

安全研究成果報告

商用再処理施設保守管理技術等に係る研究

Research on Ageing Degradation Phenomena in a Commercial Fuel Reprocessing Facility

橋倉 靖明

Yasuaki HASHIKURA

システム安全研究部門

Division of Research for Reactor System Safety

久保田 和雄

Kazuo KUBOTA

核燃料廃棄物研究部門

Division of Research for Nuclear Fuel Cycle and Radioactive Waste

原子力規制庁

長官官房技術基盤グループ

Regulatory Standard and Research Department,

Secretariat of Nuclear Regulation Authority (S/NRA/R)

平成 30 年 11 月

November 2018

本報告は、原子力規制庁長官官房技術基盤グループが行った安全研究プロジェクトの活動内容・成果をとりまとめたものです。

なお、本報告の内容を規制基準、評価ガイド等として審査や検査に活用する場合には、別途原子力規制委員会の判断が行われることとなります。

本レポートの内容に関するご質問は、下記にお問い合わせください。

原子力規制庁 長官官房 技術基盤グループ 核燃料廃棄物研究部門
〒106-8450 東京都港区六本木 1-9-9 六本木ファーストビル
電 話：03-5114-2225
ファックス：03-5114-2235

商用再処理施設保守管理技術等に係る研究

原子力規制庁 長官官房技術基盤グループ

システム安全研究部門

橋倉 靖明

核燃料廃棄物研究部門

久保田 和雄

要 旨

再処理事業者は法律に基づき再処理施設の性能を規制上の要求に適合するように維持しなければならない。原子力規制庁はこのために再処理事業者が行う保守管理が適切に実施されていることを保安検査で確認する。

再処理施設に関する材料研究の既往の知見^(参1~14)を参考に以下の3つの経年変化事象に関する安全研究を実施し、事業者が行う保守管理の確認に活用できる科学的・技術的知見を得た。

- (1) ステンレス鋼製機器の腐食
- (2) ジルコニウム製機器の応力腐食割れ
- (3) ジルコニウム/タンタル/ステンレス鋼製異材接合継手の水素ぜい化割れ

(1) については、高レベル廃液濃縮缶を対象に濃縮液に溶解している腐食性金属イオンの影響を確認するための腐食試験を実施した。その結果に基づいて腐食速度評価モデル式を提案し、腐食性金属イオンの再酸化に影響する運転条件及び溶液組成が重要であることを示した。

(2) については、プルトニウム濃縮缶を対象に硝酸及び硝酸ナトリウム溶液中で電位負荷定荷重引張試験及び電気化学試験を実施した。その結果に基づいて硝酸濃度の（応力腐食）割れ発生電位への影響を示すマップを作成するとともに、トータルの硝酸イオン濃度

(硝酸及び硝酸ナトリウム)の重要性について考察した。

(3)については、水素吸収試験を4種類の試験片(ジルコニウム、タンタル、ジルコニウム・タンタル合金及び実機相当材)を用いて、 γ 線照射下(最大線量率7 kGy/h)の硝酸溶液中で実施した。その結果、ジルコニウムの水素吸収特性は、 γ 線線量率に影響されること、すなわち、水素吸収の生じる γ 線照射率のしきい値が観察された。一方、タンタルへの水素吸収は、 γ 線照射下であっても観察されなかった。

Research on Ageing Degradation Phenomena in a Commercial Fuel Reprocessing
Facility

Yasuaki HASHIKURA

Division of Research for Reactor System Safety

Kazuo KUBOTA

Division of Research for Nuclear Fuel Cycle and Radioactive Waste

Regulatory Standard and Research Department,
Secretariat of Nuclear Regulation Authority (S/NRA/R)

Abstract

Any licensee of spent nuclear fuel reprocessing facility has a duty to maintain its performance to meet the regulatory requirements based on the law.

Safety research on the following three aging phenomena was conducted with reference to the previous research. Based on the results, the Nuclear Regulation Authority acquired scientific and technological knowledge that can be utilized to confirm the maintenance management of the facility (to be carried out by licensees).

- (1) corrosion of stainless steel
- (2) stress corrosion cracking of zirconium
- (3) hydrogen embrittlement cracking of Zr/Ta/stainless steel explosion-bonded joints

As for (1), a highly active liquid waste evaporator was selected, and corrosion experiments were carried out to understand the effects of corrosion-accelerative ions dissolved in the liquid concentrate in the evaporator. Based on the experiments, a corrosion rate model equation was proposed, and it was pointed out that operating conditions and the solution composition, which affect the re-oxidation of the corrosion-accelerative ions, are important.

As for (2), a plutonium concentrator was selected, and constant load tensile tests with controlled applied potentials and electrochemical tests were conducted

in nitric acid and sodium nitrate solutions.

From the results, a map which shows the effect of nitric acid concentration to crack initiation potential and the importance of the total nitrate ion (nitric acid and sodium nitrate) concentration was discussed.

As for (3), hydrogen absorption experiments using four kinds of test pieces—zirconium, tantalum (a bonding material for zirconium and stainless steel joints), tantalum-zirconium alloy, and an explosion-bonded joint sample—were carried out in a nitric acid solution under gamma ray irradiation conditions with a dose rate of up to 7 kGy / h. The results showed that the hydrogen absorption behavior of zirconium is affected by gamma ray irradiation rate, i.e., threshold of irradiation rate for hydrogen absorption was observed. On the other hand, the hydrogen absorption to tantalum was scarcely observed even under gamma ray irradiation conditions.

目次

1. 序論	1
1. 1 背景	1
1. 2 研究の目的	1
1. 3 研究の実施体制	1
1. 4 研究の全体工程	1
2. 本論	4
2. 1 ステンレス鋼製機器の腐食	4
2. 1. 1 試験概要	4
2. 1. 2 試験方法	4
2. 1. 3 試験結果	9
2. 1. 4 腐食進展メカニズム等の検討及び影響因子の評価	11
2. 1. 5 腐食性金属イオンがステンレス鋼の腐食に与える影響に係る留意事項	16
2. 2 ジルコニウム製機器の応力腐食割れ	16
2. 2. 1 試験概要	16
2. 2. 2 試験方法	17
2. 2. 3 試験結果	22
2. 2. 4 メカニズム等の検討及び影響因子の評価	29
2. 2. 5 実機の応力腐食割れの発生の可能性の評価方法についての留意点	29
2. 3 ジルコニウム/タンタル/ステンレス鋼製異材接合継手の水素吸収ぜい化割れ	30
2. 3. 1 試験概要	30
2. 3. 2 試験方法	30
2. 3. 3 試験結果	33
2. 3. 4 メカニズム等の検討及び影響因子の評価	37
2. 3. 5 異材接合継手の水素吸収ぜい化割れの影響因子に係る留意事項	38
3. 結論	40
3. 1 成果の要点	40
3. 2 目的の達成状況	40
3. 3 成果の活用等	40
3. 4 今後の課題等	41
参考文献	42

表目次

表 1	全体工程表	3
表 2.1.1	腐食試験に用いたステンレス鋼 SUS304ULC 試験片 の化学成分 (mass%)	6
表 2.1.2	ステンレス鋼 SUS304ULC 試験片の寸法 (mm)	6
表 2.1.3	ステンレス鋼 SUS304ULC の腐食試験条件	7
表 2.1.4	解析により算出した各パラメータ値	15
表 2.2.1	電位負荷定荷重引張試験の試験条件	18
表 2.2.2	電位負荷定荷重引張試験の試験片の化学成分 (wt%)	18
表 2.2.3	電気化学特性試験の試験条件	20
表 2.2.4	硝酸プルトニウム溶液の自然浸漬電位の測定条件	21
表 2.3.1	ジルコニウムの試験片及びタンタルの試験片の化学成分 (wt%)	32
表 2.3.2	ジルコニウム-タンタル合金の試験片の化学成分	32

図目次

図 2.1.1	ネプツニウム以外の腐食性金属イオンを添加した硝酸溶液、混合溶液及び腐食性金属イオンを添加しない硝酸溶液中での腐食試験の試験装置の概略図	8
図 2.1.2	ネプツニウムを添加した硝酸溶液を用いた腐食試験の試験装置の概略図及び外観	8
図 2.1.3	腐食性金属イオン濃度をパラメータとした腐食速度と溶液温度との関係	9
図 2.1.4	SEM によって観察した試験片の表面状態 (例)	10
図 2.1.5	ステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食速度の硝酸濃度依存性	11
図 2.1.6	腐食反応における腐食性金属イオンの挙動 (価数変化)	13
図 2.1.7	ステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食速度のルテニウム濃度依存性	13
図 2.1.8	ステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食速度のバナジウム濃度依存性	14
図 2.1.9	ステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食速度のネプツニウム濃度依存性	14
図 2.1.10	混合溶液中での腐食速度の実験値と計算値との比較	15
図 2.2.1	電位負荷定荷重引張試験の試験片の寸法 (mm)	18
図 2.2.2	電位負荷定荷重引張試験装置の概略図	19
図 2.2.3	電気化学特性試験装置の概略図及び外観	20
図 2.2.4	自然浸漬電位測定装置の概略図	22
図 2.2.5	破断時間に対する応力の影響	23
図 2.2.6	試験後の試験片の外観及び破面 (SEM による観察) の例	24
図 2.2.7	電位及び硝酸濃度が破断時間に及ぼす影響	25

図 2.2.8	溶液（硝酸）温度が応力腐食割れ発生遷移電位に及ぼす影響	26
図 2.2.9	硝酸イオン濃度が応力腐食割れ発生遷移電位に及ぼす影響	27
図 2.2.10	硝酸プルトニウム濃度及び硝酸濃度が自然浸漬電位に及ぼす影響	28
図 2.2.11	溶液温度及び硝酸プルトニウム濃度が自然浸漬電位に及ぼす影響	28
図 2.2.12	応力腐食割れ発生マップ	30
図 2.3.1	実機相当異材接合継手材の試験片の形状	33
図 2.3.2	γ 線照射線量率のジルコニウム及びタンタルに対する水素吸収量への影響	34
図 2.3.3	ジルコニウム-タンタル合金中のタンタル含有量の水素吸収量への影響	35
図 2.3.4	実機相当異材継手接合部における水素の分布	36
図 2.3.5	ジルコニウム試験片の表面から内部への水素の分布	37
図 2.3.6	ジルコニウム試験片の硝酸溶液中での γ 線照射前後の X線解析のプロフィール (1mol/L HNO ₃ , 7kGy/h, 1000h)	37

1. 序論

1. 1 背景

核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律（昭和三十二年法律第百六十六号）に基づき、再処理事業者は再処理施設の性能が原子力規制委員会規則で定める技術上の基準に適合するようにその再処理施設を維持することが義務付けられており、事業者は保守活動を行うことが必要である。原子力規制庁は再処理事業者が行う保守管理が適切に実施されていることを保安検査で確認する。

1. 2 研究の目的

再処理施設に関する材料研究の既往の知見^(参1~14)を参考にすると、我が国の商用再処理施設に関しては1. 4に記す3つの腐食及び割れ事象が重要であると考えられ、これらを対象として安全研究を実施し、その結果に基づき事業者が行う保守管理を監視・評価するための科学的・技術的知見を取りまとめることとした。

なお、本研究は平成24年度から平成28年度にかけて実施した。

1. 3 研究の実施体制

本安全研究は原子力規制庁が国立研究開発法人日本原子力研究開発機構に委託して実施したものである。本報告はその成果^(参15)を再整理して、原子力規制庁が更に考察及び留意点を加え、取りまとめたものである。

1. 4 研究の全体工程

以下の経年変化事象を対象とし、表1に示す工程で試験研究を実施した。

(1) ステンレス鋼製機器の腐食

再処理施設では多くの機器の材料としてステンレス鋼が使用されている。ステンレス鋼は、表面の酸化皮膜が安定している不動態領域で使用される場合には耐食性を示す。しかし、再処理施設内の溶液の中に標準単極電位が硝酸の平衡反応の電位よりも貴の電位域にある腐食性金属イオンが溶解している場合には、腐食電位が過不動態領域に移行し有意な腐食進展事象が顕在化することがある^(参3,4)。

そこで本研究では、我が国の商用再処理施設に設置されているステンレス鋼製機器の中で溶液中の硝酸濃度及び放射能濃度が最も高いと考えられる高レベル廃液濃縮缶の溶液組成に着目した腐食試験を行い、腐食の進展に及ぼす腐食性金属イオンの影響について調べた。

(2) ジルコニウム製機器の応力腐食割れ

ジルコニウムは、海外の既往の研究結果^(参6,7)によれば、硝酸環境中において応力腐食割れ感受性があることが示唆されている。我が国においては、Kajimuraら^(参8)は、1~22.2 mol/Lの濃度範囲の沸騰硝酸環境中のジルコニウムに所定の電位を加

えた条件下で極低ひずみ速度引張試験装置による応力腐食割れ試験を実施し、硝酸濃度と応力腐食割れが発生する電位（遷移電位）との関係を調査した結果、硝酸濃度が高いほど遷移電位が低下することを示している。また、Ishijimaら^(参14)は、硝酸濃度を9 mol/L及び温度を沸点とした条件で100～200 MPaの範囲の応力負荷で定荷重引張試験を実施し、応力腐食割れは所定の電位以上で表面に生成する変色皮膜下でマイクロクラックが成長することにより発生（変色皮膜破壊モデル）するが、遷移電位に応力が影響しないことを確認している。さらに、Ishijimaら^(参14)は、遷移電位はジルコニウムの過不動態遷移電位であることも確認している。

そこで本研究では、我が国の商用再処理施設に設置されているジルコニウム製機器の中で最も硝酸濃度が高く、さらに、硝酸プルトニウムが含まれているプルトニウム濃縮缶を対象に電位負荷定荷重引張試験及び電気化学特性試験を実施し、硝酸、硝酸イオン等がジルコニウム製の濃縮缶の応力腐食割れ発生電位（変色皮膜発生遷移電位）に及ぼす影響を調べた。また、応力腐食割れ発生の可能性について評価するために硝酸及び硝酸プルトニウムの混合溶液を調製し、これらの濃度及び溶液温度が自然浸漬電位に及ぼす影響を測定した。

(3) ジルコニウム/タンタル/ステンレス鋼製爆着接合継手の水素吸収ぜい化割れ

ジルコニウム及びタンタルは、使用される環境条件によっては水素を吸収し、ぜい化する材料として知られている。

我が国の商用再処理施設においては、ジルコニウム製の機器配管とステンレス鋼製の機器配管をインサート材であるタンタルを用いて爆着接合法により接続した異材接合継手を使用されている。この機器の水素吸収ぜい化割れの可能性については、旧科学技術庁が日本溶接協会に委託した研究^(参12,13)の中で検討しており、0.1 mol/L硫酸ナトリウム水溶液中で電気化学的手法により水素チャージした実機相当の異材接合継手において水素吸収ぜい化挙動を確認し、時間経過とともに接合界面部で亀裂が発生・成長し分離破断すると報告している。また、Colmanら^(参10)は、シャルピー衝撃試験における吸収エネルギーはジルコニウム中の水素吸収濃度が45 ppm以上になると室温近傍で急減に低下すること、及び260 ppm以上では373 K (100°C)以上でも顕著なぜい化を示すことを報告している。一方、Spitzigら^(参11)は、タンタルは0.36 at%以上の水素濃度で顕著に破断延性が減少することを報告している。

しかし、これらの研究は電気化学的手法により強制的に水素チャージした条件下の研究であり、実機環境のような表面に酸化皮膜が存在した状態での放射線分解水素の吸収挙動については確認されていない。そこで、水素吸収ぜい化割れの感受性が高い可能性があることが報告されている異材接合継手について、それを構成しているジルコニウム、タンタルの各単体、ジルコニウム-タンタル合金及び異材接合継手の模擬材を用いてγ線照射下での水素吸収試験を実施し、水素吸収ぜい化割れ発生の可能性について調べた。

表1 全体工程表

Table 1 Master schedule

	実施項目	平成 24 年度	平成 25 年度	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度
ステンレス鋼 の腐食 製機器	試験装置の整備	■				
	腐食試験		■			
	腐食進展メカニズム等の 検討、影響因子の評価					■
ジルコニウム製機器 の応力腐食割れ	試験装置の整備	■				
	電位負荷定荷重引張試験	パラメータ：応力	腐食電位	硝酸濃度	溶液温度	
	各種条件下でのプルトニウム 溶液の電気化学データの 取得			■		
	メカニズムの検討、 影響因子の評価					■
ジルコニウム／タンタル の酸素吸収／酸化 製機器	試験装置の整備	■				
	定荷重引張試験		Zr	Ta	実機相当異材	継手※
	発生条件評価のための 基礎データの取得試験		Zr	Ta	実機相当異材	継手※
	メカニズムの検討、 影響因子の評価					■

※ジルコニウム (Zr) 単体、タンタル (Ta) 単体、Zr/Ta 合金及び実機相当異材接合継手の試験も含む。

2. 本論

2. 1 ステンレス鋼製機器の腐食

2. 1. 1 試験概要

我が国の商用再処理施設に設置されているステンレス鋼製機器の中で、溶液中の硝酸濃度及び放射能濃度が最も高いと考えられる高レベル廃液濃縮缶の溶液には、硝酸^(参8)に加え、種々の金属イオンが含まれているが、この中で標準単極電位が硝酸の平衡反応の電位よりも貴の電位域にあり腐食を加速させる腐食性金属イオンとしてネプツニウム(VI)、ルテニウム(III)、クロム(VI)及びセリウム(IV)が知られている^(参16)。そこで、腐食性金属イオンがステンレス鋼の腐食に及ぼす影響を調査するため、以下の試験を実施した。

- ① 各腐食性金属イオンを含む硝酸溶液中での腐食試験
- ② 腐食性金属イオンを混合した溶液（以下「混合溶液」という。）中での腐食試験

なお、セリウム(IV)については、標準単極電位が硝酸の電位に比較して極めて高く、再酸化されにくく、硝酸溶液中で安定に存在できないと報告^(参16)されているので、長期的には腐食量への影響が小さいと考え、セリウム(IV)のみを含む硝酸溶液中での腐食試験は実施しなかった。ただし、混合溶液の試験においてはセリウムも添加した。

これらの試験では、放射性物質であるネプツニウム(VI)を用いて多数のデータを取得することは困難であるため、しばしばネプツニウムの代替えとして使用されるバナジウム(V)^(参4,17)を用いた試験を併せて実施した。また、腐食性金属イオンを含む試験との比較のために、これらの腐食性金属イオンを添加しない硝酸溶液中でのデータも温度を変えて3点取得した。

試験の結果から、これらの腐食性金属イオンがステンレス鋼の腐食に与える影響を確認した。

2. 1. 2 試験方法

(1) 試験片

試験片として用いたステンレス鋼 SUS304ULC の化学成分を表 2.1.1 に、寸法を表 2.1.2 に示す。形状は角形とした。各試験片は表面をエメリー紙で#800 まで研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定及び重量測定を行い、試験に供した。

(2) 腐食試験装置

ネプツニウム以外の各腐食性金属イオンを含む硝酸溶液、混合溶液及び腐食性金属イオンを添加しない硝酸溶液中での腐食試験に用いた装置の概略を図 2.1.1 に示す。試験片をホウケイ酸ガラス製のセパラブルフラスコ内に配置し、硝酸溶液を注入した。セパラブルフラスコ上部にはコンデンサを接続し、蒸気の凝縮水を還流した。加熱にはマントルヒーターを使用し、温度調節器で温度一定に制御した。熱電対の先端は試験片近傍

に設置した。また、フラスコはホットスターラー上に設置し、かくはんした。

ネプツニウム (^{237}Np) を含む硝酸溶液を用いた腐食試験装置を図 2.1.2 に示す。構成は図 2.1.1 と同等であるが、装置はホットセル内に設置した。試験槽は、ガラス製では放射線により劣化するため、ジルコニウム製とした。

(3) 腐食試験条件

試験に用いた各溶液の組成、試験温度等の条件を表 2.1.3 に示す。

再処理施設では 3~8 mol/L 程度の濃度の硝酸が用いられることから硝酸濃度は 3 mol/L と 8 mol/L とし^(参4)、各腐食性金属イオンの濃度及び混合溶液の組成は実燃料の再処理によって得られる高レベル廃液組成に関する公開情報^(参5)を参考とした。試験温度は、373 K (100°C) を上限に 2~3 点変動させた。また、試験圧力は大気圧とした。

(4) 試験後の観察・測定

腐食試験終了後にアセトンを用いて試験片の超音波洗浄を行い、試験片の重量測定及び走査型電子顕微鏡 (以下「SEM」という。) による表面観察を行った。腐食速度は、1 バッチ (240 時間) ごとに試験片の重量減少量を試験前の試験片の全面積及び試験時間で除して算出し、それらの値を平均して求めた。

表 2.1.1 腐食試験に用いたステンレス鋼 SUS304ULC 試験片の化学成分 (mass%)

Table 2.1.1 Specimen composition (mass%)

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
試験片の 製作材	0.009	0.38	1.11	0.012	0.002	10.63	18.43
SUS304ULC 規格値	<0.020	<1.00	<2.00	<0.045	<0.030	9.00- 13.00	18.00- 20.00

表 2.1.2 ステンレス鋼 SUS304ULC 試験片の寸法 (mm)

Table 2.1.2 Specimen size (mm)

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15) を編集*

試験の種類	試験片寸法 長さ×幅×厚さ (mm)	試験片本数 (本)
ネプツニウム以外の単一 腐食性金属イオンを添加した硝酸 溶液における腐食試験	10×10×5	2
ネプツニウムを添加した 硝酸溶液における腐食試験	10×6×5	2
複数の腐食性金属イオンを添加 した硝酸溶液における腐食試験	10×10×5	2
腐食性金属イオンを添加しない 硝酸溶液における腐食試験	10×10×5	2

*: 試験片の仕様を集約

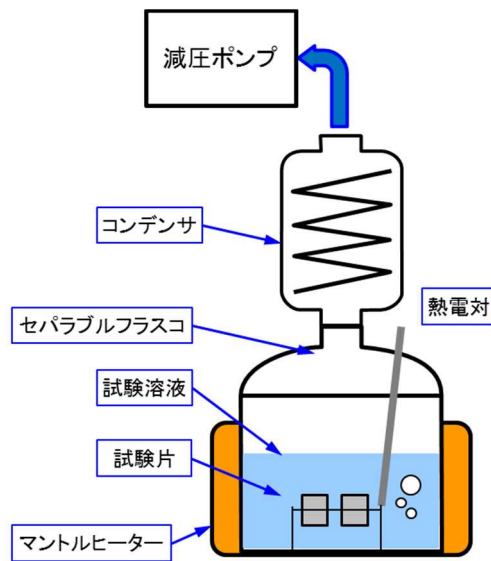
表 2.1.3 ステンレス鋼 SUS304ULC の腐食試験条件

Table 2.1.3 Corrosion test conditions of stainless steel (SUS304ULC)

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) ^(参15) を編集*

試験の種類		硝酸濃度 (mol/L)	金属イオンの種類及び濃度 (mmol/L)	温度 (K)	試験時間
単一の腐食性金属イオンを添加した硝酸溶液における腐食試験	Ru	8	Ru : 2.36, 23.6, 118, 590	333, 353, 373	240 時間を 1 バッチとし、バッチごとに試験溶液を更新。最大で 1920 時間実施
	V		V : 0.22, 2.2, 11, 55		
	Cr		Cr : 5, 25		
	Np		Np : 2.2, 11	328, 353	
複数の腐食性金属イオンを添加した硝酸溶液における腐食試験	混合溶液 A	3	Ru : 23.6 V : 2.2 Cr : 5 Ce : 22.2	333, 353, 373	240 時間を 1 バッチとし、バッチごとに試験溶液を更新。最大で 1920 時間実施
	混合溶液 B	8	Ru : 23.6 V : 2.2 Cr : 5 Ce : 22.2		
	混合溶液 C	8	Ru : 118 V : 11 Cr : 25 Ce : 111		
腐食性金属イオンを添加しない硝酸溶液における腐食試験		8	-		

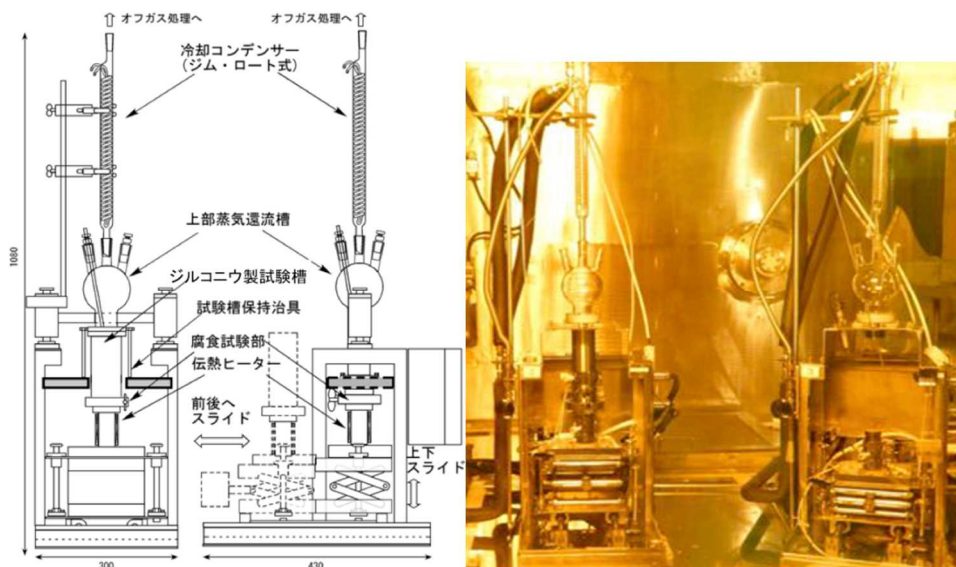
*: 試験条件を集約



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15)

図 2.1.1 ネプツニウム以外の腐食性金属イオンを添加した硝酸溶液、混合溶液及び腐食性金属イオンを添加しない硝酸溶液中での腐食試験の試験装置の概略図

Figure 2.1.1 Schematic view of corrosion test apparatus in nitric acid solution containing a single or more corrosion ions without neptunium and in nitric acid solution without addition of corrosion ion



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15)

図 2.1.2 ネプツニウムを添加した硝酸溶液を用いた腐食試験の試験装置の概略図及び外観

Figure 2.1.2 Schematic view and appearance of the corrosion test apparatus in nitric acid solution containing neptunium

2. 1. 3 試験結果

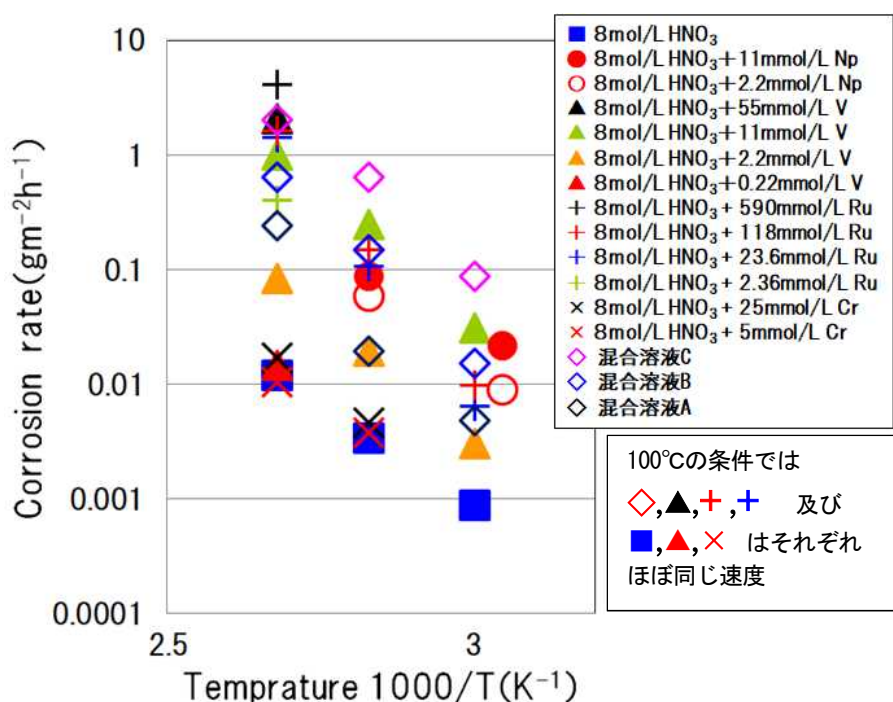
腐食性金属イオン濃度をパラメータとした腐食速度と溶液温度の関係を図 2. 1. 3 に示す。また、SEM による試験片の表面観察結果の一例を図 2. 1. 4 に示す。

腐食速度について以下の結果が得られた。

- ① ネプツニウム、バナジウム及びルテニウムを添加した場合には硝酸単独の場合より腐食が加速した。
- ② クロムによる腐食の加速効果は認められなかった。
- ③ 硝酸濃度、腐食性金属イオン濃度及び溶液温度の上昇とともに腐食速度は増大した。

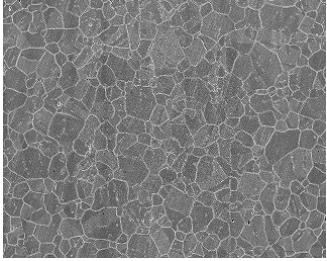
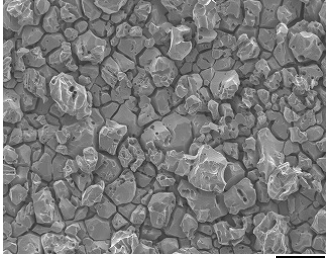
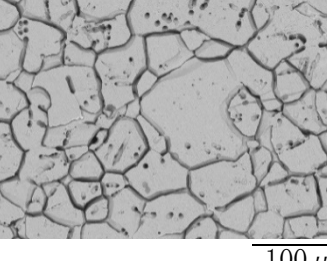
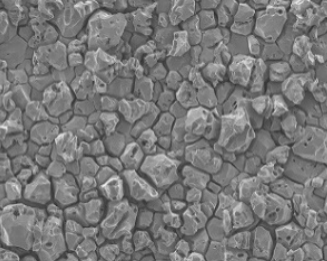
SEM による観察結果は次のとおりであった。

- ① 結晶粒が脱落する脱粒、粒界に沿って減肉する粒界腐食が観察された。腐食性金属イオンの濃度及び溶液温度の上昇とともに粒界腐食は顕著になることが観察された。
- ② ルテニウム添加とバナジウム添加との比較においては、表面様相はほぼ同じであった。



出典) 原子力研究開発機構 (平成 29 年) ^(参 15) 及び同機構から提供された関連試験結果データを基に作成

図 2. 1. 3 腐食性金属イオン濃度をパラメータとした腐食速度と溶液温度との関係
Figure 2. 1. 3 Relationship between corrosion rate and temperature at various concentration of corrosion ions

試験条件	SEM 写真
硝酸 : 8 mol/L 373 K 720 h	 100 μm
硝酸 : 8 mol/L バナジウム : 11 mmol/L 373 K 720 h	 100 μm
硝酸 : 8 mol/L ネプツニウム : 11 mmol/L 353 K 500 h	 100 μm
硝酸 : 8 mol/L ルテニウム : 118 mmol/L、 373 K 720 h	 100 μm

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15) を編集*

図 2.1.4 SEM によって観察した試験片の表面状態 (例)

Figure 2.1.4 SEM image of sample surfaces after corrosion test

* : 試験条件及び SEM 写真を集約

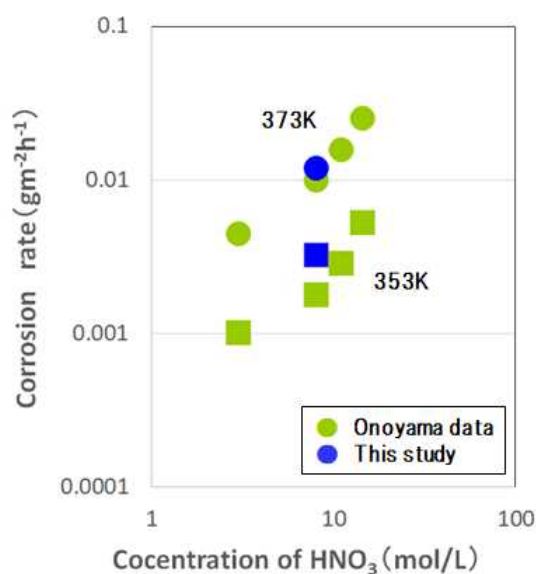
2. 1. 4 腐食進展メカニズム等の検討及び影響因子の評価

腐食性金属イオンを添加しない硝酸溶液におけるステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食速度の硝酸濃度依存性について、本試験結果と Onoyama らのデータ^(参18)を合わせて図 2.1.5 に示す。図 2.1.5 より硝酸濃度により腐食速度が累乗で増加することが分かる。これより、腐食速度 v_{corr,HNO_3} は、(1) 式のように表すことができる。

$$v_{corr,HNO_3} = K_{HNO_3} \cdot (C_{HNO_3})^{\beta_{HNO_3}} \dots (1)$$

K_{HNO_3} : 速度定数 C_{HNO_3} : 硝酸濃度 (mol/L)

β_{HNO_3} : 硝酸及び硝酸由来の窒素酸化物の酸化力パラメータ



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年)^(参15) を編集*

図 2.1.5 ステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食速度の硝酸濃度依存性

Figure 2.1.5 Dependence of corrosion rate on nitric acid concentration of stainless steel (SUS 304 ULC)

* : 腐食速度の硝酸濃度依存性を指数表記

また、図 2.1.3 から、硝酸溶液中での腐食速度はアレニウス型の整理が可能と考えられるので、速度定数 K_{HNO_3} をアレニウス式を用いて表現すると (1) 式は (2) 式のように示すことができる。

$$v_{corr,HNO_3} = \alpha_{HNO_3} \exp\left(-\frac{E_{HNO_3}}{RT}\right) \cdot (C_{HNO_3})^{\beta_{HNO_3}} \dots (2)$$

α_{HNO_3} : 反応パラメータ

E_{HNO_3} : 硝酸中での腐食の見かけの活性化エネルギー (J/mol)

R : 気体定数 (J/ (K · mol)) T : 温度 (K)

β_{HNO_3} : 硝酸及び硝酸由来の窒素酸化物の酸化力パラメータ

腐食性金属イオンを添加した硝酸溶液におけるステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食速度式は腐食性金属イオン及び硝酸濃度の依存性について以下のように考え、(3) 式のように表すことができると仮定した。

- ・ 図 2.1.3 に示すとおり、腐食性金属イオンを添加した場合、腐食速度は硝酸のみの腐食速度よりも非常に大きく、腐食性金属イオンが腐食速度を支配している。
- ・ 腐食性金属イオンの価数変化の模式的な挙動を図 2.1.6 に示す。腐食性金属イオンによる腐食反応は、材料を腐食することにより低次に還元された腐食性金属イオンが硝酸由来の酸化剤により高次に再酸化されなければ継続できない。硝酸のみを含む溶液中でのステンレス鋼の腐食速度が硝酸濃度の累乗で増加する (1) 式で表されることを参考に、腐食性金属イオンの再酸化に及ぼす硝酸濃度の影響は同様に硝酸濃度の累乗で表される。

$$v_{corr,M_i} = \alpha_{M_i} \exp\left(-\frac{E_{M_i}}{RT}\right) \cdot (C_{HNO_3})^{\beta_{HNO_3}} \cdot (C_{M_i})^{\beta_{M_i}} \cdot \dots (3)$$

v_{corr,M_i} : 腐食性金属イオン M_i を含む硝酸溶液中における腐食速度 ($gm^{-2}h^{-1}$)

α_{M_i} : 反応パラメータ

E_{M_i} : 腐食性金属イオン M_i を添加した硝酸溶液中での腐食反応の見かけの活性化エネルギー (J/mol)

C_{M_i} : 腐食性金属イオン M_i の濃度 (mol/L)

β_{M_i} : 腐食性金属イオン M_i の酸化力パラメータ

(3) 式の各パラメータの値を、腐食加速効果が確認されなかったクロム以外のルテニウム、ネプツニウム及びネプツニウムの代替えとして用いられるバナジウムについての試験結果 (図 2.1.7~図 2.1.9) に基づき多変量解析により算出した。結果を表 2.1.4 に示す。

クロムに腐食加速効果が確認されなかった要因としてはクロム (VI) もセリウムほどではないが硝酸の電位に比較して標準単極電位が非常に高く、本研究の試験条件では酸化体として安定に存在しなかったためであると考えられる。

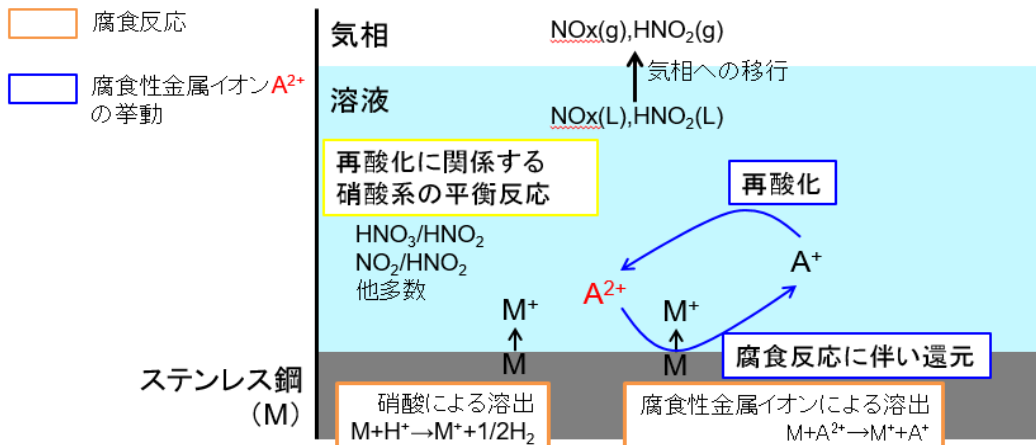
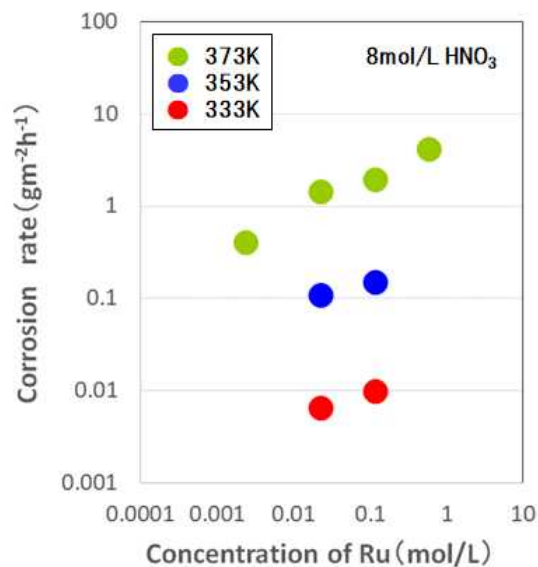


図 2.1.6 腐食反応における腐食性金属イオンの挙動 (価数変化)

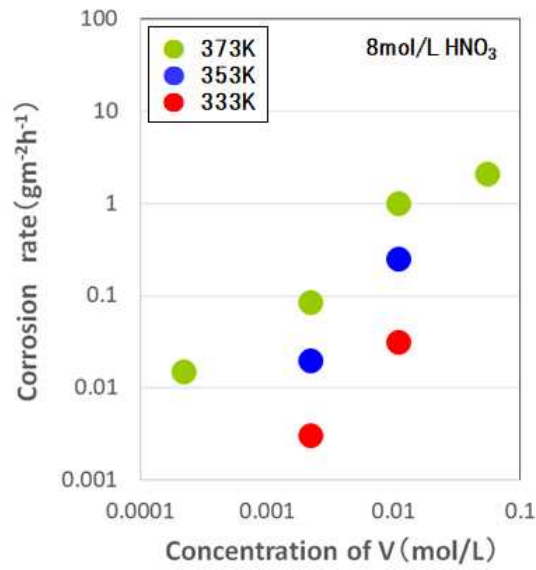
Figure 2.1.6 Behavior of corrosive corrosion ions in corrosion reaction (Valence state change)



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) ^(参 15) のデータ及び同機構から提供された関連試験結果データを基に作成

図 2.1.7 ステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食速度のルテニウム濃度依存性

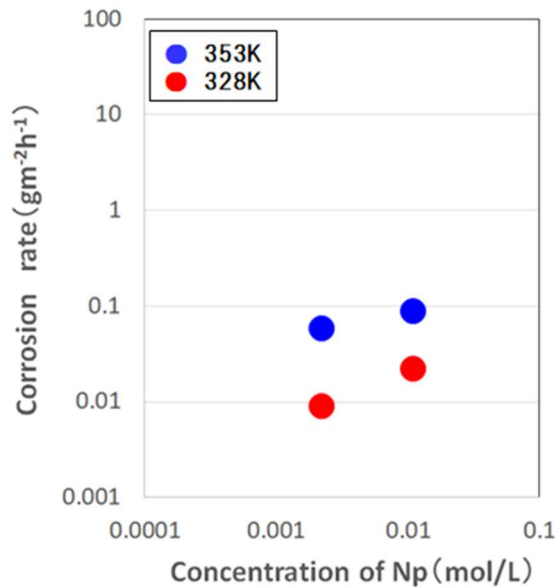
Figure 2.1.7 Dependence of corrosion rate on Ruthenium concentration of stainless steel (SUS 304 ULC)



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参 15) を編集*
*: 試験結果を集約

図 2.1.8 ステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食速度のバナジウム濃度依存性

Figure 2.1.8 Dependence of corrosion rate on vanadium concentration of stainless steel (SUS 304 ULC)



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参 15) を編集*
*: 常圧条件のデータのみ掲載

図 2.1.9 ステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食速度のネプツニウム濃度依存性

Figure 2.1.9 Dependence of corrosion rate on neptunium concentration of stainless steel (SUS 304 ULC)

表 2.1.4 解析により算出した各パラメータ値

Table 2.1.4 Each parameter value calculated by analysis

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15) を編集*

	α_{Mi}	E_{Mi}	β_{HNO_3}	β_{Mi}
ルテニウム	3.82×10^{19}	1.47×10^5	1.83	0.385
バナジウム	1.04×10^{12}	8.62×10^4	1.88	0.97
ネプツニウム	2.15×10^7	6.26×10^4	1.88	0.401

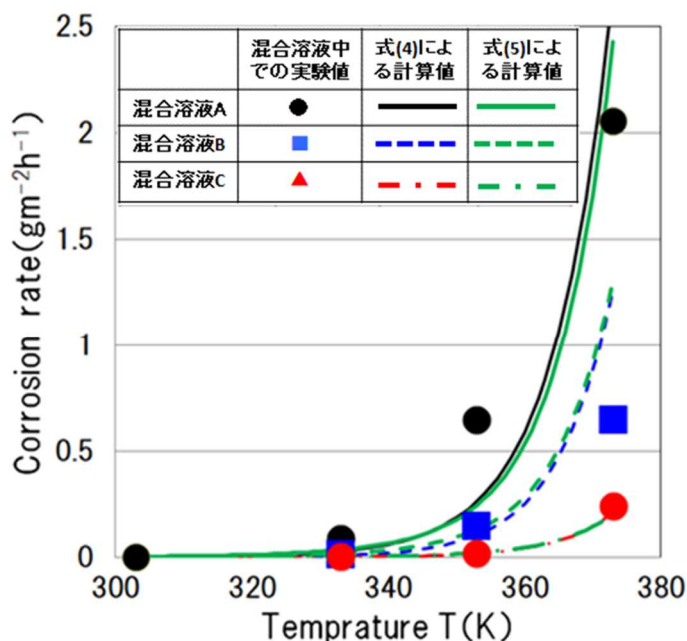
* : 腐食性金属イオンごとの各パラメータ値を集約

表 2.1.4 に示した値を用いて、(4) 式及び (5) 式のとおり、ルテニウム、バナジウム及び硝酸の各腐食速度の計算値の合計値並びにルテニウム、ネプツニウム及び硝酸の各腐食速度の計算値の合計値と混合溶液中での試験結果を併せて図 2.1.10 に示す。

$$v_{corr,total} = v_{corr,Ru} + v_{corr,V} + v_{corr,HNO_3} \dots (4)$$

$$v_{corr,total} = v_{corr,Ru} + v_{corr,Np} + v_{corr,HNO_3} \dots (5)$$

混合溶液中での試験結果と各腐食速度の計算値の合計値は、比較的よい一致を示している。



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15) を編集*

* : 図中の試験条件の表記を編集

図 2.1.10 混合溶液中での腐食速度の実験値と計算値との比較

Figure 2.1.10 Comparison of corrosion rate in the non-radioactive simulated high level concentrated liquid waste between experimental and calculated data

主要な腐食性金属イオンであるといわれるルテニウム及びネプツニウムを含む硝酸溶液中でのステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食速度は、(3) 式に基づく各腐食性金属イオンによる腐食速度の和として数値的にはおおむね評価できることから、本研究の試験条件範囲では腐食性金属イオン同士の相互影響は小さいと考えられる。

よって、腐食性金属イオンを添加した硝酸溶液におけるステンレス鋼 (SUS304ULC) 腐食速度に及ぼす影響因子である温度、硝酸濃度及び腐食性金属イオンの関係はおおむね (3) 式で表されると考える。

2. 1. 5 腐食性金属イオンがステンレス鋼の腐食に与える影響に係る留意事項

高レベル廃液濃縮缶に使用されているステンレス鋼を対象に濃縮液に溶解している腐食性金属イオンの影響を確認した結果、以下のとおり留意事項を記載する。

- ・硝酸溶液中に含まれる腐食性金属イオンによるステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食加速効果を定量的に算出することができることを示した。
- ・本式は、腐食性金属イオンの濃度だけでなく腐食反応によって還元された腐食性金属イオンを再酸化させる硝酸及び硝酸由来の窒素酸化物の酸化力も重要であることを示している。

さらに、本式を活用し実機を評価する場合には、既往の研究^(参19~22)も参考に以下の点を考慮した評価を実施することが重要である。

(運転条件の確認)

- ・運転圧力
- ・沸騰/非沸騰

(溶液条件の確認)

- ・硝酸塩濃度

2. 2 ジルコニウム製機器の応力腐食割れ

2. 2. 1 試験概要

プルトニウム濃縮缶を対象に硝酸及び硝酸根が応力腐食割れ発生条件 (変色皮膜発生遷移電位) に及ぼす影響を調べるために、電位負荷定荷重引張試験及び電気化学特性試験を実施した。また、硝酸、硝酸プルトニウム濃度及び溶液温度が溶液の自然浸漬電位に及ぼす影響を調べるために、各種濃度の硝酸プルトニウム溶液を調製し、自然浸漬電位を測定した。

(1) 電位負荷定荷重引張試験

過去に取得された応力腐食割れ発生条件 (溶液の電位) に及ぼす硝酸濃度の影響についての知見^(参6,7)は、極低ひずみ速度引張試験により得られたものであり、実機相当の環境である定荷重での試験は実施されていない。そこで、本試験では、まず電気化学特性試験 (2. 2. 2 (2) 電気化学特性試験に示す方法と同様の方法) により変色皮膜

発生の遷移電位を確認し、これを参考に試験電位を設定して電位負荷定荷重引張試験装置により応力腐食割れ発生条件（溶液の電位）に及ぼす硝酸濃度の影響を調査した。また、降伏応力の2分の1の100 MPaでの定荷重引張試験は行われているが、それ以下の低応力条件でのデータは取得されていないため、降伏応力の4分の1の応力条件でのデータを取得した。

(2) 電気化学特性試験

硝酸プルトニウム溶液中の硝酸塩由来の硝酸イオンの濃度が変色皮膜発生遷移電位に及ぼす影響の確認は行われていない。そこで、硝酸イオン濃度の影響を電気化学特性試験により確認した。

(3) 硝酸プルトニウム溶液の自然浸漬電位の測定

応力腐食割れの発生を防ぐためには、ジルコニウム製濃縮缶が取り扱う溶液の運転条件における自然浸漬電位が変色皮膜発生遷移電位以下であることが重要である。そこで、硝酸、硝酸プルトニウム濃度及び溶液温度が自然浸漬電位に及ぼす影響を電気化学特性試験により調査した。また、試験片表面の有色皮膜発生状況を観察した。

2. 2. 2 試験方法

(1) 電位負荷定荷重引張試験

①試験条件

試験条件を表 2. 2. 1 に示す。

②試験片

試験片として、工業用ジルコニウム圧延版（ASTM B551 R60702）を使用した。試験片寸法を図 2. 2. 1 に、化学成分を表 2. 2. 2 に示す。試験片の数は、それぞれの条件において3本とした。

③試験装置

電位負荷定荷重引張試験装置の概略を図 2. 2. 2 に示す。試験装置には低ひずみ速度引張試験装置を使用した。装置には硝酸溶液を注入するためのセルを設置し、試験片をセル内に配置した。セル外部には加熱用のヒーターを設置し、温度調整した。また、電位の調整ができるように電気化学測定装置と接続した。さらに、応力はロードセルにより制御した。

④試験後の試験片の表面観察

試験終了後の試験片の表面はSEMで観察した。

表 2.2.1 電位負荷定荷重引張試験の試験条件

Table 2.2.1 Experimental conditions of constant load tensile test with controlled applied potentials

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15) を編集*

試験の種類	硝酸濃度 (mol/L)	試験温度 (°C)	試験応力 (MPa)	試験電位 (V vs. SSE (sat. Ag/AgCl))
応力の影響調査	7	沸点	50, 100, 150, 200	1.5
電位及び硝酸濃度の影響調査	3, 7, 11	沸点	200	1.42, 1.46 (硝酸 3 mol/L) 1.34, 1.36, 1.40 (硝酸 7 mol/L) 1.28, 1.32, 1.37 (硝酸 11 mol/L)
溶液 (硝酸) 温度の影響調査	7	25, 50, 沸点	200	3.70, 3.80, 3.85 (25 °C) 2.40, 2.50, 2.55 (50 °C) 1.34, 1.36, 1.4 (沸点)

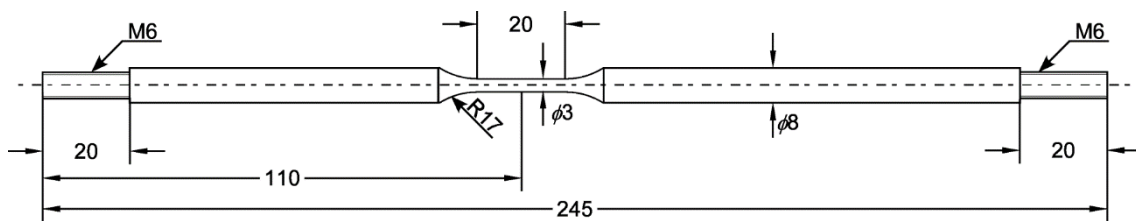
*: 試験条件を集約

表 2.2.2 電位負荷定荷重引張試験の試験片の化学成分 (wt%)

Figure 2.2.2 specimen composition of constant load tensile test (wt%)

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15)

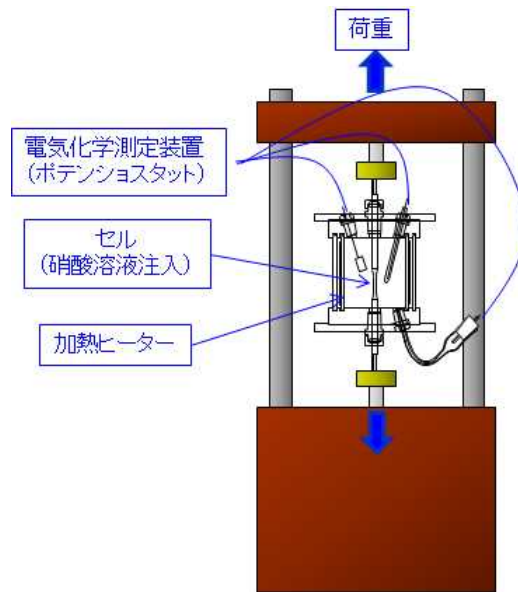
	C	N	O	H	Fe+Cr	Hf	Zr+Hf
試験片の分析値	0.01	0.005	0.13	<0.0003	0.07	1.1	bal.
ASTM B551 R60702 規格値	<0.05	<0.025	<0.16	<0.005	<0.2	<4.5	bal.



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15)

図 2.2.1 電位負荷定荷重引張試験の試験片の寸法 (mm)

Figure 2.2.1 Schematic view of constant load tensile test specimen (mm)



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参 15)

図 2.2.2 電位負荷定荷重引張試験装置の概略図

Figure 2.2.2 Schematic view of constant load tensile test apparatus with controlled applied potentials

(2) 電気化学特性試験

① 試験条件

硝酸が応力腐食割れ発生遷移電位に及ぼす影響について知られているが^(参 6,7)、硝酸イオン単独の影響については知られていない。そこで、硝酸イオンが応力腐食割れ発生遷移電位に及ぼす影響について、溶液中で水素イオンを生じない硝酸ナトリウムを用いて電気化学特性試験を実施した。比較のために硝酸単身の試験も行った。試験条件を表 2.2.3 に示す。

② 試験装置

電気化学試験セルは、5 個口の蓋を有する 500 ml のセパラルフラスコを用いた。蓋の各口は沸騰硝酸の蒸発を防止するためすり合わせとした。蓋の各口には、試験片、熱電対、白金対極、銀塩化銀参照電極 (SSE) 及びコンデンサを接続した。セパラルフラスコ中の硝酸溶液は、マントルヒーター及びホットプレート付きのマグネチックスターラーを用い、かくはんとともに加熱した。図 2.2.3 に試験装置の概略図と外観を示す。

③ 電気化学特性の測定方法

電気化学測定 (アノード分極測定) は、試験片を浸漬し、試験溶液が沸騰後 3 時間経過した時点における自然浸漬電位より 0.1 V 卑な電位から開始した。電位の掃印は、+20 mV/min の速度で行った。アノード分極測定は、掃印電位が対銀塩化銀参照電極に対して

10 V に達するか、又は、測定される電流密度が 1 mA/cm^2 に達した時点で終了した。

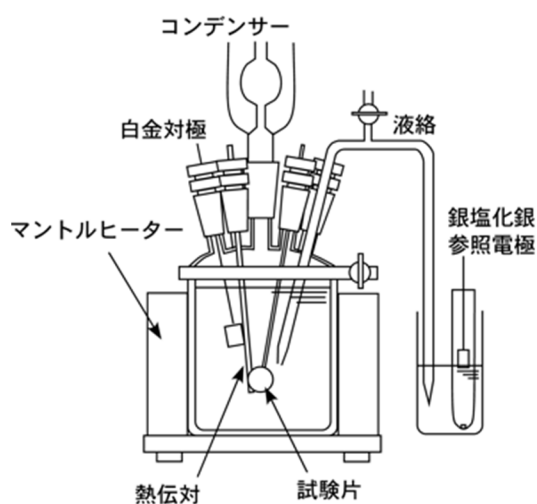
表 2.2.3 電気化学特性試験の試験条件

Table 2.2.3 Experimental conditions of electrochemical test

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15) を編集*

試験の種類	硝酸濃度 (mol/L)	試験温度 (°C)	硝酸ナトリウム濃度 (mol/L)	分極範囲 (V vs. SSE (sat. Ag/AgCl))
硝酸イオン濃度の影響	0	沸点	1, 3, 5, 7, 7.89	-0.6 から 3
硝酸濃度の影響	1, 3, 5, 7, 11	沸点	0	-0.2 から 2

* : 試験条件を集約



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15)

図 2.2.3 電気化学特性試験装置の概略図及び外観

Figure 2.2.3 Schematic view and appearance of electrochemical test apparatus

(3) 硝酸プルトニウム溶液の自然浸漬電位の測定

① 試験条件

試験条件を表 2.2.4 に示す。

② 試験装置

自然浸漬電位測定装置の概略図を図 2.2.4 に示す。

試験片 (作用電極) は、工業用ジルコニウム圧延版 (ASTM B551 R60702) を使用した。

作用電極の先端は、 45° にカットし、切断面は最終的に #2500 のエメリー紙により研磨

した。研磨後は、超音波洗浄を行った。対極及び参照電極も同様に超音波洗浄を行った。

③電気化学特性の測定方法

分光分析用ヒーター付石英ガラスセルにプルトニウムを含んだ硝酸溶液を入れ、ガラス冷却器、作用電極及び対極をセットし、N₂ ガスを吹き込み、溶存酸素を取り除いた。参照電極は、硝酸溶液に入れ、液絡管で分光分析用ヒーター付石英ガラスセルに接続した。溶液が沸騰した後、約 30 分間浸漬電位を測定し、その後、電位を 0 から 2 V までの範囲において分極曲線を求め、自然浸漬電位を測定した。

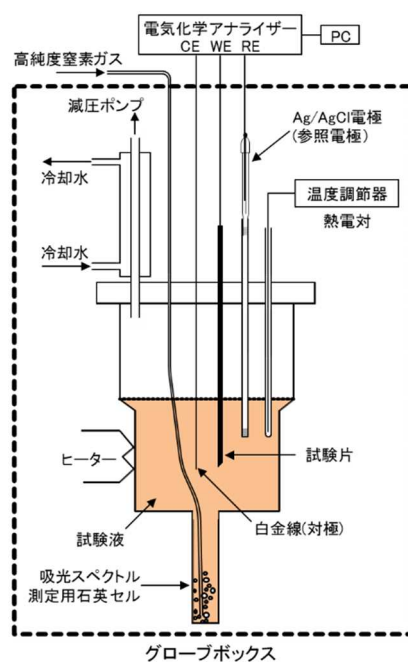
表 2.2.4 硝酸プルトニウム溶液の自然浸漬電位の測定条件

Table 2.2.4 Measurement condition of natural potential of plutonium nitrate solution

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参¹⁵) を編集*

試験の種類	硝酸濃度 (mol/L)	試験温度 (°C)	硝酸プルトニウム濃度 (g/L)	分極範囲 (V vs. SSE (sat. Ag/AgCl))
プルトニウム濃度及び硝酸濃度の影響	3, 5, 7	沸点	100, 150, 200, 250 (硝酸 3, 5mol/L の場合) 100, 250 (硝酸 7mol/L の場合)	0~2
溶液 (硝酸) 温度の影響 確認試験	7	室温 50, 75, 90, 沸点	100, 250	0~2

* : 試験条件を集約



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15)

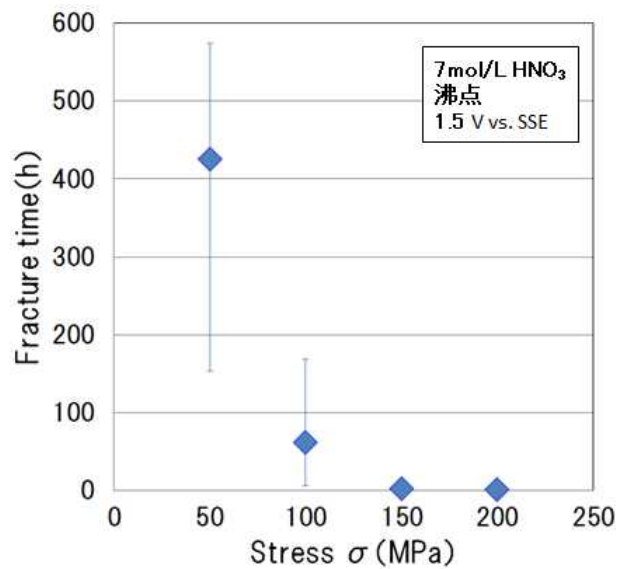
図 2.2.4 自然浸漬電位測定装置の概略図

Figure 2.2.4 Schematic view of natural potential measurement apparatus

2. 2. 3 試験結果

(1) 電位負荷定荷重引張試験

- ① 応力腐食割れが発生する電位条件 (1.5 V vs. SSE) において、応力が破断時間に及ぼす影響を確認した結果を図 2.2.5 に示す。試験の全ての応力条件において試験片は破断したが、破断時間は応力の低下に伴い増加した。降伏応力の 4 分の 1 である低い応力 (50 MPa) においても破断時間は長くなるが、破断が認められた。

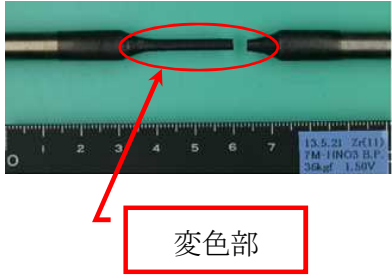
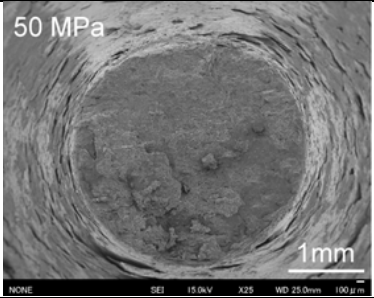

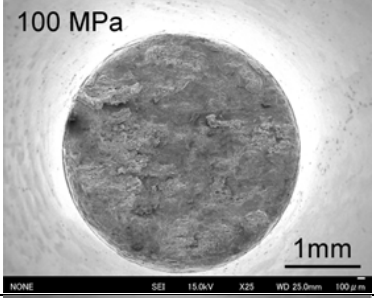
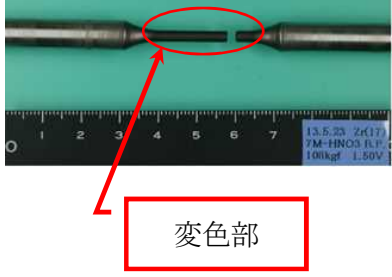
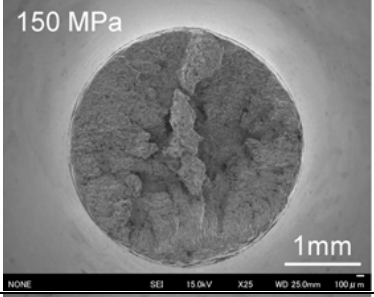

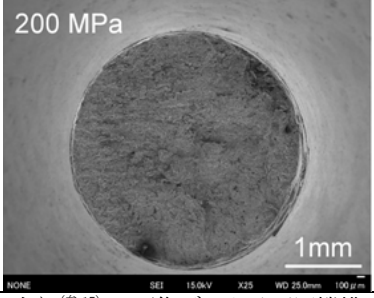


出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) ^(参15) に一部加筆*
 * : 試験条件を追記

図 2.2.5 破断時間に対する応力の影響

Figure 2.2.5 Effect of stress on fracture time of zirconium specimen

図 2.2.6 に試験後の試験片外観写真と破面写真の一例を示す。試験片外観は全て黒色であり変色皮膜が認められた。破面は全て粒内型のぜい性破面であり、応力が大きいほどぜい性的な破面領域が大きくなっていた。

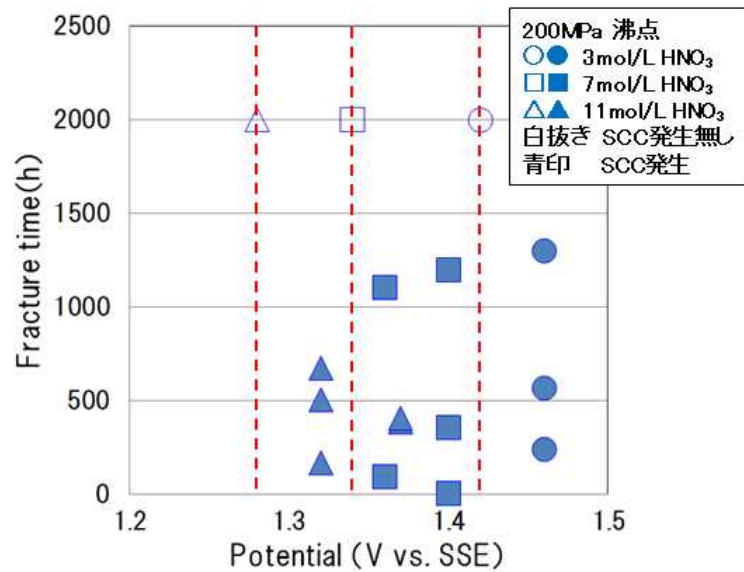
試験条件	試験片外観写真	SEM 写真
50MPa		
100MPa		
150MPa		
200MPa		

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年)^(参15) の画像データ及び同機構から提供された関連試験結果画像を基に作成

図 2.2.6 試験後の試験片の外観及び破面 (SEM による観察) の例

Figure 2.2.6 Appearance and SEM images of sample specimens after the constant load test

②電位及び硝酸濃度が破断時間に及ぼす影響を確認した結果を図 2.2.7 に示す。各条件における白抜きプロット点は、応力腐食割れが発生しなかった試験片に対応している。2000 時間でも破断しなかった電位 (図 2.2.7 において赤色の点線で示す電位) は、電気化学特性試験により変色皮膜が発生しないことが確認されている電位条件である。この電位は、硝酸濃度への依存性を示し、硝酸濃度の増加とともに低下した。



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参¹⁵) に一部加筆*

* : 破断しなかった電位を赤色の点線で追記

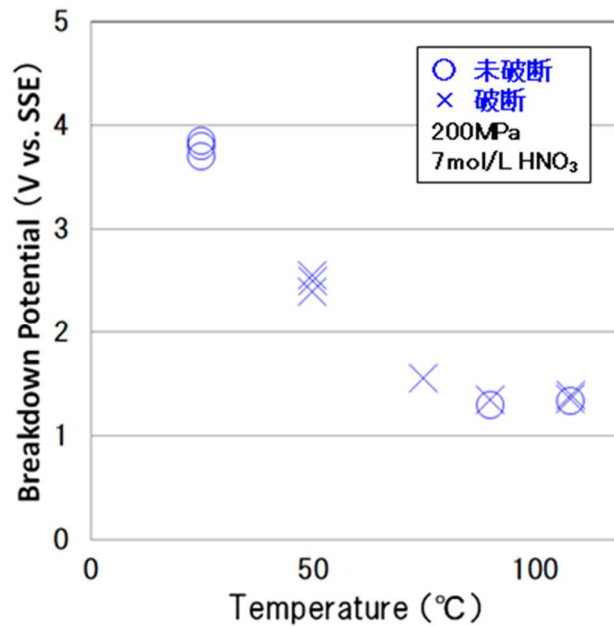
図 2.2.7 電位及び硝酸濃度が破断時間に及ぼす影響

Figure 2.2.7 Effects of potential and concentration of HNO₃ on fracture time of zirconium specimen

試験後の破面写真は、図 2.2.6 と同様に、応力腐食割れを発生している破面はぜい性的な様相を示していた。

③応力腐食割れが発生する遷移電位に及ぼす溶液（硝酸）温度の影響を最大 500 時間の引張試験時間で確認した結果を図 2.2.8 に示す。図 2.2.8 より、応力腐食割れの遷移電位は、溶液（硝酸）温度への依存性を示し、溶液（硝酸）温度が上昇するに伴い低下することが分かった。

なお、試験後の破面は、図 2.2.6 と同様の傾向を示していた。



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年)^(参 15) に一部加筆*
 * : 試験条件を追記

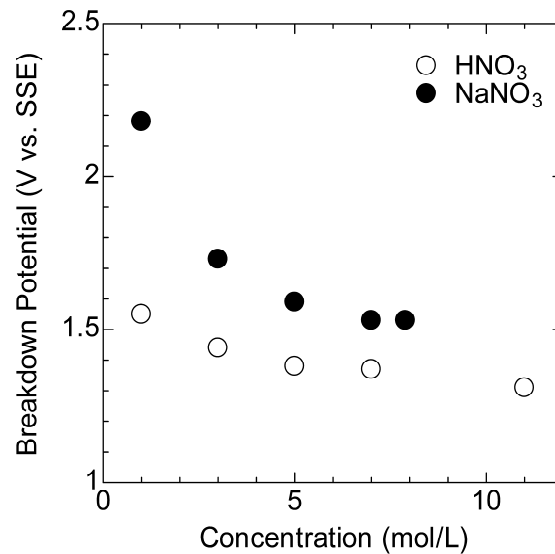
図 2.2.8 溶液 (硝酸) 温度が応力腐食割れ発生遷移電位に及ぼす影響

Figure 2.2.8 Effect of solution temperature on breakdown potential of zirconium

(2) 電気化学特性試験

応力腐食割れが発生する遷移電位に及ぼす硝酸イオンの影響を、電気化学的に確認した結果を図 2.2.9 に示す。

Kajimura ら^(参 23) は、硝酸溶液中のジルコニウムの応力腐食割れは水素イオンによってジルコニウムの酸化皮膜の安定性が弱められることにより発生すると考察しているが、図 2.2.9 に示すとおり、中性である硝酸ナトリウムを用いた試験の結果から、遷移電位は硝酸イオン濃度にも依存性を示しており、硝酸イオン濃度が増加することに伴い遷移電位が低下することが分かった。なお、同じ硝酸イオン濃度でも水素イオンも解離している硝酸の場合の方が遷移電位が大きく低下することが分かった。



出典) 日本原子力研究開発機構から提供された関連試験結果を基に作成

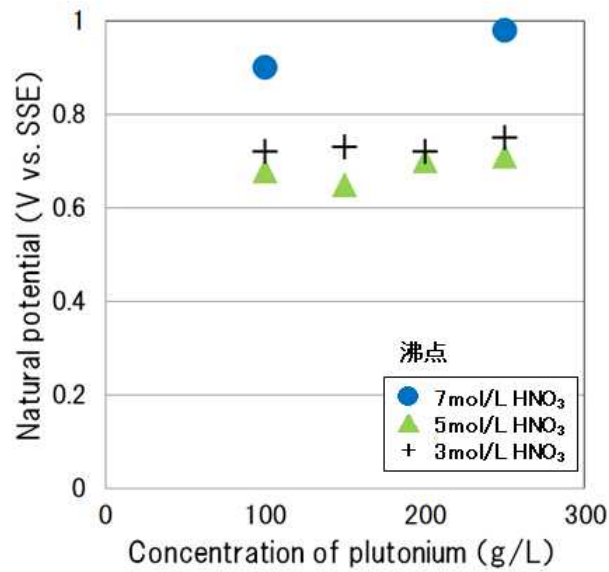
図 2.2.9 硝酸イオン濃度が応力腐食割れ発生遷移電位に及ぼす影響

Figure 2.2.9 Effect of nitrate ion concentration on Breakdown potential of zirconium

(3) 硝酸プルトニウム溶液の自然浸漬電位の測定

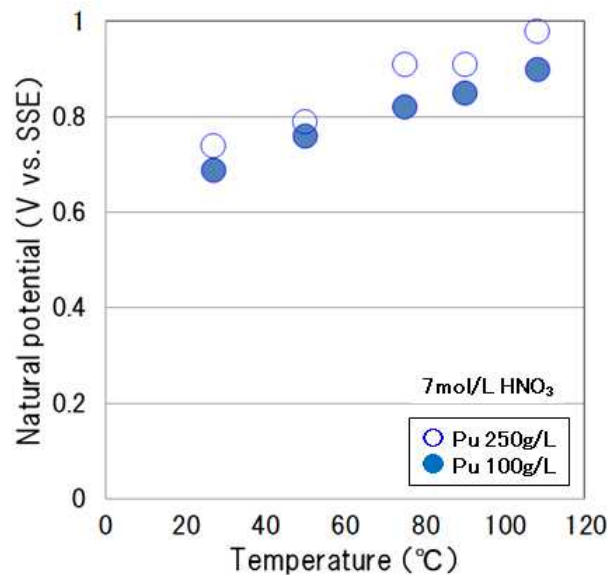
①プルトニウム濃度及び硝酸濃度が自然浸漬電位に及ぼす影響を確認した結果を図 2.2.10 に示す。図 2.2.10 より、硝酸濃度 3 mol/L 及び 5mol/L の条件ではプルトニウムの濃度が増加しても自然浸漬電位の上昇は僅かであった。しかし、硝酸濃度 7 mol/L の条件では、硝酸濃度 3 mol/L 及び 5 mol/L より自然浸漬電位は大きく、また、プルトニウム濃度の上昇により自然浸漬電位は少し上昇した。本研究の試験条件の最大値であるプルトニウム 250 g/L 及び硝酸濃度 7 mol/L の条件においては、自然浸漬電位は 0.98 V vs. SSE であった。

②溶液温度が自然浸漬電位に及ぼす影響を確認した結果を図 2.2.11 に示す。図 2.2.11 より、溶液温度が高くなると自然浸漬電位は上昇するが、プルトニウム濃度の差異による大きな影響は見られなかった。



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 28, 29 年) (参15, 24) を編集*
 * : 硝酸濃度ごとの結果を集約

図 2.2.10 硝酸プルトニウム濃度及び硝酸濃度が自然浸漬電位に及ぼす影響
 Figure 2.2.10 Effects of concentrations of plutonium nitrate and HNO₃ on natural immersion potential of zirconium



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15) を編集*
 * : プルトニウム濃度ごとの結果を集約

図 2.2.11 溶液温度及び硝酸プルトニウム濃度が自然浸漬電位に及ぼす影響
 Figure 2.2.11 Effects of temperature and concentrations of plutonium on natural immersion potential of zirconium

③試験終了後の試験片を観察した結果、試験片表面が僅かに茶色を示していたが試験前の金属光沢箇所が残り、変色皮膜は認められなかった。

2. 2. 4 メカニズム等の検討及び影響因子の評価

破断した試験片外観は全て黒色であり変色皮膜が認められた。これは、硝酸環境において応力腐食割れが発生する場合には表面に変色皮膜が生成するとの過去の知見^(参14)と一致した。また、降伏応力より低い50 MPaにおいても破断が認められた。これは、変色皮膜が発生する電位条件であれば、小さな応力でも試験片が破断することを示唆している。これらの知見は硝酸溶液中のジルコニウムの応力腐食割れを防止するためには溶液の自然浸漬電位が変色皮膜を生成する遷移電位未満であることが重要であることを示している。

応力腐食割れ発生の遷移電位に及ぼす硝酸濃度の影響を確認した電位負荷定荷重引張試験の結果から、沸点条件における硝酸濃度と応力腐食割れ発生遷移電位の関係を示す応力腐食割れ発生マップを作成した。作成したマップを図 2. 2. 12 に示す。図中の実線は、応力腐食割れが発生する遷移電位が硝酸濃度によって変化する様子を表している。硝酸濃度が上昇すると応力腐食割れが発生する遷移電位が低下する。

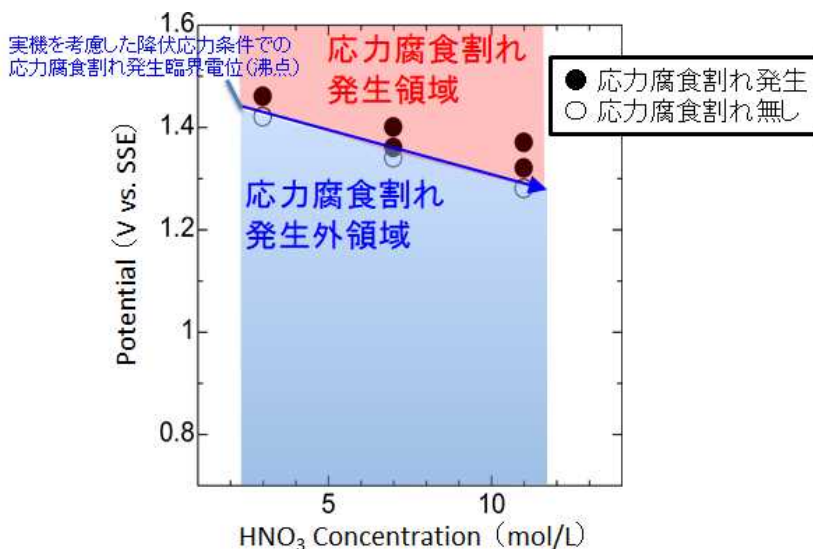
2. 2. 5 実機の応力腐食割れの発生の可能性の評価方法についての留意点

実機の溶液は、硝酸プルトニウムが含有されている硝酸溶液である。2. 2. 3 (2) に述べたように応力腐食割れが発生する遷移電位には主として水素イオンと硝酸イオンの濃度が影響することが分かったことから、溶液中の硝酸プルトニウムの硝酸イオンも考慮する必要があると考えられる。プルトニウムに配位している硝酸イオンのモル数と同じモル数の硝酸を硝酸溶液の硝酸濃度に加算して遷移電位を図 2. 2. 12 から読み取り、この電位を溶液の自然浸漬電位と比較して応力腐食割れの可能性を評価することが保守的な評価となると考えられる。

例えば、本研究の試験条件の最大値であるプルトニウム 250 g/L 及び硝酸濃度 7 mol/L の条件では、硝酸プルトニウムを $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ (4 配位錯体) とし、配位している硝酸イオンが全て解離していると仮定すると、プルトニウム 250 g/L は約 1 mol/L であることから、硝酸イオン濃度は 4 mol/L に相当する。これを硝酸濃度 7 mol/L に加算すると 11 mol/L となることから、応力腐食割れ発生遷移電位を図 2. 2. 12 の応力腐食割れ発生マップにより保守的に評価すると約 1.3 V vs. SSE となる。

同じ条件で測定された自然浸漬電位は 0.98 V vs. SSE であるから、応力腐食割れ発生外領域にあることになる。したがって、この溶液条件では応力腐食割れは発生しないと評価できる。この結果は試験片表面に応力腐食割れの起因事象である変色皮膜の発生が観察されなかった結果と整合する。

よって、実機の評価を行う場合には、実機の運転条件及び溶液環境を確認し、図 2. 2. 12 の応力腐食割れ発生マップを活用することによる評価することが可能と考えられる。



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15) から一部削除*
 * : 硝酸プルトニウムの自然浸漬電位のデータを削除

図 2.2.12 応力腐食割れ発生マップ

Figure 2.2.12 Stress corrosion cracking initiation map

2. 3 ジルコニウム/タンタル/ステンレス鋼製異材接合継手の水素吸収ぜい化割れ

2. 3. 1 試験概要

異材接合継手を構成しているジルコニウム、タンタルのそれぞれ単体、ジルコニウム-タンタル合金及び実機相当異材接合継手材を用いてγ線照射下での水素吸収試験を実施し、水素吸収感受性の高い部位及び水素拡散挙動について調べた。

着目した点は以下のとおりである。

- (1) ジルコニウムとタンタルの水素吸収量の違い
- (2) 材料に吸収された水素の分布及び水素拡散速度

2. 3. 2 試験方法

(1) 試験片

ジルコニウム試験片は工業用ジルコニウム圧延版 (ASTM B551 R60702) を用いて、タンタル試験片は工業用タンタル板材 (ASTM B708 R05200) を用いて成形した。

ジルコニウム-タンタル合金試験片は、上記素材を混合調整しアルゴン雰囲気中でアーク溶解してタンタル量 25 at%-ジルコニウム balance 及びタンタル量 50 at%-ジルコニウム balance の 2 種類を製作した。製作した試験片の外観から割れや引け巣は観察されなかった。

ジルコニウム及びタンタル試験片の組成を表 2.3.1 に、2 種類のジルコニウム-タンタル

合金の試験片の組成を表 2.3.2 に示す。

試験片の形状は、全て 10×10×1 mm の板状とし、実機相当異材接合継手試験片はタンタルの位置が試験片中央となるようにした。図 2.3.1 に実機相当異材接合継手試験片の形状を示す。

各試験片は 2 本ずつ作成し、表面をエメリー紙で#800 まで研磨を行い、エタノール中で超音波洗浄を行った後乾燥した。

(2) γ 線照射下での水素吸収試験

水素吸収の試験は、国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所の γ 線照射施設コバルト 60 照射棟に硝酸を加え試験片を封入した試験管を設置し、同施設で利用可能な最大の照射線量率を上限に、照射線量率及び硝酸濃度を変えて一定時間 γ 線を照射した。

試験条件は以下のとおりである。

試験片 : ジルコニウム、タンタル及びジルコニウム-タンタル合金

照射線量 : ジルコニウム及びタンタル (3、5、7 kGy/h)

ジルコニウム-タンタル合金 (7 kGy/h)

照射時間 : 1000 h

試験温度 : 室温

試験溶液 : 純水又は硝酸 (1、3 及び 7 mol/L)

γ 線照射後の試験片の水素吸収量は、昇温脱離分析装置を用いて測定した。昇音脱離分析は、室温から 1000 °C まで 100 °C/h の昇温速度で加熱して行った。

(3) 水素分布の分析

実機相当の異材接合継手について以下の試験条件で γ 線照射を行い、その後、爆着接合部表面における水素分布を二次イオン質量分析法(以下「SIMS」という。)で分析した。

試験片 : 実機相当異材接合継手

照射線量 : 7 kGy/h

照射時間 : 1000 h

試験温度 : 室温

試験溶液 : 硝酸 (1 mol/L)

また、以下の試験条件で γ 線照射を行い、水素吸収させたジルコニウム試験片内部の水素の分布状況をグロー放電発光分析法で分析し、水素拡散速度を評価、検討した。

試験片 : ジルコニウム

照射線量 : 5 kGy/h

照射時間 : 1000 h

試験温度 : 室温

試験溶液 : 硝酸 (1、3 及び 7 mol/L)

さらに、以下の試験条件で γ 線照射を行い、水素吸収させたジルコニウム試験片表面

の水素化物の生成状況を X 線回折により調査した。

試験片 : ジルコニウム

照射線量 : 7 kGy/h

照射時間 : 1000 h

試験温度 : 室温

試験溶液 : 硝酸 (1 mol/L)

表 2.3.1 ジルコニウムの試験片及びタンタルの試験片の化学成分 (wt%)

Table 2.3.1 Specimen composition of zirconium and tantalum (wt%)

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参¹⁵)

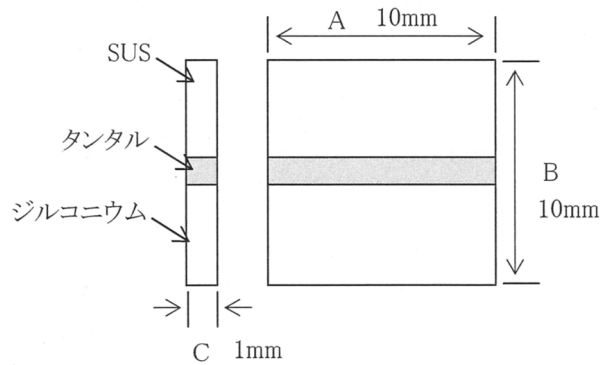
		C	N	O	H	Nb	Fe	Ta
ジルコニウム	試験片分析値	0.01	0.005	0.13	<0.0003	0.07	1.1	bal.
	ASTM B551 R60702 規格値	<0.05	<0.025	<0.16	<0.005	<0.2	<4.5	bal.
タンタル	試験片分析値	0.001	<0.001	0.001	<0.0005	0.006	<0.001	bal.
	ASTM B708 R05200 規格値	<0.010	<0.010	<0.015	<0.0015	<0.1	<0.010	bal.

表 2.3.2 ジルコニウム-タンタル合金の試験片の化学成分

Table 2.3.2 Specimen composition of zirconium-tantalum alloy

出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参¹⁵)

	Ta		Zr		H	O	N	C	Hf	Fe	Cr
	at%	wt%	at%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Zr25at% Ta75at%	24.85	60.49	75.15	39.68	0.0011	0.060	0.009	0.002	<0.01	0.01	<0.01
Zr50at% Ta50at%	48.60	67.31	51.40	32.08	0.0019	0.054	0.010	0.001	<0.01	0.01	<0.01



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参¹⁵)

図 2.3.1 実機相当異材接合継手材の試験片の形状

Figure 2.3.1 Schematic view of test specimen of explosive bonded joint made of zirconium, tantalum and stainless steel

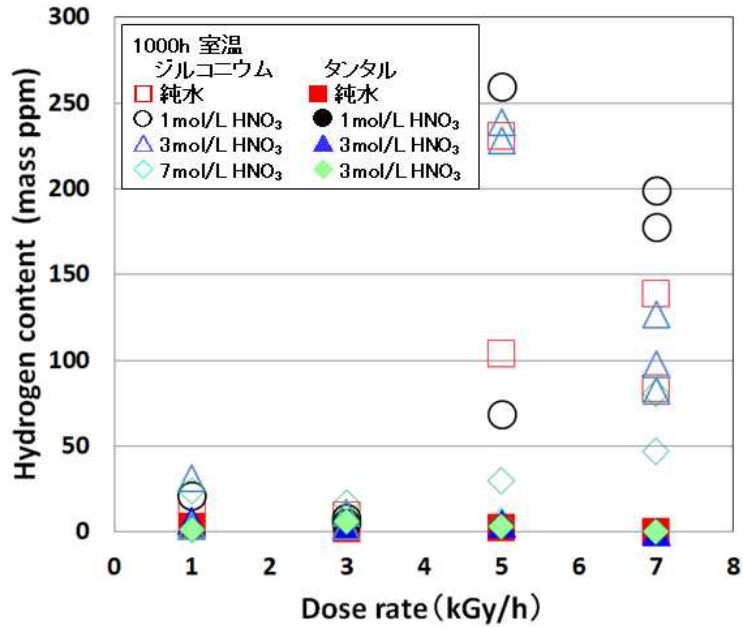
2. 3. 3 試験結果

(1) γ 線照射下における水素吸収試験

ジルコニウム及びタンタル試験片に対する γ 線照射率と水素吸収量との関係を図 2.3.2 に示す。

ジルコニウムの場合、硝酸濃度にかかわらず 3 kGy/h での水素吸収量は少なく、5 kGy/h では急速に水素吸収量が増加した。また、データにばらつきはあるが、硝酸濃度の上昇に伴い、水素吸収量が低下する傾向が認められた。

タンタルの場合には、水素吸収量は試験材を受け入れたときの初期の水素量約 5 ppm とほぼ同じであり、水素吸収量の変化はほとんど認められなかった。



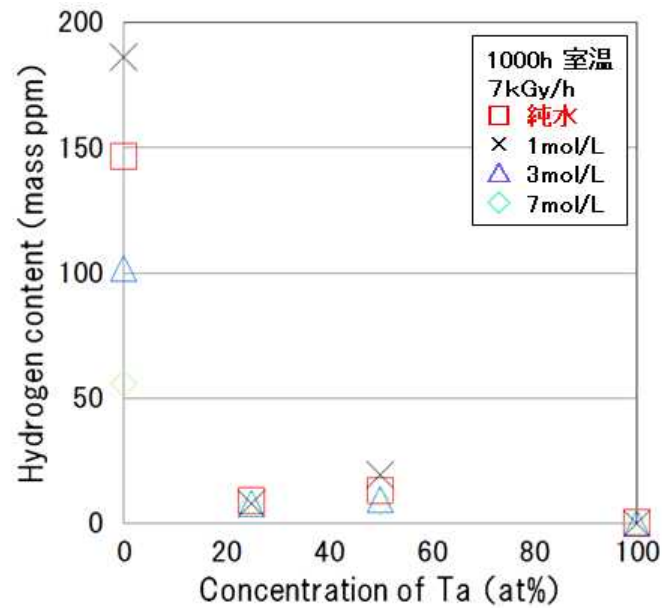
出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参 15) を編集*

* : ジルコニウムとタンタルの結果を集約

図 2.3.2 γ 線照射線量率のジルコニウム及びタンタルに対する水素吸収量への影響

Figure 2.3.2 Effect of dose rate on absorbed hydrogen concentration in zirconium

ジルコニウム-タンタル合金試験片について得られたタンタル濃度と水素吸収量との関係を図 2.3.3 に示す。図 2.3.3 には、ジルコニウム及びタンタル単体で得られた試験結果を併せて示している。ジルコニウム単体では水素吸収量は大きいですが、タンタル濃度が 25at% 以上の合金では水素吸収量は著しく小さくなっている。



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参¹⁵) に一部追記*
*: 試験条件を追記

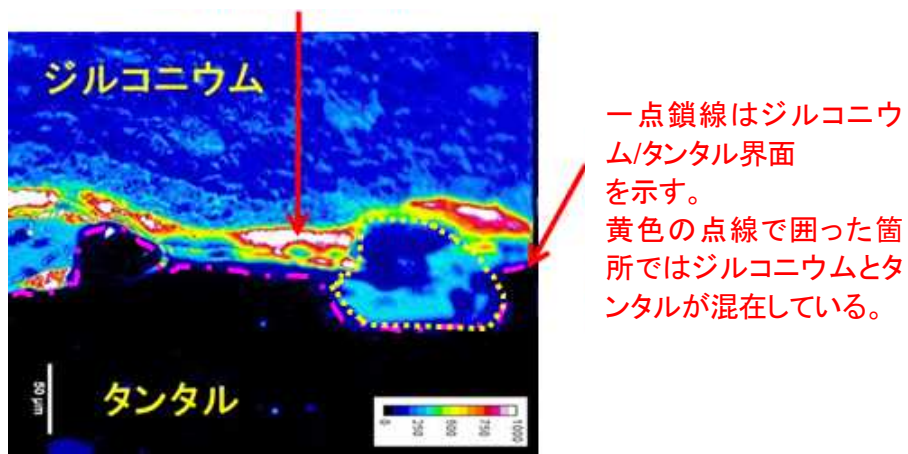
図 2.3.3 ジルコニウム-タンタル合金中のタンタル含有量の水素吸収量への影響

Figure 2.3.3 Effect of tantalum concentration on absorbed hydrogen concentration in zirconium- tantalum alloys

(2) 水素分布の分析及び拡散速度の検討

1 mol/L 硝酸中で照射試験を行った実機相当異材接合継手に対して、二次元 SIMS 解析により得られた水素分布を図 2.3.4 に示す。異材接合材はジルコニウム/タンタル界面の、特にジルコニウム側で放射線分解水素を多く吸収するとともに、界面以外のジルコニウム中にも吸収されることが分かった。一方、タンタルの部位では水素は検出されなかった。

ジルコニウム/タンタル界面のジルコニウム側



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15) に一部追記*

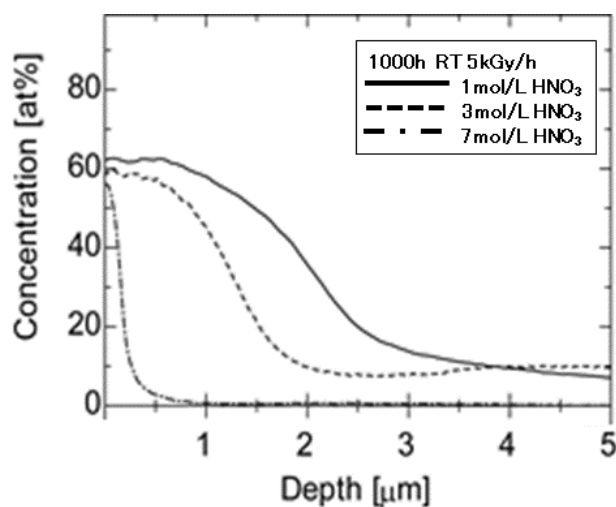
* : 説明を追記

図 2.3.4 実機相当異材継手接合部における水素の分布

(7kGy/h、1000h 及び硝酸 1mol/L で照射した試料。SIMS による。)

Figure 2.3.4 SIMS images of the hydrogen distribution in surface of bonded joint (dose rate:7kGy/h, irradiation time :1000h and concentration of HNO₃ : 1mol/L)

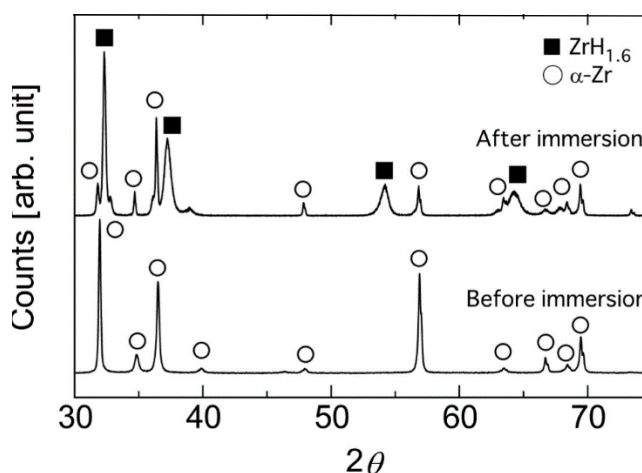
照射線量率 5 kGy/h で照射したジルコニウム試験片の表面から内部への水素の分布状況をグロー放電発光分光分析法により測定した。結果を図 2.3.5 に示す。水素の侵入深さは硝酸濃度の増加とともに浅くなっていることが分かる。硝酸濃度 1 mol/L の場合、深さ 1 μm 程度までは 60 at%の水素濃度であるが深くなるにつれて濃度が減少し、深さ 5 μm 以上では 10 at%であった。これより、吸収された水素は、主に表面近傍に多く存在することが分かる。7 kGy/h で照射した試験片の表面を X 線回折にて調べたところ、図 2.3.6 に示すとおりジルコニウムの水素化物が検出された (参25)。



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参15)

図 2.3.5 ジルコニウム試験片の表面から内部への水素の分布

Figure 2.3.5 Hydrogen distribution in depth direction from the surface



出典) 日本原子力研究開発機構 (平成 29 年) (参25)

図 2.3.6 ジルコニウム試験片の硝酸溶液中での γ 線照射前後の X 線解析のプロフィール (1mol/L HNO₃, 7kGy/h, 1000h)

Figure 2.3.6 X-ray diffraction profile on zirconium after and before immersion test under γ -ray irradiation (1mol/L HNO₃, 7kGy/h, 1000h)

2. 3. 4 メカニズム等の検討及び影響因子の評価

(1) γ 線照射下で水素吸収感受性の高い部位

ジルコニウム試験片、タンタル試験片及びジルコニウム-タンタル合金試験片の水素吸収試験の結果及び実機相当異材接合継手材の照射試験後の水素分布の結果では、タンタルはほとんど水素を吸収せず、ジルコニウムはよく吸収することを示していることから、異

材接合継手における水素吸収ぜい化割れの可能性を検討する場合には、ジルコニウムにおける水素吸収を優先的に考慮する必要がある。

タンタルに水素が吸収されない理由としては、タンタル表面に水素の侵入を抑止する強固な Ta₂O₅ 酸化皮膜が形成されたことが考えられる^(参26)。

ジルコニウムの場合、3 kGy/h ではほとんど水素は吸収されず、5 kGy/h では急速に水素が吸収されていた。5 kGy/h で急速に水素が吸収された一つの理由としては、安定な酸化皮膜である ZrO₂ に硝酸溶液中でγ線が照射されることにより OH 基が構成されて ZrO₂ の化学結合が切断し、金属表面が ZrO と OH 基の状態となる放射性誘起表面活性現象^(参27) が生じた可能性が考えられる。また、試験の結果では、硝酸濃度が増加するほど水素吸収量が減少する傾向が認められている。これには硝酸濃度と水素発生 G 値との関係が影響^(参28)していると考えられる。

(2) 拡散距離の検討

水素化物の生成に必要な水素のジルコニウム中での供給メカニズムは、拡散であると考えられる。そこで、図 2.3.5 の試験結果を基に室温での水素の拡散速度 D を求め、(6) 式^(参29)によりジルコニウム内の水素拡散距離を求めた。

$$L = 2\sqrt{Dt} \quad \dots (6)$$

L : 水素拡散距離 (水素化物厚さ) D : 水素の拡散速度 t : 時間

図 2.3.5 の試験結果より得られた室温での水素の拡散速度 D の値は $6.2 \times 10^{-19} \text{ m/s}^2$ であった。この値を用いて 40 年間、室温で水素が常時吸収されたと仮定して計算した結果、拡散距離は約 60 μm となった。室温での D の値は、文献値^(参30)ともよく一致していることから、文献^(参31)に記載されている実機環境に近いと考えられる 80 °C における水素の拡散速度を用いて 40 年間の水素拡散距離を計算した結果、約 180 μm となった。いずれの場合においても、水素拡散距離は小さく、水素化物を生成するとしてもこの小さい距離内のこととなると考えることができる。

2. 3. 5 異材接合継手の水素吸収ぜい化割れの影響因子に係る留意事項

異材接合継手に使用されている 4 種類の試験片 (ジルコニウム、タンタル、ジルコニウム・タンタル合金及び実機相当材) を用いて、硝酸環境中におけるγ線照射下での水素吸収ぜい化割れへの影響を確認した結果、以下のとおり留意事項を記載する。

- ・γ線照射下における水素吸収特性はジルコニウムが最も顕著である。
- ・ジルコニウムにおける水素吸収特性はγ線線量率に影響される。

さらに、研究結果を考慮しながら、実機を評価する場合には、以下の点を考慮した評価を実施することが重要である。

(実機環境条件の確認)

- 実機の接合継ぎ手部における線量率の確認
- 実機の接合継ぎ手部における溶液温度の確認 (実機環境条件の確認)
- 溶液の流体状況 (流速等) の確認

3. 結論

3. 1 成果の要点

我が国の商用再処理施設において機器の運転条件によっては想定される次の3つの劣化事象について安全研究を実施した。

- (1) ステンレス鋼製機器の腐食
- (2) ジルコニウム製機器の応力腐食割れ
- (3) ジルコニウム/タンタル/ステンレス鋼製異材接合継手の水素吸収ぜい化割れ

(1) については、ステンレス鋼機器の腐食速度に及ぼす腐食性金属イオンの影響を調べ硝酸溶液中に含まれる腐食性金属イオンによるステンレス鋼 (SUS304ULC) の腐食加速効果を定量的に算出できる式を示した。この式は腐食性金属イオンの濃度だけでなく腐食性金属イオンの再酸化に影響を及ぼす硝酸及び硝酸由来の窒素酸化物の酸化力も重要であることを示している。腐食試験により実機の腐食速度を評価する場合には、腐食性金属イオン濃度、硝酸濃度及び温度だけでなく、腐食性金属イオンの再酸化に影響する運転圧力、沸騰/非沸騰及び硝酸塩濃度にも留意する必要があることを示した。

(2) については、硝酸、硝酸イオン等がジルコニウム製機器の応力腐食割れ発生電位(変色皮膜発生遷移電位)に及ぼす影響を調査し、ジルコニウム製機器の応力腐食割れの可能性を評価する場合には、既往の研究で考えられていた硝酸濃度だけでなく硝酸塩に配位する硝酸イオンにも留意する必要があることを示した。

(3) については、硝酸溶液中における γ 線照射下での放射線分解水素吸収挙動を調査し、異材接合継手を構成するジルコニウム、タンタル及びステンレス鋼のうちジルコニウム部分に水素吸収の感受性があり、水素吸収ぜい化割れの可能性を評価する場合には γ 線線量率に留意する必要があることを示した。

3. 2 目的の達成状況

我が国の商用再処理施設において機器の運転条件によっては発生する可能性のある3つの劣化事象について安全研究を実施し、前述のとおり事業者が行う保守管理等の実施状況を監視・評価するための科学的・技術的知見を取りまとめることができた。

3. 3 成果の活用等

核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律により、再処理事業者は再処理施設の性能が原子力規制委員会規則で定める技術上の基準に適合するように再処理施設を維持しなければならない。原子力規制庁はこのために再処理事業者が行う保守管理が適切に実施されていることを保安検査で確認する。

機器の運転条件によっては想定される劣化事象について本研究で得られた科学的・技術

的知見は、上記の保安検査の際に活用される見込みである。

3. 4 今後の課題等

本安全研究により通常運転時の硝酸溶液環境が機器の経年変化事象に及ぼす影響に関する知見は取得したが、機器の点検や補修等の保全活動を行うための除染作業に使用するアルカリ溶液（水酸化ナトリウム溶液）などの除染試薬が機器の経年変化に及ぼす影響に関する知見は取得していない。異材接合継手に使用されているタンタルは強アルカリ性溶液中では水素を発生しながらタンタル酸イオン (TaO_3^-) として溶解することが知られており、水素の侵入を抑止する強固な Ta_2O_5 酸化皮膜が消失した状態で腐食と同時に水素を吸収する可能性がある。そこで、アルカリ性溶液環境がタンタルの経年変化事象に及ぼす影響に関する科学的・技術的知見を取得しておく必要がある。このため、平成 29 年度から 32 年度までの計画で、アルカリ性溶液下におけるタンタルの腐食及び時効効果を考慮した水素吸収ぜい化に関する試験研究を実施中である。

参考文献

- (参1) A. J. Dobson, C. Phillips, High Level Processing in the U.K. – Hard Won Experience that can be Benefit U.S. Nuclear Cleanup Work, WM’ 06 Conference, 2006
- (参2) R. Robin, F. Balbaud, P. Fauvet, N. Gruet, B. Gwinner, Corrosion Issues about the Materials of the French Fuel Reprocessing, Proceedings of GLOBAL2011, 2011
- (参3) 武田誠一郎、林正太郎、再処理分野における材料技術開発の現状、動燃技報、No. 67、pp. 64-75、2010年
- (参4) 梶村治彦、長野博夫、原子力再処理プラントの腐食環境と耐食材料、日本金属学会会報、Vol. 31、No. 8、pp. 725-733、1992年
- (参5) 日本原燃株式会社、再処理施設 分離建屋高レベル廃液濃縮缶内の温度計保護管内への高レベル廃液の漏えいについて (報告) 改正版、平成23年1月19日
- (参6) J. A. Beavers, J. C. Griess and W. K. Boyd, Stress Corrosion Cracking of Zirconium in Nitric Acid, Corrosion, Vol. 37, pp. 292-297, 1981
- (参7) T. L. Yau, Corrosion comparisons between Zirconium and titanium, Werkstoffe und Korrosion, 43, pp. 358-363, 1992
- (参8) H. Kajimura, H. Nagano, Stress Corrosion Cracking of Zirconium in Hot Nitric Acid, Corrosion, Vol. 48, No. 5, pp. 391-397, 1992
- (参9) 木内 清、再処理プラント材料の硝酸溶液中の腐食問題と防止対策、日本原子力学会、Vol. 31、No. 2、pp. 229-238、1989年
- (参10) C. E. Colman, D. Hardie, The hydrogen embrittlement of α -zirconium, J. Less-Common Metals, 11, pp. 168-185, 1966
- (参11) W. A. Spitzig, C. V. Owen, Effect of the nitrogen-to-hydrogen ration on the mechanical behavior of vanadium, niobium and tantalum, Materials Science and Engineering, 91, pp. 97-104, 1987
- (参12) (社) 日本溶接協会、平成11年度異材接合部耐食安全性実証試験総合報告書、平成12年3月
- (参13) 才田一幸、藤本哲哉、西本和俊、Ta/Zr 接合界面における水素脆化割れの特徴とZr母材の水素脆化機構、溶接学会論文集、第28巻、第2号、pp. 216-221、2010年
- (参14) Y. Ishijima, C. Kato, T. Takafumi, M. Masahiro, Y. Kano, T. Ebina, Stress Corrosion Cracking Behavior of Zirconium in Boiling Nitric Acid Solution at Oxide Formation Potentials, MATERIALS TRANSACTIONS, Vol. 54, No. 6, pp. 1001-1005, 2013

- (参 15) (国研) 日本原子力研究開発機構、平成 28 年度原子力施設等防災対策等委託費 (商用再処理施設の経年変化に関する研究) 事業報告書、平成 29 年 3 月
- (参16) 竹内正行、武田誠一郎、永井崇之、小泉務、オーステナイト系ステンレス鋼の腐食に与える核燃料再処理溶液中化学種の影響、日本原子力学会和文論文誌、Vol. 4、No. 1、pp. 32-44、2005年
- (参 17) 本岡隆文、加藤千明、山本正弘、沸騰硝酸溶液中のバナジウム及びクロムイオンの再酸化速度とステンレス鋼への腐食影響、材料と環境、Vol. 59、No. 1、pp. 18-24、2010 年
- (参18) M. Onoyama, M. Nakata, Y. Hirose et al., Development of a high performance type 304L stainless steel for nuclear fuel reprocessing facilities, Proc. Third Int. Conf. Nucl. Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD' 91), Sendai, Japan, Apr. 14-18, 1991, Vol. II, pp. 1066, 1991
- (参19) 加藤千明、木内清、杉本克久、沸騰硝酸水溶液中の酸化還元反応に対する熱力学的考察、Zairyo-to-Kankyo、52、pp. 44-52、2003年
- (参 20) 本岡隆文、山本正弘、ネプツニウム含有硝酸溶液中でのステンレス鋼の腐食挙動材料と環境、材料と環境、Vol. 57、No. 12、pp. 536-541、2008 年
- (参21) 入澤恵理子、上野文義、加藤千明、阿部仁、高レベル放射性廃液模擬環境でのステンレス鋼腐食に及ぼす減圧沸騰の影響、材料と環境、65、pp. 134-137、2016年
- (参22) 蝦名哲成、山崎秀、加納洋一、加藤千明、山本正弘、渡邊豊、高濃度硝酸塩と腐食生成物の共存がステンレス鋼の腐食に及ぼす影響、第57回材料と環境討論会予稿集、pp. 123-126、2010年
- (参 23) H. Kajimura, H. Nagano, PASSIVITY AND ITS BREAKDOWN ON Zirconium IN HIGH TEMPERATURE NITRIC ACID, Corrosion Science, Vol. 31, pp. 261-266, 1990
- (参 24) (国研) 日本原子力研究開発機構、平成 27 年度原子力施設等防災対策等委託費 (商用再処理施設の経年変化に関する研究) 事業報告書、平成 28 年 3 月
- (参25) 石島暖大、上野文義、阿部仁、ジルコニウムの硝酸溶液中における γ 線照射下での放射線分解水素吸収挙動、日本原子力学会和文論文誌、Vol. 16、No. 2、pp. 100-106、2017年
- (参26) E. Fromm, H. Uchida, Effect of oxygen sorption layers on the kinetics of hydrogen absorption by tantalum at 77-700 K, J. Less Common Met., Vol. 66, No. 1, pp. 77-88, 1979
- (参27) 仮屋崎誠、阿部弘亨、佐谷野顕生、鹿野文寿、片野吉男、鬼塚貴志、関村尚人、表面酸化させたジルカロイの放射線誘起表面活性現象、日本金属学会誌、Vol. 71、No. 4、pp. 423-426、2007年
- (参28) 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 湿式分離プロセス化学研

究グループ、再処理プロセス・化学ハンドブック 第2版、JAEA-Review-2008-037、
pp. 145、2008年

(参29) K. S. Chan, A Fracture Model for Hydride-Induced Embrittlement, Acta
Metall. Mater., Vol43, No.12, pp. 4325-4335, 1995

(参30) 南雲道彦、水素脆性の基礎、内田老鶴圃、2008年

(参31) Ye. F. Khodosov, NMR Study of the Self-Diffusion of Hydrogen in ZrH,
Fiz. Met. Metalloved., Vol29, pp. 415-418 ,1970

「商用再処理施設保守管理技術等に係る研究」の執筆者

原子力規制庁 長官官房 技術基盤グループ

システム安全研究部門

橋倉 靖明 技術研究調査官

核燃料廃棄物研究部門

久保田 和雄 統括技術研究調査官