

(論文)

地層処分場における金属腐食に伴う水素ガス発生量評価

Evaluation of Gas Generation Rates Caused by Metal Corrosion under the Geological Repository Conditions



西村 務*
Tsutomu Nishimura



和田隆太郎*
Ryutaro Wada



藤原 和雄**
Kazuo Fujiwara

Hydrogen gas is most likely generated in geological repositories of high-level and TRU radioactive waste through the reductive corrosion of carbon steel found in reinforced concrete and container materials. If the rate of gas generation is high, the gas that accumulates in the repository can cause deterioration of engineered barriers and result in the leakage of contaminated water. In this study, the rate of hydrogen gas generation was investigated and measured to better evaluate the specific influence of environmental factors on the carbon steel commonly used in geological repositories.

まえがき = 我国では、高レベル放射性廃棄物及び一部のTRU 廃棄物 (transuranic waste) は地層処分が計画されている。地層処分場では、放射性廃棄物及び処分場構造物などに起因してガス(主として水素ガス)が発生することが知られている。この地層処分場で発生する水素ガスのうち、金属腐食に起因するものが最も大きく、その中でも炭素鋼に起因するものの割合が最も大きいといわれている¹⁾。

この発生した水素ガスは、地層処分場の工学バリアを破損し、放射性物質の移行速度を高めることが指摘されており、場合によっては処分坑道などを破損させる可能性も指摘されている。処分場に影響を及ぼすガス発生量は、処分場の設計などにより異なってくるが、仏国・ANDRA²⁾では、0.1~0.3 μm/y (水素ガス発生量を腐食速度に換算した値)を提示しており、ガス発生量については0.01~100 μm/yの範囲が報告されている。したがって、ガス発生量に影響を及ぼすか否かを判断するために、高精度のガス発生量評価が要求されている。

このような背景のもと、当社では、専用の設備(「ガス発生量評価設備」)を製作し、1999~2002年の4年間にわたり各種試験を行った³⁾⁻⁸⁾。試験は、長期的なガス発生挙動評価、処分環境パラメータ(塩化物イオン濃度の影響、pHの影響)などについて行った。

ここでは、試験設備の構成、性能及び高アルカリ溶液環境下での炭素鋼(SPHC)に加えて、比較のためにステンレス鋼(SUS304, 316)とジルカロイ(Zircaloy-4)の腐食に伴い発生する水素ガス発生量から算出した等価腐食速度を測定したので報告する。

1. 試験設備の構成とその概要

試験は、専用のガス発生量評価設備を製作して行っ

た。この設備の構成を図1に、外観を図2に示す。ガス発生量評価設備は下記の装置より構成されている。

- Ar ガス供給装置
- Ar ガス移送装置
- Ar ガス精製装置
- 試験容器
- ガス系統切換装置
- 前処理装置
- ガス分析装置 (APIMS)

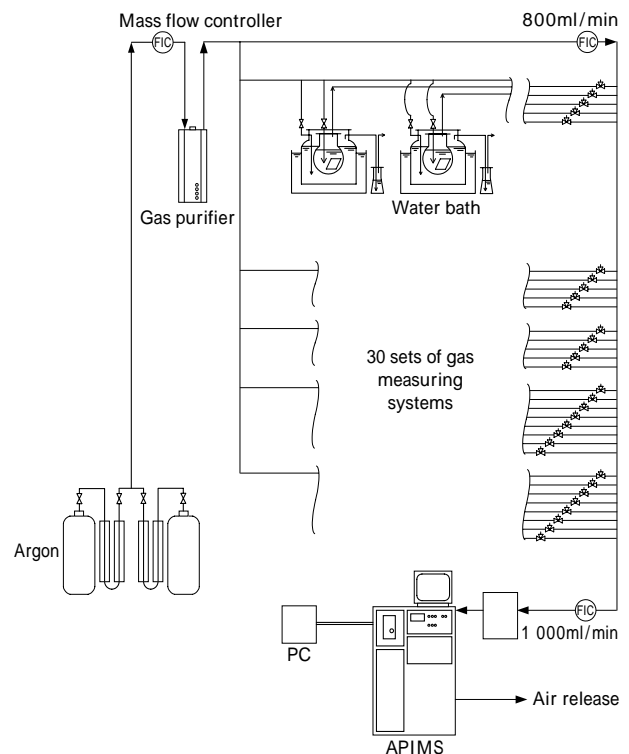


図1 ガス発生量評価設備の構成
Fig. 1 Schematic drawing of gas evaluation facility

*エンジニアリングカンパニー 原子力本部 技術部 **(株)コベロコ科研 材料評価事業部

図2 ガス発生量評価設備の外観
Fig. 2 Apparatus of gas evaluation facility



ガス排出装置
データ処理装置

試験体（炭素鋼など）は、二重容器内に設けられた試験容器中（図3参照）の試験溶液の中に浸漬され、その雰囲気は Ar ガスで置換される。大気中の水素濃度は約 500ppb であり、二重容器により大気中の酸素、水素の漏入を防止することにより、その濃度を 1ppb 以下に制御している。金属腐食により試験容器内で発生した水素ガスは、キャリアガスによりガス分析装置に移送される。キャリアガスとしては、水素濃度を高精度に測定するために Ar ガスを使用している。なお、ガス濃度及びガス流量の安定性の観点から、測定ガスは Ar ガスで 5 分の 1 に希釈して測定を行っており、測定可能な濃度範囲は 1 ~ 1 000ppb である。これは試験体の大きさにもよるが、

0.01 ~ 10 $\mu\text{m/y}$ の範囲の腐食速度評価が可能である。

ガス発生量評価設備では、30 個の試験容器（図4参照）から発生するガスを測定できるようになっており、2.5 分に 1 回自動的に計測・記録できるようになっている。現状では水素ガス濃度、酸素濃度及び水分濃度を測定できるように設定されており、必要に応じそのほかのガス（メタンガスなど）の測定も可能である。

ガス濃度を測定する分析装置は、日立東京エレクトロニクス製の大気圧イオン質量分析装置（以降 APIMS（Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer）と記載）を使用しており、この仕様を表1に示す。

2. 試験設備の性能及び測定方法

ガス発生量評価設備では、金属腐食により発生する水

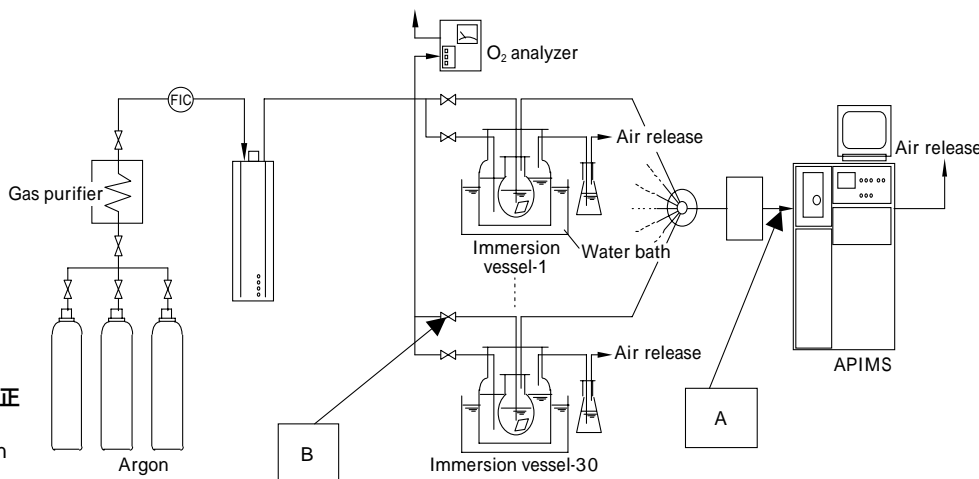


図3 試験容器の外観
Fig. 3 Apparatus of immersion vessel

表1 大気圧イオン化質量分析装置（APIMS）の仕様
Table 1 Specifications of APIMS

Item	Description
Sample gas	N ₂ , Ar, He, H ₂ etc.
Ions	Positive
Mass range	m/Z = 3 ~ 360
Resolution	S/N 1 000 O ₂ peak in N ₂ gas
Resolving power	M/ M = 2M
Ion source	Atmospheric pressure ionization
Mass spectrometer	Quadruple mass spectrometer
Analysis scanning time	0.06 ~ 8sec/mass
Ion monitoring	Simultaneous monitoring of 16 separate peaks

図4 ガス発生量評価設備の較正の様子
Fig. 4 Calibrating of gas evaluation facility



素ガスを高精度に絶対量を測定するため二つの方法で較正を行っている。一つは、APIMS 本体の較正であり、一つはガス発生量評価設備全体としての較正である。APIMS 本体の較正は、図4に示したA点より標準ガスを吹込み、ガス発生量評価設備全体としての較正は、B点より標準ガスを吹込み行っている。結果的には、両者の較正結果は一致しており、これはA点～B点の間で、水素ガスの吸着、漏洩などが無いことを示している。この較正結果を表2に示す。

これらの結果より、ガス発生量評価設備全体での水素ガス発生量に関する測定誤差は、10%以内と判断される。

なお、ガス発生量測定の際には、試験体（表面皮膜の状態など）や試験溶液（溶液の流れ）に起因する誤差も含まれてくる。これについては、同一試験体を作成し、測定の再現性を確認している。

本試験を実施するに際しては、ISO に準拠して実施した。

このガス発生量評価設備を用いた測定方法は、次のとおりである。

ステップ - 1 : APIMS での測定

APIMS では、30 系統の内の指定された系統を順次自動的に測定・記録できるようになっている。系統ごとの測定時間は、測定ガス濃度が安定する時間までを目安として、約 1.5 時間 / 系統を設定している。この測定時間は、濃度の安定性を見ながら適宜設定している。

図5にAPIMSでの測定結果の例を示す。本例は、15 系統を2回繰り返し測定した場合の例である。

ステップ - 2 : 各系統別のデータ整理

ステップ - 1 で得られたデータを系列ごとに測定データを整理する。このデータ例を図6に示す

ステップ - 3 : データの選択と評価データ

ステップ - 2 で得られたデータには、系列切替わり後のガス濃度が安定するまでの期間のデータも含まれており、このデータを除外する必要がある。本評価では、系統切替え直前の5点の平均値（系統切替間隔1時間30分の場合では、1時間20分～1時間30分の5点の平均値）をこの時刻のガス濃度として評価する。

次に、測定時刻を浸漬開始後の時間に換算して、浸漬後の時間とガス濃度の値を表示する。更に、累積水素ガスを求め、この水素ガス発生量を等価腐食速度に換算する。これらの例を図7～図10に示す。

3 . 炭素鋼，ステンレス鋼，及びジルカロイの等価腐食速度測定試験

3.1 試験条件

供試体には炭素鋼（SPHC）、ステンレス鋼（SUS304、

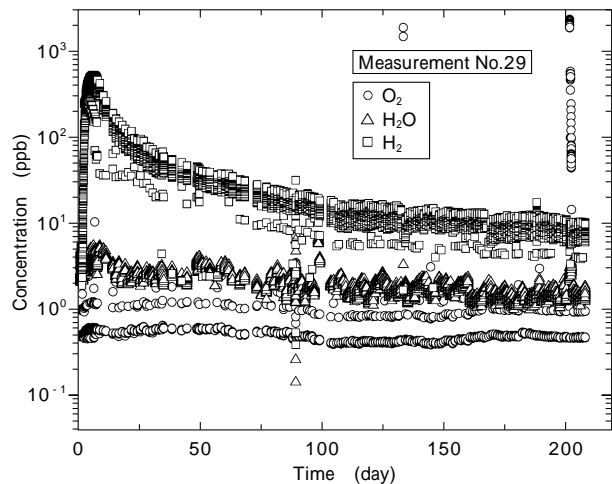


図6 系統ごとの測定例
Fig. 6 H₂, O₂ and H₂O concentration vs. immersion time

表2 ガス発生量評価設備の較正の様子
Table 2 Calibrating of gas evaluation facility

Case	Gas (ml/min)		H ₂ concentration calculation (ppb)	H ₂ concentration measurement (ppb)	Measurement/Calculation
	Argon	Standard H ₂ gas			
1	200	0	-	2.6	-
2	0	200	228.1	231.3	1.01
3	100	100	115.3	121.1	1.05
4	150	50	59.0	62.4	1.06
5	180	20	25.1	26.3	1.05
6	190	10	13.9	15.4	1.11

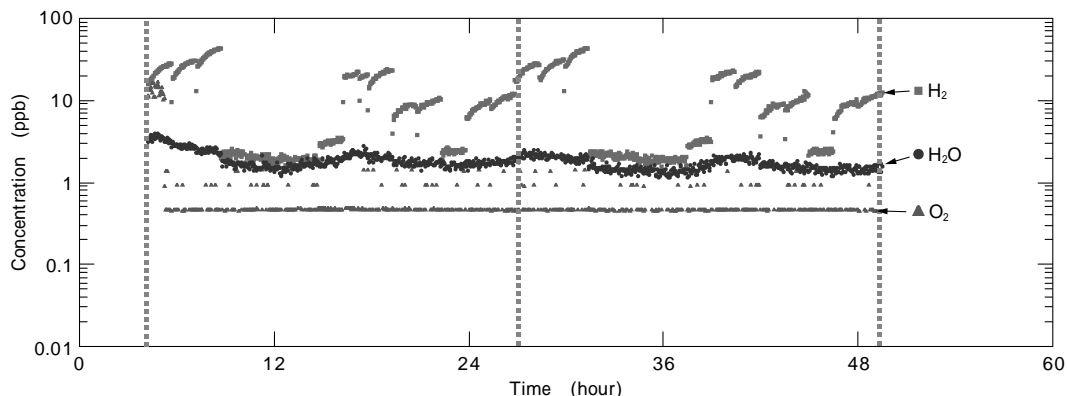


図5 APIMS での測定例
Fig. 5 H₂, O₂ and H₂O concentration-time curves for 50 days

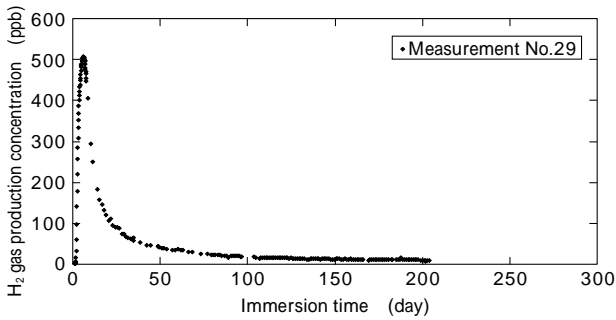


図7 水素ガス濃度の経時変化の例
Fig. 7 Time dependence of H₂ gas concentration

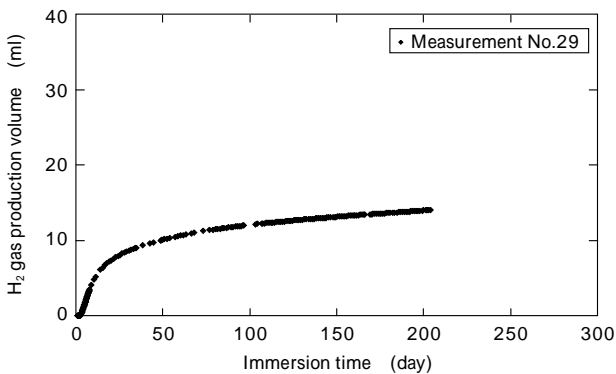


図8 累積水素ガス発生量の例
Fig. 8 Cumulative H₂ gas generation volume

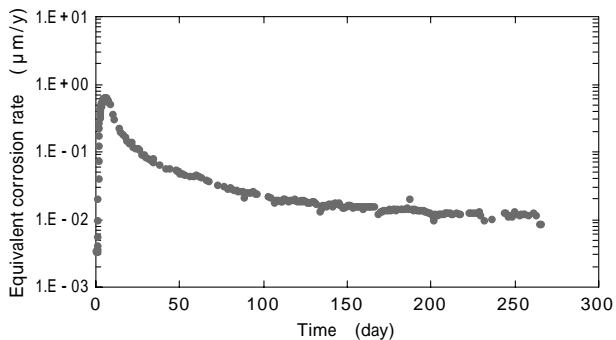


図9 等価腐食速度の経時変化
Fig. 9 Equivalent corrosion rate vs. immersion time

SUS316), 及びジルカロイ (Zircaloy-4) の平板 (80mm × 120mm × t3mm を 5 枚) を用い, 試験前にショットブラスト処理を施して表面の皮膜を除去した後, 低酸素雰囲気制御グローブボックス (酸素濃度 < 1ppm) 内で, 脱気した試験溶液に浸漬し試験容器の組立てを行った。試験溶液には飽和 Ca(OH)₂ 溶液に NaCl を 5 000ppm 添

表3 試験条件
Table 3 Test condition

Item	Condition
Test pieces	• Carbon steel (SPHC), Stainless(SUS304, SUS316), Zircaloy (Zircaloy-4) • Shape : 80mm × 120mm × t3mm, 5pieces / test container • Surface treatment : Shot-blasted
Test solution	• Ca(OH) ₂ + NaCl (5 000ppm) • pH : 12.4 (measurement)
Temperature	35
H ₂ gas measuring equipment	APIMS
Gas	Argon (O ₂ <1ppb)
Test period	Carbon steel : 900days, Stainless, Zircaloy : 652 days

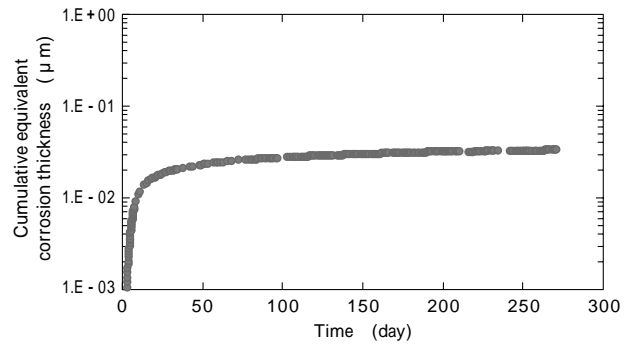


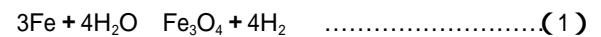
図10 累積等価腐食量
Fig.10 Cumulative equivalent corrosion thickness vs. immersion time

加した溶液を使用した。試験は 35 に調整した恒温水槽中に試験容器を設置し行った。炭素鋼で 900 日⁹⁾, ステンレス鋼及びジルカロイでは 652 日間試験を実施した。水素ガス発生量の測定はガス発生量評価設備 (試験雰囲気中酸素濃度 < 1ppb) を用いて行った。試験条件を整理したものを表 3 に示す。

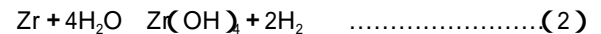
3.2 結果と考察

水素ガス発生量から換算した等価腐食速度 (μm/y) の経時変化を図 11 (炭素鋼), 図12 (ステンレス鋼, ジルカロイ) にそれぞれ示す。水素ガス発生量からの等価腐食速度の換算には, 以下の (1), (2) 式を用いた。ステンレス鋼の場合, クロムの腐食 (Cr → Cr³⁺ + 3e⁻) による水素ガス発生量への寄与なども10%程度考えられるが, 主要な水素ガス発生要因は鉄の腐食によるものであるから, 炭素鋼と同様に (1) 式で代表することとした^{9), 10)}。

• 炭素鋼, ステンレス鋼



• ジルカロイ



炭素鋼の等価腐食速度は, 浸漬直後 20 日間程度までは水素ガス発生量は時間とともに増加し, その後時間経過とともに減少し, 試験期間 100 日までは急激に減少するが, それ以降の減少率は小さくなり長期的にはほぼ一定の値を示した。このような水素ガス発生挙動を示す要因として, 浸漬初期は試験体表面に空気中で生成された皮膜 (エアフォームドフィルム) が時間の経過とともに消費され, 20 日間までは水素ガス発生量が増加したことが考えられる。その後, 新たに酸化皮膜が形成され, そのため水素ガス発生量は抑制され始めたことが考えら

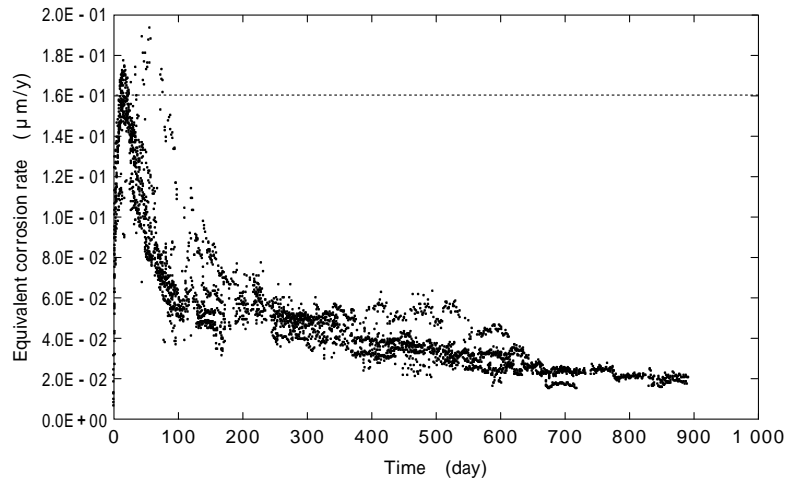


図11 炭素鋼の等価腐食速度・経時変化
Fig.11 Equivalent corrosion rate (Carbon steel)

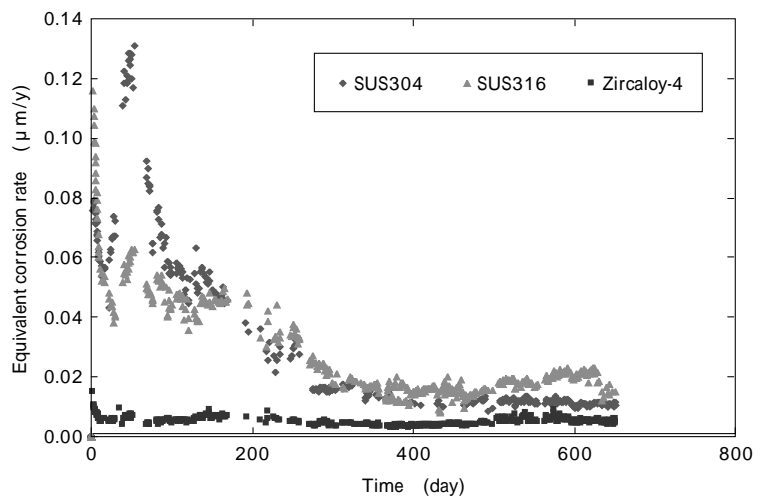


図12 ステンレス鋼及びジルカロイの等価腐食速度・経時変化
Fig.12 Equivalent corrosion rate (Stainless, Zircaloy)

れる。

100日以降で安定化した要因としては、供試体表面に酸化皮膜が形成され腐食抑制に寄与したことが考えられる。試験期間100日での等価腐食速度は約 $5 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$ であり、800日以降では $2 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$ でほぼ一定となった。

ステンレス鋼については、組成の異なるSUS304とSUS316の2種類で試験を実施した。SUS304とSUS316の等価腐食速度は、短期的には最大値となる時間などに差異が認められるが、試験期間100日以降は同等の挙動を示し、試験期間400日以降では約 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$ でほぼ一定の値となった。

炭素鋼とステンレス鋼の等価腐食速度はともに長期的には一定値($2 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$)に収束する傾向にあることから、今回のような低酸素、アルカリ(pH12.5)条件下では、両鋼からの水素ガス発生量は長期的には主要構成成分である鉄(Fe)の腐食挙動により支配されていることが考えられる。

ジルカロイの等価腐食速度の経時変化は炭素鋼及びステンレス鋼の挙動と異なり、試験開始直後から小さく、試験期間10日目に降には約 $5 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$ でほぼ一定値を示した。この値は炭素鋼及びステンレス鋼と比較して、1桁低い値であった。その要因として、ジルカロイ自体の腐食速度が小さいことと、ジルカロイには水素吸蔵性があるため水素ガスとして発生せずにジルカロイ金

属中に吸蔵されている可能性が考えられた。そこで、不活性ガス融融-熱伝導法により試験前後のジルカロイ供試体の水素吸蔵量測定を行った。その結果、試験前後の水素濃度はそれぞれ8, 10ppmと測定誤差範囲内と低濃度であり、水素ガス発生量と吸蔵量割合を明確にするまでには至らなかった。

むすび=低酸素、高アルカリ条件下における金属の腐食に伴い発生する微量な水素ガス発生量を正確に測定するために、連続、高精度、さらに較正が可能なガス発生量評価設備の設計製作に成功した。

また、高アルカリ溶液中で最大試験期間900日に渡る長期試験を実施し、炭素鋼、ステンレス鋼、及びジルカロイの水素ガス発生量経時変化を定量的に評価した。炭素鋼とステンレス鋼の長期的な等価腐食速度は $2 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$ と同等であり、ジルカロイの場合、約 $5 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$ であった。

今後、低酸素条件下において各種金属の腐食に伴い発生する水素ガス発生速度のデータが、地層処分場設計時に活用されることが考えられる。

参考文献

- 1) M. R. Minguez : PEGASE PROJECT REPORT, ENRESA(1995)
- 2) W. R. Rodwell et al. : A Joint EC/NEA Status Report published the EC, European Commission Report EUR 19122EN, (1999)
- 3) 原子力環境整備センター : H11年度放射性廃棄物処分高度化

システム確証試験 報告書,(2000)

- 4) 原子力環境整備促進・資金管理センター：H12 年度 放射性廃棄物処分高度化システム確証試験 報告書,(2001)
- 5) 原子力環境整備促進・資金管理センター：H13 年度 放射性廃棄物処分高度化システム確証試験 報告書,(2002)
- 6) 原子力環境整備促進・資金管理センター：H14 年度 放射性廃棄物処分高度化システム確証試験 報告書,(2003)
- 7) 徳山清治ほか：原環センタートピックス, No.55 (2000)
- 8) 藤原愛ほか：日本原子力学会 2000 秋の大会,(2000) p.710.
- 9) 三原守弘ほか：サイクル機構技法, No.15 (2002) p.91.
- 10) 三原守弘ほか：日本原子力学会 1999 春の大会,(1999) p.770.