

平成30年度原子力規制庁委託成果報告書

商用再処理施設の経年変化に関する研究

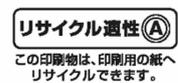
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

平成 31 年 3 月

本報告書は、原子力規制委員会原子力規制庁からの委託により実施した業務の成果を取りまとめたものです。

本報告書に関する問い合わせは、原子力規制庁までお願いします。

この印刷物は再生紙を使用しています



平成30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

受託研究成果報告書

目次

1. まえがき	1-1
1.1 業務目的	1-1
1.2 事業内容	1-1
1.2.1 腐食に関する試験研究の実施	1-1
1.2.2 水素ぜい化に関する試験研究の実施	1-2
1.3 実施体制	1-2
2. 腐食に関する試験研究	2-1
2.1 試験装置の整備	2-1
2.1.1 ワイヤソーの整備	2-1
2.1.2 断面試料作成装置の整備	2-1
2.1.3 薄膜成膜装置の整備	2-1
2.1.4 回転電極装置の整備	2-2
2.2 試験研究	2-6
2.2.1 腐食試験	2-6
2.2.2 電気化学特性評価試験	2-33
2.2.3 表面皮膜確認試験	2-45
2.3 まとめ	2-74
3. 水素ぜい化に関する試験研究	3-1
3.1 試験装置の整備	3-2
3.1.1 弾性率測定装置	3-2
3.2 試験研究	3-3
3.2.1 吸収水素量測定試験	3-3
3.2.2 機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験	3-19
3.2.3 水素ぜい化機構検討試験	3-86
3.3 まとめ	3-94
4. 外部専門家のレビュー	4-1
5. あとがき	5-1

1. まえがき

1.1 業務目的

放射性物質を非密封で取り扱う再処理施設においては、機器の保全作業（点検及び補修）のために当該機器及び周辺機器の系統除染を実施し作業区域の空間線量率を下げる必要がある。除染剤としてはアルカリ溶液（水酸化ナトリウム）及び硝酸が用いられる。商用再処理施設は腐食性の強い核燃料物質及び核分裂生成物を含む沸騰硝酸溶液を取り扱う化学プラントであるため機器の材料として耐硝酸性に優れたステンレス鋼、ジルコニウム及びタンタルが使用されているが、これらの材料のうちタンタルは低濃度のアルカリ水溶液中において常温でも腐食する可能性がある。除染作業は運転期間に比較すれば極めて短期間であるが、アルカリ処理後の表面にはタンタルの腐食生成物が付着し、耐食性に影響を及ぼす可能性は否定できない。また、最近の研究において、水素の固溶限が大きい同材料は吸収した水素量が微量であっても時間の経過とともに材料の機械的特性が低下し得ることが報告された。従来取得してきた劣化事象の発生条件又は進展傾向に関する知見は機器の耐食性能に影響する酸化皮膜の構造が竣工時と同様（新品）であるという前提であったが、タンタルについては再処理施設の機器の保全作業の影響を受け構造が劣化する可能性もあるため、保全活動の内容を監視・確認するためにも技術的知見を取得しておく必要がある。

本事業では、商用再処理施設で使用されて各種耐硝酸材料のうち異材接合継手を構成するタンタルについて、点検・補修作業に伴う除染作業の影響を受けて経年劣化事象（腐食及び水素ぜい化）が生じることが懸念されることから、同作業がタンタル製機器の耐食性及び機械的特性に及ぼす影響に関する技術的知見を収集・蓄積することを目的とする。

1.2 事業内容

1.2.1 腐食に関する試験研究の実施

(a) 試験装置の整備

タンタルがアルカリ溶液にさらされたのちに沸騰硝酸溶液中で使用される場合に、この環境変化が及ぼすタンタルの耐食性への影響を明らかにするため、水酸化ナトリウム中でアルカリ腐食した条件でのタンタルの表面皮膜の性状及びそれが水素吸収に与える影響を分析し、アルカリ環境の表面皮膜への影響を調べた。次いで、アルカリ腐食後に実機環境を模擬した硝酸溶液中での腐食試験や電気化学試験を行い、アルカリ腐食に及ぼす影響を確認する試験を実施した。上記内容を完遂するための試験装置を整備した。

(b) 平成 30 年度実施内容

① 表面皮膜確認試験

平成 29 年度までに整備した試験装置に加えて新たに表面皮膜の性状に適した断面試料作製のための装置を整備し、腐食試験を実施したタンタルについてこれらの装置により水酸化ナトリウ

ム溶液中における表面皮膜性状を確認した。表面皮膜性状は X 線電子分光法等の分析装置を用いて観察した。浸漬試験では水酸化ナトリウム濃度、試験温度及び試験時間を変え、表面皮膜性状に及ぼす影響を確認した。

② 電気化学特性試験

タンタルについて平成 29 年度までに整備した試験装置により電気化学特性試験を実施した。試験では水酸化ナトリウム濃度及び試験時間を変え、電気化学特性への影響を確認した。

③ 腐食試験

タンタルについて平成 29 年度までに整備した腐食試験装置により試験を実施した。腐食試験では水酸化ナトリウム濃度、試験温度及び試験時間を変え、腐食量への影響を確認した。

1.2.2 水素ぜい化に関する試験研究の実施

(a) 試験装置の整備

アルカリ溶液中におけるタンタルの水素吸収挙動と、水素吸収後の時効による機械的特性への影響を明らかにするため、水酸化ナトリウム中でのタンタルの水素吸収挙動について、浸漬条件と吸収水素量との関係を分析調査し、水素吸収した後の時効効果による機械的特性への影響を明らかにするための試験を実施した。上記内容を完遂するための試験装置を整備した。

(b) 平成 30 年度実施内容

① 吸収水素量測定試験

平成 29 年度までに整備した試験装置を用いてタンタル試験片を対象に吸収水素量測定試験を実施した。試験では、水酸化ナトリウム濃度を変え、吸収水素量に及ぼす影響を確認した。吸収した水素量の計測は金属中水素測定システムを用いて実施した。

また、実機環境は放射線雰囲気であることから放射線の影響を確認するための試験方法について検討し、予備試験を実施した。

② 機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験

上記試験片及び平成 29 年度までに整備した試験装置を用いて時効による機械的特性への影響を確認する機械的特性確認試験（引張試験）を実施した。試験では、時効時間及び時効温度を変え、時効による機械的特性低下への影響を確認した。また、水素状態を分析するために必要な試験装置を整備し時効後の水素状態を分析した。

1.3 実施体制

本業務は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、「原子力機構」と記す。）安全研

究センターが実施した。研究業務実施者は、すべて安全研究センターの本務者または兼務者とし、原子力基礎工学研究センターと連携して実施した。原子力基礎工学研究センターは、データの採取を行うもので、安全研究センターが採取したデータの検証・評価を行うものである。

本事業に係る研究計画、試験方法及び取得したデータの透明性及び客観性を高めるために、安全研究委員会の下に設ける原子力機構以外の専門家による専門部会を設置・運営し、有識者（5名）からの意見を参考とするとともに技術的側面からのレビューを受けた。なお、専門部会を構成する有識者の選出に際しては、原子力規制庁と協議した。また、3回の専門部会を開催した。

さらに、利益相反とならないよう本契約期間中は本試験研究の実施担当者は被規制側から再処理施設で使用されている材料に関する経年変化研究を実施しないこととした。

2. 腐食に関する試験研究

耐食性への影響確認試験では、タンタル (Ta) がアルカリ溶液にさらされたのちに沸騰硝酸溶液中で使用される場合に、この環境変化が及ぼす Ta の耐食性への影響を明らかにするため、水酸化ナトリウム (NaOH) 中でアルカリ腐食した条件での Ta の表面皮膜の性状及びそれが水素吸収に与える影響を分析し、アルカリ環境の表面皮膜への影響を調べる。次いで、アルカリ腐食後に実機環境を模擬した硝酸溶液中での腐食試験や電気化学試験を行い、アルカリ腐食に及ぼす影響を確認する試験を実施する。

平成 30 年度は、上記内容を完遂するための試験装置を整備するとともに、整備した試験装置等を用いて、Ta のアルカリ腐食及び皮膜生成への NaOH の濃度、温度及び浸漬時間が及ぼす影響について技術的知見の取得を行うための腐食試験、表面皮膜確認試験及び電気化学特性試験を実施した。また、再処理施設の環境を考慮した放射線影響、流速及び異種金属接触影響に関する予備試験を実施した。

2.1 試験装置の整備

NaOH 水溶液中でアルカリ腐食した条件でのタンタル Ta の表面皮膜の性状及びそれが水素吸収に与える影響の分析を目的とした、アルカリ環境の表面皮膜の断面性状を評価するためのワイヤーソー、断面試料作成装置及び薄膜成膜装置を整備した。また、アルカリ溶液の流れを考慮した回転電極装置を整備した。

2.1.1 ワイヤーソーの整備

表面皮膜の断面性状の評価に用いるため、皮膜を含む金属の断面加工装置としてニューメタルス製ワイヤーソーCS-203 を整備した (加工性能仕様: 線径 150 μm のダイヤモンドワイヤーで断面切断が可能)。整備した装置の外観を図 2.1.1 に示す。

2.1.2 断面試料作成装置の整備

NaOH 水溶液中でアルカリ腐食した条件での Ta の表面皮膜の断面構造を調査するため、断面試料作成装置として、日本電子製クロスセクショナルポリッシャ (内訳: IB-19530CP クロスセクショナルポリッシャ、IB-09520SRH 試料回転ホルダ及び試料観察用実体顕微鏡) を整備した。(装置性能仕様: 標準試料に対して、500 $\mu\text{m}/\text{hr}$ の加工速度で断面微細加工が可能)。整備した装置の外観を図 2.1.2 に示す。

2.1.3 薄膜成膜装置の整備

NaOH 水溶液中でアルカリ腐食した条件での Ta の表面皮膜の断面構造を調査するため、観

察試料を保護し断面構造の解析精度を向上するための保護薄膜生成を目的とした、サンヨー電子製薄膜成膜装置 QUICK COATER SC-701MkII ADVANCE を整備した（装置性能仕様：試料表面に金薄膜を蒸着し電子顕微鏡観察時における酸化物皮膜等の絶縁物によるノイズ発生を抑制可能）。整備した装置の外観を図 2.1.3 に示す。

2.1.4 回転電極装置の整備

実施環境を考慮し流速影響を考慮した電気化学試験を実施するため、BAS 製回転電極装置 RRDE3A を整備した（装置性能仕様：回転数 100 から 8000 毎分を 1 毎分刻みで制御可能）。整備した装置の外観を図 2.1.4 に示す。



図 2.1.1 ワイヤソー外観



図 2.1.2 断面試料作成装置外観



图 2.1.3 薄膜成膜装置外觀



図 3.1.4 回転電極装置外観

2.2 試験研究

2.2.1 腐食試験

NaOH 溶液中条件が Ta の耐食性におよぼす影響を明らかにするため、NaOH 溶液中における Ta の浸漬腐食試験を行い、NaOH 溶液濃度、浸漬温度及び浸漬時間の腐食量への影響を調査した。

(a) 試験方法

平成 29 年度に整備した腐食試験装置を用い、Ta に対して NaOH 溶液中において、NaOH 溶液濃度、浸漬温度及び浸漬時間をパラメータとした腐食試験を実施した。

供試材は、原子力機構が保有する H. C. スタルク製純 Ta 圧延板材を用いた。供試材の化学組成を表 2.2.1-1 に、試験前の腐食試験片の外観を図 2.2.1-1 に示す。

腐食試験片寸法は 2×10×20mm (厚さ×幅×長さ) とし、切断砥石を用いて研削後、試験片を釣り下げるための 1.5mm の穴を卓上ドリルにて開けた。試験片加工後、その表面を耐水エメリー紙にて #1200 まで研磨した。研磨した試験片は精製水及びエタノール中において超音波洗浄による脱脂処理を行い、真空デシケータ中で乾燥した後、電子天秤を用いて 0.1mg までの精度で試験前重量を測定してから腐食試験に供した。試験数は測定値のばらつきを考慮し 1 条件あたり 3 試料とした。

腐食試験条件は、NaOH 水溶液濃度をパラメータとした試験では、NaOH 水溶液濃度を 1、3 及び 7mol/L とし、浸漬温度は室温、50 及び 80℃、浸漬時間を 24、48 及び 168 時間とした。腐食試験条件を表 2.2.1-2 に示す。

所定の試験時間後、試験片の腐食による重量減少量を正確に測定するため、試験片表面に付着した腐食生成物の除去を目的とした精製水及びエタノール中における超音波洗浄を実施した。洗浄後の試験片は乾燥のため真空デシケータに保管の後、電子天秤を用いて 0.01mg までの精度で試験後重量を測定した。

また、試験後の重量変化から腐食速度 (mm/year) を 2.2.1-1 式により算出した。

$$CR = \frac{\Delta W}{S \cdot t \cdot \rho} \quad (2.2.1-1 \text{ 式})$$

ここで、CR は腐食速度 (mm/year)、 ΔW は試験前後における試験片の重量減少量 (g)、S は試験片表面積 ($5.2 \times 10^2 \text{ mm}^2$)、t は年換算の試験時間及び ρ はタンタルの密度 ($16.65 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$) である。

(b) 試験結果

腐食試験後の重量測定により得られた試料の平均腐食減量及びその結果より得られた平均腐食速度を表 2.2.1-3 及び 4 にそれぞれ示す。また、これらの測定結果より得られた腐

食減量の NaOH 溶液濃度依存性を図 2.2.1-2 から 4 に、浸漬温度依存性を図 2.2.1-5 から 7 に、そして浸漬時間依存性を図 2.2.1-8 から 10 にそれぞれ示す。さらに、2.2.1-1 式を用い腐食減量より評価した腐食速度の NaOH 溶液濃度依存性を図 2.2.1-11 から 13 に、浸漬温度依存性を図 2.2.1-14 から 16 に、浸漬時間依存性を図 2.2.1-17 から 19 にそれぞれ示す。

図 2.2.1-2 から 4 より、腐食減量は室温及び 80℃ではいずれの浸漬時間においても NaOH 溶液濃度とともに増加する傾向にあった。一方、50℃では 24 から 48 時間の浸漬時間では NaOH 溶液濃度に対して腐食減量の変化はあまりみられず、168 時間浸漬では NaOH 溶液濃度の増加とともに腐食減量は低下した。

図 2.2.1-11 から 13 より、腐食速度の NaOH 溶液濃度依存性は腐食減量と同じ傾向を示しており、室温及び 80℃では浸漬時間によらず NaOH 溶液濃度とともに増加し、50℃では 168 時間浸漬において NaOH 溶液濃度とともに腐食速度は減少し、24 及び 48 時間浸漬では顕著な NaOH 溶液濃度依存性はみられなかった。

図 2.2.1-5 から 7 より、腐食減量は 3 及び 7mol/L の NaOH 溶液濃度では温度とともに増加した。一方 1mol/L の NaOH 溶液濃度では、50℃までは温度とともに腐食減量が増加するが 80℃で減少した。また図 2.2.1-11 から 13 より、腐食速度の浸漬温度依存性は腐食減量の温度依存性と同様の傾向を示した。

図 2.2.1-8 から 10 より、腐食減量はいずれの NaOH 溶液濃度及び浸漬温度においても浸漬時間とともに増加した。また、図 2.2.1-14 から 16 より腐食速度は、1mol/L の NaOH 溶液濃度では 50℃で時間とともに減少する一方室温及び 80℃では浸漬時間による変化はみられず、3mol/L の NaOH 溶液濃度では 50 及び 80℃では浸漬時間とともに腐食速度は減少する一方室温では変化がみられず、また 7mol/L の NaOH 溶液濃度ではいずれの浸漬温度でも時間とともに腐食速度が減少した。

図 2.2.1-20 から 22 に、腐食速度の自然対数を縦軸に取ったアレニウスプロットを示す。3 及び 7mol/L の NaOH 溶液（図 2.2.1-21 及び 22）では浸漬時間によらず概ね右下がりの傾向を示し、アレニウスプロットによる腐食挙動の整理が可能であるとともに、その挙動は温度による変化が無い事が示唆される。一方、1mol/L の NaOH 溶液では 50℃と比較して 80℃で腐食速度が減少したため、直線近似ができないアレニウスプロットとなっている。これは、50℃以下と 80℃とでは腐食挙動に変化がある事も示唆される。

表 2.2.1-1 純 Ta の化学分析値 (mass ppm)

元素	C	O	N	H	Nb	Fe	Ti
分析値	5	16	5	1	146	13	1
元素	W	Si	Ni	Mo	Ta		
分析値	131	2	13	4	Bal.		

表 2.2.1-2 腐食試験条件

NaOH 水溶液濃度 (mol/L)	試験時間 (hr)	試験温度 (°C)
1、3、7	24、48、168	室温、50、80

表 2. 2. 1-3 NaOH 浸漬腐食試験より得られた平均腐食減量

NaOH 溶液濃度 (mol/L)	浸漬温度 (°C)	浸漬時間 (hr)	平均腐食減量 (g)
1	室温	24	0.00022
		48	0.00054
		168	0.00134
	50	24	0.01014
		48	0.02089
		168	0.07853
	80	24	0.00713
		48	0.00728
		168	0.01929
3	室温	24	0.00185
		48	0.00409
		168	0.01060
	50	24	0.02288
		48	0.03164
		168	0.03616
	80	24	0.02458
		48	0.03205
		168	0.07724
7	室温	24	0.00504
		48	0.01100
		168	0.02055
	50	24	0.01410
		48	0.01405
		168	0.02149
	80	24	0.01906
		48	0.03560
		168	0.11155

表 2. 2. 1-4 NaOH 浸漬腐食試験より得られた平均腐食速度

NaOH 溶液濃度 (mol/L)	浸漬温度 (°C)	浸漬時間 (hr)	平均腐食速度 (mm/year)
1	室温	24	0. 00917
		48	0. 01145
		168	0. 00804
	50	24	0. 42758
		48	0. 44023
		168	0. 47296
	80	24	0. 30048
		48	0. 15335
		168	0. 11620
3	室温	24	0. 07799
		48	0. 08623
		168	0. 06385
	50	24	0. 96446
		48	0. 66693
		168	0. 21777
	80	24	1. 03613
		48	0. 67557
		168	0. 46518
7	室温	24	0. 21247
		48	0. 23194
		168	0. 12373
	50	24	0. 59421
		48	0. 29621
		168	0. 12944
	80	24	0. 80331
		48	0. 75040
		168	0. 67183

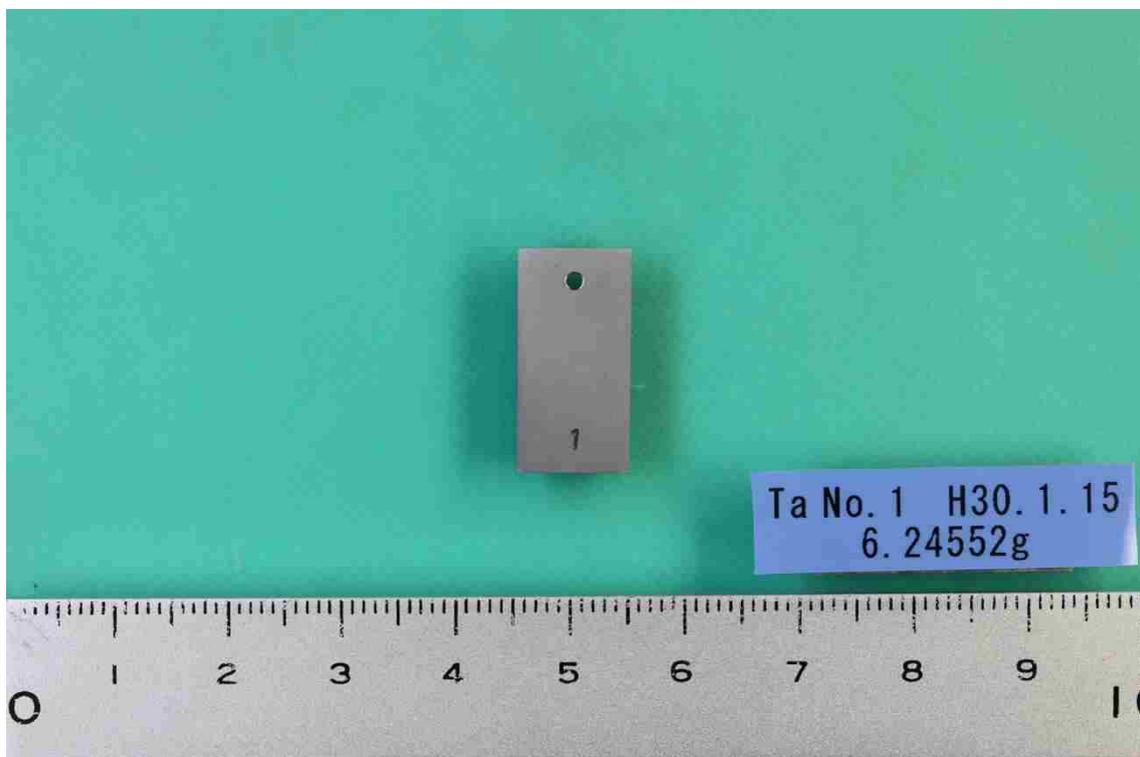


図 2. 2. 1-1 試験前の腐食試験片の外観写真

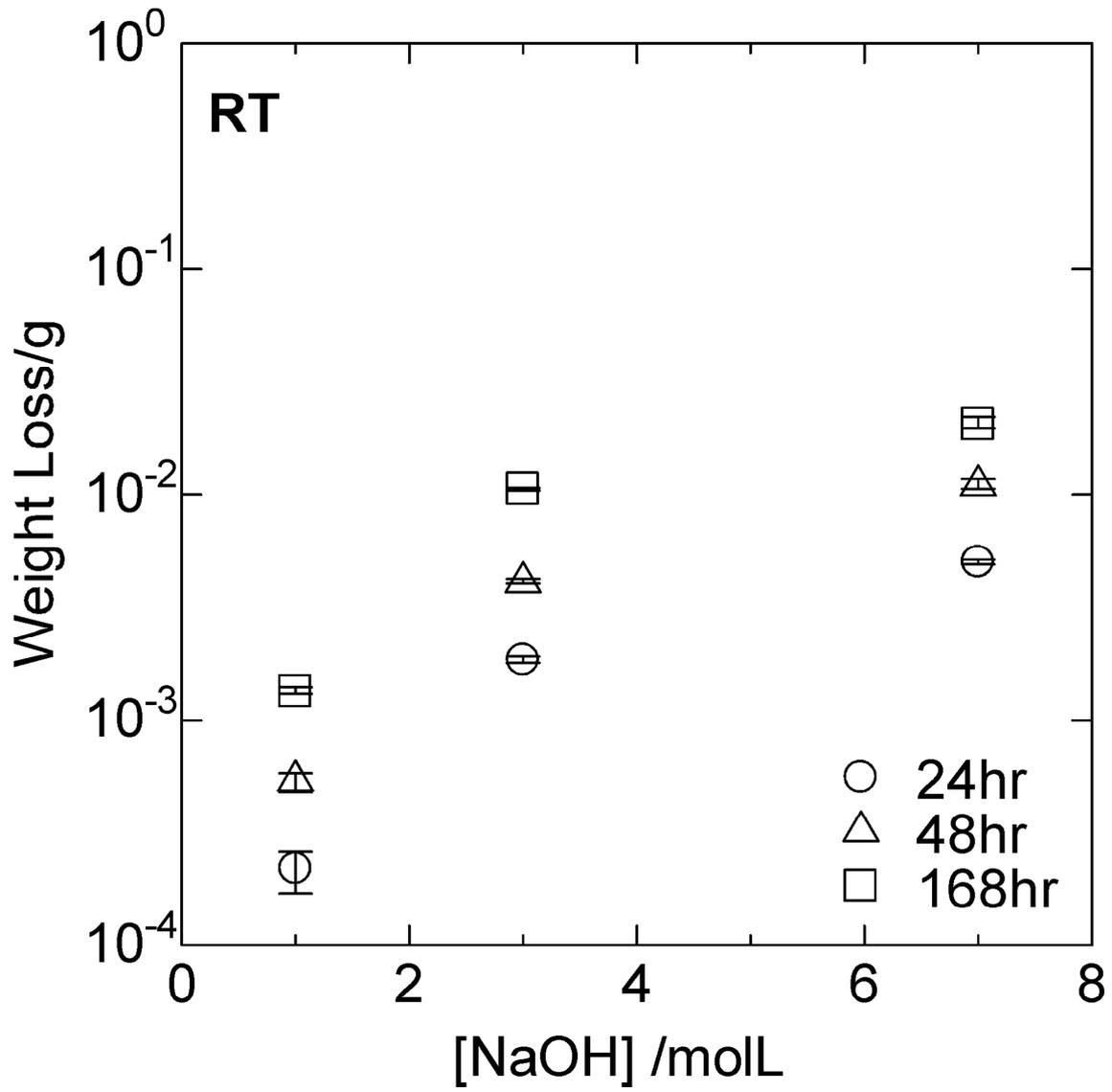


図 2. 2. 1-2 腐食減量の NaOH 溶液濃度依存性 (室温)

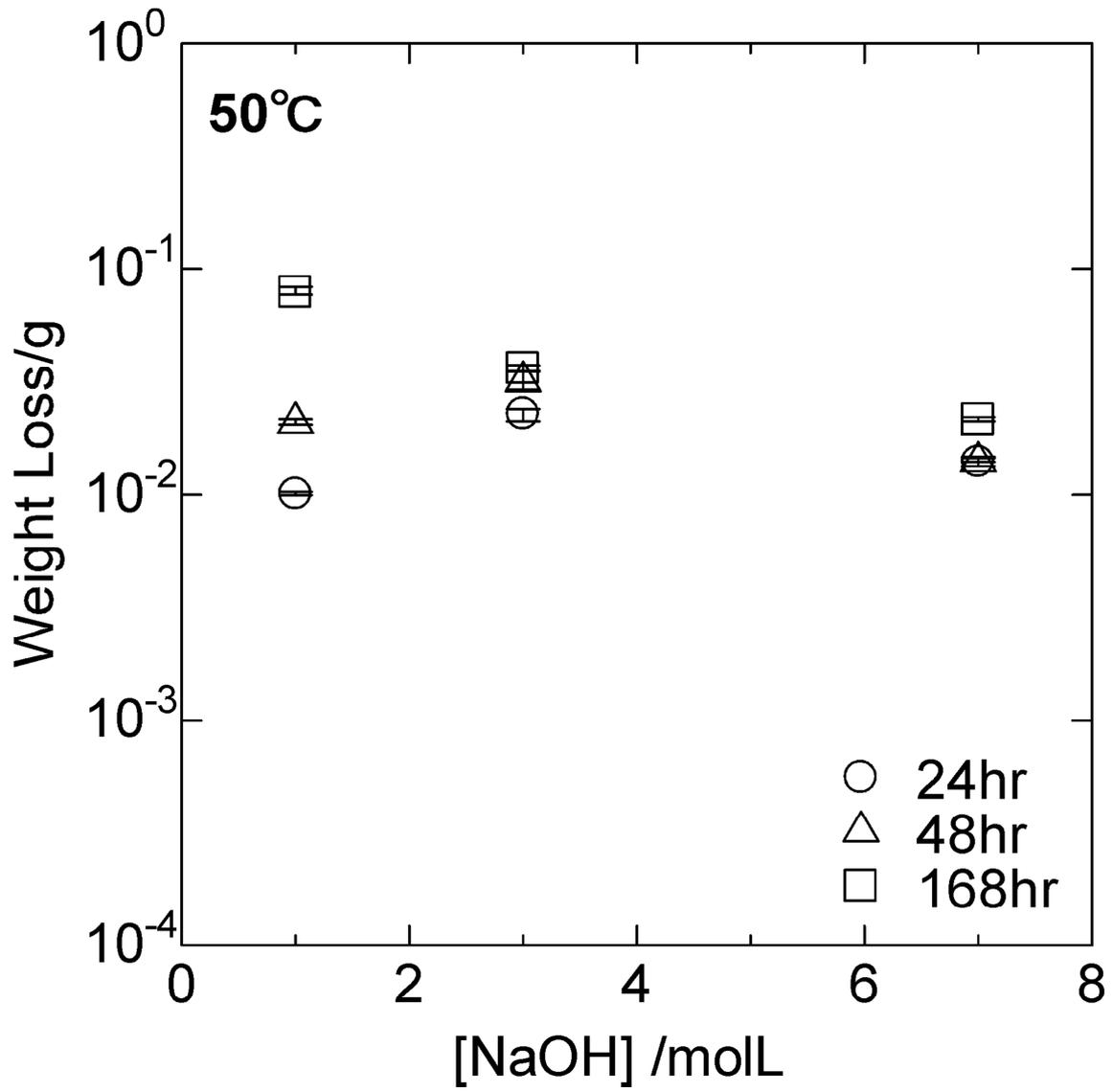


図 2. 2. 1-3 腐食減量の NaOH 溶液濃度依存性 (50°C)

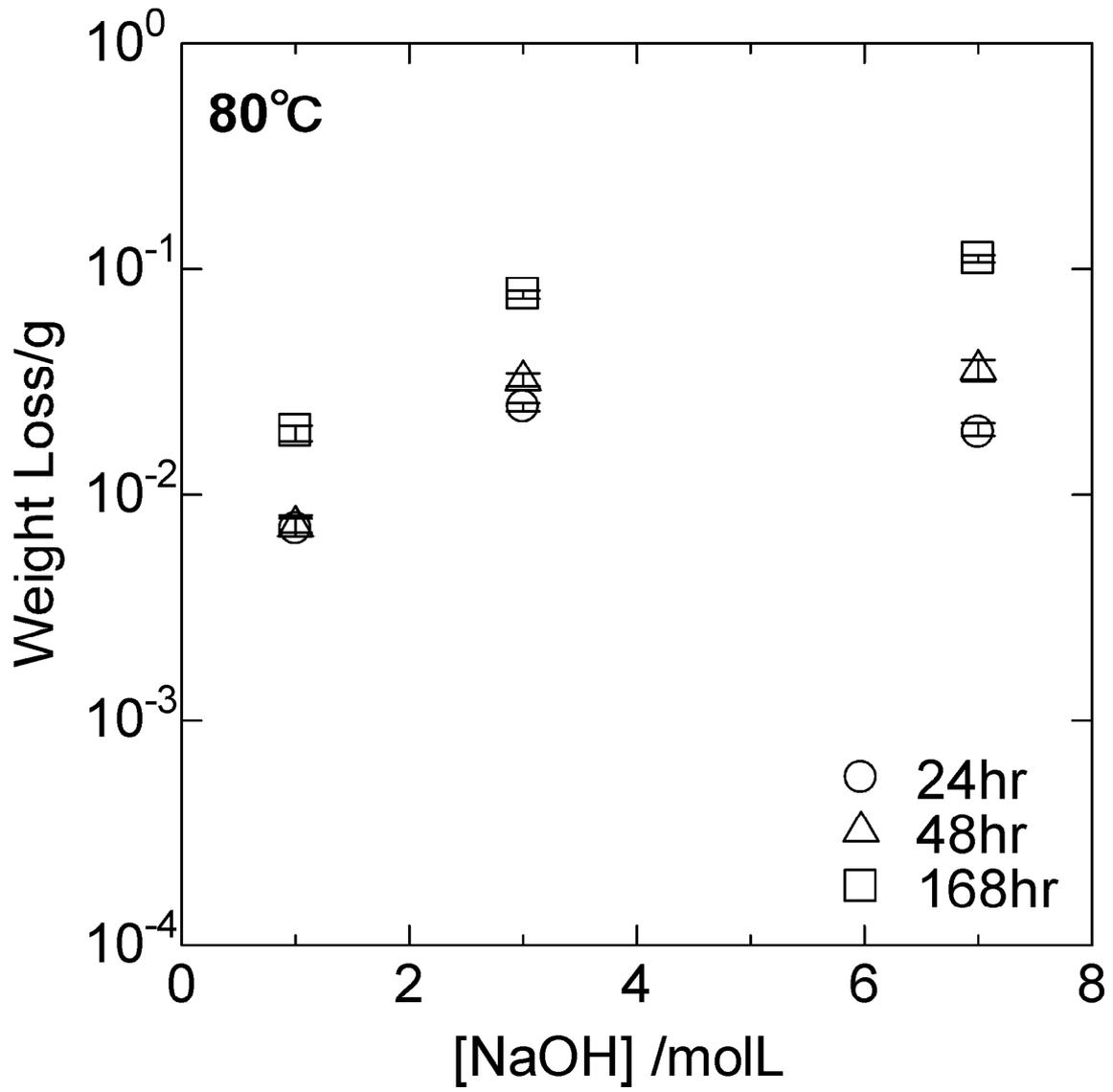


図 2. 2. 1-4 腐食減量の NaOH 溶液濃度依存性 (80°C)

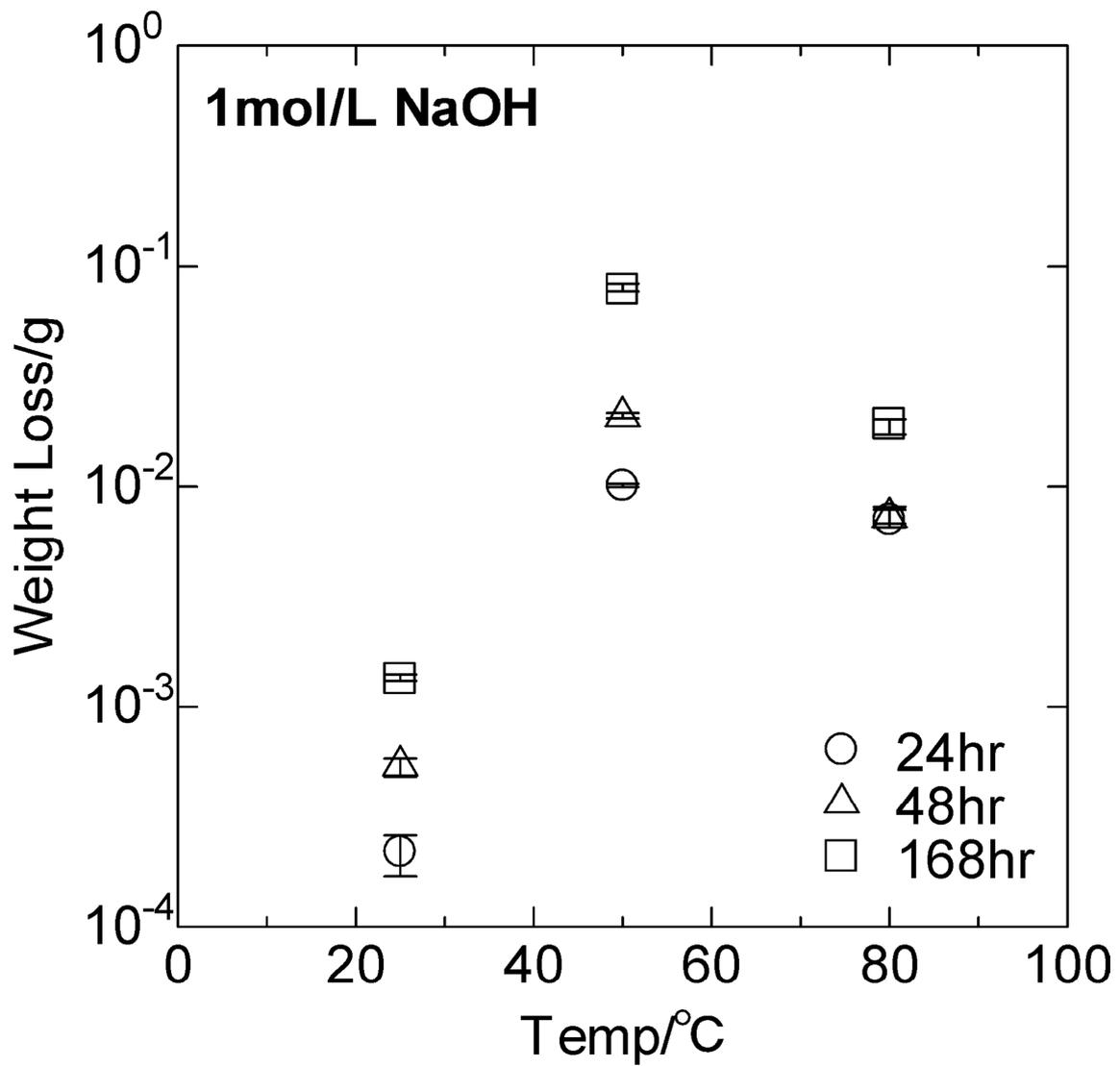


図 2. 2. 1-5 腐食減量の浸漬温度依存性 (1mol/L)

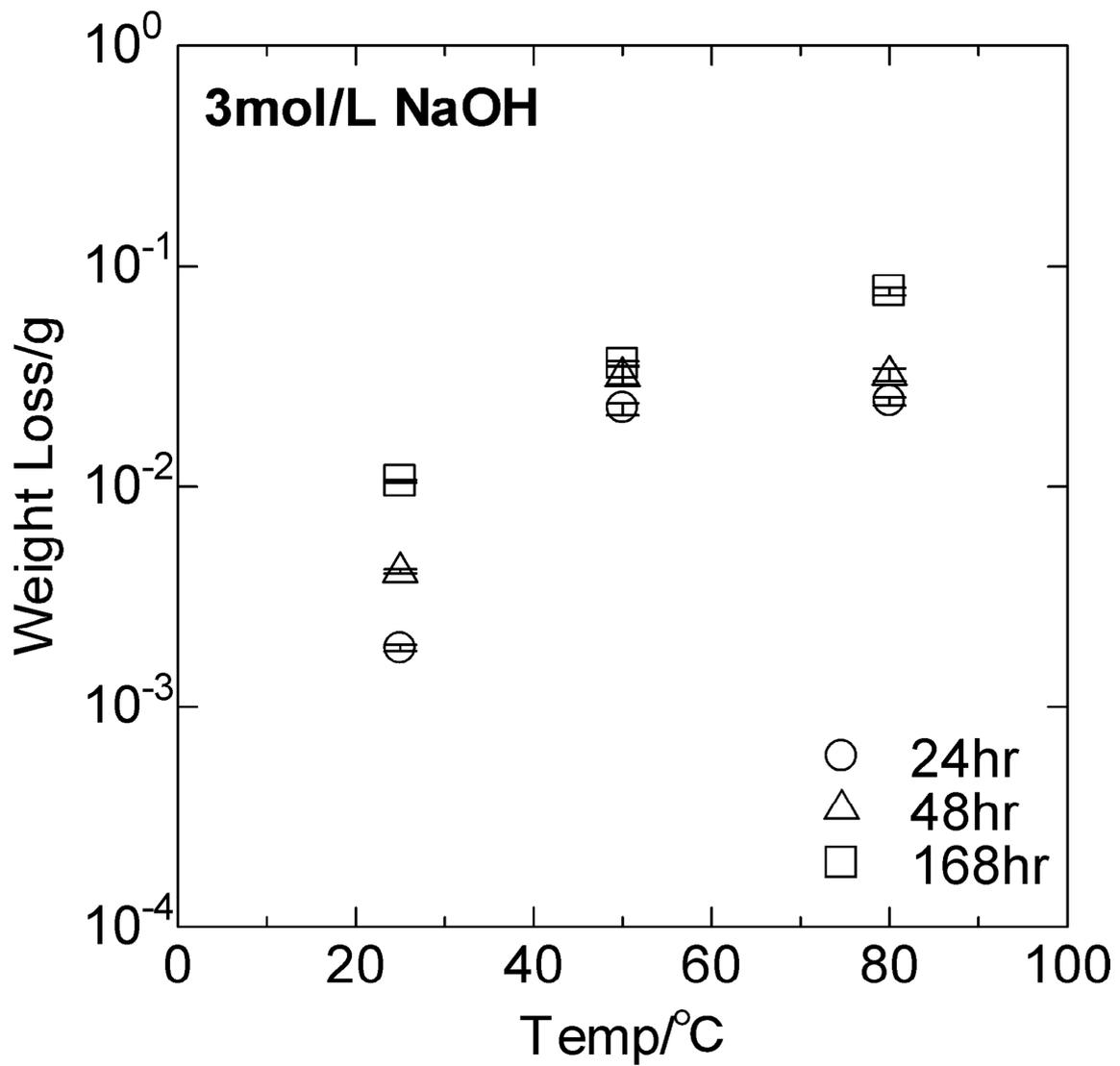


図 2. 2. 1-6 腐食減量の浸漬温度依存性 (3mol/L)

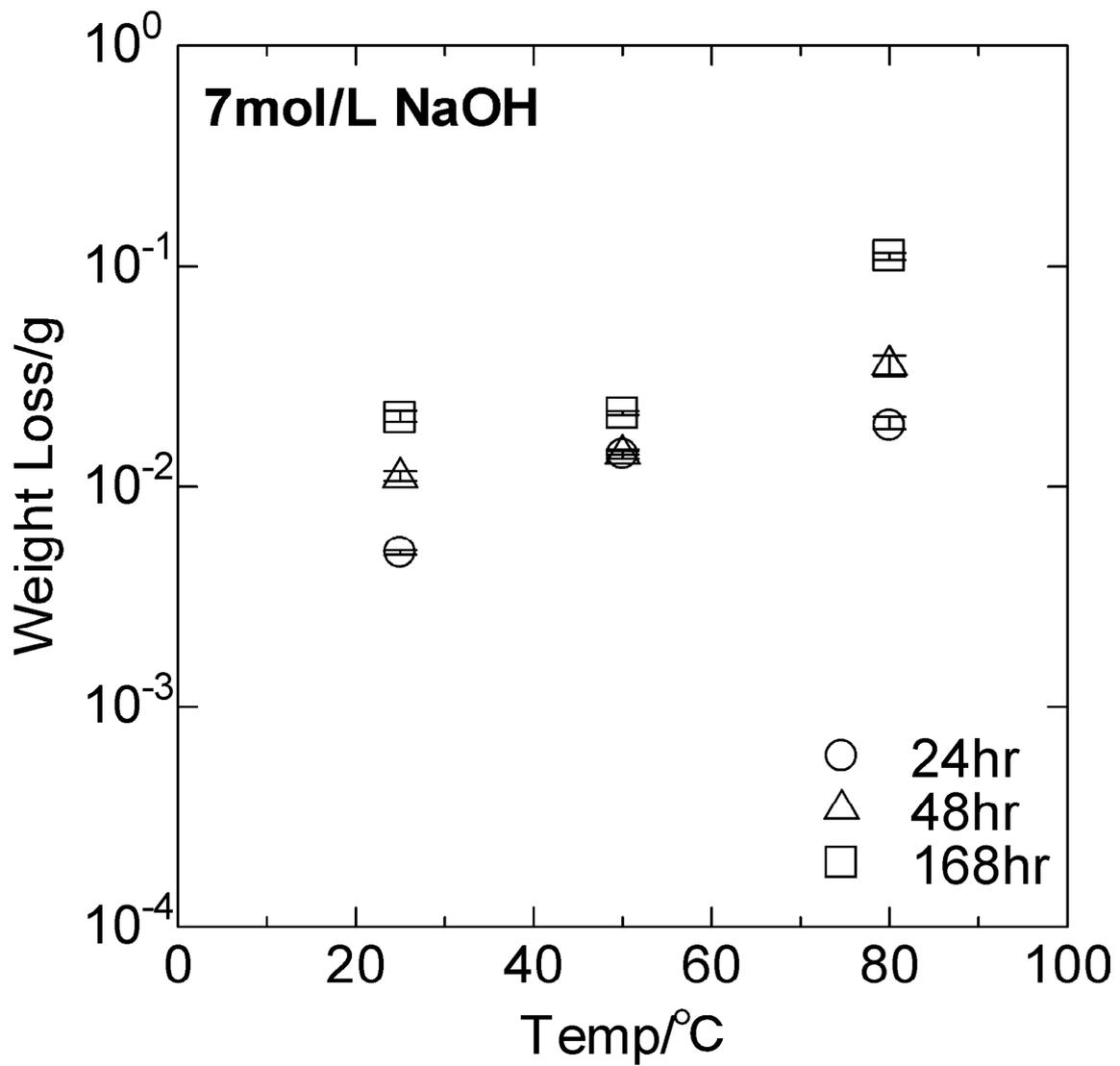


図 2. 2. 1-7 腐食減量の浸漬温度依存性 (7mol/L)

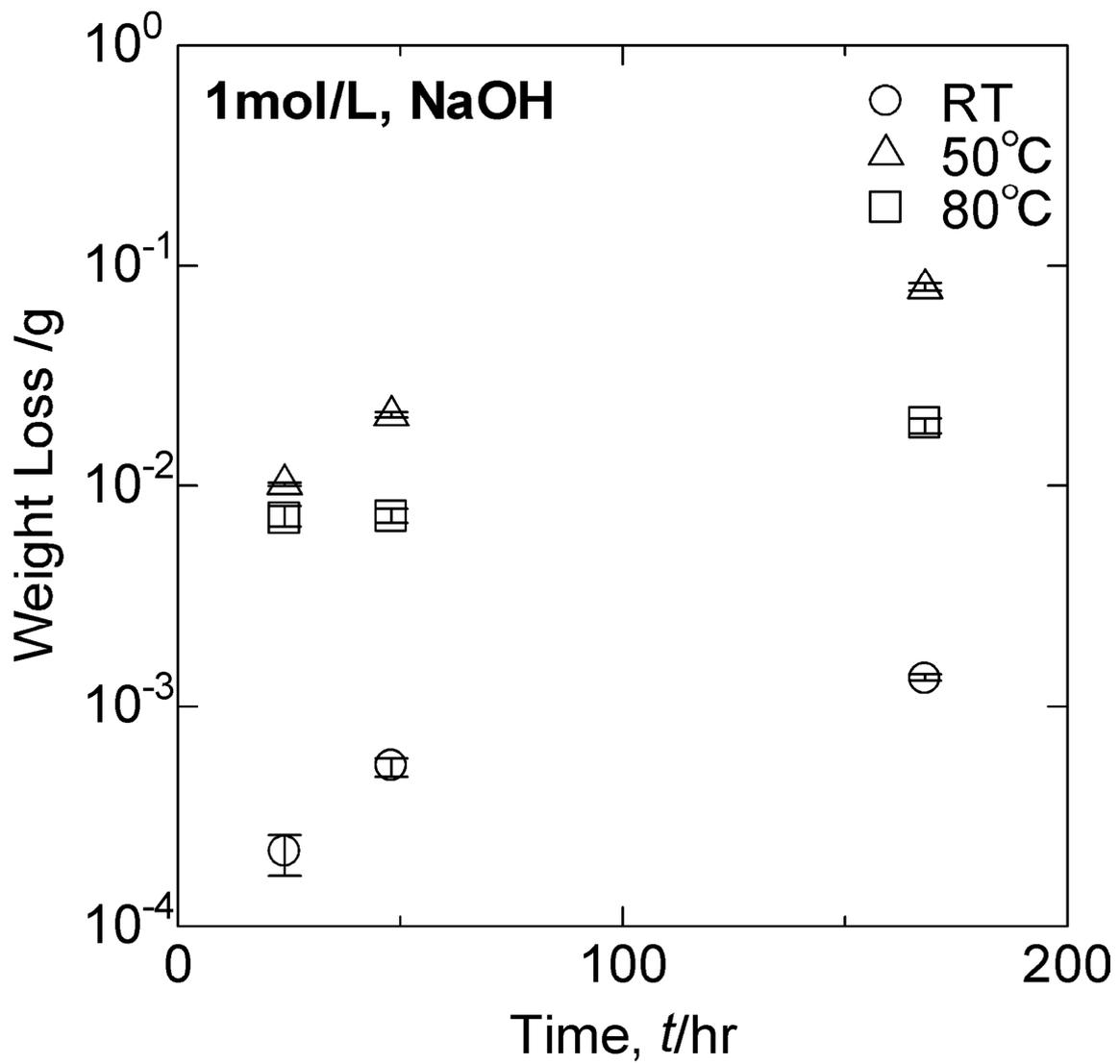


図 2. 2. 1-8 腐食減量の浸漬時間依存性 (1mol/L)

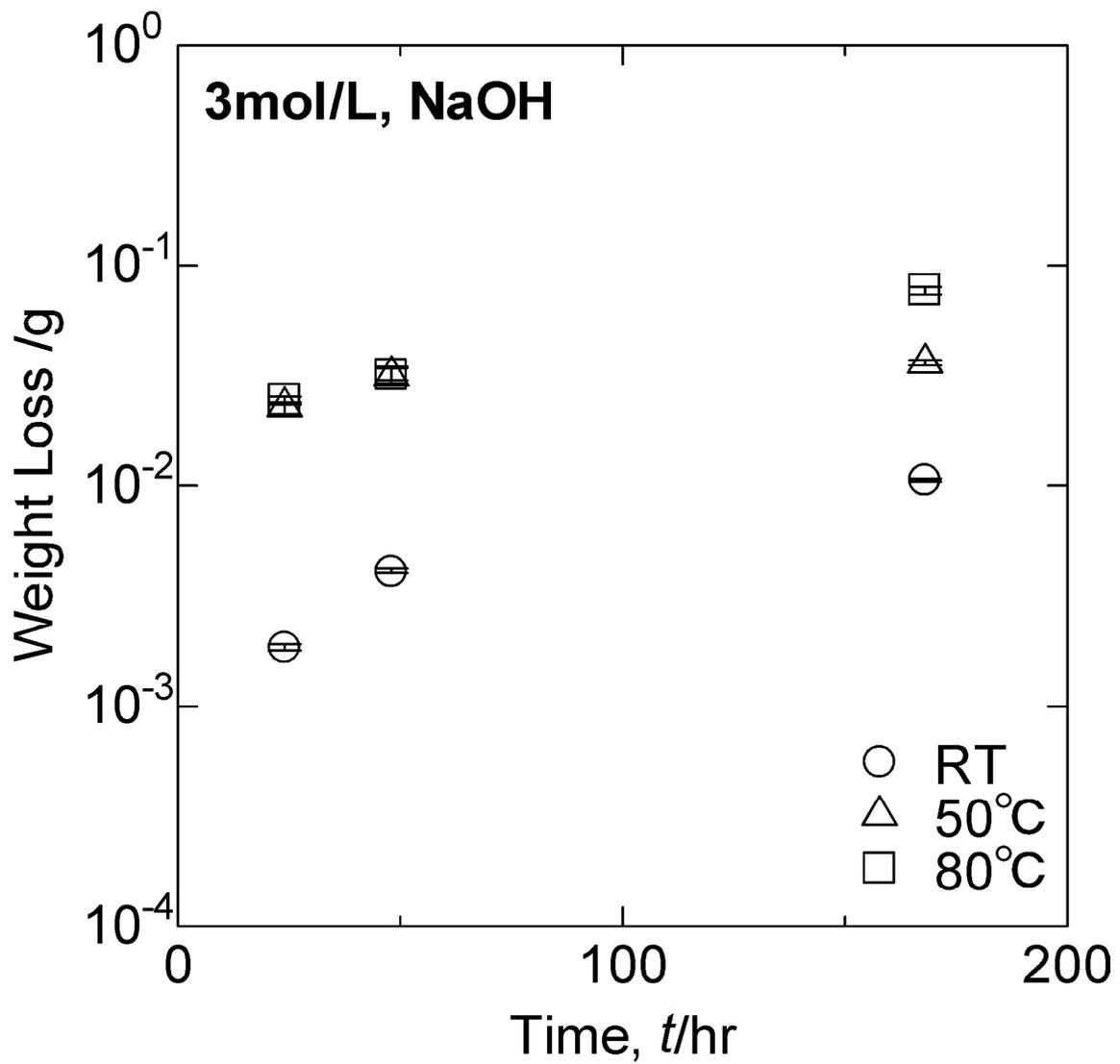


図 2. 2. 1-9 腐食減量の浸漬時間依存性 (3mol/L)

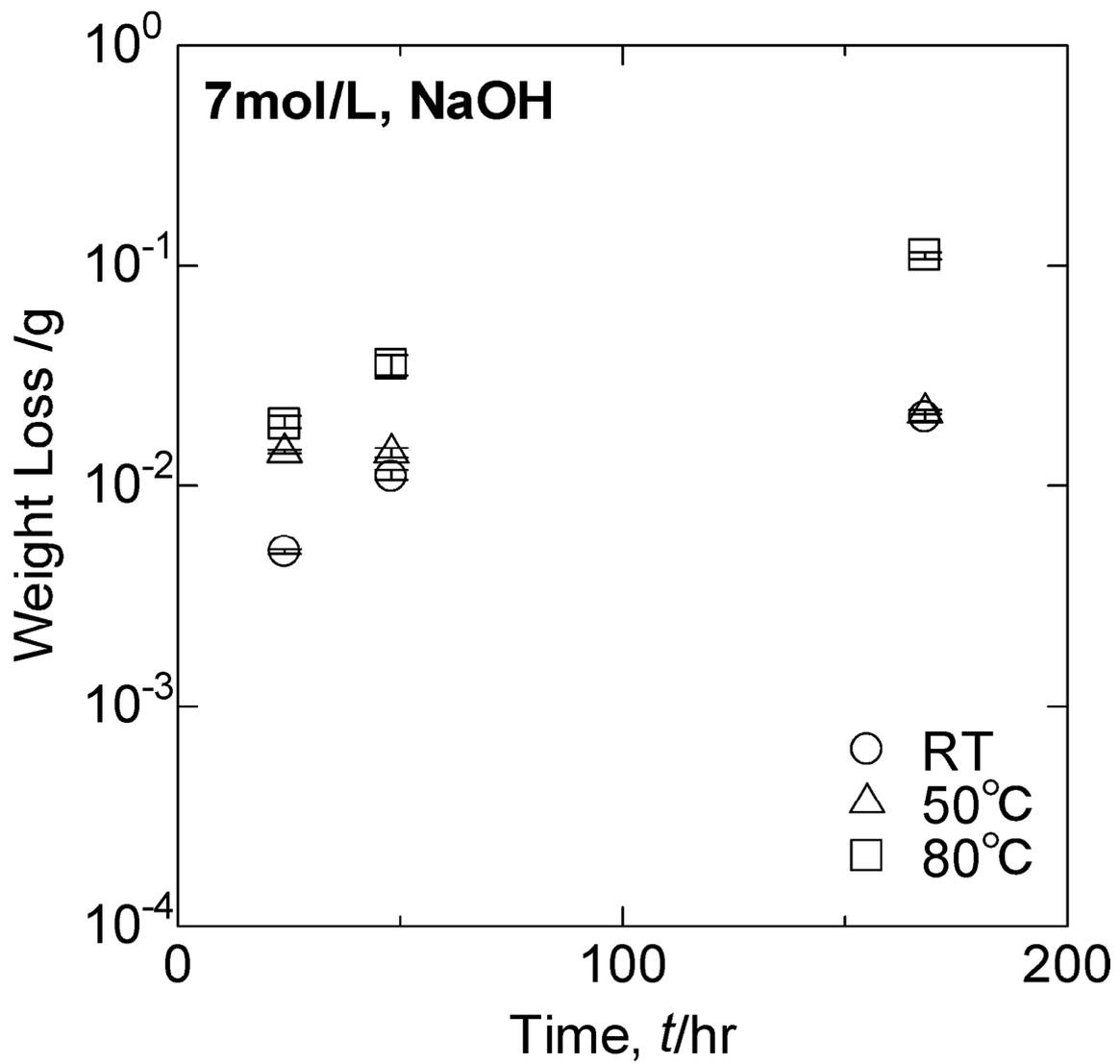


図 2. 2. 1-10 腐食減量の浸漬時間依存性 (7mol/L)

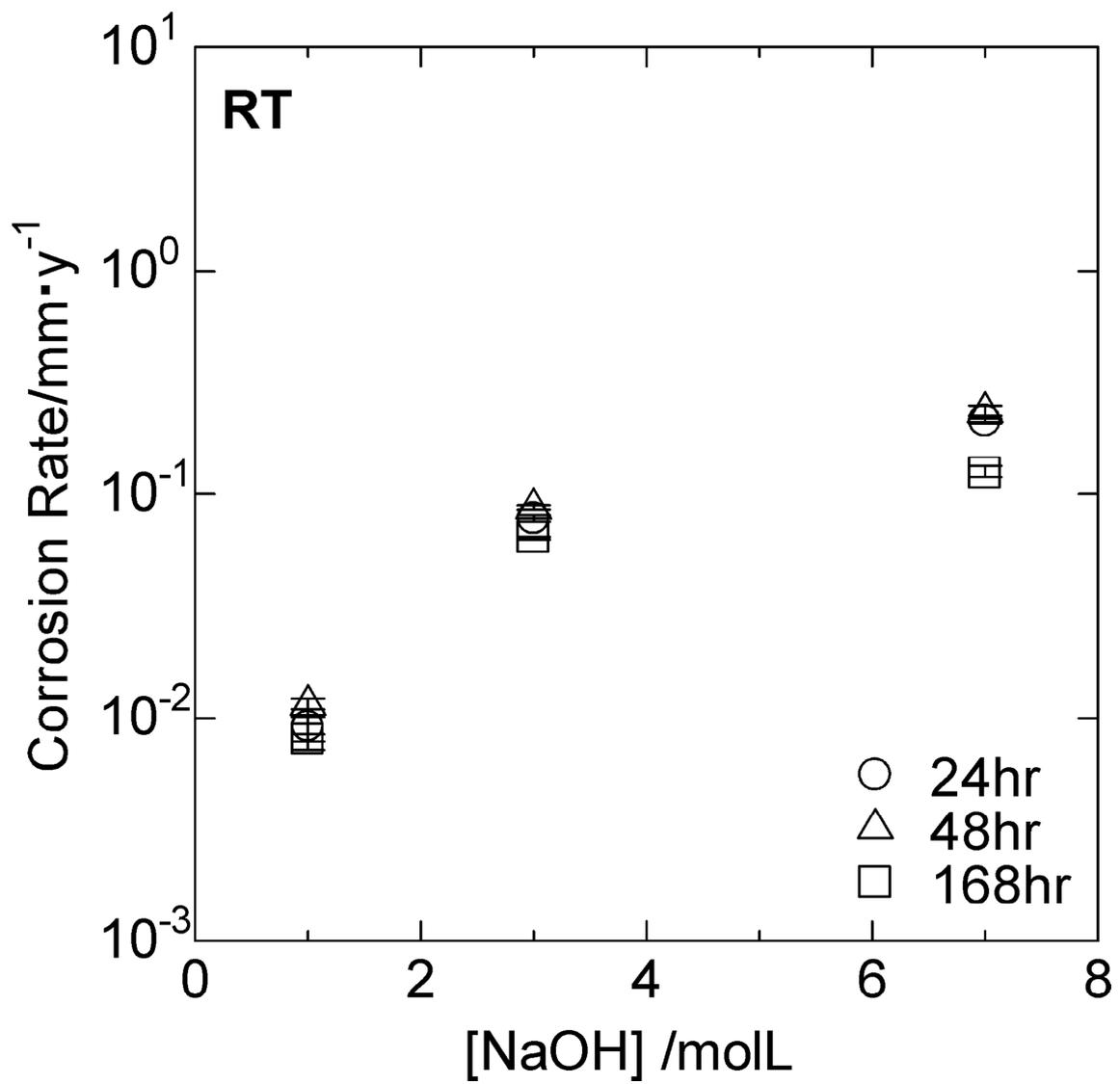


図 2.2.1-11 腐食速度の NaOH 溶液濃度依存性 (室温)

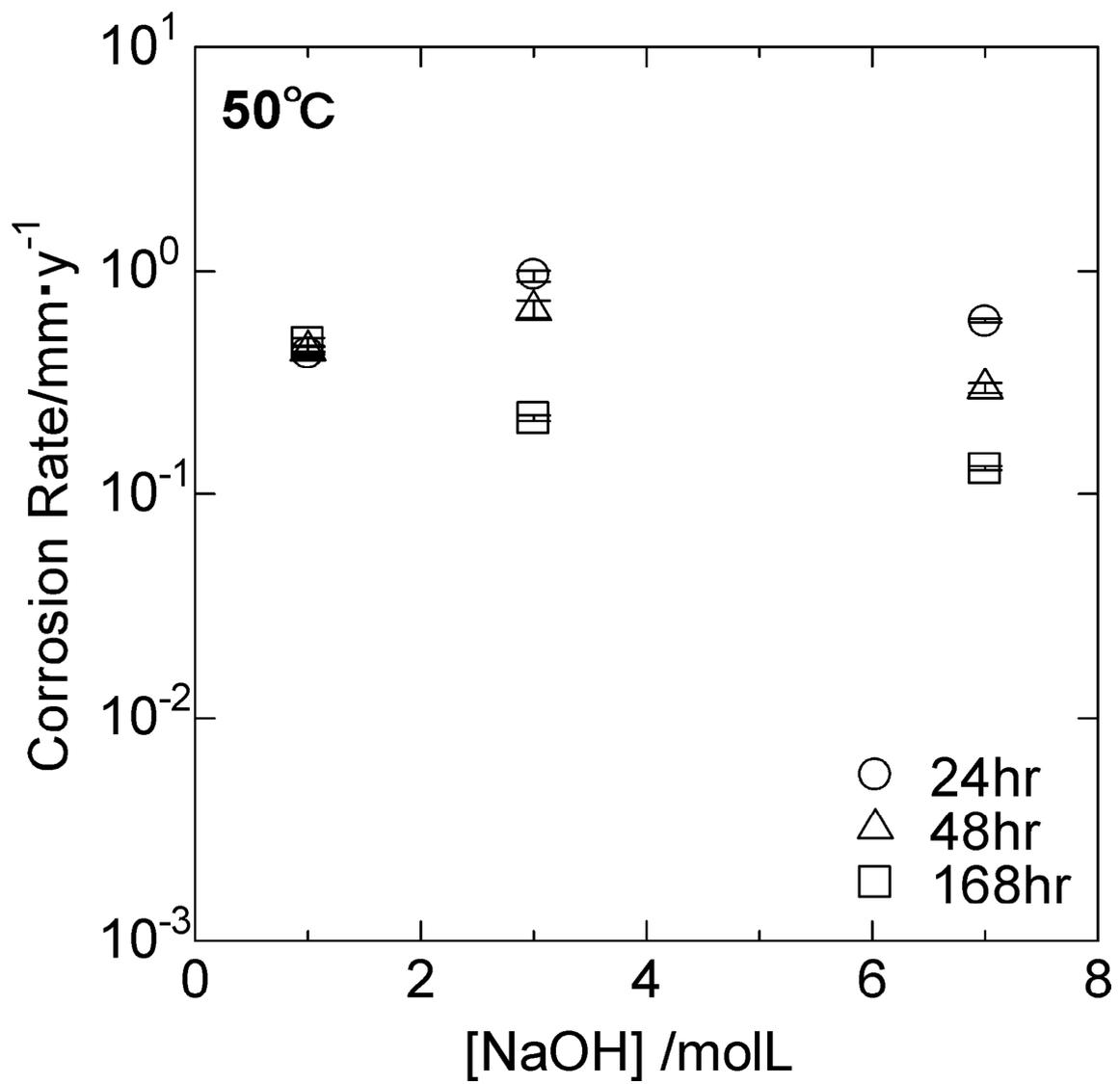


図 2. 2. 1-12 腐食速度の NaOH 溶液濃度依存性 (50°C)

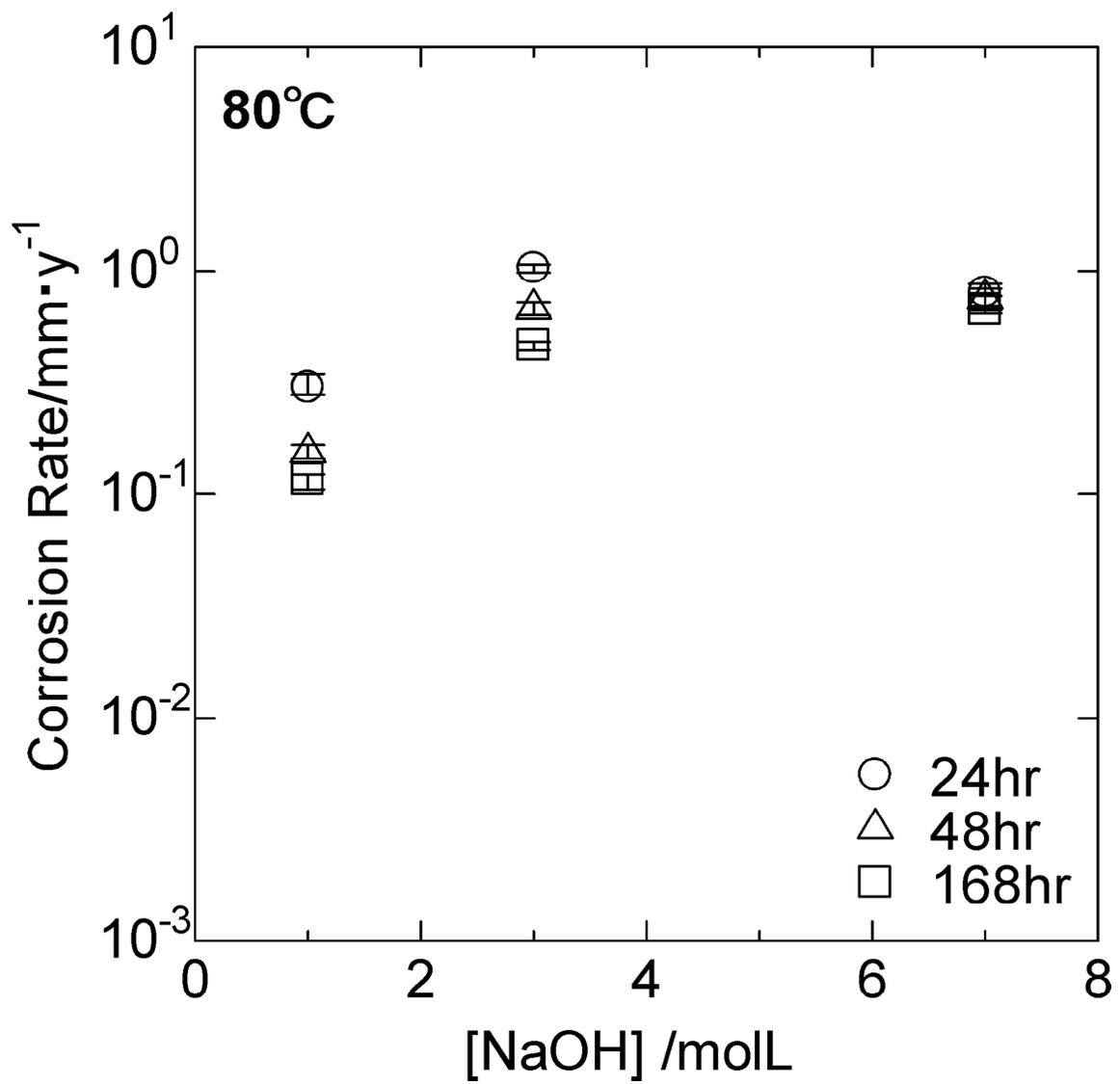


図 2.2.1-13 腐食速度の NaOH 溶液濃度依存性 (80°C)

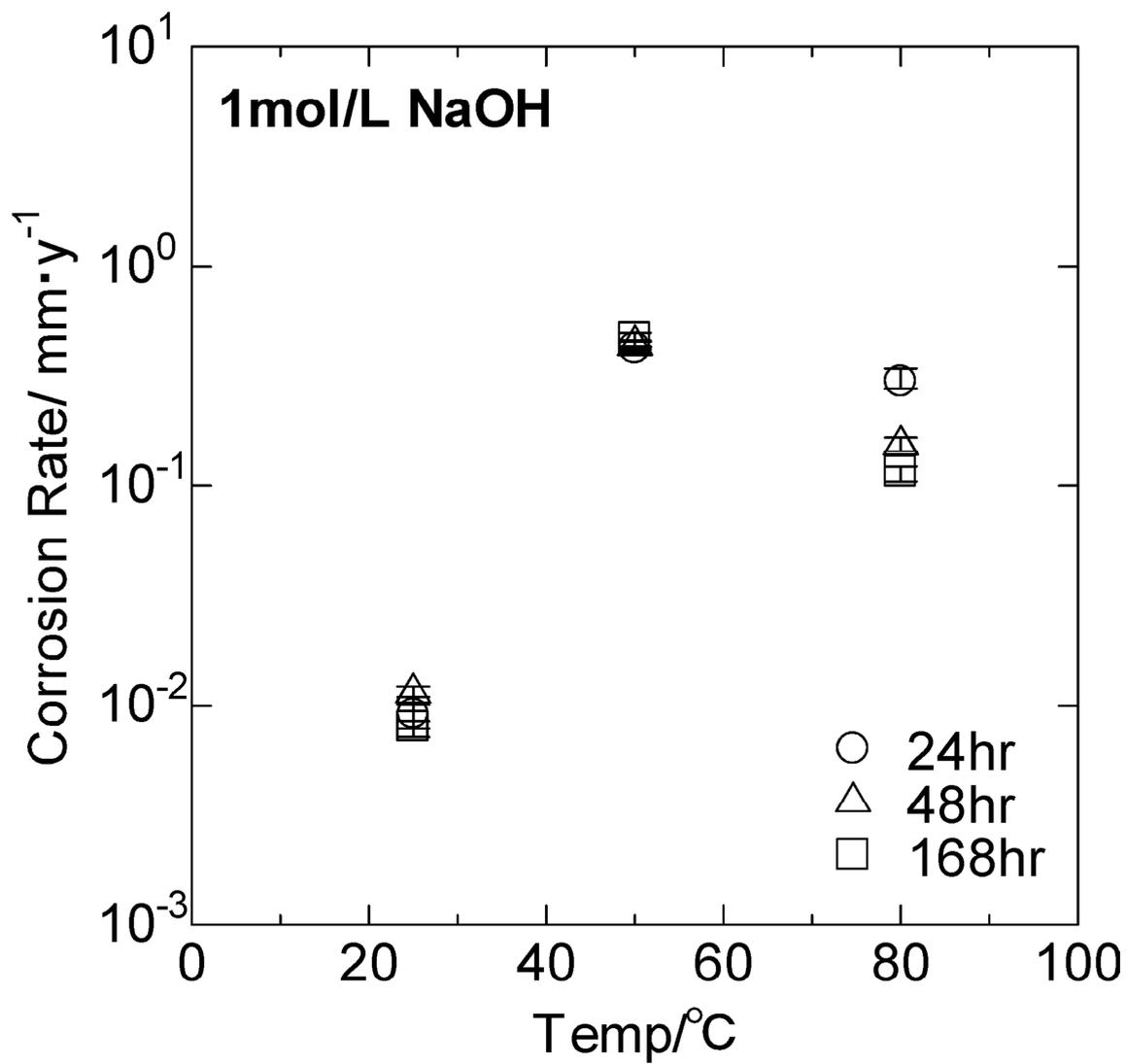


図 2. 2. 1-14 腐食速度の浸漬温度依存性 (1mol/L)

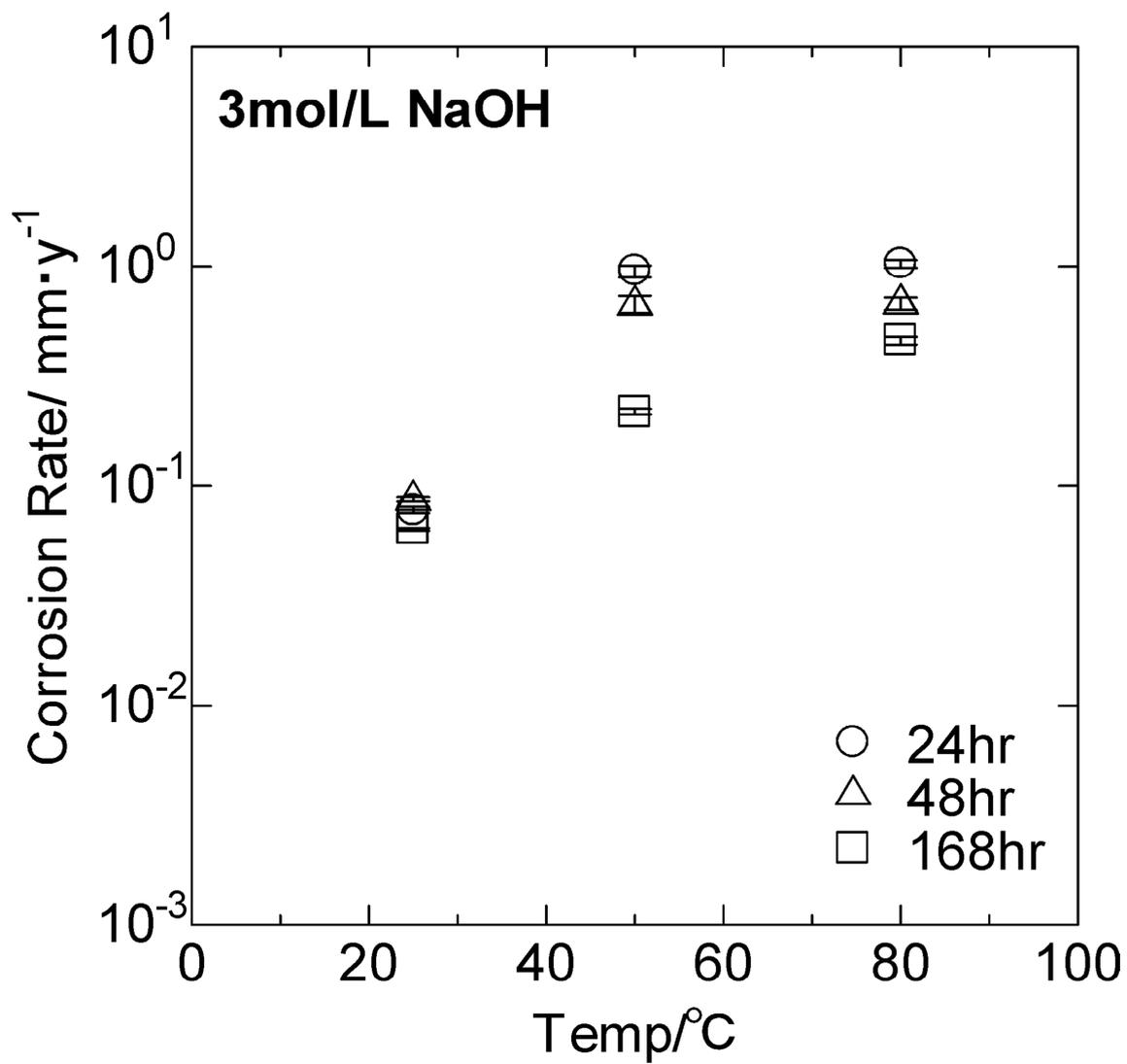


図 2. 2. 1-15 腐食速度の浸漬温度依存性 (3mol/L)

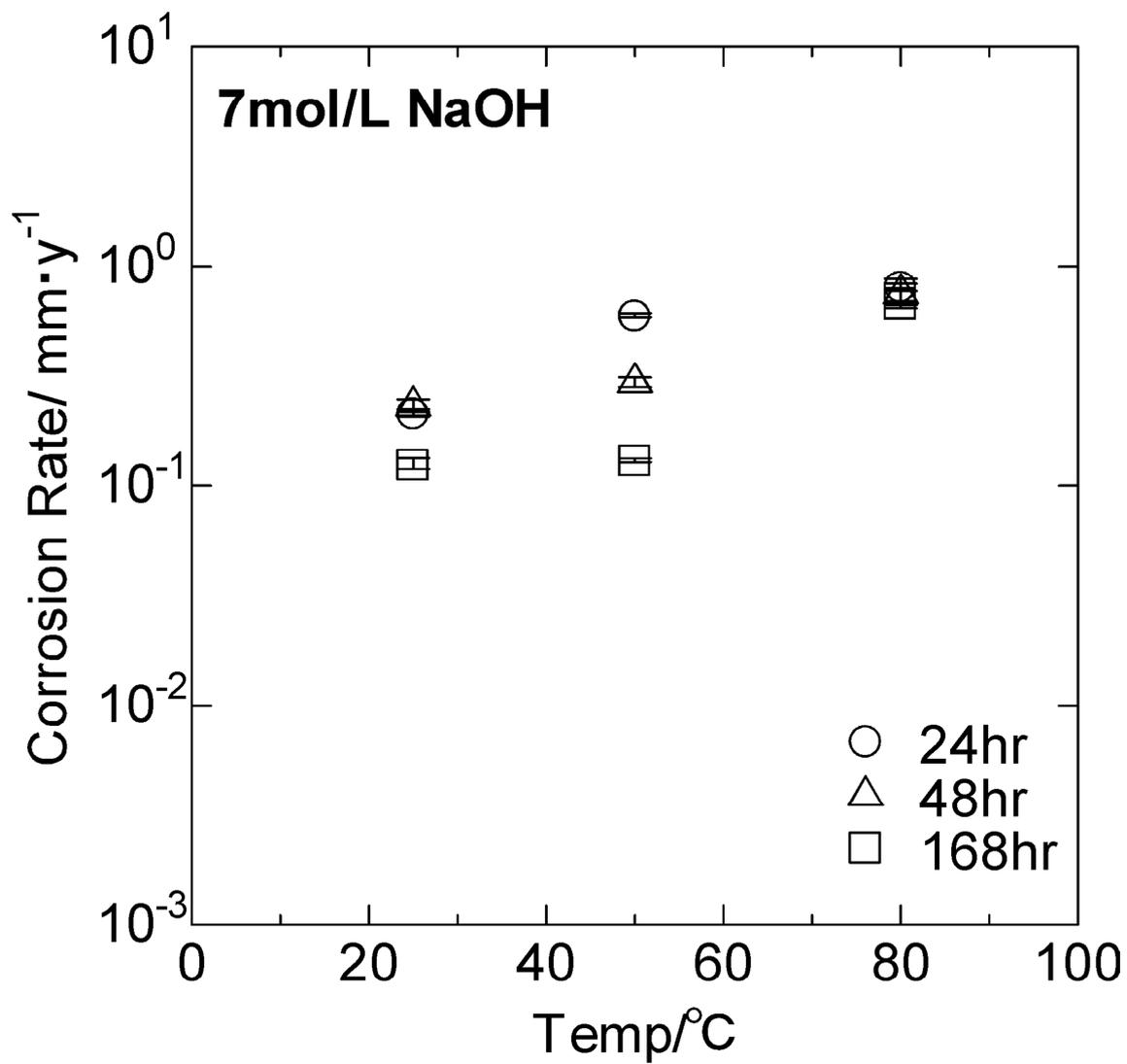


図 2. 2. 1-16 腐食速度の浸漬温度依存性 (7mol/L)

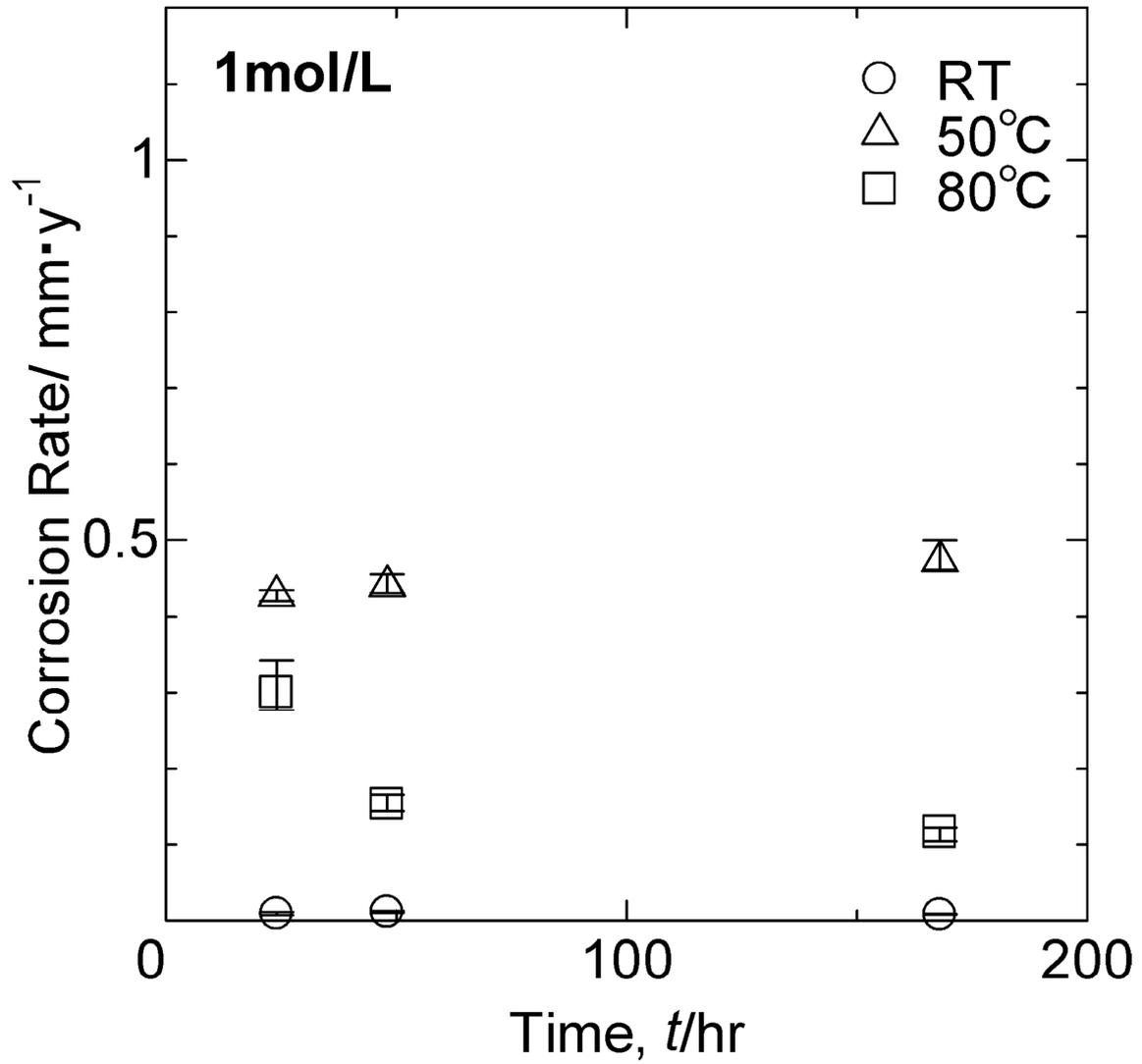


図 2. 2. 1-17 腐食速度の浸漬時間依存性 (1mol/L)

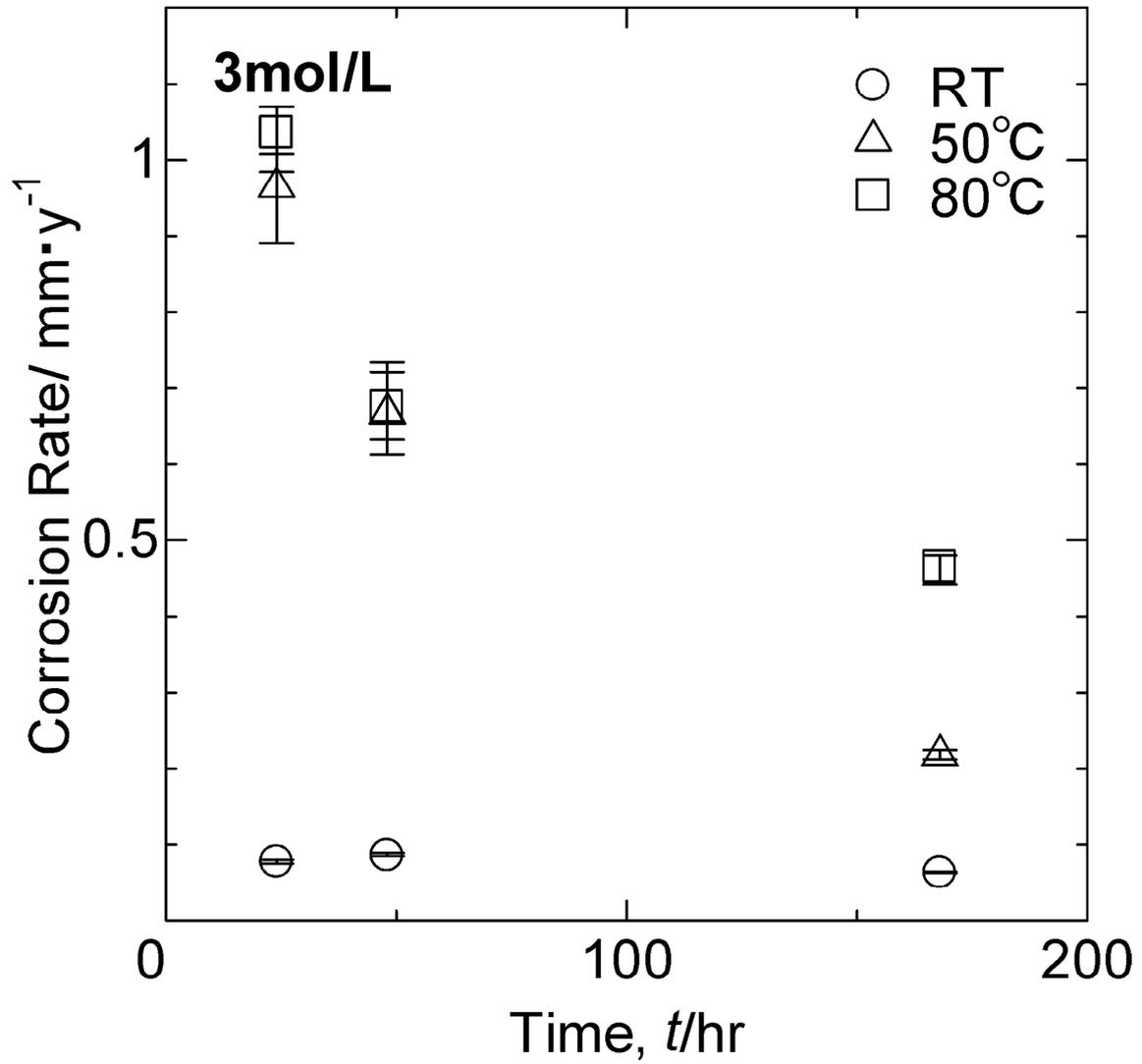


図 2. 2. 1-18 腐食速度の浸漬時間依存性 (3mol/L)

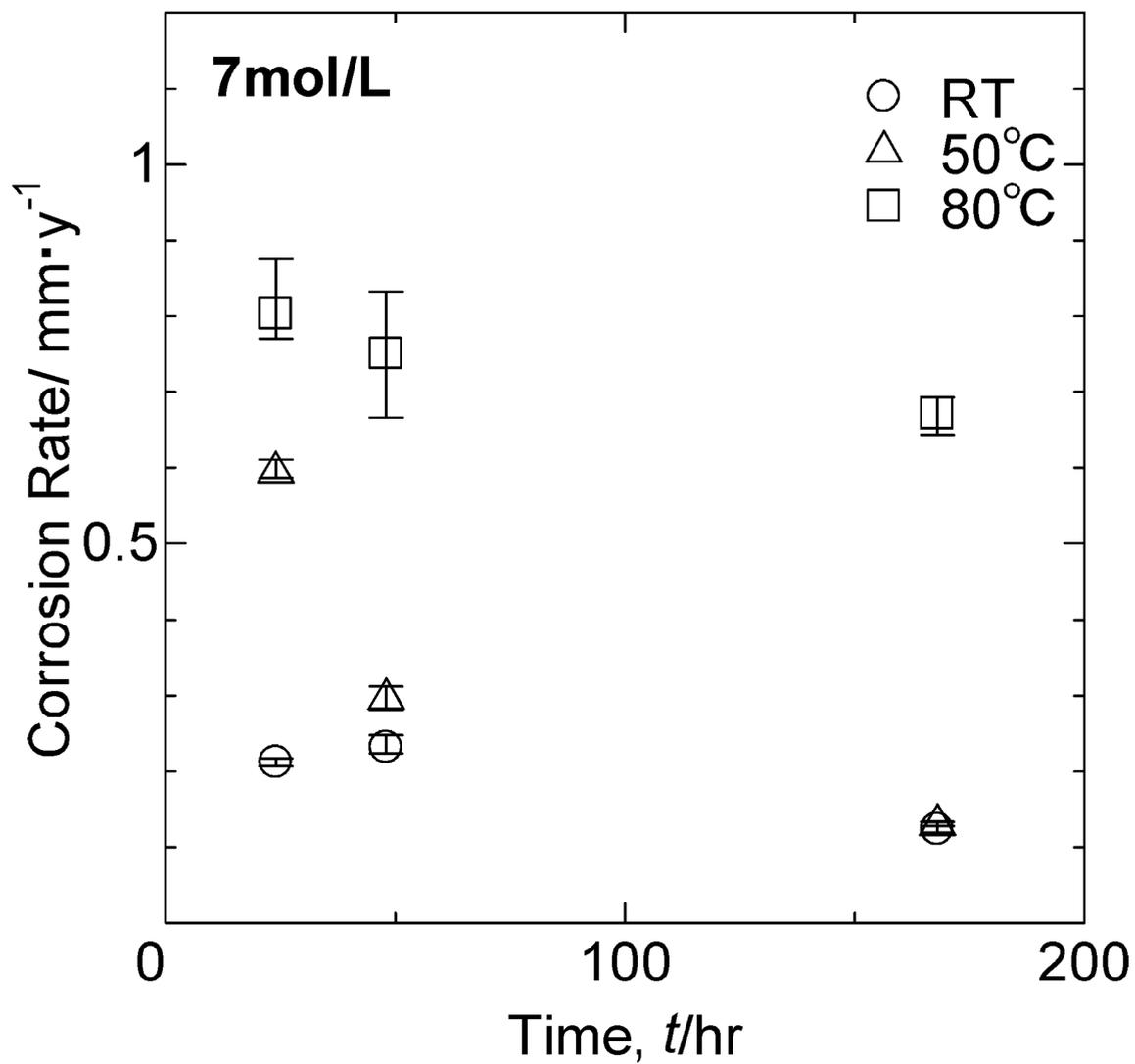


図 2. 2. 1-19 腐食速度の浸漬時間依存性 (7mol/L)

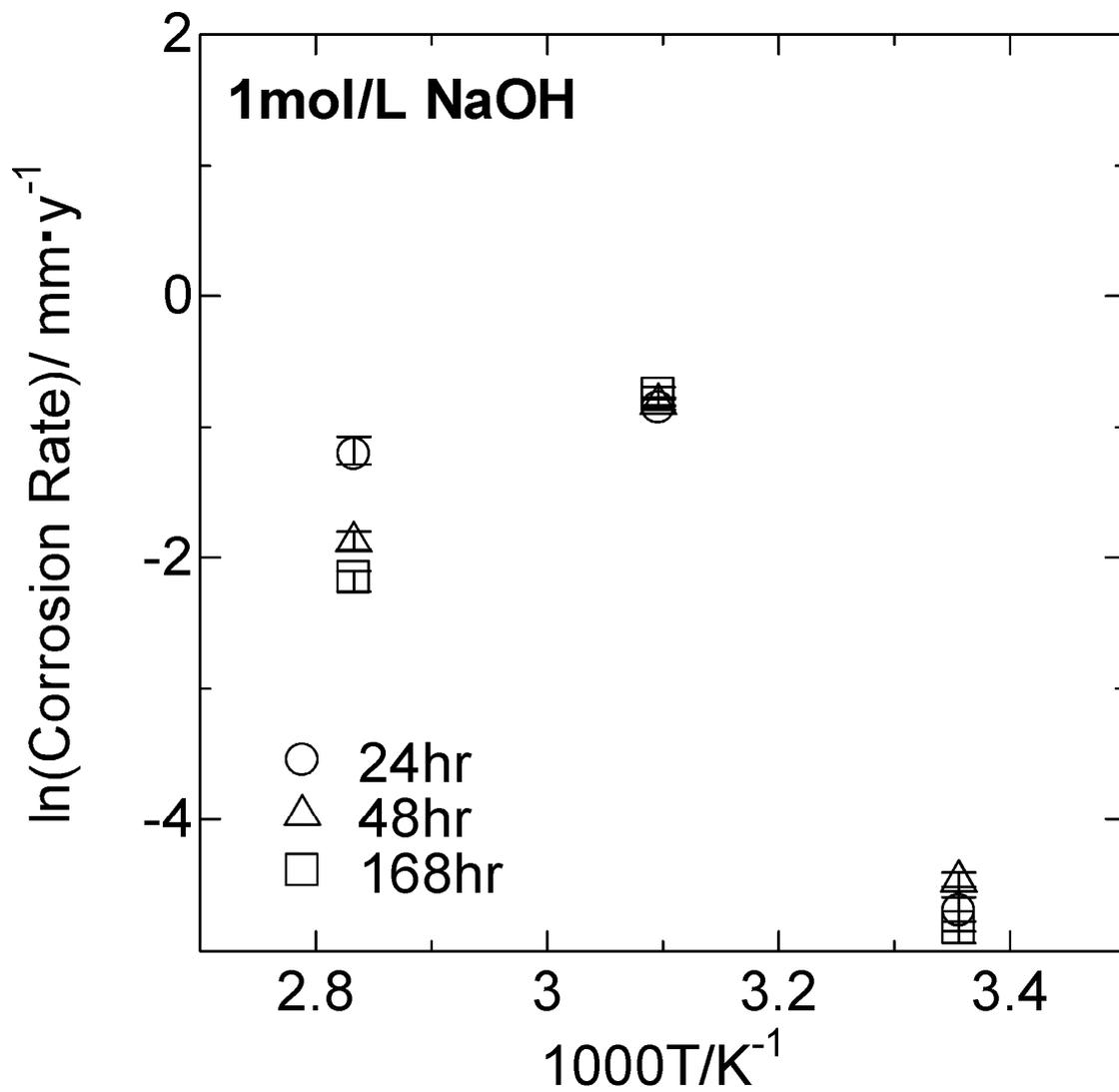


図 2. 2. 1-20 腐食速度のアレニウスプロット (1mol/L)

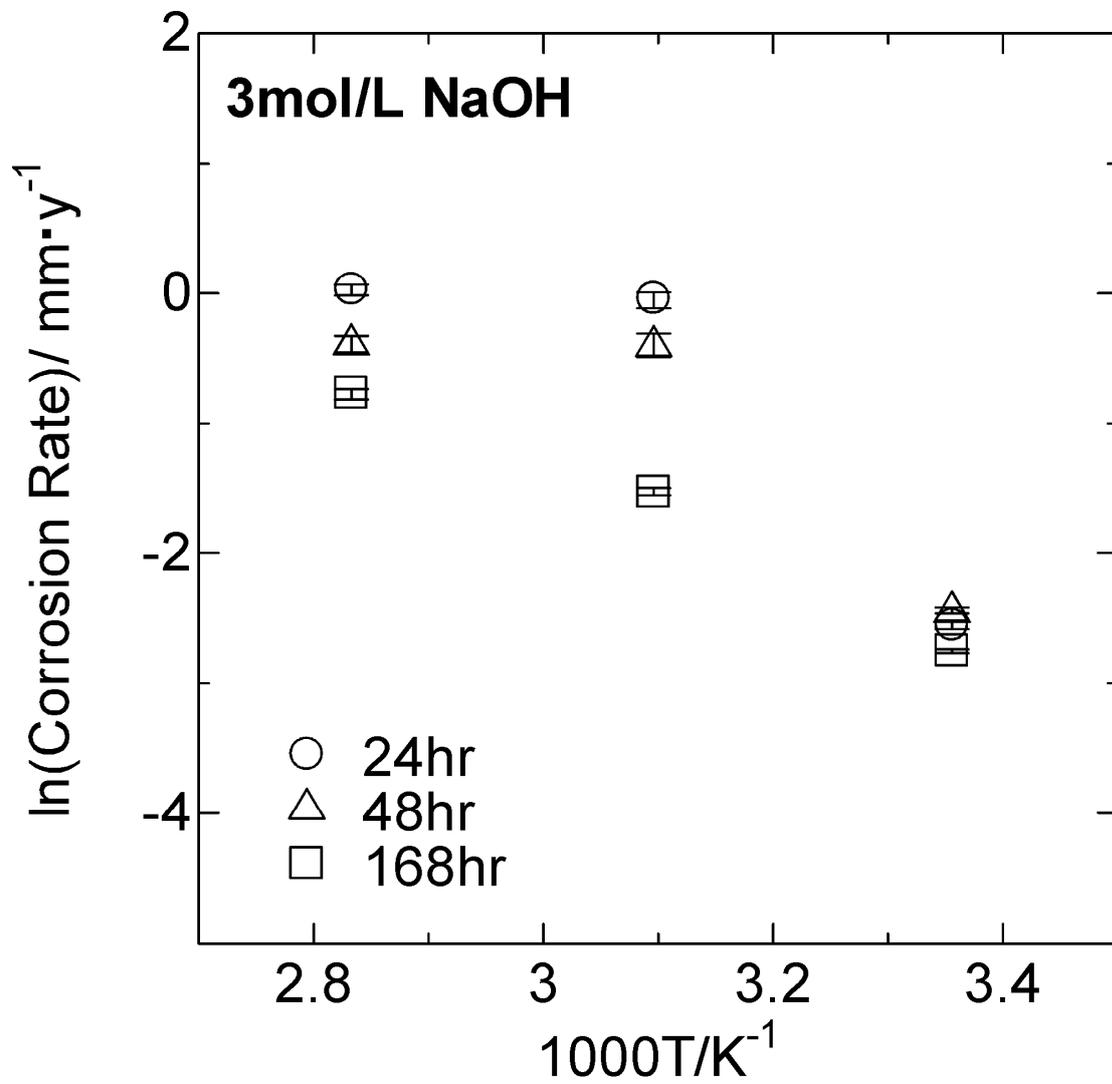


図 2. 2. 1-21 腐食速度のアレニウスプロット (3mol/L)

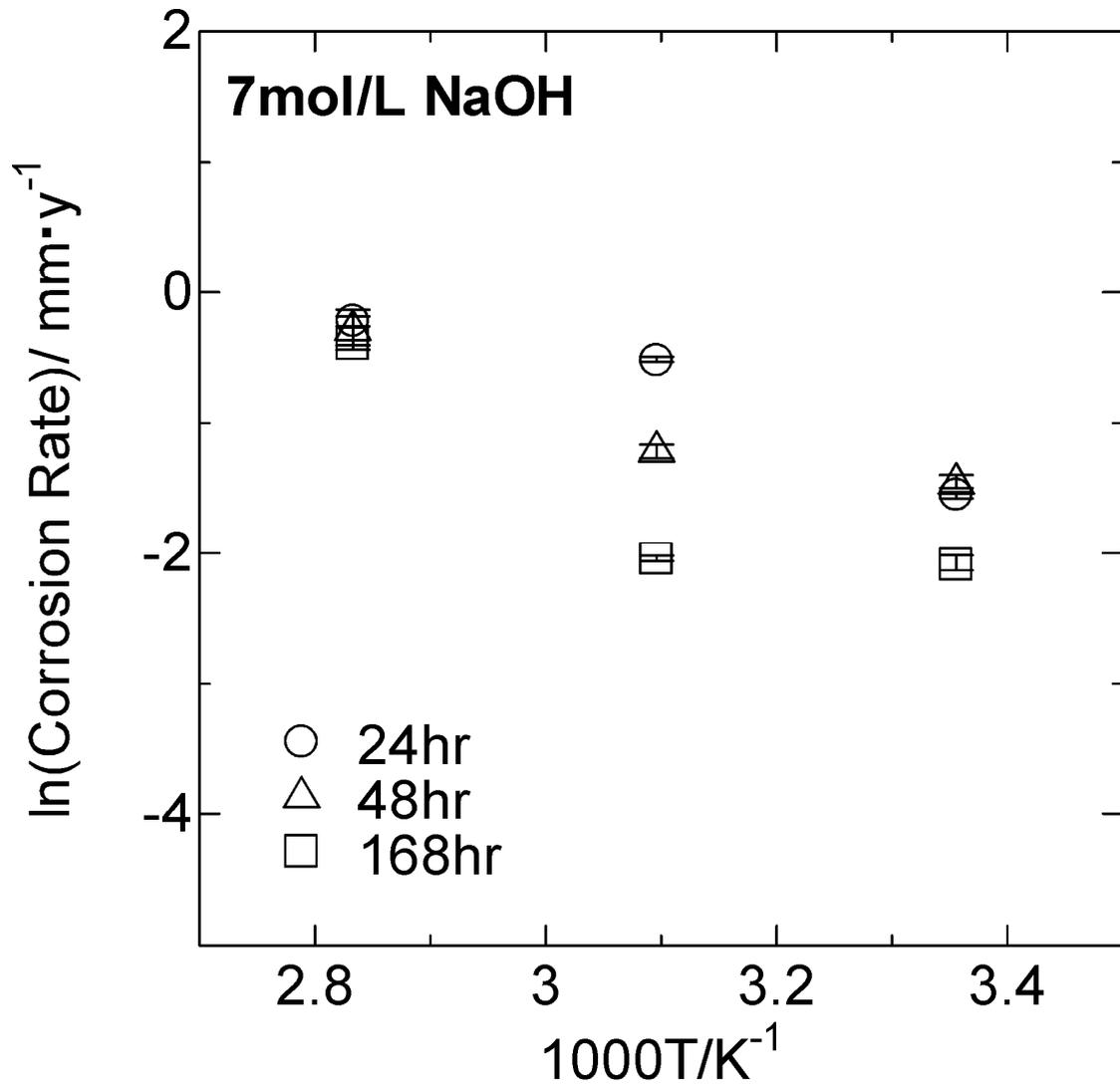


図 2. 2. 1-22 腐食速度のアレニウスプロット (7mol/L)

2.2.2 電気化学特性評価試験

Ta の NaOH 溶液浸漬における腐食挙動を電気化学的に検討するため、NaOH 溶液濃度及び浸漬時間をパラメータとした電気化学特性評価試験として、腐食電位測定、分極測定及びインピーダンス測定試験を実施した。また、異材接合継手構造を考慮した異種金属接触（ガルバニック）測定、配管の流れの影響を考慮した回転電極による腐食電位測定を予備試験として実施した。

腐食電位測定により得られる腐食電位により、材料の溶液中における腐食環境を推定可能である。分極測定で得られる分極曲線により、材料の水溶液浸漬環境での腐食のし易さ、腐食が始まる溶液条件、水素が発生する溶液条件及び腐食反応の推定が可能である。インピーダンス測定で得られるインピーダンススペクトルにより、水溶液浸漬環境で材料表面に生成する皮膜構造の経時変化の解析が可能である。そして、ガルバニック測定により得られるガルバニック電流により、異種金属が接触する状況での腐食挙動の推定が可能である。

(a) 試験方法

平成 29 年度に整備した腐食試験装置を用い、Ta に対して NaOH 溶液中において、NaOH 溶液濃度及び浸漬時間をパラメータとした腐食電位測定、分極測定、インピーダンス測定試験を実施した。また、予備試験として異種金属接触（ガルバニック）測定及び回転電極による腐食電位測定を実施した。

供試材は入手性からニラコ製の純 Ta を使用した。供試材の化学分析値を表 2.2.2-1 に示す。主要な不純物濃度は表 2.2.1-1 に示した H.C. スタルク製のものと大きな差は無く、電気化学試験への影響は無いと考えられる。

腐食電位測定は、0.3、1.0、3.0、5.0 及び 7.0 mol/L の NaOH 溶液中において、室温にて最大 168 時間まで実施した。

分極測定は、0.3、1.0、3.0、5.0 及び 7.0 mol/L の NaOH 溶液中において、室温にて実施した。浸漬直後の自然浸漬電位を初期電位として、卑側への掃印と貴側への掃印を別々の測定として実施した。掃印速度は 20 mV/min とし、印加電位が参照電極に対してカソード分極では -2.0V、アノード分極では +2.0V となった所で測定を終了した。

インピーダンス測定は、1.0、3.0 及び 7.0 mol/L の NaOH 溶液中において、室温で実施した。測定条件は、自然浸漬電位において有効交流電位振幅を 10mV、交流周波数範囲を 10mHz から 100kHz までとした。インピーダンス測定では、特に参照電極の電位安定性が重要となるため、NaOH 水溶液中において安定なイリジウム (Ir) を参照電極として使用した。

ガルバニック測定は、1.0、3.0 及び 7.0 mol/L の NaOH 溶液中において、室温で実施した。

供試材はニラコ製の純 Ta、純 Zr 及び SUS304 を使用した。試験片面積比は Ta 対 Zr 及び Ta 対 SUS304 比として、1 : 1、1 : 10 及び 1 : 100 で実施した。試験中において Ta の対 Zr 及び SUS304 電位を測定するとともに、Ta に流れる電流を測定した。

予備検討としての回転電極による分極抵抗測定は、7.0mol/L の NaOH 溶液中において、室温で実施した。電極を浸漬後、回転数は 0 及び 300 回転/分 (rpm) とした。分極抵抗測定は、直流分極法を用いて測定し、測定時における自然浸漬電位に対して $\pm 20\text{mV}$ の範囲を、インピーダンス測定における分極抵抗に相当する電荷移動抵抗を評価する際に用いた周波数の 100mHz に相当する掃印速度の 0.167mV/秒 で測定した。そして、得られた分極曲線の自然浸漬電位の $\pm 10\text{mV}$ の範囲における傾きを分極抵抗と評価した。

図 2.2.2-1 に、電気化学測定に使用した装置構成を示す。

(b) 試験結果

図 2.2.2-2 に NaOH 溶液中における Ta の自然浸漬電位の時間変化を、また図 2.2.2-3 に分極曲線をそれぞれ示す。なお、図中の M は mol/L と同意である。

図 2.2.2-2 より、自然浸漬電位は 0.03 及び 0.3mol/L の NaOH 溶液では浸漬後より初めは浸漬電位が貴側に変化し約 100ks で一定値を示すのに対して、1 から 7mol/L の NaOH 溶液中では浸漬後より自然浸漬電位は卑側に変化し、5 及び 7mol/L では約 20ks までに、1mol/L では約 100ks で一定値となった。これらの自然浸漬電位の経時変化の違いは、0.03 及び 0.3mol/L では不働態皮膜が生成しかつ安定に存在することを、また 1 から 7mol/L では浸漬直後から腐食による溶解反応が進行していることを示している。

図 2.2.2-3 に示した分極曲線より、3mol/L 以上の NaOH 溶液濃度ではアノード分極した際の不働態保持電流密度が NaOH 溶液濃度とともに増加し、一方 1mol/L 以下の NaOH 溶液濃度ではあまり変化しない事が示された。これは、NaOH 濃度の増加とともに Ta におけるアノード反応（腐食溶解反応）が促進されたためと考えられる。また、カソード分極した場合、水素発生反応を示す卑側への分極に伴う電流密度の増加は NaOH 溶液濃度が高いほど貴な電位で開始し、またその水素発生電流密度もまた NaOH 溶液濃度が高いほど大きくなった。これは、NaOH 溶液濃度の増加により Ta 表面でのアノード溶解反応と対になるアルカリ環境における水素発生反応が促進されるためと考えられる。

図 2.2.2-4 に分極測定及び自然浸漬電位測定より得られた Ta の NaOH 溶液中における腐食電位の室温における Ta-H₂O 系における電位-pH 図（参 2.2.2-1）との関係を示す。図中の破線は水素発生条件の境界を示し、破線より下では水素発生条件であることを示している。得られた腐食電位は各 NaOH 溶液中における pH ではいずれも Ta⁵⁺が安定な領域であり、自然浸漬電位測定結果から 0.03 及び 0.3mol/L の NaOH 溶液ではイオン化した Ta は不働態皮膜

を形成し、1mol/L以上の濃度では腐食溶解反応が進行していると考えられる。また、3mol/L以上の濃度では腐食電位が図中の破線より下にあり、自然浸漬の状態では水素発生環境にある事がわかった。さらに、1mol/Lの場合は溶解反応が進む一方で腐食電位は水素発生電位より貴であったことから、不働態化と腐食溶解環境の境界にあると推測される。

以上の結果より、NaOH溶液環境におけるアノード及びカソード反応は以下のように推定される。

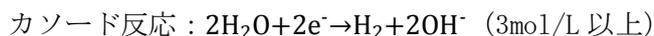
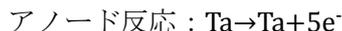


図 2.2.2-5 に、各 NaOH 溶液濃度において 1 日及び 7 日浸漬後のインピーダンス測定により得られたボード線図を示す。ボード線図におけるフェイズの周波数依存性より、0.3 及び 1mol/L の NaOH 溶液では幅の広い下に凸の形状を示し、3 及び 7mol/L の NaOH 溶液ではそれらよりは狭い 1 つの下に凸の形状を示した。これは、3 及び 7mol/L の NaOH 溶液中では主として Ta は主に溶解環境にある事を示している。一方、0.3 及び 1mol/L の NaOH 溶液中では Ta 表面に不働態皮膜が安定に存在していることを示唆している。また、7mol/L の NaOH 溶液でのインピーダンススペクトルでは 7 日間の浸漬により 10^{-2} から 10^{-1} の低周波数域インピーダンスが減少した。これは、浸漬により Ta 表面に電荷の移動を阻害する腐食皮膜の生成を示唆している。この結果は、図 2.2.1-19 に示した同濃度の NaOH 溶液における腐食速度の経時的な減少が腐食による皮膜生成に起因していることを示すものと考えられる。

図 2.2.2-6 に、インピーダンス測定により得られた 100mHz でのインピーダンスを電荷移動抵抗とし、その逆数の経時変化を腐食電位の経時変化とともに示す。ここで、電荷移動抵抗は分極抵抗と同様に腐食溶解反応に対する抵抗の指標であり、その逆数は腐食速度の指標と見なせる。図 2.2.2-6 に示すように 7mol/L の NaOH 溶液で電荷移動抵抗の逆数は時間とともに減少しており腐食速度が時間とともに低下していることを示唆している、また、この結果は第 2 章 2 節 1 項で実施した浸漬腐食試験の結果と一致する

図 2.2.2-7 及び 8 に SUS304 及び Zr とカップリングした Ta のガルバニック電流測定より得られたガルバニック電流の時間変化をそれぞれ示す。これらの結果より、Ta は NaOH 溶液中において SUS304 及び Zr と接触した場合、接触する金属種や NaOH 溶液濃度によらず正のガルバニック電流が流れることが示された。正のガルバニック電流は Ta 表面においてアノード反応が発生していることを示しており、このような条件下では Ta の腐食溶解反応が進行していることが示唆される。

Ta におけるガルバニック電流の経時変化は NaOH 溶液濃度の影響を受けて変化した。7mol/L の NaOH 溶液では接触後約 10 時間以内に最大値を示し、その後は時間とともに減少

した。これは、溶解反応の進行とともに Ta では前述の 7mol/L の NaOH 溶液におけるインピーダンススペクトルの経時変化 (図 2.2.2-6) より、時間経過とともに Ta 表面に腐食を抑制する皮膜が生成したためと考えられる。また、1 及び 3mol/L の NaOH 溶液ではガルバニック電流密度はほぼ一定値を保っていた。これは上述のような腐食を抑制する皮膜が生成するほどアノード溶解反応が大きくなかったためと考えられる。

Ta に接触した SUS304 及び Zr の面積比の影響をみると、Zr ではいずれの NaOH 溶液濃度でも Zr の面積比が大きくなるほど Ta のガルバニック電流が大きくなった。一方、SUS304 と Ta とが接触した場合、7mol/L の NaOH 溶液で接触後の最大電流密度において SUS304 面積比が大きいほど増加する傾向がみられたが、定常状態での電流密度に面積比依存性はみられなかった。この原因は明らかでは無いが、SUS304 は NaOH 溶液に対して高い耐食性を有しているため、浸漬時間の経過で安定な不働態皮膜が SUS304 表面におけるカソード反応を抑制することが要因であると考えられる。

SUS304 及び Zr との Ta の接触による腐食影響を検討するため、ガルバニック電流測定結果で得られた電流密度より Ta の腐食速度を評価すると、Faraday の法則により腐食電流密度は腐食速度と次式の関係を示す。

$$i = CR \times \frac{0.0365}{D} \times \frac{10^{-7}}{864} \times \frac{96500}{\text{equivalent}}$$

ここで、 i は腐食電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)、 CR は腐食速度 (mm/year)、 D は Ta の密度 ($16.65\text{g}/\text{cm}^3$)、そして equivalent は Ta 電気化学当量 (質量数をイオン価数で割ったもの) であり、本研究では Ta は 5 価のイオンとして溶解するとして $180.94788/5$ とした。本研究で得られた Ta のガルバニック電流が全て Ta のアノード溶解反応に費やされていると保守的に仮定すると、この式より、Ta における腐食速度と腐食電流との間には次の関係が得られる。

$$CR[\mu\text{m}/\text{year}] = 1.478i[\mu\text{A}/\text{cm}^2]$$

本研究により得られたガルバニック電流は経時的に変化しているため、保守的に考慮して各溶液濃度における最大ガルバニック電流密度で評価すると、1、3 及び 7mol/L ではそれぞれ約 0.0034、0.098 及び 2.1mm/year となった。Ta の NaOH 溶液中浸漬試験により得られた室温における腐食速度 (表 2.2.1-4) の最大値はそれぞれ約 0.011、0.086 及び 0.23mm/year であり、1 及び 3mol/L では顕著な加速はみられないが、7mol/L の NaOH 溶液では SUS304 と接触することで腐食速度が約 10 倍となると評価される。しかしながら、この濃度での高い腐食速度は長時間維持することは無く 100 時間で約 $10\mu\text{m}/\text{year}$ 以下に減少する (図 2.2.2-6) ため、長時間の除染での Ta の優先溶解による異材接合継手の劣化は考えにくい。

図 2.2.2-9 に回転電極による得られた分極抵抗の時間変化を示す。回転をしていない電極で得られた腐食抵抗は時間とともに増加し、腐食速度が時間とともに減少することを示

した。これは、浸漬腐食試験結果でも得られた腐食により Ta 表面に皮膜が生成し腐食を抑制するためと考えられる。一方、300rpm で回転する電極では、腐食抵抗は時間で変化せずほぼ一定であった。これは、電極表面に流速を与える事で腐食生成物の付着が抑制あるいは取り払われた結果、皮膜の生成が抑制され腐食速度が低下しなかったと考えられる。この結果は、異材接合継手における溶液の流れが NaOH 溶液環境において腐食を促進する可能性を示唆していると考えられる。

表 2.2.2-1 ニラコ製純 Ta の化学分析値 (mass ppm)

元素	C	O	N	H	Nb	Fe	Ti
分析値	<10	20	<10	<1	50	<10	<10
元素	W	Si	Ni	Mo	Ta		
分析値	10	<10	<10	10	Bal.		

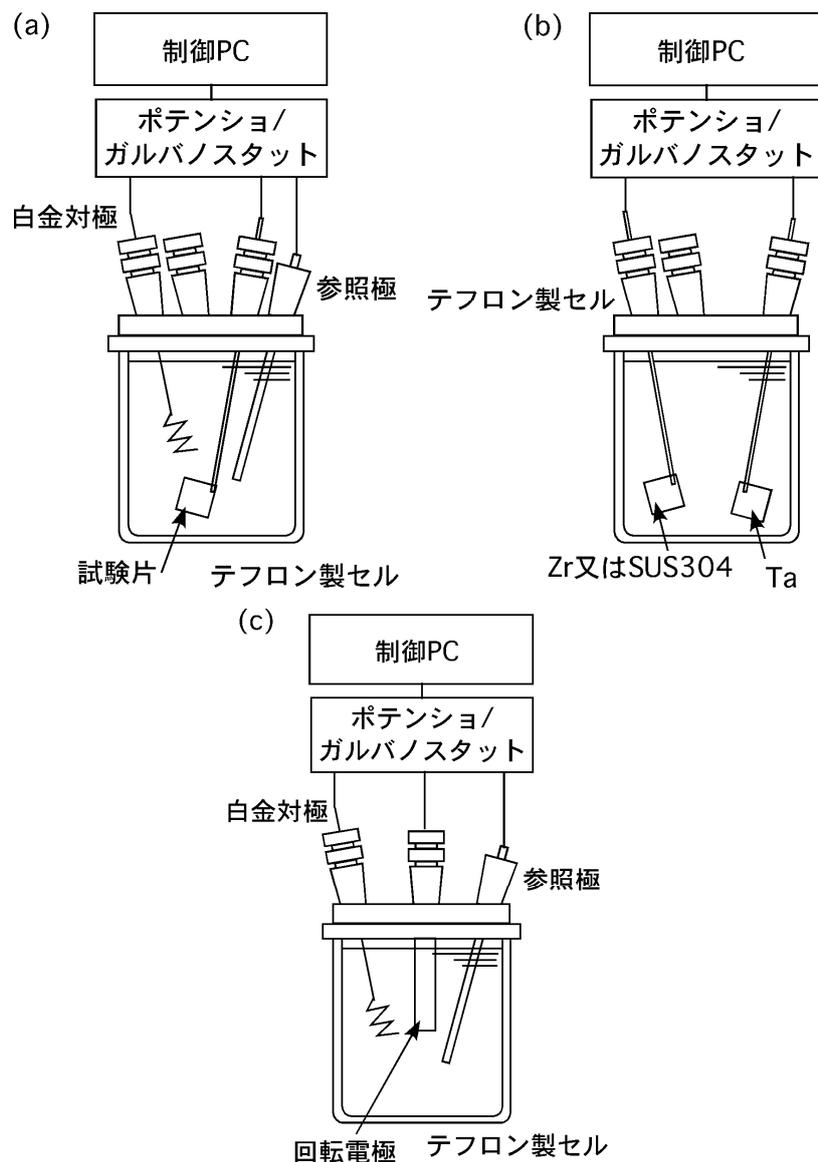


図 2.2.2-1 電気化学試験装置の模式図 ((a)分極、自然浸漬電位及びインピーダンス測定、(b)ガルバニック電流測定、(c)回転電極による測定)

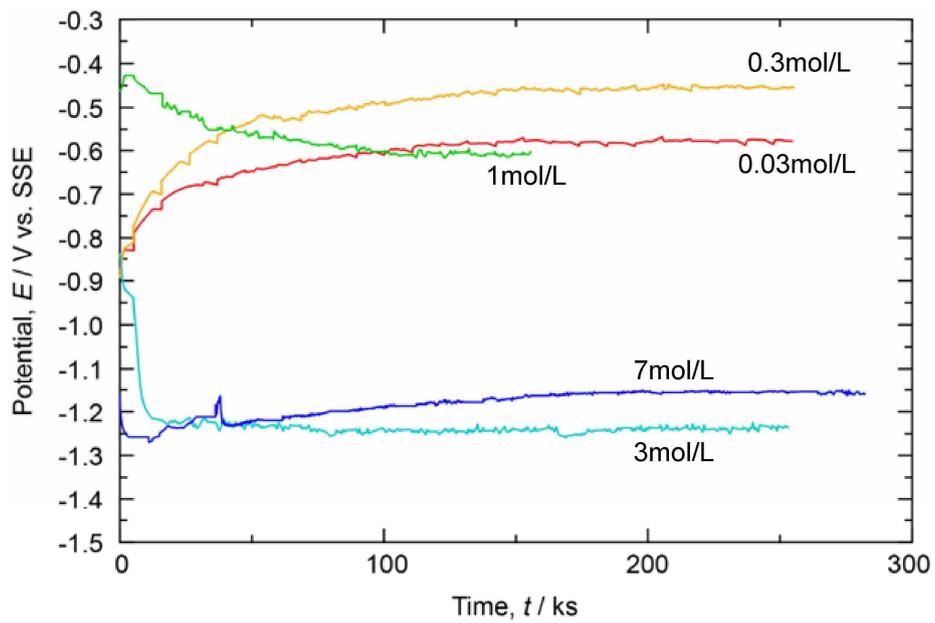


図 2. 2. 2-2 Ta の NaOH 溶液中における自然浸漬電位の時間変化

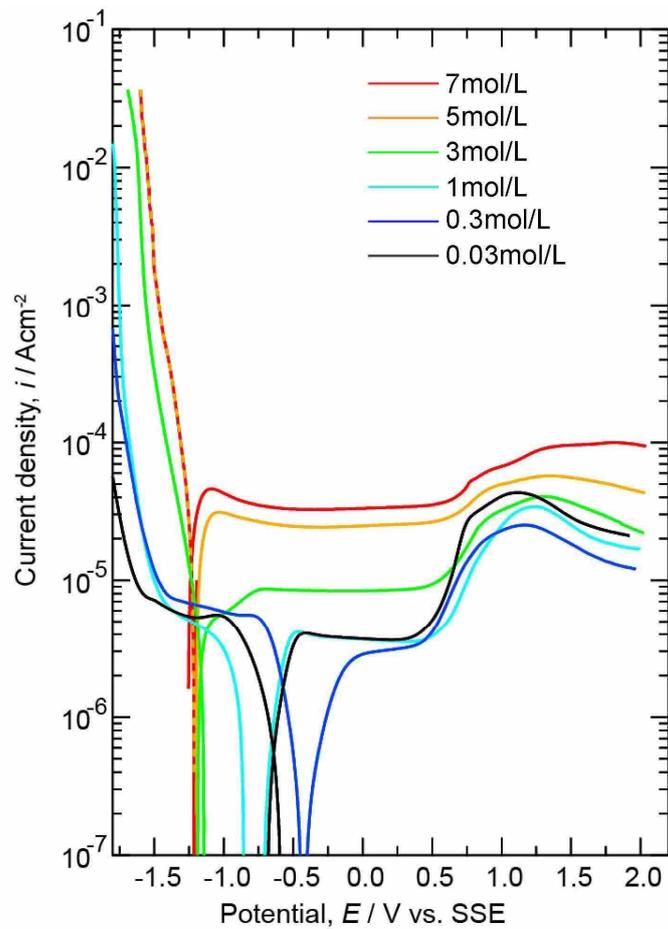


図 2. 2. 2-3 Ta の NaOH 溶液中における分極曲線

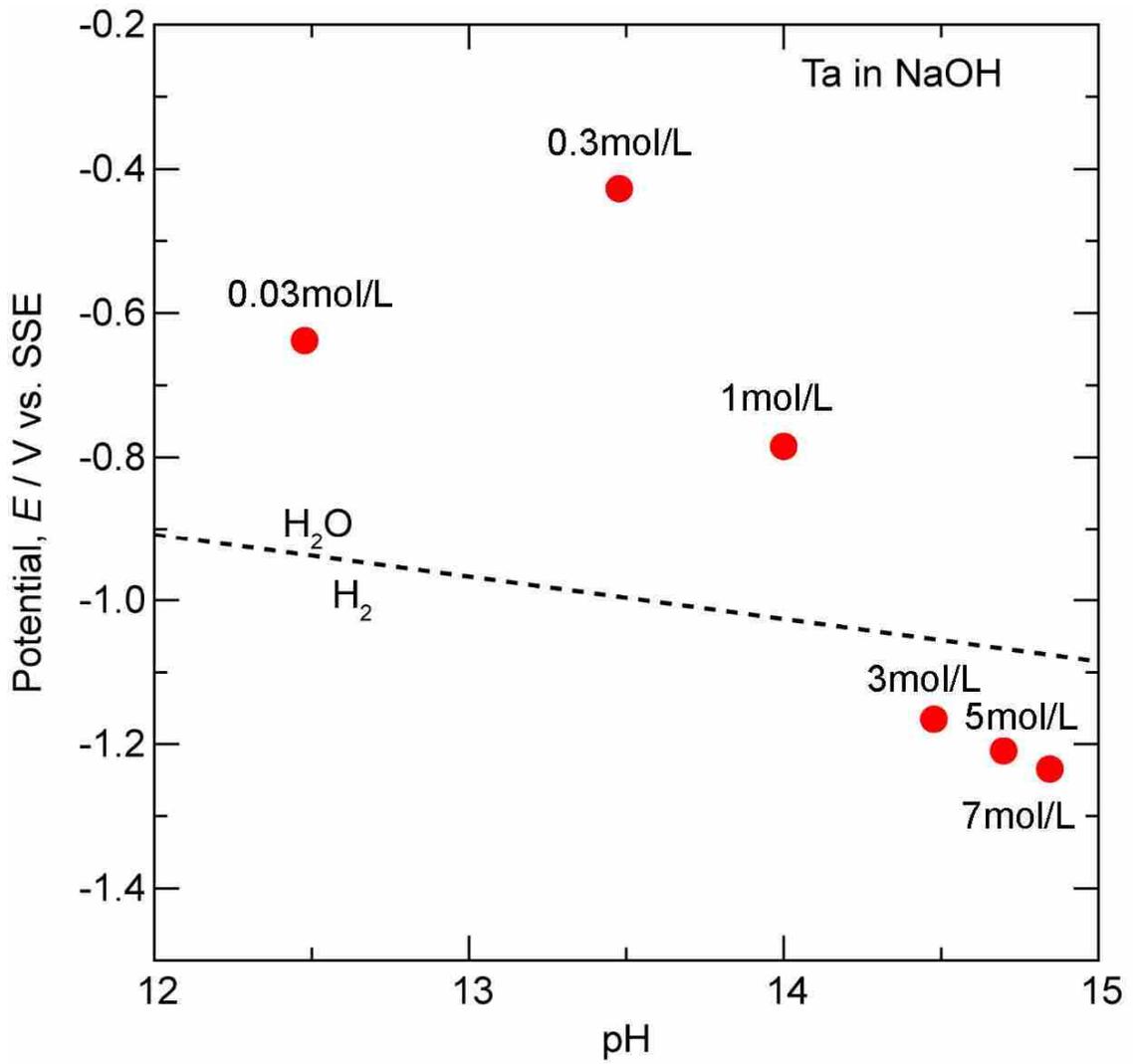


図 2.2.2-4 Ta の NaOH 溶液中における腐食電位の電位-pH 図との関係

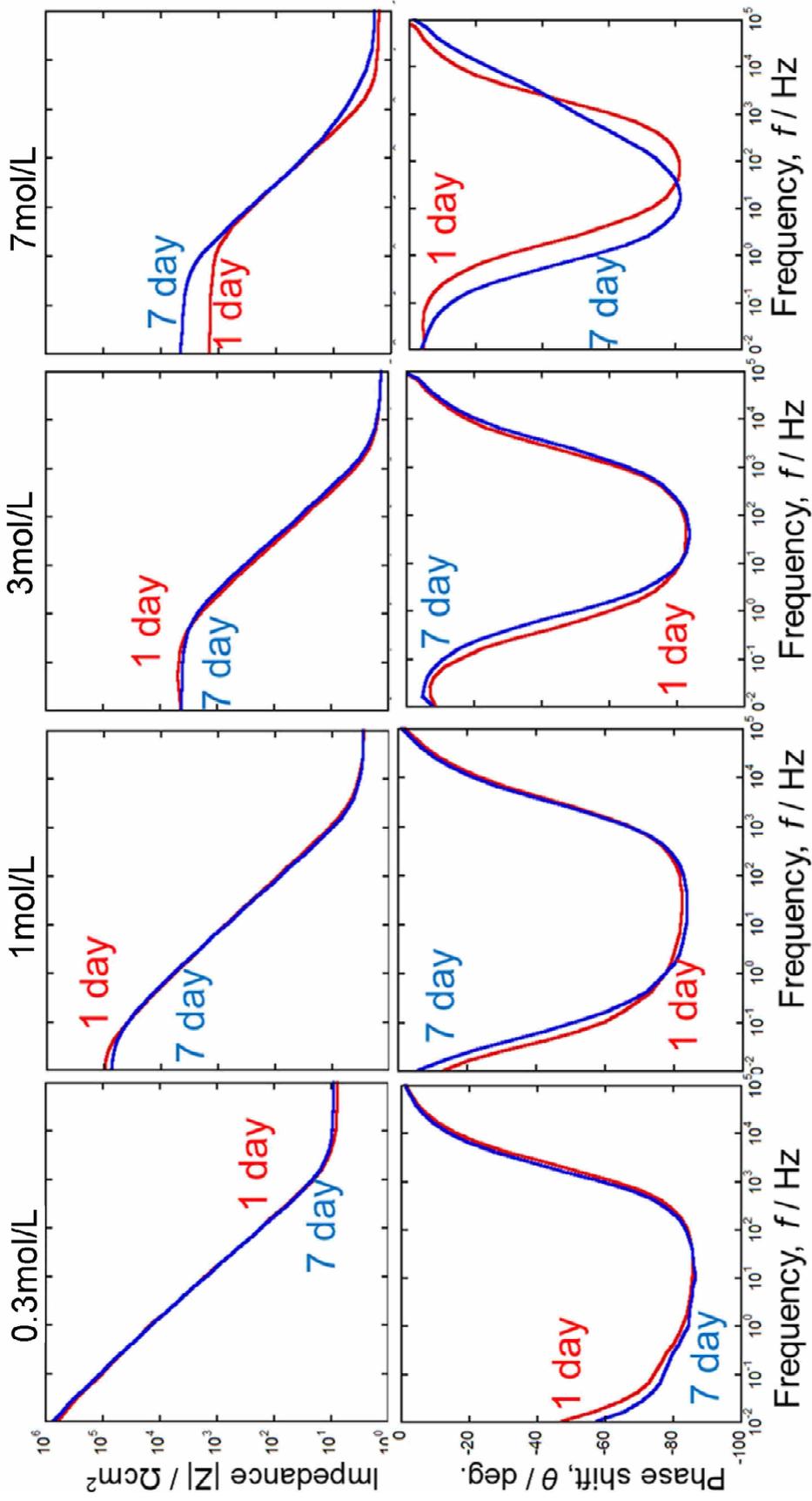


図 2.2.2-5 各 NaOH 溶液濃度で浸漬した Ta から得られたインピーダンススペクトル

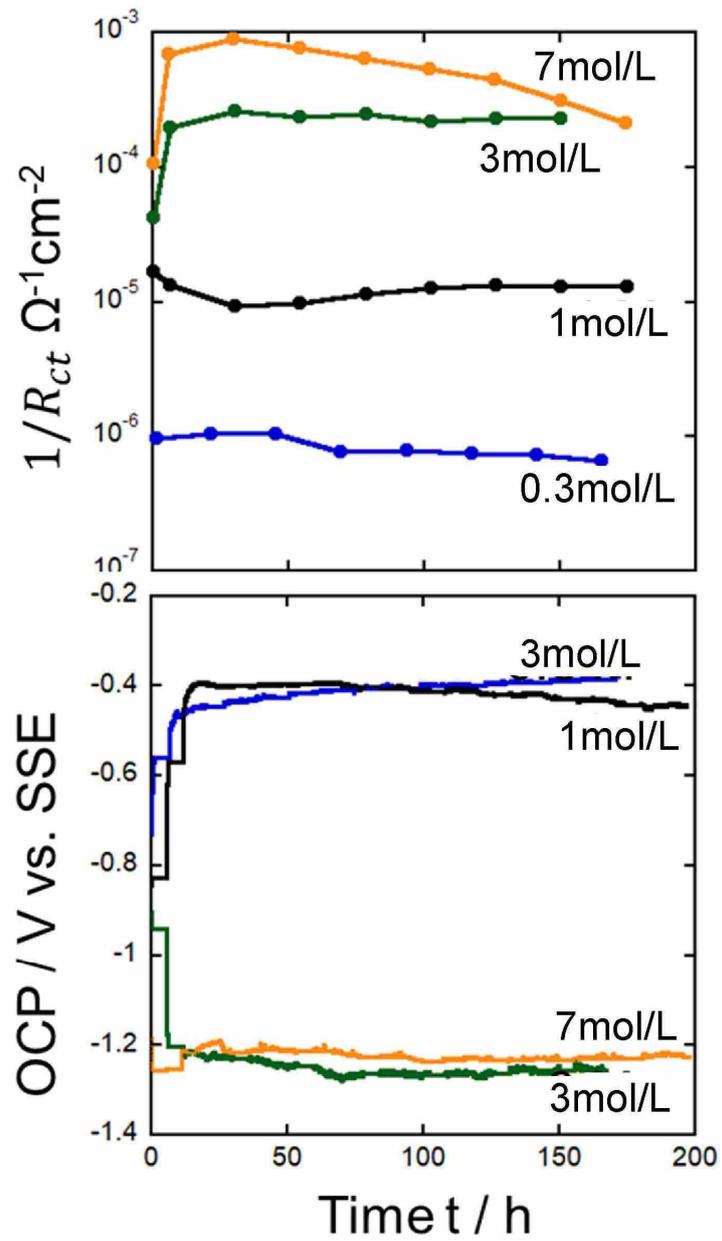


図 2.2.2-6 インピーダンス測定により得られた電荷移動抵抗及び腐食電位の経時変化

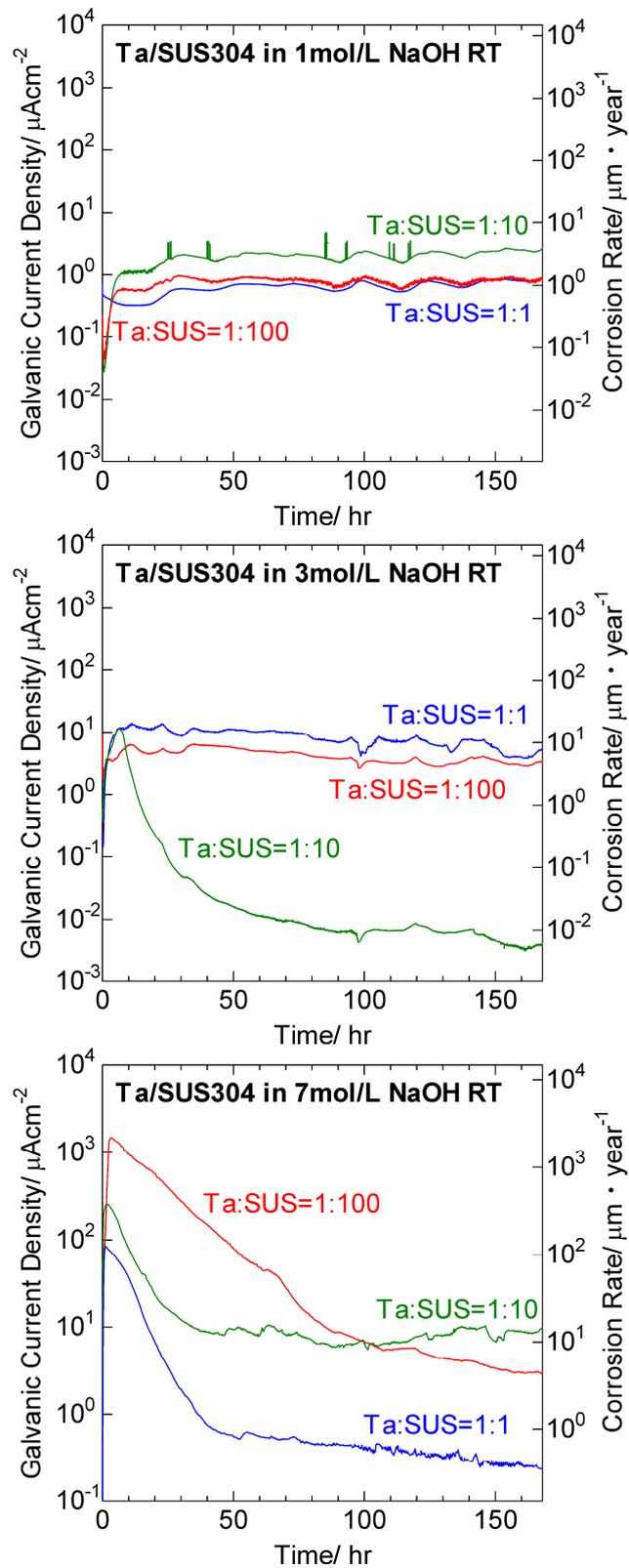


図 2.2.2-7 SUS304 とカップリングした Ta のガルバニック電流の経時変化

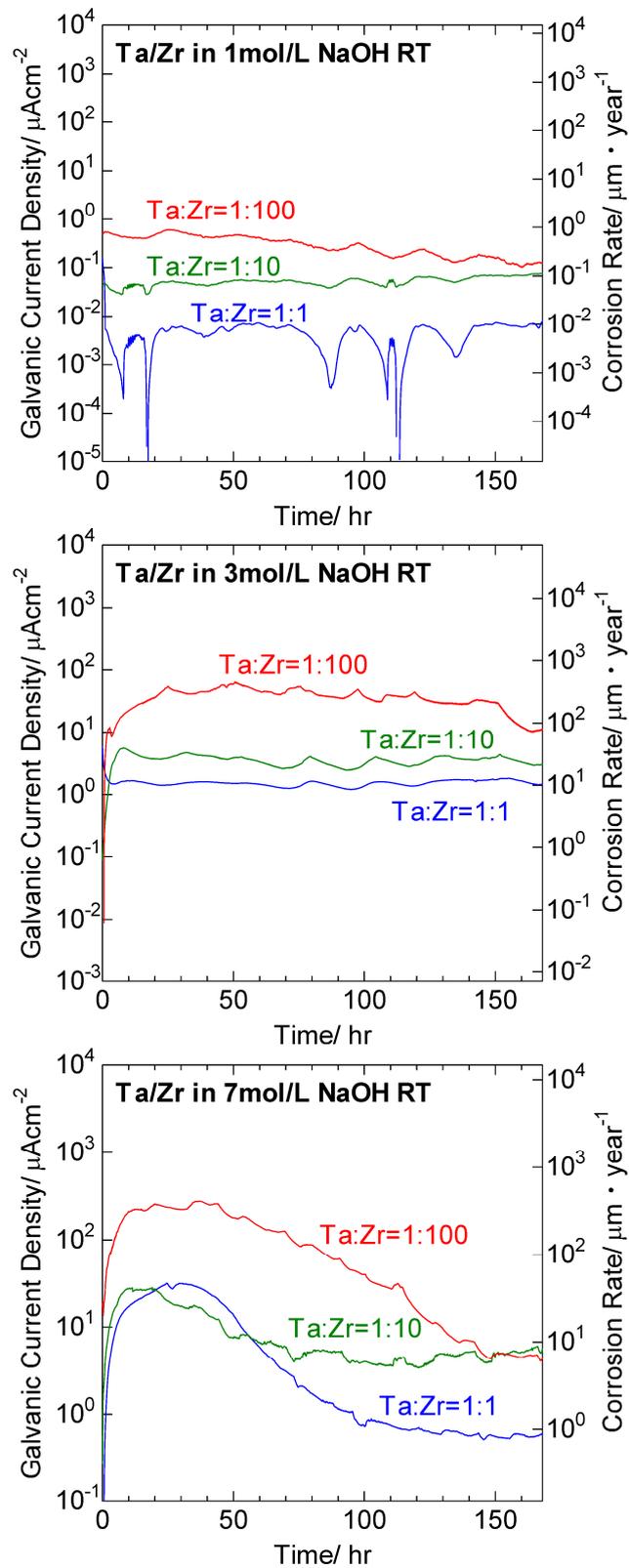


図 2.2.2-8 Zr とカップリングした Ta のガルバニック電流の経時変化

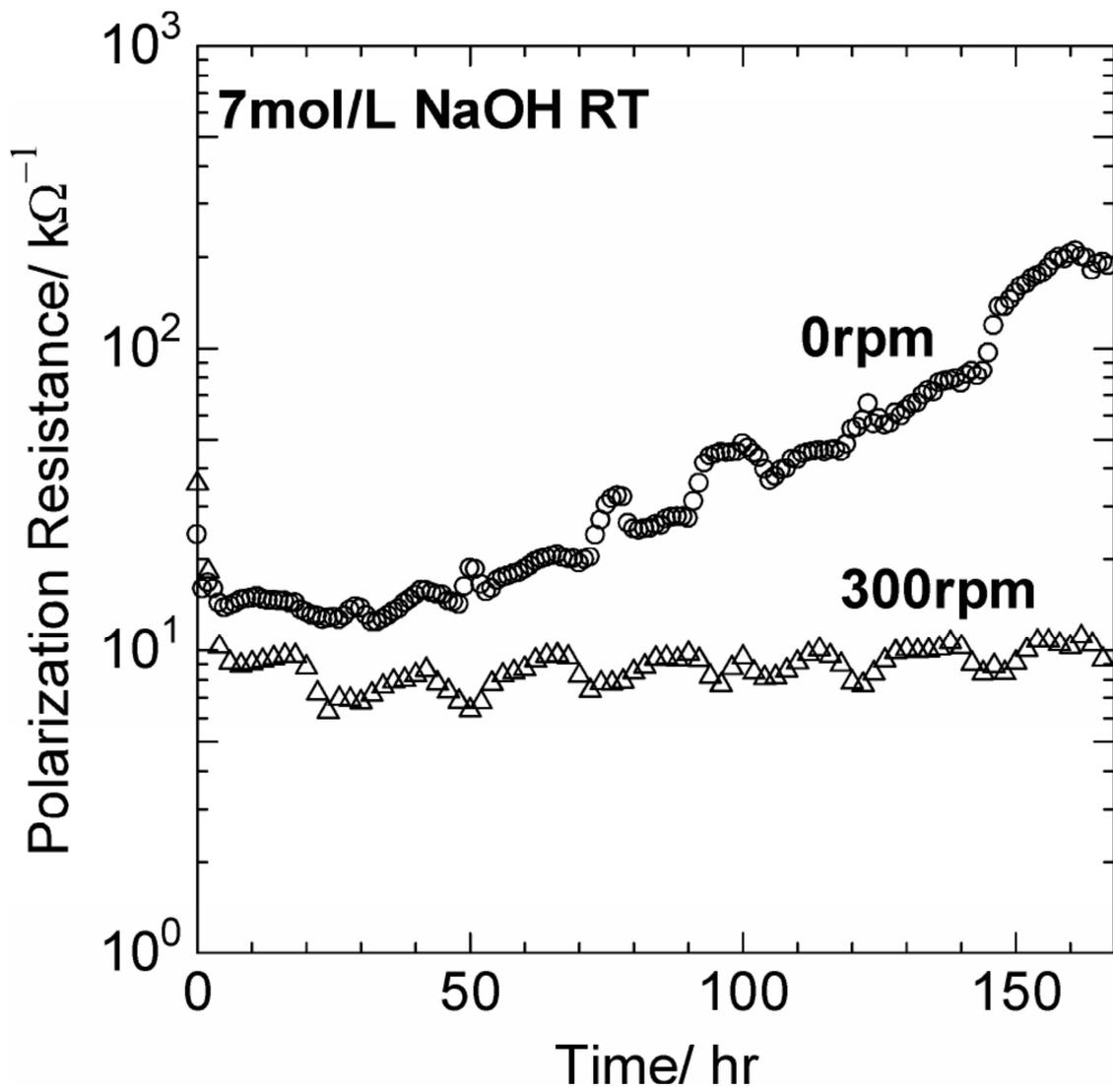


図 2.2.2-9 回転電極試験により得られたTaにおける分極抵抗の時間変化

2.2.3 表面皮膜確認試験

NaOH 溶液浸漬による腐食挙動に及ぼす皮膜生成の影響を検討するため、2 章 2 節 1 項で NaOH 溶液中における浸漬腐食試験を実施した腐食試験片について、表面の皮膜生成状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、ラマン分光分析法及び X 線光電子分光法 (XPS) を用いて行った。

(a) 試験方法

SEM 観察は全ての試料に対して実施した。NaOH 溶液中における浸漬腐食試験後の試料を、精製水中及びエタノール中における超音波洗浄を実施後、真空デシケータ中で乾燥した後 SEM 観察を実施した。観察倍率は 100 及び 1000 倍とした。

ラマン分光分析は全ての試料に対して実施した。NaOH 溶液中における浸漬腐食試験後の試料を、精製水中及びエタノール中における超音波洗浄を実施後、真空デシケータ中で乾燥した後ラマン分光分析に供した。ラマン分光分析は、スリット径 $25\mu\text{m}$ 、中心波数 700cm^{-1} 、測定時間 10 秒、測定回数 6 回で行った。

XPS 分析は SEM 観察及びラマン分光分析において明確な皮膜の生成がみられた試料に対して行った。XPS 分析は、Ar イオンを腐食試験後の皮膜に照射することで皮膜の元素をはじき出すことで深さ方向に皮膜を掘り、1 回の Ar イオン照射毎に現れる表面の元素の存在比を取得した。そのように得られた XPS スペクトルにおいて、着目する元素での結合状態に対応するピーク強度の Ar イオン照射回数との関係から酸化物厚さを評価した。

(b) 試験結果

図 2.2.3-1 から 9 に、NaOH 溶液中における浸漬腐食試験後の試料表面観察 SEM 写真を示す。

図 2.2.3-1 から 9 より 1mol/L の NaOH 溶液中で浸漬腐食試験を行った試料は、室温及び 50°C ではいずれの浸漬時間においても全面腐食形態を呈しており、試料表面における明確な腐食生成物の付着あるいは析出及びそれに伴う皮膜の生成は観察されなかった。一方、 80°C で浸漬腐食試験を行った試料では、24 及び 48 時間浸漬下試料表面にき裂の発生を伴う皮膜の生成が観察された。浸漬時間が 168 時間になると皮膜に発生したき裂の成長によると考えられる皮膜の剥離及び試料表面に楕円形の腐食生成物の生成が観察された。また、3 及び 7mol/L の NaOH 溶液中において浸漬腐食試験を行った試料では、いずれの浸漬時間、浸漬温度においても全面腐食形態を呈しており、試料表面における明確な腐食生成物の付着あるいは析出及びそれに伴う皮膜の生成は観察されなかった。

図 2.2.3-10 から 18 に、ラマン分光分析により得られた浸漬腐食試験後の表面より得ら

れたラマンスペクトルを、浸漬腐食試験前の試料ものとともに示す。ラマンスペクトルは、各測定結果を判別し易くするため重ならないよう図示し、各スペクトルのカウント数の指標のため縦軸のスケールを図中に示した。前述の SEM 観察において皮膜の生成がみられなかった試験片（図 2.2.3-1 から 6、8 及び 9）では得られたラマンスペクトルは浸漬腐食試験前と同様であり、明確な皮膜の生成は示されなかった。一方、1mol/L の NaOH 溶液において 80°C で腐食試験を実施した試料では、図 2.2.3-12 に示したように得られたラマンスペクトルに腐食試験前の試料とは異なるピークの出現がみられた。このピークは N. V. Sidorov ら及び U. Balachandran らが報告した（参 2.2.3-1 及び 2） NaTaO_3 及び Ta_2O_5 のラマンスペクトルのピーク位置とおおよそ一致しており、80°C の 1mol/L NaOH 溶液中で浸漬腐食試験した試料表面に生成した皮膜はラマン分光分析からは前述いずれかの皮膜であると考えられる。

図 2.2.3-19 から 21 に、表面の SEM 観察及びラマン分光分析により皮膜の生成が認められた 1mol/L の NaOH 溶液において 80°C で腐食試験を実施した試料を対象に、XPS 分析で得られた元素濃度の深さ方向分析結果を、図 2.2.3-22 から 24 に同試料の表面より得られた Ta、酸素 (O) 及びナトリウム (Na) のピーク図形をそれぞれ示す。また、図 2.2.3-25 に同試料の断面観察 SEM 写真を示す。

深さ方向の XPS 解析結果より、表面皮膜の厚さを 0 ピーク強度が半分になる深さとする、浸漬時間が 24 及び 48 時間の試料では約 $1\mu\text{m}$ 、168 時間の試料で約 $0.2\mu\text{m}$ であった。各浸漬時間における O 濃度の深さ方向分布を比較すると、168 時間の試料は深さとともに減少するのに対し、24 及び 48 時間浸漬の試料では約 $1\mu\text{m}$ 付近で急激に低下した。

この原因は、図 2.2.3-25 に示した SEM 写真より、24 及び 48 時間浸漬試料は平均厚さ約 $1.7\mu\text{m}$ の緻密な皮膜に覆われているのに対し、168 時間浸漬試料は皮膜の平均皮膜厚さは約 $1.7\mu\text{m}$ と変化は無いが、皮膜の割れ及び剥離が観察された。XPS 分析では約 1mm 径の範囲における平均的な O 濃度分布を分析しているため、168 時間浸漬試料では剥離の影響を受け 24 及び 48 時間浸漬試料より薄く評価されたと考えられる。

また、図 2.2.3-22 から 24 に示した各元素におけるピーク位置より、いずれの浸漬時間でも Ta は約 26 及び 32eV の 2 つであることから O と結合しており、Na は約 1073eV であることから化合物を形成していることが、本研究で用いた XPS 装置 (Ulvac-Phi 社製: VersaProbeIII & Quantera SXM) のデータベースより明らかとなった。

一方、深さ方向の分析結果（図 2.2.3-19 から 21）は Ta 及び O の原子比は約 1 対 1 であり、ラマン分光で示唆された NaTaO_3 及び Ta_2O_5 と比較すると O 濃度がやや低い。これは熱力学計算ソフトウェア (OLI Analyzer) により計算した 1mol/L の NaOH 溶液における飽和酸素濃度の温度依存性（図 2.2.3-26）より、最大溶存酸素濃度は 80°C では約 2.1massppm と

推定され、室温（25℃）の約 5.7massppm 及び 50℃の約 3.9massppm と比較し低い結果、酸素比の小さいタンタル酸ナトリウム及び酸化物が生成した可能性が考えられる。

以上の皮膜の解析結果より、1mol/L の NaOH 溶液において 80℃で浸漬試験を実施した試料では、24 時間以内に超音波洗浄で除去されない緻密な皮膜が生成していることが明らかとなった。第 2 章 2 節 1 項において、1mol/L の NaOH 溶液において 80℃で浸漬腐食試験を実施した試料の腐食速度は 50℃と比較して減少し腐食が抑制されており、この試験条件で NaOH 溶液の浸漬により生成したタンタル酸ナトリウム皮膜が腐食を抑制したと考えられる。

一方、3 及び 7mol/L の NaOH 溶液で浸漬腐食試験を行った試料では、いずれの条件でも腐食生成物に起因する皮膜の生成は観察されなかった。一方、第 2 章 2 節 2 項で実施したインピーダンス測定では 7mol/L の NaOH 溶液中で経時的に電荷移動抵抗の逆数が減少し、皮膜の生成を示唆する結果が得られた。これは、本研究で実施した観察は全て洗浄後に実施していることから、浸漬試験により生成した腐食生成物が Ta 表面に付着し皮膜となり腐食を抑制したが、密着性が無いため試験後の洗浄で除去されたと考えられる。これを示唆するものとして、Robin は NaOH 溶液に Ta が接触するとタンタル酸が縮合重合したポリタンタル酸イオンとして溶出すると報告（参 2.2.3-3）しており、また Miyazaki らはそのような環境で生成したポリタンタル酸はゲル状のイソポリタンタル酸ナトリウムとして付着すると報告（参 2.2.3-4）している。このようなゲル状物質は水洗により除去されやすいと推定される。

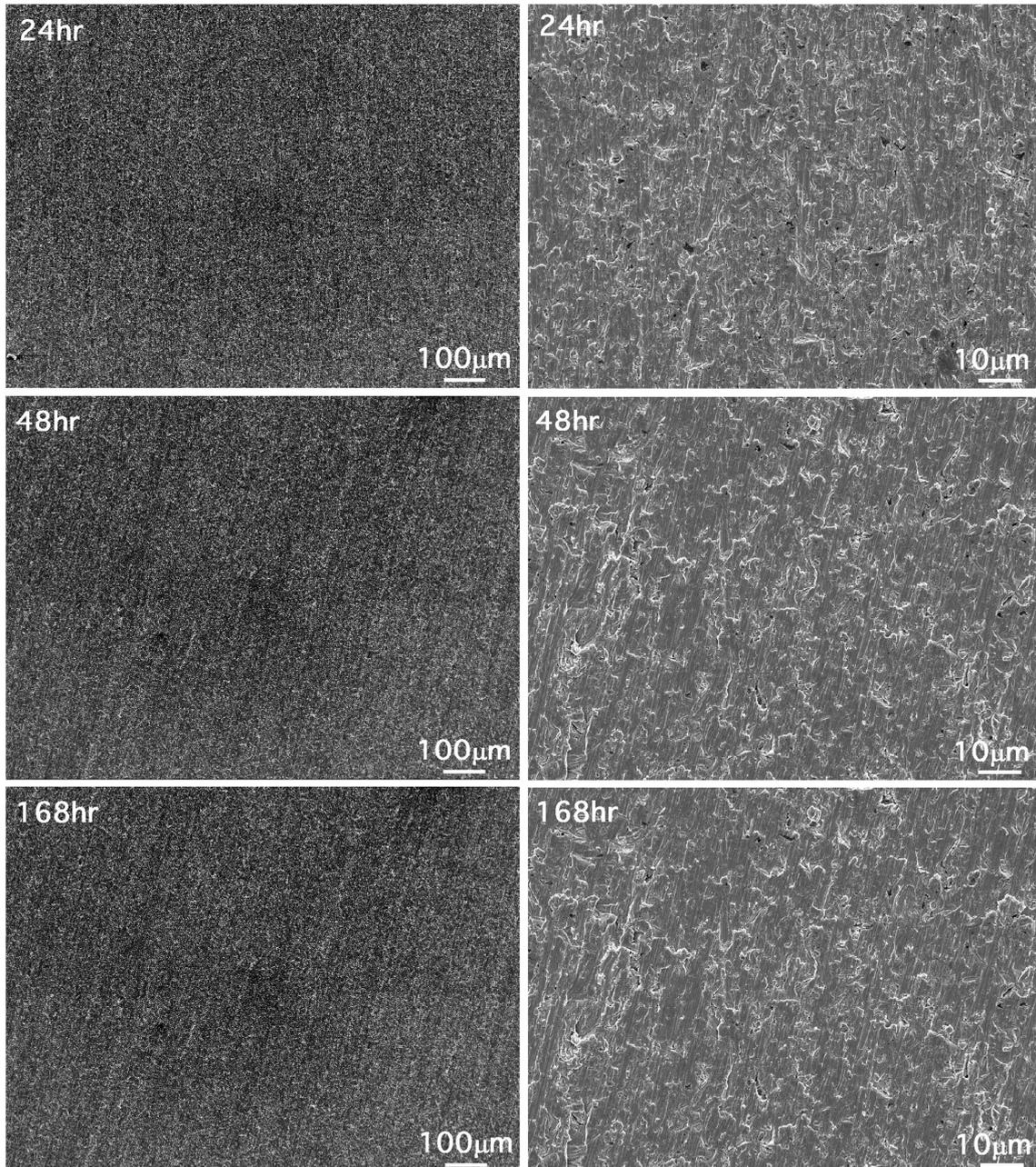


図 2.2.3-1 浸漬腐食試験後の試料表面 SEM 写真
(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、室温、1mol/L)

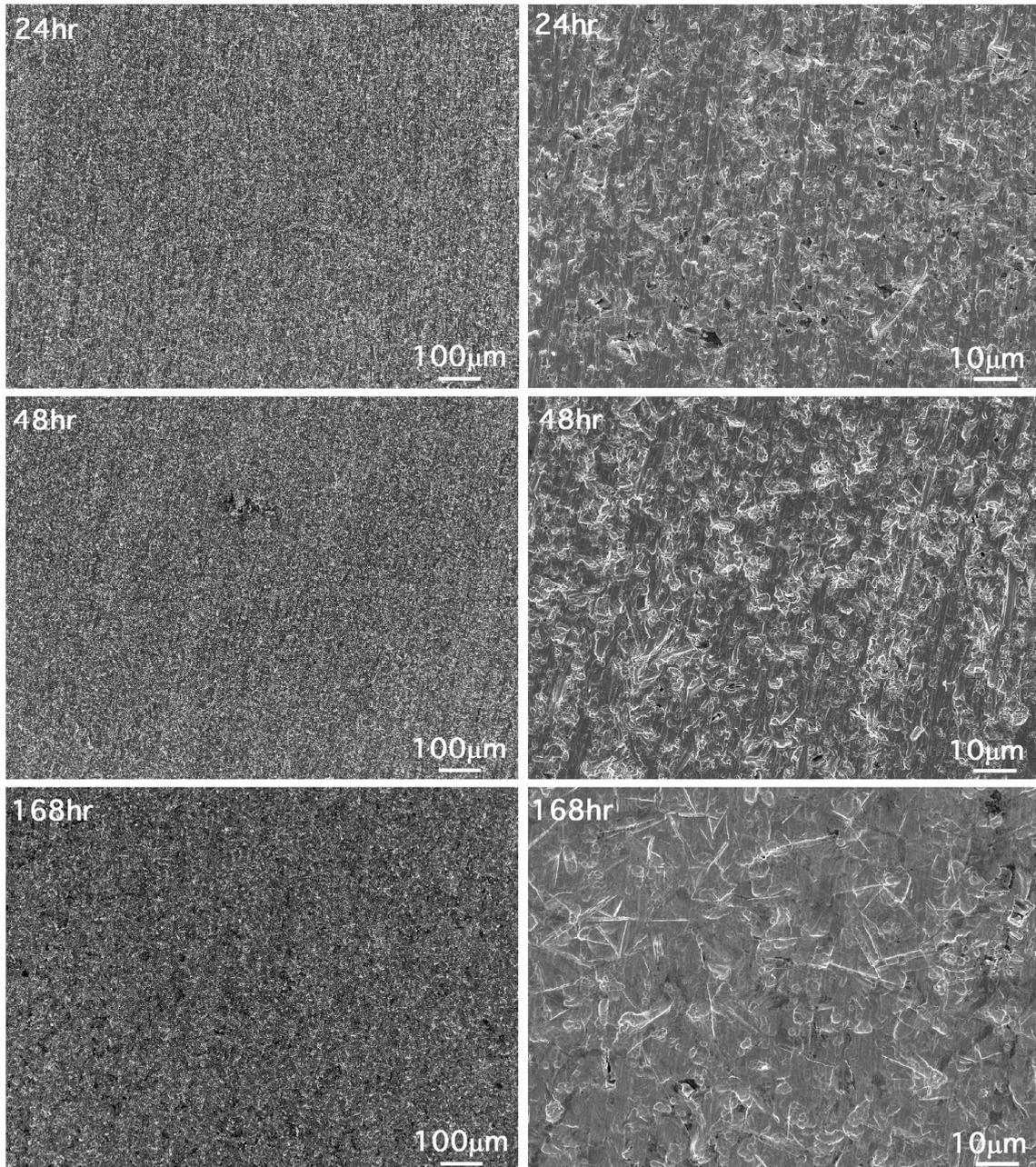


図 2.2.3-2 浸漬腐食試験後の試料表面 SEM 写真
(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、室温、3mol/L)

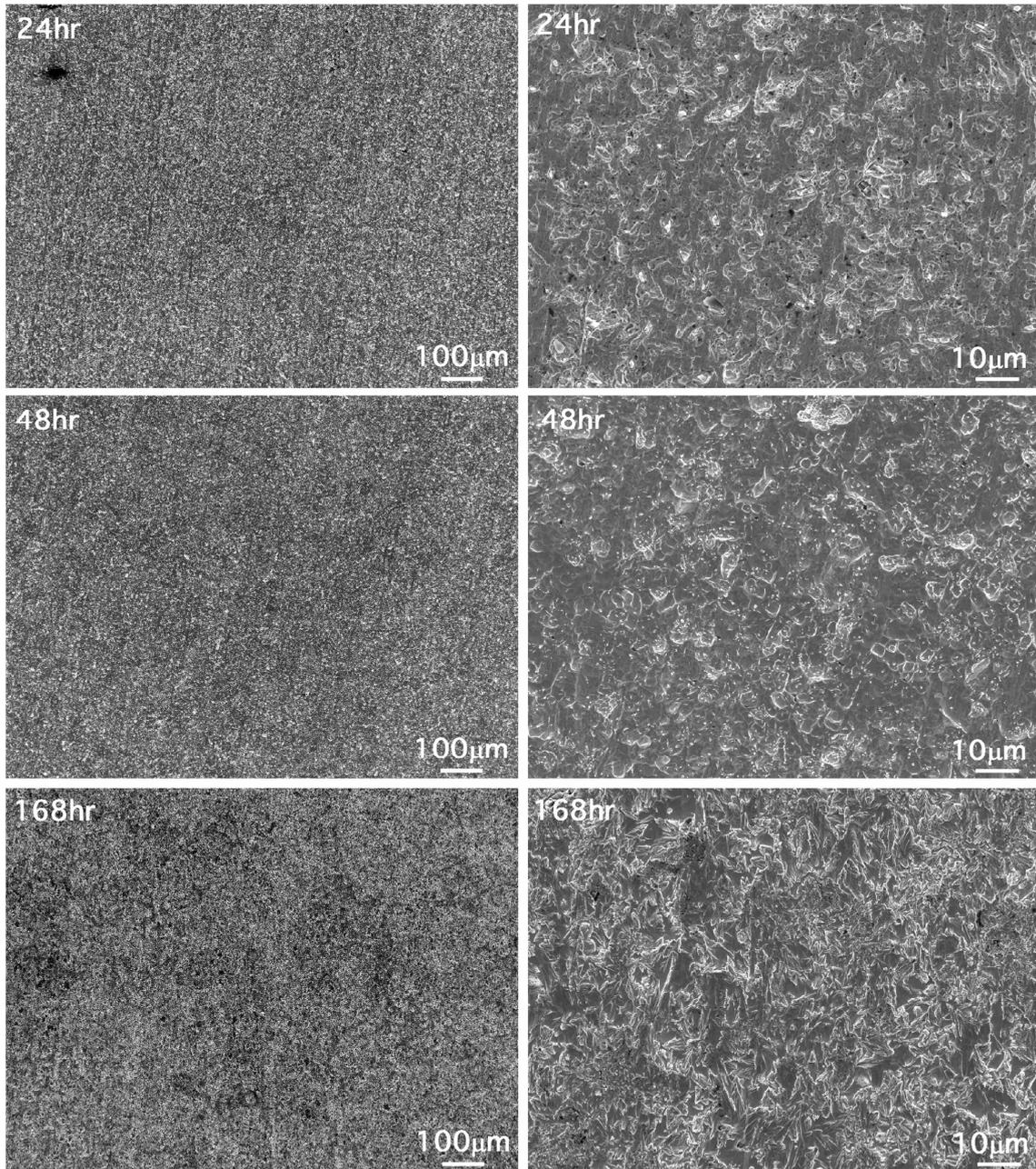


図 2.2.3-3 浸漬腐食試験後の試料表面 SEM 写真
(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、室温、7mol/L)

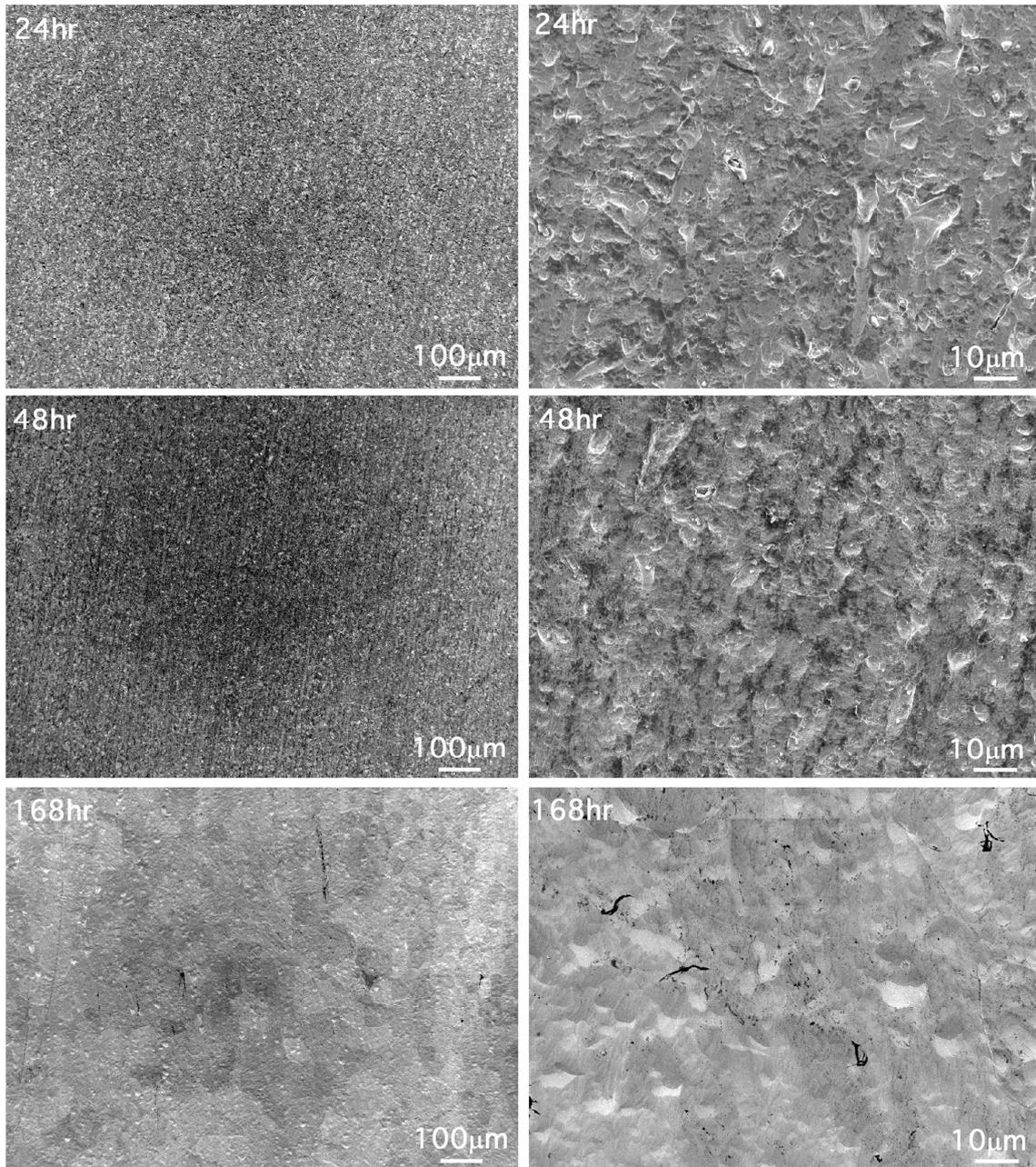


図 2.2.3-4 浸漬腐食試験後の試料表面 SEM 写真
(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、50°C、1mol/L)

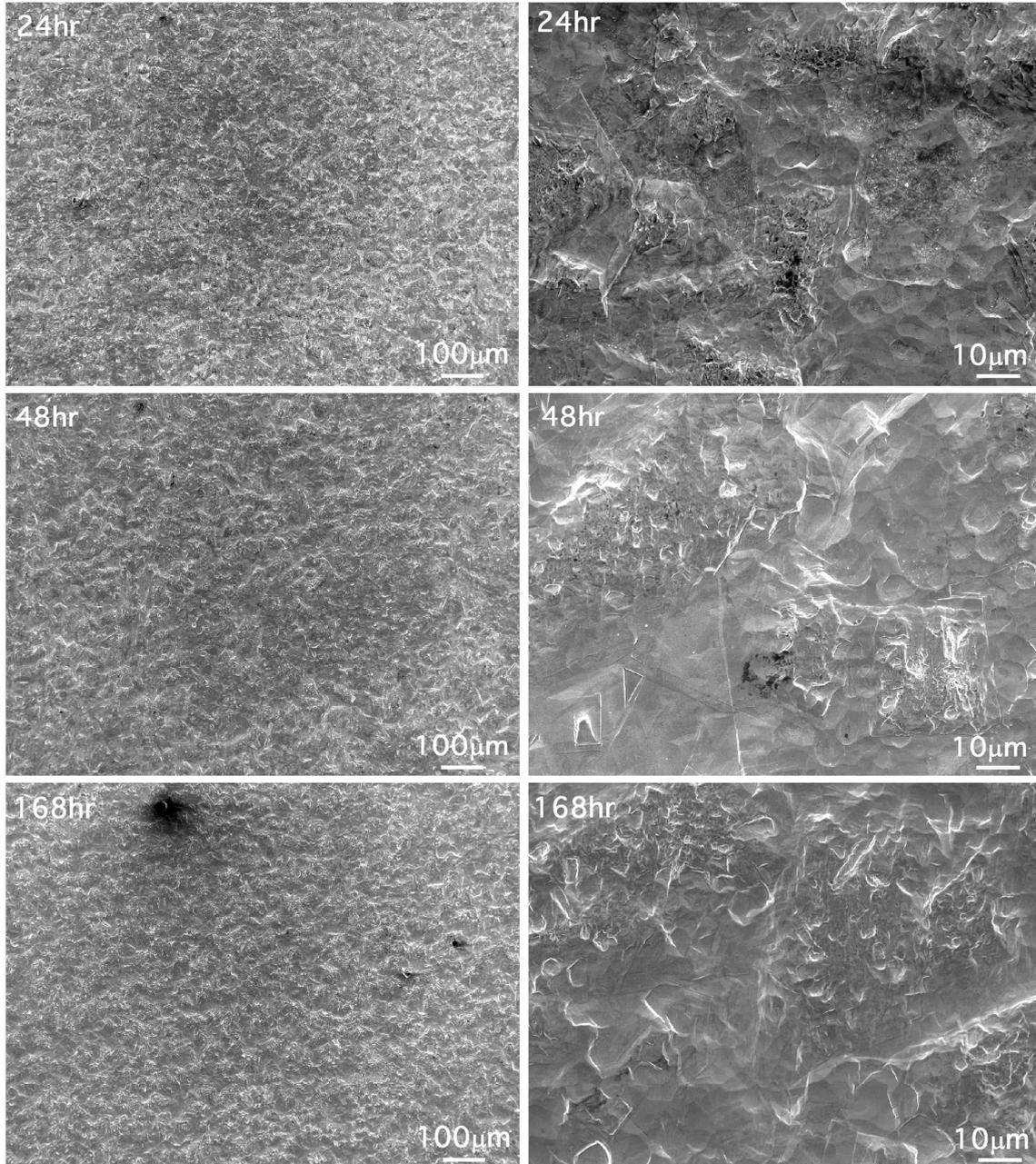


図 2.2.3-5 浸漬腐食試験後の試料表面 SEM 写真
(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、50°C、3mol/L)

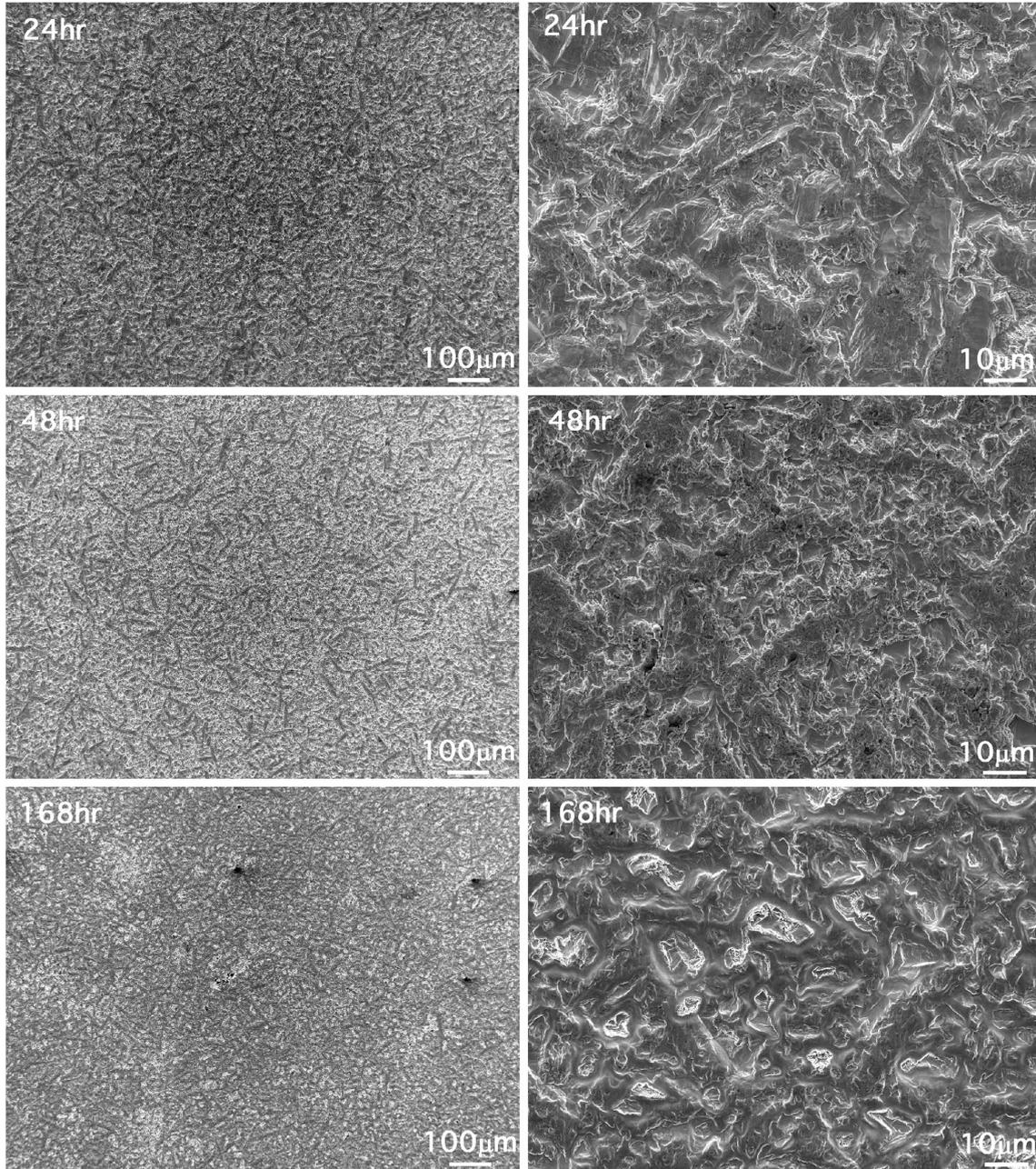


図 2.2.3-6 浸漬腐食試験後の試料表面 SEM 写真
(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、50°C、7mol/L)

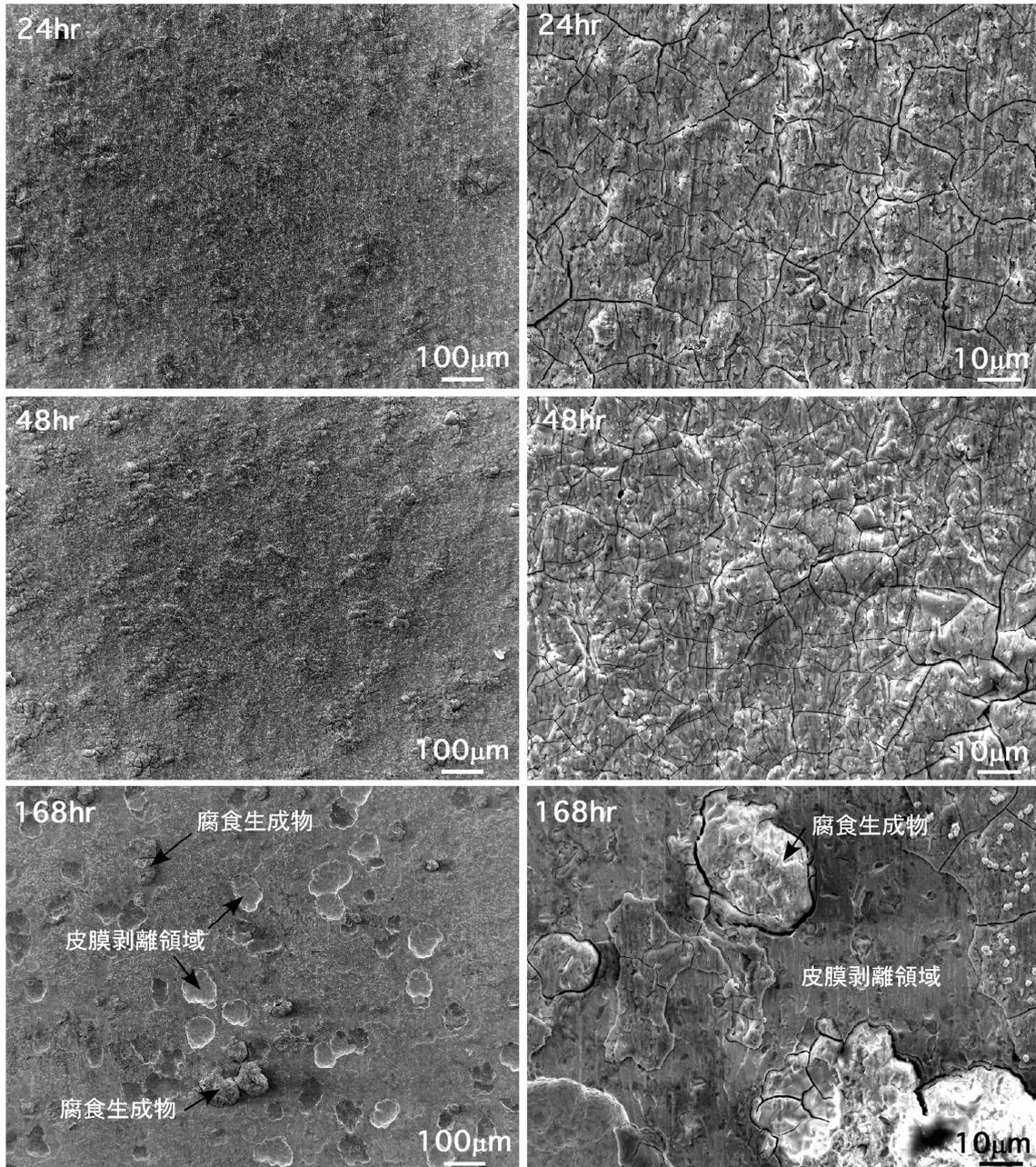


図 2.2.3-7 浸漬腐食試験後の試料表面 SEM 写真

(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80°C、1mol/L、1000 倍で観察される黒い網目状の線がき裂)

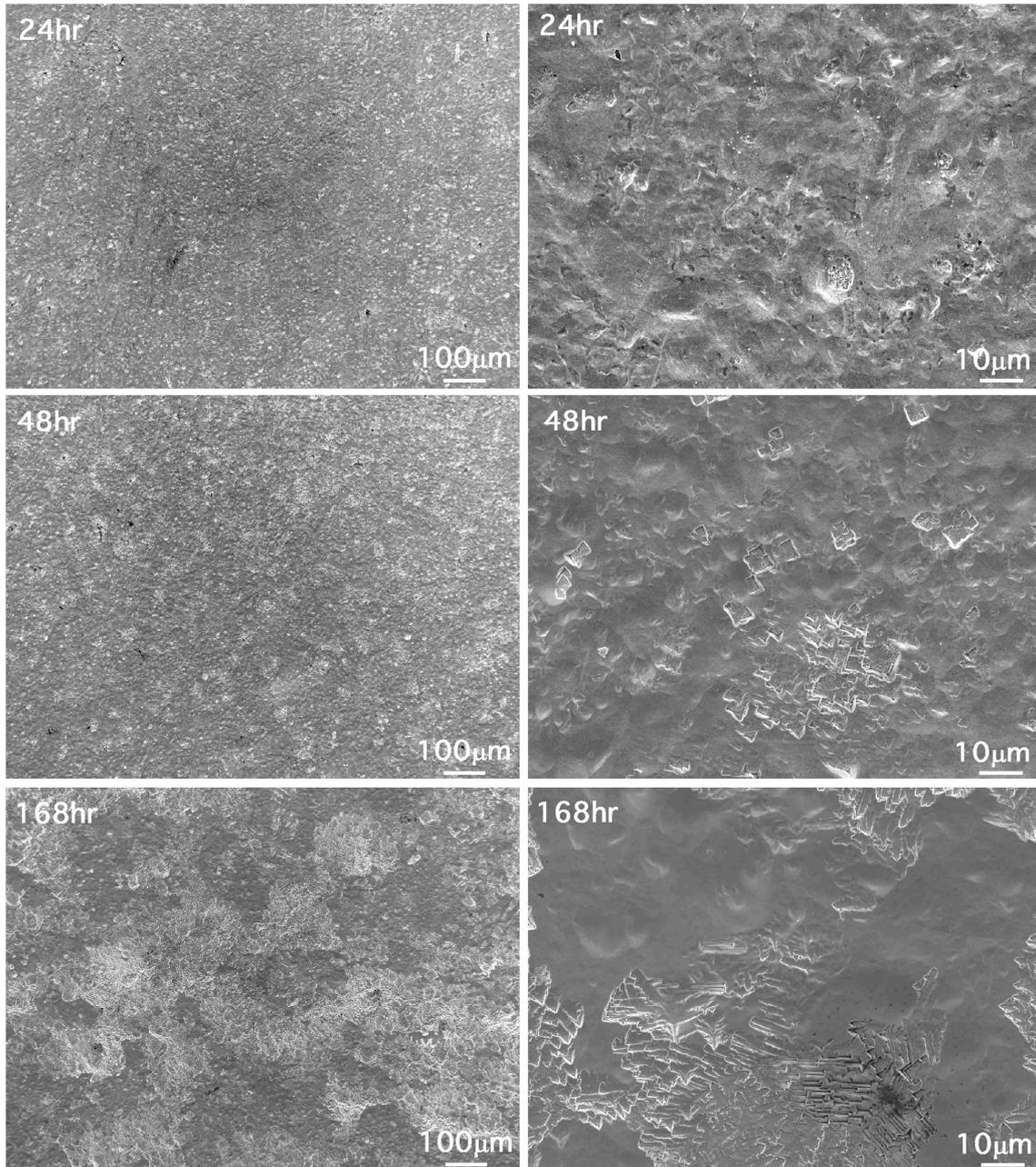


図 2.2.3-8 浸漬腐食試験後の試料表面 SEM 写真
(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80℃、3mol/L)

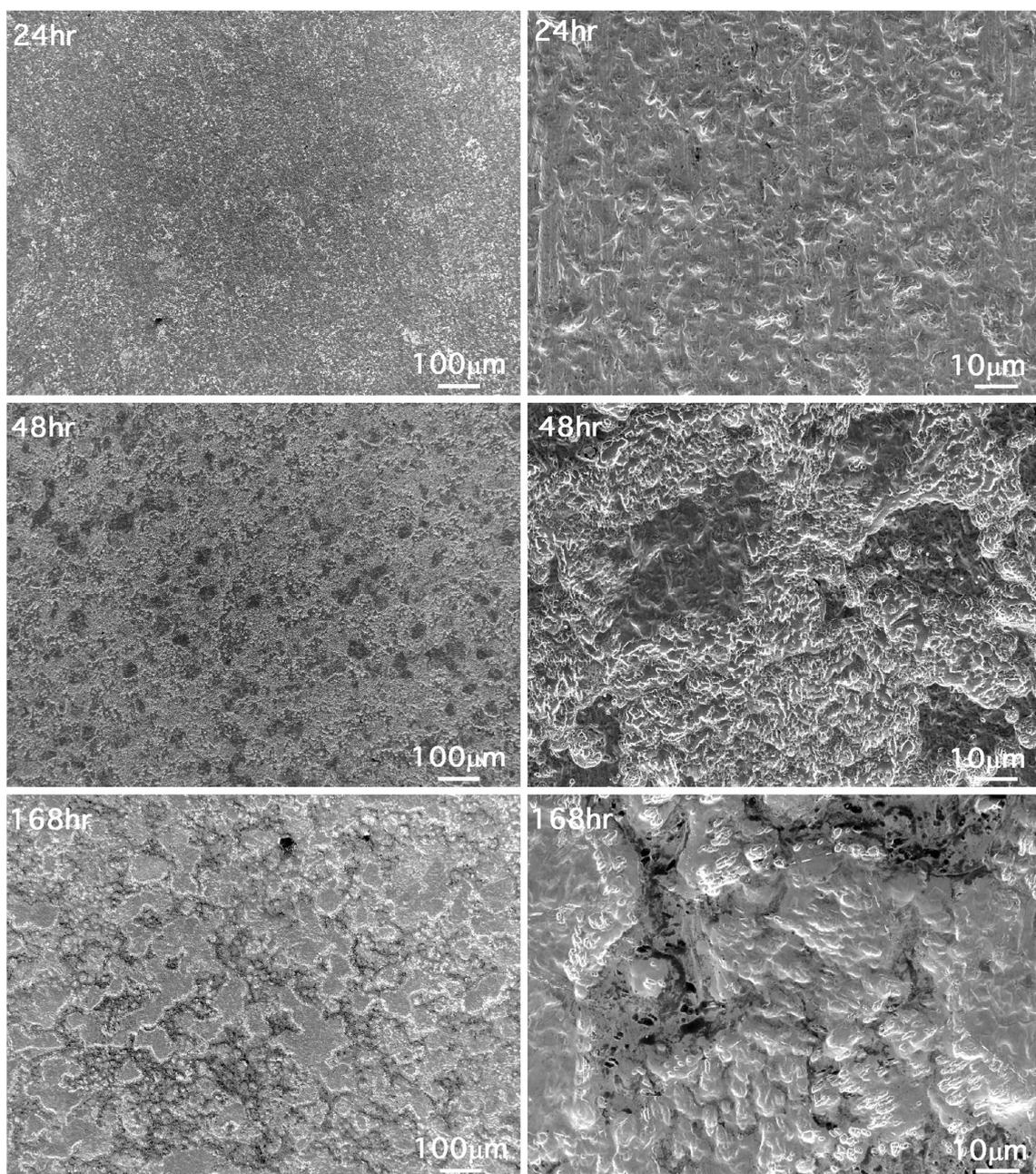


図 2.2.3-9 浸漬腐食試験後の試料表面 SEM 写真
(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80°C、7mol/L)

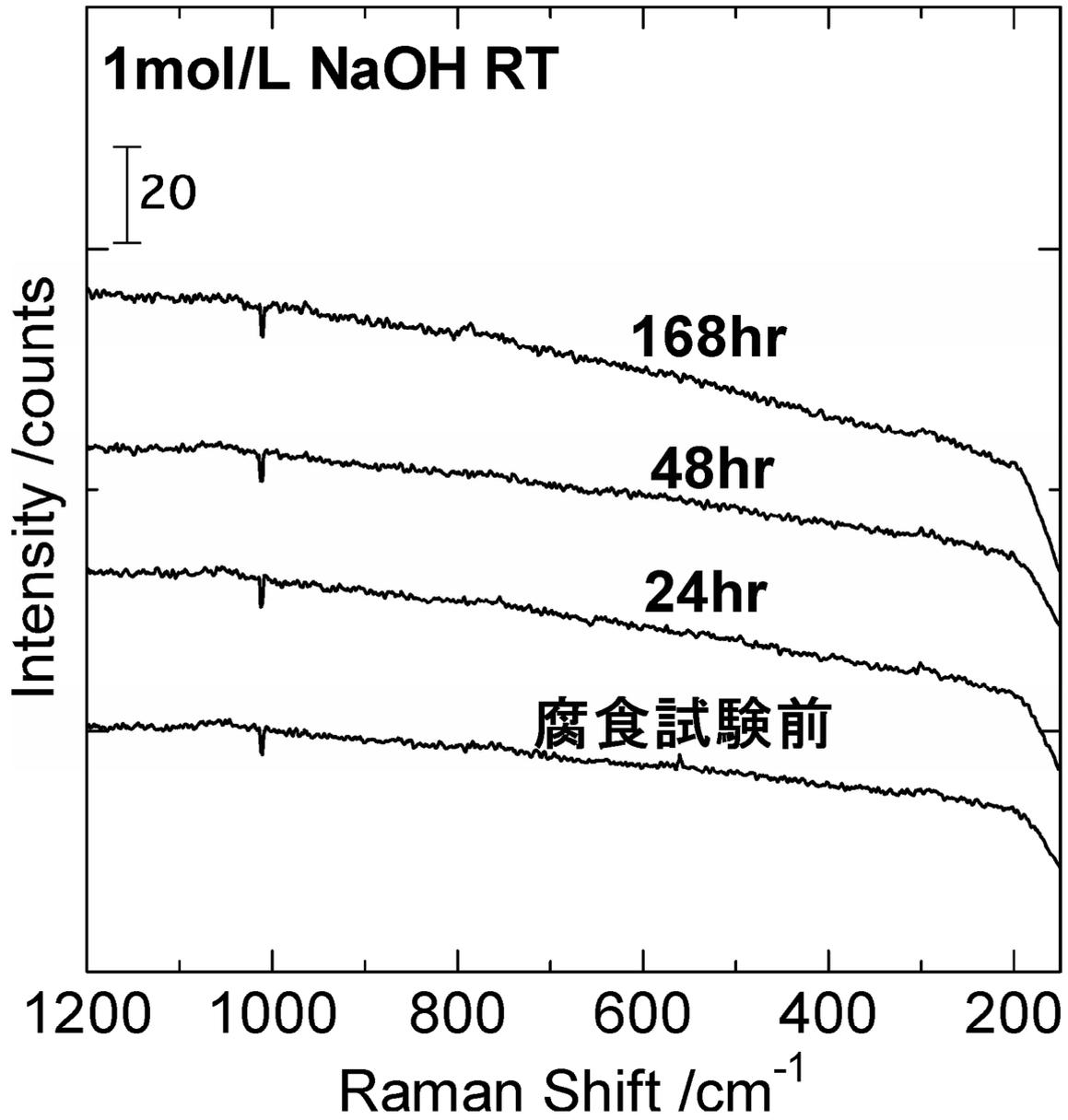


図 2. 2. 3-10 浸漬腐食試験後試料表面のラマンスペクトル (1mol/L、室温)

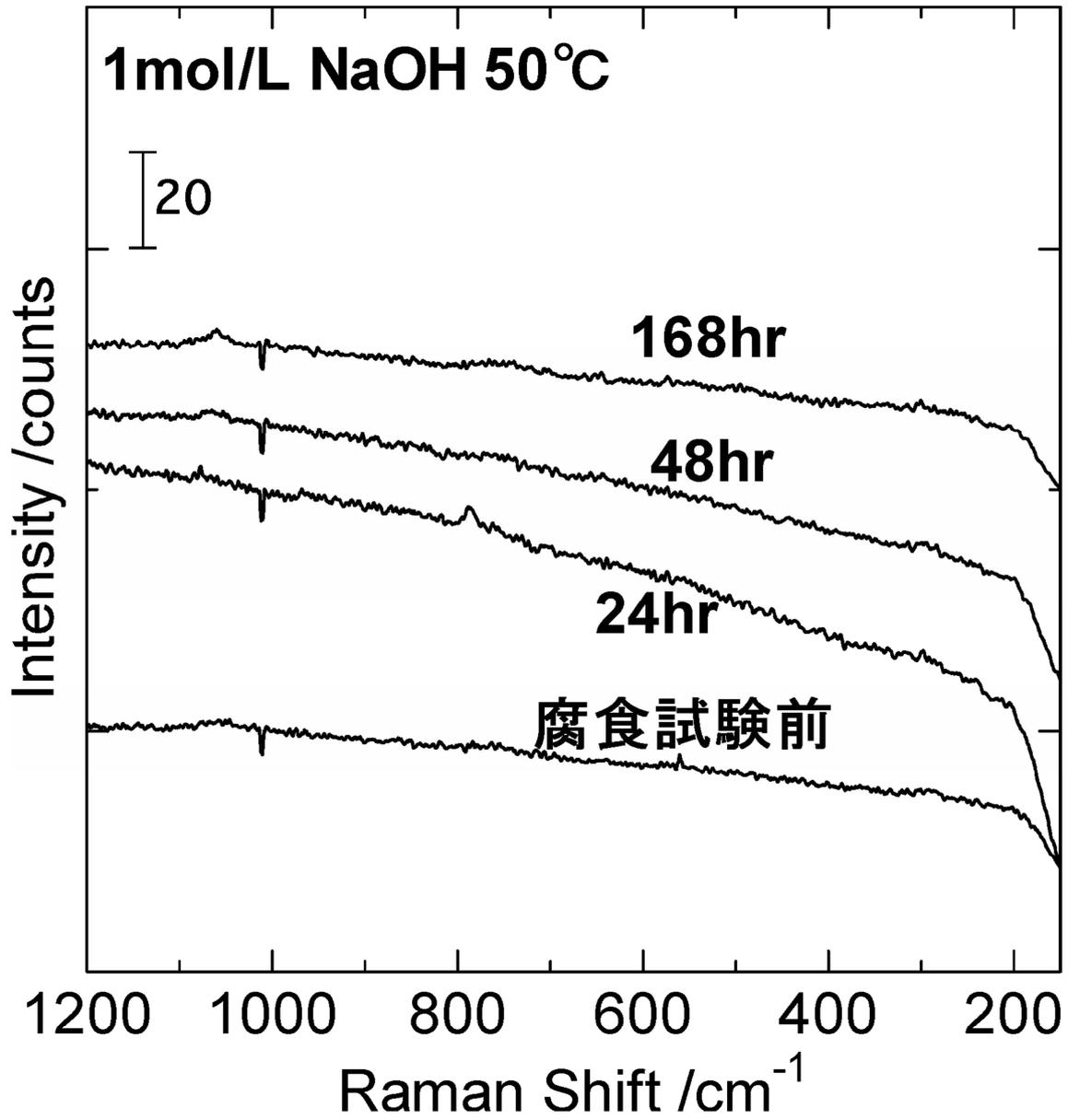


図 2. 2. 3-11 浸漬腐食試験後試料表面のラマンスペクトル (1mol/L、50°C)

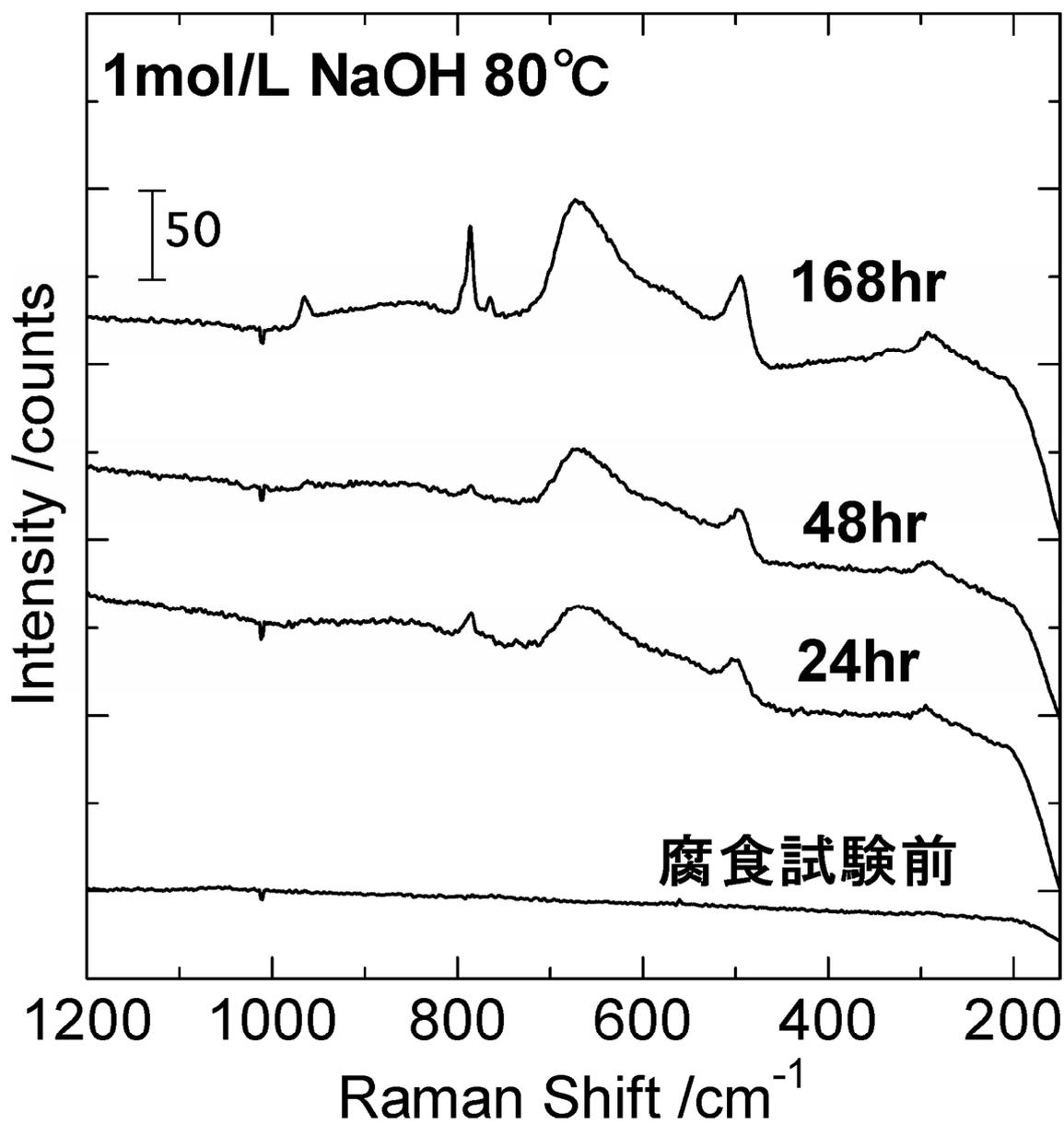


図 2. 2. 3-12 浸漬腐食試験後試料表面のラマンスペクトル (1mol/L、80°C)

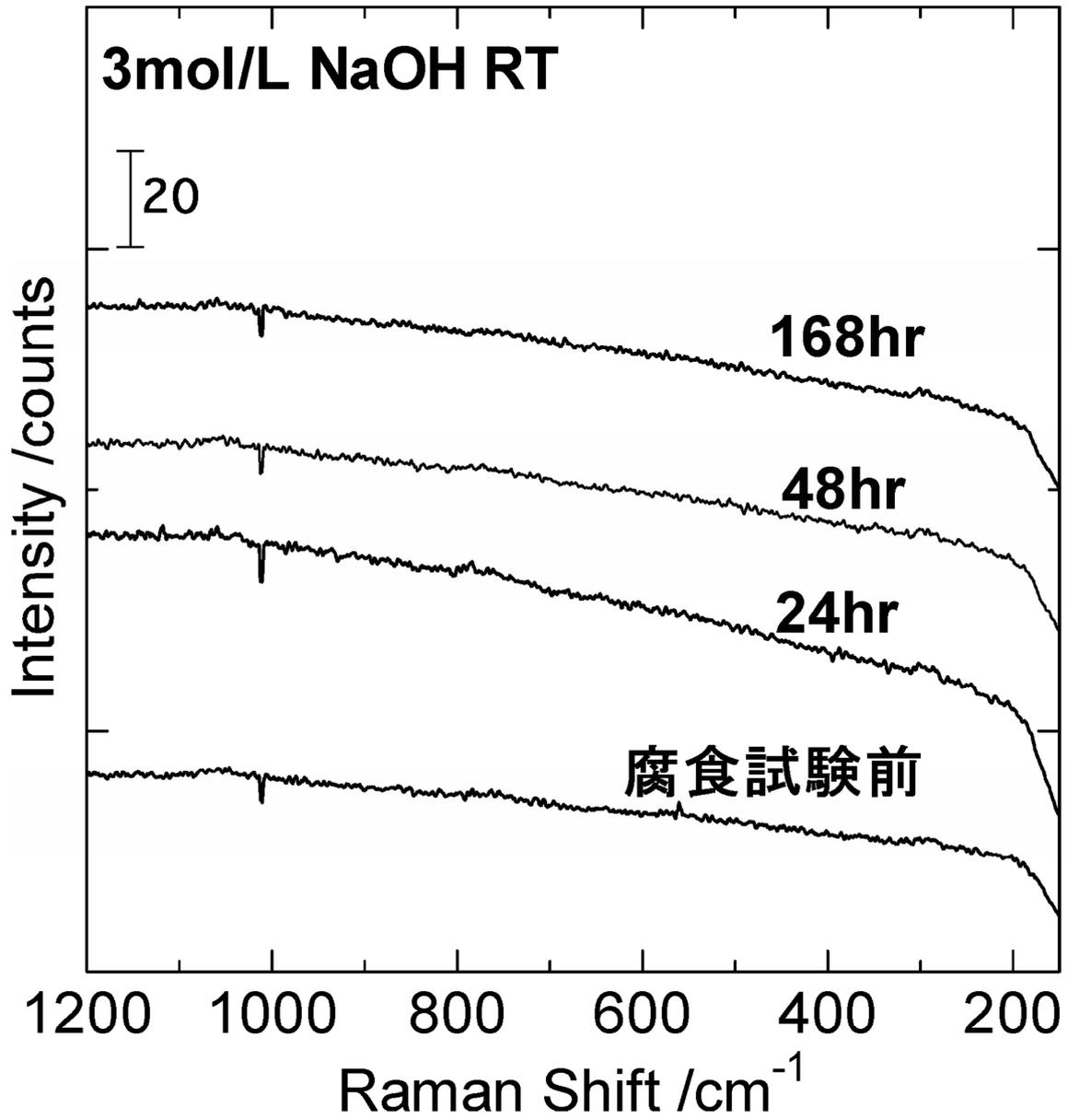


図 2. 2. 3-13 浸漬腐食試験後試料表面のラマンスペクトル (3mol/L、室温)

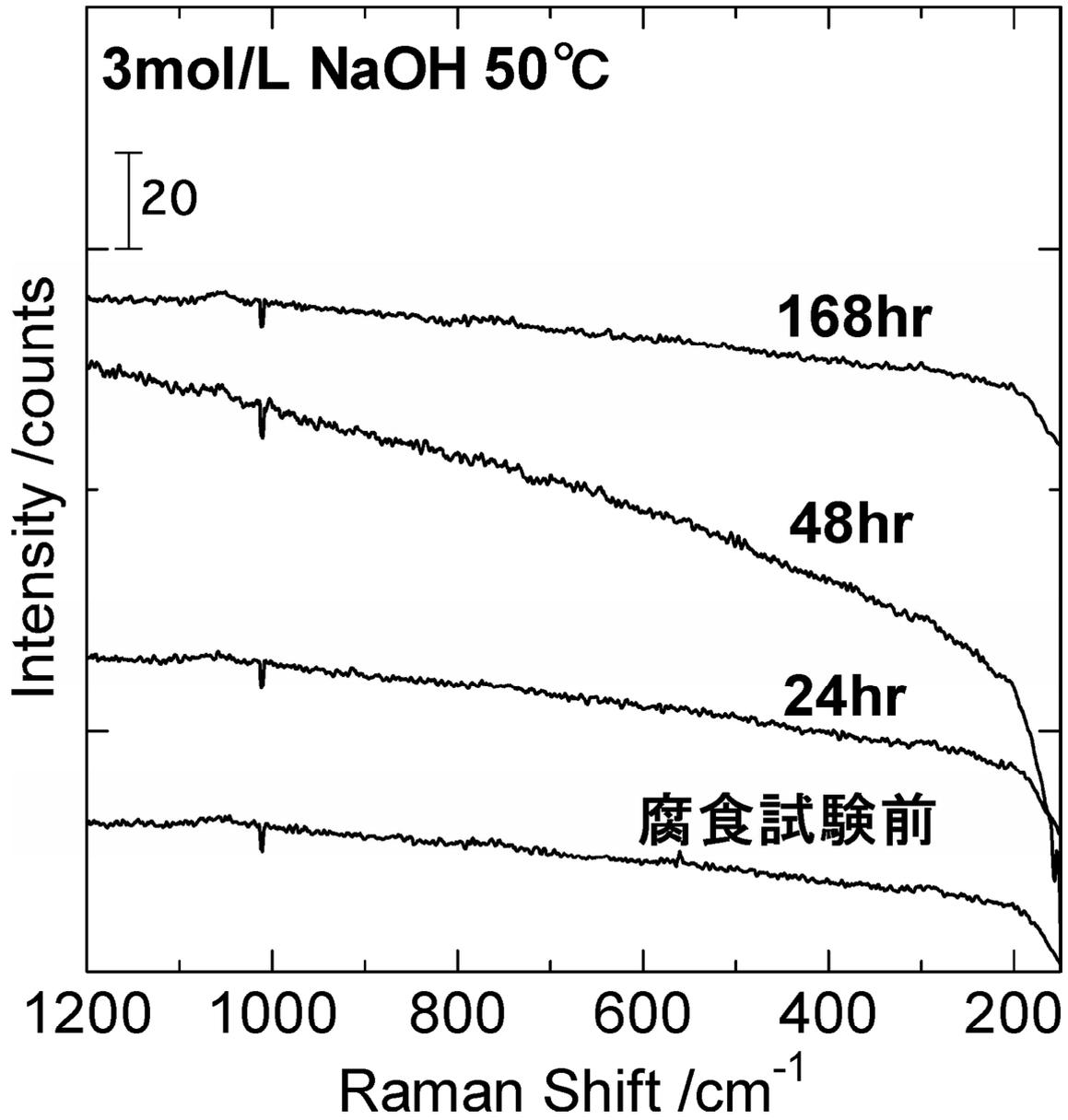


図 2. 2. 3-14 浸漬腐食試験後試料表面のラマンスペクトル (3mol/L、50°C)

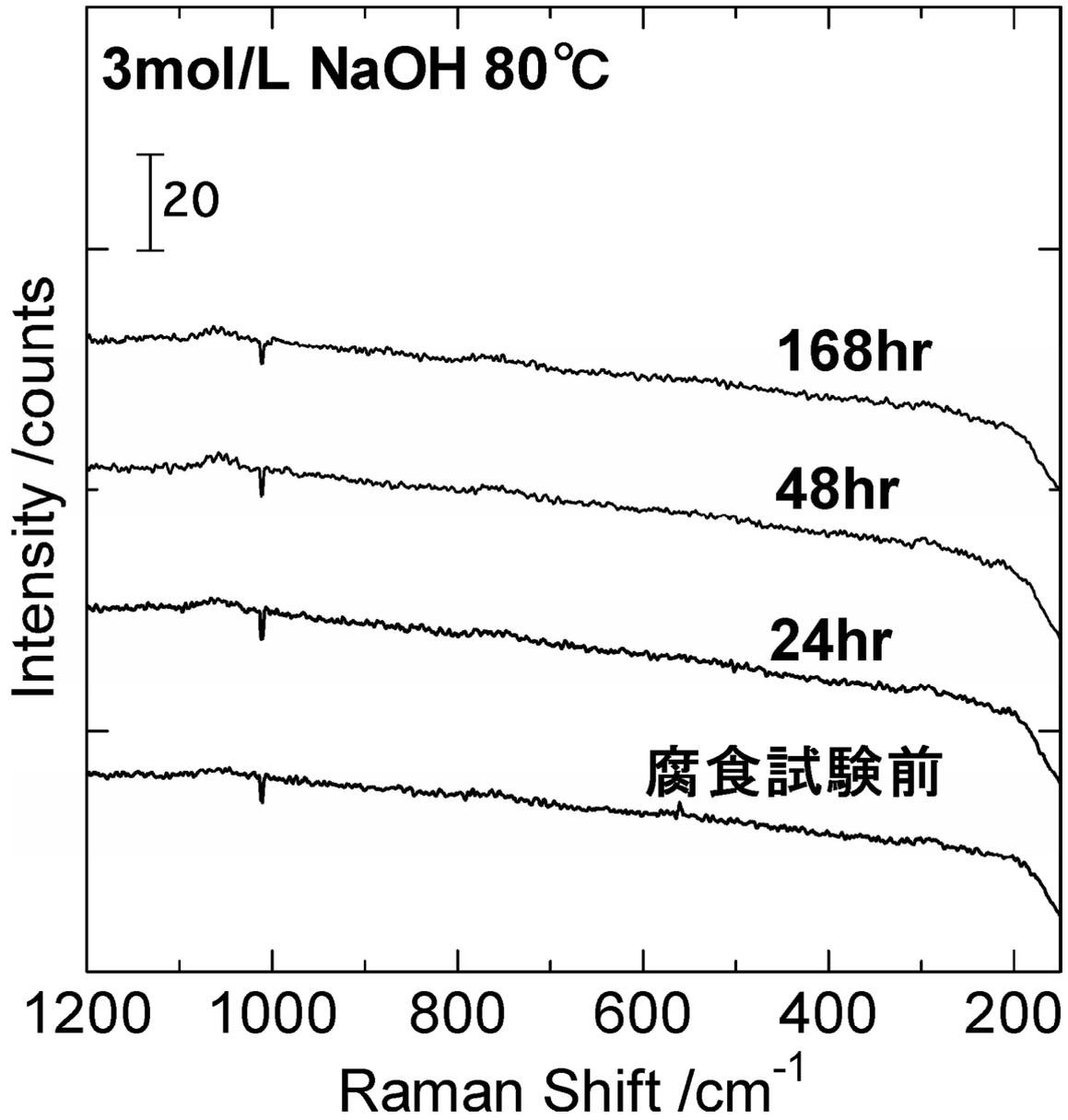


図 2. 2. 3-15 浸漬腐食試験後試料表面のラマンスペクトル (3mol/L、80°C)

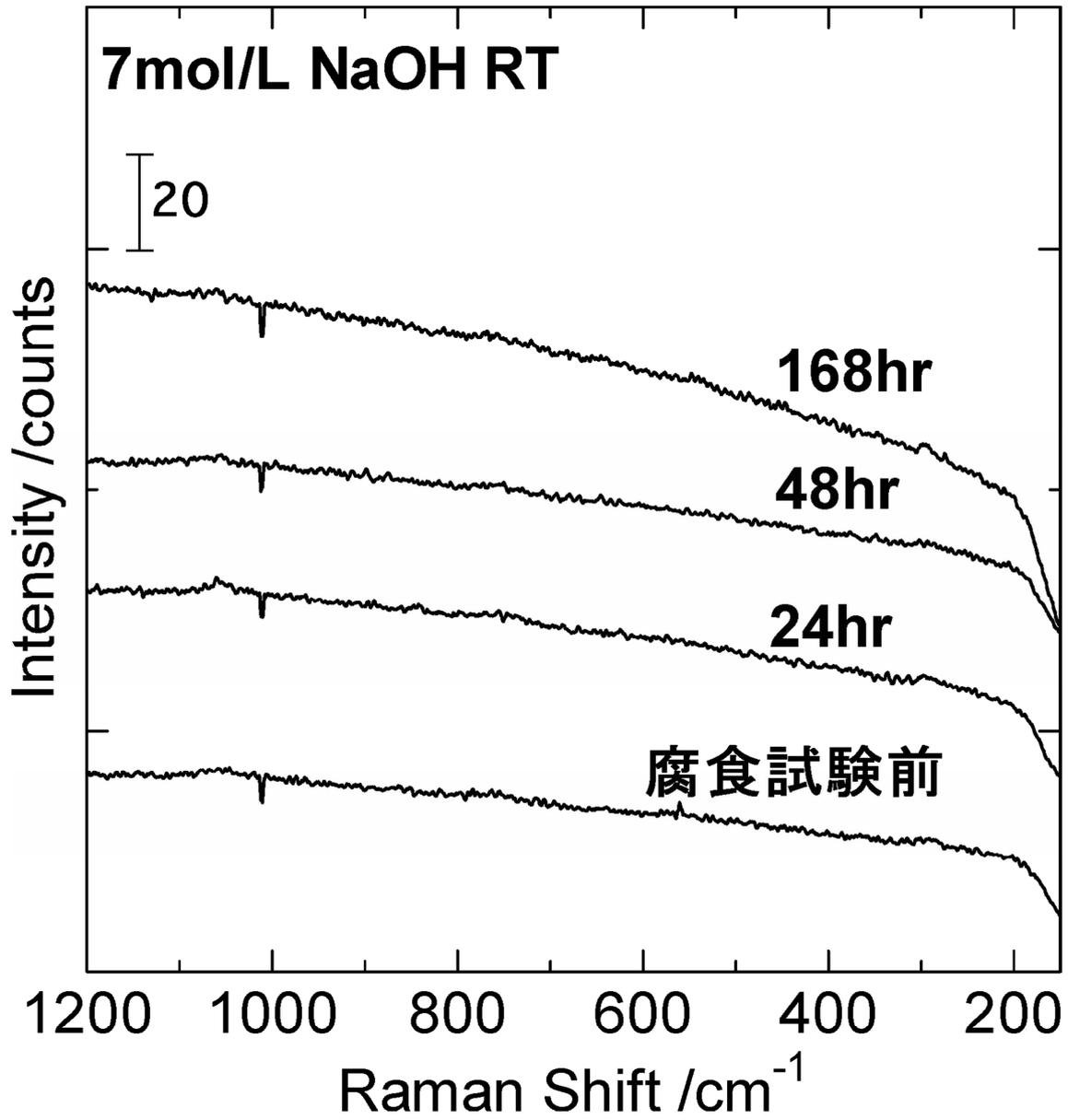


図 2. 2. 3-16 浸漬腐食試験後試料表面のラマンスペクトル (7mol/L、室温)

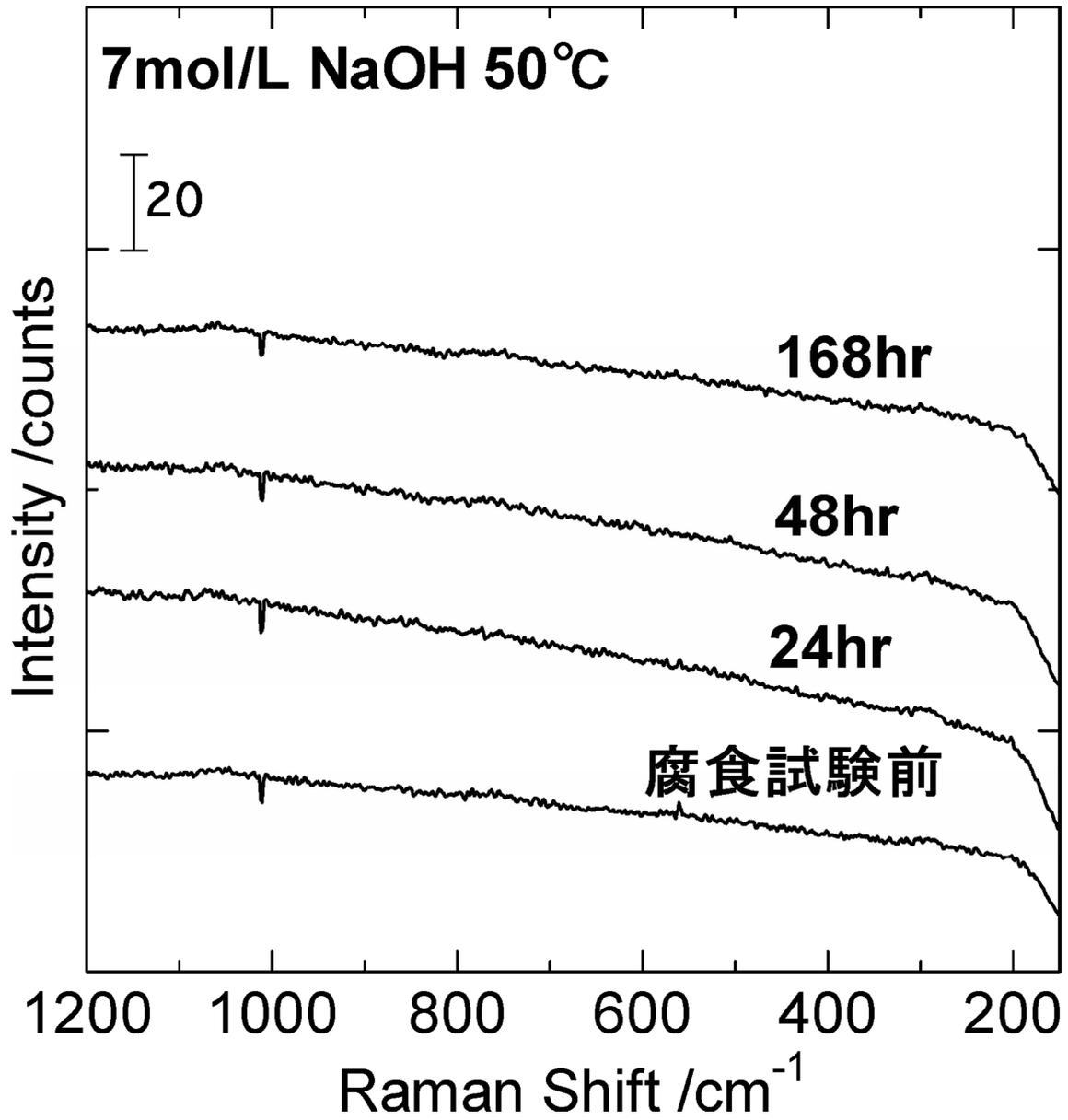


図 2. 2. 3-17 浸漬腐食試験後試料表面のラマンスペクトル (7mol/L、50°C)

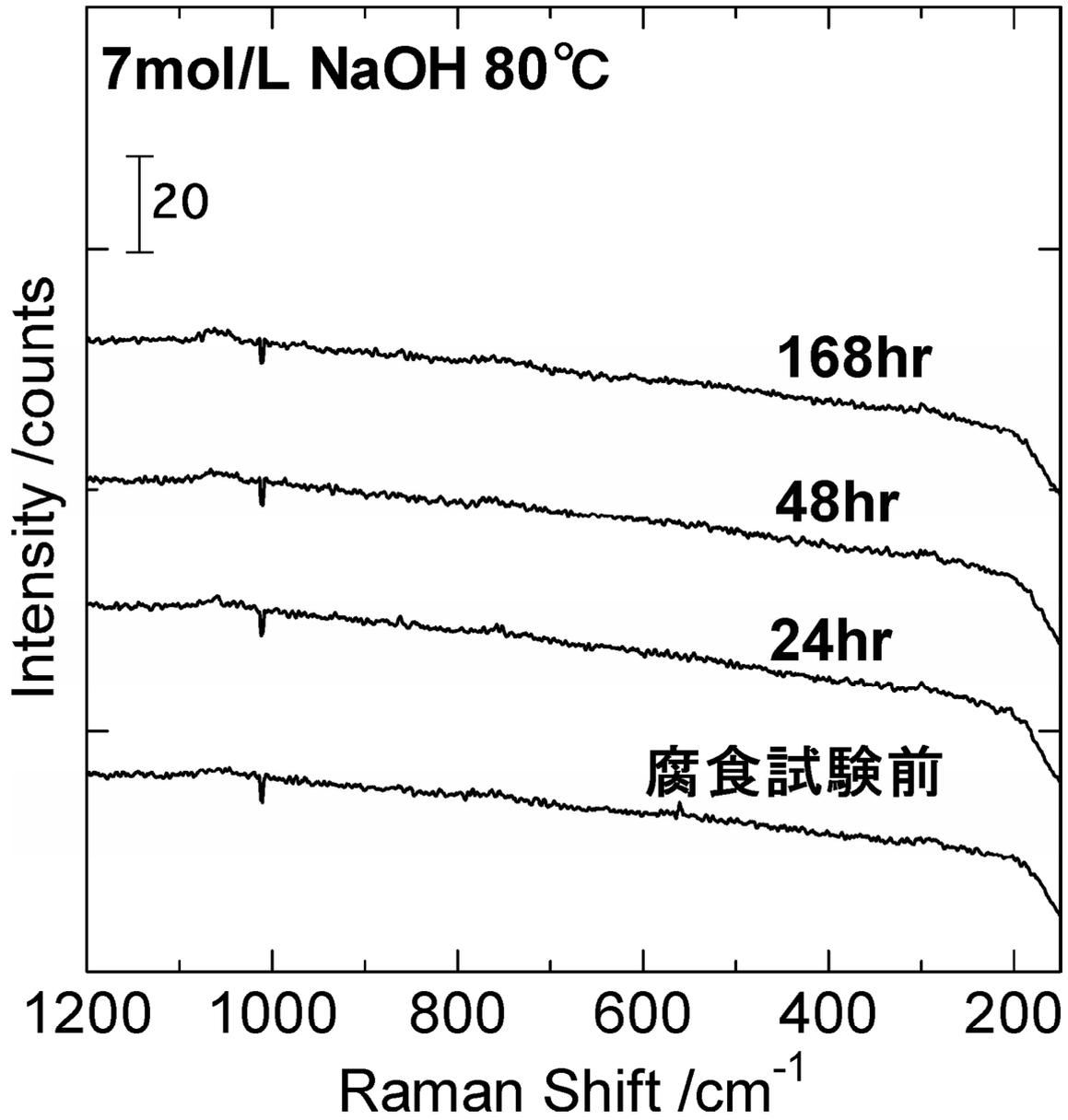
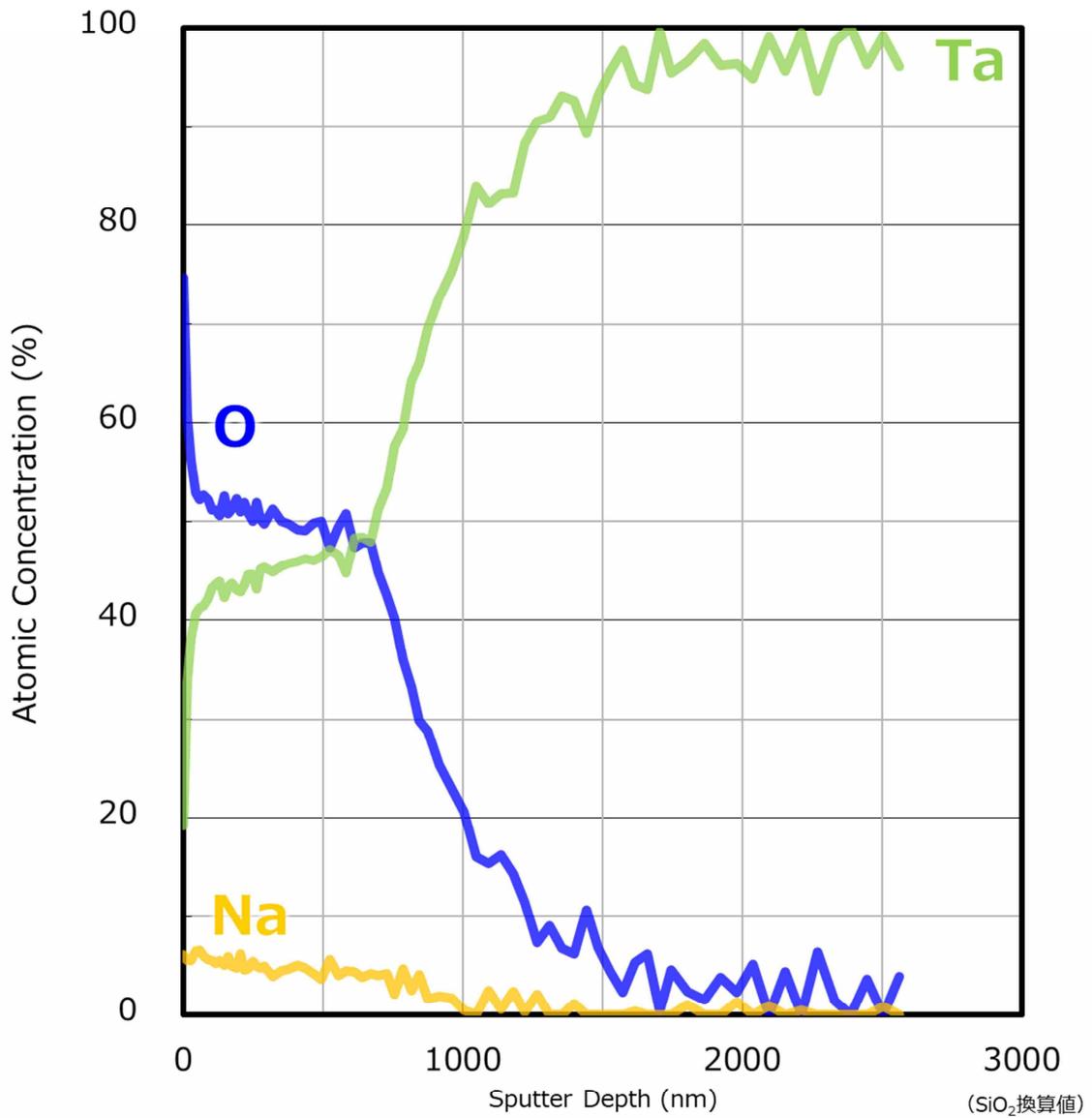
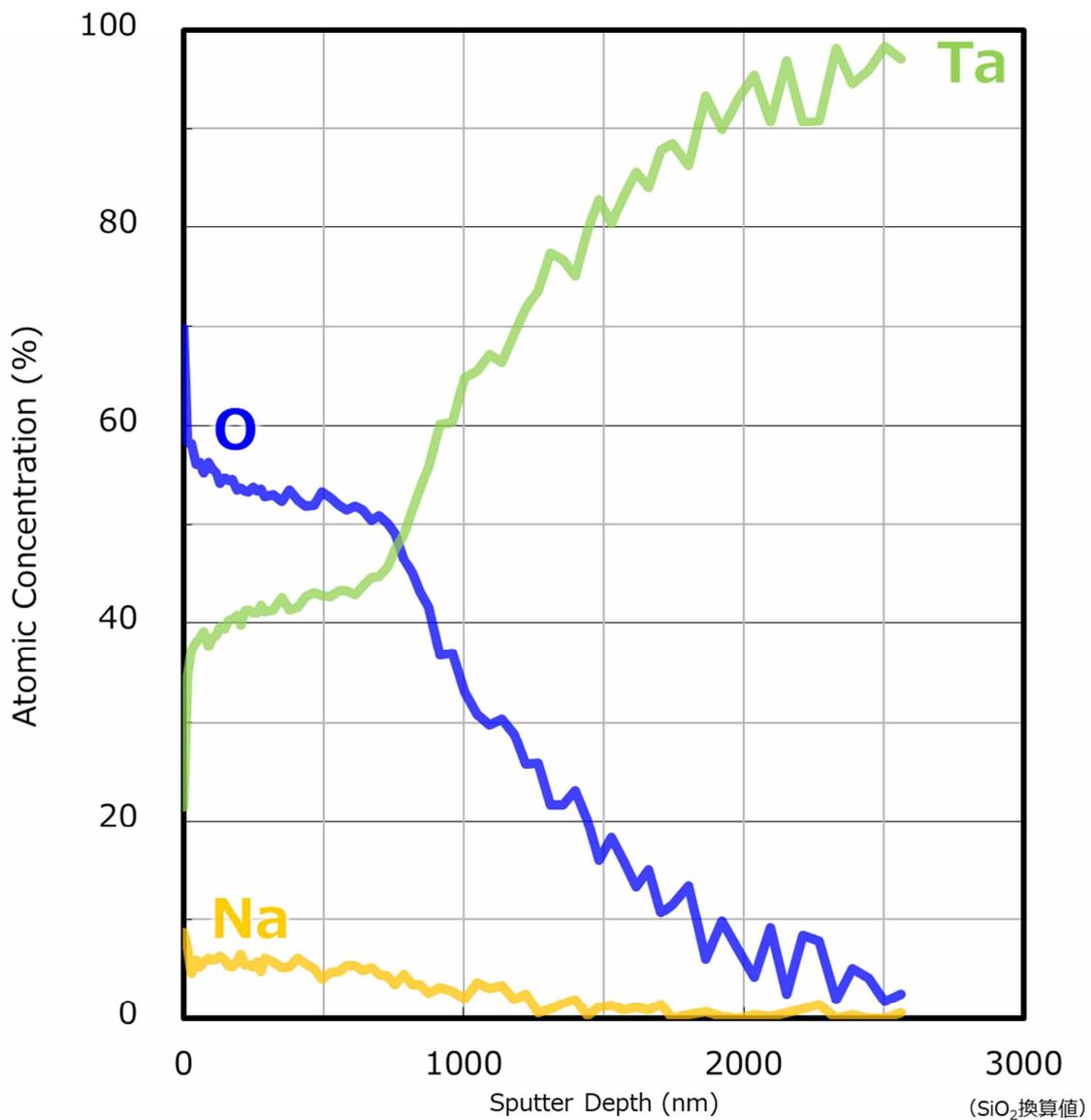


図 2. 2. 3-18 浸漬腐食試験後試料表面のラマンスペクトル (7mol/L、80°C)



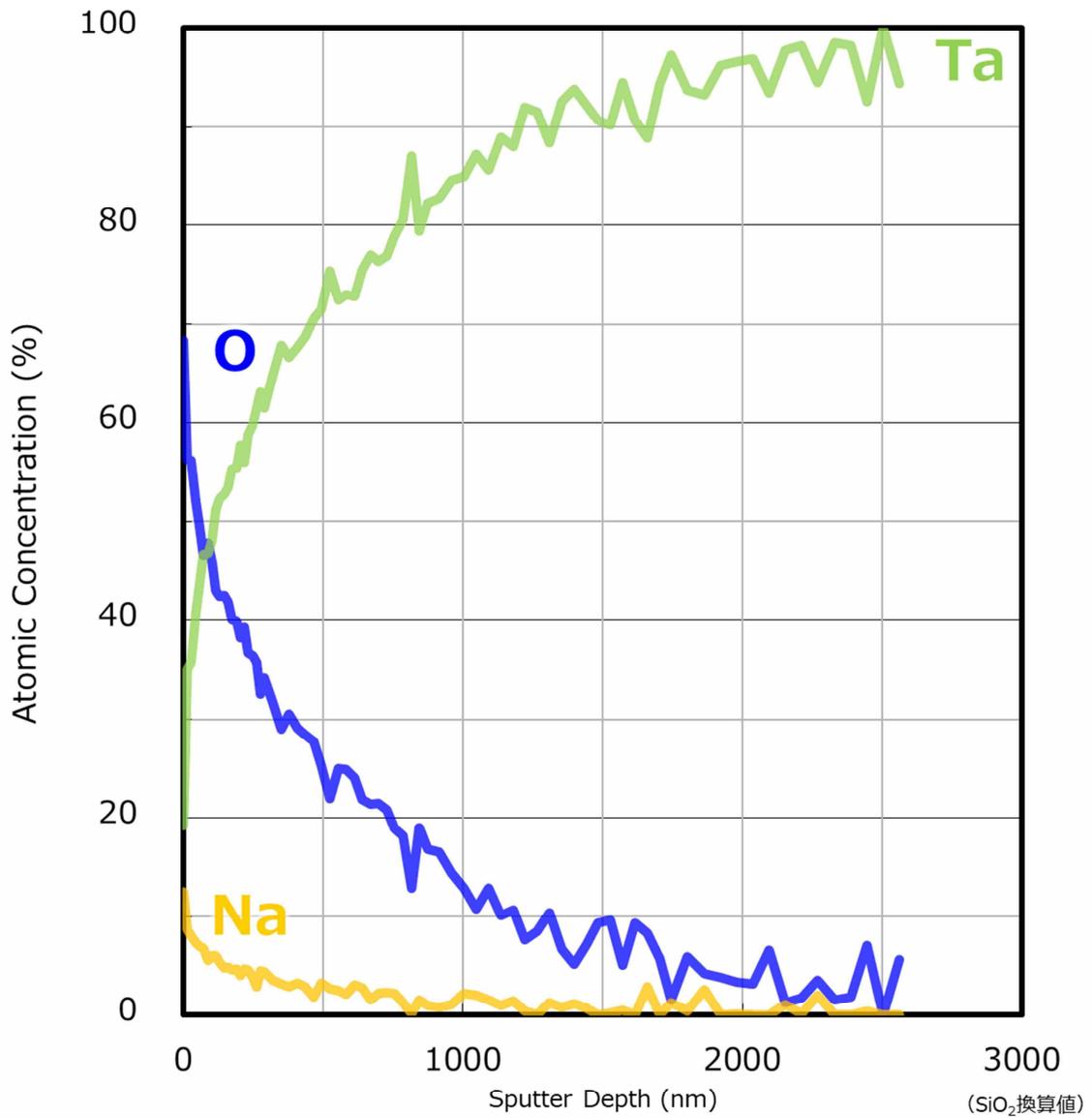
深さ方向分析結果

図 2.2.3-19 浸漬腐食試験後の Ta における深さ方向の元素分布 (1mol/L、80°C、24hr)



深さ方向分析結果

図 2.2.3-20 浸漬腐食試験後の Ta における深さ方向の元素分布 (1mol/L、80°C、48hr)



深さ方向分析結果

図 2.2.3-21 浸漬腐食試験後の Ta における深さ方向の元素分布 (1mol/L、80°C、168hr)

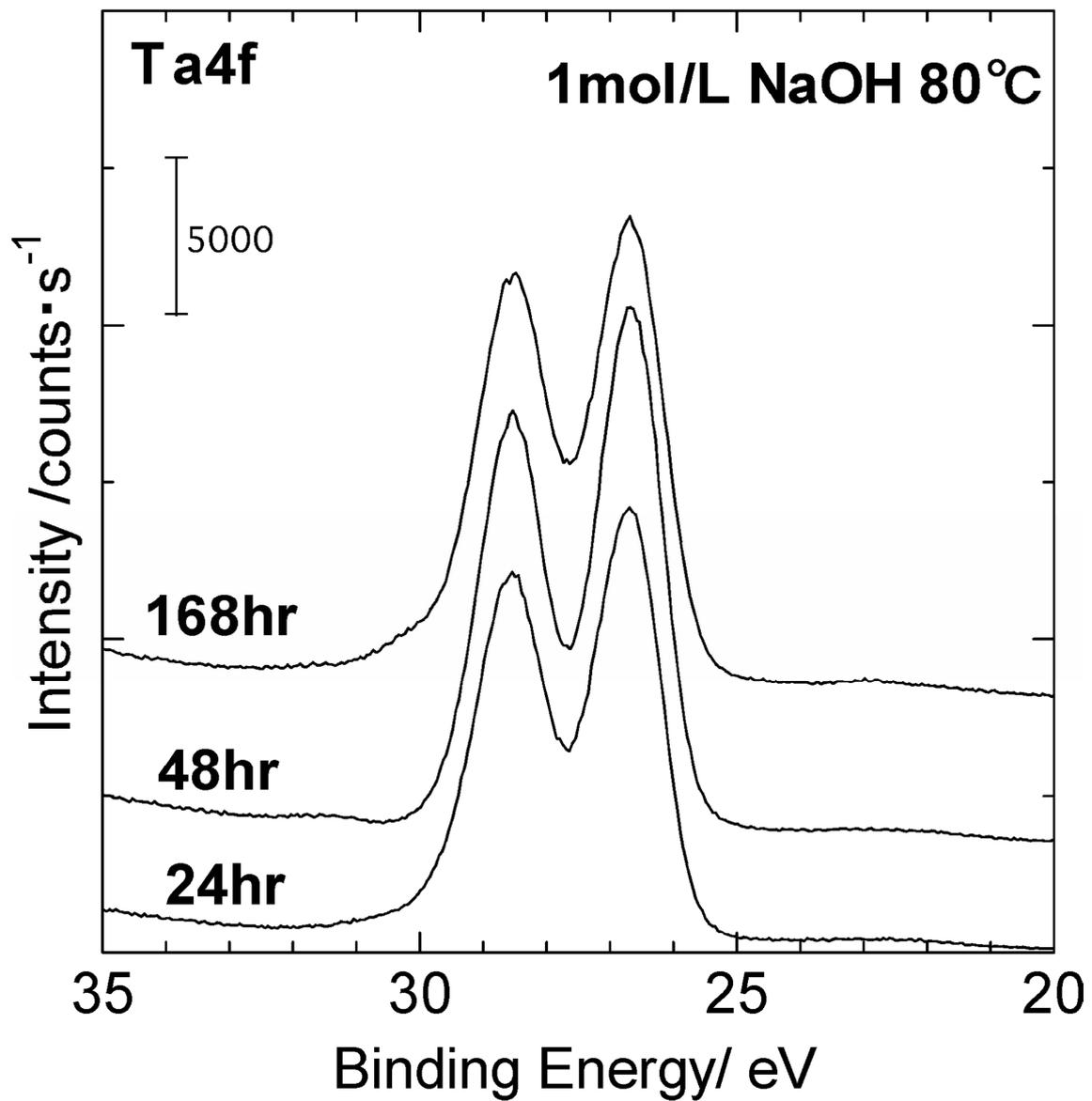


図 2. 2. 3-22 浸漬腐食試験後の Ta 表面における XPS による Ta の状態分析結果
(1mol/L、80°C、Ta 4f 軌道)

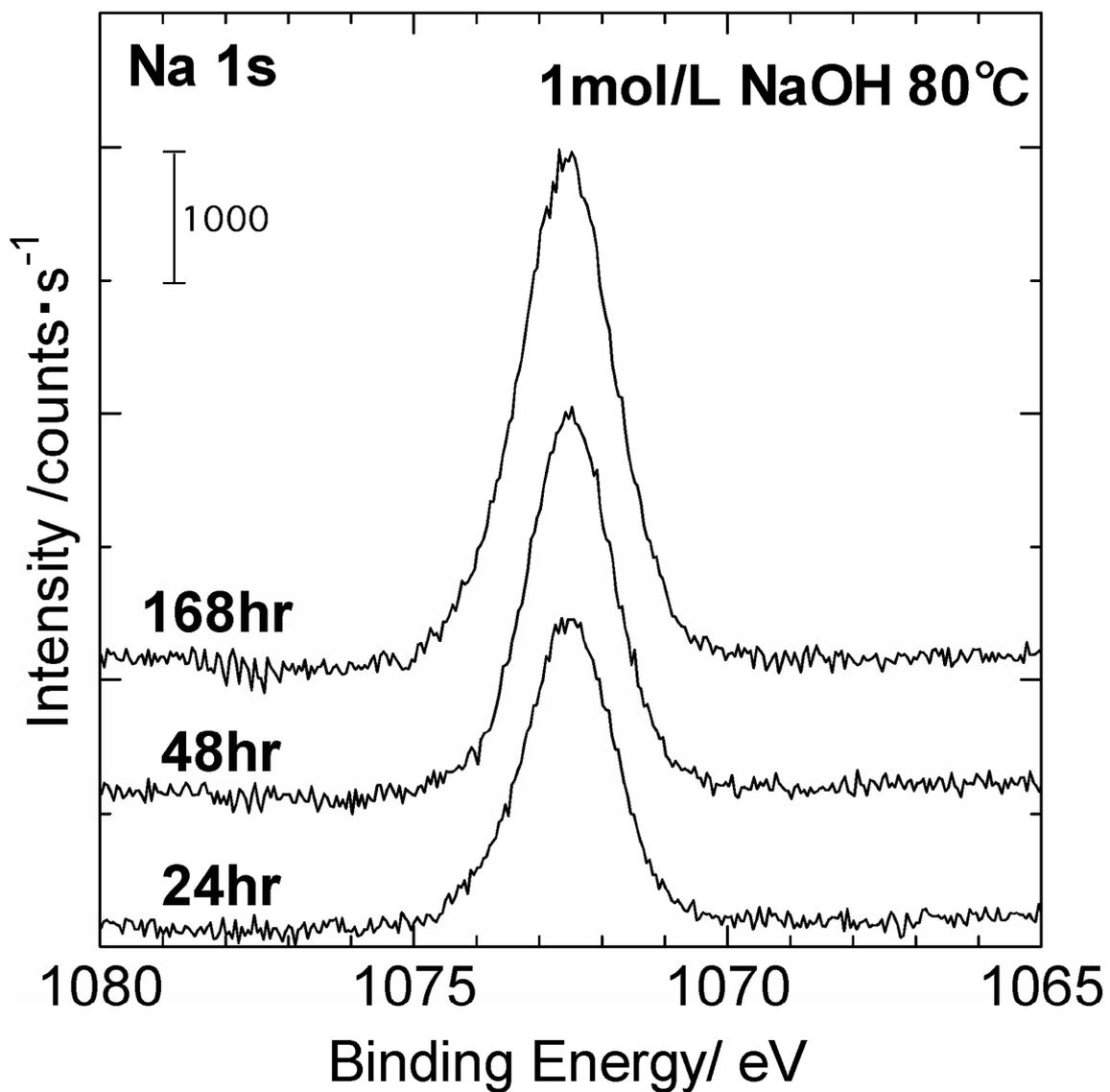


図 2.2.3-23 浸漬腐食試験後の Ta 表面における XPS による Na の状態分析結果
(1mol/L、80°C、Na 1s 軌道)

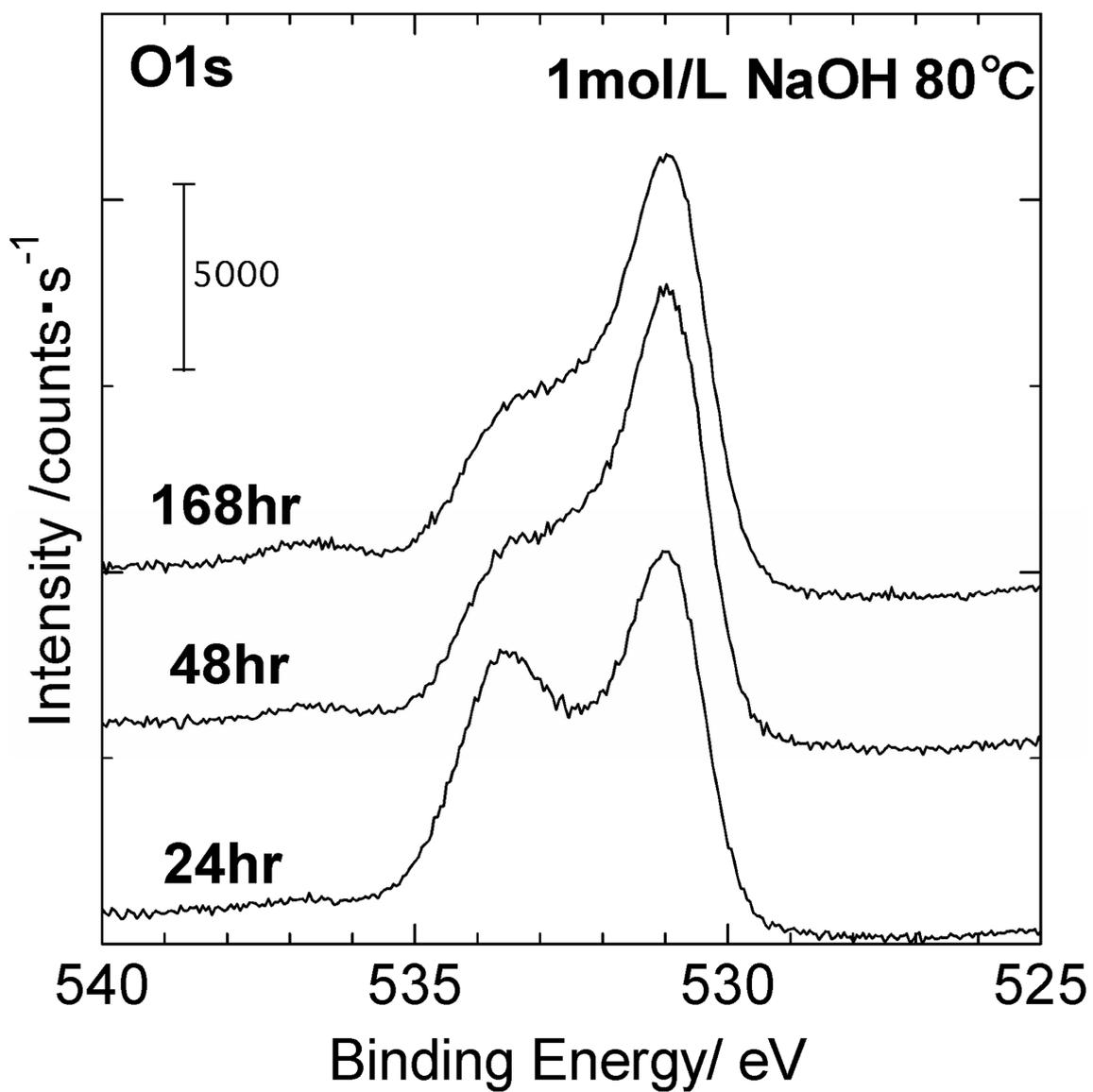


図 2. 2. 3-24 浸漬腐食試験後の Ta 表面における XPS による O の状態分析結果
(1mol/L、80°C、O 1s 軌道)

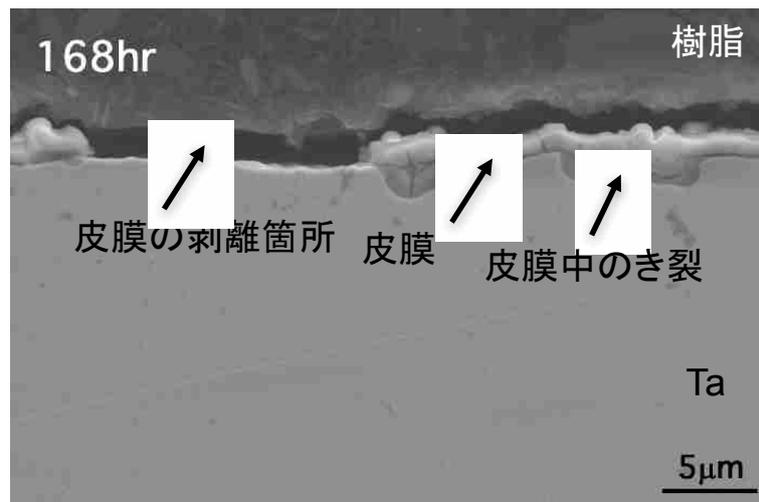
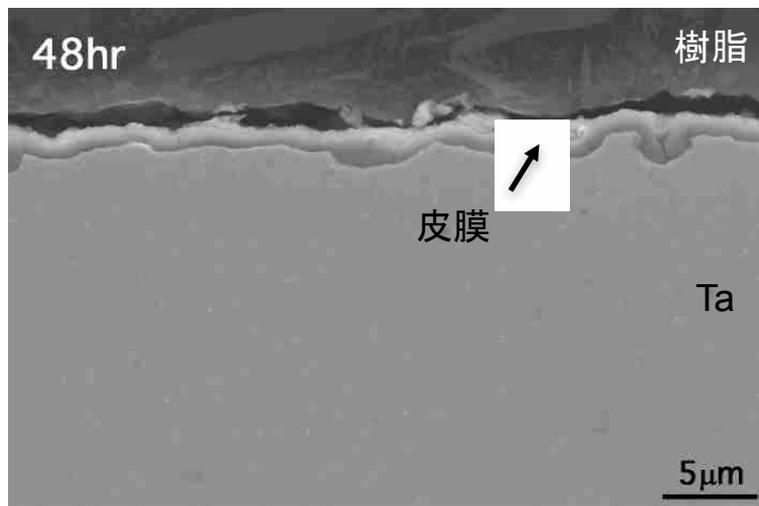
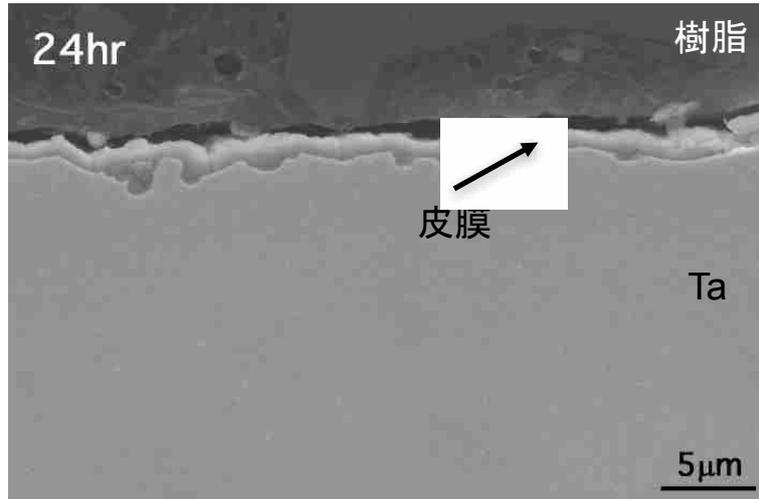


図 2. 2. 3-25 浸漬腐食試験後の試料断面 SEM 写真
(1mol/L、80°C)

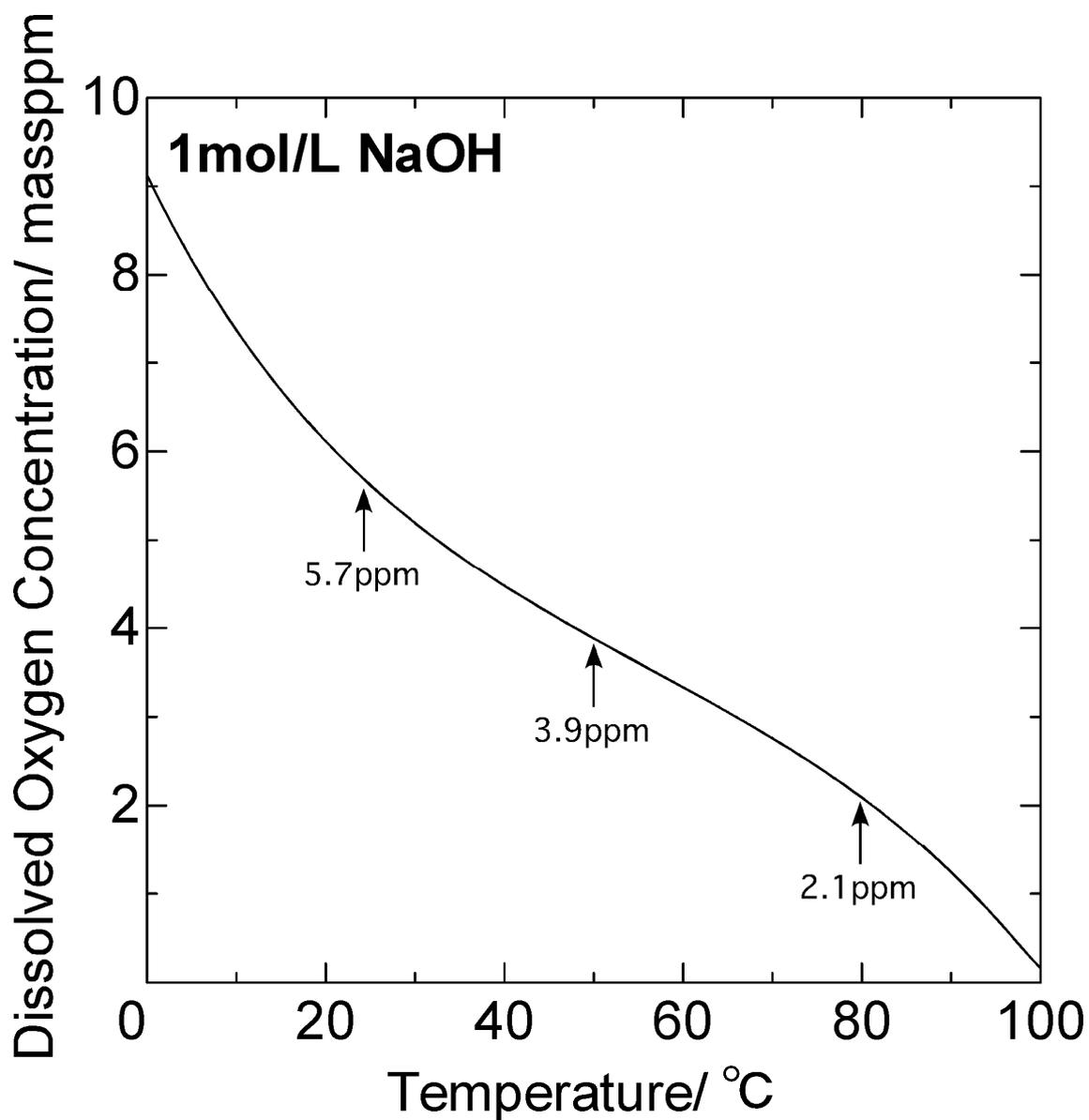


図 2. 2. 3-26 熱力学計算による NaOH 溶液中における飽和酸素濃度の温度依存性
(1mol/L NaOH)

2.3 まとめ

耐食性への影響確認試験では、タンタル (Ta) がアルカリ溶液にさらされたのちに沸騰硝酸溶液中で使用される場合に、この環境変化が及ぼす Ta の耐食性への影響を明らかにするため、試験装置を整備するとともに、整備した試験装置等を用いて、Ta のアルカリ腐食、及び皮膜生成への NaOH の濃度、温度及び浸漬時間が及ぼす影響について技術的知見の取得を行うための腐食試験、表面皮膜確認試験及び電気化学特性試験を実施し、腐食減量、腐食速度及び皮膜生成挙動に関するデータを取得した。また、再処理施設の環境を考慮した流速及び異種金属接触影響に関する予備試験として電気化学測定を実施した。

(参考文献)

(参 2.2.2-1) "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", M. Pourbaix, NACE, pp. 251-255 (1974)

(参 2.2.3-1) N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov, N. N. Mel'nik, and V. T. Kalinnikov, "Raman spectra and restructurizations in the system of solid solutions NaTa_yNb_{1-y}O₃," J. Appl. Spectrosc., vol. 67, no. 2, pp. 259-268, Mar. 2000.

(参 2.2.3-2) U. Balachandran and N. G. Eror, "A study of the crystal structure of B-Ta₂₀₅ by vibrational spectroscopy and X-ray diffraction," J. Mater. Sci. Lett., vol. 1, no. 5, pp. 219-222, May 1982.

(参 2.2.3-3) A. Robin, "Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in boiling sulfuric acid solutions," International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 15, no. 5-6, pp. 317-323, 1997.

(参 2.2.3-4) T. Miyazaki, H. M. Kim, T. Kokubo, F. Miyaji, H. Kato, and T. Nakamura, "Effect of thermal treatment on apatite-forming ability of NaOH-treated tantalum metal," J. Mater. Sci. Mater. Med., vol. 12, no. 8, pp. 683-687, 2001.

3. 水素ぜい化に関する試験研究

本研究では、アルカリ溶液中におけるタンタル (Ta) の水素吸収挙動と、水素吸収後の時効による機械的特性への影響を明らかにするため、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液中での Ta の水素吸収挙動について、浸漬条件と吸収水素量との関係を分析調査し、水素吸収した後の時効効果による機械的特性への影響を明らかにするための試験を実施する。

吸収水素量測定試験として、平成 29 年度までに整備した試験装置を用いて Ta に対して NaOH 溶液中での浸漬試験を実施した。試験では、NaOH 溶液濃度を変え、吸収水素量に及ぼす影響を確認した。また、実機環境は放射線雰囲気であることから放射線の影響を確認するため、予備試験として γ 線照射環境下での NaOH 溶液中で浸漬試験を実施し水素吸収量を検討した。

機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験として、平成 29 年度までに整備した試験装置を用いて時効による機械的特性への影響を確認する機械的特性確認試験(引張試験)を実施した。試験では、時効時間及び時効温度を変え、時効による機械的特性低下への影響を確認した。また、金属中の水素状態が機械的特性に及ぼす影響を分析するために必要な試験装置を整備し時効後への影響を検討した。

3.1 試験装置の整備

Ta に吸収された水素が熱時効により機械的特性に及ぼす影響を検討するため、熱時効による材料の変形挙動の変化の指標として弾性率及び内部摩擦を選択した。これは、Ta は水素に対して広い固溶限を有し、固溶限内の水素濃度で水素ぜい化を生じることから、水素ぜい化挙動を検討するには金属の変形を支配する転位の運動に水素が影響を与えていると推察されるためである。特に内部摩擦は転位の移動に対する抵抗の指標として考えられる。そのため、弾性率及び内部摩擦を評価可能な弾性率測定装置を整備した。

3.1.1 弾性率測定装置

Ta に吸収された水素が熱時効により機械的特性に及ぼす影響を検討するため、弾性率及び内部摩擦を測定可能な弾性率測定装置として日本テクノプラス社製 JE2-C1/JE2-RT を整備した（装置性能仕様：半価幅法により 700 から 20000Hz の範囲で振動の減衰率を測定可能、 5×10^{-5} から 1×10^{-2} までの内部摩擦を測定可能）。図 3.1.1-1 に整備した装置の外観を示す。

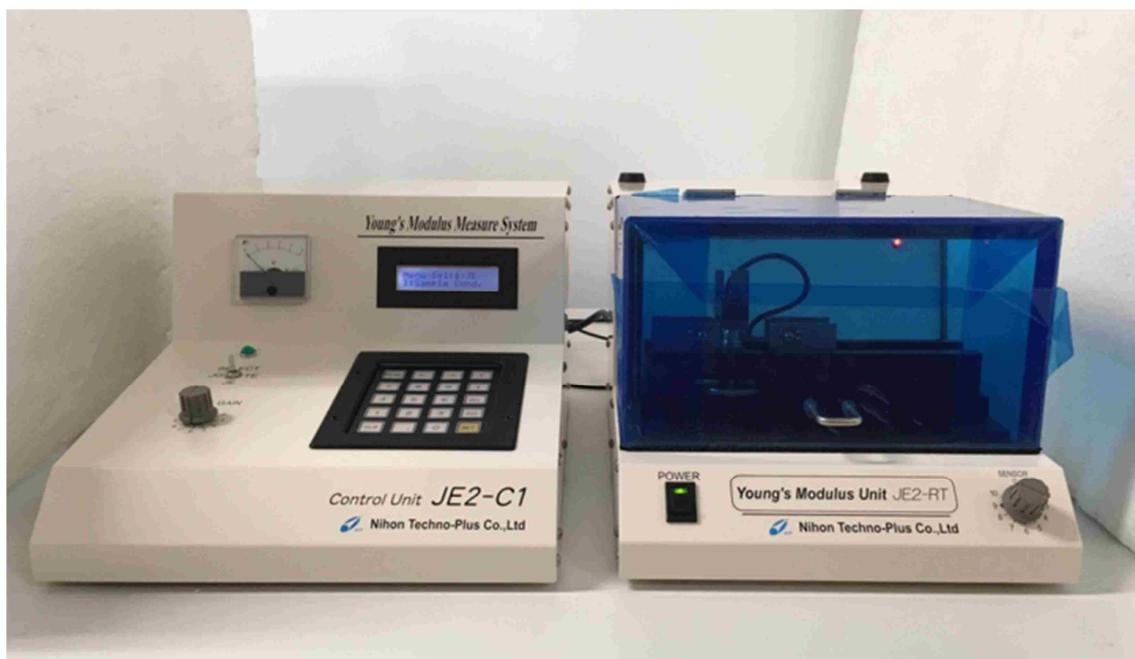


図 3.1.1-1 弾性率測定装置外観

3.2 試験研究

3.2.1 吸収水素量測定試験

平成 29 年度に整備した試験装置を用いて Ta に対して 2 章 2 節 1 項で実施した NaOH 溶液中における浸漬試験後の Ta 試験片について水素吸収量を評価し、これに及ぼす NaOH 溶液濃度の影響について調査した。また、実機環境は放射線雰囲気であることから放射線の影響を確認するため、予備試験として γ 線照射環境下での NaOH 溶液中で浸漬試験を実施し水素吸収量を調査した。

(a) 試験方法

水素吸収量測定は、平成 29 年度に整備した金属中水素量測定装置を用いて行った。試料は 2 章 2 節 1 項にて NaOH 溶液中にて浸漬腐食試験を行ったものを用いた。水素測定の N 数は 3 である。表 3.2.1-1 に水素吸収量を測定した試料の浸漬腐食試験条件を示す。加熱雰囲気はアルゴン (Ar) とし、加熱条件は室温から 1000°C まで、加熱速度は加熱温度に対して水素が十分放出されるよう 100°C 毎時で行った。得られた水素放出速度-温度曲線を積分することで Ta からの放出水素量を評価し、Ta 中の水素量とした。表 3.2.1-2 に比較として浸漬試験を行っていない Ta 中の水素量測定結果を示す。

γ 線照射下での NaOH 溶液中浸漬試験は、1、3、及び 7mol/L の NaOH 溶液にて室温で実施した。試験時間は 24 時間とし、照射線量率は 1 及び 5kGy/hr とした。N 数は 3 で実施した。照射試験後、試験片を精製水及びエタノール中にて超音波洗浄し、真空デシケータにて乾燥後前述の水素吸収量測定に供した。表 3.2.1-3 に γ 線照射下での NaOH 溶液中浸漬試験条件を示す。

(b) 試験結果

図 3.2.1-1 から 3 に水素吸収量測定結果より得られた水素放出曲線を示す。また、表 3.2.1-4 に水素放出曲線より評価した、NaOH 溶液中浸漬試験後における Ta 中の水素量を浸漬試験条件とともに示す。

水素放出曲線はいずれの NaOH 溶液濃度においても水素は約 500 から 900°C の間で放出しており、Ta に吸収された水素の存在状態は NaOH 溶液濃度により変化しないことが示唆される。Ta 中の水素の存在状態は鉄鋼と比較し知見が少ないことから、今後 Ta 中の水素の存在状態に関する検討が必要と考えられる。

図 3.2.1-4 に得られた水素放出曲線より評価した NaOH 溶液浸漬試験後の Ta 中における水素量の NaOH 溶液濃度依存性を示す。この結果より、Ta 中の水素量は NaOH 溶液濃度及び浸漬時間とともに増加することが示された。

第2章2節1項における浸漬腐食試験の結果(図2.2.1-2)より、室温におけるTaの腐食減量は、NaOH溶液濃度及び浸漬時間とともに増加する傾向にあった。また、第2章2節3項で述べたようにRobinらより、NaOH溶液にTaが接触するとタンタル酸が縮合重合したポリタンタル酸イオンとして溶出すると報告(参2.2.3-3)されている。電気化学反応としてこの溶出反応を考えると、溶出のアノード反応に対し、試験溶液はアルカリ性であるため、カソード反応は水分子の分解による水素発生反応となる。そこで、2章2節1項で得られたTaの腐食減量と本節で得られたTa中の水素量との相関を比較(図3.2.1-5)すると、正の相関がみられた。これは、Taの溶解反応に対するカソード反応で発生した水素がTaに吸収されたことを示すもので、TaのNaOH溶液中における水素吸収量は腐食減量により評価可能である事を示唆すると考えられる。

図3.2.1-6から8に、 γ 線照射下でのNaOH溶液浸漬試験片より得られた水素放出曲線の例を示す。また、これらの水素放出曲線より評価した γ 線照射下でのNaOH溶液浸漬試験後のTaにおける水素量を表3.2.1-5に示す。

水素量評価により得られた γ 線照射における照射線量率と照射後でのTa中の水素量との関係を図3.2.1-9から11に示す。これらの結果より、1及び3mol/LのNaOH溶液濃度では γ 線照射下で浸漬した試験片と非照射との間で水素量に差は無く、また線量率依存性もみられなかった。一方、7mol/LのNaOH溶液濃度では γ 線照射下で浸漬した試料は非照射のものと比較して線量率とともに増加した。これは、7mol/LのNaOH溶液濃度では保護性を有する不働態皮膜が安定して存在することが難しくなり、通常の腐食に加えて放射線分解により発生する水素が吸収された可能性が考えられる。

表 3.2.1-1 浸漬腐食試験条件

NaOH 水溶液濃度 (mol/L)	試験時間 (hr)	試験温度
1、3、7	24、48、168	室温

表 3.2.1-2 浸漬試験を行っていない Ta の水素量測定結果

	水素量 (mass ppm)
測定結果	10.61465
	5.09758
	7.745295
平均値	7.8

表 3.2.1-3 γ 線照射下での浸漬試験条件

NaOH 水溶液濃度 (mol/L)	試験時間 (hr)	照射線量率 (kGy/hr)	試験温度
1、3、7	24	1、5	室温

表 3.2.1-4 NaOH 溶液浸漬後の Ta における水素量測定結果

NaOH 溶液濃度 (mol/L)	浸漬時間 (hr)	水素量 (mass ppm)
1	24	9.85615
		10.27967
		9.57204
	48	9.77706
		9.13823
		11.19754
	168	12.03916
		8.15433
		11.14699
3	24	10.47467
		12.48689
		13.30387
	48	12.89664
		12.79657
		13.81421
	168	11.18181
		10.46182
		10.89877
7	24	12.17927
		13.55446
		14.52685
	48	13.73622
		17.17149
		16.73952
	168	19.09576
		19.75022
		17.35163

表 3.2.1-5 γ 線照射下 NaOH 溶液浸漬後の Ta における水素量測定結果

線量率 (kGy/h)	NaOH 溶液濃度 (mol/L)	水素量 (mass ppm)
1	1	9.41789
		4.21218
		5.92946
	3	14.595175
		10.083525
		10.270385
	7	13.977055
		13.950845
		14.54982
5	1	9.82018
		5.86655
		5.941745
	3	10.083525
		10.926205
		10.736655
	7	18.020345
		20.217585
		17.567775

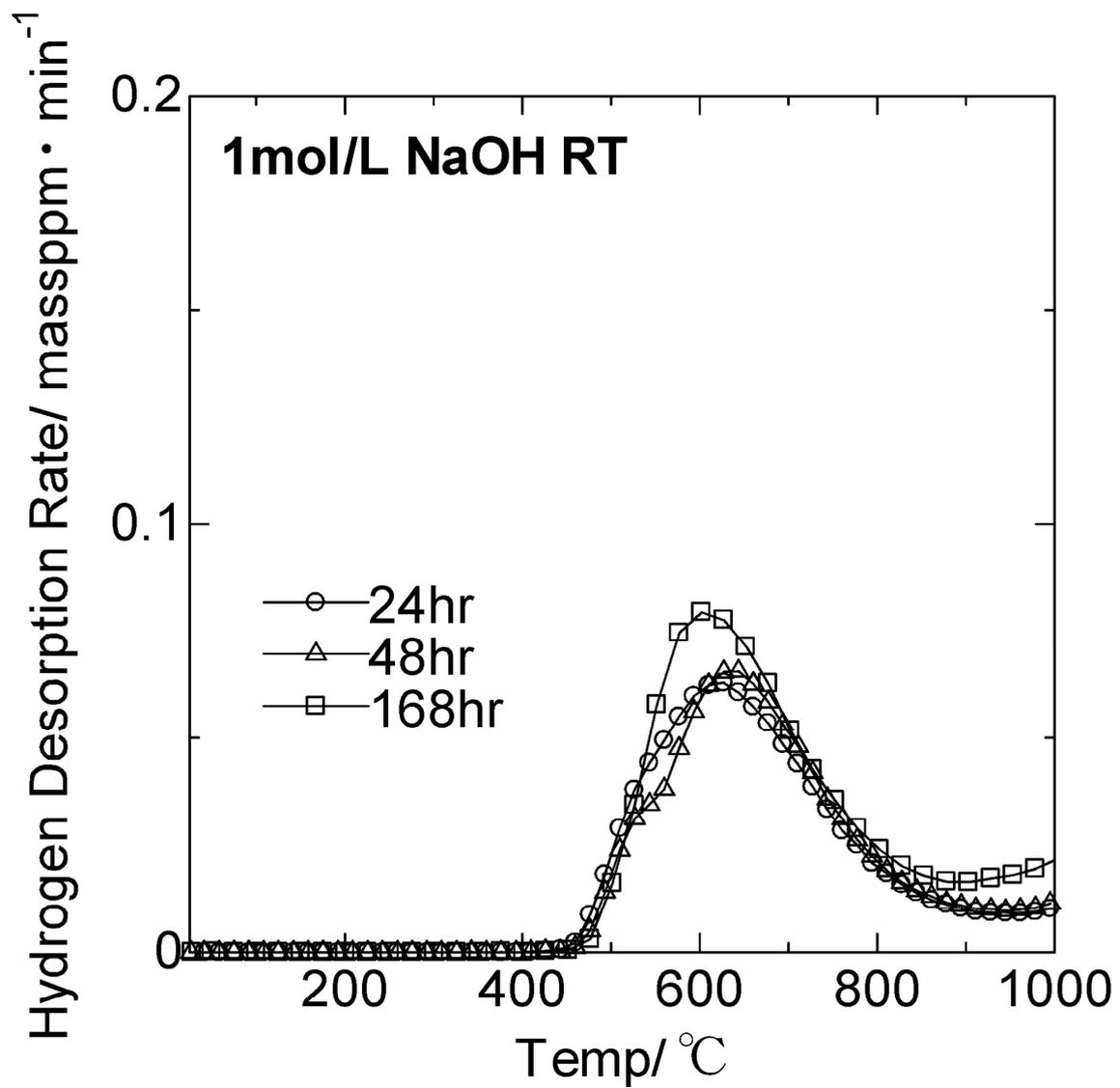


図 3.2.1-1 NaOH 溶液浸漬試験後の Ta より得られた水素放出曲線
(1mol/L、室温)

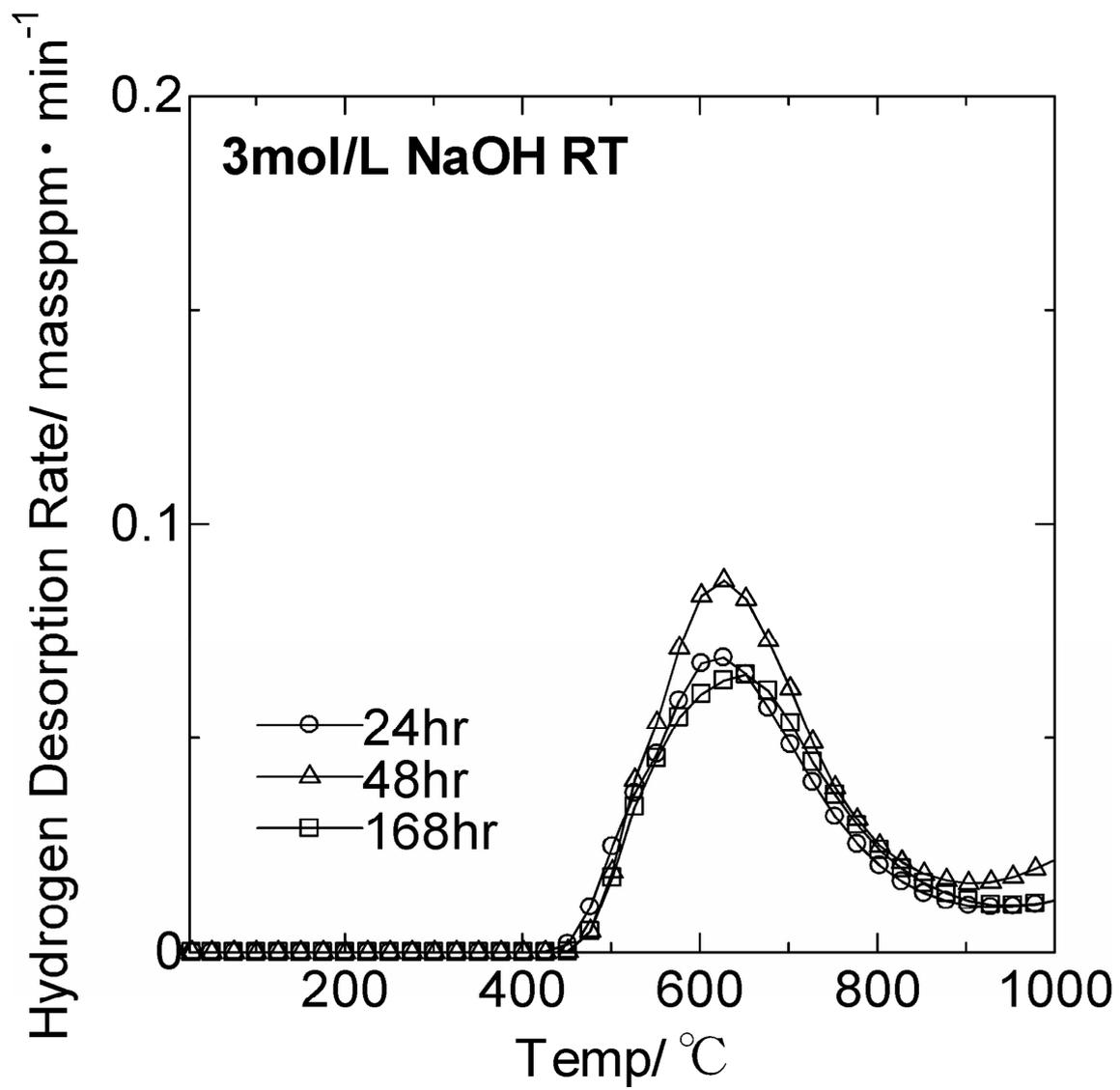


図 3.2.1-2 NaOH 溶液浸漬試験後の Ta より得られた水素放出曲線
(3mol/L、室温)