

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

平成 26 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、旧独立行政法人原子力安全基盤機構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 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」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 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

目次

1. まえがき	1-1
1.1 事業の目的、経緯	1-1
1.2 全体計画	1-1
1.3 実施概要	1-2
1.4 実施体制	1-3
2. ジルコニウム製機器の応力腐食割れに関する試験	2-1
2.1 実機模擬環境電気化学特性評価試験	2-1
2.1.1 試験装置の整備	2-1
2.1.2 試験装置の性能確認	2-1
2.2 実機模擬環境下低ひずみ速度引張試験	2-7
2.2.1 試験装置の整備	2-7
2.2.2 試験装置の性能確認及び試験の開始	2-9
2.3 ジルコニウムの環境割れに関する文献調査	2-23
2.3.1 調査方法	2-23
2.3.2 調査結果	2-23
2.4 まとめ	2-38
3. 異材接合継手の水素ぜい化割れに関する試験	3-1
3.1 水素ぜい化割れ評価試験	3-1
3.1.1 水素ぜい化割れ評価試験	3-2
3.1.2 ガンマ線及びアルファ線の水素吸収ぜい化の影響調査	3-24
3.1.3 ジルコニウム・タンタル合金の溶製及びタンタル薄板の調達	3-26
3.2 水素吸収量定量試験	3-30
3.2.1 試験方法	3-30
3.2.2 考察	3-33
3.2.3 まとめ	3-49
3.3 水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ量影響評価試験	3-50
3.3.1 ジルコニウムの水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ影響評価試験	3-50
3.3.2 チタンの水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ影響評価試験	3-72
3.3.3 タンタルの水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ影響評価試験	3-82
3.3.4 試験装置の整備及び性能確認	3-91

3.3.5	まとめ	3-94
3.4	ジルコニウムの電気化学特性評価試験	3-96
3.4.1	装置整備及び試験方法	3-96
3.4.2	試験結果	3-99
3.4.3	まとめ	3-126
3.5	まとめ	3-127
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 事業の目的・経緯

本研究は、事業者が実施した商用再処理施設の機器特有の劣化事象に関する高経年化対策の妥当性を原子力安全基盤機構殿が確認するために必要となるデータの収集及び技術評価マニュアルの整備を目的とし、平成24年度から平成28年度までの5年間で完了させる事業である。

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を取り上げられている。

本研究は、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。

平成24年度には、本事業を日本原子力研究開発機構が受託し、この目的を達成するための試験計画の策定及び試験装置の整備を行った。平成25年度は、平成24年度に策定した試験計画に基づき、必要な試験装置の整備を継続し、整備した試験装置等を用いて、試験研究を開始する。

1.2 全体計画

本研究においては、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を想定し、そのメカニズムや応力腐食割れの発生条件（しきい値）、及び発生部位及び検査方法に関する技術的知見を得るため、プルトニウム溶液を用いた電気化学試験や、コールド模擬溶液を用いた電気化学試験及び応力腐食割れ試験を行う。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を想定し、そのメカニズムや水素ぜい化割れ発生条件（しきい値）、及び発生部位及び検査方法に関する技術的知見を得るため、異材継手の水素ぜい化割れ評価試験を行うとともに、水素ぜい化メカニズム解明のための水素吸収・ぜい化に及ぼす環境等の影響試験や水素拡散試験を実施する。

平成25年度は、平成24年度に策定した試験計画に基づき、整備した試験装置等を用いて、試験研究を開始するとともに、必要な試験装置整備を継続する。また、以下の試験を実施する。

- (1) ジルコニウム製機器の応力腐食割れに関する試験装置の整備、性能試験及び試験
 - ① 実液模擬環境電気化学特性評価試験装置の整備及び性能試験
 - ② 実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験装置の整備、性能試験及び試験
- (2) 異材接合継手の水素脆化割れに関する試験
 - ① 水素吸収ぜい化割れ評価試験
 - ② メカニズム解明のための基礎データ取得試験装置の整備及び試験
 - a. 水素吸収量定量試験
 - b. 水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ量影響評価試験
 - c. 硝酸イオンを含む溶液中におけるジルコニウムの電気化学特性評価試験

1.3 実施概要

- (1) ジルコニウム製機器の応力腐食割れに関する試験装置の整備、性能試験及び試験
 - ① 実液模擬環境電気化学特性評価試験装置の整備及び性能試験

高濃度（数百 g/L）のプルトニウム溶液中におけるジルコニウムの電気化学特性（アノード分極曲線、電位、原子価）に関するデータをプルトニウム濃度、硝酸濃度及び温度をパラメータとして取得し、評価するために平成 24 年度に製作した電気化学データ取得試験装置及び購入した分光光度計をホットラボ内に設置する。また、平成 24 年度に製作した遠心抽出器を使用してプルトニウム溶液を精製し、試験に必要なプルトニウムを調達するとともに、試験に必要な器具（ポンプ類）及び消耗品類（ジルコニウム電極、試験セル部品、ポンプ類、電極ロッド、PVC バッグ、グローブボックス用グローブ）を購入する。このプルトニウムを含む硝酸溶液を使用して装置の性能確認を行う。なお、試験に伴い発生した放射性廃棄物は適切に処理・処分する。

- ② 実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験装置の整備、性能試験及び試験

応力腐食割れの発生条件（しきい値）、発生部位、検査方法に関する技術情報を取得することを目的に、実機の環境を模擬した沸騰硝酸溶液中におけるジルコニウムの定荷重試験を実施し、破断時間の応力依存性、腐食電位依存性、検査部位、検査方法に関する技術情報を取得することを目的に、実機の環境を模擬した沸騰硝酸溶液中濃度依存性及び温度依存性に関するデータの取得を開始する。そのため、低ひずみ速度引張試験装置を 6 台購入し、同装置に平成 24 年度に製作した環境割れ試験セルを設置するとともに、試験に必要な消耗品類を購入し性能確認を行う。その後、応力をパラメータとしたジルコニウムの破断時間データの取得を開始する。

また、硝酸中のジルコニウムの応力腐食割れは既往の研究により不働態皮膜破壊電位近傍で発生すると報告されていることから、試験結果等の考察のためジルコニウム等の環境割れに関する文献調査を行い、得られた知見を整理する。

(2) 異材接合継手の水素脆化割れに関する試験

ジルコニウム、タンタル及び比較材のチタンの水素吸収・放出挙動並びに水素吸収に及ぼす応力及びひずみ量の影響に関するメカニズムの解明及び実機の水素ぜい化の可能性を検討するため、平成 24 年度に策定した試験計画に基づき、整備した試験装置等を用いて以下の試験を開始する。なお、平成 24 年度に試験用の板材を購入しているが、試験の進展により必要に応じて追加購入する。

① 水素吸収ぜい化割れ評価試験

平成 24 年度に購入したジルコニウム材を試験片に加工し、平成 24 年度に整備した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、異材接合継手を構成する金属ジルコニウム、タンタル及びステンレスのうちのジルコニウムについて、硝酸溶液中における水素ぜい化の評価試験を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実施し、水素ぜい化の発生の可能性について評価するためのデータを取得する。また、ガンマ線とアルファ線の線質（線エネルギー付与）の違いが水素吸収ぜい化に及ぼす影響について調査し、試験方法の妥当性について考察する。なお、比較材としてチタンについても試験を実施し比較する。また、次年度の準備のためにタンタルの薄板（0.1mm 程度）を調達するとともに、また、組成の異なる 2 種類のジルコニウム及びタンタルの合金を溶製する。

② メカニズム解明のための基礎データ取得試験装置の整備及び試験

a. 水素吸収量定量試験

水素吸収量評価・放出挙動試験のために平成 24 年度に整備した金属中水素測定システムを用い、また、必要な消耗品を購入し、異材接合継手を構成する金属のうち実機相当のジルコニウムについて、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する。なお、比較材としてチタンについても試験を実施し比較する。

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・ひずみ量影響評価試験のために平成 25 年度は薄膜試料作製電解研磨装置を整備し、平成 24 年度に整備した昇温脱離ガス分析装置を用い、また、必要な消耗品を購入し、異材接合継手を構成する金属のうち実機相当のジルコニウムについて、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する。なお、比較材としてチタンについても試験を実施し比較する。また、必要に応じてタンタルを用いた試験を行う。

c. 硝酸イオンを含む溶液中におけるジルコニウムの電気化学特性評価試験

実機の運転条件を中心に硝酸イオンを含む溶液中のジルコニウム、タンタル、チタン（比較材）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、平成 25 年度は、断面試料作製装置を整備するとともに必要な消耗品を購入し、平成 24 年度に整備した分析電子顕微鏡を用い、異材接合継手を構成する金属のうち特に水素を吸収しやすいと考えられる実機相当のジルコニウムについて水素浸入・透過し検討を実施し、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・拡散特性を評価する。なお、比較材としてチタンについても試験を実施し比較する。また、必要に応じタンタルを用いた試験を行う。

1.4 実施体制

本研究は、安全研究センターを筆頭とし、その指揮の下で原子力基礎工学研究部門燃料・材料工学ユニット防食材料技術開発グループが連携して実施した。

なお、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外部専門家のレビューを受けた。

2. ジルコニウム製機器の応力腐食割れに関する試験

2.1 実液模擬環境電気化学特性評価試験

2.1.1 試験装置の整備

コールド環境において実施する電位負荷 SCC 感受性評価試験より得られる結果の解析に必要な高Pu濃度溶液におけるZrの腐食電位を取得するために、必要な試験装置の整備を実施した。

図 2.1.1-1 に電気化学試験装置及び分光光度計の配置を示す。

(1) 電気化学試験装置

電気化学試験装置の構成を表 2.1.1-1 にまとめた。電気化学アナライザーの外観を図 2.1.1-2 に示す。電気化学アナライザー (BAS (株) 製、ALS1140C) 及び制御用パソコンは、グローブボックス外に設置した。電気化学試験に使用する分光分析用ヒータ付き石英ガラスセルはグローブボックス内で使用するため、電極と電気化学アナライザーは、グローブボックスの気密コネクタを介して接続できるようにした。

電気化学測定と分光分析が行えるように分光分析用ヒータ付き石英ガラスセルを作製した。このガラスセル、液絡管、ガラス冷却器等をグローブボックスに搬入し、装置を組み上げた。

(2) 分光光度計

分光光度計の構成を表 2.1.1-1 にまとめた。分光光度計の外観を図 2.1.1-2 に示す。分光光度計本体 (日本分光 (株) 製、V-670) と制御用パソコンは、グローブボックス外に設置した。グローブボックス内には、温度調整機能付き測定セルボックスを設置し、分光光度計本体と光ファイバで接続した。また、温度調整機能付き測定セルボックスの冷却用として恒温槽をグローブボックス内に搬入した。

2.1.2 試験装置の性能確認

高Pu濃度溶液の電気化学試験を実施する際に必要な試験装置の性能確認を実施した。グローブボックス内に設置した試験装置の性能を確認するために、過去の文献(参 2.1.2-1-2)とほぼ同条件において実施し、同様の分極曲線が得られることを確認した。

(1) 試験条件

過去の文献(参 2.1.2-1-2)を基に条件の設定を行った。

(2) 使用物質

- ・硝酸 (HNO₃)
- ・Pu 硝酸溶液
- ・リン酸トリブチル (TBP)

- ・ノルマルドデカン

(3) 試験装置

① 電気化学試験装置

- ・パワー電気化学アナライザー (BAS 製) ALS1140C
- ・制御用パソコン (専用制御用ソフト付き)
- ・分光分析用ヒータ付き石英ガラスセル
- ・作用電極 : PEEK 材被覆 Zr
- ・参照電極 : Ag/AgCl Sat. KCl
- ・対極 : Pt カウンター電極
- ・液絡管
- ・ガラス冷却器
- ・熱電対
- ・温度調節器

② 分光光度計

- ・分光光度計本体 (日本分光製) V-670
- ・制御用パソコン (専用制御用ソフト付き)
- ・温度調整機能付き測定セルボックス

(4) 手順

Pu 硝酸溶液は、30% TBP/ノルマルドデカンを用いて精製操作を行った。TBP に抽出した後、希硝酸にて逆抽出した。精製した Pu 硝酸溶液は加熱濃縮した後、H⁺濃度及び Pu 濃度を調整した。H⁺濃度は滴定分析、Pu 濃度は比色分析を行い、所定の濃度に調整されていることを確認した。また、不純物として混入している可能性のある U 及び Cs は、誘導結合プラズマ原子発光分析装置 (ICP-AES) にて分析を行った。精製後の Pu 硝酸溶液における U 及び Cs 濃度はそれぞれ <0.06 g/L 及び <0.05 g/L であり、検出下限値未満であることを確認した。

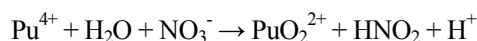
作用電極として PEEK 材被覆 Zr 電極の外観を用いた。Zr 電極は、先端を 45° に切断し、切断面をアルミナ研磨液により研磨した。試験に供した Zr 電極の表面積は Zr 電極の直径から 0.044 cm² と算出した。グローブボックス内に組み上げた電気化学測定装置の外観を図 2.1.2-2 に示す。電気化学測定及び分光分析が行えるようヒータ付きの石英ガラスセルを作製し、このガラスセルに Pu 硝酸溶液を入れ、精製水により洗浄した作用電極及び対極をセットした。Pu 硝酸溶液は、窒素ガスにより 10 分間バブリングして、溶存酸素を取り除いた。参照電極は Pu 硝酸溶液を入れた分光分析用ヒータ付き石英ガラスセルを液絡管で介し、測定を行った。石英ガラスセルの温度を 100°C に設定し、加熱を開始した。溶液が 100°C になったことを確認した後、自然浸漬電位を 1

時間測定し、電位が安定したことを確認した。その後、電位を0から1.2 Vの範囲において掃引速度0.005 V/sにて分極曲線を測定した。

また、試験前後において、分光分析用ヒータ付き石英ガラスセル中のPu硝酸溶液の吸光スペクトルを温度調節機能付きセルボックスにて測定した。

(5) 性能確認試験結果

分極測定試験前後におけるPu硝酸溶液の吸光スペクトルを測定した結果、加熱することにより、830 nmのピークが増加した。これはPu(VI)のピークであり、加熱によりPu(VI)の存在比が増加したことを示している。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。



過去の文献(参2.1.2-1)においても、加熱によりPu(IV)がPu(VI)に酸化することが確認されており、本分光光度計が同様の傾向を測定可能であることが確認できた。

Pu溶液の自然浸漬電位は、0.659 Vで安定した。Pu硝酸溶液におけるZr電極の分極曲線より、電流が0となるときの電位を腐食電位とすると、腐食電位は0.941 Vであった。1.2 Vまでのアノード分極においても極端な電流の上昇は認められず、腐食電位が安定な不動態領域であると推察される。本試験の結果は、武田ら(参2.1.2-2)の研究とほぼ一致しており、今回整備した試験装置が健全に機能していることが確認された。

表 2. 1. 1-1 電気化学試験装置及び分光光度計の構成

装置名	構成品目
電気化学試験装置	電気化学アナライザー ALS1140C
	制御用パソコン (専用制御用ソフト付)
	温度調節器
	分光分析用ヒータ付き石英ガラスセル
	液絡管
	ガラス冷却器
	作用電極：ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 材被覆 Zr
	参照電極：Ag/AgCl Sat. KCl
	対極：Pt カウンター電極
	熱電対
	N ₂ ガスバブリング用ライン
分光光度計	分光光度計本体 V-670
	制御用パソコン (専用制御用ソフト付)
	温度調整機能付き測定セルボックス
	冷却用恒温槽

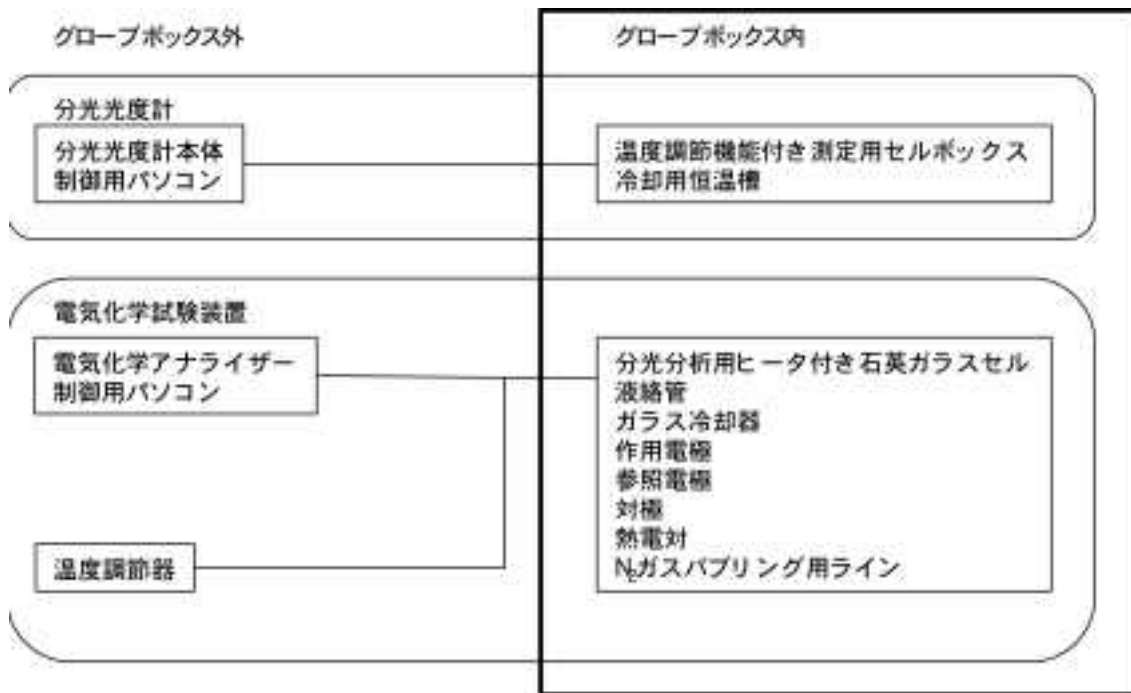


図 2. 1. 1-1 グローブボックスにおける電気化学装置及び分光光度計の配置



図 2.1.1-2 グローブボックスに設置した電気化学アナライザー及び分光光度計の外観

2.2 実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験

2.2.1 試験装置の整備

沸騰硝酸中における実液模擬環境下での低ひずみ速度引張試験及び定荷重引張試験を実施するために必要な試験装置を6台、原子力機構の材料試験室に整備した。低ひずみ速度引張試験装置の仕様は次の通りである。

試験荷重	: 0～10 kN	(±0.5%精度)
計測変位	: 0～20 mm	(±0.5%精度)
試験速度範囲	: 0.1～0.0001 mm/min	
温度設定範囲	: 室温～400 °C	

整備した低ひずみ速度引張試験装置の外観を写真2.2.2-1に示す。本試験装置は平成24年度に耐沸騰硝酸性を考慮し整備した、ガラス及びテフロンとで構成される電気化学試験セルを設置可能であり、これを用いることで電気化学的手法による腐食電位制御下での定荷重引張試験、及び高濃度の金属イオン種を溶解した沸騰硝酸中における定荷重引張試験等が実施可能である。

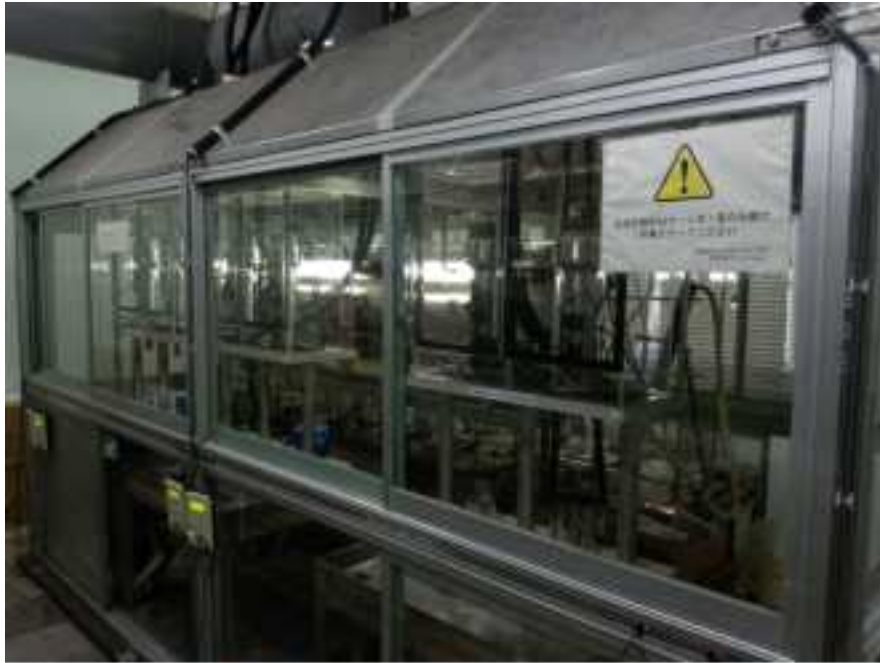


写真 2. 2. 1-1 整備した低ひずみ引張試験装置の外観

2.2.2 試験装置の性能確認及び試験の開始

本試験装置の性能確認のため、ひずみ計の精度確認、ロードセルの精度確認、試験速度制御精度確認を実施した。

(1) ひずみ計の精度確認

ひずみ計の測定精度が $\pm 0.5\%$ 以内の精度を有することを確認した。

(2) ロードセルの精度確認

ロードセルの測定精度が $\pm 0.5\%$ 以内の精度を有することを確認した。

(3) 速度制御精度確認

変位制御機能が設定値に対して $\pm 0.5\%$ 以内の精度を有することを確認した。

(4) 応力をパラメータとした沸騰硝酸中定荷重引張試験の開始

実機硝酸濃度を考慮した沸騰硝酸中における、Zrの腐食電位を制御した定荷重引張試験を、試験応力を弾性限以下の条件でパラメータとして開始した。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 、温度は沸点、試験応力は $50, 100, 150$, 及び 200 MPa 、試験電位は 1.5 V vs. SSE で試験を実施した。試験本数は各応力につき3本とした。試験条件を表 2.1.2-1 に、試験片形状を図 2.1.2-1 に示す。

(5) SCC 発生環境下で生成する皮膜解析

沸騰硝酸中でジルコニウムに SCC が発生する環境下で生成する変色皮膜の構造を解析するため、 7 mol/L 沸騰硝酸中において、電気化学的手法を用いてジルコニウムの腐食電位を 1.5 V vs. SSE に2時間保持した試料について、表面に生成した皮膜をX線回折法により構造解析を行った。皮膜の構造解析に用いる標準試料として、単斜晶ジルコニア粉末も同様にX線回折を行った。

(6) 試験結果

定荷重引張試験より得られたそれぞれの試験応力における時間-変位曲線を図 2.1.2-2~5 に示す。得られた曲線より、試験応力の増加とともに破断に至るまでの時間が減少する傾向にある。試験後の試験片外観写真を写真 2.1.2-2~5 に示す。いずれの試験片表面にも黒色の変色皮膜が生成していることが観察された。試験後の試験片における破断面 SEM 写真を図 2.1.2-6 及び7 に示す。SEM 観察結果より、いずれの試験応力においても破面形態は全て粒内型のぜい性破面を呈しており、応力により SCC き裂進展機構に変化が無いことを示唆すると考えられる。

SCC が発生した沸騰硝酸環境中にて2時間保持した試料表面に生成した皮膜より得られた、X

線回折図形を図 2.1.6-8 に、単斜晶ジルコニア標準試料から得られたピーク位置と強度との関係を図 2.1.6-9 に示す。これらの結果より、SCC 発生環境下において生成する皮膜は、単斜晶ジルコニアであると同定された。

表 2. 1. 2-1 定荷重引張試験条件

硝酸濃度	7 mol/L
試験温度	沸点 (約 108°C)
試験応力	50, 100, 150, 200 MPa
試験電位	1.5 V vs. SSE (sat. Ag/AgCl)
試験本数	各試験条件につき 3

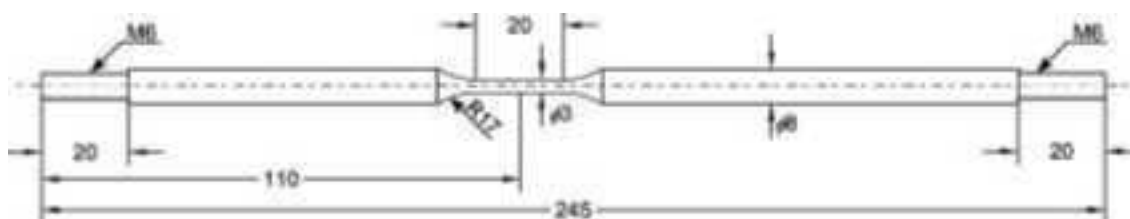


図 2. 1. 2-1 定荷重引張試験片形状

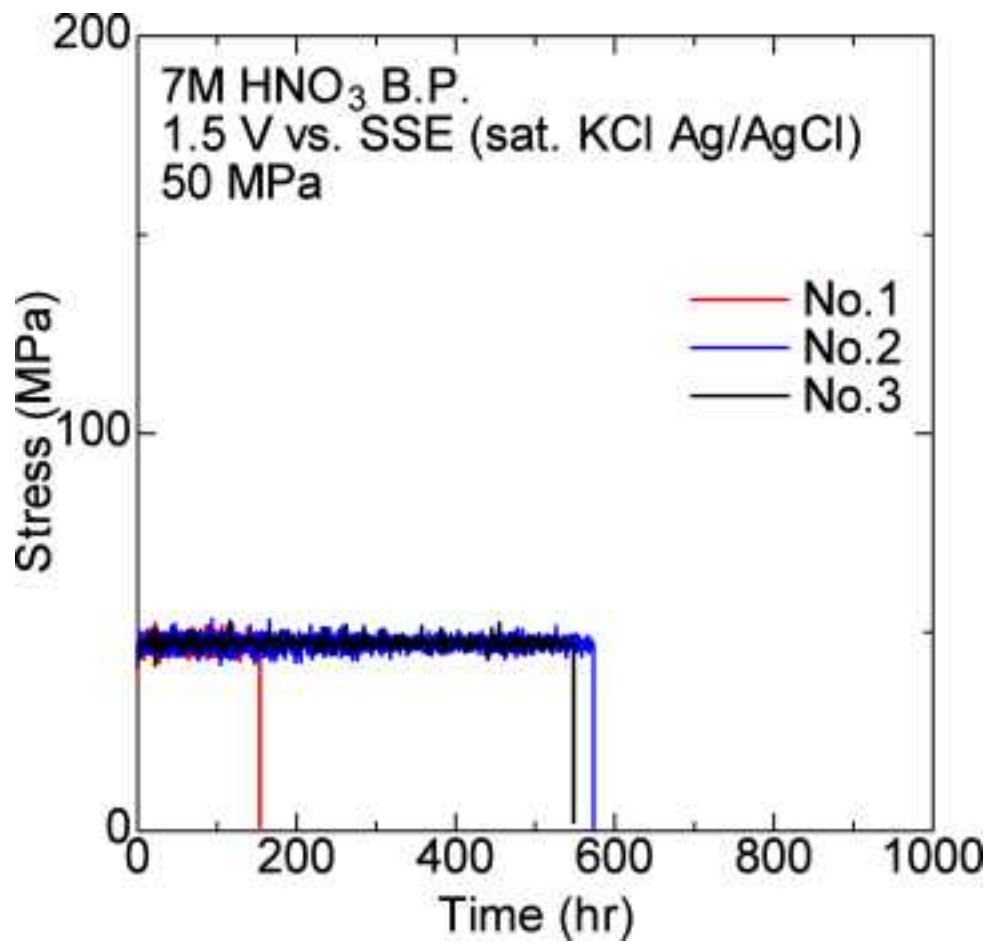


図 2. 1. 2-2 定荷重引張試験より得られた応力-時間曲線 (50 MPa)

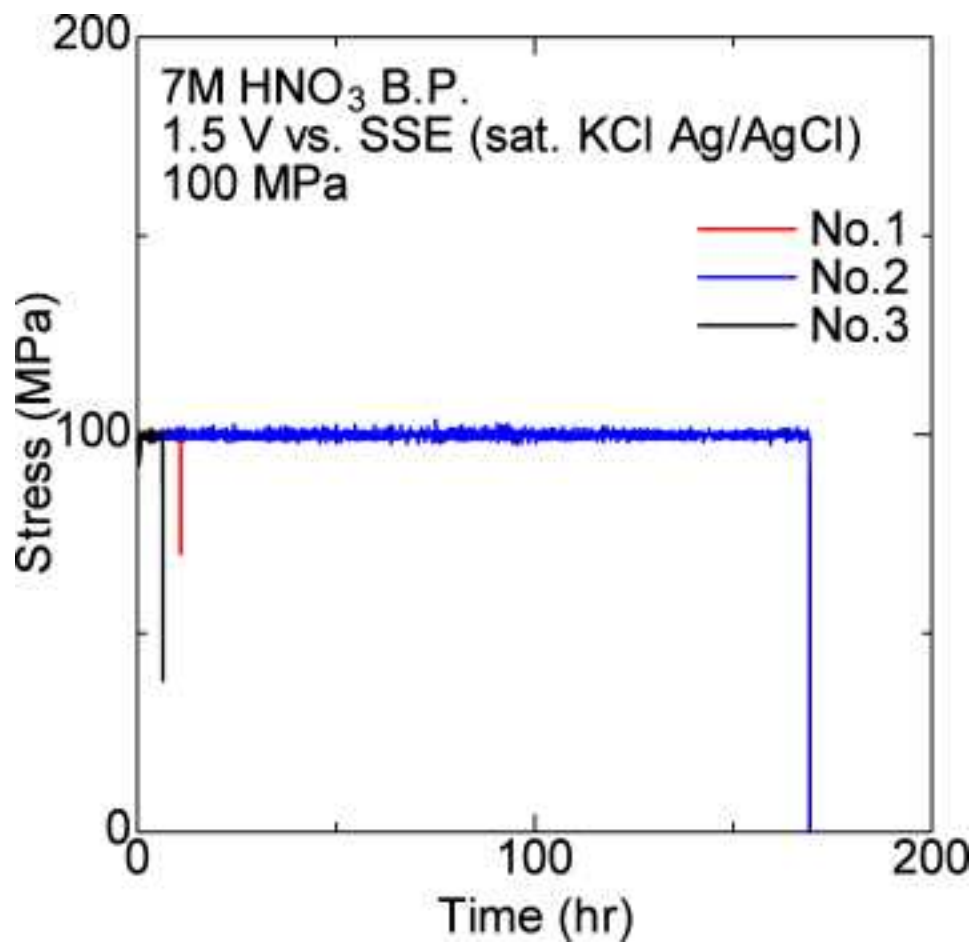


図 2.1.2-3 荷重引張試験より得られた応力-時間曲線 (100 MPa)

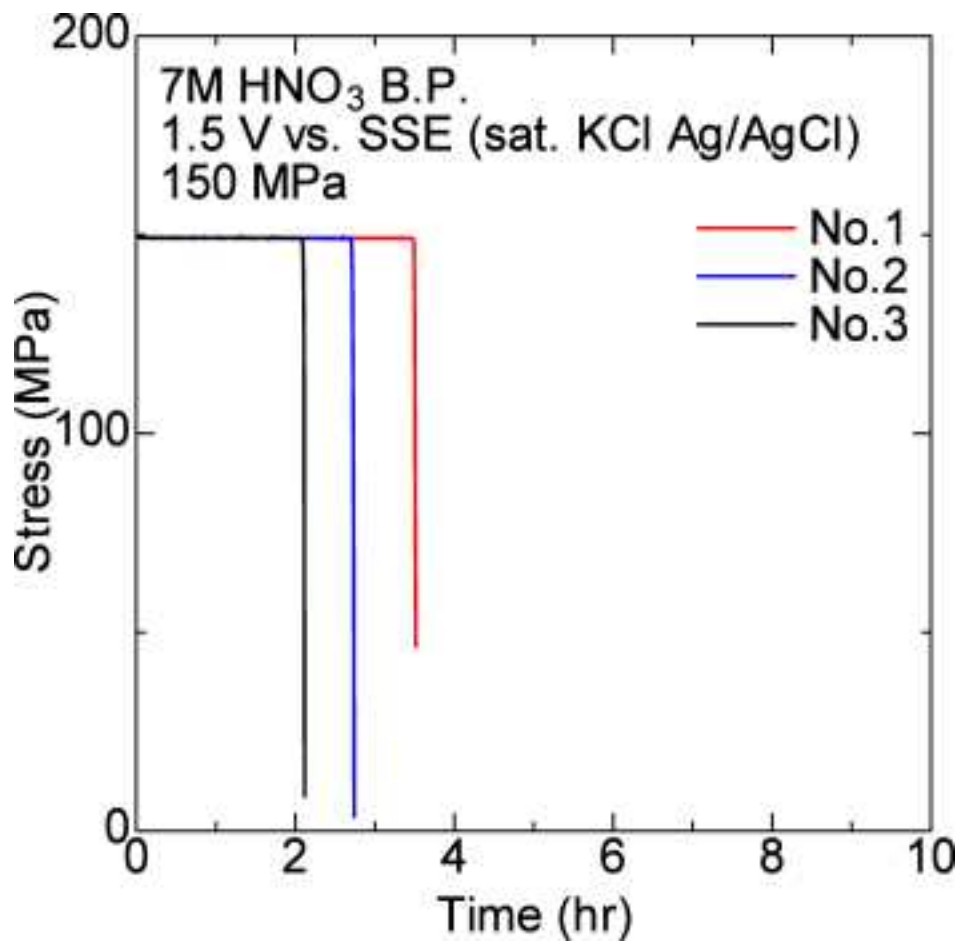


図 2.1.2-4 荷重引張試験より得られた応力-時間曲線 (150 MPa)

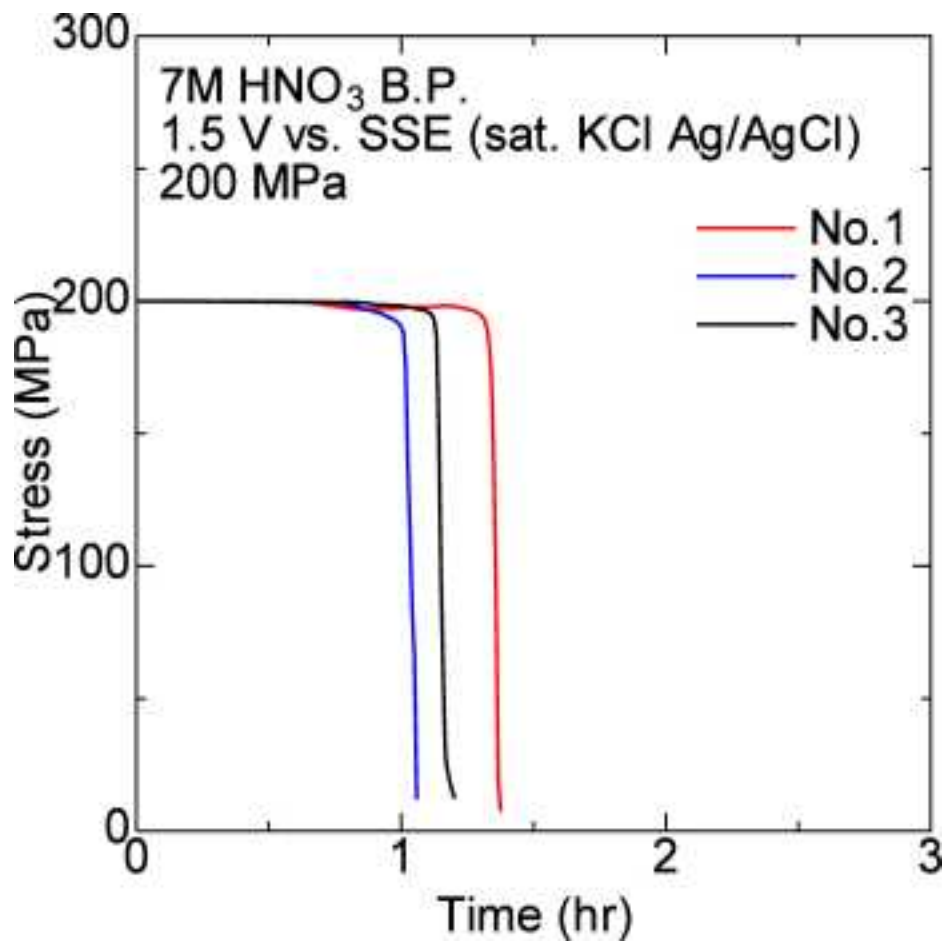


図 2.1.2-5 荷重引張試験より得られた応力-時間曲線 (200 MPa)



写真 2.1.2-2 定荷重引張試験後の試験片外観 (50 MPa)



写真 2.1.2-3 定荷重引張試験後の試験片外観(100 MPa)

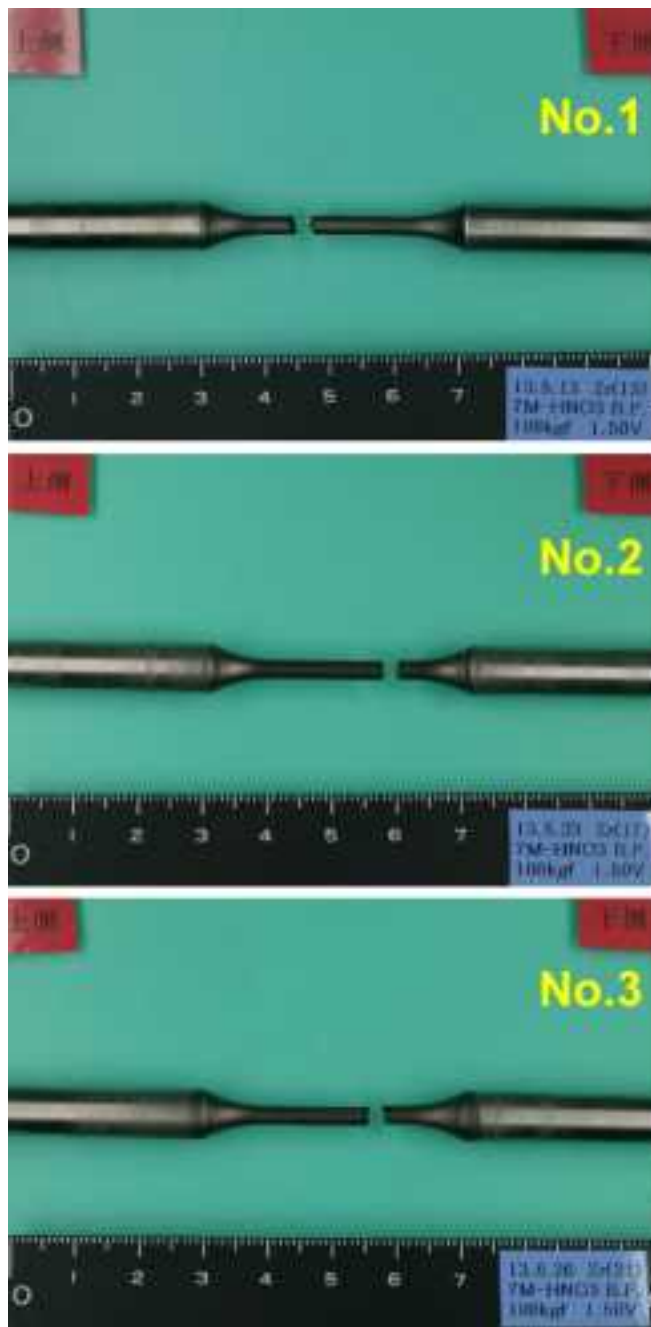


写真 2.1.2-4 定荷重引張試験後の試験片外観(150 MPa)

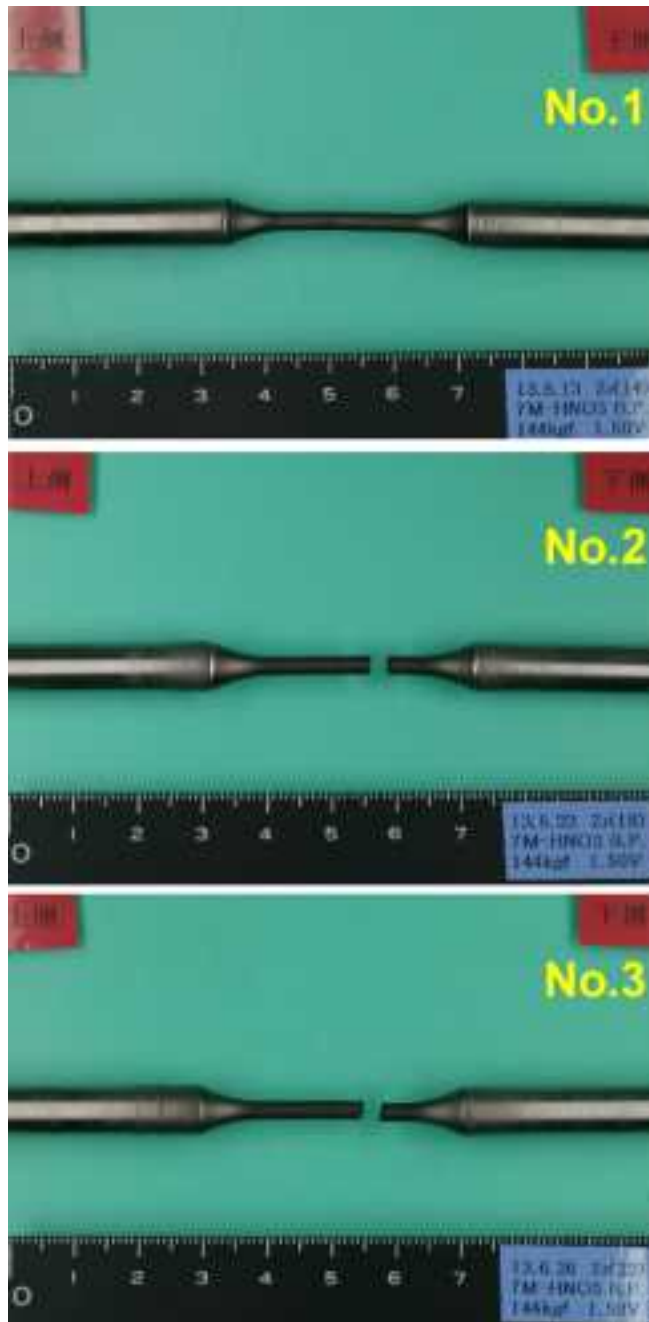


写真 2.1.2-5 定荷重引張試験後の試験片外観(200 MPa)

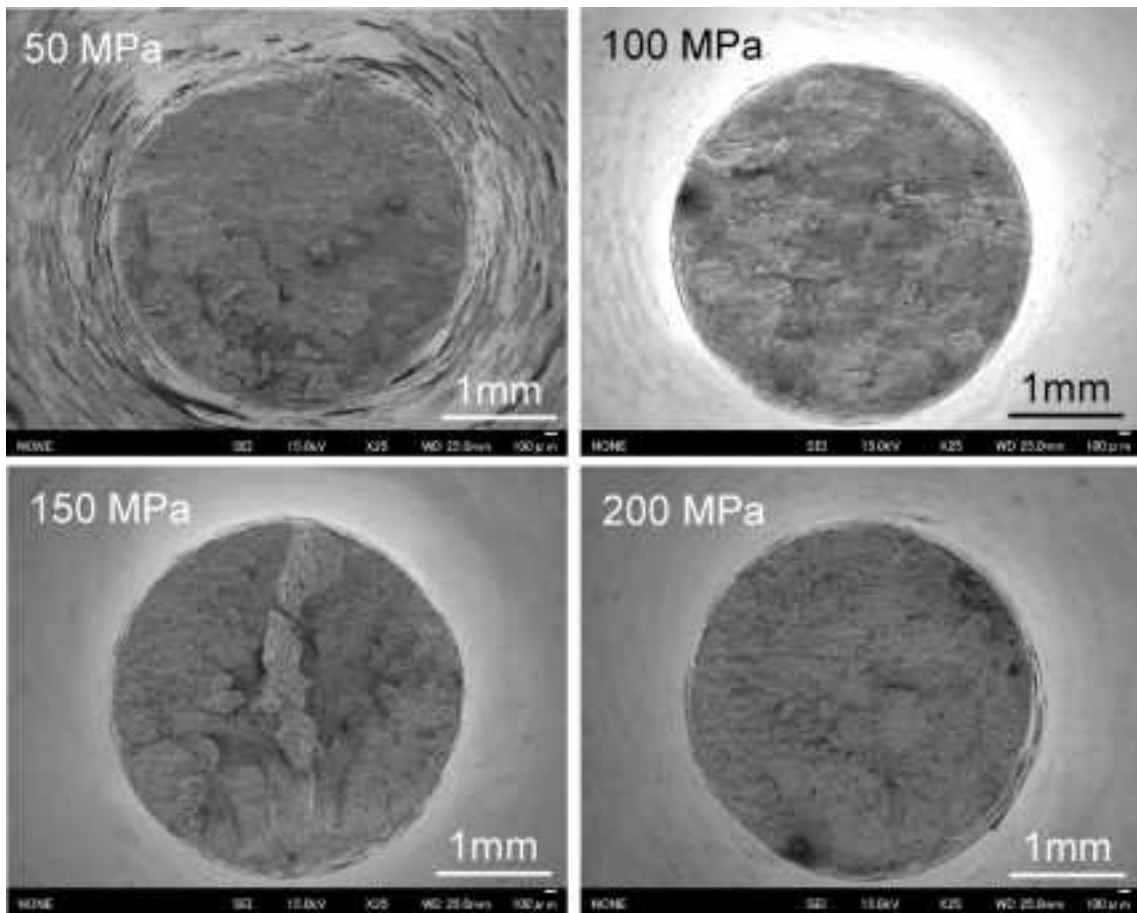


図 2.1.2-6 定荷重引張試験後の破面 SEM 写真(低倍率)

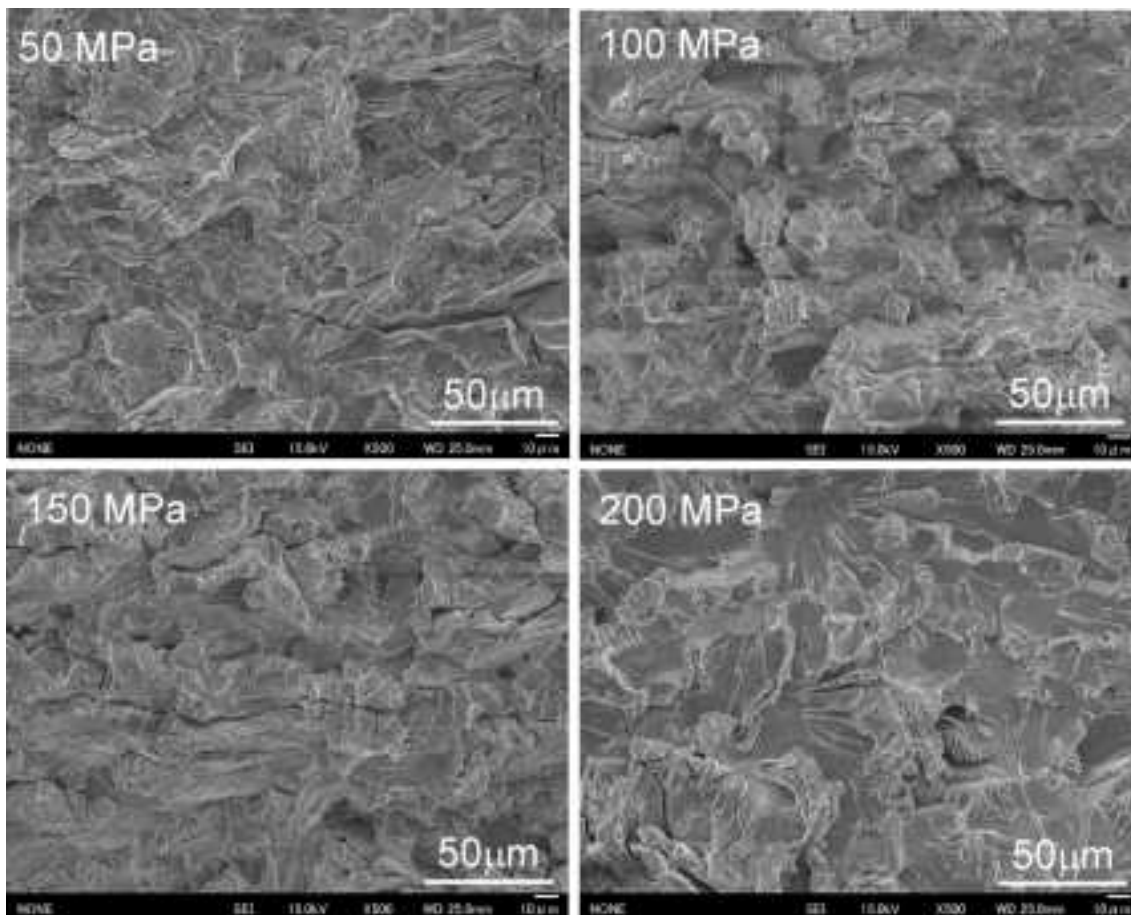


図 2.1.2-7 定荷重引張試験後の破面 SEM 写真(高倍率)

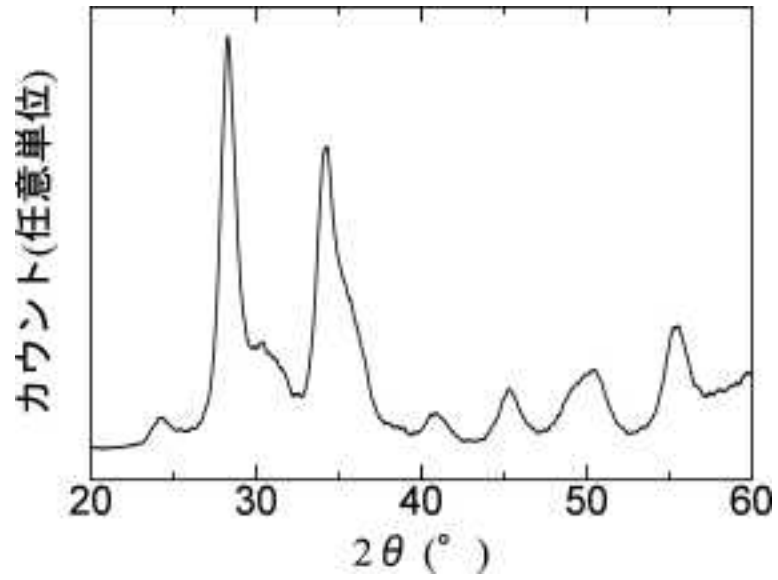


図 2.1.2-8 SCC 発生条件において生成する皮膜の X 線回折図形

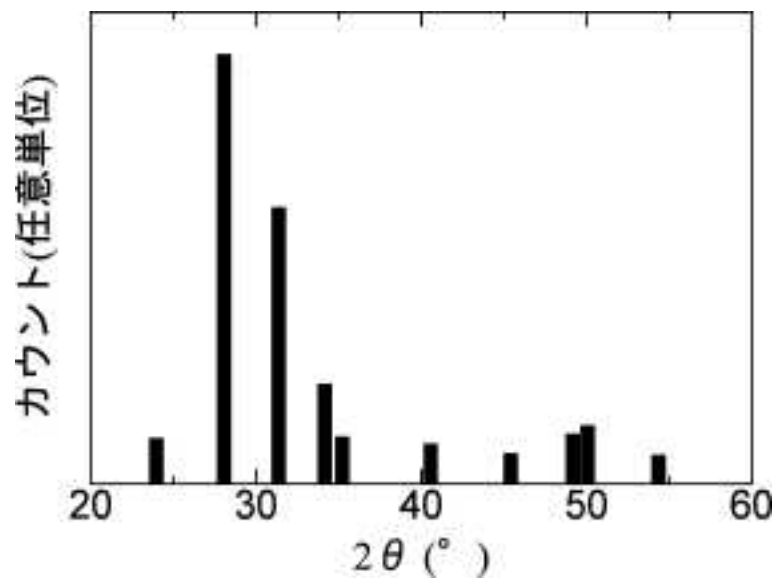


図 2.1.2-9 単斜晶ジルコニア標準試料のピーク位置および強度

2.3 ジルコニウムの環境割れに関する文献調査

2.3.1 調査方法

硝酸中のジルコニウムの応力腐食割れは既往の研究により不働態皮膜破壊電位近傍で発生すると報告されていることから、試験結果等の考察のためジルコニウムの腐食に対する高濃度硝酸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。

文献調査の主題として、以下を設定した。

①化学プラント等におけるジルコニウム等の腐食事例とその発生原因

②ジルコニウム等における腐食に関する研究事例

検索に用いたキーワードの概要を以下に示す。ジルコニウムに関する文献のほか、比較としてチタンやニオブ等の合金、腐食や応力腐食割れに関するキーワードなどを用いて検索を行った。

① 対象機器、材料

zirconium, zirconium alloys, titanium, titanium alloy, zircaloy-4, zircaloy-2, zirconium-titanium alloy, spent nuclear fuel, refractory metal, niobium, metallic glasses, reprocessing plants, Ti-5%Ta, acid recovery evaporators

② 環境、環境因子

nitric acid, iodine, chloride, sulfate, anodic oxides, passive layers, precipitates, intermetallic compounds

③ 観察される現象（腐食及び割れ等）

corrosion, dissolution, passivation, stress corrosion cracking, SCC, pitting, oxygen evolution, passivity, corrosion fatigue, striation, tarnish rupture, transpassive region, passivation, metal oxidation, film growth

④ 特性データ

polarization curve, cyclic voltammetry, electrochemical characteristics, alternating current impedance, Tafel slope, logarithmic potential-current behavior

⑤ 分析方法

AFM, SEM, EIS, XRD, Electrochemistry

検索にはJAEAが利用できることのできる、Web of Science、Science Direct、INIS Collection Search、ECD (Energy Citations Database)、Springer Linkの各データベースを使用した。

検索した結果から調査対象とする文献の絞り込みを行った。絞り込みを行った結果の文献リストを表2.3.1-1に示す。検討内容を大まかに、以下の7つに分類し、各文献に番号を付した。

なお“ECS論文”とは、雑誌“Journal of Electrochemical Society”に掲載された論文を指す。

- ①応力腐食割れ (SCC) : 14 件 番号 : SCC01-SCC14
- ②電気化学特性 : 8 件 番号 : EC01-EC08
- ③皮膜解析 : 8 件 番号 : FA01-FA08
- ④皮膜特性 : 6 件 番号 : FC01-FC06
- ⑤腐食挙動 : 21 件 番号 : CB01-CB21
- ⑥腐食全般 : 4 件 番号 : CG01-CG04
- ⑦ECS 論文 : 11 件 番号 : ECS01-ECS11

表2.3.1-1 調査対象とした文献のリスト（その1）

論文ID	著者	所属	タイトル	雑誌	キーワード	特性
BCC01	H. KASHIURA and M. NAGANO	Somilomo Metal Industries, Ltd.	PASSIVITY AND ITS BREAKDOWN ON ZIRCONIUM IN HIGH TEMPERATURE NITRIC ACID	Corrosion Science	Zirconium, nitric acid, passivation, BCC	BCC
BCC02	Hiroo Nagami et al.	Sumitomo Metal Industries Ltd	Corrosion response of zirconium and zirconium titanium alloy in hot nitric acid	Materials Science and Engineering A	Zirconium, Zirconium-titanium alloy, Passivity, Stress corrosion cracking, Spent nuclear fuel, Nitric acid	BCC
BCC03	J. A. BEAVERS et al.	Ballistic Columbus Laboratories	Stress Corrosion Cracking of Zirconium in Nitric Acid	Corrosion		BCC
BCC04	KEIICHI HIRAO et al.	Osaka University	A method for detecting stress corrosion cracking in zirconium and zirconium alloys	Journal of Material Science Letters		BCC
BCC05	L. M. KORNILARHIKO et al.		KINETICS AND MECHANISM OF CRACK GROWTH IN CORROSION CRACKING OF ZIRCONIUM ALLOYS	Atomic Energy (USSR)		BCC
BCC06	S. V. Ivanov		EFFECT OF RESIDUAL STRESSES ON INITIATED HYDROLYTIC CRACKING OF ZIRCONIUM TUBES	Atomic Energy (Japan)		BCC
BCC07	S. B. FARINA et al.	Comision Nacional de Energia y Atómica	Application of the surface mobility stress corrosion cracking mechanism to h.c.p. metals in iodine solutions	Int. J. Exp. Corros. V	Zirconium, titanium, zirconium alloy, iodine, stress corrosion cracking	BCC
BCC08	S. B. FARINA et al.	Comision Nacional de Energia y Atómica	Stress corrosion cracking of zirconium and Zircaloy-3 in boiling aqueous solutions	Corrosion Science	Zirconium, Zircaloy-3, Stress corrosion cracking, Pitting	BCC
BCC09	T. L. Yeh	Teledyne Wah Ching Albany	Factors Affecting the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Zirconium in 90% Nitric Acid	Corrosion		BCC
BCC10	T. L. Yeh et al.	Teledyne Wah Ching Albany	Electrochemical Protection of Zircaloy-3 by Oxidizing HCl Solutions	Corrosion		BCC
BCC11	Takafumi Motooka et al.	Japan Atomic Energy Research Institute	Corrosion Fatigue of Refractory Materials in Boiling Nitric Acid	Materials Transactions	corrosionfatigue, refractory metal, zirconium, titanium alloy, niobium, nitric acid, stress corrosion	BCC
BCC12	Yu. K. Bibilashvili et al.		INVESTIGATION OF THE GROWTH RATE OF CRACK IN SHELLS MADE OF THE ALLOY Zr-10Nb UNDER CONDITIONS OF IODINE CORROSION CRACKING UNDER ENVIRONMENTALLY INDUCED CONDITIONS OF ZIRCONIUM ALLOYS - A REVIEW	Atomic Energy (USSR)		BCC
BCC13	B. Coe	University of Toronto	Stress Corrosion Cracking Behavior of Zirconium in Boiling Nitric Acid Solutions	Journal of Nuclear Materials		BCC
BCC14	Jehijng et al.	Japan Atomic Energy Research Institute	Nitric Acid Solutions	Materials Transactions	Zirconium, nitric acid solution, harmful rupture, stress corrosion cracking	BCC
EC01	A. CONTE et al.	C.S.N.-Casaccia, C.N.E.N	Anodic oxidation of zirconium	Journal of Applied Electrochemistry		電気化学特性
EC02	A. Mamun et al.	Lamar University	Passive film breakdown during anodic oxidation of zirconium in 0.1M Na buffer containing chloride and sulfate	Electrochimica Acta	Cyclic voltammetry; Zirconium; Chloride; Sulfate; Transpassive region	電気化学特性
EC03	J. PHOMO et al.	Ecole Centrale de Nantes	Anodic behaviour of zirconium and its alloys in fluorinated acids media (Disolution-passivation model)	Journal of Applied Electrochemistry		電気化学特性
EC04	N. Padhy et al.	India Institute of Atomic Research	Electrochemical and surface investigation of zirconium based metallic glass Zr-50Ti-30Cu20Al10Ni8 alloy in nitric acid and sodium chloride (0.5M)	Journal of Alloys and Compounds	Metallic glasses Anodisation Corrosion AFM	電気化学特性
EC05	Nelson T. C. Oliveira et al.	Universidade Federal de São Carlos	Studies on the stability of Anodic Oxides on Zirconium (Biocompatible Alloy)	J. Braz. Chem. Soc		電気化学特性
EC06	P. Burtin et al.	AREVA, Fuel Business Unit	Numerical analysis of the galvanic coupling in the stress corrosion of zirconium alloy	Journal of Nuclear Materials		電気化学特性
EC07	F. Mural et al.	Mitsubishi Materials Corp	Polarization curves of precipitates in zirconium alloys	Journal of Nuclear Materials		電気化学特性

表2.3.1-1 調査対象とした文献のリスト (その2)

論文ID	著者	所属	タイトル	雑誌	キーワード	併記内容
FC08	W. H. Jang et al.	The University of Tennessee	Electrochemical corrosion behavior of a Zr-based bulk metallic glass	APPLIED PHYSICS LETTERS		電気化学特性
FA01	C. ROY and R. DAVID	University of Western Ontario	X-RAY DIFFRACTION ANALYSES OF ZIRCONIA FILMS ON ZIRCONIUM AND ZIRCALOY-2	Journal of Nuclear Materials		放射線解析
FA02	F. DE GUARDO et al.	Universidad Ingeniería y Ciencias del Petróleo y del Hidrocarburo	PHOTOELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THIN ANODIC OXIDE FILMS ON ZIRCONIUM METAL	Electrochimica Acta		放射線解析
FA03	Juan Li et al.	Tsinghua University	Characterization and structure study of the anodic oxide film on Zircaloy-4 synthesized using NaOH electrolyte at room temperature	Applied Surface Science		放射線解析
FA04	Li-Ming Wang et al.	University of Alberta	Electrochemical behaviour of anodic zirconium oxide coatings in distilled body fluid	Applied Surface Science		放射線解析
FA05	R. Schleich et al.	Lamar University	secondary ion mass spectrometry, and laser scattering spectrometry examination of zirconium passive film breakdown in the presence of sulfate	J. Val. Sci. Technol. A		放射線解析
FA06	Rebecca J. Holmberg et al.	Queen's University, Canada	Characteristics of Colored Passive Layers on Zirconium: Morphology, Optical Properties, and Corrosion Resistance	Appl. Mater. Interfaces		放射線解析
FA07	S. Projahnová et al.	University of Belgards	Corrosion during the electrodeposition of zirconium	Electrochimica Acta		放射線解析
FA08	Wojciech Jankuś et al.	Gleadow University of Technology	Anodic oxidation of zirconium in alkaline solutions	Electrochimica Acta		放射線解析
FC01	A. Gomez Soriano et al.	Universidad Nacional del Mar del Plata	Surface characterization of anodized zirconium for biomedical applications	Applied Surface Science		放射線解析
FC02	A. Hissari and B. Cox	University of Toronto	Dissolution of Anodic Zirconium Dioxide Films in Aqueous Media	Corrosion		放射線特性
FC03	A.S. Moghila	Cairo University	Passivation and Dissolution of the Anodic Oxide Film on Zirconium in Alcoholic Aqueous Solutions	Corrosion		放射線特性
FC04	Brian Cox et al.	University of Toronto	Properties of thin anodic oxide films on zirconium alloys	Journal of Nuclear Materials		放射線特性
FC05	G. Chakarier et al.	I. N. S. Charte	Influence of anodic oxidation at low potential on the corrosion resistance of beeholed zirconium in concentrated sulphuric media	Werkstoffe und Korrosion		放射線特性
FC06	SEHAM M. AHMED-METATL et al.	University of Cairo	STABILITY OF ZIRCONIUM PASSIVE FILMS IN NITRIC AND SULFURIC ACID SOLUTIONS	Electrochimica Acta		放射線特性
CB01	A. K. Sefrahi et al.	Alibaba Atomic Research Centre	Electrochemical and XPS studies and the potential scan rate dependent pitting corrosion behavior of Zircaloy-2 in 5% NaCl solution	Corrosion Science		顕微鏡
CB02	A.M. ABDEL-KADER et al.	Nuclear Materials Authority (NMA)	Preparation of Zirconium Metal by the Electrochemical Reduction of Zirconium Oxide	Metallurgical and Materials Transactions		顕微鏡
CB03	A. Navi Shankar et al.	Indira Gandhi Centre for Atomic Research	Corrosion of zircaloy-4 and its welds in nitric acid medium	Corrosion Science		顕微鏡
CB04	E. K. Malakhova et al.		CORROSION RESISTANCE OF ZIRCONIUM ALLOYS IN ACETIC ACID MEDIA	Chemical and Biomedical Engineering		顕微鏡

表2.3.1-1 調査対象とした文献のリスト (その3)

ナンバリング	著者	所属	タイトル	雑誌	キーワード	検討内容
CB05	Georgina Brat et al.	University of La Laguna	Electrochemical characterization of ZrTi alloys for biomedical applications	Electrochimica Acta	ZrTi alloys Corrosion resistance, ICS, IEM	腐食挙動
CB06	Baldev Raj and U. Kamachi Mudali	Indira Gandhi Centre for Atomic Research	Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants	Progress in Nuclear Energy	Materials; Manufacturing; Coatings; Corrosion; Reprocessing plants; Nitric acid; Advanced materials	腐食挙動
CB07	David W. Shoesmith et al.	University of Western Ontario	The corrosion of zirconium under deep geologic repository conditions	Journal of Nuclear Materials	Journal of Nuclear Materials	腐食挙動
CB08	J. A. PETTIT et al.	R.N.S.L. Chinle	INHIBITORS FOR THE CORROSION OF REACTIVE METALS: TITANIUM AND ZIRCONIUM AND THEIR ALLOYS IN ACID	Corrosion Science	Corrosion Science	腐食挙動
CB09	J. Hawes et al.	U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines	Surface and Corrosion Study of Laser-Processed Zirconium Alloys	Corrosion	Corrosion	腐食挙動
CB10	M. M. Korsheniv et al.		THE CORROSION EFFECT OF FUEL ELEMENT SOLVENTS ON STRUCTURAL MATERIALS	Atomic Energy (USSR)	Atomic Energy (USSR)	腐食挙動
CB11	T. L. You	Telebyte Web Chang Albany	Corrosion comparisons between zirconium and titanium	Werkstoffe und Korrosion	Werkstoffe und Korrosion	腐食挙動
CB12	U. Kamachi Mudali et al.	Institute for Solid State and Materials Research (ISW) Durgam	Polarisation behaviour of the Zr57Ti43 alloy in different microstructural states in acid solutions	Scripta Materialia	Zirconium alloy; Metallic glass; Quasicrystals; Nanocrystalline microstructure; Corrosion	腐食挙動
CB13	V. S. Karashev et al.		NOBUJAK CORROSION OF ZIRCONIUM TUBES IN CHANNEL-TYPE REACTORS	Atomic Energy (USSR)	Atomic Energy (USSR)	腐食挙動
CB14	V. V. Gerasimov et al.		DEPOSITION OF CORROSION PRODUCTS ON THE SURFACE OF ZIRCONIUM ALLOYS	Atomic Energy (USSR)	Atomic Energy (USSR)	腐食挙動
CB15	V.-L. D. Zardaki		CORROSION RESISTANCE OF TITANIUM AND ZIRCONIUM ALLOYS IN FORMIC ACID SOLUTIONS	Khimicheskii Neftekhim Mashinostroenie	Khimicheskii Neftekhim Mashinostroenie	腐食挙動
CB16	Yoshihiko Nishino et al.	Hitachi Ltd.	Formation and dissolution of oxide film on zirconium alloys in 300°C pure water under gamma irradiation	Journal of Nuclear Materials	Journal of Nuclear Materials	腐食挙動
CB17	編輯 菊池	三菱原子力燃料共同研究所	ジルコニウム合金のγ線照射による水素吸収と酸化皮膜の形成(1) 合金組成と照射効果	日本原子力学会誌	日本原子力学会誌	腐食挙動
CB18	編輯 菊池	三菱原子力燃料共同研究所	ジルコニウム合金のγ線照射による水素吸収と酸化皮膜の形成(2) 水素吸収と酸化皮膜	日本原子力学会誌	日本原子力学会誌	腐食挙動
CB19	竹内正行 他	サイエンス	Ti-Zr合金の腐食挙動と耐腐食性	日本原子力学会誌	日本原子力学会誌	腐食挙動
CB20	G. B. Bilfson		Corrosion Tests at Elevated Temperature and Pressure	Journal of Nuclear Energy	Journal of Nuclear Energy	腐食挙動
CB21	L. B. Dildren et al.		Corrosion Resistance of Titanium and Stainless Steel	Journal of Nuclear Energy	Journal of Nuclear Energy	腐食挙動
CB22	B. Cox	University of Toronto	Moral Aspects	Journal of Nuclear Energy	Journal of Nuclear Energy	腐食挙動
CB23	Yu. S. Stekline et al.		Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys	Journal of Nuclear Energy	Journal of Nuclear Energy	腐食挙動
CB24	T. L. You	Sheriff's Corrosion	THE USE OF ZIRCONIUM IN THE CHEMICAL INDUSTRY	Chemical and Petroleum Engineering	Chemical and Petroleum Engineering	腐食挙動
CB25	T. A. Allen	University of Wisconsin	Corrosion of Zirconium and Its Alloys	Sheriff's Corrosion	Sheriff's Corrosion	腐食挙動
CB26	T. A. Allen	University of Wisconsin	5.03 - Corrosion of Zirconium Alloys	Compendium Nuclear Materials Vol.3	Compendium Nuclear Materials Vol.3	腐食挙動

表2.3.1-1 調査対象とした文献のリスト（その4）

ESAS号	著者	著者	題名	種別	種別	種別	種別	種別	種別
EC001	George B. Adams et al.	Bern van Amerongen	Stable Polarization of Zirconium in Low Potentials Hydrogen Atmosphere, Formation and Characterization, and the Thickness of Zirconium Oxide Film	J. Electrochem. Soc.	J. Electrochem. Soc.	EC001	EC001	EC001	EC001
EC002	Bernard A. Bolintineanu et al.	Bern van Amerongen	Stability, Corrosion, Passivity, Variations, and Increase of Zirconium Oxide Film Thickness on Zirconium in Low Potentials Hydrogen Atmosphere	J. Electrochem. Soc.	J. Electrochem. Soc.	EC002	EC002	EC002	EC002
EC003	George B. Adams et al.	Bern van Amerongen	Stable Polarization of Zirconium in Low Potentials Hydrogen Atmosphere, Formation and Characterization, and the Thickness of Zirconium Oxide Film	J. Electrochem. Soc.	J. Electrochem. Soc.	EC003	EC003	EC003	EC003
EC004	Richard B. Mayer		The Film Formation on Zirconium	J. Electrochem. Soc.	J. Electrochem. Soc.	EC004	EC004	EC004	EC004
EC005	Robert E. Hayes		Cathodic Processes on Zirconium	J. Electrochem. Soc.	J. Electrochem. Soc.	EC005	EC005	EC005	EC005
EC006	M. A. Pridmore et al.		Anodic Oxidation of Zirconium: Evidence of Typical Values for Migration of Point and Oxygen Interstitials	J. Electrochem. Soc.	J. Electrochem. Soc.	EC006	EC006	EC006	EC006
EC007	J. A. Davies et al.		Stability in the Anodic Polarization of Zirconium and Zirconium Alloy	J. Electrochem. Soc.	J. Electrochem. Soc.	EC007	EC007	EC007	EC007
EC008	Mario Marandino		Stable Charge Effects on the Growth of Anodic Oxide Films on Zirconium Metal	J. Electrochem. Soc.	J. Electrochem. Soc.	EC008	EC008	EC008	EC008
EC009	Francesco Di Quarto et al.		Electrochromic and AC Impedance Investigation of Anodic Zirconium Oxide Film	J. Electrochem. Soc.	J. Electrochem. Soc.	EC009	EC009	EC009	EC009
EC010	D. B. Parks et al.		The Availability of Zirconium and Ultra-Fine Zirconium Oxide in the Anodic Polarization of Zirconium	J. Electrochem. Soc.	J. Electrochem. Soc.	EC010	EC010	EC010	EC010
EC011	A. O. Hardy et al.		Stable Polarization of Zirconium in Low Potentials Hydrogen Atmosphere, Formation and Characterization, and the Thickness of Zirconium Oxide Film	J. Electrochem. Soc.	J. Electrochem. Soc.	EC011	EC011	EC011	EC011

2.3.2 調査結果

(1) ジルコニウムの応力腐食割れに関する文献調査 (SCC01-SCC14)

① 文献調査概要

使用済燃料再処理施設では、使用済核燃料を溶解した高濃度硝酸が取り扱われるため、耐硝酸環境に優れるジルコニウム(Zr)が構造材料に使用されている。しかしながら、高濃度沸騰硝酸あるいはその他酸性溶液環境等では応力腐食割れ(SCC)が発生することが詩文等で報告されている。そこで、ZrのSCC研究に関する文献調査を実施した。

ZrにおいてSCCの発生が確認されている酸性溶液は、硝酸及び塩酸溶液中である。硝酸溶液中におけるSCCの検討は、硝酸濃度および腐食電位規制によるSCC評価により行われており、不働態破壊電位より貴な腐食電位で発生することは複数の文献における統一見解である。硝酸中で発生したSCCは粒内型SCCであることもいずれの論文でも閉じであるが、き裂進展機構についてはそれぞれの論文で異なる。Kajimuraらの論文では活性経路型(APC型)SCCとされ、Ishijimaらの論文では変色皮膜破壊型(TR型)SCCであるとされている。Beaversらは機構に関する機論は無いが、断面観察からき裂の発生に変色皮膜が寄与している可能性を指摘している。これらの論文報告から硝酸中におけるSCCの機構を解明するためには、その環境において変色皮膜の発生機構を理解する必要があると考えられるが、現在のところ未解明であると考えられる。

次に、塩酸中におけるZrのSCC機構に関しては、鉄(III)イオン存在下における検討が行われている。この系におけるSCCは塩酸濃度により発生の有無およびSCCの進行形態が異なる。低濃度塩酸(10%)では粒内型SCCが、また30%以上の濃塩酸では粒界型SCCとなる。この報告は、Zrの鉄イオン共存塩酸中における腐食形態が塩酸濃度により変化することを示唆するものである。

② ジルコニウムの応力腐食割れ研究において着目すべき事象

ZrにおけるSCC研究の文献調査より、ZrにおけるSCC機構は材料が晒される環境により大きく変化することが考えられる。従って、ZrのSCC研究を行う際には、き裂進展機構に着目した試験研究を行うとともに、き裂の発生あるいは進展においてどのような腐食事象がZrに生じているのかを明らかにする必要があると考えられる。また、ZrにSCCが生じる場合にはほとんど延性的な変形を生じず、短時間で破壊する傾向にあることから、き裂進展速度はステンレスなどと比較すると大きくなると考えられる。このことから、実機の寿命あるいは劣化予測を見据えた研究を行う場合には、き裂進展速度予測のための研究ではなく、SCC発生条件を検討する研究を行うべきである。

(2) ジルコニウムおよびジルコニウム合金の電気化学特性に関する文献調査 (EC01-EC08)

① 文献調査概要

緩衝溶液中での Cl^- や SO_4^{2-} の影響に関する研究例として、ジルコニウムの分極挙動が、大き

く 3 つのパート：(1)水素発生、(2)不働態、(3)不働態皮膜の破壊および酸素発生に分かれることが確認されている。また、酸素発生、結晶化および孔食に基づく不働態一過不働態遷移のモデルから、不働態皮膜の破壊は、皮膜の構造変化をもたらす酸素発生反応に関連すると報告されている。さらに、 Cl^- の存在は耐食性を低下させ、激しい孔食につながることで、 SO_4^{2-} 濃度が増加するにつれて孔食形成速度は低下し、およそ 0.2M の SO_4^{2-} 濃度で孔食の成長が抑制されることが報告されている。

NaF を含む硝酸中での分極挙動に関する研究例として、電位-電流曲線は、四つの異なる領域 ((I)活性溶解域、(II)不働態域・傾き小、(III)不働態域・傾き大、(IV)急激な不働態化域)に分けられることが報告されている。また、ジルコニウムとジルカロイ 4 は 1000mV 以上では絶縁性黒色ジルコニウム膜で覆われることが報告されている。さらに、反応メカニズムとして 3 つの反応が競合する 7 つのステップの反応モデルが提案されている (EC03、Fig.9)。

ジルコニウム基合金のシャドウ腐食に関する研究例として、白金とジルコニウム基合金とのガルバニックカップル機構に基き、有限要素法による数値解析が行われている。また、シャドウ腐食が起こりやすい条件として、電極間距離が短い、電解液の導電率が高い、分極曲線での傾きが大きい、アノード電流値が高い、電解液中の酸素の濃度が高い、酸化物の導電性が高い場合が報告されている。

② ジルコニウムの応力腐食割れ研究において着目すべき事象

ジルコニウム上に形成される皮膜構造については、EC02 では、不働態一過不働態遷移期間での皮膜構造の変化について議論しており、アモルファスな不働態皮膜が結晶化する際に小さなクラックを生じるとしている。また、アニオンとして SO_4^{2-} の影響について検討しており、濃度が増加するにつれて孔食形成速度は低下し、およそ 0.2M の SO_4^{2-} 濃度で孔食の成長が抑制されるとしているが、そのメカニズムは明らかになっていない。

一方、シャドウ腐食については、EC06 では数値解析により種々のパラメータの影響を検討しているが、水の放射線分解によって生成される酸化剤の種類 (たとえば、過酸化水素) などの詳細な影響については調べる必要がある。これらの因子は使用する値を導くための分極曲線に影響する可能性がある。

(3) ジルコニウムの皮膜解析に関する文献調査 (FA01-FA08)

① 文献調査概要

(FA01)ジルコニウム及びジルカロイ 2 の両材料の酸素中形成酸化物皮膜の二層構造を解析した。再結晶化繊維状酸化物上に、非晶質基底中に優先方位をもつ ZrO_2 結晶を含む初生層を形成し、二層目は正方晶 ZrO_2 が金属/酸化物-界面に形成されて成長する。酸化物皮膜中の応力勾配の存在は正方晶/単斜晶-系結晶変態を界面近傍にひきおこし;柱状形態発展の中間段階を形成してゆく。

(FA02)Zr アノード酸化薄膜への光照射により生じる電流と波長との変化に対して、酸化膜

の二層構造を仮定した。内と外との金属 Zr 相に対するバンドギャップが異なるため、形成される外側酸化膜厚の厚さにより、(アノード電流+カソード電流) からなる正味光電流の挙動が異なるためとしている。

(FA03) 室温アルカリ電解による表面厚膜は、3 層構造を成し、不動態保持電流密度は約百分の一に、大気酸化重量は約半分になり、改善をみた。

(FA04) 骨内インプラント Zr の表面に形成されるフッ化物塩溶液中陽極酸化ナノチューブ表面構造の電気化学的挙動を疑似体液 (SBF) 中で調べた。400°C で焼鈍したナノチューブ表面構造の耐食性が優れていることを示した。

(FA05) 塩化物アニオンを含む pH 8 のホウ酸緩衝溶液中で分極試験を行い、3 つのレベルの電位まで酸化させた表面の分光分析をし、これまで提唱されている不動態/過不動態-遷移モデルを修正して次のモデルを呈示した；「酸素発生による皮膜の脱水 (OH 基の O への遷移に対応する非晶質→結晶質 への遷移と対応する) が起点となり、(実質的には皮膜内の亀裂を原型とする) 孔食により不動態破壊が進行する」。

(FA06) 光輝性着色均一不動態膜を、10wt% 硫酸ナトリウム中、25 °C の液中で、交流電圧 VAC (10-80V) を 10s 間与えて生成させた。着色不動態膜付与による耐食性の改善が認められた。

(FA07) Zr のシュウ酸とケイ化タングステン酸水溶液中における陽極酸化 (0-550V) の過程で生じるルミネッセンス (発光) に関する実験の紹介をしている。酸化膜中の微細溝中の水、貫通微細溝を通じて金属 Zr の蒸発に由来するプラズマによるルミネッセンスが観察された。

(FA08) ケイ酸塩 (K_2SiO_3) と KOH を含む水溶液中で Zr のアノード酸化処理をし、皮膜中に Si が取込まれると同時に、陽極酸化膜付与により、 i_{corr} の低下、 E_{corr} の貴化がみられた。

(FA09) n 型半導体としての TiO_2 によって、304 鋼をガンマ線照射下にカソード防食しうることを示した。

(FA10) n 型半導体である ZrO_2 被膜の光防食効果を確認した。 ZrO_2/Zr 、 $1W/cm^2$ で 1V 以上の電位卑化があった。

(FA11) ノジュラー腐食感受性の観点から出発して 酸素空孔に入る Fe・Ni・Cr の存在形態等についての結論に達しているが、酸化皮膜の半導体特性関連事項が興味深い。すなわち、 $\mu A/cm^2$ オーダーの光電流が金属・酸化物から水溶液方向に流れることから n 型であること、みかけの量子化効率 Φ は、5-6eV (バンドギャップ) で最大であり、Zr・Zr-Sn で高く、Fe・Ni・Cr の添加により低減する、などを示した。

② ジルコニウムの応力腐食割れ研究において着目すべき事象

ジルコニウムに形成される酸化皮膜の構造・光電気化学的特性が取り扱われている。アノード酸化皮膜は耐食性向上に寄与し、その酸化皮膜の n 型半導体の特性からカソード防食作用の期待もうかがえる。

(4) ジルコニウムの皮膜特性に関する文献調査 (FC01-FC06)

① 文献調査概要

(FC01) 商用純 Zr 板を 1M リン酸中で、3-30V でアノード酸化処理したのち、疑似体液中に浸漬したのちの表面皮膜を調べ、皮膜は単斜晶系型 ZrO_2 で、電解液からの P がリン酸塩として皮膜に取込まれていた。

(FC02) 従来報告されてきたアノード酸化皮膜の形成方法・皮膜特性計測法に準じて形成される酸化皮膜の耐食性を、SEM・TEM 観察を併用して再検討した。耐食試験液の KHF_2 においてのみ形成酸化膜の下にある処理前からの局部腐食潜在起点で局部腐食を観察したほかは、腐食はみとめられなかった。

(FC03) リン酸液中でのアノード酸化膜の形成・溶解を硫酸液中でインピーダンス測定し、両液中への添加アルコール種・濃度について、容量換算膜厚に基づいて溶解性を調べた。

(FC04) ZrO_2 薄膜のインピーダンス測定における計測誤差要因とその克復方法について調べた。

(FC05) 21°C、70wt%硫酸中におけるハフニウム添加ジルコニウムのアノード分極を行い、(-65~-50) mV. SCE より卑側に A 型、貴側に B 型の組成の異なる 2 種の passive 皮膜が形成されることを示した。

(FC06) 硝酸中・硫酸中で形成したアノード酸化膜のインピーダンスを測定し、容量逆数換算膜厚により、膜の安定性（溶解速度）を比較した実験である。

② ジルコニウムの応力腐食割れ研究において着目すべき事象

アノード酸化処理による形成皮膜の特性評価にインピーダンス逆数換算値を膜厚に直結させることにはいくつかの課題 (FC04) があり、FC02 は SEM・TEM 等の直接観察により KHF_2 中を除き、アノード酸化膜は非常に安定（局部腐食等なし）していることを示した

(5) ジルコニウム及びジルコニウム合金の腐食挙動に関する文献調査 (CB01-CB11)

① 文献調査概要

多くの文献が硝酸環境での腐食に触れているが、使用済み燃料再処理施設環境を主要な対象としているものは少ない。Ti や Ti 合金との比較で耐食性評価し、塩化物、フッ化物、酸、アルカリ等の濃度、温度をパラメータとしている資料が多い。酸化皮膜（不動態）の安定性、イオンや電子の透過性等の側面から、耐孔食性、耐 SCC 性を検討している文献が多い。水素ピックアップによる水素化物生成と脆化も検討されている。SCC に関しては、その形態、進展に稠密六方晶金属特有の優先結晶面(0001)面の存在が指摘 (CB 06) されており、加工や溶接施工においては繊維組織 (texture) やへき開面と作用応力、残留応力の方向との関連を考慮する余地があると思われる。

・評価手法として種々な曝露/浸漬試験、光学/電子顕微鏡観察、XPS 分析等の他に、種々なアノード分極測定、電気化学インピーダンス評価などが用いられており、研究実施上の参考と

なる。

② ジルコニウムの応力腐食割れ研究において着目すべき事象

SCC に関する引用/参考文献が多く示されているので、今後それらの調査を進めることが重要である。多くの文献で、Ti、Ti 合金との類似性、相違点が論じられている。不動電位域での皮膜の安定性や腐食速度では Zr 系が優れているが、過不動電位付近での孔食発生とそれに誘導される SCC への懸念が Ti 系との重要な相違と考えられる。この点ではハライド、酸化性イオン、還元性イオンの共存の影響が大きく、pH や温度等の条件とともに今後整理していくのが重要である。

さらに以下の点にも留意することが重要と考えられる。

- ① 硝酸環境では液相中より蒸気中や凝縮液中の方が腐食に関して苛酷である事実 (CB 03)。
- ② 再処理施設構造材の健全性に直接関係しないと思われるが、燃料被覆管などは運転中の中性子照射で多様な核変換生成物を含んでおり、被覆管細断後のプロセスでのそれらの腐食/不動電位特性への影響 (CB07) は確認しておいた方がよい。
- ③ 表面改質 (CB09)、インヒビター (CB08) などの耐食性向上技術についても、より深い調査の実施が望ましい。
- ④ プラントの建設では溶接が避けられず、その熱影響や異材溶接部の腐食特性は十分把握・評価しておく必要がある。

(6) ジルコニウム及びジルコニウム合金の腐食挙動に関する文献調査 (CB12-CB21)

① 文献調査概要

(a) 燃料被覆管 (Zr 合金) とそれに付随する装置の腐食挙動 (CB12-CB18)

Zr 合金は、燃料被覆管、スパーサー、支持格子、チャンネルボックス等に使用されている。実機の腐食 (ノジュラー腐食) は、燃料被覆管と冷却管や支持格子と接触し中性子照射量が多い箇所が生じ、水素化物が形成されるとミクロクラックが生じる (CB13)。これらの腐食生成物は、照射を受けると沈殿付着し易くなるが、その効果は合金の表面酸化物に支配され、その影響は黒色酸化物は小さいが灰色酸化物では大きい (CB14)。実験室試験によると酸化物 ZrO_2 は 288°C 高温水中で照射 (^{60}Co γ 線) されると、水の放射線分解種の影響を受けて溶解し易くなり、Y-Zr O_2 は高温水に 30-40%溶解する (CB16)。従って、腐食増量測定だけで腐食挙動を評価することは危険であり、表面観察 (粗さ測定、SEM 観察等) が必要であることを示唆している。

Zr 合金の耐食性は、内在する析出物 (ジルカロイ-2 では $Zr_2(FeNi)$ 、Zr (FeCr) $_2$ 系金属間化合物、ジルカロイ-4 では $Zr(FeCr)_2$ 系金属間化合物) と介在物 (炭化物、珪化物、水素化物等) の組成、サイズに影響されることが知られている。PWR では燃焼度の伸長に伴ってジルカロイ-4 被覆管の水側酸化膜厚が加速度的に増大し、付随的に水素吸収により材料が脆化することが問題になっているので、研究はジルカロイ-4 製燃料被覆管の高温水中での加速度的腐食機構と水素吸収脆化機構の解明のため取り上げられた (CB17, CB18)。Zr-1.3Sn をベースに Cr+Fe

を 45ppm、110ppm、180ppm 含む 3 種類の TP を作製、800°C（完全溶体化、析出物無し）、730°C（析出物少）、630°C（析出物多、析出物の粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以下）での熱処理材を試験に供した。360°C高温純水中での腐食試験で不純物 45ppm 材（高純度材）で 800°C熱処理材（析出物無し）は激しく腐食され、不純物 180ppm 材で 630°C熱処理の析出物量が最も多い材料が最も優れた耐食性を示した。前者の表面酸化物 ZrO_2 は亀裂の多い等軸結晶で、後者の ZrO_2 は亀裂なしの柱状晶であった。この現象は、析出物、 $\text{Zr}(\text{FeCr})_2$ 、 ZrFe_2 、 ZrCr_2 等が電位的に貴（マトリックスより 500mV 高い、カソードサイト）となり、マトリックスが卑（アノード）になり酸化が進んで Zr 合金の不働態化が促進されて腐食が抑制された（陽極防食効果）ためと考えられる。一方、析出物フリー材はカソードサイトがないため激しく腐食されたと考えられる。析出物がカソードサイトになって水素が発生し、析出物が水素化により崩壊することも考えられるが、析出物のカソード効率が高くとも耐食性が低い場合には、不働態化が進むと析出物はマトリックス酸化物中に取り込まれ酸化反応（アノード溶解）により劣化する。この陽極防食・析出物劣化モデル (APPD) で、燃料被覆管の腐食と局部脆化が説明される (CB18)。さらに水素脆化機構について追及し、金属/酸化物界面の析出物は、陽極防食機構の陰極サイトとして作用するだけでなく、原子状水素を吸収通過させるウインドウの役割を果たしていると指摘されている。このウインドウ能力は金属間化合物の組成に依存し、 ZrFe_2 の能力は ZrCr_2 や $\text{Zr}(\text{FeCr})$ より大きく耐食性も劣るので、水素脆化し易い。また高温環境で形成される酸化膜はポーラスなので一部の水素は酸化物粒内や粒界を通して金属母材に導入される場合もある (CB17)。Zr 合金の 0.2%Fe を 0.1%Fe+0.1% Cr に替えただけで耐食性と耐水素脆化性が幸子しく改善された理由は APPD モデルだけでは説明できない点があると考えられる。

(b) 使用済燃料再処理施設の酸回収蒸発缶の腐食挙動 (CB19)

酸回収蒸発缶は、当初 URANUS65 (25Cr-20Ni-0.015C) を使用していたが、腐食故障を契機に Ti-5%Ta（一部に Zr 合金）を用いるようになった。実機の仕様に準じてモックアップ試験設備を作製して、40,000 時間試験した後で解体し、各部位の腐食状態を欄査した。その結果は、変色した程度で、表面粗さの変化も、粒界腐食も FCC も検出されなかった。Ti-5%Ta 合金、Zr 合金は再処理設備の有力な装置材料であることが工学的に実証された。

(d) 高温無機酸および無機塩化物中での腐食挙動 (CB20, CB21)

無機酸として、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、および H_2SO_4 と HNO_3 の混酸を用い、試験温度を BP、190°C、250°C として腐食試験を実施したところ、Ta がすべての高温無機酸中で完璧な耐食性を示すが、Zr は H_3PO_4 と混酸には弱く、Ti は硫酸、塩酸、硝酸で腐食された。

無機塩化物として Fe、Cu、Hg、Sn、Ni、Mn、Na、 NH_3 、Ca、Mg、Ba、Zn、Al の塩化物を用いて腐食試験を行ったところ、Ti は Al 塩化物でのみ腐食されるが、他の塩化物中では完全な耐食性を示した。Zr は FeCl_3 、 CuCl_2 中で孔食状腐食を示し、一部脆化した。ステンレス鋼はすべての塩化物中で孔食が発生した。

② ジルコニウムの応力腐食割れ研究において着目すべき事象

Zr 合金の耐食性は、内在する析出物（金属間化合物、 $ZrFe_2$ 、 $Zr_2(FeCr)_2$ 、 $Zr(FeCr)_2$ 、 $ZrCr_2$ 、 $Zr_2(FeNi)$ 等）の組成と粒径に左右されることはよく知られているが、現象が複雑なためメカニズムについては諸説あり不明な点が多い。析出物がカソードサイトとなって陽極防食で耐食性が改善されるというモデルと析出物の耐食性が劣ると水素吸収も大きくなり析出物自体が脆化するという劣化モデルは、メカニズム解明に大いに役立っている。 $ZrFe_2$ はカソードサイト効率が非常に高いが耐食性が劣り、 $ZrCr_2$ は効率が低い耐食性は優れるということで、 $Zr(FeCr)_2$ はカソード効率も良く耐食性も優れていると考えられる。Ni 採加は耐食性を向上させるといわれているが、今回の文献では Ni の効果についての研究はなかった。n 型半導体 ZrO_2 への遷移金属イオンの固溶と耐食性との関係に関する研究が必要である。従来の文献と今回の文献調査から、析出物の粒径は大きくても微細でも耐食性を悪くし、 $0.5\sim 0.6\mu m$ が最善であるという結論が得られると考えられる。高温水中での γ 線照射は、Zr 合金の表面酸化物 ZrO_2 の溶解を促進させると同時にノジュラー腐食を引き起こす危険性があるという指摘に注目したい。

(7) ジルコニウムの腐食全般に関する文献調査 (CG01-CG04)

① 文献調査概要

Zr 合金製核燃料被覆管の PWR および BWR 環境において発生する腐食劣化に関する review 論文 (CG4) について概要を述べる。本論文は、二つの主題、(1) Zr 合金の腐食機構（酸化皮膜形成機構）と (2) 水素脆化機構について論じている。主題(1)については、Zr 合金が、PWR および BWR 炉内環境で発生する腐食は酸化であって、酸化皮膜の成長が腐食形態である。皮膜成長—破壊(割れ形成)—修復を繰り返して腐食が進行する律速機構を提起している。主題(2)については、水の放射化反応によって生成する水素が Zr マトリックスに侵入することが水素侵入の主要因ではなく、Zr マトリックス（酸化皮膜に割れが形成されることにより露出する）が水と反応する腐食反応（酸化皮膜生成反応）により生成する水素が侵入することが、水素侵入の主要因で、侵入した水素が Zr 水素化物を生成することにより水素脆化を形成すると主張している。

② ジルコニウムの応力腐食割れ研究において着目すべき事象

Zr 合金の腐食機構、すなわち酸化皮膜の生成—破壊—修復の繰り返しにより進行する機構の律速機構については明確に説明する論文は示されていない。また、腐食機構との関連において、水素が腐食反応の結果として生成し、マトリックスに侵入する過程と、析出する水素化物が何を起点として生成し、何が個々の水素化物の成長限界となっているのか、明解な説明が必要である。

(7) ECS 論文（ジルコニウムのアノード酸化皮膜解析）に関する文献調査（ECS01-ECS11）

① 文献調査概要

今回調査した ECS 論文では、主にジルコニウム等のバルブメタルのアノード酸化皮膜の形成機構、成長速度、皮膜成長におよぼす各種アニオンの影響、皮膜の電気的特性が述べられている。

ECS01 では、Zr のホウ酸アンモニウムおよび炭酸ナトリウム溶液中における電圧（電位）－時間挙動の解析から、酸化皮膜成長速度、酸化皮膜内電場、酸化皮膜厚さを評価するとともに、低電位域における酸化皮膜の成長機構が Charlesby らの解析と同様に、金属酸化の Mott 理論で説明できること、Zr 酸化皮膜成長の電流効率が 1 であり、溶存酸素の影響がないことを示した。また、ECS-08 では、Zr およびその合金について、種々のアニオンを含む電解質水溶液中における電圧（電位）－時間挙動の解析から、Zr 酸化皮膜の成長におよぼす影響について検討している。その結果、定電流印加において得られる電位－時間曲線が、溶液中のアニオン種の種類および濃度に依存することを示した。特に、塩化物イオンを含む場合、Zr およびその合金は、孔食を示し、塩化物イオン濃度が高くなるにつれてその傾向が増加することを述べている。一方、酸素含有アニオンは Zr およびその合金に対して一様に皮膜形成を促進するが、塩化物イオンとの共存によって、皮膜安定となるか局部腐食形態をとるかは、アニオン種の種類と濃度に依存することと明らかにした。以上の論文の結果から、Zr 等のバルブメタルについては、酸化皮膜の成長やその安定性に対してアニオン種とその濃度が少なからず関係することが明らかになっている。

また、皮膜成長機構の詳細を調査するために、電気化学インピーダンス法（ECS10）、ベータ線を利用したマーカー法（ECS06）、エリプソメトリー（ECS07）、干渉法（ECS09）による皮膜厚さや光学特性の評価がなされている。

② ジルコニウムの応力腐食割れ研究において着目すべき事象

ジルコニウム製機器の応力腐食割れの観点から考えると、硝酸中における Zr 酸化皮膜の成長、安定性が重要になる。ECS11 では、Zr を中心にして、硝酸溶液中におけるアノード酸化皮膜の生成過程と特徴について、定電流印加状態における電圧（電位）－時間曲線の挙動から検討している。硝酸中において Zr 表面に形成する酸化皮膜の抵抗性は、Ta、W、Ti、Hf、Cb(Nb) に比べて低いことを述べている。また、表面酸化皮膜は ZrO_2 であるが、その性状はアニオンの影響を受け、硫酸その他のアニオンよりも硝酸イオンにおいて抵抗性が低い皮膜となること、Zr の表面酸化皮膜の保護性は硝酸濃度に強く依存し、濃度の増加にともない保護性が低下すること、その傾向が 14wt% 付近から顕著なることを述べている。また、これらの原因は、硝酸環境で生成する Zr 酸化皮膜の保護性が、皮膜中のアニオン欠陥の形成と関係していることが述べられている。特に、低硝酸濃度で形成する高抵抗皮膜は白色の定比組成の ZrO_2 、高硝酸濃度で形成する低抵抗皮膜はアニオン欠陥を含む半導体的性質の ZrO_2 皮膜であると推察している。石島氏ら（Proc. Global 2009, Paper 9091, 2009）が、沸騰硝酸中の Zr の SCC に黒色

の変色皮膜が関与していることを示唆していることから、硝酸中における Zr 酸化物皮膜の成長機構の解明、アニオン欠陥と化学的安定性との相関について検討すべきであるといえる。

今回 ECS 論文として報告された中では、多くが比較的高電場を印加した条件での酸化物皮膜成長機構を検討している。しかし、硝酸環境で利用されるジルコニウム製機器は自然浸漬状態で利用されるため、腐食電位付近での皮膜成長や安定性について検討すべきであるといえる。ECS04 では、Zr について、25°C~88°Cの Na_2SO_4 水溶液中における腐食電位近傍の酸化皮膜成長機構について、分極曲線を利用して得られた Tafel 勾配により解析しているが、硝酸中ではおこなわれていない。今後同様の試験方法を利用するなどして、硝酸中において、温度の影響を中心に検討し、基礎的知見、データを蓄積していくべきである。

2.4 まとめ

高濃度（数百 g/L）のプルトニウム溶液中におけるジルコニウムの電気化学特性（アノード分極曲線、電位、原子価）に関するデータをプルトニウム濃度、硝酸濃度及び温度をパラメータとして取得し、評価するために電気化学データ取得試験装置及び分光光度計をホットラボ内に設置した。また、遠心抽出器を使用してプルトニウム溶液を精製した。試験に必要な消耗品を調達した。また、プルトニウムを含む硝酸溶液を使用して装置の性能確認を行った。

応力腐食割れの発生条件（しきい値）、発生部位、検査方法に関する技術情報を取得することを目的に、実機の環境を模擬した沸騰硝酸溶液中におけるジルコニウムの定荷重試験を実施した。破断時間の応力依存性、腐食電位依存性、検査部位、検査方法に関する技術情報を取得することを目的に、低ひずみ速度引張試験装置を6台購入し性能確認を行った。実機の環境を模擬した沸騰硝酸溶液中における、応力をパラメータとしたジルコニウムの破断時間データの取得を開始した。

また、硝酸中のジルコニウムの応力腐食割れは既往の研究により不働態皮膜破壊電位近傍で発生すると報告されていることから、試験結果等の考察のためジルコニウム等の環境割れに関する文献調査を行い、得られた知見を整理した。

3. 異材接合継手の水素ぜい化割れに関する試験

ジルコニウム、タンタル及び比較材のチタンの水素吸収・放出挙動並びに水素吸収に及ぼす応力及びひずみ量の影響に関するメカニズムの解明及び実機の水素ぜい化の可能性を検討するため、平成 24 年度に策定した試験計画に基づき、整備した試験装置等を用いて試験を開始した。

3.1 水素吸収ぜい化割れ評価試験

平成 24 年度に購入したジルコニウム材を供試材として、電気化学的水素チャージ及び γ 線環境下における引張試験を実施した。また、比較材としてチタンを用いて γ 線環境下における引張試験を実施した。さらに、電気化学的水素チャージと放射線分解水素とで水素吸収挙動の違いを評価するため、それぞれの環境下で水素吸収試験を実施した。

また、ガンマ線とアルファ線の線質（線エネルギー付与）の違いが水素吸収ぜい化に及ぼす影響について調査した。

さらに、次年度の準備のためにタンタルの薄板（1mm 程度）を調達するとともに、組成の異なる 2 種類のジルコニウム及びタンタルの合金を溶製した。

3.1.1 水素吸収ぜい化割れ評価試験

(1) 供試材

供試材として、平成 24 年度に購入した工業用純ジルコニウム圧延材 (ASTM R60702 B551) を用いた。また、比較材のチタンは原子力機構が保有する工業用 1 種純チタン圧延板を用いた。各材料の化学分析値を表 3.1.1-1 及び 2 に示す。

(2) 電気化学的水素チャージ下引張試験方法

水素チャージ下引張試験は、原子力機構が保有する電気額セルを備えた東伸工業製ミニサート試験装置を用いて実施した。試験装置の外観写真を写真 3.1.1-1 に、また電気化学セルの模式図を図 3.1.1-1 に示す。試験片形状は、 $\phi 8 \times 20 \text{mm}$ の平行部を有する丸棒引張試験片を用いた。試験片形状の模式図を図 3.1.1-2 に示す。

試験溶液として、7mol/L 沸騰硝酸を用いた。水素チャージ条件は 10 及び 100 Am^{-2} の定電流チャージにて行った。引張試験条件は、 $4.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の低ひずみ速度条件で行った。

(3) γ 線照射下引張試験方法

γ 線照射下引張試験は、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 照射棟を用いて行った。引張試験は東伸工業製のバネ式定荷重引張試験装置を用いて実施した。試験装置外観を写真 3.1.1-2 に示す。試験片形状は水素チャージ下引張試験と同じものを用いた。

γ 線照射条件は、水素発生量を可能な限り多くするために可能な限り γ 線源に近づけて実施した。その時の照射線量は 3.0 kGyhr^{-1} であった。試験応力は 200 MPa とし、試験温度は室温、試験溶液は精製水を用いて実施した。

(4) γ 線環境下水素吸収試験方法

γ 線環境下水素吸収試験は、 γ 線照射下引張試験と同様にジルコニウム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 照射施設で実施した。

試験片形状は $\phi 8 \times 0.5 \text{mm}$ の円盤形とした。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、 γ 線の照射線量をそれぞれ 1.0、3.0、及び 5.0 kGyhr^{-1} として照射を実施した。また、硝酸濃度による水素吸収挙動の変化を検討するため、硝酸濃度をそれぞれ、0 (純水)、1、3、及び 7 mol/L とした。照射時間は 1000 時間とした。

照射後、アルバック社製四重極質量分析器を用いて昇温放出水素を分析することにより水素吸収量及び水素吸収挙動を評価した。測定温度は室温～800°Cとし、昇温速度は $100 \text{ }^{\circ}\text{Ch}^{-1}$ で実施した。

(5) 試験結果

水素チャージ下での低ひずみ速度引張試験後の試験片外観写真を写真 3. 1. 1-3 に示す。試験片表面はいずれも銀白色に変色していた。水素チャージ下低ひずみ速度引張試験より得られた、荷重-変位曲線を図 3. 1. 1-3 に示す。試験結果より、水素チャージ下における低ひずみ速度引張試験では、破断伸びは非チャージ下のものと比較して変化せず、明確な延性の低下は観察されなかった。また、試験後の試験片側面の SEM 観察結果を図 3. 1. 1-4 及び 5 に、破断面の SEM 観察結果を図 3. 1. 1-6 及び 7 に示す。側面観察結果から、試験片表面には応力方向とは垂直な方向に開口した微細き裂が観察された。この結果は、試験片表面においてぜい化層が形成している事を示している。一方、破断面の SEM 観察結果から、試験片は大きく絞れていると共に、破断面は全て延性破断したことを示すディンプルが観察された。破断面観察結果からは、ジルコニウムの水素チャージ下低ひずみ速度引張り試験における水素ぜい化の傾向は確認されなかった。これらの結果は、チタンに対して実施した水素チャージ下における定荷重引張試験と同様の傾向である。

γ 線照射下における定荷重引張試験では、ジルコニウム及びチタンに対して引張試験を実施しているが、1000 時間経過後も破断しなかった。ジルコニウム及びチタンの試験中の外観写真をそれぞれ、写真 3. 1. 1-4 及び 3. 1. 1-5 に示す。

ジルコニウムの放射線分解水素吸収試験より得られた、水素放出曲線を図 3. 1. 1-8~11 に示す。これら水素放出曲線は、電気化学的な水素チャージ後のジルコニウムから得られた水素放出曲線（詳細は 3. 2. 1）と同じ温度で最大の放出ピークを示している。これらの結果は、純水中及び硝酸中においてジルコニウムは放射線分解水素を吸収していることを示している。水素放出曲線より得られた、各試験条件における水素吸収量を、表 3. 1. 1-3 に示す。

(6) 考察

電気化学的な水素チャージ及び γ 線照射下放射線分解水素吸収環境下において、ジルコニウムは明確な水素ぜい化割れを示さなかった。一方、水素吸収量評価によりジルコニウムは γ 線照射下において放射線分解水素を吸収することが示された。図 3. 1. 1-12 に示すジルコニウム-水素の 2 元系状態図（参 3. 1. 1-1）から、ジルコニウムに水素が吸収されると本研究範囲である、室温～100°C 近傍では水素化物が形成されることがわかる。従って、ジルコニウム金属表面は水素化物に覆われている。しかしながら、水素化物がジルコニウム内部にまで生成しなかったため、水素ぜい化割れが生じなかったと考えられる。図 3. 1. 1-13（参 3. 1. 1-2~5）に示すジルコニウム及びジルコニウム水素化物中における水素原子の拡散定数を比較すると、水素化物中における水素拡散速度がジルコニウム金属中のものと比較して約 4 桁小さいことから、ジルコニウム水素化物が水素内部拡散の障壁になっていると考えられる。

表 3.1.1-1 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.

表 3.1.1-2 供試材チタンの化学分析値 (wt%)

	C	N	O	H	Fe	Ti
チタン	0.001	0.001	0.080	0.0010	0.0050	bal.
1種工業用 純チタン	<0.08	<0.03	<0.15	<0.013	<0.2	bal.



写真 3. 1. 1-1 低ひずみ速度引張試験装置外観

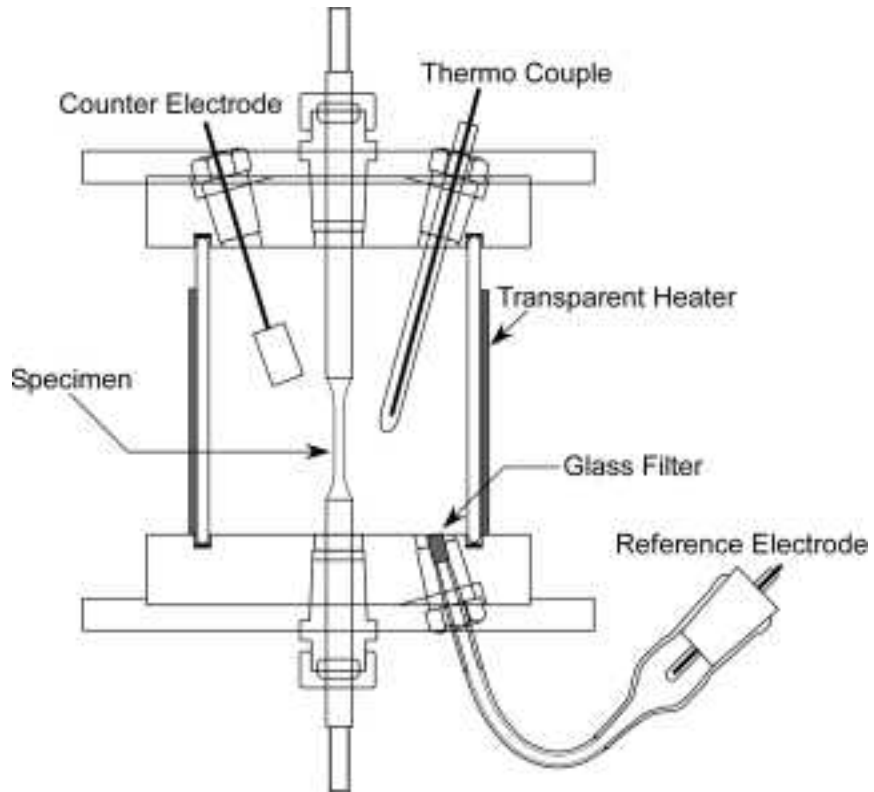


図 3. 1. 1-1 電気化学試験セル模式図

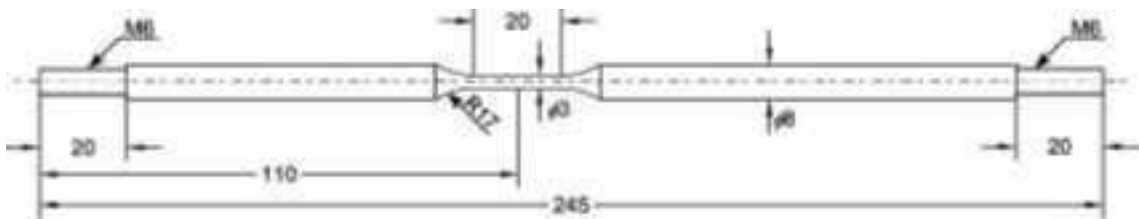


図 3. 1. 1-2 定荷重引張試験片形状



写真 3. 1. 1-2 γ 線照射下引張試験装置外観

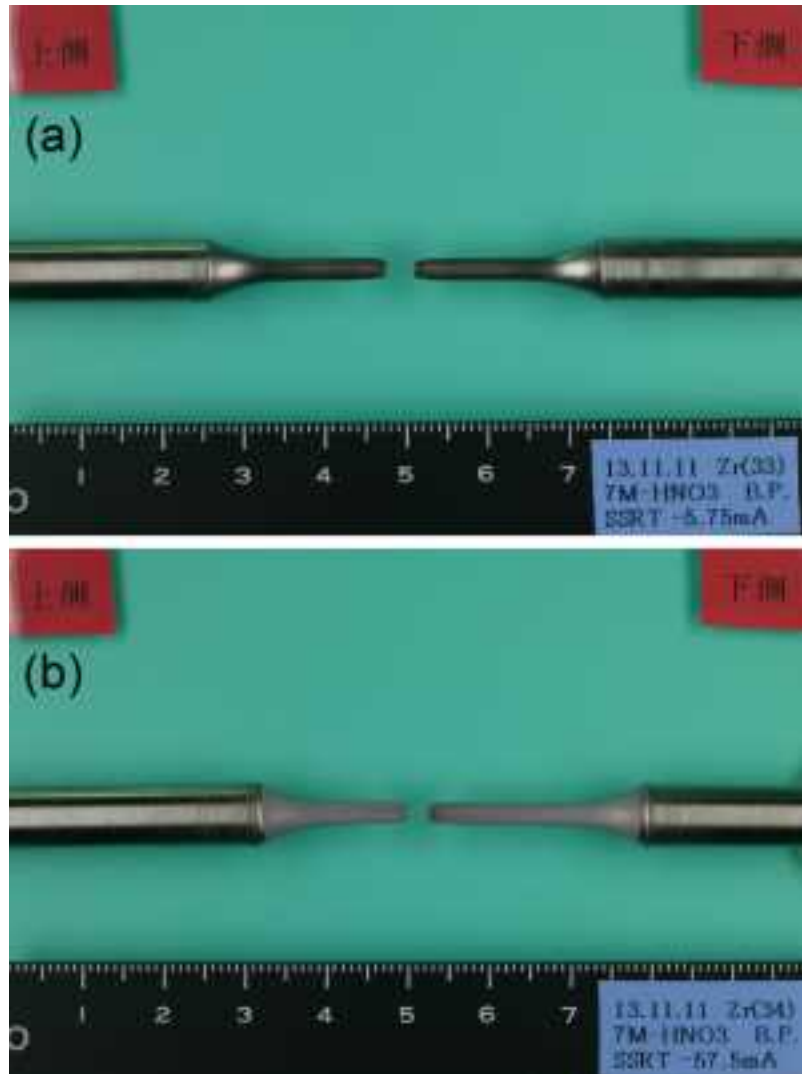


写真 3. 1. 1-3 水素チャージ下低ひずみ速度引張試験後試験片の外観写真
(上 : 10 Am⁻²、下 : 100 Am⁻²)

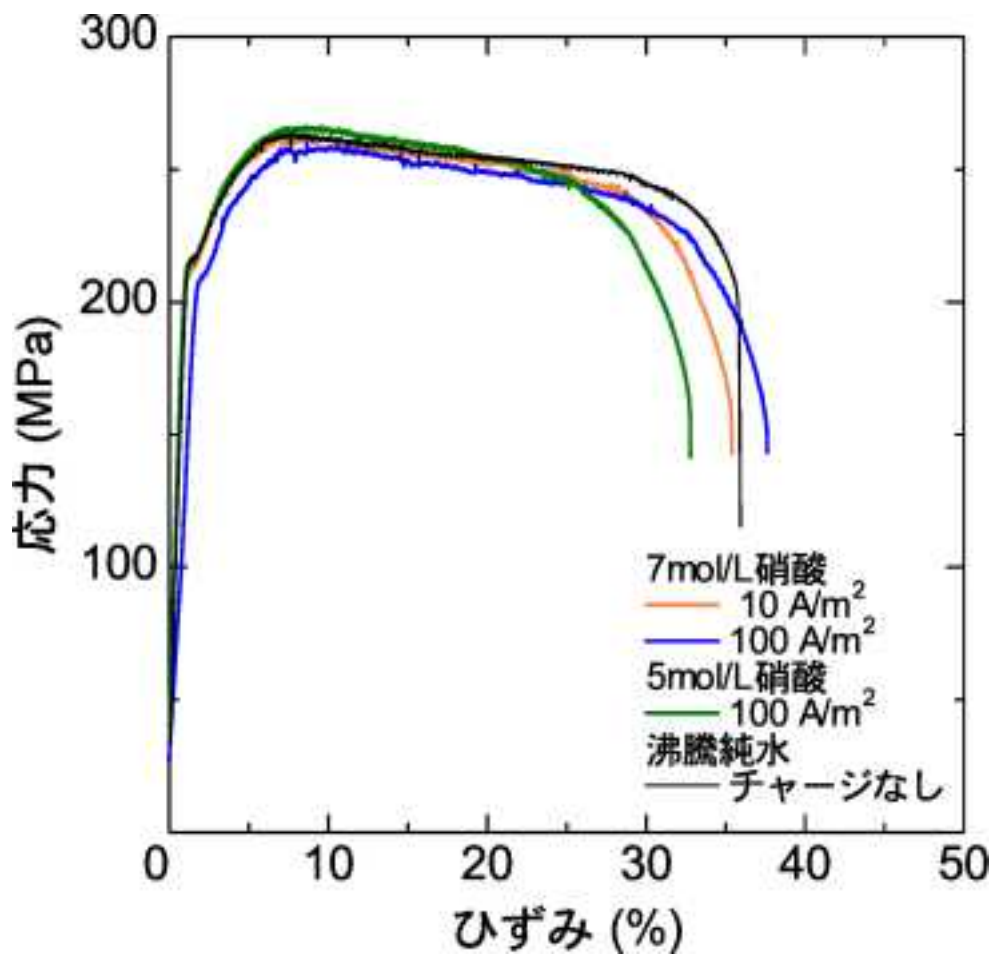


図 3.1.1-3 水素チャージ下低ひずみ速度引張試験より得られた応力-ひずみ曲線

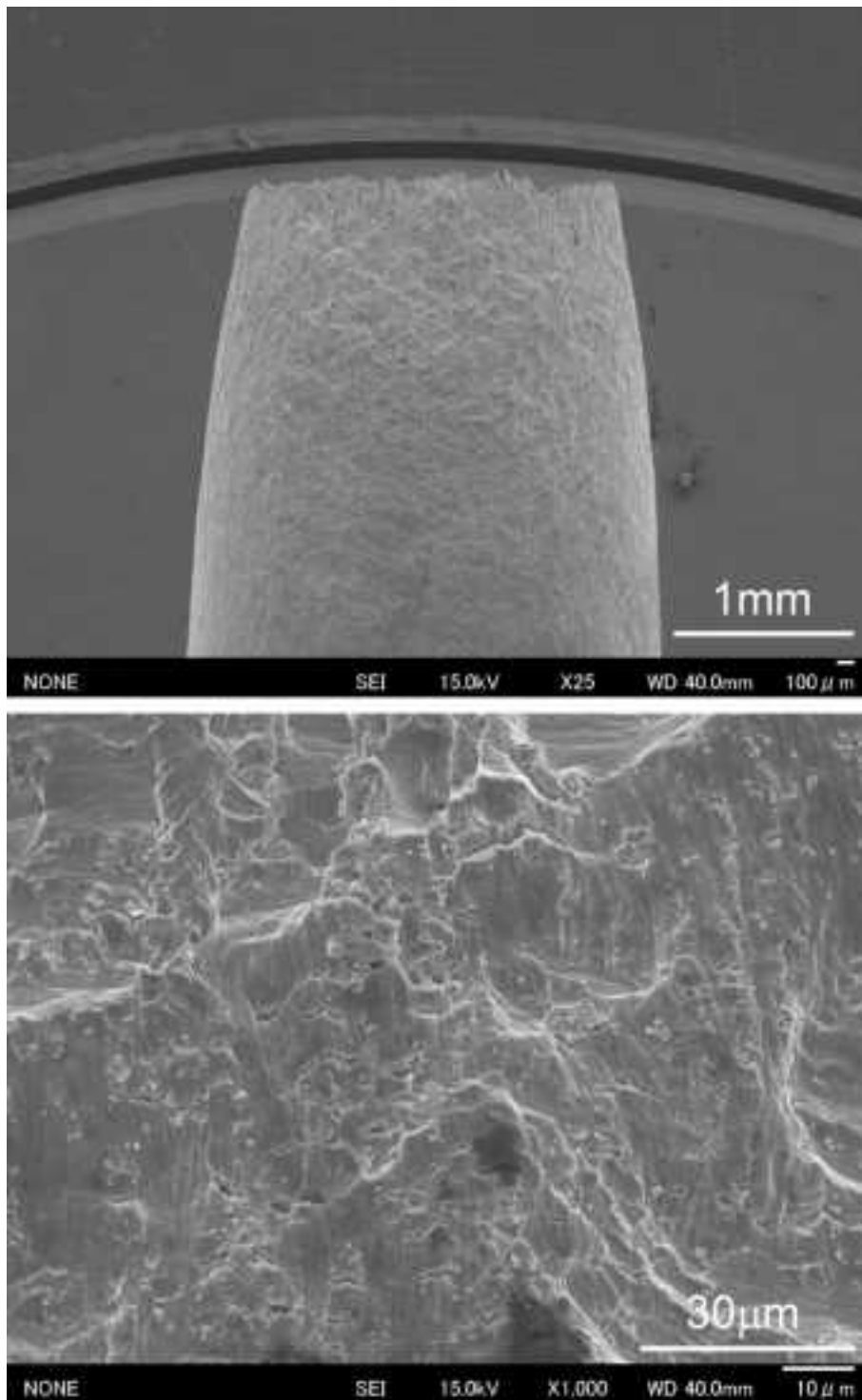


図 3.1.1-4 水素チャージ下低ひずみ速度引張試験後の試験片側面 SEM 写真 (10Am^{-2})

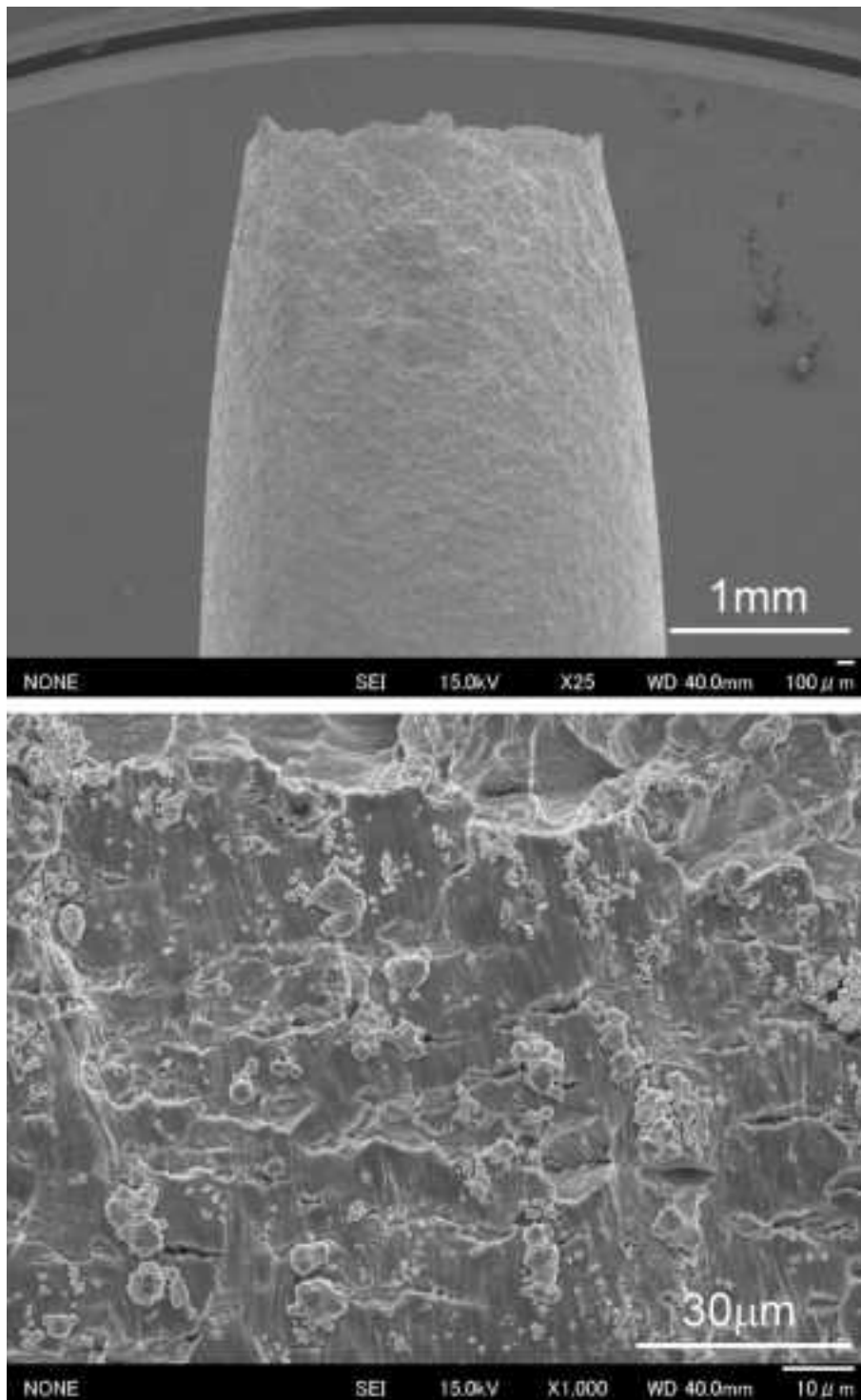


図 3. 1. 1-5 水素チャージ下低ひずみ速度引張試験後の試験片側面 SEM 写真 (100Am⁻²)

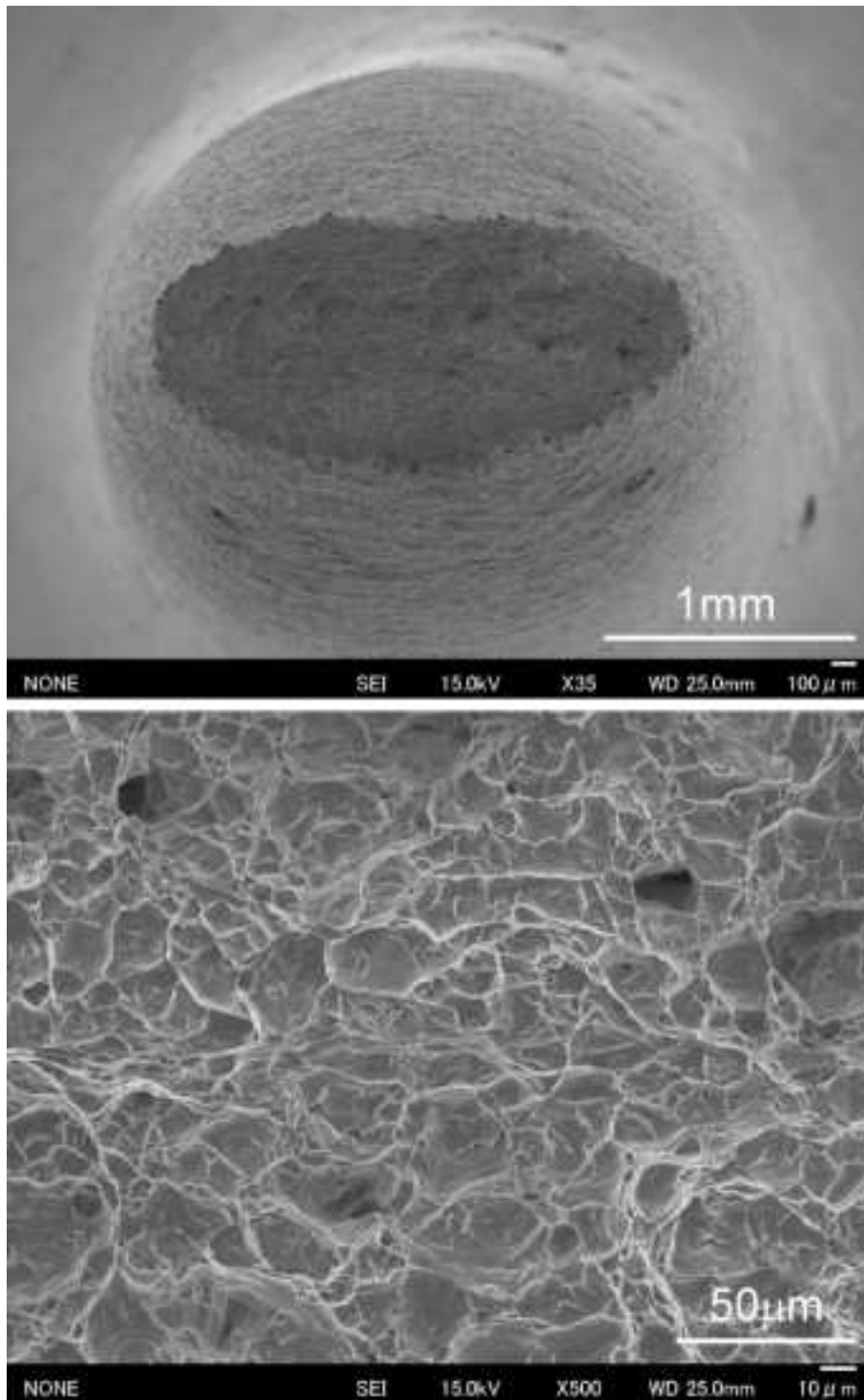


図 3. 1. 1-6 水素チャージ下低ひずみ速度引張試験後の試験片破断面 SEM 写真 (10Am^{-2})

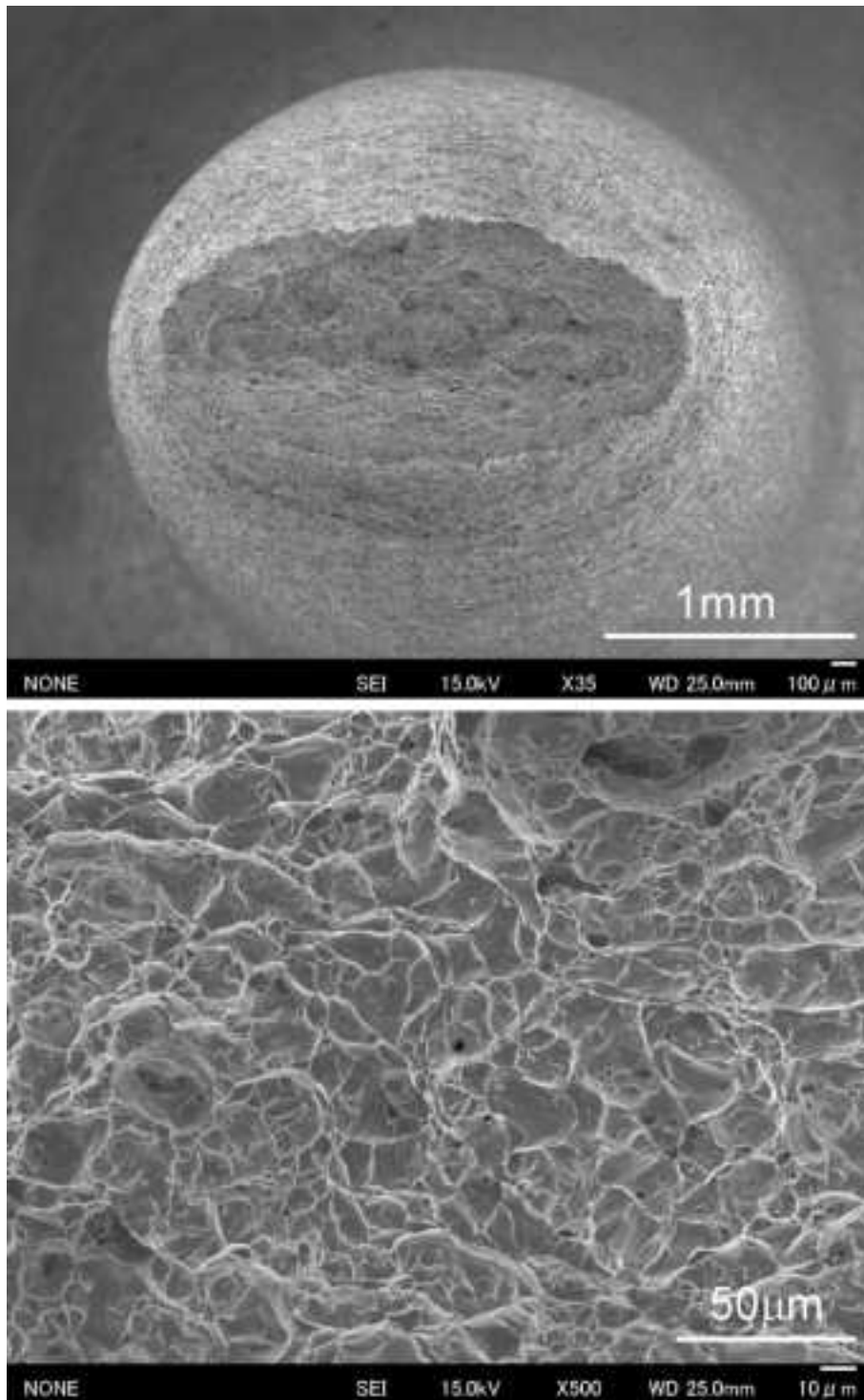


図 3.1.1-7 水素チャージ下低ひずみ速度引張試験後の試験片破断面 SEM 写真 (10Am^{-2})

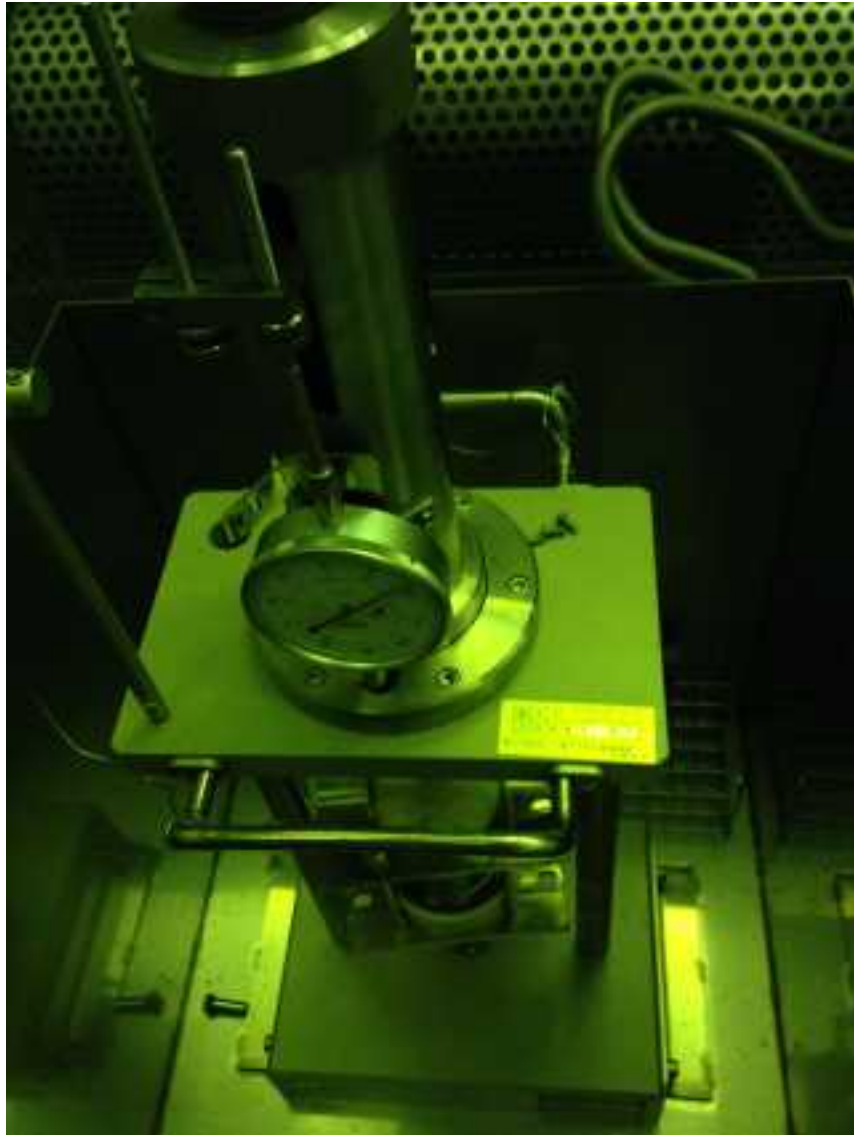


写真 3. 1. 1-3 γ 線照射下定荷重引張試験中のジルコニウムの試験状況

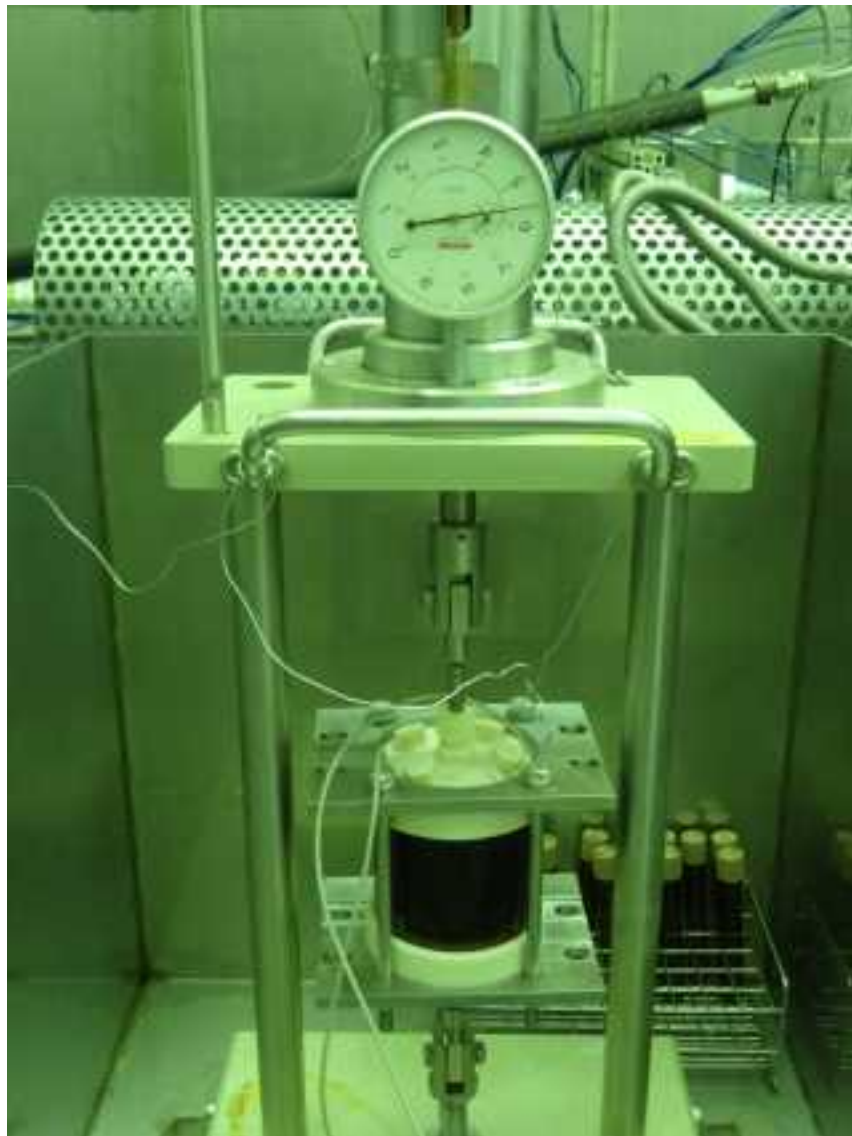


写真 3. 1. 1-4 γ 線照射下定荷重引張試験中のチタンの試験状況

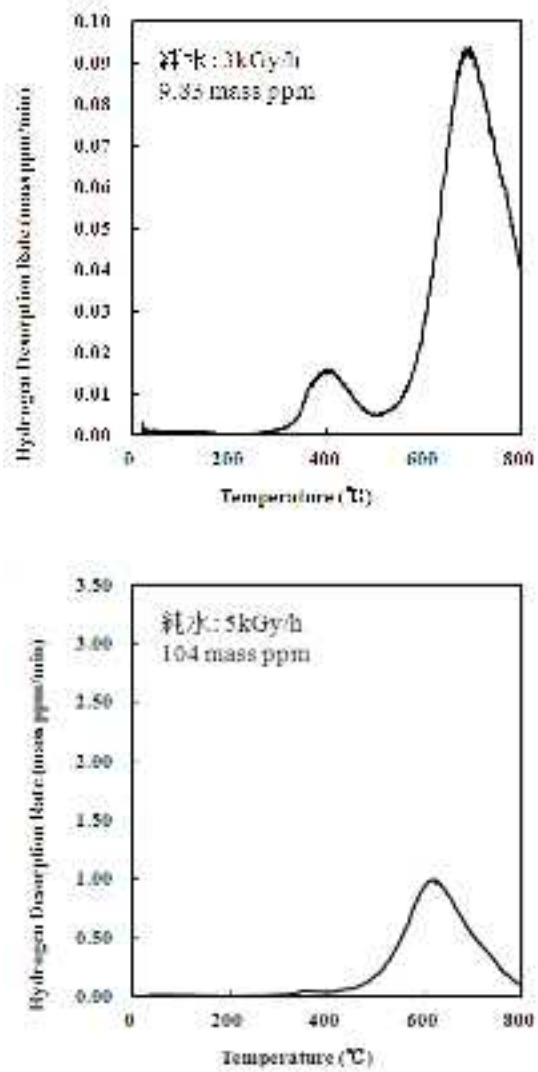


図 3.1.1-8 γ 線環境下水素吸収試験後のジルコニウムの水素放出曲線（純水）

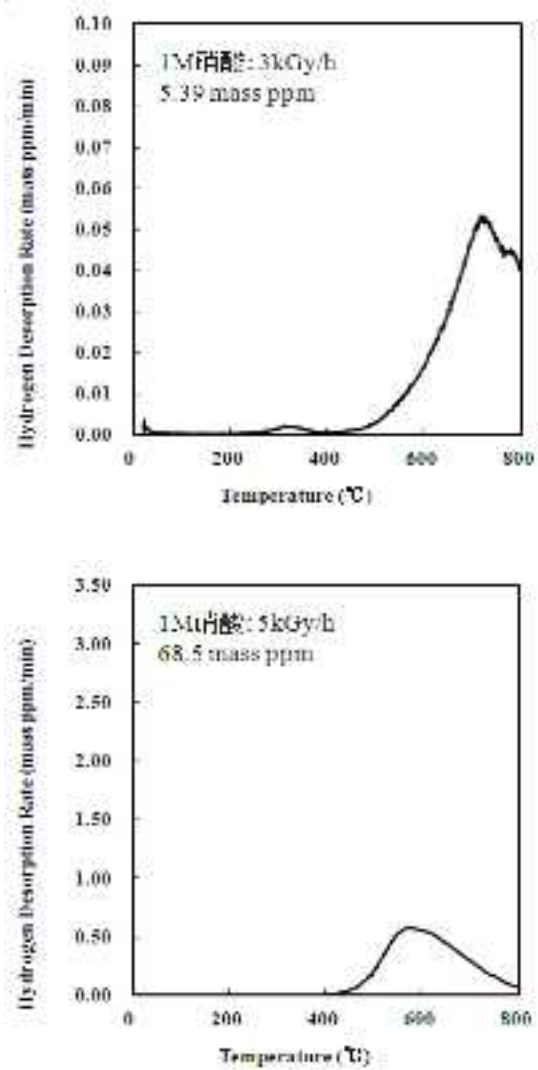


図 3. 1. 1-9 γ 線環境下水素吸収試験後のジルコニウムの水素放出曲線 (1mol/L 硝酸)

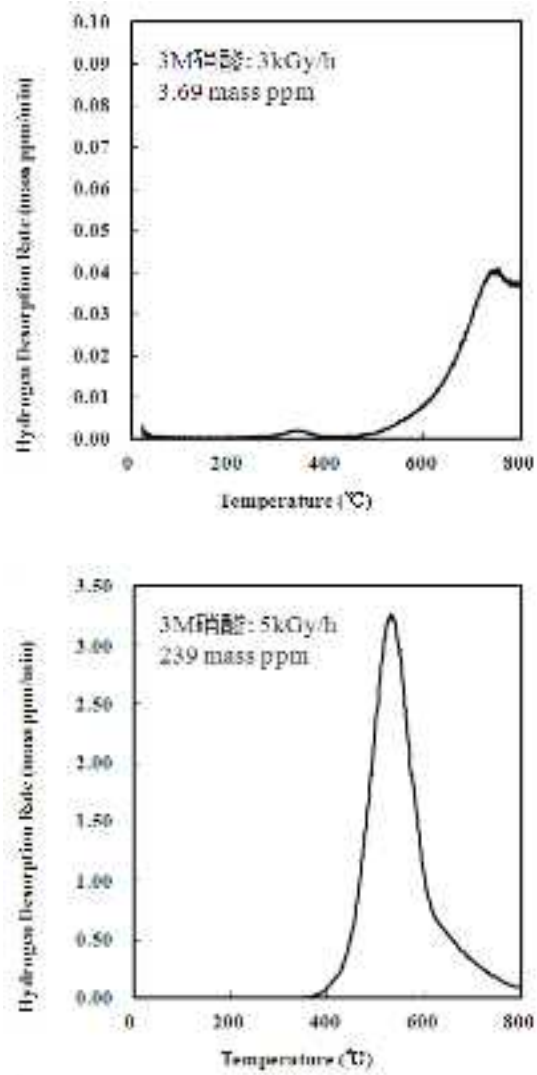


図 3.1.1-10 γ 線環境下水素吸収試験後のジルコニウムの水素放出曲線 (3mol/L 硝酸)

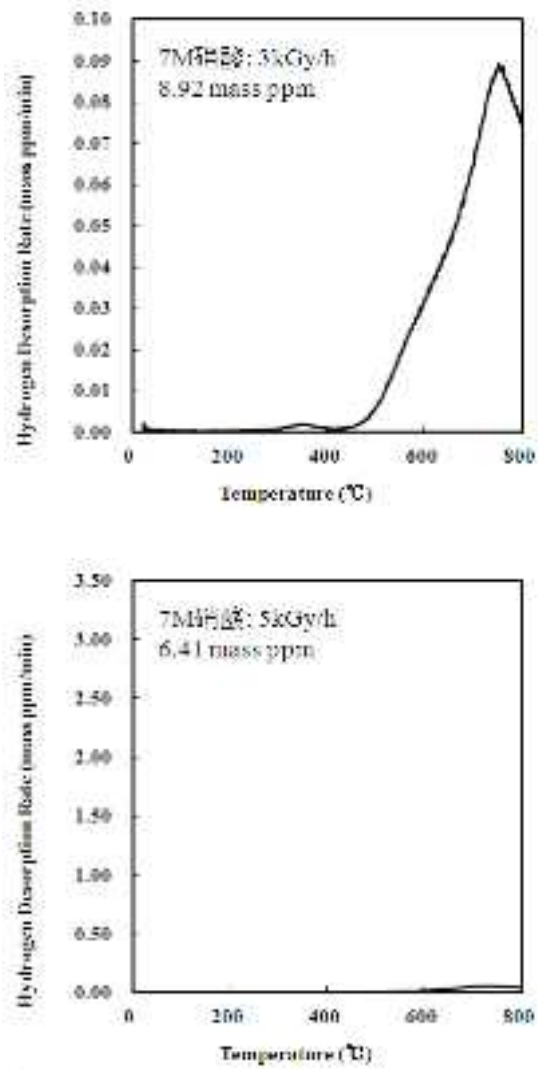


図 3.1.1-11 γ 線環境下水素吸収試験後のジルコニウムの水素放出曲線 (7mol/L 硝酸)

表 3.1.1-3 γ 線環境下水素吸収試験後のジルコニウム中の水素量 (massppm)

照射線量\硝酸濃度	0 mol/L(純水)	1 mol/L	3 mol/L	7 mol/L
3kGy/h	9.83	5.39	3.69	8.92
5kGy/h	104	68.5	239	6.41

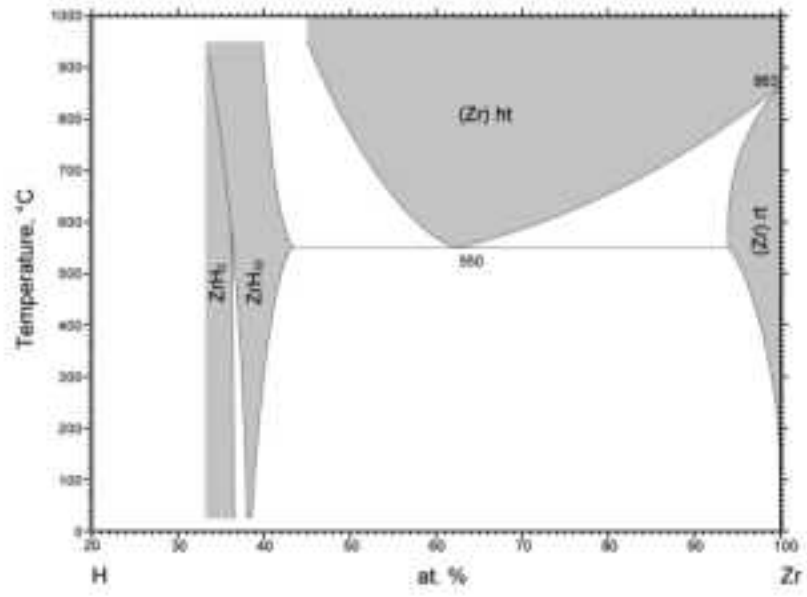


図 3.1.1-12 ジルコニウム-水素 2 元系状態図 (参 3.1.1-1)

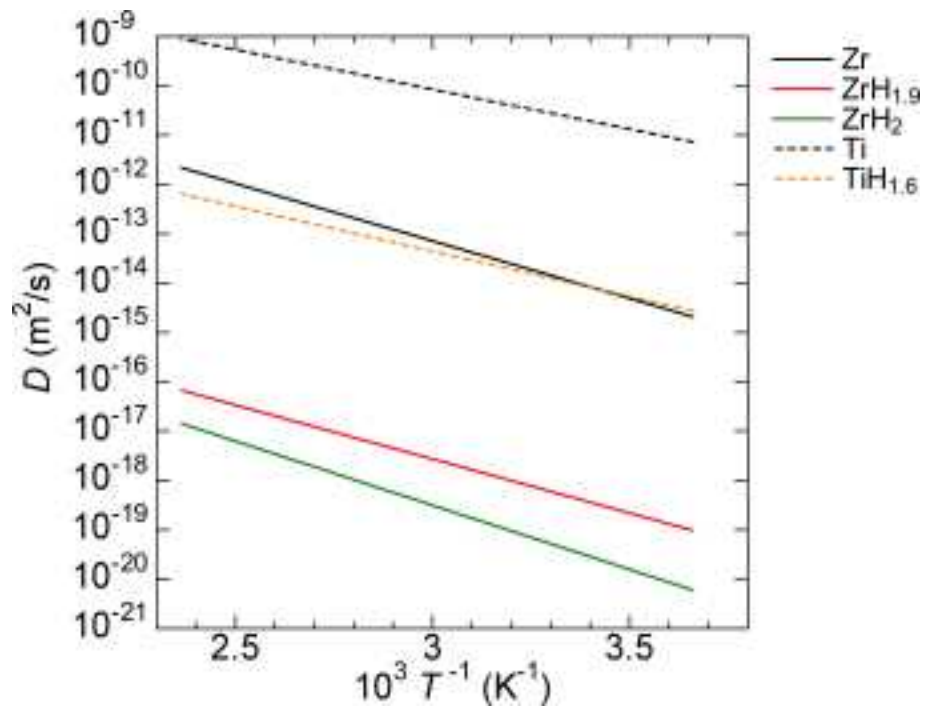


図 3.1.1-13 ジルコニウム、チタン及びそれらの水素化物中における水素原子の拡散定数の温度依存性 (参 3.1.1-2~5)

参考文献

- (参 3.1.1-1) Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski, 1990, 2, 2078-2080, Zuzek E., San Martin A., Manchester F.D.
- (参 3.1.1-2) 日本金属学会編、金属データブック 改訂第4版、pp.20-25(2004)
- (参 3.1.1-3) L. M. Young et al: Met. Trans. A, 26A, 1257(1993)
- (参 3.1.1-4) N. Nakamura et al: "Stress-Corrosion Crack Initiation Behavior in a-Titanium Used for Nuclear Waste Disposal Overpack", CORROSION2000 Conf., NACE International, Paper No. 195(2000).
- (参 3.1.1-5) E.F.Khodosov: Fizika Metallov i Metallovedenie, 1970, 29[2], 415-8

3.1.2 γ 線及び α 線の水素吸収ぜい化の影響調査

γ 線と α 線の線質（線エネルギー付与等）の違いが水素吸収ぜい化に及ぼす影響について、試験方法の妥当性について考察するため調査を行った。

γ 線と α 線とを比較した場合、 α 線は価電粒子線であるため、 α 線の方が電離作用は強く同じ線量率で照射した場合における放射線分解生成物の収率（G値）は γ 線のものと比較して大きな値を取る。例えば硝酸中の水素ガス生成のG値を比較すると、 α 線の方が γ 線と比較すると2～10倍大きなG値を有する。水素ガス発生のG値は単位時間当たりの付与エネルギーに対する水素ガス発生量に変換できるため、プルトニウムの崩壊 α 線による水素発生のG値に相当する強度の γ 線を照射することで、水素発生量は模擬できると考えられる。

しかしながら、ジルコニウム等の表面皮膜形成に影響を与えると考えられる酸化剤である過酸化水素の生成G値も γ 線と α 線とで異なると考えられるため、この生成G値を評価する必要があると考えられるが、過酸化水素生成G値に及ぼす硝酸濃度の影響に関する計画的なデータが無いのが現状である。

一方、可視光や紫外線をジルコニウム酸化物やチタン酸化物に照射するとそれと接触する水が酸素と水素ガスとに分解する、光触媒という反応が知られている（参3.1.2-1）。この反応は、 γ 線（X線）をチタン酸化物に照射することでも生じる事が知られているため（参3.1.2-2）、水と接触するジルコニウム酸化物表面にガンマ線が照射された場合、放射線分解水素に加えてより多くの水素が発生する可能性がある。一方でこの反応は酸化物に光（光子）が照射された場合のみで生じる反応であり、 α 線等の価電粒子線では発生しない現象である。従って、上述のように放射線分解による水素発生速度を γ 線と α 線とで合わせて実験を行った場合、 γ 線照射環境の方が水素発生速度は光触媒反応分多くなる可能性がある。

よって、 α 線環境下では酸化剤生成量が多くなることで不働態皮膜が γ 線環境下より厚くなる可能性が想定される。また、 γ 線環境下では放射線分解による水素発生量を α 線環境下と等しくした場合、光触媒効果により水素発生量がより多くなる可能性が想定される。これらの効果は、ジルコニウムは γ 線照射による水素吸収挙動評価試験を実施した場合、 α 線照射下と比較して水素吸収しやすい、加速試験になる可能性がある。

参考文献

(参 3.1.2-1) AKIRA FUJISHIMA and KENICHI HONDA, Nature 238, pp.37-38(1972)

(参 3.1.2-2) Kazuhisa Tamura et al., Electrochimica Acta, Volume 52, Issue 24, pp. 6938-6942(2007)

3.1.3 ジルコニウム-タンタル合金の溶製及びタンタル薄板の調達

本研究の対象となる異材接合継手は、ジルコニウムとタンタルとを爆着接合による機械的なエネルギーを用いて接合しているため、図 3.1.3-1 に示すようにジルコニウムとタンタルとの間に合金層が形成されるが、この合金層における組成分布は図 3.1.3-2 に示すように均一なものでは無い。従って、合金層における水素吸収特性を評価するにはジルコニウム:タンタル比の異なる合金を溶製する必要がある。

そこで来年度に向けた合金層模擬組織の水素吸収挙動検討試験に用いるため、2 種類のジルコニウム-タンタル合金を溶製した。

またタンタル薄板については、ニラコ製の純タンタル薄板 (100x100x1mm) を 10 枚調達した。

(1) 合金組成

図 3.1.3-2 に示した元素分布のマッピング結果から、ジルコニウムに対するタンタルの濃度比は最大で 50 原子%であった。そこで、合金組成は Zr-50at%Ta および Zr-25at%Ta をそれぞれ選択した。

(2) 溶製方法

ジルコニウム及びタンタルは、酸素、窒素、及び水素などを吸収しやすいとともに、容易に化合物を形成するため、接合部合金組織を模擬するためには極力それらの混入を抑制する溶製方法を選択する必要がある。そこで、アルゴン雰囲気中におけるアーク溶解で合金を製作した。

(3) 溶製した合金の特性

溶製した合金の外観写真を写真 3.1.3-1 及び 2 にそれぞれに示す。外観から割れや引け巣などは観察されず、良好な溶製材が得られた。溶製した合金の化学分析値を表 3.1.3-1 に示す。

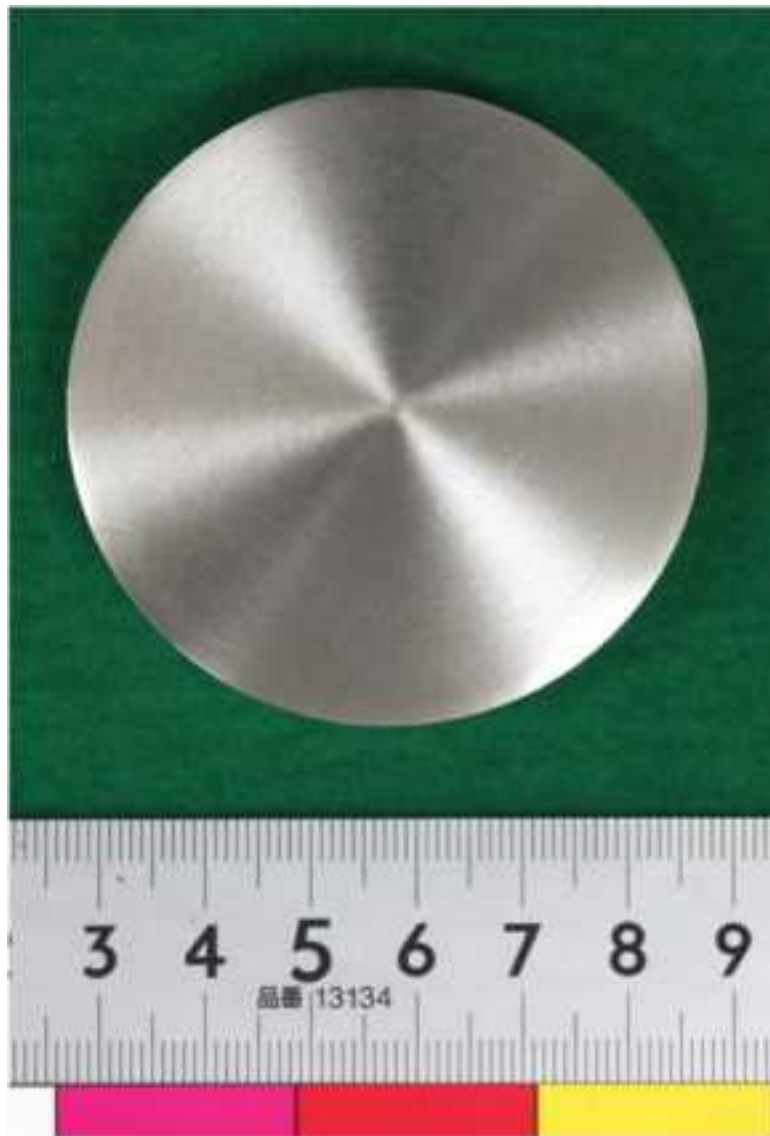


写真 3. 1. 3-1 Zr-25at%Ta 合金の外観写真

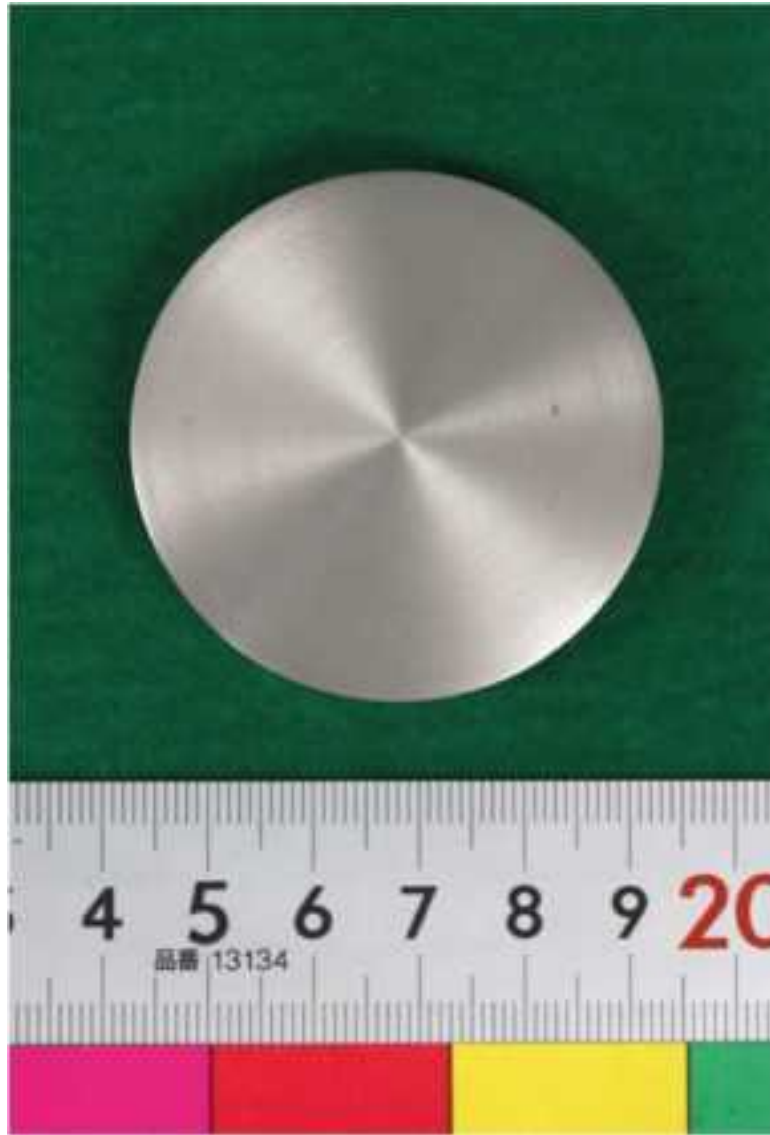


写真 3. 1. 3-2 Zr-50at%Ta 合金の外観写真

表 3.1.3-1 溶製したジルコニウム-タンタル合金の化学分析値

	Zr		Ta		H	O	N	C	Hf	Fe	Cr
	at%	wt%	at%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Zr-25at%Ta	75.15	39.68	24.85	39.68	0.0011	0.060	0.009	0.002	<0.01	0.01	<0.01
Zr-50at%Ta	50.30	66.14	49.70	33.74	0.0019	0.054	0.010	0.001	<0.01	0.01	<0.01

3.2 水素吸収量定量試験

本研究は、ジルコニウム、タンタル及び比較材のチタン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を目的とする。本年度は、水素吸収量評価・放出挙動試験のために平成24年度に整備した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ジルコニウムについて、硝酸溶液中における放射線分解水素環境中及び電気化学的に金属表面に発生させた水素環境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する。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。

3.2.1 試験方法

(1) 供試材料

試験には異なる3種類の形状の純ジルコニウムの板材 ($\phi 8 \times 0.5\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ 、 $50 \times 3 \times 0.1\text{mm}$)、純タンタルの板材 ($10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$)、純チタンのワイヤ材 ($\phi 0.5\text{mm}$) を用いた。それぞれの試料の化学組成を表 3.2.1-1～表 3.2.1-5 に示す。また、 $10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ 、 $50 \times 3 \times 0.1\text{mm}$ に用いた試料の応力-ひずみ線図を図 3.2.1-1、図 3.2.1-2 に示す。試験の前に表面を SiC 研磨紙 800 番で湿式研磨した。試料を研磨後、アセトンもしくはエタノールを用いて5分間の超音波洗浄を行った。

(2) 電気化学的に金属表面に発生させた水素環境中にて吸収した水素量の定量評価試験

電気化学的に金属表面に発生させた水素環境中にて吸収した水素量の定量評価では、カソードチャージ法により試料に水素を添加し、その後昇温放出水素分析を行った。本試験には純ジルコニウムの板材 ($10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$) を用い、はんだ付けにより片面に銅線を接続し、もう一方の片面を残し試料を樹脂埋め込みした。カソードチャージ条件は溶液 0.1M 硫酸ナトリウム水溶液、溶液量 200mL、温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、印加電流密度 $10\text{A}/\text{m}^2$ 、 $100\text{A}/\text{m}^2$ 、試験時間 24h とした。対極には白金、参照極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。

供試材料に水素を吸収させた後、昇温放出水素分析を行い水素吸収量の算出を行った。装置には四重極質量分析器を用いた。試料を試料室に入れた後、十分に真空が引けている (10^{-6}Pa) ことを確認し昇温を開始した。昇温最高温度を 800°C 、昇温速度を $100^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。

(3) 定電位印加により硝酸中で吸収した水素量の定量評価試験

本試験には純ジルコニウムの板材 ($50 \times 3 \times 0.1\text{mm} \times 0.5\text{mm}$) を用いた。定電位印加条件は 1M 硝酸溶液、0.9%塩化ナトリウム水溶液、溶液量 200mL、印加電位を -0.5 、 -0.6 、 -0.7 、 -1.0V vs. SCE、試験時間 24h とし、試料電極の溶液露出部の長さを 40mm とした。対極には白金、参照極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。溶液温度は 25 ± 1 または $60 \pm 1^\circ\text{C}$ とした。

供試材料に水素を吸収させた後、昇温放出水素分析を行い水素吸収量の算出を行った。装置

には四重極質量分析器を用いた。試料を試料室に入れた後、十分に真空が引けている (10^{-6} Pa) ことを確認し昇温を開始した。昇温最高温度を 800°C 、昇温速度を $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 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、 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、溶液量 200mL、試験時間 2h とした。

(4) 各濃度の硝酸イオンを含む溶液中で吸収した水素量の定量評価試験

本試験には純ジルコニウムの板材 ($50 \times 3 \times 0.1\text{mm} \times 0.5\text{mm}$) を用いた。カソードチャージ条件は 0.5M 硫酸+0~1M 硝酸ナトリウム水溶液、溶液量 200mL、 $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、印加電流密度 $100\text{A}/\text{m}^2$ 、試験時間 24h とし、試料電極の溶液露出部の長さを 40mm とした。対極には白金、参照極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。

供試材料に水素を吸収させた後、昇温放出水素分析を行い吸収水素量の算出を行った。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°C 、昇温速度を $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ とした。

(5) 水素チャージ後の表面状態の観察

水素チャージ後の試料の表面状態を SEM、光学顕微鏡、AFM を用いて観察を行った。本試験には純ジルコニウムの板材 ($10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ 、 $50 \times 3 \times 0.1\text{mm}$) を用いた。2h、4h、8h、12h、24h カソードチャージ法により水素添加を行った試料の表面を SEM を用いて観察し、表面の剥離が生じている面積の割合を画像解析ソフト (WinRoof2013、(三谷商事 (株) 製)) を用いて算出した。試料を鏡面まで研磨後、5h カソードチャージ法により水素添加を行ったものを光学顕微鏡 (RM-5400T ((株) レイマー製))、AFM を用いて観察した。カソードチャージ条件は 0.1M 硫酸ナトリウム水溶液、溶液量 200mL、 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、印加電流密度 $100\text{A}/\text{m}^2$ とした。

(6) タンタルの吸収した水素量の定量評価試験

本試験には純タンタルの板材 ($10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$) を用いた。試料を予め 1M 硝酸溶液と純水に浸漬させ、その後にカソードチャージ法により水素添加を行った。浸漬条件は室温、24h とした。カソードチャージ条件は 0.1 硫酸ナトリウム溶液、溶液量 200 mL、温度 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、印加電流密度 $100\text{A}/\text{m}^2$ 、試験時間 2、8h とした。対極には白金 (Pt)、参照極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。

試料に水素を吸収させた後、昇温放出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を用い、昇温最高温度を 800°C 、昇温速度を $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ とした。

表 3. 2. 1-1 ジルコニウムの板材 ($\phi 8 \times 0.5\text{mm}$) の化学組成 (mass%)

C	Cr+Fe	H	Hf	N	O	Zr
0.01	0.07	<0.0003	1.1	0.005	0.013	balanced

表 3. 2. 1-2 ジルコニウムの板材 ($10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$) の化学組成 (mass%)

C	Cr+Fe	Hf	N	O	Zr
0.01	0.08	0.007	0.007	0.014	balanced

表 3. 2. 1-3 ジルコニウムの板材 ($50 \times 3 \times 0.1\text{mm}$) の化学組成 (mass%)

C	Cr	Fe	H	Hf	N	O	Zr
0.005	0.003	0.05	0.001	2.02	0.015	0.09	balanced

表 3. 2. 1-4 タンタル板材の化学組成 (mass%)

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

表 3. 2. 1-5 チタンワイヤ材の化学組成 (mass%)

N	C	H	Fe	O	Ti
0.01	0.01	0.0010	0.04	0.08	balanced

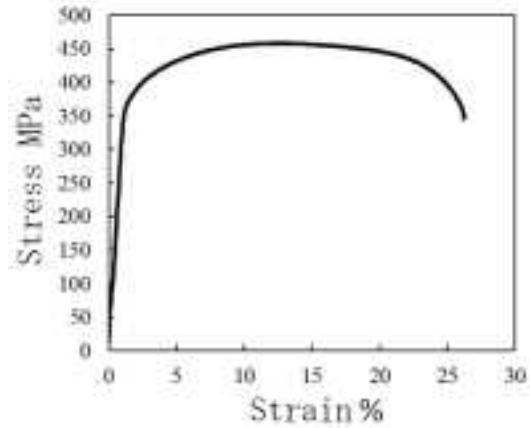
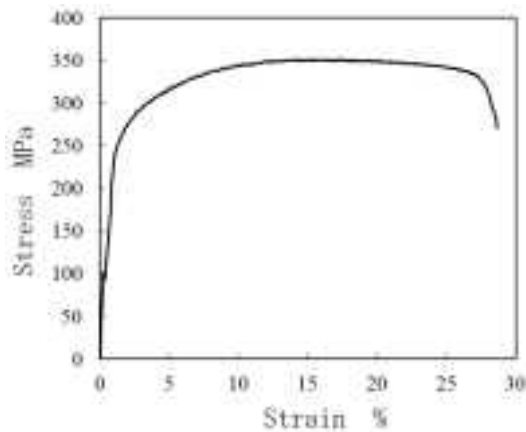


図 3. 2. 1-1 ジルコニウム板材 ($10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$) の応力-ひずみ線図
 図 3. 2. 1-2 ジルコニウム板材 ($50 \times 3 \times 0.1\text{mm}$) の応力-ひずみ線図

3.2.2 試験結果

(1) 電気化学的に金属表面に発生させた水素環境中にて吸収した水素量の定量評価試験

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 600°C 付近に単一の水素放出ピークを持つ形となった。また、水素放出量は 19.2 mass ppm となった。図 3.2.2-2 に 10A/m²、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。水素放出量は 10A/m²、100A/m² の電流密度でそれぞれ 24.9 mass ppm、204 mass ppm となった。いずれの水素放出挙動も 500-600°C 付近に単一の水素放出ピークを持つ形となった。3M 硝酸溶液中で 5kGy/h のガンマ線を照射した試料と、100A/m² の電流密度カソードチャージ法により水素添加した試料を比較すると、どちらの試料も水素量は同程度となり、水素放出挙動は 600°C 付近に単一の水素放出ピークを持つ形となった。

(2) 定電位印加により硝酸中で吸収した水素量の定量評価試験

図 3.2.2-3 に as-polished 材の水素放出曲線を示す。水素放出挙動は 500°C 付近に単一の水素放出ピークを持つ形となった。また、水素放出量は 25 mass ppm となった。図 3.2.2-4 に 25°C 硝酸溶液中で電位印加した際の水素放出曲線を示す。水素放出のピークは、印加電圧 -0.5V vs. SCE (以下同様につき “vs. SCE” 標記は略する) から -0.7V の場合には約 500°C 付近に見られたが、-1.0V の場合には約 400°C 付近に現れた。また、-0.5、-0.7、-0.7、-1.0V 印加時の水素放出量は、それぞれ 26、28、33、753 mass ppm と印加電圧の絶対値が大きいくほど多くなった。図 3.2.2-5 に 60°C 硝酸溶液中で各電位印加した際の水素放出曲線を示す。水素放出のピークは、印加電圧 -0.5V から -0.7V の場合には約 500°C 付近に見られたが、-1.0V の場合には約 400°C 付近に現れ、上記の 25°C 硝酸溶液の場合と同じになった。また、-0.5、-0.7、-0.7、-1.0V 印加時の水素放出量は、それぞれ 27、38、60、2,660 mass ppm と、印加電圧の絶対値が大きいくほど多くなりかつ 25°C 硝酸溶液の場合よりも増加した。

図 3.2.2-6 に 25°C 硝酸溶液中での印加電位と水素放出量の関係を示す。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すことがわかった。そこで、点線に示す as-polished 材の水素放出量よりも水素吸収量が高くなる電位を臨界水素吸収電位と定義すると、-0.6V と見積もられた。図 3.2.2-7 に 60°C 硝酸溶液中での印加電位と水素放出量の関係を示す。図 3.2.2-6 と同様に臨界水素吸収電位を求めると -0.7V となり、25°C 硝酸溶液に比べて若干電位が貴化することがわかった。

次に、図 3.2.2-8 にチタンを 25°C 塩化ナトリウム水溶液中で -1.5V の電位を印加した場合の水素放出曲線を示す。500°C 付近に水素放出の単一ピークが現れ、ジルコニウムの水素放出挙動に対して顕著な差は見られなかった。図 3.2.2-9 にジルコニウムの 25°C 塩化ナトリウム水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 22.3 mass ppm であったのに対し、-1.0、-1.1、-1.2、-1.3、-1.4、-1.5、-1.8V 印加時の放出水素量は、それぞれ 22.7、22.9、28.9、36.2、50.0、80.9、931 mass ppm となった。各電位における放出水素量は硝酸溶液中と塩化ナトリウム水溶液中で異なるが、これは溶液の pH が異なるため水素

が発生する電位が変化したためと考えられる。

図 3. 2. 2-10 にチタンを 25°C 硝酸溶液中で -1. 3V 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が現れ、ジルコニウムの場合よりも 50°C 程度低くなった。図 3. 2. 2-11 にチタンの 25°C 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 48mass ppm であったのに対し、-0. 6、-0. 7、-0. 8、-1. 3V 印加時の放出水素量は、それぞれ 37、136、343、980mass ppm となった。各電位における放出水素量は、ジルコニウムに比べて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、上記と同様に臨界水素吸収電位を見積もると -0. 7V となりジルコニウムの場合と等しくなった。

(3) 各濃度の硝酸イオンを含む溶液中で吸収した水素量の定量評価試験

図 3. 2. 2-12 に各濃度の硝酸イオンを含む溶液中でカソードチャージを行ったジルコニウムの水素放出曲線を示す。溶液には 0. 5M 硫酸溶液、0. 5M 硫酸+0. 01M 硝酸ナトリウム水溶液、0. 5M 硫酸+0. 1M 硝酸ナトリウム水溶液、0. 5M 硫酸+1M 硝酸ナトリウム水溶液を用いた。このグラフではあらかじめバックグラウンド除去を行っている。0. 5M 硫酸溶液の水素放出ピークは 580°C 付近、0. 5M 硫酸+0. 01M 硝酸ナトリウム溶液、0. 5M 硫酸+0. 1M 硝酸ナトリウム溶液の水素放出ピークは 620°C 付近、0. 5M 硫酸+1M 硝酸ナトリウム溶液の水素放出ピークは 650°C 付近とピークの位置に若干のずれがあることが分かる。また、水素放出量は、それぞれ 1229、1445、2038、2469mass ppm となり、溶液中の硝酸イオン濃度が大きくなるとジルコニウムの吸収する水素量も増加した。

(4) 水素チャージ後の表面状態の観察

図 3. 2. 2-12 に SiC 研磨紙で #800 まで研磨した試料に 2h、4h、8h、12h、24h カソードチャージ法により水素チャージを行った試料の SEM 観察結果を示す。4h 以上の水素添加で、試料表面に剥離が生じた。また、これらの試料の剥離面積率を図 3. 2. 2-13 に示すように画像解析ソフトを用いて測定した。その結果、4h、8h、12h、24h 水素添加時の剥離面積率はそれぞれ 0. 9%、1. 6%、7. 2%、12. 5% であった。図 3. 2. 2-14 に鏡面まで研磨した試料に 8min、15min、30min、1h、3h カソードチャージ法により水素添加を行った試料の SEM 観察結果を示す。水素添加を行うと試料表面にブリスタが発生して、チャージ時間が増加するにつれてブリスタは増加して大きくなった。図 3. 2. 2-15 に鏡面まで研磨後に 5h 水素添加を行った試料の試料表面の光学顕微鏡観察結果を、図 3. 2. 2-16 に同試料の AFM 観察結果を示す。試料表面の一部のブリスタから亀裂が生じており、この亀裂から剥離が生じると考えられる。

(5) タンタルの吸収した水素量の定量評価試験

図 3. 2. 2-17 にタンタルにカソードチャージ法により水素添加を行った試料の水素放出曲線を示す。また、このグラフではあらかじめバックグラウンド値の除去を行ってある。いずれの試料においても 2h 水素放出ピークは 500-600°C 付近である。また、2h 水素添加後の水素放出量は、浸漬処理を行わなかった試料、予め純水に浸漬させた試料、予め硝酸溶液に浸漬させた試料でそれぞれ 82. 9、12. 9、15. 3mass ppm となった。図 3. 2. 2-18 にタンタルにカソードチャ

ージ法により 8h 水素添加を行った試料の水素放出曲線を示す。いずれの試料においても水素放出ピークは 500-600°C 付近である。8h 水素添加後の水素放出量は、浸漬処理を行わなかった試料、予め純水に浸漬させた試料、予め硝酸溶液に浸漬させた試料でそれぞれ 197、21.7、32.6 mass ppm となり、いずれの試験時間に試料を予め浸漬処理をすることでタンタルの吸収水素量が減少することが分かる。また、硝酸に浸漬させた場合に比べ、純水に浸漬させた試料の方が吸収水素量は少ないという傾向が確認できる。

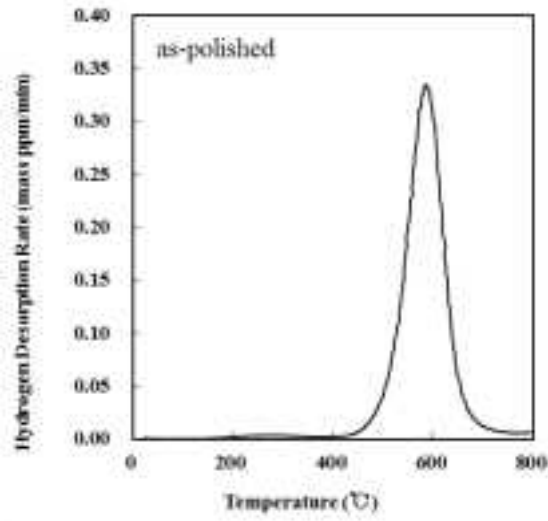
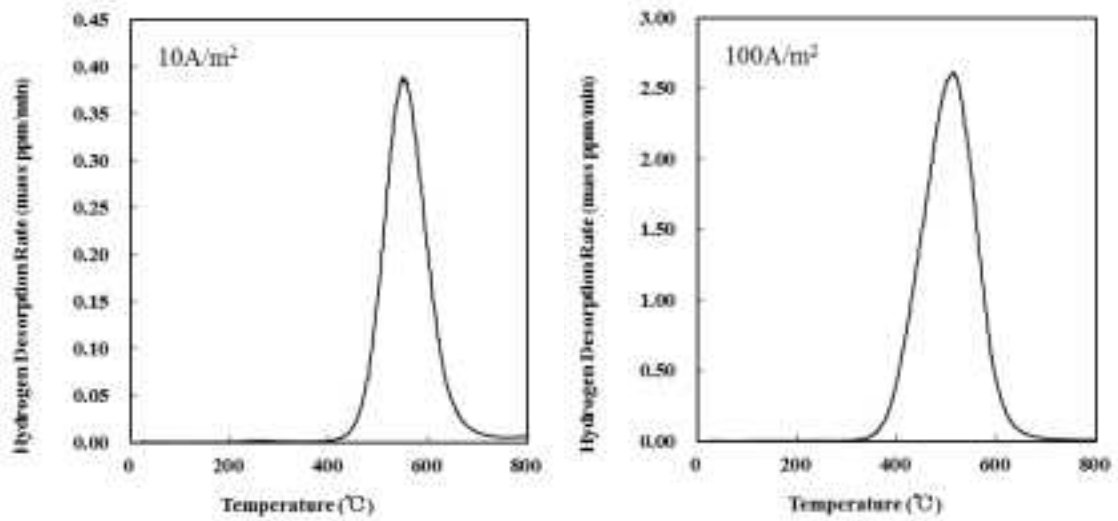


図 3.2.2-1 ジルコニウムの板材 (10×10×0.5mm) の as-polished 材の水素放出曲線



(a) 定電流密度 : 10A/m²

(b) 定電流密度 : 100A/m²

図 3.2.2-2 定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
(カソードチャージ条件 : 0.1M 硫酸ナトリウム水溶液、25±1°C、24h)

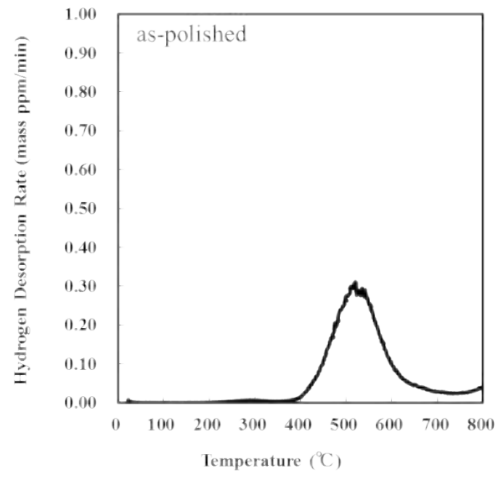
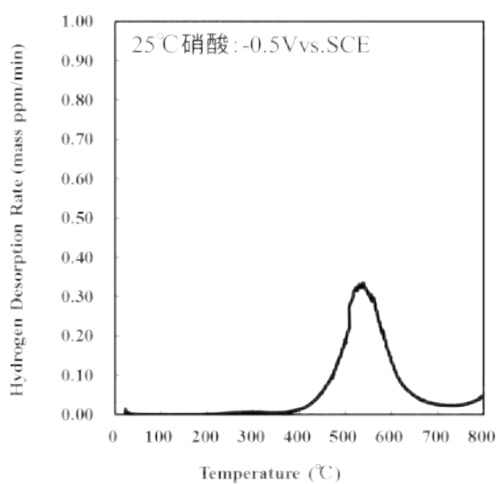
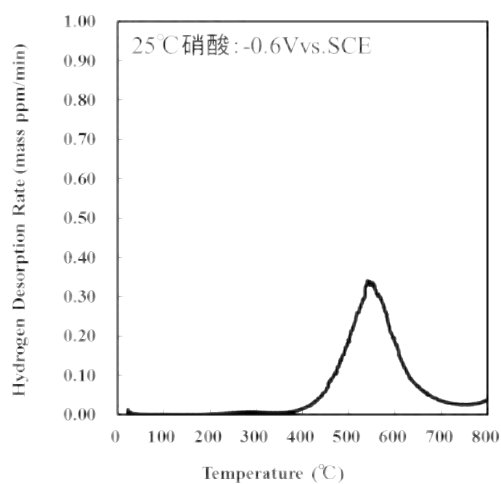


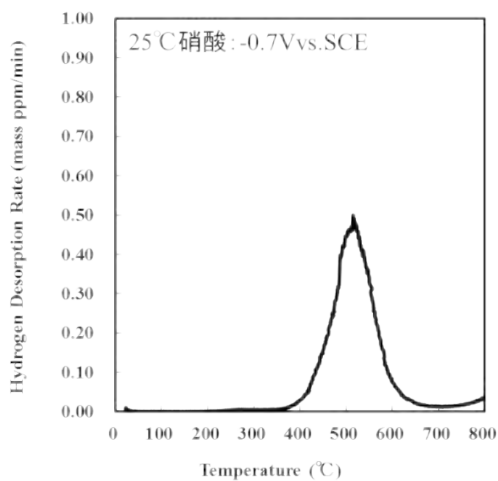
図 3.2.2-3 ジルコニウムの板材 (50×3×0.1mm) の as-polished 材の水素放出曲線



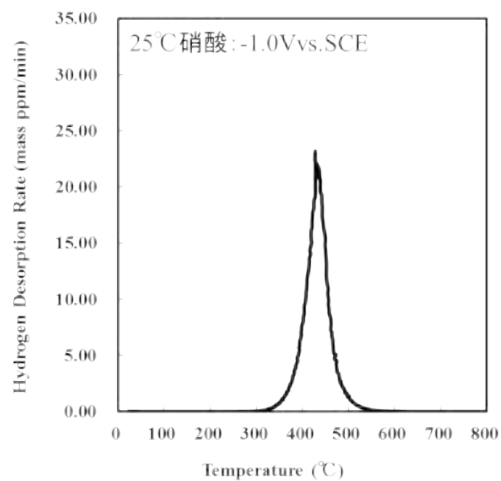
(a) 定電位印加: -0.5V vs. SCE



(b) 定電位印加: -0.6V vs. SCE



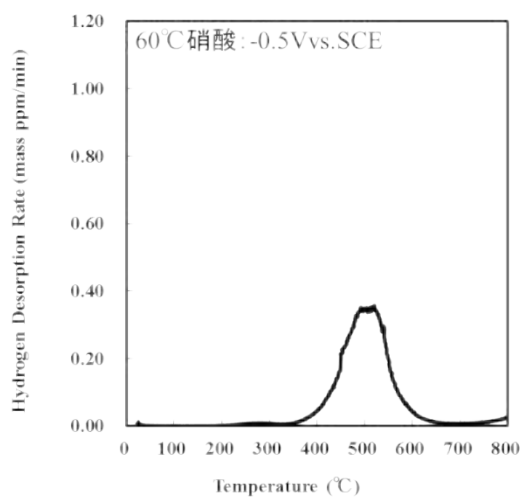
(c) 定電位印加: -0.7V vs. SCE



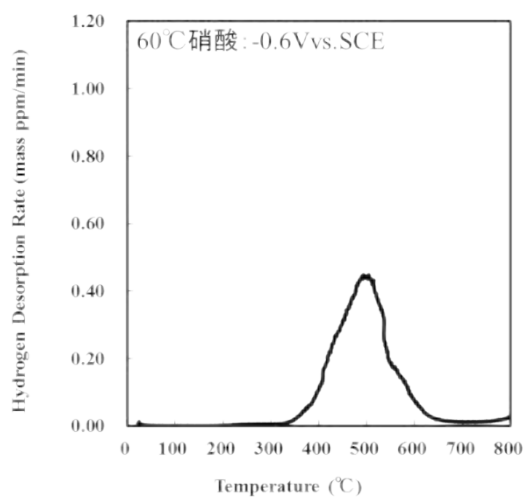
(d) 定電位印加: -1.0V vs. SCE

図 3.2.2-4 25°C硝酸中での定電位印加したジルコニウムの水素放出曲線

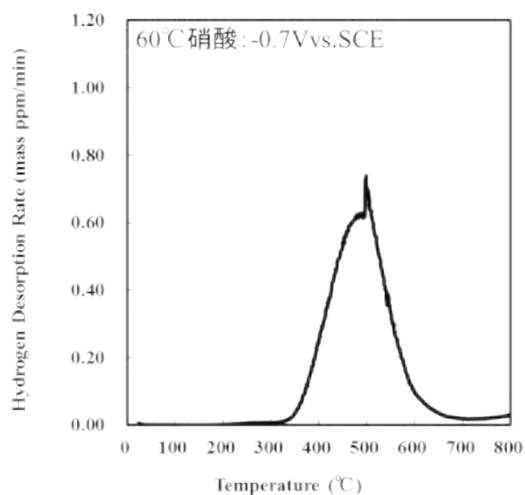
(カソードチャージ条件: 1M 硝酸溶液、25±1°C、24h)



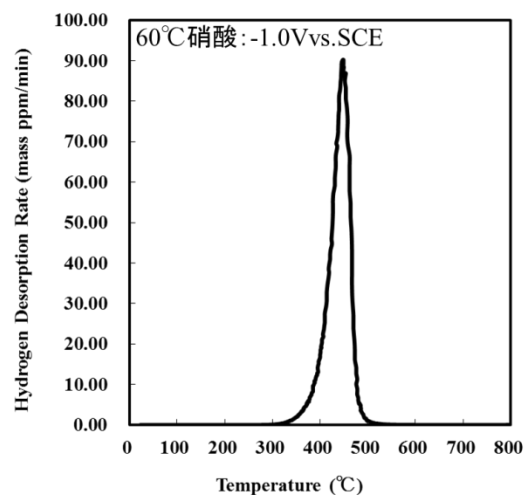
(a) 定電位印加: -0.5V vs. SCE



(b) 定電位印加: -0.6V vs. SCE



(c) 定電位印加: -0.7V vs. SCE



(d) 定電位印加: -1.0V vs. SCE

図 3.2.2-5 60°C硝酸中での定電位印加したジルコニウムの水素放出曲線

(カソードチャージ条件: 1M 硝酸溶液、60±1°C、24h)

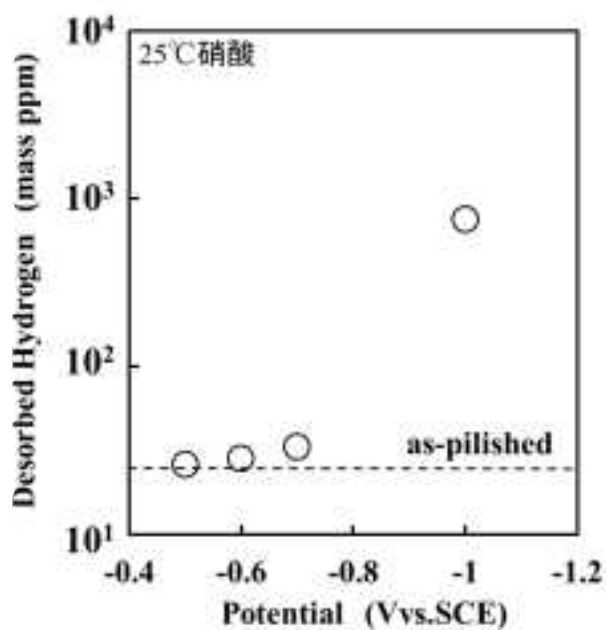


図 3. 2. 2-6 25℃硝酸中での定電位印加したジルコニウムの放出水素量と印加電位の関係
(カソードチャージ条件：1M 硝酸溶液、25±1℃、24h)

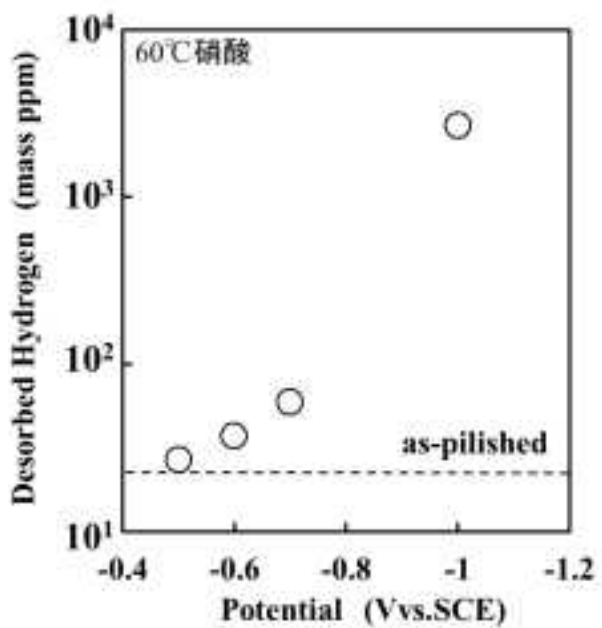


図 3. 2. 2-7 60℃硝酸中での定電位印加したジルコニウムの放出水素量と印加電位の関係
(カソードチャージ条件：1M 硝酸溶液、60±1℃、24h)

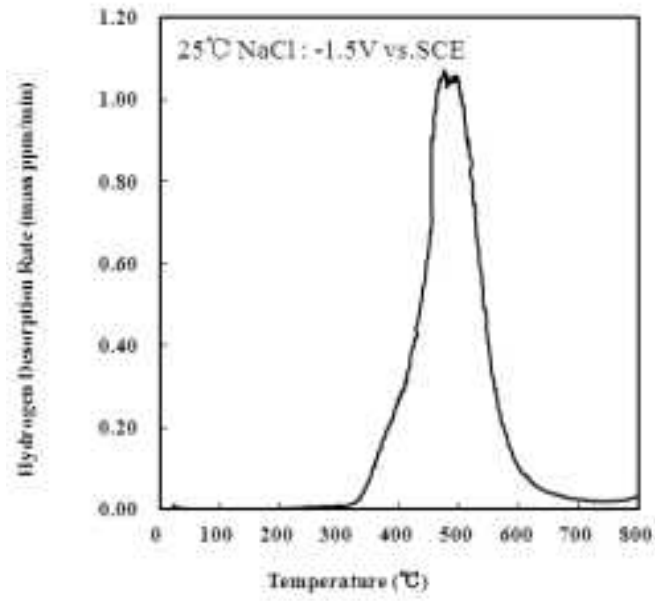


図 3.2.2-8 塩化ナトリウム水溶液中での-1.5Vvs. SCE 印加したチタンの水素放出曲線
(カソードチャージ条件 : 0.9%塩化ナトリウム水溶液中、25±1°C、24h)

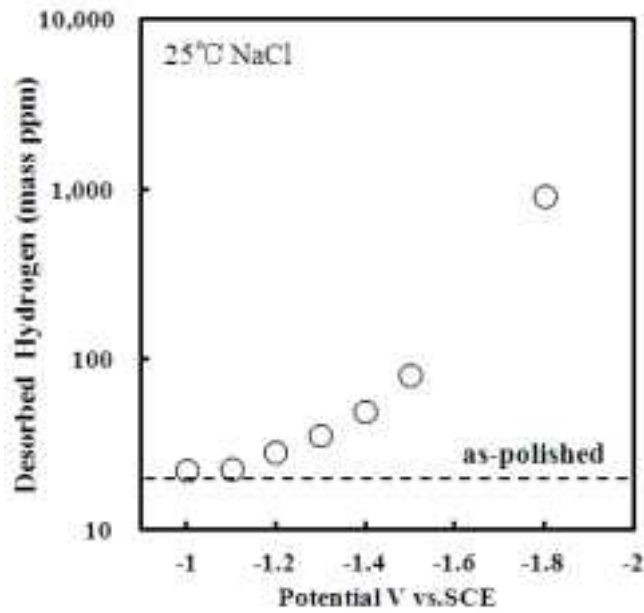


図 3.2.2-9 塩化ナトリウム水溶液中での定電位印加したジルコニウムの
放出水素量と印加電位の関係
(カソードチャージ条件 : 0.9%塩化ナトリウム水溶液中、25±1°C、24h)

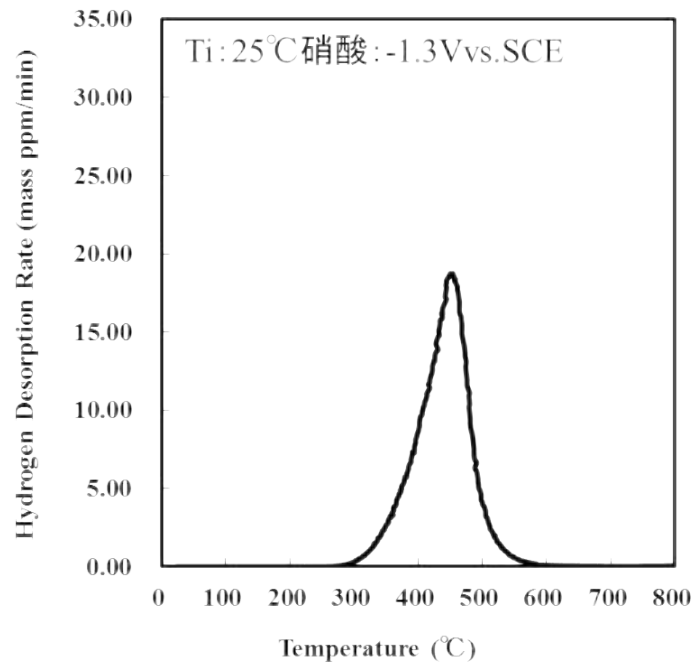


図 3. 2. 2-10 25°C硝酸中での-1.3V vs. SCE印加したチタンの水素放出曲線
(カソードチャージ条件: 1M 硝酸溶液、25±1°C、2h)

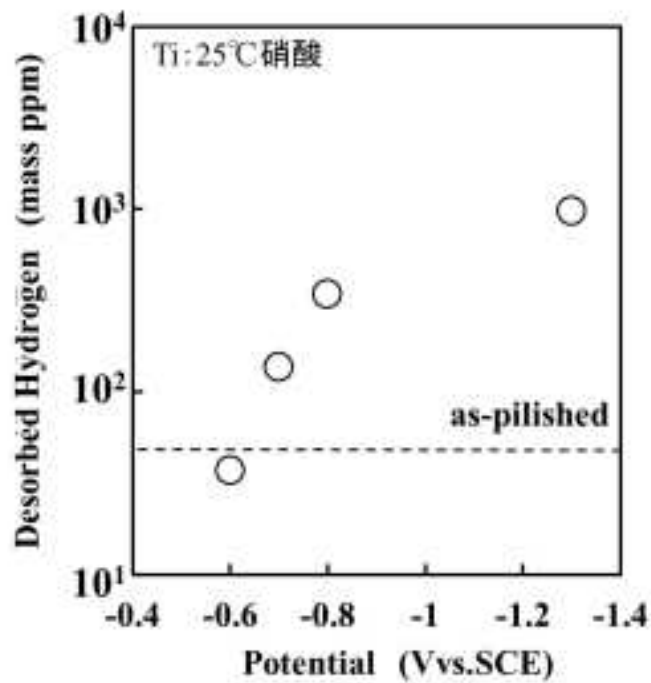
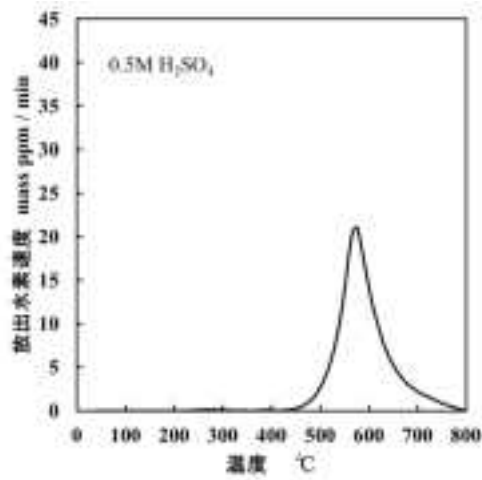
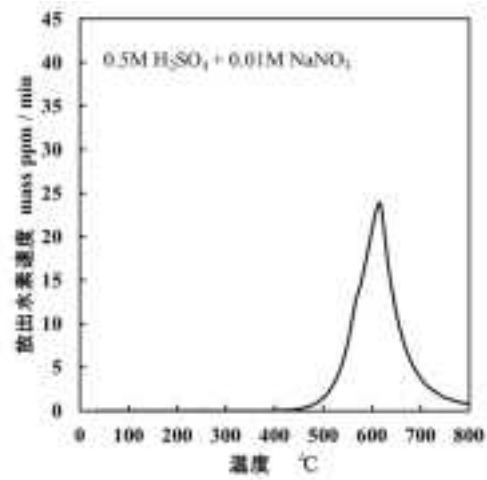


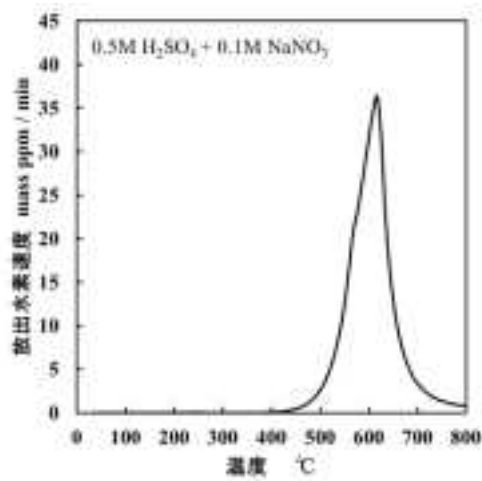
図 3. 2. 2-11 25°C硝酸中での定電位印加したチタンの放出水素量と印加電位の関係
(カソードチャージ条件: 1M 硝酸溶液、25±1°C、2h)



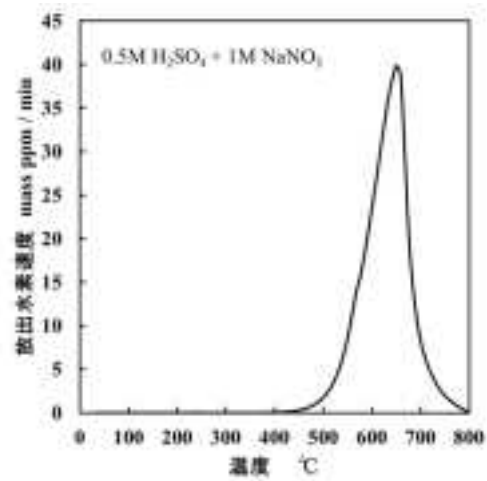
(a) 溶液 : 0.5M H₂SO₄



(b) 溶液 : 0.5M H₂SO₄+0.01M NaNO₃



(c) 溶液 : 0.5M H₂SO₄+0.1M NaNO₃



(d) 溶液 : 0.5M H₂SO₄+1M NaNO₃

図 3.2.2-11 各濃度の硝酸イオンを含む溶液中でカソードチャージした試料の水素放出曲線

(カソードチャージ条件 : 100A/m²、60±1°C、24h)

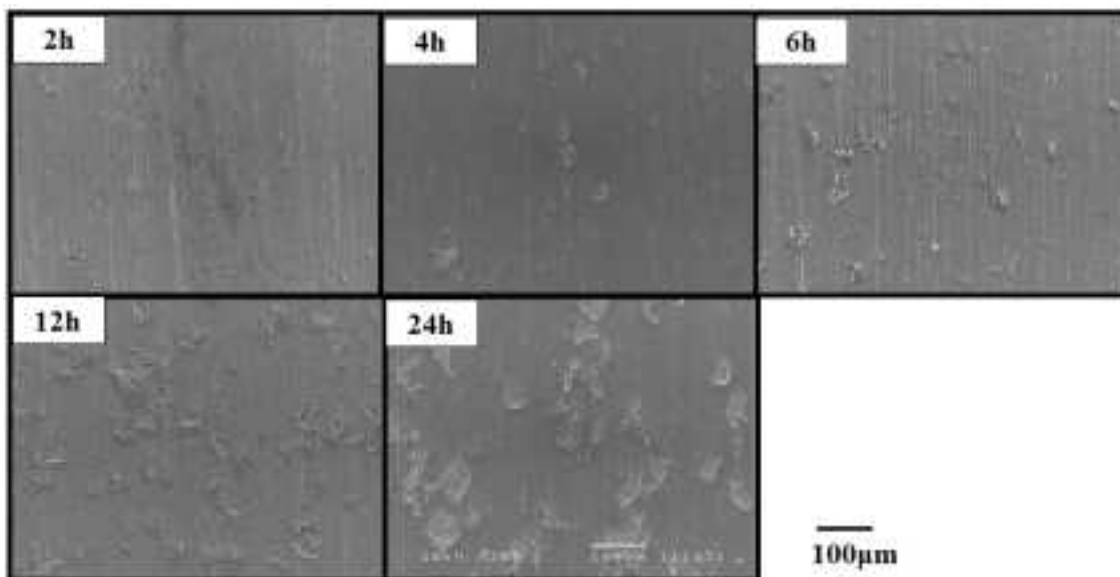


図 3. 2. 2-12 #800 研磨後にカソードチャージ法により水素添加を行った試料の SEM 観察結果
 (カソードチャージ条件：100A/m²、0. 1M 硫酸ナトリウム水溶液、25±1℃)

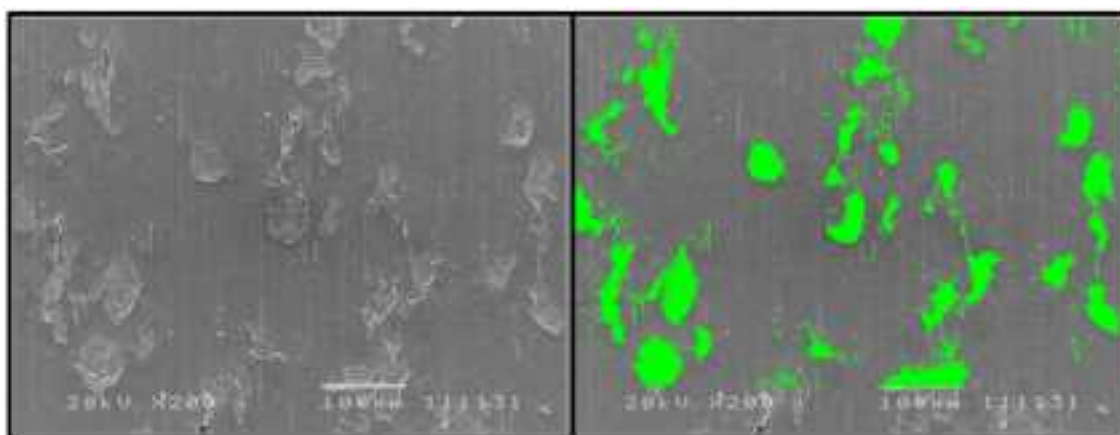


図 3. 2. 2-13 画像解析ソフトを用いた剥離面積率の測定結果 (24h：剥離面積率 12. 5%)

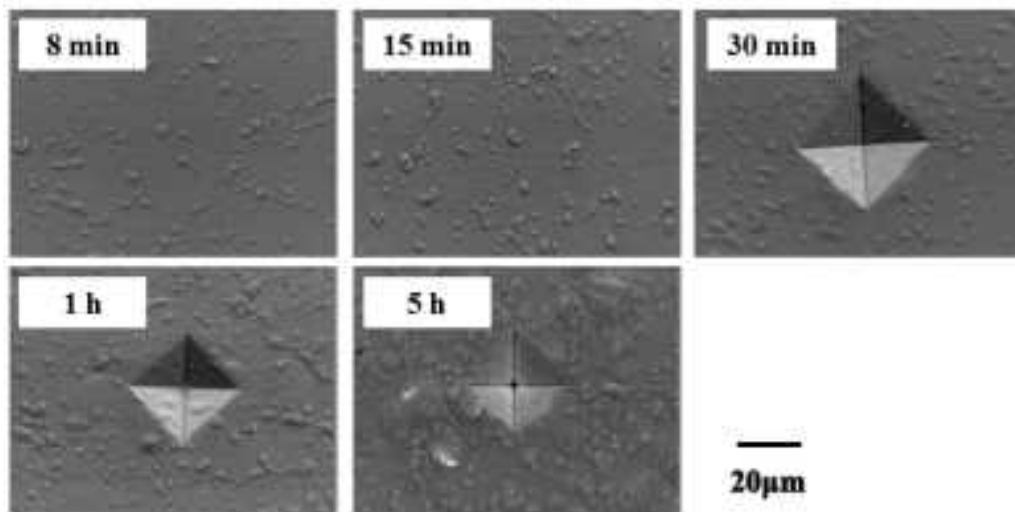


図 3. 2. 2-14 鏡面研磨後にカソードチャージ法により水素添加を行った試料の SEM 観察結果
 (カソードチャージ条件：100A/m²、0. 1M 硫酸ナトリウム水溶液、25±1°C)

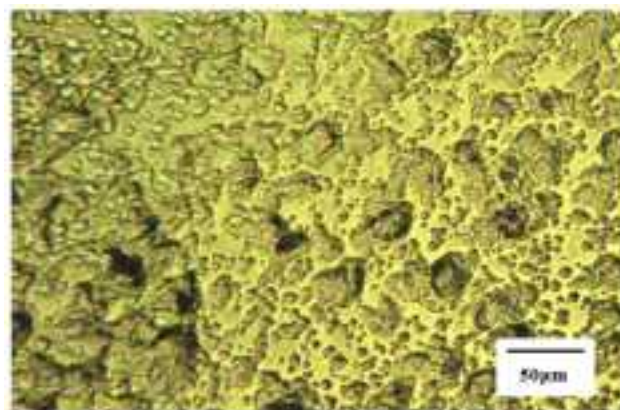


図 3. 2. 2-15 鏡面研磨後に 5h 水素添加を行った試料表面の光学顕微鏡観察結果
 (カソードチャージ条件：100A/m²、0. 1M 硫酸ナトリウム水溶液、25±1°C)

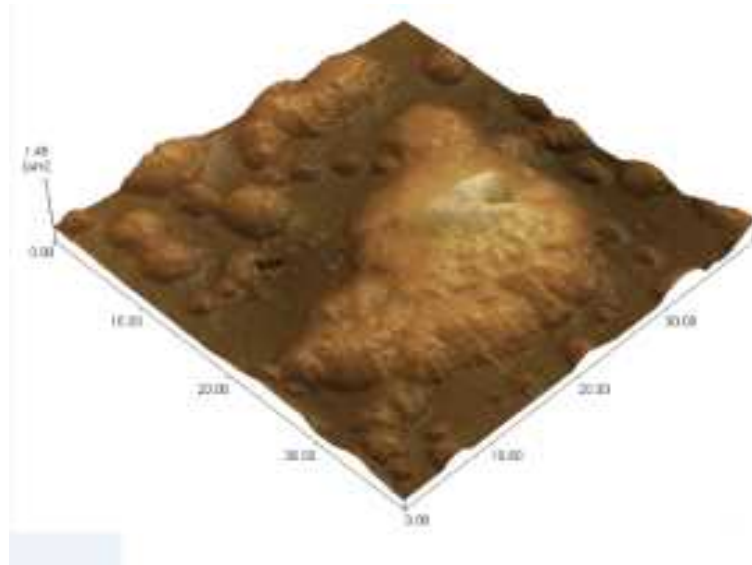
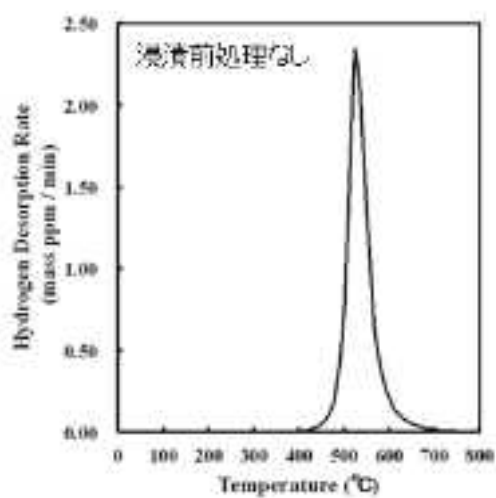
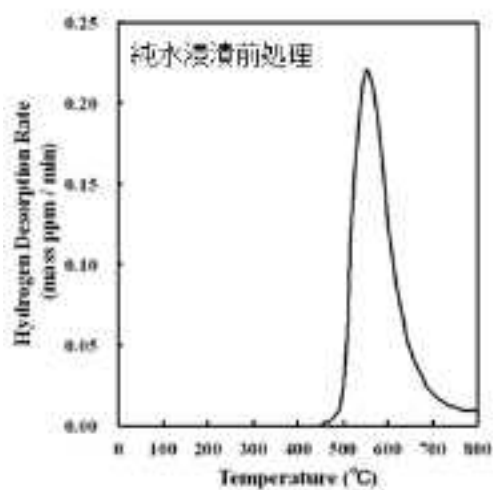


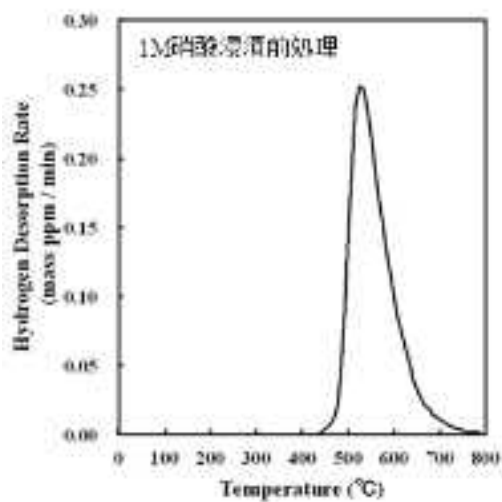
図 3. 2. 2-16 鏡面研磨後に 5h 水素添加を行った試料表面の AFM 観察結果
(カソードチャージ条件：100A/m²、0.1M 硫酸ナトリウム水溶液、25±1°C)



(a) 浸漬前処理なし

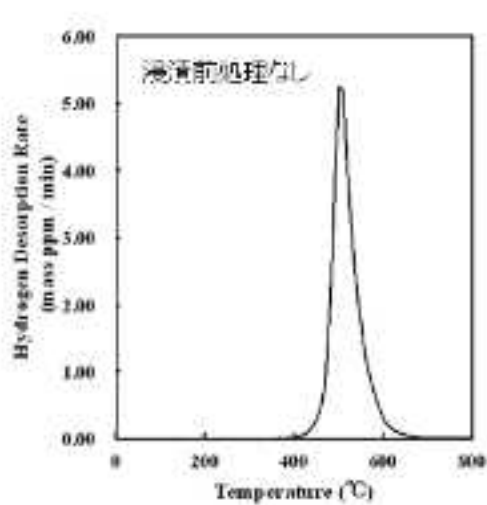


(b) 純水浸漬前処理

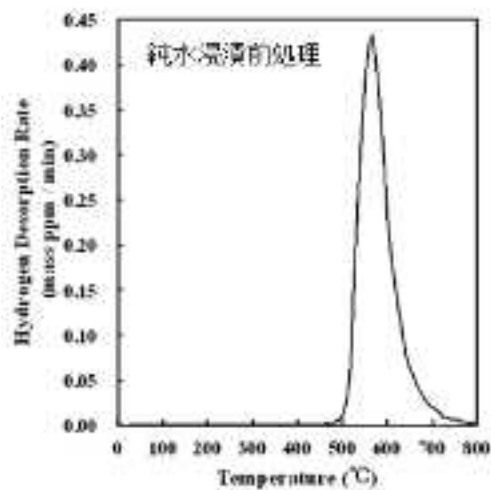


(c) 1M 硝酸浸漬前処理

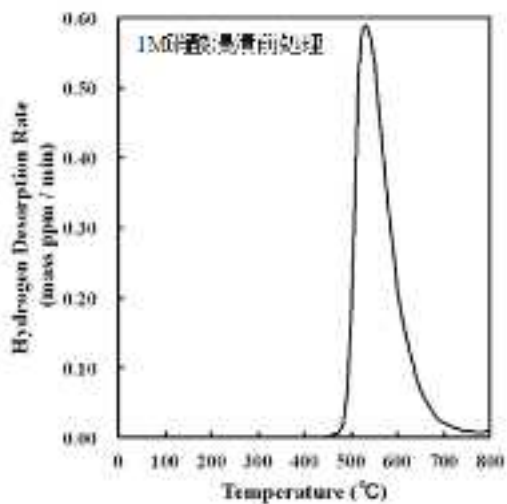
図 3.2.2-17 タンタルにカソードチャージ法により 2h 水素添加を行った試料の水素放出曲線
(カソードチャージ条件：100A/m²、0.1M 硫酸ナトリウム水溶液、25±1°C)



(a) 浸漬前処理なし



(b) 純水浸漬前処理



(c) 1M 硝酸浸漬前処理

図 3.2.2-18 タンタルにカソードチャージ法により 8h 水素添加を行った試料の水素放出曲線
(カソードチャージ条件：100A/m²、0.1M 硫酸ナトリウム水溶液、25±1°C)

3.2.3 まとめ

ジルコニウムにおいては放射線分解水素環境中にて吸収の有無を明確にするために、放射線分解水素環境中での水素添加試験の試験回数を増やす必要がある。また、ジルコニウムの剥離がジルコニウム全体の脆化や異材接合継手におけるジルコニウムとタンタルの界面の割れに影響を及ぼすかどうかの検討が必要である。水素添加前の前処理によってタンタルの吸収水素量が大きく変化した。このようにタンタルは、試料の試験の前の状態によって吸収する水素量が大きく変化するため、来年度実施予定であるタンタルの吸収水素量の定量評価試験を行う際は、実験手順等に注意を払う必要がある。

3.3 水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ量影響評価試験

本研究は、ジルコニウム、タンタル及び比較材のチタンの水素吸収に及ぼす応力及びひずみ量の影響に関するメカニズムの解明及び実機の水素ぜい化の可能性検討を目的とする。

本年度は、薄膜試料作製電解研磨装置を整備し、平成 24 年度に整備した昇温脱離ガス分析装置を用い、異材接合継手を後世する金属のうち実機相当のジルコニウムについて、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する。また、比較材としてチタンについても試験を実施し比較するとともに、必要に応じタンタルを用いた試験を行う。

平成 25 年度は以下の項目を実施した。

① 水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ量影響評価試験

異材接合継手を構成する金属のうち実機相当のジルコニウムについて、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。また、比較材としてチタンについても試験を実施し比較するとともに、必要に応じタンタルを用いた試験を行った。

② 試験装置の整備及び性能確認

異材接合継手の水素吸収挙動に及ぼす応力影響評価に関する試験の実施に必要な薄膜試料作製電解研磨装置の整備を実施し、その性能確認を行った。

3.3.1 ジルコニウムの水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ量影響評価試験

(1) 負荷応力が無い場合の純ジルコニウムの水素ぜい化挙動

本試験で用いた 0.2 mm 厚の純ジルコニウム板材の化学組成を表 3.3.1-1 に示す。引張試験から得られた機械的性質を表 3.3.1-2 に示す。降伏応力、引張応力はそれぞれ 312 MPa、396 MPa である。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察結果を図 3.3.1-1 に示す。組織観察より結晶粒径は約 25 μm であった。電子線後方散乱回折法 (EBSD) による測定及び解析を行うための表面処理は、SiC 研磨紙で 1500 番から 4000 番まで機械研磨した後、コロイダルシリカを用いてバフ研磨を行った。その後、試料表面の加工変質層や汚れなどを除去するため、電解研磨溶液中^{([参 3.3-1](#))}において対極を SUS304 とし、印加電圧 30 V の条件で電解研磨を行った。表面処理を施した未チャージ材の EBSD 測定による結晶方位マップを図 3.3.1-2 に示す。これは圧延面 (RD-TD 面) を測定したものであり、組織は (0001) 面に配向していた。図 3.3.1-3 に示した X 線回折法 (XRD) からも同様な組織の配向が確認された。この集合組織は SUS304ULC/タンタル/ジルコニウム継手材におけるジルコニウムの組織と同じと考えられる^{([参 3.3-2](#))}。以上のことから、本実験で用いた試料は、実機相当のジルコニウムと考えられる。

異材接合継手を構成する金属のうち実機相当のジルコニウムについて、応力を負荷せず水素チャージを行い、水素ぜい化挙動を調べた。カソード電解水素チャージ後に EBSD 測定を行うため、あらかじめ上述の表面処理を行った試料を、25°C の 0.9% NaCl 水溶液中において電流密度 0.01 A/cm² で 1 時間及び 24 時間の水素チャージをした。従来の知見^{([参 3.3-3](#))}を踏まえて、

本実験では白金対極の保護管は使用していない。1 時間水素チャージした試料表面では図 3.3.1-4 (a) に示すようにブリスターが多数形成され、24 時間チャージではブリスターが成長し図 3.3.1-4 (b) に示すような剥離が観察された。ジルコニウムは水素の固溶限が低いためジルコニウム水素化物を形成することが知られており、本実験においても図 3.3.1-5 に示した XRD 測定により水素チャージした試料において水素化物の形成が確認されている。ジルコニウム水素化物はジルコニウムに対して比体積が大きいことため応力場を形成し、剥離することが報告されている^(参3.3-4)。本実験での剥離の観察結果から粒界近傍で割れが生じている傾向がみられた。水素チャージによる剥離と組織との関係を調査するため 24 時間水素チャージした試料の EBSD 測定を行った結果を図 3.3.1-6 に示す。本実験では解析するにあたり不良なデータ点を排除したため、測定が困難であった領域は黒く表示されている。この図において十数 μm 以上の粒状に点在している黒く表示された領域は、ブリスターが存在する領域に対応することを SEM 観察からも確認している。ブリスターが存在する領域は試料表面の凹凸が大きいことため装置の測定限界を超えたものと思われる。しかしながら、黒く表示された領域においても内部に存在する数 μm の点は測定できている。EBSD 測定と SEM 観察からブリスターが数十 μm 以上、つまり結晶粒サイズより大きく成長したものが結晶粒界近傍で剥離しやすい傾向にあった。また、24 時間チャージをした試料は図 3.3.1-7 に示す昇温水素放出曲線より 286 mass ppm (2.54 atm%) の水素を吸収していることが分かった。しかし、これは全体に水素が存在している状態での濃度であり、本実験の場合、表面近傍の水素濃度が重要になる。そこで表面濃度を拡散定数 $D=4 \times 10^{-6} \exp(-6844/T)$ ^(参3.3-5) を用いて拡散シミュレーションを行い、その結果を図 3.3.1-8 に示す。表面濃度は 5488 mass ppm (33.0 atm%) であり、試料表面には多くの水素化物が形成されていると考えられる。上記のことから剥離が粒界近傍から生じやすい理由として以下のことが考えられる。結晶粒界近傍に水素化物が析出した場合、図 3.3.1-9 に示すように結晶方位差が大きいことため転位の導入による応力場の緩和が生じる。これにより粒内に析出した場合よりも欠陥形成量が多くなる。加えて、結晶粒界は一般的にエネルギー的に不安定なため、粒界近傍のブリスターの成長は粒内より優先的に起こり、ある一定の表面濃度に達すると剥離が生じるのではないかと考えられる。

(2) 定応力試験による純ジルコニウムの水素ぜい化の評価

定応力試験は、試料に定荷重を負荷（錘をぶら下げるなど）して試験するため、水素チャージの影響でクリープ変形や塑性変形あるいは表面剥離が促進される（つまり、ひずみの増加）ことなどにより試料断面積が減少し、試験中に負荷応力が増加することがあることを考慮する必要がある。

図 3.3.1-10 に一定のチャージ電流密度 0.01 A/cm^2 で 24 時間水素チャージを行いながら、弾性変形域である負荷応力 248 MPa で定応力試験した場合の昇温水素放出曲線を示す。本実験における負荷応力は、初期の試験片断面積と負荷応力から求めた値である。この時の放出水素

量は 241 mass ppm (2.15 atm%) であった。したがって、図 3.3.1-7 との比較により負荷応力の有無による水素放出の温度域、水素放出量ともに大きな差は見られなかった。この結果から今回試験を実施した弾性域の範囲においては、試料の水素吸収量に大きな影響はないと考えられる。一方、図 3.3.1-11 に上記と同様のチャージ条件で塑性変形域である負荷応力 310 MPa で定応力試験した場合の昇温水素放出曲線を示す。この時の放出水素量は 853 mass ppm (7.22 atm%) であった。図 3.3.1-10 と比較すると水素の放出ピークは低温側に移行しており、水素放出量も大きく増加していた。塑性域における応力負荷は水素吸収を促進させると考えられる。

水素チャージを行いながら、定応力試験を行った試料表面の SEM 画像を図 3.3.1-12 から図 3.3.1-15 に示す。負荷応力は引張試験から求めた降伏応力 310 MPa ($\sigma_{0.2}$) の 0 倍(無負荷)から 0.9 倍の弾性域内と塑性域である 1.0 倍を用いた、溶液温度は 25°C とした。この時、負荷応力の値によって剥離量に変化が見られた。ここで、剥離量を定量化するため $1 \times 2 \text{ mm}^2$ の領域内で剥離が占める剥離面積率を負荷応力ごとに比較した結果を表 3.3.1-3 に示した。無負荷では、剥離面積率が 13% 程度と多かったが、負荷応力が $0.2 \sigma_{0.2}$ (62 MPa)、 $0.4 \sigma_{0.2}$ (124 MPa) と増加するにつれて面積率は 7.6%、6.4% と減少していった。そして負荷応力 $0.6 \sigma_{0.2}$ (186 MPa) のとき 5.0% と最も低い値となった。しかしながら、負荷応力が $0.8 \sigma_{0.2}$ (248 MPa)、 $0.9 \sigma_{0.2}$ (279 MPa) と増加するにしたがって剥離量も増加する傾向が見られた。負荷応力 $1.0 \sigma_{0.2}$ では急激な剥離の増加が見られ面積率の正確な値を出すことは困難であった為、数値としては明記していない。塑性変形は剥離を促進させることが示唆される。また、試験温度を 60°C にした場合における試料表面の SEM 画像を図 3.3.1-16 から 3.3.1-18 に示した。試験温度が 60°C の場合、降伏応力は 275 MPa ($\sigma_{0.2}$) に低下するため、定応力試験時の負荷応力もそれに対応させた。負荷応力ごとの剥離量の変化は写真からはほとんど観察されなかったが、図 3.3.1-12 から図 3.3.1-15 の溶液温度 25°C の時と比較した場合、全体的に剥離量が少なかった。表 3.3.1-4 に負荷応力ごとの剥離面積率を示した。負荷応力による変化量は少ないが 25°C と同様に負荷応力 $0.6 \sigma_{0.2}$ (165 MPa) 前後で剥離量の増加傾向が見られた。

稠密六方構造を持つジルコニウムは室温においてもクリープ変形することが報告されている(参 3.3-6,7)。本実験で用いた試料において水素チャージしながらクリープ試験を行った際のクリープ曲線を図 3.3.1-19 に示した。この際、チャージ電流密度は 0.01 A/cm^2 、試験温度は 25°C、試験時間は装置の使用時間制限のため 6 時間とした。負荷応力が $0.6 \sigma_{0.2}$ の場合は、試験開始直後と終了時で比較するとひずみ量にほとんど差は見られなかった。つまり、クリープ変形はほとんど起こっていないと考えられる。一方、負荷応力 $0.8 \sigma_{0.2}$ では、顕著なクリープ変形が確認された。これらの結果から、定応力試験中に水素チャージを行った場合、負荷応力 $0.6 \sigma_{0.2}$ 以下で剥離量が負荷応力の増加とともに減少しているのはジルコニウム水素化物の形成に起因していると考えられる。ジルコニウムが水素吸収によってジルコニウム水素化物を形成すると結晶構造の変化により、体積膨張を伴うことが報告されている(参 3.3-8)。これより、ジルコニウム水素化物形成による膨張と応力負荷により生じる弾性ひずみが釣り合うことによって、

剥離が緩和されたのではないかと考えられる。また負荷応力 $0.6\sigma_{0.2}$ 以上で剥離量が増加したのは、クリープ変形に起因していると考えられる。粒界すべりによるクリープ変形が生じると、粒界付近の水素化物が破壊されることが考えられる。また、クリープ変形によってひずみが増加し、これが水素化物形成による膨張を上回ることなどが原因で剥離の増加が生じたのではないかと示唆される。

(3) 定ひずみ試験による純ジルコニウムの水素ぜい化の評価

定ひずみ試験は、万能試験機などのクロスヘッドを停止することにより試験片に一定のひずみを付与するため、水素チャージの影響で応力緩和が促進されることで、試験終了後の負荷応力は試験開始時のそれより低くなっていることを考慮することが必要である。

図 3.3.1-20 に電流密度 0.01 A/cm^2 でカソード水素チャージを行いながら、負荷応力 279MPa ($0.9\sigma_{0.2}$) で 24 時間定ひずみ試験を行った純ジルコニウムの昇温水素放出曲線を示す。この時水素チャージは負荷応力到達と同時にいった。水素放出開始温度は $400\text{ }^\circ\text{C}$ 付近、放出水素量は 258 mass ppm (2.23 atom\%) と図 3.3.1-7 の無負荷チャージ、図 3.3.1-10 の定応力水素チャージのときの昇温水素放出曲線と比較しても大きな変化は見られなかった。このことから定ひずみ試験での弾性域においては応力緩和が進行している状態でも試料の水素吸収量に大きな影響はないと考えられる。上記と同様の水素チャージ条件で、負荷応力 372MPa ($1.2\sigma_{0.2}$) で 24 時間定ひずみ試験を行った純ジルコニウムの昇温水素放出曲線を図 3.3.1-21 に示す。この時の放出水素量は 947 mass ppm (7.95 atm\%) であった。図 3.3.1-19 と比較すると水素の放出ピークは低温側の移行し、水素放出量は大きく増加していた。定応力試験同様に塑性変形の影響が大きいと考えられる。

水素チャージしながら定ひずみ試験を行い、応力緩和速度に及ぼす電流密度の影響を調べた結果を図 3.3.1-22 に示す。この時、試験開始時の負荷応力は降伏応力の 0.9 倍 ($0.9\sigma_{0.2}$)、試験時間は 24 時間とし、チャージ電流密度は水素チャージ無し、 0.01 A/cm^2 、 0.1 A/cm^2 の 3 種類とした。水素チャージは試験開始して負荷応力に達したと同時にいった。水素チャージ無しの場合は、負荷応力に達した後に大きな応力緩和が生じ、試験開始から 20000 s 程度で応力緩和がほぼ飽和する傾向が見られた。チャージ電流密度 0.01 A/cm^2 では、負荷応力の後に大きな応力緩和が見られたが、その後はチャージ無し時と同様に応力緩和が飽和する傾向が見られた。チャージ電流密度 0.1 A/cm^2 においては、負荷応力到達直後に大きな応力緩和が見られ、その後、応力緩和速度は減少したが徐々に応力が低下する傾向が見られた。これは、前述の 2 つと異なった結果であり、試験時間を長くしていけば応力緩和がさらに進行すると考えられる。また、表 3.3.1-5 はこの時の、電流密度と応力緩和率の関係を示したものである。チャージ無し材と電流密度 0.01 A/cm^2 の試料においては緩和率が 38% 程度とほぼ同様な結果であったのに対し、チャージ電流密度 0.1 A/cm^2 の試料での応力緩和率は 45% と、先程の 2 つの試料と比較しても大きな応力緩和を生じていることが分かった。試験開始時の負荷応力が応力緩和

和に及ぼす影響を知る為に、各負荷応力で定ひずみ水素チャージ試験を行った時の応力緩和曲線を図 3.3.1-23 に示した。この時、チャージ電流密度は 0.01 A/cm^2 、負荷応力の $0.6 \sigma_{0.2}$ (186 MPa)、 $0.9 \sigma_{0.2}$ (279 MPa)、 $1.1 \sigma_{0.2}$ (341 MPa)、 $1.2 \sigma_{0.2}$ (372 MPa) とした。

負荷応力が $0.6 \sigma_{0.2}$ の時は、負荷応力到達直後でも顕著な応力緩和は確認されなかった。 $0.9 \sigma_{0.2}$ は、前述のように負荷応力到達直後に大きな応力緩和が見られ、その後飽和した。負荷応力が降伏応力以上の塑性域の $1.1 \sigma_{0.2}$ 、 $1.2 \sigma_{0.2}$ では、 $0.9 \sigma_{0.2}$ の時と同様に負荷応力到達直後に大きな応力緩和が生じ、その後の緩和速度の飽和傾向は $0.9 \sigma_{0.2}$ の時よりもわずかに少なかった。表 3.3.1-6 に本実験での負荷応力と応力緩和率の関係を示す。負荷応力が $0.6 \sigma_{0.2}$ の時は応力緩和率が 20%程度と少なかったが、 $0.9 \sigma_{0.2}$ 以降は 40%程度の応力緩和を示し、試験終了時には負荷応力が半分近い値となったが、これら 3 つの応力値で比較した場合、応力緩和率に大きな差異は見られなかった。しかしながら応力緩和曲線を見ると、塑性域においては緩和速度が $0.9 \sigma_{0.2}$ よりも速い傾向が見られる為、降伏応力前後で応力緩和率に差が生じていないとは一概には言うことができない。これらの差異を確認する為には更に長時間の試験を行い、応力緩和率を確認する必要があると考えられる。これらの結果より、定ひずみ試験での応力緩和に及ぼす水素の影響を見る為には電流密度等の試料の水素吸収に及ぼす因子が重要であるが、試験応力についても考慮する必要があると考えられる。また、塑性域で試験を行う場合は、試験応力に達するまでのひずみ速度が応力緩和に影響を及ぼしている可能性があると思われる。また本実験で水素添加によって応力緩和が増加した要因としては、ジルコニウム水素化物形成時の体積膨張によって試料内部で圧縮応力が生じたことが考えられる。この理由の一つとして、ジルコニウムに水素を添加した際、固溶水素をほとんど形成せず、水素化物が析出することが挙げられる。鉄鋼等においては、定変位試験での応力緩和の研究は、転位と水素の動力学との関係を主な目的として行われており^(参 3.3-9,10)、ジルコニウムでも同様の関係が応力緩和に影響している可能性が考えられるが、材料内部での転位と水素の関係を見ていく為には、上記の要因を取り除いた上で調べる必要があると思われる。

各負荷応力で定ひずみカソード水素チャージ試験を行った時の試料表面の SEM 画像を図 3.3.1-24、3.3.1-25 に示す。この時のチャージ条件や負荷応力等は図 3.3.1-22 で行った試験で用いたのと同じものを用いた。写真の上段は試料全体の写真、下段は拡大写真であり、負荷応力 $0.6 \sigma_{0.2}$ の時は試料全体を通して剥離量が少なく、また拡大写真を見ても剥離があまり密集していなかった。 $0.9 \sigma_{0.2}$ の時は、剥離量の増加傾向が見られ、また剥離が密集している部分が目立った。 $1.1 \sigma_{0.2}$ になると、剥離の密集している部分が更に増加している様に感じられた。 $1.2 \sigma_{0.2}$ に至っては、剥離の密集している部分もあるが、そうでない部分でも多数の剥離があるのが確認された。また、拡大写真を見ても、かなり多くの頻度で剥離が分布しているのが観測された。表 3.3.1-7 に負荷応力と試料測定範囲に剥離が占める割合を表した剥離面積率の関係を示した。 $0.6 \sigma_{0.2}$ の時、剥離面積率が 5.0%程度であったが、その後、負荷応力が増加するのに伴って剥離面積率も増加する傾向を示した。特に、負荷応力が $1.2 \sigma_{0.2}$ の場合は、

剥離面積率は約 25%と $0.6\sigma_{0.2}$ の時と比較すると、5 倍近くの割合となった。これらの結果より、定ひずみカソード水素チャージ試験においては負荷応力の増加に伴って剥離量も増加することがわかった。しかし、本実験においては、負荷応力は $0.6\sigma_{0.2}$ 以上なので、より低い応力で剥離が減少するとは限らない。また、定応力試験の結果と定ひずみ試験の結果を比較したところ、定応力ではクリープが生じず定ひずみでは応力緩和が生じる負荷応力 $0.6\sigma_{0.2}$ では剥離面積率は同程度であったのに対して、定応力、定ひずみでそれぞれクリープ、応力緩和が生じる負荷応力 $0.9\sigma_{0.2}$ では定応力状態の方が剥離量が多いという傾向が見られた。このことより、ジルコニウムに水素添加したときに生じる剥離は負荷応力に依存しているのではなく、負荷ひずみに依存しているという可能性が示唆される。これらのことを踏まえると、降伏応力以下のジルコニウムの剥離に関しては、定ひずみ状態よりもクリープが生じる定応力状態に注意すべきであると考えられる。

表 3. 3. 1-1 0.2mm 厚純ジルコニウムの板材 化学組成 (mass%)

C	O	N	Fe	Cr	H	Hf	Zr
0.005	0.09	0.015	0.05	0.003	0.001	2.02	Bal.

表 3. 3. 1-2 0.2mm 厚純ジルコニウム板材の機械的性質

0.2% 耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)
312±3.9	396±4.2

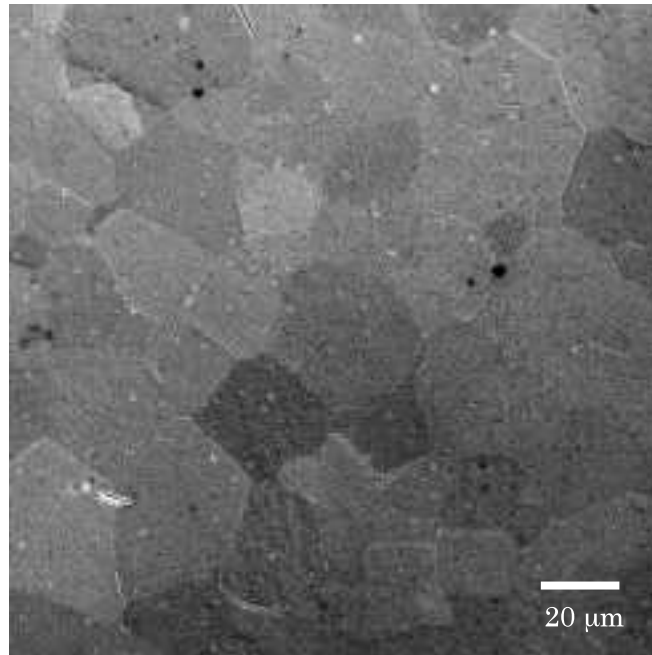


図 3. 3. 1-1 ジルコニウム板材の組織観察写真

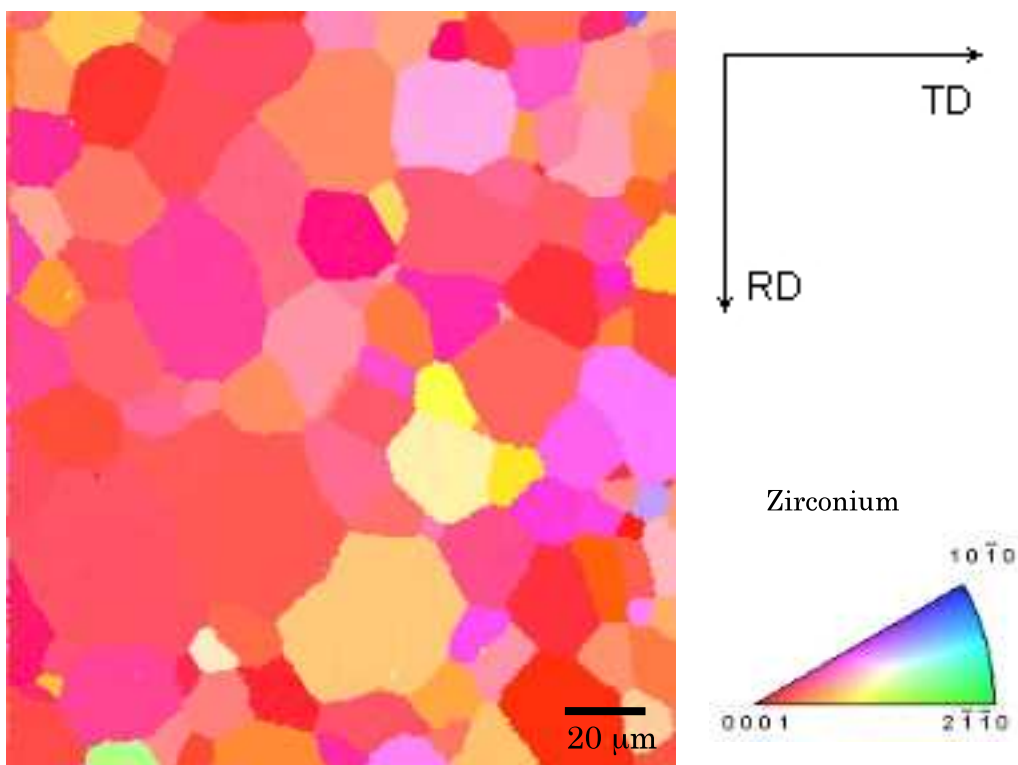


図 3.3.1-2 未チャージ材 結晶方位マップ

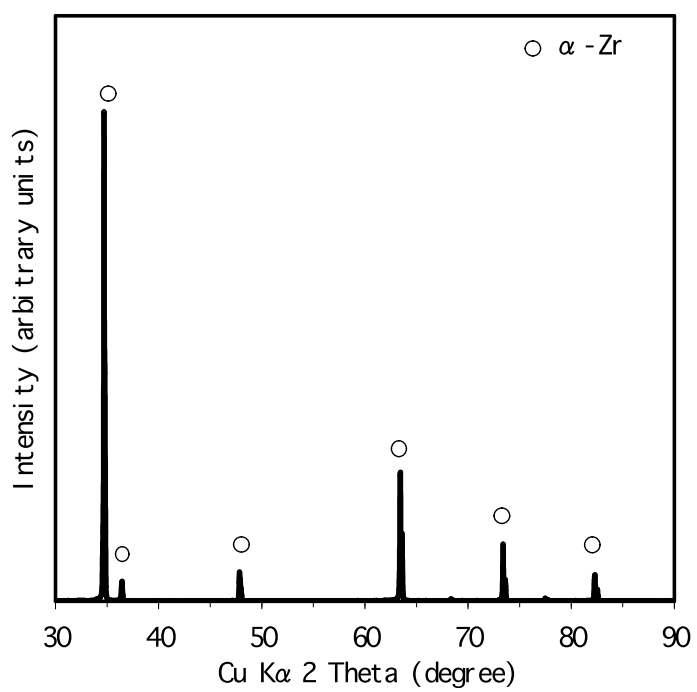
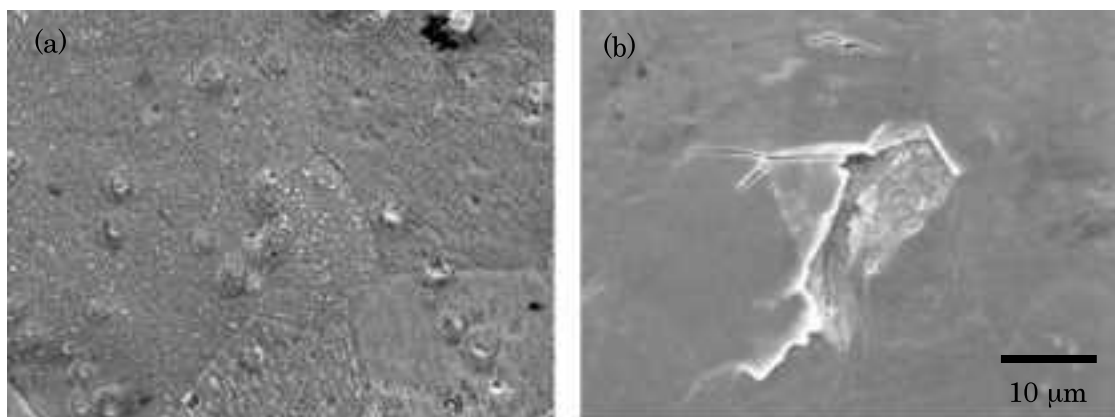


図 3.3.1-3 未チャージ材 XRD 測定結果



(a) 1h チャージ、ブリストー形成 (b) 24h チャージ、剥離発生

図 3.3.1-4 水素チャージした試料の表面観察結果

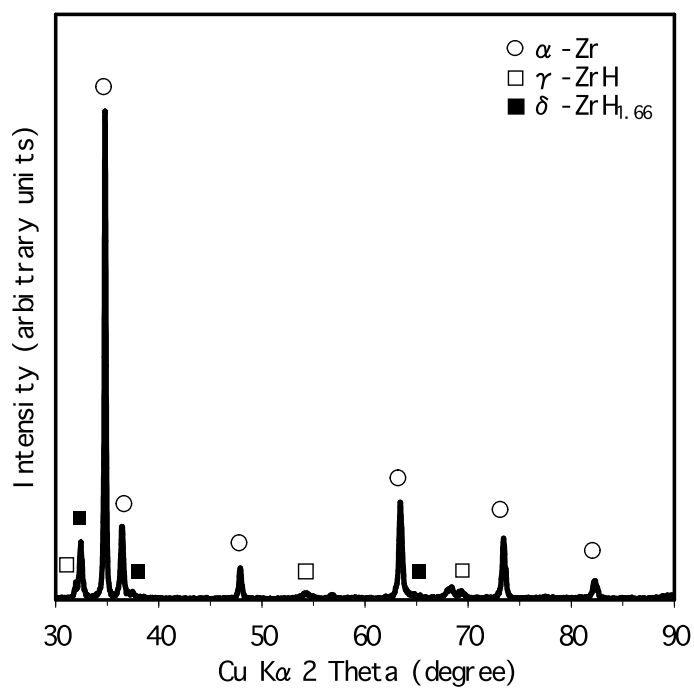


図 3.3.1-5 24 h チャージ材の XRD 測定結果

(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

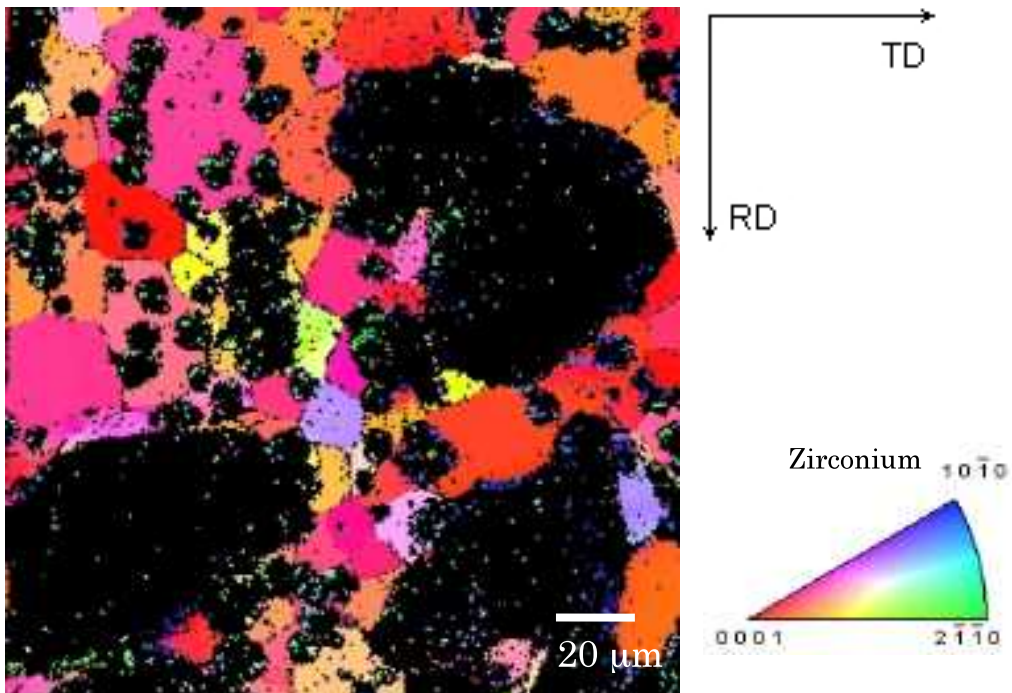


図 3.3.1-6 24h 水素チャージ材 結晶方位マップ (CI 値<0.1 は除外)
 (チャージ電流密度 0.01A/cm²、24h、25°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

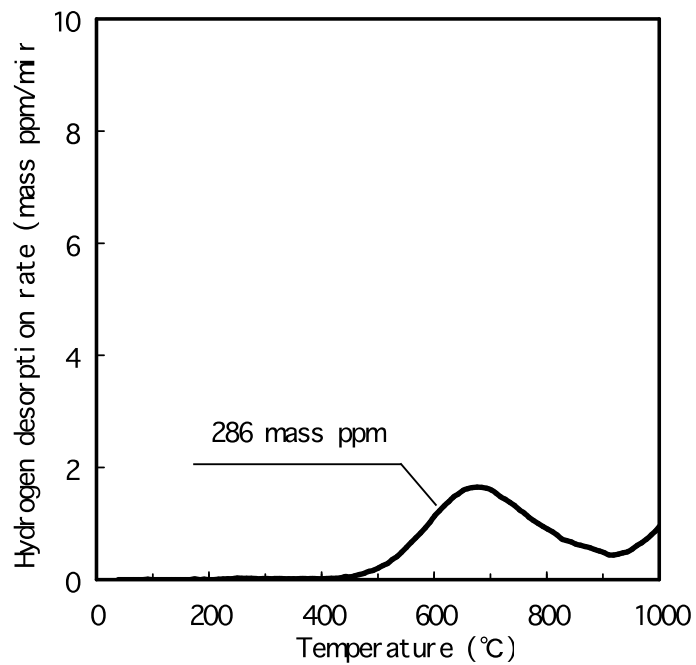


図 3.3.1-7 水素チャージした板厚 0.2mm の純ジルコニウムの昇温水素放出曲線
 (チャージ電流密度 0.01 A/cm²、24h、25°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

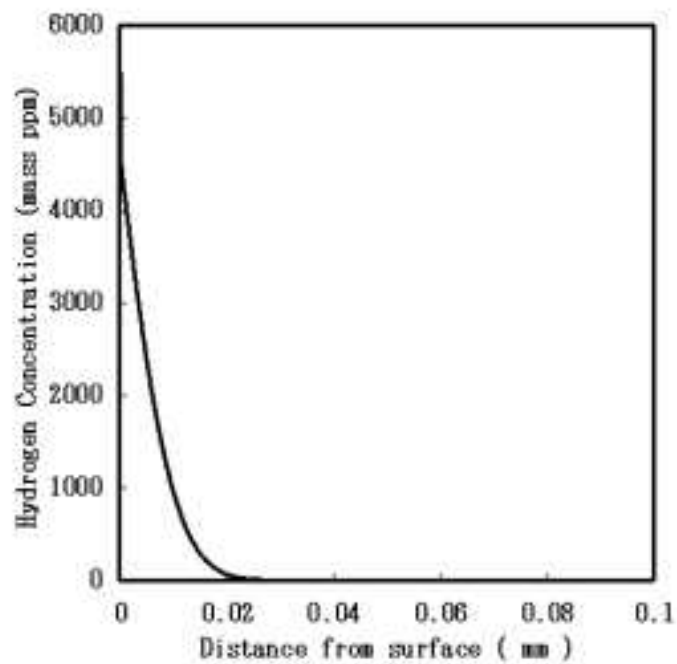


図 3.3.1-8 24h 水素チャージ材 拡散シミュレーション ($D_{25^{\circ}\text{C}}=2.87 \times 10^{-16} [\text{m}^2/\text{s}]$)
 (チャージ電流密度 $0.01 \text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 25°C 、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

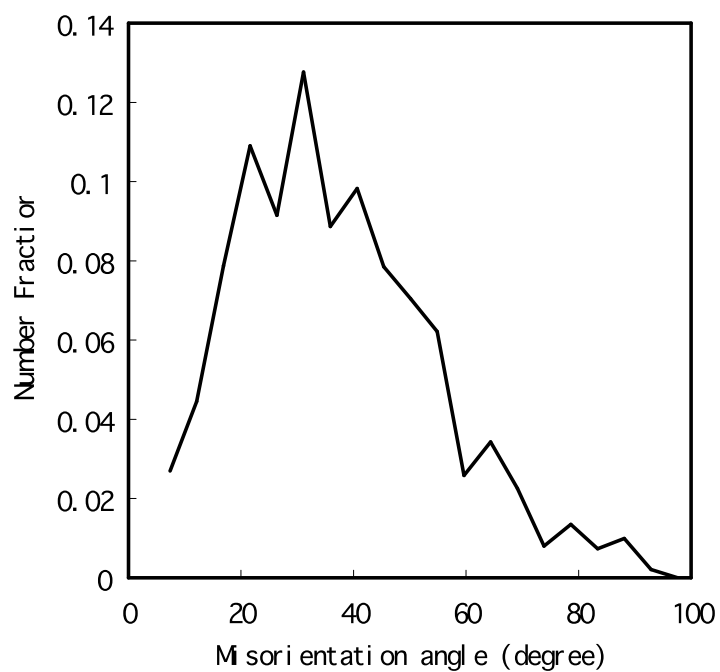


図 3.3.1-9 未チャージ材の結晶方位差

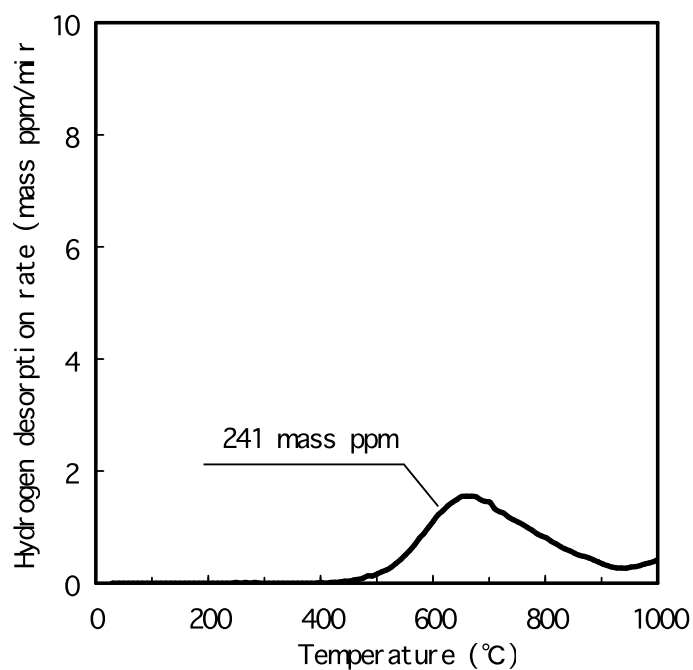


図 3. 3. 1-10 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムの上温水素放出曲線
 (試験力 248MPa、チャージ電流密度 0.01A/cm²、24h、25°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

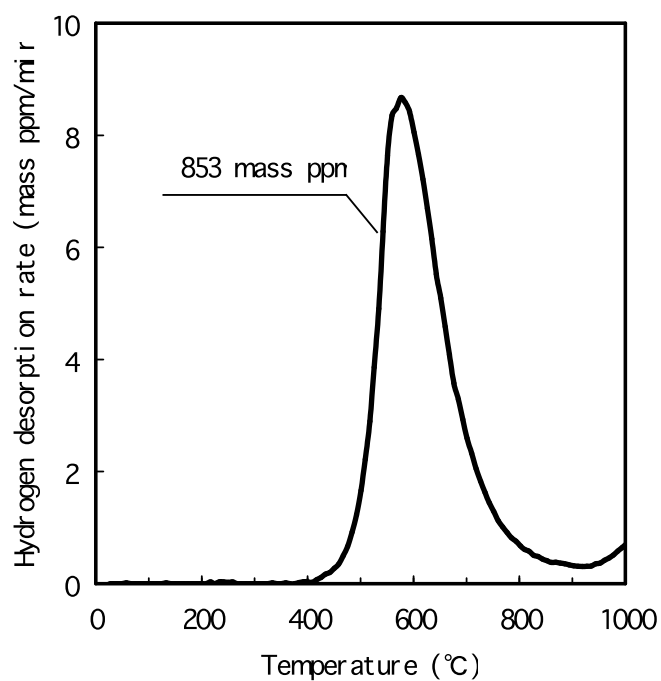


図 3. 3. 1-11 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムの上温水素放出曲線
 (試験力 310MPa、チャージ電流密度 0.01A/cm²、24h、25°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

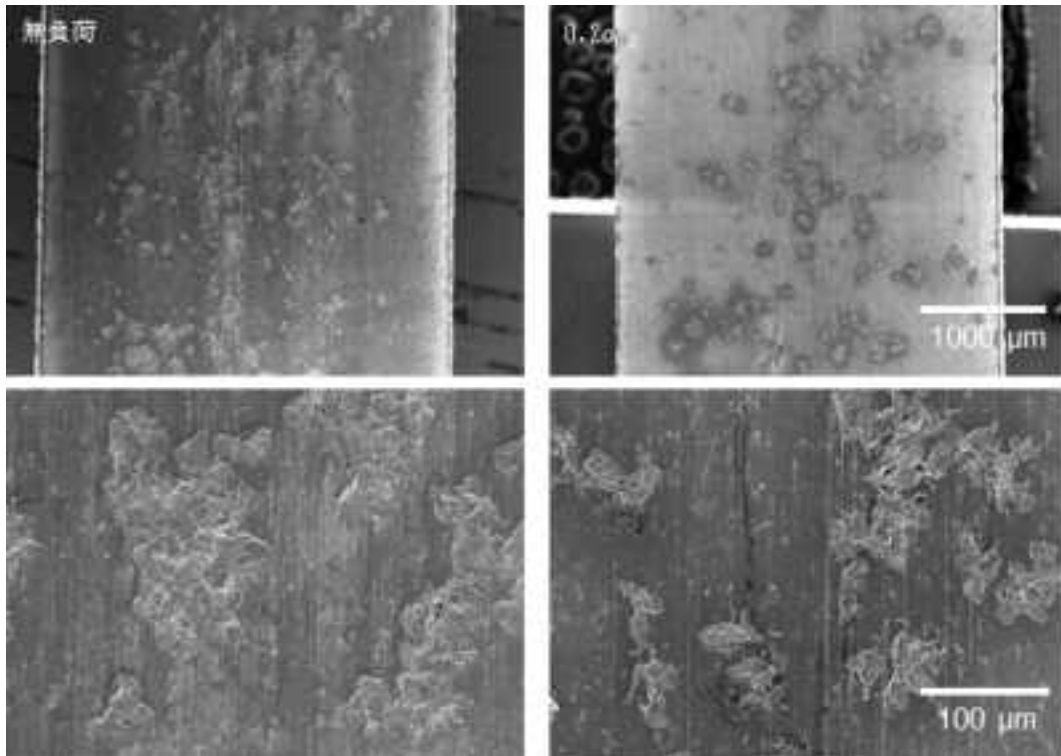


図 3.3.1-12 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムの SEM 画像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

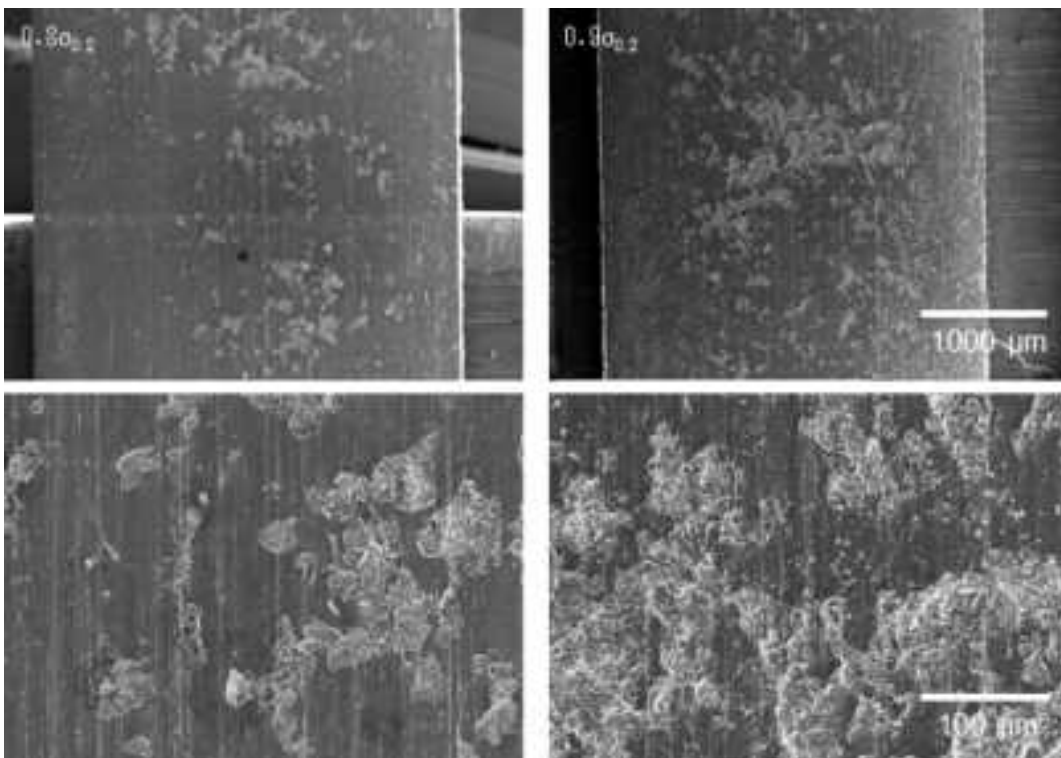


図 3.3.1-13 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムの SEM 画像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

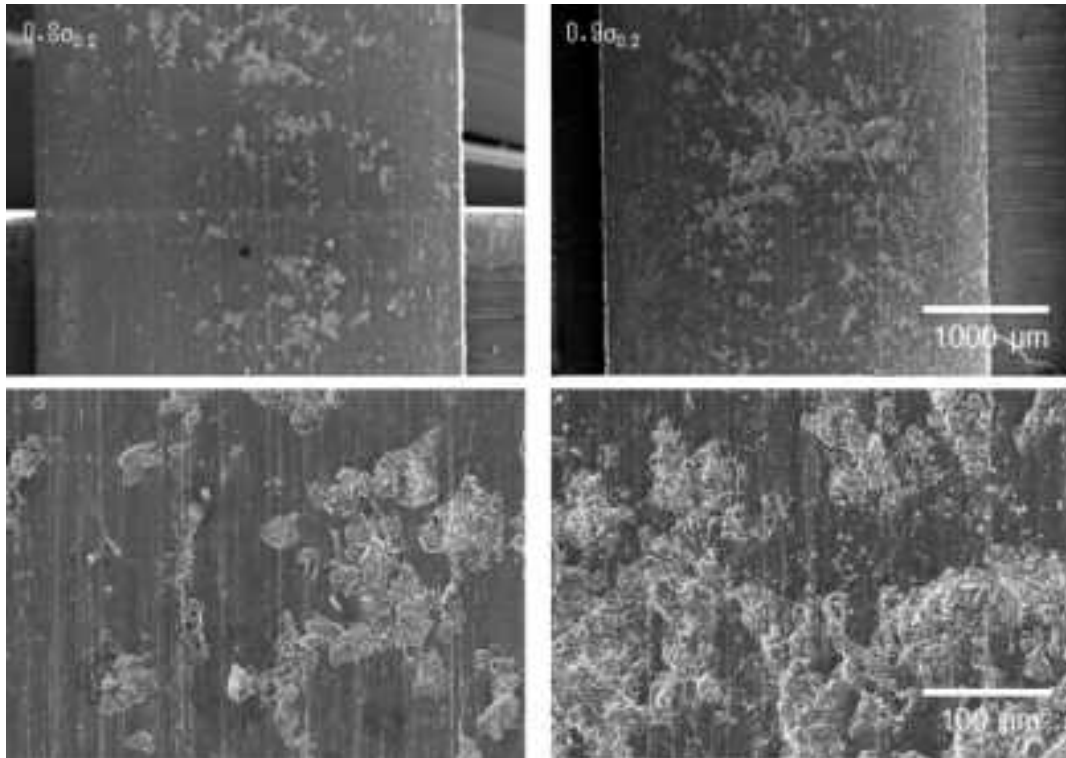


図 3.3.1-14 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムの SEM 画像
 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

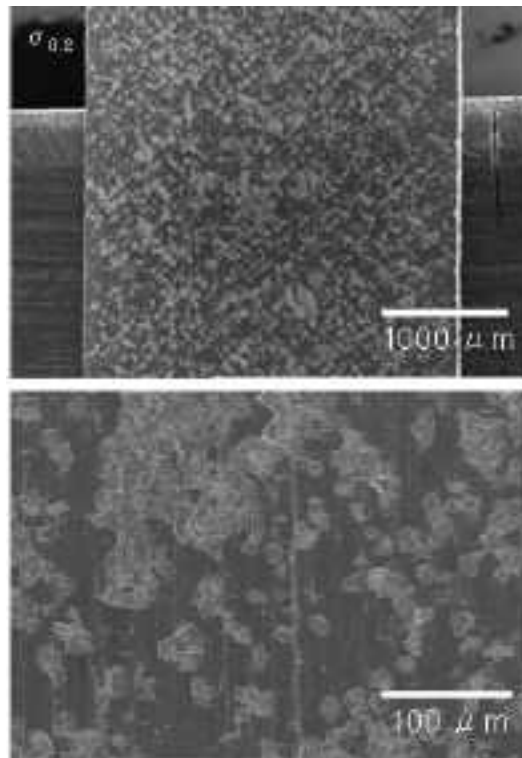


図 3.3.1-15 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムの SEM 画像
 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

表 3. 3. 1-3 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムの負荷応力と剥離面積率の関係
 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

負荷応力 ($\sigma_{0.2}$)	剥離面積率 (%)
0	13.2
0.2	7.6
0.4	6.4
0.6	5.0
0.8	9.4
0.9	11.4

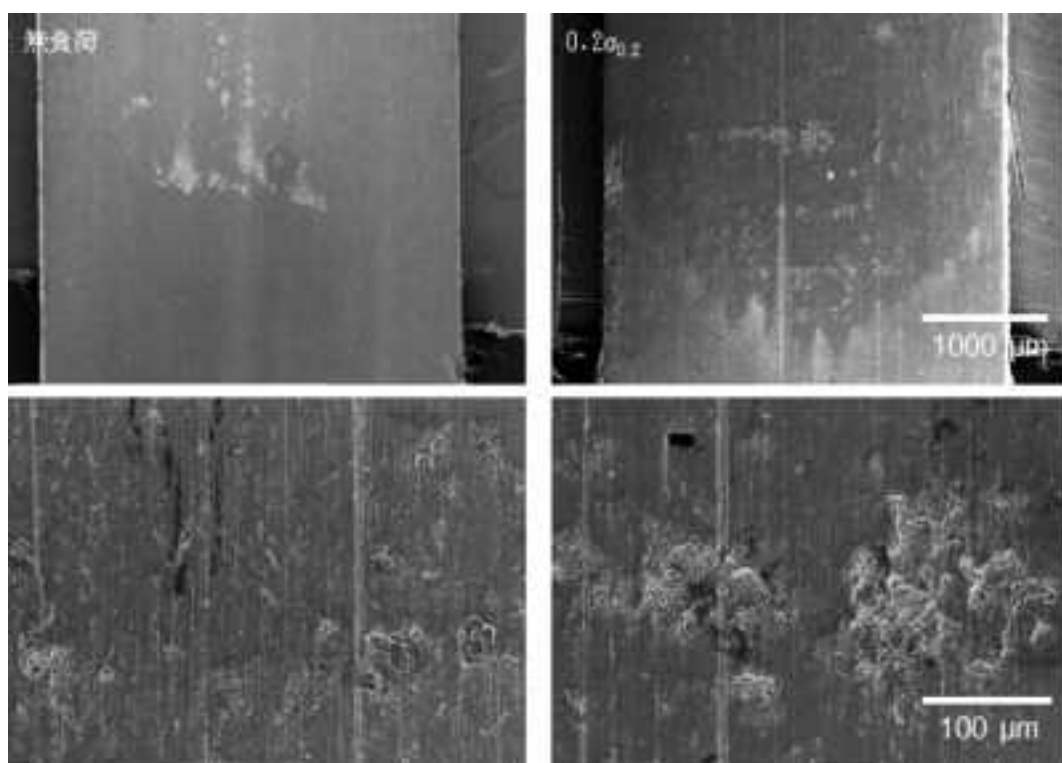


図 3. 3. 1-16 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムの SEM 画像
 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 60°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

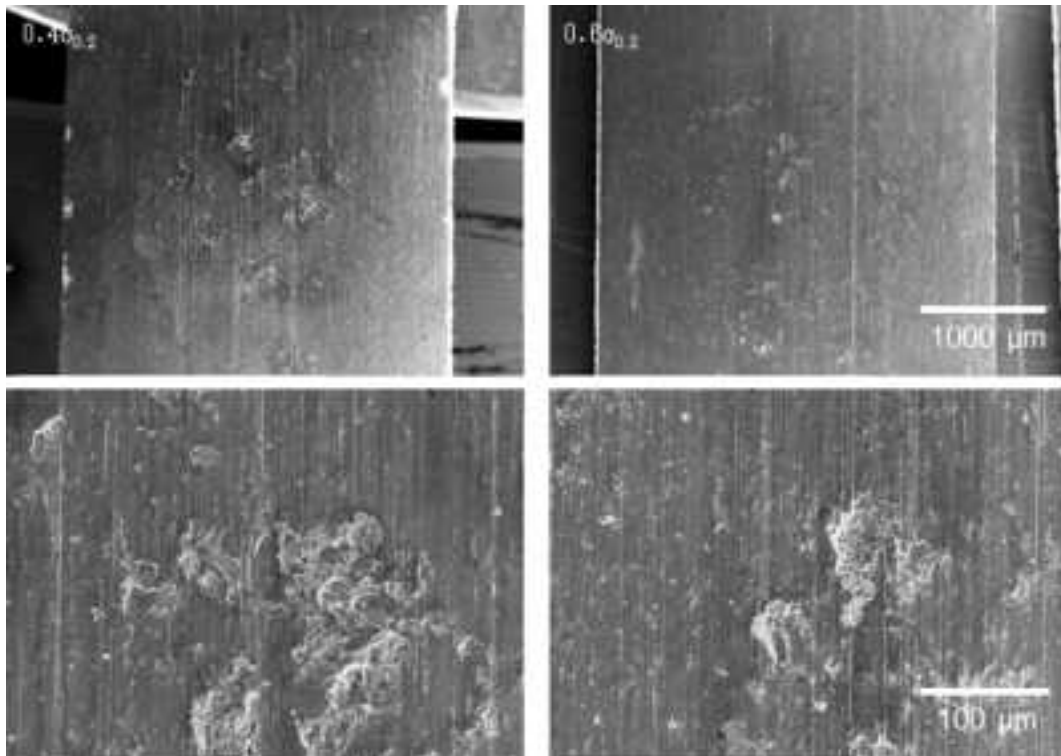


図 3.3.1-17 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムの SEM 画像
 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 60°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

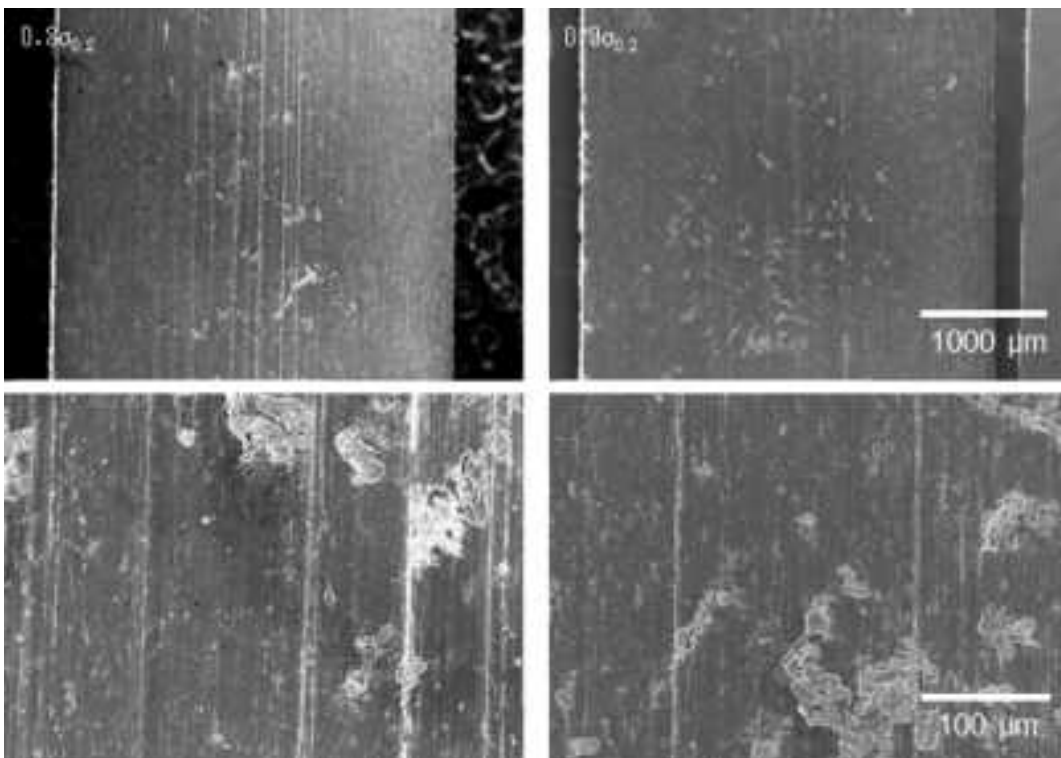
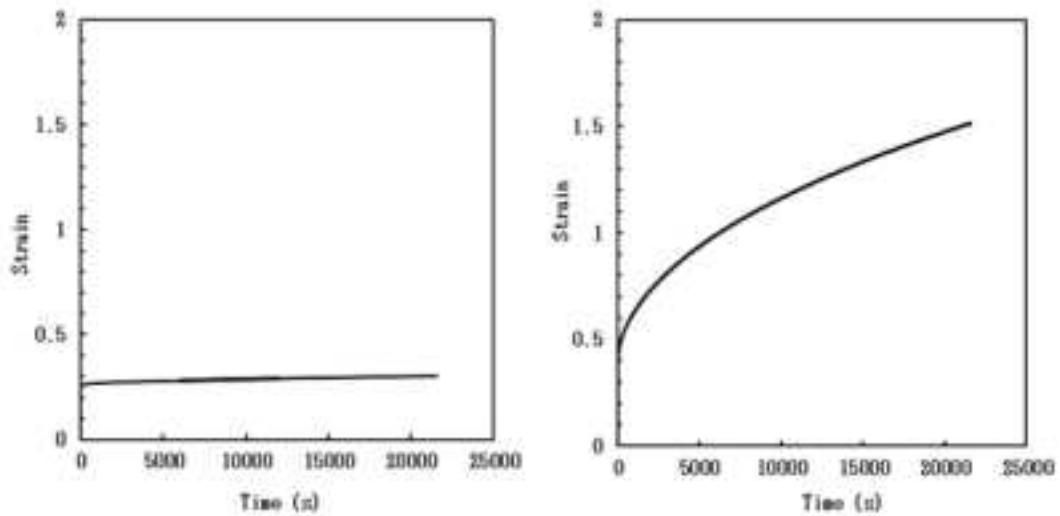


図 3.3.1-18 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムの SEM 画像
 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 60°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

表 3.3.1-4 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムの負荷応力と剥離面積率の関係
 (チャージ電流密度 0.01A/cm²、24h、60°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

負荷応力 ($\sigma_{0.2}$)	剥離面積率 (%)
0	1.2
0.2	1.2
0.4	1.1
0.6	0.8
0.8	0.9
0.9	1.9



(a) 0.6 $\sigma_{0.2}$ でのクリープ曲線

(b) 0.8 $\sigma_{0.2}$ でのクリープ曲線

図 3.3.1-19 定応力試験下で水素チャージした純ジルコニウムのクリープ曲線
 (チャージ電流密度 0.01A/cm²、6h、25°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

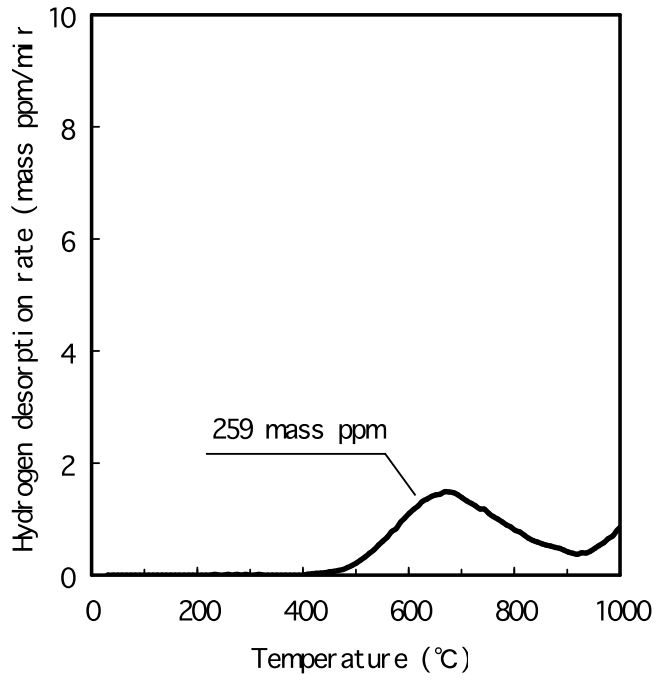


図 3.3.1-20 定ひずみ試験下で水素チャージした純ジルコニウムの昇温水素放出曲線
 (試験力 279MPa、チャージ電流密度 0.01A/cm²、6h、25°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

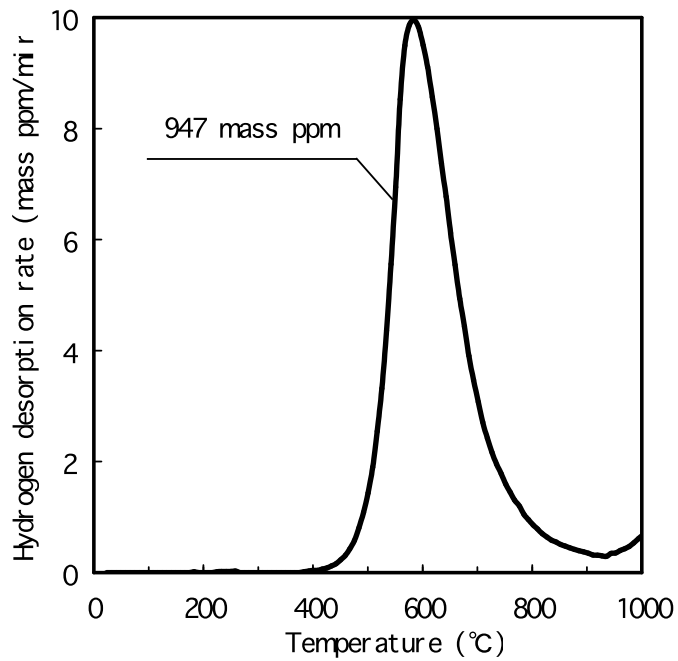
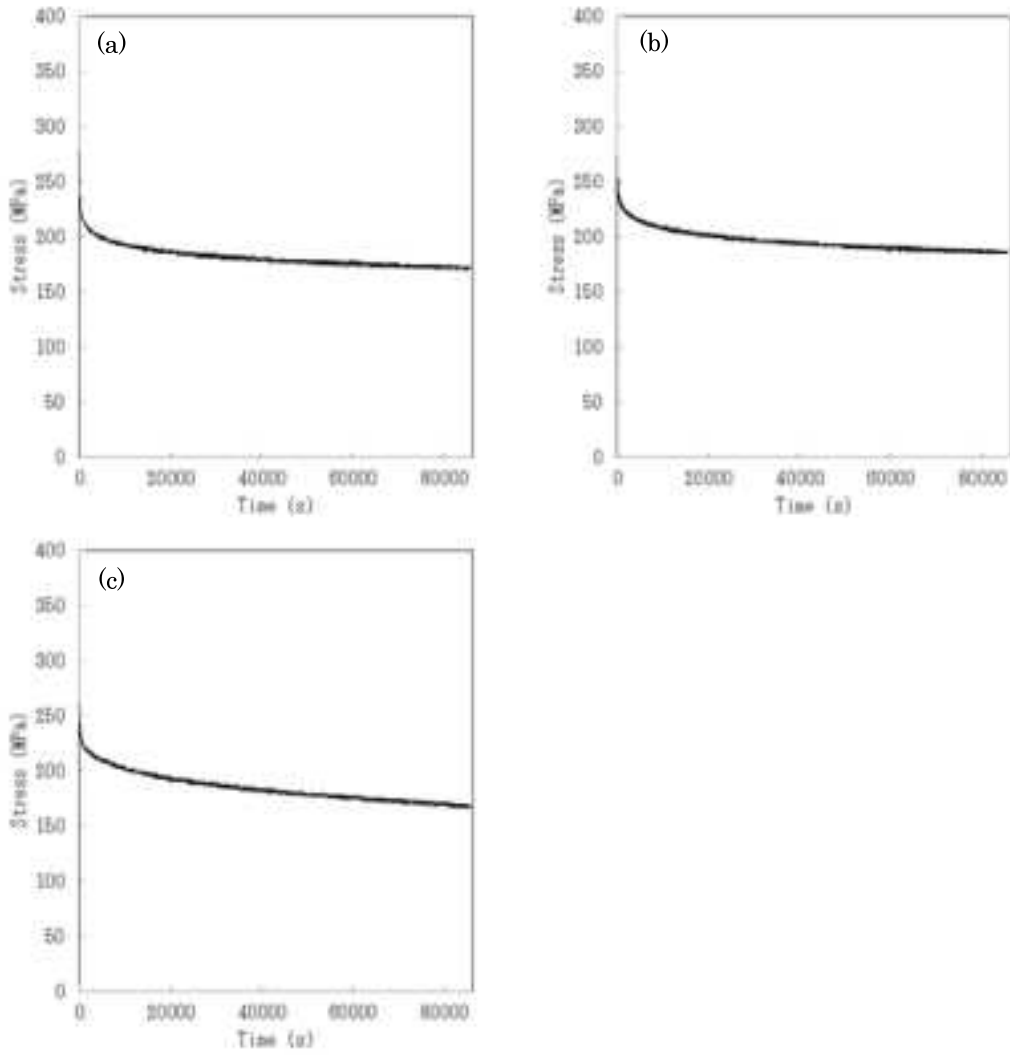


図 3.3.1-21 定ひずみ試験下で水素チャージした純ジルコニウムの昇温水素放出曲線
 (試験力 327MPa、チャージ電流密度 0.01A/cm²、6h、25°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)



(a) 水素チャージ無し

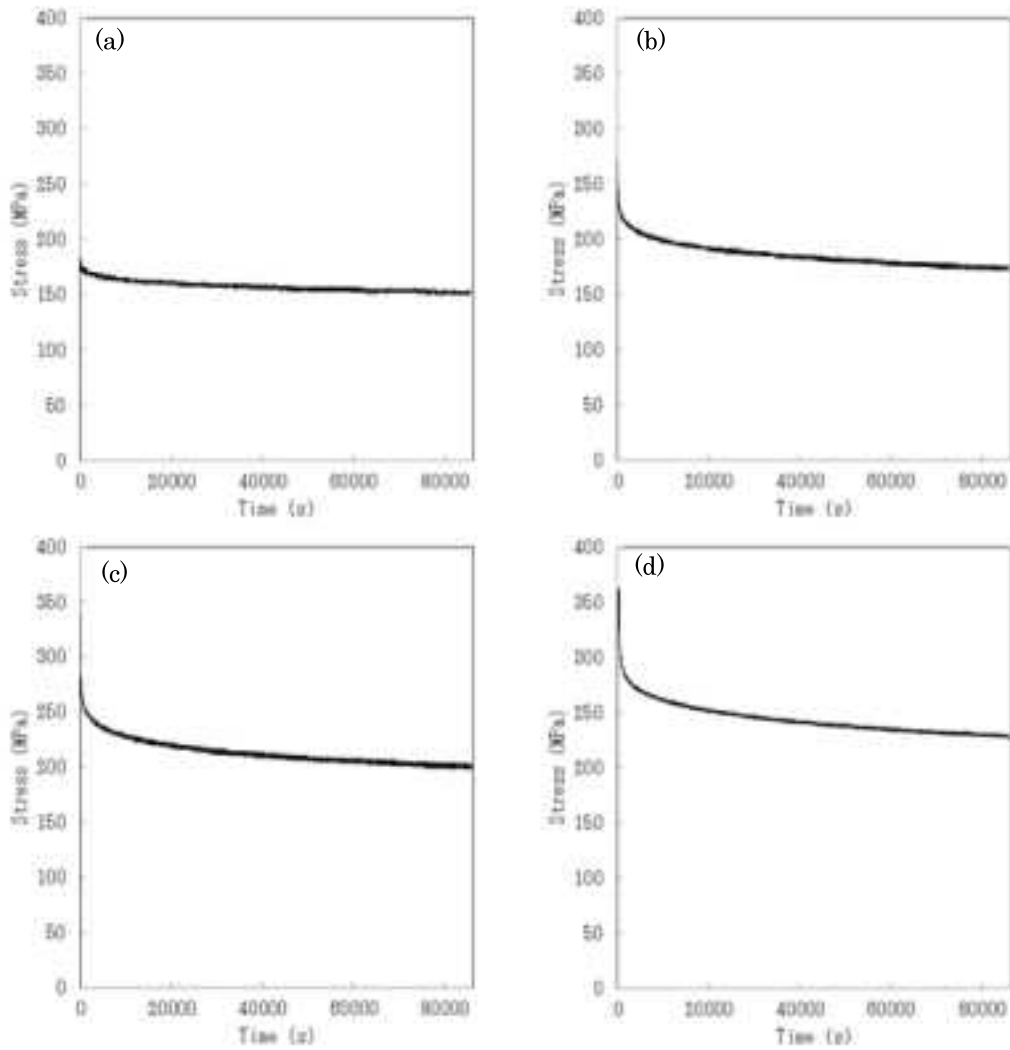
(b) 0.01 A/cm²、24 h 水素チャージ

(c) 0.1 A/cm²、24 h 水素チャージ

図 3.3.1-22 定ひずみ試験下で水素チャージした純ジルコニウムの応力緩和曲線
 (試験力 279MPa、チャージ電流密度 0.01A/cm²、24h、25°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

表 3.3.1-5 定ひずみ試験下で水素チャージした純ジルコニウムの電流密度と応力緩和率の関係

電流密度 (A/cm ²)	応力緩和率 (%)
0	38.3
0.01	38.1
0.1	45.0



(a) $0.6\sigma_{0.2}$ (b) $0.9\sigma_{0.2}$ (c) $1.1\sigma_{0.2}$ (d) $1.2\sigma_{0.2}$

図 3.3.1-23 定ひずみ試験下で水素チャージした純ジルコニウムの負荷応力毎の応力緩和曲線
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

表 3.3.1-6 定ひずみ試験下で水素チャージした純ジルコニウムの負荷応力と応力緩和率の関係

負荷応力 ($\sigma_{0.2}$)	応力緩和率 (%)
0.6	21.3
0.9	38.1
1.1	38.3
1.2	39.3

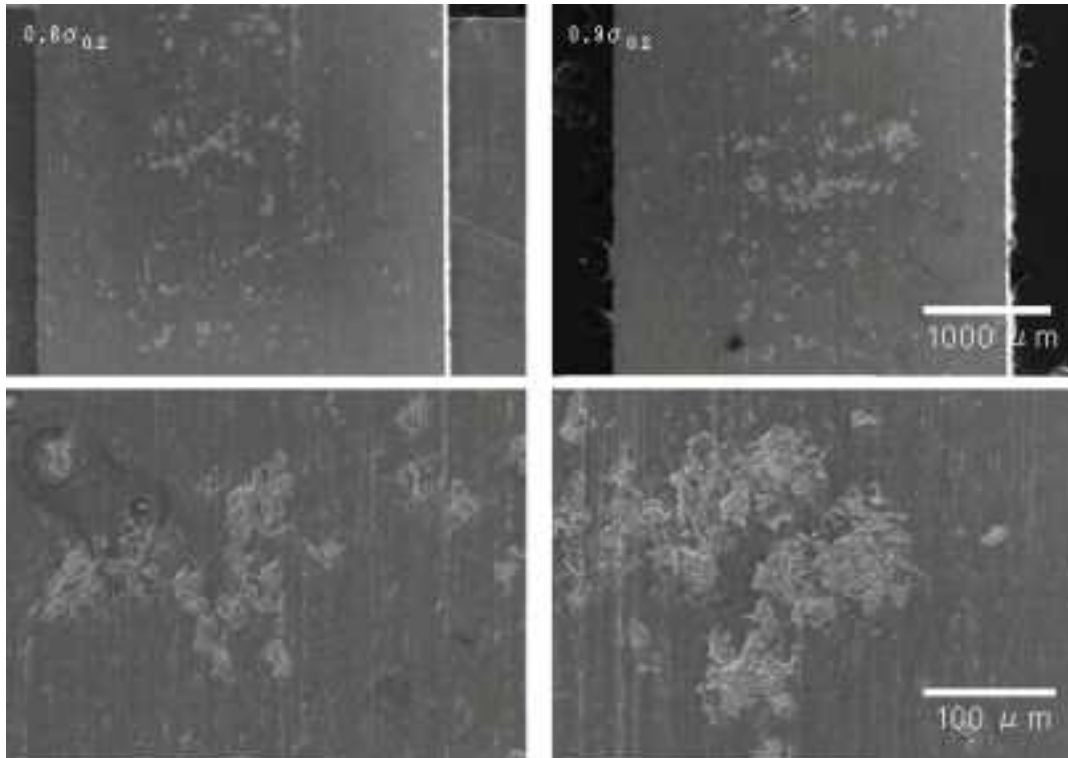


図 3.3.1-24 定ひずみ試験下で水素チャージした純ジルコニウムの SEM 画像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 25°C 、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

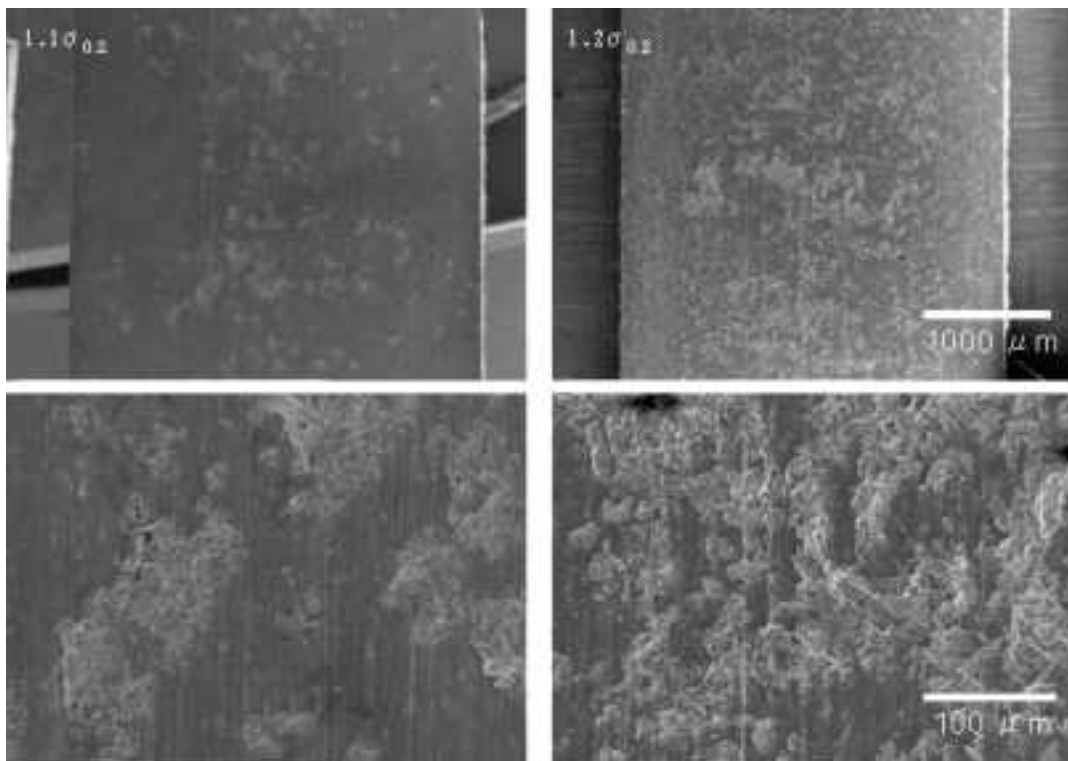


図 3.3.1-25 定ひずみ試験下で水素チャージした純ジルコニウムの SEM 画像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、24h、 25°C 、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

表 3.1.1-7 定ひずみ試験下で水素チャージした純ジルコニウムの負荷応力と剥離面積率の関係

負荷応力 ($\sigma_{0.2}$)	剥離面積率 (%)
0.6	5.0
0.9	6.4
1.1	10.2
1.2	25.8

3.3.2 チタンの水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ量影響評価試験

(1) 負荷応力が無い場合の純チタンの水素ぜい化挙動

本実験に用いた試料は厚さ 0.1 mm の工業用純チタンである。表 3.3.2-1 に化学組成を、表 3.3.2-2 に機械的特性を示す。試料表面を SiC 研磨紙 600 番で研磨して用いた。カソード水素チャージ条件は、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 0.01 A/cm²、チャージ時間 22 時間 20 分とした。ジルコニウムとの比較するため及び従来(の知見?) から、白金対極の保護管は用いていない。昇温水素放出分析 (TDA) の最高昇温温度は 900°C であり、昇温速度は 100°C/h で行った。

図 3.3.2-1 に応力負荷無しにおける純チタン板材に TDA の結果を示す。約 350°C から水素放出が開始され、約 550°C で放出ピークが確認された。放出水素量は 3161 mass ppm (13.2 atm%) であった。一方、図 3.3.2-2 は後述する定応力及び定ひずみ試験中の結果と比較するために、1 時間 40 分チャージ溶液に浸漬した後に水素チャージを行った場合の TDA の結果である。放出開始温度は約 350°C、放出ピーク温度は約 550°C と溶液浸漬後にすぐに水素チャージを開始した場合と比較して変化は見られなかった。しかしながら、水素放出量は 1444 mass ppm (6.47 atm%) であり、およそ半分の値になった。この原因は溶液に浸漬することによって試料の表面に皮膜が生成したためと考えられる。従来の報告ではチタンの水素吸収は腐食と密接に関係があり、不動態皮膜が破壊されて初めて水素吸収が起こるといった報告があることから^(参 3.3-11)

、浸漬により不動態皮膜がさらに形成され破壊までに時間が必要だったためであると考えられる。

図 3.3.2-3 は浸漬後すぐに水素チャージを開始した場合の試料側面の SEM 像であり、図 3.3.2-4 は 1 時間 40 分浸漬後に水素チャージを開始した場合の試料側面の SEM 像である。ともにチャージ時間は 22 時間 20 分である。どちらの条件でもき裂は発生しており、き裂の向きは圧延方向に平行であった。

(2) 定応力試験による純チタンの水素ぜい性評価

実環境における負荷環境下で水素吸収する場合を再現するため、水素チャージを行いながら定応力試験を行った。試料片の平行部長さは 100 mm であり、チャージ条件は荷重負荷開始から 1 時間 40 分後に無負荷の場合と同条件で試験を開始した。初期応力値は $0.6\sigma_{0.2}$ 及び $0.8\sigma_{0.2}$ の 2 種類とした (0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}=161\text{MPa}$)。試験開始から 24 時間経過後に試料を回収し、側面の観察及び TDA を行った。図 3.3.2-5 は応力値 $0.6\sigma_{0.2}$ で 24 時間定応力試験を行った際の TDA の結果である。水素放出挙動に関しては無負荷チャージとの違いは見られなかった。水素放出量は 1547 mass ppm (6.90 atm%) であった。こちらも図 3.3.2-1 に示した無負荷チャージの場合の水素放出量と比較して差はないといえる。一方、図 3.3.2-6 は応力値 $0.8\sigma_{0.2}$ で 24 時間定応力試験を行った際の TDA の結果である。こちらの水素放出量は 1094 mass

ppm(4.98 atm%)であり無負荷チャージ及び $0.6\sigma_{0.2}$ 定応力試験の場合と異なり水素放出量がおよそ60~70%程度に抑制されていることがわかる。

図3.3.2-7に $0.6\sigma_{0.2}$ 及び $0.8\sigma_{0.2}$ で6時間定応力試験を行った際のひずみ線図を示す。どちらも24時間定応力試験の場合と同様に溶液は0.9%NaCl水溶液、電流密度0.01 A/cm²で試験開始1時間40分後に水素チャージを開始した。この結果より $0.6\sigma_{0.2}$ の場合ではクリープがほぼ見られないが、 $0.8\sigma_{0.2}$ では顕著なクリープが確認できた。このことからクリープが放出水素量の減少した事の大きな一因であると考えられる。図3.3.2-8は定応力試験を24時間行った際の試料側面を観察したSEM画像である。試料の側面にはき裂の発生は確認できなかった。図3.3.2-9及び図3.3.2-10定応力試験中にチャージを行った試料側面のSEM写真である。応力値は図3.3.2-9が $0.6\sigma_{0.2}$ 、図3.3.2-10が $0.8\sigma_{0.2}$ である。 $0.6\sigma_{0.2}$ 及び $0.8\sigma_{0.2}$ のどちらの場合でもき裂は確認できたが $0.6\sigma_{0.2}$ の場合の方がき裂は多く確認できた。き裂の向きは荷重方向に対し垂直方向であった。また $0.6\sigma_{0.2}$ 定応力試験では水素放出量は前述したとおり1547 mass ppmとなっており無負荷チャージの場合の水素放出量の1444 mass ppmと比較しても差はない。しかしながら $0.6\sigma_{0.2}$ の結果の方がき裂は多く発生していた。したがって純チタンのき裂発生は応力の負荷により促進されることが考えられる。

(3) 定ひずみ試験による純チタンの水素せい性評価

実環境における負荷環境下で水素吸収する場合を再現するため、水素チャージを行いながら定ひずみ試験を行った。今回の実験で保持するひずみ量は、初期応力として $0.6\sigma_{0.2}$ 及び $0.8\sigma_{0.2}$ をそれぞれ与え、その際のひずみ量を保持することとした。試料に水素を吸収させるための水素チャージ条件は、定応力試験同様に試験開始後1時間40分後に0.9% NaCl水溶液中で電流密度0.01A/cm²で試験終了まで行った。一定のひずみ量を保持するため、試験終了時の試料に負荷されている応力値は試験開始時よりも下がっていることを考慮する必要がある。図3.3.2-11に $0.8\sigma_{0.2}$ の場合の応力-時間線図を示す。チャージを行う場合、応力緩和がより進行していることが確認できる。試験終了時に約 $0.5\sigma_{0.2}$ まで緩和していた。図3.3.2-12及び図3.3.2-13はそれぞれ試験力 $0.6\sigma_{0.2}$ 及び $0.8\sigma_{0.2}$ 時のひずみ量を保持し、定ひずみ試験中にチャージを行った際のTDAの結果である。 $0.6\sigma_{0.2}$ 定ひずみ試験の場合の放出水素量は942 mass ppm(4.31 atm%)、 $0.8\sigma_{0.2}$ 定ひずみ試験の場合の水素吸収量は824 mass ppm(3.80 atm%)であった。図3.3.2-2の無負荷チャージの結果と比較すると放出水素量は60~70%程度に抑制されている。ここで注目すべきは、定応力の場合と異なり $0.6\sigma_{0.2}$ の結果においても水素の吸収量に抑制が確認できたことである。このことから定ひずみ状態の方が定応力状態よりも水素吸収を抑制する効果が高いことが示唆される。さらに定ひずみ試験中において見られた水素放出量の抑制は定応力試験におけるクリープとは別の原因であることが示唆される。従来の研究によると、純チタンは圧縮応力下において水素化物が形成されにくくなることや分解することがあると報告されている^(参 3.3-12)。このことから定ひずみ試験中に起こる応力緩和現象によ

って圧縮方向に応力が作用したことで水素化物の形成が減ったため水素放出量が減ったことが原因であると示唆できる。図 3.3.2-14 から図 3.3.2-16 は定ひずみ試験後の試料側面の SEM 画像である。図 3.3.2-14 は $0.8\sigma_{0.2}$ 時のひずみ量を保持しチャージを行わなかった試料の側面である。水素チャージを行わなかった試料ではき裂の発生は確認できなかった。図 3.3.2-15 及び図 3.3.2-16 はそれぞれ $0.6\sigma_{0.2}$ 及び $0.8\sigma_{0.2}$ 時のひずみ量を保持した定ひずみ試験開始後 1 時間 40 分後にチャージを行った試料の側面の SEM 画像である。どちらの条件においても試料側面に荷重方向に対し垂直方向のき裂の発生が確認できた。き裂の発生量には $0.6\sigma_{0.2}$ 、 $0.8\sigma_{0.2}$ の間に違いは見られなかった。

表 3.3.2-1 0.1mm 厚純チタン板材の化学組成

H	O	N	Fe	C	Ti
0.004	0.050	0.000	0.040	0.000	Bal.

表 3.3.2-2 0.1mm 厚純チタン板材の機械的性質

0.2% 耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	ビッカース硬さ (HV)
161 ± 5.5	284 ± 1.5	121

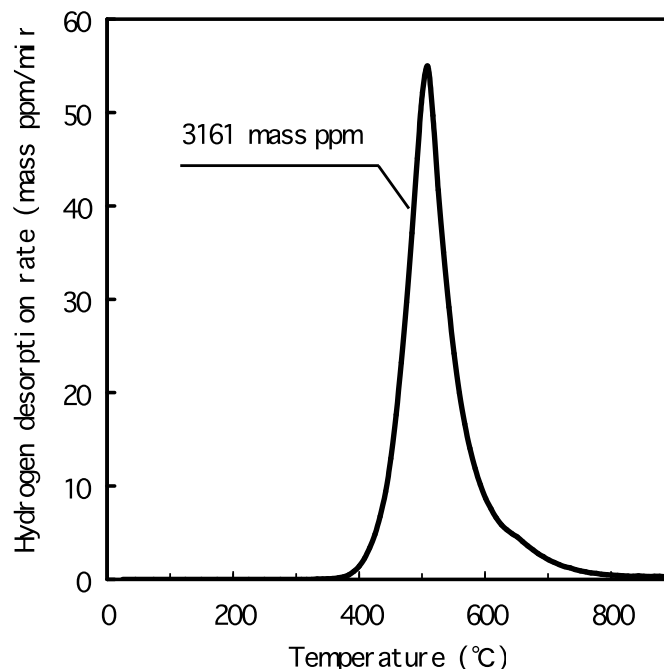


図 3.3.2-1 溶液浸漬直後にチャージを開始した純チタンの水素放出曲線
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、22h20min、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

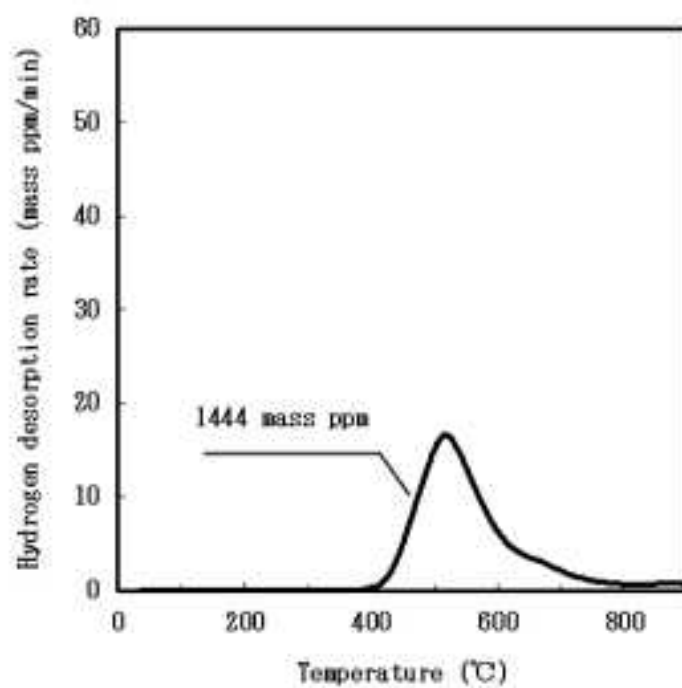


図 3.3.2-2 溶液浸漬 1h40min 後にチャージを開始した純チタンの水素放出曲線
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、22h20min、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

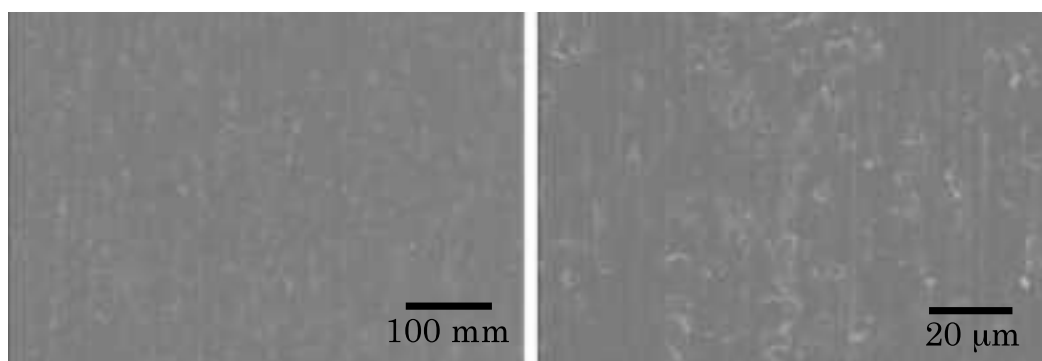


図 3.3.2-3 溶液浸漬直後にチャージを開始した純チタンの SEM 画像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、22h20min、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

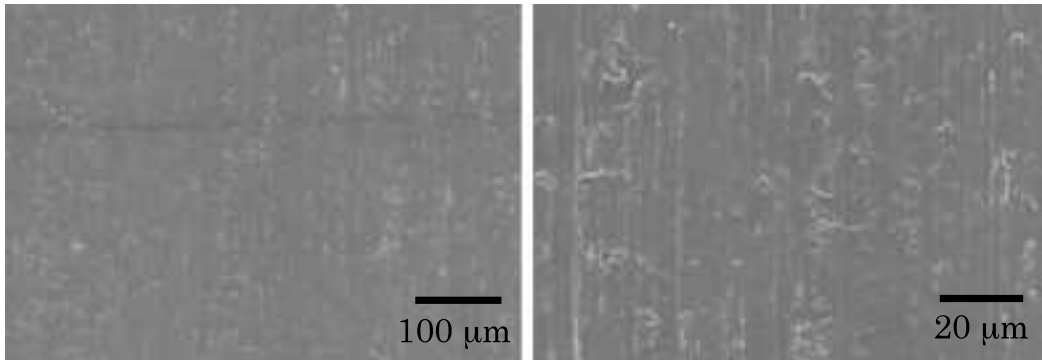


図 3.3.2-4 溶液浸漬 1 h 40 min 後にチャージを開始した純チタンの SEM 画像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、22h20min、 25°C 、 $0.9\% \text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)

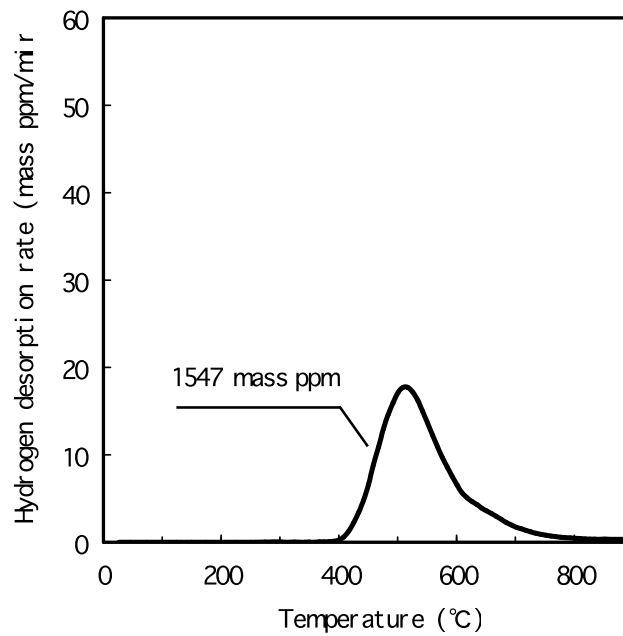


図 3.3.2-5 定応力試験開始 1h40min 後にチャージを開始した純チタンの水素放出曲線
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、22h20min、 25°C 、 $0.9\% \text{NaCl}$ 水溶液、応力値 $0.6 \sigma_{0.2}$ 、対極保護管無し)

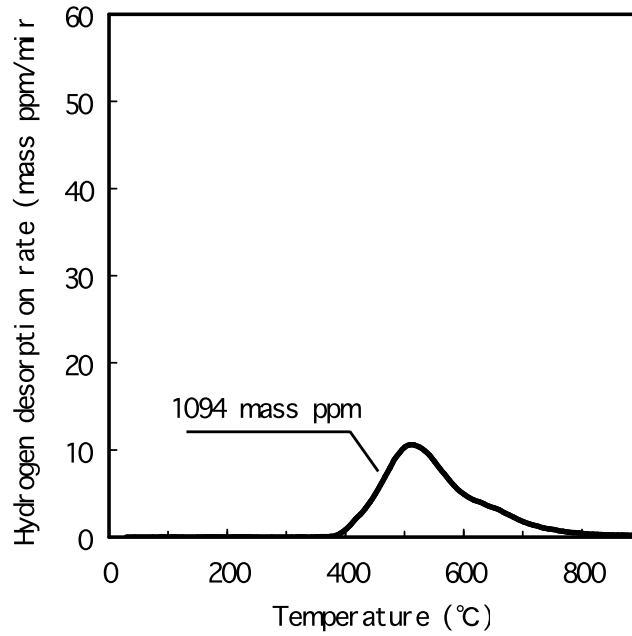
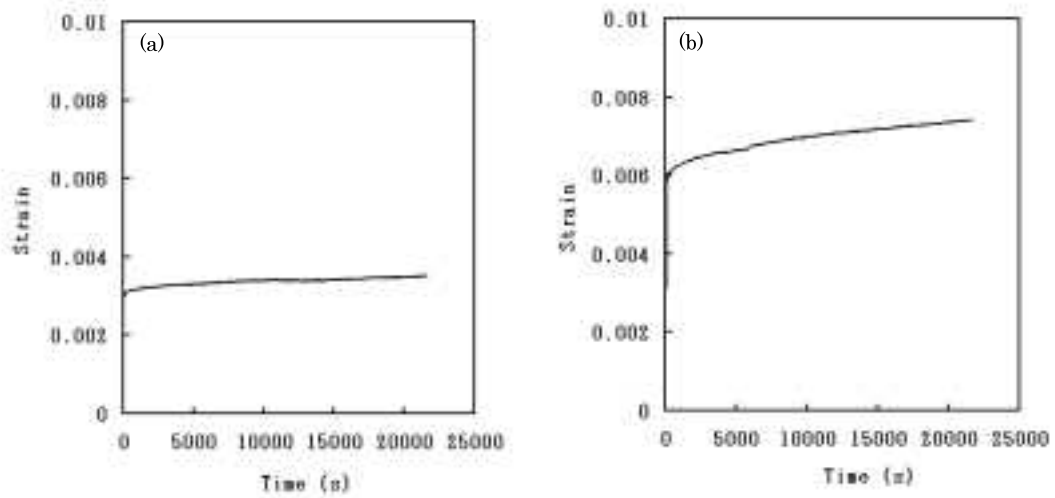


図 3.3.2-6 定応力試験開始 1h40min 後にチャージを開始した純チタンの水素放出曲線
 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、22h20min、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、応力値 $0.8\sigma_{0.2}$ 、対極保護管無し)



(a) 負荷荷重値 $0.6\sigma_{0.2}$

(b) 負荷荷重値 $0.8\sigma_0$

図 3.3.2-7 定応力試験チャージした純チタンのクリープ曲線
 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{m}^2$ 、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、試験開始 1h40min 後にチャージ開始、対極保護管無し)

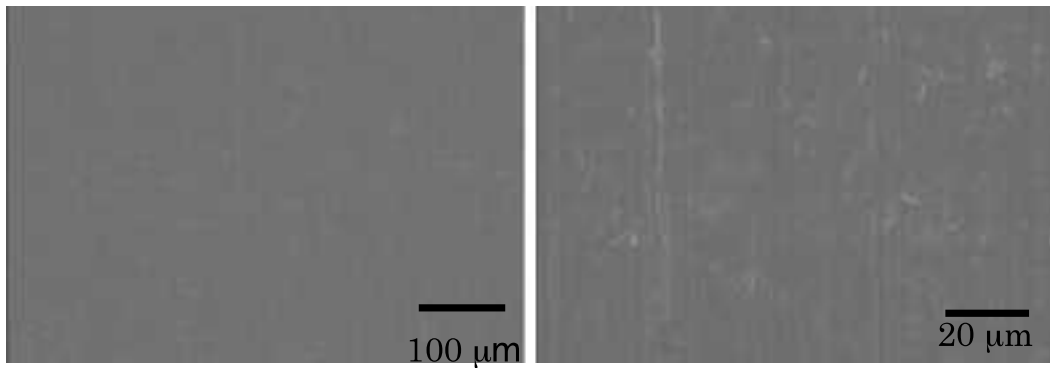


図 3.3.2-8 定応力試験後の純チタンの SEM 画像
(水素チャージ無し、24h、荷重値 $0.8\sigma_{0.2}$)

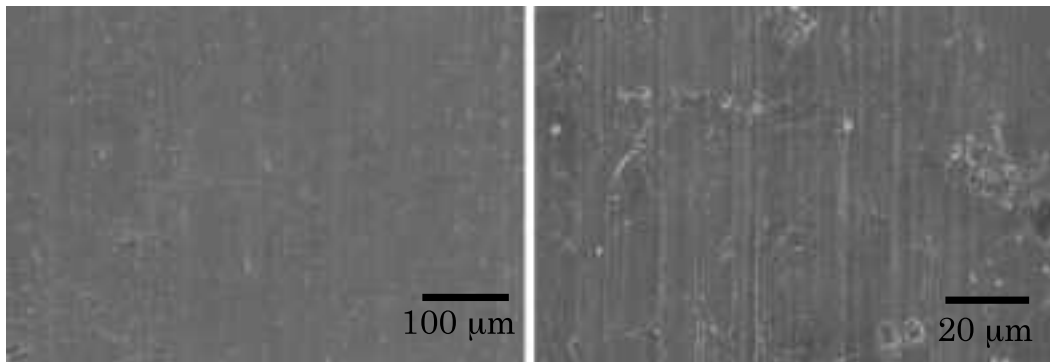


図 3.3.2-9 定応力試験開始 1h40min 後にチャージを開始した純チタンの SEM 画像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、22h20min、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、応力値 $0.6\sigma_{0.2}$ 、対極保護管無し)

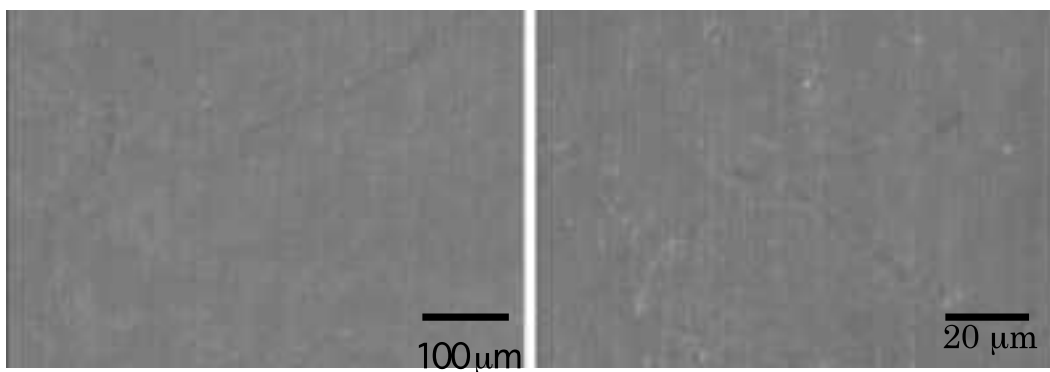
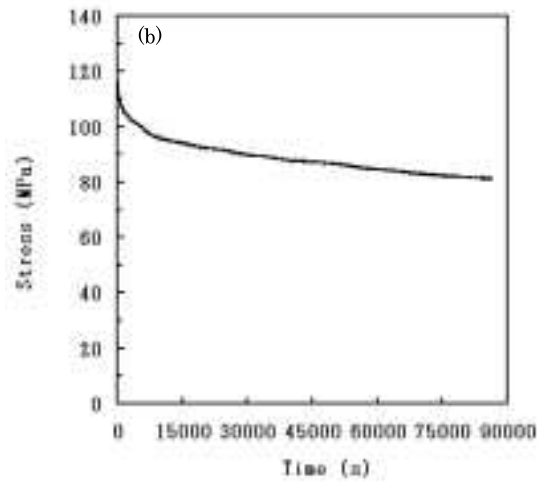
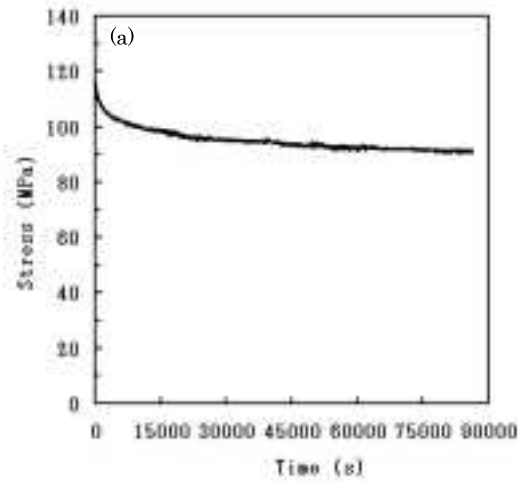


図 3.3.2-10 定応力試験開始 1h40min 後にチャージを開始した純チタンの SEM 画像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、22h20min、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、応力値 $0.8\sigma_{0.2}$ 、対極保護管無し)



(a) 水素チャージ無し

(b) 開始 6000 s 後にチャージ開始(対極保護管無し)

図 3. 3. 2-11 24h 定ひずみ試験の応力緩和曲線(初期試験力 $0.8 \sigma_{0.2}$)

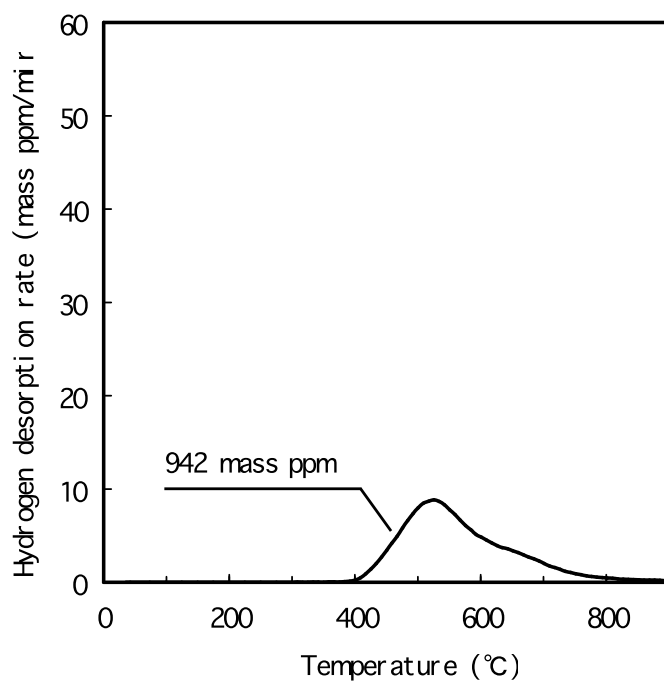


図 3.3.2-12 定ひずみ試験開始 1h40min 後にチャージを開始した純チタンの水素放出曲線
 (チャージ電流密度 0.01A/cm²、22h20min、25°C、0.9%NaCl、応力値 0.6 $\sigma_{0.2}$ 、対極保護管無し)

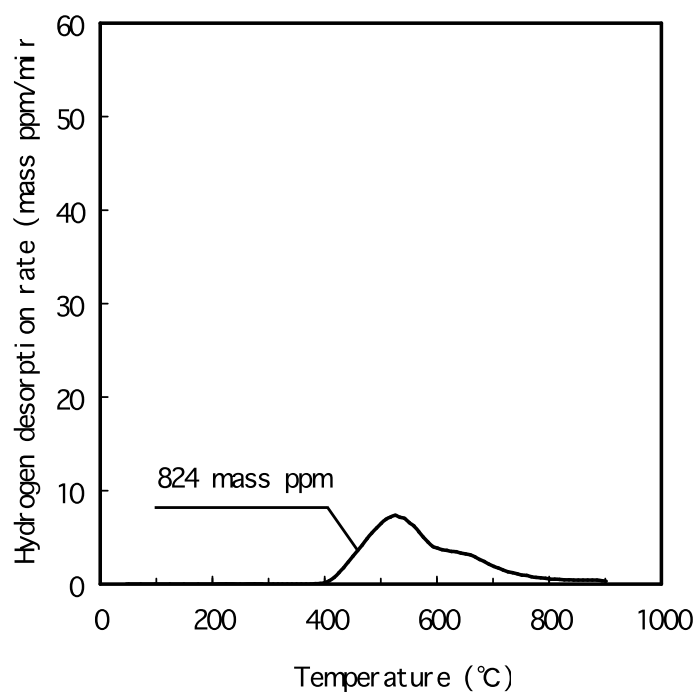


図 3.3.2-13 定ひずみ試験開始 1h40min 後にチャージを開始した純チタンの水素放出曲線
 (チャージ電流密度 0.01A/cm²、22h20min、25°C、0.9%NaCl 水溶液、応力値 0.8 $\sigma_{0.2}$ 、対極保護管無し)

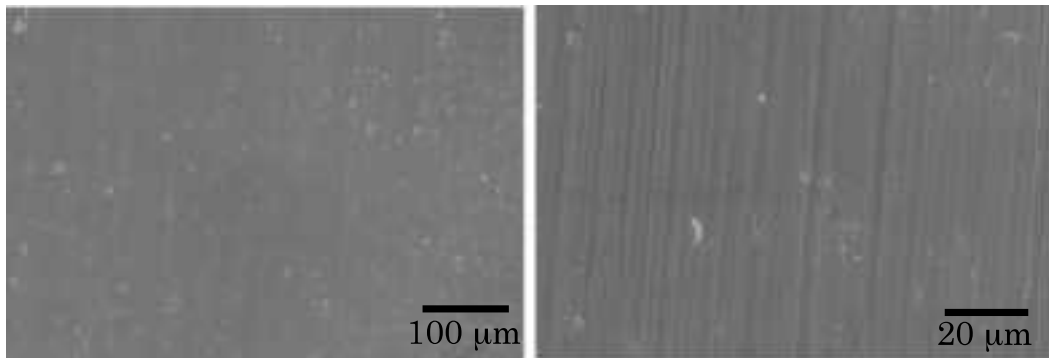


図 3.3.2-14 定ひずみ試験のみを行った純チタンの SEM 画像
(水素チャージ無し、24h、試験力 $0.8\sigma_{0.2}$)

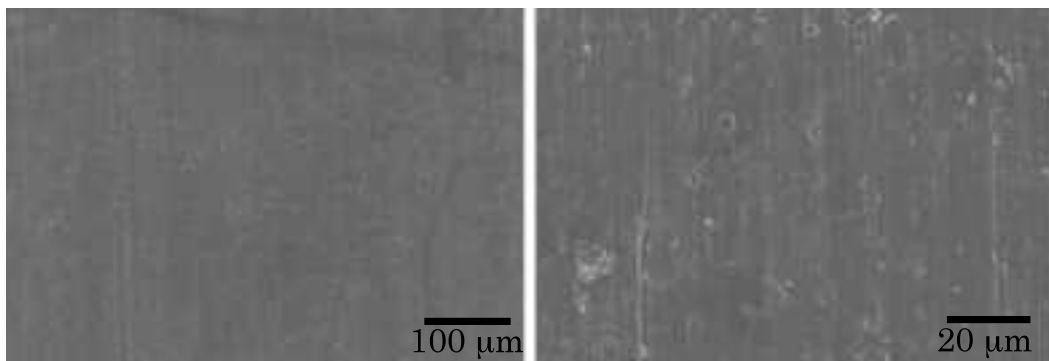


図 3.3.2-15 定ひずみ試験開始 1h40min 後にチャージを開始した純チタンの SEM 画像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、22h20min、 25°C 、0.9%NaCl 水溶液、試験力 $0.6\sigma_{0.2}$ 、対極保護管無し)

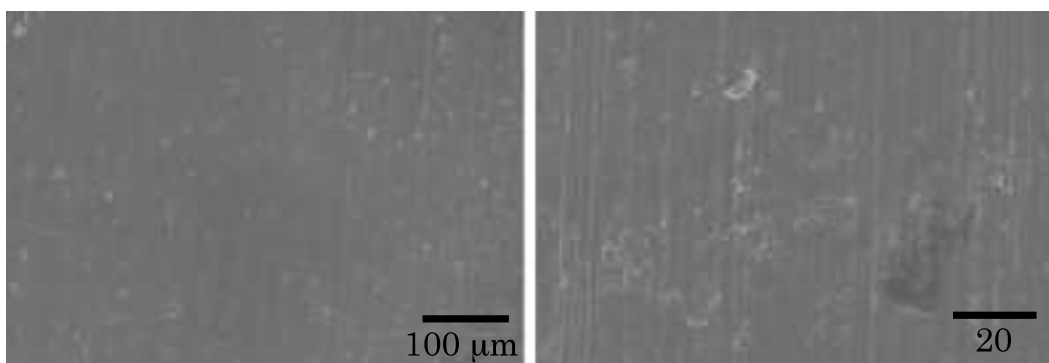


図 3.3.2-16 定ひずみ試験開始 1h40min 後にチャージを開始した純チタンの SEM 画像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、22h20min、 25°C 、0.9%NaCl 水溶液 試験力 $0.8\sigma_{0.2}$ 、対極保護管無し)

3.3.3 タンタルの水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ量影響評価試験

(1) 負荷応力が無い場合の純タンタルの水素ぜい化挙動

試験に用いた 0.1mm 厚さの純タンタル板材の化学組成を表 3.3.3-1 に、純タンタル線材の機械的性質を表 3.3.3-2 に示す。図 3.3.3-1 に直径 0.5 mm の純タンタルに電解水素チャージした後の昇温水素放出曲線を示す。最高昇温温度は 800°C、昇温速度は 100°C/h である。過去に我々が行った実験と比較するために、試料及び水素チャージ条件をできるだけ同じにした。試料は直径 0.5 mm 純タンタル線の表面を SiC 研磨紙の 600 番で仕上げアセトン洗浄したものをを用いた。電解水素チャージ条件は 25°C の 0.9% NaCl 水溶液中を用いて、一定の電流密度 0.01 A/cm² で 2000 秒行った。昇温水素放出は 400°C 付近から確認され、650°C で水素放出はほとんど見られなくなった。また、水素放出ピークは 500°C を越えたあたりであった。放出曲線を積分することによって求められた純タンタルの試料片全体からの水素吸収量は 91 mass ppm (1.59 atom%) である。

(2) 定応力試験による純タンタルの水素ぜい性評価

図 3.3.3-2 と表 3.3.3-3 はそれぞれ純タンタルのチャージ定応力試験における負荷応力と破断時間を示す。電解水素チャージ条件は 25°C の 0.9% NaCl 水溶液中を用いて、一定の電流密度 0.01 A/cm² で行った。初期の試料片ゲージ長さは 50 mm で水素チャージ部は 30 mm とした。塑性域である負荷応力 300 MPa (1.4 σ_y) では 2.4 時間で破断した。さらに、図 3.3.3-3 の破面は断面減少が 92% であり、チゼルエッジポイント型の延性破面であった。ただしこの場合は、破断時間が 2 時間程度であることから吸収水素量が約 300 mass ppm と予想され、水素チャージ部は固溶強化による強度の増加により破断せず、水素の影響をほとんど受けてない水素チャージ部の上下にてクリープし破断したものである。しかし、250 MPa (1.2 σ_y) も同様に塑性域であるが、破面形態を見ると、ぜい性破壊であった。300 MPa (1.4 σ_y) ではクリープが起きたため延性破面を示し、250 MPa (1.2 σ_y) ではクリープが起こる前に水素ぜい化し、ぜい性破断したと思われる。弾性域である負荷応力 200 MPa (0.9 σ_y) では 14.9 時間で破断した。図 3.3.3-5 の破面写真から断面減少はほぼ 0 % であり、ぜい性破壊であった。同様に 150 MPa (0.7 σ_y) や 100 MPa (0.5 σ_y)、50 MPa (0.2 σ_y) の断面減少もほぼ 0 % となり、ぜい性破壊を示した。負荷応力が小さくなるにつれ微視的にフラットな破面が得られた。また、破断時間は負荷応力が低くなるにつれ長くなったが、どの負荷応力下でも 50 時間内には破断し、(水素吸収量の増大により脆化の生じる水素量(数百 ppm)に達したため(参 3.3-13)) ジルコニウムやチタンと比べ水素ぜい化感受性が高いことが伺える。

図 3.3.3-9 は引張試験機を用いて 20%ひずみを加えた後、無負荷チャージと同様の水素チャージ条件で電解水素チャージした後の昇温水素放出曲線を示す。昇温水素放出ピークは無負荷チャージが 520°C であったのに対し、20 %ひずみを加えたタンタルは 500°C あたりであり、ひずみを導入することで放出ピークが低温側へシフトした。また、吸収水素量は無負荷チ

ヤージが 91 mass ppm (1.59 atom %) であったのに対し、予ひずみを付与したものは 126 mass ppm (2.21 atom %) となり、ひずみの増加とともに水素吸収量も増加した。鉄鋼ではひずみ付与により水素放出ピークは高温側へシフトする。増加した転位は水素の安定したトラップサイトとして働き、水素はより高温側にて放出されるためである。しかし、今回の結果よりタンタルにおいては、それとは逆の結果となった。また、鉄鋼では予ひずみを付与することで転位などのトラップサイトは増加し、水素吸収量は増える^(参 3.3-14)。そのためタンタルの場合においても水素吸収量は増加したと考えられる。

(3) 定ひずみ試験による予備的な純タンタルの水素ぜい性評価

図 3.3.3-10 は水素チャージしながら定ひずみ試験を行い、応力緩和速度に及ぼす電流密度の影響を調べた結果である。この時、試験開始時の負荷応力は降伏応力の 1.3 倍 ($1.3\sigma_y$)、試験時間は 5000 秒とし、チャージ電流密度は水素チャージ無し、 0.01 A/cm^2 の 2 種類とした。電解水素チャージ条件は 25°C の 0.9%NaCl 水溶液中を用いて、試験開始後応力緩和が飽和する 3000 秒にて行った。水素チャージ無しの場合は、負荷応力に達した後に大きな応力緩和が生じ、試験開始から 1000 秒程度で応力緩和がほぼ飽和する傾向が見られた。チャージ電流密度 0.01 A/cm^2 にて 3000 秒から水素チャージを開始した場合、さらに大きな応力緩和が見られた。応力緩和率はそれぞれ 18.3 %、36.7 %であった。試験途中から水素チャージを行った際、応力緩和が増加したことは水素固溶による試料の膨張が懸念される^(参 3.3-15)。そのため、タンタルの水素チャージに伴う伸びを測定した。図 3.3.3-11 はその結果を示し、水素チャージ条件は先と同様である。初期の試料片ゲージ長さは 50 mm で水素チャージ部は 30 mm とした。試験を開始してすぐに水素による膨張が確認され、その後、試料の膨張は試験停止時間の 20000 秒まで続いた。20000 秒時の水素膨張は 0.099 mm であった。水素チャージ部が 30 mm であったことから 0.3 %膨張し、膨張速度は $4.94 \times 10^{-6} \text{ mm/s}$ である。このことより、定ひずみ試験にて水素チャージを途中から行った場合、応力緩和の影響は水素による膨張が大部分を占めていることが分かる。今後は事前に水素チャージした試料の応力緩和試験を行う予定である。

表 3.3.3-1 0.1mm 厚純タンタル板材の化学組成 (mass%)

C	O	N	H	Nb	Fe	Ti
0.003	0.006	0.002	0.001	0.037	0.001	0.001
W	Si	Ni	Mo	Cu	Ta	
0.005	0.001	0.001	0.003	0.001	Bal.	

表 3.3.3-2 純 Ta 線材 機械的性質

降伏応力 (MPa)	引張強さ (MPa)
216±0.8	323±4.1

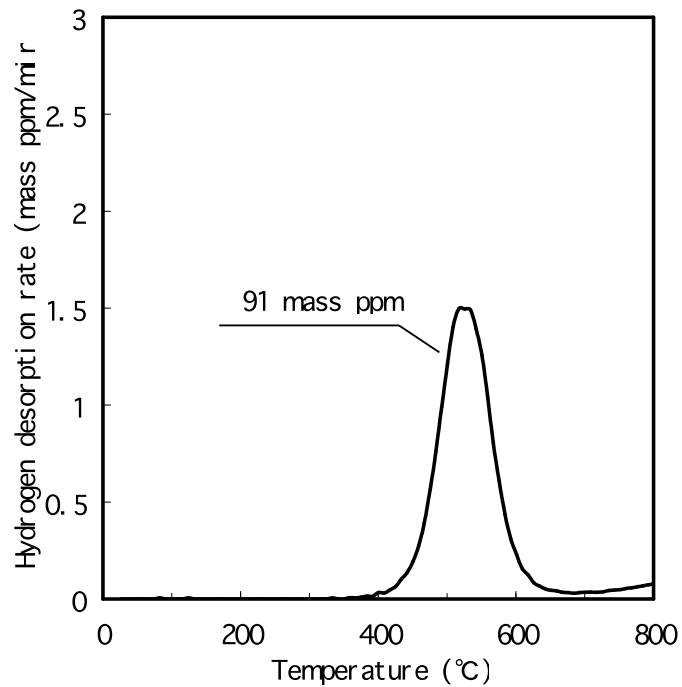


図 3.3.3-1 直径 0.5 mm の水素チャージした純 Ta の昇温水素放出曲線
(チャージ電流密度 0.01A/cm²、2000 秒、25°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

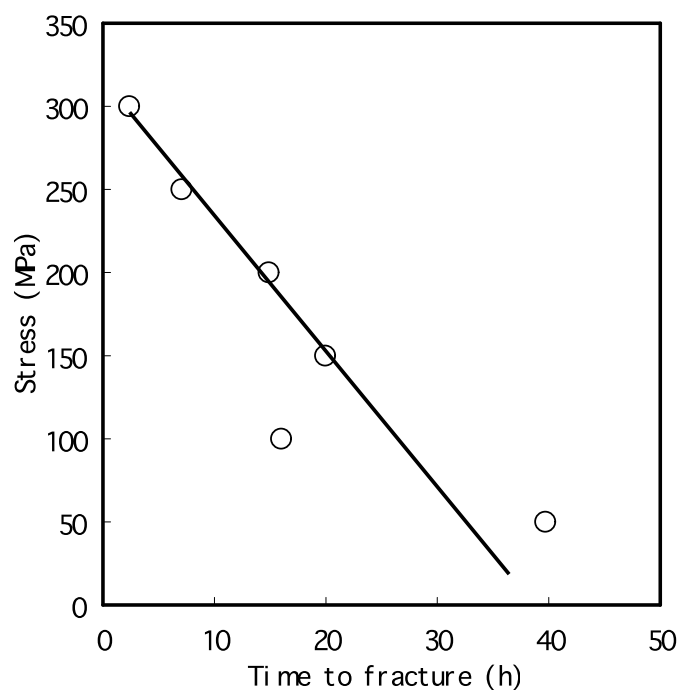


図 3.3.3-2 純 Ta のチャージ定応力試験における負荷応力と破断時間の関係
(チャージ電流密度 0.01 A/cm²、25°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

表 3.3.3-3 純 Ta のチャージ定応力試験における負荷応力と破断時間の関係
(チャージ電流密度 0.01A/cm²、25°C、0.9%NaCl 水溶液、対極保護管無し)

負荷応力 (M Pa)	破断時間 (h)
300	2.4
250	7.1
200	14.9
150	20.0
100	13.3
50	39.7

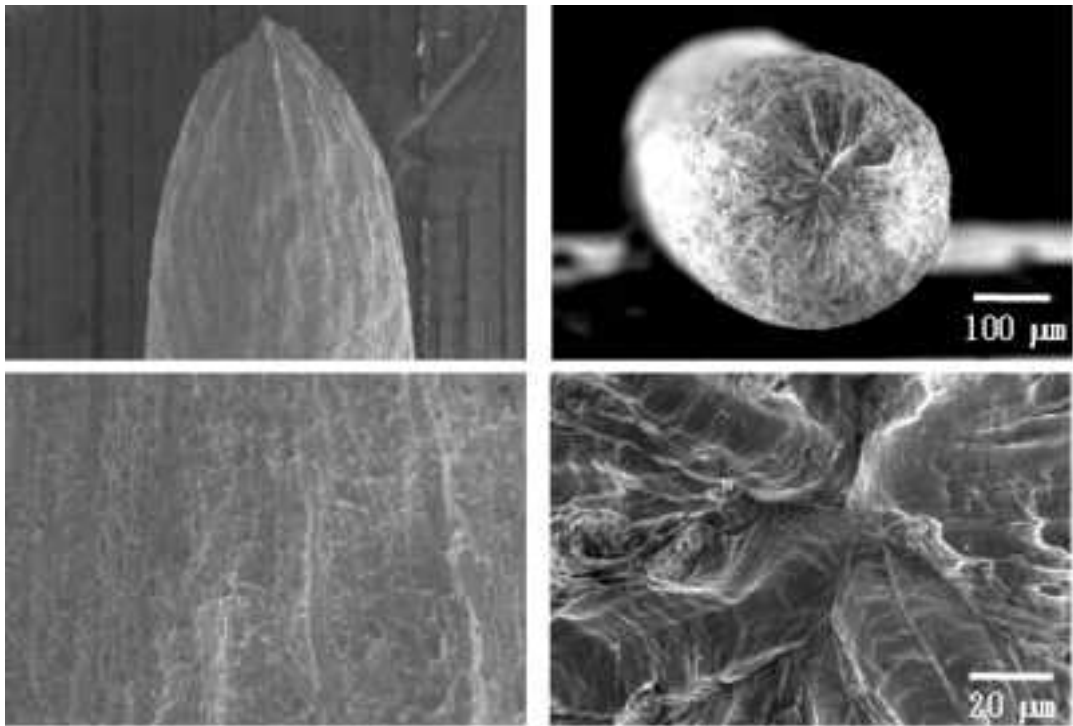


図 3.3.3-3 負荷応力 350MPa の水素チャージ定荷重試験において破断した純 Ta の SEM 像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、2.4h 後破断、対極保護管無し)

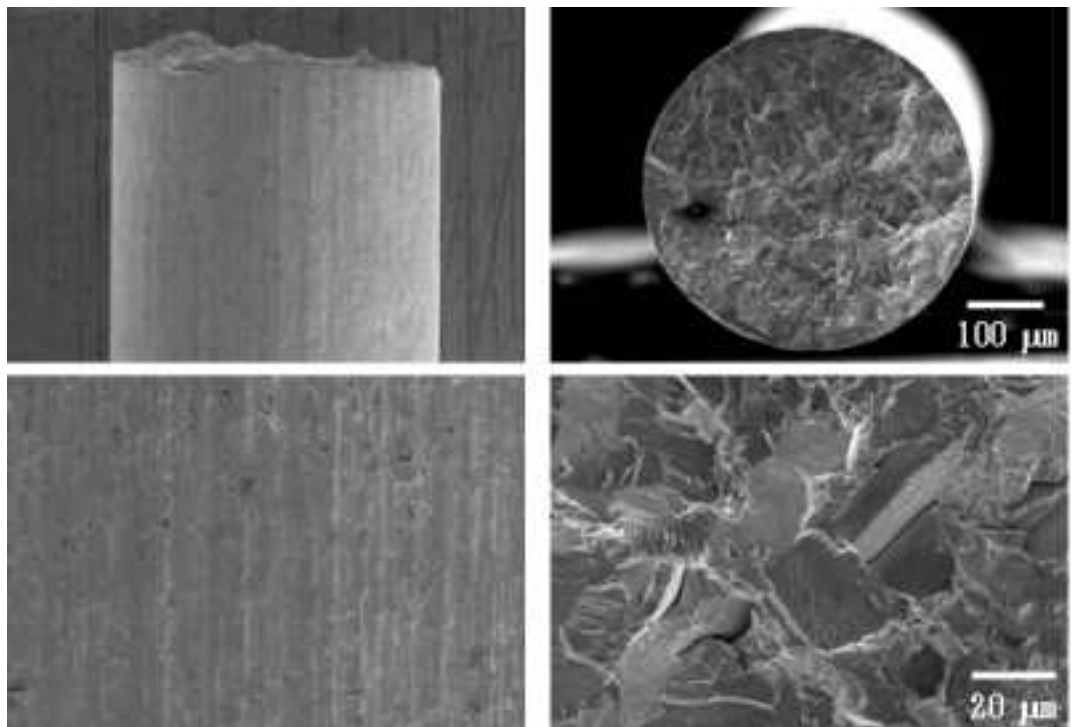


図 3.3.3-4 荷応力 250 MPa の水素チャージ定荷重試験において破断した純 Ta の SEM 像
(チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、7.1h 後破断、対極保護管無し)

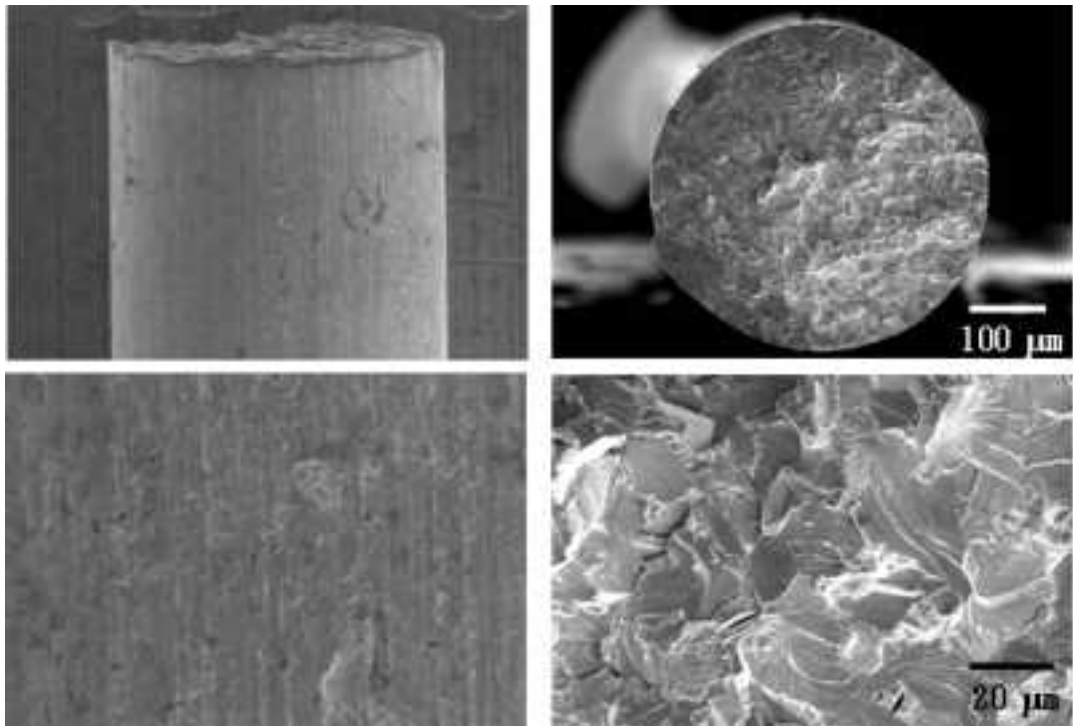


図 3.3.3-5 負荷応力 200 MPa の水素チャージ定荷重試験において破断した純 Ta の SEM 像
(チャージ電流密度 0.01 A/cm²、25°C、0.9%NaCl 水溶液、14.9h 後破断、対極保護管無し)

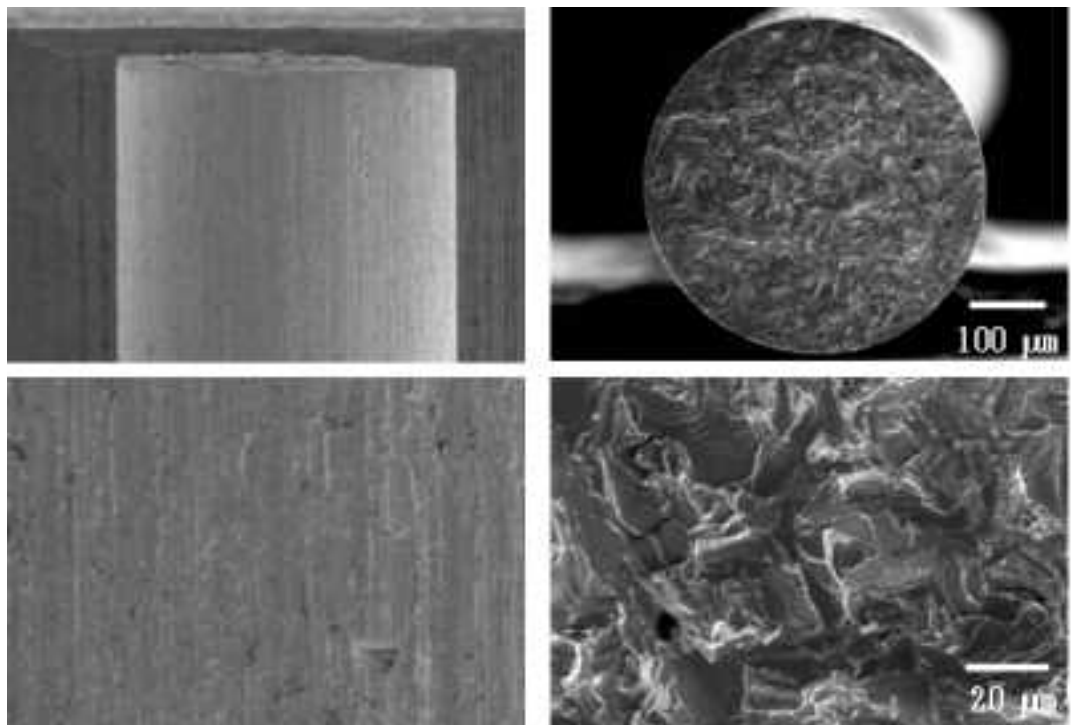


図 3.3.3-6 負荷応力 250 MPa の水素チャージ定荷重試験において破断した純 Ta の SEM 像
(チャージ電流密度 0.01A/cm²、25°C、0.9%NaCl 水溶液、20.0h 後破断、対極保護管無し)

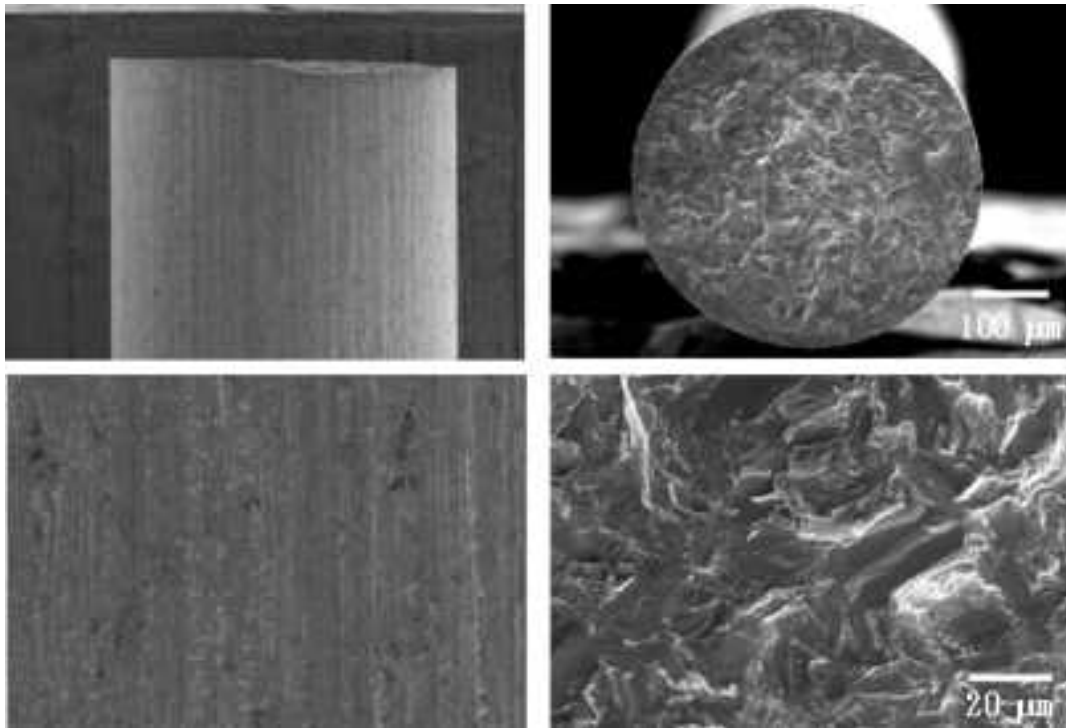


図 3.3.3-7 負荷応力 100 MPa の水素チャージ定荷重試験において破断した純 Ta の SEM 像 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、13.3h 後破断、対極保護管無し)

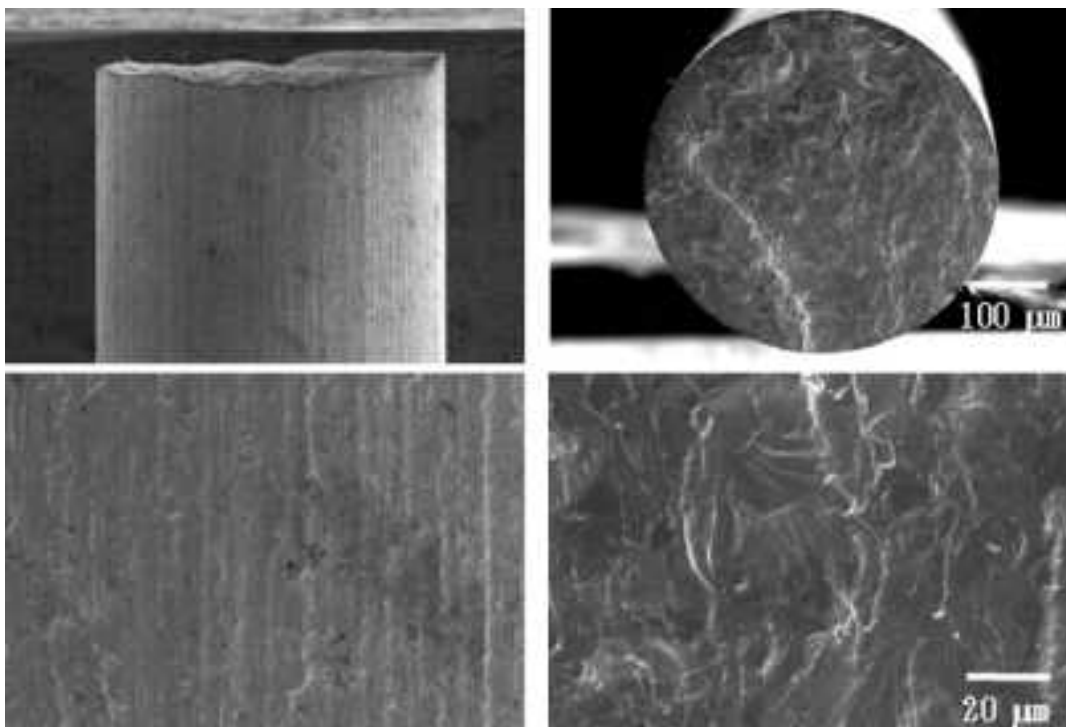


図 3.3.3-8 負荷応力 50 MPa の水素チャージ定荷重試験において破断した純 Ta の SEM 像 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、39.7h 後破断、対極保護管無し)

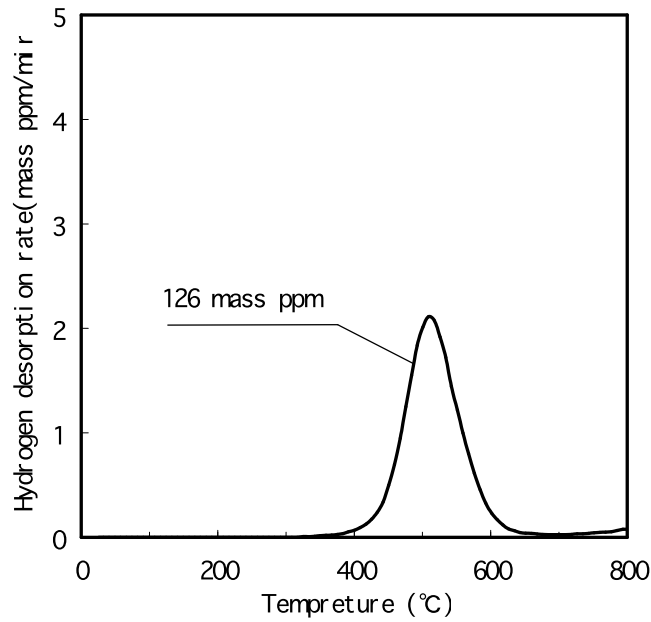
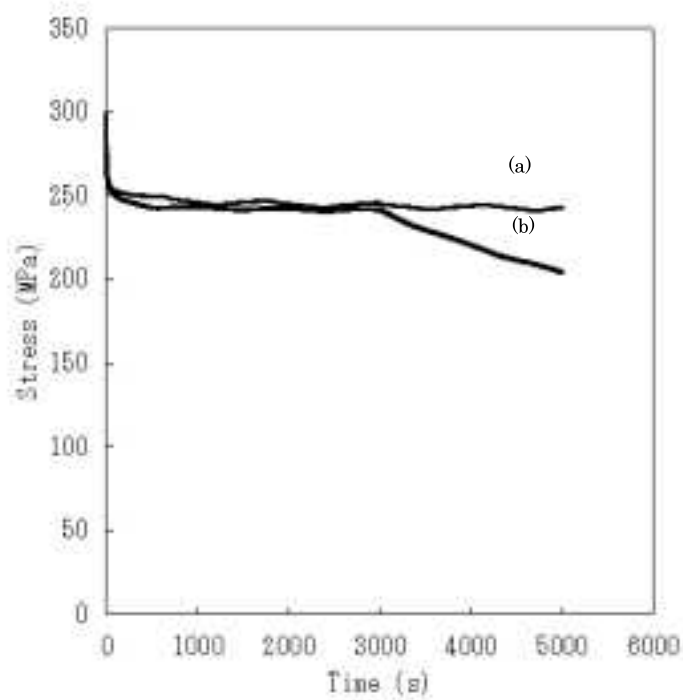


図 3.3.3-9 20%予ひずみ後水素チャージした純 Ta の昇温水素放出曲線
 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、2000 秒、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、対極保護管無し)



(a) 水素チャージ無し (b) 3000 秒から水素チャージ

図 3.3.3-10 純 Ta の定ひずみ試験による応力緩和曲線
 (チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、2000 秒、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、初期応力 300MPa 、対極保護管無し)

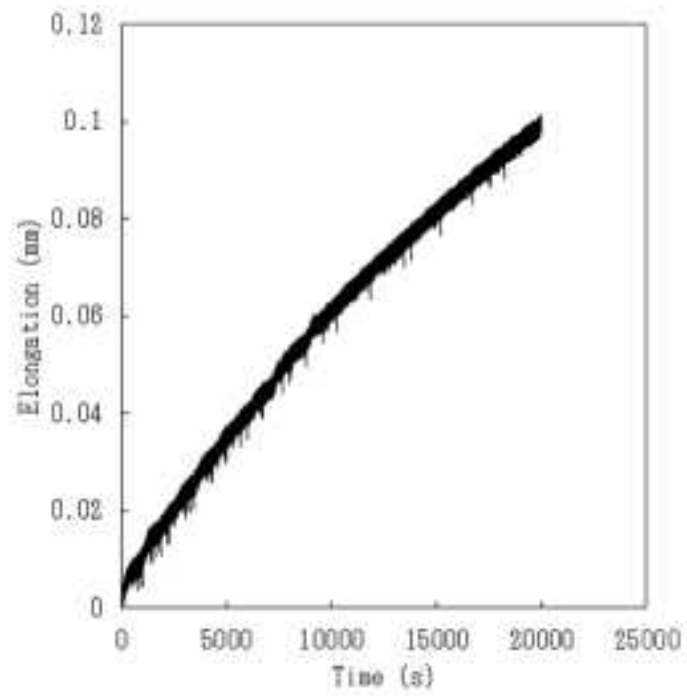


図 3.3.3-11 純Ta の水素チャージに伴う伸び試験（無負荷）

（チャージ電流密度 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、 25°C 、 $0.9\%\text{NaCl}$ 水溶液、試料長さ 50mm 、浸漬部 30mm 、対極保護管無し）

3.3.4 試験装置の整備及び性能確認

図3.3.4-1に示す薄膜試料作製電解研磨装置(ツインジェット自動電解研磨装置 MODEL 110 E. A. Fischione Instruments, Inc.)を整備した。電源制御装置などは既存の装置を使用した。本年度は装置の性能確認のため、水素チャージしていない試験片を機械研磨により60~80 μm程度の厚さまで薄くした後、電解研磨装置を用い薄膜試料を作製し、加速電圧200 kVで透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。図3.3.4-2に純ジルコニウムの明視野像とその回折像の例を示す。同様に、図3.3.4-3に純タンタルの明視野像と回折像の例を示す。比較として図3.3.4-4にイオンミリング装置(691 Precision Ion Polishing System Gtan)を使用し作製した純タンタルの明視野像を示す。電解研磨装置で作製した場合では明らかに転位などの欠陥が少ないことがわかる。タンタルと比較するとジルコニウムでやや転位が多く観察された。薄膜試料作製方法は電解液、電解温度、電流密度などの電解研磨条件はジルコニウムとタンタルにおいて異なるが、電解研磨を行う前処理としての機械研磨条件はほとんど同じである。一般に転位などの欠陥は機械研磨時に導入され電解研磨時には導入されることはほとんどない。軟らかく機械研磨時に欠陥等が導入されやすいと考えられるタンタルにおいて転位が少ないことから、ジルコニウムで観察された転位組織は薄膜試料作製時のものではなく、圧延によるものと考えられる。

以上、本年度整備した装置でジルコニウムやタンタルに欠陥をほとんど導入させずに薄膜試料を作製することが十分可能であり、今後の水素吸収挙動に及ぼす応力影響評価に関する試験に耐える性能であることがわかった。

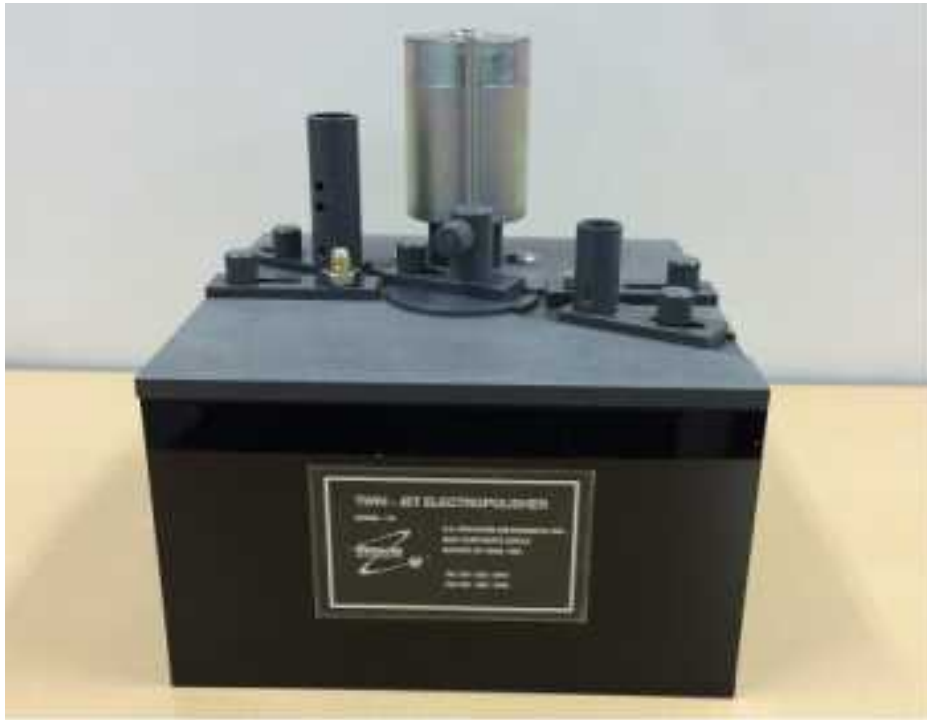


図 3.3.4-1 整備した薄膜試料作製電解研磨装置
 (ツイングレット自動電解研磨装置 MODEL 110 E.A. Fischione Instruments, Inc.)

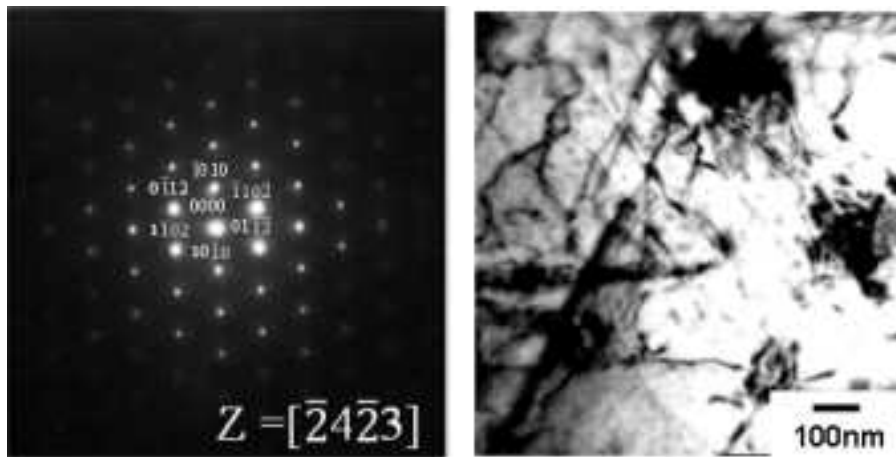


図 3.3.4-2 純ジルコニウム(熱処理 700°C、1 時間)の TEM 画像
 (電解研磨装置により薄膜試料作)

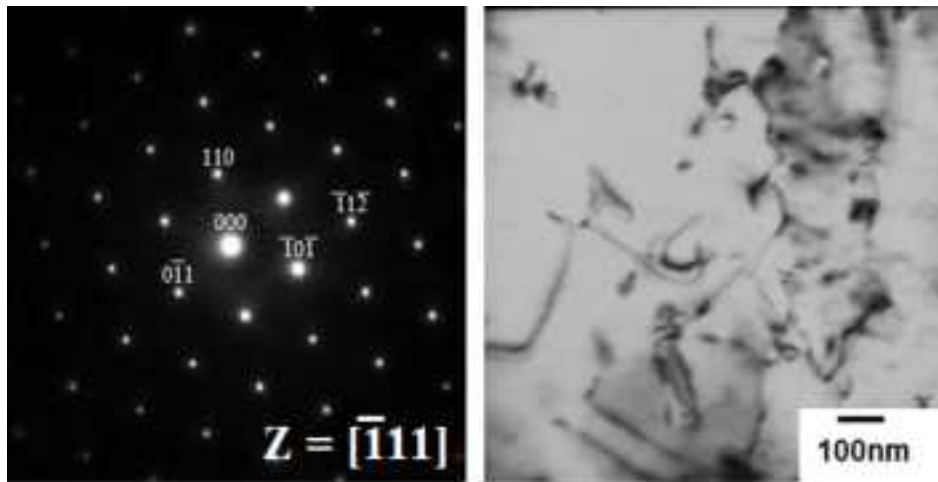


図 3.3.4-3 純タンタルの TEM 画像
(電解研磨装置により薄膜試料作成)

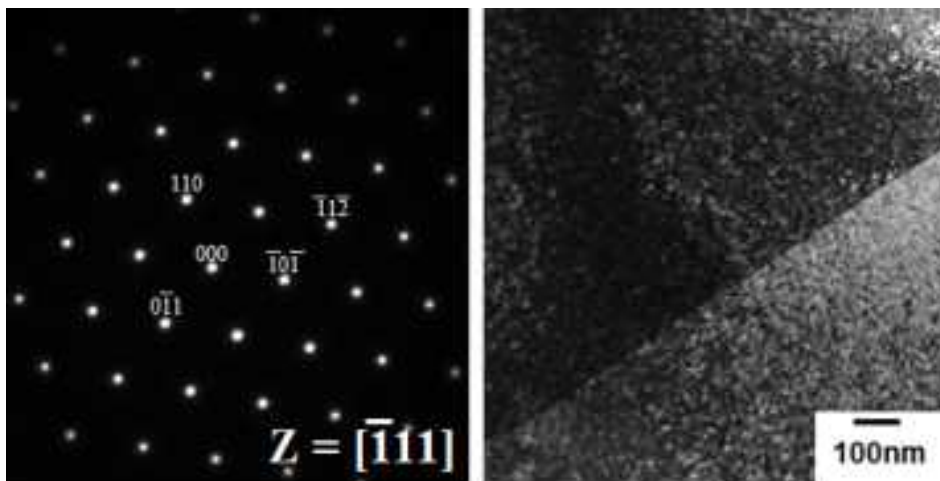


図 3.3.4-4 純タンタルの TEM 画像
(ミリングにより薄膜試料作製)

3.3.5 まとめ

本年度は、異材接合継手を構成する金属のうち実機相当の純ジルコニウム及び比較材として純チタンや純タンタルについて、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、以下の知見を得た。

1) 弾性域におけるジルコニウムの定応力及び定ひずみ試験において水素吸収量はほとんど変化しなかった。しかしながら、定応力試験においては負荷応力の大きさによって水素ぜい化の特徴となる試料表面の剥離挙動が変化した。クリープ変形がほとんど見られない負荷応力下において剥離は抑制されるが、クリープ変形が顕著になる負荷応力下では剥離の抑制は少なくなった。また、定応力試験と比較すると定ひずみ試験では剥離の抑制が顕著であった。この原因の一つとして定ひずみ試験では、試験中の応力緩和が関連していることが示唆された。塑性域における定応力及び定ひずみ試験では、水素吸収量が急激に増加し、試料表面の剥離が急激に増加した。

2) チタンの水素ぜい化の特徴はき裂の発生と伝播で評価でき、弾性域における負荷応力とひずみの影響はジルコニウムのそれと同様な傾向を示した。しかしながら、ジルコニウムと比較すると、チタンの水素吸収量や水素ぜい化に及ぼす負荷応力とひずみの影響は大きかった。

3) タンタルの定応力試験では、負荷応力の増加にしたがって破断時間は短くなり、水素ぜい化の特徴は破面形態の変化から評価できる。一方、定ひずみ試験においては、水素吸収による試験片の膨張が非常に大きいため、ジルコニウムやチタンと同様の方法で評価することが困難であった。

4) 本年度に整備した薄膜試料作製電解研磨装置は、試料作製時の欠陥の導入が少なく、今後の試験実施に十分な性能を有することが示された。

参考文献

- (参 3.3-1) 出口貴久、外館公生、“超微細加工に関する研究 - 安全性に配慮したジルコニウムの電解エッチング加工-”、埼玉県産業技術総合センター研究報告 第5巻 (2007)
- (参 3.3-2) 西本和俊、才田一幸、松田靖男、藤本哲哉、“R-SUS304ULC/Ta/Zr 爆発接合界面の組織解析 - Zr とステンレス鋼の異材接合に関する研究(第3報)”、溶接学会論文集 第16巻 第3号 (1998) 340-349
- (参 3.3-3) “平成 22 年度 チタン合金の侵入水素定量測定法と環境割れ特性評価(Ⅱ)”、受託研究成果報告書 平成 23 年 3 月 国立大学法人 九州工業大学
- (参 3.3-4) G.E. Fernandez, G. Meyer, H.A. Peretti, “Analysis of the hydride formation kinetics of Zry-4”, Journal of Alloys and Compounds 330-332 (2002) 483-487
- (参 3.3-5) F.M. MAZZOLAI, J. RYLL-NARDZEWSKI, “AN ANELASTIC STUDY OF THE DIFFUSION COEFFICIENT OF HYDRIDE IN α -ZIRCONIUM”, Journal of the Less-Common Metals 49 (1976) 323-327

- (参 3.3-6) 佐藤英一、山田智康、田中寿宗、神保至、“結晶構造による金属・合金の室温クリープ現象の分類”、軽金属 第55巻 第11号 (2005) 604-609
- (参 3.3-7) 松永哲哉、亀山達也、上田章二、佐藤英一、“金属の低温クリープ領域の再評価”、まてりあ 第50巻 第3号 (2011) 105-111
- (参 3.3-8) 沼倉宏、“チタン、ジルコニウム、ハフニウム中の水素の挙動と水素化物形成”、日本金属学会会報 第31号 第6号 (1992) 525-534
- (参 3.3-9) 南雲道彦、“鉄の塑性変形と水素”、鉄と鋼 第66年 第12号 (1980) 1696-1703
- (参 3.3-10) 浅野滋、西野洋一、大塚陸郎、“電解水素チャージによる鉄鋼の固溶硬化と異常軟化現象”、日本金属学会誌 第43巻 第3号 (1979) 241-248
- (参 3.3-11) 渡辺孝、内藤浩光、鈴木堅市、中村泰、“NaCl-HCl 系溶液における工業用純チタンの水素吸収挙動”、鉄と鋼 第72年 (1986) 308-313
- (参 3.3-12) 中佐啓治郎、劉建平、“Ti-6Al-4V 合金の水素化物形成挙動におよぼす応力の影響”、日本金属学会誌第54巻第12号 (1990) 1336-1343
- (参 3.3-13) 松山高康、富高精蔵、土肥祥壮、“タンタル単結晶の水素ぜい性”、材料 第29巻 第316号 1980年 83-87
- (参 3.3-14) 西口廣志、福島良博、松岡三郎、村上敬宜、“1MPa 水素ガスパイプライン用炭素鋼 STPG370(0.19C-0.21Si-0.56Mn, mass%) の引張特性に及ぼす水素と予ひずみの影響”、日本機械学会論文集 (A編) 74巻 743号 (2008) 98-107
- (参 3.3-15) H. PFEIFFER, H. PEISL, “LATTICE EXPANSION OF NIOBIUM AND TANTALUM TO DISSOLVED HYDROGEN AND DEUTERIUM”, PHYSICS LETTERS 60A 4 (1977) 363-364

3.4 ジルコニウムの電気化学特性評価試験

本研究は、ジルコニウム、タンタル及び比較材のチタン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を目的とする。本年度は、異材接合継手を構成する金属のうち特に水素を吸収しやすいと考えられる実機相当のジルコニウムについて電気化学反応特性評価試験ならびに水素侵入・透過試験等を実施し、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、水素侵入・拡散特性を評価する。なお、比較材としてチタンについても試験を実施して比較した。

平成 25 年度においては、以下に示す 3 つの課題に関する試験を実施した。

① 硝酸イオンを含む溶液中におけるジルコニウムおよびチタンの電気化学特性評価

異材接合継手を構成する金属であるジルコニウムについて、再処理工程で利用される高濃度の硝酸を含め、種々濃度に調整した硝酸中における腐食電位、分極曲線の測定を実施、電気化学反応特性を評価した。

② 繰り返し水素チャージ試験によるカソード反応特性の変化

再処理工程で含まれる放射性核種による水の放射線分解によって発生した水素と再処理施設の機器表面との反応によって、水素化物形成したことを想定し、ジルコニウムを強制的にカソード分極したときの、ジルコニウムの電気化学反応の変化について検討した。

③ 定電流水素チャージによる水素侵入深さの評価

カソード分極によって強制的に水素発生反応を生じさせ、そのときの水素化物の形成の調査と水素侵入・透過挙動を検討した。特に、水素チャージ試験と表断面観察を実施することで、ジルコニウム中及び表面における水素化物の形成・成長挙動を検討し、水素侵入・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同様の試験を実施し、その特性を比較した。

3.4.1 装置整備及び試験方法

(1) 試験装置の整備

ジルコニウム、タンタル、チタンなど水素を吸収しやすい金属が、水素を吸収する、もしくは水素と反応したときにおこる材料組織の変化を観察・分析するために、平成 24 年度に走査電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析装置からなる分析走査電子顕微鏡装置（日本電子製 JSM-6010LA）を導入した。導入した装置の外観写真を図 3.4.1-1 に示す。さらに、水素を吸収することや水素と反応して変化した材料組織を詳細に観察するためには、試料作製時に可能な限りその材料組織が変質することや損傷することがないようにすることが重要である。そのため、Ar イオンビームを試料表面に照射することにより試料表面の精密切削加工が可能な、表断面精密ミリング装置（日本電子製 IB-09010CP）を利用した。その装置の外観写真を図 3.4.1-2 に示す。これらの装置を整備し、水素を吸収、反応した金属材料組織を観察するための準備をおこなった。

(2) 試験方法

試験に用いた材料は、純ジルコニウム（ニラコ製、以下 Zr と略記）と純チタン（ニラコ製、以下 Ti と略記）である。Zr および Ti は、SiC 研磨紙の#1000 または#2000 までエタノール中で研磨した。その後、アセトン中で超音波洗浄をおこない、乾燥後供試した。

試験溶液は、特級試薬と超純水で 0.1~7M に調整した HNO₃ である。超純水（18MΩcm）と特級薬品である硝酸（密度 1.38g/cm³、純度 61%）を使って 0.1~7M の HNO₃ 溶液を調製した。本実験では 0.1、0.2、0.5、1、2、3、5、7M の 8 種類の濃度の硝酸溶液を用意した。表 3.4.1-1 に本実験で用いた溶液の硝酸の濃度と pH の関係を示す。

電気化学測定セルは、液量 15mL 程度の 3 電極式セルを用いた。参照電極は、液絡にバイコーラ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/ガルバナスタット（北斗電工製 HZ-3000）と関数発生器（東方技研 2230）により実施した。

分極曲線の測定は、電位走査速度は 1mV/s で実施し、浸漬電位からカソードまたはアノード分極することで行った。カソード分極は、浸漬電位から -10 mA/cm² 流れるまで行った。

電流繰り返しサイクル試験は、0.1、0.2、0.5、1、2M の硝酸中で 0~-5mA/cm² の三角波電流を与え、電位応答を測定する。電流サイクルは、電流走査速度 77 μA/cm²/s（1 サイクルあたり 130 s）、200 サイクル行った。

定電流水素チャージ試験では、0.1、1、3、7M の硝酸中で -5 mA/cm² の電流密度で 24 h まで行った。水素チャージ試験が終了した試料について、昨年度整備した走査型電子顕微鏡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ッシャ IB-09010CP）を利用した。ミリング電圧は 5 kV であった。

表 3.4.1-1 硝酸の濃度と pH の関係

濃度 (M)	0.1	0.2	0.5	1	2	3	5	7
pH	1.22	0.84	0.68	0.36	-0.03	-0.24	-0.59	-0.97



図 3. 4. 1-1 分析走査電子顕微鏡装置外観



図 3. 4. 1-2 表断面精密ミリング装置外観

3.4.2 試験結果

(1) 硝酸イオンを含む溶液中におけるジルコニウムとチタンの電気化学特性

はじめに比較材の Ti について水環境における熱力学的安定化学種を検討する。図 3.4.2-1 は、25 °Cにおける Ti の電位-pH 図 (SHE 電極基準) である。図中に N 種の安定域も示した。再処理工程で問題になるような硝酸中の pH が低い環境 (pH<0) では、Ti(OH)₄ の安定域にはなく、TiO²⁺イオンをはじめ可溶性イオンの安定域が水素発生電位から硝酸イオンの酸化還元域まで幅広く広がっていることがわかる。また、電位が-0.5 V 程度の卑な条件では、TiH₂ など水素化物の安定域となる。温度の影響については、ここでは示していないが、温度の増加とともに可溶性イオンの安定領域が少し高 pH 側に広がる傾向を示している。以上のことから、硝酸環境など低 pH 環境における Ti の熱力学的安定性を考えると、電位と温度の変化によって異なる化学種が安定となることが予想され、この環境における Ti 材料の劣化を調査対象とした場合、温度、電位の影響をパラメータとする必要がある。図中の黄色いハイライトは、今回実験した pH 域であり、再処理工程が関係する化学種を検討できるといえる。

一方、図 3.4.2-2 は、Zr の電位-pH 図である。同様に N 種の安定域についても示している。Zr については、pH が低い環境では、Ti と異なり、より低い pH まで Zr の水酸化物 Zn(OH)₄ の安定領域が広がっている。pH が-0.25 より低くなると、Zn(IV)の可溶性イオンが安定となっている。また、Ti と同様の傾向であるが、Ti よりは 200 mV 程度卑な電位で、ZrH₂ など水素化物が安定となる。温度の影響については、ここでも示していないが、低 pH の環境では、Ti ほどの安定域の変化はおこらず、温度変化の影響は少ないといえる。よって、反応速度の議論はできないが、化学種の安定性のみからいえば、常温付近の温度での試験でも 100°C程度で起こる現象を推察することができる。また、黄色のハイライトは今回の実験した pH 域であるが、pH に敏感に表面状態が変化する可能性がある。もちろんこれらの図が示すのは、熱力学的な安定種でありそれらの形成が速度論的に観測可能な時間で起こっているかは表面分析等の結果を待たねばならない。

そこで、種々の濃度の硝酸中において、腐食電位の変化をモニタした。その結果が、図 3.1-3 である。硝酸濃度が 2~3M より低い場合は、硝酸濃度の増加にともなって、Zr、Ti とも腐食電位が貴方向シフトしていることがわかる。一方、硝酸濃度が 2~3M の条件では、腐食電位が約 1V 程度急激に高くなっている。このとき腐食電位の電位域を図 3.4.2-1 および図 3.4.2-2 と比べると、可溶性イオンの安定域にあることがわかる。このような腐食電位の変化の原因を調査するために、種々の硝酸濃度の環境においてアノードおよびカソード分極曲線を測定し、以下で結果を議論、考察する。

図 3.4.2-4~図 3.4.2-11 は Ti および Zr の硝酸中における分極曲線である。大きく分けて 3M 硝酸を境にして分極曲線の形状が変化していることがわかり、腐食電位の変化と対応しているといえる。硝酸濃度が 2M 以下の場合、腐食電位からカソード分極すると電流が直線的に増加していることがわかる。すなわち、このような硝酸濃度範囲でのカソード反応はプロトン

の還元による水素発生反応であることを示す。一方、アノード反応は、Ti および Zr の活性溶解であるといえる。これは、先の電位-pH 図からも予想された結果である。ただし、活性溶解のピーク自体は小さく、電位の増加とともに不動態化しているので急速な溶解は生じていないといえる。以上から、このような低硝酸濃度域では、腐食電位において水素発生のカソード反応と Ti および Zr の溶解反応が生じていることがわかる。また、水素発生反応の電流増加を観察すると、2M 硝酸までの低濃度域では、Zr の方が水素過電圧が高く、水素発生反応の活性が Ti に比べて弱いといえる。このことについては、繰り返し電流サイクル試験のところでより詳細に検討する。アノード反応についても、大きな差はないが若干 Zr の方が耐食的である挙動を示していた。

次に、硝酸濃度が 3M 以上の場合について考察する。まず大きな違いは、腐食電位が高く、電位をカソード方向に変化させると、いわゆる限界電流を示し、さらにカソード分極すると水素発生電流が観察された。また、限界電流は、硝酸濃度の増加にともない比例的ではないものの増加していることがわかる。このことから、この限界域は硝酸イオンの還元反応であるといえる。図 3.4.2-1 および図 3.4.2-2 に示したように、今回の pH 範囲では硝酸イオン NO_3^- (N の酸化数 V) がより低い酸化数への還元反応がおこると考えられる。硝酸濃度の増加とともに、アノード分極曲線の活性ピークが見えなくなってきており、カソード反応が活性溶解ピークを飛び越え、不動態域で腐食電位を示していることがわかる。硝酸イオンの還元反応の活性は若干 Ti の方が高いように感じられるが、明確な違いはない。ただ、Zr の方が Ti より耐食的であるので、腐食速度は Zr の方小さいといえる。

図 3.4.2-12 は、種々の硝酸濃度に対して Ti および Zr のカソード分極曲線を比較したものである。2M 程度の低硝酸濃度環境では、硝酸濃度の増加とともに水素発生反応が促進されている。一方、3M 以上においては、硝酸イオンと思われる還元反応がカソード反応の主反応となり、その酸化還元電位が極めて高い電位にあるので、一気に腐食電位が高くなっている。腐食電位の傾向を硝酸濃度とともに整理したものを図 3.4.2-13 に示す。図より、Ti、Zr とも腐食電位が硝酸濃度に強く依存していることがわかる。

以上のことから、再処理工程において想定される高濃度硝酸環境中では Zr、Ti とも高い腐食電位となるが、いずれも速度論的には不動態化していると考えられた。図 3.4.2-13 には、Zr および Ti を $-10\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度までカソード分極したときの腐食電位を示したが、Ti、Zr いずれの場合でも、カソード分極後の腐食電位が分極前に比べ若干高い値を示した。これは、強くカソード分極することで水素化物層が形成するなど表面状態が変化し、それによって水素発生反応の活性が変化したと考えられる。以下の節でこのことについて繰り返し電流サイクル試験により検討する。

(2) 繰り返し水素チャージ試験によるカソード反応特性の変化

再処理工程では、放射性核種による水の放射線分解により発生した水素が Zr や Ti 表面と反

応して、水素化物が形成し、水素脆化割れする可能性を評価することが装置安全性の担保には必要である。図 3.4.2-1 および図 3.4.2-2 に示したように、熱力学的には卑な電位域で Zr および Ti の水素化物が形成するといえる。しかし、硝酸濃度が高くなると電位が貴にシフトすること、またたとえ水素が発生するにしても水素化物が形成する電位域よりも水素線（プロトンと水素ガスの平衡線）がかなり離れていることから、硝酸に Ti や Zr を浸漬した状態では水素化物が形成しにくいと熱力学的には考察される。

ただ、何らかの原因で水素化物が形成できる電位に降られた状態を模擬するため、Ti を繰り返しカソード分極して、連続的に水素チャージをおこなった。図 3.4.2-14～図 3.4.2-18 は、カソード反応の主たる反応が水素発生反応となる 2M 以下の硝酸環境中で測定したカソード分極曲線を示したものである。図より Ti に比べ Zr の水素過電圧がかなり大きく、同じ電流を流すために大きく分極されていることがわかる。ただ、サイクル数の増加にともない、水素発生反応の活性が改善し、水素過電圧が低下している。この傾向は、図 3.4.2-19～図 3.4.2-21 に整理したサイクル数と分極電位の関係から良く把握することができる。今回の実験では、熱力学的に亜水素化物が形成できると考えられる電位域までカソード分極しているため、Zr における水素過電圧改善は表面層に生じた水素化物層が原因であると考えている。Ti については Zr よりも高い電位において水素化物が安定であることから、今回の条件で熱力学的には水素化物層が表面に形成していると考えられるが、Zr のような水素過電圧の変化はおこらなかった。図 3.4.2-22 には、硝酸濃度に対して 200 サイクル後の分極電位を整理したが、硝酸濃度が高くなると水素発生反応自体が促進されるので当然水素過電圧が小さく、Ti と同様の変化を示している。

前段落で述べたように、特に Zr について水素化物形成が水素過電圧の減少と関係していると予想される。そこで、サイクル試験前後の表面の違いを観察した。図 3.4.2-23 は研磨直後の Ti と Zr の高倍率二次電子像である。Ti では研磨線とともに穴が空いた傷のような陥没部分が多数みられるが部分が観察されるが、これが初期状態であるとして、このあとの SEM 像と比較した。

図 3.4.2-24 および図 3.4.2-25 は、Zr および Ti について種々の硝酸濃度の電位サイクル試験を実施し、200 サイクル後の表面 SEM 像である。Zr および Ti ともほとんど明確な変化が観察されなかった。これは、カソード分極の度合いは大きいとはいえ、繰り返し試験であるため、その分極電位にさらされている時間が短いため、極表面層のみに水素化物形成などの変化がおこったためであるといえる。そこで、次の節で比較的長時間定電流分極し、表面状態を観察しやすいように変化させて同様の考察を試み、同時に、水素がチャージされることによる水素化物層の形成厚さを観察し、水素侵入・透過挙動考察した。

(3) 定電流水素チャージによる水素侵入深さの評価

上記(2)の実験から、Zr を硝酸中においてカソード分極することにより、水素発生過電圧の

低下が観察され、それが表面に形成すると熱力学的に予測される水素化物層によると推察した。しかし、分極時間が短かったために、水素化物層の観察には至らなかった。そこで、この節では定電流水素チャージにより、Zr および Ti 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。

実験は、Zr および Ti を 0.1~7M の硝酸中で 24h、 -5 mA/cm^2 で定電流分極した。図 3.4.2-26 は、このときの電位の経時変化を示したものである。Zr では 1 時間を過ぎたあたりから電位が貴にシフトし、表面状態が変化し、また安定化したことがわかる。Ti については、電流サイクル試験の結果に一致して、電位変化は 1M までの低濃度側を除いて、明確にみられなかった。Zr および Ti のいずれの実験条件においても、熱力学的には水素化物が形成する電位まで分極されている (7M であっても初期においては) ことが確認されている。

図 3.4.2-27~図 3.4.2-34 は、種々の濃度の硝酸中で 1h および 24h 定電流試験した後の Zr および Ti の表面二次電子像である。明確な変化は画像からは捉えにくい、図 3.4.2-32 に示すように、1M 硝酸中で実験した Ti の場合、24h 後には明確に表面が荒れていることがわかる。この条件では、主たるカソード反応が、プロトン還元による水素発生から硝酸イオンの還元反応に変化する直前の濃度であり、かつ水素発生が最も活発である条件であるので、このような表面変化は水素化物形成によるものであると考えられる。そこで、24h 分極後の Ti および Zr 表面について XRD 測定を行った。図 3.4.2-35 にその結果を示す。図より、Ti については、Ti バルクのピークと水素化物のピークが一致しており、明確に水素化物のピークとはいえなかった。一方、Zr については、3M 硝酸の条件で実施したため、分極開始後数時間だけ ZrH_2 安定電位域にあり、さらに水素発生電流も硝酸イオンの還元有一部分担されるために少なかったといえる。このような条件であっても XRD パターンにおいて、微弱ながら水素化物のピークがいくつか得られ、表面に水素化物が形成しているといえる。

次に、最も水素発生反応が活発である 1M 硝酸の条件で 24h 定電流分極した Ti および Zr について、クロスセクションポリッシュによって断面加工した Ti および Zr 試料について走査型電子顕微鏡により観察した。その結果を図 3.4.2-36~図 3.4.2-41 に示す。図 3.4.2-36 は、Zr であるが、断面近傍に厚さ $1 \mu\text{m}$ 程度のこぶ状の組織が観察された。同図(b)では、断面加工時の Ar ビームの漏れによってソフトエッチングされており、こぶ状組織が樹脂状にエッチングされている。また、図 3.4.2-37 においては、Zr 表面付近に一部割れもしくは剥離した後が観察されている。同図(a)では、Zr バルクと明確な組織の違い、さらに剥離によるすきまが観察された。以上の観察結果、XRD の結果、および分極電位の考察から、Zr 表面に形成したこの層が Zr 水素化物層であるといえる。図 3.4.2-38 は硝フッ酸によりエッチングし、水素化物層をより明確に組織出ししようと試みた結果であるが、オーバーエッチングのためか、数十 μm にわたり組織変化がみられた。これについては、今後エッチング条件を見直し、次年度以降再度実施する。

一方、図 3.4.2-39~図 3.4.2-41 は、1M 硝酸中で定電流試験した Ti の結果である。図 3.4.2-39

より、Ti 表面に Ti バルクとは異なる組織が観察された。また、図 3.4.2-40 において断面観察した結果、表面近傍の Ti 内部に一部割れが観察された。この割れは、Ti バルクと表面組織が異なっていることを示唆するものである。図 3.4.2-41 は、硝フッ酸によりエッチングした後の断面観察写真である。この図より、明確に表面組織が現出でき、これが Ti の水素化物層であると判断した。

昨年度の研究において、Ti 水素化物層を分析走査電子顕微鏡により観察した結果、水素化物層厚さを見積もると約 $20\mu\text{m}$ であり、化学エッチングしたときに見積もられた値と近い値を示した。このことから、図 3.4.2-41 で観察された表層が水素化物層と考えるには、XRD、電位条件含め妥当であるといえる。

そこで、これら Zr および Ti について、同一溶液 (1M 硝酸)、同一電流条件 ($-5\text{mA}/\text{cm}^2$) で表面に形成した水素化物層厚さを測定した。ただし、Zr については 1h では正確な観察が今回はできなかったため、24h の結果のみを利用した。図 3.4.2-42 は、生成した水素化物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。Zr についてはデータが一点しかないため明快な線形性は強調できないが、Ti については線形関係が成り立っているといえる。すなわち、放物線速度則で水素化物層が成長しているといえる。このとき、成長した物質である水素化物層についてその厚さを d 、水素拡散係数を D_{H} とすると、以下の式(3.4.2-1)が成立する。

$$d = (D_{\text{H}}t)^{1/2} \quad (3.4.2-1)$$

この式を使って、Zr および Ti の常温 (25°C) における水素拡散係数 D_{H} を見積もった。その結果、Ti および Zr の水素拡散係数は、

$$D_{\text{H}}(\text{Ti}) = 4.7 \times 10^{-16} (\text{m}^2 / \text{s})$$

$$D_{\text{H}}(\text{Zr}) = 1.6 \times 10^{-18} (\text{m}^2 / \text{s})$$

となった。すなわち、Zr 中の水素の拡散は、Ti に比べ、常温において 2 桁程度小さいことがわかった。

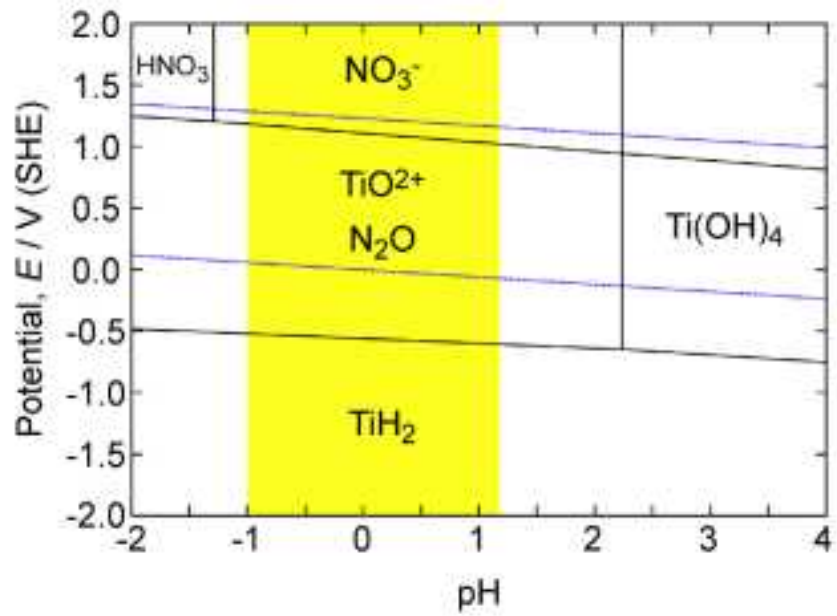


図 3. 4. 2-1 Ti の電位-pH 図 (25°C)

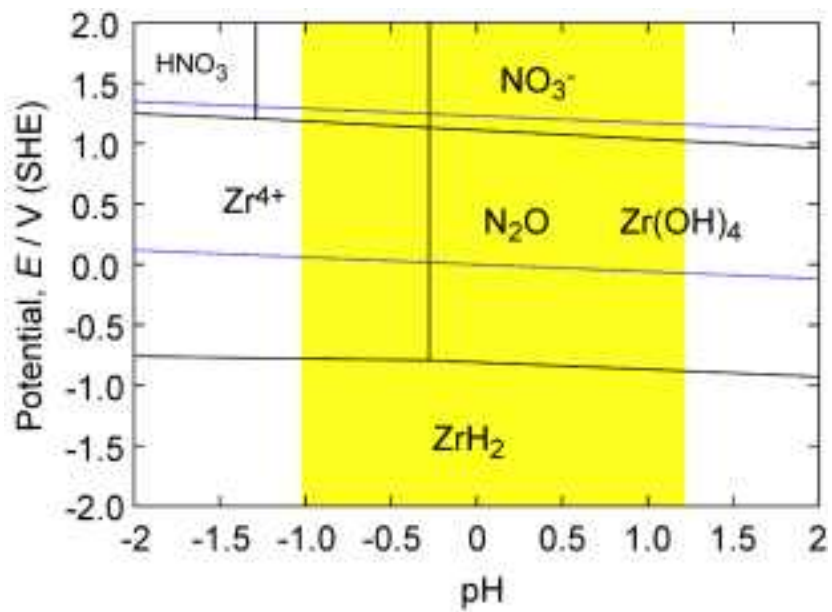


図 3. 4. 2-2 Zr の電位-pH 図 (25°C)

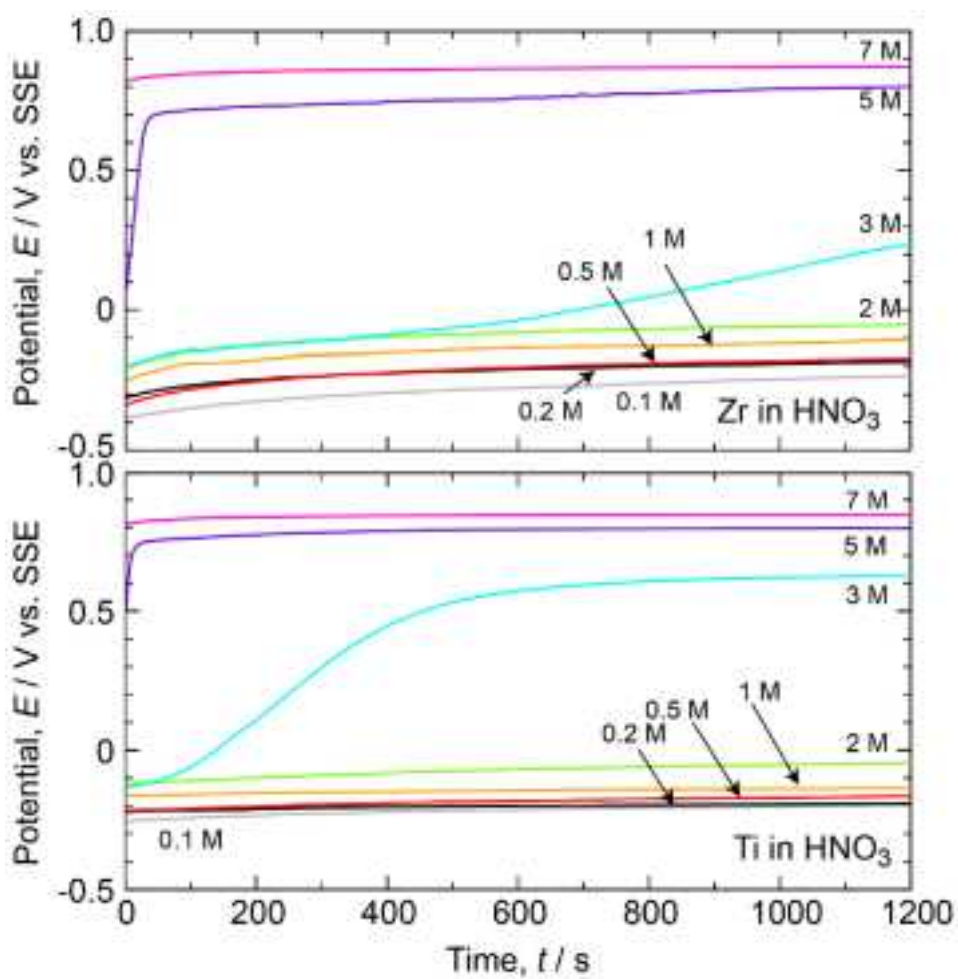


図 3. 4. 2-3 Zr およびTi の硝酸中における腐食電位の経時変化

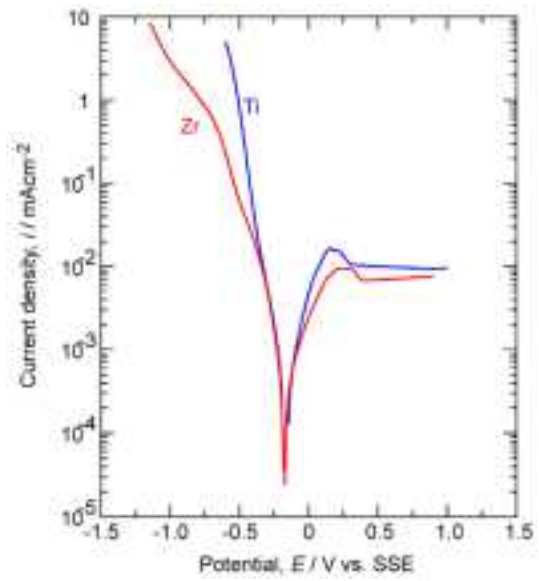
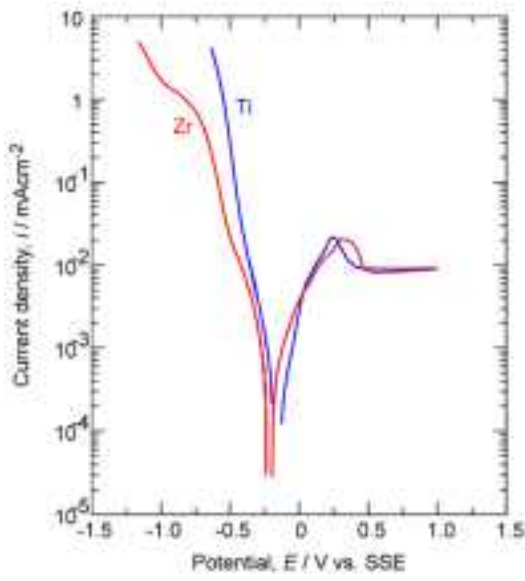


図 3. 4. 2-4 0.1M HNO₃ 中の Zr と Ti の分極曲線 図 3. 4. 2-5 0.2M HNO₃ 中の Zr と Ti の分極曲線

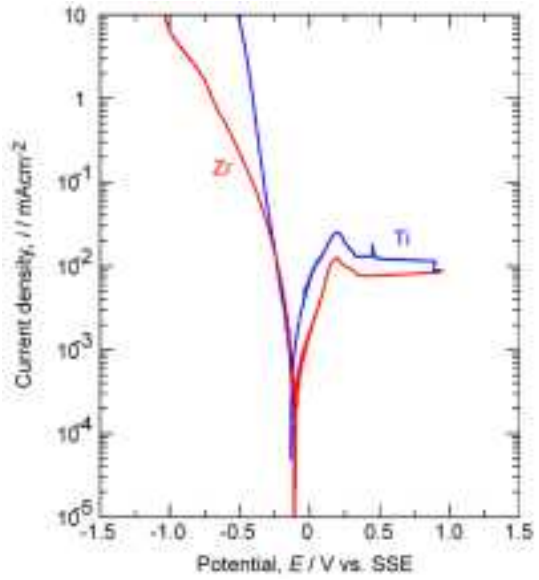
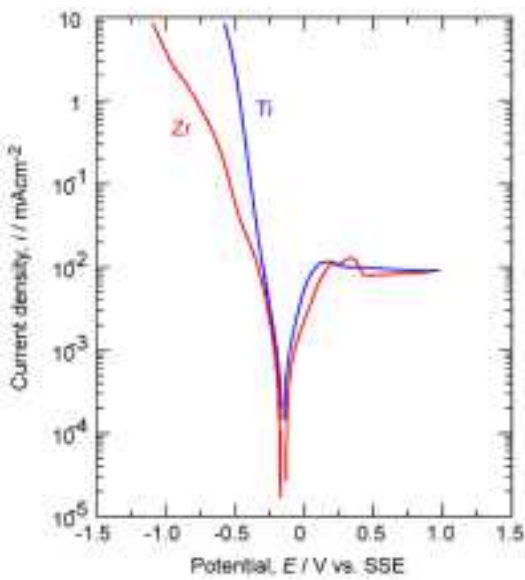


図 3. 4. 2-6 0.5M HNO₃ 中の Zr と Ti の分極曲線 図 3. 4. 2-7 1M HNO₃ 中の Zr と Ti の分極曲線

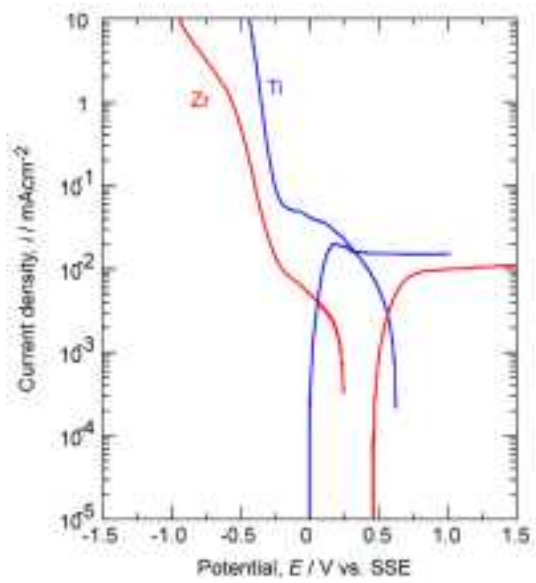
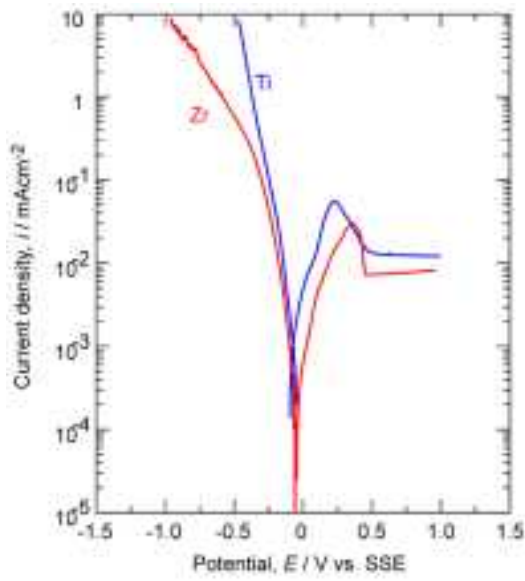


図 3. 4. 2-8 2M HNO₃ 中の Zr と Ti の分極曲線 図 3. 4. 2-9 3M HNO₃ 中の Zr と Ti の分極曲線

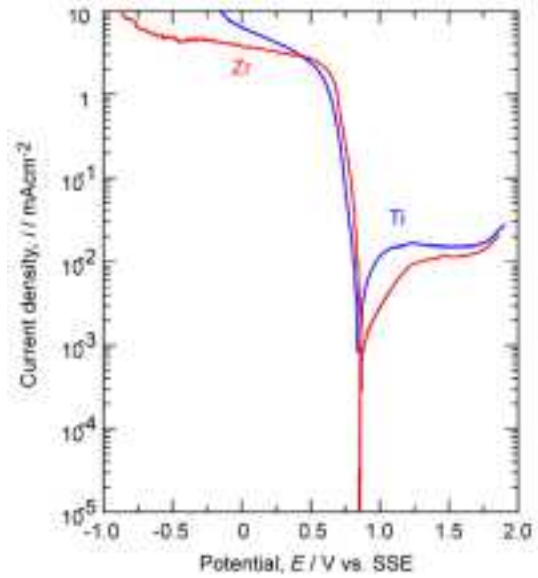
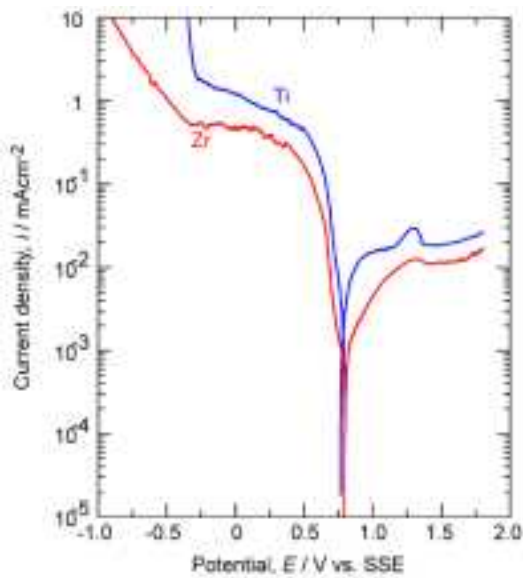


図 3. 4. 2-10 5M HNO₃ 中の Zr と Ti の分極曲線 図 3. 4. 2-11 7M HNO₃ 中の Zr と Ti の分極曲線

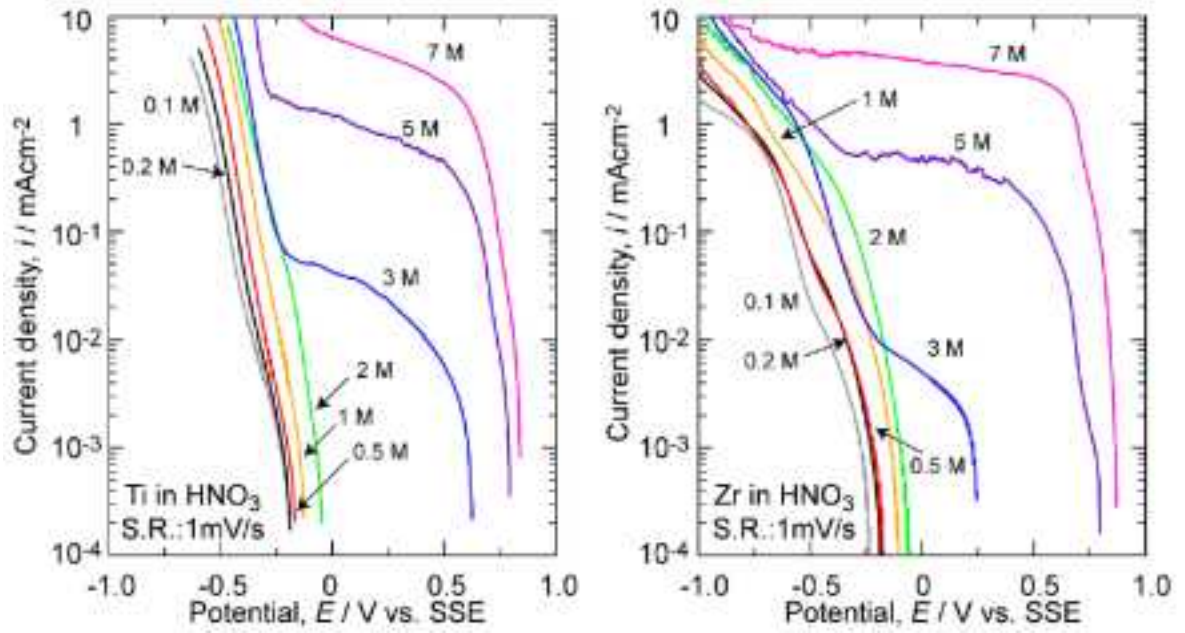


図 3. 4. 2-12 種々の濃度の HNO_3 中における Zr と Ti のカソード分極曲線

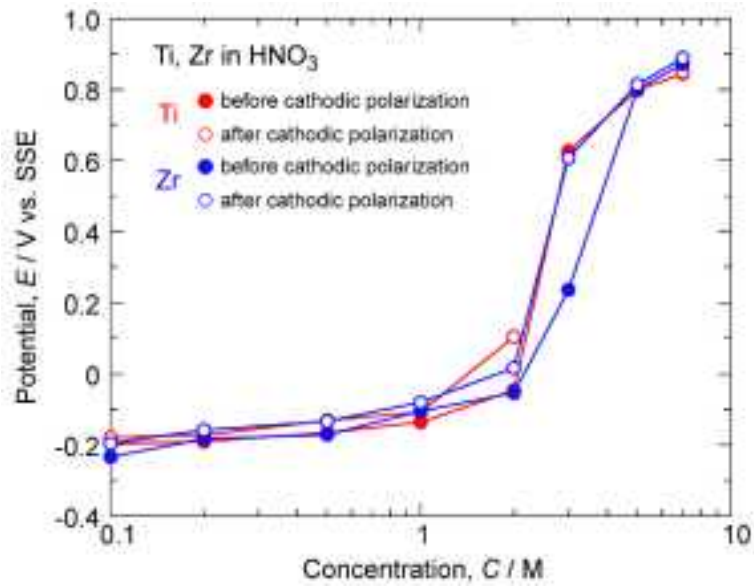


図 3. 4. 2-13 Zr と Ti の腐食電位におよぼす HNO_3 濃度の影響

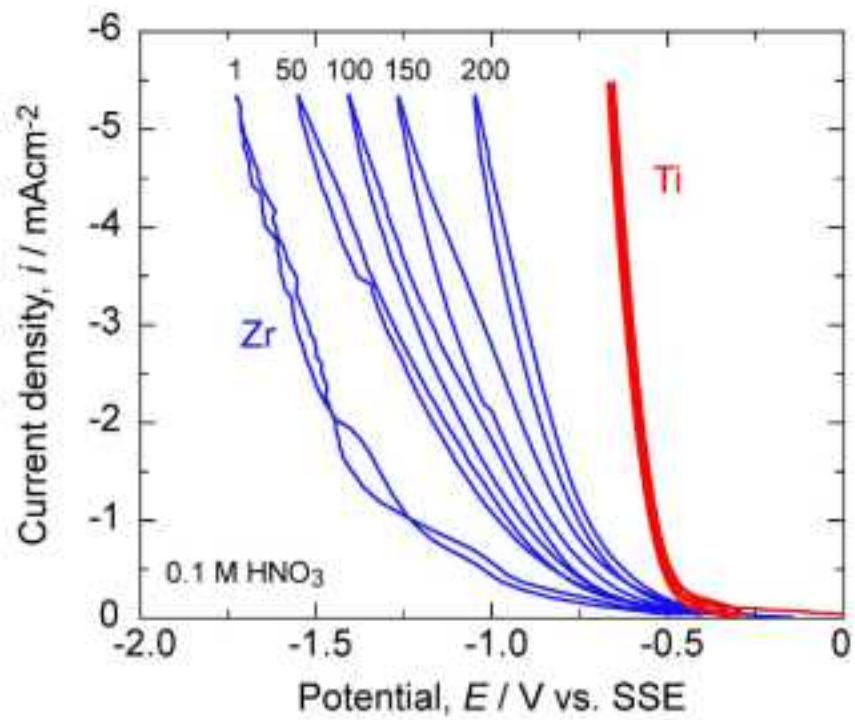


図 3.4.2-14 0.1M HNO₃ 中における Zr と Ti の繰り返しカソード分極曲線

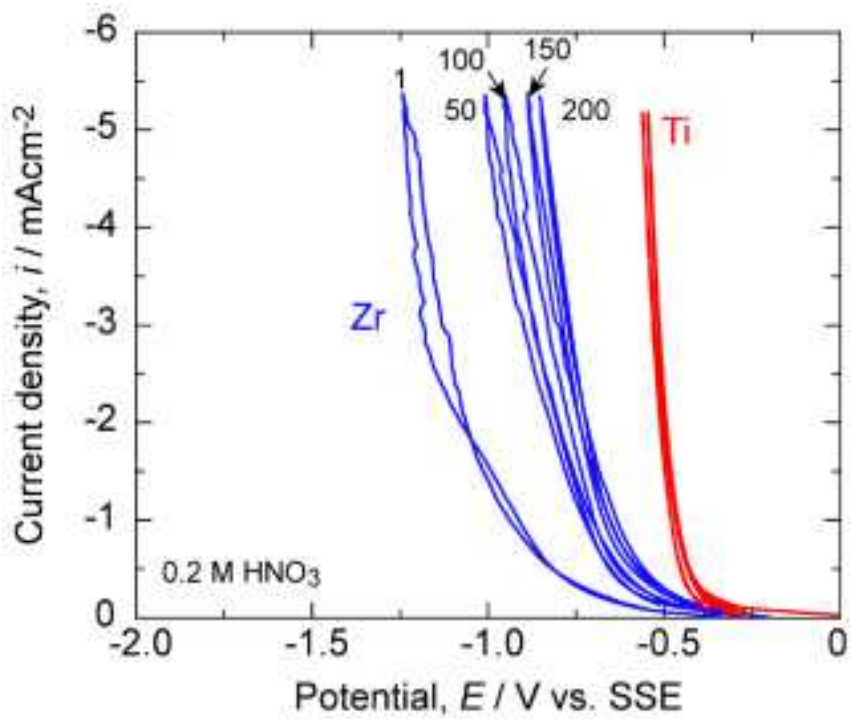


図 3.4.2-15 0.2M HNO₃ 中における Zr と Ti の繰り返しカソード分極曲線

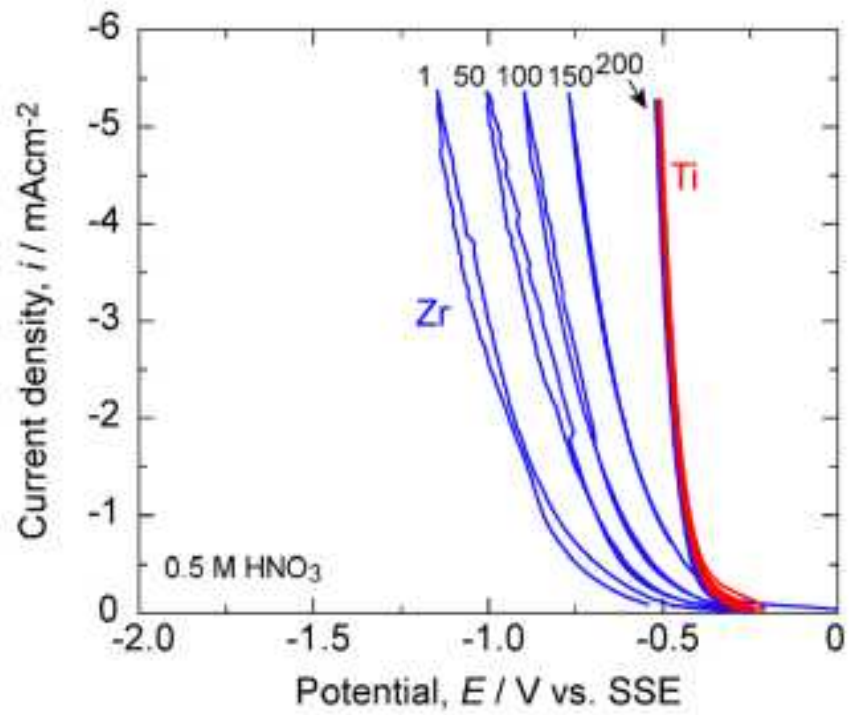


図 3.4.2-16 0.5M HNO₃ 中における Zr と Ti の繰り返しカソード分極曲線

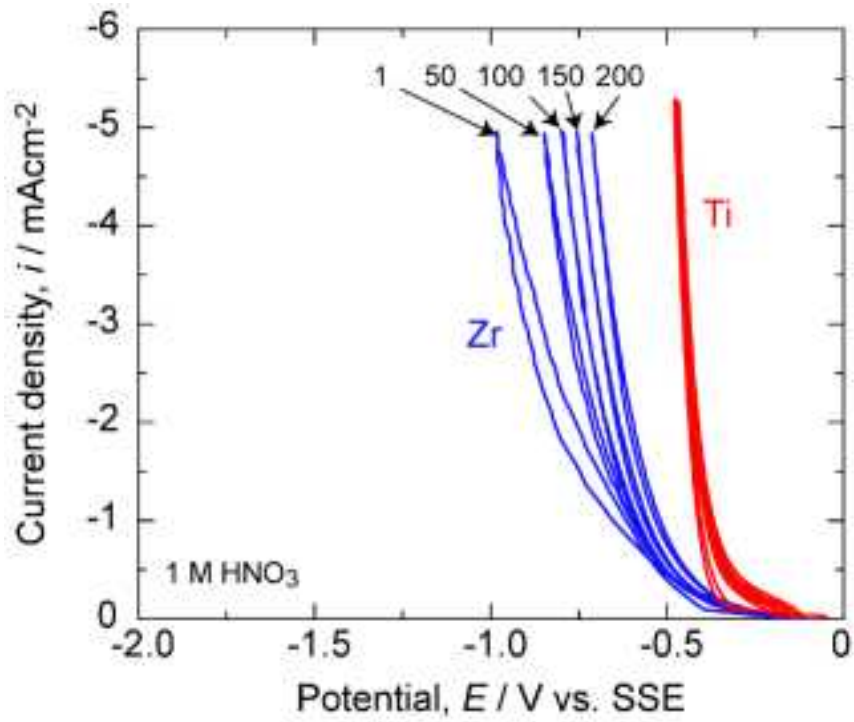


図 3.4.2-17 1M HNO₃ 中における Zr と Ti の繰り返しカソード分極曲線

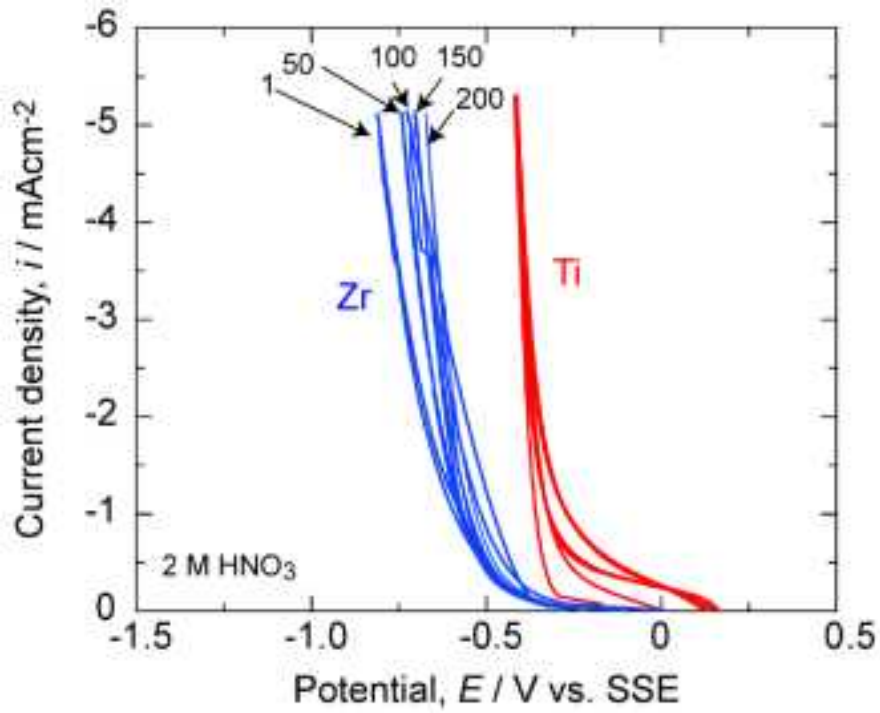


図 3.4.2-18 2M HNO₃ 中における Zr と Ti の繰り返しカソード分極曲線

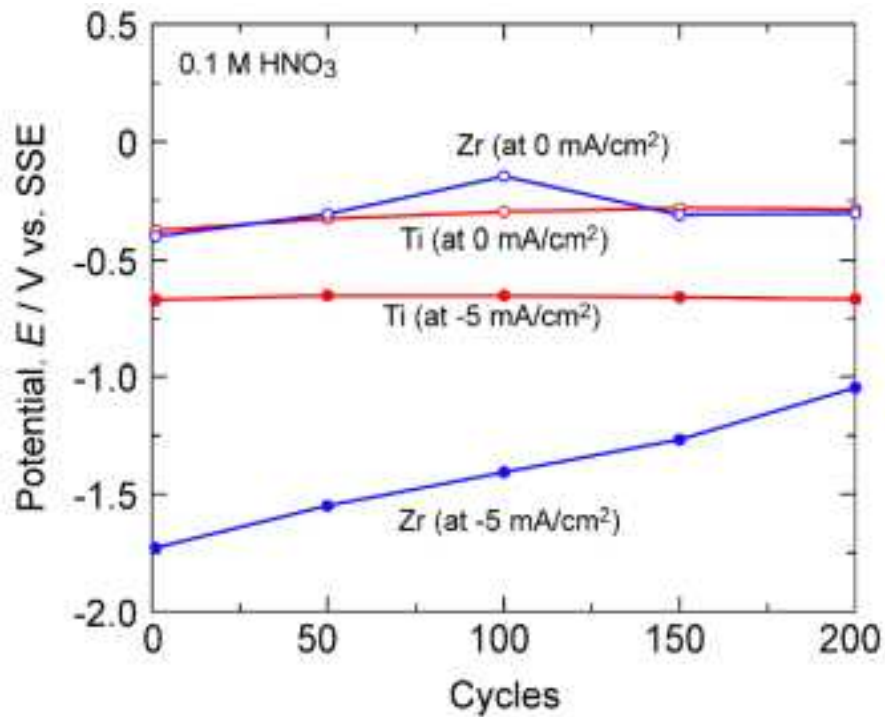


図 3.4.2-19 0.1M HNO₃ 中における Zr と Ti の繰り返しカソード分極時における電位変化

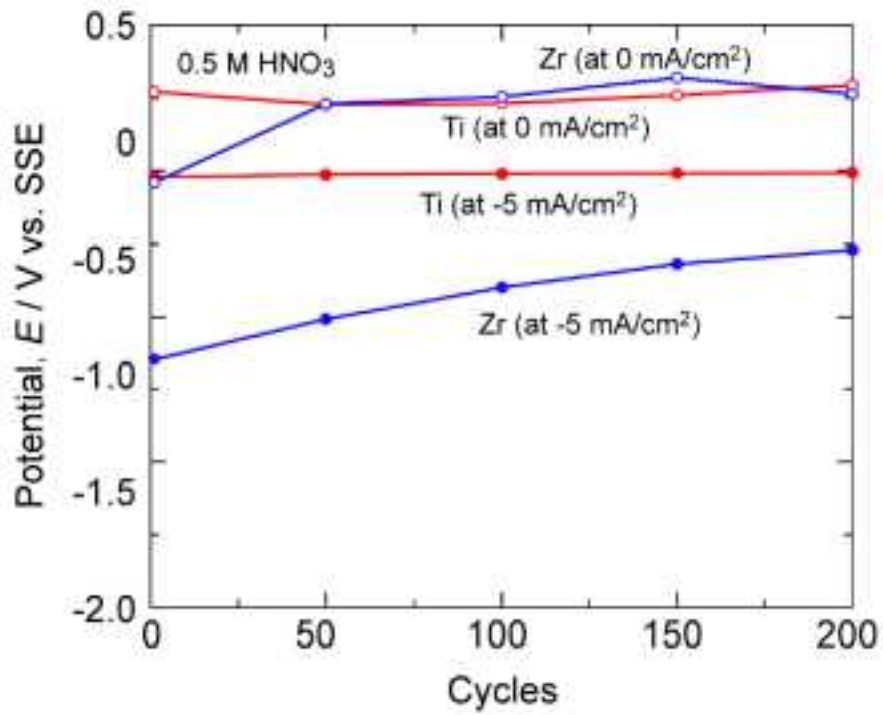


図 3.4.2-20 0.5 M HNO₃ 中における Zr と Ti の繰り返しカソード分極時における電位変化

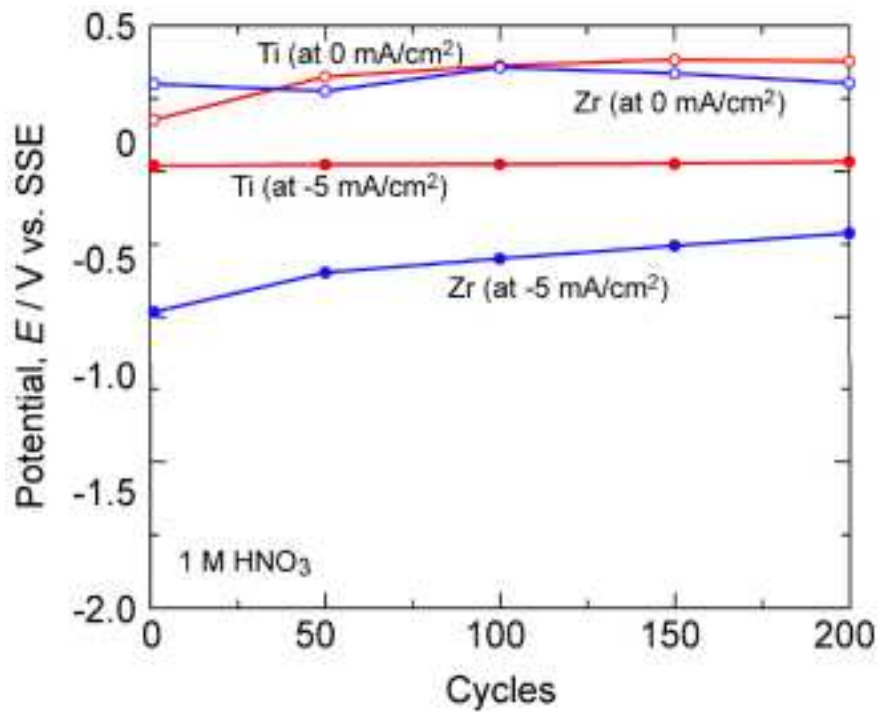


図 3.4.2-21 1 M HNO₃ 中における Zr と Ti の繰り返しカソード分極時における電位変化

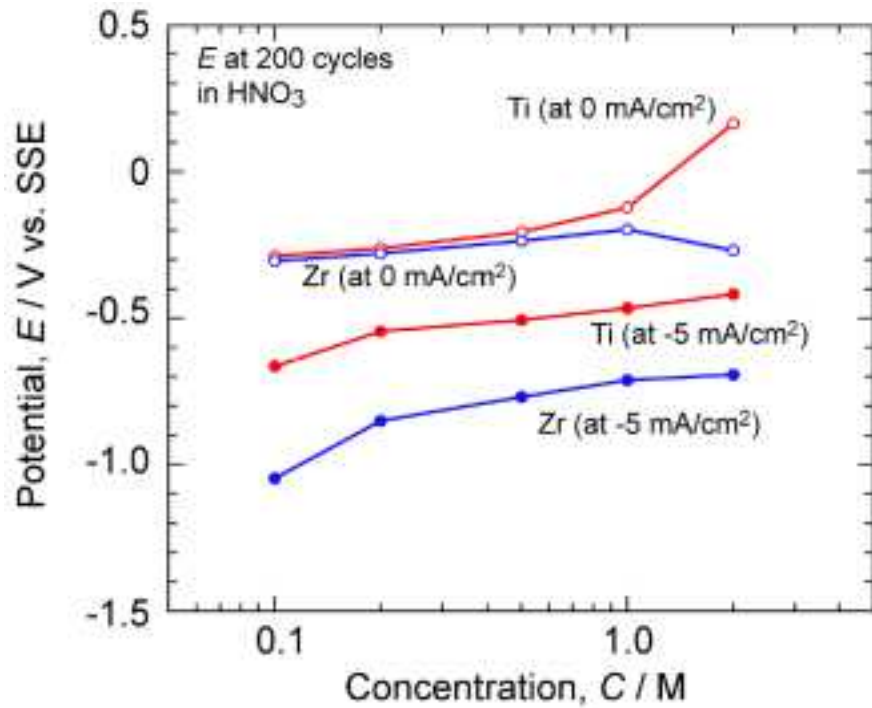


図 3.4.2-22 Zr および Ti の HNO_3 中における繰り返しカソード分極試験における 200 サイクル後の分極電位と HNO_3 濃度との関係

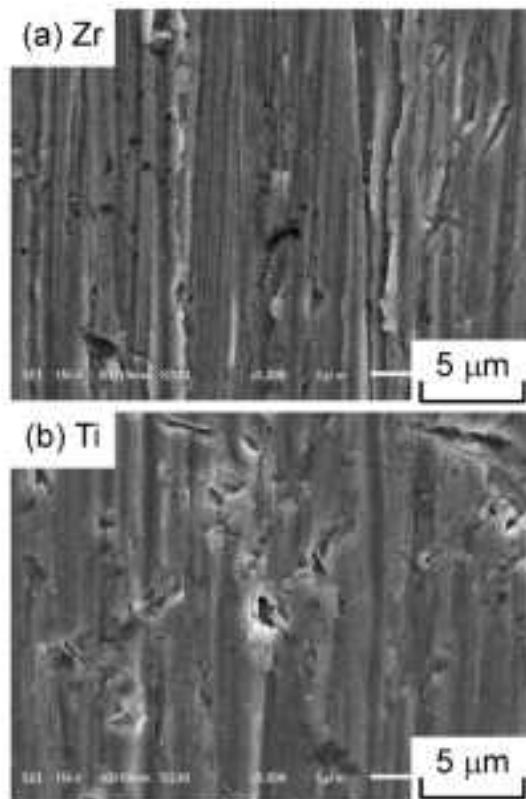


図 3.4.2-23 繰り返しカソード分極試験前の Zr および Ti の表面二次電子像

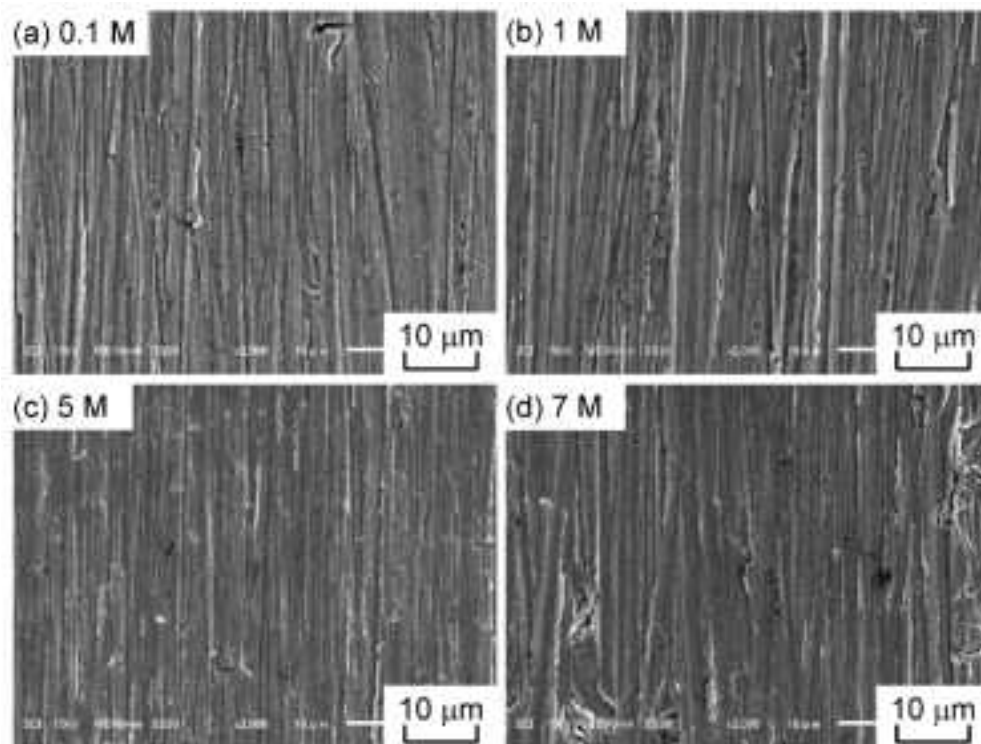


図 3.4.2-24 種々の濃度の HNO₃ 中における繰り返しカソード分極 200 サイクル後の Zr の二次電子像

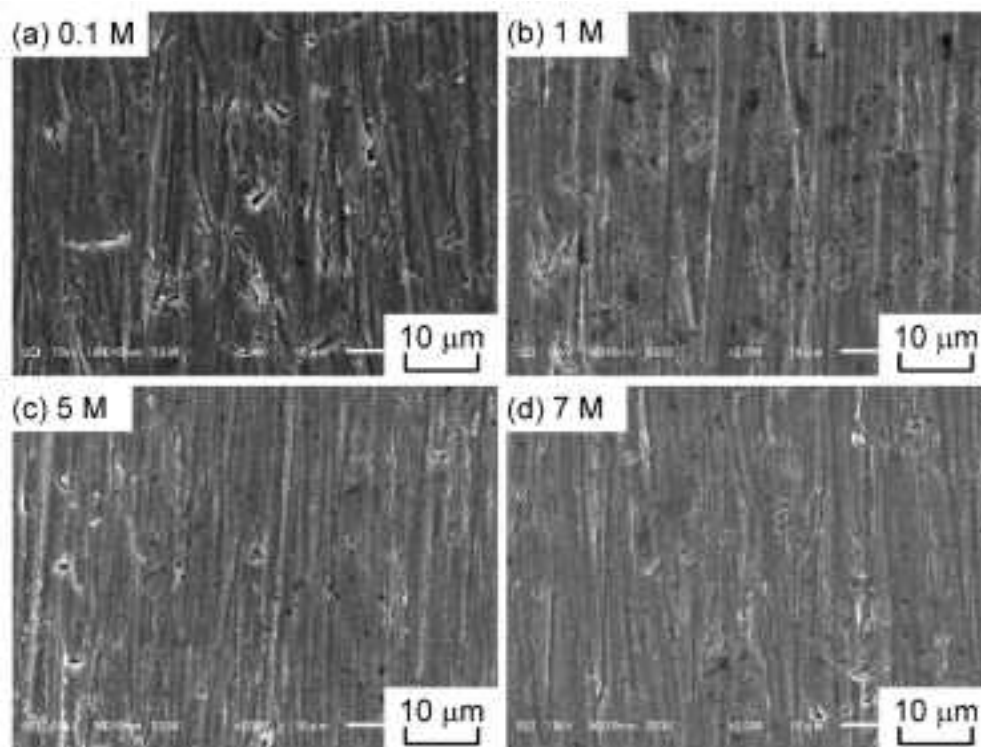


図 3.4.2-25 種々の濃度の HNO₃ 中における繰り返しカソード分極 200 サイクル後の Ti の二次電子像

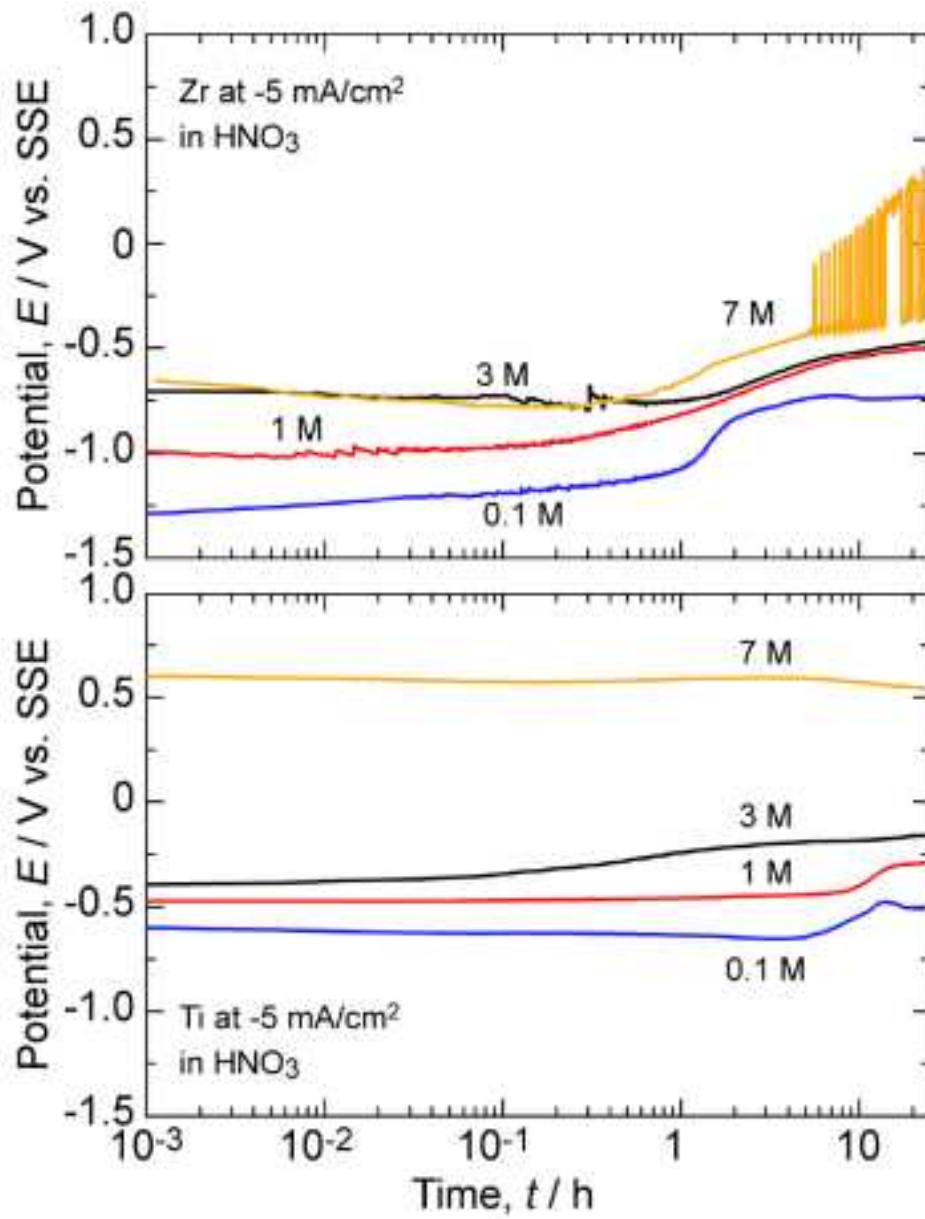


図 3.4. 2-26 種々の濃度の HNO₃ 中、定電流分極下 (-5mA/cm²) における Zr および Ti の電位変化

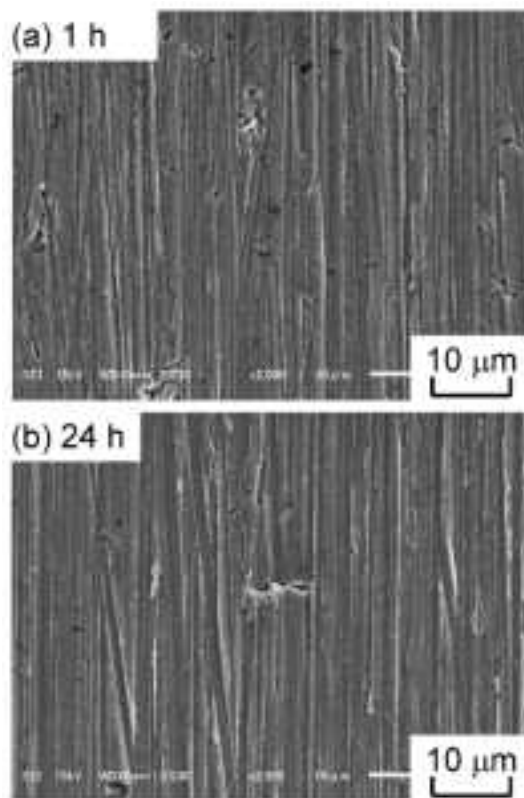


図 3. 4. 2-27 0.1M HNO₃ 中、定電流分極下 (-5mA/cm²) 後における Zr の表面二次電子像

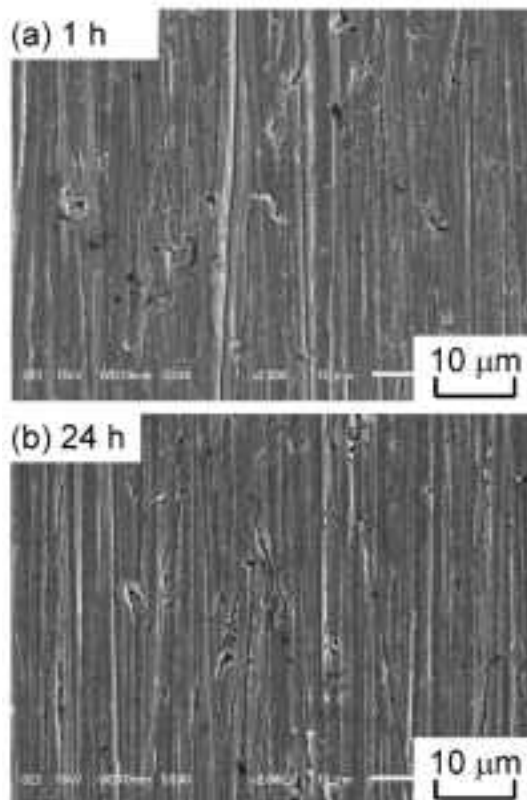


図 3. 4. 2-28 1M HNO₃ 中、定電流分極下 (-5mA/m²) 後における Zr の表面二次電子像

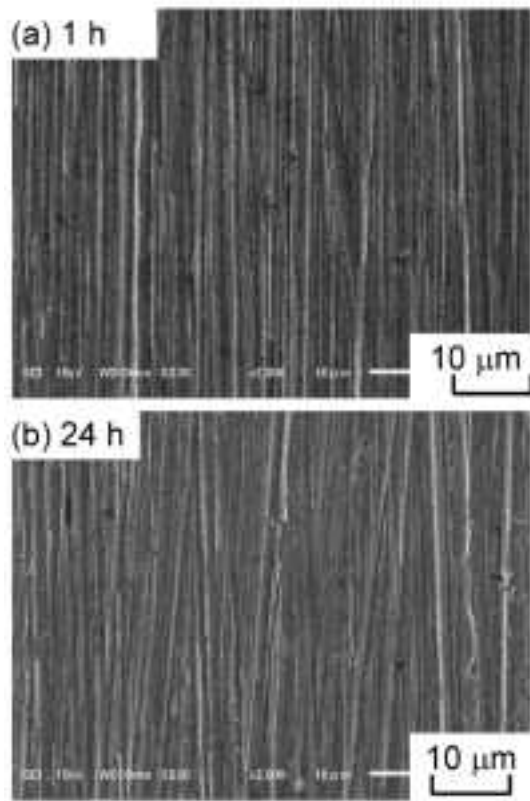


図 3. 4. 2-29 3M HNO₃ 中、定電流分極下 ($-5\text{mA}/\text{m}^2$) 後における Zr の表面二次電子像

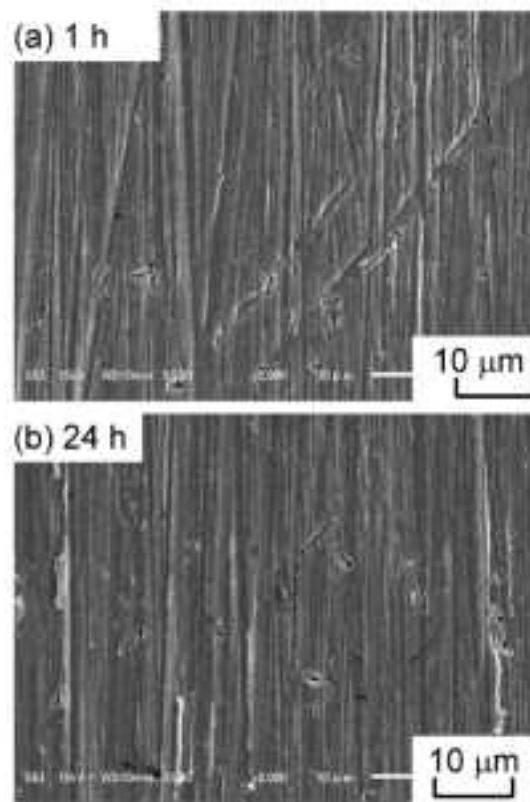


図 3. 4. 2-30 7M HNO₃ 中、定電流分極下 ($-5\text{mA}/\text{cm}^2$) 後における Zr の表面二次電子像

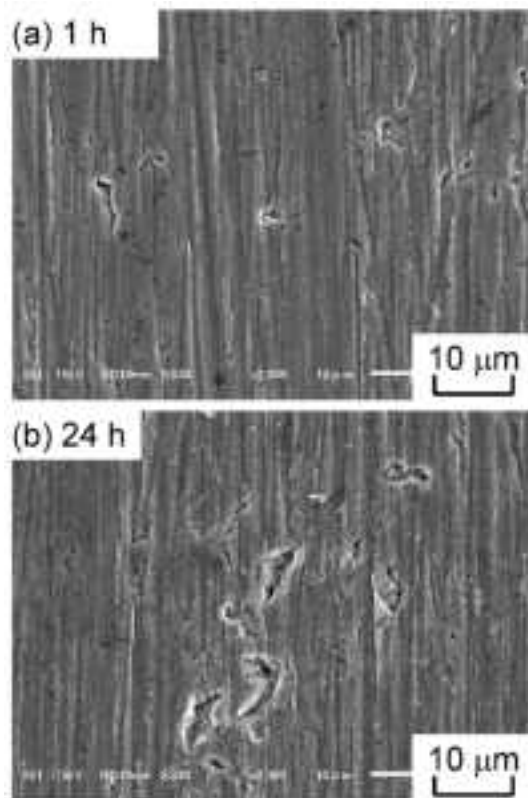


図 3. 4. 2-31 0. 1M HNO_3 中、定電流分極下 ($-5\text{mA}/\text{m}^2$) 後における Ti の表面二次電子像

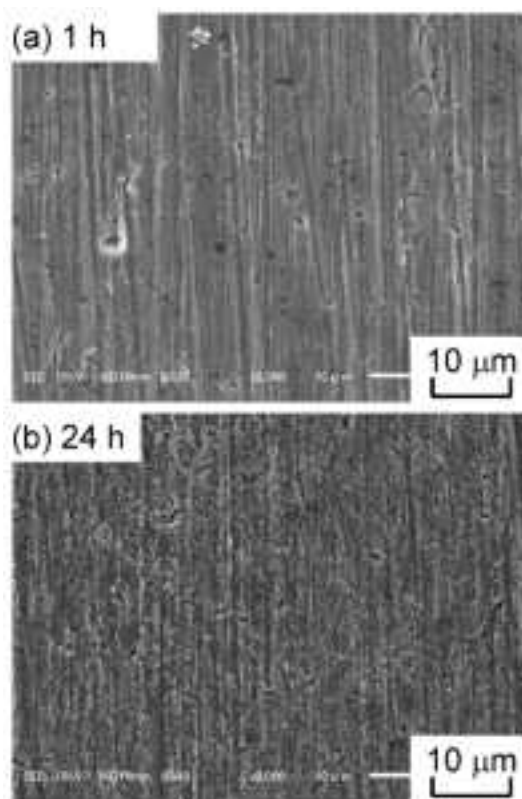


図 3. 4. 2-32 1M HNO_3 中、定電流分極下 ($-5\text{mA}/\text{cm}^2$) 後における Ti の表面二次電子像

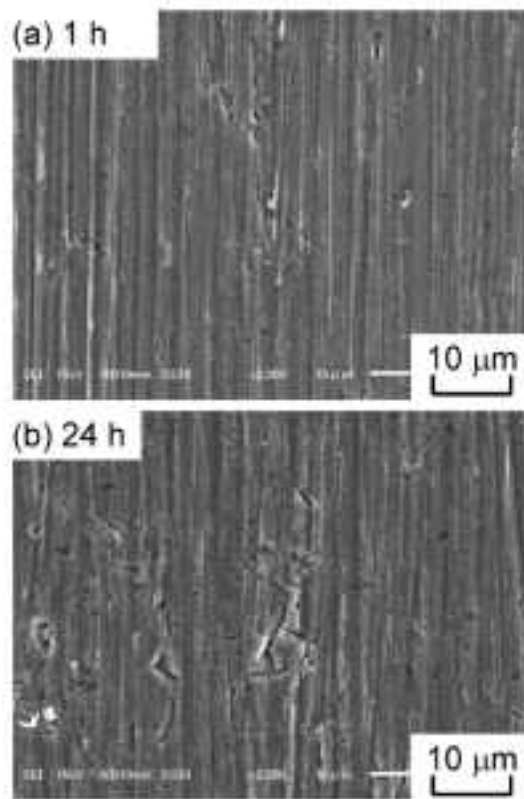


図 3. 4. 2-33 3M HNO₃ 中、定電流分極下 (-5mA/cm²) 後における Ti の表面二次電子像

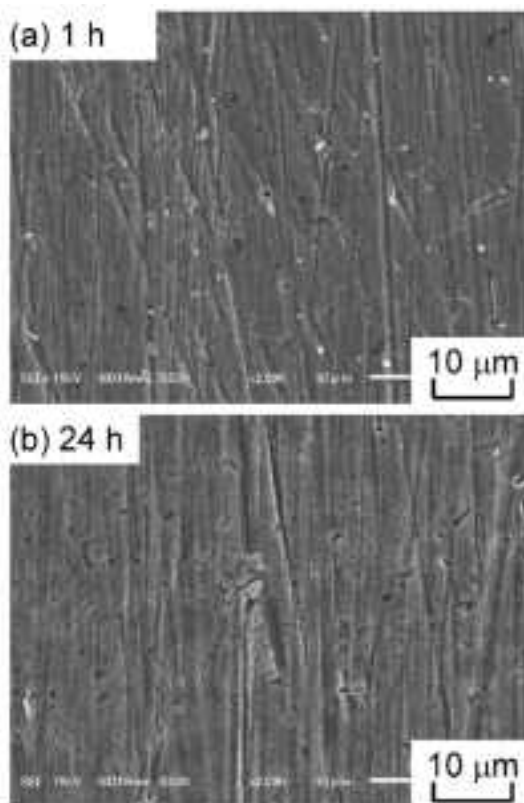


図 3. 4. 2-34 7M HNO₃ 中、定電流分極下 (-5mA/m²) 後における Ti の表面二次電子像

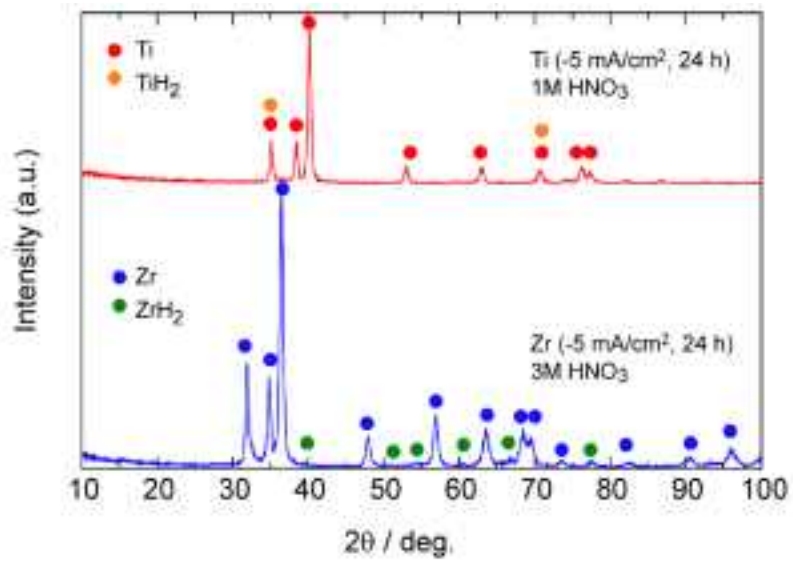


図 3. 4. 2-35 HNO₃ 中、定電流分極 (-5mA/cm²) 後における Zr および Ti の XRD パターン

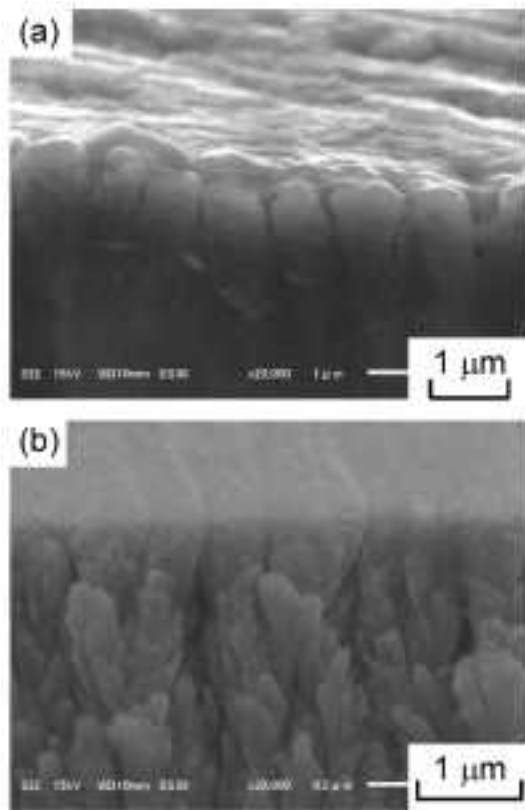


図 3.4.2-36 1M HNO₃ 中、定電流分極 (-5mA/cm²) 後における Zr 表面二次電子像

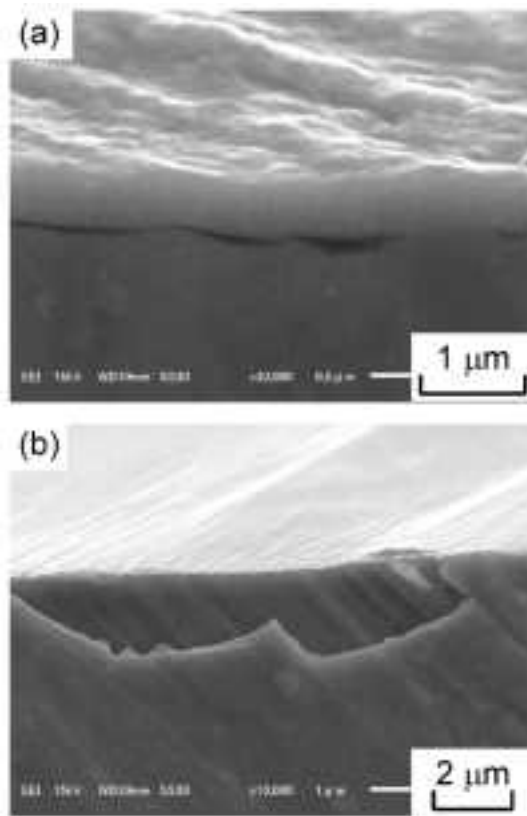


図 3.4.2-37 1M HNO₃ 中、定電流分極 (-5mA/cm²) 後における Zr の表面二次電子像

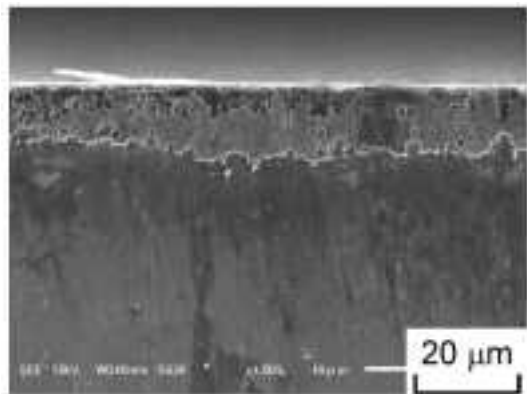


図 3.4.2-38 1M HNO₃ 中、定電流分極 (-5mA/cm²) 後における Zr を硝フッ酸エッチングしたときの断面二次電子像

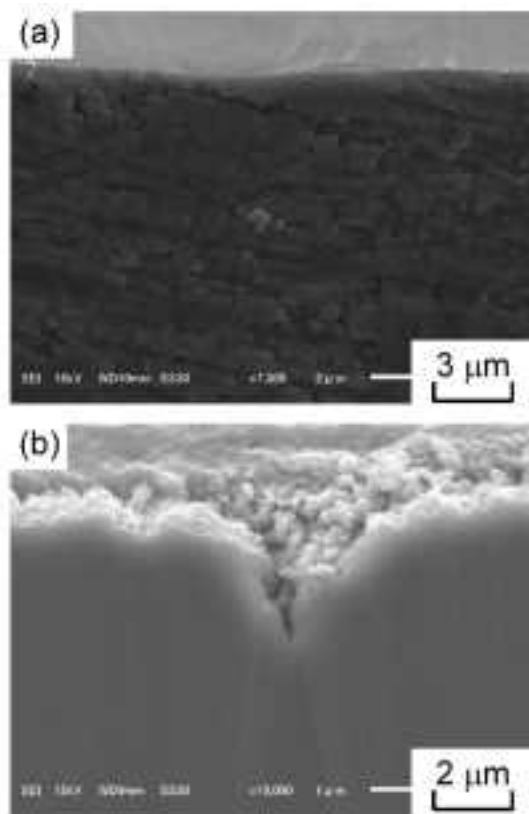


図 3. 4. 2-39 1M HNO₃ 中、定電流分極 (-5mA/cm²) 後における Zr の表面および断面二次電子像

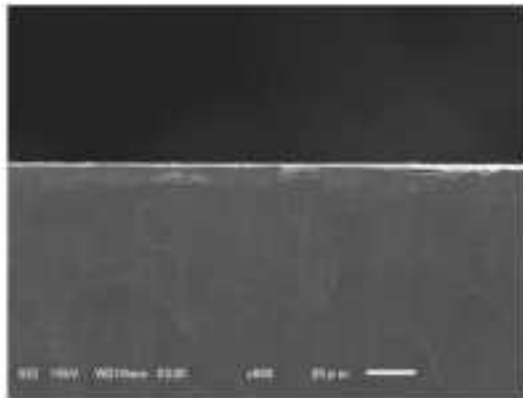


図 3.4.2-40 1M HNO₃ 中、定電流分極 (-5mA/cm²) 後における Ti の断面二次電子像

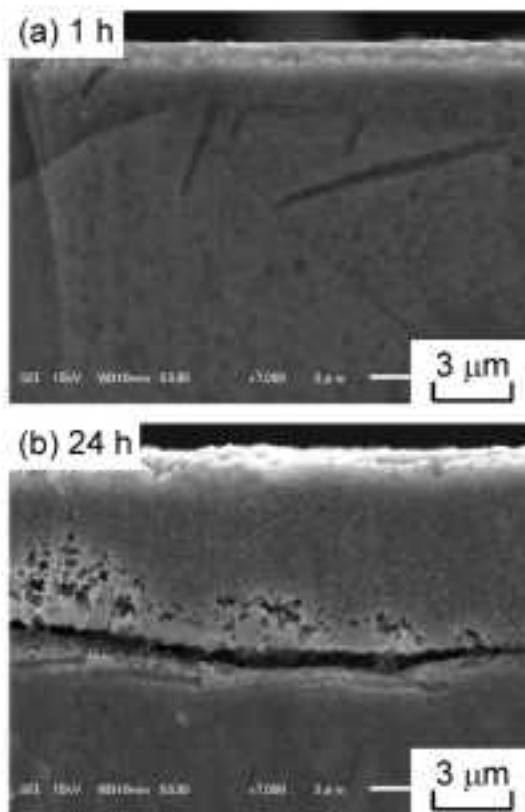


図 3.4.2-41 1M HNO₃ 中、定電流分極 (-5mA/cm²) 後における Ti の断面二次電子像

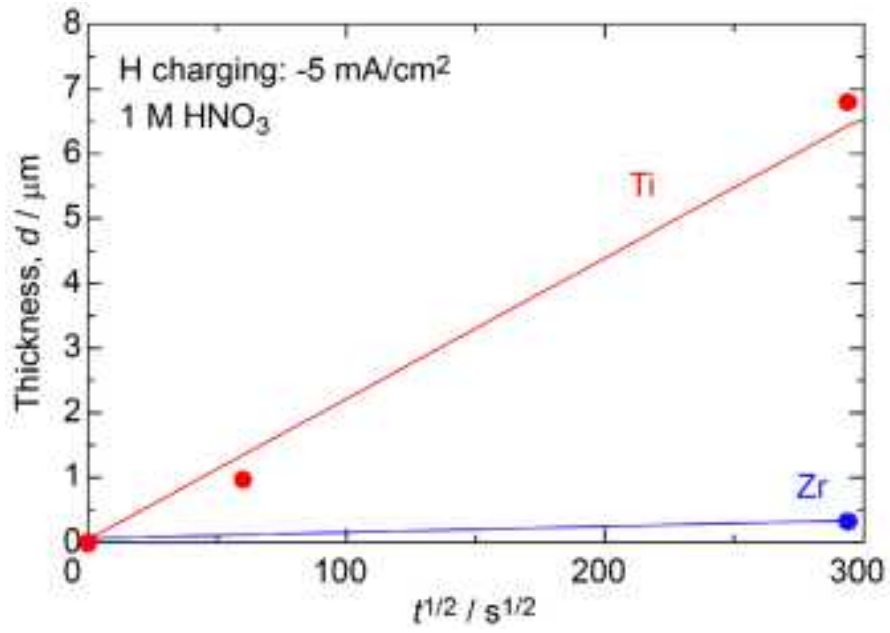


図 3.4.2-42 1M HNO_3 中、定電流分極 ($-5\text{mA}/\text{cm}^2$) 下における Zr および Ti の水素化物層厚さの変化

3.4.3 まとめ

異材接合継手を構成する金属であるジルコニウムについて、再処理工程で利用される高濃度の硝酸を含め、種々濃度に調整した硝酸中における腐食電位、分極曲線の測定を実施することで、電気化学反応特性をTiと比較しながら評価した。その結果、ZrおよびTiとも2M以下の硝酸濃度ではプロトン還元による水素発生反応とZrおよびTiの活性溶解により腐食し、一方3M以上になると主たるカソード反応がプロトン還元から硝酸イオンの還元へと変化することで電位が貴化し、それにともないZrおよびTiが不動態化する挙動を明らかにした。

また、硝酸溶液中でジルコニウムおよびチタンを定電流カソード分極によって強制的に水素発生反応を生じさせ、そのときの水素化物の形成の調査と水素侵入・透過挙動を検討した。その結果、ジルコニウムおよびチタンとも水素化物層が形成するが、その厚さが異なった。水素化物層厚さから水素拡散係数を評価したところ、25°Cにおいて、チタンにくらべジルコニウムの水素拡散係数が、2桁程度小さいことが見積もられた。

以上のように、硝酸中におけるZr、Tiの電気化学特性を明らかにすることができた。その結果から、再処理工程のような高濃度硝酸を取り扱う機器では、水の放射線分解による水素が機器材料のZrやTiの材料劣化に及ぼす影響より、硝酸イオンの還元が起こる高電位側でのこれらの材料の腐食劣化、たとえばSCCなども重要になると示唆された。また、ZrはTiに比較して水素拡散係数が2桁程度小さく、水素化物形成の速度が極めて遅いことが示された。今後は水素拡散のメカニズム、水素化物形成のより明白な知見と水素化物形成機構の詳細を明らかにする必要がある。

3.5 まとめ

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、異材接合継手を構成する金属ジルコニウム、タンタル及びステンレスのうちのジルコニウムについて、硝酸溶液中における水素ぜい化の評価試験を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実施し、水素ぜい化の発生の可能性について評価するためのデータを取得した。また、ガンマ線とアルファ線の線質（線エネルギー付与）の違いが水素吸収ぜい化に及ぼす影響について調査し、試験方法の妥当性について考察した。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、次年度の準備のためにタンタルの薄板（1mm程度）を調達するとともに、また、組成の異なる2種類のジルコニウム及びタンタルの合金を溶製した。

メカニズム解明のための基礎データ取得試験装置の整備及び試験として、異材接合継手を構成する金属のうち実機相当のジルコニウムについて、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。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。実機の運転条件を中心に硝酸イオンを含む溶液中のジルコニウム、タンタル、チタン（比較材）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、断面試料作製装置を整備するとともに、分析電子顕微鏡を用い、異材接合継手を構成する金属のうち特に水素を吸収しやすいと考えられる実機相当のジルコニウムについて水素浸入・透過し検討を実施し、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。また、必要に応じタンタルを用いた試験を行った。

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25年度までに12回開催した。

平成25年8月30日に開催した第11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ることを期待する。

平成26年3月24日に開催した第12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

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し、平成 24 年度に策定された試験計画に基づき、以下の必要な試験装置の整備及び試験研究を開始した。

(1) ジルコニウム製機器の応力腐食割れに関する試験装置の整備、性能試験及び試験

①実液模擬環境電気化学特性評価試験装置の整備及び性能試験

高濃度（数百 g/L）のプルトニウム溶液中におけるジルコニウムの電気化学特性（アノード分極曲線、電位、原子価）に関するデータをプルトニウム濃度、硝酸濃度及び温度をパラメータとして取得し、評価するために平成 24 年度に製作した電気化学データ取得試験装置及び購入した分光光度計をホットラボ内に設置した。また、平成 24 年度に製作した遠心抽出器を使用してプルトニウム溶液を精製し、試験に必要なプルトニウムを調達するとともに、試験に必要な器具（ポンプ類）及び消耗品類（ジルコニウム電極、試験セル部品、ポンプ類、電極ロッド、PVC バッグ、グローブボックス用グローブ）を購入した。このプルトニウムを含む硝酸溶液を使用して装置の性能確認を行った。

②実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験装置の整備、性能試験及び試験

応力腐食割れの発生条件（しきい値）、発生部位、検査方法に関する技術情報を取得することを目的に、実機の環境を模擬した沸騰硝酸溶液中におけるジルコニウムの定荷重試験を実施した。破断時間の応力依存性、腐食電位依存性、検査部位、検査方法に関する技術情報を取得することを目的に、実機の環境を模擬した沸騰硝酸溶液中における破断時間の応力依存性に関するデータの取得を開始した。低ひずみ速度引張試験装置を 6 台購入し、同装置に平成 24 年度に製作した環境割れ試験セルを設置するとともに、試験に必要な消耗品類を購入し性能確認を行った。

また、硝酸中のジルコニウムの応力腐食割れは既往の研究により不働態皮膜破壊電位近傍で発生すると報告されていることから、試験結果等の考察のためジルコニウム等の環境割れに関する文献調査を行い、得られた知見を整理した。

(2) 異材接合継手の水素脆化割れに関する試験

① 水素吸収ぜい化割れ評価試験

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、異材接合継手を構成する金属ジル

コニウム、タンタル及びステンレスのうちのジルコニウムについて、硝酸溶液中における水素ぜい化の評価試験を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実施し、水素ぜい化の発生の可能性について評価するためのデータを取得した。また、ガンマ線とアルファ線の線質（線エネルギー付与）の違いが水素吸収ぜい化に及ぼす影響について調査し、試験方法の妥当性について考察した。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、次年度の準備のためにタンタルの薄板（1mm程度）を調達するとともに、また、組成の異なる2種類のジルコニウム及びタンタルの合金を溶製した。

② メカニズム解明のための基礎データ取得試験装置の整備及び試験

a. 水素吸収量定量試験

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ジルコニウムについて、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薄膜試料作製電解研磨装置を整備した。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ジルコニウムについて、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、必要に応じてタンタルを用いた試験を行った。

c. 硝酸イオンを含む溶液中におけるジルコニウムの電気化学特性評価試験

実機の運転条件を中心に硝酸イオンを含む溶液中のジルコニウム、タンタル、チタン（比較材）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、断面試料作製装置を整備するとともに、分析電子顕微鏡を用い、異材接合継手を構成する金属のうち特に水素を吸収しやすいと考えられる実機相当のジルコニウムについて水素浸入・透過し検討を実施し、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。