

再試験の結果を踏まえたデータの分析・考察について

過年度の報告書のうち、本件の該当箇所は「2.3 放射化金属の腐食モデルの作成」である。再試験の結果を踏まえたデータの分析・考察を行い、記載を見直した部分を以下に赤字で示す。

2.3 放射化金属の腐食モデルの作成

2.3.1 背景と目的

再処理工程において、使用済燃料は金属製の燃料被覆管に入れられたまま切断され、高濃度の硝酸で溶かされる。この工程から発生する使用済みの燃料被覆管（ハル）は、圧縮された後に長半減期低発熱放射性廃棄物（TRU 廃棄物）として地層処分される。ハルには放射化によって生成された C-14 などの核種が含まれるが、処分後、ハルに地下水が接触しても、ハル内部に含まれる核種は直ちに溶出することではなく、母材であるジルコニウム系金属（ジルカロイ）の腐食とともに溶出すると考えられることから、ハルには核種の溶出抑制機能が期待されている。ハルの溶出抑制機能をふまえた核種放出評価を行うためには、炉内での放射化によって生じた核種のインベントリ評価に加えて、処分環境におけるジルカロイの腐食速度を評価する必要がある。

ジルカロイの腐食速度について、第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ（以下「TRU-2 報告書」）⁽¹⁾では、ジルカロイの腐食試験データをもとにした設定がなされた。すなわち、腐食反応により発生した水素の 75%がジルカロイに吸収されるものとして、水素ガス放出量の 4 倍から算出された値を金属母材の腐食速度として設定し、腐食は一定速度で進行するものとされた。また、核種の溶出については、母材であるジルカロイ中に含まれている核種がジルカロイの腐食にともない調和溶解するものと仮定した評価が行われた。

一方、安全審査において、処分環境におけるジルカロイの腐食速度の設定の妥当性を判定するためには、処分環境条件での腐食速度データに加え、科学的裏付けをもつ腐食速度モデルを構築・整備しておく必要がある。

平成 22 年度⁽²⁾は、現象論や機構論を考慮したジルカロイの腐食速度モデルの構築に資するため、処分環境で想定される 100°C 以下かつ低酸素での条件を対象に、ジルカロイの腐食速度の測定方法やデータ、腐食速度モデルに関する既往知見を調査・整理した。その結果、100°C 程度以下ではジルカロイの腐食量はきわめて微量であるため、腐食にともない発生する水素ガス量から腐食方法を算出する方法（以下「水素発生量測定法」）が有効であると判断した。その際、腐食にともない発生した水素ガスの一部はジルカロイに吸収されることから、信頼性の高い腐食速度を算出するためには、水素ガスの放出量とジルカロイに吸収された水素量の総和で水素ガス発生量を求める必要があることがわかった。このような信頼性の高い測定方法を用いて得られた 100°C 程度以下でのジルカロイの腐食速度データ数はきわめて少ないものの、淡水、塩水及びアルカリ性溶液中における腐食速度は溶液の違いには依存しないことがわかった。また、いずれの溶液中においても腐食速度は時間とともに低下する傾向が認められた。こうした腐食速度の低下は、腐食にともないジルカロイ表面に形成される表面皮膜（主として酸化皮膜）が要因となっていることが推察されたものの、メカニズムに言及した腐食速度モデルは現時点では示されていないことがわかった。

平成 23 年度⁽³⁾は、主に原子炉の炉水条件を対象とした 300°C 程度の温度域（以下「高温域」）におけるジルカロイの腐食に関する既往の経験則モデル⁽⁴⁾（図 2.3-1 参照）が、処分環境で想定

される 100℃以下を含む温度条件（以下「低温域」）にも適用可能かどうかを検討するため、水素発生量測定法によって低温域でのジルカロイの腐食データを取得した。具体的には、80℃、100℃及び 120℃の条件で、薄片状のジルカロイ試料と脱気した脱イオン水をガラスサンプルに封入した系で所定の期間静置し、水素ガス放出量と吸収水素量の両方を測定することによって腐食量を定量した。その結果、いずれの温度においても、ジルカロイの腐食速度は腐食時間とともに減少しており、腐食量と腐食時間の立方根との間にほぼ比例関係が認められた。このような腐食量と腐食時間との関係は、高温域の経験則モデルにおいて「三乗則」と呼ばれている。三乗則に基づいて算出した 80℃～120℃の腐食速度定数をアレニウスプロットしたところ、図 2.3-2 に示すように、高温域での腐食速度定数のほぼ外挿直線上に位置することがわかった。図 2.3-2 から、低温域での腐食速度定数は高温域に比べて 5 桁ほど低い。腐食メカニズムは同じであり、高温域の経験則モデル（三乗則）を低温域にも適用できる可能性が示唆された。

また、再処理から廃棄態化までの工程においてハルが高濃度の硝酸にさらされ圧縮されることをふまえて、こうした化学的力学的因子がハルの腐食速度に及ぼす影響について検討し、これらの因子はジルカロイの腐食速度にほとんど影響を及ぼさないことを確認した。

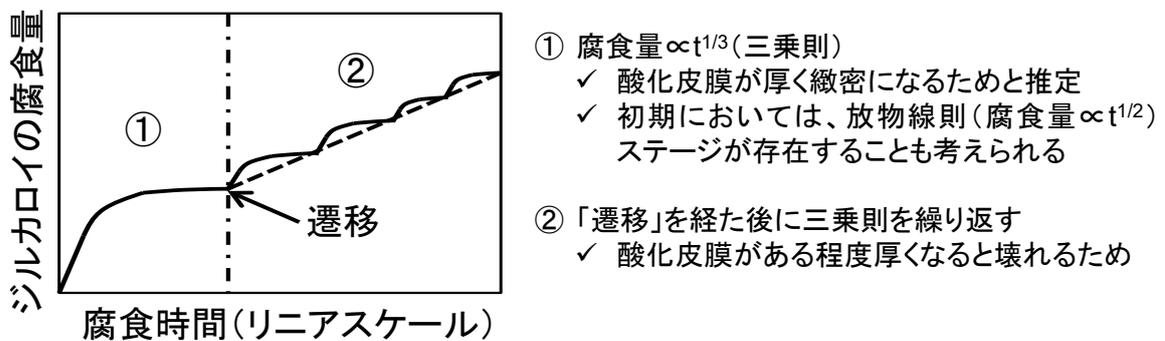


図 2.3-1 高温域で提唱されている経験則モデルの概略

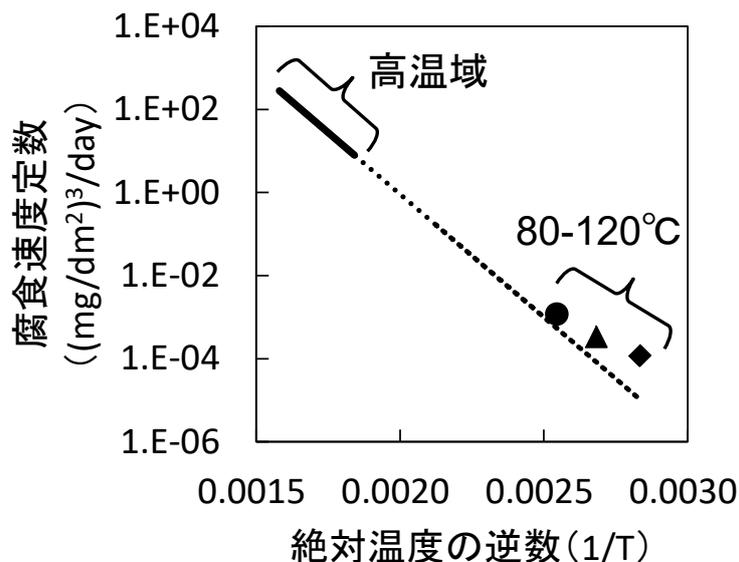


図 2.3-2 三乗則に基づいて算出した 80℃～120℃の腐食速度定数のアレニウスプロット

今年度は、沿岸立地された処分場におけるシナリオで想定される化学環境や、ジルカロイの腐食速度に影響を及ぼす可能性のある因子に着目し、地下水の化学環境（温度、塩分濃度、酸化還元電位）を変化させた系でジルカロイの腐食データを取得した。これらの結果をふまえて、経験則モデルの検証を行うとともに、我が国で想定される地化学環境下への経験則モデルの適用性を検討した。また、現状の知見をふまえて、安全評価に使用可能なジルカロイの腐食速度モデルについて検討した。

2.3.2 経験則モデルの検証

図 2.3-2 に示した高温域でのジルカロイの腐食速度定数は低温域と 5 桁程度大きく、かつ高温域の腐食速度定数は 1970 年代までのジルカロイ試料を用いた腐食速度データに基づくものである。そこで、高温域の経験則モデルを検証し、低温域に外挿するにあたり、その信頼性を確認するために、平成 23 年度に実施した腐食試験に供したジルカロイ試料と同じ組成の試料³⁾を用いて、やや高温の 180℃での腐食速度データを取得した。

(1) 試験方法

薄片状に成型したジルカロイ-4 試料（以下「ジルカロイ試料」）を用い、水素発生量測定法及び腐食増量測定法によって 180℃における腐食量を定量した。試験に用いたジルカロイ試料の組成分析結果及び試料作製手順を表 2.3-1 及び表 2.3-2 に、180℃の脱酸素条件におけるジルカロイの腐食量測定方法の概略図及び写真を図 2.3-3 にそれぞれ示す。

このうち腐食増量測定法とは、ジルカロイの腐食に伴い生成する酸化皮膜（ ZrO_2 ）の増加重量からジルカロイの腐食深さ分の重量を差し引いた重量（以下「腐食増量」）を測定することによってジルカロイの腐食量を算出する手法である。具体的には、腐食試験前後のジルカロイ試料（1 バッチ分 13 枚：表面積=0.6 dm²）の重量を電子天秤（測定誤差は±0.1 mg）を用いて測定した。

水素発生量測定法については平成 23 年度と同様の手法³⁾であるが、180℃の試験期間中に圧力や熱衝撃でガラスアンプルが破損しないよう、SUS 製の耐圧容器（耐圧：10MPa）内に水を満たし、その中にジルカロイ試料と脱気した脱イオン水を封入したガラスアンプルを静置した。ガラスアンプルと水を封入した SUS 容器を恒温器に入れて 24 時間かけて 180℃まで昇温した後、所定の期間静置した。所定の期間経過後、恒温器の温度を 24 時間かけて室温まで下げてから SUS 容器を取り出した。その後、SUS 容器からガラスアンプルを取り出し、ガラスアンプルの気相部の水素ガス量（以下「水素ガス放出量」）を TCD-GC（ガスクロマトグラフ）を用いて測定した。ジルカロイ試料に吸収された水素量（以下「吸収水素量」）については、不活性ガス融解ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

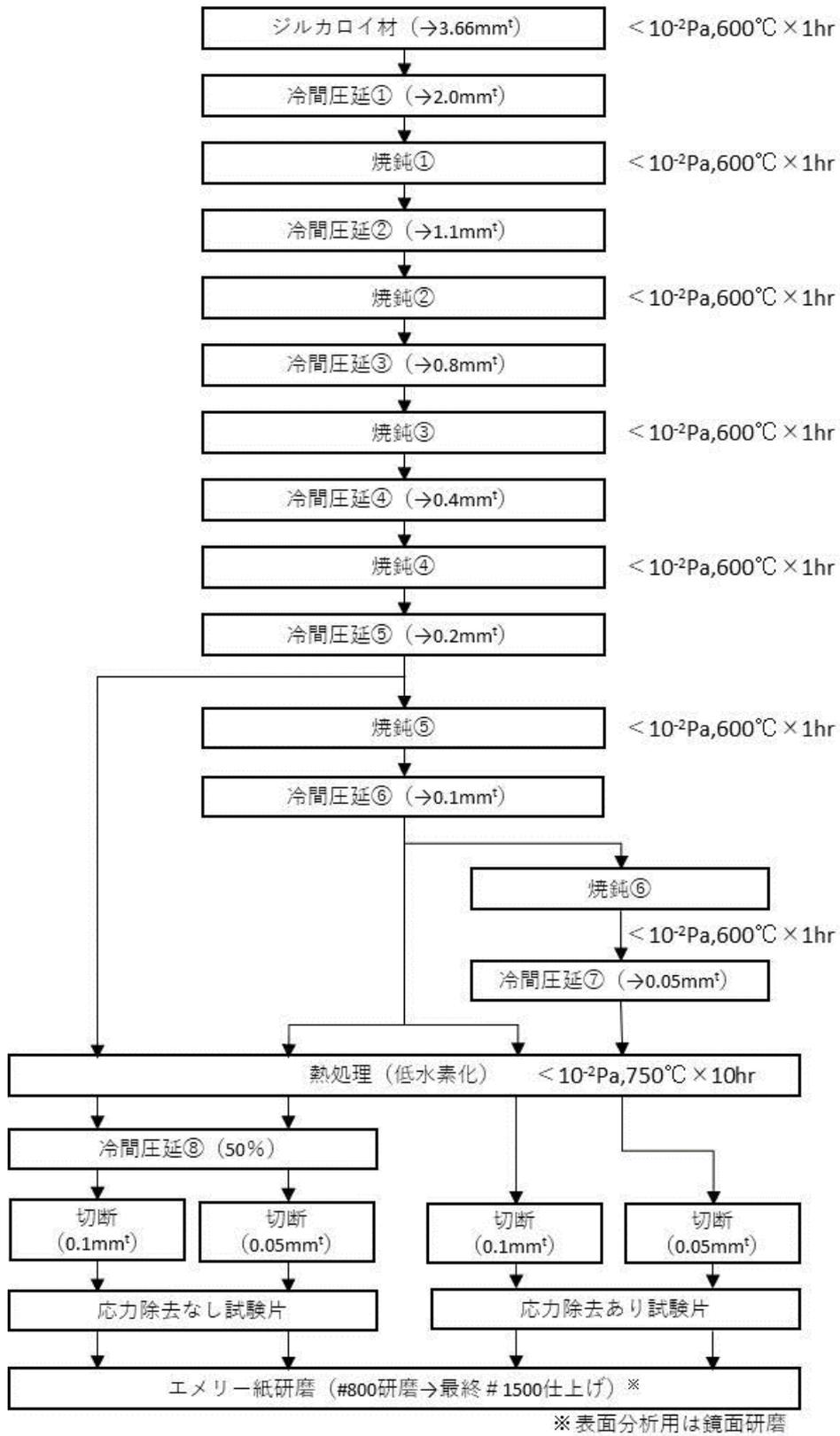
さらに、腐食試験終了後のジルカロイ試料表面について透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた分析を行い、酸化皮膜厚さ、皮膜組成及び結晶構造を調べた。具体的には、収束イオンビーム加工装置（FIB）を用いてジルカロイ試料表面部分断面の薄膜試料を作製し、酸化皮膜の厚さを観察するとともに、EDX を用いて皮膜組成の分析を行った。また、電子線回折によって酸化皮膜中の酸化物の結晶化状態（t- ZrO_2 、m- ZrO_2 、アモルファスなど）を分析した。

表 2.3-1 試験に用いたジルカロイ-4 の組成分析結果

単位 : wt%

元素	ASTM UNS R60804		分析値
	下限	上限	
Sn	1.20	1.70	1.29
Fe	0.18	0.24	0.20
Cr	0.07	0.13	0.11
O	-	-	0.12
Al	-	0.0075	<0.005
B	-	0.00005	<0.00002
Cd	-	0.00005	<0.00005
Ca	-	0.0030	<0.001
C	-	0.027	0.014
Co	-	0.0020	<0.002
Cu	-	0.0050	<0.005
Hf	-	0.010	<0.005
H	-	0.0025	0.0008
Mg	-	0.0020	<0.001
Mn	-	0.0050	<0.005
Mo	-	0.0050	<0.005
Ni	-	0.0070	<0.005
Nb	-	0.0100	<0.005
N	-	0.0080	0.0022
Si	-	0.0120	0.01
W	-	0.010	<0.005
Ti	-	0.0050	<0.005
U	-	0.00035	<0.0001

表 2.3-2 試験に用いたジルカロイ試料の作製手順



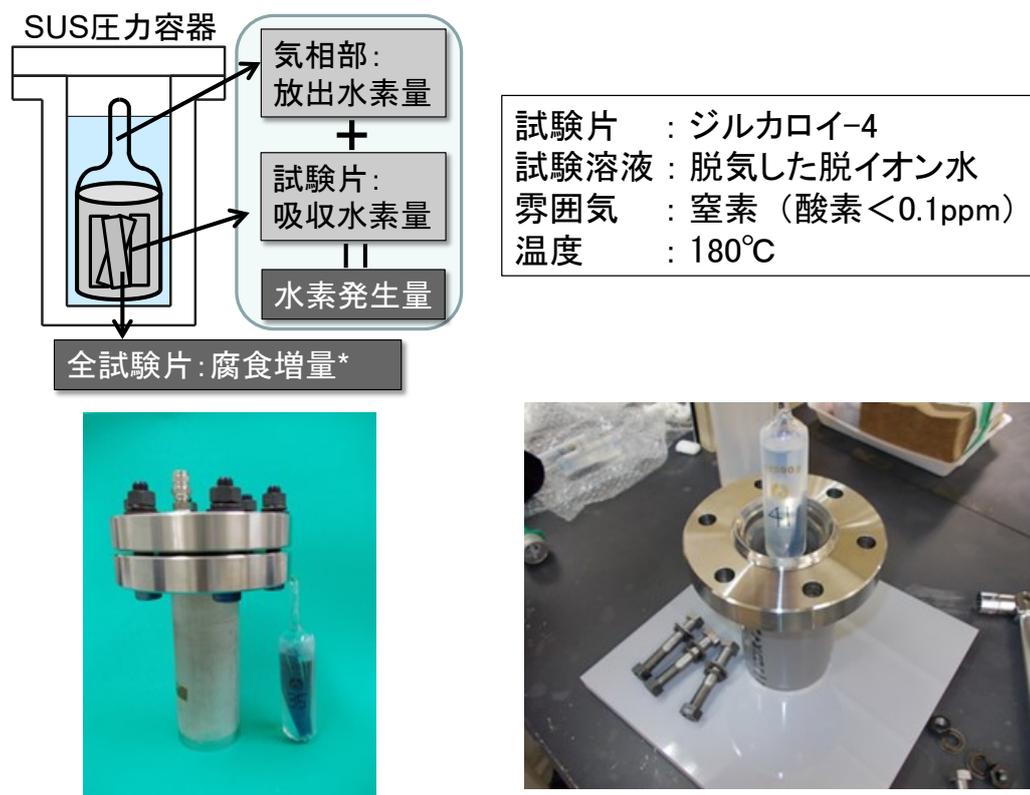
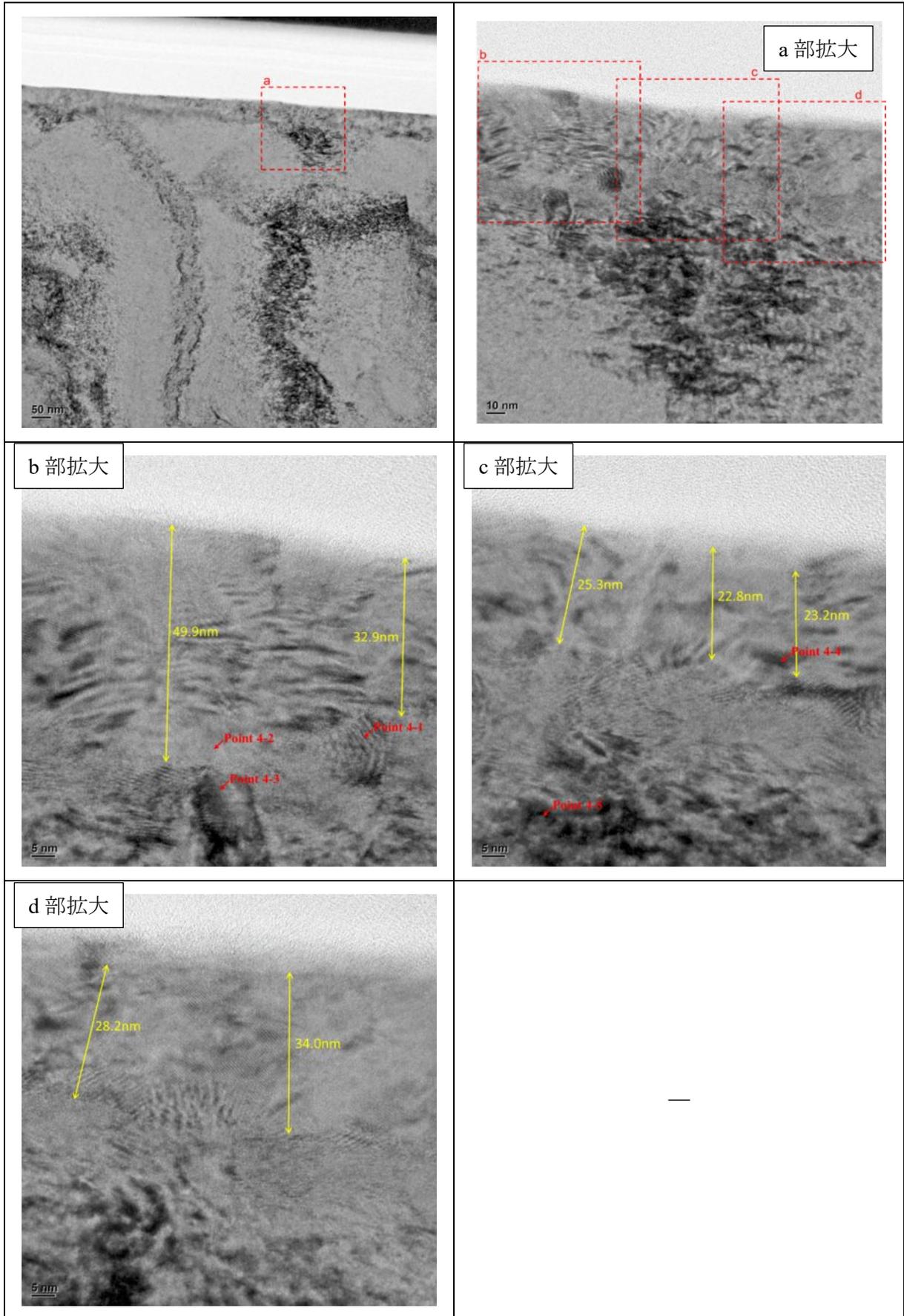


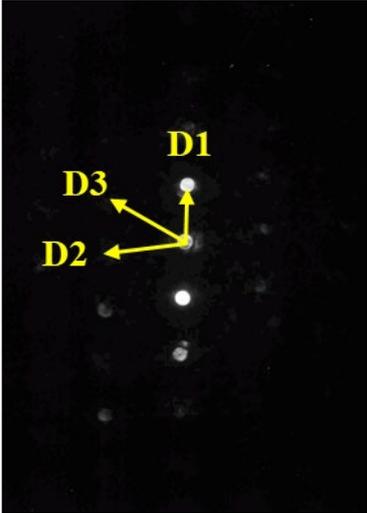
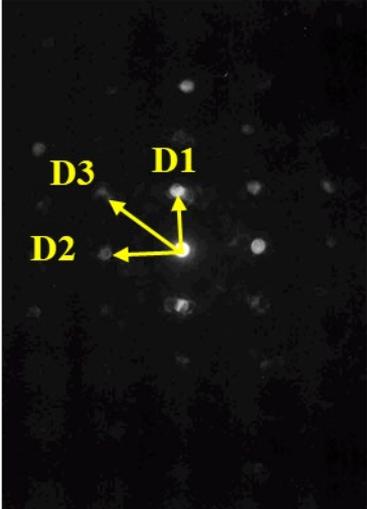
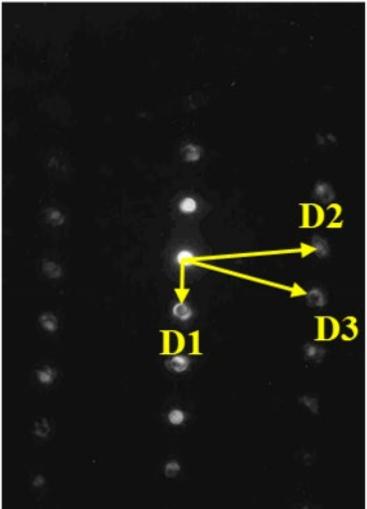
図 2.3-3 180°Cの脱酸素条件でのジルカロイの腐食量測定方法の概略図及び写真

(2) 結果と考察

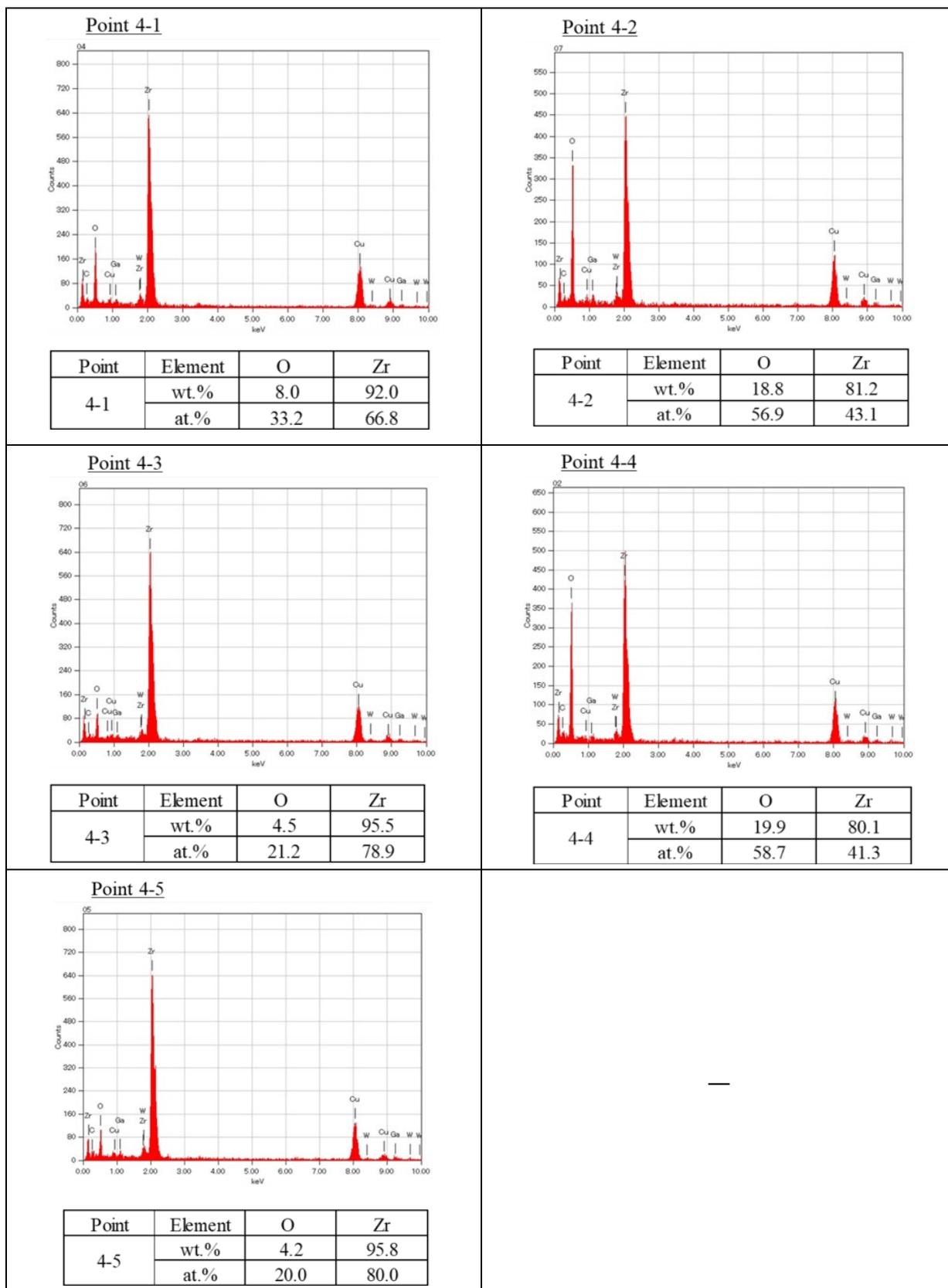
腐食試験終了後のジルカロイ試料表面についての TEM 観察結果、TEM-電子線回折結果及び TEM-EDX 分析結果をそれぞれ図 2.3-4 (a)~(c)に示す。図 2.3-4 から、高温域や 80°C~120°C の温度域と同様に 180°Cの条件においてもジルカロイ表面に酸化皮膜が形成されていること、酸化皮膜は ZrO_2 の結晶構造を有していることが確認できた。



(a) 腐食試験後の Zry-4 試料の TEM 観察結果

<p>Point 4-1</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">04-004-5067 Zr / [-1 2 -2]入射 Hexagonal</th> </tr> <tr> <th></th> <th>D1</th> <th>D2</th> <th>D3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(h k l)</td> <td>0 1 1</td> <td>2 0 -1</td> <td>2 1 0</td> </tr> <tr> <td>計算値 (nm)</td> <td>0.255</td> <td>0.179</td> <td>0.165</td> </tr> <tr> <td>測定値 (nm)</td> <td>0.263</td> <td>0.185</td> <td>0.171</td> </tr> </tbody> </table>	04-004-5067 Zr / [-1 2 -2]入射 Hexagonal					D1	D2	D3	(h k l)	0 1 1	2 0 -1	2 1 0	計算値 (nm)	0.255	0.179	0.165	測定値 (nm)	0.263	0.185	0.171
04-004-5067 Zr / [-1 2 -2]入射 Hexagonal																					
	D1	D2	D3																		
(h k l)	0 1 1	2 0 -1	2 1 0																		
計算値 (nm)	0.255	0.179	0.165																		
測定値 (nm)	0.263	0.185	0.171																		
<p>Point 4-4</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">04-002-5424 ZrO₂ / [-2 5 -1]入射 Monoclinic</th> </tr> <tr> <th></th> <th>D1</th> <th>D2</th> <th>D3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(h k l)</td> <td>1 0 -2</td> <td>-2 -1 -1</td> <td>-1 -1 -3</td> </tr> <tr> <td>計算値 (nm)</td> <td>0.252</td> <td>0.201</td> <td>0.153</td> </tr> <tr> <td>測定値 (nm)</td> <td>0.254</td> <td>0.194</td> <td>0.156</td> </tr> </tbody> </table>	04-002-5424 ZrO ₂ / [-2 5 -1]入射 Monoclinic					D1	D2	D3	(h k l)	1 0 -2	-2 -1 -1	-1 -1 -3	計算値 (nm)	0.252	0.201	0.153	測定値 (nm)	0.254	0.194	0.156
04-002-5424 ZrO ₂ / [-2 5 -1]入射 Monoclinic																					
	D1	D2	D3																		
(h k l)	1 0 -2	-2 -1 -1	-1 -1 -3																		
計算値 (nm)	0.252	0.201	0.153																		
測定値 (nm)	0.254	0.194	0.156																		
<p>Point 4-5</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">04-002-9867 Zr / [1 0 3]入射 Hexagonal</th> </tr> <tr> <th></th> <th>D1</th> <th>D2</th> <th>D3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(h k l)</td> <td>0 1 0</td> <td>-3 1 1</td> <td>-3 2 1</td> </tr> <tr> <td>計算値 (nm)</td> <td>0.280</td> <td>0.104</td> <td>0.104</td> </tr> <tr> <td>測定値 (nm)</td> <td>0.284</td> <td>0.110</td> <td>0.108</td> </tr> </tbody> </table>	04-002-9867 Zr / [1 0 3]入射 Hexagonal					D1	D2	D3	(h k l)	0 1 0	-3 1 1	-3 2 1	計算値 (nm)	0.280	0.104	0.104	測定値 (nm)	0.284	0.110	0.108
04-002-9867 Zr / [1 0 3]入射 Hexagonal																					
	D1	D2	D3																		
(h k l)	0 1 0	-3 1 1	-3 2 1																		
計算値 (nm)	0.280	0.104	0.104																		
測定値 (nm)	0.284	0.110	0.108																		

(b) 腐食試験後の Zry-4 試料の TEM-電子線回折結果



(c) 腐食試験後の Zry-4 試料の TEM-EDX 分析結果

図 2.3-4 180°C脱酸素条件で 121 日間腐食させたジルカロイ試料表面についての TEM 観察結果、TEM-電子線回折結果及び TEM-EDX 分析結果

水素発生量測定法で定量した水素発生量と、腐食増量測定法で定量した腐食増量から換算したジルカロイ試料の腐食深さと腐食時間の関係を図 2.3-5 (a)及び(b)にそれぞれ示す。図 2.3-5 (a)及び(b)より、測定方法による差はほとんど認められない。一般的に、腐食増量測定法は水素発生量測定法に比べて検出下限値が高いため、腐食増量が比較的多い高温域でのジルカロイの腐食量の定量に用いられる方法であるが、今回の結果から、180℃においても比較的信頼性の高い定量が可能であることがわかった。

また、図 2.3-5 (a)から、水素発生量の総量のうち吸収水素量の割合は試験期間を通して 34～44%であることがわかる。平成 23 年度に実施した 80℃、100℃及び 120℃の条件では、水素発生量のうちそれぞれ約 75%、75%、70%の水素がジルカロイに吸収されていた。さらに、既往研究⁶⁾における 30℃での吸収水素量は約 90%であることから、温度が高いほど吸収水素量の割合が低下する傾向が見られる。

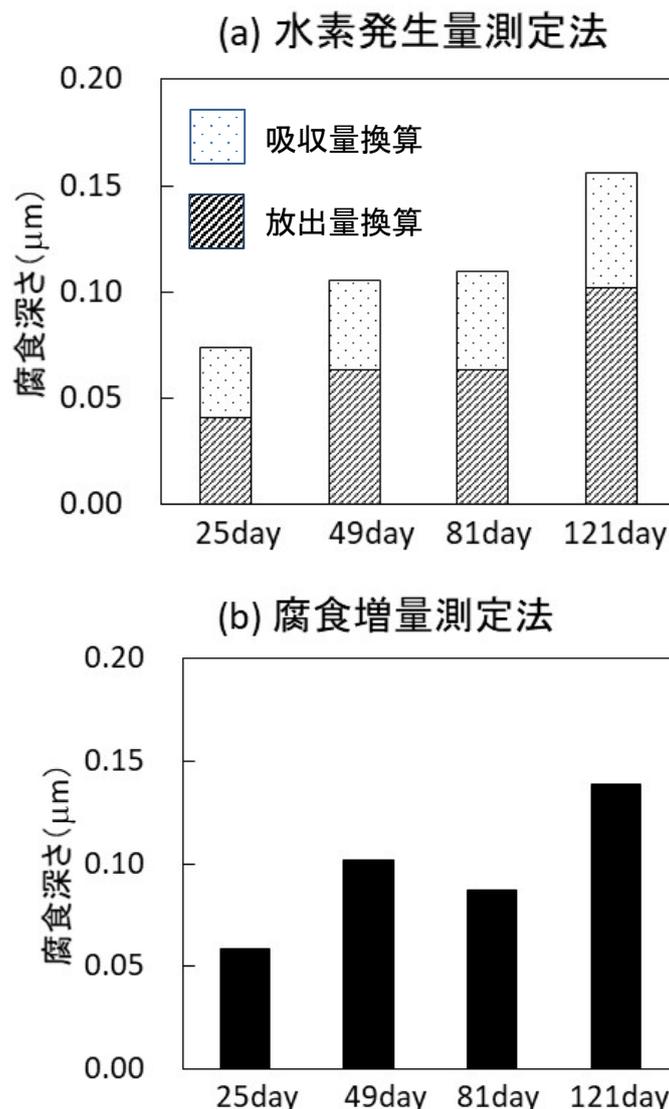


図 2.3-5 (a) 水素発生量測定法と、(b) 腐食増量測定法による 180℃の脱酸素条件でのジルカロイ試料の腐食深さ（腐食量）と時間の関係

図 2.3-5 (a),(b)に示した腐食深さと腐食時間の立方根との関係を図 2.3-6 に示す。同図には、各測定法に係る誤差範囲を示す。このうち、水素発生量測定法については水素ガス放出量の定量における水素ガス濃度の誤差に加えてジルカロイ試験片の表面積の誤差を考慮した。また、腐食増量測定法については重量測定における重量差の誤差に加えてジルカロイ試験片の表面積の誤差を考慮した。図 2.3-6 の水素発生量測定法から換算した腐食深さに着目すると、概ね原点を通る直線上に整理できることから、180°Cにおいても三乗則で整理可能であることがわかった。

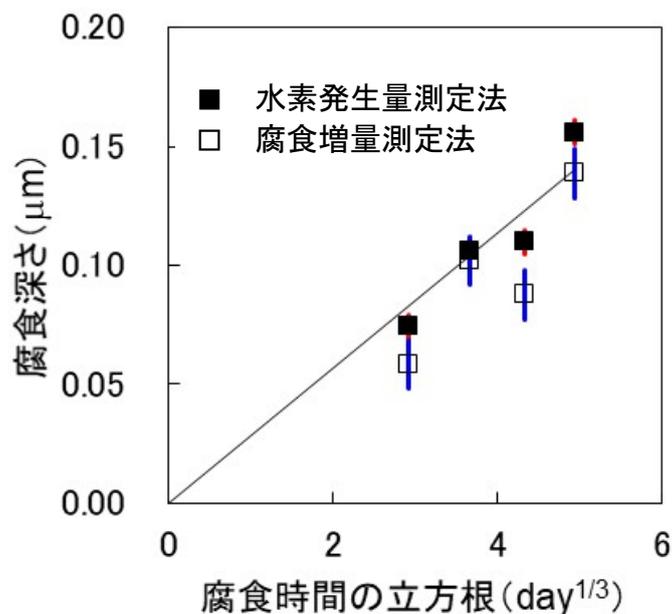


図 2.3-6 180°C脱酸素条件でのジルカロイ試料の腐食深さと腐食時間の立方根との関係

次に、三乗則に基づいて算出した 180°Cの腐食速度定数をアレニウスプロットした結果を図 2.3-7 に示す。図 2.3-7 より、180°Cの腐食速度定数は高温域での腐食速度定数のほぼ外挿直線上に位置していることから、高温域に比べてより低温域に近い温度である 180°Cの条件においても、ジルカロイの腐食メカニズムは高温域と同じである可能性が示唆された。これにより、1970年代までのジルカロイの腐食データに基づく高温域の経験則モデルを低温域に外挿するにあたり、その信頼性を確認することができた。

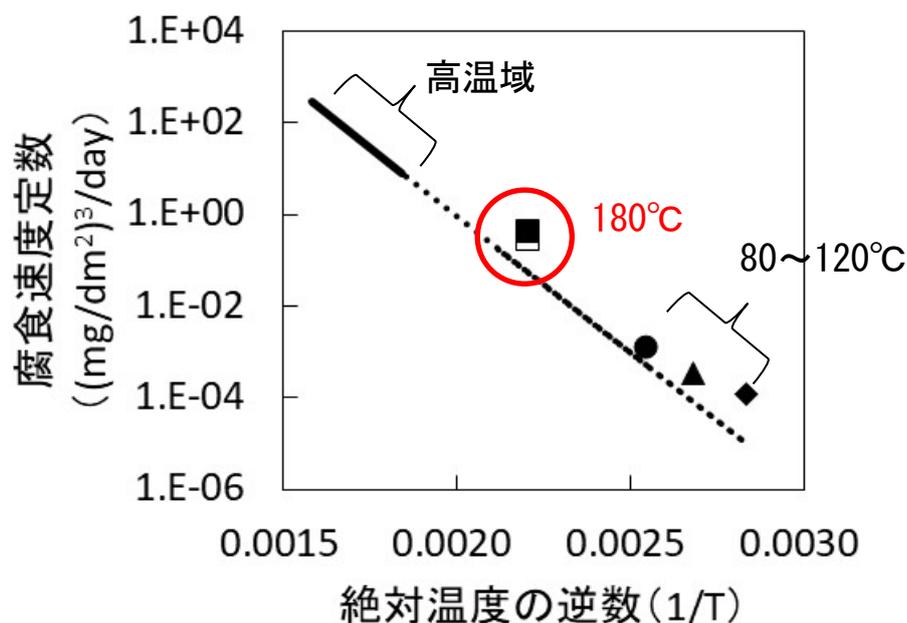


図 2.3-7 三乗則に基づいて算出した 80°C~120°C 及び 180°C のジルカロイの腐食速度定数のアレニウスプロット

2.3.3 NaCl 溶液中での腐食試験

沿岸立地された処分場におけるシナリオで想定される化学環境のうち、ジルカロイの腐食速度に影響を及ぼす可能性のある因子として塩分濃度に着目し、NaCl 成分がジルカロイの腐食に及ぼす影響の有無やその程度を実験的に確認した。

具体的には、NaCl 溶液を用いて昨年と同様の腐食試験を行い、ジルカロイ腐食への影響の有無を確認した。腐食試験は、低酸素雰囲気下の NaCl 溶液中で最大 121 日間のガス蓄積型浸漬腐食試験方法を実施した。2.3.2 (1) に示した水素発生量測定法を用いて、1.0 mol/l の NaCl 溶液中でのジルカロイ試料の腐食試験を実施した。

(1) 試験方法

2.3.2 (1) に示した水素発生量測定法を用いて、80°C の脱酸素条件において 1.0 mol/l の NaCl 溶液中でのジルカロイ試料の腐食試験を実施し腐食量を定量した。

(2) 結果と考察

水素発生量から換算した腐食深さと腐食時間の立方根との関係を図 2.3-8 に示す。同図には、水素ガス放出量及び吸収水素量の定量に係る誤差を考慮した誤差範囲を示す。このうち、水素ガス放出量の定量に係る誤差については、水素ガス濃度の誤差に加えてジルカロイ試験片の表面積の誤差も考慮した。また、図 2.3-8 には、平成 23 年度に得られた脱酸素条件の脱イオン水中での腐食深さも併記している。

図 2.3-8 より、80°C の脱酸素条件の脱イオン水中でのジルカロイの腐食量は、同じ温度の脱酸素条件の NaCl 溶液中での腐食量の誤差範囲内であり、塩分濃度 (Na イオン、塩化物イオン) は、ジルカロイの腐食に有意な影響を及ぼさないことがわかった。

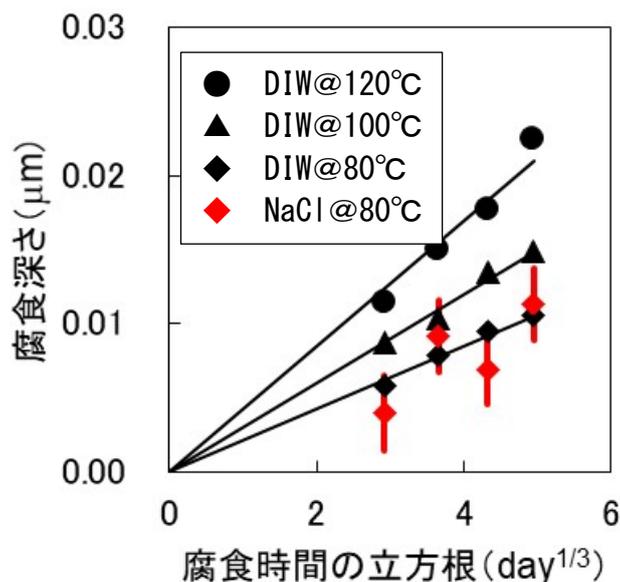


図 2.3-8 80°C～120°Cまでの脱酸素条件での脱イオン水中及び80°Cの脱酸素条件でのNaCl溶液中におけるジルカロイ試料の腐食深さと腐食時間の立方根との関係

2.3.4 大気平衡条件での腐食試験

ジルカロイの腐食速度に影響を及ぼす可能性のある因子として酸化還元電位に着目し、大気平衡条件でのジルカロイの腐食試験を行い、**酸素の存在**がジルカロイの腐食に及ぼす影響の有無やその程度を確認した。

(1) 試験方法及び予備試験

2.3.2 (1) に示した水素発生量測定法及び腐食増量測定法を用いて、ジルカロイ試料の腐食試験を実施し、腐食量を定量した。ガラスアンプル中には、ジルカロイ試料と大気平衡の脱イオン水及び空気（酸素濃度 20%）を封入し、80°C、100°C及び120°Cの恒温器中で静置した。このうち120°Cのものは、試験期間中に圧力や熱衝撃でガラスアンプルが破損しないように、180°Cにおける試験と同様のSUS製の耐圧容器内に水を満たし、その中に密封したガラスアンプルを静置した。

この際、ジルカロイ試料の腐食に伴い溶存酸素が消費されることによって気相中の酸素濃度が低下し、試験期間をとおして溶存酸素濃度条件が変化してしまうことが想定される。一方、ジルカロイ試料の表面積（試験片の枚数）を少なくすれば、溶存酸素の消費量は抑えられるものの、トータルの腐食量も少なくなるため腐食重量の測定が困難となる（**電子天秤の測定精度が±0.1 mg**であることから**重量増加が0.3 mg以上であることが望ましい**）。そこで、まず80°Cと120°Cの温度条件で短期間の予備試験を実施し、各温度条件における腐食増量から酸素消費量を大まかに把握した。この結果をふまえて、各温度条件に応じて、気相の体積とジルカロイ試料の表面積（試験片の縦×横の長さと同枚数で調整）を調整し、いずれの条件においても試験期間をとおして以下の条件を満たすようにして試験を実施した。

- 80°Cにおいて25日間の重量増加が測定可能となる試験片枚数（表面積）とする。
- 120°Cにおいて121日間腐食しても、酸素濃度の減少が10%程度未満となる気相部の体積を確保する。

(2) 結果と考察

脱酸素条件（酸素濃度 ≤ 0.1 ppm）の脱イオン水中においては水素ガスが検出されたが、大気平衡条件（酸素濃度約 20 vol%）では、80℃、100℃及び 120℃の温度条件において水素ガス量は定量下限値以下（ $\leq 2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ ）であった。このため、腐食重量測定法で得られたデータに基づきジルカロイ試料の腐食深さを算出した。

各温度における大気平衡条件での腐食深さと腐食時間の立方根との関係を図 2.3-9 に示す。同図には、重量測定に係る誤差を考慮した誤差範囲を示す。この重量測定に係る誤差については、重量差の誤差に加えてジルカロイ試験片の表面積の誤差も考慮した。また、図 2.3-9 には、平成 23 年度に得られた脱酸素条件の脱イオン水中での腐食深さも併記している。図 2.3-9 より、いずれの温度においても、大気平衡条件では、脱酸素条件に比べてジルカロイの腐食深さが大きくなる傾向が認められるものの、平成 23 年度に得られた脱酸素条件のような腐食深さの時間依存性は認められない。また、80℃及び 100℃の条件については温度依存性も認められない。

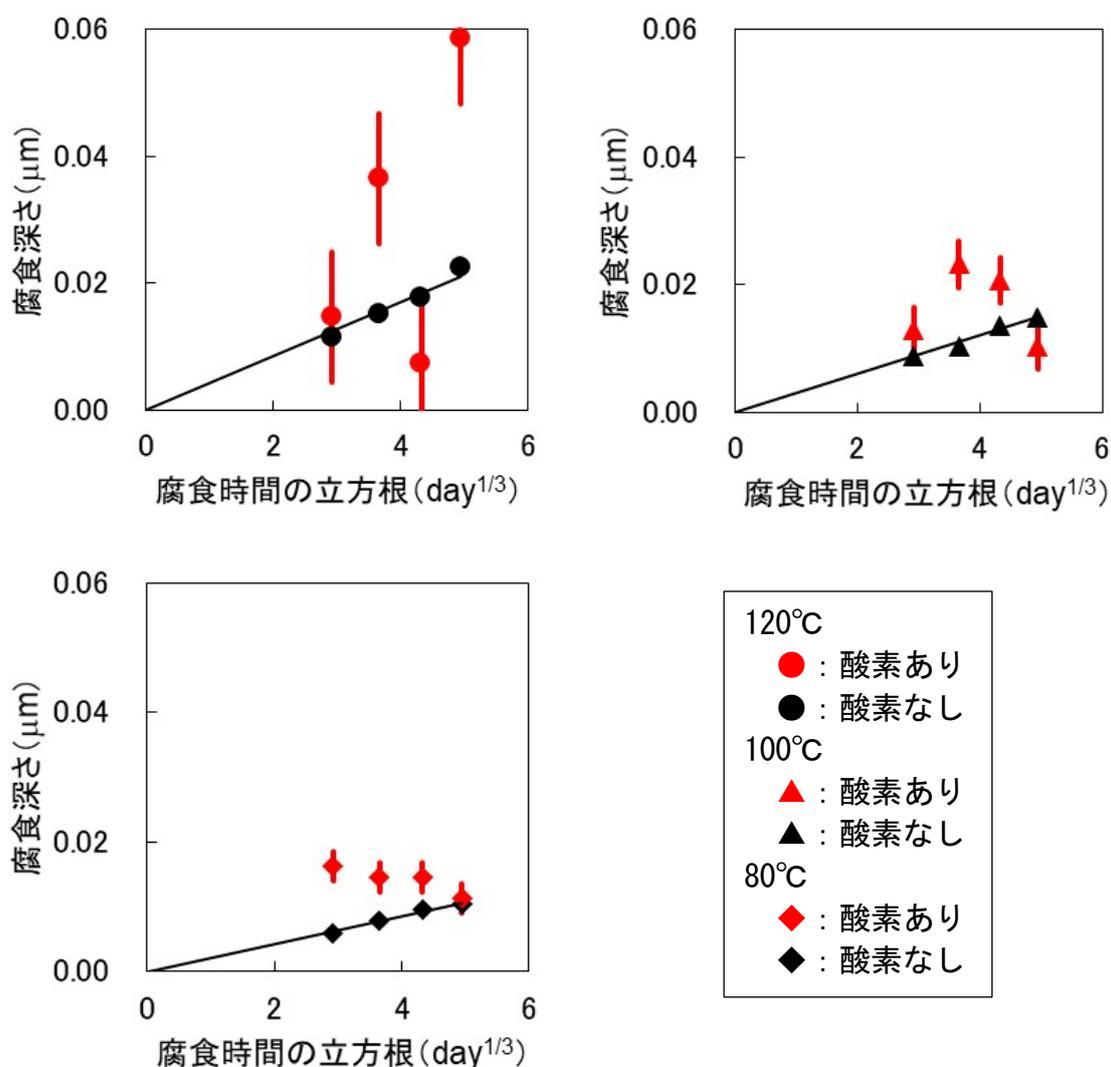


図 2.3-9 80℃、100℃及び 120℃の大気平衡条件（酸素あり）及び脱酸素条件（酸素なし）の脱イオン水中におけるジルカロイ試料の腐食深さと腐食時間の立方根との関係

図 2.3-10 は、脱酸素条件の結果も含めた 80~180℃までの温度条件において、腐食重量測定法で得られたデータに基づくジルカロイ試料の腐食深さと、水素発生量測定法で得られたデータに基づく腐食深さとの関係を示す。図より、180℃の条件においては、腐食重量測定法から得られる腐食深さは水素発生量測定法の結果と良い相関性を示し、傾き約 1 の直線を形成しているが、180℃の条件に比べてジルカロイ試料の腐食量が少ない 120℃以下の温度条件においては、腐食重量測定法による腐食深さの値は大きくばらついていることがわかる。このことから、ジルカロイの腐食量が少ない場合には、上述の重量差の誤差及びジルカロイ試験片の表面積の誤差として、ここで評価している以上に誤差が存在していることを示唆するものである。

以上のことから、本試験において腐食重量測定法により得られた結果からは、大気平衡条件におけるジルカロイの腐食メカニズムについての議論を行うことはできないものとする。

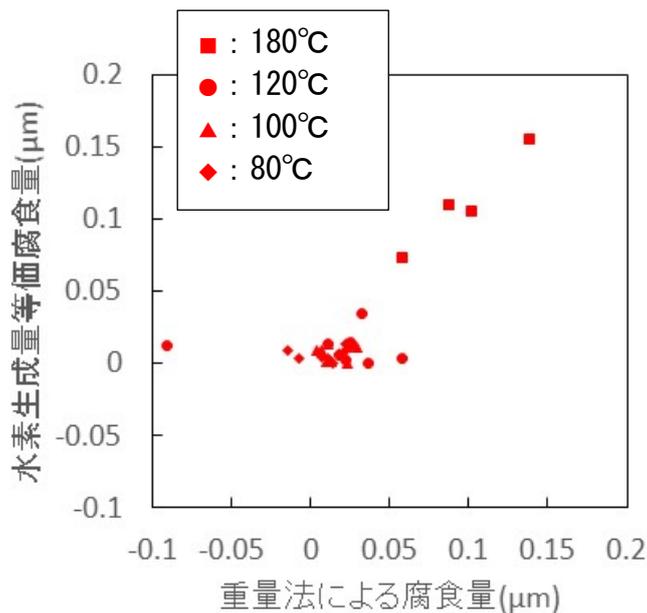


図 2.3-10 80℃、100℃、120℃及び 180℃において、水素発生量測定法及び腐食重量測定法で得られたデータに基づくジルカロイ試料の腐食深さの関係

~~図 2.3-9 の大気平衡条件での腐食深さを三乗則で整理し、腐食速度定数を算出した結果を、脱酸素条件でのアレニウスプロットに併記したものを図 2.3-10 に示す。脱酸素条件と大気平衡条件とでは腐食メカニズムが異なる可能性があるため、両者の腐食速度定数を直接的に比較することはできないものの、図 2.3-10 から、溶存酸素がジルカロイの腐食に及ぼす影響は、温度に比べると小さいことが推察される。~~

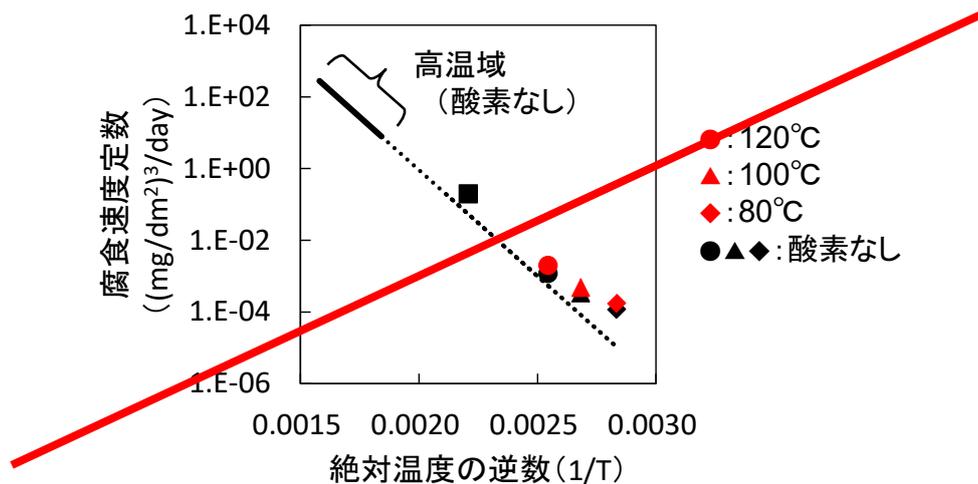


図 2.3-10—三乗則に基づいて算出した 80℃～120℃の大気平衡条件でのジルカロイの腐食速度定数と脱酸素条件での腐食速度定数のアレニウスプロット

2.3.5 安全評価に使用可能な腐食速度モデルの検討

図 2.3-1 に示した高温域の経験則モデルによると、ジルカロイの腐食増量が約 30 mg/dm² (腐食深さ約 1.3 μm) まで腐食して酸化皮膜が厚くなると遷移することが観察されており⁽¹⁾⁽⁶⁾、それまでの間は三乗則に沿って腐食が進行する。この経験則モデル (三乗則) が長期評価にも使用可能であるとして、今年度までに得られた低温域での腐食速度定数を用いて計算すると、遷移が生じる腐食量に達するまでに、120℃では約 7 万年、80℃では約 60 万年かかる。一方、TRU-2 報告書⁽¹⁾で設定された腐食速度で計算すると、約 1.3 μm の腐食深さに達するまでの期間は数十年後であることから、TRU-2 報告書での腐食速度設定は非常に速い設定であると言える。

しかしながら、数千年あるいは数万年といった長期の安全評価におけるジルカロイ腐食速度の設定が確からしい、あるいは少なくとも保守側であるかどうかを判断するためには、数年程度の試験で得られた経験則モデルを単に長期に外挿するだけでは不十分であり、機構論的な裏付けを要する。すなわち、腐食速度の律速プロセスを含めた腐食メカニズムを明らかにする必要があり、そうしたプロセスが変わるような環境変化がない限りは長期に外挿することが可能となる。ここでは、ジルカロイの律速プロセスの検討にあたって重要と考えられる酸化皮膜中の物質移行について考察した。

(1) ジルカロイの酸化

脱酸素条件の溶液中における酸化剤は水であり、このような条件での金属の腐食速度を律速する可能性があるものとしては、金属の溶解速度、金属と酸素 (O) の反応速度、水の分解による O の生成速度、O もしくは金属イオンの酸化皮膜中の拡散 (あるいは伝搬) 速度といったものが挙げられる。

ジルカロイの主要元素であるジルコニウム (Zr) の安定性は「酸化物 (ZrO₂) > 金属 (Zr) > イオン (Zr⁴⁺)」の順番で高く、Zr⁴⁺としては最も不安定であることから、Zr はイオンとしては移動せず、その場に O が来ると金属から直ちに酸化物になる。O を含む化学種等としては、水分子 (H₂O)、オキソニウムイオン (H₃O⁺)、水酸化物イオン (OH⁻)、酸素イオン (O²⁻)、酸素分子 (O₂) などが挙げられるが、いずれであっても、Zr はその場に存在する O で酸化物となる。また、その場で酸化物になることで高密度化を生じ、さらに O が動きにくい状態となる。

このような特性から、金属イオンが動きやすい銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ニッケル (Ni) などよりも Zr の腐食速度は小さい。したがって、上に挙げた金属の腐食速度を律速する可能性のあるもののうち、金属の溶解速度、金属と O の反応速度、金属イオンの酸化皮膜中の拡散（あるいは伝搬）速度については、ジルカロイの腐食における律速プロセスではないものと考えられる。

また、水の分解による O の生成速度が律速プロセスであるとする、ジルカロイの腐食速度が時間とともに低下することを説明できない。

以上のことから、ジルカロイの律速プロセスを考える上では、酸化皮膜中の O の拡散（あるいは伝搬）が重要であると考えられる。

(2) O の拡散種

(1) に上述したように、O を含む化学種等としては、 H_2O 、 H_3O^+ 、 OH^- 、 O^{2-} 、 O_2 などが挙げられる。これらのうち、高温域においては、ジルカロイの酸化皮膜中の O の拡散（伝搬）種は O^{2-} であることが提唱されているが⁷⁾、 O^{2-} ではなく H_2O として O が酸化皮膜中を拡散している可能性も考えられる。 O^{2-} 及び H_2O が拡散種とした場合に類推される種々の事象を表 2.3-3 に整理した。ただし、いずれも現時点では仮説の域を脱しておらず、検証を要する。

また、[図 2.3-7](#) に示した三乗則に基づいて算出した $80^{\circ}C \sim 180^{\circ}C$ の脱酸素条件におけるジルカロイの腐食速度定数のアレニウスプロットは、 $100^{\circ}C$ と $120^{\circ}C$ を境界に若干傾きが異なっている。[図 2.3-8](#) に示した大気平衡条件と脱酸素条件でのジルカロイの腐食量が $100^{\circ}C$ 以下と $120^{\circ}C$ とで若干異なる傾向が見られる。このことから、例えば、 $100^{\circ}C$ と $120^{\circ}C$ を境界に、高温側では表 2.3-3 の①が、低温側では②のメカニズムが卓越している可能性も考えられる。

表 2.3-3 ジルカロイの酸化皮膜中における酸素 (O) の拡散種についての仮説

	① O^{2-} の伝搬が支配的 (高温域での知見)	② H_2O の拡散が支配的
ソース	酸化皮膜/水界面での H_2O の分解/解離	液中に豊富にある
酸化皮膜の特徴	ほぼ完全な ZrO_2 結晶で H_2O が入り込む余地なし	H_2O が入り込めるほどの空隙がある
金属表面への拡散種の移動	ZrO_2 結晶内 ($O^{2-}-Zr^{4+}-O^{2-}$) で O^{2-} が熱運動して隣の Zr^{4+} に飛び移る(アニオン空孔の伝搬)	酸化皮膜中の細孔拡散
酸化皮膜中の酸素濃度プロファイル	酸素の濃度勾配はない	外表面だけが ZrO_2 でその内側には ZrO_x ($0 < x < 2$)が分布
Zrとの反応で余る電子(e^-)	その場に H^+ はおらず、余った e^- は電流を生じて酸化皮膜/水界面で H^+ を得て H_2 に	その場で反応するので余らない
水素の発生場所	酸化皮膜/水界面	ZrO_x が酸化される現場

(3) 三乗則となる理由

物質の腐食は関係する成分の拡散で律速されるという説が有力であり、それがあてはまるならばジルカロイの腐食量は腐食時間の平方根に比例（以下「放物線則」）して進行するはずである。

したがって、三乗則となる理由としては、例えば、放物線則のステージから、酸化皮膜が緻密なものに変化していく段階であることなどが考えられる。すなわち、酸化皮膜の厚さの成長に加えて、酸化皮膜の緻密化にともない O の拡散係数が低下した結果、見かけ上三乗則が観察されるというものであるが、低温域のみならず高温域においてもジルカロイの腐食が三乗則に従って進行するメカニズムは明らかになっていない。

また、本研究で得られた低温域におけるジルカロイ腐食深さ ΔL と腐食時間 t との関係は、定数 A として(2.3-1)式に示す三乗則でよく整理できるが、(2.3-2)式に示す放物線則からも大きく乖離しない。これらのことは今後の腐食メカニズムの解明において留意すべき点と考える。

$$\Delta L = A \cdot t^{\frac{1}{3}} \quad (2.3-1)$$

$$\Delta L = A \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (2.3-2)$$

(2) 及び (3) 項で述べたように、現状では低温域におけるジルカロイの腐食速度の律速プロセスを含めた腐食メカニズムは明らかになっていない。また、地層処分されるハルは高温の炉水中で腐食が進行した被覆管であり、水素を吸収して脆化していることも想定され、本試験で使用した“新品”のジルカロイとは性状が異なる。したがって、ハルの腐食速度評価を行う際にはこうした炉水中での履歴を考慮することも必要である。

これらをふまえると、現状では経験則モデルをそのまま安全評価に使用することは不適と考える。

2.3.6 まとめ

1970 年代までのジルカロイの腐食データに基づく高温域の経験則モデルを低温域に外挿するにあたり、その信頼性を確認するために、平成 23 年度に実施した腐食試験に供したジルカロイ試料と同じ組成の試料を用いて、やや高温の 180°C での腐食速度データを水素発生量測定法及び腐食増量測定法によって取得した。その結果、180°C の腐食速度定数は高温域での腐食速度定数のほぼ外挿直線上に位置していたことから、高温域に比べてより低温域に近い温度である 180°C の条件においても、ジルカロイの腐食メカニズムは高温域と同じである可能性が示唆された。これにより、経験則モデルの信頼性を確認することができた。

また、沿岸立地された処分場におけるシナリオで想定される化学環境やジルカロイの腐食速度に影響を及ぼす可能性のある因子として塩分濃度と酸化還元電位に着目し、NaCl 成分や溶存酸素がジルカロイの腐食に及ぼす影響の有無やその程度を上述の腐食試験法を用いて確認した。

その結果、**NaCl 成分は、温度ほどはジルカロイの腐食に影響を及ぼさないことがわかった。**一方、**有意な溶存酸素が存在する大気平衡条件における 80°C~120°C での 121 日間までの範囲におけるジルカロイの腐食量の範囲は、脱酸素条件とは大きく異なることが確認できた。**~~これらの因子は、温度ほどはジルカロイの腐食に影響を及ぼさないことがわかった。~~

一方、経験則モデルを安全評価に使用するためには、数千年あるいは数万年といった長期に

におけるジルカロイ腐食速度の設定が確からしい、あるいは少なくとも保守側であるかどうかを判断することが必要であり、そのためには、腐食速度の律速プロセスを含めた腐食メカニズムを明らかにすることが不可欠である。低温域におけるジルカロイ腐食の律速プロセスとなっている可能性の高い因子としては、ジルカロイ表面に形成される酸化皮膜の構造や酸化皮膜中の酸素の拡散が挙げられるが、現状では明らかになっていない。加えて、地層処分されるハルの腐食速度評価を行うために必要な、炉水中での履歴による腐食への影響についても十分把握されていない。以上のことから、現状では経験則モデルをそのまま安全評価に使用することは不適と考える。

今後、酸化皮膜中におけるOの拡散種の同定や、密度や間隙率といった酸化皮膜の構造分析をすすめ、低温域におけるジルカロイの腐食速度を律速するプロセスを明らかにしていくことが必要である。

2.6 まとめ

放射化金属の腐食モデルの作成については、使用済み燃料被覆管（ハル）の母材であるジルカロイの腐食速度に関する既往の高温域（300℃付近）での経験則モデルを処分環境で想定される100℃以下の低温域に外挿するにあたり、その信頼性を確認するために、最近の組成のジルカロイ試料を用いてやや高温の180℃での腐食速度データを水素発生量測定法及び腐食増量測定法によって取得した。その結果、180℃の腐食速度定数は高温域での腐食速度定数のほぼ外挿直線上に位置していたことから、高温域に比べてより低温域に近い温度である180℃の条件においても、ジルカロイの腐食メカニズムは高温域と同じである可能性が示唆され、経験則モデルの信頼性を確認することができた。また、沿岸立地された処分場におけるシナリオで想定される化学環境やジルカロイの腐食速度に影響を及ぼす可能性のある因子として塩分濃度と酸化還元電位に着目し、海水成分や溶存酸素がジルカロイの腐食に及ぼす影響の有無やその程度を上述の腐食試験法を用いて確認し、**NaCl成分は、温度ほどはジルカロイの腐食に影響を及ぼさないこと、有意な溶存酸素が存在する大気平衡条件における80℃～120℃での121日間までの範囲におけるジルカロイの腐食量の範囲は、脱酸素条件とは大きく異なることをそれぞれこれらの因子は、温度ほどはジルカロイの腐食に影響を及ぼさないことを確認した。**一方、経験則モデルを安全評価に使用するためには、数千年や数万年といった長期におけるジルカロイ腐食速度の設定が確からしい、あるいは少なくとも保守側であるかどうかを判断することが必要であり、その観点では、これまでに解明されていない低温域におけるジルカロイの腐食メカニズムについての理解および地層処分されるハルの腐食速度評価を行うために必要な炉水中での履歴による影響についての理解が不可欠であることを示した。