得られた実サンプル溶解液について、後述の4.3 項において選定した核種ごとの濃度測定を実施した。

3.2.2 実サンプル浸漬試験

実サンプルを用いた浸漬試験を実施し、浸漬液中の核種濃度を測定した。この核種濃度及び実サンプルの放射エネルギー測定試験により得られた実サンプル内の各核種放射エネルギーから、核種の浸出速度を評価した。

(1) 試験片作製

放射エネルギー測定に使用したサンプルと同部材、同位置から採取した実サンプルを浸漬試験が行えるように適切な大きさに切断した。切断後、試験片表面をエメリー紙400番にて研磨した後、純水にて超音波洗浄し、エタノールにて脱脂した。ただし、サンプルのうちAg-In-Cd合金は、材料が軟らかいため、砥石粉が表面に残留することから、純水洗浄前に表面溶解処理を行った。

黒鉛についても実サンプルを浸漬できるよう適切な大きさに切断し、試験片とした。

(2) 浸漬装置の製作

実サンプル浸漬試験装置は、恒温槽又はウォーターバス中に複数の浸漬セルが設置できる構成とした。その構成概念図を図3.2-4に示す。

浸漬セルの構造概念図を図3.2-5に示す。浸漬セルの材質は以下に示す理由でチタンを選定した。

- ①試験片が保有する放射能によって劣化しない。
- ②ホットセル内でのハンドリングが容易である（割れない）。
- ③耐食性に優れており、試験期間中に破壊が生じない。

なお、浸漬セルが金属であるため、直接金属サンプルと接触した場合、異種金属腐食が生じる場合がある。このため、金属サンプルと浸漬セル内壁が、直接接触しないように、金属サンプルを図3.2-6に示すガラスバスケットに入れた状態で、浸漬セル内に装荷した。

(3) 浸漬試験

前述の浸漬装置の浸漬セルに浸漬試験片と浸漬液（浸漬液条件選定試験において選定された浸漬液）を装荷、充填した後、浸漬セル内を還元雰囲気とするため3% H_2 - N_2 ガスでバブリングを実施した。バブリング後、浸漬セルを密閉し、浸漬試験装置に設置した。浸漬セルを設置した浸漬試験装置内は同ガスで充填、通気した状態とした。浸漬期間は1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月及び11ヶ月とするため、それぞれの試験期間に対応した浸漬セルを作製した。

(4) 核種分析

浸漬期間が終了した浸漬セルより浸漬液を回収し、対象核種について核種濃度測定

を実施した。

また、11ヶ月浸漬試験片については、浸漬後超音波洗浄を実施し、剥離可能な腐食生成物の回収を行い、同核種の核種濃度測定を実施した。

3.3 参考文献

- 1) 日本金属学会編, 金属便覧 改訂4版, 丸善, 1330p., 1982
- 2) 腐食防食協会編, 防食技術便覧, 日刊工業新聞社, 776p., 1986
- 3) 加藤正義ら, 金属腐食防食技術 (改訂新版), 槇書店, 226p., 1981
- 4) L.M.Callow et al., "Corrosion Monitoring using Polarisation Resistance Measurements", Br.Corros.J., vol.11, pp.123-131, 1976
- 5) F. Mansfield, "Tafel Slope and Corrosion Rates from Polarisation Resistance Measurements", Corrosion, vol.29, pp.397-402, 1973
- 6) 高橋新一ら, 「冷却水系における軟鋼の腐食モニター法としての直線分極抵抗法の適用」, 防食技術, vol.28, pp.193-199, 1979

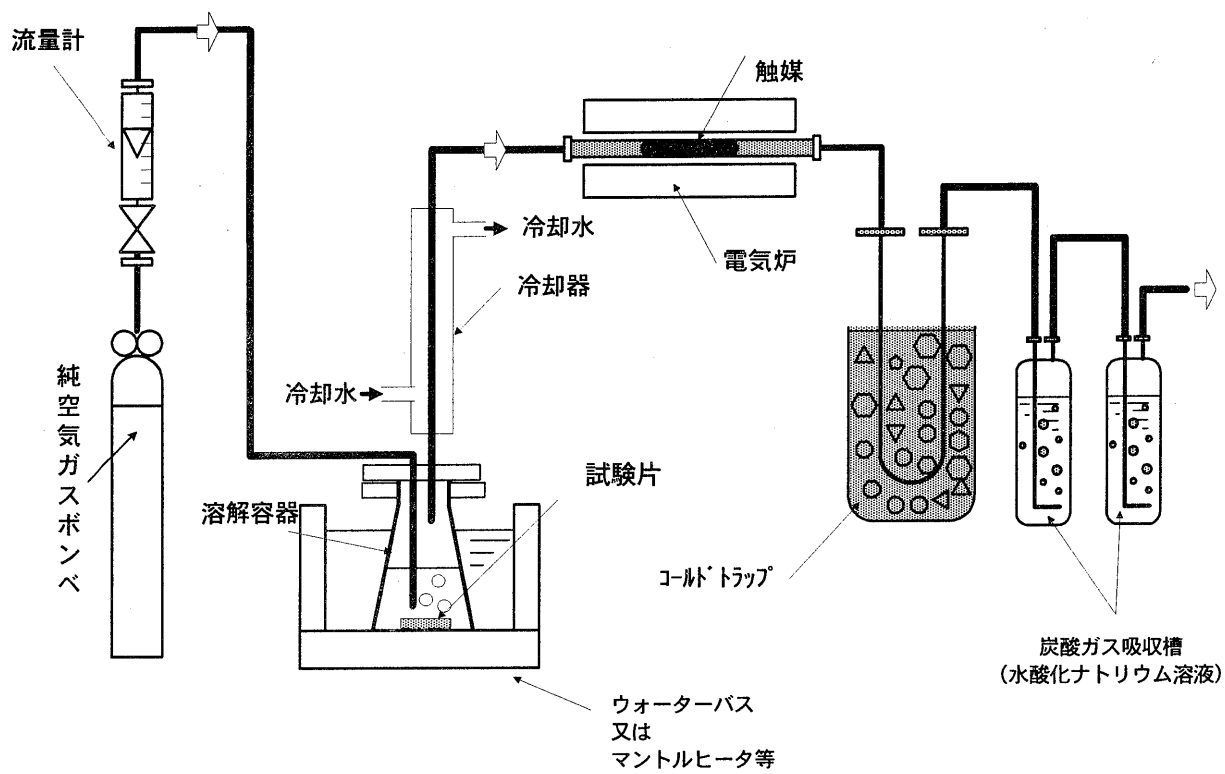


図3.2-1 溶解装置の概念図

* Ag-In-Cd合金の溶解時は、溶解容器とウォーターバスのみ使用

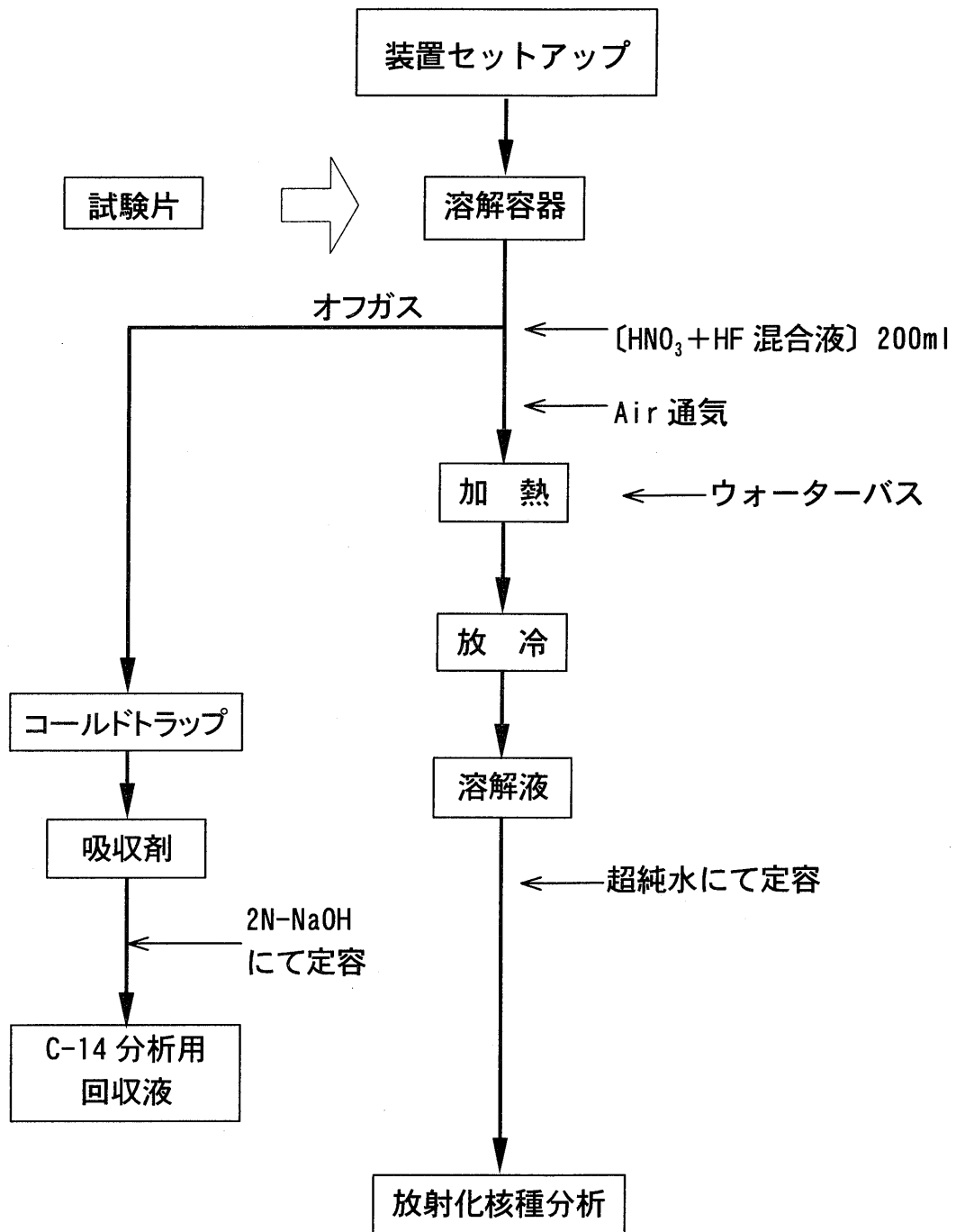


図 3.2-2 放射エネルギー測定 試験片溶解操作フロー（放射化金属）

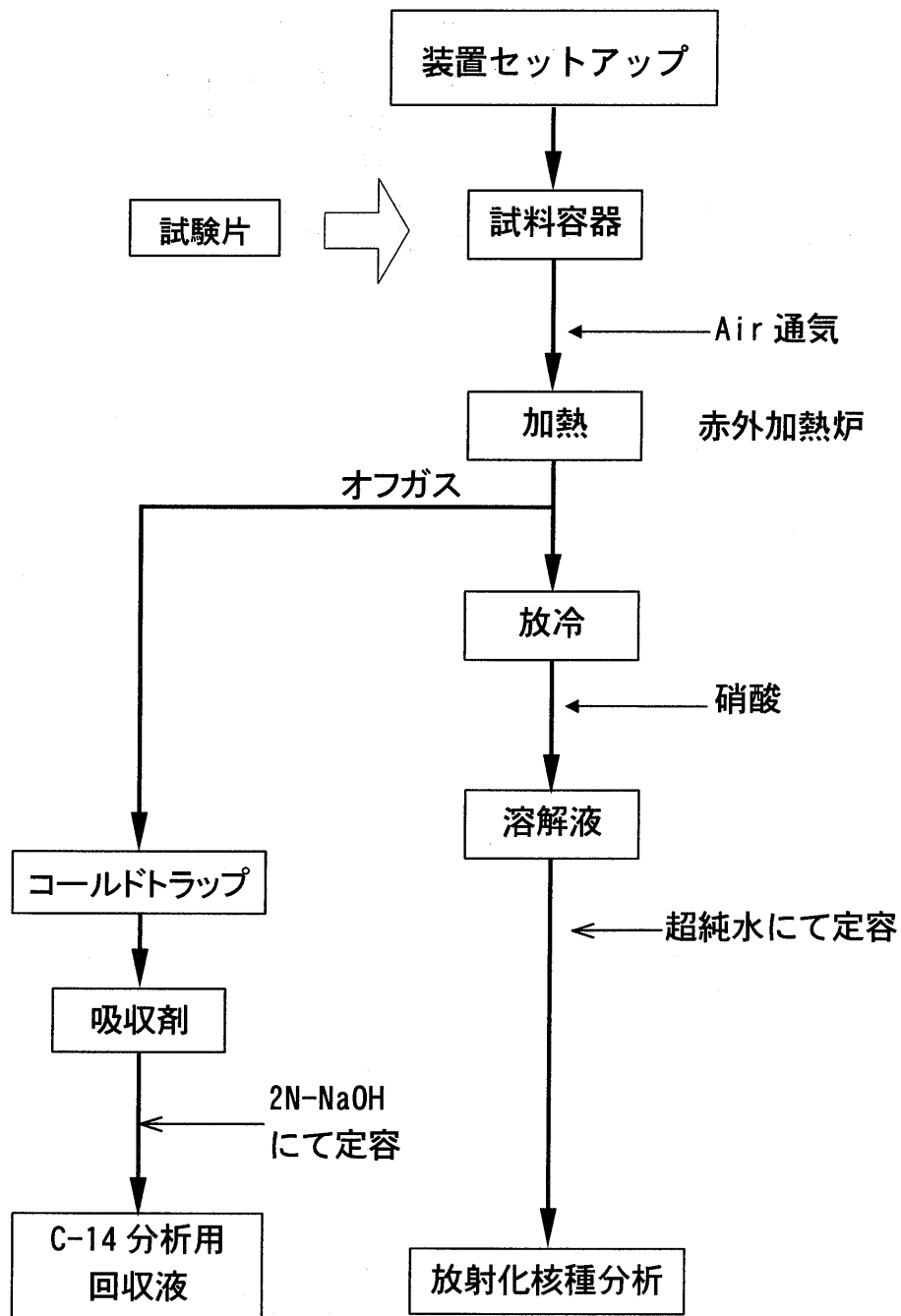


図3.2-3 放射エネルギー測定 試験片溶解操作フロー（黒鉛）

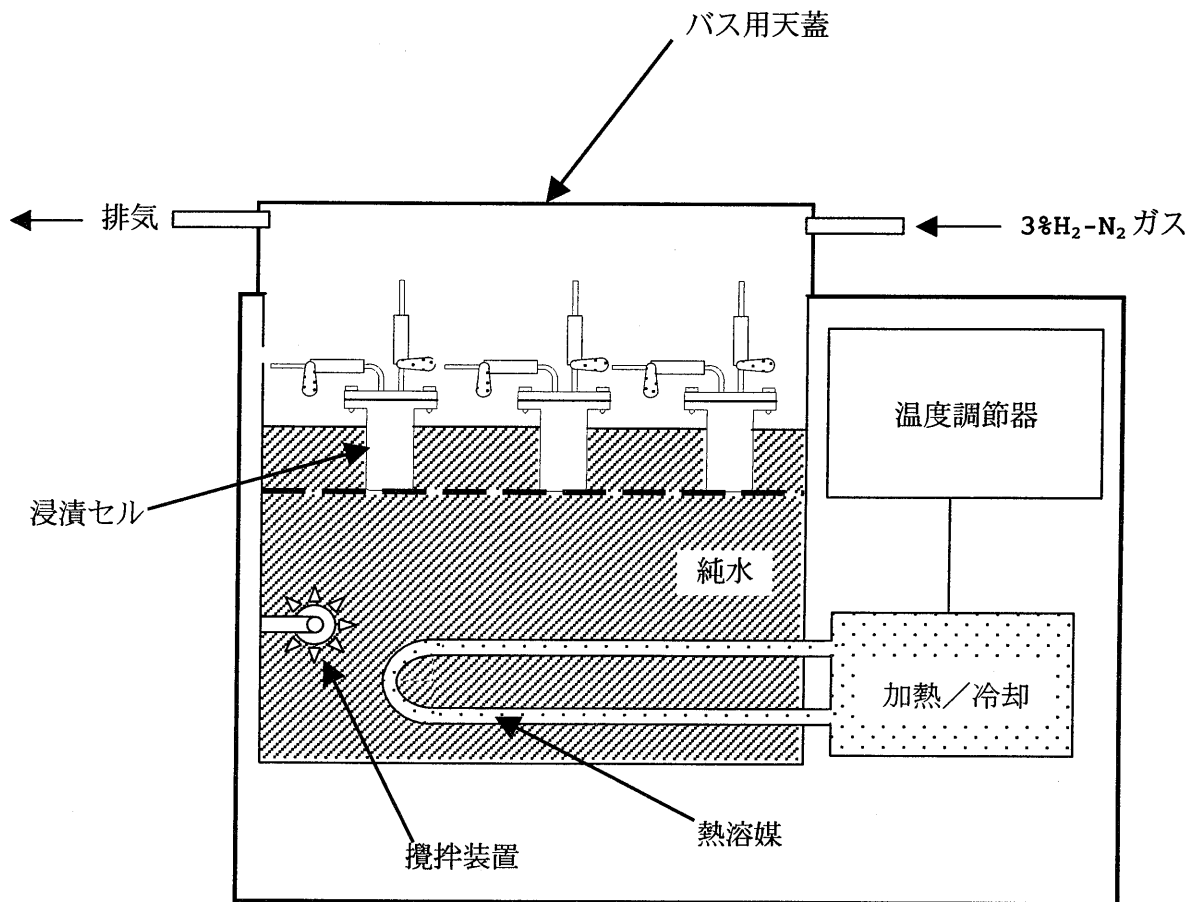


図3.2-4 実サンプル浸漬試験 浸漬試験装置構成概念図

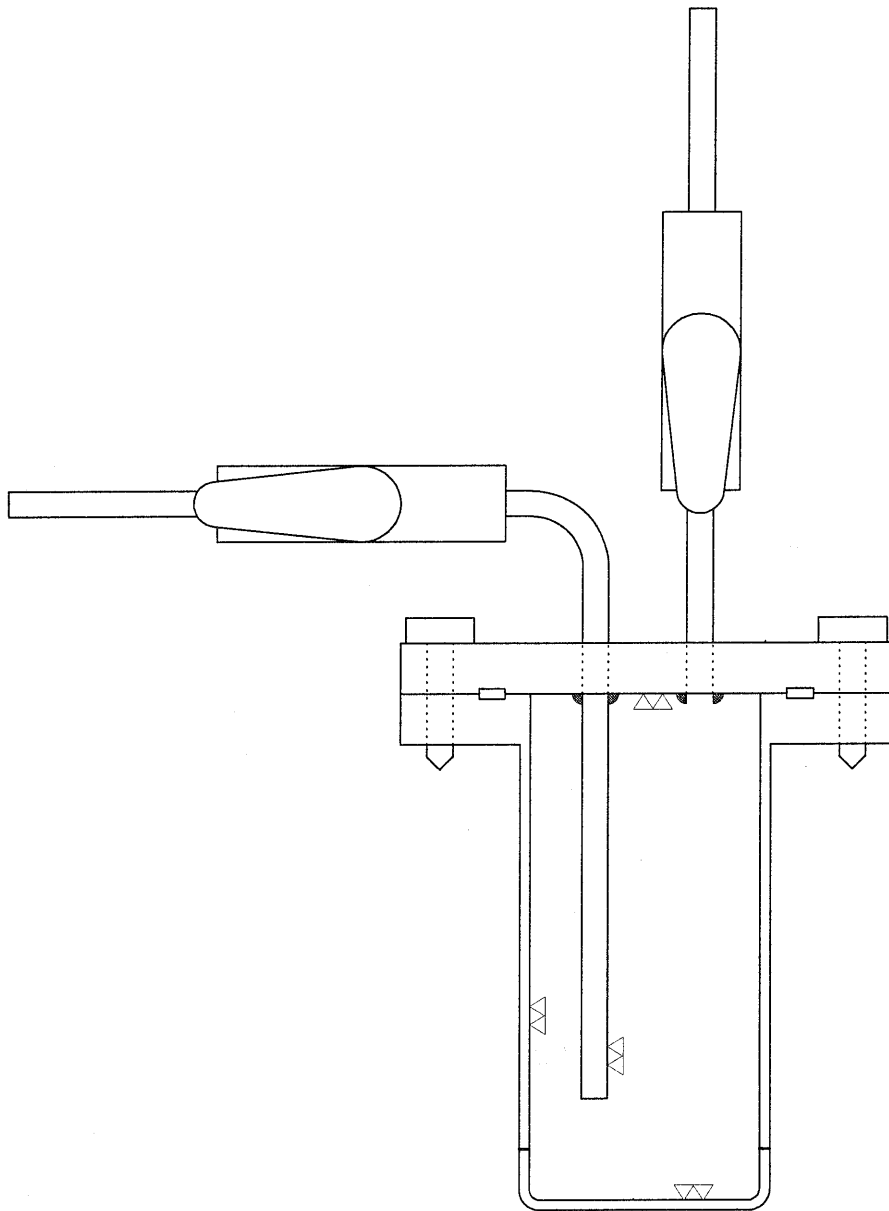


図3.2-5 実サンプル浸漬試験 浸漬セル概念図

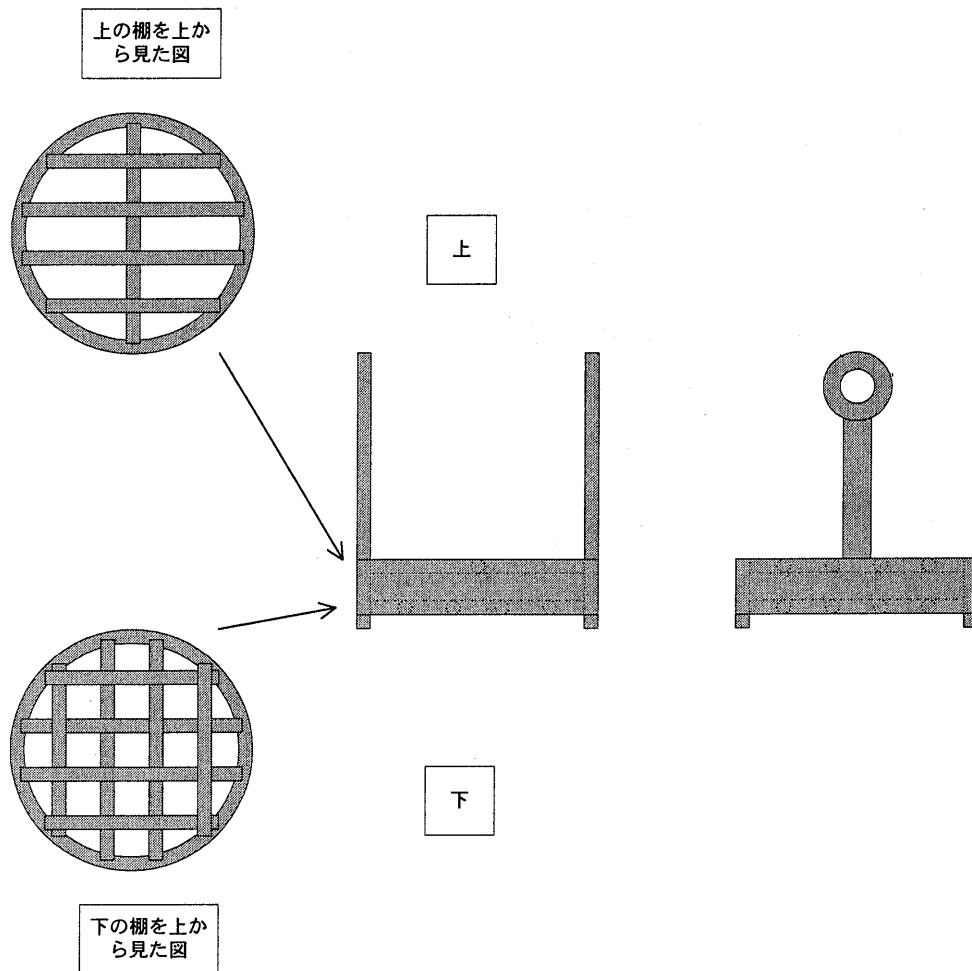


図3.2-6 実サンプル浸漬試験 浸漬試験用ガラスバスケット概念図

4. 試験条件

前項に示す試験の主な条件である下記3条件について検討を行った。

- ① 浸漬液の水質
- ② 浸漬サンプル
- ③ 測定核種

4.1 浸漬液水質条件

浸漬液の水質条件は以下の事項を検討して選定した。

- ① 地下100m程度の地下水水質
- ② セメント劣化モデルの検討結果
- ③ 浸漬液条件選定試験結果

4.1.1 浸漬液条件選定試験

ここでは、埋設施設における対象廃棄物からの核種浸出特性（金属の場合腐食速度等を含む）等に影響を与える環境条件（浸漬液のパラメータ）を選定するとともに、実地下水の分析結果等に基づき浸漬液のパラメータ条件範囲を選定した。

(1) 浸漬液のパラメータ選定

核種浸出特性（腐食速度等を含む）等に影響を与える環境条件（浸漬液のパラメータ）として次の4種類のパラメータを選定した。

- ・地下水条件として、
 - ① 雰囲気（酸化、還元）
 - ② 塩化物イオン濃度
- ・埋設施設内部条件として、
 - ③ 温度
 - ④ pH

選定した理由は、以下のとおりである。

a. 雰囲気

金属はアノード反応（金属が電子を放出し、溶解する反応）により腐食する。このアノード反応により放出された電子はカソード反応により消費されるが、

このカソード反応は酸化雰囲気、還元雰囲気では異なる。また、腐食により生成する腐食生成物の性状も酸化雰囲気と還元雰囲気で変化する。このため、金属の腐食速度は、その環境が酸化雰囲気か還元雰囲気かで異なるものと考えられる。

地下深度が深い場合、一般的に地下水は還元性であると言われている。また、埋設した金属の一部が腐食すると H_2 が発生し、さらに還元性が強くなると考えられる。

したがって、本研究では埋設後廃棄物に触れる地下水は還元性であることを基本に検討するが、埋設初期は一時的に酸化雰囲気となるため、比較参考として酸化雰囲気もパラメータとした。

b. 塩化物イオン濃度

酸化雰囲気で形成された金属表面の酸化被膜（不動態被膜）は、その金属の腐食を抑制する働きをするが、環境中に塩化物イオンが存在すると、このイオンは酸化被膜に侵入、破壊し、局部腐食等により腐食を促進させる要因となる。

発生した局部腐食においては、塩素が濃縮し pH が酸性にシフトすることにより、加速的に腐食が進行する。

還元雰囲気では、腐食の主たる要因となる酸素が存在しないことから、局部腐食の一種である孔食は発生しにくいものと考えられる。

しかしながら、腐食生成物による沈着層に塩化物イオンが局部的に吸着した場合、局部電池が発生し、局部腐食が発生する可能性が考えられる。

したがって、還元雰囲気下における塩化物イオン濃度もパラメータとした。

c. 温度

一般に、金属の腐食速度は温度と強い相関がある（温度が上昇すると腐食速度が増大する傾向にある）。

したがって、温度についてもパラメータとした。

d. pH

一般に、金属の腐食速度は、腐食環境中の pH により大きく変化する。

埋設施設では、構造材及び廃棄体の充填材として、セメントを使用することが考えられており、これらセメント成分は長期的には徐々に溶解し、施設地下水をアルカリ側とさせる。

このセメント溶解の成分は経時的に変化するため、施設地下水の pH も経済的に

変化するものと考えられている。

したがって、このセメント成分の溶解を考慮し、pHについてもパラメータとすることとした。

(2) 浸漬液のパラメータ範囲の設定

本項では実地下水の分析結果及びこれに基づく浸漬液の各パラメータ範囲について検討した。ただし、どのような因子が腐食に影響を与えたのかを判り易くするため、浸漬液のパラメータをできるだけ単純化することを検討の前提とした。

a. 実地下水の分析結果

実際に入手した実地下水の水質分析結果を表 4.1-1、これまでに実施された実地下水の分析結果を表 4.1-2 に示す。

このデータより、実地下水は主に次のようなイオン種を含有している。

カチオン成分： Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+}

アニオン成分： Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-

また、雰囲気は、酸化還元電位は低く、還元性であった。

b. 浸漬液のパラメータ範囲の選定

前(1)項のパラメータ選定及び前 a. 項の実地下水の分析結果等に基づき、次のように浸漬液のパラメータ条件範囲を選定した。

(a) 雰囲気

次の 2 ケースとした。

① 還元雰囲気

② 酸化雰囲気

深度が深い場合の地下水は通常還元雰囲気と考えられるため、基本のパラメータは還元雰囲気とした。ただし、参考として酸化雰囲気の試験も行うものとした。

(b) 塩化物イオン濃度

次の 6 ケースとした。

① 6.5ppm (65ppm の 1/10)

② 65ppm (代表値)

③ 350ppm (実地下水測定値の最大値)

- ④ 650ppm (65ppm の 10 倍)
- ⑤ 2,000ppm (海水相当の塩化物イオン濃度の 1/10)
- ⑥ 20,000ppm (海水相当の塩化物イオン濃度)

塩化物イオン濃度の基本パラメータは、表 4.1-1 に示す実際に入手し測定した地下水濃度の 65ppm とした。この値は、表 4.1-2 に示す六ヶ所で実測された地下水データに含まれている値である。また、パラメータ幅としては 1 桁異なる値として、6.5ppm、650ppm とするが、この範囲についても表 4.1-2 に示す値を包絡するものであり、試験を実施する範囲としては妥当であると考えられる。さらに極端な例として、海水相当の塩化物イオン濃度及びその 1/10 の濃度の試験も参考に実施した。

(c) 温度

次の 3 ケースとした。

- ① 25℃
- ② 40℃
- ③ 80℃

日本における平均的な地下 100m 程度の温度は約 20℃程度であるが、基本パラメータとしては保守側に 25℃とした。なお、埋設施設は、初期に生じる放射性核種の崩壊熱を考慮してもあまり高い温度とはならないが、パラメータの範囲としては最高 80℃、中間的に 40℃についても実施した。

(d) pH (セメント成分の条件)

処分施設のセメントはその成分の一部が経時的、選択的に溶解し、これに伴い地下水の pH は経時的に変化する。セメント成分の経時変化により以下のような pH 状態が想定される。

- ① 初期段階 pH13 (主に NaOH, KOH の溶出期間)
- ② 中期段階 pH12.5 (主に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出期間)
- ③ 後期段階 pH10 前後 (CSH ゲルの溶出期間)
- ④ 末期段階 pH8.5 (CaCO_3 平衡期間)

このうち、初期段階が処分施設の地下水で維持されるのは比較的短期間であること、及び pH 値として中期段階と差異が少ないこと等により、初期段階での pH 値条件の試験は省略し、中期段階、後期段階、末期段階それぞれの pH 値条

件を試験パラメータとした。

なお、基本パラメータは埋設評価上主要な期間である後期段階として pH10 前後の値とした。

なお、pH 調整は、以下のように行った。

セメント中期段階：Ca(OH)₂

セメント後期段階：C/S 比 0.65 とした CSH ゲル

セメント末期段階：CaCO₃

c. まとめ

各パラメータごとの試験ケースをまとめたものを表 4.1-3 に示す。

10 ケースの水質パラメータのうち、No.1 のケースをその後の試験の浸漬液における水質条件とすることを念頭に置き、各パラメータによる腐食挙動への影響度合いを評価した。

4.1.2 腐食速度データ採取試験及び浸出速度測定試験の浸漬液条件

腐食速度データ採取試験及び浸出速度測定試験の浸漬液条件は、前項の試験結果より以下のように選定した。

- | | |
|------------|---|
| ① 雰囲気 | 還元雰囲気 |
| | 埋設後の施設地下水は、ごく初期を除き還元雰囲気となる。 |
| ② 塩化物イオン濃度 | 65ppm |
| | 入手した地下水は 65ppm であり、かつ既実測値平均もこれに近い値であるので、代表的に 65ppm とした。 |
| ③ 温度 | 25℃ |
| | 平均的な地下 100m 程度の温度は約 20℃程度であり、安全側に 25℃とした。なお、これより温度が高くなると評価されるのは、埋設のごく初期段階のみである。 |
| ④ pH | pH10 前後（セメント後期条件） |
| | 処分施設のセメントは経時的に劣化し、セメント劣化後期には、pH が 10 前後となる。 |

表 4.1-1 地下水の分析結果

分析方法	pH	ORP	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Fe ²⁺]	[Mn ²⁺]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	TC	IC
	—	mV	mg / dm ³	mg / dm ³	mg / dm ³	mg / dm ³	mg / dm ³	mg / dm ³	mg / dm ³	mg / dm ³	mg / dm ³	mg / dm ³	mg / dm ³
A	8.8	-401	123	0.55	1.9	0.71	1.3	0.02	15.3	64.8	>0.2	52.0	29.3
B	—	—	122	2.7	2.2	0.53	1.13	0.03	17	62	>0.2	—	—

表 4.1-1 の分析方法

分析方法	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Fe ²⁺]	[Mn ²⁺]	[SO ₄ ²⁻]	[NO ₃ ⁻]	[Cl ⁻]
A	ICP 発光	ICP 発光	ICP 発光	ICP 発光	ICP-MS	ICP-MS	イオンクロ	イオンクロ	イオンクロ
B	イオンクロ	イオンクロ	イオンクロ	イオンクロ	ICP 発光	ICP-MS	イオンクロ	イオンクロ	イオンクロ

IC : 無機炭素成分 → リン酸酸性 (25% リン酸溶液) で炭酸ガスに転換し、炭酸ガスの量を測定 (非分散形赤外線式ガス分析計)

TC : 全炭素分 → 高温の酸化触媒 (アルミナに白金担持) に酸素を含むキャリアガスにより試料を注入、炭酸ガス化。炭酸ガスの量を測定。

HCO₃⁻ : IC より算定

表 4.1-2 実地下水の分析結果一覧

サンプルNo	採水深度 m	pH	ORP mV	EC μS / cm	[Na ⁺] mg / dm ³	[K ⁺] mg / dm ³	[Ca ²⁺] mg / dm ³	[Mg ²⁺] mg / dm ³	[HCO ₃ ⁻] mg / dm ³	[SO ₄ ²⁻] mg / dm ³	[Cl ⁻] mg / dm ³
1	77.65-84.45	6.93	121	196	21.5	2.8	4.9	4.98	73	8	12
2	141.5-148.5	7.04	-287	364	54.3	3.7	21.9	5.23	216	2	14
3	135-145	7.4		199	37.6	2.7	1.1	0.8	69.5	13	16
4	32-50	7.6		236	14.1	2.4	20.7	6.3	87.5	5.1	21
5	161-171	6.87		246	18.6	2.8	17.3	7.2	71.4	29	16
6	33-38				17	1.55	8.9	3.13	41.4	14.7	18.6
7	95-100				44.5	4.65	4.6	0.5	100	9.4	17.9
8	147-152				408	14	7.5	3.6	495	79.7	381
9	18-23				17.5	5.75	13.9	2.38	72.2	5.2	15.4
10	88-93				50.5	5.1	3	0.76	123	6.1	17.4
11	135-140				61.5	7.05	6.1	1.06	158	8	17.1
12	20-25				48.15	7.07	7.64	0	106.79	11.9	21.66
13	105-110				299.01	11.41	3.31	0	473.52	27.3	104.94
14	140-145				522.7	10.94	2.37	0	529.35	53.4	341.59
15	48.9-56.8	8.19		144	35.8	1.82	0.6	0.93	70.8	2.3	17.4
16	77.4-83.8	8.62		298	44	1.95	0.4	0.74	79.8	3.2	23.3
17	103-111	9.8		16	78.5	4.1	2.8	3.2	134	11.3	15.4
18	152-162	9.92		443	105	3.55	2.3	2.82	166	27.6	21.5
19	191-201	9.83		708	173	4.05	1.5	0.86	318	25.8	32

(注) 本データは、日本原燃が実測した六ヶ所の地下水の分析データに基づく。

表 4.1-3 腐食挙動を確認する水質パラメータ組み合わせ一覧

No.	雰囲気		塩化物イオン濃度 (ppm)							温度 (°C)			pH (セメント成分)		
	還元	酸化	6.5	65	650	2,000	20,000	25	40	80	中期 pH12.5	後期 pH10前後	末期 pH8.5		
1	○			○				○				○			
2		○		○				○				○			
3	○		○					○				○			
4	○				○			○				○			
5	○					○		○				○			
6	○						○	○				○			
7	○			○					○			○			
8	○			○						○		○			
9	○			○				○			○				
10	○			○				○			○		○		

4.2 浸漬サンプル条件

放射化金属等となるすべての対象材料について試験を実施するのは現実的ではないため、代表サンプル、材質を選定して試験を実施した。

4.2.1 サンプル選定方針

測定評価すべき核種としては半減期が長く、被ばく評価上主要な核種となるもの、及び半減期は短い初期段階での総量が多いものとして、C-14、Cl-36、Tc-99、Co-60等を選定した。

また、主要核種であるC-14の生成源となる窒素元素の材質ごとの占める割合はステンレス鋼とジルカロイとが各々約50%を占めると評価されている（黒鉛を除いて評価した場合）。これらの評価結果をベースとして、腐食速度データ採取試験（コールド試験）及び浸出速度測定試験（ホット試験）に用いる代表サンプル材料を以下のような方針で選定した。

(1) 腐食速度データ採取試験（コールド試験）代表材質

- ① 対象放射化金属等の大半が評価できるようにすること
- ② 総放射能量的、及び総発生量的に主要な材質を選定すること

(2) 浸出速度測定試験（ホット試験）代表サンプル

- ① 総放射能量的に、また総発生量的に主要なサンプルであること
- ② 他のサンプルと材質的に類似していないもの
- ③ 浸漬試験で予想される液中浸出核種濃度が、十分測定できる程度の放射エネルギーを有すると評価できるもの
- ④ サンプルの入手、加工が可能なもの

4.2.2 サンプル選定結果

(1) 腐食速度データ採取試験（コールド試験）代表材質

主要金属材質として表4.2-1に示す材質を選定した。なお、浸漬条件選定試験（コールド試験）は構造材として主要なステンレス鋼(SUS304)を代表材質とした。

(2) 浸出速度測定試験（ホット試験）代表サンプル

上記 4.2.1(2)項を満足できるものとして、ステンレス鋼系サンプル代表材として BWR 上部格子板 (SUS316) を選定、またステンレス鋼以外のサンプル材として PWR 燃料バネ (インコネル 718) を選定した。

なお、参考材質サンプルとして、PWR 制御棒、GCR 黒鉛を選定した。一覧を表 4.2-2 に示す。

表 4.2-1 浸漬条件選定試験及び腐食速度評価試験（コールド試験） 対象サンプルリスト

No.	試験項目	材質	形状	浸漬液条件	測定項目
(1)	浸漬条件選定試験	① SUS304	板	各種パラメータ	腐食電流密度
(2)	腐食速度評価試験	① SUS304	板	選定した代表条件	(同上)
		② CS	板	(同上)	(同上)
		③ SUS316	板	(同上)	(同上)
		④ Zry	板	(同上)	(同上)
		⑤ Ag-In-Cd	板	(同上)	(同上)
		⑥ SFVQ1A	板	(同上)	(同上)
		⑦ SUSF6B	板	(同上)	(同上)
		⑧ インコネル 718	板	(同上)	(同上)

表 4.2-2 核種浸出速度評価試験（ホット試験） 対象サンプルリスト

No.	サンプル名称	材質	実廃棄物浸漬試験		
			(1) インベントリ測定	(2) 浸漬試験	(3) 浸漬後付着物分析
①	BWR 上部格子板 (高照射部位)	SUS316	○	○ 板	○ (同左)
②	BWR 上部格子板 (低照射部位)	SUS316	○	○ 板	○ (同左)
③	GCR 黒鉛	C	○	○ 棒	○ (同左)
④	PWR 制御棒	Ag-In-Cd	○	○ 板	○ (同左)
⑤	PWR 燃料ハバネ	インコネル 718	○	○ 板	○ (同左)

4.3 測定核種

浸出速度測定試験は、実サンプルの浸漬液の核種濃度を測定するものである。したがって、試験前に測定すべき核種の選定及び浸漬液の核種測定限界等を検討した。

4.3.1 測定核種の選定

浸出速度測定試験（ホット試験）のための実サンプルの放射エネルギー測定試験、実サンプル浸漬試験及び浸漬後の実サンプル表面付着物の分析における測定核種は、合理的に試験が実施できるよう選定した。

(1) 選定方針

測定する核種は次の観点より選定するものとした。

- ① 埋設評価上主要な核種であること
- ② 浸出速度が評価できること

(2) 選定結果

前項の選定方針に基づき、次の核種を測定対象核種として選定した。

C-14、Cl-36、Tc-99、Co-60、Ni-63

Co-60 は初期の放射エネルギーが高く、かつ各実サンプルで共通に、容易に測定できる核種である。

なお、参考としてPWR制御棒（Ag-In-Cd合金）については次の核種も測定核種に選定した。

Ag-108m、Ag-110m、Cd-109

ただし、各実サンプルはその放射エネルギーにより浸漬液中の核種測定限界が異なる。

各実サンプルの測定核種を表4.3-1に示す。

4.3.2 核種測定限界の検討

対象測定核種の測定限界については以下の手順により検討した。

- ① 各核種の検出感度の設定
- ② 実サンプルの放射エネルギーの推定
- ③ 実サンプルからの溶出量（腐食速度）の設定

- ④ 浸漬液（1年程度浸漬）で各核種濃度を測定する場合、必要となる実サンプル量の算定
- ⑤ 核種の検出可否の評価

この検討の結果、Co-60、Ni-63等は比較的容易に測定できることが確認された。

また、主要核種であるC-14は、上部格子板（SUS316）、PWR燃料パネ（インコネル718）で測定できる見通しを確認した。

これらの検討結果についても表4.3-1に示す。

表 4.3-1 浸漬液中の分析核種

核種	BWR 上部格子板 (SUS316)		PWR 制御棒 (Ag-In-Cd 合金)	PWR 燃料バネ (インコネル 718)	GCR 黒鉛
	高照射部位	低照射部位			
C-14	○	○		△	○
Cl-36	△				△
Co-60	○	○	○	○	○
Ni-63	○	○		○	
Tc-99	△				
Ag-108m			○		
Ag-110m			○		
Cd-109			○		

○：測定を実施する

△：測定は実施するが、検出限界以下の可能性がある。

5. 試験結果

本研究では、廃棄物対象となる金属材料の腐食速度を測定することを目的に、腐食速度評価試験（コールド試験）及び浸出速度測定試験（ホット試験）を主に実施した。

5.1 腐食速度評価試験（コールド試験）

本試験では、

①浸漬液条件選定試験 : SUS304 を代表に浸漬環境パラメータの影響を評価

②腐食速度データ採取試験 : 各材料の腐食速度及びその経時変化を評価

を実施した。

5.1.1 浸漬液条件選定試験

SUS304 を代表に、浸漬環境パラメータを試験条件として腐食電流密度(単位面積当たりの腐食電流)測定を実施し、各環境パラメータが腐食に与える影響を評価した。

(1) 測定結果

a. 雰囲気パラメータ試験

環境の差異（酸化雰囲気/還元雰囲気）による腐食速度の影響を確認するために、大気環境下及び還元雰囲気（3% H_2 - N_2 ガス通気状態）において、腐食電流密度測定を実施した。測定結果を図 5.1-1 に示す。

腐食電流密度は、酸化雰囲気の方が還元雰囲気と比べ僅かに低い値を示したが、その差異は微小なものであった。

これは、酸化雰囲気では金属表面に耐食性酸化被膜（不動態被膜）が形成するのに対して、還元雰囲気において生成する沈殿性腐食生成物*も同様に耐食性を示すためと考えられる。

*：耐食元素であるクロムを主要成分とした水酸化物等による被膜と考えられる。これらは、還元雰囲気でも安定な耐食性被膜として形成、維持され(耐食被膜として機能厚さは数 $10 \text{ \AA} \sim 100 \text{ \AA}$ 程度¹⁾²⁾)、酸化雰囲気と大差のない腐食速度(腐食電流密度)となっているものと考えられる。

1) 西村六郎ら, 「鉄不動態被膜の組成および層構造の電位-pH 図」日本金属学会誌, Vol. 47, pp. 1086-1093, 1983年12月
2) G. Wranglen (吉沢四郎ら訳), 「金属の腐食防食序論」, 化学同人, pp. 70~71, 1973年

b. 塩化物イオン濃度パラメータ試験

塩化物イオン濃度による腐食速度の影響を確認するために、塩化物イオン濃度を変えた浸漬液にて腐食電流密度測定を実施した。測定結果を図 5.1-2 に示す。

塩化物イオン濃度 6.5ppm は他者よりも僅かに腐食電流密度が低い傾向を示しているものの、全濃度範囲において明確な差異は観察されなかった。

したがって、本浸漬条件では、塩化物イオンによる腐食促進効果及びそれによる局部腐食(主として孔食)は発生していないと考えられる。

c. 温度パラメータ試験

化学反応において、反応速度は温度に依存し、温度が高い程反応速度は増加する。この温度による腐食速度の影響を確認するために、温度をパラメータとし腐食電流密度測定を実施した。測定結果を図 5.1-3 に示す。

浸漬直後は温度による腐食速度の差異は大きく、温度が高いものは大きな腐食電流密度を示した。これは、浸漬初期には、金属表面に腐食生成物被膜がないために温度の影響が明確に現れたためと考えられる。

しかしながら、その後は急速に腐食電流密度は減少し、温度差による腐食電流密度の差異は殆ど観察されなくなった。これは、時間経過とともに腐食生成物被膜が金属表面に一様に形成され、腐食反応が被膜の耐食性に支配されたためと考えられる。

d. pH パラメータ試験

pH による腐食速度の影響を確認するために、pH を変えた浸漬液にて腐食電流密度測定を実施した。測定結果を図 5.1-4 に示す。

浸漬直後は、各 pH 間で腐食電流密度に僅かに差異が観察されたが、時間経過とともに、その差異は殆どなくなった。

このことは、還元雰囲気下において、アルカリ性の pH8~12.5 の範囲では、腐食速度に大きな差異は生じないことを示唆している。

(2) 測定結果の検討

上述の腐食電流密度測定の結果、腐食速度について、以下に記す傾向が確認できた。

①還元雰囲気と酸化雰囲気との間において、腐食速度(腐食電流密度)には、初期

には差異が見られたが、時間の経過とともに差異は観察されなくなった。

②試験環境において、塩化物イオン濃度 6.5～20,000ppm の範囲では、腐食速度(腐食電流密度)には大きな差異は観察されなかった。

③試験環境において、浸漬直後は高温雰囲気ほど腐食速度(腐食電流密度)は大きい、時間経過とともに差異は少なくなった。

④還元雰囲気において、pH8～12.5 の範囲では、腐食速度(腐食電流密度)には、大きな差異は観察されなかった。

以上のことから、以下の現象が考えられる。

- ・浸漬開始直後は、浸漬液条件により腐食速度(腐食電流密度)に差異がある。
- ・しかし、その後、腐食生成物被膜が形成されると浸漬液条件による差異は少なくなる。
- ・これは、試験を行った浸漬条件において、耐食性の良い沈殿性腐食生成物被膜が形成されているためと考えられる。
- ・つまり、母材の腐食反応は、浸漬直後は浸漬環境に影響を受ける反応律速に支配されるが、腐食反応が進行し腐食生成物被膜の成長とともに、耐食性被膜(クロムの水酸化物等)中の反応物質(浸漬液側の OH^- 及び金属母材側より生じる M^+ 等)の拡散律速に支配されるためと考えられる。

これらの検討結果より、今回試験した水質パラメータ範囲であれば、腐食速度(腐食電流密度)に大差は生じないと評価できる。このことから、腐食速度データ採取試験のための浸漬液条件とした以下に示すパラメータについて、その妥当性が確認できた。

- ①雰囲気 : 還元雰囲気
- ②塩化物イオン濃度 : 65ppm
- ③温度 : 25℃
- ④pH : pH10 前後

5.1.2 腐食速度データ採取試験

上述の浸漬液条件選定試験において選定した浸漬液を用いて、代表的な廃棄物対象となる金属材料について、腐食速度(腐食電流密度)測定を実施した。

(1) 腐食電流密度測定結果

図 5.1-5 に全 8 種類の材料のデータを取り纏めた腐食電流密度測定結果を示す。
また、参考に表 5.1-1 に全 8 種類の材料の化学組成を示す。

この試験により、腐食電流密度は大きい順に以下の傾向を示した。

炭素鋼 SGV410 > 炭素鋼 SFVQ1A > Ag 合金
> ステンレス鋼 > インコネル > ジルカロイ . . . (式 5.1)

ただし、炭素鋼 SFVQ1A は単調な減少傾向を示しており、約半年で Ag 合金と逆転している。

この傾向は、材料の構成元素が持つ耐食性から考えて、妥当なものであると考える。

(2) 腐食速度の算定結果

分極抵抗測定で測定した腐食電流密度を以下に示す式で腐食速度に換算した。

$$\text{腐食速度} = i \cdot M \cdot t / (Z \cdot F \cdot \rho) \quad \dots \text{(式 5.2)}$$

ここで、
i : 腐食電流密度
M : 原子量
t : 浸漬時間
Z : 溶解時の電子数
F : ファラデー定数
 ρ : 密度

この算定結果を図 5.1-6 及び表 5.1-2 に示す。また、得られた腐食速度は、試験全期間において、大きい順に以下の傾向を示した。

炭素鋼 SGV410 > Ag 合金 > 炭素鋼 SFVQ1A
> ステンレス鋼 > インコネル > ジルカロイ . . . (式 5.3)

(3) 測定結果の評価

a. 炭素鋼 SGV410 (ガス炉圧力容器)

腐食速度は、経時的には、ある程度低下傾向を示した。このことから、試験環境下において、腐食生成物被膜(鉄を主成分とする)は、ある程度の耐食性を示すものの、腐食速度は、他材料と比べ変動があり、かつ大きい値であるので、こ

の環境では、炭素鋼 SGV410 で形成される腐食生成物被膜の耐食性は少ないものと考えられる。

b. 炭素鋼 SFVQ1A (PWR 原子炉容器)

SFVQ1A は上述の SGV410 よりも小さな腐食速度を示した。これは、SFVQ1A は微量の耐食元素 (Cr, Ni, Mo) を含有しており (一種の低合金鋼)、これにより SGV410 よりも耐食性の優れた被膜が形成され、腐食速度が小さくなったものと考えられる。

c. Ag 合金 Ag-In-Cd (PWR 制御棒)

Ag 合金は、Ag 自身が耐食性のある金属材料であることから、浸漬初期より低い腐食速度を示すが、本研究の浸漬環境にて生成する被膜には耐食性が乏しいために、他の耐食材料 (ステンレス鋼、インコネル、ジルカロイ) のように速度が小さくなることはない (Ag が持つ耐食性能による腐食速度よりは下がることがない)。

なお、Ag 合金は炭素鋼と比べ腐食電流密度が小さいにもかかわらず、腐食速度が同等以上となっているのは、Ag の原子量が Fe より大きく、溶解時の電子数が少ないためである。

d. ステンレス鋼 SUSF6B, SUS304, SUS316 (主に炉内構造物)

ステンレス鋼は鉄を主成分としているが、炭素鋼と異なり低い腐食速度を示した。これは、ステンレス鋼に含有されている耐食元素 (Cr, Ni, Mo) が、本研究の浸漬環境下で水酸化物等の腐食生成物被膜を形成し、それらの被膜が高い耐食性を示しているものと考えられる。

なお、3 種類のステンレス鋼の腐食速度は、SUSF6B と SUS304 はほぼ同等であり、SUS316 はこれらより若干低い傾向を示しているが、ステンレス鋼としては、ほぼ同等と考えられる。

e. インコネル Inconel 718 (PWR 燃料バネ等)

インコネルはステンレス鋼よりも低い腐食速度を示した。インコネルは Ni を主元素に Cr, Fe を添加した合金であり、ステンレス鋼と同様、耐食元素による水酸化物等の腐食生成物被膜形成により、高い耐食性を示す材料である。本研究の浸漬環境下でも耐食性の優れた被膜が形成されているものと考えられる。

また、腐食速度がステンレス鋼より少ない傾向を示したのは、ステンレス鋼の金属母材の主成分が Fe であることに対し、インコネルの金属母材の主成分は耐食

性のあるNiであることによる。すなわち、ステンレス鋼の表面に生成される被膜の主成分がCr及びFeであるのに対し、インコネルの表面に生成される被膜の主成分は、耐食性を示すCrおよびNiとなるために、腐食生成物被膜からのFe成分の溶解が少なくなることが原因と考えられる。

f. ジルカロイ Zry-4 (BWR チャンネルボックス)

ジルカロイは、全材料中、最も低い腐食速度を示した。ジルカロイはZrを主とした材料であり、絶縁性の優れた(電子の移動が抑制されると腐食が抑制される)酸化被膜形成により、非常に優れた耐食性を示す材料である。本研究の浸漬環境下においても、耐食性に優れた被膜(酸化ジルコニウムが考えられる)が形成され、最も低い腐食速度を示したのと考えられる。

表 5.1-1-1 腐食速度データ採取試験 (分極抵抗測定試験) 材料の化学組成リスト

材 料 名	化学組成 (wt%)														
	Fe	Ni	Cr	Mn	Mo	C	Si	P	S	Al	Ag	Cd	In	Sn	Zr
炭素鋼	SCV410	-	-	1.0	-	-	-	0.03	0.03	-	-	-	-	-	-
	SFVQ1A	0.8	0.1	1.5	0.5	0.2	0.2	0.005	0.002	-	-	-	-	-	-
Ag 合金	Ag-In-Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	5	15	-	-
ステンレス 鋼	SUSF6B	Bal. (83.9)	1.7	12.6	0.8	0.5	0.4	0.005	0.002	-	-	-	-	-	-
	SUS304	Bal. (69.6)	9.5	18.5	1.8	-	0.05	0.01	0.002	-	-	-	-	-	-
	SUS316	Bal. (66.5)	13	16	1.8	2.0	0.05	0.02	0.001	-	-	-	-	-	-
インコネル	Inconel 718	Bal. (26.2)	52	18	0.08	3.1	0.05	0.003	0.001	0.5	-	-	-	-	-
ジルカロイ	Zry-4	0.21	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	Bal. (98.2)

- : 量的に規定されていない元素

表 5.1-2 腐食速度データ採取試験 分極抵抗測定結果に基づく腐食速度の算定

材 料	炭素鋼 SGV410 ガス炉圧力容器用	炭素鋼 SFVQ1A PWR 原子炉容器用	Ag 合金 PWR 制御棒	ステンレス鋼 (F6B, 304, 316) 主に炉内構造物材	インコネル 718 PWR 燃料ハバネ等	Zry-4 BWR チェンネボ ックス
腐食電流密度 (nA/cm ²)	480	8.0	11	5.5~4.1	2.0	0.2
原子量 (g/mol)	56 as Fe	56 as Fe	108 as Ag	56 as Fe	59 as Ni	91 as Zr
溶解時の電子数 (eq/mol)	2	2	1	2	2	2
密度 (g/cm ³)	7.8	7.8	10.5	7.8	8.9	6.5
腐食速度* (μm/年)	5.6	0.094	0.38	0.065~0.048	0.022	0.0052

* : 試験最終実測値から計算した腐食速度

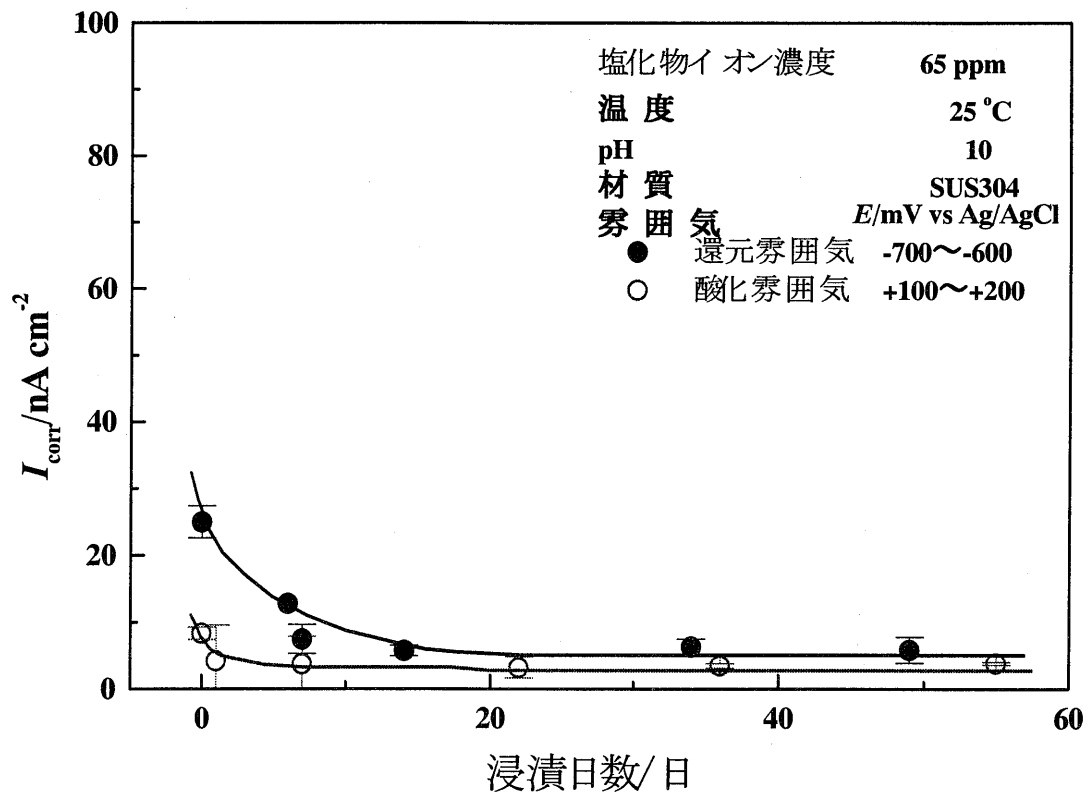


図 5.1-1 浸漬液条件選定試験 腐食電流密度測定結果 (雰囲気パラメータ)

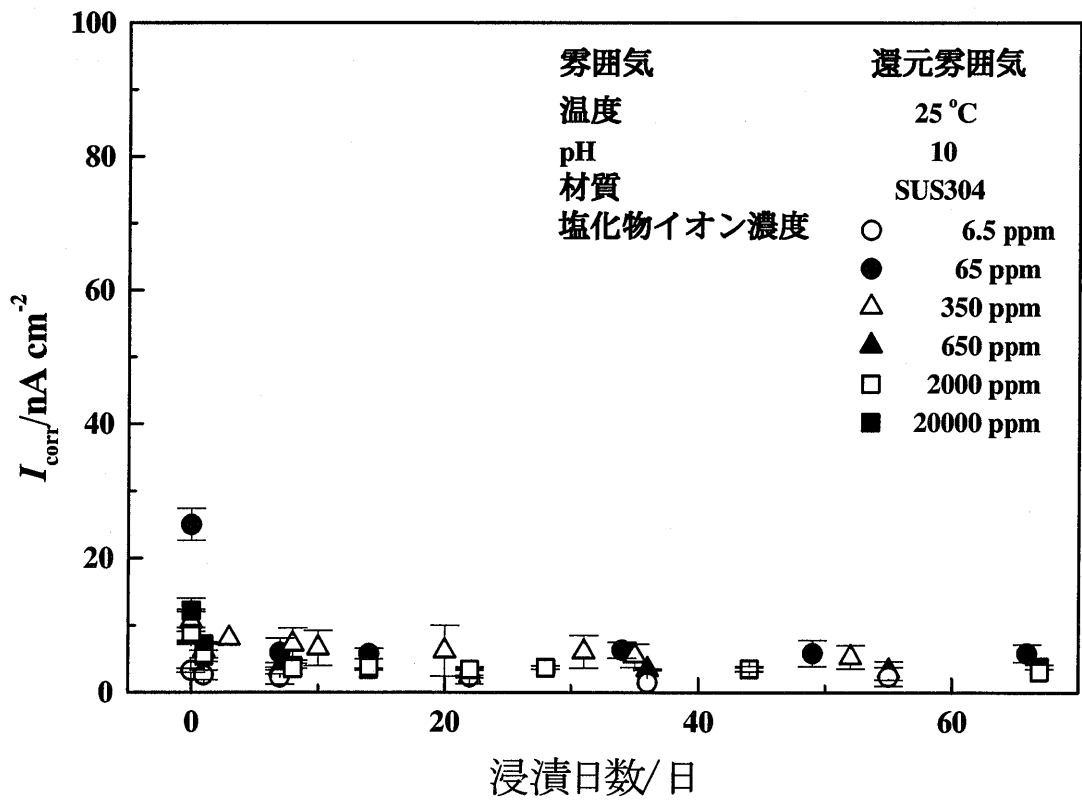


図 5.1-2 浸漬液条件選定試験 腐食電流密度測定結果 (塩化物イオン濃度パラメータ)

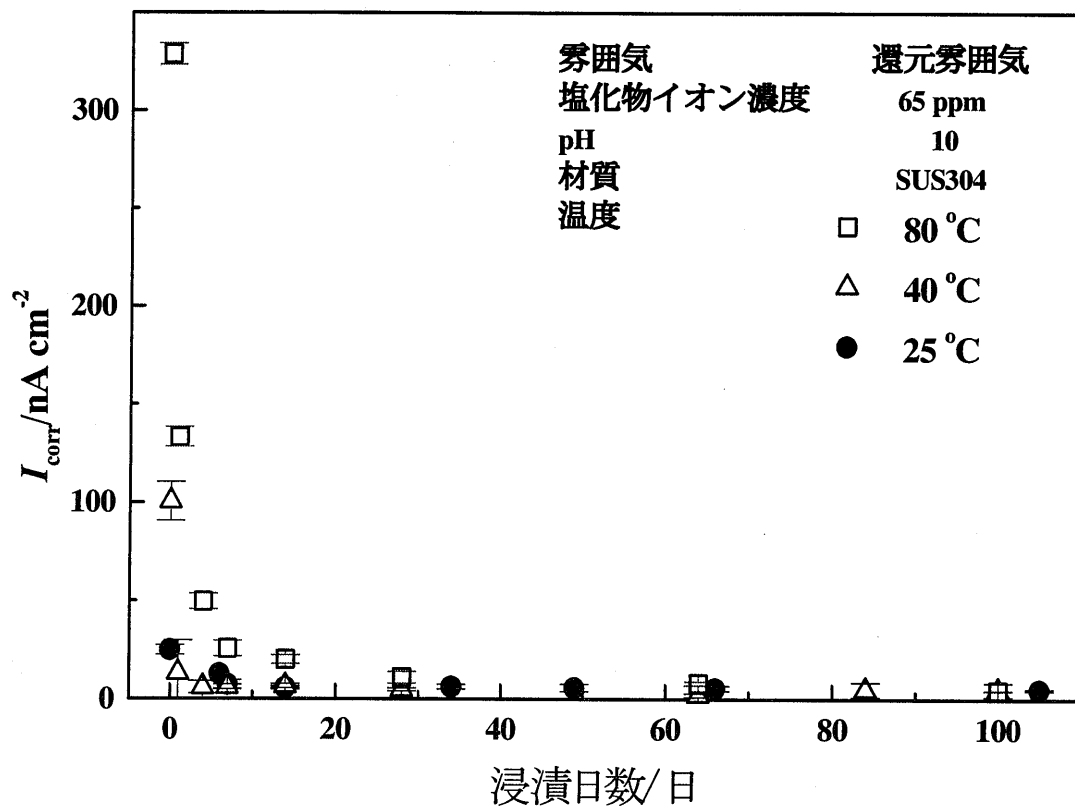


図 5.1-3 浸漬液条件選定試験 腐食電流密度測定結果 (温度パラメータ)

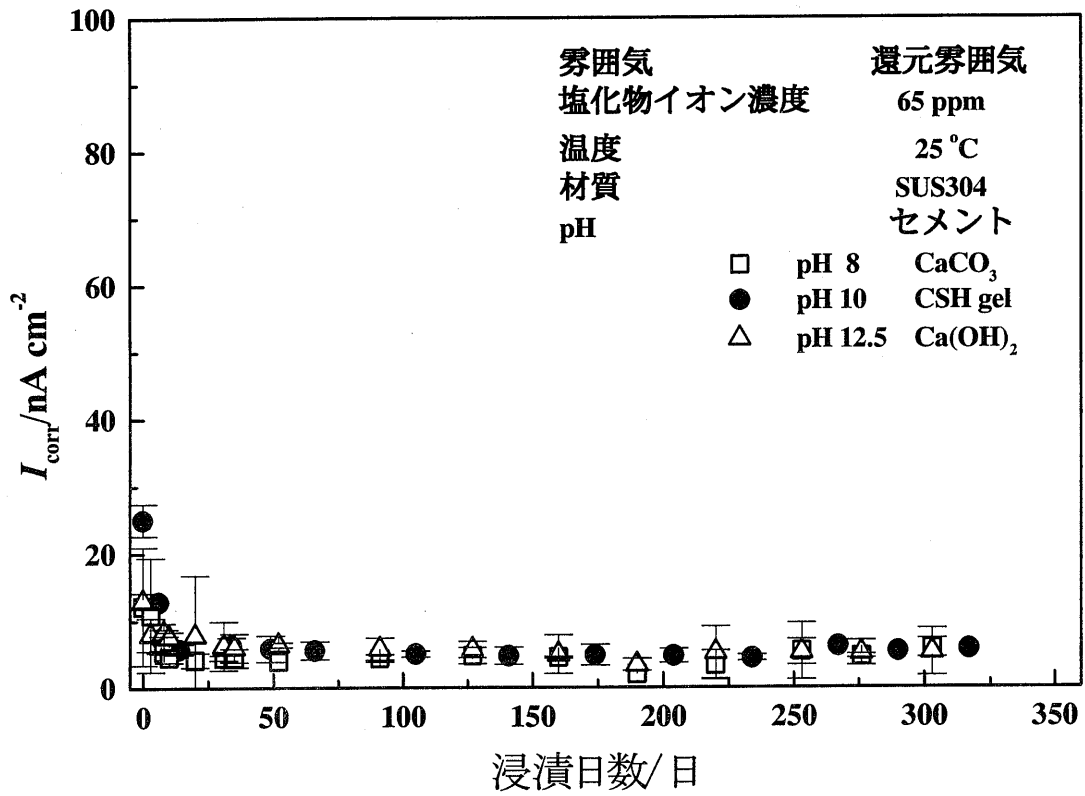


図 5.1-4 浸漬液条件選定試験 腐食電流密度測定結果 (pH パラメータ)

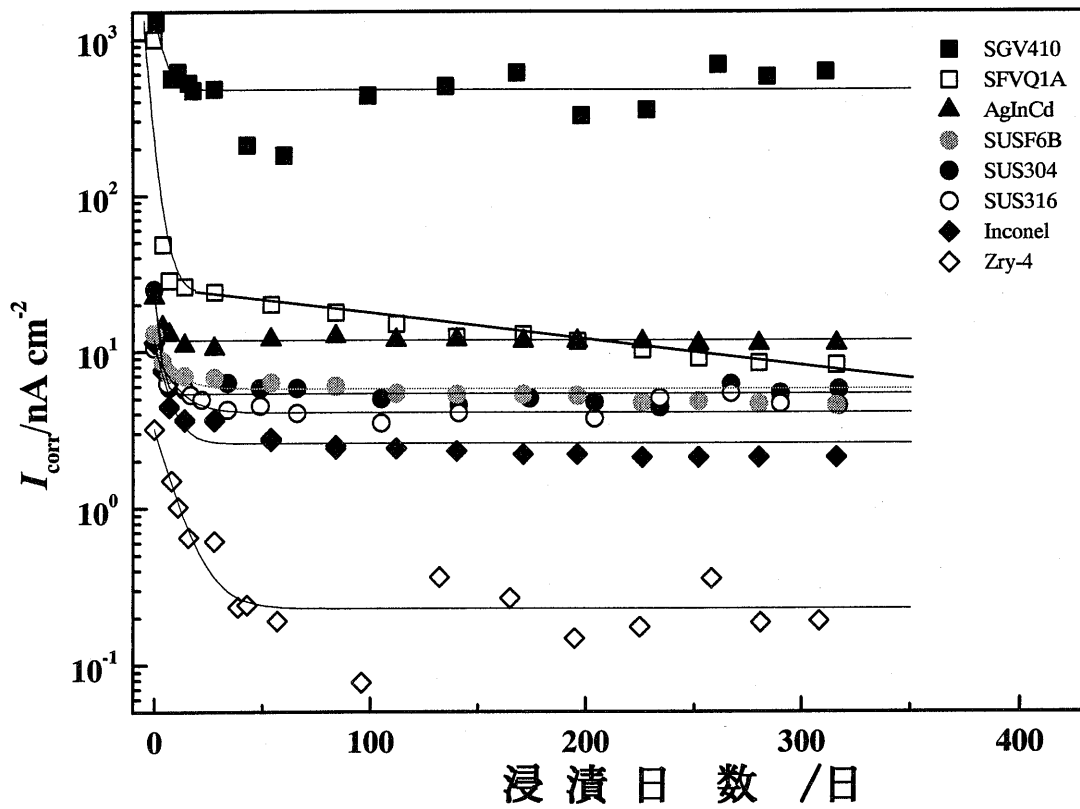


図 5.1-5 腐食速度データ採取試験 測定結果 (腐食電流密度)

水質条件

雰囲気 : 還元雰囲気

塩化物イオン濃度 : 6.5 ppm

pH : 1.0

温度 : 2.5℃

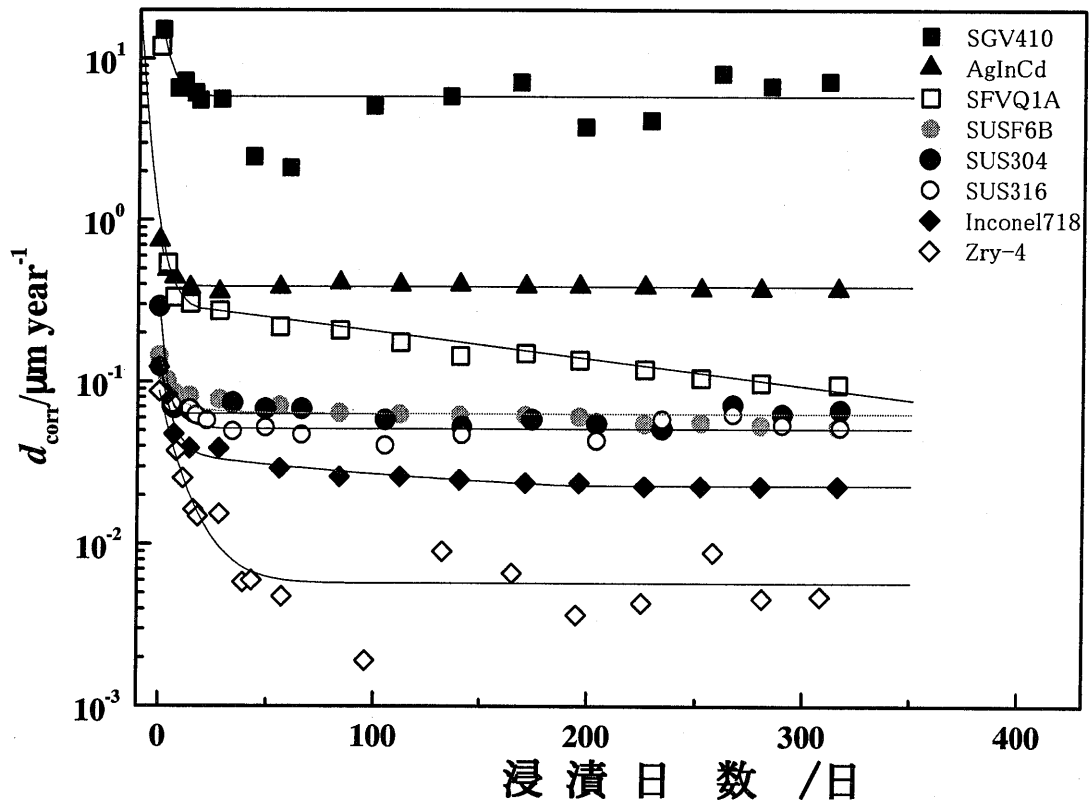


図 5.1-6 腐食速度データ採取試験 測定結果 (腐食速度)

水質条件

雰囲気 : 還元雰囲気

塩化物イオン濃度 : 6.5 ppm

pH : 1.0

温度 : 2.5℃

曲線は累乗近似で算出(第6章 式6.11による)

5.2 浸出速度測定試験（ホット試験）

本試験では、

- ①実サンプル放射エネルギー測定試験：実サンプル中の放射エネルギー測定
- ②実サンプル浸漬試験：実サンプルによる核種の浸出速度測定を実施した。

5.2.1 実サンプル放射エネルギー測定試験

後述の実サンプル浸漬試験において実施する核種浸出速度評価に必要な実サンプルの放射エネルギーの測定を実施した。

実サンプル放射エネルギー測定結果を表 5.2-1 に示す。

5.2.2 実サンプル浸漬試験

実サンプルに対して、前述の浸漬液条件選定試験により選定した浸漬液を用いて浸漬試験を実施し、核種の浸出速度を評価した。

(1) 放射化金属

a. 試験片外観

浸漬試験片の浸漬前と浸漬後について外観観察を行った結果、浸漬前と浸漬後との間に大きな差異は観察されなかった。

b. 浸漬液核種測定

浸漬試験後の浸漬液の核種測定結果を表 5.2-2 に示す。なお、浸漬試験片を研磨した後、空気中に放置すると若干の酸化被膜が形成されるため、これによる影響も評価することとし、一部サンプルについては、研磨後すぐに浸漬を開始したもの（以下「研磨直後に浸漬」と言う）と、研磨後、空気中に放置（1週間程度）した後に浸漬を開始したもの（以下「研磨後放置して浸漬」と言う）の2種類の試験を行った。また、得られた測定結果から、単位面積当たりの母材放射エネルギーに対する浸出割合を求めプロットしたものを図 5.2-1 に示す。図中、腐食速度データ採取試験（コールド試験）において得られた腐食電流密度から計算した単位面積当たりの母材放射エネルギーに対する浸出割合を、比較参照データとして示す。

核種測定結果における概要及びホット試験とコールド試験結果の比較概要

を以下に記す。

- ・浸出割合の経時変化（増減）は、核種ごとに異なる傾向を示した。
- ・研磨直後に浸漬試験を開始した場合と、研磨後放置して浸漬試験を開始した場合では、Ag 合金及びインコネル材では浸出率に明確な差異は見られなかった。しかしながら、ステンレス鋼では、核種によって差異がみられた。
- ・ホット試験結果より得られた浸出割合は、コールド試験結果より得られたものと同等またはそれ以下であった（インコネルにおける C-14 の 11 ヶ月データはホット試験による浸出割合がコールド試験結果からの換算値よりも僅かに大きいものもあるが、この値は検出限界値近傍であり、検出誤差を考慮すると同等であると判断される）。

(2) 黒鉛

浸漬試験後の浸漬液の核種測定結果を表 5.2-3 に示す。また、得られた測定結果から母材放射エネルギーに対する浸出割合を求めプロットしたものを図 5.2-2 に示す。

以下に概要を記す。

- ・C1-36 は大きな浸出割合を、Co-60 は比較的低い浸出割合を、及び C-14 は低い浸出割合を示した。
- ・各核種の浸出割合は経時的に増加はせず、また、その変化（増減）は核種ごとに異なるものであった。

表 5.2-1 放射能量測定結果

(単位 : Bq/試料)

核種	BWR 上部格子板		PWR 制御棒 (Ag合金)	PWR燃料バネ (インコネル718)	GCR 黒鉛
	高照射部位	低照射部位			
C-14	6.37E+02	5.80E+01	-	7.91E+02	1.20E+04
Cl-36	4.79E-01	-	-	-	2.08E+01
Co-60	6.37E+06	1.20E+06	1.10E+06	2.79E+06	1.04E+04
Ni-63	7.94E+06	2.39E+05	-	1.20E+07	-
Tc-99	7.49E+01	-	-	-	-
Ag-108m	-	-	2.89E+07	-	-
Ag-110m	-	-	3.39E+04	-	-
Cd-109	-	-	1.17E+06	-	-

表5.2-2(1/4) A g 合金 浸漬試験結果 (Bq/試料)

試験	核種	浸漬期間			
		1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	11ヶ月
試験-1 (研磨直後に浸漬)	Co-60	4.8E+02	2.8E+01	2.9E+01	2.9E+01
	Ag-108m	1.2E+02	6.2E+02	3.1E+03	1.9E+03
	Ag-110m	ND	ND	ND	ND
	Cd-109	1.6E+02	9.4E+01	2.6E+02	3.2E+02
試験-2 (研磨直後に浸漬)	Co-60	-	-	-	3.9E+01
	Ag-108m	-	-	-	1.9E+03
	Ag-110m	-	-	-	ND
	Cd-109	-	-	-	5.9E+02
試験-3 (研磨後放置して浸漬)	Co-60	3.8E+02	-	-	-
	Ag-108m	4.8E+01	-	-	-
	Ag-110m	ND	-	-	-
	Cd-109	4.2E+02	-	-	-

ND : 検出限界値以下

- : 測定対象外

表5.2-2(2/4) インコネル浸漬試験結果 (Bq/試料)

試験	核種	浸漬期間			
		1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	11ヶ月
試験-1 (研磨直後に浸漬)	C-14	ND	ND	ND	3.4E-01
	Co-60	1.0E+01	2.2E+00	4.7E-01	5.7E-01
	Ni-63	1.2E+01	4.7E+00	3.4E+00	1.3E+00
試験-2 (研磨直後に浸漬)	C-14	-	-	-	2.3E-01
	Co-60	-	-	-	1.5E+00
	Ni-63	-	-	-	4.3E+00
試験-3 (研磨後放置して浸漬)	C-14	ND	-	-	-
	Co-60	7.3E+00	-	-	-
	Ni-63	1.4E+01	-	-	-

ND : 検出限界値以下

- : 測定対象外

表5.2-2(3/4) ステンレス（高照射部位）浸漬試験結果 (Bq/試料)

試験	核種	浸漬期間			
		1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	11ヶ月
試験-1 (研磨直後に浸漬)	C-14	8.7E-01	7.9E-01	1.9E+00	-
	Cl-36	ND	ND	ND	-
	Co-60	1.4E+03	6.8E+02	1.9E+02	-
	Ni-63	7.9E+01	5.1E+01	ND	-
	Tc-99	ND	ND	ND	-
試験-2 (研磨後放置して浸漬)	C-14	2.5E-01	3.5E-01	6.7E-01	4.2E-01
	Cl-36	ND	ND	ND	ND
	Co-60	1.9E+02	2.9E+02	5.6E+02	2.0E+02
	Ni-63	1.2E+02	1.8E+01	ND	ND
	Tc-99	ND	ND	ND	ND
試験-3 (研磨後放置して浸漬)	C-14	-	-	-	7.3E-01
	Cl-36	-	-	-	ND
	Co-60	-	-	-	5.1E+02
	Ni-63	-	-	-	ND
	Tc-99	-	-	-	ND

ND : 検出限界値以下

- : 測定対象外

表5.2-2(4/4) ステンレス（低照射部位）浸漬試験結果 (Bq/試料)

試験	核種	浸漬期間			
		1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	11ヶ月
試験-1 (研磨直後に浸漬)	C-14	4.3E-01	2.0E+00	ND	-
	Co-60	4.1E+01	3.2E+02	1.4E+01	-
	Ni-63	6.6E+01	3.9E+01	ND	-
試験-2 (研磨後放置して浸漬)	C-14	ND	ND	4.2E-01	ND
	Co-60	6.7E+01	3.1E+01	7.5E+01	1.0E+02
	Ni-63	ND	ND	ND	ND
試験-3 (研磨後放置して浸漬)	C-14	-	-	-	ND
	Co-60	-	-	-	7.4E+01
	Ni-63	-	-	-	ND

ND : 検出限界値以下

- : 測定対象外

表5.2-3 黒鉛 浸漬試験結果 (Bq/試料)

試験	核種	浸漬期間			
		1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	11ヶ月
試験-1	C-14	1.3E+02	2.4E+01	6.9E+01	1.6E+02
	Cl-36	4.3E+02	3.6E+02	2.6E+02	4.7E+02
	Co-60	3.6E+02	4.3E+02	2.7E+02	7.8E+02
試験-2	C-14	-	-	-	1.4E+02
	Cl-36	-	-	-	3.5E+02
	Co-60	-	-	-	4.9E+02

- : 測定対象外

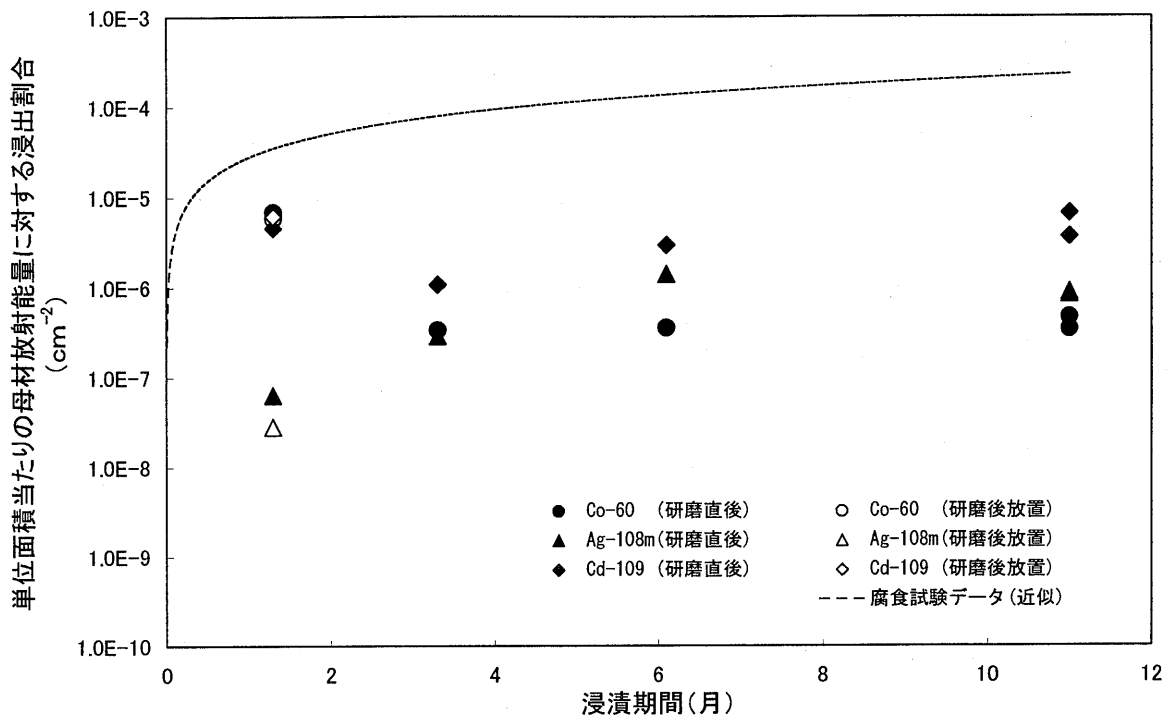


図 5.2-1 (1/4) 浸漬試験 測定結果 (Ag 合金)

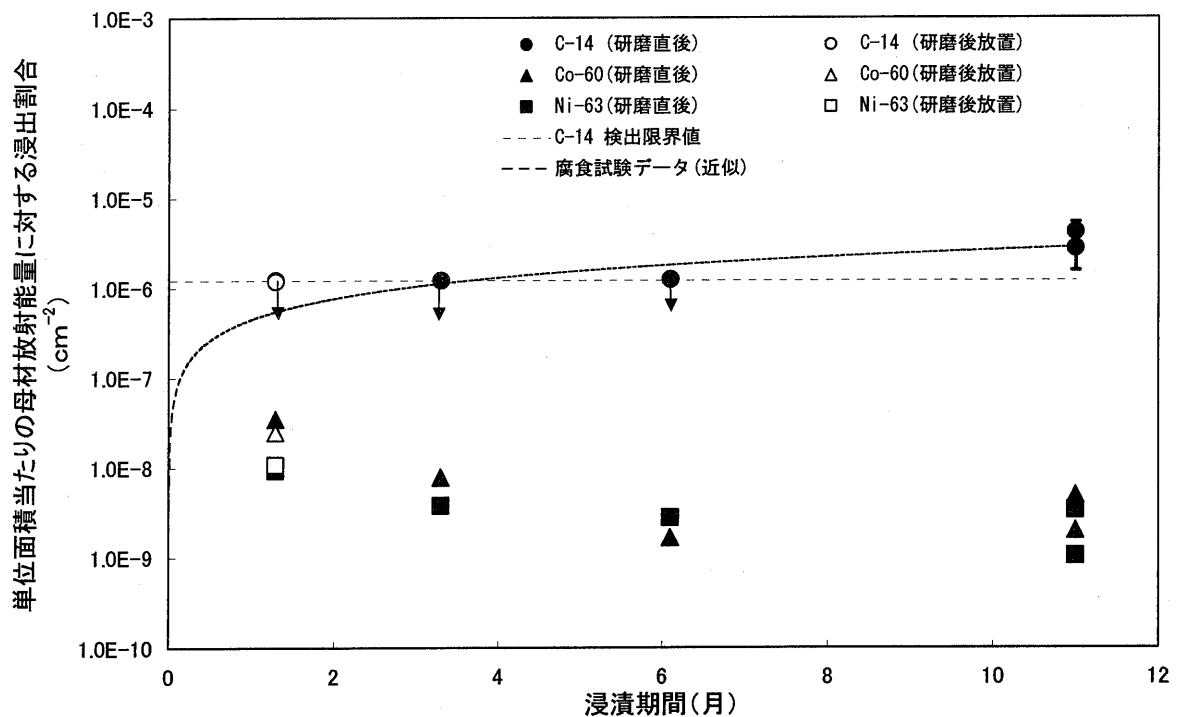


図 5.2-1 (2/4) 浸漬試験 測定結果 (インコネル)

注) ・ ↓ : 検出限界値以下

・ 浸出割合(単位面積当たり) = (浸出液の放射能) / (母材の全放射能) / (サンプル表面積)

・ 破線 : 累乗則腐食モデル(第 6 章 式 6.11) より算出した浸出割合

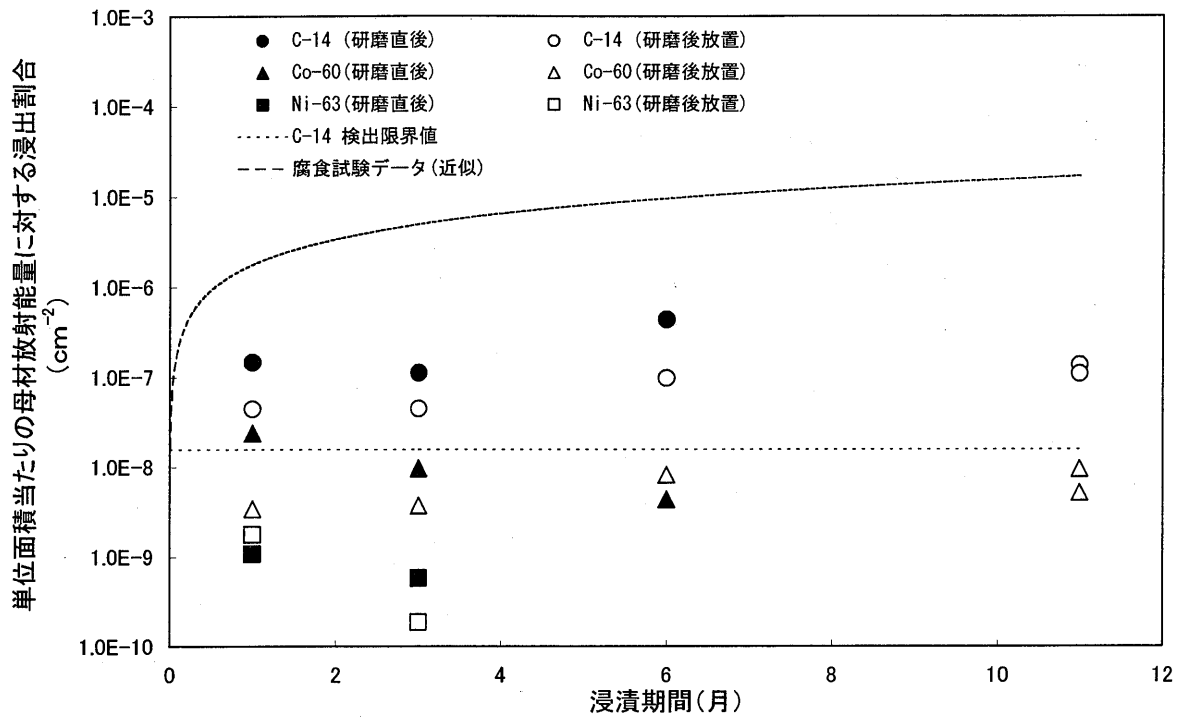


図 5.2-1 (3/4) 浸漬試験 測定結果 (ステンレス鋼：高照射部位)

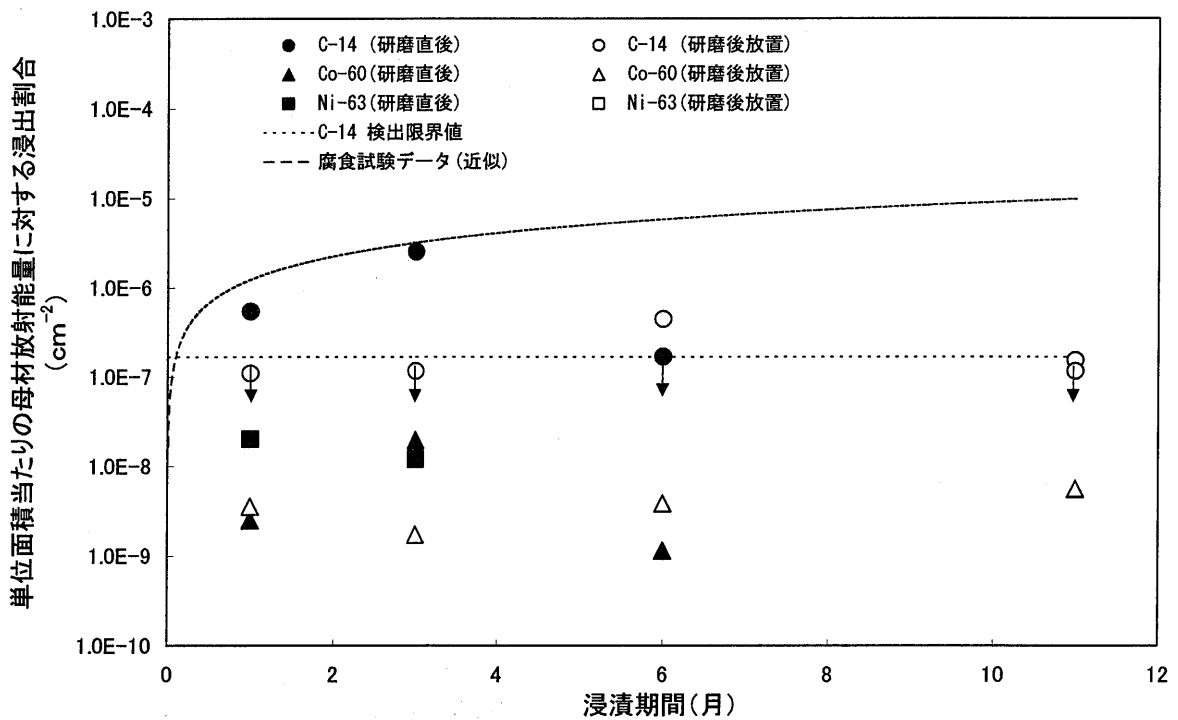


図 5.2-1 (4/4) 浸漬試験 測定結果 (ステンレス鋼：低照射部位)

注) ・ ↓ : 検出限界値以下

・ 浸出割合(単位面積当たり) = (浸出液の放射能) / (母材の全放射能) / (サンプル表面積)

・ 破線 : 累乗則腐食モデル(第 6 章 式 6.11)より算出した浸出割合

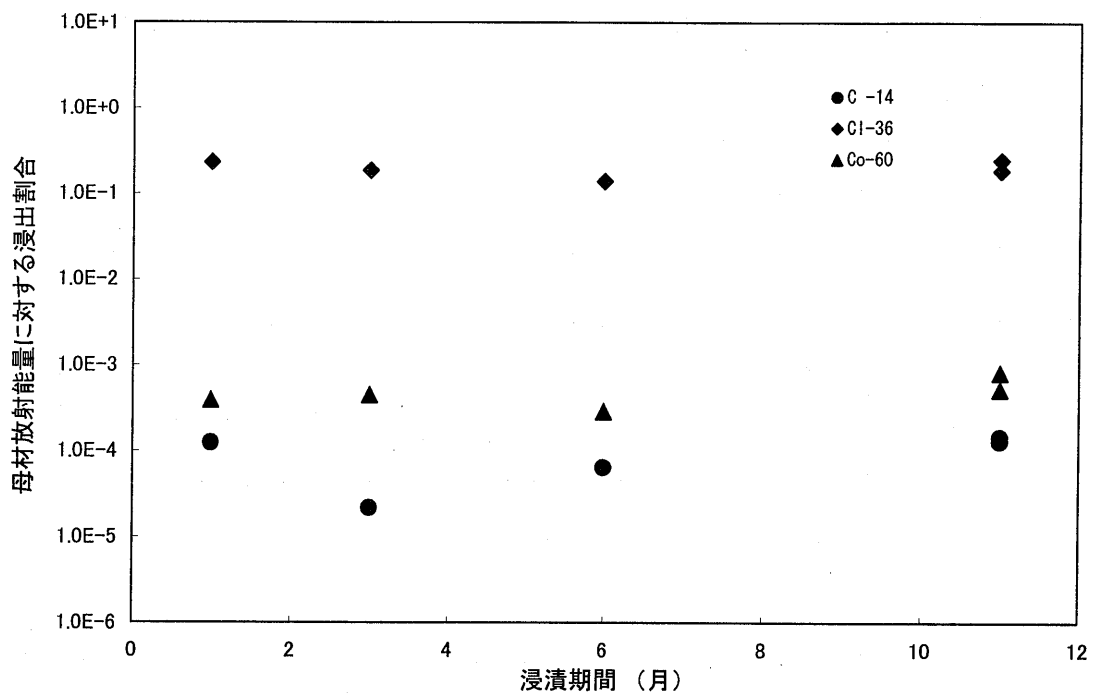


図5.2-2 浸漬試験 測定結果 (黒鉛)

$$\text{浸出割合} = (\text{浸漬液の全放射エネルギー}) / (\text{母材の全放射エネルギー})$$

6. 評価

前章において得られた試験結果から、埋設環境における金属材料の腐食機構及び核種の浸出挙動について、評価・考察を行う。

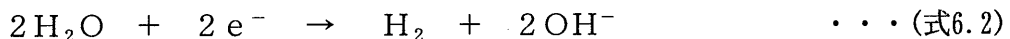
6.1 腐食機構

6.1.1 腐食反応

金属材料が腐食する場合、材料表面では金属原子が電子を失い溶解する酸化反応(アノード反応)が生じる。

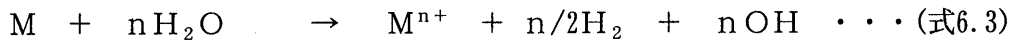


このアノード反応により生じた電子は、その近傍において還元反応(カソード反応)に消費される。ここで、埋設環境は還元雰囲気、かつ、アルカリ環境であると考えられる。この場合、カソード反応は以下の反応を示すと考えられている。



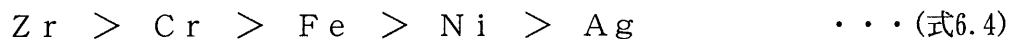
実際には、アノード反応により生成した電子は、瞬時にカソード反応により消費される。また、各反応部(アノード部・カソード部)は場所を移動する。

したがって、時間平均的には、材料表面上で、均一に、以下の反応が生じているものと考えられる。



6.1.2 腐食生成物

Pourbaix¹⁾は金属の腐食反応の活性について、金属の熱力学的安定性をもとに検討を行った。本研究において腐食試験を実施した金属材料の主構成元素と水の活性系列を(式6.4)に記す。



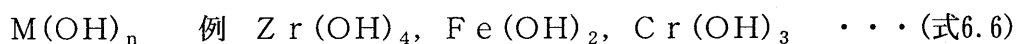
これに対して、腐食速度は以下の傾向を示した。



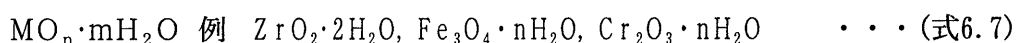
(式6.4)における活性系列は、金属元素が水と直接接触し、反応する場合のみに適用されるものである。しかし、実際の腐食反応においては、溶解した金属イオンは環境中の陰イオンと反応し、固体腐食生成物を形成する場合がある。そして、Fe、Ni、Cr等の遷移元素やZrの腐食生成物が金属表面を覆った場合、その腐食生成物が耐食被

膜として機能することが知られている。このため、本来は活性な元素であるZrや遷移元素を構成元素にもつジルカロイ、インコネル及びステンレス鋼の腐食速度が小さくなったものと考えられる。

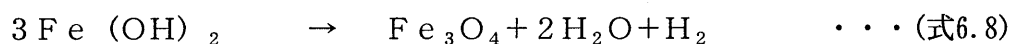
腐食生成物の化学形態については、



または



の化学式で示す不定形化合物（非結晶化合物）が考えられているが、更に溶解度の低い形態ができていても考えられている²⁾。また、Feの腐食生成物は、非常に低速ではあるが、



というSchikorr反応が進行するとも考えられている³⁾⁴⁾。

Agについては、その腐食生成物は多孔性であり不動態機能はない。しかしながら、前述の腐食速度評価試験において、Ag合金は、浸漬開始後、腐食電流密度の減少が見られた。これは、腐食生成物が材料表面を覆うために生じる一般的現象（機械的不動態）であり、上述の遷移金属およびZrにおける不動態機能とは異なるものである⁵⁾。

6.1.3 腐食形態

金属材料の腐食形態については、全面腐食と局部腐食の2種類がある。ここで、本研究では、以下の理由から、腐食形態を全面腐食と仮定した。

- ・前章の浸漬液条件選定試験（塩化物イオン濃度試験）において塩化物イオン濃度の増加に対する腐食電流密度の増加は観察されなかった。このことから、埋設環境において塩化物イオンによる腐食加速効果に起因する孔食は生じにくいと考えられる。また、前章において記述したように、試験後の試験片表面に孔食の様子が観察されなかった。さらに同様のアルカリ還元雰囲気下における腐食（水素ガス発生等）試験においても孔食が観察されたとの報告⁶⁾⁷⁾はない。

ここで、腐食生成物の一部が非常に小面積にて剥離した場合、その剥離部分をアノードとした局部腐食が進行する可能性があるが、この場合、その腐食領域の面積が小さいことから、その腐食量は小さく、またすぐに剥離部が修復されるため金属表面全面の腐食量に対して影響は小さいものと考えられる（腐食面積が大きい場合、アノー

ド集中*が起こらず、局部腐食は進行しない)。

***アノード集中**

金属材料において、その表面の一点で、他の領域と比して大きくアノード反応(金属溶解)が生じた場合、他の領域をカソード部、腐食領域をアノード部とするアノード集中が生じる。この場合、カソード部(大面積)における大量の電子をアノード部(微小面積)が賄うために、アノード反応が促進され、腐食が大きく進行する。

6.2 腐食速度

6.2.1 律速過程

前章の試験結果において、各材料の腐食速度（腐食電流密度）の経時変化は以下に記す傾向を示した。

- ・浸漬開始直後は、腐食電流密度は急激に減少する。
- ・浸漬時間の経過とともに腐食電流密度の減少傾向は小さくなり、ほとんど一定の値を示すようになる。
- ・腐食電流密度において、腐食初期は試験温度による影響は大きい、中期以降は温度による差異は小さい。

これらの傾向から、浸漬した金属材料の表面では以下のような反応過程が進行すると考えられる。

- ・浸漬を開始した直後の金属材料表面では、活性な腐食反応が進行する。
- ・金属材料表面に存在した活性部分（格子欠陥、機械加工傷等）は、腐食反応による溶解・消滅又は腐食生成物の沈殿により活性を失うために、腐食速度は低下する。
- ・耐食金属材料の場合、腐食反応が進行し、腐食生成物が表面全体を覆うようになると、この腐食生成物が耐食被膜として機能することから、腐食速度は大きく低下する。

上述の試験結果及び反応過程から、腐食期間を、以下に記す①初期と②中期以降の2期間に分類できると考える（図6.2-1）。

①初期

金属材料の表面と浸漬液が直接接触し、活性な腐食反応が進行する。このため、反応速度は活性化支配（反応律速）となる。

②中期以降

腐食反応により生じた腐食生成物が金属材料の表面を覆うために、金属材料と浸漬液は直接接触できない。このため、反応速度は、拡散支配（腐食生成物中の反応物質の拡散律速）となり、腐食速度は低下する。

特に、腐食生成物が耐食機能を示す金属材料（ジルカロイ、インコネル、ステンレス鋼）では、腐食速度は大きく低下する。

6.2.2 腐食生成物の影響

前述のように、腐食生成物が耐食機能を示す金属材料では、腐食生成物が耐食被膜として機能すること（不動態化）から、腐食速度は大きく低下する。

本項では、腐食速度に大きな影響を与える腐食生成物について、検討を行う。

(1) 腐食生成物の安定性

a. 熱力学的安定性

金属の腐食生成物が耐食被膜として機能（不動態化）するか否かについては、腐食生成物の熱力学的安定性が大きな影響を持つ。

熱力学データを基に腐食領域／不動態域／安定域を表した腐食図がPourbaix¹⁾⁸⁾により纏められている。本研究において、腐食速度が大きく減少し、不動態化していることが確認されたジルカロイ、インコネル及びステンレス鋼については、その主要構成元素かつ耐食元素であるZr又はCrが、浸漬液のpH及び電位において不動態化領域に位置する（図6.2-2）。

また、たとえ腐食生成物が熱力学的に安定でなくとも、その溶解速度が非常に遅い場合は見掛け上不動態のような耐食被膜として機能する。

本試験結果において生成した被膜は、上記のように機能的には不動態のような耐食被膜であると考えられる。

b. 機械的安定性

腐食生成物は、前述のように $M(OH)_n$ 又は $MO_n \cdot mH_2O$ で表される不定形物質であると考えられ、比較的弾性に富む。また、後述のように耐食機能は腐食生成物層の厚さが薄くても担保されることから、機械的作用が小さい場合は、耐食性を示す腐食生成物層が金属材料から剥離することはなく、耐食性は保たれると考えられる。

ここで、大きな機械的作用により、腐食生成物の剥離が生じた場合は、金属表面が浸漬液に曝されるが、この場合、前章の試験結果が示すように、短期間で金属材料表面が腐食生成物に覆われることから、腐食速度は一時的には増加するが、直ちに低減すると考えられる。

(2) 腐食生成物の成長

ジルカロイ、ステンレス鋼及びインコネルのように耐食性を示す金属において、浸漬してからの中期以降の腐食では、小さな腐食速度を示す。

しかしながら、腐食速度がゼロにはならないのは、腐食反応に関与する反応物質が腐食生成物中を移動しており、僅かではあるが腐食反応が進行しているためであり、腐食生成物は経時的に成長していると考えられる。

この成長を続ける腐食生成物において、耐食機能は以下に示す現象を表しているものと考えられる。

①内層腐食生成物

耐食機能を示す腐食生成物の内層(金属母材側の層)では、絶縁体(例:ジルカロイ)または半導体(例:ステンレス鋼、インコネル)の酸化物/水和物が表面全体を覆っている。腐食反応は、この腐食生成物(内層腐食生成物)内の金属イオンの伝導により制限され、腐食速度は小さい値を示す。この耐食性を示すのに必要な腐食生成物の厚さは、非常に薄いと考えられている。

②外層腐食生成物

成長した腐食生成物の外層(液相側の層)では、

- ・金属/腐食生成物の密度差
- ・腐食生成物の溶解/再結晶

により微視的欠陥が生じる。腐食反応に関与する物質は、ここを通過して拡散するものと考えられ、外層腐食生成物では、この欠陥が多いために、反応物質の移動速度が大きく、耐食機能を有さない。

また、成長した腐食生成物では、結晶性が良くなり、半導体のイオン伝導性が向上するために、耐食機能が低下する⁵⁾。

以上のことから、本試験結果のような小さな速度を示す腐食において、腐食生成物は以下に示すような成長をしているものと考えられる(図6.2-3 参照)。

初期段階

- ・腐食反応により、表面を腐食生成物が覆う。

中期段階

- ・非常に遅くではあるが、腐食反応が進行し、腐食生成物が成長する。
- ・成長した腐食生成物の上層(液相側の層)では、欠陥が発生し、耐食性被膜とし

ては機能しなくなる（腐食生成物の外層化）。

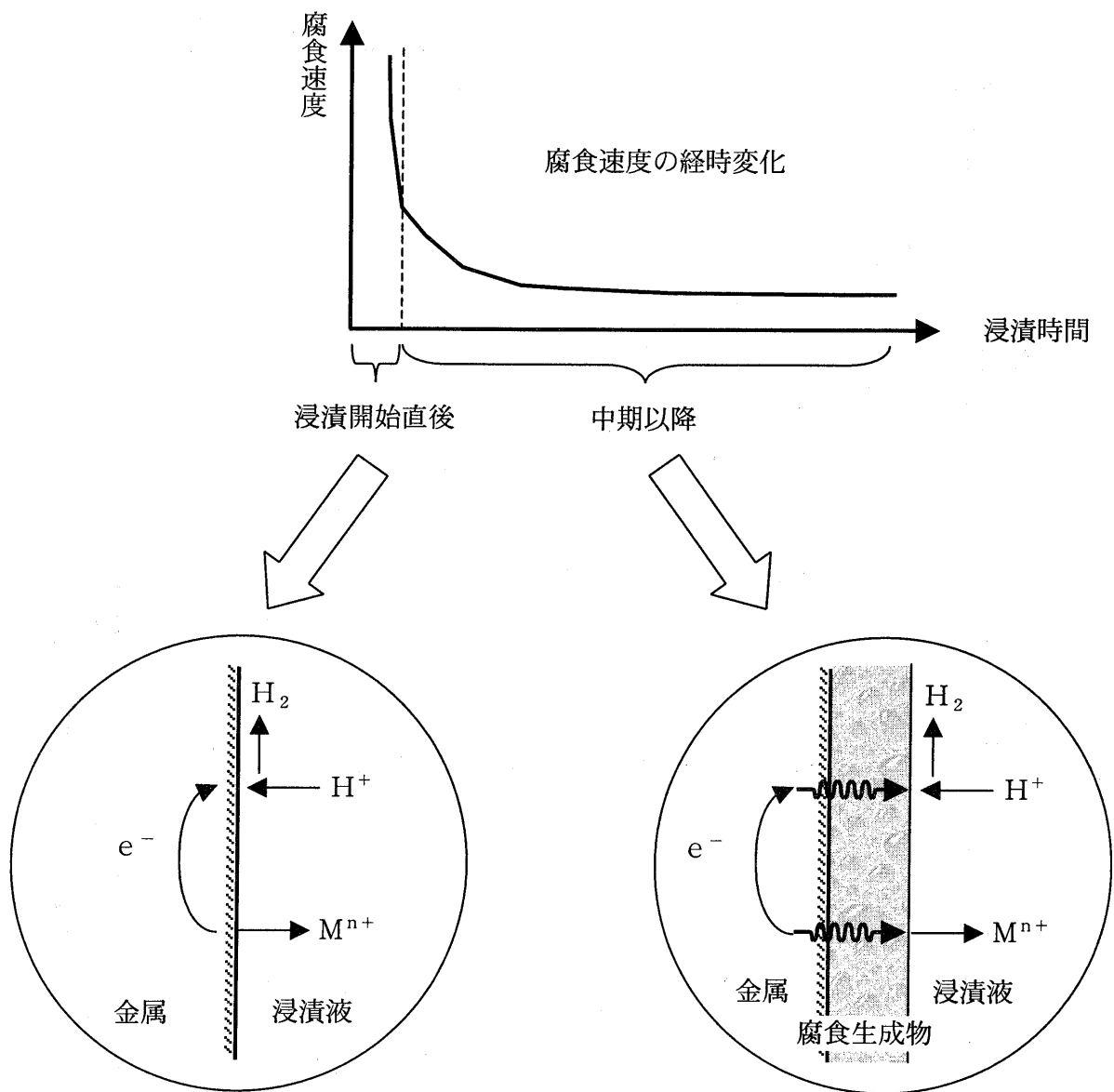
- ・外層化した腐食生成物は耐食機能を失うが、それよりも下層（金属母材側の層）の腐食生成物は内層腐食生成物として、耐食機能を保持する。

中期段階以降

- ・このようにして、

金属 $\xrightarrow{\text{(腐食)}}$ 内層腐食生成物 $\xrightarrow{\text{(欠陥発生)}}$ 外層腐食生成物

による反応を繰り返しながら、腐食反応が非常にゆっくりと進行して行く。



浸漬初期は、材料表面と浸漬媒体との間に腐食反応が速く進行する（反応支配）。

腐食に伴い生成した生成物が、材料表面を覆い、被膜中の反応物質の移動のために、腐食速度は低下する（拡散支配）。

図6.2-1 腐食期間の分類

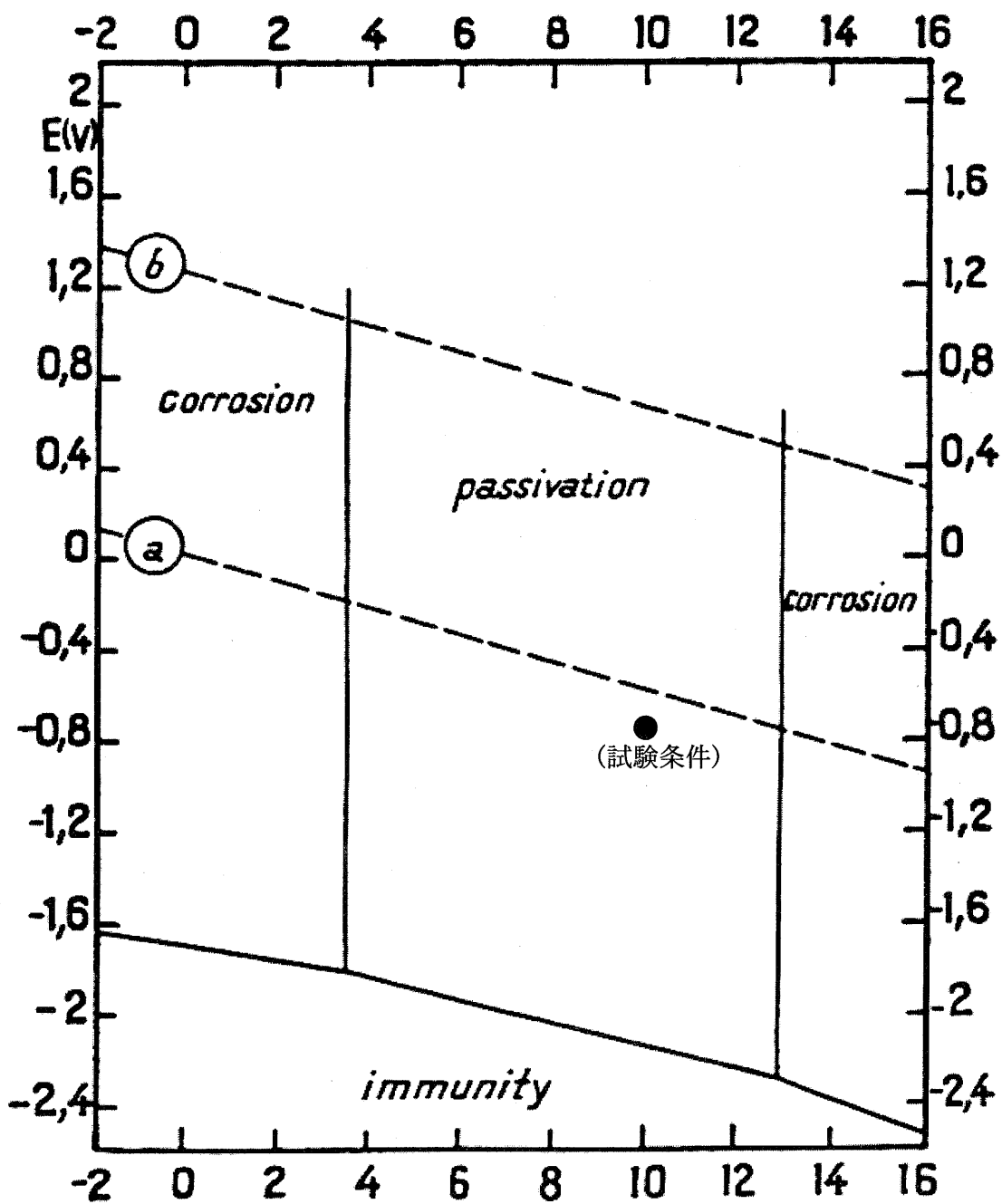


図6.2-2(1/2) 腐食図 (Zr)

M. Pourbaix, "ATLAS of ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA in AQUEOUS SOLUTIONS", PERGAMON PRESS (1966)

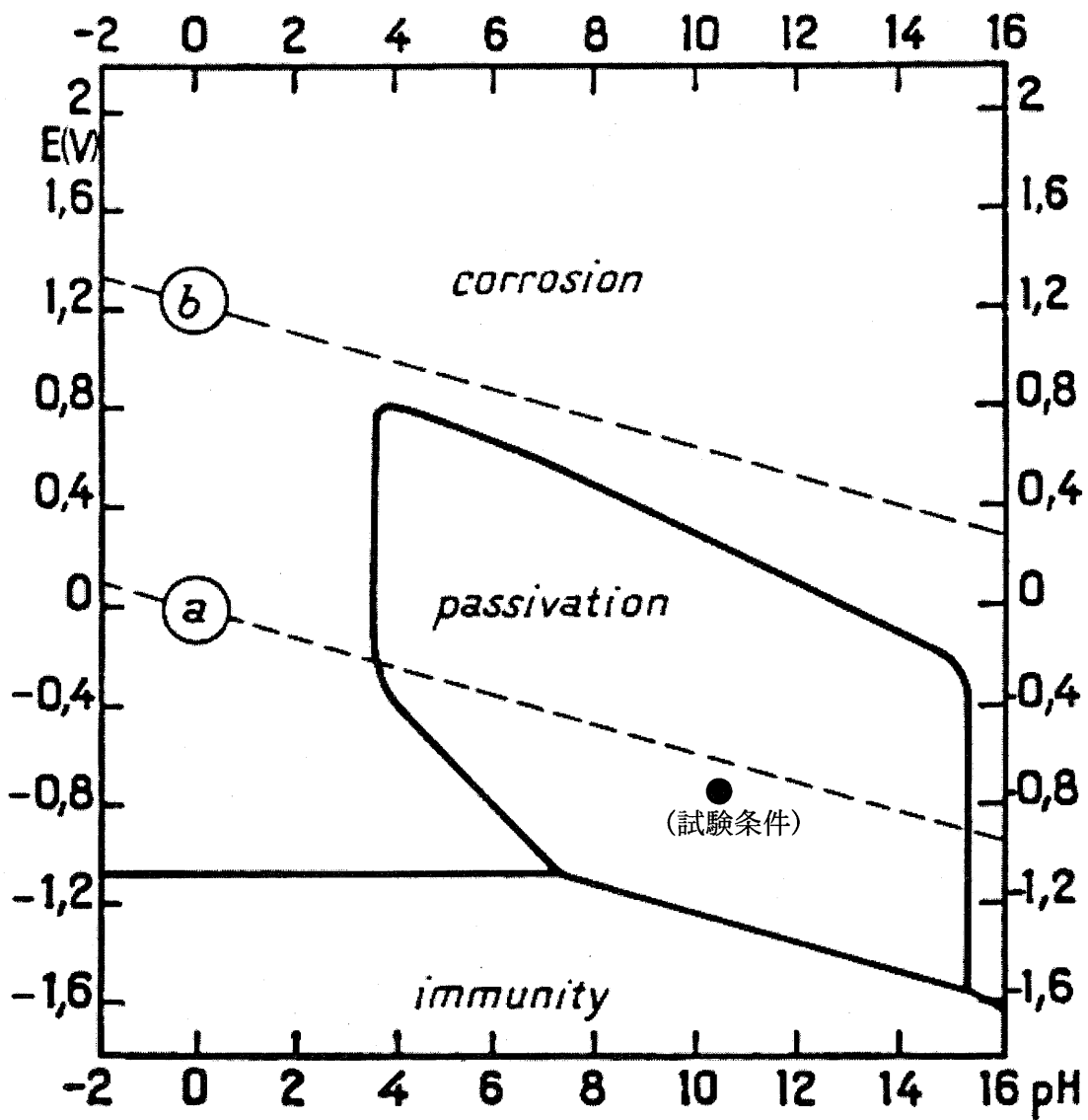
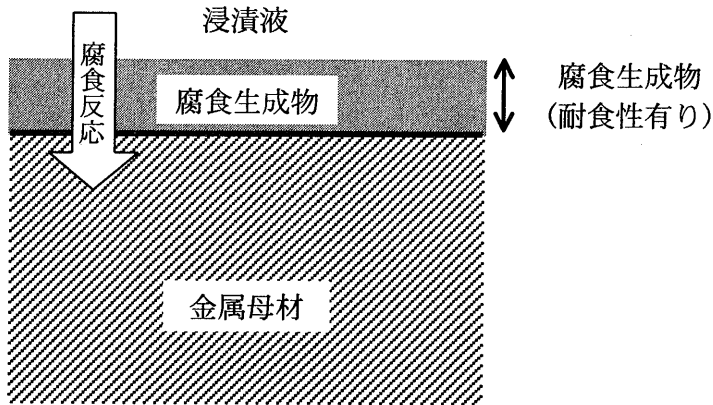
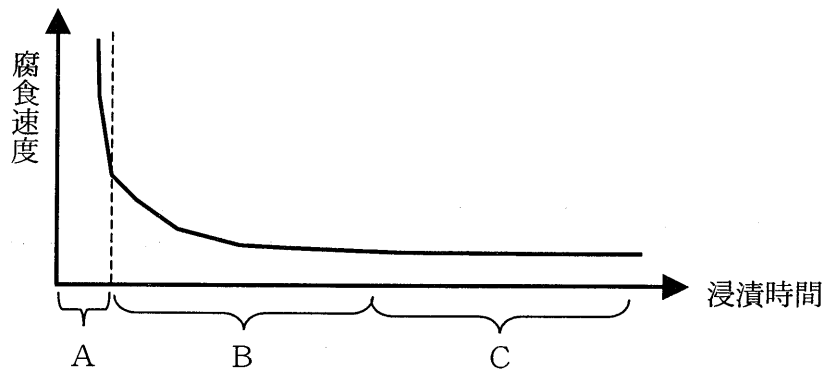


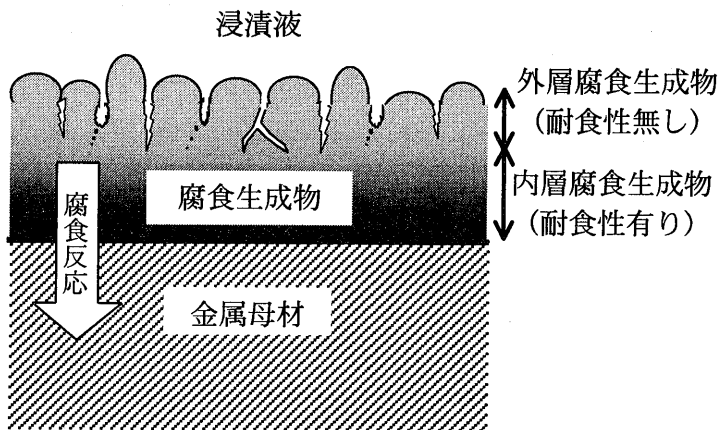
図6.2-2(2/2) 腐食図 (Cr)

M. Pourbaix, "ATLAS of ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA in AQUEOUS SOLUTIONS", PERGAMON PRESS (1966)



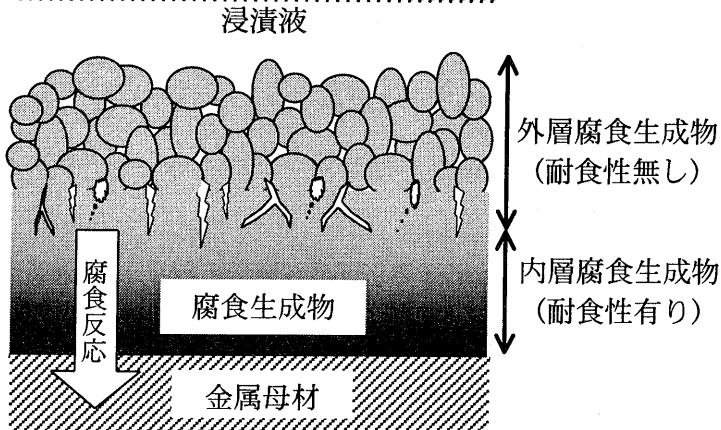
A：初期段階

- ①金属表面において、活性な腐食反応が進行する。
- ②耐食性腐食生成物が、表面を覆うことにより、腐食速度が低下する。



B：中期段階

- ③耐食性腐食生成物により、腐食反応はゆっくり進行する。
- ④成長した腐食生成物の上層では微小な欠陥が発生*し、耐食性を示さなくなる(⇒外層化)。
- ⑤上層腐食生成物は外層化するが、その下層の腐食生成物は耐食性被膜(内層腐食生成物)として機能する。



C：中期段階以降

- ⑥ゆっくり一定速度として進行する腐食反応において、金属母材⇒内層腐食生成物⇒外層腐食生成物の新陳代謝が繰り返される。

*：腐食生成物の内部歪みによる破壊、腐食生成物の溶解・再結晶化等による欠陥

図6.2-3 腐食生成物の成長と耐食性の関係の概念図

6.3 海外及び国内文献等における腐食データ

ここでは、本研究の対象となる放射化金属の主材料となる炭素鋼、ステンレス、ジルカロイの腐食速度について、国内外を含めて埋設処分の安全評価において、検討されている事例を調査し、本研究で得られた成果と比較した。

6.3.1 文献調査の概要

調査結果から、埋設処分の安全評価において腐食速度を扱っている事例は、次の3通りがあることがわかった。

- ①放射化物の浸出速度
- ②高レベル放射性廃棄物（使用済燃料を含む）処分容器の耐久性
- ③金属廃棄物による水素ガス発生評価

調査範囲から、上記の各々について特徴を整理すると下記のとおりである。

	文献数	評価・測定条件等
①放射化物の浸出速度	文献数は多くないが、幾つかの事例がある。	中深地層処分を想定しており、本研究目的に合致している。
②処分容器又は燃料の耐久性	文献数は多くないが、代表的な材料となる SUS やジルカロイについての事例もある。	高温領域のデータが多い。また、局部腐食にも着目している。
③水素ガス発生の評価	炭素鋼についての文献数は多い。SUS やジルカロイについては多くない。	還元環境の例が多いが、水素ガス発生量による測定であり、小さ目の値*である。

*注：腐食速度の測定方法には、電氣的測定の他、重量減少量の測定、水素ガス発生量の測定があるが、一般に、前二者と比較して後者は小さ目の値になっている。

以下に、腐食速度に関する一般的知見及び評価事例の調査結果を示す。

6.3.2 一般的な腐食に関する知見

一般工業界を対象とした腐食に関する研究では、本研究で目的とする埋設処分環境となるアルカリ性・還元環境での腐食速度に関する事例は多くない。また、本研究で対象とするような極めて小さい腐食速度は、一般工業界ではほぼ無視できる大きさであり、ほとんど考慮されていない。

各材料の水溶液中における腐食速度について、一般に次のことが言われている。

(1) 炭素鋼の腐食速度

炭素鋼の腐食速度に対しては、水溶液中の溶存酸素濃度と炭素鋼表面の不動態被膜の存在が強く影響する。中性・酸化雰囲気では、不動態被膜が形成される領域ではあるが、水溶液中の溶存酸素濃度が高く、一般に約 $10\sim 100\mu\text{m/y}$ （材料環境学入門：腐食防食協会）の腐食速度である。

還元雰囲気とすると、溶存酸素濃度が低下することが主な原因で、腐食速度が低下することから、還元剤の添加は、防食の一般的な方法である。また、アルカリ性で腐食し難いことは、コンクリート中の鉄筋が腐食し難いことから一般に知られている。すなわち、アルカリ性・還元環境における腐食速度は上記より桁単位で小さくなると考えられる。

(2) ステンレス鋼の腐食速度

ステンレス鋼は、Fe より構成される炭素鋼に対し、主に Cr を添加することにより、不動態被膜を形成し易くして、防食性を高めたもので、Cr の添加量やその他の添加元素の種類、添加量等によりさまざまな種類がある。放射化金属で使用されている主なステンレス鋼は一般工業界と同様に 300 シリーズのオーステナイト系（例えば SUS 304、SUS316）で、中性・酸化雰囲気では約 $1\mu\text{m/y}$ の腐食速度である（材料環境学入門：腐食防食協会）。

アルカリ性・還元雰囲気の知見はほとんどないが、耐食性被膜の生成により腐食速度は小さいと考えられている。

(3) ジルカロイの腐食速度

ジルカロイは、一般工業界で用いられる場合もあるが、主な用途は燃料被覆管であり、ジルカロイの腐食速度の一般的な研究事例は高温（及び高圧下）における原子炉内環境のものである。また、燃料被覆管では、ジルカロイに混在している Hf の許容量が、一般工業界で用いられる場合よりもかなり小さく、腐食速度に相違があるものと考えられる。すなわち、埋設処分環境のようなアルカリ性・還元雰囲気でのジルカロイの腐食速度に対する知見はほとんどない状況にある。

6.3.3 水素ガス発生速度による一般的な知見

埋設処分環境における腐食速度の研究では、前述のとおり水素ガス発生量から求めたものが比較的多く存在する。ただし、それら文献値は水素ガス発生量が施設に対して及ぼす影響の評価を主目的としており、本研究で目的とする金属の腐食速度の試験結果と比較すると、小さい値となる傾向を示している。これは、金属の腐食反応によって生ずる水素ガスすべてが系外に放出されないためと考えられる。すなわち、一つの考察として、発生した水素ガスが液側に溶け込むことや、再結合して水に戻るなどにより、測定されるガス(実際に系外に放出されるガス)は少なくなると考えられる。このため、水素ガス発生量評価としては妥当であると考えが、本研究の目的である放射化金属からの核種浸出速度の評価に対しては、必ずしも保守側の設定値を与えるものでないとする。

水素ガス発生による腐食速度に関しては、次のような事例がある。

(1) 一般的な測定事例

①炭素鋼の腐食速度

アルカリ性・還元雰囲気環境における炭素鋼に対する水素ガス発生速度等の測定に関する研究事例は比較的多く存在し(例えば、SKB Technical Report 94-12、原子力環境整備センター：放射性廃棄物処分高度化システム確証試験報告書)、不動態被膜が形成されるまでの初期の腐食速度を除くと、一般に下記のような腐食速度となっている。

- ・炭素鋼：0.01 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下

②ステンレス鋼及びジルカロイの腐食速度

アルカリ性・還元雰囲気環境におけるステンレス及びジルカロイの水素ガス発生速度は、炭素鋼と比較すると非常に小さく、一般の使用では評価上問題にならないため、研究事例はあまり見当たらない。

国内において測定した事例(原子力環境整備センター：TRU 廃棄物処理貯蔵対策調査報告書)があり、それによると、およそ下記のとおりである。

- ・SUS：0.001～0.01 $\mu\text{m}/\text{y}$

- ・ジルカロイ：0.0001～0.001 $\mu\text{m}/\text{y}$

(2) スイス NAGRA の評価例 (NTB 93-26)

NAGRA (スイス) では、アルカリ性・還元雰囲気となる中深地層処分において、下記の腐食速度を設定して、水素ガス発生評価を実施している。

- ・炭素鋼 $1 \mu\text{m}/\text{y}$

(3) 英国 Nirex の評価例 (Nirex Science Report S/59/012)

Nirex (英国) では、中深地層処分となる Sellafields 処分施設の評価に対して、下表の腐食速度を設定している。なお、Nirex では、6.3.4 で示す測定事例、SKB (スウェーデン) と TVO (フィンランド) の処分容器 (炭素鋼と銅より構成) の腐食速度を水素ガス発生速度から測定した事例 (上記 $0.01 \mu\text{m}/\text{y}$ 以下を示している)、及び AEA (英国) としてではあるが、日本の TRU 廃棄物処分に対して検討した事例がある。

	酸化性雰囲気	還元性雰囲気
炭素鋼 (軟鋼)	$1.0 \mu\text{m}/\text{y}$	$0.1 \mu\text{m}/\text{y}$
SUS	$0.1 \mu\text{m}/\text{y}$	$0.03 \mu\text{m}/\text{y}$

pH : 12~13、塩化物イオン濃度 : 低、温度 : 30~50°C

(4) 国内高レベル放射性廃棄物処分の評価例 (JNC TN1400 99-023)

国内の高レベル放射性廃棄物処分の予備的評価では、オーバーパックスの水素ガス発生評価において、下記の腐食速度を設定している。しかしながら、実態の値と言うよりは、処分評価上問題ないことを示すための保守的な設定値であり、本研究で得られた試験値と比較する上では参考にはならないと考えられる。なお、国内の TRU 廃棄物処分の評価例では、後述のとおり下記と比較すると小さい設定値となっている。

- ・炭素鋼 (初期、保守的) $10 \mu\text{m}/\text{y}$
- ・炭素鋼 (2年以上) $5 \mu\text{m}/\text{y}$ 以下

6.3.4 腐食速度の評価・測定事例

ここでは、本研究に対して参考になるとと思われる下記の腐食速度に関する評価、測定事例の調査結果を示した。

- ・埋設処分環境における放射化金属中の核種の浸出速度に対する評価事例
- ・埋設処分環境条件で水素ガス発生速度以外の測定方法を適用している研究事例

なお、海外における評価事例を調査したところ、下記のスウェーデン、フィンランド、英国、デンマーク及び前述のスイス（水素ガス発生評価事例、調査した範囲ではNAGRAの文献に放射化金属の浸出速度に関する評価例は見当たらなかった。）では、相互に文献を引用しており、また、上述のNirexがSKBとTV0の処分容器の腐食速度を測定した研究例もあり、これら海外機関の研究、評価結果は相互に関連性が強いと考えられる。

(1) スウェーデン SFL-5 の評価例 (SKB TR 95-03、SKB TR 99-28)

中深地層処分(アルカリ性・還元雰囲気)において、炉内構造物(炭素鋼とジルカロイ)中のNi、Nb、Zr核種についての浸出速度(腐食速度)を下記のとおりを設定して、予備的な評価がなされている。なお、水素ガス発生評価もなされており、同様の腐食速度が設定されている。

- ・炭素鋼 $1 \mu\text{m}/\text{y}$
- ・ジルカロイ $0.01 \mu\text{m}/\text{y}$

上記の根拠は、腐食速度の一般的な知見とNAGRAの評価報告書(前述の水素ガス発生評価)であり、主に水素ガス発生速度に着目して設定している。すなわち、比較的小さ目の値が設定されていると考えられる。なお、後述のHansson(デンマーク)のジルカロイに関する研究事例は、SKBレポートとして報告されている。

(2) フィンランド TV0 サイロの評価例・試験例 (YJT-93-27)

中深地層処分のコンクリート内(アルカリ性・還元雰囲気)において、燃料被覆管や炉内構造物の中の放射性核種浸出についての腐食期間を、下記のとおりを設定して、評価がなされている。なお、下記腐食期間の中の浸出条件としては、一定の速度で浸出すること、溶解度の制限を考慮しないことを仮定していることが示されている。

- ・炭素鋼：10,000年 ($0.1 \sim 1 \mu\text{m}/\text{y}^*$)
- ・SUS：10,000年 ($0.1 \sim 1 \mu\text{m}/\text{y}^*$)
- ・ジルカロイ：250,000年(厚さ2.5mmなので、 $0.01 \mu\text{m}/\text{y}$)

*：文献には腐食期間が示されており、腐食速度は明確に記載されていないので、本書では、厚さを1~10mmと仮定して腐食速度を想定した。なお、ジルカロイの記述から腐食面は片面のみとした。

上記の腐食期間の設定根拠は、主に下表に示す3つの文献である。

下記のうち、Hietanen等（フィンランド）とNaish等（英国）では、本研究とほぼ同じような方法で電氣的に腐食速度を測定している。ただし、Hietanen等は、コンクリート中に測定試料を打設して試験液に浸漬し腐食速度を測定しているため、コンクリートが障壁となる効果が腐食速度を低下する効果として働いたものと考えられる。Valkiainen（フィンランド）は、水溶液中への金属イオン溶解量から腐食速度を測定しており、腐食により発生した金属イオンの中で、沈殿する分は考慮されないため、全腐食量を測定する電気化学的測定と比較して、低めに数値が得られると考えられる。すなわち、いずれも本研究の測定結果よりも小さ目の腐食速度になっているが、矛盾はしていない。また、下記のNaish等（英国）では腐食速度が塩化物イオン濃度に依存するとしているが、対象物は炭素鋼であり、本研究のステンレス鋼では腐食速度が塩化物イオン濃度に依存しなかったことと必ずしも矛盾はしていない。

文献	Hietanen等 (フィンランド) YJT87-02	Valkiainen (フィンランド) Tyoraportti-87-11	Naish等 (英国 Nirex) NSS/R23
測定条件等	還元環境 コンクリート中 常温 電気化学的測定*1	還元環境 コンクリート共存 常温 溶解量測定	還元環境 コンクリート共存 常温、 電気化学的測定*
結果	炭素鋼	1 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下	0.2~0.3 $\mu\text{m}/\text{y}$
	SUS	0.003~0.01 $\mu\text{m}/\text{y}$	—
	ジュロイ	0.003~0.05 $\mu\text{m}/\text{y}$	—
補足	試料をコンクリート中に打設し、これを地下水に浸して測定している。		塩素濃度（約10000 ppm）に依存する。水素圧を変えたが影響しない。

*：本研究の分極測定法とほぼ同じ測定手法である

(3) 英国 Nirex の評価例・試験例 (Nirex Science Report S/95/011 1995)

Nirex では上記(2)で示したフィンランドが引用している報告に加えて、同一筆者で、アルカリ性（セメント系）における処分容器の腐食速度を下表のように想定した報告がある。ただし、下表ステンレス鋼の設定値は最新の知見であるとして、根拠とした文献は特に記載されていない。また、直接ではないが引用されている文献

(American Nuclear Society 1992) を見ると、SUS316 の腐食速度を電氣的 (定電位的な測定法) に測定し、還元雰囲気にて、 $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}/\text{y}$ の範囲となるデータが示されている。

なお、SUS の腐食速度について、還元環境では、 $30\sim 80^\circ\text{C}$ の温度に依存していないこと、 30°C 程度では酸化・還元環境にほとんど依存していないことは、本研究で得られている成果と同様である。

	酸化環境		還元環境	
	30℃	80℃	30℃	80℃
炭素鋼	—	—	$<0.1\ \mu\text{m}/\text{y}$	$<1\ \mu\text{m}/\text{y}$
SUS	$<0.03\ \mu\text{m}/\text{y}$	約 $0.5\ \mu\text{m}/\text{y}$	約 $0.01\ \mu\text{m}/\text{y}$	

(4) デンマーク Hansson の試験例 (SKB TR 84-13, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. V50 1986)

埋設処分環境における水素ガス発生評価を目的としたものであるが、デンマークの Hansson (The Danish Corrosion Centre Glostrup) により、炭素鋼とジルカロイの腐食速度を電氣的な測定法 (定電位的な測定法) により測定した下記の2つの報告がある。

ジルカロイの腐食速度は本研究で得られた値と同程度である。

文献	SKB TR 84-13	Mater. Res. Soc. Symp. Proc. V50 1986
測定条件等	還元環境 アルカリ性 (セメントポア水) 常温、 電氣的測定	還元環境 (脱気) アルカリ性 (モルタル系) 常温 電氣的測定
結果	炭素鋼	—
	SUS	—
	ジルカロイ	$0.03\ \mu\text{m}/\text{y}$
		数 $\mu\text{m}/\text{y}$
		—
		$<0.01\ \mu\text{m}/\text{y}$

(5) 国内 TRU 廃棄物処分の評価例

国内 TRU 廃棄物処分における予備的な評価では、ステンレス鋼及びジルカロイで構成されるハル、エンドピース放射化物からの浸出速度及び金属廃棄物全般からの水素ガス発生評価において、下記の腐食速度を設定している。(浸出速度の評価では、下

記のうち、還元雰囲気のステンレス鋼及びジルカロイの腐食速度が適用されている。)

これらは、本項で示してきた国内外の研究事例と英国のAEA (Nirex と関係が深い) で実施した検討結果に基づいて設定されており、主に水素ガス発生速度評価に着目していることから、本研究の試験結果よりも小さ目の値となる傾向を有している。

また、ジルカロイの値は保守側にステンレスの値と同等としている。

	酸化雰囲気	還元雰囲気
炭素鋼	28 $\mu\text{m}/\text{y}$	0.5 $\mu\text{m}/\text{y}$
SUS	0.1 $\mu\text{m}/\text{y}$	0.03 $\mu\text{m}/\text{y}$
ジルカロイ	0.1 $\mu\text{m}/\text{y}$	0.03 $\mu\text{m}/\text{y}$

6.3.5 まとめ

各国の埋設事業者や評価機関により実施されている評価事例で設定されている代表的な腐食速度を比較すると表 6.3-1 のとおりである。本研究の試験結果は下記を考慮すると妥当なものとする。

- (1) 埋設環境であるアルカリ性・還元雰囲気では、溶存酸素濃度が低くなるため、中性・酸化雰囲気で見られている一般的な腐食速度よりも小さくなる傾向にある。
- (2) 各国の埋設事業者や評価機関により、埋設環境での評価事例で従来設定されている金属の腐食速度は下記のとおりである。

炭素鋼 : 0.1~1 $\mu\text{m}/\text{y}$ (スイス、英国、スウェーデン、フィンランド、国内)

ステンレス鋼 : 0.01 $\mu\text{m}/\text{y}$ (英国)、0.03 $\mu\text{m}/\text{y}$ (国内)、0.1~1 $\mu\text{m}/\text{y}$ (フィンランド)

ジルカロイ : 0.01~0.03 $\mu\text{m}/\text{y}$ (スウェーデン、フィンランド、国内)

上記の腐食速度は、本試験結果で得られた炭素鋼 (0.094 $\mu\text{m}/\text{y}$ 又は 5.6 $\mu\text{m}/\text{y}$)、ステンレス鋼 (0.048~0.065 $\mu\text{m}/\text{y}$)、ジルカロイ (0.0052 $\mu\text{m}/\text{y}$) の腐食速度と比較して、炭素鋼 (一部) と SUS は、若干小さ目の値となり、ジルカロイは大き目の値となる傾向にある。しかしながら、各評価事例で設定されている腐食速度の根拠を調べると、次のことが言えるため、本研究で得られている結果と矛盾しないと考えられる。

①炭素鋼

スイス、英国、スウェーデン、国内の評価例では、水素ガス発生速度に関する知見から、主に水素ガス発生速度を評価するために炭素鋼の腐食速度が設定されている。水素ガス発生速度による腐食速度は本研究で適用した測定方法より小さ目の値となる。

フィンランドの評価例では、根拠となる文献に示されている腐食速度の測定方法が、水素ガス発生速度ではないが、サンプルがコンクリート中に打設してある、又は腐食速度を溶解量(液相部の Fe イオン量測定)により求めており、本研究で適用した測定方法より小さ目の値となる方法である。

②ステンレス鋼

ステンレス鋼の腐食速度については、英国等の評価例ではほとんどデータがない中で設定されている。

英国の評価例での設定根拠は明確ではないが、水素ガス発生速度に着目して小さ目に設定されているものと予想される。

国内の評価例でも、主に水素ガス発生速度を評価するための腐食量として求めているため、水素ガス発生速度を求める試験に基づき、英国の評価例で設定されている小さ目の値を参考にして設定されている。

フィンランドの評価例では、文献に示されている腐食速度の測定方法は、上記炭素鋼で記述したように本研究で適用した測定方法より小さ目の値となる方法である。

③ジルカロイ

ジルカロイの腐食速度は、スウェーデン、フィンランド、国内の評価例のいずれの場合も、実際の測定結果よりかなり保守的に設定されている。このため、本研究の試験結果と比較し、逆に大き目になっている。なお、設定根拠となっている文献の測定結果自体は本研究の結果と類似している。

- (3) 電気的な測定で腐食速度を測定している研究事例が英国及びデンマークにあるが、本研究結果とほぼ同様な値となっている。

表 6.3-1 腐食速度の文献調査結果

事例	本研究	腐食に関する一般的知見	水素ガス発生評価に関する一般知見	スウェーデン SFL-5での評価例	フィンランド TV0での評価・試験例(Hietanen等、Valkeainen)	英国 Nirexでの評価・試験例	デンマーク (Hansson) 試験例	国内 TRU 廃棄物処分での評価例
文献名	本研究	材料環境学入門 (腐食防食協会)	種々の文献 TRU 廃棄物処理貯蔵対策調査報告書 ^{#1} NTB 93-26 ^{#2} Nirex Science Report S/59/012 ^{#3}	SKB TR 95-03	YIT-93-27 ^{#4} Tyoraportti-87-11 ^{#5} YIT-87-11 ^{#6}	NSS/R23	SKB TR 84-13 ^{#8} Mater. Res. Soc. Symp. Proc. V50 1986 ^{#9}	
目的	放射化金属内核種の浸出率	材料の腐食速度	水素ガス発生評価	放射化金属 (炉内構造物) 内核種の浸出率、ガス発生評価	放射化金属 (燃料被覆管、炉内構造物中) 中核種の浸出率	左記フィンランドの文献で引用	水素ガス発生評価	放射化金属 (NRE) トビ-7) の浸出率、ガス発生速度
腐食速度 $\mu\text{m}/\text{y}$	炭素鋼	約 10~100	測定値 ^{#1} : 0.01~0.1 評価値 ^{#2} : 1 評価値 ^{#3} : 0.1	評価値: 1	測定値 ^{#4} : 1 以下 測定値 ^{#5} : 0.2~0.3	0.3~5.5	数(a few) ^{#9}	0.5
	SUS	約 1 $\mu\text{m}/\text{y}$	測定値 ^{#1} : 0.001~0.01 評価値 ^{#3} : 0.03	—	測定値 ^{#4} : 0.003~0.01	—	—	0.03
測定条件	pH	中性	中性~アルカリ性 (セメント系、ベントナイト系)	アルカリ性 (セメント系)	アルカリ性 (セメント系)	アルカリ性 (セメント系)	アルカリ性 (セメント系)	アルカリ性 (セメント系)
	温度 $^{\circ}\text{C}$	常温	常温~50 程度	(常温)	常温	常温	(常温)	30~50
測定方法	塩化物イオン濃度 ppm	有意に含まれない	有意に含まれない~人工海水	(有意に含まれない)	有意に含まれない	有意に含まれない~約 10000	(有意に含まれない)	有意に含まれない
	雰囲気	酸化	還元	還元	還元	還元	還元	還元
備考	電気の測定 (分極抵抗測定法)	—	水素ガス発生速度	水素ガス発生速度に関する知見から設定	電気の測定 ^{#4} (本研究とほぼ同様) 溶解量測定 ^{#4}	電気の測定 (本研究とほぼ同様)	電気の測定 ^{#7}	電気の測定
	上記範囲の pH、温度、塩素濃度、雰囲気に対し腐食速度はほとんど影響しない		#1: 原子力環境整備センター #2: スイス NAGRA の評価例 #3: 英国 Nirex の評価例		#4: 試料をコンクリート中に打設 #6: 炭素鋼, SUS は腐食速度ではなく腐食期間 10,000 年として評価		SUS の腐食速度は雰囲気依存性はない 温度に依存するのは酸化雰囲気	ガス発生評価に関する知見

6.4 腐食速度評価モデル

金属材料の腐食速度の評価においては、実際の腐食環境において、できるだけ評価に必要な腐食期間に近い期間、腐食試験を行う方法が良いとされている。

しかしながら、埋設評価期間は数万年オーダーと長く、また、埋設対象となる金属は近年開発されたものであり、特にアルカリ・還元雰囲気下での長期間の腐食データはない。

したがって、既存文献等を参考に、前章で得られた腐食データから、埋設期間中の腐食速度の評価を行った。

なお、実際の埋設では、埋設施設内に地下水が侵入し、廃棄物が地下水に接触するまでにはかなりの期間を要すると考えるが、また腐食の進行に伴い表面積が変化するという事象があるが、本評価においては、下記的前提でモデルを検討した。

- ・埋設開始時点において、廃棄物が地下水に接触すると仮定する。
- ・地下水と廃棄物の接触は、接触当初から廃棄物全面に接触すると仮定する。
- ・腐食進行による表面積の変化を考慮しない。

6.4.1 評価モデルの作成

試験結果、海外文献調査等から考えられる腐食速度モデル例として、以下のモデルを検討した。

(1) モデル1：累乗則腐食モデル (図6.4-1①)

一般に腐食量の経時変化は累乗則に従う傾向が見られる。

$$m = a t^n \quad \dots (式6.9)$$

ここで、 m ：積算腐食量

a ：定数

t ：埋設期間

n ：定数

腐食速度（腐食電流密度）は腐食量を微分したものであることから、同様に累乗則に従う。

$$c = (a \cdot n) t^{n-1} \quad \dots (式6.10)$$

ここで、 c ：腐食速度

このことから、腐食試験によって得られた腐食速度を累乗近似し、その近似式を最

小二乗法により求め、それを積分することにより、腐食量近似式を得ることができる。

前章で得られた腐食速度から計算した腐食モデルを以下に記す。

①SGV410	: $5.6 \times 10^{-0} t^{0.88} \mu\text{m}$	・・・(式6.11)
②SFVQ1A	: $1.8 \times 10^{-1} t^{0.48} \mu\text{m}$	
③Ag合金	: $3.9 \times 10^{-1} t^{0.93} \mu\text{m}$	
④SUSF6B	: $6.2 \times 10^{-2} t^{0.87} \mu\text{m}$	
⑤SUS304	: $6.0 \times 10^{-2} t^{0.81} \mu\text{m}$	
⑥SUS316	: $5.1 \times 10^{-2} t^{0.89} \mu\text{m}$	
⑦インコネル	: $3.0 \times 10^{-2} t^{0.77} \mu\text{m}$	
⑧Zry	: $5.8 \times 10^{-3} t^{0.59} \mu\text{m}$	

ここで、t：埋設期間（年）

(2) モデル2：一定速度腐食モデル（直線則腐食モデル：図6.4-1 ②）

前章の腐食試験において、試験期間の中期以降からは腐食速度はほぼ一定の値を示した。これは6.2項に記したように腐食生成物厚さが一定となるように腐食が進行しているためと考えられる。

そこで、腐食速度が一定であると仮定して、腐食速度の評価モデルを作成する。

なお、SFVQ1Aのように腐食生成物の耐食機能の向上により腐食速度が低下を続けている例があるが、保守側評価として、試験期間の最後の腐食速度（累乗則近似における1年後の腐食速度）を評価モデルとする。

腐食評価式を以下に記す。

①SGV410	: $4.9 \times 10^{-0} t \mu\text{m}$	・・・(式6.12)
②SFVQ1A	: $8.4 \times 10^{-2} t \mu\text{m}$	
③Ag合金	: $3.6 \times 10^{-1} t \mu\text{m}$	
④SUSF6B	: $5.4 \times 10^{-2} t \mu\text{m}$	
⑤SUS304	: $4.9 \times 10^{-2} t \mu\text{m}$	
⑥SUS316	: $4.5 \times 10^{-2} t \mu\text{m}$	
⑦インコネル	: $2.3 \times 10^{-2} t \mu\text{m}$	
⑧Zry	: $3.4 \times 10^{-3} t \mu\text{m}$	

ここで、t：埋設期間（年）

(3) モデル3:累乗則+一定速度の腐食モデル(累乗則+直線則腐食モデル:図6.4-1 ③)

腐食速度は浸漬開始直後は大きな値を示すが、腐食生成物が成長するにしたがい低下する。また、前述のように、腐食生成物の耐食機能は非常に薄い厚さで担保されるものであり、その厚さには殆ど依存しない。したがって、腐食生成物が材料表面を覆い、その腐食生成物被膜により耐食性が機能し始めた以降は、腐食速度は一定の値を示すことが考えられる。

そこで、試験期間中の腐食量は累乗則に従うことから累乗則を適用し、試験期間以降は一定値(累乗則近似式における試験期間の最終腐食速度)となる評価モデルを作成する。腐食評価式を以下に記す。

- ・1年以内($0 < t \leq 1$ のとき)

モデル1と同じ(式6.11)。

- ・1年以降($1 < t$ のとき)

①SGV410	: $5.6 \times 10^0 + 4.9 \times 10^0 (t-1) \mu\text{m}$	・・・(式6.13)
②SFVQ1A	: $1.8 \times 10^{-1} + 8.4 \times 10^{-2} (t-1) \mu\text{m}$	
③Ag合金	: $3.9 \times 10^{-1} + 3.6 \times 10^{-1} (t-1) \mu\text{m}$	
④SUSF6B	: $6.2 \times 10^{-2} + 5.4 \times 10^{-2} (t-1) \mu\text{m}$	
⑤SUS304	: $6.0 \times 10^{-2} + 4.9 \times 10^{-2} (t-1) \mu\text{m}$	
⑥SUS316	: $5.1 \times 10^{-2} + 4.5 \times 10^{-2} (t-1) \mu\text{m}$	
⑦インコネル	: $3.0 \times 10^{-2} + 2.3 \times 10^{-2} (t-1) \mu\text{m}$	
⑧Zry	: $5.8 \times 10^{-3} + 3.4 \times 10^{-3} (t-1) \mu\text{m}$	

ここで、 t :埋設期間(年)

6.4.2 評価モデルの計算結果及び比較

(1) 計算結果

各腐食モデルに対して、腐食量の計算を行った。計算期間は 10^5 年とする。

計算結果を表6.4-1に示す。

(2) 計算結果の比較

前項で得られた腐食量の計算結果を比較した結果、以下の傾向が得られた。

モデル1 << モデル2 ≒ モデル3

・・・(式6.15)

6.4.3 まとめ

(1) 評価モデルの評価

前項に記したように、各腐食モデルによる腐食量の計算を行った。その結果、以下の傾向がみられた。

①モデル1は他のモデルと比較して小さな値を示した。

②モデル2及びモデル3はほぼ同じ値を示した。

腐食量計算結果において、最も小さな値を示したモデル1に用いられている累乗則は、腐食量の経時変化のモデル化に適したものである。本研究の試験結果においても、腐食速度測定結果の経時変化は累乗則式と適合した。

累乗則では腐食速度は経時的に減少を示すが、腐食生成物がある程度成長すると腐食速度は、ほぼ一定の値を示すようになる。モデル2およびモデル3は、この一定の値で腐食量を評価したものである。モデル2は初期腐食量を考慮していないモデル、また、モデル3は初期腐食量を考慮したモデルである。

ここで、モデル2およびモデル3には大きな差異は見られなかった。これは、以下に記すように両モデルの差異である初期腐食量が、それ以降の腐食量に比べ小さいためである。

- ・初期腐食は腐食速度は大きいですが、その期間は埋設期間に対して極短期間である。
- ・このため、初期腐食量の埋設期間中の全腐食量に対する割合は非常に小さい。
- ・したがって、両者の差違は小さくなったものと考えられる（初期腐食の腐食速度が中期以降の腐食速度にくらべ大きいジルカロイは、差異が他材料に比べて大きい）。

(2) 浸出速度に対する腐食速度の適用(ホット試験結果との比較)

腐食速度と核種浸出速度は、必ずしも一致しない。この理由を以下に記す。

- ・腐食生成物（この場合腐食に伴い溶出した物質も含めていう）は一般に、液中浮遊腐食生成物と固着腐食生成物に分類することができる（図6.4-2 参照）。
- ・ここで、腐食速度は腐食現象によって流れる腐食電流密度から算出しているこ

とから

$$\text{腐食速度対象物} = \text{液中浮遊腐食生成物} + \text{固着腐食生成物} \quad \dots (式6.16)$$

となる。

- ・これに対して、核種浸出速度は浸漬液中の核種の放射能濃度から算出したものである。このため、腐食生成物皮膜（固着腐食生成物）は測定対象とはならない。

また、液中浮遊腐食生成物は、その一部が浸漬容器内壁に沈殿・吸着するために、測定対象の浸漬液には完全には移行しない。つまり、

$$\text{浸出速度対象物} = \text{液中浮遊腐食生成物の一部} \quad \dots (式6.17)$$

となる。

- ・このため、

$$\text{腐食速度} > \text{浸出速度} \quad \dots (式6.18)$$

(腐食速度から算出した核種浸出速度) (実サンプル浸漬試験から求めた核種浸出速度)

となる。

上述のように、腐食速度は腐食現象の全体を測定対象にしているのに対して、浸出速度は腐食現象の一部しか測定対象にしていないことを意味しており、本試験結果においても、浸出速度は腐食速度と同程度、またはそれ以下となっている。

したがって、核種浸出速度の評価においては、腐食速度を用いることにより、より保守側評価ができるものと考えられる。

6.5 参考文献

- 1) M.Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibra in Aqueous Solutions", Pergamon Press, 80p., 227p., 1966
- 2) 伊藤伍郎, 「腐食化学と防食技術」, コロナ社, 243p., 287p., 1979
- 3) V.J.Linnenbom, "The Reaction between Iron and Water in the Absence of Oxygen", J.Elechem.Soc., vol.105, pp.322-324, June, 1958.
- 4) H.Kannen et al., "Gas Generation of Radioactive Wastes - Comparison Between Laboratory Experiments and Measurements on Real Waste", ICEM' 99, Nagoya(1999).

- 5) G. Wranglen(吉沢四郎ら訳), 「金属の腐食防食序論」, 化学同人, 68p., 71p., 1973
- 6) 本田明 等, 「低溶存酸素条件下における炭素鋼の腐食挙動の実験的検討」, 動燃技法, No. 104, pp. 125-134, 1997
- 7) R. Wada et al., “Experimental Study on Hydrogen Gas Generation Rate from Corrosion of Zircaloy and Stainless Steel under Anaerobic Alkaline Condition”, ICEM’ 99, Nagoya(1999).
- 8) M. Pourbaix, “Recent Applications of Electrode Potential Measurements in the Thermodynamics and Kinetics of Corrosion of Metal”, Corrosion, vol.25, pp. 267-281, 1969
- 9) U. R. Evans, “Mechanism of Rusting”, Corr. Sci., vol.9, pp. 813-821, 1969

表6.4-1 各腐食モデルの計算結果

材料	モデル		
	1	2	3
SGV410	141	493	493
SFVQ1A	0.04	8	8
Ag合金	17	36	36
SUSF6B	1	5	5
SUS304	0.7	5	5
SUS316	1	5	5
インコネル	0.2	2	2
Zry-4	0.005	0.3	0.5

(単位：mm)

モデル1：累乗則
 モデル2：直線則
 モデル3：累乗則+直線則

●計算条件

- ・計算期間：10⁵年
- ・仮定条件：①埋設開始時点において、廃棄物が地下水に接触すると仮定する。
 ②地下水と廃棄物の接触は、接触当初から廃棄物全面に接触すると仮定する。
 ③腐食進行による表面積の変化を考慮しない。

●計算式 (評価厚さ：μm)

モデル1：累乗則腐食モデル

- ①SGV410 : $5.6 \times 10^0 t^{0.88}$
- ②SFVQ1A : $1.8 \times 10^{-1} t^{0.48}$
- ③Ag合金 : $3.9 \times 10^{-1} t^{0.93}$
- ④SUSF6B : $6.2 \times 10^{-2} t^{0.87}$
- ⑤SUS304 : $6.0 \times 10^{-2} t^{0.81}$
- ⑥SUS316 : $5.1 \times 10^{-2} t^{0.89}$
- ⑦インコネル : $3.0 \times 10^{-2} t^{0.77}$
- ⑧Zry : $5.8 \times 10^{-3} t^{0.59}$

モデル2：一定速度腐食モデル

- ①SGV410 : $4.9 \times 10^{-0} t$
- ②SFVQ1A : $8.4 \times 10^{-2} t$
- ③Ag合金 : $3.6 \times 10^{-1} t$
- ④SUSF6B : $5.4 \times 10^{-2} t$
- ⑤SUS304 : $4.9 \times 10^{-2} t$
- ⑥SUS316 : $4.5 \times 10^{-2} t$
- ⑦インコネル : $2.3 \times 10^{-2} t$
- ⑧Zry : $3.4 \times 10^{-3} t$

モデル3：累乗則+一定速度の腐食モデル

- ①SGV410 : $5.6 \times 10^0 + 4.9 \times 10^0 (t-1)$
- ②SFVQ1A : $1.8 \times 10^{-1} + 8.4 \times 10^{-2} (t-1)$
- ③Ag合金 : $3.9 \times 10^{-1} + 3.6 \times 10^{-1} (t-1)$
- ④SUSF6B : $6.2 \times 10^{-2} + 5.4 \times 10^{-2} (t-1)$
- ⑤SUS304 : $6.0 \times 10^{-2} + 4.9 \times 10^{-2} (t-1)$
- ⑥SUS316 : $5.1 \times 10^{-2} + 4.5 \times 10^{-2} (t-1)$
- ⑦インコネル : $3.0 \times 10^{-2} + 2.3 \times 10^{-2} (t-1)$
- ⑧Zry : $5.8 \times 10^{-3} + 3.4 \times 10^{-3} (t-1)$

ここで t：埋設期間 (年)

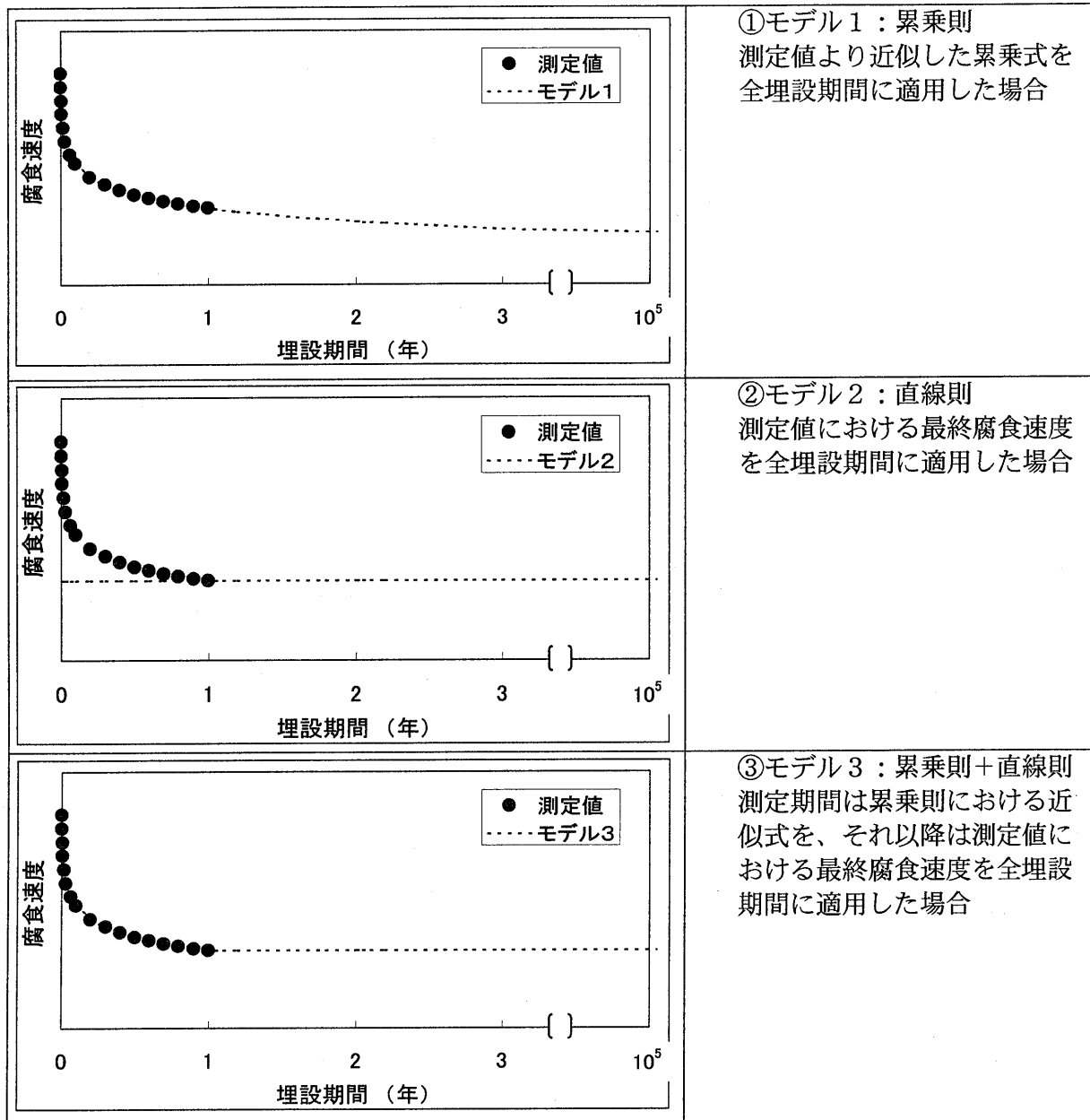


図6.4-1 腐食量評価モデルの概念図

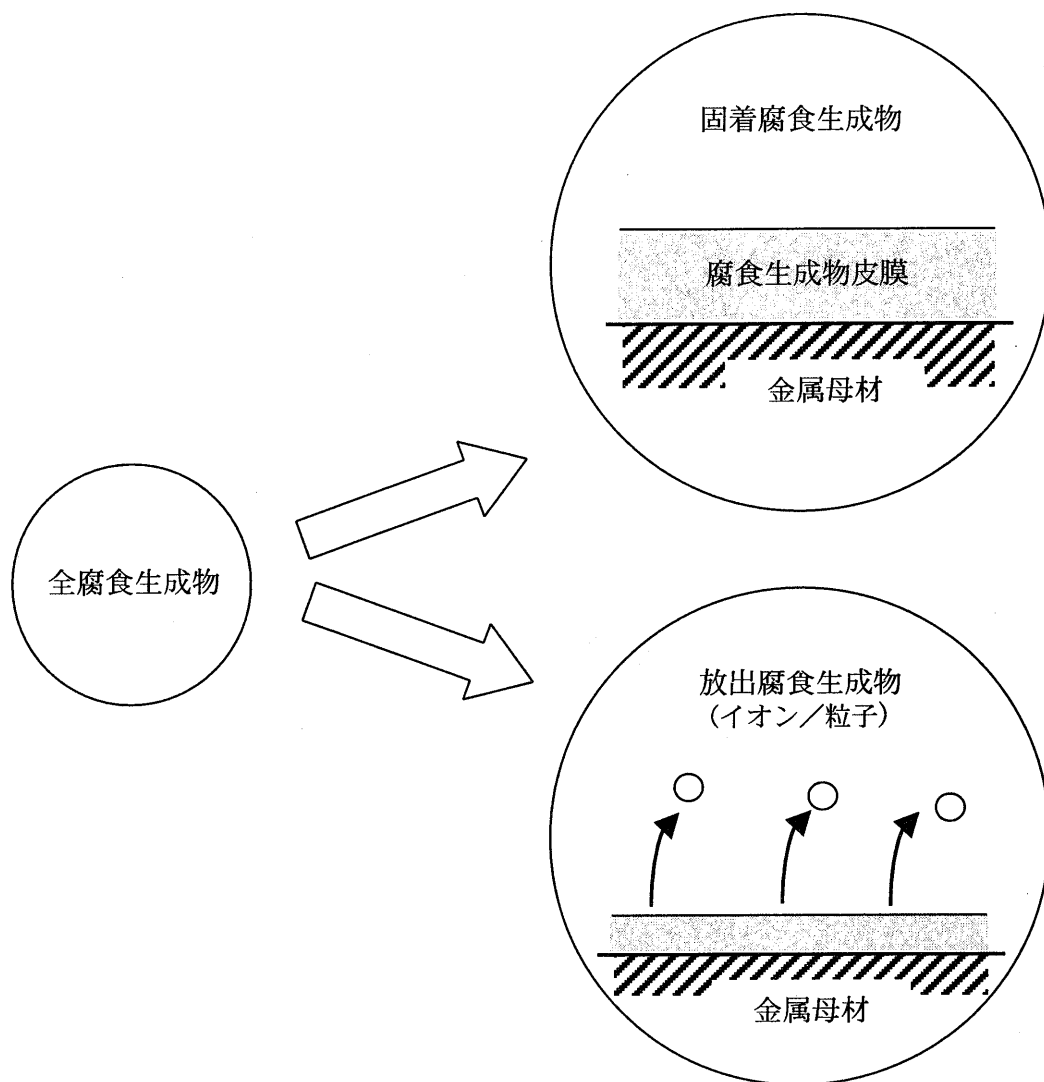


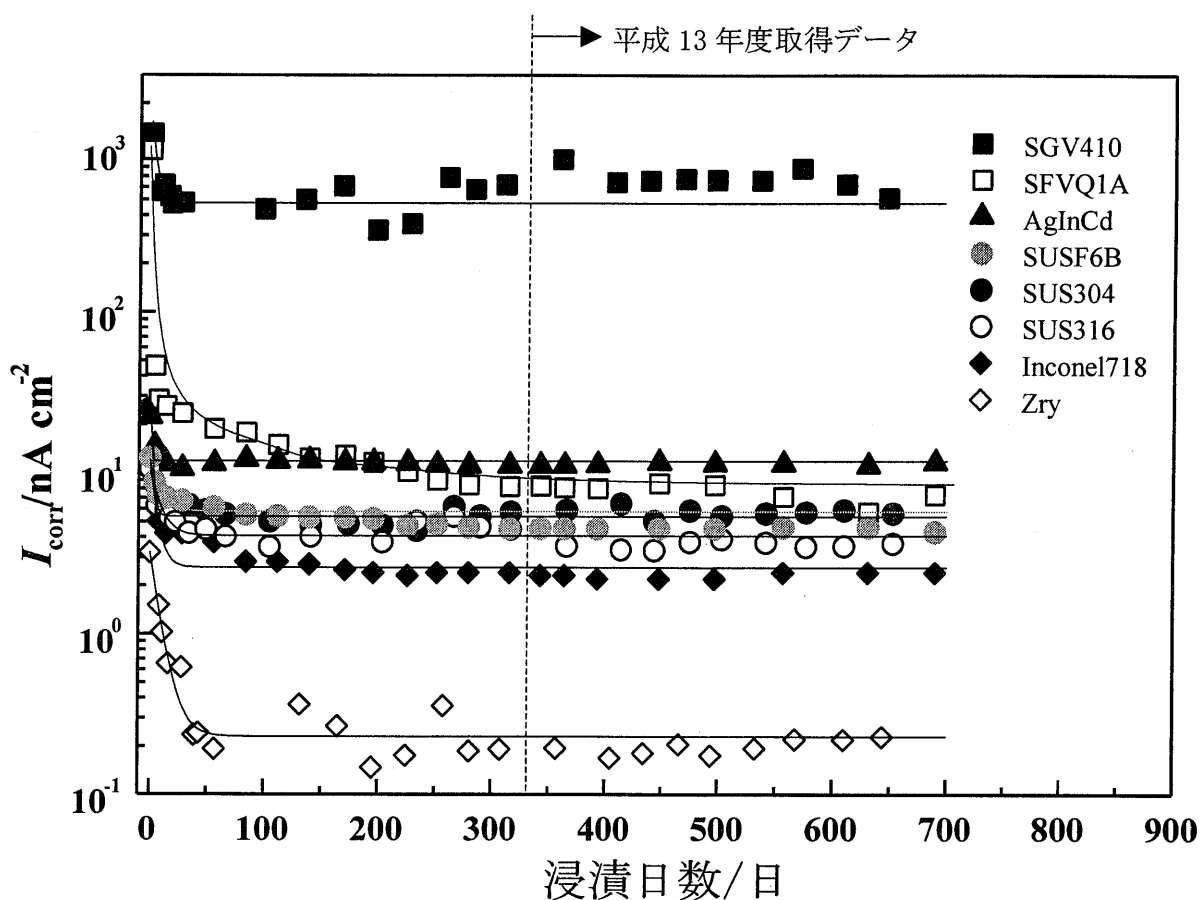
図6.4-2 腐食生成物の分類

(追補) 平成13年度取得データ追加について

(追補) 平成13年度取得データ追加について

放射化物等の核種移行挙動に関する検討委員会においては、平成12年度末までの試験データにもとづき検討を行った。

当センターでは、平成13年度も電力共通研究として引き続き腐食速度データ採取試験を継続してきた。この結果は以下のとおりであり、腐食速度は浸漬日数300日以降でほぼ一定となっていることがわかる。



腐食速度データ採取試験 測定結果 (腐食電流密度)

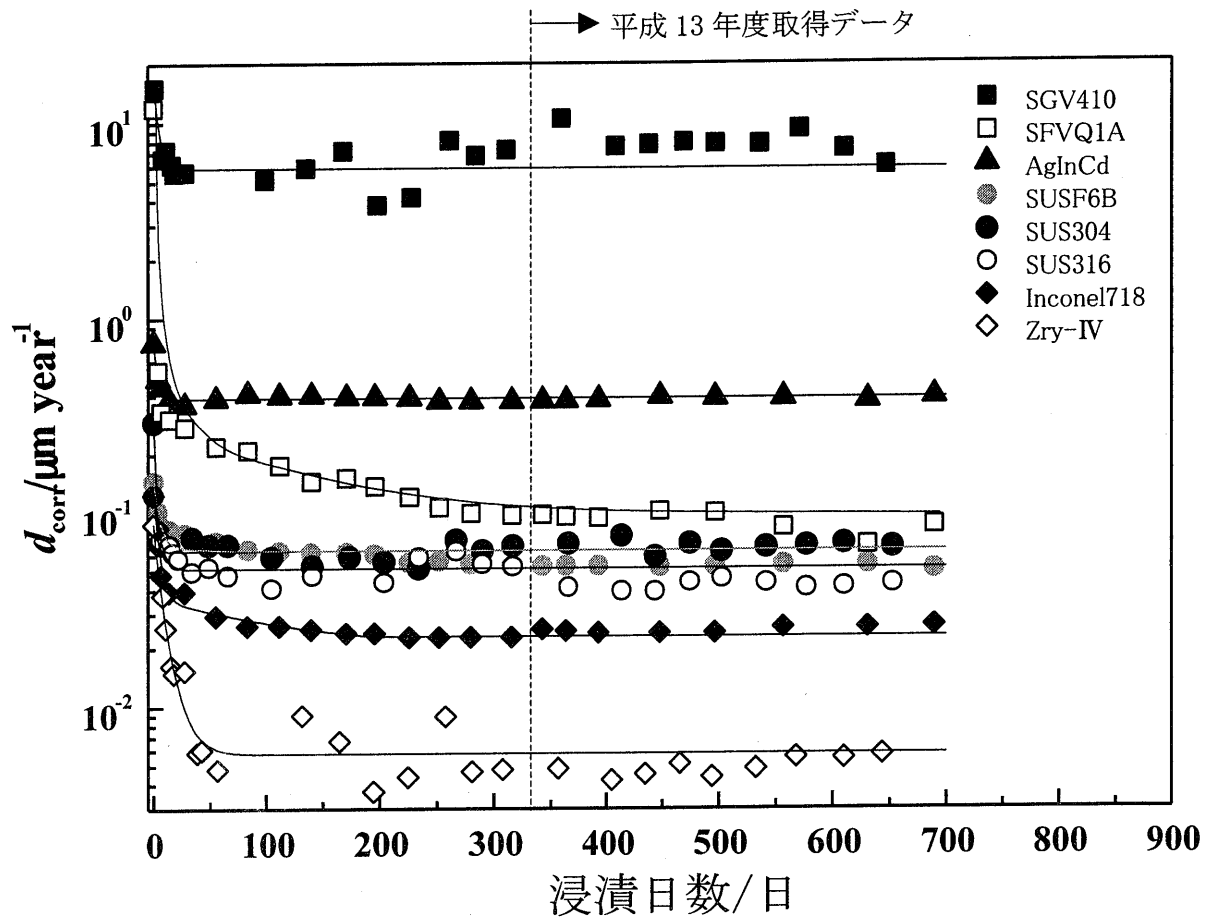
水質条件

雰囲気 : 還元雰囲気

塩化物イオン濃度 : 6.5 ppm

pH : 1.0

温度 : 2.5 °C



腐食速度データ採取試験 測定結果 (腐食速度)

水質条件

雰囲気 : 還元雰囲気

塩化物イオン濃度 : 6.5 ppm

pH : 1.0

温度 : 2.5 °C

曲線は累乗近似で算出(第6章 式6.11による)