

# 金属廃棄物からのガス発生評価

(動力炉核燃料開発事業団委託研究概要報告書)

要約版

1997年 3 月

株式会社 神戸製鋼所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107-0052 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

## 金属廃棄物からのガス発生評価

和田隆太郎\*, 西村務\*  
藤原和雄\*\*, 降矢喬\*\*, 田邊誠\*\*

### 要 旨

T R U廃棄物を構成する金属材料の腐食による水素ガス発生量を定量的に評価するための第1段階として、ハル・エンドピースの構成材料であるジルカロイ及びステンレス鋼の処分環境下における腐食機構や水素ガス発生挙動等について文献調査を行うと共に、これらの試験片について密閉容器を用いて還元条件下で海水系模擬地下水 (p H 1 0, 1 2. 5) 中に浸漬して (3 0℃, 5 0℃)、水素ガス発生量の経時変化を1 8 0日間に渡って測定した。併せて、浸漬試験前後の試験溶液や試験片について各種分析を行った。

- (1) ジルカロイ-4の腐食による水素ガス発生量から算出した等価腐食速度 ( $Z r + 2 H_2 O \rightarrow Z r O_2 + 2 H_2 \uparrow$ と仮定) は大略  $1 0^{-4} \sim 1 0^{-3} \mu m/y$  のオーダーであったが、p H 1 2. 5の強アルカリ性溶液中では醋イオン ( $H Z r O_3^-$ ) の生成に起因すると考えられる腐食速度増大の可能性が示唆された。
- (2) ステンレス鋼 (S U S 3 0 4) の腐食による水素ガス発生量から算出した等価腐食速度 ( $3 F e + 4 H_2 O \rightarrow F e_3 O_4 + 4 H_2 \uparrow$ と仮定) は、p H 1 2. 5の強アルカリ性溶液中では大略  $1 0^{-4} \sim 1 0^{-3} \mu m/y$  のオーダーであったが、p H 1 0の溶液中では、孔食状の局部腐食の発生に起因すると考えられる等価腐食速度の増大が、特に5 0℃の試験において明瞭に認められた。
- (3) 今後の検討課題  
以上の研究結果より今後検討すべき課題としては、超高アルカリ性溶液中での腐食による水素ガス発生挙動評価、還元条件下におけるステンレス鋼の局部腐食挙動評価、長期に渡る水素ガス発生挙動評価試験、材料側因子の影響評価等が挙げられた。

---

本報告書は、(株)神戸製鋼所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

\* : 株式会社神戸製鋼所 機械エンジニアリング事業本部  
エネルギー・化学本部 原子力プラント部

\*\* : 株式会社コベルコ科研 受託研究事業部 化学・腐食研究部

事業団担当課及び担当者：東海事業所環境技術開発部地層処分開発室 石川博久  
契約番号 080D0284

## An Evaluation of Gas Generation from Metal Wastes

Ryutaro Wada\*, Tsutomu Nishimura\*  
Kazuo Fujiwara\*\*, Takashi Furuya\*\*,  
and Makoto Tanabe\*\*

### ABSTRACT

As the first step to evaluate quantitatively the hydrogen gas generation rate due to corrosion of metallic materials contained in TRU wastes, literatural survey was performed on the corrosion mechanism and hydrogen gas generation behavior in diposal environments on zircaloy and stainless steel composing the hull end pieces. In addition, immersion tests on these materials was carried out in anaerobic synthetic sea-water (pH10 and 12.5) using enclosure-type test vessels held at 30°C and 50°C, and time variation of hydrogen gas generation rate was measured during test duration of 180 days. Test solution and test pieces before / after immersion tests were also analyzed.

(1) Equivalent corrosion rate calculated from hydrogen gas generation rate due to the corrosion of zircaloy-4 (based on,  $Zr+2H_2O \rightarrow ZrO_2+2H_2 \uparrow$ ) ranged approximately from  $10^{-4}$  to  $10^{-3} \mu m/y$ .

In strongly alkallic solution of pH12.5, however, increase of equivalent corrosion rate was observed presumably due to the formation of complex ion ( $HZrO_3^-$ ).

(2) Equivalent corrosion rate calculated from hydrogen gas generation rate due to the corrosion of Type304 stainless steel (based on,  $3Fe+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+4H_2 \uparrow$ ) ranged approximately from  $10^{-4}$  to  $10^{-3} \mu m/y$  in strongly alkallic solution of pH12.5. In weakly alkallic solution of pH10, however, increase of equivalent corrosion rate was clearly observed presumably due to the generation of pitting - like localized corrosion, especially in the test at 50°C.

### (3) Future Works

Based on the results of study mentioned above, several thema to be investigated hereafter were proposed, i.e. evaluation of hydrogen generation behavior due to the corrosion in very strongly alkallic solution (pH>13), evaluation of localized corrosion behavior of stainless steel in reducing environment, hydrogen gas generation behavior upto long period, and evaluation of effect of materials' factor.

---

Work perfomed by Kobe Steel, Ltd under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

\* : Nuclear Plant Engineering Dept., Engineering & Macinery Division,  
Kobe Steel Ltd.

\*\* : Chemistry & Corrosion Research Department,  
Contracted Research Division, KOBELCO Research Institute. Inc.

## 要 約 版 目 次

1. 目的 .....	1
2. 研究結果の概要 .....	1
3. ガス発生量及び腐食量の評価試験 .....	2
3.1 試験計画 .....	2
3.1.1 ガス発生量の調査 .....	2
3.1.2 金属腐食試験 .....	2
3.2 試験結果 .....	12
3.2.1 水素ガスの発生量 .....	12
3.2.2 外観観察及び重量変化測定結果 .....	18
3.2.3 溶液組成の変化 .....	20
3.2.4 酸化還元電位 (Eh) の経時変化 .....	23
3.2.5 供試材料の腐食電位の経時変化 .....	24
3.2.6 試験材料中への水素吸蔵評価 .....	25
3.3 考察 .....	26
3.3.1 ジルカロイからの水素ガス発生挙動について .....	26
3.3.2 ステンレス鋼からの水素ガス発生挙動について .....	27
3.4 試験結果の要約 .....	31
4. まとめ及び今後の検討課題 .....	32
引用文献 .....	33

## 金属廃棄物からのガス発生評価（要約版）

### 1. 目的

ハル圧縮固化体等の金属廃棄物を深地層に処分した場合、廃棄物の腐食に伴い発生するガスにより処分場内の圧力が上昇し、人工バリア機能に影響を及ぼす恐れがある。

その為、本評価試験ではハル・エンドピースを構成する金属について基礎的なガス発生データを取得することを目的とした。

### 2. 研究結果の概要

TRU廃棄物を構成する金属材料の腐食による水素ガス発生量を定量的に評価するための第1段階として、ハル・エンドピースの構成材料であるジルカロイ及びステンレス鋼の腐食機構や水素ガス発生挙動等について文献調査を行うと共に、これらの試験片について密閉容器を用いて還元条件下で海水系模擬地下水（pH10, 12.5）中に浸漬して（30℃, 50℃）水素ガス発生量の経時変化を180日間に渡って測定した。併せて、浸漬試験前後の試験溶液や試験片について各種分析を行った。評価試験により得られた結果の概要は次の通りである。

- (1) ジルカロイ-4の腐食による水素ガス発生量から算出した等価腐食速度（ $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \uparrow$ と仮定）は、大略 $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu m/y$ のオーダーであったが、pH12.5の強アルカリ性溶液中では醋イオン（ $HZrO_3^-$ ）の生成に起因すると考えられる腐食速度増大の可能性が示唆された。
- (2) ステンレス鋼（SUS304）の腐食による水素ガス発生量から算出した等価腐食速度（ $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \uparrow$ と仮定）は、pH12.5の強アルカリ性溶液中では $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu m/y$ のオーダーであったが、pH10の溶液中では孔食状の局部腐食の発生に起因すると考えられる等価腐食速度の増大が、特に50℃の試験において明瞭に認められた。
- (3) 今後の検討課題としては、超高アルカリ性溶液中での腐食によるガス発生挙動評価、還元条件下におけるステンレス鋼の局部腐食挙動評価、長期に渡る水素ガス発生挙動評価試験、材料側因子の影響評価等が挙げられた。

### 3. ガス発生量及び腐食量の評価試験

#### 3.1 試験計画

##### 3.1.1 ガス発生量の調査

ハル・エンドピースを構成するジルカロイ及びステンレス鋼を対象として、金属腐食による水素ガス発生量に関する文献データを調査した。調査項目は次のようであり、調査結果は4章にまとめた通りである。

- (1) 腐食速度、ガス発生速度データ
- (2) pH、Eh、共存イオン、共存金属、水素ガス圧の1)への影響
- (3) 腐食機構

##### 3.1.2 金属腐食試験

処分環境を想定した還元性環境下で、各種材料の腐食速度と水素ガス発生量及び腐食機構について密閉式の浸漬腐食試験を行った。

ガス発生量及び腐食量の評価試験としては、溶液組成等をパラメーターとした還元条件下での浸漬腐食試験を実施し、主に還元条件下でのジルカロイ、ステンレス鋼の腐食による水素ガス発生量や腐食形態、腐食速度等についての評価を行った。試験条件、調査項目は以下のとおりである。

###### (1) 試験条件

- (a) 試験方法：密閉式浸漬試験装置を用いて水素ガス発生量評価試験及び腐食電位測定試験を行った。

容器：概略図（図1及び図2に模式図を示す）

また、浸漬試験状況を図3に示す。

溶液容積：約780ml
空間容積：200ml

操作：フロー図（図4及び図5に概略フローを示す）

- (b) 供試材料：2材料（ジルカロイ、ステンレス鋼）

事前の検討の結果より、下記の試験片を選定した。

###### ①ジルカロイ…

- ・材質：ジルカロイ-4（表1参照）
- ・使用量：65g程度
- ・試験片形状：線材

表1 ジルコニウム合金（ジルカロイ-4）の標準組成

(単位：%)

供試材料*	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb	Fe+Cr+Ni
ジルカロイ-4	1.20 ~1.70	0.18 ~0.24	0.07 ~0.13	—	—	0.28 ~0.37

②ステンレス鋼…

- ・材質：SUS304（表5.1-2参照）
- ・使用量：65g程度
- ・試験片形状：線材

表2 ステンレス鋼（SUS304）の標準組成

(単位：%)

供試材料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
ステンレス鋼 (SUS304)	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	8.00 ~10.50	18.00 ~20.00

(c) 試験溶液：2溶液（海水系）

表3に示す海水系溶液（ASTM D-1141-52）をもとに、Na塩ベースで調整し、pHはNaOHを用いて調整した。

なお、表3の組成で調整した試験溶液のpHをアルカリ性に調整すると、沈澱物が生じるため、陰イオンに着目し、Na塩で調製した。

その溶液組成を表4に示す。

- 溶液の種類：・pH=10  
・pH=12.5



表3 試験溶液の組成およびpHの設定

溶液の種類		人工海水系	pH10の試験溶液	pHの12.5試験溶液
濃度 (M)	Na <sup>+</sup>	4.785 × 10 <sup>-1</sup>	=====	=====
	K <sup>+</sup>	1.103 × 10 <sup>-2</sup>		
	Ca <sup>2+</sup>	1.025 × 10 <sup>-2</sup>		
	Mg <sup>2+</sup>	5.417 × 10 <sup>-2</sup>		
	Fe <sup>2+</sup>	=====		
	Al <sup>3+</sup>	=====		
	"Si"	=====		
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.333 × 10 <sup>-3</sup>		
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.023 × 10 <sup>-2</sup>		
	Cl <sup>-</sup>	5.352 × 10 <sup>-1</sup>		
Br <sup>-</sup>	8.861 × 10 <sup>-4</sup>			
pH		8.2 *	10* (NaOHを用いて調整)	12.5* (NaOHを用いて調整)
備考		人工海水系 (代表組成のみ)	人工海水系をベースに調合する。	
出典		ASTM D-1141-52		

\* : 大気と長時間平衡後のpH値の実験値

表4 本研究で用いた人工海水の組成

(ASTM D 1141-90 Standard Specification of Substitute Ocean Water)

Compound	Concentration, g/L	参考
NaCl	24.53	} Cl <sup>-</sup> 19.83651 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 2.76610 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0.14599 Br <sup>-</sup> 0.06782 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0.027 F <sup>-</sup> 0.00136
MgCl <sub>2</sub>	5.20	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.09	
CaCl <sub>2</sub>	1.16	
KCl	0.695	
NaHCO <sub>3</sub>	0.201	
KBr	0.101	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.027	
SrCl <sub>2</sub>	0.025	
NaF	0.003	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000994	
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000340	
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000308	
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000096	
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000066	
AgNO <sub>3</sub>	0.0000049	

(d) 試験温度、試験期間 :

温度 : 2条件 (30℃、50℃)

期間 : ・約1ヶ月 1試験

・6ヶ月以上 2試験 (n=2)

## (e) 試験マトリクス

試験のマトリクスを表5にまとめて示す。

表5 試験のマトリクス

Run No.	供試材料	目的	溶液のpH	試験温度	試験期間		
Run1- 1	ジルカロイ-4	ガス発生	pH=10	30℃	1ヶ月 (n=1)		
Run1- 2				50℃			
Run1- 3				30℃	6ヶ月以上 (n=2)		
Run1- 4				50℃			
Run1- 5			SUS304	速度の測定	pH=10	30℃	1ヶ月 (n=1)
Run2- 2						50℃	
Run2- 3						30℃	6ヶ月以上 (n=2)
Run2- 4						50℃	
Run2- 5					pH=12.5	30℃	1ヶ月 (n=1)
Run2- 6						50℃	
Run2- 7						30℃	6ヶ月以上 (n=2)
Run2- 8						50℃	
Run2- 9	30℃	6ヶ月以上 (n=2)					
Run2-10	50℃						
Run2-11	なし	ブランク	pH=10	30℃	6ヶ月以上 (n=1)		
Run2-12			pH=12.5				
Run3- 1	なし	ブランク	pH=10	30℃	6ヶ月以上 (n=1)		
Run3- 2	なし		pH=12.5				
Run3- 3	なし		pH=10	50℃	6ヶ月以上 (n=1)		
Run3- 4	なし		pH=12.5				
Run4- 1	なし	ブランク	なし	30℃	6ヶ月以上 (n=1)		
Run4- 2	なし		なし	50℃			
Run5- 1	ジルカロイ-4	腐食電位の測定	pH=10	50℃	1ヶ月以上 (n=1)		
Run5- 2	SUS304		pH=12.5				
Run5- 3			pH=10		1ヶ月以上 (n=1)		
Run5- 4	pH=12.5						

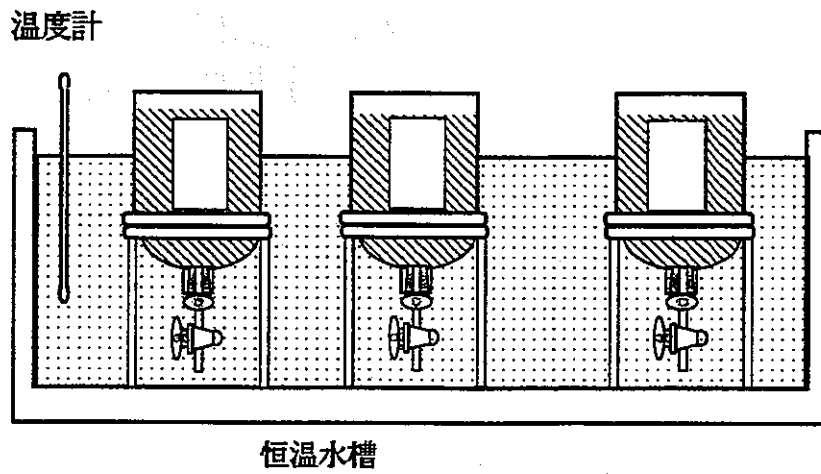


図1 水素ガス発生量計測用浸漬試験装置の模式図（保持期間中）

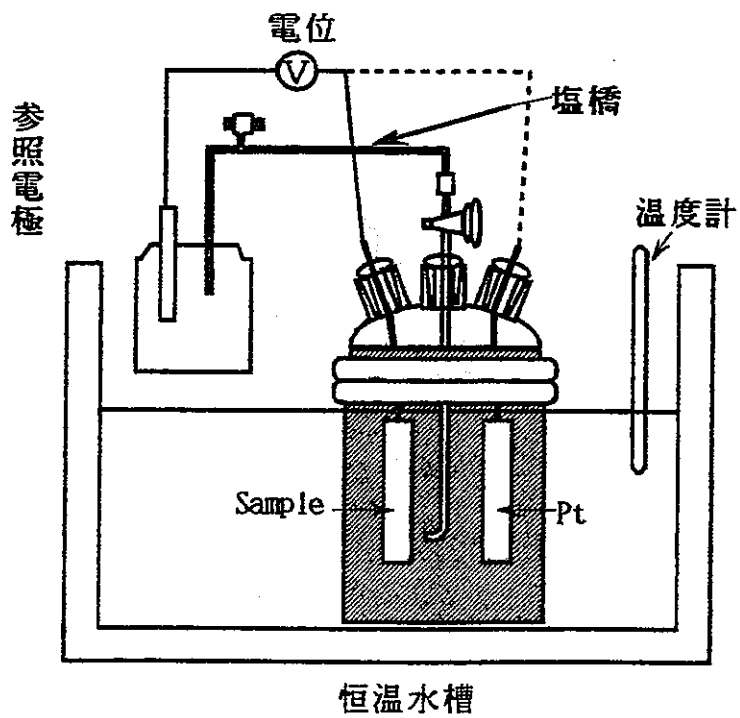


図2 腐食電位計測用浸漬試験装置の模式図

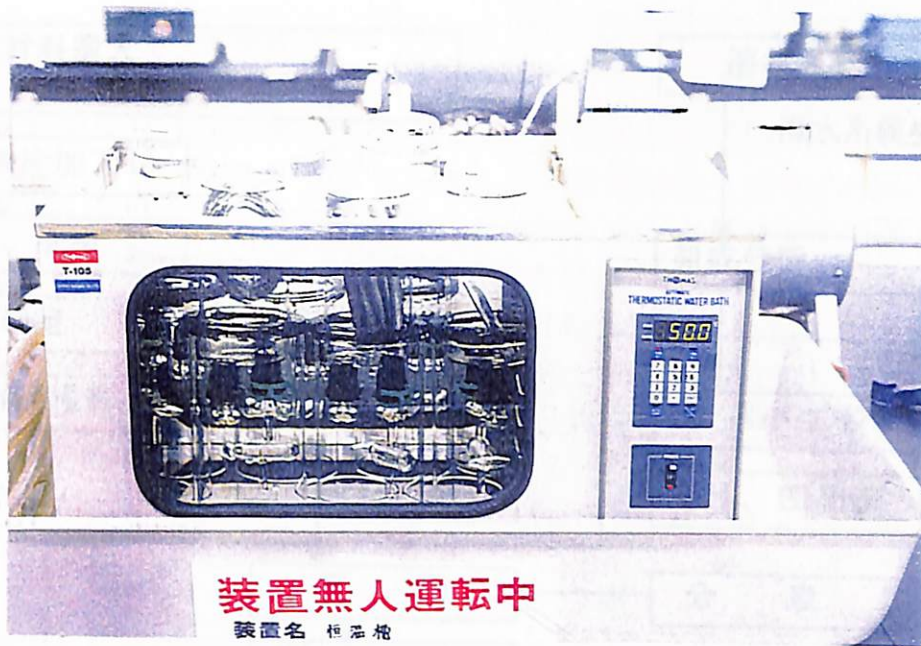


図3 水素ガス発生量計測用浸漬試験装置の外観状況

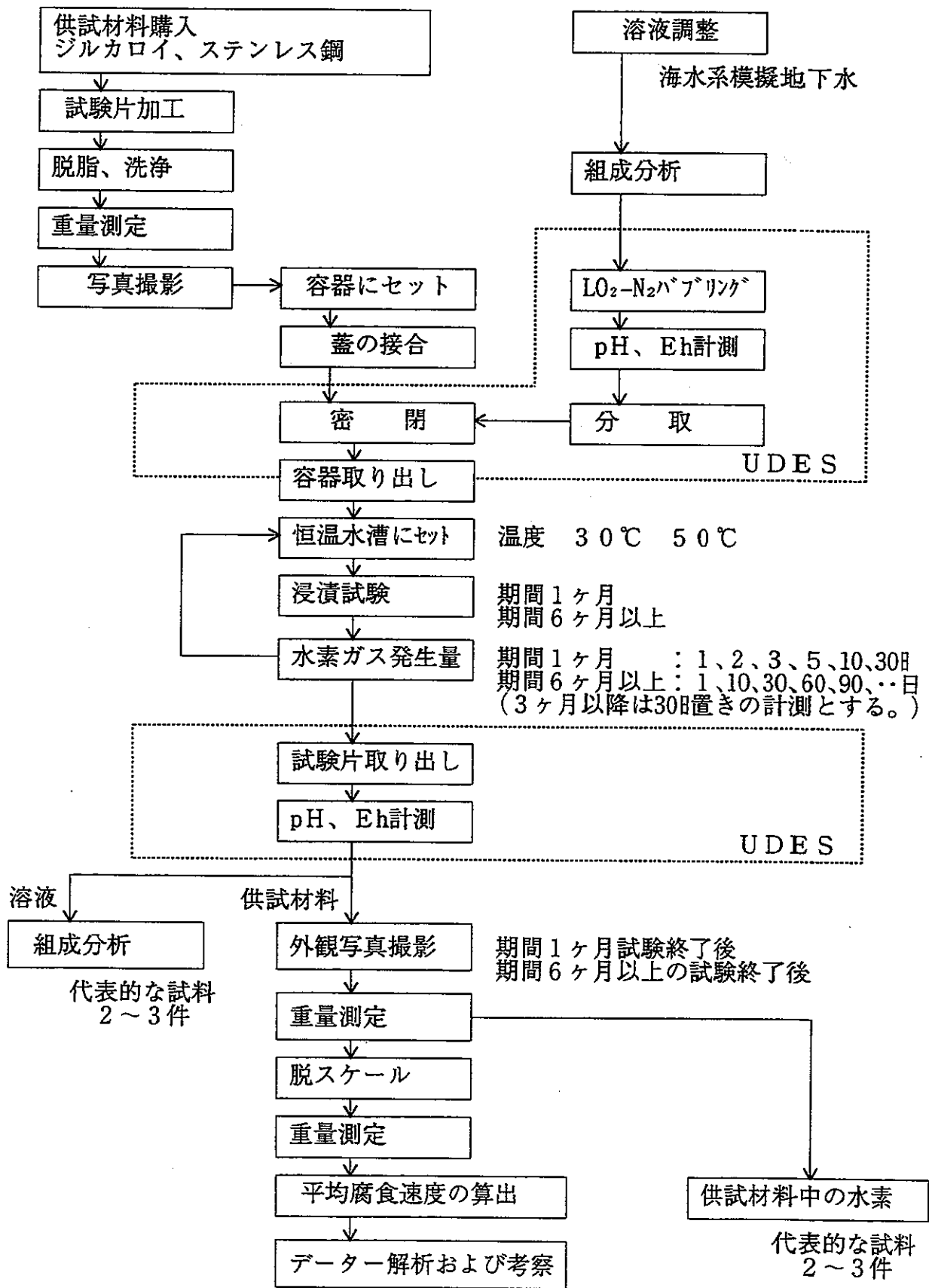


図4 水素ガス発生量計測試験の概要フロー図

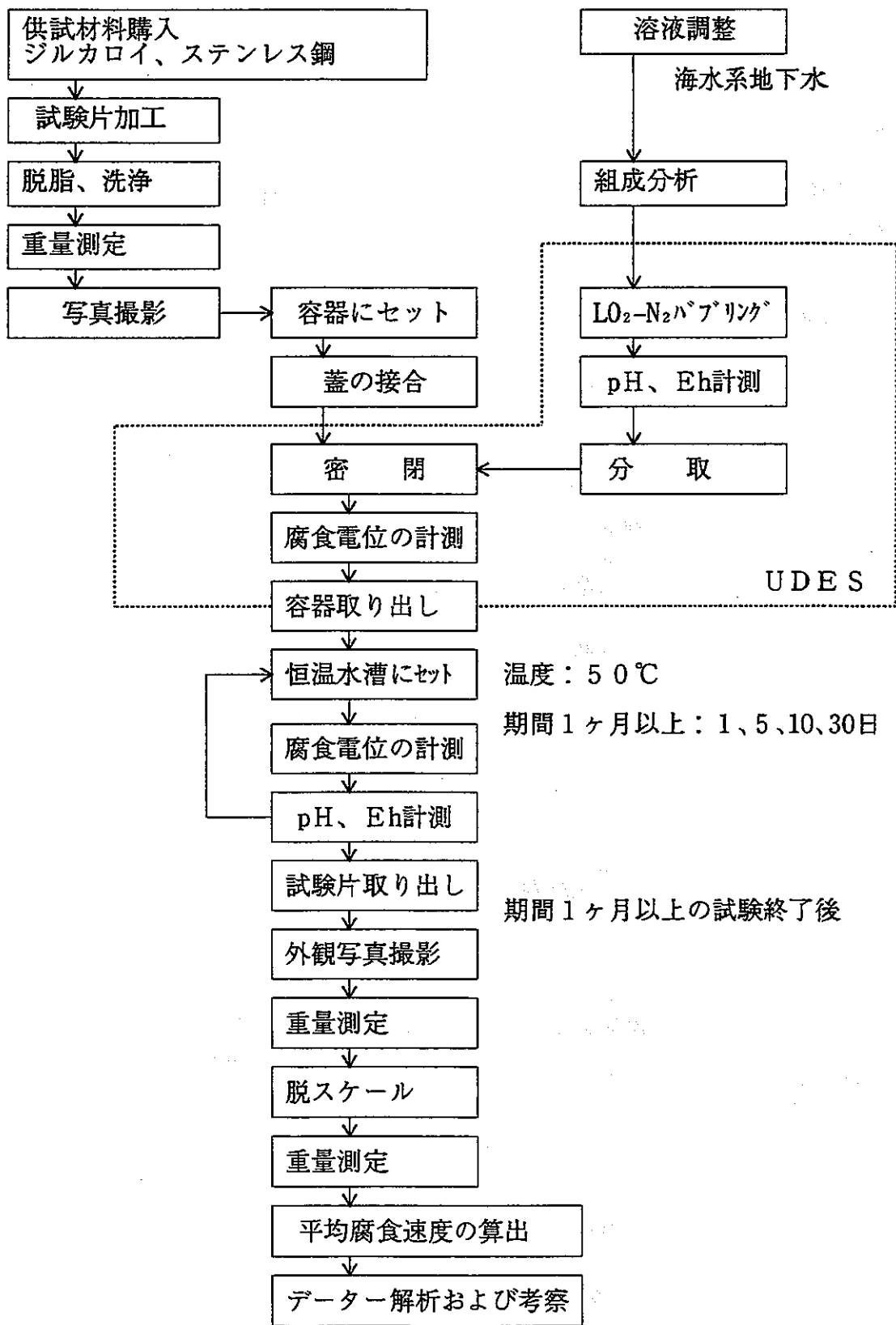


図5 腐食電位計測試験の概要フロー図

## (2) 試験方法

図4～5で示したように、低酸素グローブボックス (UDES) 装置を用いて、酸素濃度の低い ( $\leq 100$  ppb) 雰囲気中でジルカロイおよびステンレス鋼の試験片を脱気した溶液に浸漬し密閉する。恒温水槽を用いて所定の温度に保持し定期的に蓄積した気相部のガスを採取し、非放射線源ヘリウムイオン化検出器のガスクロマトグラフ (TCD-GC) を用いて水素ガス濃度を計測し、ガス発生量から腐食反応式を仮定して等価腐食速度を算出した。

また、所定の期間浸漬した試験片の外観観察、重量変化、pH、Ehの計測、溶液中の溶出物 (代表的な試料を2～3件を評価)、試験片中の水素含有量 (代表的な試料を2～3件を評価) を計測し、腐食進展速度、腐食形態等を考察する上での参考とした。

さらに、供試材料の腐食電位は、試験系の乱れを避けるため別途腐食電位計測用の容器を用いて計測した (図2)。

## (3) 測定項目及び評価方法

試験中の水素ガス発生量、試験前後の試験片重量変化、試験前後のpH変化、試験前後のEh変化及び試験前後の溶出イオンの変化を測定した。

### (a) 水素ガス発生量の経時変化

定期的に水素ガス発生量をTCD-GCで計測した。

TCD-GC：装置の仕様は次のようである。

- ・装置 : (株) 柳本製作所製 TCDガスクロマトグラフ
- ・方式 : 熱伝導度検出器方式
- ・検出器 : TCD (Thermal Conductivity Detector)
- ・最小検出量 : 0.5ppm

### (b) 試験片の外観観察

試験前後の外観状況をカラー写真で記録し、腐食進展速度、腐食形態を考察する上での参考とした。

### (c) 重量変化

試験前後の重量を精密電子天秤で計測し、重量変化より腐食減量を算出して、腐食進展速度の参考値とした。

### (d) 供試材料の腐食電位

50℃の条件における供試材料の腐食電位を、定期的にポテンショ・ガルバノスタットを用いて計測し、腐食進展速度、腐食形態を考察する上での参考とした。

### (e) 溶液のpHの変化

試験前後のpHをガラス電極法によるpHメーターで計測し、腐食進展速度、腐食形態を考察する上での参考とした。

### (f) 溶液のEhの変化

試験前後のEh (白金電極の自然浸漬電位) をポテンシオメーターで計測し、

腐食進展速度、腐食形態を考察する上での参考とした。

(g) 溶液中の溶出イオンの評価試験

試験前後の溶液について、代表的な2～3の条件の溶液中の溶出金属イオン変化量を計測し、腐食進展速度、腐食形態を考察する上での参考とした。



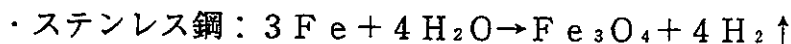
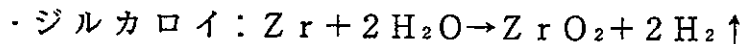
## 3.2 試験結果

### 3.2.1 水素ガスの発生量

180日間に渡って定期的に各試験容器の気相部の水素ガス濃度の分析を行い、これらの分析値より水素ガス発生量に対応する等価腐食速度を算出した。水素ガス濃度から等価腐食速度の算出は次の過程により行った。

- ①気相部の水素ガス濃度 ( $\mu\text{l/l}$ ) 分析結果
- ②累積水素ガス発生量 ( $\mu\text{l}$ ) の算出
- ③累積水素ガス発生量 (mol) の算出
- ④等価腐食量 (g) の算出
- ⑤等価減肉量 ( $\mu\text{m}$ ) の算出
- ⑥等価腐食速度 ( $\mu\text{m/y}$ ) の算出 (全試験時間の平均値)

また最終的に得られた等価腐食速度を試験時間に対してプロットした結果を図6～9に示す。なお、水素ガス発生量から等価腐食速度を算出するに際しては、ジルカロイ及びステンレス鋼の還元条件下における腐食反応として、それぞれ次の反応式を仮定した。



水素ガス発生量から算出した等価腐食速度を材質別に要約すると次のようである。

#### (1) ジルカロイ

- (a) pH10の溶液中におけるジルカロイ-4からの水素ガス発生量は30℃、50℃のいずれの温度でも試験時間と共に減少する傾向にある。また、50℃での水素ガス発生量は30℃に比べて多い傾向にある。
- (b) pH12.5の溶液中におけるジルカロイ4からの水素ガス発生量は30℃、50℃のいずれの温度でも試験時間と共に減少する傾向にあるが、50℃の試験では約90日後に急増している。また、50℃での水素ガス発生量は30℃に比べて多い傾向にある。
- (c) pH10とpH12.5の溶液で比較すると水素ガス発生量に顕著な差異は認められず、180日間試験後の等価腐食速度で大略 $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu\text{m/y}$ のオーダーであった。これらの腐食速度はモルタル中でのジルカロイの腐食速度は $0.01 \sim 2 \mu\text{m/y}$ であったとの従来<sup>1)</sup>の報告とほぼ一致する。

#### (2) ステンレス鋼

- (a) pH10の溶液中におけるステンレス鋼 (SUS304) からの水素ガス発生量は50℃の温度の方が30℃に比べて可成大きく、またいずれの温度でも一定時間経過後に増大する傾向が認められた。
- (b) pH12.5の溶液中におけるステンレス鋼 (SUS304) からの水素ガス発生量は30℃、50℃のいずれの温度でも全体的に試験時間と共に減少する傾向が認められた。

また、50℃での水素ガス発生量は30℃に比べて若干多い傾向が認められた。  
(c) pH12.5の溶液中での等価腐食速度 (30℃、50℃) 及びpH10の溶液中での180日  
後の等価腐食速度 (30℃) は大略 $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu\text{m/y}$ のオーダーであったが、pH1  
0の50℃での180日後の等価腐食速度は $10^{-3} \sim 10^{-2} \mu\text{m/y}$ のオーダーとなった。

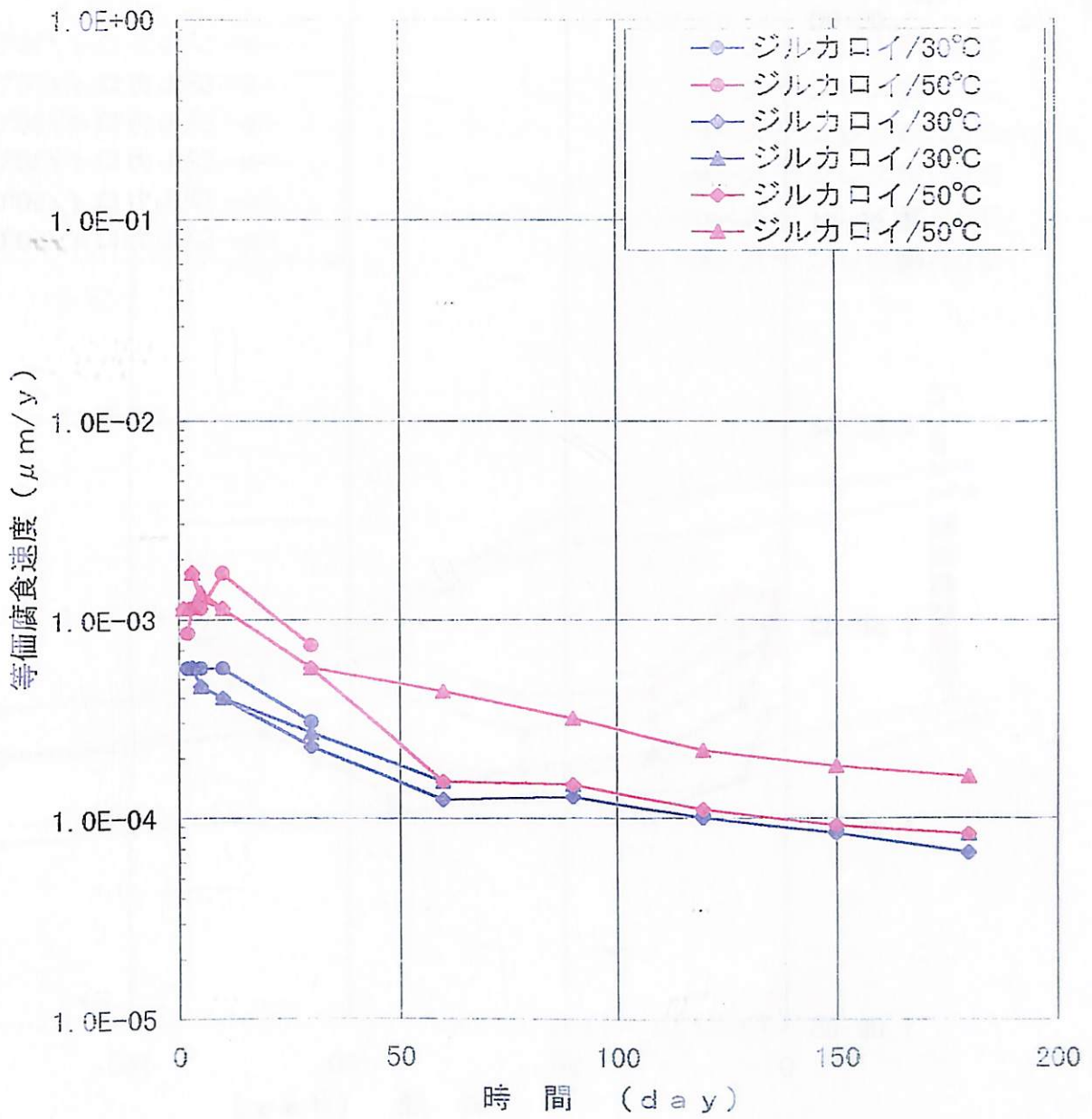


図6 ジルカロイ4の等価腐食速度 (μm/y)  
pH: 10 / 試験温度: 30°C、50°C

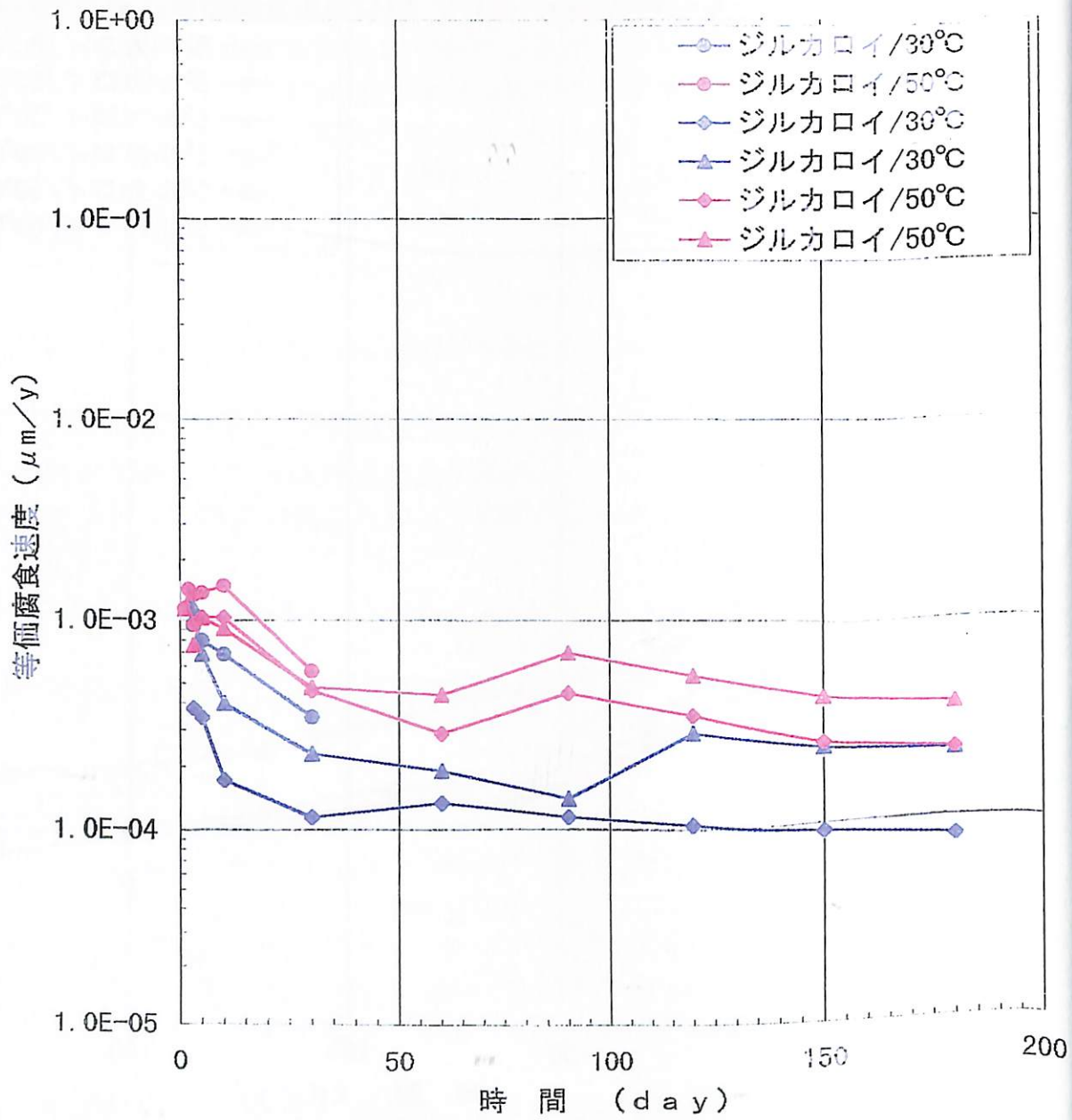


図7 ジルカロイ4の等価腐食速度 ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )  
 pH: 12.5 / 試験温度: 30°C、50°C

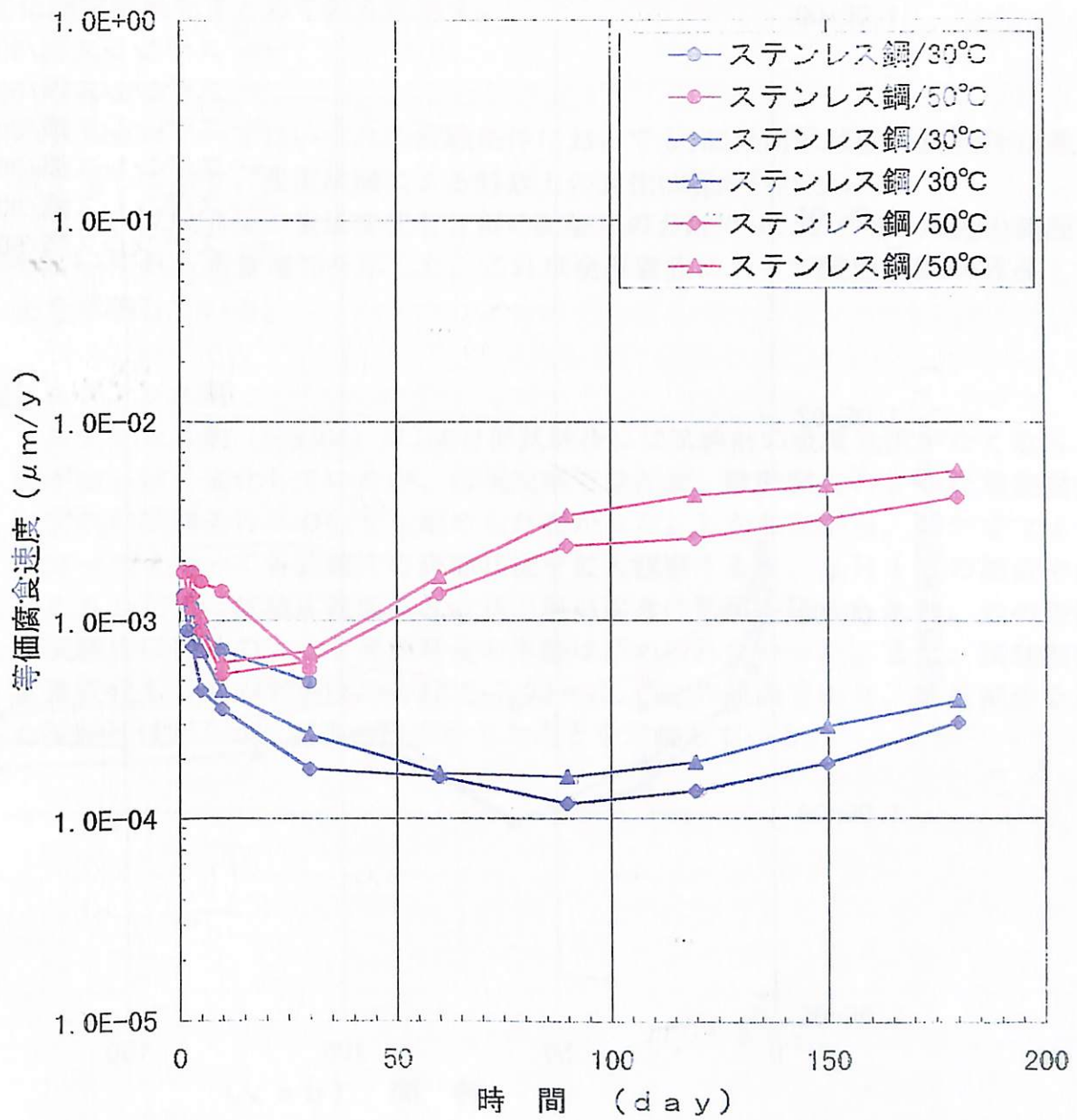


図8 ステンレス鋼 (SUS304) の等価腐食速度 ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )  
 pH: 10 / 試験温度: 30°C、50°C

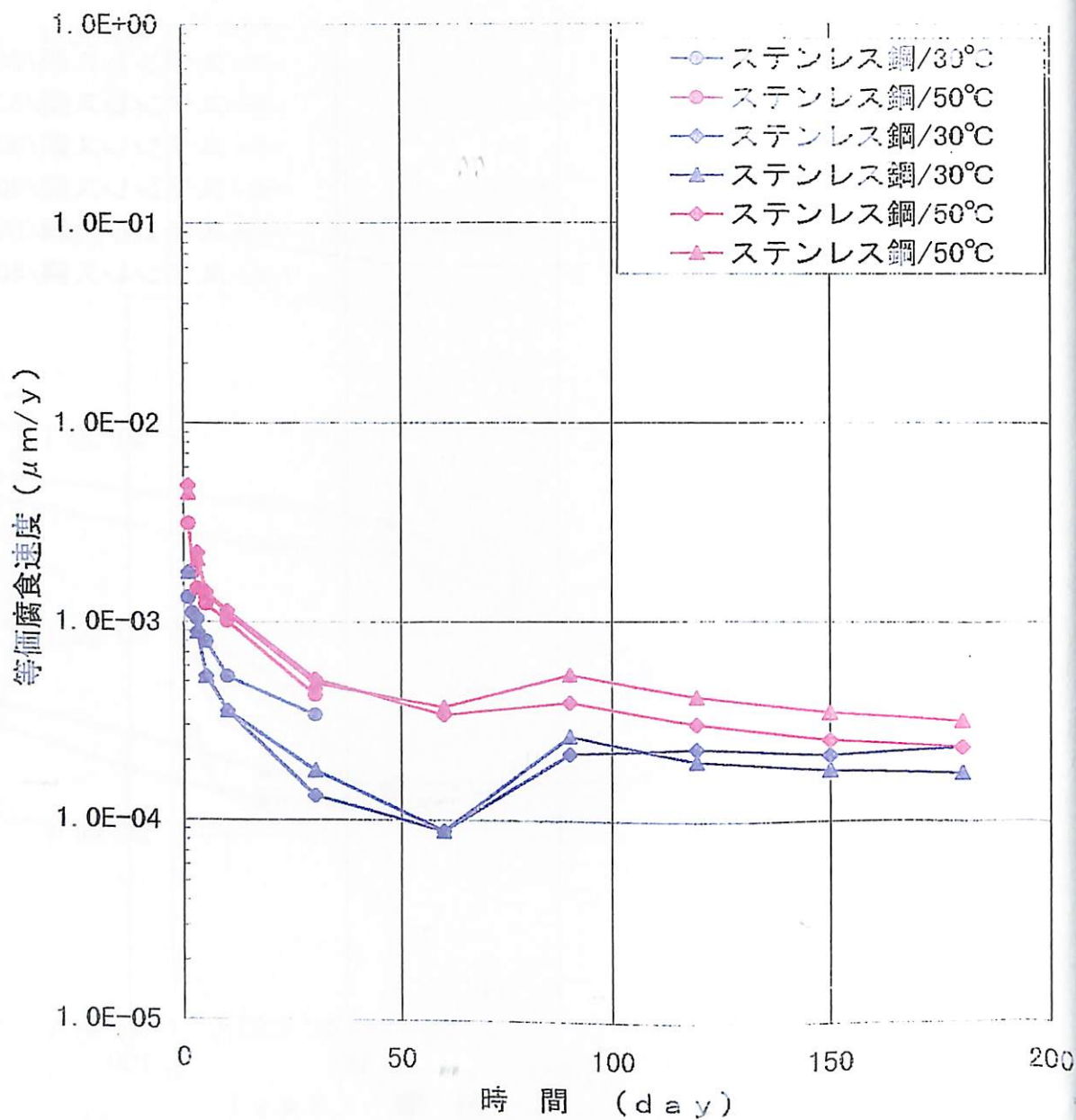


図9 ステンレス鋼 (SUS304) の等価腐食速度 ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )  
 pH: 12.5 / 試験温度: 30°C、50°C

### 3.2.2 外観観察及び重量変化測定結果

各供試材料の試験前後の試験片の外観状況を目視観察すると共に、ビデオマイクロスコープによる表面状況の拡大観察を行った。また、各試験片の試験前後の重量変化測定結果をまとめて表6に示す。

#### (1) ジルカロイ

ジルカロイ-4 はいずれの試験条件においても180日間試験後の試験片は金属光沢を呈しており、浸漬試験による外観上の変化は認められない。

また、試験前後の重量変化も2個の試験片の合計で+0.30~+87.06mgの範囲であり、いずれも重量増加を示した。これは金属腐食によって酸化皮膜が成長したことを示唆している。

#### (2) ステンレス鋼

ステンレス鋼 (SUS304) は180日間試験後には試験前の金属光沢がなくなり、全面が白っぽく変化していたが、目視観察では孔食、隙間腐食のような局部腐食はいずれの試験条件においても認められなかった。しかしながら、ビデオマイクロスコープを用いて各試験片の表面状況を拡大観察すると、pH 10の溶液中における50℃での試験片表面に孔食状の局部腐食の形跡が認められた。他の条件下の試験片にはそのような局部腐食の形跡は認められなかった。また、試験前後の重量変化も2個の試験片の合計で-7.99~+2.45mgの範囲であり、重量減少を示した試験片は明らかに腐食溶出が生じたことを示唆している。

表 6 各試験片の試験前後の重量変化測定結果

供試材料	設定pH	試験温度 (℃)	試験時間 (日)	試験前 重量(A)* (g)	試験後 重量(B)* (g)	重量変化 (B-A) (mg)
ジルカロイ-4	10	30	30	63.50671	63.50760	0.89
			180	63.00649	63.01339	6.90
		50	30	63.55541	63.55950	4.09
			180	63.35169	63.35199	0.30
	12.5	30	30	63.31403	63.31580	1.77
			180	63.22296	63.23499	12.03
		50	30	63.25267	63.33973	87.06
			180	62.99974	63.00093	1.19
ステンレス鋼 (SUS304)	10	30	30	74.21180	74.21002	-1.78
			180	74.57984	74.58032	0.48
		50	30	75.18409	75.17610	-7.99
			180	73.94080	73.94325	2.45
	12.5	30	30	74.73900	74.73920	0.20
			180	74.60530	74.60538	0.08
		50	30	74.94764	74.94720	-0.44
			180	74.46217	74.46458	2.41

\* : 1容器当たり2個の試験片の合計重量



### 3.2.3 溶液組成の変化

試験前後の各溶液についてpHを測定した結果を表7、代表的な溶液中における試験前後の金属成分分析結果を表8に示す。

#### (1) ジルカロイを浸漬した溶液

ジルカロイ-4を浸漬した溶液の試験前後の分析結果をまとめると次のようである。

- ・ pHは設定pH10の場合にはいずれの試験温度でも試験後に若干のpHの低下が見られたが、設定pH12.5では試験前後でpHの変化は殆ど認められなかった。
- ・ 50℃で30日間の試験前後の溶液中の金属成分分析値を対比すると、pH10の溶液ではSnの溶出を除いて試験前後で顕著な変化は認められなかったが、pH12.5の溶液では試験後にZrとSnの増加が認められ、ジルカロイが溶出していることを示唆している。
- ・ 180日間の試験後の試験溶液の外観状況を観察すると、pH12.5の溶液中にフィルム状の沈澱物が認められ、前記のジルカロイが溶出した現象と対応している。

#### (2) ステンレス鋼を浸漬した溶液

ステンレス鋼(SUS304)を浸漬した溶液の試験前後の分析結果をまとめると次のようである。

- ・ pHは設定pH10の場合にはいずれの試験温度でも試験後に若干のpHの低下が認められたが、設定pH12.5の場合には試験前後でpHの変化は殆ど認められなかった。
- ・ 50℃で30日間の試験前後の溶液中の金属成分分析値を対比すると、pH10、pH12.5のいずれの溶液中でも試験前後で顕著な変化は認められなかった。
- ・ 180日間の試験後の試験溶液の外観状況を観察すると、pH10の溶液で特に50℃の場合に多少緑がかかった色調が認められ、ステンレス鋼が溶出していることを示唆している。また、このことは水素ガス発生量が約30日以降に急増している現象(図8)と対応している。

表7 試験前後の溶液のpHの変化

供試材料	設定pH	試験温度 (℃)	試験時間 (日)	実測 pH*	
				試験前	試験後
ジルカロイ-4	10	30	30	9.95	9.75
			180	10.2	9.86
		50	30	9.95	9.57
			180	10.2	9.95
	12.5	30	30	12.3	12.2
			180	12.4	12.4
		50	30	12.3	12.1
			180	12.4	12.3
ステンレス鋼 (SUS304)	10	30	30	9.95	9.75
			180	10.2	9.87
		50	30	9.95	9.11
			180	10.2	9.89
	12.5	30	30	12.3	12.2
			180	12.4	12.3
		50	30	12.3	12.2
			180	12.4	12.3

\*：ガラス電極法により常温で測定

表 8 代表的な溶液中における試験前後の金属成分分析結果

供試材料	設定pH	試験温度 (°C)	分析試料	金属成分濃度 (mg/l) *				
				Fe	Mn	Cr	Zr	Sn
ジルカロイ-4	10	50	試験前	40	5	26	<1	<1
			30日試験後	38	—	—	<1	4
	12.5	50	試験前	38	5	28	<1	<1
			30日試験後	38	—	—	6	18
ステンレス鋼 (SUS304)	10	50	試験前	40	5	26	<1	<1
			30日試験後	40	7	16	—	—
	12.5	50	試験前	38	5	28	<1	<1
			30日試験後	40	5	20	—	—
ブランク	10	30	試験前	40	5	26	<1	<1
			30日試験後	—	—	—	—	—
	12.5	50	試験前	38	5	28	<1	<1
			30日試験後	—	—	—	—	—

\* — : 分析せず

### 3.2.4 酸化還元電位(Eh)の経時変化

金属腐食による水素発生メカニズムを解釈するための一資として、試験前後の溶液の酸化還元電位 (Eh) の測定を行った。還元条件下 (UDES内) で白金電極を用いて測定した試験前の溶液の酸化還元電位 (Eh) は、 $-300$  (mV vs N.H.E.) であった。これに対して、1ヶ月試験を実施した後の溶液の酸化還元電位 (Eh) は密封容器UDES内で開封後白金電極を装入して測定した。試験前後の酸化還元電位測定結果をまとめて表9に示す。

表9は1ヶ月試験の結果のみで件数が少ないため断定はできないが、次の様な傾向のあることが判る。

- (1) 材料の種類、温度およびpHによる溶液の酸化還元電位の変化には傾向がなく、ほとんど有意差は認められなかった。
- (2) 試験前後の溶液の酸化還元電位 (Eh) は $-299 \sim -534$  mV vs N.H.E. の範囲であり、いずれの条件下でも十分な還元性の溶液であったことを示している。

表9 30日試験前後の溶液の酸化還元電位 (Eh) の計測結果

Run No.	供試材料	溶液のpH	試験温度 ( $^{\circ}$ C)	試験時間 (日)	Eh (mV vs N.H.E.)	
					試験前	試験後
Run1-1	ジルカロイ-4	1.0	3.0	3.0	-300	-368
Run1-2			5.0			-454
Run1-7		12.5	3.0	3.0		-526
Run1-8			5.0			-517
Run2-1	ステンレス鋼 (SUS304)	1.0	3.0	3.0	-300	-362
Run2-2			5.0			-299
Run2-7		12.5	3.0	3.0		-534
Run2-8			5.0			-316

### 3.2.5 供試材料の腐食電位の経時変化

金属腐食による水素発生メカニズムを解釈するための一資として別途作製した試験装置（図2）を用いて、30日間の試験前後の溶液のEhおよび供試材料の腐食電位を計測した結果を表10に示す。

表10 30日試験前後の溶液における腐食電位 (E<sub>corr</sub>) 計測結果

Run No.	供試材料	溶液のpH	試験温度 (°C)	電位 (mV vs N.H.E.)		
				時間(日)	0	30
Run5-1	ジルカロイ-4	1.0	5.0	Eh	140	141
				腐食電位	-478	-459
Run5-2		12.5	5.0	Eh	-312	-259
				腐食電位	-312	-699
Run5-3	ステンレス鋼 (SUS304)	1.0	5.0	Eh	51	50
				腐食電位	-142	-130
Run5-4		12.5	5.0	Eh	-81	-81
				腐食電位	-336	-409

#### (1) ジルカロイ

ジルカロイ-4の腐食電位は、30日間試験後で-459mV vs. NHE (pH 1.0)、-399mV vs. NHE (pH 12.5)であり、Zr-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図<sup>2)</sup>上からは水素ガス発生平衡電位より貴であるが、これは溶液が充分還元性でなかったためと考えられる。

#### (2) ステンレス鋼

ステンレス鋼 (SUS304)の腐食電位は30日間試験後で-130mV vs. NHE (pH 1.0)、-409mV vs. NHE (pH 12.5)であり、Fe-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図<sup>2)</sup>上からは水素ガス発生平衡電位より貴であり、これも溶液が充分還元性でなかったためと考えられる。

(3) 溶液が充分還元性でなかったのは、図2に示した試験装置の構造上密封性が不十分であったためと考えられ、大気雰囲気下での今後の測定に際しては、これらの点に充分留意する必要がある。

### 3.2.6 試験材料中への水素吸蔵評価

30日間試験前後のジルカロイおよびステンレス鋼について金属中の水素含有量を不活性ガス融解熱伝導度法で分析した。水素含有量の分析結果を表11に示す。

- (1) 金属中の水素含有量のレベルはジルカロイ-4が約0.0015%、ステンレス鋼(SUS304)が0.0006%のレベルであり、試験前と試験後では、実質的にほとんど差がない値が得られた。
- (2) 但し、ジルカロイやステンレス鋼の腐食による水素ガス発生量は微量であるため、金属中に吸蔵された極微量の水素が水素ガス発生量に重要な影響を及ぼすか否かについては今後の検討の余地がある。

表11 試験前後の金属中の水素ガス含有量分析結果

供試材料	設定pH	試験温度(°C)	試験時間(日)	水素含有量(ppm)	
				試験前	試験後
ジルカロイ-4	10	30	30	15	13.5
		50	30	15	15
	12.5	30	30	15	15.5
		50	30	15	14
ステンレス鋼 (SUS304)	10	30	30	5	6
		50	30	5	6
	12.5	30	30	5	6
		50	30	5	7

### 3.3 考察

以上の試験結果等に基づき、ハル・エンドピースの構成金属材料であるジルカロイ及びステンレス鋼の還元性条件下における腐食による水素ガス発生挙動について考察を加える。

#### 3.3.1 ジルカロイからの水素ガス発生挙動について

本試験におけるジルカロイ-4の腐食による水素ガス発生量の経時変化より瞬間的な等価腐食速度（微分値）を算出し、試験時間に対してプロットした結果を図10、累積等価腐食量を試験時間に対してプロットした結果を図11に示す。

- (1) 等価腐食速度は浸漬直後にはいずれの試験条件下でも経時的に減少した。これは  $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \uparrow$  の反応によりジルカロイの表面に保護性皮膜が生長するためと考えられる。
- (2) 設定pH10の溶液中では180日の試験期間中等価腐食速度は減少を続けたが、設定pH12.5の溶液中では50℃の場合約90日後、30℃の場合約120日後に等価腐食速度が急増する現象が認められた。この結果と試験溶液分析結果やフィルム状の沈澱物が観察された事実等を併せて考えると、Zr-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図に見られるように<sup>2)</sup>、pH12.5のような強アルカリ性溶液中では  $Zr + 3H_2O \rightarrow HZrO_3^- + H^+ + 2H_2 \uparrow$  の反応によりZrが醋イオンとして溶出した可能性が考えられる。
- (3) TRU廃棄物の処分初期におけるセメント平衡水のpHは12.5よりも更に高い可能性があるので、還元条件下の強アルカリ性環境中におけるジルカロイの腐食による水素ガス発生挙動については今後更に検討を加える必要があると考えられる。

### 3.3.2 ステンレス鋼からの水素ガス発生挙動について

本試験におけるステンレス鋼（SUS304）の腐食による水素ガス発生量の経時変化より瞬時的な等価腐食速度（微分値）を算出し、試験時間に対してプロットした結果を図12、累積等価腐食量を試験時間に対してプロットした結果を図13～14に示す（図14は図13の拡大図）。

- (1) 等価腐食速度は浸漬直後にはいずれの試験条件下でも経時的に減少した。これは例えば、 $2Cr + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2 \uparrow$ の反応によりステンレス鋼の表面に不動態皮膜が生長するためと考えられる。
- (2) 設定pH12.5の溶液中では180日の試験期間中等価腐食速度は減少を続けたが、設定pH10の溶液中では50℃の場合約30日後、30℃の場合約120日後に等価腐食速度は増大し始め、特に50℃では試験期間中増大し続けた。試験後の試験片表面に、特に50℃の場合、孔食状の局部腐食の形跡が認められた事実と併せて考えると、pH10の溶液中での等価腐食速度の急増はこれらの塩化物溶液中での局部腐食（孔食、隙間腐食）の発生に起因するものと考えられる（図15参照）<sup>3)</sup>。
- (3) 一般にステンレス鋼の孔食／隙間腐食は温度が高くなる程発生し易く、また溶液のpHが高くなると発生し難くなることが知られており、上記の試験結果はこれらの従来知見とも一致する。



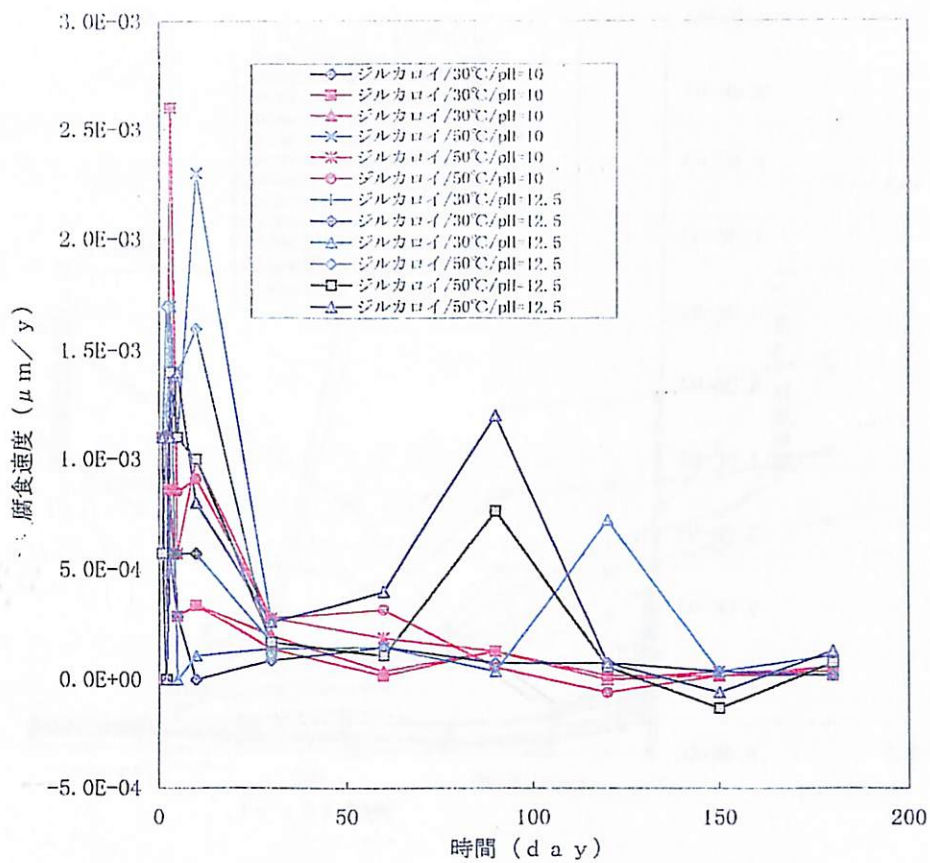


図 10 水素ガス発生量から算出したジルカロイの等価腐食速度の経時変化 (微分値)

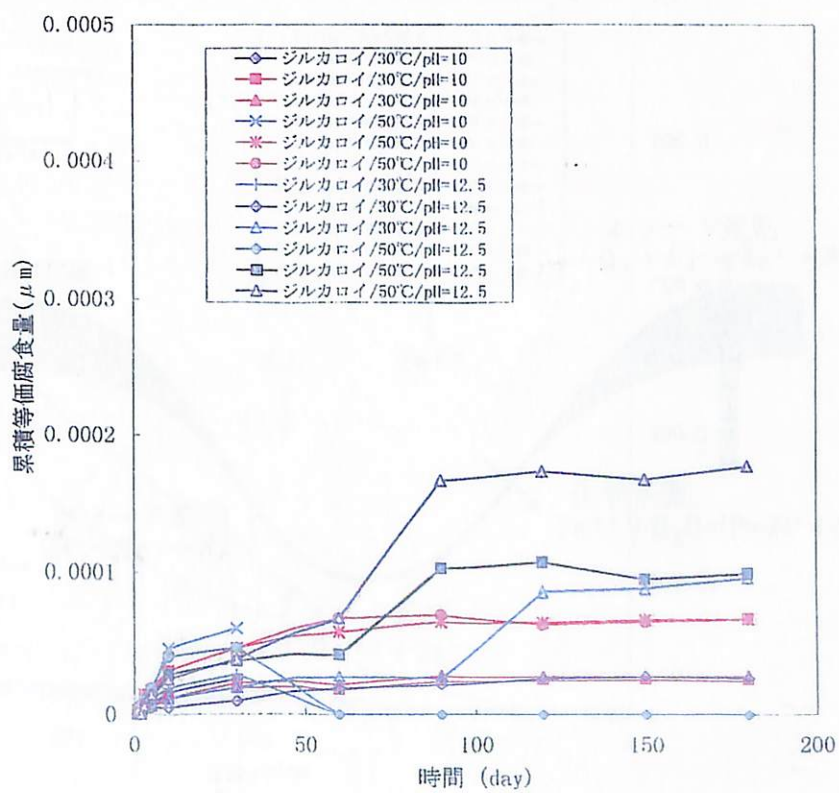


図 11 水素ガス発生量から算出したジルカロイの累積腐食量の経時変化

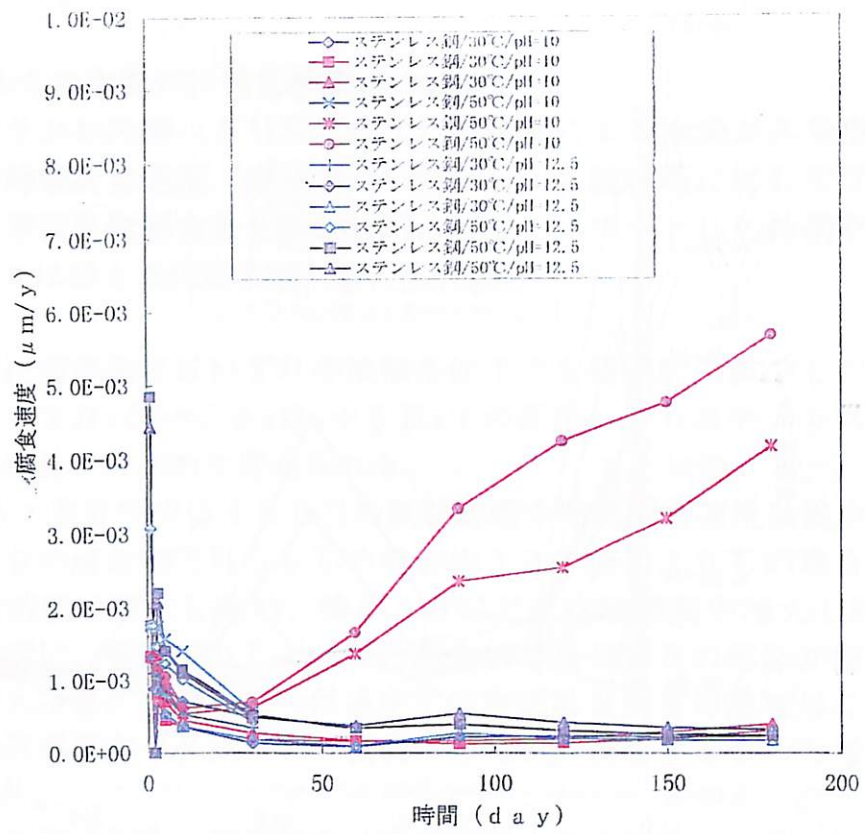


図 1.2 水素ガス発生量から算出したステンレス鋼の  
等価腐食速度の経時変化 (微分値)

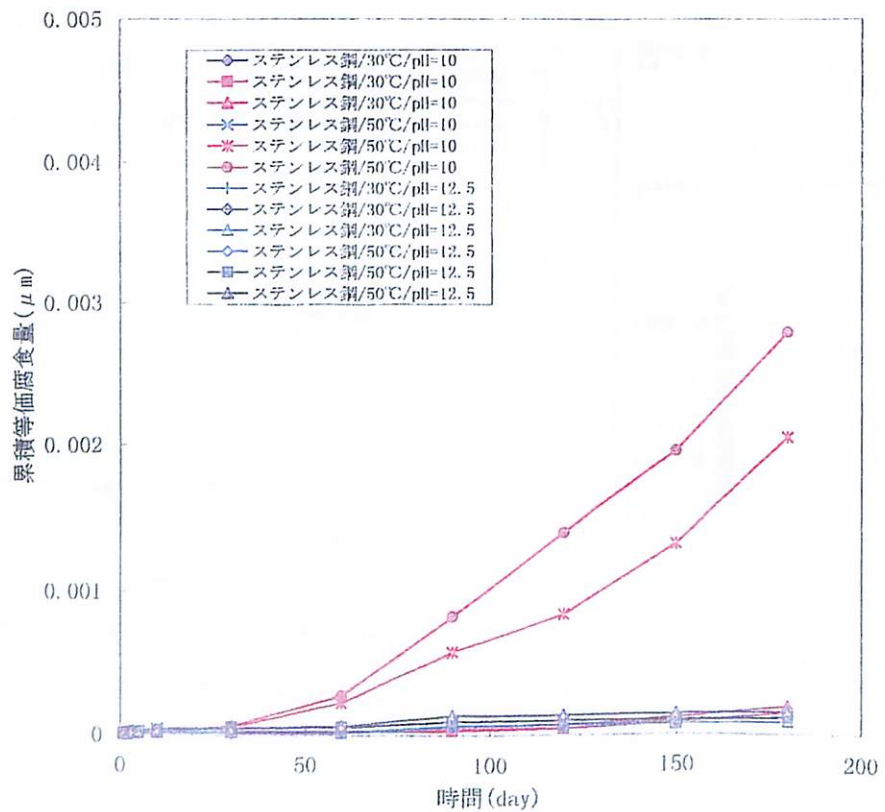


図 1.3 水素ガス発生量から算出したステンレス鋼の  
累積腐食量の経時変化 - 1

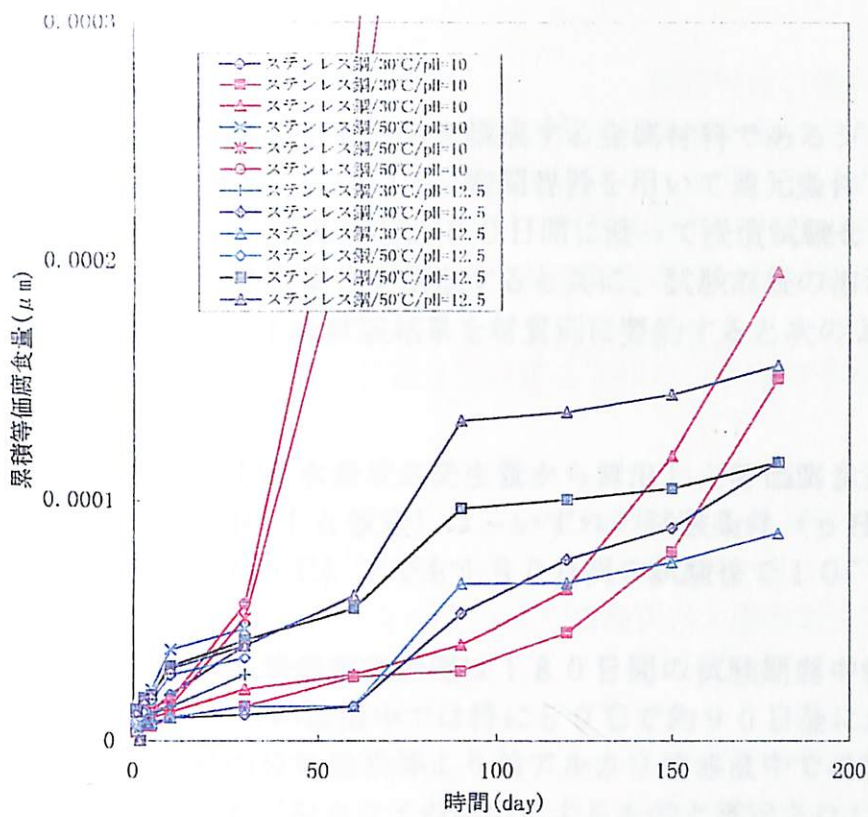


図 1 4 水素ガス発生量から算出したステンレス鋼の累積腐食量の経時変化-2 (拡大図)

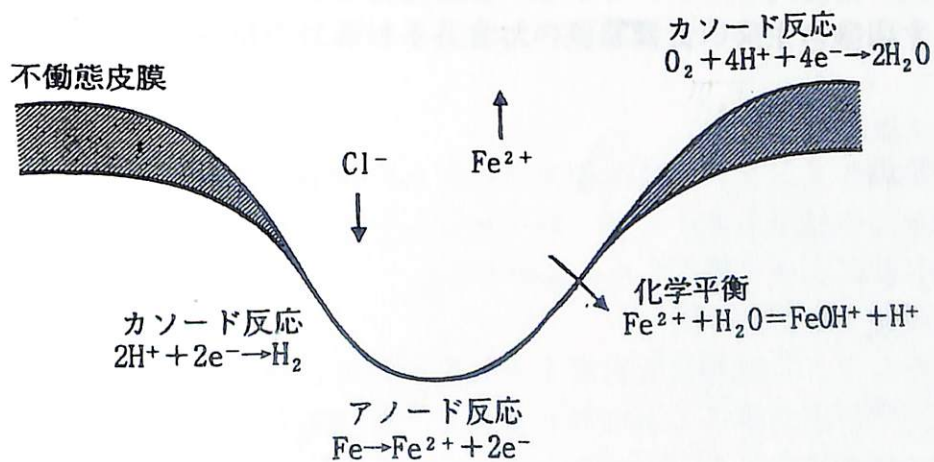


図 1 5 局部腐食先端部における水素ガス発生状況の模式図<sup>3)</sup>

### 3.4 試験結果の要約

TRU廃棄物のハル・エンドピースを構成する金属材料であるジルカロイ及びステンレス鋼 (SUS304) について、密閉容器を用いて還元条件下の海水系模擬地下水 (pH10及び12.5) 中に180日間に渡って浸漬試験を行い、金属腐食による水素ガス発生量の経時変化を測定すると共に、試験前後の溶液及び試験片について各種評価を加えた。主な試験結果を材質別に要約すると次のようである。

#### (1) ジルカロイについて

- ①ジルカロイの腐食による水素ガス発生量から算出した等価腐食速度 ( $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \uparrow$ と仮定) は、いずれの試験条件 (pH: 10, 12.5 / 温度: 30℃, 50℃) 下でも180日間の試験後で  $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu m/y$  の範囲であった。
- ②pH10の溶液中での等価腐食速度は180日間の試験期間中経時的に減少を続けたが、pH12.5の溶液中では特に50℃で約90日後に急増する現象が認められ、試験溶液の分析結果等より強アルカリ性溶液中での醋イオンの生成 ( $HZrO_3^-$ ) によるジルカロイの溶出によるものと推定された。

#### (2) ステンレス鋼について

- ①ステンレス鋼の腐食による水素ガス発生量から算出した等価腐食速度 ( $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \uparrow$ と仮定) は、pH12.5の溶液中では30℃、50℃のいずれの温度でも180日間の試験後で  $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu m/y$  の範囲であった。一方、pH10の溶液中での等価腐食速度は特に50℃の溶液で約30日後より急増し始め、180日間の試験後で  $10^{-3} \sim 10^{-2} \mu m/y$  のオーダーとなった。
- ②pH10の溶液中での等価腐食速度が急増したのは、試験後の試験片の観察結果等より塩化物溶液中における孔食状の局部腐食の発生に起因するものと推定された。

#### 4. まとめ及び今後の検討課題

TRU廃棄物を構成する金属材料の腐食による水素ガス発生量を定量的に評価するための第1段階として、ハル・エンドピースの構成材料であるジルカロイ及びステンレス鋼の腐食機構や水素ガス発生挙動等について文献調査を行うと共に、これらの試験片について還元条件下で海水系模擬地下水（pH 10, 12.5）中に浸漬して（30℃、50℃）水素ガス発生量の経時変化を180日間に渡って測定した。併せて、浸漬試験前後の試験溶液や試験片について各種分析を行った。

- (1) ジルカロイ-4の腐食による水素ガス発生量から算出した等価腐食速度（ $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \uparrow$ ）は、大略 $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu m/y$ のオーダーであったが、pH 12.5の強アルカリ性溶液中では醋イオン（ $HZrO_3^-$ ）の生成に起因する腐食速度増大の可能性が示唆された。
- (2) ステンレス鋼（SUS 304）の腐食による水素ガス発生量から算出した等価腐食速度（ $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \uparrow$ と仮定）は、pH 12.5の強アルカリ性溶液中では $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu m/y$ のオーダーであったが、pH 10の溶液中では孔食状の局部腐食の発生に起因すると考えられる等価腐食速度の増大が、特に50℃の試験において明瞭に認められた。
- (3) 以上の調査・試験結果より特に今後の検討課題として考えられる事項を挙げると次のようである。

##### ① 超高アルカリ性溶液中での腐食による水素ガス発生挙動の評価

TRU廃棄物の地層処分に際しては、セメント中のアルカリ成分の溶出によって超高アルカリ性（例えば、pH > 13）の地下水に曝される可能性があるため、このような溶液中での腐食挙動について詳細な検討が必要である。

##### ② 還元条件下におけるステンレス鋼の局部腐食挙動評価

塩化物溶液中でステンレス鋼が局部腐食を生じると多量の水素ガスが発生するので、ステンレス鋼が局部腐食を生じる限界条件についての検討が必要である。

##### ③ 長期に渡る評価試験

本試験でも水素ガス発生量から算出した等価腐食速度は一部の例外を除いて試験期間中減少を続けたが、最終的にどのような値で安定化するかについては長期試験によって確認する必要がある。

##### ④ 材料側因子の影響評価

実際のTRU廃棄物を構成する金属材料は、原子炉の運転時に熱履歴、水素吸収、照射脆化等による材料的な影響を受けており、これらの材料側因子が水素ガス発生挙動に及ぼす影響について把握しておく必要がある。

- ⑤ これらの要検討課題については、優先度の高い項目から順に今後検討を進めていく計画である。

## 5. 引用文献

- 1) C. M. Hansson : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 50 (1985), MRS.
- 2) Marcel Pourbaix "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions"
- 3) 日根文男 : 各種腐食事例と最近防食設計・施工技術, 昭和54年7月, p.5, 経営開発センター出版部