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 事業報告書

平成29年3月

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が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)事業の成果を取りまとめたものです。

この印刷物は再生紙を使用しています



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

事業報告書

目次

1. まえがき	1-1
1.1 業務目的	1-1
1.2 業務内容	1-1
1.3 本年度実施概要	1-1
1.3.1 腐食に関する試験研究	1-1
1.3.2 環境割れに関する試験研究	1-2
1.4 実施体制	1-4
2. 腐食に関する試験研究	2-1
2.1 沈殿物(デポジット)の腐食への影響	2-2
2.1.1 模擬デポジットの試作及び物性評価	2-2
2.1.2 腐食試験用模擬デポジットの試作	2-16
2.1.3 模擬デポジットを用いた減圧下浸漬腐食試験	2-27
2.2 溶液組成及び運転条件の腐食への影響	2-34
2.2.1 模擬高レベル廃液を用いた腐食試験	2-34
2.2.2 溶液組成等の腐食への影響評価	2-46
2.2.3 運転条件の腐食への影響評価	2-75
2.2.4 金属イオンの酸化反応と硝酸由来化学種の関係	2-81
2.2.5 伝熱面の影響	2-116
2.2.6 溶液組成等の影響のシミュレーションによる検	討 2-139
2.3 ネプツニウムを用いた腐食試験	2-163
2.3.1 試験方法	2-163
2.3.2 試験結果	2-165
2.4 ネプツニウムの価数変化試験	2-170
2.4.1 試験方法	2-170
2.4.2 試験結果と考察	2-172
2.5 腐食進展評価式の策定	2-174
2.6 まとめ	2-186

3.	環境割	れに関する試験研究	3-1
3.	.1 ジル	~コニウム製機器の応力腐食割れ試験	3-1
	3.1.1	プルトニウム硝酸溶液中電気化学特性評価試験	3-1
	3.1.2	実液模擬硝酸水溶液中電気化学測定	3-15
	3.1.3	実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験	3-23
	3.1.4	ジルコニウムの応力腐食割れに関する文献調査	3-49
3.	2 異枝	甘接合継手の水素ぜい化割れ試験	3-56
	3.2.1	放射線分解水素吸収によるぜい化検討試験	3-56
	3.2.2	水素吸収に及ぼす応力及びひずみ影響評価試験	3-67
	3.2.3	水素拡散挙動の検討試験	3-84
	3.2.4	異材接合継手の水素ぜい化割れ発生評価の考え方	3-90
	3.2.5	異材接合継手の水素ぜい化割れ等に関する文献調査	3-96
3.	.3 まと	: め	3-113

- 4. 外部専門家のレビュー 4-1
- 5. あとがき

1. まえがき

1.1. 業務目的

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

このような背景の下、本研究は、我が国の商用再処理施設に導入された減圧条件で運転す るステンレス鋼製の高レベル廃液濃縮缶の腐食に関して、腐食支配因子の影響や腐食機構 に関する技術的知見を試験研究により取得し、これらの知見に基づいて腐食進展評価手法 を構築するとともに、事業者の高経年化対策を評価するための技術的根拠として整備する ことを目的とする。また、ジルコニウムが用いられている機器等の環境割れに関して、再処 理工程において最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム製の加熱機器である プルトニウム濃縮缶の応力腐食割れの発生条件や割れ発生の支配因子に関する技術的知見 及びジルコニウム/タンタル/ステンレス鋼異材接合継手の水素ぜい化割れの発生条件や 割れ発生の支配因子に関する技術的知見を試験研究により取得し、事業者が実施する高経 年化対策を評価するための技術的根拠として整備することを目的とする。

1.2. 業務内容

上記目的を達成するために、平成24年度より試験装置及び分析装置の整備を開始し、平 成25年度より一部の試験を開始した。平成28年度は、ネプツニウムの腐食影響や実機の 腐食環境を考慮した腐食進展評価手法を構築するとともに、得られた知見を踏まえて腐食 進展予測の高度化のための技術課題を整理した。また、環境割れについては、ジルコニウム や異材接合継手の実機環境での割れ発生可能性を評価するとともに、得られた知見から環 境割れ発生機構を提示した。さらに、高経年化により顕在化すると考えられる劣化事象につ いて文献調査を行った。

1.3. 本年度実施概要

1.3.1. 腐食に関する試験研究等の実施

腐食に関する試験研究では、商用再処理施設のステンレス鋼製の高レベル廃液濃縮缶を

想定し、減圧操作により沸点を下げて溶液を加熱沸騰濃縮する条件を考慮した、ステンレス 鋼の腐食進展評価手法を構築することを目的として、溶液組成及び運転条件が腐食に及ぼ す影響を明らかにするために、腐食試験を行った。その際に、腐食に及ぼす酸化性金属イオ ンの酸化還元や硝酸由来の化学種の影響を評価するために、代表的な条件における亜硝酸 濃度や酸化性金属イオンの原子価別濃度等の試験データの取得及びシミュレーション計算 手法を用いた考察を行った。さらに、実機環境の評価のために、ネプツニウムを用いた価数 変化データ及び電気化学データを取得した。また、実機環境を想定してネプツニウムを用い た腐食試験データを取得し、バナジウム等の模擬金属イオンを使用した試験結果の検証及 び腐食進展評価手法の構築に反映した。

平成28年度は、非放射性模擬金属イオンを用いた腐食試験データ取得を継続し、腐食進 展評価手法を構築した。実機腐食環境の評価のためのネプツニウムを用いた腐食試験デー タの取得を継続実施し、その結果を腐食進展評価手法の構築に反映した。また、今後の腐食 進展評価手法の高度化のための技術課題を整理した。

①溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験

- a. 非放射性模擬金属イオン(バナジウムやクロム等)を用いた腐食試験を行い、酸化性
 金属イオンの種類や温度が腐食速度に及ぼす影響を調べることにより、腐食進展評価
 手法の構築に必要なデータを取得した。
- b. 硝酸溶液中の酸化性金属イオンの酸化還元挙動や硝酸由来の化学種の腐食への影響 を検討するため、気相への硝酸由来の化学種の移行挙動試験を行った。
- c. シミュレーション計算手法を用いて、気液間の化学種の移行挙動を考慮したモデルを 作成し、硝酸溶液中の酸化性金属イオンの濃度を予測した。さらに、b.の実験結果と 比較し、腐食に及ぼす酸化性金属イオンや硝酸由来の化学種の挙動の影響を考察した。
- d. 溶液の沸騰現象がステンレス鋼腐食に及ぼす影響を文献等により調査するとともに、 シミュレーション計算手法を用いてモデルを作成し評価した。

②ネプツニウムを用いた腐食試験

- a. ネプツニウムを含む硝酸溶液を作成し、腐食試験を実施し、ステンレス鋼腐食速度に 及ぼす温度及びネプツニウム濃度の影響に関する試験データを取得した。なお、試験 に伴い発生した放射性廃棄物は、受託者の責任において適切に処理・処分した。
- b. ネプツニウムの腐食加速への濃度依存性の影響を調べ、バナジウムの効果と比較した。 比較結果に基づき、ネプツニウムの腐食加速効果を考慮した腐食進展評価手法を構築 した。
- 1.3.2. 環境割れに関する試験研究 環境割れに関する試験研究では、最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム

製の加熱機器であるプルトニウム濃縮缶を想定し、数百 g/L の高濃度プルトニウムを含む 沸騰硝酸溶液の環境中での応力腐食割れの発生条件及び発生機構に関する技術的情報を取 得することを目的として、高濃度プルトニウム硝酸溶液中におけるジルコニウムの腐食環 境を電気化学測定により調べるとともに、同等の腐食環境を非放射性の模擬金属イオン及 び電気化学的により再現した硝酸溶液中で応力腐食割れ評価試験を行った。

また、ジルコニウム/タンタル/ステンレス鋼より構成される異材接合継手の水素ぜい 化割れに関する技術的知見を取得することを目的として、硝酸溶液中における水素吸収挙 動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・拡散挙動に関する試験を実施した。

平成28年度は、応力腐食割れについては、温度をパラメータとした電気化学データ取得 試験及び引張試験を行った。応力腐食割れ発生と変色皮膜成長との関係及び変色皮膜の生 成条件を確認するための試験を継続し、実機条件での応力腐食割れ発生可能性を検討した。 また、水素ぜい化割れについては、実機相当の異材接合継手や模擬合金を用いた試験を実施 し、割れ発生条件や発生個所について考察した。

- (1) ジルコニウム製機器の応力腐食割れ試験
 - ①実液模擬環境電気化学特性評価試験
 - a. 平成25年度にホットラボ内に設置した電気化学試験装置及び分光光度計並びに調整 したプルトニウム溶液を用いて、硝酸溶液を準備し、硝酸温度をパラメータとして、 ジルコニウムの電気化学特性に及ぼす影響を評価した。また、高腐食電位条件におい て生成され応力腐食割れ発生に寄与すると考えられる変色皮膜の生成臨界電位等に 関して、プルトニウムを含む硝酸溶液中においてジルコニウムの浸漬試験を実施し、 変色皮膜の発生の有無等を目視等により観察し、電気化学的に高腐食電位条件とし腐 食環境を模擬した試験方法の妥当性を検証した。なお、試験に伴い発生した放射性廃 棄物は、受託者の責任において適切に処理・処分した。

②実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験

- a. 硝酸温度をパラメータとして引張試験を実施し、破断時間の温度依存性を評価した。
 試験においては変色皮膜の生成に着目し、試験条件、変色皮膜生成及び割れ発生の関係に関するデータを取得した。さらに硝酸イオンの変色皮膜生成への影響を調べ、変
 色皮膜生成機構及び生成条件について検討した。
- (2) 異材接合継手の水素ぜい化割れに関する試験
 - 小素吸収ぜい化割れ評価試験
 - a. 実機相当の異材接合継手に対し、放射線環境下での水素ぜい化割れ評価試験と、電気 化学的に金属表面に水素を発生させた環境中にて硝酸溶液中における水素ぜい化の 評価試験を継続実施し、異材接合継手における水素ぜい化の発生の可能性を評価する

ためのデータを取得した。

- b. 実機異材接合部界面組成を模擬したジルコニウムータンタル合金を用い、放射線環境下での水素ぜい化割れ評価試験と、電気化学的に金属表面に水素を発生させた環境中にて硝酸溶液中における水素ぜい化の評価試験を継続実施した。上記 a. の異材接合継手の結果と比較し、割れ発生と吸収水素量の関係や割れ発生箇所について検討し、割れ発生機構を提示した。
- c. 平成 25~27 年度に実施した調査を取りまとめ、ジルコニウム製機器及び異材接合継 ぎ手において高経年化により顕在化すると考えられる劣化事象に関して検討した。

②発生条件検討のための基礎データ取得試験

a. 水素吸収特性評価試験

実機相当の異材接合継手及び接合部界面組成を模擬したジルコニウムータンタル合 金について、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 かにした。

b. 水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ量影響評価試験

実機相当の異材接合継手について、電気化学的な水素チャージを行い定応力引張試 験及び定ひずみ引張試験を実施し、水素吸収量と水素ぜい化割れの発生箇所との関係 を調べる試験を実施した。

c. 水素侵入·拡散特性評価試験

ジルコニウムータンタル合金を用いて水素浸入・透過試験を実施し、金属中おける水 素拡散速度及び水素拡散係数を評価した。また、ジルコニウム/タンタル界面における 水素移行の可能性について検討した。

1.4. 実施体制

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

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

2. 腐食に関する試験研究

本章では、減圧操作により沸点を下げて加熱濃縮する商用再処理施設の高レベル廃液濃 縮缶を主とするステンレス鋼製機器の腐食事象に関する試験研究を行った。

商用再処理施設の"高レベル廃液濃縮缶"(以下"濃縮缶"と記す)^(参2.1-1,2)は、2 基設置 された濃縮缶はいずれもケトル型であり、英国の高レベル廃液蒸発缶(Highly Active Evaporator)とほぼ同じ構造で、減圧条件で蒸発濃縮を行うものである。蒸気加熱コイルは 6 つの加熱コイル(上部及び下部それぞれに3つのコイル)と底部蒸気ジャケットがある。 高さは約 12m、外形は3.4m、容積は約 22m³である。材料は、再処理規格の極低炭素ステン レス鋼 R-SUS304ULCが用いられている。加熱蒸気は130℃、蒸発缶内部は約7kPa(約50Torr) の減圧で、溶液温度は約 50℃である。

濃縮缶は、Pu,Uを分離し取り除いた後の抽出廃液を濃縮し、減溶処理するステンレス鋼 製の機器であるので、この濃縮缶で取り扱う濃縮液は、硝酸濃度が高く、腐食を加速させる 効果のある使用済燃料由来の高酸化性金属イオンを高濃度含有し、濃縮による濃度変化や 沸騰の影響も伴う。そのため、濃縮缶は複雑かつ厳しい腐食環境にあると考えられる。そこ で本研究では、腐食進展評価式を策定するとともに、事業者の高経年化対策の評価のための 技術的根拠として整備することを目的とした。

そのために、濃縮液組成を考慮した金属イオン(非放射性模擬金属イオン及びネプツニウム)を用いた腐食データとこれまでに得られた知見から、腐食進展機構と影響因子について 整理した。これをもとに腐食進展評価手法の構築として評価式を策定した。また、今後の腐 食進展評価手法高度化のための技術課題の整理を行った。

2.1 沈殿物 (デポジット)の腐食への影響

濃縮缶の運転中に生成するデポジットの腐食への影響を評価するために、非放射性の模擬高レベル廃液を用いたデポジットを試作し、その性状を調査すると共に、模擬デポジット を用いた腐食試験を実機相当条件において減圧下での沸騰浸漬腐食試験を実施した。

2.1.1 模擬デポジットの試作及び物性評価

①濃縮缶で生成が想定されるデポジット

濃縮缶に供給される抽出廃液には、抽出剤である TBP(トリブチルリン酸)の放射線によ る分解生成物であるリン酸が含まれ、後述するように沈殿の挙動に影響を及ぼすことが考 えられる。このように比較的低温で減圧濃縮を行う場合は、ストロンチウム-バリウム硝酸 塩 (SrBa (NO₃)₄)の沈殿物が生成する^(参2.1-3)。もし抽出剤に由来するリン酸が含まれる場合 には、モリブドリン酸(PMo12040³⁻)が沈殿する^(参 2.1-3,4)。これらの沈殿物は、濃縮中の濃縮 度の増加に伴って生成量が増加する^(参 2.1-3)。なお、実際の抽出廃液に含まれるストロンチウ ムは、ベータ崩壊に伴う崩壊熱により自己発熱していると考えられる。一方、東海再処理施 設の"高放射性廃液蒸発缶"(以下"蒸発缶"と記す)^(参2.1-5)では、2 基設置された蒸発缶は いずれもケトル型であり、蛇行した羊腸管の形状をした蒸気加熱配管が上段、中段、下段の 3 つある。また、底面と側面にはそれぞれ加熱ジャケットがある。材料は、25Cr-20Ni 系の URANUS65 ステンレス鋼が用いられている。仏国の高レベル廃液の蒸発缶と同じくホルムア ルデヒドを用いた硝酸分解プロセスを採用し、常圧で硝酸濃度を約 3mo1/L に維持しながら 高レベル廃液の濃縮を行っている。この条件で蒸発濃縮を行うと、モリブデン酸ジルコニウ ム (ZrMo₂0₇(0H)₂(H₂0)₂)の沈殿が生成する^(参 2.1-4,6)。モリブデン酸ジルコニウムは、低硝酸 濃度、高温の条件で沈殿する^(参 2.1-3)ため、沈殿を抑えるには酸濃度を約 6mo1/L 等に高くす る必要がある(*2.1-4)。なお抽出廃液にリン酸が含まれる場合で、減圧濃縮ではなく常圧濃縮 を行った場合には、リン酸ジルコニウムの沈殿が生成すると報告されている(*2.1-7)。したが って、リン酸が含まれる場合の沈殿挙動は、温度、濃縮度、硝酸濃度などの条件によって変 化すると考えられる。以上のような沈殿は、濃縮缶内下部や下流の配管等へ移行し、滞留部 等に付着すると考えられる。

以上の調査結果に基づき、沈殿の種類と生成条件の関係をまとめ、文献情報から得られた 沈殿の粒径や溶解法を追記したものを表 2.1.1-1 に示す^(参 2.1-3,4,7,11)。モリブデン酸ジルコ ニウムの生成にリン酸が必要か否かについては現時点での知見がないため、コメントなし とした。減圧濃縮運転の濃縮缶の場合は、主にストロンチウム-バリウム硝酸塩が沈殿生成 物と考えられる。

②試作方法

高レベル濃縮缶の濃縮運転中に生成し沈殿するデポジットを、以下様に試作した。

a. 原料溶液

再処理事業者の報告書^(参 2.1-7)をもとに算出した表 2.1.1-2 に示す抽出廃液組成のうち、 沈殿物生成に影響がないと報告されている核種(Se、Ag、Cd、Sn、Sb)^(参 2.1-7)を除外したも のを原料溶液組成とし、105Lの原料溶液を調整した。

b. 試験装置及び運転方法

商用再処理施設の濃縮行程は、ステンレス鋼製の濃縮缶の腐食量を低減するために、減 圧・沸騰条件で運転している。公開情報^(参2.1-8)によると、50℃前後で沸騰する様に系内を 減圧(絶対圧で約 7kPa)している。また、濃縮運転の工程は濃縮缶への抽出廃液の液張り から、濃縮廃液の払出しまでのサイクルを1バッチとして行われている。濃縮缶に抽出廃液 を供給した後、管内を減圧し加熱を始め、液位を一定に保つよう蒸発に伴う減容分の抽出廃 液を供給し、所定の倍率まで濃縮運転を行う。濃縮後、冷却しながら容器内を常圧に戻し、 酸濃度を下げるため希釈して次工程に払い出す。

本研究では、上記に示す実機運転条件に沿った条件でデポジットを試作するため、図 2.1.1-1に示すような装置を使用し、表 2.1.1-3に示す運転条件で濃縮試験を行った。供給 液タンクに原料溶液 105Lを入れ、供給ポンプで供給速度を調節してセパラブルフラスコに 供給した。フラスコはマントルヒーターを用いて加熱し、所定の蒸発速度になるよう電流値 を制御した。濃縮運転中は蒸発量と供給量が等しくなるようにするため、濃縮容器中の液量 を常に一定量に保持するように調節し試験運転を行った。溶液より出てきた蒸気はコンデ ンサで凝縮され、回収容器内に貯留された。運転中は常に真空ポンプで 7kPa になるよう減 圧した。50 倍濃縮になる様、液量が 2L 付近になった時点で試験を終了した。

c. 濃縮液及び沈殿物等の分析方法

濃縮溶液について、滴定法で酸濃度の測定、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(以下、「ICP-AES」とする)及び誘導結合プラズマ質量分析計(以下、「ICP-MS」とする)を用いて 添加した元素の濃度測定、キャノン-フェンスケ法による粘度測定、比重瓶を用いた密度の 測定を行った。また、沈殿物は、走査型電子顕微鏡(以下、「SEM」とする)及びエネルギー 分散型 X 線分光法(以下、「EDX」とする)による粒径測定と元素分布観察を行い、X 線回折 により沈殿物の化学形態を調査した。また、王水を用いて溶解処理した後に、ICP-AES 及び ICP-MS を用いて元素濃度測定を行った。

③試作結果

図 2.1.1-2 に濃縮試験中の溶液及び沈殿物の写真を示す。濃縮試験は約 312 時間行った。その間、濃縮容器内の圧力を 7kPa、濃縮溶液の温度を平均 52.5℃に一定に保った。 使用した原料溶液は 105L で、濃縮試験終了後に 1.90L の濃縮溶液を得たので、実際の濃 縮度は 55.2 倍である。濃縮試験開始時より沈殿物が生成し、フラスコ底面に蓄積してい るのがわかる。

また、濃縮中の上澄み液の酸濃度測定結果を表 2.1.1-4 に示す。最大 9.14mol/L で、終 了時は 6.77mol/L であった。 濃縮終了後、沈殿物及び上澄み液(以下、「濃縮溶液」とする)の全てをメスシリンダーに移し替え、10日間静止し、濃縮液と沈殿層に分離した。採取した沈殿層は、さらに遠心分離により図 2.1.1-3 に示すような沈殿物とゲル状の液体に分離し、それぞれを乾燥させた。乾燥後の沈殿物の総量は 67.5g であった。

④物性調査結果

a. 濃縮溶液の物性分析結果

図 2.1.1-4 に濃縮溶液中の各元素の濃度分析結果を、図 2.1.1-5 に濃度分析結果から算 出される濃縮溶液中の各元素のモル数と原料溶液に添加したモル数との比較を示す。図 2.1.1-5 における 100%とは、原料溶液に添加した量が全量濃縮溶液中に存在する事を指 す。この図 2.1.1-5 の結果より、Ba、P、Sr、Mo、Sn、Cs が濃縮前と比較し濃度が大きく 減少している。また Se、Zr、Rb、Rh、Pd、Sb、Te なども濃度の減少が確認された。

表 2.1.1-5 に濃縮溶液の密度よび粘度測定結果を示す。濃縮試験温度付近の 50℃で、密度は 1.4003g/cm³、粘度は 1.916×10⁻³Pa・s であった。

b. 沈殿物の物性分析結果

前述のように、沈殿層からはゲル状の物質と固形の沈殿物の2種類に分離した。

沈殿物は、王水を用いて加熱し、残った残渣はさらに硝酸と過酸化水素の混合溶液によ り溶解させ、各元素の定量分析を行った。図2.1.1-6に採取した沈殿物1gに対する濃度 分析結果を示す。Ba、Sr、Mo、P、Cs、Zrが多く検出された。図2.1.1-7に沈殿物のSEM 像を示す.図2.1.1-8にEDXによる元素分布測定結果を示す。沈殿物は粒径の大きいもの と小さいものが観察された。粒径の大きいものは、10~50µmの粒径でBa及びSrを含む結 晶であった。また、小さい粒子は、数µmの立方体の結晶で主にMoやZrが検出された。 図2.1.1-9に沈殿物のX線回折結果を示す。主にBa-Srの硝酸塩のピークが検出され、同 時にBa-Zr酸化物やMo酸化物も検出された。これらの結果より、沈殿物は粒径10µm以上 のBa-Sr硝酸塩と粒径が数µmのMoやZrを含む酸化物の2種類であることがわかった。

ゲル状の物質は、60℃で減圧乾燥させ、SEM 観察及び EDX による元素分析を行った。図 2.1.1-10 に SEM 観察及び EDX による元素分析結果を示す。主に Mo、Zr を含む酸化物が観 察された。

4 北を席る	国・十字に		生成	条件		来: 22	十二次の第二次の第二人
土风初見石	11C+T	温度	硝酸	濃縮度	リン酸	111年	/仓 /吁 /五
ストロンチウム・バリウム硝酸塩	SrBa(NO ₃) ₄	≧ 80°C	MS	≧5-10倍	不要	数十µm	6M以下の硝酸溶液または水
モリブドリン 酸 (12-モリブド-1リン酸)	[H ⁺ or Cs ⁺] ₃ • PMo ₁₂ O ₄₀ ³⁻	≧ 80 °C	MS ⊴I	≧5-10倍	必要	20-40µm	情素般だよし
モリブデン酸ジルコニウム	ZrMo ₂ O ₇ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂	≧ 50°C	M6 M	≦ 20倍	I	1-2µm	強アルカリ水溶液でモリブデン酸を溶解 させたのち、グル 状となった水酸化ジル コニウムを酸性水溶液に溶解
リン酸ジルコニウム	ZrH4O(PO4)2·2H2O	画	MS ≡	不明	必要	不明	情報ない
				洪	0 硝酸濃	度の単位M	= mol·dm³

表2.1.1-1 高レベル廃液の濃縮時に生成する沈殿の種類と生成条件の概要

元素	g/L	mol/L	検討事項	化学形態
H^+		3		HNO ₃
Н			ガス成分のため除外	
Se	6.13E-03	7.77E-05		H_2SeO_4
Br			ガス成分のため除外	
Kr			ガス成分のため除外	
Rb	4.13E-02	4.84E-04		RbNO ₃
Sr	8.97E-02	1.02E-03		$Sr(NO_3)_2$
Y	5.02E-02	5.64E-04		$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Zr	3.90E-01	4.27E-03		Zr0(N0 ₃) ₃ • 2H ₂ 0
Nb	3.64E-07	3.92E-09	微量のため除外	
Mo	3.61E-01	3.76E-03		$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$
Tc	8.17E-02	8.34E-04	放射性のため除外	
Ru	2.38E-01	2.36E-03		$Ru(NO_3)_3$
Rh	4.57E-02	4.44E-04		$Rh(NO_3)_2$
Pd	1.48E-01	1.39E-03		$Pd(NO_3)_2$
Ag	8.57E-03	7.95E-05		$AgNO_3$
Cd	1.07E-02	9.53E-05		$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
In	1.48E-04	1.29E-06	微量のため除外	
Sn	6.25E-03	5.27E-05		$Na_2SnO_4 \cdot 3H_2O$
Sb	1.22E-03	1.00E-05		Sb_2O_3
Te	5.16E-02	4.04E-04		$H_6 TeO_6$
Ι			ガス成分のため除外	
Xe			ガス成分のため除外	
Cs	2.82E-01	2.12E-03		$CsNO_3$
Ba	1.79E-01	1.30E-03		$\operatorname{Ba}(\operatorname{NO}_3)_2$
La	1.30E-01	9.37E-04		La (NO ₃) ₃ • 6H ₂ 0
Ce	2.60E-01	1.85E-03		Се (NO ₃) ₃ • 6Н ₂ О
Pr	1.19E-01	8.45E-04		Pr (NO ₃) ₃ • 6H ₂ O
Nd	4.36E-01	3.02E-03		$\operatorname{Nd}(\operatorname{NO}_3)_3 \cdot 6H_2O$
Pm	4.47E-03	3.08E-05	放射性のため除外	2-
Sm	8.49E-02	5.65E-04		$\operatorname{Sm}(\operatorname{NO}_3)_3 \cdot 6H_0O$
Eu	1.49E-02	9.82E-05		$ Eu (NO_3)_3 \cdot 6H_20 $
Gd	1.36E-02	8.63E-05		$\begin{array}{c} \operatorname{Gd}\left(\operatorname{NO}_{3}\right)_{3} \bullet \\ \operatorname{6H}_{2} \mathrm{O} \end{array}$
Tb	2.57E-04	1.62E-06	微量のため除外	<i>u</i>
Dy	1.30E-04	8.11E-07	微量のため除外	
U		-	全量回収と仮定し除外	
Np	5.23E-02	2.21E-04	放射性のため除外	

表 2.1.1-2 抽出廃液の組成

Pu	2.74E-03	1.12E-05	放射性のため除外	
Am	4.52E-02	1.86E-04	放射性のため除外	
Cm	3.44E-03	1.39E-05	放射性のため除外	
Cr	2.60E-02	5.00E-04	腐食生成物として考慮	Cr (NO ₃) ₃ • 9H2O
Fe	1.00E-01	1.79E-03	腐食生成物として考慮	Fe (NO ₃) ₃ • 9H2O
Р	8.00E-03	2.58E-04	TBP 分解生成物として考慮	H_3PO_4

項目	条件
圧力	7 kPa(絶対圧)
濃縮率	50 倍
濃縮速度	5.5 ml/min
濃縮液量	2 L
原料液量*1	50 L
百兆[法知己*1	硝酸バリウム 1.17E-2 M
原科被組成 ¹¹ (4.5倍濃度)	硝酸ストロンチウム 9.18E-3 M
	酸濃度 3 M

表 2.1.1-3 減圧濃縮法による試験条件

表 2.1.1-4 濃縮中の上澄み液の酸濃度測定結果

濃縮時間(時	測定値		
間)	$(mo1/dm^3)$		
0	3.05		
120	9.03		
192	9.14		
312	6. 77		

表 2.1.1-5 濃縮溶液の密度及び粘度測定結果

温度 (℃)	密度 (g/cm3)	動粘度 (cSt)	粘度 (cP)
40	1.4098	1.640	2.312
50	1.4003	1.368	1.916
60	1.3927	1.134	1.581







図 2.1.1-2 濃縮試験中の溶液及び沈殿物の写真



図 2.1.1-3 沈殿層の遠心分離後の様子



図 2.1.1-4 濃縮試験後の濃縮溶液中の各元素の濃度分析結果



図 2.1.1-5 濃縮溶液中の各元素のモル数と原料溶液に添加したモル数との比較



図 2.1.1-6 沈殿物 1g に対する各元素の濃度



図 2.1.1-7 沈殿物の SEM 像





図 2.1.1-8 沈殿物の EDX 分析結果







図 2.1.1-10 ゲル状物質の SEM 像及び EDX 分析結果

2.1.2 腐食試験用模擬デポジットの試作

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

① 模擬デポジットの試作方法

本研究では、Ba-Sr 硝酸塩のみを得る事を目的としており、原料溶液には硝酸バリウム及 び硝酸ストロンチウム試薬を含有させた硝酸濃度 3mol/L(以下、3M)の水溶液を用いた。ま た、析出方法として、濃縮缶運転と同様の減圧濃縮により沈殿させる方法(減圧濃縮法)と 原料溶液に酸を加えて沈殿させる方法(酸添加法)の2つが考えられる。減圧濃縮法は、平 成 25 年度試作方法と同じであるので得られる析出物の形状や組成が近いと予想されたが、 析出量が極めて少ないために、必要量を得るまでに時間がかかる事が問題となる。一方酸添 加法は短時間で大量に析出物を生成させる事が可能である。そこで、本研究では、減圧濃縮 法により上記原料溶液から得られる硝酸塩の形状と組成が、平成 25 年度試作の模擬デポジ ット中の Ba-Sr 硝酸塩と同等であり原料溶液の妥当性を確認すると共に、試験条件を検討 した上で酸添加法により 1kg 以上の試作デポジットを得ることとした。

a. 減圧濃縮法による硝酸塩析出試験方法

試験条件を表 2.1.2-1 に、試験に使用した装置模式図を図 2.1.1-1 に示す。3M 硝酸ベースの原料溶液を減圧雰囲気の濃縮容器に供給しながら、水及び硝酸蒸気を別容器に凝縮水として回収した。濃縮終了後は濃縮容器の減圧を解除して液温を保ちながら1 晩静置した。 液温を保ちながらポンプで液相を除き、容器中の析出物を空気パージのもと 60℃で乾燥した。分離した液相は同じく放冷して、液相からの析出物を分離・乾燥し、回収した。

b. 酸添加法による硝酸塩析出試験方法

試験条件を表 2.1.2-2 に、試験に使用した装置外観写真を図 2.1.2-1 に示す。濃度比が平 成 25 年度研究内で検討した濃縮缶に流入する抽出液条件と同等の Ba:Sr=1:0.77 になる様、 硝酸バリウム及び硝酸ストロンチウムを飽和状態まで溶解させた水溶液を原料溶液として 準備し、その原料溶液を試験容器内で 60℃に加熱した。そこに 60%硝酸を添加して 8M の濃 度になる様調製した。30 分程度撹拌した後、温度を 60℃に保持したまま 15 時間程度静置 し析出物を沈殿させた。その後液温を保持したまま液相と析出物を分離・乾燥させ、回収し た。これを必要量の析出物を回収するまで繰り返し行った。

② 試作結果

a. 減圧濃縮法による試作結果

濃縮過程で生成した析出物を約 97g、溶液冷却中に生成した析出物を極微量回収した。図 2.1.2-2 に濃縮運転中に生成した析出物の XRD 分析結果、図 2.1.2-3 に冷却中に生成した析 出物の XRD 分析結果を示す。これにより、濃縮過程で生成した析出物は化学形態が Ba0.75Sr0.25(NO₃)₂ または Ba(NO₃)₂であり、冷却中に生成した析出物は Ba0.25Sr0.75(NO₃)₂ または Ba0.5Sr0.5(NO₃)₂であることがわかった。

図 2.1.2-4 に濃縮運転中に生成した硝酸塩の SEM 像、及び図 2.1.2-5 に冷却中に生成し た硝酸塩の SEM 像を示す。図 2.1.2-4 より、濃縮運転中に生成した硝酸塩は粒径が 50µm よ り小さく、さらに複数の粒子が固化しているものも観察された。また、わずかに回収された 冷却中に生成した硝酸塩は 50µm よりも小さい物からそれより大きい粒子まで様々であった。

b. 酸添加法による試作結果

酸添加法により生成した析出物の XRD 分析結果を図 2.1.2-6 に示す。得られた析出物は Ba0.75Sr0.25(NO₃)₂と同定された。図 2.1.2-7 に得られた硝酸塩の SEM 像を示す。粒径は数 µm 程度のものから 100µm 程度のものまで様々である。粒径の大きさには違いがあるものの、 組成は同程度であり、酸添加法により試作した硝酸塩を模擬デポジットとして、腐食試験に 使用する。

③ 熱伝導率測定及び温度影響評価

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

表 2.1.2-3 に熱伝導率及びかさ密度の測定結果、図 2.1.2-8 に大気中における熱伝導率 測定結果を示す。室温から 85℃までの大気中での熱伝導率温度依存性を取得した。

今回得られた熱伝導率測定結果は大気中であるが、参考値として本結果を使って、以下のような系での温度評価(有限要素法を使った数値解析)を行った。概略図を図 2.1.2-9 に示す。

- ・ 円盤状の試験片と筒状の溶液部及びデポジット層が存在
- ・ 試験片下部より温度一定として加熱
- ・ 溶液部と系外との境界温度は T=25℃(室温)
- 液の流れ:自然対流 Boussinesg 近似
- ・ 溶液部のパラメータ:H₂0のパラメータを利用
- ・ 試験片分のパラメータ: SUS304 鋼のパラメータを利用
- ・ デポジット:硝酸バリウム試薬

図 2.1.2-10 に径方向の試験片最表面(接液面)の温度計算結果、図 2.1.2-11 に軸方向溶

液中の温度計算結果を示す。デポジットの様な熱伝導率が低い堆積物が試験片表面に存在 する場合、試験片下部より加熱する伝熱部では、試験片表面で最大約5℃程度の温度上昇が 推測された。

項目	条件
圧力	7kPa(絶対圧)
温度	沸騰条件
濃縮度	50 倍
濃縮速度	7.92L/day

表 2.1.2-1 試作条件

表 2.1.2-2

	項目	条件		
原料溶液	硝酸バリウム濃度	0.781 M		
	硝酸ストロンチウム濃度	0.601 M		
液量		5L		
液温度		60°C		
調整濃度		8 M		
硝酸添加	添加速度	>3.8 L/min		
	添加時間	約2 min		
析出温度0)保持時間	15 hr		

表 2.1.2-3 熱伝導率、かさ密度の測定結果

= 1 +1×1	熱	、伝導率(W/mK))	かさ密度
译 八个半	25°C	55°C	85℃	g/cm^3
硝酸バリウム試薬	0.249	0.251	0.259	2.11
平成 25 年度試作デポジット	0.117	0.142	0.168	1.29
Ba-Sr 硝酸塩	0.144	0.147	0.152	1.33



図 2.1.2-1 酸添加法の試験装置外観



図 2.1.2-2 濃縮運転中に生成した析出物の XRD 分析結果



図 2.1.2-3 冷却中に生成した析出物の XRD 分析結果



図 2.1.2-4 濃縮運転中に生成した硝酸塩の SEM 像



図 2.1.2-5 冷却中に生成した硝酸塩の SEM 像





図 2.1.2-7 得られた硝酸塩の SEM 像



図 2.1.2-8 デポジットの大気中での熱伝導率測定結果





図 2.1.2-10 径方向の試験片最表面(接液面)の温度計算結果





2.1.3 模擬デポジットを用いた減圧下浸漬腐食試験

デポジットの腐食速度への影響を確認する為に、2.1.2 で製作した模擬デポジットを用い た減圧下浸漬腐食試験を行い、ステンレス鋼の腐食速度を取得した。

試験方法

供試材料は、実機に使用されている R-SUS304ULC 鋼(再処理規格極低炭素ステンレス鋼) と基本組成がほぼ同等である、平成 24 年度に作成した R-SUS304ULC 鋼である。供試材料の 化学組成を表 2.1.3-1 に示す。この SUS304ULC 鋼の板材より長さ 10mm、幅 10mm、厚さ 5mm 及び長さ 50mm、幅 10mm、厚さ 5mm の角材を切り出し、支持用の穴をあけ、試験片とした。 この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定及び重量測定後に浸漬腐食 試験に供した。

腐食試験用模擬溶液には、平成 25 年度において実施した非放射性模擬高レベル廃液を使 用した腐食試験と同様に、高レベル廃液を想定した溶液を使用した。高レベル廃液含有金属 成分のうち、腐食に寄与すると報告されている物質として Np, Pu, Ru, Ce, Fe, Cr を選定 し、さらに放射性物質の Pu 及び Np を非放射性模擬の V で代替した表 2.1.3-2 に示す組成 の試験溶液を使用した。堆積物として上記 2.1.2 において製作した模擬デポジットである Ba-Sr 硝酸塩を使用した。減圧浸漬腐食試験装置は 2.1.2 と同様のものを使用した。長さ 10mmの試験片3個と長さ50mmの試験片1個を図2.1.3-1の様にセパラブルフラスコ内に配 置し、下部にある試験片2個が埋まる深さの Ba-Sr 硝酸塩を投入し堆積層とした。堆積層 の高さは、すべての試験で同等の 3cm とした。長さ 50mm の試験片は、半分が堆積層内に埋 まるように配置した。その後静かに腐食試験用模擬溶液 500mL をセパラブルフラスコに注 入した。セパラブルフラスコ上部に内部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の 蒸気を還流できるようにした。また、コンデンサを通して減圧ポンプと接続し、セパラブル フラスコ内を減圧状態で一定に調節できるようにした(図 2.1.3-2)。試験はバッチ制で行 い、腐食試験用模擬溶液はバッチ毎に更新した。また、試験片はバッチ間で、試験片重量測 定、表面観察を行った。試験溶液温度は 100℃とし、内部の圧力を各条件に維持し他のち、 液温をマントルヒーターで昇温を開始した。堆積物の激しい舞い上がりを軽減するため、沸 騰圧力よりわずかに下げ、激しい沸騰を抑えた溶液条件で試験を行った。

② 試験結果

240 時間腐食試験後の試験片外観写真を図 2.1.3-3 に、240 時間腐食試験後の試験片表面 SEM 像を図 2.1.3-4 に示す。いずれの条件においても、全面において粒界腐食が確認され、 結晶粒の脱落が認められた。

バッチ毎の重量減少量より算出した腐食速度の経時変化を図 2.1.3-5 に示す。腐食速度 は時間経過とともに増加し、3 バッチ目で一定となる傾向であった。堆積層中に全て浸漬さ せた場合の腐食速度のみが他の条件と比較し、腐食速度が低くなる結果となった。

	С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr
SUS304ULC 鋼	0.009	0.38	1.11	0.012	0.002	10.63	18.43
規格値	<0.020	<1.00	<2.00	<0.045	<0.030	9.00-13.00	18.00-20.00

表 2.1.3-1 供試材料 (SUS304ULC 鋼)の化学組成 (mass%)

表 2.1.3-2 腐食試験用模擬溶液の組成

元素	g/dm^3	${\rm mo1/dm^3}$	添加試薬
H^+		8	HNO ₃
Ru	11.9	0.118	$Ru(NO)(NO_3)_3$
Ce	15.6	0.111	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Cr	1.3	0.025	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Fe	5	0.0895	$\operatorname{Fe}(\operatorname{NO}_3)_3 \cdot 9H_20$
V	0.62	0.0122	$V_{2}O_{5}$
NO_3^-		1.51	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$


図 2.1.3-1 フラスコ内の試験片の様子



図 2.1.3-2 減圧浸漬腐食試験装置の外観写真

試験片 位置	100°C
 堆 積 物 中	
堆 積物/溶液 中	
溶 液 中	

図 2.1.3-3 240 時間腐食試験後の試験片外観写真

試験片位置	100°C
堆積物中	100μm
堆積物/溶液中	
溶液中	

図 2.1.3-4 240 時間腐食試験後の試験片表面 SEM 像





参考文献

- (参 2.1-1)日本原燃株式会社、再処理施設 分離建屋 高レベル廃液濃縮缶内の温度計保 護管内への高レベル廃液の漏えいについて(報告)(改正版)、平成 23 年 1 月 19 日 (改正)、"添付資料-23 ネプツニウムによるステンレス鋼の腐食について"
- (参 2.1-2)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、 p.145 (2008)
- (参 2.1-3) T. Izumida, F. Kawamura, "Precipitates Formation Behavior in Sumulated High Level Liquid Waste of Fuel Reprocessing", Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.27, No.3, pp.267-274 (1990)
- (参 2.1-4) M. G. Armstrong, Prof. G. Whillock, R. Field, Dr. B. Geddes, A. Fellerman, Dr. S. Shackleford, "NNL Case Study Overview: Maximising Plant Life-Time Extension of HA Evaporators for Nuclear Fuel Waste Processing", European Nuclear Conference ENC2012, Transactions - Fuel Cycle, Manchester, United Kingdom, December 9-12, 2012, Paper No. ENC2012-A0117, (2012)
- (参 2.1-5) 日本原燃株式会社ほか、"再処理施設における放射性核種の挙動"、JNFS R-91-001 改 1、平成 8 年 4 月
- (参 2.1-6)和田史博、"再処理プラントにおける信頼性向上技術"、材料と環境、Vol.48、 No.12、pp.771-775 (1999)
- (参 2.1-7) 近藤康雄、"使用済燃料の再処理に伴い生成する高レベル放射性廃液からの沈殿生成に関する研究"、大阪大学博士論文(1994) p.4,5,13
- (参2.1-8)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 (改正)、"添付資料-6 濃縮缶の設備と運転の概要"

2.2. 溶液組成及び運転条件の腐食への影響

2.2.1 模擬高レベル廃液を用いた腐食試験

実機の溶液条件のような、複数種の金属イオンが含有し、硝酸濃度や高酸化性金属イオン 濃度が変化する場合の腐食速度の検証として、模擬高レベル廃液を用いた試験データを取 得した。

① 浸漬腐食試験による腐食速度

a. 試験方法

試験溶液は 2.1.3 で述べた非放射性模擬高レベル廃液を参考に、表 2.2.1-1 に示す濃縮 初期および濃縮終了時を想定した溶液を使用した。

供試材料は、平成24年度に作成した R-SUS304ULC 相当材(組成:表2.1.3-1)である。 この R-SUS304ULC 鋼の板材より長さ10mm、幅10mm、厚さ5mm角材を切り出し、支持用の穴 をあけ、試験片とした。この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定お よび重量測定後に試験に供した。

減圧浸漬腐食試験装置の概略を図 2.2.1-1 に示す。試験片 2 個をセパラブルフラスコ内 に配置し、静かに試験溶液 200mL をセパラブルフラスコに注入した。セパラブルフラスコ上 部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の蒸気を還流できるようにした。試験液 の加熱にはマントルヒーターを使用し、先端が試験片近傍となる様に設置した熱電対と温 度調節器で温度一定になる様に制御した。また、フラスコはホットスターラー上に設置し、 撹拌子で撹拌させながら試験を行った。試験溶液温度は 30、55、60、80、100℃で、常圧で 試験を行った。腐食時間は、240 時間を 1 バッチとしたバッチ試験を行った。バッチ毎に腐 食試験用模擬溶液は更新した。試験片はバッチ間で、試験片重量測定、表面観察を行った。

b. 試験結果

図 2.2.1-2~4 に腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像を示す。いずれの条件 でも、粒界に沿って減肉する粒界腐食とその進行による結晶粒の脱落が観察された。

表 2.2.1-2 に各バッチ間の重量減少より算出した腐食速度の経時変化を示す。図 2.2.1-5 に腐食速度の温度依存性を示す。温度上昇と共に腐食速度は増加し、アレニウスの式を基 に腐食速度を整理し、全バッチの腐食速度の平均値を用いて算出した見かけの活性化エネ ルギーは表 2.2.1-3 の様に求める事ができた。また、それぞれの溶液ごとの腐食速度の比較 により、腐食速度は硝酸濃度の上昇、高酸化性金属イオン濃度の上昇により増大することが わかった。

② 電気化学試験による分極曲線

a. 試験方法

供試材料は、平成24年度に作成した R-SUS304ULC 相当材である。この R-SUS304ULC 鋼の 板材より長さ10mm、幅10mm、厚さ5mm角材を切り出し、Ti製の導電棒を差し込むネジ穴を つけた。試験溶液は、表2.2.1-1に示す組成の溶液を用いた。試験装置は図2.2.1-6の様に 電極を差し込む5個口のセパラブルフラスコを用い、内部液に飽和塩化カリウム溶液を用 いた銀塩化銀参照電極、Pt対極、試験片を作用極とした電気化学セルを用いた。試験溶液 は200mLとし、マントルヒーターで加熱した。ポテンショスタットを用いて加熱開始後2時 間自然浸漬電位(0PC)を測定した後、0PCより+0.05Vから0.33mV/secでカソード分極曲線 を、-0.05Vから0.33mV/secでアノード分極曲線をそれぞれ取得した。

b. 試験結果

図 2.2.1-7~9 に各試験溶液および温度での分極曲線を、図 2.2.1-10 に 100℃の分極曲線 の比較を示す。これより、以下の様な結果を得た。

- 腐食電位は、金属イオン含有や温度上昇により過不動態域に達している。
- 同一溶液条件において、温度が上がるにつれて腐食電位が貴な電位へ移行し、カソード・ アノード分極曲線いずれも電流密度が上昇した。
- 同一硝酸濃度における金属イオン濃度変化の影響では、アノード分極曲線は、参照として提示した硝酸単味溶液中のものと一致した。しかし、カソード分極曲線の結果から、 金属イオン濃度上昇により腐食電位が貴な電位へ移行し、さらに電流密度の上昇が確認され、カソード反応が促進されていることを示した。
- 同一金属イオン濃度における硝酸濃度変化の影響では、腐食電位が貴側へ移行するとともにカソード分極曲線の著しい電流密度の上昇が確認された。

以上より、金属イオン濃度が上昇によりカソード反応が促進され、さらに硝酸濃度が上昇 によりアノード反応よりも顕著なカソード反応促進の傾向を示すことがわかった。

元素	3M 硝酸	8M 硝酸	8M 硝酸	沃吉学英
	10 倍濃縮液	10 倍濃縮液	50 倍濃縮液	你加码采
H^+	3	8	8	HNO_3
Ru	0.0238	0.0238	0.118	$Ru(NO)(NO_3)_3$
Ce	0.0222	0.0222	0.111	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Cr	0.005	0.005	0.025	$\operatorname{Cr}(\operatorname{NO}_3)_3 \cdot 9\operatorname{H}_2 0$
Fe	0.0179	0.0179	0.0895	$\operatorname{Fe}(\operatorname{NO}_3)_3 \cdot \operatorname{9H}_2 \operatorname{O}$
V	0.0244	0.0244	0.0122	V_2O_5

表 2.2.1-1 非放射性模擬高レベル廃液の組成(mol/L)

表 2.2.1-2 試験結果 (バッチ間腐食速度(g/m²h))

試験溶液	温度	0-240h	240h-	480h-	720h-	960h-	1200h-	1440h-	1680h-
	(°C)		480h	720h	960h	1200h	1440h	1680h	1920h
3M 硝酸	60	0.005	0.007	0.008	_	-	-	-	-
10 倍	80	0.019	0.026	0.037	_			_	
濃縮液	100	0.243	0.362	0.407	_	-	-	_	-
8M 硝酸	60	0.015	0.017	0.028	_			_	
10 倍	80	0.148	0.236	0.241	_	Ι	Ι	_	Ι
濃縮液	100	0.647	0.980	1.790	_	-	-	-	-
	30	0.004	0.004	0.008	_			_	
8M 硝酸	55	0.032	0.039	0.051	0.077	0.062	0.076	0.080	0.103
50 倍	60	0.040	0.066	0.156	_	-	-	_	-
濃縮液	80	0.388	0.648	0.634	0.840	0.732	0.859	0.610	0.789
	100	1.677	2.278	2.155	2.095	2.064	2.097	2.066	2.191

表 2.2.1-3 見かけの活性化エネルギー

溶液条件	見かけの活性化エネルギー
	(kJ/mol)
3M 硝酸 10 倍濃縮液	100
8M 硝酸 10 倍濃縮液	104
8M 硝酸 50 倍濃縮液	82



図 2.2.1-1 減圧下浸漬腐食試験装置の概略図

	0-240h	240h-480h	480h-720h
60°C			
	100 μ m		
80°C			
100°C			

図 2.2.1-2 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像(3M 硝酸 10 倍濃縮条件)

	0-240h	240h-480h	480h-720h
60°C			
	100 μ m		
80°C			
100°C			

図 2.2.1-3 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像(8M 硝酸 10 倍濃縮条件)



図 2.2.1-4 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像(8M 硝酸 50 倍濃縮条件)

0-240h	240h-480h	480h-720h
100 <i>μ</i> m		
0.0401	(c) 60°C	4001 - 001
0-240h	240h-480h	480h-720h
720h-960h	960h-1200h	1200h-1440h
		and the second se
1440h-1680h	1680h-1920h	
-	1680h-1920h	

図 2.2.1-4 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像(8M 硝酸 50 倍濃縮条件)

0-240h	240h-480h	480h-720h
100 μ m		
720h-960h	960h-1200h	1200h-1440h
1440h-1680h	1680h-1920h	
_		

(e)100°C

図 2.2.1-4 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像(8M 硝酸 50 倍濃縮条件)



図 2.2.1-6 電気化学試験用測定セル



図 2.2.1-7 分極曲線 (R-SUS304ULC, 3M 硝酸 10 倍濃縮液)



図 2.2.1-8 分極曲線 (R-SUS304ULC, 3M 硝酸 10 倍濃縮液)



図 2.2.1-9 分極曲線 (R-SUS304ULC, 3M 硝酸 10 倍濃縮液)



図 2.2.1-10 分極曲線の比較(100℃)

2.2.2 溶液組成等の腐食への影響評価

腐食進展評価式策定のための基礎データ取得として、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ル テニウム(Ru)などの高酸化性金属イオン種を含む硝酸溶液中の腐食データを取得した。

① 浸漬腐食試験

a. 試験方法

試験溶液は表 2.2.2-1 に示すような濃度に調製した試験溶液を用いた。

供試材料は、平成 24 年度に作成した R-SUS304ULC 相当材(組成:表 2.1.3-1)である。 この R-SUS304ULC 鋼の板材より幅 10mm、厚さ 5mm、長さ 10mm または 30mm の角材を切り出 し、支持用の穴をあけ、試験片とした。この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂 し、寸法測定及び重量測定後に試験に供した。

浸漬腐食試験装置の概略を図 2.2.2-1 に示す。試験片 2 個をセパラブルフラスコ内に配置し、後静かに試験溶液 200mL をセパラブルフラスコに注入した。セパラブルフラスコ上部 に内部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の蒸気を還流できるようにした。加熱にはマントルヒーターを使用し、先端が試験片近傍となる様に設置した熱電対と温度調 節器で温度一定になる様に制御した。また、フラスコはホットスターラー上に設置し、撹拌 子で撹拌させながら試験を行った。

試験温度は、表 2.2.2-1 に示す各温度で、圧力は大気圧下で行った。腐食時間は、240 時間を 1 バッチとしたバッチ試験を行った。バッチ毎に腐食試験用模擬溶液は更新し、試験片はすべてのバッチ通して同じ物を使用した。試験片はバッチ間で、エタノールを用いた超音 波洗浄後に試験片重量測定、表面観察を行った。

b. 試験結果

図 2.2.2-2~6 に腐食試験後の試験片の外観写真及び表面 SEM 像を示す。いずれの条件で も、粒界に沿って減肉する粒界腐食が観察され、それが進行すると結晶粒が脱落する脱粒が 観察された。

図 2.2.2-7~11 にバッチ毎の重量減少より算出したすべてのバッチ間腐食速度の経過時 変化を示す。

溶液中の酸濃度及び各種金属イオン濃度は、中和滴定法及び誘導結合プラズマ(ICP)発 光分光法によって定量分析を実施し、試験前後で変化が無い事を確認した。

ここで得られた腐食速度を用いて、「2.5腐食進展評価式の策定」において議論する。

No.	硝酸濃度(mo1/L)	金属イオン,濃度(mo1/L)		試験温度(℃)
1	8.0	-		30, 60, 80, 100
2	8.0		0.00022	100
3	8.0		0.0022	30, 60, 80, 100
4	8.0	V	0.011	30, 60, 80, 100
5	8.0		0.055	100
6	3. 0		0.0022	30, 60, 80, 100
7	8.0		0.00236	100
8	8.0		0.0236	30, 60, 80, 100
9	8.0	Ru	0.118	30, 60, 80, 100
10	8.0		0.590	100
11	3.0		0.0236	30, 60, 80, 100
12	8.0		0.005	30, 60, 80, 100
13	8.0	Cr(III)	0.025	30, 60, 80, 100
14	3.0		0.005	30, 60, 80, 100
15	8.0	Cr(VI)	0.025	30, 60, 80, 100

表 2.2.2-1 溶液、試験条件



図 2.2.2-1 浸漬腐食試験装置図



図 2.2.2-2 8.0mo1/L 硝酸溶液中の浸漬腐食試験後試験片外観写真及び表面 SEM 像



図 2.2.2-2 8.0mo1/L 硝酸溶液中の浸漬腐食試験後試験片外観写真及び表面 SEM 像

試験温度	0-240h	240h-480h	480h-720h
(°C)			
100			
	1 <u>00 µ</u> m		





(b)8.0mo1/L 硝酸+0.0022mo1/LV



(b)8.0mo1/L 硝酸+0.0022mo1/LV図 2.2.2-3 V 含有硝酸溶液中の浸漬腐食試験後試験片外観写真及び表面 SEM 像



試験温度	0-240h	240h-480h	480h-720h
(°C)			
100			
	100 μ m		

(c) 8.0mo1/L 硝酸+0.011mo1/LV

試験温度 (℃)	0-240h	240h-480h	480h-720h
100			
	100 μ m		

(d) 8.0mol/L 硝酸+0.055mol/LV



(e) 3.0mo1/L 硝酸+0.0022mo1/LV図 2.2.2-3 V 含有硝酸溶液中の浸漬腐食試験後試験片外観写真及び表面 SEM 像

試験温度	0-240h	240h-480h	480h-720h
(°C)			
100			
	<u>100 и</u> т		

(e) 3.0mo1/L 硝酸+0.0022mo1/LV



(b)8.0mo1/L 硝酸+0.0236mo1/LRu



(b)8.0mo1/L 硝酸+0.0236mo1/LRu 図 2.2.2-4 Ru 含有硝酸溶液中の浸漬腐食試験後試験片外観写真及び表面 SEM 像



(c) 8.0mo1/L 硝酸+0.118mo1/LRu図 2.2.2-4 Ru 含有硝酸溶液中の浸漬腐食試験後試験片外観写真及び表面 SEM 像



(c) 8.0mol/L 硝酸+0.118mol/LRu



(d) 8.0mo1/L 硝酸+0.590mo1/LRu



(e) 3.0mol/L 硝酸+0.0236mol/LRu図 2.2.2-4 Ru 含有硝酸溶液中の浸漬腐食試験後試験片外観写真及び表面 SEM 像

試験温度	0-240h	240h-480h	480h-720h
(°C)			
100			
	1 <u>00 μ</u> m		

(e) 3.0mo1/L 硝酸+0.0236mo1/LRu



(a)8.0mol/L 硝酸+0.005mol/LCr(III)

図 2.2.2-5 Cr(III)含有硝酸溶液中の浸漬腐食試験後試験片外観写真及び表面 SEM 像

試験温度	0-240h	240h-480h	480h-720h
(°C)			
100			
	100 μ m		

(a)8.0mol/L 硝酸+0.005mol/LCr(III)

図 2.2.2-5 Cr(III)含有硝酸溶液中の浸漬腐食試験後試験片外観写真及び表面 SEM 像


(b)8.0mo1/L 硝酸+0.025mo1/LCr(III)



(b)8.0mo1/L 硝酸+0.025mo1/LCr(III)



(c)3.0mol/L 硝酸+0.005mol/LCr(III)

試験温度	0-240h	240h-480h	480h-720h
(°C)			
100			
	1 <u>00 μ</u> m		

(c)3.0mol/L 硝酸+0.005mol/LCr(III)



(a)8.0mo1/L 硝酸+0.025mo1/LCr(VI)



(a)8.0mo1/L 硝酸+0.025mo1/LCr(VI)



図 2.2.2-7 8.0mo1/L 硝酸溶液中のバッチ間腐食速度







(e) 3. 0mo1/L 硝酸+0. 0022mo1/LV図 2. 2. 2-8 V 含有硝酸溶液中のバッチ間腐食速度







(e)3.0mo1/L 硝酸+0.0236mo1/LRu図 2.2.2-9 Ru 含有硝酸溶液中のバッチ間腐食速度



(c) 3. 0mol/L 硝酸+0. 005mol/LCr(III)図 2. 2. 2-10 Cr(III)含有硝酸溶液中のバッチ間腐食速度



図 2.2.2-11 8.0mol/L 硝酸+0.025mol/LCr(VI) 溶液中のバッチ間腐食速度

2.2.3 運転条件の腐食への影響評価

ここでは、運転条件の腐食への影響評価として、高レベル廃液濃縮缶特有の減圧沸騰に着 目し、同温の常圧及び減圧沸騰でステンレス鋼腐食速度に違いあるかを評価した。

① 減圧下沸騰浸漬腐食試験による腐食速度取得

a. 試験方法

試験溶液は非放射性模擬高レベル廃液(表2.1.1-に溶液組成)を使用した。

供試材料は、平成24年度に作成した R-SUS304ULC 相当材(組成:表2.1.3-1)である。 この R-SUS304ULC 鋼の板材より長さ10mm、幅10mm、厚さ5mm角材を切り出し、支持用の穴 をあけ、試験片とした。この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定及 び重量測定後に試験に供した。

減圧浸漬腐食試験装置は図 2.2.3-1 に示すものを使用した。試験片 2 個をセパラブルフ ラスコ内に配置し、後静かに試験溶液 200mL をセパラブルフラスコに注入した。セパラブル フラスコ上部に内部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の蒸気を還流できる ようにした。また、コンデンサを通して減圧ポンプと接続し、セパラブルフラスコ内を減圧 状態で一定に調節できるようにした。加熱にはマントルヒーターを使用し、先端が試験片近 傍となる様に設置した熱電対と温度調節器で温度一定になる様に制御した。また、フラスコ はホットスターラー上に設置し、撹拌子で撹拌させながら試験を行った。

温度/圧力条件は 55℃/6.7kPa、80℃/22.7kPa、100℃/55.3kPa で、腐食時間は 240 時間を 1 バッチとしたバッチ試験を行った。バッチ毎に腐食試験用模擬溶液は更新した。試験片は バッチ間で、試験片重量測定、表面観察を行った。

b. 試験結果

図 2.2.3-2 に腐食試験 5 バッチ後の試験片の外観写真及び表面 SEM 像を示す。いずれの 条件でも、粒界に沿って減肉する粒界腐食か観察され、それが進行すると結晶粒が脱落する 脱粒が観察された。図 2.2.3-3 にバッチ毎の重量減少より算出したすべてのバッチ間腐食 速度の温度依存性を、常圧での浸漬腐食試験結果とともに示す。いずれの温度においても沸 騰により腐食速度が上昇することがわかった。

② 模擬高レベル廃液を用いた減圧下沸騰電気化学試験による分極曲線取得

a. 試験方法

試験材料及び試験溶液は②浸漬腐食試験と同じものを使用した。試験片は長さ 10mm、幅 10mm、厚さ 5mm に加工し、導電用の Ti 棒をネジ穴に差し込み作用電極とした。参照電極に は Ag/AgC1 電極、対極には白金電極を使用した。図 2.2.3-4 に示すようなセル構成で電気化 学測定を行った。溶液はマントルヒーターにより加熱し、内部の圧力を浸漬腐食試験と同様 に沸騰まで減圧に維持した。温度が一定になった後、ポテンショスタットを用いて加熱開始 後 2 時間自然浸漬電位 (OPC) を測定した後、OPC より+0.05V から 0.33mV/sec でカソード分 極曲線を、-0.05Vから 0.33mV/sec でアノード分極曲線をそれぞれ取得した。

b. 試験結果

図 2.2.3-5 に分極曲線を示す。腐食電位は減圧沸騰条件の方が貴な電位を示している。ア ノード分極曲線は沸騰の有無によりほとんど変化は見られない。しかし、カソード分極曲線 は減圧沸騰条件の方が電流密度が上昇している。これは、①浸漬腐食試験から得られた結果 とも一致しており、減圧沸騰により腐食が加速することを示していると考えられる。つまり、 減圧条件では、なんらかの理由で腐食電位が上昇しカソード反応が促進されることで腐食 速度が加速されることがわかった。



図 2.2.3-1 減圧下浸漬腐食試験装置の概略図

温度/圧力	外観	表面 SEM 像		
55℃/6. 7kPa		- 100μm		
80℃/22.7kPa				
100°C/55. 3kPa				

図 2.2.3-2 腐食試験 5 バッチ後の試験片の外観写真及び表面 SEM 像



図 2.2.3-3 バッチ毎の重量減少より算出したすべてのバッチ間腐食速度の温度依存性



図 2.2.3-4 電気化学試験装置図



2.2.4 金属イオンの酸化反応と硝酸由来化学種の関係

再処理硝酸溶液による腐食は、ステンレス鋼表面での高酸化性金属イオン還元反応に伴 いステンレス鋼成分の溶出することで進展する。この還元された金属イオンは、硝酸溶液中 で酸化数が高次な金属イオンへと再酸化する。腐食進展を評価する上で重要な酸化数の高 次な金属イオンの濃度は、腐食反応に伴う還元反応速度と再酸化反応速度の均衡により決 定されると考えられるので、再酸化反応機構を把握する必要がある。再酸化反応は、硝酸系 の酸化還元反応により進行する。ここでは、金属イオン再酸化反応と硝酸の酸化還元反応の 関係を整理する事を目的として、硝酸由来の化学種のうち、硝酸の酸化力を決定する重要な 因子である亜硝酸および窒素酸化物に着目して、その発生挙動を実験的に調べ、溶液中の硝 酸の酸化還元反応による Pu 等と近い酸化還元電位を持つ V についての酸化反応機構を考察 する。また、放射性金属イオンや実液を用いた試験に関する文献を調査し、今回得られた知 見と合わせて、実機環境(放射線がある環境)での亜硝酸の挙動について推察する。

硝酸溶液中の亜硝酸濃度の評価試験

ここでは、以下についての評価試験を行った。

- (1) 硝酸溶液中のバナジウム酸化反応と亜硝酸イオンの関係
- (2) ステンレス鋼試験片共存条件における金属イオン価数変化と亜硝酸イオン濃度の評価
- (3) V(IV)-V(V)平衡反応定数の検討
- (1) 硝酸溶液中のバナジウム酸化反応と亜硝酸イオンの関係
- a. 試験方法

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

試験液は、HNO₃ 濃度 3M、V(IV) 濃度 0.033Mの溶液を用いた。V(IV) は酸化硫酸バナジウム 試薬を用いて調製した。この試験液 500mL を図 2.2.4-1 に示す様な装置を用いて加熱した。 セパラブルフラスコの蓋上部にアリーン式の冷却器を設置し、溶液からの蒸気を還流させ た。減圧条件では、冷却器上部より真空ポンプに接続し、各温度での減圧沸騰の条件になる 様内部の圧力を保持した。測定温度到達時を開始時刻(*t=*0)として各所定時間毎に溶液を 採取した。採取した溶液はすぐに室温まで冷却し、分光光度計を用いて吸光度(波長 760nm) を測定し、検量線を用いて V(IV)の濃度を算出した。

亜硝酸イオンの測定は、日本工業規格(JIS) K0102^(参2.2.4-1)に定められたナフチルエチレ ンジアミン吸光光度法を参考にした発色法により行った。加熱中の試験液を、所定時間毎に 採取した所定量の試験液を冷却した1規定の水酸化ナトリウム水溶液で中和した。さらに、 Vを共沈させる為に硝酸ネオジム水溶液を添加した後、水を加えて所定の量にし、測定液と した。この測定液をセラミックフィルターに通して沈殿物を除去した後、ナフチルエチレン ジアミン吸光光度法に供し、測定液を発色させ、所定の波長の吸光度を分光光度計により測 定し、検量線により濃度を算出した。

b. 結果と考察

・バナジウムの価数変化反応に及ぼす温度・圧力の影響

各試験温度および圧力条件でのV(IV)濃度の経時変化を図 2.2.4-2 に示す。時間の経過と 共にV(IV)濃度が減少し、バナジウムの酸化反応が進行している。また、温度上昇と共に酸 化反応の進行が速くなるのがわかる。一方、減圧沸騰条件では、V酸化反応が遅くなり、特 に 55、70℃で顕著に見られた。

この V 酸化挙動について、亜硝酸イオン濃度変化とともに検討する。図 2.2.4-3 に 70℃ での試験結果を示す。図 2.2.4-3(a)は常圧での試験結果、(b)は減圧沸騰での試験結果そし て(c)は亜硝酸イオンの効果確認として、試験開始と同時に亜硝酸イオンを 10mM 添加(亜硝 酸ナトリウム試薬で調製)した常圧での試験結果である。常圧では試験開始後 V 酸化反応が 開始し、それとともに亜硝酸イオン濃度が上昇している。亜硝酸イオン濃度がある程度にな ると V 酸化反応が促進された。測定開始後 1 時間程度経過あたりで亜硝酸イオン濃度が最 大となり、その後減少に転じる。V 酸化反応速度は亜硝酸イオン濃度が最大となり減少に転 じたあたりを境に落ち着き始める。一方、減圧沸騰では亜硝酸イオン濃度は下限値となり時 間経過により増加することはなかった.また V 酸化の進行もゆっくりで常圧の様に促進さ れることはなかった。初めから亜硝酸イオンを 10mM 添加した図 2.2.4-3(c)に示す結果か ら、亜硝酸イオンが存在すると、V 酸化反応が初めから促進される事がわかる。図 2.2.4-4 に 80℃での試験結果を示す。80℃では、常圧および減圧沸騰共に、亜硝酸イオン濃度が上 昇し、それぞれの最大濃度に達した後、減少した.

上記の結果について以下の様に考察される。

・開始直後のV酸化反応

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

 $2V(IV) + HNO_3 + 2H^+ = 2V(V) + HNO_2 + H_2O$ (式 2. 2. 4-1)

この反応により、亜硝酸が生成する。

亜硝酸の挙動

式 2.2.4-1 により生成した亜硝酸は分解反応等により窒素酸化物(Nox)が生成することが 知られている。その反応式の例として以下の様なものが挙げられる。

$$2HNO_2 = NO_2 + NO + H_2O$$

 $HNO_3 + HNO_2 = 2NO_2 + H_2O$

(式 2. 2. 4-2)(式 2. 2. 4-3)

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

亜硝酸のV酸化反応への寄与

初めに亜硝酸イオンを添加した場合、NO₂⁻は酸性溶液中で瞬時かつ完全に HNO₂になる事が 知られているので^(参 2.2.4-2)、亜硝酸を添加したと同等と考えることが出来る。この亜硝酸初 期より添加した試験結果より、HNO₂が V 酸化反応を促進している事が示された。

・ 温度上昇の影響

温度が上昇する事により、各種反応速度は速くなる。そのため、初期の式 2.2.4-1の反応 も速くなり、HNO₂の生成量が 70℃と比較し 80℃では多いと予想される。そのため、減圧沸 騰条件でも、80℃では亜硝酸が気相への移行量より多く生成されるため、溶液中に亜硝酸が 溶存する結果となり、V酸化反応が常圧時と同等の挙動を示したと解釈される。

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

3M 硝酸、V(IV)=33mM 溶液中にステンレス鋼試験片を挿入し、上記①と同様に常圧 70℃での、V(IV)、亜硝酸濃度の経時変化を調べた。ステンレス鋼試験片は平成 24 年度製作の Nb を添加したオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS310Nb、寸法:30×10×5mm) 製を使用した。 表面を#1200 湿式研磨し、エタノール洗浄処理を施した。その後、試験片は還流試験の約 1 週間前に 70℃、3M 硝酸に浸漬させ、前処理した。この試験片は 250m1 試験液中に Zr ワイヤ ーでつり下げた。Vtotal 濃度は ICP 発光分析で定量し、実験試料中の V(IV) 濃度は 760nm で の吸光度測定で定量する。V(V) 濃度は Vtotal 濃度と V(IV) 定量濃度の差として算出した。 亜硝酸は中和・アルカリ処理し、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法の分析法で定量した。

b. 結果と考察

V(IV), V(V)および亜硝酸イオン濃度の経時変化を図 2.2.4-5 に示す。また、試験片が共存 しない場合との比較を図 2.2.4-6 に示す。V(IV)、V(V)、生成亜硝酸濃度の経時変化は今回 の 2 時間実験では SUS 共存で亜硝酸濃度最大値及び V(IV)が一定になる経過時間が 10~20 分程度遅延するだけであった。反応挙動はほぼ一致しており、SUS 片共存影響は大きくない ことが分かる。SUS 片による亜硝酸分解反応の副反応は進行していないことも示唆される。

(3) V(IV)-V(V)平衡反応定数の検討

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

 $2V(IV) + HNO_3 \Leftrightarrow 2V(V) + HNO_2$ $HNO_3 + HNO_2 \Leftrightarrow 2NO_2aq + H_2O$

$NO_2aq \Leftrightarrow NO_2g$

a. 実験方法

気相部はできるだけ少ない体積にするため、90℃前後でも気密性がある図 2.2.4-7 に示 すような密閉容器を使用した。液相を速やかにサンプリングして V(V)と亜硝酸を定量する 必要があるため、密閉容器空間上部に耐圧性の特別な小型バルブ、およびその細孔に挿入で きる注射針を取り付けた。密閉容器に所定条件の試験液を仕込み、所定温度の恒温槽内に 3 ~5時間静置した。試験時間の回数分の試験液を準備し、バッチ方式で行った。試験条件を 表 2.2.4-1 に示す。各試験時間経過後、V(IV)濃度および亜硝酸イオン濃度を測定した。

b. 実験結果

図 2.2.4-8 に 3M 硝酸 14mMV 含有溶液の 90℃での V および亜硝酸イオン濃度の経時変化を 示す。3 時間後の試験は 3 回実施したが、その一致性が十分である事が確認された。

得られた各濃度より、次の様に見かけの平衡定数 K_{app}を算出した。

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

酸化反応 $V(IV) \Rightarrow V(V) + e^{-}$

還元反応 $2H^+$ + HNO_3 + $2e^ \Rightarrow$ HNO_2 + H_2O 従って、平衡反応式は以下になる。

 $V(\mathbf{IV}) + \mathbf{H}^{+} + 1/2\mathbf{HNO}_{3} \Leftrightarrow V(\mathbf{V}) + 1/2\mathbf{HNO}_{2} + 1/2\mathbf{H}_{2}\mathbf{0}$

この反応平衡定数Kは以下になる。

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

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

 K_{app}=([V(V)]/[V(IV)]) * [HN0₂]^{1/2}
 単位:mM^{1/2}

 3M 硝酸溶液中での試験結果を表 2.2.4-2 にまとめる。V 濃度に関係なく、温度上昇で見かけ平衡定数 K_{app}は増加している。温度依存性の結果は図 2.2.4-9 に示す。アウレニウスプロット関係である温度逆数と K_{app}の Log 値で直線関係が成立し、以下のような式が得られた。

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

次に、各硝酸濃度における 80℃での試験結果、および上記と同様に算出した見かけの平 衡定数 K_{app} を表 2.2.4-3 にまとめる。 K_{app} は硝酸濃度に依存せず、一定値となることがわか った。本実験での亜硝酸分析法で測定される亜硝酸濃度を採用すれば、硝酸溶液の V(IV) – V(V) 平衡定数は硝酸濃度に依存しない結果になると言える。 ② 気相中の窒素酸化物測定方法の検討および測定試験実施

(1) V(IV)酸化反応と NOx 生成バランス

ここでは、V(IV)がV(V)に硝酸酸化されて発生するNOx 量を定量し、V(IV)がV(V)に酸化される量と生成するNOx 量の質量を調べる。

a. 連続バブリング実験装置及び手順

V(IV)が V(V)に酸化される反応で生じる NOx ガスは反応開始から硝酸水溶液に窒素バブ リングしながら、経過時間で連続測定する。所定濃度および温度の硝酸水溶液に V(IV)を添 加すると同時に窒素 200mL/min. により水溶液をバブリングする。発生する NOx ガスは窒素 ガスとともに一定量窒素ガス (3-4L/min.)が掃引される希釈器に導入、混合希釈され、NOx 測定計を通過させて NO, NO₂分析を行う。希釈器は 343-353K に保温している。図 2.2.4-10 に試験装置フロー図、

図 2.2.4-11 に試験装置写真を示す。NO、NO₂ガスの NOx 測定は所定の NOx 計である燃焼排ガ ス分析計を使用する。

b. 試験結果

V(IV) 硝酸酸化反応の NOx 生成結果

343K、硝酸濃度が 3M、8M での V(IV)-硝酸酸化反応における生成 V(V)、生成亜硝酸濃度お よび NOx ガス生成の経過変化結果を図 2.2.4-12、13 に示す。3M 硝酸では試験開始から 30 分までは NOx ガス生成量は増加するが、V(V)は生成せず、30-40分で生成が開始されている。 これは前年度観測された 3M 硝酸での誘導期間存在と一致する。今回の試験でその間にも NOx ガス生成が起こり、V(V)生成開始には亜硝酸あるいは NOx がある量蓄積される必要がある ことが分かる。

一方、8M 硝酸では V(V) 生成が試験開始とともに速やかに進行し、10 分で生成亜硝酸および NOx ガス生成は最大になり、時間で減少する。8M 硝酸では 343K でも硝酸による V(IV)酸 化反応が 3M 硝酸より進行しやすく、V(V) 生成に必要な亜硝酸、NOx が速やかに生成されることを示唆している。

そこで、両試験での生成 NOx ガスの NO、NO₂成分結果を図 2.2.4-14、15 に示す。NO₂量が NO 量より優先して生成している。しかし、NO が明らかに生成され、NO₂生成経過挙動と同じ 挙動であることが分かる。これは V(IV) 硝酸酸化反応が NO₂生成だけでなく、NO、NO₂が同時 に起こる反応が存在することを示唆する。さらに、生成 V(V) が多くなる 8M 硝酸では NOx ガ ス生成量も 3M 硝酸より 1 桁大きくなっている。

・ 亜硝酸添加の V(IV) 硝酸酸化反応の NOx 生成結果

3M 硝酸では誘導期間が存在し、一定量の亜硝酸、あるいは NOx ガスの蓄積が V(V)生成に 必要である。初期に亜硝酸(NaNO₂)を添加すれば、誘導期間が消滅し V(V)が生成すること は前年度に報告している。

そこで、今回は NOx ガスも測定し、その結果は図 2.2.4-16 に示す。V(V) 生成は 10 分以内 に終了し、亜硝酸および NOx 生成も経過時間で減少しており、非添加亜硝酸の 3M 硝酸とは 明らかに異なり、V(IV)硝酸酸化反応が亜硝酸添加で加速されることが分かる。

この実験での N0、N0₂生成結果は図 2.2.4-17 に示す。これまでの N0₂優先と異なり、N0 と N0₂生成量がほぼ同じになる。

(2) V(IV)-V(V)平衡反応の NOx ガス生成量の測定

気相空間部が大きな閉鎖系容器内で V(IV)-V(V)-硝酸溶液平衡反応を作り出し、平衡になる気相部 NOx ガス量を測定して NOx ガス平衡を含む V(IV)-V(V)平衡定数を求める。この平衡定数について前年度実施の気相部なしの密閉系平衡定数と比較する。

a. 気相共存閉鎖系平衡反応実験装置及び手順

気相部と共存する V(IV)-V(V)-硝酸平衡での NOx ガス測定を行う。約2時間閉鎖系平衡を 保持した後、平衡にある V(IV)、V(V)、亜硝酸を分析する所定のサンプリングを行う。さら に気相部に存在する NOx ガスは閉鎖系に窒素ガス、100mL/min で 20 分間掃引して、窒素ガ ス 2-5L/min と希釈器で混合希釈し、NOx 計測計を通過させて NO、NO₂量を分析する。試験に 使用した関連機材を図 2.2.4-18 に示す。閉鎖系平衡容器は恒温槽内に設置し、サンプリン グテフロン管は液中、掃引用ノズル管は液上面近くに設置する。なお、希釈器は特に保温せ ず、室温で使用する。

b. 試験結果

・ V(IV)-V(V)-硝酸気相共存閉鎖系平衡の結果系の NOx 生成

気相部と平衡になる密閉系での V(IV)-V(V)-硝酸平衡系の NOx 生成結果を示す。平衡後の V(V)生成量結果を表 2.2.4-4 に示す。いずれの条件でも平衡 V(V)は 70-90%であり、特に硝酸濃度依存性は見られない。なお、この条件では気相空間容量は硝酸液量の約 10 倍である。

閉鎖系平衡の NOx 生成

NOx ガス結果を図 2.2.4-19~22 に示す。反応容器から掃引された NOx ガスは約 333~353K で蒸気とともに室温の希釈器に移行する。掃引ガスに対して希釈器ガス量は約 40~50 倍で 乾燥 N₂ であるので掃引ガス中の主蒸気は希釈器にトラップされず、NOx 計測器に移行する ことを期待したが、NOx 測定結果は NO₂ に対してパルス的測定結果になっている。これは希 釈器内で水蒸気が凝縮し、これに NO₂が溶解し蓄積する。液滴が大きくなれば大量の希釈 N₂ ガスにより吹き飛ばされ、NO₂が飛散すると考えればパルス的な測定結果になる。但し N₂還 元雰囲気であるので NO₂ が水に吸収されても亜硝酸-硝酸平衡が保持されるので、結局、最 終的には NO₂ 量として測定される。いずれの平衡気相閉鎖系では連続バブリングと異なり、 NO 生成量が大きく、特に掃引開始付近で NO/NO₂濃度比が 1 以上になっている。

(3) 検討・考察

V(V) 生成量と生成 NOx ガス量の関係

上記の結果をまとめて表 2.2.4-5、2.2.4-6 に示す。ここで、V(V)濃度は掃引後の濃度、 気体 1 μ mol は 24 μ L に相当する。NOx 掃引に 20 分間要するので液中平衡状態が変化した結 果が NOx 測定に影響し、そこ結果 V(IV)-V(V) 平衡も変化することを考慮して、NOx 関係を検討するためには掃引後 V(V) 濃度を採用する。

表中に示した生成 V(V) / 積算 NOx モル比が特徴的である。連続バブリングではほぼ1 で あるが、亜硝酸添加-連続バブリングでは2以上の値である。さらに、NO/NO₂濃度比も前者 は NO₂存在が多い値であるが、後者は NO 存在が多くなり、その比は1~2になっている。従 って、連続バブリングと気相共存平衡系では V(IV) が硝酸酸化され、V(V) が生成する過程が 異なる可能が示唆される。

一方、N0、N0₂ガスは亜硝酸-硝酸の複雑な化学平衡反応により生成される。そこで生成 N0xガスはV(IV)が硝酸酸化反応でV(V)が生成する反応で生じる分と亜硝酸-硝酸平衡反応 で生じる部分と分離できると仮定して結果を解析することにする。その場合の一連の基本 反応は以下である。

V・NOx 系では式 2.2.4-4 が開始反応となり、式 2.2.4-5 で亜硝酸が生成する。これが硝酸と反応して NO₂、さらに会合ガス形態の N₂O₄が生成される。NO₂は式 2.2.4-5 で V(V) 生成を進行し、かつ亜硝酸も生成する式 N₂O₄は NO₂ と別の酸化反応寄与である式 2.2.4-6 反応が進行し、V(V) 生成とともに NO、NO₂ガスを生成する。

$V(IV) + HNO_3 \implies V(V) + NO_2$	(式 2.2.4-4)			
$V(IV) + NO_2 \implies V(V) + HNO_2$	(式 2.2.4-5)			
$HNO_2 + HNO_3 \implies 2NO_2 + H_2O$				
$2NO_2 \implies N_2O_4$				
$2V(IV) + N_2O_4 \Rightarrow 2V(V) + NO + NO_2$	(式 2.2.4-6)			
さらに、亜硝酸-硝酸平衡系では以下の NOx 生成反応が進行する。				
$HNO_2 + HNO_3 \implies 2NO_2 + H_2O$	(式 2.2.4-7)			
$2HNO_2 \Longrightarrow NO + NO_2 + H_2O$	(式 2.2.4-8)			

(式 2.2.4-9)

化学反応寄与の解析

 $3HNO_2 \Rightarrow 2NO+HNO_3+H_2O$

表 2.2.4-5、6 の N0/N0₂比の結果では平衡閉鎖系では N0 量が多くなっているが、N0/N0₂ 比は 1 以下にはならない。このことから V(IV)硝酸酸化反応系で亜硝酸・N0x 系の内、式 2.2.4-9 反応寄与は無視できる。さらに、式 2.2.4-8 は式 2.2.4-6 と同じように N0 生成す るが、V(V)生成に関係するのは式 2.2.4-6 反応であるので式 2.2.4-8 反応寄与も無視する。 従って、式 2.2.4-7 反応、つまり N0₂生成に寄与する反応を考慮する。

この仮定から以下の関係が求まる。

積算 NOx ガスモル数=C=(V・NOx 系反応)+(亜硝酸・NOx 系反応)

NO₂/NO比(測定 NO/NO₂の逆数)=A=((V・NOx 系反応)+(亜硝酸・NOx 系反応))/(V・NOx 系反応)

従って、

V・NOx 系反応=C/A

亜硝酸・NOx 系反応=((A-1)/A)×C

この関係から求まる V・NOx 系反応モル数と生成 V(V)モル量の比を再計算し、Bとする。 式 2.2.4-5、式 2.2.4-6 での V、NOx モル数関係から以下の関係式が成立する。

V(V)=(式 2.2.4-5 反応 V(V)+2×式 2.2.4-6 反応 V(V)

B=V(V)モル数/V・NOx 系反応

= ((式 2.2.4-5 反応 V(V)+2×式 2.2.4-6 反応 V(V)) /V・NOx 系反応

さらに、V(V)生成でNOx ガスが生成するのは式 2.2.4-6 反応のみ寄与する。つまり。 式 2.2.4-6 反応 V(V) /V・NOx 系反応系=1

従って、

式 2.2.4-5 反応 V(V)=(B-2) ×V・NOx 系反応

これらの解析結果を表 2.2.4-7 にまとめて示す。

連続バブリング B-1、-2 では V・NOx 系反応/亜硝酸・NOx 系反応の比が 0.1~0.3 と小さ いので亜硝酸が硝酸と反応する式 2.2.4-7 が主体になっている。亜硝酸添加連続バブリン グ B-3 と平衡閉鎖系 E-1~-4 ではその比が 1 以上であり、V・NOx 系反応の式 2.2.4-5、式 2.2.4-6 が優先し、V 濃度が 66mmo1/L の E-4 では式 2.2.4-7 は寄与していない。

バブリングでは非平衡のため NO₂が揮散することから式 2.2.4-7 が優先するが、平衡系で は液相-気相平衡で気相中 NO、NO₂が平衡になるため NO₂、N₂O₄による V(V) 生成が大きく寄与 することになる。

V(V)生成の式 2.2.4-5、式 2.2.4-6 の寄与割合はバブリング条件では式 2.2.4-5 が式 2.2.4-6 の 2~6 倍であり、V(IV)が NO₂で酸化される反応が優勢であり、N₂O₄により NO、NO₂ 生成する式 2.2.4-6 の寄与は少ない。

一方、3M 硝酸平衡閉鎖系の E-1 を除く E-2~E-4 では式 2.2.4-5 は式 2.2.4-6 の 0.8~1.6 倍であり、バブリング B-1、B-2 と異なり、式 2.2.4-6 の寄与が大きくなっている。つまり V(IV)が N₂O₄で酸化され V(V)を生成し、同時に NO、NO₂がそれぞれ生成される反応の寄与が 大きくなっている。このことが平衡閉鎖系における特徴となる。亜硝酸添加のバブリングで も同じように式 2.2.4-6 寄与が大きいので初期の亜硝酸存在が V(IV)硝酸酸化反応に寄与 することとなる。

E-1 では式 2.2.4-5 が式 2.2.4-6 の 6 倍であり、他の平衡閉鎖系と異なる結果になってい る。V(V) / V・Nox 系反応の比が他の平衡閉鎖系結果より 2 倍以上大きく、連続バブリング B-2 とほぼ同じ値である。このため、E-1 の式 2.2.4-5 の寄与が B-2 同様に大きくなってい る。3M 硝酸では硝酸による V(IV)酸化反応が 8M 硝酸より反応が遅いので生成される亜硝酸 は少ない。しかし、一定量に到達すれば、硝酸と反応して 2NO₂が生成され、式 2.2.4-5 で V(V)が加速的に生成されると想定すれば、E-1 のように閉鎖系であれば亜硝酸生成量が少な くても V(V)が多く生成される結果になる。さらに、このことは V(IV) 硝酸酸化反応にはある 一定量の亜硝酸量が必要なことを示唆するが、更なる検討は今後の課題の一つである。 ここではN₂0₄とV(IV)反応によりN0,N02が生成する式2.2.4-6反応を想定しているので、 N₂0₄存在量と式2.2.4-6反応寄与について検討した。

 $NO_2 \ge N_2O_4$ の間には下記の平衡関係が成り立っている*)。

 $2NO_2 \neq N_2O_4$ K=P_{N2O4}/(P_{NO2})²

:P = [kPa]

logK= 2993/T-11.232 : K = [1/kPa]、T は絶対温度

平衡閉鎖系 E-1~4 の実験条件は、温度 353K で行われているので、K=1.75×10⁻³ [1/kPa] となる。

掃引 NOx 中には NO が相当量含まれていることを考慮して共存 N₂O₄分圧を推定した結果を 表 2. 2. 4-8 に示す。

 N_2O_4 は、 NO_2 の 0.07~0.33%共存していることが分かる。 NO_2 および N_2O_4 の 353K における Henry 定数は、それぞれ、 3.2×10^{-5} 、 2.2×10^{-3} mol/m³/Pa であり、 N_2O_4 は約 70 倍溶けやす いので、液中での N_2O_4 の寄与は大きいと推定される。

図 2. 2. 4-23 は、気相中 N₂0₄分圧と N₂0₄が寄与する式 2. 2. 4-6 反応で生成した V(V)のモル 数との相関を示す。良い相関があることが分かる。

今回の解析結果から N₂O₄ が関係する V(IV)の V(V)酸化反応を想定することは妥当性があると考える。

• V(IV)-V(V)平衡関係

気相空間がほとんど無視でき、液相で満たされた閉鎖系での平衡反応試験では、亜硝酸濃 度は液相を素早くサンプリングし、アルカリクエンチングして化学分析した。密閉系であり、 亜硝酸-硝酸反応で生成する NO₂ ガスは硝酸水溶液に加圧溶解しており、サンプリングでは 溶解 NO₂を考慮した亜硝酸を分析することになる。

試験結果から得られた見掛平衡定数を表 2.2.4-9 に示す。ここでは NOx 測定のための掃 引前に閉鎖系でサンプリングした平衡状態にある V(IV)、V(V)、溶液中亜硝酸の分析値(表 2.2.4-4 参照)であり、V(IV)-V(V)化学平衡に関係するのは液相の亜硝酸とし、硝酸濃度は 変化しないとして Kapp を定義する。

 $Kapp=([V(V)]/[V(IV)]) \times [HNO_2]^{1/2}$

表 2.2.4-9 に示すように閉鎖系の Kapp は硝酸濃度、V(IV)初期濃度に関係なく、5.7 になる。 密閉系の硝酸濃度依存性がないことと一致する。従って、Kapp は硝酸濃度に依存しない一 定値になる。

平衡 V(V)は前年度密閉系では本閉鎖系より小さい濃度であり、亜硝酸濃度は逆に大きな 値である。両系の Kapp は一致していない。上記したように分析した密閉系亜硝酸濃度を再 考する必要がある。Kapp は閉鎖系の値、5.7 が正しいと仮定して密閉系の溶液中亜硝酸濃 度、つまり有効亜硝酸を算出する。

その結果、有効亜硝酸濃度は 15.7、17mM となり、これはそれぞれの分析亜硝酸濃度の 2

倍に相当する。つまり、密閉系の亜硝酸分析値の2倍がV(IV)-V(V)化学平衡の有効亜硝酸 濃度に相当することを意味する。これは、亜硝酸イオン分析値とNO₂分析値では2倍のモル 数の違いがあることを考慮すれば、測定した亜硝酸は液中亜硝酸ではなく溶解したNO₂量を 測定したことになる。密閉系の有効亜硝酸は溶解したNO₂、あるいはN₂O₄であり、これが V(IV)-V(V)化学平衡に関係することになる。

加圧により式 2.2.4-7 反応で生成する NO₂が抑制されれば、式 2.2.4-5 反応の V(V)生成 が抑制され、2NO₂⇒N₂O₄も抑制されれば、式 2.2.4-6 反応の V(V)生成が抑制され、全体とし て V(V)生成量が抑制される。これにより密閉系では V(V)生成割合が閉鎖系に比べ小さいと 考えられる。

従って、気相共存閉鎖系のように気相空間が大きい場合では、気相に NO₂、NO が飛散するので結局 V(V)生成が多くなる平衡にずれることになる。凝縮循環型の腐食試験環境は擬似的な気相共存閉鎖系であるとすれば、腐食試験期間で V 元素は 90%以上 V(V)の状態で硝酸溶液中に存在すると想定される。

③ 金属イオン含有硝酸溶液中の亜硝酸の挙動に関する文献調査

ここでは、放射性金属イオンや実液を用い金属イオンの還元や亜硝酸の挙動に関する文 献を調査し、上記で得られた知見と合わせて考察する。また実機環境(放射性照射がある環 境)での亜硝酸の挙動について推察する。

a. 文献調査の結果

硝酸による金属イオン酸化反応に関して、Fe(II)^(参2.2.4-3)、Ce(III)^(参2.2.4-4)の酸化反応、 Np(V)^(参2.2.4-5,6,7,8,9)及びPu^(参2.2.4-10,11)の酸化還元反応について報告されている。いずれも 本研究で得られた知見と同様に、亜硝酸やNO₂の関与が議論されている。

γ線照射硝酸溶液中のNp酸化還元挙動研究について、Npを溶解した硝酸溶液に対してγ 線照射試験を行い、照射により硝酸から生成される亜硝酸によるNp酸化還元挙動を調査さ れている^(参 2.2.4-12,13,14)。これらの結果として亜硝酸が生成しない条件ではH20等から放射 線分解により生成する過酸化水素H₂O₂が還元種として支配的となり、Np(VI)さらにNp(V)還 元反応が進行する可能性を議論している。高レベル廃液濃縮缶のような減圧沸騰環境では、 Nox ガスの気相への移行により亜硝酸が生成しにくい溶液環境になることを本研究でも確 認しているが、そのような場合に放射線影響が加わると、還元種としてH₂O₂が支配的となる 可能性もあり、非放射線環境での硝酸だけを考慮した化学環境とは異なることも考えられ る。

さらに、実液中の亜硝酸発生挙動について、高レベル廃液実液の蒸発乾固過程における揮 発性 Ru 生成挙動についての報告^(参2.2.4-15)の中で議論されている。この文献では、高レベル 廃液濃縮により発生する蒸気を凝集し、その凝集液に含まれる亜硝酸濃度を測定している。 溶液が乾固するまでは凝集液に一定の亜硝酸が存在し、放射線で硝酸溶液から一定量の亜 硝酸が生成することが示唆される。また、その状況では、酸化数の高い揮発性 Ru(Ru04 等) が生成していないことから、亜硝酸が還元種として働くことで Ru(III)からの酸化が起こっ ていないことも推察された。つまり高レベル廃液中では、亜硝酸も還元種として支配的で、 100℃近い高温、高濃度硝酸において硝酸溶液を還元性環境に維持できる十分な亜硝酸生成 量であると十分に考えられる。

b. 考察

今回の文献調査から、多くの文献において放射性金属イオンの酸化反応に亜硝酸の寄与 が議論されており、また実液では亜硝酸の生成が示唆されることから、亜硝酸が共存する環 境において金属イオンの酸化還元反応と腐食について議論する必要があることがわかった。

腐食環境条件である高濃度亜硝酸、高温では硝酸溶液中亜硝酸濃度は少量であるので、Np はNp(VI)、PuはPu(IV)またはPu(VI)の共存が増加し、これら元素によるステンレス鋼の溶 解が起こる可能性がある。しかしながら、液中亜硝酸が減少し、放射線により過酸化水素生 成が寄与すれば、Np(VI)、Pu(VI)も還元されるのでステンレス鋼の溶解への寄与は制限され ることになる。

一方、高レベル廃液実液による試験研究(参考文献 2.2.4-15)から硝酸高濃度、高温で も液中には放射線照射による亜硝酸生成の影響が大きく、RuO₄等の酸化数の高い金属イオ ンへの酸化も起こっていないことが示された。同様に、Np(VI)や Pu(VI)への酸化も起こり にくく Np(V)、Pu(III)の状態で存在すると推察でき、ステンレス鋼腐食に寄与する酸化数 の高い金属イオンの生成が抑制されると考えられる。

減圧沸騰条件では、亜硝酸が液中から NOx ガスとして排出されるので、放射線のある環境 でも液中共存亜硝酸濃度は微量になり、その量が一定以下になれば Np や Pu の酸化状態に 影響する可能性がある。しかし、亜硝酸が少ない溶液中では、過酸化水素が還元剤として支 配的となると考えらえる。これらを総合して、実機環境は、放射線のない環境で実施してい る現行の腐食試験条件よりもより還元性環境にあり、ステンレス鋼腐食が抑制される方向 にあると考察できる。



図 2.2.4-1 試験装置図



図 2.2.4-2 V(IV)濃度の経時変化





図 2.2.4-4 80℃での V(IV) 濃度および亜硝酸イオンの経時変化



図 2.2.4-5 V(IV), V(V)および亜硝酸イオン濃度の経時変化



図 2.2.4-6 試験片が共存しない場合との比較

表 2.2.4-1 試験条件

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

表 2.2.4-2 3M 硝酸溶液中の試験結果

条件		平衡濃度(mM)			見掛平衡定数mM ^{1/2}	
3M硝酸		V(IV)	V(V)	HNO2	Kapp	平均
70°C	$\mathrm{IV}_{\mathrm{total}}$ 14mM	6.3	7.6	3.8	2.4	2.6
	②V _{total} 30mM	13.9	15.6	6.1	2.8	2.0
80°C	V _{total} 30mM	12.6	18.0	7.5	3.9	3.9
90°C	$(1)V_{total}14mM$	4.0	9.6	4.2	4.9	4.0
	②V _{total} 30mM	11.9	19.0	8.4	4.6	4.0

表 2.2.4-3 V(IV)-V(V)見掛平衡定数の硝酸濃度依存性

		平衡濃度(mM)			見掛平衡定数mM ^{1/2}
条件	硝酸	V(IV)	$V(\mathbf{V})$	HNO2	Карр
30°C	1M	12.8	20.6	6.6	4.1
V _{total:}	ЗМ	12.6	18.0	7.5	3.9
33mM	5M	14.2	19.9	7.9	3.9
	8M	14.0	19.1	8.0	3.8



図 2.2.4-7 密閉系平衡試験用機材



図 2.2.4-8 3M 硝酸、90℃、V(IV)-V(V)平衡反応の経時変化



図 2.2.4-9 見掛平衡定数 Kapp の温度依存性



図 2.2.4-10 連続バブリング NOx 測定試験概念図



図 2.2.4-11 連続バブリング試験装置写真


図 2.2.4-12 343K、3M 硝酸-V(IV)酸化反応の V(V)、亜硝酸、NOx 生成経過変化



図 2.2.4-13 343K、8M 硝酸-V(IV)酸化反応の V(V)、亜硝酸、NOx 生成経過変化



図 2.2.4-14 3M 硝酸、V(IV)酸化反応 NO、NO2 測定経過変化



V(IV)硝酸酸化反応生成NOxガス成分-8M硝酸-









V(Ⅳ)硝酸酸化反応生成NOx成分-3M硝酸·亜硝酸添加-

亜硝酸添加、343K、3M 硝酸-V(IV)酸化反応 NO、NO2 測定経過変化 図 2.2.4-17



図 2.2.4-18 気相共存閉鎖系 V(IV)-V(V)化学平衡 NOx 測定試験装置写真

	平衡実	験条件		2時間	ガス掃引20分間後			
実験No.	温度	硝酸	V(Ⅳ) 初期濃度 (mM)	平衡∨(Ⅳ)	平衡∨(Ⅴ)	亜硝酸 (mM)	掃引後 Ⅴ(Ⅴ)	残亜硝酸 (mM)
E-1		3M	31.6	22%	78%	2.46	80%	0.38
E-2	00°C		13.4	9%	91%	0.56	92%	0.01
E−3	80 C	80 C 8M	33.7	19%	81%	0.93	91%	0.03
E-4			66.3	29%	71%	5.50	88%	0.16

表 2.2.4-4 閉鎖系 V(IV)-V(V)-硝酸化学平衡の結果

空間:液量=500mL:30mL



図 2.2.4-19 353K、3M 硝酸、V(IV)-V(V) 化学平衡 NOx 測定経過変化



図 2.2.4-20 353K、8M 硝酸、V(IV)-V(V)化学平衡 NOx 測定経過変化(1)



図 2.2.4-21 353K、8M 硝酸、V(IV)-V(V)化学平衡 NOx 測定経過変化(2)



図 2.2.4-22 353K、8M 硝酸、V(IV)-V(V)化学平衡 NOx 測定経過変化(3)

備考	全試験時間	30分V(V)生成なし補正	40分V(V)生成なし補正	全試験時間	1分生成V(V)なし補正	NO割合が増加
NO/NO2	1/5.2	1/5.0	1/5.0	1/8.6		1/1.5
生成V(V) /積算NOx モル比	0.84	0.91	0.95	0.94	0.95	2.28
残亜硝酸mM		0.11		100	10.0	0.10
NOx µ mol	1014	942	903	2752	2742	1182
積算NOx µI		24341		CENEO	00000	28357
生成V (V) µ mol		855		2597		2698
生成V (V)mM		9.17		27.86		27.53
添加 V(IV)mM		33.8		33.8		33.6
実験時間		3h30min.		70	71	49min.
反応液量 ^{ml}		93.2		93.2		86
実験条件	実験条件 [】] 連続N2キャリ			連続N2キャリ		連続N2キャ リ、初期 NaNO2添 加、反応 液10mM
迴废	温度 70°C		JOUL	500	70°C	
HN03		3N		UVI	NIO	NE
実験No.		B-1		0	7_0	B-3

表 2. 2. 4-5 V(IV)-V(V) 平衡反応の NOX ガス生成量まとめ

備考	NO割合が増加	010010 11 UND 2	NO割合が増加	NOMNOZRI M STRU
NO/NO2	1/1.3	A.1%1	1/1.4	01/1
生成V(V) /積算NOx モル比	6.85	0.00	2.47	a, 76
平衡/残 亜硝酸 mM	2.5/0.4	0.0/0.01	0.9/0.03	0.0/0.2
NOX M mol	116	187	364	10
積算NOx µ1	2782	4470	8735	18400
生成V (V)μ mol	794	878	006	1778
生成V (V)mM	25.3	0.01	30.5	191
添加 V(IV)mM	31.6	13.4	33.7	6.00
平衡時間	31	6	2h	ä
反応液量 ml	31.4	an a	29.5	30.0
実験条件	容器内 N2置換、 平衡後ガ ス測定 20min.	製用で N2面積 H11時後 H11時後 M11時後 M11時後 M11時後 M11時 M11時 M11時 M1	容器内 N2置換、 平衡後ガ ス測定 20min.	日本語の 「「日本語」 「日本』 「日本』 「日本』 「日本』 「日本』 「日本語」 「日本』 「 「日本』 「日本』 「 「 「 「 「 「 「 「 「 「 「 「 「
温度	80°C	80%	80°C	90,09
HN03	ЗN	N	N8	70
実験No.	Ē	2	E-3	1

表 2. 2. 4-6 閉鎖系化学平衡測定 NOx 結果のまとめ



図 2.2.4-23 共存 N₂0₄と式 2.2.4-6 反応寄与の関係

R-1/R-2	2.5	6.1	1.4	6.9	1.6	1.5	0.8
R-2反応V	188	320	788	89	104	260	644
R-1反応V	478	1956	1123	616	165	380	490
V(V)/V· NOx系反 応	4.5	8.1	3.4	8.9	3.6	3.5	2.8
V(V)/NOx モル比	0.89	0.94	2.25	6.85	2.0	2.5	2.8
V·NOx系/亜 硝酸·NOx系	0.3	0.1	2.0	3.3	1.3	2.5	その承V・Xのみ
亜硝酸·NOx 系反応	754	2432	394	27	83	104	0
V-NOx 系反応	188	320	788	89	104	260	644
NO2/NO =A	2	8.6	1.5	1.3	1.8	1.4	1.0
µ mol D≍⊃CN	942	2752	1182	116	187	364	644
$\sqrt{(\Lambda)}$ Mol	855	2597	2698	794	373	900	1778
HN03	3M	8M	3M	3M		8M	
実験No.	B-1	B-2	B-3	E-1	E-2	E-3	E-4

表 2. 2. 4-7 化学反応寄与解析結果のまとめ

R−2反応V	μ mol	89	104	260	644
PN204	kPa	2.59E-04	8.71E-04	2.72E-03	6.25E-03
PN02	kPa	0.385	0.705	1.246	1.889
NO2	μ mol	99	120	212	322
NO2/NO	I	1.3	1.8	1.4	1.0
NOX	μ mol	116	187	364	644
Run		Щ. Н	E-2	Е-3 Е	E-4

表 2. 2. 4-8 共存 N₂04 分圧計算結果

実験No.	平衡∨(Ⅳ)	平衡∨(Ⅴ)	亜硝酸 (mM)	Kapp(mM ^{1/2})		
E-1	22%	78%	2.46	5.6		
E-2	9%	91%	0.56	7.6		
E-3	19%	81%	0.93	4.1		
E-4	29%	71%	5.50	5.7	平均Kapp	5.7
H26密閉3M	41%	59%	7.5	3.9		
H26密閉8M	42%	58%	8.0	3.9		

表 2.2.4-9 閉鎖系化学平衡の Kapp (見掛平衡定数)

参考文献

(参 2.2.4-1) 日本工業規格 K0102 の 43.1.1 「ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」

- (参2.2.4-2) 江口彌、谷垣昌敬、武藤邦夫、土屋博嗣、後藤英司、佐藤俊樹、酸性水溶液 中における亜硝酸の自己分解、化学工学論文集、15、1102-1108 (1989)
- (参 2.2.4-3) I. R. Epstein, K. Kustin and L. J. Warshaw, "A Kinetics Study of the Oxydation of Iron(II) by Nitric Acid", Journal of American Chemical Society, Vol. 102, 3751-3758, (1980).
- (参 2.2.4-4) A. Sasahira, F. Kawamura and H.Yusa, "Formation Rate of Tetra Valent Cerium in Nitric Acid Solutions Containing Calcium Nitrate", Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.26, No.7, 725-728, (1989).
- (参 2.2.4-5) T. H. Siddall, III and E. K. Dukes, "Kinetics o HNO₂ Catalyzed Oxidation of Neptunium(V) by Aqueous Solutions of Nitric Acid", Journal of American Chemical Society, Vol.81, 790-794, (1959).
- (参 2.2.4-6) M. Precek and A. Paulenova, "Kinetics of Reduction of Hexavalent Np by Nitrous Acid in Solutions of Nitric Acid", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.286, 771-776, (2010).
- (参 2.2.4-7) Y. Ban, Y. Hakamatsuka, N. Tsutsui, S. Urabe, H. Hagiya and T. Matsumura, "Spectroscopic Study of Np(V) Oxidation to Np(VI) in 3mol/1 Nitric Acid at Elevated Temperature", Radiochimica Acta, Vol.102, 775-780, (2014).
- (参 2.2.4-8) H. Jianyu, R. Odoj, T. Baosheng and E. Merz, "Behavior of Np in HNO₃-HNO₂ System (A Simulation Experiment for Dissolution of Spent Fuel Elements)", Radiochimica Acta, Vol.83, 183-188, (1998).
- (参 2.2.4-9) D. Gourisse, "Oxydation du Neptunium(V) par Les Solutions Aqueuses D'acide Nitrique en Presence D'acide Nitreux", Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol.33, 831-837, (1971).
- (参 2.2.4-10) Yu-keung Sze, L. J. Clegg, A. F. Gerwing and G. R. Grant, "Oxidation of Pu(III) by Nitric Acid in tri-n-butyl Phosphate Solutions. Part 1. Kinetics of the Reaction and Its Effect on Pu Losses in Countercurrent Liquid-Liquid Extraction", Nuclear Technology, Vol.56, 527-534, (1982).
- (参 2.2.4-11) N. N. Andreichuk and K. V. Rotmanov, "Redox Equilibria of Pu in Nitric Acid Solutions", Radiochemistry, Vol.41, 65-66, (1999).
- (参 2.2.4-12) M. Precek, A. Paulenova, P. Tkac and N. Knapp, "Effect of Gamma Irradiation of the Oxidation State of Np in Nitric Acid in the Presence of Selected Scavengers", Separation Science and Technology, Vol.45, 1699-1705, (2010).

- (参 2.2.4-13) B. J. Mincher, M. Precek, S. P. Mezyk, L. R. Martin and A. Paulenova, "The role of Oxidizing Radicals in Np Speciation in γ -irradiated Nitric Acid", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.296, 27-30, (2013).
- (参 2.2.4-14) B. J. Mincher, M. Precek, S. P. Mezyk, G. Elias, L. R. Martin and A. Paulenova, "The Redox Chemistry of Np in γ -irradiated Aqueous Nitric Acid", Radiochimica Acta, Vol.101, 259-265, (2013).
- (参 2.2.4-15) M. Philippe, J. P. Mercier and J. P. Gue, "Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Strage Tanks", Proceeding of the 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference, Session13, 831-843, (1990).

2.2.5 伝熱面の影響

再処理施設のステンレス鋼製機器内では、溶解槽では燃料の溶解、高レベル廃液濃縮缶やプル トニウム溶液蒸発缶では溶液の蒸発濃縮のために、加熱ジャケットや伝熱管を通じて溶液の蒸気 加熱が行われる。したがって加熱面は伝熱面となる。従来、伝熱面では熱流束により局部的に表 面温度が高くなるため非伝熱面に比べて腐食が厳しくなると考えられていた^(参22.5-1)。そこで腐食 への伝熱面の影響として特に熱流束の影響を検討するため、熱流束を変化させた伝熱面腐食試験 と熱流束ゼロである浸漬腐食試験を行い、比較した。

試験方法

(1)供試材料及び試験装置

供試材料は R-SUS310Nb^(参2.2.5-2)相当材を用いた。供試材料の化学組成を表 2.2.5-1 に示す。真 空誘導溶解したインゴットを 1250℃で均質化熱処理し、熱間圧延した後冷却、固溶化熱処理を行 った。平均粒径は JIS G 0551 "鋼ー結晶粒度の顕微鏡試験方法"に基づき測定した。製作条件等 を表 2.2.5-2 にそれぞれ示す。

試験に用いた試験片は、伝熱面試験片と浸漬試験片である。伝熱面試験片は、図 2.2.5-1 に示 す形状で、直径 70mm、厚さ 9mm を基本とし、試験片中央の温度測定のため熱電対穴を厚さ方向に 各 3mm 間隔に設けた。なお、減肉が進行し熱流束や接液面温度が変化する状況を考慮するため、 厚さを 9mm に加え 4 mmの減肉を模擬した厚さ 5mm の伝熱面試験片を用いた。浸漬試験片は、長さ 30mm、幅 10mm、厚さ 2mm または 5mm の長方形(短冊形)であり、1 箇所に吊り下げ用の穴を開け たものである。これらの試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法及び重量測定後、 試験に供した。

伝熱面腐食試験装置を図2.2.5-2に示す。伝熱面試験片は、加熱ヒータからの熱により加熱ロ ッドを介して下面から加熱され、上面でガラスセル内の試験液を伝熱沸騰させる構造である。試 験片の接液面は直径45mmの円形である。試験片とガラスセルとは接着剤で、加熱ロッドとは銅ペ ーストで接着した。ガラスセル側面には蒸着ヒータを用意し補助的な溶液加熱を可能とした。加 熱ロッド及び蒸着ヒータの加熱制御は、制御盤で一元管理した。溶液温度、試験片上部温度(接 液面から下部へ3mm)試験片下部温度(同6mm)、加熱ロッド上部温度(同12mm)、加熱ロッド下 部温度(同19mm)を熱電対により連続測温しデータロガーにて記録した。温度測定位置の概要を 図2.2.5-3に示す。

浸漬腐食試験装置を図 2.2.5-4 に示す。試験溶液を試験セルに入れ、マントルヒータで加熱沸 騰させながら、試験溶液に浸した試験片を腐食させた。試験溶液の蒸気はコンデンサにより全量 還流させた。

伝熱面腐食試験、浸漬腐食試験はいずれも常圧条件で実施し、それぞれ溶液が沸騰する条件及 び非沸騰の条件での試験を行った。 (2) 試験条件及び試験方法

伝熱面腐食試験及び浸漬腐食試験は、加熱条件をパラメータとした試験条件を設定した。

沸騰伝熱面腐食試験では、溶液は沸騰状態とし、熱流束を変化させるため、加熱ロッド下部温度を 150℃、180℃、210℃の 3 条件のほか、溶液加熱の有り、無しの 2 条件とした。さらに、試験片の厚さを 9mm と 5mm の 2 条件とした。試験条件を表 2.2.5-3 に示す。溶液条件は、硝酸 3mol/L に V_2O_5 を用いて V 価の V (V)を 33mmol/L 添加したものとした。試験は 1 バッチを 240h とし、240h の予備腐食を行って粒界腐食が進行した腐食面を得た後で本試験を実施した。試験の順序は表 2.2.5-3 に示したとおりであり、同じ試験片を用いて引き続いて試験した。

非沸騰伝熱面腐食試験では、厚さ9mmの試験片のみを用い、接液面温度の目標値を80,90,100℃ として加熱ロッドの温度条件と溶液加熱条件を設定した。溶液条件、予備腐食条件は沸騰伝熱面 腐食試験と同じである。試験条件を表 2.2.5-4 に示す。

沸騰・非沸騰浸漬腐食試験では、上記と同じ溶液条件にて、沸騰条件の 104℃、非沸騰条件の 100, 90, 80, 70℃の計5条件にて行った。伝熱面腐食試験と同様に 240h の予備腐食を行った後 本試験を行った。試験条件を表 2.2.5-5 に示す。

腐食速度 $CR(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$ は、取り出した試験片を装着してから試験後に取り出すまで連続して試験を実施する期間(例えば 240h)の試験時間 t(h)における、重量減少量 $\Delta W(g)$ と、接液面の面積 $S(m^2)$ から、式 2.2.5-1 によって求めた。なお、ここでは、粒界腐食が進行し表面が凹凸して接液面の表面積が増加することは考慮していない。

また、接液面の温度は、試験片肉厚の測定結果と、試験片及び加熱ロッドの温度と各測定点間 の距離の実測結果から試験片の温度勾配を求め、直線外挿により推測した。この際、熱伝導率の 温度依存性を考慮した。以下にその方法を述べる。

熱流束q(W·m⁻²)は以下の式により求められる。

なお、金属中の温度をT (\mathbb{C})、接液面からの距離をx (m)、熱伝導率を λ (W·m⁻¹· \mathbb{C} ⁻¹)とする。 ステンレス鋼の熱伝導率の温度依存性を考慮するため、熱伝導率の温度依存性を温度Tに対する 一次関数 λ (T)である以下の式で表せるとする。

ここで、aは傾き、Auは切片の値とする。式 2.2.5-3を式 2.2.5-2に代入すると、以下となる。

境界条件として *x*=0 のとき、*T*=*T_w*(接液面温度、℃)とし、式 2.2.5-4 を積分すると、以下のように変形される。

式 2. 2. 5–5 は、傾き q を持つ $x \ge \left(\frac{a}{2}T^2 + \lambda_0 T\right)$ との直線関係式であり、 $\left(\frac{a}{2}T_w^2 + \lambda_0 T_w\right)$ は定数 である。従って、伝熱面試験片内の各熱電対の温度 T とその接液面からの距離 x から、傾き q が 求められる。なお、SUS310Nb の熱伝導率の詳細な値が見当たらないため、組成の近い SUS304 の 熱伝導率の温度依存性の文献値^(参2.2.5-3)を用いると、100–700℃の範囲では以下の式で表される。

以上より、式 2.2.5-5 の、*a* に 0.0138、*λ*₀に 15.243 を代入し、熱電対の温度測定値とその接 液面からの距離の実測値から、熱流束 *q* と接液面温度 *T*_wが求められる。

沸騰伝熱面腐食試験の場合は、さらに沸騰特性曲線を考慮した。図 2.2.5-5 に沸騰特性曲線^{(参} $^{2.2.5-4,5)}$ を示す。沸騰曲線は、溶液の沸騰挙動を、伝熱面温度 T_w と溶液の飽和温度 (沸点) T_{sat} (°C) の差で示される伝熱面過熱度 ΔT_{sat} (°C) と伝熱面の熱流束 q ($W \cdot m^{-2}$)により示したものである。伝熱面過熱度の増加とともに伝熱面熱流束は増加し、自然対流から核沸騰域になると、急激に熱流束が増加する。バーンアウト点を越えて膜沸騰域に移行すると、熱流束は極小を示し、その後徐々に増加する。再処理機器のような通常の熱交換器では、熱効率の良い核沸騰域の条件で運転される。熱流束 q ($W \cdot m^{-2}$)は、伝熱面過熱度 ΔT_{sat} (°C) と熱伝達率 h ($W \cdot m^{-2} \cdot \mathbb{C}^{-1}$)により、以下の式で表される。

式 2.2.5-5 にて得られる T_w と試験により T_{sat} を得て ΔT_{sat} を求め、式 2.2.5-5 にて得られる q との関係をプロットすれば、本研究における沸騰曲線が作成できる。この沸騰曲線を用いて接液面温度 T_w の補正値を得た。

② 試験結果

沸騰伝熱面腐食試験結果を表 2.2.5-6 に示す。図 2.2.5-6 に本試験結果を用いて作成した沸騰 曲線を示す。作成には非沸騰のデータは除外した。両対数プロットにおいて、直線式を求めると、 以下の結果となった。

表 2.2.5-6 には式 2.2.5-8 を用いて求めた接液面温度推定値を示した。熱流束は 28.2 kW·m⁻² から 103.8kW·m⁻²の範囲で変化していることがわかる。また表 2.2.5-7 には沸騰浸漬腐食試験結果 を示す。

また図 2.2.5-7 には沸騰伝熱面腐食試験の全てのバッチ終了後の試験片外観を、図 2.2.5-8 に は同じく腐食表面の SEM 観察結果を示す。いずれも予備腐食を行ったため粒界腐食が進行してい るが、その後の試験条件の違いによる腐食表面の変化は特にみられなかった。比較として行った 沸騰浸漬腐食試験後の試験片外観と SEM 観察結果を図 2.2.5-9 に示す。いずれも粒界腐食が進行 していることが確認された。

次に、非沸騰伝熱面腐食試験の試験片外観と図 2.2.5-10 に、SEM 観察結果を図 2.2.5-11 にそ れぞれ示す。さらに非沸騰浸漬腐食試験の試験片外観と SEM 観察結果を図 2.2.5-12 及び図 2.2.5-13 に示す。いずれも粒界腐食を呈していた。

沸騰伝熱面及び沸騰浸漬腐食試験の結果をアレニウスプロットした結果を図2.2.5-14 に示す。 沸騰浸漬腐食試験は伝熱条件にないため熱流束がゼロであるが、その腐食速度は、熱流束がある 沸騰伝熱面腐食試験から得た腐食速度と同じ一本の温度依存性を示す直線上に乗ることがわかっ た。この結果は、腐食速度は熱流束の影響を受けることはなく、接液面温度の影響を受けること を示している。

次に非沸騰伝熱面腐食試験の結果を表 2.2.5-8 に示す。表には 480-720h と 720-960h のバッチ 間の腐食速度等の値を示した。熱流束は 13.2 kW・m⁻²から 19.1kW・m⁻²の範囲で変化しており、沸騰 の場合に比べて小さい値となった。この条件では溶液は沸騰していないので、表に示した接液面 温度推定値は沸騰曲線を用いた補正は行わず、式 2.2.5-5 及び式 2.2.5-6 を用いて求めた。また、 また、非沸騰浸漬腐食試験の結果を表 2.2.5-9 に示す。表 2.2.5-8 との比較のため、同じバッチ 間の値を示した。これらの結果をアレニウスプロットした結果を図 2.2.5-15 に示す。この場合も 熱流束がゼロの非沸騰浸漬腐食試験の結果は、熱流束がある非沸騰伝熱面腐食試験の結果とほぼ 同じ一本の温度依存性を示す直線上に乗ることがわかった。

以上の結果より、腐食速度に対する熱的な影響としては、熱流束の影響はなく、伝熱面条件及 び浸漬条件ともに接液面温度の影響のみを受けることが明らかとなった。

-			-	•		P		. – .		`				
	種	類	С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr	Nb	Al	Ν	0	В
	R-SUS310N	lb 相当材	0.014	0.22	0. 70	0.012	0.007	20. 52	24. 69	0.210	0.002	0.003	0.0078	<0.0001
	R-SUS310N	lb 規格値	<0.020	<0.30	<1.0	<0.020	<0.020	19. 0- 22. 0	24. 0- 26. 0	0. 15- 0. 30	_	_		

表 2.2.5-1 供試材料の化学組成 (mass%)

表 2.2.5-2 供試材料の製作条件及び形状

試験片 No.	固溶化熱処理条件	平均粒径	形状等
R-SUS310Nb 相当材	1050℃×30分(水冷)	$33\mu{ m m}$	圧延板材(W150×L250×T12)

表 2.2.5-3 沸騰伝熱面腐食試験条件

バッチ	試験片	溶液条件	加熱ロッド下部	溶液加熱条件	試験時間	合計時間	備考
No.			加熱条件 ℃	°C	h	h	
1	T1, T3	硝酸 3mo1/L	210	105	240	240	予備腐食
2	T1, T3	+V 33mmol/L	210	105	240	480	
3	T1, T3		180	105	240	720	
4	T1, T3		150	105	240	960	
5	T1, T3		210	なし	240	1200	
6	T1, T3		180	なし	240	1440	
7	T1, T3		150	なし	240	1680	
8	T1, T3		210	105	240	1920	
9	T1, T3		180	105	240	2160	
10	T1, T3		150	105	240	2400	

表 2.2.5-4 非沸騰伝熱面腐食試験条件

試験片	溶液条件	予備腐食	加熱ロッド下部	溶液加熱条件	試験時間
			加熱条件 ℃	°C	h
TM80	硝酸 3mol/L	104°C×240h	約 70	約 50	960
TM90	+V 33mmol/L	104°C×240h	約 96	約 70	960
TM100		$104^{\circ}C \times 240h$	約110	約 90	960

表 2.2.5-5 沸騰・非沸騰浸漬腐食試験条件

試験片	溶液条件	予備腐食	試験温度	試験時間	溶液状態
			°C	h	
TM-1, TM-2	硝酸 3mo1/L	104°C×240h	104	720	沸騰
TM-7, TM-8	+V 33mmol/L	104℃×240h	100	960	非沸騰
TM-9, TM-10		104℃×240h	90	960	非沸騰
TM-3, TM-4		104°C×240h	80	960	非沸騰
TM-11, TM-13		104°C×240h	70	960	非沸騰

バッチ	試験時間	合計時間	試	験片 T1(5	mmt)	試)験片 T3 (9	mmt)	備考
No.			腐食速度	熱流束	接液面温度	腐食速度	熱流束	接液面温度	
	h	h	$g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	$kW \cdot m^{-2}$	推定値 ℃	$g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	$kW \cdot m^{-2}$	推定値 ℃	
1	240	240	2.05	89.1	128.1	2.14	82.5	126.4	予備腐食
2	240	480	3.03	88.8	128.1	3.12	82.0	126.3	
3	240	720	2.63	73.6	124.0	2.53	56.2	119.4	
4	240	960	2.03	41.8	115.6	2.28	34.3	113.7	
5	240	1200	3.18	103.8	132.0	2.99	87.1	127.6	
6	240	1440	2.84	71.6	123.5	2.59	60.3	120.5	
7	240	1680	1.77	40.5	115.3	1.33	32.5	113.2	T3 は非沸騰
8	240	1920	3.00	82.6	126.4	3.02	83.6	126.7	
9	240	2160	2.51	48.2	117.3	2.73	58.5	120.1	
10	240	2400	2.09	28.2	112.0	2.13	34.2	113.6	

表 2.2.5-6 沸騰伝熱面腐食試験結果

表 2.2.5-7 沸騰浸漬腐食試験結果

試験時間	試験片 TM-1	試験片 TM-2
	腐食速度	腐食速度
h	$g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	$g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
240-480	1.67	1.80
480-720	1.70	1.99

表 2.2.5-8 非沸騰伝熱面腐食試験結果

試験時間	試験片 TM80 (9mmt)		試験片 TM90(9mmt)		試験片 TM100(9mmt)				
	腐食速度	熱流束	接液面温度	腐食速度	熱流束	接液面温度	腐食速度	熱流束	接液面温度
h	$g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	$k \texttt{W} \boldsymbol{\cdot} \texttt{m}^{-2}$	推定値 ℃	$g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	$k \texttt{W} \boldsymbol{\cdot} \texttt{m}^{-2}$	推定値 ℃	$g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	$\mathrm{k} \mathbb{W} \boldsymbol{\cdot} \mathrm{m}^{-2}$	推定値 ℃
480-720	0.132	13.2	81.5	0.217	16.3	92.5	0.521	18.4	102.9
720-960	0.091	13.7	80.7	0.223	15.7	92.8	0.460	19.1	102.9

表 2.2.5-9 非沸騰浸漬腐食試験結果

封驗時間	試験片							
武领火时间	TM-7	TM-8	TM-9	TM-10	TM-3	TM-4	TM-11	TM-13
	溶液温度							
	100°C	100°C	90°C	90°C	80°C	80°C	70°C	70°C
h	腐食速度							
11	$g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$							
480-720	0.715	0.768	0.234	0.224	0.095	0.103	0.065	0.059
720-960	0.691	0.668	0.301	0.276	0.105	0.126	0.079	0.062



図 2.2.5-1 伝熱面試験片形状



図2.2.5-2 伝熱面腐食試験装置の概要



図2.2.5-3 伝熱面腐食試験片及び加熱ロッドの温度測定位置



図 2.2.5-4 浸漬腐食試験装置の概要





図 2.2.5-6 硝酸溶液を用いた伝熱面試験結果から作成した沸騰曲線

試験片 No.	T1	T3
バッチ1 (予備腐食) 240h		
バッチ2 240h		
バッチ 3 240h		
バッチ 4 240h		Line to the second seco

図 2.2.5-7 沸騰伝熱面腐食試験片の外観(T1,T3)(その1)

試験片 No.	T1	T3
バッチ 5 240h		
バッチ 6 240h		
バッチ 7 240h		Line to the second seco

図 2.2.5-7 沸騰伝熱面腐食試験片の外観(T1,T3)(その2)

試験片 No.	T1	T3
バッチ 8 240h		
バッチ9 240h		
バッチ 10 240h		Lomm

図 2.2.5-7 沸騰伝熱面腐食試験片の外観(T1,T3)(その3)

試験片 No.	T1	T3
バッチ 1 (予備腐食) 240h		
バッチ 2 240h		
バッチ 3 240h		
バッチ 4 240h		<u>20µт</u>

図 2.2.5-8 沸騰伝熱面腐食試験片の SEM 観察結果(T1,T3)(その1)

試験片 No.	T1	T3
バッチ5 240h		
バッチ 6 240h		
バッチ7 240h		

図 2.2.5-8 沸騰伝熱面腐食試験片の SEM 観察結果(T1, T3)(その 2)

試験片 No.	T1	T3
バッチ 8 240h		
バッチ 9 240h		
バッチ 10 240h		Lopum

図 2.2.5-8 沸騰伝熱面腐食試験片の SEM 観察結果(T1, T3)(その 3)





試験片 No.	TM80	TM90	TM100
予備腐食 240h			
480-720h			
720–960h			Line to the second seco

図 2.2.5-10 非沸騰伝熱面腐食試験片の外観(TM80, TM90, TM100)

試験片 No.	TM80	TM90
予備腐食 240h		
480–720h		
720-960h	No.	<u>рания и прикатороди и прик</u>

図 2.2.5-11 非沸騰伝熱面腐食試験片の SEM 観察結果(TM80, TM90, TM100)(その1)



図 2.2.5-11 非沸騰伝熱面腐食試験片の SEM 観察結果(TM80, TM90, TM100)(その2)



図 2.2.5-12 非沸騰浸漬腐食試験片の外観および SEM 観察結果(TM-7, TM-9)



図 2.2.5-13 非沸騰浸漬腐食試験片の外観および SEM 観察結果(TM-3, TM-11)


図 2.2.5-14 沸騰伝熱面及び沸騰浸漬腐食試験における腐食速度



図 2.2.5-15 非沸騰伝熱面及び非沸騰浸漬腐食試験における腐食速度

参考文献

- (参 2.2.5-1) 木内清、"解説 再処理プラント材料の硝酸溶液中腐食問題と防止対策"、日本原 子力学会誌、Vol.31, No.2, pp.229-238 (1989)
- (参 2. 2. 5-2) 独立行政法人原子力安全基盤機構、09 原熱報-0002、"平成 20 年度 再処理施設保 守管理技術等調査に関する成果報告書 平成 21 年 9 月" (2009)
- (参 2.2.5-3) 第 3 版 鉄鋼便覧 第 I 巻 基礎、日本鉄鋼協会編、丸善、p.217 (1981)
- (参 2.2.5-4) 抜山四郎、"金属面と沸騰水との間の伝達熱の極大値並びに極小値決定の実験"、 日本機械学会誌、Vol.37、No.206、pp.367-374 (1934)
- (参 2.2.5-5) 日本機械学会、"伝熱工学資料 改訂 4 版"、pp. 127-130 (1986)

2.2.6 溶液組成等の影響のシミュレーションによる検討

ここでは、シミュレーションにより腐食進展に影響を及ぼす因子を調査することを目的とし、 ①硝酸溶液中の化学種濃度の評価、②溶液沸騰が腐食に及ぼす影響評価を行った。

硝酸溶液中の化学種濃度の評価

腐食反応速度の解析には、溶液内に含まれるイオン濃度を正確に評価することが必要である。 H26 年度に行った硝酸溶液中の亜硝酸(HNO₂)濃度の評価試験のデータを参考に、V を含む硝酸溶 液内のイオン濃度解析を行った。

a. 計算方法

溶液内のイオン濃度を計算するためには、まず考慮する化学種を定義する必要がある。本研究 では、加藤らによって構築された沸騰硝酸熱力学モデル^(参2.2.6-1)で用いられている化学種に加え、 V4 価(V(IV))と V5 価(V(V))の化学形態である V0²⁺と V0₂⁺を考慮した。また、試験は開放系であり ガス成分が外部へ移行すると考えられるため、外部へ移行した NOx ガス(ExNOx)を考慮した。表 2.2.6-1 に本研究で考慮した化学種の一覧を示す。

次に、考慮した化学種から構成される化学反応式を定義した。硝酸溶液で考慮するべき化学反応は気液平衡、イオンへの解離、溶液中反応である。気液平衡については全ての化学種について 考慮した。

	$H_{2}0$ (液) = $H_{2}0$ (気)	(式2.2.6-1)
	HNO_3 (液) = HNO_3 (気)	(式2.2.6-2)
	HNO_2 (液) = HNO_2 (気)	(式 2.2.6-3)
	NO_2 (液) = NO_2 (気)	(式 2.2.6-4)
	NO (液) = NO (気)	(式2.2.6-5)
イオンヘ	の解離については水と硝酸について考慮した。	

 $H_2 0 = H^+ + 0H^-$ (式 2. 2. 6-6)

 $HNO_3 = H^+ + NO_3^-$ (式 2. 2. 6-7)

溶液中反応については H26 年度の評価試験を参考に、亜硝酸の不均化反応、硝酸と亜硝酸の反応、 $V0^{2+}$ と HN0₃、 $N0_3^-$ 、 $N0_2$ 、 N_20_4 の反応を考慮した。

$2HNO_2 = NO_2 + NO + H_2O$	(式 2.2.6-8)
$HNO_3 + HNO_2 = 2NO_2 + H_2O$	(式2.2.6-9)
VO^{2^+} + HNO_3 = VO_2^+ + NO_2 + H^+	(式 2.2.6-10)
$VO^{2+} + NO_3^- = VO_2^+ + NO_2$	(式 2.2.6-11)
$VO^{2+} + NO_2 + H_2O = VO_2^+ + HNO_2 + H^+$	(式 2.2.6-12)
$2VO^{2+} + N_2O_4 + H_2O = 2VO_2^+ + NO_2 + NO + 2H^+$	(式 2.2.6-13)

ここで式2.2.6-13の反応式について、以下の経路で反応すると仮定する。

$2VO^{2+} + N_2O_4 + H_2O$	(式 2.2.6-14-1)
$\rightarrow 2\mathrm{VO}^{2+} + 2\mathrm{NO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	(式 2.2.6-14-2)
\rightarrow VO ²⁺ + VO ₂ ⁺ + NO ₂ + HNO ₂ + H ₂ O + H ⁺	(式 2.2.6-14-3)
$\rightarrow 2\mathrm{VO}_2^+ + \mathrm{NO}_2 + \mathrm{NO} + 2\mathrm{H}^+$	(式 2.2.6-14-4)

式 2. 2. 6-14-2 では N₂0₄の分解反応により NO₂が発生する。N₂0₄は NO₂の二量体なので、この反応 は速いと考えられる。式 2. 2. 6-14-3 では式 2. 2. 6-12 の反応により HNO₂が発生する。そして式 2. 2. 6-14-4 では以下の様な VO²⁺と HNO₂ との反応が起こっている。

 $VO^{2+} + HNO_2 = VO_2^+ + NO + H^+$ (式 2. 2. 6-15)

本研究では、複雑な式 2.2.6-13の化学式を分解し、代わりに式 2.2.6-15で表される VO²⁺と HNO₂ との反応を考慮した。

また、上記に加え本研究ではNOx ガスの外部移行を考慮した。

NO = ExNO

$$NO_2 = ExNO_2$$
 (式 2. 2. 6-16)

次に各化学式の反応速度定数を設定した。評価試験結果から上記の全ての化学式の反応速度定 数を求めることは非常に難しいため、各化学種の気液平衡(式2.2.6-1~5)および水と硝酸のイ オンへの解離(式2.2.6-6,式2.2.6-7)は瞬時に平衡に達すると仮定した。それ以外の化学反応 は遅いと仮定して、HNO3濃度 3M、V(IV)濃度 0.033M、温度 353Kの溶液中のV(IV)濃度および亜硝 酸濃度の評価試験結果から Levenberg-Marquardt アルゴリズム^(参2.2.6-2)を使用し反応速度定数の 最適化を行った。表 2.2.6-2 に反応速度定数の一覧を示す。図 2.2.6-1、図 2.2.6-2 に V(IV)と亜 硝酸イオン濃度の経時変化を示す。実測データとシミュレーションデータが良い一致を示してお り、反応速度定数が適切に最適化されていることを示している。

化学種濃度の経時変化は下記の常微分方程式で表される。

$$\frac{dc_i}{dt} = v_i r \tag{$\vec{x} \ 2. \ 2. \ 6-18$}$$

ここで、 c_i は化学種 i の濃度、 v_i は対象の化学式における化学種 i の係数を表す。r は化学式の 正方向の反応速度で下記のようになる。

$$r = k_f \prod_{i(LHS)} c_i^{v_i} - k_r \prod_{i(RHS)} c_i^{v_i}$$
 (式 2. 2. 6-19)

ここで(RHS)、(LHS)はそれぞれ化学式の右辺、左辺を表し、右辺および左辺について直積を取る ことを表す。*k_p*, *k_r*はそれぞれ正反応、逆反応の反応速度定数を表す。逆反応の反応速度定数は下 記のようになる。

$$k_r = \frac{k_f}{K_{eq}}$$
 (式 2. 2. 6-20)

ここで K_{eq} は化学式の平衡定数を表す。これらの式を用いて計算時間ステップ幅 1 s の条件で 12,600 s (3.5 hour) のシミュレーションを行った。

2 - 140

反応速度定数の最適化に用いた化学種の熱力学データは Outotec 製 HSC Chemistry8.0 に付属 する熱化学データベースを用いた。化学種濃度の経時変化シミュレーションは COMSOL 製 COMSOL Multiphysics 5.1を用いた。

b. 計算結果

図 2.2.6-3~5 に H 濃度、NO₃ 濃度および HNO₃ 濃度の経時変化を示す。図 2.2.6-3 より、VO²⁺濃 度の減少と対称的に H 濃度が増加していることがわかる。これは式 2.2.6-10, 式 2.2.6-12 およ び式 2.2.6-15 の正反応によるためであると考えられる。対して図 2.2.6-4 より、VO²⁺濃度と同期 するように NO₃ 濃度が減少していることがわかる。これは NO₃ に関与する化学反応が式 2.2.6-11 のみであるためであると考えられる。図 2.2.6-5 より、HNO₃ 濃度は反応初期に増加しその後減少 に転じることがわかる。これは NO₃ の減少に対して H の増加が相対的に大きく、そのため HNO₃の 解離平衡(式 2.2.6-7)が逆反応側に移動するためと考えられる。

図 2.2.6-6~8 に NO₂ 濃度、HNO₂ 濃度および NO 濃度の経時変化を示す。各化学種濃度において、 多少の差異はあるが反応初期に大きく増加し、その後減少に転じる傾向があることがわかる。し かしこれらの化学種濃度だけでは、どの反応がそれぞれの濃度変化に寄与しているかを予測する ことは難しい。

図 2.2.6-9 に溶液中反応に関係する化学式(式2.2.6-8~12、式2.2.6-15)の反応速度の経時 変化を示す。反応速度の大きい化学式は HNO₃ と HNO₂の反応(式2.2.6-9)、VO²⁺ と NO₂の反応(式 2.2.6-12)および VO²⁺ と HNO₂の反応(式2.2.6-15)であることがわかる。これより、HNO₂ 濃度、 NO₂ 濃度および NO 濃度は、これらの反応がバランスすることで決定され、VO²⁺の濃度が減少する とともに反応が鈍くなり全ての濃度が減少すると考えられる。

液相	気相	外部移行
H ⁺ , OH ⁻ , NO ₃ ⁻ , H ₂ O, HNO ₃ , HNO ₂ , NO ₂ , NO, VO ²⁺ , VO ₂ ⁺	H ₂ O, HNO ₃ , HNO ₂ , NO ₂ , NO	NO ₂ , NO

表 2.2.6-1 考慮した化学種

表 2.2.6-2 温度 343K における反応速度定数一覧

化学式	正方向の反応 速度定数 <i>k_f</i>	平衡定数 K _{eq}
H_20 (液) = H_20 (気)	瞬時に平衡	0.4694
HNO_3 (液) = HNO_3 (気)	瞬時に平衡	2.256×10^{-4}
HNO_2 (液) = HNO_2 (気)	瞬時に平衡	1.466
NO_2 (液) = NO_2 (気)	瞬時に平衡	26.67
NO (液) = NO (気)	瞬時に平衡	799.8
$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} = \mathrm{H}^{+} + \mathrm{O}\mathrm{H}^{-}$	瞬時に平衡	2. 491×10^{-13}
$\mathrm{HNO}_3 = \mathrm{H}^+ + \mathrm{NO}_3^-$	瞬時に平衡	5.498
$2HNO_2 = NO_2 + NO + H_2O$	1.0×10^{-3}	70.7
$HNO_3 + HNO_2 = 2NO_2 + H_2O$	5. 370×10^{-3}	0.1279
$VO^{2+} + HNO_3 = VO_2^+ + NO_2^- + H^+$	1.015×10^{-6}	9.932 $ imes$ 10 ⁻²
$VO^{2+} + NO_3^- = VO_2^+ + NO_2$	1.029×10^{-6}	$1.807 imes 10^{-2}$
$VO^{2+} + NO_2 + H_2O = VO_2^+ + HNO_2 + H^+$	270.1	0.7767
$VO^{2+} + HNO_2 = VO_2^+ + NO + H^+$	1.944×10^{-2}	54.91



図 2.2.6-2 亜硝酸イオン濃度の経時変化









図 2.2.6-9 溶液中反応に関係する化学式の反応速度の経時変化

② 溶液の沸騰が腐食に与える因子

本研究では、沸騰条件において腐食進展に影響を及ぼすと考えられる以下の4要因について、 文献調査などにより考察を行った^(参2.2.6-10)。

i)沸騰による蒸気泡発生にともなう腐食被表面温度の上昇

ii)気液平衡の変化による溶液中成分の濃度上昇

iii) 気泡の成長に伴う溶液中成分の濃度上昇

iv)気泡の発生および離脱による物質移動の促進

続いて、

v)沸騰の数値シミュレーション

を実施し、沸騰による気泡生成が腐食面近傍でどのような流動を引き起こし腐食にどのような影響を与えるかについて検討した。

i)蒸気泡発生にともなう腐食被表面温度の上昇

沸騰条件において腐食被表面の温度はバルクの液体の温度より高い。図 2.2.6-10 に沸騰曲線 の概形を示す^(参2.2.6-3)。縦軸は伝熱面に加えられる熱流束、横軸は伝熱面の温度と溶液の温度との 差を表す加熱度である。図中の点Aまでは非沸騰領域で、液体には沸騰が起こらず、自然対流に よる熱伝導が支配的である。この時の腐食被表面の温度は、数値シミュレーションによって推算 できる^(参2.2.6-4)。液体の温度が上昇して部分的に沸点に達すると沸騰が始まり急激に熱流束が高ま る。沸騰は特定の場所から蒸気泡が発生する核沸騰と呼ばれる状態になる。熱流束は加熱度に対 して直線的に上昇し、その傾きが点Eを境に鈍化し点Bでピークに達する (A-E-F-B 間)。点Bを 過ぎると、蒸気の発泡周期が短くなり、伝熱面を覆う沸騰は激しくなり、部分的に蒸気の膜とな ってつながった形態をなすような遷移沸騰領域 (B-C-D 間)を経て、伝熱面を蒸気が膜となって 覆う膜沸騰領域(点D以降)に達する。このように、沸騰によって腐食被表面温度は溶液内の温 度よりも過熱度分高い状態にある。腐食速度は化学反応なので、腐食被表面の温度の上昇は腐食 進展に対して加速因子となり得る。なお、これまでの腐食試験の解析において、腐食被表面の温 度は沸騰曲線によって補正されており^(参2.2.6-4.5)、腐食速度の評価は、ほぼ正しい温度で行われて いると考えられる。

ii)気液平衡の変化による溶液中成分の濃度上昇

沸騰条件においては、非沸騰条件と異なり、生成する気泡の界面を通して物質の移動がおこる。 それにより溶液内の成分濃度が変化する。気液平衡に関わる物質としては、水-水蒸気、硝酸-硝 酸蒸気、硝酸由来の窒素酸化物が考えられる。ここでは、硝酸水溶液の気液平衡および硝酸水溶 液中の亜硝酸や窒素酸化物の挙動について考察する。

図 2.2.6-11 に水-硝酸系の気液平衡関係を示す^(参2.2.6-6)。横軸は気相(I)と液相(X)の硝酸の モル分率で、図中の実線が液相線、破線が気相線を表す。モル分率 X = 0.3 の硝酸水溶液の重量

2 - 148

パーセント濃度は約 60%で、モル濃度は約 13 mol/L となる。梶村らは、沸騰条件における腐食の 加速要因として、硝酸水溶液の気液平衡に起因する界面における局所硝酸濃度の上昇をあげてい る^(参2.2.6-7)。例えば8 mol/L (X = 0.18)の硝酸水溶液が液相線と気相線で囲まれた領域で沸騰す るとき、蒸気は気液相に分配され、液相側に高濃度の硝酸が生じるとしている。実際には8 mol/L の硝酸水溶液の沸点は硝酸濃度と液相線が交差する点 A の縦軸の値となり約 386 K である。生成 した蒸気を凝縮させると点 B の濃度 (Y = 0.05)の硝酸水溶液が得られる。よって、水溶液中の 硝酸濃度は 8 mol/L のままである。生成した蒸気を還流させる腐食実験においては、水溶液中の 硝酸濃度は (ほぼ一定に保たれることから、沸騰により硝酸濃度の局所的な上昇は、ほぼ無いと 考えられる。

加藤らは硝酸水溶液内に存在する窒素酸化物を検討し、硝酸水溶液の熱力学モデルにより、 沸騰条件における腐食の加速要因を考察している^(参2.2.6-1)。以下にその要約を示す。

硝酸水溶液の酸化還元電位は主に HNO₃-HNO₂の平衡により定まるとされている^(参2.2.6-8)。

$$HNO_3 + 2H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O \qquad (\exists 2. 2. 6-21)$$

式2.2.6-21から硝酸水溶液の酸化還元電位は、ネルンストの式より以下のようになる。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - 4.605 \left(\frac{\mathbf{RT}}{2\mathbf{F}}\right) \mathbf{pH} + \left(\frac{\mathbf{RT}}{2\mathbf{F}}\right) \ln\left(\frac{a_{HNO3}}{a_{HNO2}}\right)$$
(£ 2. 2. 6-22)

式 2.2.6-22 より亜硝酸濃度が低くなると酸化還元電位が上昇し、酸化力が高まることがわかる。 亜硝酸は、沸騰条件においてその濃度が減少することが知られている。それは、式 2.2.6-23 およ び式 2.2.6-24 によって熱分解を起こすためであると考えられている。

 $2HNO_2 = NO_2 + NO + H_2O$ (式 2. 2. 6-23)

 $HNO_3 + HNO_2 = 2NO_2 + H_2O$ (式 2. 2. 6-24)

また、沸騰によって生成する気泡により、式 2.2.6-23 および式 2.2.6-24 で発生した NO₂および NO が気液界面を通して気相へ移行し、さらに亜硝酸が消費される。さらに、硝酸水溶液の酸化力 が高まることは、Np や Pu などの共存するイオンが酸化され、それらが酸化剤としてはたらこと により、腐食がさらに進行するものと考えられる。

iii) 気泡の成長に伴う溶液中成分の濃度上昇

ステンレス鋼表面に気泡が発生したときの、気泡近傍の濃度分布について考察する。図2.2.6-

2 - 149

12 に気泡近傍の濃度についての模式図を示す。伝熱面のステンレス鋼が純粋な水に接している場合、沸点においては伝熱面からの熱流束 q [J・m⁻²・s⁻¹]により蒸発潜熱λ[J・mol⁻¹]分の水蒸気が 生成する。硝酸水溶液の場合、熱は水と硝酸の蒸発に消費される。いずれにしても、水および硝酸は水溶液から気泡側に気泡表面に存在する境界層を通して移動する。その際の濃度分布は、水 溶液側が高く、気泡側が低い濃度となる。一方、Np や Pu など酸化剤としてはたらく共存するイ オンは気相側へ移動しないことから、十分に混合された溶液内のそれらイオンの濃度は一定とみ なしてよい。しかしながら、気泡表面の境界層において、水濃度は減少するため、共存する酸化 剤のみかけのイオン濃度は上昇する。そのため、気泡がステンレス鋼に接する部分の境界層にお いて、酸化剤の濃度が上昇すると考えられ、これが腐食加速の要因になる可能性がある。ただし、 次節で述べるように、気泡界面には流体の流れが存在し、速やかに混合されることから、このこ とが腐食加速の要因になることは考えにくい。よって、気泡の成長に伴う溶液中成分の濃度上昇 は無視してもよいと考えられる。

iv)気泡の発生および離脱による物質移動の促進

気泡の発生、液体の蒸発による気泡成長、伝熱面からの気泡の離脱、これら一連のプロセスに よって、伝熱面近傍の熱や物質の移動が促進されることが考えられる。図2.2.6-13 は、気泡離脱 時の気泡界面近傍の流れの様子を数値流体力学シミュレーションによって再現したものである^{(参} ^{2.2.6-9)}。気泡が伝熱面を離脱する際、壁面から気泡に向かう流れが生じていることがわかる。気泡 界面での液体の蒸発により、気泡体積が増し、上向きの浮力が発生、気泡は表面張力によって球 状になろうとするため、壁面から離脱する際に時計回りの渦が気泡の底部に発生している。この 渦によって、二つの物質移動促進効果が考えられる。一つめは気泡界面に向かう流れによって、 式2.2.6-23 および式2.2.6-24 で発生する窒素酸化物の物質移動が促進する可能性がある。これ により亜硝酸の消費が進み、溶液内に存在するNpやPuなどの共存するイオンの酸化が促進され、 腐食の加速因子になることが予想される。二つめは、伝熱面に沿った液体の流れが生じることに より、壁面近傍の境界層が薄くなり、酸化剤の物質移動が促進されることにより腐食がより進む 可能性がある。いずれにしても、気泡の発生および離脱によって、物質移動は促進され、腐食の 加速因子になることは間違いないと考えられる。

v)沸騰の数値シミュレーション

a.)数値シミュレーション法

沸騰を含む流体の直接シミュレーションは、相変化を伴うため非常に難しい。いくつかの先行 研究^(参2.2.6-9)はあるものの、図 2.2.6-10 に示すように、核沸騰開始から遷移沸騰領域を経て膜沸 騰領域まで沸騰現象全体^(参2.2.6-3)の完全なシミュレーションに成功した例はほぼ無いと思われる。 本研究では、膜沸騰領域でのシミュレーションに実績のある Front-Tracking 法^(参2.2.6-11)を用いて 沸騰シミュレーションを実施し、気泡プルームの成長が周りの液体の流動に与える影響について 調査した。

図 2. 2. 6–14 に計算領域の概略図を示す。幅 W、高さ Hの計算領域の下辺は表面温度 T_{wall} の平板 とし、密度 ρ_v 、比熱 C_v 、粘度 μ_v 、熱伝導度 k_v の蒸気膜に覆われ、その上に蒸気と同じ物質で密 度 ρ_I 、比熱 C_I 、粘度 μ_I 、熱伝導度 k_I の液相が存在しているとした。また液相、気相ともに t = 0s での温度は飽和温度 T_{sat} とした。

気相および液相の流体を共に非圧縮性ニュートン流体と仮定し、一流体モデルによって定式化 すると、支配方程式は下記の質量保存の式(式 2. 2. 6-25)、運動量保存の式(式 2. 2. 6-26)、および エネルギー保存の式(式 2. 2. 6-27)となる。

$$\nabla \cdot \boldsymbol{u} = \frac{1}{h_{fg}} \left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_l} \right) \int_f \delta(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_f) \boldsymbol{q}_f dA_f \qquad (\not \exists 2. 2. 6-25)$$

$$\frac{\partial \rho \boldsymbol{u}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \boldsymbol{u} \boldsymbol{u} = -\nabla p + \rho \boldsymbol{g} + \nabla \cdot \mu (\nabla \boldsymbol{u} + \nabla \boldsymbol{u}^T) + \sigma \int_f \delta(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_f) \kappa_f \boldsymbol{n}_f dA_f \qquad (\vec{\mathfrak{X}} \ 2. \ 2. \ 6-26)$$

$$\frac{\partial \rho cT}{\partial t} + \nabla \cdot \rho c \boldsymbol{u} T = \nabla \cdot k \nabla T - \int_{f} \delta(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_{f}) \boldsymbol{q}_{f} \cdot \boldsymbol{n}_{f} dA_{f} \qquad (\vec{\mathbf{x}} \ 2. \ 2. \ 6-27)$$

ここに、A: 面積、c: 比熱、g: 重力加速度ベクトル、 h_{fg} : 潜熱、k: 熱伝導度、n: 法線ベクトル、 p: 圧力、q: 熱流束ベクトル、t: 時間、T: 温度、u: 速度ベクトル、x: 位置ベクトル、 δ : デ ルタ関数、 κ : 曲率、 μ : 粘度、 ρ :密度、 σ : 界面張力であり、下付き文字はf: 界面、1: 液 相、v: 気相、上付き文字 Tは転置を表す。気相および液相内で物性値は変化しないので、以下の 式が成立する。

 $\frac{D\rho}{Dt} = \frac{D\mu}{Dt} = \frac{Dk}{Dt} = \frac{Dc}{Dt} = 0$ (式 2. 2. 6-28)

式 2.2.6-25 および式 2.2.6-27の q_fは、以下の式により求めた。

$$q_f = \frac{1}{\Delta_f} [k_l (T_l - T_{sat}) - k_v (T_{sat} - T_v)]$$
 (式 2. 2. 6-29)

ここに、 Δ_f は界面近傍で熱伝導が支配的な境界層の厚みを表し、数値計算上は解像度によって 自動的に調節した。境界条件は、上辺に流出条件、左右の辺は周期境界条件を設定した。底面は 滑りのない壁の境界条件を与え、温度は T_{wall} で一定とした。

式 2.2.6-25~27 は有限体積法を用いて二次元デカルト座標系で離散化し、その離散化方程式 を MAC 法^(参2.2.6-12)で解いた。気液界面の運動は Front-Tracking 法^(参2.2.6-13)で追跡した。Front-

Tracking 法では、計算格子とは別の界面要素を計算格子上に配置し、求めた速度で界面を移動 させることにより時刻 Δt 後の界面の位置を決定する。界面位置が決まると式 2.2.6-29 より熱 流束が求まり、式 2.2.6-25 の右辺によって液体の蒸発量が蒸発潜熱を介して決まる。これらを 繰り返すことによって、気体および液体の流動、熱の移動、界面の位置の時間変化を求めること ができる。

v-ii) 結果および考察

計算に用いた気相および液相の物性値を表 2.2.6-3 に示す。単位系は cgs 系を用いた。一般に 一流体モデルによるシミュレーション法では、大きな密度比の計算が困難な傾向がある。そのた め、本研究においても気相の密度は現実の値より大きな値を使用した。粘度と熱伝導率はパラメ ータとして変化させた。

粘性力に対する浮力の影響をあらわす無次元数にグラスホフ数 Gr がある。Gr 数は流体の物性 値を用いて以下の式で定義される。

$$Gr = \frac{\rho_v(\rho_l - \rho_v)gl_s^3}{\mu_v^2} \tag{₹ 2. 2. 6-30}$$

ここに、し。は代表長さで、以下の式で定義される。

$$l_{\rm s} = \sqrt{\sigma/(\rho_l - \rho_v)g}$$
 (式 2. 2. 6-31)

本研究では粘度を変化させて Gr を変化させシミュレーションを行った。なお、熱伝達に関する無 次元数であるプラントル数 ($Pr = k/\rho c$)を一定に保つため、粘度と熱伝導度を同比率で変化さ せた。本研究で設定した条件では代表長さ I_s がミリメートルオーダーであるため、計算領域はそ れよりも大きい W = 2.80 cm、H = 5.60 cm とした。

図 2.2.6-15 および図 2.2.6-16 に Gr = 18 および 160 の場合の気液界面の時間変化をそれぞれ 示す。どちらの場合も時間の経過に従い界面が盛り上がってプルームが成長し、気泡を形成して いる。両図の 3.8 s に注目すると、Gr = 160 の場合は 18 の場合と比べ短時間で気泡を形成する ことがわかる。これは Gr が大きいほど粘性力に対する浮力の影響が大きいためである。

図2.2.6-17にGrを18から160まで変化させたときのプルームの上昇速度の時間変化を示す。 Grが大きい場合ほどグラフの傾き、つまり加速度が大きいことがわかる。これはGrが大きいほ どプルームに働く浮力の影響が大きくなるためであると考えられる。

図 2.2.6-18 および図 2.2.6-19 にそれぞれ Gr = 18 および 160 の場合の渦度分布の時間変化を 示す。渦度ωは流れの回転の強さをあらわす物理量で、以下の式で定義される。

$$\omega = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \tag{\epsilon 2.2.6-32}$$

渦度は反時計回りの回転が正(図の赤い部分)で時計回りの回転が負(図の青い部分)の値をと る。図よりプルームの周りおよびプルームの生成によって生じるジェットの立ち上がり(ドメイ ン底部付近)部分の渦度が大きいことがわかる。渦度は溶液の攪拌状態を示す物理量なので、腐 食速度にも関連があると考えられ、膜近傍のジェットの立ち上がり部分の渦が腐食に影響を与え るものと推察される。

図 2.2.6-20 に平均渦度と Gr の関係を示す。平均渦度は計算領域内で最大の渦度の時間平均と した。Gr と渦度の間には、ほぼ1次の正の相関関係が見られ、Gr が大きいほど渦が強いと言え る。このことより、Gr が大きいほど沸騰に伴う渦により腐食が促進される可能性が高いと考えら れる。

	気相	液相
$\rho (g/cm^3)$	0.118	0.562
$\mu \times 10^{3}$ (P)	3.33-9.99	8.63-25.9
$k \times 10^{-5} (erg/s cm K)$	1.49-4.48	5.30-15.9
$c \times 10^{-8} (erg/g K)$	1.83	1.06

表 2.2.6-3 計算に用いた物性値



図 2.2.6-10 沸騰曲線の概略図 (参2.2.6-3)



図 2.2.6-11 水-硝酸系の気液平衡関係(温度組成線図) (参2.2.6-6)



図 2.2.6-12 気泡近傍の濃度分布



図 2.2.6-13 気泡離脱時の気泡界面近傍の流れ(参2.2.6-9)



図 2.2.6-14 計算領域の概略図





図 2.2.6-17 プルームの上昇速度の時間変化



図 2.2.6-18 Gr=18 における渦度分布の時間変化



図 2.2.6-19 Gr=180 における渦度分布の時間変化



図 2.2.6-20 平均渦度と Grの関係

vi) まとめ

溶液の沸騰がステンレス鋼の腐食に与える影響を文献により調査した。溶液の沸騰が腐食に与 える因子として

- i)沸騰による蒸気泡発生にともなう腐食被表面温度の上昇
- ii)気液平衡の変化による溶液中成分の濃度上昇
- iii) 気泡の成長に伴う溶液中成分の濃度上昇
- iv)気泡の発生および離脱による物質移動の促進
- を挙げ、それぞれに対して考察を行い、以下の結論を得た。
- i)沸騰による蒸気泡発生にともなう腐食被表面温度の上昇

腐食加速の因子と成り得るが、表面温度上昇については、沸騰曲線を用いて評価すること が可能で、腐食速度の解析において既に考慮済みである。

ii)気液平衡の変化による溶液中成分の濃度上昇

硝酸水溶液の気液平衡によって界面近傍での硝酸濃度の上昇はない。亜硝酸の分解によっ て生じる窒素酸化物が気相へ移行することによって溶液内の亜硝酸の分解が進み、溶液の酸 化力が高まり、再酸化された Np や Pu のイオン濃度が上昇する可能性は高い。これにより腐 食加速の因子に成り得ることが考えられる。

- iii)気泡の成長に伴う溶液中成分の濃度上昇 気泡界面近傍の境界層において溶液内の Np や Pu のイオン濃度が上昇する可能性はある が、腐食への影響は無視できると考えられる。
- iv)気泡の発生および離脱による物質移動の促進

気泡の成長および離脱時に発生する流れによって、亜硝酸の分解によって生じる窒素酸化 物の気相への移行が促進される可能性がある。また、壁面近傍の液体の流れによって腐食に 関与する物質の移動が促進される可能性がある。

また、気泡の発生および離脱による物質移動現象を数値的に確認するため、v)沸騰の数値シミ ュレーションを行い、沸騰による気泡生成が腐食面近傍でどのような流動を引き起こし腐食に どのような影響を与えるかについて検討した結果、以下の結論を得た。

v)沸騰の数値シミュレーション

沸騰により生成される気泡の成長によって腐食面近傍に渦流を生じる。渦の強さは流体の 粘性によって変化し、その撹拌効果による気液の移動現象の変化によって腐食に影響を与え る可能性がある。

参考文献

(参 2. 2. 6-1) 加藤千明,木内清,杉本克久,沸騰硝酸水溶液の酸化還元反応に対する熱力学的考察(Thermodynamic Study on Redox Reactions of Boiling Nitric Acid Solutions),

Zairyo-to-Kankyo, 52, 44-52 (2003)

- (参 2.2.6-2) Donald W. Marquardt, "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters", Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 11(2), 431–441.
- (参2.2.6-3) 武山斌郎, 金属面と沸騰水との間の伝達熱の極大値並びに極小値決定の実験(抜山 四郎), 化学工学, **45**, 191-197 (1981).
- (参 2.2.6-4) 日本原子力研究開発機構,平成 26 年度商用再処理施設における機器の腐食に関する試験研究 受託研究成果報告書 (2015).
- (参 2.2.6-5) 日本原子力研究開発機構、平成 25 年度商用再処理施設における機器の腐食に関す る試験研究 受託研究成果報告書 (2014).
- (参2.2.6-6) 佐古猛,早野市郎,白田利勝,吉留浩,硝酸-水系気液平衡関係に及ぼす塩効果について,化学工学論文集,11,267-271 (1985).
- (参 2.2.6-7) 梶村治彦, 森川治巳, 長野博夫, 高温、高濃度硝酸中におけるステンレス鋼の溶解 に伴う Cr⁶⁺イオンの生成機構とその腐食加速作用 (Formation Mechanism of Cr⁶⁺ Ions and their Accelerating Effect on the Corrosion of Stainless Steel in High Temperature Concentrated Nitric Acid), Boshoku Gijutsu, **36**, 636-642 (1987).
- (参 2.2.6-8) Bonner, F. T., Donald, C. E., Hughes, M. N., Stoicheiometric and Nitrogen-15 Labelling Studies on the Hyponitrous Acid-Nitrous Acid Reaction, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3. pp. 527-532 (1989).
- (参 2.2.6-9) Mukherjee, A., Kandlikar, S. G., Numerical Study of Single Bubble with Dynamic Contact Angle during Nucleate Boiling, Int. J. Heat Mass Transfer, 50, pp. 127-138 (2007).
- (参2.2.6-10)日本原子力研究開発機構,平成26年度商用再処理施設における機器の腐食に関す る試験研究 受託研究成果報告書 (2015).
- (参 2.2.6-11) Esmaeeli, A., Tryggvason, G., Computations of Film Boiling. Part I: Numerical Method, Int. J. Heat and Mass Transfer 47 (25), pp. 5451-5461 (2004).
- (参2.2.6-12) Harlow, F. H., Welch, J. E., Numerical Calculation of Time-Dependent Viscous Incompressible Flow of Fluid with a Free Surface, Phys. Fluids, 8, pp. 2182-2189 (1965).
- (参2.2.6-13) Unverdi, S. O., Tryggvason, G., A Front-Tracking Method for Viscous, Incompressible, Multi-Fluid Flows, J. Comput. Phys., 100, pp. 25-37 (1992).

2.3. ネプツニウムを用いた腐食試験

使用済燃料由来の腐食性金属イオンとしてネプツニウム(以下、Npとする)に着目し、 その腐食加速効果を評価するために、Npを含有する硝酸溶液中の腐食試験を行い、Vなど金 属イオン種の場合と腐食速度を比較した。

2.3.1 試験方法

試験溶液は Np を 0.0021、0.011mol/L 含有する 8mol/L 硝酸水溶液、供試材料は平成 24 年 度に作成した R-SUS304ULC 相当材である。この R-SUS304ULC 鋼の板材より長さ 10mm、幅 6mm、 厚さ 5mm 角材を切り出し、支持用の穴をあけ、浸漬試験片とした。また、 ϕ 25mm、厚さ 6m の円盤を切り出し、伝熱面試験片とした。いずれの試験片も、表面を研磨後、エタノールに て脱脂し、寸法測定および重量測定後に試験に供した。図 2.3.1-1 に試験に用いたホット用 伝熱面腐食試験装置を示す。試験液槽はジルコニウム製で、上部に蒸気を還流できるように 冷却器を設置した。試験液は 120mL で比液量は約 20mL/cm² である。温度、圧力、試験時間 を表 2.3.1-1 にまとめる。試験後の試験片はアセトンを用いて超音波洗浄後に重量測定、表 面観察を行った。

Np 濃度(mo/L)	温度(℃)	圧力(kPa)	試験時間(h)	試験片数
0.0021	30	6.7	500	浸漬試験片2枚
	55	6.7	500	浸漬試験片1枚
				伝熱面試験片1枚
	55	100	500	浸漬試験片2枚
	80	100	500	浸漬試験片2枚
0.011	30	6.7	500	浸漬試験片2枚
	55	6.7、100	452	浸漬試験片2枚
	80	100	452	浸漬試験片2枚

表 2.3.1-1 Np 用いた腐食試験の試験条件



図 2.3.1-1 Np を用いた腐食試験用試験装置外観(αγセル内に設置)

2.3.2 試験結果

図 2.3.2-1~2 に試験後の試験片表面外観写真および表面 SEM 像を示す。

表 2.3.2-1 及び図 2.3.2-3 に浸漬試験片の重量変化より算出した腐食速度を示す。これ より以下のことが確認された。

- ・ 8mol/L 硝酸単身での腐食速度と比較し、腐食速度が大きくなる。Np は腐食を加速させる高酸化性金属イオン種である。
- ・ Np 濃度が増加すると腐食速度は大きくなる。
- ・ 55℃での腐食速度の比較より、Np含有溶液の場合も、減圧沸騰条件の方が常圧非沸騰 条件よりも腐食速度は大きくなる。

また、Vの模擬性の比較として、等モル濃度のVまたはNp含有硝酸溶液中の80℃での同 ステンレス鋼腐食速度の比較を図2.3.2-4 に示す。Np含有硝酸溶液中の腐食速度は500時 間1バッチのバッチ間腐食速度、V含有硝酸溶液中の腐食速度は0-240時間、240-480時間 の2バッチのバッチ間腐食速度(合計480時間腐食)の平均値である。Vの腐食加速効果の 方がやや高い傾向にあることがわかった。

Np 濃度(mol/L)	温度(℃)	圧力(kPa)	腐食速度(g/m ² h)
0.0021	30	6.7	0.001
	55	6.7	0.018
	55	100	0.009
	80	100	0.059
0.011	30	6.7	0.001
	55	6.7	0.051
	55	100	0.022
	80	100	0.088

表 2.3.2-1 Np 含有硝酸溶液中の腐食速度



図 2.3.2-1 腐食試験後の試験片表面外観写真





図 2.3.2-4 Vまたは Np 含有硝酸溶液中の 80℃での同ステンレス鋼腐食速度の比較

2.4. ネプツニウムの価数変化試験

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

2.4.1 試験方法

① 試験装置

グローブボックス内に整備した試験装置の模式図を図 2.4.1-1 に示す。この試験装置は、 試験液を入れるためのヒータ付き石英セル(セル)、同セル内を減圧するための減圧ポンプ

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

② 試験操作

ネプツニウムの価数変化試験を行うに先立ち、55℃において 8M 硝酸が沸騰状態になる圧 力の調査を行った。まず、セルの中に試験液として 8M 硝酸を入れ、55℃に加熱する。次に 減圧ポンプを起動し、セル内の圧力を常圧から徐々に減少させた。セル内の 8M 硝酸の様子 を観察し、試験液が沸騰状態になる圧力として 67hPa (50Torr)を得た。

ネプツニウム価数変化の試験に使用した試験液中の硝酸及びネプツニウムの濃度はそれ ぞれ 8M 及び約 11mM であり、ネプツニウムの原子価は試験の実施前に電気分解法にて可能 な限り5価に調整した。この試験液入れたセルを 67hPa (50Torr)まで減圧した後、試験液 を55℃に加熱した。なお、セルを 67hPa (50Torr)まで減圧するのに要した時間は約1分、 試験液が 55℃の温度で安定するのに要した時間は約10分である。試験液の加熱を開始して から11、60、120及び 180分後に試験液の吸光スペクトル測定を行った。この試験における 試験液は沸騰状態にあることから、吸光スペクトル測定の障害になる気泡がセル内に連続 的に発生する。このため、吸光スペクトル測定を行う際はセル内の圧力を一時的に 69hPa (52Torr)まで上げ、気泡の発生を抑制した。なお、吸光スペクトル測定に要した時間は約

(521011) よく上り、X1200光生を抑励した。なお、数元パックトル例定に安した時间は約5分である。





2.4.2 試験結果と考察

加熱温度 55℃かつ沸騰条件における吸光スペクトルの時間変化を図 2.4.2-1(a)-(b)に示 す。図 2.4.2-1(a)は室温(約 20℃)の温度条件で測定した吸光スペクトルであり、983nmに Np(V)の吸光ピーク、1110nm 及び 1230nm に Np(VI)の吸光ピークがそれぞれ観察された。一 方、965nmの Np(IV)の吸光ピークは見られなかった。Np(V)の吸光度は試験液の加熱に伴っ て減少し、加熱後 60 分で約半分程度まで減少した。その後も Np(V)の吸光度は徐々に減少 し、加熱後 180 分における Np(V)の吸光度は加熱前と比較して約 3 分の 1 になった。この吸 光度の減少から、加熱温度 55℃かつ沸騰条件における 8M 硝酸中の Np(V)の大部分は Np(VI) に酸化されることが明らかとなった。なお、Np(V)の酸化に伴う Np(VI)の吸光度の上昇は観 察されなかった。この理由として、本測定は加熱した濃度の高い硝酸中で行ったことから、 バックグラウンドノイズ及びベースラインの変動幅と比較して、モル吸光係数の低い Np(VI)の吸光ピークの変化が有意に現れなかったことが考えられる。また加熱条件では Np(V)の不均化反応による Np(IV)の生成はないと考えられ^(塗 2.4.2-1)、測定結果に Np(IV)の吸 光ピークは見られなかったことからも、減少した Np(V)の大部分が Np(VI)に酸化されたと 考えられる。すなわち、55℃かつ沸騰状態において 8M 硝酸中の Np(V)は大部分が数時間で Np(VI)に変化すると考えられる。

参考文献

(参 2.4.2-1) Y. Ban, Y. Hakamatsuka, N. Tsutsui, S. Urabe, H. Hagiya and T. Matsumura, "Spectroscopic study of Np(V) oxidation to Np(VI) in 3 mol/dm3 nitric acid at elevated temperatures", Radiochimica acta, 102(9), 775-780 (2014)


図 2.4.2-1 加熱温度 55℃かつ減圧条件(67hPa)における吸光スペクトルの時間変化 (a)加熱前、(b)加熱後 60 分、(c)加熱後 120 分、(d)加熱後 180 分

2.5. 腐食進展評価式の策定

ここでは、高レベル廃液濃縮缶のような取り扱う溶液組成や温度圧力等が多岐にわたる 複雑な硝酸系腐食環境において、ステンレス鋼腐食速度の進展を予測するための評価式を 策定する。そのために、まず得られた腐食進展メカニズムについての知見を整理する。次に、 上記における試験研究から得られた腐食速度データと得られた知見に基づいた評価式(経 験式)を策定する。そして、今後の腐食進展評価手法高度化のための技術課題の整理として、 今回考慮できなかった腐食影響因子の取り扱いについて述べる。

2.5.1 腐食進展メカニズムの整理

高レベル廃液濃縮缶のような、高酸化性金属イオンを多種・高濃度含有する硝酸溶液を取り扱うステンレス鋼製機器における腐食進展メカニズムを整理する。

高酸化性金属イオンを含む硝酸溶液中のステンレス鋼表面において起こる腐食反応は、 ステンレス鋼金属成分 (Fe、Cr、Ni など)の溶解反応であるアノード反応と、溶液中の酸化 剤 (硝酸由来化学種や金属イオン)の還元反応であるカソード反応があり、これら同時に進 行している複合電極反応系と考えられる。特に、ステンレス鋼粒界が接液している固液界面 において顕著に腐食反応が進行し (粒界腐食)、この粒界腐食の進行した結果、結晶粒の脱 落が発生する。従って、浸漬腐食試験で得られた腐食速度は、この結晶粒の脱落も含む値で あり、「重量減から得られる腐食速度=腐食反応速度」とは言い切れない。しかし、各種試験 からもわかるように。脱粒は腐食反応の進行の結果でとして発生する現象であり、腐食に関 わる一連の過程のうち、腐食反応速度が腐食速度の大小を決めていることから、このアノー ド反応とカソード反応のどちらが支配的なのか、またそれはどの化学種による反応である のかを整理する必要がある。

ここで、2.2.1 に示した多種の金属イオン含有硝酸溶液(模擬高レベル廃液)中のステン レス鋼の腐食速度(図2.2.1-5)と分極曲線(図2.2.1-10)、また2.2.2 に示した溶液組成 等の腐食への影響評価から、腐食進展評価式を策定する際に重要な腐食機構について以下 の様にまとめる。

- 金属イオンの溶存により、腐食電位が貴な電位へ移行し過不動態腐食となる。
- 腐食反応は、アノード・カソード反応両方に支配される混合支配であるが、硝酸濃度や 金属イオン濃度の変化がカソード反応の電流密度の変化に大きく現れることから、カソ ード反応の影響が非常に大きい系であると言える。
- アノード分極曲線は、金属イオンの有無によらず硝酸濃度が同じ溶液中であれば一致することから、アノード反応(ステンレス鋼成分の溶解反応)は硝酸濃度のみに影響を受ける。
- カソード反応は、酸化剤の拡散過程に律速される拡散支配と電子の授受が律速段階となっている活性化支配の遷移域にある。しかし、腐食速度をアレニウス型の整理を行い得

られた見かけの活性化エネルギー等から総合的に判断し、活性化支配の影響が大きいと 考察される。

- カソード反応速度は、硝酸単味の場合より高酸化性金属イオンの溶存により著しく加速 され、濃度の上昇と共に反応速度に対応するカソード分極電流密度も増大する。
- ・ 金属イオン濃度が同一でも、硝酸濃度が違う場合、腐食速度とカソード分極曲線に大き な違いが現れることから、カソード反応速度は硝酸濃度依存性がある。
- 複数種の酸化剤を含む硝酸溶液中では、何か一つの酸化剤による腐食反応が腐食速度を 決定しているのではなく、各酸化剤による腐食反応を足し合わせた加成性となる。

また、2.2.4 に示した金属イオンの酸化反応の硝酸由来化学種の関係より、以下のように 考察される。

腐食反応に寄与する酸化数の高次な金属イオンの濃度は硝酸との種々の平衡反応により決定される。

以上よりを概念図として図 2.5.1-1 にまとめる。金属イオン含有硝酸溶液中のステンレ ス鋼腐食速度は、腐食に関わる一連の過程のうち、酸化剤のカソード反応の影響を大きく受 け、特に酸化数の高次な金属イオンの還元反応が最も支配的な因子としてなり腐食速度を 決定している。従って、金属イオン還元反応に関わる「高酸化性金属イオン種の濃度(溶液 組成)」と反応速度のパラメータの一つである「温度」は必ず考慮されなければいけない因 子である。



図 2.5.1-1

2.5.2 腐食進展評価式の考え方

2.5.1 に得られた腐食機構についての考察をもとに、本研究では、まず基本となる 2.2.1 及び 2.2.2 で得られた、常圧条件における浸漬腐食試験データを再現する経験式を策定す る。

まず、腐食反応速度は各酸化剤による還元反応により決まることから、反応速度とその濃 度(活量)の積で表現できると仮定する。

 $v_{\rm con} = k_{\rm OX} \cdot C_{\rm OX}$

(式 2.5.2-1)

高レベル廃液のような再処理硝酸溶液によるステンレス鋼腐食速度は、これまでの試験結 果から各酸化剤による腐食反応速度の総和として考えることができることが経験的にわか っており、ここでも加成性が成り立つと仮定して以下のように表現する。

 $v_{\rm corr} = v_{\rm corr,i} + v_{\rm corr,i} + \cdots$

(式 2.5.2-2)

ここで、*v*_{corr,i1}、*v*_{corr,i2}は各酸化剤の還元反応(素反応)による腐食速度であり、酸化剤 は硝酸由来の化学種や高酸化性金属イオン種である。

① 硝酸単味溶液の場合の腐食進展評価式

硝酸単味溶液中では、酸化剤は硝酸由来の化学種である HNO₃、NO₂、HNO₂等が挙げられ、 主として以下のような酸化還元反応がある。

$HNO_3 + H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$	(式 2.5.2-3)
$\mathrm{HNO}_3 + 2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^- = \mathrm{HNO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	(式 2.5.2-4)
$NO_3^-+2H^++2e^-=NO_2+H_2O$	(式 2.5.2-5)
$NO_3^++3H^++3e^-=HNO_2+H_2O$	(式 2.5.2-6)
$NO_2+H^++e^-=HNO_2$	(式 2.5.2-7)
$HNO_2+H^++e^-=NO+H_2O$	(式 2.5.2-8)

従って、各窒素酸化物の個別の活量(濃度)を知る必要があるが測定は不可能であり、得る ことが可能な濃度は調整した初期の硝酸濃度のみである。また、各窒素酸化物の活量は硝酸 濃度に依存し、硝酸濃度が高くなるほど非解離硝酸 HNO₃ が安定し酸化力が高くなる傾向に ある。さらに、図 2.5.2-1 に硝酸単味溶液中の腐食速度の硝酸濃度依存性を示す。これよ り、腐食速度は硝酸濃度に対し累乗で上昇していることがわかる。以上より、腐食速度を予 測する腐食進展評価式を反応速度定数 k_{HNO3} と硝酸濃度 C_{HNO3} の累乗の積とする経験式(式 2.5.2-9)を用いる。

 $v_{\text{corr,HNO}} = k_{\text{HNO}} + (C_{\text{HNO}})^{\theta_{\text{HNO}}}$

(式 2.5.2-9)

つまり、β_{HN03}は硝酸の酸化力を表すパラメータと表現できる。

また、腐食反応は、アレニウス型の整理が可能であることから反応速度定数をアレニウスの 式を用いて表現すると(式 2.5.2-10)のようになる。

$$v_{\text{corr,HNO}_i} = \alpha_{\text{HNO}_i} \exp\left(-\frac{E_{\text{HNO}_i}}{RT}\right) \cdot (C_{\text{HNO}_i})^{\beta_{\text{MAD}_i}}$$

(式 2.5.2-10)

ここで α_{HNO3} を反応パラメータと表現する。

多変量解析により、図 2.5.2-1 に示す試験データを用いて各変数を求めると表 2.5.2-1 の ように求めることができる。

② 金属イオン含有硝酸溶液の場合の腐食進展評価式

金属イオン含有硝酸溶液中の酸化剤として、硝酸由来化学種、高酸化性金属イオン種(Ru、 Cr(VI)、Np(VI)、Ce(IV)など)が挙げられ、各酸化還元反応の素反応とそれに関わる酸化剤 の活量(濃度)を知る必要があるが、測定は不可能である。そこで、混合溶液中の腐食速度 v_{corr}は各酸化剤による腐食反応を足し合わせた加成性となることから、下記のように仮定す る。

$$v_{\rm cont} = v_{\rm cont,HNO_3} + v_{\rm cont,M_3} + v_{\rm cont,M_3} + \cdots$$
 (式 2.5.2-11)

 $v_{\text{corr, HN03}}$ 、 $v_{\text{corr, M2+/M+}}$ はそれぞれ硝酸、金属イオン M^{2+} の還元反応による腐食反応速度である。 上記①で策定した $v_{\text{corr, HN03}}$ と同様に、1種類の金属イオンを含有する硝酸溶液中の腐食進展 評価式 $v_{\text{corr, M2+/M+}}$ について策定する。

1 種類の金属イオン含有硝酸溶液中の腐食速度 V_{corr,M} は下記のように表すことができる。
 V_{corr,M}=V_{corr,HNO}+V_{corr,M}-/M⁺
 (式 2. 5. 2-12)

*v*_{corr, M2+/M+}は高酸化性金属イオンの還元反応にともなう腐食反応による腐食速度である。ここで、上記 2.2 に示した浸漬腐食試験の結果から、硝酸単味溶液中と金属イオン含有硝酸溶液中では腐食速度は桁違いに違い、金属イオンによる腐食反応速度が非常に大きいことがわかる。従って、(式 2.5.2-13)は下記のように仮定することができる。

V SOUTH = V COLT MANY

(式 2.5.2-13)

これより、浸漬腐食試験により得られた実験値を用いて経験式を策定する。

金属イオン含有硝酸溶液中のステンレス鋼腐食は、酸化数の高次な金属イオンのカソー ド反応が支配的であり、電子の授受が律速段階となる活性化支配の傾向にある。また腐食速 度は金属イオン濃度依存性を示す。以上のことから、腐食速度を予測する腐食進展評価式を 反応速度定数 k_{Mox}と硝酸濃度 C_{Mox}の累乗の積とする経験式(式 2.5.2-14)を用いる。

 $v_{\text{con,M}} = k_{M_{\text{con}}} \cdot (C_{M_{\text{con}}})^{\beta}$

(式 2.5.2-14)

ここで *C*_{Mox} は腐食反応に寄与する酸化数の高次な金属イオンのみの濃度である。この酸化数の高次な金属イオン *M*_{ox} は硝酸の酸化還元反応により生成するものであり硝酸濃度と関係があることから、便宜的に硝酸濃度 *C*_{HNO3} とすべての価数の金属イオン濃度 *C*_M との関数であると仮定する。従って、式 2.5.2-14 は下記のようになる。

$$v_{\text{corr,M}} = k_{M_{\text{ox}}} \cdot (C_{\text{HNO}})^{\rho_{\text{HNO}}} \cdot (C_{\text{M}})^{\rho_{\text{M}}}$$

(式 2.5.2-15)

また、腐食反応はアレニウス型の整理が可能であることから反応速度定数 k_{Mox}をアレニウスの式を用いて表現すると(式 2.5.2-16)のようになる。

$$v_{\text{cont.M}} = a_{\text{M}} \exp\left(-\frac{E_{\text{M}}}{RT}\right) \cdot (C_{\text{HNO}})^{\beta_{\text{HNO}}} \cdot (C_{\text{M}})^{\beta_{\text{m}}} \tag{(₹ 2.5.2-16)}$$

ここで α мを反応パラメータと表現する。

多変量解析により、Ru および V を用いた浸漬腐食試験結果から各変数を求めると表 2.5.2-2、計算結果は図 2.5.2-2~3のようになる。

さらに *v*_{corr,Ru}、*v*_{corr,V} と式 2.5.2-11 から得られた腐食進展評価式による計算結果を図 2.5.2-4 に示す。参考として、非放射性模擬高レベル廃液中の試験結果と比較する。本研究 では、実施可能な試験数に限りがあったため、Ru と V についてのパラメータのみ算出した。 模擬高レベル廃液中では Ru と V の腐食加速効果が非常に大きく、他種の金属イオン

(Cr(III)、Ce(III)等)が含有しているが、十分に比較可能と考える。図 2.5.2-2 より、計算値と実験値がよく一致している。ステンレス鋼腐食への寄与が大きい金属イオン種を選定し、適切なパラメータを用いることで、腐食速度を決める重要な因子である「濃度(溶液組成」と「温度」を考慮した腐食進展の予測が可能であることが示された。

2.5.3 今後の腐食進展評価手法高度化のための技術課題の整理

2.5.2 では、腐食速度を決める重要な因子である「濃度」と「温度」を考慮した腐食進展 評価式を提案した。この二つの因子は、腐食速度を決めている金属イオン還元反応の反応速 度を評価する上で必要な因子である。実機条件では、これ以外にも腐食速度に影響を与える 因子があると考えられるので、ここではそれらを考慮するためには先に提案した腐食進展 評価式をどのように応用させればよいかを議論する。

① 圧力を下げて運転することによる沸騰の影響

先に提案した腐食進展評価式では、常圧条件の試験データを用いてパラメータを算出した。しかし、実機では減圧下で溶液を沸騰させて運転している。2.2.3 で調査したように、 溶液が沸騰することで腐食速度が大きくなることを確認した。この沸騰の効果としては主 に以下の2点が挙げられる。

- ・ ステンレス鋼表面での気泡の発生による流動の変化
- ・ 沸騰により溶液中のガス成分の気相への排出

流動の変化では、発生した気泡がステンレス鋼表面から離脱する際に物質移動の促進される可能性があり、これは2.2.6 において議論している。

ガス成分の気相への排出については、加藤ら^(参2.2.6-1)が議論しているが、HNO₃、HNO₂、NO₂ やNOなどの溶液中のガス成分が気相へ排出されることで、硝酸溶液中の溶存化学種の組成 が変化し、酸化剤濃度が変化する。特に高濃度の硝酸溶液である高レベル廃液中では、非解 離硝酸 HNO₃の存在割合が高くなる。また、解離したイオン状態では気相へ排出されないの で、より非解離硝酸が増えると推察される。HNO₃は酸化剤として寄与するため、沸騰硝酸は より酸化力の高い状態になると考えられる。

2.2.4 において示したように、沸騰によるカソード反応の促進が沸騰による腐食速度上昇の一因である。上記の沸騰による 2 つの効果はカソード反応促進の要因になりうると考える。

②金属イオン同士の反応

本研究では、試験数の制約から、腐食加速効果が高い Ru、Np、代替物質の V について検 討した。これの金属イオンが硝酸の酸化還元反応による再酸化のみを考慮しており、金属イ オン同士の反応は考慮していない。これらの金属イオンや Cr、Ce などが共存する溶液中で は、金属イオンの酸化還元反応により他の金属イオンを酸化数の高次なイオンに酸化させ る可能性がある。模擬高レベル廃液を用いた腐食試験では、複数種の金属イオンが含有して いるので、当然ながら金属イオン同士の相互作用も含まれた溶液状態であると考える。その 結果と腐食進展評価式による計算値が比較的よく一致しているので、金属イオン同士によ る酸化還元反応の影響については、腐食を加速させる大きな因子にはならないと推察され る。

③ 結晶粒の脱落の有無

R-SUS304ULCでは、腐食初期に粒界腐食が進行し、腐食時間がある程度経過すると粒界腐 食の進展による結晶粒の脱落を示す。本研究では、浸漬腐食試験において、表面観察から結 晶粒の脱落を観察しており、得られた腐食速度は結晶粒の脱落分も含んだ値であると認識 している。そのため、結晶粒の脱落が発生する前後では、浸漬腐食速度に違いが現れる。腐 食進展評価式では、結晶粒の脱落の有無を加味していないが、各種パラメーターを算出する 際には結晶粒の脱落が発生した後の浸漬腐食速度を用いて、保守的な評価としている。

④ 放射線の影響

本研究では、放射線分解による溶液組成の変化については、考慮していない。2.2.4 に記載した文献調査により、放射線分解により HNO₂ や H₂O₂ などの還元剤が積極的に生成される

状態であることがわかっている。これらの還元種が常に生成するので、実機では、非放射線 環境で行った本試験よりもより還元傾向にあると推察され、酸化数の高次な金属イオン濃 度は低下すると考えられるので、腐食速度は低下する傾向にあると推察される。しかし、過 去の文献は溶液中の金属イオンの価数や化学形態という観点から研究されたものであり、 直接ステンレス鋼腐食を評価したものではないので、放射線環境下での高酸化性金属イオ ンを含む硝酸溶液中のステンレス鋼腐食を評価することが今後の課題である。

⑤ 材料の違い

本研究では、実機相当材である R-SUS304ULC を用いた試験結果から、式を策定した。他の ステンレス鋼材料については、Cr 濃度の違い、粒界の状態の違いから、同条件・同溶液組 成であっても腐食に対する感受性がちがうので腐食速度は違うと考えられる。しかし、本腐 食進展評価式は、ステンレス鋼の腐食機構をもとに策定した式であり、その機構については 材料の種類によらないと考える。したがって、今後高耐食性材料等にリプレースされる場合 があっても、データ数の拡充により応用することができると考える。

(参 2.5-1) M. Onoyama, M. Nakata, "Development of a high performance type 304L stainless steel for nuclear fuel reprocessing facilities", Proceeding of RECOD' 91, 1066-1071(1991).

表 2.5.2-1 硝酸単味の場合の腐食進展評価式より算出したパラメータ

α	3.28×10^{7}	
β	1.55	
Е	7.81×10^{4}	

表 2.5.2-2 硝酸単味の場合の腐食進展評価式より算出したパラメータ

パラメーター	Ru	V
α	3. 82×10^{19}	1.04×10^{12}
Е	1.47×10^{5}	8.62×10 ⁴
eta $_{ m HN03}$	1.83	1.88
eta M	0.385	0.97



図 2.5.2-1 本試験研究及び Onoyama ら^(参2.5-1)による硝酸単味溶液中の腐食速度データ



図 2.5.2-2 Ru について腐食進展評価式による計算結果



図 2.5.2-2 Vについて腐食進展評価式による計算結果



図 2.5.2-4 V, Ru を考慮した腐食進展評価式による計算結果

2.6 まとめ

本章では、減圧操作により沸点を下げて加熱濃縮する商用再処理施設の高レベル廃液濃 縮缶を主とするステンレス鋼製機器の腐食事象に関する試験研究を行い、腐食進展評価式 を策定するとともに、事業者の高経年化対策の評価のための技術的根拠として整備するこ とを目的とした。

そのために、濃縮液組成を考慮した金属イオン(非放射性模擬金属イオン及び Np)を用 いた腐食データとこれまでに得られた知見から、腐食進展機構と影響因子について整理し た。これをもとに腐食進展評価手法の構築として評価式を策定した。また、今後の腐食進展 評価手法高度化のための技術課題の整理を行った。

以下にその結果をまとめる。

ステンレス鋼製高レベル廃液濃縮缶での腐食機構について

- 再酸化速度が速い、高酸化性金属イオンのカソード反応が支配的である。
- Np、Ruは長期間腐食加速させる金属イオンである。
- 減圧沸騰した溶液中では、非沸騰時より腐食が加速する。
- その他の影響因子は、腐食を加速させるないと推察される。
- 金属イオンの再酸化反応は、硝酸の酸化還元反応の寄与により進行する。

腐食進展評価式と今後の腐食進展評価手法高度化のための技術課題について

得られた知見をもとに下記のような経験式を策定した。

$$v_{\text{cont.M}} = a_{\text{M}} \exp\left(-\frac{E_{\text{M}}}{RT}\right) \cdot (C_{\text{HNO}_i})^{\beta_{\text{dava}}} \cdot (C_{\text{M}})^{\beta_{\text{m}}}$$

今回考慮できなかった因子についても、同様の腐食機構の考え方を用いることができるので、試験データを拡充することで応用可能と考える。

3. 環境割れに関する試験研究

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

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

3.1 ジルコニウム製機器の応力腐食割れ試験

3.1.1 プルトニウム硝酸溶液中電気化学特性評価試験

平成 24 年度から 27 年度にかけて、プルトニウム (Pu) 硝酸溶液を用いたジルコニウム (Zr) の電気化学試験及び浸漬試験を実施し、各種データの取得を行った。

平成24年度は、分光光度計及び電気化学試験装置を整備し、コールド試験にて性能評価 を実施し、装置の健全性を確認することができた。

平成25年度は、試験フィールド整備の一環としてグローブボックス内の整理を行い、試験装置の搬入及び設置を行った。また、試験に使用するPu硝酸溶液の精製を行い、硝酸(HNO₃) 濃度、Pu濃度及びPu原子価を調整した。整備した装置を用いて電気化学試験を行うと共に 分光光度計によりPuの原子価を測定し、過去の研究と概ね一致するデータが得られること を確認した。

平成26年度は、Pu 濃度をパラメータとした電気化学試験を行った。また、電気化学試験の結果を受けて最も腐食電位が高かった条件において、浸漬試験を実施した。電気化学試験では、100,150,200,250 g/LのPu 濃度及び7 mol/L HNO₃濃度のPu 硝酸溶液を用い、 沸騰の条件下において測定を行った。実施した試験範囲においては、Pu 濃度が増加するに 従い、腐食電位が増加する傾向を示した。しかしながら、腐食電位の増加は僅かであった。 浸漬試験では、7 mol/L HNO₃,250 g/L Pu,沸騰の条件において約75時間浸漬試験を行い、 試験片の観察及びPu 硝酸溶液の吸光スペクトルを実施した。

平成 27 年度は、HNO₃ 濃度をパラメータとした電気化学試験を行った。また、電気化学試験の結果を受けて最も腐食電位が高かった条件において、浸漬試験を実施した。HNO₃ 濃度を パラメータとした電気化学試験は、100, 150, 200, 250 g/L の Pu 濃度の Pu 硝酸溶液を調 製し、3 及び 5 mol/L HNO₃ 濃度条件下において実施した。溶液の温度は、沸騰条件下で行っ た。実施した試験範囲では、HNO₃ 濃度が増加するに従い、腐食電位は僅かながら増加する傾 向を示した。各条件で、試験溶液の吸光スペクトルの測定を行い、Pu(VI)の割合を評価し た。Pu 濃度が 100 から 250 g/L の範囲では、溶液中の Pu(VI) 濃度が増加しても、腐食電位 に対する大きな影響はみられなかった。浸漬試験では、5 mol/L HNO₃, 250 g/L Pu, 沸騰の 条件において約 75 時間浸漬試験を行った。浸漬試験前後において試験片に大きな外観の変 化はみられなかった。試験溶液の吸光スペクトル測定では、Pu(VI)のピークが増加してい ることが確認され、加熱により Pu(IV)が Pu(VI)へ酸化していることが確認できた。

平成 28 年度は、HNO₃ 濃度及び Pu 原子価を調整した Pu 溶液を用いて、温度をパラメータ とした電気化学試験を行った。溶液の設定温度の範囲は、25℃, 50℃, 75℃及び 90℃とし、 Zr の電気化学特性(電位、分極曲線)に及ぼす温度の影響について評価した。また、本評 価結果を踏まえた浸漬試験を実施し、応力腐食割れ発生に寄与すると考えられる変色皮膜 の発生の有無等を目視による試験片の表面観察により確認した。

① Pu 硝酸溶液中電気化学試験

a. 試験方法

試験条件を表 3.1.1-1 に示す。既存の文献(参 3.1.1-1)に記載されている Pu 濃縮缶における運転条件を参考にして条件を設定した。今年度は、温度をパラメータとした試験を行った。

PEEK 材で被覆した Zr 電極の先端は 45° にカットした後、切断面をペーパーにより研磨 し、作用電極とした。作用電極、対極及び参照電極は、超音波洗浄を行った後に試験に使 用した。

Pu 硝酸溶液は、30% TBP/ドデカンを用いて精製を行ってから使用した。得られた Pu 硝酸 溶液は、濃縮及び HNO₃溶液により HNO₃及び Pu 濃度を調整した。Pu 硝酸溶液は、NO_xガスを 吹込み Pu(IV)に調整した後、試験に使用した。

グローブボックス内に設置した電気化学試験装置の外観を図 3.1.1-1 に示す。分光分析 用ヒータ付き石英ガラスセルに Pu 硝酸溶液を入れ、作用電極及び対極をセットした。参照 電極は、HNO₃溶液に浸し、分光分析用ヒータ付き石英ガラスセルとは液絡管で介した。溶液 が所定の温度に達した後に、約 30 分間浸漬させ電位を測定した。その後、0 から 2 V の範 囲で分極曲線を測定した。電気化学測定後に、試験溶液は HNO₃ 溶液で希釈した後、吸光ス ペクトルを測定した。

b. 試験結果

図 3.1.1-2 から 5 に 7 mol/L HNO₃、Pu 濃度 100 g/L の条件における設定温度 25℃, 50℃, 75℃及び 90℃の分極曲線をそれぞれ示す。また、図 3.1.1-6 から 9 に 7 mol/L HNO₃、Pu 濃度 250 g/L の条件における設定温度 25℃, 50℃, 75℃及び 90℃の分極曲線をそれぞれ示す。 これらの分極曲線では、沸騰条件の際にみられた 1.8 V 付近の急激な電流の上昇はみられ なかった。吸光スペクトル測定より、Pu 濃度によらず、25℃, 50℃及び 75℃の条件でも Pu(VI)はほとんど生成しておらず、90℃でもわずかであった。 Pu 硝酸溶液は加熱することで Pu (VI) が生成することが報告(参 3.1.1-2, 3, 4, 5) されている。Pu (IV) から Pu (VI) への酸化反応以下の式のように表される(参 3.1.1-5)。

 $Pu^{4+} + H_20 + NO_3^- \rightarrow PuO_2^{2+} + HNO_2 + H^+$ (式 3. 1. 1–1) 過去の沸騰条件下での試験では、Pu(VI)が生成することが吸光スペクトルにより確認され たが、今回の条件では、温度が低かったためPu(VI)がほとんど生成していなかった。

図 3.1.1-10 及び 11 に温度と腐食電位との関係を示す。本試験条件では、Pu 濃度が 100 g/L 及び 250 g/L の条件ともに温度が上昇するに従い、腐食電位も増加する傾向を示した。Pu 濃度 250 g/L の条件の方が、100 g/L に比べて僅かながら腐食電位が高い傾向がみられた。

② Pu 硝酸溶液中浸漬試験

a. 試験方法

試験条件を表 3.1.1-2 に示す。これまでの電気化学試験結果を踏まえて、7 mol/L HNO₃, 250 g/L Pu の沸騰条件下で浸漬試験を行った。

電気化学試験と同じように Pu 硝酸溶液を調整し、Pu の原子価も Pu(IV)とした。試験に 使用した材料浸漬試験装置の外観を図 3.1.1-12 に示す。Zr 試験片(10 mm×10 mm×2 mm) は、ペーパーにより研磨したものを試験に使用した。Zr 試験片をガラス製のサンプルホル ダーに乗せ、セパラブルフラスコにセットした。その後、セパラブルフラスコに Pu 硝酸溶 液を入れ、沸騰条件下において加熱を行った。加熱時間は、約7時間/日であり、所定の加 熱時間に到達するまで繰り返し行った。加熱前後において、Pu 硝酸溶液は HNO₃溶液で希釈 した後、吸光スペクトルを測定した。また所定の加熱時間到達後に Zr 試験片の外観観察を 行った。

b. 試験結果

加熱開始前及び 75 時間加熱後における Zr 試験片の外観を図 3.1.1-13 及び図 3.1.1-14 にそれぞれ示す。75 時間加熱すると僅かではあるが茶色を呈しているように見えた。加熱前に確認された金属光沢は、75 時間加熱後においても確認することができた。また、試験前に見られた研磨傷についても同様に試験終了後の試験片で観察された。

加熱前及び 75 時間加熱後の吸光スペクトルを図 3.1.1-15 及び図 3.1.1-16 にそれぞれ示 す。長時間の Pu 硝酸溶液の加熱において多くの Pu(IV)が Pu(VI)に酸化していることを確 認することができた。

参考文献

(参 3.1.1-1) 木内清、"再処理プラント材料の硝酸溶液中の腐食問題と防止対策"、日本原 子力学会誌、Vol.31、No.2、pp.229-238 (1989)

(参 3.1.1-2) Rockwell Hanford Operations, "PUREX Technical Manual", RHO-MA-116, Richland, Washington (1982)

(参 3.1.1-3) S. A. Glazyrin, P. Yu. Rodchenko, L. P. Sokhina, "Oxidation of plutonium(IV) on heat treatment of concentrated nitrate solutions", Radiokhimiya, Vol. 31, No. 4, pp.48-52 (1982)

(参 3.1.1-4) 佐藤宗一、工藤好司、久野祐輔、舛井仁一、"高温硝酸溶液中におけるプルト ニウム酸化状態の分布 (原子価分布)"、日本原子力学会「1993 年春の年会」要旨集、J17 (1993)

(参 3.1.1-5) 武田誠一郎、永井崇之、安正三、小泉務、"硝酸プルトニウム溶液での各種金属材料の耐食性"、材料と環境、Vol.44、No.1、pp.24-29 (1995)

$HNO_3 \pmod{/L}$	Pu (g/L)	設定温度 (℃)	掃引速度
			(V/min)
7	100	25	0.18
7	100	50	0.18
7	100	75	0.18
7	100	90	0.18
7	250	25	0.18
7	250	50	0.18
7	250	75	0.18
7	250	90	0. 18

表 3.1.1-1 電気化学試験条件

表 3.1.1-2 材料浸漬試験条件

$HNO_3 (mol/L)$	Pu (g/L)	温度	加熱時間(h)
7	250	沸点(約	75
		110°C)	



図 3.1.1-1 電気化学試験装置の外観



図 3.1.1-2 25℃における分極曲線 (100g/L Pu)



図 3.1.1-3 50℃における分極曲線 (100 g/L Pu)



図 3.1.1-4 75℃における分極曲線 (100 g/L Pu)



図 3.1.1-5 90℃における分極曲線 (100 g/L Pu)



図 3.1.1-6 25℃における分極曲線 (250 g/L Pu)



図 3.1.1-7 50℃における分極曲線 (250 g/L Pu)



図 3.1.1-8 75℃における分極曲線 (250 g/L Pu)



図 3.1.1-9 90℃における分極曲線 (250 g/L Pu)



図 3.1.1-10 温度と腐食電位との関係 (100 g/L Pu)



図 3.1.1-11 温度と腐食電位との関係 (250 g/L Pu)



図 3.1.1-12 材料浸漬試験装置の外観



図 3.1.1-13 材料浸漬試験前の Zr 材料片の外観



図 3.1.1-14 材料浸漬試験後の Zr 材料片の外観



図 3.1.1-15 材料浸漬試験前の吸光スペクトル



図 3.1.1-16 材料浸漬試験後の吸光スペクトル

3.1.2 実液模擬硝酸水溶液中電気化学測定

過去のジルコニウム(Zr)の硝酸中における応力腐食割れ発生条件に関する研究(参 3.1.2-1 及び2)から、変色皮膜は過不働態電位で生成すると考えられる。不働態-過不働 態の遷移挙動を評価する手法として、動的アノード分極測定が用いられるが、試料の電位 を計時的に変化させその時の電流密度の変化を測定する手法であるため、変色皮膜生成反 応が電位変動速度よりも遅い場合、不働態破壊電位を実際より高電位に評価する可能性が 考えられる。そこで、本報告では静的アノード分極測定を用い、段階的に試料の電位を変 化させ各保持電位における電流密度の計時的変化を測定し、3.1.3節に述べる定荷重引張試 験における試験電位条件設定のための不働態破壊電位の検討行った。

また、Zr の変色皮膜破壊型の応力腐食割れ機構は、硝酸環境に特有な事象であるかを検 討するため、実液模擬を目的とした硝酸以外の硫酸、塩酸中における Zr の電気化学測定を 実施した。

さらに、硝酸中における Zr の不働態破壊電位が硝酸濃度に依存性して卑な電位にシフト する原因はまだ明らかにされておらず、硝酸濃度を変化させた検討では、硝酸根濃度とと もに溶液 pH も変化するため、要因を切り分けた検討が必要である。そのため、硫酸を用い て pH をほぼ一定にした溶液中において硝酸ナトリウムを添加した溶液中における Zr のア ノード分極測定を実施した。

さらに、実機溶液に存在する酸化性金属イオン種(U、Pu等)がZrの不働態破壊におよ ぼす影響を検討するため、模擬酸化性金属イオンとして六価クロムを添加した硝酸溶液で アノード分極測定を実施した。

① 試験方法

a. 静的アノード分極測定

Zr における変色皮膜発生電位を検討するため、静的アノード分極法を用い、所定の保持 電位における電流密度の経時変化を測定した。硝酸濃度は 1, 3, 7 及び 11mol/L とした。 試験温度は各硝酸濃度における沸点とした。Zr の試験片形状は \$ 20x5mm の円盤状とし、表 面を#1200 まで研磨して試験に供した。

電気化学試験セルは、5個口の蓋を有する 500ml のセパラブ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 SPC 摺り合わせとした。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。セパラブルフラス 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、撹拌とともに加熱した。図 3.1.2-1 に試験装置外観と模式図を示す。

静的分極法の試験条件は、各沸騰硝酸中における自然浸漬電位より約0.1V 貴な電位を最初の保持電位に設定して試験を開始し、1 ステップにおける保持時間は60秒、及び次ステップへの電位増加量を0.01V として行った。変色皮膜が発生すると電流値が計時的に増加するため、変色皮膜が発生する電位以下では不働態皮膜を維持する一定の電流密度が見ら

れるが、電位を増加し変色皮膜が発生する電位以上では変色皮膜の生成に伴う電流密度の 増加がみられると考えられる。この電流密度の増加が見られた最も低い保持電位を変色皮 膜発生のしきい値と評価することとした。またこのしきい値の電位を電位制御定荷重引張 試験における試験電位の基準とした。

b. 硝酸以外の酸溶液におけるアノード分極測定

供試材及び試験片形状は上述の定電位アノード分極測定を同じ装置を用いた。試験溶液 は、酸種類の影響検討には0.3、1、及び3mol/Lの硫酸及び塩酸を、溶液硝酸イオン濃度影 響の検討には0.5mol/L硫酸水溶液に硝酸ナトリウムをそれぞれ、0、0.1、0.5、1及び7mol/L 添加したものを用いた。試験温度は沸点(約 101~105℃)とした。硫酸・硝酸ナトリウム 混合溶液の沸点近傍における pH は、0LI Analyzer 9.2 の計算値からいずれの水溶液も約 0.5 であった。

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 0.1V 卑な電位より開始した。電位の掃印は、+20mV/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 10V に達するか、測定され る電流密度が 1mA/cm⁻²に達した時点で終了した。

c. 酸化性金属イオン溶存硝酸における電気化学測定

供試材、試験片形状、及びアノード分極測定法は、上述(3.1.2-b)に記載したアノード 分極測定を同じ方法で実施した。溶液組成は、六価クロム濃度は 0.1 及び 0.3mol/L とし、 硝酸濃度は 7mol/L とした。

- ② 試験結果
- a. 静的アノード分極測定

静的分極法により得られた各保持電位における電流の時間変化を、図 3.1.2-2(a)から(g) に示す。いずれの硝酸濃度においても、保持電位を変化させることにより、時間とともに 電流値が増加する場合と不変な場合が見られた。時間経過とともに電流値が増加する場合 では、電流値の増分は不働態の保持に加えて変色皮膜の生成反応により消費された電流に 相当すると考えられる。そのため、電流値が増加した保持電位条件の中で最も低い電位を 本報告では変色皮膜発生電位であると評価した。

以上の結果より、沸騰硝酸における変色皮膜発生電位は、3,7及び11mol/Lにおいて、 それぞれ1.46,1.36及び1.32Vとそれぞれ評価した。また、室温、50、75、及び90℃ の7mol/L硝酸における変色皮膜発生電位は、それぞれ3.80、2.50、1.55、及び1.45 V vs. SSEと評価した。

b. 硝酸以外の酸溶液におけるアノード分極測定

分極測定より得られた Zr の硫酸及び塩酸中におけるアノード分極曲線を図 3.1.2-3(a) 及び(b)に示す。また、比較として硝酸中におけるアノード分極曲線を図 3.1.2-3(c)に示す。 硫酸中では Zr は 5V までで不働態の破壊は示さず、塩酸中では 0.05 から 0.20V の間で電流 値の増加がみられた。また、塩酸で測定された電流値の増加挙動は硝酸中のアノード分極 曲線とものと比較すると急激に増加しており、これはステンレス鋼やジルカロイ等でみら れる塩化物イオンが原因の孔食発生を示していると考えられる。

分極測定より得られた Zr の硫酸・硝酸ナトリウム混合溶液におけるアノード分極曲線を 図 3.1.2-4 に示す。0.5mol/L 硫酸水溶液中では不働態の破壊を示す測定電流の増加はみら れず、電流値が約 10⁻⁶A/cm⁻²とほぼ一定であるのに対し、0.1mol/L 硝酸ナトリウムを添加す ると、8V 近傍で電流値の増加がみられ不働態の破壊が確認された。この不働態破壊電位は、 硝酸ナトリウム濃度の増加とともに卑にシフトした。

これらの結果は、Zr の硝酸根が存在する水溶液中における不働態破壊電位の硝酸根依存 性は、pHによらず硝酸根濃度に依存する事を示すものである。また、Zr の酸性水溶液環境 における変色皮膜の生成を伴う不働態の破壊挙動は、硝酸根の存在が不可欠である事も示 している。

c. 酸化性金属イオン溶存硝酸における電気化学測定

分極測定により得られた Zr の六価クロムが溶存する硝酸中におけるアノード分極曲線を 図 3.1.2-5 に示す。自然浸漬電位は六価クロム濃度の増加とともに高電位になるが、不働 態破壊電位は約 1.42V vs. SSE と六価クロムイオン濃度の依存性はみられなかった。これ は、Zr の不働態破壊挙動に対して、六価クロムが影響を与えていないことを示すと考えら れる。また、3.1.1節で述べた Pu 硝酸溶液における自然浸漬電位及び不働態破壊電位の Pu 濃度との関係も六価クロムと同じである事から、他の酸化性金属イオンも同様の傾向を示 すものと考えられる。

参考文献

(参 3.1.2-1) H. Kajimura and H. Nagano, "Passivity and its breakdown on zirconium in high temperature nitric acid," *Corros. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 261-266, Jan. 1990.

(参 3.1.2-2) Y. Ishijima, C. Kato, T. Motooka, M. Yamamoto, Y. Kano, and T. Ebina, "Stress Corrosion Cracking Behavior of Zirconium in Boiling Nitric Acid Solutions at Oxide Formation Potentials," *Mater. Trans.*, vol. 54, no. 6, pp. 1001-1005, 2013.





図 3.1.2-1 電気化学試験装置外観及びその模式図





図 3.1.2-2 硝酸中における Zr の静的アノード分極曲線(続き)





図 3.1.2-4 Zr の硫酸・硝酸ナトリウム混合液における動的アノード分極曲線



図 3.1.2-5 Zr の六価クロム添加沸騰硝酸溶液における動的アノード分極曲線
3.1.3 実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験

実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験研究について、平成 24 年度から平成 28 年度の実 施概要を以下に述べる。

平成24年度は、本年度は腐食試験装置の整備として電気化学試験セルの整備及びその性 能確認試験を行うとともに、5カ年の試験に供するためのジルコニウム板材の購入及び試験 片の製作を行った。

平成25年度は、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する とともに、応力腐食割れ発生に及ぼす応力依存性データを取得した。

平成 26 年度は、整備した定荷重引張試験装置を用い、ジルコニウム(Zr)の沸騰硝酸中に おける応力腐食割れ発生に及ぼす腐食電位依存性データを取得した。

平成 27 年度は、Zr の沸騰硝酸中における応力腐食割れ発生に及ぼす硝酸濃度依存性デー タを取得した。

平成28年度は、Zrの沸騰硝酸中における応力腐食割れ発生に及ぼす温度依存性データを 取得した。また、平成24年度から28年度までに取得した応力腐食割れ発生におよぼす発 生因子(応力、硝酸濃度、及び温度)との関係を視覚化し、実機を考慮した環境における 応力腐食割れ発生可能性を検討した。

① 装置整備

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	: $0\sim 20$ mm	(±0.5%精度)
試験速度範囲	: 0.1~0.000	1 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 3.1.3-1 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。

② 試験方法

腐食電位、硝酸濃度、及び温度をパラメータとした硝酸中における、Zr の腐食電位及び

荷重を制御した定荷重引張試験を、整備した低ひずみ速度引張試験装置を用い実施した。 供試材は、工業用純ジルコニウム圧延板(ASTM R60702 B551)を用い、硝酸濃度は3,7及 び11 mol/Lとし、試験温度は室温、50、75、90、及び沸点で実施した。試験応力は50、100、 150、及び200 MPaとし、試験電位は3.1.2節の静的分極法により得られた変色皮膜発生電 位を中心とした電位を選択した。定荷重引張試験に用いた試験条件を表 3.1.3-1 から4 に 示す。試験片形状を図3.1.3-1 に示す。

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

試験結果

a. 応力の影響

応力をパラメータとした定荷重引張試験より得られた、時間-応力曲線を図 3.1.3-2(a) から(d)に示す。これらの曲線より得られた破断時間と試験応力との関係を図 3.1.3-3 に示 す。試験応力の低下とともに破断時間は増加するが、試験応力が 50MPa でも試験片は破断 し応力腐食割れが発生した。このことから、Zr の硝酸中における応力腐食割れ発生応力の 下限値は非常に小さいものと考えられる。また、過去に行われた Zr の再処理機器適用性評 価研究で報告された Zr 溶接部における残留応力の評価結果(参 3.1.3-1)より、実機溶接 部においては最大約 100MPa の引張残留応力が存在することが予測される。本報告で実施し た応力腐食割れが発生する応力条件下限値よりも大きな残留応力が機器に存在する可能性 があると考えられる。

b. 電位及び硝酸濃度の影響

電位を主なパラメータとした定荷重引張試験より得られた、時間-変位曲線を図 3.1.3-4-(a)から(k)に示す。これらの曲線より得られた破断時間と試験電位との関係を図 3.1.3-5 に示す。黒いシンボルは試験片が破断したことを、白いシンボルは試験片が破断し なかったか、破断後の断面観察においてぜい性的な破断面を呈さなかったことを示す。こ れらの試験結果より、各硝酸濃度によってしきい電位は異なるものの、ある電位を境に応 力腐食割れが発生することが示された。図 3.1.3-6(a)から(c)に、試験後の試験片破断面の SEM 観察写真を示す。ぜい性的な破断面を呈した試験片は、硝酸濃度によらず破面形態は粒 内型のぜい性割れを呈しており、応力腐食割れき裂の進展機構は硝酸濃度により変化しな いと考えられる。3、7、及び 11mol/L の沸騰硝酸における応力腐食割れ発生のしきい電位 は、それぞれ 1.46、1.36、及び 1.32 V vs. SSE となり、硝酸濃度の増加とともにしきい電 位は低くなった。

c. 温度の影響

温度をパラメータとした定荷重引張試験により得られた、時間-変位曲線を図

3.1.3-7-(a)から(f)に示す。これらの曲線より、試験中において応力腐食割れの発生した 試験をバツ、発生しなかった条件を丸のシンボルとし、試験温度との関係としてプロット したものを図 3.1.3-7 に示す。図より、室温、50、90、及び沸点における応力腐食割れ電 位はそれぞれ、約3.90、2.40、1.35、及び1.32 V vs. SSE となり、応力腐食割れ発生電位 は温度の上昇とともに電位は低下した。図 3.1.3-8(a)及び(b)に、試験後の試験片破断面の SEM 観察写真を示す。ぜい性的な破断面を呈した試験片は、温度によらず破面形態は粒内型 のぜい性割れを呈しており、応力腐食割れき裂の進展機構は温度により変化しないと考え られる。

③ 実機を考慮した環境における応力腐食割れ発生条件の考え方

上述した、Zr の硝酸中における応力腐食割れ発生条件におよぼす、応力、腐食電位、硝酸濃度及び温度影響の検討結果より、以下の影響が明らかとなったと考えられる。

- 応力の低下は破断時間を増加するが応力腐食割れ発生を止めるにはその下限値は非常 に小さい
- 腐食電位は応力腐食割れ発生に大きな影響を与え発生のしきい値の指標として使用で きると考えられる
- 硝酸濃度の増加は応力腐食割れ発生のしきい電位を低下する
- 温度の上昇は応力腐食割れ発生のしきい電位を低下する

以上の結果より、実機環境を考慮した応力腐食割れ発生可能性の検討は、対象とする機器 の溶液濃度及び運転温度における Zr の腐食電位を把握し、その範囲内における Zr の応力 腐食割れ発生電位とを比較することで可能であると考えられる。

上述の考え方を用い、Pu 濃縮缶の環境を考慮した応力腐食割れ発生可能性の検討のため、 3.1.1節で得た Pu 硝酸溶液における Zr の腐食電位の硝酸濃度依存性と、沸騰硝酸中におけ る Zr の応力腐食割れ発生電位への硝酸濃度依存性とを重ねたものを図 3.1.3-10 に示す。 図より、Zr の Pu 硝酸溶液中における腐食電位範囲は応力腐食割れ発生条件の電位に重なる ことは無かった。この結果より、Pu 濃縮缶環境が本研究における試験条件と同じであれば 実機において応力腐食割れを生じる可能性は非常に低いものと考えられる。



写真 3.1.3-1 整備した低ひずみ引張試験装置の外観

硝酸濃度 mol/L	7
試験温度 ℃	沸点(約 108℃)
試験応力 MPa	50, 100, 150, 200
試験電位	1.5 0
V vs. SSE (sat. Ag/AgCl)	

表 3.1.3-1 定荷重引張試験条件(応力の影響)

表 3.1.3-2 定荷重引張試験条件(電位の影響)

硝酸濃度 mol/L	7	
試験温度 ℃	沸点(約 108℃)	
試験応力 MPa	200	
試験電位	1.38, 1.40, 1.44, 1.45, 1.46,	
V vs. SSE (sat. Ag/AgCl)	1.47, 1.48, 1.50	

表 3.1.3-3 定荷重引張試験条件(硝酸濃度の影響)

硝酸濃度 mol/L	3, 7, 11	
試験温度 ℃	沸点(約 104~110℃)	
試験応力 MPa	200	
試験電位	1.28, 1.32, 1.37 (11mol/ L)	
V vs. SSE (sat. Ag/AgCl)	1.34, 1.36, 1.40 (7mol/L)	
	1.42, 1.46 (3mol/L)	

表 3.1.3-3 定荷重引張試験条件(温度の影響)

硝酸濃度 mol/L	7	
試験温度 ℃	室温, 50, 75, 90	
試験応力 MPa	200	
試験電位	3.70, 3.80, 3.85(室温)	
V vs. SSE (sat. Ag/AgCl)	2.40, 2.50, 2.55 (50°C)	
	1.55 (75℃)	
	1.30, 1.35, 1.45 (90℃)	



図 3.1.3-1 定荷重引張試験片形状



図 3.1.3-2 Zr の引張試験で得られた時間-応力曲線



図 3.1.3-2 Zr の引張試験で得られた時間-応力曲線(続き)



図 3.1.3-3 破断時間の試験応力依存性(7mol/L, 1.50V vs. SSE, 沸騰)



図 3.1.3-4 Zr の引張試験で得られた時間-変位曲線



図 3.1.3-4 Zr の引張試験で得られた時間-変位曲線(続き)



図 3.1.3-4 Zr の引張試験で得られた時間-変位曲線(続き)



(h) 7mol/L, 1.38V vs. SSE

図 3.1.3-4 Zr の引張試験で得られた時間-変位曲線(続き)



図 3.1.3-4 Zr の引張試験で得られた時間-変位曲線(続き)



図 3.1.3-4 Zr の引張試験で得られた時間-変位曲線(続き)



図 3.1.3-5 破断時間と試験電位との関係



(a) 3mol/L 1.46V

図 3.1.3-6 定荷重引張試験後の破断面 SEM 写真



(b) 7mol/L 1.36V

図 3.1.3-6 定荷重引張試験後の破断面 SEM 写真(続き)



(c) 11mol/L 1.32V

図 3.1.3-6 定荷重引張試験後の破断面 SEM 写真(続き)



(b) 7mo1/L, 90°C, 1.45V vs. SSE

図 3.1.3-7 Zr の引張試験で得られた時間-変位曲線



(d) 7mo1/L, 50°C, 2.55V vs. SSE

図 3.1.3-7 Zr の引張試験で得られた時間-変位曲線(続き)



(f) 7mo1/L, 室温, 3.70V vs. SSE

図 3.1.3-7 Zr の引張試験で得られた時間-変位曲線(続き)



図 3.1.3-8 Zrの応力腐食割れ発生と温度との関係(7mol/L 硝酸)



(a) 7mol/L, 90°C, 200MPa, 1.35V vs. SSE

図 3.1.3-8 定荷重引張試験後の破断面 SEM 写真



(b) 7mol/L, 50°C, 200MPa, 2.40V vs. SSE

図 3.1.3-8 定荷重引張試験後の破断面 SEM 写真(続き)



図 3.1.3-10 Pu 濃縮缶を考慮した応力腐食割れ発生マップ

3.1.4 ジルコニウムの応力腐食割れに関する文献調査

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。

・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

・ジルコニウム等における腐食に関する研究事例

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 割れに関する文献も含め調査を行った。結果、関連文献として 72 報を抽出し、応力腐食割 れ、腐食生成皮膜、及び腐食挙動に関して報告事例と着目点について調査を行った。次に、 調査した文献における報告内容の抜粋を述べる。

① ジルコニウムの応力腐食割れに関する文献調査

Zr において応力腐食割れ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応力腐食割れの検討は、硝酸濃度及び腐食電位規制による応力腐 食割れ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。硝酸中で発生した応力腐食割れは粒内型応力腐食割れで 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(応力腐食割れ 01、応力腐食割れ 02)では活性経路型(APC 型)応 力腐食割れとされ、Ishijima らの論文(応力腐食割れ 03)では変色皮膜破壊型(TR 型)応力 腐食割れ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(参 3.1.4-3)している。これらの論文報告 から硝酸中における応力腐食割れ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、現在のところ来解明であると考えられ る。

次に、塩酸中における Zr の応力腐食割れ機構に関しては、鉄(III)イオン存在下におけ る検討が行われている(応力腐食割れ10)。この系における応力腐食割れは塩酸濃度により 発生の有無及び応力腐食割れの進行形態が異なる。低濃度塩酸(10%)では粒内型応力腐食割 れが、また 30%以上の濃塩酸では粒界型応力腐食割れとなる。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 ジルコニウムの皮膜解析に関する文献調査

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が解析され、 再結晶化繊維状酸化物上に、非晶質基地中に優先方位をもつ ZrO₂結晶を含む初生層を形成 し、二層目は正方晶 ZrO₂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 を形成することが報告されている(FA01)。

また、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された(FA05)。「酸素発生による皮膜の脱水(OH 基 の 0 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」。

また、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 ZrO₂で、電解液からの P がリン酸塩 として皮膜に取込まれるという報告もあった (FC01)。

③ 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

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、耐応力腐食割れ 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。応力腐食 割れ 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(CB06)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。

また、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。

文献調査結果より、ジルコニウムの応力腐食割れ及び腐食に関する研究で着目すべき事 象について、次に述べる。

a. 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

応力腐食割れ に関する多くの文献で、Ti、Ti 合金との類似性、相違点が論じられてい る。不動態電位域での皮膜の安定性や腐食速度では Zi 系が優れているが、過不動態化電位 付近での孔食発生とそれに誘導される応力腐食割れ 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。

- ▶ 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
- 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/不動態特性への影響は確認しておいた方がよい。

- 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+ 分把握・評価しておく必要がある。
- b. ジルコニウムの腐食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、ZrFe₂、Zr₂(FeCr)₂、Zr (FeCr)₂、ZrCr₂、 Zr₂(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(CB17、CB18)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。ZrFe₂はカソードサイト効率が高いが耐食性が劣り、ZrCr₂は効率が低いが耐食性は優 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。

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、0.5~0.6μmが最善であるという結論が得られると考えられる。また、高温水中でのγ線照射は、Zr 合金の表面酸化物 Zr02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も注目点である。

調査文献リスト

番号	著者	タイトル	雑誌名
応力腐 食割れ 01	H.KAJIMURA and H.NAGANO	PASSIVITY AND ITS BREAKDOWN ON ZIRCONIUM IN HIGH TEMPERATURE NITRIC ACID	Corrosion Science
応力腐 食割れ 02	Hiroo Nagano et al.	Corrosion resistance of zirconium and zirconium-titanium alloy in hot nitric acid	Materials Science and Engineering A
応力腐 食割れ 03	J. A. BEAVERS et al.	Stress Corrosion Cracking of Zirconium in Nitric Acid	Corrsion
応力腐 食割れ 04	KEIICHI HIRAO et al.	A method for detecting stress corrosion cracking in zirconium and zircaloy-4	Jounal of Material Science Letters
応力腐 食割れ 05	L. M. Komissarenko et al.	KINETICS AND MECHANISM OF CRACK GROWTH IN CORROSION CRACKING OF ZIRCONIUM ALLOYS	Atomic Energy (USSR)
応力腐 食割れ 06	S. V. Ivanova	EFFECT OF RESIDUAL STRESSES ON INHIBITED HYDRIDE CRACKING OF ZIRCONIUM TUBES	Atomic Energy (USSR)
応力腐 食割れ 07	S.B. FARINA et al.	Application of the surface-mobility stress corrosion cracking mechanism to h.c.p. metals in iodine solutions	Bol. Soc. Esp. Ceram. V
応力腐 食割れ 08	S.B. FARINA et al.	Stress corrosion cracking of zirconium and Zircaloy-4 in halide aqueous solutions	Corrosion Science
応力腐 食割れ 09	T. L. Yau	Factors Affecting the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Zirconium in 90% Nitric Acid	Corrsion
応力腐 食割れ 10	T. L. Yau et al.	Electrochemical Protection of Zr Against 応力 腐食割れ by Oxidizing HCI Solutions	Corrsion
応力腐 食割れ 11	Takafumi Motooka et al.	Corrosion Fatigue of Refractory Materials in Boiling Nitric Acid	Materials Transactions
応力腐 食割れ 12	Yu. K. Bibilashvili et al.	INVESTIGATION OF THE GROWTH RATE OF CRACKS IN SHELLS MADE OF THE ALLOY Zr-1%Nb UNDER CONDITIONS OF IODINE CORROSION CRACKING UNDER STRESS	Atomic Energy (USSR)
応力腐 食割れ 13	B. Cox	ENVIRONMENTALLY-INDUCED CRACKING OF ZIRCONIUM ALLOYS - A REVIEW	Journal of Nuclear Materials
応力腐 食割れ 14	Ishijima et al.	Stress Corrosion Cracking Behavior of Zirconium in Boiling Nitric Acid Solutions at Oxide Formation Potentials	Materials Transactions
EC01	A. CONTE et al.	Anodic oxidation of zircaloy-2	Jounal of Applied Electrochemistry
EC02	A. Mamun et al.	Passive film breakdown during anodic oxidation of zirconium in pH 8 buffer containing chloride and sulfate	Electrochimica Acta
EC03	J. PRONO et al.	Anodic behaviour of zirconium and its alloys in fluorinated nitric media	Jounal of Applied Electrochemistry

		Dissolution-passivation model	
EC04	N. Padhy et al.	Electrochemical and surface investigation of zirconium based metallic glass Zr59Ti3Cu20A110Ni8 alloy in nitric acid and sodium chloride media	Journal of Alloys and Compounds
EC05	Nilson T. C. Oliveira et al.	Studies on the Stability of Anodic Oxides on Zirconium Biocompatible Alloys	J. Braz. Chem. Soc
EC06	P. Buttin et al.	Numerical analysis of the galvanic coupling in the shadow corrosion of zirconium alloy	Journal of Nuclear Materials
EC07	T. Mural et al.	Polarization curves of precipitates in zirconium alloys	Journal of Nuclear Materials
EC08	W. H. Jiang et al.	Electrochemical corrosion behavior of a Zr-based bulk-metallic glass	APPLIED PHYSICS LETTERS
FA01	C. ROY and G. DAVID	X-RAY DIFFRACTION ANALYSES OF ZIRCONIA FILMS ON ZIRCONIUM AND ZIRCALOY-2	Journal of Nuclear Materials
FA02	F. DI QUARTO et al.	PHOTOELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THIN ANODIC OXIDE FILMS ON ZIRCONIUM METAL	Electrochimica Acta
FA03	Juan Li et al.	Characterization and structure study of the anodic oxide film on Zircaloy-4 synthesized using NaOH electrolytes at room temperature	Applied Surface Science
FA04	Lu-Ning Wang et al.	Electrochemical behaviour of anodic zirconium oxide nanotubes in simulated body fluid	Applied Surface Science
FA05	R. Schennach et al.	Cyclic voltammetry, x-ray photoelectron spectroscopy, secondary-ion-mass spectrometry, and ion-scattering spectrometry examination of zirconium passive film breakdown in the presence of sulfate	J. Vac. Sci. Technol. A
FA06	Rebecca J. Holmberg et al.	Characteristics of Colored Passive Layers on Zirconium: Morphology, Optical Properties, and Corrosion Resistance	Appl. Mater. Interfaces
FA07	S. Stojadinovic et al.	Luminescence during the anodization of zirconium	Electrochimica Acta
FA08	Wojciech Simka et al.	Anodic oxidation of zirconium in silicate solutions	Electrochimica Acta
FC01	A. Gomez Sancheza et al.	Surface characterization of anodized zirconium for biomedical applications	Applied Surface Science
FC02	A. Merati and B. Cox	Dissolution of Anodic Zirconium Dioxide Films in Aqueous Media	Corrsion
FC03	A.S. Mogoda	Formation and Dissolution of the Anodic Oxide Film on Zirconium in Alcoholic Aqueous Solutions	Corrsion
FC04	Brian Cox et al.	Properties of thin anodic oxide films on zirconium alloys	Journal of Nuclear Materials
FC05	G. Chatainier et al.	Influence of anodic oxidation at low potential on the corrosion resistance of hafnided zirconium in concentrated sulphuric media	Werkstoffe und Korrosion
FC06	SEHAM M. Am	STABILITY OF ZIRCONIUM PASSIVE FILMS IN NITRIC AND SULPHURIC ACID	Electrochimica Acta

	EL-MOTAAL	SOLUTIONS	
	et al.		
CB01	A.K. Satpati et	Electrochemical and XPS studies and the	Corrosion Science
	al.	potential scan rate dependent pitting corrosion	
		behavior of Zircaloy-2 in 5% NaCl solution	
CB02	A.M.	Preparation of Zirconium Metal by the	Metallugical and
	ABDELKADE	Electrochemical Reduction of Zirconium	Materials Transactions
CD02	R et al.	Oxide	B
CB03	et al.	acid medium	Corrosion Science
CB04	E. K.	CORROSION RESISTANCE OF	Chemical and
	Malakhova et	ZIRCONIUM ALLOYS IN ACETIC ACID	Petroleum Engineering
	al.	MEDIA	
CB05	Georgiana Bolat	Electrochemical characterization of ZrTi alloys	Electrochimica Acta
	et al.	for biomedical applications	
CB06	Baldev Raj and	Materials development and corrosion problems	Progress in Nuclear
	U. Kamachi	in nuclear fuel reprocessing plants	Energy
CD07	Mudalı		
CB0/	David W.	The corrosion of zirconium under deep	Journal of Nuclear
CD08	I A DETIT of	INHIBITORS FOR THE COPROSION OF	Corression Saionaa
CD00	J. A. FEIII C.	REACTIVE METALS TITANIUM AND	Corrosion Science
	ui.	ZIRCONIUM AND THEIR ALLOYS IN	
		ACID MEDIA	
CB09	J. Rawers et al.	Surface and Corrosion Study of	Corrsion
		Laser-Processed Zirconium Alloys	
CB10	M. M. Kurtenov	THE CORROSIVE EFFECT OF FUEL	Atomic Energy (USSR)
	et al.	ELEMENT SOLVENTS ON STRUCTURAL	
CB11	T I Vau	MATERIALS	Warkstoffa und
CDII	1. L. 1au	titanium	Korrosion
CB12	U Kamachi	Polarisation behaviour of the	Scripta Materialia
CDI2	Mudali et al.	Zr57Ti8Nb2:5Cu13:9Ni11:1Al7:5 allov in	Seripta Materiana
		different microstructural states in acid	
		solutions	
CB13	V. S. Karasev et	NODULAR CORROSION OF ZIRCONIUM	Atomic Energy (USSR)
	al.	TUBES IN CHANNEL-TYPE REACTORS	
CB14	V. V. Gerasimov	DEPOSITION OF CORROSION PRODUCTS	Atomic Energy (USSR)
	et al.	ON THE SURFACE OF ZIRCONIUM	
CD15	NID 7	ALLOYS	771 1 . 1
CB12	VI. D. Zaritskii	AND ZIDCONIUM ALLOYS IN FORMIC	Khimicheskoe 1
		ACID SOLUTIONS	Mashinostroenie
CB16	Yoshitaka	Formation and dissolution of oxide film on	Journal of Nuclear
CDIU	Nishino et al	zirconium allovs in 288°C pure water under	Materials
	- institute of uit.	g-ray irradiation	
CB17	磯部 毅 他	ジルコニウム合金の均一腐食および水素	日本原子力学会誌
		吸収に及ぼす析出物の電気化学的役割(I)	
		腐食に及ぼす役割	

CB18	磯部 毅 他	ジルコニウム合金の均一腐食および水素 吸収に及ぼす析出物の電気化学的役割(II) 水素吸収に及ぼす役割	日本原子力学会誌
CB19	竹内正行 他	Ti-5%Ta 製 および Zr 製 酸回収蒸発缶の 長期耐久性実証試験	日本原子力学会誌
CB20	C. R. Bishop	Corrosion Tests at Elevated Temperature and Pressures	
CB21	L. B. Golden et al.	Corrosion Resistance of Titanium, and Stainless Steel Mineral Acids	
CG01	B. Cox	Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys	Journal of Nuclear Materials
CG02	Yu. S. Sidorkina et al.	THE USE OF ZIRCONIUM IN THE CHEMICAL INDUSTRY	Chemical and Petroleum Engineering
CG03	TL. Yau	Corrosion of Zirconium and its Alloys	Shreir's Corrosion
CG04	T.R. Allen	Corrosion of Zirconium Alloys	Comprehensive Nuclear Materials Vol.5
ECS01	George B. Adams et al.	Anodic Polarization of Zirconium at Low Potentials Formation Rates, Formation Field, Electrolytic Parameters, and Film Thicknesses of Very Thin Oxide Films	J. Electrochem. Soc
ECS02	Herman A. Johansen et al.	Anodic Oxidation of Aluminum, Chromium, Hafnium, Niobium, Tantalum, Titanium, Vanadium, and Zirconium at Very Low Current Densities	J. Electrochem. Soc
ECS03	George B. Adams et al.	Anodic Oxide Film Formation on Zirconium Kinetics with and without Concurrent Oxygen Evolution	J. Electrochem. Soc
ECS04	Robert E. Meyer	Thin Film Formation on Zirconium	J. Electrochem. Soc
ECS05	Robert E. Meyer	Cathodic Processes on Passive Zirconium	J. Electrochem. Soc
ECS06	M. A. Hopper et al.	Anodic Oxidation of Zirconium: Evidence of Typical Valve Metal Behavior	J. Electrochem. Soc
ECS07	J. A. Davies et al.	The Migration of Metal and Oxygen during Anodic Film Formation	J. Electrochem. Soc
ECS08	Mario Maraghini	Studies on the Anodic Polarization of Zirconium and Zirconium Alloys	J. Electrochem. Soc
ECS09	Francesco Di Quarto et al.	Space Charge Effects on the Growth of Anodic Oxide Films on Zirconium Metal	J. Electrochem. Soc
ECS10	E. M. Patrito et al.	Potentiodynamic and AC Impedance Investigation of Anodic Zirconium Oxide Films	J. Electrochem. Soc
ECS11	R. D. Misch et al.	The Anodizing of Zirconium and Other Transition Metals in Nitric Acid	J. Electrochem. Soc

3.2 異材接合継手の水素ぜい化割れ試験

ジルコニウム/タンタル/ステンレス鋼より構成される異材接合継手の水素ぜい化割れ に関する技術的知見(メカニズム、発生条件(しきい値)、発生部位及び検査方法)を取得 することを目的として、硝酸溶液中における水素吸収挙動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・ 拡散挙動に関する試験データを取得するため、異材接合継手及び異材接合部界面組成を模 擬したジルコニウム-タンタル合金に対して試験を実施した。

具体的には、放射線環境下で水素ぜい化割れ評価試験を実施し、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の異材接合継手における水素ぜい化の発生の 可能性を評価するためのデータを取得した。

異材接合継手の水素ぜい化発生条件検討のための基礎データ取得試験を、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の異材接合継手に対して実施した。具 体的には、対象の材料における水素ぜい化におよぼす応力及びひずみの影響の検討と、金 属中おける水素拡散係数を取得した。

異材接合継手に対して、腐食影響による劣化あるいは水素ぜい化等に関連する文献調査 を行い、得られた知見を整理した。

3.2.1 放射線分解水素吸収によるぜい化検討試験

放射線分解水素吸収によるぜい化検討試験研究について、平成24年度から平成28年度の実施概要を以下に述べる。

平成24年度は、ガンマ線照射環境下での引張試験用電気化学セルの整備及びその性能確 認試験を行うとともに、5カ年の試験に供するためのジルコニウム及びタンタル板材の購入 と試験片の製作を行った。

平成 25 から 28 年度にかけて、ジルコニウム、タンタル、ジルコニウム-タンタル合金、 及び異材接合継手に対してガンマ線照射下での引張試験及び硝酸中浸漬試験を実施した。

試験方法

放射線分解水素吸収試験の供試材として、工業用純 Zr (ASTM R60702)、工業用純 Ta (ASTM B708 R05200)板材、Zr-25at%Ta 及び Zr-50at%Ta 及び異材接合継手材を用いた。供試材の化学分析値を表 3.2.1-1(a)から(c)に示す。水素吸収試験の試験片形状は 10×10×1mm の板状 試験片とした。異材接合継手試験片は、Ta の位置が試験片中央となるよう切断した。異材 接合継手の水素吸収試験片模式図を図 3.2.1-1 に示す。試験片表面はエメリー紙で#800 ま で研磨を行った後、エタノール中で超音波洗浄、及び乾燥後に浸漬試験に供した。

定荷重引張試験の供試材として、工業用純 Zr (ASTM R60702)、工業用純 Ta (ASTM B708 R05200)板材、Zr-50at%Ta 及び異材接合継手を用いた。定荷重引張試験片は、ダンベル型の 丸棒引張試験片とし、異材接合継手材についてはゲージ部中央に Ta が位置するよう加工を 行った。定荷重引張試験片の形状を図 3.2.1-2(a)から(c)に示す。 放射線源として、量子科学技術研究開発機構の高崎量子応用研究所にあるγ線照射施設 であるコバルト 60 照射棟にて行った。

放射線分解水素吸収試験の照射線量は、3、5,及び7kGy/hとした。硝酸濃度は0(純水), 1,3及び7mol/Lとし、試験溶液20mlをバイアル付きの試験管に試料とともに封入し、ガ ンマ線を照射した。照射時間は1000時間とした。

水素吸収試験後、昇温脱離分析 (TDS) を用い吸収水素量を評価した。昇温脱離分析は室温 ~1000℃まで 100℃/hr の加熱速度で実施した。

定荷重引張試験の照射線量は、引張試験装置の設置できる条件で最大の水素発生量となる 3kGy/h とした。試験応力は異材接合継手構成材料で最も降伏応力の小さい Zr の降伏応力である 200 MPa とし、試験温度は室温、試験溶液は 3mo1/L で実施した。

② 試験結果

放射線分解水素吸収試験後の試料の昇温脱離分析より得られた放射線分解水素量を表 3.2.1-2 に示す。これらの結果より得られた、Zr 及び Ta の放射線分解水素吸収量の線量率 依存性を図 3.2.1-3(a)及び(b)に、Zr-Ta 合金における水素吸収量の Ta 濃度依存性を図 3.2.1-4 に示す。

Zr では、5kGy/hr 以上の線量率において、50~200ppmの水素吸収がみられた。一方で、 Ta ではいずれの線量室及び硝酸濃度においても吸収試験後における試料中の全水素量がミ ルシート値(約5ppm)と変わらなかった。また、図3.2.1-4に示した水素吸収量のTa 濃度 依存性より、Ta 濃度の増加とともに水素吸収量は減少した。この結果は、Ta が放射線分解 水素の吸収を抑制する効果を有することを示唆すると考えられる。また、図3.2.1-3(a)よ り Zr は線量率の増加とともに放射線分解水素吸収量が増加するのに対し、Ta は照射線量率 が増加しても放射線分解水素の吸収は測定されなかった。この結果もまた、Ta が放射線分 解水素吸収を抑制する効果を有することを示唆すると考えられる。Fomm らは気相系のTa の 水素吸収挙動の研究でTa 表面における酸素原子の吸着及び不働態皮膜の形成により水素の 吸着及び吸収が抑制されることを報告している^(参3.2.1-1)。本研究は液相における試験である がTa 表面に形成した不働態皮膜が放射線分解水素の吸着及び吸収を抑制した可能性が考え られる。

1mol/L 硝酸中で照射試験を行った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、Zr、及び Ta 分布を図 3.2.1-5(a)から(c)に、比較として異材接合継手に対して電 気化学的水素チャージ試験(1mol/L 硝酸、10mA/cm²、1 時間)を実施した試料から得られた ものを図 3.2.1-6(a)から(c)に示す。これらの結果より、異材接合継手は Zr/Ta 界面の、特 に Zr 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 Zr にも吸収されることが 示された。一方、Ta が存在する部位では水素が検出されなかった。これは、Ta 単体で実施 した放射線分解水素吸収試験結果でみられた、Ta による水素吸収の抑制効果が現れている ものと考えられる。 ガンマ線照射下定荷重引張試験では、Zr、Ta、Zr-50at%Ta 合金、及び異材接合継手材に おいて、いずれも 1000 時間経過後も破断しなかった。放射線分解水素吸収試験において水 素の吸収がみられた Zr 及び異材接合継手材における引張試験後の試験片外観 SEM 写真を図 3.2.1-7(a)及び(b)、図 3.2.1-8(a)及び(b)にそれぞれ示す。いずれも試験片に明確な水素 ぜい化の発生を示すき裂等はみられなかった。これは、引張試験でのガンマ線の線量率が 3kGy/hr と水素吸収がみられた線量率の5kGy/hr よりも低く、水素発生量が少なくなるため、 水素吸収量が少なくなりき裂の発生には至らなかったものと考えられる。

参考文献

(参 3.2.1-1) E. Fromm and 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, Jul. 1979.
表 3.2.1-1(a) 供試材ジルコニウムの化学分析値 (wt%)

	С	Ν	0	Н	Fe+Cr	Hf	Zr+Hf
分析値	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 3.2.1-1(b) 供試材タンタルの化学分析値(wt%)

	С	Ν	0	Н	Nb	Fe	Та	
分析值	0.001	<0.001	0.001	<0.0005	0.006	<0.001	bal.	
ASTM B708	/0_010	/0_010	<u>/0_015</u>	/0_0015	/0_1	<u>/0_010</u>	ho1	
R05200	\0.010	\0.010	\0.015	\U. UU15	\U. 1	\0.010	ual.	

表 3.2.1-1(c) ジルコニウム-タンタル合金の化学分析値

	Та		Zr		Н	0	Ν	С	Hf	Fe	Cr
	at%	wt%	at%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Zr-25at%Ta	24.85	60.49	75.15	39.68	0.0011	0.060	0.009	0.002	<0.01	0.01	<0.01
Zr-50at%Ta	48.60	67.31	51.40	32.08	0.0019	0.054	0.010	0.001	<0.01	0.01	<0.01



図 3.2.1-1 異材接合継手材の水素吸収試験片形状



(a) ジルコニウムの定荷重引張試験片形状



(b) タンタルの定荷重引張試験片形状



(c) 異材接合継手材の定荷重引張試験片形状

図 3.2.1-2 定荷重引張試験片形状



(a) Zr における放射線分解水素吸収量の線量率依存性



(b) Ta における放射線分解水素吸収量の線量率依存性

図 3.2.1-3 放射線分解水素吸収量の線量率依存性



図 3.2.1-4 水素吸収量の Ta 濃度依存性



(a) 水素分布

(b) Zr 分布



(c) Ta 分布

図 3.2.1-5 異材接合継手における放射線分解水素吸収試験後の元素分布 (1mol/L 硝酸,室温,7kGy/hr,1000 時間)



(a) 水素分布

(b) Zr 分布





図 3.2.1-6 異材接合継手における水素チャージ試験後の元素分布 (1mol/L 硝酸,室温,10mA/cm²,1000 時間)



(a) 低倍率(25倍)



(b) 高倍率 (500倍)

図 3.2.1-7 Zrのガンマ線照射下引張試験後の試験片 SEM 写真



(a) 低倍率 (25倍)



(b) 高倍率(500倍) 図 3.2.1-8 Zrのガンマ線照射下引張試験後の試験片 SEM 写真

3.2.2 水素吸収に及ぼす応力及びひずみ影響評価試験

水素吸収に及ぼす応力及びひずみ影響評価試験研究について、平成 24 年度から平成 28 年度の実施概要を以下に述べる。

平成24年度は、水素吸収に及ぼす応力及びひずみ影響評価に必要な水素吸収量評価装置 を整備するとともに、その性能確認を行った。

平成 25 から 28 年度にかけて、ジルコニウム、タンタル、ジルコニウム-タンタル合金、 及び異材接合継手に対して、電気化学的水素チャージを用いて水素を吸収させ、機械的特 性の評価及び試験後の外観観察、及び水素放出挙動を検討した。

試験方法

水素チャージを行いながらの引張試験あるいは、水素チャージ後に引張試験を実施する ことで、異材接合継手の水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ影響評価を行った。供試材は 3.2.1 節で使用した Zr、Zr-50at%Ta 合金、Ta、及び異材接合継手材を用いた。

試験片形状は調達した供試材の寸法に合わせた形状に加工した。Zr は $100 \times 3 \times 0.2$ mmの 短冊状、Ta は $\phi 0.5$ mmのワイヤー、Zr-50at%Ta 合金と異材接合継手材は $100 \times 6 \times 1$ mmの短 冊状とした。各試験片の表面をエメリー紙で#1200 まで研磨し、アルコールによる脱脂及び 乾燥後試験に供した。

水素チャージは 0.9%NaCl 溶液を用い、-10 及び 100 mAcm⁻²の電流密度で室温にて実施し た。水素チャージ時間は 0, 15, 30, 45, 60, 180, 1440 分とした。引張試験は、万能型引 張試験機を用い室温にて実施した。引張試験として、8.33×10⁻⁴ s⁻¹の定ひずみ速度引張試 験及び、1.0、2.0、5.0、及び 10% での定ひずみ量引張試験を実施した。引張試験後、破断 面及び側面を SEM で観察した。また、き裂進展の組織依存性を検討するため、電子線マイ クロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer : EPMA) による元素分析を行った。

さらに、示差走査熱量計(Differential scanning calorimetry:DSC)を用い、水素チ ャージを行った Zr、Ta 及び Zr-50at%Ta 合金中における水素吸収箇所の検討を試みた。水 素チャージは、室温の 0.9%NaCl 中にて-10mAcm⁻²の電流密度で 1440 分行った。DSC 測定は、 室温から 150℃まで加熱、その後-140℃まで冷却、再び 100℃まで加熱して行った。

② 試験結果

Zrの定ひずみ量引張試験(ひずみ量:1.0、2.0、5.0、及び10%、0.9%NaCl、-10mAcm⁻²、 24時間)により得られた時間-荷重曲線を図3.2.2-1(a)から(d)に、試験後の側面SEM写真 を図3.2.2-2(a)から(d)に示す。いずれの試験条件においても、ひずみ負荷中に試験片の破 断はみられなかった。試験後の側面観察の結果、試験片表面の剥離がいずれの試験片でも 観察された。この観察により得られた試験片のひずみ量に対する剥離面積の関係を図 3.2.2-3に示す。図より明らかにひずみ量の増加とともに表面の剥離量が増加した。これは、 水素チャージにより Zr 表面に水素化物が生成するとともに、ひずみ量の増加とともに水素 化物に加わるひずみ量が増加し、脆い水素化物の剥離が増加したと考えられる。

Ta の水素チャージ後引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を図 3.2.2-4(a)から(f)に、 試験後の試験片より得られた吸収水素量とともに示す。これらの結果より、400ppm 以上の 水素吸収では破断伸びの減少みられた。試験後の破断面観察 SEM 写真を図 3.2.2-5 に示す。 これらの観察結果より、400ppm 以上の水素を吸収した試験片では全面が粒内型のぜい性破 面を呈しており、引張試験でみられた破断伸びの低下は水素吸収によるぜい化により生じ たと考えられる。

Zr-50at%Ta 合金の水素チャージ後引張試験により得られた応力-ひずみ線図を図 3.2.2-6(a)から(c)に示す。非チャージ材と比較して、水素チャージ時間の増加とともに破 断伸びは低下した。試験後の試験片における破断面 SEM 観察写真を図 3.2.2-7(a)から(c) に、側面の光学顕微鏡観察写真を図 3.2.2-8(a)から(c)に示す。破断面観察においてぜい性 的な破面は試験片の端部でのみ観察され、いずれの試験片においても大半は延性的な破面 を呈していた。一方、側面観察では応力方向に対して垂直な微細き裂が試験片全体に発生 しており、そのき裂長さは水素チャージ時間とともに増加する傾向がみられた。これは、 水素チャージによりぜい化した箇所が試験片の表面に集中している事を示すとともに、そ のぜい化範囲が時間とともに試験片内部へ広がっていることを示すと考えられる。これは、 上述の Zr の水素吸収によるぜい化範囲が試験片表面に集中している事と似ており、また Ta のように試験片全体がぜい化する挙動とは異なる。したがって、Zr-50at%Ta 合金の水素ぜ い化挙動は Zr のものに近いものと考えられる。

異材接合継手材の水素チャージ後引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を図 3.2.2-9(a)から(f)に示す。未チャージ材及び 15 分チャージ材では試験片が降伏し破断伸 びが約 20%と変化がみられないが、30 分以上水素チャージを行った試験片ではチャージ時 間とともに破断伸びが減少し、またいずれの試験片もおおよそ弾性限以下で破断した。引 張試験後の試験片破断面の反射電子像写真を図 3.2.2-10 に示す。30 分以上水素チャージを 実施した試験片ではいずれも試験片は絞れること無く、粒内型のぜい性破面を呈し、水素 ぜい化を生じていることが示された。反射電子像において白と黒のコントラストの部位が 観察された。反射電子像では質量数の大きな元素は黒く、小さな元素は白く結像される。 従って、白い破面は Ta 濃度の高い箇所であることを示す。図 3.2.2-10 から評価した Ta が 濃い部位における破面率の水素チャージ時間との関係を図 3.2.2-11 に示す。図より明らか に、水素チャージ時間の増加とともに Ta 部での破面率が増加した。これは、上述の Zr 及 び Ta 単体の水素ぜい化挙動評価より、Zr より Ta の方が内部まで水素が侵入しやすいこと が明らかになったことから、時間とともに水素チャージ量が増加した結果、Ta により多く の水素が吸収されたためと考えられる。



図 3.2.2-1 Zr の定ひずみ量引張試験により得られた時間-荷重曲線 (0.9%NaCl、-10mAcm⁻²、24時間)



(a)1.0%

(b)2.0%



 (c) 5.0%
(d) 10%
図 3.2.2-2 Zr の定ひずみ量引張試験後の側面 SEM 写真 (0.9%NaC1、-10mAcm⁻²、24 時間)



図 3.2.2-3 Zrの定ひずみ量引張試験後の剥離面積率とひずみの関係



 図 3.2.2-4 Taにおける水素チャージ後引張試験の応力-ひずみ曲線 (チャージ電流密度 10mA/cm²、25℃、0.9%NaC1 水溶液)



図 3.2.2-5 Taにおける水素チャージ後引張試験後の破面 SEM 写真



図 3.2.2-5 Taにおける水素チャージ後引張試験後の破面 SEM 写真(続き)



(b) 3時間チャージ材

図 3.2.2-6 Zr-50at%Ta 合金における水素チャージ後引張試験の応力-ひずみ曲線



(c) 24 時間チャージ材

図 3.2.2-6 Zr-50at%Ta 合金における水素チャージ後引張試験の応力-ひずみ曲線(続き)



(c) 24 時間チャージ材

図 3.2.2-7 Zr-50at%Ta 合金における水素チャージ後引張試験後の破面 SEM 写真



図 3.2.2-8 Zr-50at%Ta 合金における水素チャージ後引張試験後の側面光学顕微鏡写真



(b) 15 分チャージ材

図 3.2.2-9 異材接合継手材における水素チャージ後引張試験の応力-ひずみ曲線



(d) 45 分チャージ材

図 3.2.2-9 異材接合継手材における水素チャージ後引張試験の応力-ひずみ曲線(続き)



(f) 3時間チャージ材





図 3.2.2-10 異材接合継手材の水素チャージ後引張試験片の破面反射電子像写真



図 3.2.2-11 異材接合継手材の破断面積率に占める Ta 部割合への水素チャージ時間の影

響

3.2.3 水素拡散挙動の検討試験

水素拡散挙動の検討試験研究について、平成 24 年度から平成 28 年度の実施概要を以下 に述べる。

平成 24 年度は、水素拡散係数の評価に必要な水素吸収量評価装置を整備するとともに、 その性能確認を行った。

平成 25 から 28 年度にかけて、ジルコニウム、タンタル、ジルコニウム-タンタル合金、 及び異材接合継手に対して、水素透過試験法及び水素化物成長速度の検討による水素拡散 係数の評価を行った。

試験方法

Zr、Ta、Zr-25at%Ta、及びZr-50at%Ta 合金の水素吸収挙動を検討するために必要な水素 拡散係数について、電気化学的透過試験法を用い測定した。また、必要に応じ水素化物あ るいは水素侵入深さを評価する事で測定した。

電気化学的水素透過試験法(Devanathan-Stachurski法)は、図3.2.3-1に示した模式図の構成を持つ試験装置を用い、カソード槽側の金属表面で発生した水素をアノード槽側に 電気的に引き込み、その時に試料に流れる電流を測定することで試料中の水素(電荷)の 透過速度を評価するものである。

電気化学的水素透過試験に用いた装置の外観写真を写真 3.2.3-1 に示す。カソード槽溶 液として 0.1mol/L 硝酸溶液を、アノード槽溶液として 0.2mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 用いた。供試材は、3.2.1節及び 3.2.2節で用いた Zr、Ta、Zr-25%atTa 及び Zr-50at%Ta 合 金を用いた。試験片形状は φ 10×0.3mm (Zr 及び Ta) あるいは φ 10×1mm (Zr-25%atTa 及び Zr-50at%Ta 合金)の円板試験片を用い、表面をエメリー紙にて#800 まで研磨して試験に供 した。対極は白金線を用い、参照極にはイリジウム線を用いた。

水素透過試験はまずカソード槽を-10 mAcm⁻²の定電流にて保持し、試験片に流れる電流が 一定となったところで-50 あるいは-100 mAcm⁻²の定電流で保持して試験片に流れる電流を 測定した。測定時のアノード槽における水素引き出し電位は 0.1V vs. Ir とした。試験は、 水素拡散係数を評価可能とするため、透過電流が測定開始値から 60%以上十分に減少するま で実施した。得られた水素透過電流から、水素拡散係数は次式を用いて算出した。

 $D_{\rm H} = L^2 / 2t_{\rm lag}$ (式 3. 2. 1-1)

ここで、L は資料厚さ、t_{lag}は測定される透過電流が定電流印加による初期電流値(最大値) から 63%にまで減少するのにかかる時間である。

試験結果

水素透過試験により得られた電流値の時間変化を図 3.2.3-2(a)から(d)に示す。図より、

カソード槽における水素発生量を増加した時間帯において試験片に流れる電流値が増加す る結果が得られた。この結果は、その試験時間において一定量の水素がより多く透過した ことを示すものであり、水素透過試験法による水素拡散係数の評価が可能であることを示 唆している。この測定結果を用い評価した水素拡散係数を表 3.2.1-3 に示す。

文献値との比較が出来る純金属における水素拡散係数の測定値は Ta で 3.0×10⁻¹⁰ m²/s、 Zr で 4.5×10⁻¹³ m²/s であった。これらの数値と水素拡散係数の文献値^(参 3.2.3-1)からから算 出された数値とを比較すると、いずれも、室温における各金属中の水素拡散係数に近い値 を示した。したがって、水素透過試験の環境では水素は主として Zr 及び Ta 金属中を拡散 し透過したと考えられる。

Zr-25at%Ta 及び Zr-50at%Ta 合金より得られた水素拡散係数はいずれの合金とも Ta 金属 中の水素拡散係数に近い値を示した。Zr-Ta 二元系状態図^(参3,2,3-2)よりこれらの合金は冷却 凝固時に、Ta 濃度の高い合金と Zr 濃度の高い合金に2相分離する事が推測される。また、 才田らの Zr/Ta 爆着接合時での合金析出挙動の評価^(参3,2,3-3)より爆着のように短時間で合 金化する場合でも2相分離する可能性があることが報告されている。したがって、本研究 で測定された Zr-Ta 合金における水素拡散係数は拡散係数の大きい Ta 濃度の高い合金部に 影響を受けたと考えられ、またこのような拡散特性は異材接合継手の合金部でも同様であ ると考えられる。

参考文献

(参 3.2.1-1) P.E. Mauger, et. al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 42, Issue 9, 1981, Pages 821-826.

(参 3.2.1-2) Krishnan R., Banerjee S., Krishnamurthy N., Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski (1990), 3, 3441-3443.

(参 3.2.1-3) K. NISHIMOTO, K. SAIDA, T. FUJIMOTO, and Y. NAGATA, "Study on Bonding of Zirconium and Stainless Steel(Report5). Phase Transformation at Ta/Zr Bonded Interface.," Q. J. JAPAN Weld. Soc., vol. 17, no. 1, pp. 59-68, 1999.



図 3.2.3-1 電気化学的水素透過試験装置の模式図



写真 3.2.3-1 水素透過試験装置の外観



図 3.2.3-2 水素透過試験より得られた透過電流の時間変化



(c) Zr-25at%Ta 合金における水素透過電流



(d) Zr-50at%Ta 合金における水素透過電流

図 3.2.3-2 水素透過試験より得られた透過電流の時間変化(続き)

金属	水素拡散係数(m²/s)		
Zr	4. 5×10^{-13}		
Zr-25at%Ta	4. 6×10^{-9}		
Zr-50at%Ta	5. 1×10^{-9}		
Та	3.5×10^{-10}		

表 3.2.3-1 電気化学的水素透過法により得られた水素拡散係数

3.2.4 異材接合継手の水素ぜい化割れ発生評価の考え方

平成 24 年度から 28 年度にかけて実施した異材接合継手における水素吸収とそれによる ぜい化割れに関する試験研究の成果より、実機環境を考慮した異材接合継手の水素ぜい化 割れ評価の考え方を以下に述べる。

3.2.1 節の試験研究結果より、放射線分解水素の吸収は Zr 及び Zr-Ta 合金でのみ確認された。また、その吸収量は Ta 濃度の増加とともに減少した。この結果は、異材接合継手における放射線分解水素吸収サイトとして注目すべき箇所は Zr 部である事を示している。 3.2.1 節で得られた試験条件をもとに、過去の研究で得られている硝酸における放射線分解 水素発生量との関係^(参3.2.4-1)より、次式を用いて整理した。

$$C_H = \frac{A \cdot \rho \cdot G(H_2)}{100 eV \cdot 6.02 \times 10^{23}}$$

(式 3.2.4-1)

ここで、 C_H は水素発生速度、A は放射線の溶液への付与エネルギー、 ρ は溶液の密度、 $G(H_2)$ は硝酸溶液における水素分子発生のG 値である。

得られた Zr における水素吸収量と放射線分解水素発生量との関係を図 3.2.4-1 に示す。 図より明らかに、水素吸収量は溶液の組成(硝酸濃度及び溶存する核燃料物質及び放射性 物質濃度)から評価可能な水素発生速度で整理できる。さらに、水素吸収試験後の試験片 における表面からの水素分布を測定した結果を図 3.2.4-2 に示すように、表面のみに存在 する分布を取ることがわかった。以上の試験研究により得られた成果は、異材接合継手に おいて検討すべき水素ぜい化機構は、使用済燃料溶液が接液する Zr 部の金属表面より成長 する水素化物による水素化物割れであると考えられる。

水素化物の成長は、水素の供給量と金属中における拡散速度により支配される。Zr 中への放射線分解水素の供給量は、上述の放射線分解水素発生量で整理・検討できると考えられる。3.2.2 節で述べたように、Zr、Ta 及びこれらの合金における水素の拡散係数は、金属中あるいは水素化物中における水素の拡散係数に支配される。そこで、一次元拡散方程式の基本解を用い、図 3.2.4-2 で得られた水素分布と同条件の水素吸収量、温度、時間における水素分布を、水素拡散がZr 金属中で支配的な場合と、水素化物中で支配的な場合とで計算した結果を図 3.2.4-3 に示す。使用した拡散方程式の基本解は次の通りである。

$$C = \frac{m}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$
 (式 3.2.4-2)

ここで、Cは溶質の濃度、xは距離、mは溶質の量、Dは拡散係数、tは時間である。 水素分布の解析結果より明らかに、Zr 中の放射線分解水素の分布は水素化物中の水素拡散 係数を用いた計算結果と良く一致する。また、3.2.2節で述べた Zr 及び Zr-Ta 合金の水素 チャージ後引張試験における、試験片表面のみにみられたき裂の発生挙動とも一致する。

したがって、異材接合継手の水素ぜい化を検討するには、Zr 部位における水素化物成長 速度を水素発生量、温度、時間を関数とした拡散律速による評価を行うことが実機環境に 即していると考えられる。

実機における水素発生量は運転環境により種々であるため、保守的に発生した放射線分 解水素が全て Zr に吸収され水素化物を生成すると仮定し、室温及び 80℃での水素化物厚さ の時間変化を試算した。前述の仮定より、水素化物の厚さは水素化物中の水素の拡散距離 で概算できると考えられ、水素の拡散距離は式 3.2.4-3 で示される。

$$\mathbf{L} = 2\sqrt{Dt} \tag{$\pi 3.2.4-3$}$$

ここで、L は拡散距離で、水素化物中の水素拡散係数は文献値のもの(室温:6.2×10⁻¹⁹m/s²、 80℃:6.36.2×10⁻¹⁹m/s²)を用いた。これにより求めた水素化物厚さの時間経過を図 3.2.4-4 に示す。これによると、保守的な水素吸収条件において 40 年での水素化物厚さは室温で約 50µm、80℃で約 180µm と推測される。

水素化物発生下での急速割れ条件は、表面からの水素化物厚さを Zr における開口き裂長 さと定義し、材料力学における急速割れの臨界開口き裂長さとして次式を用いて算出でき ると考えられる。

$$d = \frac{K_{\rm IC}^2}{\pi\sigma^2}$$

(式 3.2.4-4)

ここで、d は臨界き裂長さ、Kic は対象とする材料(ジルコニウム)の応力拡大係数、σ は 対象とする環境での応力である。この式を用い、臨界開口き裂長さに相当する水素化物厚 さに至る時間を、式 3.2.4-2 より評価することが可能であると考えられる。

参考文献

(参 3.2.4-1) N. NAKAGIRI and T. MIYATA, "Evaluation of Value for Hydrogen Release from High-level Liquid Waste, (I). Gamma-Ray Radiolysis of Aqueous Nitric Acid Solutions.," *J. At. Energy Soc. Japan / At. Energy Soc. Japan*, vol. 36, no. 8, pp. 744-751, 1994.



図 3.2.4-1 Zrの放射線分解水素吸収量と発生量の計算値との関係



図 3.2.4-2 水素吸収試験後の試験片における表面からの水素及び酸素分布 (5kGy/hr、1000 時間、室温)



図 3.2.4-3 拡散方程式を用いた水素分布と実測値との比較結果


図 3.2.4-4 水素化物厚さの時間経過の計算値

3.2.5 異材接合継手の水素ぜい化割れ等に関する文献調査

異材接合継手における水素吸収とそれによるぜい化割れに関すると考えられる文献及び、 異材接合継手の腐食劣化に関連する公開文献などを収集し、水素ぜい化挙動、構成材料に おける腐食挙動、及びガルバニック腐食に着目した腐食挙動の観点から整理を行った。

水素ぜい化挙動に関する整理

a. 異材接合継手管内表面からの水素の侵入

異材接合継手管内表面からの水素の侵入上述の先行研究を基本に置きながら、異材接合 継手を実機使用する際の水素ぜい化特性を把握する手段として、継手全体を対象とした強 度特性を破壊力学的に検討していくことが重要と考えられ、Zr 水素化物の成長挙動に着目 した異材接合継手の水素ぜい化評価の考え方は、現実的な評価方法になると考えられる。 一方、留意したいのは、Ta 側に異材接合継手全体からみて最脆弱部を想定しないことに懸 念がないわけではない。例えば、

- 35mass ppm という微量の水素量でも、220K(-53℃)に DBTT(延性脆性遷 移温度)を示すことが報告されており、650 mass ppm では室温で完全に延性 を失うと報告されている。
- Ta 基中のき裂様物質の形成・混在があれば、Zr と同様のぜい化メカニズムを たどる可能性がある。
- Ta と水素との反応は、例えばフッ酸共存環境下で『90 % HNO₃+10 % HF、室 温』における『Ta-水素 系では {100} 面にβ-TaH を偏析し試片内部に歪を 誘起する』

このようにTaの水素による延性低下、さらに水素化物のき裂効果は、その程度はわから ないが、き裂様の欠陥によるものではなく、DBTTの低下が主因として考えられ、室温以上 でのぜい化可能性は小さいだろう、また放射性分解による水素によるTaの水素化物形成に よる水素ぜい化は、表面皮膜の障壁作用による水素侵入の困難さによるためか生じ難いと 考えてよいだろう。また、異材接合継手部の水素ぜい化の背景、の後半に述べたZr側の水 素化物の影響の顕著な大きさは、『水素化物を形成させた実機相当異材接合継手試片の強度 に関する実験結果により確認されている』と、多くの事例があり、Zr 側の水素化物に対す る集中的な評価は、この意味において妥当と考えられる。

b. Ta 側から Zr 側への水素侵入の可能性

Ta/Ti-溶接界面の事例であるが、『Ta 側に吸蔵されていた水素が Ti 水素化物相側に時 間経過とともに移動し、 Ti 水素化物相は拡大し、当初形成された潜在き裂のサイズをさ らに大きく拡大させた。』との事例がある。Ta/Zr 爆着界面ではこの現象は確認していない が、Ta への水素の侵入が起こり、上記 Ta/Ti 界面で起こるような、Ta から Zr 側への迅速 移動が起こる可能性は考慮すべきであろう。Ta と Zr の比重割合に応じて Ta から Zr への水 素侵入が進むと大胆に仮定すれば、Ta 中の水素吸収量の約 2.6 倍の水素が Zr 側(Zr 水素化物側へもありうる)へ移動することになる。

c. 異材接合継手の水素ぜい化の破壊力学的評価

Zr 側に形成される水素化物の切り欠き効果が起因となるメカニズムが本研究における 評価方法の現実性の根拠となっている。

このメカニズムは、水素化物端部に発生したき裂端部の臨界変位量が、ある量に達する と、き裂は Zr 相を伝播し、隣接する(脆い)水素化物と連結するというものである。すな わち、水素化物の連合長さ及び水素化物周囲の Zr 相(延性的)の破壊靱性値が、水素化物 を形成した異材接合継手の強度を決める大きい要因と考えられる。この場合の水素化物の 形成は Zr 内部に固溶等により存在していた水素が、加熱を受けて生成される典型であるが、 水

素の表面からのチャージ、不測の侵入経路による侵入、腐食反応等により外部から侵入し てできる水素化物においても、同様の水素化物形成が起こると考えておくべきである。

図 3.2.5-1 は Zr 側への水素侵入量とき裂長さ(水素化物の連合)、は Zr 内部へ侵入する水素量(図下の C_{ZRH})と形成される水素化物(上図の ZrH)との関係を模式的に示した。 水素化物を原因とした割れ機構は、C_{ZRH} は Zr 側管内表面から侵入した水素量(C_{Zr})と Ta 側から侵入した水素量(C_{Ta})との合算で考慮できると考えられる。



図 3.2.5-1 接合材における水素化物生成とき裂との関係の考え方

d. 水素ぜい化挙動に関する整理のまとめ

Zr/Ta/ R-SUS304ULC 3 層爆着接合継手が、U、PU 等を含む、硝酸:~7 mol/L、温度:~ 80℃(沸騰も想定)、の水溶液が多様なフロー形態をとる状況下で使用される場合において、 継手部の水素ぜい化に関する文献・資料・報告書に基づく検討を行い、3 層中の Zr 側に形 成される複数の水素化物を連合してできる仮想き裂とし、その各水素化物き裂先端周囲の Zr 相の破壊靱性値が3 層異材接合継手の水素ぜい化による強度決定要因とする評価につい ての考え方を中心に検討を行った。

上記水溶液環境に限れば Zr の水素化物(特に危険な針状水素化物)の大規模な形成が、

操業後に管内部に起こる可能性は低いが、管内面表層ではそのような水素化物を形成させ うる要因は多種存在する。また管内部にまでこうした水素化物が深さ方向に迅速に形成さ れる可能性 ——水素化物の拡散係数は小さいが、Zrのそれは非常に大きい(表 拡散係数 と比重) —— も考えられるため、比較的深い水素化物形成層を想定しておく必要はある。 以上を勘案すると、水素化物相周囲のZr相破壊靱性値及び水素化物形成深さの把握が必要 な要件となる。

また、相の延性低下のみが起因でなく、Zrと同様にき裂効果を有するような水素化物を 形成する場合のTa あるいは SUS304 においてもこの評価方法は拡張できると考えられる。

② 異材接合継手の構成材料の腐食挙動

a. 純 Zr 及び Zr 合金の耐食性

11.5M 沸騰硝酸の液中、蒸気中、凝縮液中で240h 試験でのTi, Ti 合金、Zr-4 とその溶接 部の平均腐食速度を図3.5.2-2 に示す。いずれの環境でもZr-4の優れた耐硝酸性を示して いる。その他の酸、硫酸や塩酸に対しても優れた耐食性を有する。また、SUS304ULC (nuclear grade 304L)を含む各種合金のhuey 試験結果を図3.2.5-3 に示す。酸回収蒸発缶 の4万時間の長期耐久性実証試験でZrとTi-5%Ta は健全であったが、SUS304ULC は激しく 腐食され、4000 時間で消失した。



(受報 25 内文献 CB03)



図 3.2.5-3 市販及び耐硝酸性ステンレス鋼ならびに他の種々な合金の huey 試験における腐食速度 (受報 25 内文献 CB19)

b. Ta 及び Ta 合金の腐食挙動

9M HNO₃ 沸騰試験で SUS304/Zr の直接溶接材の界面は腐食されるが、爆着接合継手の SUS304/Ta の界面はほとんど腐食されない様子を図 3.2.5-4 に示す。図に示すように、Ta/Zr 界面の腐食は皆無であり耐食性は非常に高い。



Photo. 5 Cross section of explosive bonded dissimilar metal joint after corresion test in 1431 miras acid

図 3.2.5-4 爆着による異材接合継手の 14M 硝酸中試験後の断面写真 (文献 H28-11)

Ta は硝酸、硫酸、塩酸に強いが水素ぜい化を起こし易い。Ta は Zr と同様 Ru を含む硝酸 環境で優れた耐食性を示す。Ta 合金の高温高濃度の硫酸中における腐食速度に及ぼす合金 元素、Mo, W, Nb, Hf, Zr, Re, Ni, 及び V の添加効果は、Hf が最悪で Mo, Re が最も有効であった。 その結果を図 3.2.5-5 及び 6 に示す。腐食速度は Ta より低原子価元素(例えば Hf)で合金 化すると大きくなり、高原子価元素(例えば Mo, Re)で合金化すると小さくなる。Ta₂0₅は 酸素欠乏型酸化物(金属過剰型)であるため、低原子価元素は酸化物の欠陥濃度を高めて 電気伝導度を大きくするが、高原子価元素の添加は酸化物の欠陥濃度を減少させるので腐 食速度を減少させる。2 元や3 元置換型 Ta 合金の 250℃, 90%H₂S0₄ 中での腐食速度と e/a 比 (電子/原子価)の関係を図.20 に示す。Ta₂0₅は HF を含有する溶液中に溶解するのでこの ような環境では耐食性は減少する。



図 3.2.5-5 250℃、95%硫酸中での Ta の腐食速度に及ぼす溶質元素の影響 (受報 27 内文献 14)



図 3.2.5-6 2元・3元置換型合金の250℃、95%硫酸中での腐食速度と e/a 比の関係 (受報 27 内文献 20)

③ ガルバニック腐食に着目した異材接合継手の腐食挙動

ここでは、爆着接合された3種類の金属が腐食環境に曝された状態で考慮すべきと考え られる、異種金属接触状態でのガルバニック腐食、あるいはそれに伴う水素ぜい化に着目 して調査結果をまとめる。この検討では基本的に、以下の研究情報が必要である。

- ① 接液表面でのミクロ組織状態(各金属、相の分布、面積比)
- ② 継手内面の加工・表面仕上げ状態
- ③ 液質:硝酸濃度、pH、温度、導電率、放射線分解による生成化学種/濃度
- ④ 上記①~③の条件下での各金属の腐食電位(ECP)

しかしながら、これらの点にそのまま合致する研究や定量的評価、測定結果を示す報告 は見出されていない。そこで定性的なものも含めて、上記事項に関連する情報を整理する。

a. 接液表面でのミクロ組織状態

再処理施設用として開発された、耐高濃度沸騰硝酸性のオーステナイト系ステンレス鋼、 R-SUS304ULC(以下、単にSUSと表記する)とZrを、インサート材にTaを用いて爆着接合 し、機械加工で成形した異材接合継手の各金属接合境界部の、ミクロ組織に関する検討例 はいくつか散見される。詳細でかつ分かりやすい研究例の一つとして小沼らや西本らによ る組織解析の要点を示す。図 3.2.5-7 に示した図は境界部のミクロ組織で、図 3.2.5-7 に 示すように他の爆着材でも観察されている周期的な波状の形態となっている。SUS/Ta 境界 でも、Zr/Ta 境界でも Ta 側に相手材が波状に食い込んでいると観察される。このように複 雑な組織が何によって形成されているかがX線回折により検討された。表 3.2.5-1 はその 結果をまとめて示す。SUS/Ta 境界では①側、⑥側がそれぞれ Ta 、オーステナイト Fe とな っており、接合中心部ではこれらの他に TaFe₂[詳細な成分分析では Ta (Fe, Cr. Ni)₂]が同定 された。一方、Ta/Zr 境界では①側、⑥側がそれぞれ α -Zr、Ta であり、中心部は α -Zr と Ta の固溶体とされている。さらに図 3.2.5-10 は SUS/Ta 境界及び Ta/Zr 境界での微小硬 さ分布測定結果を示す。いずれにおいても、波状に巻き込まれたような内部に顕著に高い 硬さが測定されている。硬さについては SUS/Ta 境界の方が著しいが、著者は Ta/Zr 境界に 着目し、この高硬度の部分は Zr-20[~]30at%Ta の固溶体で、そこに Ta の微細析出や ω -Zr の 生 成が生じて硬化やぜい化の原因になっていると推定している。

各金属間の接合境界での強度や硬化(ぜい化)部の存在については、また後に触れるとして、ここでは定量的な評価はできないが、接液面での各金属、相の面積は、SUS, Zr >> Ta > Ta(Fe, Cr. Ni)2, ω -Zr の順で大きいと言える。



図 3.2.5-7 SUS/Ta/Zr 異材接合継手の界面組織(H28-11)

表 3.2.5-1 接合協会部の X線回折による相同定結果(H28-9)

Position	R-SUS304ULC/Ta	interface	Ta/Zr interface	
Ð		Та	a -Zr	
(2)	γ-Fe,	Та	α-Zr, Ta	
(3)	y-Fe, TaFe ₂	Та	α-Zr, Ta	
4	γ-Fe, TaFe ₂	Та	α-Zr, Ta	
5	y-Fe		a -Zr, Ta	
6	y-Fe		Та	

Table 3 Results of X-ray diffraction analyses for R-SUS304ULC/Ta and Ta/Zr interfaces

b. 継手内面(接液)面の加工、表面仕上げ

接液表面の機械加工ひずみ/強加工組織や粗さは、腐食挙動、酸化被膜生成、残留応力な どに影響し、水素吸着/透過、延いては水素化物生成やぜい化に強く関与することがある。

加工または表面粗さに関して、SUS、Ta、Zrの三者を直接比較できる研究例は見出せていない。そこで断片的ではあるが、これらの金属での水素ぜい化に対する加工や表面状態の影響に関する研究例の要点をまとめてみる。

先ず、機械加工成形や表面加工以前に、爆着接合の施工時の爆発衝撃波による大きいひ ずみが Zr 層に残留していることは容易に推察される。

才田らは、Zr への塑性加工が水素ぜい化に及ぼす影響を検討するため、圧下率を 0~50% と変化させた Zr 圧延材を Ta に爆着接合した継手に対して水素チャージ試験を行い、割れ 発生率を測定した。割れ発生率は Ta/Zr 接合界面長さに対する割れ全長の割合としている。 図 3.2.5-8 は水素チャージ時間と割れ発生率の関係を示したもので、加工度 0%では水素チ ャージによる割れ率はチャージ時間が約 2.7 ks からゆるやかに上昇し、約 9 ks で 100%に 達している。一方、圧下率が最大の 50%圧下材では、割れ率が水素チャージ開始直後に急上 昇し、約 3.6 ks で 100%となった。Zr の圧下率が高いほど割れ率の急増が短時間側で認め られ、その増加のし方も速い。これは、加工を受けた Zr と Ta の爆着境界の水素ぜい化は 加工度が高いほど生じやすいことを示している。

これに関連する事実として、Cox は、Zr-2.5%Nb 合金で転位密度が高い部位に水素が偏析 するという考え方は、十分確立されているとしている。特に初期の表面仕上げ加工で導入 される高密度の転位は、アノード酸化による皮膜下のみならず、酸化していない試料にお いても認められる水素ピークの生成をよく説明できると指摘している。即ち、表面機械加 工や仕上げ加工(研磨)による表層は強加工状態にあり、接液面からの水素ぜい化割れが 発生しやすいことを示唆している。 Zr/Ta境界の水素ぜい化に対する研磨の影響としては、湿潤環境での機械研磨(湿式研磨) のみで割れが発生することが示唆されている。才田ら水中で回転研磨しつつ電気化学測定 をできる装置を用いて、Zr冷間圧延材の水素吸収傾向を調べた。Zrの圧下率とTafel線か ら求めた腐食電流密度(カソードでの水素発生量に対応)との関係を図3.2.5-9に示す。 圧下率の上昇に伴い、腐食電流が増加する傾向が認められる。これより、塑性加工を受け たZrでは、表面で発生する水素量が増大することが明らかになった。

以上の通り、SUS/Ta/Zr の爆着接合継手は、接合の施工時の爆発衝撃波による大きいひず みが Zr 層に残留していること、Ta/Zr 接合界面部は Zr の塑性加工度が高いほど、カソード 水素チャージによる水素ぜい化割れが早期に発生し、かつ割れの進展も速いこと、また Ta/Zr 接合界面部は湿式研磨によっても水素ぜい化割れを生じ、特に塑性加工を受けた Zr では表面で発生する水素量が増大することなどが知られた。しかしながら、本調査では水 素ぜい化割れに関する研究がほとんどとなっており、ガルバニック腐食(アノード溶解) に 関する知見は得られなかった。



図 3.2.5-8 Ta/Zr 境界の水素チャージでの割れ率に及ぼす圧延加工度の影響(H28-18)



on the corrosion current of Zr

図 3.2.5-9 Zrの腐食電流密度に及ぼす圧延加工度(塑性加工)の影響(H28-20)

c. 環境液質及び放射線分解による水素の挙動

ガルバニック腐食を検討する上で欠かせない環境液質としては、硝酸濃度、核分裂生成物、pH、温度、導電率、放射線分解による水素挙動等である。

先ず爆着接合継手が用いられる部位でのプロセス流体は、室温~80℃、7 mol/l の硝酸 に各種の核分裂生成物が混在している溶液で、pH は十分低く、導電率は高い。Ru などの白 金族元素や6価 Cr イオン等の混在により、SUS は過不動態電位にまで分極される。

核分裂生成核種からの γ 線等放射線による水の分解で生成する水素の爆着接合部への吸 着、吸収、さらに金属内での拡散、集積といった挙動については、本プロジェクトで別途 実施されている実験研究で、その解明、評価が進められている。

このように放射線分解生成物の挙動以外の環境因子は使用箇所によって多様であるが、 液質としてはガルバニック腐食が生じ得るという点で共通している。

d. 腐食環境条件下での各金属の腐食電位 (ECP)

上述の通り、爆着接合継手の使用環境下で SUS は過不動態域の電位にあると考えられる。 Zr については、本プロジェクトでの実験研究における、分極測定結果から実環境模擬条件 での ECP を知ることができる。これによると、硝酸濃度が 1 mol/L から 11 mol/L まで高く なるに連れ、ECP も約 0.1 V vs SSE から約 1.0 V vs SSE まで上昇している。実環境を 7 mol/L 程度と考えると、ECP は約 0.9 V vs SSE とみなせる。一方、Ta についてはこれまでの調査 で、電気化学測定を実施した研究例が見出せないが、Hurlen らは高電位域での酸化物の成 長特性では Ti、Zr、Hf、Nb、Ta 等が互いに似ているとしており、これに基づけば Ta の ECP も上記の Zr と同程度と推察される。

このように考えると、SUS は過不動態溶解の状態にあるのに対して、Zr と Ta は接液面積 が十分大きい SUS との混成電位として、高電位側の不動態域にあると推定することができ る。

小沼らは SUS/Z r の直接接合試料と SUS/Ta/Zr の接合試料について、沸騰 14 mol/L 硝酸 に Ru イオンを添加した加速腐食試験を実施している。図 3.2.5-4 に示したように、直接接 合試料では SUS の表面と接合境界が腐食しているのに対して、Zr には明瞭な腐食が認めら れない。また Ta インサートを用いた接合試料の場合は、やはり SUS 表面のみが腐食してい るのに対して、Ta 及び Zr は腐食しておらず、SUS/Ta、Ta/Zr それぞれの接合境界も健全で ある。この結果は上述の推定を裏付けていると見ることができる。なお、直接接合試料で の接合境界の腐食は金属間化合物の溶解によるものと解釈している。

e. まとめ

以上の検討から、SUS/Ta/Zr 爆着接合異材接合継手は、白金族等の核分裂生成物を含む沸 騰濃硝酸環境中において、SUS をアノード、Ta と Zr をカソードとするガルバニック腐食を 生じ得ると考えられる。ここで、SUS 及び Zr の接液面積はともに大きく、SUS の溶解(酸 化)と Zr 表面での水素イオンなどの還元反応はほぼバランスすると思われる。但し、高導 電率溶液であっても一定の抵抗はあり、酸化と還元の電流密度は両極の距離が近いほど大 きいため、SUS のアノード溶解に対応する水素イオンの還元(H+→H)電流密度は、隣接す る Ta 表面で高くなる。しかも、接液面積が小さいことからカソード電流は Ta 表面に集中 し、より多くの水素原子が吸着、吸収されると考えられる。尤も、Ta も Zr も表面は酸化物 層に覆われているため、そのイオン透過性に左右され、一概に水素吸収、水素ぜい化が進 むとは限らない。

ここで硝酸や核分裂生成物の濃度、温度、などの環境パラメータが影響因子として作用 するであろう。また、材料側では、加工や研磨による残留ひずみ、応力も影響してくる。 また、放射線等の影響も考慮されることから、この異材接合継手の耐水素ぜい化性につい ては、さらに定量的な実験データの採取により高度化できるものと考えられる。

文献 番号	文献
H28-1	Salvador M. Aceves, Francisco Espinosa-Loza, and John W. Elmer,Robert Hube,
	"Comparison of Cu, Ti and Ta interlayer explosively fabricated aluminum to
	stainless steel transition joints for cryogenic pressurized hydrogen storage",
	international journal of hydrogen energyh, 40 (2015)1490-1503
H28-2	D. GRENECHE, Nuclear Consulting, and M. CHHOR, AREVA NP, France,"8
	Development of the thorium fuel cycle", Nuclear fuel cycle science and engineering,
	p177-201 © Woodhead Publishing Limited, 2012
	Z. LOVASIC, International Atomic Energy Agency (IAEA), Austria,"15 Nuclear
H28-3	management of spent fuel from power reactors",Nuclear fuel cycle science and
	engineering、p $427-457$ © Woodhead Publishing Limited, 2012
	D. SCHRIEFER, Consultant (formerly Director International Atomic Energy
H98-4	Agency (IAEA) safeguards), Austria,"3 Safeguards, security, safety and the
H28-4	nuclear fuel cycle",Nuclear fuel cycle science and engineering, p 52 -78 ${ m C}$ Woodhead
	Publishing Limited, 2012
	B. A. Greenberg, M. A. Ivanov, V. V. Rybin, O. A. Elkina, A. V.Inozemtsev, A. Yu.
	Volkova, S. V. Kuz'min, and V. I. Lysak,"Explosive Welding: Mixing of Metals
	without Mutual Solubility (Iron–Silver)", ISSN 0031 918X, The Physics of Metals
	and Metallography, 2012, Vol. 113, No. 2, pp. 176–189. © Pleiades Publishing, Ltd.,
H28-5	2012.
	Original Russian Text © B.A. Greenberg, M.A. Ivanov, V.V. Rybin, A.V. Inozemtsev,
	O.V. Antonova, O.A. Elkina, A.M. Patselov, S.V. Kuz'min, V.I. Lysak, V.E.
	Kozhevnikov, 2012, published in Fizika Metallov i Metallovedenie, 2012, Vol. 113,
	No. 2, pp. 187–200.
	B. A. Greenberg, M. A. Ivanov, V. V. Rybin, A. V. Inozemtsev, O. V. Antonova, O. A.
	Elkina,A. M. Patselov, S. V. Kuz'min, V. I. Lysak, and V. E.
	Kozhevnikov,"Inhomogeneities of the Interface Produced by Explosive
	Welding",ISSN 0031 918X, The Physics of Metals and Metallography, 2012, Vol.
H28-6	113, No. 11, pp. 1041–1051. © Pleiades Publishing, Ltd., 2012.
	Original Russian Text © B.A. Greenberg, M.A. Ivanov, V.V. Rybin, O.A. Elkina, A.V.
	Inozemtsev, A.Yu. Volkova, S.V. Kuz'min, V.I. Lysak, 2012, published in Fizika
	Metallov i
	Metallovedenie, 2012, Vol. 113, No. 11, pp. 1099–1110.

	B. A. Greenberg, M. A. Ivanov, A. V. Inozemtsev, S. V. Kuz'min, V. I. Lysak, A. M.
H28-7	Vlasova, and M. S. Pushkin,"Interface Relief upon Explosion Welding: Splashes
	and Waves",ISSN 0031 918X, The Physics of Metals and Metallography, 2015, Vol.
	116, No. 4, pp. 367–377. © Pleiades Publishing, Ltd., 2015.
	Original Russian Text © B.A. Greenberg, M.A. Ivanov, A.V. Inozemtsev, S.V.
	Kuz'min, V.I. Lysak, A.M. Vlasova, M.S. Pushkin, 2015, published in Fizika
	Metallov i Metallovedenie,
	2015, Vol. 116, No. 4, pp. 388–399.
	U. Kamachi Mudali, B.M. Ananda Rao, K. Shanmugam, R. Natarajan and Baldev
H28-8	Raj,"Corrosion and microstructural aspects of dissimilar joints of titanium and
	type 304L stainless steel",Journal of Nuclear Materials 321 (2003) 40–48
	西本 和俊,才 田 一 幸,松 田 靖 男,藤 本 哲哉,"R-SUS304ULC/Ta/Zr 爆 発 接 合
H28-9	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 p.340-349(1998)
	西本 和俊,才 田 一幸,藤 本 哲哉,長 田 康裕,"Ta/Zr 接 合界面部 に お け る 相変
	態挙動 ——Zrとステンレス鋼の異材接合に関する研究(第5
п28-10	報)——",
	溶接学会論文集第17巻第1号p.59-68(1999)
	小 沼 勉,松 本 俊美,浅 野 長 一,舟 本 孝雄,広 瀬 保 男,佐 々 田 泰 宏,"184.爆
U 99-11	発 接 合 法 に よ る ス テ ン レ ス 鋼 とジ ル コ ニ ウ ム の 異 材 接 合 技
<u>1120-11</u>	術の開発",
	日本原子力学会誌、Vol. 30, No. 9 (1988)
	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL
U 90-19	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF
H28-12	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES",
H28-12	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", 日本原子力学会誌、 <i>Vol. 32, No. 8 (1990)</i>
H28-12	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", 日本原子力学会誌、 <i>Vol. 32, No. 8 (1990)</i> M. PRAŻMOWSKI,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL
H28-12	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", 日本原子力学会誌、 <i>Vol. 32, No. 8 (1990)</i> M. PRAŻMOWSKI,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED
H28-12 H28-13	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", 日本原子力学会誌、 <i>Vol. 32, No. 8 (1990)</i> M. PRAŻMOWSKI,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES",
H28-12 H28-13	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", 日本原子力学会誌、 <i>Vol. 32, No. 8 (1990)</i> M. PRAŻMOWSKI,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", <i>ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS Volume 59 DOI:</i>
H28-12 H28-13	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", 日本原子力学会誌、Vol. 32, No. 8 (1990) M. PRAŻMOWSKI,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS Volume 59 DOI: 10.2478/amm-2014-0198 p1137-1142
H28-12 H28-13	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", 日本原子力学会誌、 <i>Vol. 32, No. 8 (1990)</i> M. PRAŻMOWSKI,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", <i>ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS Volume 59 DOI:</i> 10.2478/amm-2014-0198 p1137-1142 M. PRAŻMOWSKI, H. PAUL and F. ŻOK,"THE EFFECT OF HEAT TREATMENT
H28-12 H28-13	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", 日本原子力学会誌、 <i>Vol. 32, No. 8 (1990)</i> M. PRAŻMOWSKI,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", <i>ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS Volume 59 DOI:</i> <i>10.2478/amm-2014-0198 p1137-1142</i> M. PRAŻMOWSKI, H. PAUL and F. ŻOK,"THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE PROPERTIES OF ZIRCONIUM – CARBON STEEL BIMETAL
H28-12 H28-13 H28-14	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", 日本原子力学会誌、 <i>Vol. 32, No. 8 (1990)</i> M. PRAŻMOWSKI,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", <i>ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS Volume 59 DOI:</i> <i>10.2478/amm-2014-0198 p1137-1142</i> M. PRAŻMOWSKI, H. PAUL and F. ŻOK,"THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE PROPERTIES OF ZIRCONIUM – CARBON STEEL BIMETAL PRODUCED BY EXPLOSION WELDING",
H28-12 H28-13 H28-14	小 沼 勉,舟 本 孝 雄,佐 々 田 泰 宏,広 瀬 保 男,伊 妻 猛 志,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", 日本原子力学会誌、 <i>Vol. 32, No. 8 (1990)</i> M. PRAŻMOWSKI,"MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM/STEEL BIMETAL FABRICATED BY MEANS OF EXPLOSIVE WELDING AT VARIED DETONATION VELOCITIES", <i>ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS Volume 59 DOI:</i> <i>10.2478/amm-2014-0198 p1137-1142</i> M. PRAŻMOWSKI, H. PAUL and F. ŻOK,"THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE PROPERTIES OF ZIRCONIUM – CARBON STEEL BIMETAL PRODUCED BY EXPLOSION WELDING", <i>ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS Volume 59 DOI:</i>

	A. Ravi Shankar, V.R. Raju, M. Narayana Rao, U. Kamachi Mudali, H.S. Khatak	
H28-15	and Baldev Raj,"Corrosion of Zircaloy-4 and its welds in nitric acid medium",	
	Corrosion Science 49 (2007) 3527–3538	
	V. V. Rybin, B. A. Greenberg, O. V. Antonova, O. A. Elkina, M. A. Ivanov, A. V.	
H28-16	Inozemtsev, A. M. Patselov, and I. I. Sidorov,"Formation of Vortices during	
	Explosion Welding (Titanium–Orthorhombic Titanium Aluminide)",ISSN	
	0031-918X, The Physics of Metals and Metallography, 2009, Vol. 108, No. 4, pp.	
	353–364. © Pleiades Publishing, Ltd., 2009.	
	Original Russian Text © V.V. Rybin, B.A. Greenberg, O.V. Antonova, O.A. Elkina,	
	M.A. Ivanov, A.V. Inozemtsev, A.M. Patselov, I.I. Sidorov, 2009, published in Fizika	
	Metallovedenie, 2009, Vol. 108, No. 4, pp. 371–384.	
	V. V. Rybin, B. A. Grinberg, M. A. Ivanov, S. V. Kuz'min, V. I. Lysak, O. A. Elkina, A.	
	M. Patselov, A. V. Inozemtsev, O. V. Antonova, and V. E. Kozhevnikove,"Structure	
	of the Welding Zone between Titanium and Orthorhombic Titanium Aluminide for	
	Explosion Welding:I. Interface", ISSN 0036 0295, Russian Metallurgy (Metally),	
	Vol. 2011, No. 10, pp. 1008–1015. © Pleiades Publishing, Ltd., 2011.	
H28-17	Original Russian Text © V.V. Rybin, B.A. Grinberg, M.A. Ivanov, S.V. Kuz'min, V.I.	
	Lysak, O.A. Elkina, A.M. Patselov, A.V. Inozemtsev, O.V. Antonova, V.E.	
	Kozhevnikov,	
	2010, published in Deformatsiya i Razrushenie Materialov, 2010, No. 11, pp. 27–	
	33.	
	才田 一幸,藤本 哲哉,西本 和俊,"Ta/Zr 接合界面における水素ぜい化に及ぼす諸	
H28-18	因子の影響*-SUS304ULC/Ta/Zr 爆発接合継手の水素ぜい化に関する研究-",	
	溶接学会論文集 第 28 巻 第 2 号 p. 222-229 (2010)	
	才田 一幸,藤本 哲哉,西本 和俊,"Ta/Zr 接合界面における水素ぜい化割れの特徴	
	とZr 母材の水素ぜい化機構*-SUS304ULC/Ta/Zr 爆発接合継手の水素ぜい化に関	
H28-19	する研究-",	
	溶接学会論文集 第 28 巻 第 2 号 p. 216-221 (2010)	
	才田 一幸,藤本 哲哉,西本 和俊,"水中研磨過程での Ta/Zr 界面の水素ぜい化割	
	れ現象と水素ぜい化機構 * - SUS304ULC/Ta/Zr 爆発接合継手の水素ぜい化に関す	
H28-20	る研究-",	
	溶接学会論文集 第 28 巻 第 2 号 p. 230-235 (2010)	
	才田 一幸,藤本 哲哉,西本 和俊,"Ta/Zr 接合界面における水素ぜい化防止に対す	
H28-21	る施工指針の提案*-SUS304ULC/Ta/Zr 爆発接合継手の水素ぜい化に関する研究	
	—",	
	溶接学会論文集 第 28 巻 第 2 号 p. 248-254 (2010)	

H28-22	I. SAMARDZIC, Z. KOZUH and B. MATESA,"STRUCTURAL ANALYSIS OF THREE-METAL EXPLOSION JOINT: ZIRCONIUM-TITANIUM-STEEL", ISSN 0543-5846 METABK 49(2) 119-122 (2010) UDC – UDK 620.18.176.25:669.295.296.148= 111
H28-23	科学技術庁 原子力局 核燃料課,"再処理施設の「異材接合継手」の安全性実証について ", 科学技術庁パンフレット
H28-24	石井 勇五郎, 恩沢 忠男, 伊妻 猛志、"爆着ステンレスクラッド鋼の高温高圧水素に よる水素侵食", 圧力技術 Vol. 11 (1973) No. 1 P 2-12
H28-25	野田 忠夫, 寺垣 正明, 塚田 辰夫,"化学装置用金属タンタルの現状について", 防蝕技術 Vol. 15 (1966) No. 7 P 289-296
H28-26	
H28-27	今川 博之, 松野 健三, 山岡 五雄," タンタルの水素ぜい化の評価法", 材料 Vol. 44 (1995) No. 506 P 1338-1343
H28-28	中原 正大, 庄子 哲雄,"化学装置で用いられたタンタル製部材の水素ぜい化の非破壊 的評価と寿命管理", 日本機械学会論文集 A 編 Vol. 62 (1996) No. 595 P 707-712
H28-29	中原 正大, "化学プラントにおけるタンタルおよびニッケル基合金の水素の関与した 割れ事例", Zairyo-to-Kankyo Vol. 60 (2011) No. 5 P 254-258
H28-30	 大沢 基明、"加工誘起マルテンサイト相を含む SUS304 鋼の水素吸収による耐食性 劣化の機構"、 日本金属学会誌 Vol.46 No.11 (1982) P1074-1080
H28-31	南雲 道彦、"オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆性"、 圧力技術 Vol.11 (2010) No.3 P 154-165

平成28年度受託文献調查(文書番号)

その他の引用資料・報告書

文書番号	資料・報告書	備考
「受報-H25」	平成 25 年度 「ジルコニウムの硝酸中における腐食挙動評価の	非公開資
	ための調査報告書」	
「受報-H26」	平成 26 年度 「ジルコニウムの硝酸中における水素吸収挙動評	非公開資
	価のための調査報告書」	料
「受報-H27」	平成 27 年度 「タンタルの硝酸中における水素吸収挙動評価の	非公開資
	ための調査報告書」	

3.3 まとめ

応力腐食割れに関する試験研究では、最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニ ウム製の加熱機器であるプルトニウム濃縮缶を想定し、数百 g/L の高濃度プルトニウムを 含む沸騰硝酸溶液の環境中での応力腐食割れの発生条件(しきい値)及び発生メカニズム に関する技術的情報を取得することを目的として、高濃度プルトニウム硝酸溶液中におけ るジルコニウムの腐食環境を電気化学測定により調べるとともに、同等の腐食環境を電気 化学的手法により再現した硝酸溶液中で応力腐食割れ評価試験を行った。また、静的アノ ード分極測定を用い、段階的に試料の電位を変化させ各保持電位における電流密度の計時 的変化を測定し、定荷重引張試験における試験電位条件設定のための不働態破壊電位の検 討行った。さらに、ジルコニウムの変色皮膜破壊型の応力腐食割れ機構は、硝酸環境に特 有な事象であるかを検討するため、実液模擬を目的とした硝酸以外の硫酸、塩酸中におけ るジルコニウムの電気化学測定を行い硝酸特有の事象である事を明らかにした。

実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験研究では、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整備し、 応力腐食割れ発生に及ぼす応力、腐食電位、硝酸濃度、及び温度依存性データを取得した。 そして、平成24年度から28年度までに取得した応力腐食割れ発生におよぼす発生因子(応 力、硝酸濃度、及び温度)との関係を視覚化し、実機を考慮した環境における応力腐食割 れ発生可能性を検討した。

水素ぜい化割れに関する試験研究では、放射線環境下で水素ぜい化割れ評価試験を実施 し、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の異材接合継手に おける水素ぜい化の発生の可能性を評価するためのデータを取得し、Zr は放射線分解水素 を吸収すること、また水素吸収量は放射線分解水素発生速度に依存することを明らかにし た。

異材接合継手の水素ぜい化発生条件検討のための基礎データ取得試験を、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施相当の異材接合継手に対して実施した。具 体的には、対象の材料における水素ぜい化におよぼす応力及びひずみの影響と、金属中お ける水素拡散係数を取得した。

試験研究成果より、異材接合継手の水素ぜい化は Zr の水素吸収による水素化物成長挙動 を、水素発生速度と水素吸収量との関係で検討するとともに、拡散律速による水素化物層 の成長を考えることが合理的である事を示した。

異材接合継手に対して、腐食影響による劣化あるいは水素ぜい化等に関連する文献調査 を行い、得られた知見を整理した。

4. 外部専門家のレビュー

本研究の成果は安全規制の技術的な根拠に資することから、研究計画、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、日本原子力研究開発機構の安全研究委員会の下に設 ける外部の専門家による再処理施設経年変化研究専門部会を設置・運営し、有識者からの意見を 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。

平成28年11月8日に開催した第17回の専門部会においては以下のような講評を得た。

・非常に有益な議論ができたと思う。今回の意見を反映して、良いまとめかたをしてもらえれば
 と思う。腐食の部分、多くの意見があったが、例えば酸化性金属イオンの硝酸影響等、概念図のようなものでよいが、腐食モデルについて絵で説明できればよいと思う。

また、平成29年1月30日に開催した第18回の専門部会においては以下のような講評を得た。

 ・一区切りとして、当初目的としていたところは到達していると考えている。それぞれの科学的 見地からでは、まだ足りないところがあり課題として残るが、実用的に重要なところについて は一定程度の成果が得られたと考えている。報告書にまとめる際に、本日指摘あったところに ついて追加できるところを追加するようにしてもらえればよいと思う。

5. あとがき

本研究は、平成 24 年度から平成 28 年度までの 5 年間にわたり、再処理事業者の高経年 化対策の妥当性確認ための技術情報基盤整備を目的に実施した。具体的には、商用再処理施 設に導入された減圧条件で運転するステンレス鋼製の高レベル廃液濃縮缶の腐食に関して、 腐食メカニズム及び腐食支配因子の影響に関する技術的知見を試験研究により取得し、こ れらの知見に基づいて硝酸溶液中のステンレス鋼において発生する粒界腐食の腐食進展評 価式を策定した。また、ジルコニウムが用いられている機器等の環境割れに関して、再処理 工程において最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム製の加熱機器であるプ ルトニウム濃縮缶の応力腐食割れに関する技術的知見(メカニズム、発生条件(しきい値)、 発生部位及び検査方法)及びジルコニウム/タンタル/ステンレス鋼異材接合継手の水素 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た。

腐食に関する試験研究では、減圧操作により沸点を下げて加熱濃縮する商用再処理施設 の高レベル廃液濃縮缶を想定し、溶液組成及び運転条件が腐食に及ぼす影響を明らかにす るための試験を実施した。模擬金属イオンを用いた腐食試験等により、腐食進展評価式を構 築するための試験及び実機腐食環境の評価の為のネプツニウムを用いた価数変化データ及 を取得した。また、ネプツニウムを用いた腐食試験データを取得した。

- 溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験より、減圧環境下における温度、圧力、 硝酸濃度、金属イオン濃度が腐食速度等に及ぼす影響に関する試験データを取得し、 それらを用いた腐食進展評価式を策定の上、妥当性を検証した。さらに、腐食進展評 価式を逸脱する加速因子評価として、減圧沸騰の影響を評価し、非沸騰時より腐食が 加速することを確認した。
- ・ 硝酸溶液中の金属イオン価数変化挙動と硝酸由来化学種濃度の関係を整理するために、 金属イオン酸化反応中に気相中へ溶液より排出される窒素酸化物濃度や溶液中の亜硝 酸濃度を調べ、反応機構を検討した。
- ・ 硝酸溶液中の高酸化性金属イオンの腐食への影響評価手法の検討として、硝酸濃度、 亜硝酸濃度、酸化性金属イオン濃度の原子価別の濃度等を、化学平衡に関する熱力学 モデルを構築し、シミュレーション計算手法を用いて実験結果を解析した。
- 腐食に及ぼす溶液沸騰の影響について文献調査結果を元に考察した。
- ネプツニウムを含む硝酸溶液を作成し、伝熱面腐食試験を実施した。これにより取得した腐食速度より、ネプツニウムの腐食加速効果と模擬金属イオン(バナジウム)を使用した試験結果の検証を行った。
- 減圧沸騰条件下でのネプツニウムの価数変化に関するデータを取得し、実機条件(硝酸濃度 8M, 328K, 6.7kPa 沸騰)においても、ネプツニウム(V)の酸化が進行する事を確認した。

以上の成果に基づき、硝酸や金属イオンの影響を考慮した腐食進展評価式を策定・構築した。

環境割れに関する試験研究のうち、ジルコニウム製機器の応力腐食割れ試験では、プルト ニウム濃縮缶を想定し、数百g/Lの高濃度プルトニウムを含む沸騰硝酸溶液の環境中での 応力腐食割れの発生条件(しきい値)及び発生メカニズムに関する技術的情報を取得するこ とを目的として、高濃度プルトニウム硝酸溶液中におけるジルコニウムの腐食環境を電気 化学測定により調べるとともに、同等の腐食環境を非放射性の模擬金属イオン及び電気化 学的により再現した硝酸溶液中で応力腐食割れ評価試験を行った。硝酸濃度をパラメータ とした電気化学データ取得試験引張試験を行うとともに、応力腐食割れ発生と変色皮膜成 長との関係及び変色皮膜の生成条件を確認するための試験を行った。その結果、以下の知見 を得た。

- 3-11mol/Lの硝酸中でジルコニウムに負荷した電位を制御した定荷重引張試験を行った結果、変色皮膜発生電位以上では弾性応力以下の 50MPa 程度の小さい応力でも応力腐食割れが発生した。また変色皮膜発生電位は硝酸濃度が増加すると定電位側にシフトした。応力腐食割れ発生電位以上では変色皮膜生成及び応力腐食割れ発生が急速に進展した。
- ・ 硝酸プルトニウムを用いた電気化学測定の結果、3-7mol/Lの硝酸、100-250g/Lのプル トニウム濃度、20-110℃の溶液温度の範囲で自然浸漬電位を測定した結果、最高でも1V vs. SSE であった。これに比べて応力腐食割れ発生電位は0.3-0.4V 程度高い電位にあっ た。
- 変色皮膜発生に及ぼす酸の影響を調べるため、硫酸、塩酸を用いた電気化学試験を行った結果、硫酸、塩酸では変色皮膜は生成しなかった。また中性溶液中に硝酸ナトリウムを添加しpHが約7で硝酸イオンが存在する環境では、応力腐食割れ発生電位は硝酸イオン濃度に依存した。以上から、変色皮膜及び応力腐食割れの発生には硝酸が必要であることを示した。
- 応力腐食割れの発生可能性を評価するためには、溶液組成から自然浸漬電位を測定あるいは予測し、応力腐食割れ発生電位と比較することで評価ができることを示した。しかし応力腐食割れ発生電位に到達した場合変色皮膜発生及び割れ発生は急速に進展するため、機器材料の非破壊検査等により検知し割れを防止することは困難と考えられ、前述したように溶液組成とその時の自然浸漬電位に基づいて応力腐食割れ発生を評価することが適切と考えられる。

環境割れに関する試験研究のうち、異材接合継手の水素ぜい化割れに関する試験では、ジ ルコニウム/タンタル/ステンレス鋼より構成される異材接合継手の水素ぜい化割れに関 する技術的知見(メカニズム、発生条件(しきい値)、発生部位及び検査方法)を取得する ことを目的として、硝酸溶液中に置ける水素吸収挙動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・拡散 挙動に関する試験を実施した。実機相当の異材接合継手を対象とした水素吸収ぜい化割れ 評価試験や発生条件検討のための基礎データ取得試験を実施した。その結果、以下の知見を 得た。

- ガンマ線照射下で室温の硝酸溶液中に 1000h ジルコニウムを曝した結果、最大約 200mass ppmの水素を吸収することがわかった。水素吸収量は線量率が増加し、硝酸濃 度が低下すると増加した。硝酸濃度と線量率から決まる水素発生の G 値を用いて水素 発生速度で整理すると、水素発生速度とともに水素吸収量が増加し、ある水素発生速度 以上では水素吸収量は約 200mass ppm で飽和することがわかった。断面水素分布測定 の結果、水素は表面約 5μmに集中して存在していることがわかった。
- 同様の条件のガンマ線照射環境下硝酸溶液中にタンタルを曝した結果、水素吸収量は ほとんどないことがわかった。さらに、ジルコニウム-タンタル接合界面の合金層を模 擬して溶解製作したジルコニウム-タンタルの合金の場合は、タンタルが 25at%以上含 まれると水素吸収は大きく抑制された。
- ガンマ線照射下硝酸溶液中に異材接合継手を曝したのち二次イオン質量分析を行った
 結果、水素はジルコニウム部で検出され、特にジルコニウム/タンタル界面のジルコニウム側(合金部分と思われる)に特に多くの水素が検出された。
- 水素吸収したジルコニウム断面の水素分布がジルコニウム水素化物中の水素拡散係数 を用いて解析した水素分布と一致した。以上の結果から、ジルコニウムに吸収された水 素は表面に水素化物を作りながらごく表面に存在しており、そのために水素がジルコ ニウム内部に侵入することを阻害していると考えられる。ごく表面に存在する水素を 非破壊検査等により検出することは困難と考えられ、溶液環境条件等から水素化物の 成長を予測することでジルコニウムの水素ぜい化を予測評価することが現実的と考え られる。

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