

## アルミニウムからのガス発生挙動に与える鉄との接触の影響†

橋爪修司\*\* 松本潤子\*\*\* 馬場恒孝\*\*\*

原子力発電所から発生する不燃の固体状の低レベル放射性廃棄物は、ドラム缶内にてセメント系充てん材により固型化される計画である。固型化後、六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターにおいて浅地中処分が実施される。モルタルのような高pH環境中で、固体状廃棄物中のアルミニウムは腐食して水素ガスを発生することが良く知られており、ガスの発生は充てん固化体の浸出性に影響を与える可能性が高い。アルミニウムは、固体状廃棄物から除くよう計画されているが、実際には微量のアルミニウムが混入する可能性が高い。著者らは既にアルミニウムの腐食度とガス発生量に与えるpH、温度の影響が大きいことを明らかにした。また、1 molのアルミニウムの溶解に対して1.5 molの水素ガスが発生する反応は、60℃以下で成立することを明らかにした。実際の放射性廃棄物のドラム缶への収納を考慮すると、混入するアルミニウムは鉄が主成分の炭素鋼と接触する可能性が大きいので、アルミニウムからのガス発生挙動に与える鉄との接触の影響について検討した。その結果、モルタル模擬環境中でアルミニウムが鉄と接触すると腐食は増加するがガス発生は極めて抑制されることが明らかとなった。この原因は、アルミニウムが腐食する際のカソード反応が鉄との接触により水素発生反応から酸素還元反応に変化したためと推定され、環境中の溶存酸素の存在が鉄と接触したアルミニウムの腐食およびガス発生挙動に大きく影響を与える。

**Keywords:** 低レベル放射性廃棄物, モルタル, アルミニウム, 鉄, 接触, ガス発生, 腐食, 水素発生反応, 酸素還元反応, カソード反応

Dry Low-Level Radioactive Waste (LLW), incombustible solid LLW, generated from nuclear power stations is planned to be solidified with cement backfill in drums. The solidified dry LLW will be buried to shallow underground at Rokkasyo LLW Disposal Center. It is well known that corrosion of aluminum and hydrogen gas evolution occur in high pH environments such as mortar. Gas evolution from aluminum is likely to affect the leachability of solidified dry LLW with mortar. Though aluminum removal from dry LLW is planned, a small amount of aluminum will be actually included in dry LLW. Large effects of pH and temperature on corrosion rate of aluminum and gas evolution were recognized in our previous study. It was also found that 1.5 mole hydrogen gas evolves while 1 mole aluminum corrodes under 60°C. Actually aluminum in drums is likely to contact with carbon steel of which main element is iron. The gas evolution behavior of aluminum is expected to be affected by its direct contact with iron. Therefore, effect of direct contact with iron on gas evolution behavior of aluminum was studied. The corrosion rate of aluminum increased by contacting it with iron in simulating mortar environments. The amount of gas evolution from aluminum was reduced by contacting with iron. The reduction in gas evolution was considered to result from the change of cathode reaction from hydrogen evolution to oxygen reduction. When aluminum contacts with iron, the corrosion and gas evolution behavior of aluminum is significantly affected oxygen in environment.

**Keywords:** low-level radioactive waste, mortar, aluminum, iron, direct contact, gas evolution, corrosion, hydrogen evolution reaction, oxygen reduction reaction, cathode reaction

## 1 緒言

原子力発電所から発生する低レベル放射性廃棄物のうち、難燃および不燃の固体状廃棄物をドラム缶内にセメント系充てん材で一体に固型化した充てん固化体は、六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターに浅地中処分する計画である[1]。これら廃棄物のうち、固型化に使用されるモルタル中で腐食しガス発生すると言われているアルミニウム[2-7]は、埋設対象の固体状廃棄物から除く予定であるが、アルミニウムの除去には限界があり、微量のアルミニウムが混入することは避けられない。モルタルは通常1日以内に固型化し、充てん固化体はその形状を維持するので、アルミニウムを微量含む固体状廃棄物をモルタルにて固型化した場合、固型化時にガス発生が生じ、充てん固化体のもつ放射性核種保持機能に影響を与える可能性がある。

える可能性がある。

著者らは固型化材中でのアルミニウムからのガス発生挙動の基礎的な検討を目的とし、アルミニウムの腐食度とガス発生量に与えるpH、温度の影響が大きいこと、および60℃以下では、1 molのアルミニウムの溶解に対して約1.5 molの水素ガスが発生することを明らかにした[7]。実際の放射性廃棄物のドラム缶への収納を考慮すると、混入するアルミニウムは鉄が主成分の炭素鋼と接触する可能性が大きい。一般的にアルミニウムは海水中で炭素鋼の犠牲陽極として用いられ、炭素鋼と接触すると腐食が加速される[3]。モルタル中でもアルミニウムの腐食挙動に影響を与える[8]可能性があるため、アルミニウムからのガス発生挙動に与える鉄との接触の影響について検討した。

## 2 実験方法

## 2.1 供試材

厚さ0.5 mmの純度99.5%以上のアルミニウム(以下、Al)板、および0.1 mm厚さの純度99.5%以上の鉄(以下、Fe)板から各々試験片を切り出した。試験片は切り出し後、アセトン脱脂し試験に供した。

† Effect of Direct Contact with Iron on Gas Evolution Behavior of Aluminum, by Shuji Hashizume (shashizu@lab.keihin.nkk.co.jp), Junko Matsumoto and Tsunetaka Banba

\*\* 日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部(現, NKK総合材料技術研究所), Department of Environmental Safety Research, Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute (Now, NKK Corporation, Materials & Processing Research Center) 〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町1-1

\*\*\* 日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部 Department of Environmental Safety Research, Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

Table 1 Test conditions

Effect of	Fe/Al surface area ratio	Solution	pH	Temperature, °C	Test duration, h
Direct contact with iron	0-2000	Solution equilibrated with mortar	13	20	24
pH	0-200	Ca(OH) <sub>2</sub> solution	11-12.5	20	24
Temperature	0-200	Solution equilibrated with mortar	13	20-60	8

2.2 試験方法

試験条件をTable 1に示す。20 °Cのモルタル平衡水を用いて、ガルバニック電流密度およびガス発生量に与えるFe/Al表面積比の影響を検討した。また、Al単独の状態ではガス発生量に与えるpHおよび温度の影響が大きかった[7]ので、FeをAlに接触させたときのガス発生量に与えるpHおよび温度の影響を検討した。Table 1に示すモルタル模擬環境中に表面積が1 cm<sup>2</sup>のAl試験片および表面積が20~2000 cm<sup>2</sup>のFe試験片を24または8時間浸漬し、Fig. 1に示す試験装置を用いて、ガルバニック電流およびガス発生量の経時変化を測定した。なお、Al単独の試験を一部実施し、各環境におけるガス発生量を測定した。その結果を便宜上、Fe試験片の面積が0 cm<sup>2</sup>と表現しFeを接触したものと比較した。また、20 °Cのモルタル平衡水中でのAl、Fe、白金（以下、Pt）の分極曲線を測定し、FeをAlに接触させたときのガス発生機構の解明の一助とした。すなわち、浸漬電位より卑な電位から1 Vまで0.02 Vmin<sup>-1</sup>の速度で電位を掃引し、電流を測定した。

発生は減少することが明らかとなった。

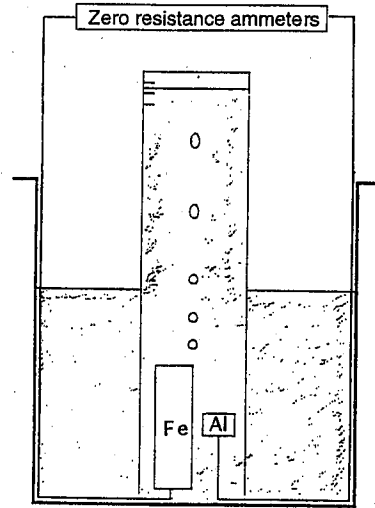


Fig.1 Schematic figure of test equipment for measuring galvanic current and amount of gas evolution when Al contacts with Fe

3 結果と考察

3.1 ガルバニック電流密度およびガス発生量に与えるFe/Al表面積比の影響

モルタル平衡水中に24時間浸漬した後、FeとAlの接触を起因として流れた電流であるガルバニック電流を無抵抗電流計により測定した。この値をAlの表面積で除した値であるガルバニック電流密度を、Fe/Al表面積比で整理しFig. 2に示す。FeにAlが接触した影響でガルバニック電流が流れ、Fe/Al表面積比の増加にしたがいガルバニック電流は増加するが、Fe/Al表面積比が20以上ではその値はほぼ一定であったと推察される。なお、Fe/Al表面積比が0の時の値は測定していないがAl単独の状態ではガルバニック電流は流れないので、0としFig. 2に示した。Fig. 2と同じ環境で浸漬24時間までのガス発生量をFe/Al表面積比で整理したものをFig. 3に示す。Feと接触するとガス発生量は減少する。Fe/Al表面積比が100まではガス発生量は減少し、Fe/Al表面積比が100以上ではほとんどガス発生しない。これらの結果より、AlはFeと接触するとガス

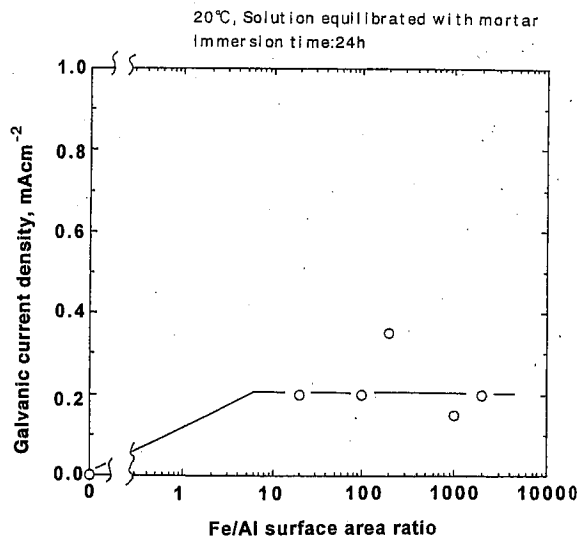


Fig. 2 Effect of Fe/Al surface area ratio on Galvanic current density

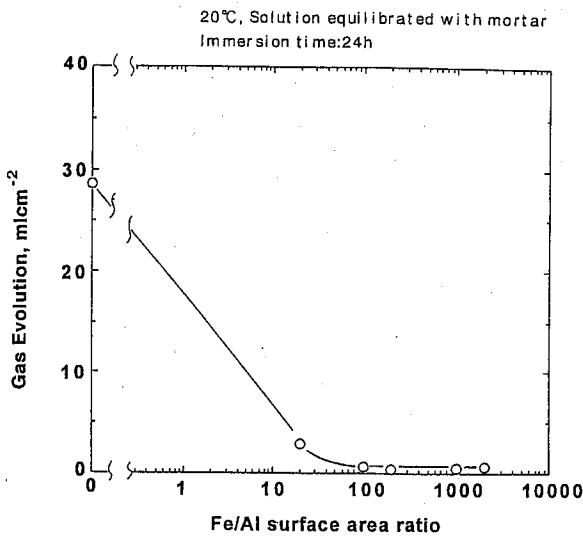


Fig. 3 Effect of Fe/Al surface area ratio on gas evolution

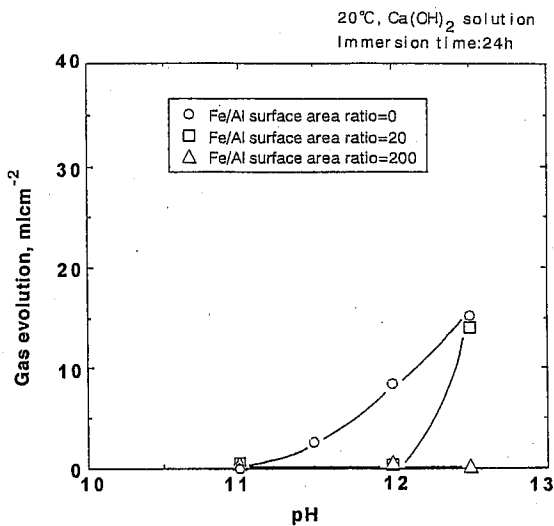


Fig. 4 Effect of pH on gas evolution when Al contacts with Fe

3.2 FeをAl に接触させたときのガス発生量に与えるpHの影響

FeをAl に接触させたときのガス発生量に与えるpHの影響を20℃のCa(OH)<sub>2</sub>水溶液を用いて検討した結果をFig. 4に示す。Fe/Al表面積比が0のとき、pHが11.5以上でガス発生が認められるが、Fe/Al表面積比が20では、pHが12.5のときのみガス発生が認められる。また、Fe/Al表面積比が200では、pHが12.5でもガス発生は認められない。したがって、Fe/Al表面積比が大きくなるにしたがい、ガス発生する臨界のpHが大きくなる。

3.3 FeをAl に接触させたときのガス発生量に与える温度の影響

FeをAl に接触させたときのガス発生量に与える温度の影響をモルタル平衡水を用いて検討した結果をFig. 5に示す。60℃でAl単独の条件では、ガス発生量が多く、24時間後には試験片が溶解するので、すべてのガス発生量を浸漬8時間後に測定し、プロットした。温度の上昇とともにガス発生量は増加し、Fe/Al表面積比が大きくなると、ガス発生量に与える温度の影響が小さくなる。Fe/Al表面積比が200では、ガス発生量に与える温度の影響は認められない。

3.4 FeをAl に接触させたときにガス発生量が抑制される機構

モルタル平衡水中でAl, Fe, Ptの分極曲線を測定した結果をFig. 6に示す。実線で示すAlでは、浸漬電位が約-1.5Vで、これより卑な電位では水素発生反応に対応するカソード電流が観察される。浸漬電位より貴な電位ではAlの溶解に対応するアノード電流が観察され、その電流値は電位を貴方向に掃引してもほぼ一定の値を示す。破線で示すFeでは、浸漬電位が約-0.5Vでこれより卑な電位では酸素還元反応に対応するカソード電流が観察される。浸漬電位より貴な電位ではFeの溶解に対応するアノード電流が観察され、その電流値は電位を貴方向に掃引してもほぼ一定の値を示し、約0.6V以上では酸素発生反応に対応する電流が観察される。一点鎖線で示すPtでは、材料側からの溶解がなく、溶液側の反応の情報のみが分極曲線上に現れる。約-1.0Vより卑な電位では水素発生反応

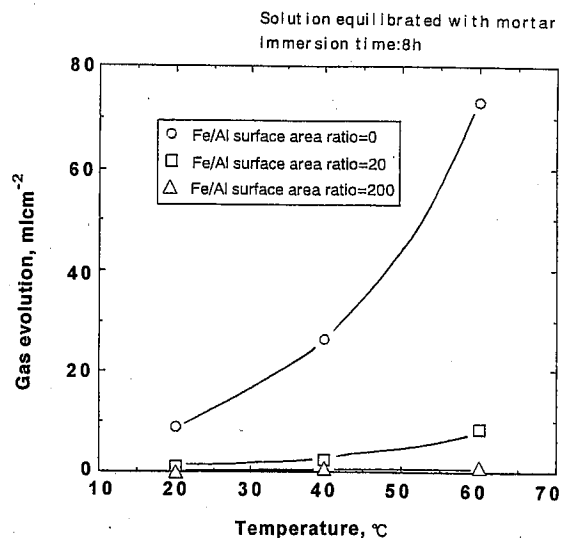


Fig. 5 Effect of temperature on gas evolution when Al contacts with Fe

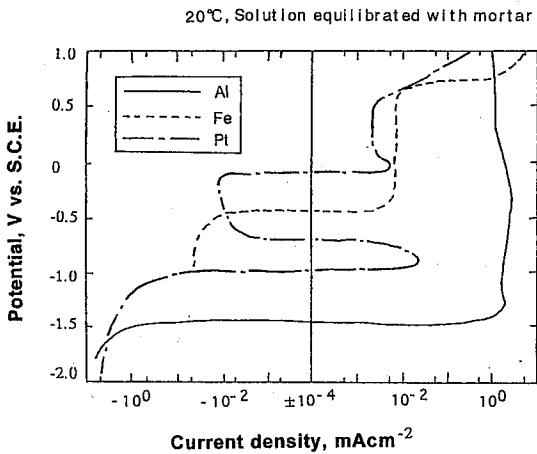


Fig.6 Polarization behavior of Al, Fe and Pt in solution equilibrated with mortar

に対応するカソード電流が観察される。また、約-0.7 V から約-0.1 Vの電位域で酸素還元反応に対応するカソード電流が観察される。さらに、約0.6 V以上では酸素発生に対応するアノード電流が観察される。

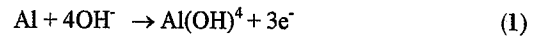
Fig. 2においてFe/Al面積比が増加するとガルバニック電流は増加後一定の値を示したと推察した理由は、Fig. 6のAlのアノード電流が貴方向に掃引してもほぼ一定の値を示したことから説明される。Fig. 7に示すように、Fe/Al面積比が大きくなりカソード電流が増加し、電位が貴になってもアノード電流の増加には限界がある。また、この結果とFig. 3の結果を合わせて考えると、AlはFeと接触するとアノード電流が増加傾向になり、腐食が増加する傾向にあるが、ガス発生は減少すると推察される。

AlがFeと接触したときにガス発生量が抑制される機構を解明するため、電位とFe/Al表面積比を関数とした腐食およびガス発生ダイアグラムをFig. 3とFig. 6を参考に作成しFig. 8に示す。Fig. 6からAlの浸漬電位が約-1.5 Vであり、Feの浸漬電位が約-0.5 Vであることが明らかになったので、AlがFeと接触した場合、Fe/Al表面積比の増加にとともに、電位は-1.5 Vから-0.5 Vに変化する。モルタル平衡水のpHであるpH=13の水溶液中では、水素発生反応は-1.0 V以下の電位領域でのみしか起こり得ない[9]。また、溶存酸素が存在すると酸素還元反応が生じ、その電位域はpH=13の水溶液中の場合0.2 V以下となる[9]。モルタル平衡水中ではFig. 6のPtの極極曲線に示すように酸素還元反応が認められたので、溶存酸素が含まれている。したがって、AlがFeと接触すると腐食は増加する傾向にあるがガス発生量は抑制される機構を次のように推定する。

- ①Alの電位はFeとの接触により、貴方向に変化する。
- ②この電位の変化にとともに、腐食のカソード反応が水素発生反応から酸素還元反応に変化する。
- ③その結果、水素発生が抑制される。

このように環境中の溶存酸素の存在が腐食およびガス発生挙動に大きく影響を与える。なお、Fig. 3に示したように実験結果からFe/Al表面積比が20まではガス発生し、Fe/Al表面積比が100以上ではほとんどガス発生しないことが明らかになったので、Fig. 8ではFe/Al表面積比が20までは水素発生反応が生じる電位となり、Fe/Al表面積比が100以上では水素発生反応が生じる電位より貴な電位となるようにした。

具体的な反応としては、Alのアノード反応として、



が考えられる。Feのアノード反応は(1)に比べ極めて小さいと考える。また、水素発生の場合はAl, Feの両材料から水素発生が観察されたので、両材料ともカソード反応として、

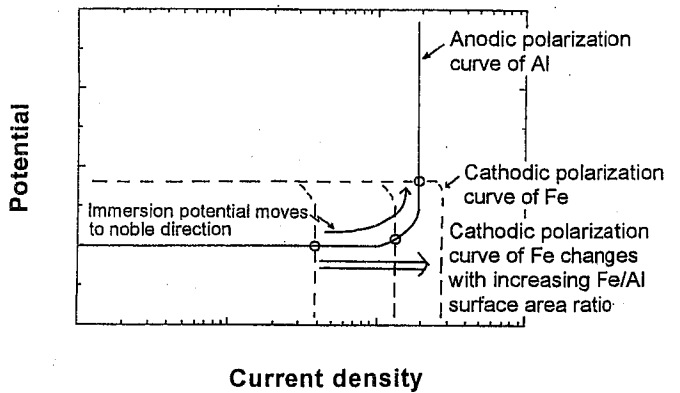


Fig.7 Schematic figure regarding immersion potential and anodic current density of Al when Fe/Al surface area ratio increases

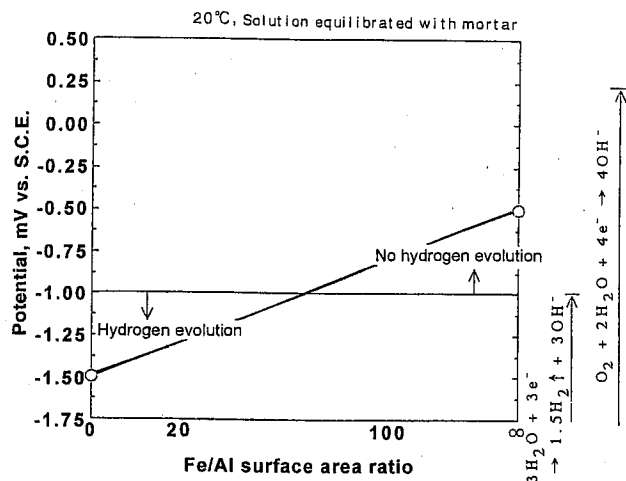
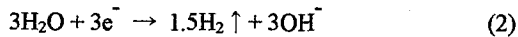
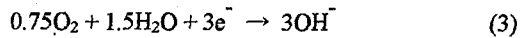


Fig.8 Corrosion and gas evolution diagram as functions of potential and Fe/Al surface area ratio



が考えられる。また、カソード反応として酸素還元反応のみが考えられる場合は表面積の大きいFeにおいて(3)式に示すカソード反応が生じていると考える。



#### 4 まとめ

実際の放射性廃棄物のドラム缶への収納を考慮し、Alからのガス発生挙動に与えるFeとの接触の影響について検討した。

モルタル模擬環境中でAlがFeと接触すると腐食は増加する傾向にあるがガス発生は極めて抑制される。これは、Alが腐食する際のカソード反応がFeとの接触により水素発生反応から酸素還元反応に変化したためと推定され、環境中の溶存酸素の存在がガス発生挙動に大きく影響を与える。

本研究は、電源開発促進対策特別会計法に基づく科学技術庁からの受託研究「低レベル放射性廃棄物固化体長期浸出試験」の一部として実施した。

#### 参考文献

[1] 松村勝秀, 平井輝幸, 北島英明, 林勝, 金川裕, 谷口俊夫, 岡本道明: 原子力発電所雑固体廃棄物の廃棄体製作技術と課題. 放射性廃棄物研究, 2,

153-181 (1996).

- [2] 中居邦浩, 高瀬博康, 宮本哲史: 浅地中処分施設におけるガス発生・移行評価(1) 評価モデルの開発. 日本原子力学会1996春の年会, 大阪, 3月27-29日, M46 (1996).
- [3] 橋爪修司, 松本潤子, 馬場恒孝: モルタル中におけるAlのガス発生挙動(受託研究), JAERI-Review 96-013 (1996).
- [4] 藤澤龍太郎, 長俊之, 菅原克生, 滝沢与司夫, 堀川義彦, 塩見隆行, 廣永道彦: 処分環境下での鉄とアルミニウムの腐食挙動. 日本原子力学会1996春の年会, 大阪, 3月27-29日, M41(1996).
- [5] 西高志, 松尾俊明, 廣永道彦, 堀川義彦, 塩見隆行: 不燃性雑固体安定固化技術の開発(4) - 複雑形状Al廃棄物に対する腐食抑制剤の効果 -. 日本原子力学会1996春の年会, 大阪, 3月27-29日, M44 (1996).
- [6] 藤澤龍太郎, 長俊之, 菅原克生, 滝沢与司夫: 処分環境下での鉄とアルミニウムの腐食挙動. 第43回腐食防食討論会予稿集, 大阪, 10月16-18日, A304 (1996).
- [7] 橋爪修司, 松本潤子, 馬場恒孝: モルタル模擬環境中でのAlからのガス発生挙動に与える環境因子の影響. 材料と環境, 投稿中
- [8] Walton, C.J., McGeary, F.L. and Englehart, E.T.: Compatibility of Aluminum with Alkaline Building Products. Corrosion 13, 807-816 (1957).
- [9] 西方篤: 電位-pH図. ふえらむ 3, 107-112(1998).