

平成 26 年度
商用再処理施設の経年変化に関する研究

平成 27 年 3 月

独立行政法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、原子力規制庁からの委託研究として独立行政法人日本原子力研究開発機構が実施した「平成 26 年度商用再処理施設の経年変化に関する研究」の成果をとりまとめたものです。

本報告書の複製、転載、引用等には、原子力規制庁の承認が必要です。

平成 26 年度商用再処理施設の経年変化に関する研究
受託研究成果報告書

目次

1. まえがき	1-1
1.1. 業務目的	1-1
1.2. 業務内容	1-1
1.3. 本年度実施概要	1-2
1.3.1 腐食に関する試験研究	1-2
1.3.2 環境割れに関する試験研究	1-3
1.4. 実施体制	1-5
2. 腐食に関する試験研究	2-1
2.1. デポジットの腐食への影響評価試験	2-1
2.1.1 模擬デポジットの試作および物性評価	2-1
2.1.2 デPOSIT中の物質移動障害の影響検討	2-12
2.1.3 模擬デPOSITを用いた減圧下浸漬腐食試験	2-13
2.2. デPOSIT以外の溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験	2-27
2.2.1 溶液組成等の影響評価データ取得	2-27
2.2.2 硝酸溶液中の亜硝酸濃度の評価試験	2-43
2.2.3 溶液組成等の影響のシミュレーションによる検討	2-60
2.2.4 ネプツニウムを用いた腐食試験のための装置整備	2-70
2.3. ネプツニウム価数変化試験	2-73
2.3.1 試験方法	2-73
2.3.2 試験結果と考察	2-74
2.4. まとめ	2-79
3. 環境割れに関する試験研究	3-1
3.1. ジルコニウム製機器の応力腐食割れ試験	3-1
3.1.1. 実液模擬環境電気化学特性評価試験	3-2
3.1.2. 実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験	3-21
3.2. 異材接合継手の水素せい化割れ試験	3-62
3.2.1. 水素吸収せい化割れ評価試験	3-62
3.2.2. 発生条件検討のための基礎データ取得試験	3-78
3.3. まとめ	3-117

4. 外部専門家のレビュー	4-1
5. あとがき	5-1

1. まえがき

1.1. 業務目的

我が国の商用再処理施設の主工程は海外の先行商用再処理施設の技術を導入し、設計・建設されたが、近年、海外の事業者及び規制機関において、高レベル廃液濃縮缶の寿命にはデポジットの形成及び溶液中のネプツニウムが大きく影響すること、また亜硝酸の挙動が重要であることが報告されている。一方、プルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム製機器では、腐食電位が高くなることによる不働態皮膜の破壊及び放射線分解水素による水素ぜい化に起因する環境割れが懸念される。特に、ジルコニウム、タンタル及びステンレス鋼で構成される異材接合継手は、安全審査において設計及び工事の方法の認可以降の段階で所管行政庁の確認すべき重要事項の一つと指摘された機器であり、事業者が作成したトラブル等とその対策の事例集でも再処理工場で発生が予想されるトラブルの一つとしてプルトニウム濃縮缶の加熱濃縮後の溶液が流れる異材接合継手からの漏えいが取り上げられている。

本研究は、我が国の商用再処理施設に導入された減圧条件で運転するステンレス鋼製の高レベル廃液濃縮缶の腐食に関して、腐食メカニズム及び腐食支配因子の影響に関する技術的知見を試験研究により取得し、これらの知見に基づいて硝酸溶液中のステンレス鋼において発生する粒界腐食の腐食進展評価式を策定するとともに、事業者の高経年化対策の妥当性確認のための技術情報基盤として整備することを目的とする。また、ジルコニウムが用いられている機器等の環境割れに関して、再処理工程において最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム製の加熱機器であるプルトニウム濃縮缶の応力腐食割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）及びジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を試験研究により取得し、事業者の高経年化対策の妥当性確認のための技術情報基盤として整備することを目的とする。

1.2. 業務内容

上記の目的を達成するために、平成 24 年度より試験装置及び分析装置の整備を開始し、平成 25 年度より一部の試験を開始した。平成 26 年度は、引き続き、平成 25 年度に開始した試験を継続するとともに、新たに、プルトニウム及びネプツニウムを用いて実機の腐食環境を評価するための試験を行った。また、水素ぜい化割れについては、平成 25 年度は異材接合継手の構成材料のうちジルコニウムを対象にした試験を実施したが、平成 26 年度はタンタル及びタンタルの合金を対象に実施した。試験装置についてはネプツニウムが腐食に及ぼす影響を確認する腐食試験装置、水素化物を検出するための原子間力顕微鏡及び水素の放出挙動を調査する熱分析装置（示差走査熱量計）を追加整備した。また、メカニズム検討のために必要な文献調査を行った。

1.3. 本年度実施概要

1.3.1. 腐食に関する試験研究

腐食に関する試験研究では、減圧操作により沸点を下げ、加熱濃縮する商用再処理施設の高レベル廃液濃縮缶を想定し、缶内に生成するスラッジが堆積しデポジットとなった状態が濃縮缶の構造材料であるステンレス鋼の腐食進展傾向に及ぼす影響を確認することを目的として、濃縮缶の底部、加熱ジャケット壁部及び加熱コイル部を想定して、デポジットとして沈殿した状態（全面堆積及び一部堆積）を模擬した浸漬腐食試験及び伝熱面腐食試験を行った。

また、溶液組成（酸濃度、塩濃度、高酸化性イオン及びガンマ線）及び運転条件（溶液温度及び減圧度）が腐食に及ぼす影響を明らかにし、高酸化性イオンの再酸化挙動及び亜硝酸の挙動を適切に反映した複数の高酸化性イオンが共存する系の腐食進展評価式を構築することを目的として、非放射性の高酸化性イオンを用いて上記の運転パラメータを変化させた浸漬腐食試験及び伝熱面腐食試験を行うとともに、各条件のうち代表的な条件における亜硝酸濃度、腐食加速金属イオンの原子価を測定し再酸化挙動を確認し、評価した。さらに、実機環境の評価のために、ネプツニウムを用いて、価数変化データ及び電気化学データ等を取得した。また、バナジウム等の模擬金属イオンを使用した試験結果の検証及び腐食進展評価式を検証することを目的に、ネプツニウムを用いた腐食試験データを取得した。

平成26年度は、デポジットの腐食進展傾向に及ぼす影響を確認するための試験や腐食進展評価式を構築するための試験を進めた。また、実機の腐食環境の評価のために、ネプツニウムを用いて、価数変化データを所得した。

①デポジットの腐食への影響評価試験

- a. デポジット中における温度上昇について検討するため、模擬デポジットを製作し、熱伝導率や密度等の基礎物性データを得た。取得した基礎物性データを用いて、計算シミュレーション法等により温度上昇を推定した。
- b. デポジット中における物質移動の障害の影響を調べるため、腐食に影響を与えない模擬デポジット（ガラスビーズ等）を用いた浸漬腐食試験及び比液量を小さく調整した条件での浸漬腐食試験を行い、電気化学測定装置等を整備して溶液組成変化や腐食挙動変化に関するデータを得るとともに、デポジットの影響がない溶液中と比較した。
- c. 模擬デポジットを用いて減圧下浸漬腐食試験を実施し、デポジットの影響による腐食加速効果を確認するためのデータを取得した。

②デポジット以外の溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験

- a. 減圧環境下（沸騰/非沸騰、伝熱面/浸漬）における温度、減圧度、硝酸濃度、バナジウム等の複数の高酸化性イオンの原子価別の濃度が、腐食速度、反応速度定数、活性化エネルギー等に及ぼす影響に関する試験データを取得した。
- b. 硝酸溶液中での酸化性金属イオンの価数変化と亜硝酸濃度の関係を調べた。

- c. 硝酸溶液中の金属イオンの腐食への影響評価方法を検討するため、常圧環境/減圧環境、沸騰/非沸騰、伝熱面/浸漬における硝酸濃度、亜硝酸濃度、硝酸塩濃度及びバナジウム等の複数の高酸化性イオンの原子価別の濃度等のパラメータが、腐食速度、反応速度定数、活性化エネルギー等に及ぼす影響についてシミュレーション計算手法を用いて検討を行った。
- d. 模擬金属イオンを使用した試験結果の検証及び腐食進展評価式を検証するためのネプツニウムを用いた腐食試験を、平成 27 年度より開始できるように装置の整備を行った。

③ネプツニウム価数変化試験

- a. 電気化学試験セルを用いて、減圧下でのネプツニウムの価数変化に関するデータを取得した。また、ガラスセル等の試験消耗品を購入した。なお、試験に伴い発生した放射性廃棄物は適切に処理処分した。

1.3.2. 環境割れに関する試験研究

環境割れに関する試験研究では、最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム製の加熱機器であるプルトニウム濃縮缶を想定し、数百 g/L の高濃度プルトニウムを含む沸騰硝酸溶液の環境中での応力腐食割れの発生条件（しきい値）及び発生メカニズムに関する技術的情報を取得することを目的として、高濃度プルトニウム硝酸溶液を取り扱うプルトニウム濃縮缶の腐食環境を電気化学測定により調べるとともに、同等の腐食環境を非放射性的の模擬金属イオン及び電気化学的により再現した硝酸溶液中で応力腐食割れを発生させる試験を行った。

また、ジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼より構成される異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を取得することを目的として、硝酸溶液中に置ける水素吸収挙動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・拡散挙動に関する試験を実施した。

平成 26 年度は、応力腐食割れについては、プルトニウム濃度をパラメータとした電気化学データ取得試験及び腐食電位をパラメータとした引張試験を行うとともに、応力腐食割れ発生と変色皮膜成長との関係及び変色皮膜の生成条件を確認するための試験を行った。また、水素ぜい化割れについては、異材接合継手の構成材料のうち、タンタル及びタンタル合金を対象とした試験を実施した。

(1) ジルコニウム製機器の応力腐食割れ試験

①実液模擬環境電気化学特性評価試験

- a. 平成 25 年度にホットラボ内に設置した電気化学試験装置及び分光光度計並びに調整したプルトニウム溶液を用いて、主にプルトニウム濃度を変化させた硝酸溶液を準備

し、プルトニウム濃度をパラメータとして、ジルコニウムの電気化学特性（電位、分極曲線及び原子価）に及ぼす影響を評価した。また、高腐食電位条件において生成され応力腐食割れ発生に寄与すると考えられる変色皮膜の生成臨界電位等に関して、プルトニウムを含む硝酸溶液中においてジルコニウムの浸漬試験を実施し、表面状態の変化（変色皮膜の発生の有無）を目視等により観察し、電気化学的に高腐食電位条件とし腐食環境を模擬した試験方法の妥当性を検証した。なお、試験に伴い発生した放射性廃棄物は適切に処理・処分した。

②実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験

- a. 腐食電位をパラメータとして試験を実施し、変色皮膜の生成に着目し、溶液条件、変色皮膜生成及び割れ発生の関係に関するデータを取得した。また、既存の研究により硝酸濃度に反比例して応力腐食割れ発生の臨界電位が低下し、不働態皮膜の溶出は水素イオン濃度が支配しているとの報告があるため、硝酸以外の酸を用いて変色皮膜生成臨界電位を測定し、硝酸との違いの有無を確認し、変色皮膜生成メカニズム及び生成条件について検討した。さらに、必要に応じて変色前及び変色後の酸化皮膜の結晶構造について分析した。

(2) 異材接合継手の水素ぜい化割れに関する試験

①水素吸収ぜい化割れ評価試験

- a. 異材接合継手を構成する金属のうちのタンタルについて、放射線環境下の水素ぜい化割れ評価試験装置等を用いて、放射線により水素を発生させた環境中及び電気化学的に金属表面に水素を発生させた環境中にて硝酸溶液中における水素ぜい化の評価試験を実施し、水素ぜい化の発生の可能性を評価するためのデータを取得した。なお、比較材としてチタンについて試験を実施し比較した。また、環境割れ観察試験装置（原子間力顕微鏡）を整備し、水素化物の形成状況を観察した。
- b. 2種類の組成のタンタル及びジルコニウムの合金についても、同様に放射線により水素を発生させた環境中及び電気化学的に金属表面に水素を発生させた環境中にて水素ぜい化割れ評価試験を実施し、水素ぜい化の発生の可能性を評価するためのデータを取得した。
- c. 溶液系でジルコニウムが水素ぜい化する事例及びその場合の酸化皮膜の結晶構造を調査し、硝酸溶液系で同様の結晶構造となる可能性について検討した。また、必要に応じて、変色皮膜が発生する条件において、酸化皮膜が水素吸収に及ぼす影響について確認した。
- d. フッ素イオンにより腐食が加速し、発生した水素により水素ぜい化割れが発生する事例を踏まえ、ジルコニウムの腐食及び水素ぜい化割れに及ぼすハロゲン元素の影響等に関する文献調査を行い、得られた知見を整理した。

②発生条件検討のための基礎データ取得試験

a. 水素吸収特性評価試験

水素吸収量評価・放出挙動試験のために金属中水素測定システムを用い、異材接合継手を構成する金属のうち実機相当のタンタルについて、硝酸溶液中にて吸収した水素量を定量評価し、材料の水素吸収特性を明らかにするとともに、水素放出挙動の評価に基づき水素吸収方法が水素吸収・放出挙動へ及ぼす影響を検討した。なお、比較材としてチタンについても試験を実施し比較した。

b. 水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ量影響評価試験

水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ影響評価試験のために、昇温脱離ガス分析装置を用い、異材接合継手を構成する金属のうち実機相当のタンタルについて、定応力試験や定ひずみ試験などにより、水素ぜい化に及ぼす応力及びひずみの影響を評価した。なお、比較材としてチタンについても試験を実施し比較した。また、熱分析装置（示差走査熱量計）を整備し、水素の放出挙動を調査した。

c. 水素侵入・拡散特性評価試験

実機の運転条件を中心に、硝酸イオンを含む溶液中のタンタル表面の水素濃度及び金属中の水素拡散係数の取得、ジルコニウム／タンタル界面における水素拡散挙動の評価、並びにこれらに及ぼす金属内に生成した微細な水素化物の影響評価のために、異材接合継手を構成する金属のうち実機相当のタンタルについて水素浸入・透過試験を実施し、金属中及び金属界面における水素化物の形成・成長挙動を検討し、水素浸入・拡散特性を評価した。なお、比較材としてチタンについても試験を実施し比較した。

1.4. 実施体制

本業務は、安全研究センターが実施した。そのため研究業務実施者は、すべて安全研究センターの本務者または兼務者とした。さらに、原子力基礎工学研究部門及び核燃料サイクル工学研究所 福島技術開発試験部と連携して実施した。連携の業務範囲としては、原子力基礎工学研究部門及び核燃料サイクル工学研究所 福島技術開発試験部はデータの採取を行い、安全研究センターが採取したデータの検証・評価を行った。なお、試験研究の一部については、埼玉大学、株式会社 UI 技研、東京工業大学、早稲田大学および九州工業大学に再委託して実施した。

本業務の成果は安全規制の技術的な根拠に資することから、研究成果の客観性、公正性をより高めるために試験計画及び試験により得られた成果については、安全研究委員会の下に設ける原子力機構外の専門家による専門部会において検討を行った。また、利益相反とならないよう本契約期間中は本試験研究の実施担当者は被規制側から再処理施設で使用されている材料に関する経年変化研究を実施していない。

2. 腐食に関する試験研究

第2章では、高レベル背景濃縮缶の運転中に生成する堆積物（デポジット）、溶液組成および運転条件の腐食への影響を評価した。

まず、デポジットがステンレス鋼の腐食進展傾向に及ぼす影響を確認することを目的として、濃縮缶の底部、加熱ジャケット壁部および加熱コイル部を想定し、デポジットが沈殿した状態を模擬した浸漬腐食試験および伝熱面腐食試験を行った。

次に、溶液組成及び運転条件が腐食に及ぼす影響を明らかにし、酸化性金属イオンの再酸化挙動および亜硝酸の挙動を適切に反映した複数の酸化性金属イオンが共存する系の腐食進展評価式を構築することを目的として、非放射性的酸化性金属イオンを用いて運転パラメータを変えた浸漬腐食試験および伝熱面腐食試験を行うと共に、各条件のうち代表的な条件における亜硝酸濃度、金属イオンの原子価別濃度を測定し再酸化挙動を確認し評価した。さらに、実機環境評価の為に、ネプツニウムの価数変化データを取得した。

2.1. デポジットの腐食への影響評価試験

原子力規制庁より原子力機構が受託した平成24年度および平成25年度の受託研究成果より、六ヶ所施設高レベル廃液濃縮缶運転条件では、缶底にバリウムおよびストロンチウムを含む硝酸塩（以下、Ba-Sr 硝酸塩）とMoおよびZrを含む酸化物の2種類の化合物を主な主成分とするデポジットが生成する可能性があることがわかった。特にBa-Sr 硝酸塩の生成量が多いと考察された。そこで本研究ではBa-Sr 硝酸塩をデポジットの代表成分とし、デポジット下での腐食進展影響評価を行った。

そのために、Ba-Sr 硝酸塩の試作、物性評価および温度影響評価を行い、その結果を2.1.1に示す。また、デポジット堆積下では溶液中の物質移動がバルクと比較して阻害されると考えられる。そこでデポジットを模擬したガラスビーズおよび試作したBa-Sr 硝酸塩を使い、デポジット堆積下での浸漬腐食試験を行い、その結果を2.1.2および2.1.3に示す。

2.1.1. 模擬デポジットの試作及び物性評価

ここでは、減圧濃縮腐食試験に使用するためのBa-Sr 硝酸塩を得る為に、平成25年度試作で得られた模擬デポジットと同等である、結晶サイズが100 μm 以下で、組成が同等のBa-Sr 硝酸塩を1kg程度試作した。さらに、その物性評価として組成や形状を観察すると共に、熱伝導率を測定し、ステンレス鋼表面への堆積を想定した場合の温度影響評価を行った。

① 模擬デポジットの試作方法

本研究では、Ba-Sr 硝酸塩のみを得る事を目的としており、原料溶液には硝酸バリウムおよび硝酸ストロンチウム試薬を含有させた硝酸濃度3mol/L(以下、3M)の水溶液を用いた。また、析出

方法として、高レベル廃液濃縮缶運転と同様の減圧濃縮により沈殿させる方法（減圧濃縮法）と原料溶液に酸を加えて沈殿させる方法（酸添加法）の2つが考えられる。減圧濃縮法は、平成25年度試作方法と同じであるので得られる析出物の形状や組成が近いと予想されたが、析出量が極めて少ないために、必要量を得るまでに時間がかかる事が問題となる。一方酸添加法は短時間で大量に析出物を生成させる事が可能である。そこで、本研究では、減圧濃縮法により上記原料溶液から得られる硝酸塩の形状と組成が、平成25年度試作の模擬デポジット中のBa-Sr硝酸塩と同等であり原料溶液の妥当性を確認すると共に、試験条件を検討した上で酸添加法により1kg以上の試作デポジットを得ることとした。

a. 減圧濃縮法による硝酸塩析出試験方法

試験条件を表2.1.1-1に、試験に使用した装置模式図を図2.1.1-1に示す。3M硝酸ベースの原料溶液を減圧雰囲気中の濃縮容器に供給しながら、水及び硝酸蒸気を別容器に凝縮水として回収した。濃縮終了後は濃縮容器の減圧を解除して液温を保ちながら1晩静置した。液温を保ちながらポンプで液相を除き、容器中の析出物を空気パージのもと60℃で乾燥した。分離した液相は同じく放冷して、液相からの析出物を分離・乾燥し、回収した。

b. 酸添加法による硝酸塩析出試験方法

試験条件を表2.1.1-2に、試験に使用した装置外観写真を図2.1.1-2に示す。濃度比が平成25年度研究内で検討した六ヶ所施設高レベル廃液濃縮缶に流入する抽出液条件と同等のBa:Sr=1:0.77になる様、硝酸バリウムおよび硝酸ストロンチウムを飽和状態まで溶解させた水溶液を原料溶液として準備し、その原料溶液を試験容器内で60℃に加熱した。そこに60%硝酸を添加して8Mの濃度になる様調製した。30分程度攪拌した後、温度を60℃に保持したまま15時間程度静置し析出物を沈殿させた。その後液温を保持したまま液相と析出物を分離・乾燥させ、回収した。これを必要量の析出物を回収するまで繰り返し行った。

② 試作結果

a. 減圧濃縮法による試作結果

濃縮過程で生成した析出物を約97g、溶液冷却中に生成した析出物を極微量回収した。図2.1.1-3に濃縮運転中に生成した析出物のXRD分析結果、図2.1.1-4に冷却中に生成した析出物のXRD分析結果を示す。これにより、濃縮過程で生成した析出物は化学形態がBa_{0.75}Sr_{0.25}(NO₃)₂またはBa(NO₃)₂であり、冷却中に生成した析出物はBa_{0.25}Sr_{0.75}(NO₃)₂またはBa_{0.5}Sr_{0.5}(NO₃)₂であることがわかった。

図2.1.1-5に濃縮運転中に生成した硝酸塩のSEM像、および図2.1.1-6に冷却中に生成した硝酸塩のSEM像を示す。図2.1.1-5より、濃縮運転中に生成した硝酸塩は粒径が50μmより小さく、さらに複数の粒子が固化しているものも観察された。また、わずかに回収された冷却中に生成した硝酸塩は50μmよりも小さい物からそれより大きい粒子まで様々であった。

b. 酸添加法による試作結果

酸添加法により生成した析出物の XRD 分析結果を図 2.1.1-7 に示す。得られた析出物は $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}(\text{NO}_3)_2$ と同定された。図 2.1.1-8 に得られた硝酸塩の SEM 像を示す。粒径は数 μm 程度のもから 100 μm 程度のものまで様々である。粒径の大きさには違いがあるものの、組成は同程度であり、酸添加法により試作した硝酸塩を模擬デポジットとして、腐食試験に使用する。

③ 熱伝導率測定および温度影響評価

減圧濃縮法により試作した Ba-Sr 硝酸塩、比較として硝酸バリウム試薬（和光純薬製）と平成 25 年度試作の模擬デポジットについて、熱線法による熱伝導率測定を行った。測定は、アグネ製熱伝導率測定装置（ARC-TC-1000）を用いて、25、55、85 $^{\circ}\text{C}$ において大気中で実施した。

表 2.1.1-3 に熱伝導率およびかさ密度の測定結果、図 2.1.1-9 に大気中における熱伝導率測定結果を示す。室温から 85 $^{\circ}\text{C}$ までの大気中での熱伝導率温度依存性を取得した。

今回得られた熱伝導率測定結果は大気中であるが、参考値として本結果を使って、以下のような系での温度評価（有限要素法を使った数値解析）を行った。概略図を図 2.1.1-10 に示す。

- ・ 円盤状の試験片と筒状の溶液部およびデポジット層が存在
- ・ 試験片下部より温度一定として加熱
- ・ 溶液部と系外との境界温度は $T=25^{\circ}\text{C}$ （室温）
- ・ 液の流れ：自然対流 Boussinesq 近似
- ・ 溶液部のパラメータ： H_2O のパラメータを利用
- ・ 試験片分のパラメータ：SUS304 鋼のパラメータを利用
- ・ デポジット：硝酸バリウム試薬

図 2.1.1-11 に径方向の試験片最表面（接液面）の温度計算結果、図 2.1.1-12 に軸方向溶液中の温度計算結果を示す。デポジットの様な熱伝導率が低い堆積物が試験片表面に存在する場合、試験片下部より加熱する伝熱部では、試験片表面で最大約 5 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度上昇が推測された。

表 2.1.1-1 減圧濃縮法による試験条件

項目	条件
圧力	7 kPa(絶対圧)
濃縮率	50 倍
濃縮速度	5.5 ml/min
濃縮液量	2 L
原料液量 ^{*1}	50 L
原料液組成 ^{*1} (4.5 倍濃度)	硝酸バリウム 1.17E-2 M 硝酸ストロンチウム 9.18E-3 M 酸濃度 3 M

表 2.1.1-2

項目		条件
原料溶液	硝酸バリウム濃度	0.781 M
	硝酸ストロンチウム濃度	0.601 M
液量		5L
液温度		60°C
硝酸添加	調整濃度	8 M
	添加速度	>3.8 L/min
	添加時間	約 2 min
析出温度の保持時間		15 hr

表 2.1.1-3 熱伝導率、かさ密度の測定結果

試料	熱伝導率 (W/mK)			かさ密度 g/cm ³
	25°C	55°C	85°C	
硝酸バリウム試薬	0.249	0.251	0.259	2.11
平成 25 年度試作デポジット	0.117	0.142	0.168	1.29
Ba-Sr 硝酸塩	0.144	0.147	0.152	1.33

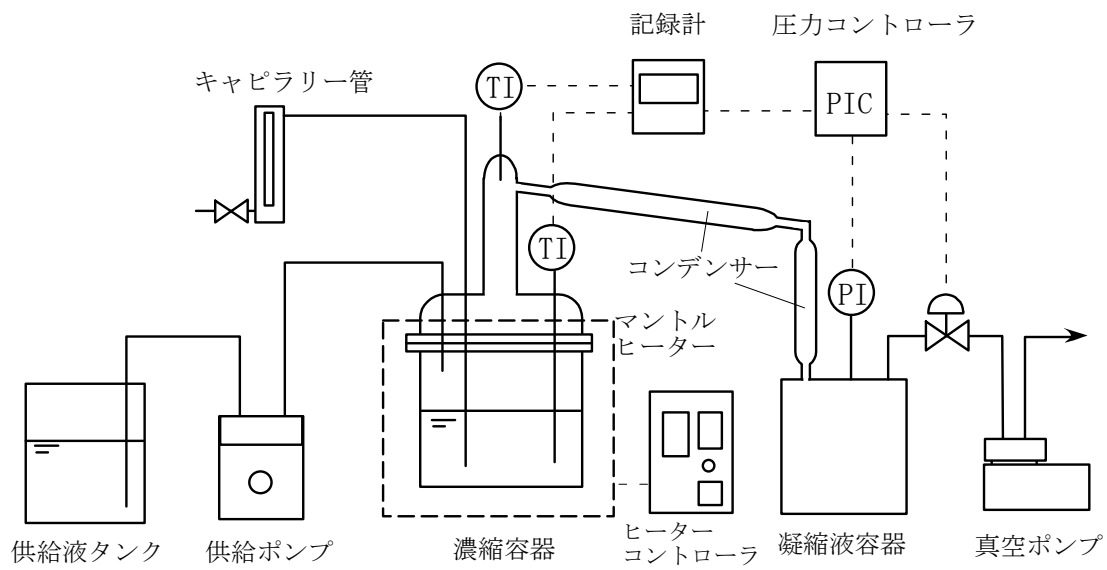


図 2. 1. 1-1 減圧濃縮法の試験装置模式図



図 2. 1. 1-2 酸添加法の試験装置外観

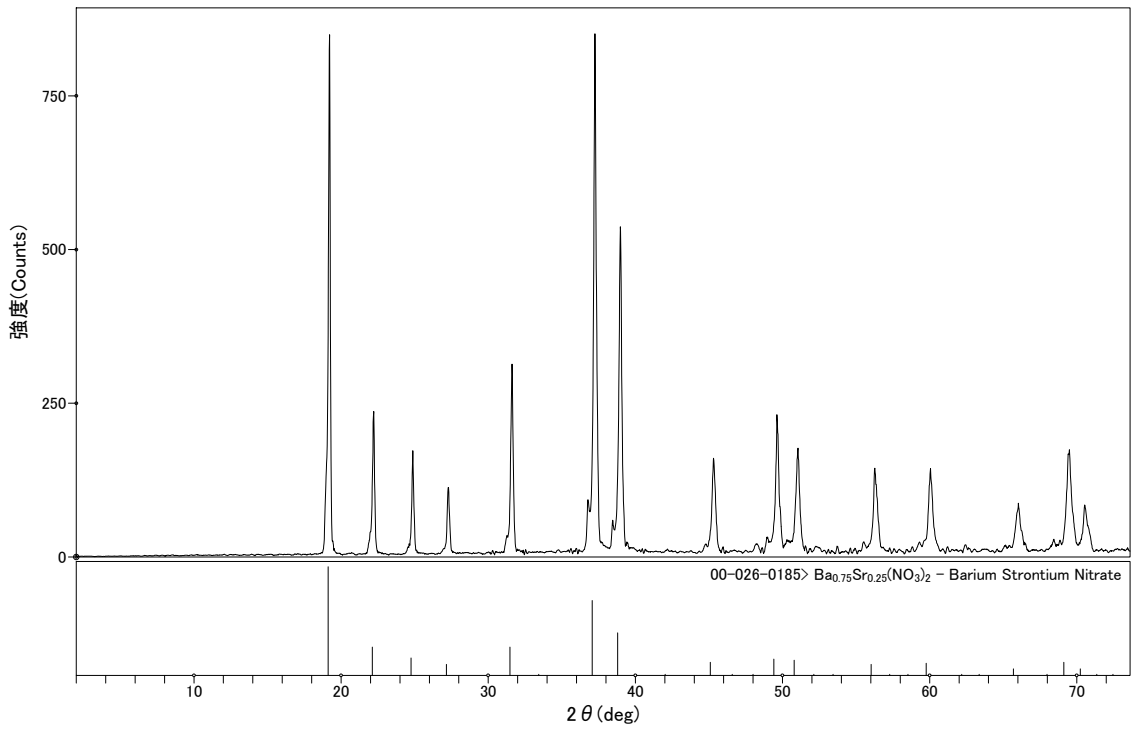


図 2. 1. 1-3 濃縮運転中に生成した析出物の XRD 分析結果

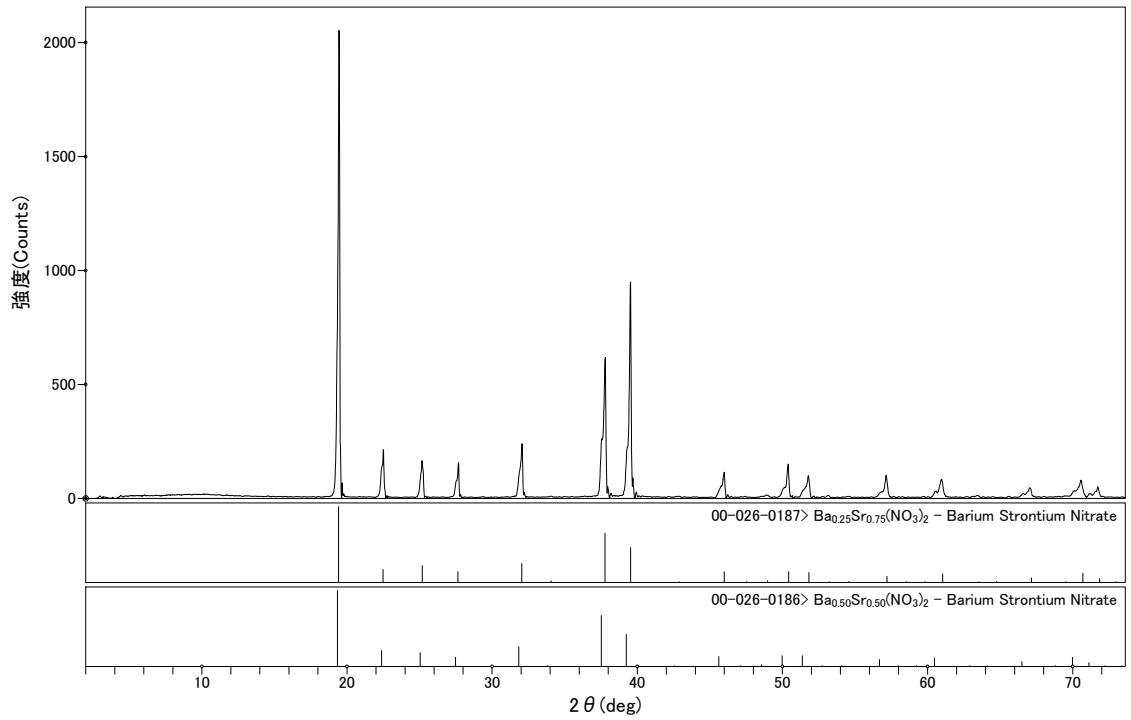


図 2. 1. 1-4 冷却中に生成した析出物の XRD 分析結果

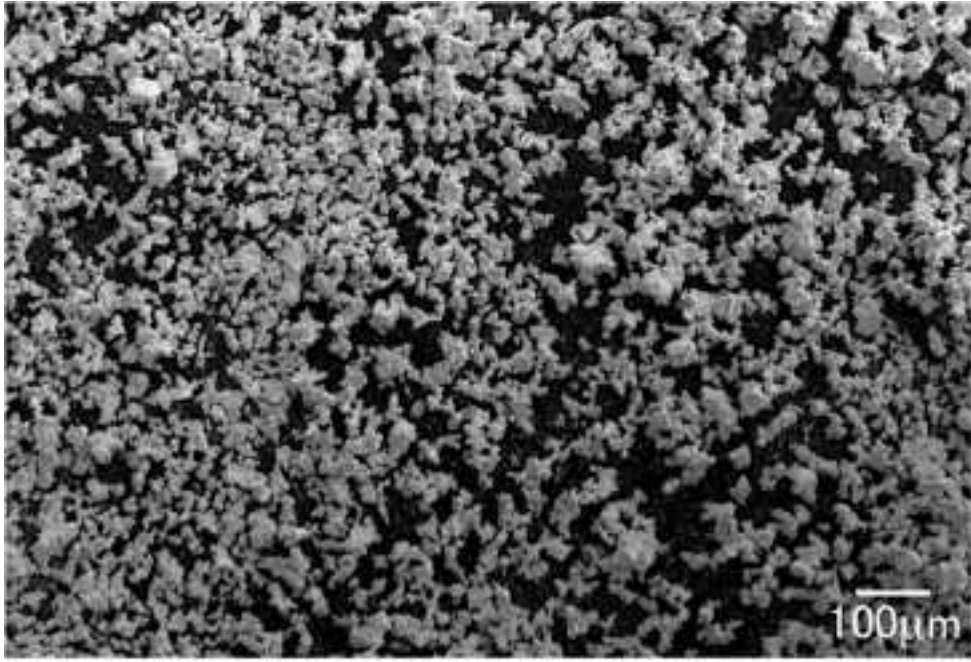


図 2. 1. 1-5 濃縮運転中に生成した硝酸塩の SEM 像

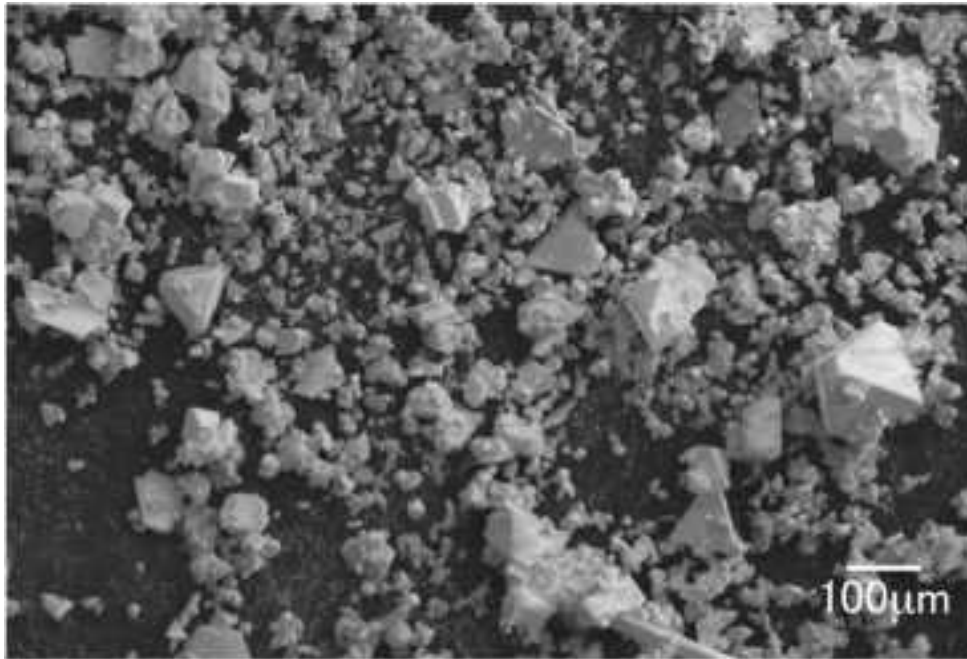


図 2. 1. 1-6 冷却中に生成した硝酸塩の SEM 像

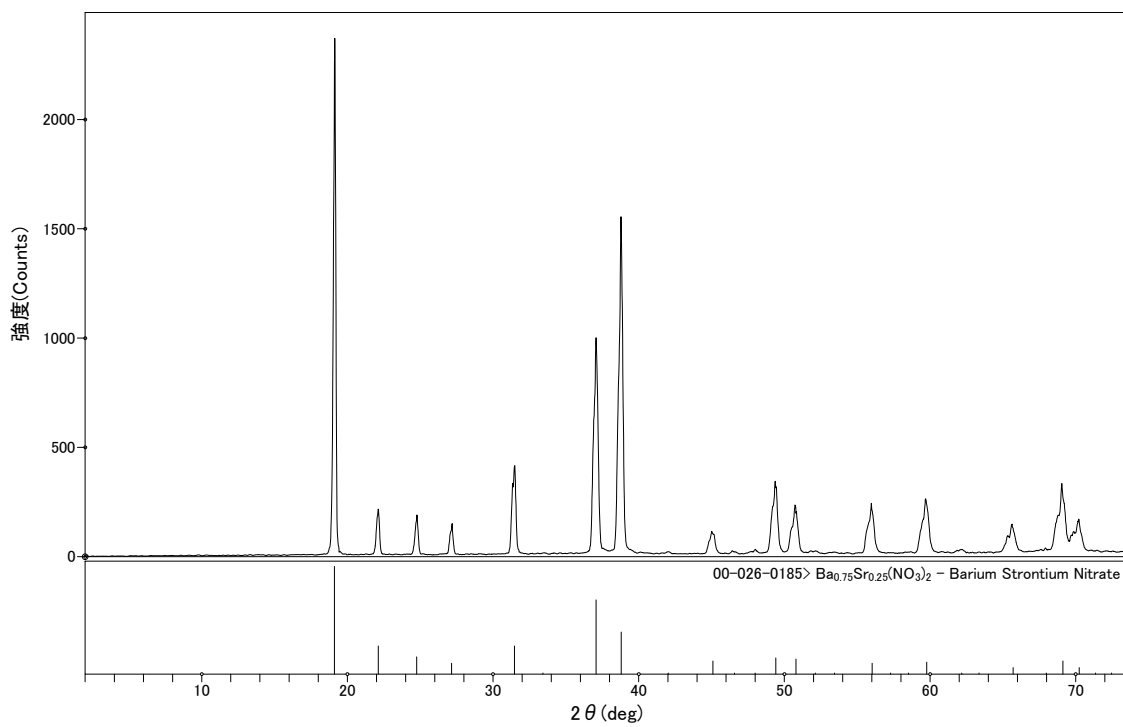


図 2. 1. 1-7 酸添加法により生成した析出物の XRD 分析結果

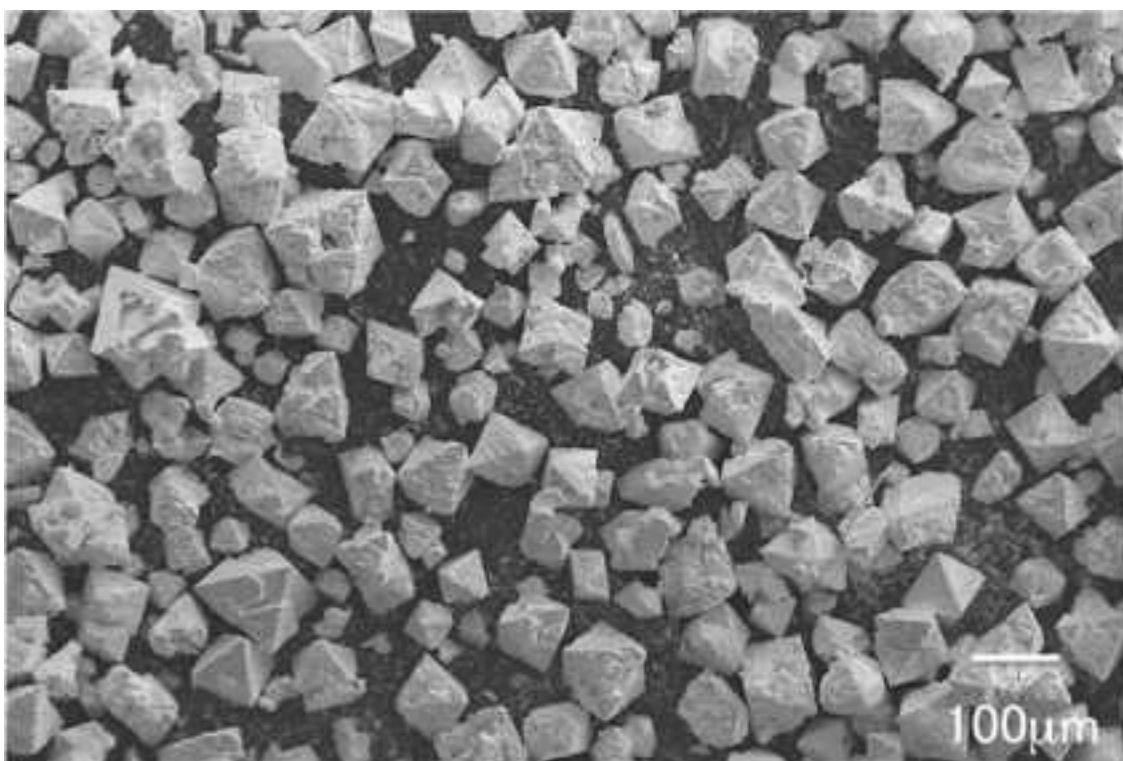


図 2. 1. 1-8 得られた硝酸塩の SEM 像

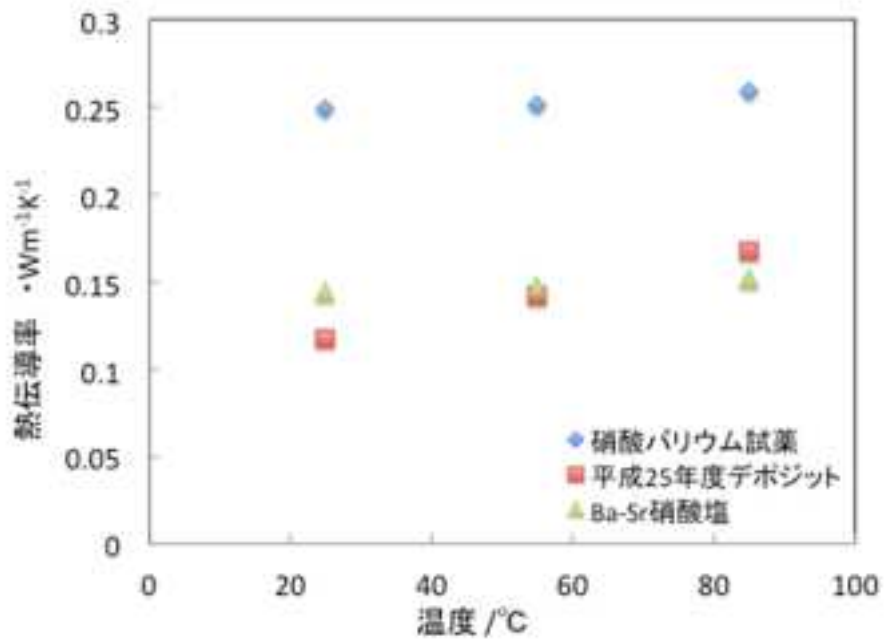


図 2. 1. 1-9 デポジットの大気中での熱伝導率測定結果

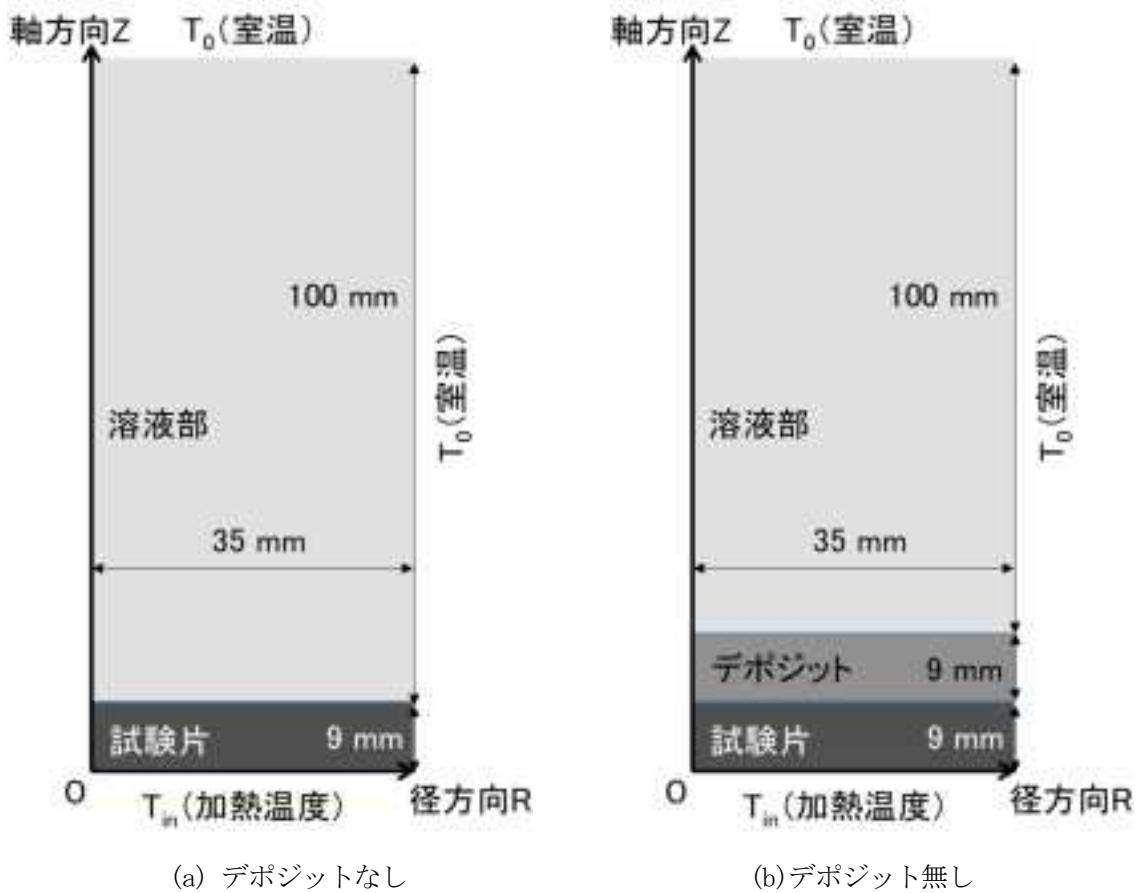
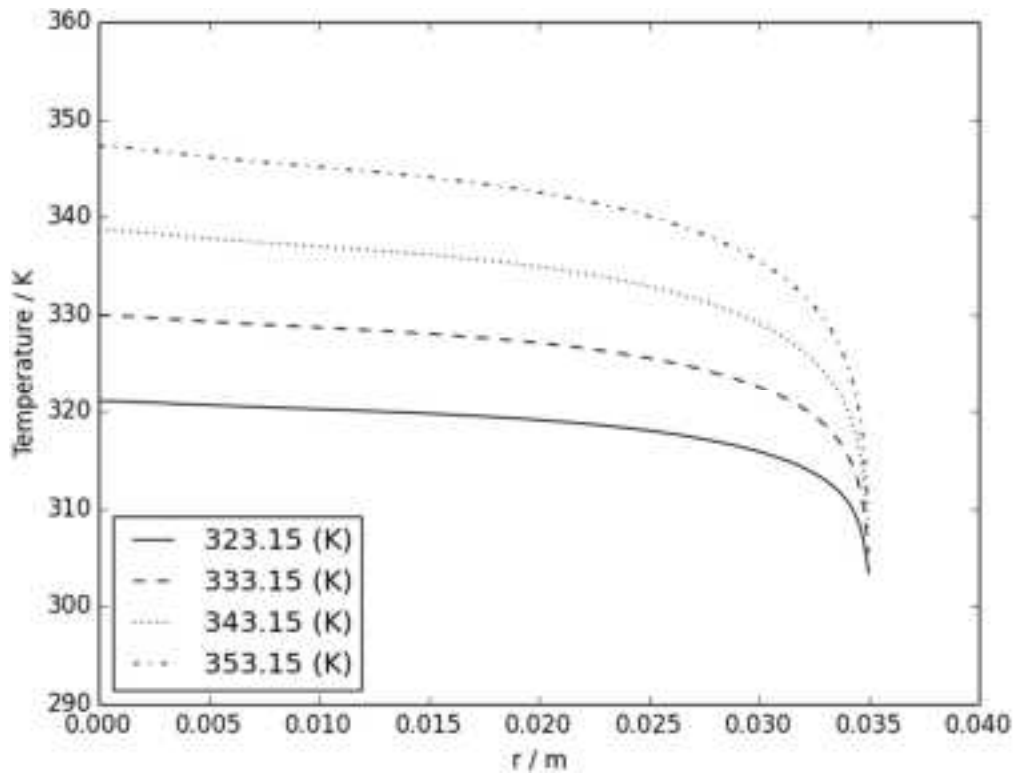
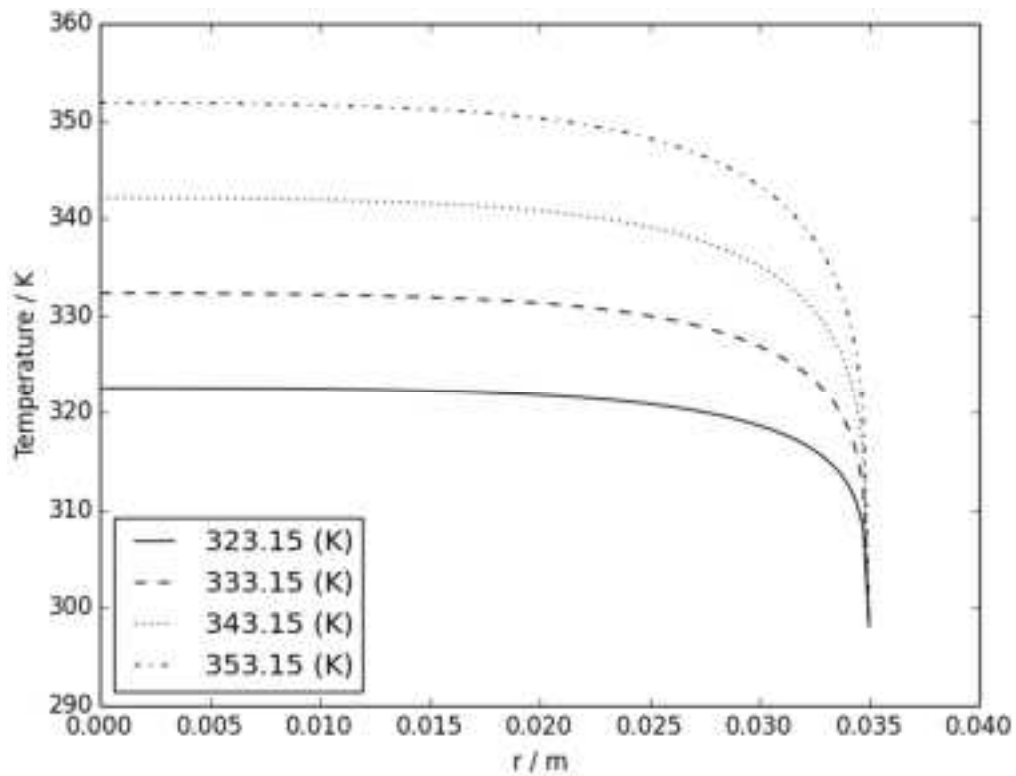


図 2. 1. 1-10 温度評価を行った系の概略図

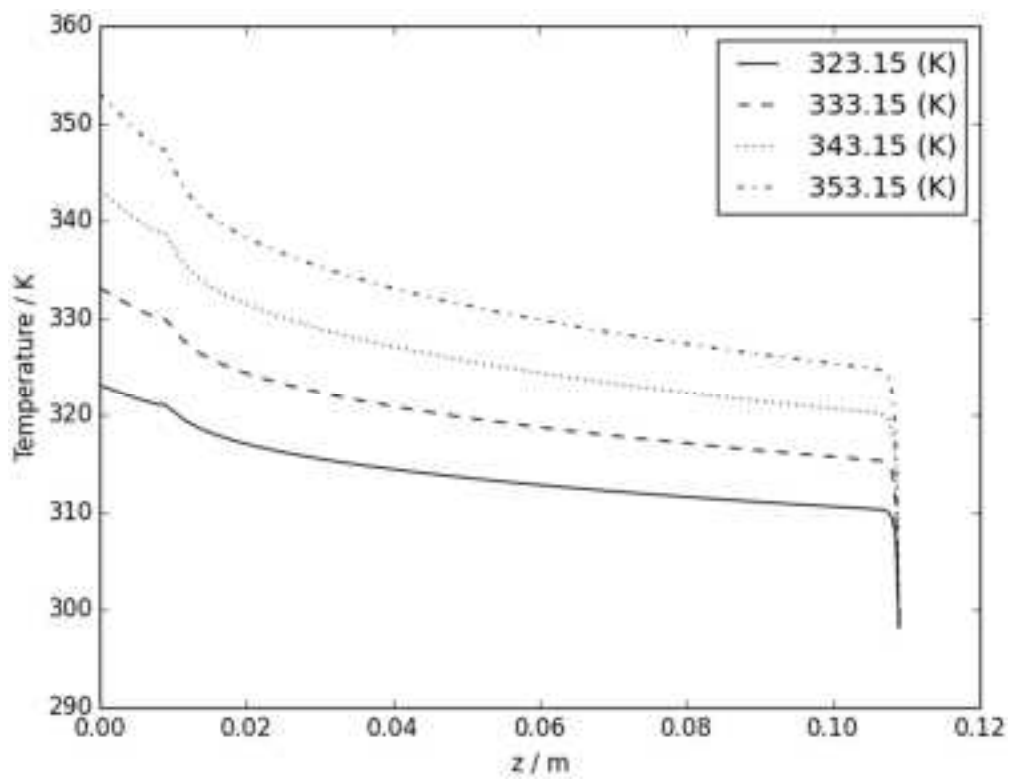


(a) デポジット無し

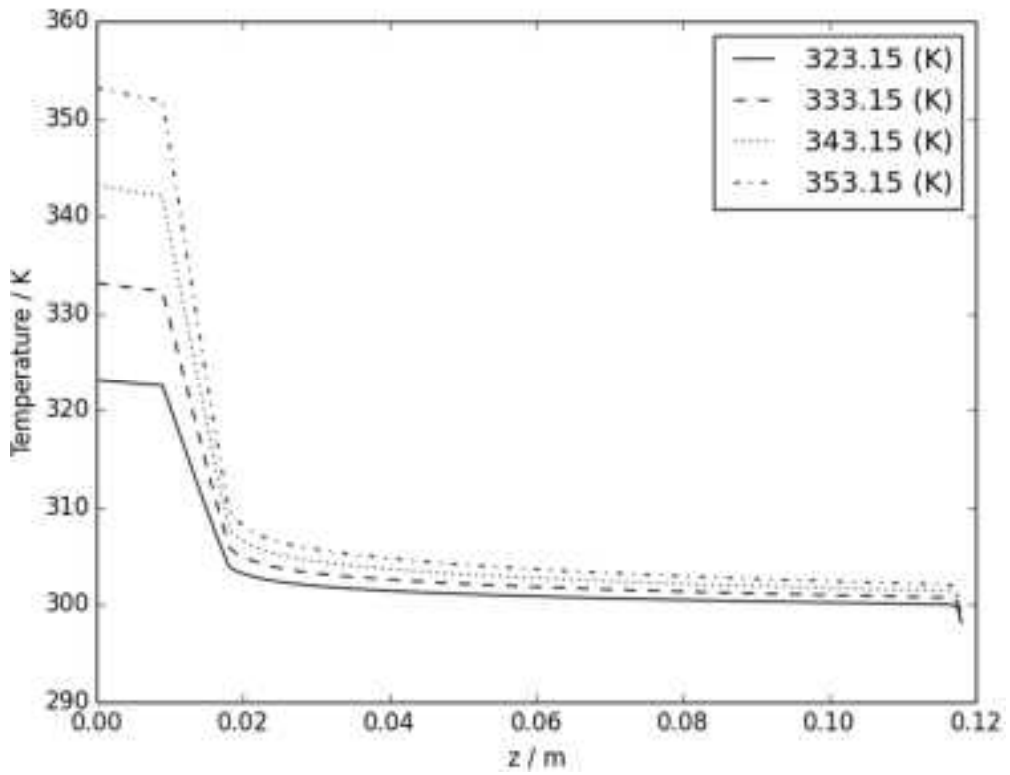


(b) デポジット有り

図 2.1.1-11 径方向の試験片最表面（接液面）の温度計算結果



(a) デポジット無し



(b) デポジット有り

図 2.1.1-12 軸方向溶液中の温度計算結果

2.1.2 デポジット中の物質移動阻害の影響検討

デポジット中の物質移動阻害の影響検討や腐食に及ぼす影響評価として、ガラスビーズを用いて比液量を極端に低減させ、さらに物質の移動阻害を想定した状態下で、腐食速度が溶液バルク中に比ベドのように変化するかを検討するために、ガラスビーズを用いた浸漬腐食試験および電気化学測定を行った。

① 浸漬腐食試験

ガラスビーズを堆積させた堆積層内に試験片を埋めた条件と溶液バルク中の浸漬腐食試験を行った。堆積物が腐食速度に与える影響を調査した。

a. 試験方法

供試材料は、実機に使用されている R-SUS304ULC 鋼(再処理規格極低炭素ステンレス鋼)と基本組成がほぼ同等である、平成 24 年度に作成した SUS304ULC 鋼である。供試材料の化学組成を表 2.1.2-1 に示す。この SUS304ULC 鋼の板材より長さ 10mm、幅 10mm、厚さ 5mm および長さ 50mm、幅 10mm、厚さ 5mm の角材を切り出し、支持用の穴をあけ、試験片とした。この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定および重量測定後に浸漬腐食試験に供した。

腐食試験用模擬溶液には、平成 25 年度において実施した非放射性模擬高レベル廃液を使用した腐食試験と同様に、高レベル廃液を想定した溶液を使用した。高レベル廃液含有金属成分のうち、腐食に寄与すると報告されている物質として Np, Pu, Ru, Ce, Fe, Cr を選定し、さらに放射性物質の Pu および Np を非放射性模擬の V で代替した表 2.1.2-2 に示す組成の試験溶液を使用した。堆積物として粒径 50 μ m 前後 (37-63 μ m) のガラスビーズ (東京ガラス器械製) を使用した。減圧浸漬腐食試験装置の外観写真を図 2.1.2-1 に、試験槽 (フラスコ) 内の模式図を図 2.1.2-2 に示す。長さ 10mm の試験片 3 個と長さ 50mm の試験片 1 個を図 2.1.2-2 の様にセパラブルフラスコ内に配置し、下部にある試験片 2 個が埋まる深さのガラスビーズを投入し堆積層とした。堆積層の高さは、すべての試験で同等の 3cm とした。長さ 50mm の試験片は、半分が堆積層内に埋まるように配置した。その後静かに腐食試験用模擬溶液 500mL をセパラブルフラスコに注入した。セパラブルフラスコ上部に内部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の蒸気を還流できるようにした。また、コンデンサを通して減圧ポンプと接続し、セパラブルフラスコ内を減圧状態で一定に調節できるようにした。本研究で対象とする六ヶ所施設高レベル廃液濃縮缶で行われたアクティブ試験 (平成 18 年 4 月から平成 20 年 12 月) ではバッチ運転が行われていた^(参 2.1-1)。そのため本研究もバッチ毎に腐食試験用模擬溶液は更新した。また、試験片はバッチ間で、試験片重量測定、表面観察を行った。試験温度および圧力条件を表 2.1.2-3 に示す。内部の圧力を各条件に維持し、液温をマントルヒーターで昇温した。ガラスビーズの激しい舞い上がりを軽減するため、沸騰圧力よりわずかに下げ、激しい沸騰を抑えた液条件で試験を行った。

c. 試験結果

腐食試験後の試験片外観写真を図 2.1.2-3 に、腐食試験後の試験片表面 SEM 像を図 2.1.2-4 に示す。いずれの条件においても、1416 時間経過後には全面において粒界腐食が確認され、結晶粒の脱落が認められた。

バッチ毎の重量減少量より算出した腐食速度の経時変化を図 2.1.2-5 (80℃) および図 2.1.2-6 (100℃) に示す。いずれの条件においても、腐食速度は時間経過とともに増加する傾向であった。いずれの温度においても、堆積層中に全て浸漬させた場合の腐食速度が最も低く、次に半分が堆積層中に埋めた条件が低くなる結果となった。

② 電気化学試験

ガラスビーズ堆積層中の腐食挙動評価として、電気化学的観点からの評価を行う為に、本年度設置した電気化学試験装置（ポテンシオガルバノスタット R600 GAMRY 社製、図 2.1.2-7）を使用して、自然浸漬電位測定、分極曲線の取得を行った。

a. 試験方法

試験材料および試験液は浸漬腐食試験と同じものを使用した。SUS304ULC 鋼は長さ 10mm、幅 10mm、厚さ 5mm に加工し、導電用の Zr 棒をネジ穴に差し込み、作用電極とした。参照電極には Ag/AgCl 電極、対極には白金電極を使用した。試験片はガラスビーズ堆積層に埋込み、図 2.1.2-8 に示すようなセル構成で電気化学測定を行った。溶液はマントルヒーターおよびホットスターラーにより加熱し 100℃において試験を行った。また、内部の圧力を腐食試験と同様に沸騰しない 500Torr まで減圧に維持した。溶液の加熱を開始し、温度が一定になった後、ポテンシオスタットを用いて自然浸漬電位および分極曲線を取得した。自然浸漬電位を 3 時間以上取得し、一定になったのを確認したのち、分極した。

b. 結果と考察

図 2.1.2-9 にガラスビーズ中に試験片を埋めた場合の分極曲線、図 2.1.2-10 に参考としてガラスビーズがない場合の分極曲線を示す。腐食電位はわずかにガラスビーズ中では卑側に移行し、それと共にカソード分極曲線も電流値が卑側に移行している。しかし、アノード分極曲線に大きな違いが見られる。ガラスビーズが無い溶液中のアノード分極曲線は腐食電位より貴な電位で電流密度が上昇し、過不動態腐食の傾向をみせている。それに対して、ガラスビーズ中では違う挙動を示した。これは、アノード反応（ステンレス鋼溶解反応）が溶液中とガラスビーズ中で異なる反応機構である事が示唆される。これは、試験片表面で何らかの付着物が皮膜として形成した為に腐食速度を低減させている可能性と考えられる。今回は試験後の試験片表面からは、析出物等が FE-SEM 等のレベルでは観察されなかった。

表 2. 1. 2-1 供試材料 (SUS304ULC 鋼) の化学組成 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS304ULC 鋼	0. 009	0. 38	1. 11	0. 012	0. 002	10. 63	18. 43
規格値	<0. 020	<1. 00	<2. 00	<0. 045	<0. 030	9. 00-13. 00	18. 00-20. 00

表 2. 1. 2-2 腐食試験用模擬溶液の組成

元素	g/dm ³	mol/dm ³	添加試薬
H ⁺		8	HNO ₃
Ru	11. 9	0. 118	Ru(NO)(NO ₃) ₃
Ce	15. 6	0. 111	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Cr	1. 3	0. 025	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Fe	5	0. 0895	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
V	0. 62	0. 0122	V ₂ O ₅
NO ₃ ⁻		1. 51	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O

表 2. 1. 2-3 堆積物下減圧腐食試験の試験条件

温度(°C)	圧力(Torr)	試験時間(h)
80	250	1416
100	500	1416



図 2.1.2-1 減圧浸漬腐食試験装置の外観写真

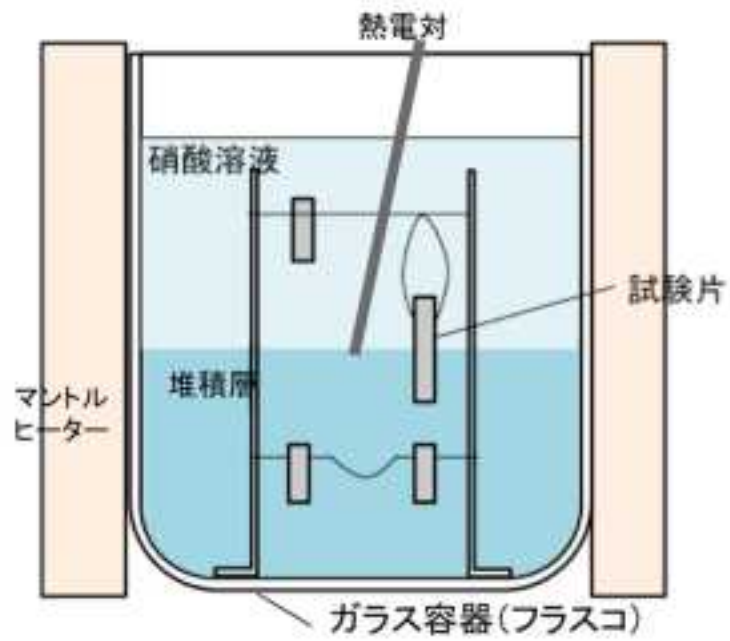


図 2.1.2-2 試験槽（フラスコ）内の模式図







試験片位置	80℃	100℃
ガラスビーズ中		
ガラスビーズ ／ 溶液中		
溶液中		

図 2. 1. 2-3 腐食試験後の試験片外観写真

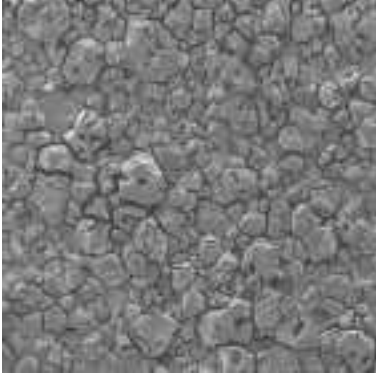
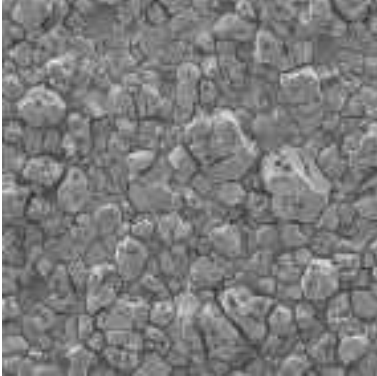
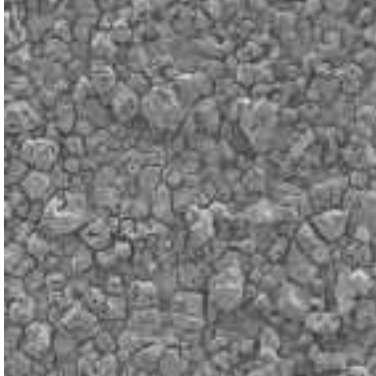
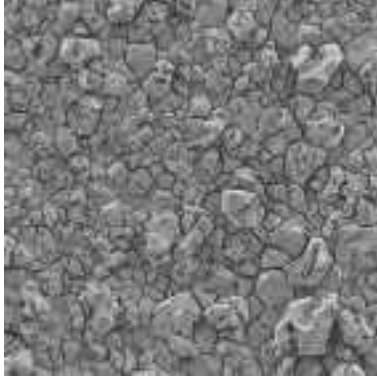
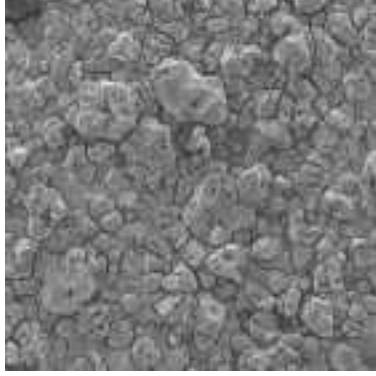
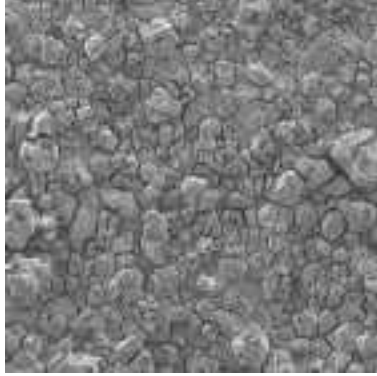
試験片位置	80℃	100℃
ガラスビーズ中		
ガラスビーズ/溶液中		
溶液中		

図 2.1.2-4 腐食試験後の試験片表面 SEM 像

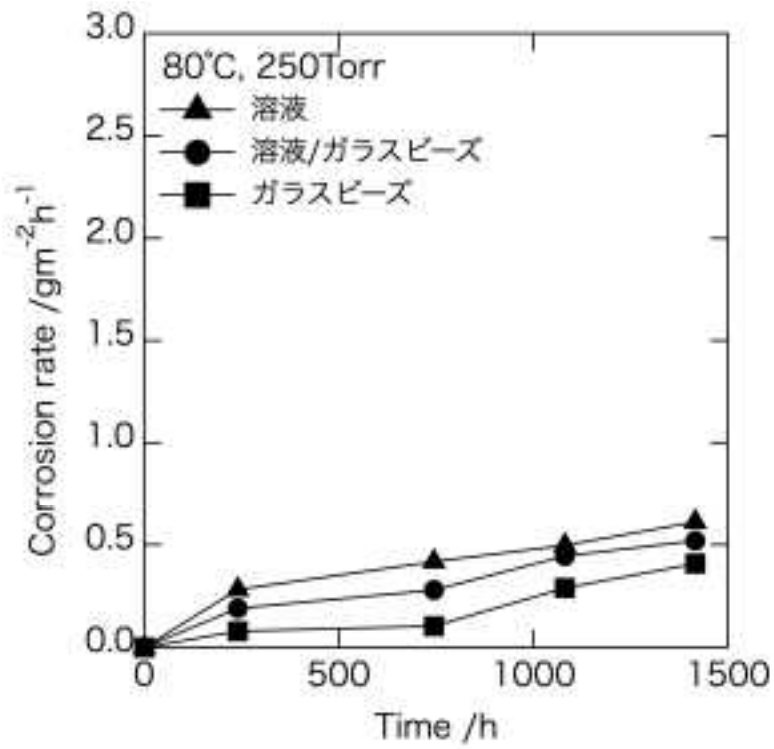


図 2. 1. 2-5 腐食速度の経時変化 (80°C)

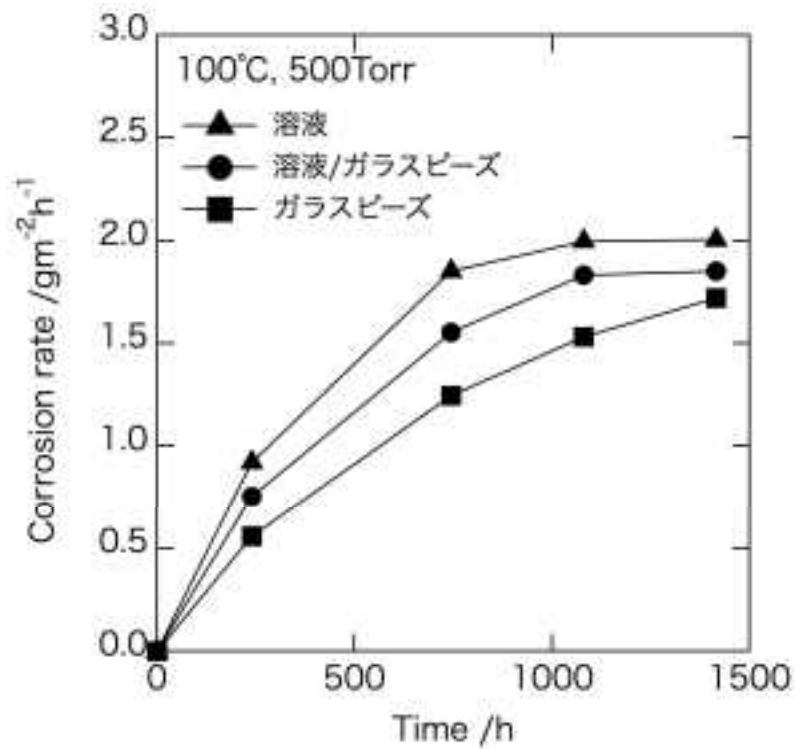


図 2. 1. 2-6 腐食速度の経時変化 (100°C)

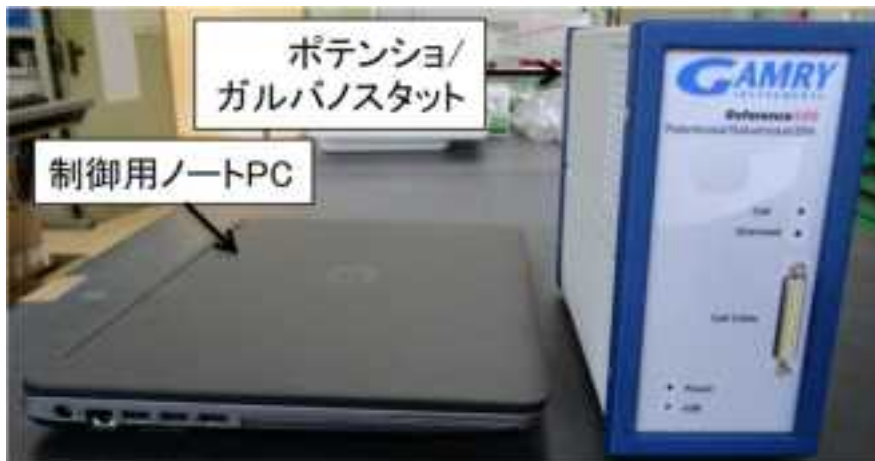


図 2. 1. 2-7 電気化学試験装置

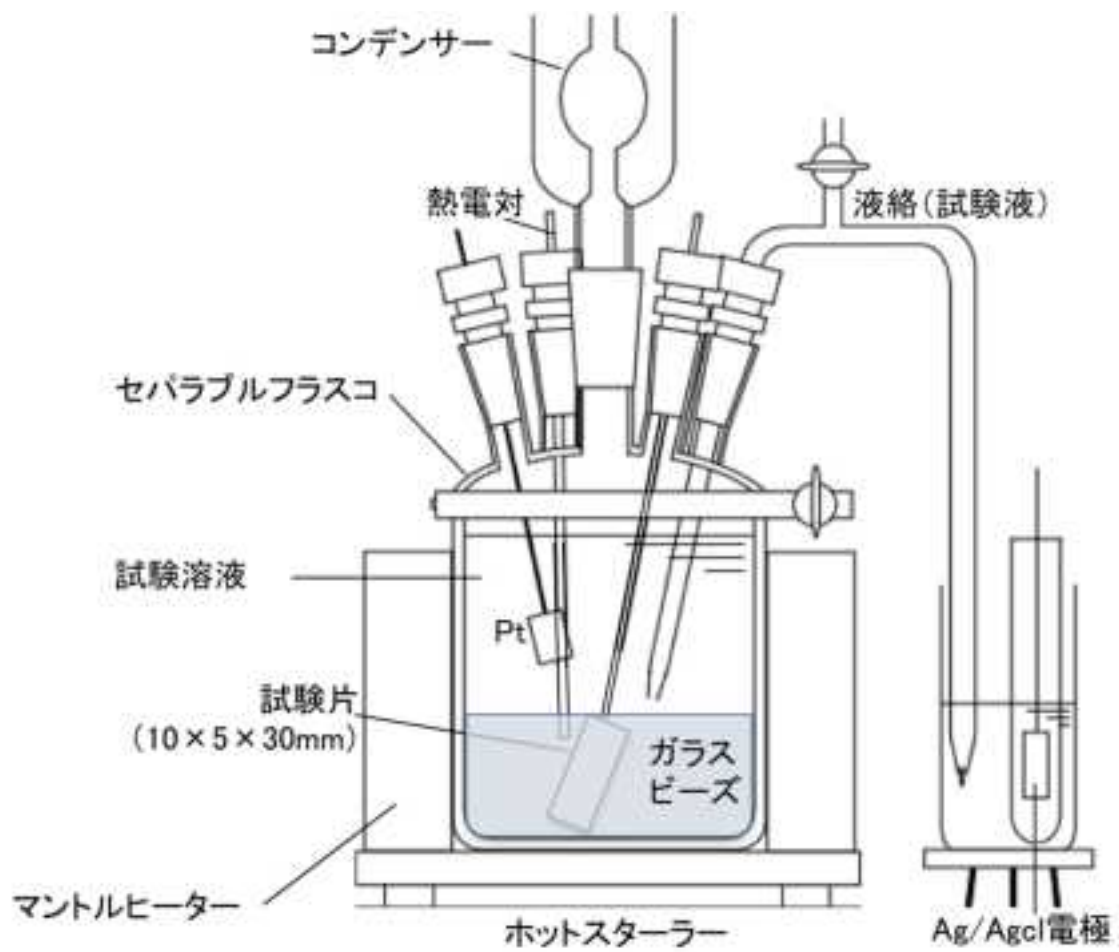


図 2. 1. 2-8 電気化学セルの構成模式図

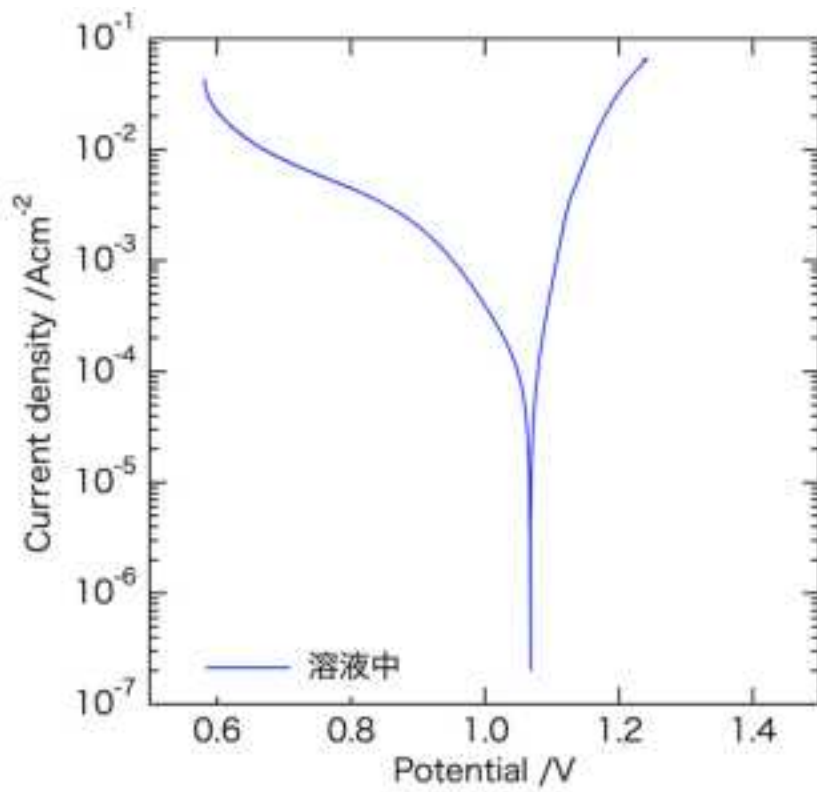


図 2.1.2-9 ガラスビーズ中に試験片を埋めた場合の分極曲線

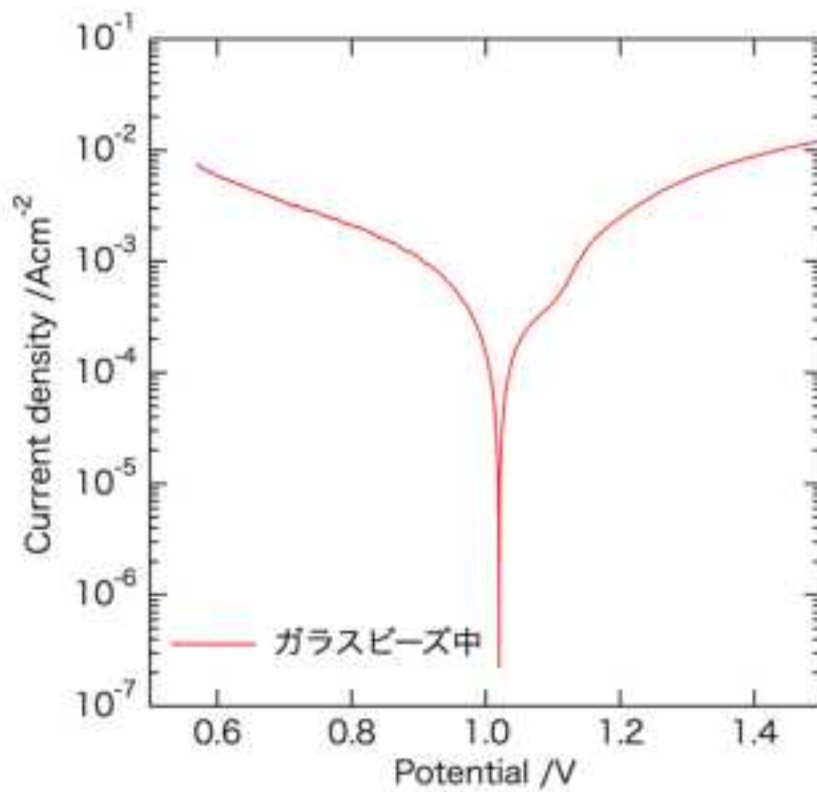


図 2.1.2-10 (ガラスビーズの無い) 溶液中の分極曲線

2.1.3 模擬デポジットを用いた減圧下浸漬腐食試験

デポジットの腐食速度への影響を確認する為に、2.1.1 で製作した模擬デポジットを用いた減圧下浸漬腐食試験を行い、ステンレス鋼の腐食速度を取得した。

① 試験方法

供試材料は、実機に使用されている R-SUS304ULC 鋼(再処理規格極低炭素ステンレス鋼)と基本組成がほぼ同等である、平成 24 年度に作成した SUS304ULC 鋼である。この SUS304ULC 鋼の板材より長さ 10mm、幅 10mm、厚さ 5mm および長さ 50mm、幅 10mm、厚さ 5mm の角材を切り出し、支持用の穴をあけ、試験片とした。この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定および重量測定後に浸漬腐食試験に供した。

腐食試験用模擬溶液には、上記 2.1.2 と同様に、表 2.1.2-2 に示す組成の試験溶液を使用した。堆積物として上記 2.1.1 において製作した模擬デポジットである Ba-Sr 硝酸塩を使用した。減圧浸漬腐食試験装置は 2.1.2 と同様のものを使用した。長さ 10mm の試験片 3 個と長さ 50mm の試験片 1 個を図 2.1.3-1 の様にセパラブルフラスコ内に配置し、下部にある試験片 2 個が埋まる深さの Ba-Sr 硝酸塩を投入し堆積層とした。堆積層の高さは、すべての試験で同等の 3cm とした。長さ 50mm の試験片は、半分が堆積層内に埋まるように配置した。その後静かに腐食試験用模擬溶液 500mL をセパラブルフラスコに注入した。セパラブルフラスコ上部に内部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の蒸気を還流できるようにした。また、コンデンサを通して減圧ポンプと接続し、セパラブルフラスコ内を減圧状態で一定に調節できるようにした。試験はバッチ制で行い、腐食試験用模擬溶液はバッチ毎に更新した。また、試験片はバッチ間で、試験片重量測定、表面観察を行った。試験溶液温度は 100℃とし、内部の圧力を各条件に維持し他のち、液温をマントルヒーターで昇温を開始した。堆積物の激しい舞い上がりを軽減するため、沸騰圧力よりわずかに下げ、激しい沸騰を抑えた液条件で試験を行った。

② 試験結果

240 時間腐食試験後の試験片外観写真を図 2.1.3-2 に、240 時間腐食試験後の試験片表面 SEM 像を図 2.1.3-3 に示す。いずれの条件においても、全面において粒界腐食が確認され、結晶粒の脱落が認められた。

バッチ毎の重量減少量より算出した腐食速度の経時変化を図 2.1.3-4 に示す。腐食速度は時間経過とともに増加し、3 バッチ目で一定となる傾向であった。堆積層中に全て浸漬させた場合の腐食速度のみが他の条件と比較し、腐食速度が低くなる結果となった。

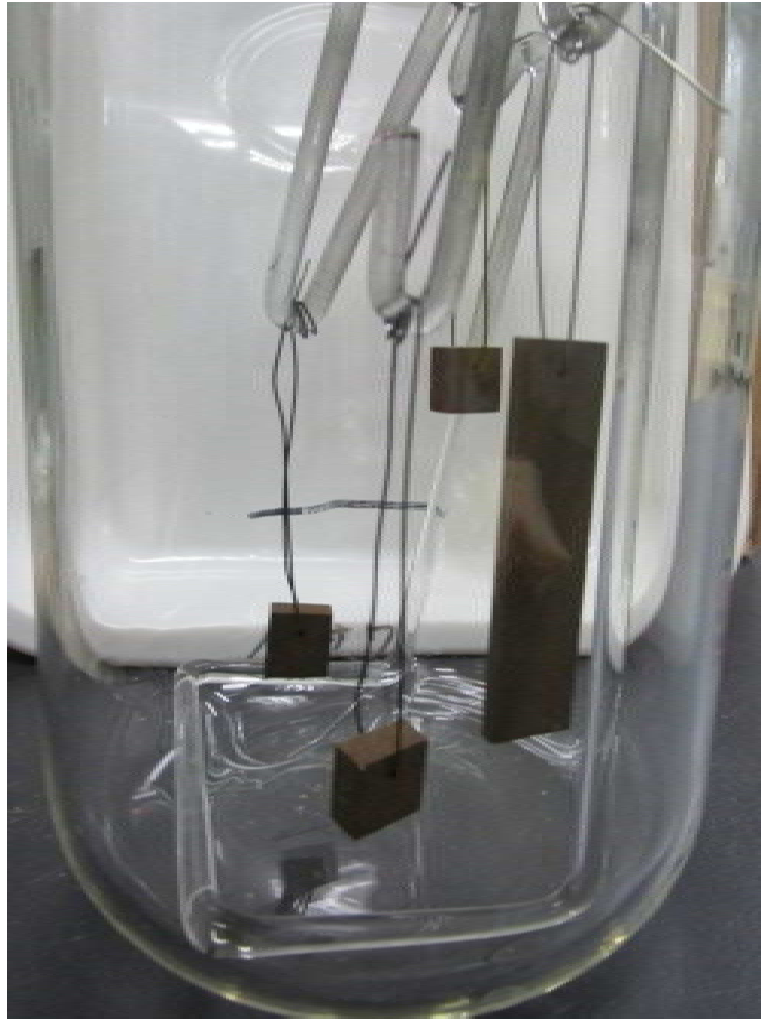


図 2.1.3-1 フラスコ内の試験片の様子




試験片位置	100℃
堆積物中	
堆積物 液中	
溶液中	

図 2.1.3-2 240 時間腐食試験後の試験片外観写真

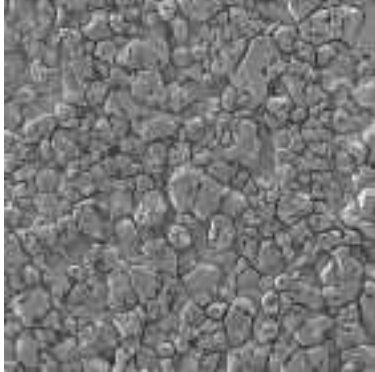
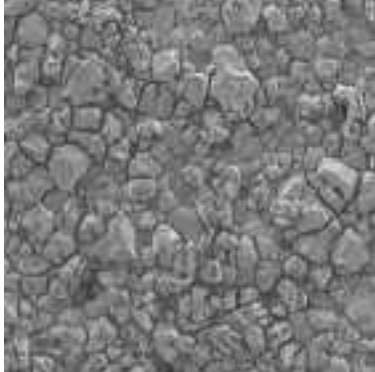
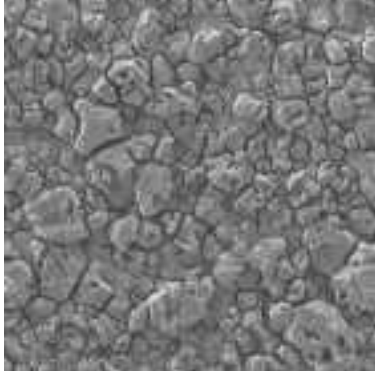
試験片位置	100°C
堆積物中	
堆積物/溶液中	
溶液中	

図 2. 1. 3-3 240 時間腐食試験後の試験片表面 SEM 像

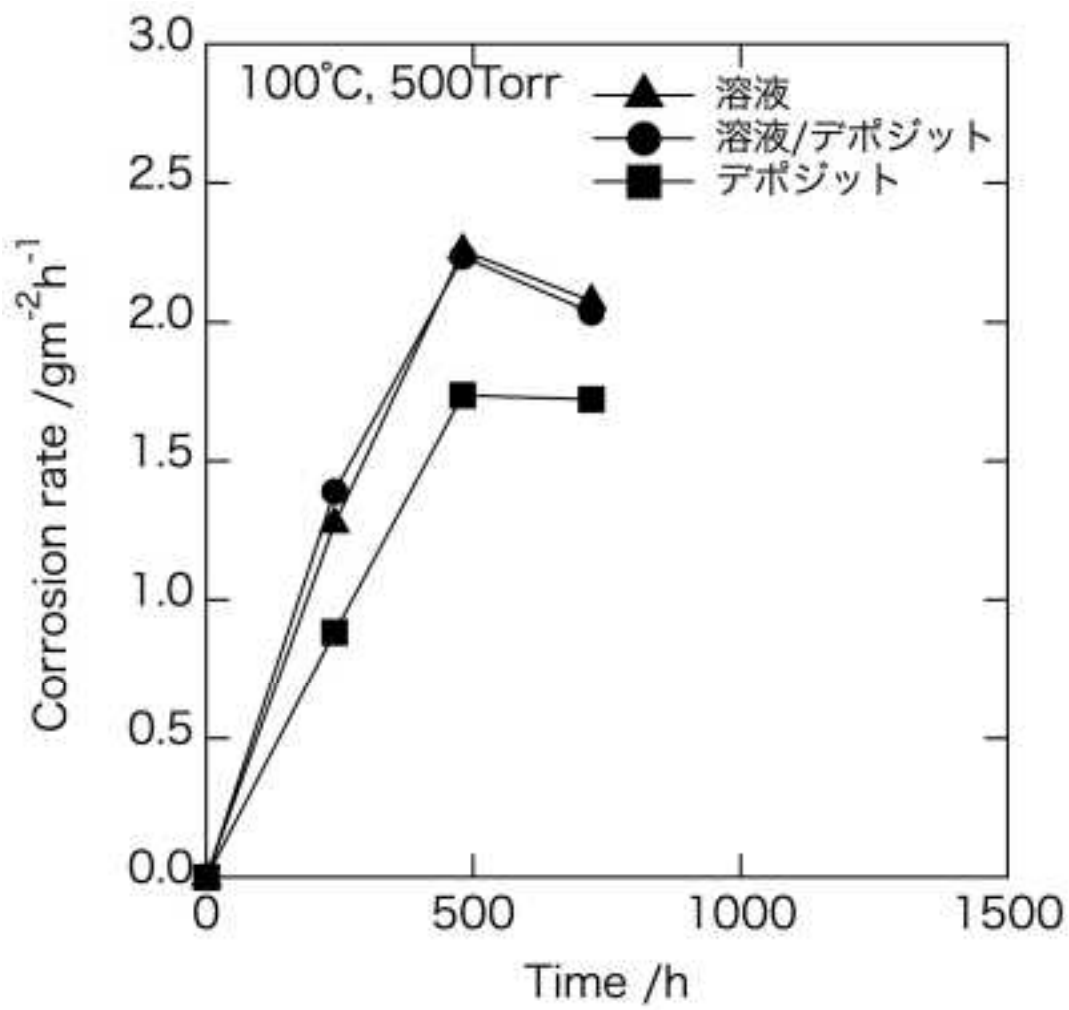


図 2. 1. 3-4 腐食速度の経時変化

参考文献

- (参 2.1-1) 日本原燃株式会社、再処理施設 分離建屋 高レベル廃液濃縮缶内の温度計保護管内への高レベル廃液の漏えいに関する報告の改正について、平成 23 年 1 月 19 日 (改正)、“添付資料-6 濃縮缶の設備と運転の概要”

2.2 デポジット以外の溶液組成及び運転条件の腐食への影響

2.2.1 溶液組成等の影響評価データ取得

腐食進展評価式を構築するために、温度、圧力、硝酸濃度、酸化性金属イオン濃度等が腐食速度に及ぼす影響に関する試験データを取得した。「①非放射性模擬高レベル廃液を用いた腐食試験」では、高レベル濃縮缶内の代表的な溶液組成の試験液を用いて、ステンレス鋼の腐食速度に及ぼす温度・圧力の影響を検討した。「②模擬酸化性金属イオン含有硝酸溶液中の腐食進展評価式策定の為の腐食試験データの取得」では、バナジウムを模擬酸化性金属イオンとして、硝酸濃度および酸化性金属イオン濃度を変えた溶液中の腐食速度を取得し、腐食進展評価式策定のための試験データを拡充した。

① 非放射性模擬高レベル廃液を用いた腐食試験

a. 試験方法

試験溶液は 2.1.2 で述べた非放射性模擬高レベル廃液を使用した。

供試材料は、平成 24 年度に作成した R-SUS304ULC 相当材(組成:表 2.1.2)である。この SUS304ULC 鋼の板材より長さ 10mm、幅 10mm、厚さ 5mm 角材を切り出し、支持用の穴をあけ、試験片とした。この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定および重量測定後に試験に供した。

減圧浸漬腐食試験装置の概略を図 2.2.1-1 に示す。試験片 2 個をセパラブルフラスコ内に配置し、後静かに試験溶液 200mL をセパラブルフラスコに注入した。セパラブルフラスコ上部に内部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の蒸気を還流できるようにした。また、コンデンサを通して減圧ポンプと接続し、セパラブルフラスコ内を減圧状態で一定に調節できるようにした。加熱にはマントルヒーターを使用し、先端が試験片近傍となる様に設置した熱電対と温度調節器で温度一定になる様に制御した。また、フラスコはホットスターラー上に設置し、攪拌子で攪拌させながら試験を行った。

表 2.2.1-1 に試験条件をまとめる。沸騰の有無の影響を評価する為に、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 使用液において常圧下での 55、80、100°Cでの沸騰の無い浸漬腐食試験を行った。

腐食時間は、2.1.2 と同様に、240 時間を 1 バッチとしたバッチ試験を行った。バッチ毎に腐食試験用模擬溶液は更新した。試験片はバッチ間で、試験片重量測定、表面観察を行った。

b. 試験結果

図 2.2.1-2 に腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像を示す。いずれの条件でも、粒界に沿って減肉する粒界腐食が観察され、それが進行すると結晶粒が脱落する脱粒が観察された。

図 2.2.1-3 に各バッチ間の重量減少より算出した腐食速度の経時変化を示す。いずれも、初めは腐食速度が増加するが、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 使用液で常圧 100°Cの条件では、480 時間以降腐食速度が一定である。表面観察結果と比較すると、常圧 100°Cの条件では、十分に脱粒がおこっており、

これまでの硝酸溶液中の SUS304 系ステンレス鋼の腐食と同様に、脱粒が進行する事により腐食速度が定常となっていると考える。また、圧力の影響を比較すると、減圧沸騰させた 55℃よりも常圧沸騰 55℃の方が腐食速度は小さい。減圧沸騰により腐食が加速される結果となった。図 2.2.1-4 に腐食速度の温度依存性を示す。温度上昇と共に腐食速度は増加する。アレニウスの式を参考に腐食速度を整理すると、見かけの活性化エネルギーは 62.8kJ/mol と求める事ができた。

表 2.2.1-1 試験条件

圧力条件	温度 (°C)
減圧 (50Torr)	55
常圧	55
	80
	100

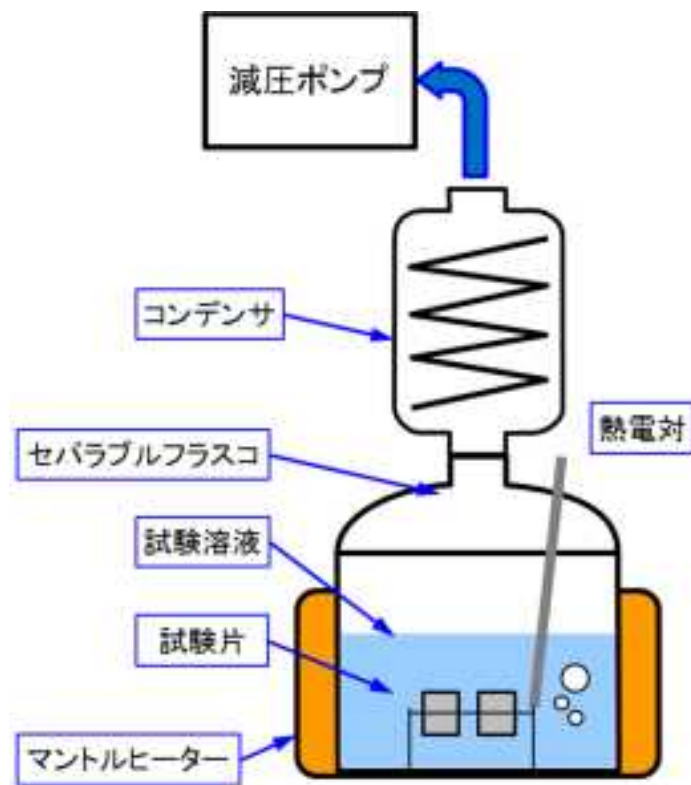


図 2.2.1-1 減圧下浸漬腐食試験装置の概略図


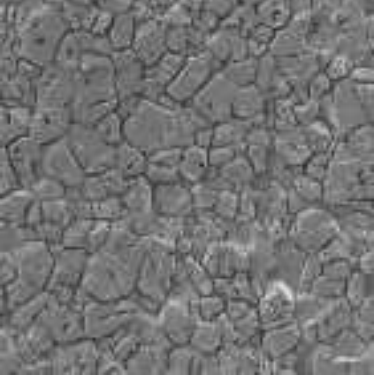

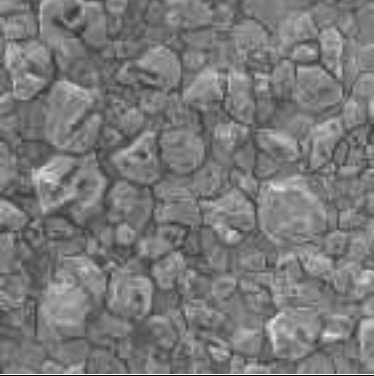

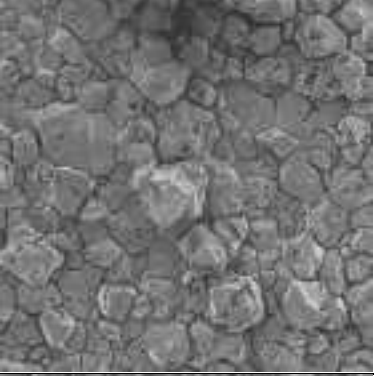

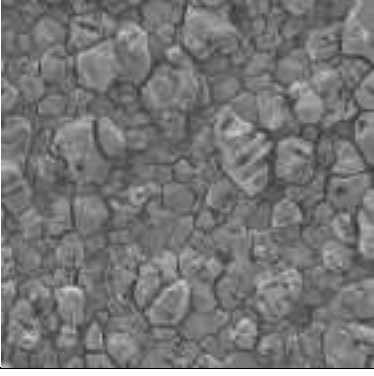
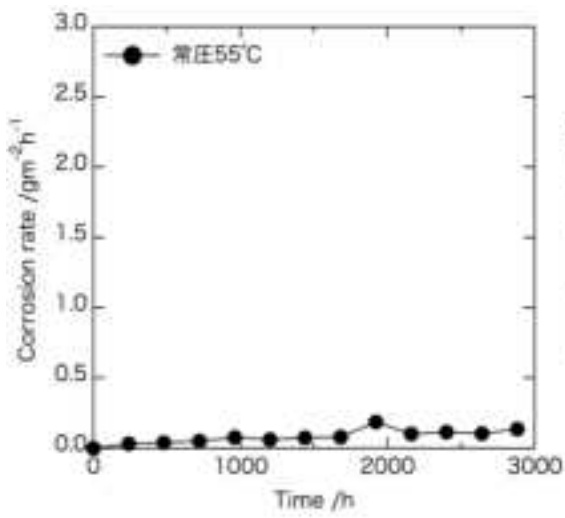
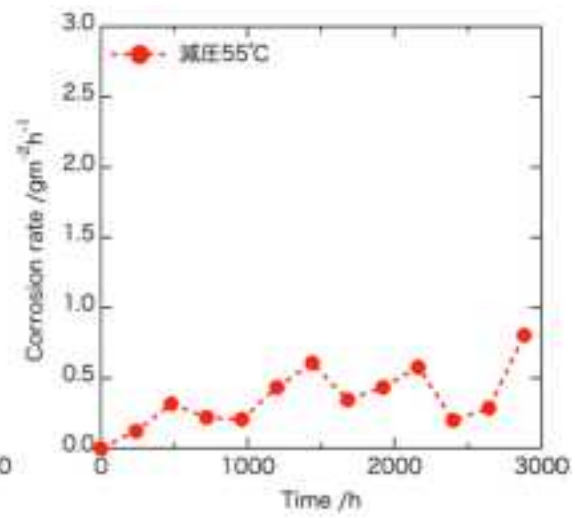
試験条件	外観写真	SEM 像
常圧 55°C (2880 時間)		
常圧 80°C (2880 時間)		
常圧 100°C (2160 時間)		
減圧 55°C (2880 時間)		

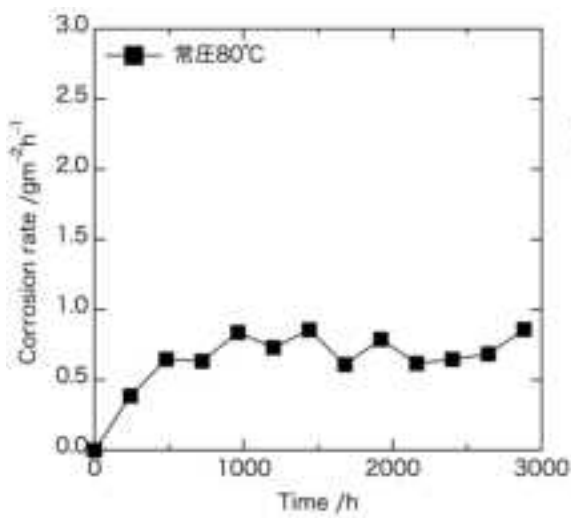
図 2. 2. 1-2 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像



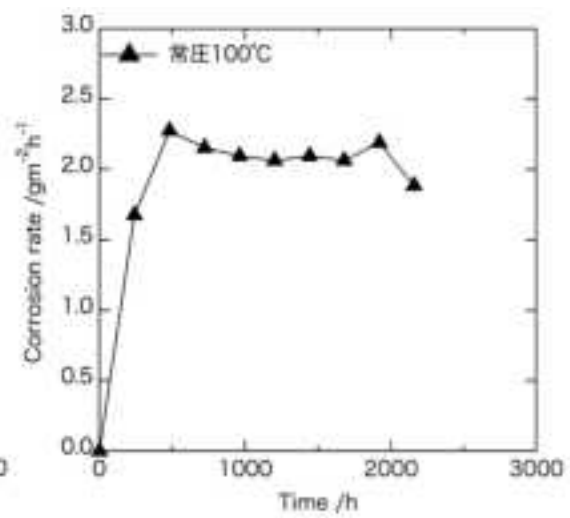
(a) 常圧 55°C



(b) 減圧 55°C



(c) 常圧 80°C



(d) 常圧 100°C

図 2. 2. 1-3 各バッチ間の重量減少より算出した腐食速度の経時変化

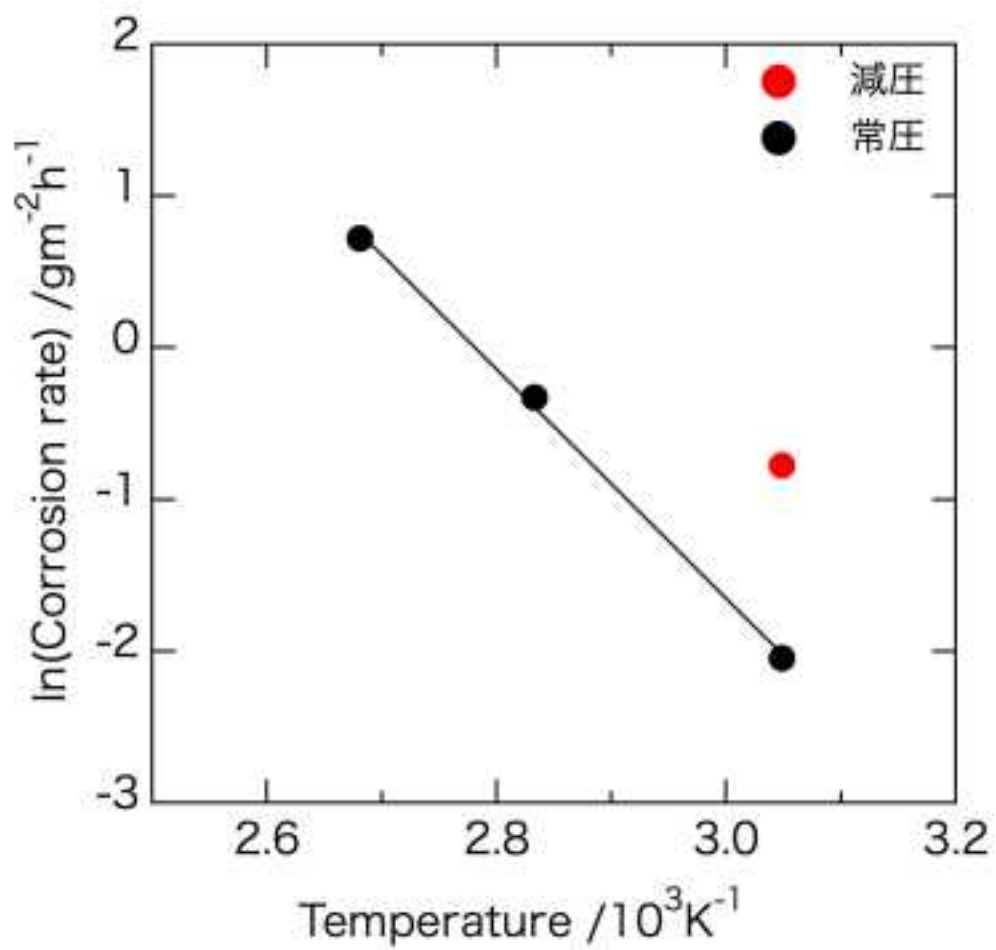


図 2.2.1-4 腐食速度の温度依存性

② 模擬酸化性金属イオン含有硝酸溶液中の腐食進展評価式策定の為の腐食試験データの取得

a. 試験方法

供試材料は、平成 24 年度製作の Nb を添加したオーステナイト系ステンレス鋼である。この SUS310Nb 鋼の板材より長さ 30mm、幅 10mm、厚さ 5mm 角材を切り出し、支持用の穴をあけ、試験片とした。この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定および重量測定後に試験に供した。

浸漬腐食試験装置の概略を図 2.2.1-1 に示す減圧用試験装置と同様の物を使用した。試験片 2 個をセパラブルフラスコ内に配置し、後静かに腐食試験用模擬溶液 200mL をセパラブルフラスコに注入した。セパラブルフラスコ上部に内部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の蒸気を還流できるようにした。加熱にはマントルヒーターを使用し、先端が試験片近傍となる様に設置した熱電対と温度調節器で温度一定になる様に制御した。また、フラスコはホットスターラー上に設置し、攪拌子で攪拌させながら試験を行った。

表 2.2.1-2 に試験溶液の各成分濃度及び試験条件をまとめる。腐食試験液は硝酸水溶液およびバナジウム(V)含有硝酸溶液を用いた。V は五酸化バナジウム V_2O_5 を用いて調製した。腐食時間は、2.1.2 と同様に、240 時間を 1 バッチとしたバッチ試験を行った。バッチ毎に腐食試験用模擬溶液は更新した。試験片はバッチ間で、試験片重量測定、表面観察を行った。

b. 試験結果

図 2.2.1-5 に腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像を示す。硝酸水溶液中腐食試験では、ある程度腐食時間を経ると粒界周辺に溶出した痕跡が確認できる。一方、V 含有硝酸溶液中腐食試験では、硝酸水溶液中と比較し非常に腐食速度が早く、1 バッチ後より試験片表面の粒界に沿って粒界腐食が観察され、それが進行すると結晶粒が脱落する脱粒が観察された。


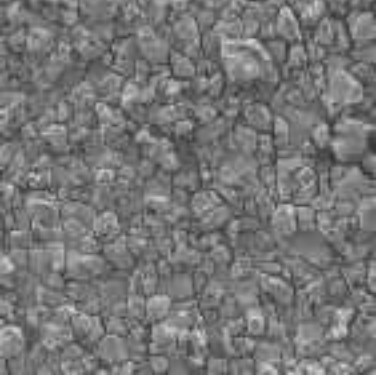

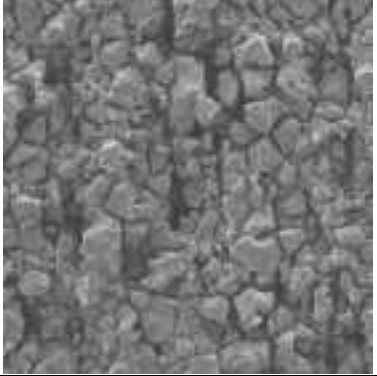


各バッチ間の重量減少より算出した腐食速度の経時変化を図 2.2.1-6 に硝酸水溶液を用いた腐食試験、図 2.2.1-7 に V 含有硝酸溶液腐食試験について示す。初めの数バッチは腐食速度が増加する傾向にあるが、次第に一定となった。この一定となった腐食速度の平均値を算出し、温度依存性として、図 2.2.1-8 に硝酸水溶液を用いた腐食試験結果について、図 2.2.1-9 に V 含有硝酸溶液腐食試験結果についてまとめる。アレニウスの式を参考に腐食速度(CR)を整理すると、見かけの活性化エネルギーは、それぞれ表 2.2.1-3 の様に求める事ができた。

表 2.2.1-2 試験溶液の各成分濃度及び試験条件

溶液成分濃度 M		温度 (°C)	時間(h)
硝酸	V		
3	0.1	90	1920
		100	960
		105	1440
5	-	105	1920
8	-	80	1920
		90	1920
		105	1920
8	0.033	90	960
		105	1920
10	-	80	1920
		90	1920
		105	1920








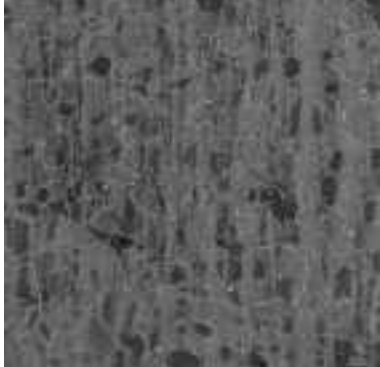
表 2.2.1-3 得られた活性化エネルギーのまとめ

溶液成分濃度 M		活性化エネルギー (kJ/mol)
硝酸	V	
3	0.1	81.2
8	0.033	59.2
8	-	99.3
10	-	90.1

試験条件	外観写真	SEM 像
90°C (1920 時間)		
100°C (960 時間)		
105°C (1440 時間)		


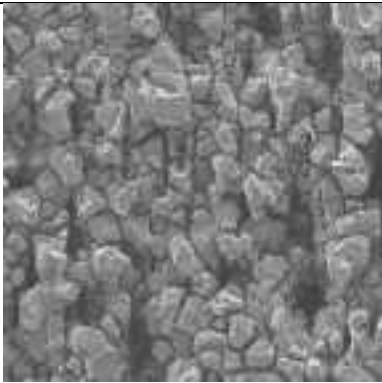
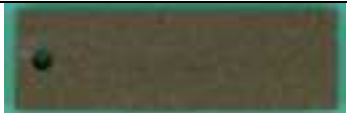
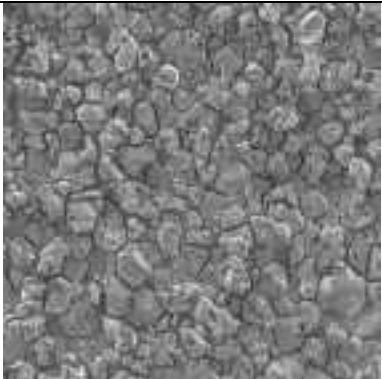
(a) 3M 硝酸+0.1MV 溶液

図 2. 2. 1-5 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像

試験条件	外観写真	SEM 像
5M, 105°C (1920 時間)		
8M, 80°C (1920 時間)		
8M, 90°C (1920 時間)		
8M, 105°C (1920 時間)		




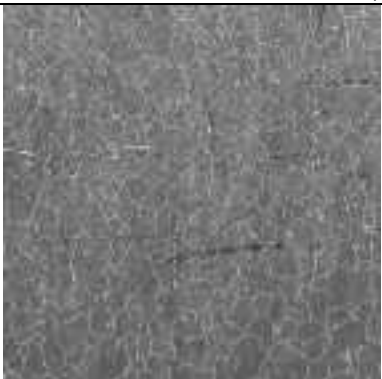

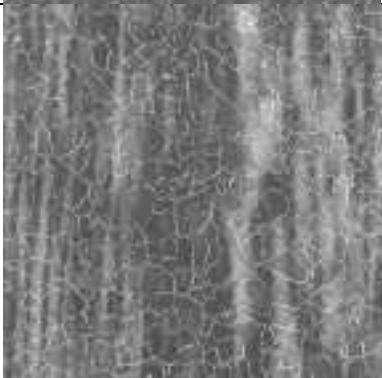
(b) 5M および 8M 硝酸水溶液

図 2. 2. 1-5 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像

試験条件	外観写真	SEM 像
90℃ (960 時間)		
105℃ (1920 時間)		

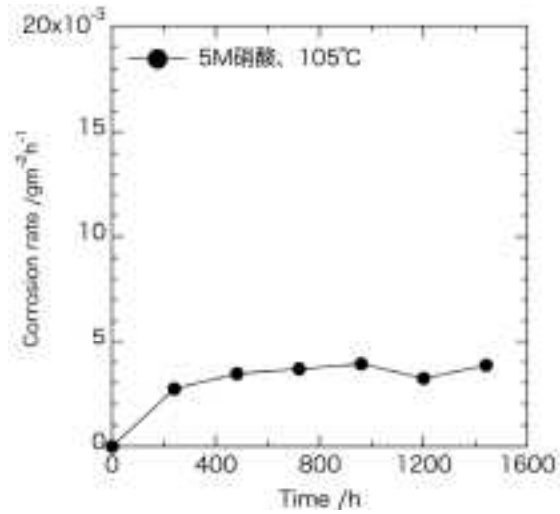
(c) 8M 硝酸+0.033MV 溶液

図 2. 2. 1-5 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像

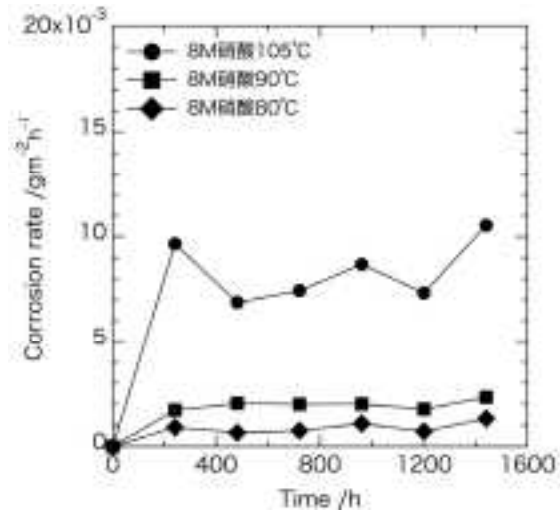
試験条件	外観写真	SEM 像
80°C (1920 時間)		
90°C (2880 時間)		
105°C (2160 時間)		

(d) 10M 硝酸水溶液

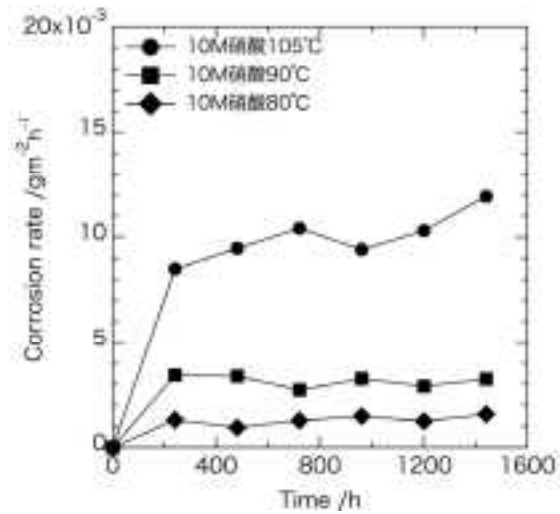
図 2. 2. 1-5 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像



(a) 5M 硝酸

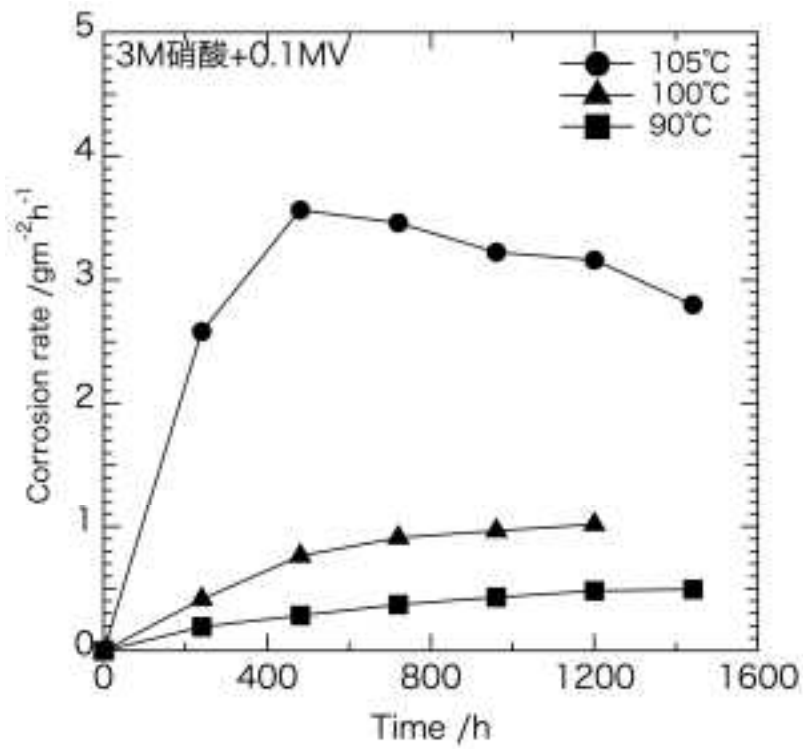


(b) 8M 硝酸

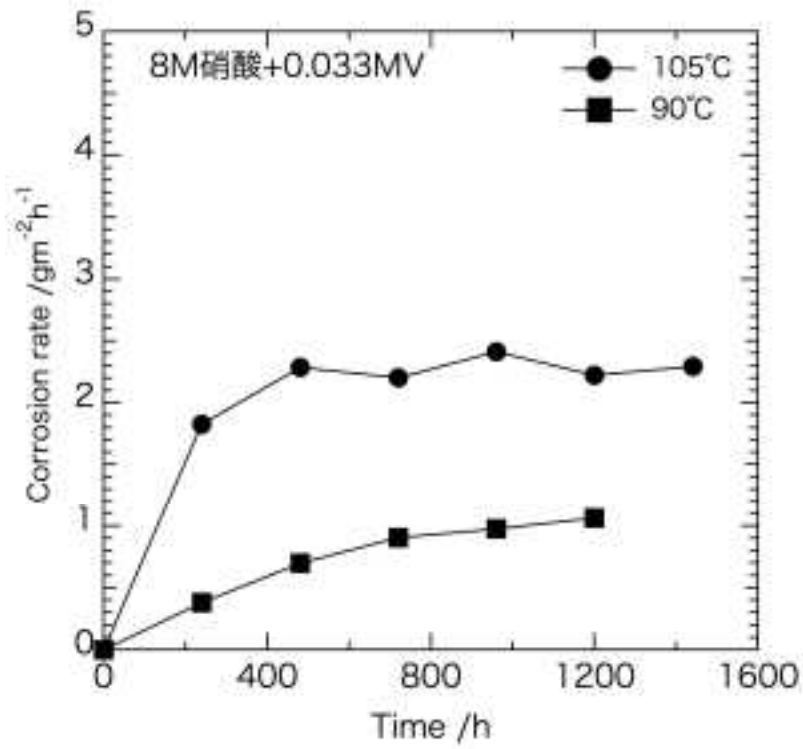


(c) 10M 硝酸

図 2.1.2-6 硝酸水溶液中の腐食速度経時変化

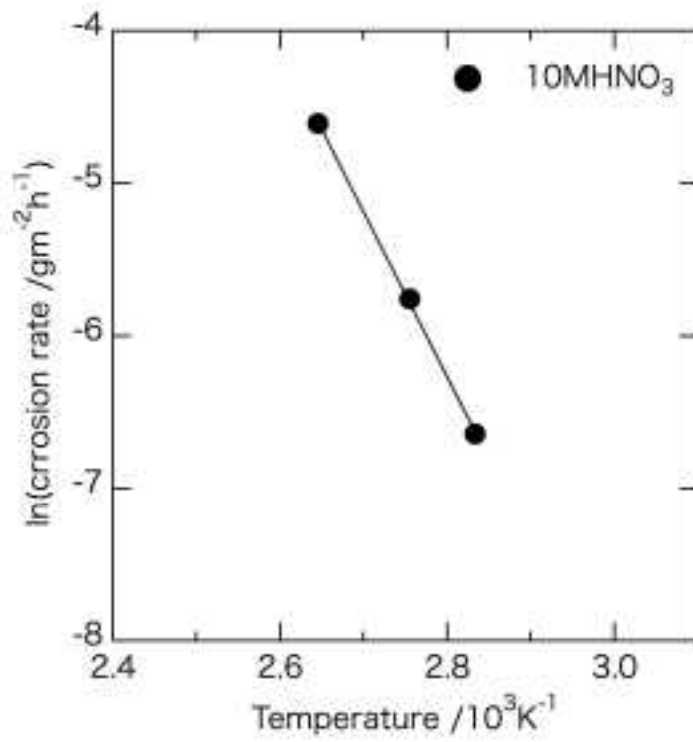


(a) 3M 硝酸+0.1MV

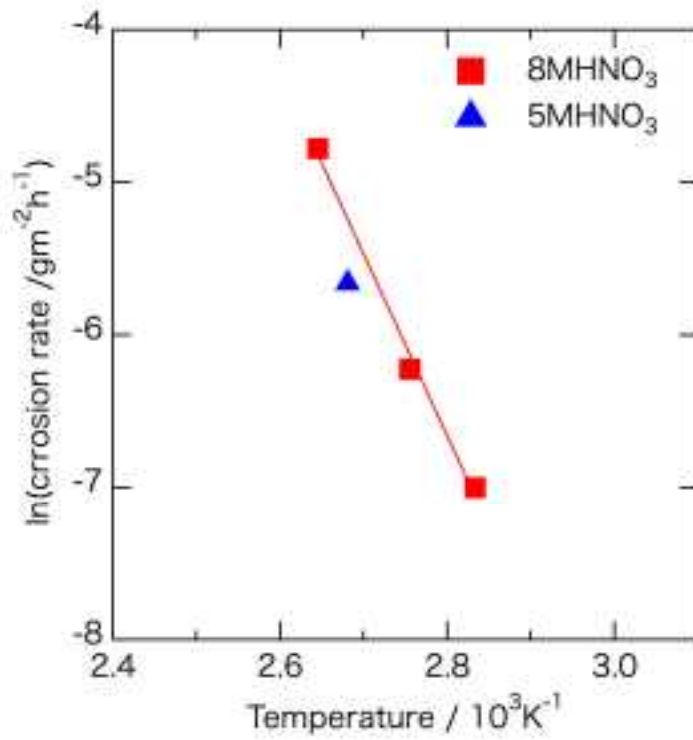


(b) 8M 硝酸+0.33MV

図 2. 1. 2-7 硝酸+V 溶液中の腐食速度経時変化

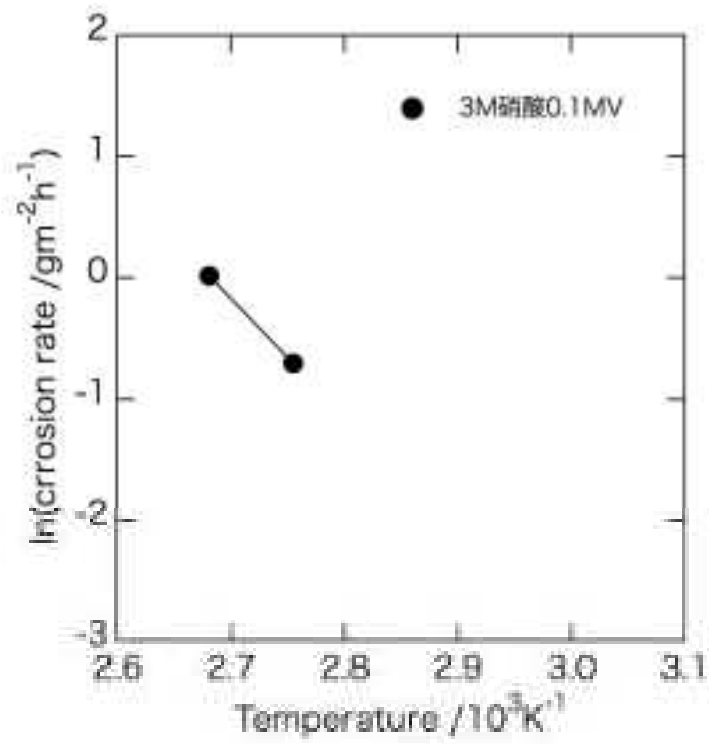


(a) 10M 硝酸水溶液

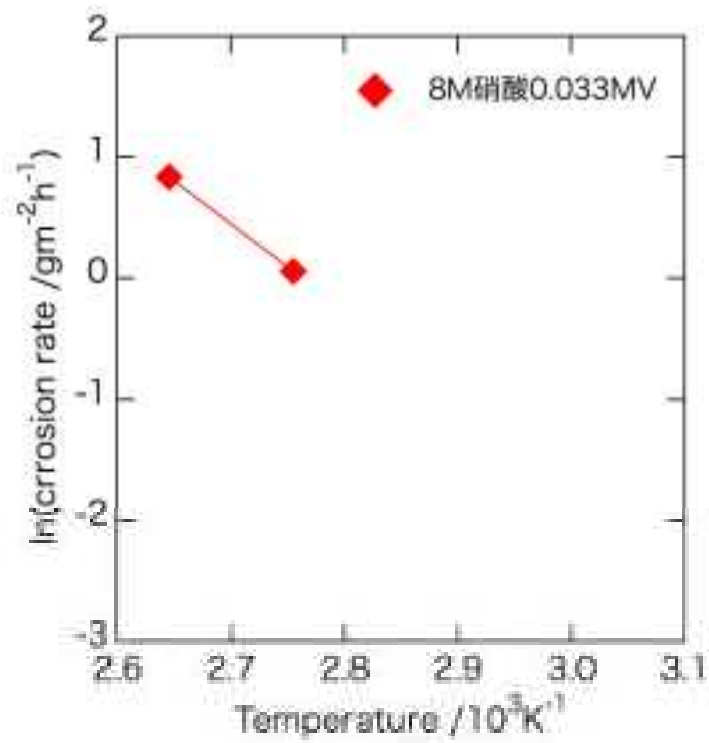


(b) 8, 5M 硝酸水溶液

図 2.2.1-8 腐食速度の温度依存性 (硝酸水溶液中)



(a) 3M 硝酸 0.1MV 溶液中



(b) 8M 硝酸 0.033MV 溶液中

図 2.2.1-9 腐食速度の温度依存性 (V 含有硝酸溶液中)

2.2.2 硝酸溶液中の亜硝酸濃度の評価試験

再処理硝酸溶液による腐食は、酸化性金属イオンの溶存により、腐食電位が過不動態域への移行とともに、酸化性金属イオン還元反応によりステンレス鋼成分の溶出することで腐食が進展する。還元された酸化性金属イオンは、硝酸溶液中で酸化数が高次の金属イオンへと再酸化する。この腐食進展を評価する上で重要な酸化数の高次の金属イオンの濃度は、腐食反応に伴う還元反応速度と再酸化反応速度の均衡により決定されると考えられる。ここでは、金属イオン再酸化反応に及ぼす温度や実機運転条件でもある減圧沸騰の影響を評価した。また、減圧条件では、硝酸由来のガス状窒素酸化物 (NO_x) の気相へ移行や還流の影響等が常圧時とは異なると推測され、その影響は溶液中の NO_x 濃度に現れると考えられる。そこで、溶液中の亜硝酸イオン（ここでは HNO_2 および溶解した NO_2 およびの両方を指す）濃度変化と金属イオン酸化反応の関係について調査した。

本年度は、①3M 硝酸溶液中のバナジウム酸化反応と亜硝酸イオンの関係、②ステンレス鋼試験片共存条件における金属イオン価数変化と亜硝酸イオン濃度の評価、③複数種の酸化性金属イオンが溶解した硝酸溶液中の亜硝酸濃度測定方法の検討、④V(IV)-V(V) 平衡反応定数の検討を行ったので、その結果について報告する。

① 3M 硝酸溶液中のバナジウム酸化反応と亜硝酸イオンの関係

a. 試験方法

酸化性金属イオンの非放射性模擬物質としてバナジウム (V) を使用し、V の 4 価から 5 価への酸化反応速度を評価した。V(IV) を含む硝酸溶液を測定温度と圧力下に保持し、V(IV) 濃度の経時変化を測定した。

試験液は、 HNO_3 濃度 3M、V(IV) 濃度 0.033M の溶液を用いた。V(IV) は酸化硫酸バナジウム試薬を用いて調製した。この試験液 500mL を図 2.2.2-1 に示す様な装置を用いて加熱した。セパラブルフラスコの蓋上部にアリーン式の冷却器を設置し、溶液からの蒸気を還流させた。減圧条件では、冷却器上部より真空ポンプに接続し、各温度での減圧沸騰の条件になる様内部の圧力を保持した。測定温度到達時を開始時刻 ($t=0$) として各所定時間毎に溶液を採取した。採取した溶液はすぐに室温まで冷却し、分光光度計を用いて吸光度 (波長 760nm) を測定し、検量線を用いて V(IV) の濃度を算出した。

亜硝酸イオンの測定は、日本工業規格 (JIS) K0102^(参 2.2-1) に定められたナフチルエチレンジアミン吸光光度法を参考にした発色法により行った。加熱中の試験液を、所定時間毎に採取した所定量の試験液を冷却した 1 規定の水酸化ナトリウム水溶液で中和した。さらに、V を共沈させる為に硝酸ネオジム水溶液を添加した後、水を加えて所定の量にし、測定液とした。この測定液をセラミックフィルターに通して沈殿物を除去した後、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法に供し、測定液を発色させ、所定の波長の吸光度を分光光度計により測定し、検量線により濃度を算出した。

b. 結果と考察

・バナジウムの価数変化反応に及ぼす温度・圧力の影響

各試験温度および圧力条件での V(IV)濃度の経時変化を図 2.2.2-2 に示す。時間の経過と共に V(IV)濃度が減少し、バナジウムの酸化反応が進行している。また、温度上昇と共に酸化反応の進行が速くなるのがわかる。一方、減圧沸騰条件では、V 酸化反応が遅くなり、特に 55、70℃で顕著に見られた。

この V 酸化挙動について、亜硝酸イオン濃度変化とともに検討する。図 2.2.2-3 に 70℃での試験結果を示す。図 2.2.2-3(a)は常圧での試験結果、(b)は減圧沸騰での試験結果そして(c)は亜硝酸イオンの効果確認として、試験開始と同時に亜硝酸イオンを 10mM 添加(亜硝酸ナトリウム試薬で調製)した常圧での試験結果である。常圧では試験開始後 V 酸化反応が開始し、それとともに亜硝酸イオン濃度が上昇している。亜硝酸イオン濃度がある程度になると V 酸化反応が促進された。測定開始後 1 時間程度経過あたりで亜硝酸イオン濃度が最大となり、その後減少に転じる。V 酸化反応速度は亜硝酸イオン濃度が最大となり減少に転じたあたりを境に落ち着き始める。一方、減圧沸騰では亜硝酸イオン濃度は下限値となり時間経過により増加することはなかった。また V 酸化の進行もゆっくりで常圧の様に促進されることはなかった。初めから亜硝酸イオンを 10mM 添加した図 2.2.2-3(c)に示す結果から、亜硝酸イオンが存在すると、V 酸化反応が初めから促進される事がわかる。図 2.2.2-4 に 80℃での試験結果を示す。80℃では、常圧および減圧沸騰共に、亜硝酸イオン濃度が上昇し、それぞれの最大濃度に達した後、減少した。

上記の結果について以下の様に考察される。

・開始直後の V 酸化反応

開始直後の亜硝酸イオン濃度が非常に低い時には、V が酸化し亜硝酸が生成する反応が起こっていると考えられる。よって、次のような反応で進行すると考えられる。



この反応により、亜硝酸が生成する。

・亜硝酸の挙動

式 2.2.2-1 により生成した亜硝酸は分解反応等により窒素酸化物(NO_x)が生成することが知られている。その反応式の例として以下の様なものが挙げられる。



ここで生成する NO_x はガス成分であるので、溶液中の溶解度を超えるものは気相へ移行すると考えられる。気相への移行は減圧の場合に顕著になると考えられるので、減圧沸騰条件では、HNO₂ と NO₂ を測定している亜硝酸イオン濃度が非常に低かったと考察される。

・亜硝酸の V 酸化反応への寄与

初めに亜硝酸イオンを添加した場合、NO₂⁻は酸性溶液中で瞬時かつ完全に HNO₂ になる事が知られているので(参 2.2-2)、亜硝酸を添加したと同等と考えることが出来る。この亜硝酸初期より添加

した試験結果より、 HNO_2 がV酸化反応を促進している事が示された。

- 温度上昇の影響

温度が上昇する事により、各種反応速度は速くなる。そのため、初期の式2.2.2-1の反応も速くなり、 HNO_2 の生成量が70℃と比較し80℃では多いと予想される。そのため、減圧沸騰条件でも、80℃では亜硝酸が気相への移行量より多く生成されるため、溶液中に亜硝酸が溶存する結果となり、V酸化反応が常圧時と同等の挙動を示したと解釈される。

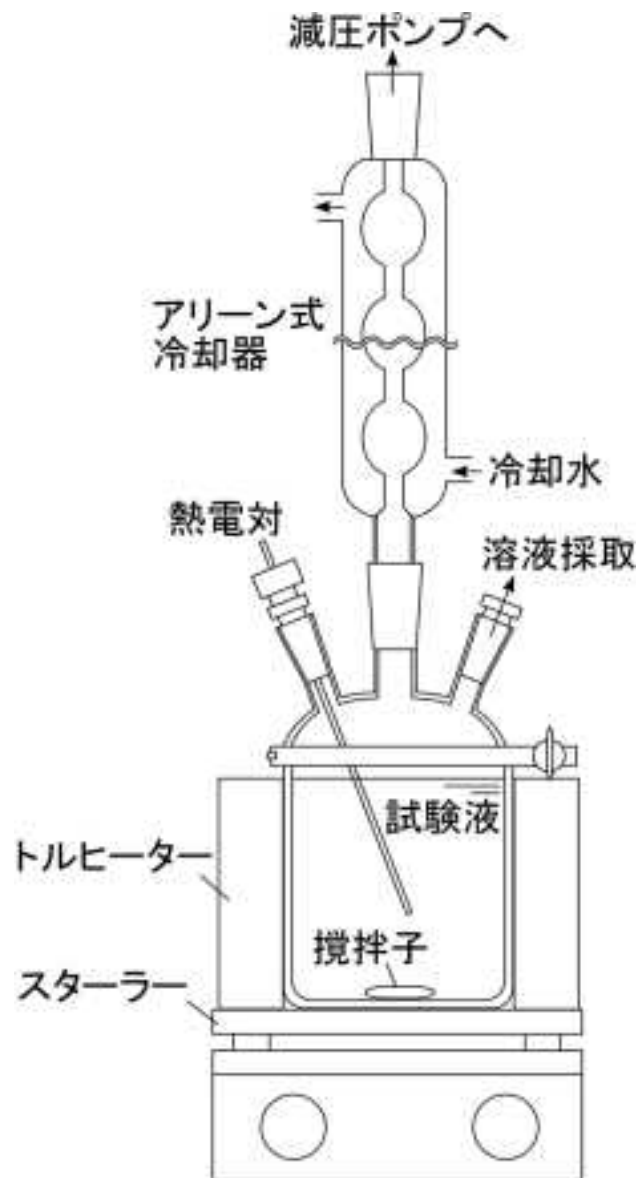
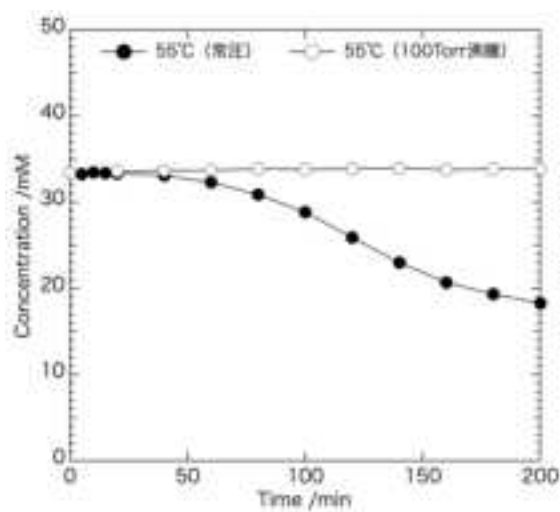
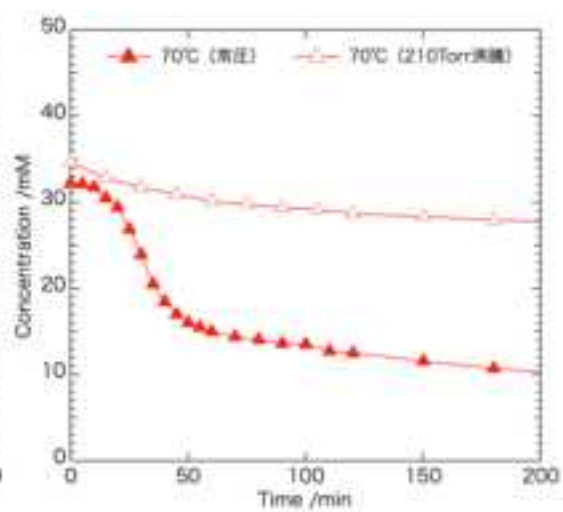


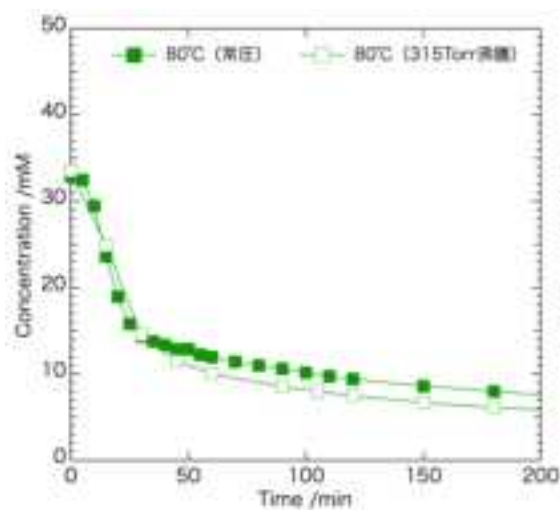
図 2. 2. 2-1 試験装置図



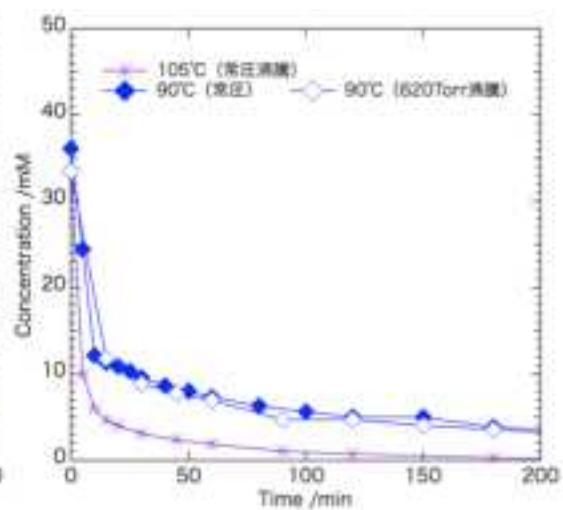
(a) 55°C



(b) 70°C

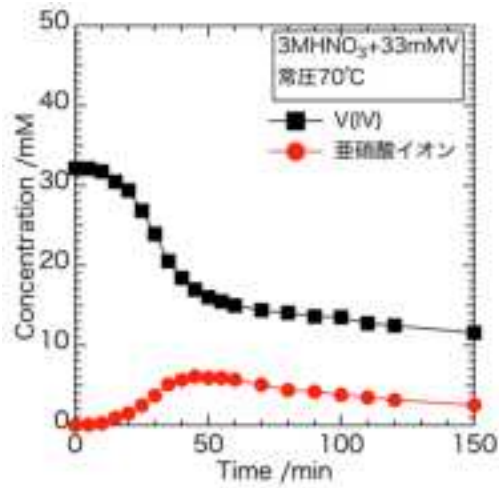


(c) 80°C

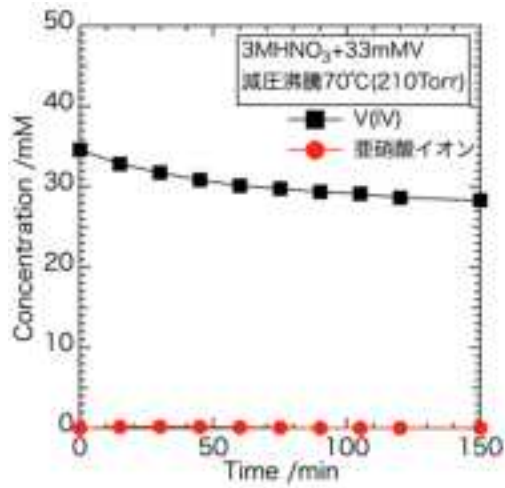


(d) 90, 105°C

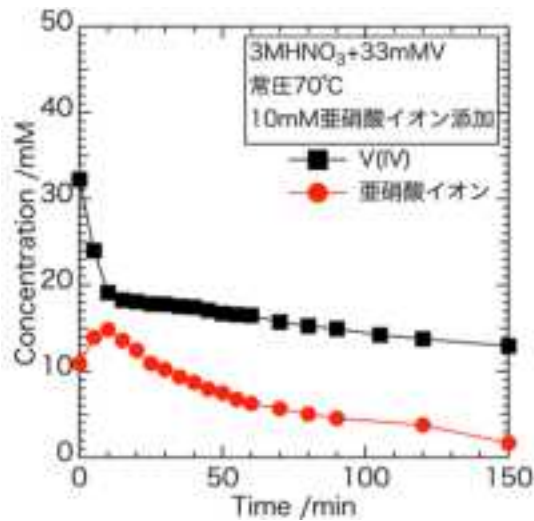
図 2. 2. 2-2 V(IV)濃度の経時変化



(a) 常圧

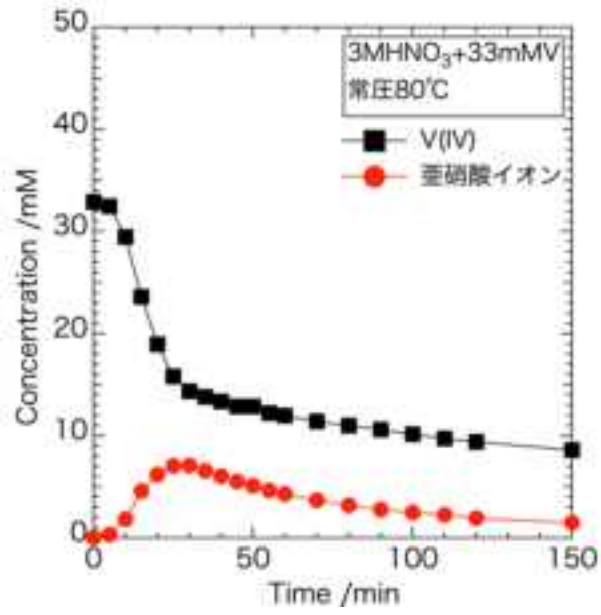


(b) 減圧沸騰

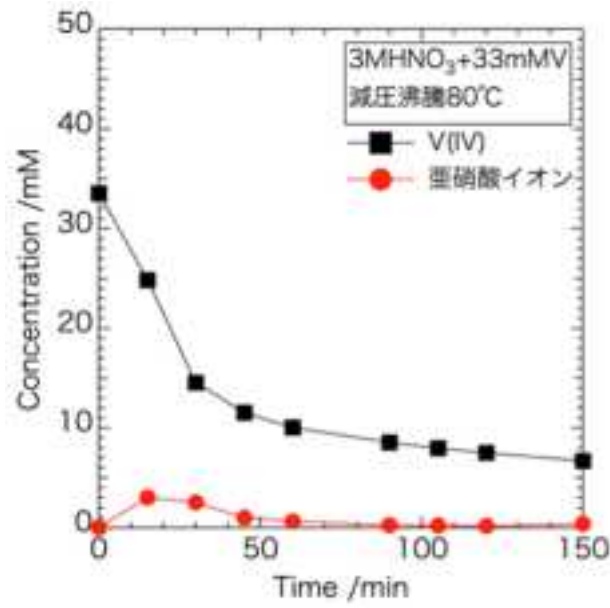


(c) 亜硝酸 10mM 添加

図 2. 2. 2-3 70°Cでの V(IV) 濃度および亜硝酸イオンの経時変化



(a) 常圧



(b) 減圧沸騰

図 2. 2. 2-4 80°Cでの V(IV) 濃度および亜硝酸イオンの経時変化

② ステンレス鋼試験片共存条件における金属イオン価数変化と亜硝酸イオン濃度の評価

a. 試験方法

3M 硝酸、V(IV)=33mM 溶液中にステンレス鋼試験片を挿入し、上記①と同様に常圧 70°Cでの、V(IV)、亜硝酸濃度の経時変化を調べた。ステンレス鋼試験片は平成 24 年度製作の Nb を添加したオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS310Nb、寸法：30×10×5mm) 製を使用した。表面を#1200 湿式研磨し、エタノール洗浄処理を施した。その後、試験片は還流試験の約 1 週間前に 70°C、3M 硝酸に浸漬させ、前処理した。この試験片は 250ml 試験液中に Zr ワイヤーでつり下げた。Vtotal 量は ICP 発光分析で定量し、実験試料中の V(IV)は 760nm での吸光度測定で定量する。V(V)は Vtotal 量と V(IV)定量値の差として算出した。亜硝酸は中和・アルカリ処理し、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法の分析法で定量した。

b. 結果と考察

V(IV)、V(V)および亜硝酸イオン濃度の経時変化を図 2. 2. 2-5 に示す。また、試験片が共存しない場合との比較を図 2. 2. 2-6 に示す。V(IV)、V(V)、生成亜硝酸濃度の経時変化は今回の 2 時間実験では SUS 共存で亜硝酸濃度最大値及びV(IV)が一定になる経過時間が 10~20 分程度遅延するだけであった。反応挙動はほぼ一致しており、SUS 片共存影響は大きくないことが分かる。SUS 片による亜硝酸分解反応の副反応は進行していないことも示唆される。

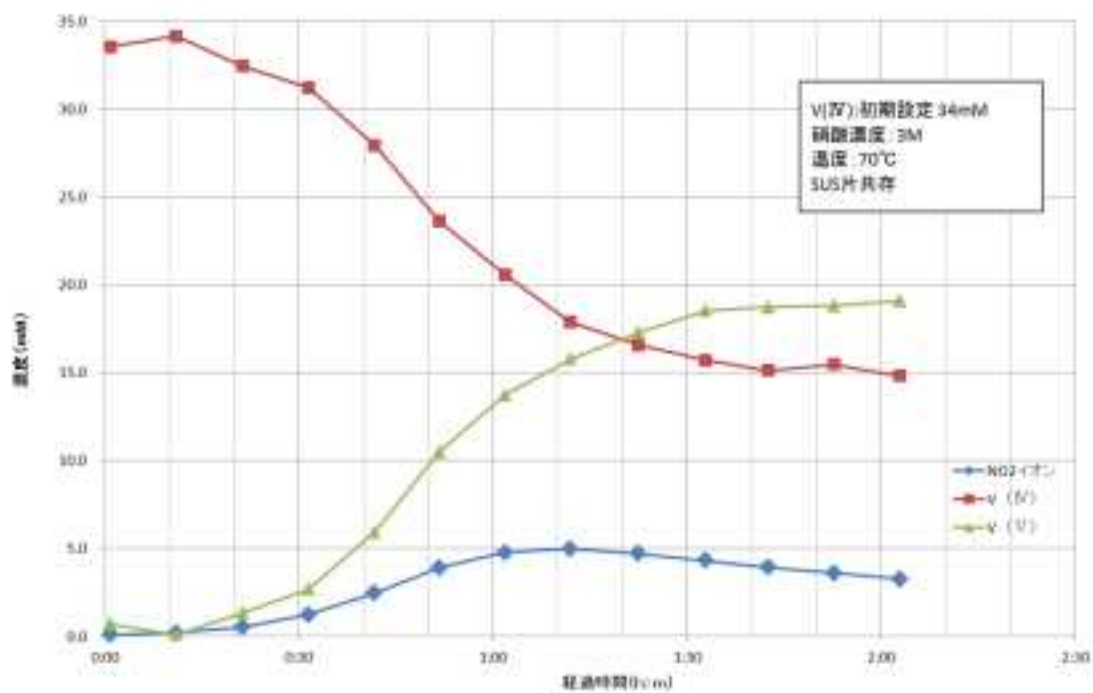


図 2.2.2-5 V(IV), V(V)および亜硝酸イオン濃度の経時変化

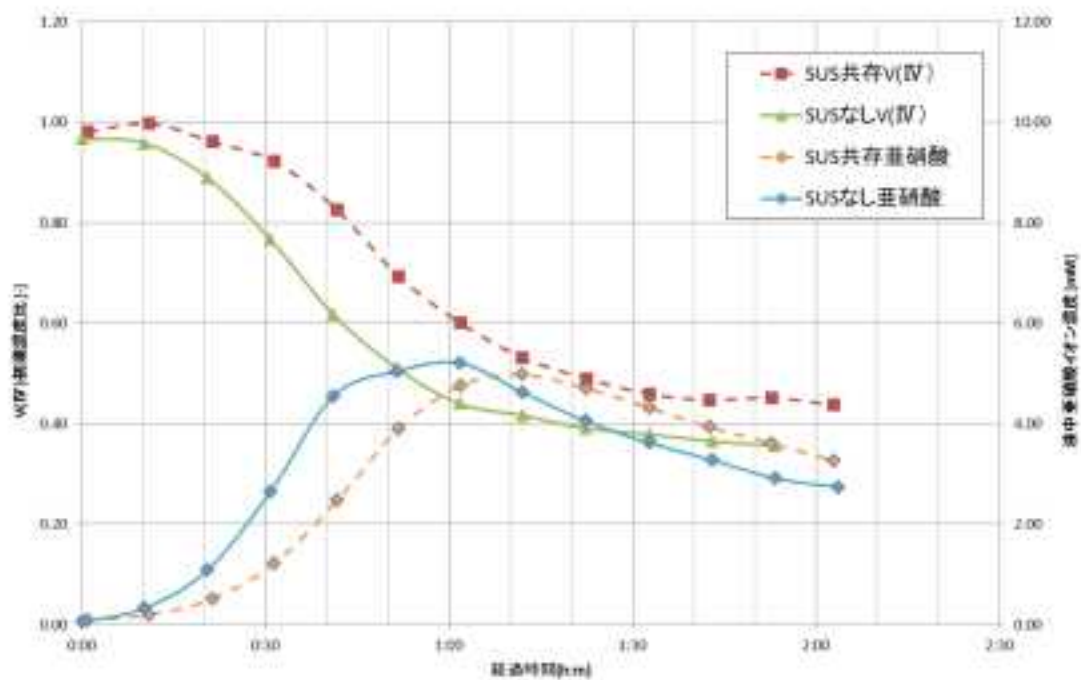


図 2.2.2-6 試験片が共存しない場合との比較

③ 複数種の酸化性金属イオンが溶解した硝酸溶液中の亜硝酸濃度測定方法の検討

Fe 等の金属イオン共存における亜硝酸定量に対して平成 25 年度に確立した硝酸試料の中和前処理とナフチルエチレンジアミン吸光光度法が適用できることを確認した。

a. 試験液の調整

8M 硝酸に Fe, Cr, Ce, Ru 各金属の 3 価イオン硝酸塩を単独あるいは混合で添加する。Nd 硝酸塩はすべての試験液で 0.1M (Nd 濃度) 溶解させた。添加金属元素濃度は以下の通りである。

Fe イオン : 0.09M

Cr イオン : 0.025M

Ce イオン : 0.11M

Ru イオン : 0.12M

b. 中和前処理と亜硝酸定量方法

試験液、0.5ml を 50ml メスフラスコに採取して、適量 (25ml) 純水を加えた (中和熱を除去するため)。これに 2.5ppm 亜硝酸に相当する亜硝酸ナトリウム含有の 1MNaOH、8ml 添加して、速やかに攪拌混合して中和・アルカリ処理を行い、懸濁沈殿物が生成させた。さらに 50ml メスアップした。液全量を 0.45 μ m ミリポアフィルタでろ過し、ろ液を回収し、その回収液をナフチルエチレンジアミン吸光光度法に供した。

c. 定量結果と考察

中和前処理後 10 分以内でフィルタ分離処理した条件と 90 分経過後分離処理した条件での亜硝酸定量結果を表 2.2.2-1 および図 2.2.2-7 に示す。8M 硝酸のみ、および各金属イオン共存による定量ブランク影響を調べるため亜硝酸が含有しない溶液についても定量分析している。亜硝酸添加の目標濃度は約 0.3ppm としているので、中和処理後 90 分でも Ru イオン以外では金属元素イオン共存有無に関係なく、亜硝酸イオンは定量できることが分かった。Ru イオン共存の単独および 4 種類金属元素イオン混合の条件ではブランクの影響があり、93%前後の亜硝酸濃度定量になる。定量性の特徴を表 2.2.2-2 にまとめる。Ru は他の金属イオンに比べ、明らかに亜硝酸定量のブランク値を高める影響はあるが、亜硝酸定量を著しく阻害する条件ではなく、Ru イオン濃度を考慮してブランク値を設定すれば、十分精度よく亜硝酸定量ができることが示されている。従って、中和前処理およびナフチルエチレンジアミン吸光光度法は腐食試験に使用した様な高レベル濃縮廃液の亜硝酸濃度測定にも適用できることが確認できた。

亜硝酸定量に対して 3 価 Ru イオンが他の 3 価金属イオンより定量ブランク値が高くなる影響が現れている。表 2.2.2-1 の結果では硝酸のみ条件ブランク値 0.0046 (吸光度) に対して Ru 共存ではブランク値 0.0575 であり、10 倍も高い。これは添加 Ru イオンは RuNO^{3+} 形態でニトロシル基が結合しており、中和-アルカリ前処理で 3 価 Ru イオンは Ru 水酸化物に変化し、その際、ニトロシル基 NO が遊離することになる。この遊離 NO の一部が NO_2^- に酸化されると、 NO_2^- として

定量される。今回の Ru 共存条件では Ru イオン=0.12M、含有される NO 濃度は 0.12M 相当になる。この NO 濃度は亜硝酸イオン濃度定量のために添加した 0.3ppm= 6.5×10^{-6} M に比べ、約 2 万倍も高濃度である。従って、遊離 NO がすべて NO_2^- に酸化されるのであれば、Ru 共存ブランク値は測定外の極めて大きな吸光度になる。しかしながら、そのブランク値は 0.3ppm 亜硝酸測定に想定外の影響を与える値にはなっていない。Ru イオンのブランク値への NO 酸化による影響はなく、別の要因が考えられるが、中和-アルカリ前処理は適切なクエンチング方法であると考ええる。

表 2.2.2-1 金属イオン共存の亜硝酸定量結果

a) 中和直後亜硝酸イオン分析

単位/ppm-NO ₂				
	(A)Blank	(B)NO ₂ 添加	差分	回収率(Blank基準)
硝酸のみ	0.0046	0.3063	0.3018	-
Fe(3)	0.0092	0.3147	0.3054	101.2%
Cr(3)	0.0017	0.3050	0.3033	100.5%
Ru(3)	0.0575	0.3378	0.2803	92.9%
Ce(3)	0.0132	0.3151	0.3019	100.0%
4mix	0.0350	0.3146	0.2796	92.7%

b) 中和90分後

単位/ppm-NO ₂				
	(A)Blank	(B)NO ₂ 添加	差分	回収率(Blank基準)
硝酸のみ	0.0102	0.3131	0.30285	-
Fe(3)	0.0064	0.3116	0.30517	100.8%
Cr(3)	0.0013	0.3015	0.30023	99.1%
Ru(3)	0.0501	0.3379	0.28776	95.0%
Ce(3)	0.0089	0.3125	0.30362	100.3%
4mix	0.0310	0.3112	0.28015	92.5%

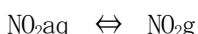
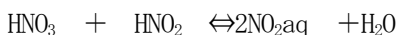
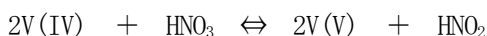
表 2.2.2-2 金属イオン共存の亜硝酸定量性の特徴

< 定量性結果 >

Fe(3)	影響なし、適用可能
Cr(3)	影響なし、適用可能
Ru(3)	ブランクが高い。中和後経過時間の影響はない。 共存Ru濃度での補正が必要であり、低濃度亜硝酸定量精度に影響する可能性がある。
Ce(3)	影響なし、適用可能
4mix	Ruの影響が残る。経過時間影響はない。

④ V(IV)-V(V) 平衡反応定数の検討

V(IV) - 硝酸酸化反応を解明するため平衡反応試験を行った。この系の平衡反応は密閉状態であれば以下の様に想定される。V(IV) - 硝酸酸化反応で生成する亜硝酸は硝酸液中では硝酸と平衡反応が存在し、溶解 NO₂ が生成、さらに気相中の NO₂ ガスと平衡状態になると考えられる。腐食試験条件では硝酸が高濃度であり、かつ液温も高温側であるので NO₂ ガスが存在する平衡反応系になる。



a. 実験方法

気相部はできるだけ少ない体積にするため、90°C前後でも気密性がある図 2.2.2-7 に示すような密閉容器を使用した。液相を速やかにサンプリングして V(V) と亜硝酸を定量する必要があるため、密閉容器空間上部に耐圧性の特別な小型バルブ、およびその細孔に挿入できる注射針を取り付けた。密閉容器に所定条件の試験液を仕込み、所定温度の恒温槽内に 3~5 時間静置した。試験時間の回数分の試験液を準備し、バッチ方式で行った。試験条件を表 2.2.2-3 に示す。各試験時間経過後、V(IV) 濃度および亜硝酸イオン濃度を測定した。

b. 実験結果

図 2.2.2-8 に 3M 硝酸 14mM 含有溶液の 90°C での V および亜硝酸イオン濃度の経時変化を示す。3 時間後の試験は 3 回実施したが、その一致性が十分である事が確認された。

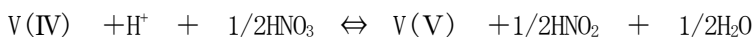
得られた各濃度より、次の様に見かけの平衡定数 K_{app} を算出した。

この試験で測定した亜硝酸イオン濃度は、HNO₂ と溶解 NO₂ のトータル量と考えられるので、亜硝酸や溶解 NO₂ 濃度は硝酸濃度、温度、さらに、閉鎖系における気相部の NO₂ ガス濃度に依存して変化することから、亜硝酸イオン濃度分析結果から HNO₂ のみを簡単に算出することは困難である。そこでここでは、分析トータル量は亜硝酸濃度に等しいとして平衡定数を算出した。

V(IV) の硝酸酸化による平衡反応式は以下と想定される。



従って、平衡反応式は以下になる。



この反応平衡定数 K は以下になる。

$$K = ([V(V)]/[V(IV)]) * ([HNO_2]^{1/2}/[HNO_3]^{1/2}) * ([H_2O]^{1/2}/[H^+])$$

本実験条件では硝酸、水素イオン濃度は V や亜硝酸濃度に比べ、過剰であるので以下の見かけ平衡定数を測定データから算出し、温度依存や硝酸濃度依存を検討した。

$$K_{\text{app}} = ([V(V)]/[V(IV)]) * [\text{HNO}_2]^{1/2} \quad \text{単位：mM}^{1/2}$$

3M 硝酸溶液中での試験結果を表 2.2.2-4 にまとめる。V 濃度に関係なく、温度上昇で見かけ平衡定数 K_{app} は増加している。温度依存性の結果は図 2.2.2-9 に示す。アレニウスプロット関係である温度逆数と K_{app} の Log 値で直線関係が成立し、以下のような式が得られた。

$$\text{Log}(K_{\text{app}}) = -1662 * (1/T) + 5.27$$

次に、各硝酸濃度における 80°Cでの試験結果、および上記と同様に算出した見かけの平衡定数 K_{app} を表 2.2.2-5 にまとめる。 K_{app} は硝酸濃度に依存せず、一定値となることがわかった。本実験での亜硝酸分析法で測定される亜硝酸濃度を採用すれば、硝酸溶液の V(IV)–V(V) 平衡定数は硝酸濃度に依存しない結果になると言える。

表 2. 2. 2-3 試験条件

実験条件	
Vtotal濃度	14, 30~33mM
温度	70, 80, 90°C
硝酸	1, 3, 5, 8M

表 2. 2. 2-4 3M 硝酸溶液中の試験結果

条件		平衡濃度 (mM)			見掛平衡定数 mM ^{1/2}	
3M硝酸		V(IV)	V(V)	HNO2	Kapp	平均
70°C	①V _{total} 14mM	6.3	7.6	3.8	2.4	2.6
	②V _{total} 30mM	13.9	15.6	6.1	2.8	
80°C	V _{total} 30mM	12.6	18.0	7.5	3.9	3.9
90°C	①V _{total} 14mM	4.0	9.6	4.2	4.9	4.8
	②V _{total} 30mM	11.9	19.0	8.4	4.6	

表 2. 2. 2-5 V(IV) - V(V) 見掛平衡定数の硝酸濃度依存性

条件		平衡濃度 (mM)			見掛平衡定数 mM ^{1/2}
硝酸		V(IV)	V(V)	HNO2	Kapp
80°C V _{total} : 33mM	1M	12.8	20.6	6.6	4.1
	3M	12.6	18.0	7.5	3.9
	5M	14.2	19.9	7.9	3.9
	8M	14.0	19.1	8.0	3.8



図 2.2.2-7 密閉系平衡試験用機材

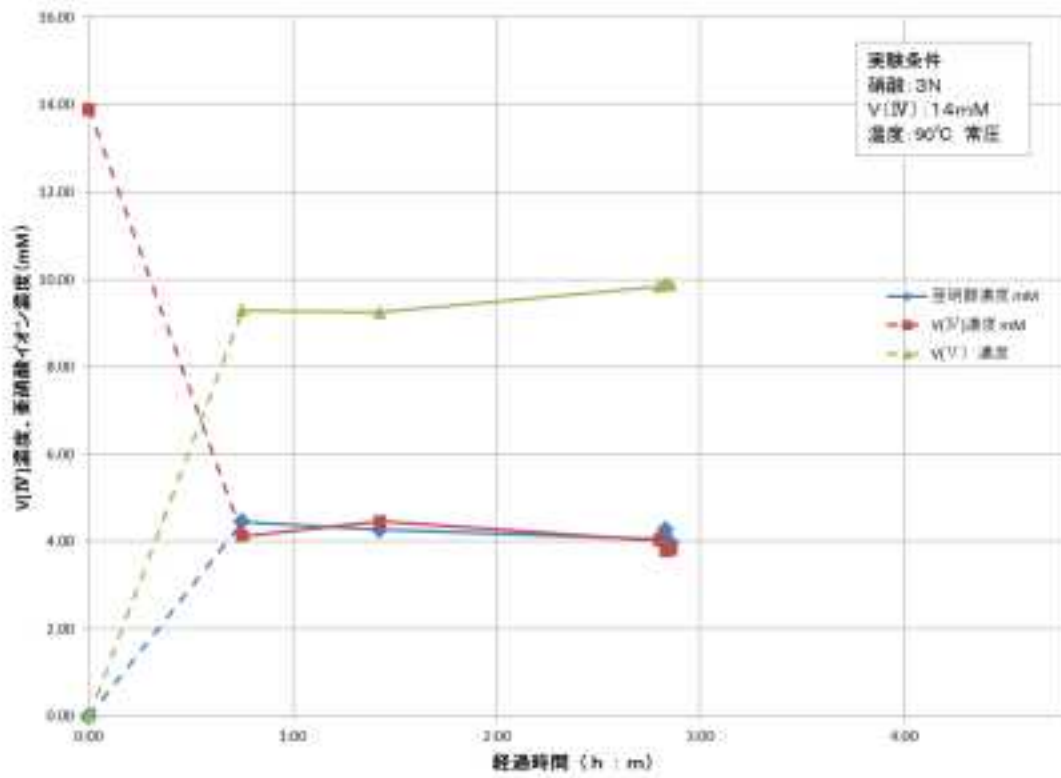


図 2.2.2-8 3M 硝酸、90°C、V(IV) – V(V) 平衡反応の経時変化

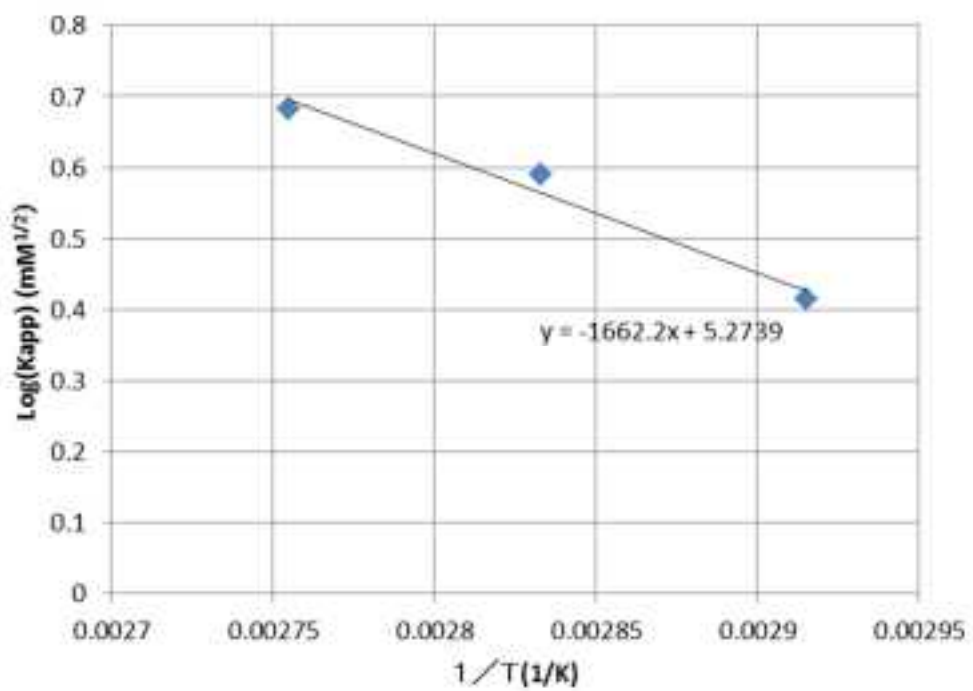


図 2. 2. 2-9 見掛平衡定数 Kapp の温度依存性

2.2.3 溶液組成等の影響のシミュレーションによる検討

再処理施設の高経年化対策の妥当性評価を実施するために、再処理施設内機器の腐食進展を予測することが重要である。特に、酸回収蒸発缶や高レベル廃液蒸発缶では、高温の硝酸溶液に晒されるなど腐食にとっては非常に過酷な条件で運転されており、腐食進展を予測し事故を未然に防ぐ方策の検討が必要である。さらに、溶液内に含まれるイオン等の微量成分が腐食の進展に重要な役割を果たしていることも知られている。本研究では、シミュレーションにより腐食進展に影響を及ぼす因子を調査することを目的とし、①バナジウムを高酸化性イオンとして使用した場合の腐食進展速度式の導出、②腐食進展にとって重要な腐食面での温度評価を行った。

① 腐食進展式の導出

a. 腐食速度式

ステンレス鋼の酸による溶解反応は下記のように考えられる。



ここに M はステンレス鋼に含まれる Fe や Cr などの金属元素を表す。ステンレス鋼は、溶液内に存在する高酸化性イオンによっても酸化される。例えば、被腐食金属が酸化され価数変化が 1 の場合



ここに $O_{x_i}^{n+}$ は、高酸化性イオンを表す。下付添字 i は、複数存在する高酸化性イオンのうち i 番目のものを示す。腐食速度は、酸による腐食反応と高酸化性金属イオンによる腐食反応の和と考えられるので、

$$(C.R.) = k_H [H^+]^n + k_{Ox1} [O_{x1}^{n+}]^\alpha + k_{Ox2} [O_{x2}^{n+}]^\alpha + \dots \quad (\text{式 2.2.3-3})$$

ここに α は、被腐食金属の価数変化を表す。いま、高酸化性金属イオンがバナジウムの場合、すなわち O_{x1} が VO_2^+ がとき、実験結果より $k_H [H^+]^n \ll k_V [VO_2^+]^\alpha$ が知られている。よって、腐食反応速度がバナジウムイオン濃度の 1 次で進行すると仮定すれば、

$$(C.R.) \doteq k [VO_2^+] = k_0 \exp(-E/RT) [VO_2^+] \quad (\text{式 2.2.3-4})$$

ここで、両辺の対数をとると

$$\ln(C.R.) = \ln k_0 - E/RT + \ln [VO_2^+] \quad (\text{式 2.2.3-5})$$

活性化エネルギーを求める場合は

$$\ln(C.R.) / [VO_2^+] = \ln k_0 - (E/R)(1/T) \quad (\text{式 2.2.3-6})$$

を使用すればよいことになる。

図 2.2.3-1 に腐食速度と温度の逆数との関係を示す。バナジウム濃度は 0.033 M で一定のため、傾きから得られる活性化エネルギーは、バナジウムによる腐食反応の活性化エネルギーを示している。沸騰条件における活性化エネルギーは 29.0 kJ/mol と非沸騰条件で得られた活性化エネルギー (48.6 kJ/mol) の約半分となっている。このことから、沸騰条件と非沸騰条件では腐食の機構が異なっていることが示唆される。沸騰条件の活性化エネルギーは、酸化還元反応の活

性化エネルギー ($10^2 \sim 10^3$ kJ/mol) (参2.2-3) と比較して若干低めである。よって、イオン等の拡散が速度を支配している可能性が示唆される。

図 2.2.3-2 に腐食速度とバナジウム濃度との関係を示す。図中の直線は傾き 1 を示しており、バナジウムによる腐食反応が、 $[\text{VO}_2^+]$ の 1 次反応であることを示唆している。よって、式 (2.2.3-4) の仮定は正しく、腐食進展速度式は、式 (2.2.3-4) で表されることがわかる。

② 腐食面の温度の評価

腐食反応速度の解析には正確な温度の評価が不可欠である。これまでの考察で、腐食反応は金属表面での酸化還元反応が律速であることを示した。すなわち、反応温度は金属表面の温度である。また、ネプツニウム等の酸化体の溶液内酸化還元反応および亜硝酸を含む窒素酸化物の気液平衡は、溶液の温度である。表 2.2.3-1 に沸騰／非沸騰および伝熱面／浸漬の各条件における反応温度をまとめた。浸漬試験については、腐食反応および溶液内反応のどちらも溶液温度で代表してよいことは明らかである。沸騰条件下の伝熱面の温度は、沸騰曲線によって推算できる (参2.2-4)。非沸騰の伝熱面の温度は、直接測定することはできないが、数値流体力学的手法を用いて推算できる可能性がある。本研究では、溶液内の流動および伝熱を有限要素法を用いた数値流体力学的手法によって推算することを試みる。

図 2.2.3-3 に解析体系の模式図を示す。円筒形のガラス密閉容器の底面に試験材料を模擬した金属のプレートが設置されており、ヒータによりその底面を一定の熱流束を与え加熱する。容器のサイズは直径 20 cm、高さ 10 cm で壁の厚みは無視する。溶液は水とし、初期温度 25°C、加熱面以外の面は 85°C で一定とする。金属のプレートは、直径 20 cm、高さ 0.9 cm で熱伝導率 16.3 W/(m・K)、密度 7800 kg/m³ の金属とする。この金属の底面から 32400 W/m² の熱流束を与えた (参2.2-5)。加熱面で流体は暖められ自然対流が生じ流体は循環する。流体の粘度は温度によって変化しないと仮定する。本来、密度は温度によって変化するが、ブシネスク近似を用いることにより密度は基準温度の密度で変化せず、浮力のみが変化するとする。以上の条件から、支配方程式の連続の式、Navier-Stokes 式およびエネルギー方程式は、それぞれ下記のようになる。

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (\text{式 2.2.3-7})$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)(\mathbf{v}) = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} - \beta(T - T_0)g \quad (\text{式 2.2.3-8})$$

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + Q \quad (\text{式 2.2.3-9})$$

ここに、 t は時間、 \mathbf{v} は速度ベクトル、 p は圧力、 ν は動粘度である。 ρ_0 は基準温度 T_0 における流体の密度、 β は体積膨張率、 T は温度、 g は重力加速度、 C_v は熱容量、 λ は熱伝導率、 Q はエネルギーの流入速度である。これらの式を有限要素法で離散化し数値的に解いた。

図 2.2.3-4 に定常状態に達した後 (1400 s) のガラス容器内の自然対流の様子を示す。容器底面の中心から上方に向かう流れおよび容器の壁側で下降する流れが観察できる。

図 2. 2. 3-5 に $x=0$ における $y-z$ 面の温度分布を示す。面内の温度はほとんど一定であるが、底面付近に温度分布が確認できる。

図 2. 2. 3-6 に加熱面、腐食面、溶液の経過時間ごとの平均温度を示す。800 秒を経過したあたりですべての値がそれぞれほぼ一定になっており、加熱面は約 423K、腐食面は約 409K、溶液は約 371K となっていることがわかる。

図 2. 2. 3-7、図 2. 2. 3-8 および図 2. 2. 3-9 に容器中心部(A: $x=0, y=0$) とやや外側の点(B: $x=0, y=0.05$) とさらに外側の点(C: $x=0, y=-0.075$) における z 軸方向の温度分布をそれぞれ示す。3 つのグラフを比較すると、A 点では腐食面付近の温度がなだらかに変化していることがわかる。これは、A 点がよどみ点となり、流体の速度が小さく熱移動の抵抗が大きくなっているためであると考えられる。一方 B 点と C 点では、腐食面付近の温度が急激に変化していることがわかる。これは、底面に沿って A 点に向かう流れが生じており、これにより熱の移動が促進されているためであると考えられる。

図 2. 2. 3-10 に金属の接液面(腐食面)の温度分布を示す。底面では一定の熱流速を与えているが、図より温度分布が生じていることがわかる。このことから、容器内の対流が腐食面の温度に影響を与えていると考えられる。

図 2. 2. 3-11 に実際の実験によって得られた金属の腐食面の様子を示す^(参2.2-6)。図 3-8 の温度分布で温度が高い場所ほど、腐食が早く進んでいることがわかる。このことから、金属の腐食面の温度と腐食速度には相関があるということがわかる。

①および②の検討から以下の様にまとめられる。

- ・ バナジウムを高酸化性イオンとして使用した場合の腐食進展速度式の導出を行った。実験結果より、腐食はバナジウムイオン濃度の 1 次で進行し、その活性化エネルギーは腐食速度のアレニウスプロットから得られることを示した。得られた活性化エネルギーは、沸騰条件と非沸騰条件で異なることから、腐食機構が両条件で異なることが示唆された。
- ・ 腐食進展にとって重要な腐食面での温度評価を数値シミュレーションによって行った。腐食面には自然対流による温度分布が生じ、これが実際の腐食進展に影響を及ぼしていることを示した。

表 2.2.3-1 反応温度

条件	腐食反応	溶液内平衡反応
沸騰・伝熱面	沸騰曲線により表面温度を算出	溶液温度
沸騰・浸漬	溶液温度	溶液温度
非沸騰・伝熱面	数値シミュレーションによって推算	溶液温度
非沸騰・浸漬	溶液温度	溶液温度

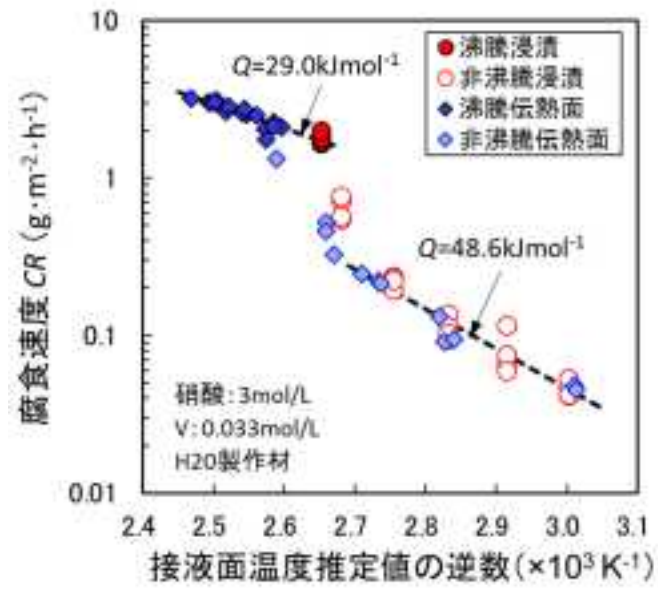


図 2. 2. 3-1 腐食速度と温度との関係

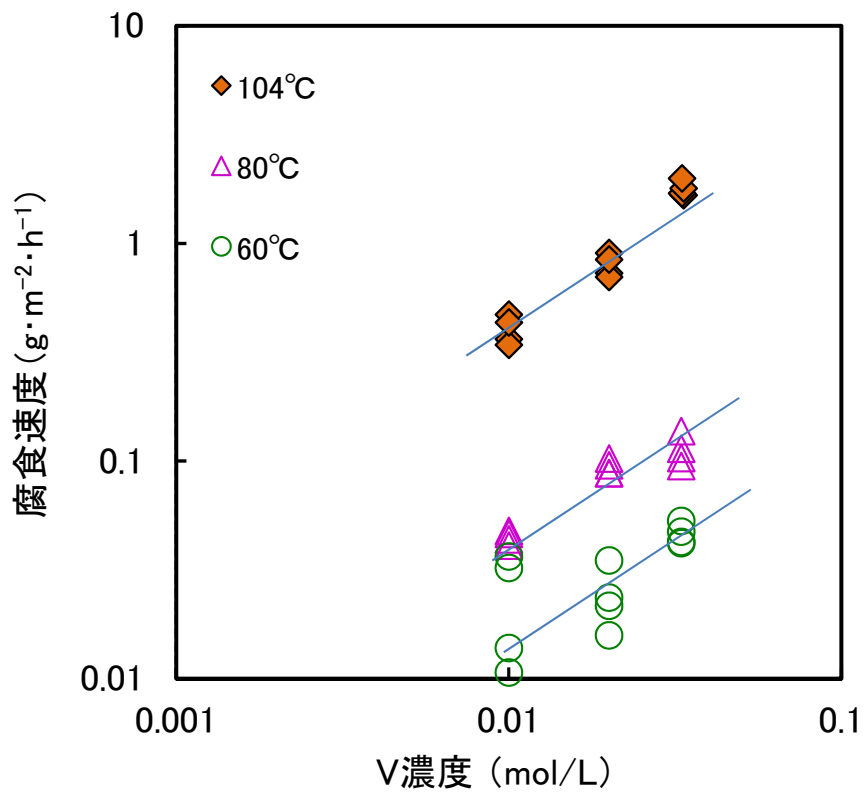


図 2. 2. 3-2 腐食速度とバナジウム濃度との関係

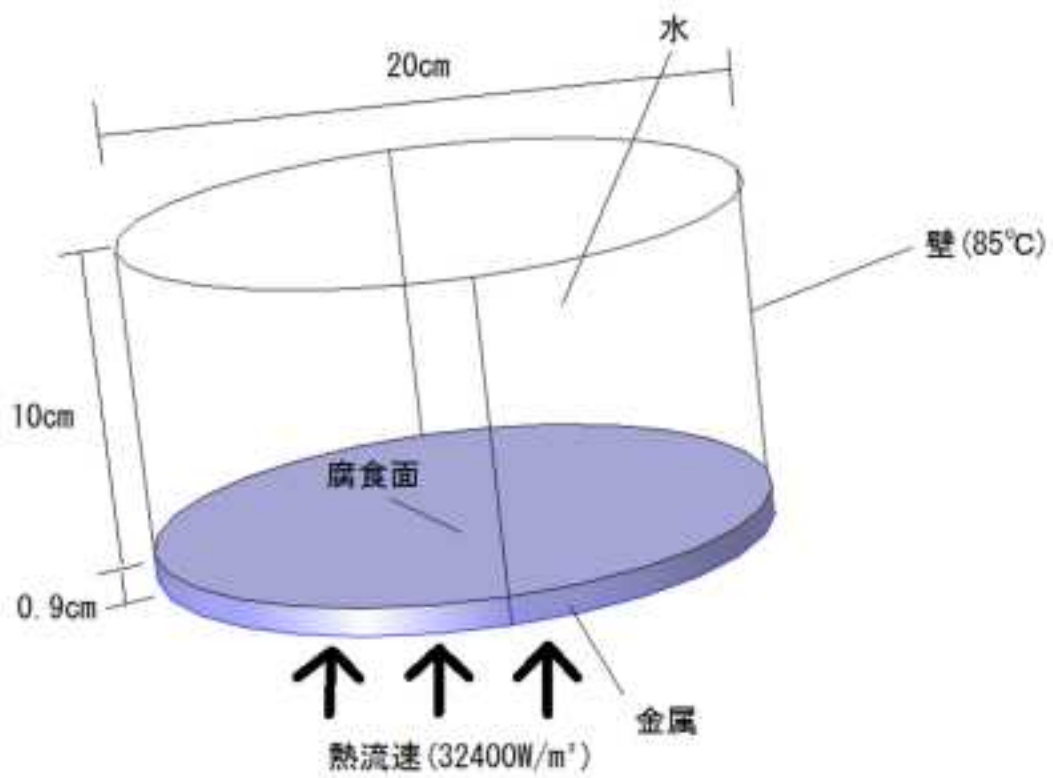


図 2. 2. 3-3 解析体系の模式図

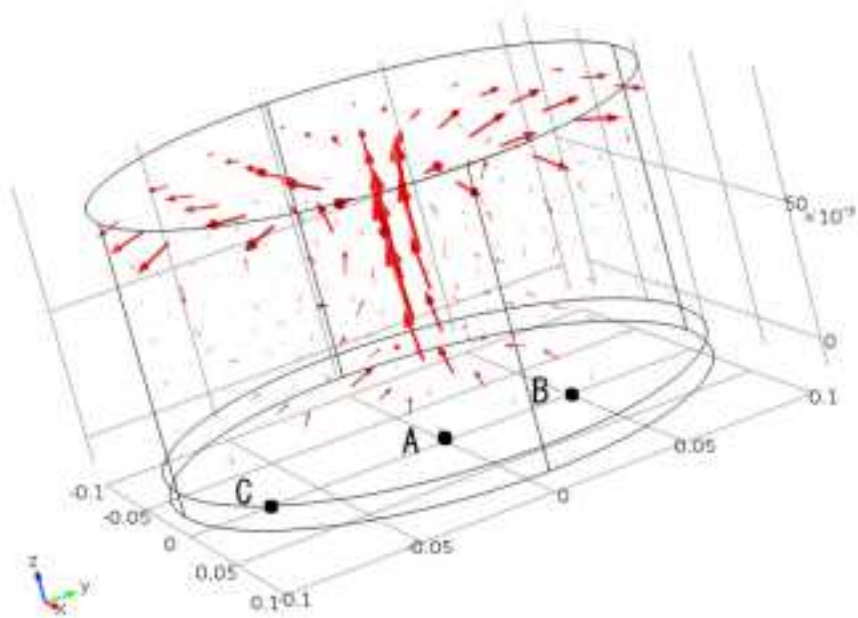


図 2. 2. 3-4 計算結果：自然対流の様子

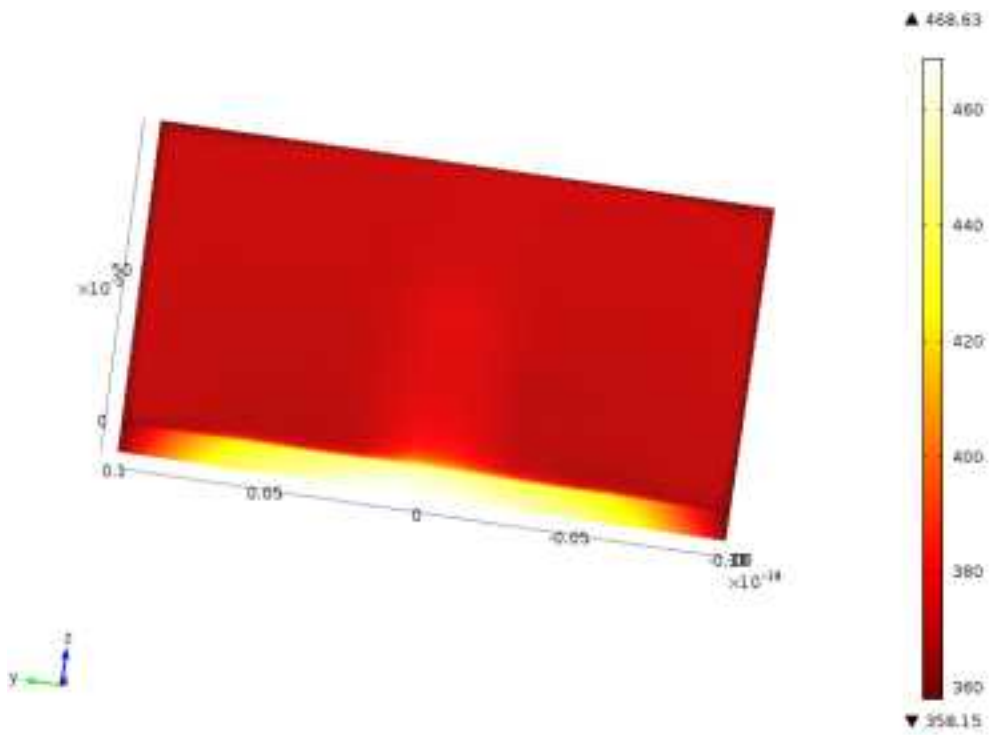


図 2. 2. 3-5 計算結果：x=0 における y-z 面の温度分布

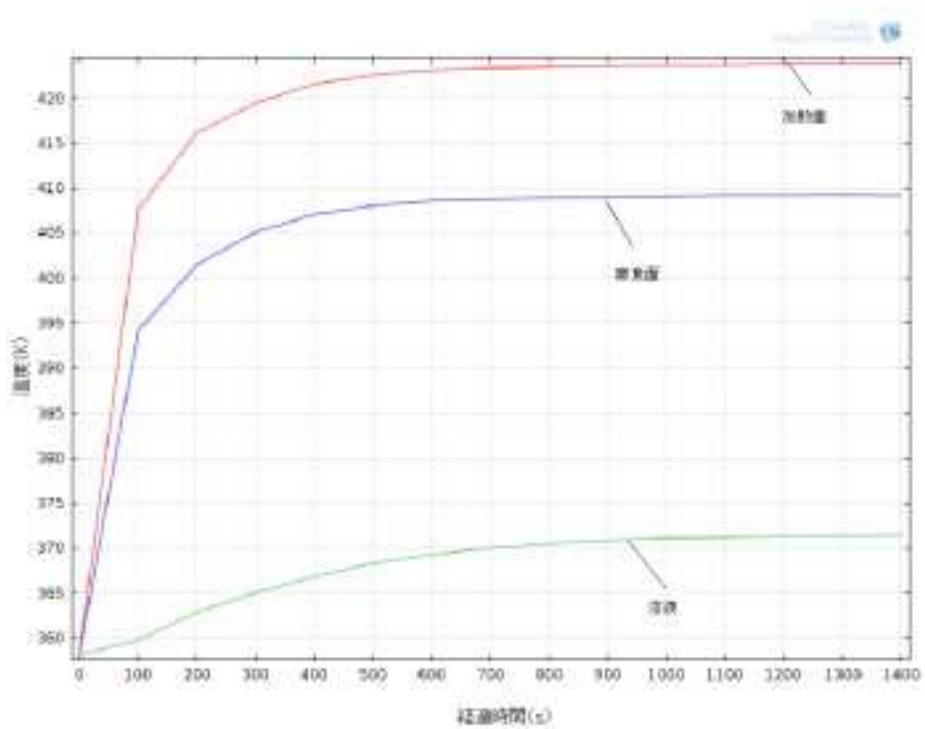


図 2. 2. 3-6 計算結果：加熱面、腐食面、溶液の平均温度の時間変化

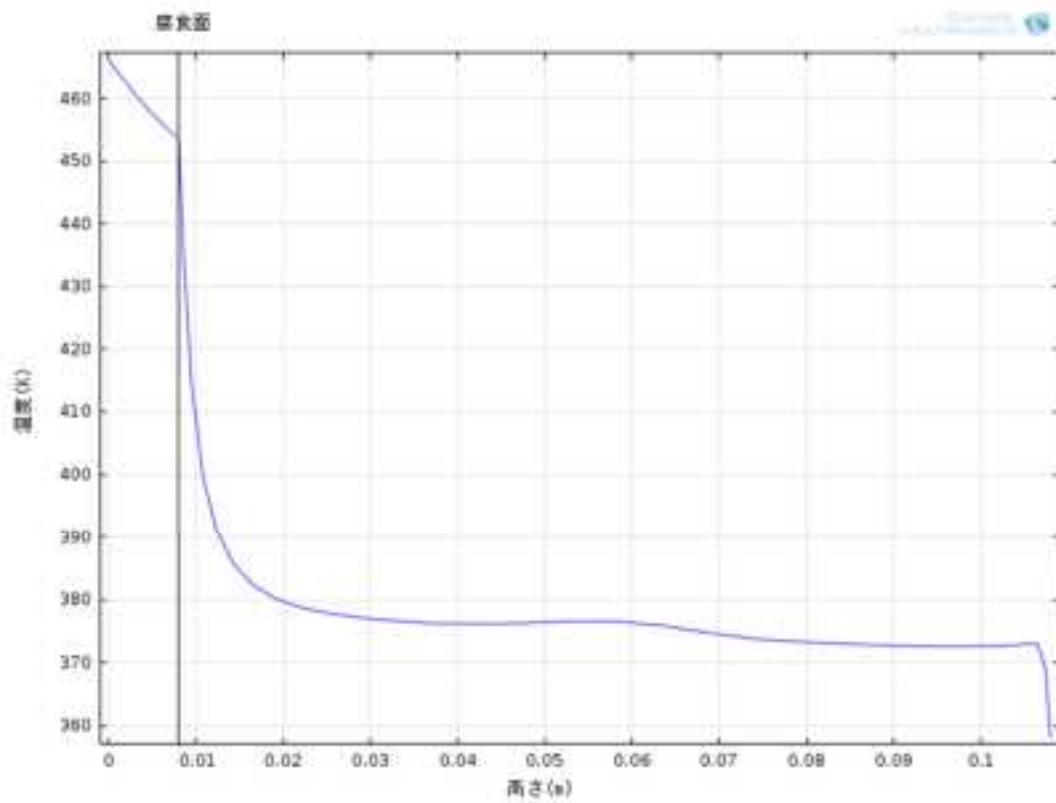


図 2.2.3-7 計算結果 : A 点 ($x=0, y=0$) における z 軸方向の温度分布

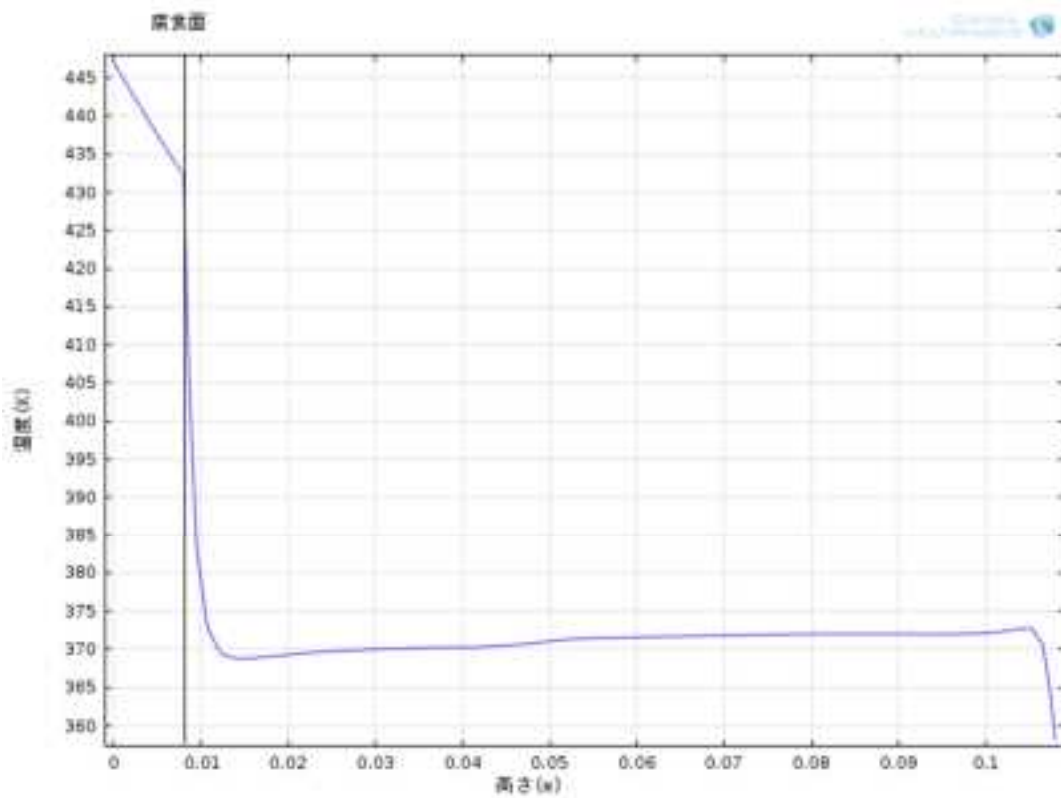


図 2.2.3-8 計算結果 : B 点 ($x=0, y=0.05$) における z 軸方向の温度分布

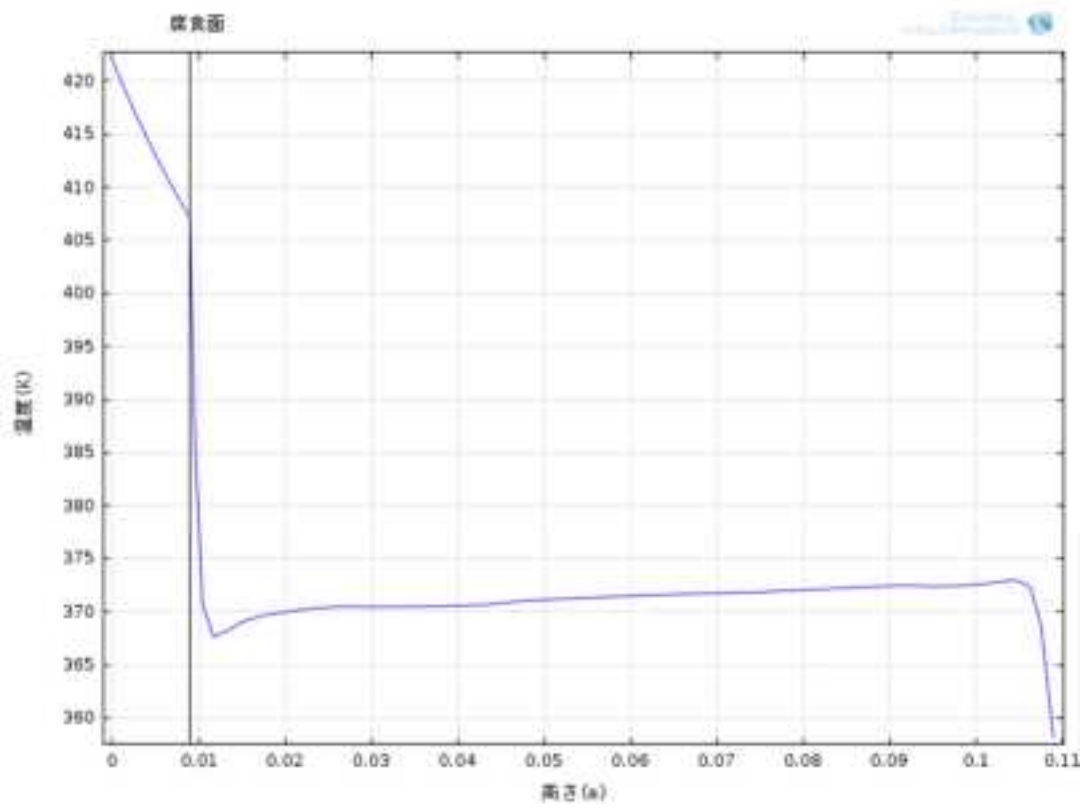


図 2.2.3-9 計算結果 : C 点 ($x=0, y=-0.075$) における z 軸方向の温度分布

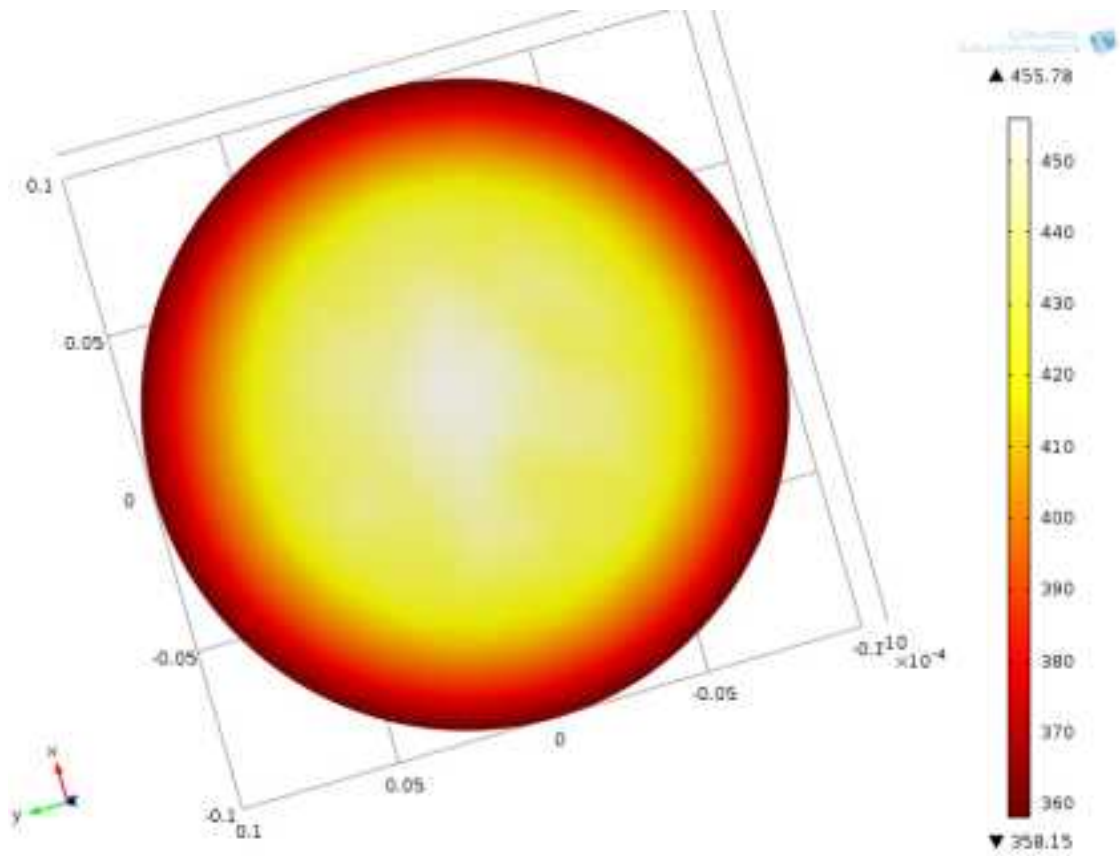


図 2. 2. 3-10 底面の温度分布



図 2. 2. 3-11 実際の実験による腐食面の様子

2.2.4 ネプツニウムを用いた腐食試験のための装置整備

図2.2.4-1に示す様に、ネプツニウム含有硝酸溶液を取扱可能であり、内部を減圧し伝熱部及び浸漬での腐食試験を可能とするホット用伝熱面腐食試験装置を整備した。



図 2. 2. 4-1 ホット用伝熱面腐食試験装置

参考文献

- (参 2. 2-1) 日本工業規格 K0102 の 43. 1. 1 「ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」
- (参 2. 2-2) 江口彌、谷垣昌敬、武藤邦夫、土屋博嗣、後藤英司、佐藤俊樹、酸性水溶液中における亜硝酸の自己分解、化学工学論文集、15、1102-1108 (1989)
- (参 2. 2-3) 松橋亮、伊藤叡、佐藤栄次、腐食反応の活性化エネルギーと合金元素濃度との関係、Zairyo-to-Kankyo, 42, 521-528 (1993)
- (参 2. 2-4) 橋口真宜、COMSOL Multiphysics Ver. 4.2 超速入門
- (参 2. 2-5) 日本原子力研究開発機構、平成 21~23 年度再処理施設における耐硝酸機器の経年変化に関する研究 平成 22 年度受託研究成果報告書 (2011)

2.3 ネプツニウム価数変化試験

腐食に寄与する酸化性金属イオンの再酸化反応におよぼす温度・圧力の影響に関する検証として、減圧下でのネプツニウムの価数変化に関するデータを取得し、以下に結果を示す。

2.3.1 試験方法

① 試験装置

グローブボックス内に整備した試験装置の模式図を図 2.3.1-1 に示す。この試験装置は、試験液を入れるためのヒータ付き石英セル（セル）、同セル内を減圧するための減圧ポンプ（PTFE ダイアフラム真空ポンプ、日本ビュッヒ製）から主に構成されており、いずれもグローブボックスの中に搬入されている。セルの高さ約 70mm、容積は約 8cm³ であり、中央部側面には試験液を加熱するための透明電極ヒータが取り付けられている。同セルの上部には試験液の蒸発を防ぐために、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂製のカバー及びガラス製の還流器が取り付けられている。この還流器の上部出口がテフロンチューブを介して減圧ポンプにつながっている。また、同石英容器の下部には試験液の吸光スペクトル測定を行うための石英セル（光路長 1cm）が取り付けられている。

② 試験操作

ネプツニウムの価数変化試験を行うに先立ち、55℃及び 105℃において 8mol・dm⁻³ (M) 硝酸が沸騰近傍状態になる圧力の調査を行った。まず、セルの中に試験液として 8M 硝酸を入れ、55℃に加熱する。次に減圧ポンプを起動し、セル内の圧力を常圧から徐々に減少させた。セル内の 8M 硝酸の様子を観察し、試験液が沸騰近傍状態になる圧力として 73hPa（55Torr）を得た。同様な操作を試験液温度 105℃の条件についても行い、試験液が沸騰近傍状態になる圧力として 816hPa（612Torr）を得た。

ネプツニウム価数変化の試験を行った条件を表 2.3.1-1 に示す。これらの試験に使用した試験液中の硝酸及びネプツニウムの濃度はそれぞれ 8M 及び約 6mM であり、ネプツニウムの原子価は試験の実施前に電解還元法で 5 価に調整した。

常圧条件での試験の場合、セル内に試験液である 5 価のネプツニウムの 8M 硝酸溶液を入れ、この試験液を所定温度（55℃あるいは 105℃）まで加熱し、所定時間毎に試験液の吸光スペクトル測定を行った。減圧条件での試験の場合、試験液の加熱を開始する前に沸騰近傍の圧力、すなわち 55℃の場合は 73hPa（55Torr）、105℃の場合は 816hPa（612Torr）までセル内を減圧してから試験液の加熱を開始した。いずれの条件の場合も、試験液の加熱を開始してから所定の温度に安定するまで 8~10 分程度の時間がかかる。なお、セル内が所定の圧力に到達する時間は約 1 分である。

2.3.2 結果と考察

加熱温度 55°Cかつ常圧条件における吸光スペクトルの時間変化を図 2.3.2-1(a)-(b)に示す。図 2.3.2-1(a)は室温(約 20°C)の温度条件で測定した吸光スペクトルであり、983nm に Np(V)の吸光ピーク、1110nm 及び 1230nm に Np(VI)に吸光ピークがそれぞれ観察された。Np(V)の吸光度は試験液の加熱に伴って減少し、加熱後 10 分で約半分程度まで減少した。その後もこの吸光度の減少は継続し、加熱後 30 分ではノイズレベルに近い値となった。さらに、図 2.3.2-2、図 2.3.2-3 及び図 2.3.2-4 に示した吸光スペクトルも図 2.3.2-1 の吸光スペクトルと類似した挙動を示した。これらの結果から、沸点近傍までの減圧の有無にかかわらず、8M 硝酸中における Np(V)は 55°C 及び 105°C の温度条件において約 10 分で Np(VI)に酸化されることが明らかとなった。なお、8M 硝酸中の Np(V)及び Np(VI)のモル吸光係数は小さいため、Np(V)の吸光度の減少に伴う Np(VI)の吸光度の増加は明瞭には観察されなかった。

表 2.3.1-1 ネプツニウム価数変化試験の実施条件

硝酸濃度 [mol·dm ⁻³]	試験液 温度[°C]	セル内圧力
8	55	常圧
8	105	常圧
8	55	沸騰近傍 73hPa (55Torr)
8	105	沸騰近傍 816hPa (612Torr)

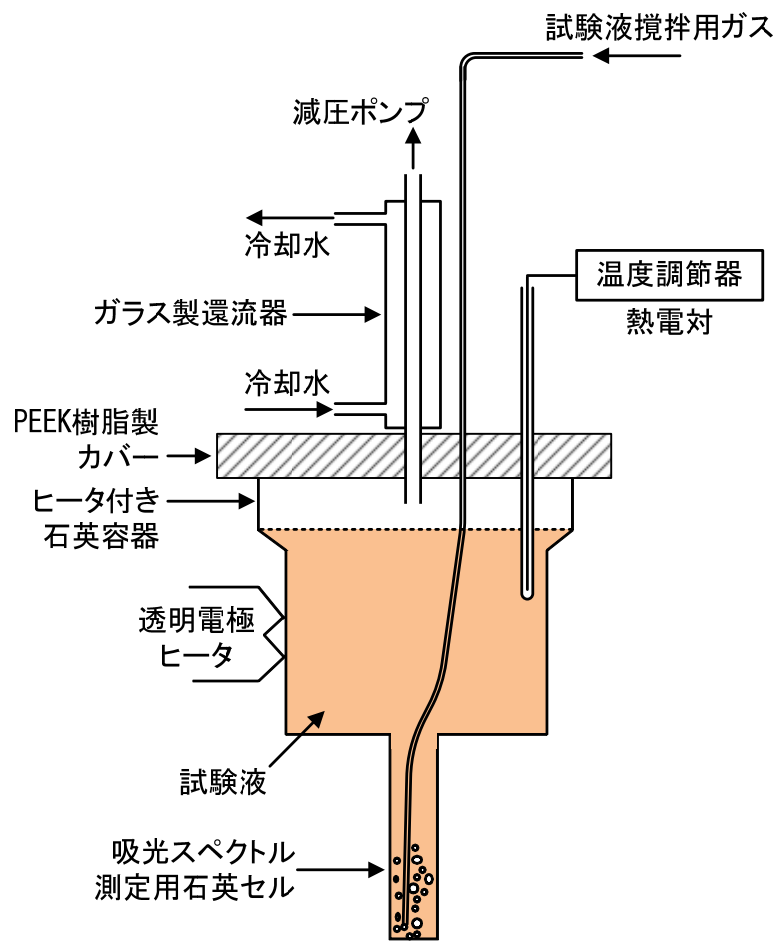


図 2. 3. 1-1 試験装置の模式図

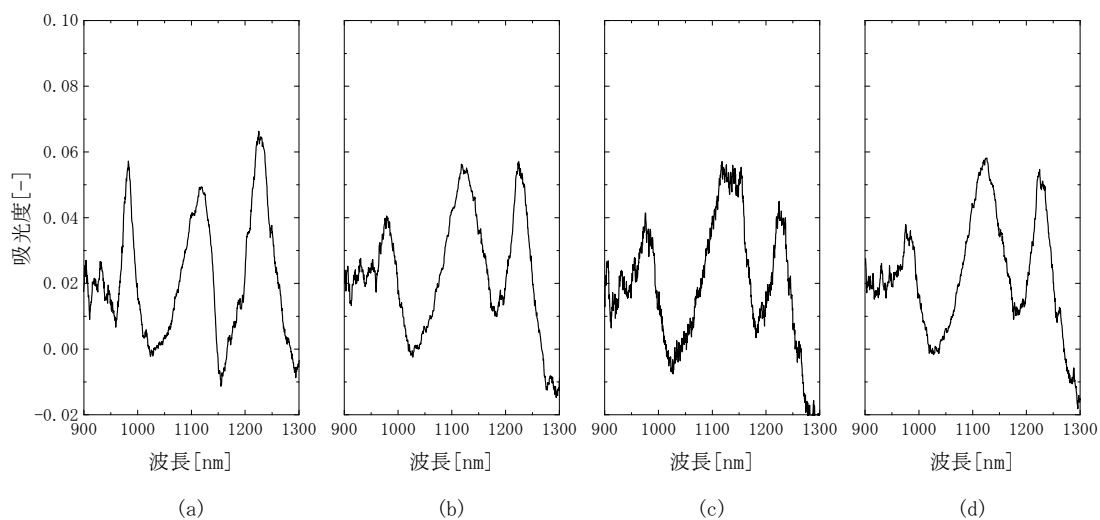


図 2.3.2-1 加熱温度 55°Cかつ常圧条件における吸光スペクトルの時間変化
 (a)加熱前、(b)加熱後 10 分、(c)加熱後 20 分、(d)加熱後 30 分

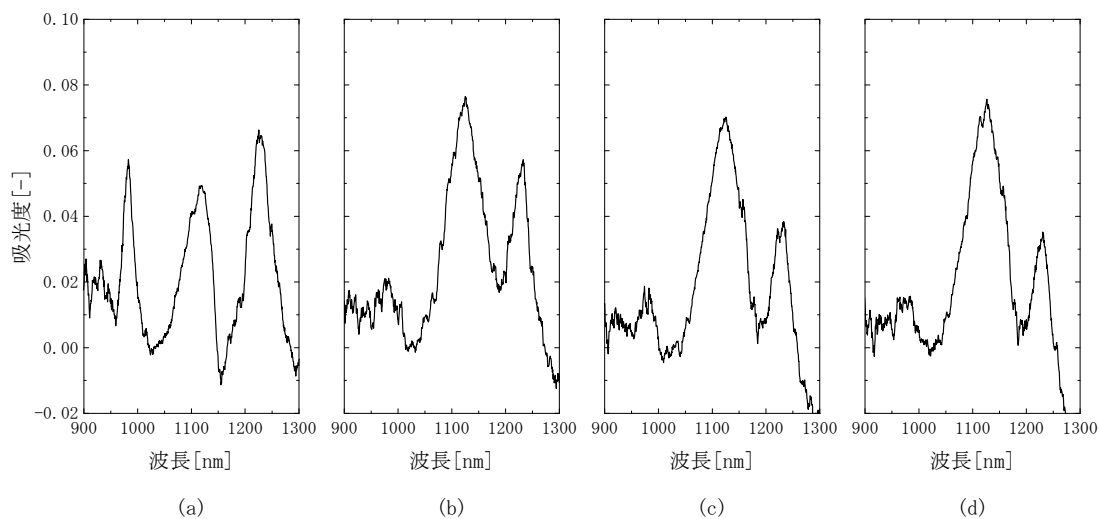


図 2.3.1-2 加熱温度 55°Cかつ減圧条件 (73hPa) における吸光スペクトルの時間変化
 (a)加熱前、(b)加熱後 8 分、(c)加熱後 18 分、(d)加熱後 28 分

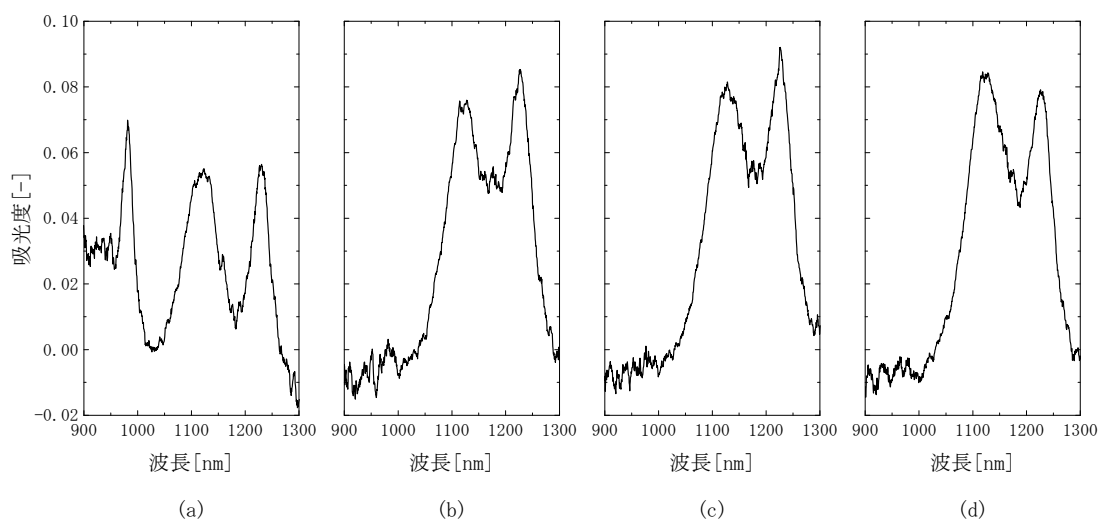


図 2.3.2-3 加熱温度 105°Cかつ常圧条件における吸光スペクトルの時間変化
 (a)加熱前、(b)加熱後 10 分、(c)加熱後 20 分、(d)加熱後 30 分

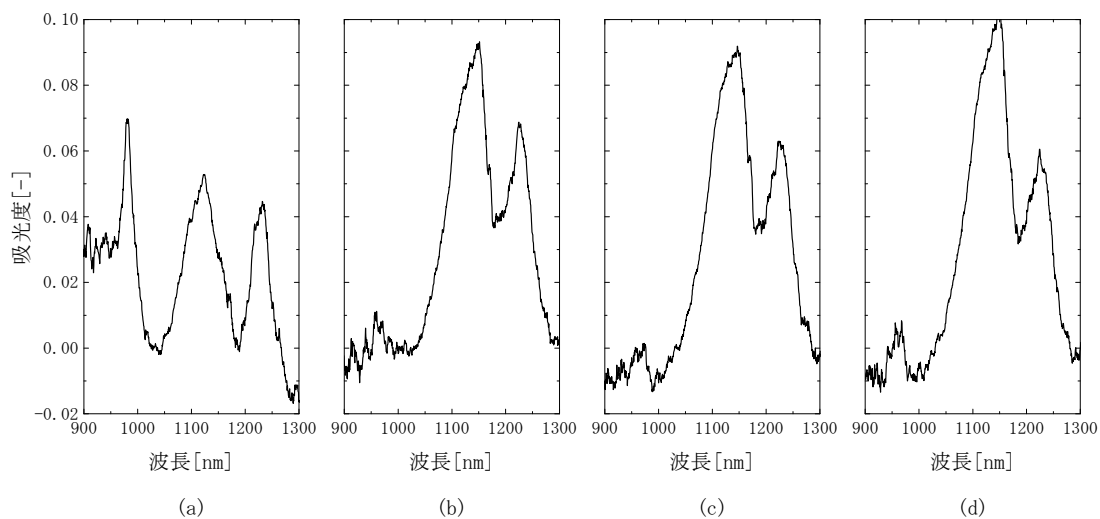


図 2.3.2-4 加熱温度 105°Cかつ減圧条件 (816hPa) における吸光スペクトルの時間変化
 (a)加熱前、(b)加熱後 10 分、(c)加熱後 20 分、(d)加熱後 30 分

2.4 まとめ

本章では、高レベル背景濃縮缶の運転中に生成する堆積物（デポジット）、溶液組成および運転条件の腐食への影響評価を目的として試験研究および装置整備を行い、本年度は以下の様な結果を得た。

まず、デポジットがステンレス鋼の腐食進展傾向に及ぼす影響確認のために、実機を想定し、デポジット（Ba-Sr 硝酸塩）が沈殿した状態を模擬した浸漬腐食試験および伝熱面腐食試験を行った。その結果、Ba-Sr 硝酸塩堆積下ではステンレス鋼腐食は加速しないことを示した。

次に、溶液組成及び運転条件が腐食に及ぼす影響を明らかにし、酸化性金属イオンの再酸化挙動および亜硝酸の挙動を適切に反映した複数の酸化性金属イオンが共存する系の腐食進展評価式を構築するための基礎データを、非放射性的酸化性金属イオンを用いた腐食試験を実施し取得した。模擬金属イオンの原子価別濃度と亜硝酸イオン濃度を測定し、再酸化挙動と亜硝酸イオンの関係を整理した。さらに、実機環境評価の為に、ネプツニウムの価数変化データを取得した。

3. 環境割れに関する試験研究

環境割れに関する試験研究では、最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム製の加熱機器であるプルトニウム濃縮缶を想定し、数百 g/L の高濃度プルトニウムを含む沸騰硝酸溶液の環境中での応力腐食割れの発生条件（しきい値）及び発生メカニズムに関する技術的情報を取得することを目的として、高濃度プルトニウム硝酸溶液中におけるジルコニウムの腐食環境を電気化学測定により調べるとともに、同等の腐食環境を非放射性の模擬金属イオン及び電気化学的により再現した硝酸溶液中で応力腐食割れ評価試験を実施した。

その結果、ジルコニウムの高濃度プルトニウム硝酸溶液中における電気化学データの硝酸濃度依存性データを取得した。また、ジルコニウムの沸騰硝酸中における応力腐食割れ発生に及ぼす腐食電位依存性データを取得するとともに、ジルコニウムの沸騰硝酸中における腐食電位のセリウムイオン濃度影響データを取得した。また、過去のジルコニウムの硝酸中における応力腐食割れ研究における従来仮説を検証するため、酸の種類とジルコニウムの変色皮膜発生挙動との関連を検討した。

また、ジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼より構成される異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を取得することを目的として、タンタルを対象として硝酸溶液中に置ける水素吸収挙動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・拡散挙動を検討する試験を実施した。

その結果、タンタルにおける、放射線照射下における水素吸収挙動データ、水素ぜい化挙動に及ぼす応力・ひずみ・水素濃度データ、電気化学的試験による水素吸収挙動データ、および水素拡散挙動に関するデータを取得した、また、ジルコニウムにおける水素吸収挙動に関する過去の研究事例について文献調査を行った。

3.1. ジルコニウム製機器の応力腐食割れ試験

平成 25 年度にホットラボ内に設置した電気化学試験装置及び分光光度計並びに調整したプルトニウム (Pu) 溶液を用いて、Pu 濃度を変化させた硝酸 (HNO₃) 溶液を準備し、Pu 濃度をパラメータとして、ジルコニウム (Zr) の電気化学特性（電位、分極曲線）及び Pu 原子価に及ぼす影響を評価した。また、高腐食電位条件において生成され応力腐食割れ発生に寄与すると考えられる変色皮膜の生成に関して、Pu を含む HNO₃ 溶液中において Zr の浸漬試験を実施し、表面状態の変化（変色皮膜の有無）を目視により観察した。

また、平成 25 年度に整備した低ひずみ速度引張試験装置を用いて、ジルコニウム (Zr) の沸騰硝酸中における応力腐食割れ発生に及ぼす腐食電位依存性データを取得するとともに、Zr の沸騰硝酸中における腐食電位のセリウムイオン (Ce) 濃度影響データを取得した。また、過去の応力腐食割れ研究における従来仮説を検証するため、酸の種類とジルコニウムの変色皮膜発生挙動との関連を検討した。

3.1.1. 実液模擬環境電気化学特性評価試験

① プルトニウム硝酸溶液中電気化学特性評価試験

a. 試験方法

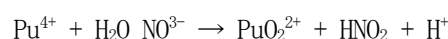
試験条件を表 3.1.1-1 に示す。既存の文献(参 3.1.1-1)に記載されている Pu 濃縮缶における運転条件を基に本試験条件の設定を行い、Pu 濃度をパラメータとした。

Pu 硝酸溶液は、30% TBP/ノルマルドデカンを用いて精製を行った。得られた Pu 溶液は、濃縮や HNO₃ 溶液の添加により、H⁺ 及び Pu 濃度を調整した。初期の Pu の原子価は、NO_x ガス吹込みにより Pu(IV) に調整した。試験は、Pu 濃度が 250 g/L の条件を最初に行い、その他の条件は、この Pu 溶液を希釈して試験を行った。

作用電極は、PEEK 材で被覆した Zr 電極を用いた。Zr 電極の先端は、45° にカットし、切断面をアルミナ研磨液により研磨した。研磨後は、超音波洗浄を行い、試験に用いた。対極及び参照電極も超音波洗浄を行った後、試験に使用した。グローブボックス内に組み上げた電気化学測定装置の外観を図 3.1.1-1 に示す。分光分析用ヒータ付き石英ガラスセルに Pu 硝酸溶液を入れ、ガラス冷却器をセットする。その後、作用電極及び対極をセットし、N₂ ガスを 10 分間バブリングさせ、溶存酸素を取り除いた。参照電極は、HNO₃ 溶液に入れ、分光分析用ヒータ付き石英ガラスセルと液絡管で介して、測定を行った。溶液が沸騰した後、30 分間自然浸漬電位を測定した。その後、電位を 0 から 2.2 V の範囲 (Pu 濃度 0 g/L の条件のみ 0 から 2 V) において掃引速度 0.005 V/s で分極曲線を測定した。試験の前後において Pu 溶液は 7 mol/L HNO₃ により 100 倍に希釈した後、吸光スペクトルを測定した。

b. 試験結果

Pu 濃度 100 g/L, 150 g/L, 200 g/L 及び 250 g/L の条件下における加熱前及び試験後の Pu 硝酸溶液の吸光スペクトルを図 3.1.1-2 から図 3.1.1-9 にそれぞれ示す。加熱前は、831 nm のピークはなく、Pu(IV) で存在していると思われる。一方、Pu 硝酸溶液を加熱すると、831 nm のピークが増加した。これは、Pu(VI) の吸光ピークであり、今回の試験後に、Pu(VI) が生成することが確認された。過去に Pu 硝酸溶液の加熱による Pu(VI) の生成についての研究結果(参 3.1.1-2, 4, 3, 5)が報告されており、加熱及び希釈により Pu(VI) が増加することが知られている。Pu(IV) は NO₃⁻ イオンによって以下の式のように Pu(VI) に酸化される(参 3.1.1-5)。



本試験においても、電気化学試験時の溶液の加熱や吸光スペクトル測定時の希釈によりこのように Pu(IV) の酸化が進行したと思われる。

電気化学測定により得られた自然浸漬電位を表 3.1.1-1 に示す。また、図 3.1.1-10 から 14 に 0 g/L, 100 g/L, 150 g/L, 200 g/L 及び 250 g/L の条件下における分極曲線をそれぞれ示す。Pu 濃度が高くなるに従い、腐食電位が高電位側へシフトしたものの、その違いは僅かであり、腐食電位は、7 mol/L HNO₃ 条件下においては溶液の Pu 濃度にそれほど依存しないと思われる。図

3.1.1-15にZrの沸騰Pu硝酸溶液中における自然浸漬電位のPu濃度依存性を示す。昨年度に測定した3 mol/L HNO₃溶液でPu濃度が10 g/Lの条件における腐食電位(参3.1.1-6)と比較すると、本試験で取得した7 mol/L HNO₃条件での腐食電位はやや小さかった。HNO₃濃度が低い条件ではPu(VI)の存在率が高くなることが知られており(参3.1.1-3)、Pu(VI)濃度が腐食電位に影響を与えることが示唆される。

分極曲線は、全ての条件において約1.8 V以上の電位で急激な電流値の増加が認められた。Pu濃度が高い条件ほど、電流値の増加が大きい傾向を示した。

② プルトニウム硝酸溶液中浸漬試験

a. 試験方法

試験条件を表3.1.1-2に示す。既存の文献(参3.1.1-2)に記載されているPu濃縮缶における運転条件を基に本試験条件の設定を行った。

Pu硝酸溶液は、電気化学試験と同様の手順にて調整した。Puの原子価も電気化学試験と同様にPu(IV)に調整した。

グローブボックス内に組み上げた材料浸漬試験装置の外観を図3.1.1-16に示す。Zr材料片は10 mm×10 mmの厚さ2 mmに加工したものをを用いた。材料表面を#2500のペーパーにより研磨し、超音波洗浄後に試験に用いた。このZr材料片をガラス製のサンプルホルダーにセットし、セパラルフラスコへ入れた。その後、Zr材料片が完全に浸漬するようにPu硝酸溶液を入れた。溶液は、ホットスターラーにより沸点まで加熱した。溶液の加熱は、1日5時間程度であり、所定の積算時間になるまで繰り返した。加熱後Zr材料片はPu硝酸溶液から取出し、光学顕微鏡(800倍)にて外観観察した。また、試験前後においてZr材料片の質量を測定した。Pu溶液は試験前後において7 mol/L HNO₃により100倍に希釈した後、吸光スペクトルを測定した。

b. 試験結果

加熱前及び75時間加熱後のPu硝酸溶液の吸光スペクトルを図3.1.1-17及び図3.1.1-18にそれぞれ示す。電気化学試験と同様に加熱前はPu(VI)の吸収ピークは見られなかったものの、Pu硝酸溶液を加熱すると、Pu(VI)の831 nmのピークが増加した。一方、Pu(IV)の吸収ピークは減少していた。電気化学試験よりも加熱時間が長かったため、831 nmのPu(VI)の吸光ピークは大きく、より多くのPu(VI)が生成したと推測できる。

加熱前及び75時間加熱後のZr材料片の外観を図3.1.1-19及び図3.1.1-20にそれぞれ示す。加熱前のZr材料片は、銀色であったが、75時間加熱後は、全体的に金属光沢はなく、薄い茶色を呈していた。吸光スペクトルからわかるように、溶液の加熱によりPu(VI)が生成し、これがZrの腐食に影響を及ぼしたと考えられる。

③ 非放射性模擬金属イオン電気化学試験

a. 試験方法

実機プルトニウム濃縮缶における硝酸プルトニウム溶液環境の非放射性模擬金属イオンでの模擬性を検討するため、硝酸水溶液中に硝酸二アンモニウムセリウム(IV)を添加した溶液中において、ジルコニウムにおける自然浸漬電位の時間変化を測定した。硝酸濃度は7mol/Lとし、試験温度は沸点とした。硝酸二アンモニウムセリウム(IV)濃度は、セリウム換算でそれぞれ、1.28, 2.56, および5.11g/Lとした。自然浸漬電位は、加熱開始直後から測定を開始した。測定時間は最大で10時間とした。

b. 試験結果

図 3.1.1-21 に浸漬試験により得られたジルコニウムのセリウム硝酸溶液中における自然浸漬電位の時間変化を示す。図より明らかなように、自然浸漬電位は試験開始直後から上昇し約一時間後に1.2Vとなりピークを示す。その後自然浸漬電位は低下を開始し、1.28 および2.56g/L 添加した試験条件では、最終的に約0.9 V vs. SSEとなる。5.11g/L 添加した溶液では10時間経過後も約1.2Vを維持していた。また、添加量よらずジルコニウムの自然浸漬電位は約1.2Vであった。

0.9Vというジルコニウムの自然浸漬電位は、図 3.1.1-22 に示す7mol/L 沸騰硝酸中でのアノード分極曲線より、単味7mol/L 沸騰硝酸自然浸漬電位に等しいことから、セリウムは1.28 および2.56g/Lの濃度では4~10時間で4価から3価に還元されると考えられる。

以上の結果は、セリウムはジルコニウムの沸騰硝酸中における自然浸漬電位を上昇させる効果を有するが、その上昇は約1.2Vで頭打ちとなることを示している。「平成25年度商用再処理施設における機器の環境割れに関する試験研究受託研究成果報告書」において、図 3.1.1-23 に示すようにCr(VI)を添加した7mol/L 沸騰硝酸中におけるジルコニウムの自然浸漬電位のCr(VI)濃度依存性を検討した結果、その腐食電位はCr(VI)濃度とともに約1.2Vに漸近することを明らかにした。

これらの結果より、Ce(IV)およびCr(VI)を沸騰硝酸溶液に添加すると、ジルコニウムの自然浸漬電位は約1.2Vまで上昇させる効果が期待できる。しかし、図 3.1.1-22 より評価できる7mol/L 沸騰硝酸変色皮膜発生電位(約1.4V)まで、Ce(VI)およびCr(VI)を用いて上昇させることは困難であることが考えられる。

(参考文献)

- (参 3. 1. 1-1) 木内清、“再処理プラント材料の硝酸溶液中の腐食問題と防止対策”、日本原子力学会誌、Vol. 31、No. 2、pp. 229-238 (1989)
- (参 3. 1. 1-2) Rockwell Hanford Operations, “PUREX Technical Manual”, RH0-MA-116, Richland, Washington (1982)
- (参 3. 1. 1-3) S. A. Glazyrin, P. Yu. Rodchenko, L. P. Sokhina, “Oxidation of plutonium(IV) on heat treatment of concentrated nitrate solutions”, Radiokhimiya, Vol. 31, No. 4, pp. 48-52 (1982)
- (参 3. 1. 1-4) 佐藤宗一、工藤好司、久野祐輔、舛井仁一、“高温硝酸溶液中におけるプルトニウム酸化状態の分布 (原子価分布)”、日本原子力学会「1993 年春の年会」要旨集、J17 (1993)
- (参 3. 1. 1-5) 武田誠一郎、永井崇之、安正三、小泉務、“硝酸プルトニウム溶液中での各種金属材料の耐食性”、材料と環境、Vol. 44、No. 1、pp. 24-29 (1995)
- (参 3. 1. 1-6) 日本原子力研究開発機構、“平成 25 年度 商用再処理施設における機器の環境割れに関する試験研究 受託研究成果報告書”、(2014)

表 3. 1. 1-1 電気化学試験条件

HNO ₃ (mol·dm ⁻³)	Pu (g·dm ⁻³)	温度 (°C)	掃引速度 (V/s)	自然浸漬電位 (V)
7	0	沸点	0.005	0.70
7	100	沸点	0.005	0.73
7	150	沸点	0.005	0.74
7	200	沸点	0.005	0.78
7	250	沸点	0.005	0.81

表 3. 1. 1-2 材料浸漬試験条件

HNO ₃ (mol·dm ⁻³)	Pu (g·dm ⁻³)	温度 (°C)	加熱時間 (h)
7	250	沸点	75



図 3. 1. 1-1 電気化学試験装置の外観

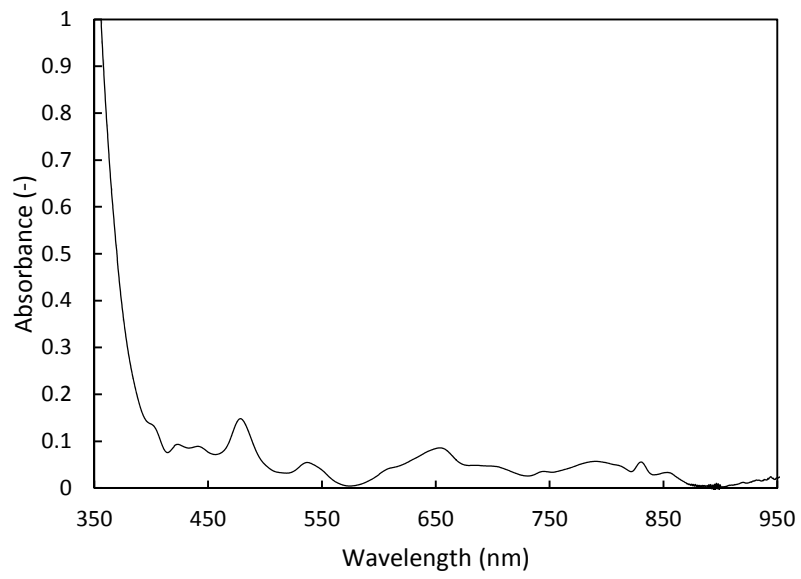


図 3. 1. 1-2 Pu 濃度 100 g/L における試験前の吸光スペクトル

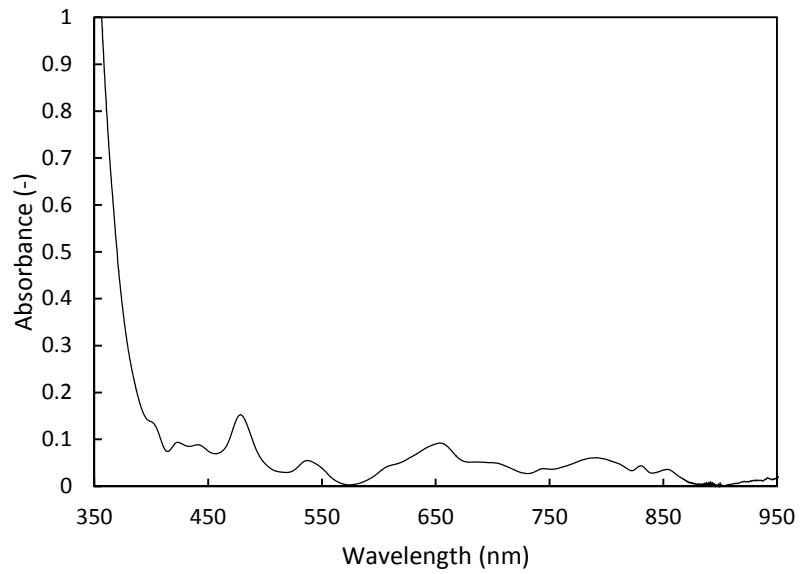


図 3. 1. 1-3 Pu 濃度 100 g/L における試験後の吸光スペクトル

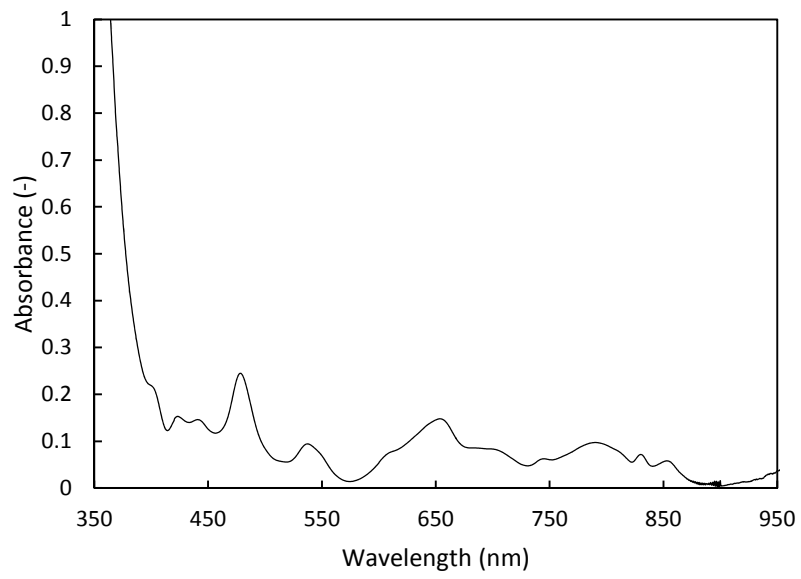


図 3. 1. 1-4 Pu 濃度 150 g/L における試験前の吸光スペクトル

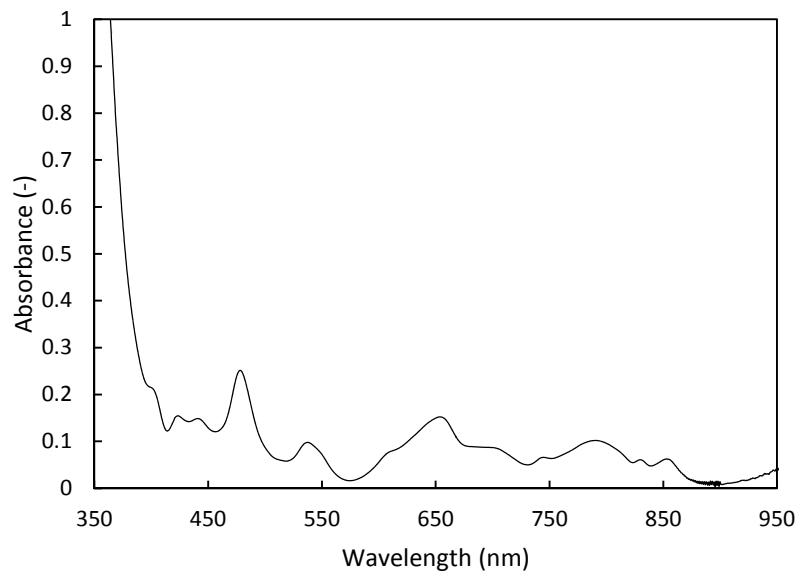


図 3. 1. 1-5 Pu 濃度 150 g/L における試験後の吸光スペクトル

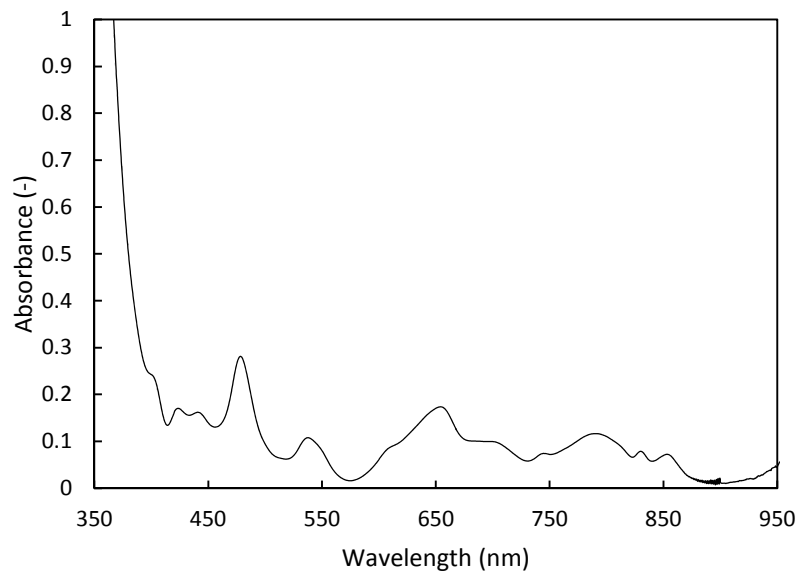


図 3. 1. 1-6 Pu 濃度 200 g/L における試験前の吸光スペクトル

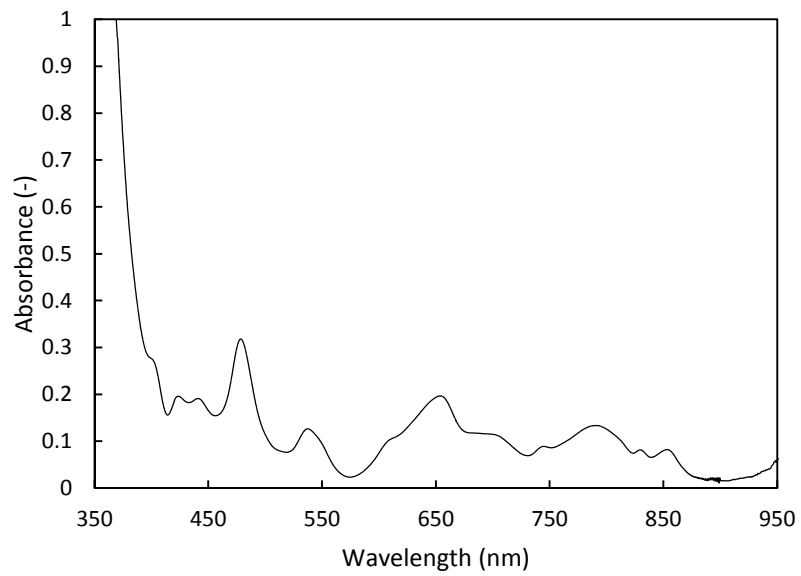


図 3. 1. 1-7 Pu 濃度 200 g/L における試験後の吸光スペクトル

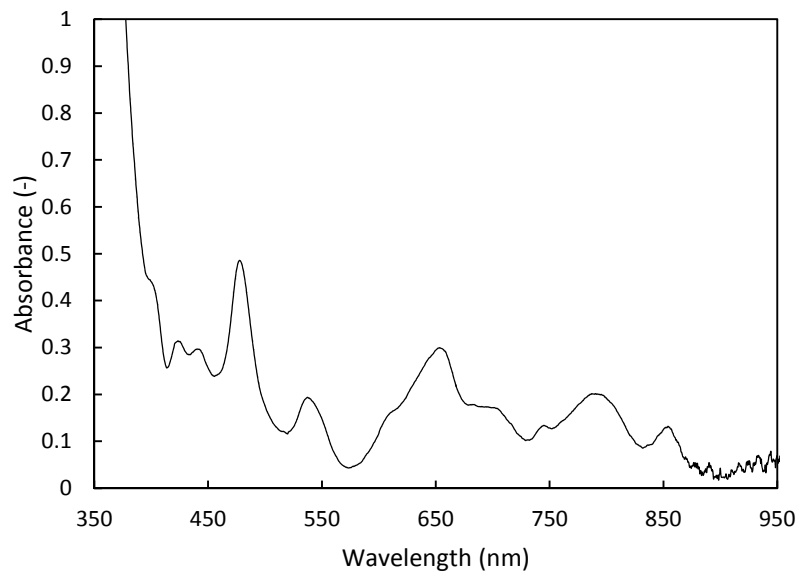


図 3. 1. 1-8 Pu 濃度 250 g/L における試験前の吸光スペクトル

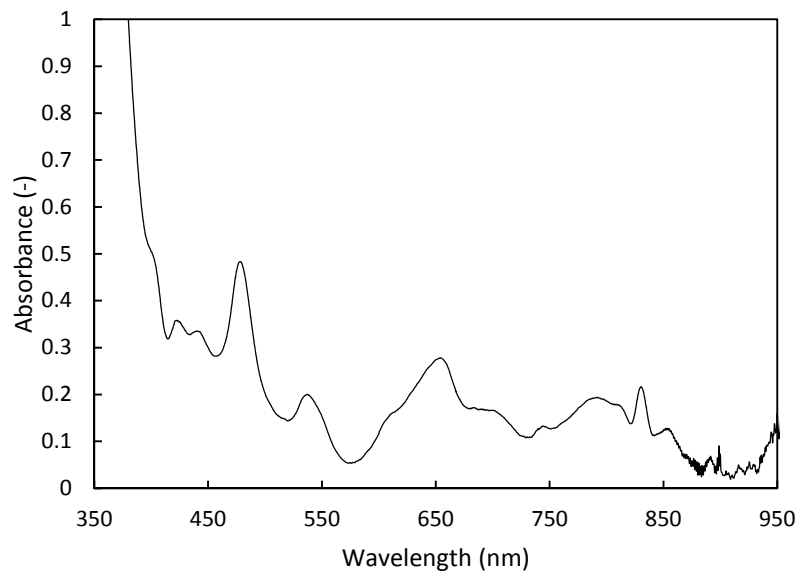


図 3. 1. 1-9 Pu 濃度 250 g/L における試験後の吸光スペクトル

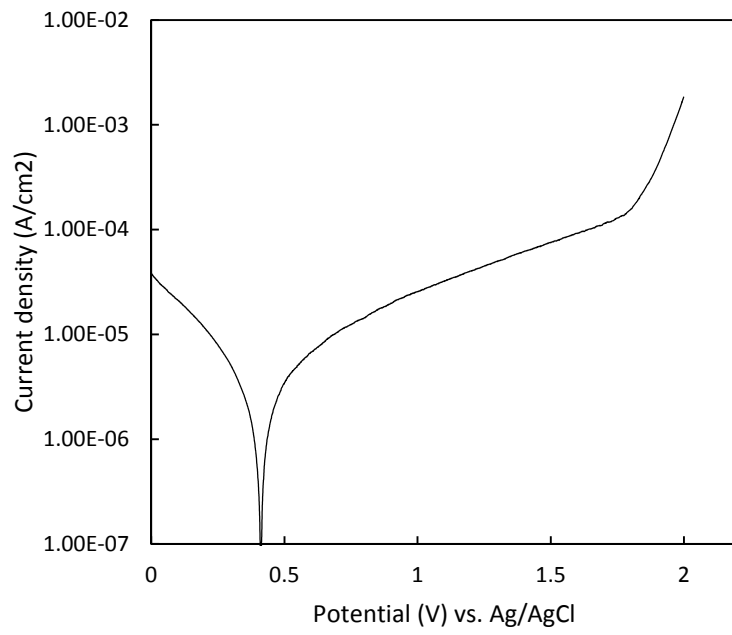


図 3. 1. 1-10 Pu 濃度 0 g/L における分極曲線

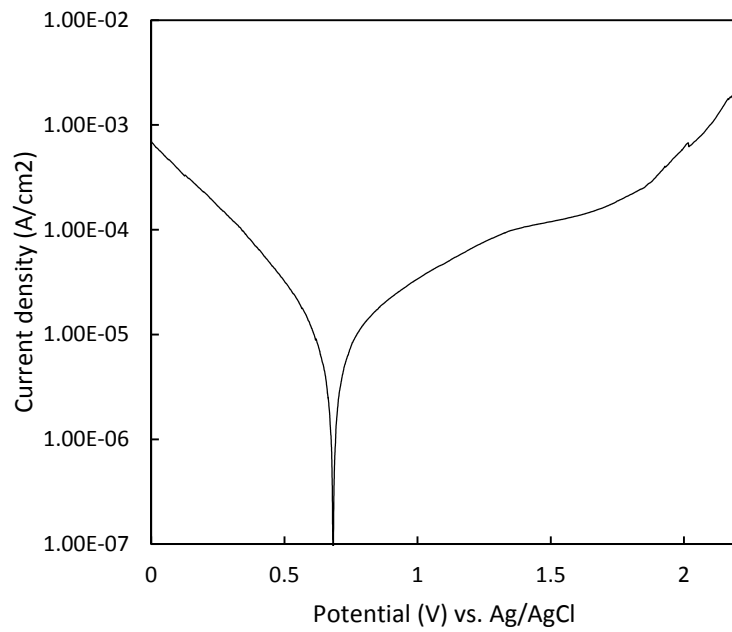


図 3. 1. 1-11 Pu 濃度 100 g/L における分極曲線

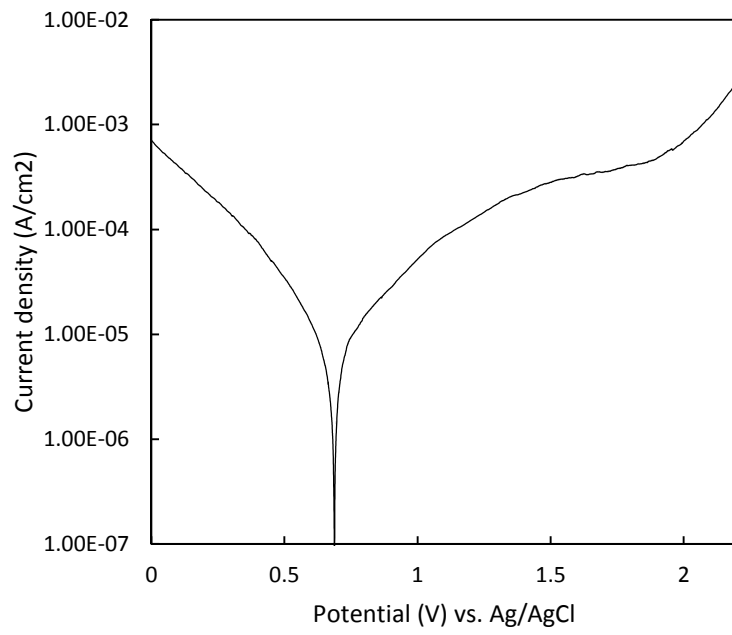


図 3. 1. 1-12 Pu 濃度 150 g/L における分極曲線

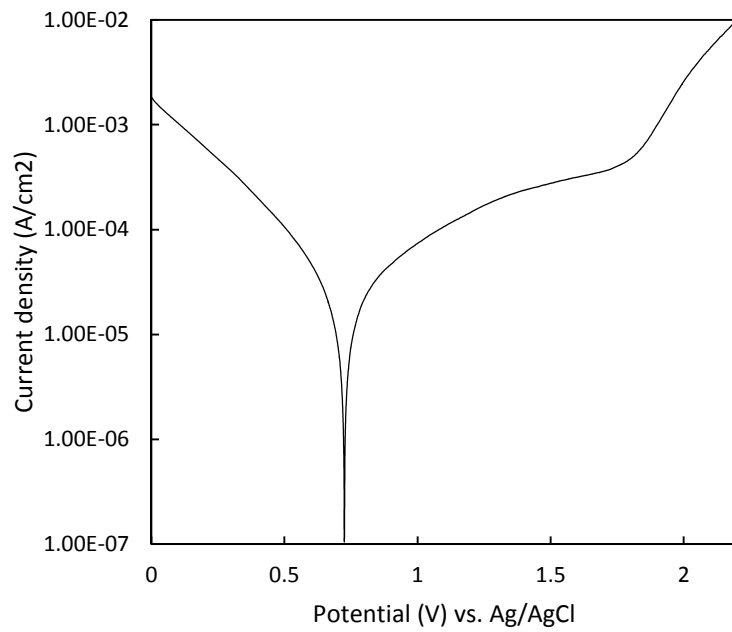


図 3. 1. 1-13 Pu 濃度 200 g/L における分極曲線

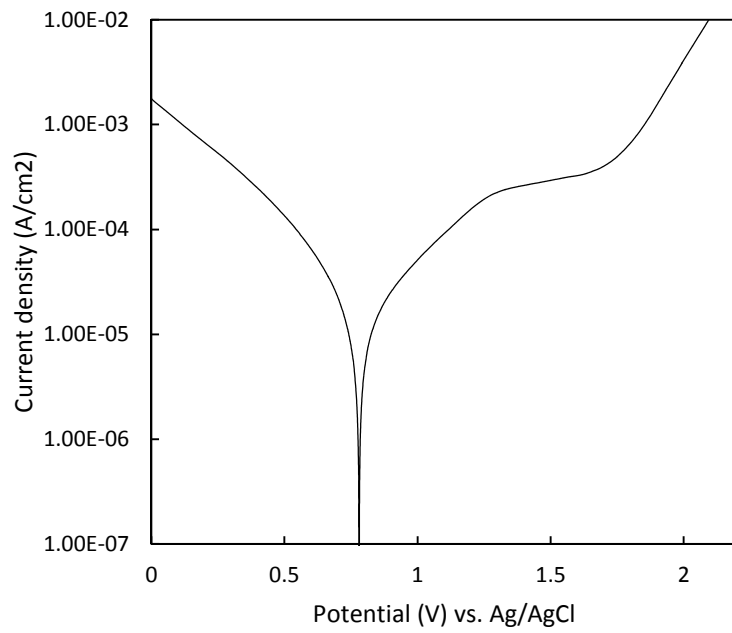


図 3. 1. 1-14 Pu 濃度 250 g/L における分極曲線

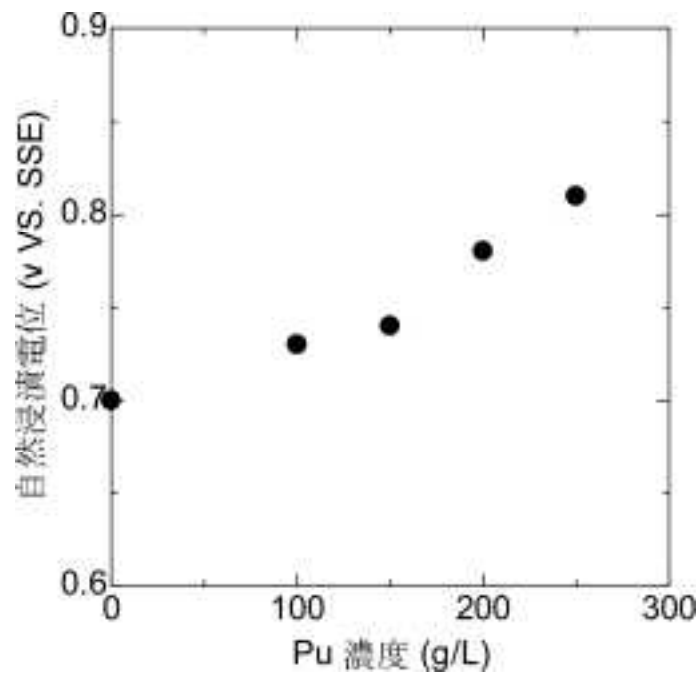


図 3. 1. 1-15 自然浸漬電位の Pu 濃度依存性



図 3. 1. 1-16 材料浸漬試験装置の外観

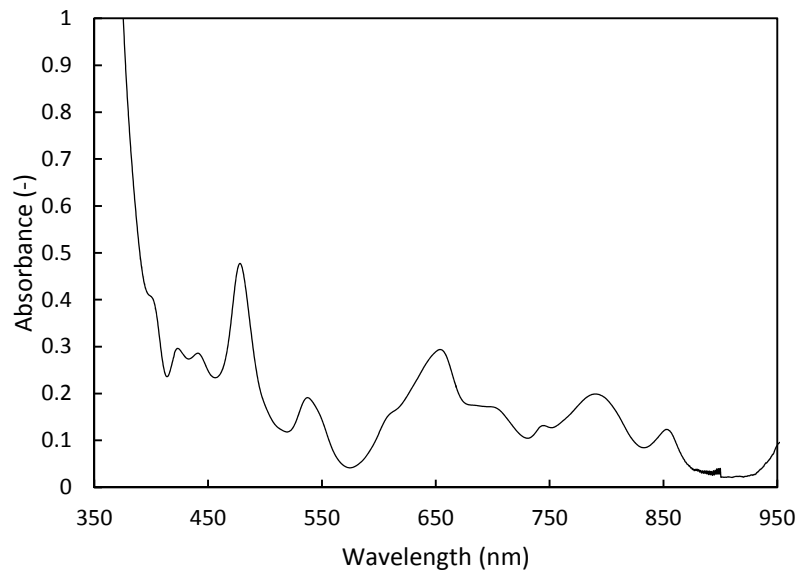


図 3. 1. 1-17 材料浸漬試験前の吸光スペクトル

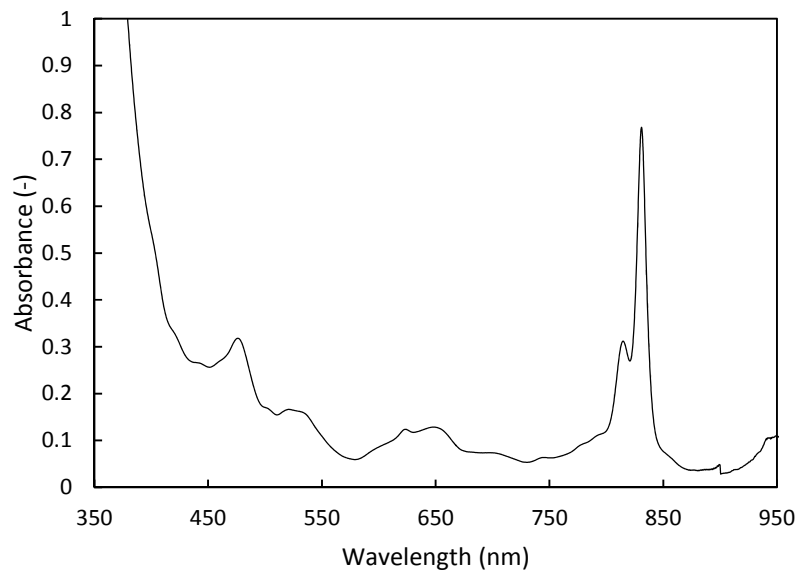


図 3. 1. 1-18 材料浸漬試験後の吸光スペクトル



図 3. 1. 1-19 材料浸漬試験前の Zr 材料片の外観

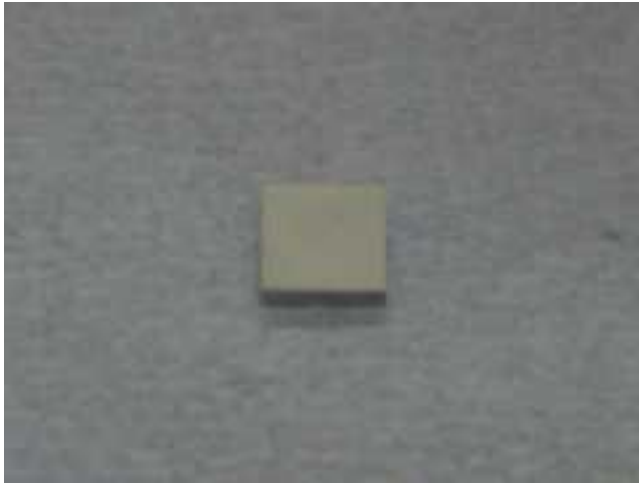


図 3. 1. 1-20 材料浸漬試験後の Zr 材料片の外観

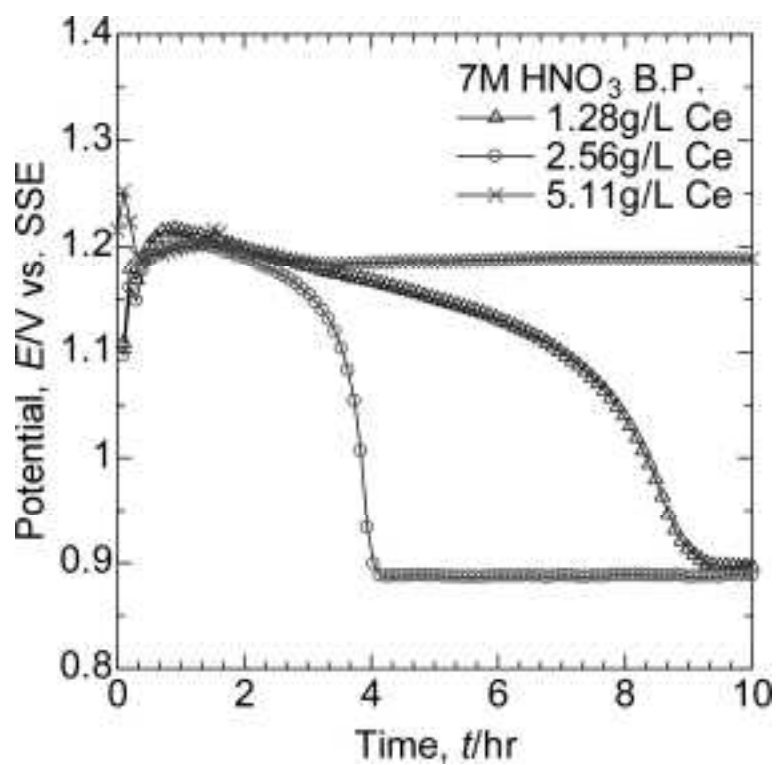


図 3. 1. 1-21 ジルコニウムのセリウム硝酸溶液中における腐食電位の時間変化

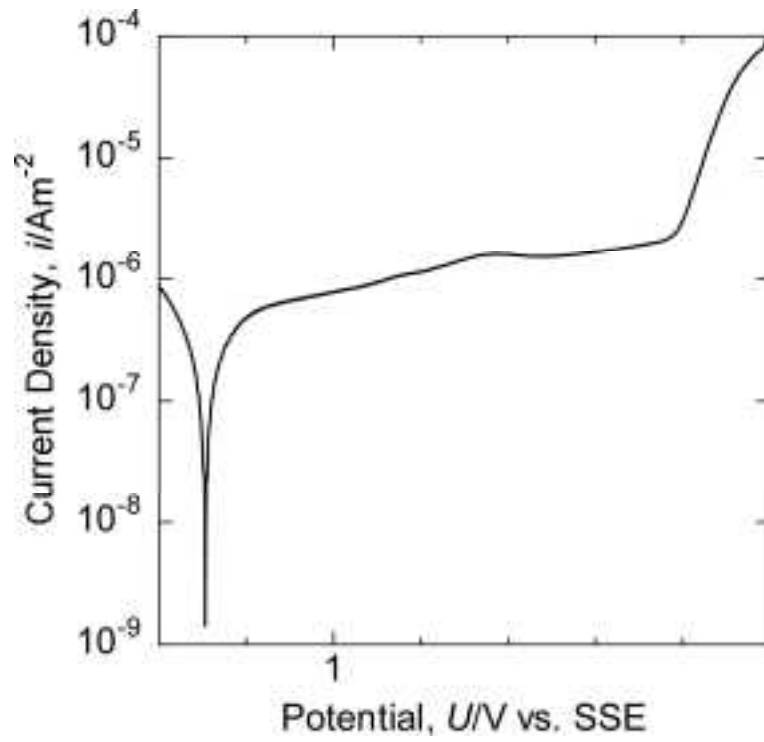


図 3. 1. 1-22 ジルコニウムの 7mol/L 沸騰硝酸中におけるアノード分極曲線

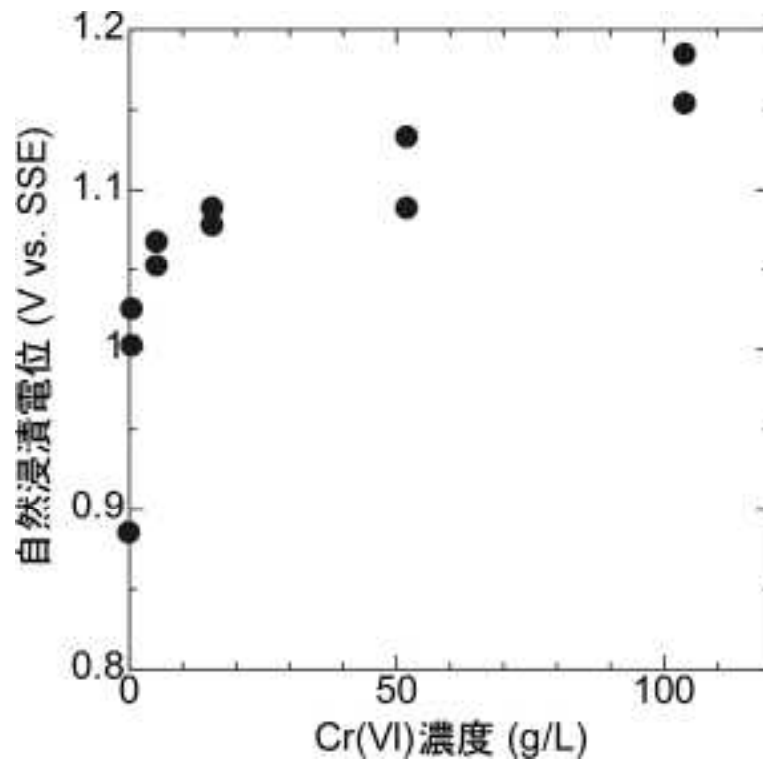


図 3.1.1-23 ジルコニウムのクロム硝酸溶液中における腐食電位のクロム濃度依存性

3.1.2. 実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験

① 実機模擬環境下引張試験

a. 試験方法

実機硝酸濃度を考慮した 7mol/L 沸騰硝酸中における、Zr の腐食電位および荷重を制御した定荷重引張試験を、平成 25 年度に整備した低ひずみ速度引張試験装置を用い、腐食電位を試験パラメータとして実施した。供試材は、工業用純ジルコニウム圧延板 (ASTM R60702 B551) を用い、硝酸濃度は 7 mol/L、試験温度は沸点、試験応力は 200 MPa でそれぞれ一定とし、試験電位は 1.38, 1.40, 1.44, 1.45, 1.46, 1.47, 1.48, および 1.50 V vs. SSE で試験を実施した。試験本数は各腐食電位について 3 本で実施した。供試材の化学分析値を表 3.1.2-1 に、試験片形状を図 3.1.2-1 に示す。また、使用した定ひずみ速度引張試験装置を図 3.1.2-2 に示す。

定荷重引張試験では、試験中の変位および破断時間を取得するとともに、試験後の試験片について破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。

b. 試験結果

低荷重引張試験より得られた、各試験電位における時間-変位曲線を図 3.1.2-3(a)~(h) に示す。これらの曲線より得られた破断時間の試験電位との関係を図 3.1.2-4 に示す。白抜きのシンボルで示した結果は破断面観察より脆性的な割れが観察されなかった試験片である。破断までの時間は 1.46V から試験片毎のばらつきが大きくなる兆候がみられたが、1.40V において約 3 時間で破断する試験結果も存在した。また、1.38V では脆性的に破断する試験片はなかった。

図 3.1.2-5 に破断伸びと試験電位との関係を示す。白抜きのシンボルで示した結果は破断面観察より脆性的な割れが観察されなかった試験片である。試験結果より、脆性的に破断した試験片はいずれも 2mm 以下の変形量で破断していた。

試験後における試験片の外観を図 3.1.2-6(a)~(h) に示す。これらの写真より、図 3.2.1-5 に示した黒丸のシンボルで示した試料は、表面には例外なく黒色の変色皮膜が生成していた。

試験後の試験片における破断面 SEM 像を図 3.1.2-7(a)~(h) に示す。試験電位が 1.45V 以上でぜい性破面を呈している試験片ではほぼ全面が粒内型のぜい性破面であった。一方、試験電位が 1.46V (図 3.1.2-7(d) 上写真) および 1.40V (図 3.1.2-7(g) 上写真) では、粒内型のぜい性破面と延性破面が混在する破面形態を呈していた。これらの試験結果は、試験電位の低下により、Zr 表面で生成する変色皮膜の発生までにかかる時間が長くなるか、成長速度が減少することを示唆している。しかしながらこれら延性破面が観察された試験条件においても、全面がぜい性破断する試験片も存在 (図 3.1.2-7(d) 下写真および (図 3.1.2-7(g) 下写真)) するため、進展状態になってからの応力腐食割れのき裂進展速度は速いと考えられる。

試験から得られた、各試験電位における破断時間は 1.38V では脆性的な破断がみられなかったことから、1.38V が Zr の 7mol/L 沸騰硝酸中における環境割れ発生の閾電位に近傍になると考えられる。

表 3.1.2-1 供試材ジルコニウムの化学分析値 (wt%)

	C	N	O	H	Fe+Cr	Hf	Zr+Hf
ジルコニウム	0.01	0.005	0.13	<0.0003	0.07	1.1	bal.
ASTM B551 R60702	<0.05	<0.025	<0.16	<0.005	<0.2	<4.5	bal.

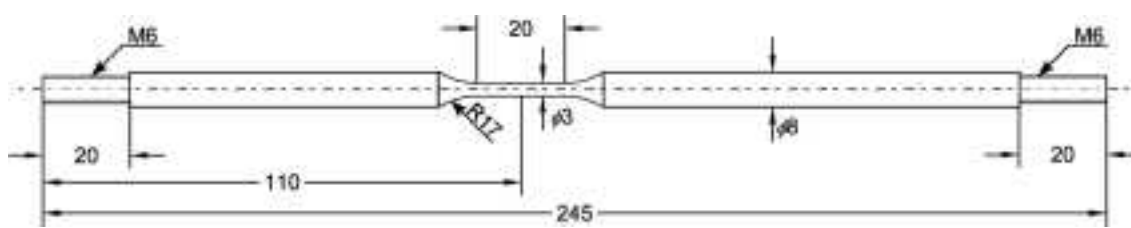


図 3.1.2-1 定荷重引張試験片形状

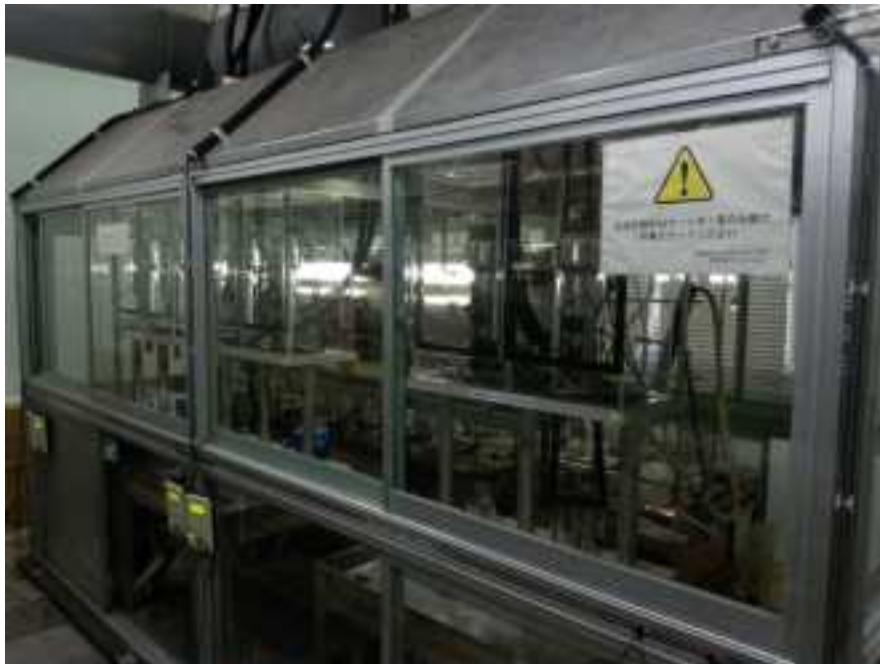


図 3.1.2-2 低ひずみ引張試験装置外観

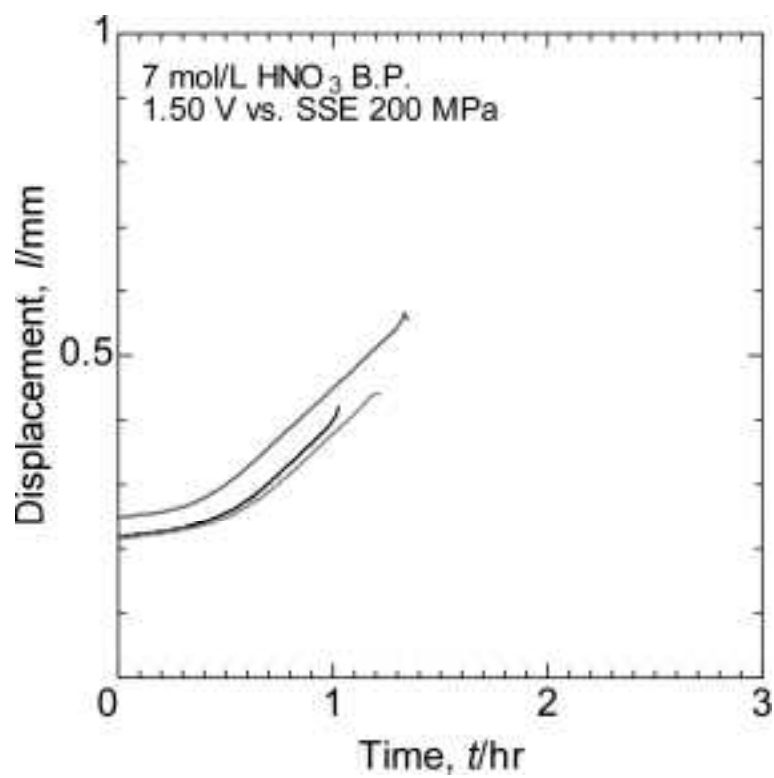


図 3.1.2-3(a) 定荷重引張試験結果(1.50 V)

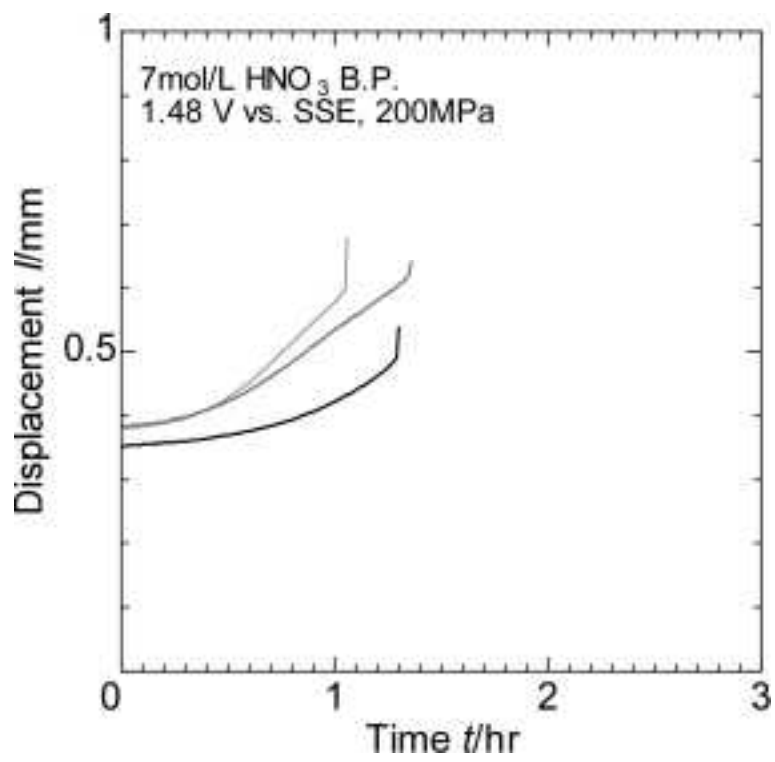


図 3.1.2-3(b) 定荷重引張試験結果(1.48 V)

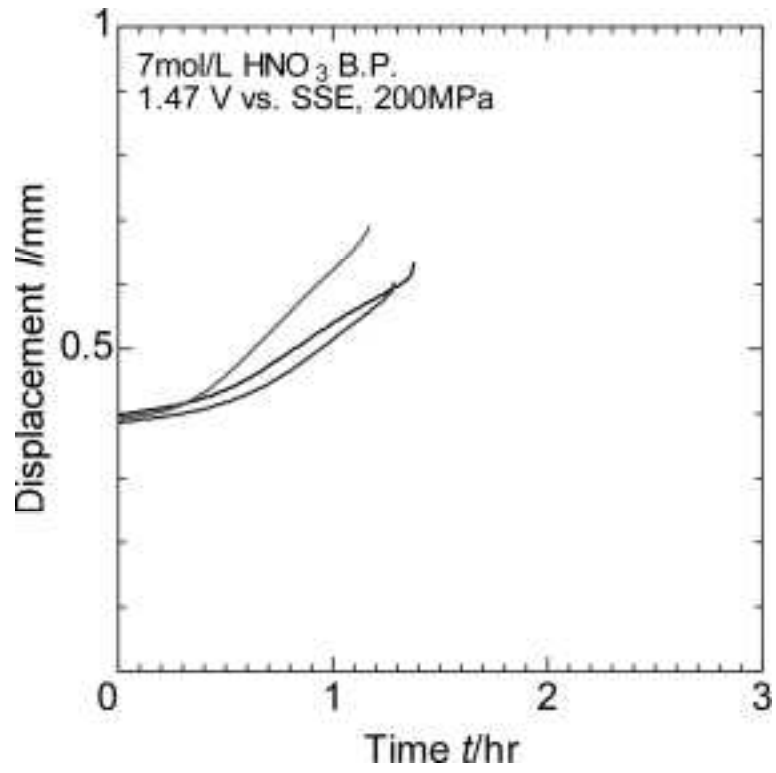


図 3.1.2-3(c) 定荷重引張試験結果(1.47 V)

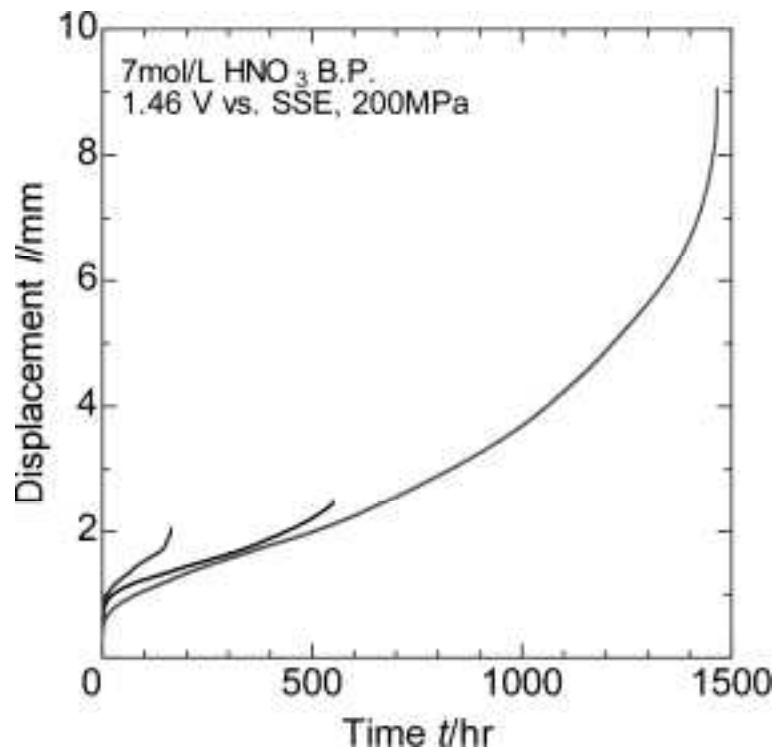


図 3. 1. 2-3(d) 定荷重引張試験結果(1.46 V)

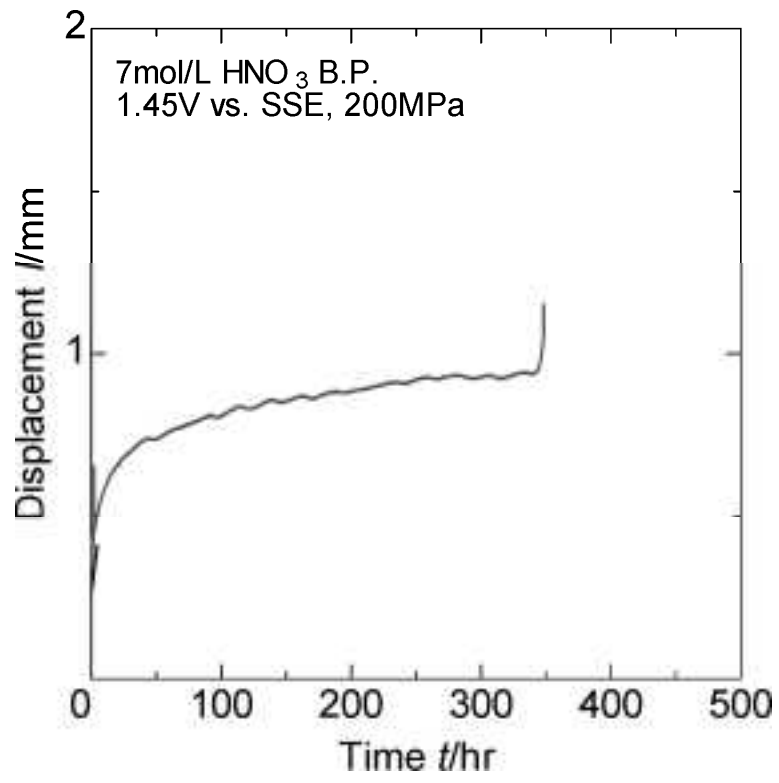


図 3. 1. 2-3(e) 定荷重引張試験結果(1.45 V)

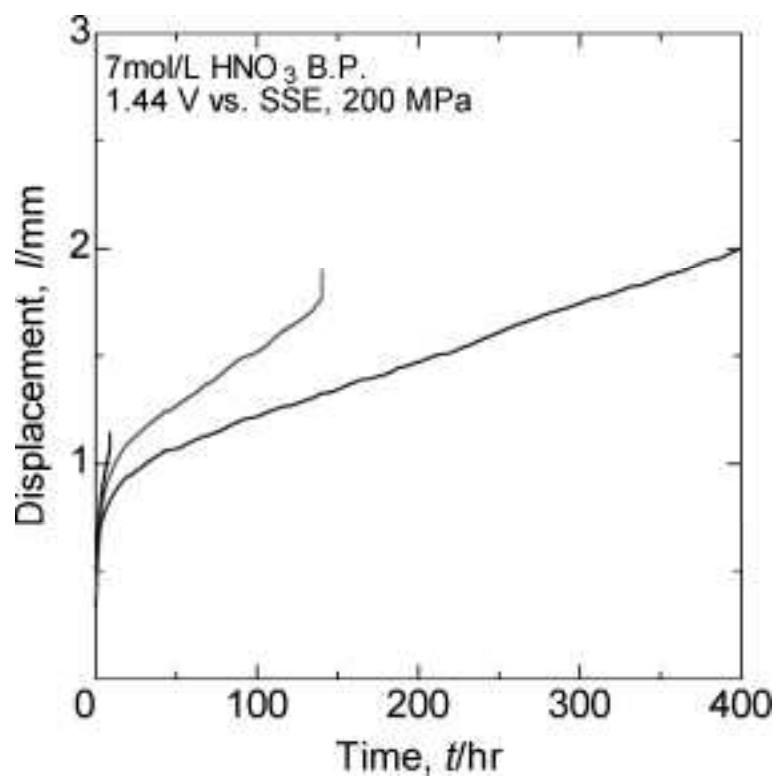


図 3. 1. 2-3(f) 定荷重引張試験結果(1.44 V)

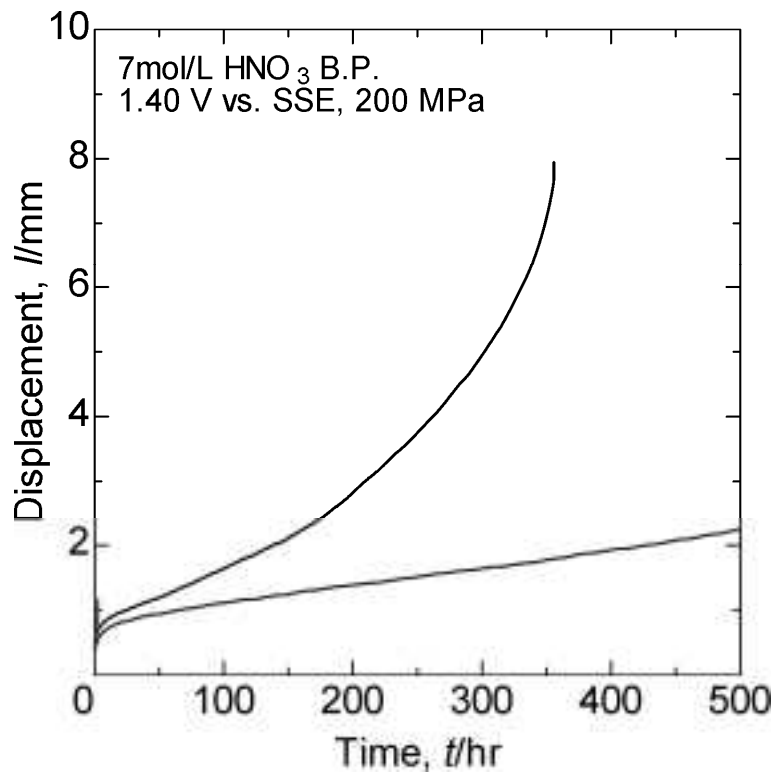


図 3.1.2-3(g) 定荷重引張試験結果(1.40 V)

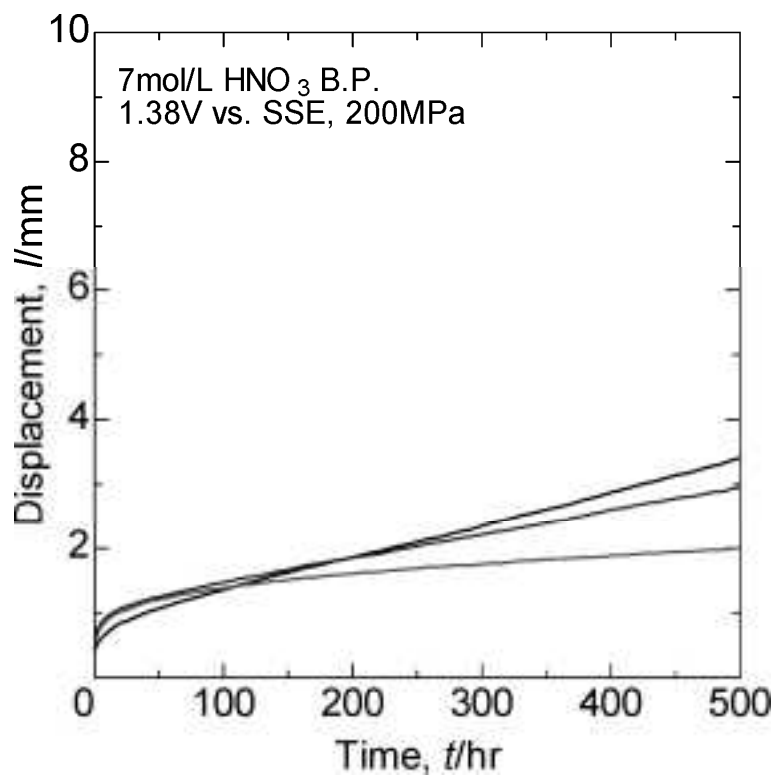


図 3. 1. 2-3(h) 定荷重引張試験結果(1.38 V)

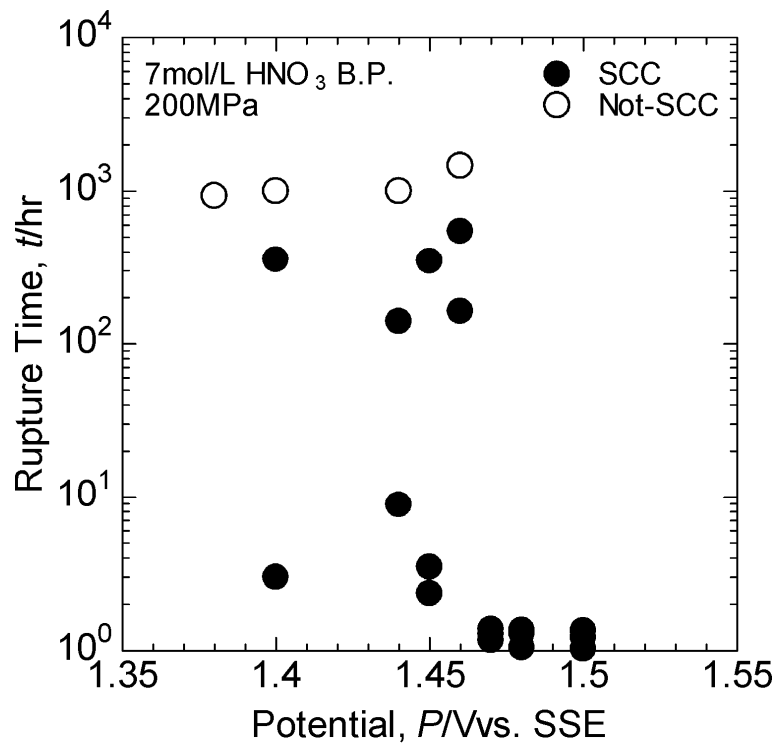


図 3. 1. 2-4 破断時間と試験電位との関係

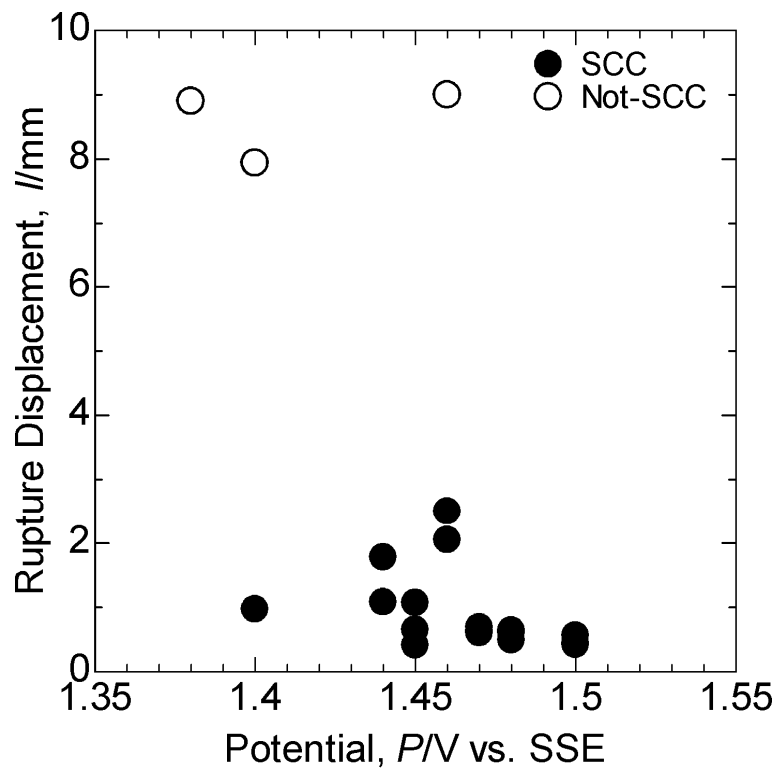


図 3. 1. 2-5 破断伸びと試験電位との関係

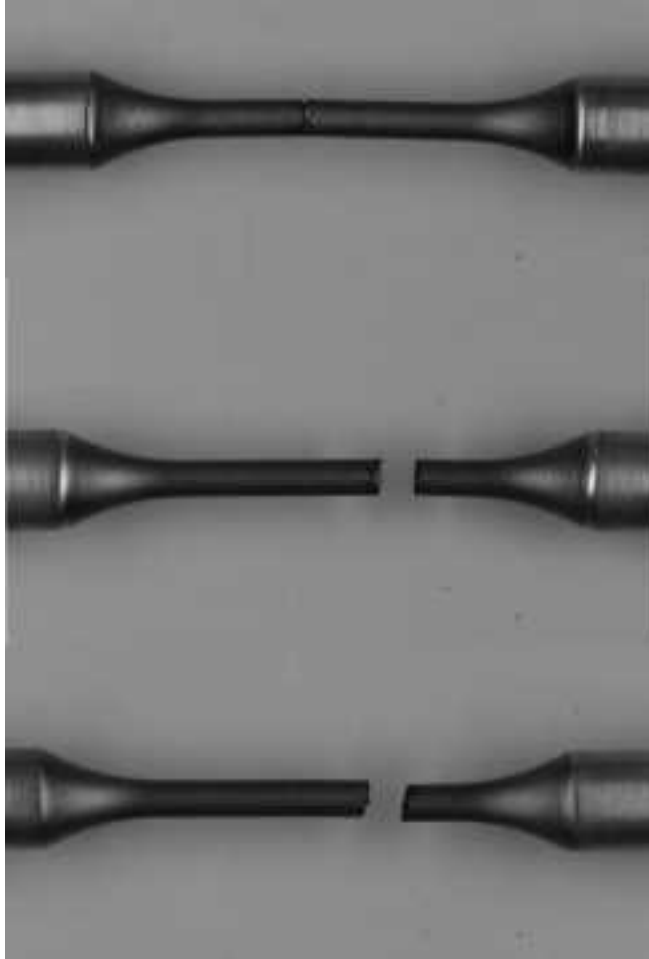


図 3.1.2-6(a) 試験後の試験片外観写真(1.50V)

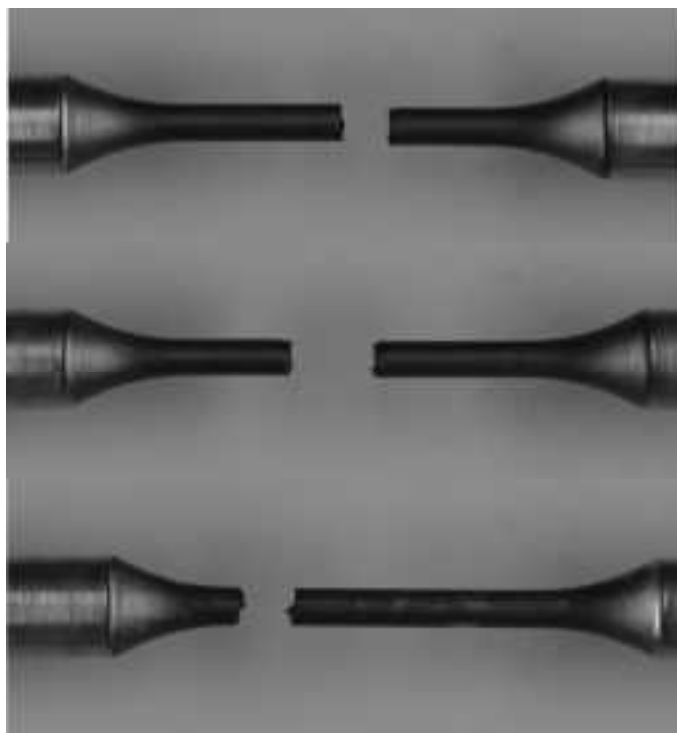


図 3. 1. 2-6(b) 試験後の試験片外観写真(1. 48V)



図 3. 1. 2-6(c) 試験後の試験片外観写真(1. 47V)

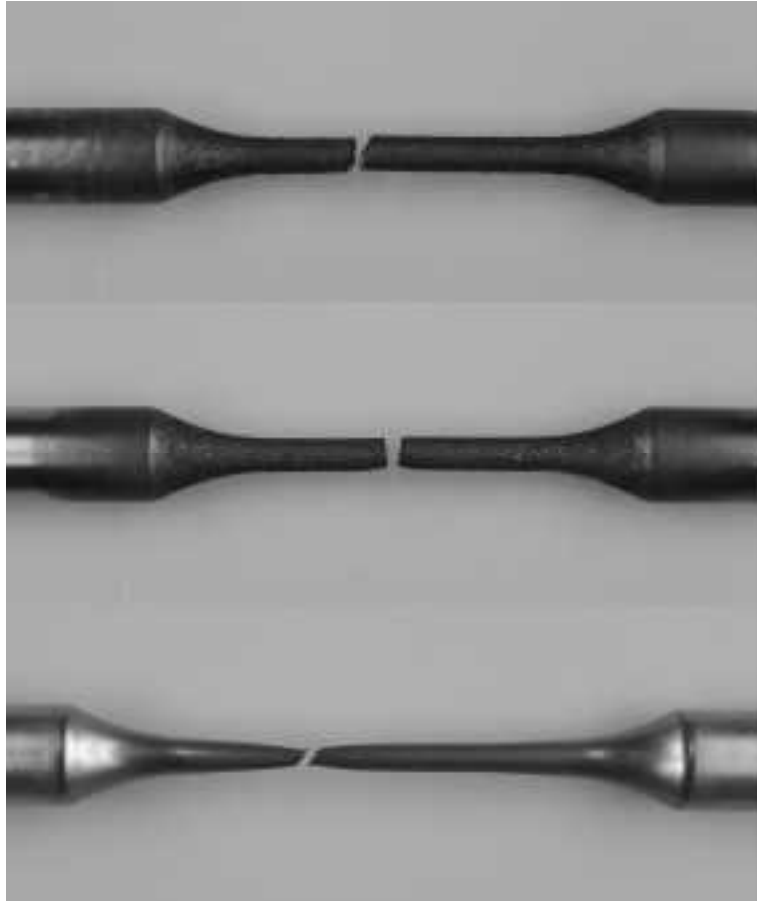


図 3.1.2-6(d) 試験後の試験片外観写真(1.46V)

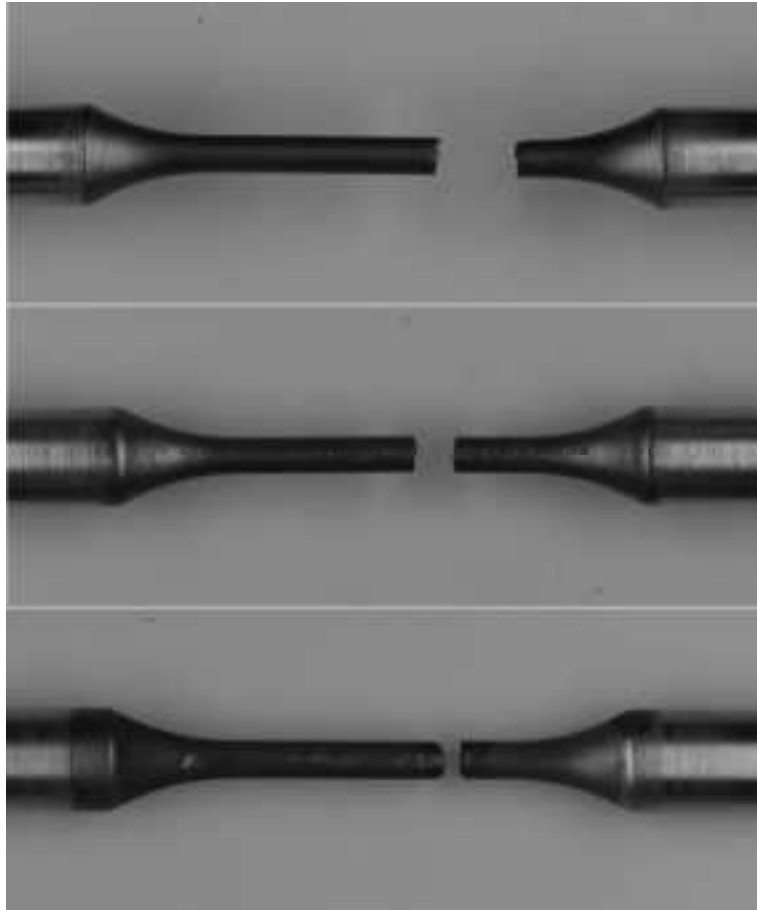


図 3. 1. 2-6(e) 試験後の試験片外観写真(1. 45V)



図 3.1.2-6(f) 試験後の試験片外観写真(1.44V)

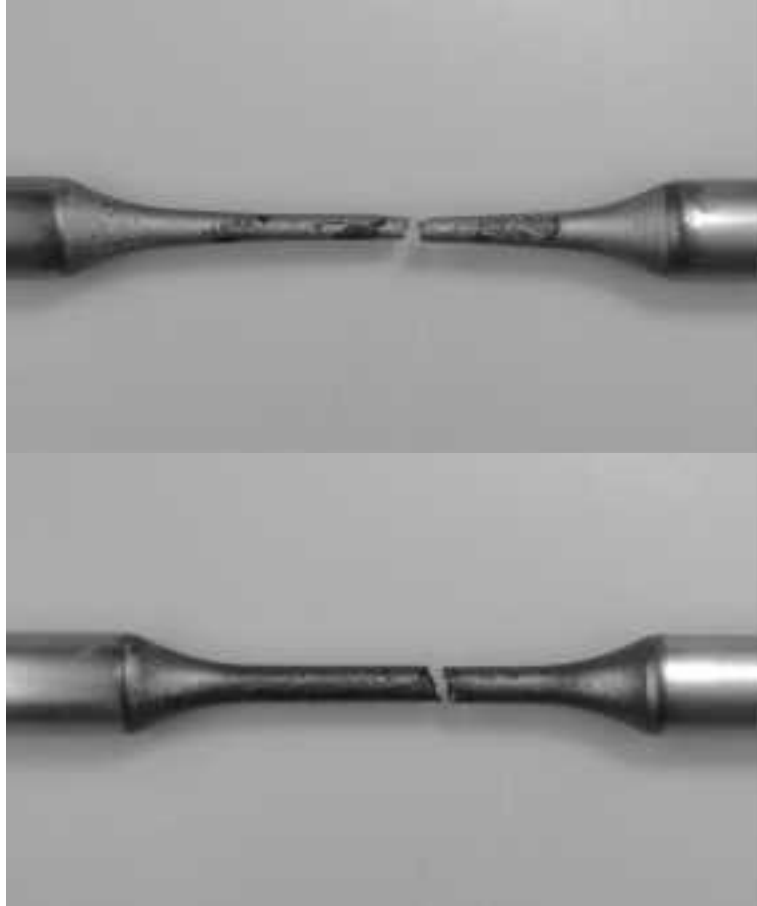


図 3. 1. 2-6(g) 試験後の試験片外観写真(1. 40V)



図 3. 1. 2-6(h) 試験後の試験片外観写真(1.38V)

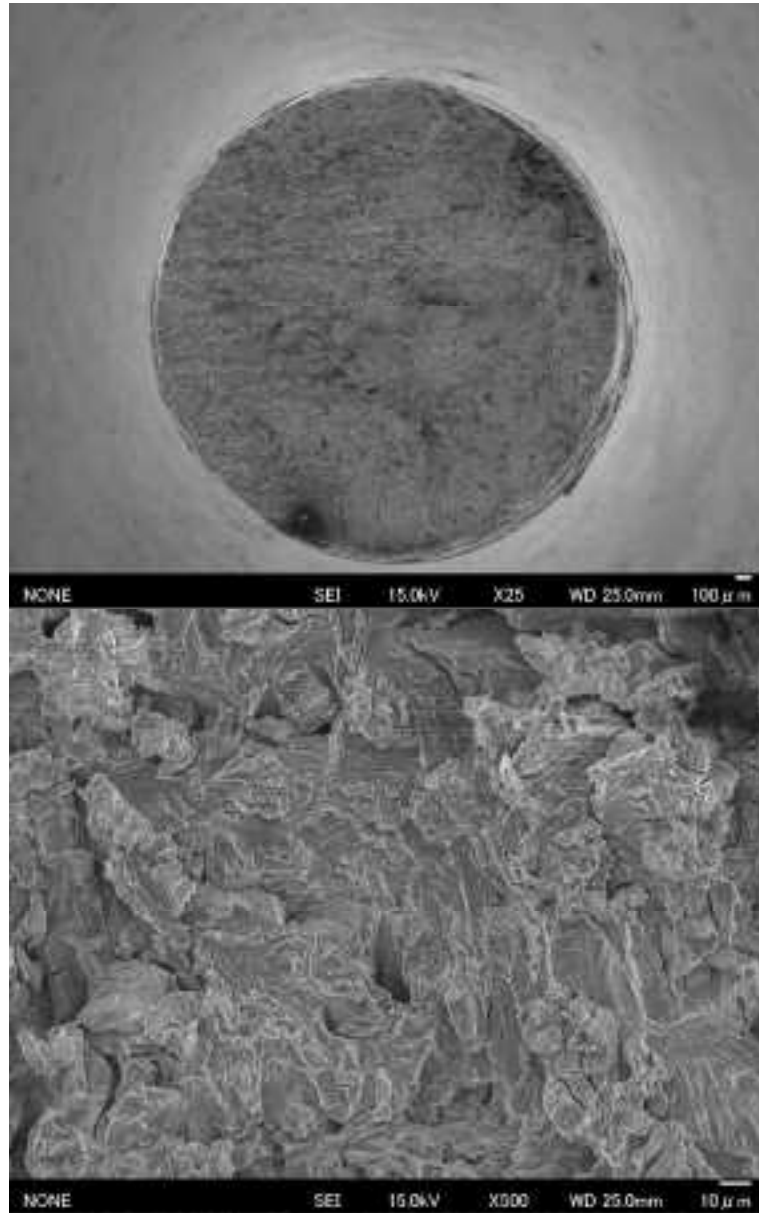


图 3.1.2-7(a) 試驗片断面 SEM 写真(1.50V)

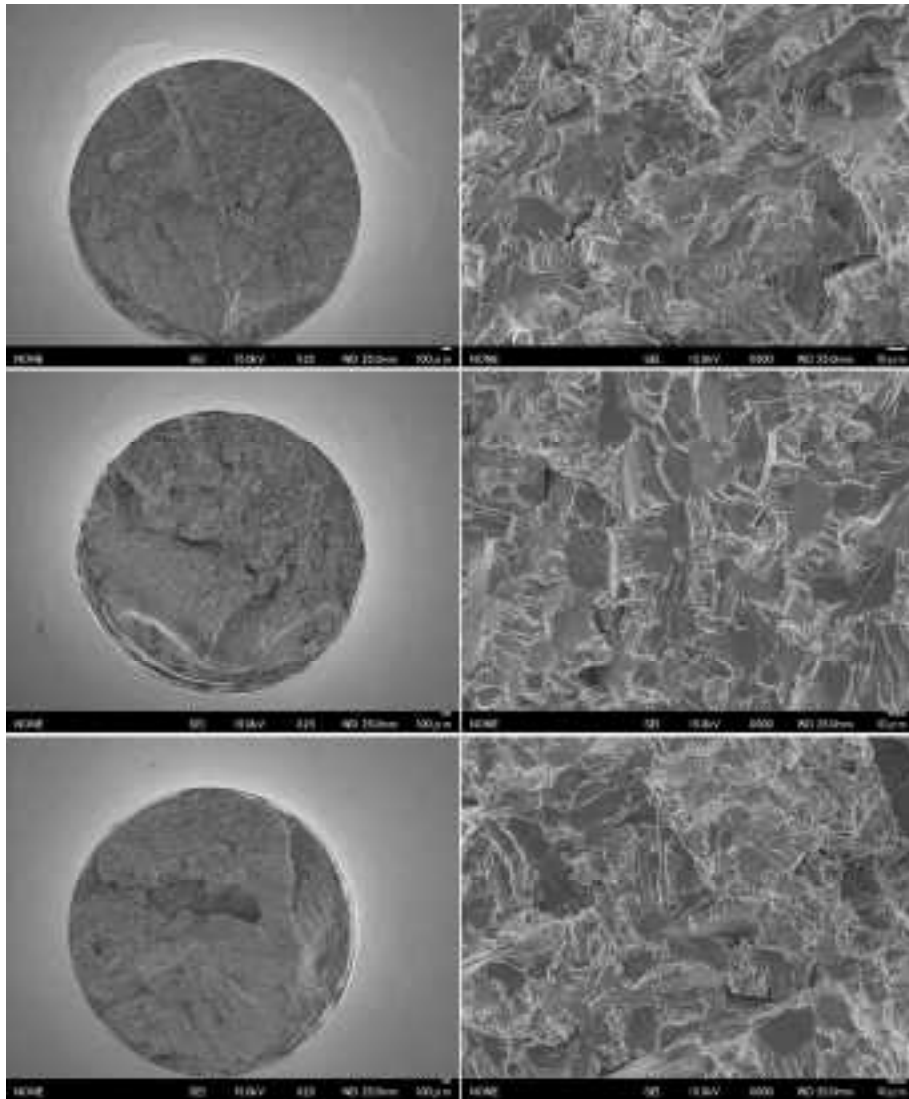


图 3. 1. 2-7(b) 試驗片断面 SEM 写真(1. 48V)

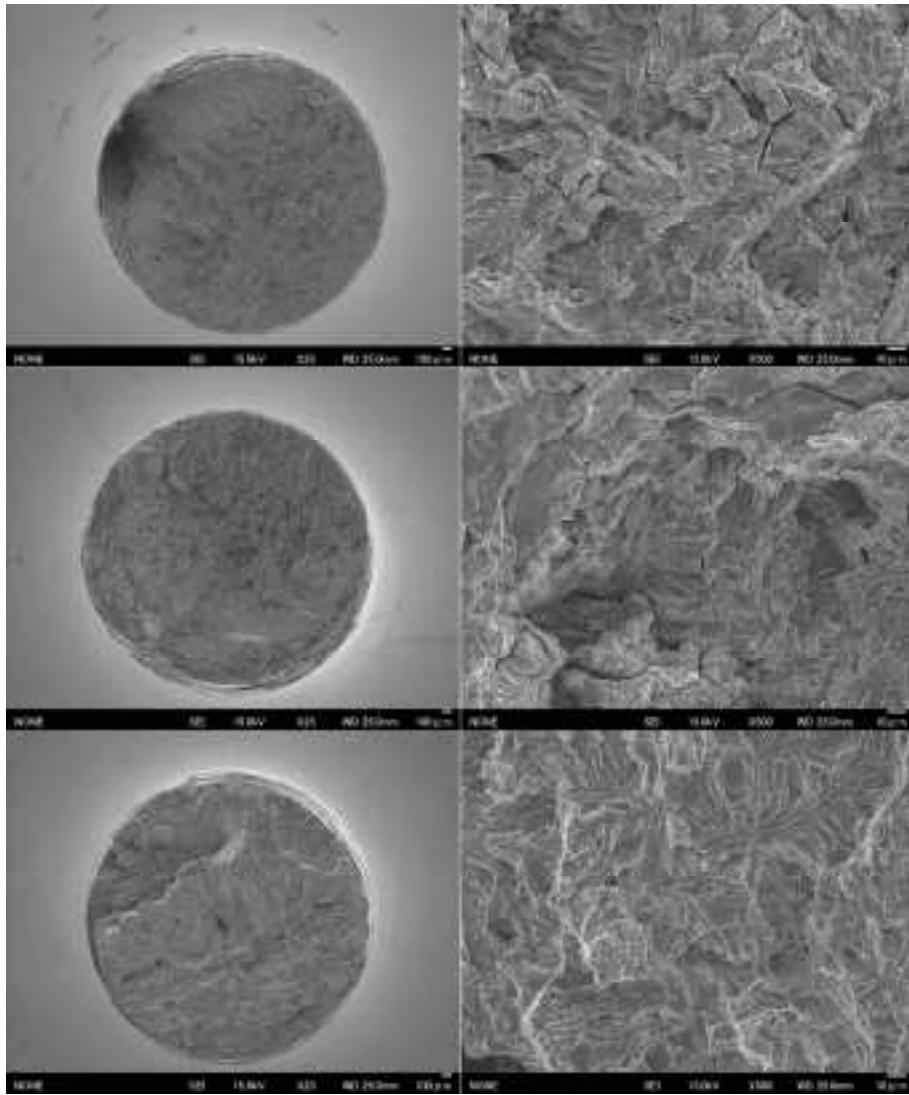


図 3. 1. 2-7(c) 試験片断面 SEM 写真(1. 47V)

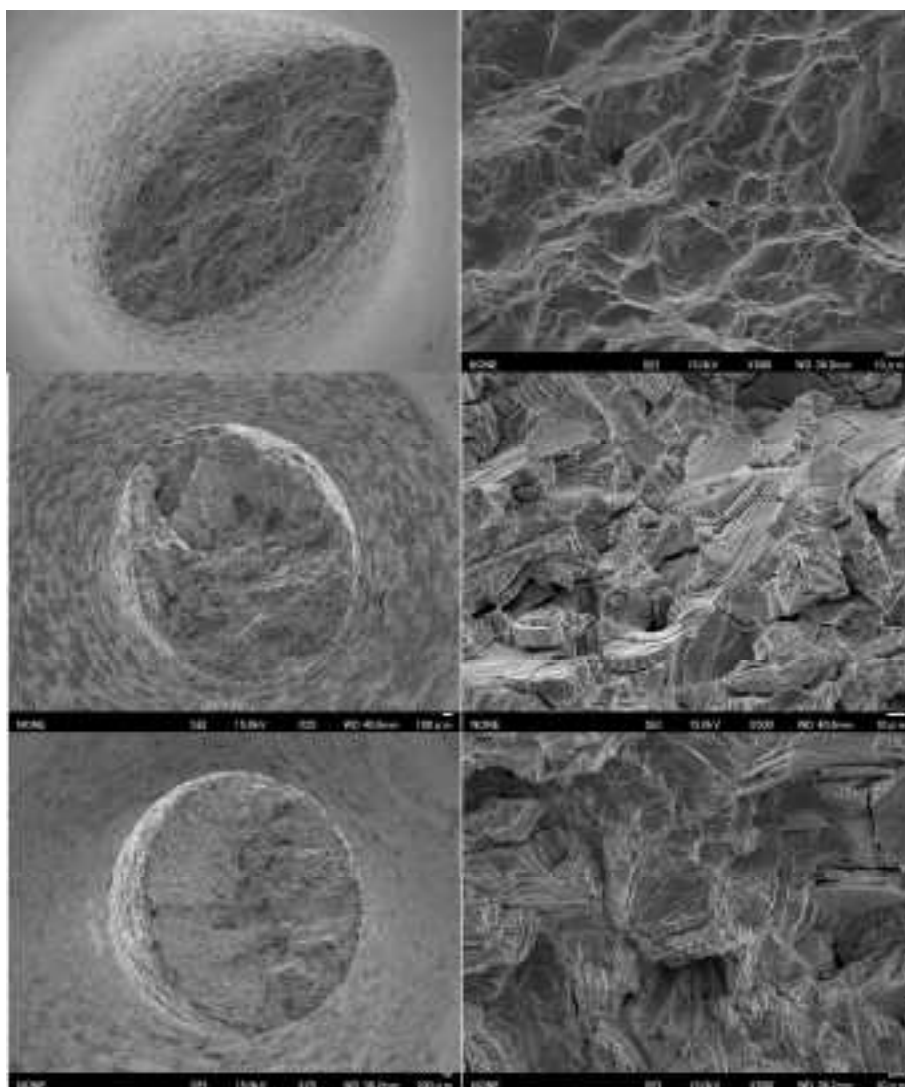


图 3. 1. 2-7(d) 試験片断面 SEM 写真(1.46V)

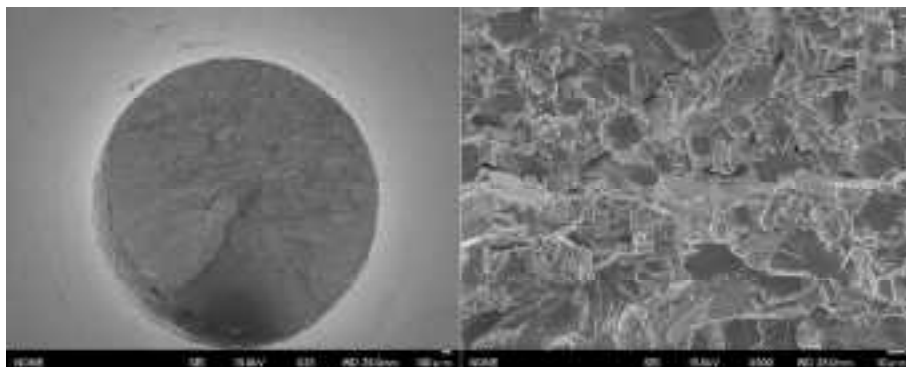


图 3.1.2-7(e) 試驗片断面 SEM 写真(1.45V)

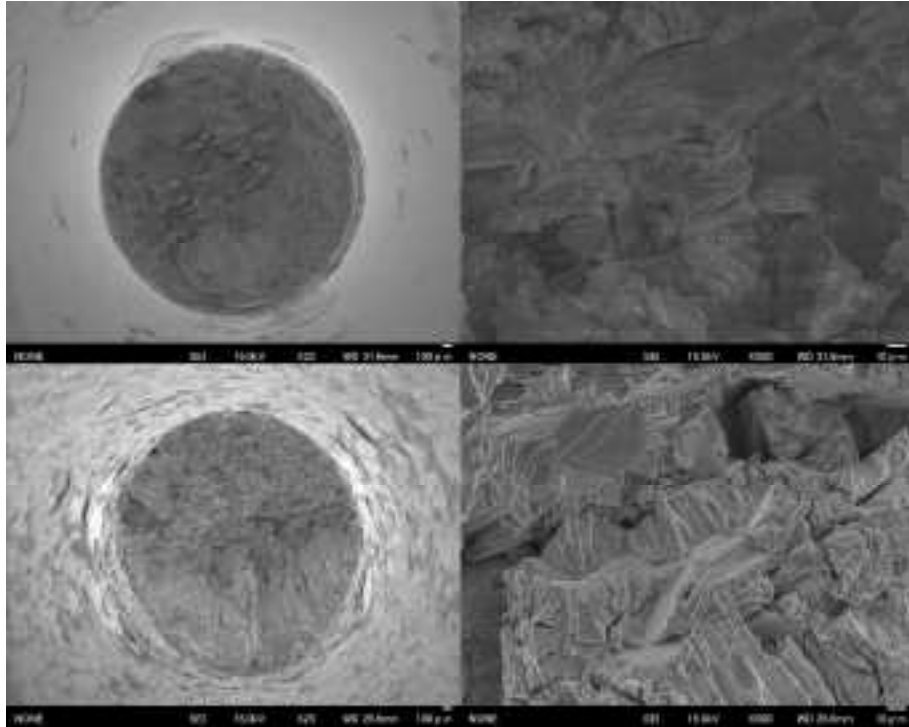


图 3.1.2-7(f) 試驗片断面 SEM 写真(1.44V)

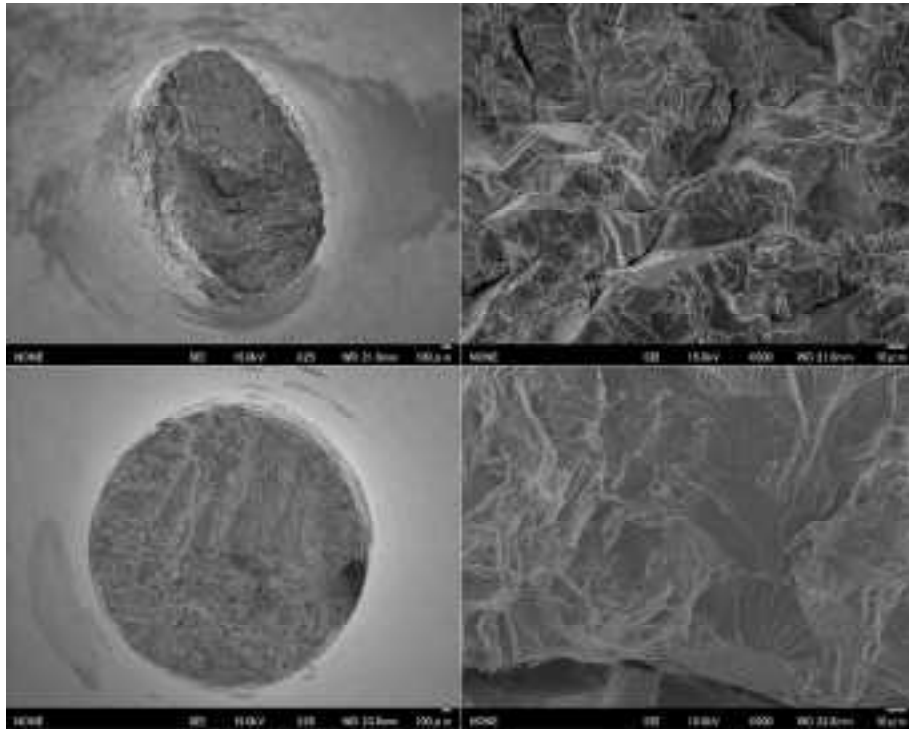


図 3. 1. 2-7(g) 試験片断面 SEM 写真(1. 40V)

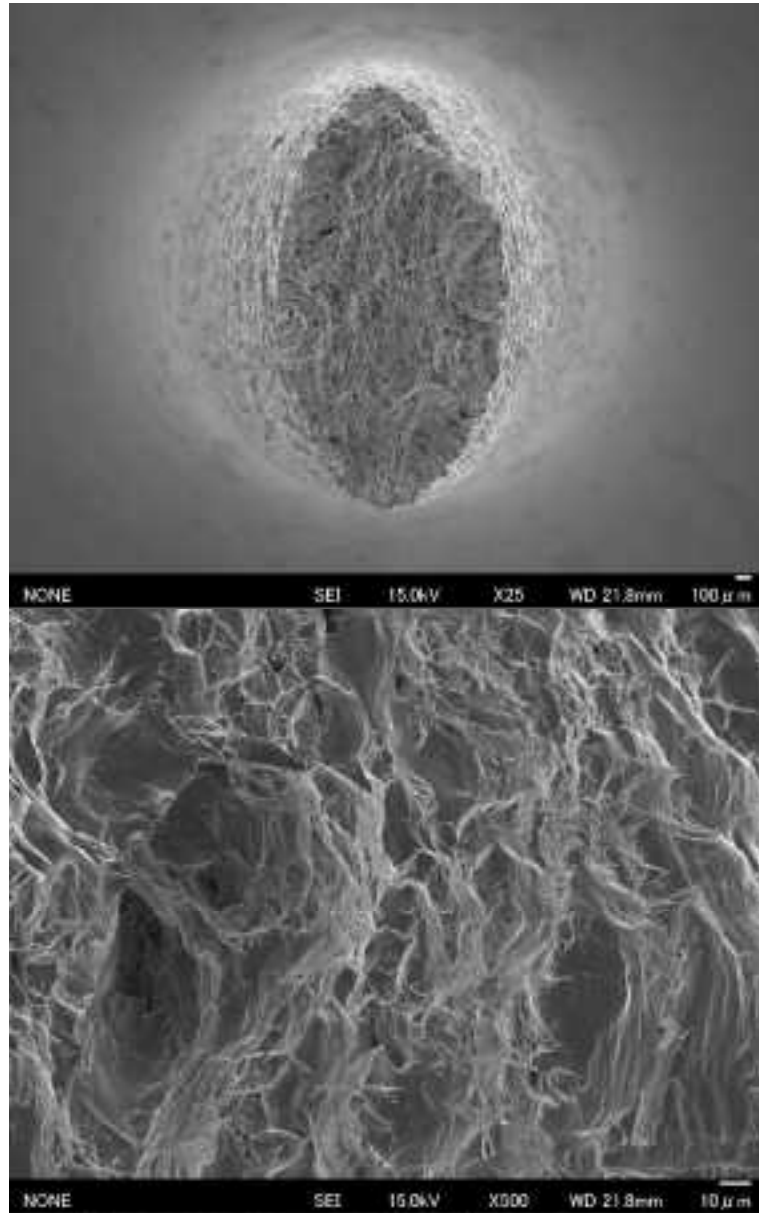


图 3.1.2-7(h) 試驗片断面 SEM 写真(1.38V)

② ジルコニウムの変色皮膜生成に及ぼす酸種類の影響検討

ジルコニウムの沸騰硝酸中における応力腐食割れ発生条件を、梶村らは定ひずみ速度引張試験を用いて検討した(参 3.1.2-1)。論文の中で、梶村らはジルコニウムの応力腐食割れは変色皮膜の溶解(式 3.1.2-1 および 2) による破壊が原因であると推定している。



この推定が正しければ、ジルコニウムの変色皮膜の生成およびその破壊(剥離)挙動は酸の種類によらず、水素イオン濃度(pH)に依存して発生することになるため、ジルコニウムの変色皮膜型 SCC の発生条件およびその機構の検討が容易になると考えられる。

そこで、代表的な酸として硝酸、塩酸、および硫酸を選択し酸濃度のアノード分極挙動への影響、およびアノード分極で生成する変色皮膜の構造への影響を検討した。

a. 試験方法

供試材として、本受託研究で用いている工業用純ジルコニウム圧延板を用いた。試験片形状はφ20x5mmの円盤状とした。試験片形状を図 3.1.2-5 に示す。試験片表面はエメリー紙を用いて#800 まで研磨した。アノード分極測定に用いた試験装置外観写真を写真 3.1.2-2 に示す。

酸として、硝酸、塩酸および硫酸を用いた。酸の濃度は、0.3、1.0、3.0、および7.0 mol/L とした。試験温度は沸点とした。アノード分極測定方法は、JIS G 0579 に準じて実施した。走印開始電位は自然浸漬電位の-0.5 V vs. SSE から開始した。電位走印速度は0.33 mV/sec とした。走印停止電位は、試験時の電流密度が100 mA/cm²に達した電位とした。また、印加電位が5 V に到達した場合は、試験装置の都合により電流密度が100 mA/cm²に到達していない場合でも試験を終了した。

b. 試験結果

図 3.1.2-8(a)~(c)にアノード分極試験で得られた、ジルコニウムの各沸騰酸中におけるアノード分極曲線を示す。硫酸中では、いずれの濃度においても自然浸漬電位は変わらず、また5V印加しても電流密度は10~100 μA/cm²で一定となった。塩酸中では、自然浸漬電位は濃度の増加とともに、貴な電位に移動した。また、急激な電流の立ち上がりを示す電位が測定され、立ち上がりの電位は酸濃度の増加とともに低電位側に移動した。この急激な電流密度増加の挙動は、ステンレス鋼の塩化物イオン溶存液中における孔食発生電位の挙動に類似している。硝酸中では、酸濃度の増加とともに自然浸漬電位が高電位側に移動した。また、電流密度が増加する電位は硝酸濃度の増加とともに低電位側に移動した。この電流密度の立ち上がりは塩酸中と比較すると急激なものではなく、なだらかである。

図 3.1.2-9(a)~(c)にアノード分極後の試験片外観写真を示す。硫酸中では、硫酸濃度の増加とともに試験片外観は黄色から紫色に全体が変色した。塩酸中では、試験片の一部に黒色で円形

の変色皮膜が発生した。硝酸中では、試験片の全体に黒色で点状の変色皮膜が発生した。

各酸濃度の内、3 mol/L の濃度で分極測定した試験片についてFIB-TEM法で変色皮膜の断面構造を観察した結果を図 3.1.2-10(a)～(c)に示す。硫酸中で生成した変色皮膜の厚さは約 200 nm で、その厚さは試験片表面からほぼ均一であった。塩酸中で発生した変色皮膜は、ジルコニウムのごく表面に存在し厚さは測定可能なもので約 10nm 程度であった。硝酸中で発生した変色皮膜は、厚さが約 3.0 μm あり、他の酸と比較して厚くかつ皮膜の中に微細なき裂が発生している様子が観察された。

各変色皮膜から解析された制限視野回折像を図 3.1.2-11(a)～(c)に示す。これらの解析結果は、硫酸中で発生した変色皮膜は、正方晶型の酸化ジルコニウムであり、塩酸中および硝酸中で発生した変色皮膜は立方晶型の酸化ジルコニウムであることを示している。

これらの結果より、ジルコニウムは酸の種類によって変色皮膜の生成挙動が異なるだけでなく、結晶構造および厚さも変化することが明らかとなった。従って、硝酸中で発生する変色皮膜の生成挙動については、単に水素イオン濃度 (pH) に依存して生成するのではなく、硝酸がジルコニウムの変色皮膜の生成に直接影響を与えている可能性が示唆された。

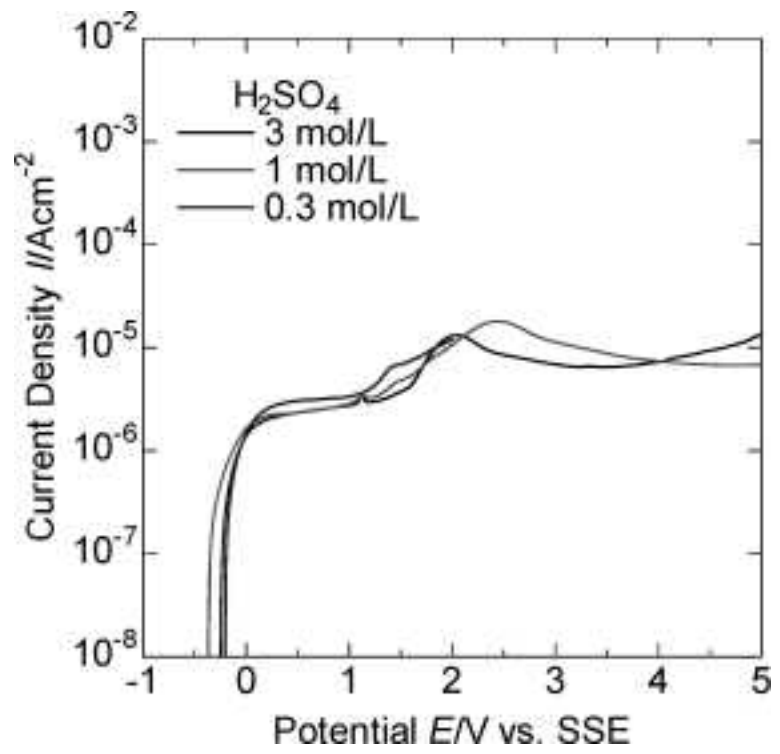


図 3. 1. 2-8(a) ジルコニウムの沸騰硫酸中におけるアノード分極曲線

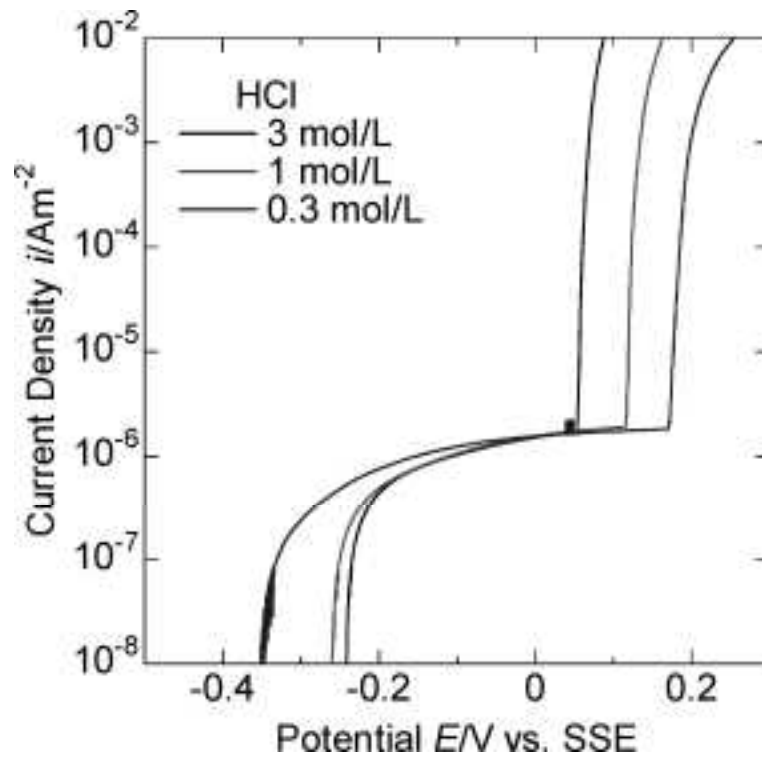


図 3. 1. 2-8(b) ジルコニウムの沸騰塩酸中アノード分極曲線

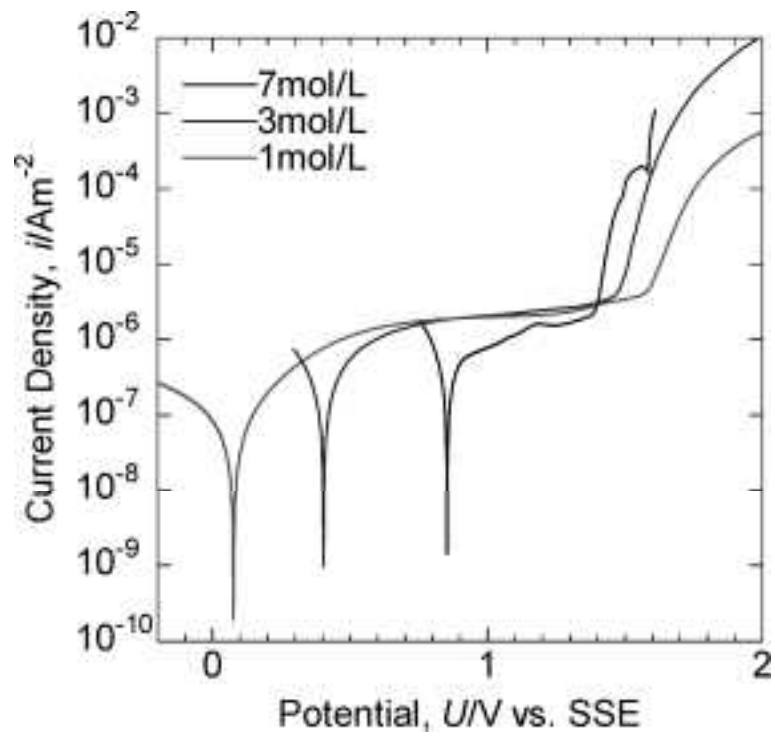


図 3.1.2-8(c) ジルコニウムの沸騰硝酸中アノード分極曲線

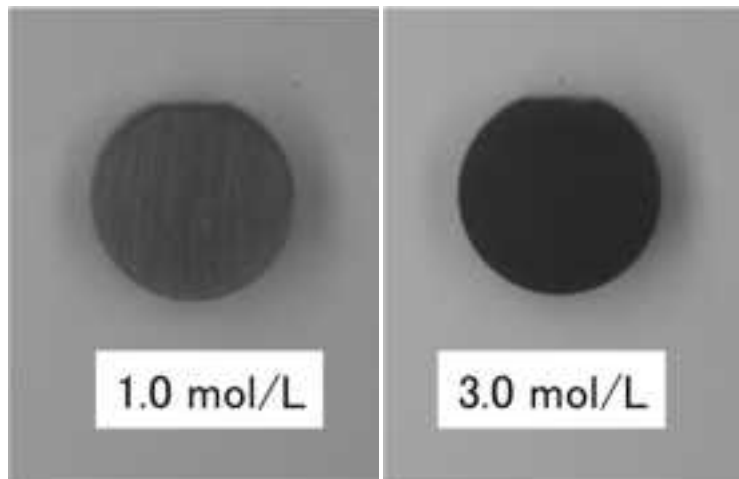


図 3. 1. 2-9(a) アノード分極試験後の外観写真(硫酸)

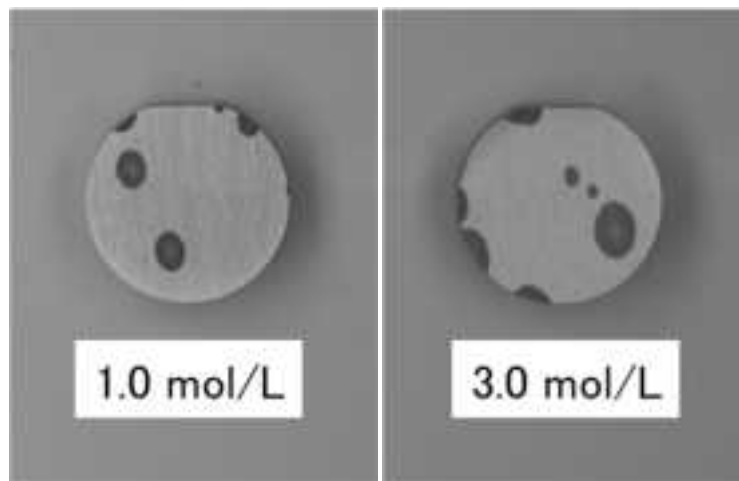


図 3. 1. 2-9(b) アノード分極試験後の外観写真(塩酸)

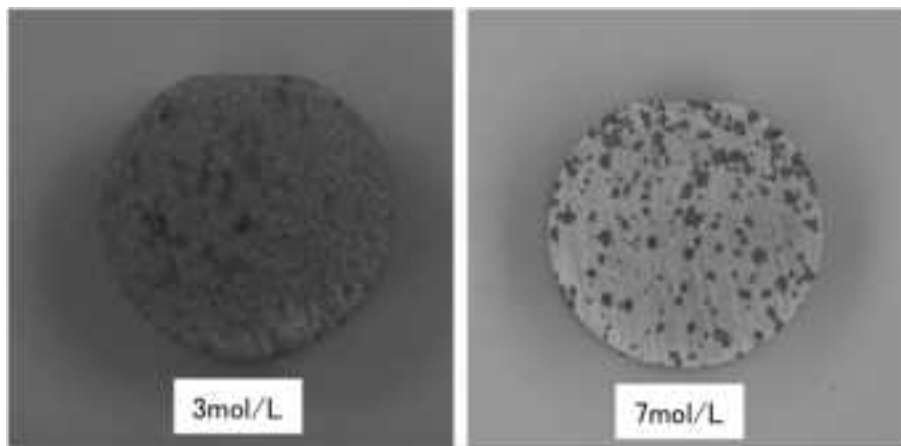


図 3. 1. 2-9(c) アノード分極試験後の外観写真(硝酸)

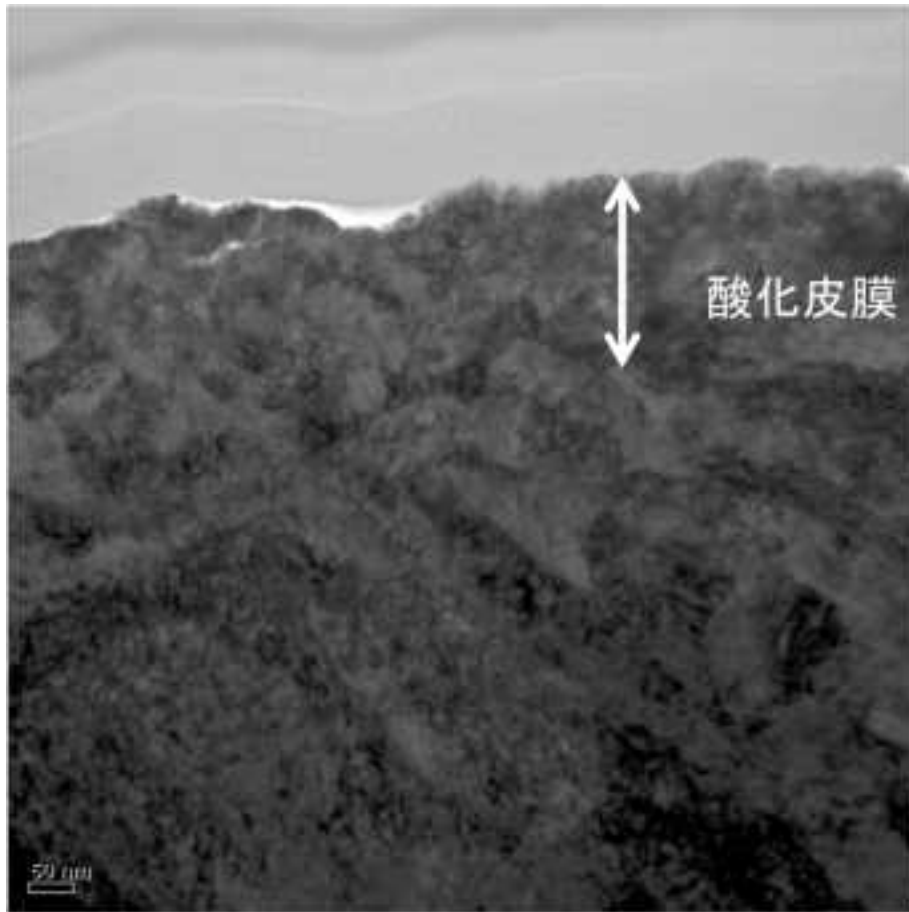


図 3. 1. 2-10(a) 硫酸中で生成した酸化皮膜の TEM 写真

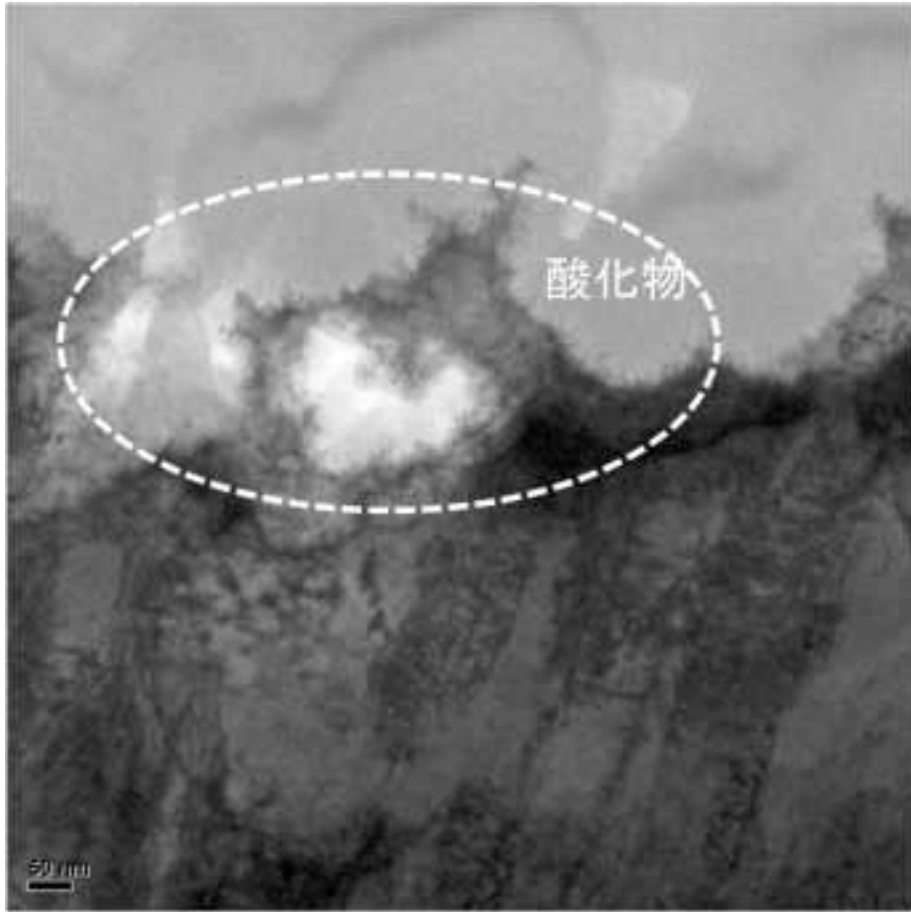


図 3.1.2-10(b) 塩酸中で生成した酸化物の TEM 写真

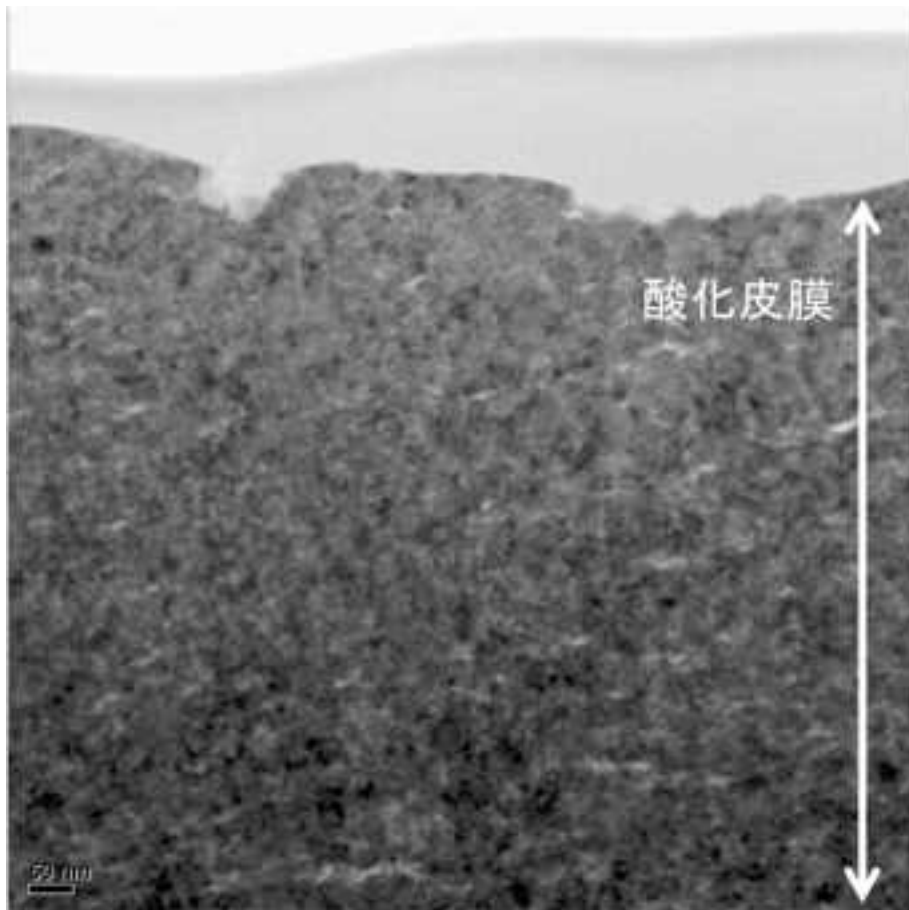
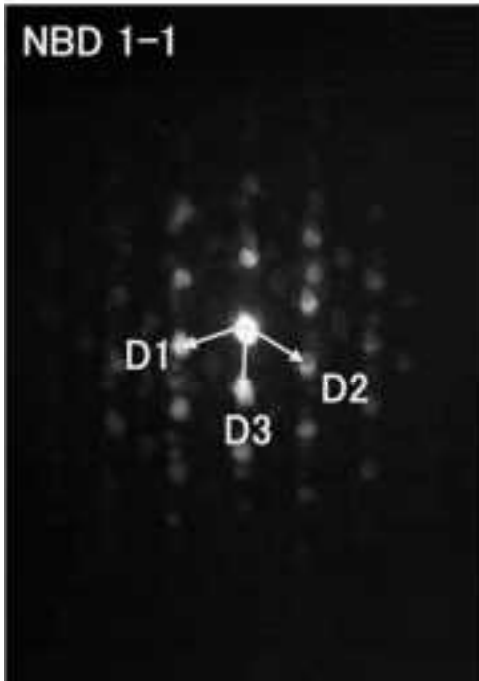
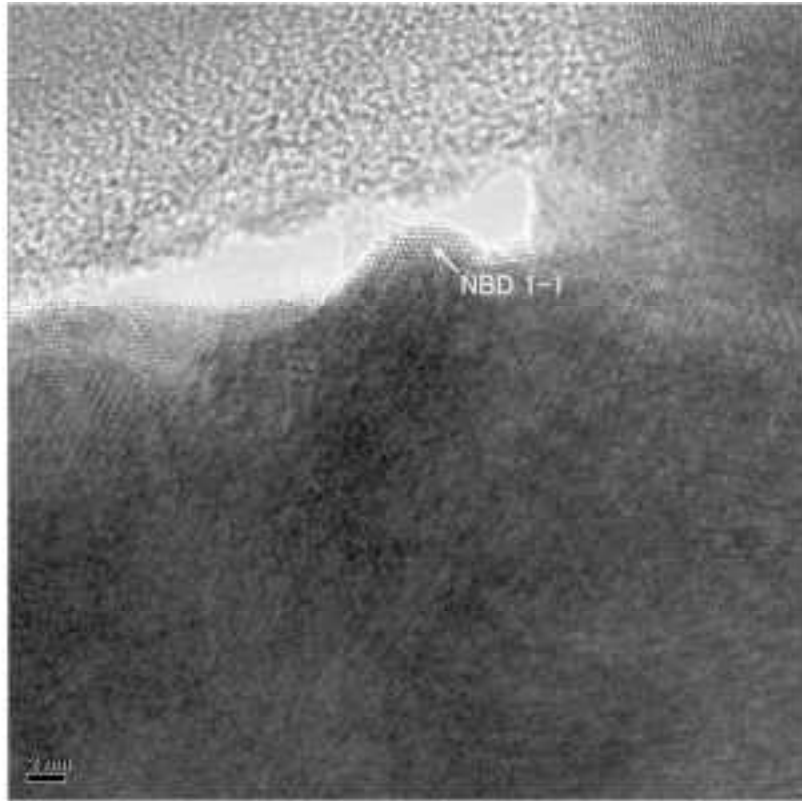


図 3. 1. 2-10(c) 硝酸中で生成した酸化皮膜の TEM 写真



ZrO ₂ <00-050-1089> / [-1 1 1]入射 Tetragonal (Simple)			
	(h k l)	測定値 (Å)	計算値 (Å)
D1	1 0 1	2.945	2.950
D2	0 1 -1	2.858	2.950
D3	1 1 0	2.492	2.544

図 3. 1. 2-11 (a) 硫酸中で生成した酸化皮膜の回折図形

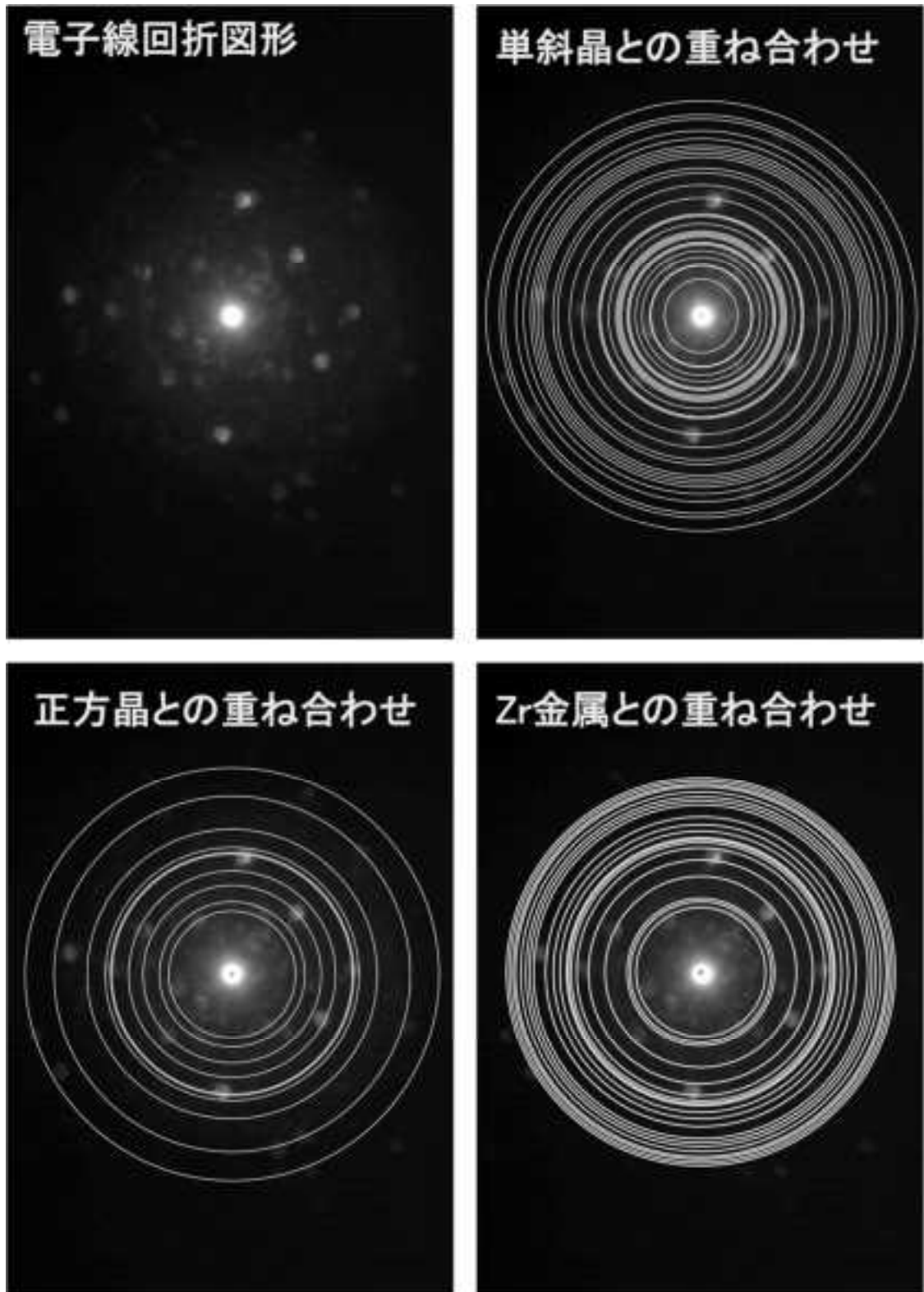
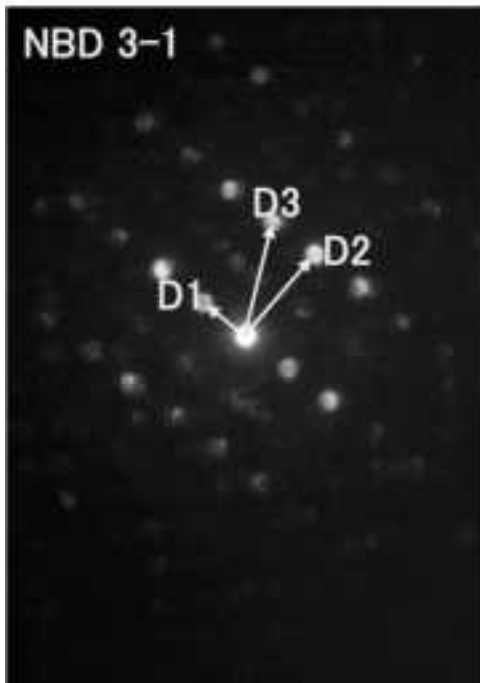
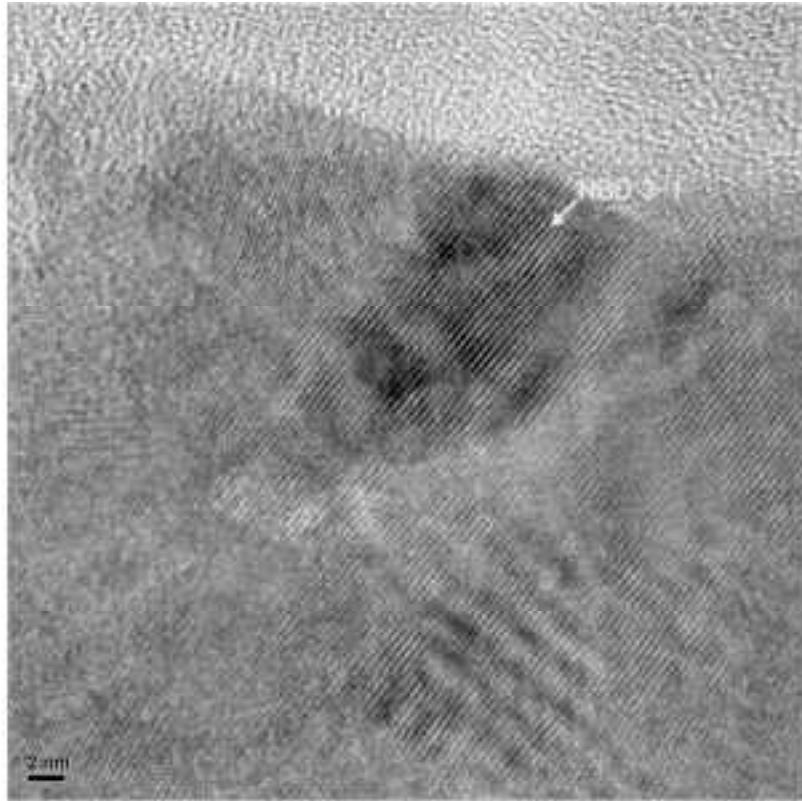


図 3. 1. 2-11 (b) 塩酸中で生成した酸化皮膜の回折図形



ZrO ₂ <00-037-1484> / [0 0 4]入射 Monoclinic (Simple)			
	(h k l)	測定値 (Å)	計算値 (Å)
D1	1 -1 0	3.738	3.697
D2	2 2 0	1.834	1.848
D3	3 1 0	1.661	1.657

ZrO ₂ <00-050-1089> / [0 0 2]入射 Tetragonal (Simple)			
	(h k l)	測定値 (Å)	計算値 (Å)
D1	1 0 0	3.738	3.598
D2	0 2 0	1.834	1.799
D3	1 2 0	1.661	1.609

図 3. 1. 2-11(c) 硝酸中で生成した酸化皮膜の回折図形

3.2. 異材接合継手の水素ぜい化割れ試験

ジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼より構成される異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を取得することを目的として、タンタルを対象として硝酸溶液中における放射線分解水素吸収挙動、電気化学的手法を用いた水素吸収・水素ぜい化挙動、及び水素拡散挙動を検討する試験を実施した。また、環境割れ観察試験装置（原子間力顕微鏡）を整備し、異材継手界面の表面形態を観察するとともに、TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析法）を用いた異材継手界面の水素化物形成状況を評価し、水素化物の形成状況を観察した。

さらに、ジルコニウムにおける水素吸収挙動に関する過去の研究事例について文献調査を行った。

3.2.1. 水素吸収ぜい化割れ評価試験

① 放射線分解水吸収によるぜい化検討試験

a. 試験方法

供試材として、平成24年度に購入した工業用純タンタル(Ta)圧延板(ASTM B708 R05200)を用いた。供試材の化学分析値を表3.2.1-1に示す。試験片形状はφ3x20mmの平行部を有するダンベル型試験片とした。試験片形状を図3.2.1-1に示す。引張試験は、平成24年度に整備したバネ式定荷重引張試験装置に、耐硝酸性と同時に耐放射線性を考慮してガラスおよびジルコニウムで構成された腐食セルを取り付けて実施した。バネ式引張試験装置の外観を図3.2.1-2に、腐食セルの外観を図3.2.1-3に示す。

放射線源として、原子力機構の高崎量子応用研究所にあるγ線照射施設であるコバルト60照射棟において行った。照射線量は、引張試験装置の設置できる条件で得られる最大の水素発生量となる、3.0kGy/hとした。試験応力は降伏応力である270MPaとし、試験温度は室温、試験溶液は3mol/Lで実施した。

b. 試験結果

タンタルにおけるγ線照射下における定荷重引張試験では、2500時間経過後も破断しなかった（平成27年2月現在）。試験中の定荷重引張試験装置外観を写真3.2.1-3に示す。引張試験は継続して実施する。

表 3.2.1-1 タンタル板材の化学分析値 (mass%)

C	O	N	H	Nb	Fe	Ta
0.001	0.001	<0.001	<0.0005	0.006	<0.001	balanced

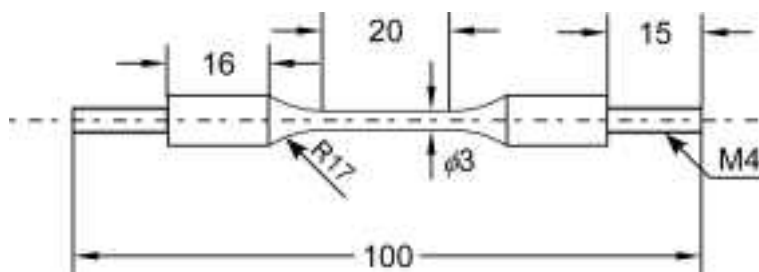


図 3.2.1-1 引張試験片形状

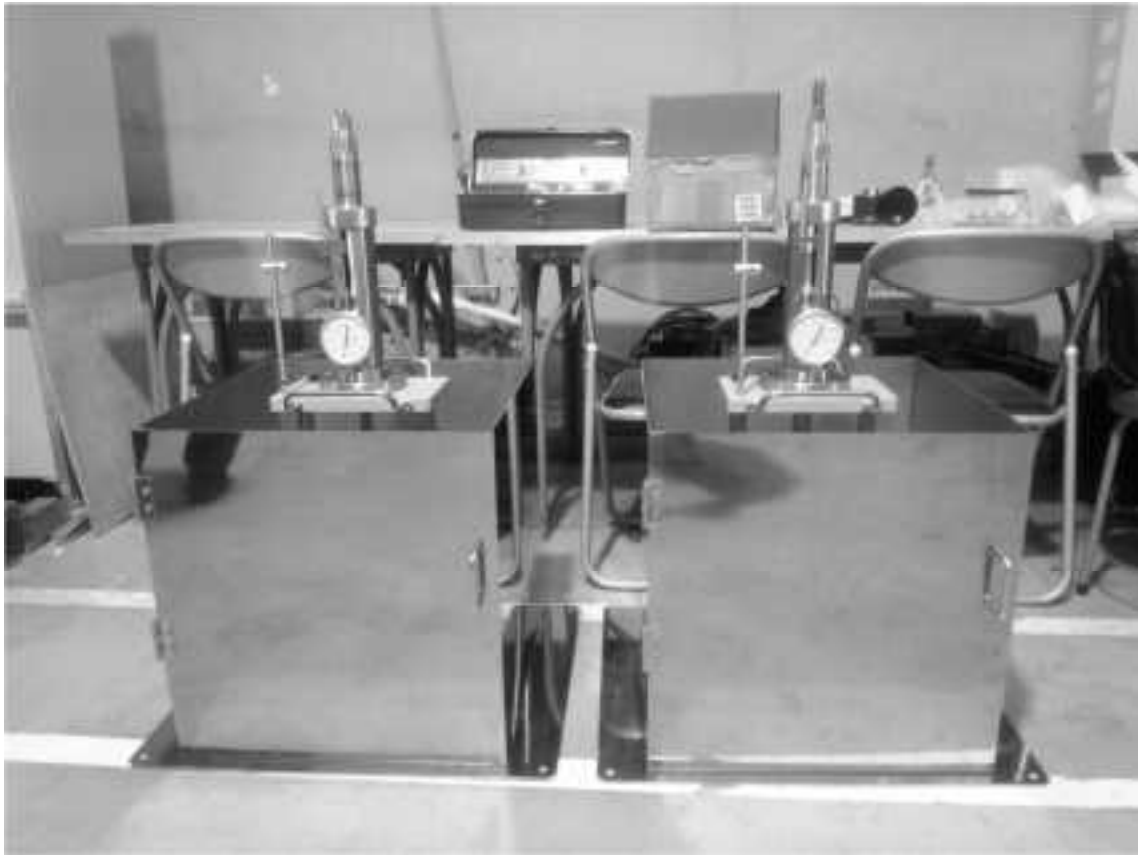


図 3. 2. 1-2 バネ式引張試験装置の外観



図 3. 2. 1-3 ガンマ線照射用試験セル外観

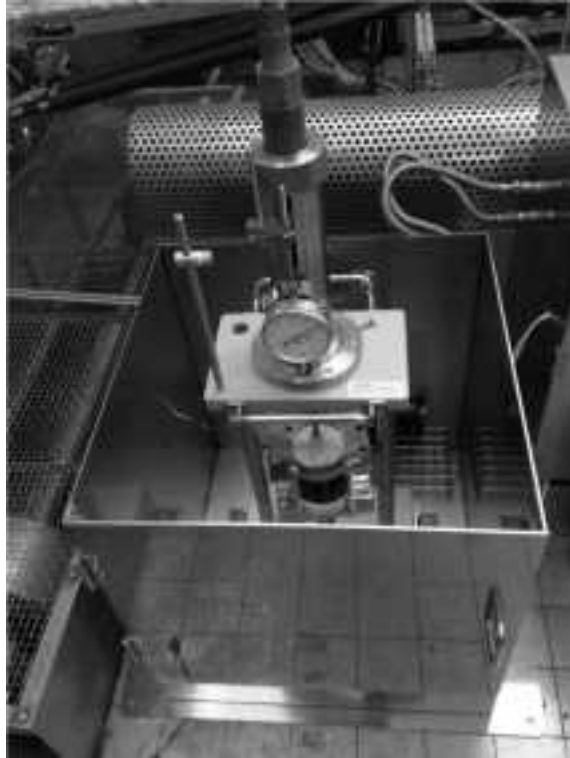


図 3. 2. 1-4 試験中の引張試験装置外観

② 放射線分解水素吸収挙動検討試験

a. 試験方法

放射線環境下水素吸収試験は、放射線分解水素吸収によるぜい化評価試験と同様にタンタルについて原子力機構の高崎量子応用研究所のコバルト 60 照射施設で、 γ 線を用いて実施した。

試験片形状は 1x10x10mm の正方形の板材とした。試験片表面は#800 までエメリー紙により研磨した。放射線分解水素発生速度と水素吸収挙動との関係を検討するため、短時間の 1000 時間照射、および長時間の 3000 時間の照射をそれぞれ行った。

3000 時間の照射では主として水素吸収量の時間依存性をみるため、硝酸濃度は 3 および 7mol/L で、線量率は照射容器の耐久性を考慮し 1 および 3kGy/h で行った。N 数は 3 で行った。

1000 時間の照射では主として水素吸収量の線量率および溶液影響依存性をみるため、線量率を 1, 3, および 5kGy/h とし、硝酸濃度を 0 (純水), 1, 3, 7mol/L で行った。N 数は 1 で行った。

照射後、昇温脱離ガス分光法により Ta 中の水素濃度を分析した。昇温範囲は室温から 1000°C とし、昇温速度は 10°C/min で行った。

b. 試験結果

図 3. 2. 1-5(a)～(d)に、照射試験後の試験片外観の例として 3000 時間照射後の資料の外観写真を示す。いずれの試料も試験片表面は金属光沢を保っており、外観からは照射下での硝酸浸漬による影響はみられなかった。昇温脱離ガス分光分析結果より得られた、水素放出量-温度曲線を図 3. 2. 1-6(a)～(d)に示す。いずれの試験片においても、水素の放出ピークは 600°C 近傍に出現した。後述する電気化学的水素チャージの試験結果(3. 2. 2 節)と比較すると、Ta 中に存在する水素は Ta に固溶されたものであることを示している。

これらの分析結果より得られた Ta 中の水素量を表 3. 2. 1-2(a)および(b)に示す。また、これらの水素吸収量と照射線量率との関係を図 3. 2. 1-7(a)および(b)に示す。照射前の切断まま材の Ta 中の水素量は 1.5 mass ppm であった。これらの結果より照射により Ta 中の水素濃度が照射前と比較して増加する傾向がみられた。しかしながら、照射時間、線量率、および硝酸濃度の違いによる明確な差異はみられなかった。また、分析された水素量は 2～6mass ppm 程度であり、過去の文献(参 3. 2. 1-1)で報告されている引張試験において水素ぜい化を示す濃度(約 20 mass ppm)には至っていない。しかし、照射により定性的に水素量が増加したことから、より長時間の試験を実施し時間依存性データを取得する必要があると考えられる。

(参考文献)

(参 3. 2. 1-1) W. A. SPITZIG et al., Material Science and Engineering, 91(1987)97-104

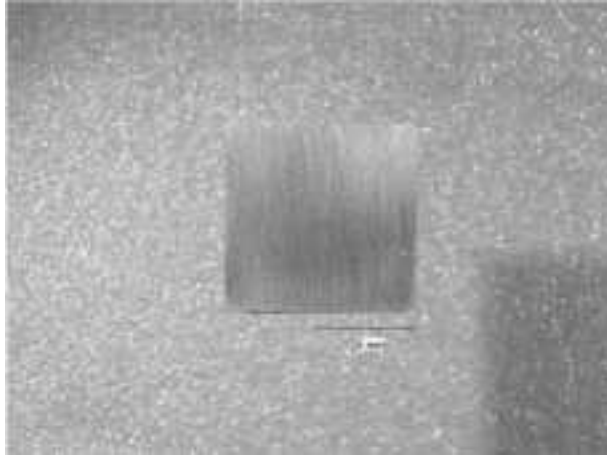


図 3. 2. 1-5(a)照射後の試験片外観写真(3mol/L 硝酸、1kGy/h、3000 時間)

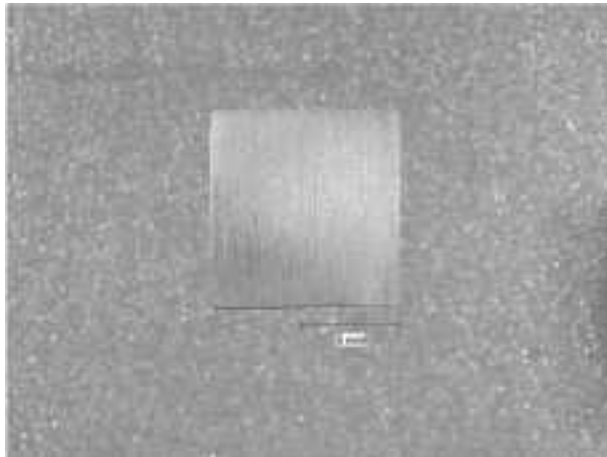


図 3. 2. 1-5(b)照射後の試験片外観写真(3mol/L 硝酸、3kGy/h、3000 時間)

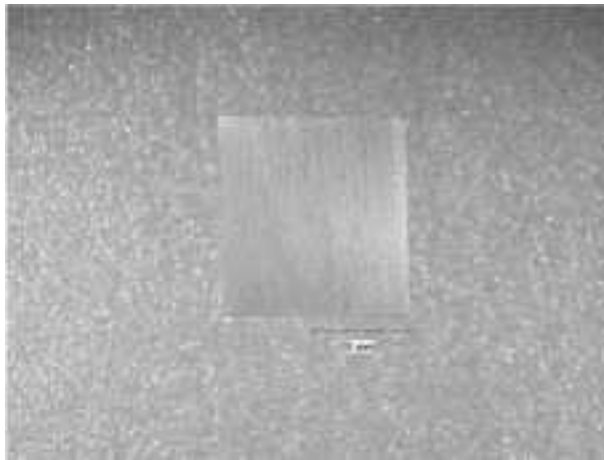


図 3. 2. 1-5(c)照射後の試験片外観写真(7mol/L 硝酸、1kGy/h、3000 時間)

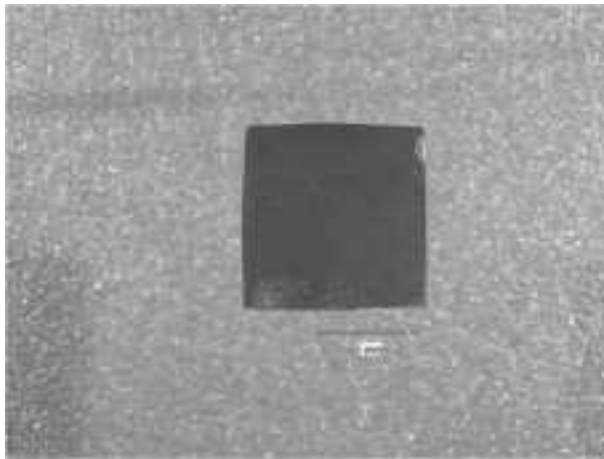


図 3. 2. 1-5(d)照射後の試験片外観写真(7mol/L 硝酸、3kGy/h、3000 時間)

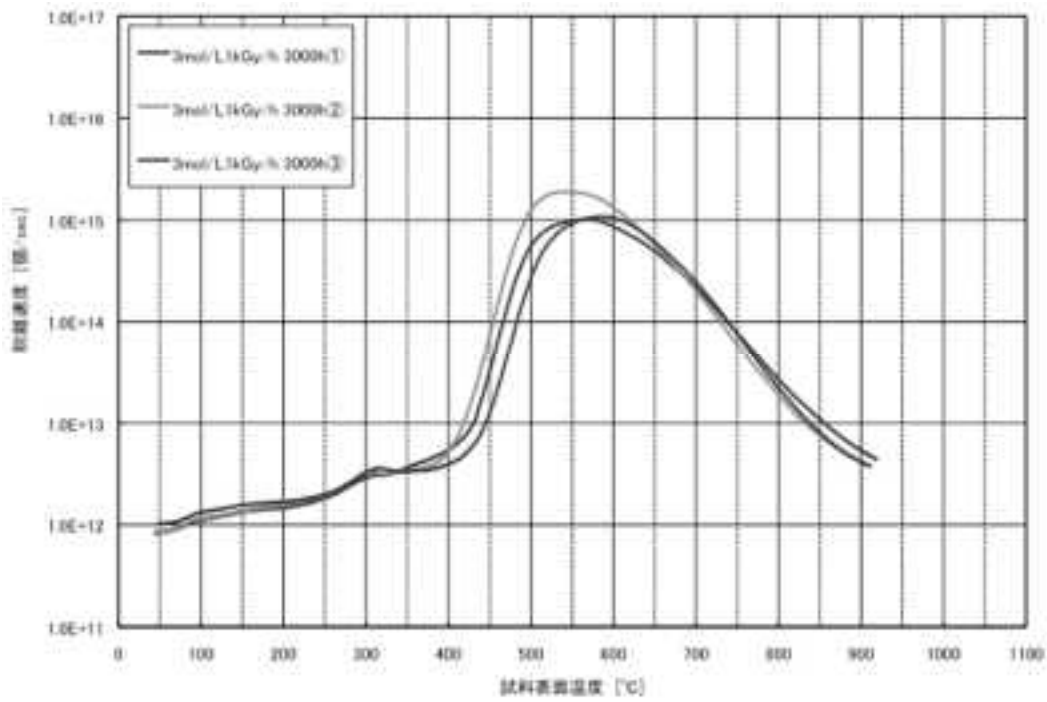


図 3.2.1-6(a) 水素放出量-温度曲線 (3 mol/L、1 kGy/hr、3000 hr)

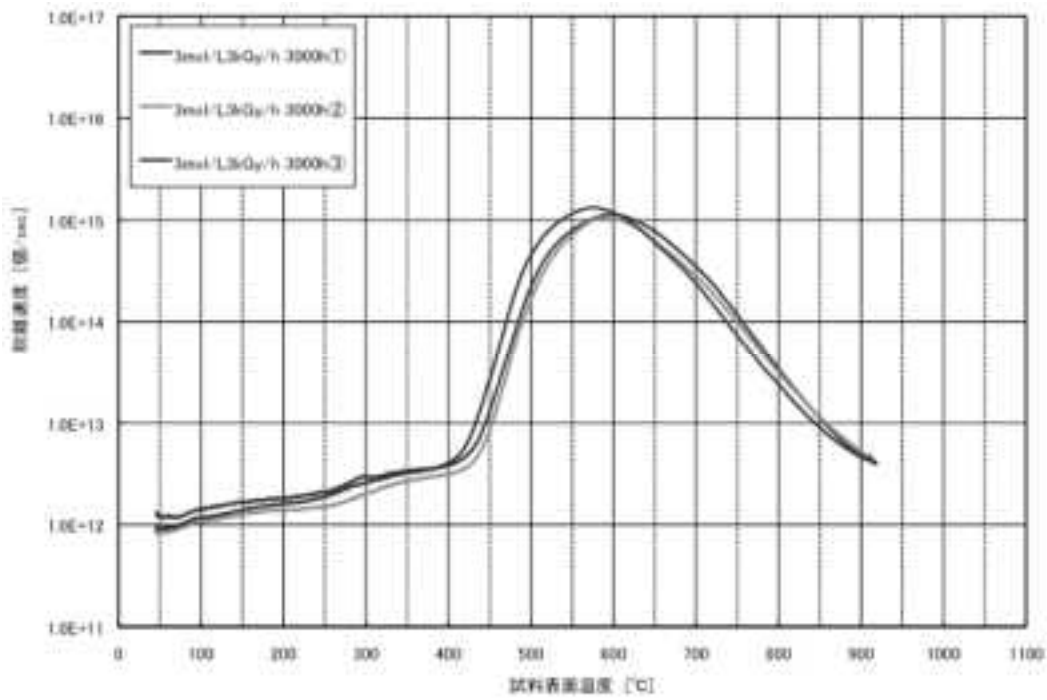


図 3.2.1-6(b) 水素放出量-温度曲線 (3 mol/L、3 kGy/hr、3000 hr)

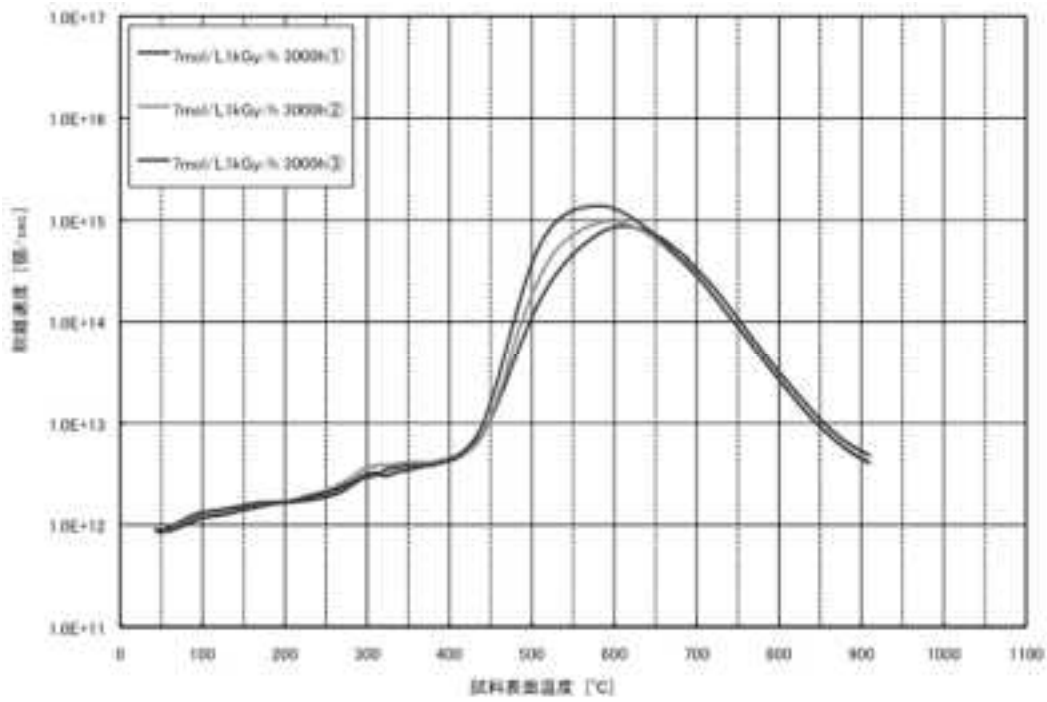


図 3.2.1-6(c) 水素放出量-温度曲線 (7 mol/L、1 kGy/hr、3000 hr)

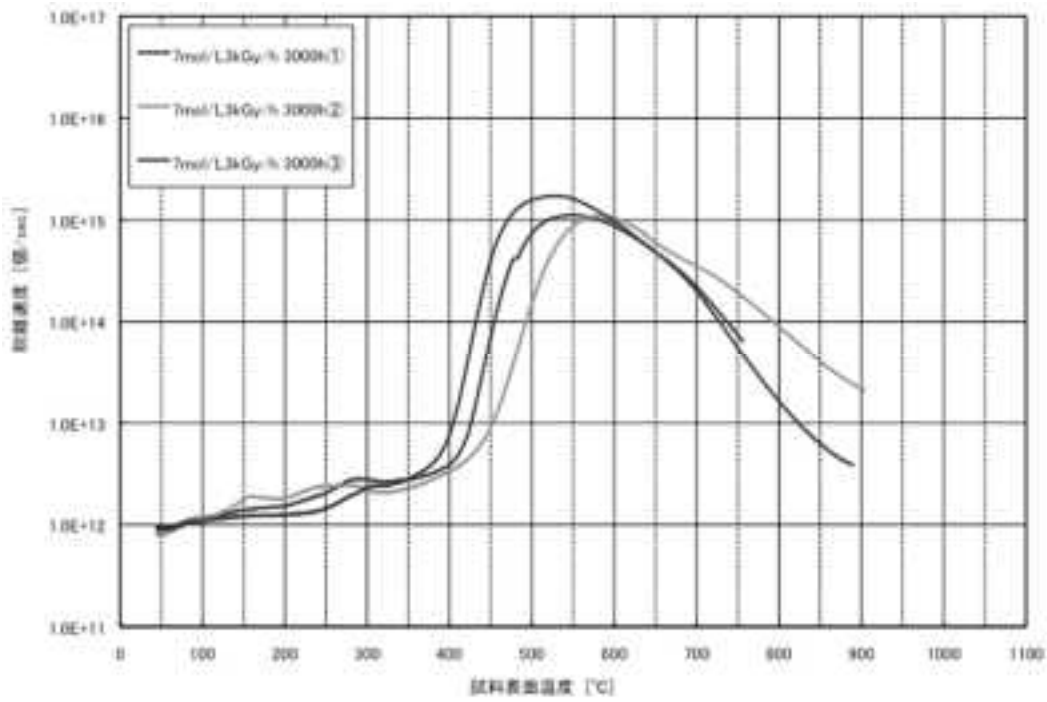


図 3.2.1-6(d) 水素放出量-温度曲線 (7 mol/L、3 kGy/hr、3000 hr)

表 3. 2. 1-2(a) 測定された水素放出量(3000 時間照射)

硝酸濃度(mol/L)	照射線量率(kGy/h)	水素放出量(mass ppm)
3	1	2.40
		4.11
		2.49
	3	2.42
		2.15
		2.79
7	1	1.79
		2.10
		2.94
	3	2.85
		2.71
		4.15

表 3. 2. 1-2(b) 測定された水素放出量(1000 時間照射)

硝酸濃度(mol/L)	線量率(kGy/h)	水素放出量(mass ppm)
0	1	3.23
	3	2.33
	5	2.52
1	1	6.43
	3	3.43
	5	4.44
3	1	1.32
	3	2.23
	5	3.20
7	1	1.61
	3	5.97
	5	3.53

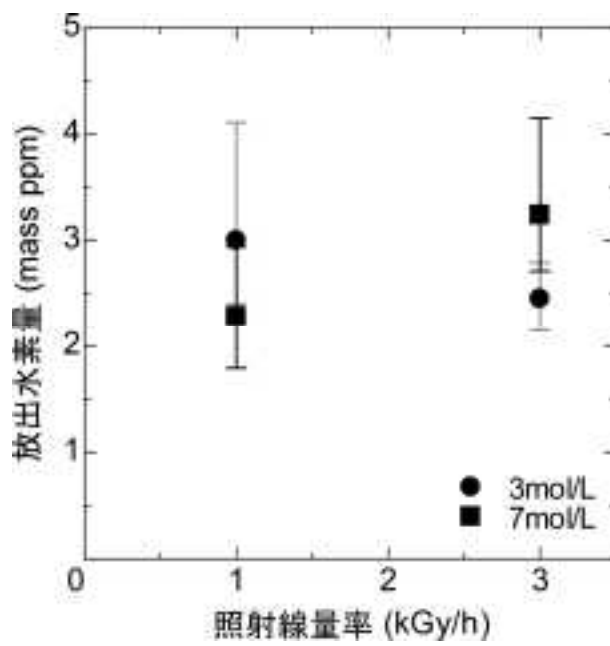


図 3.2.1-7(a) 照射線量率の放出水素量との関係(3000 時間)

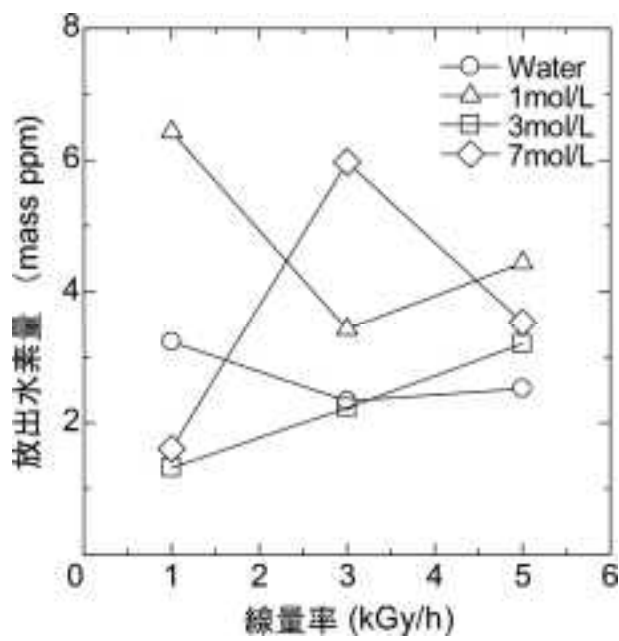


図 3.2.1-7(b) 照射線量率の放出水素量との関係(1000 時間)

③ 環境割れ観察試験装置（原子間力顕微鏡）の整備

異材接合継手界面における微細組織と水素吸収、水素化物形成、およびそれらの影響による機械的特性の変化を評価するため、パーク・システムズ社製原子間力顕微鏡（型番 NX-10）を整備した。図 3.2.1-8 に装置の外観を示す。

図 3.2.1-9(a)および(b)に、実機相当異材接合継手から得られた、接合界面のタンタル近傍およびジルコニウム近傍の AFM 凹凸像を示す。これらの観察結果より、観察した試料の界面組織界面は研磨後に nm 単位での凹凸が生じる事、また爆着接合により攪拌された合金組織形状を観察可能である事が示された。このことから、整備した装置は異材継手の界面組織を観察するために十分な性能を有することが確認された。

また、界面部における水素化物形成状況を事前評価するため後述 3.2.2 節の水素チャージを実施した異材接合界面について EPMA および TOF-SIMS による元素分布および水素分布を調査した。溶液は 7mol/L 硝酸、水素チャージ条件は -100 A/m^2 、チャージ時間は 5 時間で行った。

元素分布観察結果を図 3.2.1-10 に示す。図より、ジルコニウム/タンタル界面にはジルコニウム-タンタルの合金化した組織が存在するとともに、測定された合金部における Ta および Zr の強度データより、合金の組成は一定では無いことが示された。

合金分布観察結果をもとに、Zr 近傍の接合部を TOF-SIMS により元素分析した結果を図 3.2.1-11 に示す。ジルコニウムおよびタンタルの元素分布は明瞭に観察されたが、水素分布については水素化物の生成等が考えられる顕著な水素分布の偏りは観察されなかった。後述 3.2.2 節の結果より水素チャージ条件はタンタルに十分な水素を供給するとともに、ジルコニウム中水素化物が形成される条件であったが、チャージ量が多く微視的には水素濃度の偏りがみられなくなったものと考えられる。

従って、本報告のチャージ条件では水素化物の形成状況は観察されないと判断した。来年度は本装置を用い、より少ない水素吸収量から水素化物の形成状況を検討する計画である。

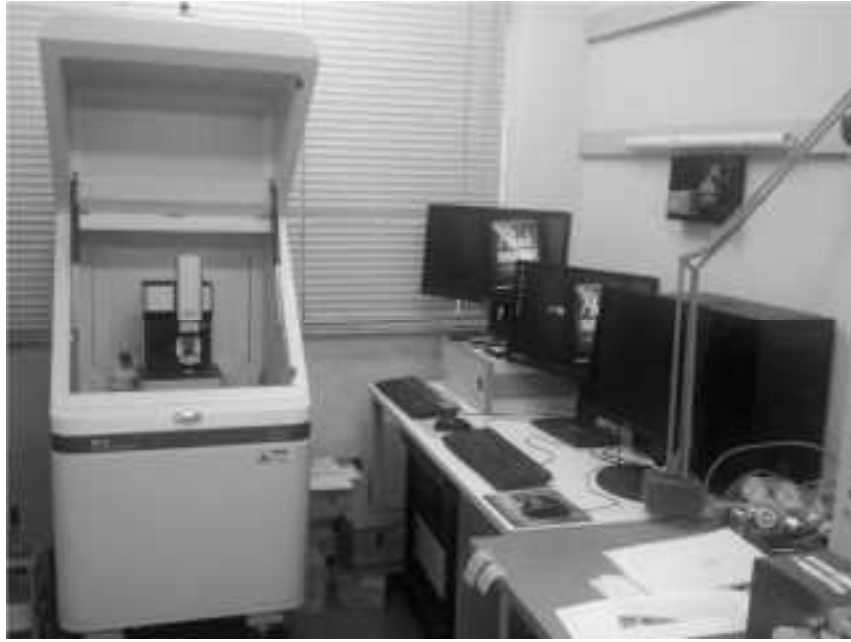


図 3.2.1-8 環境割れ観察試験装置の外観

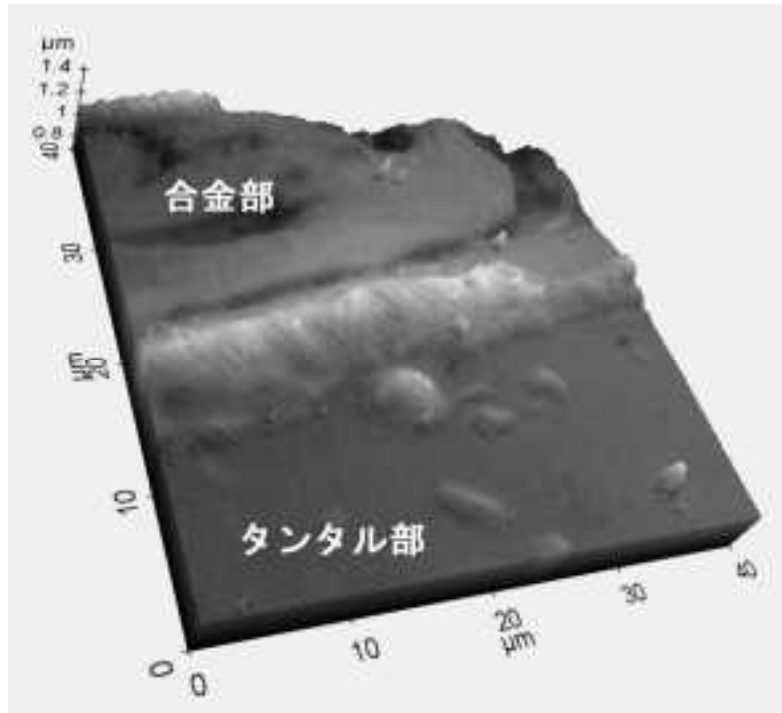


図 3. 2. 1-9(a) 実機相当異材接合継手のタンタル近傍界面組織観察結果

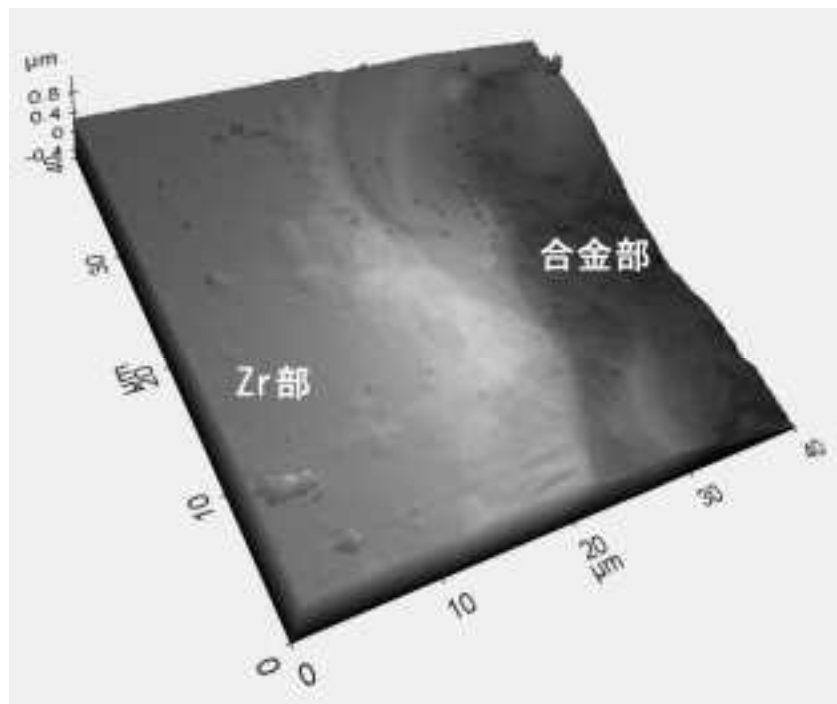


図 3. 2. 1-9(b) 実機相当異材接合継手のジルコニウム近傍界面組織観察結果

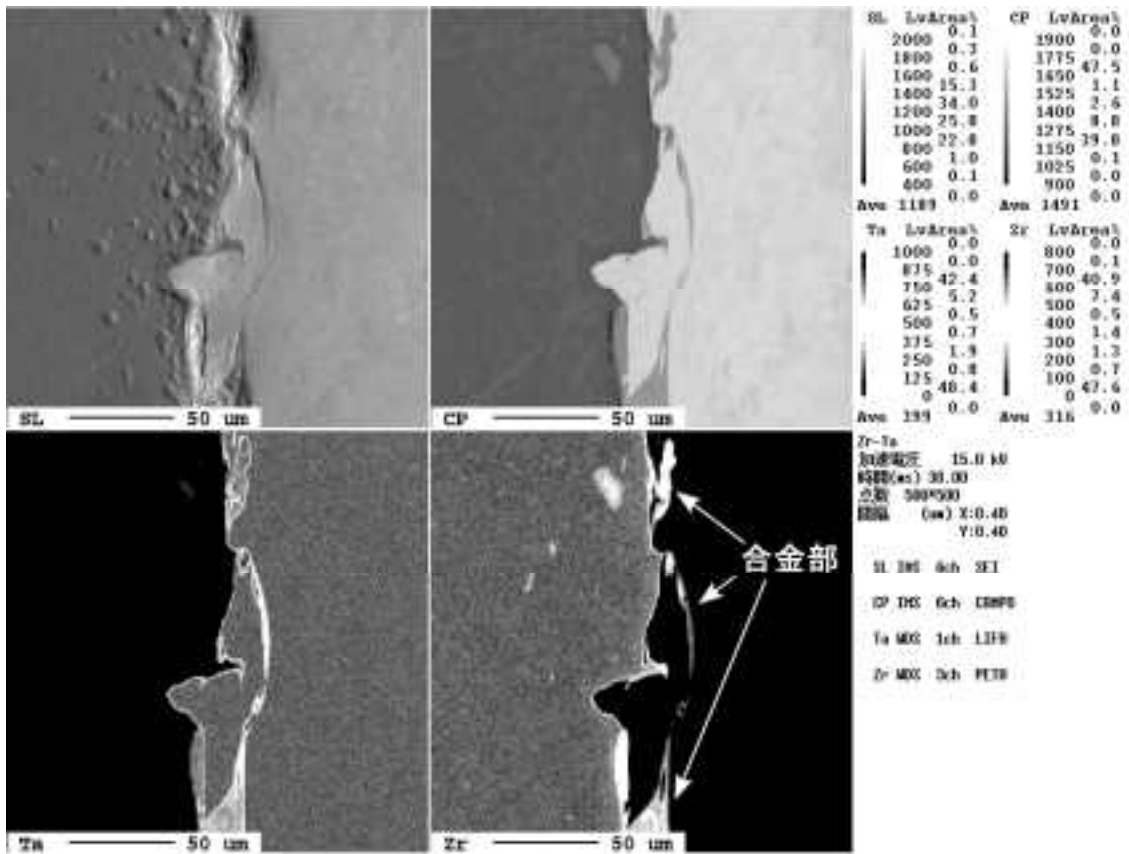


図 3.2.1-10 実機相当異材接合継手の Zr/Ta 接合界面の元素分布分析結果

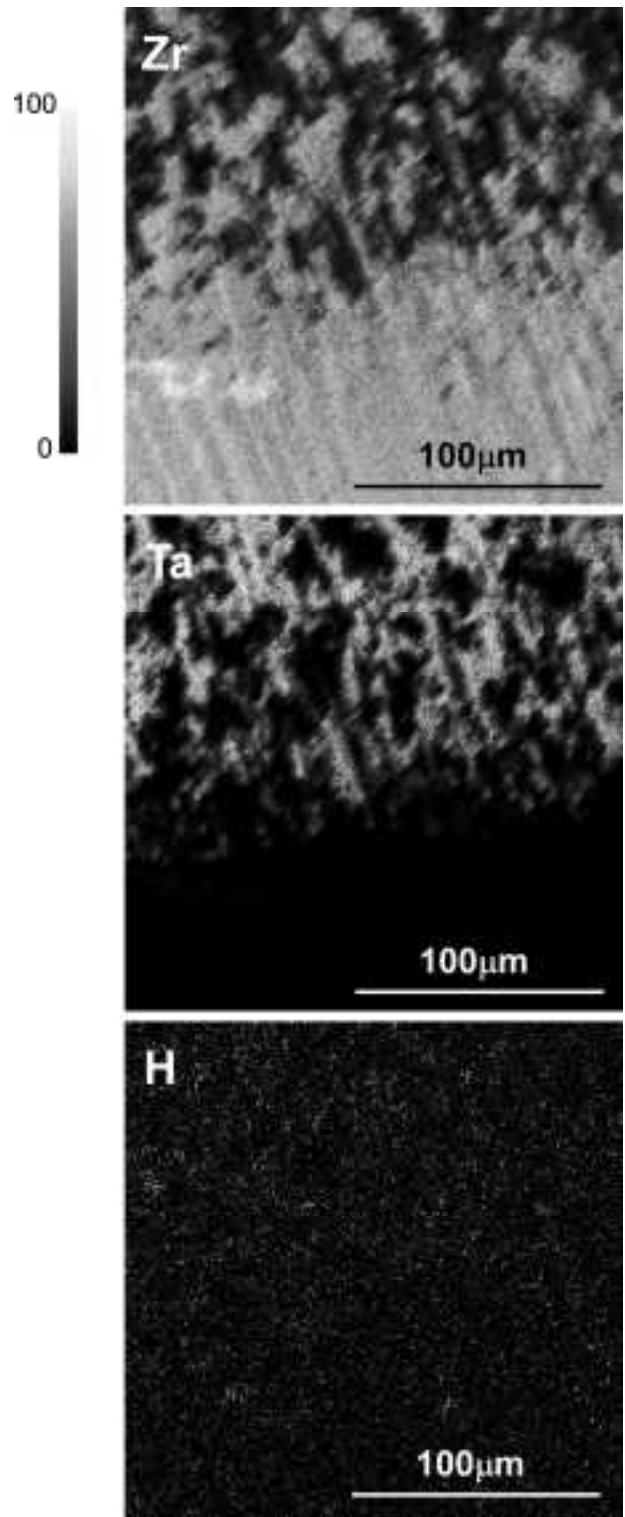


図 3. 2. 1-11 実機相当異材接合継ぎ手の Zr 近傍界面の Zr、Ta、H 分布分析結果

3.2.2. 発生条件検討のための基礎データ取得試験

① 水素吸収特性評価試験

a. 試験方法

供試材は、純タンタルの板材(10×10×0.5mm)を用いた。水素吸収量の硝酸濃度依存性を検討するため、カソードチャージ条件は0.1M硫酸ナトリウム水溶液と3M、7M硝酸溶液、溶液量200mL、温度25±1℃、印加電流密度10A/m²、100A/m²、試験時間24hとした。対極には白金、参照電極には飽和カロメル電極(SCE)を用いた。

また、水素チャージ電位の水素吸収量への影響を検討するため、定電位水素チャージ試験を行った。試験条件は3M硝酸溶液、溶液量200mL、印加電位を-0.7, -0.8, -0.9, -1.0 Vvs. SCE、試験時間24hとした。

さらに、平成25年度に作製したZr-25at%TaおよびZr-50at%Ta合金について、Ta濃度が水素吸収量に及ぼす影響を検討するため、板材(10×10×0.5mm)を用い、カソードチャージ試験を行った。条件は溶液0.1M硫酸ナトリウム水溶液、溶液量200mL、温度25±1℃、印加電流密度100A/m²、試験時間24hとした。

水素を吸収させた後、昇温放水素分析を行い水素吸収量の算出を行った。装置には金属中水素測定システム((株)ジェイサイエンス東日本社製)を用い、昇温最高温度を800℃、昇温速度を100℃/hとした。また、比較のために同様の実験を純チタンにおいても実施した。定電位印加条件は1M硝酸溶液、25±1℃、溶液量200mL、試験時間2hとした。

b. 試験結果

図3.2.2-1にas-polished材の水素放出曲線を示す。水素放出挙動は500～600℃に単一の水素放出ピークを持つ形となった。この結果より評価された、水素放出量は11.4 mass ppmとなった。

図3.2.2-2に10A/m²の電流密度でカソードチャージ法により水素添加した試料の水素放出曲線を示す。いずれの水素放出挙動も400～500℃付近に単一の水素放出ピークを持つ形となった。水素放出量は0.1M硫酸ナトリウム水溶液と3M、7M硝酸溶液でそれぞれ206 mass ppm、185 mass ppm、3.26 mass ppmとなった。

図3.2.2-3に100A/m²の電流密度でカソードチャージ法により水素添加した試料の水素放出曲線を示す。いずれの水素放出挙動も400～500℃付近に単一の水素放出ピークを持つ形となった。水素放出量は0.1M硫酸ナトリウム水溶液と3M、7M硝酸溶液でそれぞれ1270 mass ppm、604 mass ppm、4.86 mass ppmとなった。

以上の試験より、硝酸濃度が高いほどTaの水素吸収量が減少することが示された。

図3.2.2-4に25℃硝酸溶液中で各電位印加した際の水素放出曲線を示す。いずれの水素放出挙動も500～600℃付近に単一の水素放出ピークを持つ形となった。-0.7, -0.8, -0.9, -1.0 V vs. SCEの電位を印加した場合の試料の水素放出量はそれぞれ37 mass ppm、160 mass ppm、310 mass

ppm、545 mass ppm となった。

図 3. 2. 2-5 に 25°C の硝酸溶液中での印加電位と水素放出量の関係を示す。その結果、ある一定の電位を超えてから急激に水素放出量が増加する挙動を示した。ここで点線に示す as-polished 材の水素放出量を顕著に超えた電位を臨界水素吸収電位として求めた。その結果、臨界水素吸収電位は -0. 7Vvs. SCE となった。

図 3. 2. 2-6 にチタンを 25°C の硝酸溶液中で -1. 3Vvs. SCE 印加した場合の水素放出曲線を示す。450°C 付近に水素放出の単一ピークを持つ形となった。

図 3. 2. 2-7 にチタンの 25°C の硝酸溶液中での印加電位と水素放出量の関係を示す。as-polished 材の水素放出量は 48 mass ppm となった。-0. 6, -0. 7, -0. 8, -1. 3 V vs. SCE の電位を印加した場合の試料の水素放出量はそれぞれ 37 mass ppm、136 mass ppm、343 mass ppm、980 mass ppm となった。各電位における放出水素量はチタンとタンタルで異なり、チタンの方が水素吸収感受性の高い傾向が得られた。また、as-polished 材の水素量を示す点線を超えた電位を臨界水素吸収電位として求めると -0. 7Vvs. SCE となり、タンタルの臨界水素吸収電位である -0. 7Vvs. SCE と等しくなりタンタル、チタンともに水素吸収のしきい値に変化はなかった。

図 3. 2. 2-8 に Zr-25at%Ta および Zr-50at%Ta 合金の水素放出曲線を示す。水素放出量はそれぞれ、322 mass ppm および 1270 mass ppm であった。同条件で水素チャージした純 Zr および純 Ta の水素放出量はそれぞれ、206 mass ppm および 1270 mass ppm であった。これらの結果は、合金部における水素吸収量は合金中の Ta 濃度に依存して増加することを示している。

以上の結果は、タンタルの水素チャージによる水素の存在状態は、図 3. 2. 2-2 および図 3. 2. 2-3 から溶液環境によらないことが示された。また、定電流チャージを用いて水素吸収量を制御することにより、水素吸収後のタンタルの水素ぜい化特性、およびその水素吸収量依存性を検討可能であると考えられる。

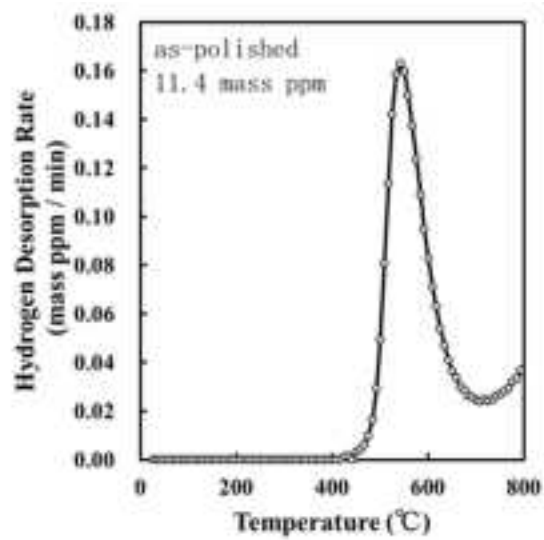


図 3. 2. 2-1 Ta as polished 材の水素放出曲線

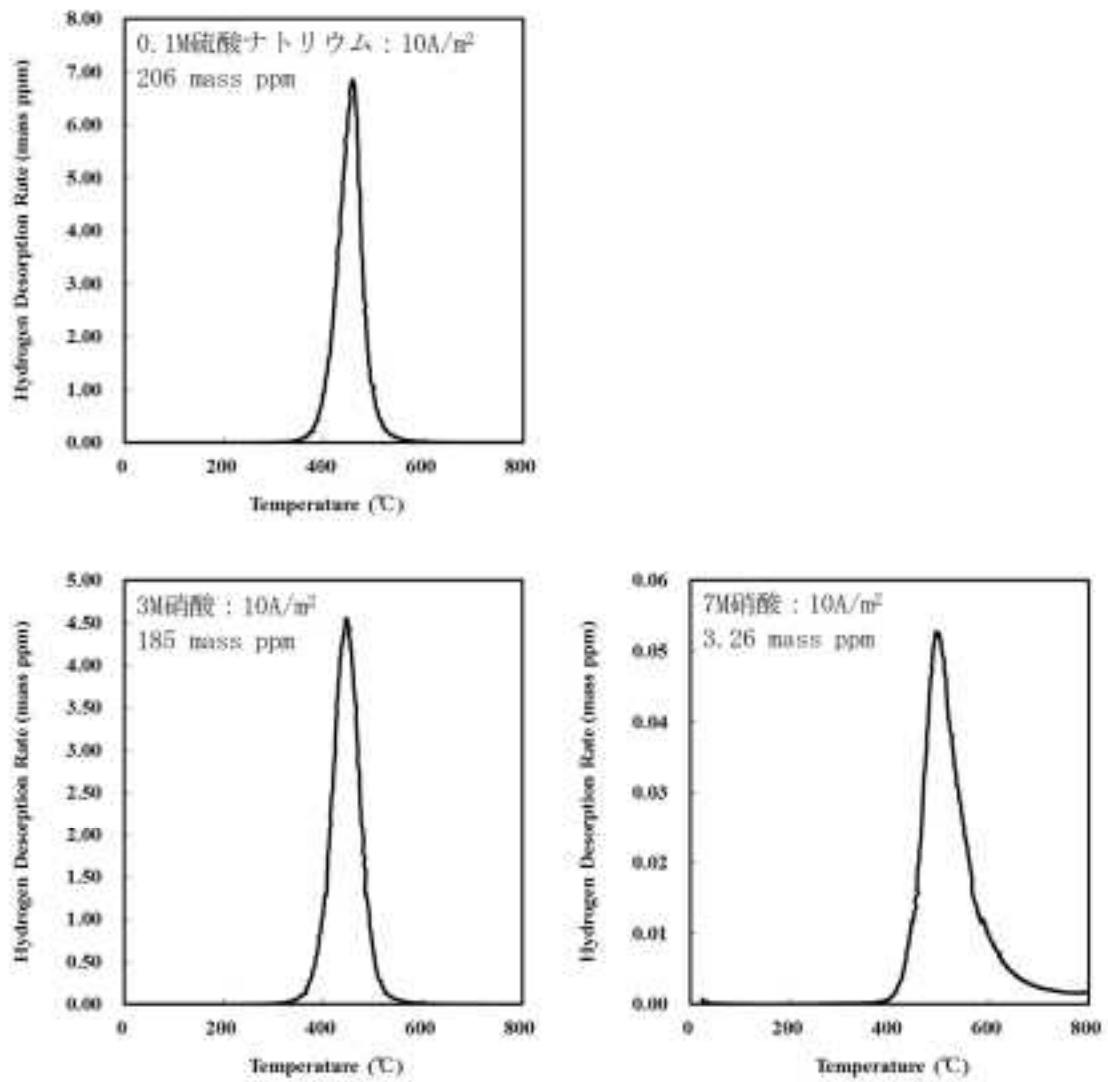


図 3. 2. 2-2 定電流密度のカソードチャージ法により水素添加した試料の水素放出曲線
(カソードチャージ条件：温度 25±1°C、印加電流密度 10A/m²、試験時間 24h)

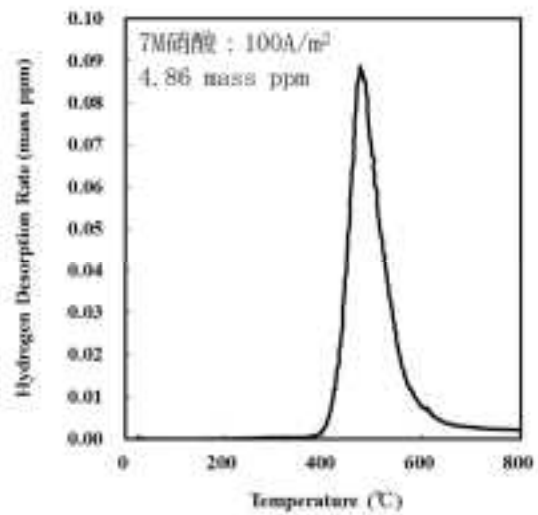
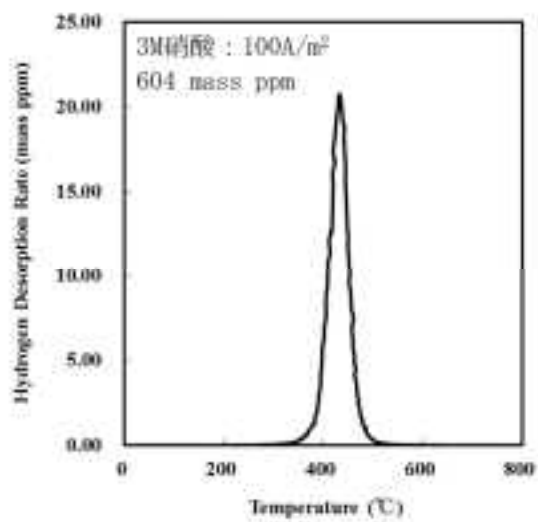
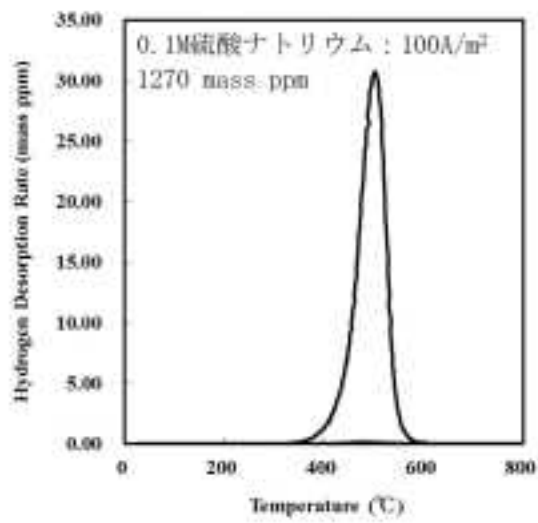


図 3.2.2-3 定電流密度のカソードチャージ法により水素添加した試料の水素放出曲線
(カソードチャージ条件 : 温度 25±1°C、印加電流密度 100A/m²、試験時間 24h)

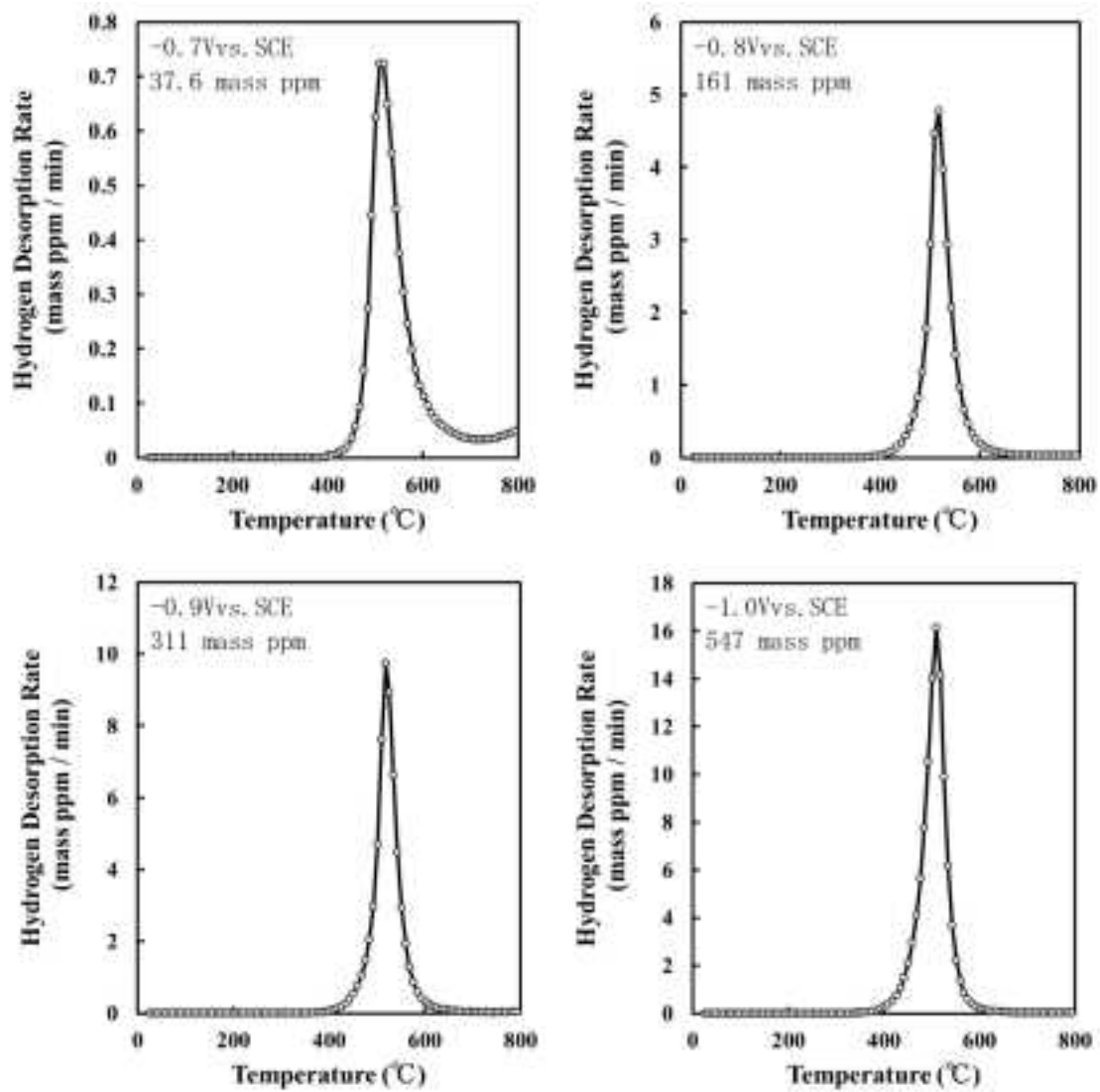


図 3.2.2-4 硝酸溶液中で定電位印加したタンタルの水素放出曲線
(定電位印加条件：3M 硝酸溶液、溶液温度 25±1°C、試験時間 24h)

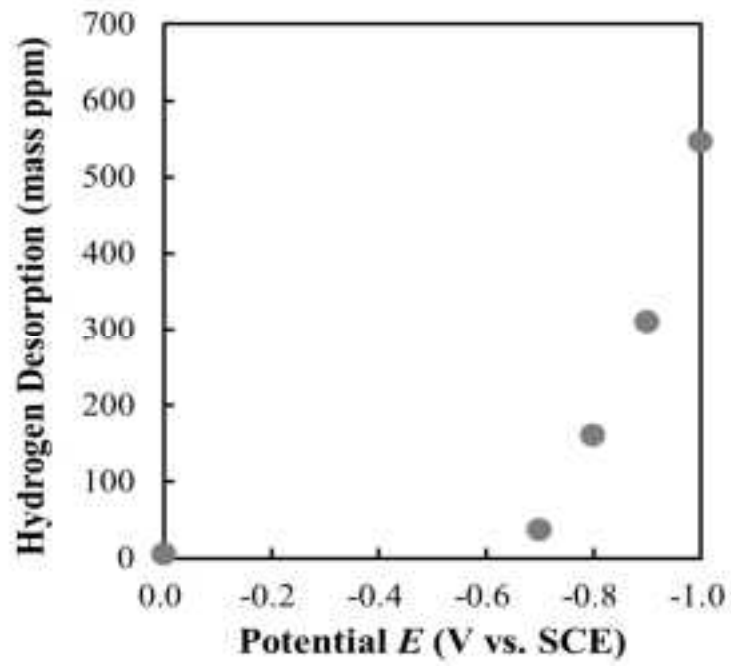


図 3. 2. 2-5 水素吸収量の印加電位依存性

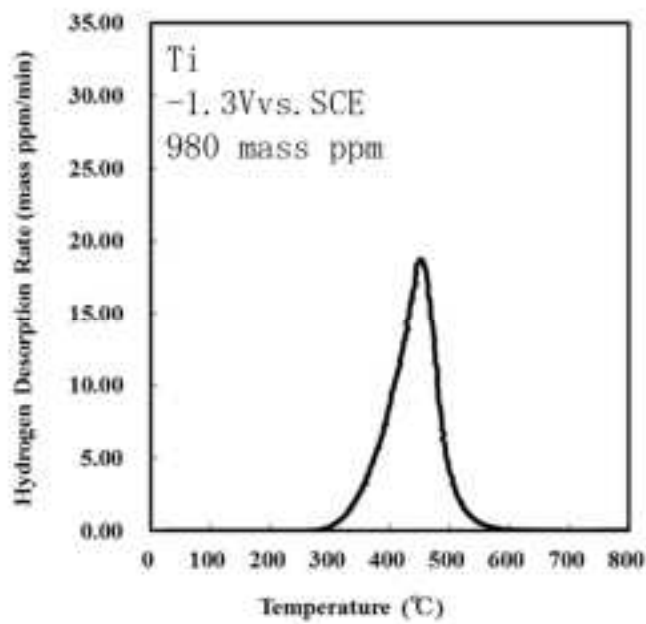


図 3. 2. 2-6 チタンを 25°C の硝酸溶液中で -1.3V vs. SCE 印加した場合の水素放出曲線

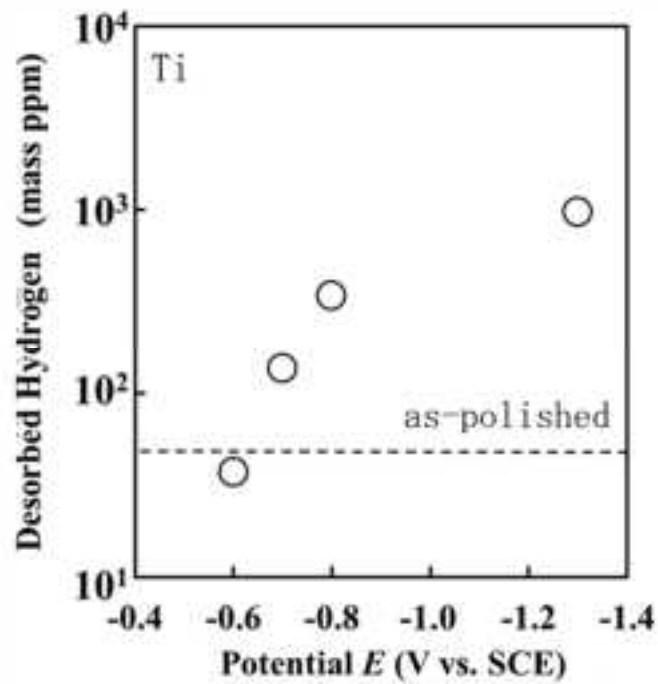


図 3.2.2-7 硝酸中で定電位印加したチタンの放出水素量と印加電位の関係
 (定電位印加条件：1M 硝酸溶液、溶液温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、試験時間 2h)

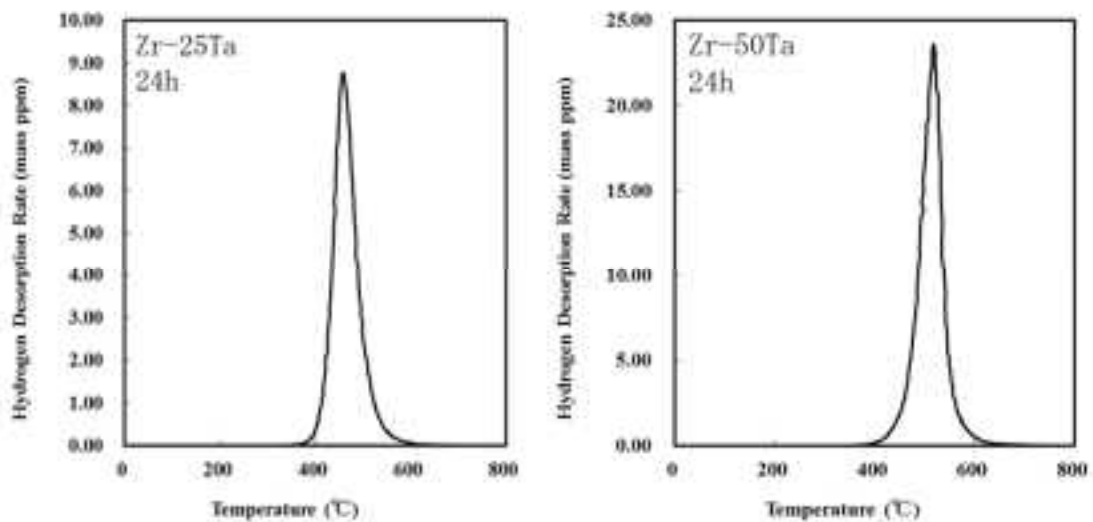


図 3.2.2-8 定電流密度のカソードチャージ法により水素添加した Zr-Ta 合金の水素放出曲線
 (カソードチャージ条件：0.1MNa₂SO₄水溶液、温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、印加電流密度 $100\text{A}/\text{m}^2$)

② 水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ影響評価試験

a. 試験方法

水素ぜい化に及ぼす応力の影響を調査するため、定応力試験を行った。本試験で用いた試料は直径 0.5 mm の純タンタル線材である。カソードチャージ条件は、チャージ部の試料長さを 50 mm とし、溶液は 0.9%NaCl 水溶液、電流密度は 100 A/m²、溶液温度は 25°C とした。負荷応力は荷重と試験前の試料の断面積から求め、引張試験から求めた降伏応力 270 MPa ($=\sigma_{0.2}$) の 0.5 倍から 1.3 倍とした。

また、実環境を再現するため、60°C においても同様の試験を行った。この時の降伏応力は引張試験の結果から 240 MPa ($\sigma_{0.2}$) とした。負荷応力は引張試験から求めた降伏応力 240 MPa ($\sigma_{0.2}$) の約 0.1 倍から約 1.4 倍とした。

水素ぜい化に及ぼすひずみの影響を調査するため、定ひずみ試験を行った。試料として直径 1.0 mm の純タンタル線材を用い、試料の体積を増加させて再度試験を行った。水素チャージ条件は、チャージ部の試料長さを 50 mm とし、電流密度 100 A/m²、0.9%NaCl 水溶液、溶液温度 25°C とした。試験開始時のひずみ量は 30% とし、負荷応力は降伏応力の 1.1 倍 (300 MPa)、ひずみ速度は $8.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ として試験を行った。

また、熱分析装置 (DSC) を整備し、水素の放出挙動を調査した。カソードチャージ条件は、チャージ部の試料長さを 50 mm とし、溶液は 0.9%NaCl 水溶液、電流密度は 100 A/m²、溶液温度は 25°C とした。チャージ終了後、試料を Al セルに約 30 mg 入れ、室温 (25°C) から 10°C/min の速度で所定の温度に昇温と降温をした。図 3.2.2-9 に整備した DSC 装置の外観を示す。

静的な引張環境において Ta が水素ぜい化を示す水素濃度下限値を検討するため、水素吸収量を変化させた直径 0.5mm の Ta 線材について引張試験を実施した。水素チャージ量は、それぞれ 77, 134, 235, 400, 1548, 2851 mass ppm とした。水素チャージは 0.9%NaCl 水溶液中で、25°C、チャージ電流密度 100A/m² で行った。

b. 試験結果

図 3.2.2-10 に 25°C での純タンタルの定応力試験における負荷応力と破断時間の関係を示す。試験応力が 240MPa 以上では、破断時間はほぼ一定となり、4~10 hr の間に破断した。また、試験応力が 240MPa 以下では、負荷応力が大きいほど、破断時間が短くなる傾向があった。

定応力試験で得られた破面および側面を図 3.2.2-11(a)~(i)に示す。破面に関しては、どの試料においても起点が外側にあり、擬へき開およびへき開破面が支配的であった。また側面に関しては、351MPa (図 3.2.2-11(a)) において側面に亀裂がみられた。また、どの試料にも試験片にくびれは観察されなかった。

図 3.2.2-12(a)~(i)に 60°C での純タンタルの定応力試験における負荷応力と破断時間を示す。60°C の試験では、破断時間は負荷応力に関係なくほぼ一定の値となった。25°C の場合と比較して、60°C の試験では、破断時間が早くなる傾向がみられた。これは、25°C よりも 60°C の方が、

時間に対して水素吸収量が多いことが要因の一つであると考えられる。

定応力試験で得られた破面および側面の SEM 写真を図 3.2.2-13(a)～(1)に示す。60°C の試験では弾性域の 0.1σ 、 0.2 から 0.6σ 、 0.2 (図 3.2.2-13(h)～(1)) において、破面の起点が中心にあるのがみられた。これは 25°C における定荷重試験にみられないものである。側面は 25°C の場合と比較して、SEM レベルで変化は確認されなかった。

図 3.2.2-14(a)および(b)に純タンタルの定ひずみ試験による応力緩和曲線を示す。水素チャージをしながら定ひずみ試験を行うと大きな応力緩和がみられ、試験開始から 46 h 後には応力緩和率が 100%に達した。また、試験前と試験後では径の変化がみられ、試験前の径は 1.009 mm であったのに対し、試験後の径は 1.125 mm に増加していた。これより、一定のひずみを保持しながらのタンタルにおける水素ぜい化評価は困難である事が示された。

0.9σ 、 0.2 (216 MPa) と 0.6σ 、 0.2 (144 MPa) の定応力引張試験において、破断後に DSC 測定を行った結果を図 3.2.2-15 に示す。 0.9σ 、 0.2 において、また、TDA により評価された水素吸収量は 2329 mass ppm となっており、水素化物の析出が始まる温度は 60°C 以下であった。一方で、 0.6σ 、 0.2 において、水素吸収量は 4517 mass ppm となっており、60°C 以上で水素化物の析出ピークがみられた。このことから、60°C 定荷重においても、 0.6σ 、 0.2 において水素化物が存在している場合がある可能性があると考えられる。

図 3.2.2-16 に各水素吸収量における純タンタルの引張試験による応力ひずみ曲線を示す。400 mass ppm 以上では破断伸びの低下が、235 mass ppm では破断応力の増加がみられた。図 3.2.2-17(a)および(b)に試験後の試料の破断面 SEM 像を示す。SEM 像より、235 mass ppm でみられた破断応力の増加は破断延性の低下に起因するものであると考えられる。これらの結果より、静的な引張環境における水素ぜい化発生の水素濃度下限値は 134～235 mass ppm の間にあると示された。

以上の結果より、タンタルは水素を吸収することにより、顕著な水素ぜい化を示すことが明らかとなった。特に、高濃度の水素を固溶することにより降伏点以下の荷重で水素ぜい化を示すことも示された。また、静的な引張環境においては、水素化物を生成しなくとも延性が顕著に低下することも示された。

従って、異材接合継ぎ手の水素ぜい化を検討する際には、放射線照射下でタンタルが長期間暴露された時の、タンタルの水素吸収量を評価することが重要であると考えられる。



図 3. 2. 2-9 整備した示差熱分析装置外観

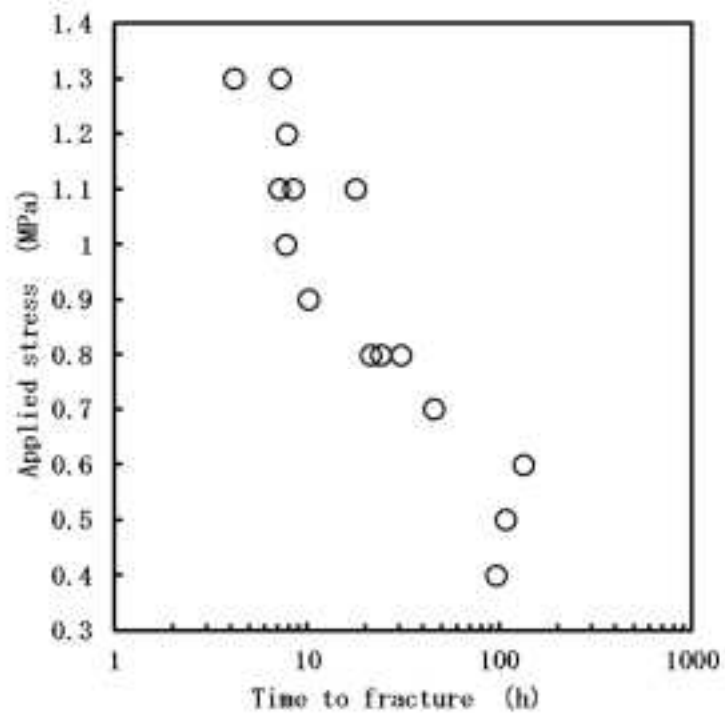


図 3. 2. 2-10 純タンタルの定応力試験における負荷応力と破断時間の関係(25°C)

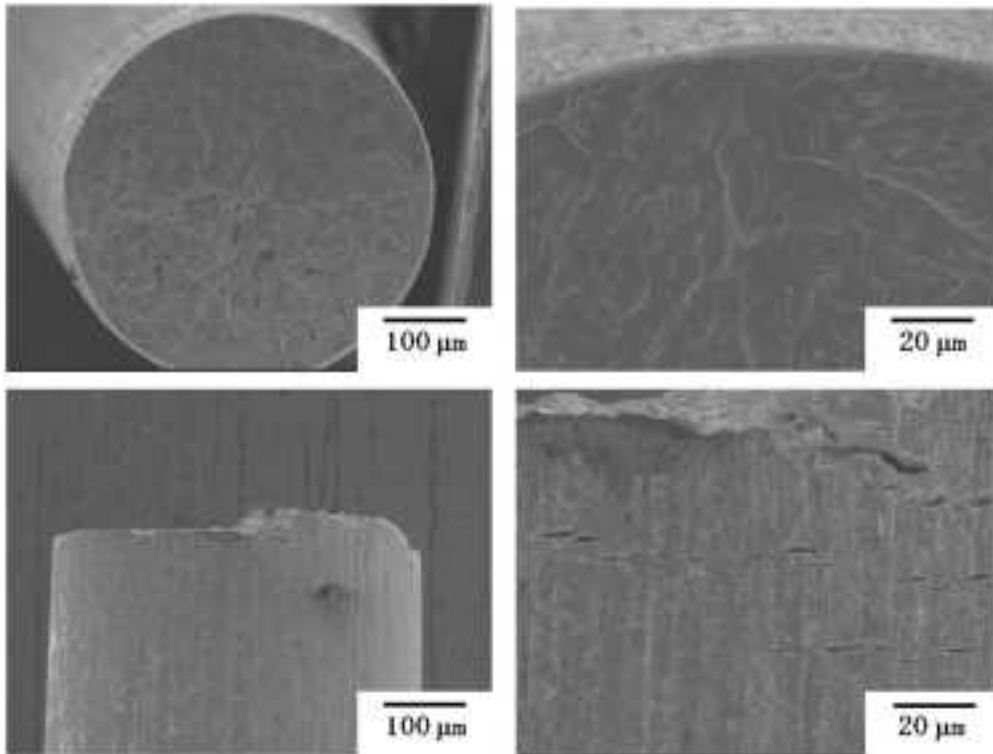


図 3. 2. 2-11(a) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (25°C, 351 MPa)

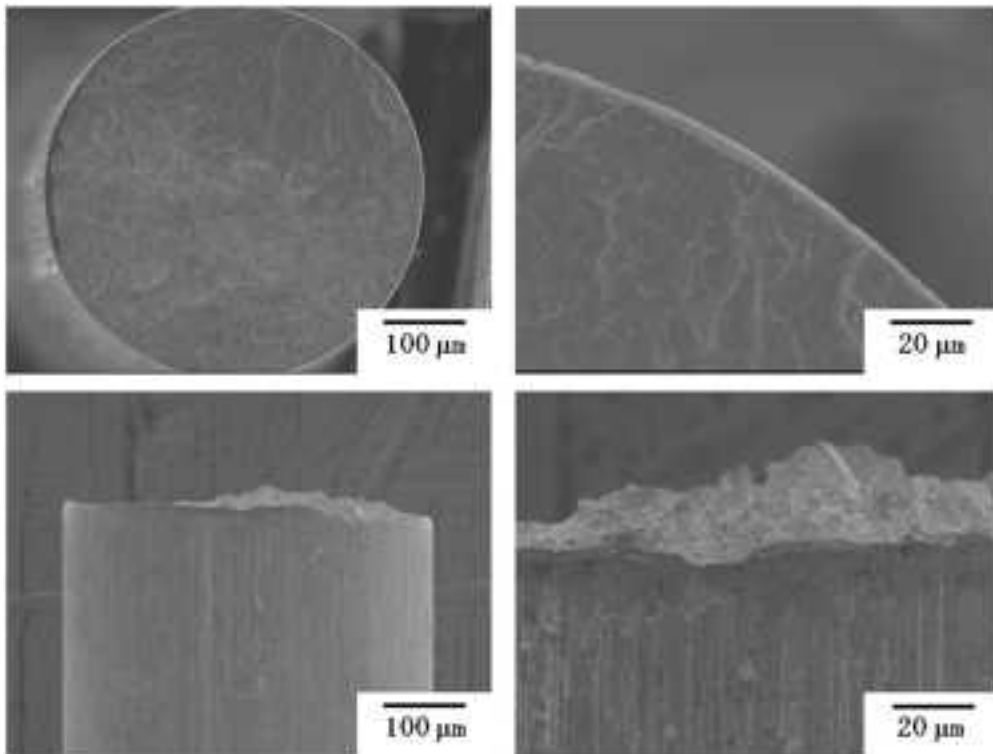


図 3. 2. 2-11(b) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (25°C, 324 MPa)

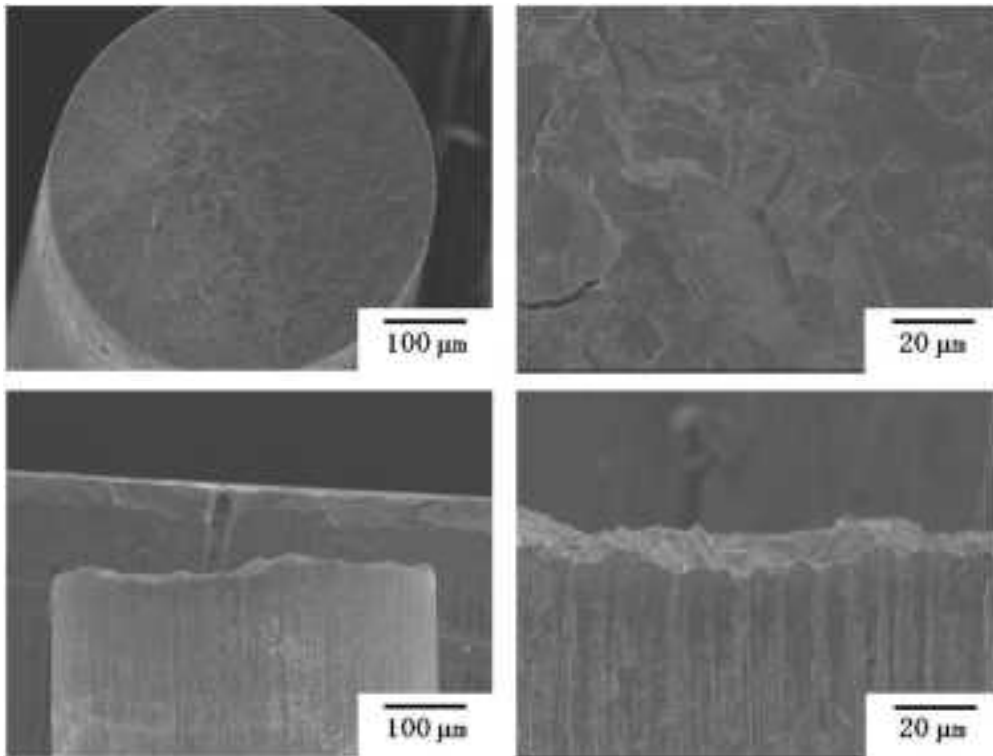


図 3. 2. 2-11(c) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (25°C, 297 MPa)

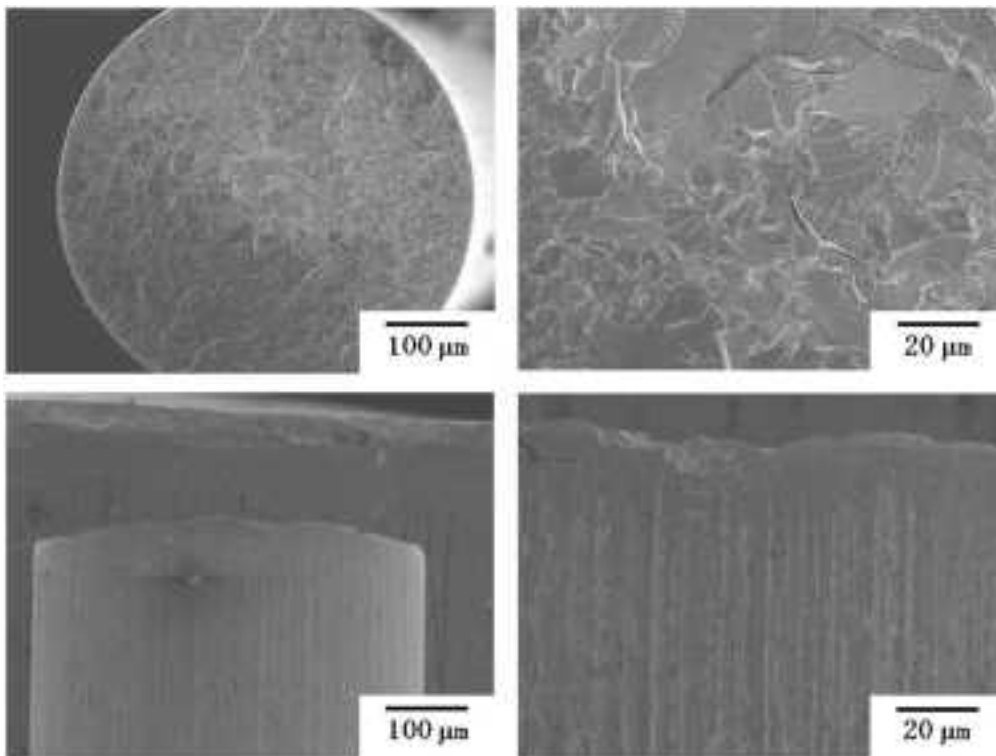


図 3. 2. 2-11(d) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (25°C, 270 MPa)

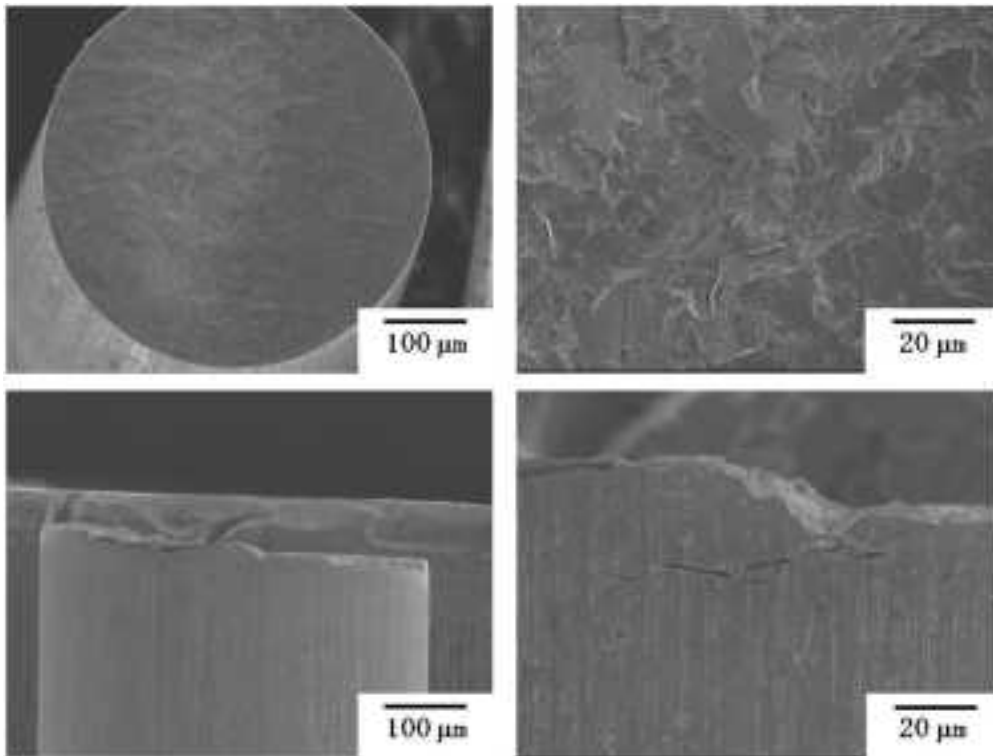


図 3. 2. 2-11(e) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (25°C, 243 MPa)

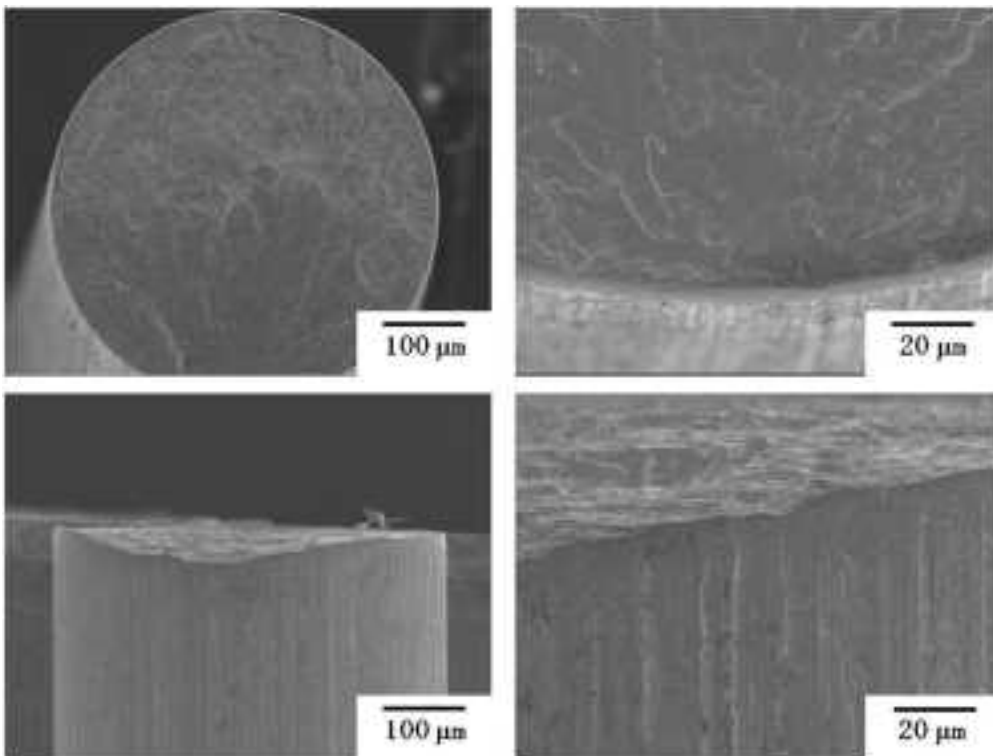


図 3. 2. 2-11(f) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (25°C, 216 MPa)

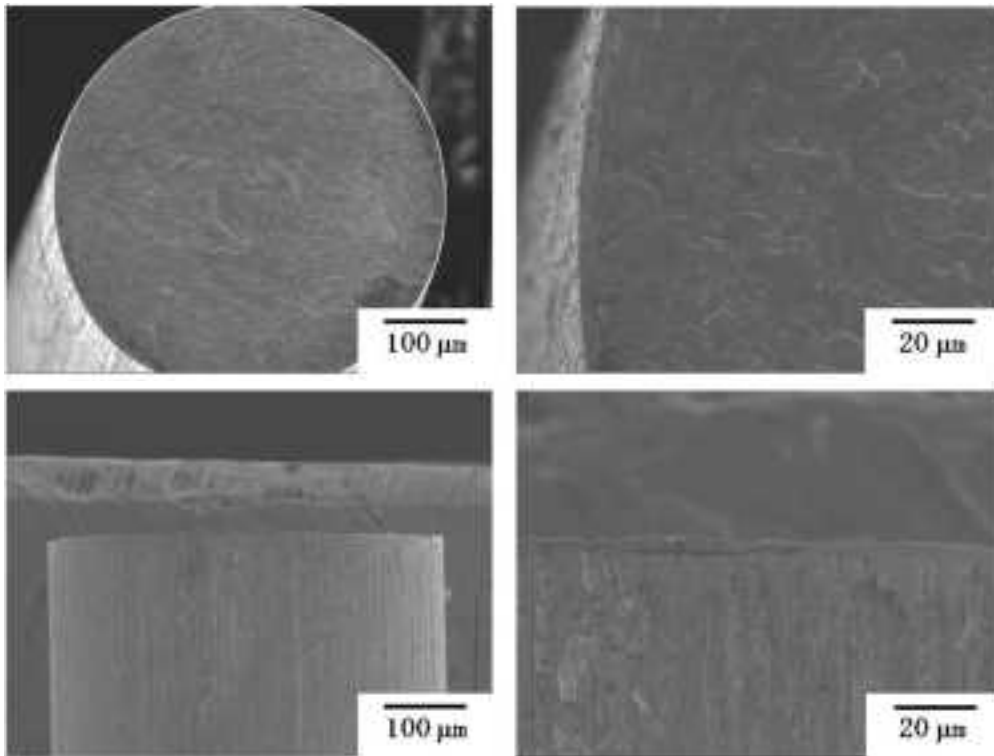


図 3. 2. 2-11 (g) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (25°C, 189 MPa)

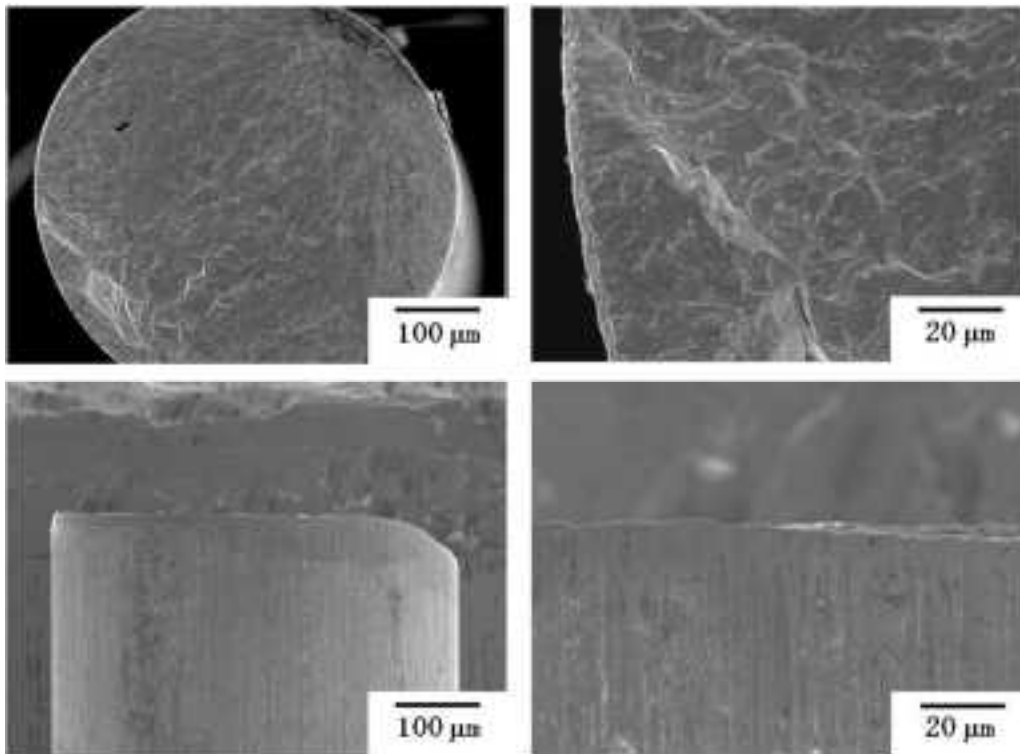


図 3. 2. 2-11 (h) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (25°C, 162 MPa)

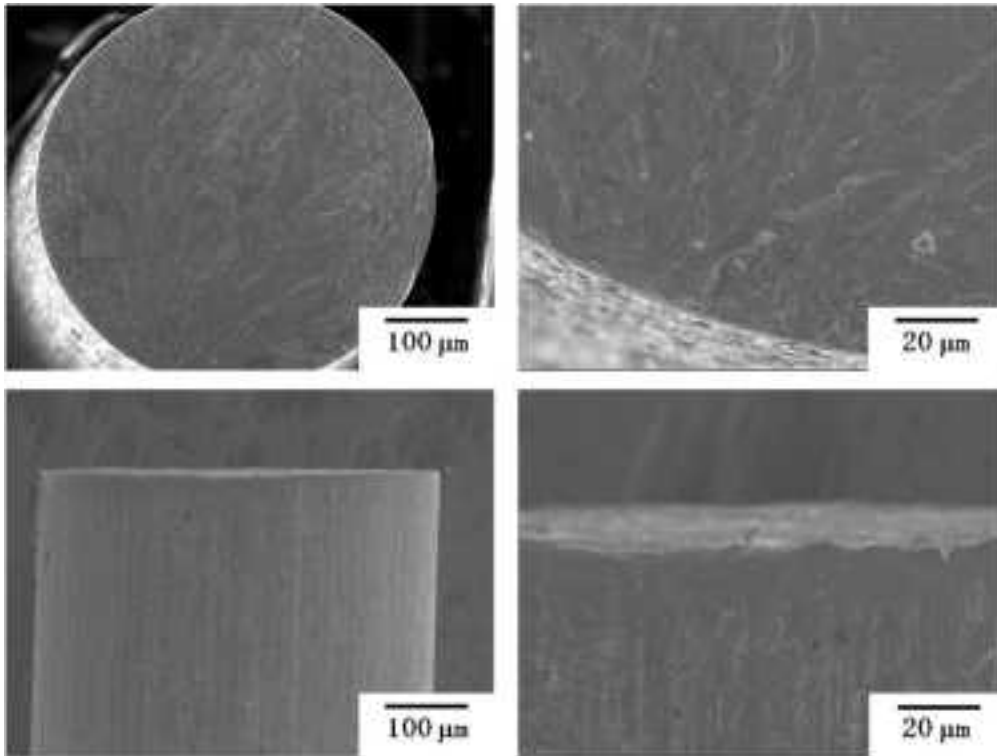


図 3. 2. 2-11 (i) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (25°C, 135 MPa)

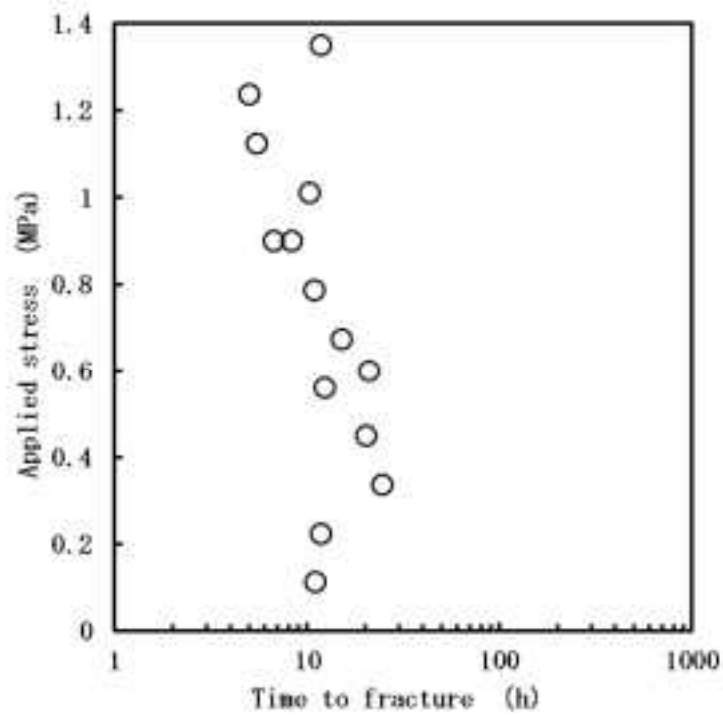


図 3. 2. 2-12 純タンタルの定応力試験における負荷応力と破断時間の関係(60°C)

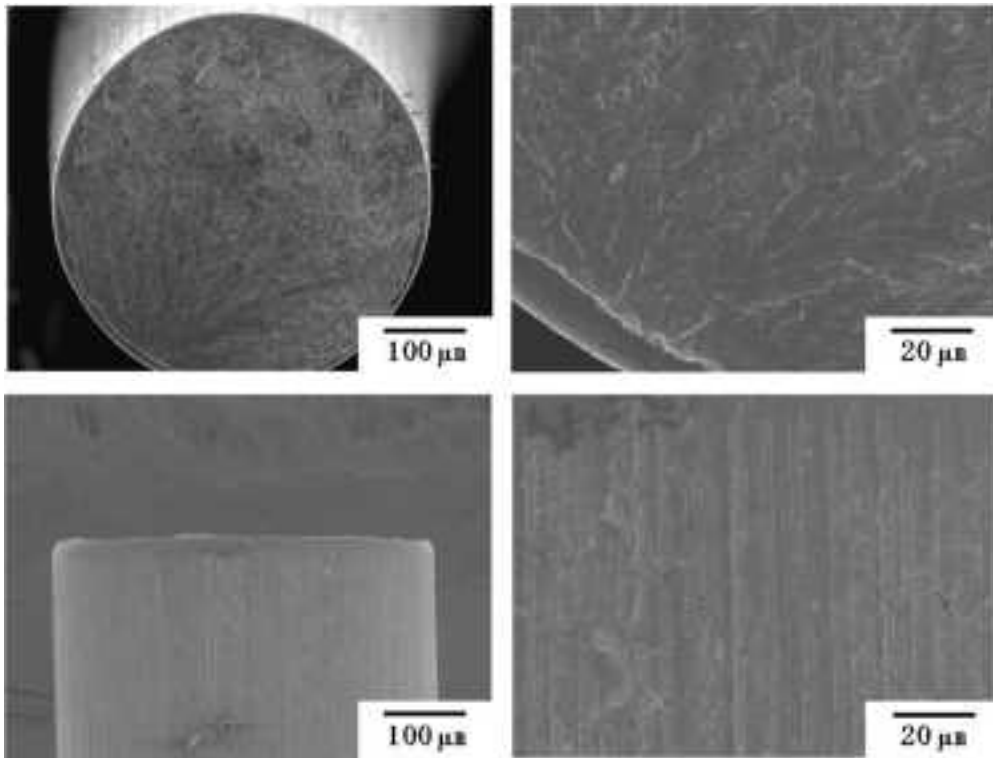


図 3. 2. 2-13 (a) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 324 MPa)

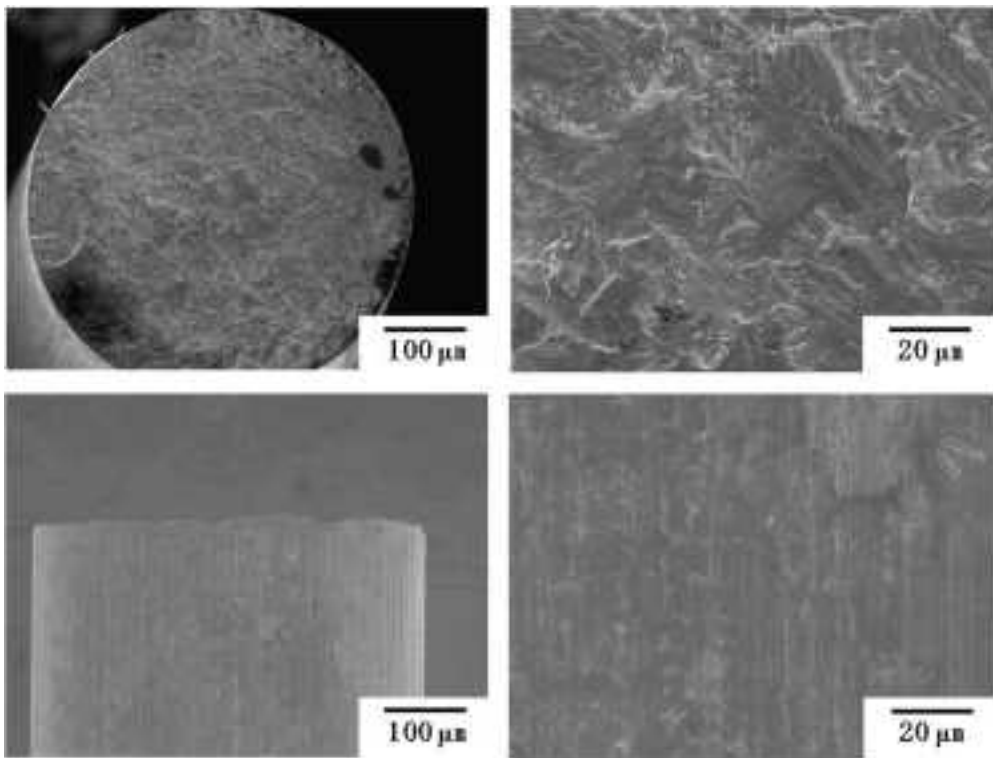


図 3. 2. 2-13 (b) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 297 MPa)

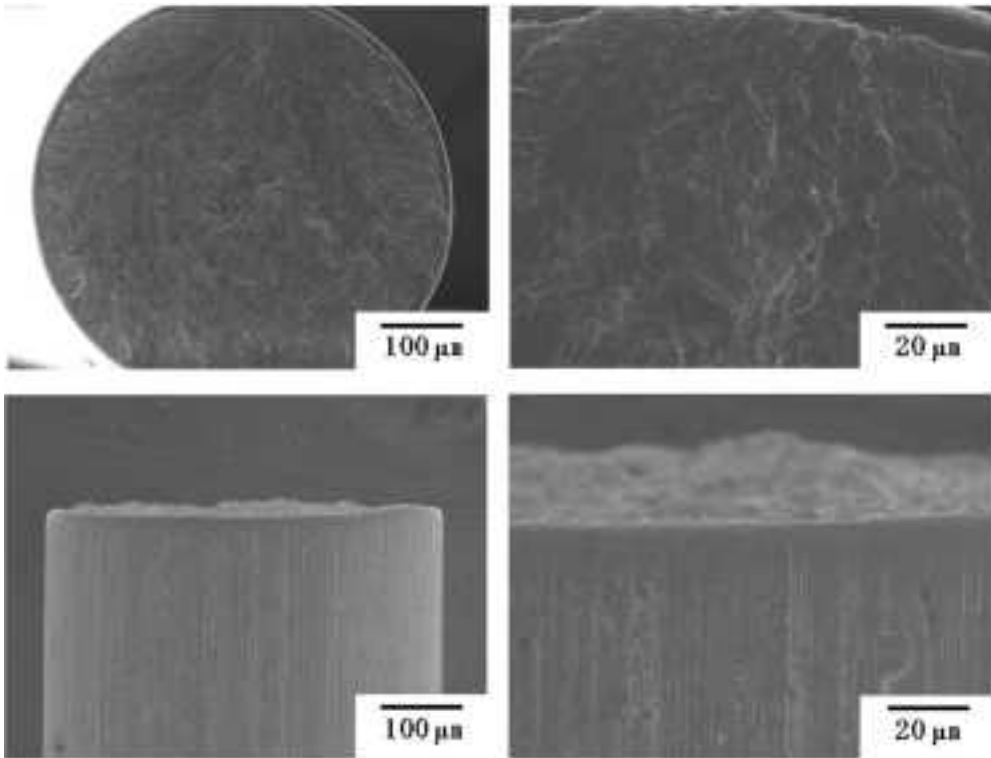


図 3. 2. 2-13 (c) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 270 MPa)

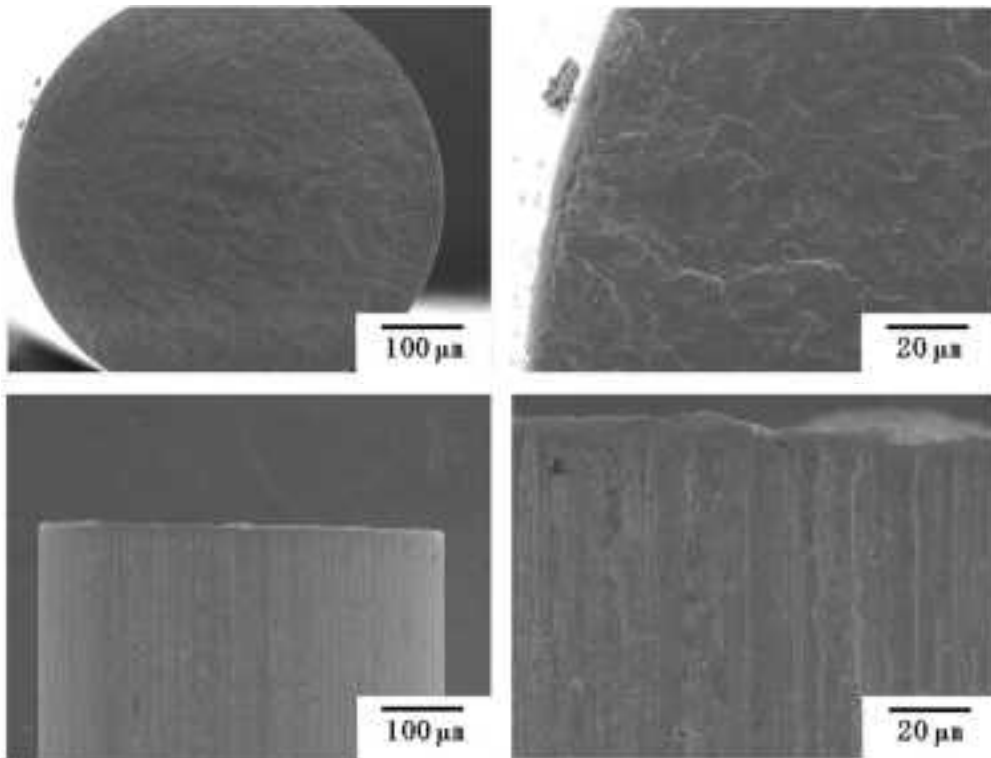


図 3. 2. 2-13 (d) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 243 MPa)

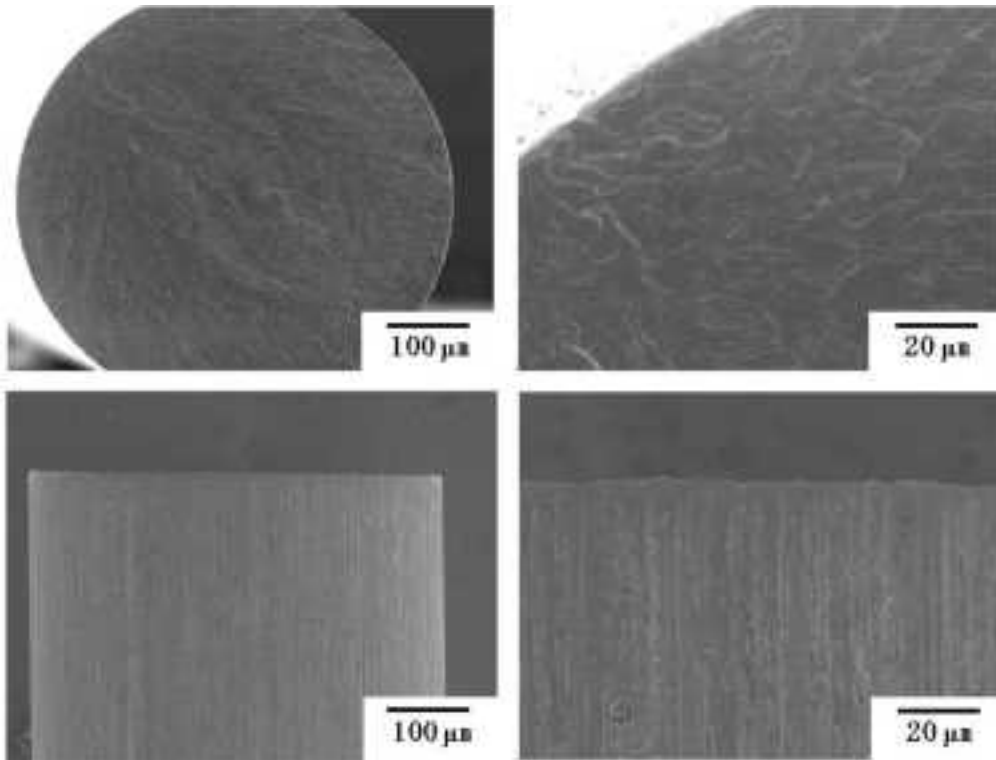


図 3. 2. 2-13 (e) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 216 MPa)

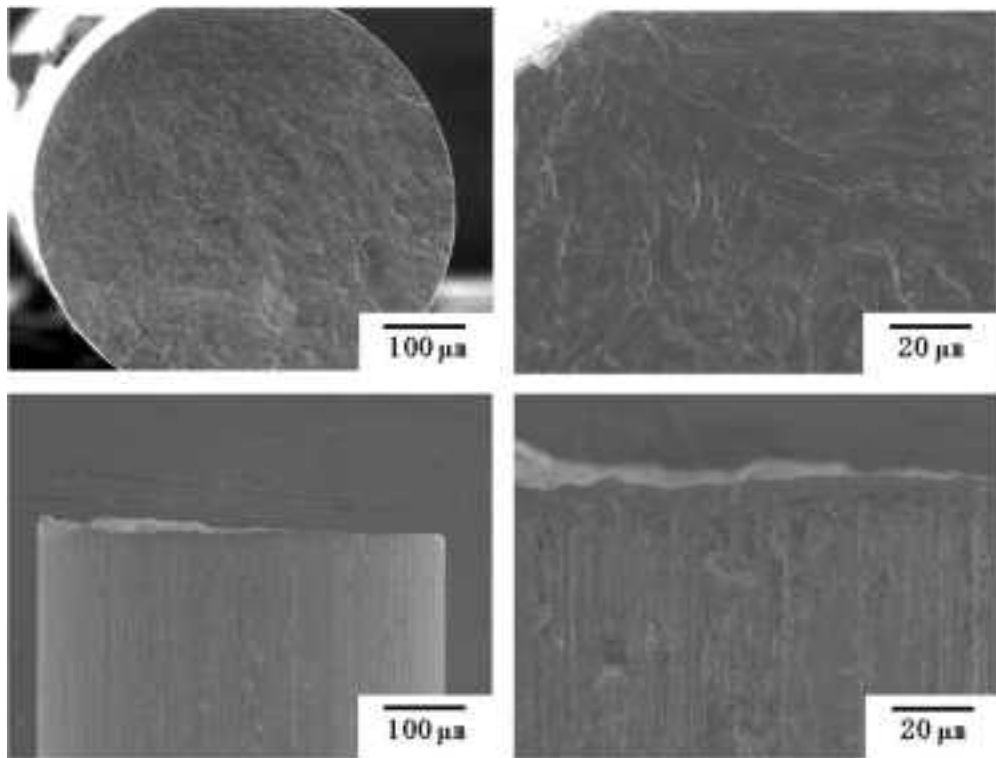


図 3. 2. 2-13 (f) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 189 MPa)

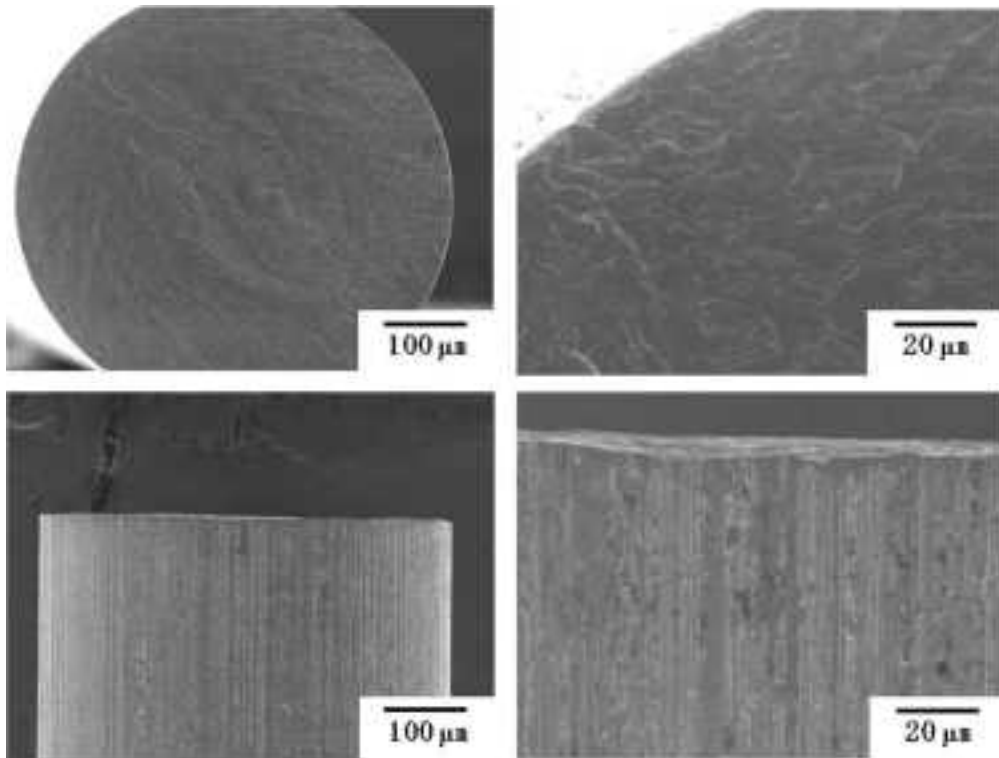


図 3. 2. 2-13 (g) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 162 MPa)

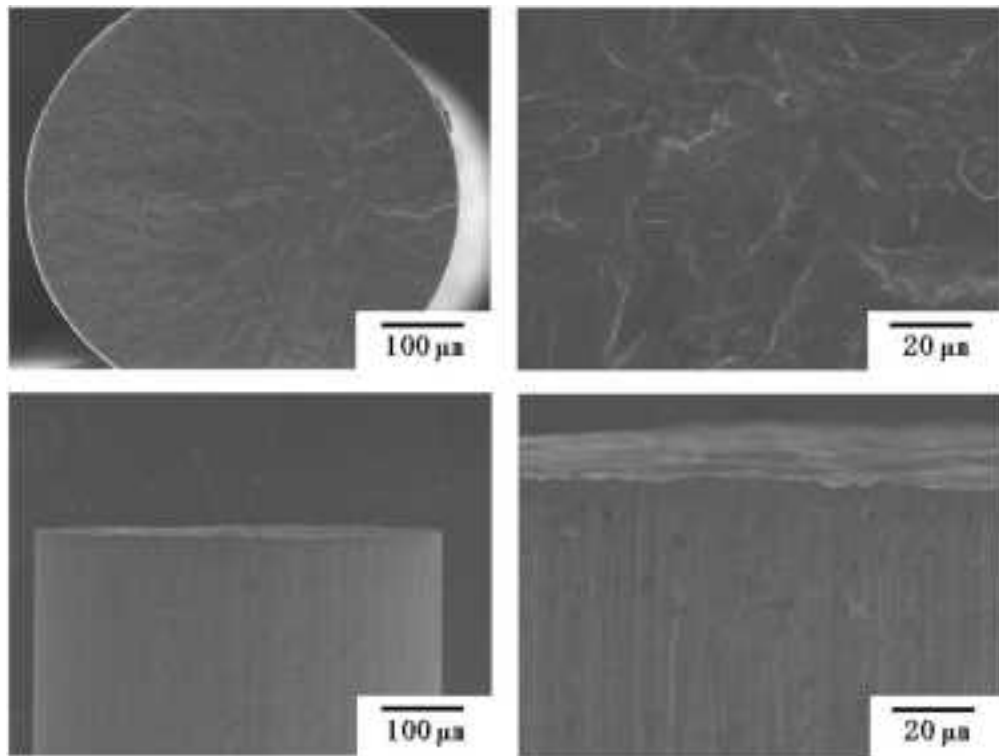


図 3. 2. 2-13 (h) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 135 MPa)

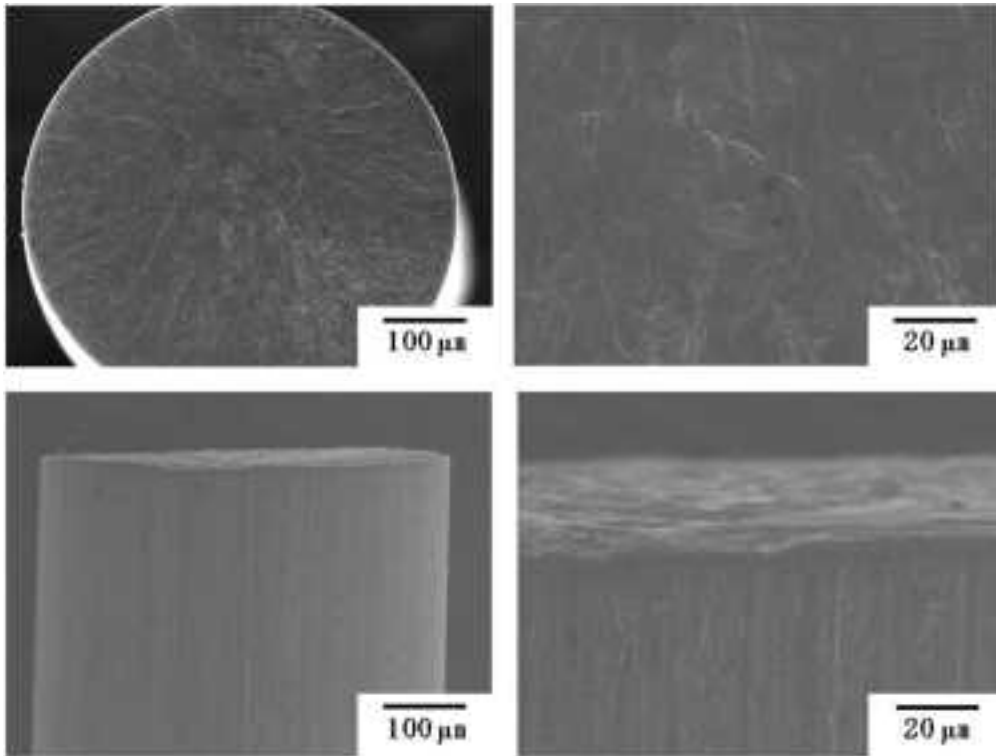


図 3. 2. 2-13 (i) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 108 MPa)

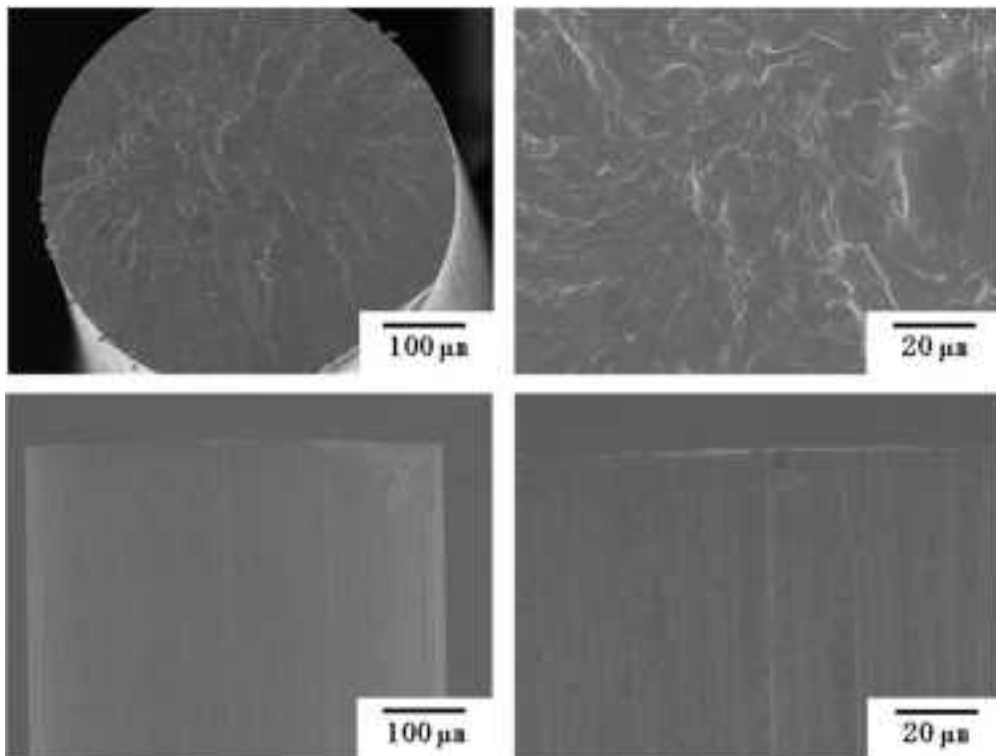


図 3. 2. 2-13 (j) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 81 MPa)

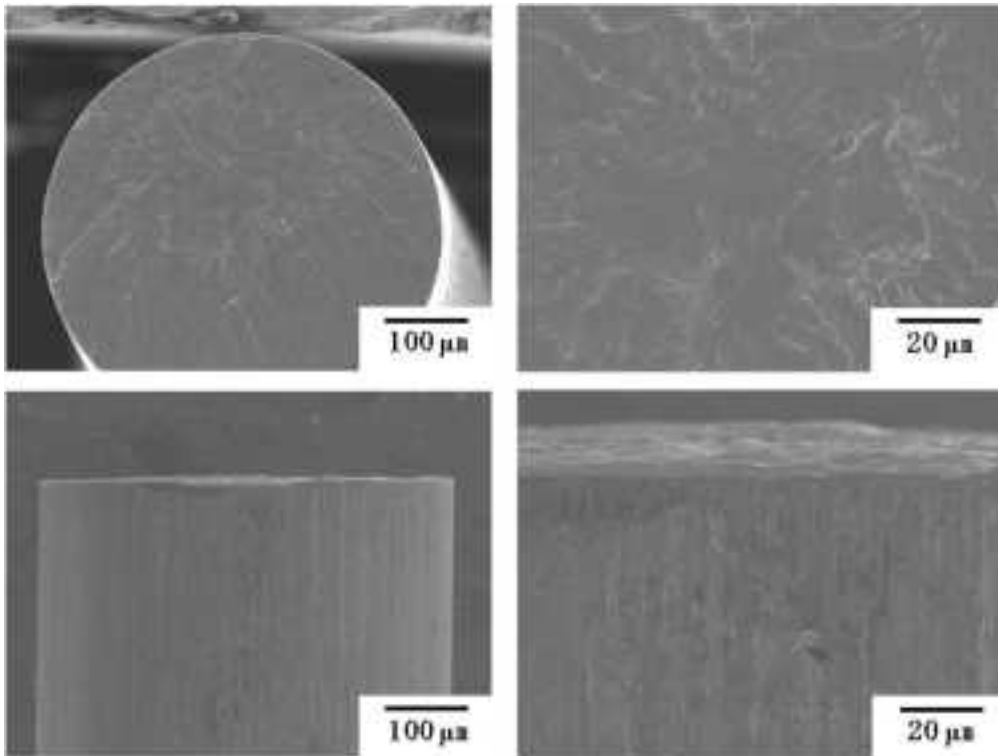


図 3. 2. 2-13(k) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 54 MPa)

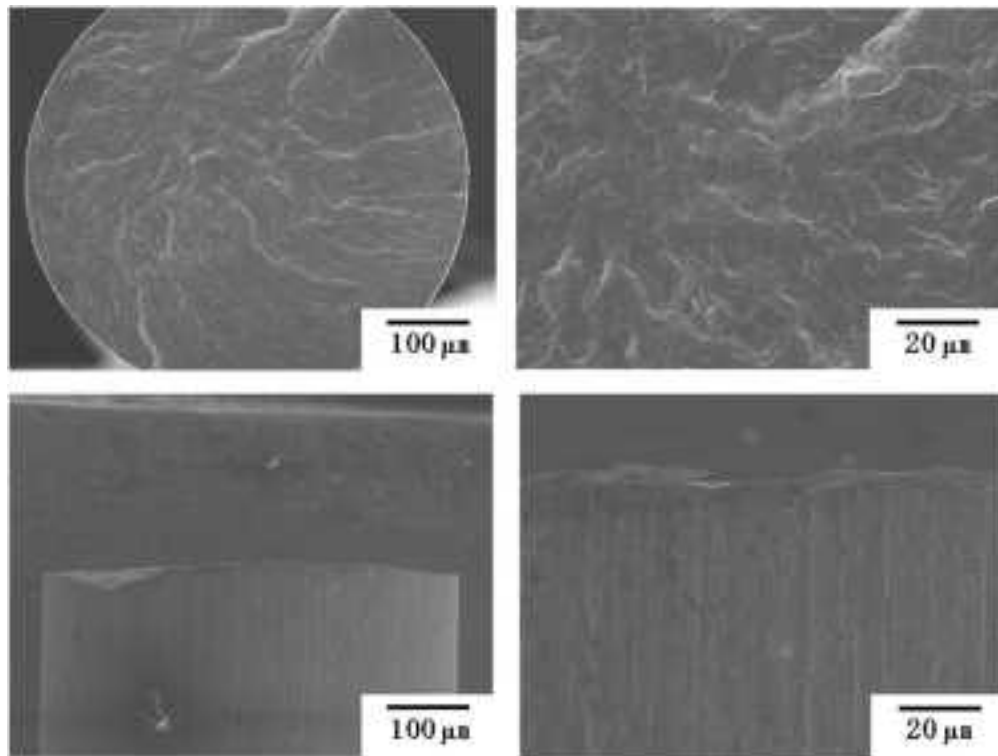


図 3. 2. 2-13(l) 定荷重試験後の試験片 SEM 像 (60°C, 27 MPa)

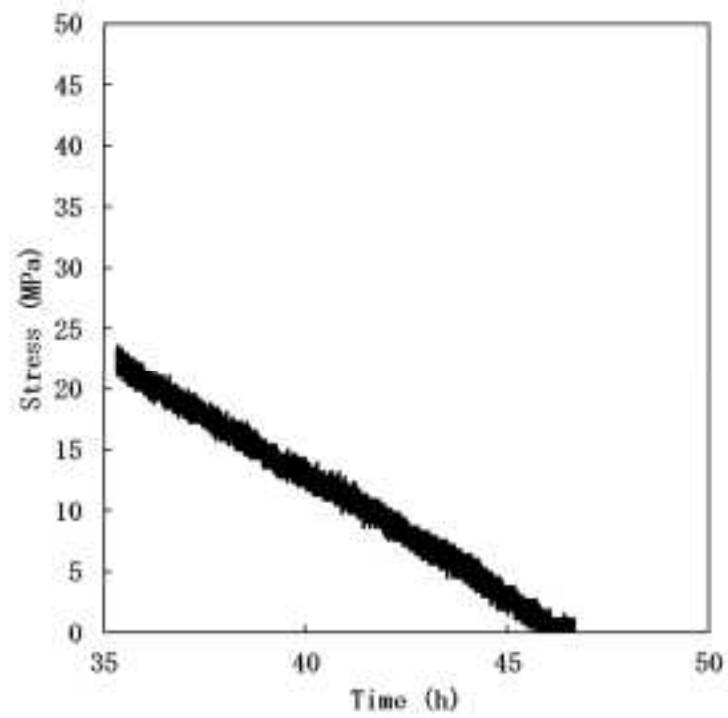
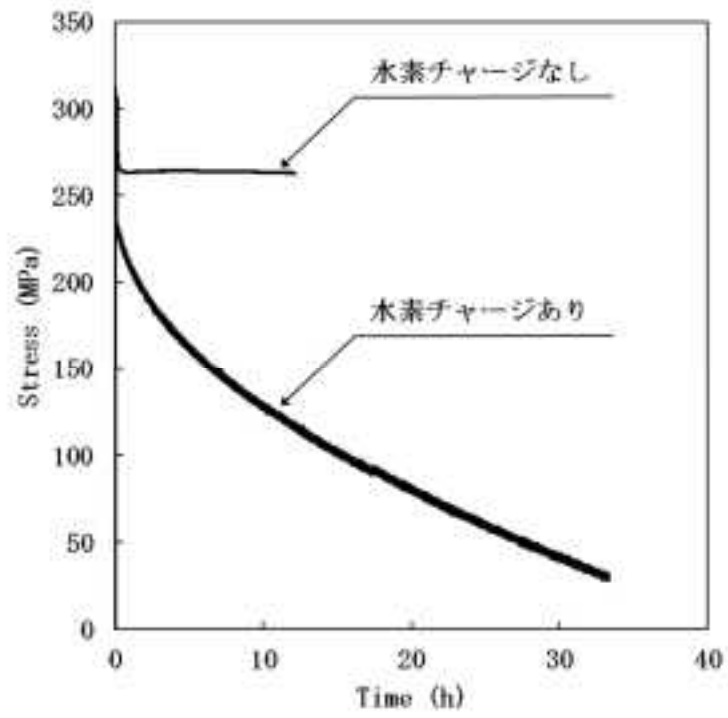


図 3.2.2-14 定ひずみ試験における応力の試験時間変化

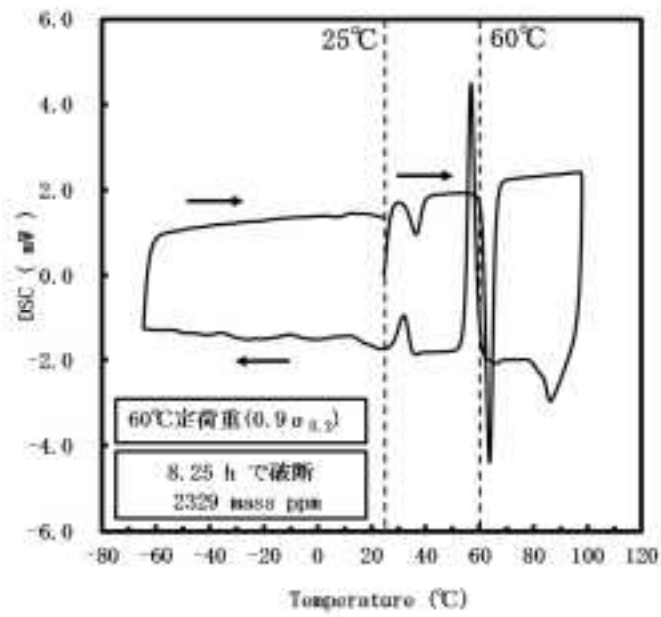


図 3. 2. 2-15 (a) 0.9σ0.2での定応力試験後の破断後試料におけるDSC曲線

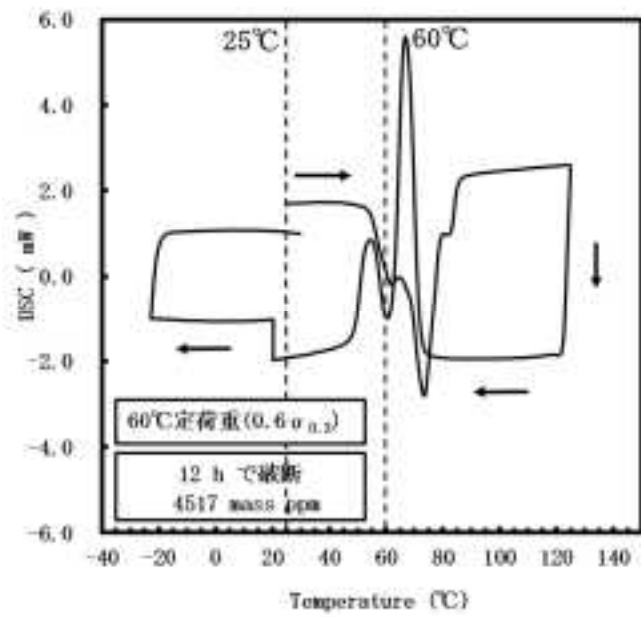


図 3. 2. 2-15 (b) 0.6σ0.2での定応力試験後の破断後試料におけるDSC曲線

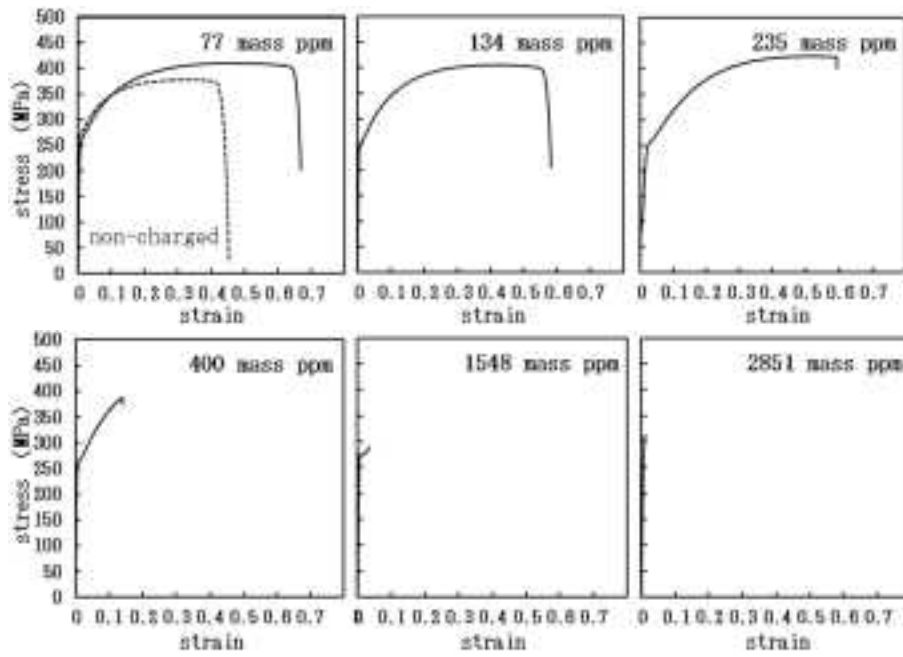


図 3.2. 2-16 各水素吸収量における純タンタルの引張試験による応力ひずみ曲線

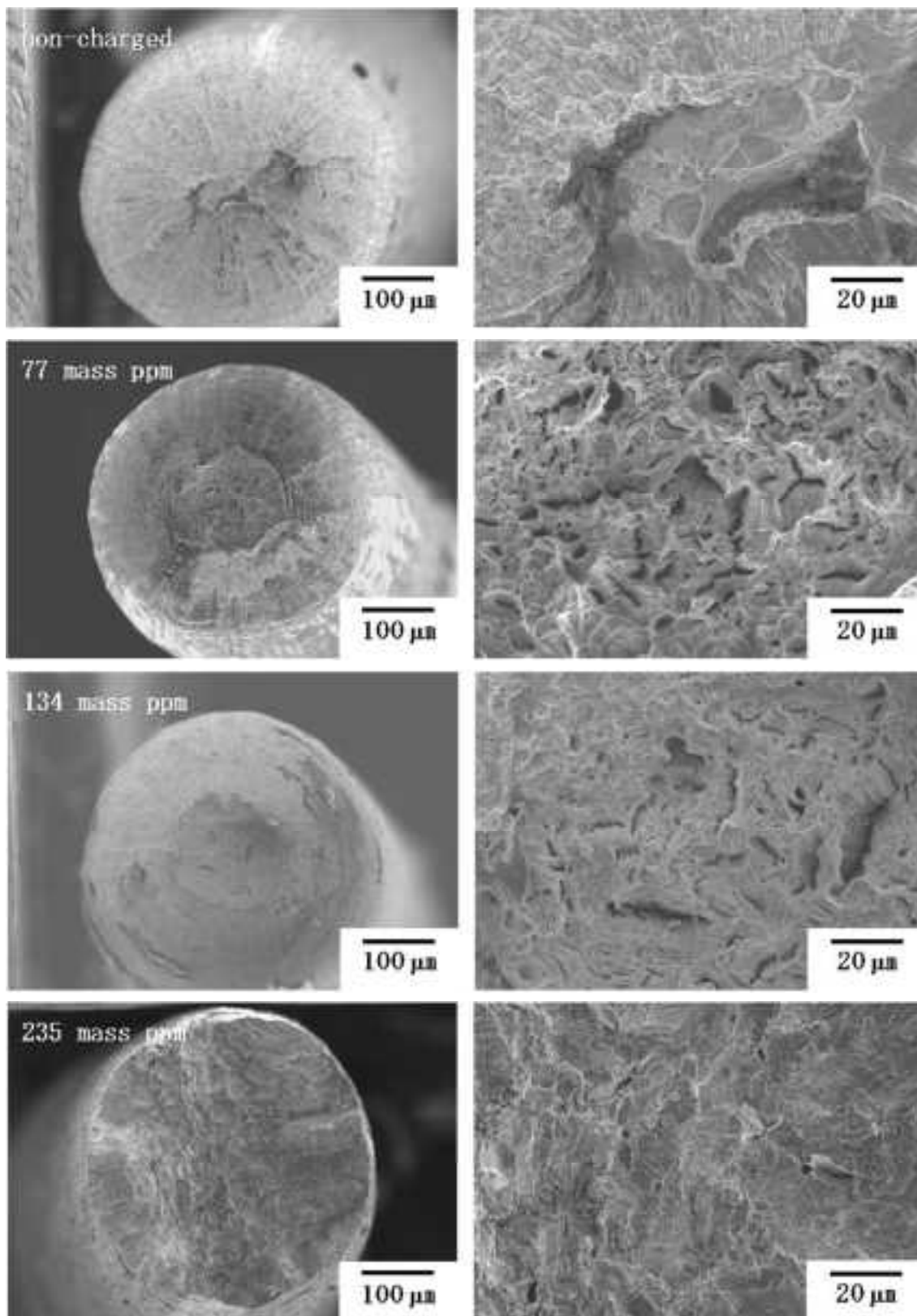


図 3.2.2-17(a) 各水素吸収量における純タンタルの引張試験後破断面 SEM 像

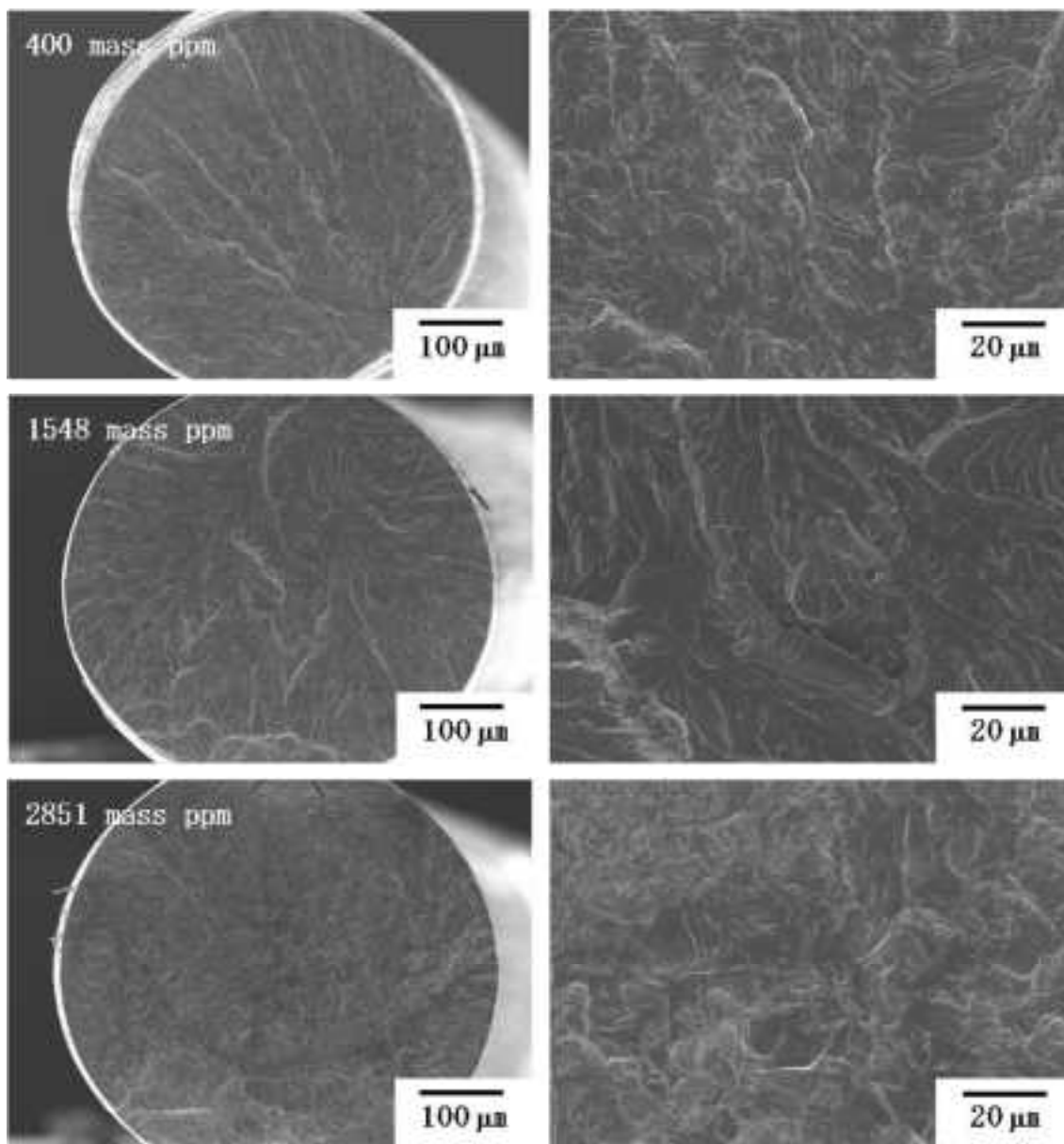


図 3. 2. 2-17(b) 各水素吸収量における純タンタルの引張試験後破断面 SEM 像

③ 水素侵入・拡散特性評価試験

a. 試験方法

水素拡散特性評価のために実施した、水素透過電流測定では試料に Ta (0.3 mm 厚) および Zr (0.5 mm 厚) を用いた。試料を耐水研磨紙#1000 までエタノールで研磨した後、図 3.2.2-17 に示す Devanathan 法に基づいたスプリットセルにセットして試験に供した。Devanathan 法では、水素引き抜き側の材料表面を一定電位に分極し、不動態保持電流がほぼ一定値に落ち着いたあと、水素侵入側に一定電流密度で水素注入し、水素透過電流変化を測定した。図 3.2.2-18 に水素透過試験装置の外観を示す。

水素侵入層厚さの時間経過から水素拡散特性を評価するため、特注の 3 電極式セルを用いた水素チャージ試験を行った。参照電極は、液絡にバイコールガラスチップを有する銀/塩化銀電極 (SSE)、対極はスパイラル状の白金線であった。なお、本論文での電位表記は全て SSE 基準とした。電位・電流制御と測定は、ポテンショ/ガルバノスタット (東方技研製 PS-08) と関数発生器 (東方技研 2230) により実施した。図 3.2.2-19 に 3 電極式セルの模式図および外観を示す。

定電流水素チャージ試験では、Ta に 0.1、1、3 mol/L の硝酸中で -10 mA/cm^2 の電流密度を最長 7 日印加した。

水素チャージ試験が終了した試料について、X 線回折測定 (リガク Miniflex600、管電圧 40kV、管電流 15mA、 $\text{CuK}\alpha$)、走査型電子顕微鏡 (日本電子製 JSM-6061LA) により表面及び断面の観察をおこなった。断面観察用試料の作製には、断面精密ミリング装置 (日本電子製クロスセクションポリリッシャ IB-09010CP) を利用した。ミリング電圧は 5 kV であった。

b. 試験結果

図 3.2.2-20 は、水素侵入側の溶液に 0.5 M H_2SO_4 を、水素引き出し側の溶液に 0.2 M NaOH を用いて Ta (0.3 mm 厚) の水素透過電流挙動を調査したものである。図より、水素侵入側をカソード分極して水素チャージしても、引き出し側電流である水素透過電流に全く変化が観察されなかった。すなわち、引き出し側表面で水素原子の酸化反応が生じていないか、極めて小さい電流変化であり、バックグラウンド電流に隠れてしまったといえる。Zr についても、図 3.2.2-21 より、水素透過電流が安定せず、水素透過挙動を正しく評価できていないといえる。以上のことから、Devanathan 法に基づいた Ta および Zr における水素透過挙動の評価は難しいと判断した。そこで、以下に示すように、定電流水素チャージにより、Ta および Zr の水素化物層形成を試み、その厚さから水素侵入、透過挙動について検討した。

図 3.2.2-22 は、種々の濃度の硝酸中において、Ta を 7 日間、 -10 mAcm^{-2} でカソード分極した後の断面観察結果である。この観察により水素侵入に起因すると考えられる割れが観察された。そこでこの割れ深さを水素侵入層とし、その厚さの評価を行った。図 3.2.2-23 は、生成した欠陥層厚さを分極時間の平方根に対してプロットした結果である。その結果、欠陥層の厚さと硝酸濃度には明確な差異がなく、平成 25 年度に報告した Zr とほぼ同一の直線上にプロットできた。この

とき、欠陥層の厚さを d 、この欠陥層が水素チャージにより生じたと考えたため、水素拡散係数 D_H を以下の式で求めた。

$$D = (D_H t)^{1/2}$$

この式を使って、その結果、水素チャージにより得られた Ta の水素拡散係数は 1.6×10^{-18} (m^2/s) と評価された。

図 3.2.2-24 に異材接合継ぎ手環境より比較的高温 (250°C 近傍) で測定された文献値 (参 3.2.2-1) を外挿して得られた Ta 中における水素の拡散定数の温度依存性を示したものである。この外挿直線より評価される室温における Ta 中の水素の拡散係数は約 3.0×10^{-10} m^2/s であり、8 桁以上小さく評価された。よって、評価された拡散係数は水素化物中の水素拡散係数も包括したものと考えられる。

(参考文献)

(参 3.2.2-1) P.E. Mauger, et. al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 42, Issue 9, 1981, Pages 821-826

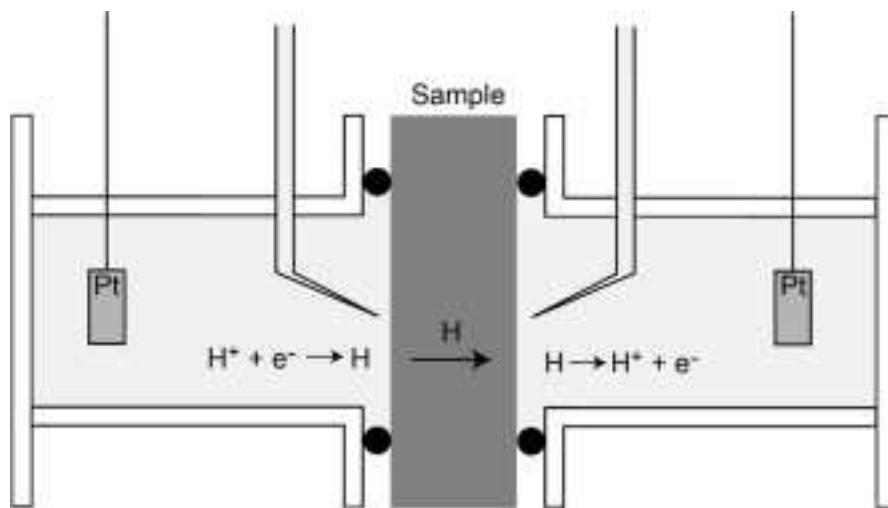


図 3. 2. 2-17 水素透過電流測定用 Devanathan 式セルの模式図

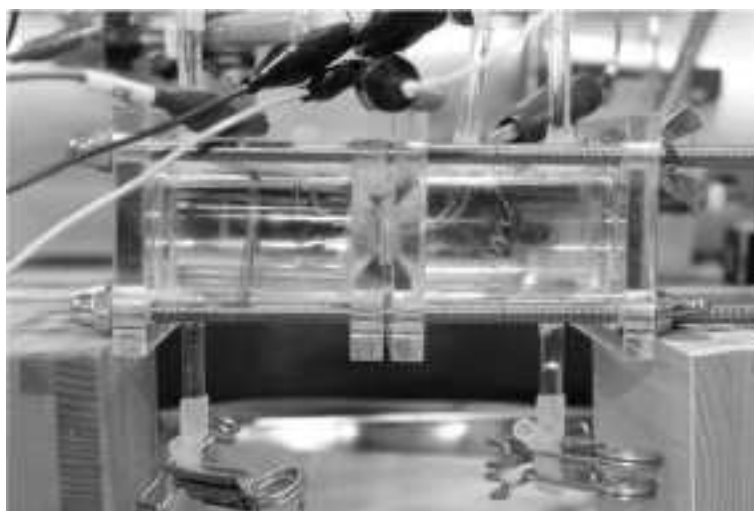


図 3. 2. 2-18 水素透過電流測定用 Devanathan 式セルの外観

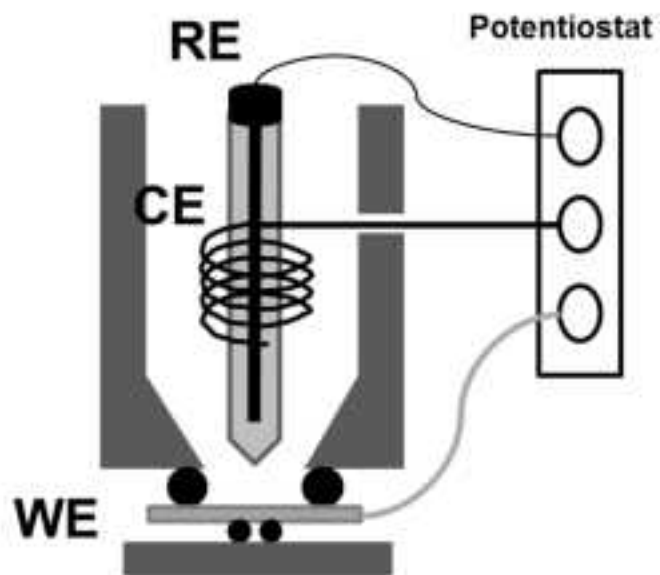


図 3. 2. 2-19 3 極式電気化学セルの模式図 (上図) および外観 (下図)

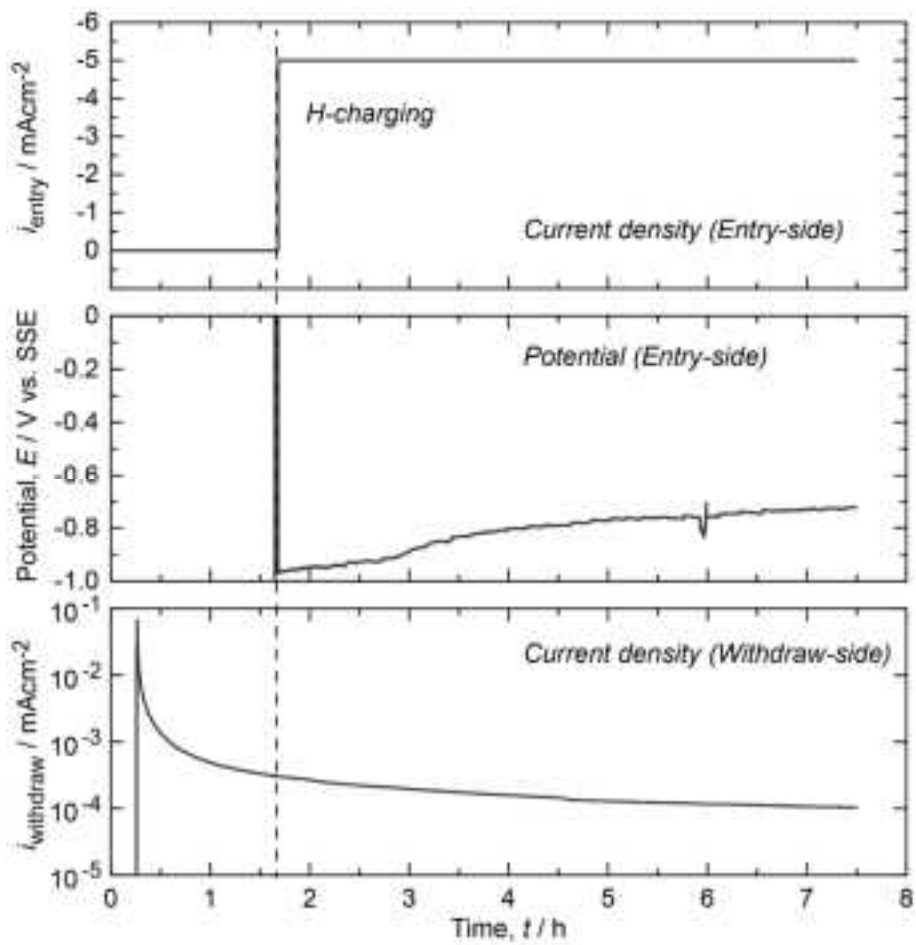


図 3. 2. 2-20 Ta の水素透過電流応答

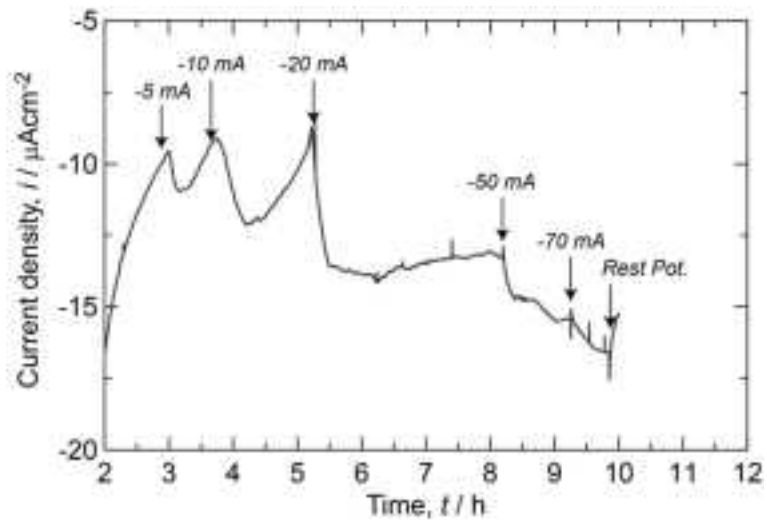
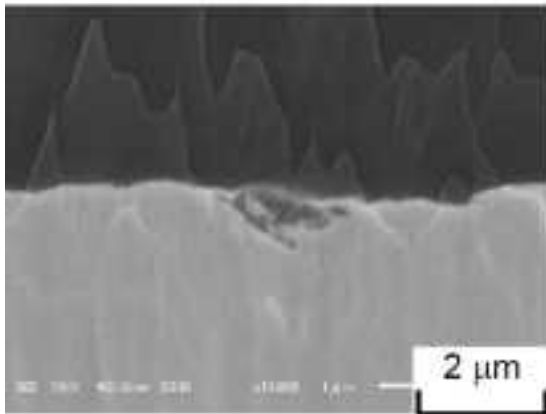
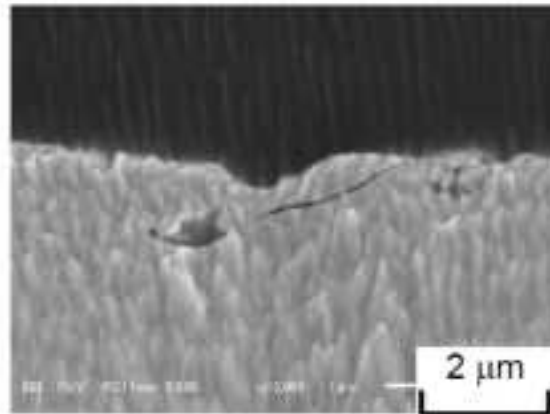


図 3. 2. 2-21 Zr の水素透過電流応答

(a) 0.1 M 7day



(b) 1 M 7day



(c) 3 M 7day

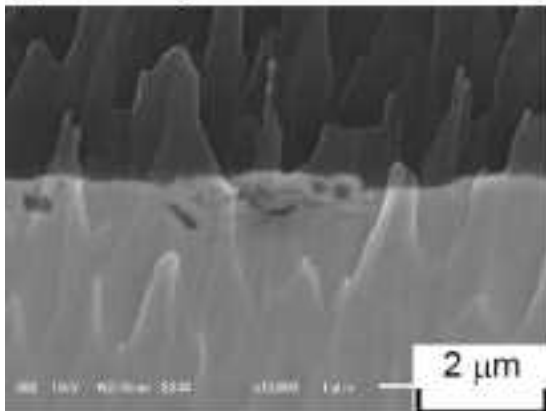


図 3. 2. 2-22 各種濃度の HNO_3 中における定電流カソード分極試験後の Ta の断面観察結果

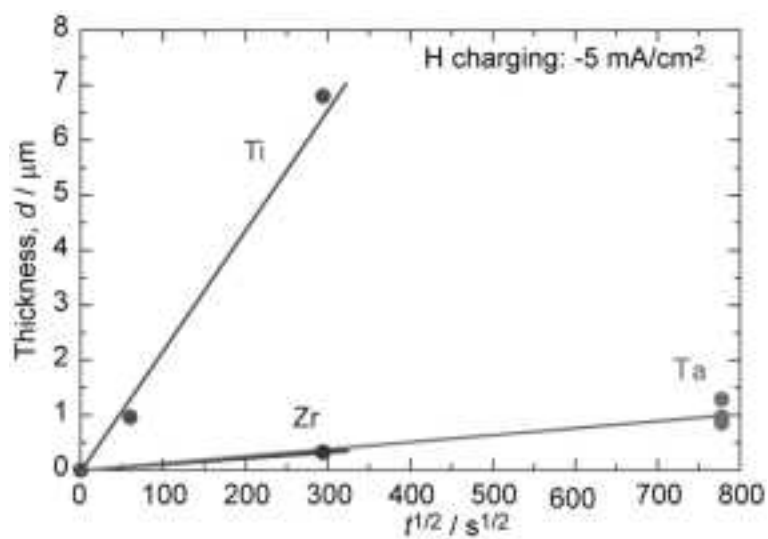


図 3.2.2-23 定電流分極試験後における Ta、Zr、Ti 表面劣化層厚さの時間変化
(Zr、Ti のデータは平成 25 年度データ)

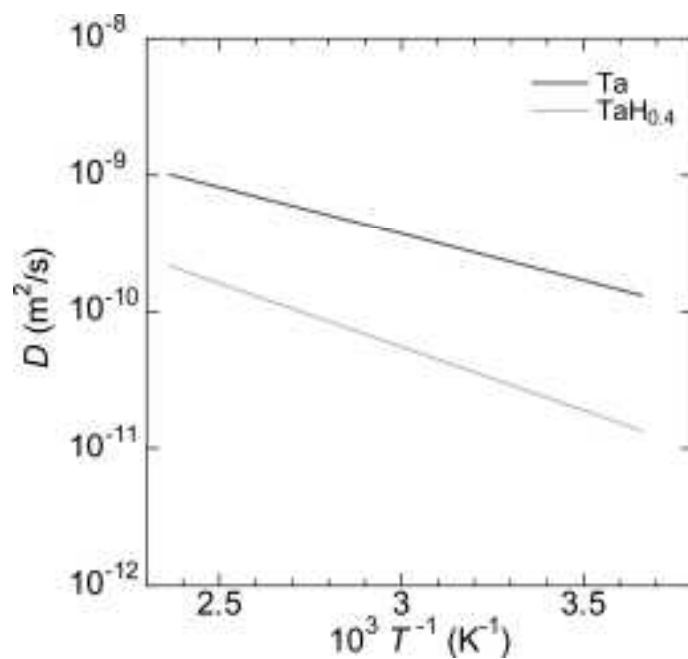


図 3.2.2-24 水素原子のタンタルおよびタンタル水素化物中における拡散速度

d. 文献調査

溶液系でジルコニウムが水素ぜい化する事例およびその場合の酸化皮膜の結晶構造を調査し、硝酸溶液系で同様の結晶構造となる可能性について検討した。また、変色皮膜が発生する条件において酸化皮膜が水素吸収に及ぼす影響について確認した。

さらに、ジルコニウムの腐食および水素ぜい化割れにおよぼすハロゲン元素の影響等についても文献調査を行い、得られた知見を整理した。

調査方法

文献調査は、Science Direct、OSTI 文献データベース、J-Stage、IAEA 文献データベースを用い、関連文献を取得した。特にジルコニウムについて、水溶液腐食、酸化皮膜形成、溶存イオン種の影響に着目した調査を行った。関連文献として最終的に 50 文献に絞り調査を行った。節末に文献一覧（参 3.2.2-1～3.2.2-50）を示す。

調査結果

ジルコニウムが水素を吸収する環境においては、Zircaloy-4 等の Zr 合金を対象とした高温高圧水環境下で、腐食試験後に水素吸収量が多い材料は酸化皮膜が厚く成長することが報告されている（参 3.2.2-28）。その一方で、水素吸収させた Zr 合金について高温高圧水中で腐食試験を実施した報告（参 3.2.2-29）では、水素化物の存在により金属/酸化物界面において発生するひずみが緩和されることで、正方晶 ZrO_2 の成長が抑制され単斜晶 ZrO_2 が成長すると報告されている。

硝酸、あるいは他の酸環境における上述の様な研究例はみられなかったが、再処理機器環境では腐食性の硝酸と放射線による水素が共存する環境にある。Zr は水を分解して酸素と結合し酸化物を形成するが、このような反応で余る水素は Zr 中に吸収されることが報告されている（参 3.2.2-11）。この事から、腐食により吸収された水素は酸化皮膜成長を加速する可能性がある。

しかしながら、酸化皮膜のアニオン空孔濃度が高いほど水素透過が抑制されること（参 3.2.2-26）、など、Zr 酸化膜は条件によって水素透過を阻害あるいは促進することもある（参 3.2.2-27 および参 3.2.2-50）ことから、硝酸中で発生する酸化皮膜の構造を検討する必要があると考えられる。

ハロゲン元素の影響については、高温高圧水環境において Li が添加された環境では、Li のイオン半径が Zr とほぼ同じであり、酸化物中の Zr と置換し液相へ再溶出する触媒的効果を発揮することが報告されている（参 3.2.2-23、参 3.2.2-24）。

以上の調査より、ジルコニウムの腐食性環境における水素吸収を検討する際には、水素吸収のタイミング（腐食と重なるのか）、他の腐食を加速するイオン種との相互影響、および生成する酸化皮膜（変色皮膜）の構造を明らかにすることが重要である事が示された。

(参考文献)

(参 3.2.2-1) Abdel Rahim, M. A., Abdel Rahman, A. A., & Khalil, M. (1996). Anion incorporation and its effect on the dielectric constant and growth rate of zirconium oxides. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(10), 1037–1043.

(参 3.2.2-2) Ai, J., Chen, Y., Urquidi-Macdonald, M., & Macdonald, D. D. (2008). Electrochemical impedance spectroscopic study of passive zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, 379(1-3), 162–168.

(参 3.2.2-3) Allen, T. R. (2012). *Comprehensive Nuclear Materials*. *Comprehensive Nuclear Materials* (pp. 49–68). Elsevier.

(参 3.2.2-4) Archibald, L. C., & Leach, J. S. . (1977a). The anodic oxidation of zirconium—I. growth stresses in anodic ZrO₂ films. *Electrochimica Acta*, 22(1), 15–20.

(参 3.2.2-5) Archibald, L. C., & Leach, J. S. L. (1977b). The anodic oxidation of zirconium—II. Growth and morphology of anodic ZrO₂ films. *Electrochimica Acta*, 22(1), 21–25.

(参 3.2.2-6) Brown, M., & Walton, G. (1975). A Comparison of the polarisation behaviour of zirconium and its alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 58(3), 321–335.

(参 3.2.2-7) Chen, Y., Urquidi-Macdonald, M., & Macdonald, D. D. (2006). The electrochemistry of zirconium in aqueous solutions at elevated temperatures and pressures. *Journal of Nuclear Materials*, 348(1-2), 133–147.

(参 3.2.2-8) Coleman, C. E., & Hardie, D. (1966a). The hydrogen embrittlement of zirconium in slow-bend tests. *Journal of Nuclear Materials*, 19(1), 1–8.

(参 3.2.2-9) Coleman, C. E., & Hardie, D. (1966b). The hydrogen embrittlement of α -zirconium—A review. *Journal of the Less Common Metals*, 11(3), 168–185.

(参 3.2.2-10) Cox, B. (1997). Hydrogen trapping by oxygen and dislocations in zirconium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 256(1-2), L4–L7.

(参 3.2.2-11) Dayton, R. W., Schwoppe, A. D., Muehlenkamp, G. T., Saller, H. A., Dickerson, R. F., Schwartz, C. M., & Mallett, M. W. (1952). HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF ZIRCONIUM. U.S. Atomic Energy Commission.

(参 3.2.2-12) Dobson, J. V., Dickinson, T., & Snodin, P. R. (1976). Linear-sweep voltammetric studies on platinum, rhodium, iridium and zirconium metals in aqueous electrolytes between 20 and 200°C. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 69(2), 215–227.

(参 3.2.2-13) Douglass, D. L. (1965). Corrosion mechanism of zirconium and its alloys—III. Solute distribution between corrosion films and zirconium alloy substrates. *Corrosion Science*, 5(5), 347–360.

(参 3.2.2-14) Elayaperumal, K., De, P. K., & Balachandra, J. (1971). Electrochemical factors

of stress corrosion cracking of zirconium in CH₃OH + CHI solution. *Corrosion Science*, 11(8), 579–589.

(参 3.2.2-15) Elmoselhi, M. B. (1995). Hydrogen uptake by oxidized zirconium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 231(1-2), 716–721.

(参 3.2.2-16) Golozar, M. A., & Riahi, A. R. (1993). The blistering phenomenon in zirconium and zirconium alloys. *Corrosion Science*, 35(1-4), 565–570.

(参 3.2.2-17) Goossens, A., Vazquez, M., & Macdonald, D. D. (1996a). The nature of electronic states in anodic zirconium oxide films part 1: The potential distribution. *Electrochimica Acta*, 41(1), 35–45.

(参 3.2.2-18) Goossens, A., Vazquez, M., & Macdonald, D. D. (1996b). The nature of electronic states in anodic Zirconium oxide films part 2: Photoelectrochemical characterization. *Electrochimica Acta*, 41(1), 47–55.

(参 3.2.2-19) Harrop, P. J., Wilkins, N. J. M., & Wanklyn, J. N. (1965). The effect of gamma dose on oxide films on zirconium and zircaloy-2 and its relevance to corrosion. *Journal of Nuclear Materials*, 16(3), 290–297.

(参 3.2.2-20) Hornkjøl, S., & Hurlen, T. (1990). Anodic growth of passive films on zirconium and hafnium. *Electrochimica Acta*, 35(11-12), 1897–1900.

(参 3.2.2-21) Hurlen, T., & Hornkjøl, S. (1987). Passive behaviour of zirconium. *Electrochimica Acta*, 32(5), 811–814.

(参 3.2.2-22) James, W. J., Custead, W. G., & Straumanis, M. E. (1960). CHEMICAL KINETICS OF THE ZIRCONIUM—HYDROFLUORIC ACID REACTION 1. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(2), 286–288.

(参 3.2.2-23) Jeong, Y. H., Baek, J. H., Kim, S. J., Kim, H. G., & Ruhmann, H. (1999). Corrosion characteristics and oxide microstructures of Zircaloy-4 in aqueous alkali hydroxide solutions. *Journal of Nuclear Materials*, 270(3), 322–333.

(参 3.2.2-24) Jeong, Y. H., Kim, K. H., & Baek, J. H. (1999). Cation incorporation into zirconium oxide in LiOH, NaOH, and KOH solutions. *Journal of Nuclear Materials*, 275(2), 221–224.

(参 3.2.2-25) Jović, V. D., & Jović, B. M. (2008). The influence of the conditions of the ZrO₂ passive film formation on its properties in 1M NaOH. *Corrosion Science*, 50(11), 3063–3069.

(参 3.2.2-26) Kakiuchi, K., Itagaki, N., Furuya, T., Miyazaki, A., Ishii, Y., Suzuki, S., Yamawaki, M. (2005). Effect of iron on hydrogen absorption properties of zirconium alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(2-4), 308–311.

(参 3.2.2-27) Khatamian, D. (1997). Hydrogen diffusion in oxides formed on surfaces of zirconium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254, 471–474.

(参 3.2.2-28) Kido, T., Kanasugi, K., Sugano, M., & Komatsu, K. (1997). PWR Zircaloy cladding corrosion behavior: quantitative analyses. *Journal of Nuclear Materials*, 248, 281–287.

(参 3.2.2-29) Kim, Y., Jeong, Y., & Son, S. (2014). A study on the effects of dissolved hydrogen on zirconium alloys corrosion. *Journal of Nuclear Materials*, 444(1-3), 349–355.

(参 3.2.2-30) Kubo, T., Wakashima, Y., Imahashi, H., & Nagai, M. (1986). Distribution of intermetallic particles and its effects on SCC of Zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 138(2-3), 256–267.

(参 3.2.2-31) Lavigne, O., Shoji, T., & Sakaguchi, K. (2012). On the corrosion behavior of zircaloy-4 in spent fuel pools under accidental conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 426(1-3), 120–125.

(参 3.2.2-32) Leach, J., & Panagopoulos, C. (1986). Nature of the electrolyte and zirconium anodization. *Electrochimica Acta*, 31(12), 1577–1578.

Leach, J. S. L., & Pearson, B. R. (1988). Crystallization in anodic oxide films. *Corrosion Science*, 28(1), 43–56.

(参 3.2.2-33) Lelièvre, G., Tessier, C., Iltis, X., Berthier, B., & Lefebvre, F. (1998). Impact of intermetallic precipitates on hydrogen distribution in the oxide layers formed on zirconium alloys in a steam atmosphere: a 2D(3He,p) α nuclear analysis study in microbeam mode. *Journal of Alloys and Compounds*, 268(1-2), 308–317.

(参 3.2.2-34) Maslar, J. ., Hurst, W. ., Bowers, W. ., & Hendricks, J. . (2001). In situ Raman spectroscopic investigation of zirconium–niobium alloy corrosion under hydrothermal conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 298(3), 239–247.

(参 3.2.2-35) Meisterjahn, P., Hoppe, H., & Schultze, J. (1987). Electrochemical and XPS measurements on thin oxide films on zirconium. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 217(1), 159–185.

(参 3.2.2-36) Müller, S., & Lanzani, L. (2013). Corrosion of zirconium alloys in concentrated lithium hydroxide solutions. *Journal of Nuclear Materials*, 439(1-3), 251–257.

(参 3.2.2-37) Noël, J. J., Shoesmith, D. W., & Tun, Z. (2008). Anodic Oxide Growth and Hydrogen Absorption on Zr in Neutral Aqueous Solution: A Comparison to Ti. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(8), C444.

(参 3.2.2-38) Northwood, D. O. (1985). The development and applications of zirconium alloys. *Materials & Design*, 6(2), 58–70.

(参 3.2.2-39) Platt, P., Frankel, P., Gass, M., Howells, R., & Preuss, M. (2014). Finite element analysis of the tetragonal to monoclinic phase transformation during oxidation of zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 454(1-3), 290–297.

(参 3.2.2-40) Ramasubramanian, N., & Ling, V. C. (1991). Localized impedance-anodization measurements to characterize corrosion films on irradiated zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 183(3), 226–228.

(参 3.2.2-41) Rico, a., Martin-Rengel, M. a., Ruiz-Hervias, J., Rodriguez, J., & Gomez-Sanchez, F. J. (2014). Nanoindentation measurements of the mechanical properties of zirconium matrix and hydrides in unirradiated pre-hydrated nuclear fuel cladding. *Journal of Nuclear Materials*, 452(1-3), 69–76.

(参 3.2.2-42) Rogers, G. T., Draper, P. H. G., & Wood, S. S. (1968). Anion impurities in anodic oxide films on zirconium. *Electrochimica Acta*, 13(2), 251–261.

(参 3.2.2-43) Van Overmeere, Q., & Proost, J. (2010). Stress-induced breakdown during galvanostatic anodising of zirconium. *Electrochimica Acta*, 55(15), 4653–4660.

(参 3.2.2-44) Wall, E. M. V., & Whitener, E. M. (1959). Concentrated Nitric and Dilute Hydrofluoric Acid Mixtures in Dissolution of Zirconium Metal. *Industrial & Engineering Chemistry*, 51(1), 51–54.

(参 3.2.2-45) Wong, Y.-M., Cox, B., Ramasubramanian, N., & Ling, V. C. (1999). Synergistic effects of LiOH and F⁻ in accelerating the corrosion of Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, 265(1-2), 178–202.

(参 3.2.2-46) YAMAMOTO, T., TSUKUI, S., OKAMOTO, S., NAGAI, T., TAKEUCHI, M., TAKEDA, S., & TANAKA, Y. (1998). Gamma-ray Irradiation Effects on Corrosion Rates of Stainless Steel in Boiling Nitric Acid Containing Ionic Additives. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 35(5), 353–356.

(参 3.2.2-47) Yamanaka, S., Higuchi, K., & Miyake, M. (1995). Hydrogen solubility in zirconium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 231(1-2), 503–507.

(参 3.2.2-48) Yamanaka, S., Miyake, M., & Katsura, M. (1997). Study on the hydrogen solubility in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 247, 315–321.

(参 3.2.2-49) Zhao, C., Song, X., Yang, Y., & Zhang, B. (2013). Hydrogen absorption cracking of zirconium alloy in the application of nuclear industry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10903–10911.

(参 3.2.2-50) Zieliński, A., & Sobieszczyk, S. (2011). Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(14), 8619–8629.

3.3. まとめ

環境割れに関する試験研究では、最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム製の加熱機器であるプルトニウム濃縮缶を想定し、数百 g/L の高濃度プルトニウムを含む沸騰硝酸溶液の環境中での応力腐食割れの発生条件（しきい値）及び発生メカニズムに関する技術的情報を取得することを目的として、高濃度プルトニウム硝酸溶液中におけるジルコニウムの腐食環境を電気化学測定により調査し、データを取得した。

同等の腐食環境を非放射性的の模擬金属イオン及び電気化学的により再現した硝酸溶液中で応力腐食割れ評価試験を実施した。また、その環境下で生成する酸化皮膜の構造解析を行った。

また、ジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼より構成される異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を取得することを目的として、タンタルを対象として、放射線分解水素吸収挙動、硝酸溶液中に置ける水素吸収挙動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・拡散挙動を検討する試験を実施しデータを取得した。

溶液系でジルコニウムが水素ぜい化する事例およびその場合の酸化皮膜の結晶構造を調査し、硝酸溶液系で同様の結晶構造となる可能性について検討した。また、変色皮膜が発生する条件において酸化皮膜が水素吸収に及ぼす影響について検討を行った。

さらに、ジルコニウムの腐食および水素ぜい化割れにおよぼすハロゲン元素の影響等についても文献調査を行い、得られた知見を整理した。

4. 外部専門家のレビュー

本研究の成果は安全規制の技術的な根拠に資することから、研究成果の客観性、公正さをより高めるために再処理施設経年変化研究専門部会を設置し、試験研究及び調査研究について各年度の研究計画及び研究結果について外部専門家のレビューを受けた。同専門部会は、平成18年度から平成26年度までに14回開催した。

平成26年11月5日に開催した第13回の専門部会においては以下のような講評を得た。

- ・今年度作成した試験計画に基づき、再処理プロセス機器の経年劣化技術評価に有用な多くの試験データが取得されている。事業は順調に進んでいるものとする。

平成27年3月11日に開催した第14回の専門部会においては以下のような講評を得た。

- ・今年度作成した試験計画に基づき、再処理プロセス機器の経年劣化技術評価に資する有用な多くの試験データが取得された。当初の計画通り進捗していることを確認した。

5. あとがき

我が国の商用再処理施設に導入された減圧条件で運転するステンレス鋼製の高レベル廃液濃縮缶の腐食に関して、腐食メカニズム及び腐食支配因子の影響に関する技術的知見を取得することを目的として、デポジットの腐食進展傾向に及ぼす影響を確認するための試験や腐食進展評価式を構築するための試験及を進めた。さらに、実機の腐食環境の評価のために、ネプツニウムを用いて価数変化データを所得した。

再処理工程において最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム製の加熱機器であるプルトニウム濃縮缶の応力腐食割れに関する技術的知見を取得することを目的として、プルトニウム濃度をパラメータとした電気化学データ取得試験及び腐食電位をパラメータとした引張試験並びに応力腐食割れ発生と変色皮膜成長との関係及び変色皮膜の生成条件を確認するための試験を行った。また、ジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見を取得することを目的として、タンタル及びタンタル合金を対象とした試験を実施した。

腐食に関する試験研究では、高レベル背景濃縮缶の運転中に生成する堆積物（デポジット）、溶液組成および運転条件の腐食への影響評価を目的として試験研究および装置整備を行った。デポジットがステンレス鋼の腐食進展傾向に及ぼす影響確認のために、実機を想定し、デポジット（Ba-Sr 硝酸塩）が沈殿した状態を模擬した浸漬腐食試験および伝熱面腐食試験を行った。その結果、Ba-Sr 硝酸塩堆積下ではステンレス鋼腐食は加速しないことを示した。また、溶液組成及び運転条件が腐食に及ぼす影響を明らかにし、酸化性金属イオンの再酸化挙動および亜硝酸の挙動を適切に反映した複数の酸化性金属イオンが共存する系の腐食進展評価式を構築するための基礎データを、非放射性の酸化性金属イオンを用いた腐食試験を実施し取得した。模擬金属イオンの原子価別濃度と亜硝酸イオン濃度を測定し、再酸化挙動と亜硝酸イオンの関係を整理した。さらに、実機環境評価の為に、ネプツニウムの価数変化データを取得した。

環境割れに関する試験研究では、数百 g/L の高濃度プルトニウムを含む沸騰硝酸溶液の環境中での応力腐食割れの発生条件（しきい値）及び発生メカニズムに関する技術的情報を取得することを目的として、高濃度プルトニウム硝酸溶液中におけるジルコニウムの腐食環境を電気化学測定により調査しデータを取得した。同等の腐食環境を非放射性の模擬金属イオン及び電気化学的により再現した硝酸溶液中で応力腐食割れ評価試験を実施した。また、その環境下で生成する酸化皮膜の構造解析を行った。ジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼より構成される異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を取得することを目的として、タンタルを対象として、放射線分解水素吸収挙動、硝酸溶液中に置ける水素吸収挙動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・拡散挙動を検討する試験を実施しデータを取得した。溶液系でジルコニウムが水素ぜい化する事例およびその場合の酸化皮膜の結晶構造を調査し、硝酸溶液系で同様の結晶構造となる可能性について検討した。また、変色皮膜が発生する条件において酸化皮膜が

水素吸収に及ぼす影響について検討を行った。さらに、ジルコニウムの腐食および水素ぜい化割れにおよぼすハロゲン元素の影響等についても文献調査を行い、得られた知見を整理した。

なお、本事業の実施にあたっては、研究成果の客観性、公正さをより高めるために再処理施設経年変化研究専門部会を設置し、試験研究及び調査研究について各年度の研究計画及び研究結果について外部専門家のレビューを受けた。