

平成29年度原子力規制庁委託成果報告書

商用再処理施設の経年変化に関する研究

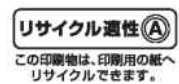
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

平成 30 年 3 月

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

本報告書に関する問い合わせは、原子力規制庁までお願いします。

この印刷物は再生紙を使用しています



平成29年度原子力施設等防災対策等委託費  
(商用再処理施設の経年変化に関する研究) 事業

受託研究成果報告書

目次

1. まえがき	1-1
1.1 業務目的	1-1
1.2 事業内容	1-1
1.2.1 腐食に関する試験研究等の実施	1-1
1.2.2 水素ぜい化に関する試験研究の実施	1-2
1.3 実施体制	1-2
2. 腐食に関する試験研究	2-1
2.1 試験装置の整備	2-1
2.1.1 表面反応解析装置の整備	2-1
2.1.2 金属断面微細加工装置の整備	2-1
2.1.3 金属表面コーティング装置の整備	2-1
2.1.4 腐食試験装置の整備	2-2
2.2 試験装置の性能確認試験	2-9
2.2.1 腐食試験	2-9
2.2.2 電気化学特性試験	2-18
2.2.3 表面皮膜確認試験	2-26
2.3 まとめ	2-48
3. 水素ぜい化に関する試験研究	3-1
3.1 試験装置の整備	3-1
3.2 試験装置の性能確認試験	3-7
3.2.1 吸収水素量測定試験	3-7
3.2.2 機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験	3-23
3.3 まとめ	3-50
4. 水素ぜい化に関する調査	4-1
5. 外部専門家のレビュー	5-1
6. あとがき	6-1

## 1. まえがき

### 1.1 業務目的

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

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

### 1.2 事業内容

#### 1.2.1 腐食に関する試験研究等の実施

##### (a) 試験装置の整備

タンタルがアルカリ溶液にさらされたのちに沸騰硝酸溶液中で使用される場合に、この環境変化が及ぼすタンタルの耐食性への影響を明らかにするため、水酸化ナトリウム中でアルカリ腐食した条件でのタンタルの表面皮膜の性状及びそれが水素吸収に与える影響を分析し、アルカリ環境の表面皮膜への影響を調べる。次いで、アルカリ腐食後に実機環境を模擬した硝酸溶液中での腐食試験や電気化学試験を行い、アルカリ腐食に及ぼす影響を確認する試験を実施する。試験は平成 29 年度から平成 32 年度までの 4 年計画で実施する予定であるが、上記内容を完遂するための試験装置を整備した。

##### (b) 平成 29 年度実施内容

###### ① 表面皮膜確認試験

水酸化ナトリウム溶液に浸漬しアルカリ処理を行った後のタンタル試験片を製作し、予備試験



として表面性状を分析してアルカリ処理条件（濃度、温度、時間等）との関係を調べた。

## ② 電気化学特性試験

上記の試験片を用いた電気化学試験を予備試験として実施し、電気化学特性へのアルカリ処理の影響を調べた。

## ③ 腐食試験

水酸化ナトリウム溶液に浸漬したアルカリ処理中のタンタルの腐食試験を行い、アルカリ処理後の腐食量及び水素吸収量への影響を調べた。

### 1.2.2 水素ぜい化に関する試験研究の実施

#### (a) 試験装置の整備

アルカリ溶液中におけるタンタルの水素吸収挙動と、水素吸収後の時効による機械的特性への影響を明らかにするため、水酸化ナトリウム中でのタンタルの水素吸収挙動について、浸漬条件と吸収水素量との関係を分析調査し、水素吸収した後の時効効果による機械的特性への影響を明らかにするための試験を実施する。試験は平成 29 年度から平成 32 年度までの 4 年計画で実施する予定であるが、上記内容を完遂するための試験装置を整備した。

#### (b) 平成 29 年度実施内容

##### ① 吸収水素量測定試験

水素吸収の影響を確認するための試験装置及び水素吸収時の金属表面の状態を検討するための電気化学試験装置を整備するとともに、整備した試験装置を用いて水素吸収した試験片を製作し、水素吸収量の測定を実施した。なお、試験片は純タンタルを用いるとともに、比較として実機相当の異材接合継ぎ手材に対しても試験を実施した。

##### ② 機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験

上記の試験片を用いて、時効前及び時効後の水素の挙動を調査するとともに時効による機械的特性を測定するための試験装置を整備するとともに、時効の影響確認のための予備試験を実施した。

### 1.3 実施体制

本業務は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、「原子力機構」と記す。）安全研究センターが実施した。研究業務実施者は、すべて安全研究センターの本務者または兼務者とし、原子力基礎工学研究センターと連携して実施した。原子力基礎工学研究センターは、データの採取を行うもので、安全研究センターが採取したデータの検証・評価を行うものである。

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

成する有識者の選出に際しては、原子力規制庁と協議した。また、2回の専門部会を開催した。

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

## 2. 腐食に関する試験研究

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

平成 29 年度は、上記内容を完遂するための試験装置を整備するとともに、整備した試験装置等を用いた予備試験を実施した。予備試験として、表面皮膜確認試験、電気化学特性試験及び腐食試験を実施した。

### 2.1 試験装置の整備

NaOH 水溶液中でアルカリ腐食した条件でのタンタル Ta の表面皮膜の性状及びそれが水素吸収に与える影響の分析を目的とした、アルカリ環境の表面皮膜への影響を調査及び NaOH 水溶液中での電気化学試験を行うための表面皮膜反応解析装置 (電気化学インピーダンス試験装置及び電子顕微鏡)、皮膜の断面性状を評価するための金属断面微細加工装置及び金属表面コーティング装置を整備した。また、アルカリ環境を模擬した腐食試験を実施するための腐食試験装置を整備した。

#### 2.1.1 表面皮膜反応解析装置の整備

NaOH 水溶液環境が及ぼす表面皮膜への影響を調査するとともに、NaOH 水溶液中での電気化学試験を行うための表面皮膜反応解析装置として、Autolab 社製電気化学インピーダンス試験装置 PGSTAT128N+FRA32M 及び AMETEK 社製ポテンショガルバナノスタット PARSTAT3000A を整備し (インピーダンス測定仕様: 1 $\mu$ から1MHz の周波数範囲で、0.2 mV から 0.35 V の振幅の交流信号による測定が可能)、電界放出型走査型分析電子顕微鏡を使用し表面皮膜の性状観察に使用した。整備等を行った各装置の外観を図 2.1.1-1 から 3 に示す。

#### 2.1.2 金属断面微細加工装置の整備

NaOH 水溶液中でアルカリ腐食した条件での Ta の表面皮膜の断面性状を調査するため、金属断面微細加工装置として、日立ハイテク製イオンミリング装置 AirBlade5000 を整備した (加工性能仕様: シリコン標準試料に対して、500 $\mu$ /hr の加工速度で断面微細加工が可能)。整備した装置の外観を図 2.1.2-1 に示す。

#### 2.1.3 金属表面コーティング装置の整備

NaOH 水溶液中でアルカリ腐食した条件での Ta の表面皮膜の断面性状を、電界放出型電子顕

微鏡等を用いて分析する際に、非導電性の試料固定樹脂及び酸化物皮膜等によるノイズの影響を回避するため、金属表面コーティング装置として真空デバイス製オスミウムコーターHPC-20を整備した。整備した装置の外観を図 2.1.3-1 に示す。

#### 2.1.4 腐食試験装置の整備

アルカリ環境を模擬した腐食試験を実施するため、水酸化ナトリウム (NaOH) に対して高い耐食性を有するテフロン内張を行った 500ml のセパラブルフラスコ、還流用のコンデンサー及び試験片固定用のテフロン治具で構成された腐食試験装置を整備した。また、本試験装置はマンترولヒーターを用いることで試験溶液の加熱が可能である。整備した腐食試験装置の外観を図 2.1.4-1 に示す。



図 2.1.1-1 Autolab 社製電気化学インピーダンス試験装置外観

インピーダンス装置仕様

- ✓ 周波数範囲 : 10  $\mu$ Hz から 1 MHz
- ✓ 周波数分解能 : 0.003 %
- ✓ 最大電圧範囲 : 10 V
- ✓ 使用可能交流信号 : 1, 5, 15 サイン波
- ✓ 交流振幅範囲 : 0.2mV から 0.35V



図 2.1.1-2 AMETEK 社製ポテンショガルバノスタット外観

インピーダンス装置仕様

- ✓ 周波数範囲 : 10  $\mu$ Hz から 7 MHz
- ✓ 電流分解能 : 30.4fA
- ✓ 印加電圧範囲 :  $\pm 6$  V 及び  $\pm 10$  V
- ✓ 最小交流振幅 : 0.1mV



図 2.1.1-3 電界放出型分析走査型電子顕微鏡外観

電界放出型分析走査型電子顕微鏡仕様

- ✓ 検出器 : 二次電子、反射電子、特性 X 線 (エネルギー分散分析 (EDS) 用)
- ✓ 観察倍率 : 10 から 50 万倍
- ✓ 加速電圧範囲 : 最大 30kV
- ✓ 観察分解能 : 1.2nm



図 2.1.2-1 日立ハイテク製イオンミリング装置外観

イオンミリング装置仕様

- ✓ 加工速度 : 1mm/hr (Si に対して)
- ✓ 加工範囲 : 幅 8mm (断面加工の場合)





図 2.1.3-1 真空デバイス製オスミウムコーター外観

装置仕様

- ✓ コーティング膜 : オスミウム膜
- ✓ コーティング層厚さ : 0~100nm 可変



图 2.1.4-1 腐食試験装置外觀

## 2.2 試験装置の性能確認試験

2章1節において整備した各試験装置について、その性能がアルカリ環境中における表面皮膜の影響検討、電気化学測定及び腐食試験が実施可能であることを確認するため、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液中における、腐食試験、電気化学試験及び表面皮膜確認試験を実施した。以下にその試験方法及び試験結果について示す。

### 2.2.1 腐食試験

#### (a) 試験方法

2章1節2項において整備した腐食試験装置を用い、純タンタル (Ta) に対して NaOH 水溶液中において、NaOH 水溶液濃度、試験時間及び温度をパラメータとした腐食試験を実施した。

供試材は、ニラコ製の純 Ta 板材 (1.5×100×100mm) を用いた。供試材の化学組成の規格値 (不純物元素の上限値) を表 2.2.1-1 に、腐食試験片の外観を図 2.21-1 に示す。

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

腐食試験条件は、NaOH 水溶液濃度をパラメータとした試験では、NaOH 水溶液濃度を 0.3、1、3 及び 6mol/L とし、試験温度は室温、試験時間を 24 時間として行った。浸漬時間をパラメータとした試験では、試験時間を 24、48、168 時間として NaOH 水溶液濃度は 1、3 及び 6mol/L、試験温度は室温で行った。6mol/L についてはさらに 336 時間まで浸漬試験を実施した。試験温度をパラメータとした試験では、室温との比較として、50℃、3mol/L の NaOH 水溶液中において 24 時間の腐食試験を実施した。腐食試験条件を表 2.2.1-2 に示す。

所定の試験時間後、試験片の腐食による重量減少量を正確に測定するため、試験片表面に付着した沈殿皮膜等の除去を目的とした精製水及びエタノール中における超音波洗浄を実施した。洗浄後の試験片は乾燥のため真空デシケータに保管の後、電子天秤を用いて 0.1mg までの精度で試験後重量を測定した。

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

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

ここで、CR は腐食速度 (mm/year)、 $\Delta W$  は試験前後における試験片の重量減少量 (g)、S は試験片表面積 (2.6 cm<sup>2</sup>)、t は試験時間 (年換算したもの)、 $\rho$  はタンタルの密度 (16.65 g/cm<sup>3</sup>) である。

(b) 試験結果

腐食試験後の重量測定により得られた腐食減量及びその結果より得られた腐食速度を表 2.2.1-3 と 4 に示す。また、これらの測定結果より得られた腐食減量及び腐食速度の NaOH 水溶液濃度依存性を図 2.2.1-2 に、浸漬時間依存性を図 2.2.1-3 から 5 に、そして温度依存性を図 2.2.1-6 に示す。また、アルカリ処理が水素吸収量に及ぼす影響については「3 章 2 節 1 項 水素吸収量測定試験」に記す。

図 2.2.1-2 より、NaOH 水溶液中に 24 時間浸漬した Ta の腐食速度はその濃度とともに増加することが明らかになった。一方、図 2.2.1-5 より 6mol/L の NaOH 水溶液中においては浸漬時間の増加とともに腐食速度が減少することが示された。これらの結果は、Ta は NaOH 水溶液浸漬により溶出を伴う腐食が発生するが、時間経過とともに溶出量の減少すなわち腐食が生じ難くなっていることを示している。この原因として、浸漬試験開始から 24hr までに Ta 表面に生成する腐食皮膜が保護的な作用をする事で、腐食を抑制した可能性が考えられる。これに関連して、腐食試験後において Ta 表面に生成した表面皮膜を確認した試験結果については 2 章 2 節 3 項にて述べる。

また、図 2.2.1-6 より、溶液温度が 50°C では室温の場合と比較して腐食速度が 10 倍以上増加しており、温度の上昇とともに腐食が加速されることが示された。

以上の結果より、本年度整備した腐食試験装置は 6mol/L までの高濃度 NaOH 水溶液中においても 336 時間までの長時間の浸漬腐食試験が可能であるとともに、加熱した NaOH 水溶液中でも腐食試験が可能であることが確認された、

表 2.2.1-1 純 Ta の化学組成規格値(%)

元素	C	O	N	H	Nb	Fe	Ti
規格値	<0.03	<0.03	<0.01	<0.0015	<0.10	<0.02	<0.01
元素	W	Si	Ni	Mo	Ta		
規格値	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02	Bal.		

表 2.2.1-2 腐食試験条件

試験名	NaOH 水溶液濃度 (mol/L)	試験時間 (hr)	試験温度
濃度影響検討	0.3, 1, 3, 6	24	室温
浸漬時間影響検討	1, 3, 6	24, 48, 168, 336*	
温度影響	3	24	室温、50℃

\* 336hr の試験は 6mol/L NaOH 水溶液のみ実施

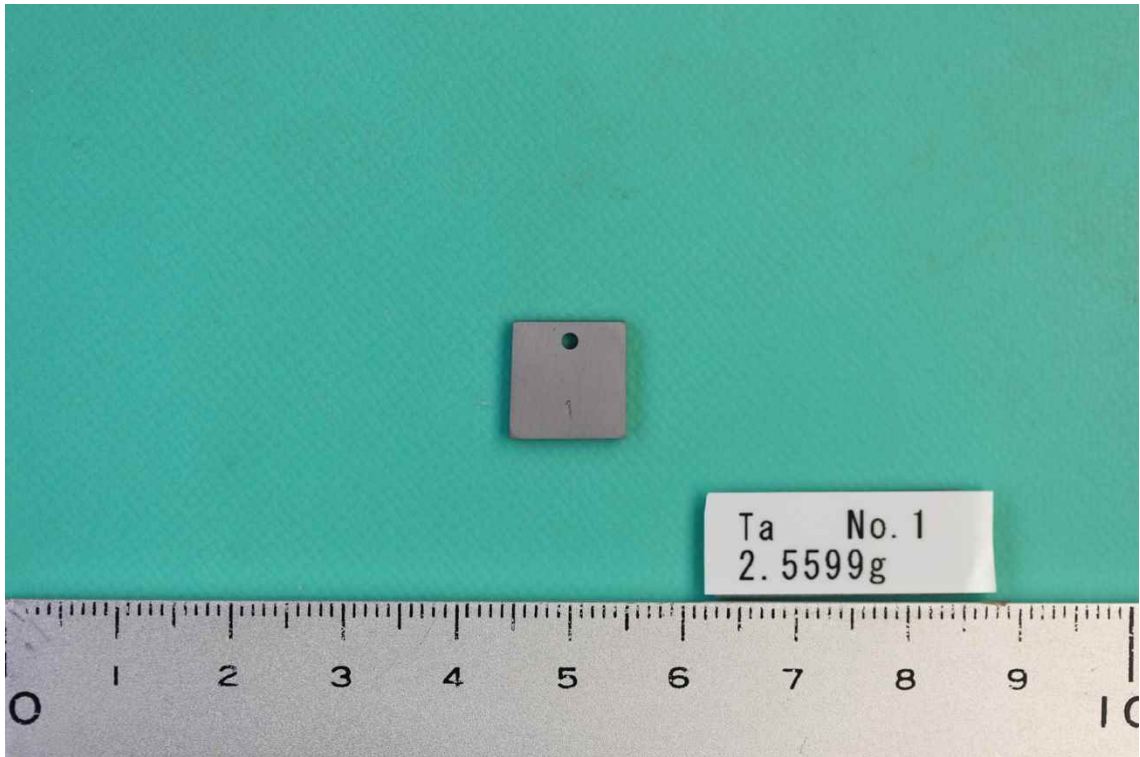


図 2.2.1-1 腐食試験片の外観写真

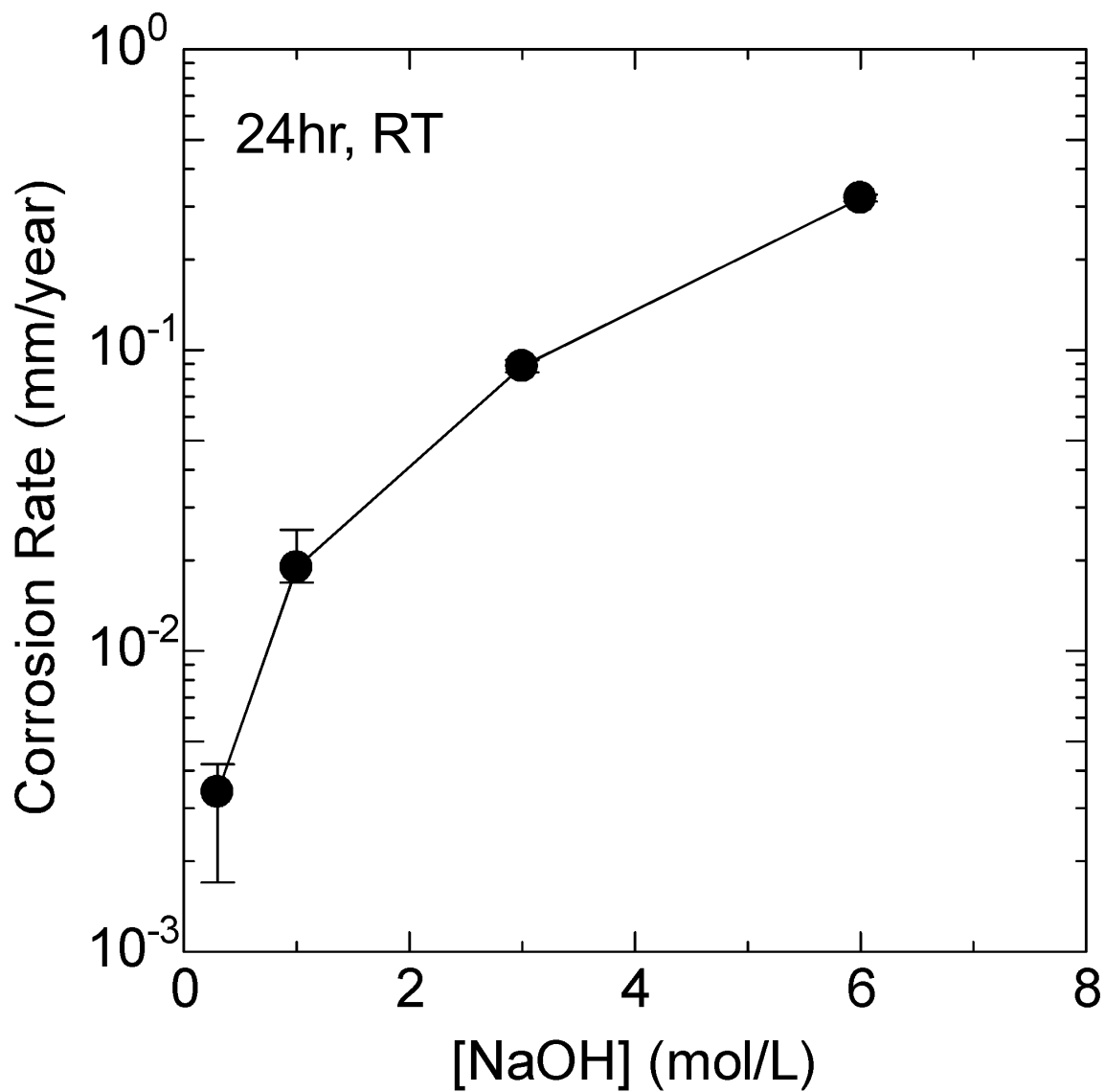


図 2.2.1-2 腐食速度の NaOH 水溶液濃度依存性  
 (以降図中に示す試験条件において、室温は「RT」と表記する)

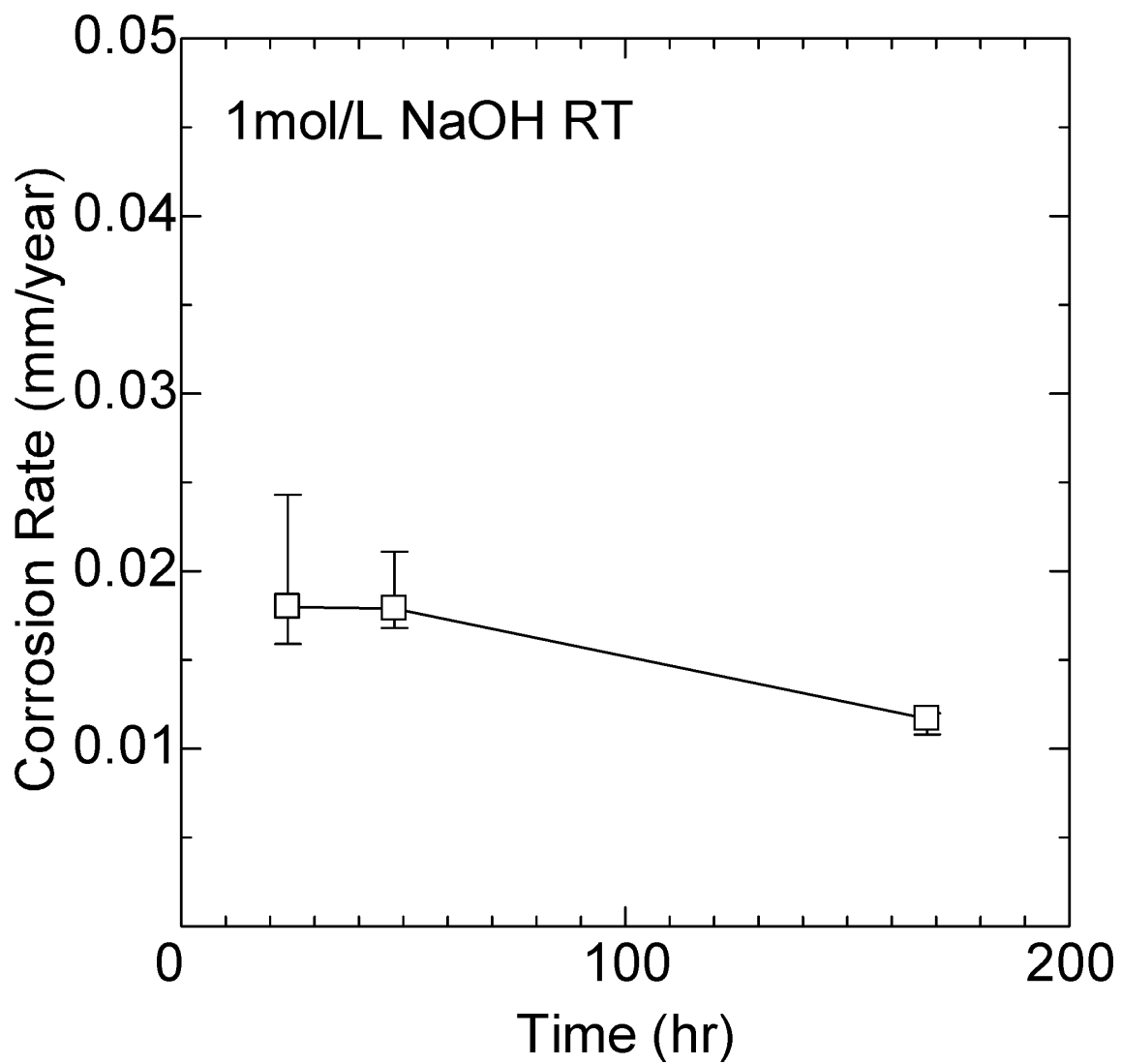


図 2.2.1-3 腐食速度の時間依存性 (1mol/L)



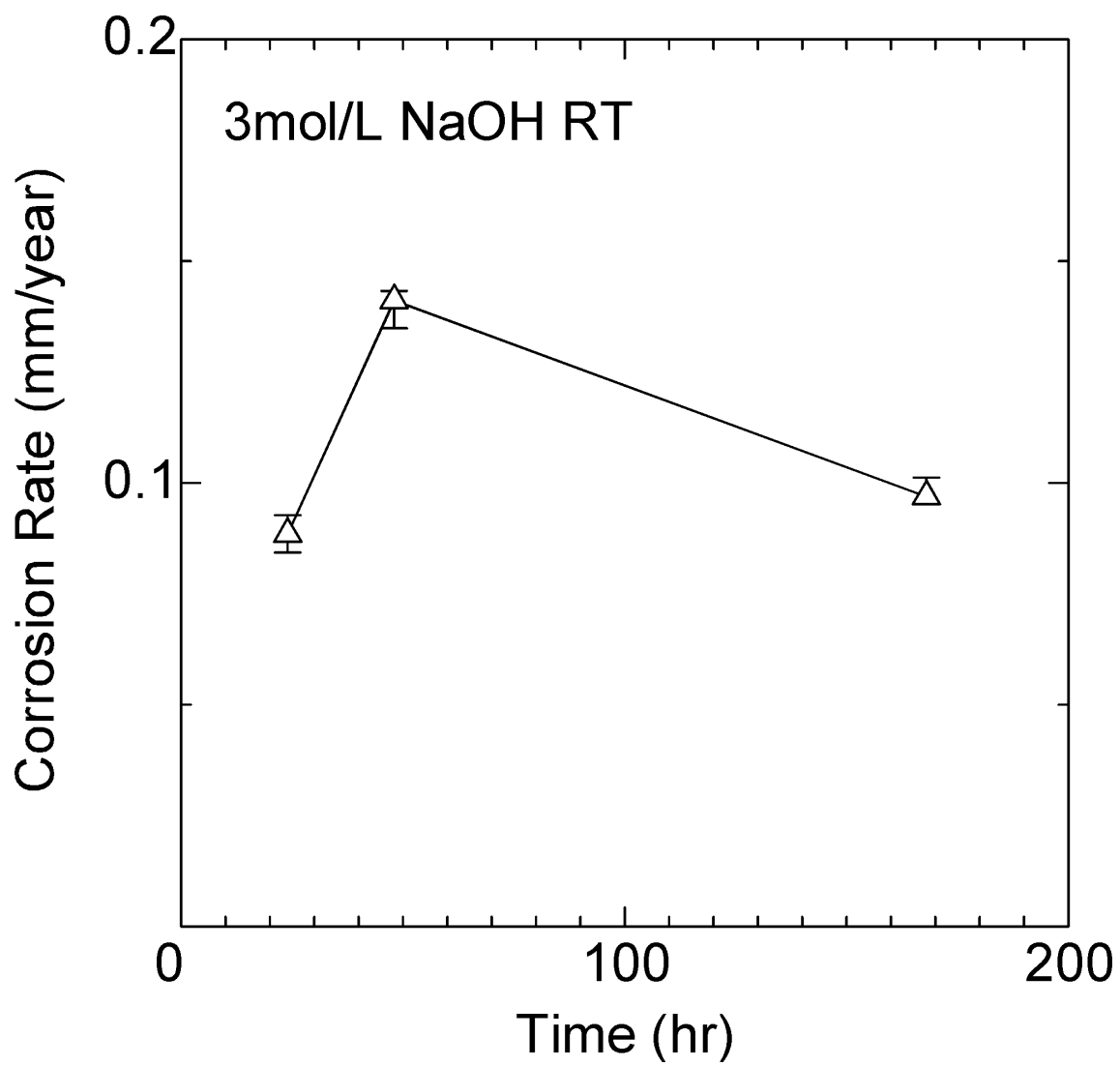


図 2.2.1-4 腐食速度の時間依存性 (3mol/L)

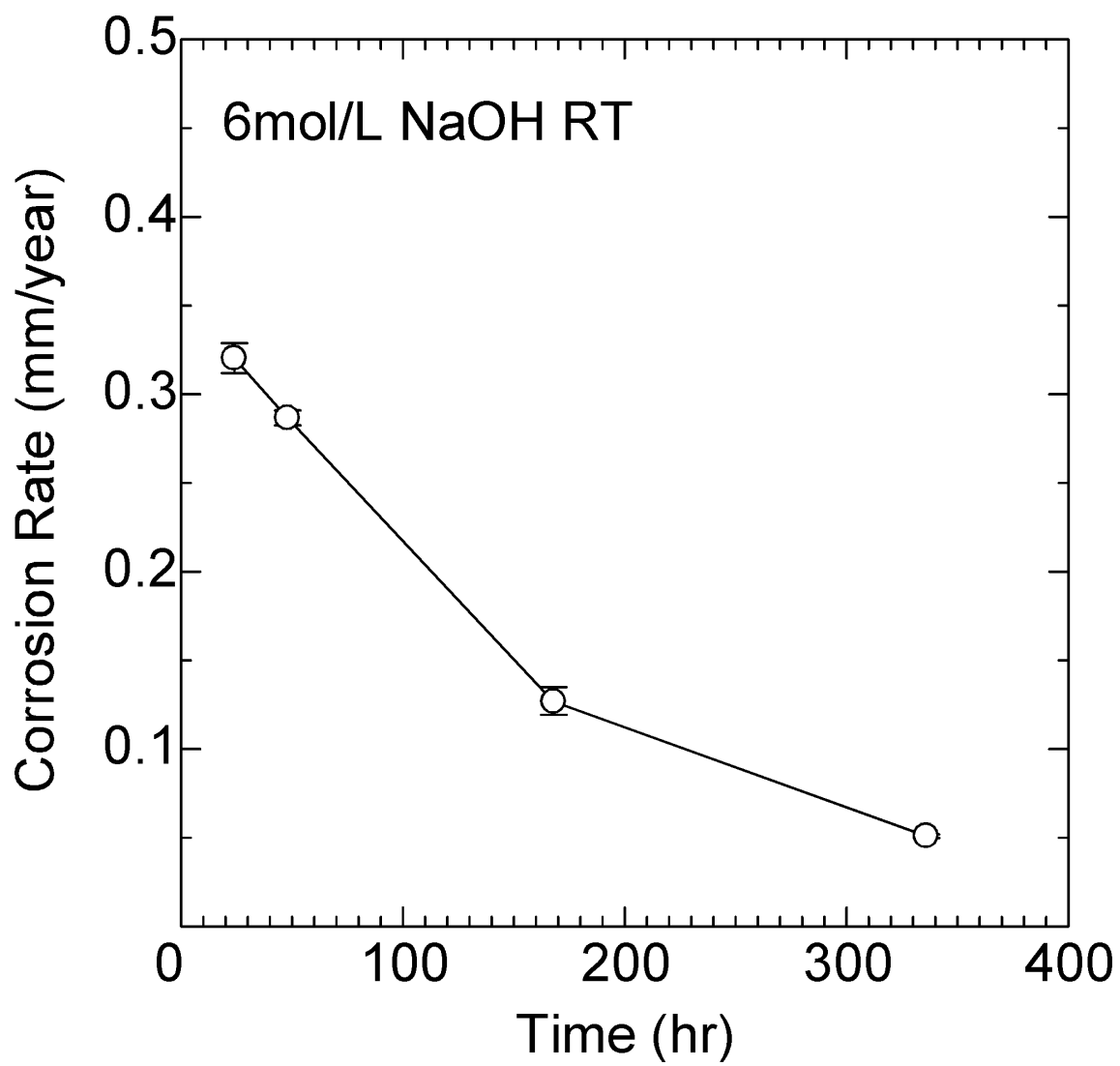


図 2.2.1-5 腐食速度の時間依存性 (6mol/L)

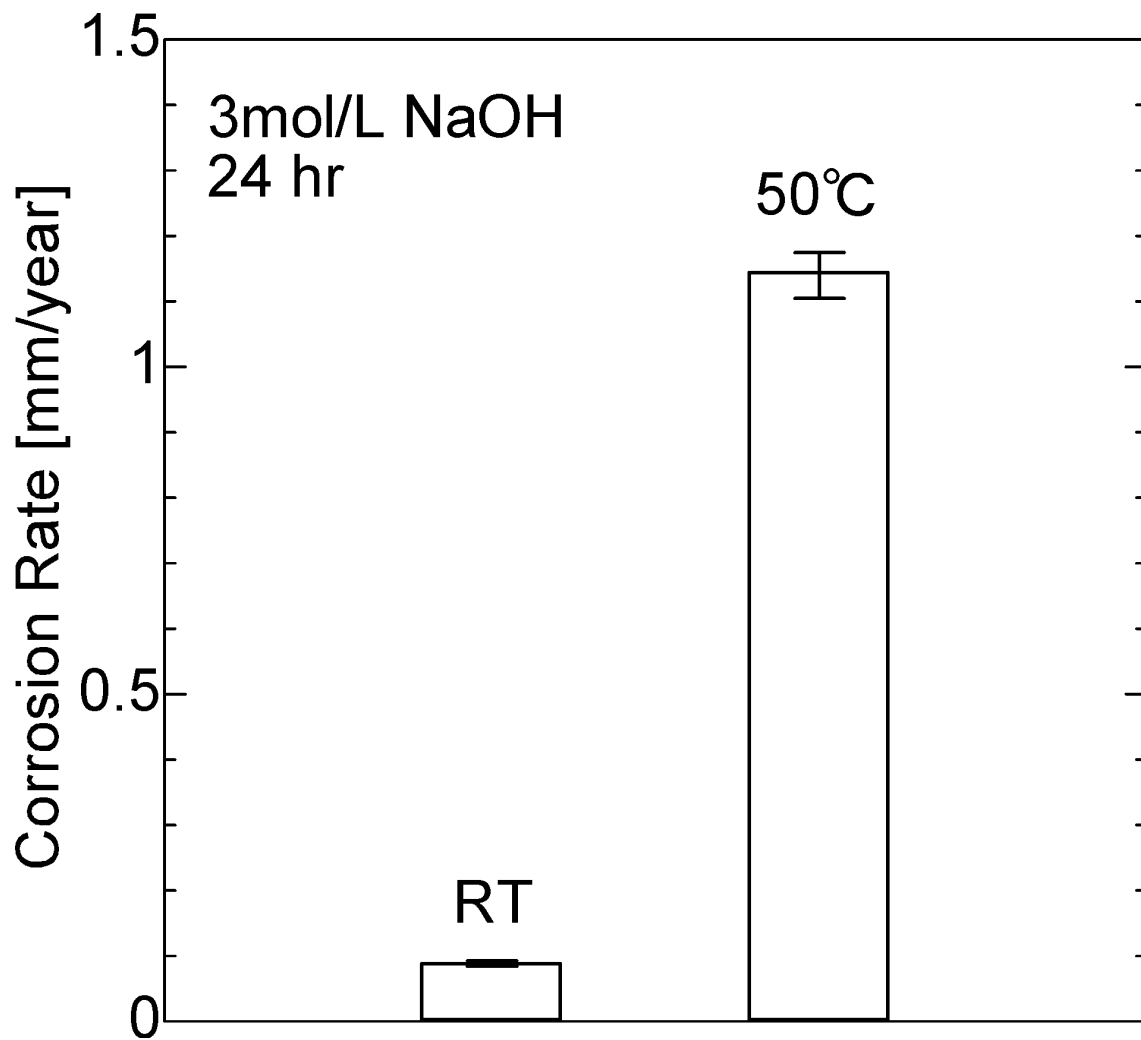


図 2.2.1-6 腐食速度の温度依存性 (3mol/L NaOH、24 hr)

## 2.2.2 電気化学特性試験

2章1節1項において整備した電気化学試験装置について、NaOH水溶液中における表面皮膜影響の解析及び腐食挙動・機構の解析が可能であることを確認するため、所定のNaOH水溶液中においてTaに対する電気化学測定として、分極測定、腐食抵抗測定及びインピーダンス測定を実施した。

分極測定は材料の水溶液浸漬環境での腐食のし易さ、腐食が始まる溶液条件、水素が発生する溶液条件及び腐食反応の推定が、腐食抵抗測定は材料の腐食速度とその経時変化を水溶液浸漬環境でその場解析が、そしてインピーダンス測定は水溶液浸漬環境で材料表面に生成する皮膜構造の経時変化の解析が可能である。

### (a) 試験方法

2章1節1項において整備した電気化学試験装置を用い、NaOH水溶液中にてTaに対して分極測定、腐食抵抗測定及びインピーダンス測定を実施した。

供試材として、2章2節1項で使用したものと同様のニラコ製の純Taを使用した。各電気化学試験に用いる試験セルの形状の制約から、試験片形状は、分極測定では板材、腐食抵抗測定ではφ2mmの丸棒、インピーダンス測定では板材を使用した。分極測定及び腐食抵抗測定では試験片表面を耐水エメリー紙で#1200まで、インピーダンス測定については試験片表面荒さの測定データへの影響を考慮し#2000まで研磨し、エタノールで脱脂後に各種試験に供した。

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

腐食抵抗測定は、3.0mol/LのNaOH水溶液中において、室温で実施した。測定条件として、電位掃印範囲は測定時の自然浸漬電位から-10mVを開始電位とし、その電位から+20mVを終了電位とした。電位の掃印速度は0.167mV/secとした。測定された電位-電流直線の傾きの逆数を腐食抵抗として評価した。腐食抵抗測定は浸漬直後から30分おきに合計200回、浸漬時間にして100時間の測定を実施した。腐食抵抗測定は長時間のNaOH水溶液の浸漬が必要となるため、NaOH水溶液中における測定の安定性を目的として、参照極として電解液に1mol/L NaOH水溶液を充填したHg/HgO電極を用いた。

インピーダンス測定は、0.03、0.3及び3.0mol/LのNaOH水溶液中において、室温で実施した。測定条件は、自然浸漬電位において有効交流電位振幅を10mV、交流周波数範囲を10mHzから100kHzまでとした。インピーダンス測定では、特に参照電極の電位安定性が重要となるため、NaOH水溶液中において安定なイリジウム(Ir)を参照電極として使用した。

### (b) 試験結果

各 NaOH 水溶液濃度において分極測定により得られた Ta の分極曲線を図 2.2.2-1 から 3 に示す。NaOH 水溶液濃度の増加とともに自然浸漬電位は卑側にシフトした。自然浸漬電位付近のアノード及びカソード分極曲線の傾きの交点から評価できる、金属腐食速度の指標となる腐食電流密度は、NaOH 水溶液濃度が 0.3、1 及び 3 mol/L と増加するとともに、それぞれ約  $6 \times 10^{-9}$ 、 $7 \times 10^{-8}$  及び  $1 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> と上昇した。これは、NaOH 水溶液濃度の変化により Ta の腐食環境が変化し、また NaOH 水溶液濃度の上昇は Ta の腐食速度を増加することを示している。これらの測定結果より、これらの試験結果より整備した電気化学測定装置及び試験セルを用いた NaOH 水溶液中における分極測定が実施可能であることを確認した。

次に、腐食抵抗測定により得られた電位-電流曲線を図 2.2.2-4 に示す。また、測定により得られた曲線の傾きから得た腐食抵抗の時間経過を図 2.2.2-5 に示す。図 2.2.2-5 より、腐食抵抗は試験開始直後では約 1.35k $\Omega$  の高い値を示したが、30 分浸漬で約 5k $\Omega$  に減少した後、時間経過とともに 5 から 10k $\Omega$  の値を示しつつ時間経過とともに増加傾向となった。この結果は、Ta の NaOH 水溶液中での腐食は浸漬から時間経過とともにその挙動が変化することを示唆していると考えられる。また、これらの測定結果より整備した電気化学測定装置により NaOH 水溶液中における 100 時間連続的な電気化学測定による腐食及び皮膜生成挙動に関する測定が可能であることを確認した。

インピーダンス測定により得られた各 NaOH 水溶液濃度におけるボード線図を図 2.2.2-6 に示す。このボード線図より、その形状は NaOH 水溶液濃度によらず低周波数及び高周波数側において定常値のインピーダンスを示す形状を示した。さらに、約 0.1~10Hz におけるインピーダンスの周波数応答は水溶液濃度によらないことから、NaOH 水溶液濃度とともに腐食速度が増加するものの、腐食の際に生成する皮膜の性状は NaOH 水溶液濃度によらない可能性を示唆していると考えられる。また、得られたボード線図の周波数依存性は、皮膜の有する抵抗値、容量及び皮膜と溶液界面の溶液抵抗からなる等価回路で解析が可能であることも確認された。以上のインピーダンス測定結果より、整備したインピーダンス測定装置は NaOH 水溶液中において測定が可能であることを確認するとともに、試験結果を用いて皮膜生成挙動を検討可能であることが示された。

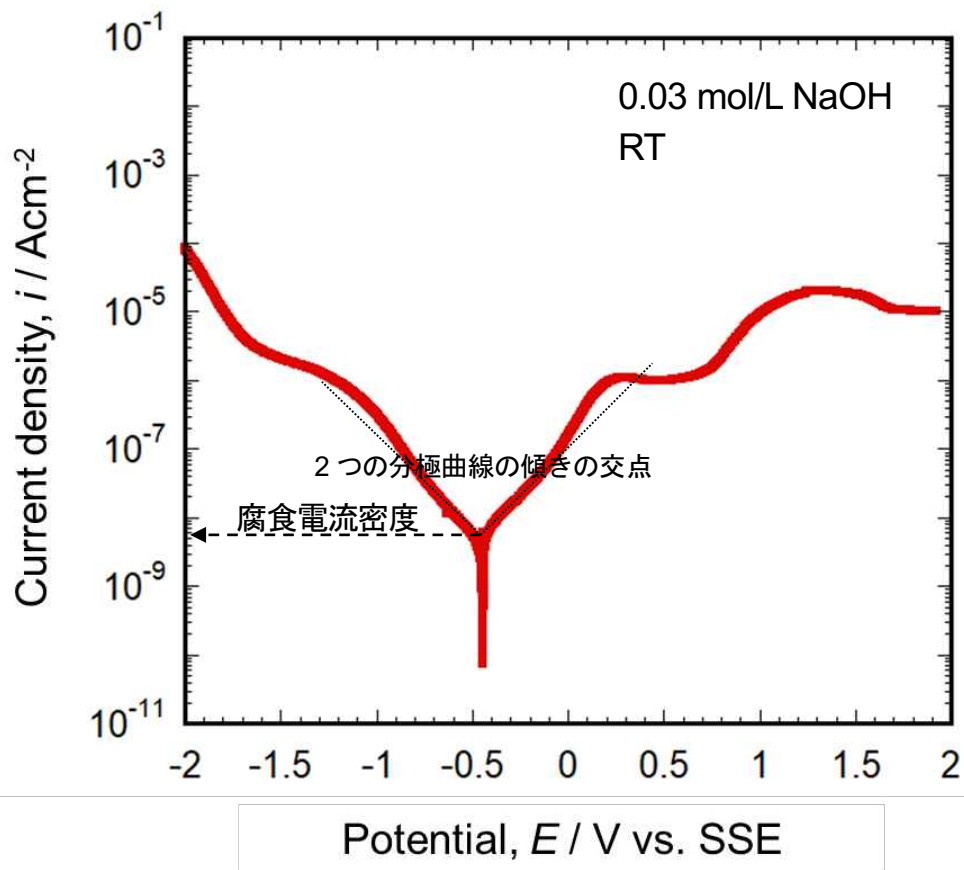


図 2.2.2-1 0.03mol/L NaOH 水溶液中で測定した Ta のアノード分極曲線

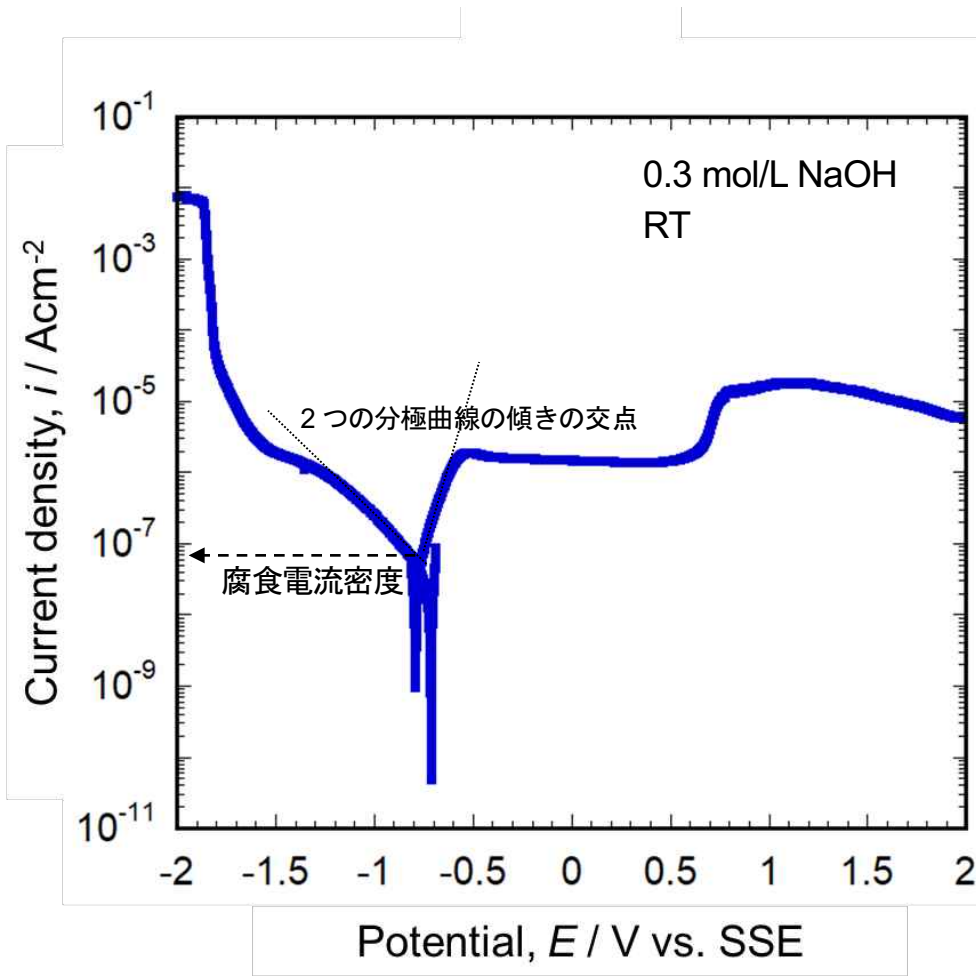


図 2.2.2-2 0.3mol/L NaOH 水溶液中で測定した Ta のアノード分極曲線

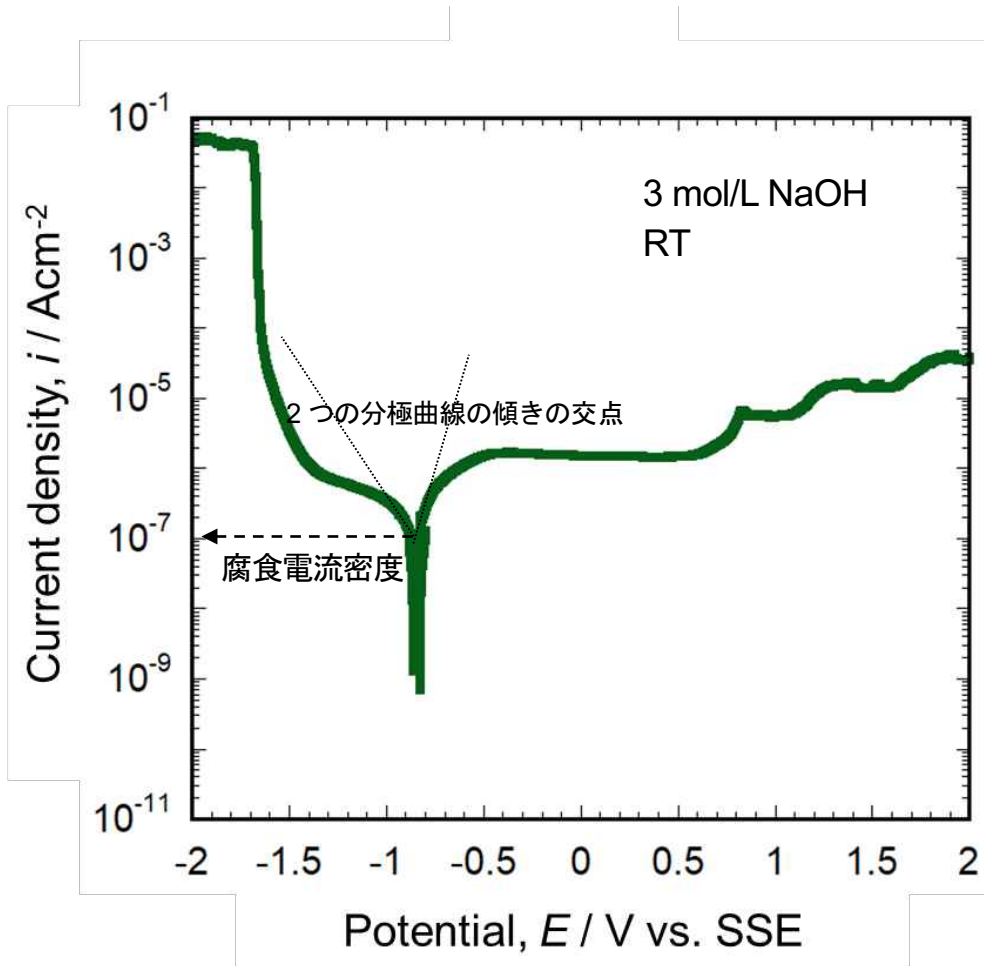


図 2.2.2-3 3mol/L NaOH 水溶液中で測定した Ta のアノード分極曲線



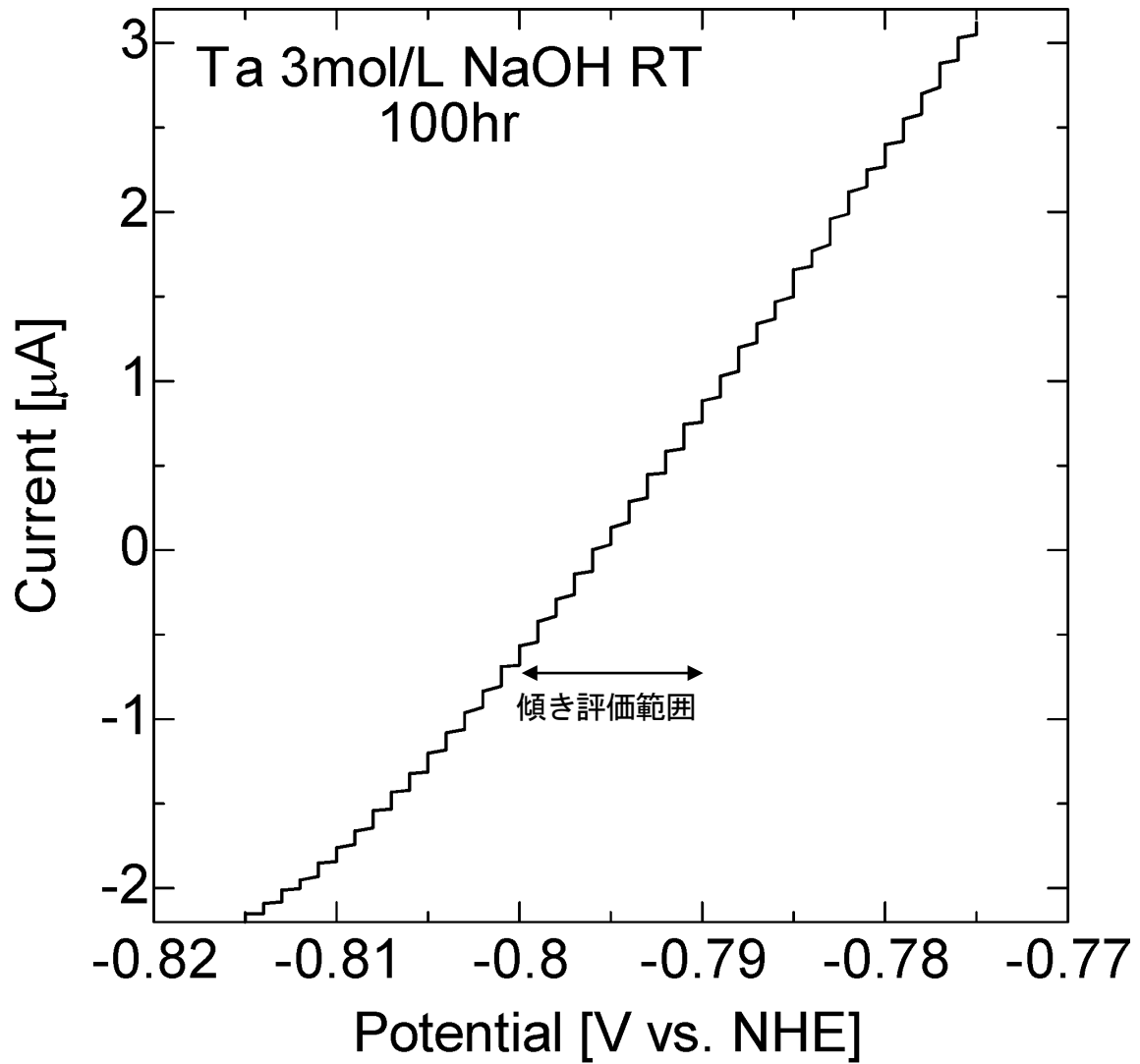


図 2.2.2-4 Ta の 3mol/L NaOH 水溶液中における腐食抵抗測定で得られた電位-電流曲線  
(100 時間浸漬時)

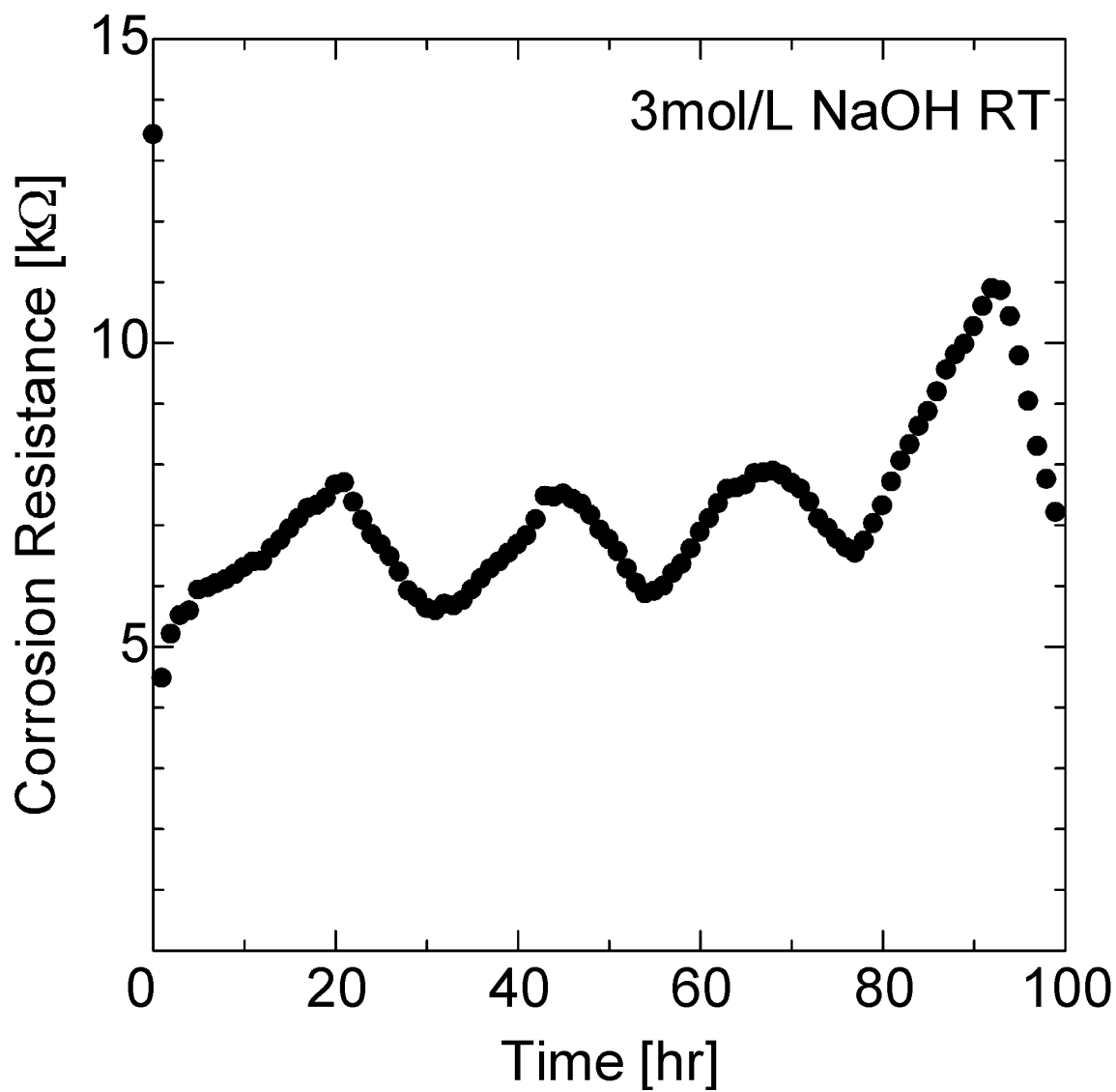


図 2.2.2-5 Ta の 3mol/L 水溶液中における腐食抵抗値の時間変化(室温)

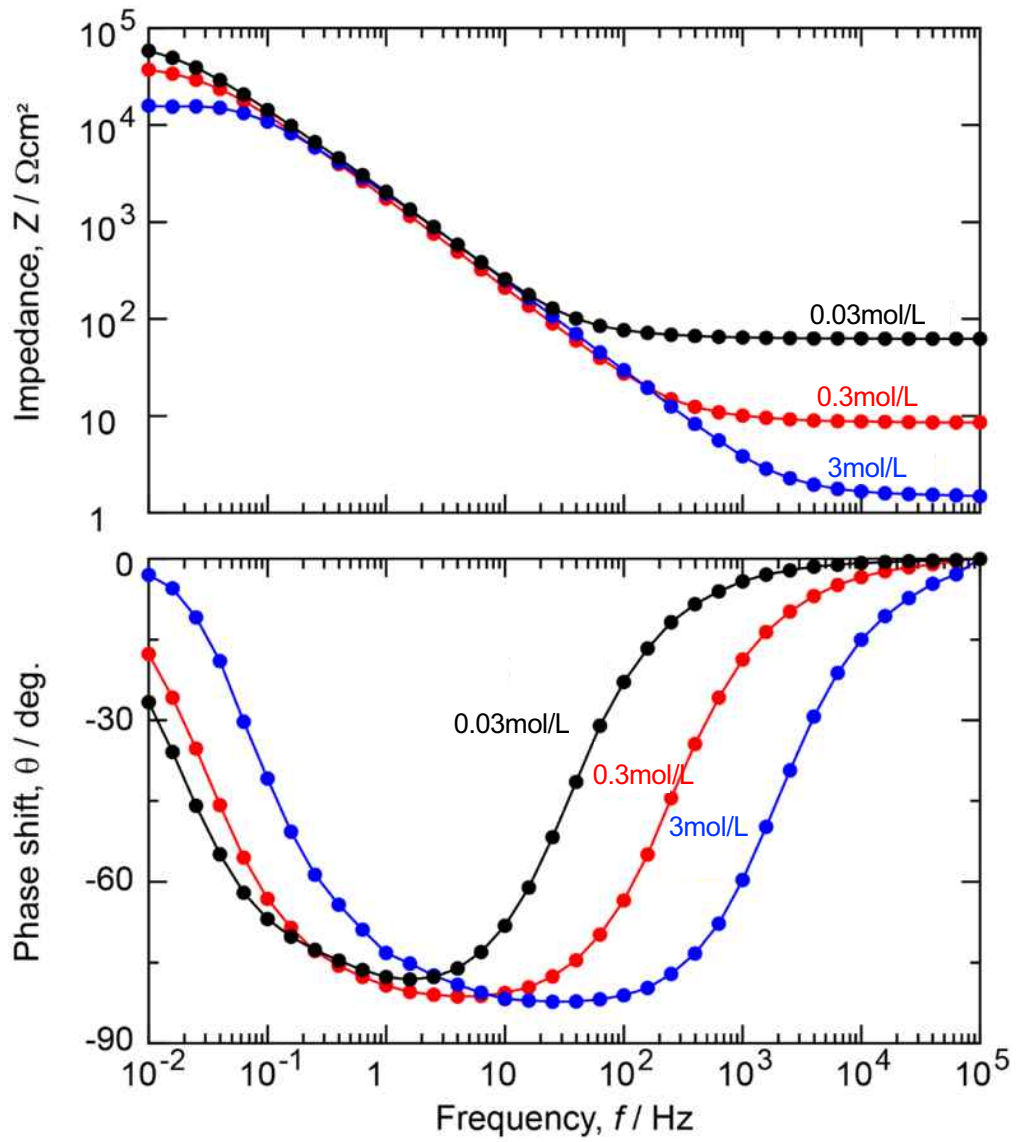


図 2.2.2-6 Ta の NaOH 水溶液中インピーダンス試験で得られたボード線図

### 2.2.3 表面皮膜確認試験

2章2節1項において実施した腐食試験後のTaについて表面に生成した皮膜の深さ方向の性状を確認するため、走査電子顕微鏡 (SEM) による腐食試験後の試料の表面観察及びX線光電子分光法 (XPS) を用い検討を行った。また、整備した金属断面微細加工装置について装置標準試料であるシリコン (Si) を用い性能確認を行った。さらに、金属表面コーティング装置について非導電物質であるガラス表面にコーティングを実施し、導電性が得られることで装置の性能確認を行った。

#### (a) 試験方法

2章2節1項にて実施した腐食試験後のTaの内、表面に生成した皮膜の性状へのNaOH水溶液濃度と浸漬時間の影響を調査するため、室温の1から6mol/LのNaOH水溶液中にて24から168hrの腐食試験を実施したTaについて腐食速度の評価及び表面皮膜分析を阻害する沈殿物の除去を目的とした超音波洗浄後にSEMを用いて表面観察を行った。また、表面に生成した皮膜の性状へのNaOH水溶液の温度の影響を調査するため、50°Cの3mol/L NaOH水溶液中にて24hrの腐食試験を実施したTaについても同様の観察を実施した。

2章2節1項にて実施した腐食試験後のTa試料の内、最も腐食が激しいと考えられた6mol/LのNaOH水溶液中にて腐食試験を実施した試料の試験時間が24、48及び168hrのものについて、XPSによる深さ方向の皮膜性状解析を実施した。

XPSを用いた深さ方向の分析方法は以下の通りである。まず、Arイオンを腐食試験後のTa皮膜に照射することで皮膜の元素をスパッタすることで深さ方向に皮膜を掘り、1回のスパッタ毎に現れる表面のXPSスペクトルを取得した。そして得られたXPSスペクトルにおいて、着目する元素での結合状態に対応するピーク強度のスパッタ回数依存性から酸化物厚さを評価した。

金属断面微細加工装置について、装置標準試料であるシリコン (Si) を用い、標準の加工条件 (加速電圧4kV、加工吐出量100 $\mu$ m) において30分の加工を実施し断面の加工速度が1mm/hrが確保されていること確認する試験を行った。

金属表面コーティング装置について、性能確認試験として非導電性の酸化皮膜を模擬した非導電物質のガラス表面にコーティングを実施し、コーティング後のガラス表面における抵抗値をデジタルマルチメーターにて測定した。

#### (b) 試験結果

室温の各NaOH水溶液濃度における腐食試験後のTaのSEM観察写真を図2.2.3-1から3に示す。また、50°Cの3mol/L NaOH水溶液中で24hrの腐食試験を実施したTaのSEM観察写真を図2.2.3-4に示す。

これらの観察結果より、NaOH水溶液濃度が1mol/Lの場合試験片の研磨痕が腐食試験後も残り顕著な腐食が生じていなかった。また3mol/L以上のNaOH水溶液濃度ではいずれの試験片も

腐食試験により表面の試験片の研磨痕が消失し、全面腐食形態を呈しているが、腐食形態に浸漬時間による明確な変化はみられなかった。この結果は、表面形態の各試験条件による変化が小さいことを示唆するとともに、皮膜性状を調査するためには表面形態のみならず深さ方向の調査が必要であることを示していると考えられる。一方で、溶液温度を 50°C とした 3mol/L の腐食試験では、室温の試験と比較してより平坦な表面形態を呈しており、溶液温度の上昇は腐食による溶解を促進することが示唆される一方、試験片表面において明確な腐食生成物、沈殿皮膜及び析出皮膜等は観察されなかった。

各浸漬時間の試料における表面の Ta ピークに着目した XPS スペクトルを図 2.2.3-5 から 2.2.3-8 に示す。これらのスペクトルより、表面皮膜は定性的に Ta 酸化物( $Ta_2O_5$  と推察)で構成されていることが示唆された。また、Na ピークに着目した XPS スペクトルを図 2.2.3-9 に示す。この結果より、浸漬時間依存性はみられないが NaOH 水溶液に浸漬することにより表面皮膜に Na が化合物として存在していることも示唆された。本解析では過去に研究(参 2.2.3-1 及び 2)で報告された Ta の含水オキソ酸塩の存在を示唆するピーク等は得られなかった。これは、腐食試験後に試験片に対して精製水及びエタノールによる超音波洗浄を行っているため、沈殿皮膜である Ta の含水オキソ酸塩が除去されたためであると考えられる。

これらの試験片について、アルゴンイオンスパッタを繰り返した際の  $Ta_2O_5$  及び金属 Ta のピーク強度の変化に着目した測定結果を図 2.2.3-10 から 13 に示す。いずれの試料においてもスパッタ初期では  $Ta_2O_5$  のピークが主であったものが、スパッタ回数の増加とともに金属 Ta のピーク強度が増加する傾向がみられた。この結果は、試料表面を構成している皮膜は  $Ta_2O_5$  が主であることを示唆するとともに、スパッタ回数と  $Ta_2O_5$  ピーク強度との関係を調査することで浸漬試験による皮膜性状解析が可能であることを示している。

繰り返しスパッタ後の XPS 測定結果より得られた、 $Ta_2O_5$  ピーク強度とスパッタ深さ ( $SiO_2$  標準試料データを用いた換算深さ) との関係を図 2.2.3-14 から 17 に示す。今回の予備試験では、1 回のスパッタによる  $Ta_2O_5$  及び金属 Ta のスパッタ深さの評価が困難であったため、深さについては  $SiO_2$  のスパッタ速度で算出した。また、本測定では ISO17019 内 ISO/TC 201/SC 4 にて策定中の規格に準拠し、酸素ピーク強度が測定された最大値から 1/2 となったスパッタ深さを酸化皮膜厚さとして定義した。非浸漬の試料における酸化皮膜厚さは約 2.9nm で、浸漬試験後の試料における酸化皮膜厚さは約 4 から 6nm と NaOH 水溶液浸漬により約 2 倍の厚さとなったが、腐食時間に伴う明確な変化はみられなかった。これは、NaOH 水溶液浸漬後 Ta に表面に生成する皮膜の厚さが 24hr 以降で大きく変化しない可能性を示唆すると考えられる。

金属断面微細加工装置を用い加工した Si の SEM 観察写真を図 2.2.3-18 に示す。観察結果より、断面の加工速度が 1mm/hr が確保されていることが確認された。この結果は、金属断面微細加工装置が Ta 等のアルカリ浸漬により生成した表面皮膜を微細加工が可能である事を示すものである。

金属表面コーティング装置を用いコーティングを施したガラス表面の抵抗値を測定した結果、

約  $39\text{k}\Omega$  となり導通が確認された。この結果は、コーティングにより非導電性の酸化皮膜に導電性を持たせ SEM 及び EDX 等の皮膜の微細構造解析において信号ノイズを低下させ高精度な解析が可能になることを示す。図 2.2.3-19 に未コーティング及びコーティングしたガラス表面における抵抗値の測定状況を示す。

(参考文献)

参 2.2.3-1 本岡隆文、山本正弘、材料と環境, 60, 394–401 (2011)

参 2.2.3-2 A. Robin, J. Appl. Electrochem., 34, 623 (2004)

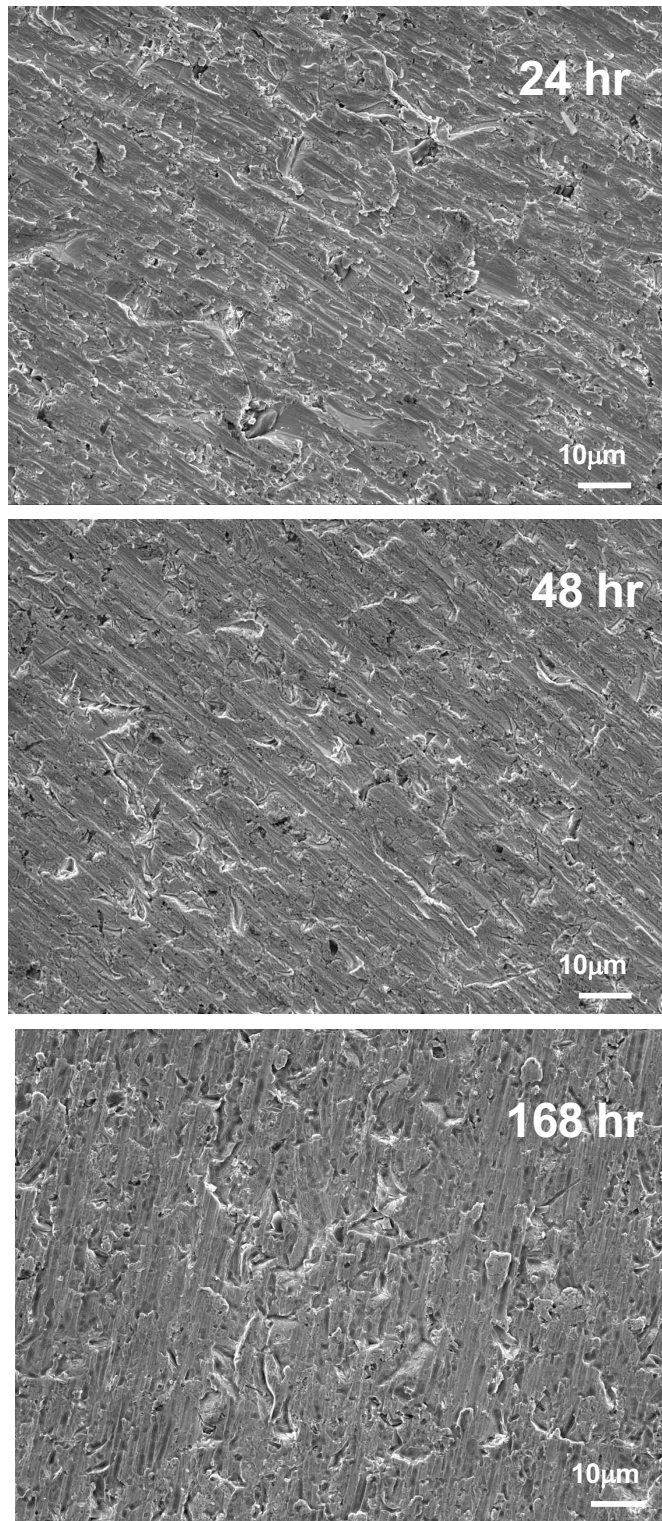


図 2.2.3-1 NaOH 水溶液中腐食試験後における Ta の SEM 写真 (1mol/L、室温)

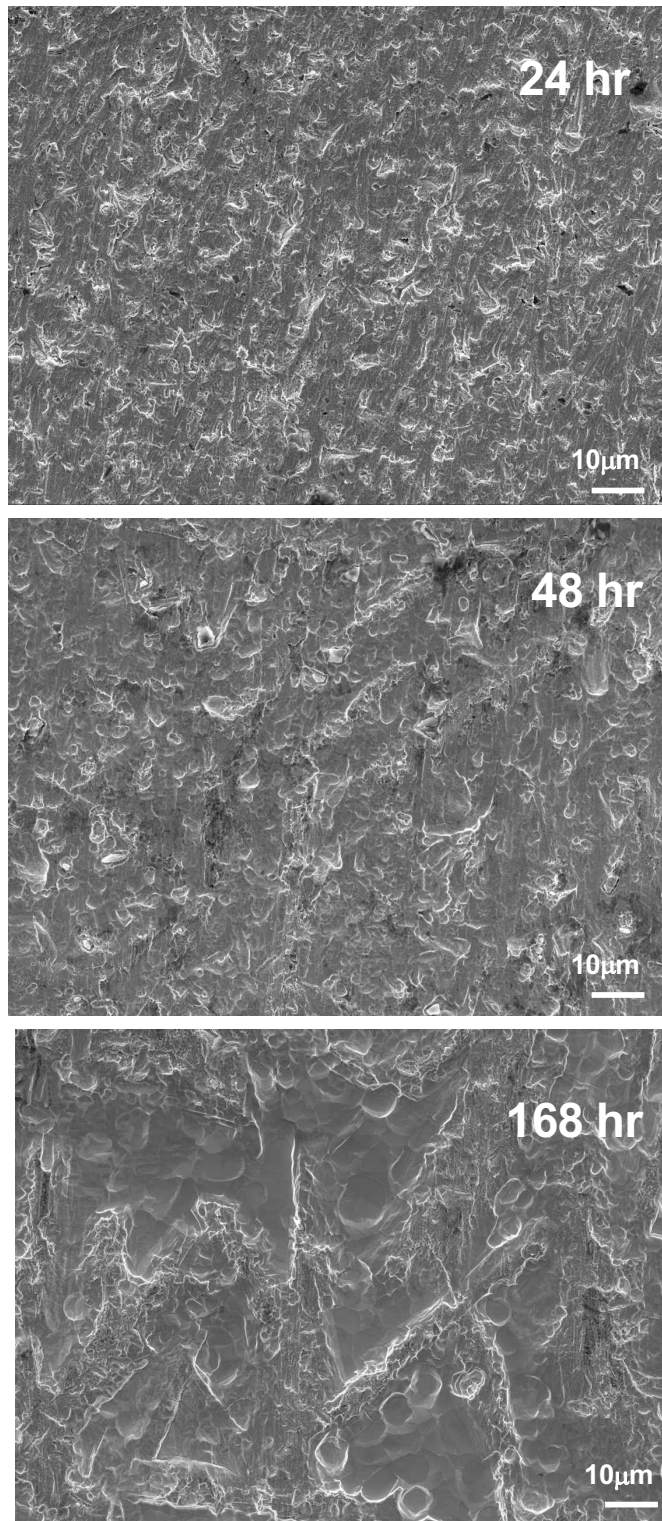


図 2.2.3-2 NaOH 水溶液中腐食試験後における Ta の SEM 写真 (3mol/L、室温)



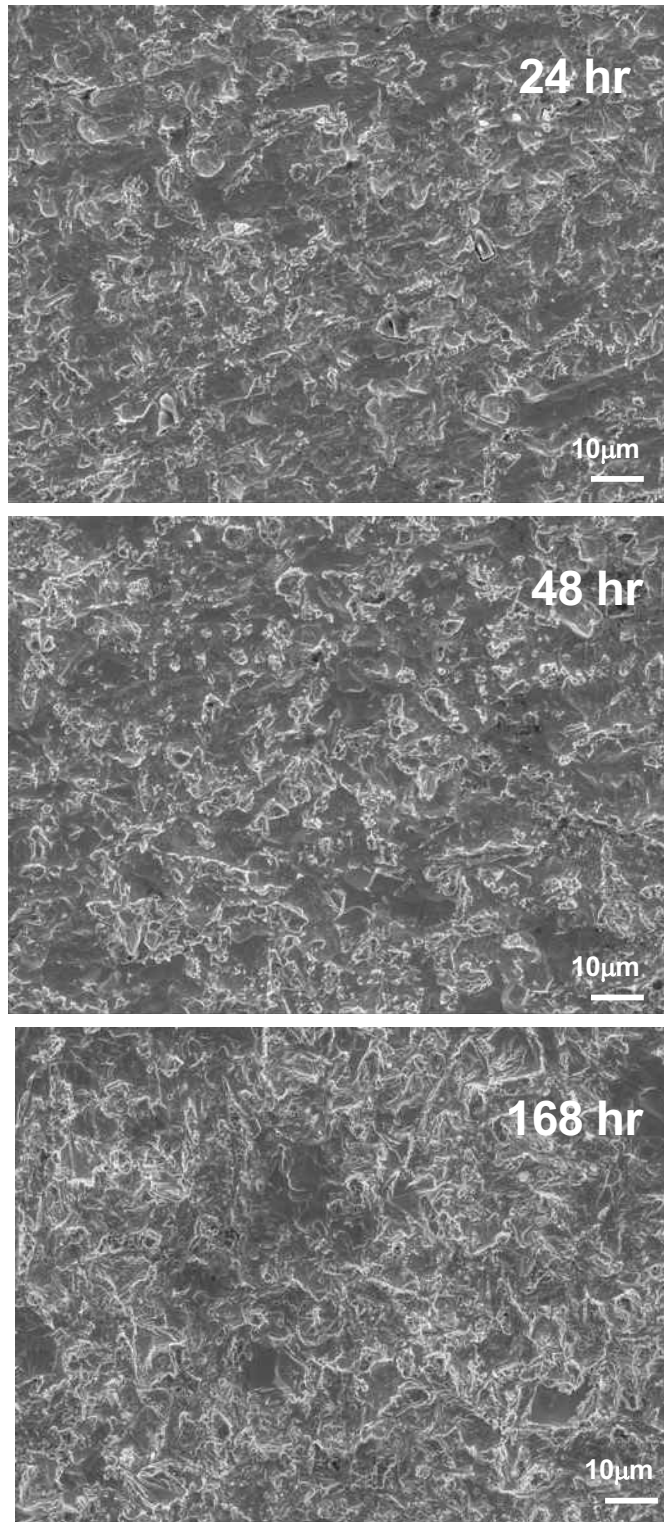


図 2.2.3-3 NaOH 水溶液中腐食試験後における Ta の SEM 写真 (6mol/L、室温)

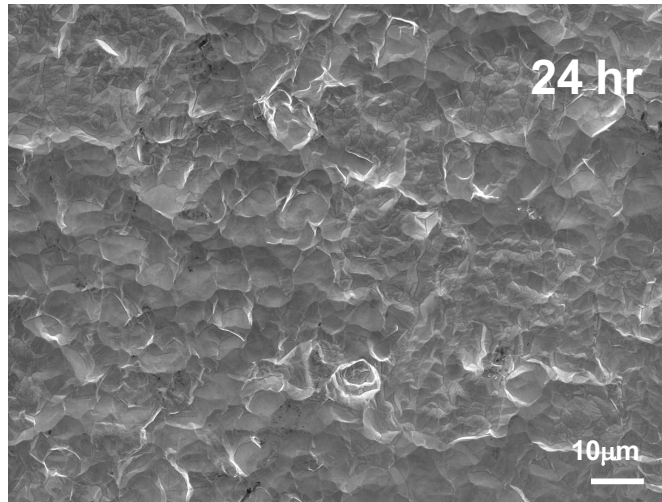


図 2.2.3-4 NaOH 水溶液中腐食試験後における Ta の SEM 写真 (3mol/L、50°C)

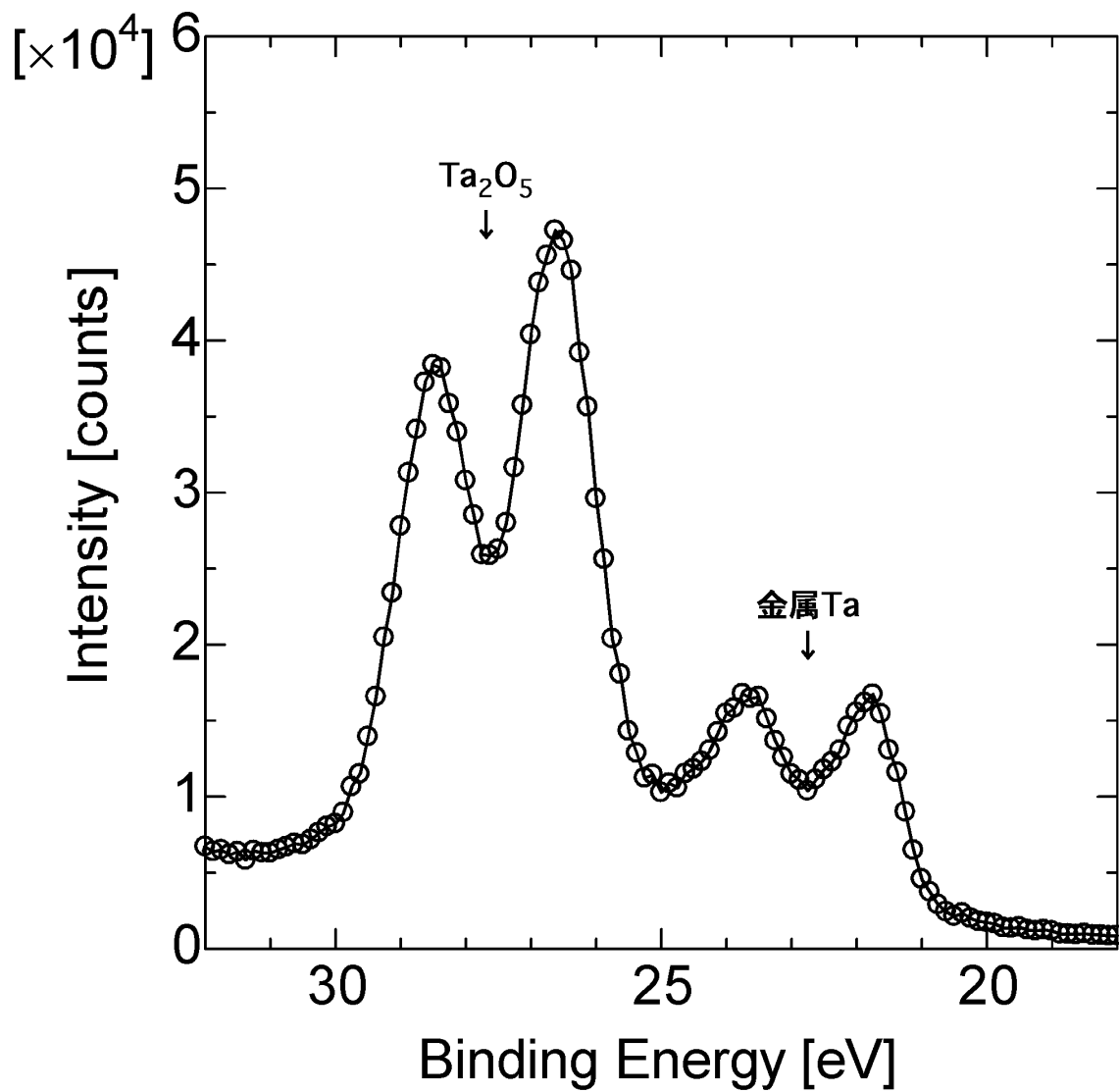


図 2.2.3-5 Ta 試料表面の XPS スペクトル (腐食前)

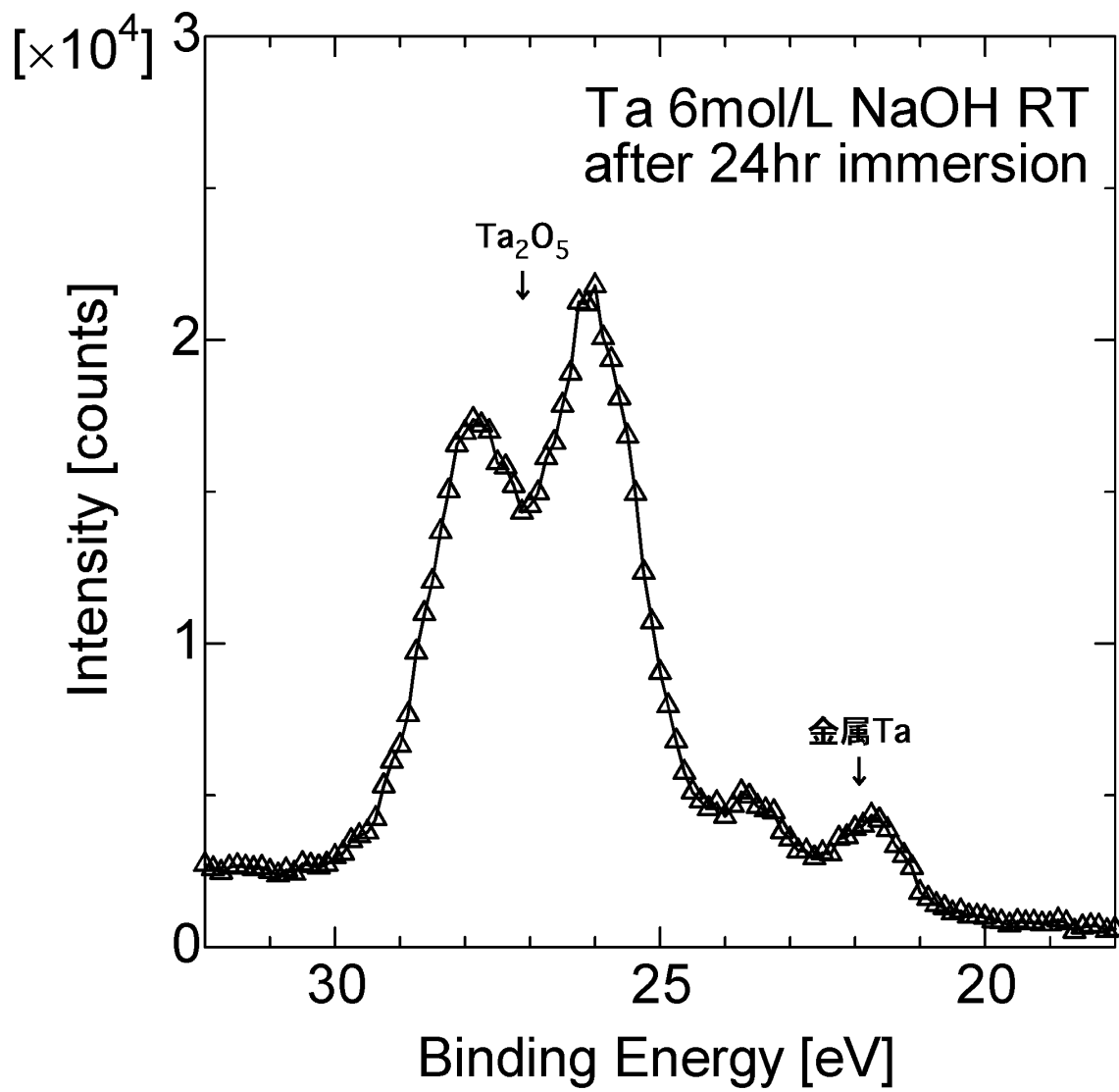


図 2.2.3-6 Ta 試料表面の XPS スペクトル (6mol/L、24hr 浸漬後)

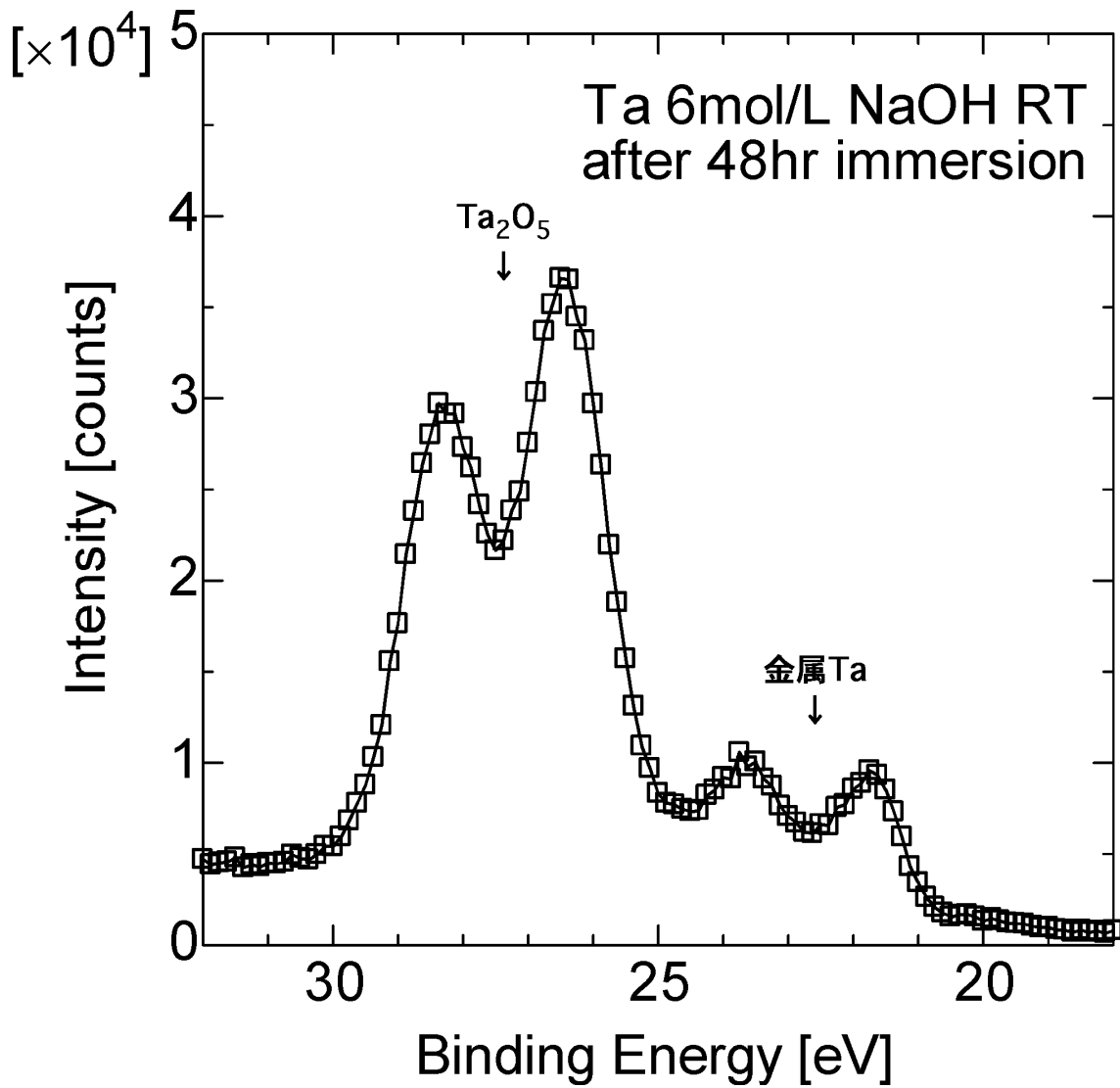


図 2.2.3-7 Ta 試料表面の XPS スペクトル (6mol/L、48hr 浸漬後)

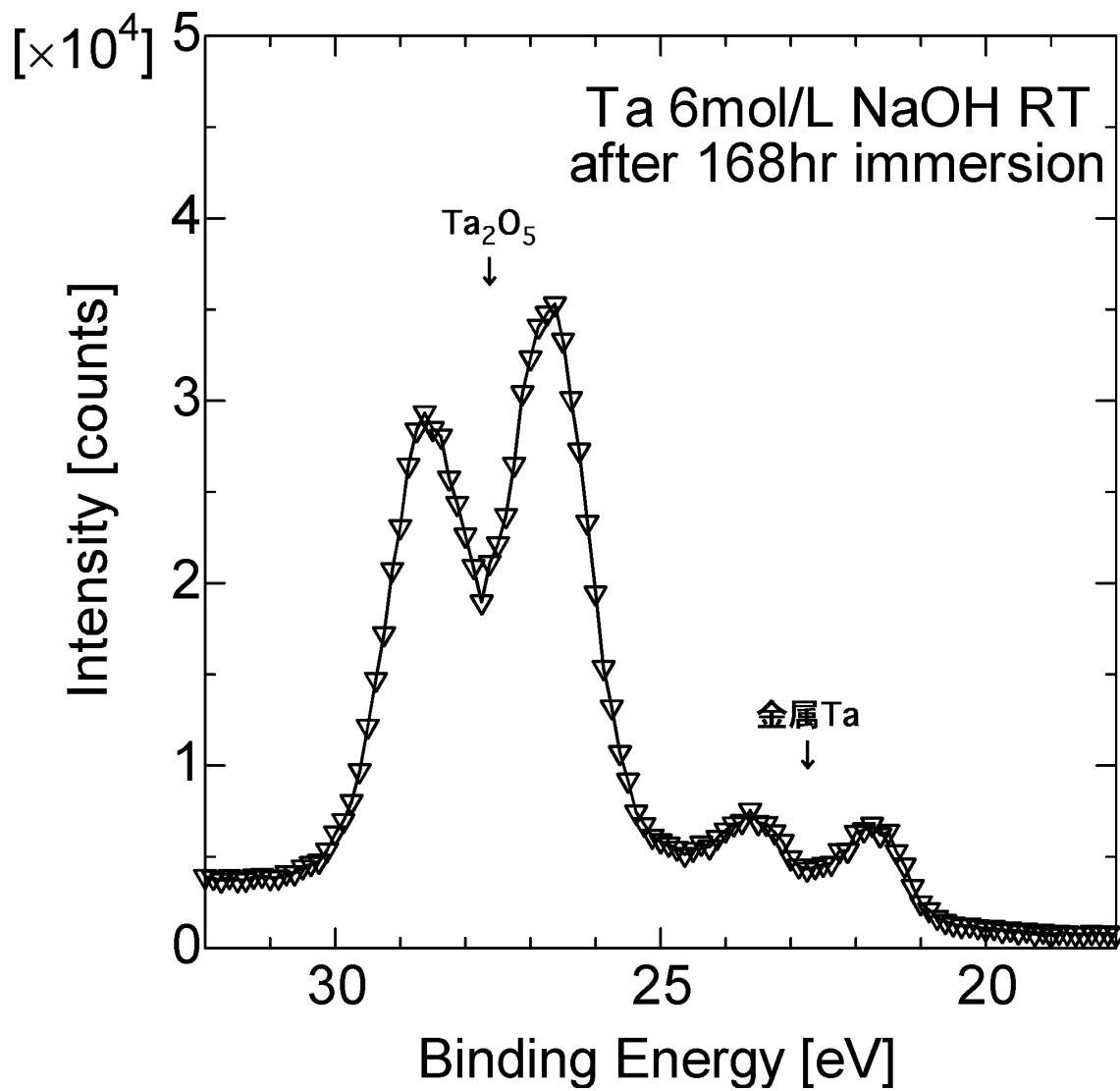


図 2.2.3-8 Ta 試料表面の XPS スペクトル (6mol/L、168hr 浸漬後)

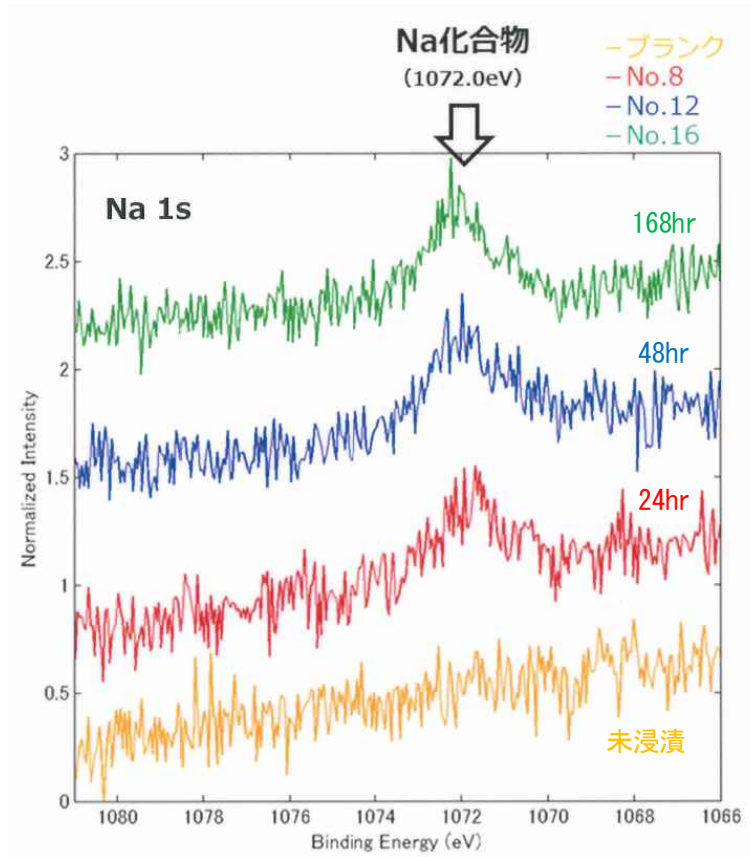


図 2.2.3-9 Na ピークに着目した試料表面の XPS スペクトル

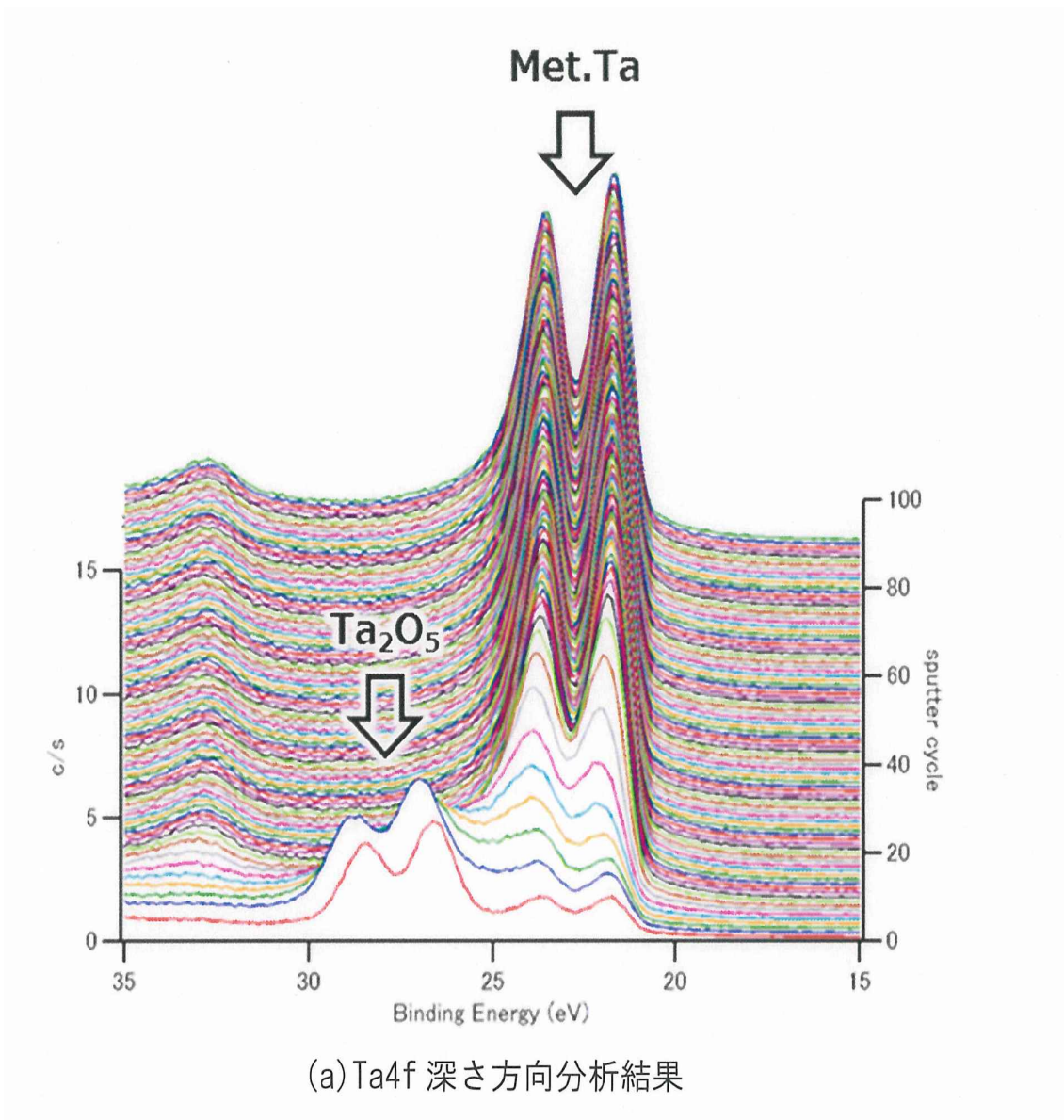


図 2.2.3-10 Ta ピークのスputter回数による変化 (腐食前)



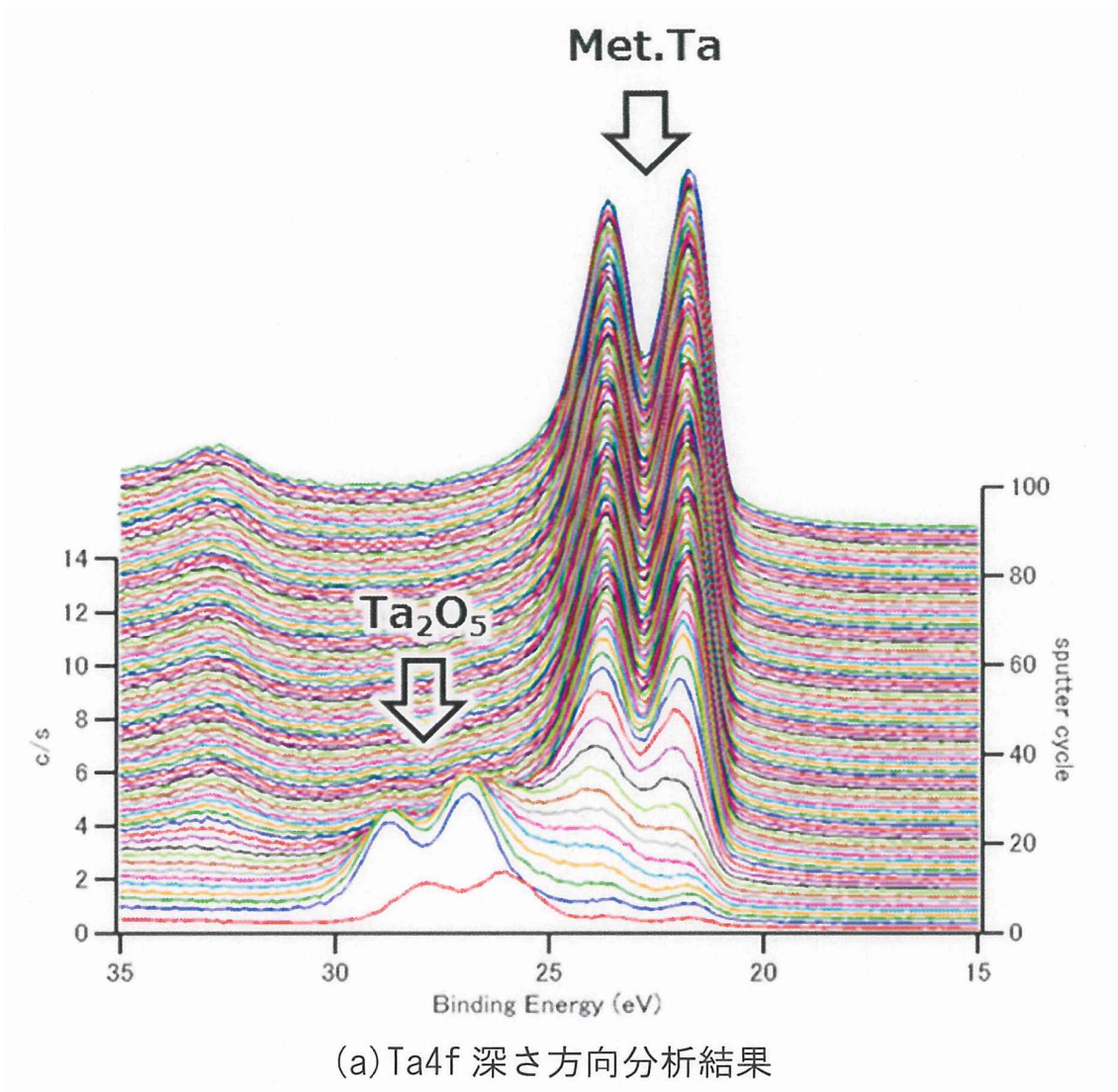


図 2.2.3-11 Ta ピークのスパッタ回数による変化 (6mol/L NaOH、24hr、室温)

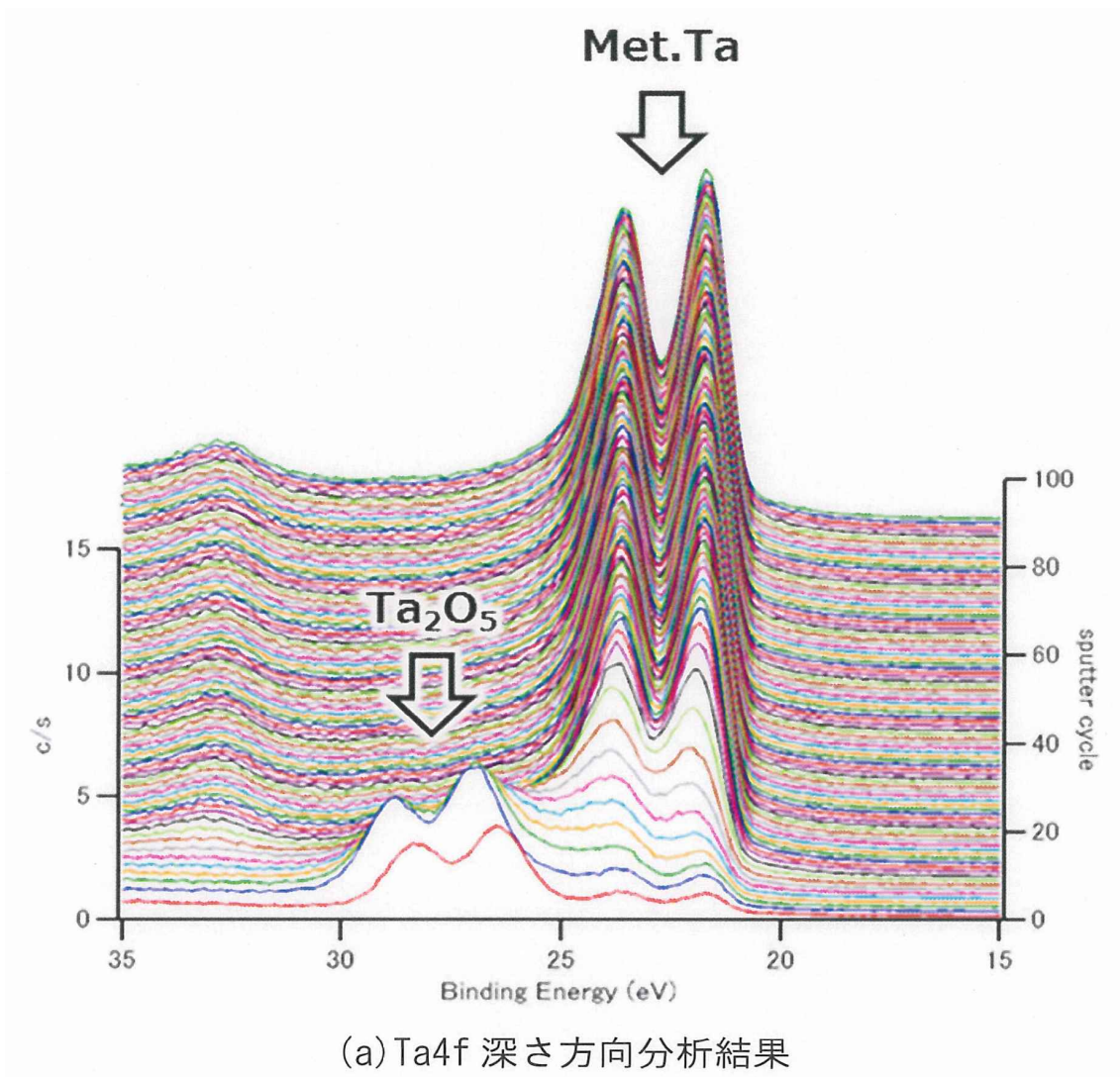
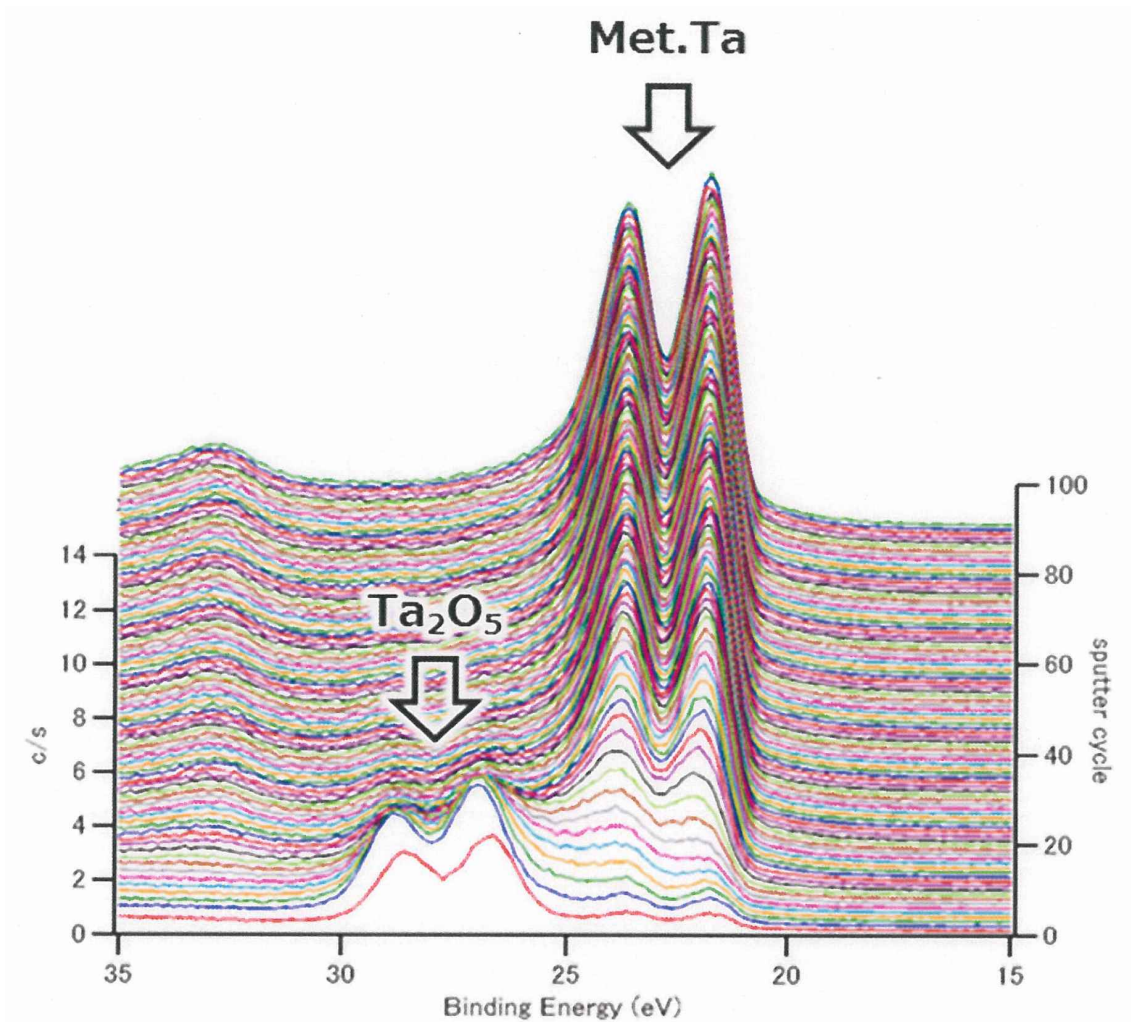


図 2.2.3-12 Ta ピークのスputter回数による変化 (6mol/L NaOH、48hr、室温)



(a) Ta4f 深さ方向分析結果

図 2.2.3-13 Ta ピークのスputタ回数による変化 (6mol/L NaOH、168hr、室温)

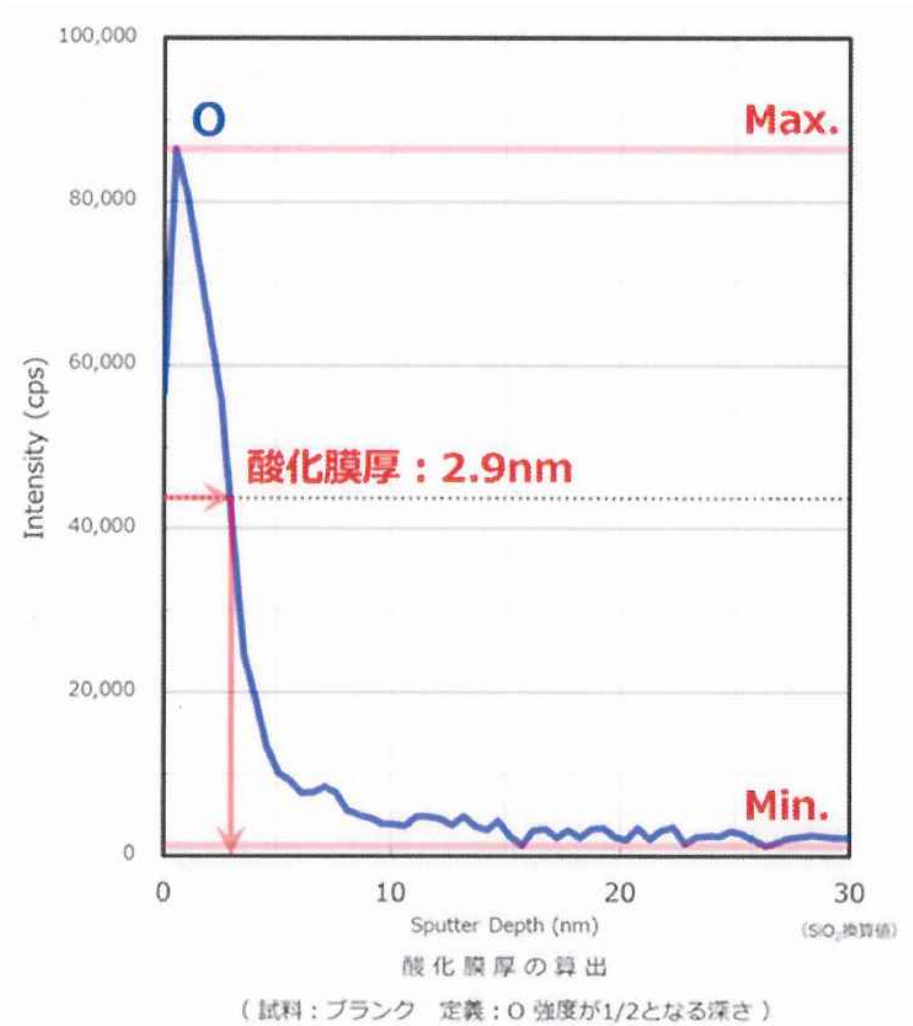


図 2.2.3-14 Ta 表面の酸化皮膜厚さ解析結果 (腐食前)

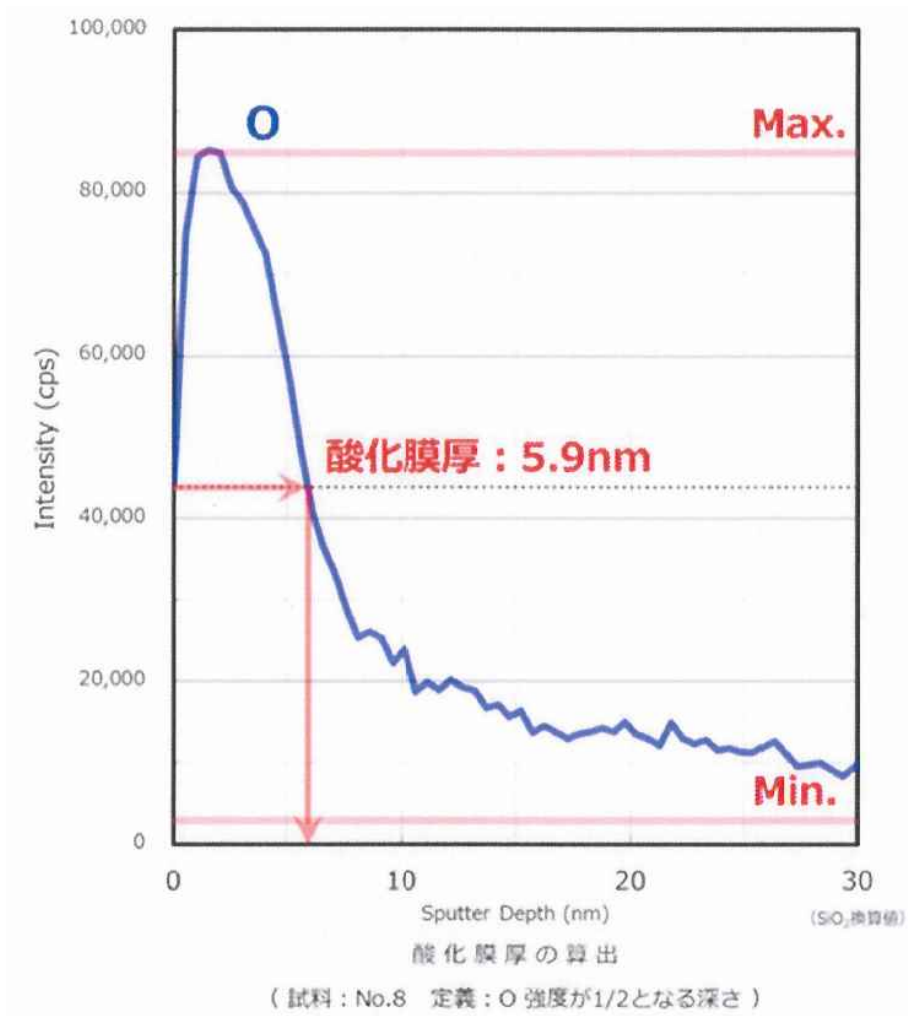


図 2.2.3-15 Ta 表面の酸化皮膜厚さ解析結果 (6mol/L NaOH、24hr、室温)



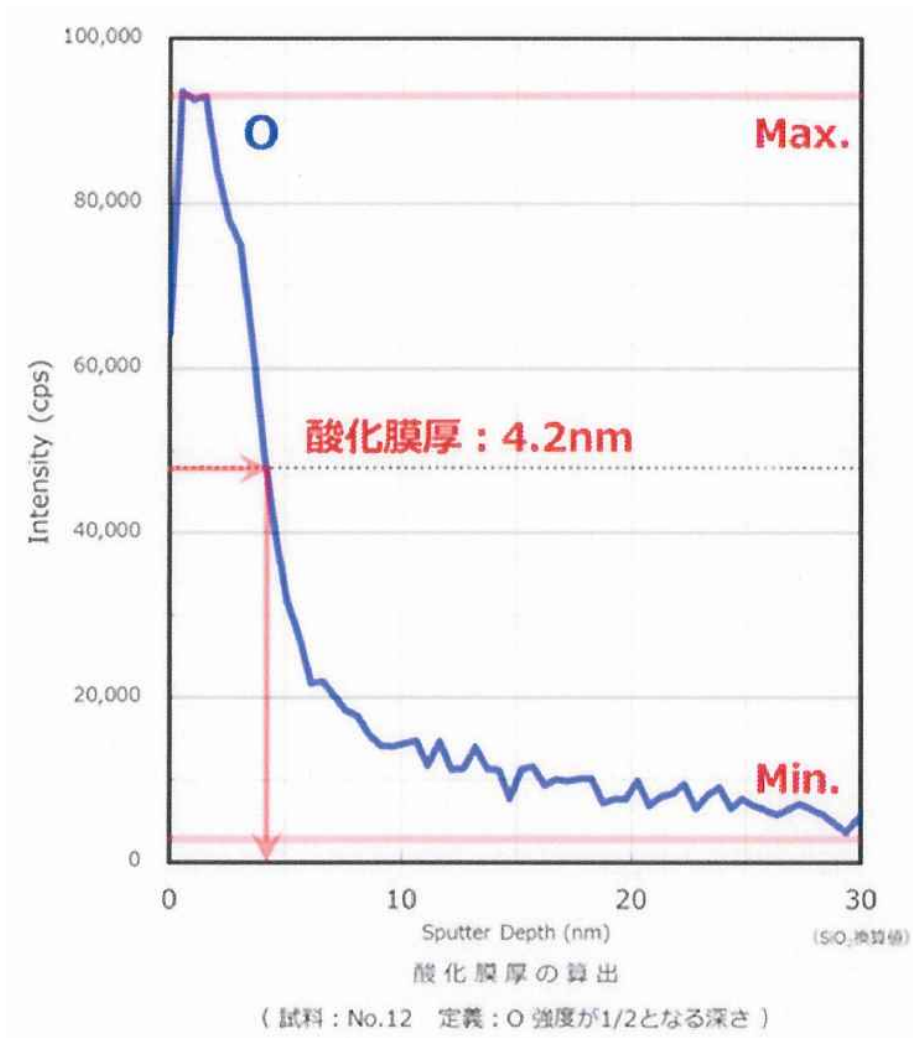


図 2.2.3-16 Ta 表面の酸化皮膜厚さ解析結果 (6mol/L NaOH、48hr、室温)

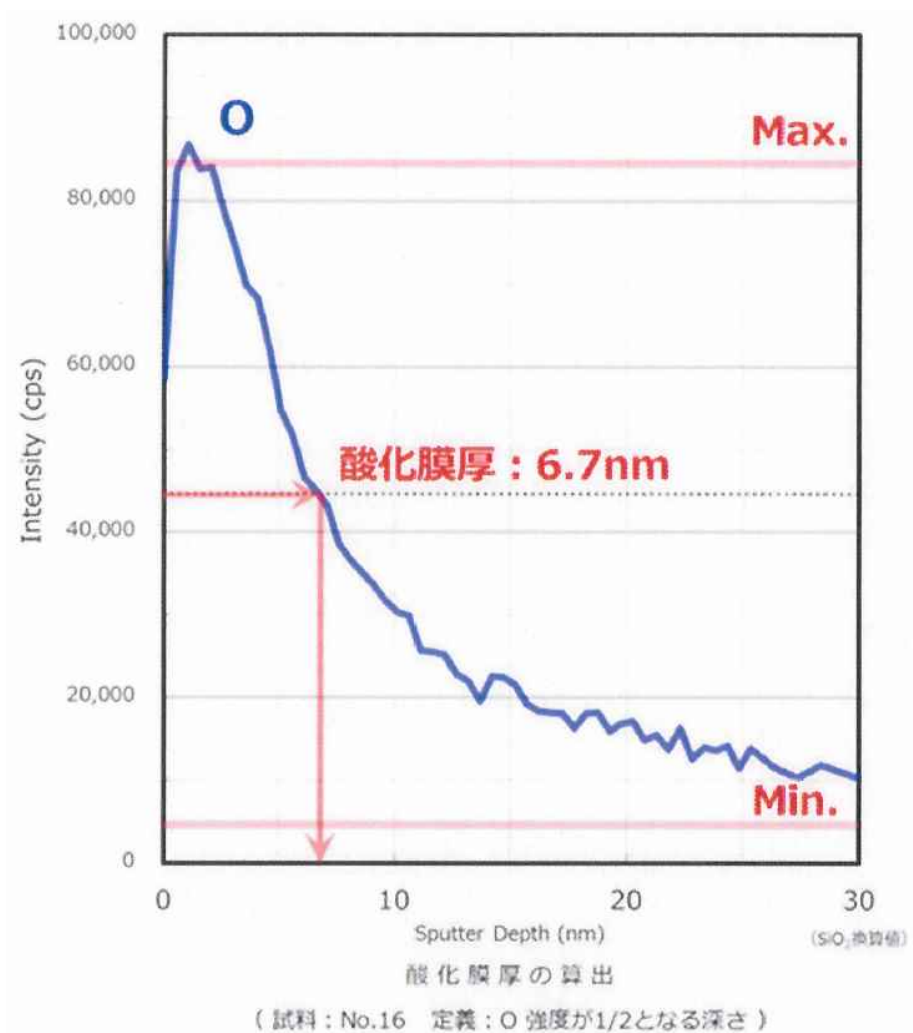


図 2.2.3-17 Ta 表面の酸化皮膜厚さ解析結果 (6mol/L NaOH、168hr、室温)

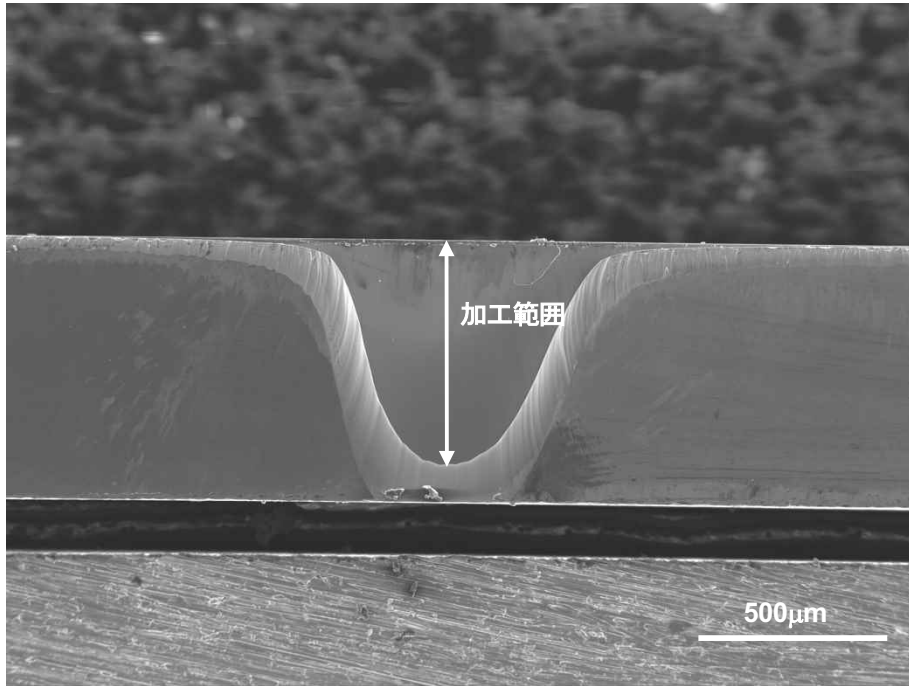
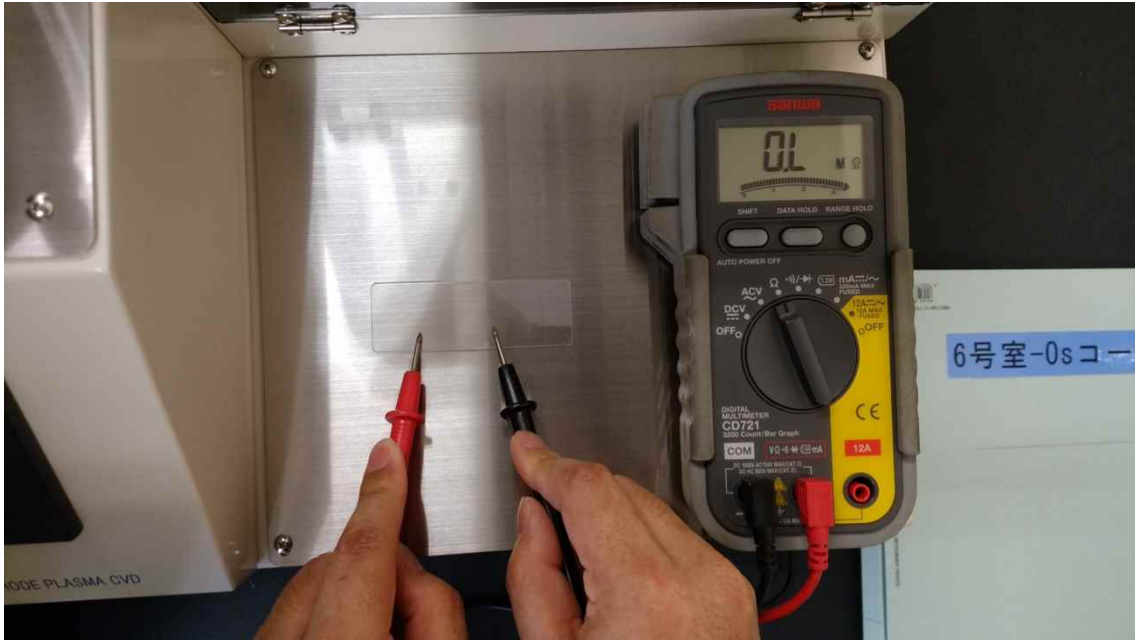


図 2.2.3-18 金属断面微細加工装置で加工した Si 標準試料の SEM 写真





(a) 未コーティングのガラス



(b) コーティング後のガラス

図 2.2.3-19 ガラス表面の抵抗値測定状況

### 2.3 まとめ

腐食に関する試験研究では、タンタルがアルカリ溶液にさらされたのちに沸騰硝酸溶液中で使用される場合に、この環境変化が及ぼすタンタルの耐食性への影響を明らかにするため、水酸化ナトリウム中でアルカリ腐食した条件でのタンタルの表面皮膜の性状及びそれが水素吸収に与える影響を分析し、アルカリ環境の表面皮膜への影響を調べる。次いで、アルカリ腐食後に実機環境を模擬した硝酸溶液中での腐食試験や電気化学試験を行い、アルカリ腐食に及ぼす影響を確認する試験を実施する。本年度は、そのための試験装置を整備するとともに、整備した試験装置等を用いた予備試験を実施した。また、予備試験として、表面皮膜確認試験、電気化学特性試験及び腐食試験を種々の濃度での NaOH 水溶液中で実施し、いずれの装置も NaOH 水溶液中における測定が可能であることを確認した。

### 3. 水素ぜい化に関する試験研究

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

平成 29 年度は、上記内容を完遂するための試験装置を整備するとともに、整備した試験装置の性能確認試験として、水素吸収量測定試験及び機械的特性に及ぼす時効の影響評価試験を実施した。

#### 3.1 試験装置の整備

NaOH 水溶液中における Ta の水素吸収挙動と、水素吸収後の時効による機械的特性への影響を明らかにするため、NaOH 水溶液中での Ta の水素吸収挙動について、浸漬条件と吸収水素量との関係を分析調査し、水素吸収した後の時効効果による機械的特性への影響を明らかにするための試験装置として、大気中及びアルゴン中において Ta 中の水素量を測定可能な金属中水素量測定装置及び Ta に水素を吸収させるための電気化学試験装置を整備した。整備した装置の外観を図 3.1-1 から 3 に示す。

また、水素を吸収した Ta の熱時効による機械的特性への影響を検討するために、熱時効を実施するための恒温槽及び引張試験装置を整備した。整備した試験装置の外観を図 3.1-4 と 5 に示す。



図 3.1-1 整備した Ar 雰囲気下金属中水素量測定装置外観

Ar 雰囲気下金属中水素量測定装置仕様

- ✓ 測定雰囲気 : 超高純度アルゴンガス
- ✓ 加熱温度 : 最高 1000℃
- ✓ 水素検出下限 : 0.5 mass ppm



図 3.1-2 整備した大気雰囲気下金属中水素量測定装置外観

大気雰囲気下金属中水素量測定装置仕様

- ✓ 測定雰囲気 : 大気
- ✓ 加熱温度 : 最高 800℃
- ✓ 水素検出下限 : 0.1 volume ppb
- ✓ 水素測定レンジ : 10 から 10000 volume ppb



図 3.1-3 電気化学試験装置外観

電気化学試験装置仕様

- ✓ 制御電圧範囲 :  $\pm 15\text{V}$
- ✓ 制御電流範囲 :  $\pm 1\text{A}$
- ✓ 制御モード : 電圧制御及び電流制御



図 3.1-4 恒温槽外観

電気化学試験装置仕様

- ✓ 制御温度範囲 : 40 から 300℃
- ✓ 槽内雰囲気 : 大気



図 3.1-5 引張試験装置外観

引張試験装置仕様

- ✓ 最大負荷容量 : 5 kN
- ✓ 試験速度範囲 : 0.001mm/min から 1000mm/min
- ✓ 試験力測定精度 : JIS B7721 0.5 級に適合



### 3.2 試験装置の性能確認試験

3章1節にて整備した試験装置についてその性能確認を行うため、水素吸収量測定試験及び機械的特性に及ぼす時効の影響評価試験を実施した。以下にその試験方法及び試験結果について示す。

#### 3.2.1 水素吸収量測定試験

3章1節で整備した水素吸収量測定装置及び電気化学試験装置の性能を確認するため、NaOH水溶液浸漬後のTaと異材接合材の水素量測定及び電気化学試験装置を用いた水素チャージ後のTa中の水素量測定を実施した。

##### (a) 試験方法

NaOH水溶液中で浸漬したTaにおける水素吸収量を調査するため、2章2節1項で実施した腐食試験のうち、室温の1、3及び6mol/L NaOH水溶液中において24、48及び168時間の腐食試験を実施した試験片及び比較として未浸漬材に対してもAr雰囲気下金属中水素量測定装置を用い水素吸収量を測定した。水素吸収量測定条件は、加熱温度範囲を室温から800℃まで、昇温速度を100K/hrとした。

また、比較として実機相当の異材接合材についても、室温の0.3、1及び3mol/L NaOH水溶液中において24時間の腐食試験を実施し上述の水素吸収量測定装置を用いて水素吸収量を測定した。また、未浸漬の異材接合材についても比較として水素吸収量を測定した。試験片は腐食試験前に#600までのエメリー紙で研磨後アセトンにて脱脂洗浄処理を行った。実施した腐食試験条件を表3.2.1-1に、異材接合材試験片の模式図を図3.2.1-1に示す。

時効前及び時効後の水素の挙動を調査する事を目的とし、Taに水素を吸収するために整備した電気化学試験装置及び大気雰囲気下金属中水素量測定装置の性能を確認するため、φ0.5×10mmのTa線材に対して室温の0.9%塩化ナトリウム(NaCl)水溶液中で電流密度100A/m<sup>2</sup>、1hrの水素チャージ試験を実施し約100mass ppmの水素量となるよう調整した。水素チャージ後、Ta試験片中の水素量を測定した。水素吸収量測定条件は、加熱温度範囲を室温から800℃までとし、昇温速度を100K/hrとした。

##### (b) 試験結果

Ar雰囲気下金属中水素量測定装置を用い、NaOH水溶液中で浸漬したTaから得られた水素放出曲線を図3.2.1-2から4に示す。水素放出のピークは約500～900℃の間で出現することが確認された。また、腐食試験後の試験片中の水素量は、得られた放出曲線の面積を積分することで評価した。

水素量測定により得られたNaOH水溶液浸漬後におけるTa水素量と腐食試験時間との関係を図3.2.1-5から7に示す。いずれのNaOH水溶液濃度でも浸漬時間とともにTa中の水素量は増

加するが、48時間以上の浸漬では水素量の増加量は減少する傾向がみられた。

比較として実施した NaOH 水溶液浸漬後の異材接合材に対して実施した水素量測定試験より得られた水素放出曲線を図 3.2.1-8 から 11 に示す。異材接合材の水素放出ピークは約 200~500°C 及び約 800~900°C の間で出現しており、純 Ta の放出ピークと異なる傾向が見られた。得られた放出曲線より評価した異材接合材全体の水素量を NaOH 水溶液濃度との関係を、未浸漬材及び純 Ta の 24hr 浸漬後の水素量とともに図 3.2.1-12 に示す。これらの結果より、NaOH 濃度の増加とともに異材接合材における水素量は増加傾向にあるが、水素吸収量は純 Ta と比較すると少なく評価された。これは、異材接合材中の Ta の存在量が少なく、Ta に水素が吸収されても異材接合材全体としての見かけの濃度として少なく評価されたものと考えられる。異材接合材中の水素分布を評価するには、昇温脱離による水素濃度だけでなく、異材接合材中の水素分布を NaOH 水溶液浸漬後に評価する必要があると考えられる。

電気化学試験装置を用いて水素チャージを行った Ta 線材について、Ar 雰囲気下金属中水素量測定装置及び大気雰囲気下金属中水素量測定装置で得られた水素放出曲線を図 3.2.1-13 と 14 に示す。Ar 雰囲気中で測定した試験片からは 106mass ppm の水素が放出されたが、大気中で測定した試験片からの水素放出は 3.3mass ppm となり水素の放出が大きく抑制された。これは、大気中で加熱されることにより Ta 表面に生成した酸化皮膜が水素の放出を抑制したことを示唆すると考えられる。

表 3.2.1-1 腐食試験条件

試験名	NaOH 水溶液濃度(mol/L)	試験時間 (hr)	試験温度
純 Ta の水素吸収量測定	1, 3, 6	0, 24, 48, 168	室温
異材接合材の水素吸収量測定	0.3, 1, 3	24	

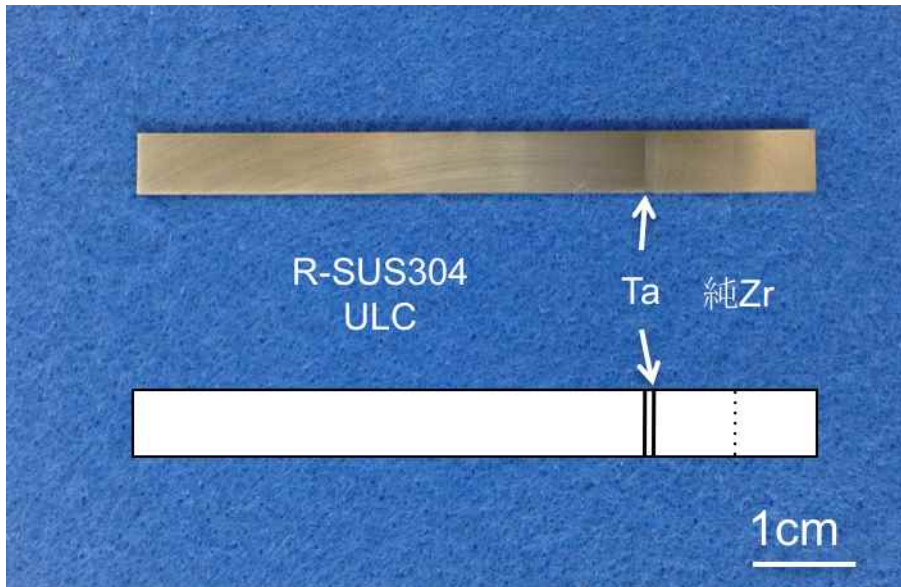
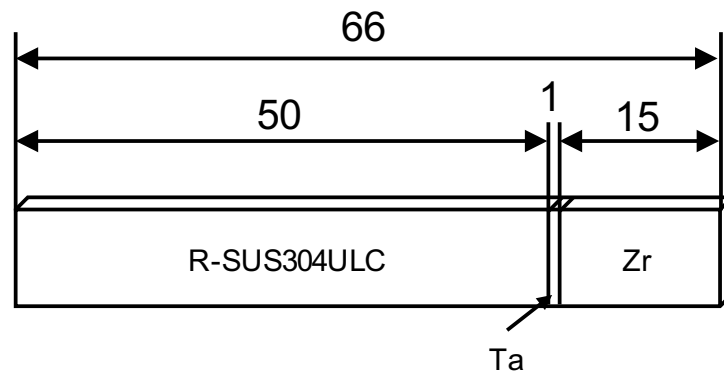


図 3.2.1-1 異材接合材試験片形状の模式図（上）及び外観（下）

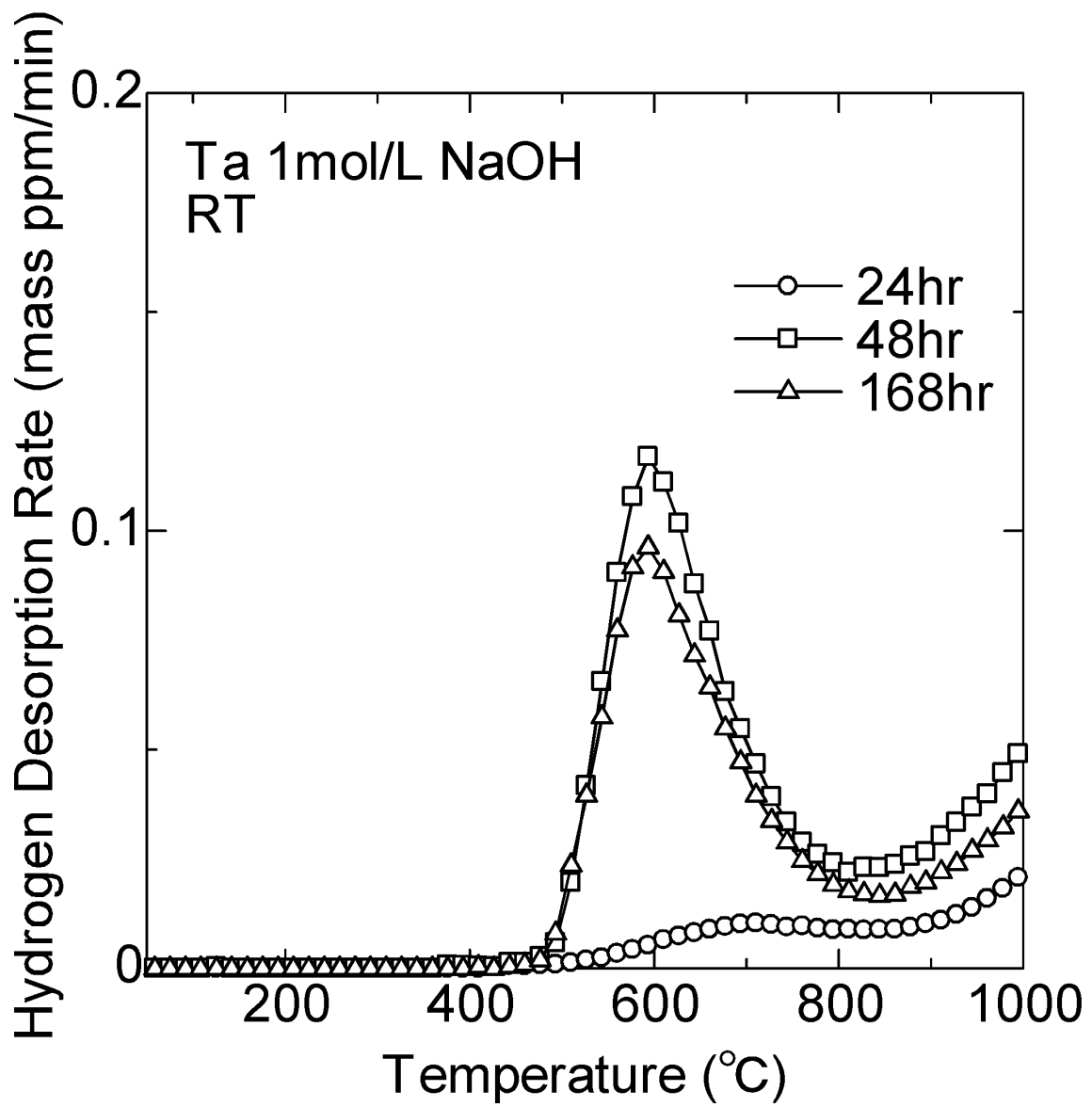


図 3.2.1-2 NaOH 水溶液浸漬試験後の Ta から得られた水素放出曲線 (1mol/L、室温)

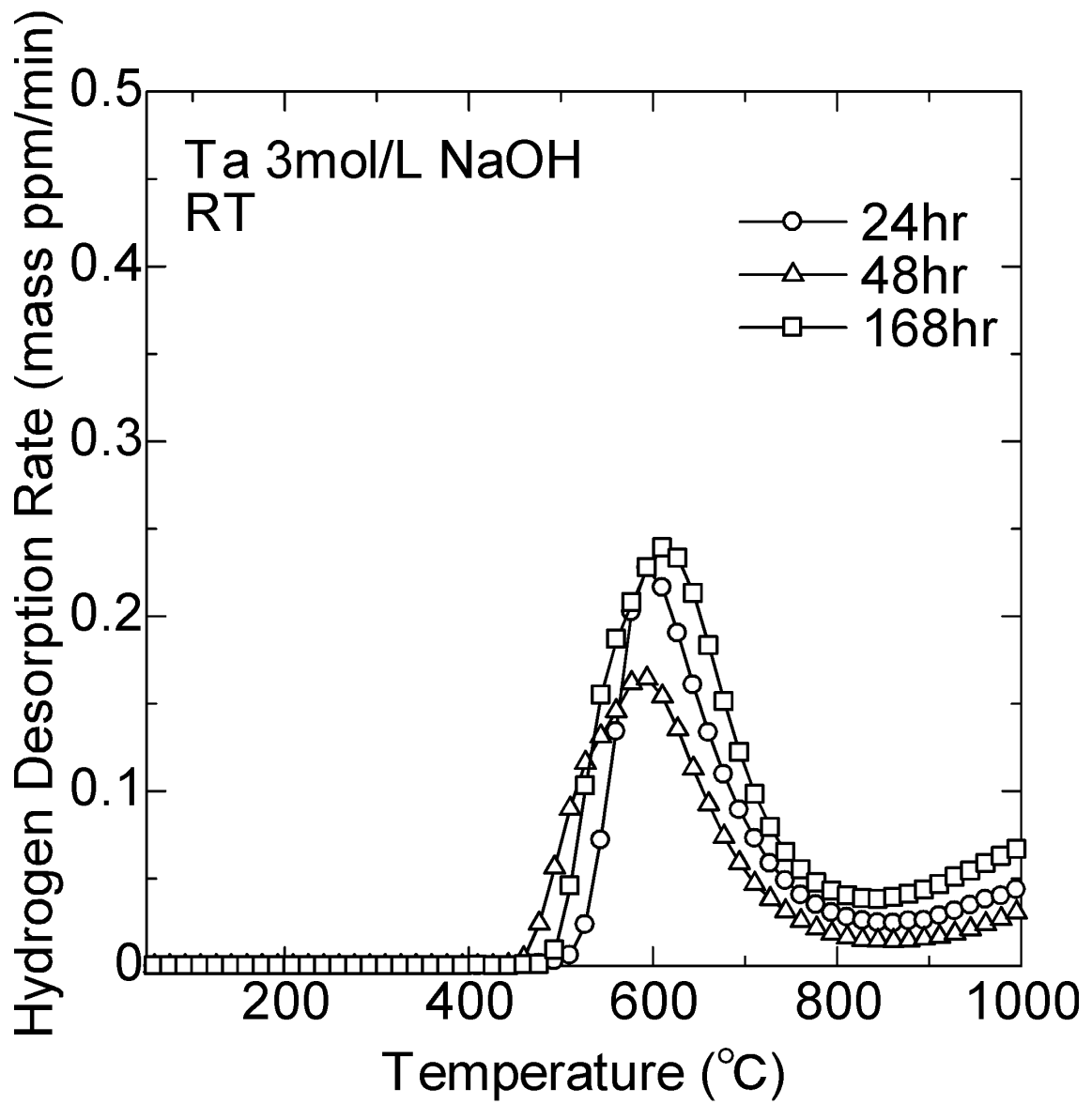


図 3.2.1-3 NaOH 水溶液浸漬試験後の Ta から得られた水素放出曲線 (3mol/L、室温)

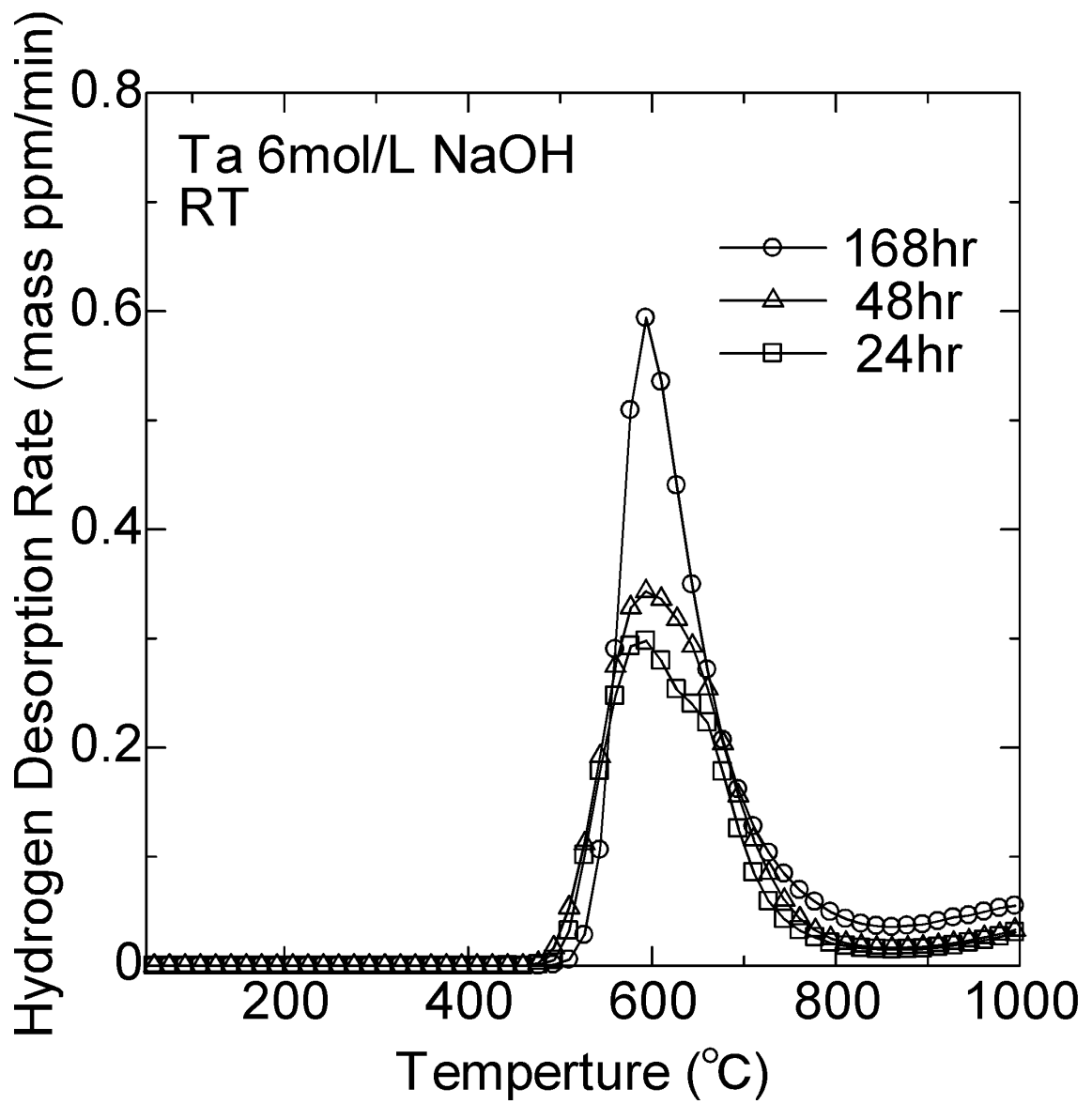


図 3.2.1-4 NaOH 水溶液浸漬試験後の Ta から得られた水素放出曲線 (6mol/L、室温)

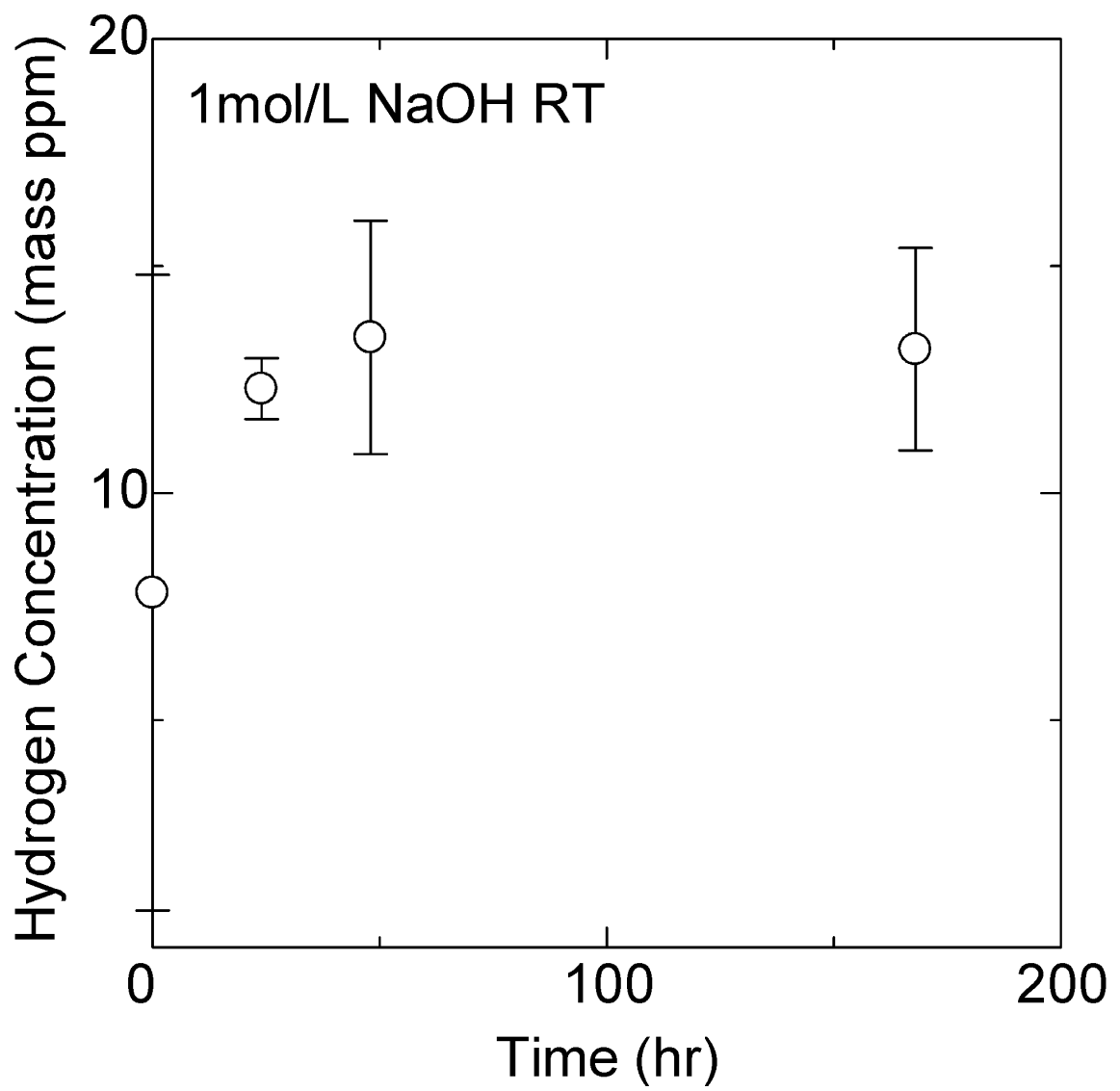


図 3.2.1-5 Ta の水素量と腐食時間との関係 (1mol/L、室温)

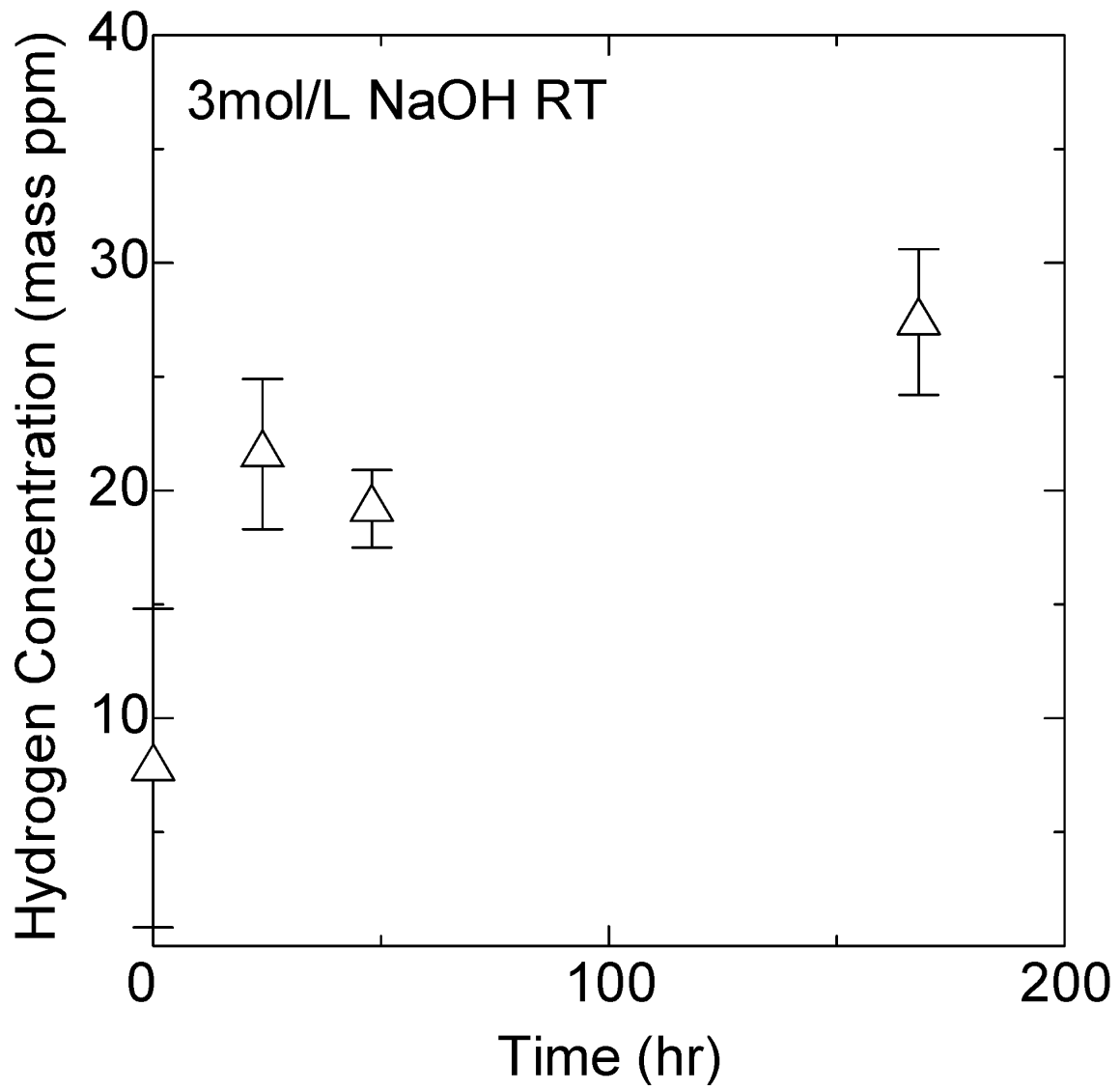


図 3.2.1-6 Ta の水素量と腐食時間との関係 (3mol/L、室温)



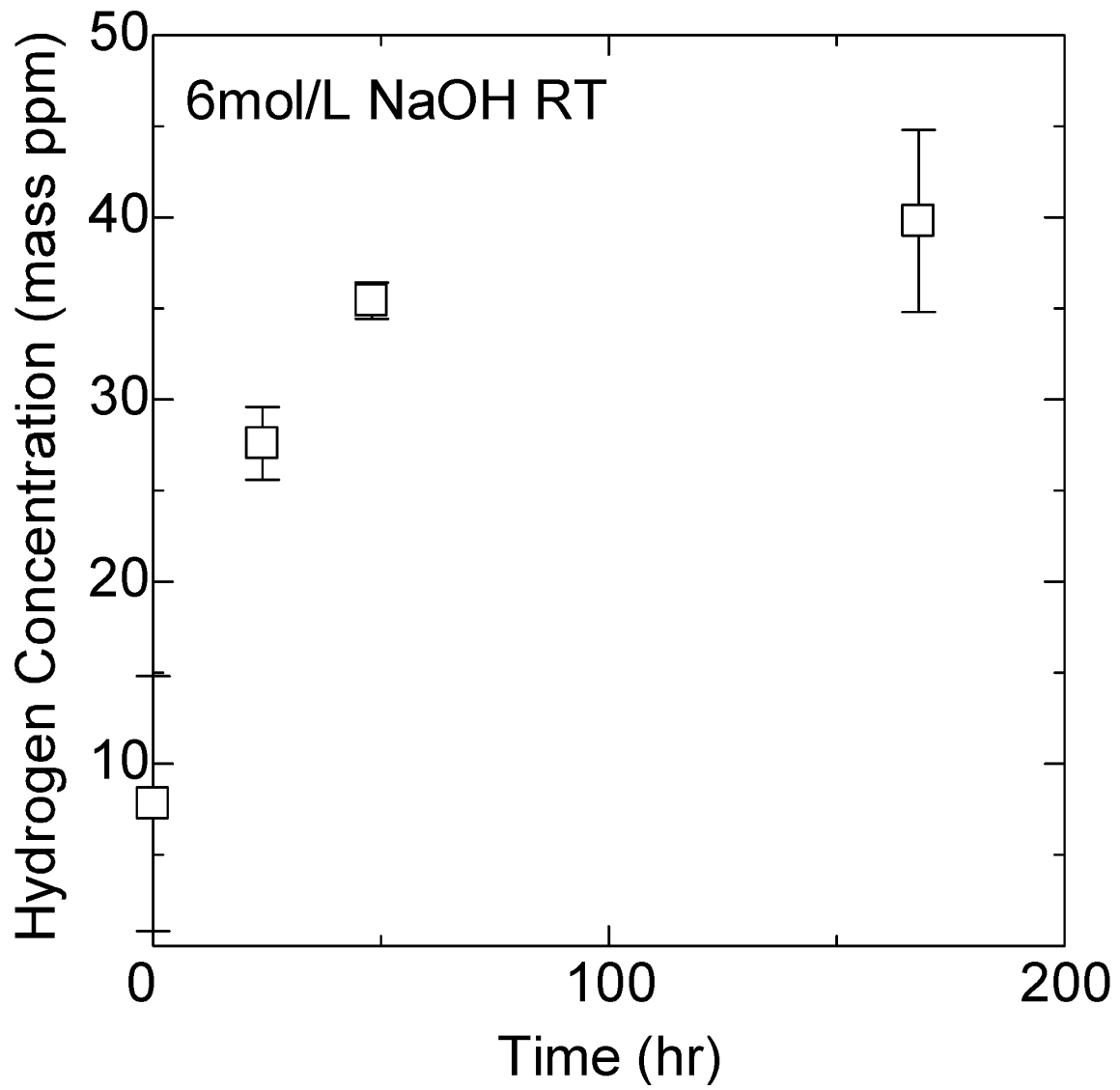


図 3.2.1-7 Ta の水素量と腐食時間との関係 (6mol/L、室温)

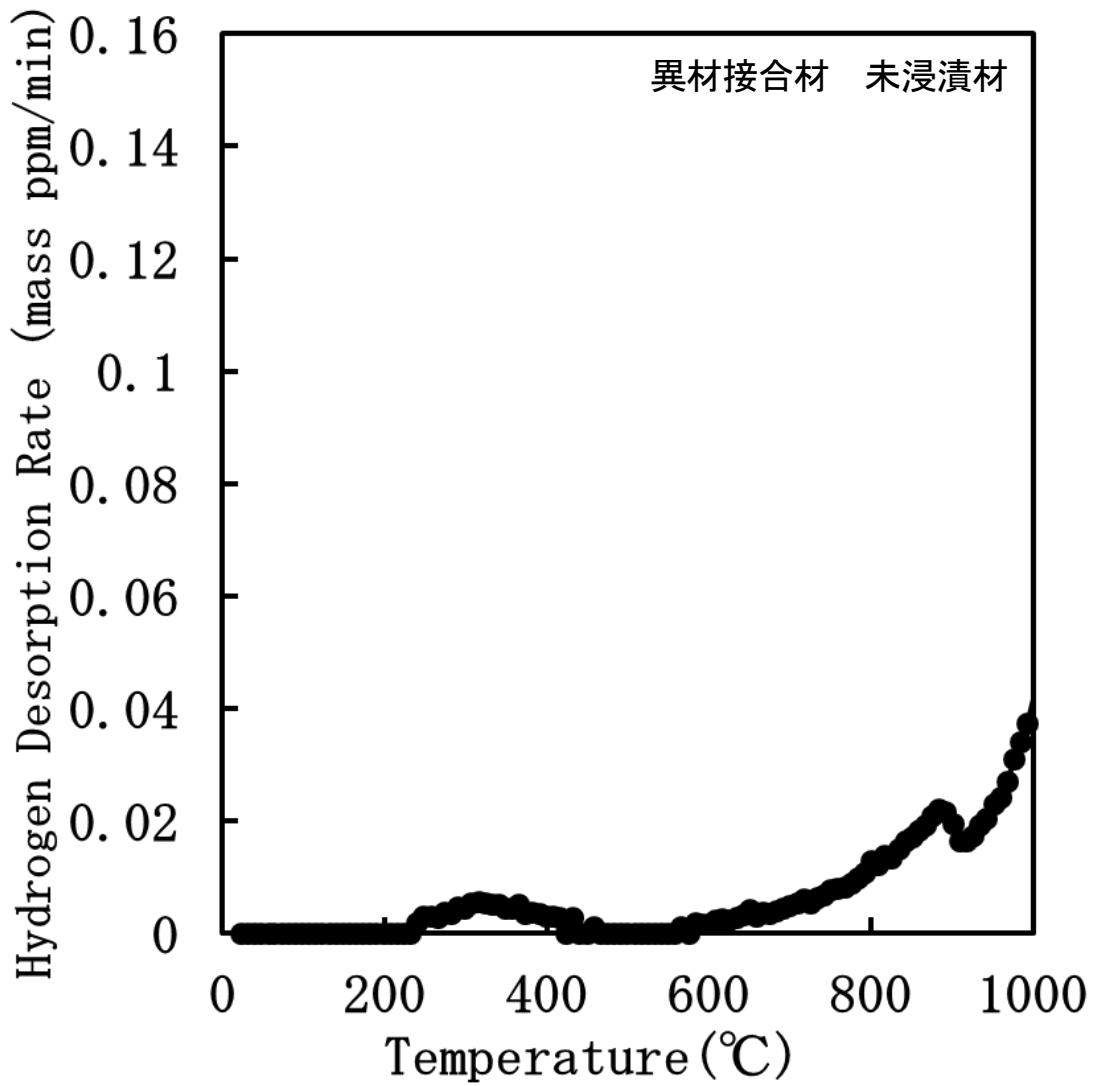


図 3.2.1-8 未浸漬の異材接合材から得られた水素放出曲線

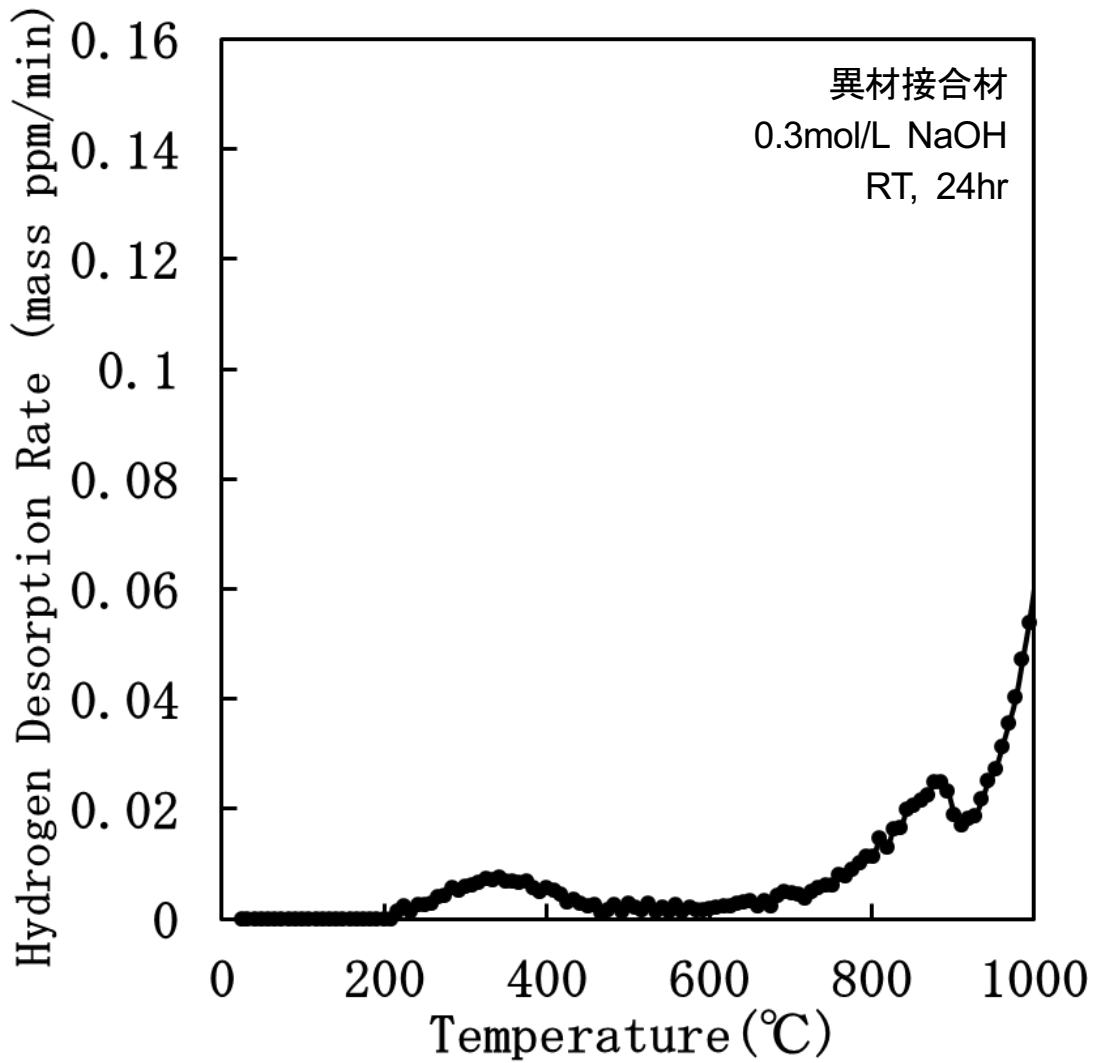


図 3.2.1-9 NaOH 水溶液浸漬後の異材接合材から得られた水素放出曲線  
(0.3mol/L、24hr、室温)

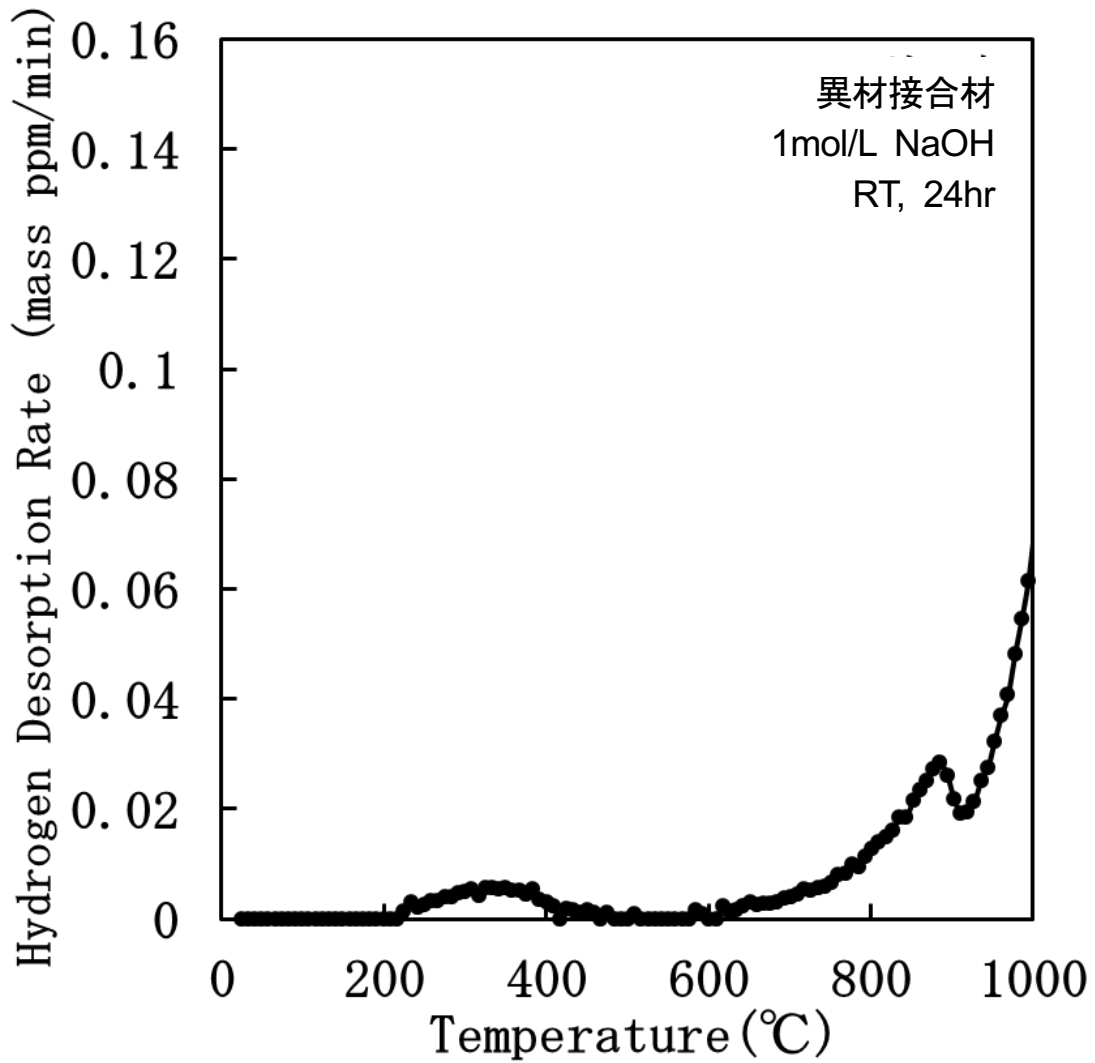


図 3.2.1-10 NaOH 水溶液浸漬後の異材接合材から得られた水素放出曲線  
(1mol/L、24hr、室温)

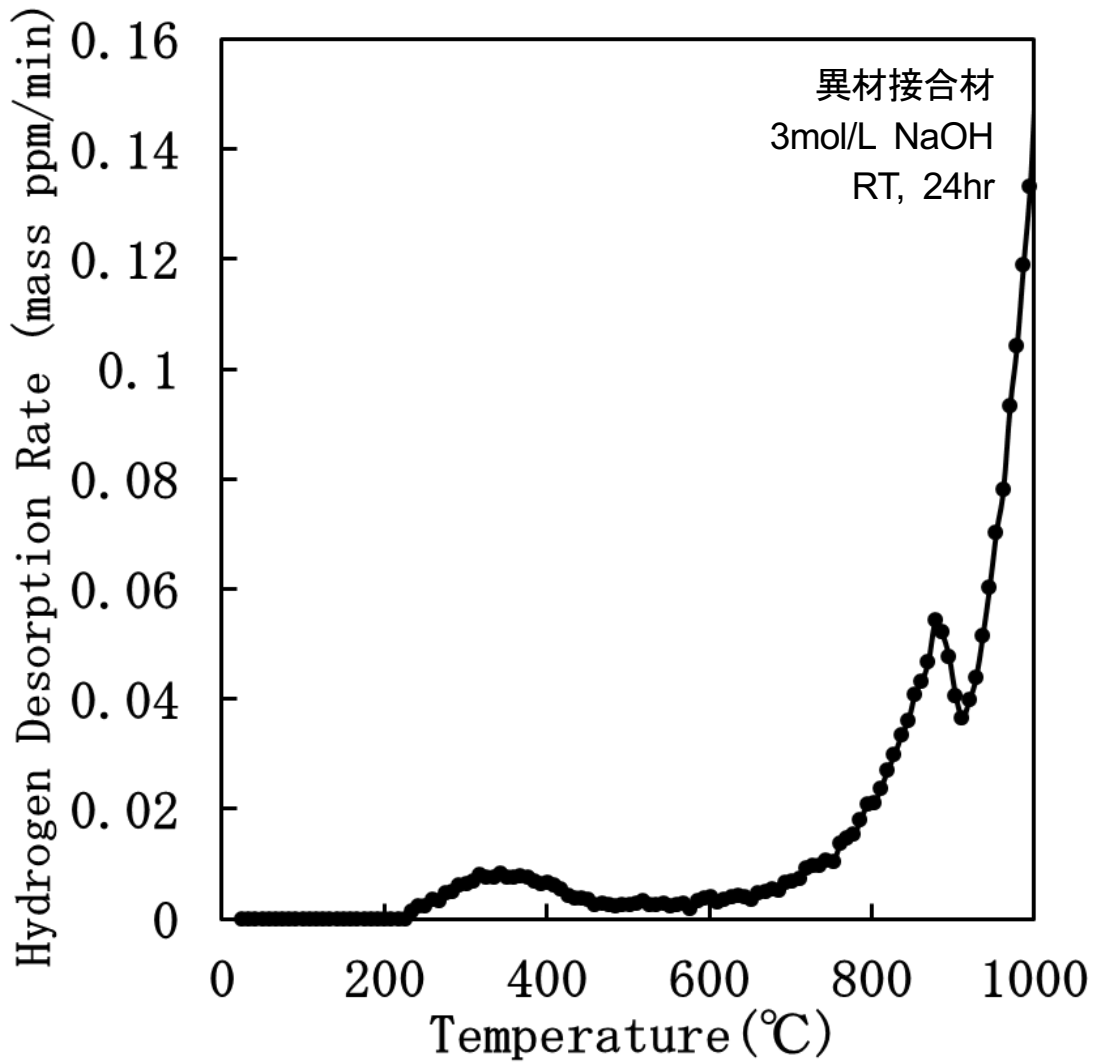


図 3.2.1-11 NaOH 水溶液浸漬後の異材接合材から得られた水素放出曲線  
(3mol/L、24hr、室温)

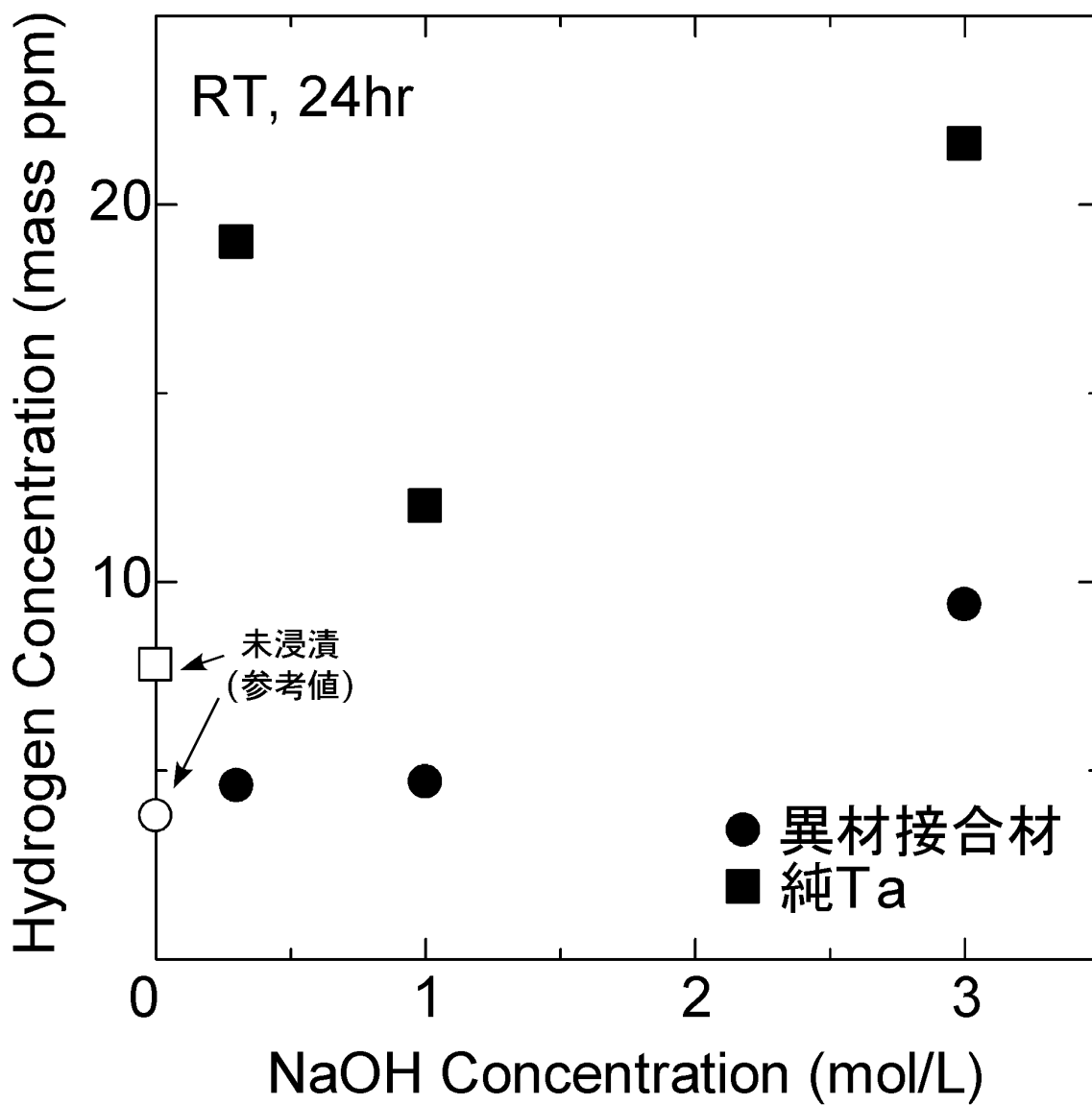


図 3.2.1-12 異材接合材の水素量と NaOH 水溶液濃度との関係 (室温、24hr)

※ 未浸漬材は純 Ta 及び異材接合材いずれも本研究で用いた試料の測定値

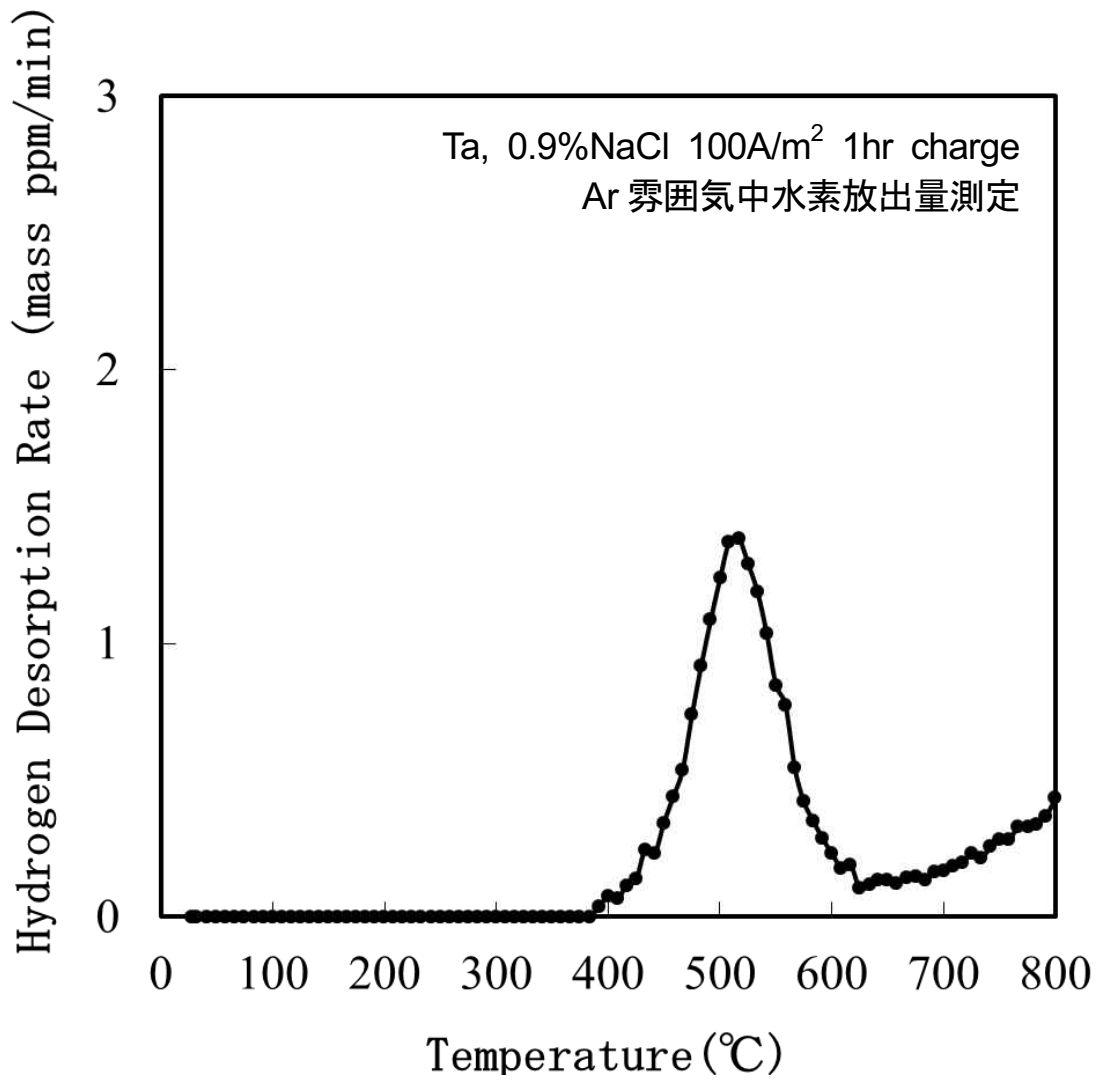


図 3.2.1-13 水素チャージした Ta より得られた Ar 雰囲気下での水素放出曲線  
(0.9%NaCl、100A/m<sup>2</sup>、室温、1hr)

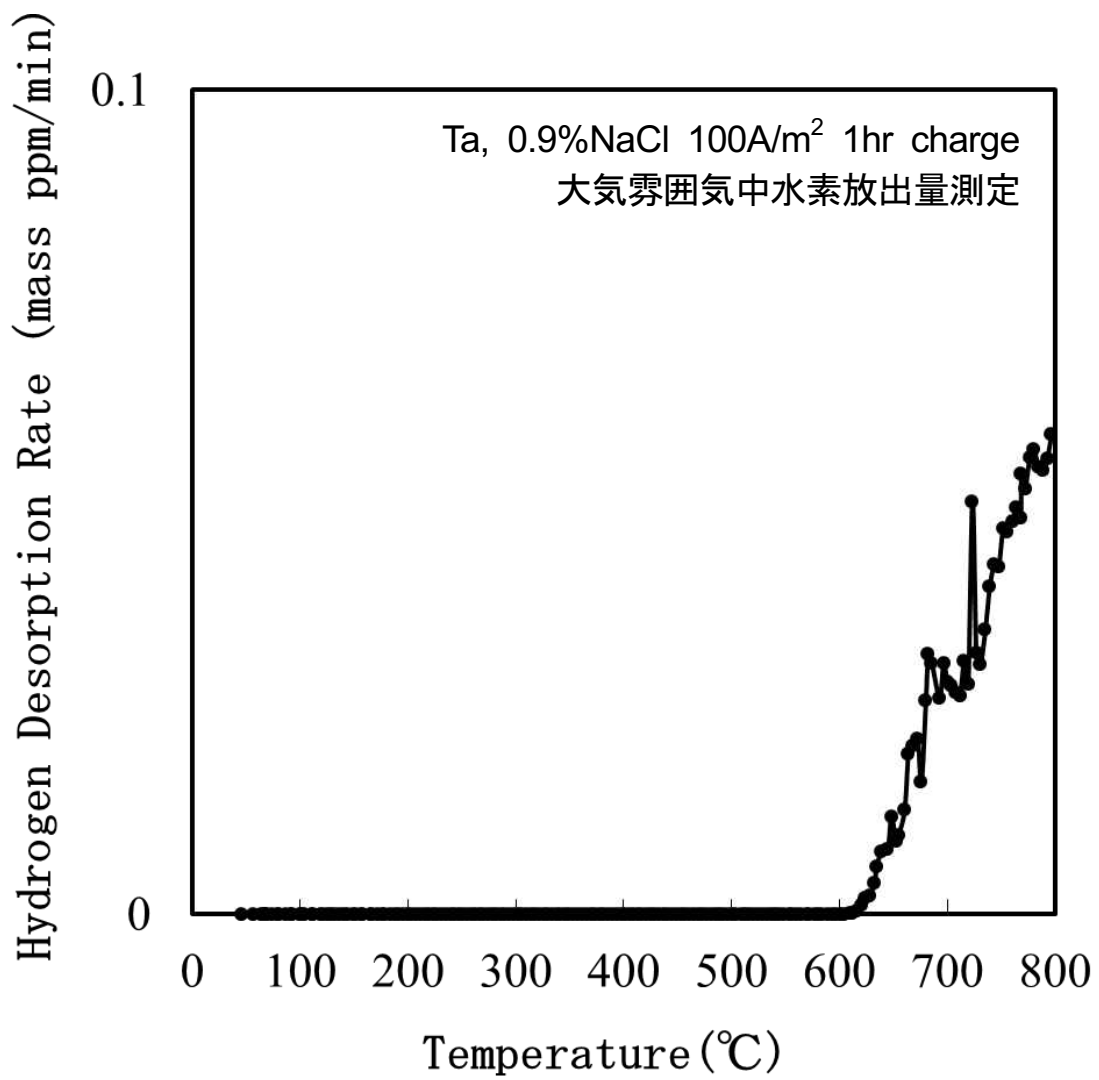


図 3.2.1-14 水素チャージした Ta より得られた大気雰囲気下での水素放出曲線  
(0.9%NaCl、100A/m<sup>2</sup>、室温、1hr)



### 3.2.2 機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験

整備した恒温槽及び引張試験装置の性能を確認するため、3章2節1項(b)で実施した電気化学試験装置を用いて実施した水素チャージにより水素を吸収した Ta について、機械的特性に及ぼす時効の影響を検討するため、大気雰囲気下で熱時効を行った後、引張試験を実施した。

#### (a) 試験方法

試験片は、 $\phi 0.5\text{mm}$  の純 Ta 線材の表面を#600 までエメリー紙で研磨し、アセトンにて脱脂洗浄後、水素チャージ、熱時効、引張試験に供した。未チャージの純 Ta 線材中の水素量は約 1.0 mass ppm であった。水素チャージは3章2節1項(b)で述べた条件(室温、0.9%NaCl 中、 $100\text{A/m}^2$ 、Ta 中水素量を約 80ppm に調製)で実施した。また、比較として未チャージの Ta についても比較として熱時効及び引張試験を実施した。純 Ta 線材は、第2章2節1項で使用したものと同等のニラコ製の純 Ta を使用した。表 3.2.2-1 に Ta 線材の化学組成規格値を、図 3.2.2-1 に線材の外観写真を示す。

熱時効は、恒温槽を用いて  $100^\circ\text{C}$  の大気中にて 12、24、500、1000 及び 2000hr 実施した。

引張試験は、所定の熱時効時間後に、室温の大気中にて整備した引張試験装置を用い、クロスヘッドスピード  $0.5\text{mm/sec}$  (ひずみ速度： $8.33 \times 10^{-4}/\text{s}$  相当) で実施した。引張試験後、試料の破断面及び側面を SEM により観察した。

#### (b) 試験結果

引張試験により得られた各試料の応力-ひずみ線図を図 3.2.2-2 から 13 に示す。水素チャージ材及び未チャージ材いずれの試料も、全ての熱時効時間において応力-ひずみ線図における破断伸びの低下、最大引張強さの変化及び降伏応力の変化はみられなかった。

しかしながら、定性的ではあるが降伏の挙動に熱時効による変化がみられた。未チャージ材ではいずれの時効時間においても、測定される荷重が弾性域を超えると急激な荷重の低下が生じ、明確な上降伏点及び下降伏点が応力-ひずみ線図に現れるのに対し、水素チャージした試料では 1000hr 以上の時効を行うと降伏点以降において荷重がほぼ一定になる領域が現れた。これは、降伏以降の変形挙動が、Ta 中に水素が存在する状況での熱時効により変化していることを示唆すると考えられる。

これらの結果は、本熱時効条件では水素をチャージした Ta が 1000hr 以上の長時間熱時効を受けると降伏挙動の変化が示唆される結果が得られた。この結果は、より長時間の熱時効、あるいは高温の熱時効により顕著な機械的特性の変化が現れる可能性を示唆すると考えられる。

引張試験後の試験片より得られた破断面及び破断面側面の SEM 観察写真を図 3.2.2-13 から 25 に示す。水素チャージの有無や熱時効の有無によらず、いずれの試験片も約 70%以上の断面減少率を示しており、断面減少率の観点においても本熱時効条件では明確な機械的特性の変化を示唆する変化はみられなかった。一方で、破断面形態では水素チャージ材において、未時効材及び時

効材のいずれにおいても引張軸方向に深く谷のように観察される黒いコントラストが観察された。この破断面組織発生原因の詳細は現時点で明らかでは無いが、吸収された水素の局在化による局所的な Ta の機械的特性の変化を示唆している可能性があり、水素チャージ後の Ta における水素の存在状態や存在箇所を評価することがこの破断面形態の解析において重要になると考えられる。

以上の試験結果より、本年度整備した試験装置を用い水素チャージした Ta に対して熱時効試験及び熱時効後の機械的特性の変化を調査することが可能であることが確認された。

表 3.2.2-1 純 Ta の化学組成規格値(%)

元素	C	O	N	H	Nb	Fe	Ti
規格値	<0.03	<0.03	<0.01	<0.0015	<0.10	<0.02	<0.01
元素	W	Si	Ni	Mo	Ta		
規格値	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02	Bal.		

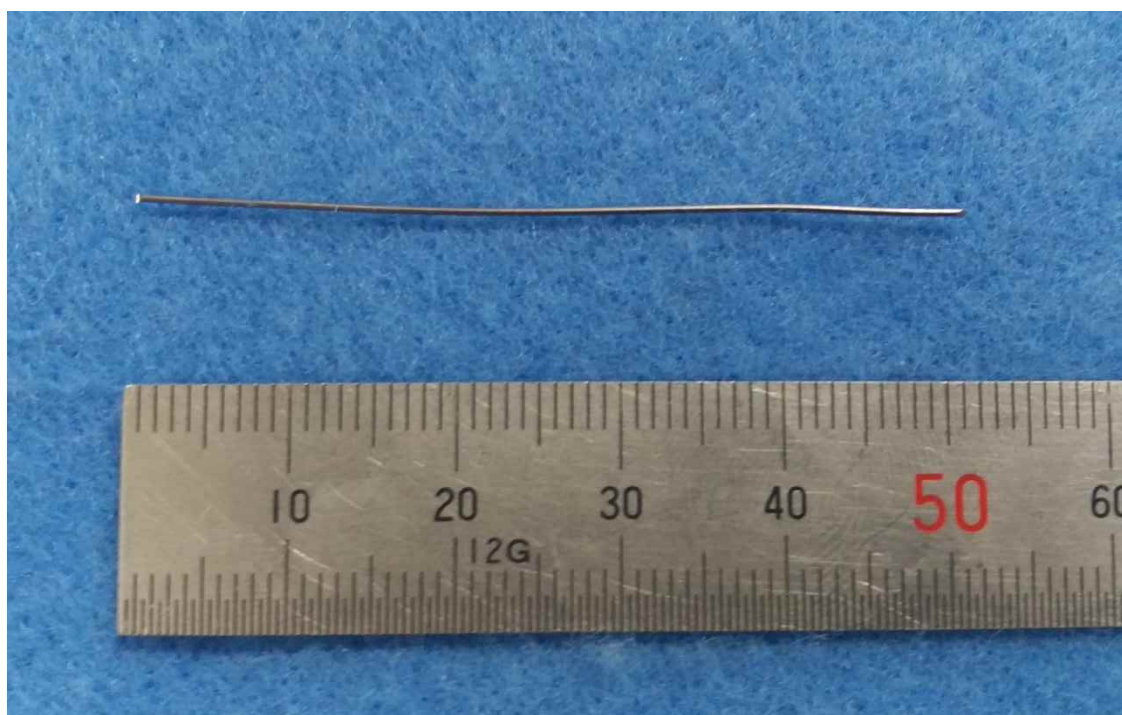


図 3.2.2-1  $\phi 0.5\text{mmTa}$  線材の外観写真

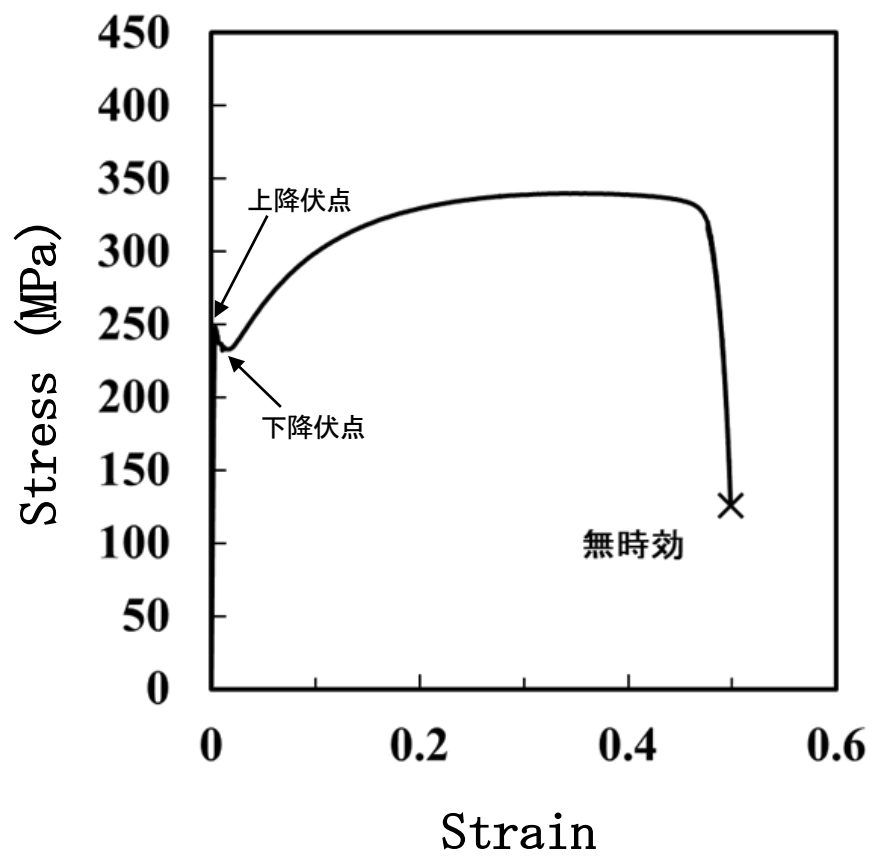


図 3.2.2-2 未チャージ材の応力-ひずみ曲線 (時効前)

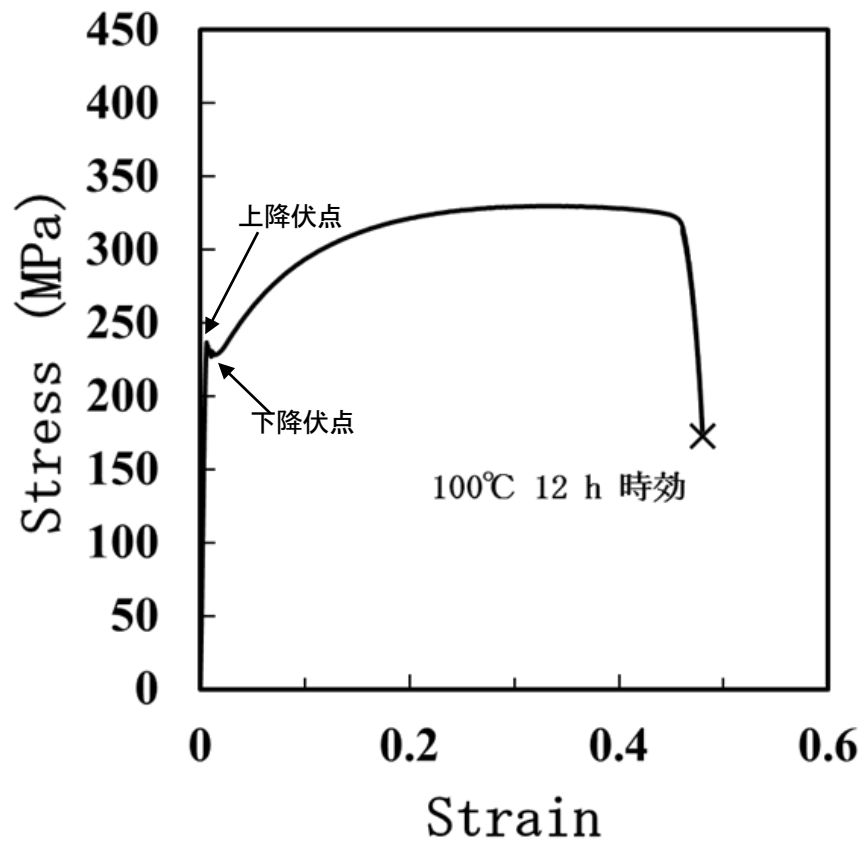


図 3.2.2-3 未チャージ材の応力-ひずみ曲線 (100hr、12hr 時効)

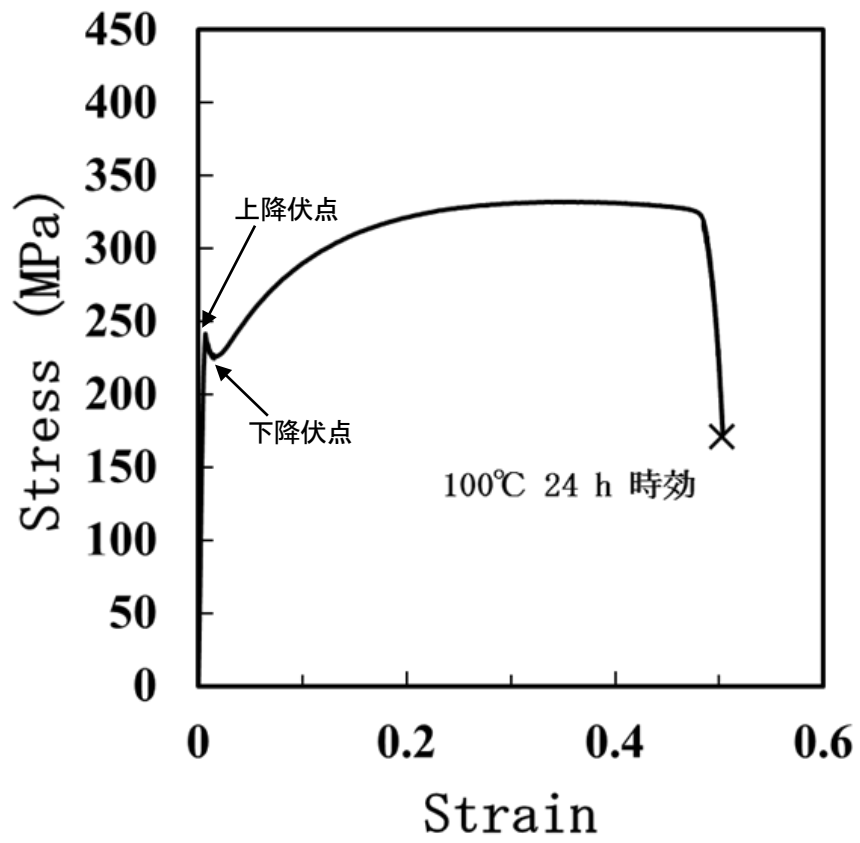


図 3.2.2-4 未チャージ材の応力-ひずみ曲線 (100hr、24hr 時効)

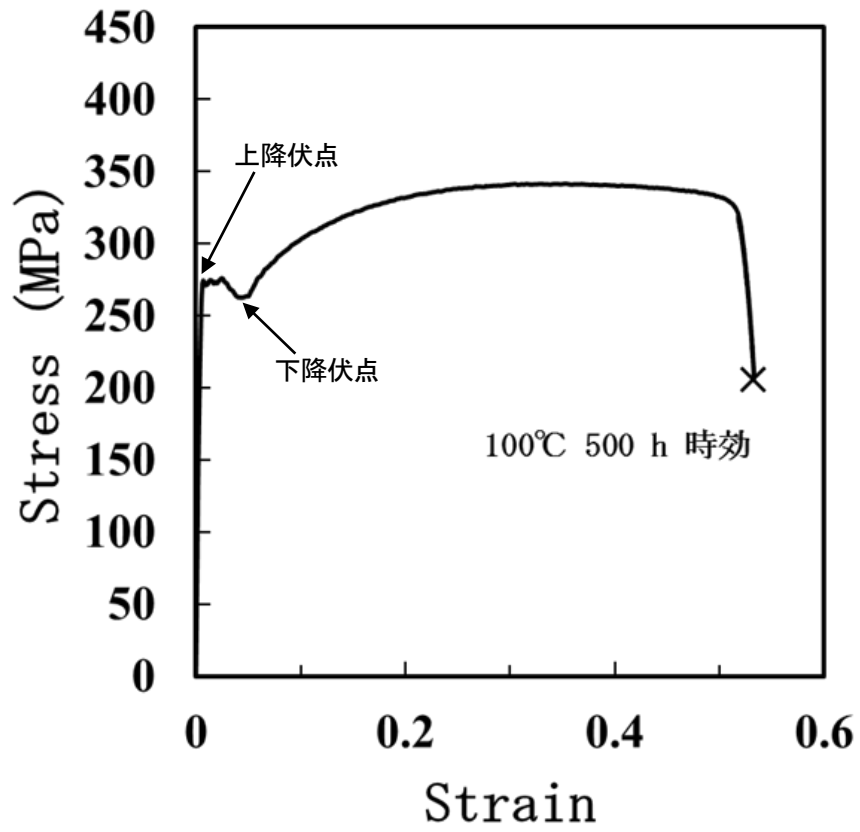


図 3.2.2-5 未チャージ材の応力-ひずみ線図 (100°C、500 hr 時効)

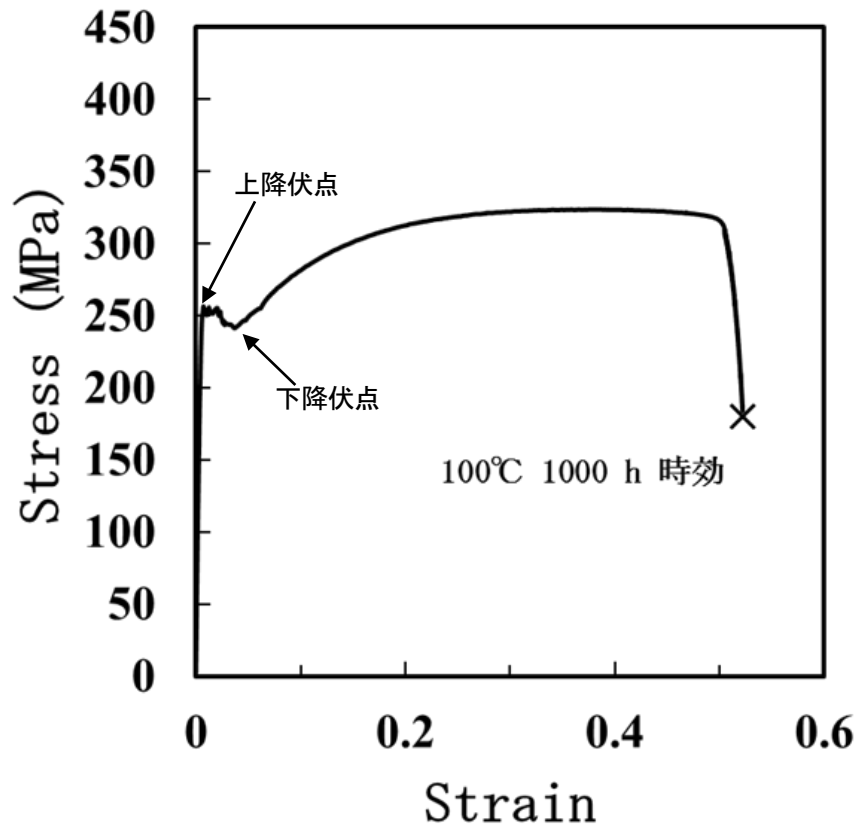


図 3.2.2-6 未チャージ材の応力-ひずみ線図 (100°C、1000 hr 時効)



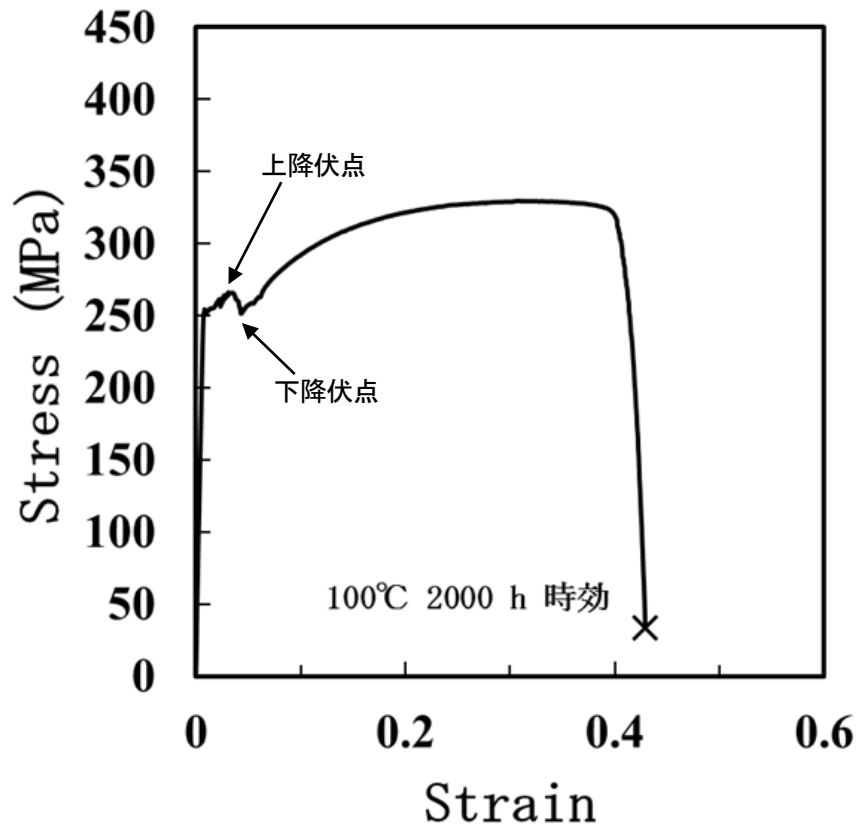


図 3.2.2-7 未チャージ材の応力-ひずみ線図 (100°C、2000 hr 時効)

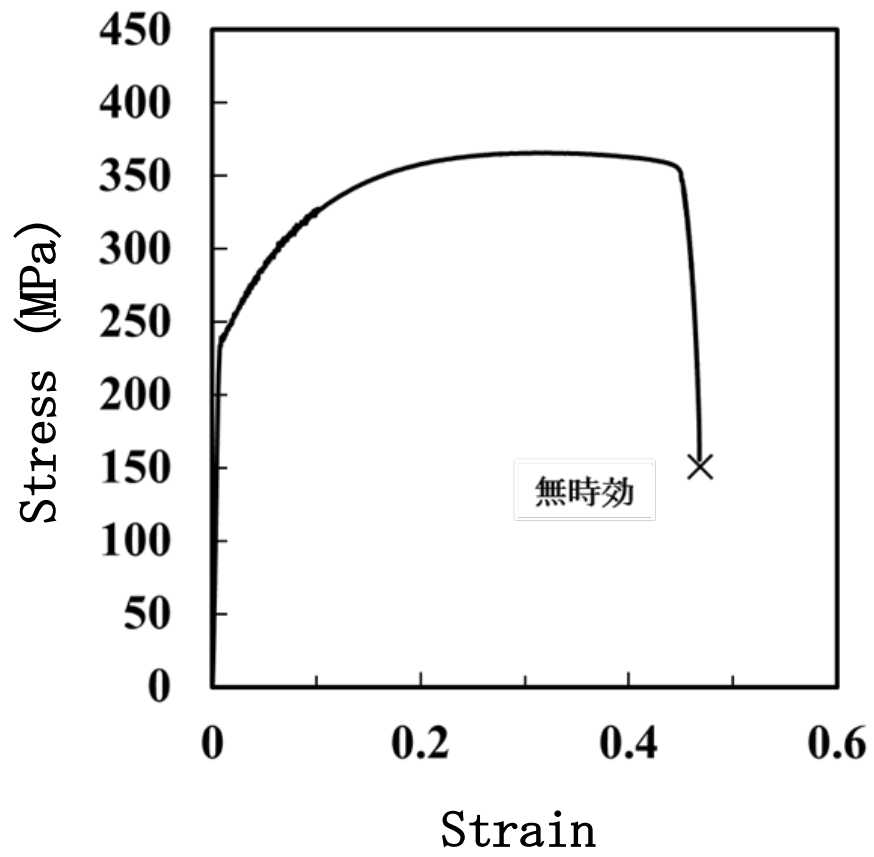


図 3.2.2-8 水素チャージ材の応力-ひずみ線図 (未時効)

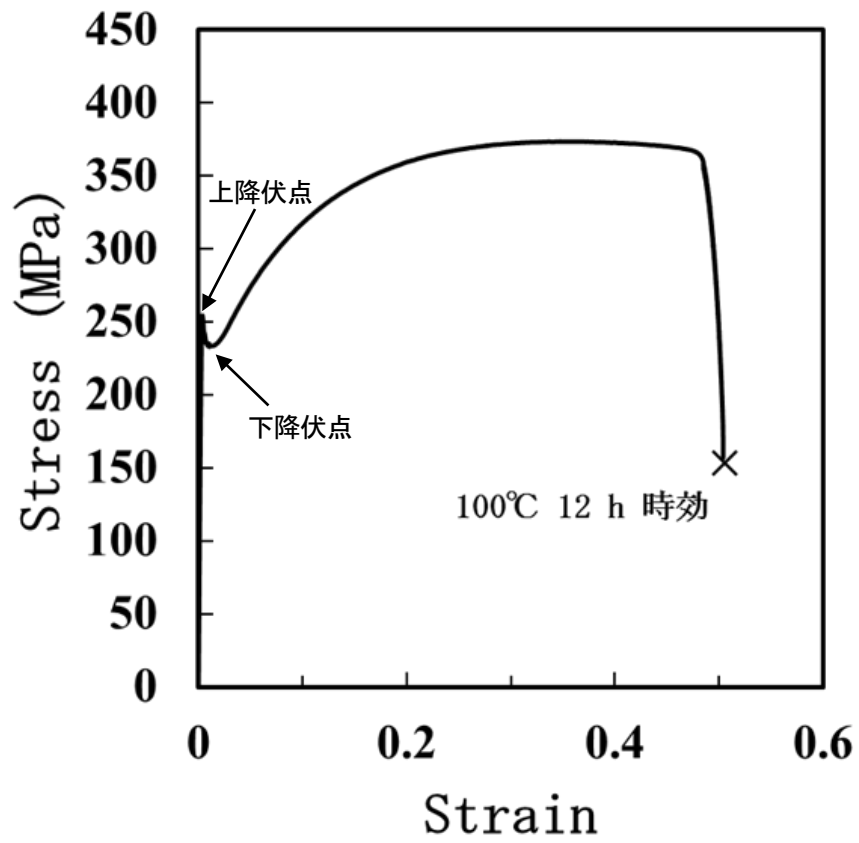


図 3.2.2-9 水素チャージ材の応力-ひずみ線図 (100°C、12 hr 時効)

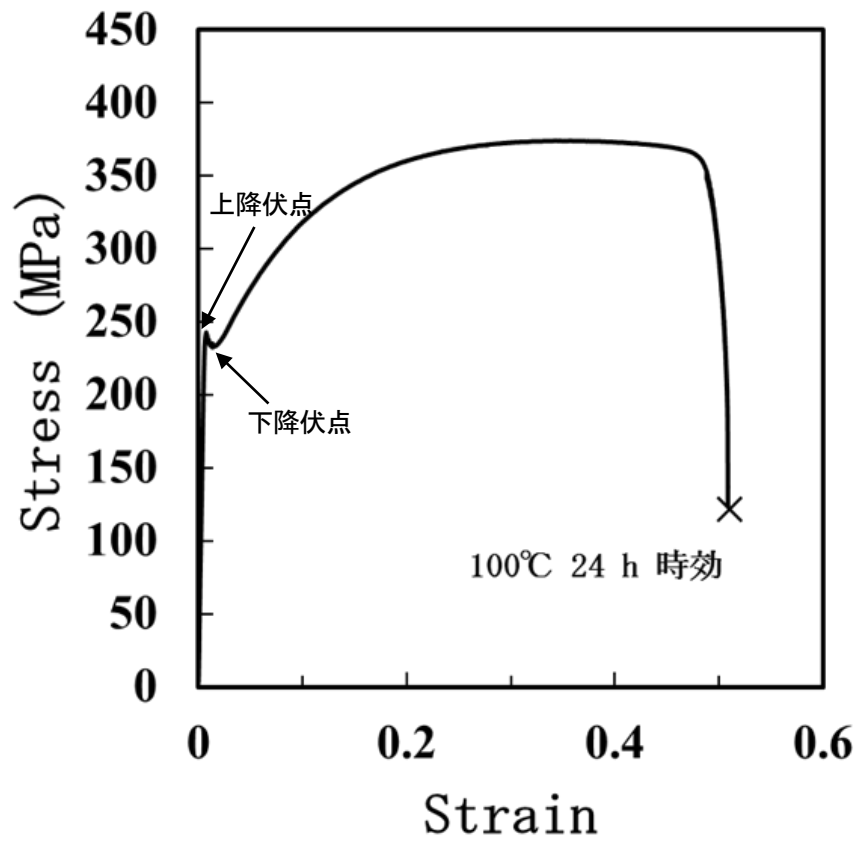


図 3.2.2-10 水素チャージ材の応力-ひずみ線図 (100°C、24 hr 時効)

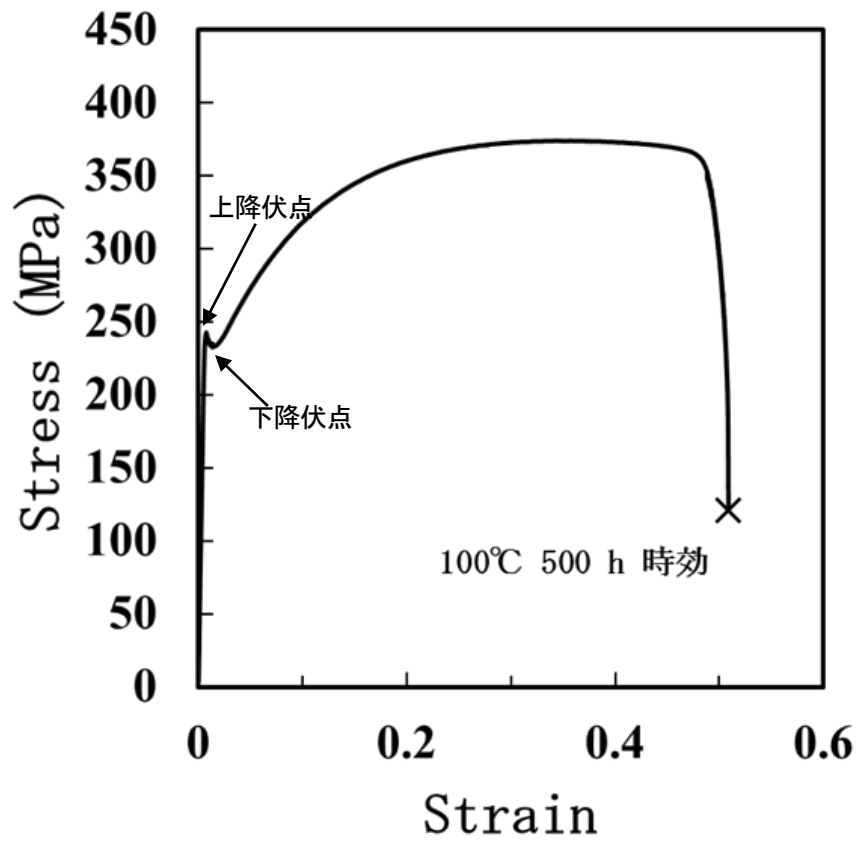


図 3.2.2-11 水素チャージ材の応力-ひずみ線図 (100°C、500 hr 時効)

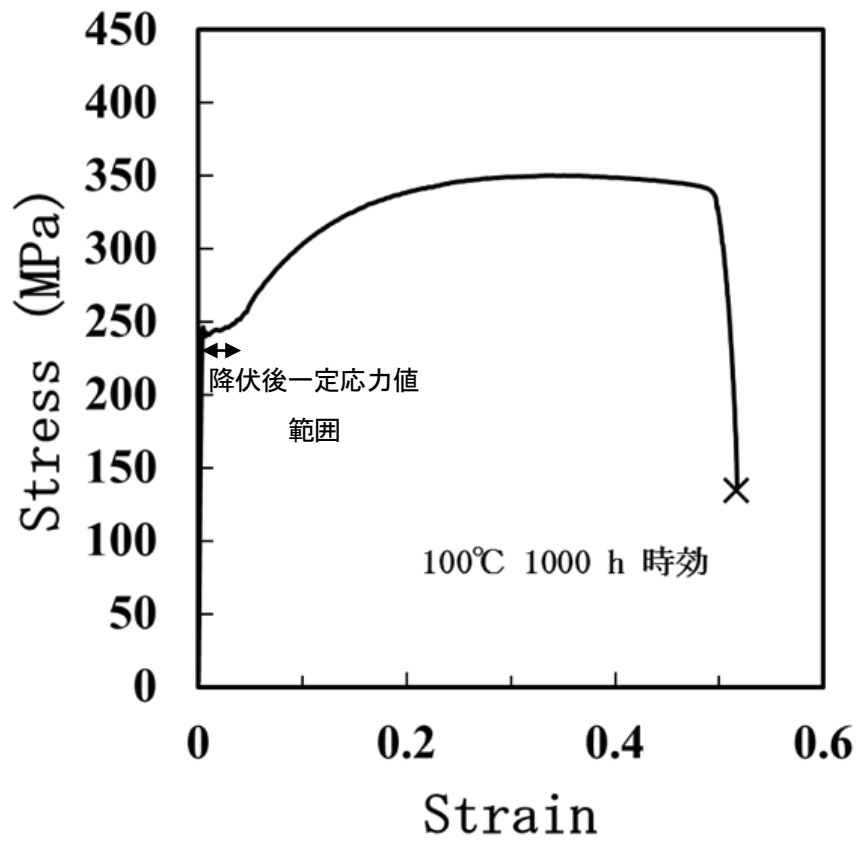


図 3.2.2-12 水素チャージ材の応力-ひずみ線図 (100°C、1000 hr 時効)

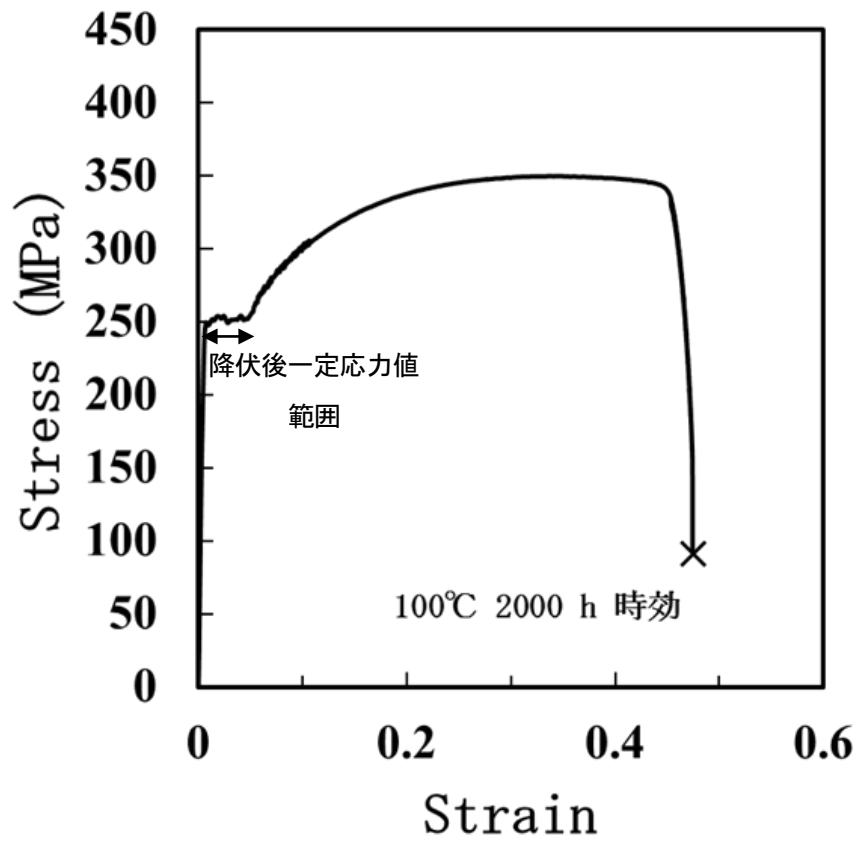


図 3.2.2-13 水素チャージ材の応力-ひずみ線図 (100°C、2000 hr 時効)

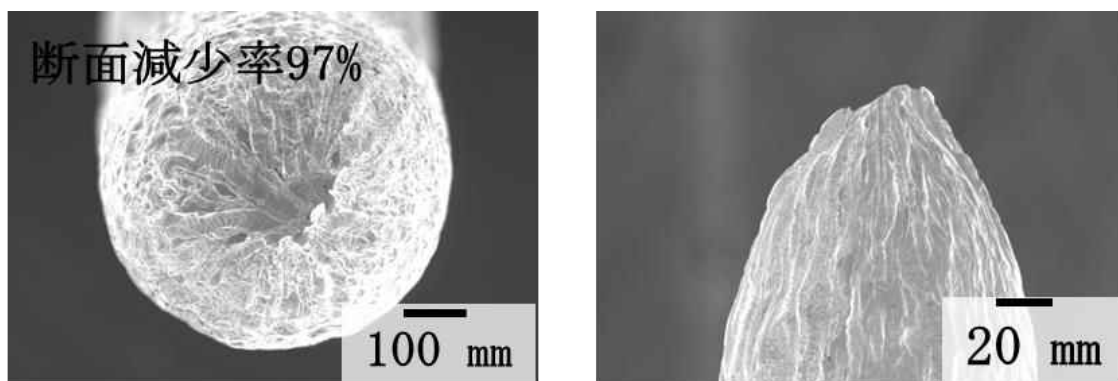


図 3.2.2-14 未チャージ材における引張試験後の破断面及び破断部側面の SEM 写真



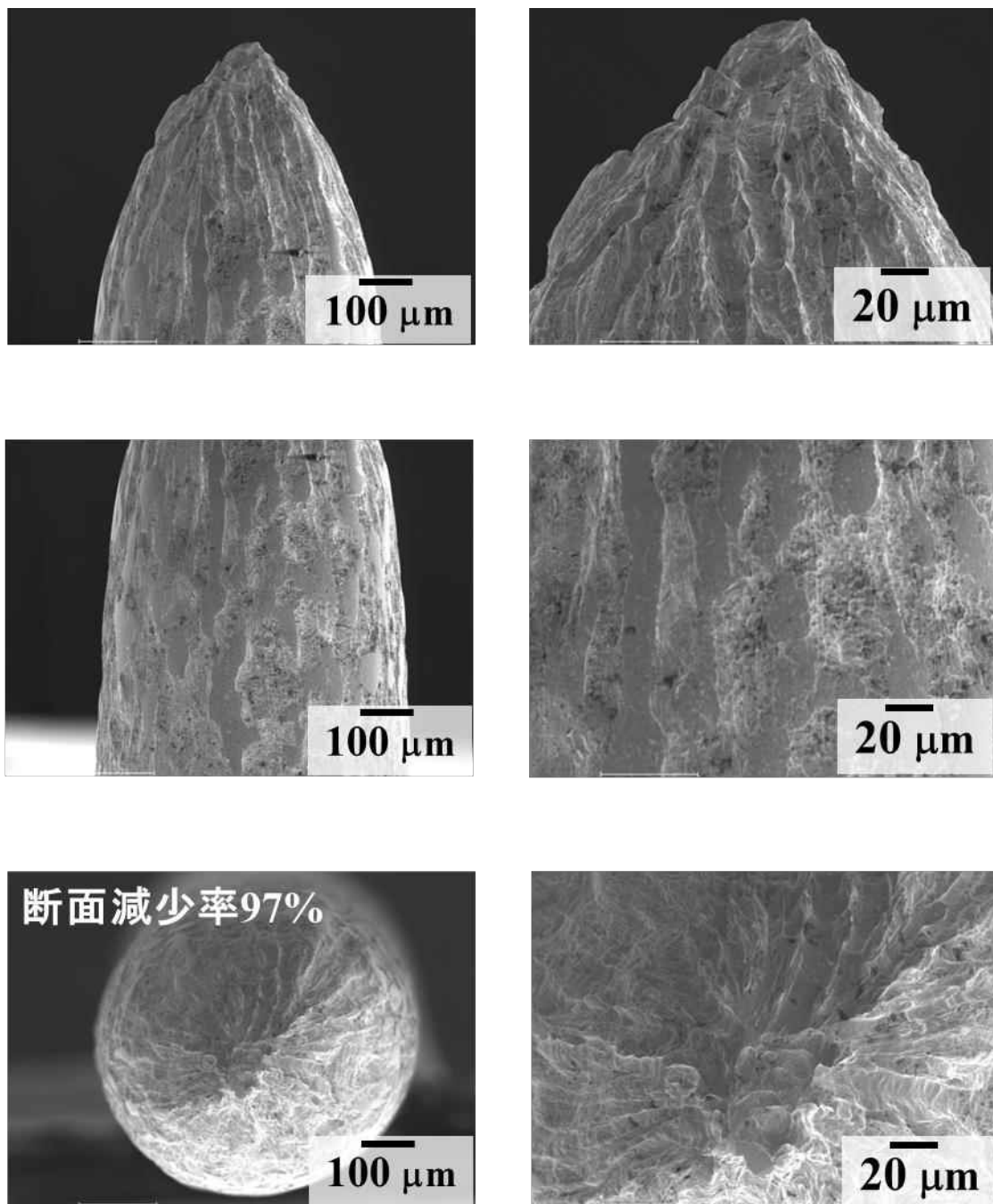


図 3.2.2-15 未チャージ材における引張試験後の破断面及び破断面側面の SEM 写真  
(100°C、12 時間時効)

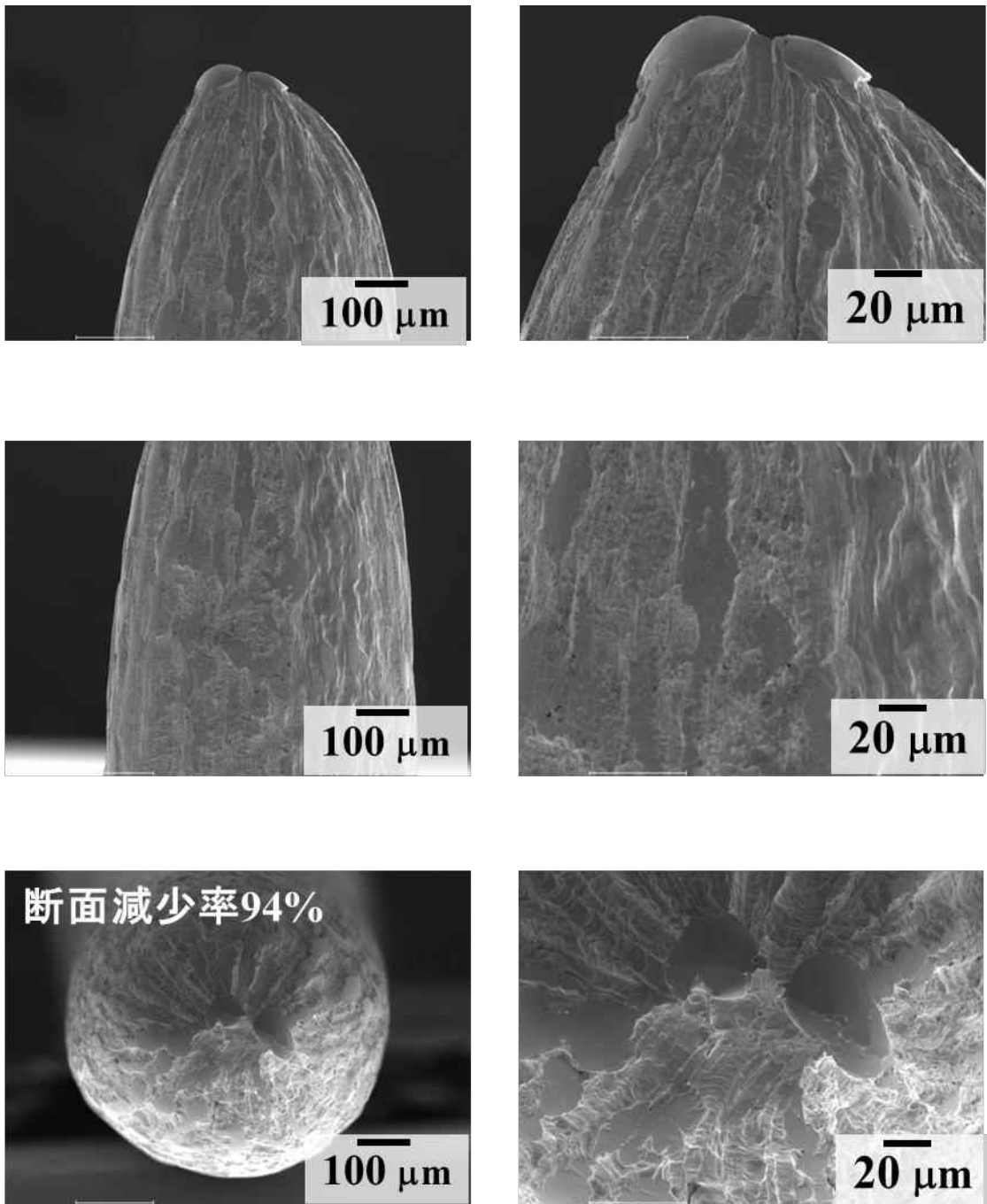


図 3.2.2-16 未チャージ材における引張試験後の破断面及び破断面側面の SEM 写真  
(100°C、24hr 時効)

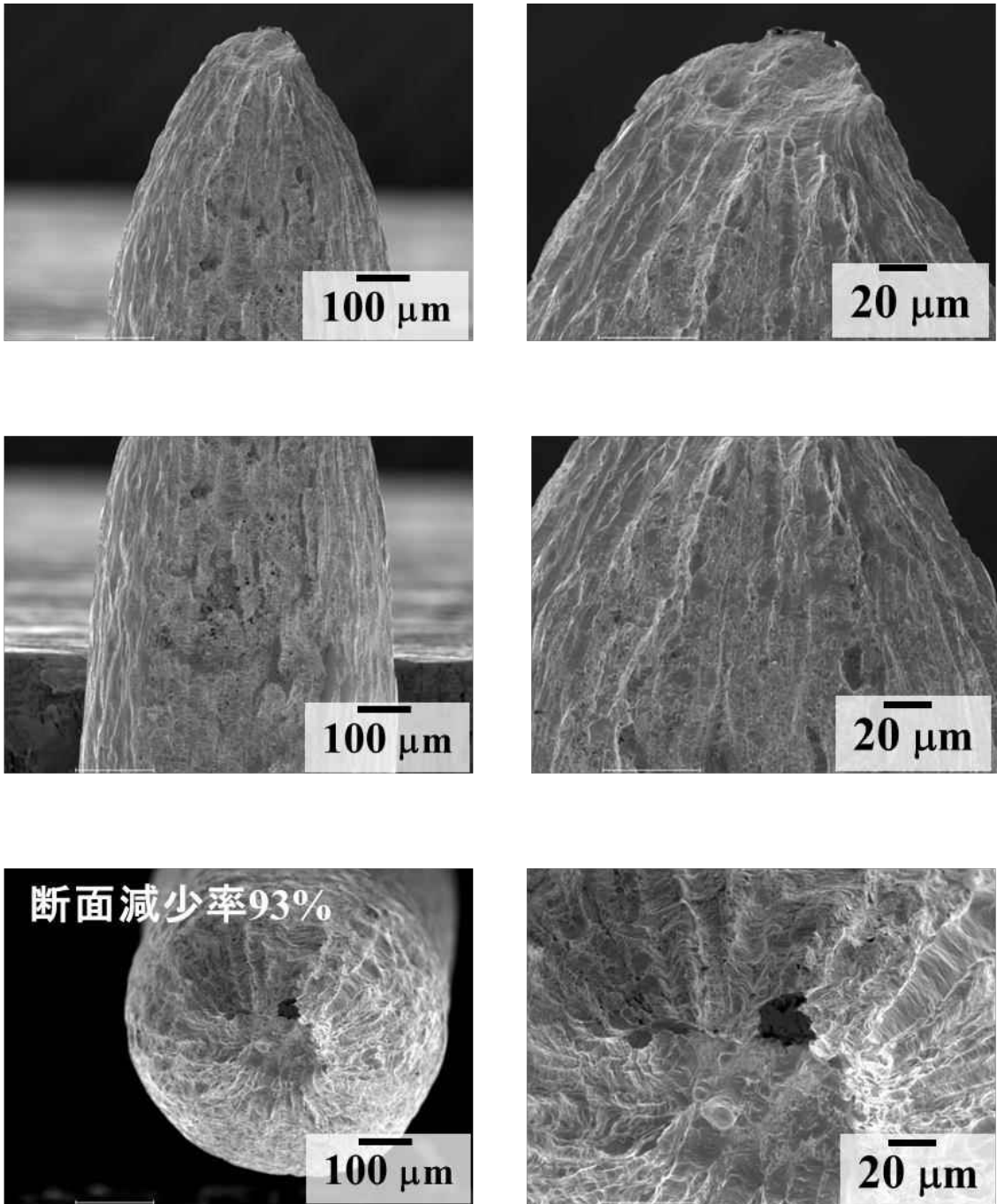


図 3.2.2-17 未チャージ材における引張試験後の破断面及び破断面側面の SEM 写真  
(100°C、500hr 時効)

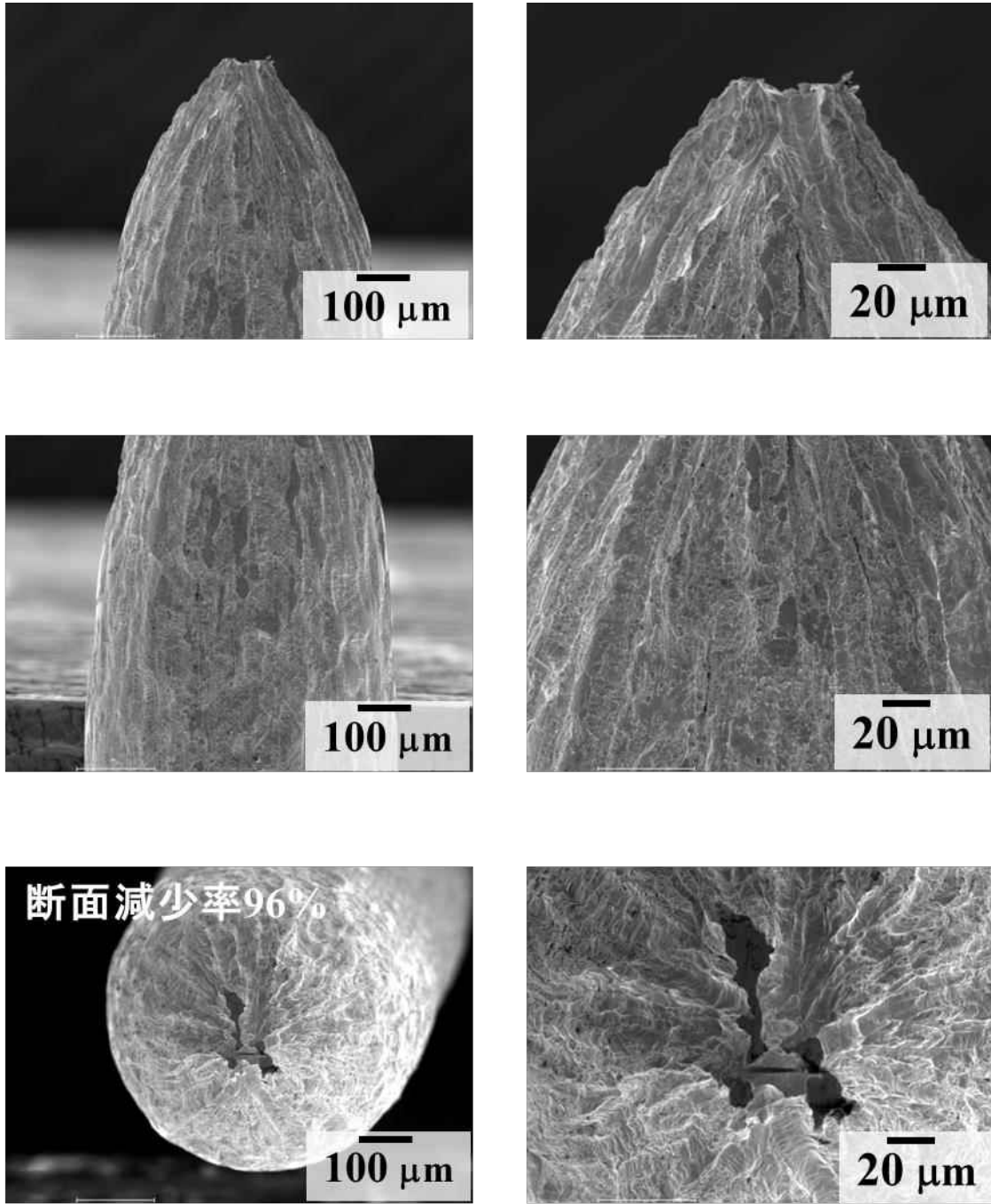


図 3.2.2-18 未チャージ材における引張試験後の破断面及び破断面側面の SEM 写真  
(100°C、1000hr 時効)

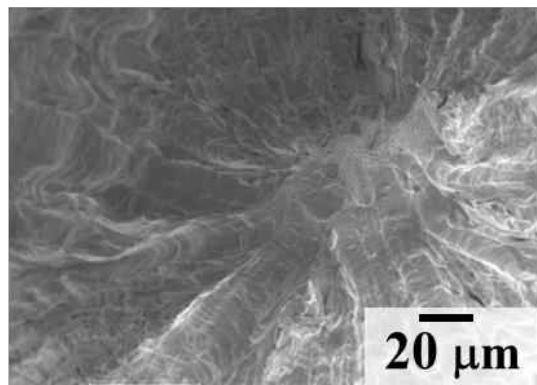
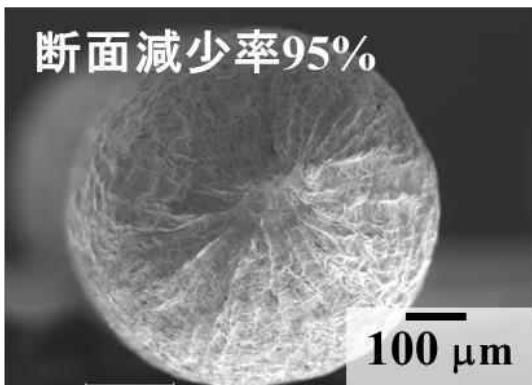
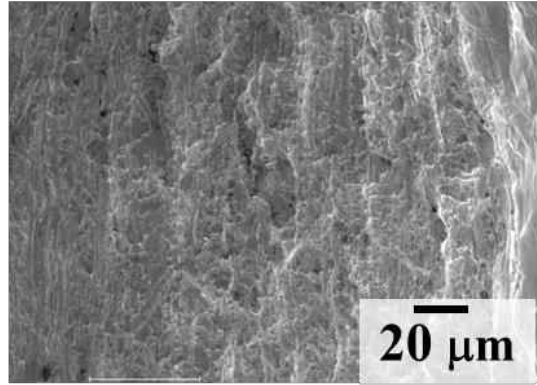
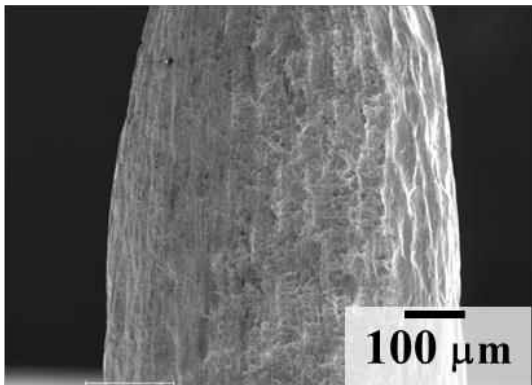
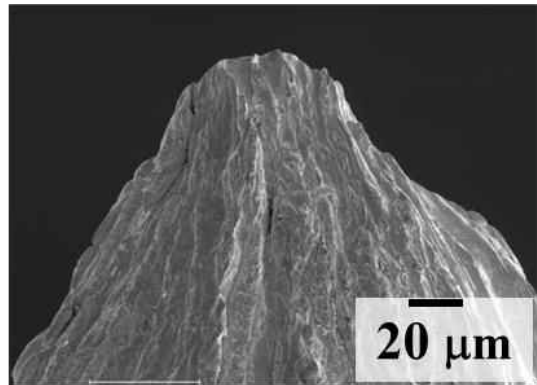
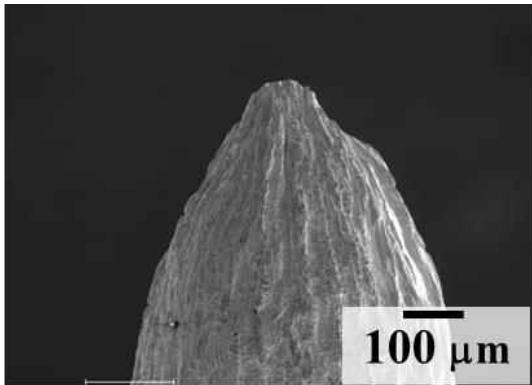


図 3.2.2-19 未チャージ材における引張試験後の破断面及び破断部側面の SEM 写真  
(100°C、2000hr 時効)

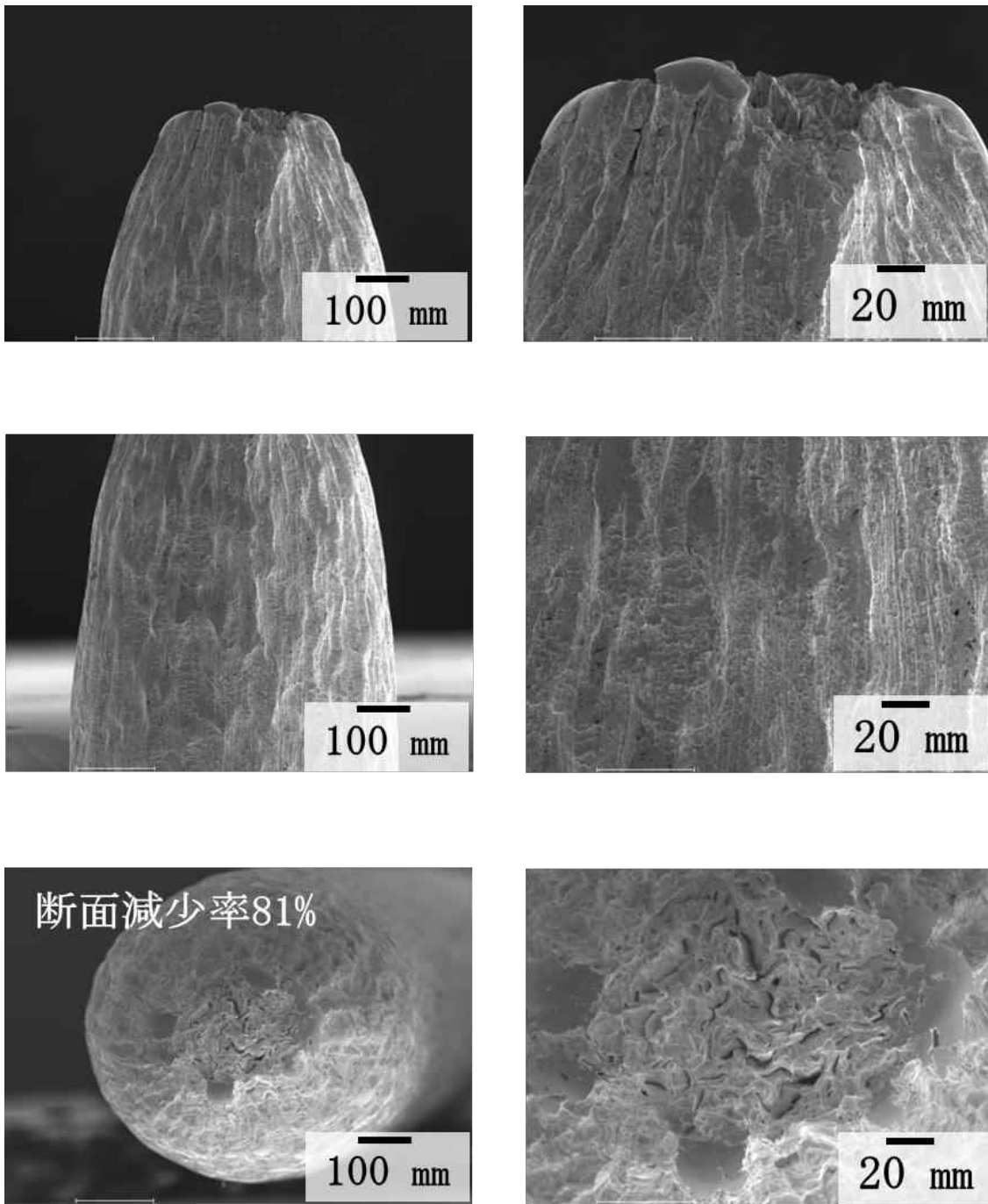


図 3.2.2-20 水素チャージ材における引張試験後の破断面及び破断面側面の SEM 写真  
(未時効)

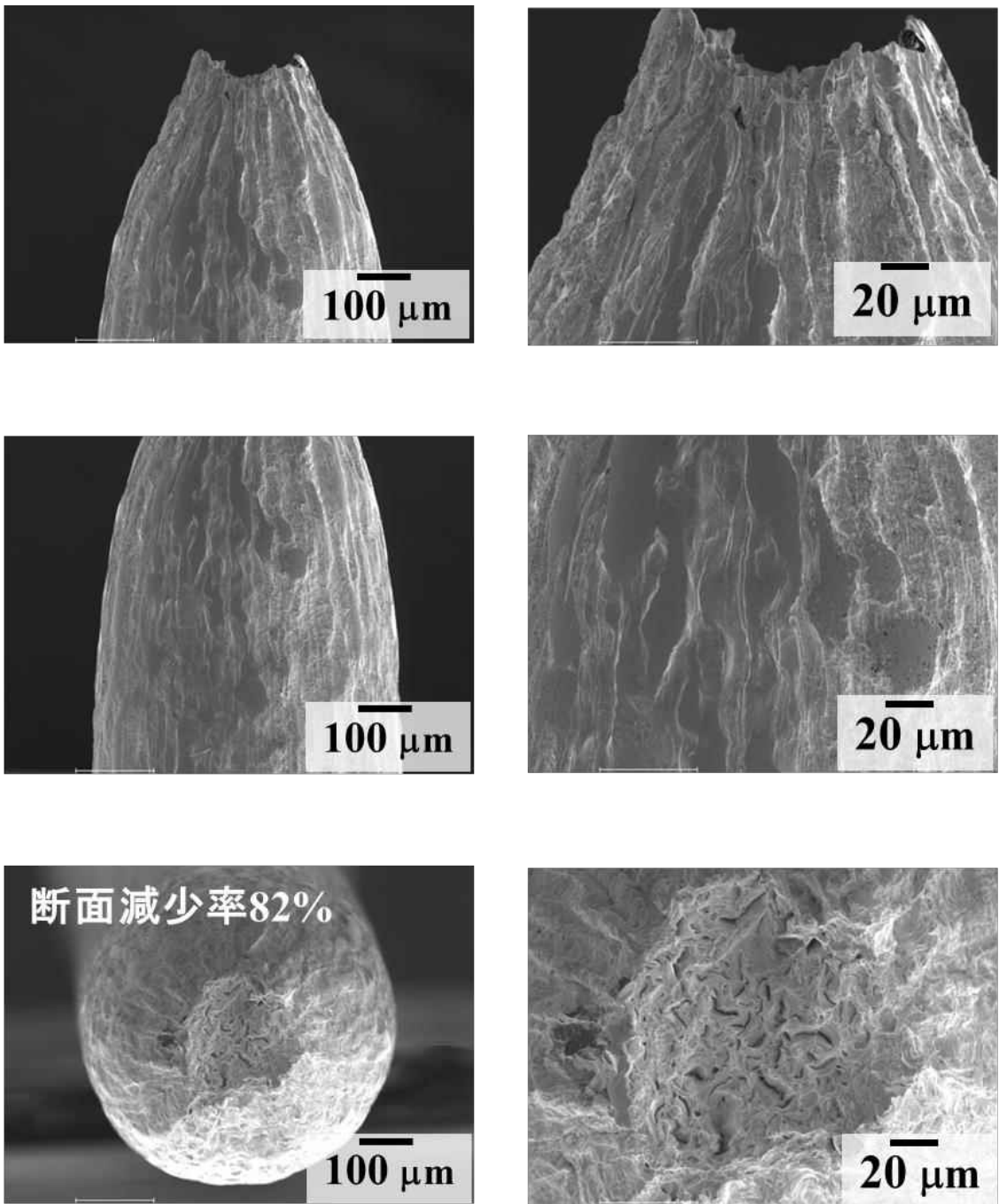


図 3.2.2-21 水素チャージ材における引張試験後の破断面及び破断面側面の SEM 写真  
(100°C、12hr 時効)

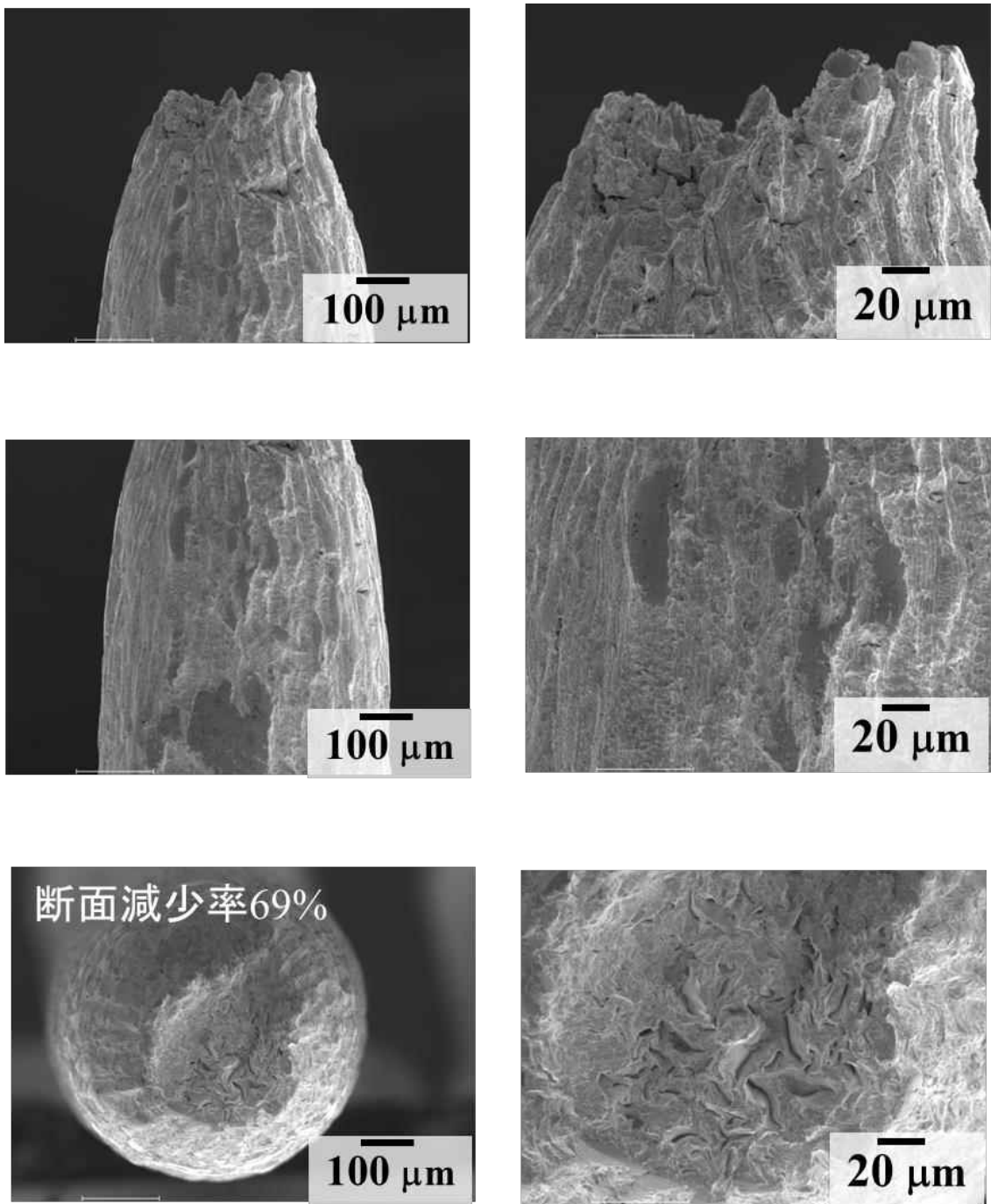


図 3.2.2-22 水素チャージ材における引張試験後の破断面及び破断面側面の SEM 写真  
(100°C、24hr 時効)



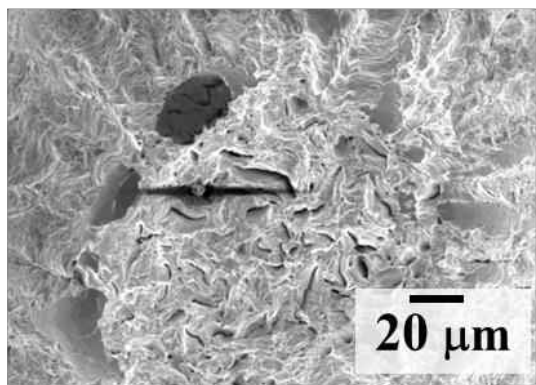
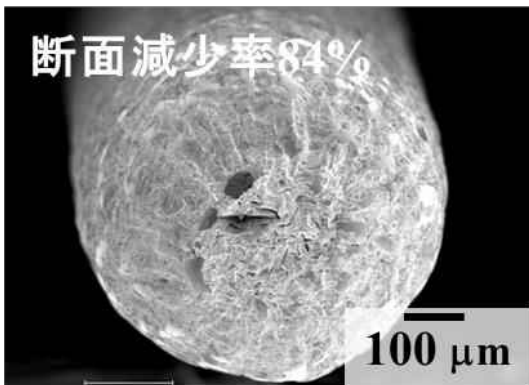
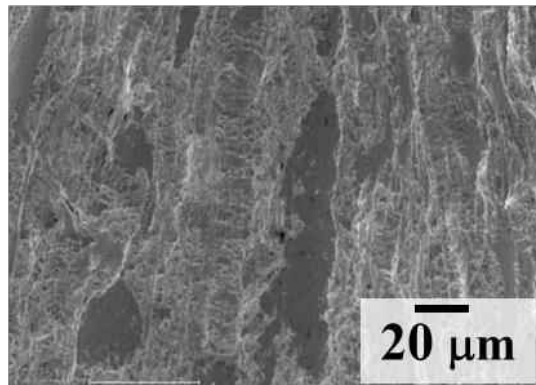
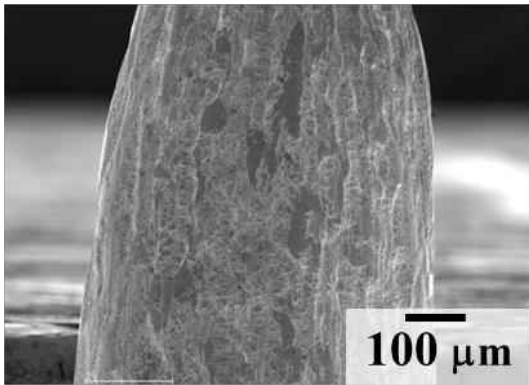
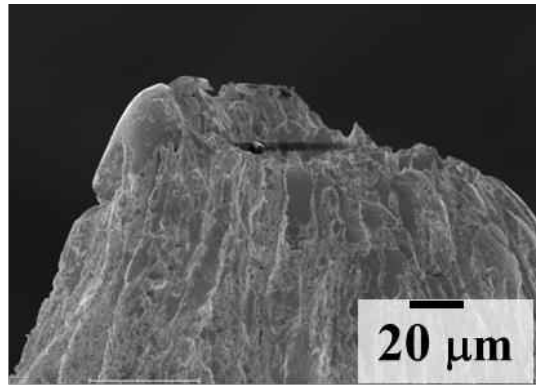
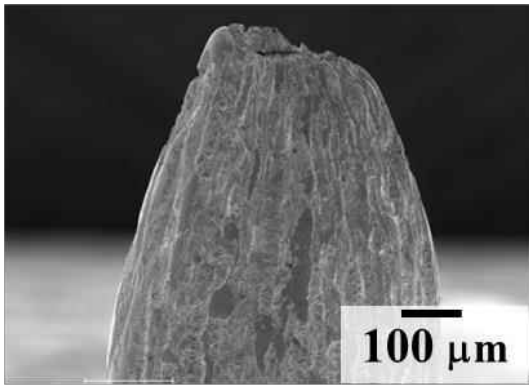


図 3.2.2-23 水素チャージ材における引張試験後の破断面及び破断面側面の SEM 写真  
(100°C、500hr 時効)

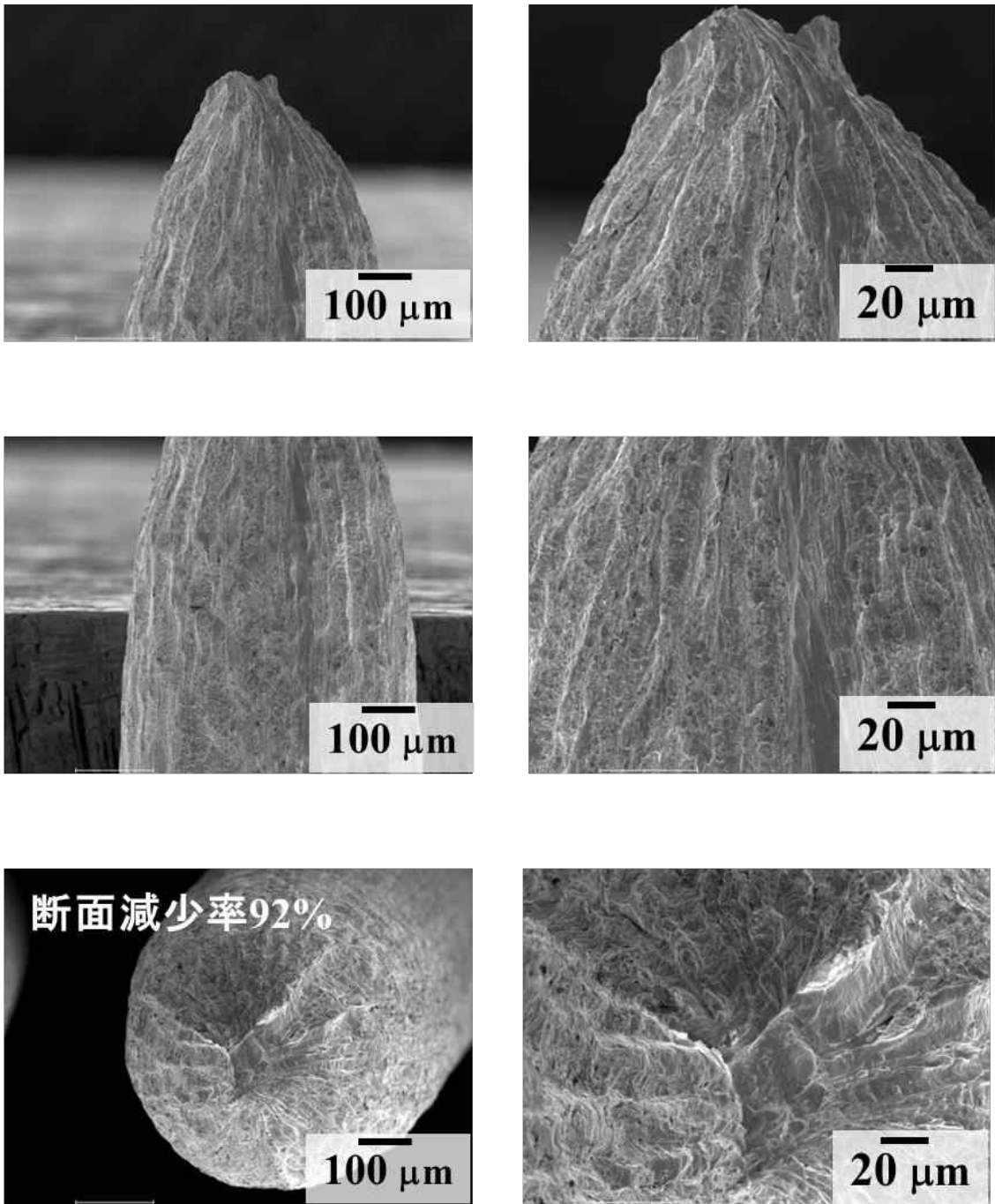


図 3.2.2-24 水素チャージ材における引張試験後の破断面及び破断面側面の SEM 写真  
(100°C、1000hr 時効)

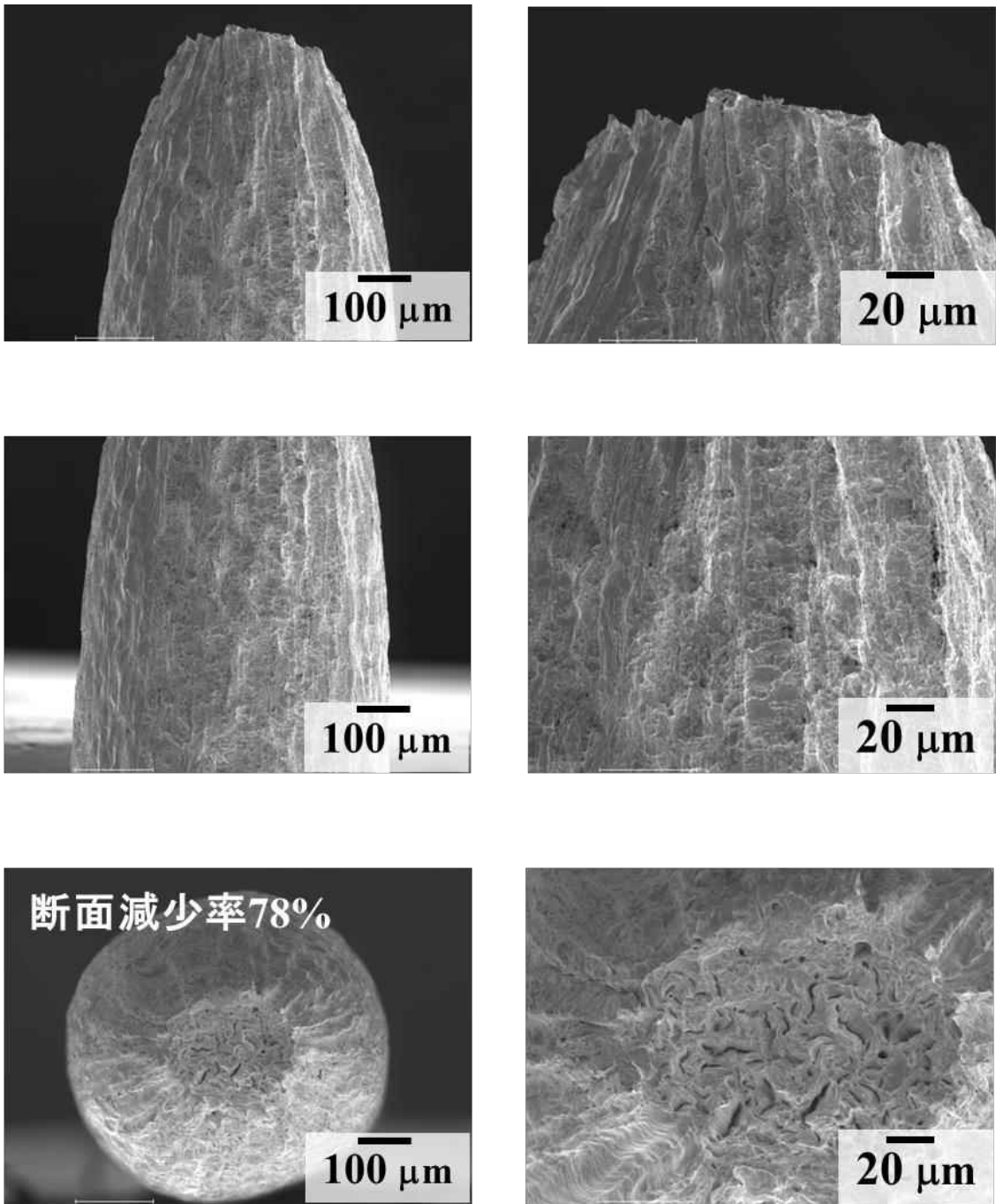


図 3.2.2-25 水素チャージ材における引張試験後の破断面及び破断面側面の SEM 写真  
(100°C、2000hr 時効)

### 3.3 まとめ

本研究では、アルカリ溶液中におけるタンタル (Ta) の水素吸収挙動と、水素吸収後の時効による機械的特性への影響を明らかにするため、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液中での Ta の水素吸収挙動について、浸漬条件と吸収水素量との関係を分析調査し、水素吸収した後の時効効果による機械的特性への影響を明らかにするための試験を実施するための試験装置を整備し、整備した試験装置の性能確認試験として、水素吸収量測定試験及び機械的特性に及ぼす時効の影響評価試験を実施し、本年度整備した装置は水素吸収量の評価及び水素吸収した後の時効効果による機械的特性への影響を調査することが可能である事を確認した。

#### 4. 水素ぜい化に関する調査

金属中に吸収された水素が、機械的特性に及ぼす影響に関する検討を行う際に資すると考えられるため、日本鉄鋼協会第174回秋期講演大会において開催された「水素脆化の基本要因と特性評価研究会 中間報告会」シンポジウムを聴講（日本金属学会秋の大会での相互聴講）した。

本シンポジウムで発表された金属材料は、その多くが高張力鋼を中心とする鉄鋼材料をターゲットとしていたが、金属中に固溶した水素が機械的特性に与える影響に関する研究を取り上げており、本研究で着目している Ta は水素の固溶限が大きく、固溶水素が水素ぜい化に大きな影響を与えると推測されるため聴講による情報収集の意義は大きいと考えられた。以下に、特に本研究に関する検討に資すると考えられる報告について、その概要を述べる。

初めに、早稲田大学の南雲氏による基調講演が行われた。その中で、従来の水素ぜい化研究では、水素ぜい化発生のしきい水素量 ( $H_c$ ) が重要であるというのが共通認識であった。しかしながら、水素の金属の機械的特性への影響に関する理解が進につれて、材料の水素ぜい化に対する耐性を検討する場合、重要なのは環境から侵入する水素量 ( $H_E$ ) と  $H_c$  との比が重要であり、環境から侵入する水素量を精度良く評価する必要があることが示された。また、金属の水素ぜい化量（延性低下、疲労寿命低下等）は  $H_E$  だけで決まるものではなく、水素が金属中に存在する状況でどのようなひずみ履歴や熱履歴を受けることで、空孔などの欠陥が増加することでも影響を受けることが紹介された。

次に、金属中に存在する水素と空孔との相互作用を調査するために有用な手法として、陽電子消滅寿命 (PAL) 測定が、鹿児島大学の佐藤氏から紹介された。この報告の中で、ひずみ取り焼鈍を施して水素を吸収させた純鉄に、電子線照射により空孔欠陥を導入した後、焼鈍した純鉄における PAL を測定した結果、焼鈍温度とともに PAL が増加し空孔の密度と大きさが測定可能である事が示された。また、この測定を活用することで、空孔欠陥中に捕獲される水素量も評価可能である事が示された。

また、金属中における水素の存在状態を調査する手法として広く用いられている、昇温脱離解析 (TDS) の測定値と計算機シミュレーションとを活用することによる、水素のトラップサイト解析法について、大同大学の土田氏より紹介された。TDS スペクトルは、温度に対する水素の放出速度として得られる。水素は様々なサイトにトラップされるため、測定データとしては1つのピークに見えるデータの中に、異なるトラップサイトからの放出を示す信号が重なっている事が多く、これらを分離して解析することができれば、金属の水素ぜい化メカニズムの理解が進むはずである。紹介事例では、試験で得られた TDS スペクトルをガウス分布関数として分離解析を行い、次に計算機シミュレーションにより分離した各ピークの再現を行うことで、トラップされた水素のエネルギーやトラップサイト密度を評価可能である事が示された。

これらの報告より、本研究でターゲットとしているアルカリ環境で水素を吸収したタンタルあるいは異材接合継手の、水素が及ぼす機械的特性への影響について、水素吸収時のひずみあるいは熱履歴を考慮すると、実機環境に即した水素ぜい化挙動が検討できると考えられる。また、吸

収された水素の存在状態や水素ぜい化メカニズムについて、水素吸収による空孔欠陥の増加解析や TDS を用いたトラップサイト解析が有用であることが考えられる。

## 5. 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、原子力機構の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。表 5-1 に専門部会委員の氏名及び所属を示す。

平成 29 年 10 月 30 日に開催した第 19 回の専門部会においては、以下のような講評を得た。

- 従来の検討の結果残った課題として保守時の NaOH による Ta への影響に絞っている説明となっているが、従来の検討に関する概要、実機の使用条件、想定している劣化シナリオそしてこれらを踏まえた上での研究のターゲットを整理して説明してほしい。
- 初年度なので、どのようなシナリオで壊れるかをよく検討したうえで研究計画を立てるべきである。今の計画では Ta が壊れるとのシナリオになっているが、異材接合継手は相当高い塑性加工が加わっていること、異材接合継手には欠陥が存在しそこからき裂が伸びて壊れる可能性も考えられるので、それらを評価する試験も考える必要があるように思われる。あるいは既に過去に行われているのであればその説明が必要であろう。

平成 30 年 1 月 30 日に開催した第 20 回の専門部会においては、以下のような講評を得た。

- 異材接合継手の採用に向けて過去に実施された試験の結果、残った問題を提示することで、課題や議論への焦点の宛て方は今回の報告ではっきりしたと思われる。
- 本年度の報告では主として Ta の特性を評価しているが、実機は Zr、Ta 及び SUS の継手構造であるので、最終的にはこの形状を考慮し研究をまとめていくことが必要になるだろう。また、FP や放射線影響が大きい小さいかをある程度知見として持つておく必要があるのでは無いかと考えている。
- 本研究で異材接合継手に対して NaOH 環境という今までの知見には無い環境を対象とした時、特に Ta は NaOH 中で水素をよく吸収し、その影響が大きいと想定されるところが着眼点だと理解している。まず Ta の水素ぜい化挙動を押さえた上で、異材接合継手として考えた時に影響がどうなるのかというシナリオが説明できると良いと考えている。

表 5-1 再処理施設経年変化研究専門部会委員の氏名及び所属（敬称略）

	名 前	所 属
主査	鈴木 雅秀	長岡技術科学大学 教授 大学院工学研究科 原子力システム安全工学専攻
委員	石丸 裕	大阪大学 特任教授 大学院工学研究科 ビジネスエンジニアリング専攻
委員	藤本 慎司	大阪大学 教授 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻
委員	渡邊 豊	東北大学 教授 大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻
委員	黒崎 健	大阪大学 准教授 大学院工学研究科 環境・エネルギー工学専攻



## 6. あとがき

本事業では、商用再処理施設で使用される各種耐硝酸材料のうち異材接合継ぎ手を構成するタンタル (Ta) について、点検・補修作業の際にアルカリ溶液 (水酸化ナトリウム水溶液) 及び硝酸を用いて行われると想定される除染作業の影響を受けて経年劣化事象 (腐食及び水素ぜい化) が生じることが懸念されることから、同作業が Ta 製機器の耐食性及び機械的特性低下に及ぼす影響に関する最新技術的知見を収集・蓄積することを目的として実施した。

腐食に関する試験研究では、Ta がアルカリ溶液にさらされたのちに沸騰硝酸溶液中で使用される場合に、この環境変化が及ぼす Ta の耐食性への影響を明らかにするため、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液中でアルカリ腐食した条件での Ta の表面皮膜の性状及びそれが水素吸収に与える影響を分析し、アルカリ環境の表面皮膜への影響を調べる。次いで、アルカリ腐食後に実機環境を模擬した硝酸溶液中での腐食試験や電気化学特性試験を行い、アルカリ腐食に及ぼす影響を確認する試験を実施する。平成 29 年度は、上記内容を完遂するための試験装置を整備するとともに、性能確認試験として腐食試験、電気化学特性試験及び表面皮膜確認試験を実施した。結果を以下に記す。

- ・ 腐食に関する試験研究のための試験装置の整備として、腐食試験装置、表面皮膜反応解析装置 (電気化学インピーダンス試験装置)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、金属断面微細加工装置及び金属表面コーティング装置を整備した。
- ・ 腐食試験では、腐食試験装置の性能確認試験として、Ta を用いて、NaOH 水溶液濃度、試験時間及び温度をパラメータとした NaOH 水溶液中の腐食試験を実施した。その結果、Ta の腐食速度は NaOH 水溶液の濃度とともに増加した。一方 6mol/L の NaOH 水溶液の場合には浸漬時間の増加とともに腐食速度が減少した。これらの結果から、Ta は NaOH 水溶液浸漬により腐食が発生するが、時間経過とともに Ta 表面に腐食皮膜が生成することで腐食が抑制されると考えられる。また、腐食速度は温度の上昇とともに増加することがわかった。以上から、本年度整備した腐食試験装置により 6mol/L までの高濃度 NaOH 水溶液中において 336 時間までの長時間の浸漬腐食試験が可能であるとともに、加熱した NaOH 水溶液中でも腐食試験が可能であることを確認した。
- ・ 電気化学特性試験では、表面皮膜反応解析装置 (電気化学インピーダンス試験装置) の性能確認試験として、NaOH 水溶液中において Ta の分極測定、腐食抵抗測定及びインピーダンス測定の各種電気化学測定を実施した。その結果、NaOH 水溶液の濃度によらずインピーダンスの低周波数側及び高周波数側において定常値を示した。また、得られたボード線図の周波数依存性の結果から、皮膜の電気化学特性が解析可能であることが確認できた。以上から、整備した表面反応解析装置を用いて、NaOH 水溶液中の測定が可能であることとともに、皮膜生成挙動を検討することが可能であることを確認した。

- ・ 表面皮膜確認試験では、走査型電子顕微鏡 (SEM) の性能確認として、1~6mol/L の NaOH 水溶液にて腐食試験を実施した Ta について SEM を用いて表面観察を行い、3mol/L 以上の NaOH 水溶液濃度では Ta 表面が全面腐食形態を呈することがわかった。また表面皮膜について X 線光電子分光法 (XPS) を用いて分析した結果、皮膜表面は Ta 酸化物 (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) で構成されていると推測された。さらに整備した試験装置の性能確認試験として、金属断面微細加工装置については Si の加工を行い表面皮膜の微細加工が可能であることを確認した。また、金属表面コーティング装置についてはガラス表面にコーティングを行い表面に導電性皮膜が生成できることを確認した。以上の結果より本年度整備したこれらの試験装置により表面皮膜確認試験が可能であることを確認した。

水素ぜい化に関する試験研究では、アルカリ溶液中における Ta の水素吸収挙動と、水素吸収後の時効による機械的特性への影響を明らかにするため、NaOH 水溶液中での Ta の水素吸収挙動について、浸漬条件と吸収水素量との関係を分析調査し、水素吸収した後の時効効果による機械的特性への影響を明らかにするための試験を実施する。平成 29 年度は、上記内容を完遂するための試験装置を整備するとともに、整備した試験装置の性能確認試験として、水素吸収量測定試験及び機械的特性に及ぼす時効の影響評価試験を実施した。結果を以下に記す。

- ・ 水素吸収量測定試験のための試験装置の整備として、金属中水素量測定装置及び電気化学試験装置を整備した。
- ・ 装置の性能確認試験として、室温の 1~6mol/L の NaOH 水溶液中で 24~168 時間の浸漬した腐食試験を行った Ta の水素放出曲線を測定した結果、浸漬時間とともに Ta 中の水素量は増加するが、48 時間以上の浸漬では水素量の増加量は減少する傾向がみられた。また電気化学試験装置の性能確認試験として、電気化学的に水素チャージを行った Ta 線材を製作し Ar 雰囲気下金属中水素量測定装置及び大気雰囲気下金属中水素量測定装置を用いて水素放出曲線を測定した結果、Ar 雰囲気では約 100ppm の水素が放出されたが大気雰囲気ではほとんど見られなかった。これらの結果より整備した試験装置及び測定装置により水素吸収量の定量が可能であることを確認した。
- ・ 機械的特性に及ぼす時効の影響評価試験のための試験装置の整備として、恒温槽及び引張試験装置を整備した。
- ・ 機械的特性に及ぼす時効の影響評価試験装置の性能確認試験として、水素チャージにより水素量を約 80ppm に調製した Ta 線材を 100℃の大気中で 12~2000 時間熱時効を実施し、その後引張試験を行った。その結果、1000hr 以上の長時間熱時効を受けると降伏挙動の変化を示唆する結果が得られ、より高温、長時間の熱時効より顕著な機械的特性の変化が現れる可能性が考えられる。以上の結果より、本年度整備したこれらの試験装置により機械特性に及ぼす時効の影響評価試験が可能であることを確認した。

水素吸収ぜい化に関する調査では、日本鉄鋼協会第 174 回秋期講演大会において開催された「水素脆化の基本要因と特性評価研究会 中間報告会」シンポジウムを聴講した。Ta あるいは異材接合継手において水素吸収時のひずみあるいは熱履歴を考慮すると実機環境に即した水素ぜい化挙動が検討できること、また、吸収された水素の存在状態や水素ぜい化メカニズムを調べるには水素吸収による空孔欠陥の増加解析や昇温脱離解析 (TDS) を用いたトラップサイト解析が有用であることなどの情報を得た。

本事業の実施にあたって研究成果の客観性、公正さをより高めるために、5 名の外部専門家からなる再処理施設経年変化研究専門部会を設置し、平成 29 年 10 月 30 日に第 1 回 (通算第 19 回)、平成 30 年 1 月 30 日に第 2 回 (通算第 20 回) を開催し、研究計画及び研究結果についてレビューを受けた。