

平成31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

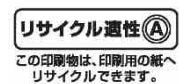
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

令和2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31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	1-1
1.3 実施体制	1-2
2. 腐食に関する試験研究等	2-1
2.1 試験装置の整備	2-1
2.2 試験研究	2-4
2.2.1 腐食試験	2-4
2.2.2 表面皮膜確認試験	2-66
2.2.3 電気化学特性評価試験	2-95
2.3 まとめ	2-137
3. 水素ぜい化に関する試験研究	3-1
3.1 試験装置の整備	3-2
3.1.1 熱時効装置の整備	3-2
3.1.2 難共振材内部摩擦測定ユニットの整備	3-2
3.2 試験研究	3-5
3.2.1 吸収水素量測定試験	3-5
3.2.2 機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験	3-28
3.2.3 水素ぜい化機構検討試験	3-126
3.3 まとめ	3-147
4. その他	4-1
4.1 外部専門家のレビュー	4-1
4.2 学会発表	4-3
5. あとがき	5-1

1. まえがき

1.1 業務目的

本事業では、商用再処理施設で使用されてい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) については、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、平成 30 年度までに得られた技術的知見を踏まえ、除染作業が Ta 製機器の耐食性及び機械的特性に及ぼす影響に関する技術的知見を収集・蓄積することを目的とした。

1.2 事業内容

1.2.1 腐食に関する試験研究等の実施

(a) 腐食試験

平成 30 年度までの研究成果を踏まえた上で、Ta 試験片、実機相当材試験片、原子力規制庁から無償貸付された装置及び今年度に整備した腐食試験装置や電気化学試験装置を用いて、水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液と硝酸 (HNO_3) 溶液を交互に浸漬 (除染作業環境下模擬) する条件で腐食試験を実施した。腐食試験条件は配管環境も考慮し、NaOH 濃度、 HNO_3 濃度、溶液攪拌速度、溶液温度及び試験時間を変え、腐食速度への影響を確認した。また、(b) 表面皮膜確認試験及び(c) 電気化学特性試験から得られた表面皮膜性状に関する分析結果を基に表面皮膜性状が腐食速度に及ぼす影響について考察した。

(b) 表面皮膜確認試験

平成 30 年度までの研究成果を踏まえた上で、表面皮膜性状は走査型電子顕微鏡、X 線電子分光法等により腐食試験後の表面皮膜性状を分析し、NaOH 濃度、 HNO_3 濃度、溶液攪拌速度、試験温度及び試験時間が表面皮膜性状に及ぼす影響を確認した。なお、試験条件によって異なる皮膜が形成される場合にはそのメカニズムについて検討した。

(c) 電気化学特性試験

平成 30 年度までの研究成果を踏まえた上で、Ta 試験片、ガルバニック腐食 (Ta/Zr) 検討用試験片、原子力規制庁から無償貸付された装置などを用いて、NaOH 溶液と HNO_3 溶液を交互に浸漬する条件及び溶液攪拌速度を 500 及び 1000rpm とした条件で、NaOH 濃度、 HNO_3 濃度、溶液温度及び試験時間を変え、腐食挙動及び水素発生挙動を確認し、腐食メカニズム、有意な腐食が進展する条件及び水素発生条件について考察した。

1.2.2 水素ぜい化に関する試験研究の実施

(a) 吸収水素量測定試験

平成 30 年度までの研究成果を踏まえた上で、Ta 試験片、実機相当材試験片、ガルバニック腐食 (Ta/Zr) 検討用試験片、原子力規制庁から無償貸付された装置などを用いて、以下の吸収水素量測定試験を実施した。

- ・1.2.1(a)の腐食試験後の Ta 試験片、実機相当材試験片及び 1.2.1(c)の電気化学特性試験後のガルバニック腐食 (Ta/Zr) 検討用試験片の水素吸収量を測定し、NaOH 濃度、 HNO_3 濃度、溶液温度、試験時間、溶液の交互浸漬、異種金属接触条件及び強制対流条件が吸収水素量に及ぼす影響を確認し、有意な量の水素を吸収する条件について考察した。
- ・実機環境は放射線雰囲気であることから、NaOH 溶液に浸漬した Ta 試験片及び実機相当材試験片の吸収水素量に及ぼす放射線の影響を確認し、考察した。

(b) 機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験

平成 30 年度までの研究成果を踏まえた上で、電気化学的に水素吸収させた試験片、原子力規制庁から無償貸付された試験装置及び今年度に整備した熱時効装置と難共振材内部摩擦測定ユニットを用いて、水素吸収時効による機械的特性への影響を確認する機械的特性確認試験（引張試験）を実施した。試験は、Ta 試験片及び実機相当材試験片を対象に、吸収水素量、ひずみ、時効温度及び時効時間を変え、時効による機械的特性低下への影響を確認し、時効の影響が有意に表れる条件について考察した。

また、破断後の試験片のき裂発生分布を観察し、水素が影響した時の壊れ方について検討するとともに、時効後の水素状態等を分析し、「水素-転位相互作用」、「水素誘起空孔生成」などの時効によるぜい化促進メカニズムについて検討した。

1.3 実施体制

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

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

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

2. 腐食に関する試験研究等

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異材接合継手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) と硝酸 (HNO₃) とを交互に浸漬した条件で腐食試験を実施し腐食速度及び皮膜生成挙動への影響を調べる。また、NaOH と HNO₃ とを交互に浸漬した条件で電気化学試験を行い、交互浸漬環境が腐食及び皮膜生成挙動に及ぼす影響を確認する試験を実施する。

平成 31 年 (令和元年) 度は、上記内容を完遂するための試験装置を整備するとともに、整備した試験装置等を用いて、Ta 及び実機相当の異材接合材について NaOH と HNO₃ とを交互に浸漬した条件で腐食挙動及び皮膜生成挙動への溶液濃度、温度及び攪拌速度が及ぼす影響について技術的知見の取得を行うための腐食試験、表面皮膜確認試験及び電気化学特性試験を実施した。

また、本研究に関連する材料の腐食の研究動向について調査するため、第 66 回材料と環境討論会に参加した。

2.1 試験装置の整備

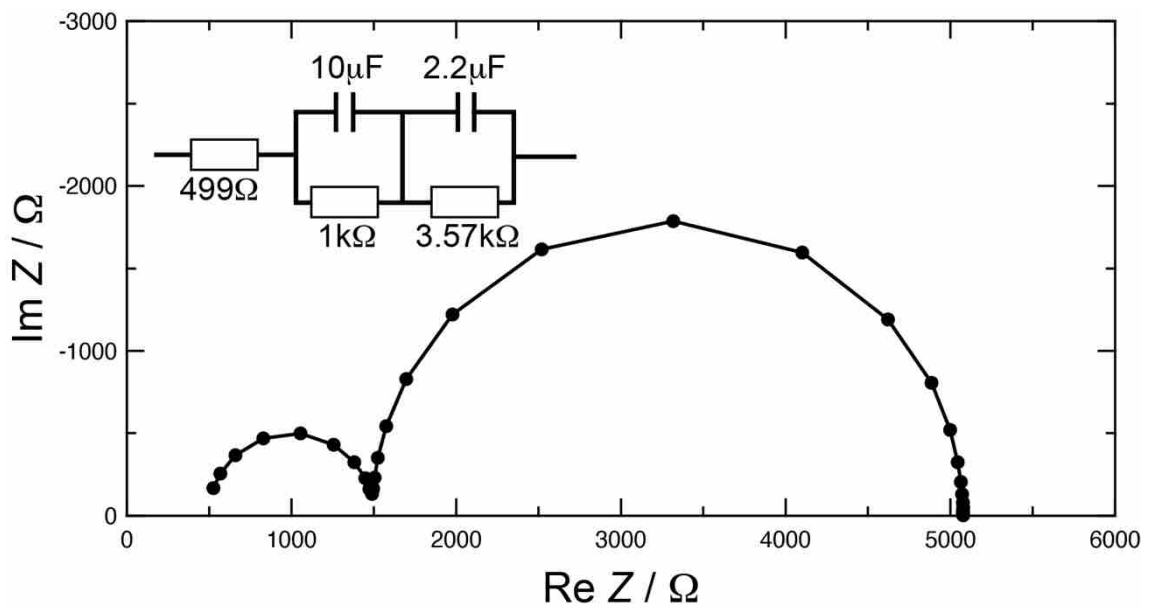
濃度及び温度を制御した NaOH と HNO₃ とを交互に浸漬した条件での Ta 及び異材接合材の表面皮膜の性状及びそれが水素吸収に与える影響の分析を目的としたヤマト科学製恒温槽 DKN302 及び BioLogic 製電気化学試験装置 SP-300 を整備した。恒温槽を用いることで 80℃ までの温度制御を行った電気化学測定及び腐食試験などが可能となる。また、電気化学試験装置を整備することで 0.01 から 100kHz の広範な周波数範囲でのインピーダンス測定等が可能となる。整備した腐食試験装置及び電気化学試験装置の外観を図 2. 2. 1-1 及び 2 にそれぞれ示す。



図2. 1. 1-1 恒温槽外観



(a) 電気化学試験装置の外観



(b) 標準試料による電気化学インピーダンス挙動

図 2. 2. 1-2 電気化学試験装置外観及び整備した電気化学試験装置を用いて測定した標準試料における電気化学インピーダンス挙動

2.2 試験研究

2.2.1 腐食試験

Ta 及び異材接合材の腐食速度及び皮膜生成挙動への溶液濃度、温度及び攪拌速度の影響を調査するための NaOH と HNO₃ とを交互に浸漬した腐食試験を実施した。

(a) 試験方法

整備した腐食試験装置を用い、Ta 及び実機相当の異材接合材に対して NaOH と HNO₃ とを交互に浸漬する環境中において、溶液濃度、浸漬温度及び溶液攪拌速度をパラメータとした腐食試験を実施した。

供試材は、原子力機構が保有する H. C. スタルク製純 Ta 圧延板材 (300×300×10mm) および実機相当の異材接合材 (300×300×65mm) を用いた。純 Ta 圧延板材の化学組成を表 2. 2. 1-1 に、試験前の腐食試験片の外観を図 2. 2. 1-1 に示す。

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

腐食試験条件は、溶液濃度を NaOH 水溶液及び HNO₃ 水溶液濃度を 1、3 及び 7mol/L、浸漬温度は室温、50 及び 80℃、溶液攪拌速度は 500rpm、各溶液における浸漬時間を 48 時間とした。浸漬時間を 48 時間としたのは平成 29 年度報告書 (参 2. 2. 1-1) より浸漬腐食試験時における腐食速度がおおよそ一定となる時間である事から選択した。

腐食試験は NaOH 溶液浸漬-HNO₃ 溶液浸漬-NaOH 溶液浸漬-HNO₃ 溶液浸漬の順で各溶液で 48 時間実施した。各溶液での浸漬後腐食生成物が除去されないよう 1 分間の流水による水洗と室温の空気による乾燥を行った後に重量を測定した。腐食試験の実施フローを図 2. 2. 1-2 に、腐食試験条件を表 2. 2. 1-2 に示す。

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

また、試験後の重量変化から腐食速度 (mm/year) を 2. 2. 1-1 式により算出した。

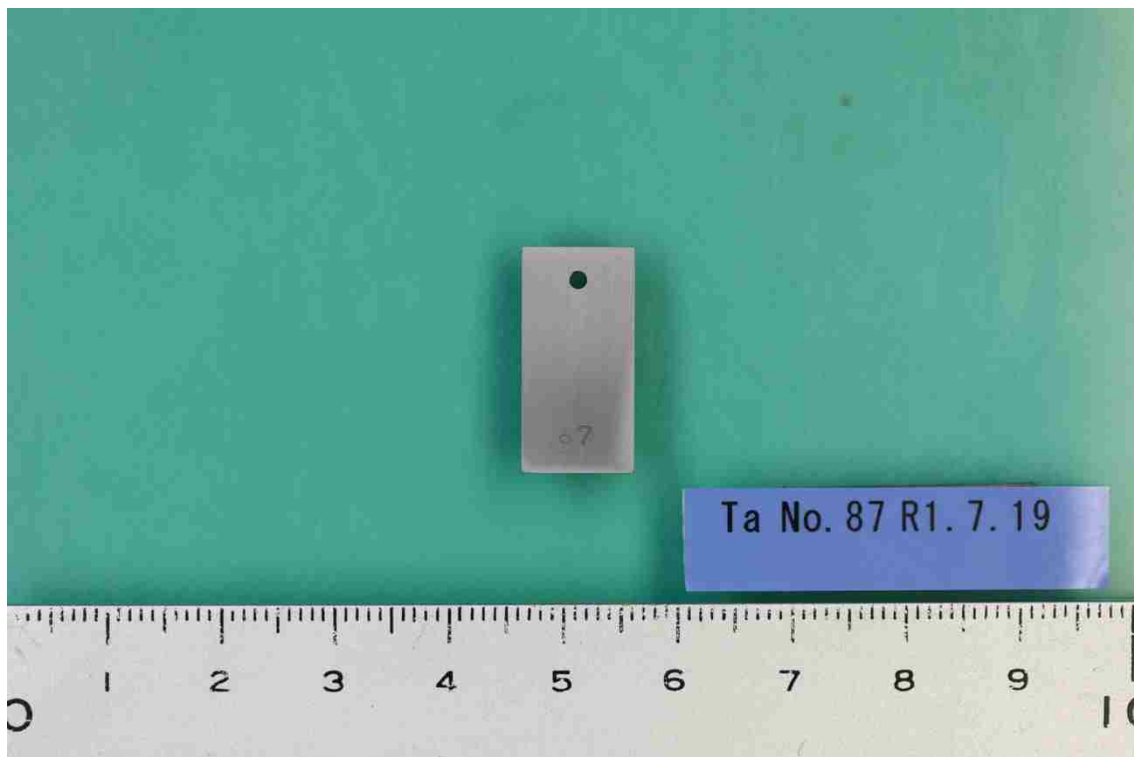
$$CR = \frac{\Delta W}{S \cdot t \cdot \rho} \quad (2.2.1-1 \text{式})$$

ここで、CRは腐食速度(mm/year)、 ΔW は試験前後における試験片の重量減少量(g)、Sは試験溶液と接液するTaの表面積(純Ta圧延板材： $5.2 \times 10^2 \text{ mm}^2$ 、実機相当異材接合材： $0.24 \times 10^2 \text{ mm}^2$)、tは年換算の試験時間及び ρ はタンタルの密度($16.65 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$)である。

重量測定後、一部の試料について試験片表面に生成した皮膜の確認を目的としたSEM観察、XPSによる深さ方向元素分析及びSIMSによる二次元元素分布解析を行った。

表2.2.1-1 純Ta圧延板材の化学分析値(mass ppm)

元素	C	O	N	H	Nb	Fe	Ti
分析値	5	16	5	1	146	13	1
規格値	<100	<150	<100	<15	<1000	<100	<100
元素	W	Si	Ni	Mo	Ta		
分析値	131	2	13	4	Bal.		
規格値	<500	<50	<100	<200	Bal.		



(a) 純Ta圧延板材腐食試験片の外観写真



(b) 実機相当異材接合材腐食試験片の外観写真

図2. 2. 1-1 試験前の腐食試験片外観

(上：純Ta圧延板材、下：実機相当異材接合材)

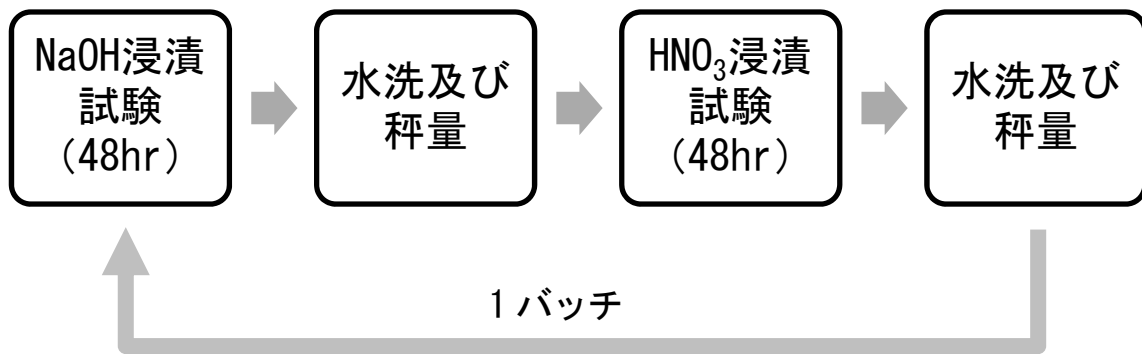


図 2. 2. 1-2 NaOH と HNO₃ との交互浸漬腐食試験のフロー

表 2. 2. 1-2 腐食試験条件

NaOH 水溶液濃度 (mol/L)	試験時間 (hr)	試験温度 (°C)	サイクル数 (回)
1、3、7	48	室温、50、80	2

(b) 試験結果

純 Ta 圧延板材試料について、腐食試験後の重量測定により得られた平均腐食減量及びその結果より得られた平均腐食速度を表 2. 2. 1-3 及び 4 にそれぞれ示す。また、これらの測定結果より得られた平均腐食減量を図 2. 2. 1-3 から 1 1 に、さらに攪拌速度依存性を比較検討するために実施した 1000rpm、80°C での浸漬腐食試験で得られた平均腐食減肉量を図 2. 2. 1-1 2 から 1 4 にそれぞれ示す。

さらに、2. 2. 1-1 式を用い腐食減量より評価した平均腐食速度を図 2. 2. 1-1 5 から 2 3 に、さらに攪拌速度依存性を比較検討するために実施した 1000rpm、80°C での浸漬腐食試験で得られた平均腐食減肉量を図 2. 2. 1-2 4 から 2 6 にそれぞれ示す。ここで、全腐食速度とは全浸漬試験終了時における腐食減量の総和から式 2. 2. 1-1 を用い試験時間と 196 時間として算出した腐食速度を言う。

いずれの試験条件においても、純 Ta は HNO₃ 浸漬において明確な腐食減量はみられなかった。試験温度 80°C ではわずかに腐食減量が確認されたが、過去の知見（参 2. 2. 1-2）において硝酸溶液中では Ta は優れた耐食性を有することから、80°C の NaOH 溶液浸漬で生成したタンタル酸ナトリウム皮膜が溶解あるいは剥離したためと考えられる。これは、後述の皮膜影響検討試験（2 章 2 節 2 項）において実施した SEM 観察で確認されている。

純 Ta における腐食減量より評価した腐食速度の温度影響は、1mol/L では 50°C まで増加し 80°C では減少した。これは、平成 30 年度成果報告書（参 2. 2. 1-3）より 1mol/L、80°C の NaOH 溶液では Ta 表面にタンタル酸ナトリウムの皮膜が生成し腐食が抑制されたためと考えられる。また、1 バッチ目と 2 バッチ目とで溶液温度によらず NaOH 溶液及び HNO₃ 溶液浸漬時における腐食速度に変化はみられなかった。3mol/L、80°C では 1 バッチ目の NaOH 溶液より 2 バッチ目で腐食速度が約 4 倍に増加した。これは、1 バッチ目の NaOH 溶液浸漬により生成した皮膜が次の HNO₃ 浸漬により除去された可能性が考えられる。7mol/L では、1 バッチ目と 2 バッチ目の NaOH 溶液浸漬とで腐食速度に変化はみられなかった。

図 2. 2. 1-9 から 1 1 と図 2. 2. 1-1 2 から 1 4 とを比較すると、各バッチにおける腐食速度及び全腐食速度に攪拌速度の明確な差はみられなかった。この結果は、本試験条件における攪拌速度は腐食速度に大きな影響を与えるものでない事を示唆すると考えられる。

以上の純 Ta 圧延板材における浸漬腐食試験結果は、溶液濃度及び温度による腐食挙動の変化は見られたが、特に腐食速度において NaOH と HNO₃ との交互浸漬を行う事で次の NaOH 浸漬あるいは HNO₃ 浸漬時に 10 倍等の桁を超えるような腐食速度の増

加あるいは減少はみられなかった。従って、除染時における NaOH と HNO₃ との交互浸漬により異材接合継手を構成する Ta が顕著な腐食を生じる可能性は低いものと考えられ、継手の寿命評価に Ta の腐食速度を活用できることを示唆するものと考えられる。

実機相当の異材接合材試料について、腐食試験後の重量測定により得られた平均腐食減量及びその結果より得られた平均腐食速度を表 2. 2. 1-5 及び 6 にそれぞれ示す。また、これらの測定結果より得られた平均腐食減量を図 2. 2. 1-27 から 35 に、さらに攪拌速度依存性を比較検討するために実施した 1000rpm、80°C での浸漬腐食試験で得られた平均腐食減肉量を図 2. 2. 1-36 から 38 にそれぞれ示す。

さらに、2. 2. 1-1 式を用い腐食減量より評価した平均腐食速度を図 2. 2. 1-39 から 47 に、さらに攪拌速度依存性を比較検討するために実施した 1000rpm、80°C での浸漬腐食試験で得られた平均腐食減肉量を図 2. 2. 1-48 から 50 にそれぞれ示す。ここで、全腐食速度とは全浸漬試験終了時における腐食減量の総和から式 2. 2. 1-1 を用い試験時間と 196 時間として算出した腐食速度を言う。

交互浸漬腐食試験より得られた腐食減量から評価した腐食速度より、各溶液温度における腐食挙動の温度依存性は、1mol/L では純 Ta 圧延板材と比較すると室温及び 80°C では明確な変化はみられなかったが、50°C では腐食速度が約 1/4 に減少した。この原因は、純 Ta とは異なり異材接合材では Ta と Zr 及び SUS304 とが接触した影響と考えられる。また、全腐食速度で比較すると腐食速度の増加は認められなかった。一方 3 及び 7mol/L では 1 バッチ目と 2 バッチ目とで NaOH 溶液浸漬における腐食速度は変化しなかった。さらに、いずれの試験条件についても腐食速度は純 Ta 圧延板材の結果と比較し顕著な増加は認められなかった。

以上の結果は、異材接合材における Ta の腐食は純 Ta と大きな変化は無く、また腐食挙動に NaOH と HNO₃ との交互浸漬の影響は腐食減量あるいは腐食速度として確認できる差は無いと考えられる。従って、異材接合材における Ta 部の除染時における腐食挙動を評価する場合、純 Ta の腐食挙動を用いても評価が可能であることを示唆すると考えられる。

表 2. 2. 1-3 純 Ta 圧延板材の腐食減量

1mol/L	室温	NaOH 1batch	0.00244	0.00232	0.00234
		HNO ₃ 1batch	-0.00001	-0.00001	-0.00002
		NaOH 2batch	0.00243	0.00233	0.00241
		HNO ₃ 2batch	0.00002	0.00002	0.00002
		全腐食減量	0.00488	0.00466	0.00475
	50°C	NaOH 1batch	0.02690	0.02682	0.02720
		HNO ₃ 1batch	-0.00001	-0.00003	-0.00002
		NaOH 2batch	0.02555	0.02698	0.02660
		HNO ₃ 2batch	0.00006	0.00002	0.00003
		全腐食減量	0.05250	0.05379	0.05381
	80°C	NaOH 1batch	0.00558	0.00510	0.00517
		HNO ₃ 1batch	0.00120	0.00103	0.00116
		NaOH 2batch	0.01022	0.01051	0.01162
		HNO ₃ 2batch	0.00121	0.00126	0.00138
		全腐食減量	0.01821	0.01790	0.01933
	80°C (1000rpm)	NaOH 1batch	0.00655	0.00561	0.00548
		HNO ₃ 1batch	0.00038	0.00052	0.00043
		NaOH 2batch	0.00279	0.00322	0.00462
		HNO ₃ 2batch	0.00052	0.00049	0.00043
		全腐食減量	0.01024	0.00984	0.01096
3mol/L	室温	NaOH 1batch	0.00854	0.00755	0.00832
		HNO ₃ 1batch	0.00010	0.00003	0.00007
		NaOH 2batch	0.00991	0.00975	0.01041
		HNO ₃ 2batch	-0.00003	0.00000	0.00001
		全腐食減量	0.01852	0.01733	0.01881
	50°C	NaOH 1batch	0.02875	0.02838	0.02749
		HNO ₃ 1batch	0.00002	0.00003	0.00000
		NaOH 2batch	0.03030	0.03266	0.03290
		HNO ₃ 2batch	0.00030	0.00024	0.00100
		全腐食減量	0.05937	0.06131	0.06139
	80°C	NaOH 1batch	0.01057	0.01130	0.00957
		HNO ₃ 1batch	0.00866	0.01189	0.00884
		NaOH 2batch	0.03590	0.03176	0.03892
		HNO ₃ 2batch	0.00017	0.00016	0.00016
		全腐食減量	0.05530	0.05511	0.05749
	80°C (1000rpm)	NaOH 1batch	0.02615	0.02552	0.02649
		HNO ₃ 1batch	0.00002	0.00004	0.00016
		NaOH 2batch	0.01666	0.01660	0.01567
		HNO ₃ 2batch	0.00020	0.00017	0.00016

		全腐食減量	0.04303	0.04233	0.04248
7mol/L	室温	NaOH 1batch	0.01929	0.02060	0.01883
		HNO ₃ 1batch	0.00013	0.00006	0.00006
		NaOH 2batch	0.02271	0.02373	0.02215
		HNO ₃ 2batch	0.00004	0.00005	0.00002
		全腐食減量	0.04217	0.04444	0.04106
	50°C	NaOH 1batch	0.01478	0.00805	0.01497
		HNO ₃ 1batch	0.00151	0.00295	0.00051
		NaOH 2batch	0.00823	0.01319	0.00543
		HNO ₃ 2batch	0.00007	0.00004	0.00000
		全腐食減量	0.02459	0.02423	0.02091
	80°C	NaOH 1batch	0.04249	0.04371	0.04122
		HNO ₃ 1batch	0.00002	0.00055	0.00136
		NaOH 2batch	0.02376	0.03035	0.02881
		HNO ₃ 2batch	0.00715	0.00040	0.00249
		全腐食減量	0.07342	0.07501	0.07388
	80°C (1000rpm)	NaOH 1batch	0.02534	0.02672	0.02730
		HNO ₃ 1batch	0.00007	0.00013	0.00023
		NaOH 2batch	0.02574	0.02721	0.02776
		HNO ₃ 2batch	0.00001	-0.00001	0.00000
		全腐食減量	0.05116	0.05405	0.05529

表 2. 2. 1-4 純 Ta 圧延板材の腐食速度

1mol/L	室温	NaOH 1batch	0.05143	0.04890	0.04932
		HNO ₃ 1batch	-0.00021	-0.00021	-0.00042
		NaOH 2batch	0.05122	0.04911	0.05080
		HNO ₃ 2batch	0.00042	0.00042	0.00042
		全腐食速度	0.02572	0.02456	0.02503
	50°C	NaOH 1batch	0.56702	0.56533	0.57334
		HNO ₃ 1batch	-0.00021	-0.00063	-0.00042
		NaOH 2batch	0.53856	0.56871	0.56070
		HNO ₃ 2batch	0.00126	0.00042	0.00063
		全腐食速度	0.27666	0.28346	0.28356
	80°C	NaOH 1batch	0.11762	0.10750	0.10898
		HNO ₃ 1batch	0.02529	0.02171	0.02445
		NaOH 2batch	0.21543	0.22154	0.24494
		HNO ₃ 2batch	0.02551	0.02656	0.02909
		全腐食速度	0.09596	0.09433	0.10186
80°C (1000rpm)	NaOH 1batch	0.13807	0.11825	0.11551	
	HNO ₃ 1batch	0.00801	0.01096	0.00906	
	NaOH 2batch	0.05881	0.06787	0.09738	
	HNO ₃ 2batch	0.01096	0.01033	0.00906	
	全腐食速度	0.05396	0.05185	0.05776	
3mol/L	室温	NaOH 1batch	0.18001	0.15914	0.17538
		HNO ₃ 1batch	0.00211	0.00063	0.00148
		NaOH 2batch	0.20889	0.20552	0.21943
		HNO ₃ 2batch	-0.00063	0.00000	0.00021
		全腐食速度	0.09759	0.09132	0.09912
	50°C	NaOH 1batch	0.60601	0.59822	0.57946
		HNO ₃ 1batch	0.00042	0.00063	0.00000
		NaOH 2batch	0.63869	0.68843	0.69349
		HNO ₃ 2batch	0.00632	0.00506	0.02108
		全腐食速度	0.31286	0.32308	0.32351
	80°C	NaOH 1batch	0.22280	0.23819	0.20172
		HNO ₃ 1batch	0.18254	0.25063	0.18634
		NaOH 2batch	0.75673	0.66946	0.82039
		HNO ₃ 2batch	0.00358	0.00337	0.00337
		全腐食速度	0.29141	0.29041	0.30295
80°C (1000rpm)	NaOH 1batch	0.55121	0.53793	0.55838	
	HNO ₃ 1batch	0.00042	0.00084	0.00337	
	NaOH 2batch	0.35117	0.34991	0.33030	
	HNO ₃ 2batch	0.00422	0.00358	0.00337	

		全腐食速度	0.22675	0.22307	0.22386
7mol/L	室温	NaOH 1batch	0.40661	0.43422	0.39691
		HNO ₃ 1batch	0.00274	0.00126	0.00126
		NaOH 2batch	0.47870	0.50020	0.46689
		HNO ₃ 2batch	0.00084	0.00105	0.00042
		全腐食速度	0.22222	0.23419	0.21637
	50°C	NaOH 1batch	0.31154	0.16968	0.31555
		HNO ₃ 1batch	0.03183	0.06218	0.01075
		NaOH 2batch	0.17348	0.27803	0.11446
		HNO ₃ 2batch	0.00148	0.00084	0.00000
		全腐食速度	0.12958	0.12768	0.11019
	80°C	NaOH 1batch	0.89564	0.92135	0.86887
		HNO ₃ 1batch	0.00042	0.01159	0.02867
		NaOH 2batch	0.50083	0.63974	0.60728
		HNO ₃ 2batch	0.15071	0.00843	0.05249
		全腐食速度	0.38690	0.39528	0.38932
	80°C (1000rpm)	NaOH 1batch	0.53414	0.56322	0.57545
		HNO ₃ 1batch	0.00148	0.00274	0.00485
		NaOH 2batch	0.54257	0.57355	0.58515
		HNO ₃ 2batch	0.00021	-0.00021	0.00000
		全腐食速度	0.26960	0.28483	0.29136

表 2. 2. 1-5 異材接合材の腐食減量

1mol/L	室温	NaOH 1batch	0.00001	0.00002	0.00003	
		HNO ₃ 1batch	0.00005	0.00004	0.00005	
		NaOH 2batch	0.00008	0.00011	0.00007	
		HNO ₃ 2batch	0.00001	-0.00001	0.00000	
		全腐食減量	0.00015	0.00016	0.00015	
	50°C	NaOH 1batch	0.00026	0.00028	0.00029	
		HNO ₃ 1batch	0.00021	0.00013	0.00022	
		NaOH 2batch	0.00037	0.00041	0.00036	
		HNO ₃ 2batch	-0.00007	-0.00006	-0.00005	
		全腐食減量	0.00077	0.00076	0.00082	
	80°C	NaOH 1batch	0.00046	0.00049	0.00041	
		HNO ₃ 1batch	0.00025	0.00018	0.00023	
		NaOH 2batch	0.00010	0.00009	0.00007	
		HNO ₃ 2batch	0.00029	0.00028	0.00013	
		全腐食減量	0.00110	0.00104	0.00084	
	80°C (1000rpm)	NaOH 1batch	0.00049	0.00049	0.00051	
		HNO ₃ 1batch	0.00019	0.00022	0.00017	
		NaOH 2batch	0.00022	0.00014	0.00014	
		HNO ₃ 2batch	0.00019	0.00020	0.00028	
		全腐食減量	0.00109	0.00105	0.00110	
3mol/L	室温	NaOH 1batch	0.00018	0.00015	0.00017	
		HNO ₃ 1batch	0.00009	0.00010	0.00011	
		NaOH 2batch	0.00028	0.00025	0.00025	
		HNO ₃ 2batch	-0.00005	-0.00009	-0.00007	
		全腐食減量	0.00050	0.00041	0.00046	
	50°C	NaOH 1batch	0.00048	0.00052	0.00047	
		HNO ₃ 1batch	0.00005	0.00007	0.00009	
		NaOH 2batch	0.00028	0.00024	0.00022	
		HNO ₃ 2batch	0.00000	0.00003	0.00003	
		全腐食減量	0.00081	0.00086	0.00081	
	80°C	NaOH 1batch	0.00205	0.00243	0.00215	
		HNO ₃ 1batch	0.00000	0.00001	0.00002	
		NaOH 2batch	0.00138	0.00145	0.00144	
		HNO ₃ 2batch	-0.00004	-0.00010	-0.00010	
		全腐食減量	0.00339	0.00379	0.00351	
			NaOH 1batch	0.00185	0.00215	0.00204

	80°C (1000rpm)	HNO ₃ 1batch	0.00007	0.00005	0.00005
		NaOH 2batch	0.00120	0.00129	0.00094
		HNO ₃ 2batch	0.00006	0.00007	0.00018
		全腐食減量	0.00318	0.00356	0.00321
7mol/L	室温	NaOH 1batch	0.00088	0.00124	0.00113
		HNO ₃ 1batch	0.00010	0.00014	0.00014
		NaOH 2batch	0.00133	0.00142	0.00132
		HNO ₃ 2batch	-0.00001	-0.00001	0.00001
		全腐食減量	0.00230	0.00279	0.00260
	50°C	NaOH 1batch	0.00053	0.00050	0.00048
		HNO ₃ 1batch	-0.00008	-0.00003	0.00000
		NaOH 2batch	0.00063	0.00066	0.00071
		HNO ₃ 2batch	0.00003	0.00003	0.00003
		全腐食減量	0.00111	0.00116	0.00122
	80°C	NaOH 1batch	0.00105	0.00079	0.00076
		HNO ₃ 1batch	-0.00020	-0.00020	-0.00017
		NaOH 2batch	0.00076	0.00088	0.00080
		HNO ₃ 2batch	0.00006	0.00006	0.00005
		全腐食減量	0.00167	0.00153	0.00144
	80°C (1000rpm)	NaOH 1batch	0.00082	0.00085	0.00086
		HNO ₃ 1batch	0.00006	0.00005	0.00005
		NaOH 2batch	0.00095	0.00097	0.00093
		HNO ₃ 2batch	0.00006	0.00007	0.00005
		全腐食減量	0.00189	0.00194	0.00189

表 2. 2. 1-6 異材接合材の腐食速度

1mol/L	室温	NaOH 1batch	0.00457	0.00913	0.01370	
		HNO ₃ 1batch	0.02284	0.01827	0.02284	
		NaOH 2batch	0.03654	0.05024	0.03197	
		HNO ₃ 2batch	0.00457	-0.00457	0.00000	
		全腐食速度	0.01713	0.01827	0.01713	
	50°C	NaOH 1batch	0.11874	0.12788	0.13244	
		HNO ₃ 1batch	0.09591	0.05937	0.10048	
		NaOH 2batch	0.16898	0.18725	0.16441	
		HNO ₃ 2batch	-0.03197	-0.02740	-0.02284	
		全腐食速度	0.08792	0.08677	0.09362	
	80°C	NaOH 1batch	0.21009	0.22379	0.18725	
		HNO ₃ 1batch	0.11418	0.08221	0.10504	
		NaOH 2batch	0.04567	0.04110	0.03197	
		HNO ₃ 2batch	0.13244	0.12788	0.05937	
		全腐食速度	0.12559	0.11874	0.09591	
	80°C (1000rpm)	NaOH 1batch	0.22379	0.22379	0.23292	
		HNO ₃ 1batch	0.08677	0.10048	0.07764	
		NaOH 2batch	0.10048	0.06394	0.06394	
		HNO ₃ 2batch	0.08677	0.09134	0.12788	
		全腐食速度	0.12445	0.11989	0.12559	
3mol/L	室温	NaOH 1batch	0.08221	0.06851	0.07764	
		HNO ₃ 1batch	0.04110	0.04567	0.05024	
		NaOH 2batch	0.12788	0.11418	0.11418	
		HNO ₃ 2batch	-0.02284	-0.04110	-0.03197	
		全腐食速度	0.05709	0.04681	0.05252	
	50°C	NaOH 1batch	0.21922	0.23749	0.21465	
		HNO ₃ 1batch	0.02284	0.03197	0.04110	
		NaOH 2batch	0.12788	0.10961	0.10048	
		HNO ₃ 2batch	0.00000	0.01370	0.01370	
		全腐食速度	0.09248	0.09819	0.09248	
	80°C	NaOH 1batch	0.93625	1.10980	0.98192	
		HNO ₃ 1batch	0.00000	0.00457	0.00913	
		NaOH 2batch	0.63026	0.66222	0.65766	
		HNO ₃ 2batch	-0.01827	-0.04567	-0.04567	
		全腐食速度	0.38706	0.43273	0.40076	
			NaOH 1batch	0.84491	0.98192	0.93168

	80°C (1000rpm)	HNO ₃ 1batch	0.03197	0.02284	0.02284
		NaOH 2batch	0.54805	0.58915	0.42930
		HNO ₃ 2batch	0.02740	0.03197	0.08221
		全腐食速度	0.36308	0.40647	0.36651
7mol/L	室温	NaOH 1batch	0.40190	0.56632	0.51608
		HNO ₃ 1batch	0.04567	0.06394	0.06394
		NaOH 2batch	0.60742	0.64852	0.60285
		HNO ₃ 2batch	-0.00457	-0.00457	0.00457
		全腐食速度	0.26261	0.31855	0.29686
	50°C	NaOH 1batch	0.24205	0.22835	0.21922
		HNO ₃ 1batch	-0.03654	-0.01370	0.00000
		NaOH 2batch	0.28773	0.30143	0.32426
		HNO ₃ 2batch	0.01370	0.01370	0.01370
	80°C	全腐食速度	0.12674	0.13244	0.13930
		NaOH 1batch	0.47954	0.36080	0.34710
		HNO ₃ 1batch	-0.09134	-0.09134	-0.07764
		NaOH 2batch	0.34710	0.40190	0.36537
	80°C (1000rpm)	HNO ₃ 2batch	0.02740	0.02740	0.02284
		全腐食速度	0.19068	0.17469	0.16441
		NaOH 1batch	0.37450	0.38820	0.39277
		HNO ₃ 1batch	0.02740	0.02284	0.02284
		NaOH 2batch	0.43387	0.44301	0.42474
		HNO ₃ 2batch	0.02740	0.03197	0.02284
		全腐食速度	0.21579	0.22150	0.21579

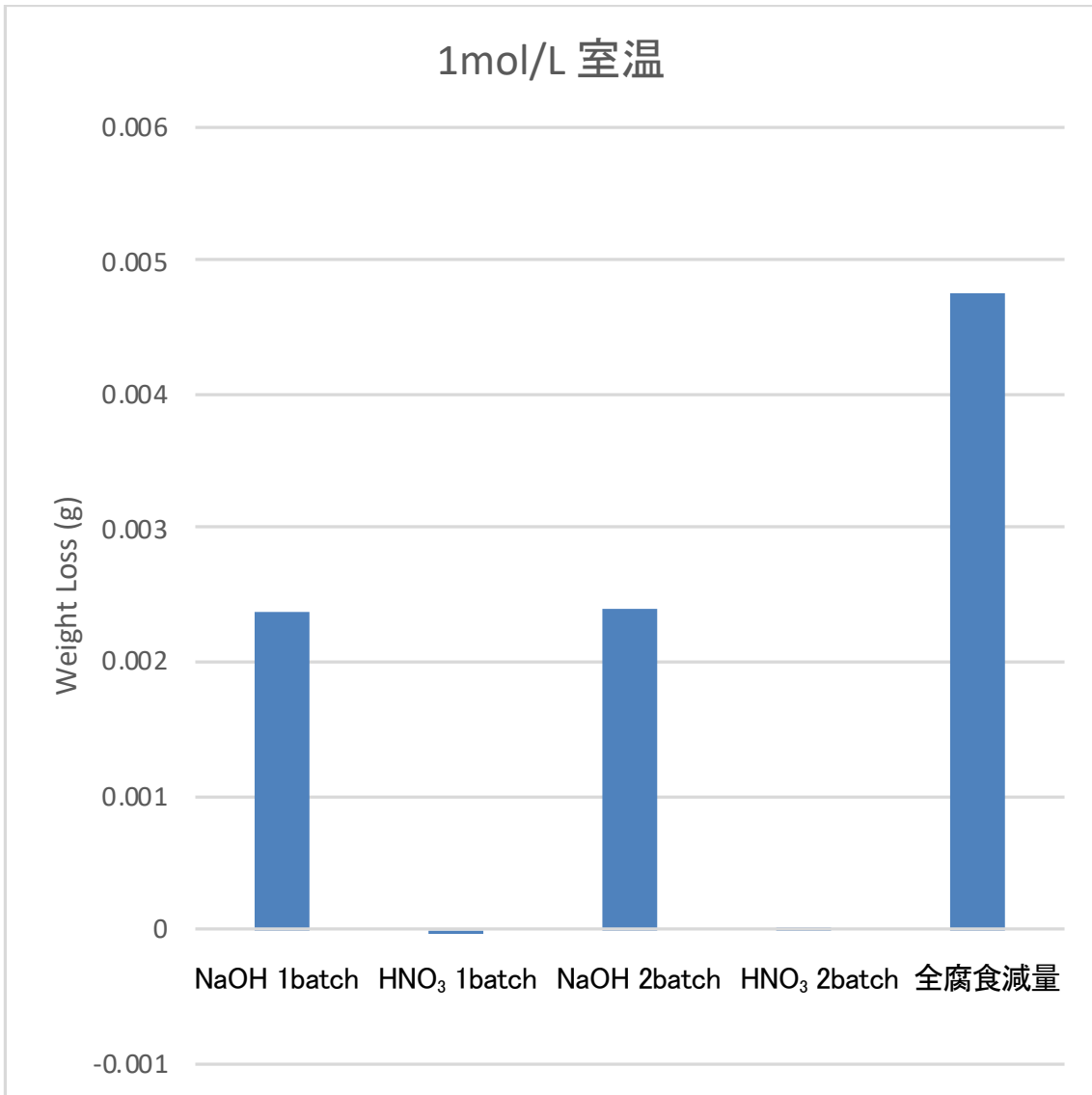


図 2. 2. 1-3 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 1mol/L、室温)

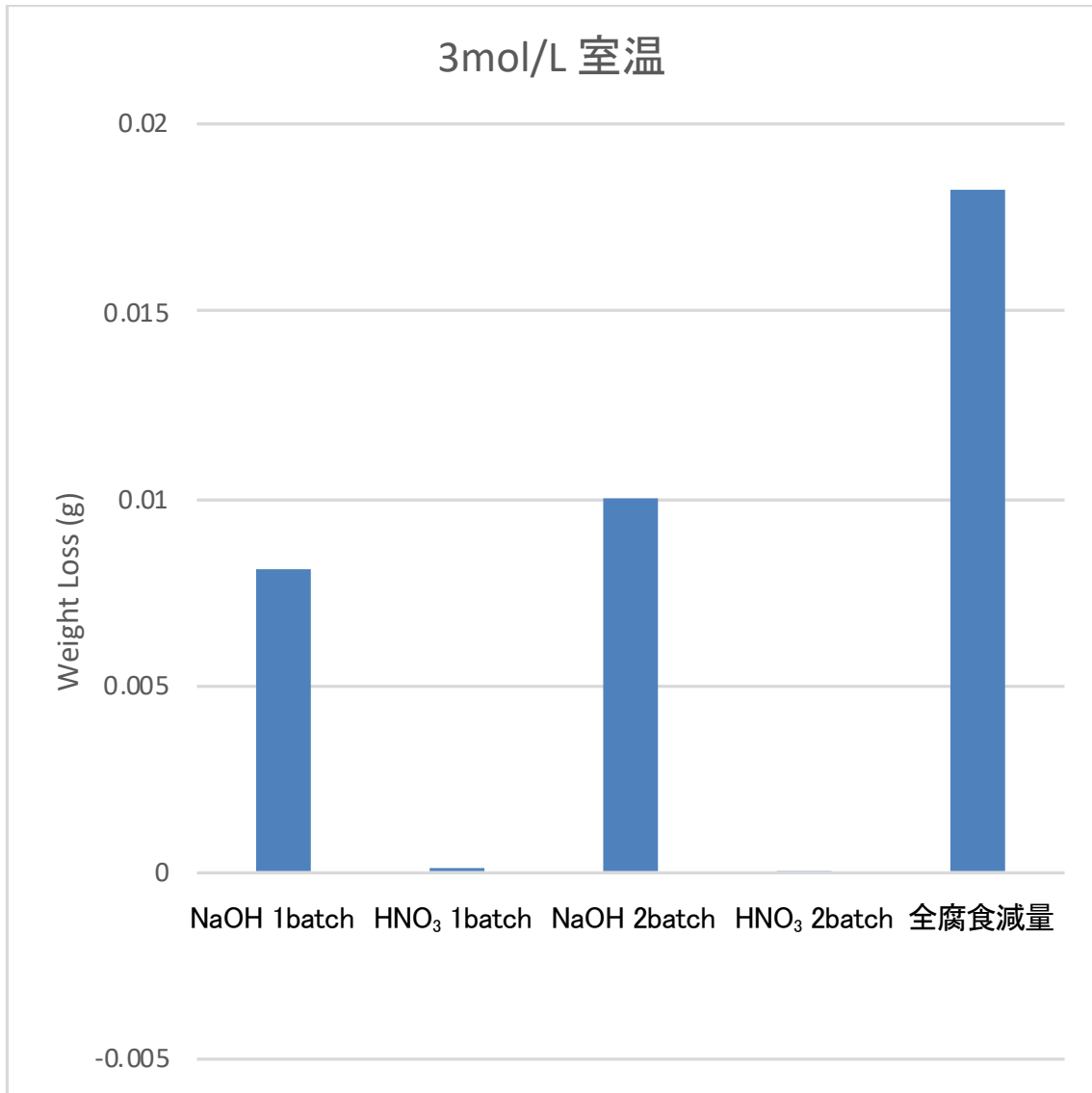


図 2. 2. 1-4 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 3mol/L、室温)

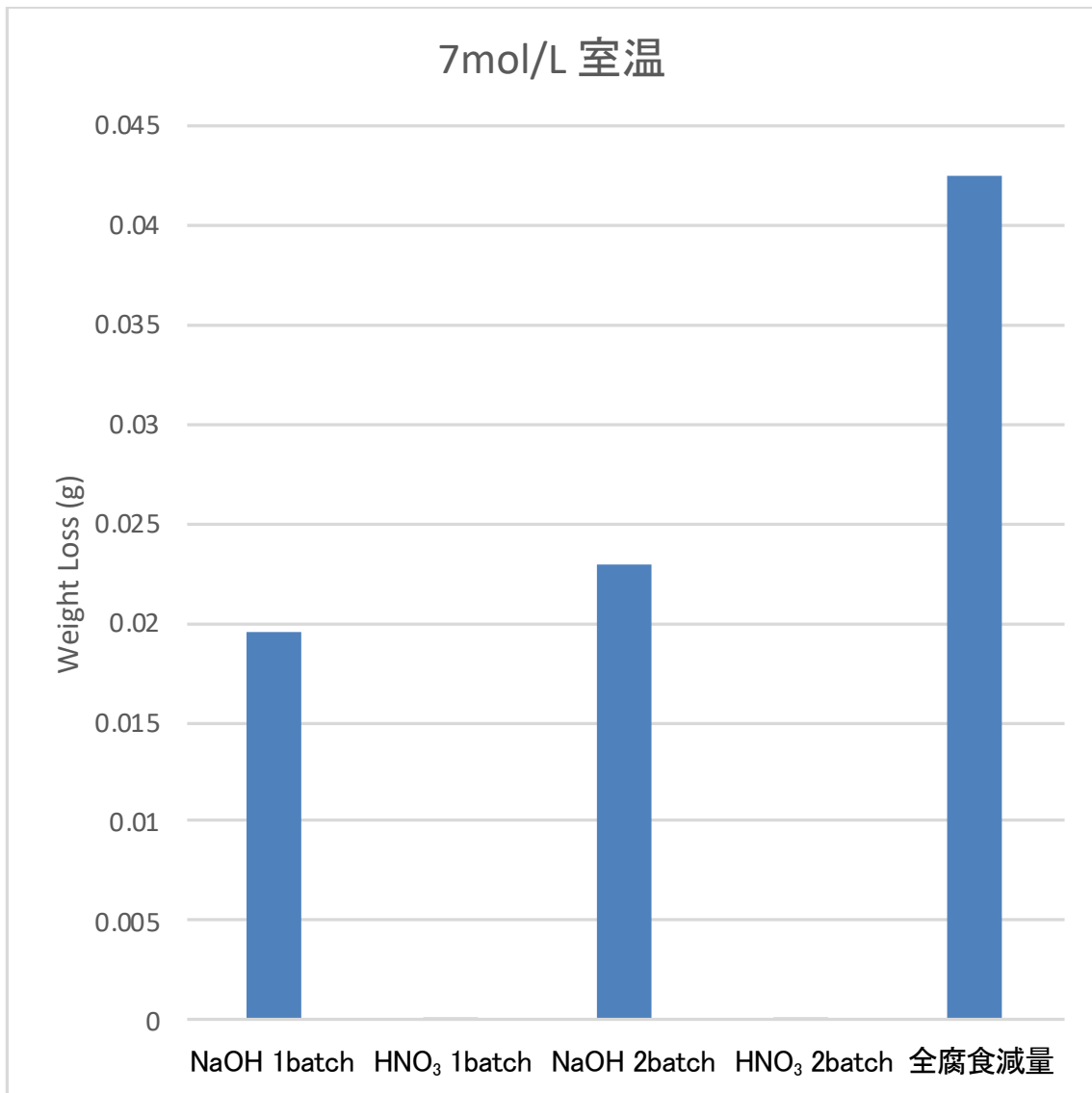


図 2. 2. 1-5 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 7mol/L、室温)

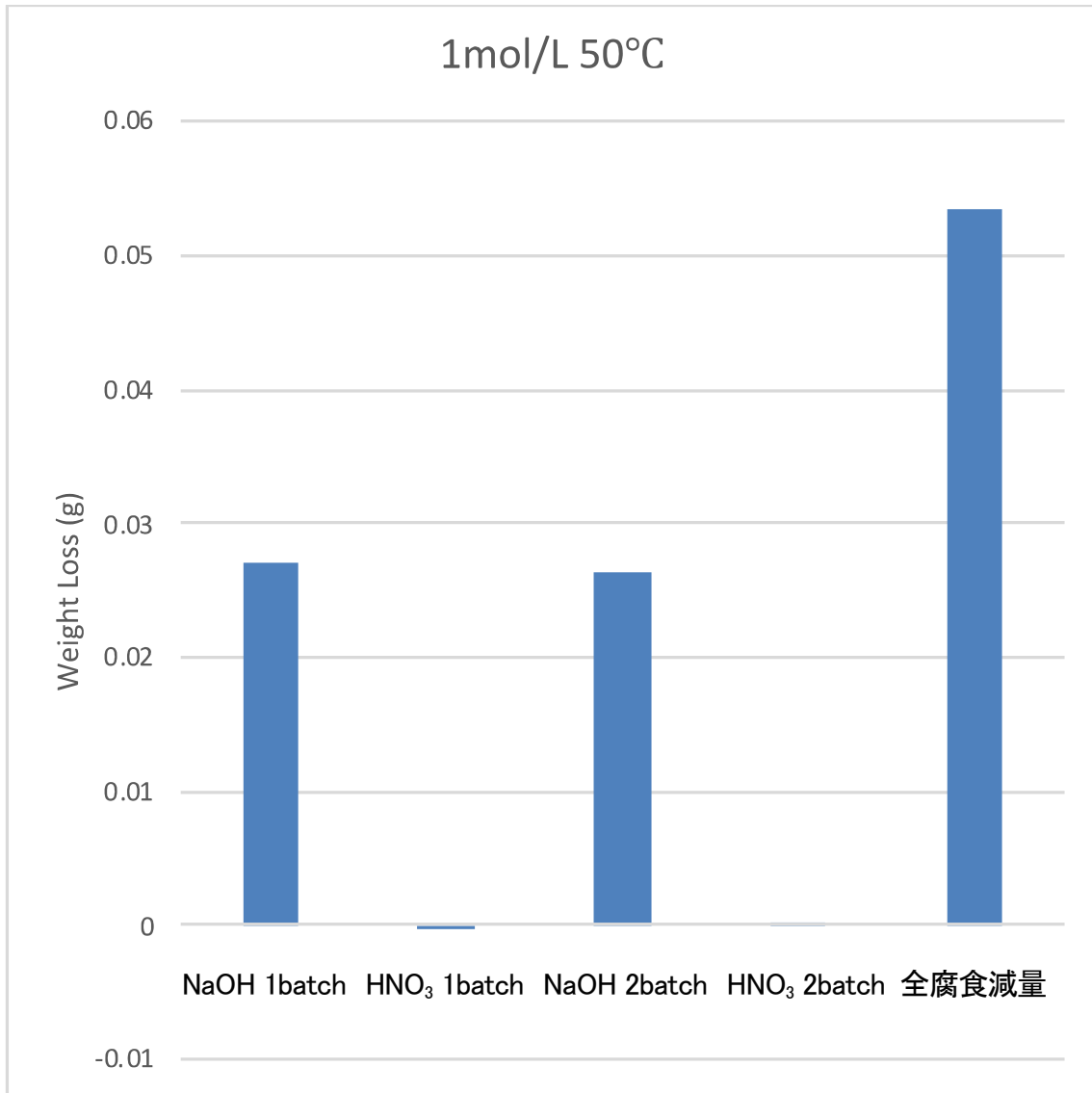


図 2. 2. 1-6 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 1mol/L、50°C)

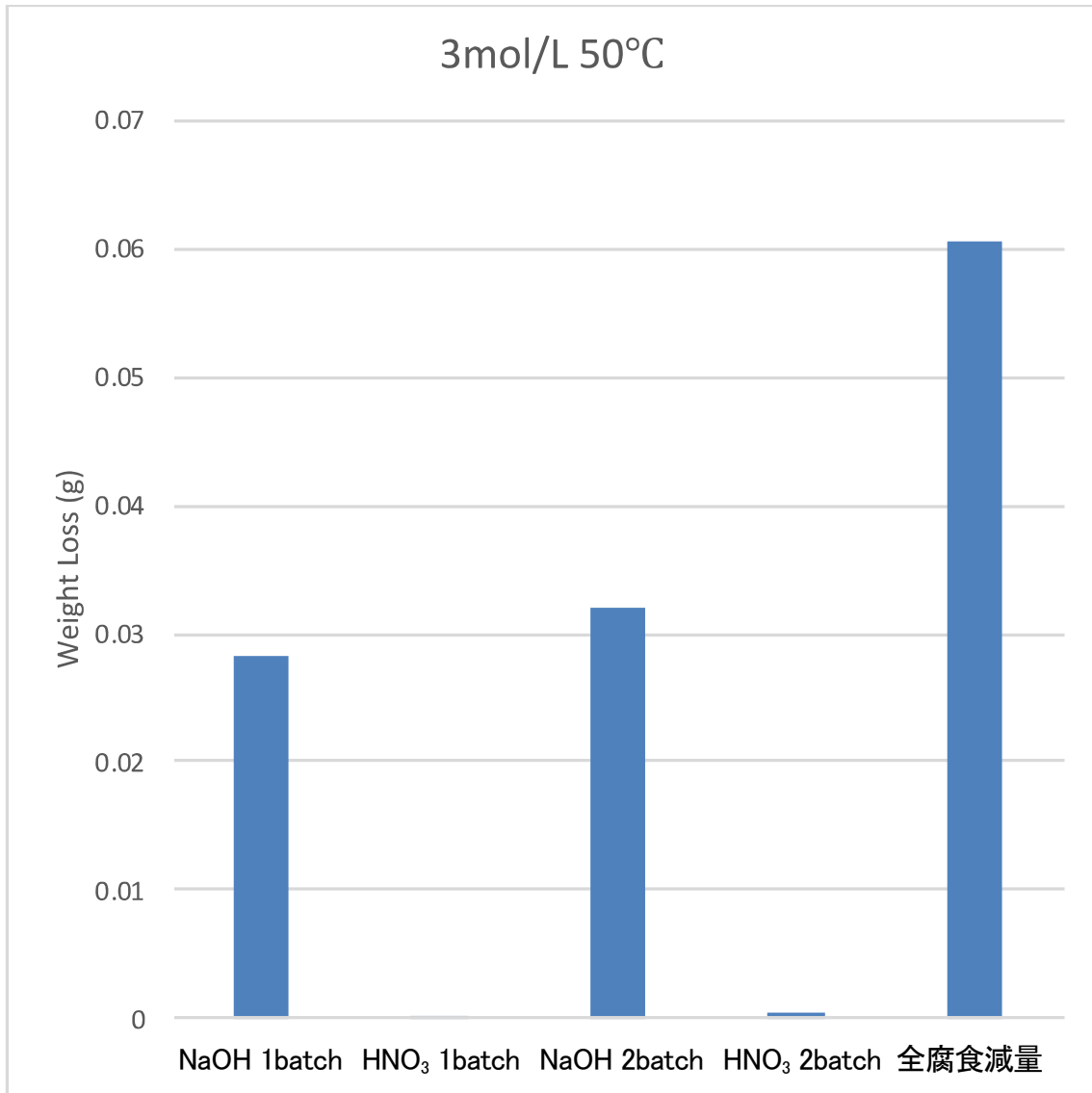


図 2. 2. 1-7 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 3mol/L、50°C)

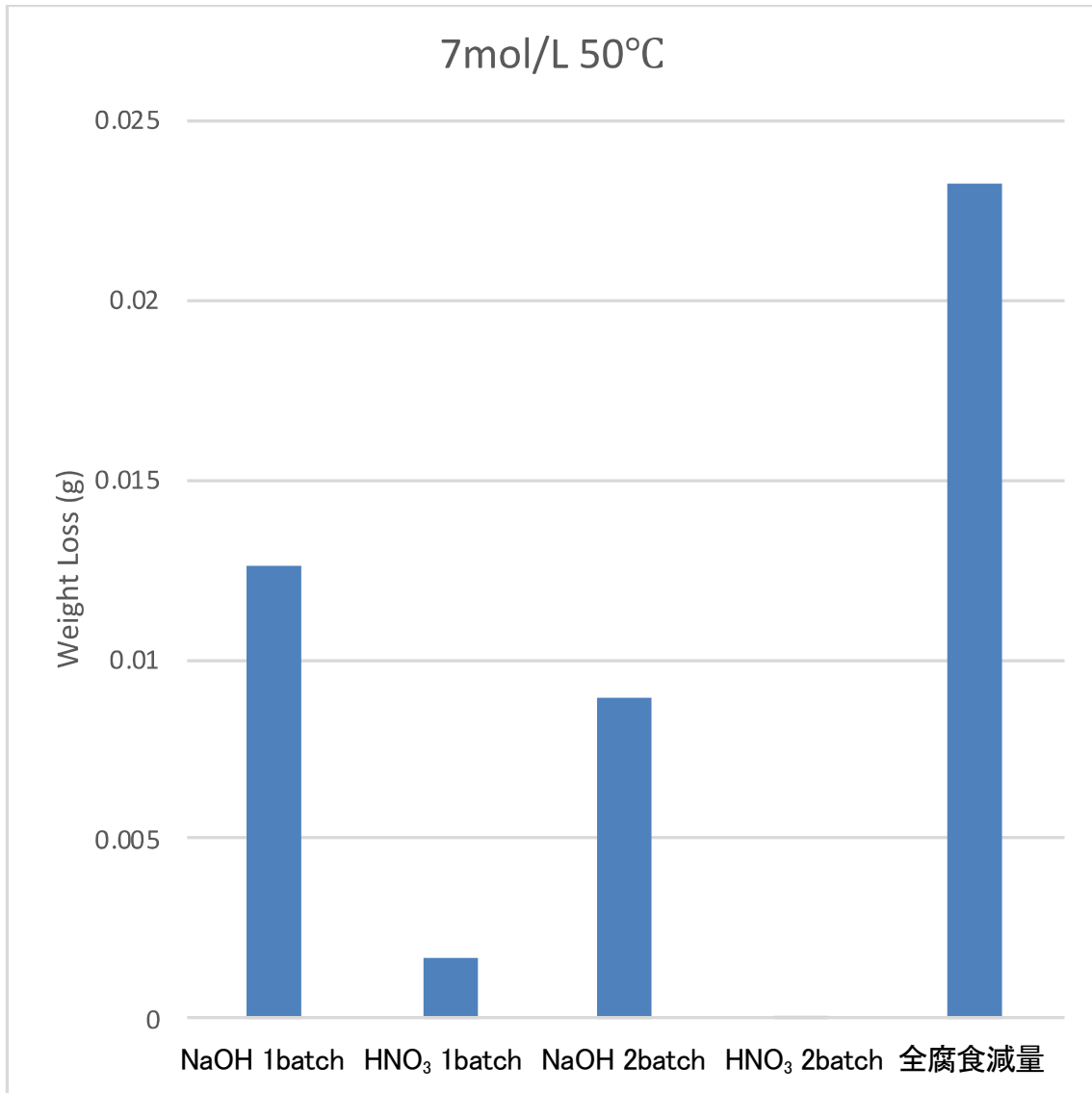


図 2. 2. 1-8 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 7mol/L、50°C)

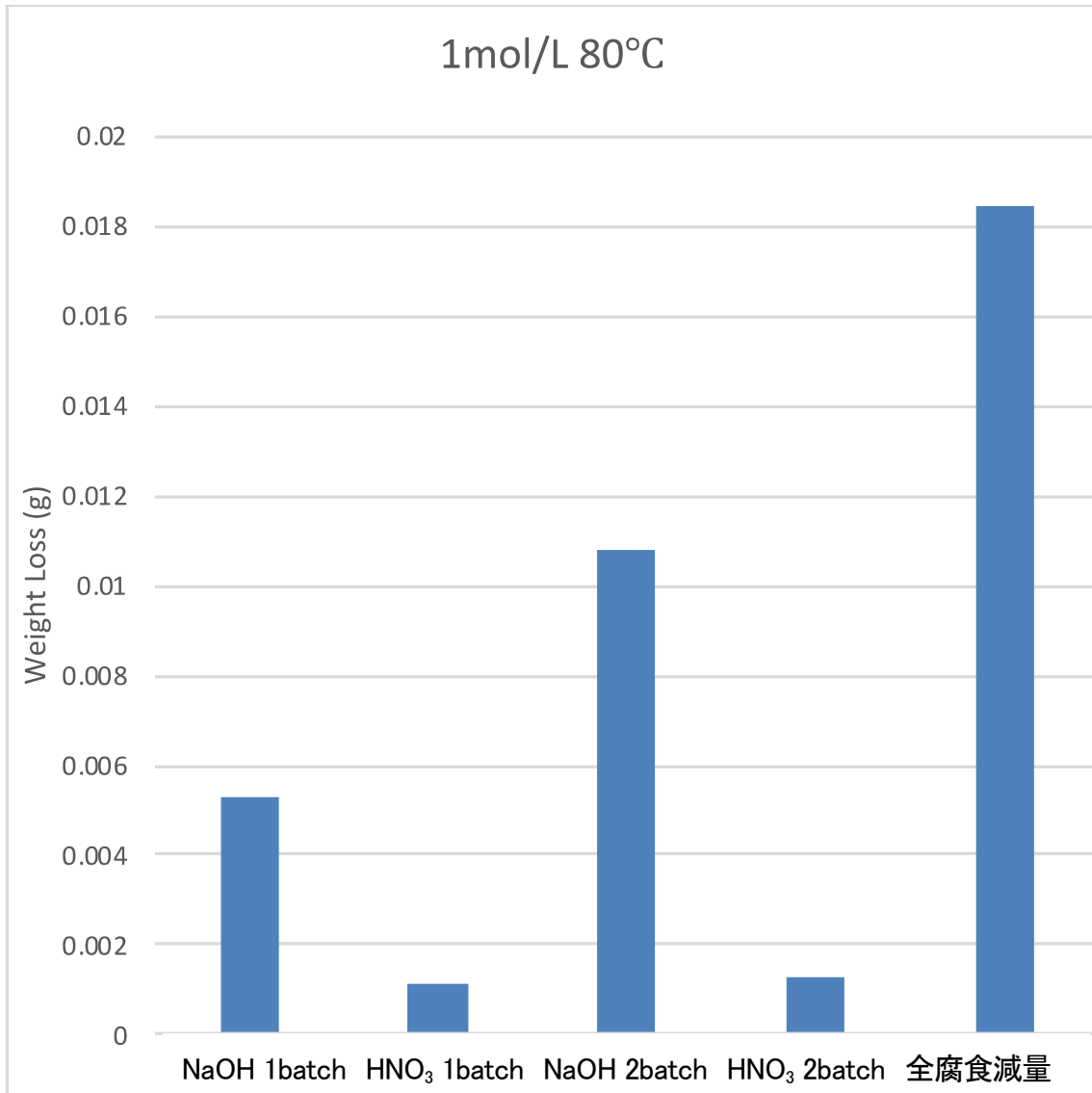


図 2. 2. 1-9 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 1mol/L、80°C)

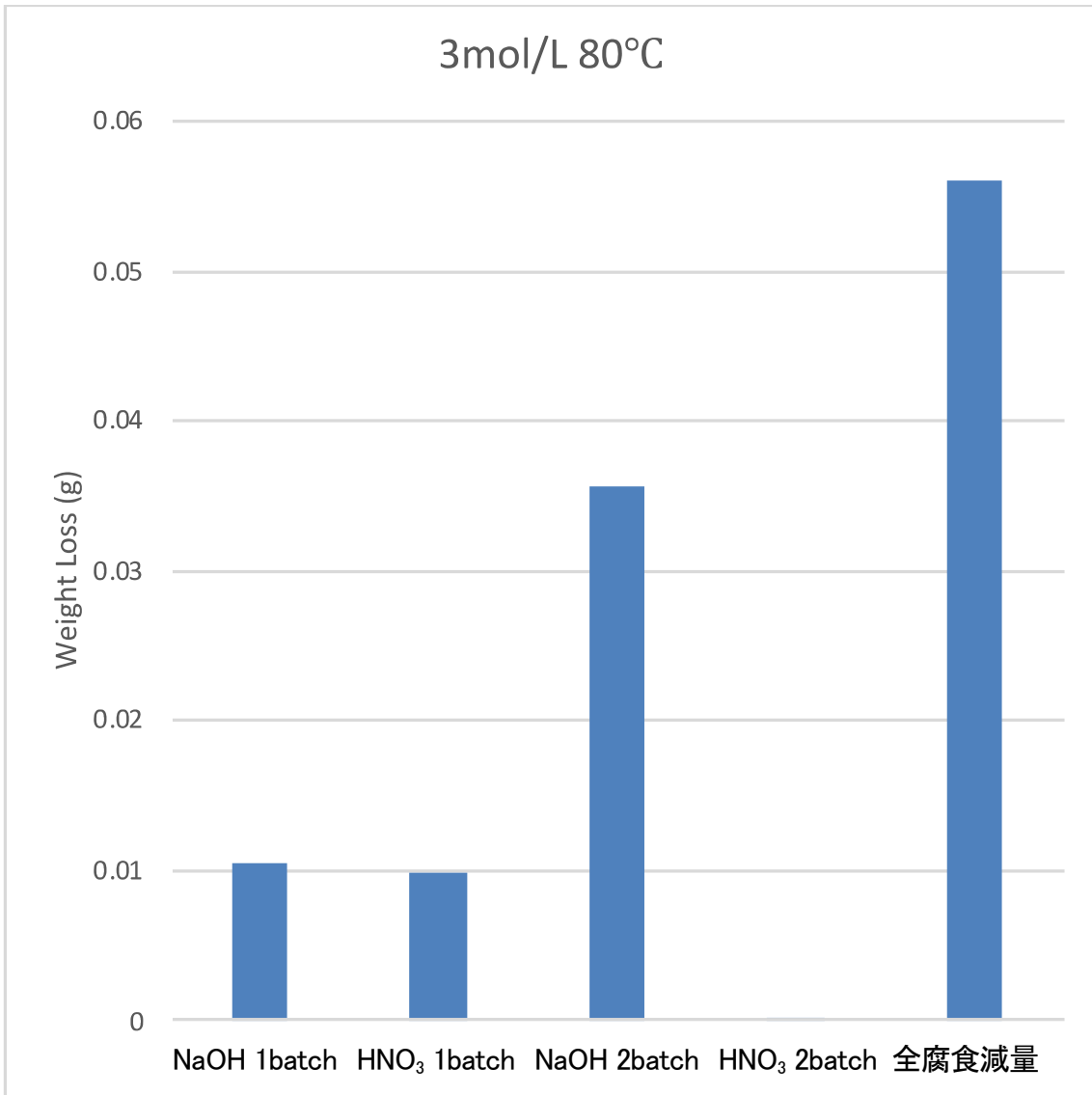


図 2. 2. 1-1 0 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 3mol/L、80°C)

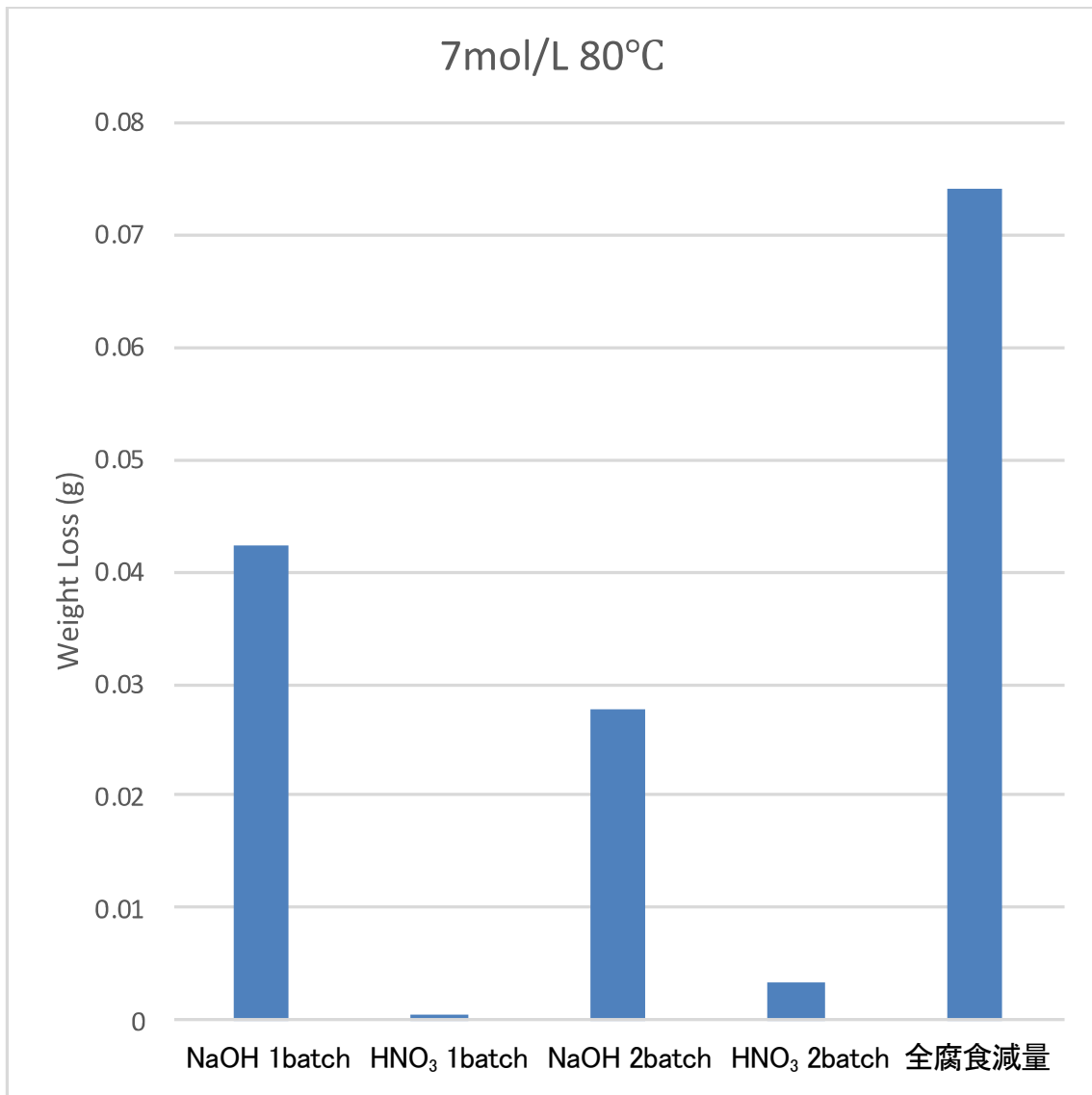


図 2. 2. 1-1 1 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 7mol/L、80°C)

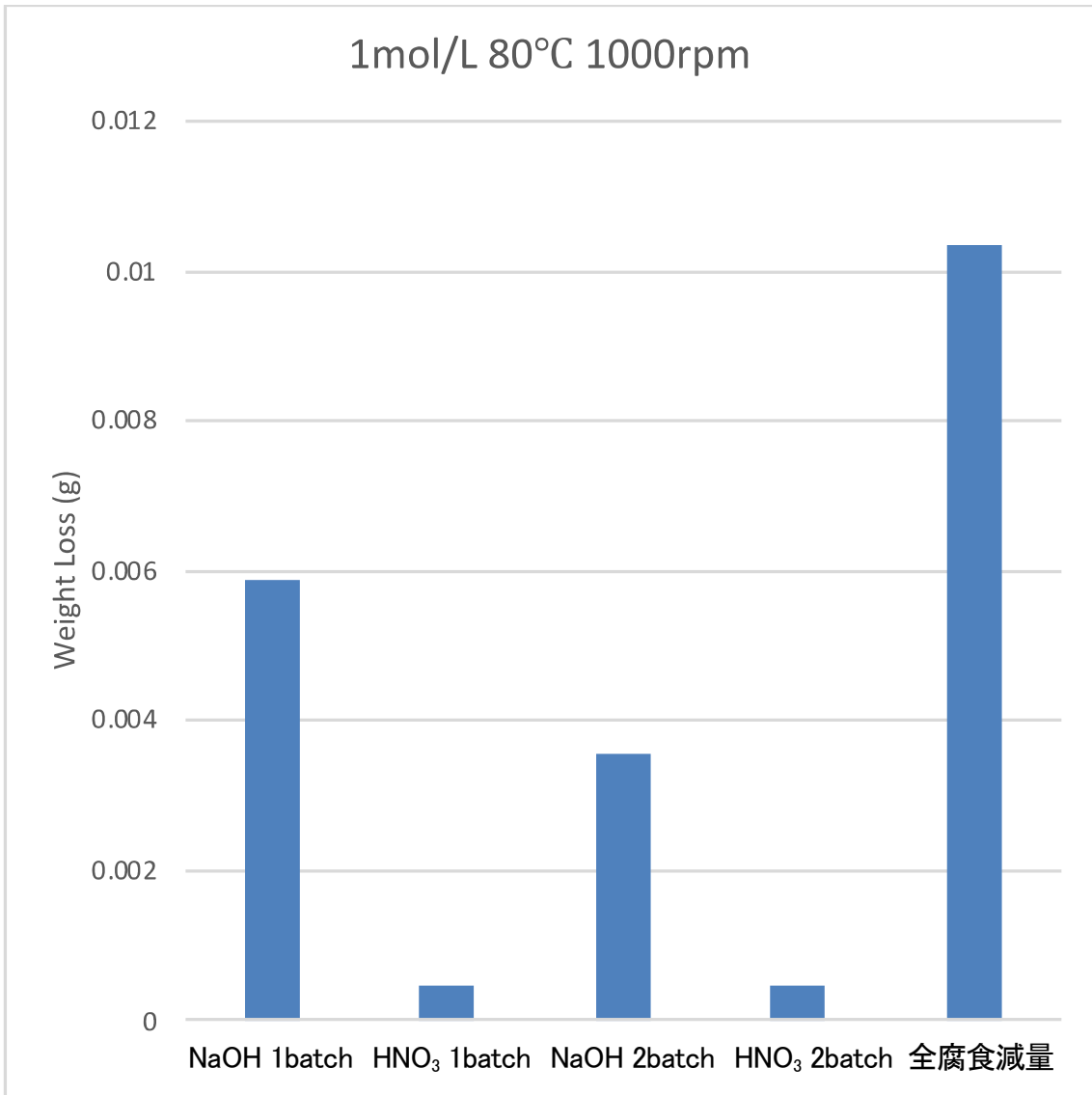


図 2. 2. 1-1 2 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 1mol/L、80°C、1000rpm)

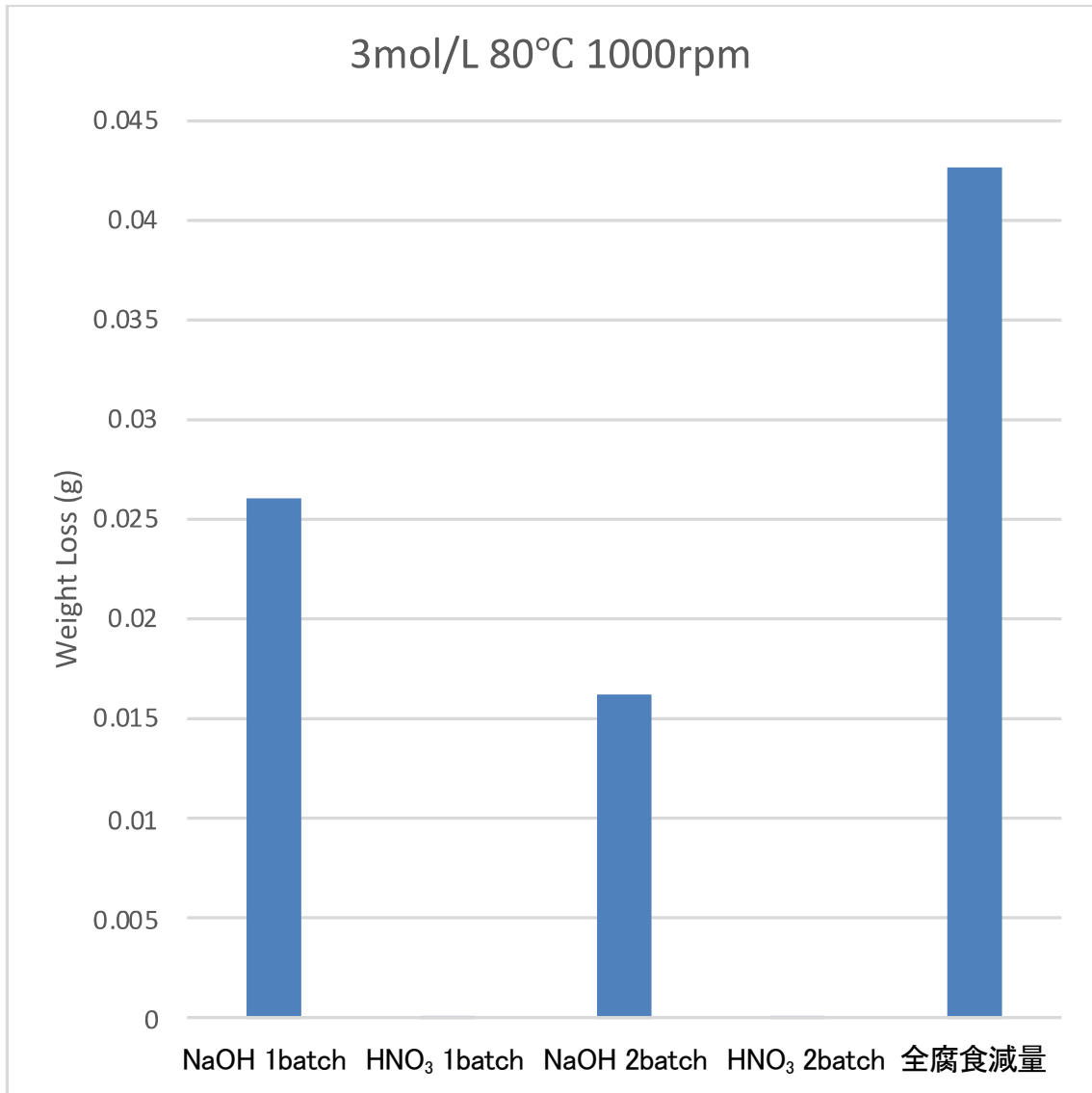


図 2. 2. 1-1 3 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 3mol/L、80°C、1000rpm)

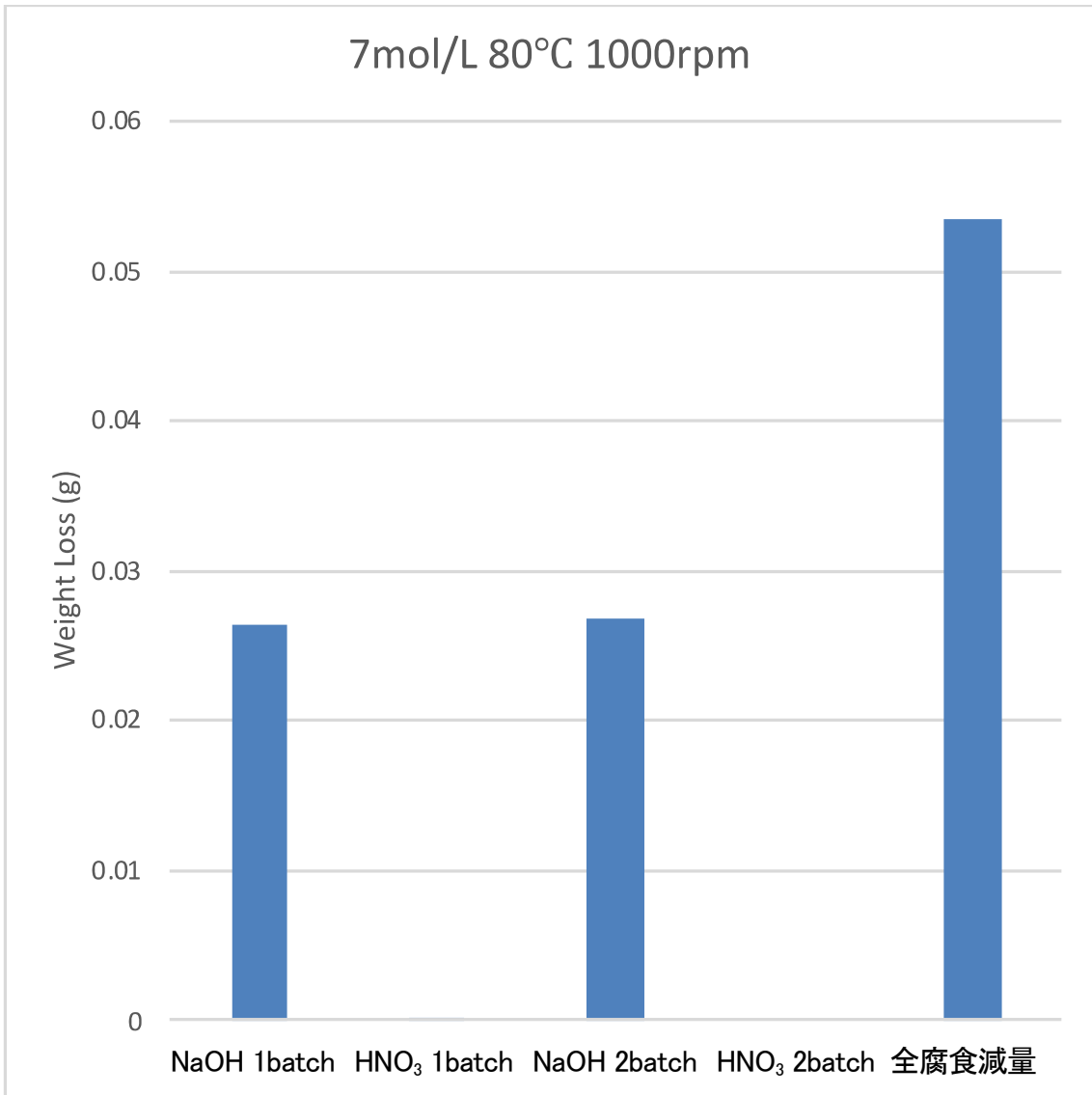


図 2. 2. 1-1 4 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食減量
(溶液濃度 7mol/L、80°C、1000rpm)

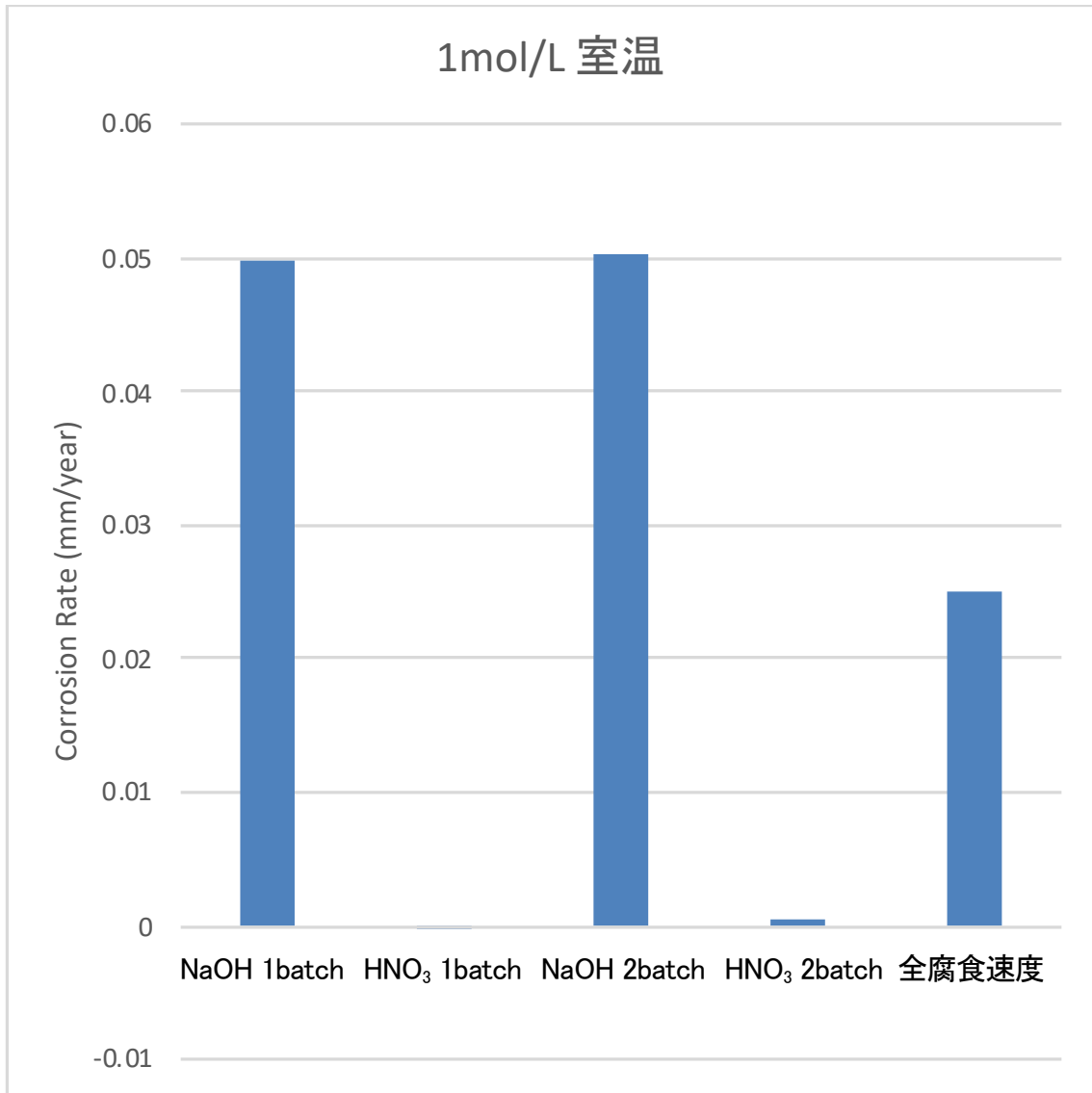


図 2. 2. 1-1 5 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 1mol/L、室温)

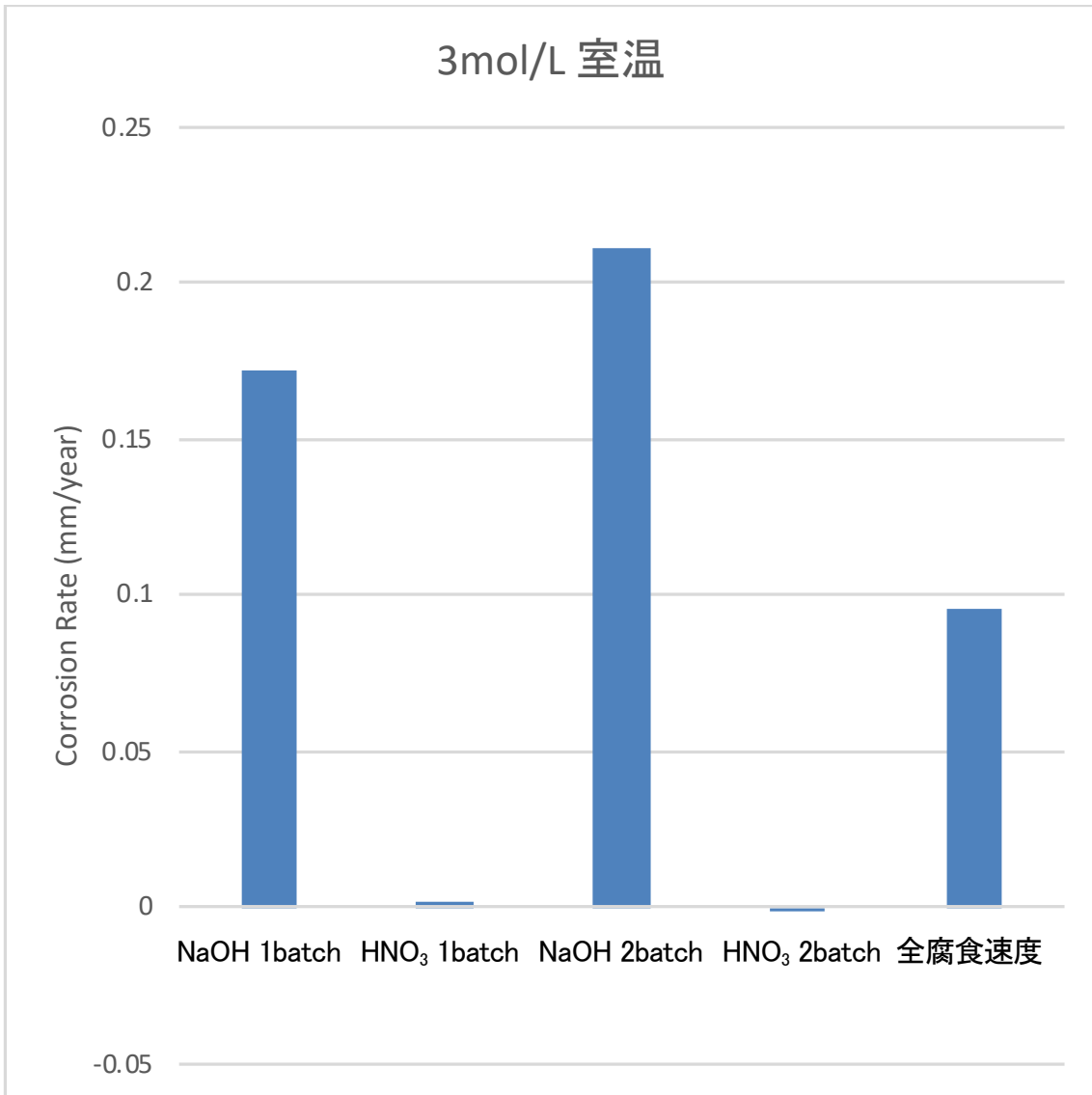


図 2. 2. 1-1 6 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 3mol/L、室温)

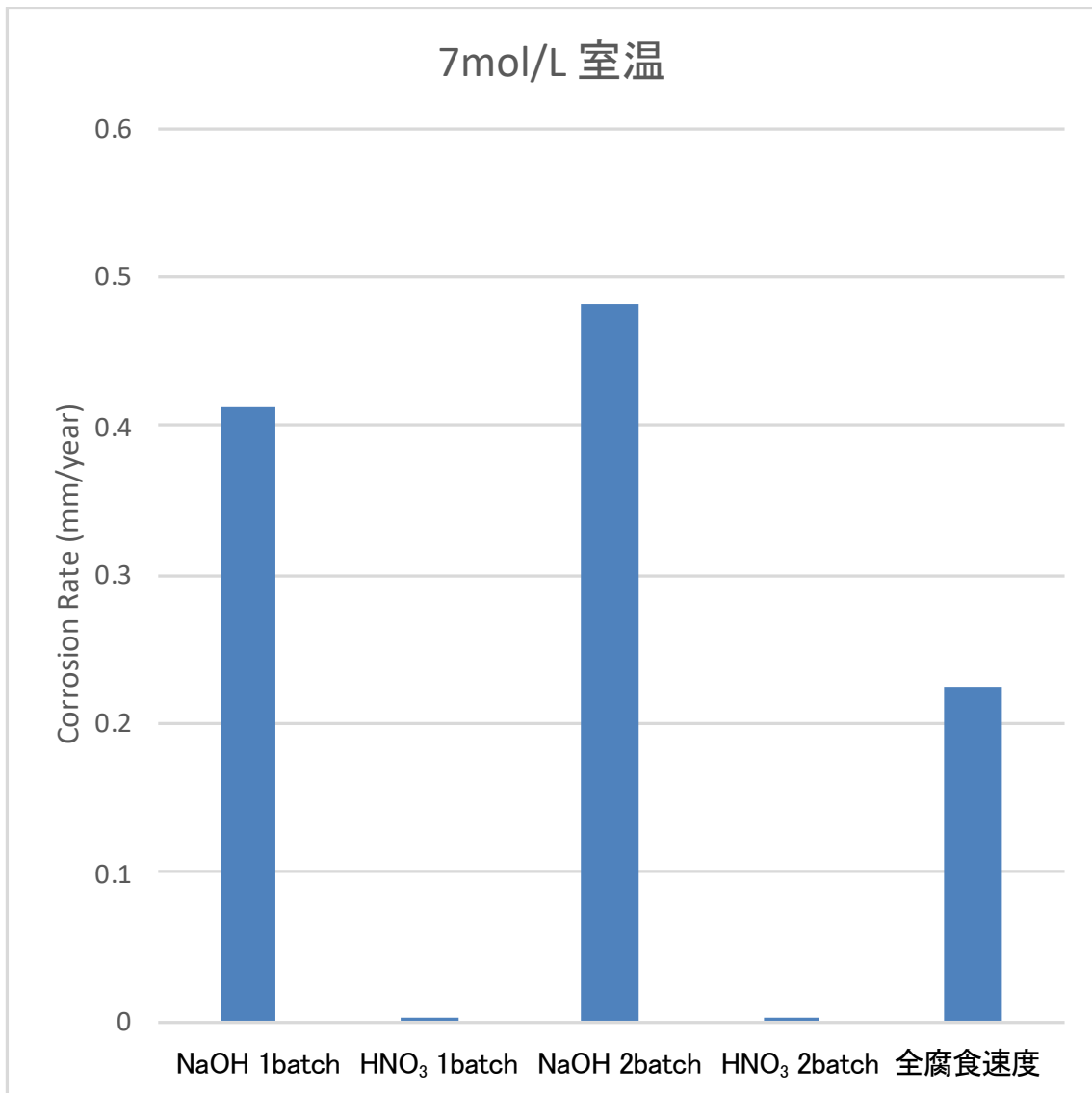


図 2. 2. 1-1 7 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 7mol/L、室温)

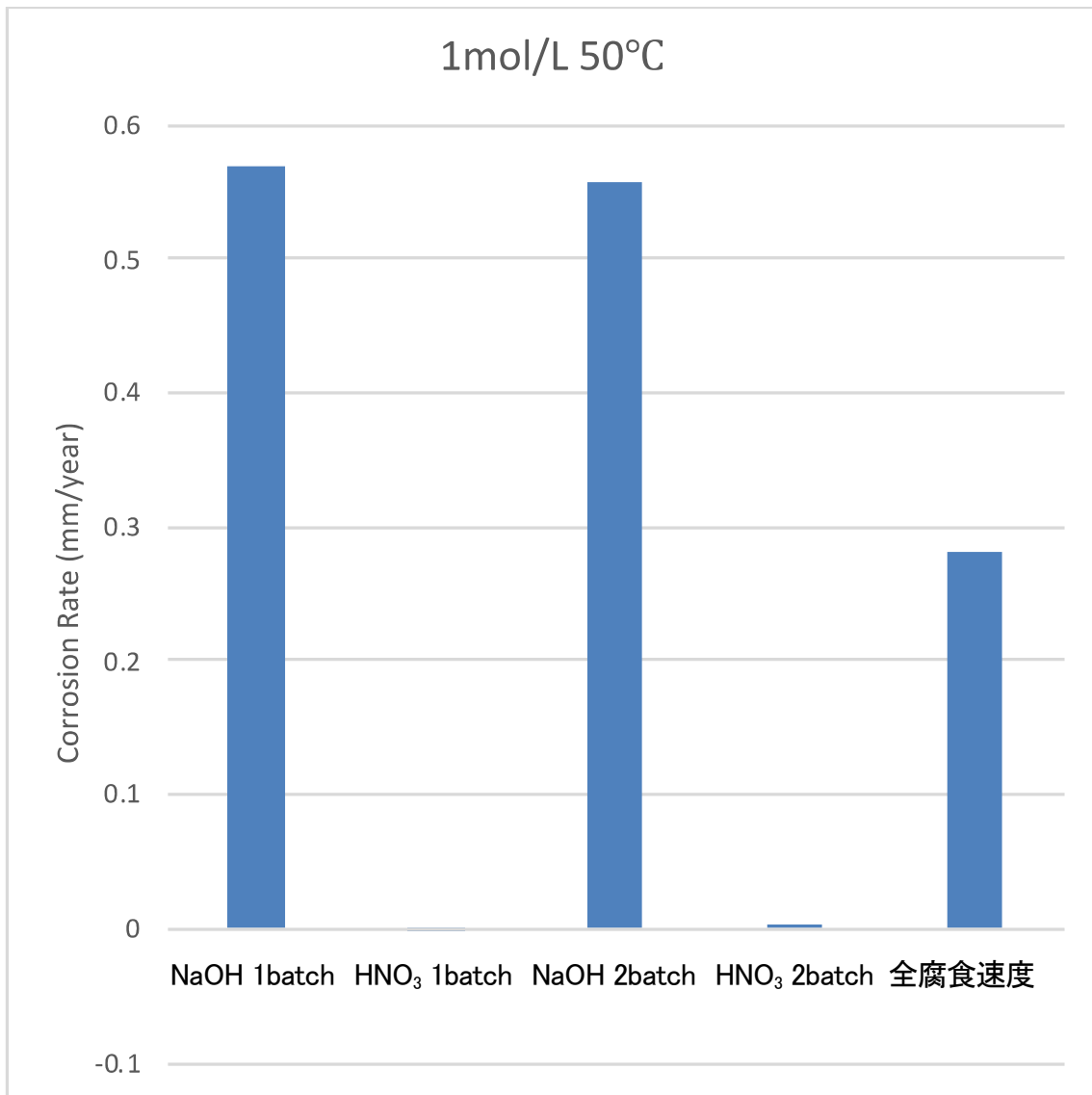


図 2. 2. 1-1 8 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 1mol/L、50°C)

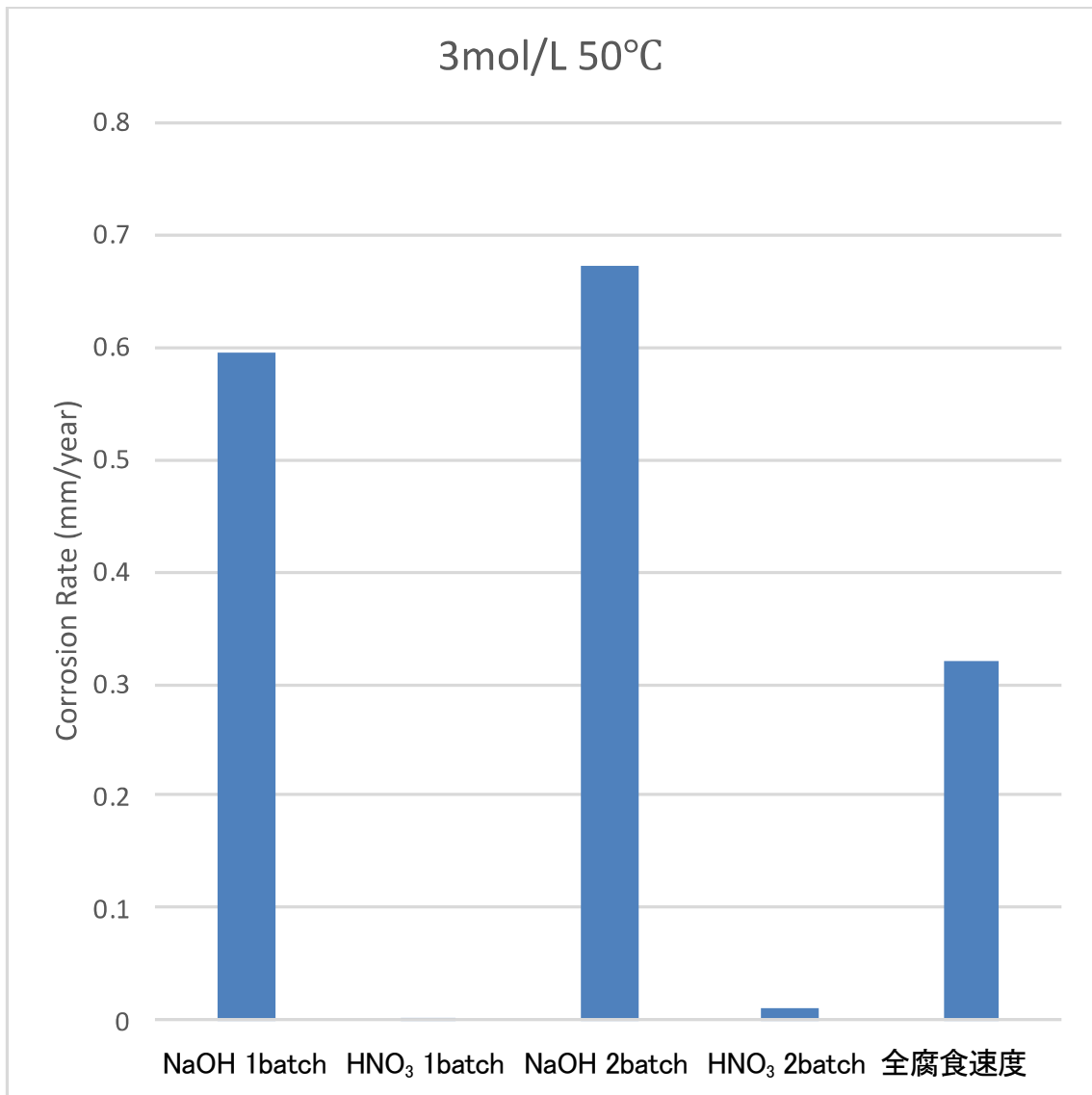


図 2. 2. 1-19 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 3mol/L、50°C)

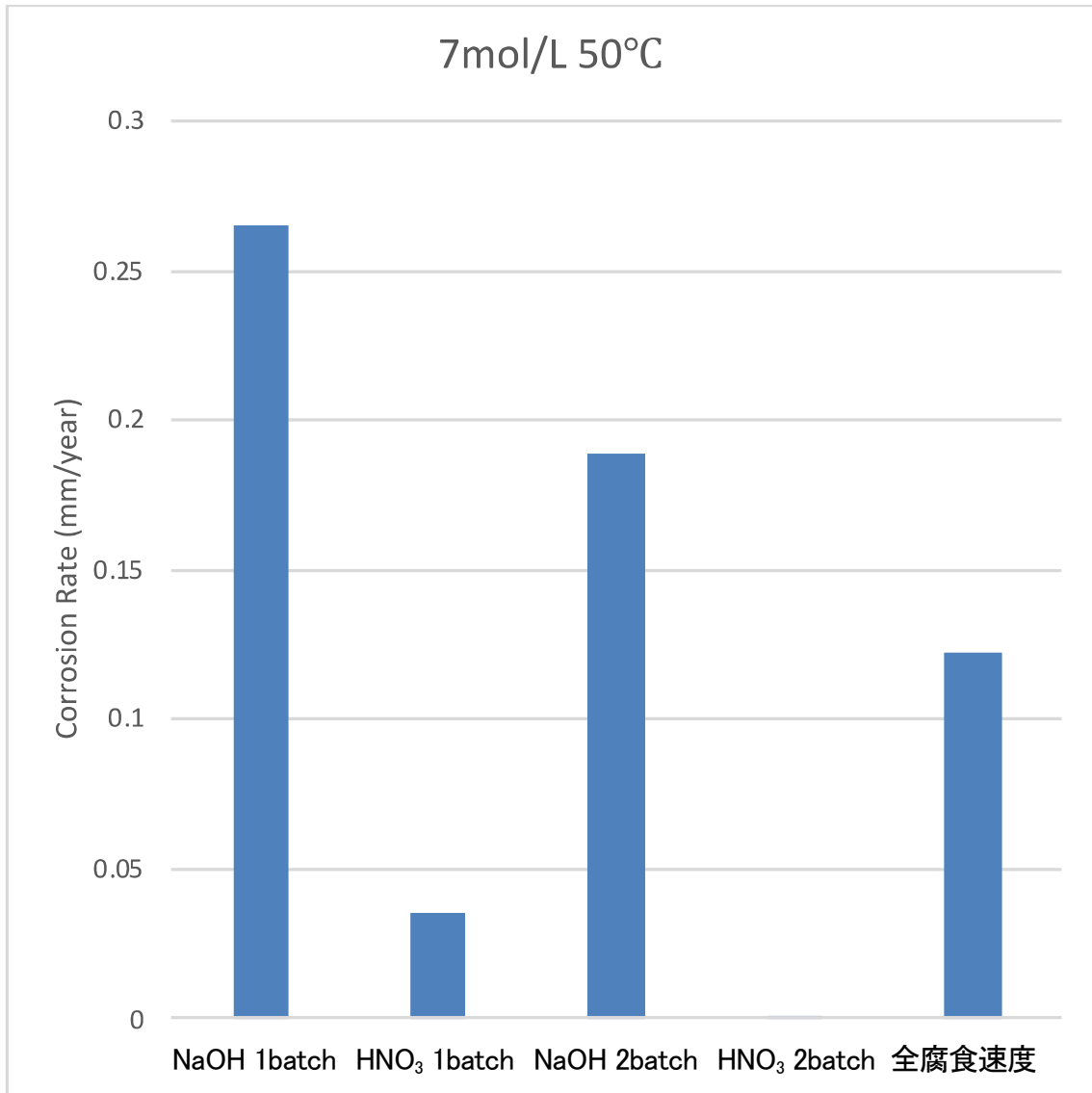


図 2. 2. 1-2 0 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 7mol/L、50°C)

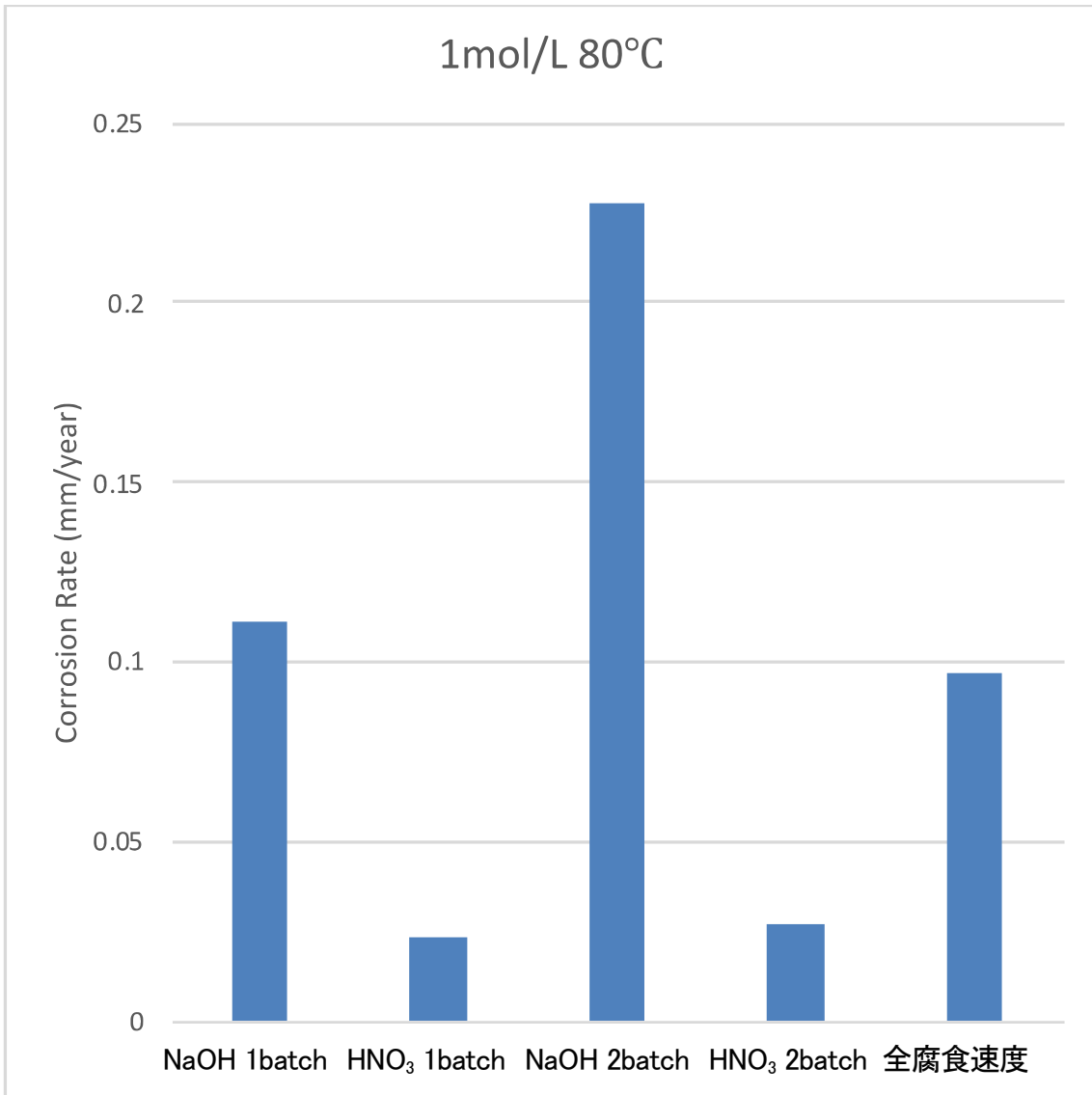


図 2. 2. 1-2 1 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 1mol/L、80°C)

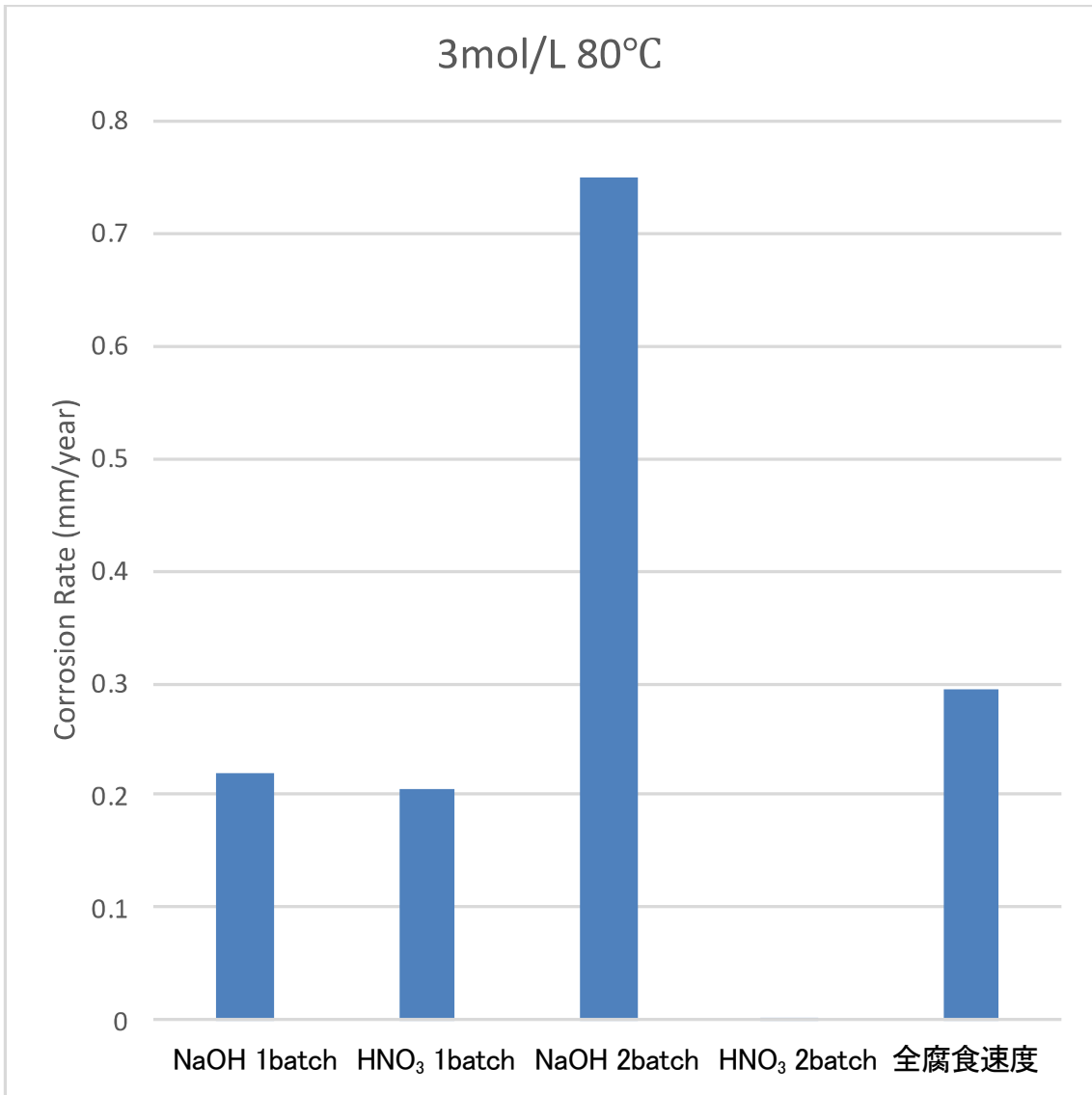


図 2. 2. 1-2 2 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 3mol/L、80°C)

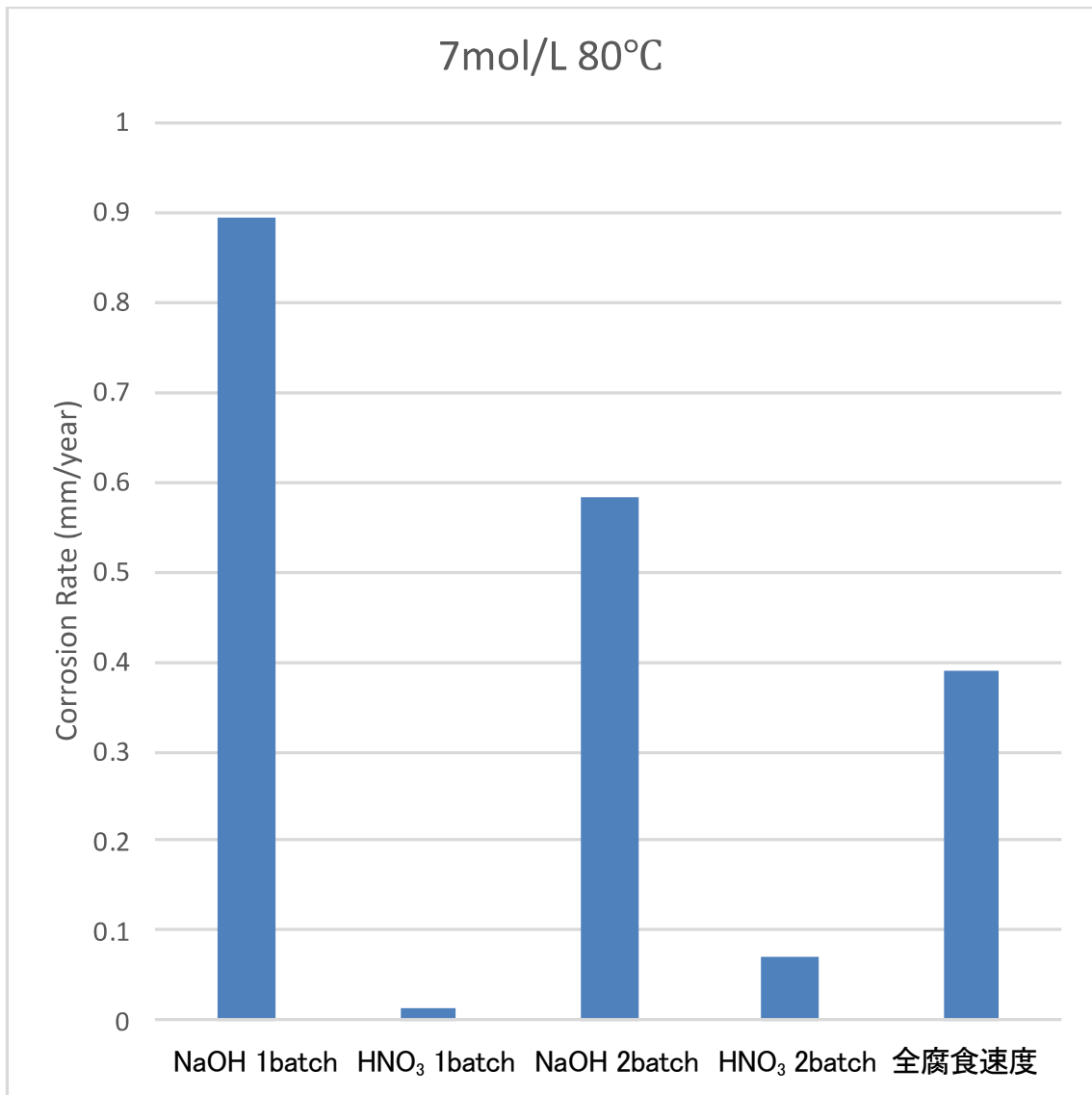


図 2. 2. 1-2 3 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 7mol/L、80°C)

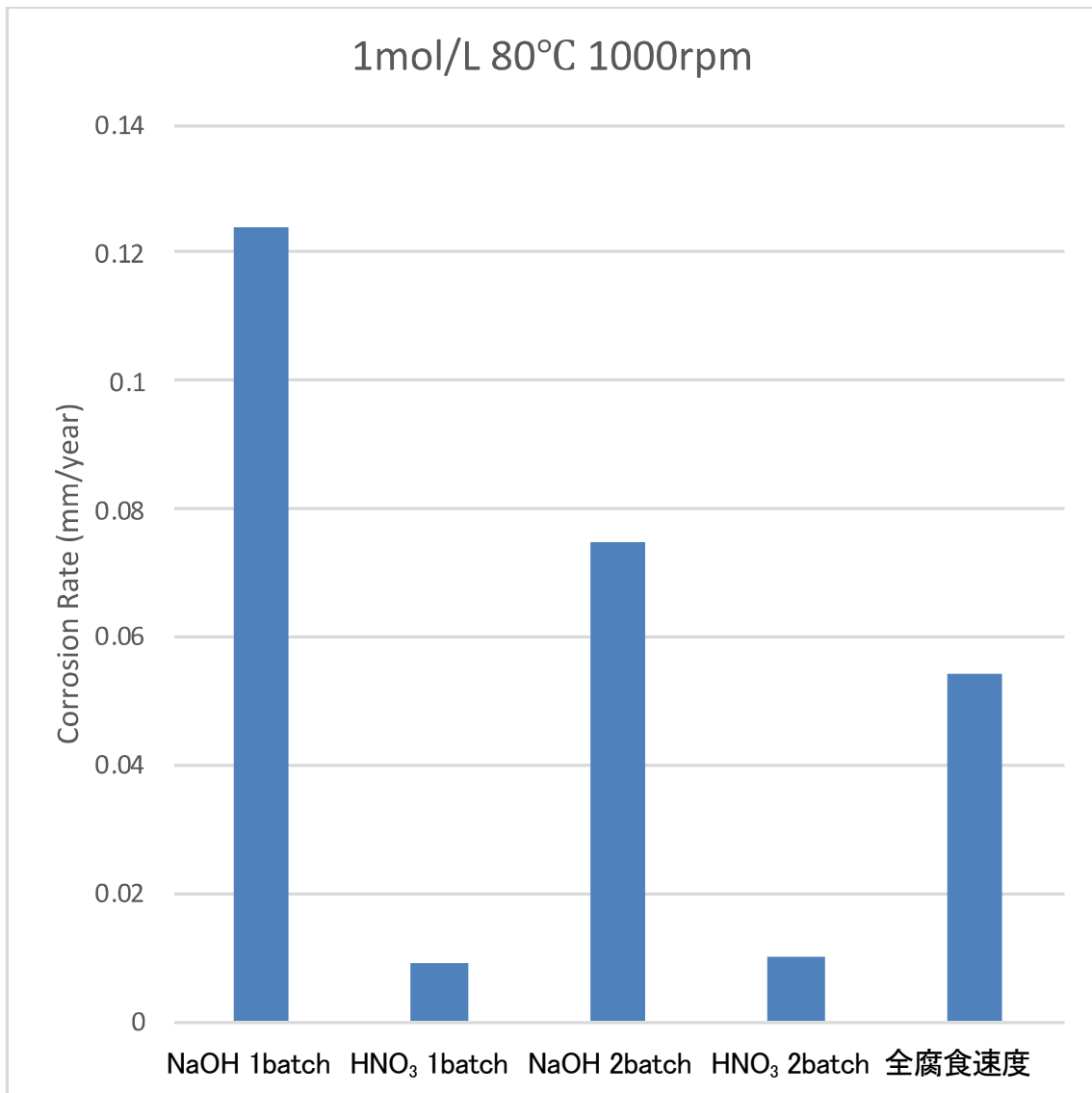


図 2. 2. 1-2 4 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 1mol/L、80°C、1000rpm)

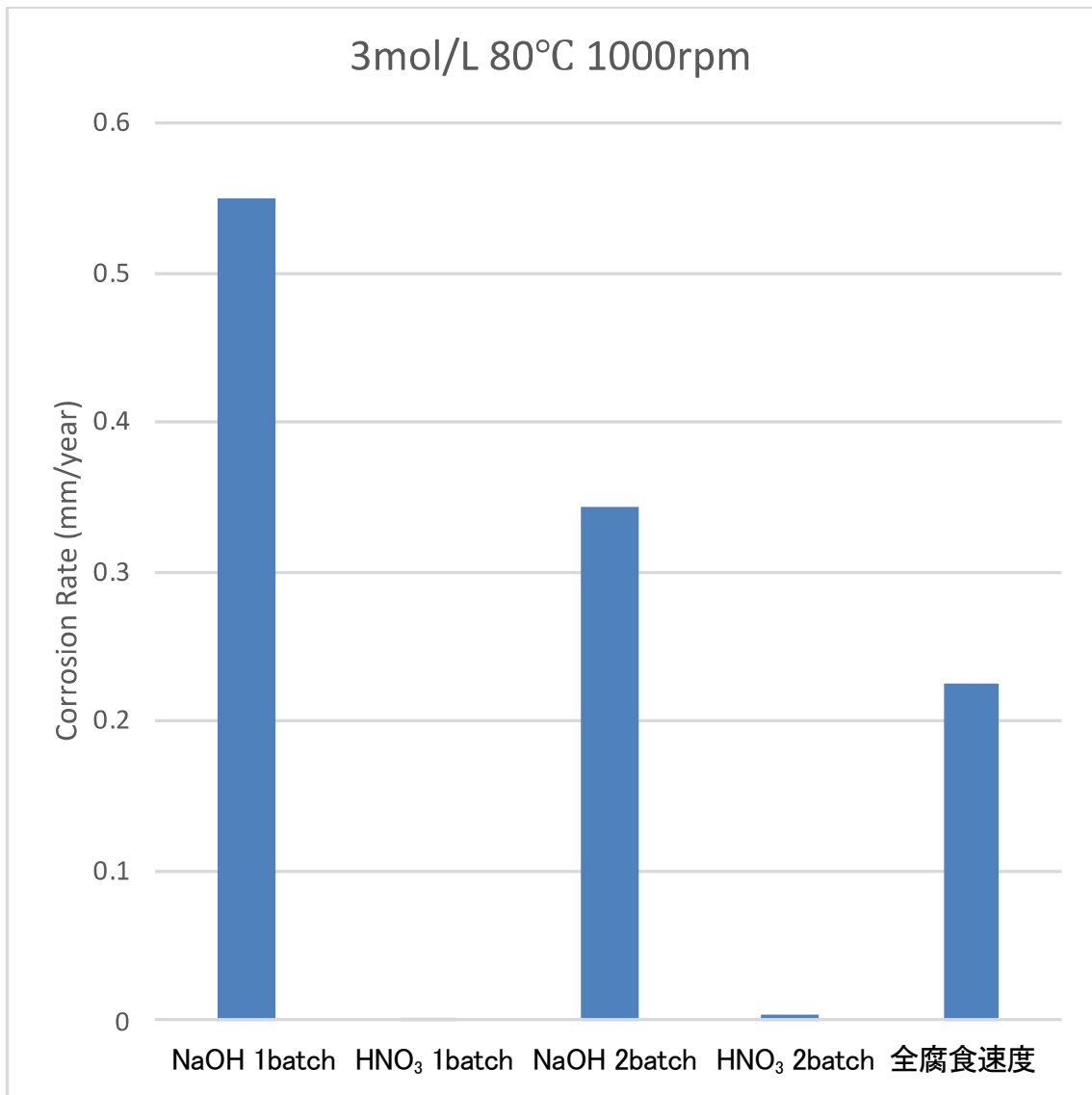


図 2. 2. 1-2 5 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 3mol/L、80°C、1000rpm)

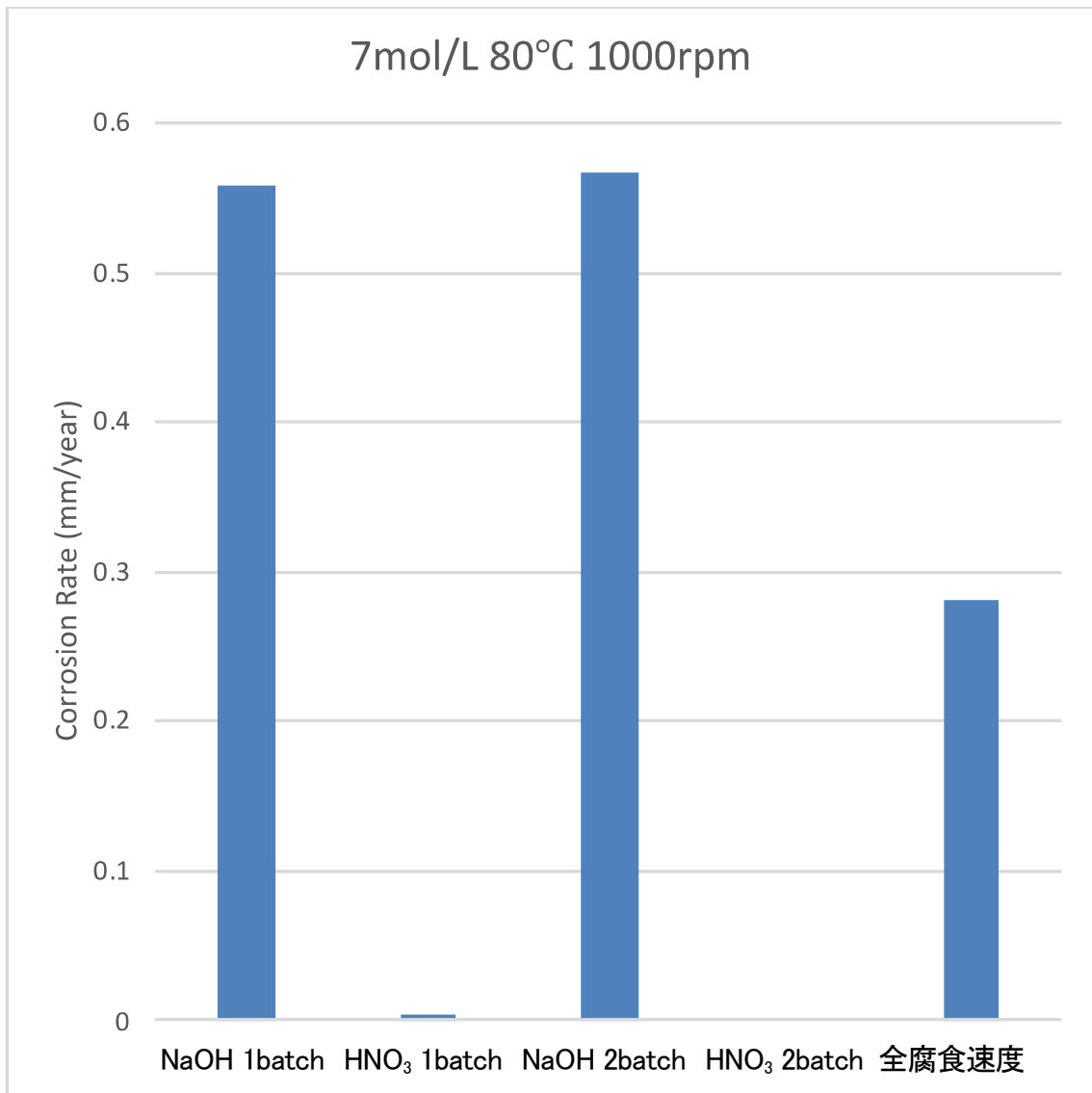


図 2. 2. 1-2 6 浸漬腐食試験による純 Ta 圧延板材の平均腐食速度
(溶液濃度 7mol/L、80°C、1000rpm)

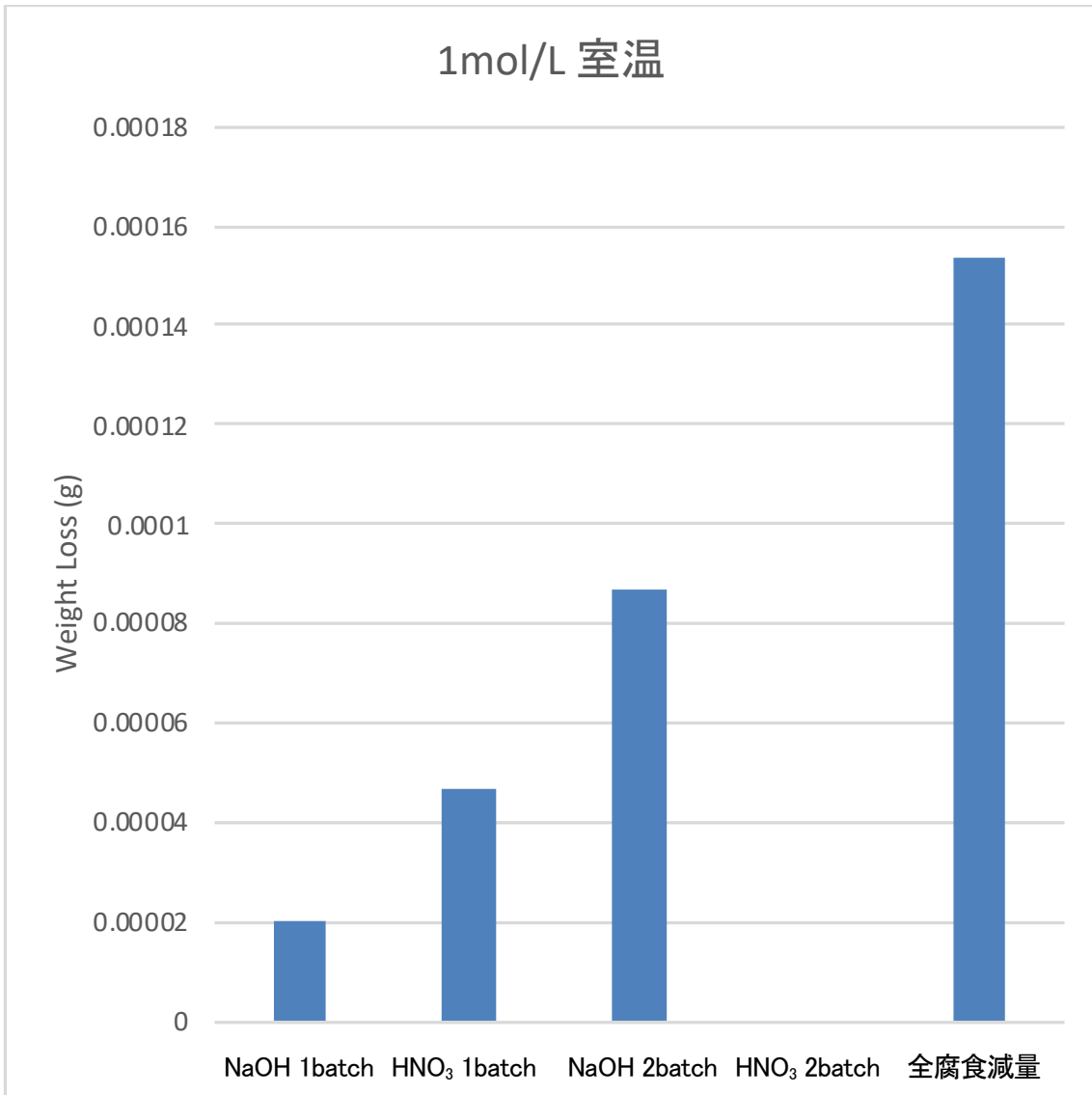


図2. 2. 1-2 7 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 1mol/L、室温)

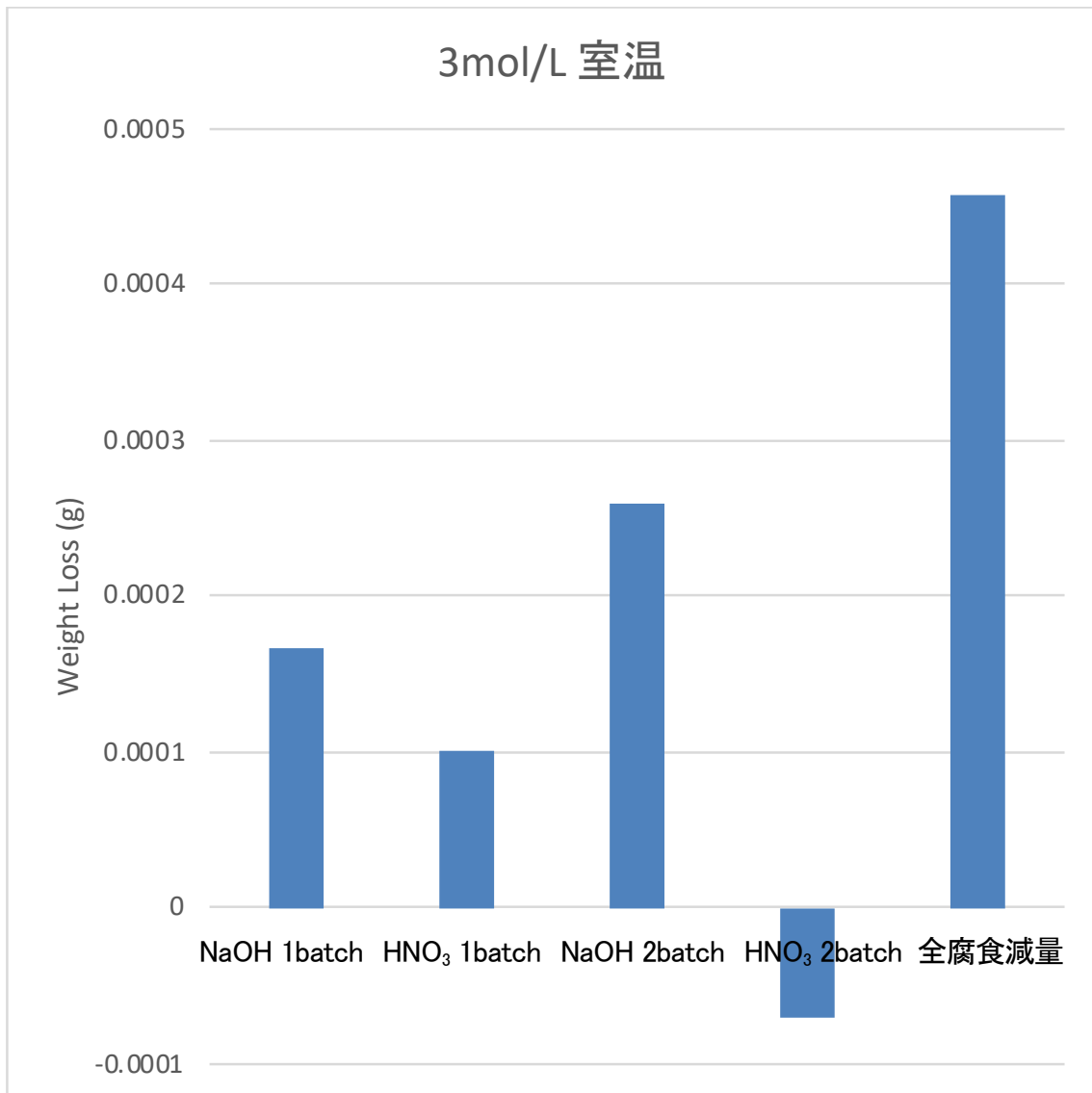


図2. 2. 1-28 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 3mol/L、室温)

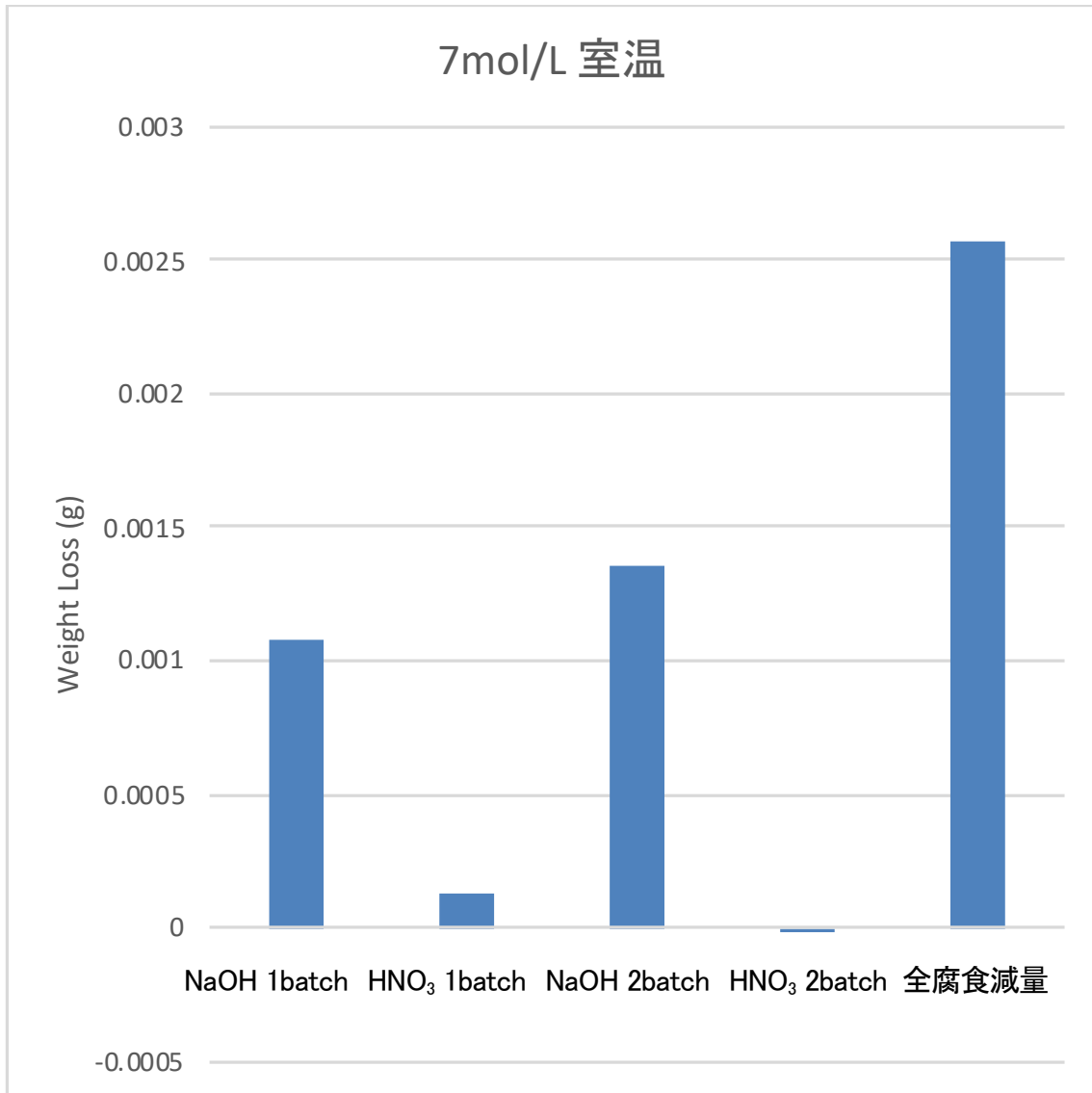


図2. 2. 1-29 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 7mol/L、室温)

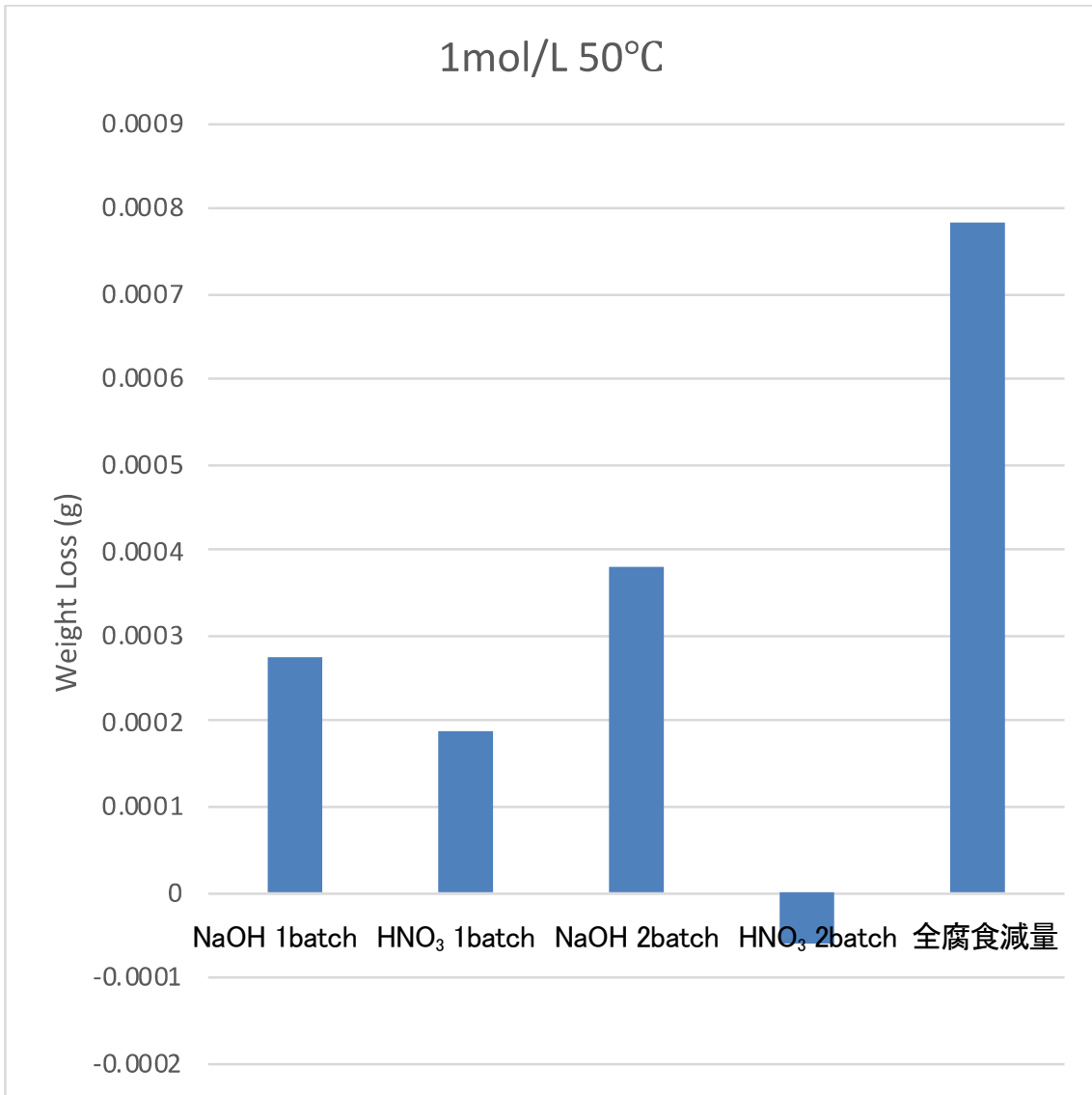


図2. 2. 1-30 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 1mol/L、50°C)

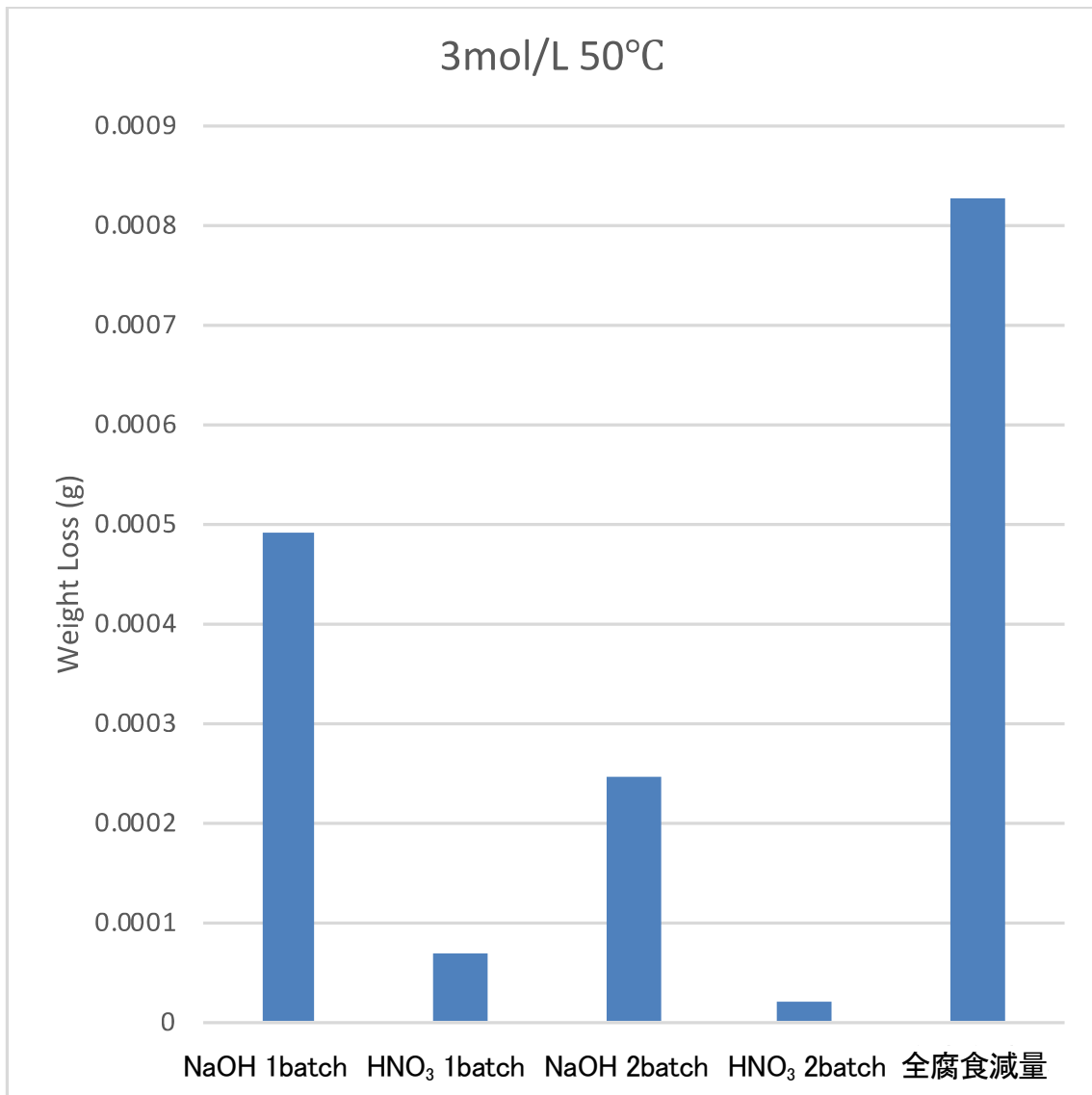


図2. 2. 1-3 1 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 3mol/L、50°C)

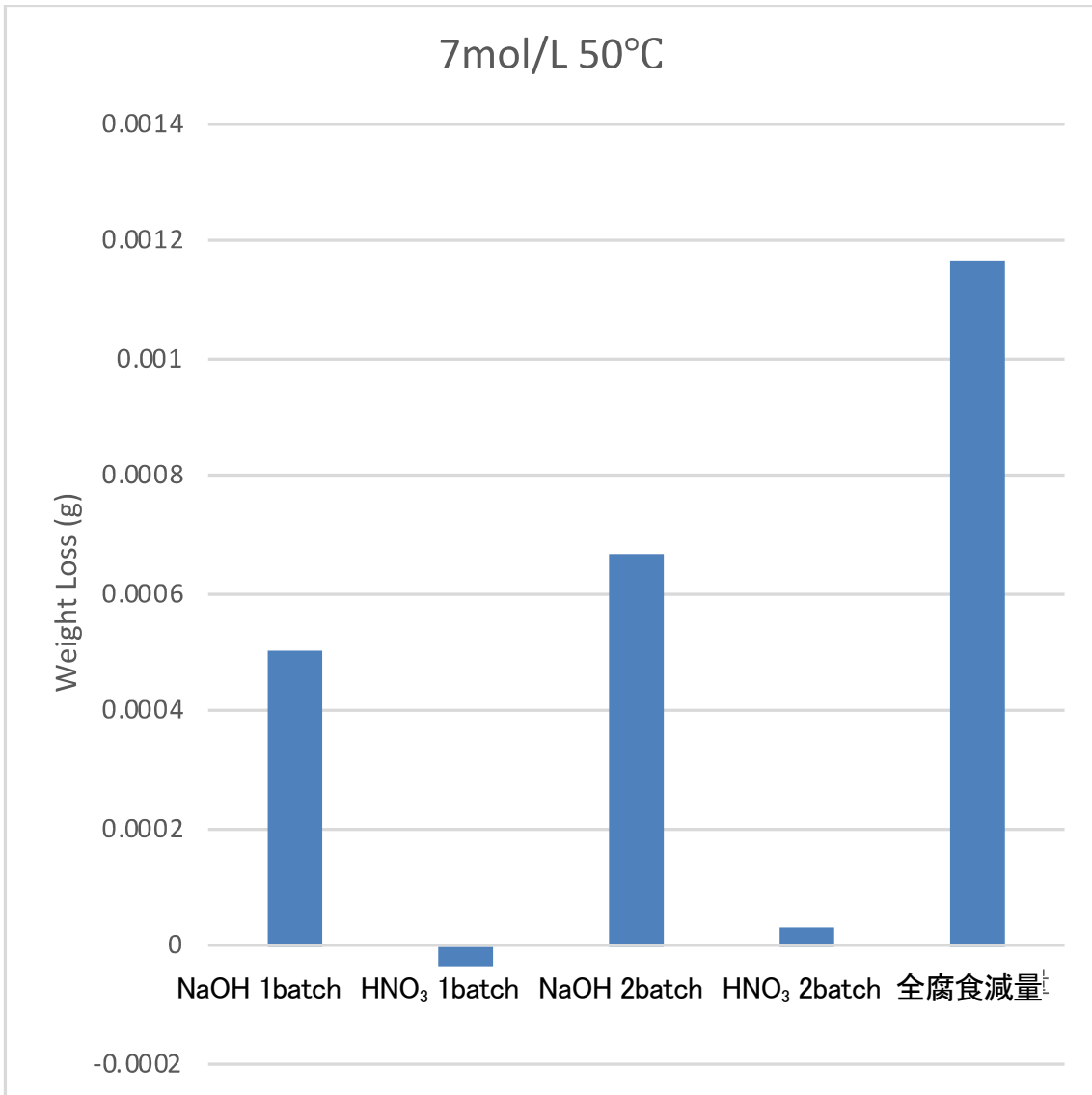


図2. 2. 1-3 2 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 7mol/L、50°C)

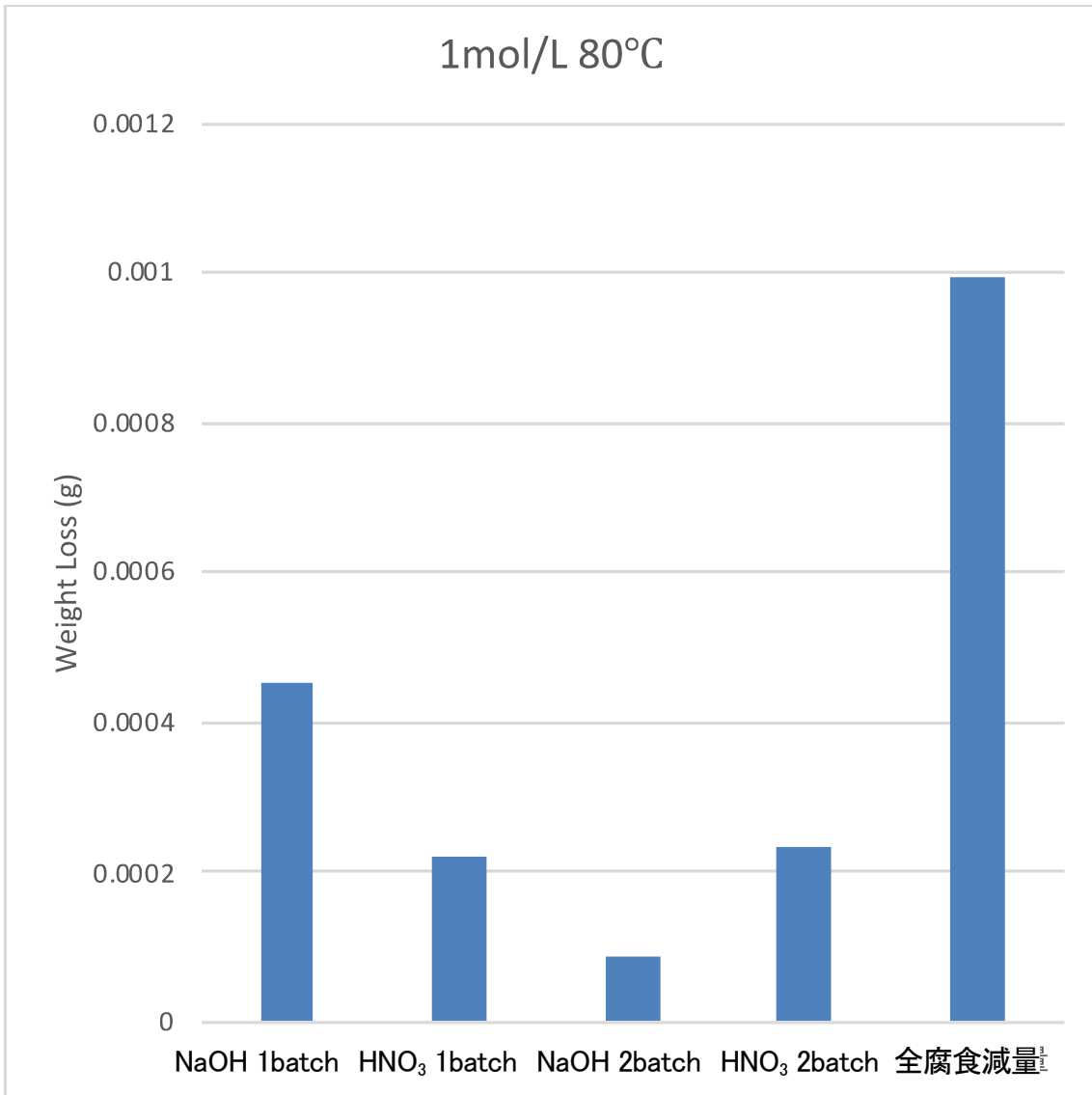


図2. 2. 1-3 3 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 1mol/L、80°C)

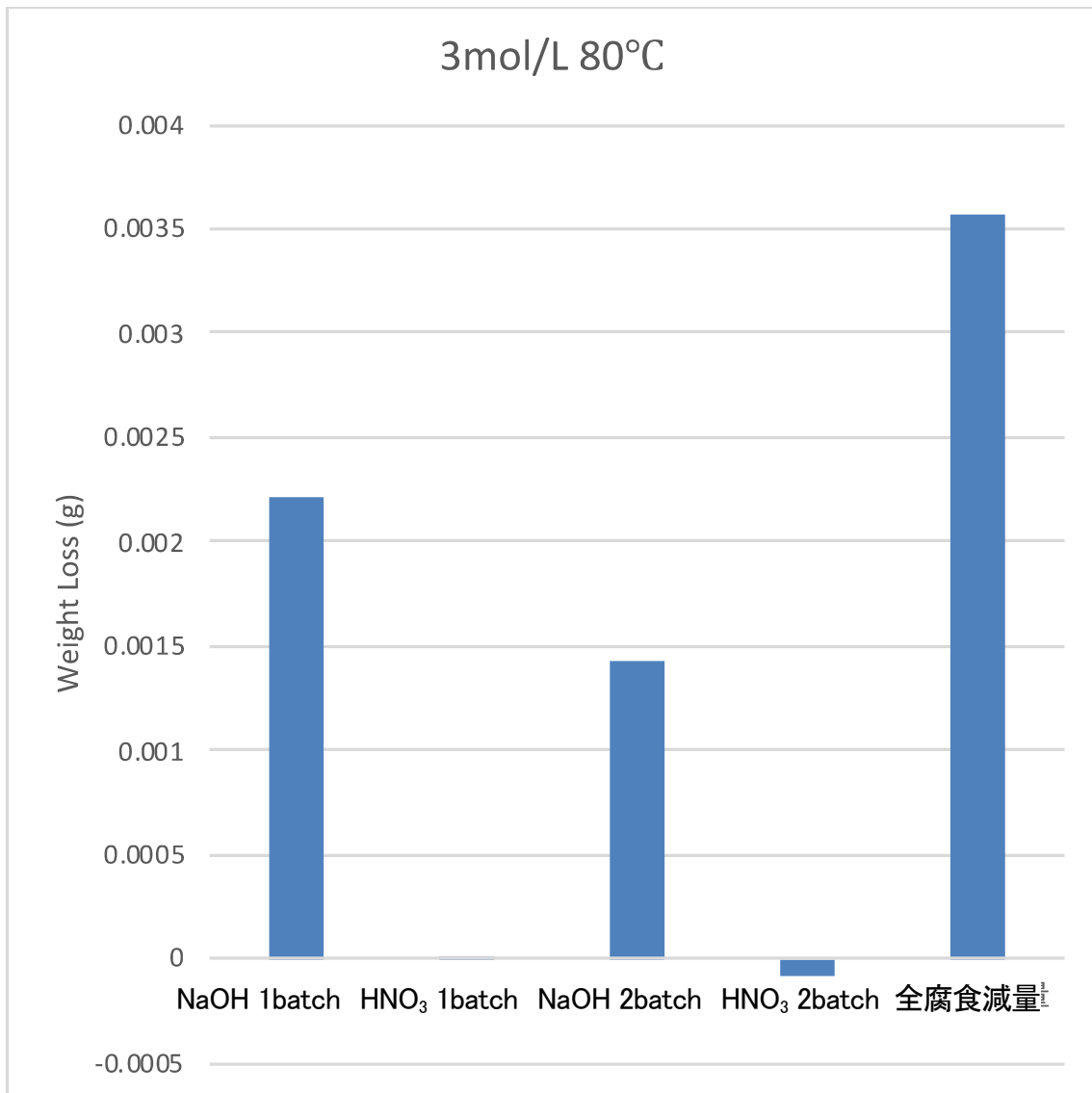


図2. 2. 1-3 4 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 3mol/L、80°C)

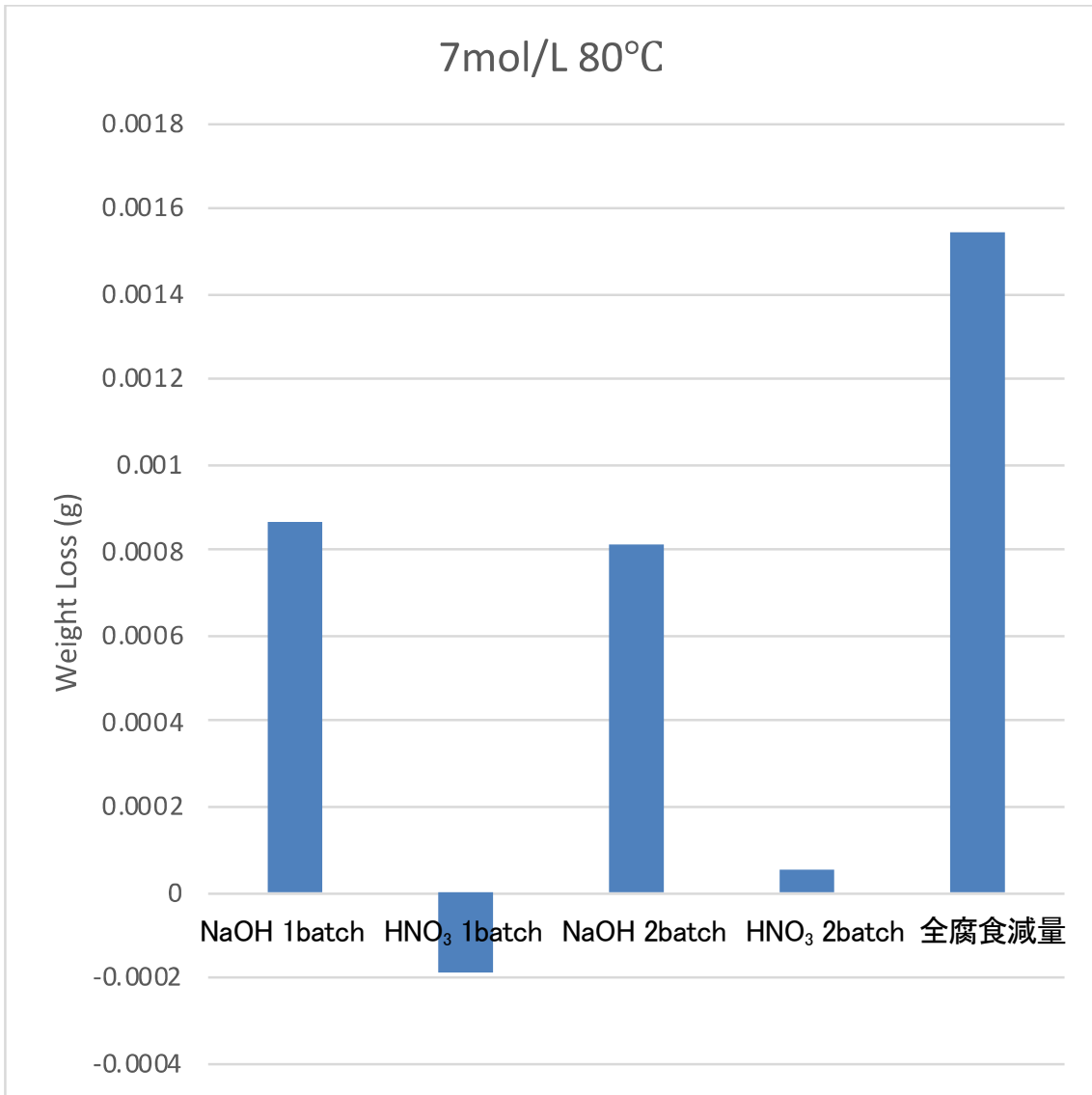


図2. 2. 1-3 5 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 7mol/L、80°C)

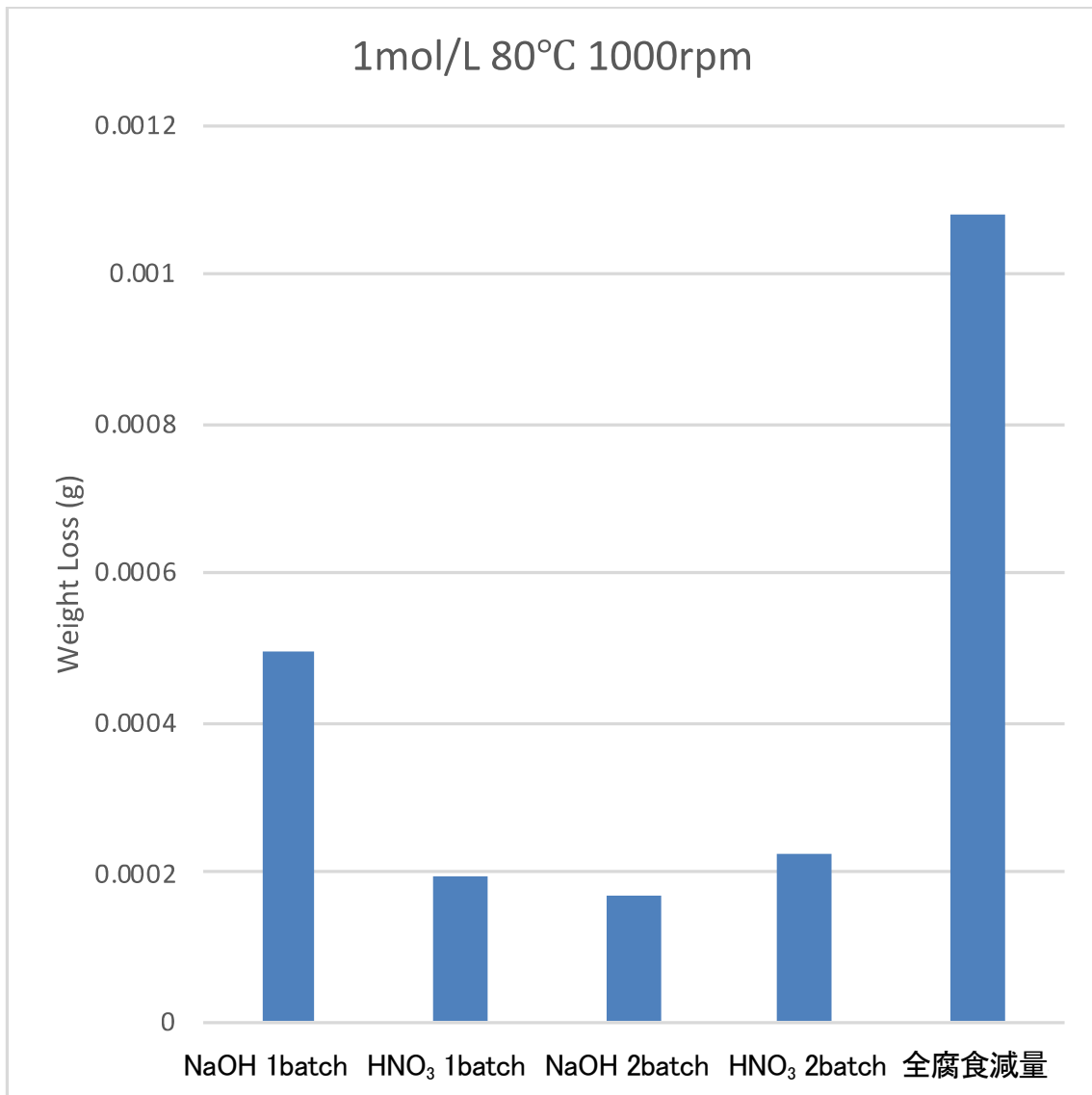


図2. 2. 1-3 6 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 1mol/L、80°C、1000rpm)

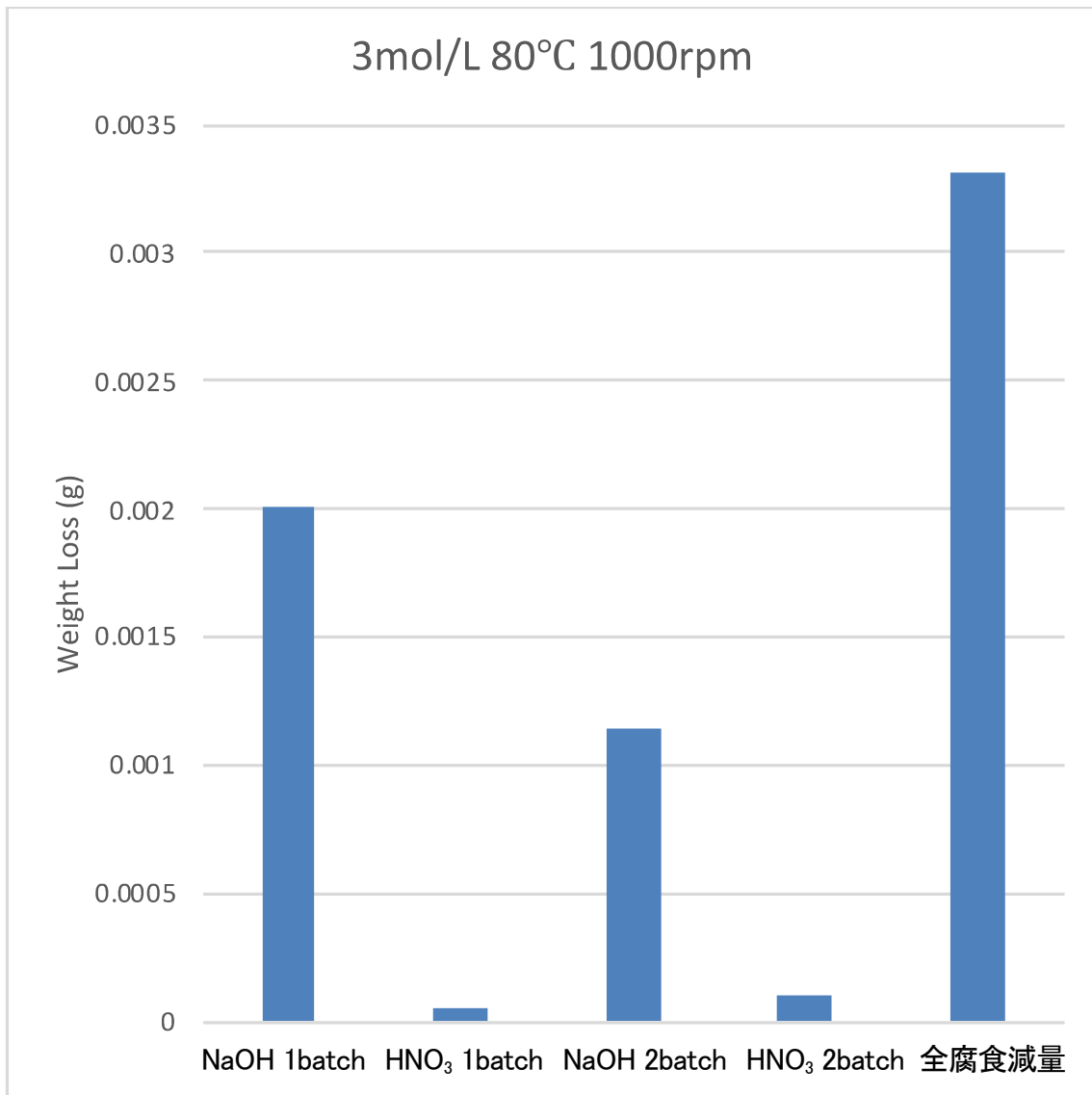


図2. 2. 1-3 7 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 3mol/L、80°C、1000rpm)

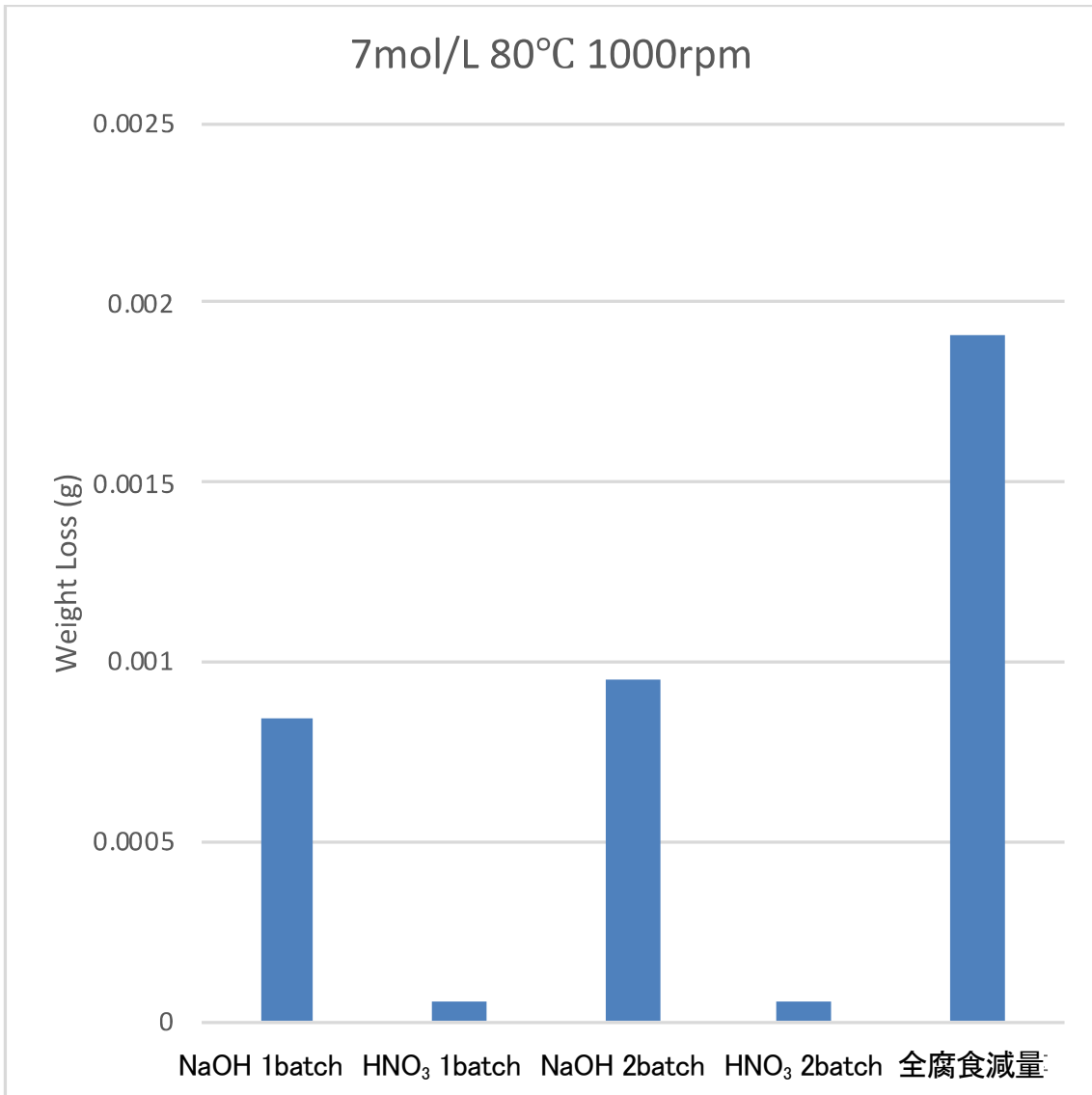


図2. 2. 1-38 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食減量
(溶液濃度 7mol/L、80°C、1000rpm)

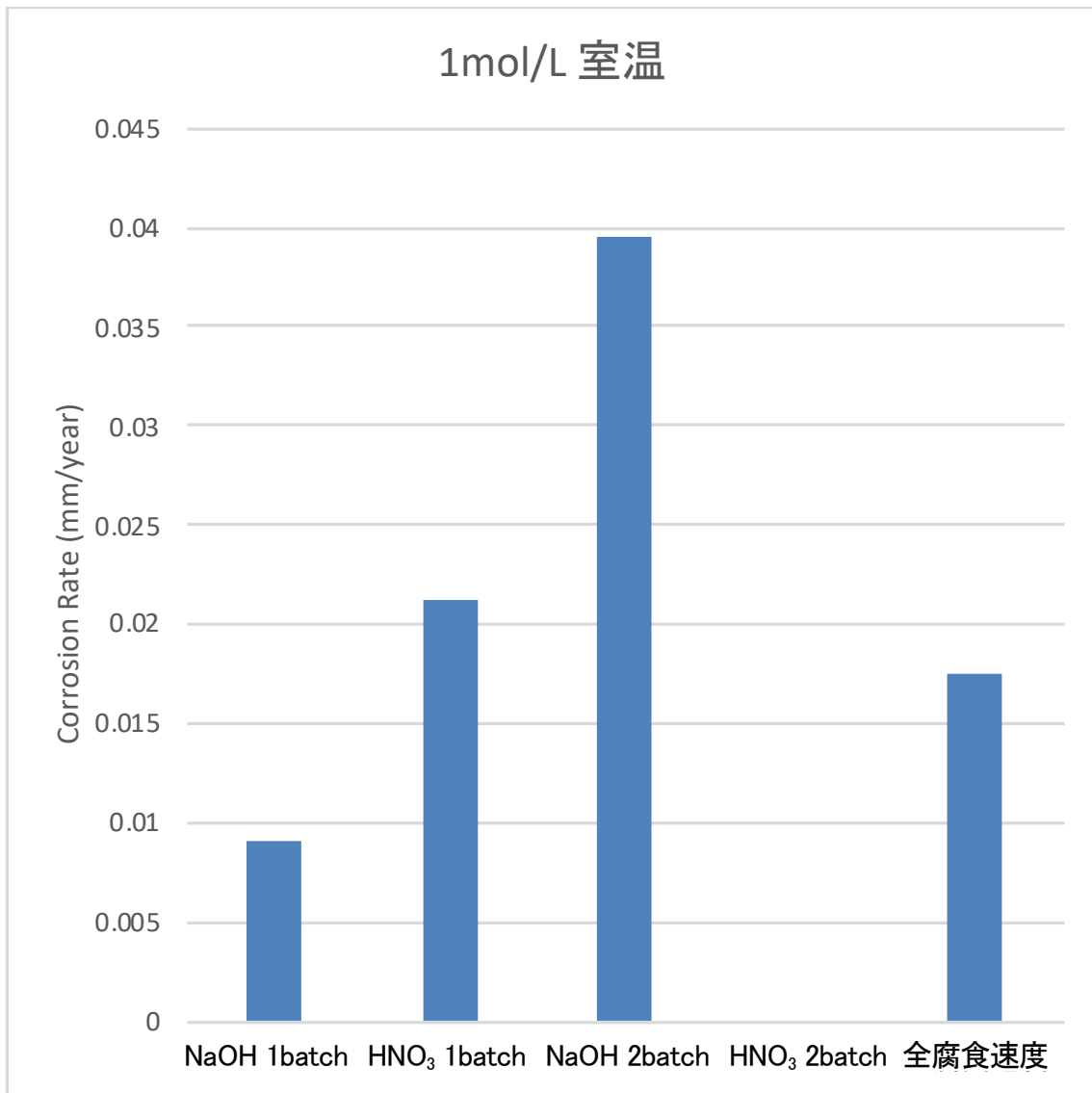


図2. 2. 1-3 9 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 1mol/L、室温)

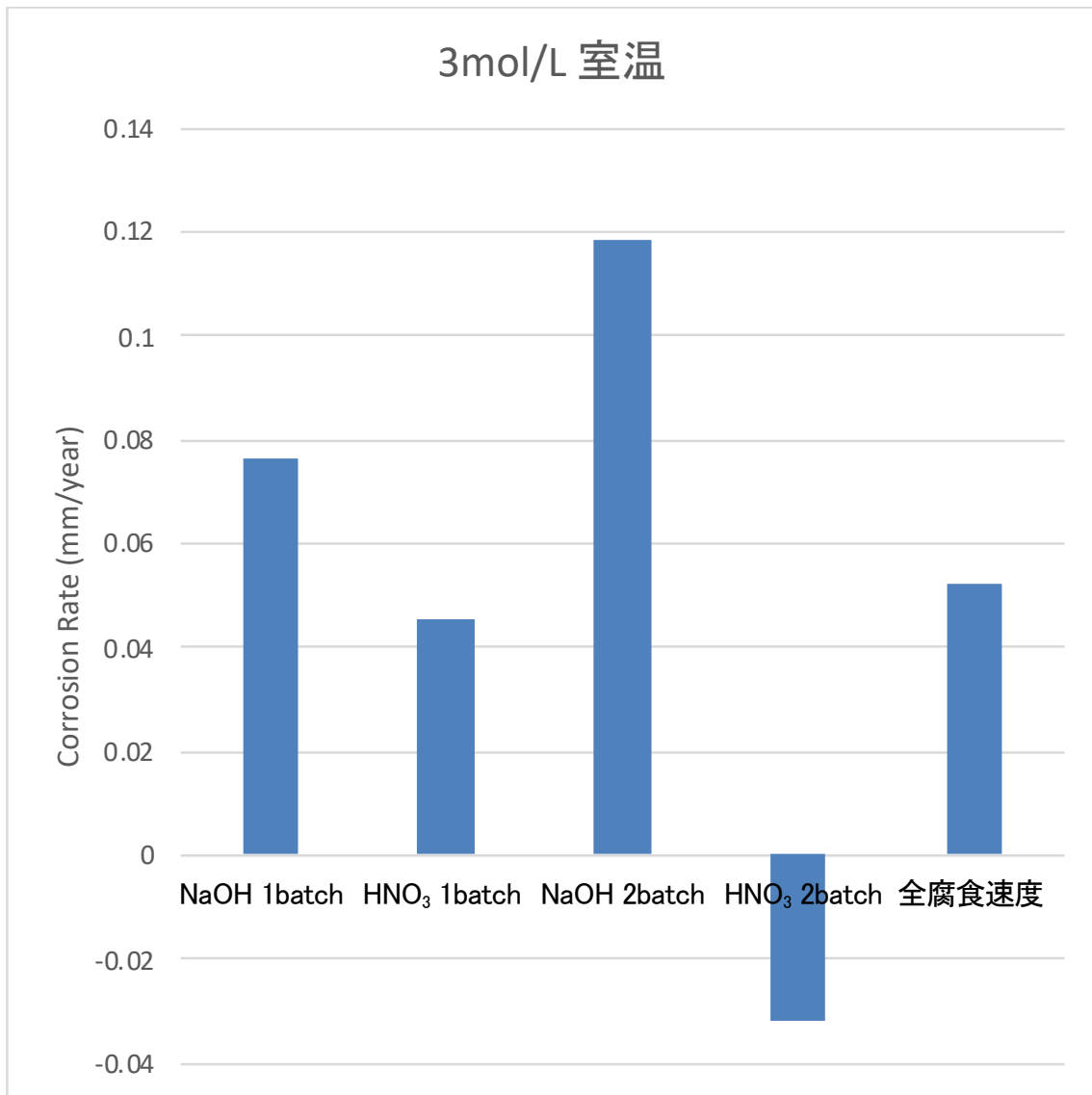


図2. 2. 1-40 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 3mol/L、室温)

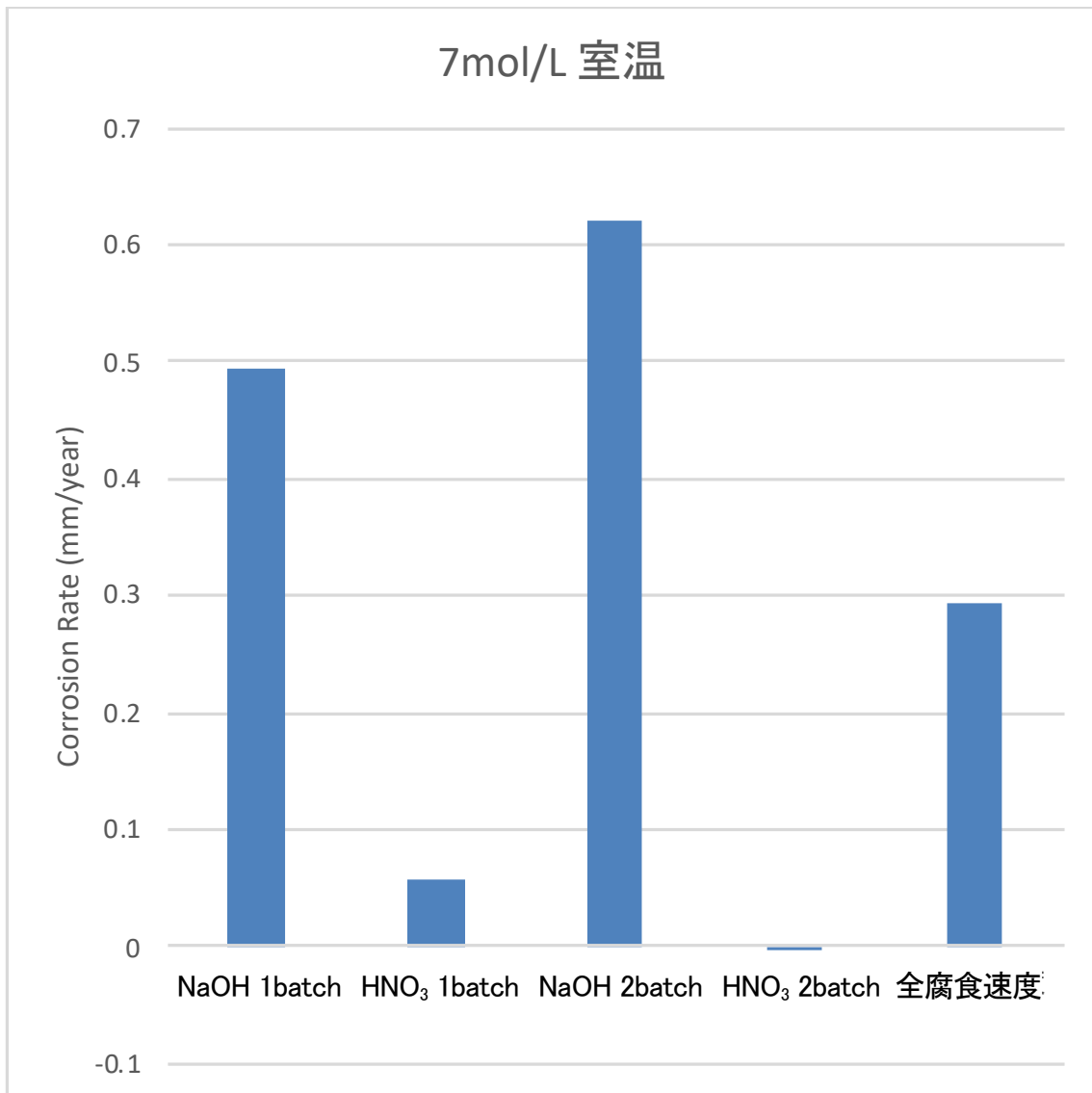


図2. 2. 1-4 1 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 7mol/L、室温)

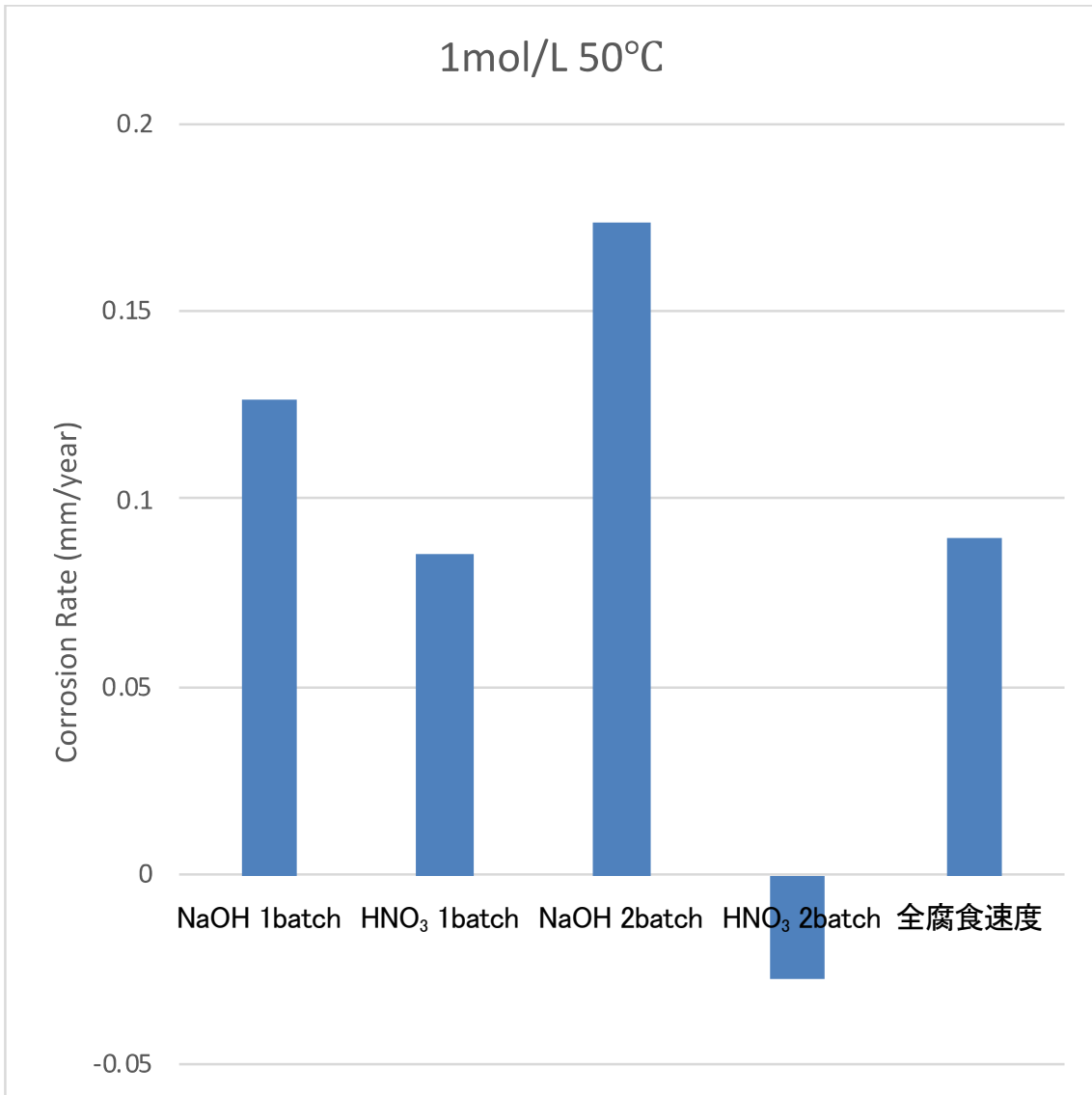


図2. 2. 1-4 2 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 1mol/L、50°C)

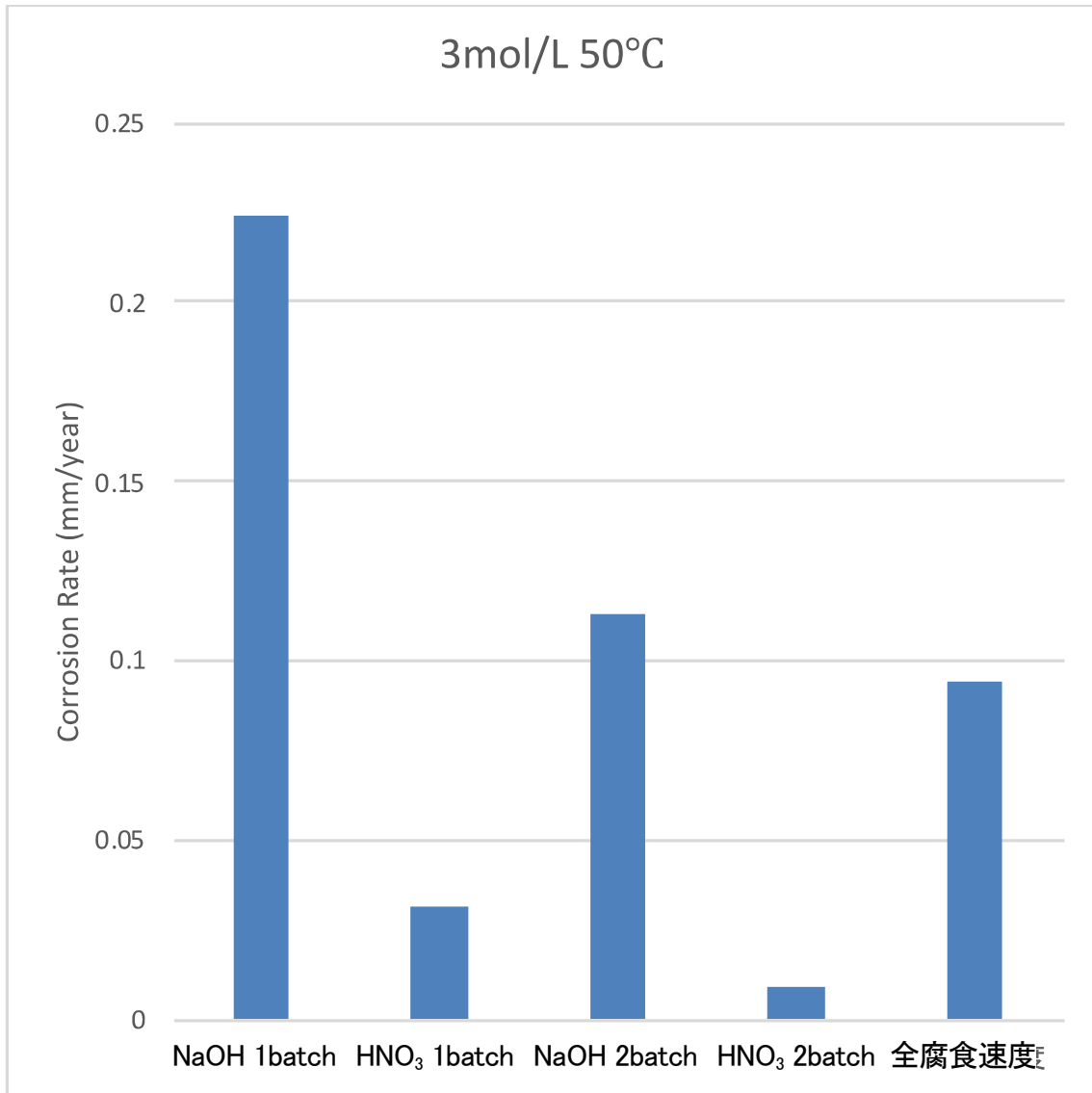


図2. 2. 1-4 3 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 3mol/L、50°C)

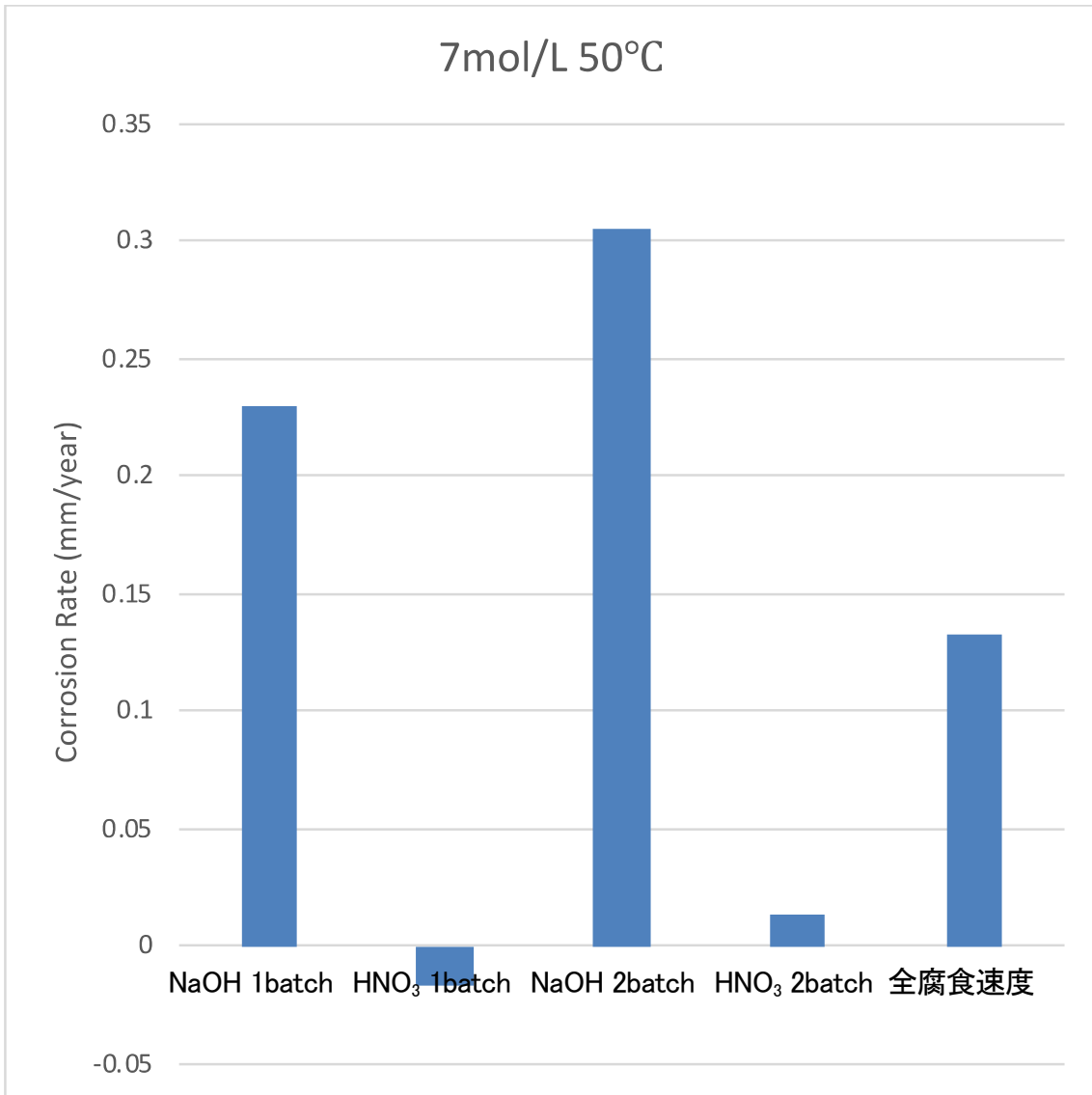


図2. 2. 1-4 4 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 7mol/L、50°C)

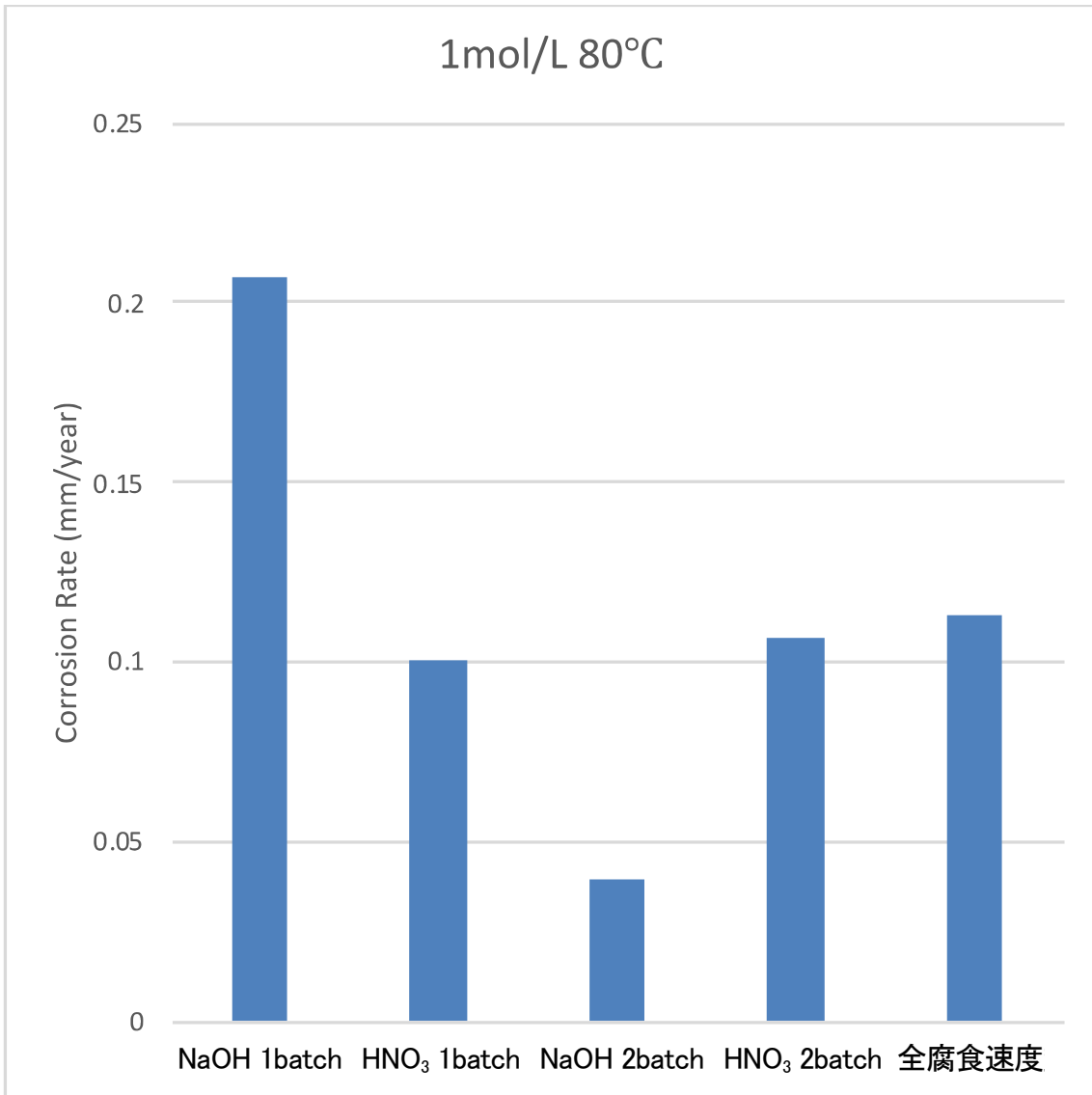


図2. 2. 1-4 5 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 1mol/L、80°C)

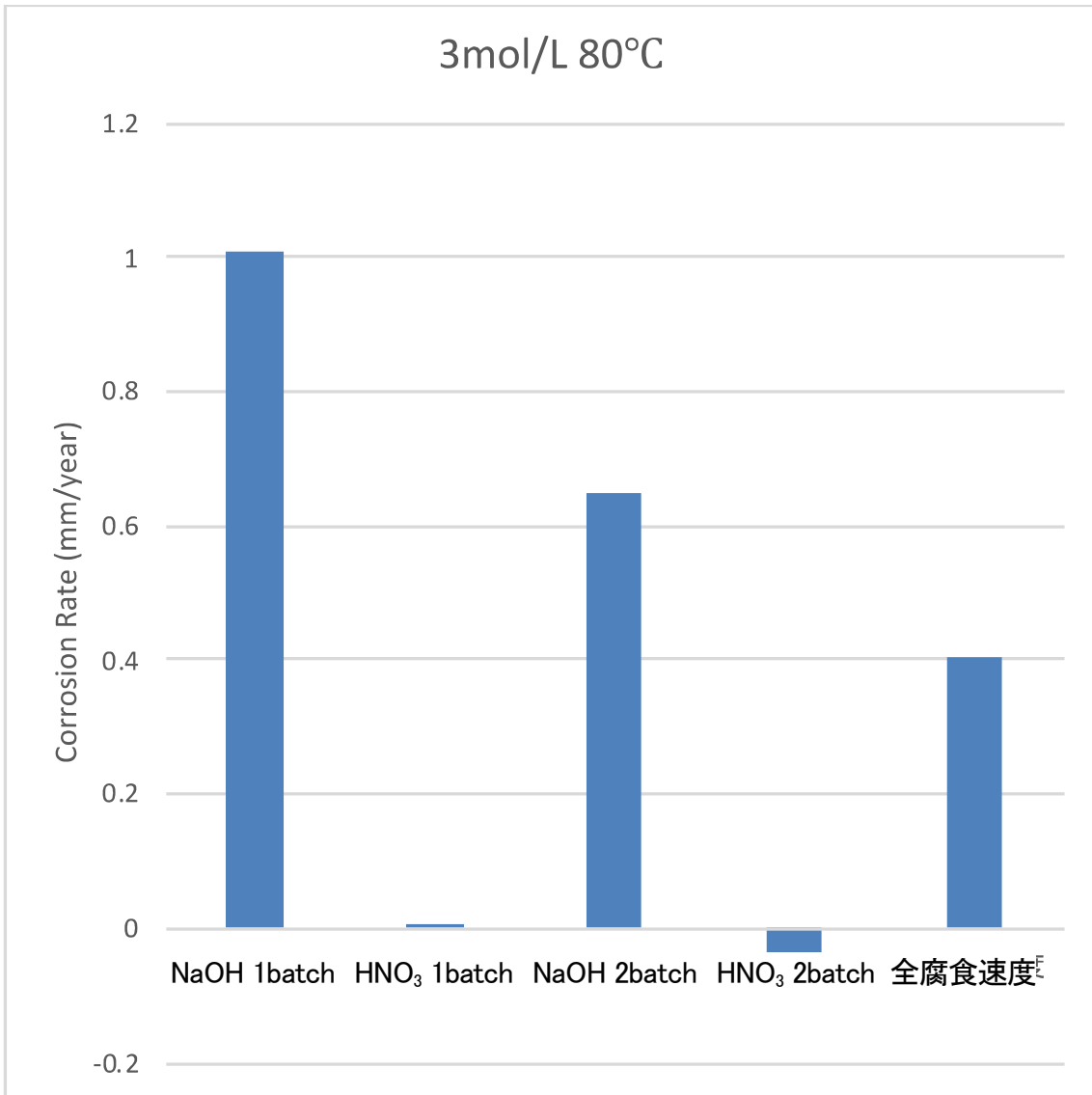


図2. 2. 1-4 6 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 3mol/L、80°C)

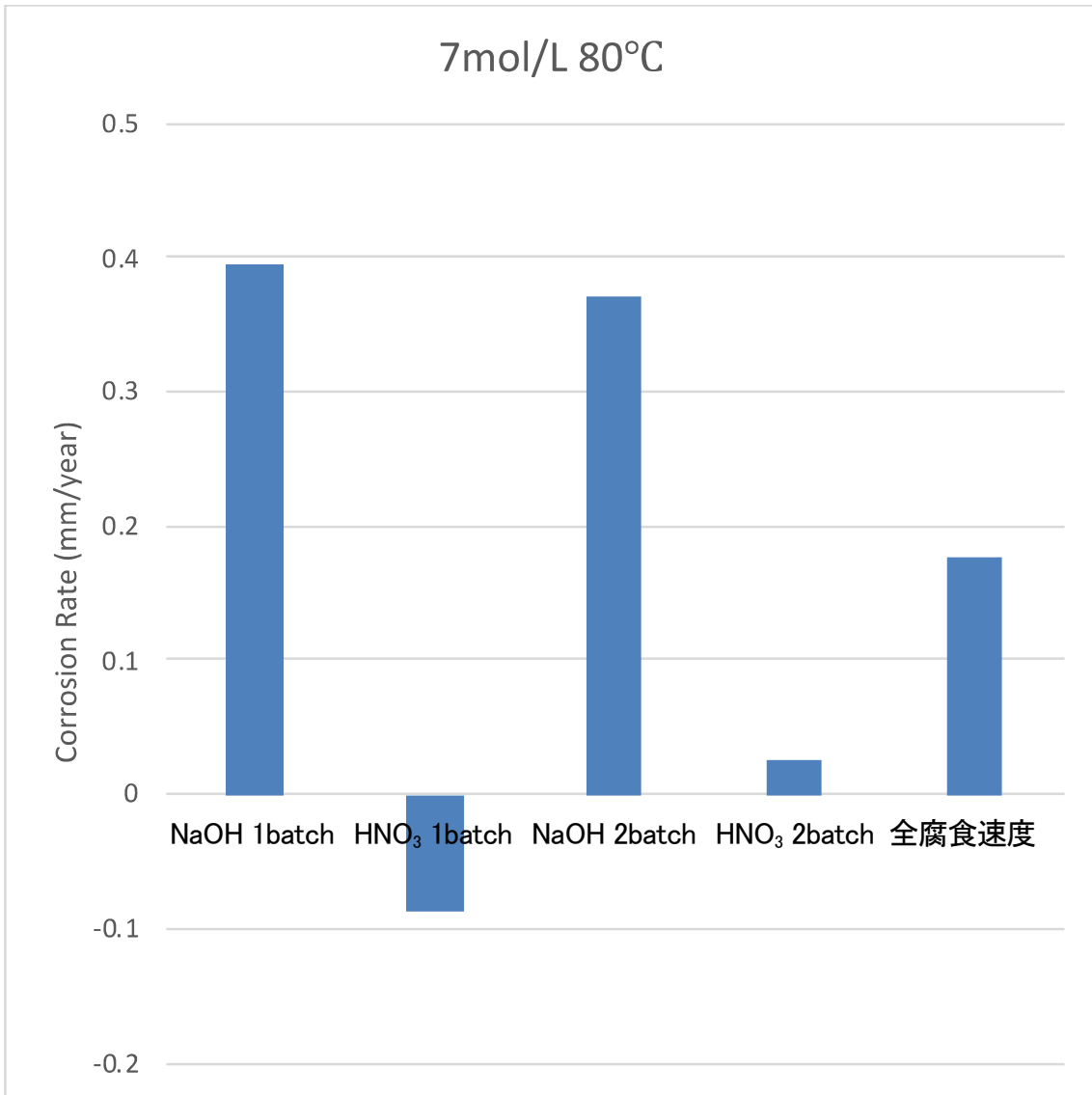


図2. 2. 1-4 7 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 7mol/L、80°C)

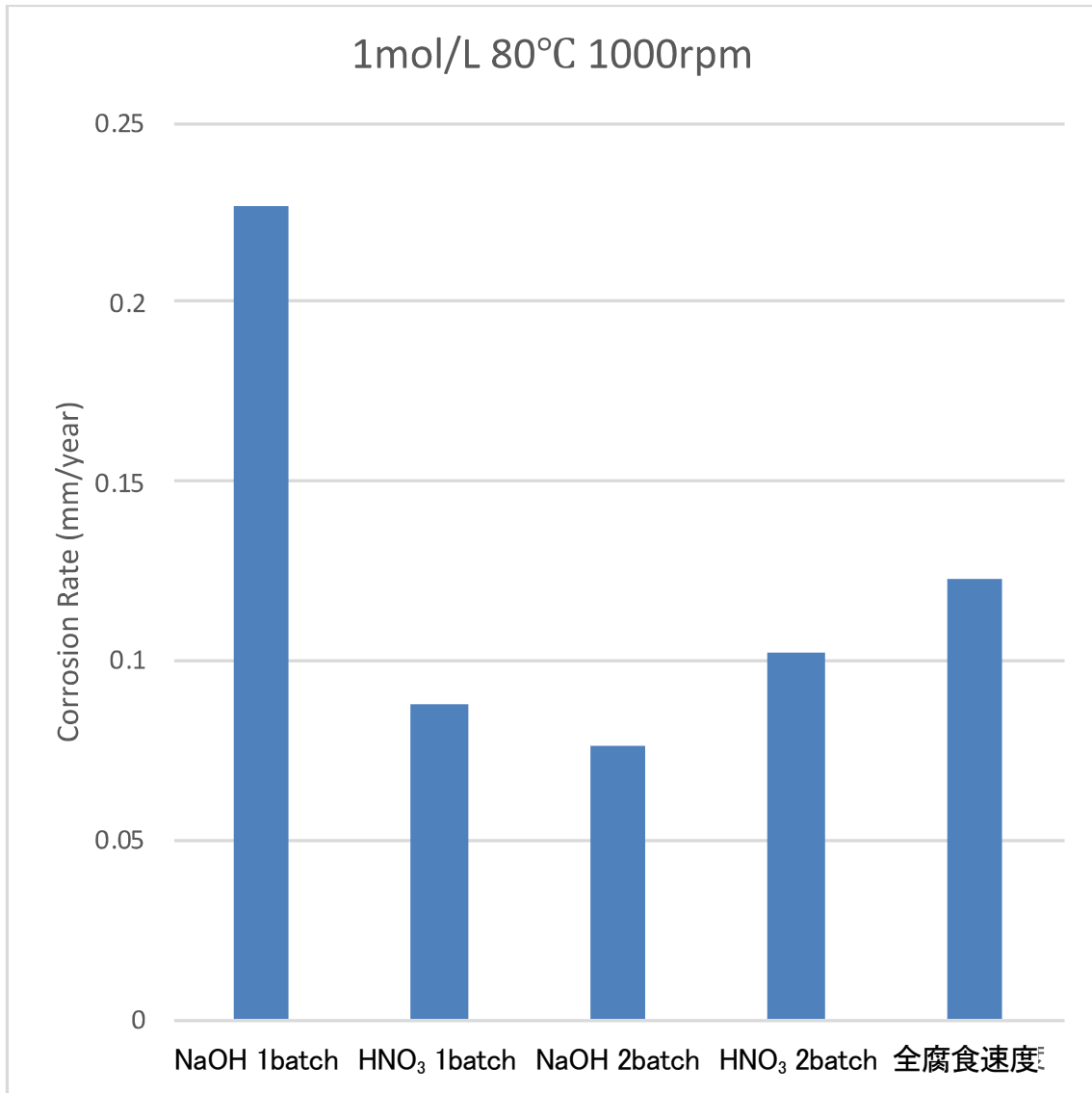


図2. 2. 1-4 8 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 1mol/L、80°C、1000rpm)

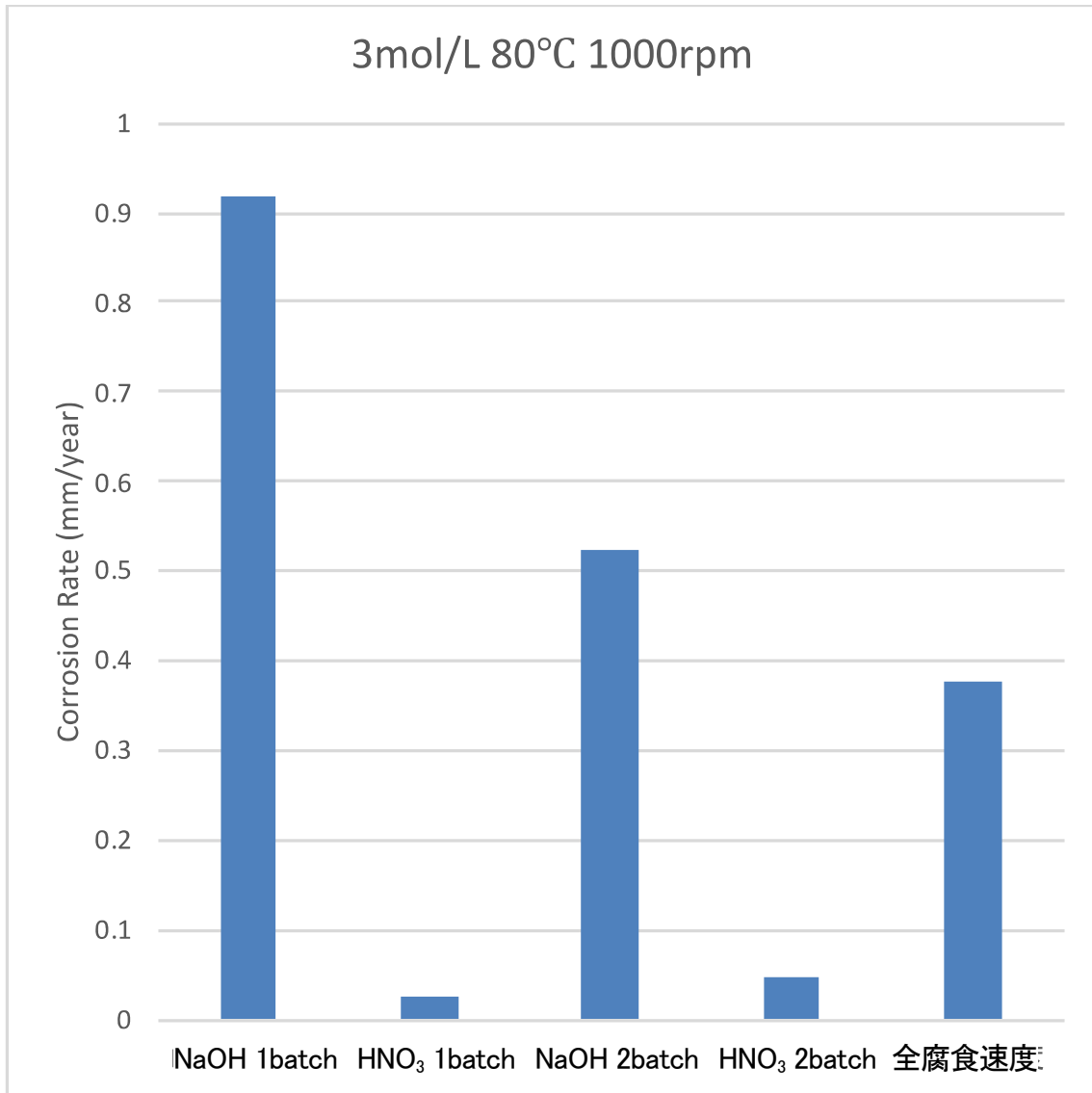


図2. 2. 1-49 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 3mol/L、80°C、1000rpm)

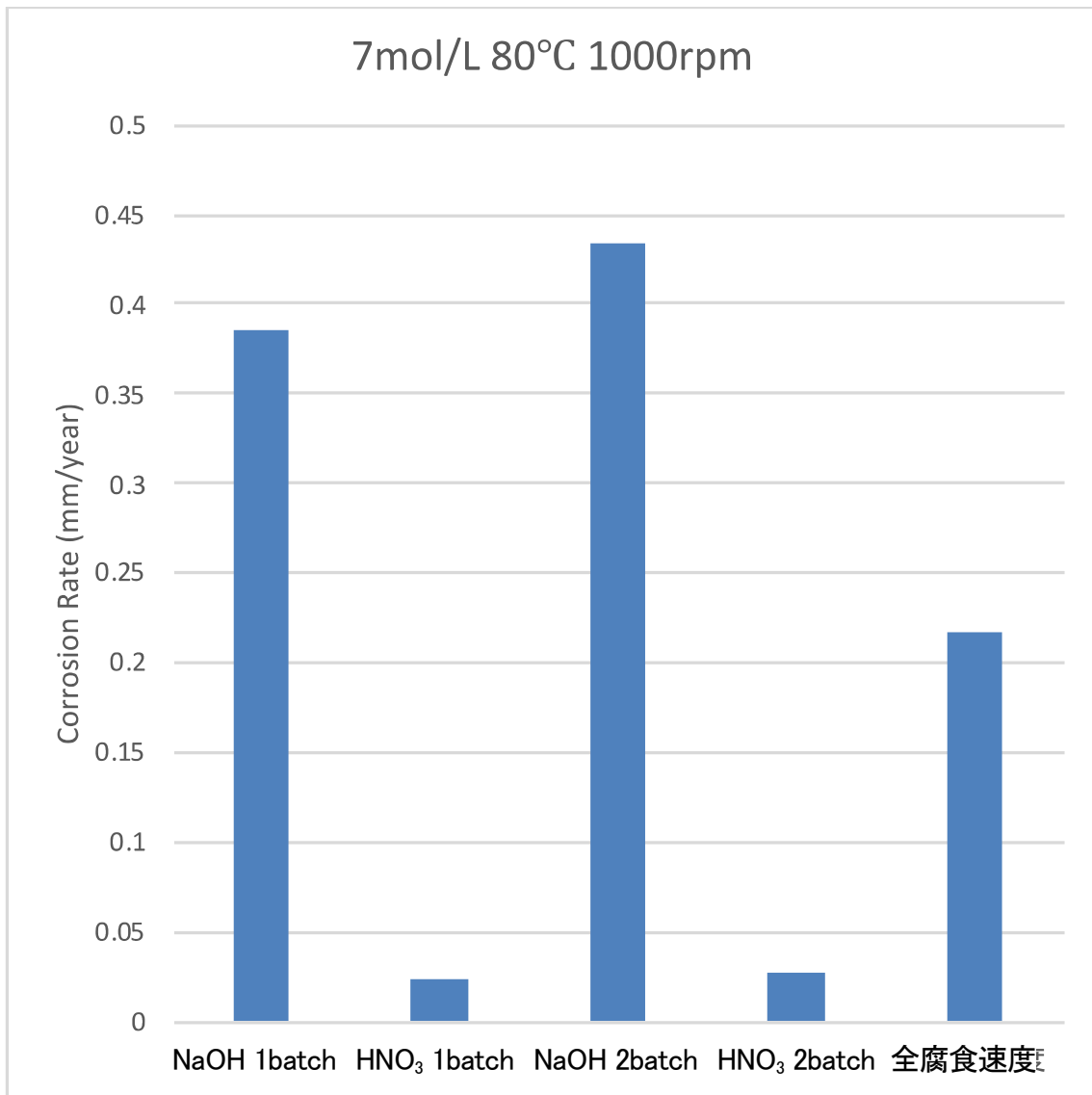


図2. 2. 1-50 浸漬腐食試験による異材接合材の平均腐食速度
(溶液濃度 7mol/L、80°C、1000rpm)

2.2.2 表面皮膜確認試験

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

(a) 試験方法

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

XPS 分析は SEM 観察において明確な皮膜の生成がみられた試料に対して、生成した皮膜の厚さの解析を主目的として実施した。XPS 分析は、Ar イオンを腐食試験後の皮膜に照射することで皮膜の元素をはじき出すことで深さ方向に皮膜を掘り、1回の Ar イオン照射毎に現れる表面の元素の存在比を取得した。そのように得られた XPS スペクトルにおいて、着目する元素での結合状態に対応するピーク強度の Ar イオン照射回数との関係から酸化物厚さを評価した。酸化物厚さは、0 のピーク強度が表面の値から 50%まで減少する深さまでとした。

EDS 分析は、XPS 分析において SEM 観察において明確な皮膜の生成がみられた試料に対して、2次元的な元素分布の評価を目的として実施した。

(b) 試験結果

図 2. 2. 2-1 から 3 に、浸漬腐食試験後の純 Ta 圧延板材の表面 SEM 写真を示す。また、図 2. 2. 2-4 から 6 に、浸漬腐食試験後の実機相当異材接合材の SUS/Ta 界面近傍の表面 SEM 写真を、図 2. 2. 2-7 から 9 に、浸漬腐食試験後の実機相当異材接合材の Ta/Zr 界面近傍の表面 SEM 写真を示す。

図 2. 2. 2-1 から 3 より、よりいづれの濃度の NaOH 溶液中でも浸漬腐食試験を行った試料は、室温及び 50°C では全面腐食形態を呈しており、試料表面における明確な腐食生成物の付着あるいは析出及びそれに伴う皮膜の生成は観察されなかった。一方、80°C で浸漬腐食試験を行った試料では、1mol/L の NaOH 溶液において浸漬腐食試験を実施した試料にて表面にき裂の発生を伴う皮膜の生成及びその皮膜の剥離している様相が観察された。

図 2. 2. 2-4 から 6 より、SUS/Ta 界面近傍において Ta 部における皮膜生成挙動に着目すると、1mol/L の 50 および 80°C において Ta 部で表面にき裂の発生を伴う皮膜が観察され、特に 80°C では皮膜の剥離も観察された。また、SUS と Ta との

爆着接合による攪拌組織に起因するとみられる腐食様相が 80°C で浸漬腐食試験を実施した試料で溶液濃度によらず観察された。

図 2. 2. 2-7 から 9 より、Ta/Zr 界面近傍において Ta 部における皮膜生成挙動に着目すると、SUS/Ta 界面の様相と同様に 1mol/L の 50 および 80°C において Ta 部で表面にき裂の発生を伴う皮膜が観察され、特に 80°C では皮膜の剥離も観察された。また、80°C においては Ta と Zr との攪拌組織に起因するとみられる腐食様相が 80°C で浸漬腐食試験を実施した試料で溶液濃度によらず観察された。

以上の結果より、異材接合材の Ta 部において、純 Ta 圧延材の浸漬試験と同様に 1mol/L、80°C の浸漬試験で Ta 表面にき裂の発生を伴う皮膜の生成が観察されたことから、異材接合材を構成する Ta が Zr 及び SUS と接合しても Ta 部における腐食挙動に明確な変化は生じないことを示唆している。また、異材接合材では 1mol/L の 50°C でも皮膜が観察されたため、Ta 部における皮膜生成が Zr 及び SUS との接触で促進される事が示唆される。この明確な原因は明らかでは無いが、Ta を NaOH 溶液中において陽極酸化することで Ta 表面に酸化皮膜が生成することが報告されている（参 2. 2. 2-1）ため、Zr 及び SUS との接触により Ta の腐食電位が貴側（高電位）になることが示唆される。Ta は NaOH 溶液中において卑側（低電位）になることでアルカリ腐食するため、このような腐食電位の変化が生じる場合は Ta の腐食は加速されず、抑制する効果が現れる可能性も示唆される。

図 2. 2. 2-10 から 13 に、1mol/L の溶液濃度で室温、50°C 及び 80°C にて浸漬腐食試験を実施した試料及び腐食試験を実施していない試料の Ta 部における Ta、O 及び Na の原子濃度の深さ方向分布をそれぞれ示す。また、図 2. 2. 2-14 及び 15 に 3 及び 7mol/L の溶液濃度で 80°C にて浸漬腐食試験を実施した試料の Ta 部における Ta、O 及び Na の原子濃度の深さ方向分布をそれぞれ示す。

図 2. 2. 2-10 から 13 より、1mol/L の溶液濃度で浸漬腐食試験を実施した試料の Ta 部における平均の酸化皮膜厚さは、試験温度が室温、50°C 及び 80°C においてそれぞれ約 70、1034 及び 2288nm となり、試験温度の増加とともに酸化皮膜厚さは増加した。また、比較として実施した未試験の試料における Ta 部の平均酸化皮膜厚さは約 7nm であった。また、図 2. 2. 2-14 及び 15 より、80°C の 3 及び 7mol/L の溶液濃度で浸漬腐食試験を実施した試料の Ta 部における酸化皮膜厚さは、それぞれ約 33 及び 4nm であった。また、皮膜内部において Na が検出されていることから、皮膜は主としてタンタル酸ナトリウムであると推定される。

以上の結果は、SEM 観察において Ta 部に皮膜が観察された試験条件（1mol/L、50 及び 80°C）では、それぞれ約 1 及び 2 μm の厚さの酸化皮膜が生成しており、その T 原子比は Ta:O = 2:3 であった。タンタル酸ナトリウムは TaO_3^- イオンを主の構造として生成するため、測定された原子比は化学量論組成とは一致せず、タンタルの不

働態皮膜である Ta_2O_5 。とも一致しなかった。これは生成している皮膜が一種類のタンタル酸ナトリウムでは無いこと、あるいは皮膜の剥離や緻密さが影響している可能性が考えられる。

また、2 バッチ目の HNO_3 浸漬試験後も 1mol/L の 50 及び 80°C では皮膜の存在が明らかになったことから、除染時に Ta 表面に皮膜が生成した場合 HNO_3 洗浄では除去できない可能性が示唆される。一方でこの皮膜の残留による腐食速度の増加は平成 30 年度成果報告書（参 2. 2. 1-3）及び本報告書 2 章 2 節 2 項でも報告しており、腐食促進効果は無いと考えられる。

図 2. 2. 2-16 から 18 に 1mol/L の溶液濃度で室温、 50°C 及び 80°C にて浸漬腐食試験を実施した試料の SUS/Ta 界面近傍の EDS による Fe、Cr、Ni、Ta 及び O の分布を SEM 写真とともに示す。これらの図より、O は Ta および Ta と SUS との混合部に存在していること、また試験温度が高いほど彩度が高くなり酸素濃度が増加していることが示される。また、SUS/Ta 界面において SEM により腐食による荒れが見られる部位は、Ta と SUS とが混合し合金化されている箇所と一致した。これは合金化している箇所はより多くのひずみが導入されている箇所であることが報告（参 2. 2. 2-2）されており、爆着によるひずみの影響であると考えられるが腐食試験の結果からは SUS の成分の溶出はみられなかったことから、局所的な溶出による接合部劣化は生じ難いと考えられる。

また、図 2. 2. 2-19 及び 20 に 3 及び 7mol/L の溶液濃度で 80°C にて浸漬腐食試験を実施した試料の SUS/Ta 界面近傍の EDS による Fe、Cr、Ni、Ta 及び O の分布を SEM 写真とともに示す。いずれの条件においても Ta 部における O 分布より酸化皮膜の生成はみられず、XPS による測定と一致した。一方、SUS/Ta 界面において合金化している箇所で酸素濃度が高いことを示す彩度の増加がみられた。これは、この部位において局所的な Ta 酸化物あるいはタンタル酸ナトリウム等が生成していることを示唆すると考えられる。この原因は明らかでは無いが、SUS/Ta 界面における合金化部と導入されたひずみの腐食への影響は今後の検討課題と考えられる。

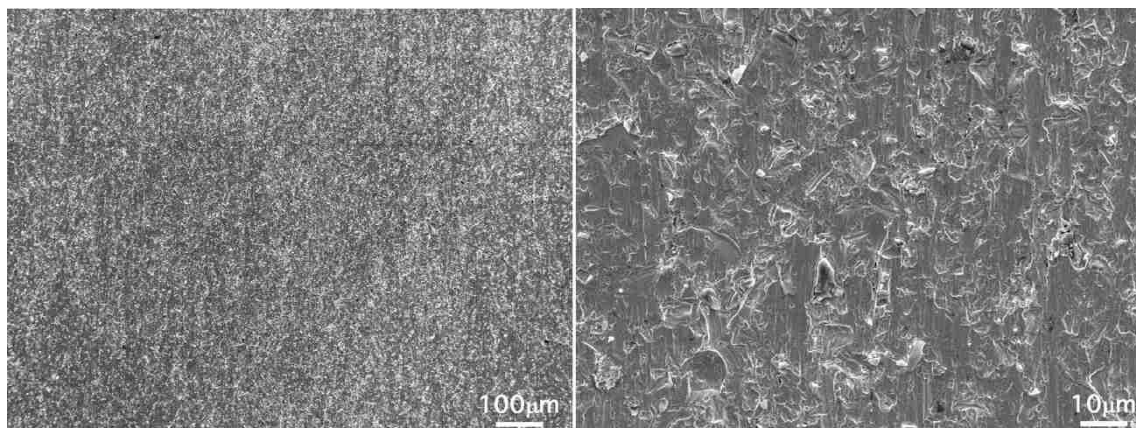
図 2. 2. 2-21 から 23 に 1mol/L の溶液濃度で室温、 50°C 及び 80°C にて浸漬腐食試験を実施した試料の Ta/Zr 界面近傍の EDS による Ta、Zr、及び O の分布を SEM 写真とともに示す。Ta/Zr 界面と SUS/Ta 界面と同様 1mol/L では 50 及び 80°C において酸素濃度が Ta および Ta と Zr との合金部で高くなっている事が示唆される。

また、図 2. 2. 2-24 及び 25 に 3 及び 7mol/L の溶液濃度で 80°C にて浸漬腐食試験を実施した試料の Ta/Zr 界面近傍の EDS による Ta、Zr、及び O の分布を SEM 写真とともに示す。図より、SUS/Ta 界面と同様に Ta 部での酸素濃度は 1mol/L の条

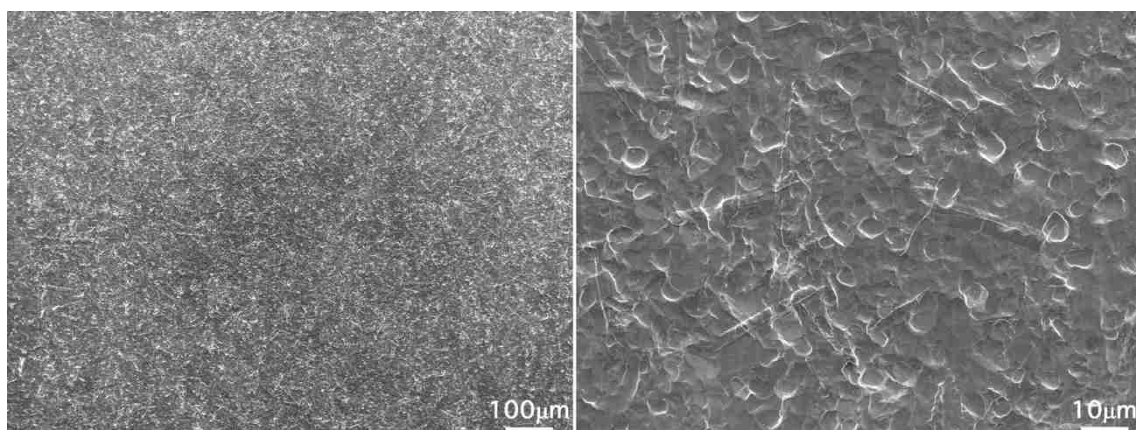
件と比較すると低くなるとともに、Ta と Zr とが合金化している箇所は SEM においてき裂をともなう層状の領域として現れていることが示された。

以上の結果は、EDS 分析においても SEM において Ta 表面に皮膜が観察された条件（1mol/L、50 及び 80°C）では酸素が検出されるとともにその分布は Ta 部および Ta と異材接合材を構成する Ta 以外の金属との合金化している領域に偏っていた。一方、皮膜が観察されなかった条件では酸素は比較的低い分布となっており、XPS による深さ方向分析と同じ結果であった。

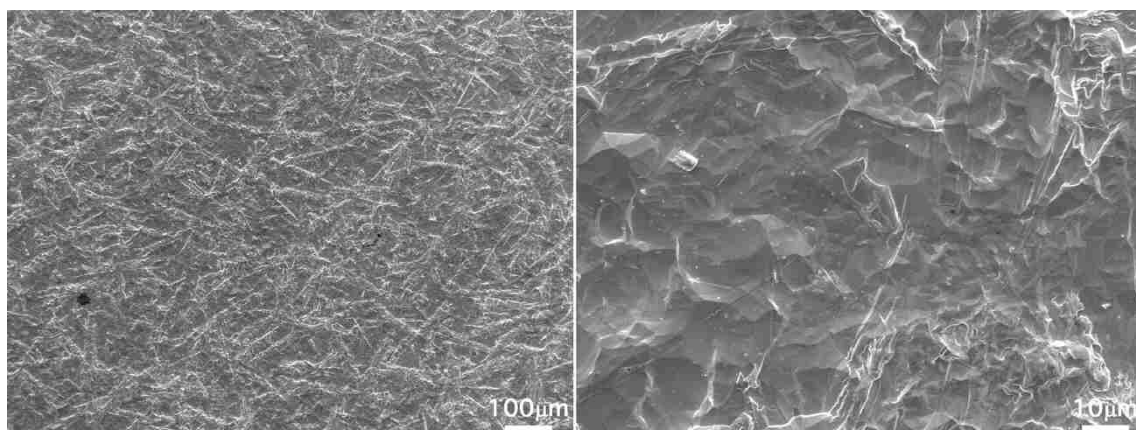
一方、皮膜が観察されなかった条件でも SUS 及び Zr 界面の Ta と合金化されている箇所は SEM 写真との比較により腐食による表面荒れあるいは酸素濃度の増加がみられたことから、この領域におけるひずみと合金化が腐食に与える影響が今後の検討課題になるものと考えられる。



(左：100倍、右：1000倍、室温、1mol/L)

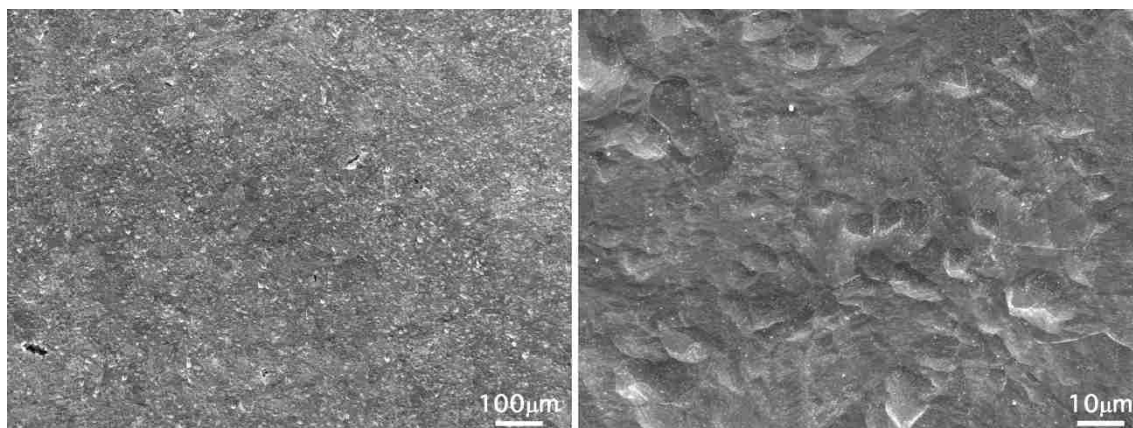


(左：100倍、右：1000倍、室温、3mol/L)

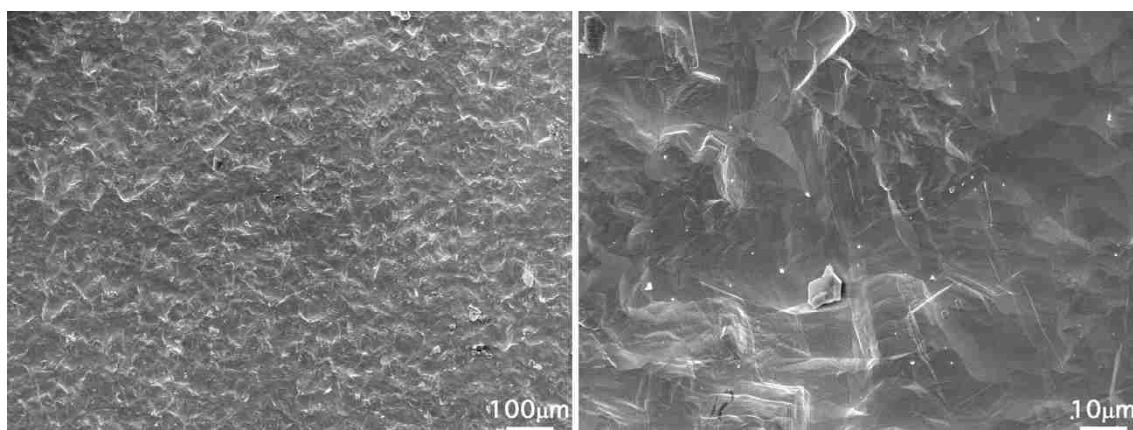


(左：100倍、右：1000倍、室温、7mol/L)

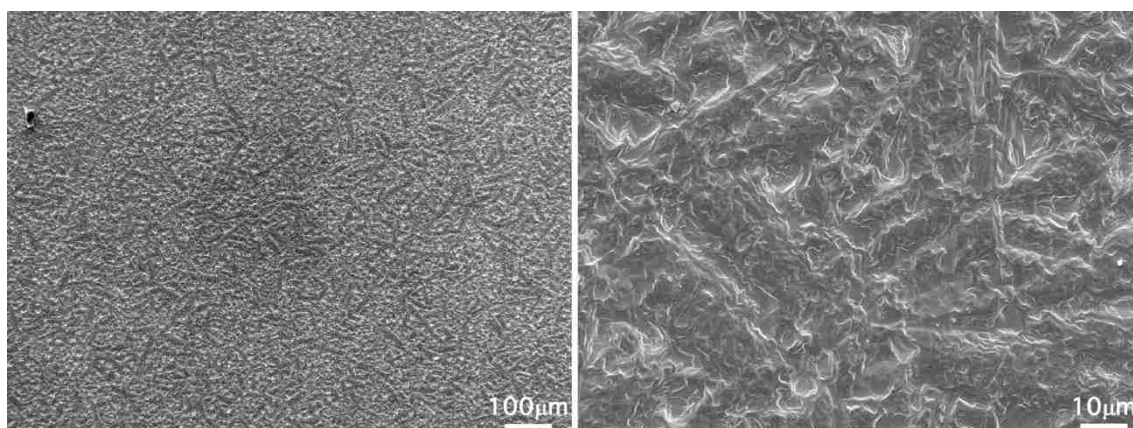
図2. 2. 2-1 浸漬腐食試験後の純Ta圧延板材の表面SEM写真
(溶液温度：室温)



(左：100倍、右：1000倍、50°C、1mol/L)

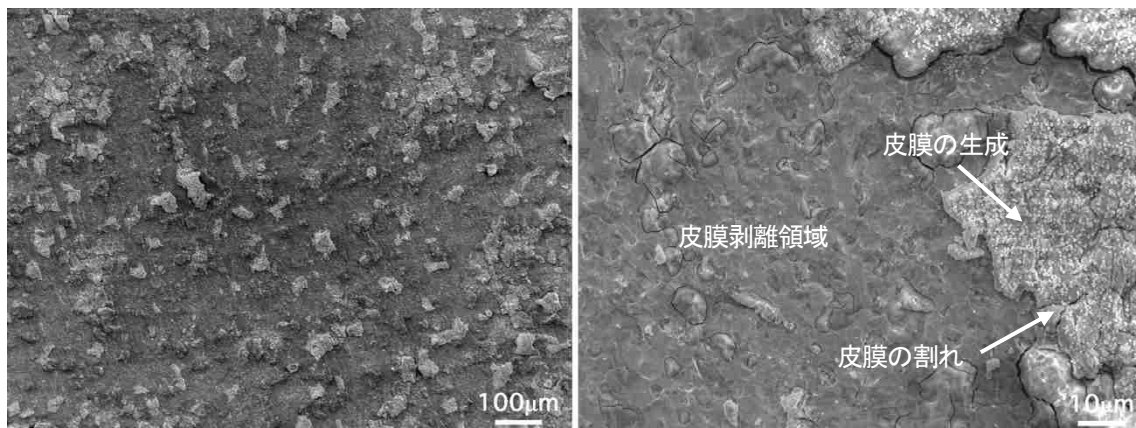


(左：100倍、右：1000倍、50°C、3mol/L)

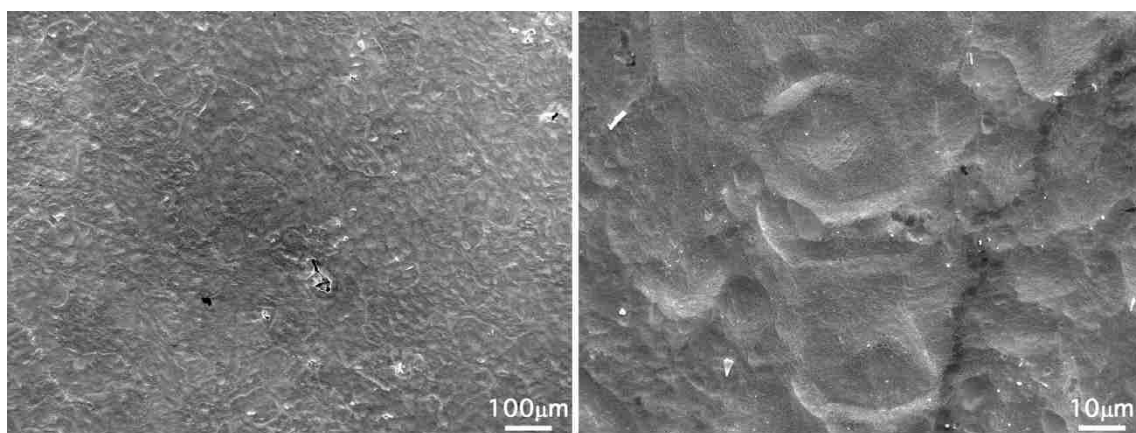


(左：100倍、右：1000倍、50°C、7mol/L)

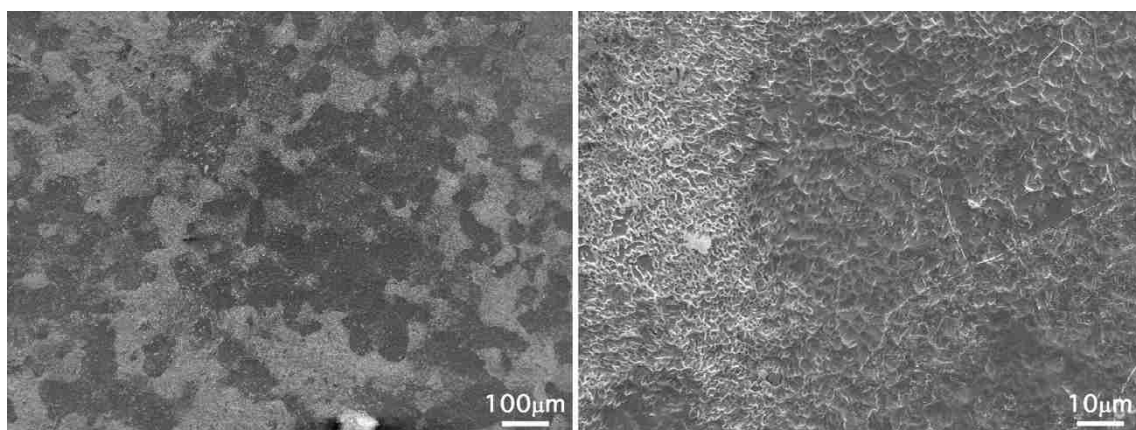
図2. 2. 2-2 浸漬腐食試験後の純Ta圧延板材の表面SEM写真
(溶液温度：50°C)



(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80°C、1mol/L)

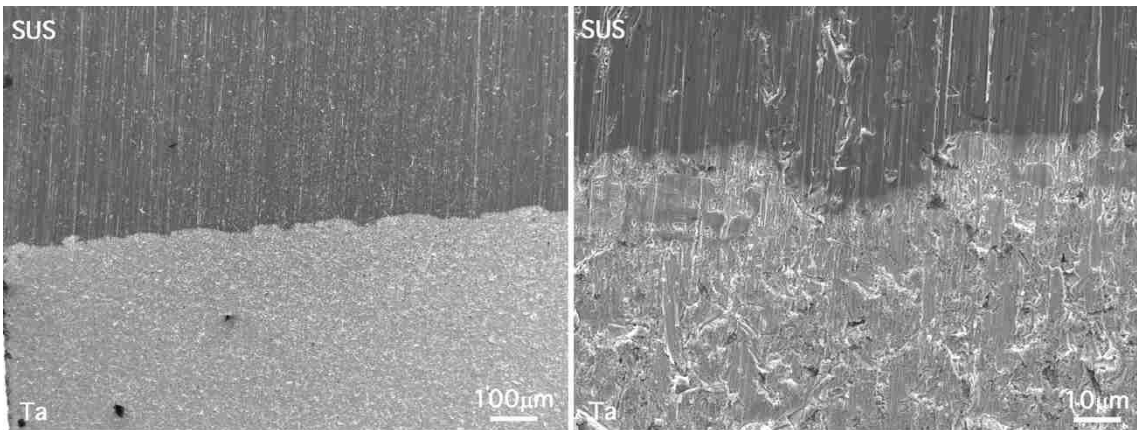


(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80°C、3mol/L)

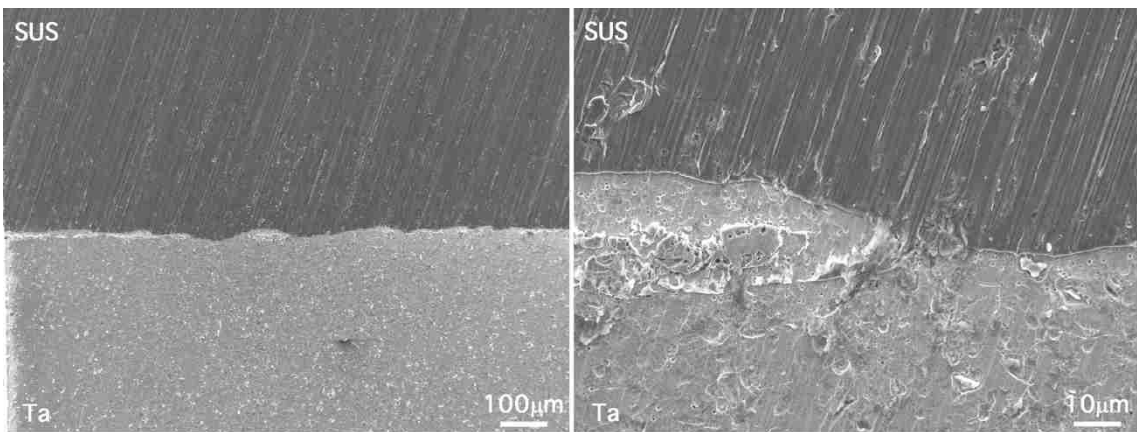


(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80°C、7mol/L)

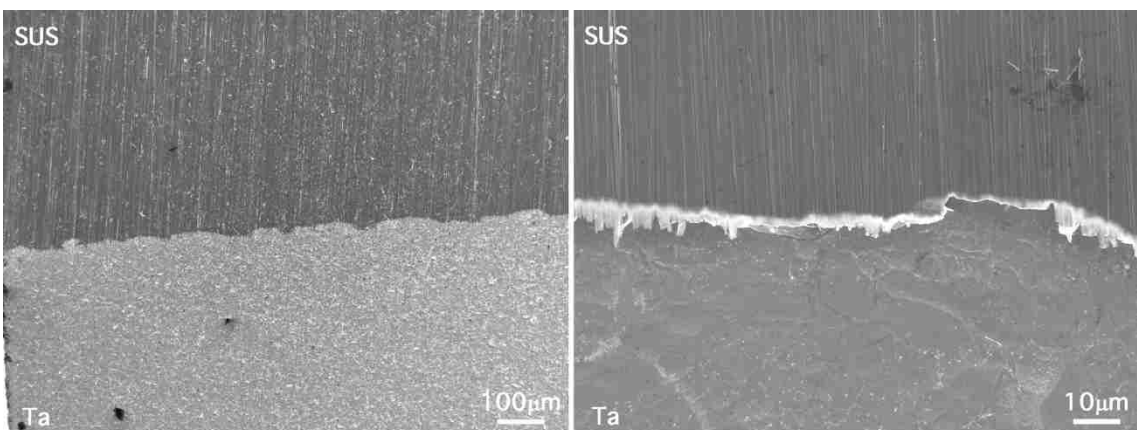
図 2. 2. 2-3 浸漬腐食試験後の純 Ta 圧延板材の表面 SEM 写真
(溶液温度 : 80°C)



(左：100倍、右：1000倍、室温、1mol/L)

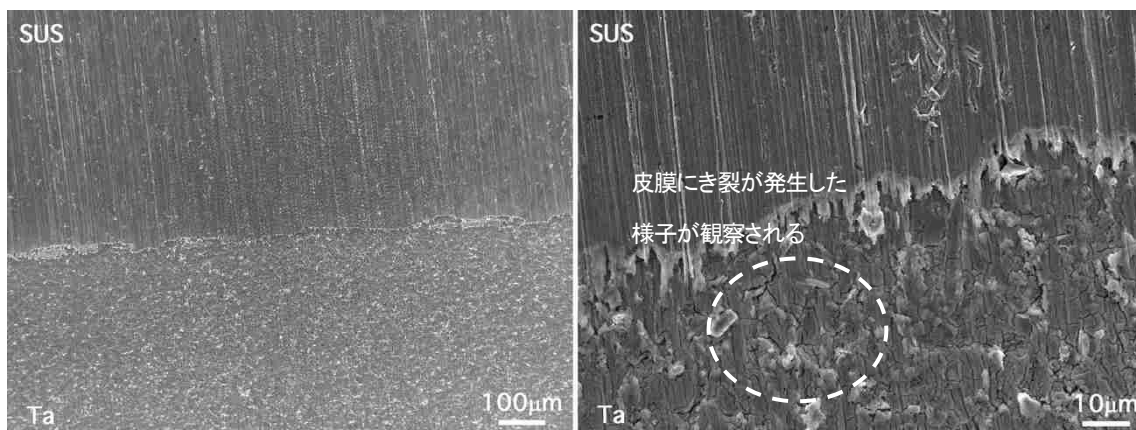


(左：100倍、右：1000倍、室温、3mol/L)

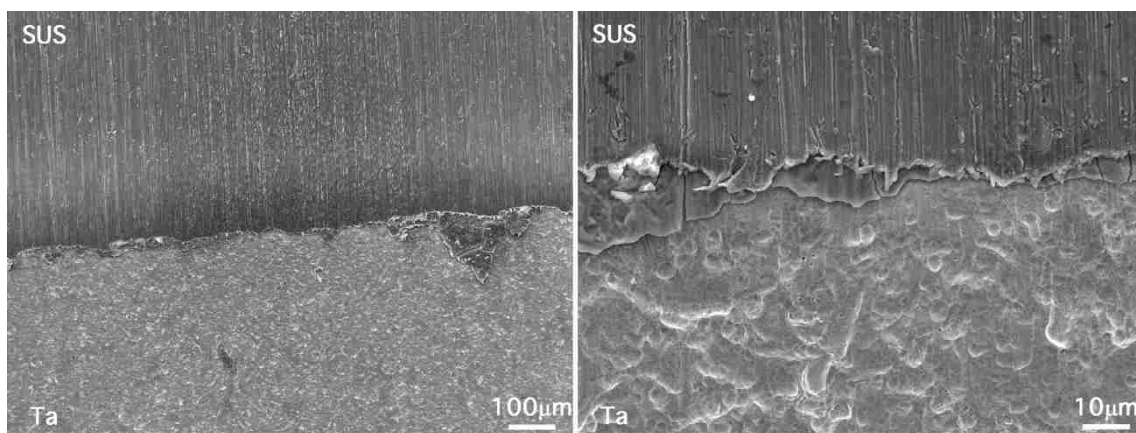


(左：100倍、右：1000倍、室温、7mol/L)

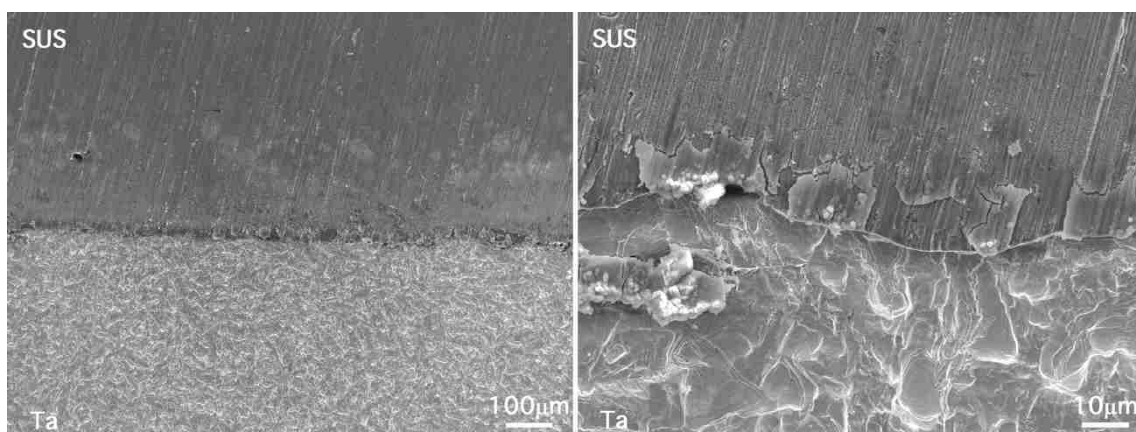
図2. 2. 2-4 浸漬腐食試験後異材接合材の表面SEM写真
(SUS/Ta界面近傍、溶液温度：室温)



(左：100倍、右：1000倍、50°C、1mol/L)

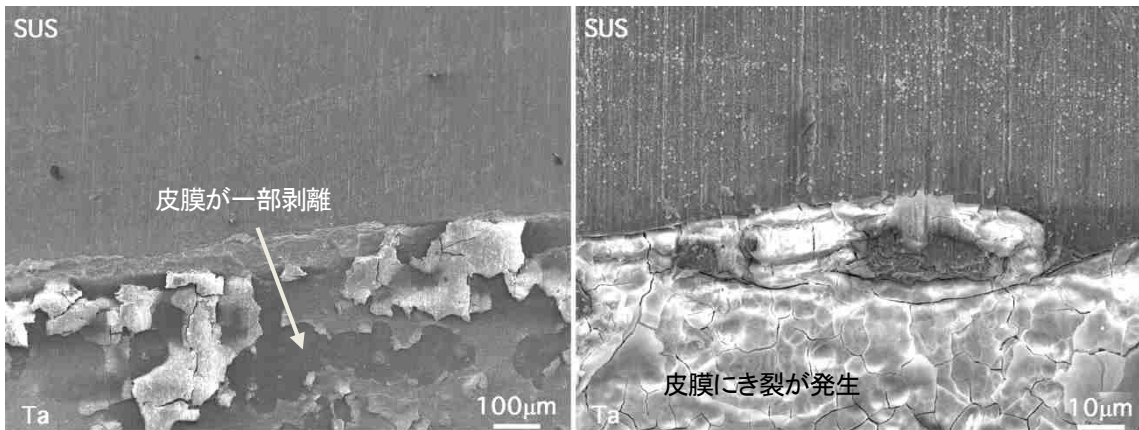


(左：100倍、右：1000倍、50°C、3mol/L)

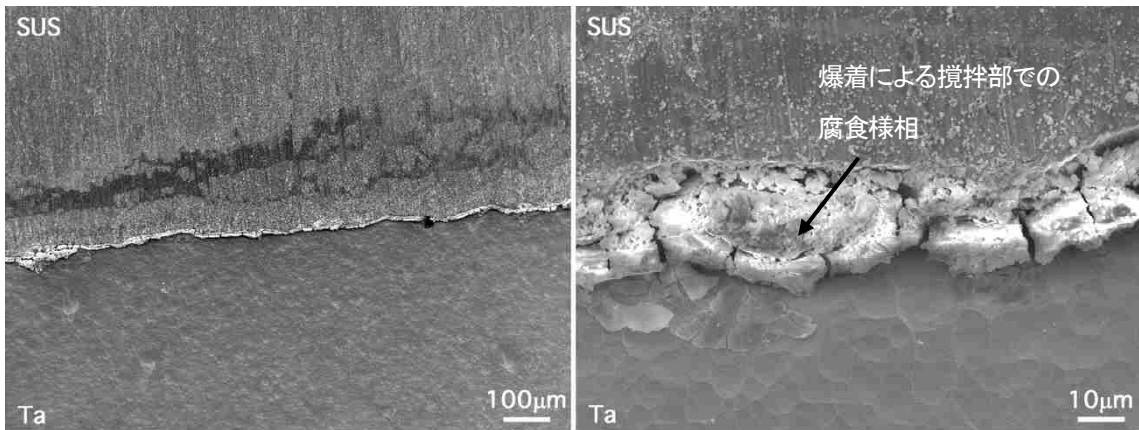


(左：100倍、右：1000倍、50°C、7mol/L)

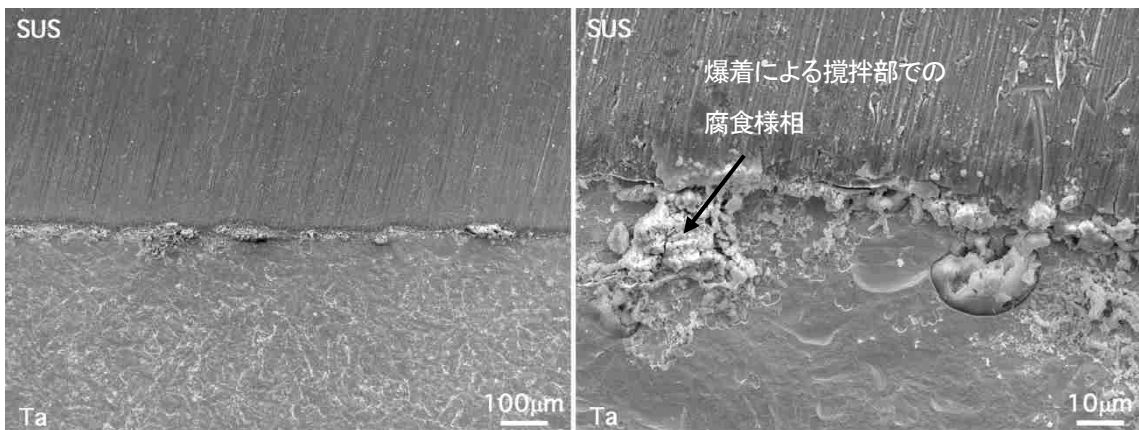
図2. 2. 2-5 浸漬腐食試験後異材接合材の表面SEM写真
(SUS/Ta 界面近傍、溶液温度：50°C)



(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80°C、1mol/L)

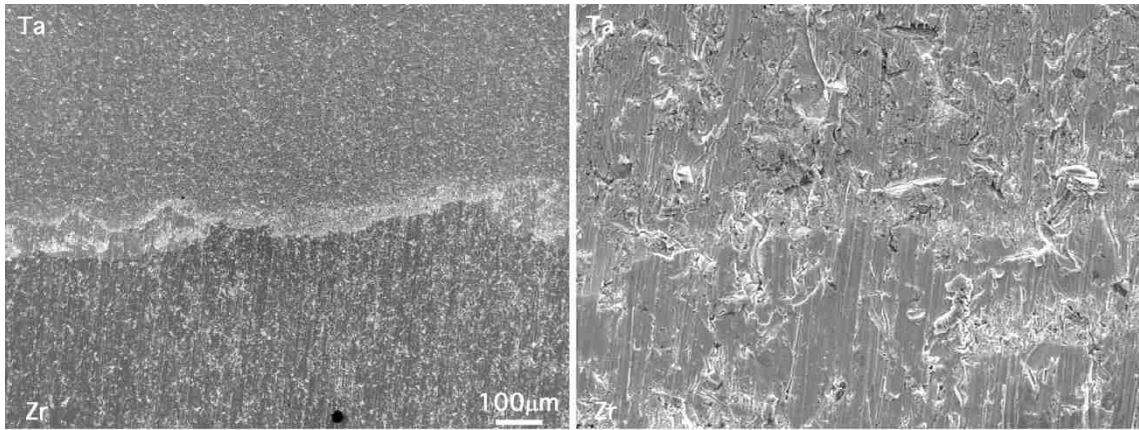


(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80°C、3mol/L)

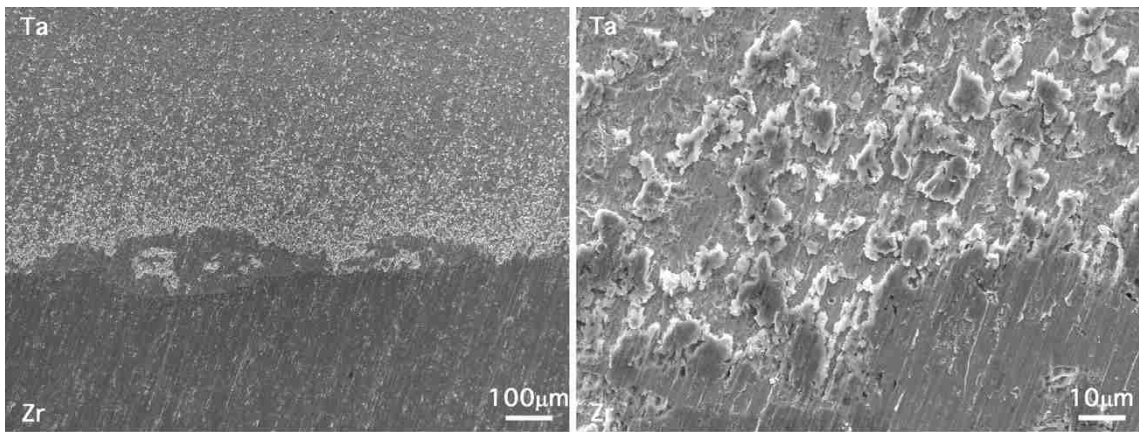


(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80°C、7mol/L)

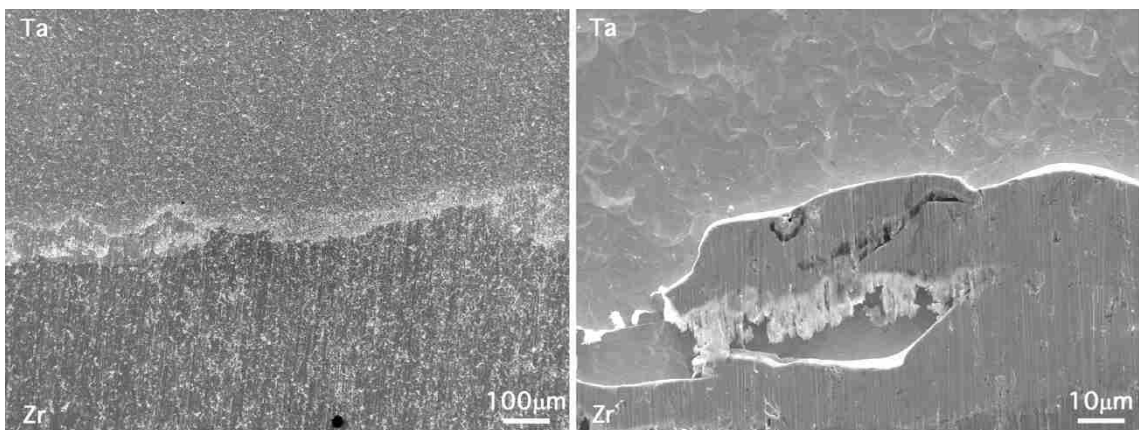
図2. 2. 2-6 浸漬腐食試験後異材接合材の表面 SEM 写真
(SUS/Ta 界面近傍、溶液温度 : 80°C)



(左：100倍、右：1000倍、室温、1mol/L)

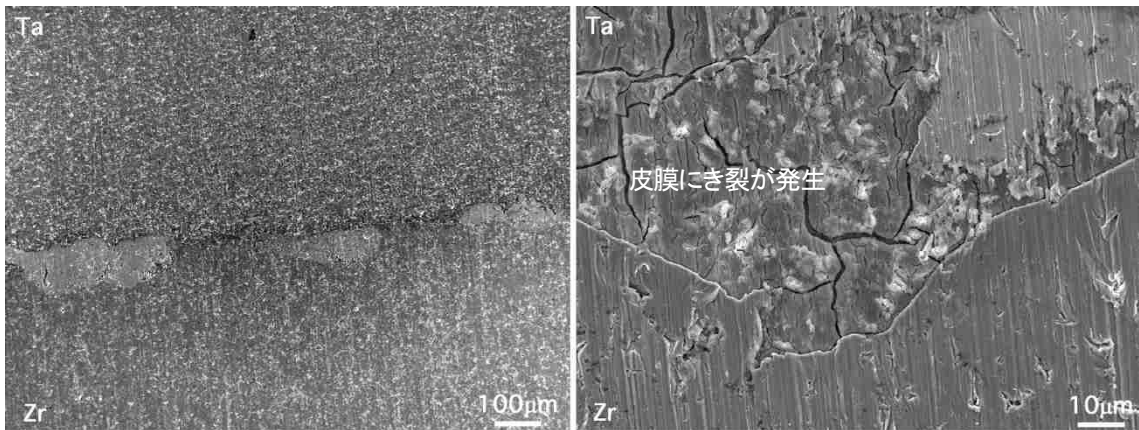


(左：100倍、右：1000倍、室温、3mol/L)

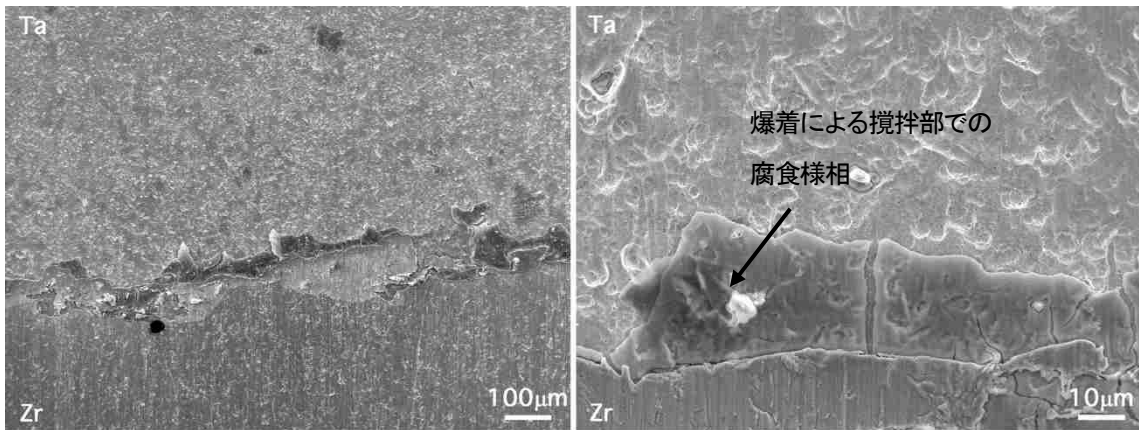


(左：100倍、右：1000倍、室温、7mol/L)

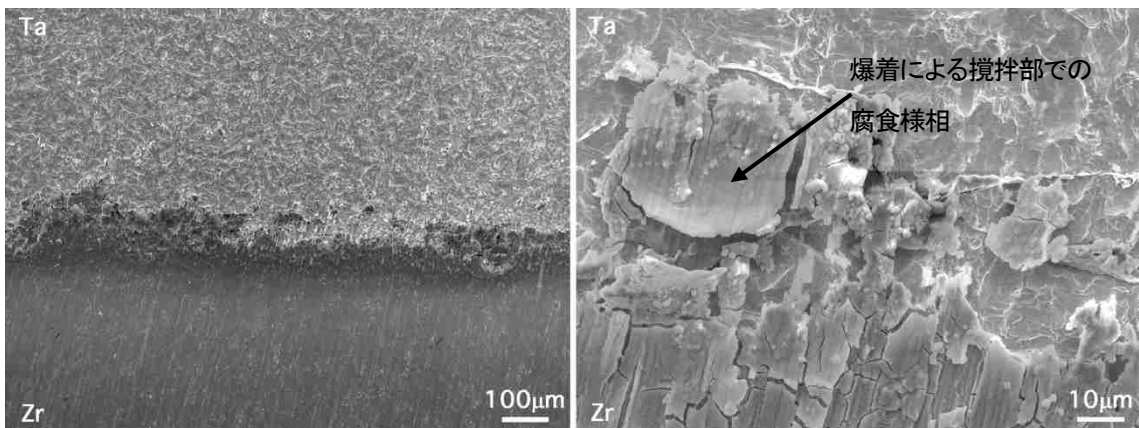
図2. 2. 2-7 浸漬腐食試験後異材接合材の表面SEM写真
(Ta/Zr界面近傍、溶液温度：室温)



(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、50°C、1mol/L)

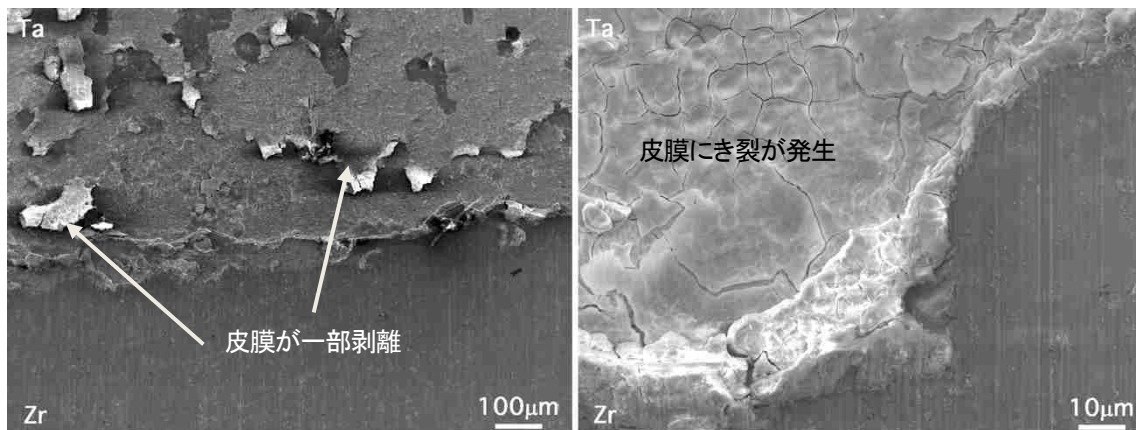


(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、50°C、3mol/L)

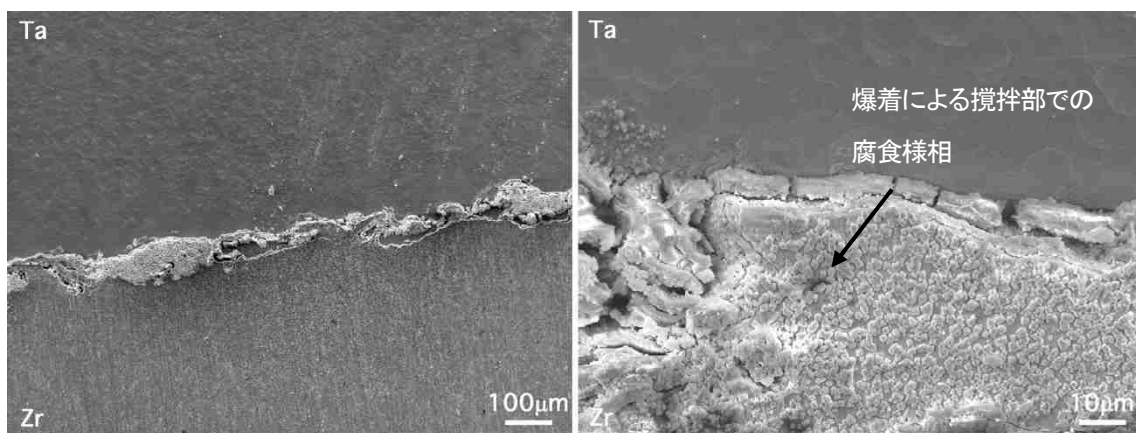


(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、50°C、7mol/L)

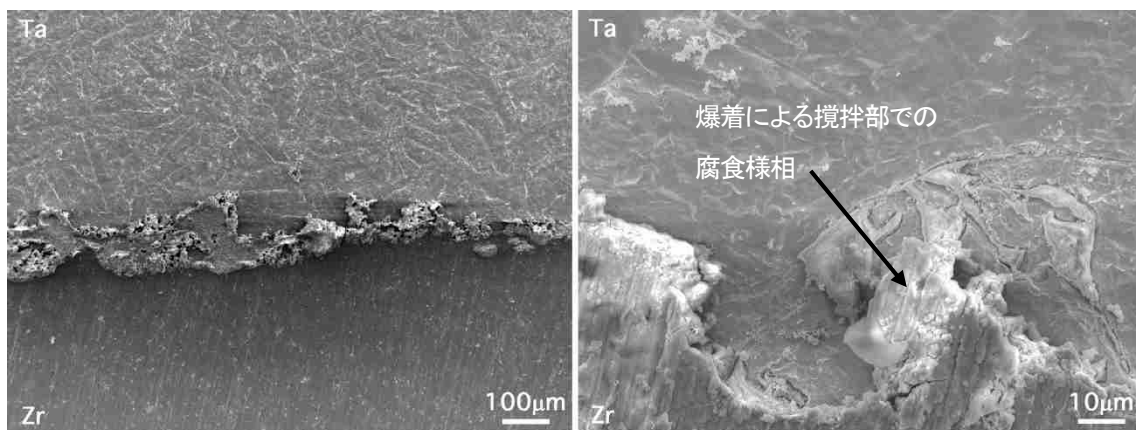
図2. 2. 2-8 浸漬腐食試験後異材接合材の表面 SEM 写真
(Ta/Zr 界面近傍、溶液温度 : 50°C)



(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80°C、1mol/L)



(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80°C、3mol/L)



(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、80°C、7mol/L)

図 2. 2. 2-9 浸漬腐食試験後異材接合材の表面 SEM 写真
(Ta/Zr 界面近傍、溶液温度 : 80°C)

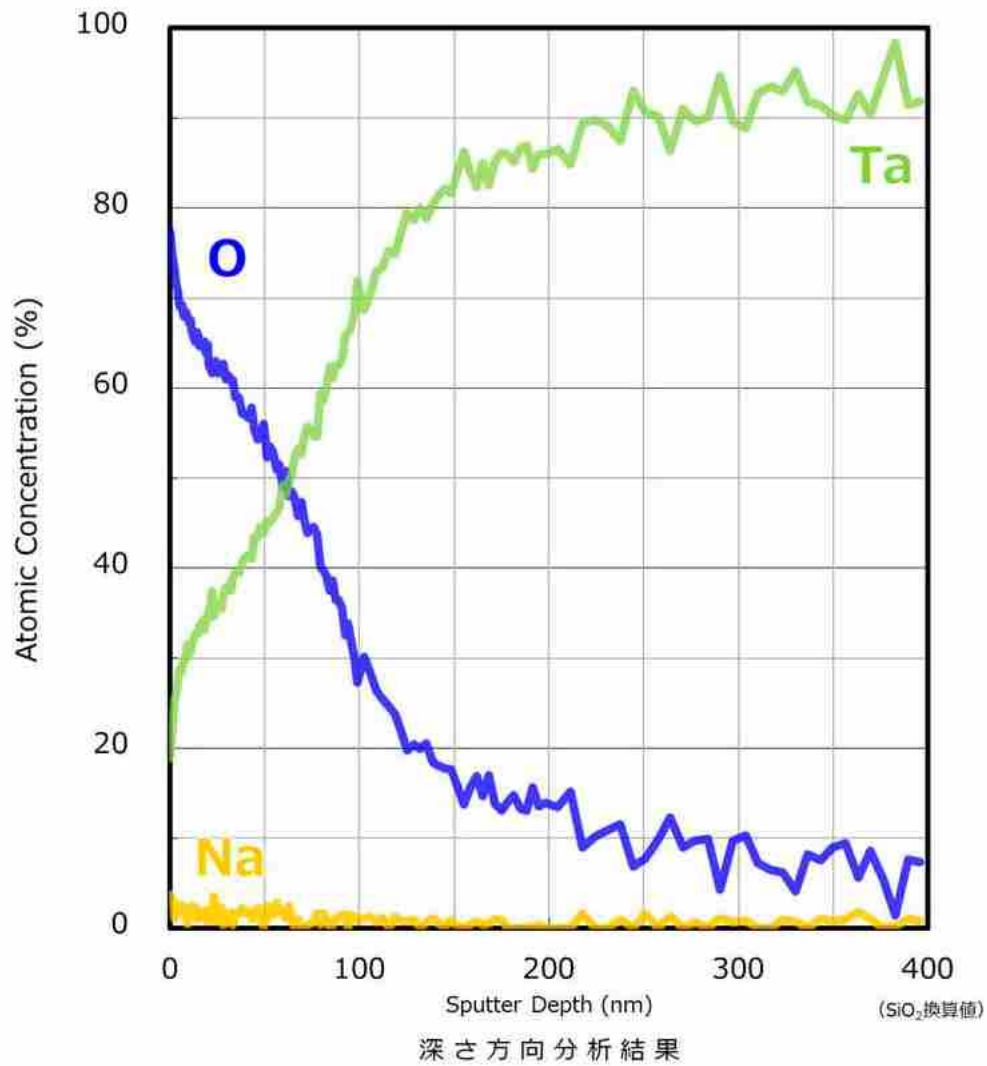


図2. 2. 2-10 浸漬腐食試験後異材接合材のTa部におけるTa、O及びNaの原子濃度の深さ方向分布 (溶液濃度 1mol/L、室温)

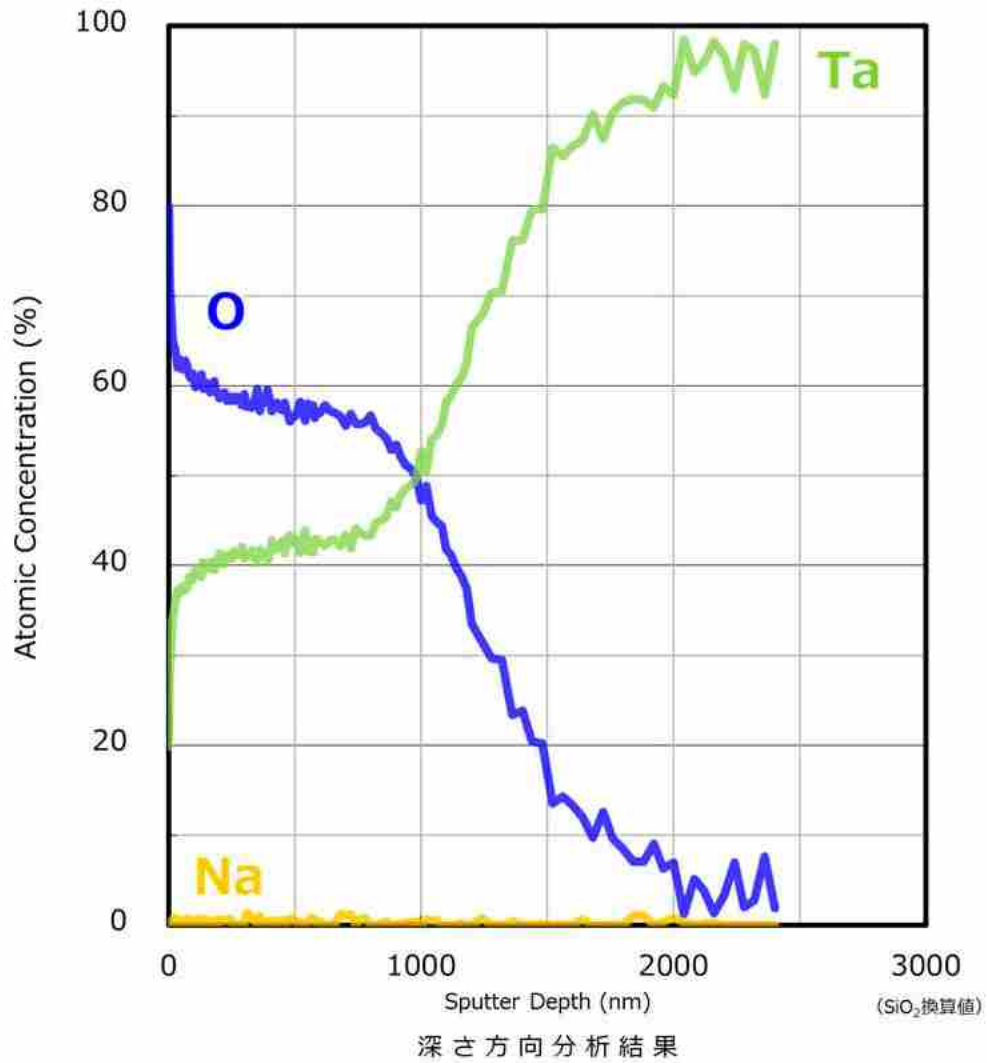


図2. 2. 2-1.1 浸漬腐食試験後異材接合材のTa部におけるTa、O及びNaの原子濃度の深さ方向分布（溶液濃度 1mol/L、50℃）

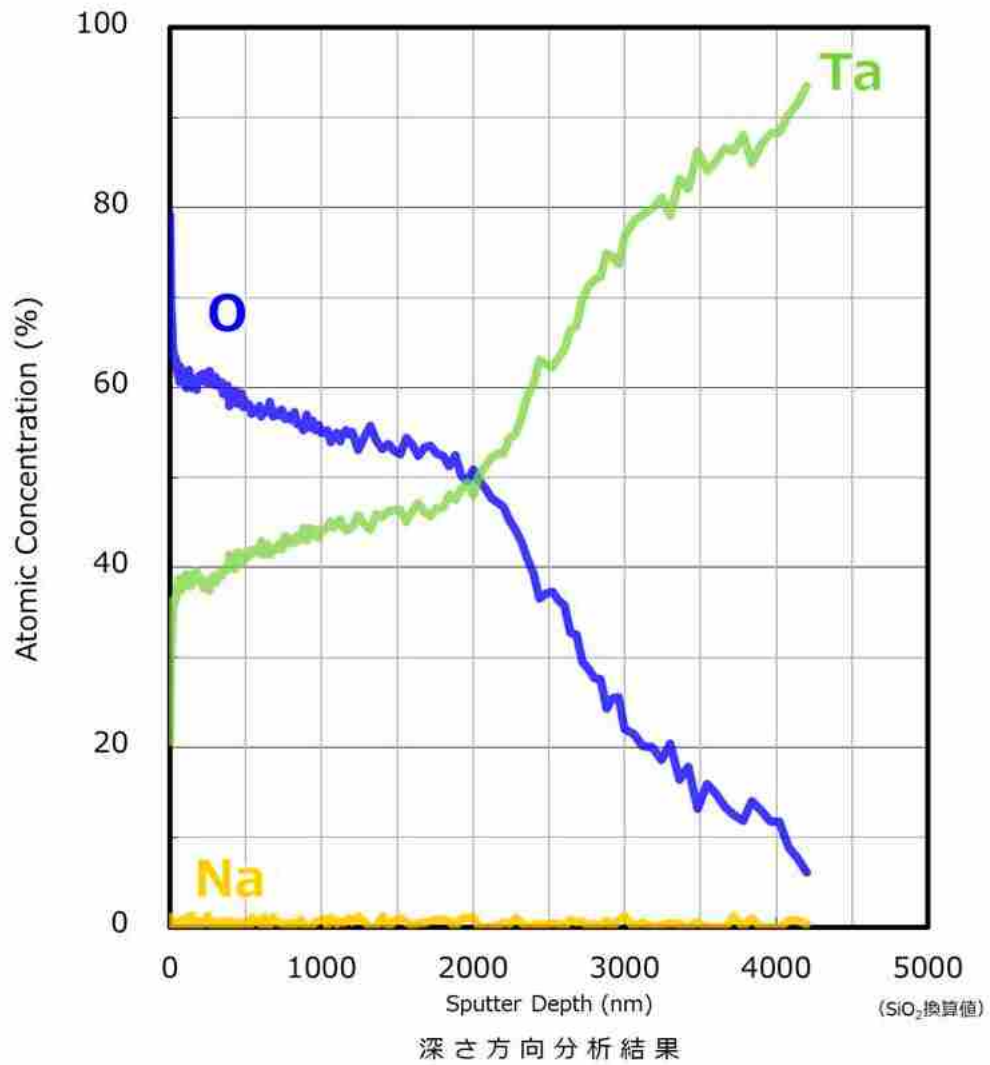


図2. 2. 2-1 2 浸漬腐食試験後異材接合材のTa部におけるTa、O及びNaの原子濃度の深さ方向分布 (溶液濃度 1mol/L、80°C)

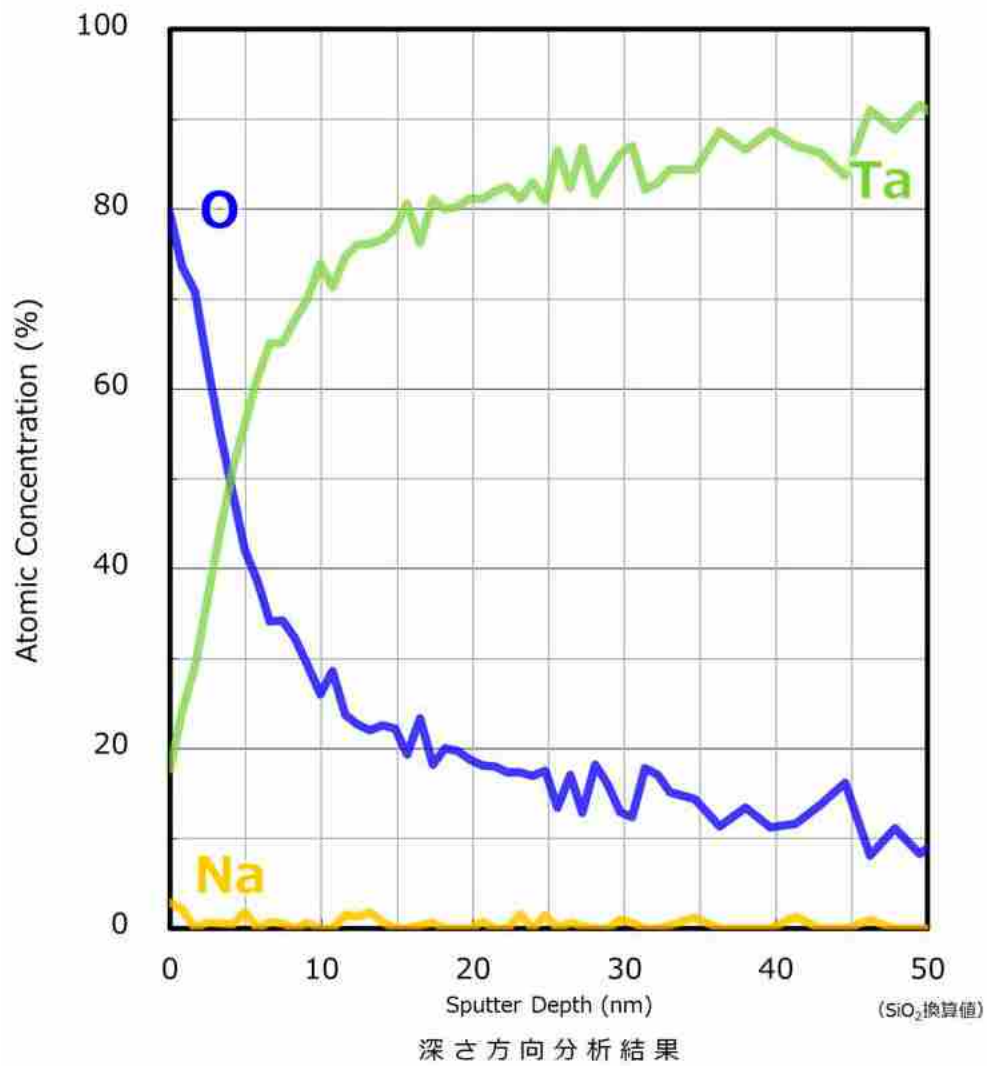
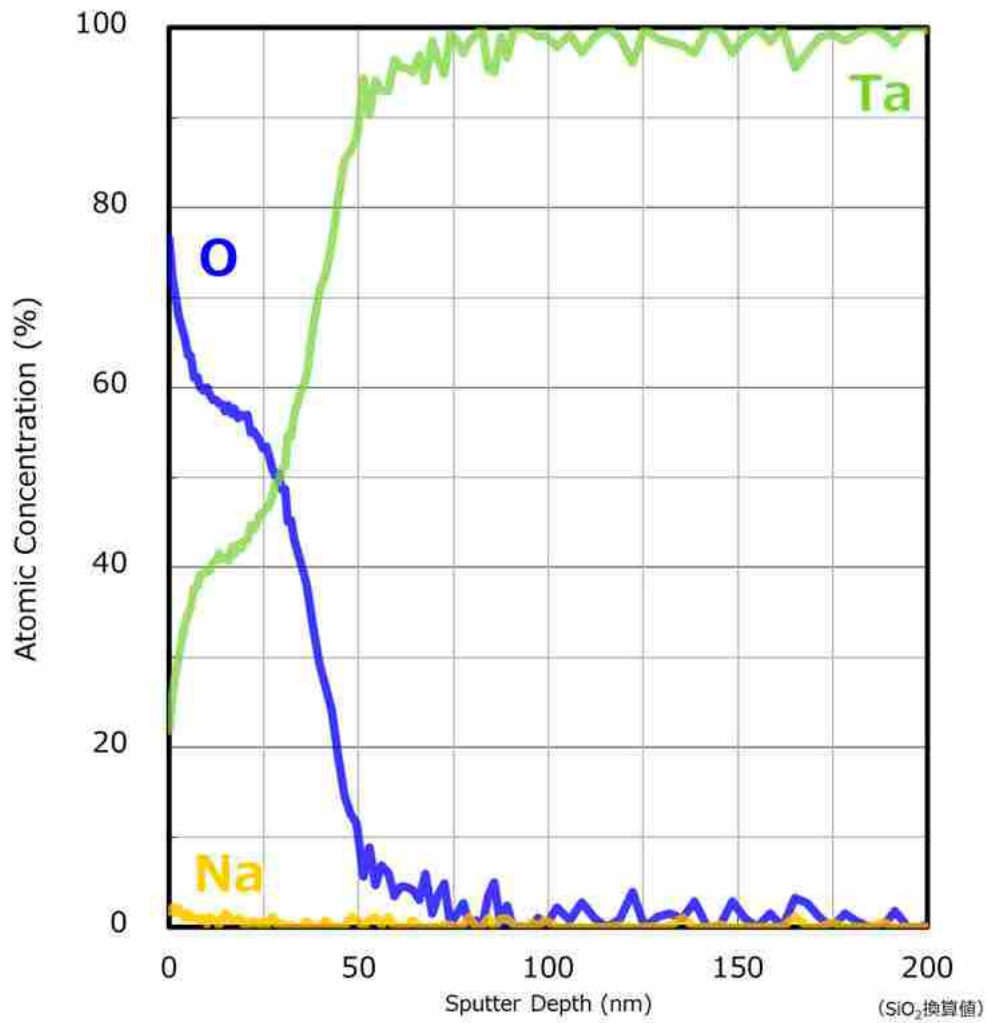


図2. 2. 2-1 3 異材接合材のTa部におけるTa、O及びNaの原子濃度の深さ方向分布（腐食試験前）



深さ方向分析結果

図2. 2. 2-1 4 浸漬腐食試験後異材接合材のTa部におけるTa、O及びNaの原子濃度の深さ方向分布 (3mol/L、80°C)

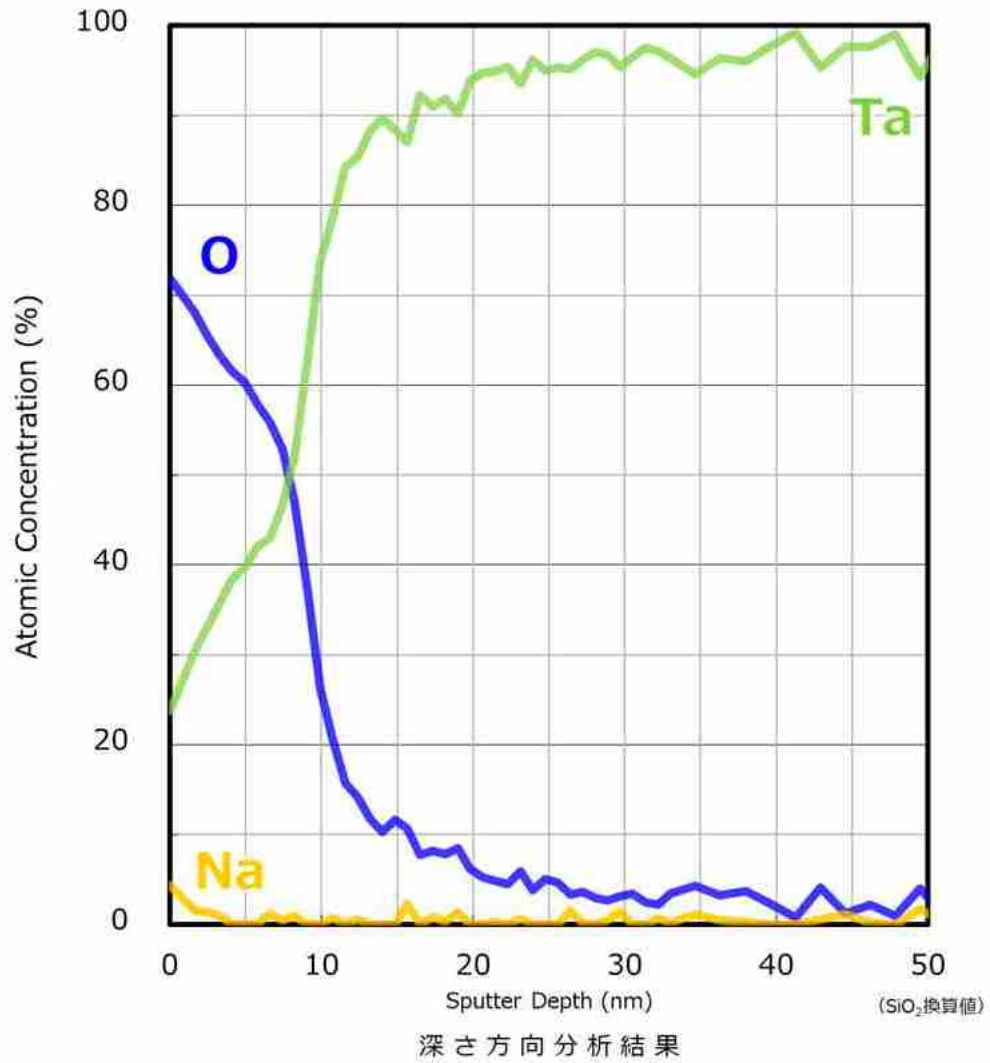


図2. 2. 2-15 浸漬腐食試験後異材接合材のTa部におけるTa、O及びNaの原子濃度の深さ方向分布 (7mol/L、80°C)

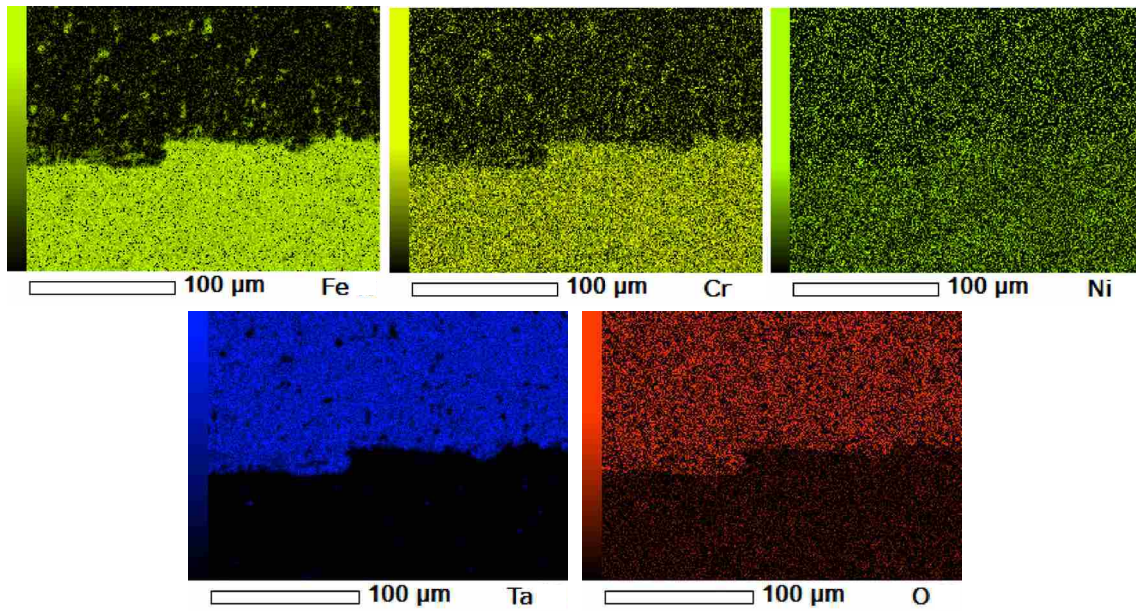
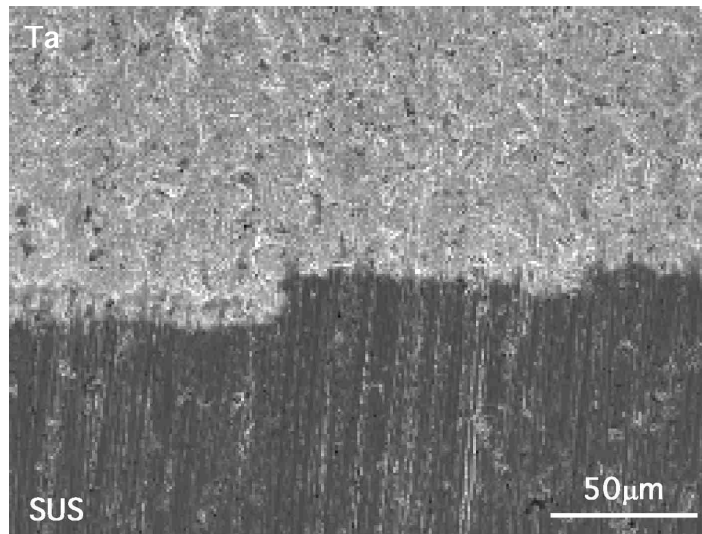


図 2. 2. 2-1 6 浸漬腐食試験後異材接合材の SUS/Ta 界面における Ta、Fe、Cr、Ni 及び O の二次元分布
 (溶液濃度 1mol/L、室温、各色の彩度が高いほど濃度が高い)

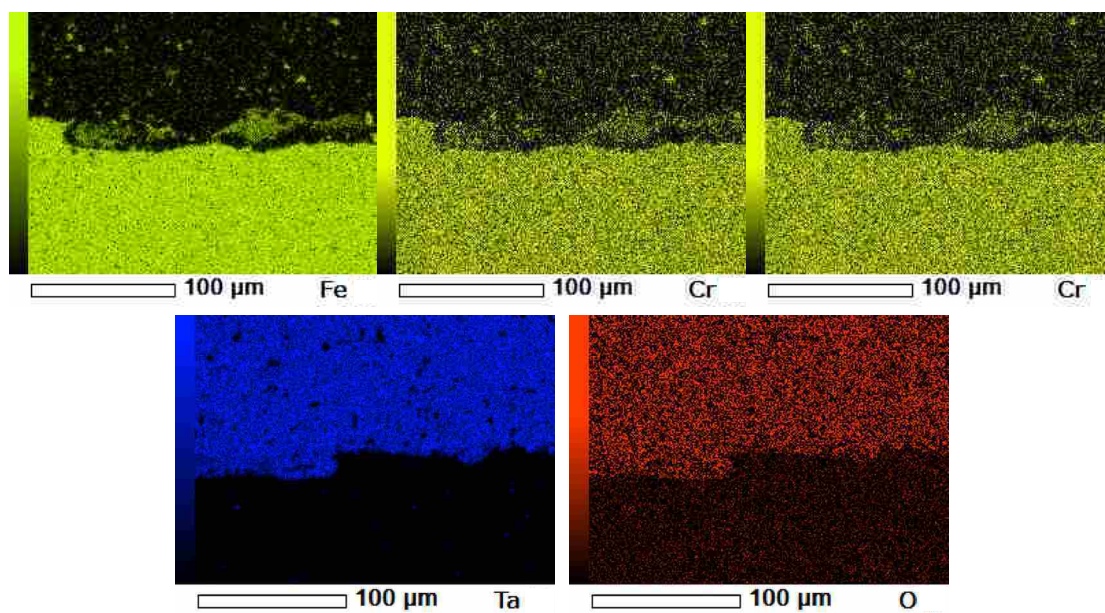
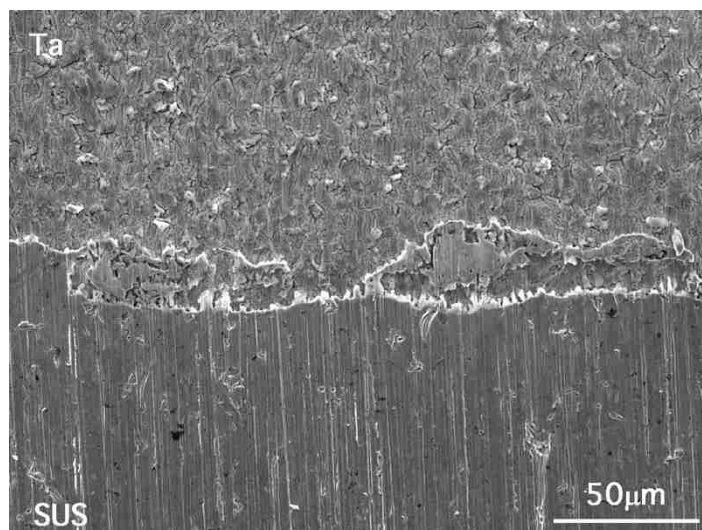


図 2. 2. 2-1 7 浸漬腐食試験後異材接合材の SUS/Ta 界面における Ta、Fe、Cr、Ni 及び O の二次元分布
(溶液濃度 1mol/L、50°C、各色の彩度が高いほど濃度が高い)

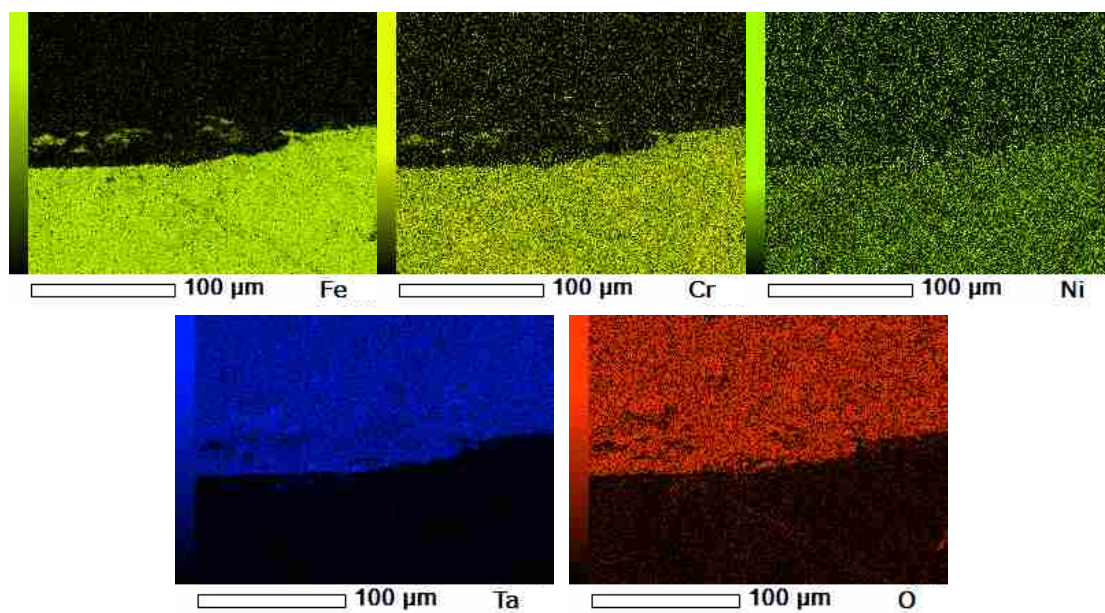
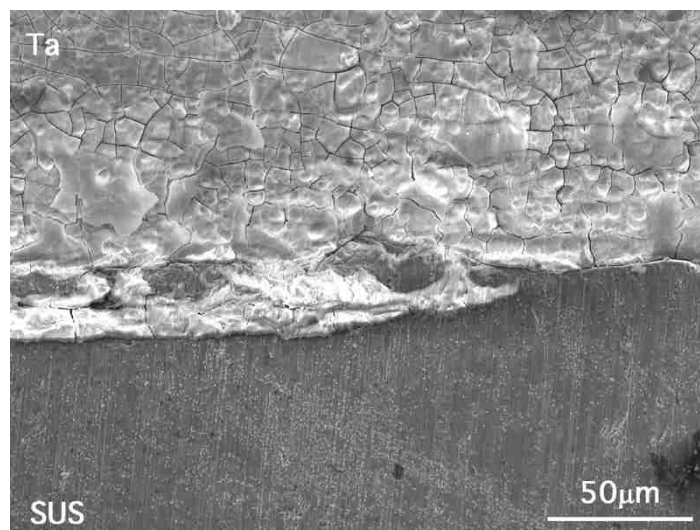


図 2. 2. 2-1 8 浸漬腐食試験後異材接合材の SUS/Ta 界面における Ta、Fe、Cr、Ni 及び O の二次元分布
 (溶液濃度 1mol/L、80°C、各色の彩度が高いほど濃度が高い)

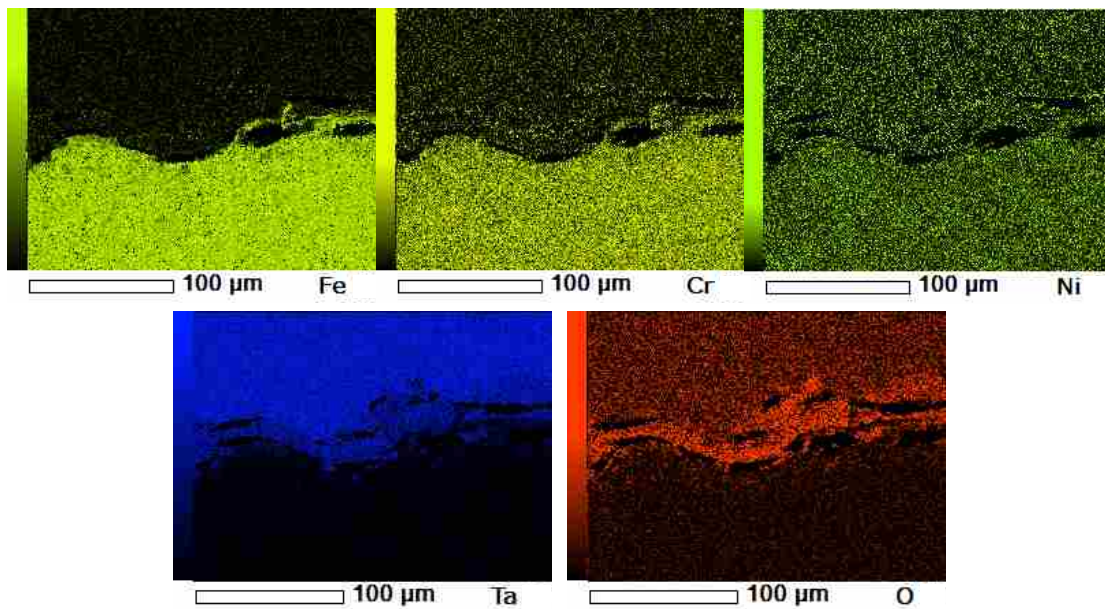
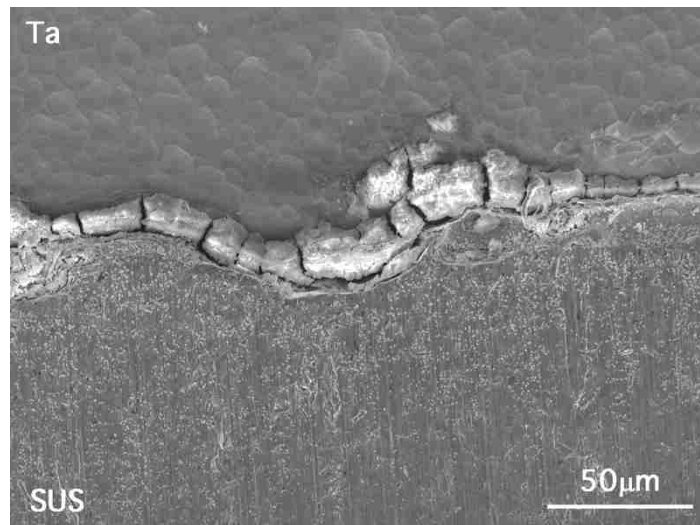


図 2. 2. 2-1 9 浸漬腐食試験後異材接合材の SUS/Ta 界面における Ta、Fe、Cr、Ni 及び O の二次元分布
 (溶液濃度 3mol/L、80°C、各色の彩度が高いほど濃度が高い)

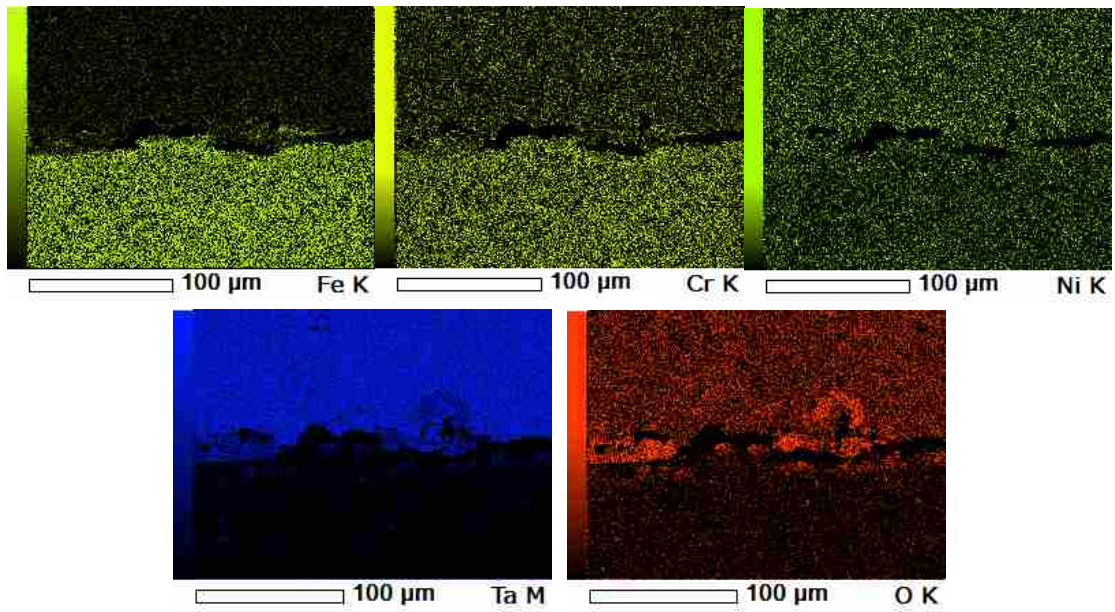
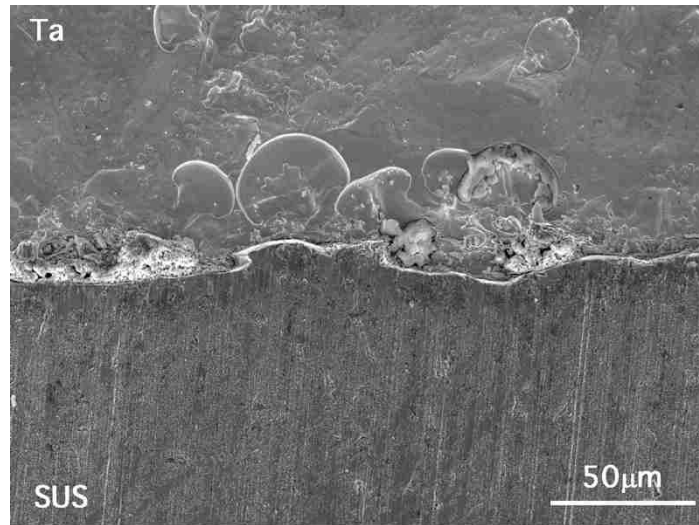


図 2. 2. 2-2 0 浸漬腐食試験後異材接合材の SUS/Ta 界面における Ta、Fe、Cr、Ni 及び O の二次元分布
 (溶液濃度 7mol/L、80°C、各色の彩度が高いほど濃度が高い)

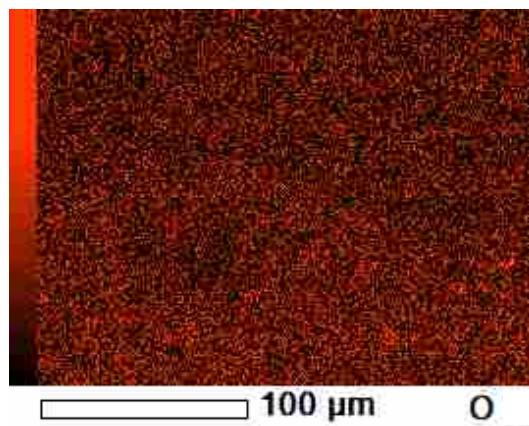
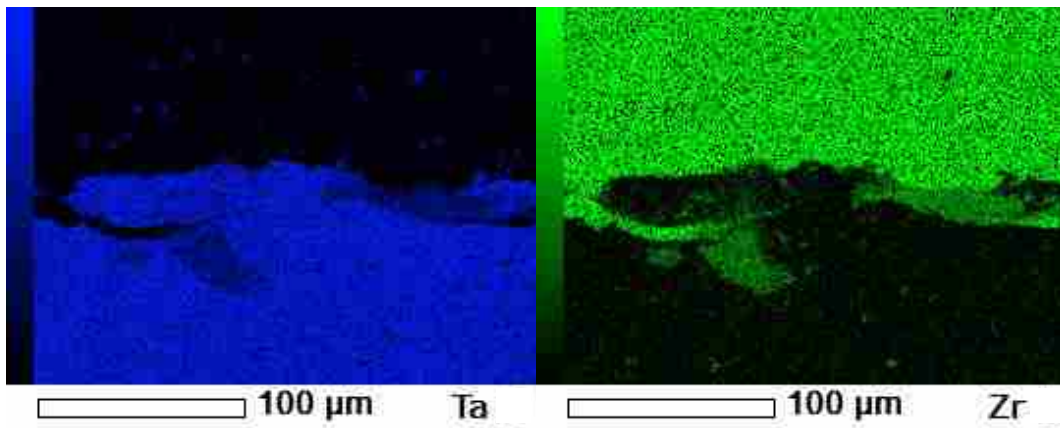
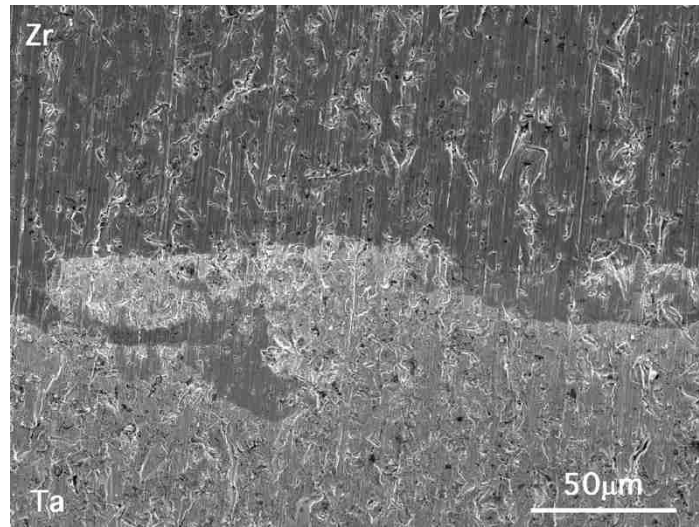


図2. 2. 2-2 1 浸漬腐食試験後異材接合材の Ta/Zr 界面における Ta、Zr 及び O の二次元分布
 (溶液濃度 1mol/L、室温、各色の彩度が高いほど濃度が高い)

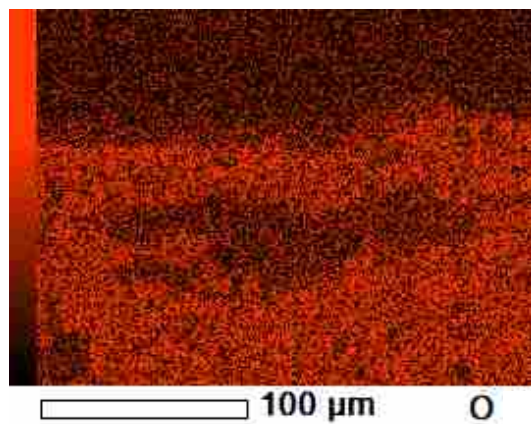
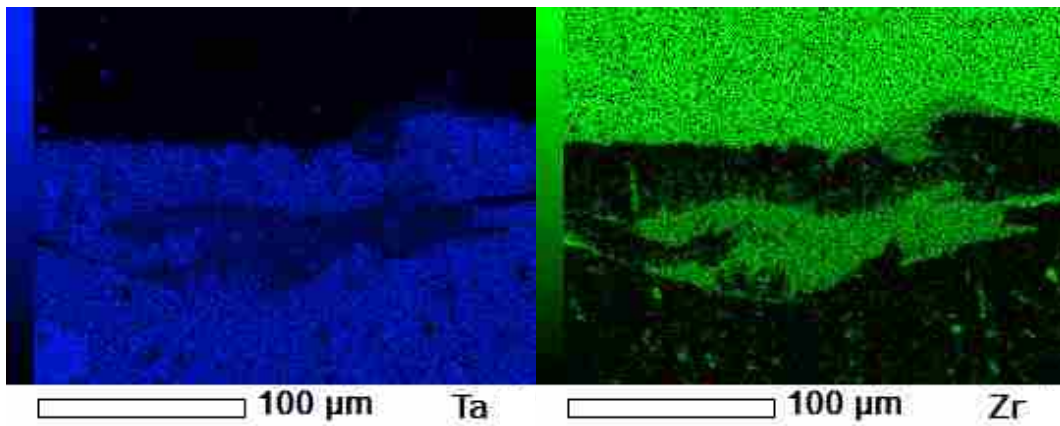
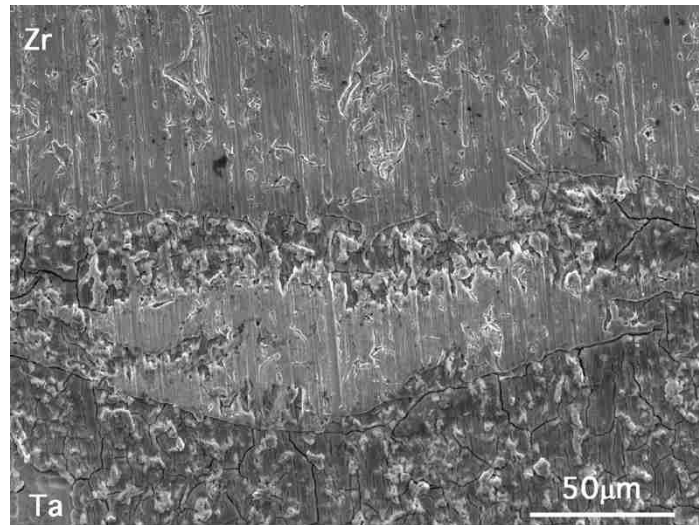


図2. 2. 2-2 2 浸漬腐食試験後異材接合材の Ta/Zr 界面における Ta、Zr 及び O の二次元分布
(溶液濃度 1mol/L、50°C、各色の彩度が高いほど濃度が高い)

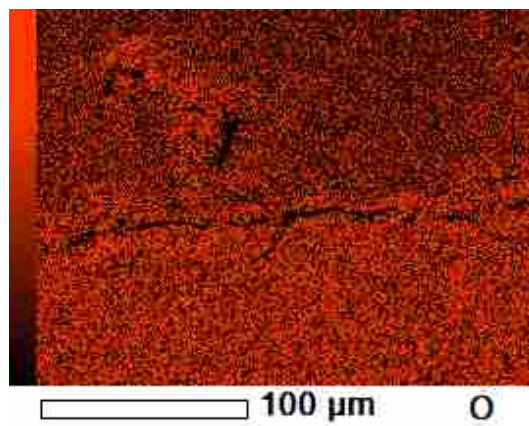
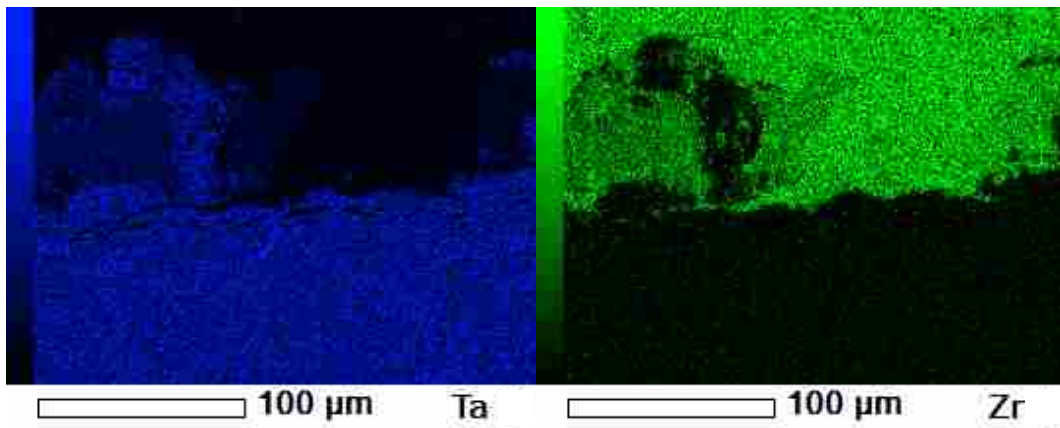
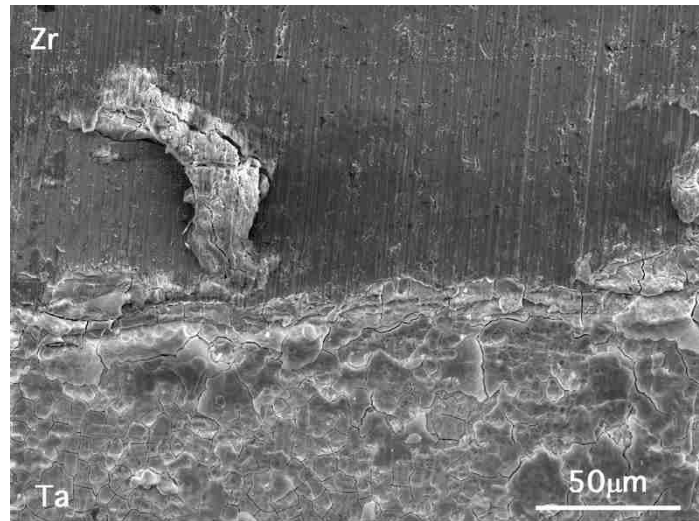


図2. 2. 2-2 3 浸漬腐食試験後異材接合材の Ta/Zr 界面における Ta、Zr 及び O の二次元分布
 (溶液濃度 1mol/L、80°C、各色の彩度が高いほど濃度が高い)

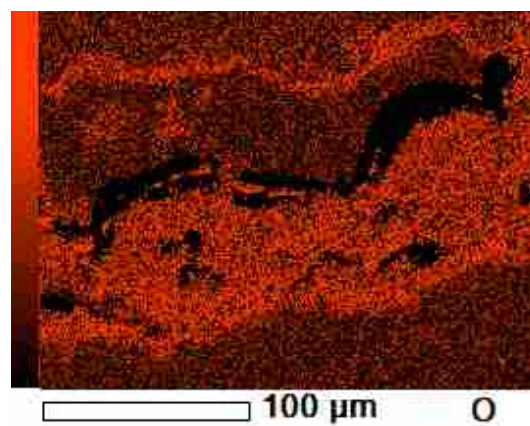
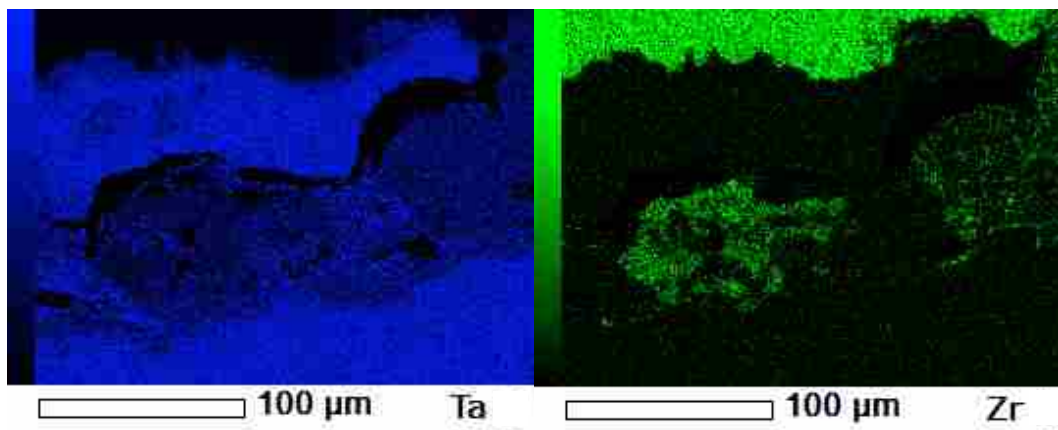
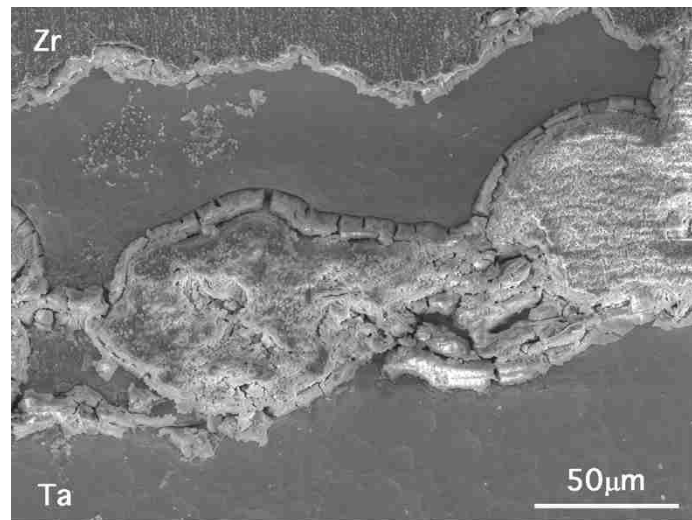


図2. 2. 2-2 4 浸漬腐食試験後異材接合材の Ta/Zr 界面における Ta、Zr 及び O の二次元分布
 (溶液濃度 3mol/L、80°C、各色の彩度が高いほど濃度が高い)

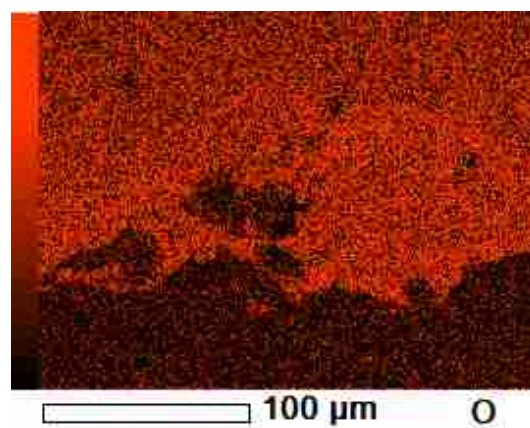
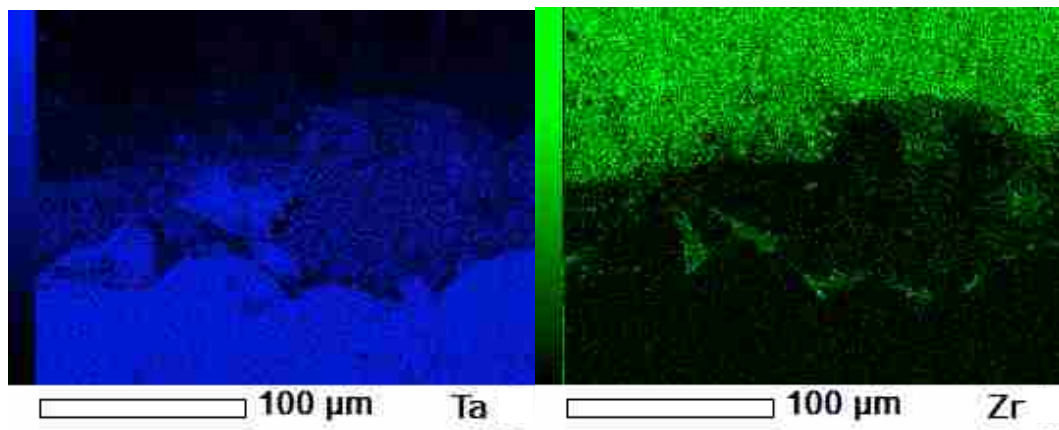
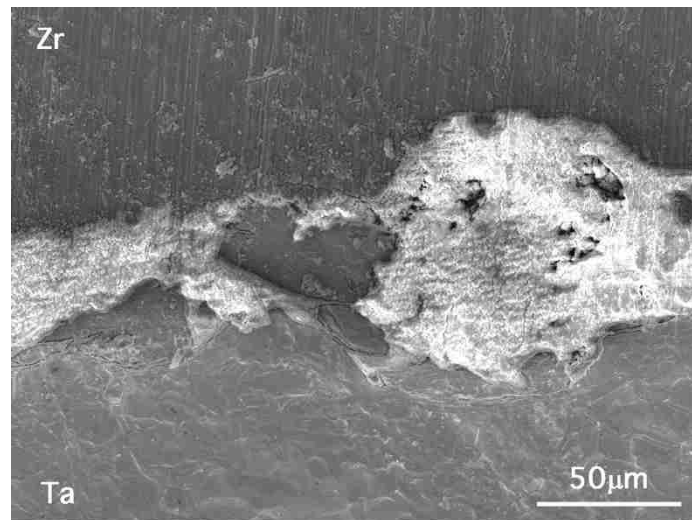


図2. 2. 2-25 浸漬腐食試験後異材接合材のTa/Zr界面におけるTa、Zr及びOの二次元分布
(溶液濃度7mol/L、80°C、各色の彩度が高いほど濃度が高い)

2.2.3 電気化学特性評価試験

Ta の NaOH 溶液浸漬及び NaOH 溶液と HNO₃ 溶液の交互浸漬における腐食挙動を電気化学的に検討するため、溶液の濃度及び温度をパラメータとした電気化学特性評価試験として、腐食電位測定、分極測定、インピーダンス測定試験及び異材接合継手構造を考慮した異種金属接触（ガルバニック）測定を実施した。

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

(a) 試験方法

平成 29 年度に整備した腐食試験装置を用い、Ta に対して NaOH 溶液中において、NaOH 溶液濃度及び浸漬時間をパラメータとした腐食電位測定、分極測定、インピーダンス測定及びガルバニック電流測定を実施した。

供試材は、腐食試験に供した H. C. スタルク製タンタル圧延板より電気化学試験片形状に加工が容易な厚さ 1mm あるいは 0.2mm のニラコ製の純 Ta、SUS304、純 Zr を使用した。供試材の化学分析値を表 2. 2. 3-1 に示す。主要な不純物濃度は、それぞれ ASTM 及び JIS 規格（参 2. 2. 3-1 から 3）を満たすことを確認することで、電気化学試験への影響は無いことを確認した。

腐食電位測定は純 Ta を用い、1.0、3.0 及び 7.0 mol/L の NaOH 溶液と HNO₃ 溶液とを交互に 48 時間ずつを 2 回（合計 192 時間）、室温、50℃及び 80℃にてスターラーで 500rpm の溶液攪拌を行いながら実施した。また、攪拌速度影響を検討するため比較として 7mol/L、80℃にてスターラーで 1000rpm の溶液攪拌を行いながらの測定を行った。

分極測定は純 Ta を用い、0.03、0.3、1.0、3.0、5.0 及び 7.0 mol/L の NaOH 溶液中において、室温、50℃及び 80℃にてスターラーで 500rpm の溶液攪拌を行いながら実施した。測定電位は、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 1 mV/sec 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 となった所か、測定装置の最大電流値（約 1A）に到達した電位で測定を終了した。

インピーダンス測定は純 Ta を用い、3.0mol/L の HNO₃ 溶液中にて測定した後、その試料を 1.0、3.0 及び 7.0mol/L の NaOH 溶液中に浸漬し、室温、50 及び 80℃で同

様の測定を実施した。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、スターラーで 500rpm の溶液攪拌を行いながら 2 ないし 3 回行った。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 溶液中では安定なイリジウム (Ir) を、HNO₃ 中では銀塩化銀電極を参照電極として使用した。

ガルバニック電流測定は、1.0、3.0 及び 7.0mol/L の NaOH 溶液と HNO₃ 溶液とを交互に 48 時間ずつを 2 回 (合計 192 時間)、室温、50 及び 80°C にてスターラーで 500rpm の溶液攪拌を行いながら実施した。供試材はニラコ製の純 Ta、純 Zr 及び SUS304 を使用した。試験片面積比は Ta 対 Zr 及び Ta 対 SUS304 比として 1 : 10 で実施した。また、攪拌速度影響を検討するため比較として、1mol/L の溶液濃度で 80°C にてスターラーで 1000rpm の溶液攪拌を行いながら Ta 対 SUS304 のガルバニック電流測定を行った。

図 2. 2. 3-1 に、電気化学測定に使用した装置構成を示す。

(b) 試験結果

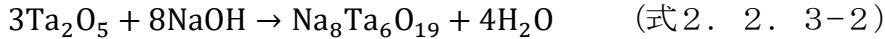
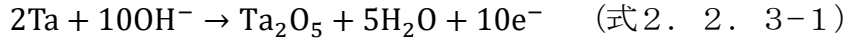
図 2. 2. 3-2 から 5 に腐食電位測定結果を示す。

図 2. 2. 3-2 から 4 より、いずれの試験条件においても、1 バッチ目の NaOH 溶液浸漬と HNO₃ 溶液浸漬後の 2 バッチ目の NaOH 溶液浸漬とにおける腐食電位の時間変化に変化はみられず、また HNO₃ 溶液浸漬時における腐食電位の時間変化も 1 バッチ目と 2 バッチ目とでも変化はみられなかった。これらの結果は、Ta は NaOH 溶液浸漬後の HNO₃ 溶液浸漬で速やかに不働態化すること、また HNO₃ で不働態化していても NaOH 溶液浸漬により速やかにアルカリ腐食環境に移行し、HNO₃ 溶液中で生成した不働態皮膜は NaOH 溶液中で保護性を有さず速やかに溶解することを示唆すると考えられる。また、図 2. 3. 2-5 の 1000rpm における腐食電位測定は、2. 2. 3-4 の 500rpm の結果と比較して腐食電位に明確な変化はみられず、攪拌速度の大小による不働態皮膜あるいは腐食で生成する皮膜の変化は示唆されなかった。

また、図 2. 2. 3-6 から 8 に分極測定結果を示す。なお、図中の M は mol/L と同意である。

図 2. 2. 3-6 から 8 のアノード分極曲線より、いずれの濃度についても腐食電位に近い部分に電流の停滞域がみられ、約 0.5 V (vs. SSE) を超えた電位にまで分極を大きくすると二つ目の電流の停滞域がみられた。一つ目の電流停滞域、二つ目の電流停滞域いずれも NaOH 溶液濃度の増加とともに大きくなることが示された。特に、一つ目の電流停滞域はその傾向が顕著であった。すなわち、NaOH 溶液中において Ta のアノード溶解反応は NaOH 溶液濃度依存性を示し、濃度が高くなるとアノード溶解が促進されることが示された。アノード溶解反応は下記の式 (式 2. 2. 3

-1) で表されるように、基本的には Ta_2O_5 の皮膜形成が進むと考えられる。しかし、NaOH 溶液濃度が高くなると Ta_2O_5 皮膜の化学的溶解速度が増加し、タンタル酸イオンとなって溶解し、タンタル酸ナトリウムを生成する (式 2. 2. 3-2) と考えられる。



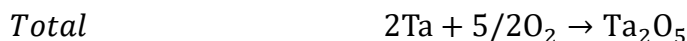
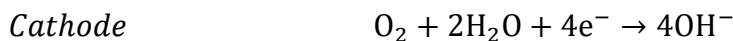
一方、カソード分極曲線は NaOH 濃度及び温度によってその挙動が変化した。室温では、1mol/L 以下で下 (式 2. 2. 3-3) に示す溶存酸素の還元還元反応がの拡散律速となる限界電流域が確認され、カソード分極を大きくすると水素発生による電流増加が生じた。しかし、3mol/L 以上の NaOH 溶液中では、溶存酸素還元拡散限界電流域は確認されず、水素発生反応 (式 2. 2. 3-4) が促進されていることがわかる。一方、NaOH 溶液温度が 50°C 以上になると拡散限界電流が明確に確認されなくなることから、温度上昇は水素発生反応を促進することがわかる。



以上の結果は、室温で NaOH 溶液濃度が低い場合は、その濃度に依存するものの、Ta のアノード溶解反応速度が遅く、カソード反応は溶存酸素の還元反応が主となるため不働態皮膜を介した溶解速度もしくは溶存酸素還元拡散限界電流の速度で腐食が進行すると考えられる。一方、室温で NaOH 溶液濃度が 3mol/L 以上、あるいは 50°C 以上に NaOH 溶液温度が上昇するとカソード反応は電荷移動反応律速となり、全体の腐食反応速度は Ta のアノード分極曲線の一つの電流停滞域の電流の大きさで決定されるため、NaOH 溶液濃度が高くなると腐食速度が大きくなると予想され、Ta の NaOH 溶液中の電気化学反応特性はその濃度に依存してアノード、カソードとも変化することが明らかとなった。

最後に、アルカリ環境中の Ta の腐食の反応は次の 2 つになることがわかった。

(i) NaOH 溶液濃度が 1mol/L 以下



(ii) NaOH 濃度が 3mol/L 以上

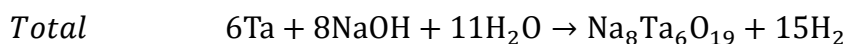
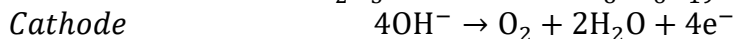
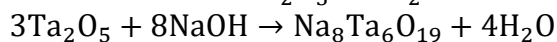


図2. 2. 3-9から11に図2. 2. 3-6から8のアノード分極曲線から求めたTaの各温度のNaOH溶液における腐食電位を溶液のpH（実際のpHではなく強電解質、活量係数1として $[OH^-]$ から計算した値）に対してプロットした結果を示す。室温でのTaの腐食電位（ E_{corr} ）はNaOH溶液濃度が1mol/L以下では水素発生線より貴側（上）にあり、3mol/L以上では水素発生線より卑側（下）な電位にある。これは、分極曲線から予想される傾向と一致しており、NaOH濃度が高くなると水素発生反応がカソード反応となって腐食が進行することを示しており、Taの腐食挙動はNaOH濃度に強く依存することが示された。一方50℃及び80℃におけるTaの E_{corr} は0.3mol/L以下、0.03mol/L以下でそれぞれ水素発生線より貴側となることから、Taは50℃では1mol/L以上、80℃では0.3mol/LのNaOH溶液で水素発生を伴う腐食を生じることが示唆される。これらの結果は、3章2節1項で実施した水素吸収量測定試験において、同一濃度の場合温度とともに純Ta圧延材の水素吸収量が増加する傾向と一致していた。

図2. 2. 3-12から20に、各試験温度で取得した3mol/Lの HNO_3 溶液と1から7mol/LのNaOH溶液との交互浸漬における3mol/Lの HNO_3 溶液浸漬時のTaのインピーダンス応答を示す。

図2. 2. 3-12から20より、3mol/Lの HNO_3 溶液浸漬時はNaOH溶液より高いインピーダンスを示し、10 mHzの低周波数でもインピーダンスは収束しておらず、不動態化していることを示した。また、NaOH溶液浸漬と HNO_3 溶液浸漬の繰り返しにおいてもその影響はみられず、3mol/Lの HNO_3 溶液中のインピーダンスはほぼ一定であった。また、インピーダンスの値について、温度依存性もみられなかった。 HNO_3 中における正確な電荷移動抵抗（ R_{ct} ）は、より低い周波数までの測定が必要であるが、その挙動から不動態皮膜の安定性は、80℃までの温度において変化はみられないと考えられる。

図2. 2. 3-21から29に、各試験温度で取得した3mol/Lの HNO_3 溶液と1から7mol/LのNaOH溶液との交互浸漬におけるNaOH溶液浸漬時のTaのインピーダンス応答を示す。

図2. 2. 3-21から29より、NaOH溶液に浸漬した場合は、 HNO_3 溶液浸漬時と比較して低周波数（0.01から0.1Hz）におけるインピーダンスが増加する挙動が見られ、腐食速度が増加することが示唆された。これは、2章2節1項で実施したNaOH溶液での浸漬試験でみられた挙動と同様であり、NaOH溶液中においてTaの溶解速度が HNO_3 溶液中と比較して速いためであるといえる。しかし、NaOH溶液と HNO_3 溶液との交互浸漬の繰り返しによってNaOH溶液浸漬時のインピーダンスに変化はみられず、腐食速度は変化しないことが示唆された。また、NaOH溶液浸漬後に

HNO₃ 溶液に浸漬すると再び低周波数側のインピーダンスが増加するため、速やかに不動態化すると考えられる。この結果は腐食電位測定の結果とも一致する。

図 2. 2. 3-30 から 32 に、電気化学インピーダンス測定結果から求めた腐食速度の指標として用いることのできる R_{ct} の逆数と NaOH 溶液と HNO₃ 溶液との交互浸漬の繰り返しとの関係を各温度について示す。図 2. 2. 3-30 から 32 より、いずれの温度においても、HNO₃ 溶液中の腐食速度は低く、交番の繰り返しによっても大きな違いがみられなかった。一方、NaOH 中では、特に 50°C 及び 80°C の条件で、Ta の腐食速度が大きいこと、また 3mol/L 以上で腐食速度が特に大きいことが示唆された。

以上の結果から、NaOH 溶液と HNO₃ 溶液との交互浸漬において、HNO₃ 溶液で生成した不動態皮膜は NaOH 溶液中で速やかに溶解すること、また交互浸漬繰り返しの影響が少ないこと、温度や NaOH 濃度が高くなると Ta の溶解速度が大きくなる傾向が示された。これらの結果は 2 章 2 節 1 項で実施した純 Ta 圧延板材の交互浸漬腐食試験結果とも一致していた。

図 2. 2. 3-33 から 36 にガルバニック電流測定結果より得られた Ta の各試験条件において流れるガルバニック電流の時間経過を、表 2. 3. 3-2 に Ta の腐食電位を示す。試験結果より、いずれの試験温度でも NaOH 溶液浸漬時は Ta にアノード電流が流れ、その大きさは、NaOH 溶液の濃度及び試験とともに増加した。これは、Ta が異材接合継手の構成金属である SUS304 や Zr と接触するとこれらの金属が NaOH 溶液浸漬時に Ta より貴な腐食電位を有するため、カソード反応の発生箇所となり、アノード反応を Ta が引き受ける事を示唆すると考えられる。また、室温の 7mol/L の HNO₃ 溶液浸漬で浸漬直後から 10 時間 Ta にカソード電流が流れるが、それ以外の条件ではほとんど電流は流れなかった。これは HNO₃ 溶液浸漬で Ta、Zr 及び SUS304 が不動態化し腐食電流が減少したためと考えられる。また、図 2. 2. 3-36 に示した 7mol/L の溶液濃度で 1000rpm の攪拌速度で測定した Ta-SUS304 対における Ta のガルバニック電流は、500rpm での測定と比較し明確なガルバニック電流の増加はみられなかったことから、本試験条件での溶液の攪拌速度の増加によるガルバニック腐食の促進は生じ難いと考えられる。

これらの試験結果は、異材接合材では SUS304 及び Zr が NaOH 溶液浸漬時にカソード反応の発生箇所となりアノード反応を Ta が引き受けること、Ta の腐食電位が NaOH 浸漬時より貴化することで Ta₂O₅ の生成が促進される (表 2. 2. 3-2) 又は水素発生電位より貴な電位になることにより、Ta 表面での水素発生や吸収が減少することを示唆する。図 2. 2. 3-37 に、ガルバニック電流測定結果より想定される異材接合材の NaOH 溶液浸漬時における腐食挙動模式図を示す。

表 2. 2. 3-1 供試材の化学成分

(a) 純 Ta (mass%)

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
分析値	<0.001	0.002	<0.001	<0.0001	0.005	<0.001	<0.001
元素	W	Si	Ni	Mo	Ta		
規格値	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	Bal.		
分析値	0.001	<0.001	<0.001	0.001	Bal.		

(b) SUS304 (mass%)

元素	C	Si	Mn	P	S
規格値	<0.08	<1.00	<2.00	<0.045	<0.030
分析値	0.07	0.45	0.85	0.032	0.009
元素	Ni	Cr	Fe		
規格値	8~11	18~20	Bal.		
分析値	8.09	18.22	Bal.		

(c) 純 Zr (mass%)

元素	C	O	N	Fe	Cr	H	Hf	Zr
規格値	<0.05	<0.16	<0.025	Fr+Cr で <0.2		<0.005	<4.5	Bal.
分析値	0.005	0.09	0.015	0.05	0.003	0.001	2.02	Bal.

表 2. 2. 3-2 ガルバニック電流測定で得られた Ta の腐食電位

	1mol/L			3mol/L			7mol/L		
	自然浸漬	SUS 対	Zr 対	自然浸漬	SUS 対	Zr 対	自然浸漬	SUS 対	Zr 対
室温	-0.90	-0.62	-0.62	-1.33	-0.41	-1.01	-1.40	-0.96	-1.06
50°C	-1.03	-0.16	-0.45	-1.25	-0.14	-1.02	-1.32	-0.17	-1.05
80°C	-1.21	-0.28	-1.10	-1.21	-0.59	-1.07	-1.30	-0.91	-1.09

(単位 : V vs. SSE)

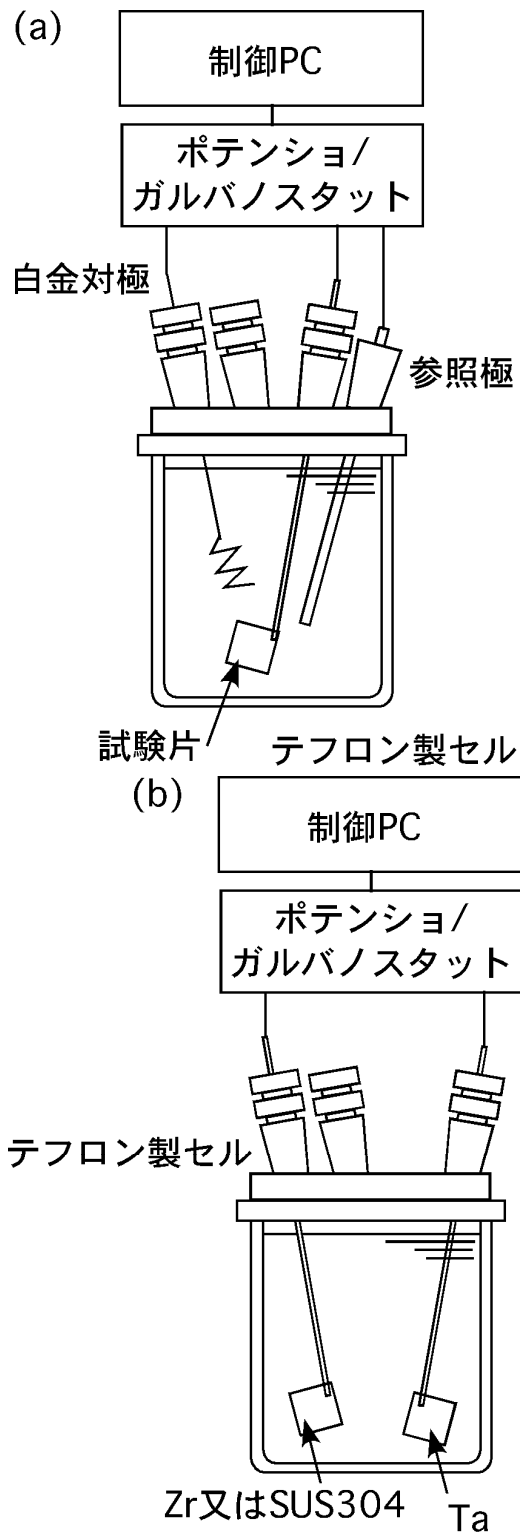


図 2. 2. 3-1 電気化学試験の構成模式図

((a)分極、自然浸漬電位及びインピーダンス測定、(b)ガルバニック電流測定)

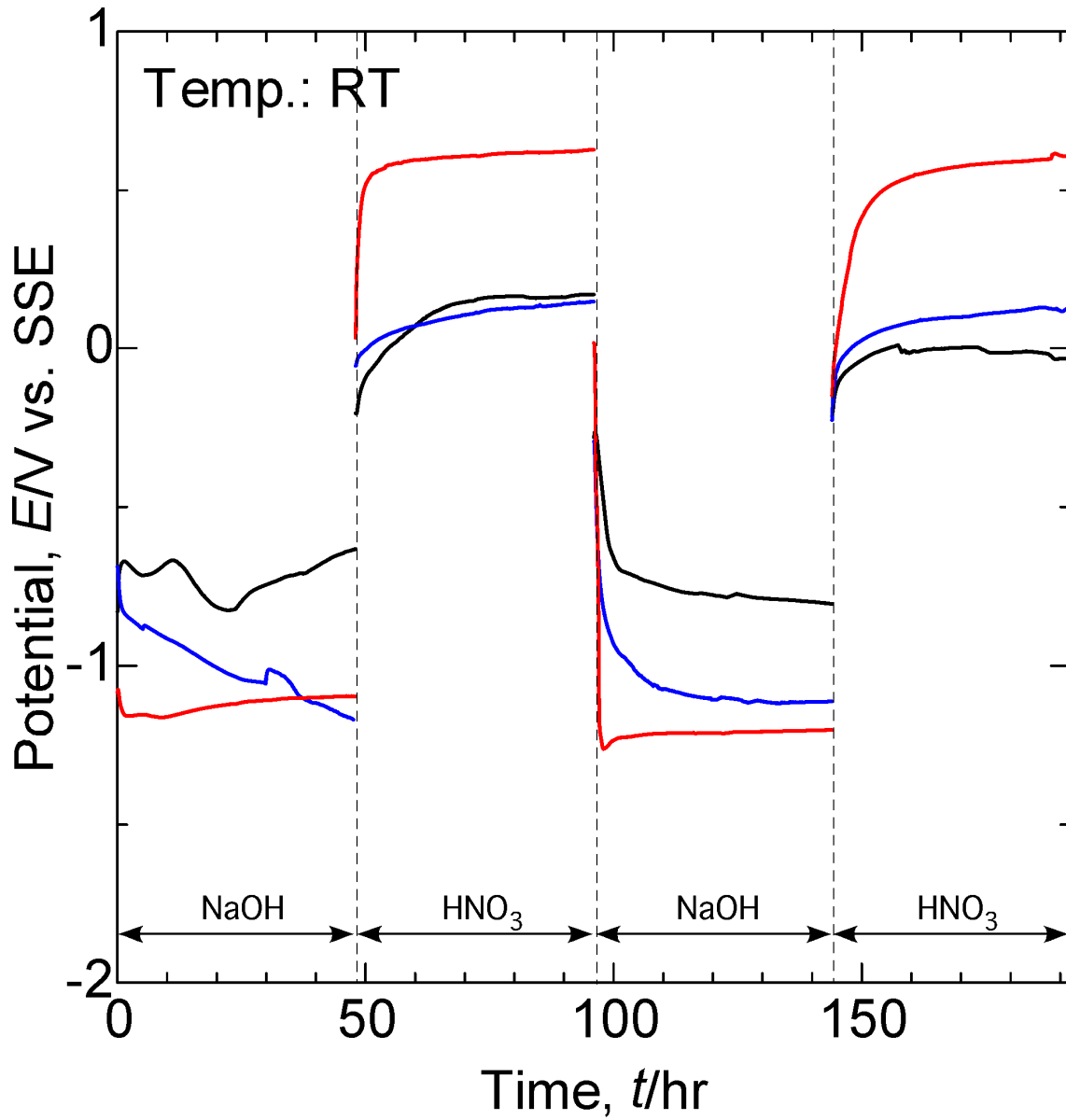


図2. 2. 3-2 純Taの腐食電位測定結果 (室温)

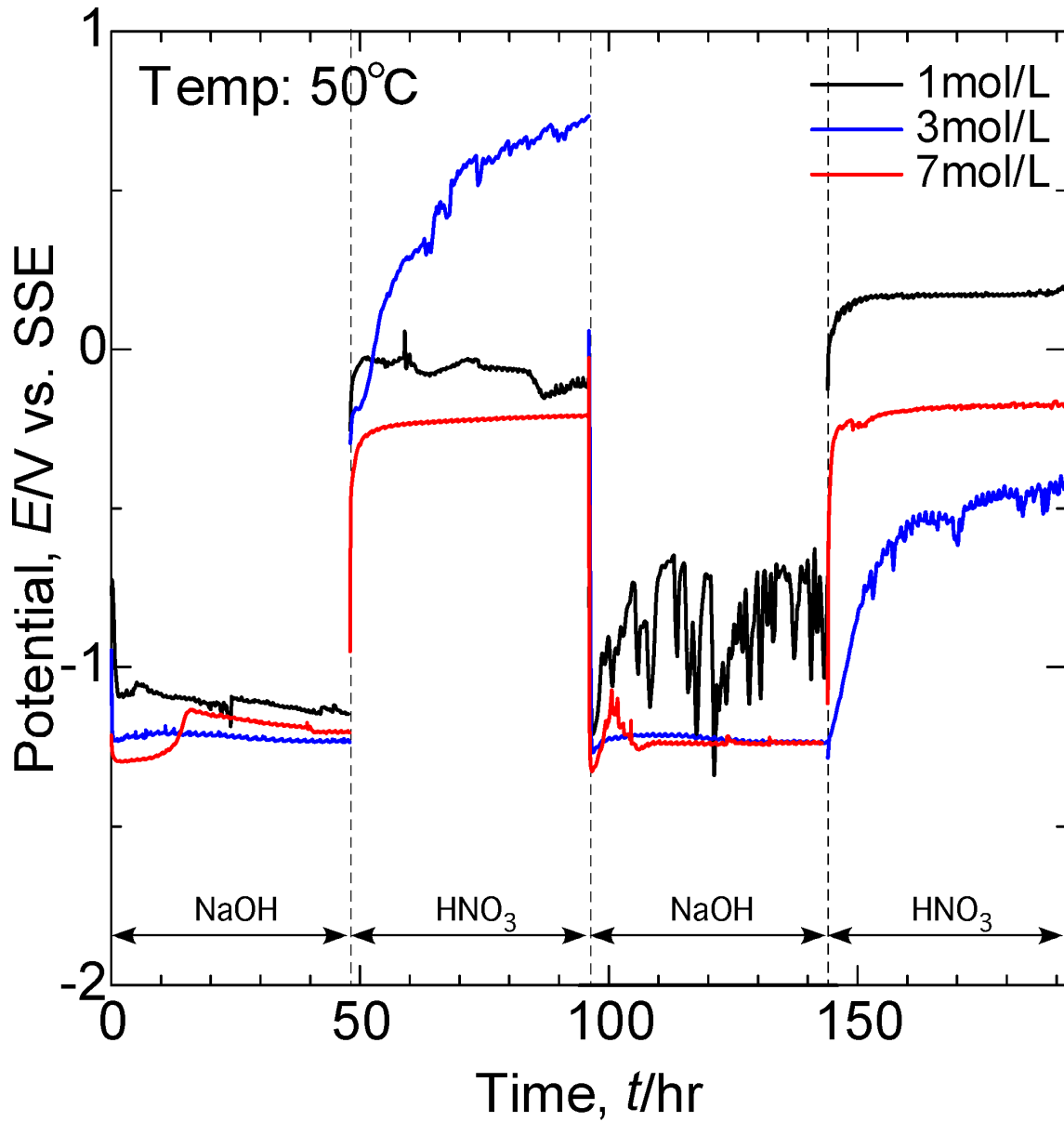


図2. 2. 3-3 純Taの腐食電位測定結果 (50°C)

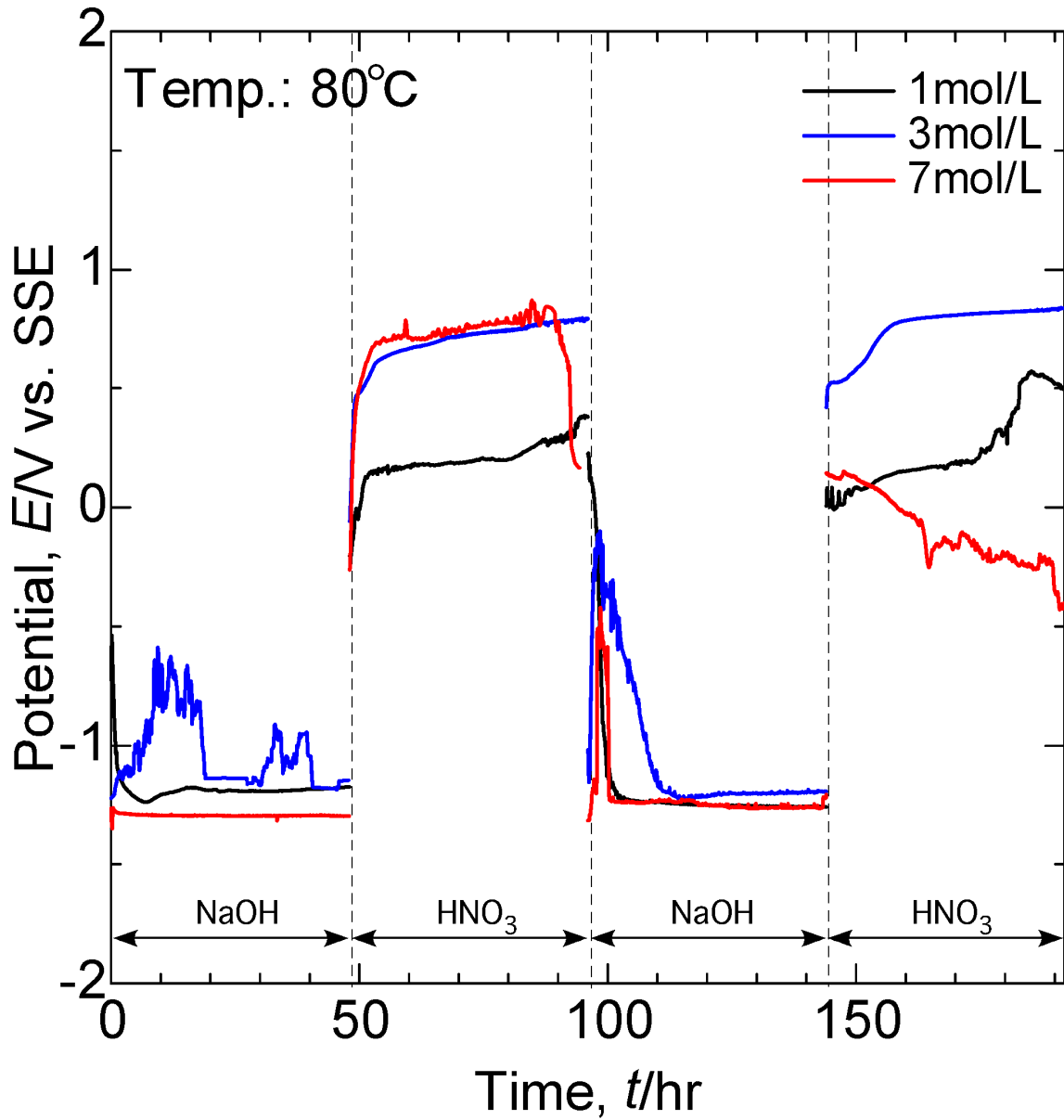


図2. 2. 3-4 純Taの腐食電位測定結果 (80°C)

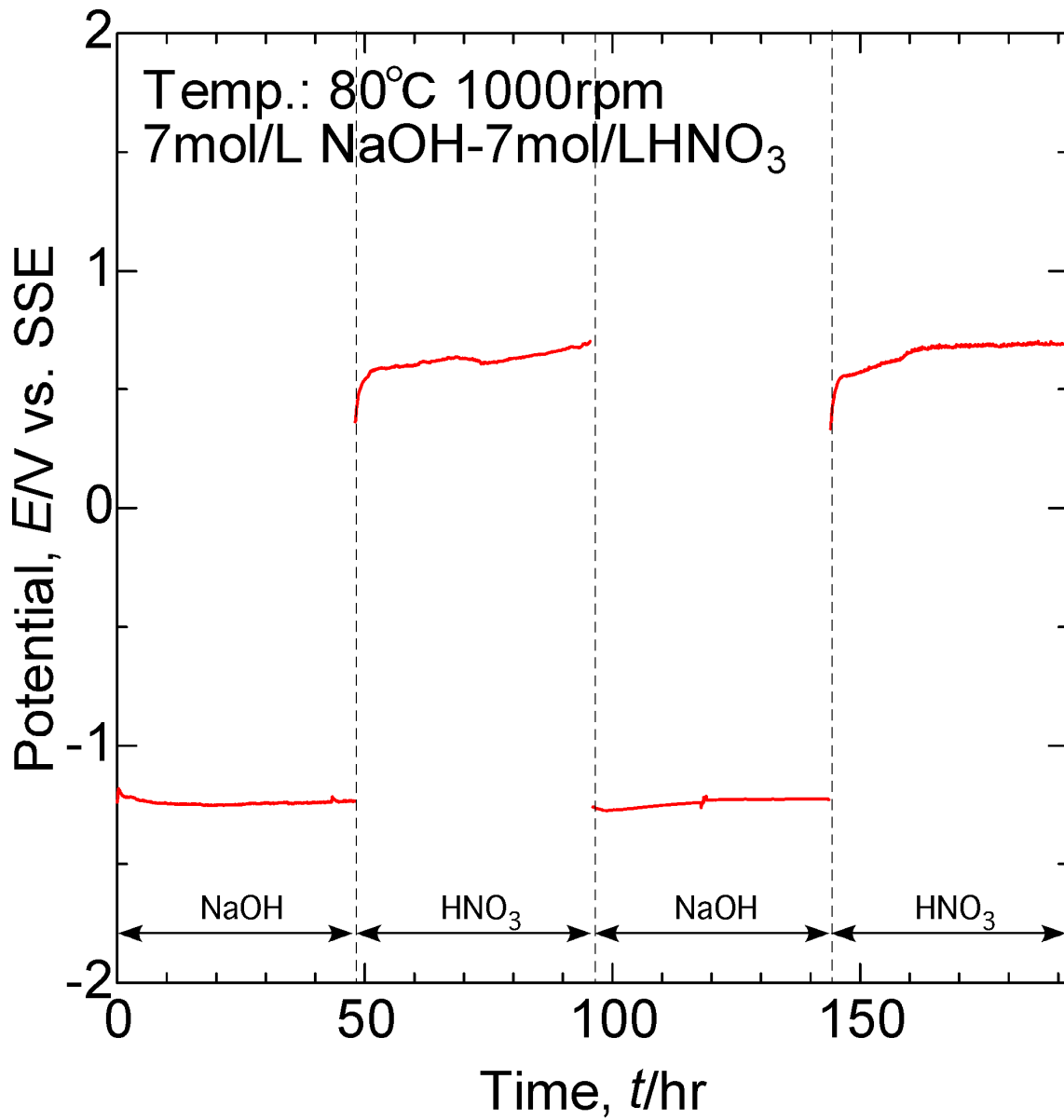


図2. 2. 3-5 純Taの腐食電位測定結果 (80°C、7mol/L、1000rpm)

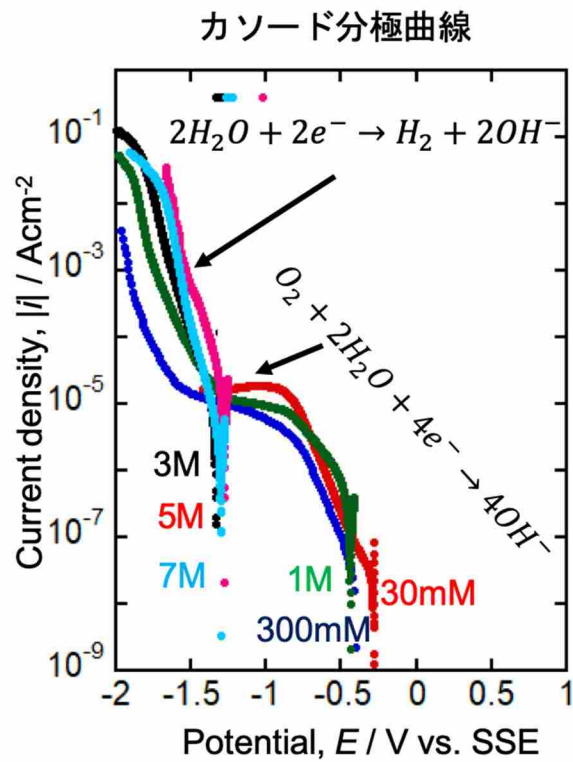
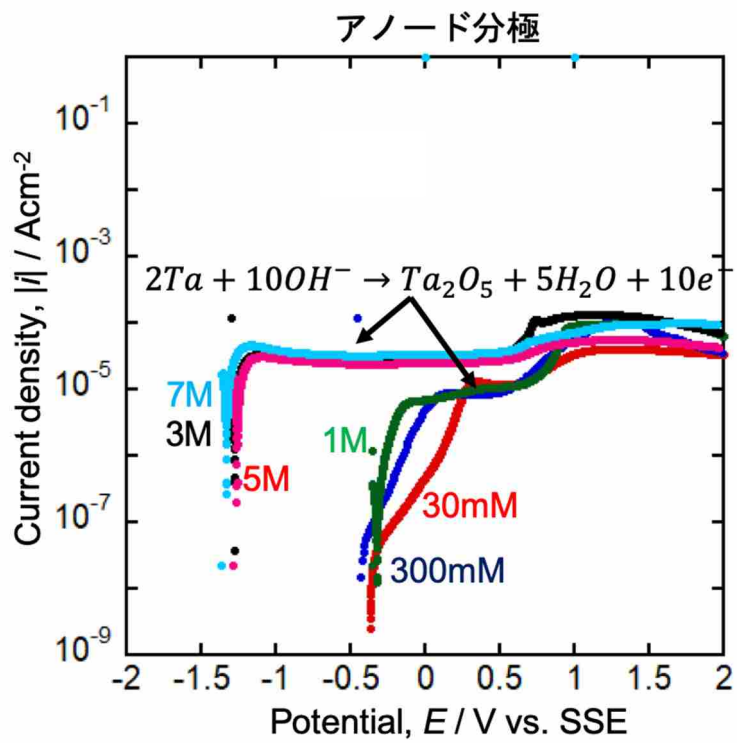


図2. 2. 3-6 純Taの分極測定結果 (室温)

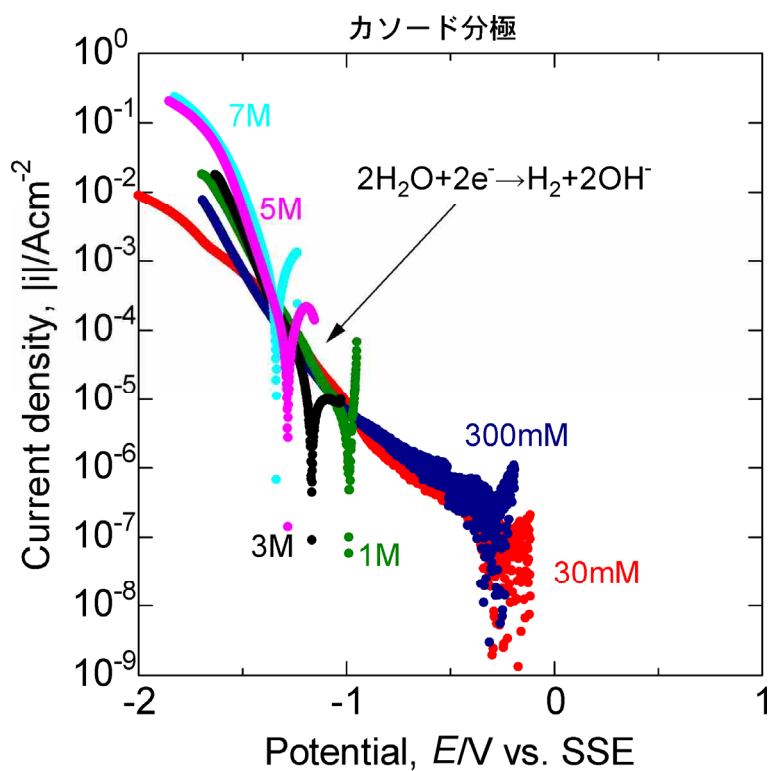
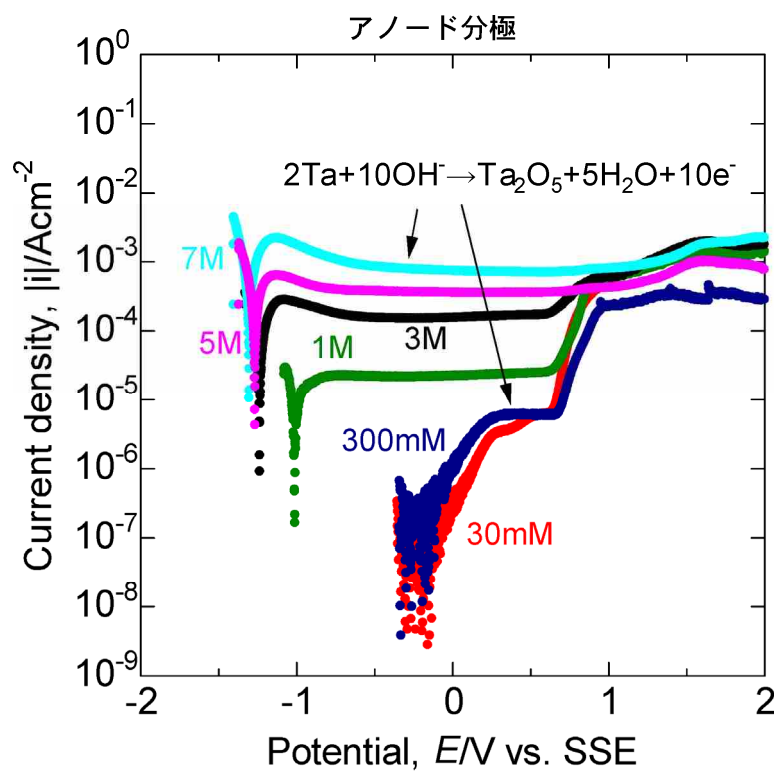


図2. 2. 3-7 純Taの分極測定結果 (50°C)

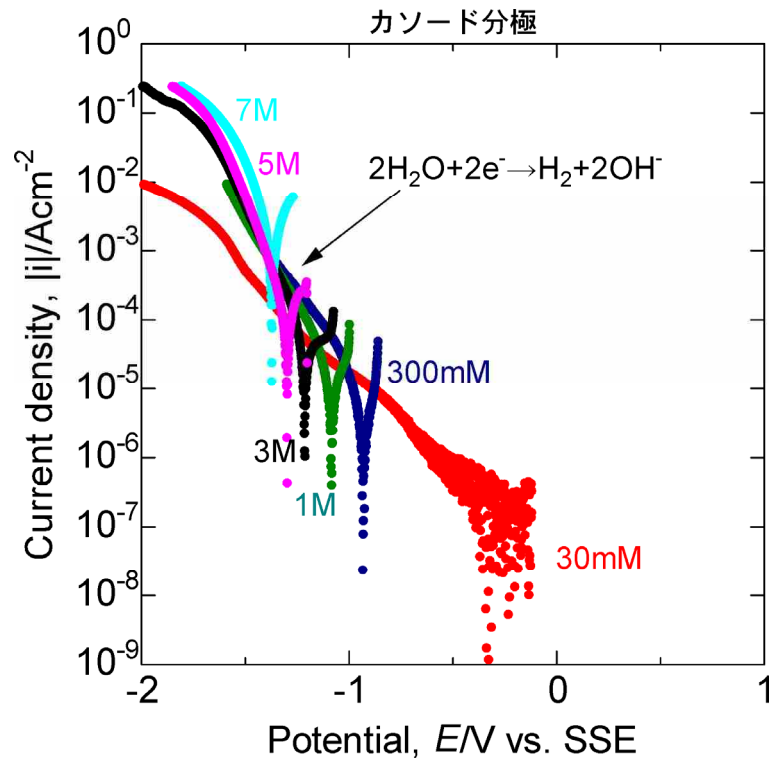
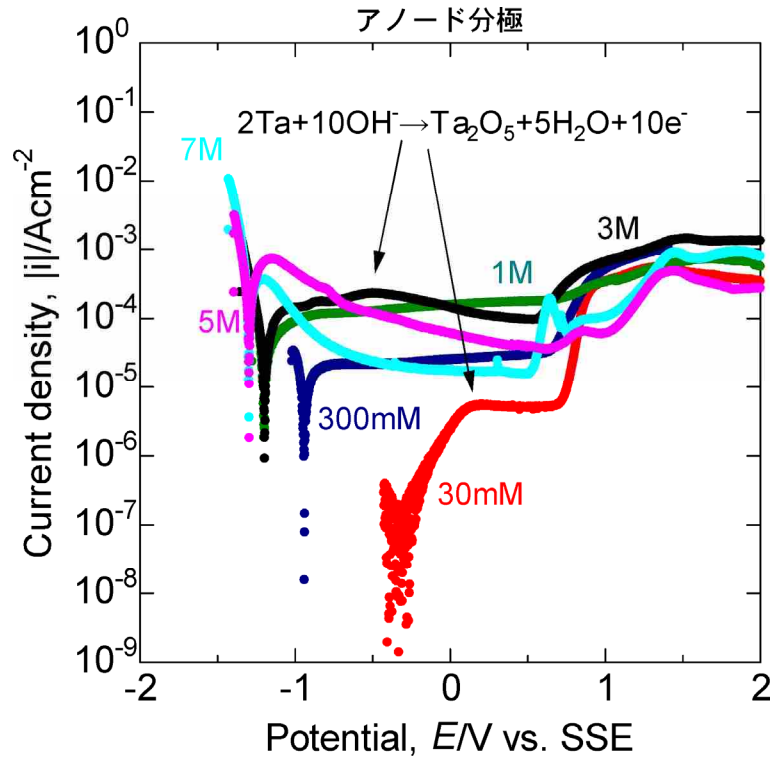


図2. 2. 3-8 純Taの分極測定結果 (80°C)

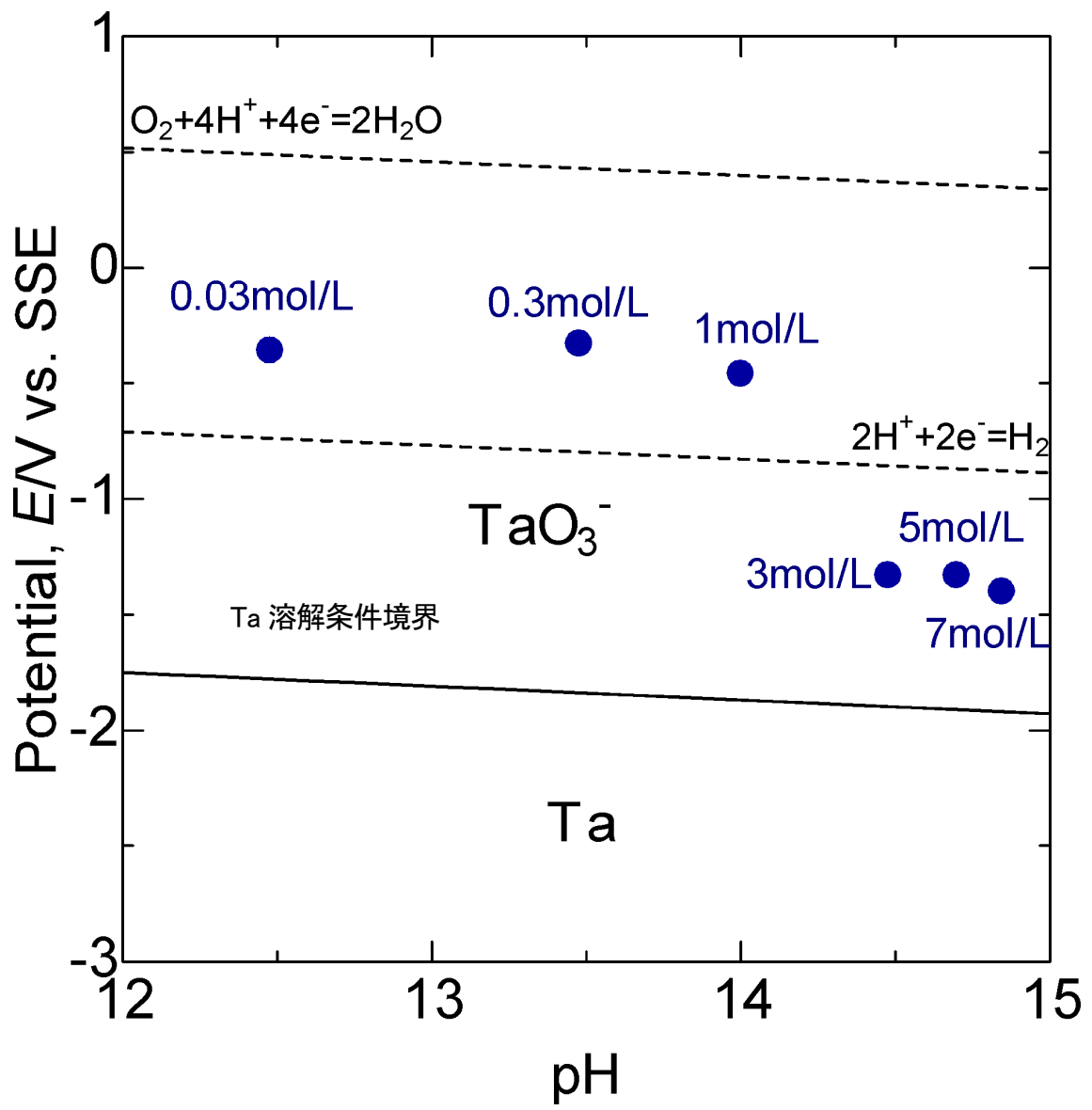


図2. 2. 3-9 種々の濃度のNaOH溶液中におけるTaの腐食電位とpHとの関係 (室温)

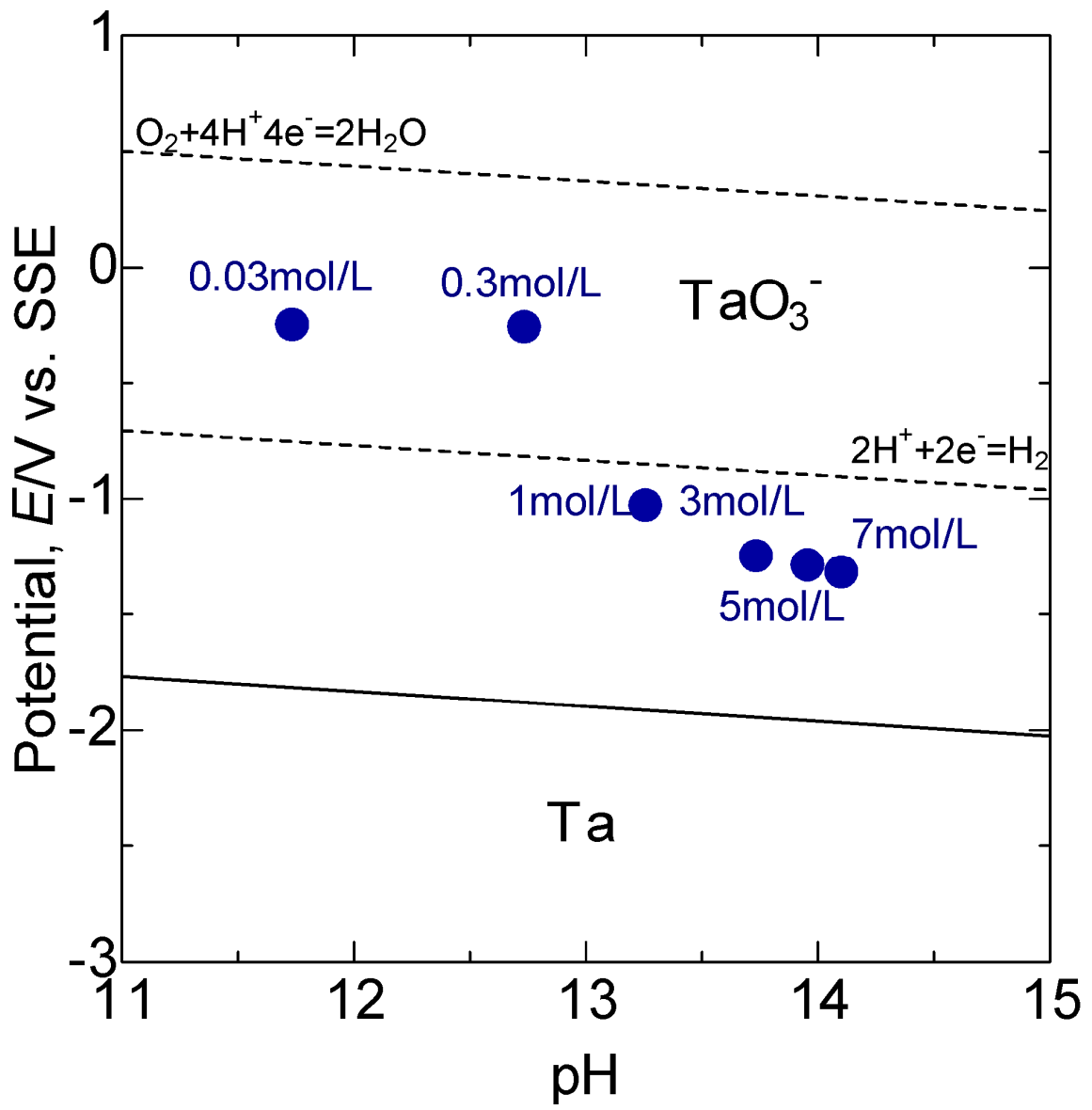


図2. 2. 3-1 0種々の濃度のNaOH溶液中におけるTaの腐食電位とpHとの関係 (50°C)

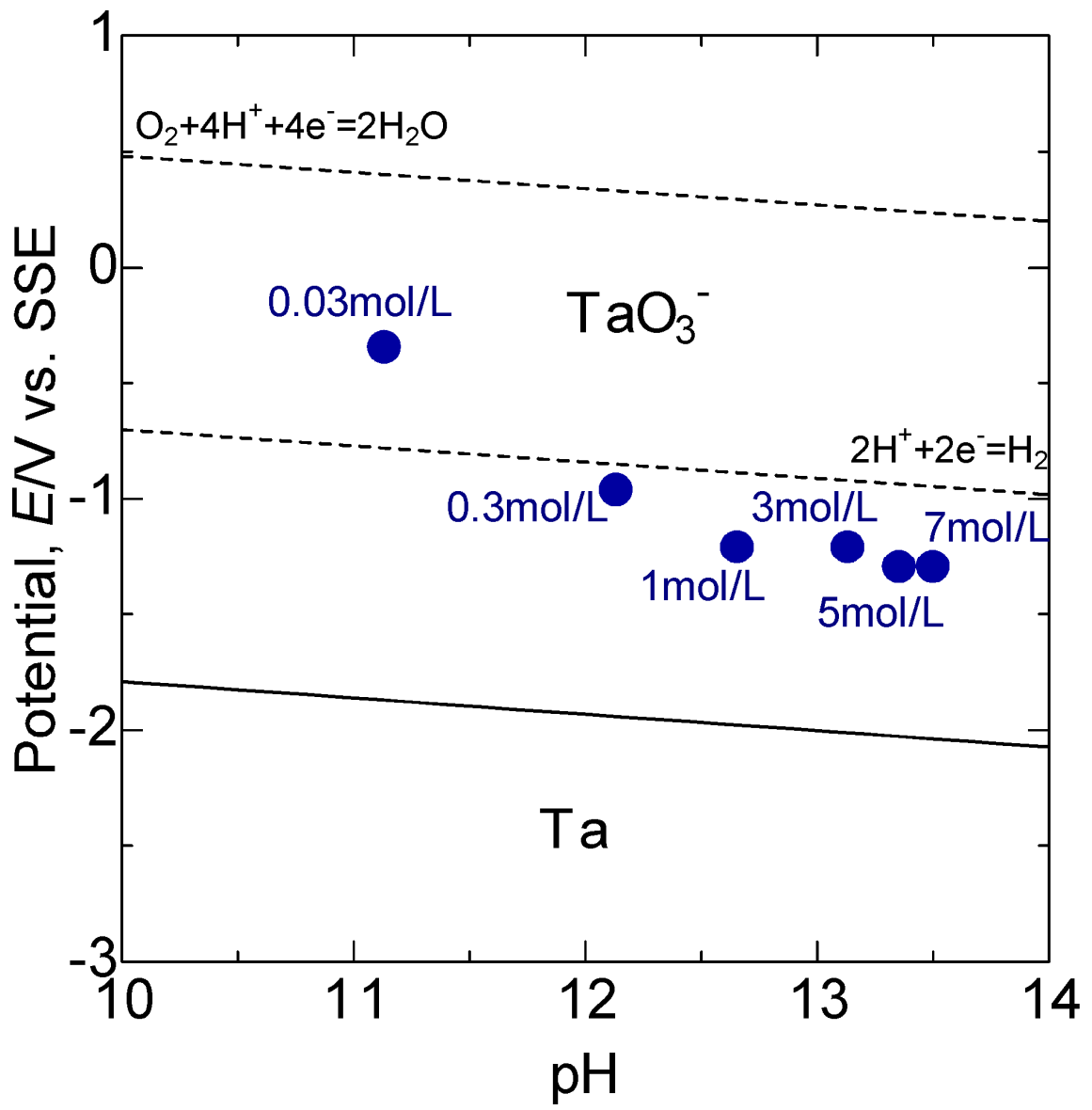


図2. 2. 3-1 1種々の濃度のNaOH溶液中におけるTaの腐食電位とpHとの関係 (80°C)

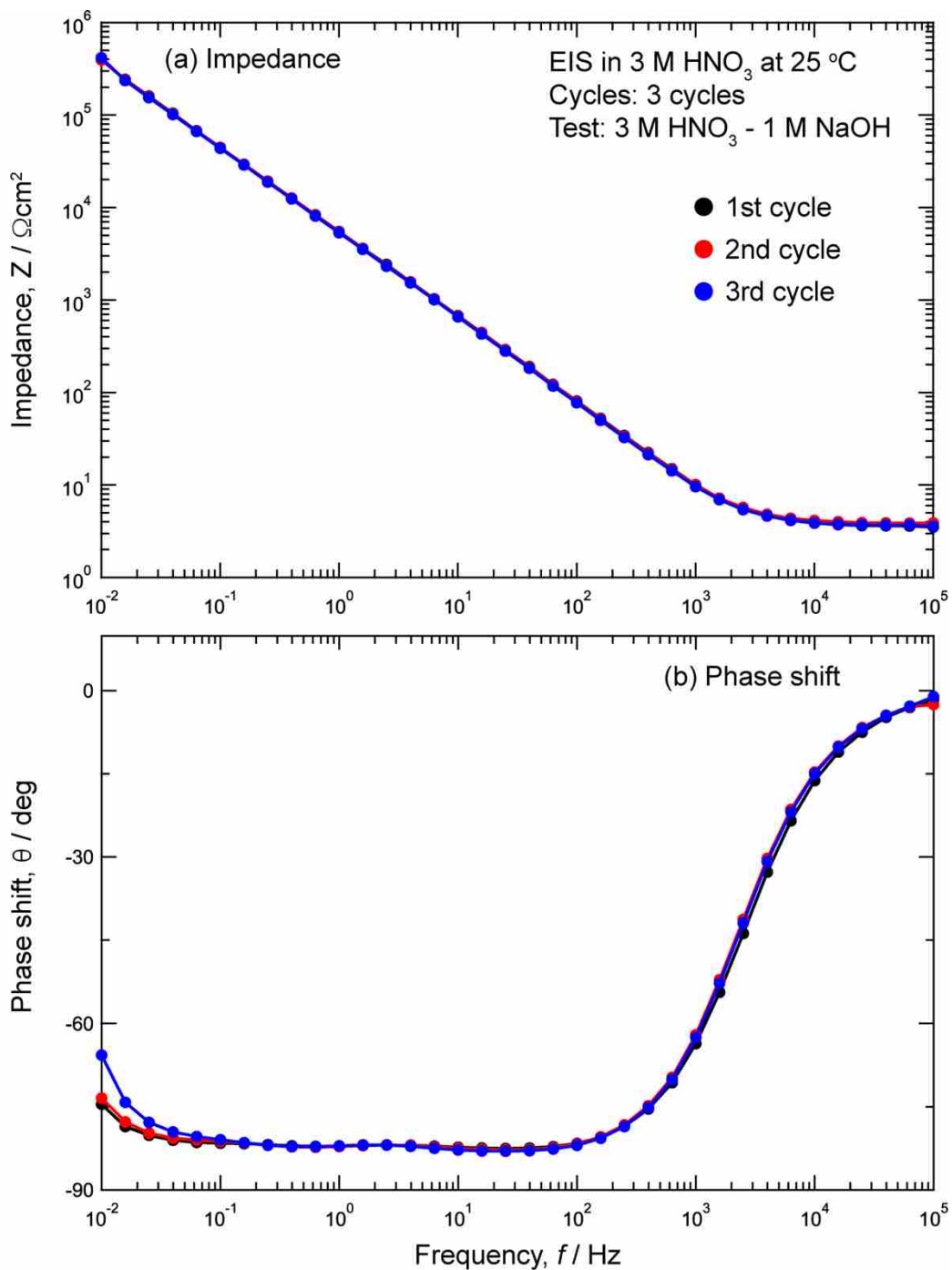


図2. 2. 3-1 2 Ta の 3mol/L HNO₃ 溶液と 1mol/L NaOH 溶液との交互浸漬時における 3mol/L HNO₃ 中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (室温 : 25°C)

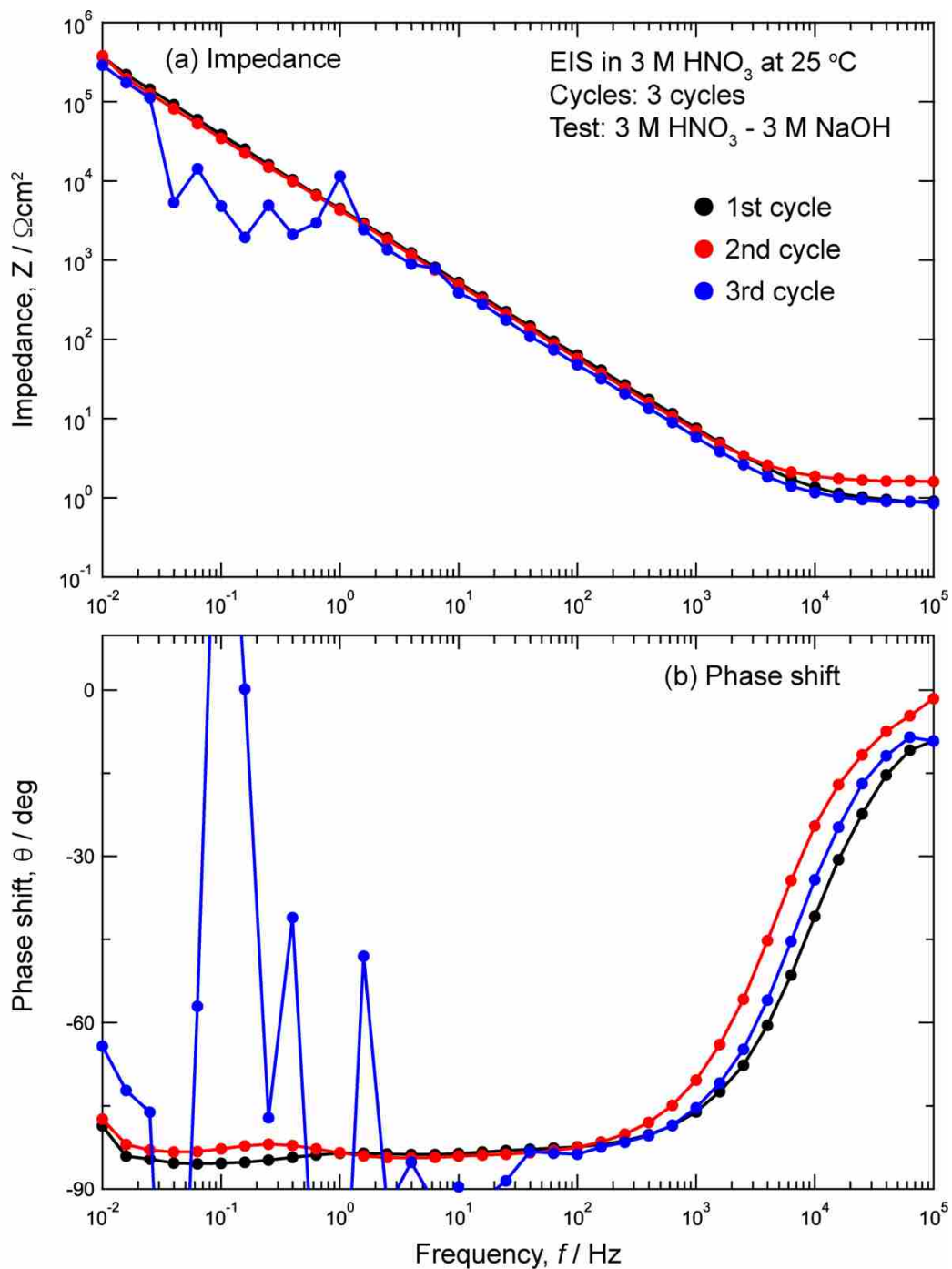


図2. 2. 3-1 3 Taの3mol/L HNO₃溶液と3mol/L NaOH溶液との交互浸漬時に3mol/L HNO₃溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (室温: 25°C)

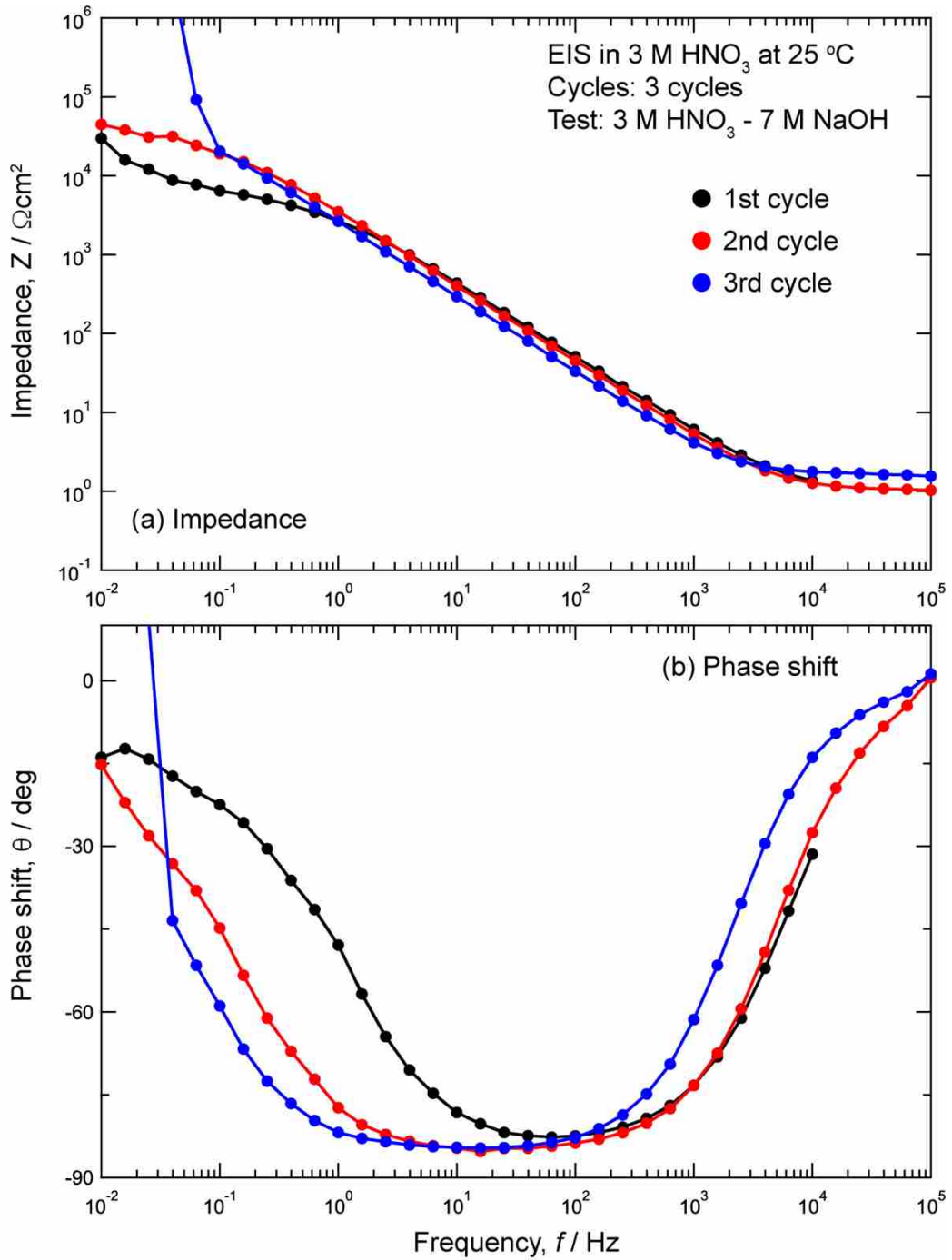


図2. 2. 3-1 4 Taの3mol/L HNO₃溶液と7mol/L NaOH溶液との交互浸漬時に3mol/L HNO₃溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (室温: 25°C)

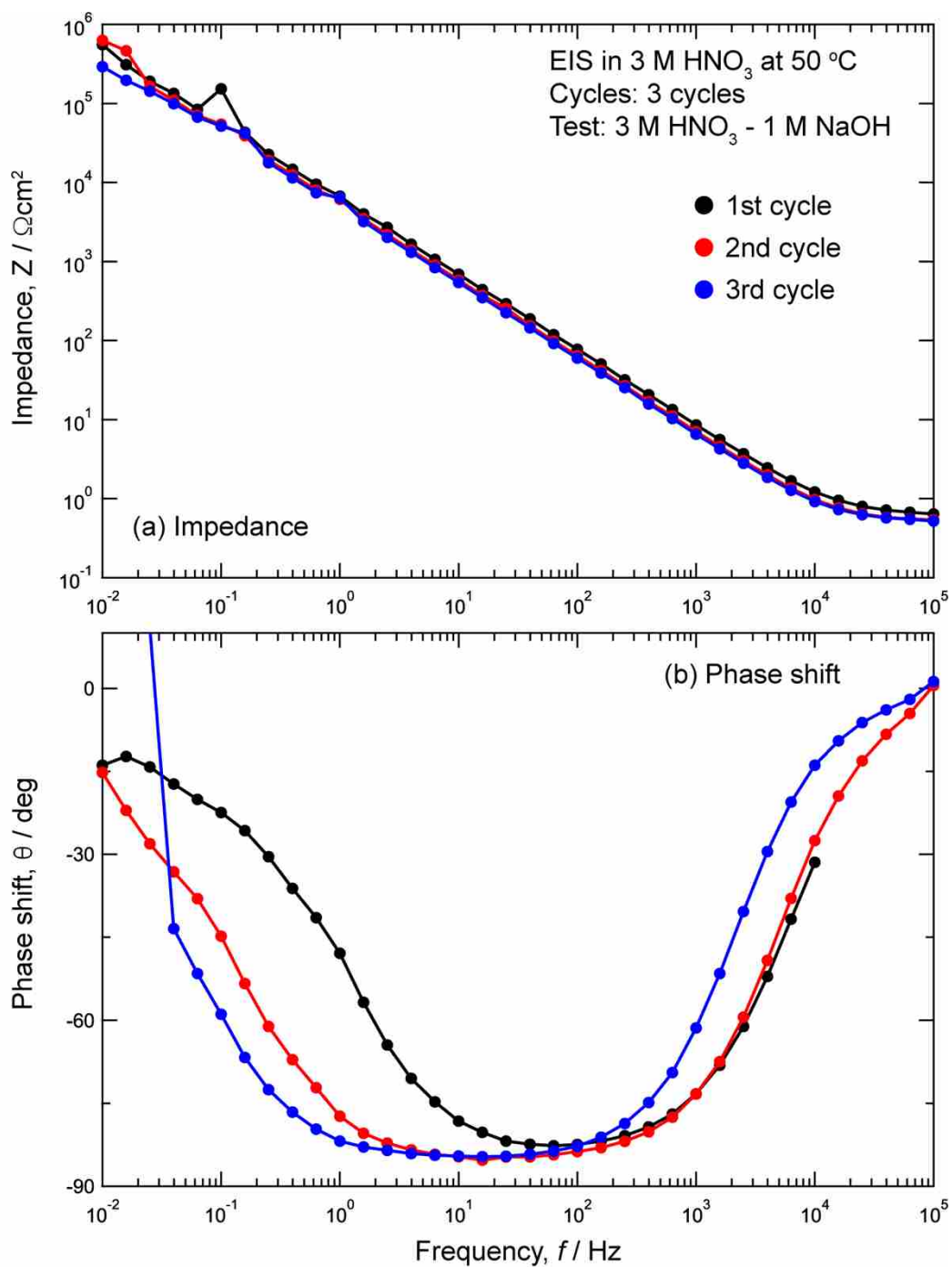


図2. 2. 3-15 Taの3mol/L HNO₃溶液と1mol/L NaOH溶液との交互浸漬時におけるHNO₃溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (50°C)

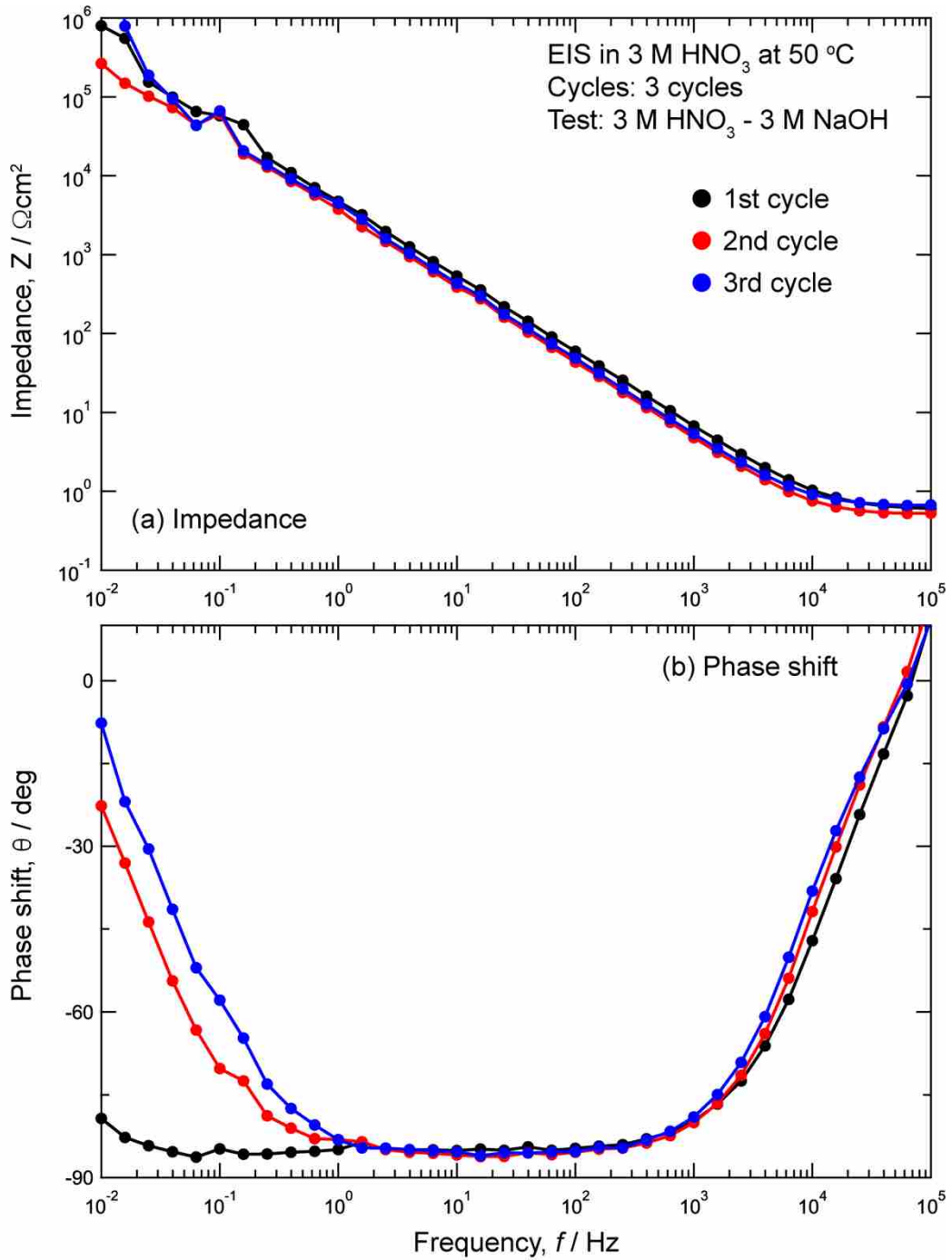


図2. 2. 3-16 Taの3mol/L HNO₃溶液と3mol/L NaOH溶液との交互浸漬時におけるHNO₃溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (50°C)

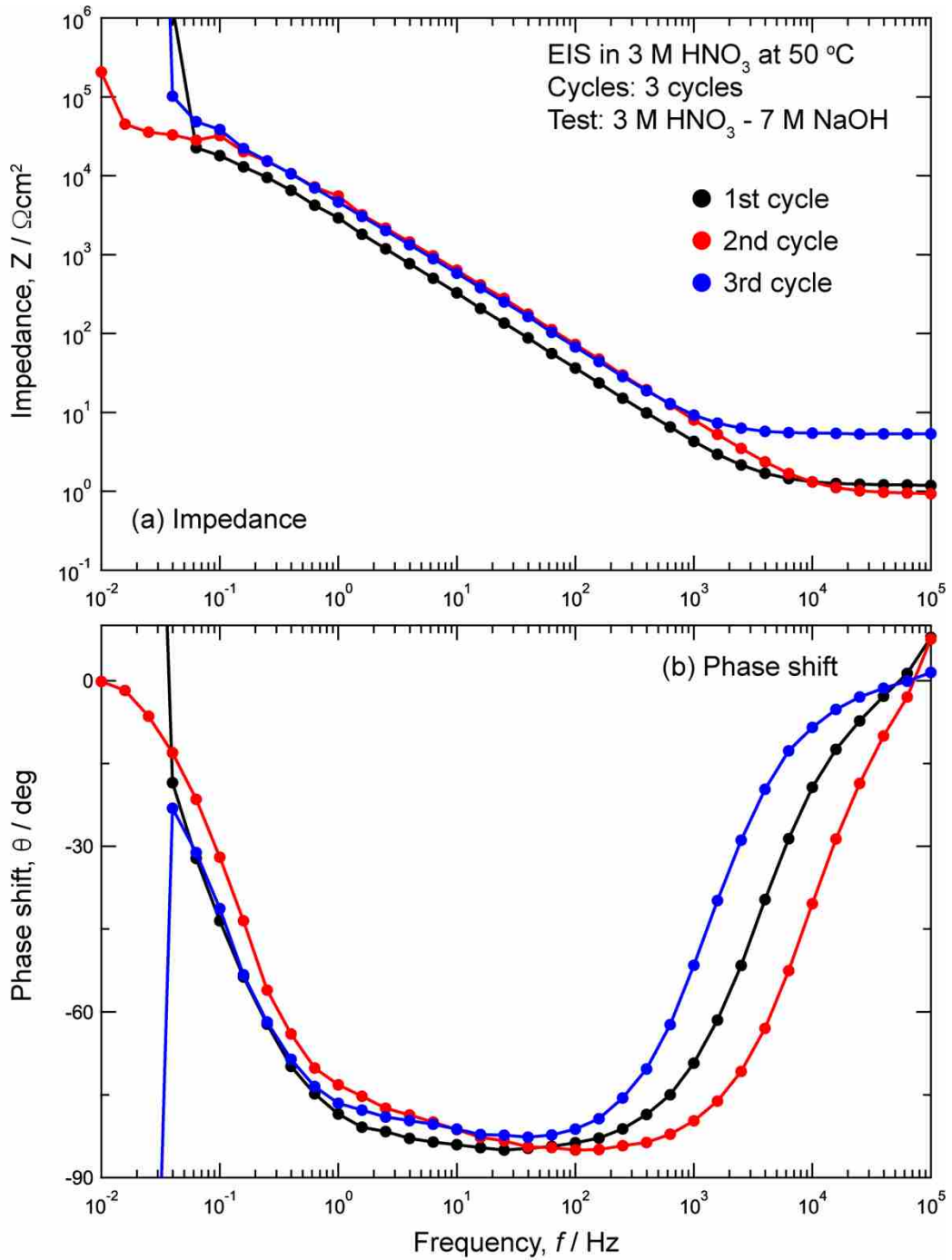


図2. 2. 3-17 Taの3mol/L HNO₃溶液と7mol/L NaOH溶液との交互浸漬時におけるHNO₃溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (50°C)

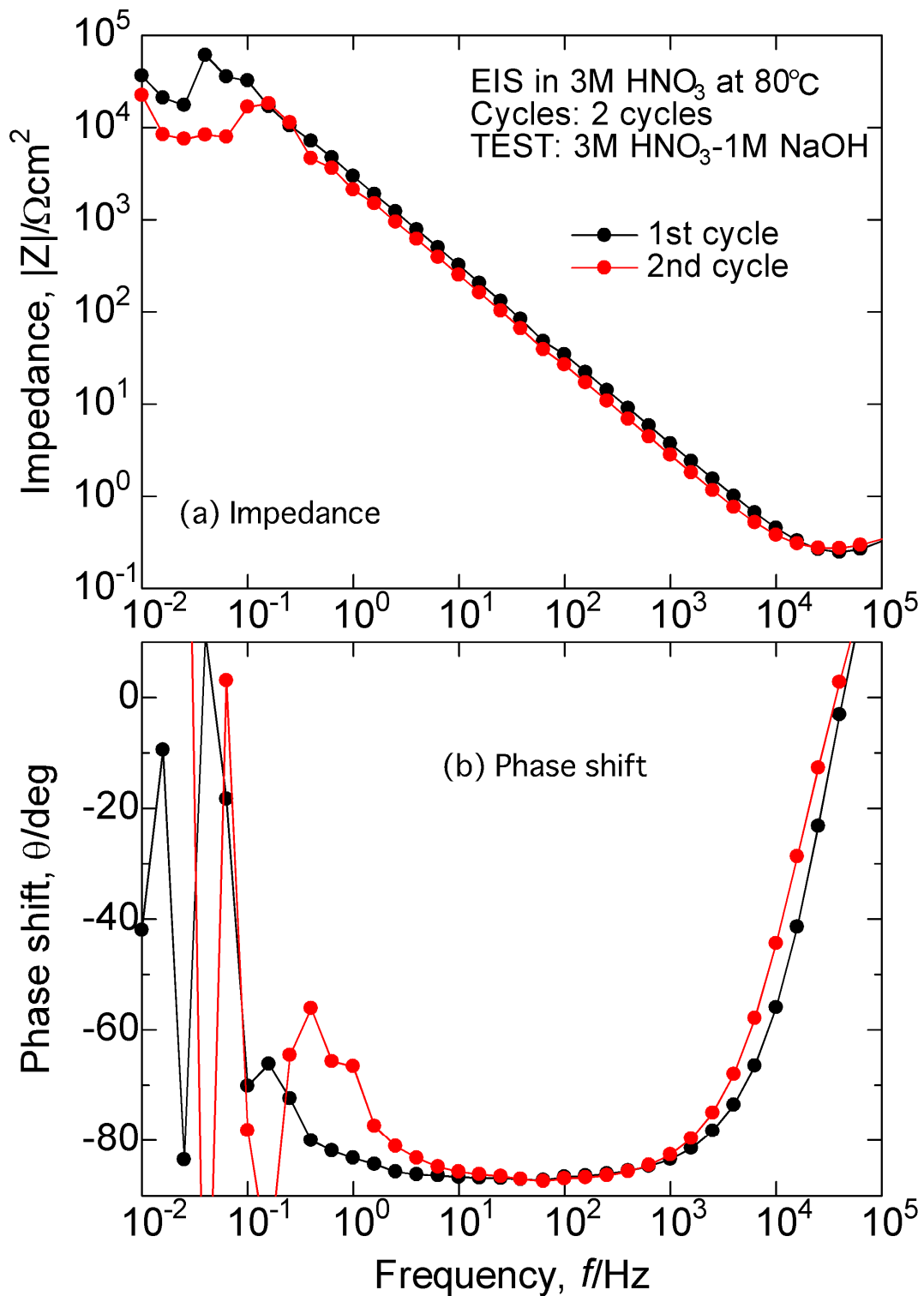


図2. 2. 3-1 8 Ta の3mol/L HNO₃溶液と1mol/L NaOH溶液との交互浸漬時におけるNaOH溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (80°C)

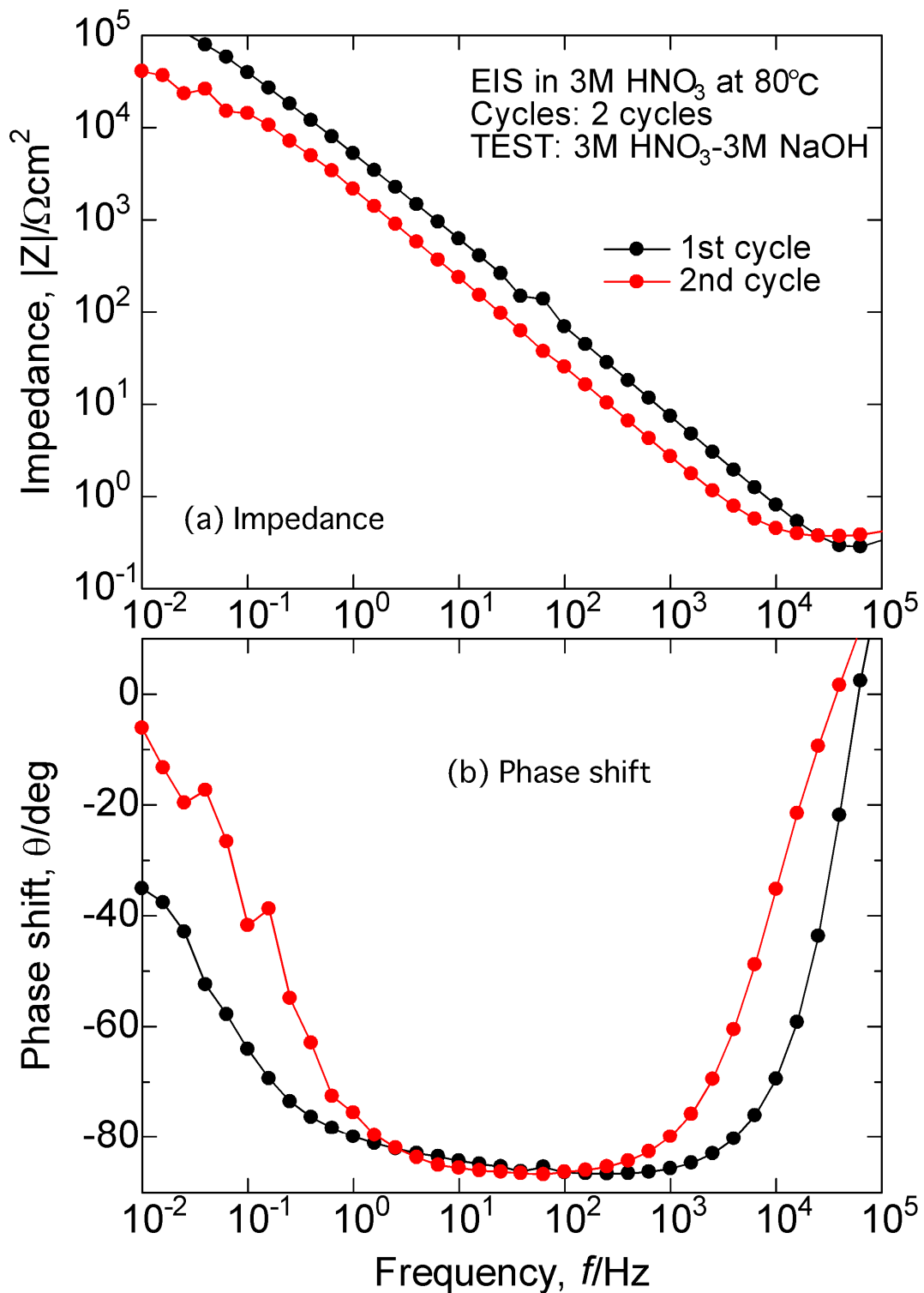


図2. 2. 3-19 Taの3mol/L HNO₃溶液と3mol/L NaOH溶液との交互浸漬時におけるNaOH溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動(80°C)

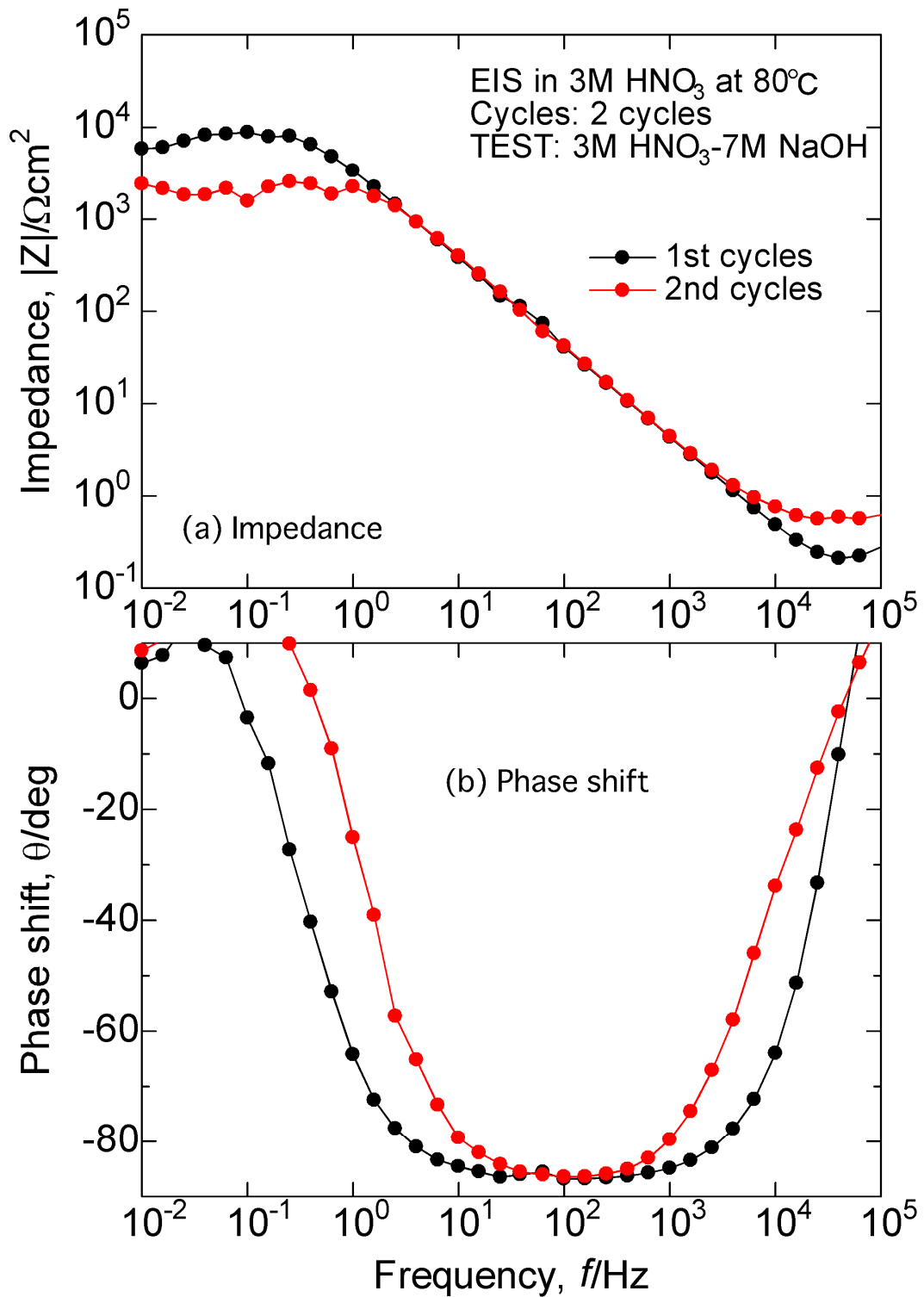


図2. 2. 3-2 0 Ta の3mol/L HNO₃溶液と7mol/L NaOH溶液との交互浸漬時におけるNaOH溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (80°C)

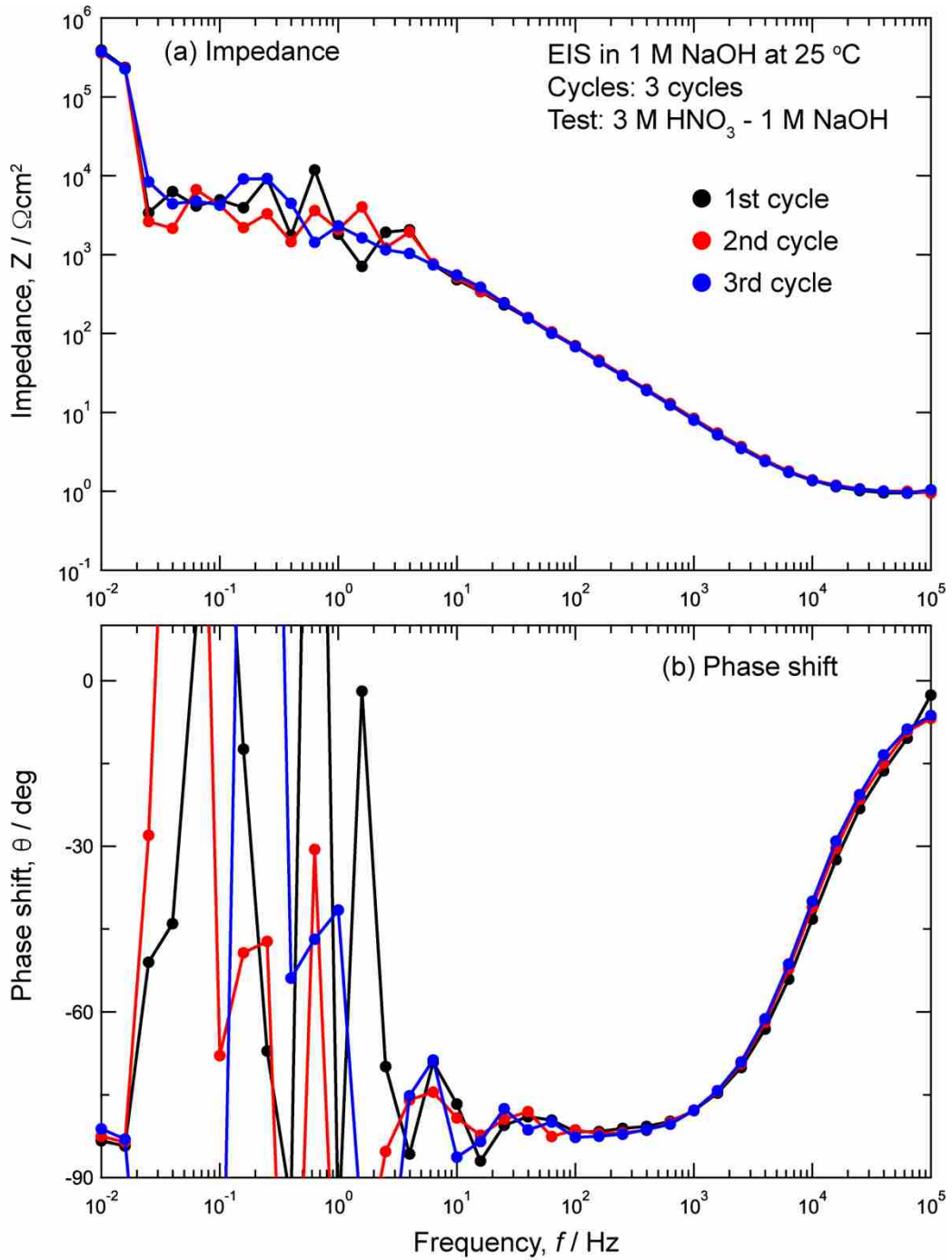


図2. 2. 3-2 1 Taの3mol/L HNO₃溶液と1mol/L NaOH溶液との交互浸漬時におけるNaOH溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動（室温：25℃）

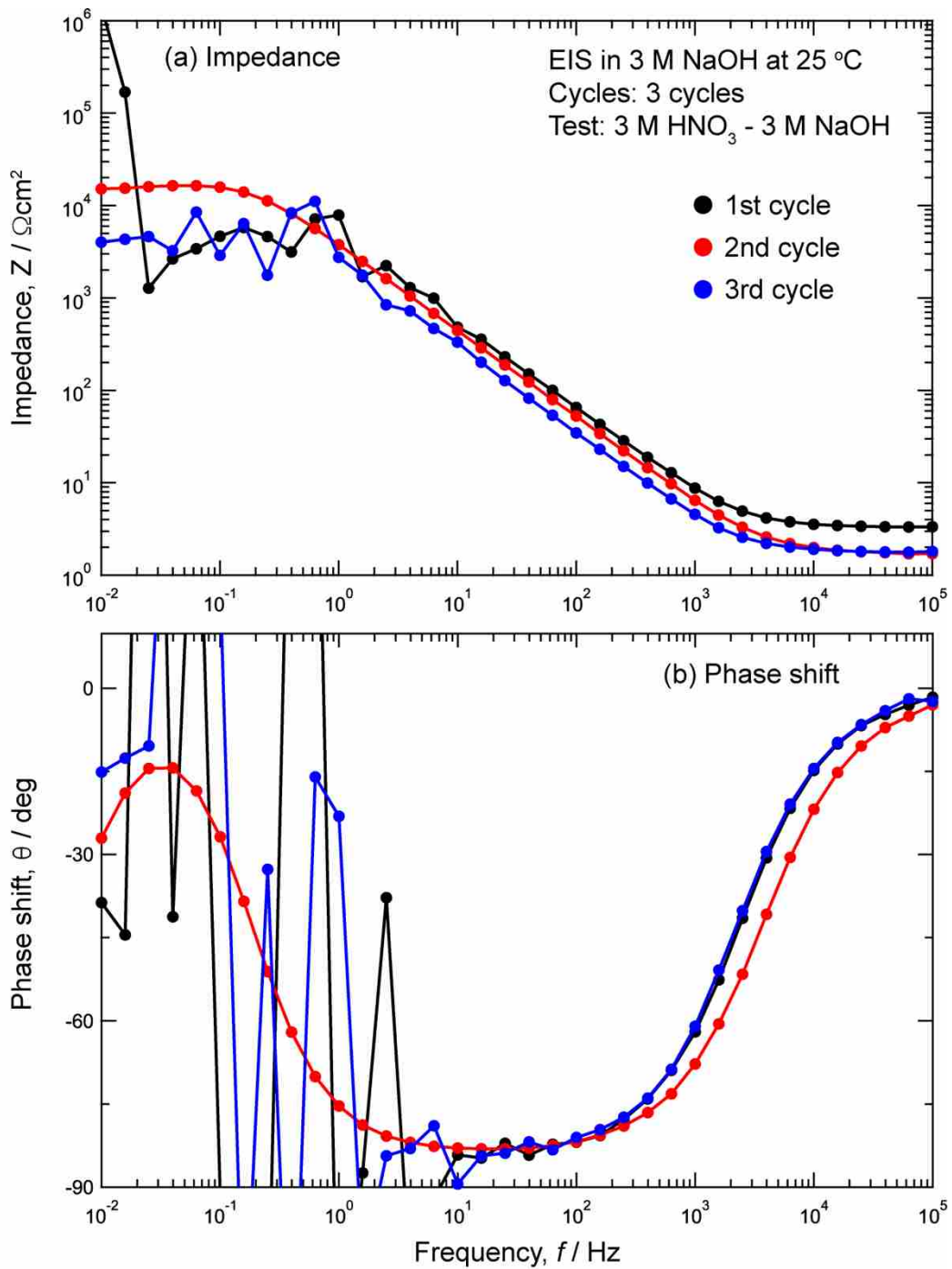


図2. 2. 3-2 2 Taの3mol/L HNO₃溶液と3mol/L NaOH溶液との交互浸漬時におけるNaOH溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動（室温：25°C）

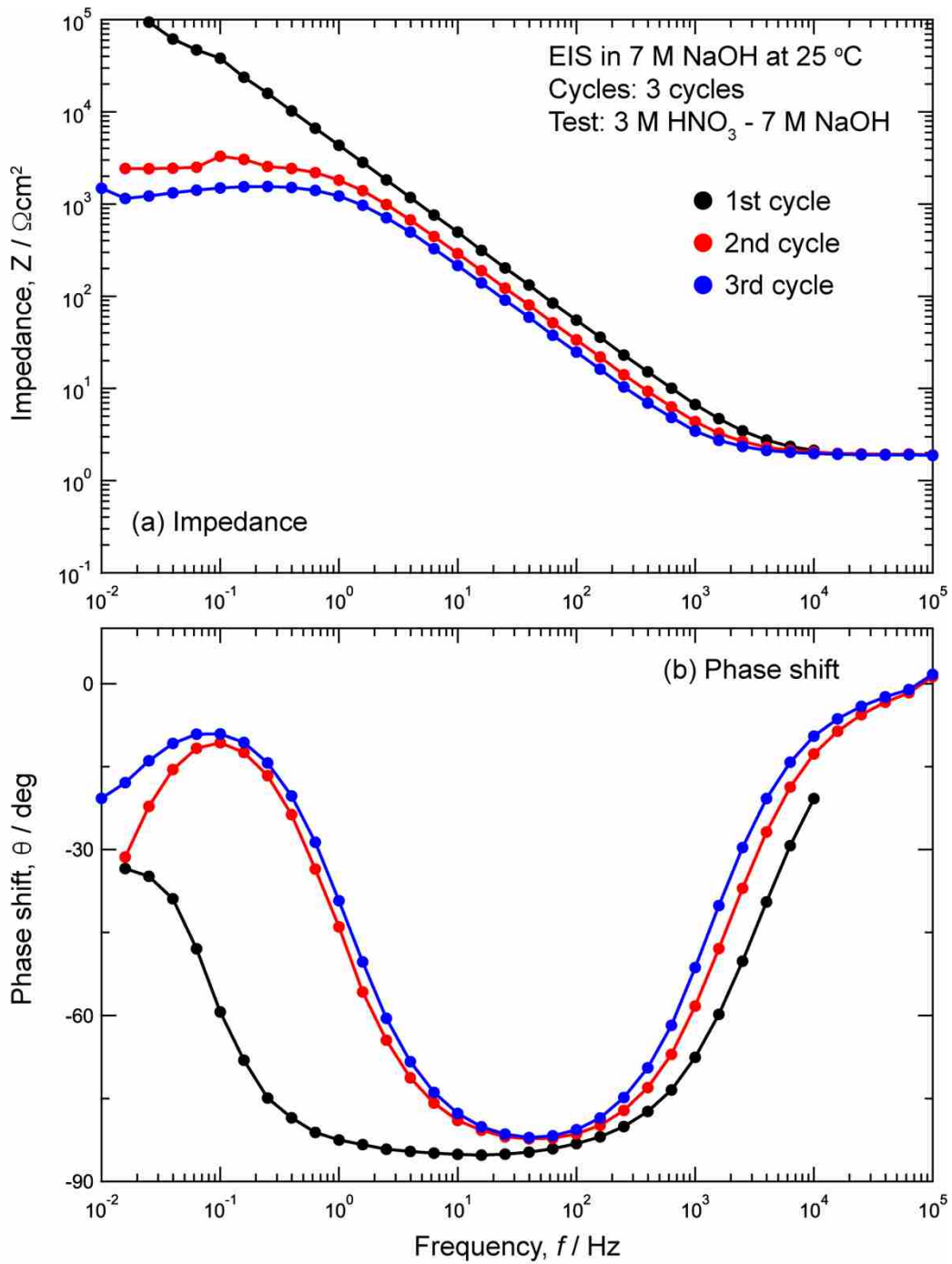


図2. 2. 3-2 3 Ta の 3mol/L HNO₃ 溶液と 7mol/L NaOH 溶液との交互浸漬時における NaOH 溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (室温: 25°C)

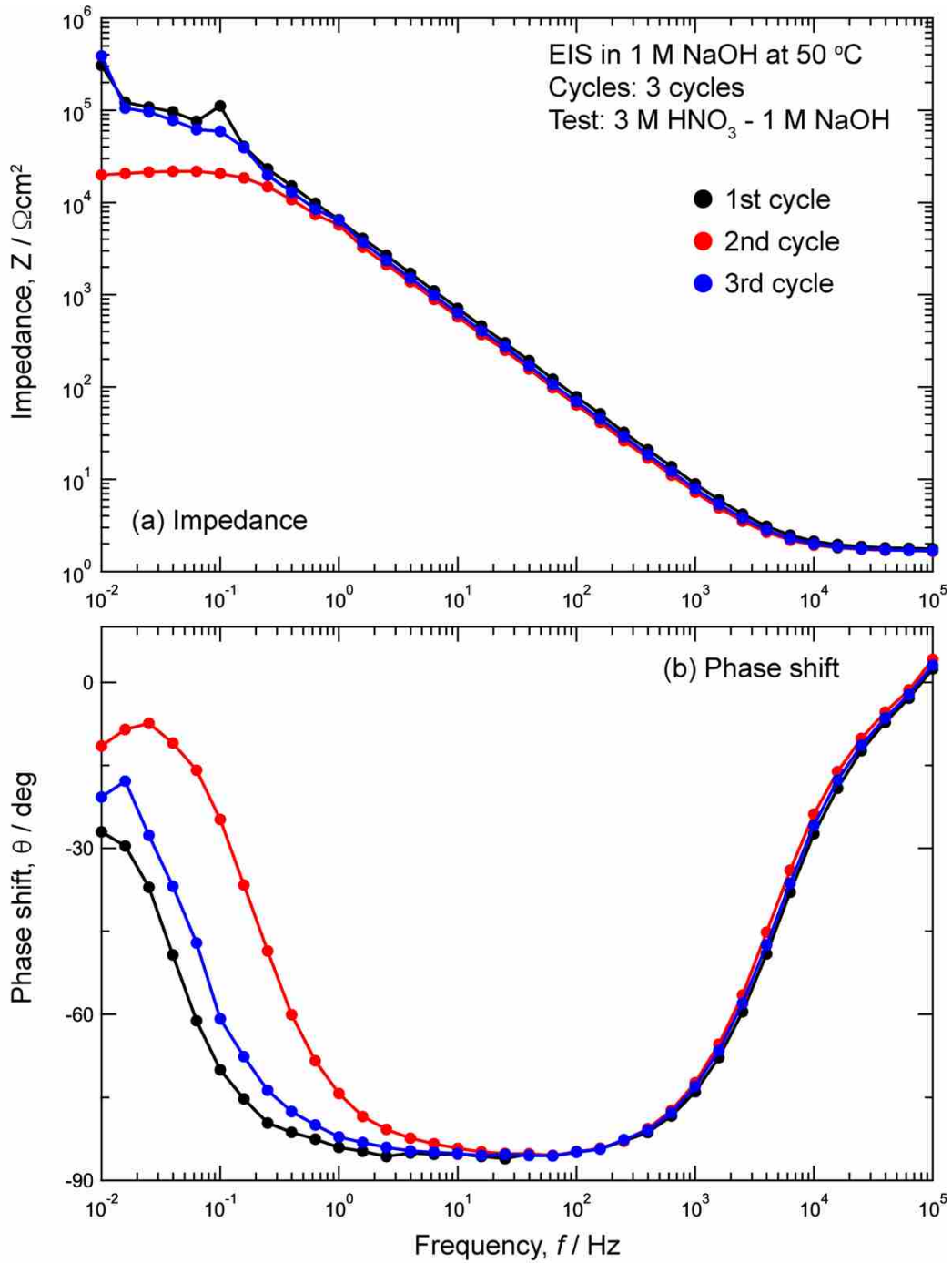


図2. 2. 3-2 4 Ta の 3mol/L HNO₃ 溶液と 1mol/L NaOH 溶液との交互浸漬時に
 おける NaOH 溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (50°C)

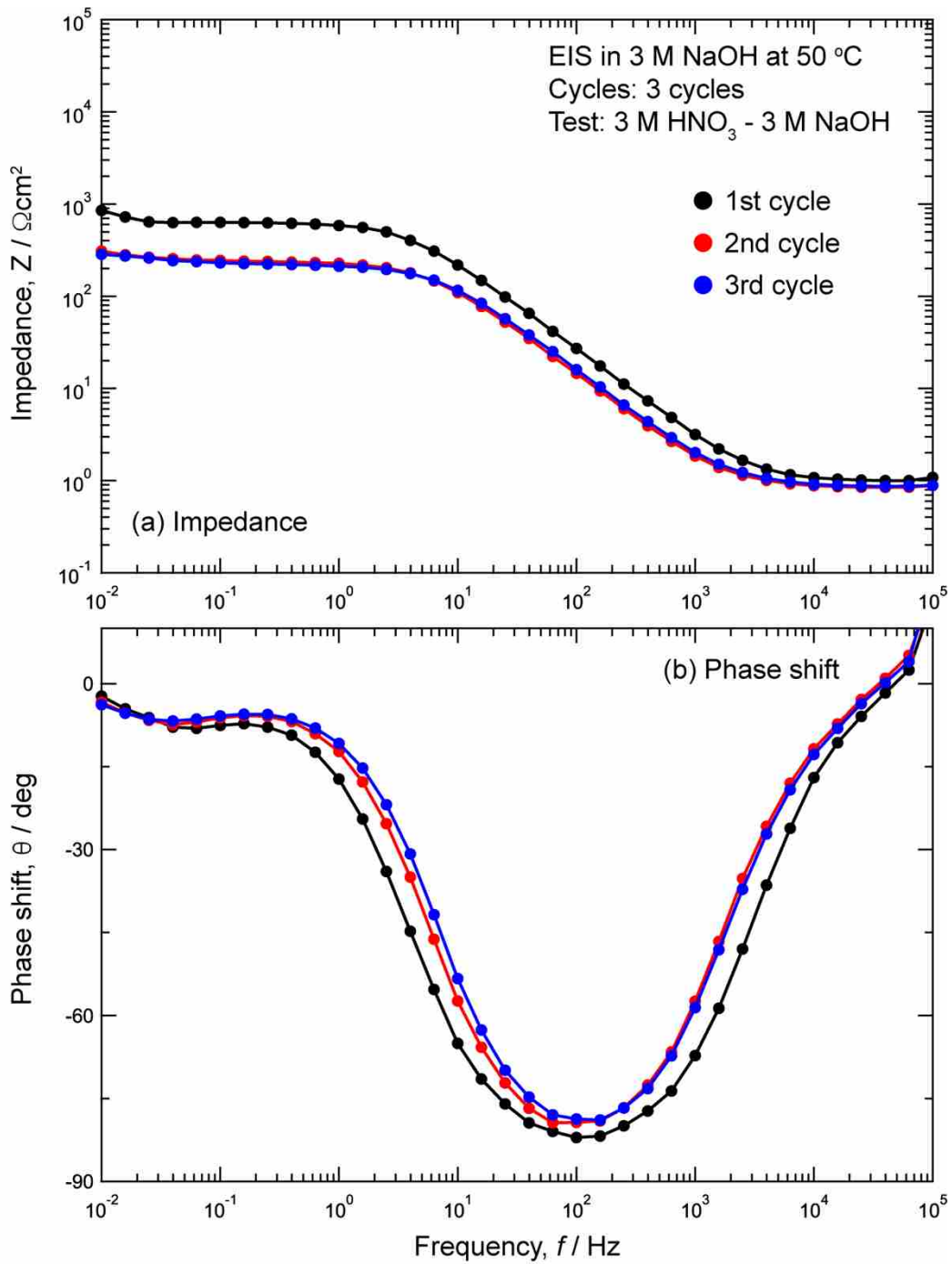


図2. 2. 3-25 Taの3mol/L HNO₃溶液と3mol/L NaOH溶液との交互浸漬時におけるNaOH溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動(50°C)

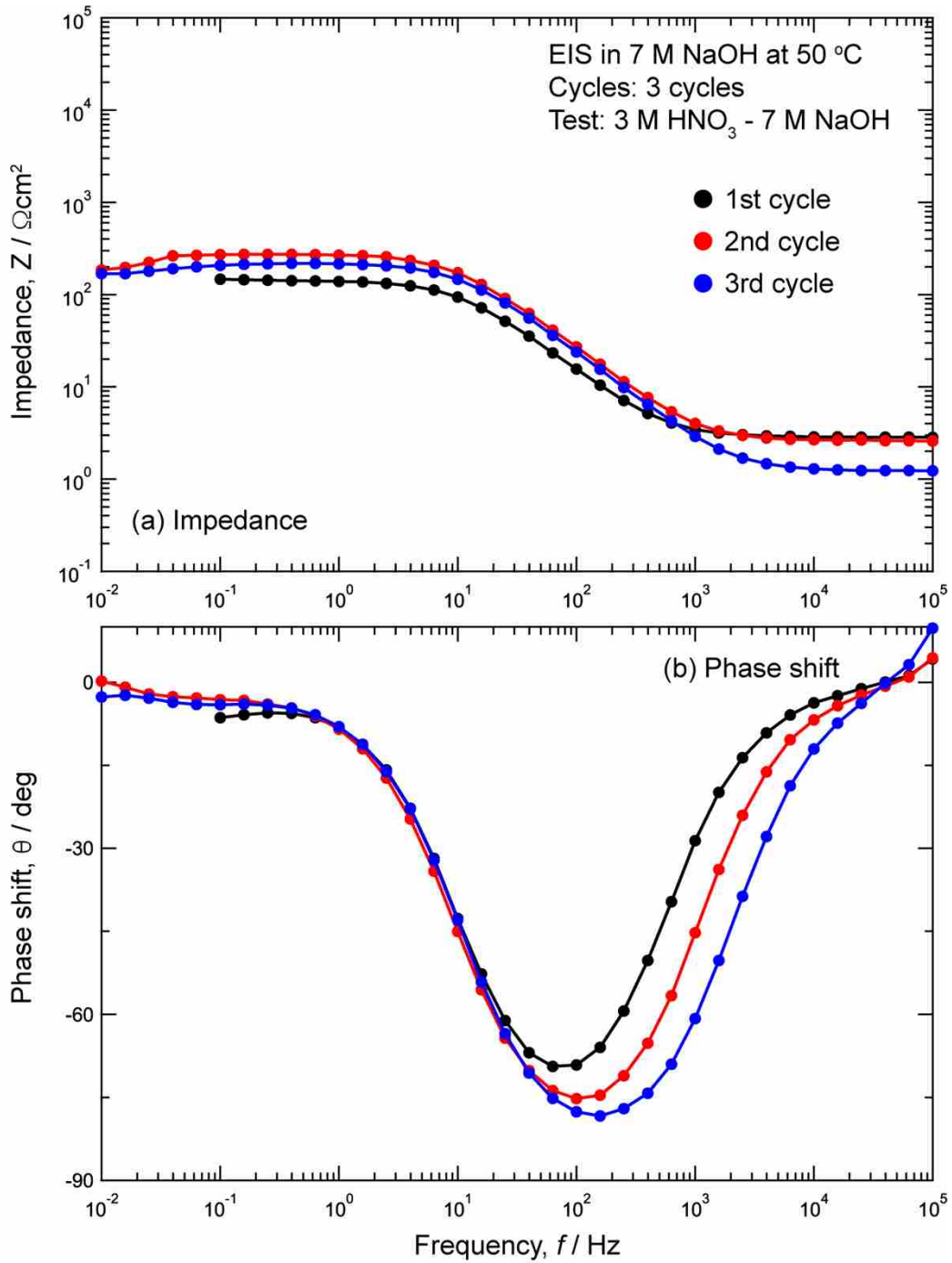


図2. 2. 3-2 6 Ta の 3mol/L HNO₃ 溶液と 7mol/L NaOH 溶液との交互浸漬時における NaOH 溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (50°C)

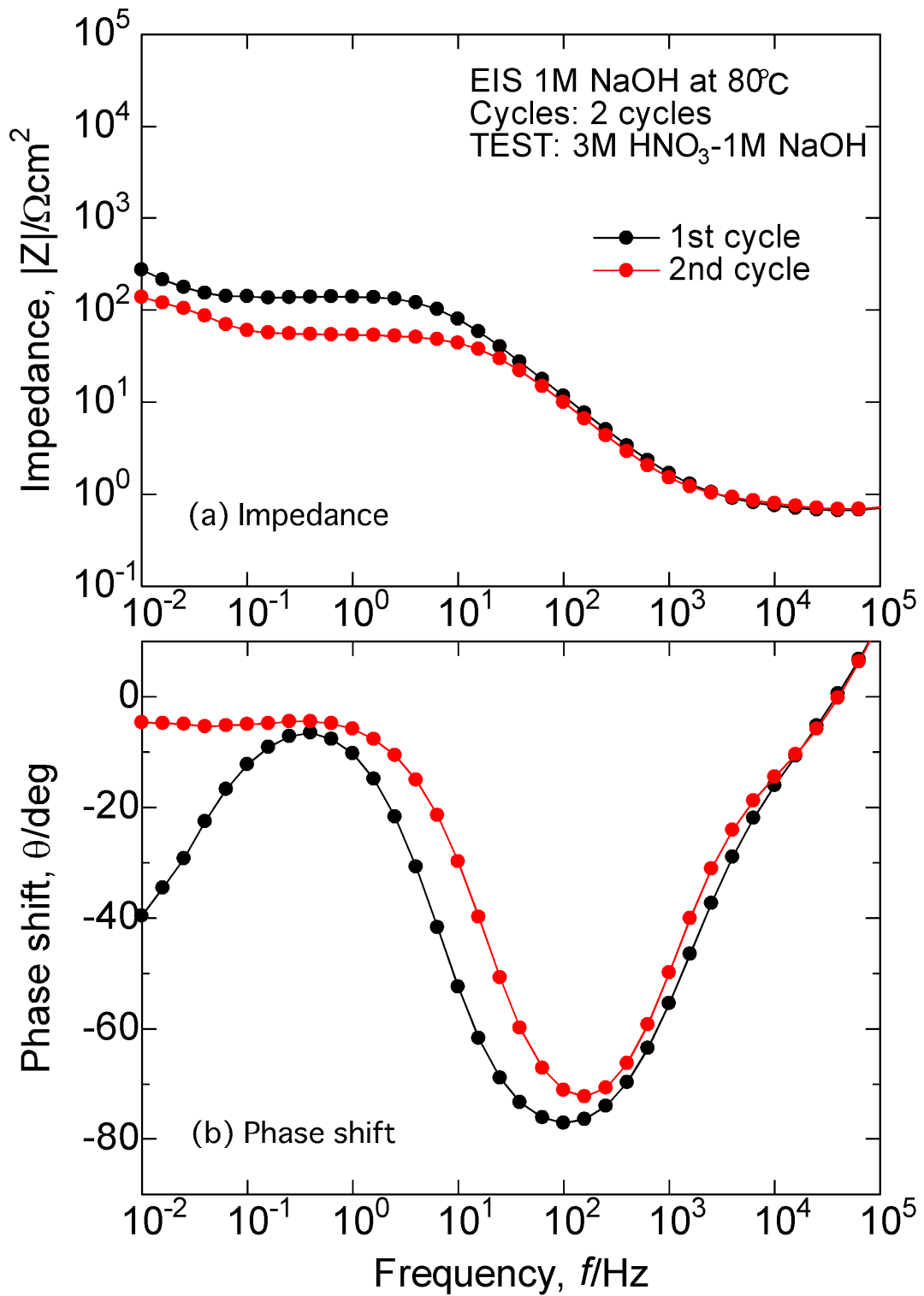


図2. 2. 3-27 Taの3mol/L HNO₃溶液と1mol/L NaOH溶液との交互浸漬時におけるNaOH溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動(80°C)

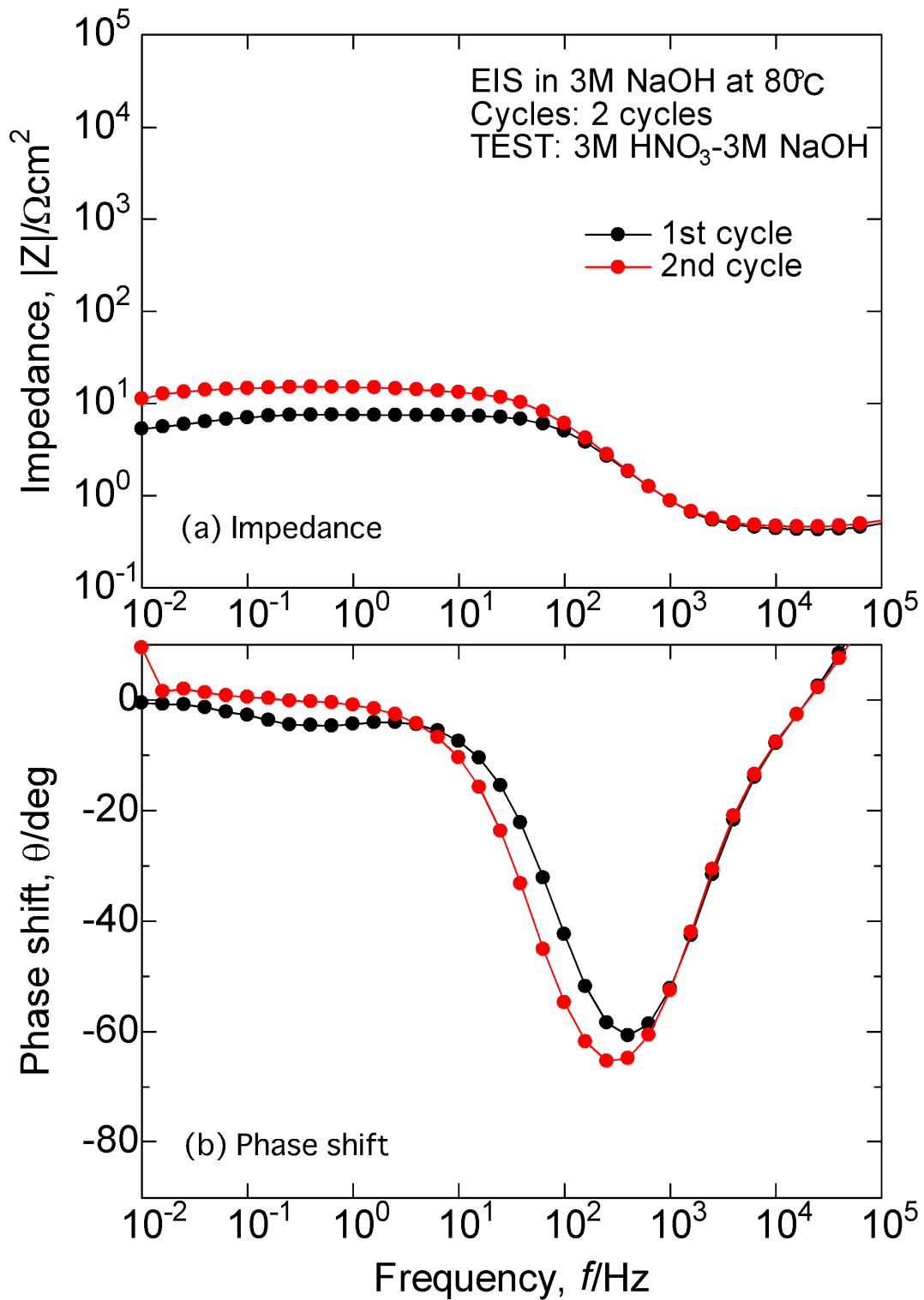


図2. 2. 3-2 8 Ta の 3mol/L HNO₃ 溶液と 3mol/L NaOH 溶液との交互浸漬時に おける NaOH 溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (80°C)

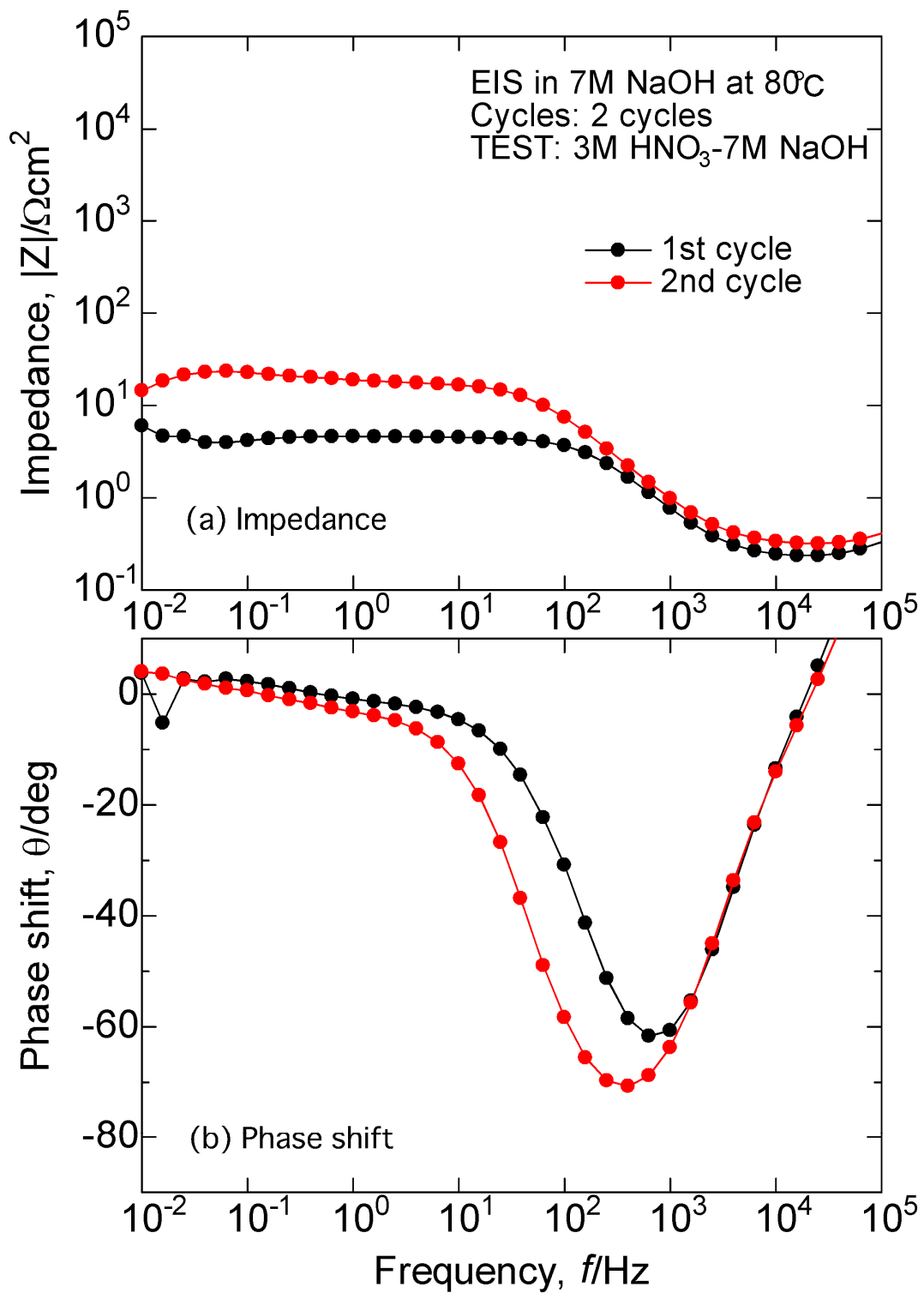


図2. 2. 3-2 9 Ta の 3mol/L HNO₃ 溶液と 7mol/L NaOH 溶液との交互浸漬時に
 おける NaOH 溶液中で測定された電気化学インピーダンス挙動 (80°C)

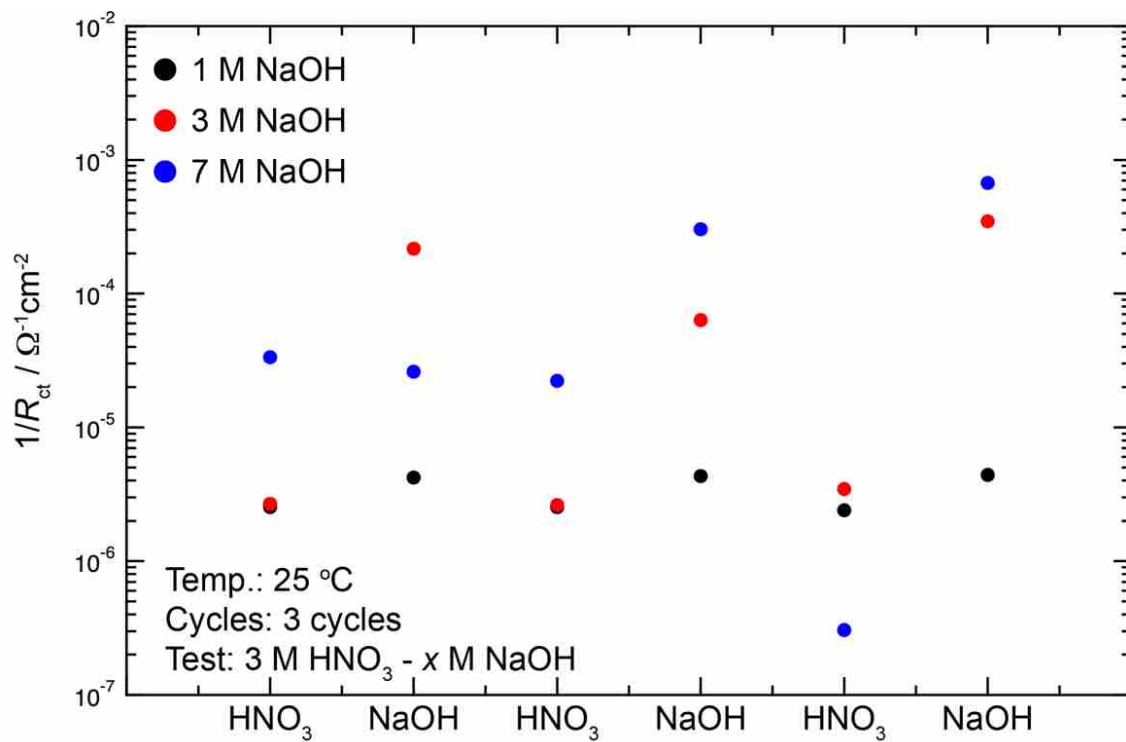


図2. 2. 3-3 0 Taの3mol/L HNO₃溶液と各濃度のNaOH溶液との交互浸漬時における1/Rctの変化(室温:25°C)

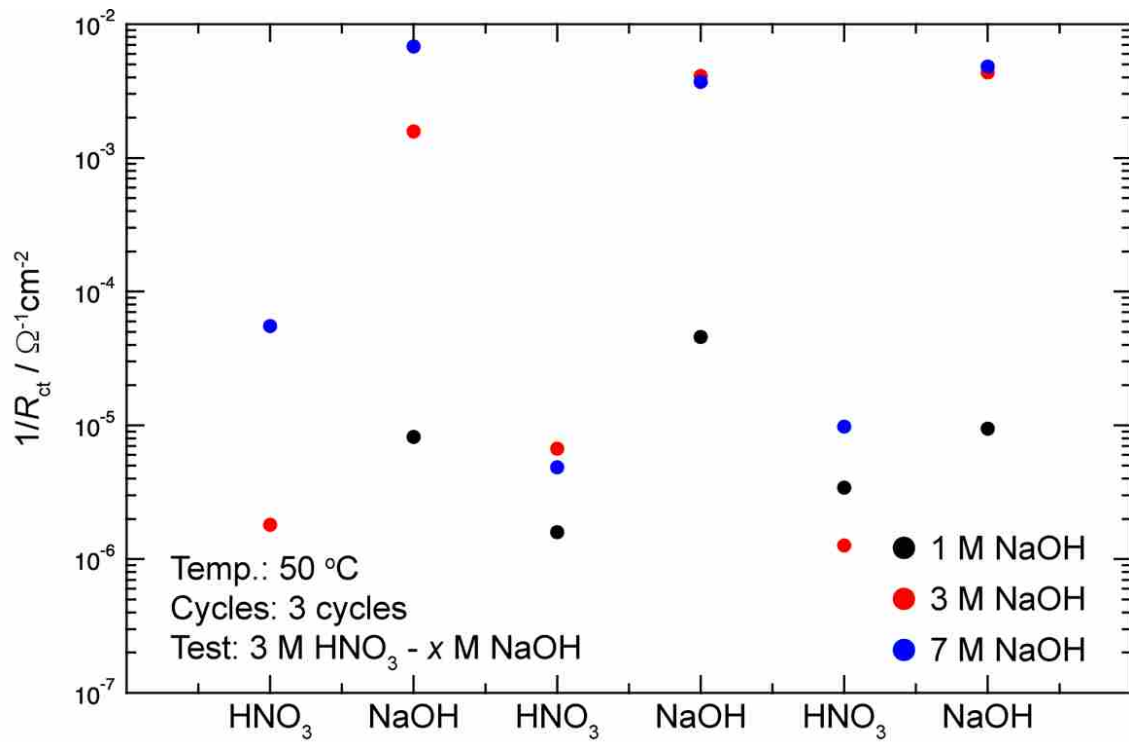


図2. 2. 3-3 1 Taの3mol/L HNO₃溶液と各濃度のNaOH溶液との交互浸漬時における1/R_{ct}の変化(50°C)

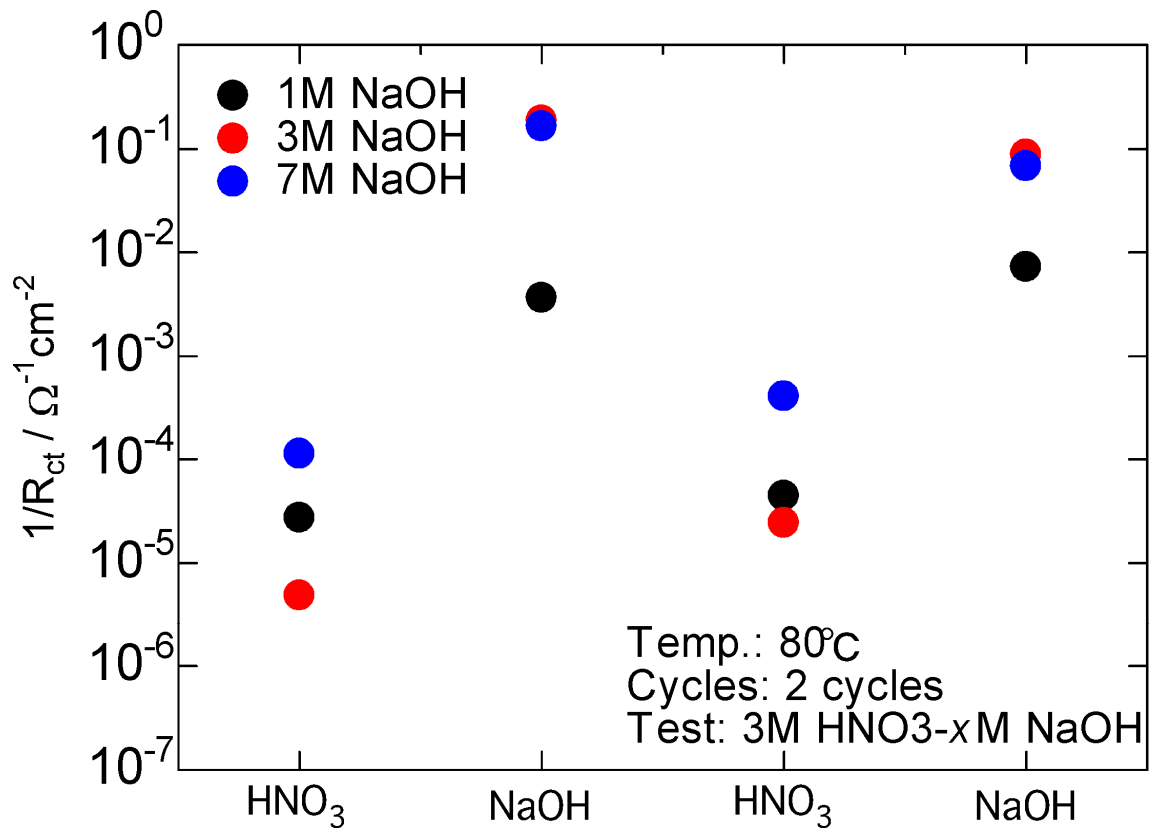
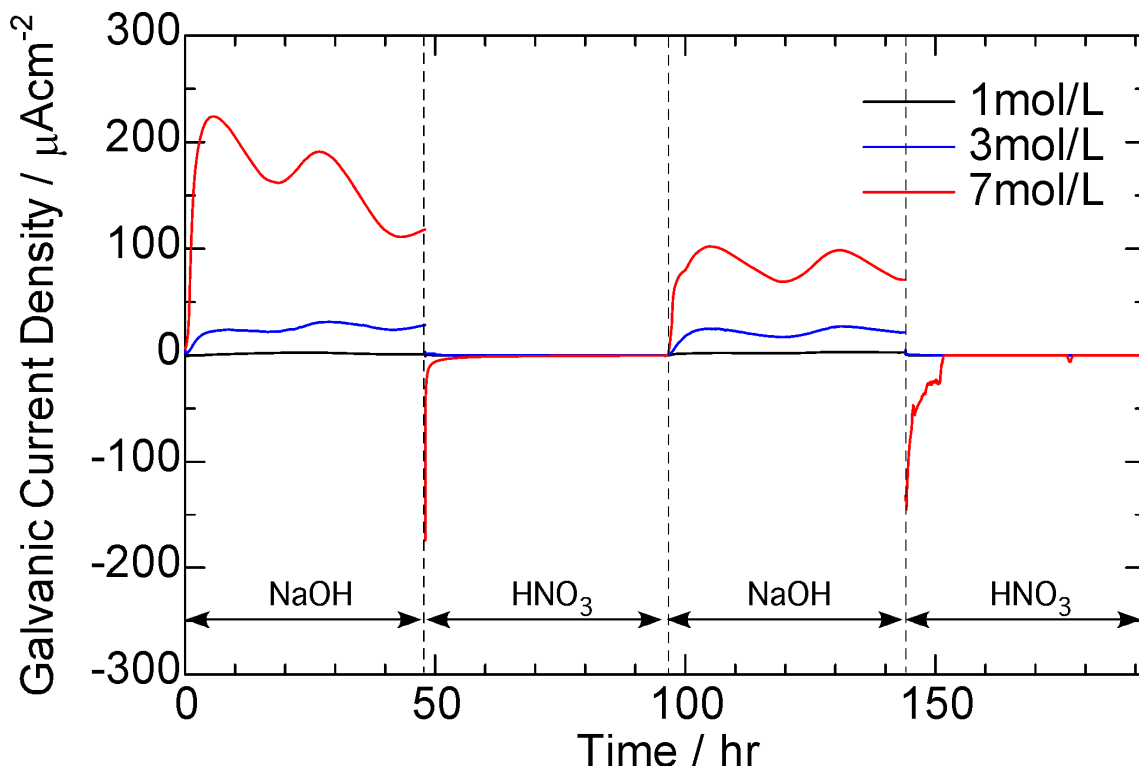
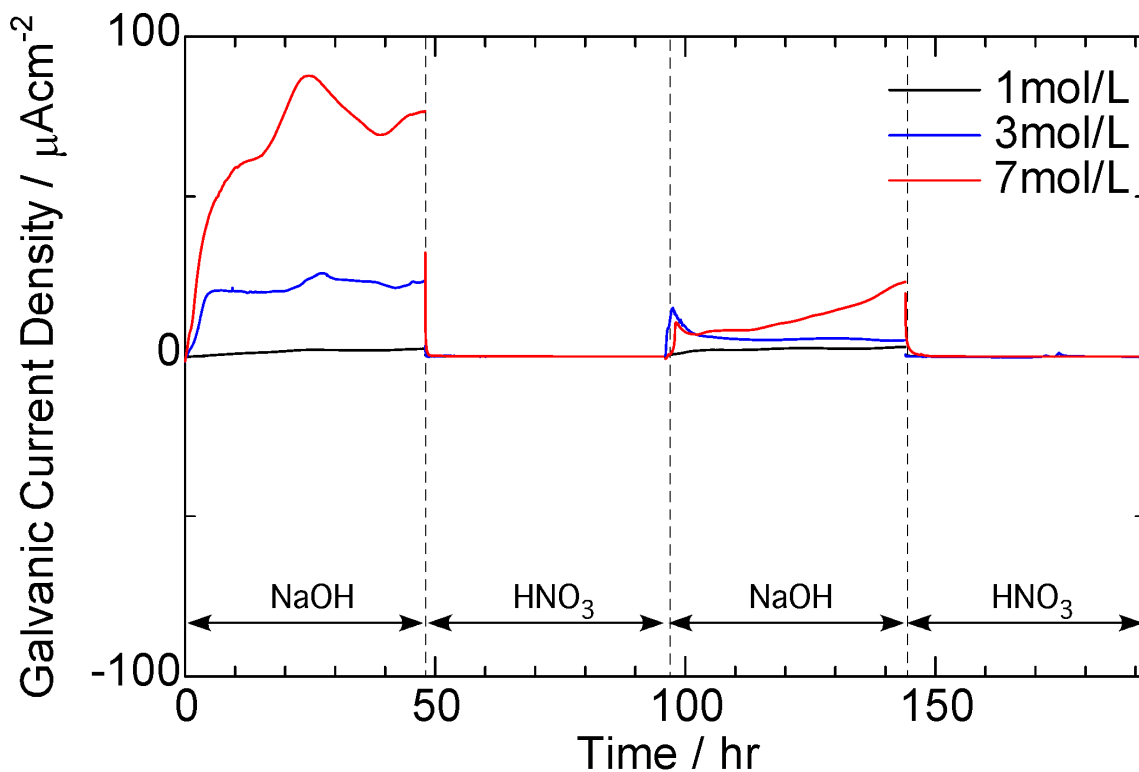


図2. 2. 3-3 2 Taの3mol/L HNO₃溶液と各濃度のNaOH溶液との交互浸漬時における1/R_{ct}の変化(80°C)

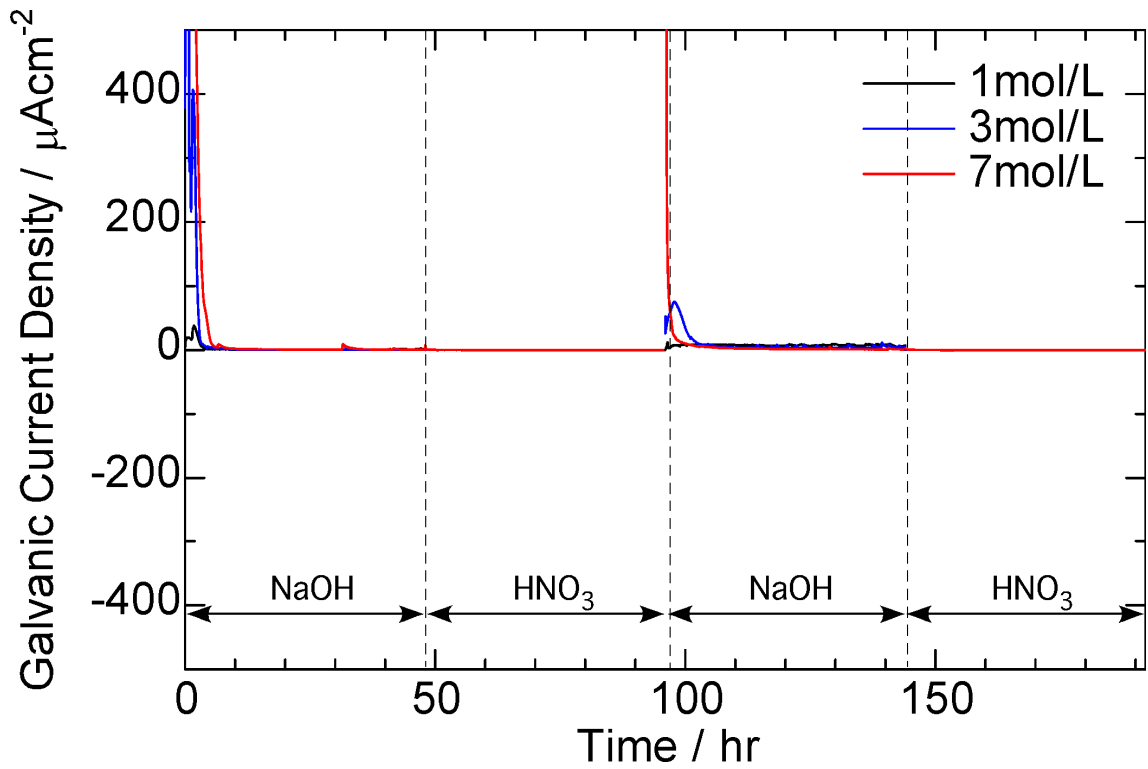


(a) Ta-SUS304 対で測定されたガルバニック電流

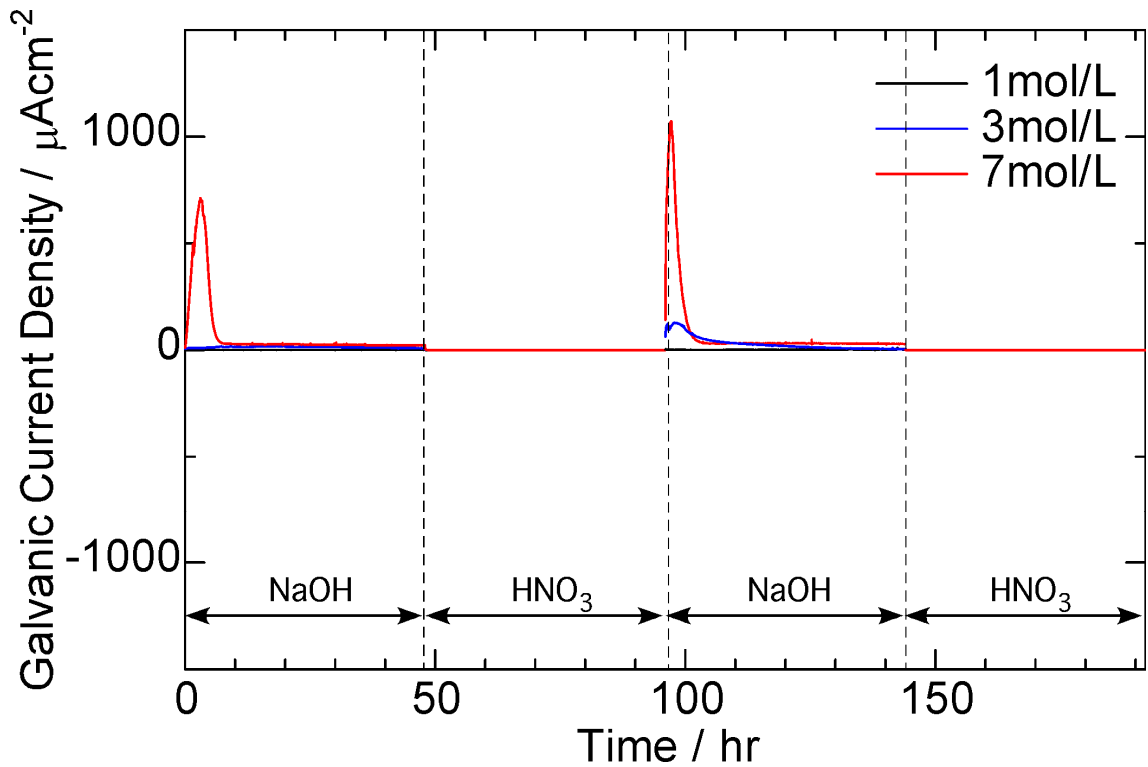


(b) Ta-Zr 対で測定されたガルバニック電流

図2. 2. 3-3 3 ガルバニック電流測定により得られたTaのガルバニック電流 (室温)

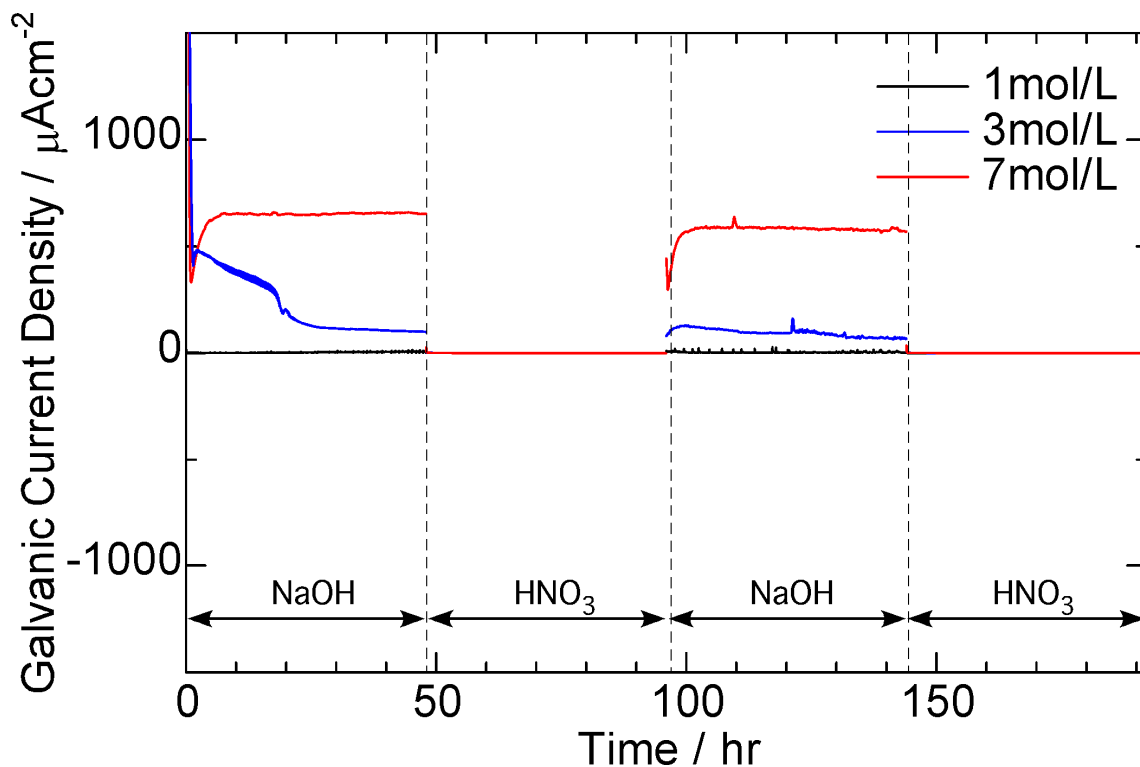


(a) Ta-SUS304 対で測定されたガルバニック電流

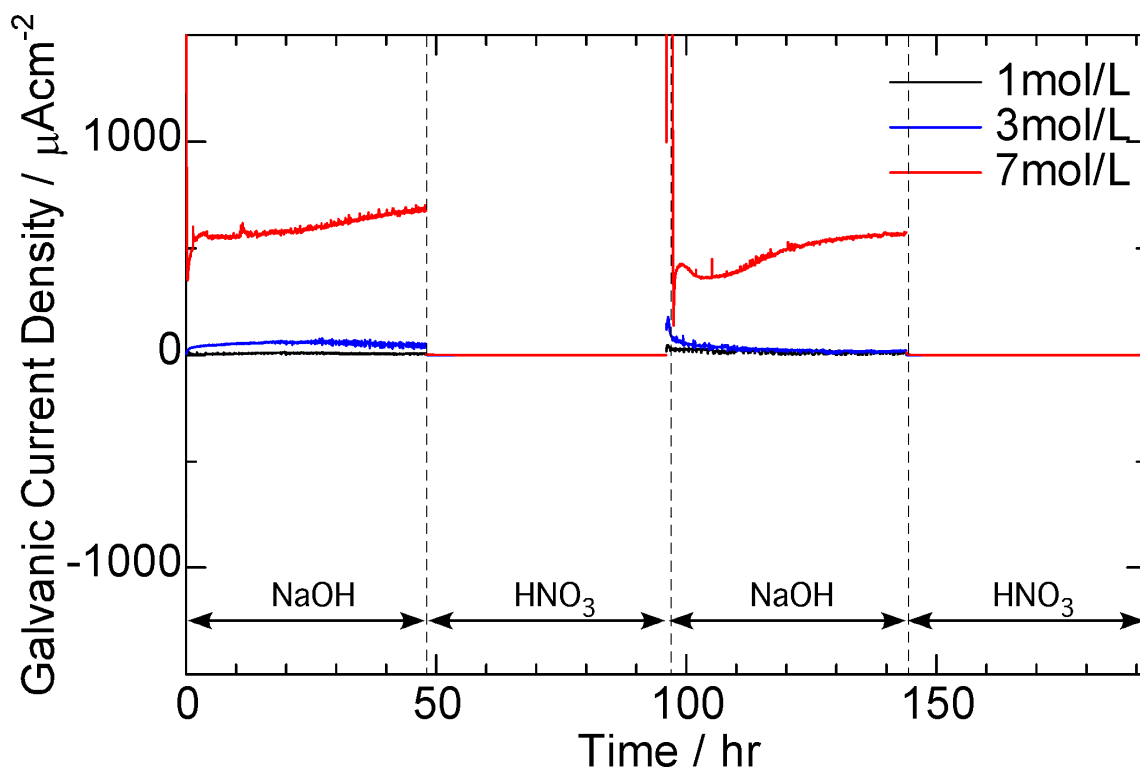


(b) Ta-Zr 対で測定されたガルバニック電流

図 2. 2. 3-3 4 ガルバニック電流測定により得られた Ta のガルバニック電流 (50°C)



(a) Ta-SUS304 対で測定されたガルバニック電流



(b) Ta-Zr 対で測定されたガルバニック電流

図 2. 2. 3-3 5 ガルバニック電流測定により得られた Ta のガルバニック電流 (80°C)

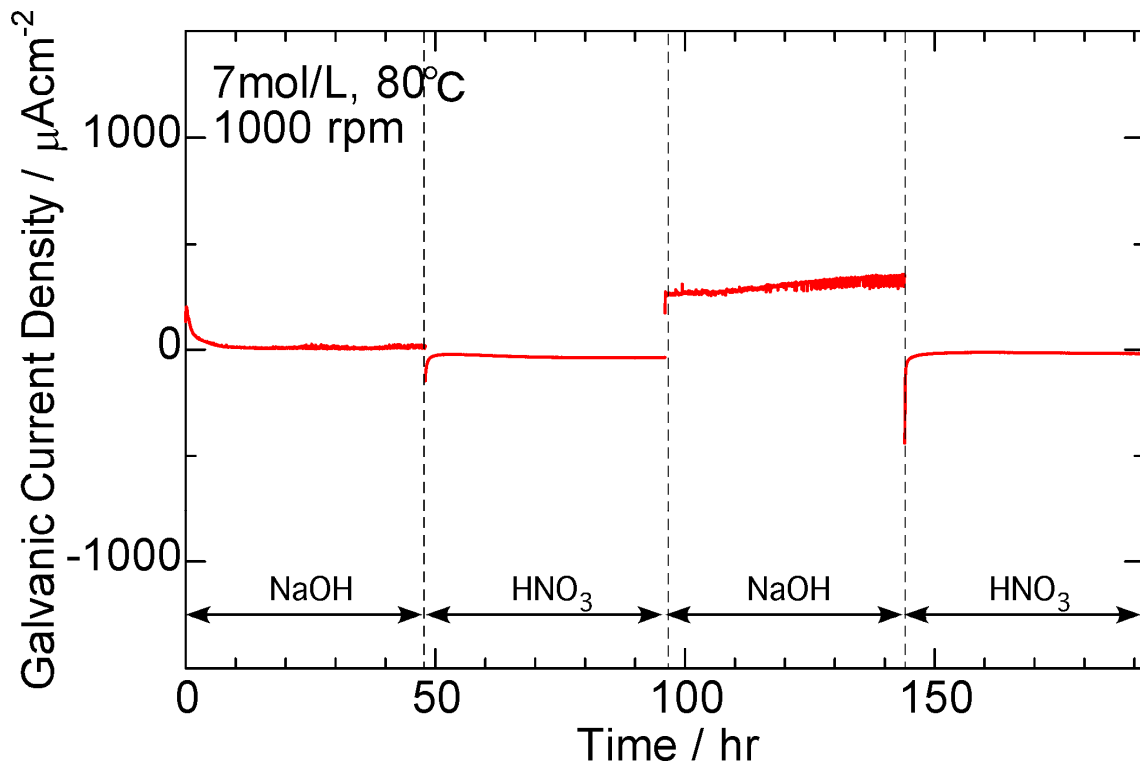


図2. 2. 3-3 6 ガルバニック電流測定により得られたTaのガルバニック電流 (Ta-SUS304 対、7mol/L、80°C、1000rpm)

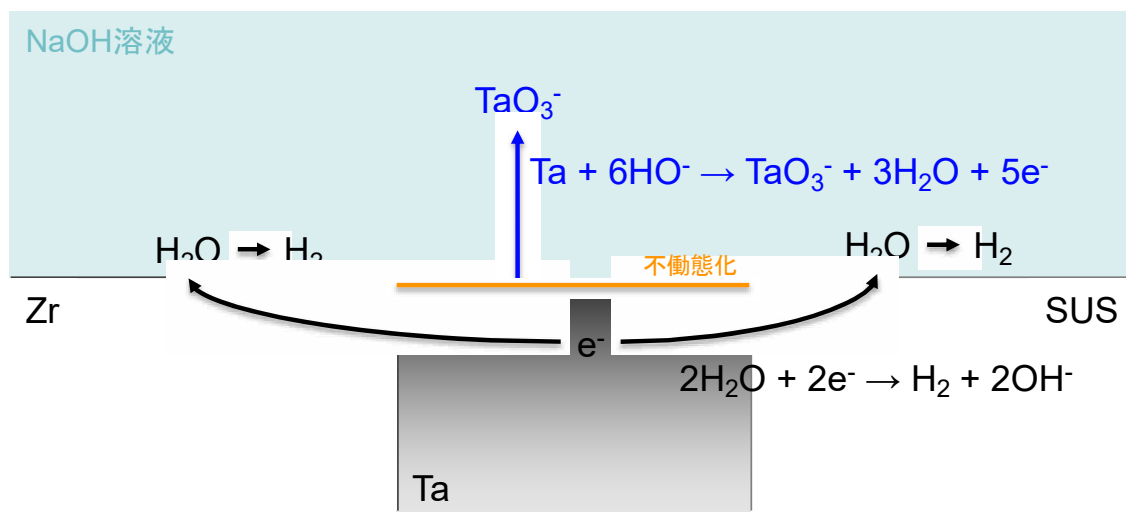


図2. 2. 3-3 7 異材接合材のNaOH溶液環境における腐食挙動の模式図

2.3 まとめ

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異材接合継手の耐食性への影響を明らかにするため、純 Ta 圧延板材及び実機相当の異材接合材に対して、水酸化ナトリウム

(NaOH) と硝酸 (HNO_3) とを交互に浸漬した条件で腐食試験を実施し腐食速度及び皮膜生成挙動への影響を調査した。また、腐食試験後の試料について皮膜生成確認試験として、SEM 観察、XPS 分析および EDS 分析を行った。さらに、NaOH と HNO_3 とを交互に浸漬した条件等で電気化学試験を行い、交互浸漬環境等が腐食及び皮膜生成挙動に及ぼす影響を確認する試験を実施した。

その結果、純 Ta 及び異材接合材において交互浸漬による明確な腐食の加速あるいは抑制はみられず、平成 30 年度までに実施した NaOH 溶液環境における腐食挙動と大凡同じ傾向を示した。また、皮膜確認試験により皮膜生成挙動はほぼ交互浸漬による影響はみられなかったが、異材接合材では 1mol/L の溶液において純 Ta より低い 50°C で Ta 部に皮膜の生成が確認され、異種金属接触による影響が示唆された。また、電気化学測定評価試験より Ta の NaOH 溶液中における腐食挙動を検討するとともに、交互浸漬環境における電気化学測定から NaOH 溶液浸漬により HNO_3 溶液浸漬で生成した不働態皮膜は NaOH 溶液浸漬で容易に溶解するが、再度の HNO_3 溶液浸漬で不働態化すること、Ta は Zr 及び SUS304 との接触によりアノード化するとともに水素吸収が抑制されることが示唆された。

(参考文献)

(参2. 2. 1-1) (国研) 日本原子力研究開発機構、 “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) 事業報告書” , 平成30年3月

(参2. 2. 1-2) G. O. H. Whillock and S. E. Worthington, “Corrosion in nitric acid,” *Shreir’s Corros.*, pp. 1250-1269, 2010.

(参2. 2. 1-3) (国研) 日本原子力研究開発機構、 “平成30年度原子力施設等防災対策等委託費 (商用再処理施設の経年変化に関する研究) 事業報告書” , 平成31年3月

(参2. 2. 2-1) Y. Lee et al., “Preparation and Characterization of Sodium Tantalate Thin Films by Hydrothermal - Electrochemical Synthesis,” no. 16, pp. 2422-2426, 2005.

(参2. 2. 2-2) K. NISHIMOTO, K. SAIDA, Y. MATSUDA, and T. FUJIMOTO, “Study on Bonding of Zirconium and Stainless Steel (Report 3). Analysis of Bonding Interface in Explosive Bonded R-SUS304ULC/Ta/Zr Joint.,” *Q. J. JAPAN Weld. Soc.*, vol. 16, no. 3, pp. 340-349, 1998.

(参2. 2. 3-1) ASTM B708-05, Standard Specification for Tantalum and Tantalum Alloy Plate, Sheet, and Strip, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005, www.astm.org

(参2. 2. 3-2) Japanese Industrial Standard, “Hot-rolled Stainless Steel Plate, Sheet and Strip,” JIS G 4304:2012, 2012.

(参2. 2. 3-3) Zr の ASTM ASTM B551 / B551M-12(2017), Standard Specification for Zirconium and Zirconium Alloy Strip, Sheet, and Plate, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org

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異材接合継手を構成するタンタル (Ta) の水素吸収挙動と、その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、異材接合継手の除染環境を模擬した水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液と硝酸 (HNO_3) 溶液との交互浸漬での Ta の水素吸収挙動について、浸漬条件と吸収水素量との関係を分析調査し、水素吸収した後の時効効果による機械的特性への影響を明らかにするための試験を実施する。

吸収水素量測定試験として、2章2節1項にて NaOH 溶液と HNO_3 溶液との浸漬腐食試験を実施した純 Ta 及び異材接合材に対して水素量を測定し溶液濃度及び温度が吸収水素量に及ぼす影響を確認した。

また、実機環境は放射線雰囲気であることから放射線の影響を確認するため、 γ 線照射環境下における NaOH 溶液中での浸漬試験を実施し水素吸収量への線量率、溶液濃度及び温度の影響を検討した。

機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験として、平成 29 年度までに整備した試験装置を用いて時効による機械的特性への影響を確認する機械的特性確認試験(引張試験)を実施した。試験では、水素量、時効時間及び時効温度を変え、時効による機械的特性低下への影響を確認した。

また、金属中水素の存在状態が機械的特性に及ぼす影響を分析するため、必要な試験装置を整備し内部摩擦及び弾性係数を測定するとともに、水素を吸収した Ta について陽電子寿命測定を実施した。

3.1 試験装置の整備

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

本年度は熱時効装置の整備を行うとともに、平成30年度成果（参3.1.1-1）ではTaの内部摩擦測定結果に熱時効の影響がみられなかったことから、これはTaが鉛と同等の比重と純鉄の同等の弾性率を兼ね備えている難共振材料であるためなのか、熱時効による内部摩擦変化が生じなかったかを検討するため、難共振性材料の弾性率及び内部摩擦を評価可能な測定ユニットを整備した。

3.1.1 熱時効装置の整備

熱時効時における雰囲気影響の検討を目的とし、熱時効用の電気炉に真空排气装置を組み合わせ、大気中及び真空中での熱時効が可能となるよう装置整備を行った。整備した熱時効装置の外観を図3.1.1-1に示す。

3.1.2 難共振材内部摩擦測定ユニットの整備

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



図 3. 1. 1-1 熱時効装置外観

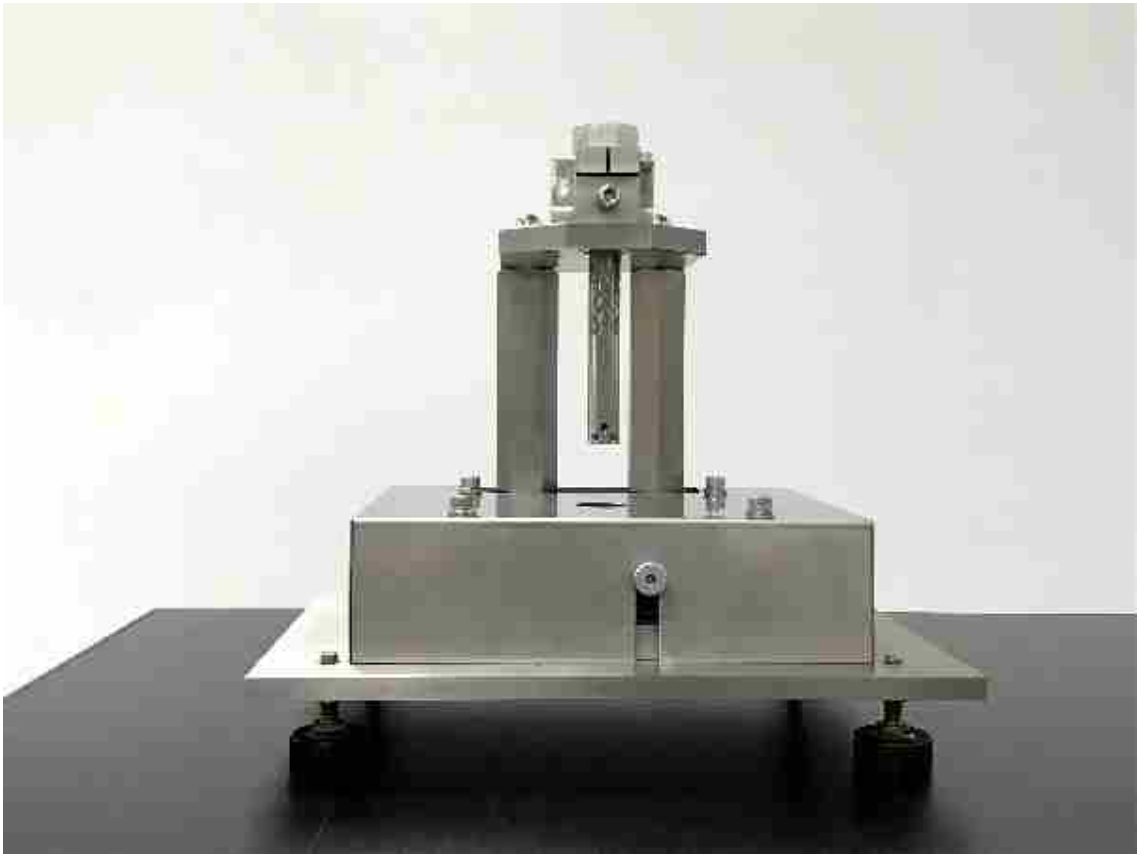


図 3. 1. 1-2 難共振材内部摩擦測定ユニット外観

3.2 試験研究

3.2.1 吸収水素量測定試験

平成29年度に整備した試験装置を用い2章2節1項で実施したNaOH溶液とHNO₃溶液との交互浸漬腐食試験後の純Ta圧延板材及び実機相当の異材接合材試験片について、交互浸漬腐食試験において吸収された水素量を評価し、これに及ぼす溶液濃度、温度の影響について検討した。

また、実機環境は放射線雰囲気であることから放射線の影響を確認するため、 γ 線照射環境下でのNaOH溶液中で浸漬試験を実施し水素吸収量に及ぼす γ 線の影響を調査した。

さらに、2章2節1項で実施したNaOH溶液とHNO₃溶液との交互浸漬腐食試験と同様の試験を実施した実機相当の異材接合材についてそのTa/Zr界面における二次元的な水素分布を検討するため二次イオン質量分析法（SIMS）を行った。

(a) 試験方法

水素吸収量測定は、平成29年度に整備した金属中水素量測定装置を用いて行った。試料は2章2節1項にて実施したNaOH溶液とHNO₃溶液との交互浸漬腐食試験を行った純Ta圧延板材及び実機相当の異材接合材を用いた。水素測定の本数は3である。

表3.2.1-1に水素吸収量を測定した試料の浸漬腐食試験条件を示す。加熱雰囲気はアルゴン（Ar）とし、加熱条件は室温から1000℃まで、加熱速度は加熱温度に対して水素が十分放出されるよう100℃毎時で行った。得られた水素放出速度-温度曲線を積分することでTaからの放出水素量を評価し、Ta中の水素量とした。

γ 線照射下でのNaOH溶液中浸漬試験は、2章2節1項で実施した浸漬腐食試験と同形状の純Ta圧延板材を用い1、3、及び7mol/LのNaOH溶液にて50及び80℃で実施した。試験時間は24時間とし、照射線量率は1及び5kGy/hrとした。本数は3で実施した。照射試験後、試験片を精製水及びエタノール中にて超音波洗浄し、真空デシケータにて乾燥後前述の水素吸収量測定に供した。表3.2.1-2に γ 線照射下でのNaOH溶液中浸漬試験条件を示す。

SIMS分析は、7mol/LのNaOH溶液において室温、50及び80℃で2章2節1項で実施した浸漬腐食試験と同様の、NaOH溶液とHNO₃溶液との交互浸漬腐食試験を実施した実機相当の異材接合材に対して行った。浸漬腐食後、精製水及びエタノール中にて超音波洗浄し、真空デシケータにて換装後SIMS分析に供した。SIMS分析範囲はTa及びZr界面の300×300 μ mとし、Ta、Zr及びOの分布を調査した。

(b) 試験結果

図3. 2. 1-1から3に純Taの、図3. 2. 1-4から6に異材接合材の水素吸収量測定結果より得られた水素放出曲線を示す。また、表3. 2. 1-3及び4に水素放出曲線より評価した、浸漬試験後における純Ta圧延板材及び異材接合材中の水素量を浸漬試験条件とともにそれぞれ示す。なお、参考値として本試験研究と同じ方法で浸漬腐食試験前の水素量は平均7.8massppmであった。

図3. 2. 1-1から3より、純Ta圧延板材の水素放出曲線は、試料中の水素吸収量の差に起因するピーク高さに違いはあるがいずれのNaOH溶液濃度においても水素は約500から900℃の間で放出しており、純Ta圧延板材に吸収された水素の存在状態はNaOH溶液濃度により変化しないことが示唆される。

一方、図3. 2. 1-4から6より、異材接合材の水素放出曲線は、ピークが3つに分けられる。過去に行われているステンレス鋼における水素放出スペクトル(参3. 2. 1-1)、平成29及び30年度成果報告(参3. 1. 1-1及び参3. 2. 1-2)及びジルコニウムにおける水素放出スペクトル(参3. 2. 1-3)の知見より、300℃近傍の放出ピークはステンレスからの、900℃近傍の放出スペクトルはZrからの水素放出を示唆していると考えられる。2章2節1項にて実施した異材接合材の浸漬腐食試験後の試験溶液分析結果からステンレスおよびZrの明確な溶出がみられないことから、これらの異材接合材構成金属表面において検出可能な水素発生をともなう溶出が生じたとは考えにくいことから、主としてTaに吸収された水素が加熱によりステンレスあるいはZrに移動しそこから放出したと考えられる。

図3. 2. 1-7及び8に水素放出曲線より評価した浸漬試験後の純Ta圧延板材及び異材接合材中における水素量の試験溶液濃度との関係を示す。この結果より、純Ta圧延板材中の水素量は溶液濃度及び試験温度とともに増加した一方、異材接合材中の水素量は試験条件によらずほぼ同じ値となった。

図3. 2. 1-9に、 γ 線照射下でのNaOH溶液浸漬試験片より得られた純Ta圧延板材の水素放出曲線の例を示す。また、これらの水素放出曲線より評価した γ 線照射下でのNaOH溶液浸漬試験後のTaにおける水素量を表3. 2. 1-5に示す。水素量評価により得られた γ 線照射における照射線量率と照射後でのTa中の水素量との関係を図3. 2. 1-10から12に示す。これらの結果より、NaOH溶液濃度によらず γ 線照射下で浸漬した試験片と非照射との間で水素量に明確な線量率依存性はみられず、試験温度とともに水素量の増加がみられた。これらのことから、TaのNaOH溶液中における水素吸収は線量率より濃度と温度に強く依存することが明らかになった。

ガンマ線照射下での水素吸収量評価結果は、NaOH 溶液中に浸漬した Ta はガンマ線照射下において、溶液中の水分子の放射線分解により発生した水素原子の吸収による水素量の増加は生じ難いことを示唆する。また、実機の異材接合継手は Ta と Zr 及び SUS304 とが接合されているため、異種金属接触による Ta 部の腐食促進及びそれによる放射線分解水素吸収の増加の可能性が考えられるが、2章2節3項で実施したガルバニック電流測定結果及び2章2節1項で実施した異材接合材の浸漬腐食試験後の水素量測定より、Ta は NaOH 溶液中における Zr 及び SUS304 との接触により不働態化が促進され水素吸収が抑制されること、不働態化した Ta 表面は水素原子の吸着が抑制される報告（参 3. 2. 1-4）があることから、実機の異材接合継手の Ta 部が NaOH 溶液浸漬時に放射線照射を受けることによる水素吸収の促進は生じ難いと考えられる。

図 3. 2. 1-1 3 から 1 5 に、SIMS 分析により得られた 7mol/L 中で交互浸漬腐食試験を室温、50 及び 80℃で行った異材接合材における Ta、Zr 及び H の二次元分布を示す。

図 3. 2. 1-1 3 から 1 5 より、いずれの試験条件においても水素は Zr と Ta との界面近傍に緑から白の周囲より高濃度となっている箇所が分布していた。またこの水素分布は Zr と Ta との界面近傍でも Zr あるいは Ta 単相の部位では無く、Zr と Ta とが両方存在する合金相で高くなっている事が示された。また、この緑から白で示されている領域は定性的ではあるが浸漬温度が高くなるほど白い領域が多くみられた。この結果より、2章2節1項で実施した本研究の浸漬腐食試験条件では純 Ta と比較すると浸漬腐食試験中の異材接合材への水素吸収は少なかったが、Ta と Zr との界面において水素が存在し、またその濃度は温度の影響を受ける可能性を示唆すると考えられ、異材接合材の Ta と構成金属との界面における水素分布の評価が異材接合継手の水素ぜい化評価において重要であると考えられる。

表 3. 2. 1-1 交互浸漬腐食試験条件

NaOH 溶液及び HNO ₃ 溶液濃度 (mol/L)	各溶液の 試験時間 (hr)	試験温度 (°C)
1、3、7	48	室温、50、80

表 3. 2. 1-2 γ 線照射下での浸漬試験条件

NaOH 水溶液濃度 (mol/L)	試験時間 (hr)	照射線量率 (kGy/hr)	試験温度 (°C)
1、3、7	24	1、5	50、80

表 3. 2. 1-3 交互浸漬腐食試験後純 Ta の水素量測定結果

NaOH 溶液及び HNO ₃ 溶液濃度 (mol/L)	試験温度 (°C)	水素量 (mass ppm)
1	室温	4.370
		5.440
		4.590
	50	24.26
		20.65
		19.38
	80	78.64
		85.03
		94.08
3	室温	8.167
		8.410
		8.180
	50	58.17
		67.28
		59.00
	80	145.3
		151.5
		171.1
7	室温	17.37
		18.28
		19.02
	50	37.38
		43.38
		37.95
	80	200.6
		176.4
		206.4

表 3. 2. 1-4 交互浸漬腐食試験後異材接合材の水素量測定結果

NaOH 溶液及び HNO ₃ 溶液濃度 (mol/L)	試験温度 (°C)	水素量 (mass ppm)
1	室温	7.849
		7.291
		6.904
	50	8.427
		8.578
		8.100
	80	8.811
		9.083
		8.690
3	室温	7.755
		7.258
		6.674
	50	7.673
		7.518
		8.004
	80	9.731
		7.677
		6.713
7	室温	7.763
		8.956
		9.048
	50	6.326
		6.307
		7.052
	80	6.485
		6.106
		6.149

表 3. 2. 1-5 γ 線照射下 NaOH 溶液浸漬後の Ta における水素量測定結果

線量率 (kGy/h)	温度 (°C)	NaOH 濃度 (mol/L)	水素量 (mass ppm)
1	50	1	13.49
			11.08
			11.85
		3	21.85
			22.20
			24.39
		7	14.84
			13.86
			14.65
	80	1	10.32
			11.09
			10.45
		3	45.09
			61.08
			84.50
		7	35.48
			28.65
			35.32

表 3. 2. 1-5 γ 線照射下 NaOH 溶液浸漬後の Ta における水素量測定結果
(続き)

線量率(kGy/h)	温度 (°C)	NaOH 濃度(mol/L)	水素量(mass ppm)
5	50	1	4.162
			2.749
			4.537
		3	13.52
			13.50
			14.98
		7	16.20
			19.26
			18.45
	80	1	14.09
			15.03
			13.33
		3	80.26
			76.64
			80.21
		7	45.06
			45.33
			47.11

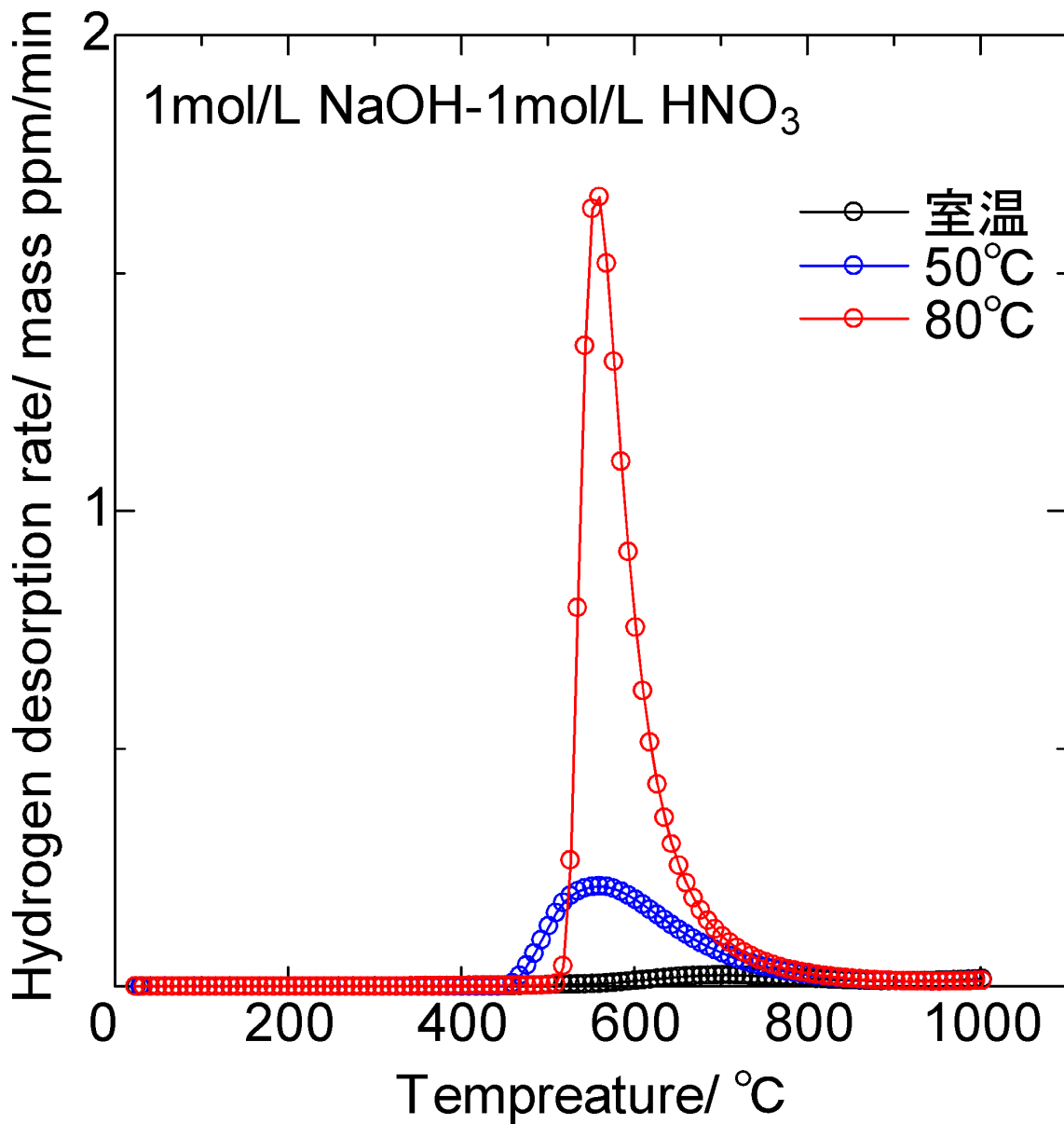


図3. 2. 1-1 交互浸漬試験後の純 Ta 圧延板材より得られた水素放出曲線
 (溶液濃度：1mol/L)

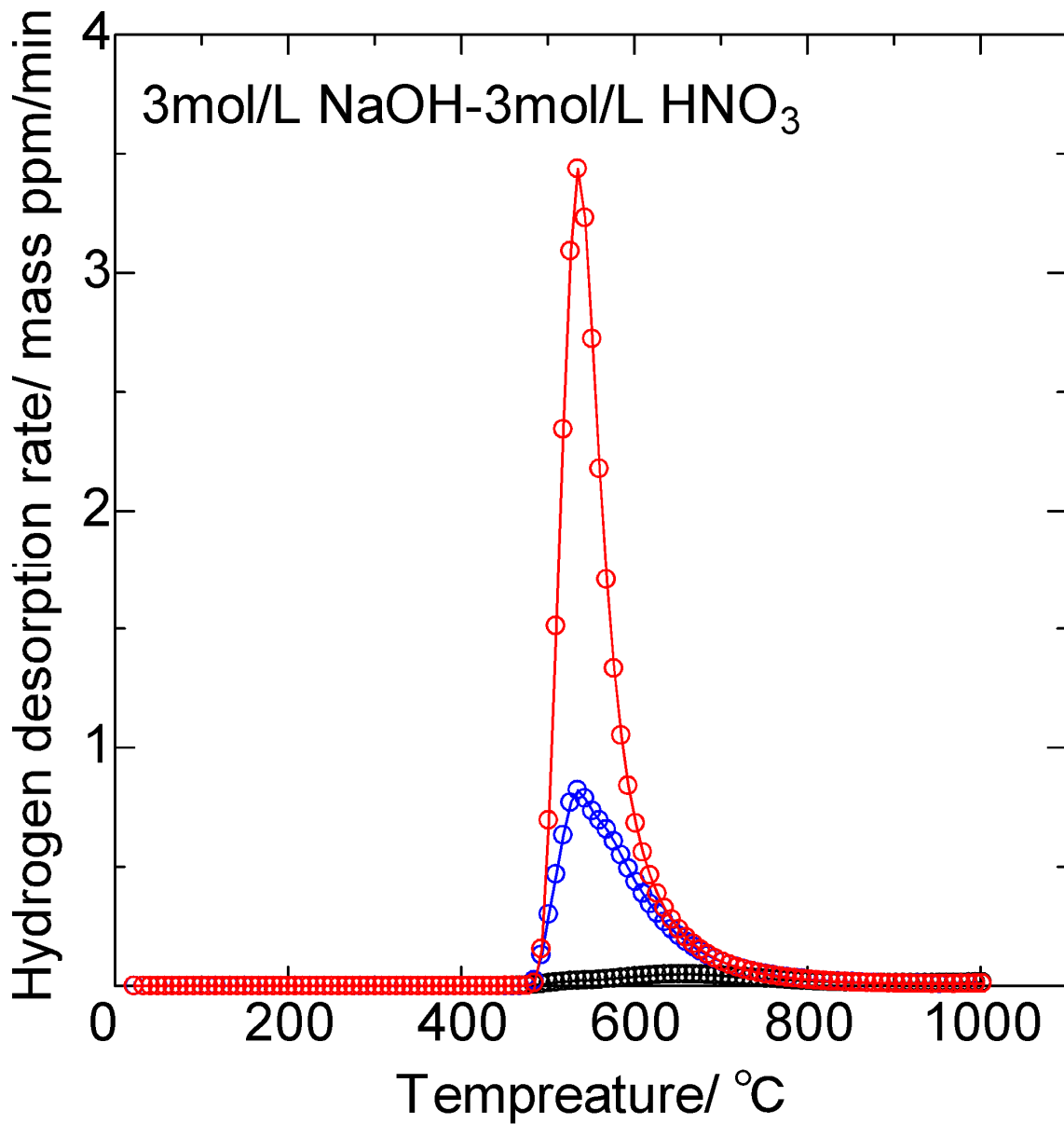


図3. 2. 1-2 交互浸漬試験後の純 Ta 圧延板材より得られた水素放出曲線
(溶液濃度：3mol/L)

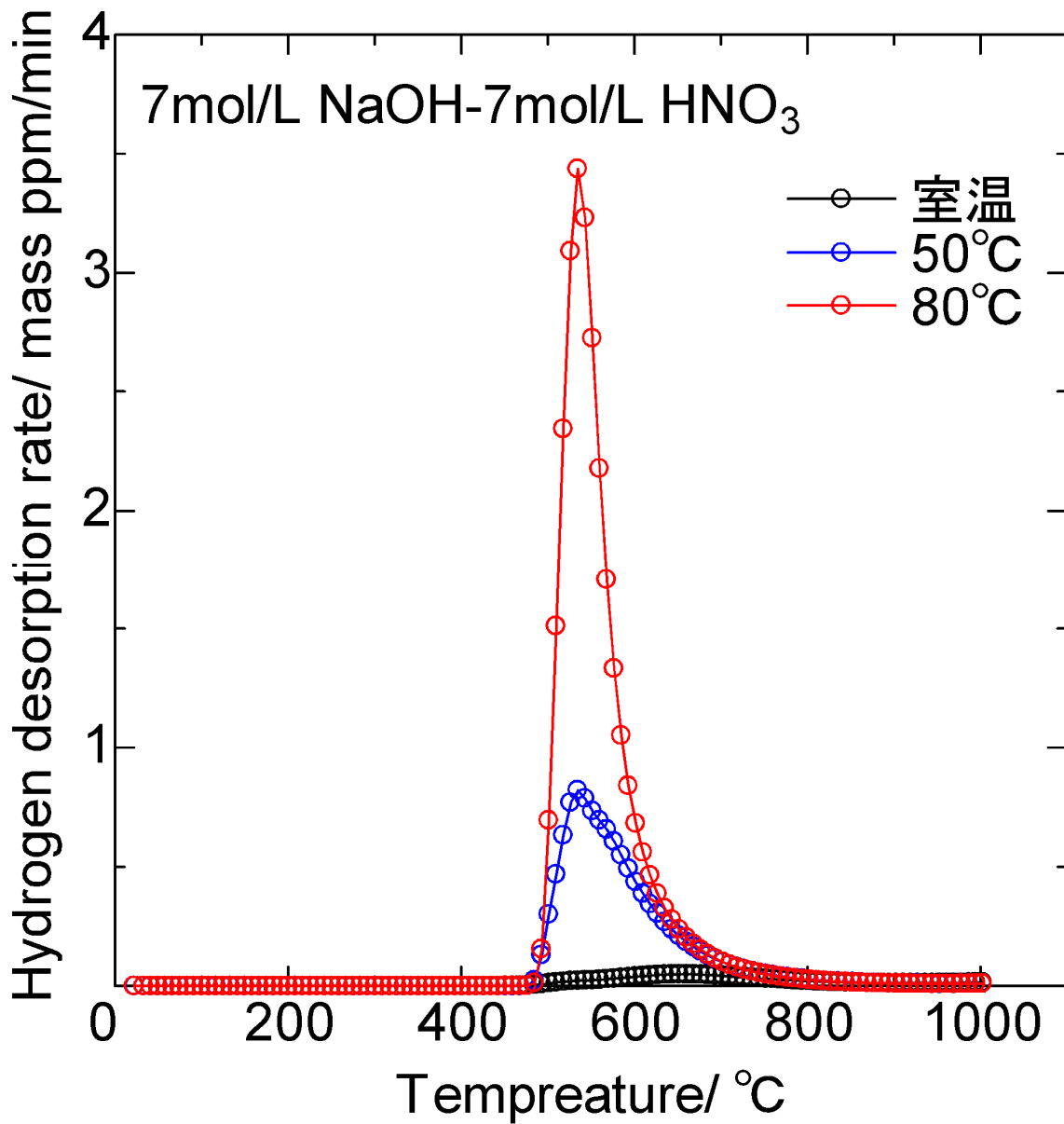


図3. 2. 1-3 交互浸漬試験後の純 Ta 圧延板材より得られた水素放出曲線
(溶液濃度：7mol/L)

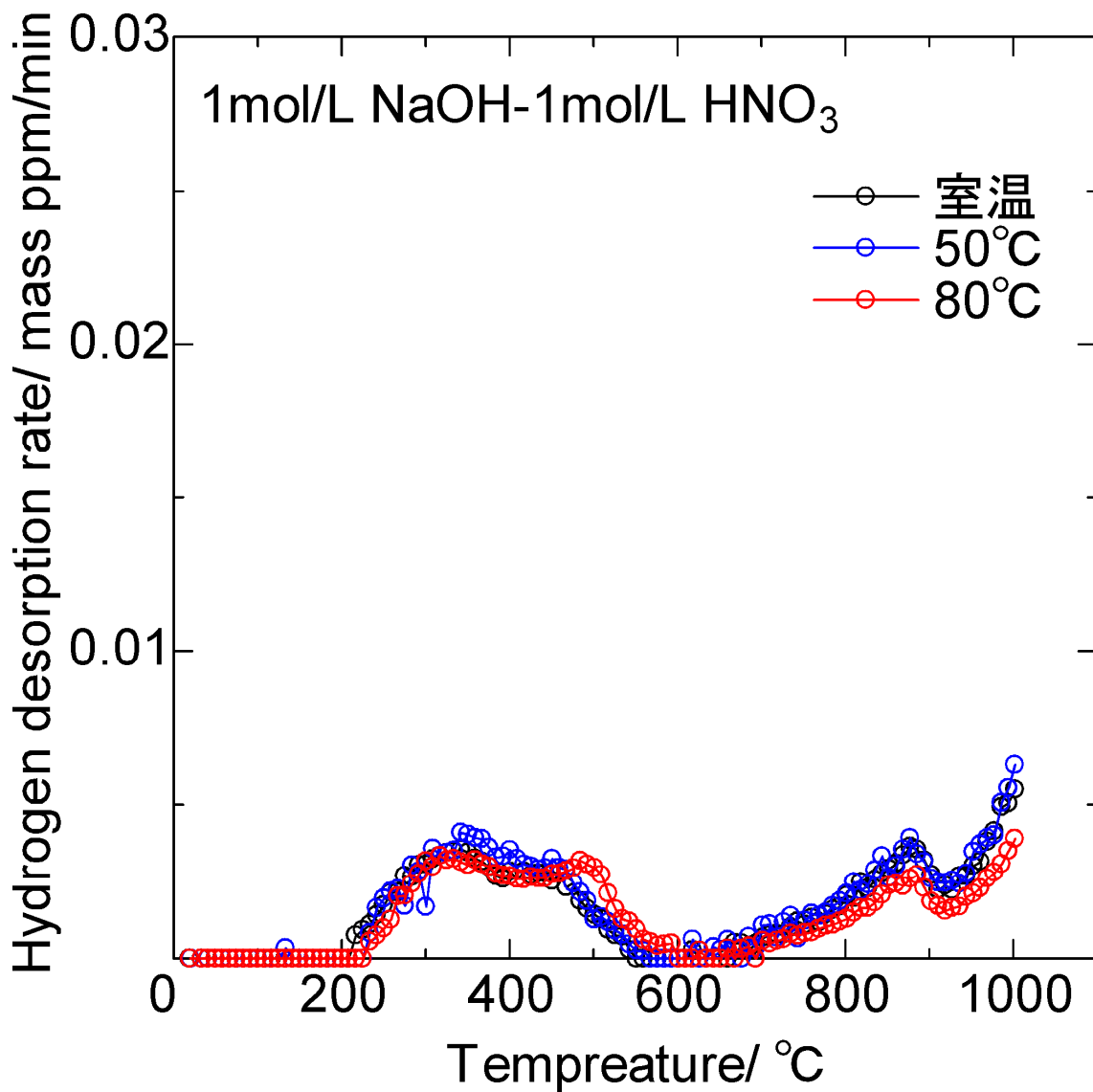


図3. 2. 1-4 交互浸漬試験後の異材接合材より得られた水素放出曲線
(溶液濃度：1mol/L)

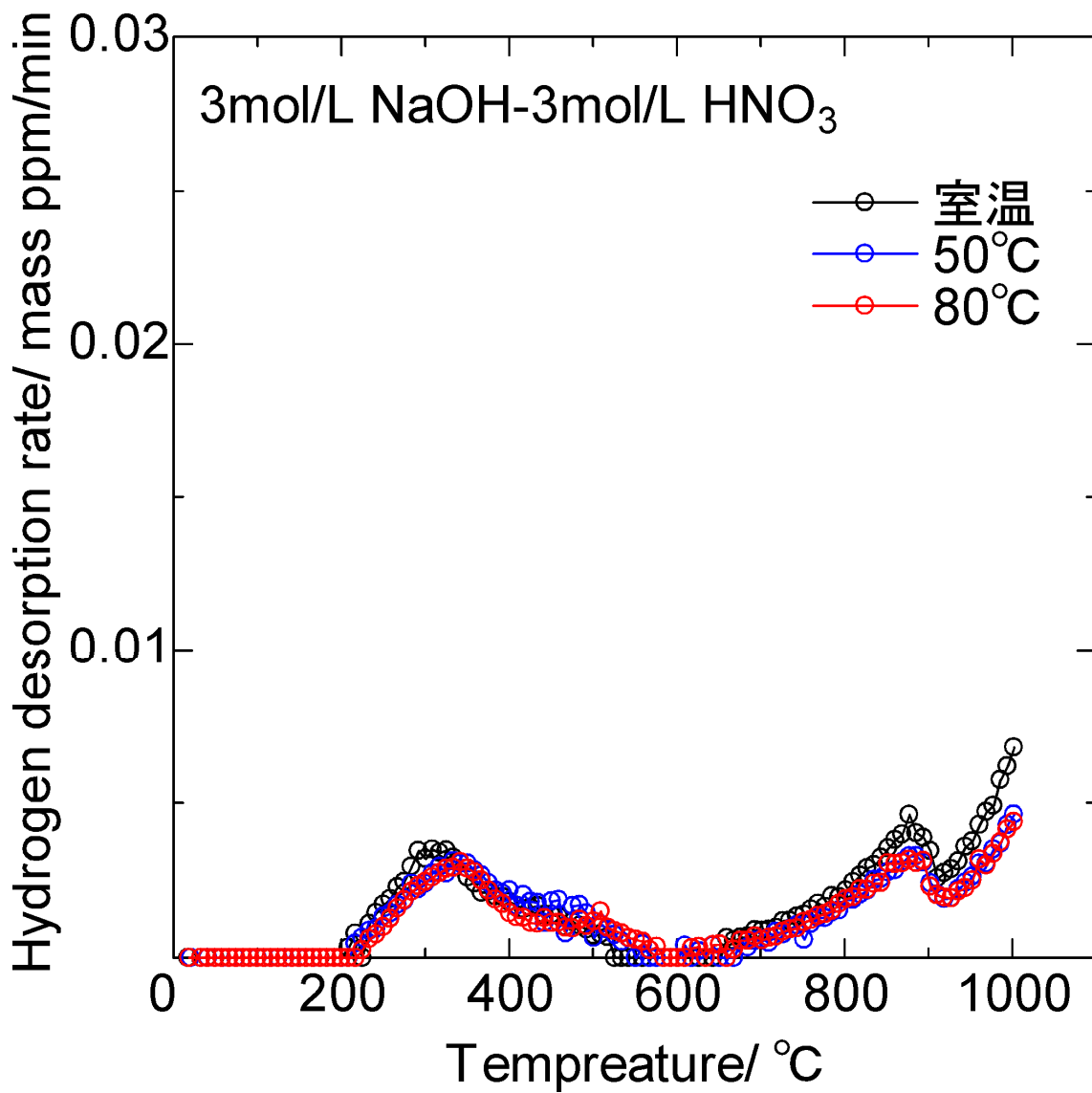


図3. 2. 1-5 交互浸漬試験後の異材接合材より得られた水素放出曲線
 (溶液濃度: 3mol/L)

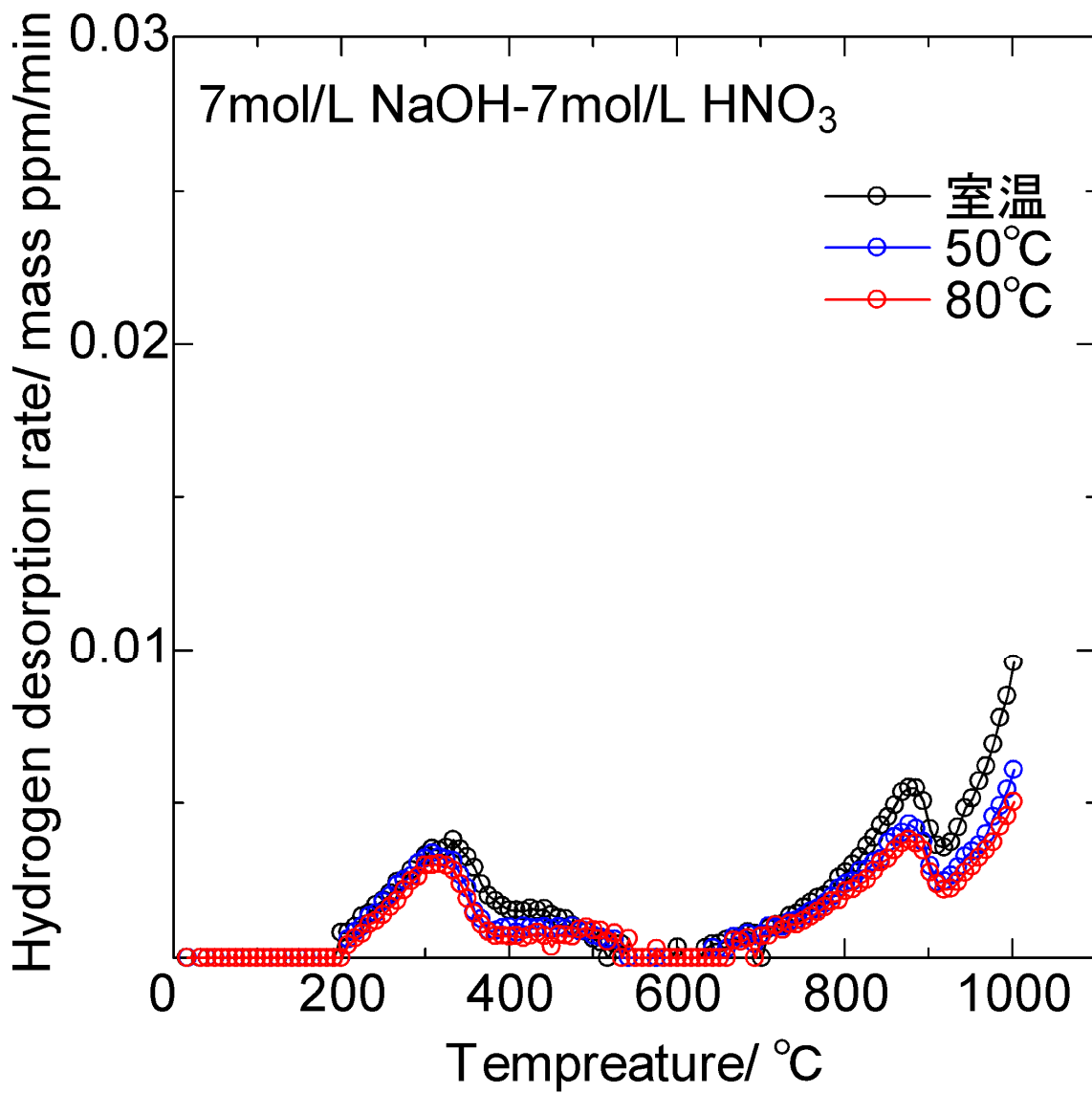


図3. 2. 1-6 交互浸漬試験後の異材接合材より得られた水素放出曲線
(溶液濃度：7mol/L)

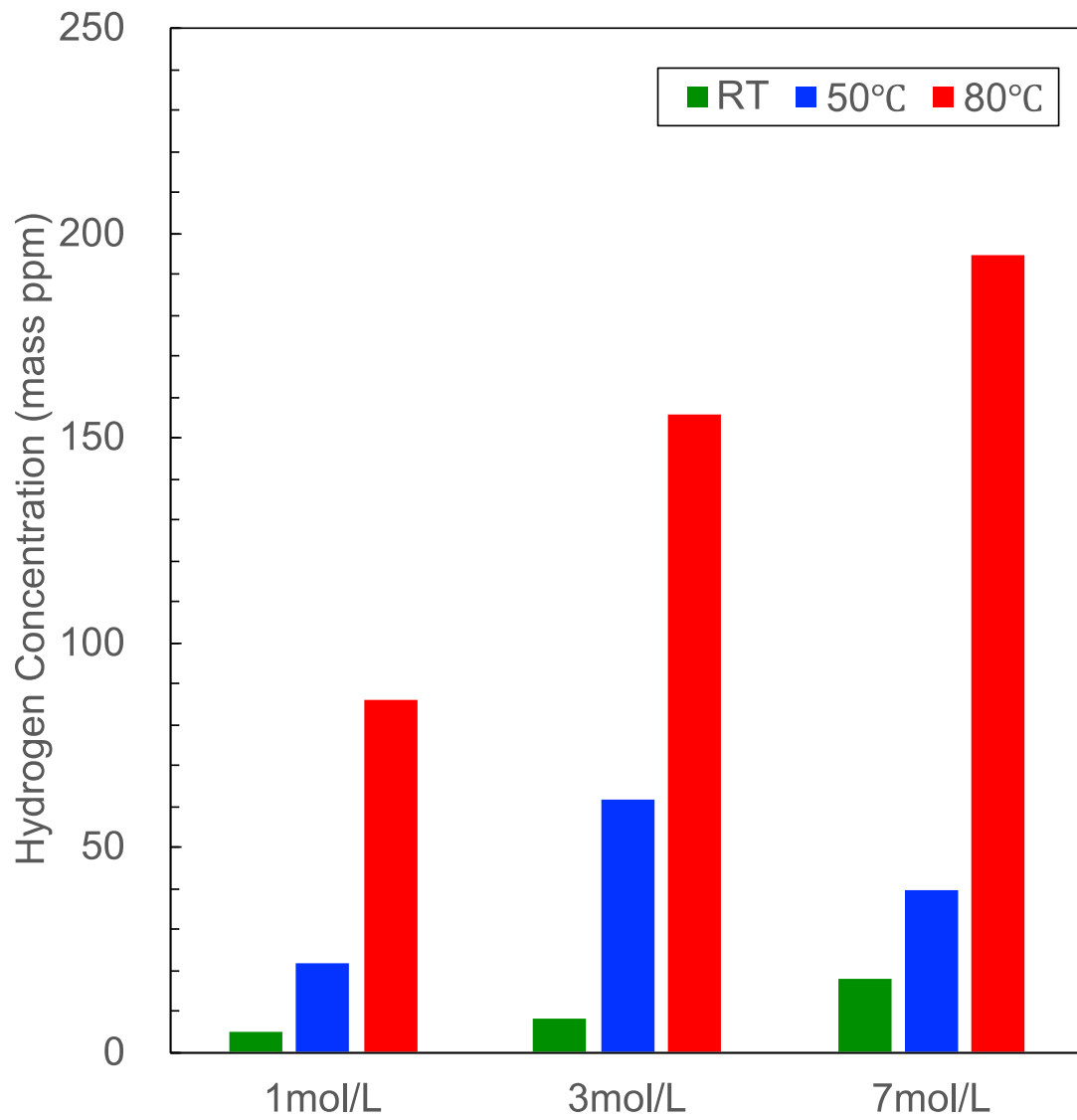


図3. 2. 1-7 交互浸漬試験後の純 Ta 圧延板材より得られた平均水素量

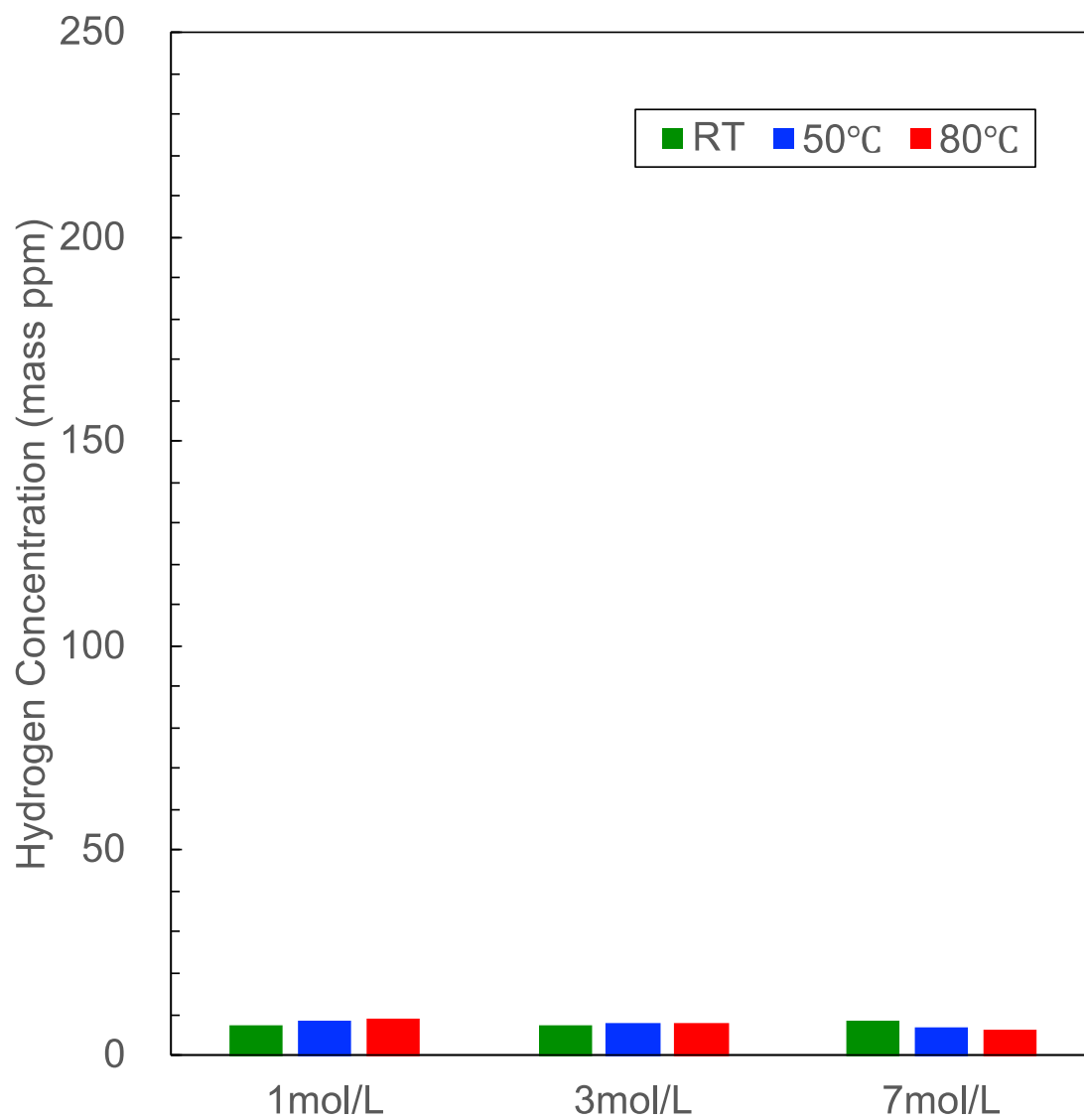


図3. 2. 1-8 交互浸漬試験後の異材接合材より得られた平均水素量

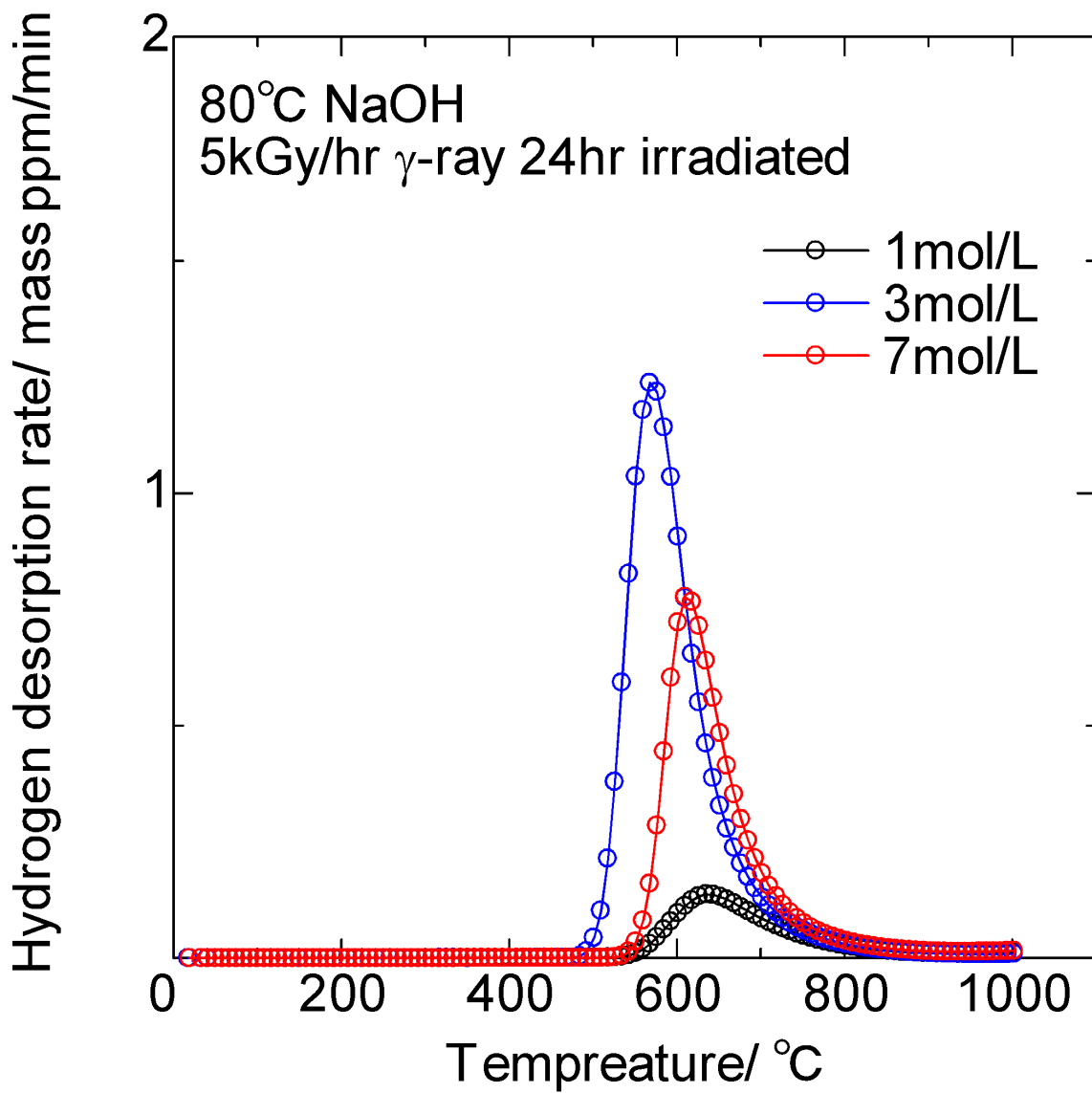


図3. 2. 1-9 γ 線照射下でのNaOH溶液浸漬試験片より得られた水素放出曲線の例

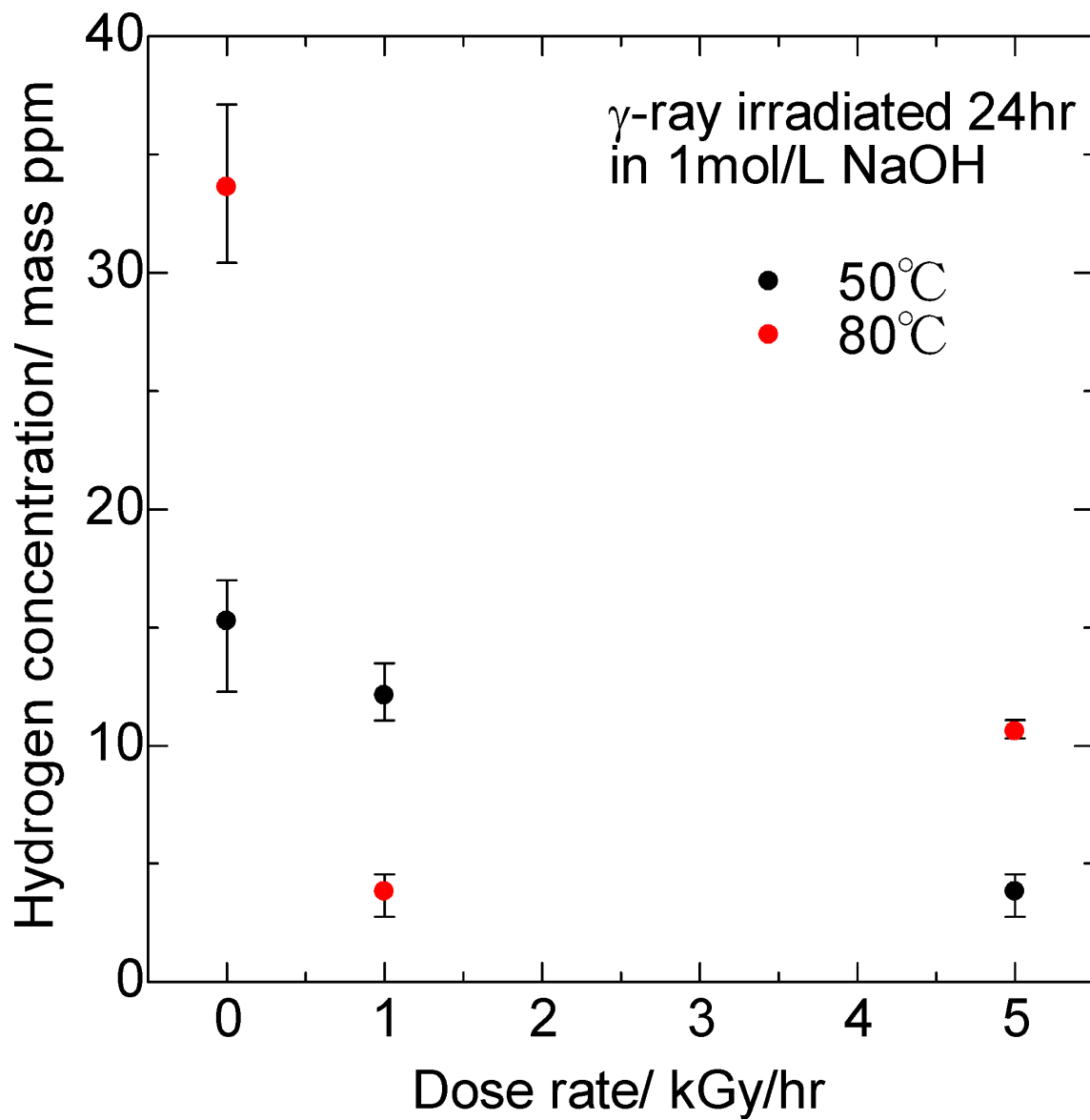


図3. 2. 1-10 γ 線照射下でのNaOH溶液浸漬試験片より得られた水素量の線量率依存性 (1mol/L、NaOH)

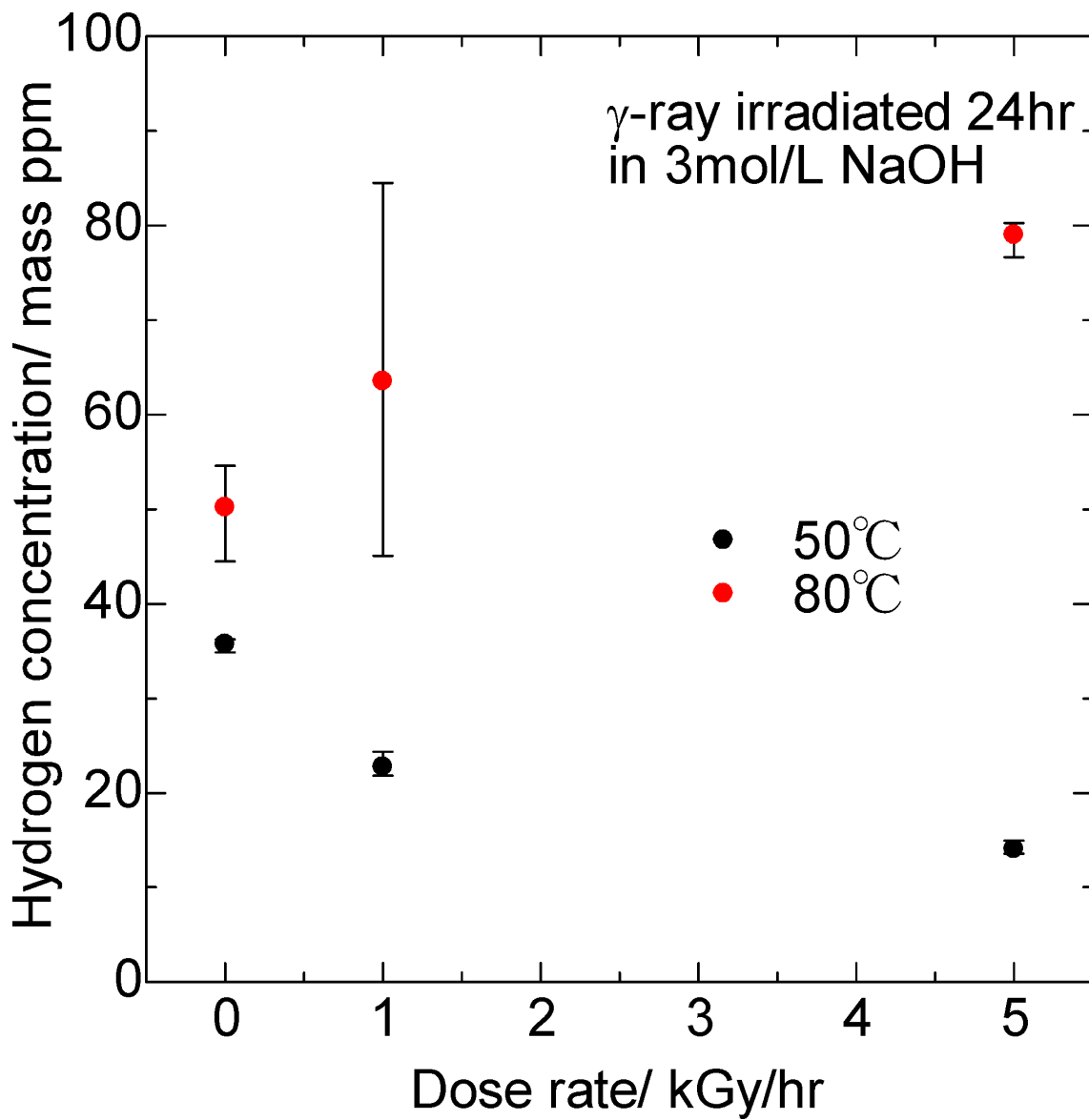


図3. 2. 1-1 1 γ線照射下でのNaOH溶液浸漬試験片より得られた水素量の線量率依存性 (3mol/L、NaOH)

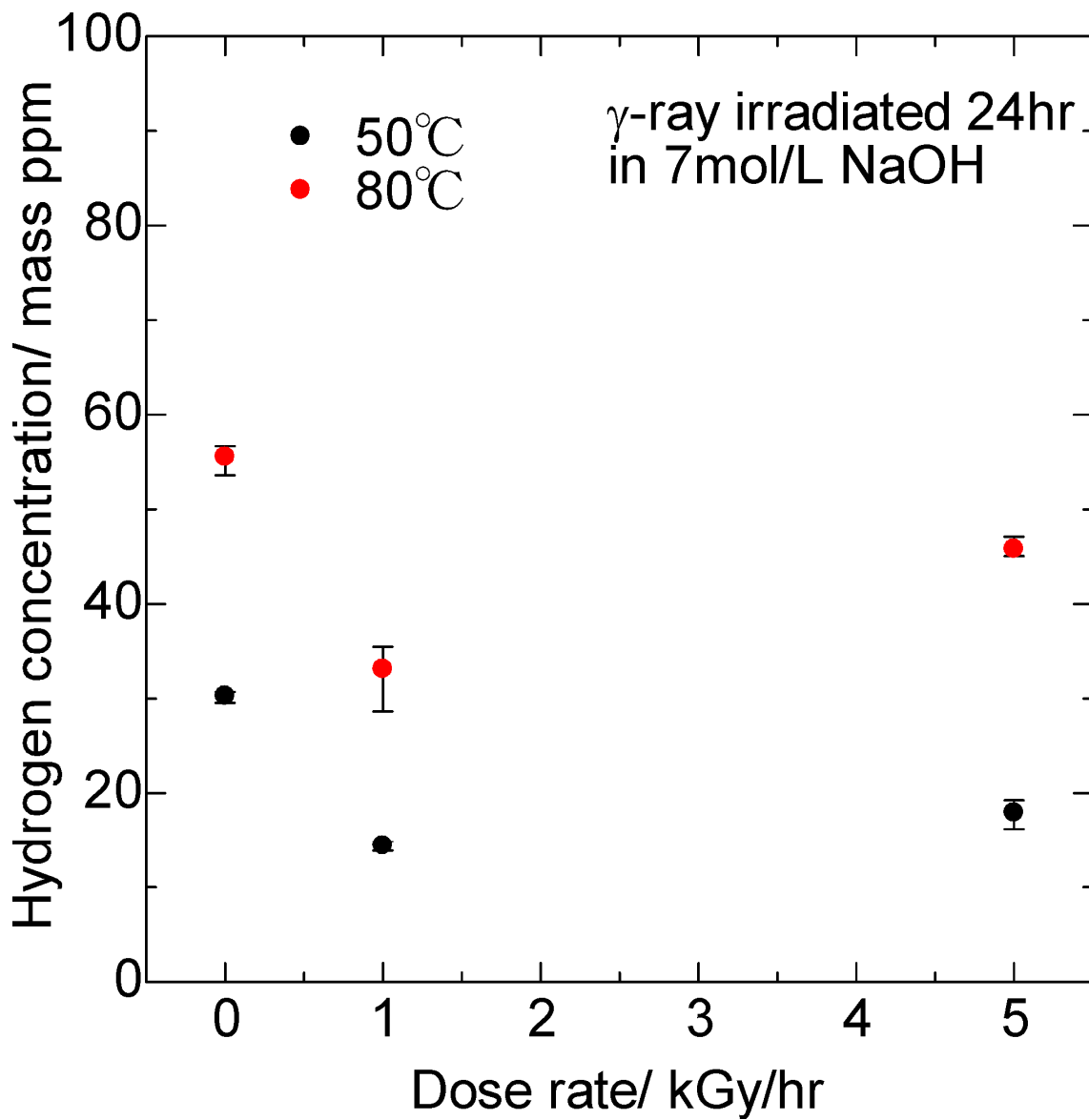
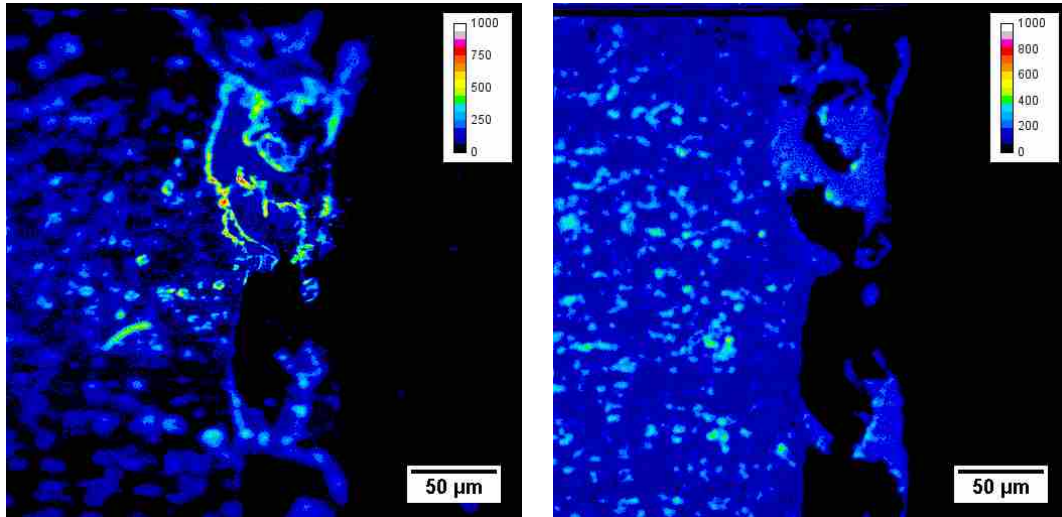
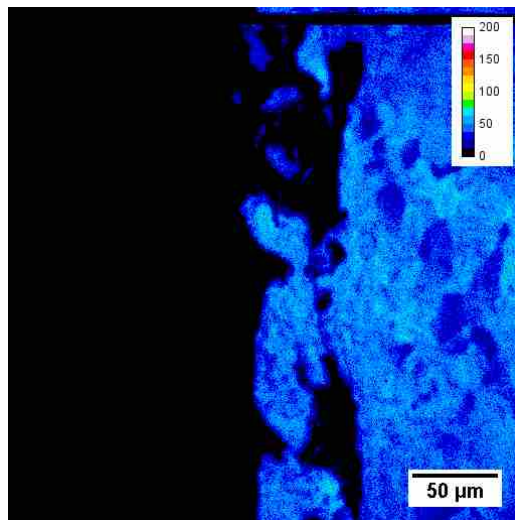


図3. 2. 1-1 2 γ線照射下でのNaOH溶液浸漬試験片より得られた水素量の線量率依存性 (7mol/L、NaOH)



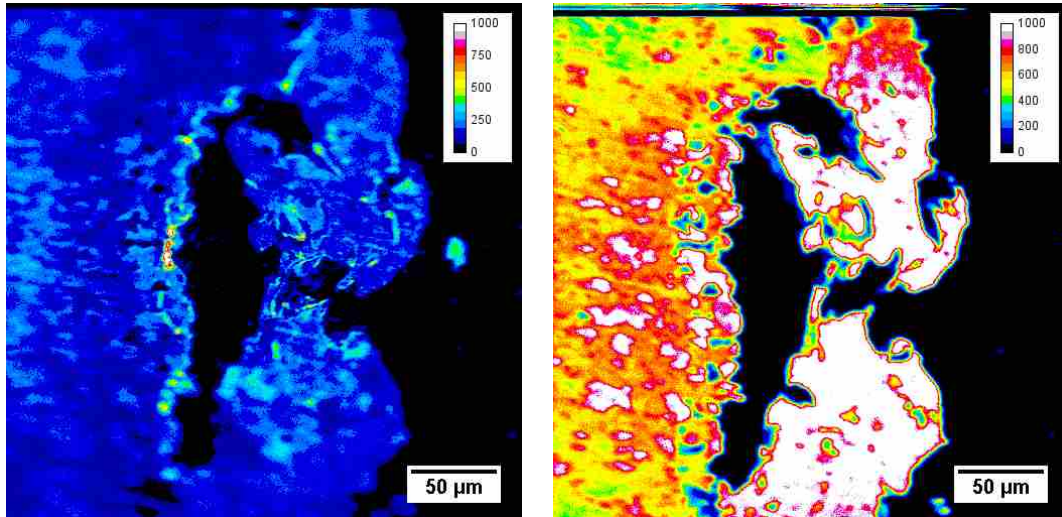
(a) H 分布

(b) Zr 分布



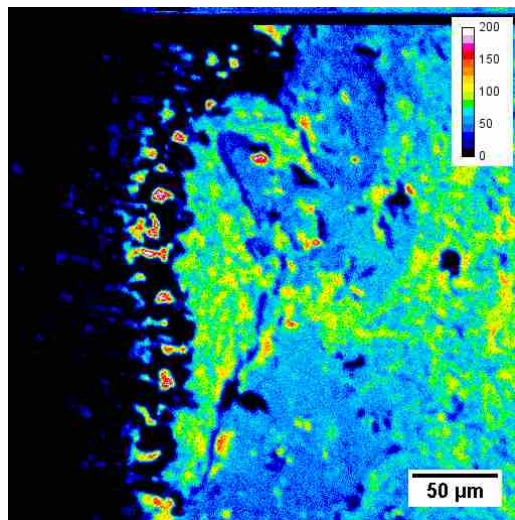
(c) Ta 分布

図3. 2. 1-1 3 SIMS 分析により得られた交互浸漬腐食試験後異材接合材の Ta と Zr との界面近傍における H、Zr 及び Ta 分布 (溶液濃度 : 7mol/L、試験温度 : 室温)



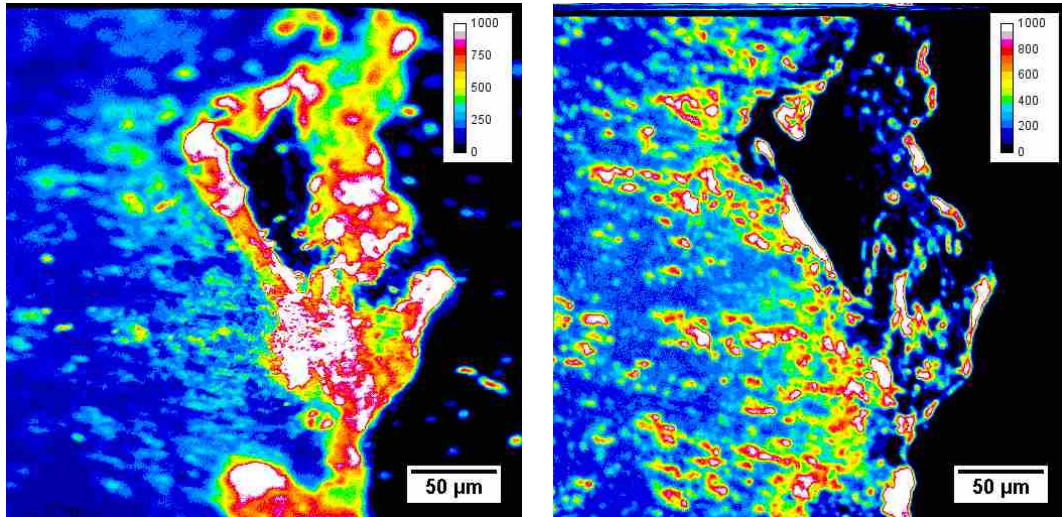
(a) H 分布

(b) Zr 分布



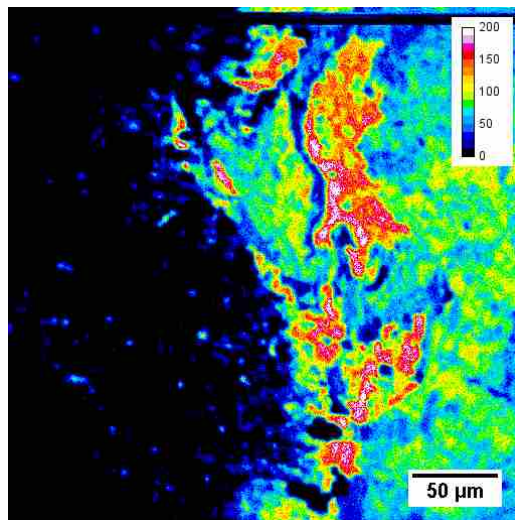
(c) Ta 分布

図3. 2. 1-1 4 SIMS 分析により得られた交互浸漬腐食試験後異材接合材の Ta と Zr との界面近傍における H、Zr 及び Ta 分布 (溶液濃度 : 7mol/L、試験温度 : 50°C)



(a) H 分布

(b) Zr 分布



(c) Ta 分布

図3. 2. 1-1 4 SIMS 分析により得られた交互浸漬腐食試験後異材接合材の Ta と Zr との界面近傍における H、Zr 及び Ta 分布 (溶液濃度 : 7mol/L、試験温度 : 80°C)

3.2.2 機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験

水素を吸収させた Ta 及び実機相当の異材接合材について、機械的特性に及ぼす時効の影響及びその機構を検討するため、大気雰囲気下で熱時効を行った後、引張試験を実施した。また、異材接合材の製造時の爆着により導入されるひずみが熱時効に与える影響を検討するため、33 及び 50%の冷間圧延を施した Ta について大気雰囲気下で熱時効を行った後、引張試験を実施した。さらに、平成 30 年度からの継続検討として 6000 及び 8000 時間の長時間時効を行った純 Ta についても引張試験を行った。

(a) 試験方法

供試材として、純 Ta 圧延板材及び異材接合材は、2 章 2 節 1 項で実施したものと同一のものを使用した。機械的特性評価は供試材を 6×60×1mm（幅×長さ×厚さ）に加工した短冊形試験片を用いた。また、純 Ta については異材接合材の製造時の爆着により導入されるひずみが熱時効に与える影響を検討するため、33 及び 50%の冷間圧延を施した後に短冊試験片の形状に加工した。

試験片の腐食による試料表面形態の変化を検討しないことから、試料表面は #600 までのエメリー紙研磨とし、アセトンにて脱脂洗浄後、水素吸収後熱時効処理を行い、引張試験に供した。図 3. 2. 2-1 及び 2 に短冊試験片の外観写真を示す。

水素吸収処理は電気化学的手法（水素チャージ）で実施した。水素吸収条件は、室温、0.9%NaCl 中、100A/m²で実施し、水素吸収量は電流印加時間を制御することで調整した。目標水素量として、純 Ta については熱時効が考慮されていない過去の Ta の水素ぜい化研究（参 3. 2. 2-1）で延性低下がみられていない 40 及び 100 質量百万分率（mass ppm）とし、平成 30 年度報告書（参 3. 1. 1-1）で報告されている条件と同じにするため、水素チャージ時間は 3 及び 6 時間とした。

また、実機相当の異材接合材は、未チャージ材の降伏点前後で破断が生じる水素量となるチャージ時間を選択した。図 3. 2. 2-3 に異材接合材のチャージ条件検討に使用した種々のチャージ時間後の引張試験により得られた応力-ひずみ線図を示す。図より、チャージ時間を低水素量は 10 分、高水素量は 60 分とした。また、比較として未チャージの純 Ta 及び異材接合材についても熱時効及び引張試験を実施した。

異材接合材及び冷間圧延材の熱時効は、電気炉を用い大気中にて 24、168、1000 及び 2000 時間実施した。表 3. 2. 2-1 に本試験研究にて実施した熱時効条件を、平成 30 年度から継続実施した長時間熱時効条件とともに示す。

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 0.5mm/sec（ひずみ速度：8.33×10⁻⁴/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 等により観察した。

表 3. 2. 2-1 熱時効条件

(a) 冷間圧延材の熱時効条件

試験雰囲気	大気
熱時効時間 (hr)	24、168、1000 及び 2000
熱時効温度 (°C)	80、200 及び 300

(b) 異材接合材の熱時効条件

試験雰囲気	大気
熱時効時間 (hr)	24、168、1000 及び 2000
熱時効温度 (°C)	80、200 及び 300

(c) 長時間熱時効材の熱時効条件 (平成 30 年度実施条件を含む)

試験雰囲気	大気
熱時効時間 (hr)	24、168、1000、2000、4000、 6000 及び 8000
熱時効温度 (°C)	80、200 及び 300



図 3. 2. 2-1 純 Ta 圧延材短冊試験片の外観

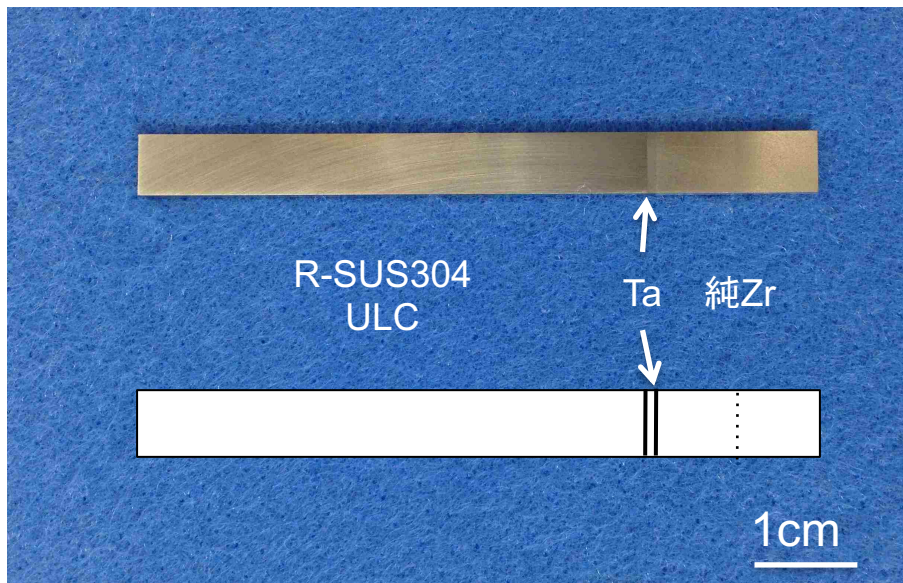


図 3. 2. 2-2 異材接合材短冊試験片の外観

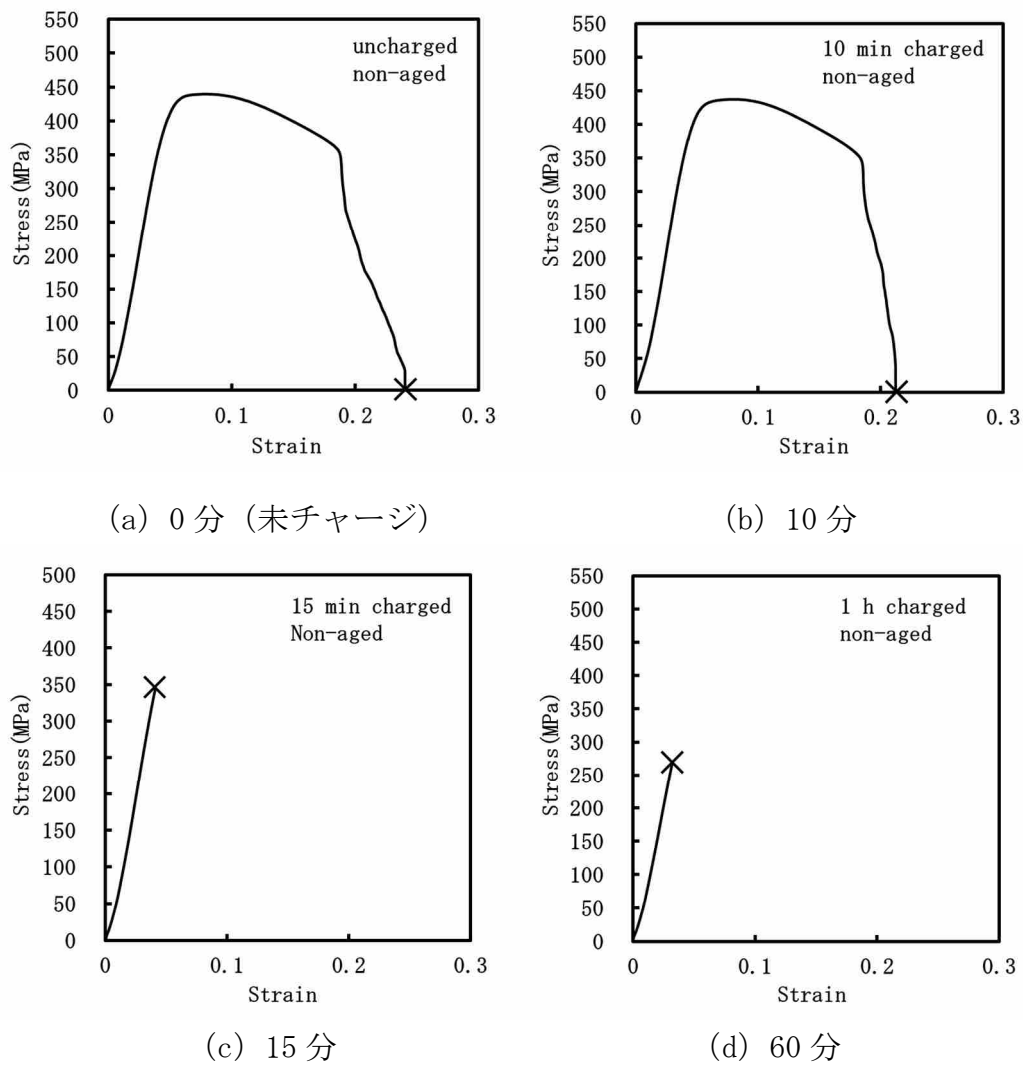


図3. 2. 2-3 種々の時間での水素チャージ直後に行った引張試験により得られた異材接合材の応力-ひずみ線図 (水素チャージ時間：0、10、15及び60分)

(b) 試験結果

図3. 2. 2-4から12に33%冷間圧延材、図3. 2. 2-13から21に50%冷間圧延材の熱時効後引張試験により得られた応力-ひずみ線図を示す。

3及び6時間水素チャージ後及び水素チャージをせずに大気中で時効した試料は168時間までの熱時効では応力-ひずみ線図に顕著な変化はみられなかった。一方、1000時間以上の熱時効で最大引張強度の増加がみられた。特に3及び6時間水素チャージ後に300℃で1000時間以上の熱時効を行った試料は破断応力の増加もみられ延性の低下が示唆された。一方で応力-ひずみ線図の熱時効による変化に水素チャージ時間の明確な影響はみられなかった。

断面収縮率および側面き裂発生状況の熱時効影響の検討を目的とした、引張試験後の33%冷間圧延材の破断面及び側面SEM観察写真を図3. 2. 2-22から57に示す。

水素チャージをせずに熱時効を行った試料ではいずれの試験条件においても破断面は大きく絞れており、またディンプルが観察されたことから延性破断していると考えられる。一方、3及び6時間の水素チャージを行った後に熱時効を行った試料では、200℃以上の熱時効により24時間後から側面にき裂が観察されるとともに、破断面においてもぜい性的な破面が観察され絞り量も水素チャージ無しと比較して小さかった。側面き裂の発生は1000時間以上の熱時効で顕著となり、き裂の長さや深さが増加する傾向にあった。

図3. 2. 2-58から60に熱時効を行った冷間圧延材の引張試験後の破断面より評価した断面収縮率と時間の関係を示す。6時間水素チャージ材は、熱時効時間の増加とともに断面収縮率の減少、即ち延性低下が示された。

以上の結果より、降伏強度や破断伸びに冷間圧延の影響はみられなかったが、延性指標の一つである断面収縮率は熱時効時間とともに減少する傾向が示されたことから、水素を吸収した異材接合継手の熱時効による延性低下評価に使用可能であると考えられる。

図3. 2. 2-61から69に異材接合材の熱時効後引張試験により得られた応力-ひずみ線図を示す。1時間水素チャージした熱時効材及び各種未時効材については、参考値として、3章2節1項の水素量評価法で測定した、引張試験後試料から精密切断機で切り出したTa部の水素濃度 (D_H) をともに示す。

図3. 2. 2-64から66より、10分間水素チャージした後に時効を行った試料はおおよそ、応力-ひずみ線図に未チャージ材(図3. 2. 2-61から63)と比較して明確な変化はみられず、水素吸収後の熱時効によるぜい化はみられなかった。また、図3. 2. 70に示すように破断はZr部において延性的に破断していた。

1時間水素チャージした後に時効を行った場合、300℃熱時効を除きTa/Zr界面で降伏を伴わず、弾性限以下の変形量でぜい性破壊した。一方、300℃の熱

時効では 1000 h 以上の時効時間において、図 3. 2. 2-7 1 示すように水素未チャージ無時効の試料と同様の Zr でのくびれを伴う延性的な破断が確認された。これらの試料では、図 3. 2. 2-6 9 より未時効材より Ta 部の水素量が少なかった。3 章 2 節 1 項で実施した異材接合材の水素放出挙動（図 3. 2. 1-4 から 6）より、300℃で異材接合材の Ta に吸収されている水素が SUS304 から放出される可能性が示唆されている。従って、本試験条件でみられた延性破断は 300℃時効により異材接合材中の水素が SUS304 から放出されたことが原因として考えられる。

ここで、比較として実施した 60 分間の水素チャージ後に 25℃で 2000 時間熱時効した異材接合材の引張試験より得られた応力ひずみ線図及び試験後の試料外観を図 3. 2. 2-7 2 に示す。この結果より、25℃で 2000 時間時効した異材接合材は降伏点近傍で破断するとともに、その破断形態は Ta/Zr 界面でのぜい性的破断であった。この異材接合材の Ta 部の水素濃度を 3 章 2 節 1 項で実施した方法で測定した結果、この試料における Ta 部の水素量は約 25.9 mass ppm であり、1 時間チャージ直後の試料（図 3. 2. 2-6 7、約 36.8 mass ppm）と比較し少ないものの延性は変化しなかった。以上の結果より、25℃の大気中において、異材接合材に吸収された水素が、Ta/Zr 界面でのぜい性破壊から Zr 部での延性破壊に遷移する水素量に達するまで水素が Zr 中を拡散して低下する機構を仮定すると、Zr 水素化物中における水素の拡散速度は極めて小さい（参 3. 2. 2-2）ため、極めて長い時間がかかると予測される。

図 3. 2. 2-7 3 から 7 5 に長時間熱時効影響を目的とし、80、200 及び 300℃にて 6000 及び 8000 時間の熱時効を行った純 Ta 圧延板材の引張試験により得られた応力-ひずみ線図を、平成 2 9 及び 3 0 年度で得られた 4000 時間までの熱時効を行った試料の結果とともに示す。

図 3. 2. 2-7 3 から 7 5 より、80 及び 200℃熱時効では明確な応力-ひずみ線図の変化はみられなかったが、300℃時効では 6000 時間以上の熱時効により破断伸びの減少がみられた。

図 3. 2. 2-7 6 から 9 3 に 80、200 及び 300℃で 6000 及び 8000 時間の熱時効を行った純 Ta 圧延材の引張試験後の破断面 SEM 写真を示す。破断面はぜい性破面を呈し、また側面にはき裂が観察され、延性低下が示唆された。

図 3. 2. 2-9 4 から 9 6 に 80、200 及び 300℃にて 6000 及び 8000 時間の熱時効を行った純 Ta 圧延板材の引張試験後の破断面より評価した断面収縮率を、平成 2 9 及び 3 0 年度で得られた 4000 時間までの熱時効を行った試料断面収縮率の結果とともに、その熱時効時間影響を示す。図より、熱時効により断面収縮率が時間とともに減少する事が示された。以上の結果は、異材接合材の Ta 部の水素ぜい化評価に断面収縮率が適用可能と考えられる。

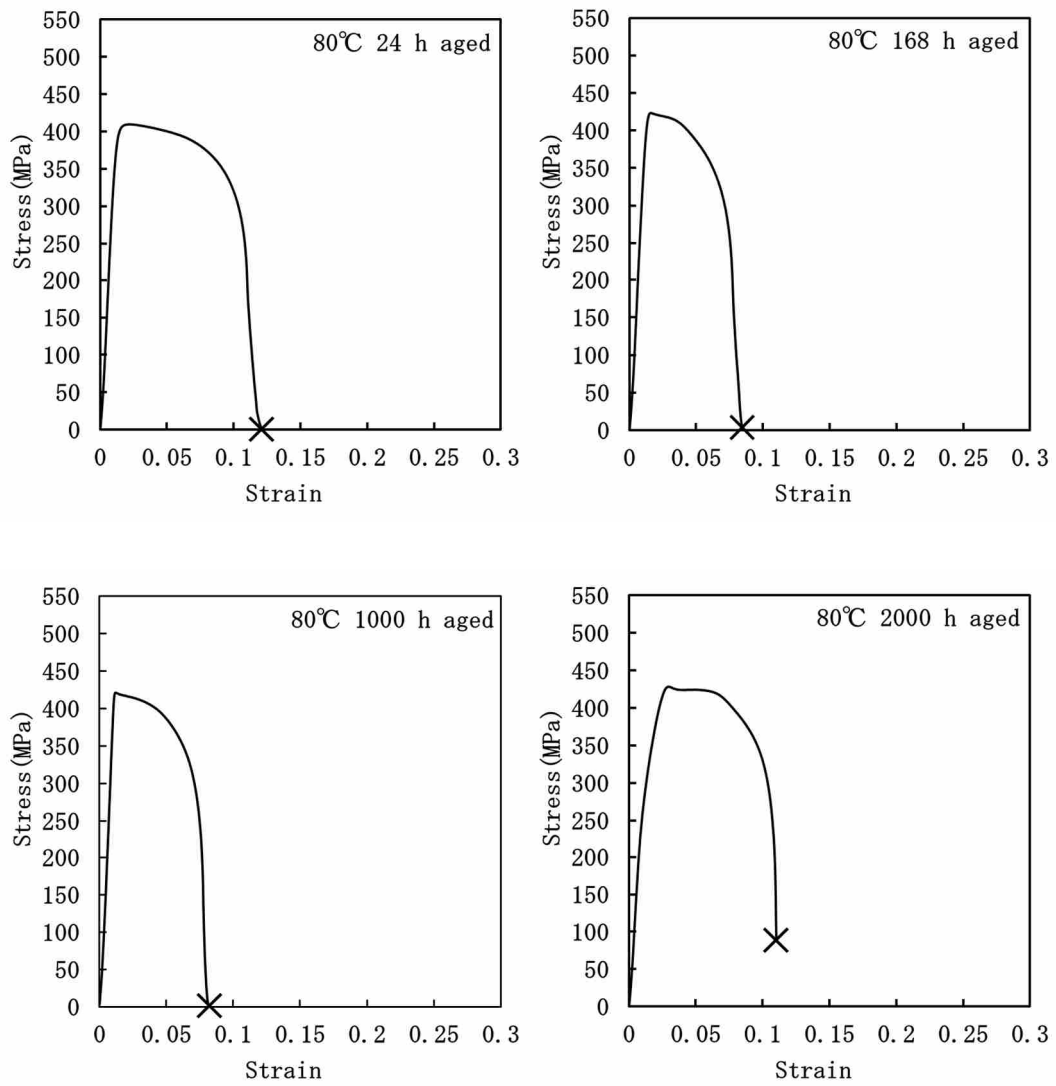


図3. 2. 2-4 80°Cで時効した未チャージの33%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

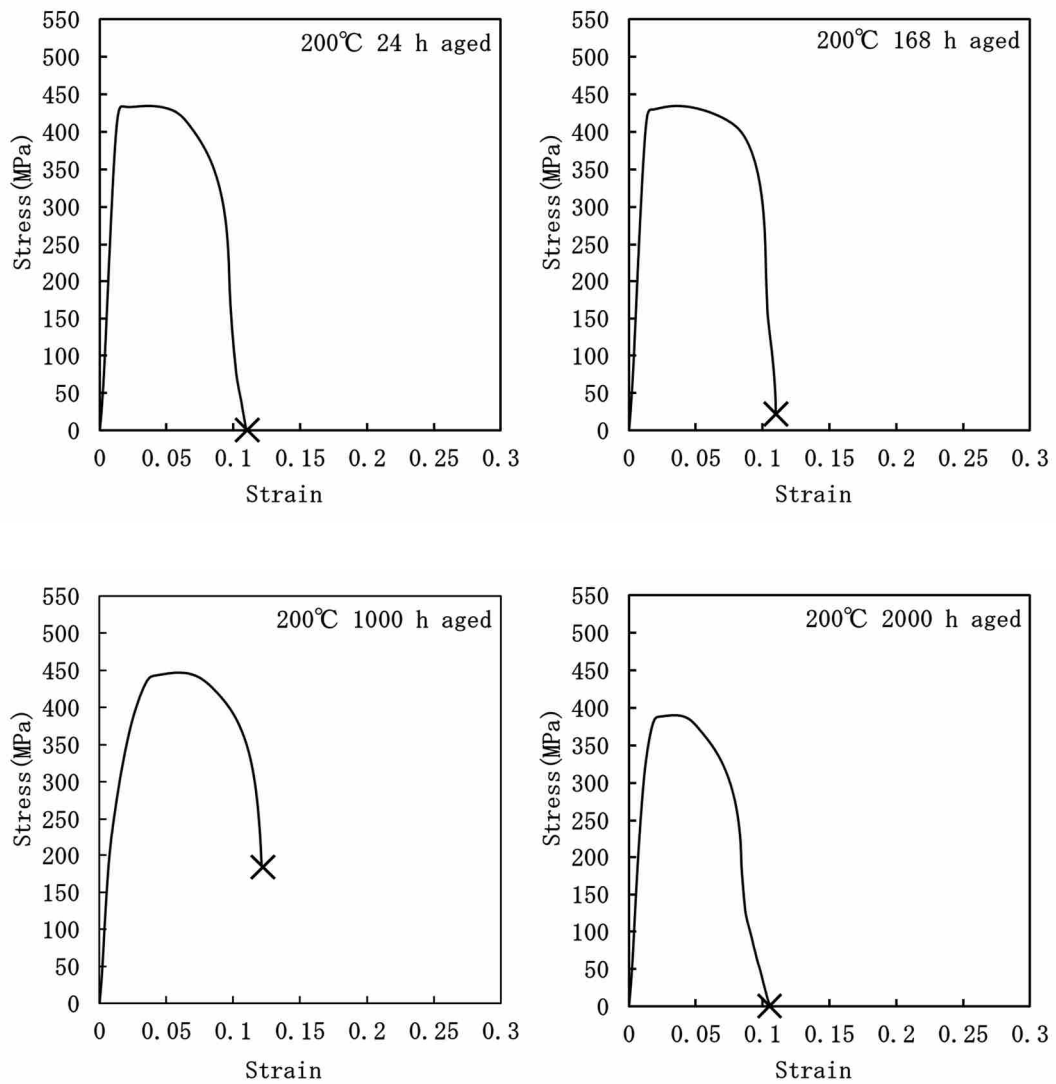


図3. 2. 2-5 200°Cで時効した未チャージの33%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

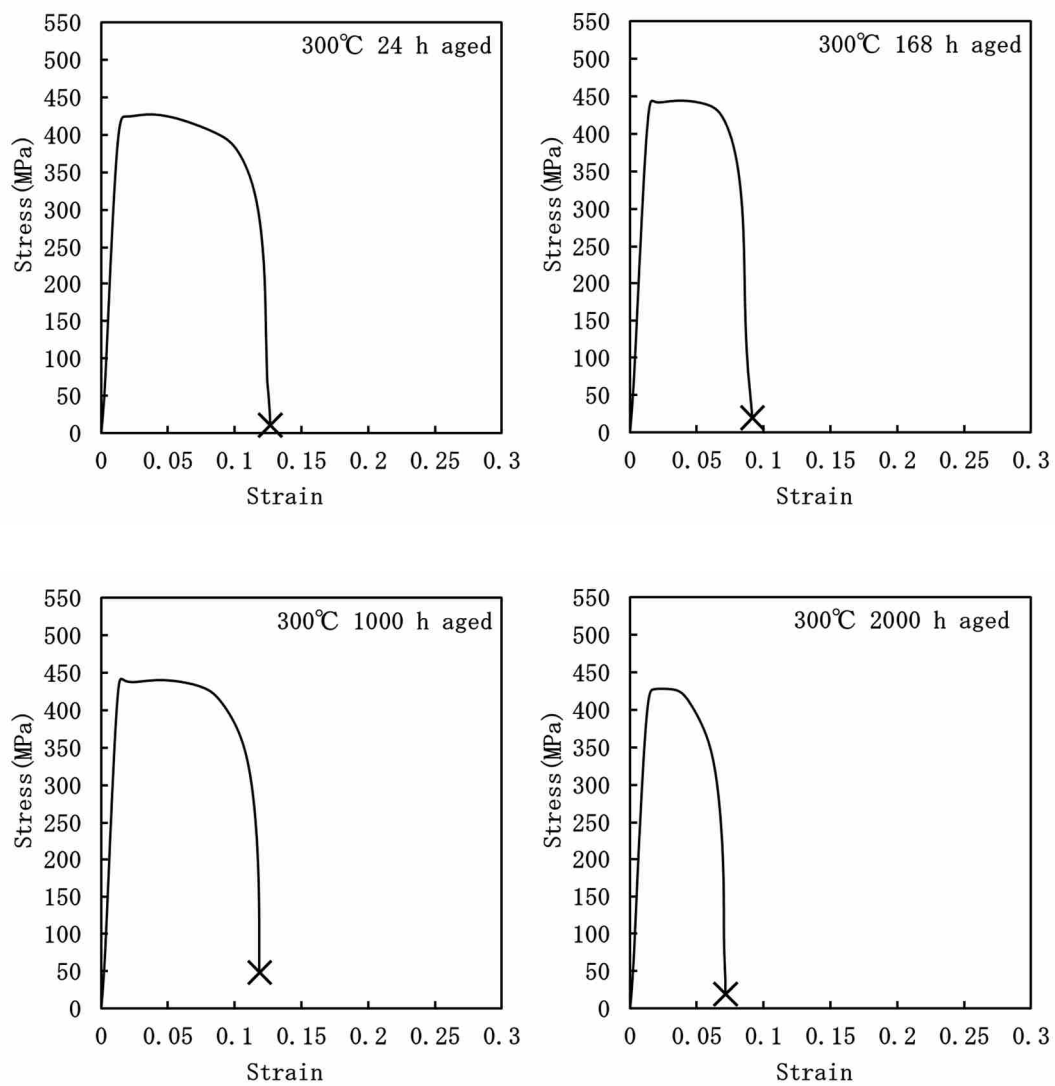


図3. 2. 2-6 300°Cで時効した未チャージの33%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

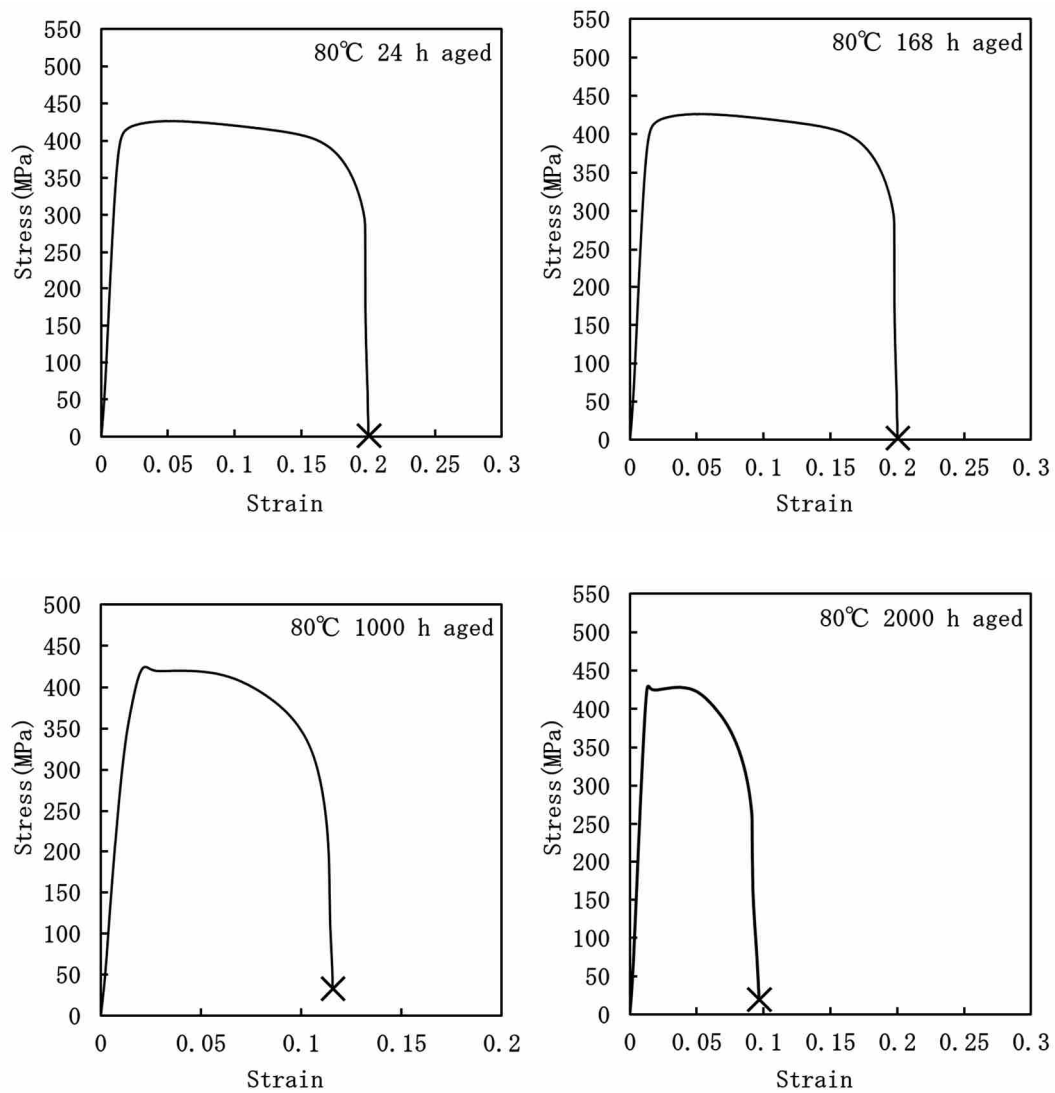


図3. 2. 2-7 80°Cで時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

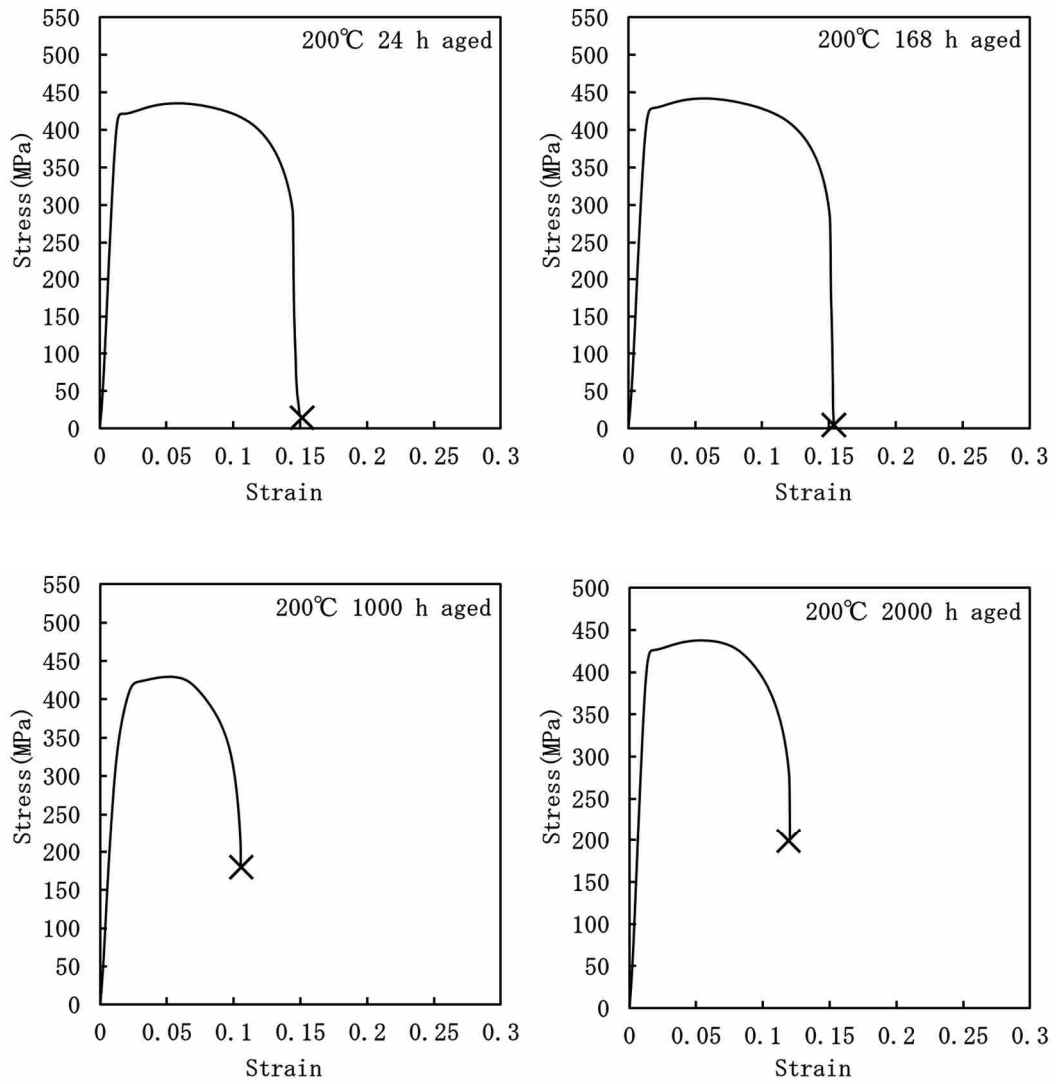


図3. 2. 2-8 200°C時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

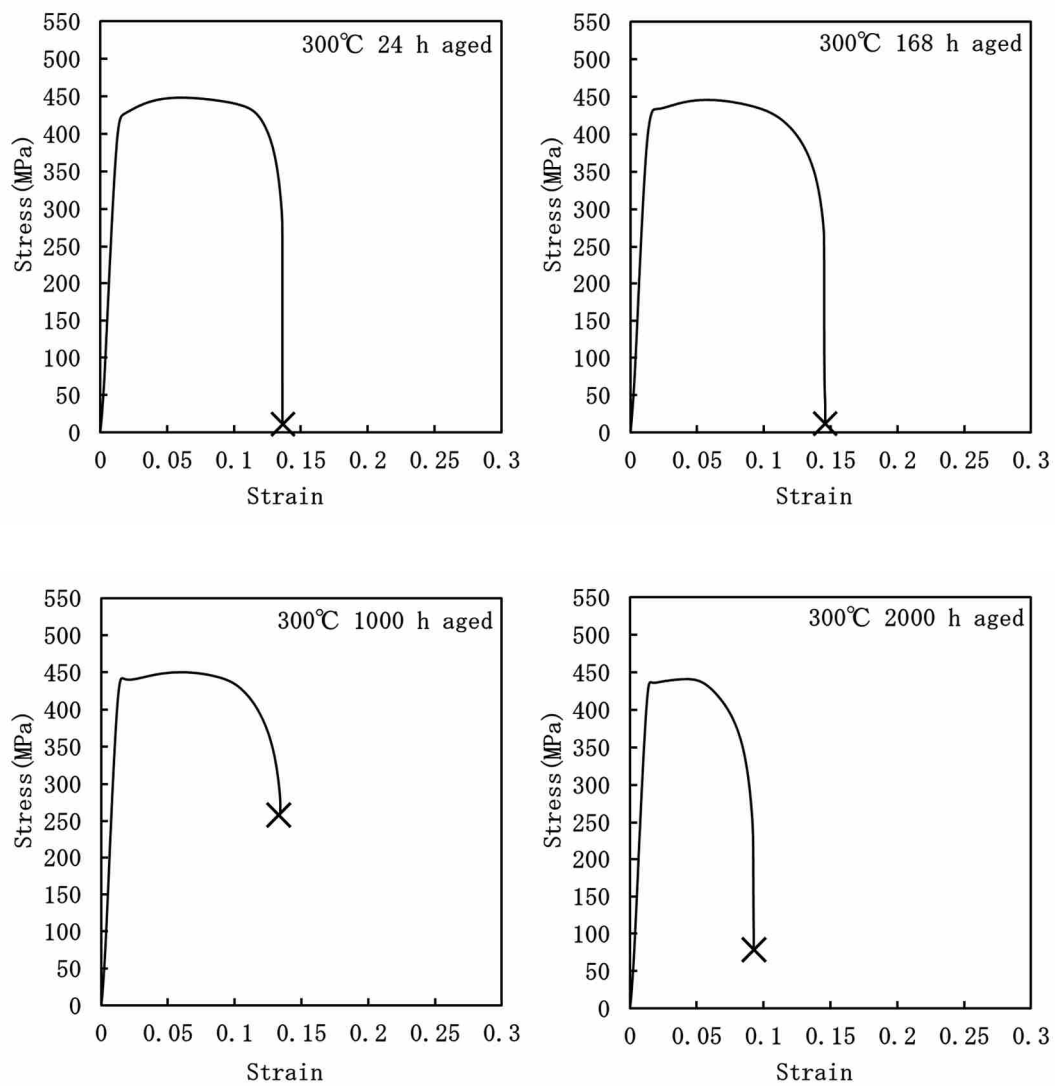


図3. 2. 2-9 300°C時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

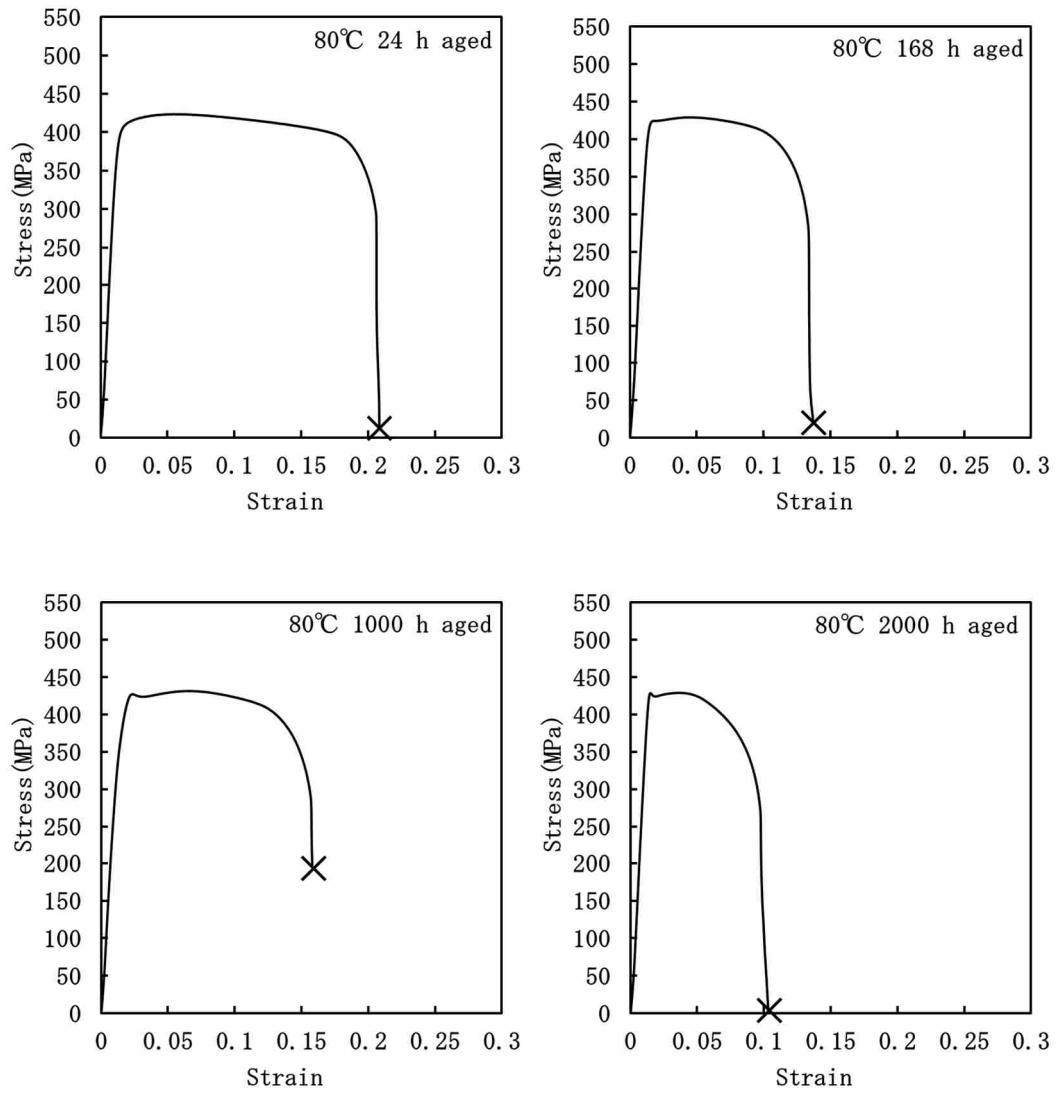


図3. 2. 2-10 80°C時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

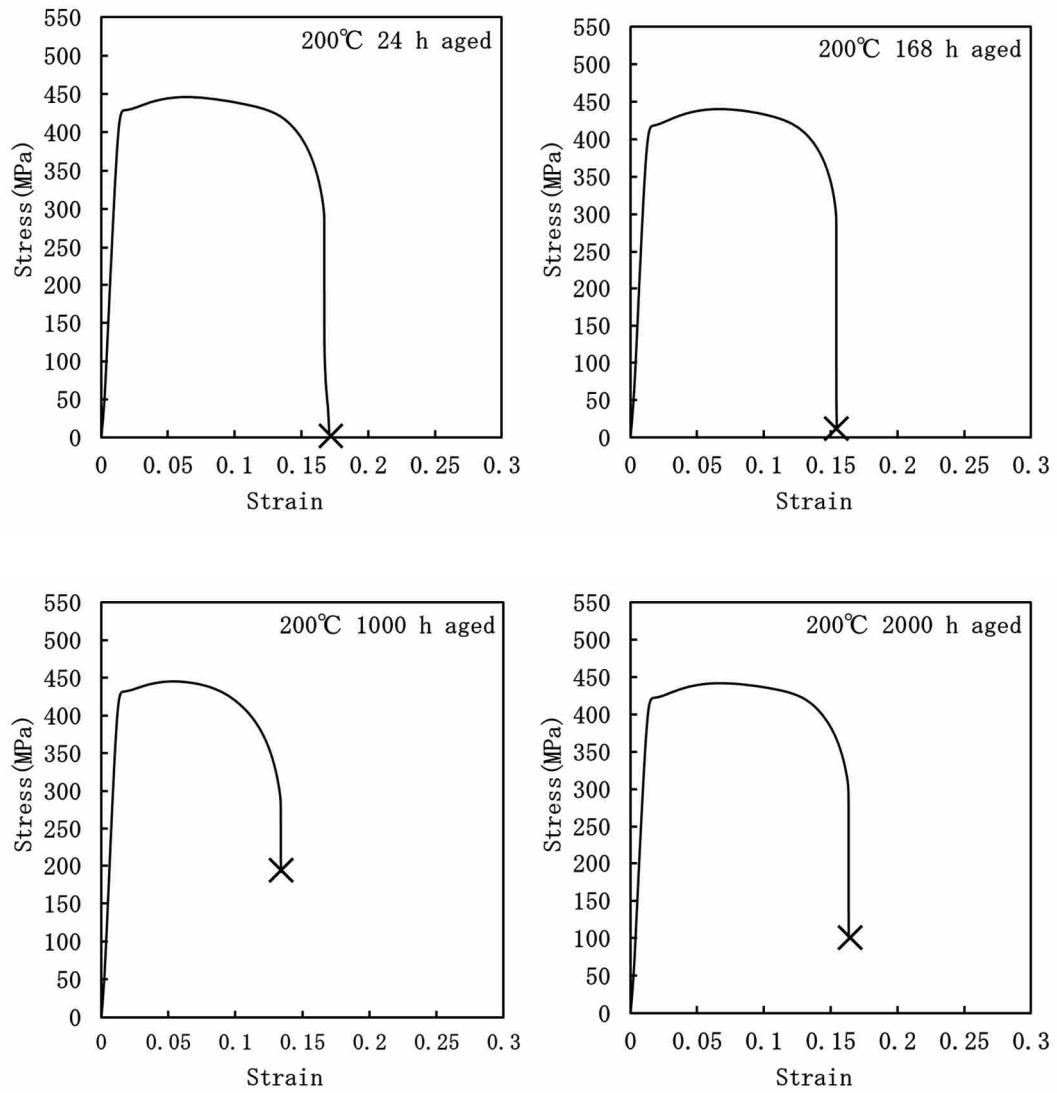


図3. 2. 2-1 1 200°C時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

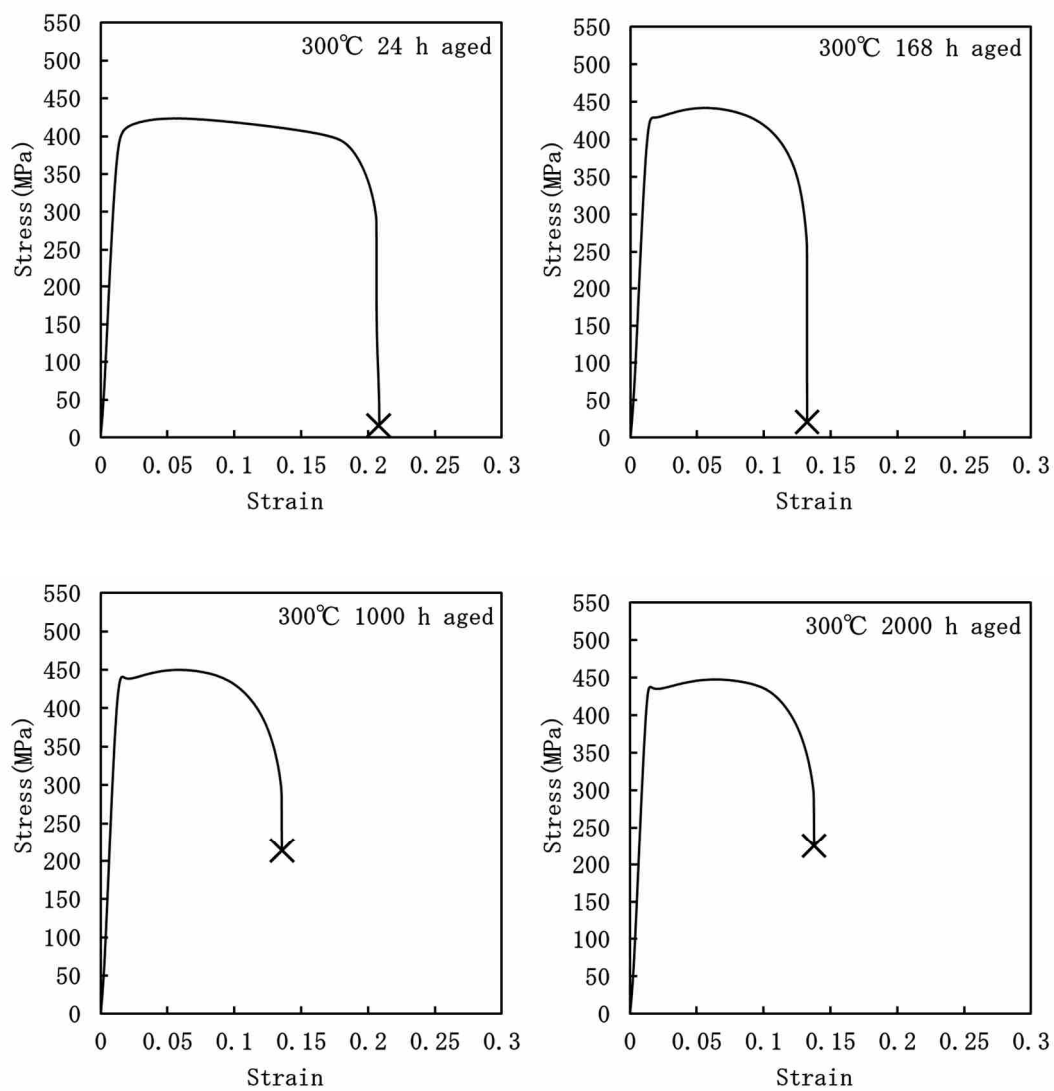


図3. 2. 2-1 2 300°C時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

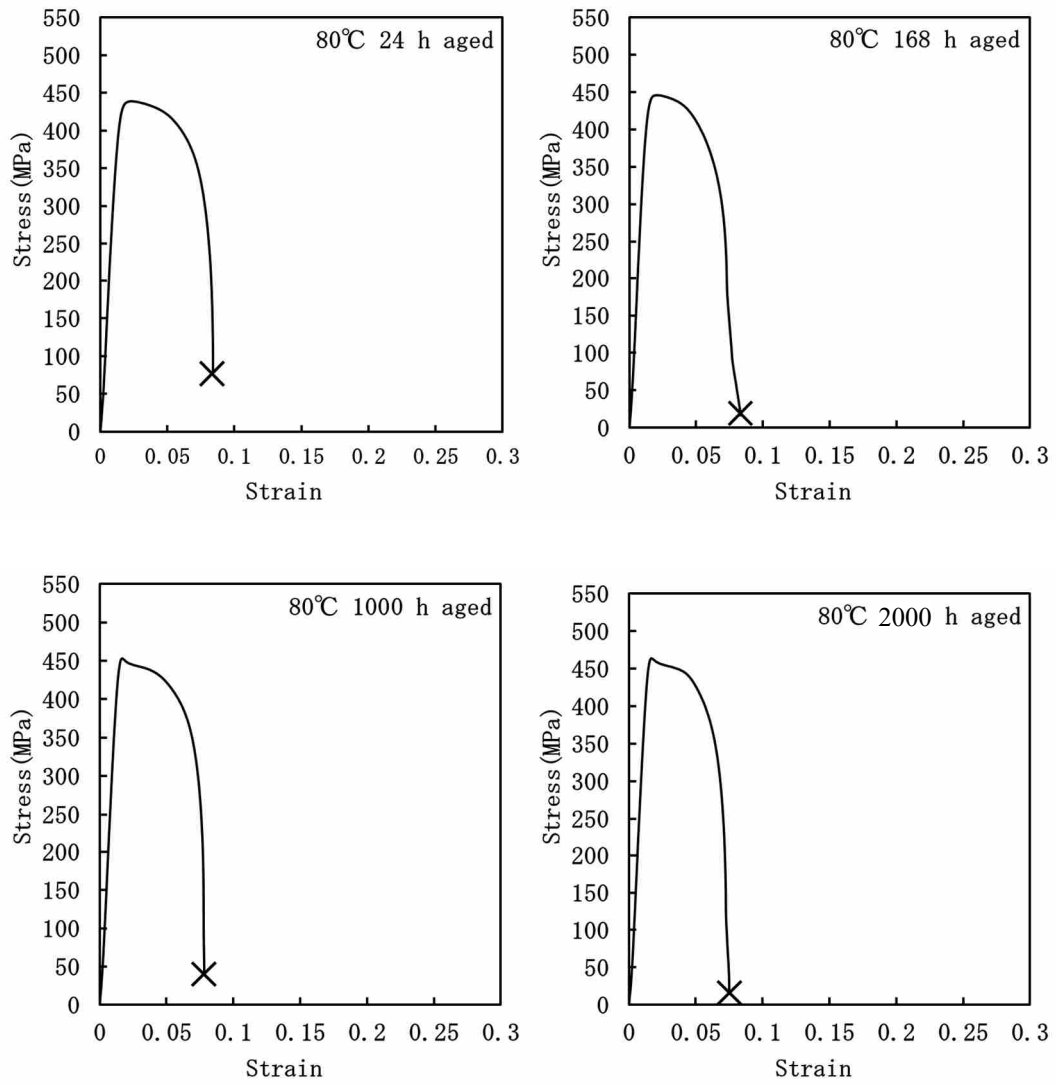


図3. 2. 2-1 3 80°Cで時効した未チャージの50%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

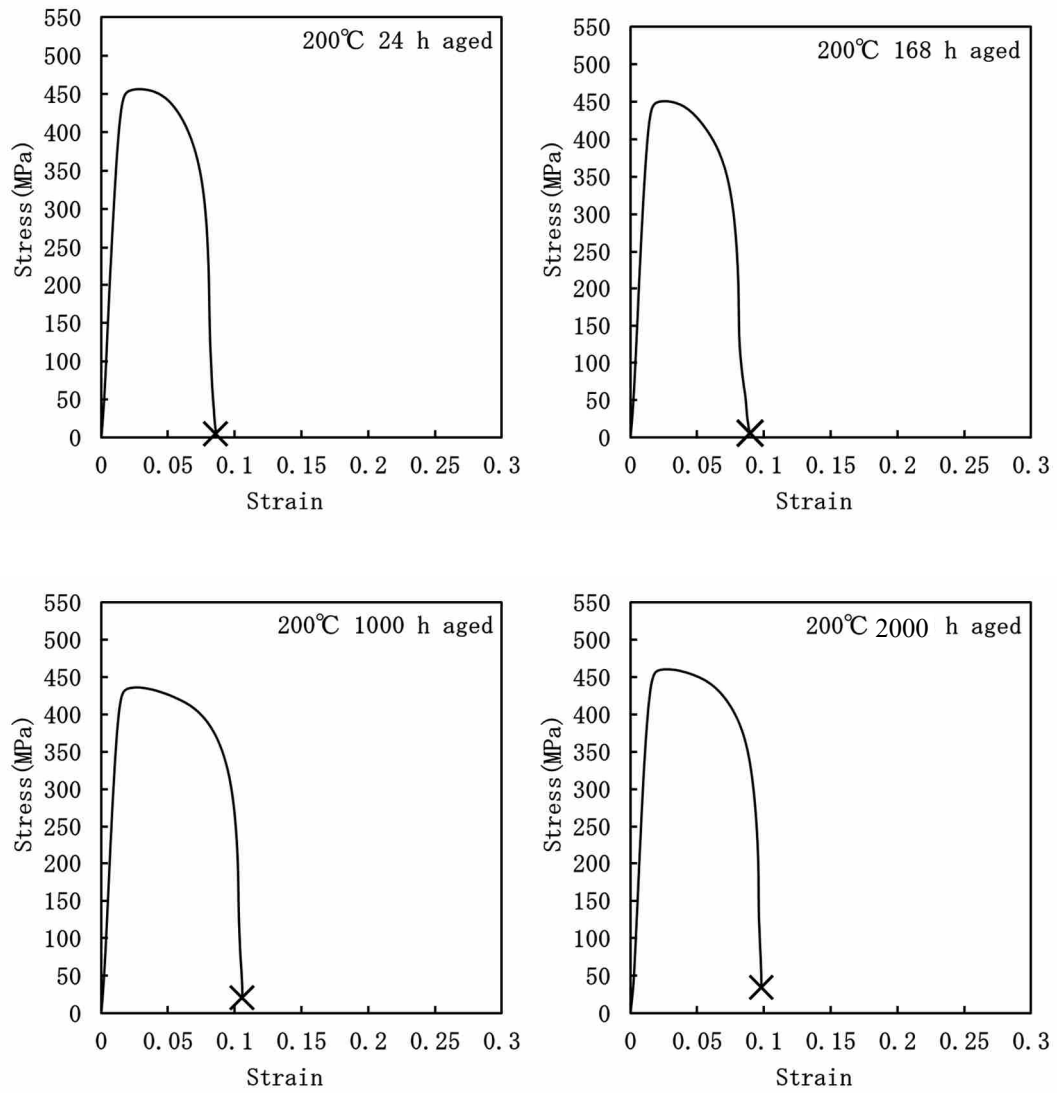


図3. 2. 2-1 4 200°C時効した未チャージの50%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

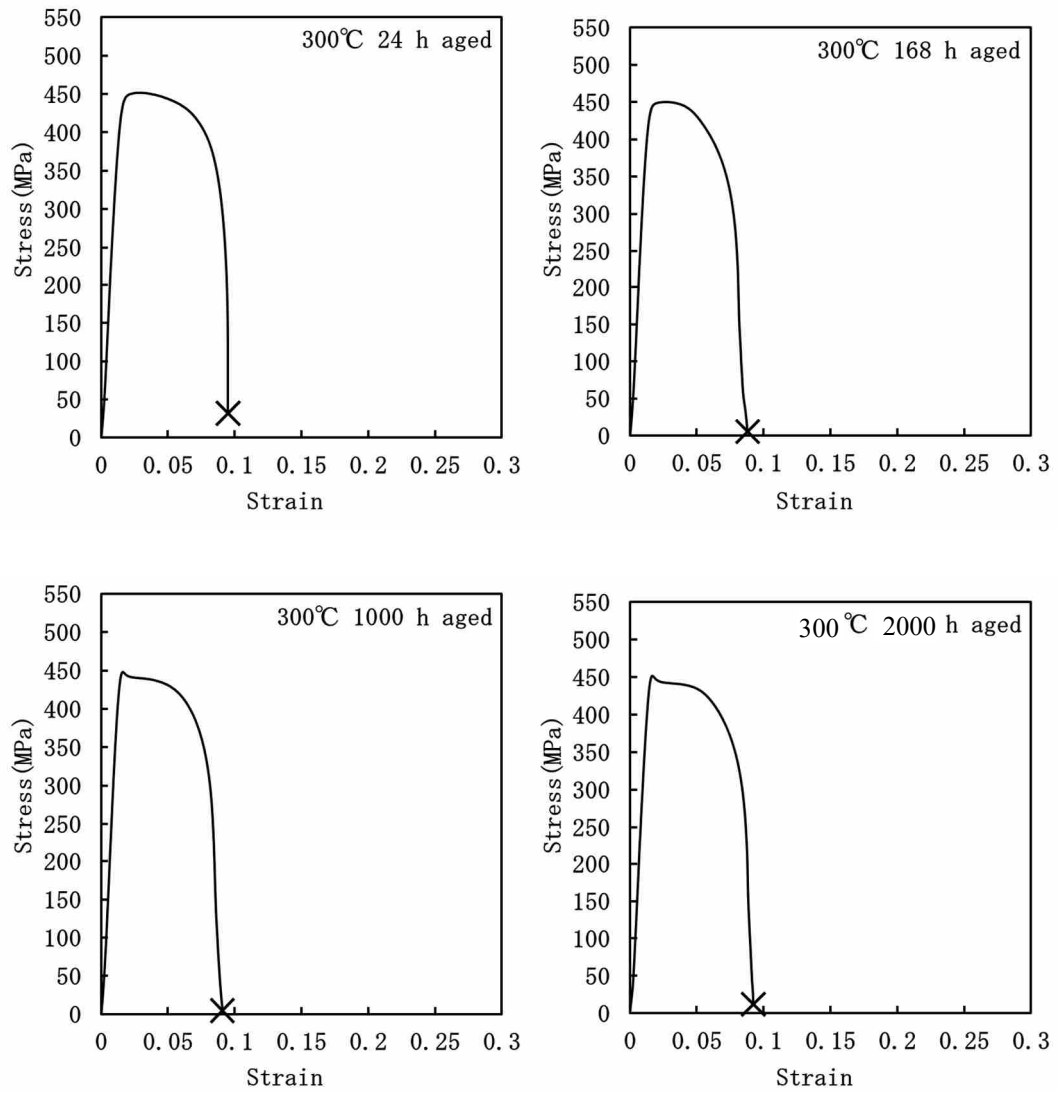


図3. 2. 2-1 5 300°C時効した未チャージの50%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

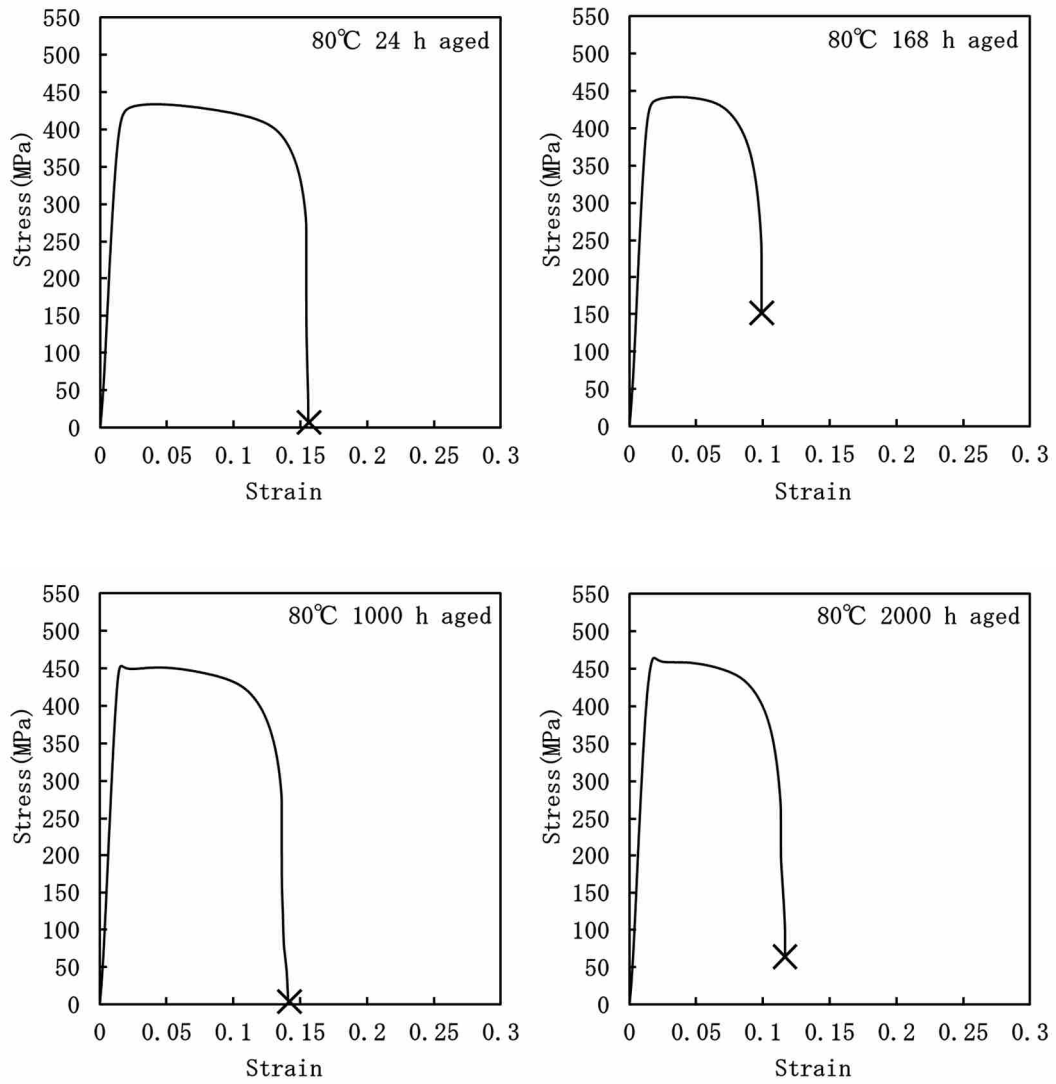


図3. 2. 2-1 6 80°Cで時効した3時間チャージ材の50%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

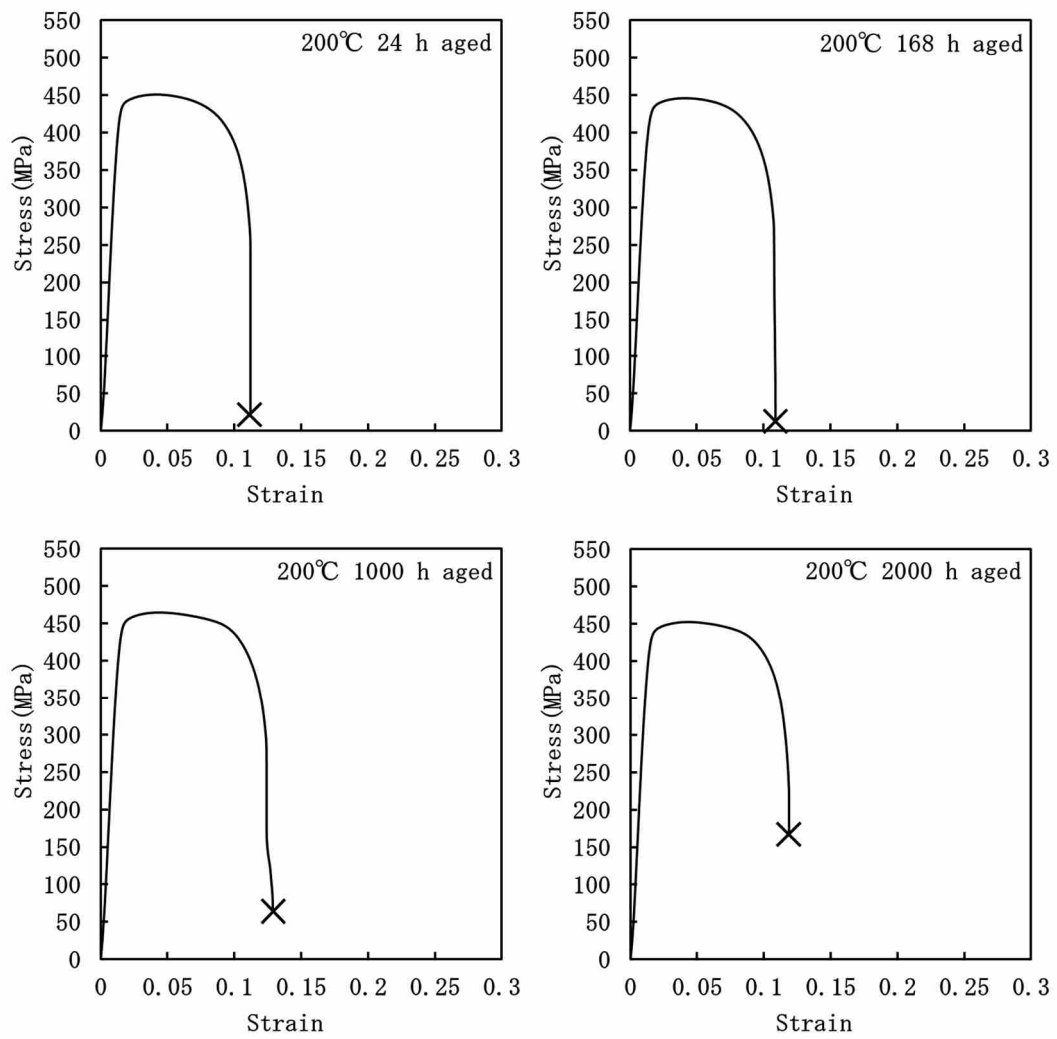


図3. 2. 2-1 7 200°C時効した3時間チャージ材の50%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

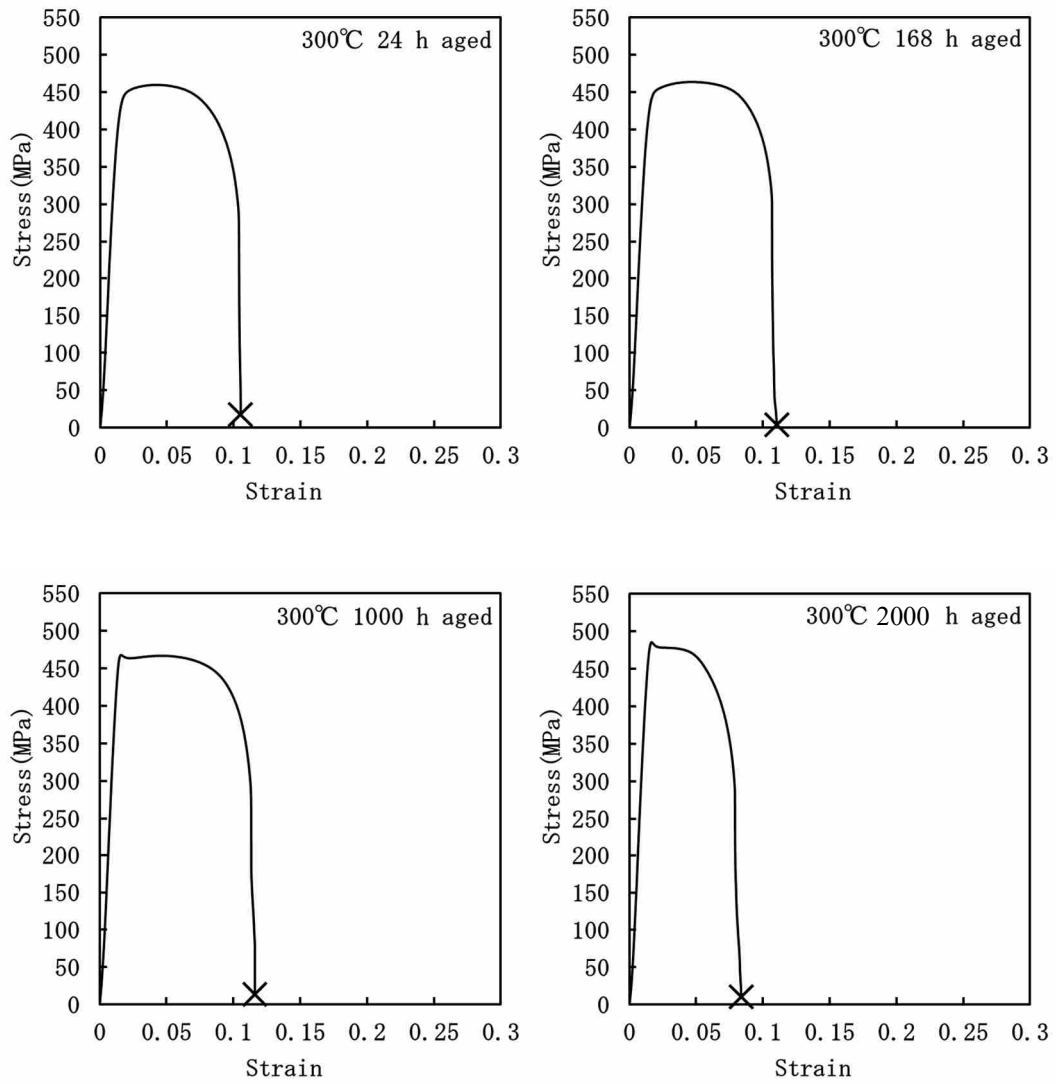


図3. 2. 2-1 8 300°C時効した3時間チャージ材の50%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

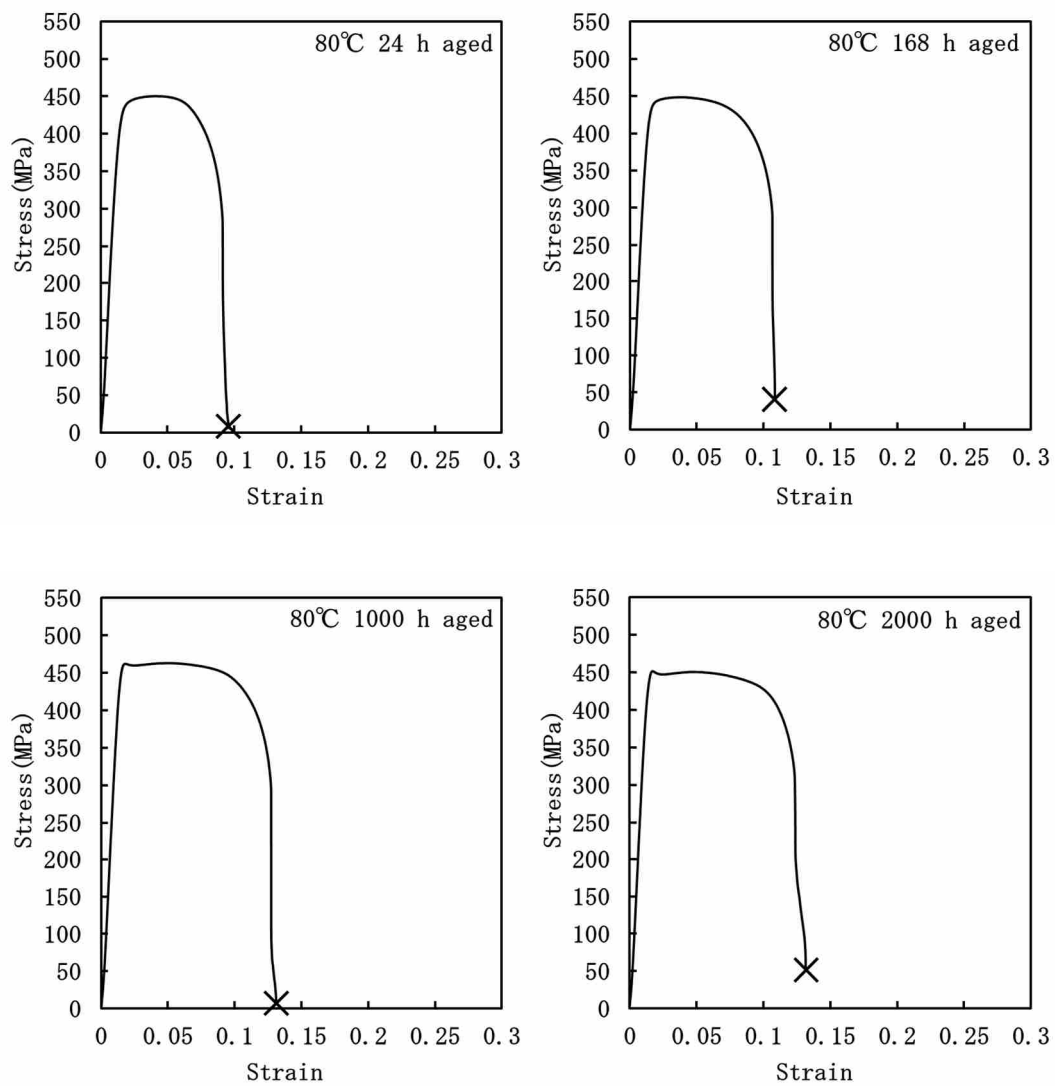


図3. 2. 2-1 9 80°Cで時効した6時間チャージの50%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

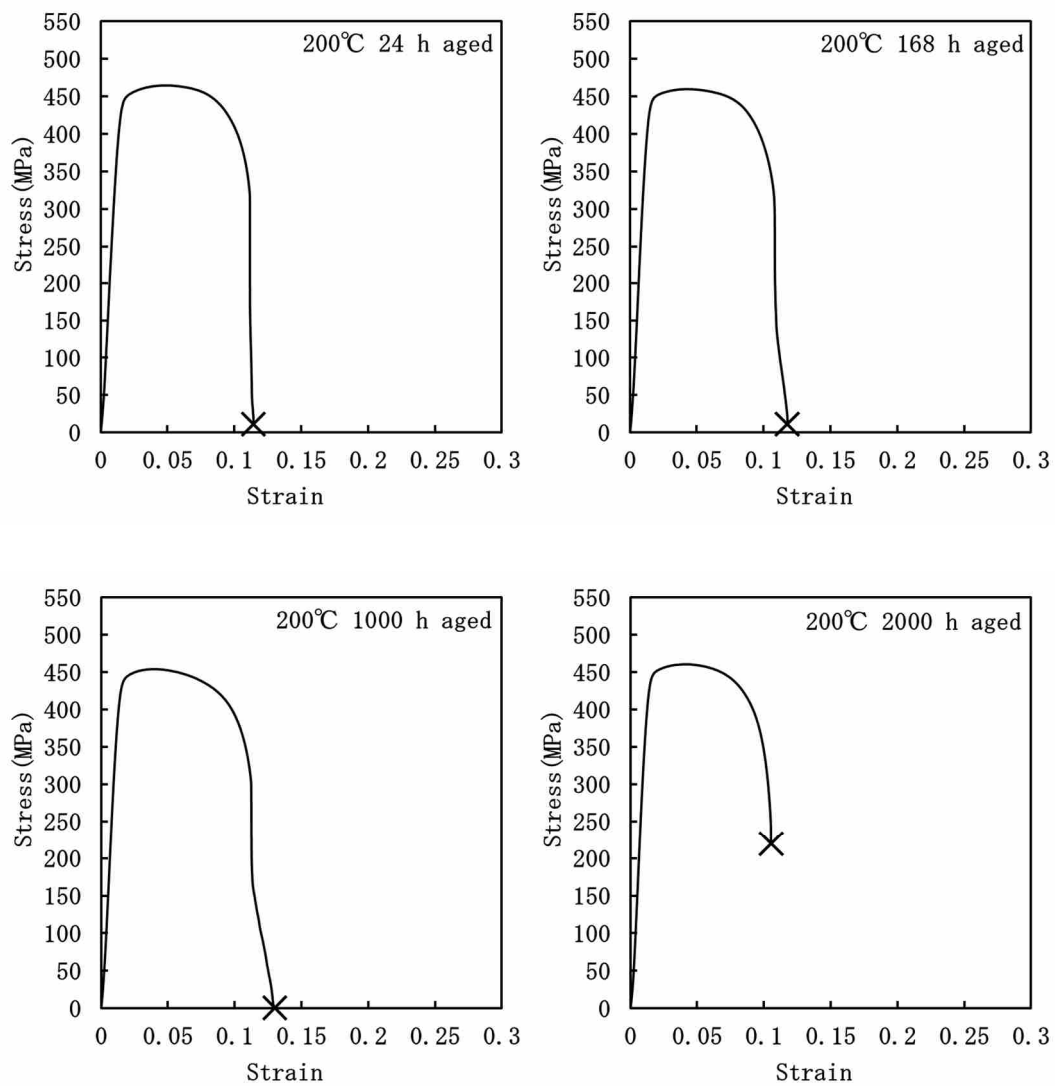


図3. 2. 2-20 200°C時効した6時間チャージの50%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

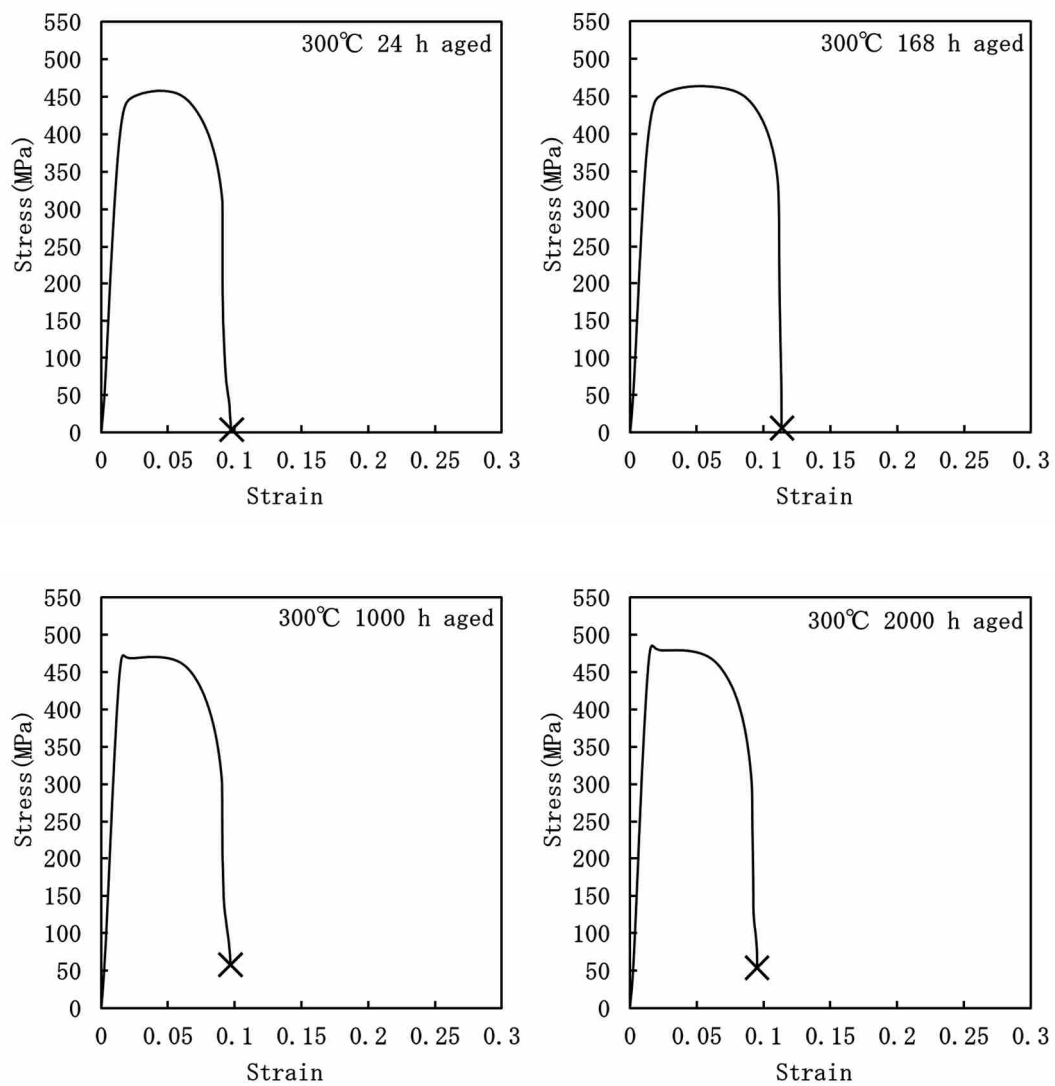


図3. 2. 2-2 1 300°C時効した6時間チャージの50%冷間圧延材の応力-ひずみ曲線

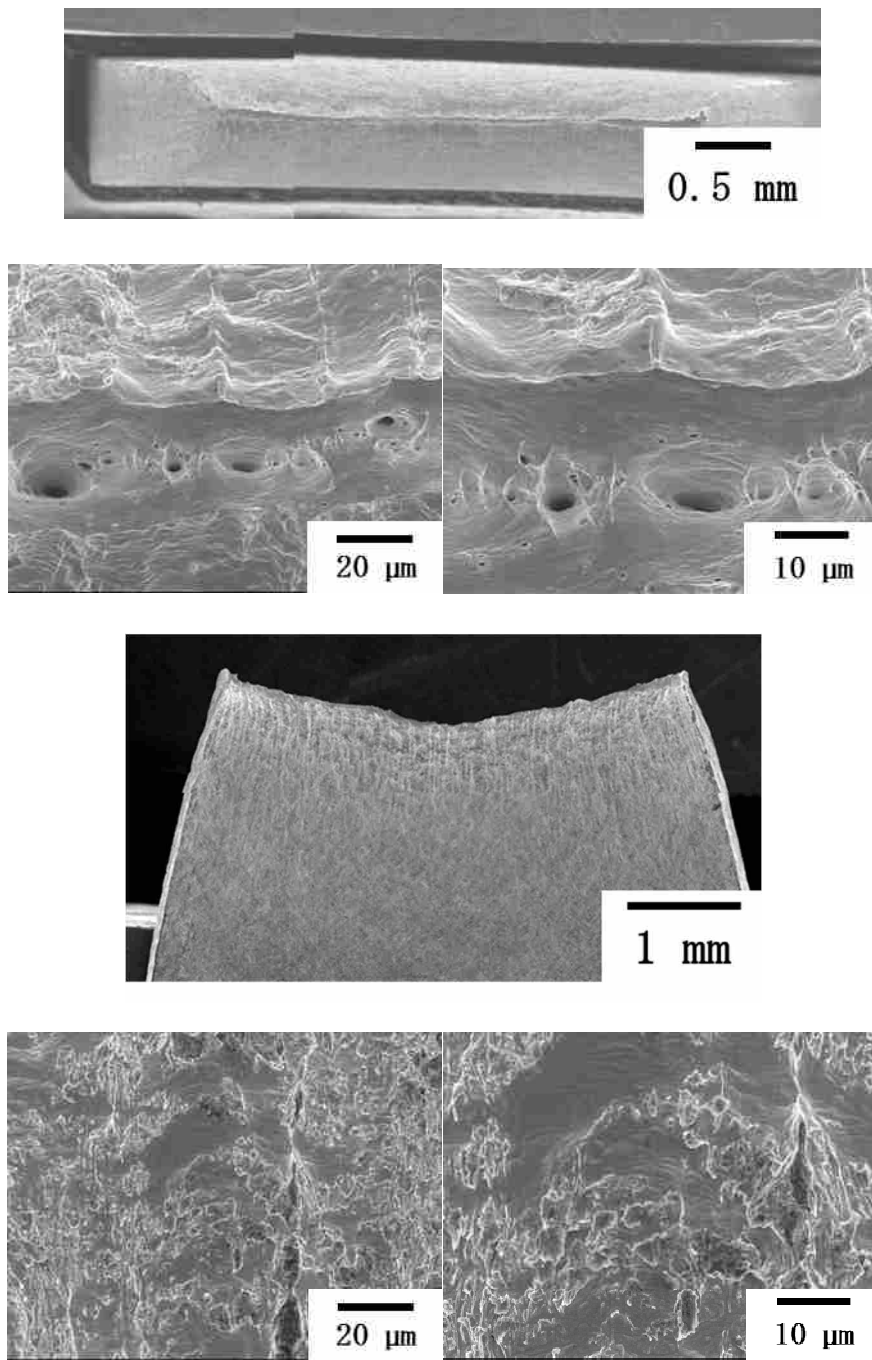


図3. 2. 2-2 2 80℃で24時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

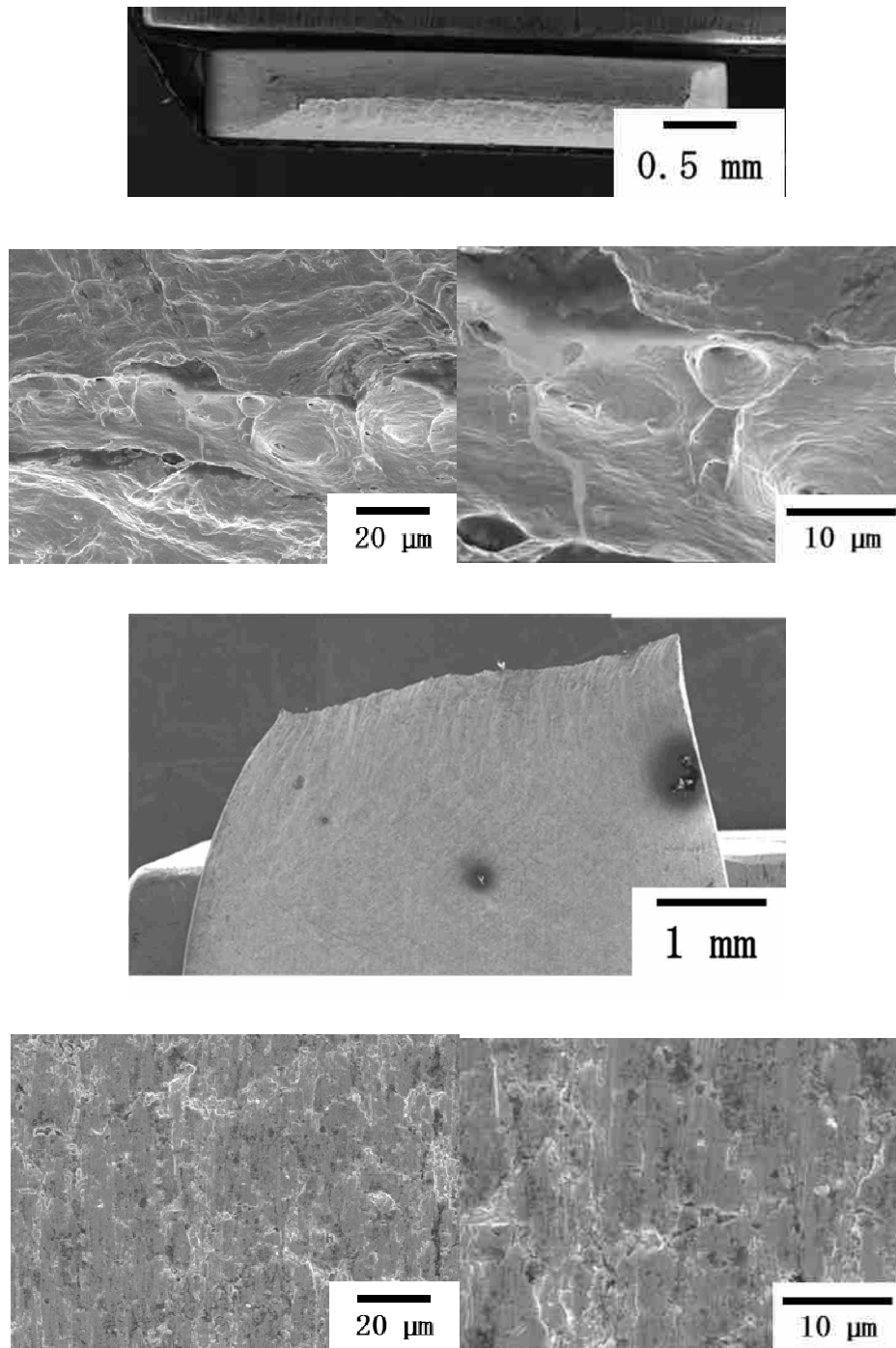


図3. 2. 2-2 3 80°Cで168時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

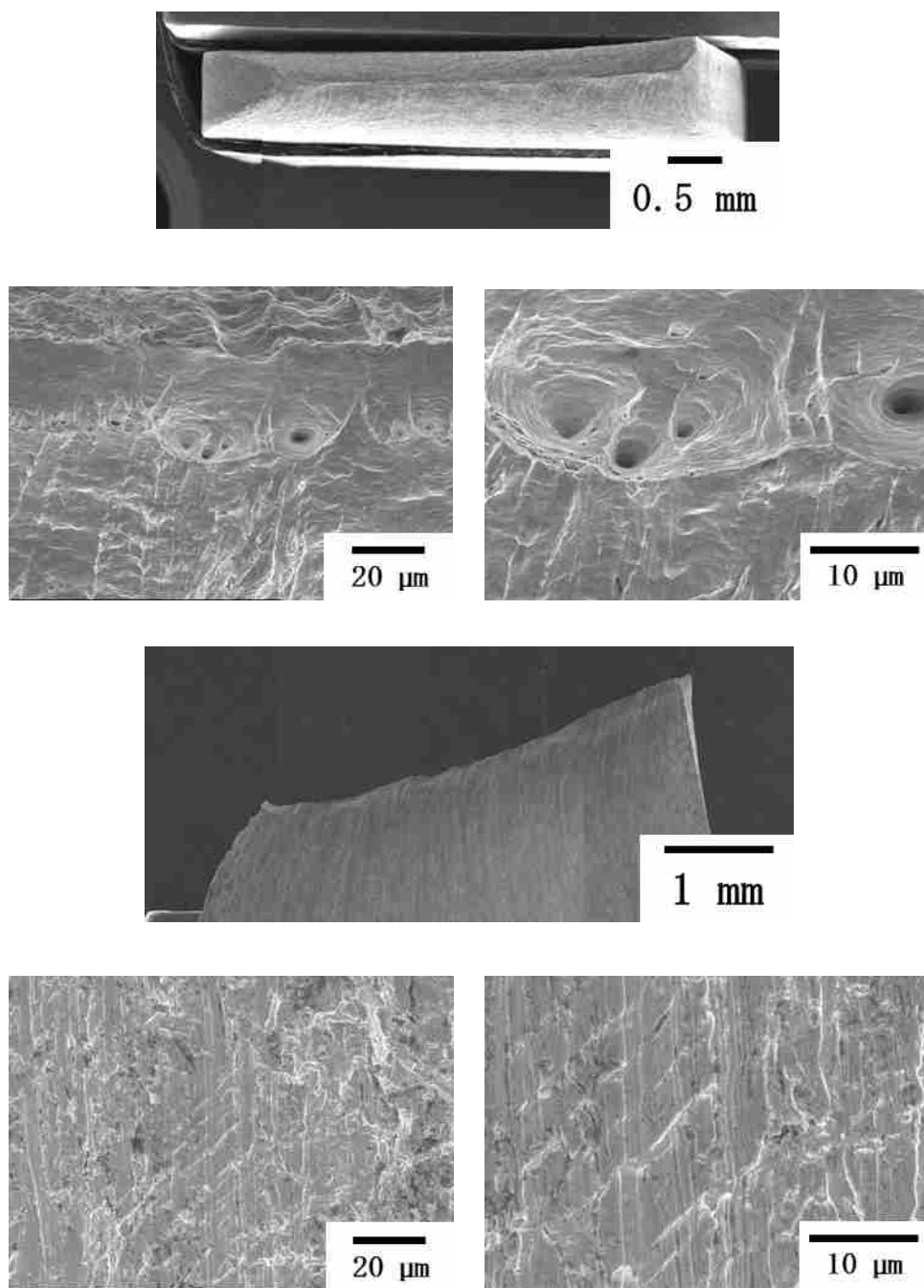


図3. 2. 2-2 4 80°Cで1000時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

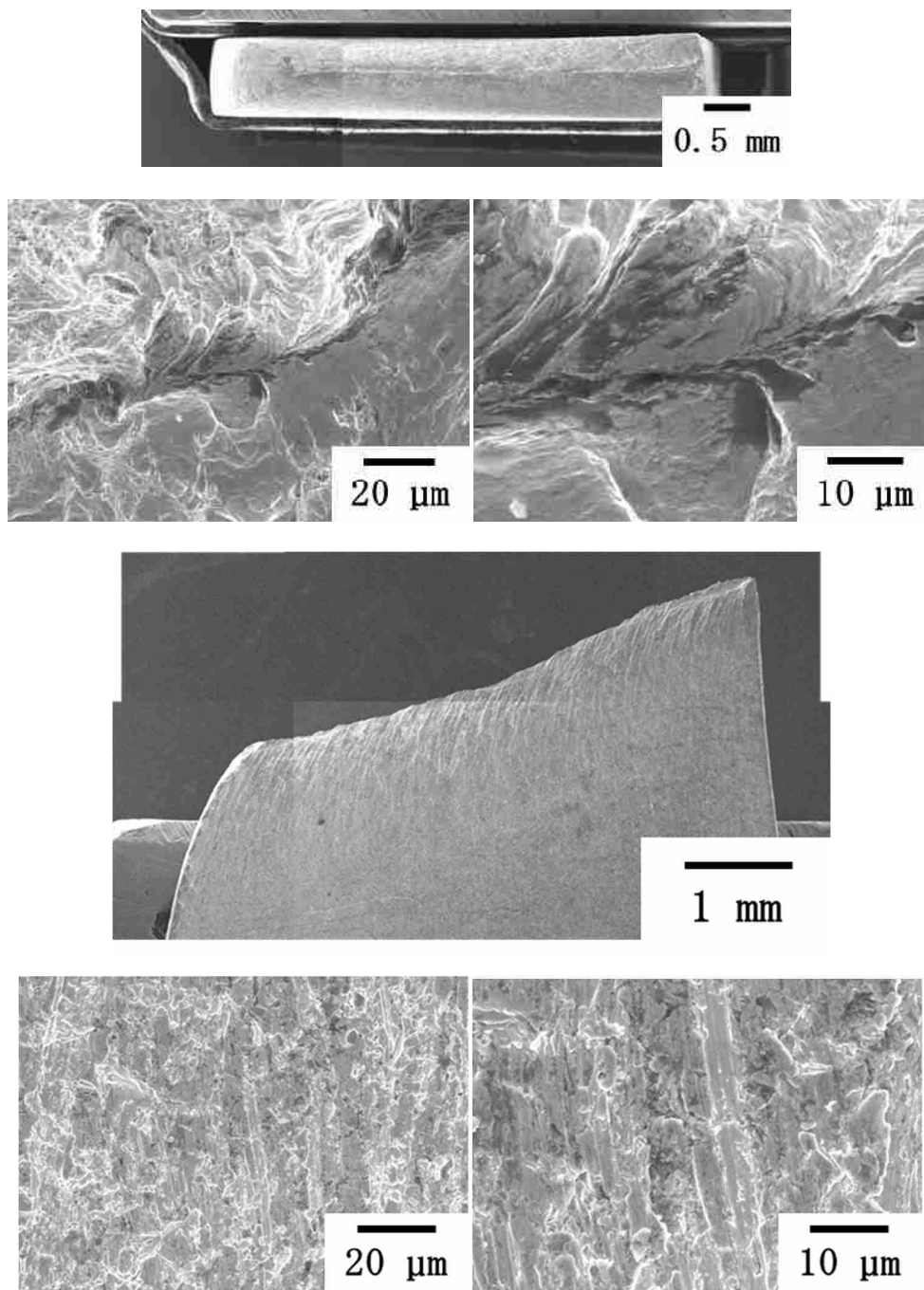


図3. 2. 2-2 5 80°Cで2000時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

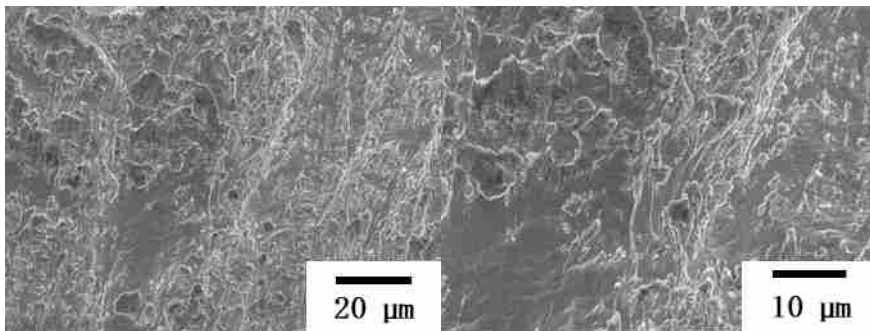
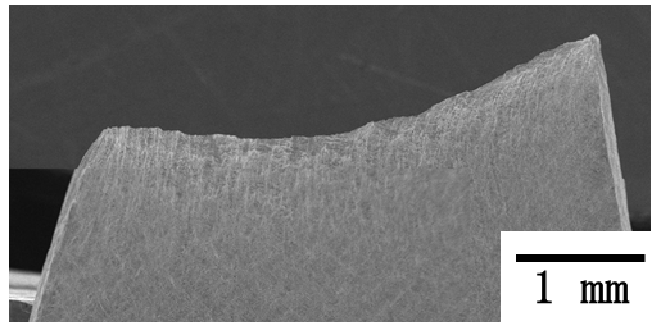
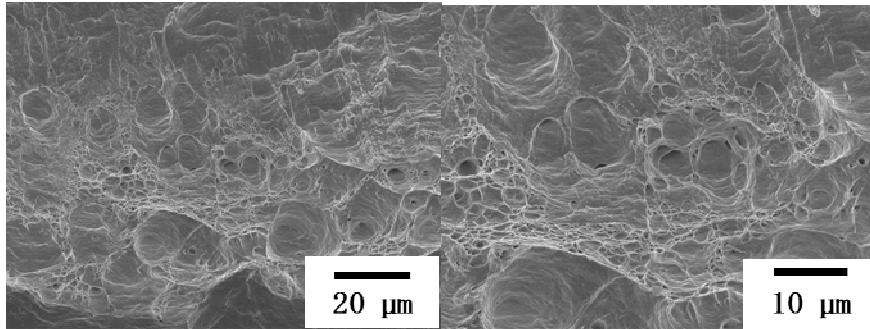
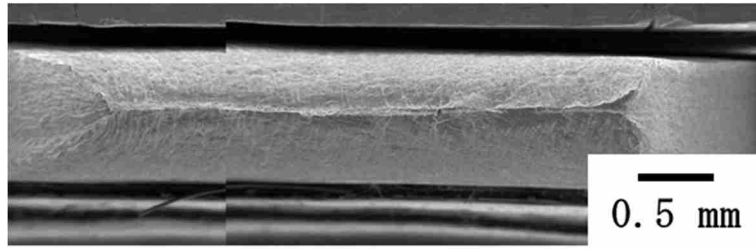


図3. 2. 2-2 6 200°Cで24時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後 SEM 写真

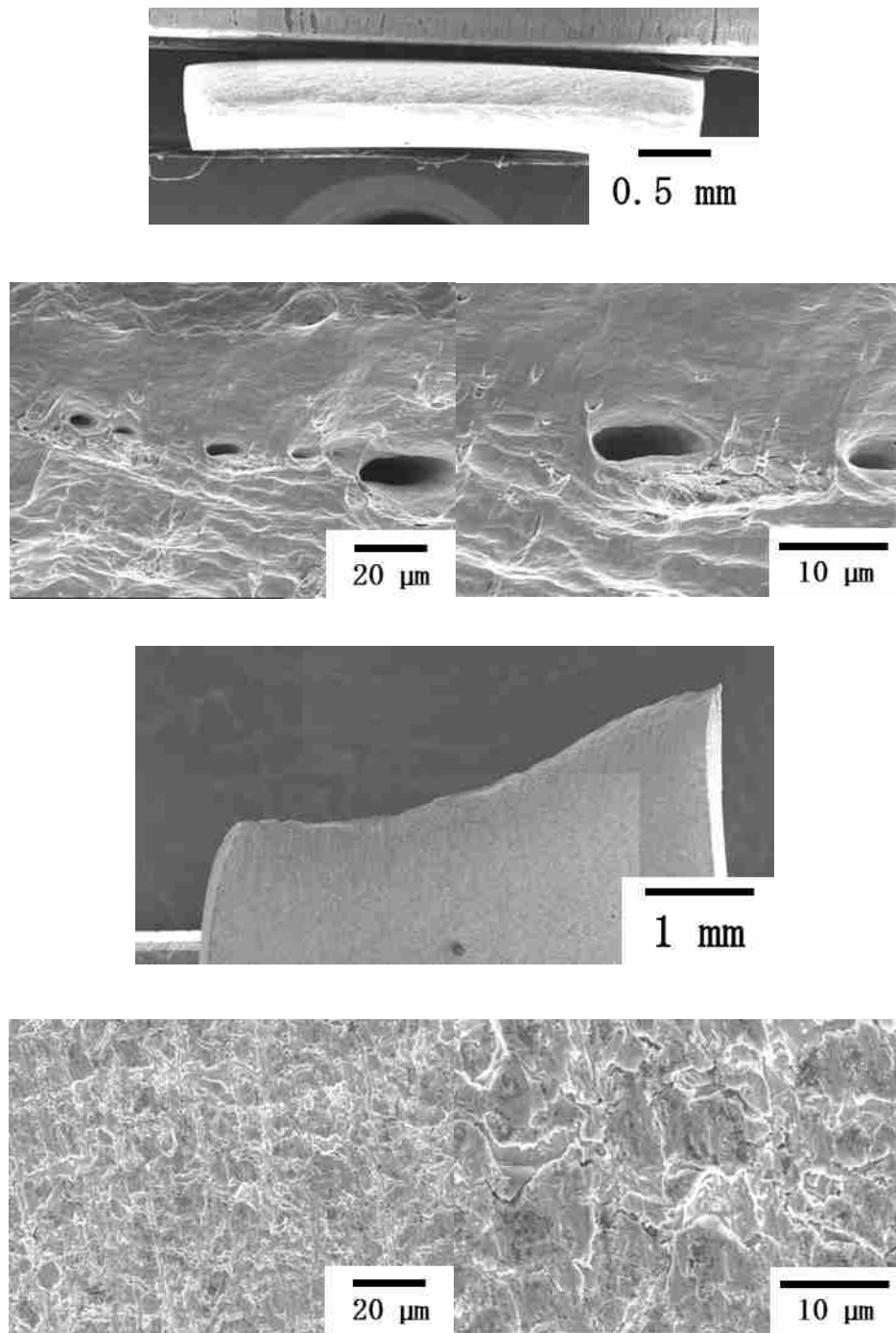


図3. 2. 2-2 7 200°Cで168時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

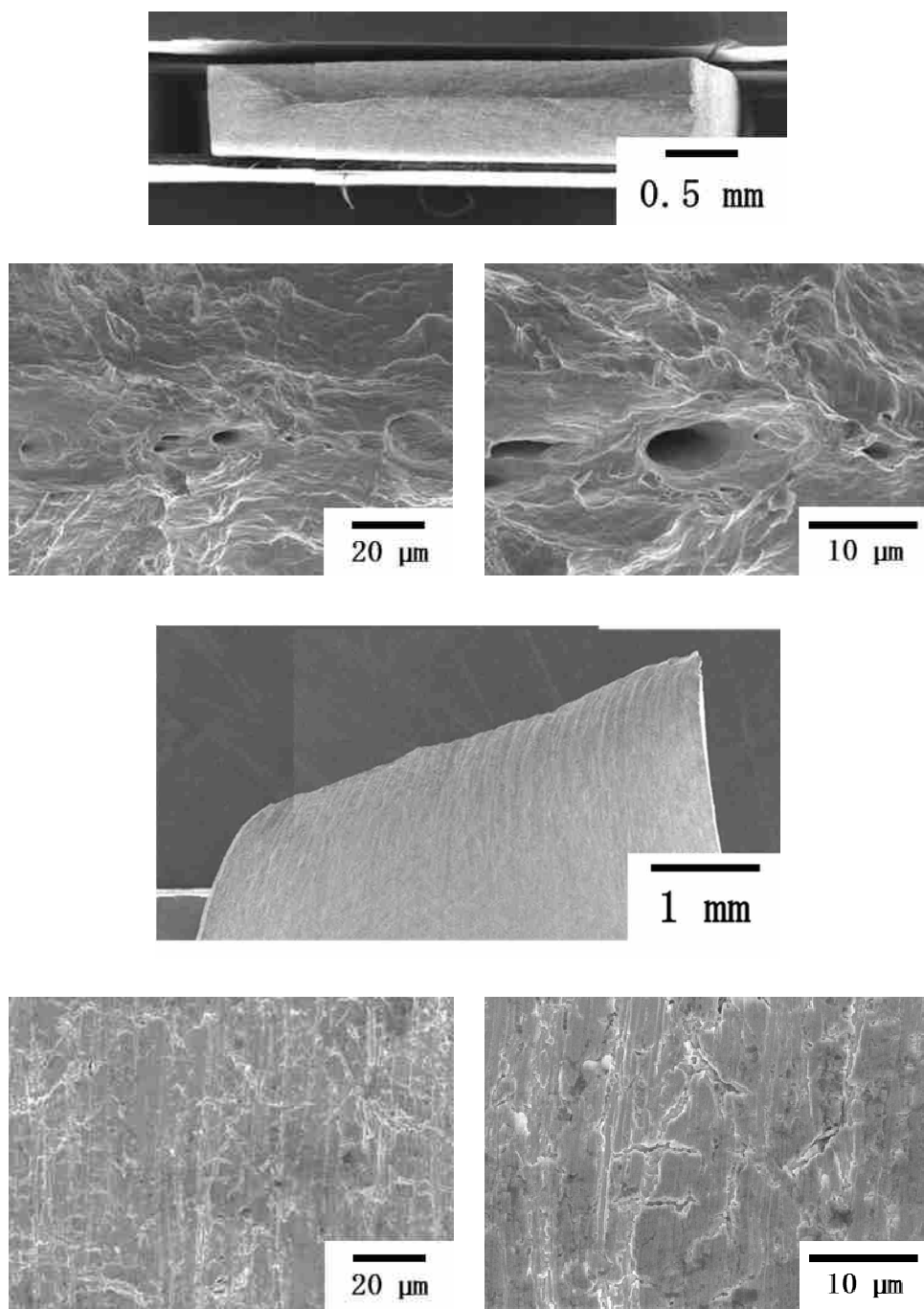


図3. 2. 2-2 8 200°Cで1000時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

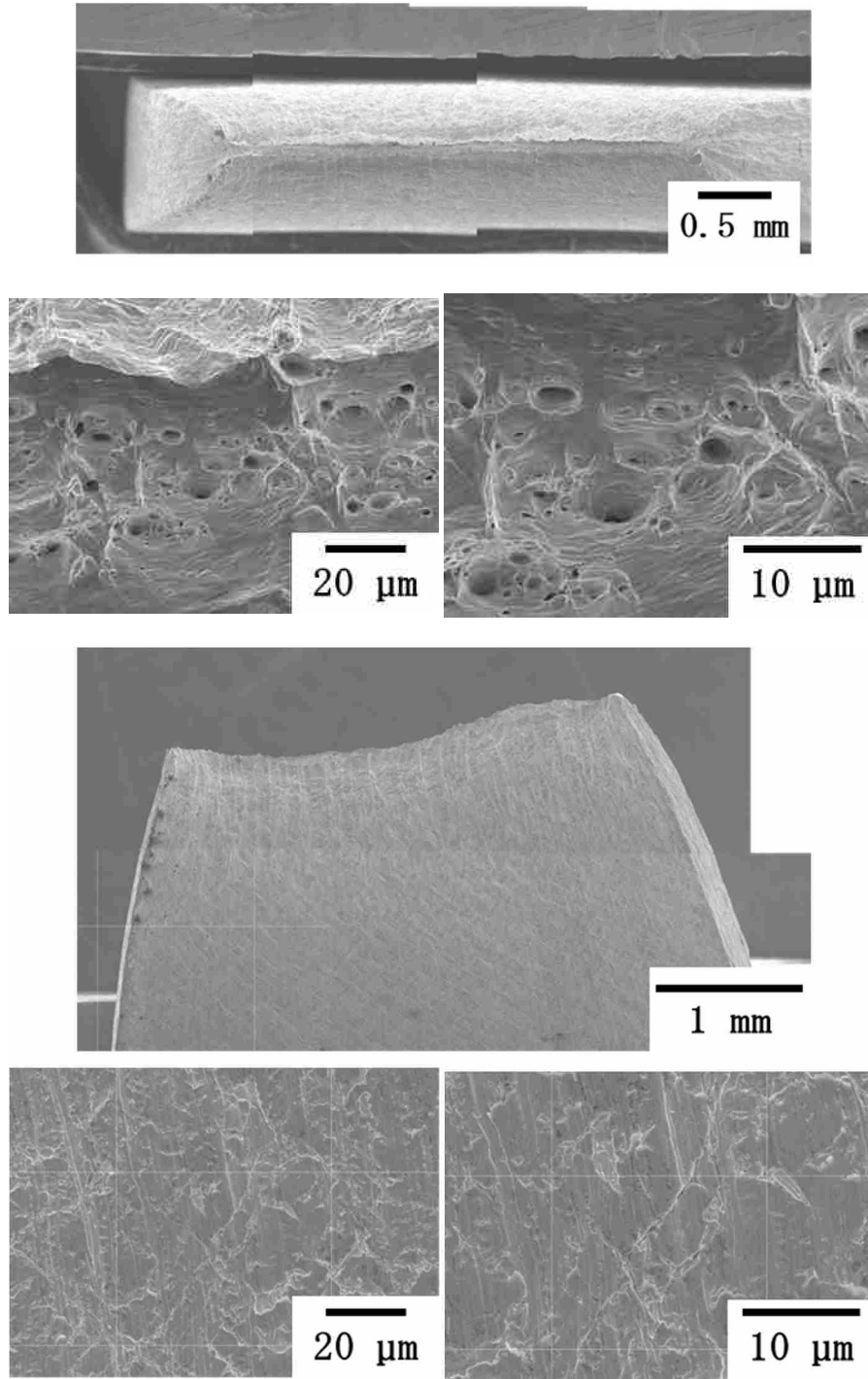


図3. 2. 2-2 9 200°Cで2000時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

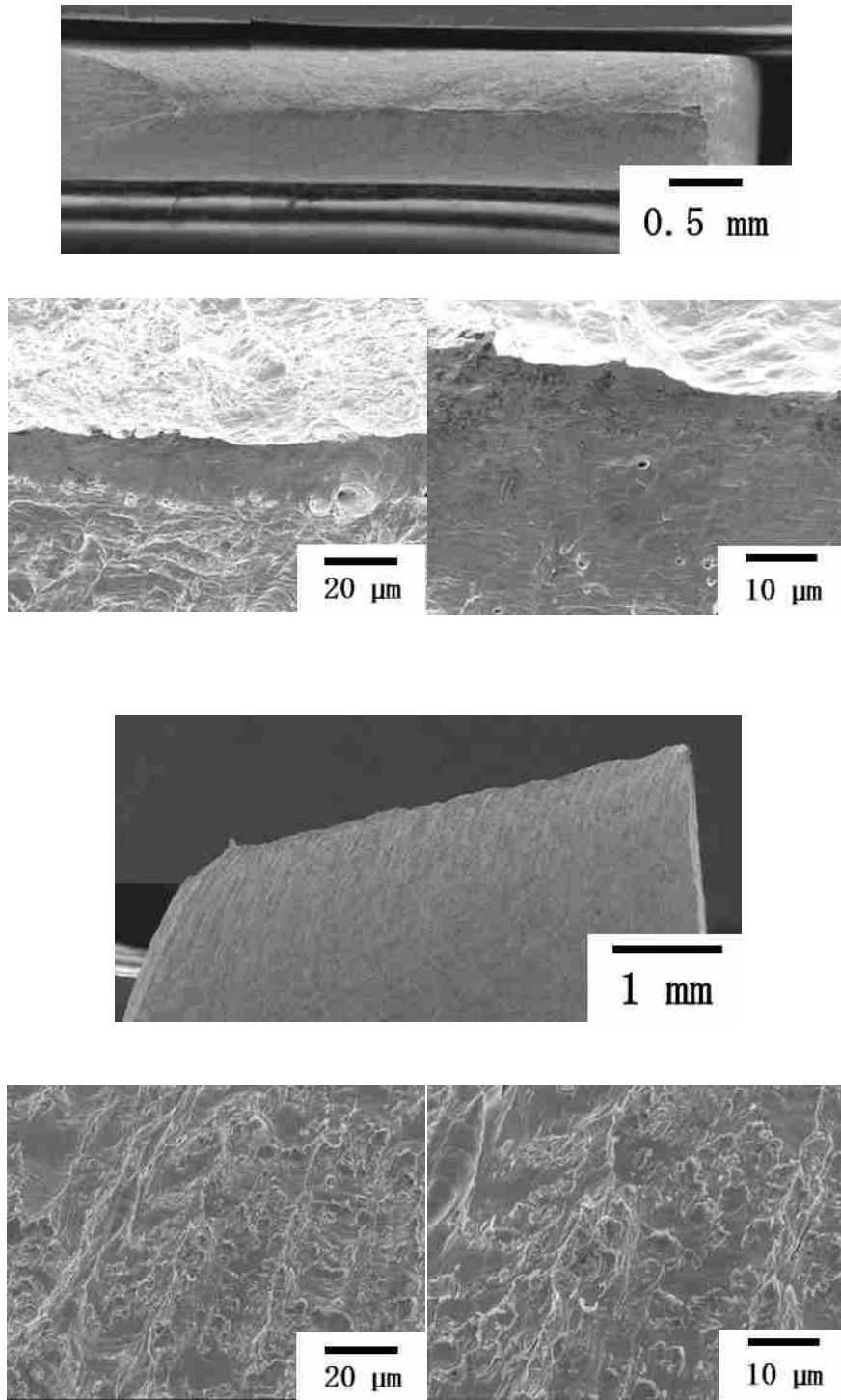


図3. 2. 2-30 300°Cで24時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

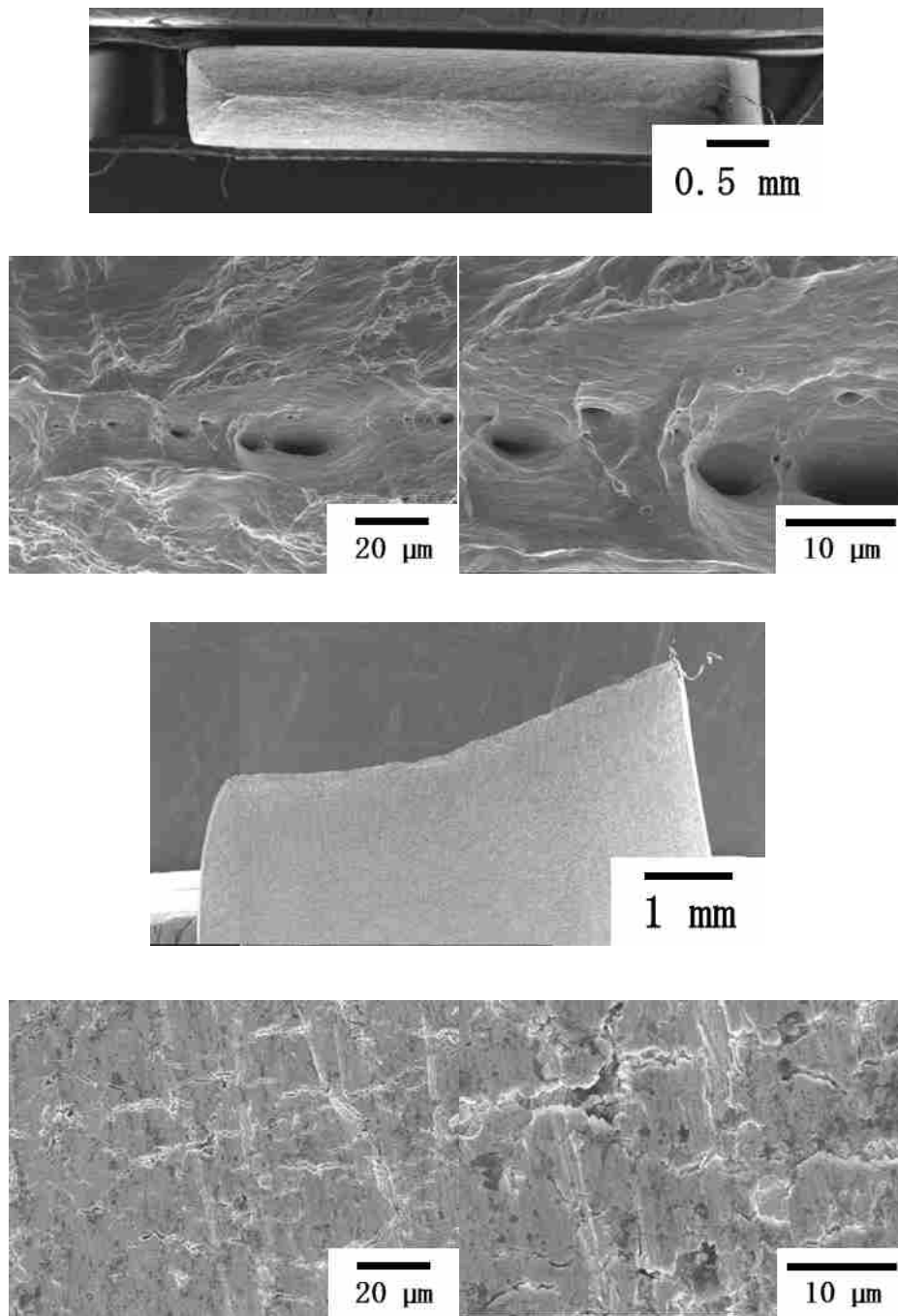


図3. 2. 2-3 1 300°Cで168時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

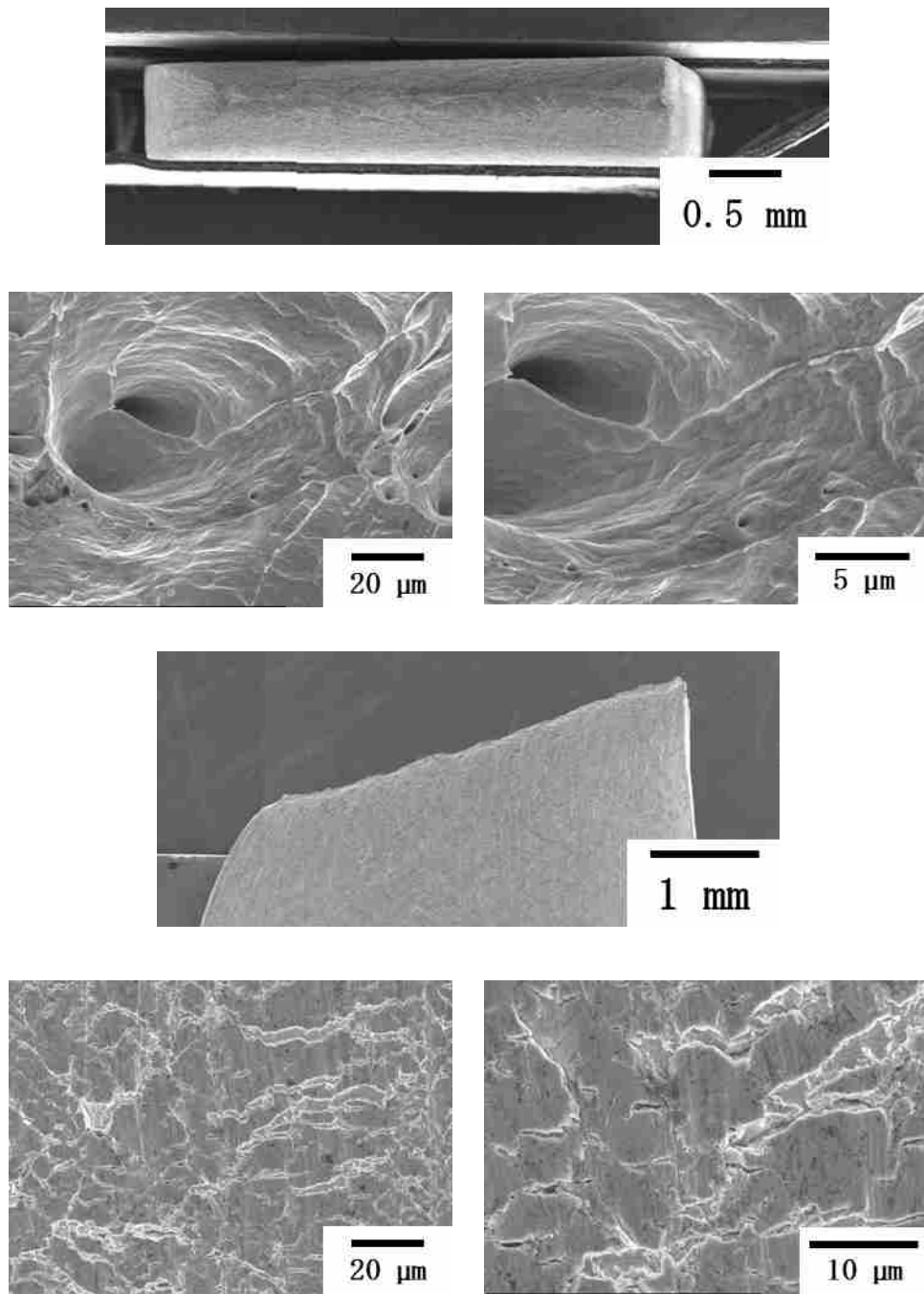


図3. 2. 2-3 2 300°Cで1000時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

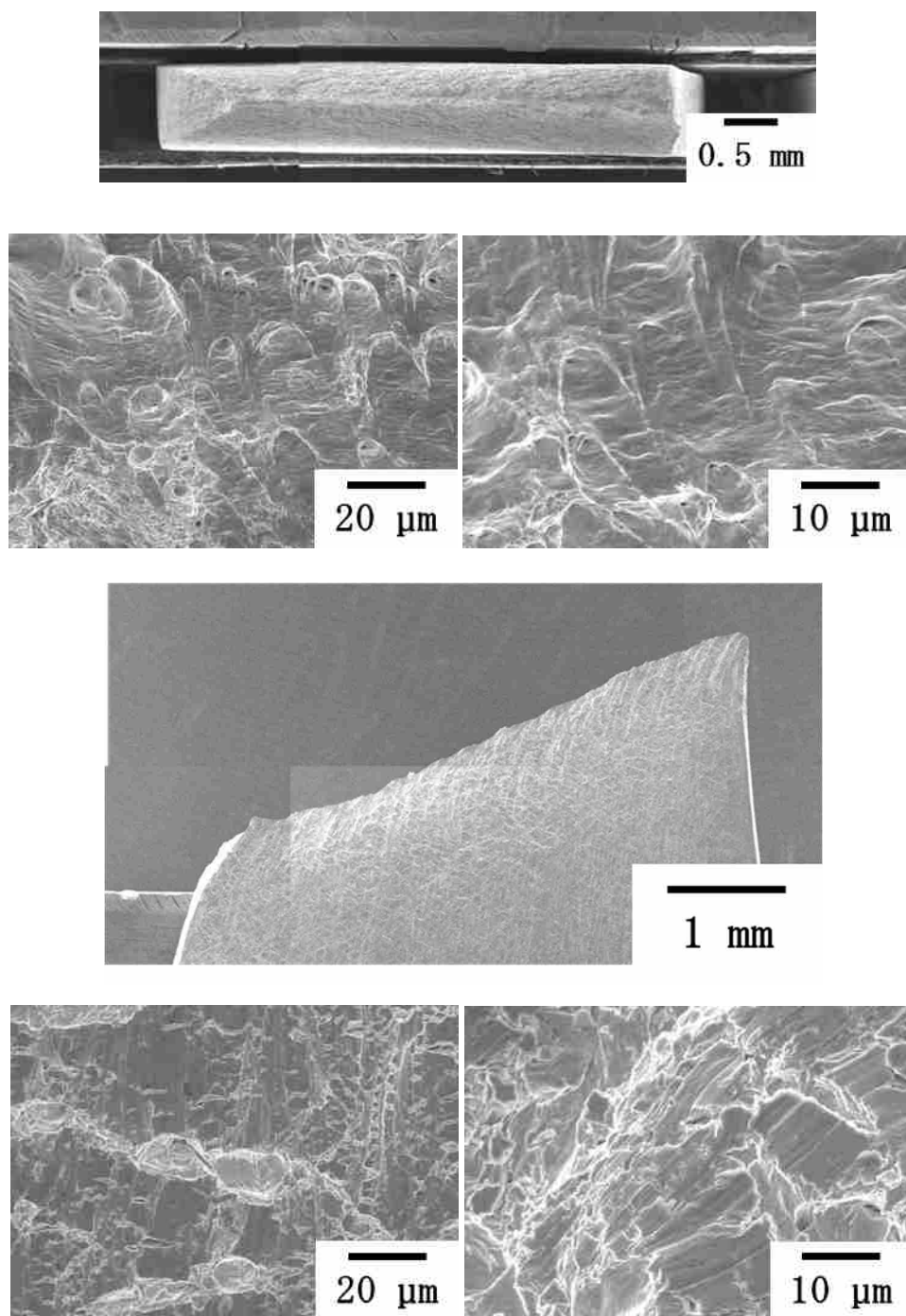


図3. 2. 2-3 3 300°Cで2000時間時効した未チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

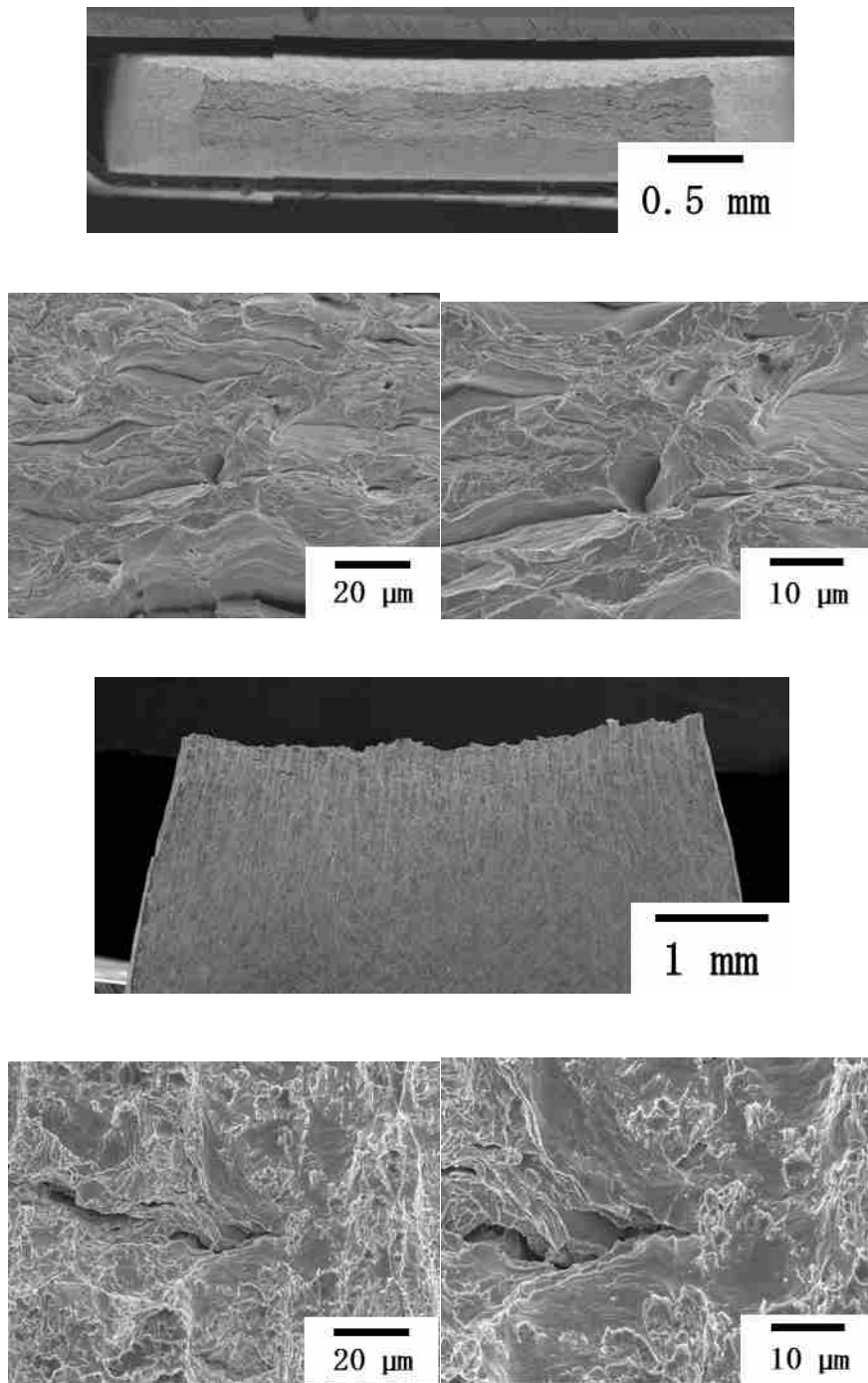


図3. 2. 2-3 4 80°Cで24時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

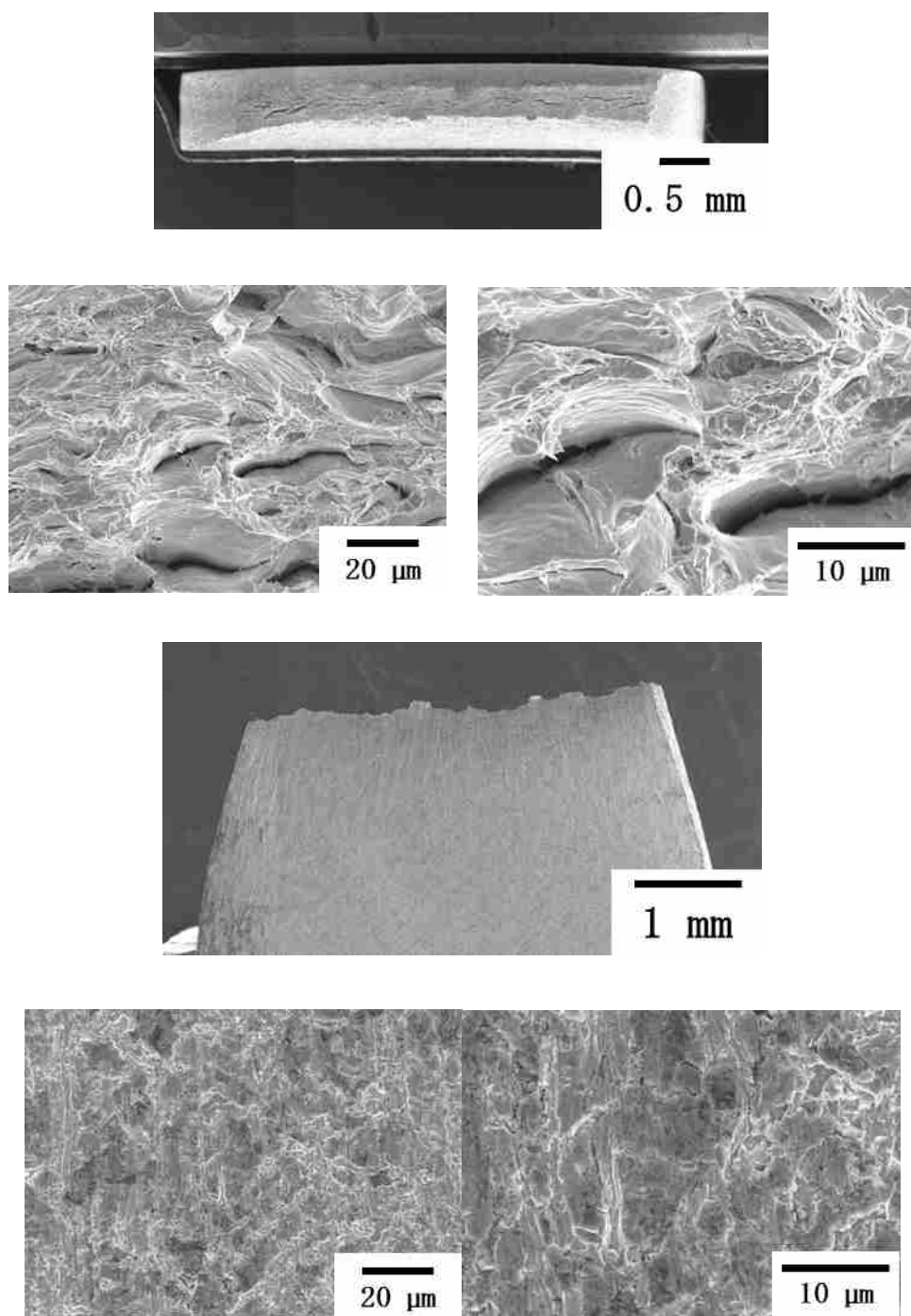


図3. 2. 2-3 5 80°Cで168時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

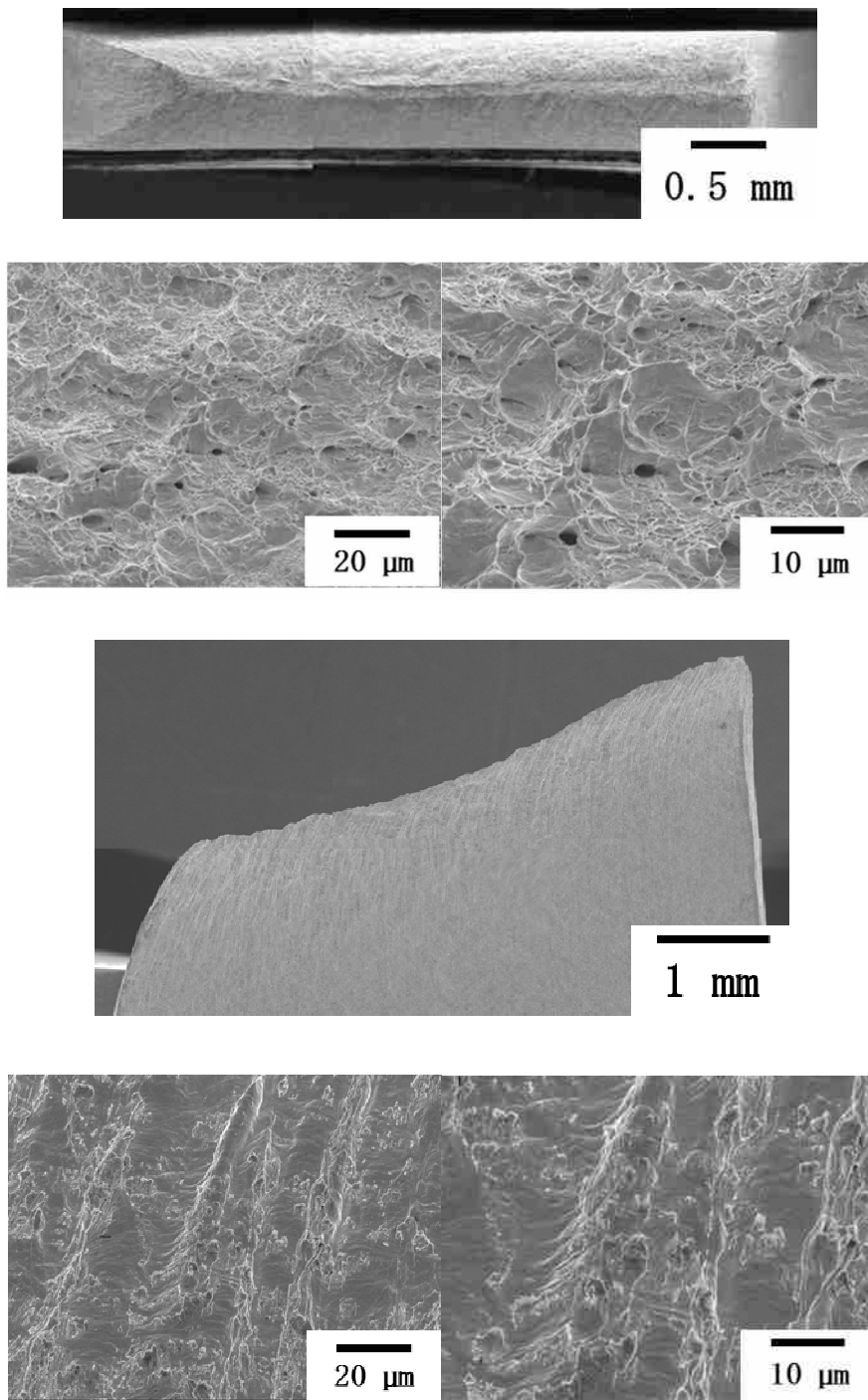


図3. 2. 2-3 6 80°Cで1000時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

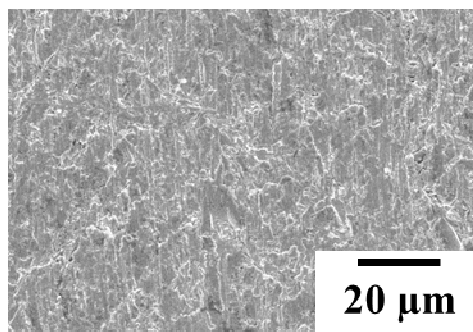
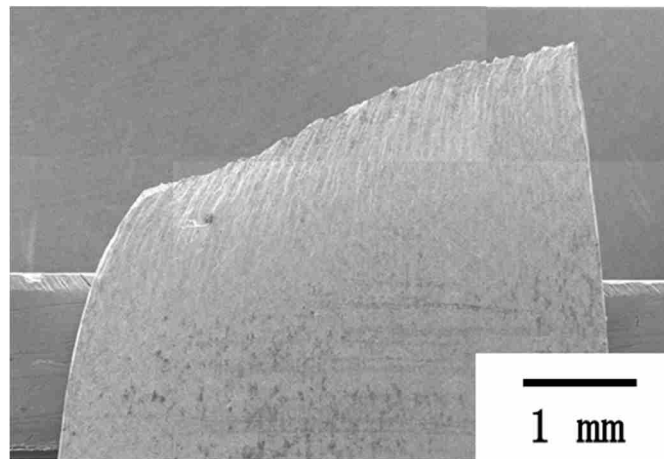
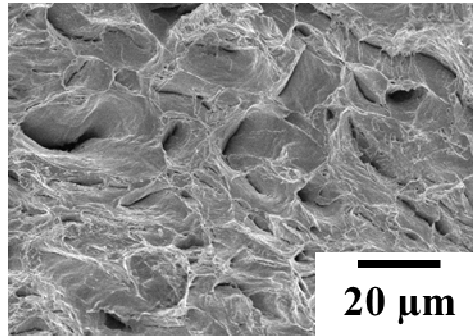
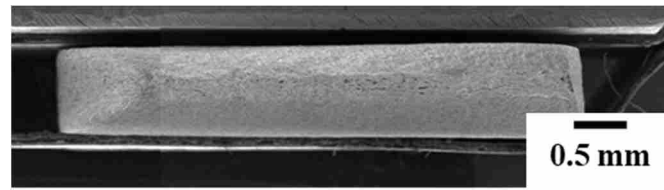


図3. 2. 2-3 7 80°Cで2000時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

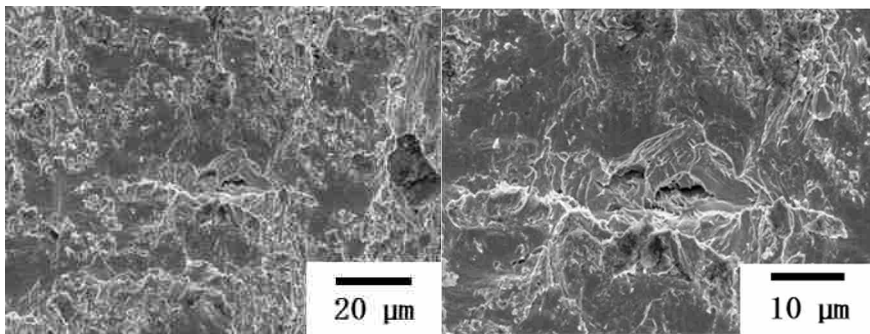
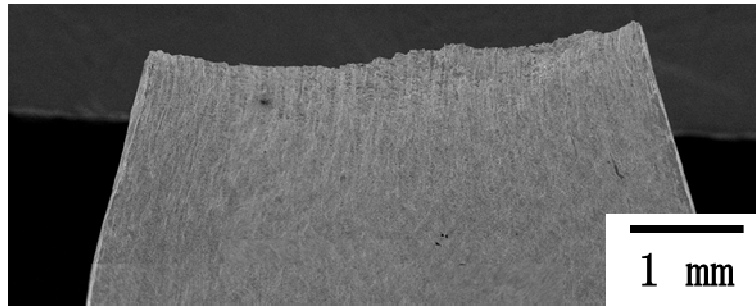
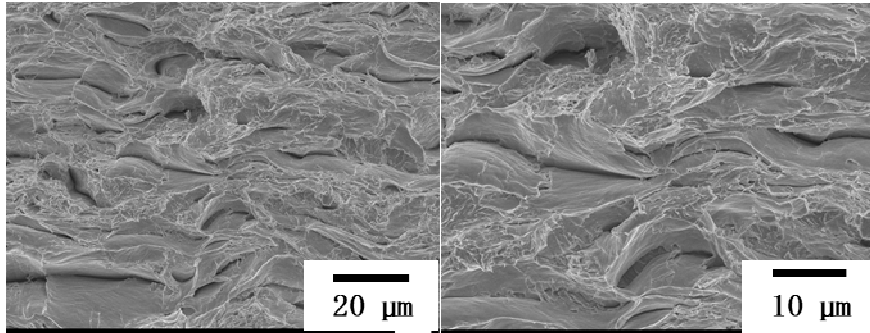
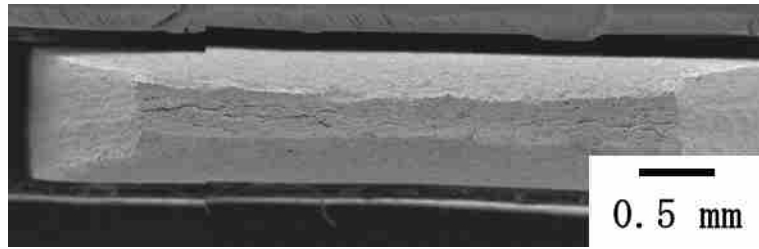


図3. 2. 2-3 8 200°Cで24時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

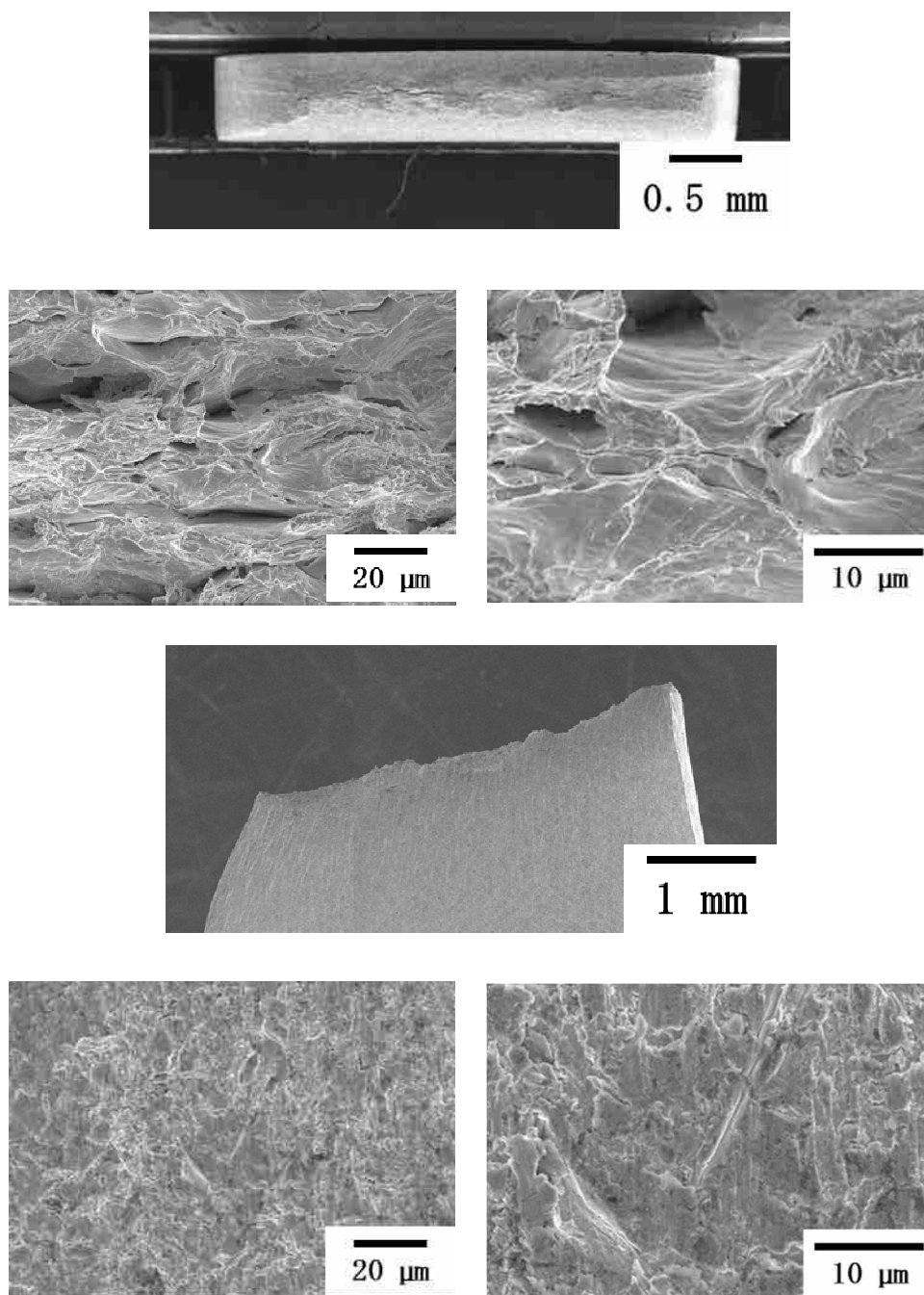


図3. 2. 2-3 9 200°Cで168時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

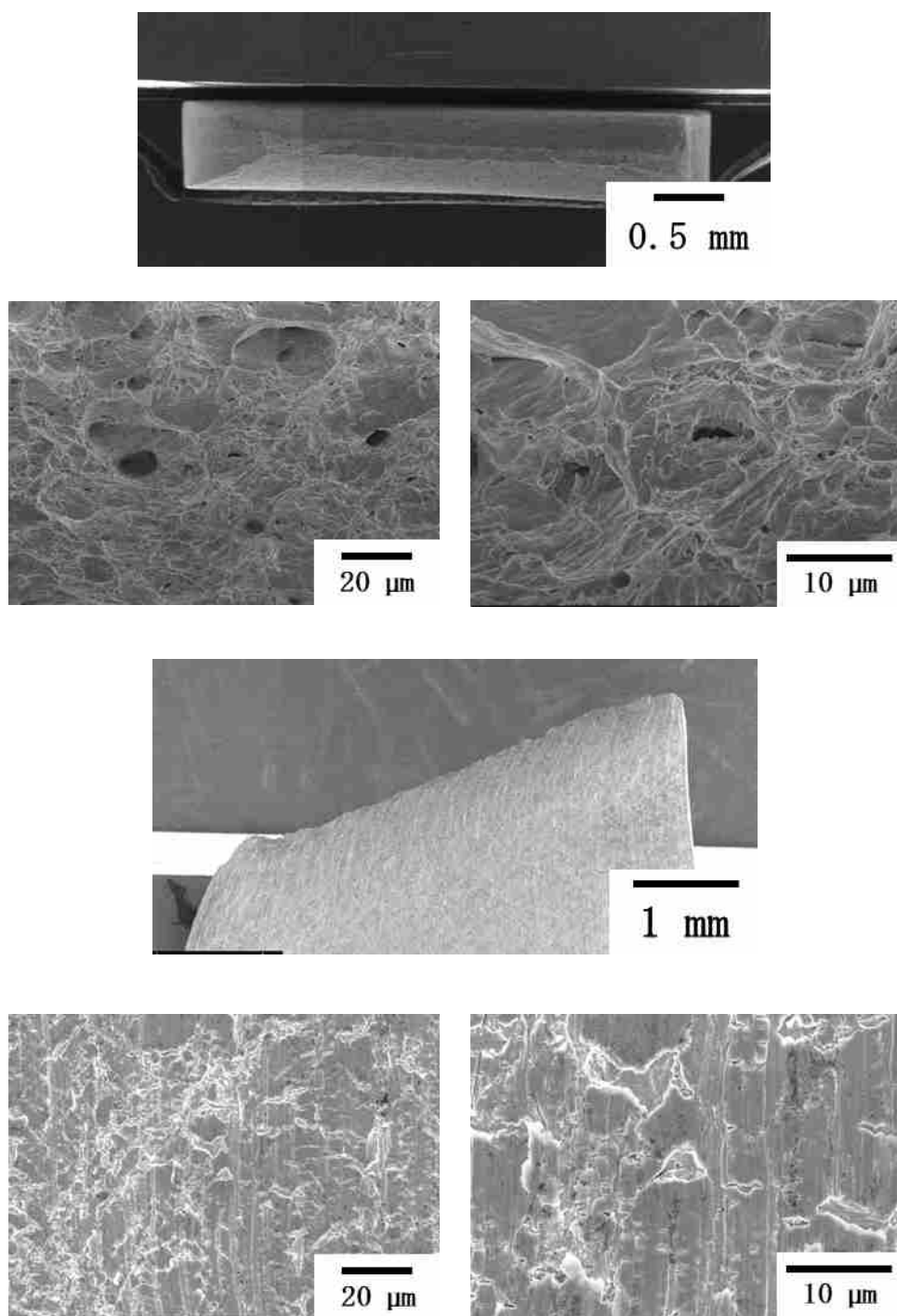


図3. 2. 2-40 200°Cで1000時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

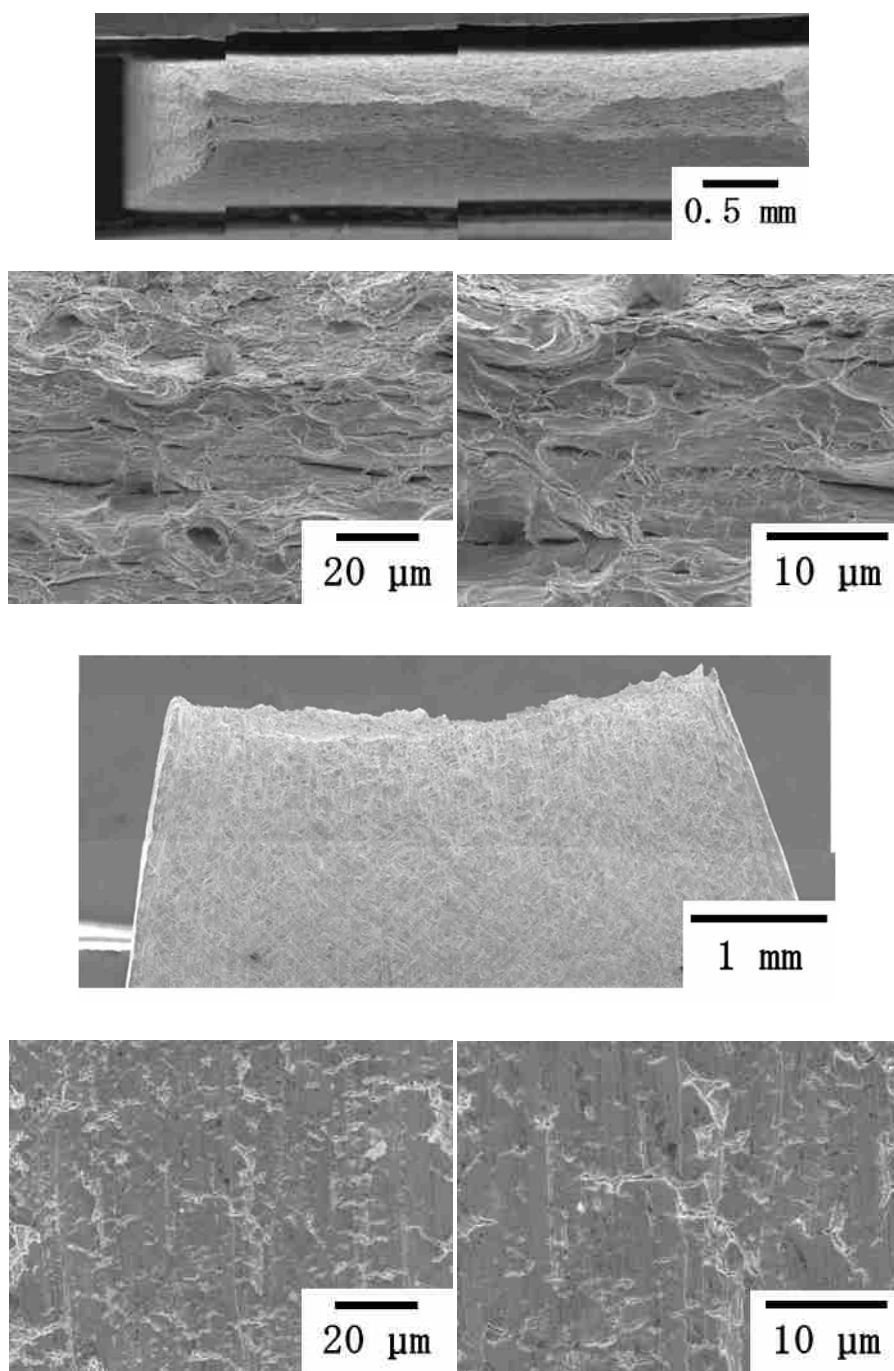


図3. 2. 2-4 1 200°Cで2000時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

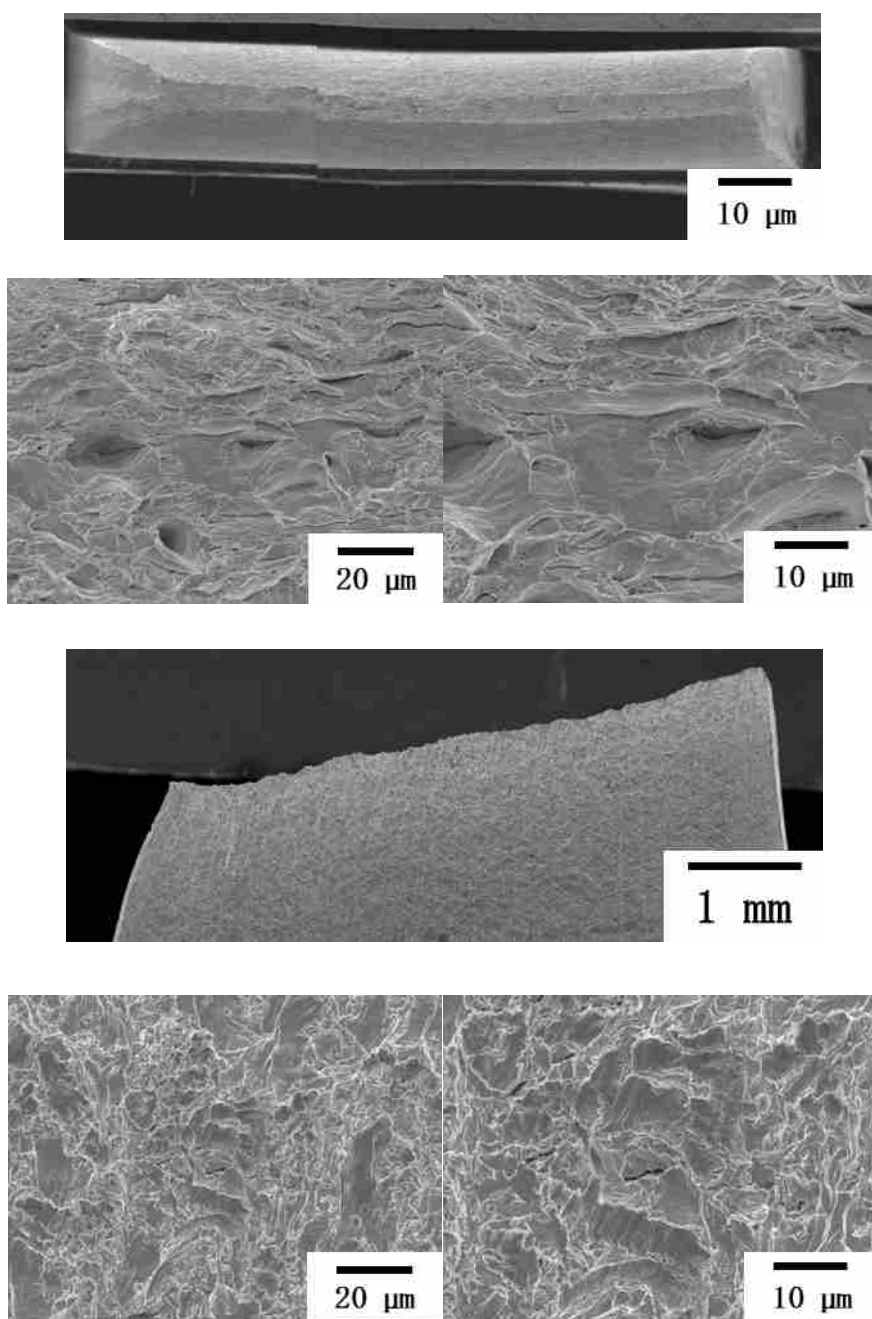


図3. 2. 2-4 2 300°Cで24時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

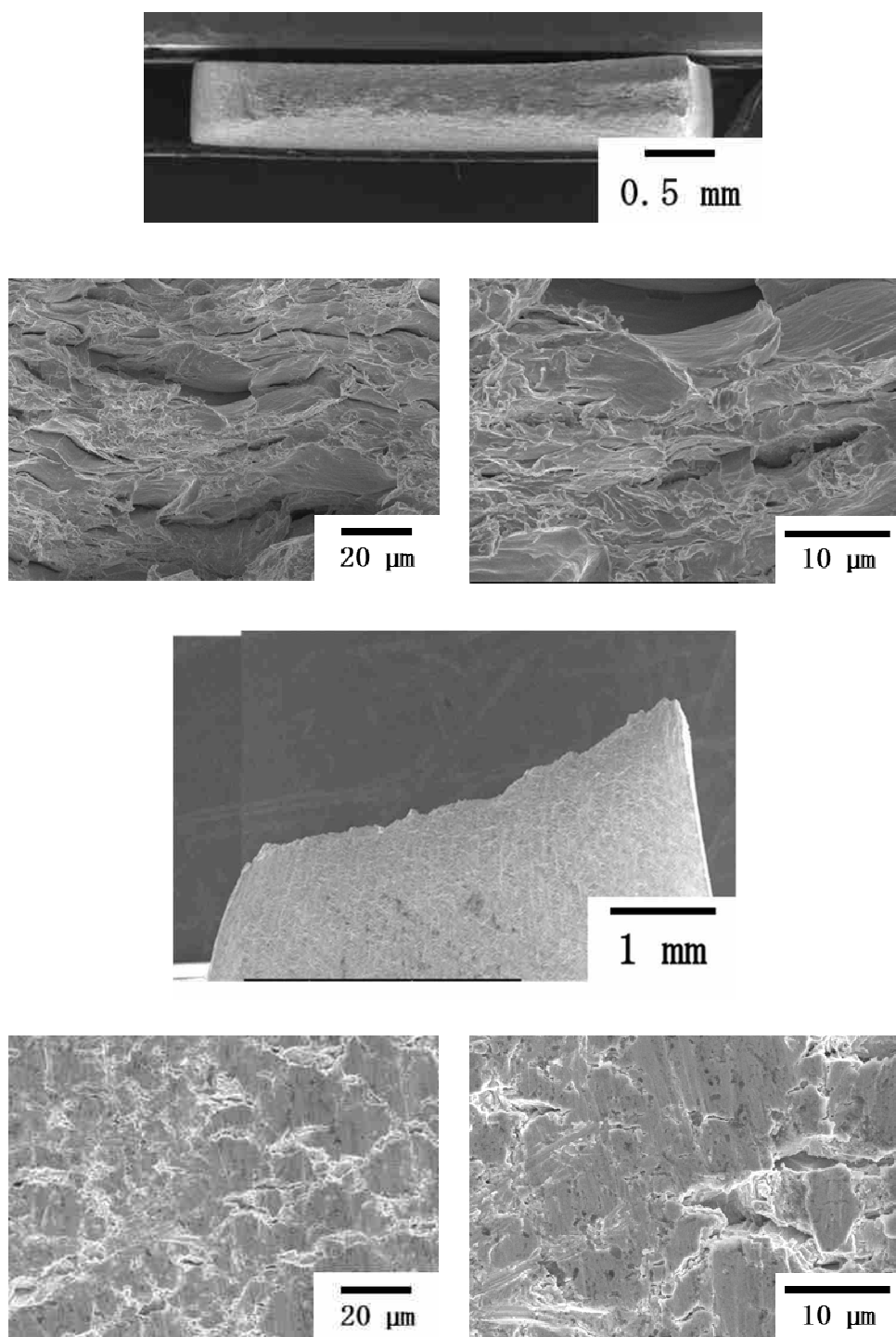


図3. 2. 2-4 3 300°Cで168時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

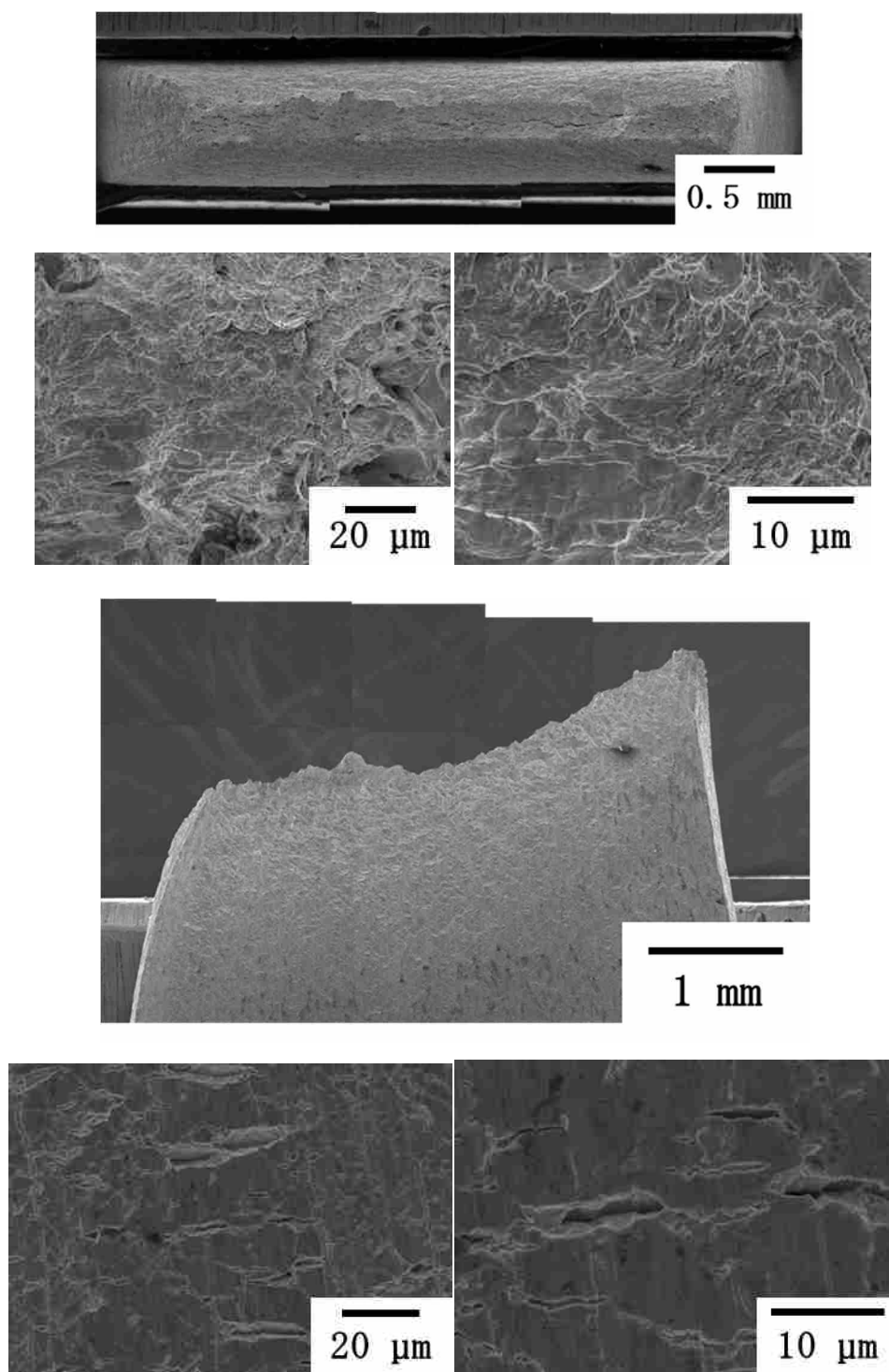


図3. 2. 2-4 4 300°Cで1000時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

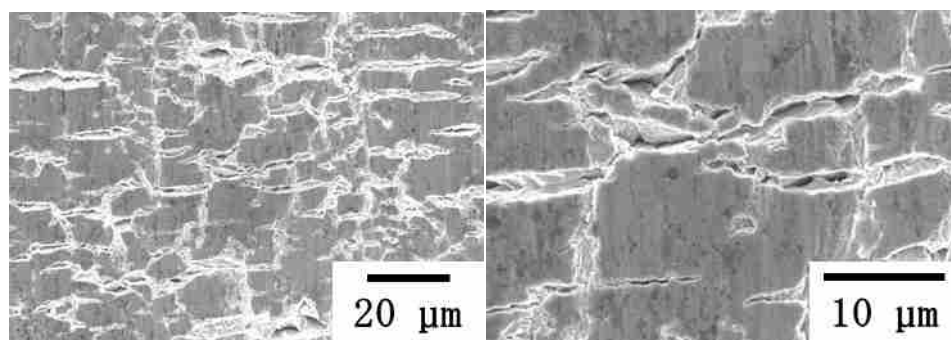
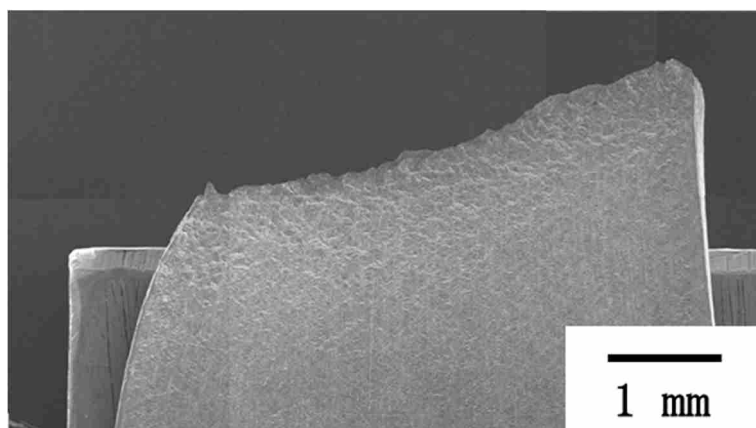
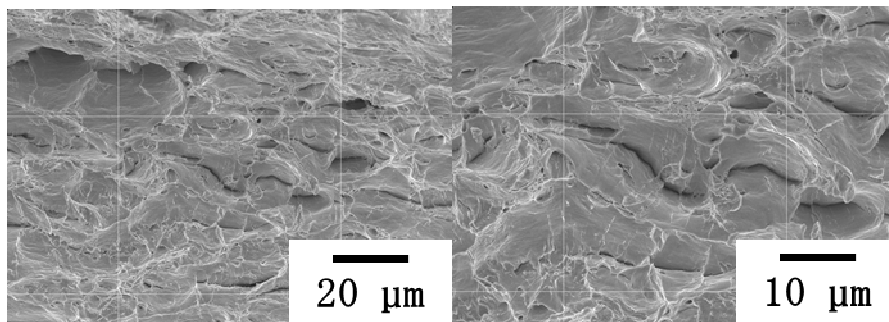


図3. 2. 2-4 5 300°Cで2000時間時効した3時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

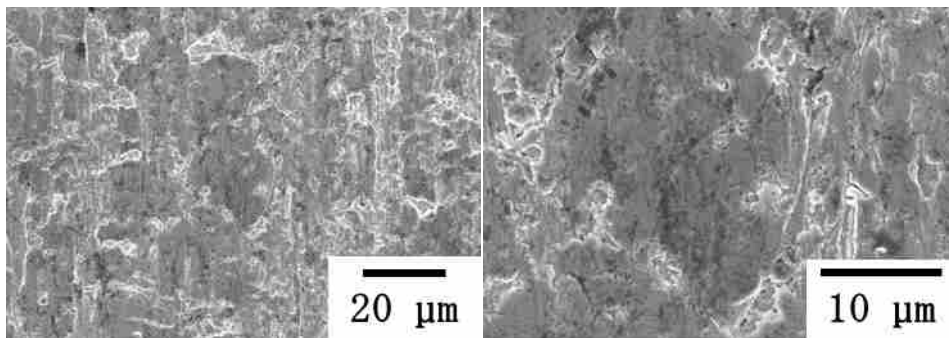
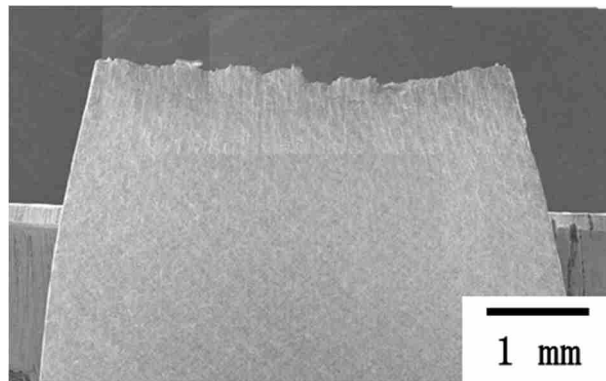
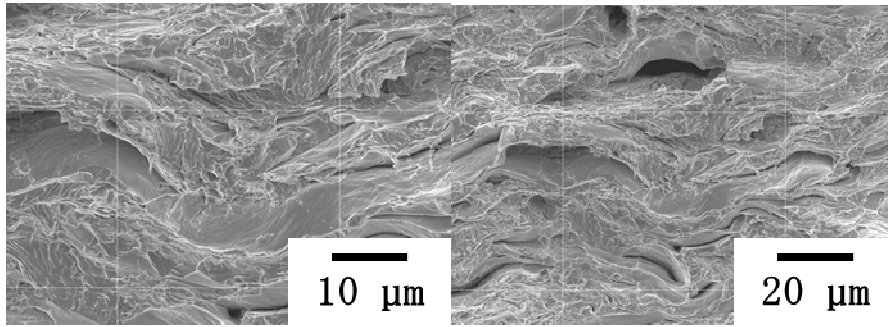


図3. 2. 2-4 6 80°Cで24時間時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

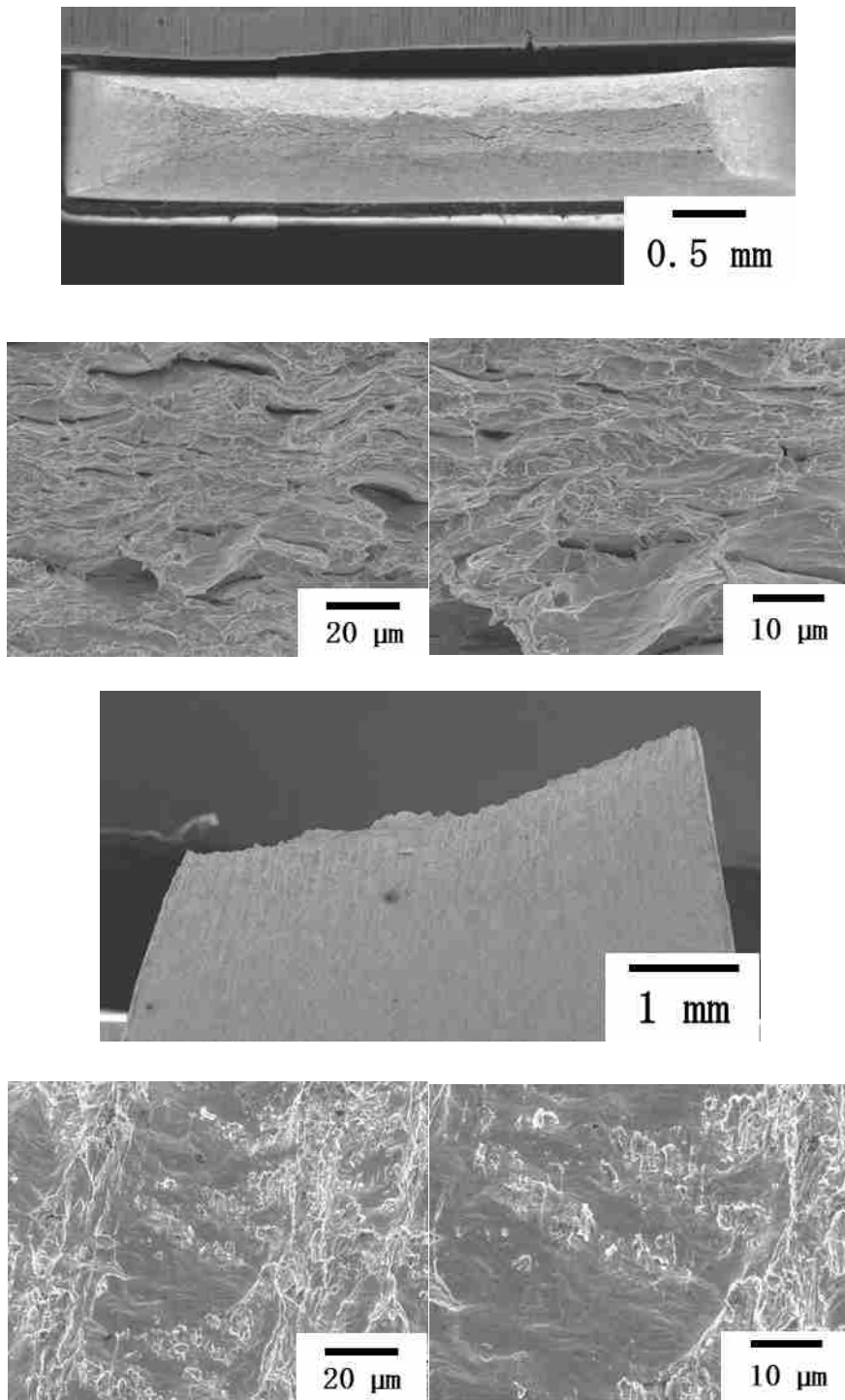


図3. 2. 2-4 7 80°Cで168時間時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

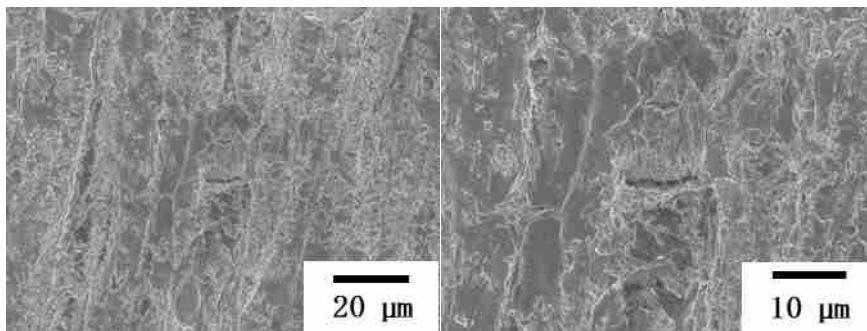
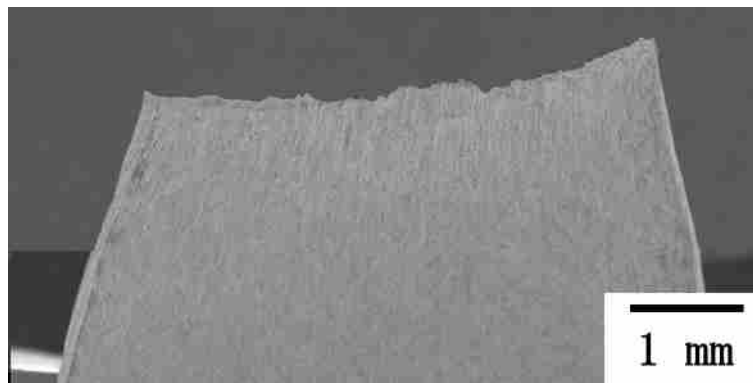
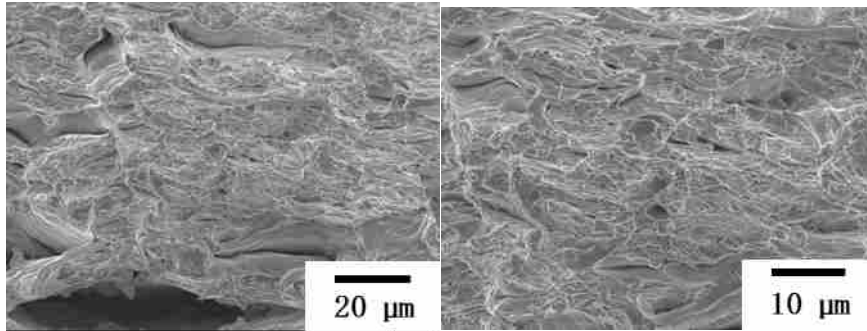
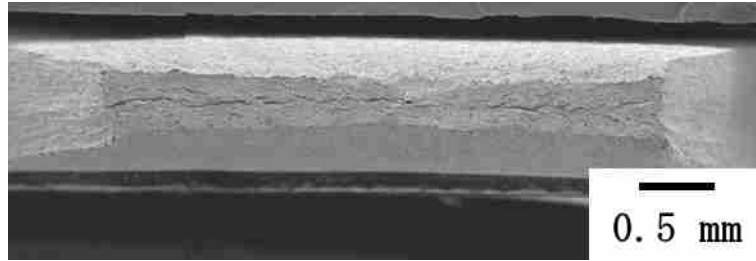


図3. 2. 2-4 8 80°Cで1000時間時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

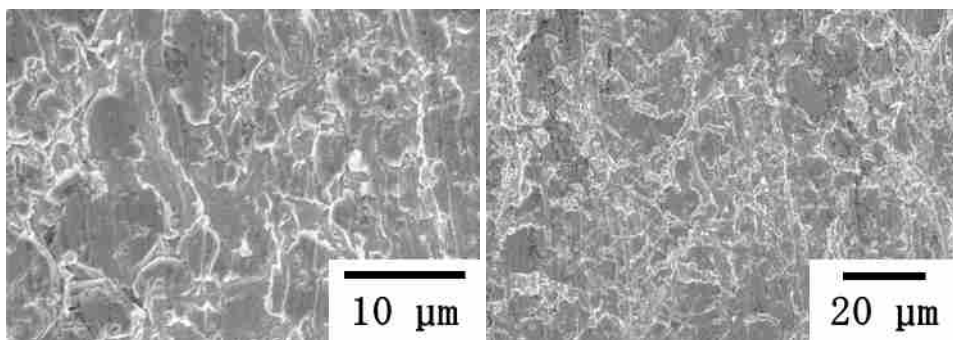
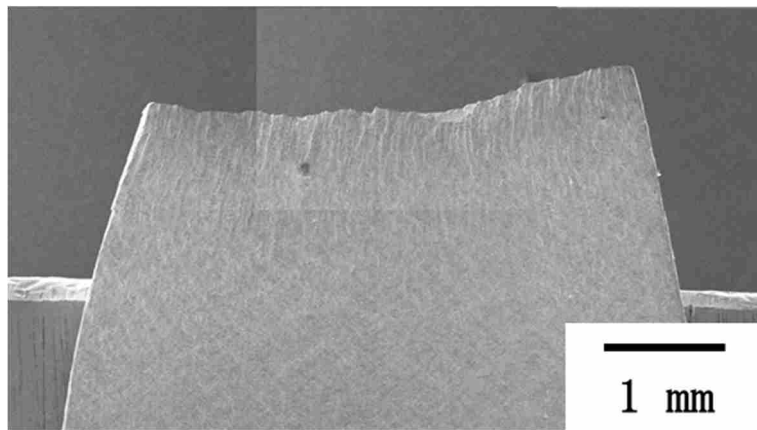
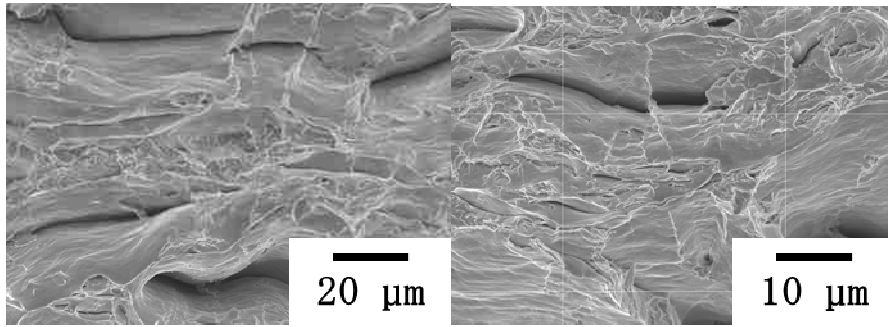


図3. 2. 2-4 9 80°Cで2000時間時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

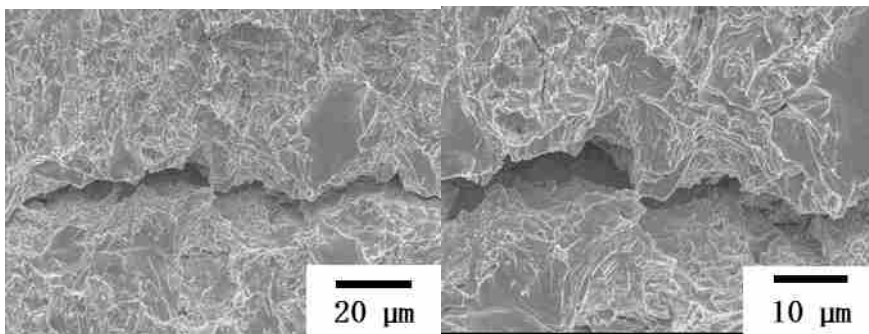
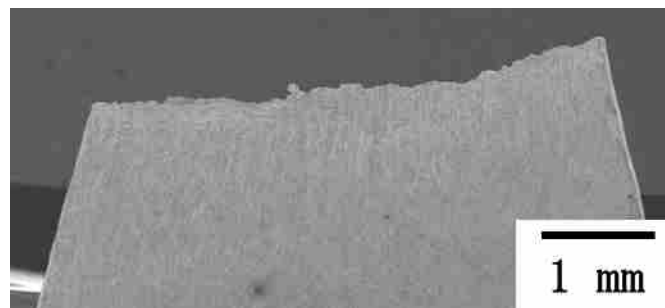
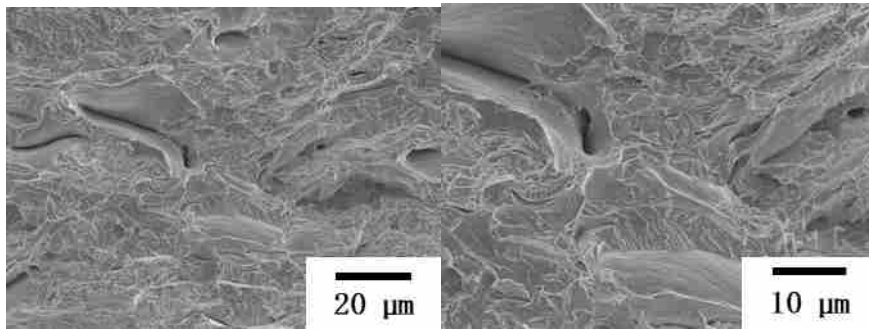
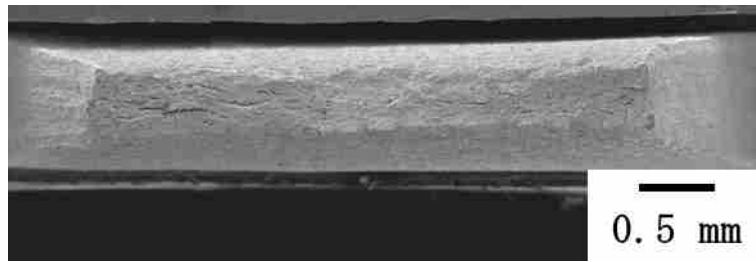


図3. 2. 2-5 0 200°Cで24時間時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

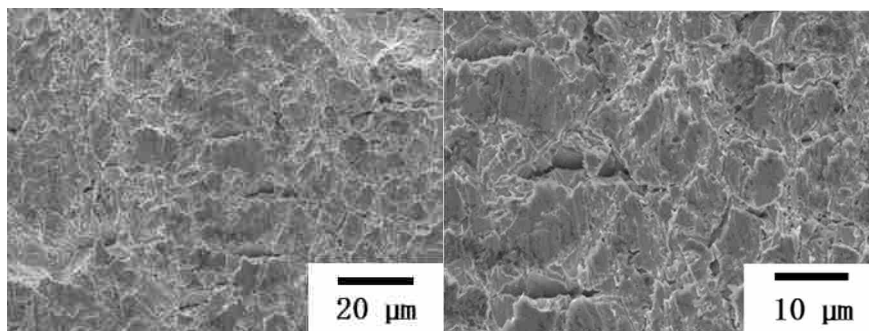
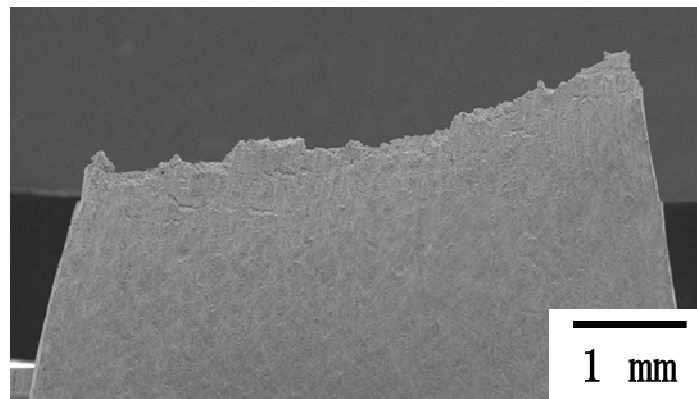
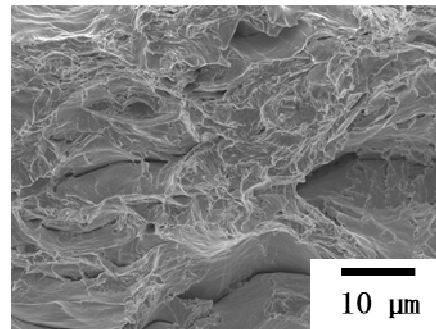
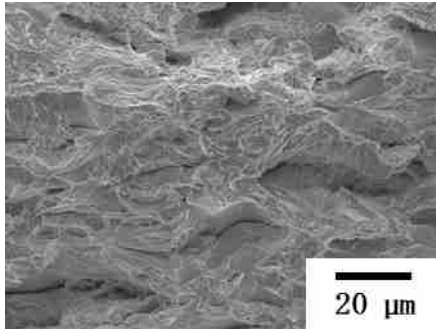
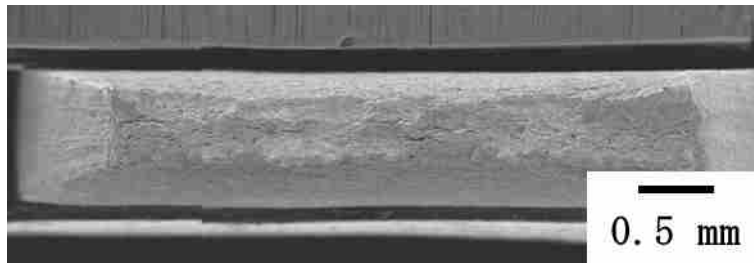


図3. 2. 2-5 1 200°Cで168時間時効した6時間チャージ材の33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

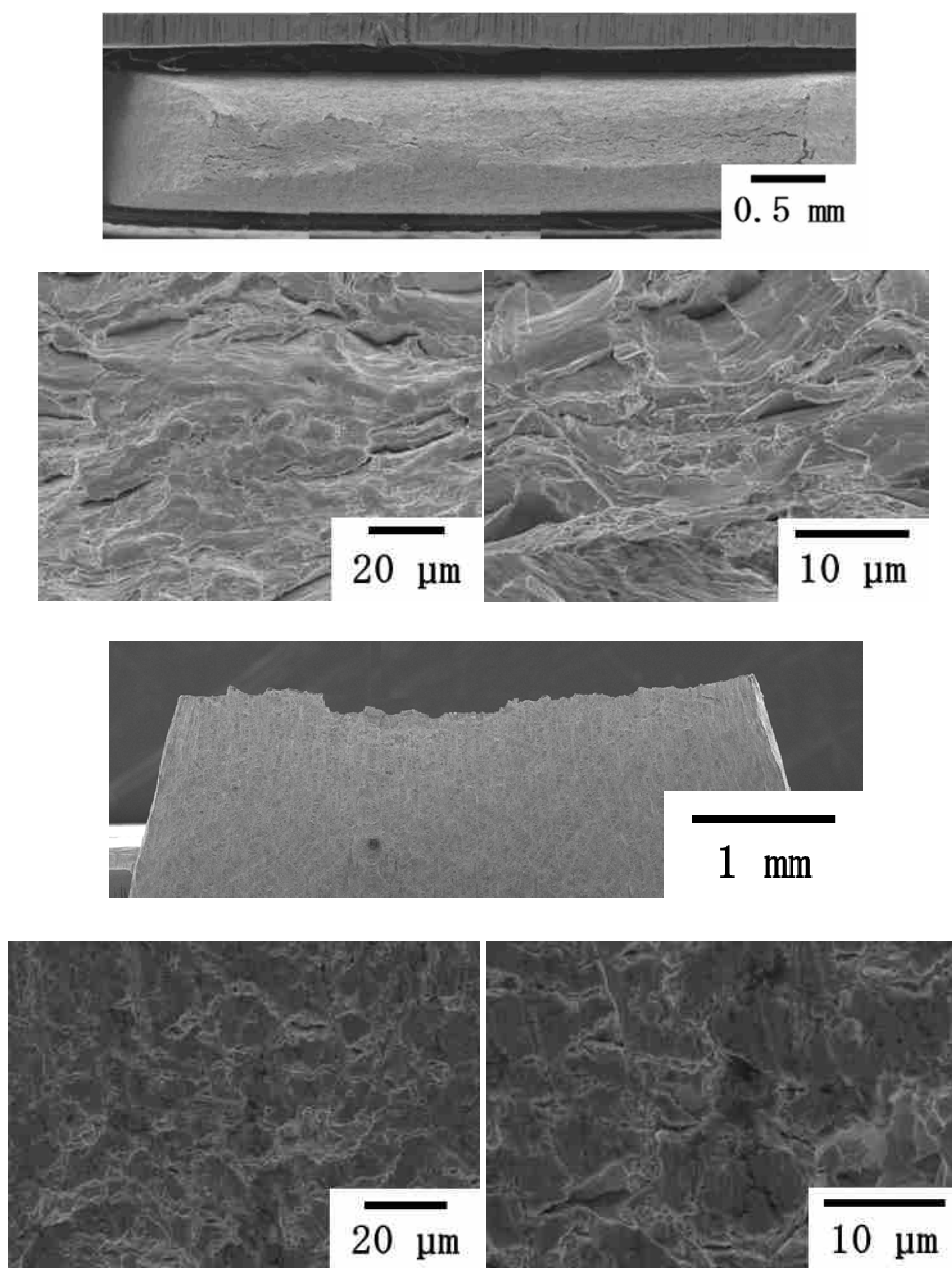


図3. 2. 2-5 2 200°Cで1000時間時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

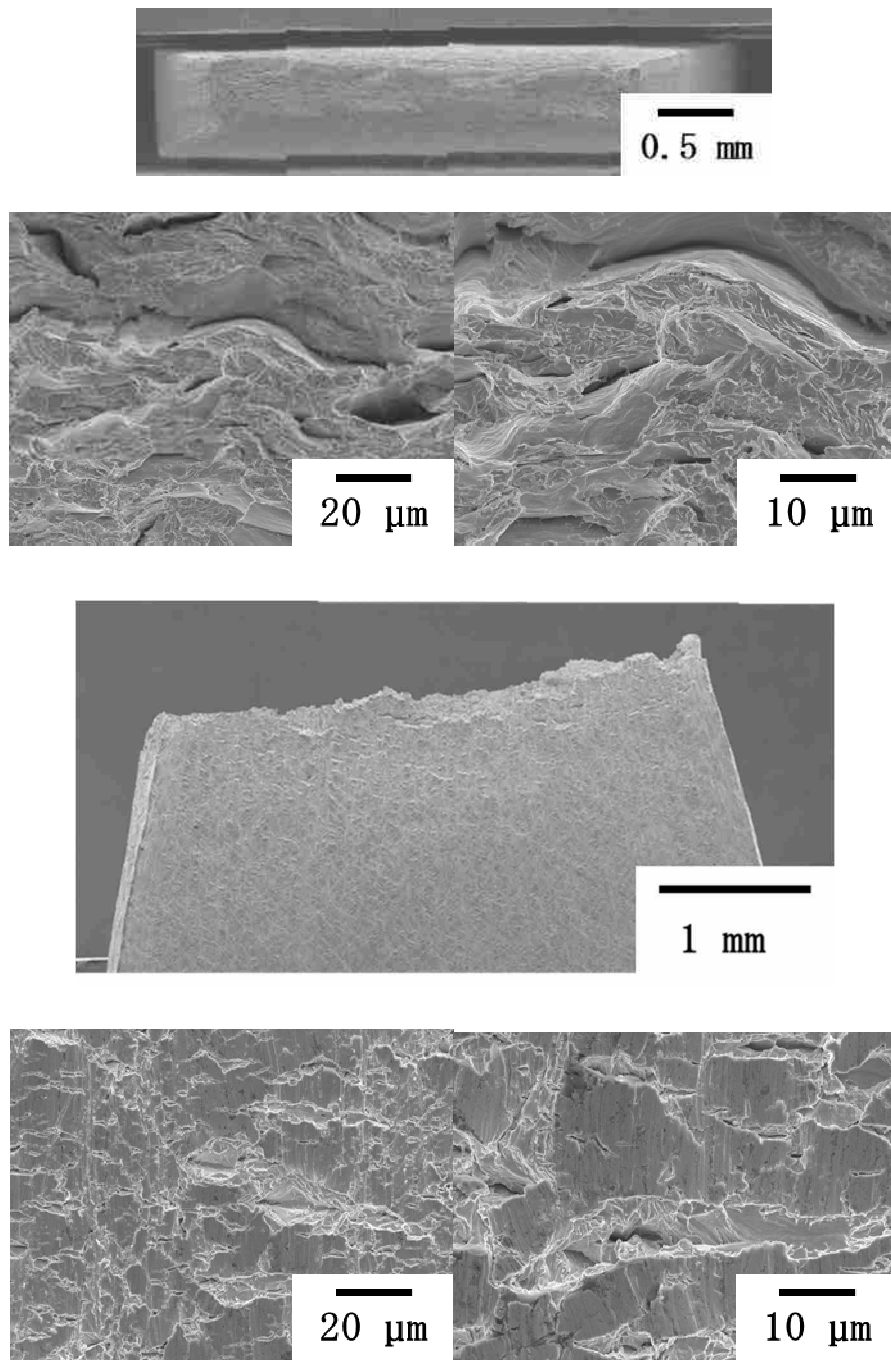


図3. 2. 2-5 3 200°Cで2000時間時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

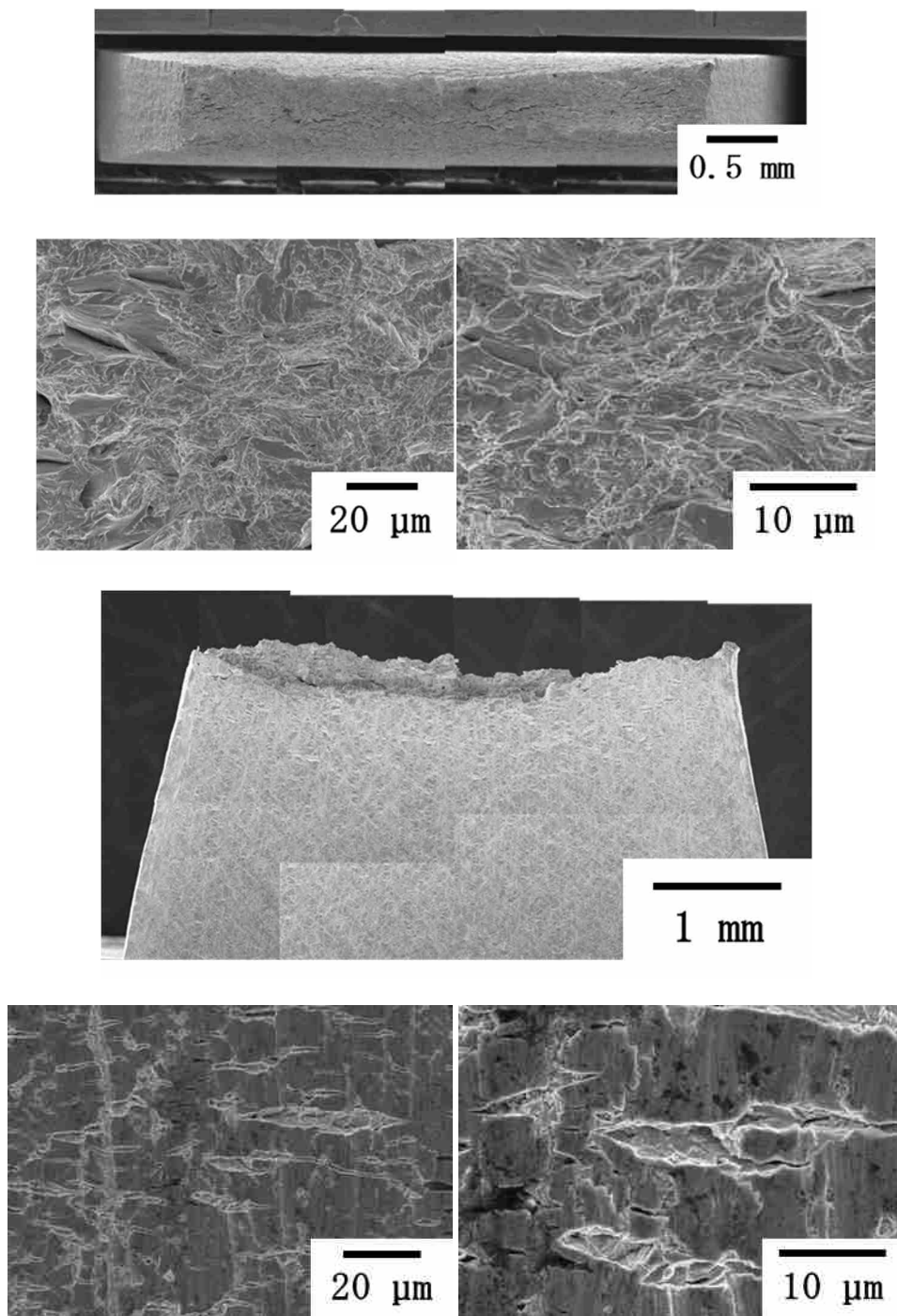


図3. 2. 2-5 4 300°Cで24時間時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

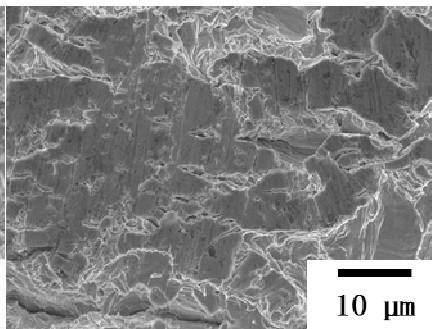
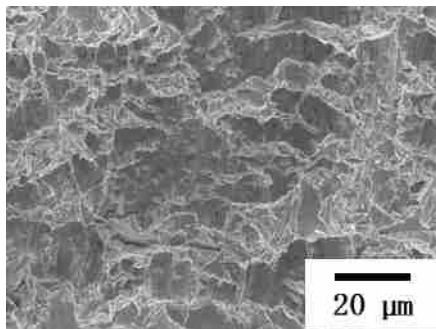
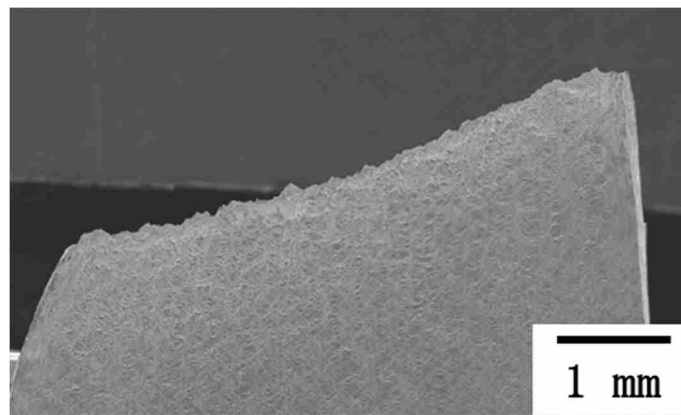
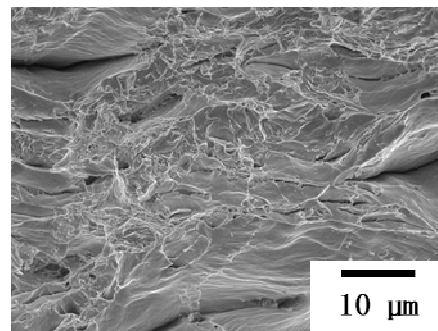
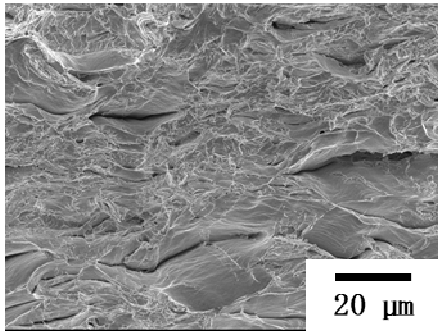
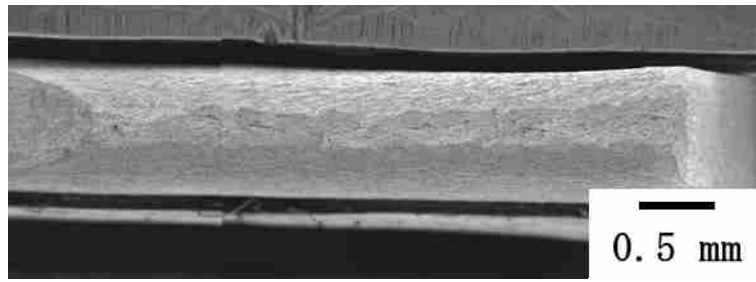


図3. 2. 2-5 5 300°Cで168時間時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

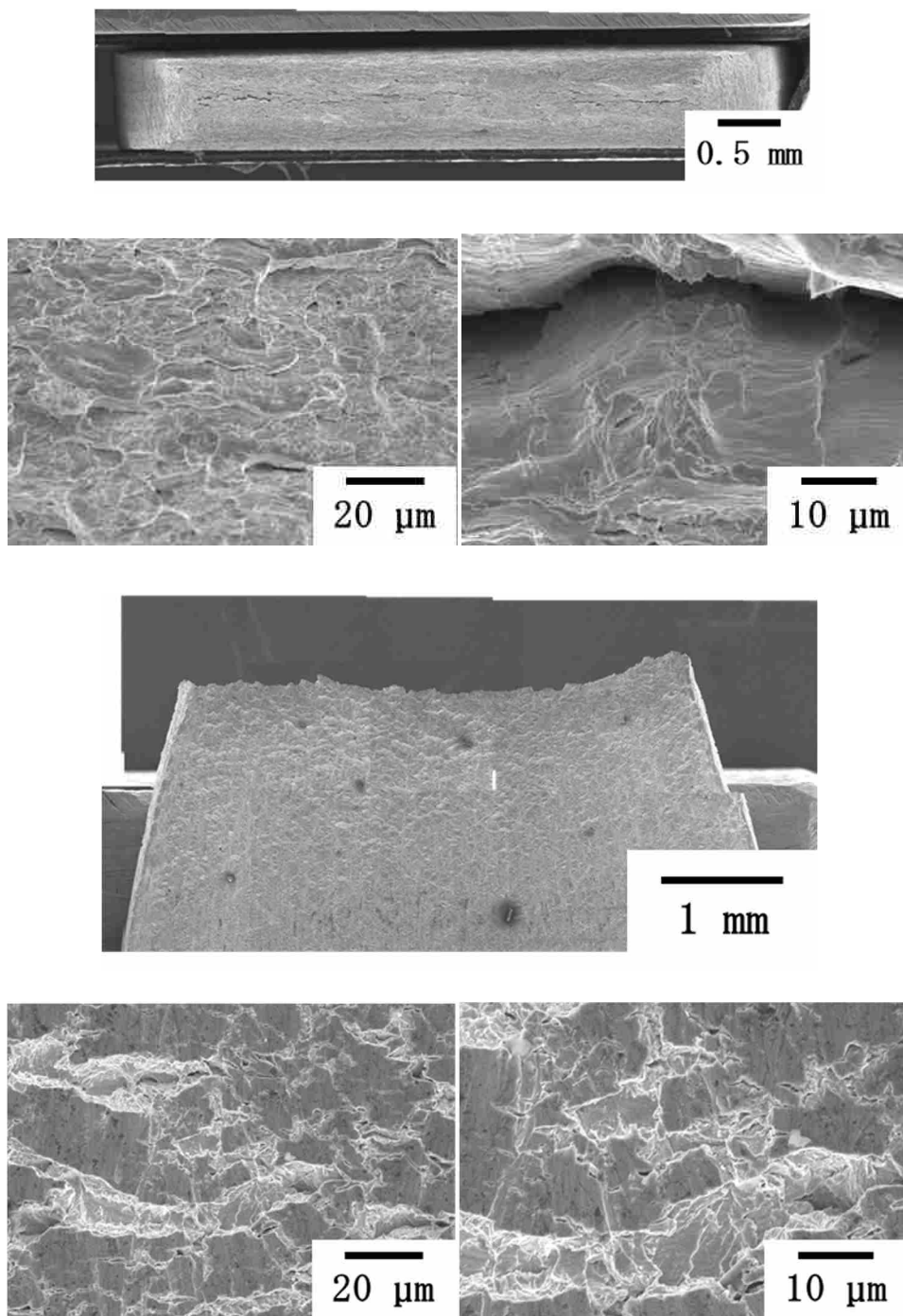


図3. 2. 2-5 6 300°Cで1000時間時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

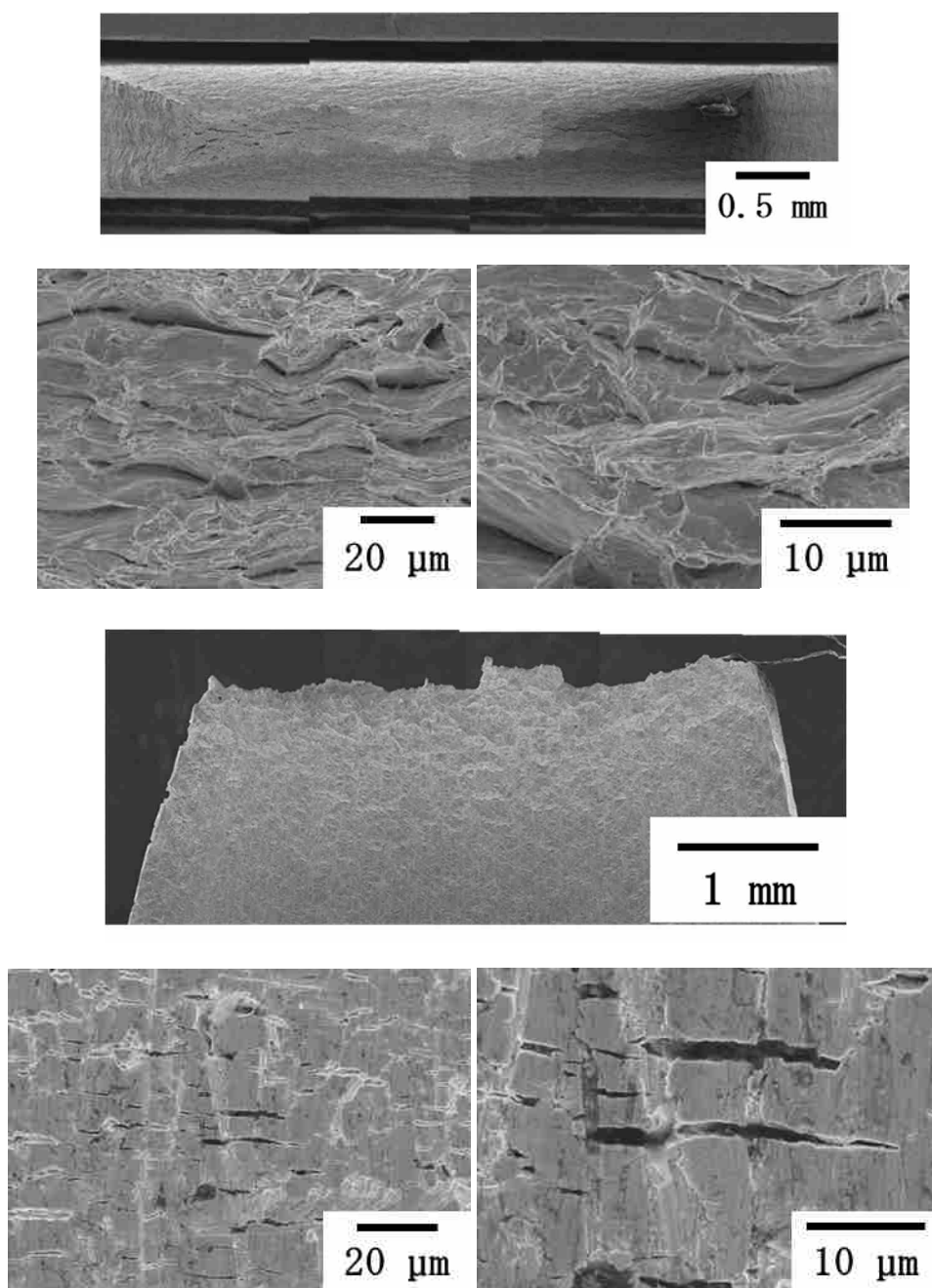


図3. 2. 2-5 7 300°Cで2000時間時効した6時間チャージの33%冷間圧延材の引張試験後SEM写真

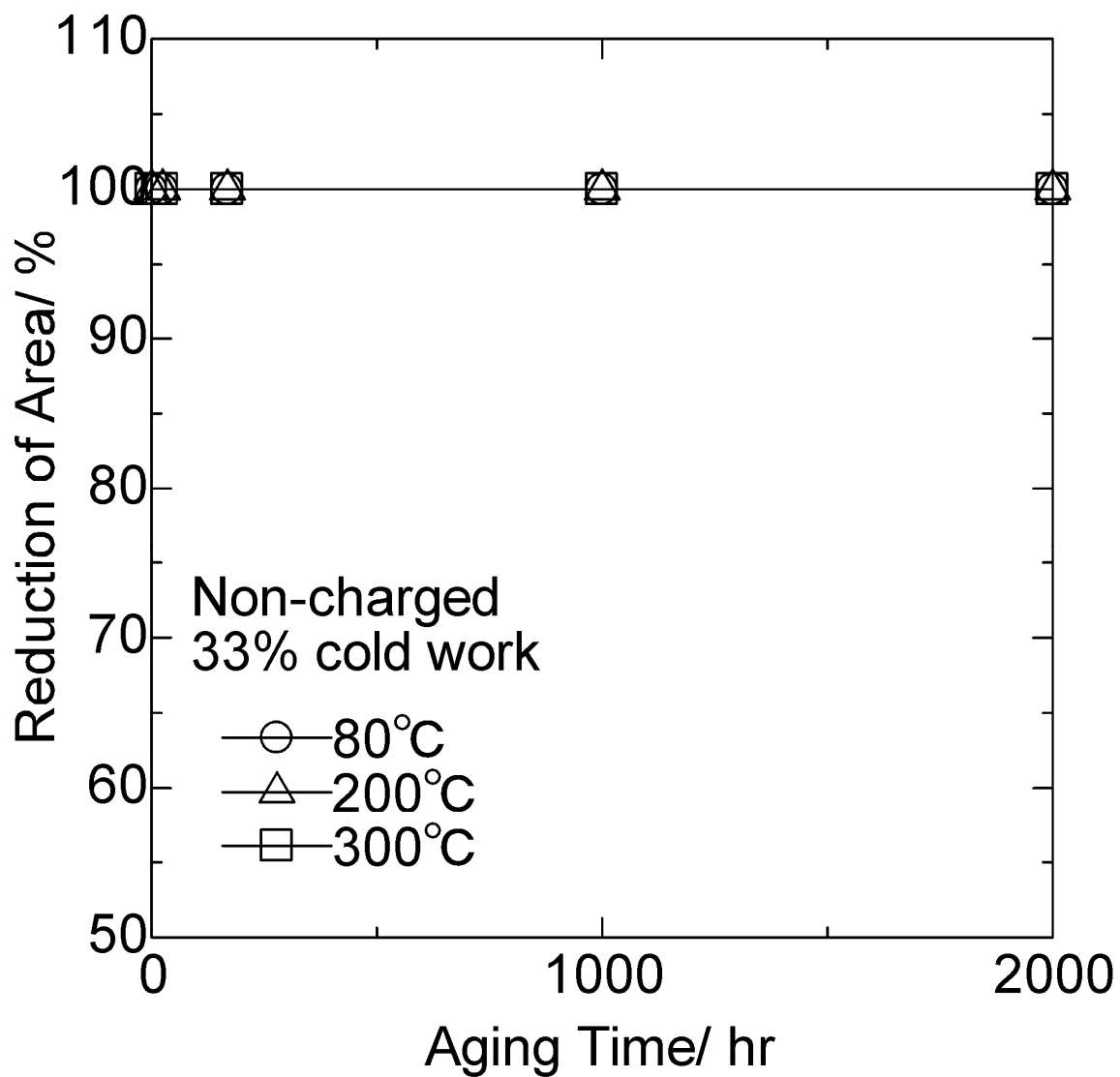


図3. 2. 2-5 8 未チャージの33%冷間圧延材における
断面収縮率と熱時効時間との関係

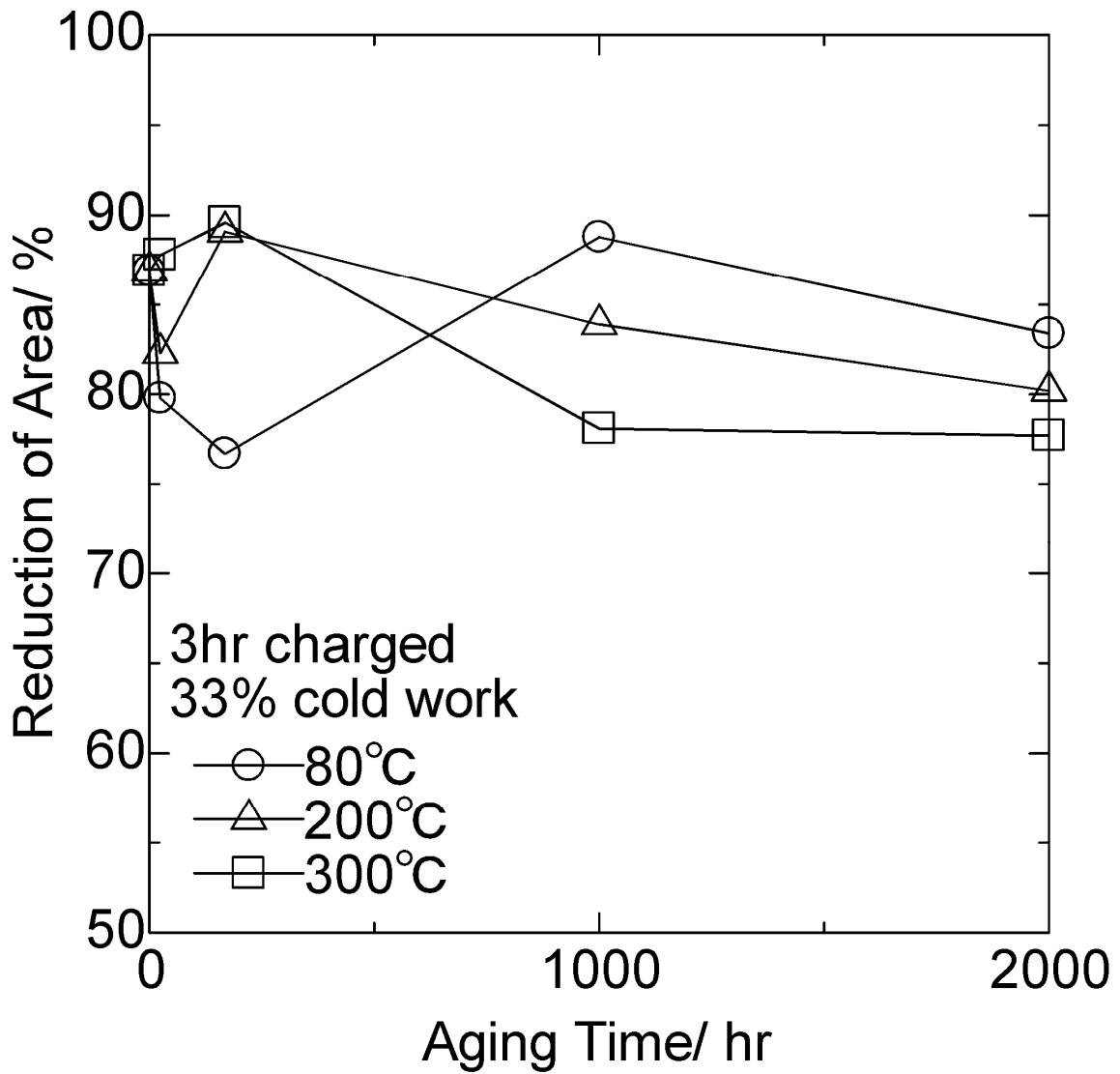


図3. 2. 2-5 9 3時間チャージの33%冷間圧延材における
断面収縮率と熱時効時間との関係

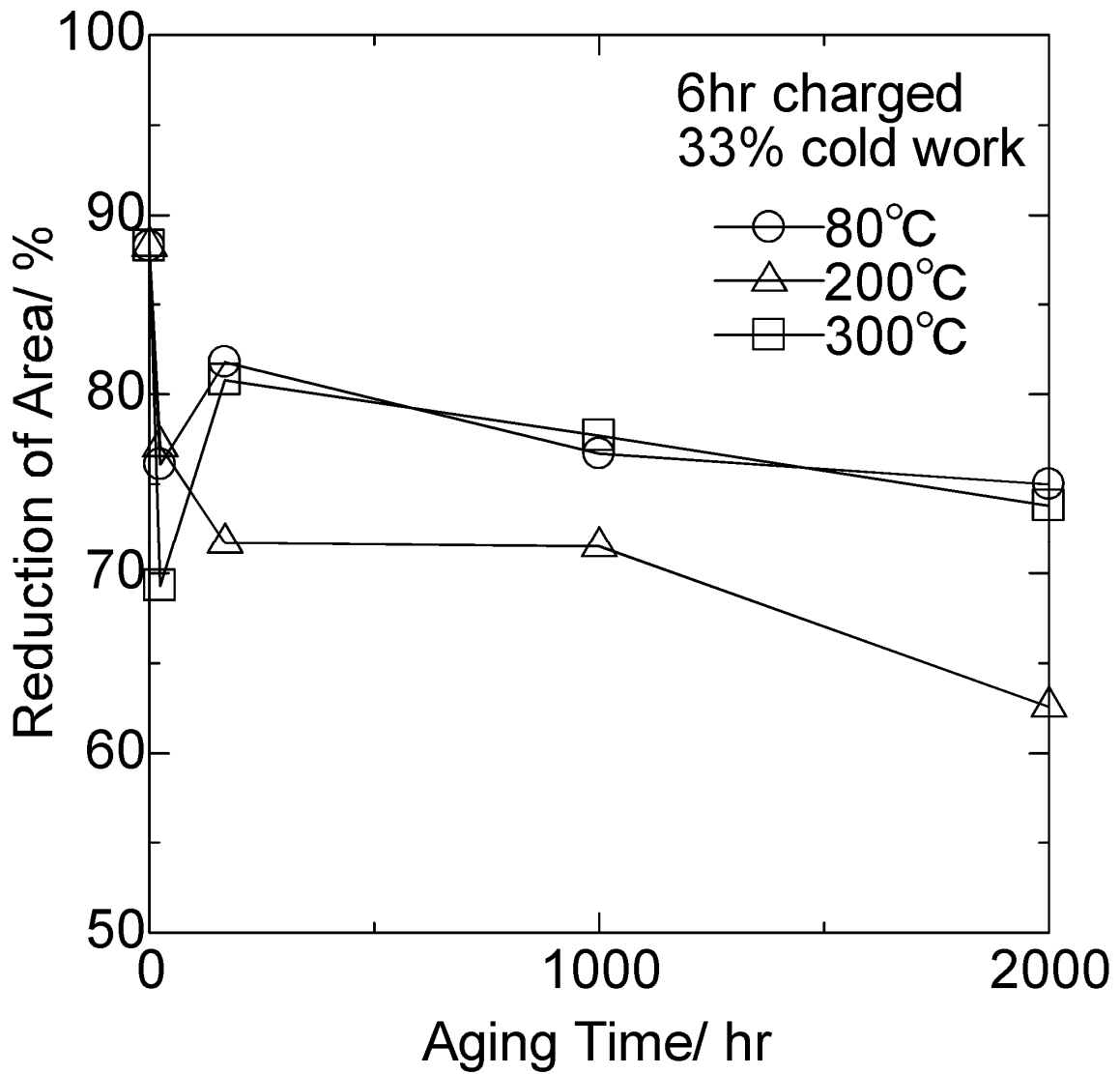


図3. 2. 2-6 0 6時間チャージの33%冷間圧延材における
断面収縮率と熱時効時間との関係

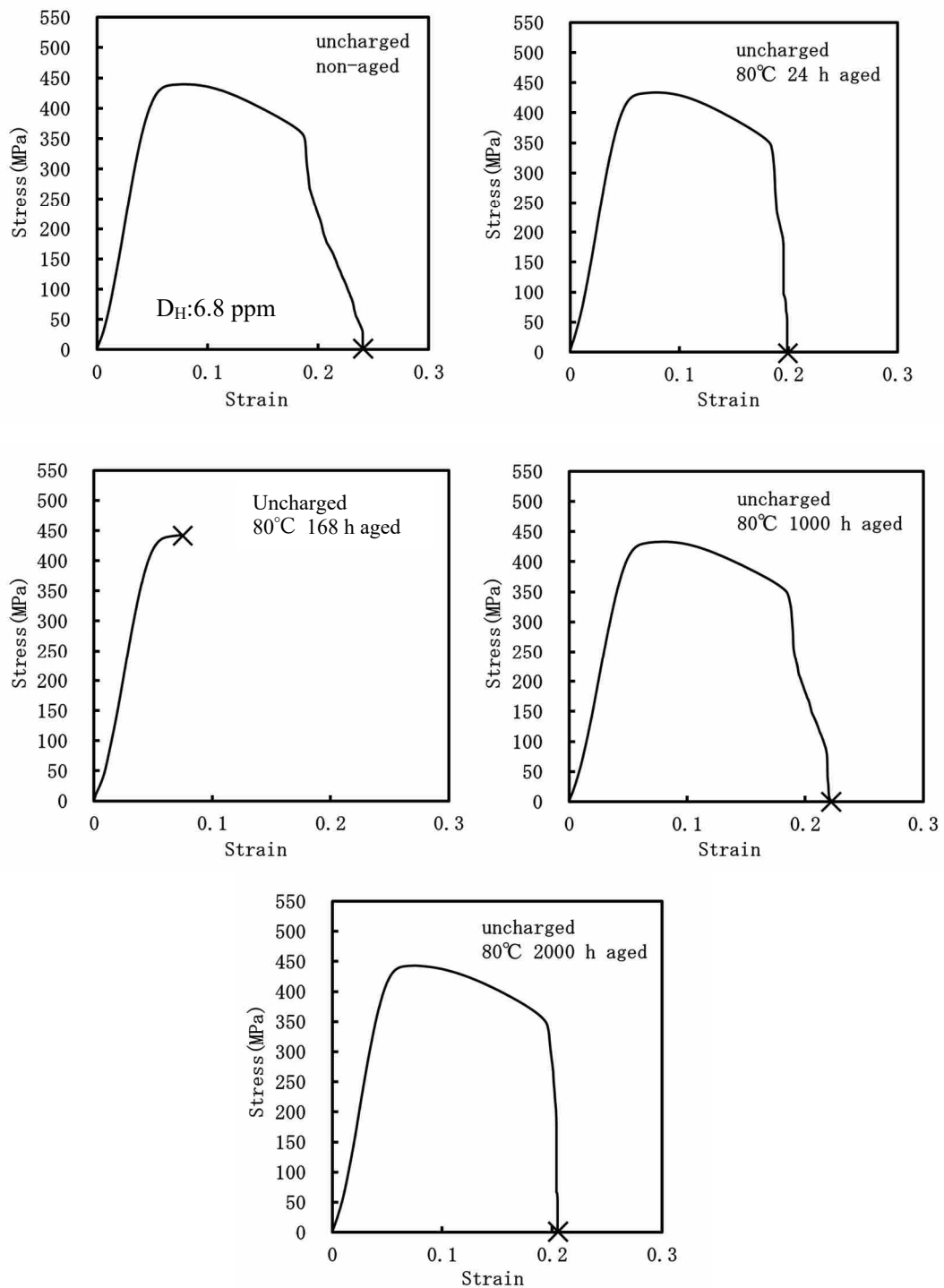


図3. 2. 2-6 1 未チャージの異材接合材の応力-ひずみ曲線 (80°C時効)

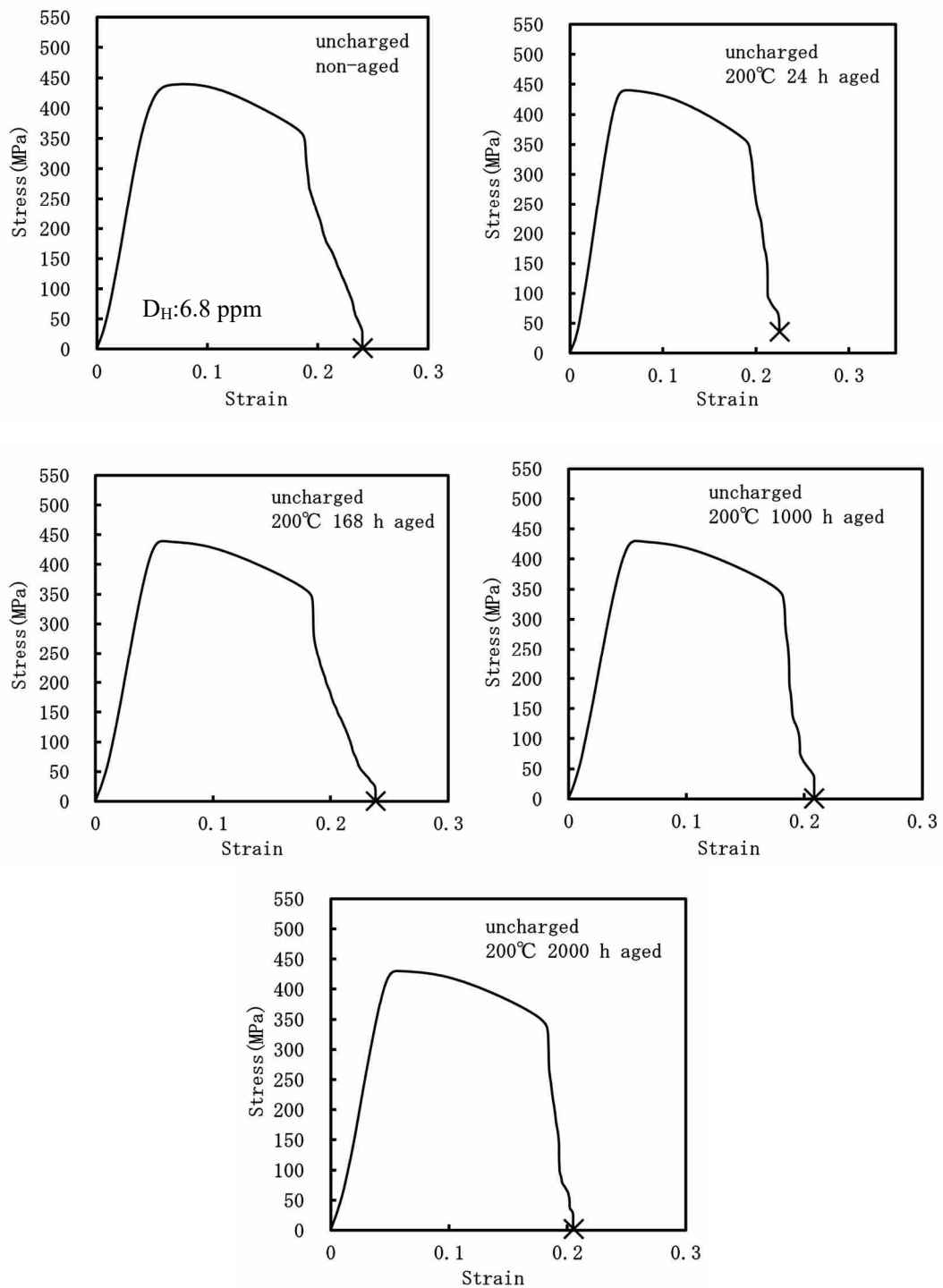


図3. 2. 2-6 2 未チャージの異材接合材の応力-ひずみ曲線 (200°C時効)

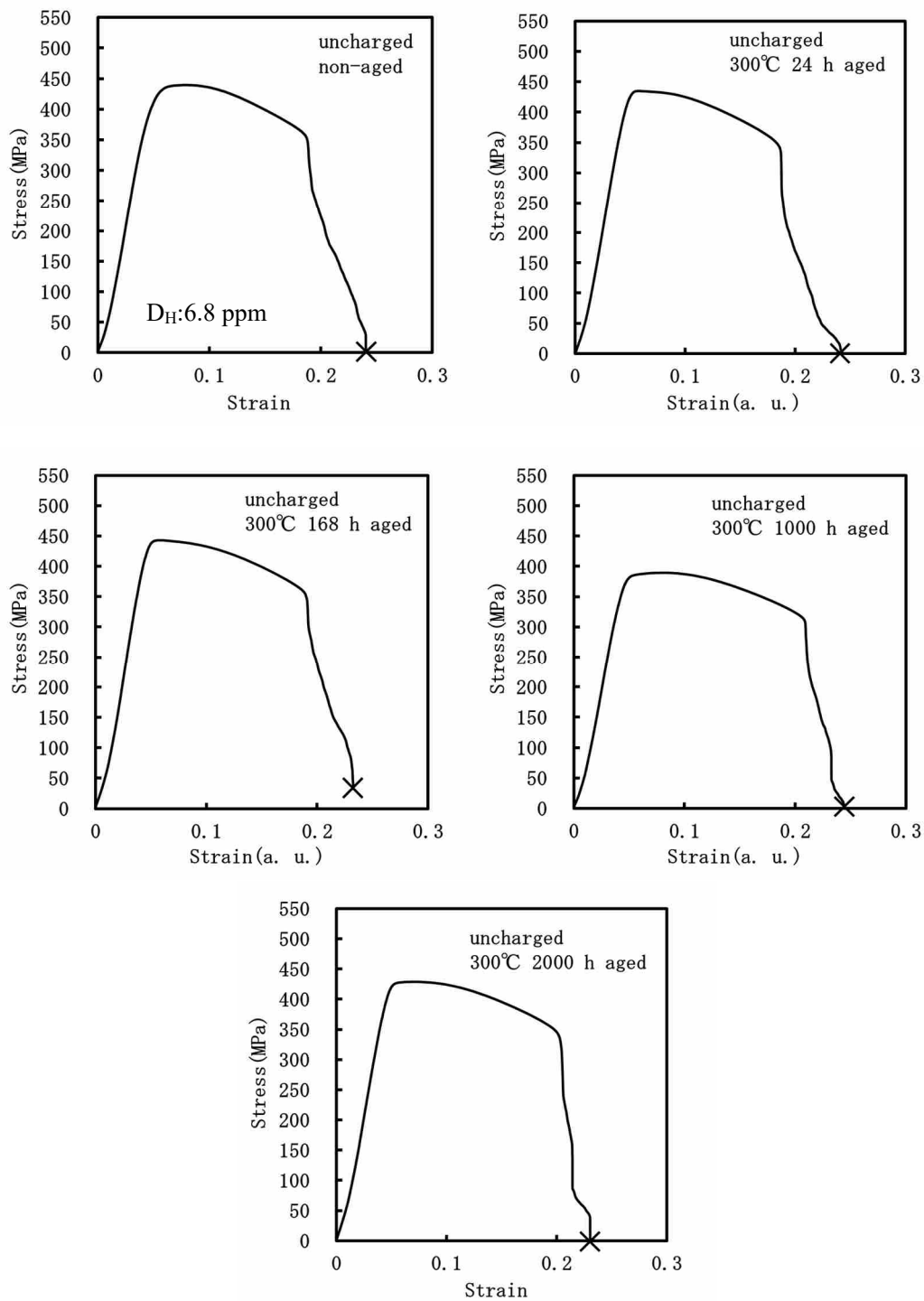


図3. 2. 2-6 3 未チャージの異材接合材の応力-ひずみ曲線 (300°C時効)

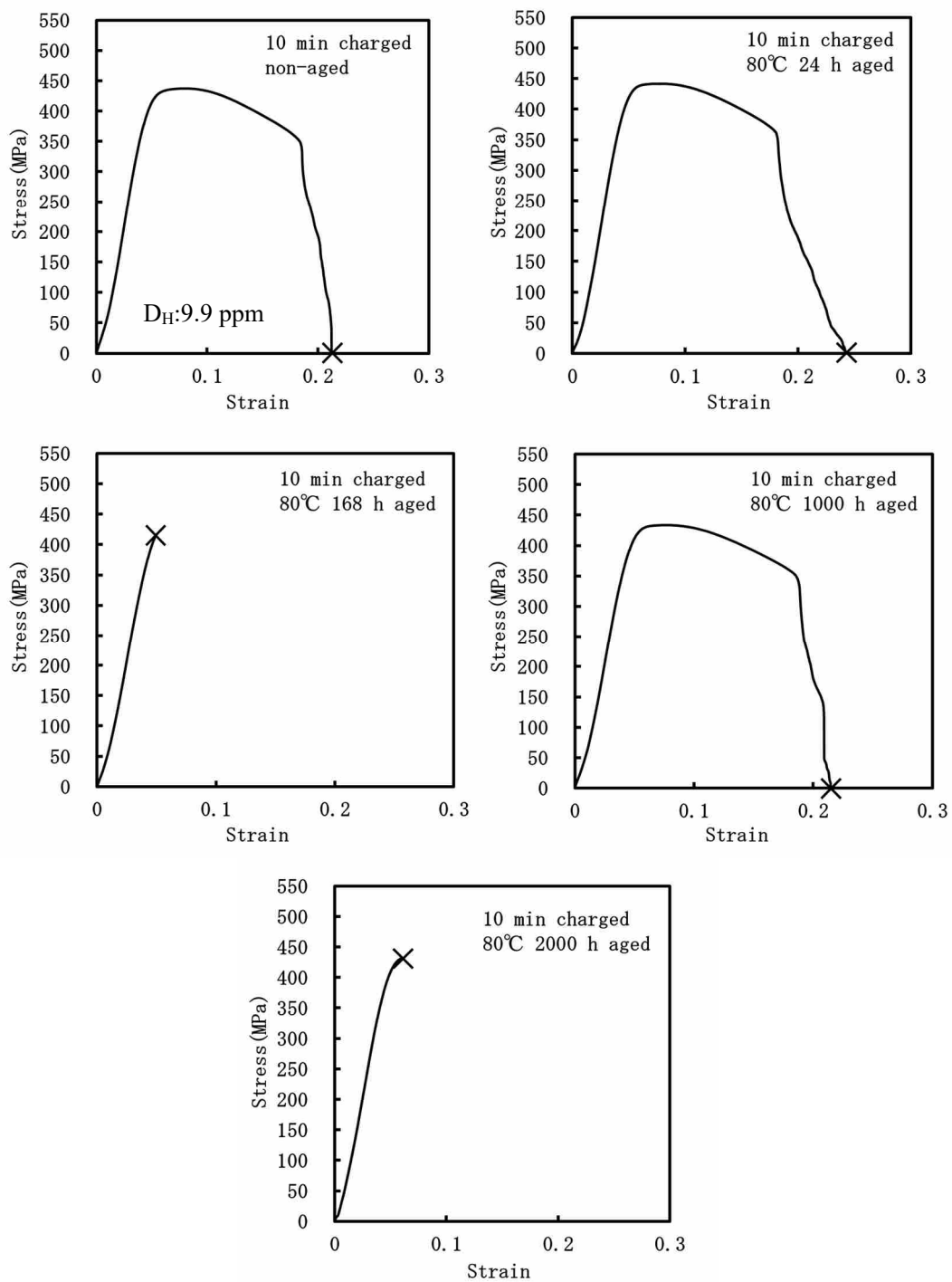


図3. 2. 2-6 4 10分間水素チャージした異材接合材の応力-ひずみ曲線 (80°C時効)

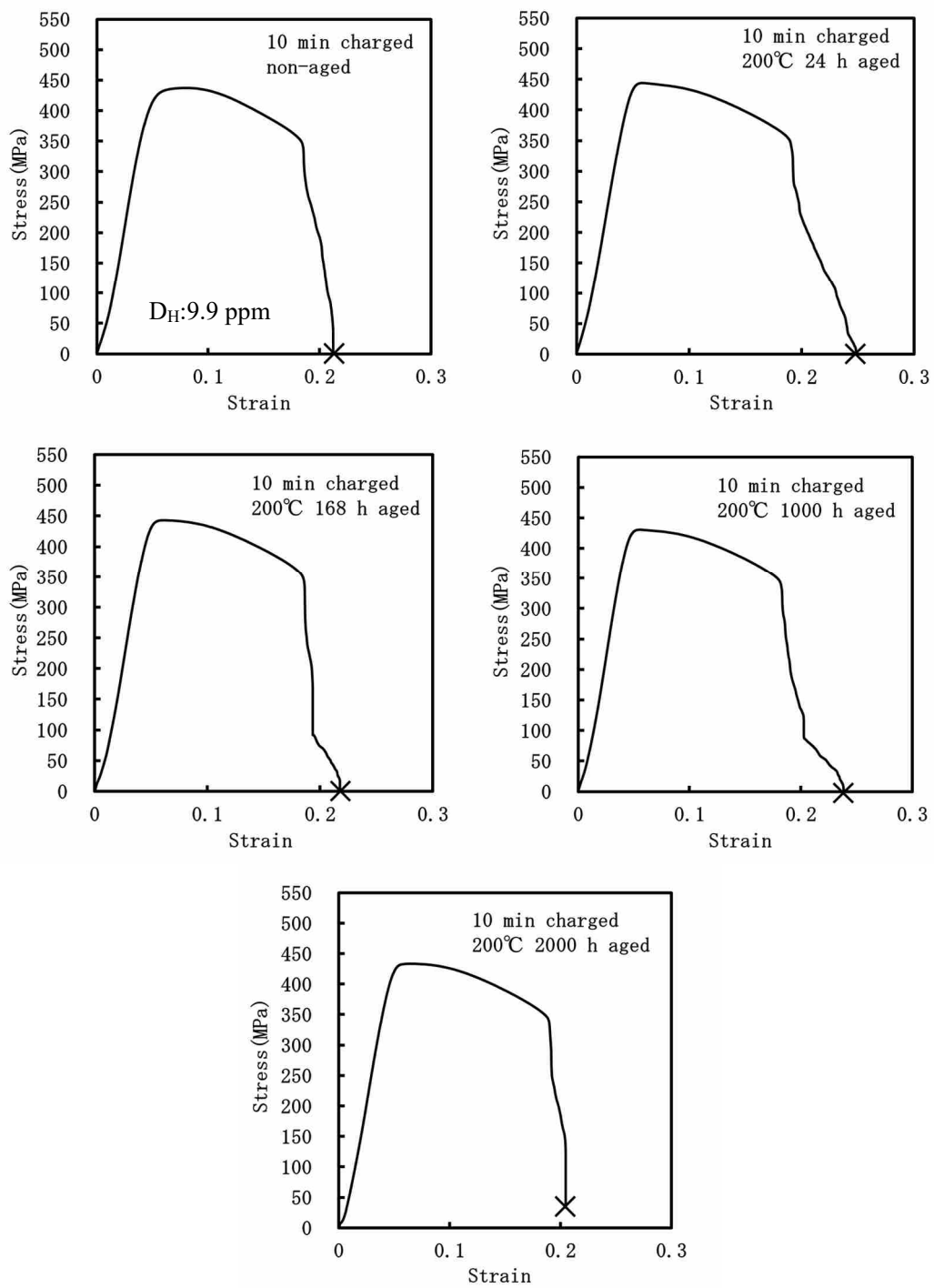


図3. 2. 2-6 5 10分間水素チャージした異材接合材の応力-ひずみ曲線 (200°C時効)

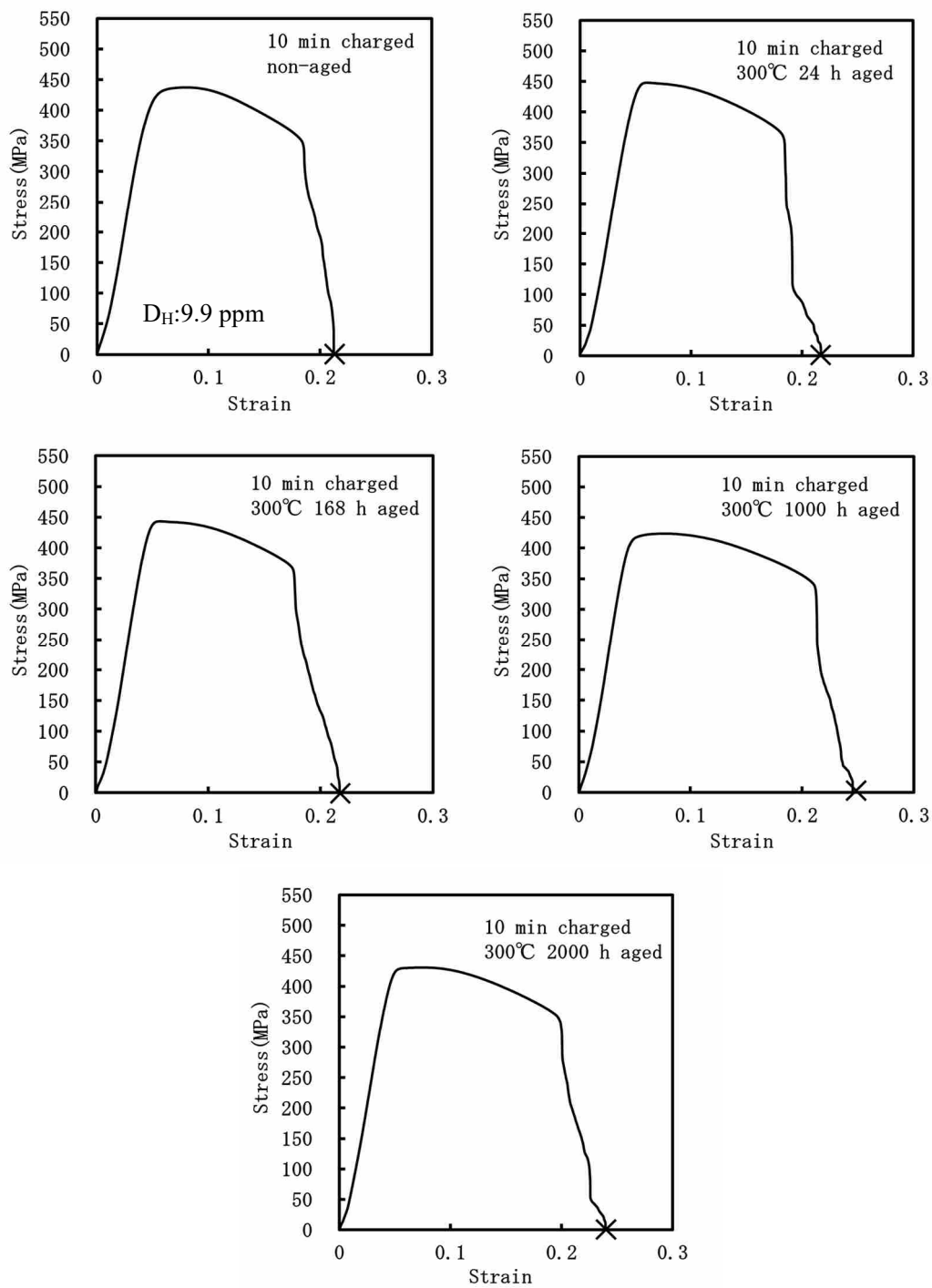


図3. 2. 2-6 6 10分間水素チャージした異材接合材の応力-ひずみ曲線
(300°C時効)

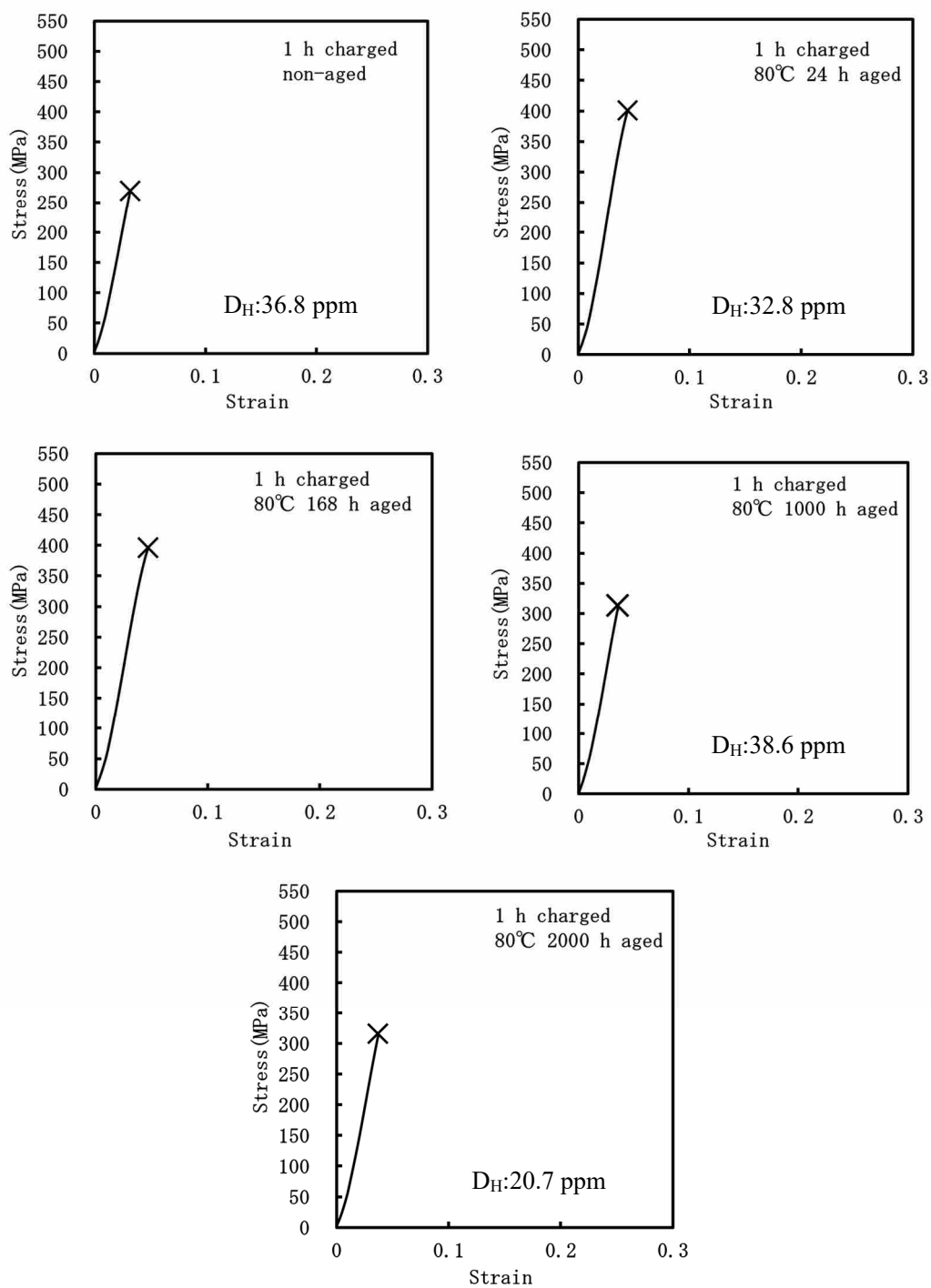


図3. 2. 2-6 7 60分間水素チャージした異材接合材の応力-ひずみ曲線 (80°C時効)

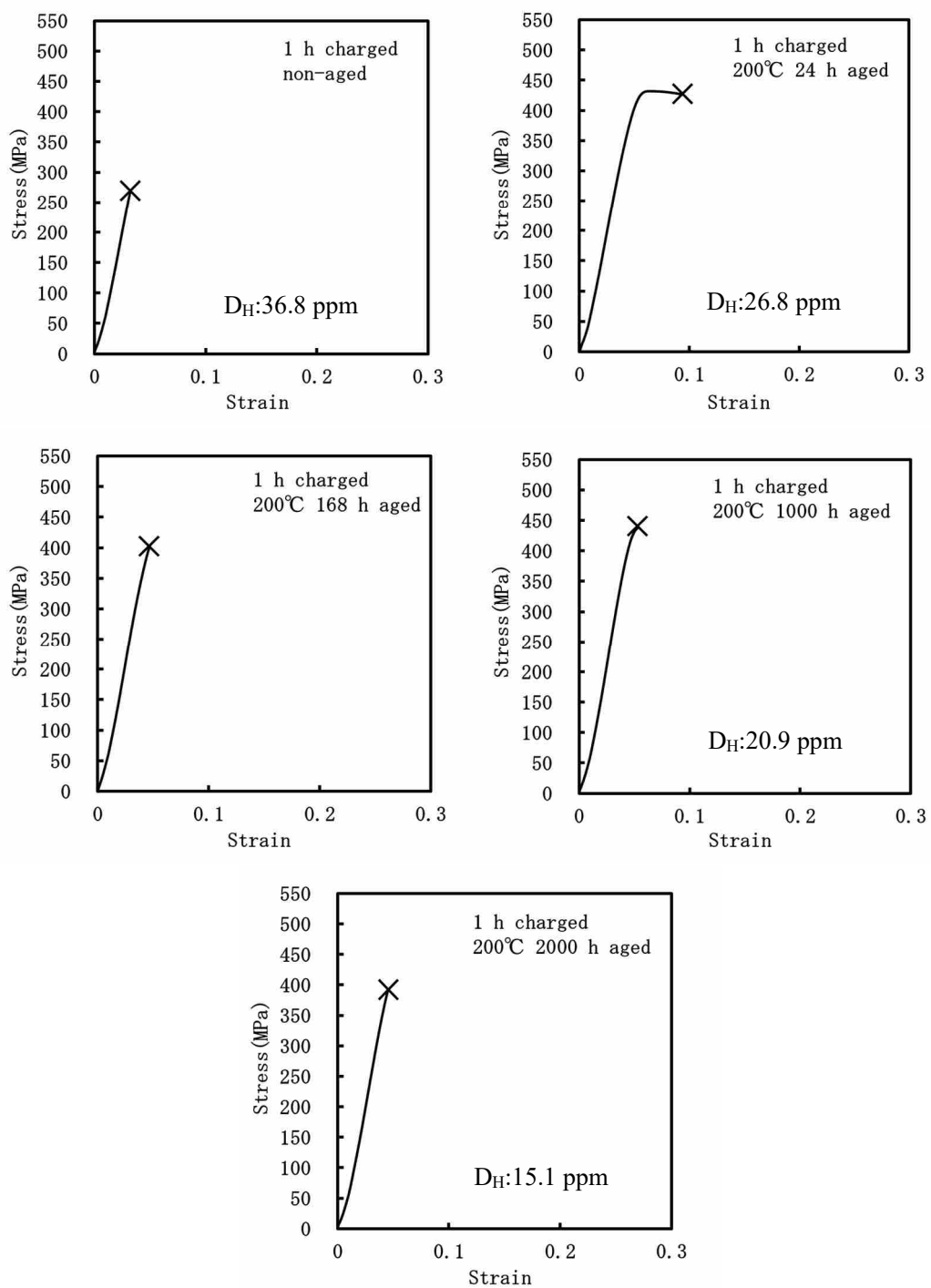


図3. 2. 2-6 8 60分間水素チャージした異材接合材の応力-ひずみ曲線 (200°C時効)

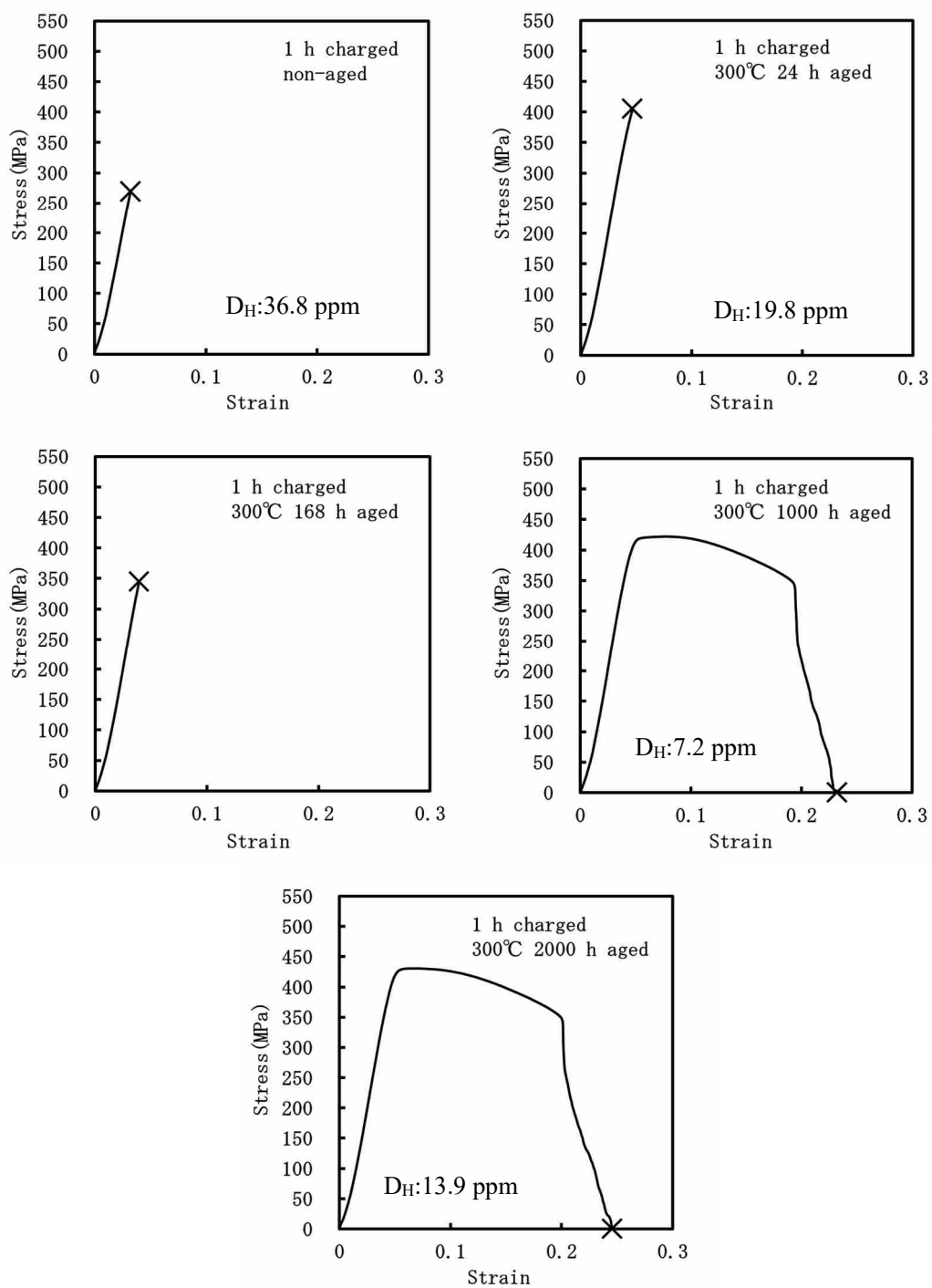
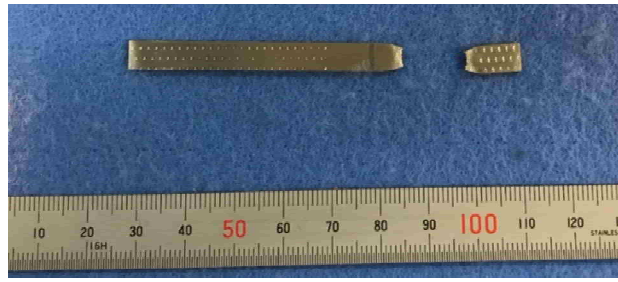


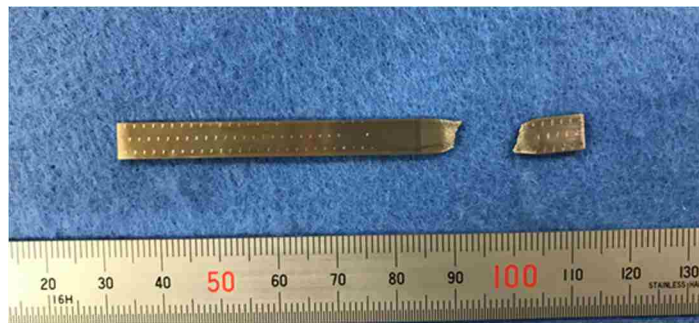
図3. 2. 2-6 9 60分間水素チャージした異材接合材の応力-ひずみ曲線 (300°C時効)



(a) 未チャージ・未時効



(b) 0 時間時効 (未時効)

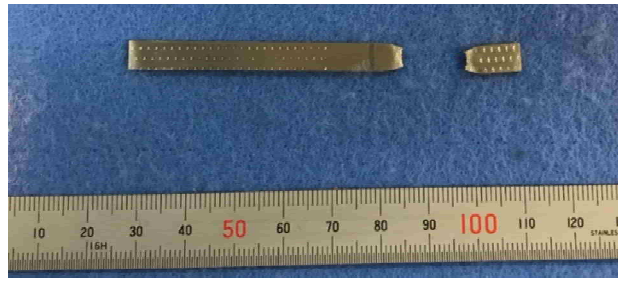


(c) 24 時間時効

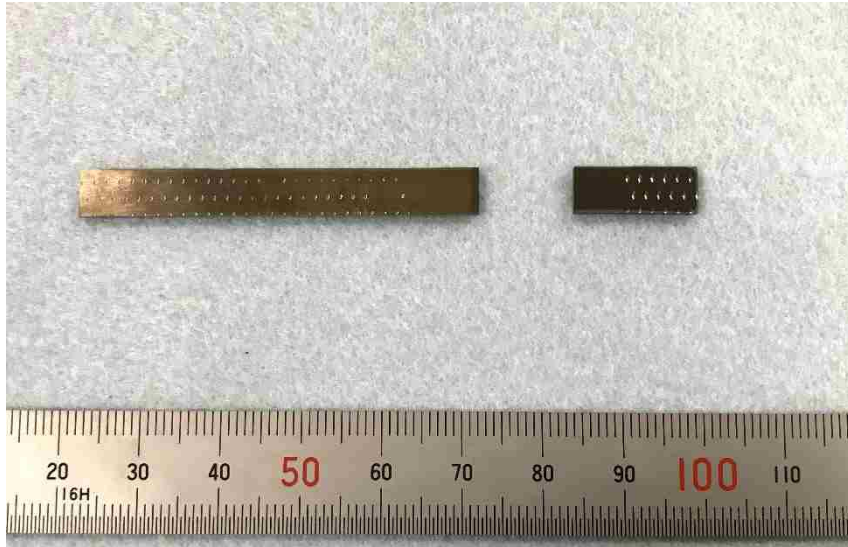


(d) 2000 時間時効

図3. 2. 2-7 0 10 分間水素チャージした異材接合材の引張試験後における試験片外観 (300°C時効)



(a) 未チャージ・未時効

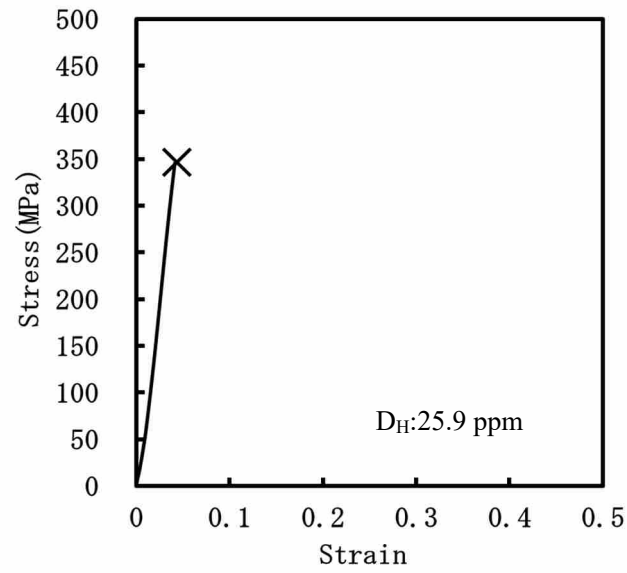


(b) 1000 時間時効



(c) 2000 時間時効

図3. 2. 2-7 1 60 分間水素チャージした異材接合材の引張試験後における試験片外観写真 (300℃時効)



(a) 応力-ひずみ線図



(b) 引張試験後の試料外観

図3. 2. 2-7 2 60分間水素チャージした異材接合材の
応力-ひずみ線図および試験後外観写真

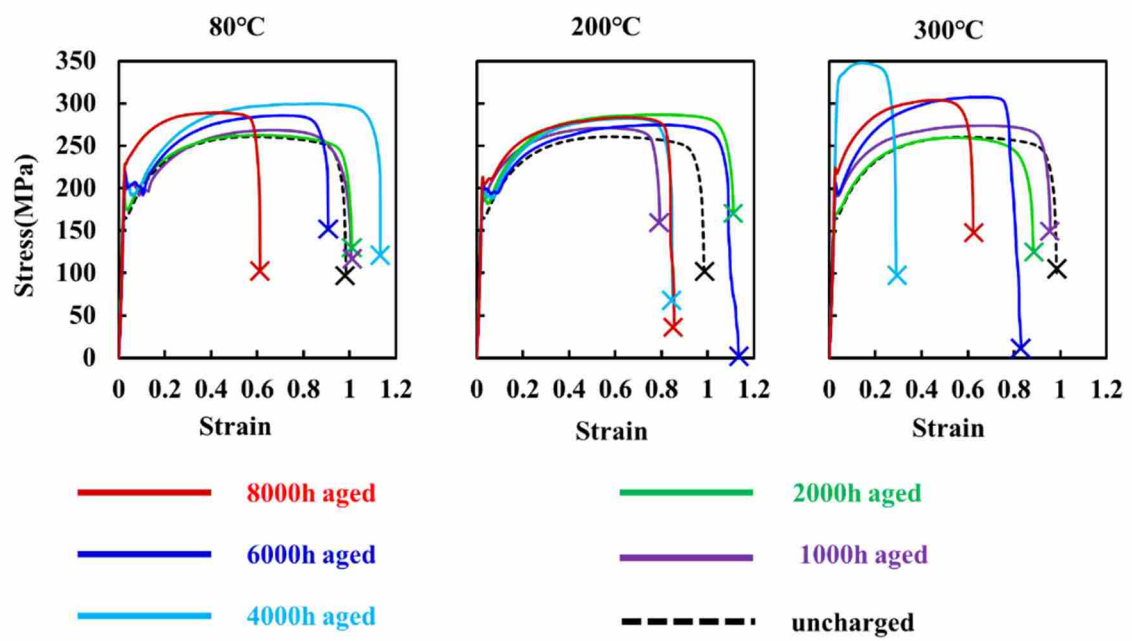


図3. 2. 2-7.3 未チャージの純Ta熱時効材の応力-ひずみ線図

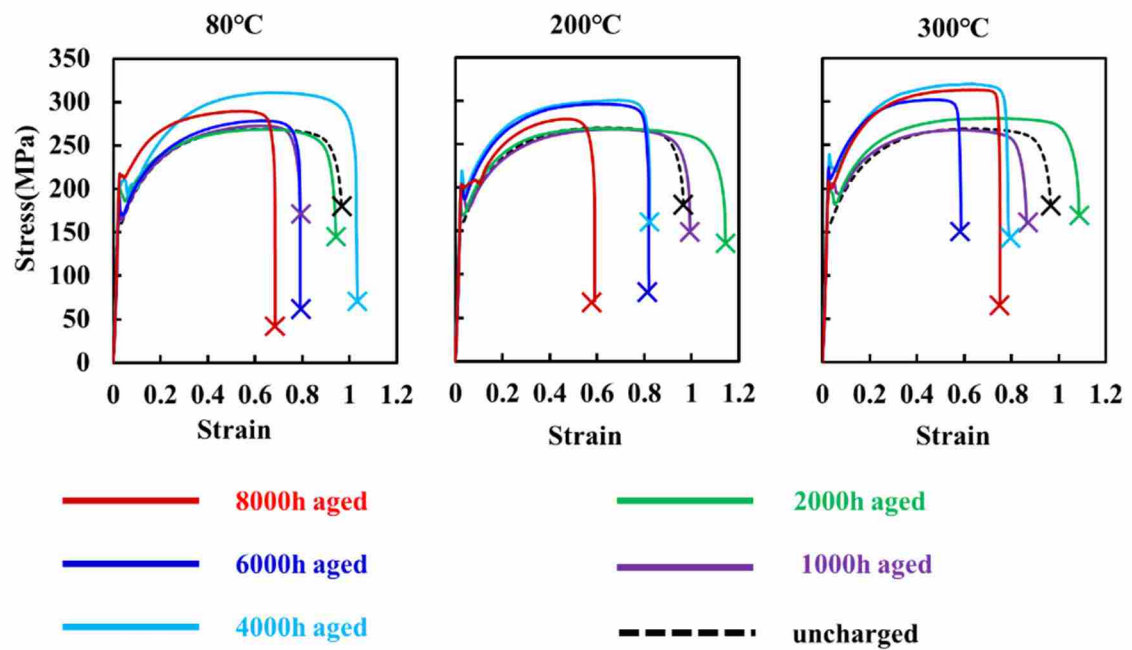


図3. 2. 2-7.4 3時間水素チャージした純Ta熱時効材の応力-ひずみ線図

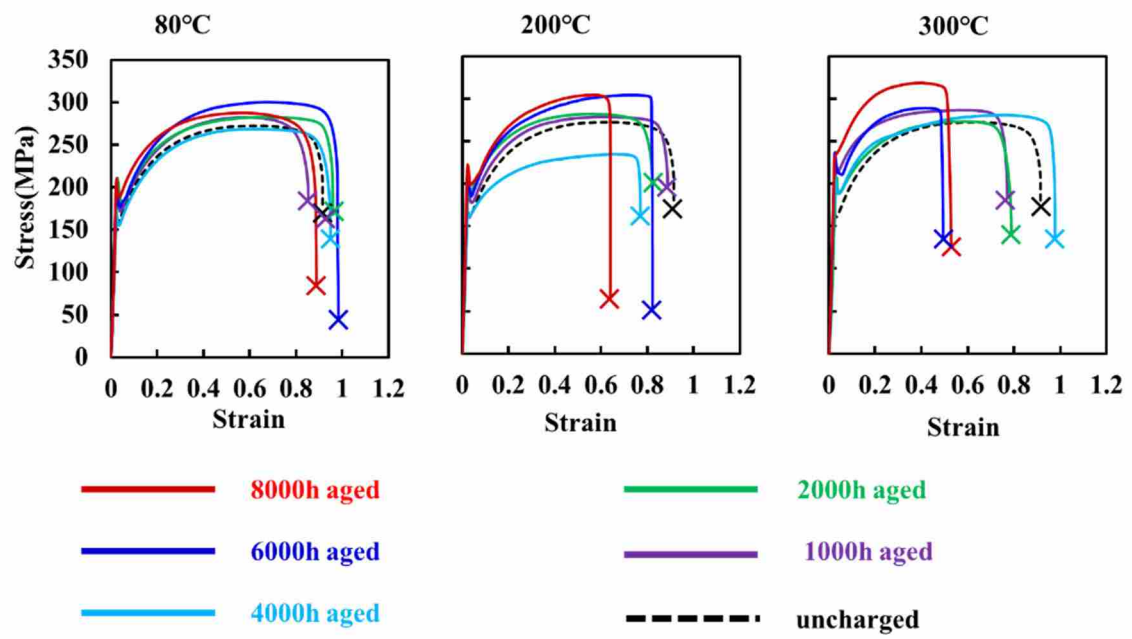
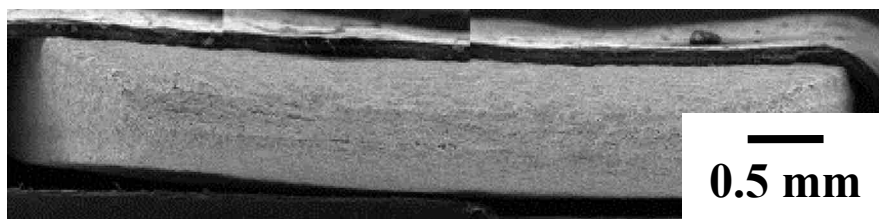
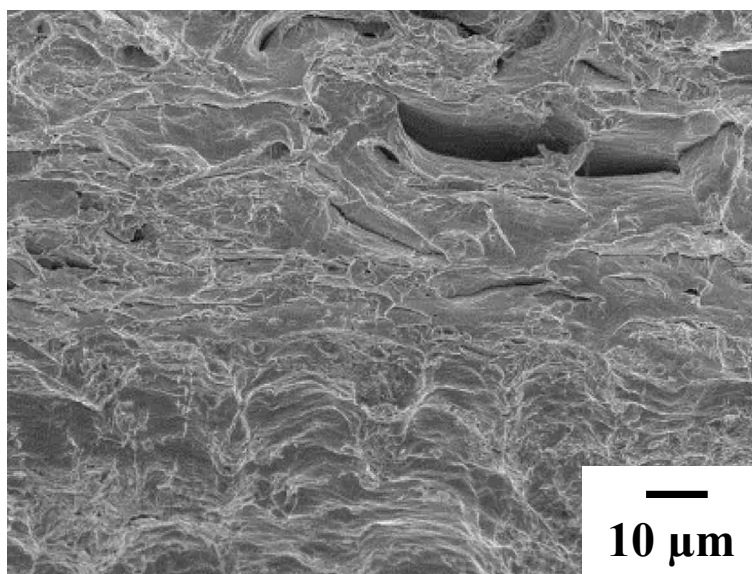


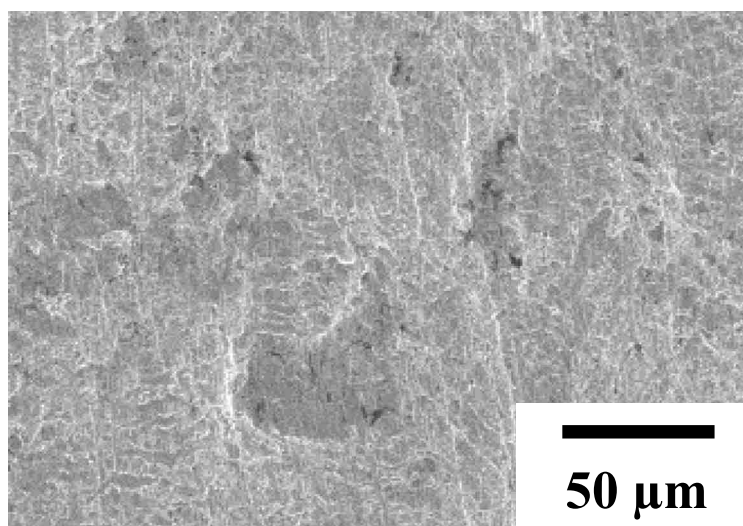
図3. 2. 2-7 5 6時間水素チャージした純Ta熱時効材の応力-ひずみ線図



(a) 破断面 (低倍率)

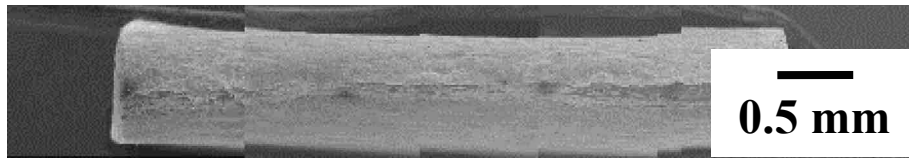


(b) 破断面 (高倍率)

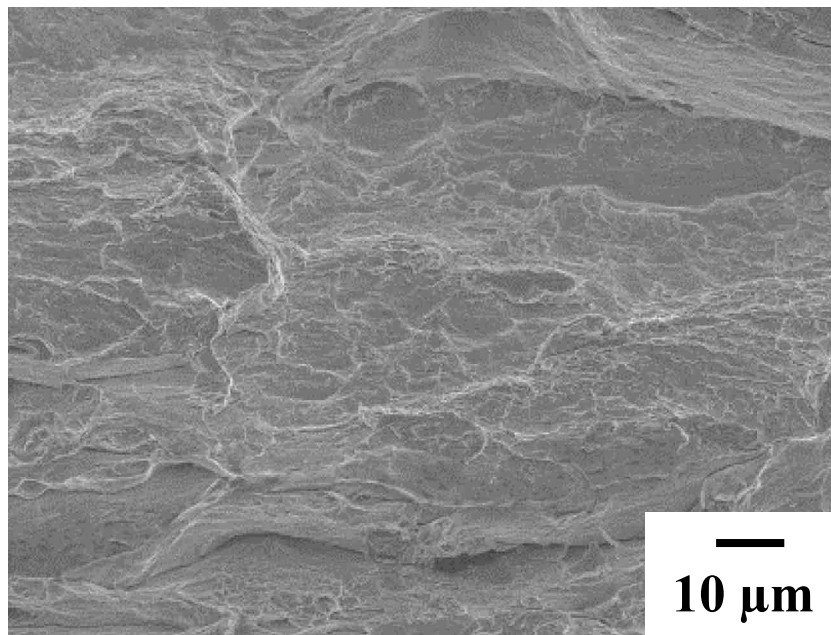


(c) 側面

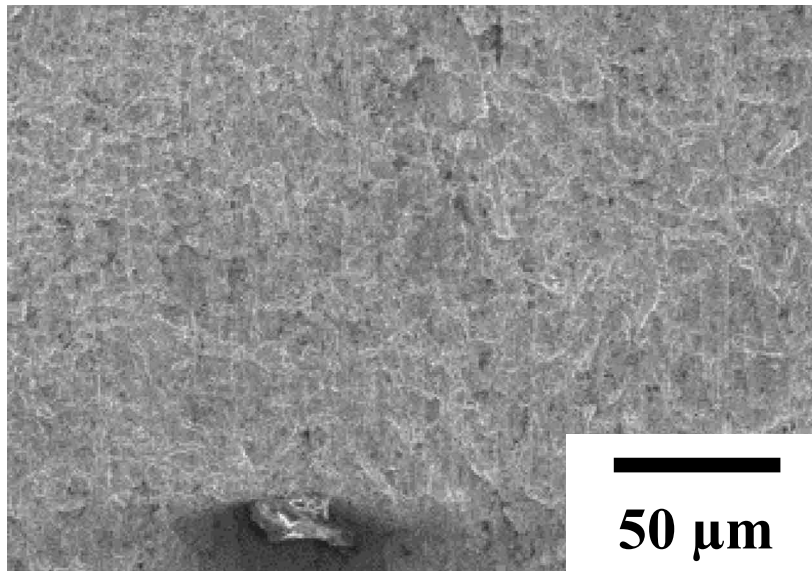
図3. 2. 2-7 6 未チャージの80°C6000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

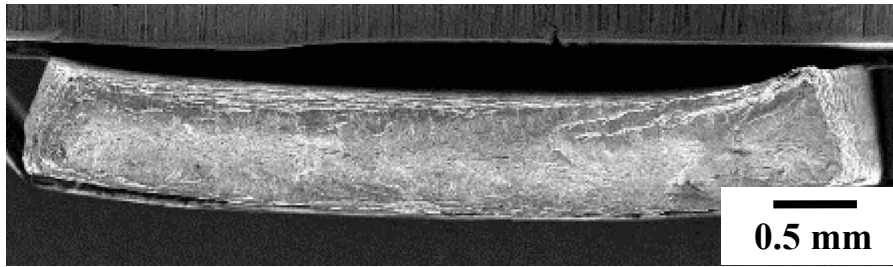


(b) 破断面 (高倍率)

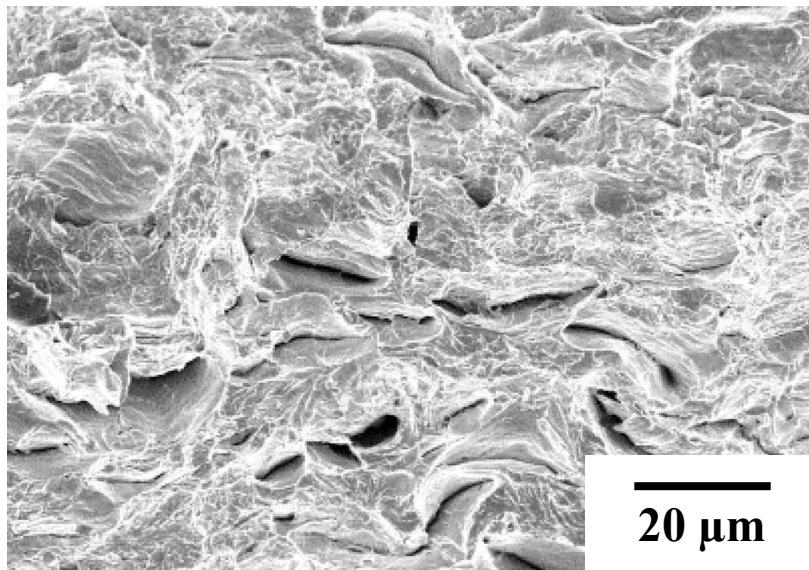


(c) 側面

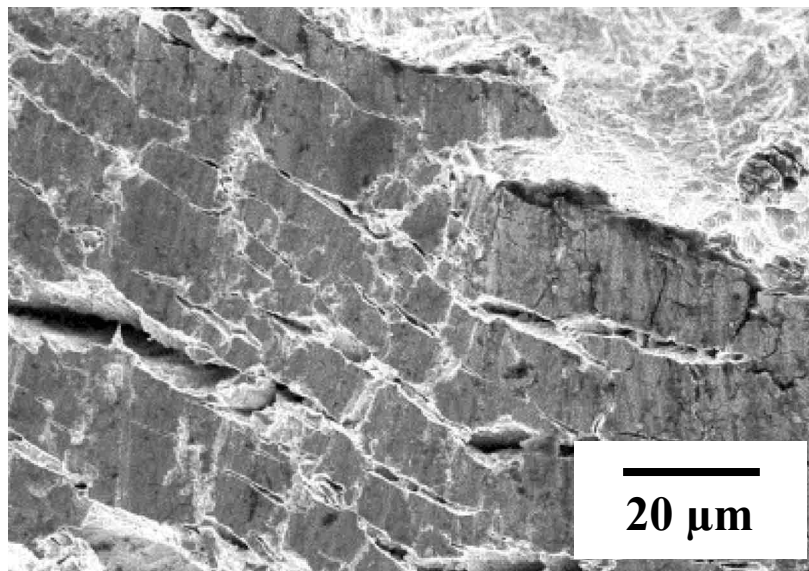
図3. 2. 2-77 未チャージの80°C8000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

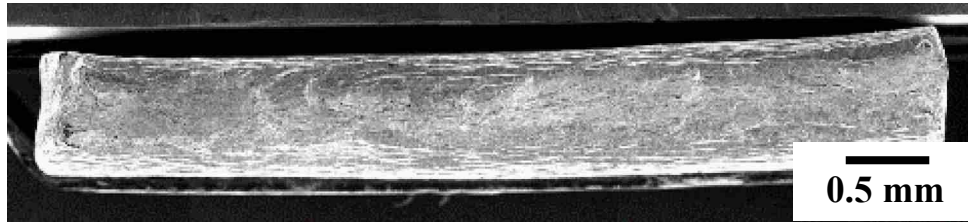


(b) 破断面 (高倍率)

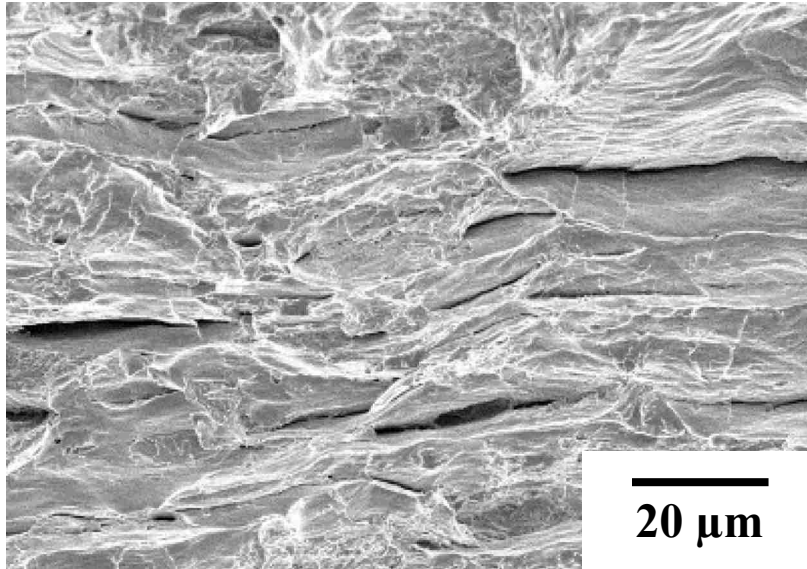


(c) 側面

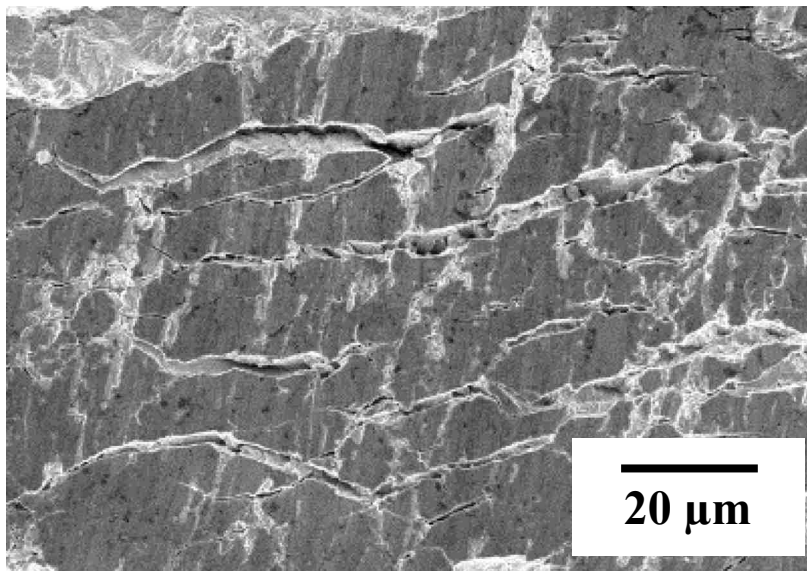
図3. 2. 2-7 8 未チャージの200°C6000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

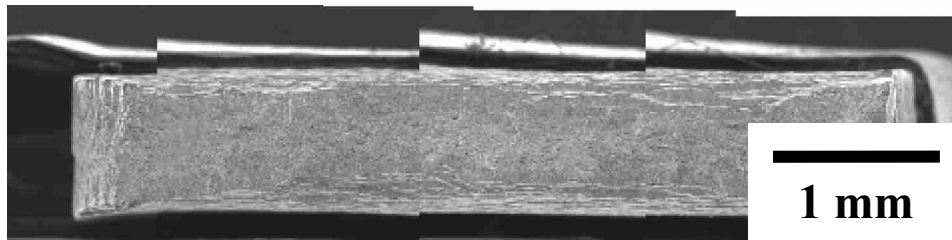


(b) 破断面 (高倍率)

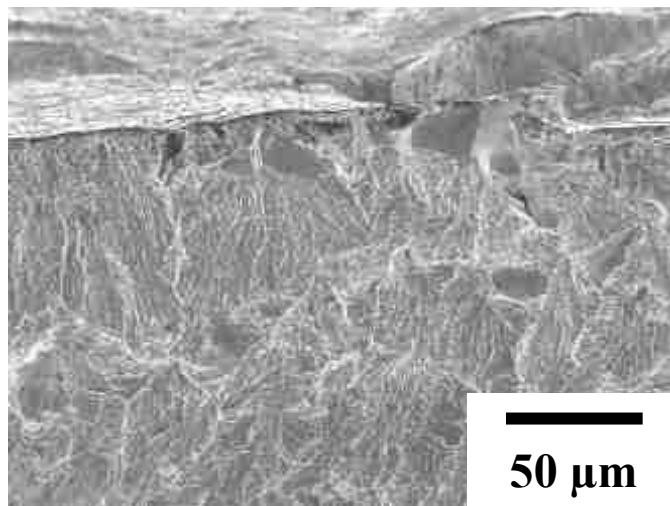


(c) 側面

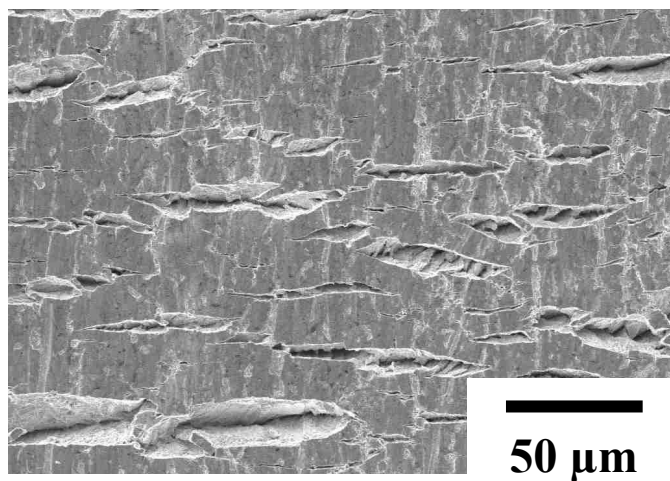
図3. 2. 2-7 9 未チャージの200°C8000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面（低倍率）

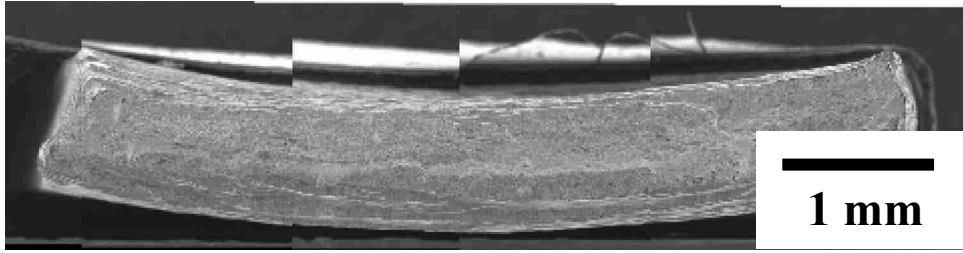


(b) 破断面（高倍率）

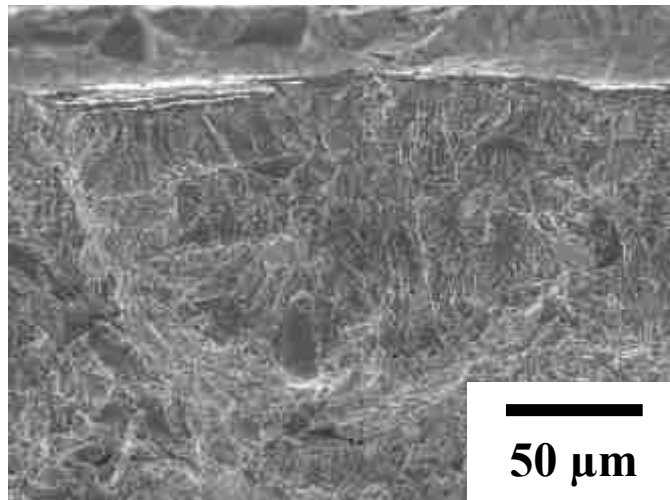


(c) 側面

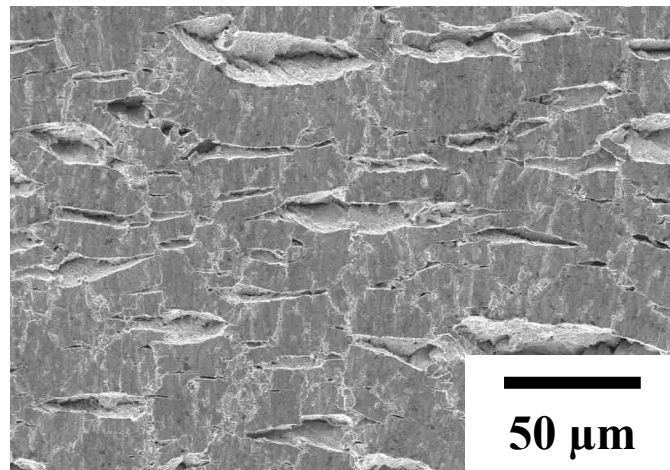
図3. 2. 2-80 未チャージの300°C6000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面（低倍率）

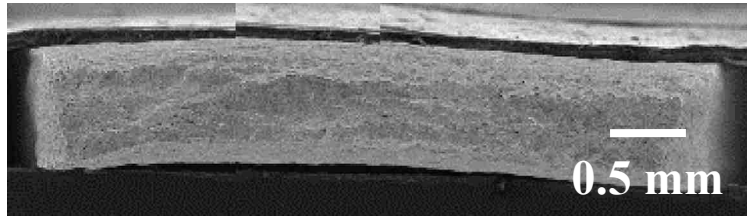


(b) 破断面（高倍率）

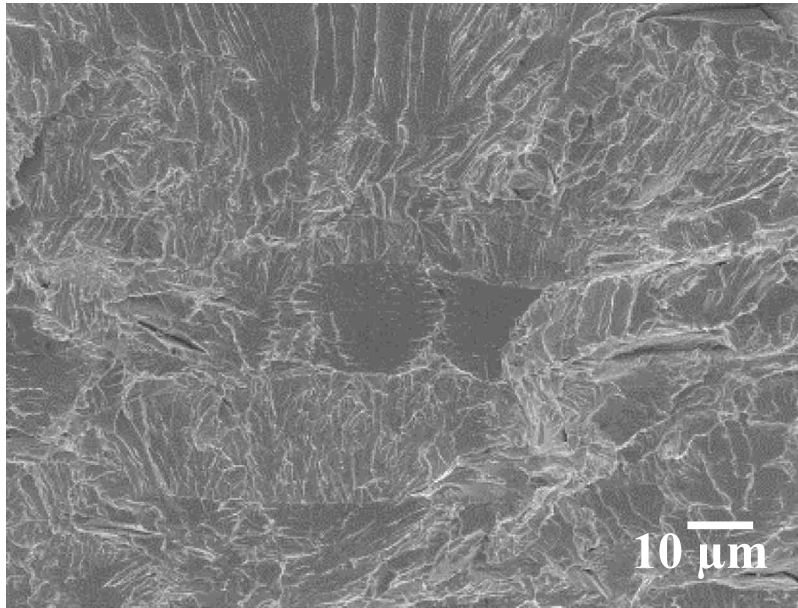


(c) 側面

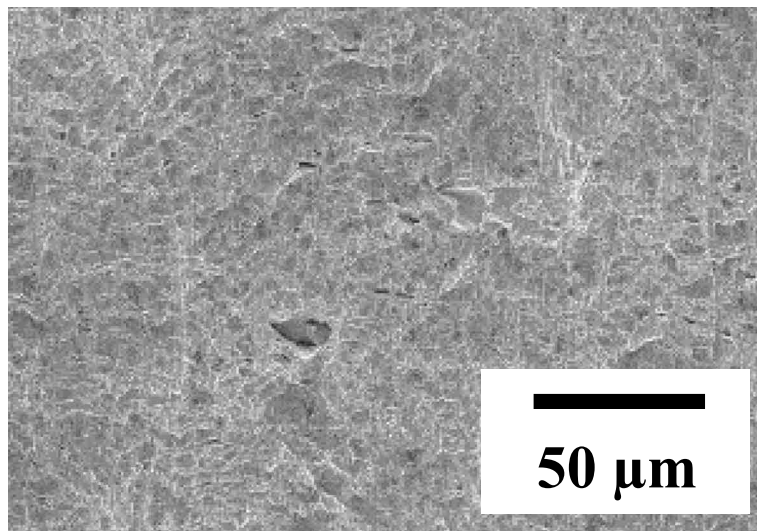
図3. 2. 2-8 1 未チャージの300°C8000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

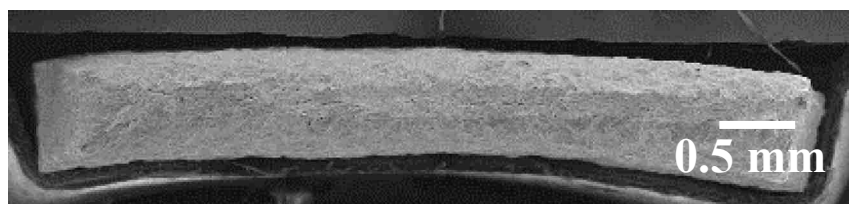


(b) 破断面 (高倍率)

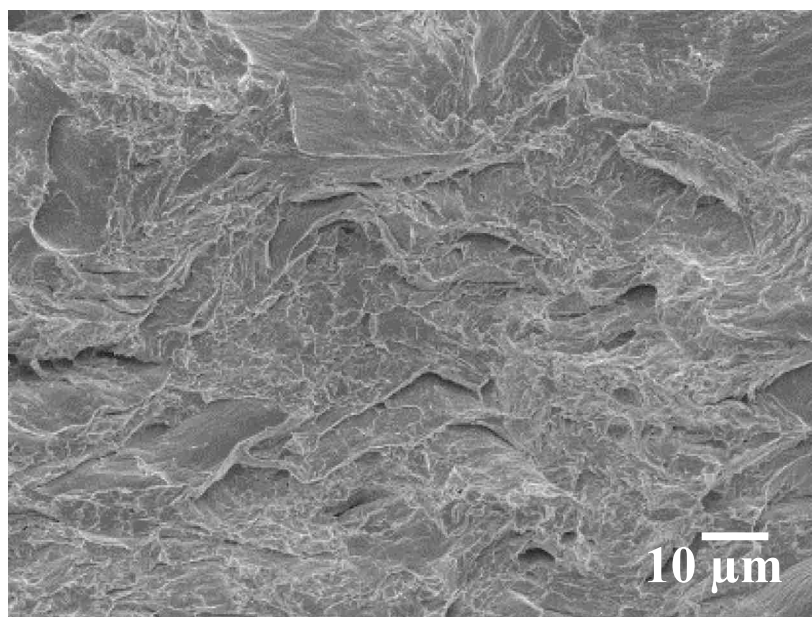


(c) 側面

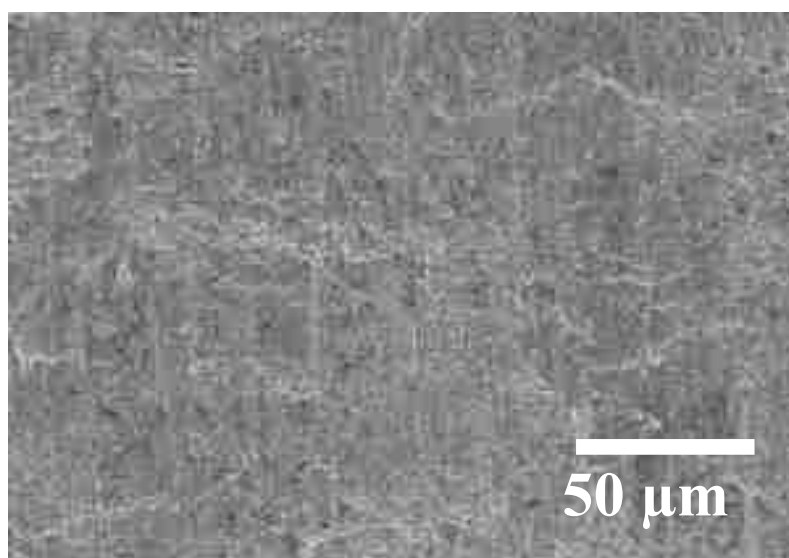
図3. 2. 2-8 2 3時間チャージ 80°C6000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

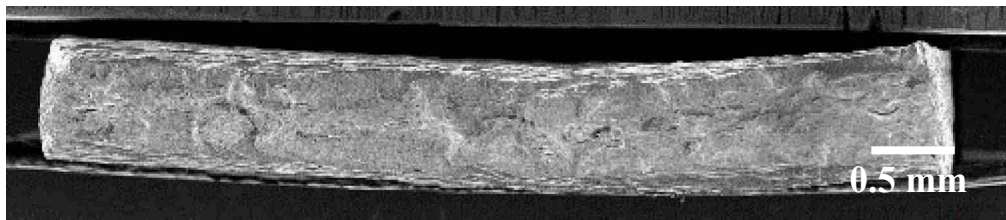


(b) 破断面 (高倍率)

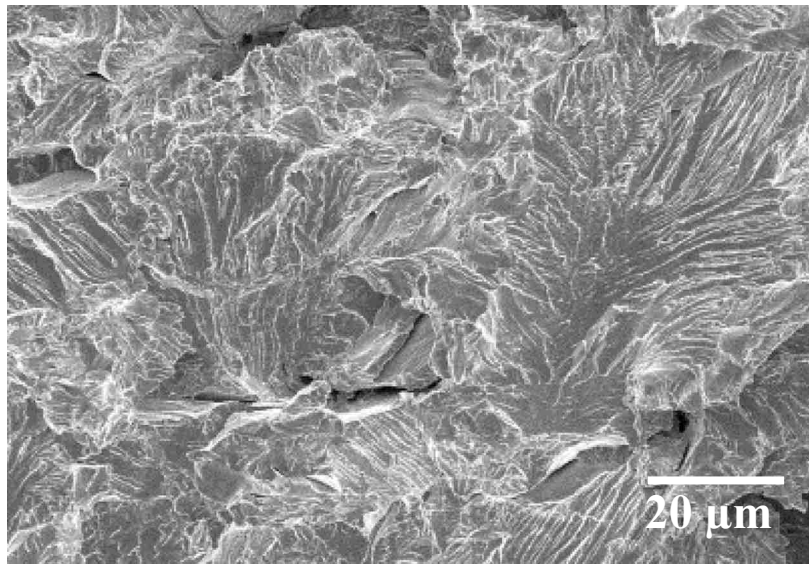


(c) 側面

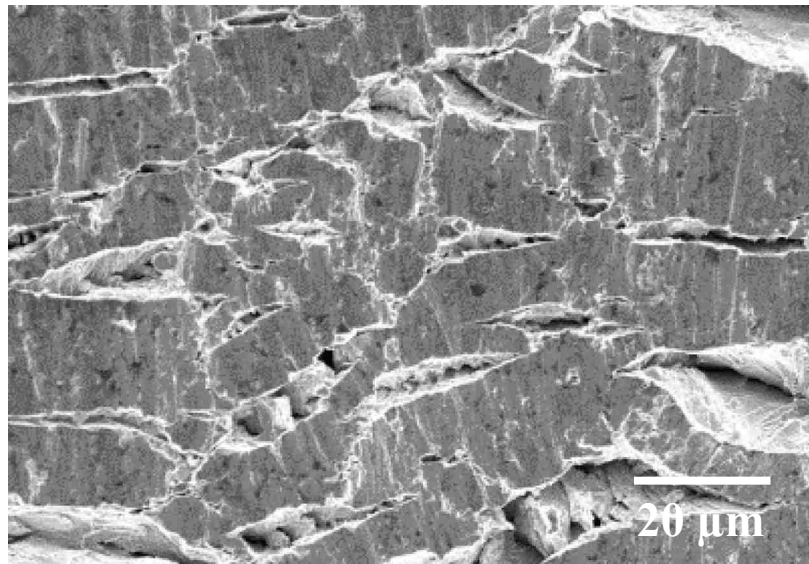
図3. 2. 2-8 3 3時間チャージ80°C8000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

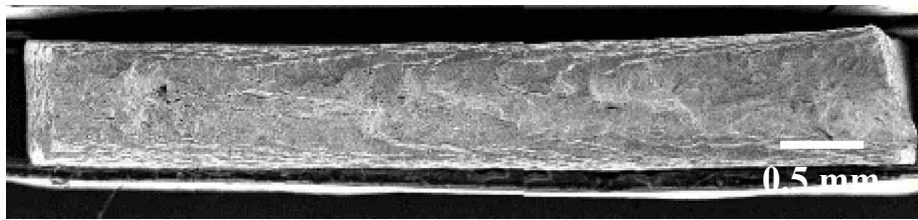


(b) 破断面 (高倍率)

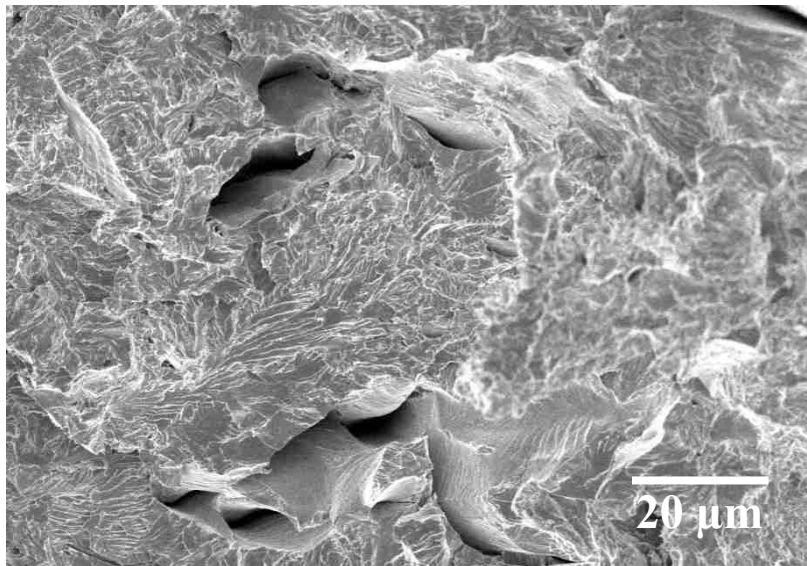


(c) 側面

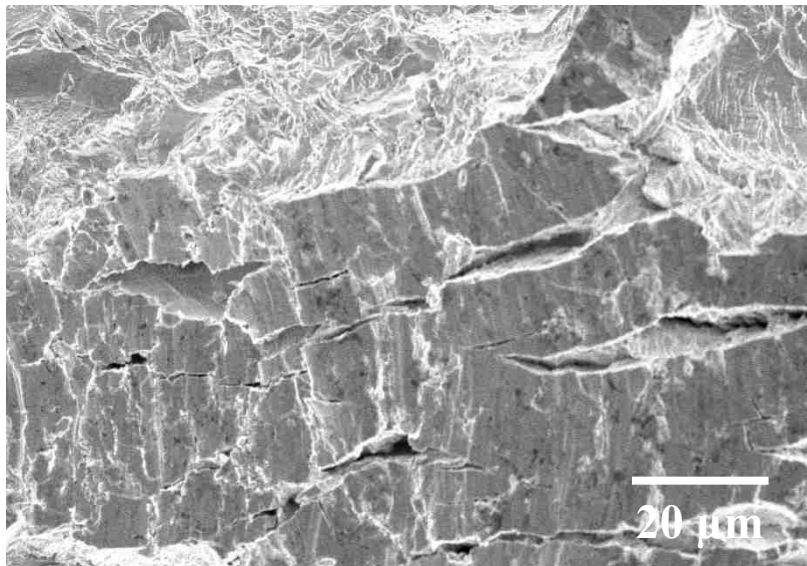
図3. 2. 2-8 4 3時間チャージ 200°C6000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

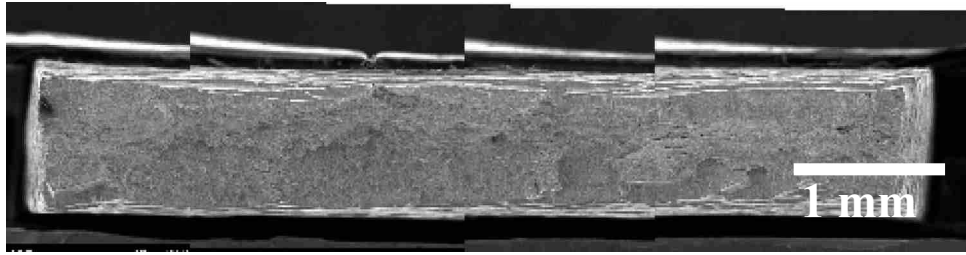


(b) 破断面 (高倍率)

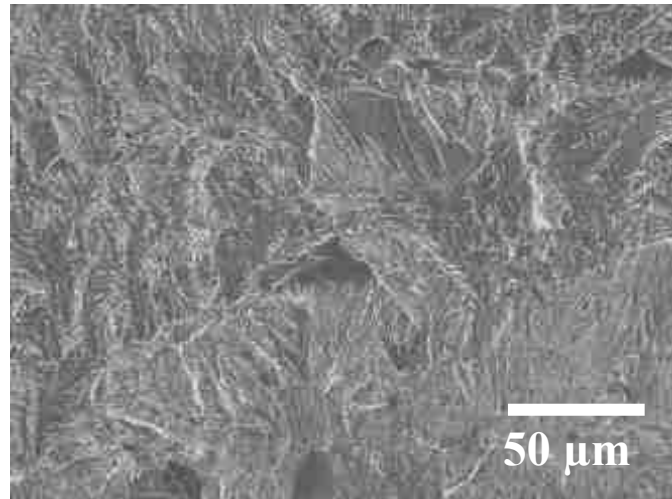


(c) 側面

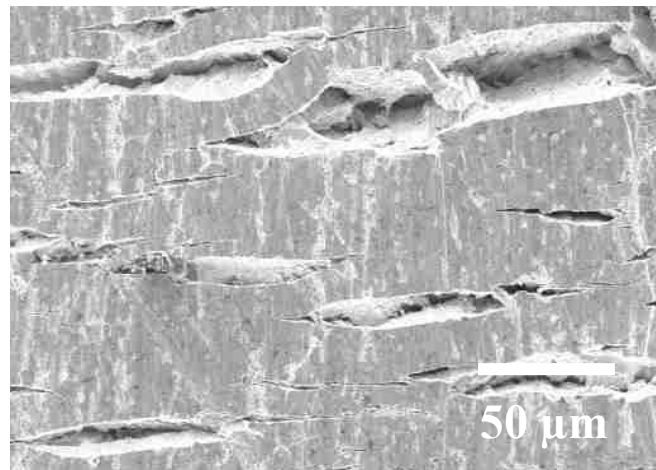
図3. 2. 2-8 5 3時間チャージ 200°C8000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

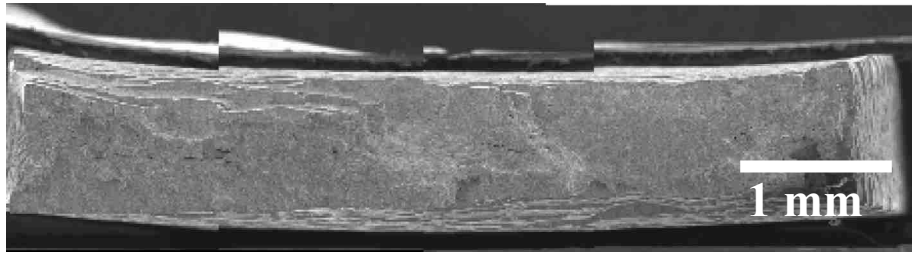


(b) 破断面 (高倍率)

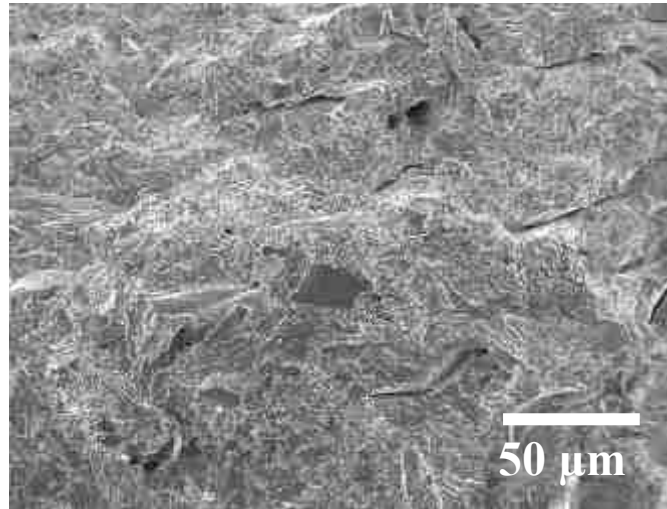


(c) 側面

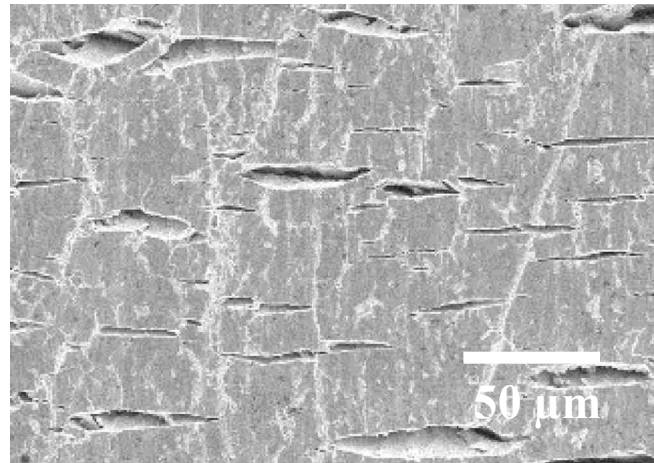
図3. 2. 2-86 3時間チャージ300°C6000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

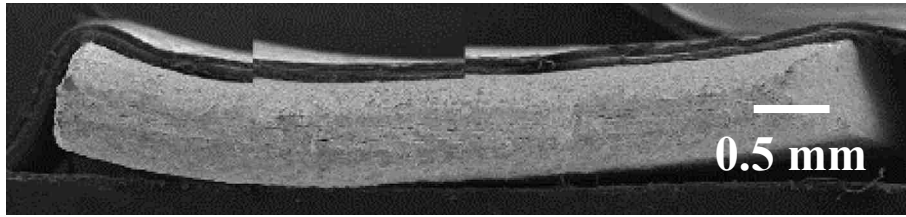


(b) 破断面 (高倍率)

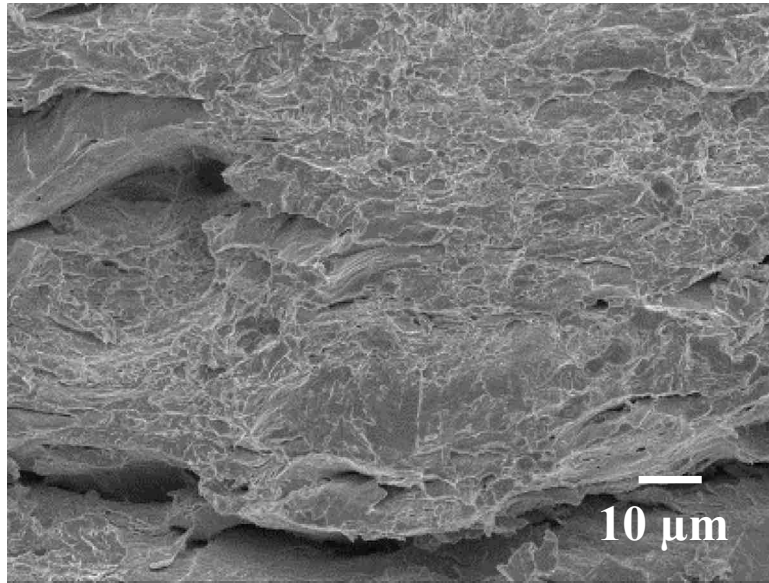


(c) 側面

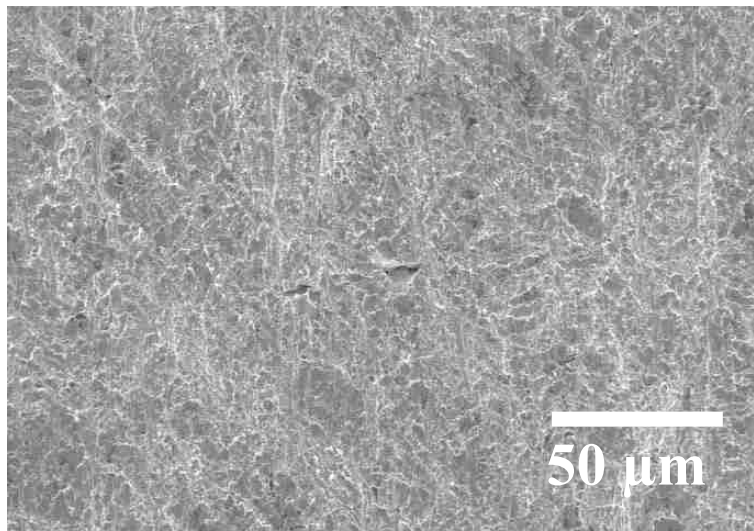
図3. 2. 2-8 7 3時間チャージ 300°C8000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

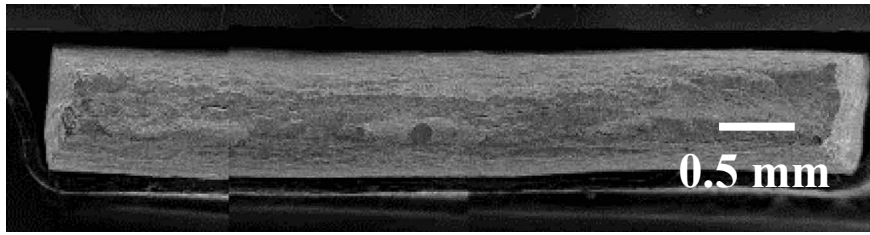


(b) 破断面 (高倍率)

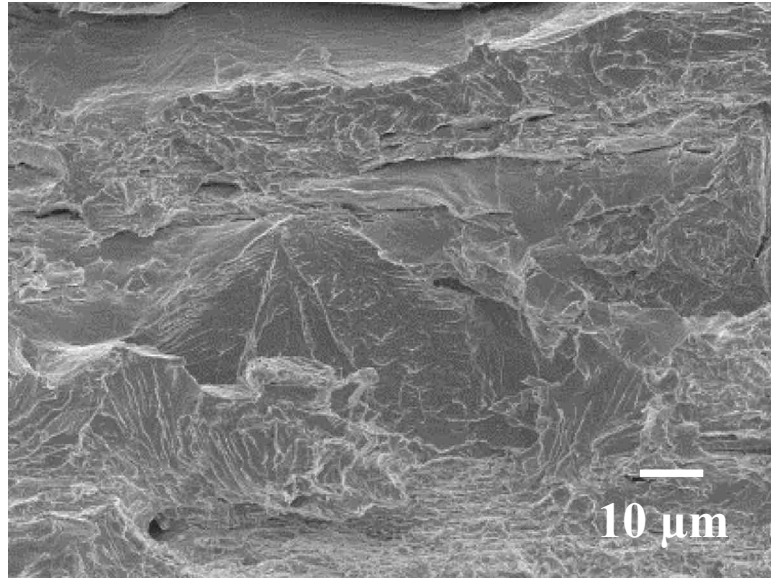


(c) 側面

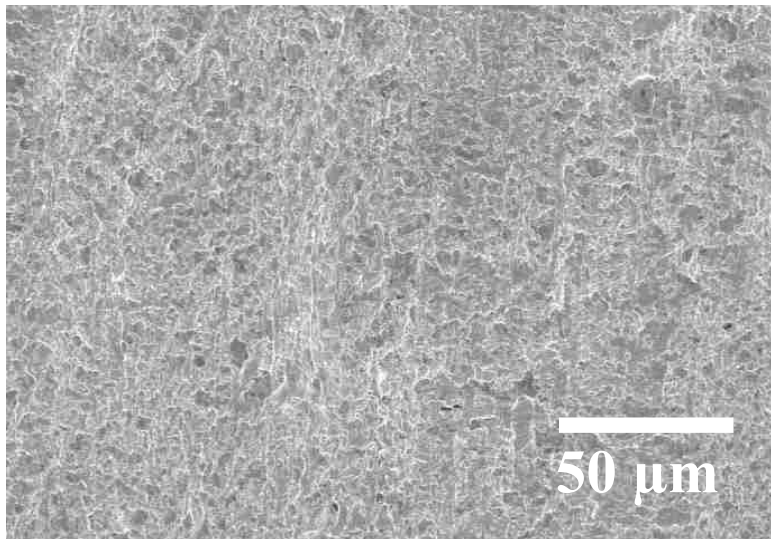
図3. 2. 2-88 6時間チャージ80°C6000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

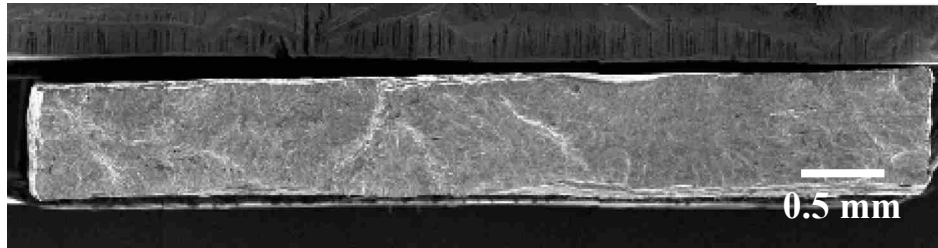


(b) 破断面 (高倍率)

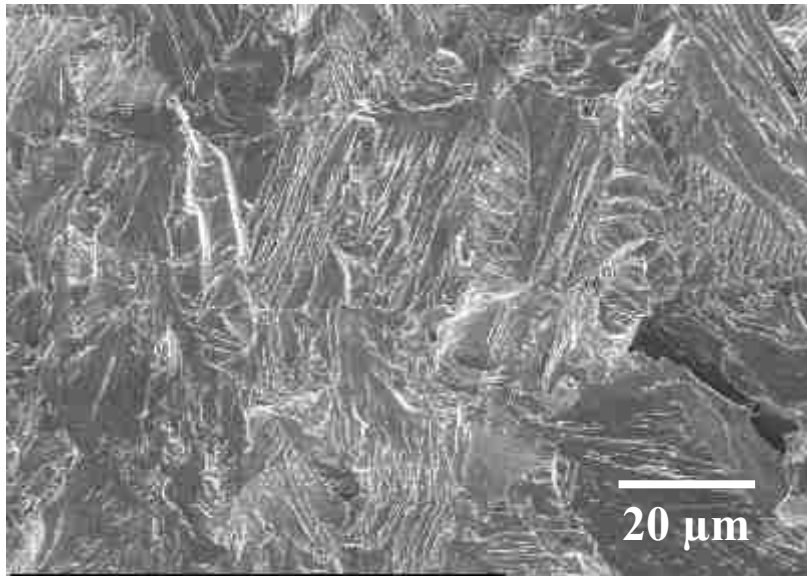


(c) 側面

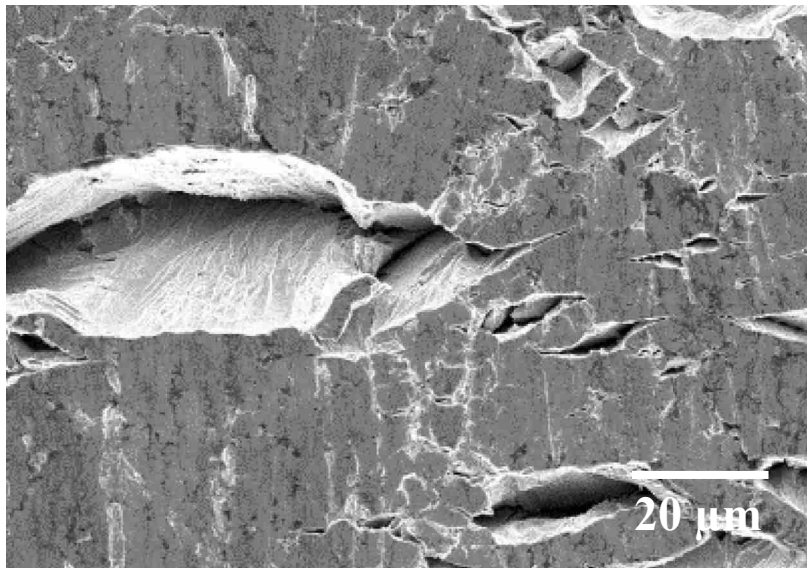
図3. 2. 2-8 9 6時間チャージ80°C8000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

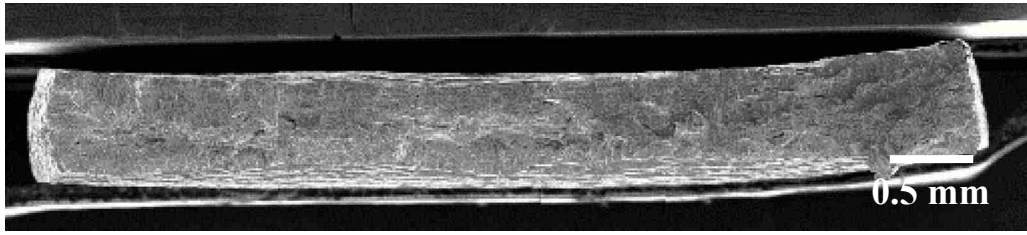


(b) 破断面 (高倍率)

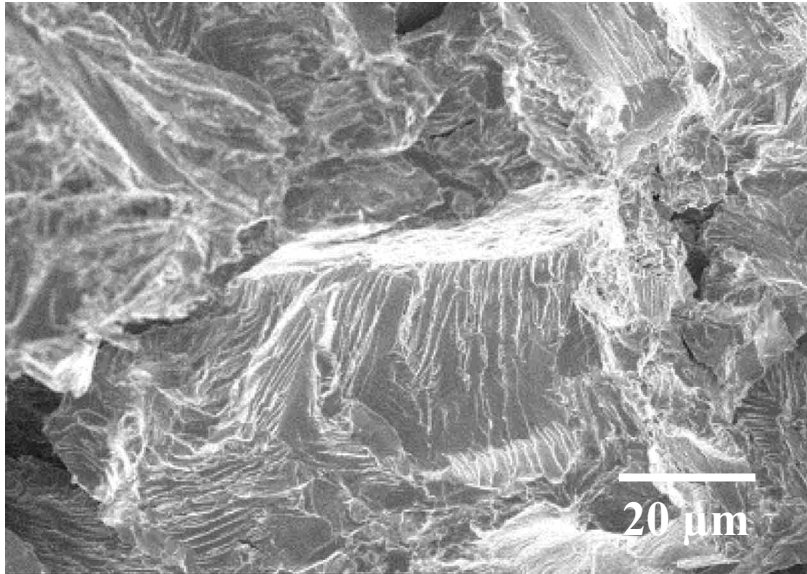


(c) 側面

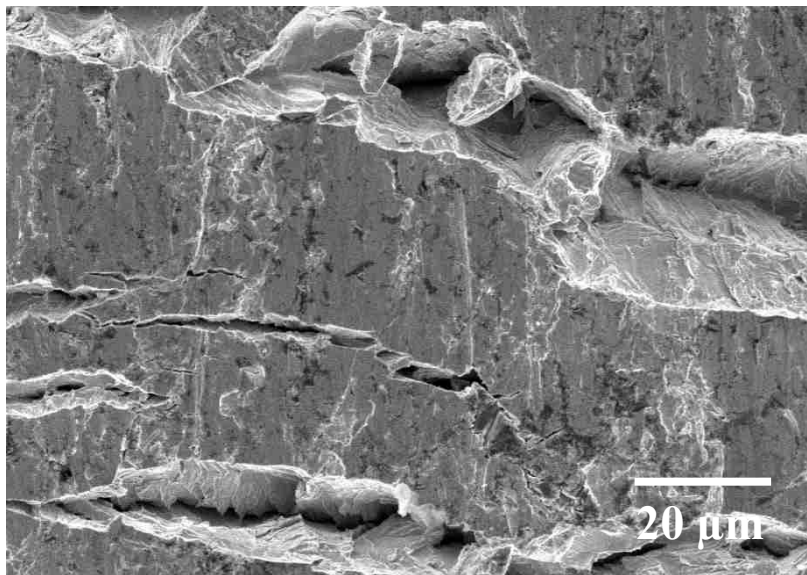
図3. 2. 2-90 6時間チャージ 200°C6000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

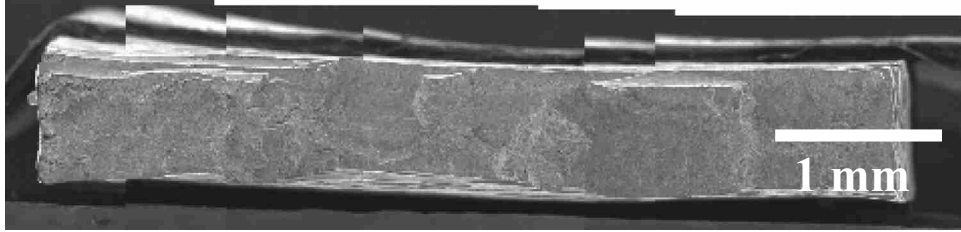


(b) 破断面 (高倍率)

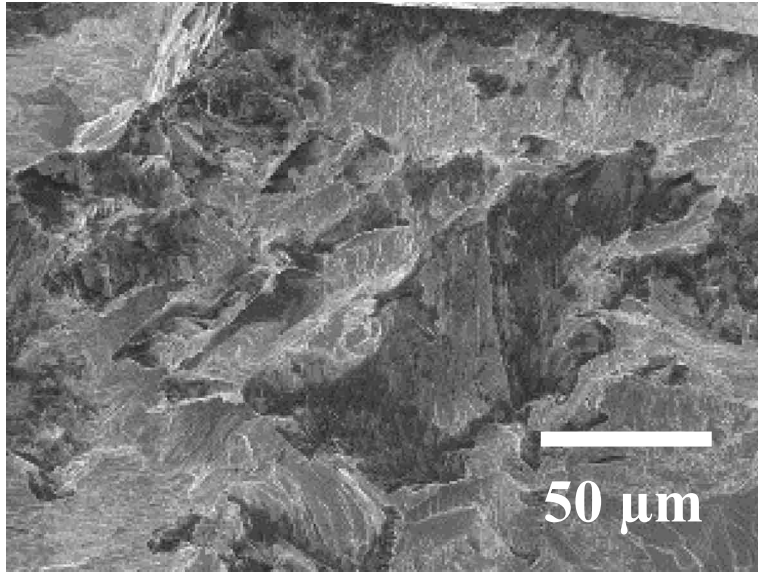


(c) 側面

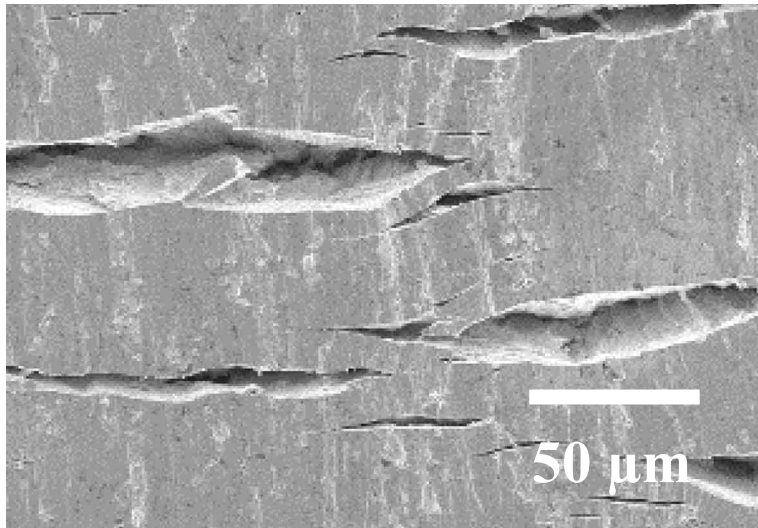
図3. 2. 2-9 1 6時間チャージ200°C8000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)

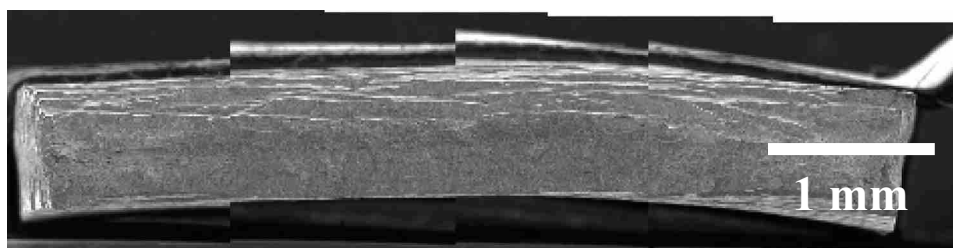


(b) 破断面 (高倍率)

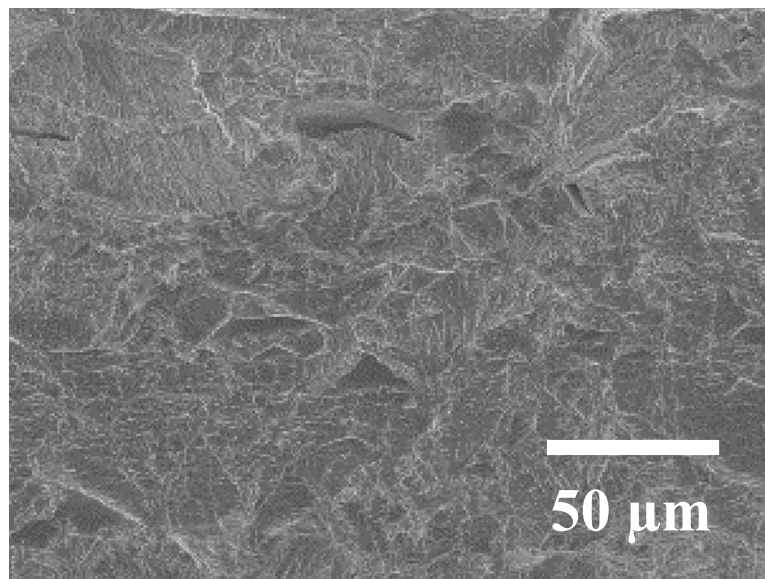


(c) 側面

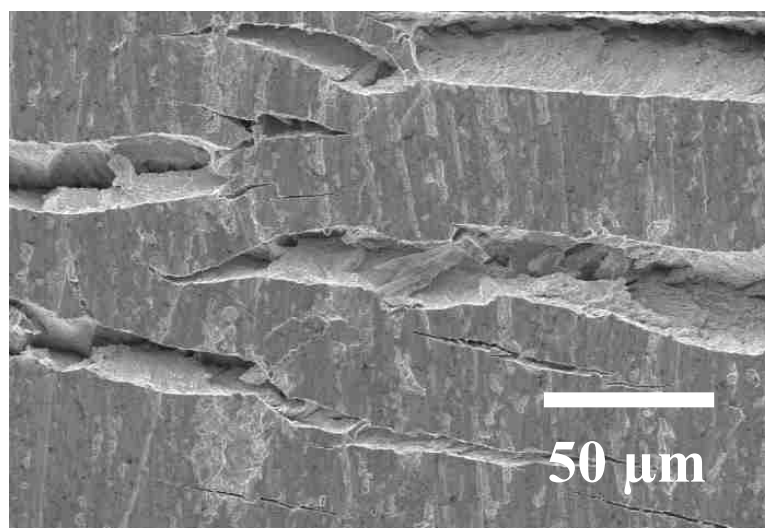
図3. 2. 2-9 2 6時間チャージ 300°C6000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真



(a) 破断面 (低倍率)



(b) 破断面 (高倍率)



(c) 側面

図3. 2. 2-9 3 6時間チャージ 300°C8000時間時効材における引張試験後の試料SEM写真

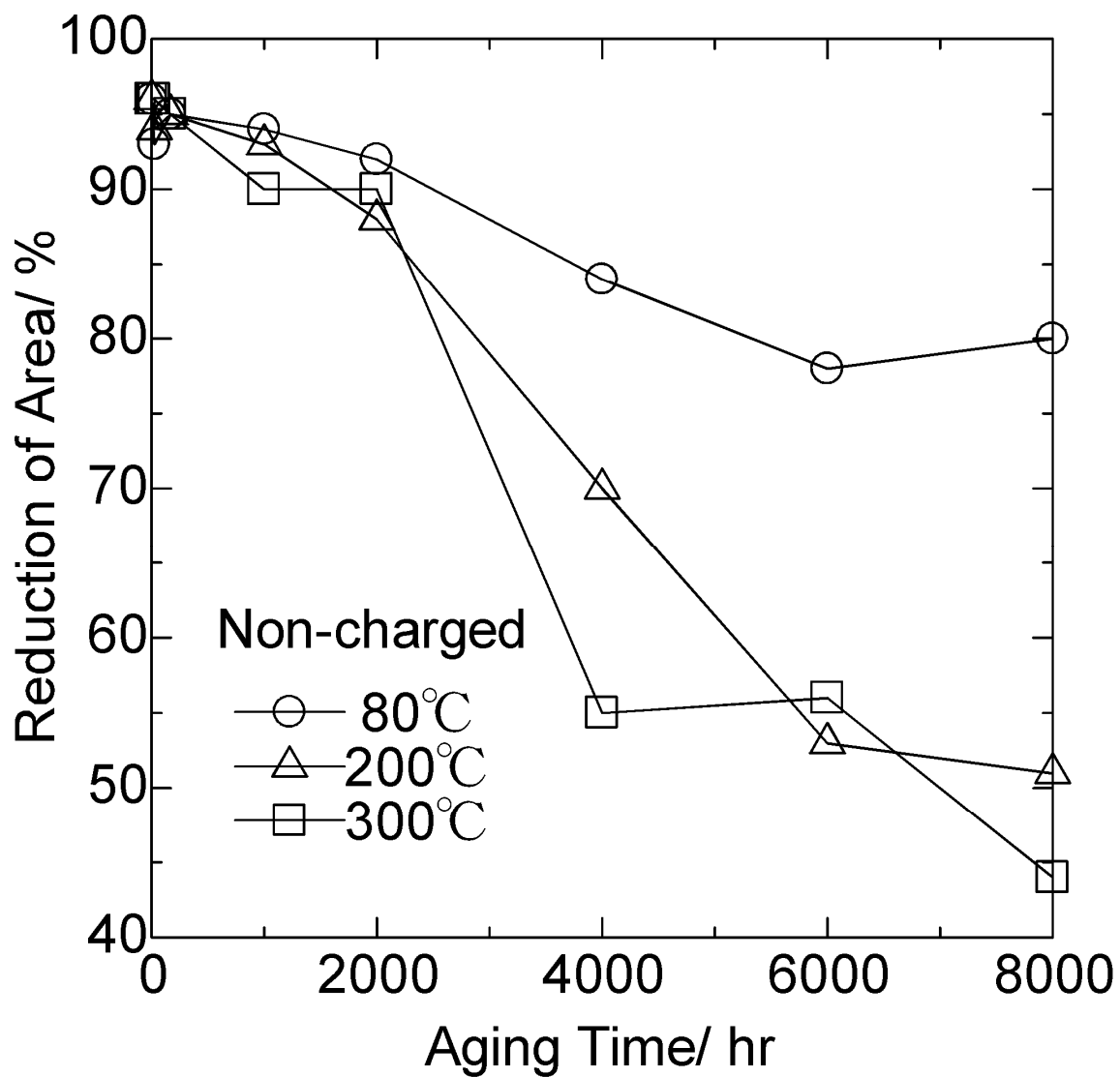


図3. 2. 2-9 4 未チャージ材における
断面収縮率と熱時効時間との関係

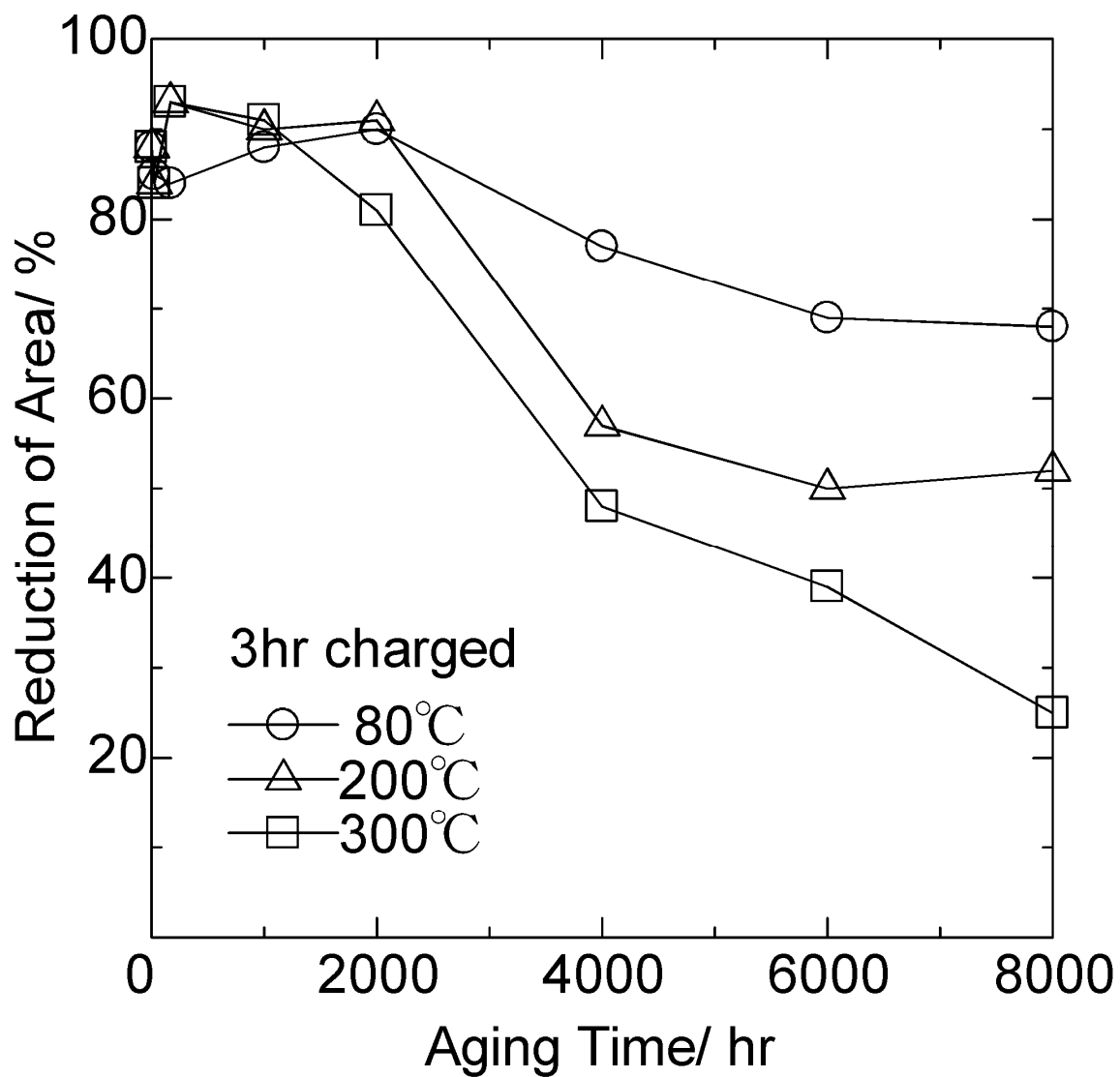


図3. 2. 2-9 5 3時間チャージ材における
断面収縮率と熱時効時間との関係

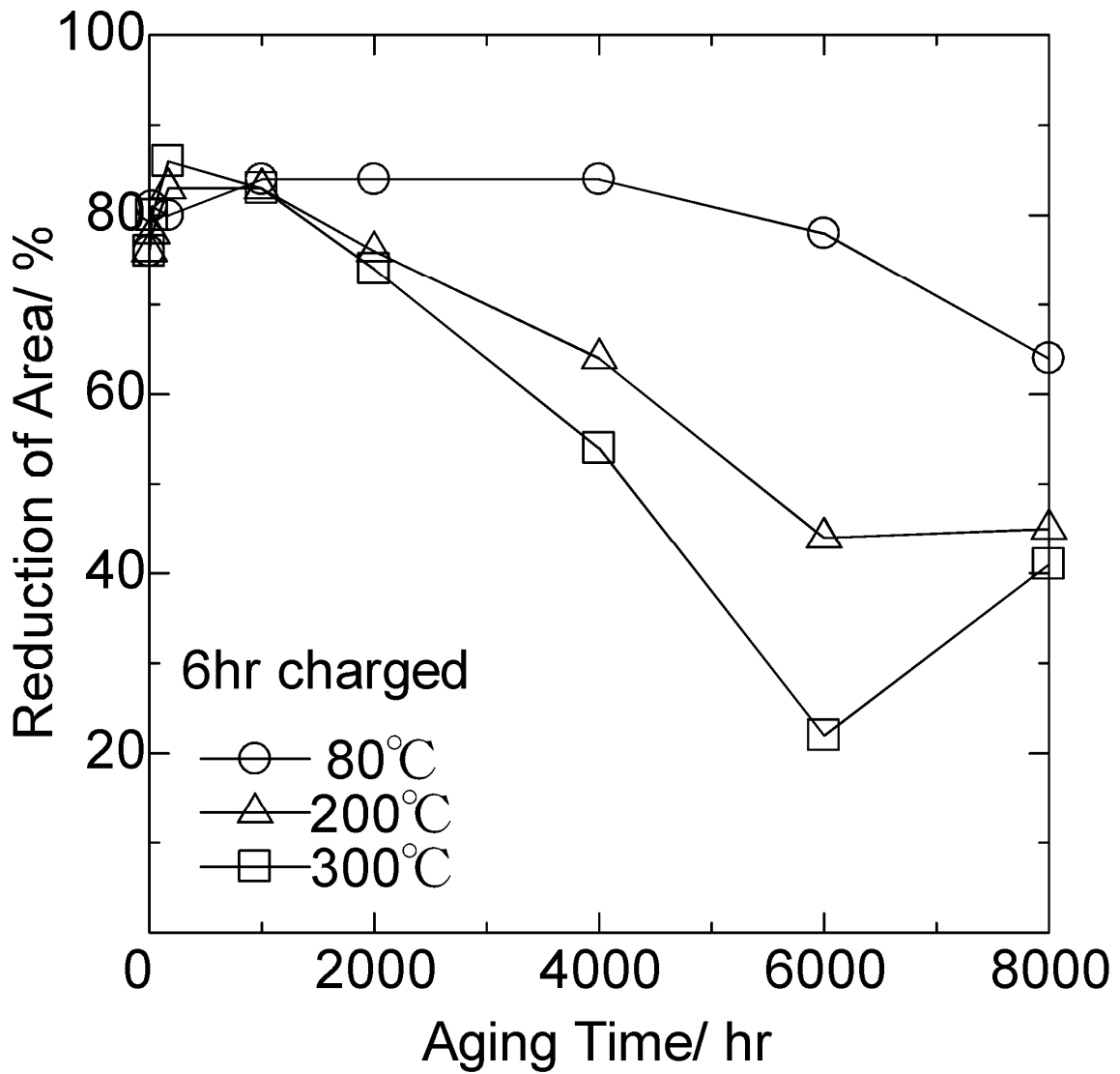


図3. 2. 2-9 6 6時間チャージ材における
断面収縮率と熱時効時間との関係

3.2.3 水素ぜい化機構検討試験

熱時効による延性低下機構を検討するため、冷間圧延後に熱時効を行った試料について、本年度整備した難弾性率測定ユニットを用い、内部摩擦及び弾性率の測定を行った。これらの測定により水素、水素化物あるいは水素由来の欠陥等が転位の移動を阻害する要因となる場合に変化を測定できることが期待される。

さらに、熱時効により水素が Ta 中を移動することで空孔との相互作用が起きる可能性を検討するための陽電子寿命測定を、熱時効を行った純 Ta に対し行った。陽電子寿命測定により、陽電子が試料に入射してから消滅するまでの時間（数百 ps～数十 ns オーダー）を測定し、その消滅寿命から約 0.1～10 nm の空孔の大きさや特性に関する情報を非破壊的に評価することが可能である。

(a) 試験方法

内部摩擦及び弾性率測定の供試材は 3 章 2 節 2 項で使用したものと同様の 33%及び 50%の冷間圧延を行った純 Ta 圧延板材短冊試験片を用いた。

水素チャージは、3 章 2 節 2 項と同様に電気化学的水素チャージ法により、0.9%NaCl 溶液中において $100\text{A}/\text{m}^2$ の電流密度で 3 及び 6 時間実施した。熱時効条件は大気中にて、80、200 及び 300°C において、24、168、1000 及び 2000 時間実施した。熱時効後、弾性率 (Young Modulus) は半価幅法を用いて室温で測定した。また、比較材として水素チャージを行っていない試料についても熱時効を実施し弾性率及び内部摩擦を測定した。

陽電子寿命測定の供試材は、2 章 2 節 2 項で使用したものと同様のニラコ製純 Ta を用いた。試料は $14\times 14\times 0.1\text{mm}$ に加工し表面を #1200 までのエメリーで研磨、精製水及びエタノール中にて超音波洗浄後真空デシケータにて乾燥後試験に供した。水素チャージは、3 章 2 節 2 項と同様に 3 及び 6 時間実施した。熱時効条件は大気中にて、80、200 及び 300°C において、1000 及び 2000 時間実施した。また、比較として水素チャージ及び熱時効を行っていない試料についても陽電子寿命を測定した。陽電子線源として放射性同位体 (^{22}Na) から放出される陽電子のエネルギーを限定しビーム化する陽電子ビーム装置を用いた。測定結果のばらつきを考慮し、同じ試料について 2 回測定を行った、陽電子寿命測定条件を表 3. 2. 3-1 に示す。得られた陽電子寿命曲線から非線形最小二乗解析プログラム POSITRONFIT を用い 1 成分あるいは 2 成分解析を行い陽電子寿命を評価した。

表 3. 2. 3-1 陽電子寿命測定条件

測定装置	フジ・インバック製 小型陽電子ビーム発生装置 PALS-200A (薄膜対応陽電子消滅寿命測定装置)
陽電子線源	^{22}Na ベースの陽電子ビーム
ガンマ線検出器	BaF_2 製シンチレーター+光電子増倍管
装置定数	252~263 ps, 24.55 ps/ch
ビーム強度	9 keV
測定深さ	0~0.3 μm
測定温度	室温
測定雰囲気	真空
総カウント数	500 万カウント

(b) 試験結果

純 Ta の 33%及び 50%冷間圧延材について、0 (未チャージ) 、3 及び 6 時間の水素チャージ後 80、200 及び 300°Cで時効した試料から得られた弾性率の時効時間との関係を図 3. 2. 3-1 から 3. 2. 3-6 にそれぞれ示す。

未チャージ材における 33%及び 50%冷間圧延材の弾性率はいずれも約 185MPa であり、水素チャージ材についてもチャージ時間によらず弾性率に変化はみられなかった。図 3. 2. 3-1 から 3. 2. 3-6 より、冷間圧延材の弾性率は水素チャージ及び水素チャージ後の熱時効によらず一定であった。これらの結果は、水素チャージ及びその後の熱時効の冷間圧延材の弾性率への明確な影響は無いことを示している。これは、水素チャージにより吸収された水素は速やかに安定な箇所にトラップされるためか、水素が格子間原子として存在しても Ta の格子変形 (弾性変形) には大きな影響を与えないことが考えられる。また、これらの結果は純 Ta 圧延板材の熱時効後引張試験において降伏強度の明確な変化がみられない事とも対応すると考えられる。

純 Ta の 33%及び 50%冷間圧延材について、0 (未チャージ) 、3 及び 6 時間の水素チャージ後 80、200 及び 300°Cで時効した試料から得られた内部摩擦の時効時間との関係を図 3. 2. 3-7 から 3. 2. 3-12 にそれぞれ示す。

未チャージ材における 33%及び 50%冷間圧延材の内部摩擦はそれぞれ、 1.8×10^{-4} 及び 2.1×10^{-4} であった。図 3. 2. 3-7 から 3. 2. 3-12 より、冷間圧延材の内部摩擦は弾性率と異なり水素チャージ時間とともに増加し、33%冷間圧延材は 3 及び 6 時間チャージでそれぞれ 2.5×10^{-4} 及び 2.7×10^{-4} となり、50%冷間圧延材は 3 及び 6 時間チャージでそれぞれ 3.8×10^{-4} 及び 4.3×10^{-4} となった。一方、熱時効により内部摩擦は 24 時間までに冷間圧延条件及び熱時効条件によらず約 1.0×10^{-4} に低下しそれ以降一定となった。

内部摩擦は金属内の変形や振動の伝達を阻害する存在の大きさを示す指標で、転位や粒界等の欠陥、溶質原子等の存在が多くなると大きくなる。本研究において内部摩擦は同ロットの Ta 板で測定しているため結晶粒径の差異は無い。また Ta は融点が 3017°C と高く今回の熱時効温度 (80 から 300°C) では再結晶や焼鈍による転位の消滅は考えにくい。従って、今回の測定で得られた時効による内部摩擦の減少は、チャージ直後に固溶した水素が、熱時効により Ta に存在する転位、欠陥及び粒界等安定な状態にトラップされたことを示唆すると考えられる。

このような水素の転位へのトラップは転位の運動を阻害し延性を低下する要因となると考えられる。しかしながら本研究の試験範囲では明確な応力-ひずみ線図の変化はみられなかった。一方、3 章 2 節 1 項で実施した 2000 時間を超える長時間の熱時効後引張試験を行った純 Ta の断面収縮率は水素チャージ後に熱時効することで減少し延性低下を示唆しているため、熱時効による水素

のトラップは延性低下を引き起こしていないのではなく、長時間の熱時効でトラップ水素された水素周囲における欠陥の存在状態の変化がぜい化を引き起こす可能性も考えられる。このような水素と Ta 中の欠陥との関係に及ぼす熱時効の影響の解明が Ta の水素ぜい化機構の解明に必要であると考えられる。

図 3. 2. 3-1 3 から 1 5 に、熱時効を行った Ta の陽電子寿命測定から得られた陽電子寿命曲線を、未チャージ・未時効の Ta (図中受入材) の結果とともに示す。

図 3. 2. 3-1 3 から 1 5 より、いずれの試料においても測定カウント数が立ち上がった後に緩やかにカウント数が減少するスペクトルを示している。このことから、いずれの試料においても測定カウントが立ち上がる箇所のピーク (低寿命ピーク) と緩やかにカウントが減少する箇所のピーク (長寿命ピーク) とに分けて解析することが可能である。この時、短寿命側が格子原子において消滅した陽電子寿命であり、長寿命ピークが空孔あるいは欠陥等で消滅したピークとなる。

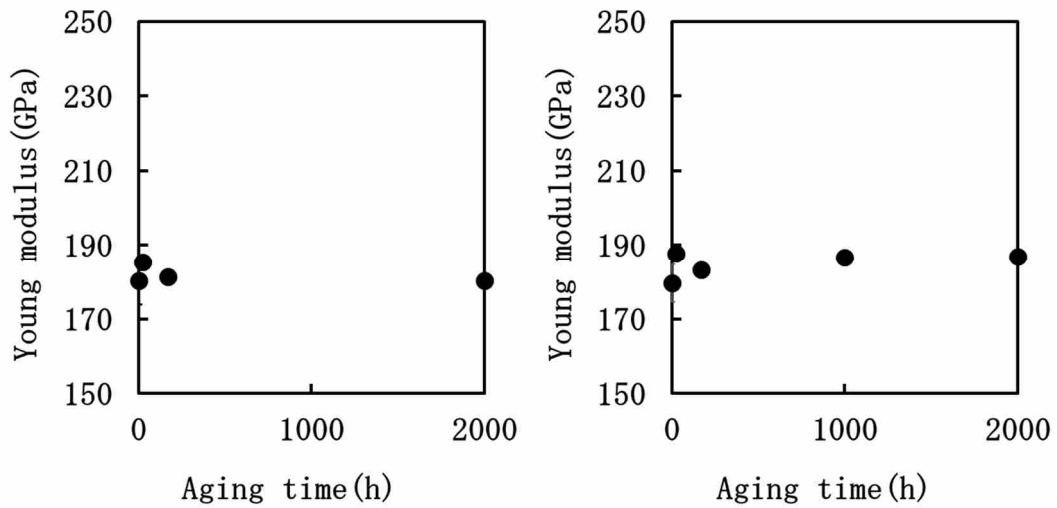
表 3. 2. 3-2 に陽電子寿命曲線より評価した熱時効を行った Ta における陽電子寿命解析結果を、水素チャージ条件及び熱時効条件とともに示す。測定された短寿命成分の陽電子寿命は、受入材で 119ps となり理論計算により報告 (参 3. 2. 3-1) されている Ta 中の格子原子において消滅する値である 118ps と良い一致を示した。また、熱時効温度が 80℃ の場合、水素チャージ時間や時効時間によらず短寿命成分は 118ps に近い値を示し、またその消滅割合は 95% 以上であることから。この熱時効温度では 2000 時間まででは水素の移動による空孔等の生成あるいは水素と空孔との相互作用は生じなかったと考えられる。一方、熱時効温度が 200℃ になると、短寿命成分の値に変化はみられないが、短寿命成分での消滅割合が 1000 時間時効で約 90%、2000 時間時効で約 80% と時効時間とともに減少し、それとともに長時間成分の割合が増加した。この時の長時間成分の寿命は 1000 時間時効で約 145ps、2000 時間時効で約 170ps となった。この寿命は前述の理論計算によると、1000 時間時効は 1V+4H (単空孔に 4 個の水素原子がトラップされたクラスター) の 133ps、2000 時間時効は 2V+4H (2 個の空孔に 4 個の水素原子がトラップされたクラスター) の 169ps に近い値となった。さらに、熱時効温度が 300 度になると、消滅割合に変化はみられないが短寿命成分の寿命が約 142ps、長寿命成分寿命は約 200ps と増加した。これらは、理論計算からはそれぞれ 1V+4H (133ps)、4V+8H あるいは 1V+1H (192ps) の値に近く熱時効温度の増加により空孔と水素との相互作用によるクラスター形成の促進が示唆された。このような空孔-水素クラスターは、金属中に固溶した水素原子と比較すると移動し難くかつクラスター化することにより水素と転位との結合エネルギーが増加すると報告 (参 3. 2. 3-2) されているため、Ta に吸収された水素が熱時効により空孔-水

素クラスターを形成すると水素と転位との結合エネルギーが大きくなる結果転位の移動阻害、すなわち延性の低下が生じることが示唆されると考えられる。

以上の結果は、80℃の熱時効では水素の拡散による空孔生成あるいは空孔と水素との相互作用を示唆する結果は見られなかったが、200℃以上の時効により空孔と水素との相互作用を示唆する空孔-水素クラスターの生成が確認されるとともに、熱時効温度の上昇により生成する空孔-水素クラスター生成の促進あるいは構造の変化及びそれによる転位の移動阻害の促進と延性低下の可能性が示唆された。

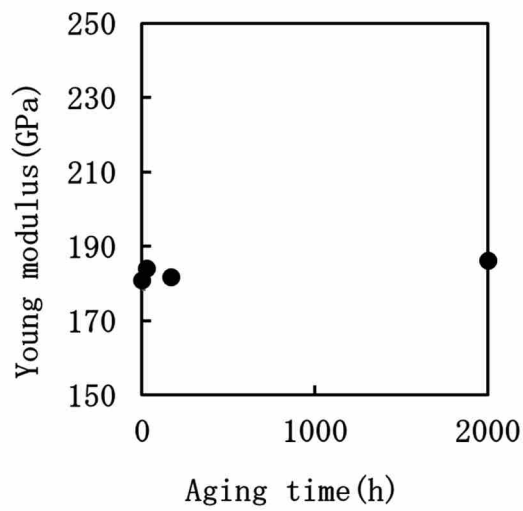
表 3. 2. 3-2 陽電子寿命解析結果

水素チャージ時間 (hr)	熱時効時間 (hr)	熱時効温度 (°C)	短寿命成分平均寿命 $\tau 1$ (ps)	短寿命成分割合 I1 (%)	長寿命成分平均寿命 $\tau 2$ (ps)	長寿命成分割合 I2 (%)
			119	96.2	417	3.8
			119	96.4	423	3.6
			119	94.4	457	5.6
		80	119	95	469	5
			118	78.3	360	21.7
		200	117	78	357	22
			142	71.6	346	28.4
		300	143	72.6	350	27.4
	2000		114	92.7	436	7.3
		80	111	91.3	404	8.7
			111	78.3	382	21.7
		200	109	79.8	390	20.2
			129	72.7	353	27.3
		300	126	74.3	359	25.7
			115	98.9	-	-
		80	112	99.2	-	-
			116	90.2	401	9.8
		200	117	89.2	390	10.8
			144	78	362	22
	1000	300	142	74.8	347	25.2
			117	99.6	-	-
		80	116	99.6	-	-
			138	76.6	360	23.4
		300	136	75.1	354	24.9



(a) 未チャージ

(b) 3時間水素チャージ



(c) 6時間水素チャージ

図3. 2. 3-1 80°C熱時効した33%冷間圧延材の弾性率への熱時効時間の影響

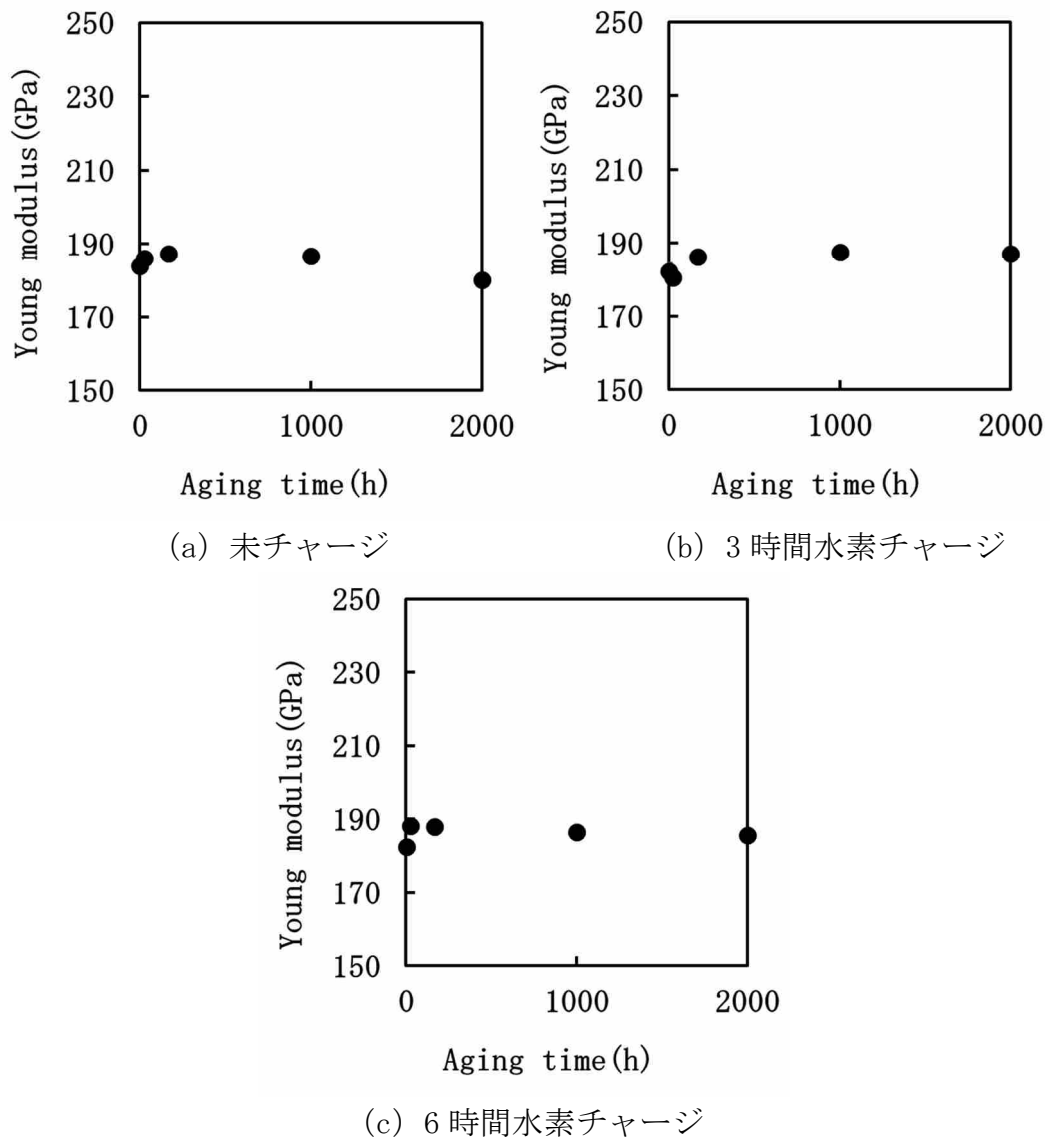
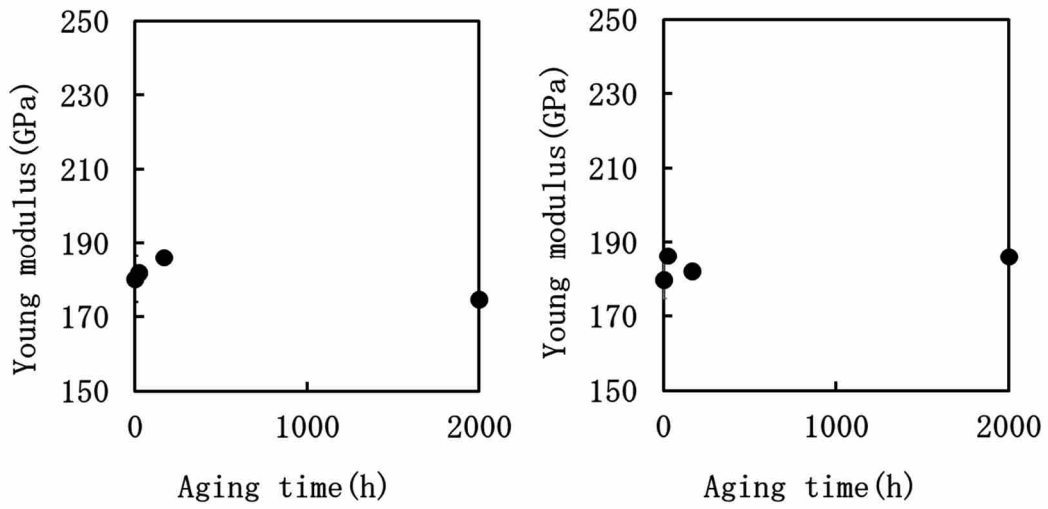
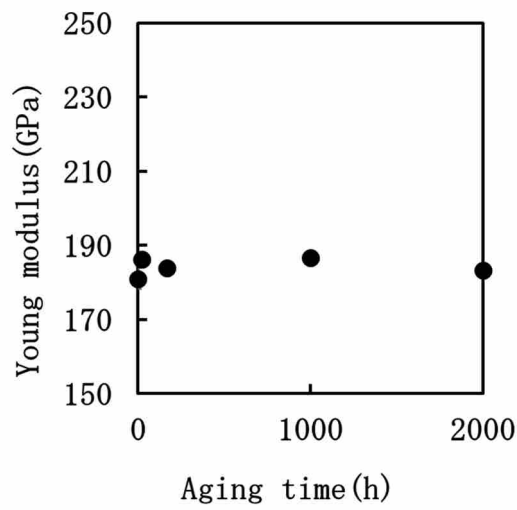


図3. 2. 3-2 80°C熱時効した50%冷間圧延材の弾性率への熱時効時間の影響



(a) 未チャージ

(b) 3時間水素チャージ



(c) 6時間水素チャージ

図3. 2. 3-3 200°C熱時効した33%冷間圧延材の弾性率への熱時効時間の影響

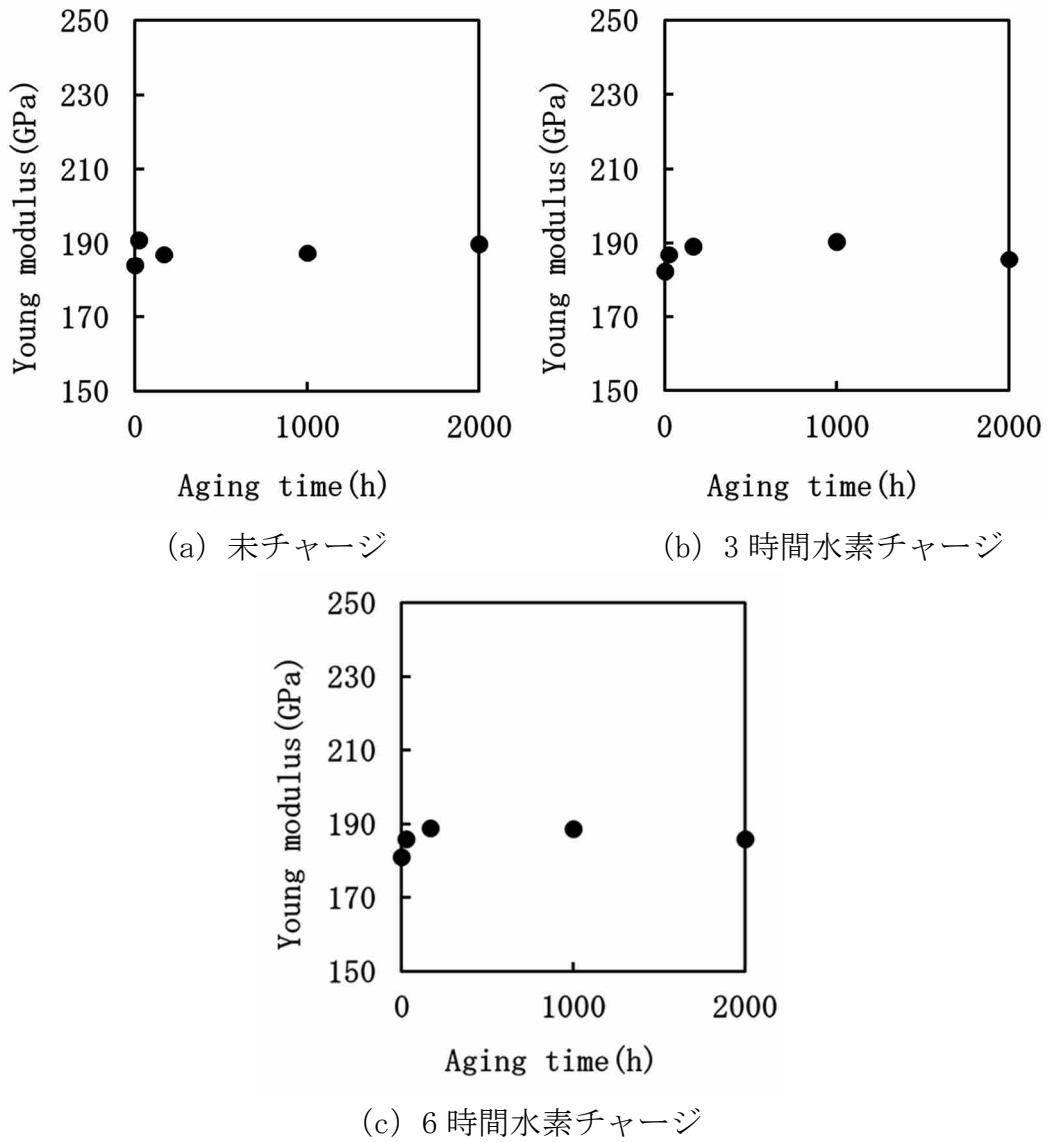
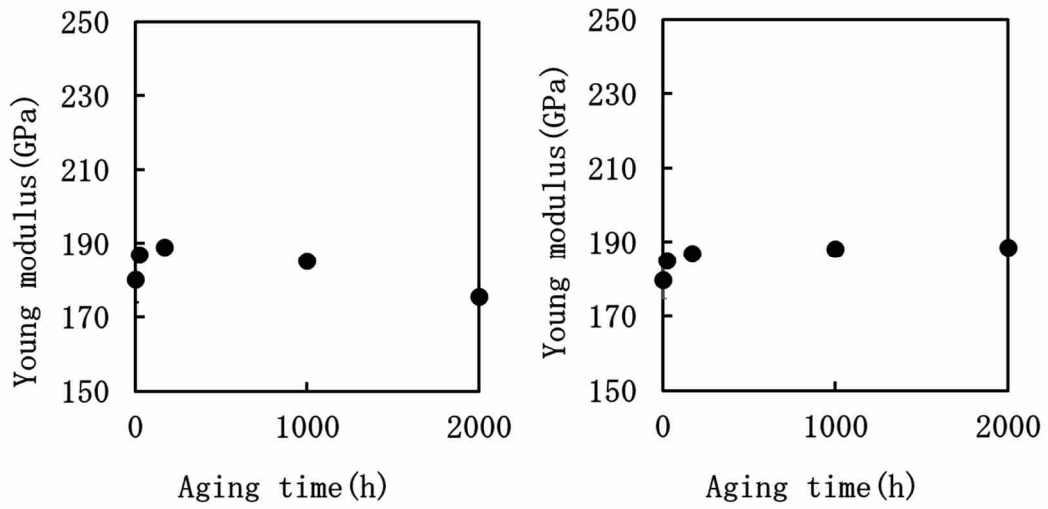
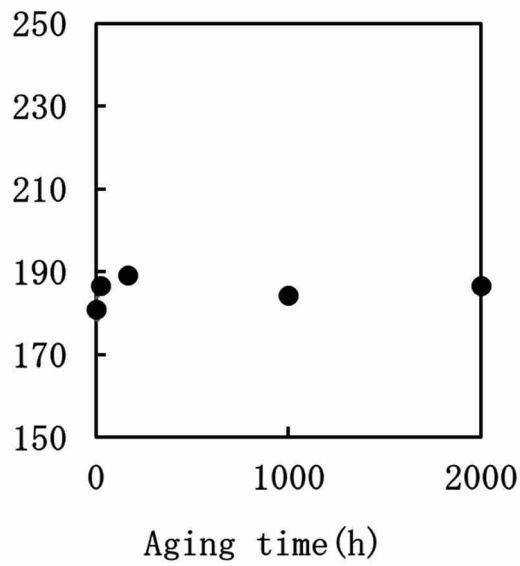


図3. 2. 3-4 200°C熱時効した50%冷間圧延材の弾性率への熱時効時間の影響



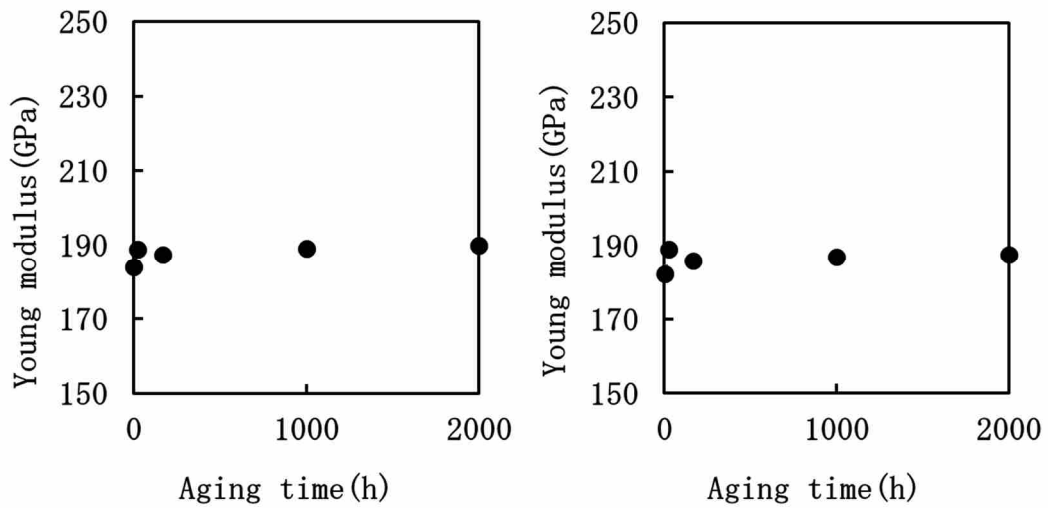
(a) 未チャージ

(b) 3時間水素チャージ



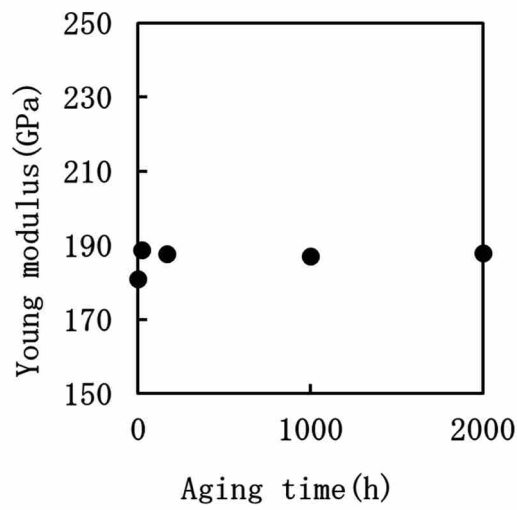
(c) 6時間水素チャージ

図3. 2. 3-5 300°C熱時効した33%冷間圧延材の弾性率への熱時効時間の影響



(a) 未チャージ

(b) 3時間水素チャージ



(c) 6時間水素チャージ

図3. 2. 3-6 300°C熱時効した50%冷間圧延材の弾性率への熱時効時間の影響

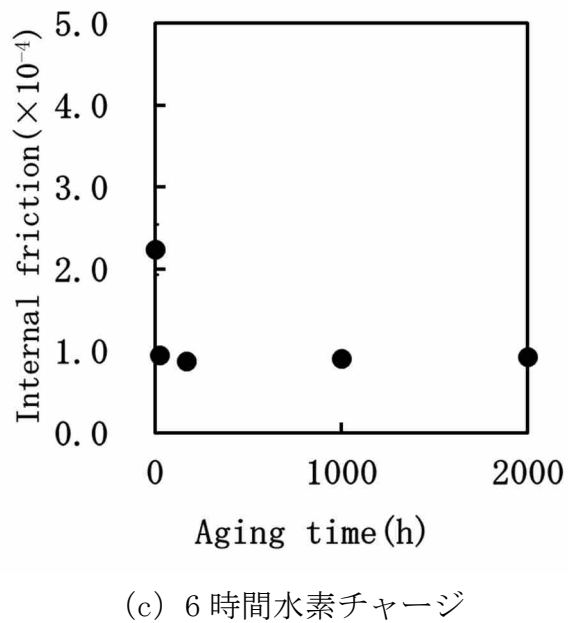
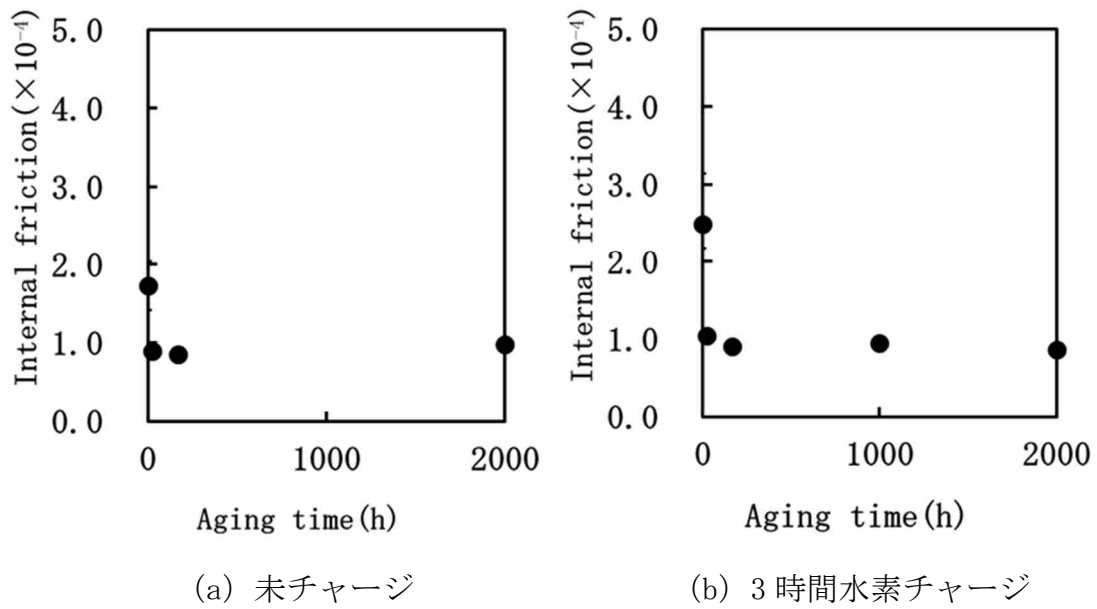


図3. 2. 3-7 80°C熱時効した33%冷間圧延材の内部摩擦への熱時効時間の影響

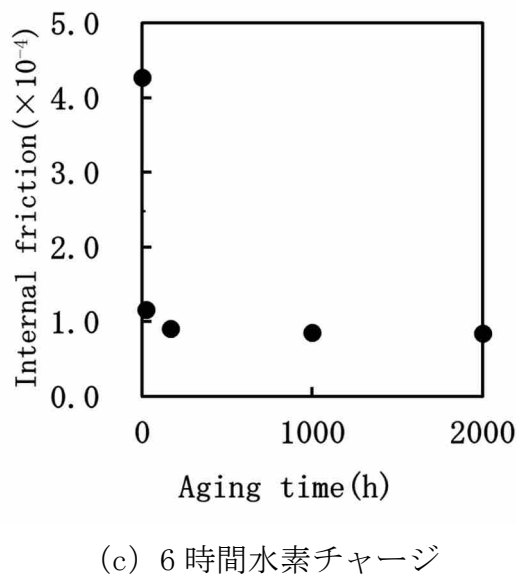
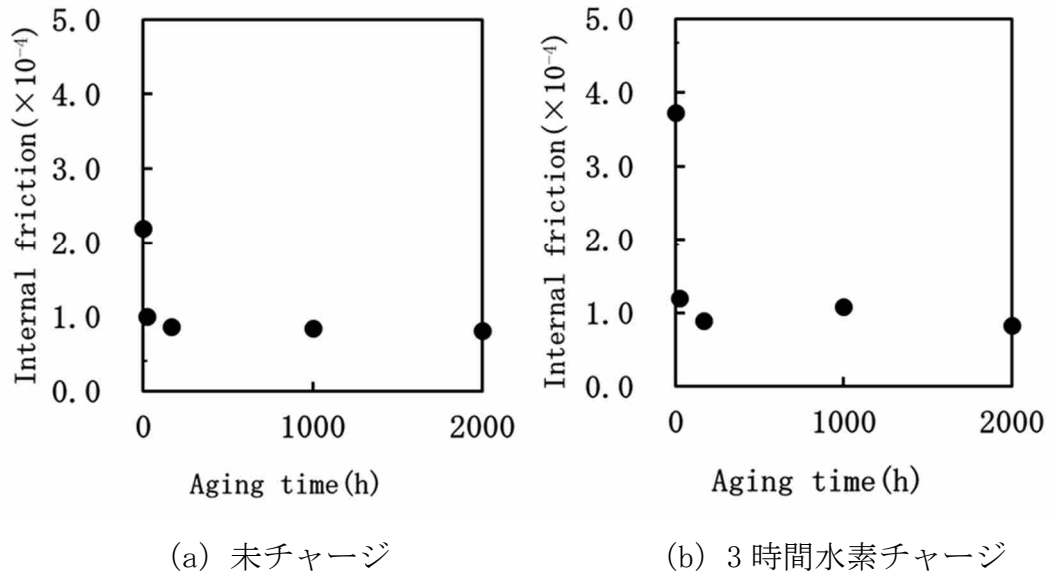
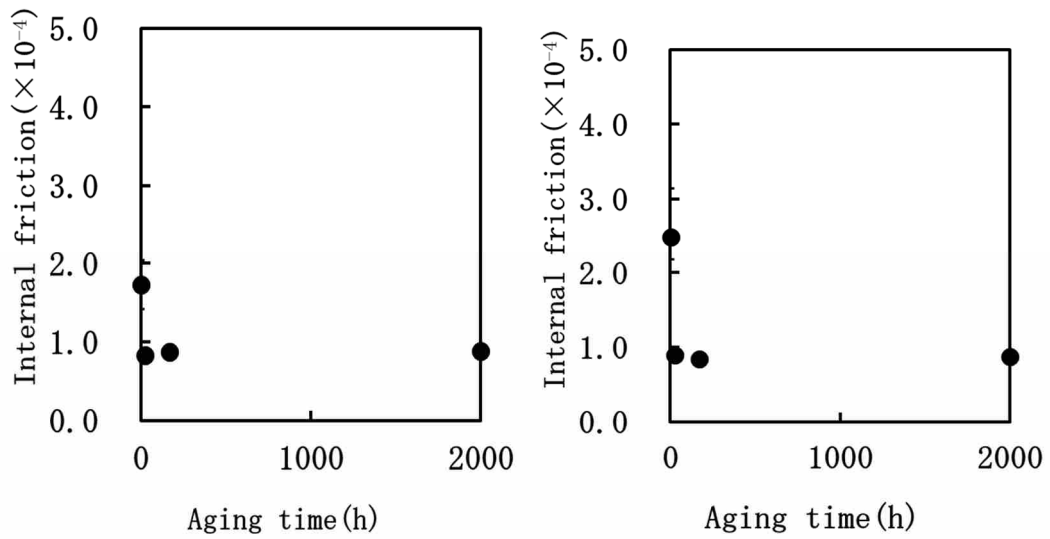
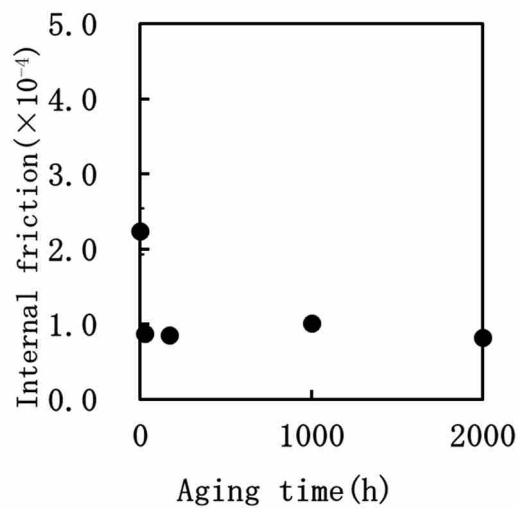


図3. 2. 3-8 80°C熱時効した50%冷間圧延材の内部摩擦への熱時効時間の影響



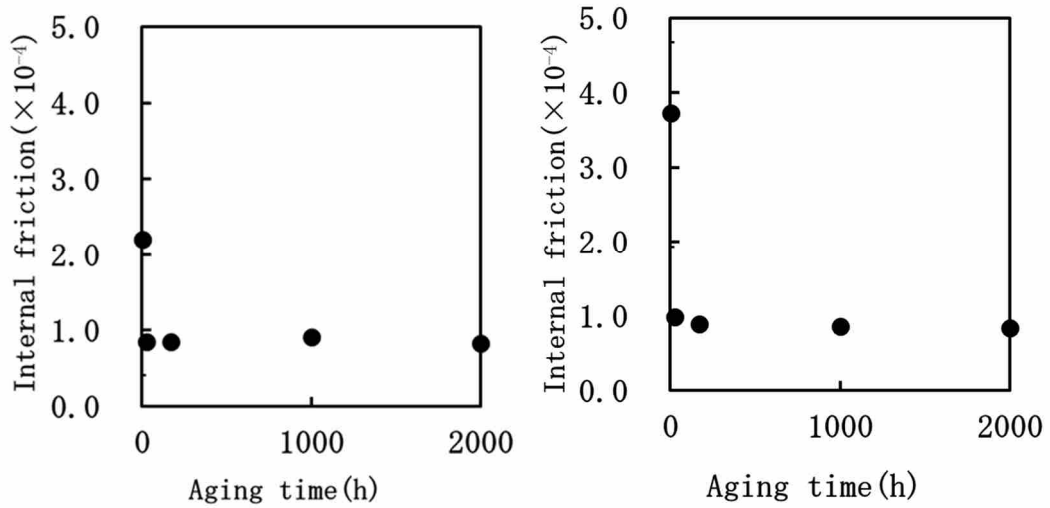
(a) 未チャージ

(b) 3時間水素チャージ



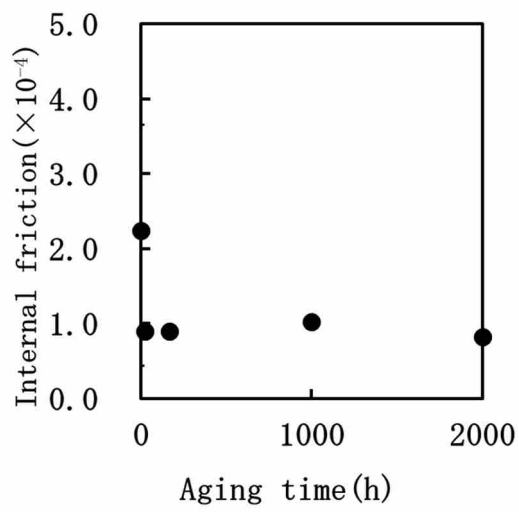
(c) 6時間水素チャージ

図3. 2. 3-9 200°C熱時効した33%冷間圧延材の内部摩擦への熱時効時間の影響



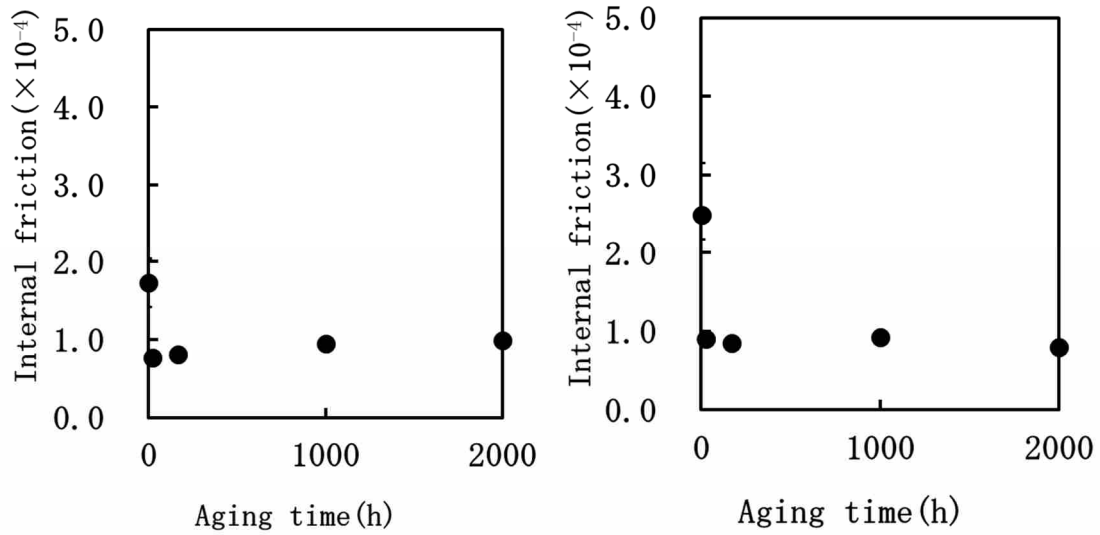
(a) 未チャージ

(b) 3時間水素チャージ



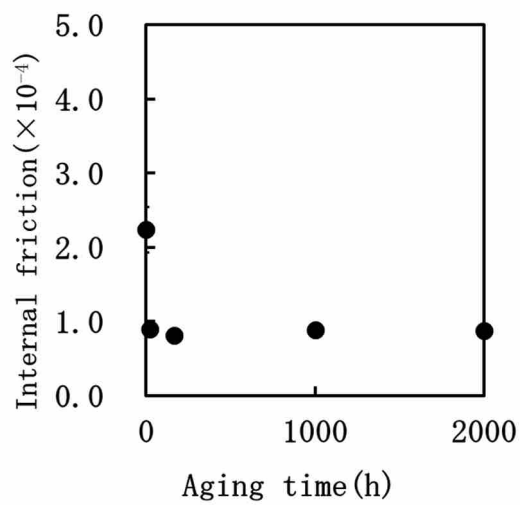
(c) 6時間水素チャージ

図3. 2. 3-10 200°C熱時効した50%冷間圧延材の内部摩擦への熱時効時間の影響



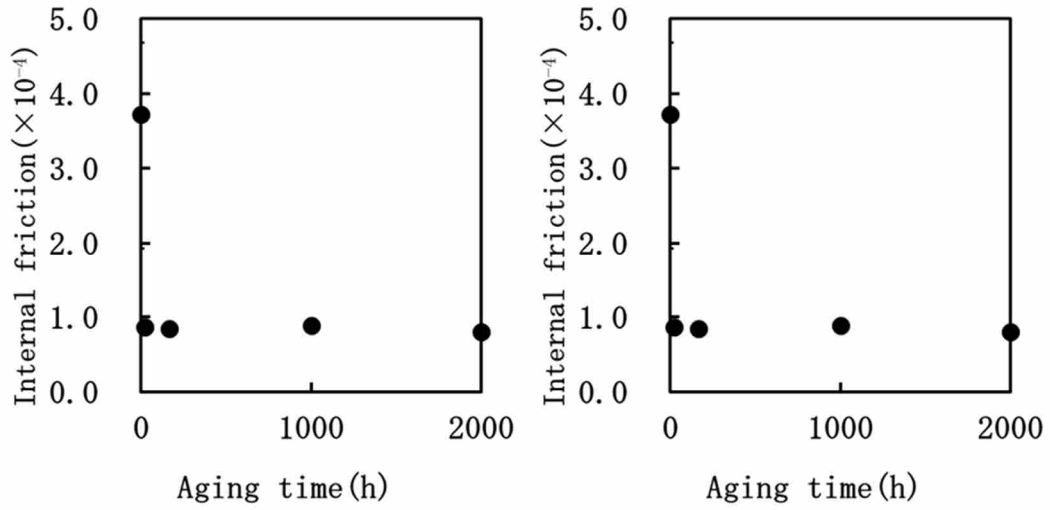
(a) 未チャージ

(b) 3時間水素チャージ



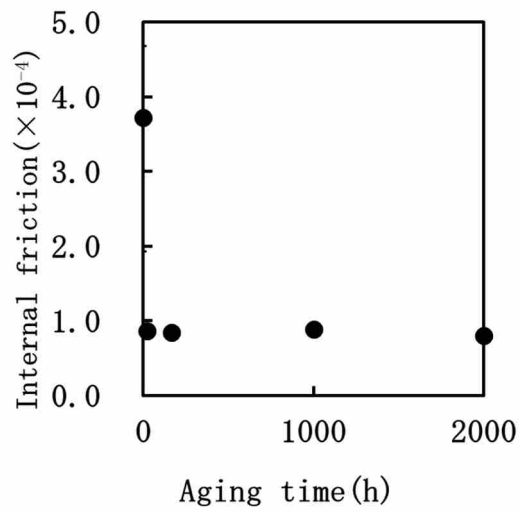
(c) 6時間水素チャージ

図3. 2. 3-1 1 300°C熱時効した33%冷間圧延材の内部摩擦への熱時効時間の影響



(a) 未チャージ

(b) 3時間水素チャージ



(c) 6時間水素チャージ

図3. 2. 3-1 2 300°C熱時効した50%冷間圧延材の内部摩擦への熱時効時間の影響

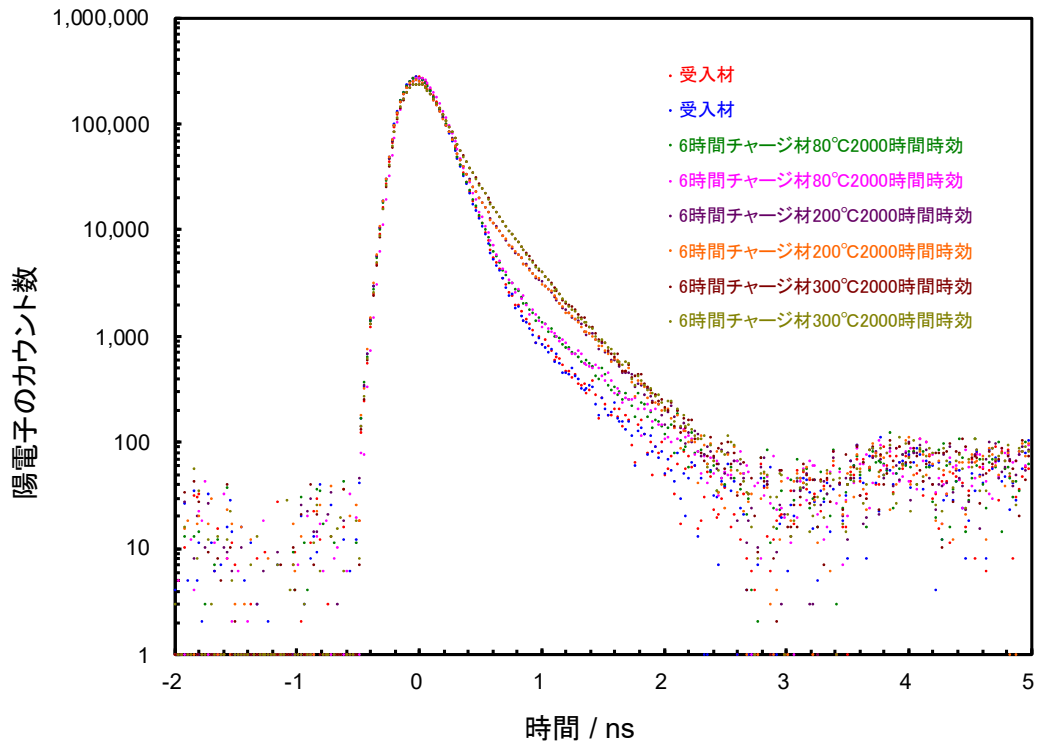


図3. 2. 3-1 3 陽電子寿命測定により得られた純 Ta の陽電子寿命曲線
(その1)

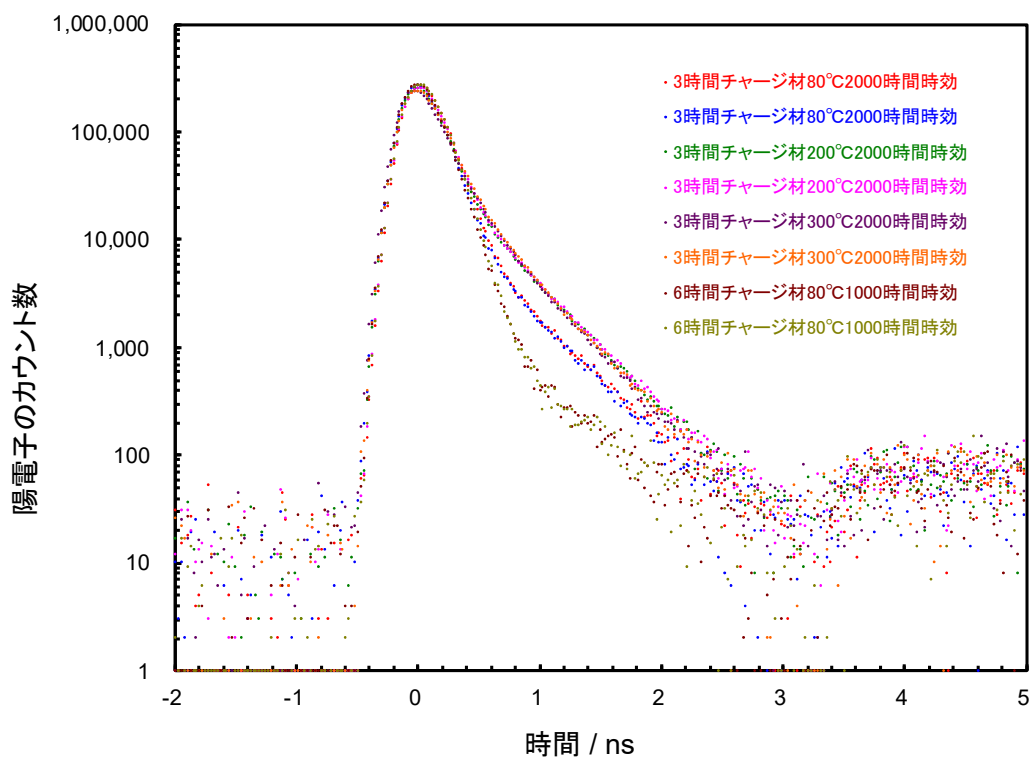


図3. 2. 3-1 4 陽電子寿命測定により得られた純 Ta の陽電子寿命曲線
(その2)

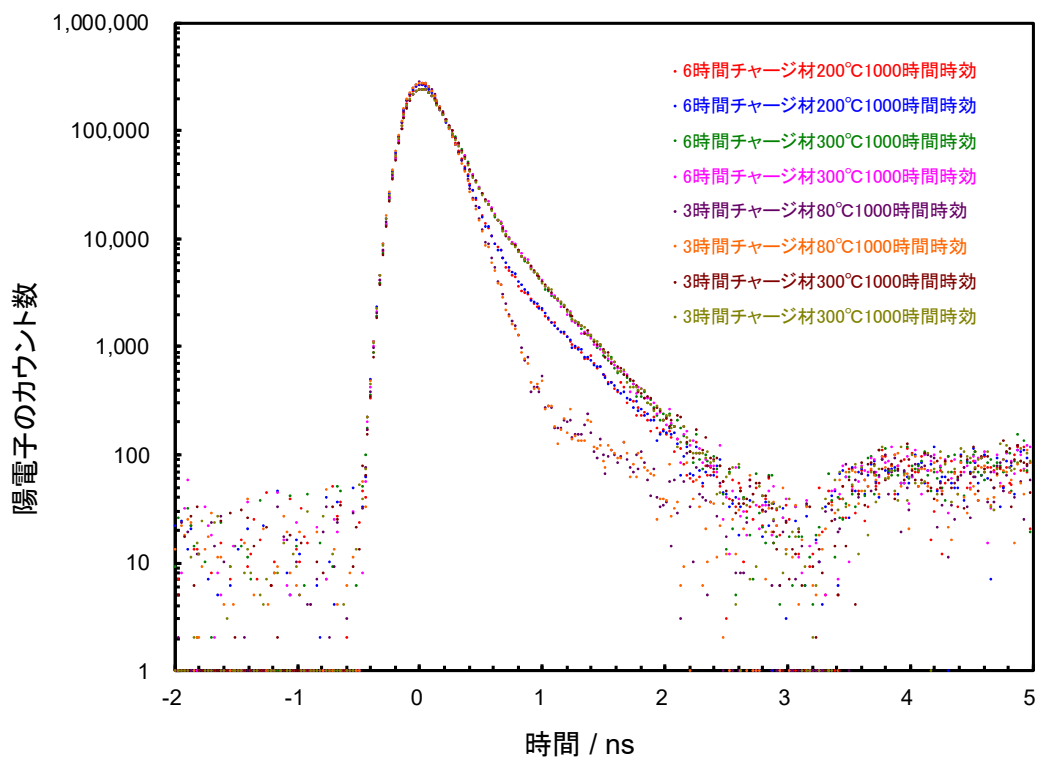


図3. 2. 3-1 5 陽電子寿命測定により得られた純 Ta の陽電子寿命曲線
(その3)

3.3 まとめ

本研究では、アルカリ溶液中における異材接合継手を構成するタンタル (Ta) の水素吸収挙動と、その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、異材接合継手の除染環境を模擬した水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液と硝酸 (HNO_3) 溶液との交互浸漬での Ta の水素吸収挙動について、浸漬条件と吸収水素量及び水素分布との関係を分析調査した。また、タンタルの NaOH 溶液中における水素吸収に及ぼすガンマ線照射の影響を検討するため、ガンマ線照射下で NaOH 溶液浸漬試験を Ta に対して実施した。そして、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、時効による機械的特性への影響を確認する機械的特性確認試験(引張試験)を実施した。さらに、熱時効による延性低下機構解明のため、冷間圧延後に熱時効を行った試料について内部摩擦及び弾性率の測定を行った。そして、熱時効により水素が Ta 中を移動することで空孔との相互作用が起きる可能性を検討するための陽電子寿命測定を、熱時効を行った純 Ta に対し行った。

その結果、純 Ta では交互浸漬試験により吸収する水素は溶液濃度及び試験温度とともに増加するが、異材接合材では Ta が Zr 及び SUS304 と接触することで水素の吸収が抑制されることが明らかになった。また、ガンマ線照射下での Ta の NaOH 溶液浸漬試験では水素吸収に線量率依存性はみられず、温度に強く依存することが明らかになった。そして、熱時効後引張試験において純 Ta では熱時効による水素吸収材の応力-ひずみ線図に変化はみられなかったが、熱時効による断面収縮率の減少がみられた。異材接合材の熱時効後引張試験では熱時効による明確な機械的特性の変化はみられなかったが、水素チャージ量で破壊形態が変化するとともに、SIMS による評価結果から Zr/Ta 界面における水素分布が異材接合材の水素ぜい化挙動に影響を与える可能性が示唆された。冷間圧延材の弾性率及び内部摩擦の測定結果より、内部摩擦は熱時効により変化し、水素の熱時効によるトラップサイトへの移動が示唆された。さらに、陽電子寿命測定により、 200°C 以上の熱時効で空孔と水素との相互作用が生じる事を示唆する空孔-水素クラスターの生成が確認され、熱時効温度の上昇とともにクラスター構造が変化すること、さらにこのクラスターの生成が Ta 中の水素-転位相互作用を強め延性低下が示唆されることを明らかにした。

(参考文献)

(参 3. 1. 1-1) (国研) 日本原子力研究開発機構、 “平成 30 年度原子力施設等防災対策等委託費 (商用再処理施設の経年変化に関する研究) 事業報告書”, 平成 31 年 3 月

(参 3. 2. 1-1) K. NISHIMOTO, K. SAIDA, Y. MATSUDA, and T. FUJIMOTO, “Study on Bonding of Zirconium and Stainless Steel (Report 3). Analysis of Bonding Interface in Explosive Bonded R-SUS304ULC/Ta/Zr Joint.,” Q. J. JAPAN Weld. Soc., vol. 16, no. 3, pp. 340-349, 1998.

(参 3. 2. 1-2) (国研) 日本原子力研究開発機構、 “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) 事業報告書”, 平成 30 年 3 月

(参 3. 2. 1-3) D. E. Shleifman, D. Shaltiel, and I. T. Steinberger, “Thermally stimulated hydrogen desorption from zirconium and tantalum,” J. Alloys Compd., vol. 223, no. 1, pp. 81-86, 1995.

(参 3. 2. 1-4) 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.

(参 3. 2. 2-1) M. Nakahara, “Cases of Hydrogen Related Cracking of Tantalum and Nickel Based Alloy in Chemical Plant,” Zairyo-to-Kankyo, vol. 60, no. 5, pp. 254-258, 2011.

(参 3. 2. 2-2) E.F.Khodosov, “Studies on hydrogen self-diffusion in the Zr-H system by means of the nuclear magnetic resonance”, Fizika Metallov i Metallovedenie, vol. 29, no. 2, p.415-418, 1970.

(参 3. 2. 3-1) Q. Xu, E. Popov, T. Troev, J. Zhang, and Y. Dai, “Positron lifetime calculation of vacancy clusters in tantalum containing hydrogen and helium,” J. Nucl. Mater., vol. 506, pp. 71-75, Aug. 2018.

(参 3. 2. 3-2) M. Nagumo, “States of Hydrogen in Materials II,” Zairyo-to-Kankyo, vol. 54, no. 6, pp. 251-261, 2005.

4. その他

4.1 外部専門家のレビュー

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 4-1 に専門部会委員の氏名及び所属を示す。

令和元年 6 月 21 日(金)に開催した第 24 回の専門部会においては、以下のような講評を得た。

- 実験では温度を上げた加速条件で熱時効を行っているが、延性が低下する時間が実機温度でどの程度に相当するのかが分かるように実験結果を整理してほしい。
- 実機の異材接合継手ようにひずみが拘束されているところでは、より時効の影響が厳しく出てくるように思う。

令和元年 11 月 22 日(金)に開催した第 25 回の専門部会においては、以下のような講評を得た。

- Ta のぜい化はあまり心配しなくてもよいと思われるが、実機の条件で異材継手部がどのくらい水素吸収しうるかの評価が重要である。
- 試験の結果 Ta だけではほとんどぜい化しないことが分かってきたので、継手界面の組織を対象に、アルカリ環境での水素侵入や熱時効によるぜい化への影響について調べる必要があると思う。

令和 2 年 2 月 10 日(月)に開催した第 26 回の専門部会においては、以下のような講評を得た。

- 異材接合継手に入った水素が接合界面に局在化する可能性を考えても、結局異材接合継手では水素はそれほど気にしなくてもよいという話になれば安心である。
- 断面収縮率をぜい化の指標の候補にしているが、100%も絞れるような特殊な特性を持った材料について安全性を評価する適切な指標の検討が必要と思う。

表 4-1 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	京都大学 教授 複合原子力科学研究所

4.2 学会発表

平成30年度の研究成果について、その成果を広く周知するとともに外部機関の専門家による客観的な批評及び研究成果に関する議論を目的とし、第66回材料と環境討論会（開催日：令和元年10月20日から22日、会場：札幌市教育文化会館）にて発表した。

5. 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 (NaOH) 水溶液) 及び硝酸 (HNO_3) 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、平成 30 年度までに得られた技術的知見を踏まえ、除染作業が 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、平成 30 年度までの研究成果を踏まえた上で、Ta 試験片、実機相当材試験片、原子力規制庁から無償貸付された装置及び今年度に整備した腐食試験装置や電気化学試験装置を用いて、NaOH 溶液と HNO_3 溶液を交互に浸漬 (除染作業環境下模擬) する条件で腐食試験を実施した。腐食試験条件は配管環境も考慮し、NaOH 濃度、 HNO_3 濃度、溶液攪拌速度、溶液温度及び試験時間を変え、腐食速度への影響を確認した。また、表面皮膜確認試験及び電気化学特性試験から得られた表面皮膜性状に関する分析結果を基に表面皮膜性状が腐食速度に及ぼす影響について考察した。

結果を以下に記す。

- ・ 試験装置として、NaOH と HNO_3 とを交互に浸漬した条件での Ta 及び異材接合材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腐食試験装置及び電気化学試験装置を整備した。
- ・ 純 Ta 及び異材接合材において NaOH と HNO_3 の交互浸漬による明確な腐食の加速あるいは抑制はみられず、平成 30 年度までに実施した NaOH 溶液環境における腐食挙動とおおよそ同じ傾向を示した。
- ・ 皮膜確認試験により皮膜生成挙動はほぼ交互浸漬による影響はみられなかったが、異材接合材では 1mol/L の溶液において純 Ta より低い 50°C で Ta 部に皮膜の生成が確認され、異種金属接触による影響が示唆された。
- ・ 電気化学測定評価試験より Ta の NaOH 溶液中における腐食挙動を検討するとともに、交互浸漬環境における電気化学測定から NaOH 溶液浸漬により HNO_3 溶液浸漬で生成した不動態皮膜は NaOH 溶液浸漬で容易に溶解するが、再度の HNO_3 溶液浸漬で不動態化すること、Ta は Zr 及び SUS304 との接触によりアノード化するとともに水素吸収が抑制されることが示唆された。
- ・ また、本研究に関連する材料の腐食の研究動向について調査するため、腐食防食学会第 66 回材料と環境討論会に参加した。

水素ぜい化に関する試験研究では、平成 30 年度までの研究成果を踏まえた上で、Ta 試験片、実機相当材試験片、ガルバニック腐食 (Ta/Zr) 検討用試験片、原子力規制庁から無償貸付された装置などを用いて、吸収水素量測定試験及び機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験を実施した。

吸収水素量測定試験では、アルカリ溶液中における異材接合継手を構成する Ta の水素吸収挙動と、異材接合継手の除染環境を模擬した NaOH 溶液と HNO₃ 溶液との交互浸漬での Ta の水素吸収挙動について、浸漬条件と吸収水素量及び水素分布との関係を分析調査した。

機械的特性に及ぼす時効の影響確認試験では、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、機械的特性確認試験(引張試験)を実施した。さらに、熱時効による延性低下機構解明のため、冷間圧延後に熱時効を行った試験片について内部摩擦及び弾性率の測定を行った。そして、熱時効により水素が Ta 中を移動することで空孔との相互作用が起きる可能性を検討するための陽電子寿命測定を、熱時効を行った純 Ta に対し行った。

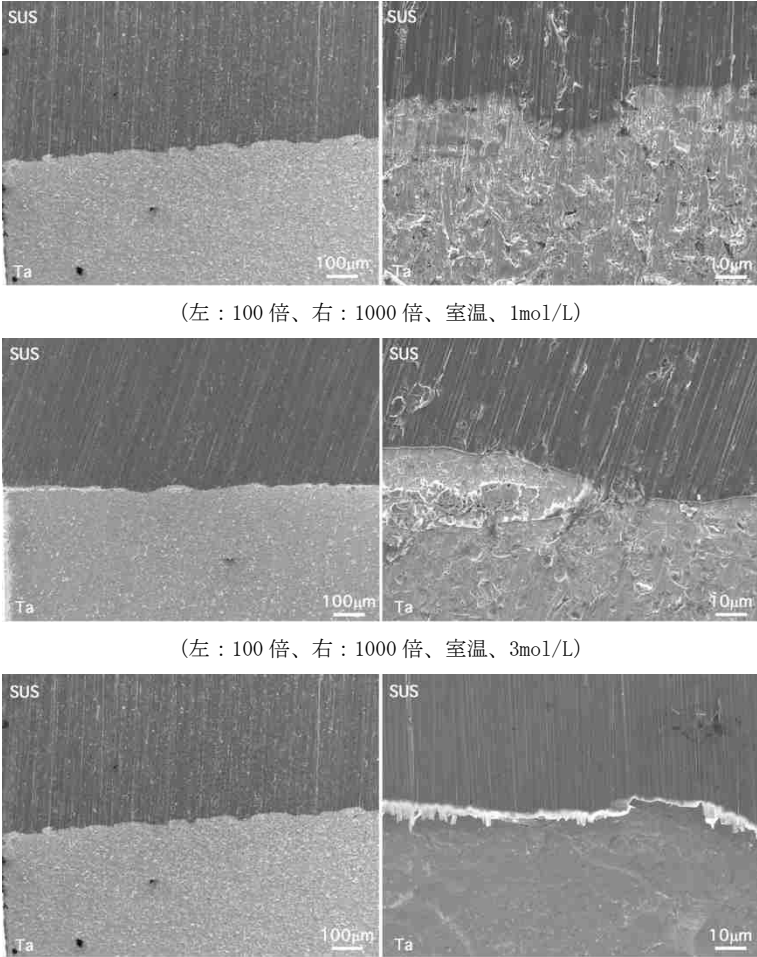
結果を以下に記す。

- ・ 試験装置として、大気中に加えて真空中での熱時効を可能にする熱時効装置と、水素吸収した Ta の弾性率及び内部摩擦を測定する難共振材内部摩擦測定ユニットを整備した。
- ・ NaOH と HNO₃ の交互浸漬試験により、純 Ta 圧延板材に吸収される水素は溶液濃度及び試験温度とともに増加した。また吸収された水素の存在状態は NaOH 溶液濃度により変化しないことが示唆された。一方、異材接合材では、Ta が Zr 及び SUS304 と接触することで水素の吸収が抑制されることが明らかになった。
- ・ γ 線照射下で浸漬した試験片と非照射との間では NaOH 溶液濃度によらず水素量に明確な線量率依存性はみられず、溶液温度とともに水素量の増加がみられた。これらのことから、Ta の NaOH 溶液中における水素吸収は線量率より濃度と温度に強く依存することが明らかになった。
- ・ 熱時効後引張試験において純 Ta では熱時効による水素吸収材の応力-ひずみ線図に変化はみられなかったが、熱時効による断面収縮率の減少がみられた。異材接合材の熱時効後引張試験では熱時効による明確な機械的特性の変化はみられなかったが、水素チャージ量で破壊形態が変化するとともに、SIMS による評価結果から Zr/Ta 界面における水素分布が異材接合材の水素ぜい化挙動に影響を与える可能性が示唆された。冷間圧延材の弾性率及び内部摩擦の測定結果より、内部摩擦は熱時効により変化し、水素の熱時効によるトラップサイトへの移動

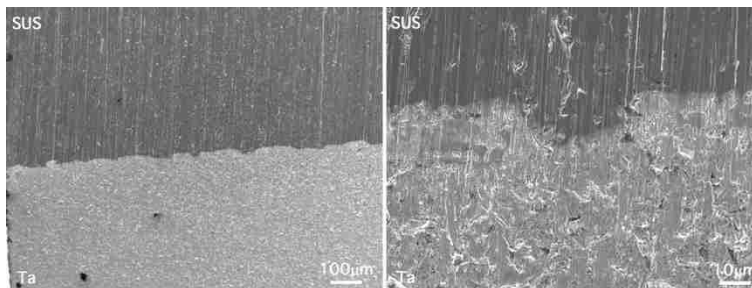
が示唆された。さらに、陽電子寿命測定により、200°C以上の熱時効で空孔と水素との相互作用が生じる事を示唆する空孔-水素クラスターの生成が確認され、熱時効温度の上昇とともにクラスター構造が変化することを明らかにした。

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、令和元年6月21日に第1回（通算第24回）、令和元年11月22日に第2回（通算第25回）そして、令和2年2月10日に第3回（通算第26回）を開催し、研究計画、研究方法及び研究結果についてレビューを受けた。

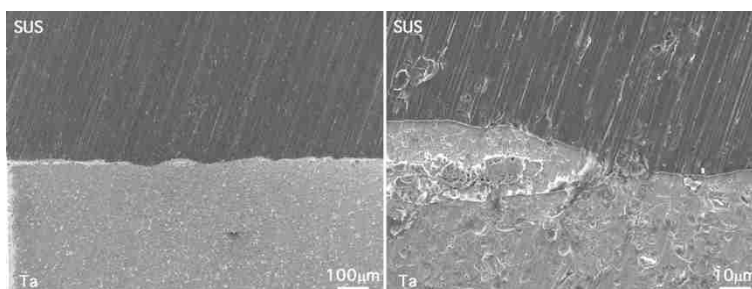
「平成31年度原子力規制庁委託成果報告書 商用再処理施設の経年変化に関する研究」
 正誤表

箇所	内容
2-73 ページ 図 2. 2. 2-4	<p>(誤)</p>  <p>(左：100倍、右：1000倍、室温、1mol/L)</p> <p>(左：100倍、右：1000倍、室温、3mol/L)</p> <p>(左：100倍、右：1000倍、室温、7mol/L)</p> <p>図 2. 2. 2-4 浸漬腐食試験後異材接合材の表面 SEM 写真 (SUS/Ta 界面近傍、溶液温度：室温)</p>

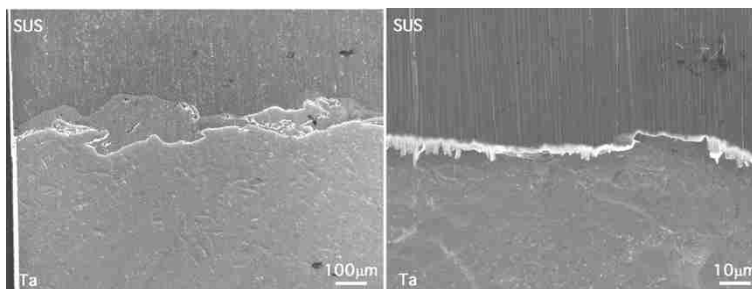
(正)



(左：100倍、右：1000倍、室温、1mol/L)



(左：100倍、右：1000倍、室温、3mol/L)

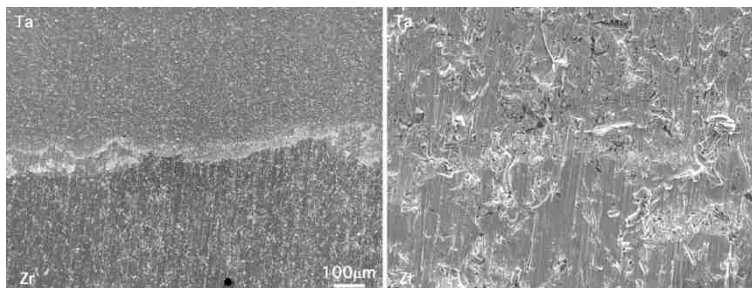


(左：100倍、右：1000倍、室温、7mol/L)

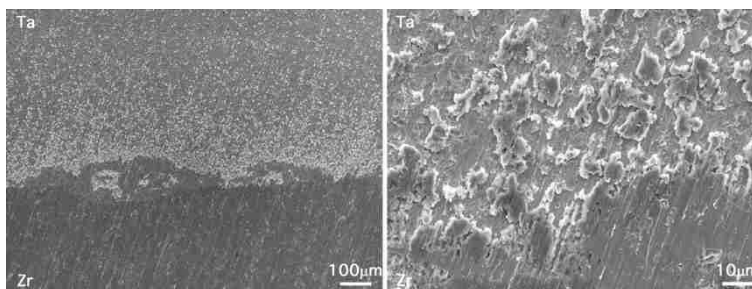
図2. 2. 2-4 浸漬腐食試験後異材接合材の表面 SEM 写真

(SUS/Ta 界面近傍、溶液温度：室温)

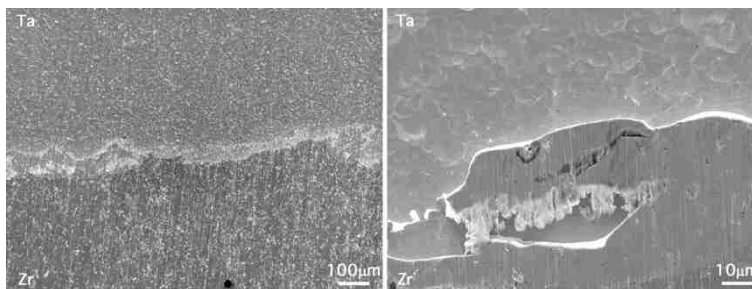
(誤)



(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、室温、1mol/L)



(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、室温、3mol/L)

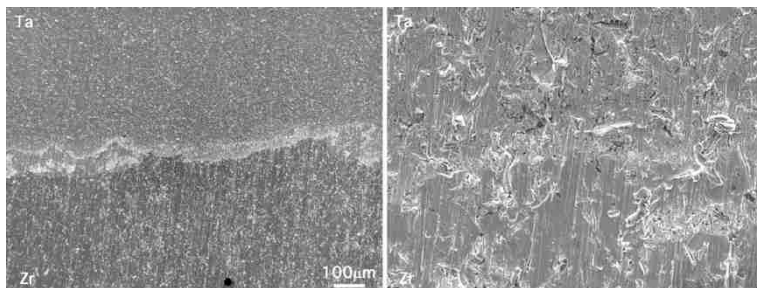


(左 : 100 倍、右 : 1000 倍、室温、7mol/L)

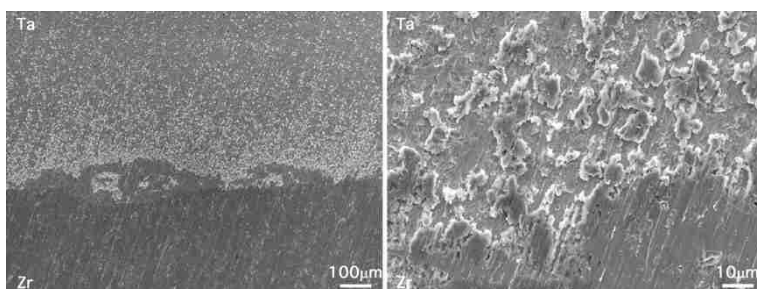
図 2. 2. 2-7 浸漬腐食試験後異材接合材の表面 SEM 写真

(Ta/Zr 界面近傍、溶液温度 : 室温)

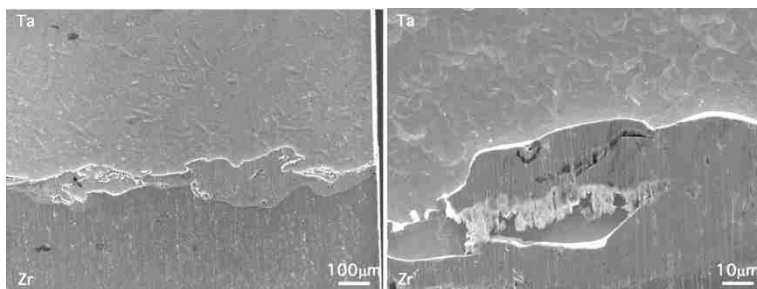
(正)



(左：100倍、右：1000倍、室温、1mol/L)



(左：100倍、右：1000倍、室温、3mol/L)



(左：100倍、右：1000倍、室温、7mol/L)

図2. 2. 2-7 浸漬腐食試験後異材接合材の表面 SEM 写真

(Ta/Zr 界面近傍、溶液温度：室温)

(誤)

表 2. 2. 3-2 ガルバニック電流測定で得られた Ta の腐食電位

	1mol/L			3mol/L			7mol/L		
	自然 浸漬	SUS 対	Zr 対	自然 浸漬	SUS 対	Zr 対	自然 浸漬	SUS 対	Zr 対
室温	-0.90	-0.62	-0.62	-1.33	-0.41	-1.01	-1.40	-0.96	-1.06
50℃	-1.03	-0.16	-0.45	-1.25	-0.14	-1.02	-1.32	-0.17	-1.05
80℃	-1.21	-0.28	-1.10	-1.21	-0.59	-1.07	-1.30	-0.91	-1.09

(単位 : V vs. SSE)

(正)

表 2. 2. 3-2 ガルバニック電流測定で得られた Ta の腐食電位

	1mol/L			3mol/L			7mol/L		
	自然 浸漬	SUS 対	Zr 対	自然 浸漬	SUS 対	Zr 対	自然 浸漬	SUS 対	Zr 対
室温	-0.46	-0.62	-0.62	-1.33	-0.41	-1.01	-1.40	-0.96	-1.06
50℃	-1.03	-0.16	-0.45	-1.25	-0.14	-1.02	-1.32	-0.17	-1.05
80℃	-1.21	-0.28	-1.10	-1.21	-0.59	-1.07	-1.30	-0.91	-1.09

(単位 : V vs. SSE)