

論文の内容の要旨

論文題目 アルミニウム廃棄物のセメント固化に適した腐食抑制剤に関する研究

氏 名 松尾 俊明

本論文は、原子力発電所で発生する雑固体廃棄物のセメント固化で、保温材カバー等のアルミニウムがアルカリ腐食することを腐食抑制剤の添加により抑制する研究についてまとめたものである。

第1章の序論では、腐食に伴う水素発生とその影響を述べると共に、現在開発中の各種技術を比較検討して、本論文で研究対象とした陽イオン系無機腐食抑制剤の位置付けを明らかにした。

第2章の腐食抑制剤の選定と作用機構の解明では、まず、ガルバニック電流と水素発生量の測定により、 LiNO_3 がアルカリ金属塩の中で最もアルミニウム腐食量が小さいことを見出し、そのセメント添加時の有効性と必要添加量（3%）を水素発生量測定により検証した。次に、試験片表面のX線回折、SEM観察等から $\text{LiH}_2\text{AlO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （Li-Al）被膜の生成を確認し、これがアルカリ溶液中で難溶性のバリア（防食被膜）となることを被膜の溶解度と交流インピーダンスの測定により検証した。また、実規模固化における LiNO_3 の有効性の検証についても、セメント水和発熱に伴う温度上昇の LiNO_3 作用への影響に着目、被膜溶解度、水素発生量は温

度323K以上で著しく増大することを見出し、温度上昇を低減する固化材の組成調整を簡易伝熱解析により行った。その結果、アルミニウム実規模固化時の温度は調整前の363Kから323Kに、水素発生量は未添加時の10%以下に抑制できた。

第3章の難溶性被膜の生成原因では、被膜構成物質であるリチウムのアルミン酸塩が他のアルカリ金属と異なり難溶性となる理由を、イオン半径の違いに伴いイオン結合構造、結合エネルギーが最適化、極大化するためと考えた。これを密度汎関数法の分子軌道解析コードによる計算で検証すると共に、結合エネルギーと溶解度の相関についてはエントロピー、溶媒和等に対する古典物理学のマクロ理論を適用して概算することを考えた。その結果、アルカリ金属水和イオンの中で、リチウムの場合に結合構造が安定となり、結合エネルギーが極大化すること、他の因子はイオン半径依存性が少なく溶解度が結合エネルギーの差を反映すること、アルミニウム腐食抑制剤として作用するのは可溶性リチウム塩だけであることがわかった。

第4章の埋設処分後における LiNO_3 の有効性では、処分後に被膜が喪失する事象とその際の腐食量低減シナリオを抽出、検証した。

第1の事象は処分場への地下水流入で固化体中の Li^+ 濃度が被膜溶解度以下になるケースである。これを被膜溶解度のpH依存性、加速実験による固化体中pH・ Li^+ 濃度変化、被膜喪失時pHでの腐食量の測定により検証したところ、セメント高pH因子の Na_2O や K_2O も溶出して、固化体のpHが12.9~13.0から被膜溶解時には12.2~12.3に低下し、 LiNO_3 未添加ケースに起こる高pHの場合と比べて、 LiNO_3 添加ケースはpHが低くなり、このため腐食量が一桁小さくなることを見出した。また、模擬地下水を様々な流速で連続流通することで Li^+ 濃度低下と被膜溶解を徐々に行う実験を実施し、水素発生量測定と被膜溶解挙動の観察・分析を行った。その結果、流速の低下に伴い被膜表層に水酸化アルミニウムが生成・堆積して被膜溶解が抑制され、温度293Kで地下水流速が一桁低下すると水素発生速度は1/3に低下することがわかった。このため、実際の小さな流速では急激な水素発生はないと考える。

第2の事象は非定常事象により高pH時に被膜が溶解するケースで、処分直後と被

膜溶解時の間の状態のpHと LiNO_3 残存量のモルタル平衡水に、被膜を水洗いで除去した試験片を浸漬して水素発生量を測定すると共に、測定後における試験片表面のX線回折で残存 LiNO_3 による被膜の再生を検証した。

第3の事象はもともと固化時に被膜が生成しない場合で、試験片の処分直後の高pH、 LiNO_3 量を想定したモルタル平衡水浸漬時の水素発生量の抑制と、固化体中の残存 LiNO_3 による被膜生成確認を検証した。これらの結果被膜の再生、及びその際の水素発生量が高pH、 LiNO_3 未添加の場合の1/10以下になることがわかった。また、固化時と処分後における LiNO_3 必要添加量が等しいこと、腐食低減効果が地下水接触時pHと LiNO_3 濃度の変動に依存しないこと、水素発生量が表面積の1/3乗に比例することを確認した。表面積に比例しないのは LiNO_3 の被膜生成反応が原因と考える。

第5章の総括では結論と今後の課題をまとめた。