

平成29年 2月 3日
国立研究開発法人
日本原子力研究開発機構
バックエンド研究開発部門
青森研究開発センター

燃料廃棄物取扱棟固体廃棄物貯蔵室における
ドラム缶からの液体漏えいに係る原因と対策について

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（理事長 児玉敏雄）バックエンド研究開発部門青森研究開発センターでは、平成28年5月16日（月）午後1時40分に、燃料廃棄物取扱棟固体廃棄物貯蔵室（管理区域）において、貯蔵中の300Lドラム缶1本から微量（1mL未満）な液体の漏えいを確認しました。

漏えいした液体、ドラム缶本体及び漏えい箇所周辺の汚染検査の結果、汚染は認められず、周辺公衆への放射性物質による影響も無いことを確認しました。また、漏えい対策として、当該ドラム缶にビニルシートによる2重梱包を行っています。

【平成28年5月18日 プレス発表済み】

その後、当該ドラム缶の内部確認や収納物の性状調査等を実施し、原因と対策を取りまとめましたのでお知らせいたします。

今後、再発防止対策を確実に実施し、安全管理に万全を期してまいります。

（添付資料）

燃料廃棄物取扱棟固体廃棄物貯蔵室に貯蔵中の300Lドラム缶からの漏えいについて（原因と対策）

平成29年2月3日
国立研究開発法人
日本原子力研究開発機構
バックエンド研究開発部門
青森研究開発センター

燃料廃棄物取扱棟固体廃棄物貯蔵室に貯蔵中の300Lドラム缶からの漏えいについて
(原因と対策)

1. 概要

平成28年5月16日に青森研究開発センター(以下「センター」という。)の燃料廃棄物取扱棟1階固体廃棄物貯蔵室(管理区域)の巡視点検において、同施設に保管している1本の300Lドラム缶底部から微量(1mL未満)の液体漏えいを確認した(「写真1~4」参照)。液体の漏えいは当該300Lドラム缶表面にとどまっておらず、漏えい液体、ドラム缶本体及び漏えい箇所周辺の放射性物質の汚染検査の結果、汚染はなく、周辺公衆への放射性物質による影響もなかった。

当該300Lドラム缶は、平成24年10月にドラム缶表面の腐食を確認した200Lドラム缶を平成25年4月にオーバーパックしたもので、当該200Lドラム缶はフィルタ洗浄水を直接セメント固化し封入したものである(平成4年11月27日封入)。

このため、当該ドラム缶の観察、ドラム缶内収納物の性状調査等を行い、本事象の原因究明を実施した。その結果、塩酸などの塩化物イオンを含む試薬をフィルタ洗浄水に混ぜ、これを当該200Lドラム缶に直接セメント固化したことによってブリージング水*が発生し、塩化物イオンを含むブリージング水が当該200Lドラム缶内表面を腐食させ貫通に至り、そこから漏れ出した液体が、当該300Lドラム缶底部に溜まり、その液体が当該300Lドラム缶底部にピンホールを生じさせ、缶外に漏れ出たものと推定した。

推定した原因を踏まえ、以下の対策を講ずる。

- ・ 当該200Lドラム缶は全体を塩酸耐性のあるポリエチレン製の袋で養生するとともに、ポリエチレン製の角槽に入れ、1m³鋼製容器にオーバーパックする(平成28年8月1日実施済み)。
- ・ 当該200Lドラム缶と同類の液体廃棄物を直接セメント固化し封入した廃棄物ドラム缶21本(当該200Lドラム缶を除く)についても、内部確認及びセメント中の塩化物イオンの有無について確認を行う(平成28年11月16日までに実施済み)。

なお、本事象発生からの原因調査、対策実施等の諸活動の主な時系列を別紙-1に示す。

* ブリージング水:セメントを打設するとしばらくして、セメントとの反応における余剰水が浮き水として生じることがあり、これをブリージング水という。

2. 当該ドラム缶の状況及び事象発見状況

2.1 当該ドラム缶の状況

燃料廃棄物取扱棟1階固体廃棄物貯蔵室では、センターで発生した極めて低い放射能レベルの廃棄物を封入したドラム缶を保管管理している。

ドラム缶は、定期的な外観目視点検により健全性を確認しつつ、表面に錆等の発生を確認した場合には補修をし、必要に応じて一回り大きいステンレス鋼製の300Lドラム缶等にオーバーパックしている。

当該300Lドラム缶は、平成24年10月にドラム缶表面の腐食を確認した200Lドラム缶を平成25年4月にオーバーパックしたものである。

当該200Lドラム缶は内外表面に溶融亜鉛めっき及び焼付塗装された鋼製のもので、フィルタ洗浄水(液体廃棄物中に浮遊するゴミを取り除くためのフィルタを洗浄する際に発生した液体廃棄物)を直接セメント固化し封入したものである(平成4年11月27日封入)。なお、当該200Lドラム缶と同日にフィルタ洗浄水を直接セメント固化し封入したドラム缶は、当該200Lドラム缶以外に3本保管している。液体廃棄物を直接セメントで固化し封入したドラム缶の内訳を表1に示す。

表1 液体廃棄物を直接セメント固化し、封入したドラム缶数内訳

封入した液体廃棄物	本数
フィルタ洗浄水(当該ドラム缶)	1
フィルタ洗浄水(同日にセメント固化)	3
フィルタ洗浄水以外の廃液	18
合計	22

2.2 事象発見状況

平成28年5月16日13時40分、燃料廃棄物取扱棟1階固体廃棄物貯蔵室(管理区域)の巡視点検を行ったところ、同施設に保管しているドラム缶のうち、300Lドラム缶底部からの液体漏えいを確認した。漏えいした液体は、微量(1mL未満)で褐色を呈していた。なお、液体の漏えいは当該300Lドラム缶表面にとどまっており、漏えい液体、ドラム缶本体及び漏えい箇所周辺の放射性物質の汚染検査の結果、汚染はなく、周辺公衆への放射性物質による影響もなかった。

当面の処置として、当該300Lドラム缶漏えい部分を酢酸ビニルシートによる2重養生を行うとともに、縄張りにより立入禁止措置を講じた。

3. 原因調査

3.1 当該ドラム缶の観察

(1) 漏えい箇所

当該300Lドラム缶の漏えい箇所の目視確認を行い、漏えい部分はドラム缶底部の溶接箇所であり、ピンホールが存在を確認した(「写真5」参照)。

(2) 当該300Lドラム缶の内部状態

当該300Lドラム缶を開口し、内部及び内部に収納している当該200Lドラム缶外表面の状態について目視確認を行った。

その結果、当該300Lドラム缶内底部に薄緑色を呈した液体を、また当該200Lドラム缶外表面上部に褐色の錆、褐色の液だれ跡を確認した(「別紙-2」参照)。

(3) 当該200Lドラム缶の内外部表面状態

当該300Lドラム缶から当該200Lドラム缶を取り出し、当該200Lドラム缶の外表面及び開口して内部状態の目視確認を行った(「写真6」参照)。

その結果、セメント上部表面に水等は存在せず、大部分が褐色の析出物で覆われていることを確認した。また、ドラム缶内表面については溶接部位を中心に褐色の錆が広がっていることを、ドラム缶外表面については内部セメント上面とほぼ同じ高さから褐色の液だれ跡が数か所あることを確認した。

上記の確認結果から、当該300Lドラム缶から漏えいした液体は、当該200Lドラム缶セメント上部に溜まった液体が、当該200Lドラム缶内表面を腐食させ貫通に至り、そこから漏れ出した液体が、当該300Lドラム缶底部に溜まり、その液体が当該300Lドラム缶底部にピンホールを生じさせ、缶外に漏れ出したものと推定した。

3.2 ドラム缶内収納物の性状調査

(1) 当該300Lドラム缶内液体の性状調査

当該300Lドラム缶から缶外に漏えいした液体はごく少量で採取できなかったことから、当該300Lドラム缶内から採取した液体(約70mL)について性状調査のため分析を行った。分析結果を表2に示す。

当該300Lドラム缶内の液体から、200Lドラム缶及び300Lドラム缶の主要材料である鉄、300Lドラム缶のステンレス鋼に含まれるニッケル、200Lドラム缶に施されているめっき成分である亜鉛、セメントの主成分であるカルシウムが検出されたが、その他、当該200Lドラム缶、当該300Lドラム缶及びセメントには本来含まれていない塩化物イオンが検出された。また、液性としてはpH約3の酸性を示していた。

表2 当該300Lドラム缶内液体の分析結果

分析項目	分析結果	備考
pH	約 3	酸性の液体
鉄	59g/L	当該200Lドラム缶及び当該300Lドラム缶の材質成分
亜鉛	7.4g/L	当該200Lドラム缶の材質成分
カルシウム	5.0g/L	セメントの成分
ニッケル	1.0g/L	当該300Lドラム缶の材質成分
塩化物イオン	89g/L	当該200Lドラム缶及び当該300Lドラム缶、セメントに由来しない成分
硝酸イオン	不検出	一般的に言われる金属を腐食させる成分
硫酸イオン	不検出	一般的に言われる金属を腐食させる成分

注) 鉄、亜鉛、カルシウム、ニッケルはICP発光分光分析で測定。

塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンはイオンクロマトグラフィーで測定。

(2) 当該200Lドラム缶のセメント上部析出物の成分調査

当該200Lドラム缶のセメント上部析出物について、褐色部分、また比較対象のため白色部分の一部を採取し、それぞれに含有する成分とその割合について分析を行った。分析結果を表3に示す。

褐色部分では、そのほとんどがドラム缶材料の主要成分である鉄であり、また白色部分はセメントの主成分であるカルシウムであった。

表3 セメント表面析出物の分析結果

検出成分	分析結果	
	褐色部分	白色部分
鉄	90%	4.4%
ケイ素	3.6%	15%
亜鉛	2.2%	不検出
塩素	1.6%	1.6%
カルシウム	1.3%	70%
アルミニウム	不検出	6.7%
その他	1.3%	2.3%

注) 蛍光X線分析により、原子番号11(ナトリウム)～92(ウラン)の範囲で存在する元素について測定。

上記(1)及び(2)から、今回の漏えいは当該200Lドラム缶内に含まれていた塩化物イオンに起因するものと判断した。塩化物イオンによる腐食のメカニズムについては、別紙-3に示す。

3.3 塩化物イオンの混入調査

(1) フィルタ洗浄水に対する塩化物イオンの存在有無の調査(「写真7」参照)

当該200Lドラム缶にセメント固化し封入した廃棄物はフィルタ洗浄水である。このフィルタ洗浄水について腐食の関与、塩化物イオンの含有量の調査を行った。

調査では、当該200Lドラム缶と同日にフィルタ洗浄水をセメント固化し封入したドラム缶3本を開口し、ドラム缶内部の確認とセメントの一部を採取し、塩化物イオン濃度の測定を行った。

その結果、ドラム缶3本ともに腐食、セメント表面の変色は確認されず、また、セメント中の塩化物イオンは検出限界未満であった。これによりフィルタ洗浄水が塩化物イオンの混入原因でなく、錆の発生原因でもないことが判明した。

(2) セメント固化作業当時の記録の調査

セメント固化し封入した当時の記録等により、塩化物イオンの混入経緯の調査を行った。

平成3年より開始した、原子力船「むつ」の実験航海時に船内(管理区域)で行われていた化学分析で、塩酸などの塩化物イオンを含む試薬が使用されていたことを当時の分析要領書で確認した。また、平成4年に原子力船「むつ」の実験航海が終了したことに伴い、様々な物資とともに塩酸などの塩化物イオンを含む試薬を原子力船「むつ」からセンターの関根施設に陸揚げしていることを確認した。なお、原子力船「むつ」以外では関根施設の管理区域において塩酸などの塩化物イオンを含む試薬を使用した記録はなかった。

以上のことから、塩化物イオンの混入を直接示す記録はなかったが、当該200Lドラム缶の封入時期が平成4年であることから、原子力船「むつ」から陸揚げした試薬を当該200Lドラム缶のフィルタ洗浄水に混ぜ、セメント固化処理したものと推定した。

この背景として、原子力船「むつ」の管理区域内で開封した試薬については、放射性物質で汚染されている恐れのあるものとして、燃料廃棄物取扱棟(管理区域)に持ち込まれたと考えられる。関根施設の管理区域では、塩酸などの塩化物イオンを含む試薬の使用用途がなく、液体廃棄物として処理するしかなかったが、同施設の液体廃棄物処理設備はステンレス部材で構成され、塩化物イオンを含む廃液の処理には適さないことから、原子力船「むつ」から陸揚げした塩酸などの塩化物イオンを含む試薬は、セメントで固化処理を行っていたフィルタ洗浄水とともに、液体廃棄物としてセメント固化処理し、当該200Lドラム缶に封入したものと考えられる。

なお、原子力船「むつ」内で行われた化学分析(塩酸などの塩化物イオンを含む試薬を使用した化学分析を含む)時に発生した廃液(以下、「分析廃液」という。)は、

船内でポリ瓶に溜め置かれ、ポリ瓶内でセメント固化した上で放射性廃棄物として陸揚げされていることが記録から確認できた。これら分析廃液は、陸揚げ後にドラム缶に封入して低レベル放射性固体廃棄物として保管管理しているため、封入したドラム缶の特定が可能であり、当該200Lドラム缶への混入がないことを確認できた。

上記(1)及び(2)の調査により、当該200Lドラム缶への塩化物イオンの混入は、原子力船「むつ」で使用していた塩酸などの塩化物イオンを含む試薬を施設で発生するフィルタ洗浄水と混ぜ、液体廃棄物としてセメント固化処理したことによるものと判断した。

3.4 当該200Lドラム缶セメント上部の滞留水発生原因の調査

滞留水が存在した原因として、「缶外からの水の侵入」、「缶内結露水」及び「セメント固化処理時に発生するブリージング水」について、検討した。

(1) ドラム缶外からの水の侵入の可能性について

当該200Lドラム缶は、施設内で保管しており雨水等の侵入はない。また、当該ドラム缶は日本工業規格(JIS)品であって、ドラム缶天ぶた内側にはガスケットが設けられ、バンドにより閉口しており、施設内で発生する結露水の侵入も考えられない。

(2) 缶内結露水である可能性について

空気中の水分(水蒸気)は、露点に達することで凝結し物体表面に露(水)となって付着する。

当該200Lドラム缶は、セメント固化体を封入しており、缶内の空気層は約10cmであった。当該200Lドラム缶の封入時期は冬季であって、空気層に含まれる水分量は少なく、多く見積もっても2滴程度であり、今回の事象に関与したとは考えられない。

(3) セメント固化処理時に発生するブリージング水の可能性について

当該200Lドラム缶におけるセメント固化処理では、塩酸を混入させたことによりセメントが酸との中和に消費された結果、固化に寄与するセメント量が減少したため、ブリージング水が発生しやすい状況だったと推定できる。ブリージング水はセメント中に含まれる塩化物イオンを溶存しつつ、セメント上部に浮き上がったと考えられる。

上記(1)、(2)及び(3)の調査により、「当該200Lドラム缶セメント上部の滞留水流入」は、セメント固化処理時に発生するブリージング水であると推定した。

4. 原因の推定

上記の調査結果から、今回の漏えいの発生経緯を以下のとおりまとめた（「別紙-4」参照）。

- (1) 原子力船「むつ」で使用した塩酸などの塩化物イオンを含む試薬をフィルタ洗浄水に混ぜ、平成4年11月27日に鋼製の当該200Lドラム缶内に直接セメント固化した。
- (2) セメント固化処理時に塩化物イオンを含むブリージング水がセメント上面に浮き上がった。
- (3) 経年とともに、セメント上部のブリージング水が当該200Lドラム缶のめっき成分である亜鉛を溶解させた。
- (4) ドラム缶の防食のためのめっきが溶解したことにより、ブリージング水が当該200Lドラム缶の母材である鉄に達し腐食させた。このとき、ブリージング水中に塩化物イオンが含まれていたことから鉄の腐食速度が増大した。
- (5) ドラム缶の定期的な外観目視点検により、平成24年10月24日に当該200Lドラム缶外表面に錆を確認したため、補修し、平成25年4月10日にステンレス鋼製の当該300Lドラム缶にオーバーパックした。
- (6) 当該300Lドラム缶内の当該200Lドラム缶では、母材である鉄の腐食が進行し、鉄を腐食させた液体が当該300Lドラム缶内に漏れ出した。
- (7) 当該300Lドラム缶内に漏れ出した液体は缶底に滞留し、液中に含まれる塩化物イオンの影響により缶底部の溶接部にピンホールを生じさせ、缶外に漏れ出し、平成28年5月16日に漏えいを確認することとなった。

上記(1)から(7)までの発生経緯から、本事象の原因は、塩化物イオンを含む塩酸などの試薬をフィルタ洗浄水に混ぜ、これを当該200Lドラム缶に直接セメント固化したことによってブリージング水が発生し、塩化物イオンを含むブリージング水が当該200Lドラム缶内表面を腐食させ貫通に至り、そこから漏れ出した液体が、当該300Lドラム缶底部に溜まり、その液体が当該300Lドラム缶底部にピンホールを生じさせ、缶外に漏れ出たものと推定した。

5. 対策

推定した原因を踏まえ、当該200Lドラム缶及びその他のドラム缶について、以下の対策を講ずる。

- (1) 当該200Lドラム缶について

当該200Lドラム缶は全体を塩酸耐性のあるポリエチレン製の袋で養生するとともに、ポリエチレン製の角槽に入れ、1m³鋼製容器にオーバーパックする。これにより、ポリエチレン製の袋から万が一漏えいが生じた場合でも、漏えいはポリエチレ

ン製の角槽内にとどまり、1m³鋼製容器外部への漏えいを防ぐことができる。

本対応については、平成28年8月1日に実施済みである(「写真8」、「写真9」参照)。

(2) 同類ドラム缶について

表1に示す当該200Lドラム缶と同類の液体廃棄物を直接セメント固化し封入した廃棄物ドラム缶21本(当該200Lドラム缶を除く)についても、同様の事象発生の可能性があることから、内部確認及びセメント中の塩化物イオンの有無について確認を行う。

本対応については、当該200Lドラム缶と同日にフィルタ洗浄水をセメント固化した3本を平成28年8月に、その他フィルタ洗浄水以外の廃液をセメント固化した18本を平成28年10月から11月にかけて実施した。この結果、全てのドラム缶についてセメントから塩化物イオンは検出されなかった。



写真1 当該300Lドラム缶の正面底部の漏えい箇所

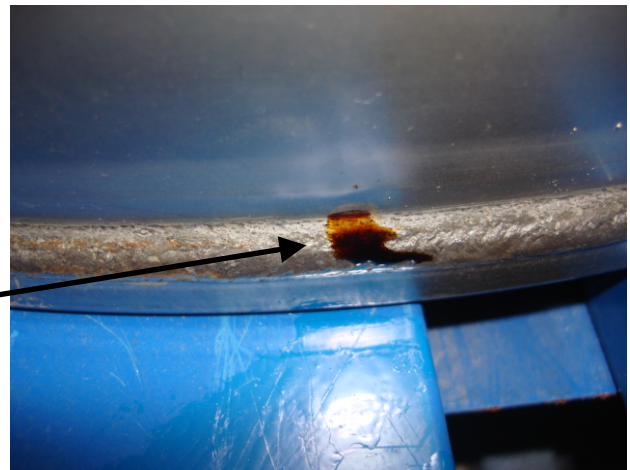


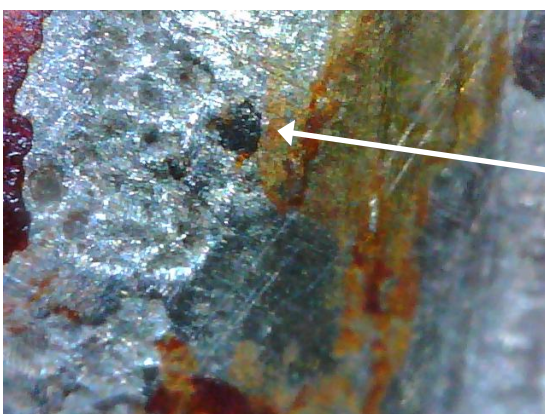
写真2 当該300Lドラム缶の正面底部の点状の漏えい箇所



写真3 当該300Lドラム缶の背面底部の漏えい箇所



写真4 当該300Lドラム缶の背面底部の点状の漏えい箇所



ピンホール

写真5 ドラム缶底部の漏えい箇所にみられるピンホール

溶接線部に褐色の錆

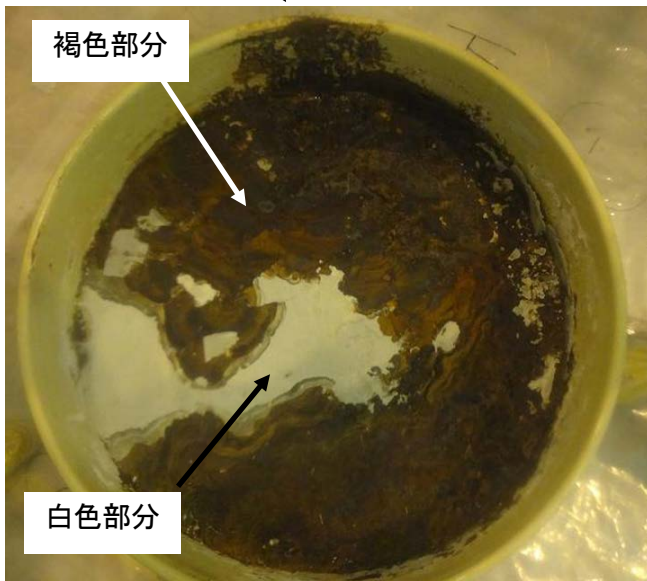


写真6 当該 200Lドラム缶の内部状況



写真7 当該 200Lドラム缶と同日にセメント固化した他の 200Lドラム缶の内部状況

ポリエチレン製角槽

ポリエチレン袋による養生



写真8 当該 200Lドラム缶の養生状態

1m³鋼製容器

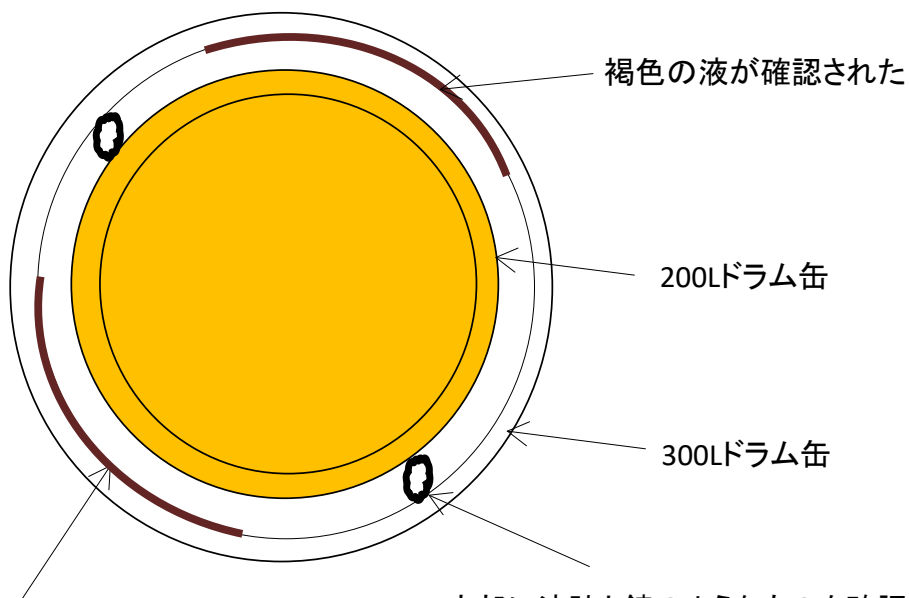


写真9 1m³鋼製容器の外観

原因調査、対策実施等の諸活動の主な時系列

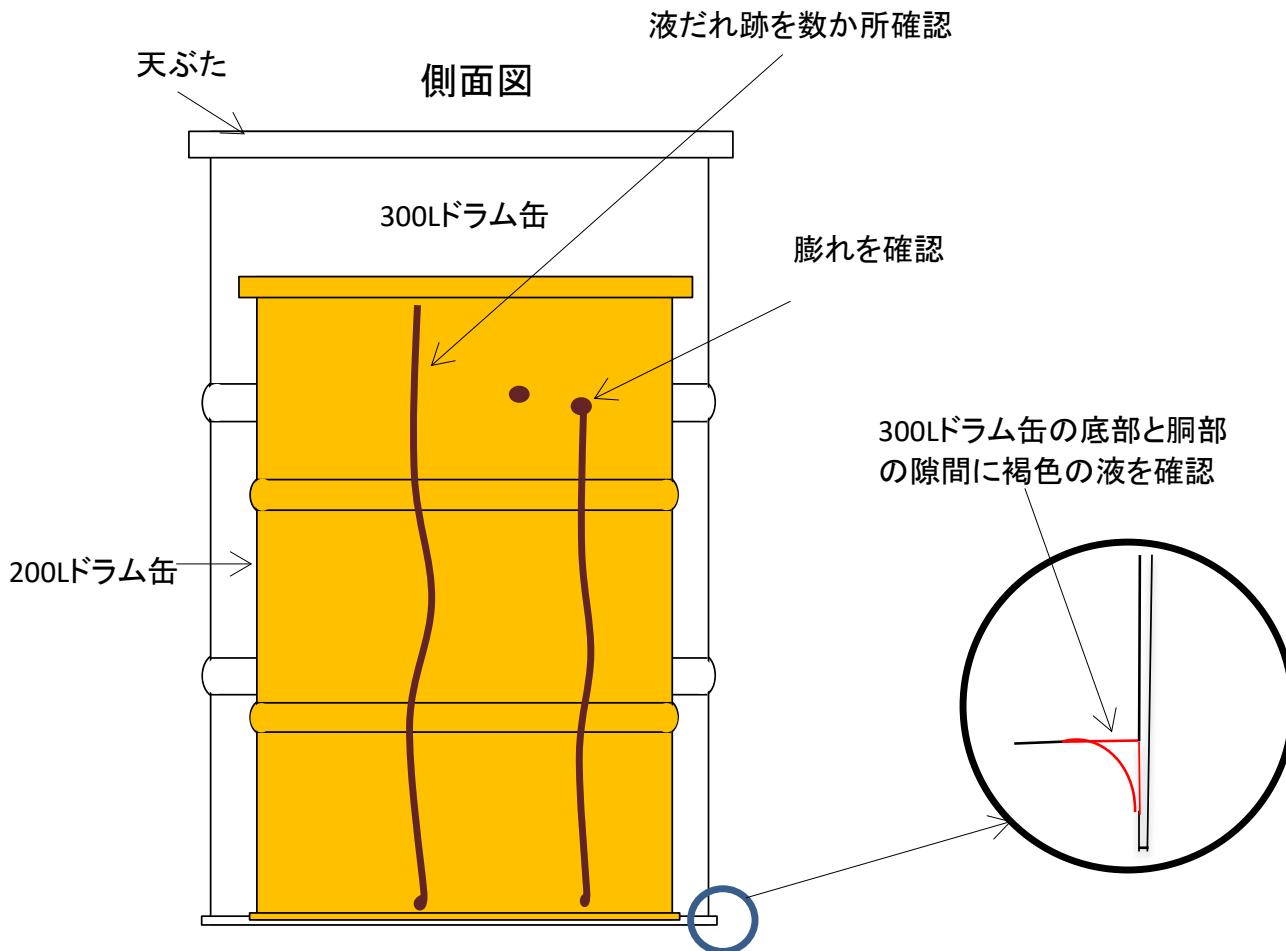
平成 28 年 5 月 16 日	300L ドラム缶 1 本から液体漏えいが発生
平成 28 年 5 月 26 日	当該 300L ドラム缶内側の状態調査の実施
平成 28 年 6 月 3 日	当該 300L ドラム缶の内部状態の確認及び液体試料採取
平成 28 年 6 月 8 日	当該 300L ドラム缶から採取した液体試料の塩化物イオンの分析
平成 28 年 6 月 20 日 21、23 日	原子力規制庁保安検査（ドラム缶現状調査、今後の対応確認）
平成 28 年 6 月～7 月	当該 200L ドラム缶の取り出し作業手順を検討し、安全性を確認するためのモックアップ試験を実施
平成 28 年 8 月 1 日	当該 200L ドラム缶を取り出し外観確認 当該 200L ドラム缶天ぶたを開放し内部状態の確認及びセメント試料採取 オーバーパックを 300L ドラム缶から 1m ³ 鋼製容器へ変更
平成 28 年 8 月 23 日 ～26 日	当該 200L ドラム缶と同日にセメント固化を実施した 200L ドラム缶 3 本からのセメント試料採取
平成 28 年 8 月 29 日	上記ドラム缶 3 本のセメント試料の塩化物イオンの分析
平成 28 年 8 月～10 月	当該 300L ドラム缶から採取した液体試料及び当該 200L ドラム缶から採取したセメント試料を当機構の原子力科学研究所へ輸送するため、原子力損害賠償補償契約等の諸手続きを実施（10 月 26 日発送）
平成 28 年 10 月 24 日 ～31 日	フィルタ洗浄水以外の廃液を直接セメント固化したドラム缶（200L）18 本からのセメント試料採取
平成 28 年 11 月 7 日 ～ 9 日	フィルタ洗浄水以外の廃液を直接セメント固化したドラム缶（200L）18 本のセメント試料の塩化物イオンの分析
平成 28 年 11 月 24 日	1m ³ 鋼製容器オーバーパック内の状況確認
平成 28 年 11 月 28 日	原子力科学研究所で実施した分析の結果確認
平成 28 年 12 月 12 日 ～14 日	原子力規制庁保安検査（ドラム缶現状調査、是正処置計画及び予防処置計画に係る確認）

上面図(天ぶた開口時)



液位は0mmであったが、褐色の液を溝に確認

側面図



当該300ドラム缶の内部状態の確認結果(5月26日実施)

当該200ドラム缶及び当該300ドラム缶の塩化物イオンによる腐食メカニズム

「当該300ドラム缶内液体の性状調査」及び「当該200ドラム缶のセメント上部析出物の成分調査」により、当該各ドラム缶の腐食メカニズムを以下のとおり推定した。なお、「当該300ドラム缶内液体の性状調査」の結果で硝酸イオン(NO_3^-)、硫酸イオン(SO_4^{2-})は不検出であったことから、ここでは塩化物イオン(Cl^-)に特化した推定である。

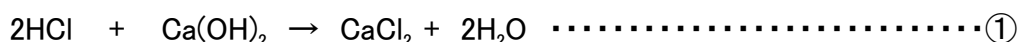
当該200ドラム缶は鋼製であり、内外表面保護のため溶融亜鉛めっき及び焼付塗装が施されている。また、当該300ドラム缶はステンレス鋼製である。

1. 当該200ドラム缶の腐食メカニズム

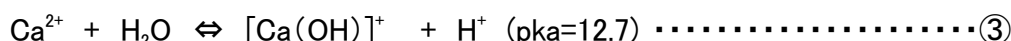
(1) 溶融亜鉛めっきの溶解

当該200ドラム缶の腐食は、溶融亜鉛めっきの溶解から始まる。

当該300ドラム缶内液体の分析結果において、液体中から塩化物イオン(Cl^-)、カルシウムイオン(Ca^{2+})が検出されている。これらは、当該200ドラム缶にセメント固化した対象液が酸性(ここでは塩化物イオンが検出されていることから塩酸(HCl))であって、セメント(主成分:水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$))が中和剤として作用したことを示している(式①参照)。



液体中のカルシウムイオン(Ca^{2+} : $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$)は、水酸基(OH^-)と錯体を作る性質(式②参照)があり、極僅かに加水分解(式③参照)を起こすことで極めて弱い酸性(<pH7)を示す。



亜鉛(Zn)の水中での腐食速度は、水素イオン濃度指数(pH)に依存する。右図より、亜鉛(Zn)は中性域で最少の腐食速度を示し、酸性、アルカリ性溶液には溶解するもので、本事象の場合では酸性液体であったことから、めっきである亜鉛(Zn)が溶解したものと推測した。

「溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性について(新日鐵住金株)」からの抜粋

(2) 当該200ドラム缶材料の鉄の腐食

当該200ドラム缶材料の鉄の腐食は、めっきである亜鉛(Zn)が溶解し、鉄の地肌が露出され、液体が鉄に接触することで開始する。

鉄(Fe)の腐食は、水と接触する最外層の鉄原子が鉄イオン(Fe^{2+})となって水中に移行

(式④参照)することから始まり、水中の溶存している酸素(O₂)[溶存酸素]との反応(式⑤参照)が過不足なく起こることで水酸化鉄(Ⅱ)(Fe(OH)₂)を形成する。



その関係は酸化還元反応式(式⑥参照)で表される。



ここで形成されて水酸化鉄(Ⅱ)(Fe(OH)₂)が溶存酸素により酸化され、水酸化鉄(Ⅲ)(Fe(OH)₃)となり、さらに水分が取れてオキシ水酸化鉄(FeOOH)となり、これがいわゆる赤さびで水和酸化鉄(Fe₂O₃・H₂O)とも表されるものである。

上記「(1)溶融亜鉛めっきの溶解」により、亜鉛(Zn)は亜鉛イオン(Zn²⁺)として液体中に溶出し、塩化亜鉛(ZnCl₂:液体中ではZn²⁺、Cl⁻)を形成する。液体の液性は、塩化亜鉛(ZnCl₂)の加水分解(式⑦参照)により、さらに酸性側の液体(塩酸:HCl)となる。



鉄の腐食に際しては、鉄表面に酸化被膜ができることで、それ以上の酸化(腐食)を防ぐ効果があるが、液体中に塩化物イオン(Cl⁻)が存在する場合は、鉄の腐食に係る酸化還元反応(式⑥参照)に関与しないものの鉄の酸化被膜を破壊する作用があること、また、液体が酸性であることで錆の溶解度が高くなることにより、本事象は腐食し易い環境であったと推定できる。

また、亜鉛(Zn)の溶解により生成された酸(塩酸:HCl)が、当該200Lドラム缶内のセメント表面を溶解(式①参照)することで、塩化カルシウム(CaCl₂)、水(H₂O)が生成され、溶融亜鉛めっきが連続的に溶解し、当該ドラム缶200Lドラム缶の腐食が進行したと推定した。

ドラム缶溶接部に腐食が著しいことについて、溶接部では他の部位よりも表面が粗く、塗装自体が剥離し易いことから、溶融亜鉛めっき表面に液体が達しやすかったためと考えた。

当該300Lドラム缶内に漏れ出た液体とのセメント上部析出物(褐色部分)の成分割合について、当該200Lドラム缶を腐食させた液体中には、鉄イオン(Fe³⁺)、塩化物イオン(Cl⁻)などが溶解しているものの、液体中の鉄イオン(Fe³⁺)は水和酸化鉄(Fe₂O₃・H₂O)となり、その一部が沈殿物となり液体の流出時にセメント上部に残ったことにより、差異が生じたものと考えた。

なお、セメント上部の白色部分の分析結果からは、当該部分に鉄がほとんど検出されないことで、当該200Lドラム缶の腐食に関与した水分は、褐色部分にのみ存在していたと推定できる。

上記「(1)溶融亜鉛めっきの溶解」及び「(2)当該200Lドラム缶材料の鉄の腐食」から、当該200Lドラム缶の腐食メカニズムは、ドラム缶内セメント上部に滞留したカルシウムイオ

ン(Ca²⁺)と塩化物イオン(Cl⁻)を含んだ液体が溶融亜鉛めっきを溶解し、ドラム缶の母材である鉄を腐食させ、貫通に至り缶外へ漏れ出したものと推定した(溶融亜鉛めっきの溶解の開始となるドラム缶内セメント上部の水については、「3.4 当該ドラム缶セメント上部の滞留水流入経路調査」で述べる)。

ただし、鉄(Fe)の腐食(酸化)は、酸素(O₂)が不可欠で、当該200Lドラム缶内液体中の溶存酸素、当該200Lドラム缶内空隙中の酸素、及び当該200Lドラム缶に生じた貫通孔から供給される当該300Lドラム缶内の酸素を消費した時点で停止する。その後は、生成された塩酸(HCl)による鉄(Fe)の溶解が開始し、塩化鉄(Ⅱ)(FeCl₂)が生成される(式⑧参照)。塩化鉄(Ⅱ)(FeCl₂)溶液は薄緑色であり、当該300Lドラム缶内から採取した液体も同様の薄緑色であったことから、本事象発見時での当該200Lドラム缶内の鉄(Fe)は、塩化鉄(Ⅱ)(FeCl₂)であって酸化反応は停止しており、各ドラム缶内の酸素は全て消費されていたと推定できる。



2. 当該300Lドラム缶の腐食メカニズム

当該300Lドラム缶は、ステンレス鋼製である。ステンレス鋼は、鉄より広い条件で安定な強固な不動態膜が形成されるため、耐食性に優れた金属であるが、外部の環境が不動態膜の形成に厳しい場合や、局部的に不動態膜が損傷を受けるような条件下では、腐食するもので、表面から全体的に腐食が進行する全面腐食や、粒界、隙間、応力など様々な原因をトリガーとする局部腐食がある。

本事象については、スポット的な漏えい事象であることから、上記のうち、局部腐食が発生したものである。また、当該300Lドラム缶から採取した液体が塩化物イオン(Cl⁻)を含む酸性の液体(塩酸(HCl))であったこと、及び発生箇所が隙間(「別紙-2」参照)であったことから、局部腐食のうち、隙間腐食が発生したものと推定した。この現象の形態はピンホール形態を示すもので、漏えい箇所の観察結果と合致していた。

上記より、当該300Lドラム缶の腐食メカニズムは、当該200Lドラム缶から漏れ出した塩化物イオンを含む液体が缶底部に溜まり、そこで不動態膜が損傷を受ける条件となり、隙間腐食が発生し、缶外への漏えいが生じたものと推定した。

燃料廃棄物取扱棟固体廃棄物貯蔵室に貯蔵中の300Lドラム缶からの漏えいについての原因調査結果

調査対象	確認できた内容	結果として推定した内容	原因
当該ドラム缶の観察	漏えい部分	<ul style="list-style-type: none"> ・ピンホールを確認した。 	塩化物イオンを含む塩酸などの試験をフィルタ洗浄水に混ぜ、これを当該200Lドラム缶に直接セメント固化したことによってブリージング水が発生し、塩化物イオンを含むブリージング水が当該200Lドラム缶内表面を腐食させ貫通に至り、そこから漏れ出した液体が、当該300Lドラム缶底部に溜まり、その液体が当該300Lドラム缶底部にピンホールを生じさせ、缶外に漏れ出したものと推定した。
	200Lドラム缶	<ul style="list-style-type: none"> ・外表面：錆及び褐色の液だれ跡を確認した。 ・内表面：溶接部を中心に錆を確認した。 ・内部状況：セメント上部に水等は存在せず、大部分に褐色の析出物を確認した。 ・内部状況：薄緑色に呈した液体を確認した。 以下の成分を検出した。	
	300Lドラム缶	<ul style="list-style-type: none"> ・褐色部分：ドラム缶の材料成分 (Fe) ・白色部分：セメントの成分 (Ca) 	
当該ドラム缶内収納物の性状調査	200Lドラム缶のセメント上部析出物	<ul style="list-style-type: none"> ・液性はpH約3、以下の成分を検出した。 ・200L及び300Lドラム缶の材料成分 (Fe,Zn,Ni) ・セメント成分 (Ca) ・200L及び300Lドラム缶及びセメント成分に由来しない成分 (Cl) 	本事象は、塩化物イオン(Cl ⁻)の影響により発生した。
	300Lドラム缶内液体		
塩化物イオンの混入調査		<ul style="list-style-type: none"> ・フィルタ洗浄水に由来しない。 ・原子力船「むつ」から塩酸などの塩化物イオンを含む試験を陸揚げした。 	原子力船「むつ」から陸揚げした塩酸などの塩化物イオンを含む試験をフィルタ洗浄水に混ぜ、セメント固化処理したことにより、塩化物イオンが当該200Lドラム缶に混入した。
当該200Lドラム缶セメント上部の滞留水流入経路調査		<ul style="list-style-type: none"> ・ドラム缶外からの侵入の可能性はない。 ・ドラム缶内結露水である可能性はない。 ・セメント固化処理時に発生したブリージング水である可能性がある。 	当該200Lドラム缶セメント上部の滞留水は、セメント固化処理時に発生したブリージング水である。