技術資料

80～120℃の脱酸素条件の脱イオン水中における ジルカロイ-4の腐食速度

前田 敏克^{1,*}, 千葉 慎哲¹, 建石 剛², 山口 徹治¹

Corrosion Rate of Zircaloy-4 in Deoxidized Deionized Water at 80–120°C

Toshikatsu MAEDA^{1,*}, Noriaki CHIBA¹, Tsuyoshi TATEISHI² and Tetsuji YAMAGUCHI¹

¹Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirane, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

²Kobelco Research Institute, Inc., 1-5-5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe Hyogo 651-2271, Japan

(Received August 9, 2012; accepted in revised form January 4, 2013; published online April 10, 2013)

To evaluate the dissolution rate of radionuclides from hull waste under geological disposal conditions, corrosion tests using a coupon type of Zircaloy-4 specimen were conducted in deoxidized deionized water at 80, 100 and 120°C by a hydrogen gas generation rate method. The corroded depth of Zircaloy was proportional to the cubic root of corrosion time at each temperature. The corrosion rate constants obtained in the present study fell on the same line on the Arrhenius plot as those at a higher temperature of around 300°C that had been obtained in material research for light water reactors. These results indicate that the corrosion mechanism of Zircaloy at 80–120°C is the same as that at the higher temperature and that an empirical corrosion rate model at the higher temperature may be applicable to a temperature below 100°C that is likely under geological disposal conditions.

KEYWORDS: *Zircaloy, corrosion rate, deionized water, deoxidized deionized water, hydrogen gas generation rate method, geological disposal*

I. 緒 言

我が国では、使用済燃料の再処理工程から発生する燃料被覆管(ハル)は、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計画である。ハルの内部には原子炉内での放射化によって生成した高濃度のC-14などの放射性核種が含まれることから、地層処分の安全性を判断するためには、ハルから溶出した核種が地下水を介して生活圏に達する可能性を考慮し、人に対する放射線影響等を評価(以下「安全評価」)する必要がある。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なく、核種の溶出は母材であるジルコニウム合金(ジルカロイ)の腐食に伴って起こることから、放射化によって生じた核種のインベントリに加えて、処分環境におけるジルカロイの腐食速度が安全評価の重要なパラメータとなる可能性がある。

このうちジルカロイの腐食速度に関しては、処分環境で

想定される100℃以下かつ低酸素条件でのジルカロイの腐食量が極めて微量であり測定が困難なこともあって、信頼性が高いと判断できる既往の腐食試験データは少ないものの、ジルカロイの腐食速度は溶液組成やpHの違いにはほとんど依存せず、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る^{1,2)}。

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」)では、ジルカロイの腐食反応により放出される水素ガス量のデータに基づいて腐食速度が設定され、母材であるジルカロイ中に含まれている核種は、ジルカロイの腐食に伴い調和的に溶出するものと仮定した安全評価が行われた³⁾。

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腐食速度データを単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やそうしたプロセスが処分環境においてどの程度の時間スケールで成立し得るのかを明らかにする必要がある。

一方、原子炉の炉水中で想定されるような温度域に近い

¹ ㈱日本原子力研究開発機構 安全研究センター

² ㈱コベルコ科研

* Corresponding author, E-mail: maeda.toshikatsu@jaea.go.jp

条件(以下「高温域」)におけるジルカロイの腐食に関しては、機構論に基づいた腐食速度モデルは示されていないものの、数多くのデータに裏付けられた経験則に基づく腐食速度モデル(以下「経験則モデル」)が提唱されている^{4,5)}。したがって、高温域での経験則モデルを、処分環境で想定される100℃以下を含む温度域(以下「低温域」)にも適用することができれば、低温域における機構論を検討する際に、高温域での豊富な腐食データを活用することが可能となる。

本報では、80～120℃の低温域でのジルカロイの腐食試験を実施して腐食速度データを取得するとともに、高温域において提唱されている既往の経験則モデルの適用性について検討した。

II. 高温域におけるジルカロイの腐食速度に関わる経験則モデル

高温域におけるジルカロイの腐食データの多くは、オートクレーブを用いて脱気した脱イオン水中で得られたものである。(1)式に示すように、脱気された低酸素条件ではジルカロイは水によって酸化され、表面皮膜として酸化皮膜(ZrO_2)を形成する。(1)式で発生するすべての酸素が酸化皮膜の形成に使われ、酸化皮膜がジルカロイ表面に固着しているとの想定のもと、腐食したジルカロイの重量増加を測定すれば、酸化皮膜の厚さやジルカロイの腐食量を算出できるとしている^{4,5)}。

高温域におけるジルカロイの腐食量の変化については、腐食時間の経過に応じていくつかのステージが観察される。ジルカロイの腐食量と腐食時間の関係の模式図をFig. 1に示す⁵⁾。以下、各ステージについて説明する。

1. 三乗則のステージ

腐食開始後初期(Fig. 1の①のステージ)においては、腐食量が時間の立方根に比例することが観察され、「三乗則(cubic rate law)」と呼ばれている⁶⁾。また、一般的な金

Fig. 1 Schematic drawing showing the three corrosion stages: Pre-transition, transitory and post-transition in the temperature range about 260 to 400℃⁵⁾

属の腐食速度式として、金属の腐食速度が時間に対して一定となる「直線則(linear rate law)」や、腐食量が時間の平方根に比例する「放物線則(parabolic rate law)」と呼ばれるものがある⁶⁾。

このうち、直線則のステージは、ジルカロイの腐食に伴い形成される酸化皮膜の厚さがごく薄く、腐食反応に必要な物質の移行障壁として働かないため、腐食反応速度によって腐食速度が律速される状態であると考えられる。

放物線則のステージは、酸化皮膜が成長して物質移行の障壁となり、酸化皮膜中の物質の拡散が腐食速度を律速するようになった段階で始まり、酸化皮膜の厚さの成長に伴い腐食速度が低下するものである⁶⁾。金属の酸化皮膜中を移動する物質としては、電子、酸素イオン(O^{2-})、金属イオンが挙げられている⁶⁾。銅、亜鉛、ニッケルなどの金属の場合は、金属イオンが酸化皮膜中を移動してその外面に達し、そこで酸素と反応することによって酸化が進行するが、チタンやジルコニウムの場合は主として酸素イオンが酸化皮膜中のアニオン空孔(anion vacancy)を伝わって移動(固体中の拡散)することによって酸化するとされており、酸素イオンの拡散がジルカロイの腐食速度の律速プロセスであると考えられている⁶⁾。低酸素条件においては、ジルカロイの酸化皮膜中の酸素イオンの移動が主に水の拡散や水の分解/解離速度によって支配されている可能性も考えられるが、知見は得られていないため、今後検証を要する。

三乗則のステージについての機構は明らかにされていないものの、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伴い、酸素イオンの拡散係数が低下した結果、見掛け上三乗則が観察されるというものである。この場合、三乗則のステージのごく初期においては、ジルカロイについても直線則や放物線則のステージが存在することが考えられる。

2. 遷移と遷移後のステージ

三乗則ステージが進行した後、著しく腐食量が増大する遷移(transition)と呼ばれる現象が繰り返し観察され、これは三乗則のステージ開始時に戻って腐食量が増大する現象とされている(Fig. 1の②のステージ)^{4,5)}。

室温でのジルコニウム酸化物は単斜晶の ZrO_2 (m- ZrO_2)が安定な構造であるが、酸化皮膜として存在するときは、金属母材(ジルカロイ)からの拘束による圧縮応力を受けて、室温でも正方晶構造(t- ZrO_2)を示す⁷⁾。しかしながら、皮膜厚さが増加すると表面側では圧縮応力が開放され、正方晶から単斜晶へと変態することが知られている⁸⁾。この変態には約4%の体積膨張が伴うため⁹⁾、単斜晶層には微細な欠陥(ミクロクラック)などなんらかの酸素イオンの高速拡散経路が形成すると考えられている¹⁰⁾。

さらに、遷移直後に形成される酸化皮膜は酸素イオンの拡散障壁とならない $m\text{-ZrO}_2$ のみで、拡散障壁となる $t\text{-ZrO}_2$ は $m\text{-ZrO}_2$ に変態することも観察されている¹⁰⁾。こうした現象によって、遷移直後には遷移直前の低下した腐食速度ではなく、高い速度に戻って腐食が進行するとされている¹⁰⁾。

また、高温域の中でも高めの $316\sim 360^\circ\text{C}$ の温度域では、さらに腐食速度が大きくなる直線則のステージが確認されている (Fig. 1 の③のステージ)⁵⁾。②から③のステージへの変遷はジルカロイの腐食量がおおよそ 400 mg/dm^2 で生じるとされているが⁵⁾、変遷の理由は明らかにされていない。

III. 低温域におけるジルカロイの腐食データの取得方法

低温域におけるジルカロイの腐食量を測定するため、脱酸素条件下の 80°C 、 100°C および 120°C の脱イオン水中でジルカロイの腐食試験を実施した。

1. 腐食量の測定方法

腐食量の測定方法としては、第 II 章で示した腐食試験前後のジルカロイ試験片の重量変化から腐食速度を求める重量測定法のほか、定電位下での不動態保持電流の経時変化を測定する方法や分極抵抗を測定する方法といった電気化学法^{例えば11)}、(1)式の腐食反応に伴い発生する水素量を測定する方法(以下「水素発生量測定法」)^{1,2,12,13)}が挙げられる。本報で対象としている低温域かつ低酸素条件でのジルカロイの腐食量は極めて微量であると考えられることから、微量の腐食量を比較的正確に定量することが可能な水素発生量測定法¹⁴⁾を採用した。

ただし、ジルカロイはチタンと同様に水素化物を形成するなどして水素を吸収する性質があるため、腐食により発生した水素の一部はガスとして気相中に放出されずジルカロイ中に吸収される。したがって、腐食試験終了後にジルカロイ中に吸収された水素量についても分析・測定し、(2)式を仮定することによって、吸収された水素量に相当する腐食量を求め、(1)式の水素ガス放出量から算出される腐食量と合わせたものをトータルの腐食量として評価した。

2. ジルカロイ供試体の調製

腐食試験にはジルカロイ-4を用いた。ジルカロイ-4に含まれるジルコニウム(Zr)以外の成分の分析結果を Table 1 に示す。いずれの成分値もジルカロイ被覆管の規格値 (JIS H 4751) の範囲内であった。

ジルカロイ-4を薄片状に成型して、放出水素ガス量測定用、吸収水素量測定用および表面分析用の供試体を作製した。具体的には、焼き入れされた 2.0 mm 厚さのジルカ

Table 1 Chemical composition of Zircaloy-4 used for the tests (mass%)

	JIS H 4751	分析結果
Sn	1.20~1.70	1.25
Fe	0.18~0.24	0.19
Cr	0.07~0.13	0.10
Ni	<0.0070	<0.006
H	<0.0025	0.0023
N	<0.0080	0.0031

ロイ-4 板材を冷間圧延によって 1.0 mm 厚さに成型し、真空焼鈍 (10^{-2} Pa 未満, 600°C , 1 時間) による熱処理を行った。その後、冷間圧延を行い、厚さを 0.45 mm に成型し、真空焼鈍 (10^{-2} Pa 未満, 600°C , 1 時間) を行った後、さらに冷間圧延を行うことによって 0.2 mm 厚さに成型し、ジルカロイ-4 中の水素濃度を低減させるため、 10^{-4} Pa , 750°C で 10 時間の真空熱処理を行った。その後、再度冷間圧延を行い、 0.2 mm 厚さのジルカロイ-4 を 0.1 mm 厚さの箔材に成型した。このうち吸収水素量測定用の供試体については、吸収した水素を追い出しやすくするため、 0.1 mm 厚さの箔材を厚さが 0.05 mm になるまで #800 エメリー紙で研磨した。その後、真空焼鈍 (10^{-2} Pa 未満, 600°C , 1 時間) による熱処理を行ってから、#1,500 エメリー紙研磨を行い最終仕上げとした。表面分析用の供試体については、表面が鏡面状態となるまで研磨処理を施した。供試体の累積焼鈍パラメータ (ΣA_i : accumulated annealing parameter) は 10^{-16} オーダーであり、被覆管の製造条件 (10^{-17}) よりも 1 桁高いが、この差による耐食性の違いはほとんどないものと判断できる¹⁵⁾。

また、吸収水素量測定用の供試体については、加熱処理をして供試体中の水素濃度が 10 ppm 未満となるようにした。

3. 水素発生量測定法による腐食試験の方法

酸素濃度を 0.1 ppm 以下に調整した窒素雰囲気グローブボックス (GB) 内で、コック付きガラスアンプル内にジルカロイ供試体 (放出水素ガス量測定用の供試体: 幅 $3\text{ mm} \times$ 長さ $50\text{ mm} \times$ 厚さ $0.1\text{ mm} \times 20$ 検体, 吸収水素量測定用の供試体: 幅 $3\text{ mm} \times$ 長さ $50\text{ mm} \times$ 厚さ $0.05\text{ mm} \times 1$ 検体, 表面分析用の供試体: 幅 $3\text{ mm} \times$ 長さ $30\text{ mm} \times$ 厚さ $0.1\text{ mm} \times 1$ 検体) と脱気して溶存酸素を除去した脱イオン水 50 ml を入れて、GB 内でコックを閉じて密閉し、ガラスアンプルを GB から取り出した後、速やかにガラスアンプルの口を溶着して密封した (Fig. 2)。こうして作製したジルカロイ供試体と脱イオン水入りのガラスアンプルを 4 期間 (25 日目, 49 日目, 81 日目, 121 日目) $\times 3$ 温度用 (80°C , 100°C , 120°C) の数量分用意し、 80°C , 100°C および 120°C に設定した恒温器内で所定の期間静置した。

Fig. 2 Glass ampoules containing Zircaloy coupon specimens and deionized water used for evaluating the hydrogen gas generation rates

4. 分析方法

試験期間終了後、窒素雰囲気下のGB内でガラスアンプルを開封してアンプル内の気相を採取し、気相中の水素ガス濃度をガスクロマトグラフ(TCD-GC)で分析することによって水素ガス放出量を定量した。また、吸収水素量測定用の供試体を高周波誘導加熱して供試体中に吸収された水素を放出させ、不活性ガス融解ガスクロマトグラフ法で水素量を定量した。

さらに、透過型電子顕微鏡(TEM：日本電子製 JEM-2010F)を用いて、腐食試験終了後の表面分析用の供試体の表面近傍を断面で観察した。TEM 分析に当たっては、供試体表面の保護のため、カーボンおよびタングステン膜を蒸着しコーティングし、集束イオンビーム加工観察装置(FIB：日立製作所製 FB2000A)を用いてジルカロイ表面付近の断面の薄膜試料を作製した。また、エネルギー分散型X線検出器(EDX：Noran社製 Vantage)を用いて構成元素の分析を行い、供試体の表面に形成された皮膜と母材の金属部の元素組成を確認した。

IV. 結果と考察

1. 腐食試験結果

80℃、100℃および120℃におけるジルカロイ供試体の単位表面積当たりの水素ガス放出量と吸収水素量を **Table 2** に示す。Table 2 に示した水素量データとガラスアンプルに封入したジルカロイ供試体の表面積(0.012 m²)および(1)と(2)式から、水素ガス放出量とジルカロイ供試体への吸収水素量、ならびに水素ガス放出量と吸収水素量から算出したトータルの水素発生量をそれぞれ腐食深さ、すなわちジルカロイの減肉深さに換算した結果を **Fig. 3** に示す。Fig. 3 より、いずれの温度においても水素発生量から換算される腐食深さは時間とともに増大し、温度が高いほど大きくなっていることがわかる。また Fig. 3 より、腐食反応に伴う水素発生量のうち、80℃では約76%、100

Table 2 The volume of discharged hydrogen gas per one test ampoule (ml) and absorbed hydrogen amount into Zircaloy specimens (g/cm²) at 80℃, 100℃ and 120℃ for each corrosion time

		80℃	100℃	120℃
25日	水素ガス放出量	3.9×10^{-8}	6.3×10^{-8}	1.0×10^{-7}
	吸収水素量	1.3×10^{-7}	1.9×10^{-7}	2.2×10^{-7}
49日	水素ガス放出量	5.4×10^{-8}	7.5×10^{-8}	1.3×10^{-7}
	吸収水素量	1.7×10^{-7}	2.2×10^{-7}	3.0×10^{-7}
81日	水素ガス放出量	6.5×10^{-8}	9.6×10^{-8}	1.5×10^{-7}
	吸収水素量	2.1×10^{-7}	2.9×10^{-7}	3.5×10^{-7}
121日	水素ガス放出量	7.2×10^{-8}	1.1×10^{-7}	1.8×10^{-7}
	吸収水素量	2.3×10^{-7}	3.2×10^{-7}	4.6×10^{-7}

Fig. 3 Corroded depth of Zircaloy specimens in deionized water under anaerobic condition during 25 days, 49 days, 81 days and 121 days at 80℃, 100℃ and 120℃ calculated by both hydrogen volume of discharge and absorbed amount of hydrogen into Zircaloy specimens

℃では約75%、120℃では約70%の水素はジルカロイに吸収されていることがわかる。さらに低温の30℃では、約90%の水素がジルカロイに吸収されることも確認されていることから²⁾、温度が高いほど吸収水素量の割合が低くなる傾向がみられる。

また、腐食試験に供する前と、120℃の条件で121日間腐食させたジルカロイ供試体表面の断面を TEM-EDX で観察・分析した結果をそれぞれ **Fig. 4**(1)および(2)に示す。Fig. 4(1)の(a)および Fig. 4(2)の(a)より、ジルカロイ供試体の表面付近ではジルコニウム(Zr)とともに酸素(O)が検出された。一方、Fig. 4(1)の(b)および Fig. 4(2)の(b)より、それぞれ表面から約10 nm および約30 nm の深さの位置では酸素は検出されなかった。このことから、腐食試験に供する前のジルカロイ供試体の表面にはすでに酸化皮膜が形成されているものの、腐食試験期間中に

Fig. 4 A TEM image and EDX analysis of the cross section of the surface of Zircaloy specimen corroded for 121 days in deionized water at 120°C under low oxygen condition

Fig. 5 Relationships between corroded depths of Zircaloy specimens and cubic root of corrosion time in deionized water under anaerobic condition at 80°C, 100°C and 120°C
The corrosion depth of Zircaloy is proportional to the cubic root of corrosion time at each temperature.

その厚さが増大しており、本試験条件においても(1)式や(2)式に示した酸化反応が進行したことが確認できた。

Figure 3 に示した腐食深さ(単位: μm)と腐食時間の立方根($t^{1/3}$ (単位: $\text{day}^{1/3}$))との関係を Fig. 5 に示す。Fig. 5 に示すように、各温度におけるプロットは原点を通る直線上に整理することが可能であり、いずれの温度においてもジルカロイの腐食深さは $t^{1/3}$ に比例して増加していることがわかる。また、Fig. 4(1)より、腐食試験前のジルカロイ供試体には数 nm の厚さの酸化皮膜が形成されていたことがわかる。これらの結果から、いずれの温度においても、第 II 章第 1 節に示した直線則のステージや放物線則のステージが極めて短期間で終了したか、あるいはこれら

Fig. 6 Corrosion rate constants at 80°C, 100°C and 120°C as a function of the reciprocal of the absolute temperature
The straight solid and dashed line represents the pre-transition corrosion rate constants and its extrapolation.

のステージは存在せず、腐食試験開始後の初期段階から試験期間をとって三乗則のステージで腐食が進行したものと推察される。

2. 高温域における腐食データとの比較

Figure 5 に示すように、本試験条件では、ジルカロイの腐食が三乗則のステージで進行していることから、腐食深さ(減肉深さ) ΔL (単位: μm)と時間 t (単位: day) と定数 K' の関係を(3)式で表すことができる。

$$\Delta L = K' \cdot t^{1/3} \quad (3)$$

また、ジルカロイが腐食すると酸化皮膜が生成することから、酸化皮膜の生成量とジルカロイの腐食量(減肉量)との差分だけ重量が増大する。単位表面積当たりの腐食増量 ΔW (一般的に mg/dm^2 の単位が用いられている(例えば 4))は、腐食深さ ΔL (単位: μm)、ジルカロイの密度 ρ (単位: g/cm^3)、ジルコニウムの原子量(91.22)、酸素の原子量(15.99)およびジルカロイへの吸収水素量の割合 h (%) から、(4)式で表すことができる。ここで、ジルカロイの密度は $6.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ であることから¹⁶⁾、吸収水素量の割合が 0% の場合、ジルカロイ $1 \mu\text{m}$ の腐食深さは $22.8 \text{ mg}/\text{dm}^2$ の腐食増量に相当する。

$$\Delta W = \Delta L \cdot \rho \cdot 10 \cdot \{(2 \cdot 15.99 + 4 \cdot h / 100) / 91.22\} \quad (4)$$

第 1 節に示したように、80°C および 100°C の条件における吸収水素量の割合は 76%、120°C の条件では 69% であることから、(3)式と(4)式より、80°C と 100°C の条件では(5)式、120°C の条件では(6)式が導出され、(7)式に示すように、 ΔW の 3 乗を腐食速度定数 K (単位: $(\text{mg}/\text{dm}^2)^3/\text{day}$) と t の積で表すことができる。

$$\Delta W = 25.0 \cdot K' \cdot t^{1/3} \quad (5)$$

$$\Delta W = 24.8 \cdot K' \cdot t^{1/3} \quad (6)$$

$$\Delta W^3 = K \cdot t \quad (7)$$

80°C、100°C および 120°C の腐食試験によって得られた腐食速度定数 K のアレニウスプロットを Fig. 6 に示す。

また、第II章第1節に示したように、高温域においては遷移までの間のジルカロイの腐食は三乗則のステージで進行することが知られており、多くのデータに基づいて、腐食増量と温度ならびに時間の関係式として(8)式に示す経験式が得られている⁴⁾。(8)式から得られる腐食速度定数と温度との関係についてもFig. 6に併記する。

$$\Delta W^3 = 6.36 \times 10^{11} \exp(-13636/T) \cdot t \quad (8)$$

Figure 6より、本試験で得られた120℃の腐食速度定数は、高温域での腐食速度定数の温度依存性の外挿直線上にあり、80℃と100℃の腐食速度定数についても、外挿直線上から若干のずれはあるものの近い位置に存在していることがわかる。(8)式の導出に用いられた高温域での腐食データは1977年までに重量増加測定法を用いて取得されたものであり、今回の腐食試験に用いたジルカロイ試料との材質の違いや腐食量の測定法の違いがあるため厳密な比較に意味はないものの、腐食のしくみは共通であること、すなわち低温域での腐食速度定数は高温域よりも5桁程度低いと同じ熱活性化過程の結果であることを示している。

なお、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は放物線則に従って進行するはずである。高温域においてジルカロイの腐食が三乗則に従って進行する機構は明らかになっておらず、例えば結晶構造の変化に伴ってある放物線則から別の放物線則に移行しているだけかもしれない。本研究で得られた腐食深さ ΔL と時間 t の関係は、(3)式に示す三乗則でよく整理できるが、放物線則($\Delta L = A \cdot t^{1/2}$)からもそれほど大きく乖離するわけではない。これらのことは今後の腐食機構の解明において留意すべきである。

3. 低温域における長期的な腐食速度に関わる考察

第2節で示したように、遷移前における高温域でのジルカロイの腐食が、低温域での腐食を加速した結果であるとする、低温域においても三乗則のステージの後に遷移が生じ、腐食速度が増大する可能性が考えられる。

第II章第2節に示したように、高温域では、酸化皮膜が成長してマイクロクラックが発生することが遷移の要因と考えられており⁷⁾、具体的には、腐食増量が約30 mg/dm²に達すると遷移が生じるとされている¹⁷⁾。

このような、高温域において遷移が生じる腐食増量の条件が低温域にも適用できるとすると、今回得られた腐食速度定数から、120℃では約6万6千年後、80℃では約60万年後に遷移が生じ、それまでの間は三乗則に沿って非常にゆっくりとした速度で腐食が進行することとなる。一方、第2次TRUレポートでは、腐食によって発生した全水素量の75%がジルカロイに吸収されるものと仮定して、測定された水素ガス放出量を4倍した水素量から算出された腐食量からジルカロイの腐食速度を求め、保守側の観点から、腐食が長期的に一定速度($2 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{年}$)で進行す

るものと設定されている。この設定は、遷移が生じる腐食量に数十年後に達する非常に速い腐食速度といえる。

ただし、こうした判断の裏付けのためには、遷移が生じる条件と温度の関係を明らかにする必要がある。

V. まとめと今後の課題

水素発生量測定法によって、80℃、100℃および120℃における低酸素条件の脱イオン水中でのジルカロイの腐食量を測定し、いずれの温度においても三乗則に沿って腐食が進行することがわかった。また、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100℃付近の低温域にも適用できる可能性が示唆された。

一方、低温域のみならず高温域においても、三乗則のステージにおけるジルカロイの腐食速度を律速するプロセスについては、現時点では仮説の域を脱していない。高温域での既往知見を踏まえると、三乗則は、例えば酸化皮膜中の物質拡散と皮膜の成長および緻密化といった効果が相乗した結果である可能性も推察されるが、今後、腐食速度を律速していると考えられる物質の拡散の証拠を得ることや、酸化皮膜の構造変化と緻密化の関係について明らかにすることによって経験則モデルに機構論的な裏付けを与えることが必要である。

また、実際に処分されるハルは、本試験で用いたようなジルカロイ供試体とは異なり、高線量の放射線に曝され、高温の炉水中で成長した酸化皮膜に覆われていることや多量の水素を吸収していることが想定される。さらに、処分環境においてハルに接触する地下水中には様々な成分が含まれることが想定される。

こうした炉水中での腐食履歴や地下水成分が、低温域でのジルカロイの腐食挙動に及ぼす影響を確認することも必要である。

※本研究は原子力規制委員会原子力規制庁からの受託研究「地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備」として実施した。

本報告を取りまとめるに当たって、数多くの貴重なご助言を頂いた原子力環境整備・資金管理センターの皆様、ならびに日本原子力研究開発機構安全研究センターの田中忠夫氏に感謝いたします。

— 参考文献 —

- 1) M. Mihara, T. Nishimura, R. Wada, A. Honda, "Estimation on gas generation and corrosion rates of carbon steel and Zircaloy in alkaline solutions under low oxygen condition," *Saikuru-Kikou-Gihou*, **15**, 91-101 (2002), [in Japanese].
- 2) T. Sakuragi, H. Miyakawa, T. Nishimura, T. Tateishi, "Corrosion rates of Zircaloy-4 by hydrogen measurement under high pH, low oxygen and low temperature conditions," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1475**, 311-316 (2012).
- 3) Japan Nuclear Cycle Development Organization Institute and

- The Federation of Electric Power Companies of Japan, *Second Progress Report on Research and Development for TRU Waste Disposal in Japan*, JNC TY1400 2005-013, JAEA, FEPC TRU-TR2-2005-02 (2005), [in Japanese, English translation is available as JAEA-Review 2007-010].
- 4) E. Hillner, "Corrosion of zirconium-base alloys —An overview," *ASTM STP633*, 211-235 (1976).
 - 5) E. Hillner, D. G. Franklin, J. D. Smee, "Long-term corrosion of Zircaloy before and after irradiation," *J. Nucl. Mat.*, **278**, 334-345 (2000).
 - 6) H. H. Uhlog, R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control (Third Edition)*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 187-209 (1985).
 - 7) J. Godlewski, R. Cadalbert, "A new method of residual stress distribution analysis for corroded Zircaloy-4 cladding," *Proc. of Int. Symp. on Mater. Chem. in Nuclear Environment*, Tsukuba, Japan, 12-13 Mar., 3-12 (1992).
 - 8) J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Wadier, H. Weidinger, "Raman spectroscopy study of the tetragonal-to-monoclinic in zirconium oxide scales and determination of overall oxygen diffusion by nuclear microanalysis of O¹⁸ (Conference Paper)," *Proc. 9th Int. Symp. On Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM-STP1132, Philadelphia, 5-8 Nov., 1991, 416-434 (1991).
 - 9) M. Sakai, "Souteni kyoka ceramics," *Kotai Butsuri*, **23**[3], 209-218 (1988), [in Japanese].
 - 10) K. Takeda, H. Anada, H. Kajimura, "Effect of oxide film structure on resistance to uniform corrosion of Zircaloy-4," *J. Jpn Inst. Metals*, **60**[9], 848-852 (1996), [in Japanese].
 - 11) C. Hansson, "The corrosion of steels and zirconium in anaerobic concrete," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **50**, 475-482 (1985).
 - 12) T. Kurashige, R. Fujisawa, "Gas generation behavior of Zircaloy-4 under waste disposal conditions," *Proc. Radioactive Waste Management and Environmental Remediation-ASME*, Nagoya, Japan, 26-30 Sept., 1999 (1999).
 - 13) R. Wada, T. Nishimura, K. Fujiwara *et al.*, "Experimental study on hydrogen gas generation rate from corrosion of Zircaloy and stainless steel under anaerobic alkaline condition," *Proc. Radioactive Waste Management and Environmental Remediation-ASME*, Nagoya, Japan, 26-30 Sept., 1999 (1999).
 - 14) Patent No. 2912365 (2000).
 - 15) F. Garzarolli, E. Steinberg, H. G. Weidinger, "Microstructure and corrosion studies for optimized PWR and BWR Zircaloy cladding," *ASTM STP*, **1023**, 202-212 (1989).
 - 16) Kagaku daijiten hensyu iinkai, *Kagaku Daijiten* 3, Kyoritsu shuppan (1993), [in Japanese].
 - 17) G. A. Eloff, C. J. Greyling, P. E. Viljoen, "Improvement in oxidation resistance of Zircaloy-4 by surface alloying with a thin layer of palladium," *J. Nucl. Mat.*, **202**, 239-244 (1993).
-