

新旧対照表

(傍線部分は改正部分)

修正後	修正前	備考
<p>平成26年度「地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備（安全評価に向けた評価手法の整備）」報告書 (平成27年3月) 平成27年3月31日</p> <p>1. 序論 (修正無し)</p> <p>1.3 成果概要</p> <p>1.3.1 廃棄体・人工バリア材の性能評価モデルの整備 (修正無し)</p> <p>(2) 放射化金属の腐食モデルの作成</p> <p>使用済燃料の燃料被覆管の切断片であるハルは、地下 300m 以深の地層に処分（地層処分）することが計画されている。ハルの内部には原子炉内での放射化によって生成した放射性核種が含まれており、地層処分後に溶出して人の生活圏に達し放射線影響を与える恐れがある。そのため、地層処分の安全性を判断するためには、ハルの溶出量（溶出速度）を考慮した人への長期的な影響を評価（安全評価）する必要がある。これに対し、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」）⁽³⁾では、ハルからの放射性核種の溶出がジルカ</p>	<p>平成26年度「地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備（安全評価に向けた評価手法の整備）」報告書 (平成27年3月) 平成27年3月31日</p> <p>序論 (記載省略)</p> <p>1.3 成果概要</p> <p>1.3.1 廃棄体・人工バリア材の性能評価モデルの整備 (記載省略)</p> <p>(2) 放射化金属の腐食モデルの作成</p> <p>使用済燃料の燃料被覆管の切断片であるハルは、地下 300m 以深の地層に処分（地層処分）することが計画されている。ハルの内部には原子炉内での放射化によって生成した放射性核種が含まれており、地層処分後に溶出して人の生活圏に達し放射線影響を与える恐れがある。そのため、地層処分の安全性を判断するためには、ハルの溶出量（溶出速度）を考慮した人への長期的な影響を評価（安全評価）する必要がある。これに対し、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」）⁽³⁾では、ハルからの放射性核種の溶出がジルカ</p>	

<p>ロイの腐食にともない調和的に進展すると仮定し、長期的に一定速度で進行するとした安全評価が行われた。</p> <p>しかしながら、数千年あるいは数万年といった長期的な腐食量（腐食速度）の評価をするためには、数年程度の試験で得られた腐食速度データを単に長期へ外挿するだけでは不十分であり機構論的な裏付けが必要である。すなわち、腐食のメカニズムを解明することが必要である。</p> <p>平成 25 年度の試験では、PWR の燃料被覆管の母材であるジルカロイ-4 を用いて、酸化皮膜中の酸素イオン伝播支配の説および酸化皮膜中の水拡散支配の説を作業仮説とし、二つの作業仮説における水素発生過程の同位体効果が異なることを利用して、100℃以下の低温域の温度条件で腐食メカニズムの解明を行った。その結果、<u>酸素イオン伝播メカニズムで想定した水素同位体比（D/H 比）を示したが、中間的な値を示したデータもあるため</u>（図 1.3-4）、二つの腐食メカニズムが共存していることも考えられたが、腐食メカニズムの解明には至らなかった。</p> <p>ジルカロイ-4 の腐食メカニズム解明手法は、新しい実験手法でまだ実績がないことから、平成 26 年度は、腐食メカニズムが知られている<u>ジルカロイ-4 以外の金属で同様の試験を行い、メカニズム解明手法の信頼性を向上させ、その上で昨年度に得られた結果から再度ジルカロイ-4 の腐食メカニズムについて考察を行い、長期の腐食モデルを作成した。</u></p>	<p>ロイの腐食にともない調和的に進展すると仮定し、長期的に一定速度で進行するとした安全評価が行われた。</p> <p>しかしながら、数千年あるいは数万年といった長期的な腐食量（腐食速度）の評価をするためには、数年程度の試験で得られた腐食速度データを単に長期へ外挿するだけでは不十分であり機構論的な裏付けが必要である。すなわち、腐食のメカニズムを解明することが必要である。</p> <p>平成 25 年度の試験では、PWR の燃料被覆管の母材であるジルカロイ-4 を用いて、酸化皮膜中の酸素イオン伝播支配の説および酸化皮膜中の水拡散支配の説を作業仮説とし、二つの作業仮説における水素発生過程の同位体効果が異なることを利用して、100℃以下の低温域の温度条件で腐食メカニズムの解明を行った。その結果、<u>二つのメカニズムで想定した水素同位体比（D/H 比）のどちらにもならず中間の値を示し</u>（図 1.3-4）、二つの腐食メカニズムが共存していることが考えられたが、腐食メカニズムの解明には至らなかった。</p> <p>ジルカロイの腐食メカニズム解明手法は、新しい実験手法でまだ実績がないことから、平成 26 年度は、腐食メカニズムが明らかになっている<u>ジルカロイ以外の金属で同様の試験を行い、メカニズム解明手法の信頼性を確認した。</u>その上で昨年度に得られた結果から再度ジルカロイの腐食メカニズムについて考察を行い、長期の腐食モデルを作成した。</p>	<p>記 載 の 適正化</p> <p>記 載 の 適正化</p>
--	---	---

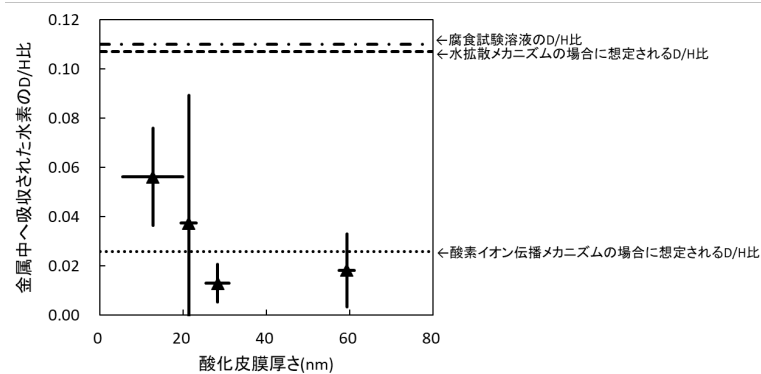


図 1.3-4 酸素イオン伝播の腐食メカニズムと水拡散の腐食メカニズムで想定された水素同位体比と試験で測定されたジルコイ金属中の水素同位体比

水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明手法の信頼性を確認するため、腐食メカニズムが知られている金属を選定し試験をすることとした。炭素鋼は腐食メカニズムが知られている金属であり、酸化皮膜中を H_2O 等の化学種が拡散して腐食が進展することなどが知られている⁽⁴⁾。

(修正無し)

ジルコニウムは腐食メカニズムが知られている金属であり、ポーラスな塊状酸化物を部分的に形成する金属として知られている⁽⁶⁾。

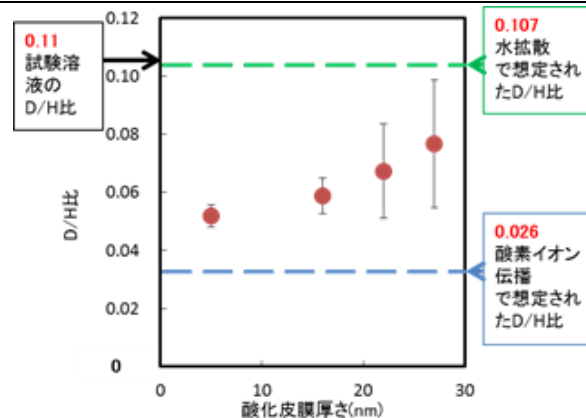


図 1.3-4 酸素イオン伝播の腐食メカニズムと水拡散の腐食メカニズムで想定された水素同位体比と試験で測定されたジルコイ金属中の水素同位体比

水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明手法の信頼性を確認するため、腐食メカニズムが明らかになっている金属を選定し試験をすることとした。炭素鋼は腐食メカニズムが明らかとなっている金属であり、酸化皮膜中を H_2O 等の化学種が拡散して腐食が進展することなどが知られている⁽⁴⁾。

(記載省略)

ジルコニウムは腐食メカニズムが明らかになっている金属であり、ポーラスな塊状酸化物を部分的に形成する金属として知られている⁽⁶⁾。

図の修正

記載の適正化

記載の適正化

<p>(修正無し)</p> <p>気相中の水素同位体比</p> <p>図 1.3-7 に炭素鋼とジルコニウムとジルカロイ-4 (ジルカロイ-4は平成 25 年度データ) の気相中の水素同位体比 (D/H 比) を酸化皮膜厚さに対してプロットした。<u>炭素鋼の腐食に伴って放出された水素の D/H 比は腐食試験に用いた溶液の D/H に比べて低く、明らかな同位体効果を示している。この D/H 比は平成 25 年度に得られたジルカロイ-4 の腐食に伴って放出された水素の D/H 比と同レベルである。炭素鋼の腐食における水の分解反応は豊富に水のある条件で起こるものであり、ジルカロイ-4 の腐食に伴って放出される水素の D/H 比が炭素鋼のそれと同等であるということは、ジルカロイ-4 の腐食における水の分解反応も豊富に水のある条件で起こる、即ち、酸素イオン伝播メカニズムが支配的であることを示すものである。</u></p> <p><u>ジルコニウムの腐食に伴って放出された水素の D/H 比も、ジルカロイ-4 や炭素鋼のそれと同レベルの値を示している。ジルコニウムの腐食はもともと、水拡散メカニズムが支配的と考え、腐食試験に用いた溶液の D/H 比と同程度の D/H 比の水素が放出されると予想していた。その予想は正しくなかった。ジルコニウムの酸化皮膜が保護性の低い塊状酸化物となった場合には、豊富に水のある条件下で水分解が起こることになるので、炭素鋼と同様の D/H 比になるわけだが、TEM 観察結果、</u></p>	<p>(記載省略)</p> <p>気相中の水素同位体比</p> <p>図 1.3-7 に炭素鋼とジルコニウムとジルカロイ (ジルカロイは平成 25 年度データ) の気相中の水素同位体比 (D/H 比) を酸化皮膜厚さに対してプロットした。<u>炭素鋼試料として測定して得られた D/H 比は、酸化皮膜の厚さに関わらず豊富な水のある条件で起こる水分解反応で想定された D/H 比と同様となり、強い同位体効果を受けたことを示した。このことは、酸化皮膜の隙間を拡散してきた豊富な水と鉄との腐食反応のメカニズムおよび鉄イオン (Fe²⁺) が酸化皮膜を拡散して液相/酸化皮膜界面で液相にある豊富な水と反応をするメカニズムのそれぞれで強い同位体効果を受けた水素を気相中に発生する炭素鋼の腐食メカニズムと整合した。ジルコニウムを試料として測定して得られた D/H 比は、皮膜の薄い場合 (5nm) も厚い場合 (31nm) も豊富な水のある条件で起こる水分解反応で想定した D/H 比と同様であった。これは、酸化皮膜の一部を占める塊状酸化物を通して豊富に供給される水とジルコニウムの腐食反応のメカニズムでの強い同位体効果を受けた水素を気相中に放出するジルコニウムの腐食メカニズムと整合した。また、D/H 比が皮膜の厚さにかかわらず低い値であった理由として、水拡散の腐食メカニズムで発生した水素の影響が少なく、塊状酸化物の腐食メカニズムで発生した水素の影響を強く受けたことと、酸</u></p>	<p>記載の 適正化</p>
--	---	--------------------

HR-RBS の結果、腐食速度の結果のいずれにも、塊状酸化物生成の兆候は見られない。ジルコニウムの腐食のメカニズムも、ジルカロイ-4 と同じ、即ち酸素イオン伝播メカニズムと考えるべきなのかもしれない。

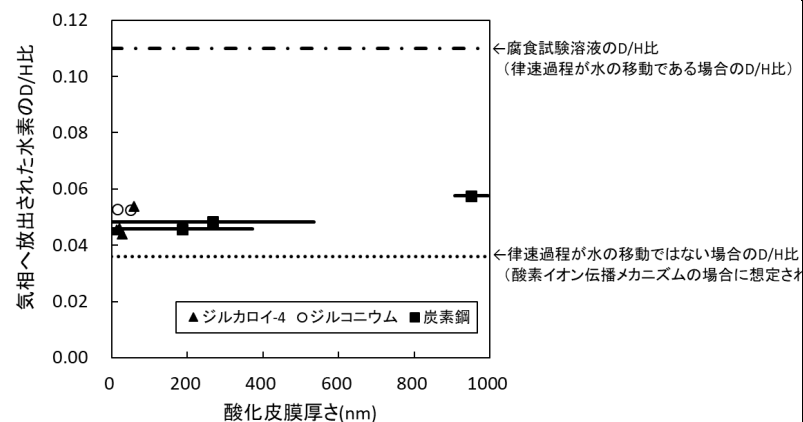


図 1.3-7 ジルカロイ-4 とジルコニウムと炭素鋼の気相中水素同位体比

金属中の水素同位体比

図 1.3-8 にジルコニウムとジルカロイ（ジルカロイは平成 25 年度データ）の金属中の水素同位体比を酸化皮膜厚さに対してプロットした。ジルコニウムの金属中 D/H 比は、酸化皮膜が薄い場合には誤差が大きく、酸化皮膜が厚い条件では酸素イオン

化皮膜が厚くなるにともない塊状酸化物も成長したことで塊状酸化物の腐食メカニズムの影響が維持されたと考えられた。考察されたことも含めて、ジルコニウムの気相中の D/H 比は、ジルコニウムの腐食メカニズムを反映していると考えられた。

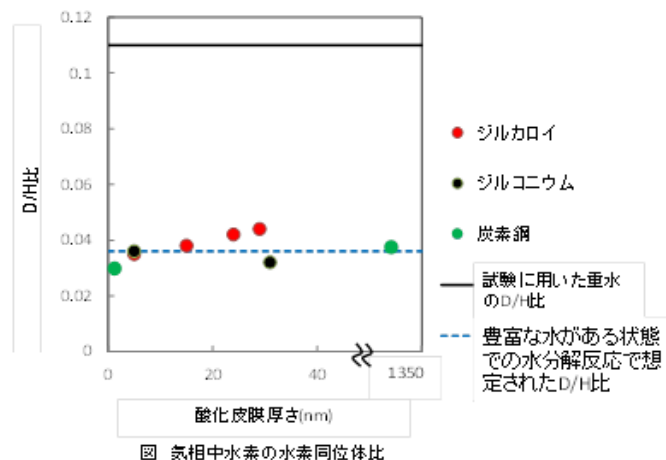


図 1.3-7 ジルカロイとジルコニウムと炭素鋼の気相中水素同位体比

金属中の水素同位体比

図 1.3-8 にジルコニウムとジルカロイ（ジルカロイは平成 25 年度データ）の金属中の水素同位体比を酸化皮膜厚さに対してプロットした。ジルコニウムの金属中 D/H 比は、酸化皮膜が薄い（5nm）条件の時、豊富に水がある状態での水分解反応で想

図の修正

記載の適正化

伝播メカニズムの場合に想定される D/H 比に近い値を示している。この傾向はジルカロイ-4 について見られた傾向と同じである。この結果からも、ジルコニウムとジルカロイ-4 の腐食メカニズムが同じであると考えたくなるが、十分な根拠があるわけではない。

定された値であった。これは図 1.3-6 に示すジルコニウムの腐食メカニズムのうち塊状酸化物の腐食メカニズムを反映するものである。酸化皮膜が少し厚くなった (31nm) 条件では値が少し高くなっていた。これは図 1.3-6 に示すジルコニウムの腐食メカニズムの塊状酸化物の腐食メカニズムと水拡散のメカニズムの共存を反映するものである。これは、薄い条件では強い同位体効果を受けた水素が D/H 比に強く影響が現れたが、少し厚くなった条件では強い同位体効果を受けた水素に加え弱い同位体効果を受けた水素の影響が D/H 比に現れてきたためと考えられる。また、ジルカロイに比べて D/H 比が低く出ているのは、ジルコニウムの腐食メカニズムのうち塊状酸化物の腐食メカニズムが酸化皮膜/金属界面で起こっており強い同位体効果を受けた水素が金属中に吸収されたことを反映したものである。

炭素鋼やジルコニウムの水素同位体比測定の結果は、それぞれの腐食メカニズムを反映するものであった。これは、腐食メカニズム解明手法の信頼性を示すものであった。このため、この腐食メカニズム解明手法で得られた、酸素イオン伝播メカニズムと水拡散メカニズムの共存とするジルカロイの腐食メカニズムは、信頼性があると考えた。

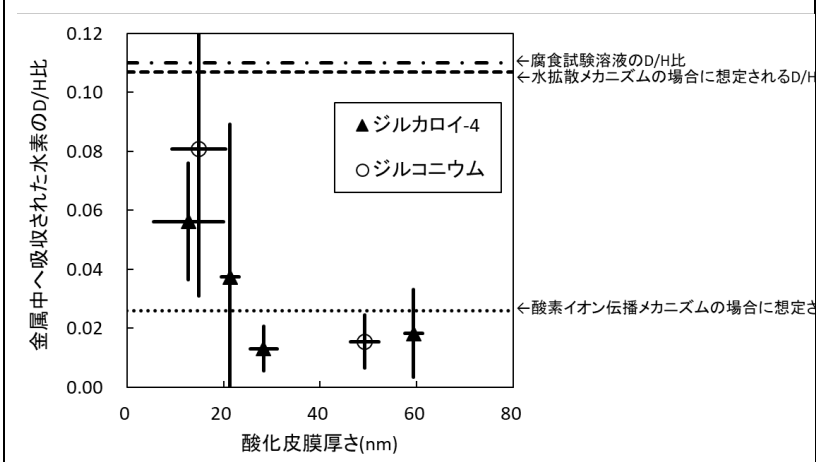


図 1.3-8 ジルカロイ-4とジルコニウムの金属中水素同位体比

ジルカロイ-4の腐食メカニズムの再考

図 1.3-9 にジルカロイ-4の気相中と金属中の水素同位体比(D/H比)を酸化皮膜厚さに対してプロットした。気相中のD/H比よりも金属中のD/H比が高くなる傾向は見られない。もし、ジルカロイ-4の腐食に酸素イオン伝播メカニズムだけでなく、水分解メカニズムも寄与しているのであれば、水分解メカニズムによって金属-酸化物界面で発生する水素は気相へ放出されるよりも、専ら金属中へ吸収されると考えられる。結果として、金属中に吸収された水素のD/H比は水拡散メカニズムの影響を強く受けて、気相中へ放出された水素のD/H比に比べて同位体効果が弱くなるはずである。そのような傾向が見られないこ

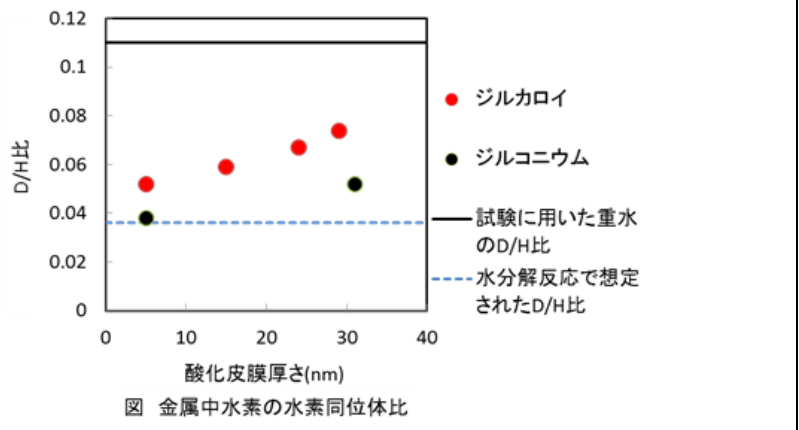


図 1.3-8 ジルカロイとジルコニウムの金属中水素同位体比

ジルカロイの腐食メカニズムの再考

図 1.3-9にジルカロイの気相中と金属中の水素同位体比(D/H比)を酸化皮膜厚さに対してプロットした。気相中と金属中でD/H比の値が異なっていた。その原因として以下のことが考察された。

気相中のD/H比は皮膜が厚くなってもほとんど値が変わらず、豊富な水がある状態での水分解反応で想定されるD/H比付近の低い値であった。この原因として、液相/酸化皮膜界面で発生した水素の影響は強く受けるが、金属/酸化皮膜界面で発生した水素の影響はあまり受けていないことが推測された。これは、液相/酸化皮膜で発生した水素は気相側へ移動しやすく、金

図の修正

追加記載の適正化

とから、ジルカロイ-4の腐食メカニズムに水拡散メカニズムも寄与すると考えるのは適切でなく、酸素イオン伝播メカニズム単独と考えるのが適切である。

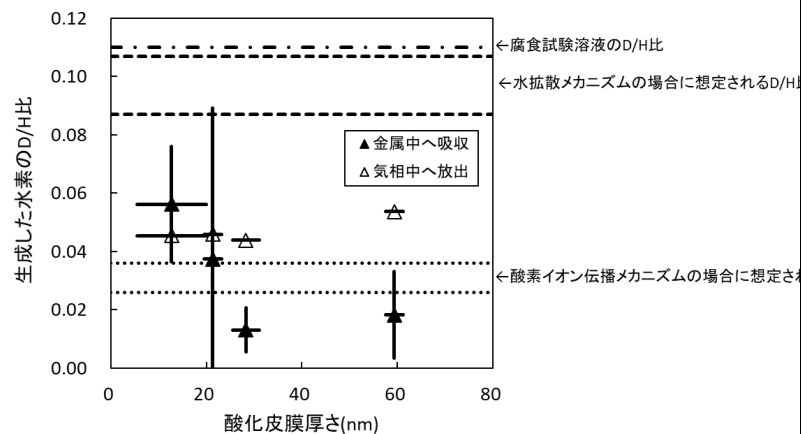


図 1.3-9 ジルカロイ-4の気相中と金属中の水素同位体比

属/酸化皮膜界面で発生した水素は十分に気相側まで達していないことが考えられた (図 1.3-10)。

金属中の D/H 比は皮膜が厚くなるに従い上昇する傾向を示した (図 1.3-9)。これは、酸化皮膜が薄いときには金属間化合物析出物を通して十分に電子が液相/酸化皮膜界面に供給され酸素イオン伝播の腐食メカニズムが働くが、酸化皮膜が厚くなるに従い電子を液相/酸化皮膜界面まで供給することができる大きさの金属間化合物析出物の割合は減っていき、相対的に酸素イオン伝播の腐食メカニズムで発生する水素量が減少するためと考えられた。

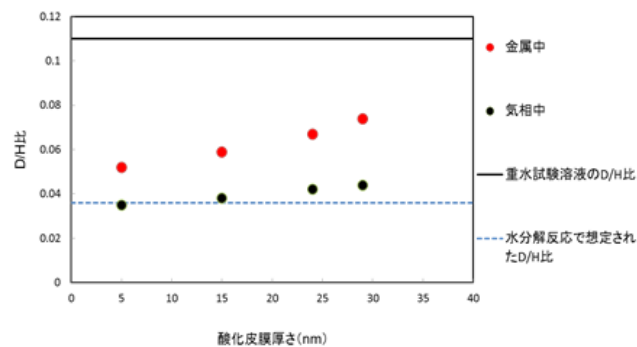


図 1.3-9 ジルカロイの気相中と金属中の水素同位体比

図の修正

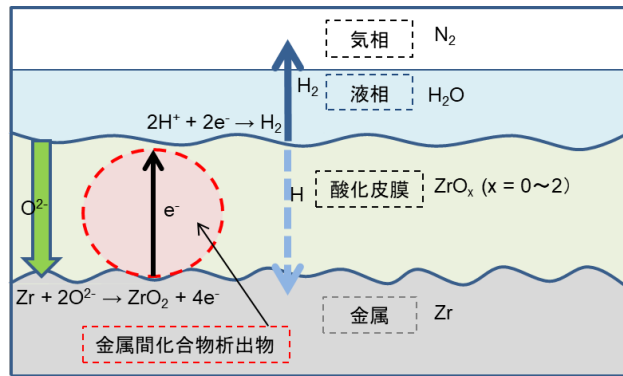


図 1.3-10 ジルカロイ-4の腐食メカニズム模式図（平成 26 年度案）

(修正無し)

2.3 放射化金属の腐食モデルの作成

2.3.1 背景と目的

使用済燃料の燃料被覆管の切断片であるハルは、地下 300m 以深の地層に処分（地層処分）することが計画されている。ハルの内部には原子炉内での放射化によって生成した放射性核種が含まれており、地層処分後に溶出して人の生活圏に達し放射線影響を与える恐れがある。そのため、地層処分の安全性を判断するためには、ハルの溶出量（溶出速度）を考慮した人への長期的な影響を評価（安全評価）する必要がある。これに対し、第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ（以下「第 2 次

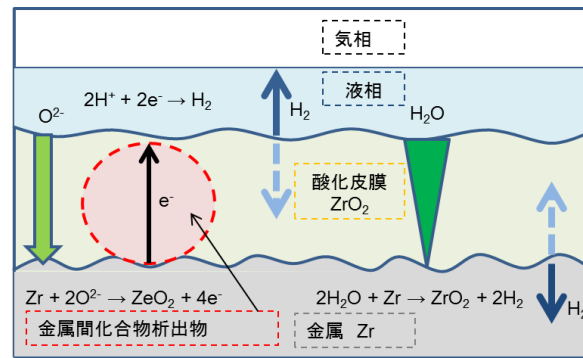


図 1.3-10 ジルカロイの腐食メカニズム模式図（平成 26 年度案）

(記載省略)

2.3 放射化金属の腐食モデルの作成

2.3.1 背景と目的

使用済燃料の燃料被覆管の切断片であるハルは、地下 300m 以深の地層に処分（地層処分）することが計画されている。ハルの内部には原子炉内での放射化によって生成した放射性核種が含まれており、地層処分後に溶出して人の生活圏に達し放射線影響を与える恐れがある。そのため、地層処分の安全性を判断するためには、ハルの溶出量（溶出速度）を考慮した人への長期的な影響を評価（安全評価）する必要がある。これに対し、第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ（以下「第 2 次

図の修正

TRU レポートJ) ⁽¹⁾では、ハルからの放射性核種の溶出がジルカロイの腐食にともない調和的に進展すると仮定し、長期的に一定速度で進行するとした安全評価が行われた。

しかしながら、数千年あるいは数万年といった長期的な腐食量（腐食速度）の評価をするためには、数年程度の試験で得られた腐食速度データを単に長期へ外挿するだけでは不十分であり機構論的な裏付けが必要である。すなわち、腐食のメカニズムを解明することが必要である。

100℃付近(30℃～120℃)の低温域の試験では、腐食速度が腐食時間の経過とともに低下すること⁽²⁾⁽³⁾、腐食により発生した水素が金属中に吸収されるものと金属外に放出されるものに分かれること⁽²⁾⁽³⁾、発生した水素全量中の金属中に吸収された水素量の割合（水素吸収率）が低温になるほど高くなること⁽²⁾⁽³⁾などが分かっている。一方 300℃程度の高温域では、酸素イオンが酸化皮膜中のアニオン空孔を伝播して金属界面に達して腐食が進行すると考えられる酸化皮膜中の酸素イオン伝播支配の説（仮説①）⁽⁴⁾と、水が酸化皮膜中の細孔を拡散して金属界面に達して腐食が進行すると考えられる酸化皮膜中の水拡散の説（仮説②）⁽⁵⁾が、腐食メカニズムとして提唱されている。

平成 25 年度の試験では、PWR の燃料被覆管の母材であるジルカロイ-4 を用いて、酸化皮膜中の酸素イオン伝播支配の説および酸化皮膜中の水拡散支配の説を作業仮説とし、二つの作業仮説における水素発生過程の同位体効果が異なることを利用

TRU レポートJ) ⁽¹⁾では、ハルからの放射性核種の溶出がジルカロイの腐食にともない調和的に進展すると仮定し、長期的に一定速度で進行するとした安全評価が行われた。

しかしながら、数千年あるいは数万年といった長期的な腐食量（腐食速度）の評価をするためには、数年程度の試験で得られた腐食速度データを単に長期へ外挿するだけでは不十分であり機構論的な裏付けが必要である。すなわち、腐食のメカニズムを解明することが必要である。

100℃付近(30℃～120℃)の低温域の試験では、腐食速度が腐食時間の経過とともに低下すること⁽²⁾⁽³⁾、腐食により発生した水素が金属中に吸収されるものと金属外に放出されるものに分かれること⁽²⁾⁽³⁾、発生した水素全量中の金属中に吸収された水素量の割合（水素吸収率）が低温になるほど高くなること⁽²⁾⁽³⁾などが分かっている。一方 300℃程度の高温域では、酸素イオンが酸化皮膜中のアニオン空孔を伝播して金属界面に達して腐食が進行すると考えられる酸化皮膜中の酸素イオン伝播支配の説（仮説①）⁽⁴⁾と、水が酸化皮膜中の細孔を拡散して金属界面に達して腐食が進行すると考えられる酸化皮膜中の水拡散の説（仮説②）⁽⁵⁾が、腐食メカニズムとして提唱されている。

平成 25 年度の試験では、PWR の燃料被覆管の母材であるジルカロイ-4 を用いて、酸化皮膜中の酸素イオン伝播支配の説および酸化皮膜中の水拡散支配の説を作業仮説とし、二つの作業仮説における水素発生過程の同位体効果が異なることを利用

<p>して、100℃以下の低温域の温度条件で腐食メカニズムの解明を行った。その結果は<u>酸素イオン伝播メカニズム支配の可能性を示していたが（図 2.3-1）、酸素イオン伝播メカニズムに加えて水拡散メカニズムも共存している可能性も残された（図 2.3-2）。</u></p> <p>ジルカロイ-4の腐食メカニズム解明手法は、新しい実験手法でまだ実績がないことから、平成 26 年度は、腐食メカニズムが明らかになっているジルカロイ以外の金属で同様の試験を行い、メカニズム解明手法の信頼性向上を図った。その上で昨年度に得られた結果から再度ジルカロイ-4の腐食メカニズムについて考察を行い、長期の腐食モデルを作成した。</p>	<p>して、100℃以下の低温域の温度条件で腐食メカニズムの解明を行った。その結果、<u>二つのメカニズムで想定した水素同位体比（D/H 比）のどちらにもならず中間の値を示し（図 2.3-1）、二つの腐食メカニズムが共存していることが考えられた（図 2.3-2）。</u></p> <p>ジルカロイの腐食メカニズム解明手法は、新しい実験手法でまだ実績がないことから、平成 26 年度は、腐食メカニズムが明らかになっているジルカロイ以外の金属で同様の試験を行い、メカニズム解明手法の信頼性を確認する。その上で昨年度に得られた結果から再度ジルカロイの腐食メカニズムについて考察を行い、長期の腐食モデルを作成した。</p>	<p>記載の 適正化</p>
--	--	--------------------

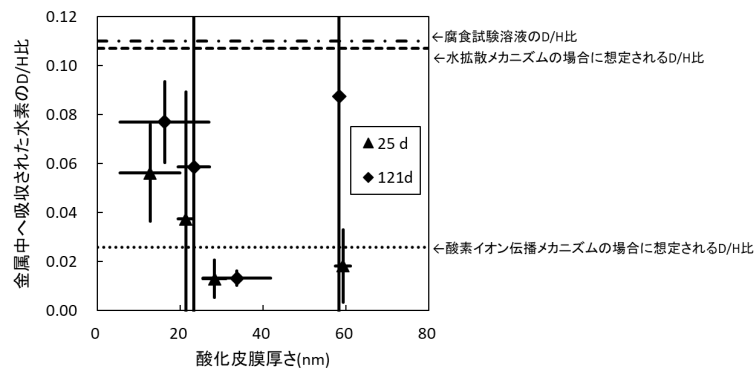


図 2.3-1 酸素イオン伝播の腐食メカニズムと水拡散の腐食メカニズムで想定された水素同位体比と試験で測定されたジルカロイ-4 金属中の水素同位体比

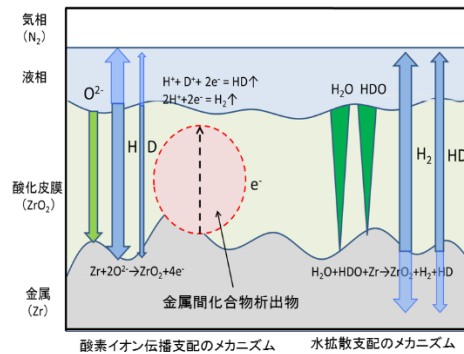


図 2.3-2 ジルカロイ-4 の腐食メカニズム模式図 (平成 25 年度案)

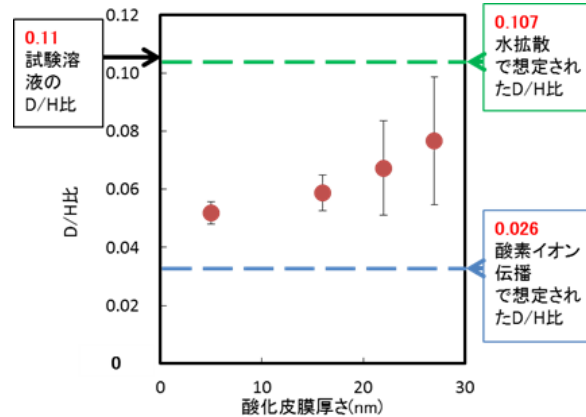


図 2.3-1 酸素イオン伝播の腐食メカニズムと水拡散の腐食メカニズムで想定された水素同位体比と試験で測定されたジルカロイ金属中の水素同位体比

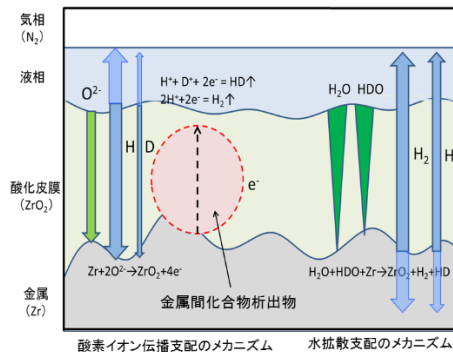


図 2.3-2 ジルカロイの腐食メカニズム模式図 (平成 25 年度案)

図の修正

追加

<p>2.3.2 水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明手法を適用する金属の選定</p> <p>(1) 炭素鋼を選定した理由</p> <p>水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明手法の信頼性向上を図るため、腐食メカニズムが知られている金属を選定し試験をすることとした。炭素鋼は腐食メカニズムが知られている金属であり、酸化皮膜中を H₂O 等の化学種が拡散して腐食が進展することなどが知られている⁽⁶⁾。</p> <p>(修正無し)</p> <p>(2) ジルコニウムを選定した理由</p> <p>ジルコニウムは腐食メカニズムが知られている金属であり、ポーラスな塊状酸化物を部分的に形成する金属として知られている⁽⁸⁾。</p> <p>(修正無し)</p> <p>2.3.3 試験方法</p> <p>(1)ガラスアンプル試験体（ガス蓄積型浸漬腐食試験体）の調製</p> <p>①炭素鋼</p> <p>(修正無し)</p> <p>②ジルコニウム</p> <p>(修正無し)</p>	<p>2.3.2 水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明手法を適用する金属の選定</p> <p>(1) 炭素鋼を選定した理由</p> <p>水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明手法の信頼性を確認するため、腐食メカニズムが明らかになっている金属を選定し試験をすることとした。炭素鋼は腐食メカニズムが明らかとなっている金属であり、酸化皮膜中を H₂O 等の化学種が拡散して腐食が進展することなどが知られている⁽⁶⁾。</p> <p>(記載省略)</p> <p>(2) ジルコニウムを選定した理由</p> <p>ジルコニウムは腐食メカニズムが明らかになっている金属であり、ポーラスな塊状酸化物を部分的に形成する金属として知られている⁽⁸⁾。</p> <p>(記載省略)</p> <p>2.3.3 試験方法</p> <p>(1)ガラスアンプル試験体（ガス蓄積型浸漬腐食試験体）の調製</p> <p>①炭素鋼</p> <p>(記載省略)</p> <p>②ジルコニウム</p> <p>(記載省略)</p>	<p>記載の 適正化</p> <p>記載の 適正化</p>
---	--	---------------------------------------

表 2.3-1 比較金属試料の形状と 1 アンプル分の枚数

	放出水素ガス量測定用試料		吸収水素量測定用試料		表面分析用試料	
	形状	数量	形状	数量	形状	数量
ジルコニウム	3mm×90mm×0.1mmf	102 枚	3mm×50mm×0.05mmf	6 枚	3mm×30mm×0.1mmf	1 枚
炭素鋼	2mm×3mm×30mm	1 個			2mm×3mm×30mm	1 個

(修正無し)

(2) 腐食試験の手順及び分析方法

調製したガラスアンプル試験体を 100℃に設定した恒温槽内に静置し、25 日間保存した。所定期間経過後、アンプル開封器内でアンプルを開封してガラスアンプル気相部に放出された水素ガスをガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-2014）により測定後、同様に水素ガスを適量サンプリングし API-MS を用いて軽水素及び重水素を分析した。次にガラスアンプルよりジルカロイ試料を取り出し、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ（Leco 社製 RH-404）によって吸収された水素測定し、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフで抽出された水素を API-MS を用いて軽水素及び重水素を分析した（図 2.3-6）。

さらに、腐食試験終了後のジルコニウム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

表 2.3-1 比較金属試料の形状と 1 アンプル分の枚数

	放出水素ガス量測定用試料		吸収水素量測定用試料		表面分析用試料	
	形状	数量	形状	数量	形状	数量
ジルコニウム	3mm×90mm×0.1mmf	100 枚	3mm×50mm×0.05mmf	2 枚	3mm×30mm×0.1mmf	1 枚
炭素鋼	2mm×3mm×30mm	2 個				

(記載省略)

(2) 腐食試験の手順及び分析方法

調製したガラスアンプル試験体を 100℃に設定した恒温槽内に静置し、25 日間保存した。所定期間経過後、アンプル開封器内でアンプルを開封してガラスアンプル気相部に放出された水素ガスをガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-2014）により測定後、同様に水素ガスを適量サンプリングし API-MS を用いて軽水素及び重水素を分析した。次にガラスアンプルよりジルカロイ試料を取り出し、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ（Leco 社製 RH-404）によって吸収された水素測定し、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフで抽出された水素を API-MS を用いて軽水素及び重水素を分析した（図 2.3-6）。

さらに、腐食試験終了後のジルコニウム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

表の修正

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 ($t\text{-ZrO}_2$ 、 $m\text{-ZrO}_2$ 、アモルファスなど) を分析した。また、高分解能ラザフォード後方散乱分光装置 (HR-RBS) による酸化皮膜部分の密度の測定も行った。

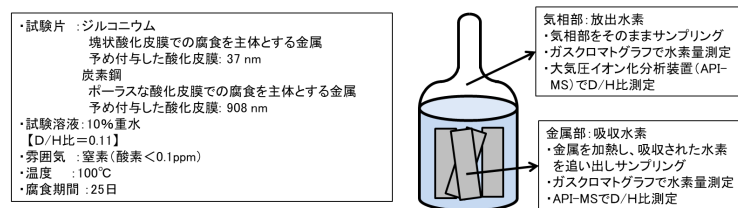


図 2.3-6 腐食試験方法

2.3.4 結果と考察

(1) 腐食速度

表 2.3-2 に試料ごとの腐食速度と水素吸収率を示す。ジルコニウムにおいて、発生水素等価腐食速度 (腐食により発生した水素量を腐食量と等価として算出した腐食速度) は、酸化皮膜厚さ 10 nm 程度ではジルカロイ-4 よりも低い値を示し、酸化皮膜厚さ 50 nm 程度ではジルカロイ-4 よりも高い値を示した。この腐食試験条件下においてはジルコニウムとジルカロイ-4 の腐食速度に大差はなく、どちらの酸化皮膜も同等の保護性を有

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 ($t\text{-ZrO}_2$ 、 $m\text{-ZrO}_2$ 、アモルファスなど) を分析した。また、高分解能ラザフォード後方散乱分光装置 (HR-RBS) による酸化皮膜部分の密度の測定も行った。

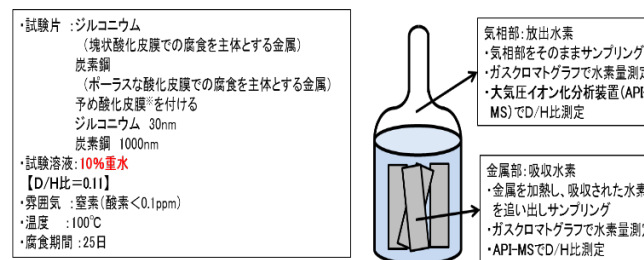


図 2.3-6 腐食試験方法

2.3.4 結果と考察

(1) 腐食速度

表 2.3-2 に試料ごとの腐食速度と水素吸収率を示す。ジルコニウムにおいて、発生水素等価腐食速度 (腐食により発生した水素量を腐食量と等価として算出した腐食速度) が酸化皮膜 5nm で $0.1941 \mu\text{m/y}$ 、酸化皮膜 31nm で $0.0193 \mu\text{m/y}$ に対しジルカロイでは酸化皮膜 5nm で $0.0818 \mu\text{m/y}$ 、酸化皮膜 27nm で $0.0113 \mu\text{m/y}$ となり、皮膜の厚さに関わらず腐食速度がジルカロイの 1.7 倍程度となっていた。これは、皮膜保護性の低い塊

図の修正

記載の適正化

していると考えられた。

これらに対し、炭素鋼の腐食速度は高く、腐食試験前に 908 nm の酸化被膜を付与したケースでも腐食速度は 1/4 程度に低下したのみである。ジルコニウムやジルカロイ-4 に比べて保護性が低い炭素鋼の酸化皮膜の特徴を表していると考えられた。

表 2.3-2 腐食速度と水素吸収率

金属試料	ジルコニウム		ジルカロイ-4		炭素鋼	
酸化皮膜厚さ(nm)	9.3~	46.3~	5.5~	57.5~	0~	908~
腐食試験開始時~終了時	20.4	52.1	19.9	61.2	372	994
放出水素等価腐食速度(μm/y)	0.068	0.0010	0.074	0.0013	3.6	0.83
吸収水素等価腐食速度(μm/y)	0.067	0.072	0.11	0.044	水素吸収 しない	
発生水素等価腐食速度(μm/y)	0.135	0.073	0.18	0.046		
水素吸収率(%)	49.4	98.6	58.8	97.2		

(2) 表面分析

図 2.3-7 に TEM による観察と EDX 分析及び電子線回折の結果を示す。これから、ジルコニウムとジルカロイで同様に結晶化された酸化皮膜 (ZrO₂) が形成されていることが確認され、

状酸化物が腐食速度に影響を与えていると考えられた。

ジルカロイで放出水素等価腐食速度 (腐食により発生し気相中に放出された分の水素量を腐食量と等価として算出した腐食速度) が酸化皮膜 5nm で 0.034 μm/y、酸化皮膜 27nm で 0.0012 μm/y に対し、炭素鋼では酸化皮膜 11nm で 5.22 μm/y、酸化皮膜 1350nm で 2.14 μm/y となり、ジルカロイで皮膜厚さが 5.4 倍に対し腐食速度が 10%程度になっているのに比べて、皮膜が 120 倍程度になっても腐食速度は 40%程度にしかならないことは、ジルカロイに比べて腐食保護性がほとんどない炭素鋼のポーラスな酸化皮膜が腐食速度に影響を与えていると考えられた。

表 2.3-2 腐食速度と水素吸収率

試料	ジルコニウム		ジルカロイ		炭素鋼	
初期酸化皮膜厚さ(nm)	5	31	5	27	11	1350
放出水素等価腐食速度(μm/y)	0.0545	0.0014	0.034	0.0012	5.22	2.14
吸収水素等価腐食速度(μm/y)	0.1396	0.0179	0.0818	0.0101		
発生(放出+吸収)水素等価腐食速度(μm/y)	0.1941	0.0193	0.116	0.0113	水素吸収しない	
水素吸収率(%)	71.9	92.7	70.5	89.6		

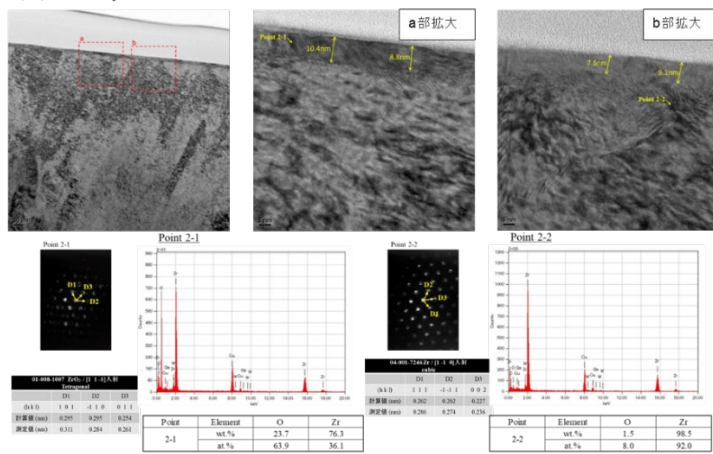
(2) 表面分析

図 2.3-7 に TEM による観察と EDX 分析及び電子線回折の結果を示す。これから、ジルコニウムとジルカロイで同様に結晶化された酸化皮膜 (ZrO₂) が形成されていることが確認され、

表の修正

<p>結晶構造で大きな差異はみられなかった。</p> <p>表 2.3-3 に HR-RBS 分析による密度の結果を示す。<u>ジルカロイ-4 の酸化皮膜は密度(5.4±1.9) g/cm³であり、誤差が大きいものの、知られている ZrO₂ の密度(5.6 g/cm³)に近い値を示した。ジルコニウムの酸化皮膜の密度についてはデータが一つしかないため誤差の評価が困難であり、精緻な議論はできないものの、知られている ZrO₂ の密度(5.6 g/cm³)に比べて著しく低いとは考えられない。</u></p>	<p>結晶構造で大きな差異はみられなかった。</p> <p>表 2.3-3 に HR-RBS 分析による密度の結果を示す。<u>これから、ジルカロイの酸化皮膜が密度 5.4g/cm³であるのに対しジルコニウムの酸化皮膜では 4.7g/cm³ となり密度が低い傾向がみられた。これは、酸化皮膜中の一部にポーラス状で密度の低い塊状酸化物が存在していることを反映していると考えられた。</u></p>	<p>記載の 適正化</p>
--	---	--------------------

ジルコニウム



ジルカロイ-4

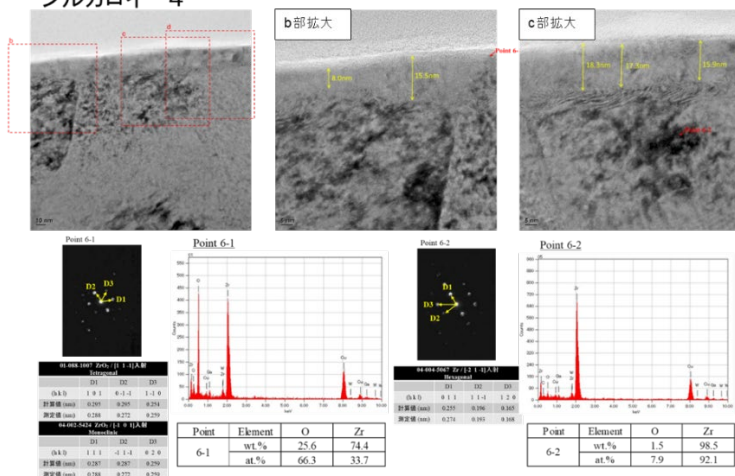
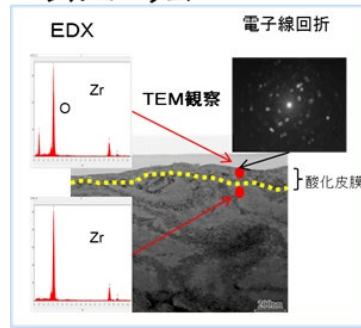


図 2.3-7 TEM による観察と EDX 分析及び電子線回折の結果

ジルコニウム



ジルカロイ

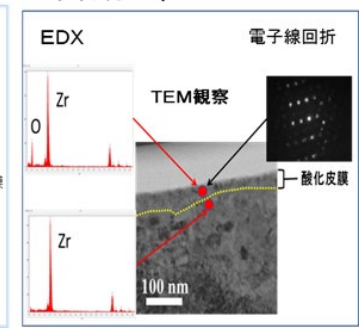


図 2.3-7 TEM による観察と EDX 分析及び電子線回折の結果

図の修正

表 2.3-3 HR-RBS 分析による表面皮膜の密度算出結果

腐食試験条件					TEM 皮膜 厚さ (nm)	面密度 ($\times 10^{15}$ atoms/cm ²)	体積密度 (g/cm ³)
供試材		温度 (°C)	期間 (日)	酸化 皮膜 付与			
材質	酸化 皮膜 付与				皮膜 (nm)		
Zry-4	無	5.5 ^{*1}	100	25	6.3	60.0	7.3
Zry-4	無	5.5 ^{*1}	100	121	13.5	70.7	4.0
Zry-4	有	57.5 ^{*2}	100	25	19.7	109.5	4.2
Zry-4	有	57.5 ^{*2}	100	121	13.6	104.3	6.0
Zr	有	46.3 ^{*3}	100	25	9.0	91.7	7.7

*1: 酸化皮膜付与を行わない試料に生成していた酸化皮膜(TEM
観察による評価値)

*2: *1(5.5 nm) + 付与した酸化皮膜(52 nm, 重量法による評価値)

*3: *1(9.3 nm) + 付与した酸化皮膜(37 nm, 重量法による評価値)

(3) 水素同位体比

①気相中の水素同位体比

図 2.3-8 に炭素鋼とジルコニウムとジルカロイ (ジルカロイは平成 25 年度データ) の気相中の水素同位体比 (D/H 比) を酸化皮膜厚さに対してプロットした。炭素鋼の腐食に伴って放出された水素の D/H 比は腐食試験に用いた溶液の D/H に比べて低く、明らかな同位体効果を示している。この D/H 比は平成 25 年度に得られたジルカロイ-4 の腐食に伴って放出された水素の D/H 比と同レベルである。炭素鋼の腐食における水の分解反応は豊富に水のある条件で起こるものであり、ジルカロイ-4 の

表 2.3-3 HR-RBS 分析によるジルカロイとジルコニウムの密度

	TEM観察膜厚 (nm)	体積密度 (g/cm ³)
ジルカロイ	25	5.4
ジルコニウム	35	4.7

(3) 水素同位体比

①気相中の水素同位体比

図 2.3-8 に炭素鋼とジルコニウムとジルカロイ (ジルカロイは平成 25 年度データ) の気相中の水素同位体比 (D/H 比) を酸化皮膜厚さに対してプロットした。炭素鋼試料として測定して得られた D/H 比は、酸化皮膜の厚さに関わらず豊富な水のある条件で起こる水分解反応で想定された D/H 比と同様となり、強い同位体効果を受けたことを示した。このことは、酸化皮膜の隙間を拡散してきた豊富な水と鉄との腐食反応のメカニズムおよび鉄イオン (Fe²⁺) が酸化皮膜を拡散して液相/酸化皮膜界

表の修正

記載の
適正化

腐食に伴って放出される水素の D/H 比が炭素鋼のそれと同等であるということは、ジルカロイ-4 の腐食における水の分解反応も豊富に水のある条件で起こる、即ち、酸素イオン伝播メカニズムが支配的であることを示すものである。

ジルコニウムの腐食に伴って放出された水素の D/H 比も、ジルカロイ-4 や炭素鋼のそれと同レベルの値を示している。ジルコニウムの腐食はもともと、水拡散メカニズムが支配的と考え、腐食試験に用いた溶液の D/H 比と同程度の D/H 比の水素が放出されると予想していた。その予想は正しくなかった。ジルコニウムの酸化皮膜が保護性の低い塊状酸化物となった場合には、豊富に水のある条件下で水分解が起こることになるので、炭素鋼と同様の D/H 比になるわけだが、TEM 観察結果、HR-RBS の結果、腐食速度の結果のいずれにも、塊状酸化物生成の兆候は見られない。ジルコニウムの腐食のメカニズムも、ジルカロイ-4 と同じ、即ち酸素イオン伝播メカニズムと考えるべきなのかもしれない。

面で液相にある豊富な水と反応をするメカニズムのそれぞれで強い同位体効果を受けた水素を気相中に発生する炭素鋼の腐食メカニズムと整合した。ジルコニウムを試料として測定して得られた D/H 比は、皮膜の薄い場合 (5nm) も厚い場合 (31nm) も豊富な水のある条件で起こる水分解反応で想定した D/H 比と同様であった。これは、酸化皮膜の一部を占める塊状酸化物を通して豊富に供給される水とジルコニウムの腐食反応のメカニズムでの強い同位体効果を受けた水素を気相中に放出するジルコニウムの腐食メカニズムと整合した。また、D/H 比が皮膜の厚さにかかわらず低い値であった理由として、水拡散の腐食メカニズムで発生した水素の影響が少なく、塊状酸化物の腐食メカニズムで発生した水素の影響を強く受けたことと、酸化皮膜が厚くなるにともない塊状酸化物も成長したことで塊状酸化物の腐食メカニズムの影響が維持されたと考えられた。考察されたことも含めて、ジルコニウムの気相中の D/H 比は、ジルコニウムの腐食メカニズムを反映していると考えられた。

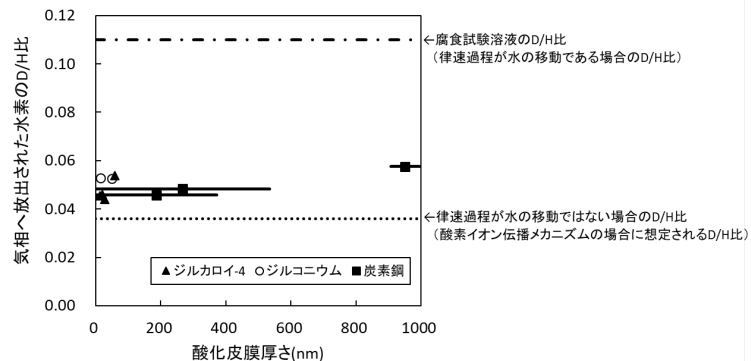


図 2.3-8 ジルカロイ-4 とジルコニウムと炭素鋼の気相中水素同位体比

②金属中の水素同位体比

図 2.3-9 にジルコニウムとジルカロイ（ジルカロイは平成 25 年度データ）の金属中の水素同位体比を酸化皮膜厚さに対してプロットした。ジルコニウムの金属中 D/H 比は、酸化皮膜が薄い場合には誤差が大きく、酸化皮膜が厚い条件では酸素イオン伝播メカニズムの場合に想定される D/H 比に近い値を示している。この傾向はジルカロイ-4 について見られた傾向と同じである。この結果からも、ジルコニウムとジルカロイ-4 の腐食メカニズムが同じであると考えたくなるが、十分な根拠があるわ

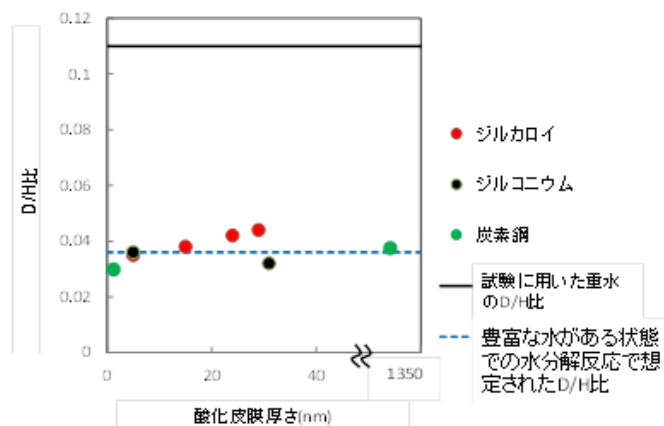


図 気相中水素の水素同位体比

図 2.3-8 ジルカロイとジルコニウムと炭素鋼の気相中水素同位体比

②金属中の水素同位体比

図 2.3-9 にジルコニウムとジルカロイ（ジルカロイは平成 25 年度データ）の金属中の水素同位体比を酸化皮膜厚さに対してプロットした。ジルコニウムの金属中 D/H 比は、酸化皮膜が薄い（5nm）条件の時、豊富に水がある状態での水分解反応で想定された値であった。これは図 2.3-4 に示すジルコニウムの腐食メカニズムのうち塊状酸化物の腐食メカニズムを反映するものである。酸化皮膜が少し厚くなった（31nm）条件では値が少し高くなっていた。これは図 2.3-4 に示すジルコニウムの腐

図の修正

記載の適正化

けではない。

食メカニズムの塊状酸化物の腐食メカニズムと水拡散のメカニズムの共存を反映するものである。これは、薄い条件では強い同位体効果を受けた水素が D/H 比に強く影響が現れたが、少し厚くなった条件では強い同位体効果を受けた水素に加え弱い同位体効果を受けた水素の影響が D/H 比に現れてきたため考えられる。また、ジルカロイに比べて D/H 比が低く出ているのは、ジルコニウムの腐食メカニズムのうち塊状酸化物の腐食メカニズムが酸化皮膜/金属界面で起こっており強い同位体効果を受けた水素が金属中に吸収されたことを反映したものである。

炭素鋼やジルコニウムの水素同位体比測定の結果は、それぞれの腐食メカニズムを反映するものであった。これは、腐食メカニズム解明手法の信頼性を示すものであった。このため、この腐食メカニズム解明手法で得られた、酸素イオン伝播メカニズムと水拡散メカニズムの共存とするジルカロイの腐食メカニズムは、信頼性があると考えた。

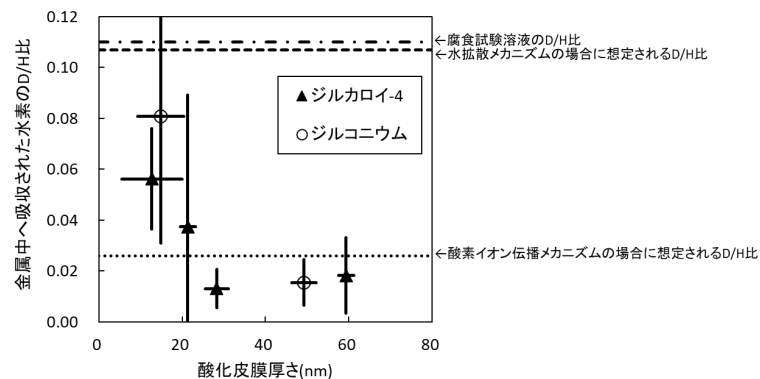


図 2.3-9 ジルカロイ-4とジルコニウムの金属中水素同位体比

(4) ジルカロイ-4の腐食メカニズムの再考

図 2.3-10 にジルカロイ-4 の気相中と金属中の水素同位体比 (D/H 比) を酸化皮膜厚さに対してプロットした。気相中の D/H 比よりも金属中の D/H 比が高くなる傾向は見られない。もし、ジルカロイ-4 の腐食に酸素イオン伝播メカニズムだけでなく、水分解メカニズムも寄与しているのであれば、水分解メカニズムによって金属-酸化物界面で発生する水素は気相へ放出されるよりも、専ら金属中へ吸収されると考えられる。結果として、金属中に吸収された水素の D/H 比は水拡散メカニズムの影響を強く受けて、気相中へ放出された水素の D/H 比に比べて同位体効果が弱くなるはずである。そのような傾向が見られないことから、ジルカロイ-4 の腐食メカニズムに水拡散メカニズムも

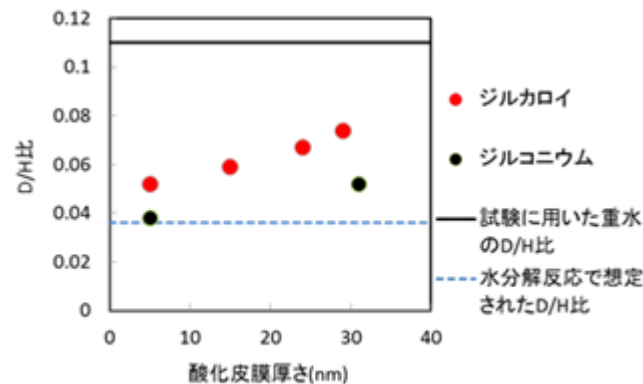


図 金属中水素の水素同位体比

図 2.3-9 ジルカロイとジルコニウムの金属中水素同位体比

(4) ジルカロイの腐食メカニズムの再考

図 2.3-10 にジルカロイの気相中と金属中の水素同位体比 (D/H 比) を酸化皮膜厚さに対してプロットした。まず、気相中と金属中とで D/H 比の値が異なっていた。その原因として以下のことが考察された。

気相中の D/H 比は皮膜が厚くなってもほとんど値が変わらず、豊富な水がある状態での水分解反応で想定される D/H 比付近の低い値であった。この原因として、液相/酸化皮膜界面で発生した水素の影響は強く受けるが、金属/酸化皮膜界面で発生した水素の影響はあまり受けていないことが推測された。これは、液相/酸化皮膜で発生した水素は気相側へ移動しやすく、金属/酸化皮膜界面で発生した水素は十分に気相側まで達してい

図の修正

追加
記載の
適正化

寄与すると考えるのは適切でなく、酸素イオン伝播メカニズム
 単独と考えるのが適切である。

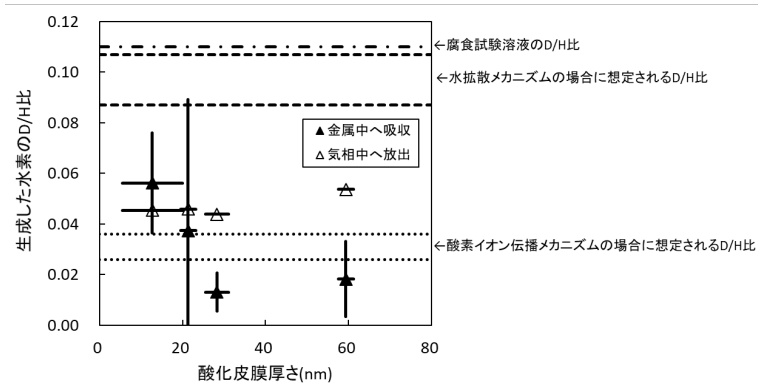


図 2.3-10 ジルカロイ-4 の気相中と金属中の水素同位体比

ないことが考えられた。(図 2.3-11)。

金属中の D/H 比は皮膜が厚くなるに従い上昇する傾向を示した(図 2.3-10)。これは、酸化皮膜が薄いときには金属間化合物析出物を通して十分に電子が液相/酸化皮膜界面に供給され酸素イオン伝播の腐食メカニズムが働くが、酸化皮膜が厚くなるに従い電子を液相/酸化皮膜界面まで供給することができる大きさの金属間化合物析出物の割合は減っていき、相対的に酸素イオン伝播の腐食メカニズムで発生する水素量が減少するためと考えられた。

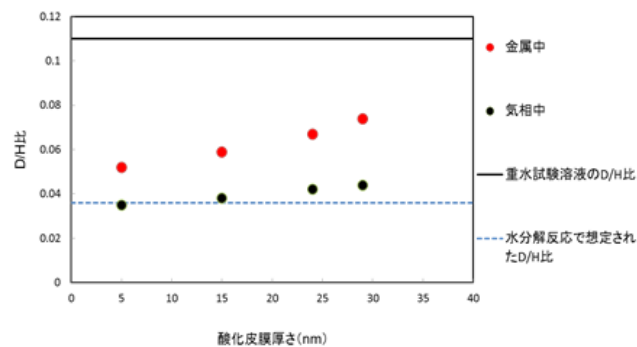


図 2.3-10 ジルカロイの気相中と金属中の水素同位体比

図の修正

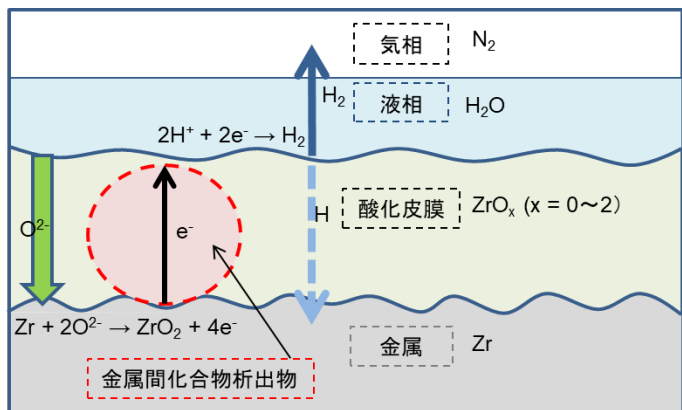


図 2.3-11 ジルカロイ-4の腐食メカニズム(酸素イオン伝播) 模式図

2.3.5 長期の腐食モデル

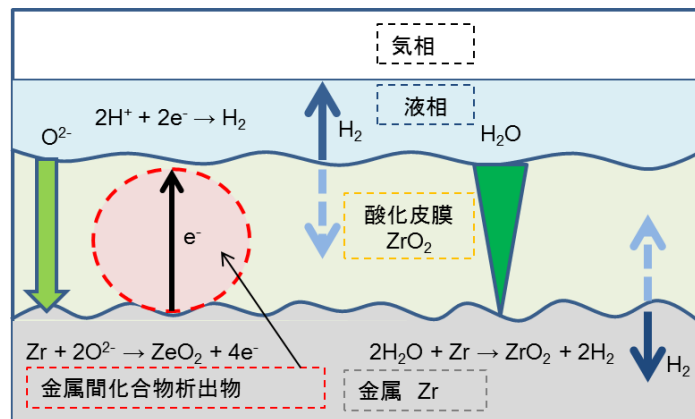


図 2.3-11 ジルカロイの腐食メカニズム模式図(平成 26 年度案)

2.3.5 長期の腐食モデル

(1) 二つの腐食メカニズムが長期的に共存するのかの検討
 ジルカロイの腐食メカニズムのうち酸素イオン伝播の腐食メカニズムは、金属間化合物析出物が液相/酸化皮膜界面に電子を供給することで成立するメカニズムであるが、金属間化合物析出物は有限の大きさ(最大1μm程度)であり、長期の腐食量を評価するため成長する酸化皮膜との関係(酸素イオン伝播のメカニズムの影響)を考察する必要がある。

図2.3-12にはジルカロイの長期腐食における遷移の発生と繰返しを図を示しており、Hillnerらの300℃付近の試験から、酸化皮

図の修正

削除

膜は $2\mu\text{m}$ 程度まで成長して皮膜が破壊される遷移を繰り返すと考えられている。この $2\mu\text{m}$ という厚さは、酸素イオン伝播支配のメカニズムに必要な金属間化合物の大きさ $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ より厚いが、 $2\mu\text{m}$ という酸化皮膜厚さは均一ではなく $1\mu\text{m}$ 程度の薄さの箇所もあるときに遷移が起こると考えるのが自然である (図 2.3-13)。そのため、水拡散支配のメカニズムが二乗則にそって一定に進むのに対し、膜厚が厚くなるにつれて酸素イオン伝播支配のメカニズムの影響が減っていくが、遷移の時まで両メカニズムは共存すると考えられた。

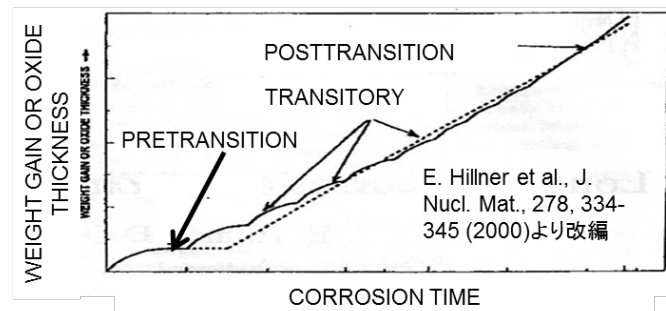


図 2.3-12 ジルカロイの長期腐食における遷移の発生と繰返しの図

(1) 三乗則の検討

酸素イオン伝搬メカニズムは拡散律速であるため二乗則のモデルであるが、経験則として提案されている三乗則のモデルとの関係を検討する必要がある。試験期間の三乗則を説明するのに、ジルカロイ-4の腐食メカニズムとして二乗則で表せる酸素イオン伝播メカニズムの他に、試験片を研磨した直後に起こる表面の腐食（表面瞬時腐食）があると考えた。この「表面瞬時腐食」は、例えば、試験片を水に入れることで酸化皮膜中にクラックが発生して水が金属表面に供給され、その部分が瞬時的に腐食するようなメカニズムを想定している。金属面に酸化皮膜が瞬時にできて「表面瞬時腐食」は終わるので継続的な腐食メカニズムではない。また、十分な水との反応であるため強い同位体効果を示す腐食

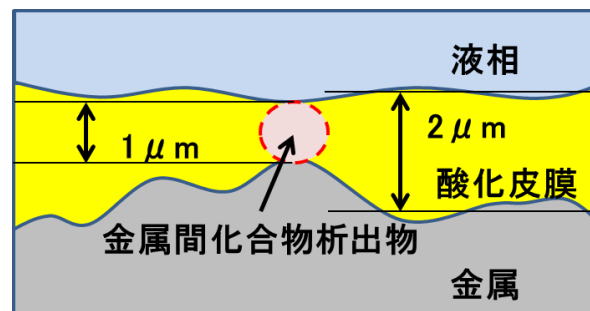


図 2.3-13 金属間化合物析出物の大きさと遷移時の酸化皮膜厚さの関係

(2) 三乗則の検討

二つのメカニズムは拡散律速であるため二乗則のモデルであるが、経験則として提案されている三乗則のモデルとの関係を検討する必要がある。試験期間の三乗則を説明するのに、ジルカロイの腐食メカニズムとして二乗則で表せる酸素イオン伝播メカニズムと水拡散メカニズムの他に、試験片を水に入れるという試験操作の際に起こる腐食（水との接触時腐食）があると考えた。この「水との接触時腐食」は、例えば、試験片を水に入れることで酸化皮膜中にクラックが発生して水が金属表面に供給され、その部分が瞬時的に腐食するようなメカニズムを想定している。金属面に酸化皮膜が瞬時にできて「水との接触時腐食」は終わるので継続的な腐食メカニズムではない。また、十分な水との反応であるため強い同位体効果を示す腐食

記載の
適正化

メカニズムと考えられる。実際の処分環境においては、緩衝材を浸透した水が徐々にジルカロイに接触するため、この「表面瞬時腐食」は実験のみで表される現象であり、一種の **Artifact** (アーティファクト) といえる。

図 2.3-12 に 表面瞬時腐食 のメカニズムを考慮した時間と腐食量の関係を示す。水拡散の腐食メカニズムの二乗則①と酸素イオン伝播の腐食メカニズムの二乗則②及び水との接触時腐食のメカニズムがあり、それぞれの腐食量を加えたものが全腐食量 (黒点線) である。このようにして作成した全腐食量を三乗則及び二乗則と重ねて図 2.3-13 にプロットした。試験期間で酸素イオン伝播と水との接触時腐食を足した腐食を時間でプロットした全腐食量 (黒点線) と三乗則及び二乗則を比較すると、その腐食の進行は三乗則に近いことが分かる。腐食メカニズムからはジルカロイ-4 の腐食の進行は二乗則に従うはずであるが、試験期間の腐食の進行が三乗則に見えることがあり得ると考えられる。

メカニズムと考えられる。実際の処分環境においては、緩衝材を浸透した水が徐々にジルカロイに接触するため、この「水との接触時腐食」は実験のみで表される現象であり、一種の **Artifact** (アーティファクト) といえる。

図 2.3-14 に水との接触時腐食のメカニズムを考慮した時間と腐食量の関係を示す。水拡散の腐食メカニズムの二乗則①と酸素イオン伝播の腐食メカニズムの二乗則②及び水との接触時腐食のメカニズムがあり、それぞれの腐食量を加えたものが全腐食量 (黒点線) である。図 2.3-15 にこのようにして作成した全腐食量と三乗則と二乗則をプロットした。試験期間で水拡散と酸素イオン伝播と水との接触時腐食をたした腐食を時間でプロットした全腐食量 (黒点線) と三乗則及び二乗則を比較すると、その腐食は三乗則に近いことが分かる。このため、試験期間の腐食が三乗則に見えると考えた。これが、試験結果が三乗則で整理される理由である。

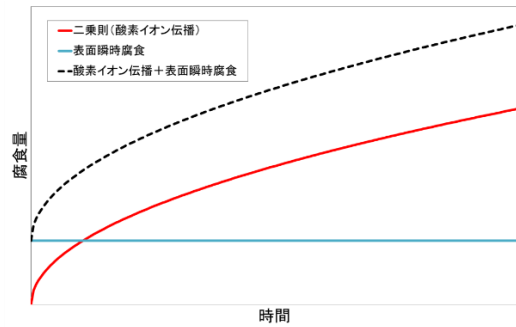


図 2.3-12 表面瞬時腐食のメカニズムを考慮した時間と腐食量の関係

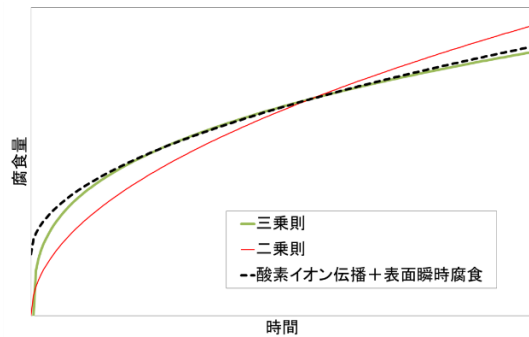


図 2.3-13 全腐食量(酸素イオン伝播+表面瞬時腐食)と三乗則及び二乗則の比較

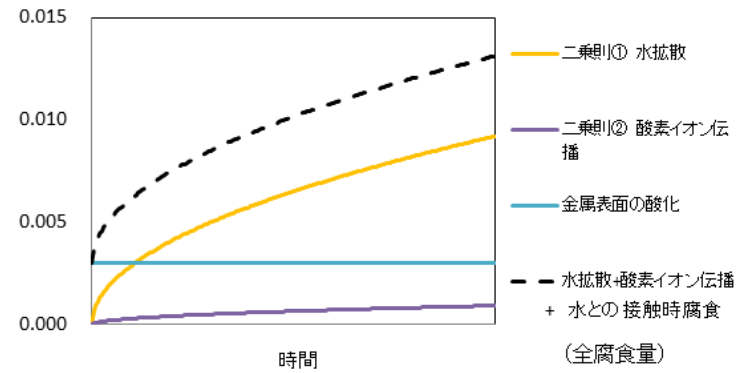


図 2.3-14 水との接触時腐食のメカニズムを考慮した時間と腐食量の関係

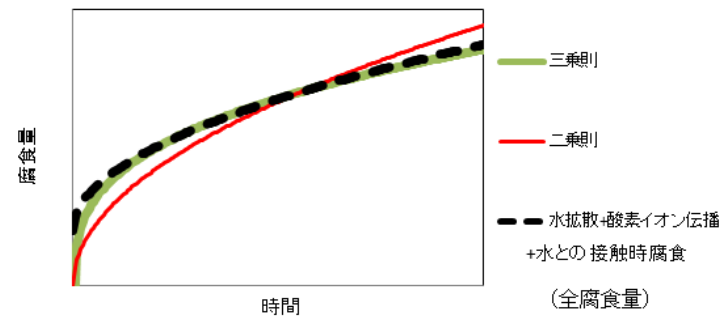


図 2.3-15 全腐食量(水拡散+酸素イオン伝播+水との接触時腐食)と三乗則と二乗則の比較図

図の修正

図の修正

(2) 腐食モデルの作成

図 2.3-14 に試験期間の全腐食量（酸素イオン伝播+表面瞬時腐食）を長期に外挿した図を示す。

全腐食量に関しては図 2.3-13 で用いた黒点線（時間に対して腐食量をプロット）を長期に外挿し、二乗則と三乗則の腐食量の推移とともに示した。

ジルカロイ-4の全腐食量は、短期的には三乗則でよく再現できたとしても、長期的には酸素イオン伝播メカニズムによって二乗則に従うと考えられるので、三乗則で長期評価を行うと腐食量を過小評価することに注意が必要である。長期の腐食モデルとしては二乗則を用いるのが適切である。

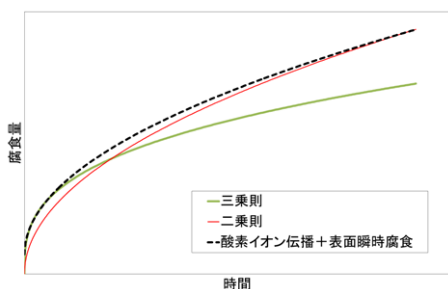


図 2.3-14 全腐食量（酸素イオン伝播と表面瞬時腐食を合わせた腐食量）の長期への外挿

(3) 腐食モデルの作成

図 2.3-16 に試験期間の全腐食量（水拡散と酸素イオン伝播と水との接触時腐食をたした腐食）を長期に外挿した図を示す。

全腐食量に関しては図 2.3-15 で用いた黒点線（時間に対して腐食量をプロット）を長期に外挿し、二乗則と三乗則は試験期間の腐食量の推移の傾向を再現し長期での二乗則と三乗則の腐食量の推移の差が明確となるものをプロットした。

ジルカロイの全腐食量は、短期的には三乗則の腐食量に近くなるが、その後は二乗則に近くなるのが分かる。これは、試験期間では水との接触時腐食の腐食量がある分で三乗則に見えていたが、長期になり腐食量が増えてくると、水との接触時腐食の腐食量分の割合が低くなり、全腐食量中の水拡散と酸素イオン伝播の二乗則の割合が高くなるため、長期になるほど二乗則に近づいたと考えられた。これらから、長期の腐食モデルとしては二乗則を用いるのが適切と判断した。

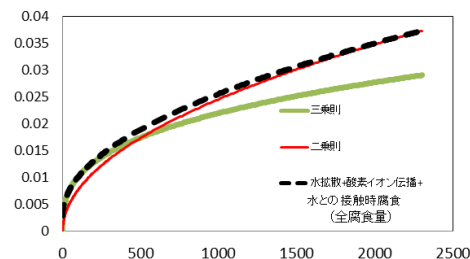


図 2.3-16 試験期間の全腐食量（水拡散と酸素イオン伝播と水との接触時腐食をたした腐食）を長期に外挿した図

記載の
適正化

図の修
正

<p>2.3.6 まとめ</p> <p>昨年度は水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明を行い、ジルカロイ-4の腐食メカニズムの解明を進めた。高温域での酸素イオン伝播支配の説と水拡散支配の説の二つを作業仮説とし、腐食メカニズムの同定を試み酸素イオン伝播支配の腐食メカニズム単独<u>もしくは両方の腐食メカニズムが共存していることを明らかにした。</u>しかし、メカニズムの解明に新しい実験手法を用いたため実績がなく、<u>信頼性向上のためにデータの蓄積が必要であった。</u></p> <p>今年度は、腐食メカニズムが知られているジルカロイ-4以外の金属を用いてメカニズム解明手法を用いた腐食試験を行い、<u>その結果をジルカロイ-4と比較することにより本手法についての理解を深め、再度ジルカロイ-4の腐食モデルについて考察した。</u></p> <p><u>炭素鋼とジルカロイ-4が同じく強い同位体効果を示すことがわかったことから、ジルカロイ-4の腐食において水の分解は水が豊富に存在する条件下で起こっている、即ち、拡散による水の供給は律速過程になっていないことが明白となった。また、気相中へ放出された水素に比べて、金属中へ吸収された水素について同位体効果が弱くなる傾向も見られなかったことから、水拡散メカニズムの共存も考える必要はなく、ジルカロイ-4の腐食メカニズムは酸素イオン伝播単独と考えられた。また、ジルカロイ-4試料は研磨直後に表面が酸化を受け、6 nm程</u></p>	<p>2.3.6 まとめ</p> <p>昨年度は水素発生過程の同位体効果を用いた腐食メカニズム解明<u>手法</u>を行い、ジルカロイの腐食メカニズムの解明を進めた。高温域での酸素イオン伝播支配の説と水拡散支配の説の二つを作業仮説とし、腐食メカニズムの同定を試み酸素イオン伝播支配の腐食メカニズム単独<u>ではないことと、それぞれの腐食メカニズムが共存していることを明らかにした。</u>しかし、メカニズムの解明に新しい実験手法を用いたため実績がなく、<u>手法の信頼性を得ることが必要であった。</u></p> <p>今年度は、腐食メカニズムが<u>明らかになっている</u>ジルカロイ以外の金属を用いてメカニズム解明手法を用いた腐食試験を行い、<u>その手法が信頼性のあるものであることを確認するとともに、再度ジルカロイの腐食モデルについて考察した。</u></p> <p><u>腐食メカニズム解明手法で炭素鋼およびジルコニウムの腐食試験を行い、炭素鋼とジルコニウムそれぞれの腐食メカニズムを反映した結果が得られた。これらのことから、メカニズム解明手法が信頼性のあるものと確認することができ、同じメカニズム解明手法で得られたジルカロイの腐食メカニズムは、信頼性があると考えられた。</u></p> <p><u>ジルカロイの腐食メカニズムには酸素イオン伝播と水拡散の二つのメカニズムが共存することが確認された。これら二つのメカニズムに加えて、水との接触時腐食のメカニズムを仮定することで、試験結果が三乗則で整理される理由を説明すると</u></p>	<p>記載の 適正化</p>
---	---	--------------------

度の皮膜を形成する。このことを考え合わせるにより、腐食試験結果が三乗則で整理される理由を説明するとともに、長期における腐食モデルを二乗則で表すことが妥当であることを示した。

(修正無し)

2.5 まとめ

(修正無し)

放射化金属の腐食モデルの作成については、腐食メカニズムが知られている金属を用いて昨年同様の腐食メカニズム解明手法を用いた腐食試験を行い、その結果をジルカロイ-4と比較することにより本手法についての理解を深め、再度ジルカロイ-4の腐食モデルについて考察した。炭素鋼とジルカロイ-4が同じく強い同位体効果を示すことがわかったことから、ジルカロイ-4の腐食において水の分解は水が豊富に存在する条件下で起こっている、即ち、拡散による水の供給は律速過程になっていないことが明白となった。また、気相中へ放出された水素に比べて、金属中へ吸収された水素について同位体効果が弱くなる傾向も見られなかったことから、水拡散メカニズムの共存も考える必要はなく、ジルカロイ-4の腐食メカニズムは酸素イオン伝播単独と考えられた。また、ジルカロイ-4試料は研磨直後

もに、長期における腐食モデルを二乗則で表すことが妥当であることを示した。

(記載省略)

2.5 まとめ

(記載省略)

放射化金属の腐食モデルの作成については、腐食メカニズムが明らかになっている金属を用いて昨年同様の腐食メカニズム解明手法を用いた腐食試験を行い、その実験手法が信頼性のあるものであることを確認するとともに、ジルカロイとは異なる腐食メカニズムのデータを得ることでの知見をもとに再度ジルカロイの腐食モデルについて考察した。その結果、炭素鋼とジルコニウムを試料金属とした腐食試験を行い、炭素鋼とジルコニウムそれぞれの腐食メカニズムを反映した結果が得られた。これらのことから、腐食メカニズム解明手法の信頼性を確認することができ、その手法で得られたジルカロイの腐食メカニズムが信頼性のあると考えられた。このことから、ジルカロイの腐食メカニズムには酸素イオン伝播と水拡散の二つのメカニズムが共存することが確認された。さらに、これら二つ

記載の
適正化

に表面が酸化を受け、6 nm 程度の皮膜を形成する。このことを考え合わせるにより、腐食試験結果が三乗則で整理される理由を説明するとともに、長期における腐食モデルを二乗則で表すことが妥当であることを示した。

(修正無し)

6. 受託事業の総括（平成 22 年度から平成 26 年度までの 5 年間の事業の取りまとめ）

6.1 全体概要

(修正無し)

6.2.2 放射化金属の腐食モデルの作成

TRU 廃棄物のうち、ハル・エンドピース（以下、「ハル等」）は地層処分対象の金属廃棄物であり、その内部には放射化によって生成された高濃度の C-14 などの核種を含む。処分後、ハル等に地下水が接触しても、金属内部に含まれる核種は直ちに溶出することはなく、母材であるジルコニウム系金属（ジルカロイ）等の腐食・溶解とともに溶出すると考えられることから、ハル等には核種の溶出抑制機能が期待されている。ハル等について、溶出抑制機能をふまえた核種溶出の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等の腐食速度を評価する

のメカニズムに加えて、水との接触時腐食のメカニズムを仮定することで、試験結果が三乗則で整理される理由を説明するとともに、長期における腐食モデルを二乗則で表すことが妥当であることを示した。

(記載省略)

6. 受託事業の総括（平成 22 年度から平成 26 年度までの 5 年間の事業の取りまとめ）

6.1 全体概要

(記載省略)

6.2.2 放射化金属の腐食モデルの作成

TRU 廃棄物のうち、ハル・エンドピース（以下、「ハル等」）は地層処分対象の金属廃棄物であり、その内部には放射化によって生成された高濃度の C-14 などの核種を含む。処分後、ハル等に地下水が接触しても、金属内部に含まれる核種は直ちに溶出することはなく、母材であるジルコニウム系金属（ジルカロイ）等の腐食・溶解とともに溶出すると考えられることから、ハル等には核種の溶出抑制機能が期待されている。ハル等について、溶出抑制機能をふまえた核種溶出の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等の腐食速度を評価する

必要がある。

平成 22 年度は、処分環境で想定される条件に着目し、ジルカロイ 4 の腐食速度データに関する既往情報を調査・整理し、いずれの条件においても、ジルカロイ 4 の腐食速度は時間とともに減少する傾向が認められるが、こうした現象について機構論的に言及した腐食速度モデルは得られていないことが分かった。

平成 23 年度は、主に原子炉の炉水条件を対象とした 300℃程度の高温域について提唱されている既往の経験則モデルを処分場で想定される低温域に適用することについての妥当性を検討するため、水素ガス発生量測定法による腐食試験と表面分析を行うことによって 80℃～120℃までの低温域でのジルカロイの腐食データを取得した。その結果、いずれの温度においても 3 乗則に沿って腐食が進行しており、得られた腐食速度定数の温度依存性から、遷移前における高温域での経験則モデルを低温域にも適用できる可能性が示唆された（図 6.2-2）。

平成 24 年度は、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 4 試料と同じ組成の試料を用いて、やや高めの 180℃での腐食速度データを水素発生測定法及び腐食増量測定法によって取得し、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

必要がある。

平成 22 年度は、処分環境で想定される条件に着目し、ジルカロイの腐食速度データに関する既往情報を調査・整理し、いずれの条件においても、ジルカロイの腐食速度は時間とともに減少する傾向が認められるが、こうした現象について機構論的に言及した腐食速度モデルは得られていないことが分かった。

平成 23 年度は、主に原子炉の炉水条件を対象とした 300℃程度の高温域について提唱されている既往の経験則モデルを処分場で想定される低温域に適用することについての妥当性を検討するため、水素ガス発生量測定法による腐食試験と表面分析を行うことによって 80℃～120℃までの低温域でのジルカロイの腐食データを取得した。その結果、いずれの温度においても 3 乗則に沿って腐食が進行しており、得られた腐食速度定数の温度依存性から、遷移前における高温域での経験則モデルを低温域にも適用できる可能性が示唆された（図 6.2-2）。

平成 24 年度は、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、やや高めの 180℃での腐食速度データを水素発生測定法及び腐食増量測定法によって取得し、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

追加

追加

<p>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-4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。また、低温域と高温域の試験で用いている水素ガス発生量測定法と腐食増量測定法を用いて腐食試験を行い、2つの方法で腐食量（腐食深さ）に大きな差がなく（図 6.2-3）、水素ガス発生量測定法に基づく低温域の腐食速度データの信頼性を確認することができた。</p> <p>平成 25 年度の試験では、PWR の燃料被覆管の母材であるジルカロイ-4 を用いて、酸化皮膜中の酸素イオン伝播支配の説と、酸化皮膜中の水拡散支配の説を作業仮説とし、二つの作業仮説における水素発生過程の同位体効果が異なることを利用した 100℃以下の低温域の温度条件で腐食メカニズムの解明を行った。その結果、<u>酸素イオン伝搬メカニズム</u>で想定した水素同位体比（D/H 比）を示したが、<u>中間的な値を示したデータもあるため</u>（図 6.2-4）、二つの腐食メカニズムが共存していることも考えられた。</p>	<p>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た。また、低温域と高温域の試験で用いている水素ガス発生量測定法と腐食増量測定法を用いて腐食試験を行い、2つの方法で腐食量（腐食深さ）に大きな差がなく（図 6.2-3）、水素ガス発生量測定法に基づく低温域の腐食速度データの信頼性を確認することができた。</p> <p>平成 25 年度の試験では、PWR の燃料被覆管の母材であるジルカロイ-4 を用いて、酸化皮膜中の酸素イオン伝播支配の説と、酸化皮膜中の水拡散支配の説を作業仮説とし、二つの作業仮説における水素発生過程の同位体効果が異なることを利用した 100℃以下の低温域の温度条件で腐食メカニズムの解明を行った。その結果、<u>二つのメカニズム</u>で想定した水素同位体比（D/H 比）の<u>どちらにもならず中間の値を示し</u>（図 6.2-4）、二つの<u>腐食メカニズム</u>が共存していることが<u>考えられた</u>。</p>	<p>追加</p> <p>記載の 適正化</p>
---	--	------------------------------

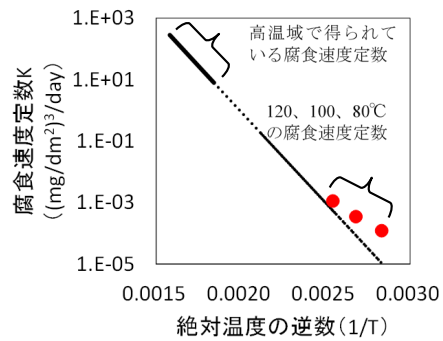


図 6.2-2 80°C～120°C及び高温域における腐食速度定数の温度依存性

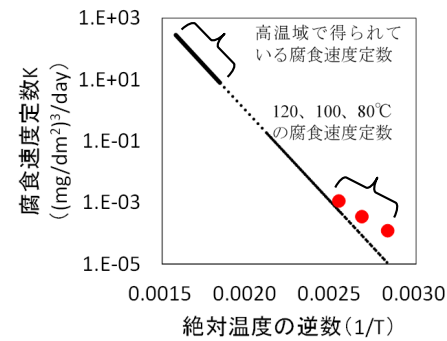


図 6.2-2 80°C～120°C及び高温域における腐食速度定数の温度依存性

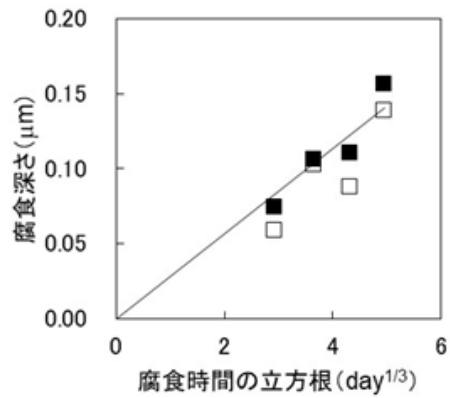


図 6.2-3 水素発生量測定と腐食増量測定の腐食深さの比較

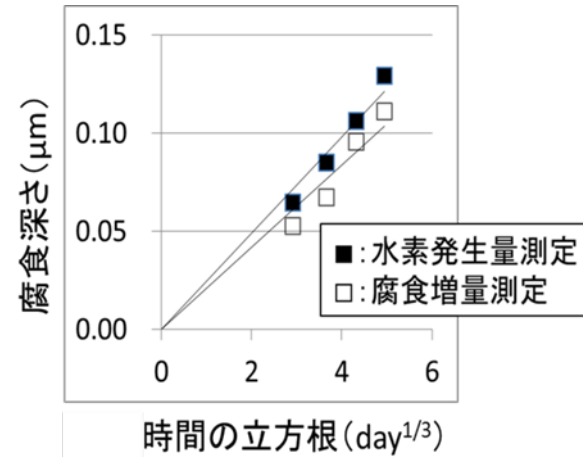


図 6.2-3 水素発生量測定と腐食増量測定の腐食深さの比較

図の修正

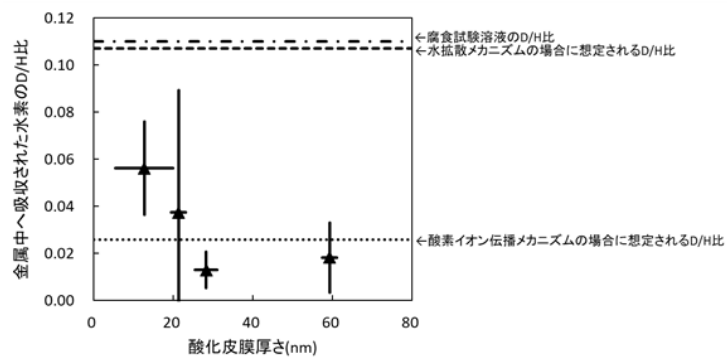


図 6.2-4 低温域(100°C)におけるジルカロイ-4 金属中の水素同位体比

平成 26 年度は、腐食メカニズムが知られているジルカロイ-4 以外の金属で同様の試験を行い、メカニズム解明の信頼性を向上させ、その上で昨年度に得られた結果から再度ジルカロイ-4 の腐食メカニズムについて考察した。

腐食メカニズム解明手法で炭素鋼およびジルコニウムの腐食試験を行い、気相へ放出された水素の D/H 比が炭素鋼とジルカロイ-4 とで同程度であったことから、ジルカロイ-4 の腐食メカニズムは酸素イオン伝播メカニズムが支配的であると考えられた。また、ジルカロイ-4 の腐食で金属中へ吸収された水素

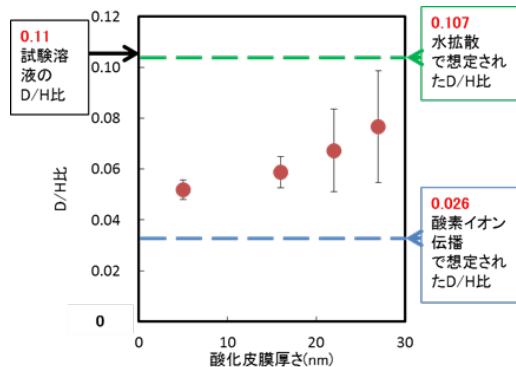


図 6.2-4 低温域(100°C)におけるジルカロイ金属中の水素同位体比

平成 25 年度に実施したジルカロイの腐食メカニズム解明手法は、新しい手法でまだ実績がないことから、平成 26 年度は、腐食メカニズムが明らかになっているジルカロイ以外の金属で同様の試験を行い、メカニズム解明手法の信頼性を確認することとした。その上で昨年度に得られた結果から再度ジルカロイの腐食メカニズムについて考察を行い、長期の腐食モデルの検討を行った。

腐食メカニズムが明らかかな金属として、炭素鋼（酸化皮膜の隙間を拡散してきた豊富な水と鉄との腐食反応のメカニズムおよび鉄イオン (Fe²⁺) が酸化皮膜を拡散して液相/酸化皮膜界面で液相にある豊富な水と反応をするメカニズムの二つの腐食メカニズムが共存）と、ジルコニウム（酸化皮膜の大部分を

図の修正

記載の適正化

の D/H 比が、気相中へ放出された水素の D/H 比よりも弱い同位体効果を示さないことから、水拡散メカニズムの共存を考慮すべきではなく、酸素イオン伝播メカニズム単独と考えられた。

酸素イオン伝播メカニズムに加えて、表面瞬時腐食を考慮することで、試験結果が三乗則で整理される理由を説明するとともに、長期における腐食モデルを二乗則で表すことが妥当であることを示した。

占める緻密な酸化皮膜を拡散して供給される水とジルコニウムの腐食反応のメカニズム（水拡散の腐食メカニズム）および酸化皮膜の一部を占める塊状酸化物を通して豊富に供給される水とジルコニウムの腐食反応のメカニズムとの二つのメカニズムが共存）を選定し試験を行った。その結果は、炭素鋼とジルコニウムそれぞれの腐食メカニズムから想定される結果と整合するものであったことから、メカニズム解明に用いた手法が信頼性のあるものと確認することができ、同じ手法で得られたジルカロイの腐食メカニズムについても、信頼性があると考えられ、ジルカロイの腐食メカニズムには酸素イオン伝播と水拡散の二つのメカニズムが共存することが確認された。

また、ジルカロイの腐食メカニズムとして試験期間の二乗則で表せる酸素イオン伝播メカニズムと水拡散メカニズムの他に、試験片を水に入れるという試験操作の際に起こる腐食（水との接触時腐食）が三乗則にどのように影響するのかについて検討した。「水との接触時腐食」とは、例えば、試験片を水に入れることで酸化皮膜中にクラックが発生し、水が金属表面に供給され、その部分が瞬間的に腐食するようなメカニズムを想定している。水拡散の腐食メカニズムの二乗則①と酸素イオン伝播の腐食メカニズムの二乗則②及び水との接触時腐食のメカニズムがあり、それぞれの腐食量を加えたものが全腐食量（黒点線）である（図 6.2-5）。試験期間で水拡散、酸素イオン伝播、水との接触時腐食を全て考慮した腐食（全腐食量）を時間でプ

ロットした全腐食量（黒点線）と三乗則及び二乗則を比較すると、その腐食は三乗則に近いことが分かる。このため、試験期間の腐食が三乗則に見えると考えた。これが、試験結果が三乗則で整理される理由である。さらに、水拡散、酸素イオン伝播、水との接触時腐食を全て考慮した腐食（全腐食量）と、二乗則と三乗則とをそれぞれ長期外挿してプロットして比較した（図6.2-7）。ジルカロイの全腐食量は、短期的には三乗則の腐食量に近くなるが、その後は二乗則に近くなるのが分かる。これは、試験期間では水との接触時腐食の腐食量がある分で三乗則に見えていたが、長期になり腐食量が増えてくると、水との接触時腐食の腐食量分の割合が低くなり、全腐食量中の水拡散と酸素イオン伝播の二乗則の割合が高くなるため、長期になるほど二乗則に近づいたと考えられた。これらから、長期の腐食モデルとしては二乗則を用いるのが適切と判断することができた。

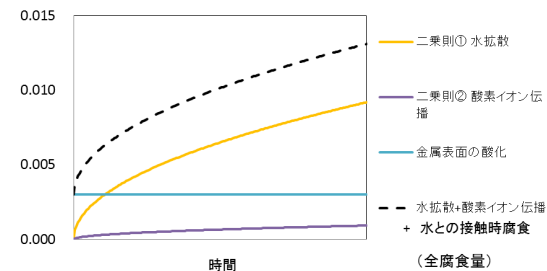


図 6.2-5 水との接触時腐食のメカニズムを考慮した時間と腐食量の関係

削除

(修正無し)

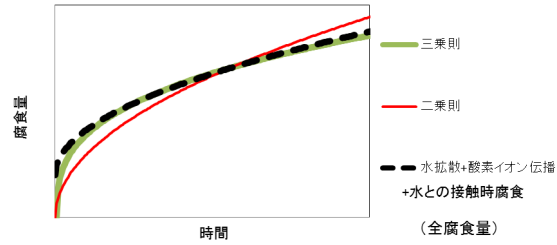


図 6.2-6 全腐食量 (水拡散+酸素イオン伝播+水との接触時腐食) と三乗則と二乗則の比較図

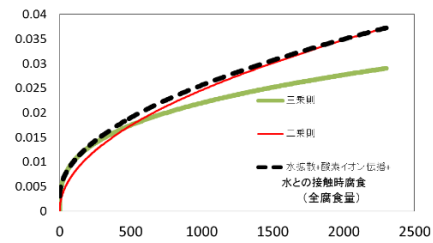


図 6.2-7 試験期間の全腐食量 (水拡散と酸素イオン伝播と水との接触時腐食をたした腐食) を長期に外挿した図

(記載省略)

削除

削除