



核燃料バックエンドにおける金属材料の性能評価に関する研究

降矢, 喬

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1992-03-18

(Date of Publication)

2012-06-14

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1628

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.11501/3062378>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001628>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



神戸大学博士論文

核燃料バックエンドにおける
金属材料の性能評価に関する研究

平成4年1月

降 矢 喬

神戸大学博士論文

核燃料バックエンドにおける
金属材料の性能評価に関する研究

平成4年1月

降 矢 喬

目 次

第1章 序 論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究に関する従来の研究報告	4
1.2.1 再処理プロセス環境	4
1.2.2 廃棄物処理処分プロセス環境	19
1.3 本研究の目的	40
1.3.1 第2章の目的と概要	40
1.3.2 第3章の目的と概要	40
1.3.3 第4章の目的と概要	41
1.3.4 第5章の目的と概要	41
1.3.5 第6章の概要	41
参考文献	42
第2章 再処理プロセス環境下における金属材料の腐食	47
2.1 緒 言	47
2.2 実験方法	52
2.2.1 試 験 片	52
2.2.2 試験溶液	54
2.2.3 浸漬腐食試験	57
2.2.4 電気化学的測定	59
2.3 実験結果および考察	62
2.3.1 硝酸濃度の影響	62
2.3.2 共存イオンの影響	62
2.3.3 X線回折および電気化学的測定による解析	68
2.4 本章のまとめ	74

参考文献	74
第3章 純硝酸環境下でのチタンの腐食およびチタン合金の腐食	75
3.1 緒言	75
3.2 実験方法	76
3.2.1 試験容器の構成	76
3.2.2 試験片	76
3.2.3 評価方法	76
3.3 実験結果および考察	80
3.3.1 腐食試験器の性能	80
3.3.2 腐食速度に及ぼす硝酸中の共存イオン濃度の影響	85
3.3.3 純硝酸中におけるチタンの腐食メカニズムと その改善に果たすタンタルの役割	89
3.4 本章のまとめ	91
参考文献	91
第4章 金属材料の応力腐食割れに及ぼすガンマ線照射の影響	93
4.1 緒言	93
4.2 実験方法	100
4.2.1 供試材料および熱処理条件	100
4.2.2 ガンマ線照射	100
4.2.3 電気化学的測定	105
4.2.4 物性測定	105
4.3 実験結果	107
4.3.1 第一次試験	107
4.3.2 第二次試験	111
4.4 考察	114
4.4.1 ガンマ線照射の影響	114

4.4.2	ガンマ線照射下における環境変化の電気化学的評価	117
4.4.3	鋼種の影響	121
4.5	本章のまとめ	121
	参考文献	122
	付 録	124
第5章	地層処分環境下での金属材料の腐食	127
5.1	緒 言	127
5.2	実験方法	135
5.2.1	供試材と試験片	135
5.2.2	腐食試験	137
5.2.3	電気化学特性試験	138
5.3	実験結果および考察	138
5.3.1	耐全面腐食性	138
5.3.2	隙間腐食発生率	138
5.3.3	隙間腐食開始時間	141
5.3.4	脱不働態化限界HCl濃度	142
5.3.5	酸性塩化物溶液中における電気化学的考察	143
5.4	本章のまとめ	145
	参考文献	146
第6章	工業的实施例	147
6.1	再処理プロセス機器	147
6.2	硝酸凝縮部腐食試験器	147
6.3	高レベル放射性廃棄物処分用容器	147
総 括		148
謝 辞		150

論文リスト	151
副論文リスト	152
副論文の概要	154

第1章 序 論

1.1 本研究の背景

昭和48年のオイルショックに端を発したエネルギーの見直しにより、発電業界におけるエネルギーは益々の多様化されている。化石燃料に代わる筆頭のエネルギーは、Table. 1¹⁾に示すとおり原子力エネルギーであり、イデオロギーの問題によりその増加スピードは若干低下しているものの、必要性は一般に十分認識されている。

しかしながら、原子力エネルギーを効率よく使用するには、発電後の燃え残りウランの回収と、新たに生成したプルトニウムを回収する再処理プロセスの完結が必須条件になる。また、再処理プロセスより発生する高レベル放射性廃棄物の処理処分についても、十分安全な方法を採用しなければならない。すなわち、Fig. 1に示すような核燃料サイクルの確立が是非必要になる。ここでは、原子力発電以前の工程をアップストリーム、再処理工程以降をバックエンドと定義する。

核燃料としてのウランの採取・濃縮工程、発電工程については、昭和41年7月に日本で初めて商業原子力発電が始まって以来（日本原子力発電㈱、東海 GCR 炉が運転開始）種々の金属材料の腐食に伴うトラブルが経験されたものの、原因の究明と対策が施されて、現在では、若干の事故があるものの安定な操業がなされている。すなわち、核燃料サイクルのアップストリームにおいては、ほとんど技術確立がなされたといって過言ではなからう。

一方、使用済み核燃料の本格的商業再処理プラントについては、現在、青森県の下北地区に建設が計画中であり、動力炉・核燃料開発事業団（以下、動燃と略す）東海工場の実験プラント（使用済み核燃料処理能力0.7トンU/日：当初は実験プラントの位置づけで、現在は商業プラントになっているが、フル稼働しているわけではない）で経験があるにすぎない。また、再処理工程より出てくる高レベル放射性廃棄物（再処理プラントより排出される廃棄物を高レベル放射性廃棄物と定義する）の処理処分についても研究段階であり、もちろんそれに使用される金属材料についても検討中であり、核燃料サイクルでのバックエンド環境における金属材料の性能評価についての研究ならびに

Table. 1 Electric power generation.

(× 10⁸kwh)

Source	Year	1955	1960	1965	1970	1975	1980	1984	1985	1986	1987	1988
• Water Power		430 (78.7)	531 (52.2)	701 (41.8)	736 (23.9)	793 (19.1)	851 (16.6)	707 (12.1)	812 (13.4)	796 (13.2)	746 (11.7)	866 (13.3)
• Thermal Power		116 (21.3)	486 (47.8)	975 (58.2)	2,293 (74.6)	3,096 (74.8)	3,469 (67.5)	3,783 (65.0)	3,638 (60.2)	3,546 (59.0)	3,790 (59.2)	4,006 (60.1)
• Oil		8 (1.5)	170 (16.7)	536 (31.6)	1,780 (57.9)	2,590 (62.6)	2,260 (44.0)	1,765 (30.3)	1,493 (24.7)	1,404 (23.3)	1,522 (23.8)	1,663 (24.9)
• Coal		108 (19.6)	316 (31.1)	437 (26.0)	402 (13.1)	155 (3.7)	227 (4.4)	513 (8.8)	580 (9.6)	568 (9.4)	631 (9.9)	636 (9.5)
• LNG		-	0 (0.0)	2 (0.1)	45 (1.5)	202 (4.9)	773 (15.0)	1,232 (21.2)	1,282 (21.2)	1,304 (21.7)	1,361 (21.3)	1,414 (21.2)
• LPG		-	-	-	-	-	39 (0.8)	35 (0.6)	33 (0.5)	28 (0.5)	35 (0.5)	41 (0.6)
• Other gas		-	-	6 (0.4)	66 (2.1)	147 (3.6)	162 (3.1)	227 (3.9)	237 (3.9)	230 (3.8)	230 (3.6)	240 (3.6)
• Terrestrial heat		-	-	-	1 (0.0)	1 (0.0)	9 (0.2)	11 (0.2)	13 (0.2)	11 (0.2)	11 (0.2)	11 (0.2)
• Atomic Power		-	-	0 (0.0)	46 (1.5)	251 (6.1)	820 (16.0)	1,332 (22.9)	1,590 (26.3)	1,673 (27.8)	1,866 (29.1)	1,776 (26.6)
Total		546 (100.0)	1,017 (100.0)	1,677 (100.0)	3,075 (100.0)	4,140 (100.0)	5,141 (100.0)	5,822 (100.0)	6,039 (100.0)	6,015 (100.0)	6,402 (100.0)	6,668 (100.0)

() : rate %

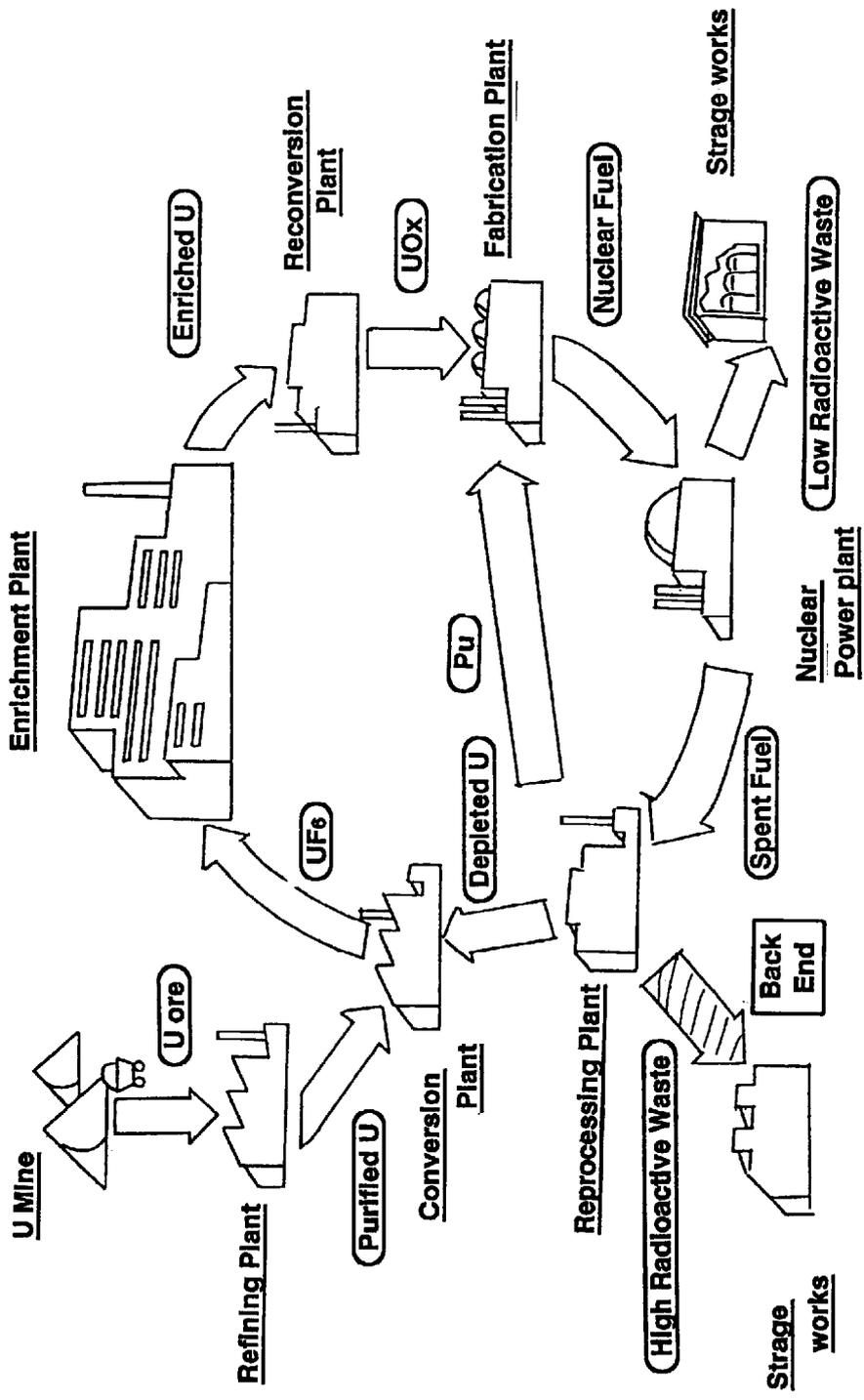


Fig. 1 The nuclear fuel cycle

その技術は十分に確立しているわけではない。

1.2 本研究に関する従来の研究報告

この核燃料バックエンド環境における金属材料の性能評価に関して従来の研究報告をまとめた。

1.2.1 再処理プロセス環境

(1) はじめに

原子力発電所にて発電のためウランを燃焼させた後の使用済み核燃料から、燃え残りのウランと新たに生成したプルトニウムを回収する再処理プロセスは、大きく分けて湿式法と乾式法に分けられる。現在では、ピューレックス法と呼ばれる後者の湿式法が主流であり、硝酸を用いた溶解工程、トリブチルフォスフェート（TBP）を用いた有機溶媒抽出分離工程、ウラン精製・濃縮・脱硝工程、プルトニウム精製・濃縮工程、硝酸回収工程および高レベル放射性廃液濃縮工程等からなる。工程の詳細は、第2章で述べる。

再処理プロセスでは、原子力発電炉におけるような高密度の熱中性子は使用しないため、中性子による金属材料の照射損傷や材料劣化は考慮する必要がない。しかし、使用済み核燃料を溶解するために、高温の硝酸を使用したり、その硝酸を回収するために高濃度になることに伴う金属材料の腐食を考慮しなければならない。さらに、使用済み核燃料には、ウラン燃焼時に生成した核分裂生成物質（FP；Fission Products）が含まれており、これらの物質による電気化学的な影響やこれらから発生するガンマ線による環境変化などの核燃料特有の問題点を考慮する必要がある。

本項では、以上の事情に鑑みて、再処理環境で使用されている金属材料の耐食性について、各国研究所で今までに報告されている資料論文を材料別に調査し、現在、明らかにされている点、問題点、改善方法および今後の検討課題をまとめた。

(2) 金属材料別の耐食性に関する研究例

1] ステンレス鋼

ステンレス鋼の発達が、硝酸製造工業を支えてきたことはよく知られているとおりで

ある²⁾。例えば、加圧式硝酸製造装置として推奨される構成材料には、300系列のステンレス鋼が多く含まれている (Table. 2³⁾)。したがって、硝酸環境中でのステンレス鋼の耐食性に関する研究は数多く実施されており、米国材料規格委員会 (ASM) から65%沸騰硝酸に対する300系列の耐食性データが報告されている (Table. 3⁴⁾)。

以上は、硝酸製造プロセス環境であるためほとんど共存イオンのない環境中における耐食性に関するものである。

しかし、硝酸の酸化力より高い酸化力を与える酸化還元系イオンが硝酸中に共存した場合は、鋭敏化していない溶体化状態のステンレス鋼についても腐食を起こさせることも報告されている^{5),6),7)}。例えば、ステンレス鋼の腐食速度が、 Cr^{6+} の強い酸化力 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}=1.33\text{V}$) によって加速されることは、M.B.DeLong⁵⁾によって初めて明らかにされた。これについてH.T.Shirley⁶⁾、J.E.Truman⁷⁾らが体系づけた。

さらに、J.E.Armijo⁸⁾は、硝酸装置用ステンレス鋼材料の腐食について、ステンレス鋼中の微量元素の影響など詳細に検討を加えた。例えば、Fig. 2に示すように、 Cr^{6+} を加えた硝酸溶液中において、鋭敏化していない14Cr-14Niステンレス鋼中のPの量が100ppm以下であれば全面腐食であるが、それを越えると粒界腐食になることを明らかにした。さらに、Siが3000~20000ppm含有するとき粒界腐食になる (Fig. 3) ことを示した。従来、鋭敏化したステンレス鋼は、粒界近傍に成長する Cr_{23}C_6 に起因したクロム欠乏相の生成により粒界腐食が起こることはよく知られていたが、鋭敏化していないステンレス鋼についても粒界腐食が起こることをJ.E.Armijo⁹⁾が初めて明らかにした。

また、木島¹⁰⁾は、 Cr^{6+} および Cr^{3+} の影響について電気化学的な考察を行なった。Fig. 4およびFig. 5に示すように、酸化力の強い Cr^{6+} の共存により腐食速度が増加するが、酸化力の小さい Cr^{3+} ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}=-0.407\text{V}$) においても、その量が増えると腐食速度が増えることを見いだした。これは、 Cr^{3+} の腐食促進効果は、ステンレス鋼上で Cr^{6+} に酸化されることによるとしている。すなわち、酸化力の小さい共存イオンでも、硝酸によって酸化力の強いイオンに変わることでステンレス鋼の腐食速度が急激に増加する可能性を示唆するものである。ちなみに、沸騰硝酸の酸化力は、共沸組成 (68%) で最大 (約1.6V) になる。

Table. 2 Materials for nitric acid manufacturing plant.

Instrument	Materials	
Absorber	Type 304 Stainless Steel	
Mixing vessel	Type 304 Stainless Steel	
Blow Down Tank	Carbon Steel	
Condensate Tank	Carbon Steel	
Steam Separator	Carbon Steel	
Combustion Vessel	Type 347 Stainless Steel	
Condensate Pump	Carbon Steel	
	Shell	Tube
Ammonia Evaporator	Carbon Steel	Type 304 Stainless Steel
Ammonia Heater	Carbon Steel	Carbon Steel
Tail Gas Heater	Type 304 Stainless Steel	Type 304 Stainless Steel
Water Supply Heater	Carbon Steel	Type 304 Stainless Steel
Turbin Gas Boiler	Carbon Steel	Carbon Steel
Nitric Acid Cooler	Carbon Steel	Type 304 Stainless Steel
Steam Turbin Condensor	Carbon Steel	Cu Alloy
Tail Gas Preheater	Carbon Steel	Type 304 Stainless Steel
Air Bleaching Cooler	Carbon Steel	Type 304 Stainless Steel

Table. 3 Corrosion rate of type 300 series stainless steel in 65% boiling HNO₃ solution.

Type	mm/year	%Cr	mm/year
304	0.178	10	10.67
304 L	0.178	12	3.81
309	0.102	16	1.02
310	0.102	18	0.660
316	0.203	20	0.457
347	0.178	24	0.305
321	(0.178)*	26	0.178

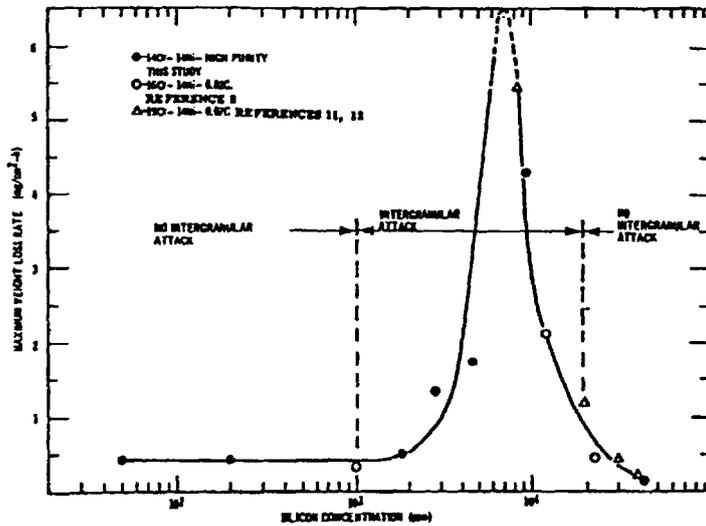


Fig. 2 Effect of silicon additions on the corrosion resistance of nonsensitized high purity 14 Cr - 14 Ni - balance Fe alloys in $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$.

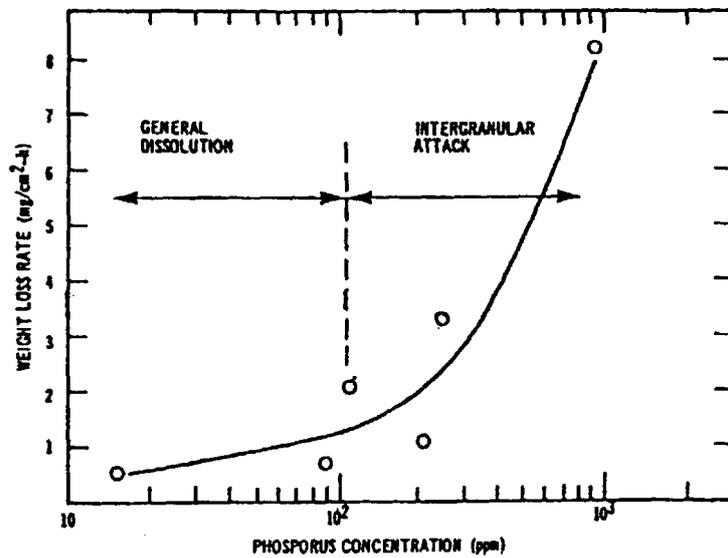


Fig. 3 Effect of phosphorus additions on the corrosion resistance of nonsensitized high purity 14 Cr - 14 Ni - balance Fe alloys in $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$.

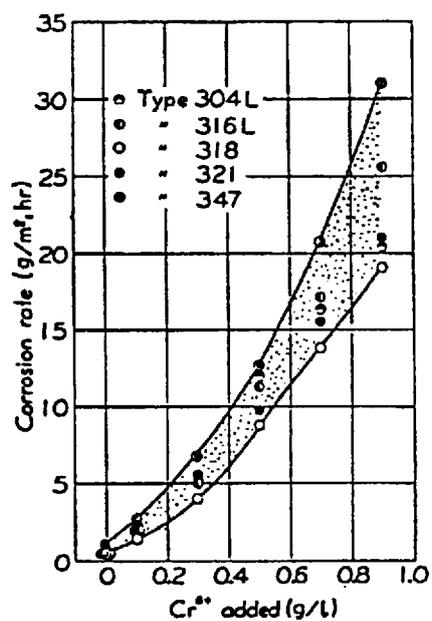


Fig. 4 Effect of hexavalent chromium ions added to boiling 65wt% HNO₃ on corrosion rate of five 300 series stainless steels.

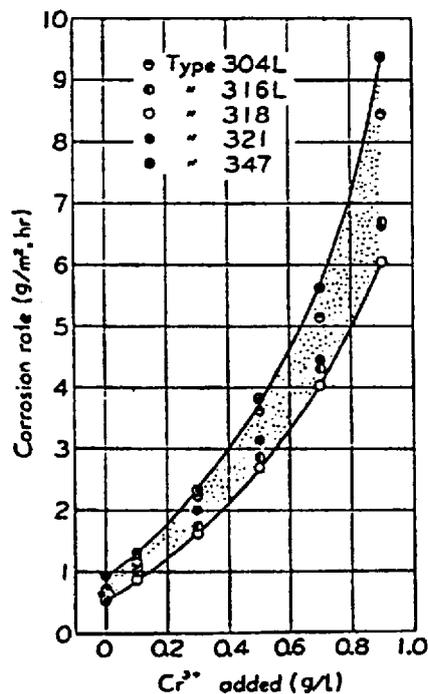


Fig. 5 Effect of trivalent chromium ions added to boiling 70wt% HNO₃ on corrosion rate of five 300 series stainless steels.

この様に古くから硝酸溶液中でのステンレス鋼の耐食性の研究がなされていたにもかかわらず、再処理工程におけるオーステナイト系ステンレス鋼製機器において腐食トラブルが発生したことがある¹¹⁾が、これについては、使用済み核燃料中に含まれるFPの影響を十分に考慮しなかったためと思われる。すなわち、再処理工程での金属材料の性能評価は、硝酸中に共存する酸化還元系イオンの影響を十分に考慮した環境で検討する必要がある。

2] 非鉄金属

ステンレス鋼も同様であるが、硝酸溶液のような酸化性を有する溶液に対して優れた耐食性を示すチタン、ジルコニウムやそれらの合金は、金属表面に形成される安定な酸化皮膜の存在に起因する。アルミニウムも希硝酸には耐食性を有するが、酸化皮膜が弱いため、高濃度・高温度の硝酸には弱い。元来、これらの金属は熱力学的には活性（例えば、各金属の標準酸化還元電位は、 $Ti^{2+}/Ti = -1.63V$ 、 $Zr^{4+}/Zr = -1.53V$ であり、 $Zn^{2+}/Zn = -0.76V$ 、 $Fe^{2+}/Fe = -0.44V$ に比べて活性であることが分かる）であり、塩酸、硫酸のような非酸化性の酸には著しく腐食溶解するが、酸化性領域で形成する酸化皮膜は安定であり、この皮膜は不働態皮膜と呼ばれている。

これらの金属の耐食性に関して、腐食性環境が酸化性か還元性か、また、塩化物が存在するか否かによって、使用区分が Stern¹²⁾ によって示され (Fig. 6)、これによって、各種金属の耐食性を概念的に把握できる。この図において、点線より上に行くに従って塩化物イオン濃度が高くなり、不働態皮膜は破壊されやすく腐食環境は厳しい。同様に、横軸は、酸化性および非酸化性の程度を示す。それぞれの合金に関する線の水平長さは耐食性範囲を示している。なお、Ti-Pd 合金および Ti-5%Ta 合金に付いては筆者が原文に書き加えた。これらの金属の耐食性は、不働態皮膜の形成・修復作用と塩化物イオンによる不働態皮膜破壊作用との競争によるものであり、不働態皮膜の安定性が非常に重要な項目である。

チタンおよびその合金とジルコニウムおよびその合金の耐食性について詳述する。

①チタンおよびその合金

チタンは、硝酸溶液のような酸化性環境において、ステンレス鋼よりも非常に優れた

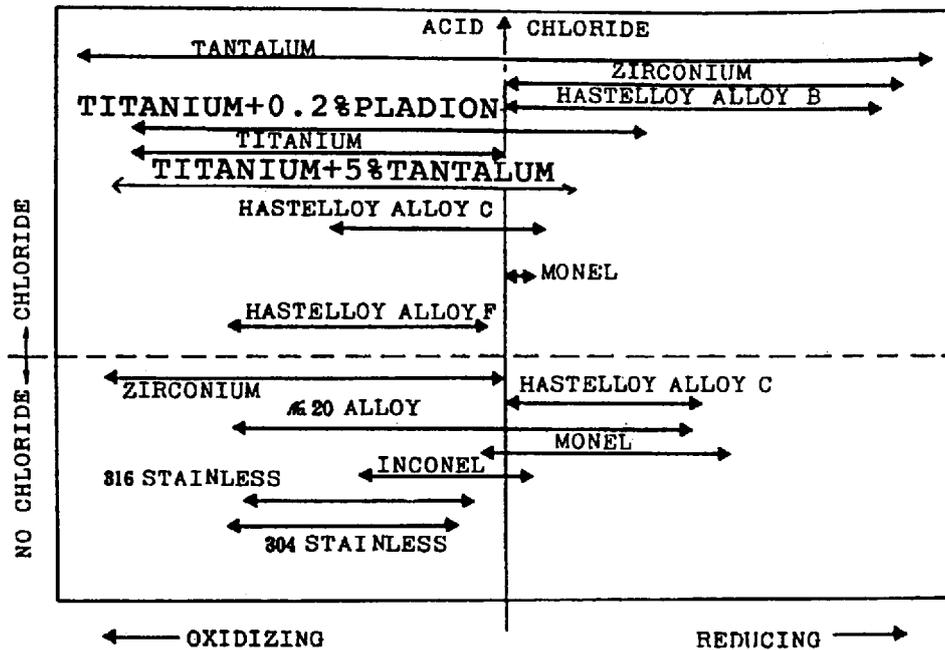


Fig. 6 Corrosion resistance of titanium, titanium alloy and other metals.

耐食性を示す。特に、塩化物イオンが共存していても孔食を起こしにくいことにより化学産業機器用材料として広く使用されている^{13),14)}。また、わずかの酸化剤の存在でも容易に安定な酸化皮膜が形成されて優れた耐食性を示すことが明らかにされている。例えば、ステンレス鋼とチタンとを共用したとき、ステンレス鋼の溶出により Cr^{6+} （あるいは $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ）が微量共存すると考えられるが、それを想定して硝酸中でそれらのわずかのイオン量の影響を検討した結果、10ppm 共存しただけで腐食速度が数十倍から数百倍低下することが報告されている（Fig. 7¹⁵⁾）。

しかしながら、酸化剤が共存しない純硝酸系においてはチタンの腐食速度が高くなる場合があり、それを改善するためにチタンにタンタルを添加したTi-Ta系合金が考えられた。Table. 4¹⁶⁾に沸騰硝酸溶液中での純チタンとTi-Ta系合金の腐食試験結果を示すが、タンタルを4%以上添加したとき、腐食速度が著しく低下することが明らかにされ、5%タンタルを添加したTi-5%Ta合金が有効であることが分かっている。

また、チタンは NO_2 を飽和させた20%の発煙硝酸中で粒界型応力腐食割れを起こし

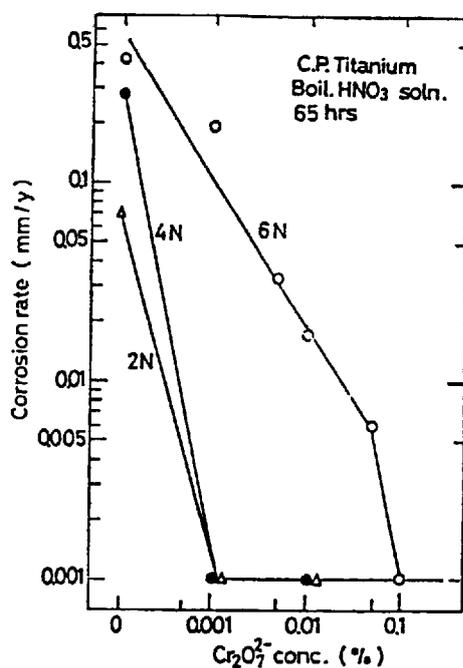


Fig. 7 Effect of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions on corrosion rate of c.p. titanium in boiling HNO_3 solutions.

Table. 4 Corrosion rate of titanium and titanium-tantalum alloys by condensing nitric acid.

Ta content (%)	Corrosion rate of tubular form test specimen (mm/y)	Corrosion rate of sheet form test specimen (mm/y)
(Pure)	0.33	0.06
1.80	0.20	0.04
2.83	0.17	0.05
4.67	0.11	0.05

Concentration of nitric acid: 65%.
Volume of test solution: 700 ml.
Temperature of tubular form test specimen:
85-120°C.
Duration of test: 24 hr.

たとの報告¹⁷⁾がある。ここでは、引っ張り応力を負荷したチタン（工業用純チタン）は、赤色発煙硝酸中でのみ応力腐食割れを起こし、常温で溶液中では3～16時間で、気相中では数週間で割れを生じることが示されている。本研究で対象としている再処理プロセス環境は、通常の硝酸（白色硝酸）であるので、直接、問題は無い。

硝酸の共沸点以上で、特に、水分が少ない場合チタンと硝酸が激しく反応して発火するということが言われている¹⁸⁾。爆発反応の起こる可能性のある不安定領域を Fig. 8 に示す。これによれば、水分が1%未満の時 NO₂ ガスが20%程度以下でも爆発の可能性を示唆しているが、本研究で対象としている再処理プロセス環境は共沸点以下であるため水分が1%未満になることはありえない。

その他、チタンの短所として水素吸収脆化の問題があるが、これは一般的に水素発生を伴う領域、例えば海水中であると -0.75 V vs SCE 以下のかかなり電気化学的に卑な電位で起こる¹⁹⁾ため、本研究で対象としている再処理プロセス環境のような酸化性環境では水素吸収は発生しない。

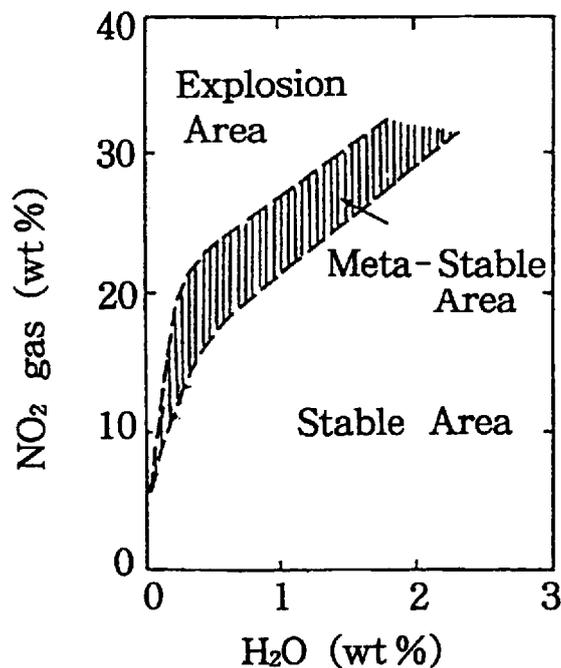


Fig. 8 Influence of H₂ on passivity of Ti in fumed NO₂ gas.

②ジルコニウムおよびその合金

ジルコニウムもチタンと同様に、金属表面上に安定な不動態皮膜を形成することにより優れた耐食性を有することが知られているものの、高価格のため一般化学機器用材料としての実績はあまり多くない²⁰⁾。

ジルコニウムは、硝酸中で非常に耐食性に優れていることが報告されており、硝酸全濃度にわたって35～100℃の温度で腐食速度は0～3 mil/年（0～0.075mm/年）という報告²¹⁾がある。同じ報告の中に発煙硝酸中で常温～70℃の温度においても腐食速度は0～3 mil/年であり、いずれも耐食性は最適としている。また、M.Leducらが、65% HNO_3 および27% $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ 1 g/l 中で、いずれもジルコニウムは0.5mdd（0.003mm/年）以下と報告²²⁾しており、優れた耐食性を示している。

1981年になって、硝酸中でのジルコニウムおよびその合金の応力腐食割れについて、相次いで米国より2件報告された。その一つは、Te-Lin Yau^{23),24)}による定歪試験（UバンドおよびCリング試験）での評価であり、あと一つはBeavers²⁵⁾らによるSSRT試験（Slow Strain Rate Technique 低歪速度試験法）での評価である。

Te-Lin Yau は、70%以上の高濃度硝酸中でジルコニウムの応力腐食割れを定歪法で試験しているが、その結果をTable. 5に示す。この結果から明らかなように、70%、100℃および70%、沸騰ではいずれも1440時間浸漬しても割れは認められなかったとしている。ただし、80%、30℃では圧延方向およびその直角方向の溶接部付き試験片では3～23.5時間で割れたことを報告している。

以上より、本試験環境では共沸点以下の温度を対象としているために直接参考にはならないが、共沸点以上の濃度ではジルコニウムに応力腐食割れ感受性があるとしていることは興味深い。

Beaversらは、本試験環境が対象としている共沸点以下の濃度での、ジルコニウム合金（Zircaloy-4）の結果を報告している（Fig. 9）。彼らの評価の仕方は、SSRT試験において試験片を破断させた後、破断面近傍に現われた最長のクラック（これを二次クラックと称す）の深さを試験時間で割った値（これを二次クラック速度と称す）を算出することにより行なっている。この図より明らかなように、硝酸が60%以上であれば25℃においても応力腐食割れ感受性が認められるが、20～40%の硝酸濃度（25℃）で

Table 5 Results of U-bend tests in nitric acid
and red fuming nitric acid (RFNA)

Alloy	Condition ⁽¹⁾	Hours to Failure ⁽²⁾		Hours to Failure ⁽³⁾		Hours to Failure ⁽⁴⁾		Hours to Failure ⁽⁵⁾	
		70% at 100 C	70% at boiling	80% at 30 C ⁽³⁾	80% at 30 C ⁽⁴⁾	90% at 30 C	90% at 30 C ⁽⁵⁾	RFNA at 25 C	RFNA at 25 C
702	LCNW	(1440), (1440)	(1440), (1440)	(1440), (1440)	-	792, (1440)	(1440), (1440)	(1440)	(1440)
702	TCNW	(1440), (1440)	(1440), (1440)	(1440), (1440)	-	960, (1440)	(1440), (1440)	(1440)	(1440)
702	LCWW	(1440)	(1440)	23.5	3	312	-	(1440)	(1440)
702	TCWW	(1440)	(1440)	23.5	6	48	-	(1440)	(1440)
704	LCNW	(1440), (1440)	(1440), (1440)	(1440), (1440)	-	504, 284	(1440), (1440)	(1440)	(1440)
704	TCNW	(1440), (1440)	(1440), (1440)	307, (1440)	-	180, 144	1005, (1440)	(1440)	(1440)
704	LCWW	(1440)	(1440)	2	3	72	-	(1440)	(1440)
704	TCWW	(1440)	(1440)	2	3	72	-	(1440)	(1440)
705	LCNW	(1440), (1440)	(1440), (1440)	(1440), (1440)	-	28, 28	75, 138	(1440)	(1440)
705	TCNW	(1440), (1440)	(1440), (1440)	980, (1440)	-	22, 22	42, 42	(1440)	(1440)
705	LCWW	(1440)	(1440)	2	0.17	22	-	118	118
705	TCWW	2	17	2	0.33	22	-	118	118

(1) LCNW = longitudinal cut nonwelded; TCNW = transverse cut nonwelded; LCWW = longitudinal cut with weld; TCWW = transverse cut with weld.

(2) Number in parentheses is the time tested for specimens that did not fail.

(3) 80% HNO₃ was prepared by diluting 90% HNO₃ with distilled water.

(4) 80% HNO₃ was prepared by mixing equal weight of 90% HNO₃ and 70% HNO₃.

(5) In addition to the standard cleaning procedure, the specimens had been soaking in distilled water for a week prior to immersion.

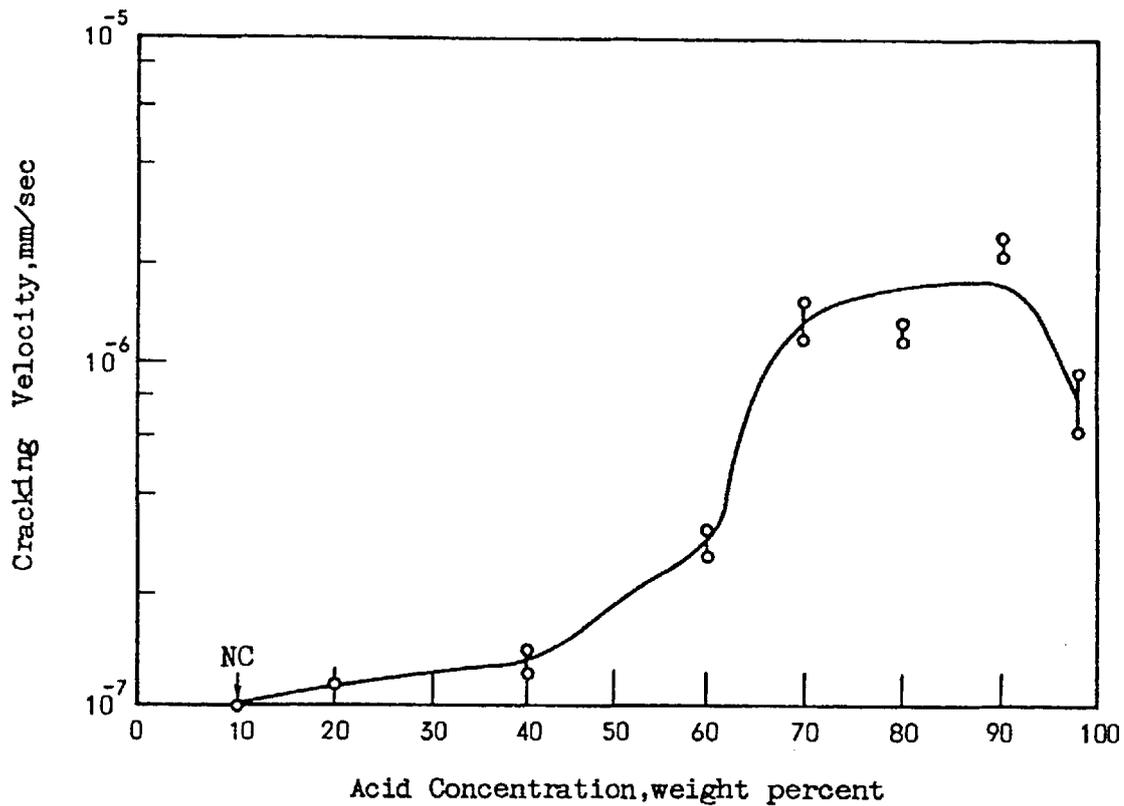


Fig. 9 The effect of HNO₃ concentration on crack velocity in zircaloy-4 tested at 25°C under freely corroding conditions : strain rate 2.5×10^{-6} /sec.

もわずかに二次クラックが現われている。これは20～40%の硝酸でも Zircaloy-4 は感受性を示すと言う興味深い結果である。

M.Luduc らは、電位負荷をかけながら SSRT 試験をおこなった結果を報告している。その結果を Table. 6²²⁾ に示す。この表において Remarks の項における cracks が、二次クラックを示すものならば（口頭発表であるため、詳細が不明である）65%硝酸、25℃において 1100mV vs SCE の電位を負荷した場合数多くのクラックが発生したことを示しており、応力腐食割れを示したものと思われる。また、自然電位（（free）+850mV vs SCE）においてもクラックが認められており、この条件でも純ジルコニウム（R60702）は応力腐食割れ感受性があるものと考えられる。ちなみに、ジルコニウム合金においても硝酸濃度が高く、かつ温度が高いほどクラックが数多く現れており、応力腐食割れ感受性があるものと思われる。

梶村ら²⁶⁾は、純ジルコニウムの圧延と直角方向に採取した試験片において、沸騰40%硝酸中におけるジルコニウムの応力腐食割れにおよぼす電位の影響を伸びの評価から検討している。その結果を Fig. 10 に示す。この図において明らかな如く、約 1300mV vs SCE 以下（自然電位は約 840mV vs SCE）の電位では試験片伸びは40%以上あるが 1300mV vs SCE 以上の電位を負荷するとその伸びは極端に低下し、応力腐食割れ感受性を示すとしている。

その他、ジルコニウムは、塩化物、臭化物をはじめとするハロゲン環境では孔食を示すが、本研究では対象外であるので省略する。

この様に、チタン、ジルコニウムやそれらの合金の硝酸溶液中における耐食性は格段に優れていることが古くから知られており、各種工業機器用材料としての実績もある。しかしながら、多種類の放射性物質を含んだ硝酸溶液環境である再処理プロセス機器に適用された例は無く、適用に当たっては詳細な性能評価が必要である。

以上のごとく、原子力再処理プロセスにおいて金属材料の腐食により液漏洩事故のような異常があれば、放射性物質の漏洩という社会的に大きな問題を引き起こすため、極めて耐食性の優れた、より信頼性の高い金属材料を使用した機器の出現が望まれている。

Table.6 Results of SSRT tests of Zr in nitric acid.

Grade	wt % HNO ₃	T (°C)	potential (mV/SCE)	Maximum stress(MPa)	Maximum strain(%)	Remarks
702	65	25	-	412	25.8	reference test air 25°C
			+500	378	28.4	no crack
			(free)+850	378	35	cracks
			+1100	381	22.8	many cracks
704	65	25	-	271	25.3	reference test 100°C
			+800	399	19.33	many cracks
			(free)+950	378	29.2	many cracks
			+1000	390	20.6	many cracks
			+1000	408	12.5	many cracks
704	65	121 (boiling)	+600	297	36.5	cracks
			+800	279	38.6	many cracks
			(free)+950	306	35.6	many cracks
			+1100	300	25.3	many cracks
			+1200	280	6.2	cracks
704	32	25	free	-	-	no crack
704	32	106 (boiling)	free	-	-	cracks

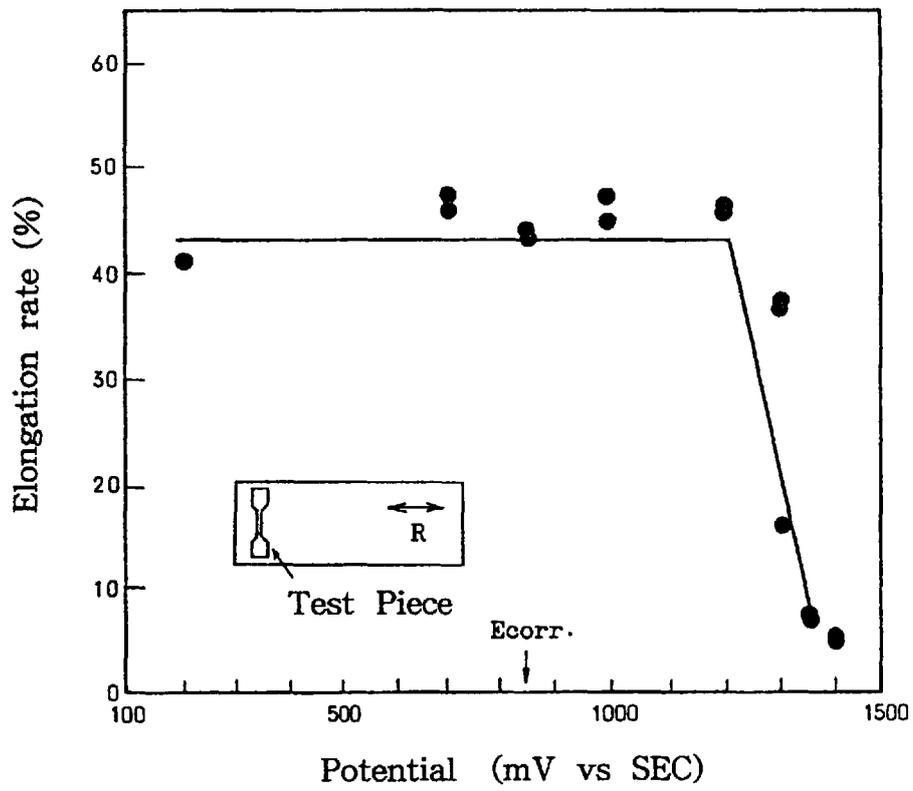


Fig.10 The effect of potential on SCC of Zr in boiling 40% HNO₃ (SSRT : 4.17×10^{-6} /sec) .

1.2.2 廃棄物処理処分プロセス環境

(1) はじめに

使用済み核燃料の再処理により発生する高レベル放射性廃液は、液体状では漏洩等の危険性の機会が多いため、安全性を高める意味で固化して保存するのが一般的である。その方法として、現在、世界的にホウケイ酸ガラスマトリックスに埋め込むガラス固化が主流となっているが、そのガラス固化体を充填する容器（キャニスター）の材質をはじめとする仕様については、各国各様で報告されている。これは、各国において想定されているガラス固化体の製造プロセス、中間貯蔵方法および最終処分方法などがそれぞれ異なるため千差万別になっているものと考えられる。

キャニスター材料を選定するためには、種々の項目について評価する必要があるが、キャニスターの重要な役割が、人工バリアの一つとしての HLW（High Level Radioactive Waste）の生物圏からの隔離ということを考えるとき、キャニスター材料（オーバーパック材料も含めて）の耐食性についての評価が最も重要な項目の一つである。

そして、その隔離に必要な期間は、Cs-137 および Sr-90 の崩壊を考えると恐らく 1000 年ぐらいと言われている²⁷⁾が、現在、キャニスター材料の有力候補とされているステンレス鋼においてさえも、初めて工業材料として利用され出して以来未だ 70 年にすぎず²⁸⁾、また、その他一般工業材料として金属材料の腐食を考慮する場合でも通常はせいぜい数十年程度のタイムスパンである。そのため、キャニスター材料の選定に当たっては、ガラス固化時、貯蔵時、処分時などキャニスターが遭遇すると思われる種々環境に対して、今までにかつて経験したことのない 1000 年という長期間の金属材料の性能について予測し、考察することが必要であろう。

本項では、以上の事情に鑑みて、人工バリアであるキャニスター用金属材料の性能評価について、各国研究所で今までに報告されている資料論文を調査し、現在明らかにされている点、問題点、改善方法および今後の検討課題をまとめた。

(2) キャニスターが受ける腐食環境について

長期間にわたって HLW を生物圏から隔離し、その影響をできる限り小さくすること

において、キャニスターは重要な人工バリアーになる。その役目を果たすためには、耐食性、機械的特性などの種々の性能がキャニスターに要求される。ガラス固化体が製造されてから最終処分されるまでの工程において、キャニスターが曝される各種環境とそれに対して具備するべき性能とを Table. 7 にまとめた。すなわち、これを工程別に記すと以下のようなになる。

1) ガラス固化体製造時

高レベル廃棄物仮焼体とガラス固化素材とを溶融してガラス固化体を製造する時キャニスターが受ける腐食環境は製造方式によって異なる。製造方式は大別して In - Can Melting 方式と注入方式の二種類あるが、前者ではガラス溶融温度 1050～1150℃で10時間程度、後者では 700℃で1時間程度^{29),30),31)}、キャニスター内面は高温の溶融ガラスに、また外面は高温の空気に曝されることになる。

2) 中間貯蔵時

キャニスターに充填されたガラス固化体は、放射性核種の崩壊により高熱を発生するために、数十年間、管理できる体制および再び取り出しのできる方式でそれを一時的に施設内に冷却貯蔵することが考えられており、この作業を中間貯蔵あるいは工学貯蔵と呼んでいる。この貯蔵時の冷却方式によってキャニスター外面が受ける腐食環境は異なるが、水冷方式ならば水分による湿食、空冷方式ならば乾食を受ける。また、キャニスター内面は、ガラス固化体との接触による腐食を受ける。

さらに、放射性核種からの放射線が、キャニスター内外面の腐食に及ぼす影響も考えられる。

3) 最終処分時

ガラス固化体は、中間貯蔵を経たのち処分されることが想定されているが、放射性物質の影響をできる限り少なくするために地質学的に安定な処分地を選定すべく各国で検討されている。この様な処分地の候補として、深地層あるいは深海底などが取上げられており、キャニスター外面は、これらの環境に曝されることになり、現時点ではこれらの環境の一つ一つを検討する必要がある。キャニスター内面については中間貯蔵時の場合と同じである。また、放射線の影響についても同様である。

Table 7 Evaluation item of canister.

Process	Environment	Corrosion Resistance	Mechanical Property	Thermal Property	Economic
1. Vitrification	<input type="radio"/> High Temperature molten glass <input type="radio"/> High Temperature air	<input type="radio"/> In molten glass at high temperature <input type="radio"/> Oxidation in high temperature air	<input type="radio"/> Mechanical Strength (Anti-pressure, Creep, Mechanical shock, Tnsile, Compression) <input type="radio"/> Weldability <input type="radio"/> Thermal expansion <input type="radio"/> Residual stress	<input type="radio"/> Used Max. Temperature	<input type="radio"/> Cost of Material <input type="radio"/> Cost of maintenance <input type="radio"/> Cost of manufacuring
2. Interim Storage	<input type="radio"/> Cooling air <input type="radio"/> Cooling water	<input type="radio"/> Corrosion in water, sea water (general, pitting, stress corrosion cracking) <input type="radio"/> Corrosion by radio decomposition	<input type="radio"/> Strength against dropping, collision, falling <input type="radio"/> Strength against radiation	<input type="radio"/> Thermal Conductance	<input type="radio"/> Cost of manufacuring
3. Final disposal	<input type="radio"/> Very deep geological layer <input type="radio"/> Very deep sea	<input type="radio"/> Compatibility with geological layer <input type="radio"/> Compatibility with glass			

以上、工程順にキャニスターの受ける腐食環境を取り上げた。これ以外にガラス固化体製造場所から中間貯蔵場所への輸送および中間貯蔵場所から最終処分地への輸送工程があるが、この工程におけるキャニスターはキャスクによって機械的、熱的インパクトから防御されること、また、工程時間も短かいため特に厳しい腐食環境にはならないことが予想されるので評価を省略した。

(3.) キャニスター用金属材料の腐食について

1) ガラス固化体製造時の腐食

① 熔融ガラスによる内面腐食

前項で述べた様に、ガラス固化体製造時にキャニスター材料が受ける腐食環境は2つのケースが考えられるが、ここでは腐食条件としては厳しいIn-Can Melting方式の場合のみを取り上げた。注入方式の場合は、熔融温度も低く、時間も短いので、In-Can Melting方式の場合に比べて腐食が問題になることは少ない。

金属材料と高温の熔融ガラスとの反応については、今迄に金属製ガラスメルトの腐食の観点からの報告が見られるが、キャニスター材料の腐食という観点からの報告は余り数多くない。この理由は、「金属材料を、In-Can Melting方式によるキャニスターとして使用する場合には、ガラス熔融は一回限りであり、その時間も比較的短時間のため、熔融ガラスおよびその蒸気による腐食量は余り重大な問題とはならないが、ガラスメルトとしては、少なくとも数回以上使用しようとするために、少量の腐食でも問題になる」ことによるものと考えられる。S.C.Slate³²⁾らの見解も同様であり、かつ詳細なデータを報告しているので紹介する。

使用した金属材料は、主としてステンレス鋼およびニッケルベースのInconel系合金である。模擬廃棄物含有ガラス固化体の組成は、Table. 8に示すものを用いた。その他の試験条件および得られた結果を一覧表にしてTable. 9に示す。得られた結論は次の如くであるとしている。

I) 1150℃で熔融ガラスとの接触により得られた腐食速度は、気液界面においてステンレス鋼ではSUS309で3.2mm/年、ニッケルベース合金ではInconel 601で1.7mm/年、Inconel 617で1.6mm/年であった。この腐食速度では、熔融ガラスとの接触が10数時

Table. 8 Composition of simulated PW-4b waste, 73-1 frit, and resulting glass used for the WFP.

Constituents	Weight Percent of Total Oxides		
	PW-4b Waste	73-1 Frit	72-68 Glass
K ₂ O for Rb ₂ O	0.49	5.5	4.18
SrO	2.90	2.0	2.24
Y ₂ O ₃ (a)	0.07		0.02
ZrO ₂	13.54		3.56
MoO ₃ for Tc ₂ O ₇	17.48		4.60
Fe ₂ O ₃ for-RuO ₂	9.02		2.38
Co ₃ O ₄ for Rh ₂ O ₃	0.83		0.22
NiO for PdO	2.86		0.75
Ag ₂ O	0.24		0.06
CdO	0.27		0.07
TeO ₂	1.99		0.52
Cs ₂ O	7.89		2.08
BaO	4.29	2.0	2.60
La ₂ O ₃ (a) for Nd ₂ O ₃	8.50		2.24
CeO ₂ (a) for UO ₂	17.00		4.48
Pr ₆ O ₁₁ (a)	1.77		0.47
Nd ₂ O ₃ (a)	6.02		0.16
Sm ₂ O ₃ (a)	1.06		0.28
Gd ₂ O ₃ (a)	0.71		0.19
Na ₂ O	-	5.5	4.06
Cr ₂ O ₃	0.94		0.25
P ₂ O ₅	1.84		0.48
SiO ₂		37.0	27.28
B ₂ O ₃		15.1	11.13
ZnO		28.9	21.31
CaO		2.0	1.47
MgO		2.0	1.47
Kilograms/MTU	36.4	72.9	109.3

(a) From natural rare earth mixture

Table 9 Corrosion rate of metallic materials
in the waste at high temperature.

Materials	Chemical Composition (wt%)						Corrosion Rate (mm/year)																	
							Environment (A)						Environment (B)						Environment (C)					
							165 Hrs Immersion						165 Hrs Immersion						100 Hrs Immersion					
							1150°C		1200°C		1150°C		1200°C		1150°C		1000°C		1050°C					
Corronel 230	35	65	-	-	-	-	Liquid	Liq.-Gas	Liquid	Liq.-Gas	Liquid	Liq.-Gas	Liquid	Liq.-Gas	Liquid	Liq.-Gas	Liquid	Liq.-Gas						
Type 316 ss	16	12	3	BI	-	-	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7						
Type 329 ss	25	5	2	BI	-	-	2.0	dissoi.	2.0	dissoi.	2.0	dissoi.	2.0	dissoi.	2.0	dissoi.	2.0	dissoi.						
Type 309 ss	22	13	-	BI	-	-	2.3	3.2	2.3	3.2	2.3	3.2	2.3	3.2	2.3	3.2	2.3	3.2						
Inconel 600	23	80	-	14	1A1	-	2.0	1.7	2.2	2.6	2.0	1.7	2.2	2.6	2.0	1.7	2.2	2.6						
Inconel 617	22	54	9	-	1A1, 13Cr	-	1.9	1.6	1.9	1.6	1.9	1.6	1.9	1.6	1.9	1.6	1.9	1.6						
Inconel 690	30	60	-	10	-	-	1.1	0.8	1.3	1.6	0.9	0.6	1.3	1.6	0.9	0.6	1.3	1.6						
Inconel X	15	BI	-	8	2Ti, 1Al, 1Nb	-	1.7	2.0	1.1	0.8	0.9	0.6	1.7	2.0	1.1	0.8	0.9	0.6						
Hastelloy X	22	BI	9	18	-	-	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6						
18-18-2alloy	18	18	-	BI	2Si	-	6.3	19.0	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6						
Supratherm	25	35	-	BI	1Co, 5W	-	6.0	6.0	1.6	1.6	7.3	8.5	1.6	1.6	7.3	8.5	1.6	1.6						
50Cr-50Ni	50	50	-	-	-	-	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6						
Type 304L ss	18	8	-	BI	-	-	4.6	2.7	4.6	2.7	4.6	2.7	4.6	2.7	4.6	2.7	4.6	2.7						
Type 410 ss	18	-	-	BI	-	-	0.5	1.6	0.5	1.6	0.5	1.6	0.5	1.6	0.5	1.6	0.5	1.6						

Environment (A)

- 100g PF-6 Calcine
- 84g SiO₂
- 42g Nb₂O₅
- 100g Al(NO₃)₃ · 9H₂O
- 40g CaCO₃

Environment (B)

- 100g PF-6 Calcine
- 84g SiO₂
- 42g Nb₂O₅
- 100g Al(NO₃)₃ · 9H₂O
- 40g CaCO₃
- 5g Ru(OH)₂

Environment (C)

- PF-4b (1 part)
- frit 73-1 (2.8 parts)

間の短時間である限り金属材料の腐食量は問題にならないだろう。

II) 原子力工業ではよく使用されている SUS304L について、腐食速度に及ぼすガラス溶融温度の影響を調べたところ、Fig. 11に示すように1050°Cを超えると温度の上昇と共に顕著に腐食速度が増大するため、溶融温度はできる限り低い方が好ましい。

III) Table. 9 に示した金属材料以外に 30% Al_2O_3 - 70% NiAl を噴霧焼付けした軟鋼を使用して試験したが、1050°C、24hr の条件では、ガラス溶融部と気相部との界面および気相部において $50.8 \mu\text{m/hr}$ と大きな腐食速度を示した。また、何も塗装しない軟鋼では、気相部における腐食速度が著しく大きく、約 2.5mm/hr であった。この事により、In - Can Melting 方式においては、軟鋼を採用するのは不適當である。

IV) 金属材料の腐食を促進すると考えられる Ru, Pb, Zn を模擬廃棄物の中に加えて腐食速度を調べた。なお、Ru は FP であり、Pb および Zn は、ガラス固化体の物性を改良するために、一般にガラスの中に添加される物質である。その結果、Ru および Zn は腐食速度に顕著な影響を及ぼさなかったが、Pb は腐食速度を増大させ、特に Inconel 601 は 1150°C、150hr の浸漬で溶解してしまった。したがって、ガラス中への Pb の添加は注意を必要とする。

以上の様に、溶融ガラスに対して優れた耐食性を示す金属材料はステンレス鋼およびニッケルベース合金であるとしている。

また、橋本らもステンレス鋼およびニッケルベース合金と溶融ガラスとの両立性を検討したところ、優れた耐食性を示したことを報告している^{33),34)}。すなわち、1200°C、10hr の条件で金属材料と溶融ガラスを接触させて試験を行なった結果、Inconel 600, 690 および SUS304L の様なニッケルベースあるいは比較的ニッケルを多く含む鉄ベース合金が耐食性に優れていると述べている。彼らは、さらに金属材料と溶融ガラスとの反応機構についても言及している。金属材料と溶融ガラスとの接触の初期には浅い粒界腐食が認められるものの、その最終段階では、すべて全面腐食であり、金属材料構成元素の Fe, Ni、および Cr がガラス相へ移行し、ガラス中の Mo, Zn と結びついてガラス中で Fe - Ni - Mo および Co - Zn - (O) の化合物として析出すると述べている。金属成分と溶融ガラスとの反応については岡本³⁵⁾らも金属製ガラスメルトの検討の中で、金属材料中の Cr が溶出し、それとガラス中の M_0O_3 (又は、 M_0O_2) とが反応

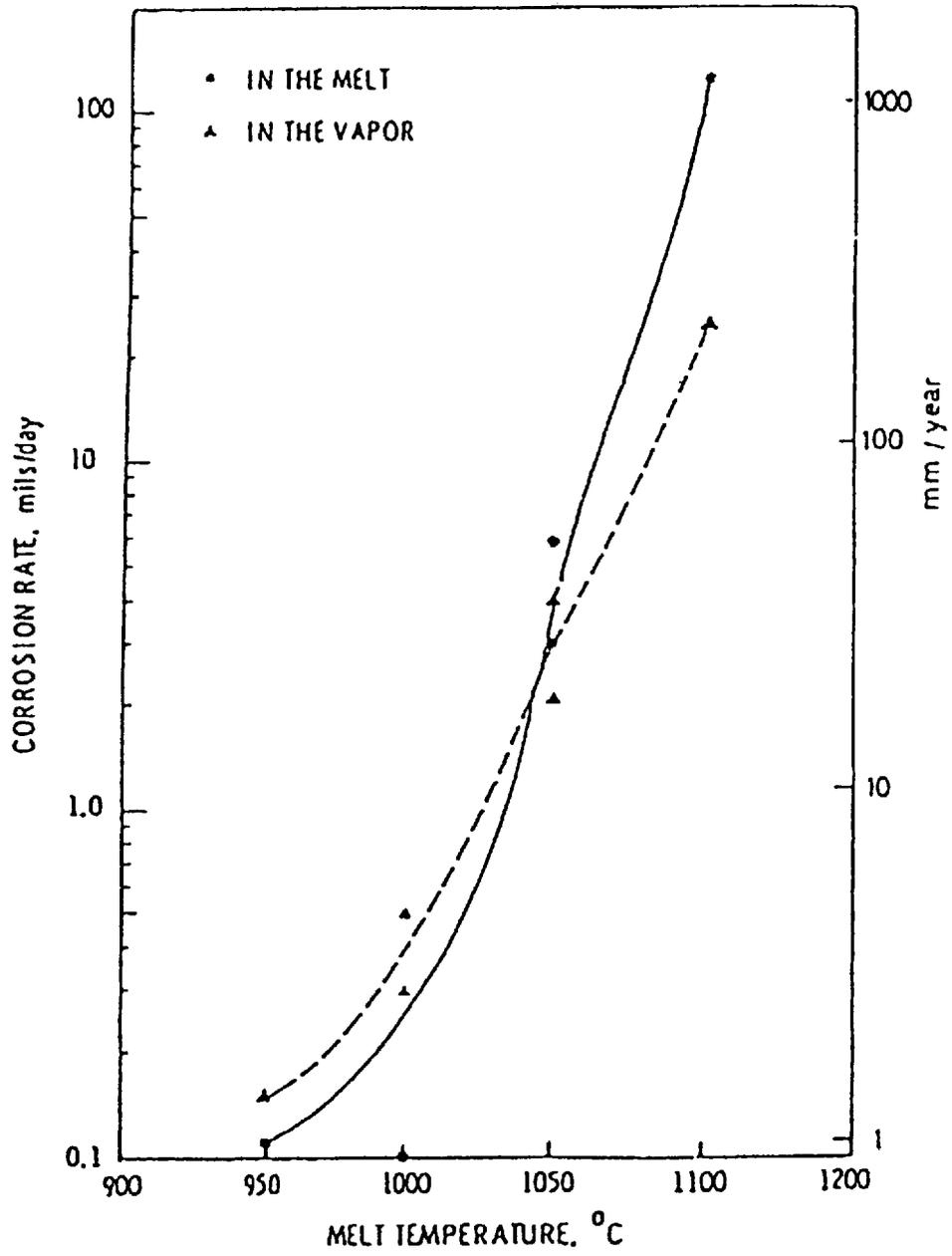


Fig.11 Corrosion rate of 304L stainless steel in simulated nuclear waste glass melt.

Table.10 Chemical compositions of alloys.

Material	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	Al	Mo	Cu	Ti	C	P
SUS 304	71.21	8.75	18.32	0.71	0.93					0.08	0.03
SUS 310S	53.65	19.44	24.49	0.66	1.66					0.07	0.02
DF 42 N	57.35	41.11		0.21	1.09					0.01	0.01
Incoloy 825	29.85	40.85	22.08	0.36	0.85	0.07	3.32	1.76	0.81	0.02	
Inconel 600	9.38	74.36	15.35	0.11	0.37			0.37		0.03	
Inconel 601	14.98	59.60	22.94	0.19	0.50	1.56		0.19		0.02	
Inconel 625	3.87	60.73	22.18	0.14	0.16	0.15	8.86		0.27	0.02	0.01
Inconel 690	8.85	60.46	29.20	0.43	0.33	0.26			0.46	0.01	

を起こし、 Cr_2O_3 と M_0 になると報告している。

若林ら³⁶⁾が各種耐熱合金と溶融ガラスとの反応について報告している。使用した各種金属の組成を Table.10 に示す。これらの金属と模擬廃棄物含有のホウケイ酸ガラスとを1000~1200°Cで3~50日間接触させた後、接触部の断面をEPMAで調べている。その結果の一例を Fig. 12 に示す。結果を要約すれば、金属成分中のCrが最もガラス相へ移行し、界面付近で Cr_2O_3 の新相を形成していること、この新相とガラス相の間に MgCr_2O_4 を主体とするスピネル型 $\text{XO}\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ ($\text{X}=\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; \text{Y}=\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}$)複合酸化物層が形成されていること、金属中のAlが内部酸化して界面の Cr_2O_3 層の安定化に寄与しているとしている。また、 Cr_2O_3 保護皮膜は、ステンレス鋼よりInconel系合金において形成されやすいこと、ガラス中にMgがない場合には、クロマイトスピネル層が充分形成されず Cr_2O_3 層も溶解していくこと、 Cr_2O_3 の生成は金属中でのCrの粒界拡散によって律速されることなどを明らかにしている。

以上、金属材料と溶融ガラスとの反応性および反応機構について紹介した。これらの報告により明らかな点は、ニッケルベース合金系およびステンレス鋼系の金属は、溶融ガラスとの接触による腐食量は余り重大な問題になる程大きいものではないが、溶融ガ

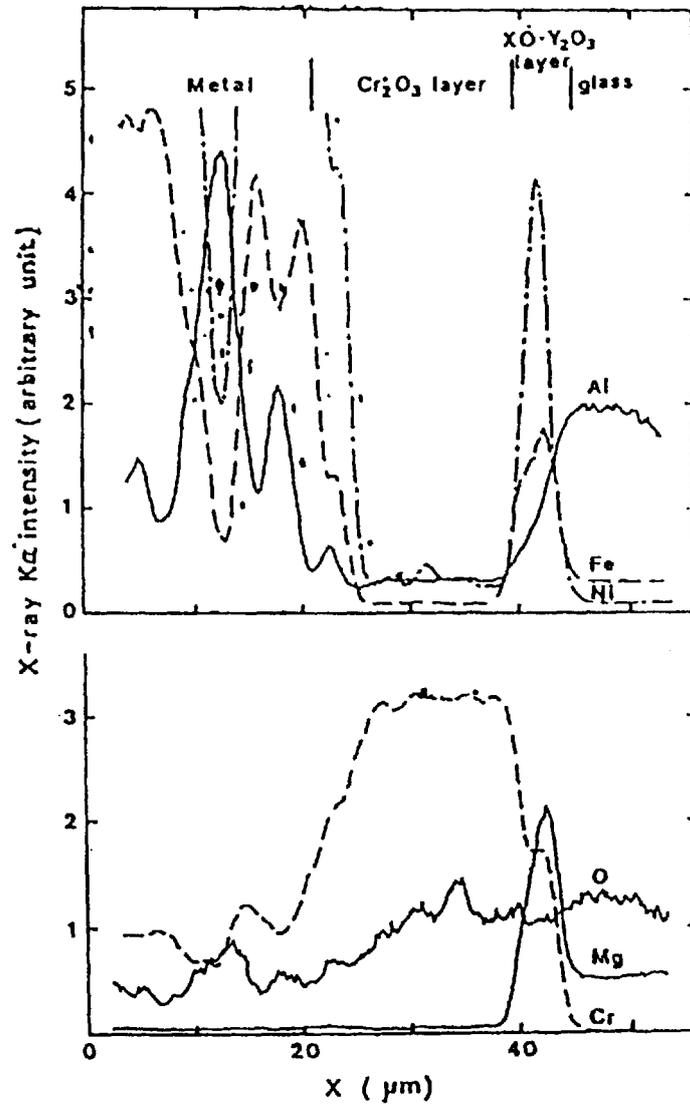


Fig.12 Line analysis of inconel 601-LB-II' cross-section after treated at 1,105°C for 10days.

ラス中の特定成分（例えば Pb）と結びついて腐食量が増大することがありうるので注意を要するということである。

② 高温雰囲気による外面腐食

先述の如く、In - Can Melting 時にはキャニスター外面は1050～1150℃の高温空気に曝されることになる。このような酸素を含む高温雰囲気によって金属材料の表面層がどの程度酸化腐食されるかが重要な点である。また、高温酸化による材料の有効肉厚の減少だけでなく、生成した酸化物層による金属材料の応力腐食割れへの影響、熱伝導度の変化あるいは除染作業への影響なども考慮しなければならない。例えば、「酸化物層が応力腐食割れの感受性を増大する傾向にある³⁷⁾」あるいは「酸化物層は冷却時にクラックが入り易い³⁰⁾」という報告もあり、このような酸化物層の物性がキャニスターの貯蔵、処分に与える影響を検討しておく必要がある。また、報告のほとんどは、金属材料の腐食試験後の重量減から換算した平均的肉厚減少を論じているが、これによっては孔食などの局部腐食を評価することはできない。つまり、計算による平均的な肉厚減少のみでキャニスター材料の耐食性を判断するには危険を伴う。これらの点まで考慮した検討が今後の課題と言える。

In - Can Melting 時の高温空気による金属材料の重量変化から金属材料の肉厚減少について検討している報告を紹介する。

Rankin らの報告³⁸⁾によれば、Fig. 13より、例えば1100℃では

低炭素鋼	0.7 mm/10hr
SUS 304L	0.08 mm/10hr
Inconel 601	0.3 mm/10hr

同様に Angerman らの報告³⁰⁾では、Fig. 14 に示した 1000hr の試験結果を単純に時間に対して直線則を適用して 10hr に換算すれば、1100℃においては

SUS 304	0.025mm/10hr
Inconel 601	0.006mm/10hr

であり、腐食量そのものはあまり重大なことではないと見なして良いだろう。

しかしながら、前述の如く、金属材料表面に生成した酸化物層が、金属材料自身に悪

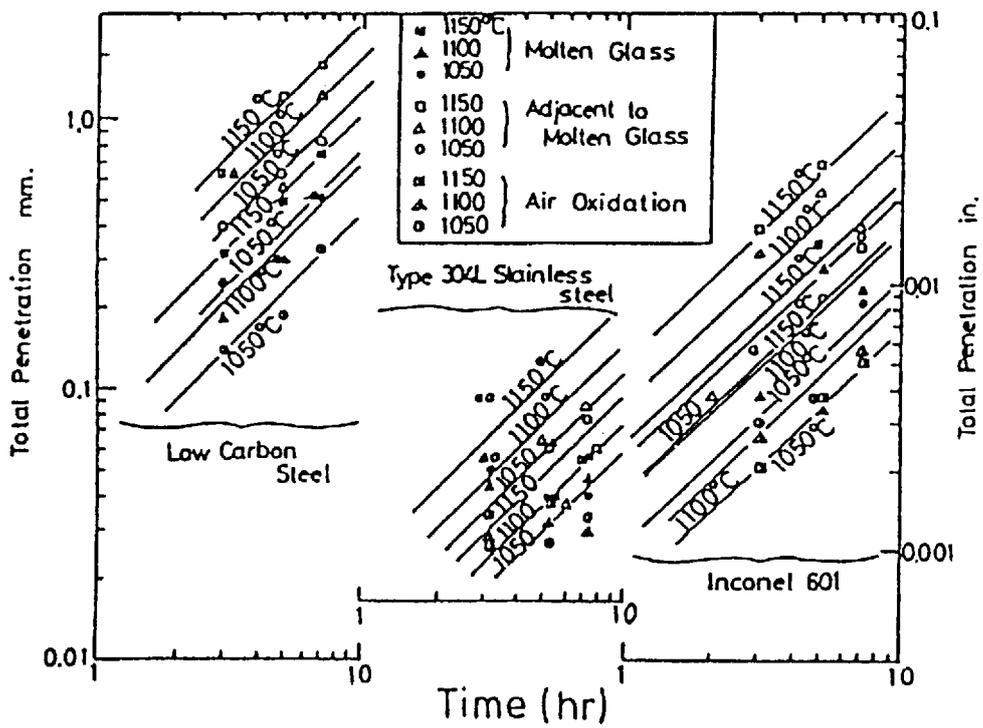


Fig.13 Total penetration vs. time.

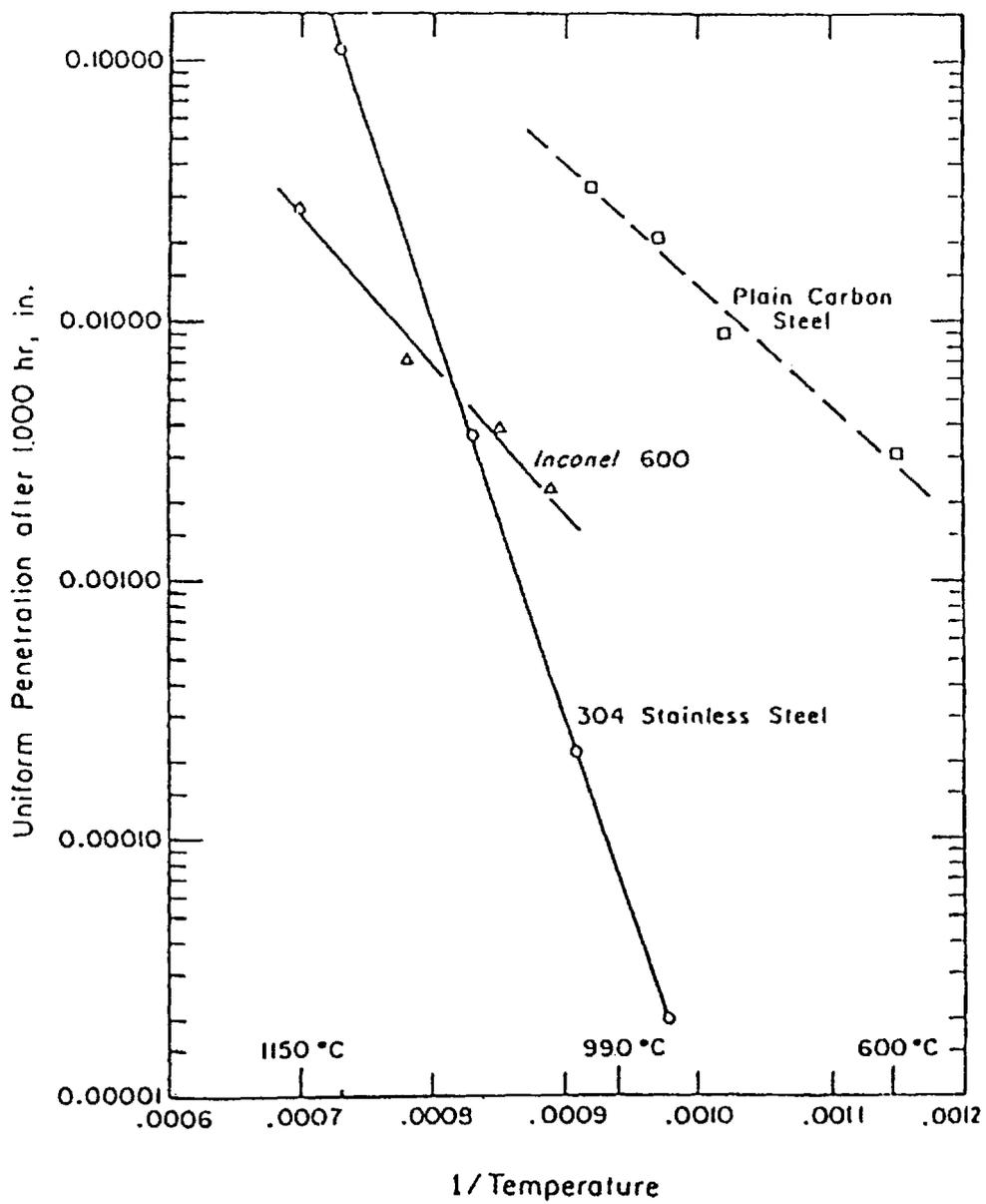


Fig.14 Uniform penetration after 1000hr in high temperature atmosphere.

影響を与えうるので、これらの酸化物層を除去する試みとして、1)グリッドあるいはサンドブラスト、2)電解研磨などの適用が検討されている³¹⁾。ただし、サンドブラストを使用すれば、水分による局部腐食を促進するクレビスを生じたり、電解研磨の使用においてはクラックの起点になる浅い粒界腐食を引き起こすことがあるので採用に当っては注意する必要がある。除染作業としてしばしば適用される高圧蒸気や高圧水のスプレーなどは、酸化物層の除去に対して効果的ではないだろう。

以上、In - Can Melting 時の高温空気による金属材料の酸化について紹介した。

2) 中間貯蔵時および処分時の腐食

先述のとおり、ガラス固化体によるキャニスター内面の腐食および放射線のキャニスター材料への腐食の影響などは、中間貯蔵時および最終処分時の両工程において共通する問題であるので、本項では、これらについては両工程まとめて紹介する。

① ガラス固化体による内面腐食

In Can Melting 方式によってキャニスター内にてガラスを溶融後あるいは注入方式によって溶融ガラスを鑄込み後、冷却固化したガラス固化体とキャニスター材料との両面性に関する研究は、今までほとんど実施されたことがなく、100～800℃での比較的低温での長期間にわたる耐食性の検討が今後の課題である。しかしながら、今迄に経験していない予想外の事象の発生あるいは今までに可能性が検討されていない事象の起こる可能性は少ないだろう。

② 冷却時の外面腐食

中間貯蔵時の冷却方法については、空冷貯蔵方法にするべきか水冷貯蔵方法にするべきかがかつて盛んに議論されたが、ガラス固化体の製造および貯蔵の技術開発が最も先行しているフランスが空冷貯蔵方法を採用していることなどから空冷貯蔵方法が世界の主流となっており、現在、水冷貯蔵方法を計画している国は少ない。しかしながら、使用済み核燃料の冷却は、現実に、水冷方式により行なわれており³⁹⁾、水冷貯蔵方法の方が冷却効率が良いので形状の大きなキャニスターの使用により貯蔵スペースを小さくすることが可能である事などのメリットがある。例えば、水冷貯蔵方法の最大の欠点は、キャニスターに与える腐食環境が厳しいためとされているが、数十年の中間貯蔵において腐食が問題となるような材料では、数百年以上の処分期間に耐えるのは困難であると

考えられるので、水冷貯蔵に耐えられるような材料をキャニスター材料として選択すべきだという意見もある。

本研究では、水冷貯蔵方法あるいは空冷貯蔵方法のメリット、デメリットを論議するのが目的ではないので他^{40),41)}に譲ることにして、ここでは水冷貯蔵時および空冷貯蔵時のキャニスター材料の耐食性の問題について述べる。

1) 水冷貯蔵の場合

前述の如く、水冷貯蔵方式を採用しようとしている国は少ない。しかし、フランスのAVM方式を採用するといわれているイギリスにおいては、固化-貯蔵の四系列のうちの半分はイギリス独自のHARVESTの検討を進めると伝えられること（この方式は水冷貯蔵が適しているとされている）、また、当初、中間貯蔵を実施せずに直ちに最終処分するといわれていたスウェーデンでは最近中間貯蔵を実施する方向で検討し、水冷および空冷の両方式を並行して検討中と伝えられる。

水冷方式を採用しない最大の理由の一つに、キャニスターに対する腐食環境が厳しいことが挙げられ、その中でもキャニスター材料の応力腐食割れの問題が指摘されている。現在、キャニスター材料の有力候補の一つであるSUS 304およびSUS 304Lは、一般的に水分のある環境や酸化雰囲気に対してすぐれた耐食性を有するが、これらはオーステナイト系の金属組織であるためにある種の条件下では応力腐食割れを起こしうるとは良く知られている。

金属が応力腐食割れを起こす条件の一つに、引張応力の存在がある。キャニスター内にてガラスが熔融されてのち、あるいはキャニスター内に熔融ガラスが鑄込まれてのち冷却される間に、キャニスター材料とガラスの熱膨張係数の相違に起因した引張応力がキャニスターにかかる。この引張応力を計算によって算出している報告⁴²⁾もあるが、実際に測定した例によれば、円周方向で30KSI ($21\text{kg}/\text{mm}^2$)³²⁾になり、さらに上蓋溶接部では34.6KSI ($24\text{kg}/\text{mm}^2$)⁴³⁾の引張応力が発生すると言われている。オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに対する感受性の比較試験として通常使用される42%MgCl₂沸騰溶液浸漬試験においては、応力腐食割れを引起すことのない上限応力は3~5 kg/mm²である。小若らの報告⁴⁴⁾ (Fig. 15) あるいは中山らの報告⁴⁵⁾ (Fig. 16) をみても、5 kg/mm²以上の引張応力で破断時間が短くなっているのが

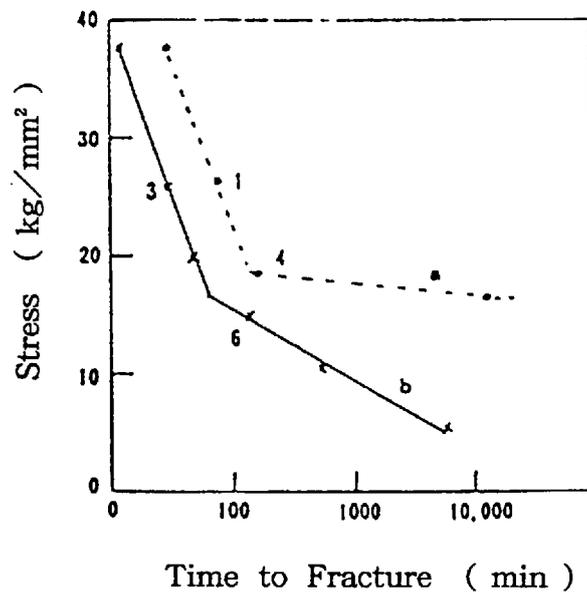


Fig.15 Influence of phosphorus on stress corrosion cracking sensitivity in boiling 45% MgCl₂ solution.
(a : 0.0002%P b : 0.098%P)

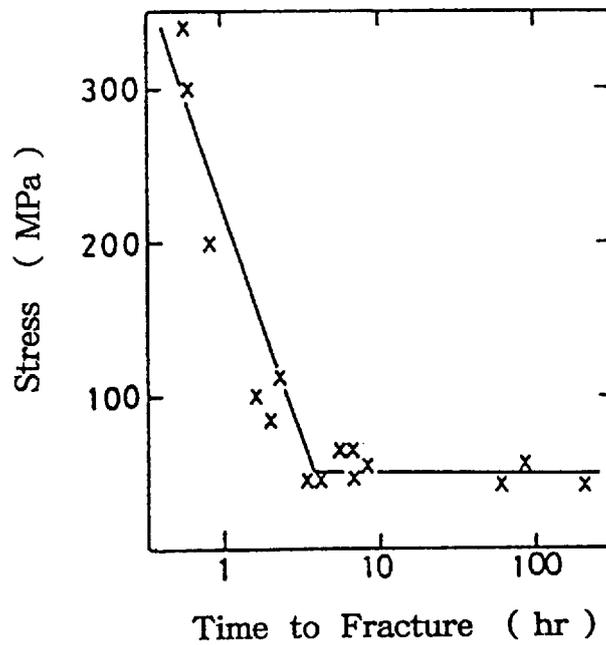


Fig.16 Stress corrosion cracking test result of type 304 ss in boiling 42% MgCl₂ (143°C) by constant weight method.

わかる。しかしながら、水冷貯蔵のような整備された低Cl濃度環境下において21~25 kg/mm²の引張応力がある場合、応力腐食割れを引き起こす時間に関するデータは見当らない。

また、応力腐食割れを引き起こす環境側因子として、最も影響が大きいのは水中の溶存酸素と塩化物イオンと言われている。しかしながら、水冷貯蔵の時に予測されるキャニスター表面温度60~80℃の様な低温環境下あるいは溶存酸素、塩化物イオンの低濃度環境下での応力腐食割れに関するデータはない。前述の如く、高温度、高酸素濃度および高塩化物イオン濃度環境下における鋼の応力腐食割れ感受性比較試験（例えば、JIS G 0576「ステンレス鋼の42%塩化マグネシウム腐食試験方法」）によるデータは多い。また、100℃を超える高温度における純水系での応力腐食割れのデータも数多く報告されている。これは、BWRおよびPWR型軟水炉での熱交換器や配管の高温高圧水による割れが多発して以来、高温水中での応力腐食割れ試験が数多く実施されたことによる。それらをまとめた結果をFig. 17に紹介する⁴⁶⁾。Williamsの結果は、リン酸

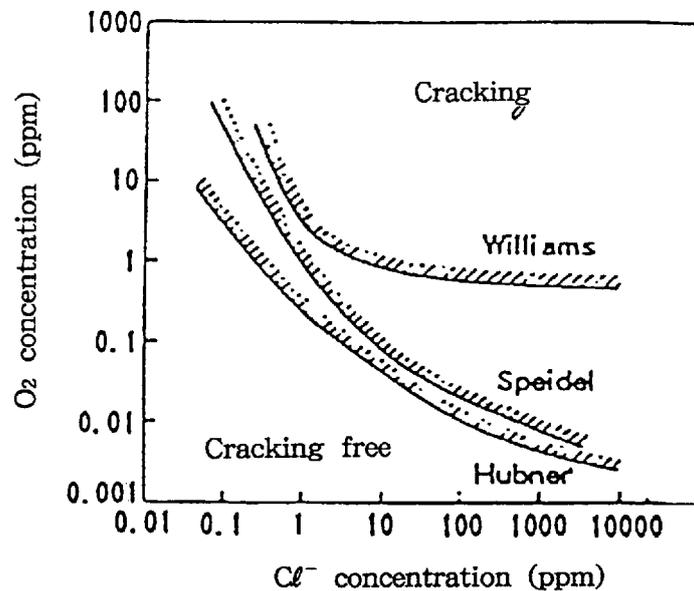


Fig.17 Influence of Cl₂ concentration on stress corrosion cracking of austenitic stainless steel.

塩処理したボイラ水中での 347 鋼製ボイラの損傷事例をまとめたものであり、Speidel および Hubner の結果は実験室試験である。後者の結果から応力腐食割れを引き起こさない溶存酸素および塩化物イオンの最高濃度は、ほぼ次式で表される。

$$(\text{O}_2) \text{ ppm} \times (\text{Cl}^-) \text{ ppm} = 1 (\text{ppm})^2$$

これより、塩化物イオンと溶存酸素の濃度の積が $1 (\text{ppm})^2$ を超えると腐食の危険性があるといえる。原子炉材料を対象して多く行なった W, Williams⁴⁷⁾ らの報告によれば高塩化物イオンと溶存酸素が共存するときのみに粒内応力腐食割れが生じることを明らかにしている。ところが、BWR のステンレス鋼配管の溶接熱影響部に粒界型応力腐食割れが発生し、鋭敏化ステンレス鋼は、必ずしも塩化物イオンが存在しなくても溶存酸素の存在する高温高圧水にて応力腐食割れを生じることも明らかにされている。M, E. Indig⁴⁸⁾ らは (Fig. 18) 274°C においては、溶存酸素が 0.1ppm 以上になると腐食電位がノーブルな方に変化し、応力腐食割れを生じることを報告しており、応力腐食割れを引き起こすかどうかの環境測定法の一つとして腐食電位変化を考慮する方法は興味深

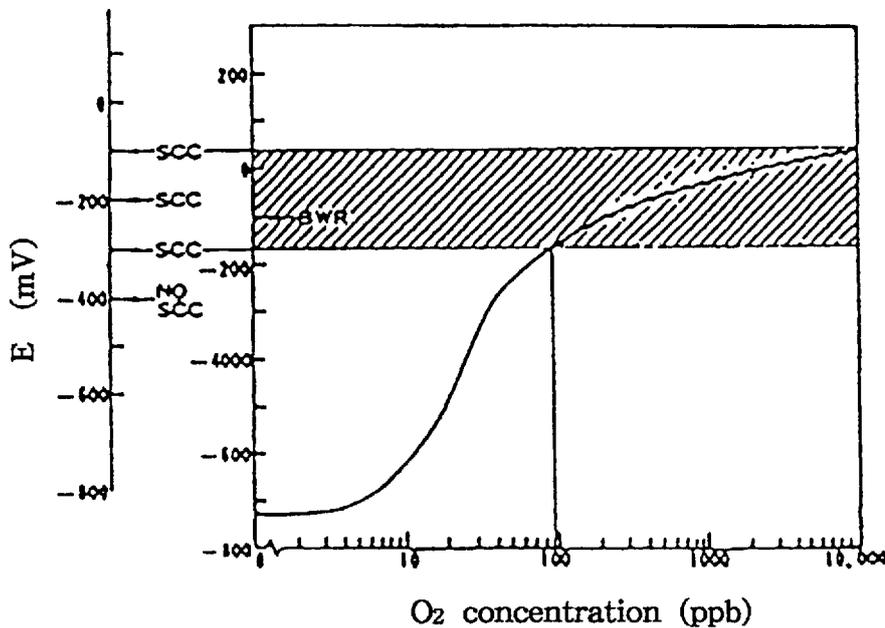


Fig.18 Relationship of corrosion potential of type 304 ss and O₂ solution concentration in 0.01N Na₂SO₄ solution at 274°C.

い。

以上、高塩化物イオン濃度あるいは高温度環境下での応力腐食割れについて紹介したが、これらのデータから水冷貯蔵時の条件下での応力腐食割れに対する耐久性の長期予測をすることは困難である。水冷貯蔵方法を検討する時は是非この点を明らかにする必要がある。また、空冷貯蔵方法を採用する場合においても、いずれは最終処分が必要であり、その時は必ず水分の存在する環境に曝されることになるため、比較的低温、低酸素および低塩化物イオン濃度環境下での応力腐食割れは、今後解明すべき課題である。

一方、応力腐食割れの防止対策についてはいくつかの方法が提案されており次に紹介する。

(イ) 水質管理³²⁾

I) イオン交換法などの採用により、冷却水中の塩化物イオン濃度を0.1ppm以下にする。

II) アンモニアなどの添加によりpHを10程度に上げる。

これらの方法は比較的容易である。実際の原子力発電に使用されている冷却水中の塩化物イオン濃度は0.02ppm以下にコントロールされている。

(ロ) 表面処理

塩化物イオン局部濃縮を引き起こす様なクレビス、スケールを電解研磨によって除去する。電解研磨以外に塗装による表面処理なども考えられる。

(ハ) 陰極防食⁴⁹⁾

軟鋼に対して陰極防食しない試験片においては5週間で応力腐食割れを起こしたが、10mA/ft²の電流を通じて陰極防食をした試験片においては2年経過しても応力腐食割れを生じなかったという。

(ニ) 応力除去³¹⁾

熱処理法あるいはショットピーニング法で応力を除去しようとするものである。しかしながら、熱処理法においては、応力除去温度からの冷却速度が遅く金属の鋭敏化を妨げることができないので余り有効な手段とは言えない。また、ショットピーニング法も金属表面に微小クラックを生じさせる恐れがあることから、これも有効な手段ではないと思われる。

(ホ) 材料変更³²⁾

応力腐食割れを起こし難い Inconel 系のニッケルベース合金にする。

以上の様な種々の方法が提案されている。今後は水冷貯蔵に適した材料の選定、適正な環境および有効な腐食防止手段の適用により、キャニスター材料の長期耐食性の評価をすることが課題である。

II) 空冷貯蔵の場合

空冷貯蔵の場合のキャニスターの外表面温度は、空冷条件やキャニスターの配置方法によって異なるが、例えば、強制空冷において 5m/sec の風速の場合、それは 150 °C 前後になり、また、何らかの故障によって強制空冷がストップし、自然空冷になった場合、400°C前後になるといわれている^{50),51)}。

100~150°Cでの腐食速度は、通常の大気環境下と大差がないと思われ、ステンレス鋼においては、工業地帯においても 1 μm/年以下である²⁾ (Table. 11)。低合金鋼 (耐候鋼) においても 30 μm/y 程度であり⁵²⁾、清浄な冷却空気環境が期待される空冷貯蔵には、キャニスター材料の腐食は重大な問題ではないだろう。

しかしながら、SUS 304 をはじめとするオーステナイト系ステンレス鋼は、400°Cを 超える温度に加熱されると粒界腐食感受性を増加して、いわゆるステンレス鋼が鋭敏化された状態になる。そのため、何らかの故障により、強制空冷がストップして自然空冷になった場合においても 400°C以下になる様なキャニスターの配置方法等を考慮しておく必要がある。

③ 処分時の外面腐食

HLW の最終処分地として、深地層あるいは深海底などが候補地として想定されている。欧米においては、岩塩層に最終処分する方法が有力であり、地質学的な評価がなされている。しかしながら、岩塩層におけるキャニスター材料の腐食という観点からの評価は少なく、水分の存在する岩塩層においてはステンレス鋼は孔食あるいは応力腐食割れが起こり易いという定性的な報告⁴³⁾が見られる程度であり、定量的なデータを用いたの考察は少ない。岩塩層以外での処分を想定した検討については、第5章で紹介する。

以上、ガラス固化体が製造されてから処分されるまでの間に、キャニスターが受ける

Table.11 Corrosion rate of stainless steel in atmosphere.

	Type	Corrosion Rate ($\times 10^{-3}$ mm/year)	Max. Pitting Depth (mm)	Remarks
Birmingham (Industrial Area) 10 years	410	0.90	0.03	very thick rust over 100% area
	430	0.45	0.17	very thick rust over 95% area
	302	0.02	0.12	thin rust over 70% area
	316	0.00	0.00	interference film over 5% area
	310	0.02	0.075	interference film over 5% area
Birmingham (Industrial Area) 5 years	410	1.6	-	many corrosion pit
	430	0.6	0.03	many corrosion pit
	302	0.06	0.05	rust, stain over 50% area
	316	0.00	0.00	a few pit
	310	0.01	0.00	a few pit
New York (Industrial Area) 15 years	410	~ 0.1	-	many corrosion pit
	430	0.01	-	many corrosion pit
	304	0.03	-	small pit, stain
New York (Industrial Area) 52 months	410	0.23	-	a few pit
	430	0.05	-	a few stain
Niagara (Industrial Area) 42 months	410	0.51	-	a few pit
	430	0.17	-	a few stain

腐食環境と耐食性について述べた。その結果をベースに、金属材料別にその適用性を前述の Table. 7 に示したが、処分後の長期間の耐食性、放射線の耐食性に及ぼす影響など不明な点が多い。HLW による放射能汚染などを後世に残さないように、原子力の受益を得た世代で解決するために、十分なる性能評価によって、より良きキャニスター材料を選定することが必要である。

1.3 本研究の目的

以上、従来の核燃料バックエンドにおける金属材料の耐食性に関する研究報告の調査結果から、いまだ解決、解明されていないテーマを抽出して研究を行った。各章別に研究の目的と概要を記す。

1.3.1 第2章の目的と概要

本章では、核燃料再処理プロセスのうち、腐食環境の厳しい使用済み核燃料溶解槽、硝酸回収蒸発缶、硝酸精留塔およびプルトニウム蒸発缶環境において、従来使用されていたステンレス鋼が腐食した原因を明らかにすることにした。また、それに代わる材料としてチタン、チタン合金、ジルコニウムの耐食性を比較検討した。

その結果、ステンレス鋼は、核分裂生成物が共存する環境では、過不働態領域になって粒界腐食を起こすことを明らかにした。

一方、チタン、チタン合金 (Ti-5%Ta) は、純硝酸中では、全面腐食を示すものの応力腐食割れ、孔食などの局部腐食もなく、これらの環境に対して最も優れた耐食性を示すことを明らかにした。

1.3.2 第3章の目的と概要

第2章にて、再処理プロセスの各機器環境では、チタン、チタン合金 (Ti-5%Ta) が、最も耐食性に優れているが、純硝酸中では全面腐食を起こすことを明らかにした。核燃料を取り扱う施設では、核物質の漏洩は絶対に許されることの無いため完璧な安全性が求められる。したがって、これらのチタン、チタン合金 (Ti-5%Ta) を使用したときの純硝酸中での耐食限界を明らかにするとともに、Ti-5%Ta において、耐

食性に果たす Ta の役割を明らかにした。さらに、従来、純硝酸中での腐食評価実験は多大の労力を必要としたが、実験室で簡便に評価出来る方法を考案した。

1.3.3 第4章の目的と概要

核燃料サイクルを確立させるためには、再処理工程より排出される高レベルの放射性物質を安全に処理、処分する必要がある。この高レベル放射性廃棄物を充填する容器（キャニスター）の安全性を確立するためにガンマ線照射下での金属材料の腐食特性を検討した。その結果、鋭敏化されたステンレス鋼はガンマ線照射下で応力腐食割れ感受性を示すことを明らかにした。

1.3.4 第5章の目的と概要

キャニスターに充填された高レベル放射性廃棄物は、一定期間貯蔵された後、地層あるいは深海に処分されることが想定されている。したがって、さらに安全性を期すためにキャニスターをオーバーパックすることが提案されており、その材料としてチタン合金（ASTM Grade 12）が有力な候補になっている。元来、チタンは中性環境下で隙間腐食を起こすことがあるが、この合金の隙間腐食特性を明らかにすると共に、オーバーパック材料としての有用性を明らかにした。

1.3.5 第6章の概要

本章では、以上の研究成果に基づき、工業的实施に結び付いた例を紹介した。

再処理プロセス機器のうち、硝酸回収蒸発缶については、モデルプラント実験を経て動燃東海工場の本体機器のみならず配管にまで Ti-5%Ta 合金が使用され、何らトラブルを起こしていない。また、プルトニウム蒸発缶上部にも Ti-5%Ta 合金が使用され、同様に、何らトラブルは無い。

また、硝酸溶液中での各種金属材料の実験室での簡便な評価方法は、(株)神戸製鋼所の技術専門会社である(株)コベルコ科研において営業的に使用されており、正確かつ省力的な耐食性評価方法として威力を発揮している。

ガンマ線照射下で鋭敏化を受けたステンレス鋼が応力腐食割れ感受性を持つことを明

らかにしたことにより、キャニスター材料としてステンレス鋼を用いる場合は、鋭敏化しにくい低炭素含有の材料にすることになっている。

参 考 文 献

- 1) 科学技術庁原子力局監修；原子力ポケットブック(1990年版)、日本原子力産業会議(1989) p.16
- 2) 長谷川正義監修；「ステンレス鋼」 日刊工業新聞社 (1973) p.269
- 3) D.J.Newman and R.Miller； Chem. Eng., 74 (1967) p.138
- 4) ASM "Metals Handbook", Supplement, "Stainless Steel in Chemical Uses", ASM (115), p.37
- 5) W.B.DeLong； ASTM Spec.Tech.Publ. No.93 (1949)
- 6) H.T.Shirley and C.G.Nicholson； J. Iron Steel Inst. 170 (1952) p.111
- 7) J.E.Truman； J. Appl. Chem. 4 (1954) p.273
- 8) J.S.Armijo； Corrosion 21 (1965) p.235
- 9) J.S.Armijo； Corrosion 24 (1968) p.24
- 10) 木島 茂；材料、17 (1968) p.729
- 11) T.Yamanouchi, A.Aoshima, N.Sasao, S.Takeda and N.Ishiguro； Proceedings of IAEA Technical Committee, (1986) p.129
- 12) M.Stern and C.R.Bishop； Trans. A.S.M., 54 (1961) p.286
- 13) 佐藤廣士、上窪文生；配管技術、(1982) p.66
- 14) チタニウム懇話会編；「チタン ジルコニウム、ハフニウム金属とその化合物」アグネ (1965) p.189
- 15) 佐藤廣士、上窪文生、下郡一利、福塚敏夫；防食技術、31 (1982) p.769
- 16) A.Takamura, K.Arakawa and Y.Moriguchi； "The Science Technology and Application of Titanium" Pergamon Press (1970) p.209
- 17) G.C.Kiffer and W.W.Harple； Metal Progress, 63 (1953) p.74

- 18) チタニウム懇話会需要開発委員会 ; 「チタン・デザインデータブック」
チタニウム協会 (1967) p.9
- 19) 下郡一利 ; 防食技術、30 (1981) p.349
- 20) J.H.Schemel ; ASTM Manual on Zirconium and Hafnium, STP639 (1977)
- 21) チタニウム懇話会編 ; 「チタン ジルコニウム、ハフニウム金属とその化合物」
アグネ (1965) p.358
- 22) M.Luduc, A.Le Duigou and M.Pelras ; ASTM Conference 4th Symposium
on Ti and Zr in Industrial Applications (ASTM B.10) at Philadelphia
(1984) p.10
- 23) Te-Lin Yau ; Corrosion / 81 (Paper No.102), (1981) p.4
- 24) Te-Lin Yau ; Corrosion-NACE, 39 (1983) p.167
- 25) J.A.Beavers, J.C.Griess and W.K.Boyd ; CORROSION-NACE, 36 (1981)
p.292
- 26) 梶村 他 ; 日本原子力学会 昭和60年秋の分科会 J12
- 27) Peter T. Cottrell et al. : UCRL 83488(October '79)
"Computer Modeling of Nuclear Waste Storage Canister Corrosion"
- 28) 長谷川他 : ステンレス鋼便覧 (日刊工業新聞社) ('73)
- 29) J.E. Mendel et al. : Nuclear and Chemical Waste Management 1 (1980)
"Physical Properties of Glass for Immobilization of High-Level
Radioactive Waste"
- 30) C.L. Angerman et al. : DP-MS-76-66
"Durability of Containers for Storing Solidified Radioactive Waste"
- 31) W.K. Boyd et al. : RHO-C-7 (September '77)
"Analysis of the Factors That Impact the Reliability of High-Level
Waste Canister Materials"
- 32) S.C. Slate et al. : BNWL-SA-6002 (November '76)
"Corrosion Experience in Nuclear Waste Processing at Battelle
Northwest"

- 33) 橋本他 : 日本原子力学会 54年 秋の分科会
「高レベル廃液ガラス固化体とキャニスター材料の両立性試験」
- 34) 橋本他 : 日本原子力学会 55年 秋の分科会
「高レベル廃液ガラス固化体とキャニスター材料の両立性試験」
- 35) 岡本他 : J A E R I - M 8574 ('79)
「高レベル廃棄物ガラス固化における金属製溶融炉内の遊離金属の生成」
- 36) 若林他 : 日本原子力学会誌 23 ('81) p.10
「高レベル放射性廃棄物(模擬)含有ホウケイ酸ガラス融液による耐熱合金の侵食」
- 37) Berry M.K. et al. : Corrosion 29 (Dec. '73) p.451
- 38) W.N. Rankin et al. : DP-MS-77-115 ('78)
"Compatibility Testing of Vitrified Waste Forms"
- 39) E.L. Moore : RHO-ST-10 (March '78)
"Commercial Waste Packaging Studies: Task 2, High-Level Waste Package Acceptance Criteria Study"
- 40) S. Ahner et al. : Proceedings of The First European Community Conference, Luxemburg, May 20-30 ('80)
- 41) S. Ahner et al. : CEC Nuclear Science and Technology EUR 7340 ('81)
"Storage of HLW in Engineered Structured: Air-Cooled and Water-Cooled Concepts"
- 42) W.J. Mecham et al. : ANL-76-82 (August '76)
"An Analysis of Factors Influencing The Reliability of Retrievable Storage Canister for Containment of Solid High-Level Radioactive Waste"
- 43) Rockwell Hanford Company : RHO-C-8 (November '77)
"High-Level Waste Canister Envelope Study: Structural Analysis"
- 44) 小岩他 : 日本金属学会秋季講演大会予稿集 ('79) p.314
- 45) 中山他 : 防食技術 28 ('74) p.141
- 46) 経営開発センター編 : 「金属の割れ、破壊、その解析と防止対策」 p.444

- 47) W. Williams et al. : J. Am. Soc. Naval Engrs 68 ('56) p.93
- 48) M.E. Indig et al. : Corrosion, NACE Meeting, Houston ('78)
- 49) Davis C. Lini : ARH-ST-111(July '75)
"Compilation of Hanford Corrosion Studies"
- 50) Tom E. Scott : IS-M 273 (March '80)
"Issues Relevant to Nuclear Waste Canister Materials"
- 51) 木村他 : 私信
「固化体内部および固化体周辺温度分布計算コード"GLASS"の概要とその使用方法」
- 52) 日本金属学会, 日本鉄鋼協会編 : 鉄鋼材料便覧(丸善) ('67)

第2章 再処理プロセス環境下における金属材料の腐食^{1), 2)}

2.1 緒言

原子力発電所にて発電のためウランを燃焼させた後の使用済み核燃料から、燃え残りのウランと新たに生成したプルトニウムを回収する再処理プロセスは、大きく分けて湿式法と乾式法に分けられる。現在では、ピューレックス法と呼ばれる後者の湿式法が主流であり、一例として、Fig. 1 に、動燃のわが国で初めての試験プロセスの工程図を示す。

再処理プロセスでは使用済み核燃料を溶解するために、高温度の硝酸を使用したり、その硝酸を回収するために高濃度になることに伴う金属材料の腐食を考慮しなければならない。さらに、使用済み核燃料には、ウラン燃焼時に生成した核分裂生成物質（FP；Fission Products）が含まれており、これらの物質による電気化学的な影響やこれらから発生するガンマ線による環境変化などの核燃料特有の問題点を考慮する必要がある。

再処理プロセスは、フランスで最も技術開発が進んでいるが、金属材料の腐食という点では、長い間悩まされてきた問題である。

また、フランスの基本技術を導入した動燃のプロセスにおいても同様の金属材料の腐食、劣化に悩まされてきた。動燃東海工場で経験された腐食による異常を Table. 1²⁾ に示す。工程別にそれらの状況を示す。

溶解槽では、従来はオーステナイト系のステンレス鋼が使用されてきた。例えば動燃では、

- URANUS65（フランス製、Cr：25%、Ni：20%、Nb：0.25%）
- NAR310Nb（日本製、URANUS65のうち不純物元素の含有量を下げた）

が使用されていたが、加熱ジャケットの溶接線に腐食が発生したことがある。Fig. 2 に溶解槽の漏洩状況を示す³⁾。

プルトニウム溶液蒸発缶では、TBPにより、燃え残りウランと新たに生成したプルトニウムが抽出されたあと、さらに、酸化還元調整によりウランとプルトニウムに分離される。分離されたプルトニウムは、硝酸プルトニウムとして蒸発缶中で濃縮される。

Tri-buthyl Phosphate Solution(TBP)

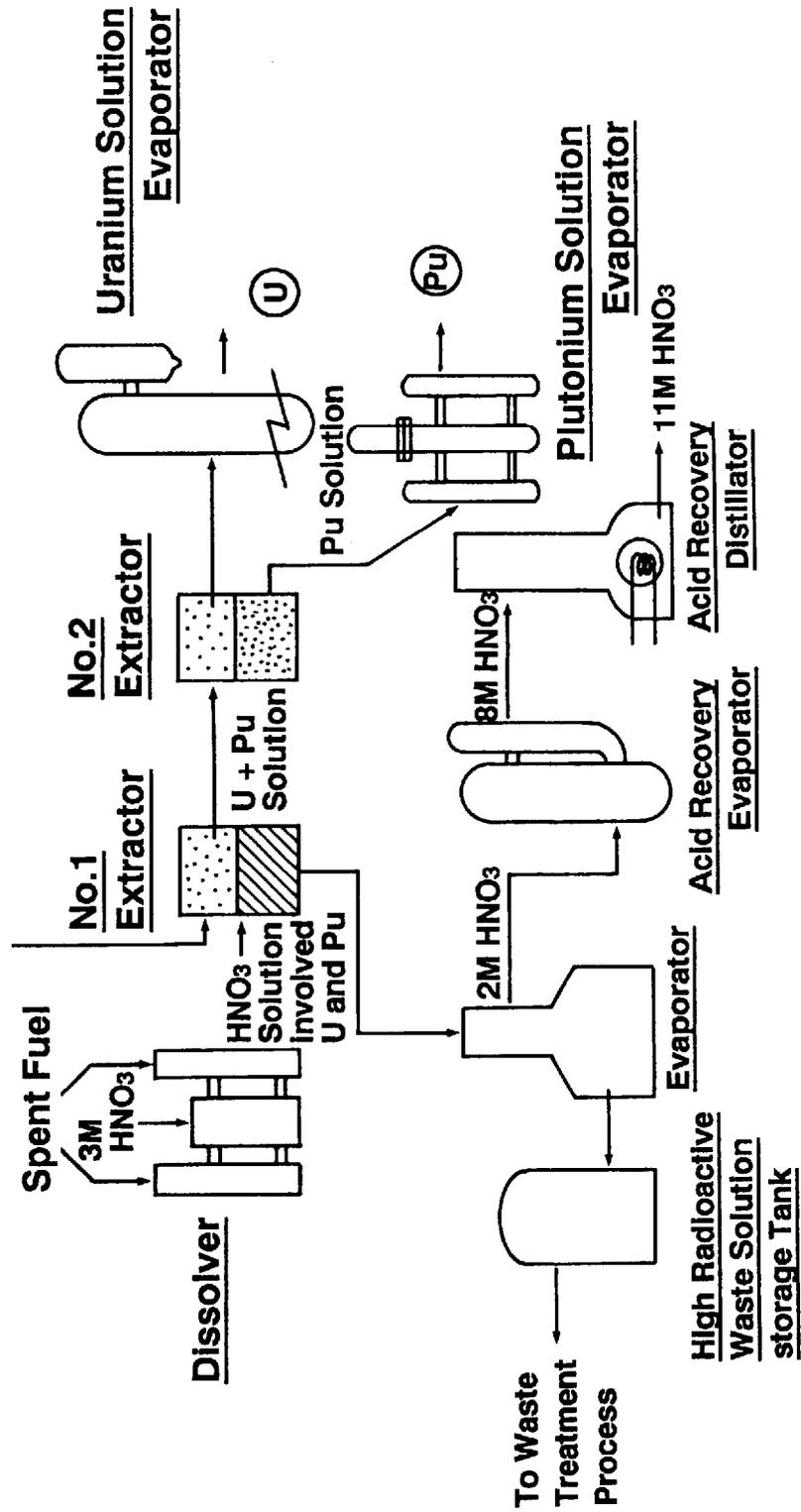
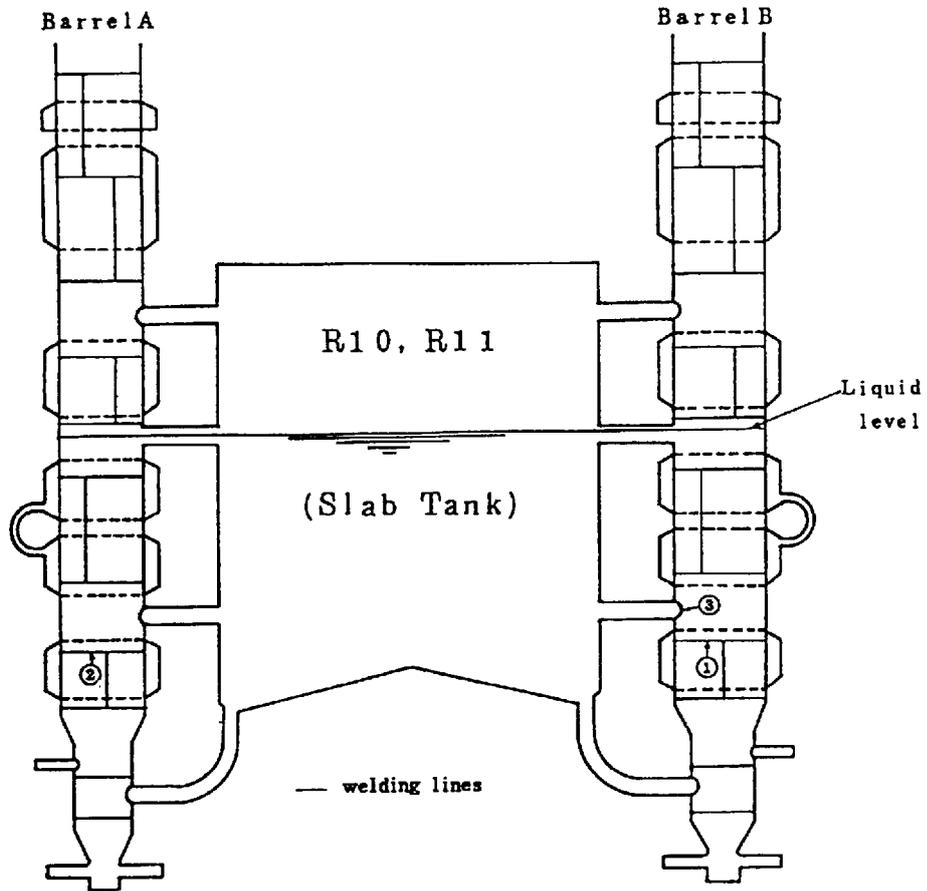


Fig. 1 Reprocessing process of spent nuclear fuel.

Table.1 Corrosion problems experienced in Tokai Reprocessing Plant.

Equipment	Materials	Occurrence of leakages	Measures	Remarks
Dissolver R 10 R 11	R10: URANUS65	February 1983	Repaired (September~November1983)	•Installed new one(R12) in 1984
	R11: URANUS65	April 1982		•Additionally repaired in 1986 (R10, R11)
Acid recovery 1 st evaporator 2 nd evaporator	1 st: URANUS65	August 1978	Replaced with new one (January~October 1979)	
	2 nd: CRONIFER 2520N6	February 1983	Replaced with new one (June~October 1983)	
Acid recovery distillator	Upper: SUS304L Lower: SUS310S	February 1981	Repaired (April 1981)	Replaced with new one in 1984 (Only lower part)
	Upper: SUS304L Lower: Ti	July 1982 December 1982	Repaired (August~September 1982) Repaired (January 1982)	Replaced with new one in 1984



Dissolver	Barrel	Occurrence of leakages	Location of leaking points
R 1 0	B	February 1983	Circumferential weld ① covered with the steam jacket
R 1 1	A	April 1982	Circumferential weld ② covered with the steam jacket
	B	July 1982	Weld ③ of the third connecting pipe

Fig. 2 Location of leaking points in the dissolvers.
(R10, R11)

したがって、本環境はプルトニウム共存の希薄および濃厚硝酸環境である。この蒸発缶は、上部の洗浄塔および下部の蒸発部に分かれており、前者の洗浄塔材料はオーステナイト系ステンレス鋼（SUS304L）が使用されていたが、計装ノズルの台座の腐食、劣化が起り液が漏洩したことがある。

硝酸回収蒸発缶では、溶媒によるウランおよびプルトニウムの抽出工程からの硝酸を蒸発濃縮する工程であり、微量のFPが共存した3～8 mol/l濃度の沸騰硝酸の環境になる。この蒸発缶材料も、溶解槽と同様にオーステナイト系ステンレス鋼が使用されていた。動燃の再処理プロセスでの材料には、

- URANUS65（フランス製）
- CRONIFER（西ドイツ製：基本的化学組成はURANUS65に同じ）

が使用されていたが、加熱部の上部チューブシート（管板）とチューブとの溶接部の数カ所に腐食が、さらに、チューブに粒界腐食に伴う減肉により液漏洩が発生したことがある。

硝酸回収精留塔では、上記硝酸回収蒸発缶の上部より出てきた硝酸蒸気を、本精留塔にて濃縮回収し、再び使用済み燃料の溶解に使用される。したがって、3～12 mol/l程度の濃度になるが、使用済み燃料の溶解に用いる硝酸濃度は3 mol/lであり、硝酸は共沸点を持つため、共沸濃度（15.5 mol/l）を越えることはない。本装置もSUS310SおよびSUS304Lのオーステナイト系ステンレス鋼が使用されていたが、加熱部伝熱コイルの溶接部に腐食を起こしたことがある。

古くから硝酸溶液中でのステンレス鋼の耐食性の研究がなされていたにもかかわらず、上述のように再処理工程におけるオーステナイト系ステンレス鋼製機器において腐食トラブル事故が発生したが、これについては、使用済み核燃料中に含まれるFPの影響を十分に考慮しなかったためと思われる。すなわち、再処理工程での金属材料の性能評価は、硝酸中に共存する酸化還元系イオンの影響を十分に考慮した環境で検討する必要がある。

一方、第1章で述べたように、チタン、ジルコニウムやそれらの合金（特に、チタンに5%のタンタルを添加したTi-5Ta合金は耐硝酸用材料として開発された合金である）の硝酸溶液中における耐食性は格段に優れていることが古くから知られており、各

種工業機器用材料としての実績もある。しかしながら、多種類の放射性物質を含んだ硝酸溶液環境である再処理プロセス機器に適用された例は無く、適用に当たっては詳細な性能評価が必要である。

このような背景のもと、これら非鉄金属の再処理溶液中での腐食挙動の評価について、従来使用されてきたオーステナイト系ステンレス鋼と比較しながら研究を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 試験片

使用した金属材料は、純チタン金属（JIS 2種：以下Tiと表す）、チタン-5%タンタル合金（以下Ti-5Taと表す）、純ジルコニウム金属（ASTM R60702：以下Zrと表す）およびSUS304Lオーステナイト系ステンレス鋼（以下SUS304Lと表す）の4種類である。使用した材料の化学組成をTable. 2に示す。

これらの金属を $40\text{ mm}^l \times 15\text{ mm}^w \times 2\text{ mm}^t$ の寸法に切断した後、#400のエメリー紙により湿式仕上げした。その後、アセトンによる脱脂をおこなって、次に述べる腐食試験に供試した。また、溶接の影響を模擬するために、これらの試験片の中心部を溶かしたいわゆるビード部を付加した試験片も同様に供試した。試験片の概要をFig. 3に示す。

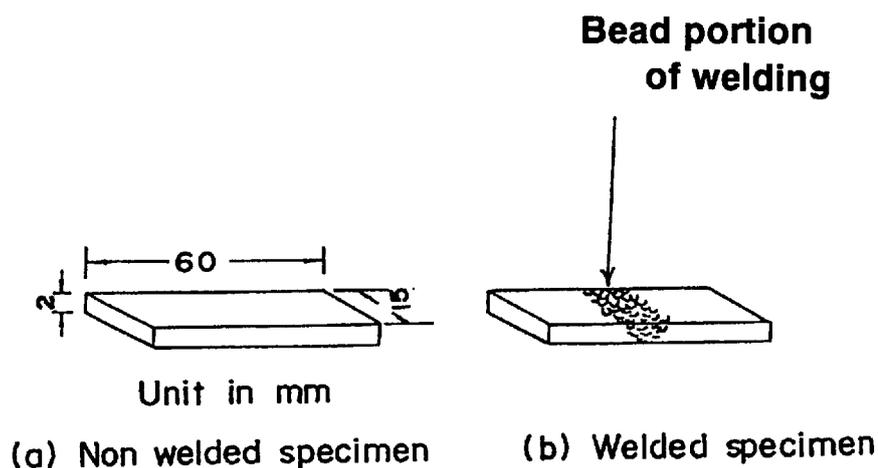


Fig. 3 Test specimen.

Table. 2 Chemical compositions of tested materials (%) .

Material	Element							
	Fe	Cr	Ni	O	H	N	Others	
Zr (R60702)	0.082	0.014	0.0060	0.1130	0.0006	0.0046	Zr : bal Hf : 0.04 Sn : 0.15	
Ti-5Ta	0.028	-	-	0.0910	0.0028	0.0049	Ti : bal Ta : 4.75	
Ti (Grade 2)	0.044	-	-	0.0955	0.0025	0.0029	Ti : bal	
Type 304L ss	bal	18.33	10.12	-	-	-	C : 0.012 Si : 0.630 Mn : 1.474 P : 0.031 S : 0.004	

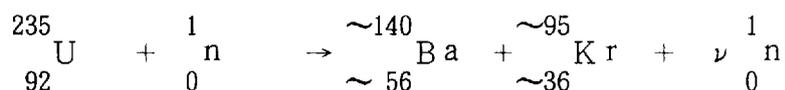
2.2.2 試験溶液

本研究では、再処理プロセス機器の対象として、使用済み核燃料の溶解槽、硝酸回収蒸発缶、硝酸回収精留塔およびプルトニウム蒸発缶とした。

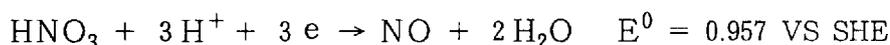
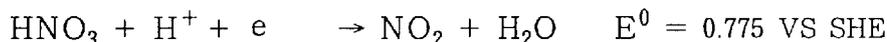
再処理プロセスで使用される硝酸の濃度は、溶解槽における 3 mol/l から硝酸回収精留塔における 12 mol/l であり、温度は、それぞれの濃度における大気圧状態での沸騰点である。

共存する物質としては、ウランおよびプルトニウム以外に、核分裂にて生じたいわゆる死の灰とよばれる FP (Fission Products) およびウランが中性子を吸収して生成するアクチノイド系元素のいわゆる超ウラン元素とがある。

FP の種類は、一例として次の式に示すようにウラン-235 の核分裂に伴うものであるため、



数多くの元素があり、それぞれがどの程度の割合で生成するかは Fig. 4 のような核分裂収率曲線⁴⁾によって示される。核分裂収率は、核分裂を起こす物質によって異なるが、質量数 90～100 と 135～145 あたりにピークがある。例えば、燃焼率 (ウラン 1 トンあたりの燃焼量) 28000MWD / MTU の時、使用済み燃料 1 トン当り 10g 以上含まれている元素は、Table. 3 に示すように 18 種類になる。これらの元素の中で腐食に影響を及ぼすものは高い酸化還元電位を有するものであり、特に、次に示す硝酸の酸化還元電位を上回る元素が最も影響が大きいと考えられる。



この観点からみれば、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr) のランタノイド系および Ru, Rh, Pd の白金族系の各元素の影響が多い。

また、これら FP 以外に高い酸化還元電位を有するものとしては超ウラン元素 (アクチノイド系) があり、それらの酸化還元電位を Table. 4 に示す。しかし、これらの超ウラン元素はすべて放射性を有する元素であるため、コールド試験 (放射性元素を使用しない場合をコールド、放射性元素を使用する場合をホットと称する) としては使用す

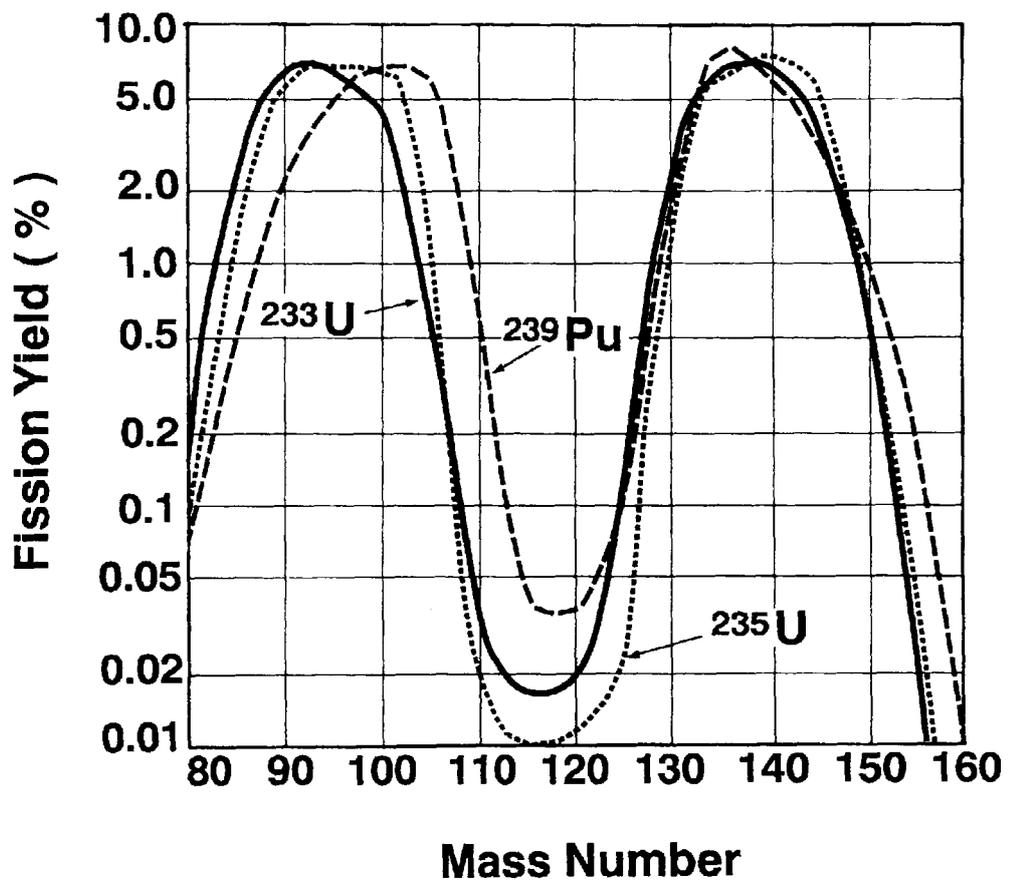


Fig. 4 Relationship of mass number and fission yield.
 (Total fission yield is 200% as elements occur
 2 elements per 1 fission)

Table. 3 Redox potential of fission product.

- Calculation value of 28,000 MWD/MTU nuclear fuel by Origen Code
- Cooling for 180 days

Element	Remarks	Potential; Eo* (V vs SHE)
Rb Cs	} Alkaline metal group	$M^+ / M^0 = -2.9$
		$M^+ / M^0 = -2.9$
Sr Ba	} Alkaline earth group	$M^{2+} / M^0 = -2.9$
		$M^{2+} / M^0 = -2.9$
Y Zr	} Same nature of Lanthanoid group	$M^{3+} / M^0 = -2.4$
		$M^{4+} / M^0 = -1.5$
La Ce Pr Nd Pm Sm	} Lanthanoid group	$M^{3+} / M^0 = -2.5$
		$M_{4+}^{3+} / M_0^0 = -2.5$
		$M / M = 1.7$
		$M_{4+}^{3+} / M_0^0 = -2.5$
		$M / M = 2.8$
		$M^{3+} / M^0 = -2.3$
	$M^{3+} / M^0 = -2.4$	
	$M^{3+} / M^0 = -2.4$	
Ru Rh Pd	} Platinum group	$M_{3+}^{2+} / M_2^0 = 0.5$
		$M / M = 1.56$
		$M_{3+}^{2+} / M_0^0 = 0.8$
	$M / M = 0.2$	
	$M^{2+} / M^0 = 1.0$	
Mo	VI A group	$M^{3+} / M^0 = 0.2$
Te	VI B group	$Te^{2+} / M^0 = -0.8$
I	Halogen group	$I_2 / I^- = 0.5$

*Eo :Redox Potential

*SHE :Standard Hydrogen Electrode

Table. 4 Redox potential of actinoid element.

Element	Potential : Eo (V vs SHE)			
Ac	$Ac^{3+} \xrightarrow{-2.6} Ac, Th^{4+}$	$Th^{4+} \xrightarrow{-1.90} Th$	$PaO_2^+ \xrightarrow{-1} Pa$	
U	$UO_2^{2+} \xrightarrow{+0.05} UO_2^+$	$UO_2^+ \xrightarrow{+0.62} U^{4+}$	$U^{4+} \xrightarrow{-0.61} U^{3+}$	$U^{3+} \xrightarrow{-1.79} U$
Np	$NpO_2^{2+} \xrightarrow{+1.14} NpO_2^+$	$NpO_2^+ \xrightarrow{+0.75} Np^{4+}$	$Np^{4+} \xrightarrow{+0.15} Np^{3+}$	$Np^{3+} \xrightarrow{-1.86} Np$
Pu	$PuO_2^{2+} \xrightarrow{+0.93} PuO_2^+$	$PuO_2^+ \xrightarrow{+1.15} Pu^{4+}$	$Pu^{4+} \xrightarrow{+0.97} Pu^{3+}$	$Pu^{3+} \xrightarrow{-2.03} Pu$
Am	$AmO_2^{2+} \xrightarrow{+1.64} AmO_2^+$	$AmO_2^+ \xrightarrow{+1.26} Am^{4+}$	$Am^{4+} \xrightarrow{+2.3} Am^{3+}$	$Am^{3+} \xrightarrow{-2.32} Am$
Bk	$Bk^{4+} \xrightarrow{+1.8} Bk^{3+}$			

ることが出来ない。したがって、本研究では、FPとしてRu, RhおよびPdの3元素についてそれらの影響を調べた。

さらに、実用上、再処理プロセス機器のすべてが、本研究で検討しているチタンやジルコニウムあるいはそれらの合金に代わるものではなく、従来のステンレス鋼と併用されるものと思われる。その時はそのステンレス鋼の腐食、溶出による腐食生成物（CP； Corrosion Productsと称する）が混入されることが考えられるため、これらCPとして Fe^{3+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} の影響も検討した。

なお、それぞれの試薬は、いずれも関東化学(株)製であり、原則として特級グレードを使用した。

2. 2. 3 浸漬腐食試験

Fig. 5 に浸漬腐食試験装置の概略を示す。また、Fig. 6 にその外観写真を示す。Fig. 5 に示した還流冷却式コンデンサーを備えた容量2リットルのフラスコの中に試験溶液および試験片を入れ、外部よりヒータで加熱して所定の温度に昇温保持した。試験片は直接フラスコ底部に接触しないようにガラス製バスケットで保持した。なお、各材料は、混在しないように別個のフラスコ内にて試験した。また、試験片表面積に対する腐食液量すなわち比液量をほぼ $50ml/cm^2$ に統一した。試験時間は原則として120時

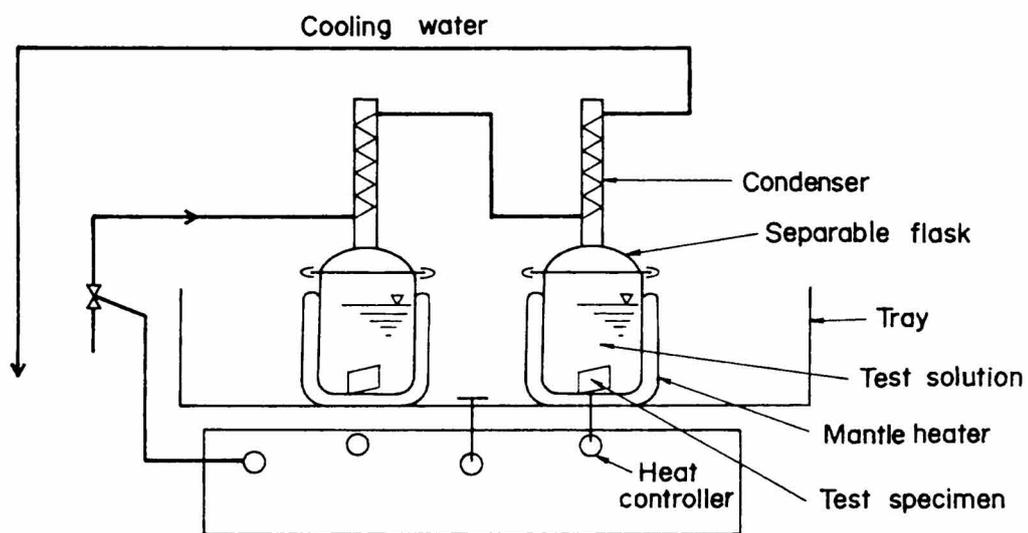


Fig. 5 Apparatus of corrosion test.

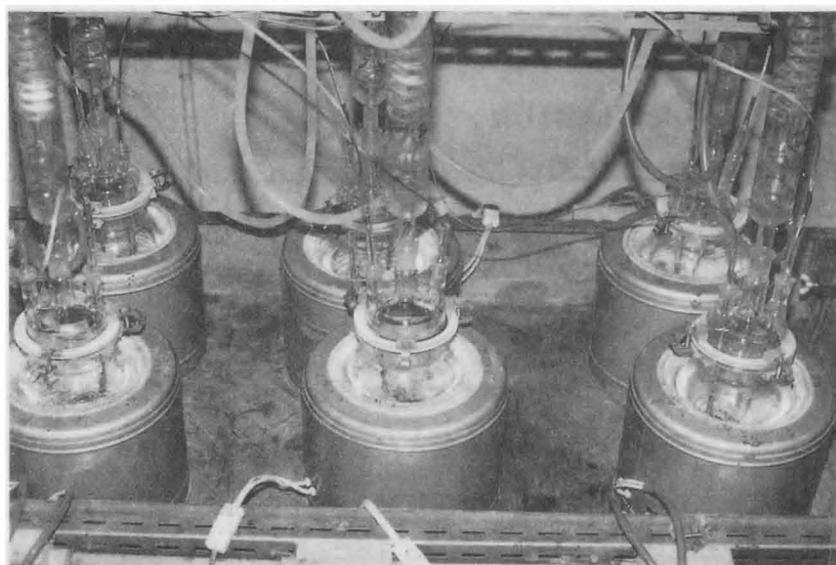


Fig. 6 Appearance of corrosion test apparatus.

間としたが、腐食傾向をさらに詳細に検討するものについては240時間とした。

所定の浸漬腐食後試験片を取り出し、その表面を肉眼および光学顕微鏡で観察し、腐食の有無を調べた。また、走査型電子顕微鏡（SEM）により表面状況を観察した。

平均腐食速度は、試験前後の重量差から次式により求めた。

$$V = \frac{\Delta W \times 24 \times 365 \times 10}{S \times \rho \times T} \quad (\text{mm/年})$$

ただし、 V = 平均腐食速度 (mm/年)

ΔW = 重量減 (g)

S = 試験片表面積 (cm^2)

ρ = 比重 (g/cm^3)

T = 試験時間 (h)

2.2.4 電気化学的測定

Fig. 7に電気化学的試験装置の略図を、また、Fig. 8に装置の外観を示す。

還流冷却式コンデンサーが付いた4つ口フラスコ（容量2リットル）に試験液をいれ、その中に試料電極、対極（白金板）およびルギンキャピラリーを挿入した。ルギンキャピラリーは、飽和KCl寒天塩橋を介してAg/AgCl照合電極に接続した。なお、塩橋の溶解による試験液の汚染を防ぐため、試験液と塩橋の界面にガラスフィルターを介した。

次に、自然電位を測定し、これが安定した後、アノード分極曲線を測定した。なお、スイープ速度は50mv/minである。

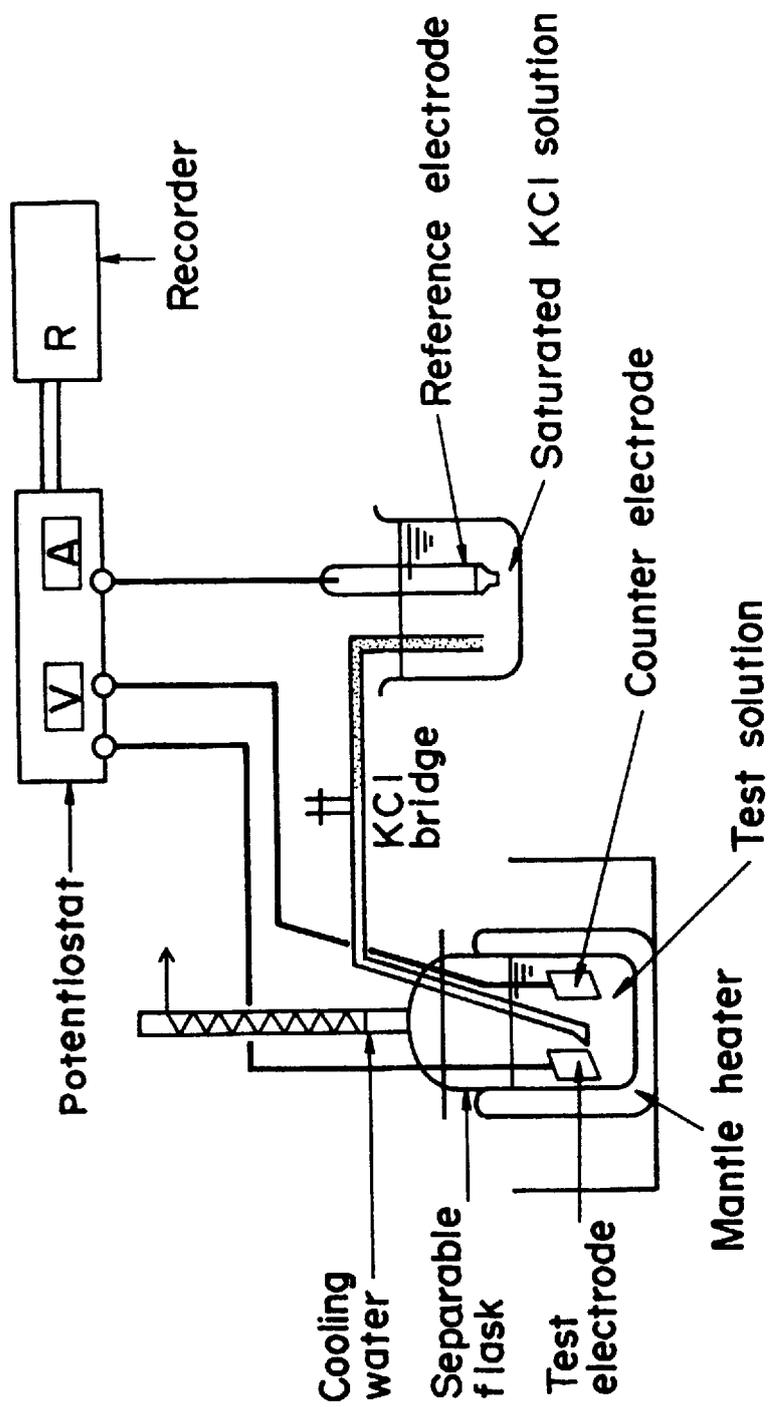


Fig. 7 Apparatus of electrochemical measurement.

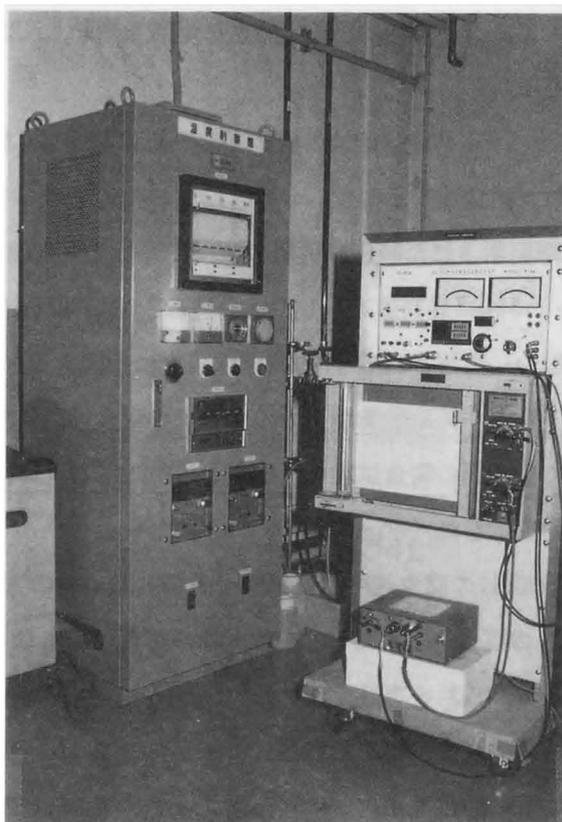


Fig. 8 Appearance of electrochemical measurement apparatus.

2.3 実験結果および考察

2.3.1 硝酸濃度の影響

各種金属の腐食速度に及ぼす硝酸濃度の影響について調べた結果をFig. 9に示す。この図において、実線は、120時間の腐食試験中において硝酸を更新する事なく浸漬試験を行なった結果である。破線は、4時間毎に硝酸を更新して合計24時間浸漬試験を行なった結果である。

ZrおよびTi-5Ta合金は硝酸の更新、非更新に関係なく腐食速度が0.01mm/y以下であり、優れた耐食性を示した。

Tiは、硝酸が更新された時、非更新に比べて著しく腐食速度が高くなった。特に、硝酸が8mol/lの時に最高値を示し、その値は、SUS304Lよりも高い値になった。この理由は、硝酸中に蓄積されるTiの腐食生成物に起因するものと考えられる。これについては、第3章の「純硝酸環境下でのチタンの耐食性」にて詳述する。また、液を更新することなく長時間の腐食試験を行なうと、SUS304Lは時間の経過と共に腐食速度が速くなる傾向を示した（Fig. 10）。

さらに、SUS304Lの腐食速度は、硝酸を更新しない時の方が高い結果になった。これは、SUS304Lの腐食にともない、これ自身の腐食にともなって溶出した Fe^{3+} 、 Cr^{6+} の影響と思われる。これを実証するために、3mol/lの硝酸中に、別途、 Fe^{3+} 、 Cr^{6+} を添加した溶液中で腐食試験をおこなった結果をFig. 11に示す。この図より、明らかなように、これらの酸化性イオンの共存によってSUS304Lの腐食速度が著しく加速されており、 Fe^{3+} 、 Cr^{6+} の影響が大である。

Fig. 12に各種金属の3mol/l硝酸中における腐食試験後の表面SEM写真を示すが、ZrおよびTi-5Taは、腐食されていないことが明らかである。一方、Tiは全面腐食を、SUS304Lは粒界腐食を起こしていることが明らかである。

2.3.2 共存イオンの影響

Table. 3に記したFP元素のうち、酸化還元電位が高く、かつ濃度が高いRu元素についてそれらの濃度の腐食速度に及ぼす影響を調べた。沸騰3mol/l濃度の HNO_3 溶液中をベースに、 Ru^{3+} の影響を検討した結果をFig. 13に示す。なお、本試験は、溶

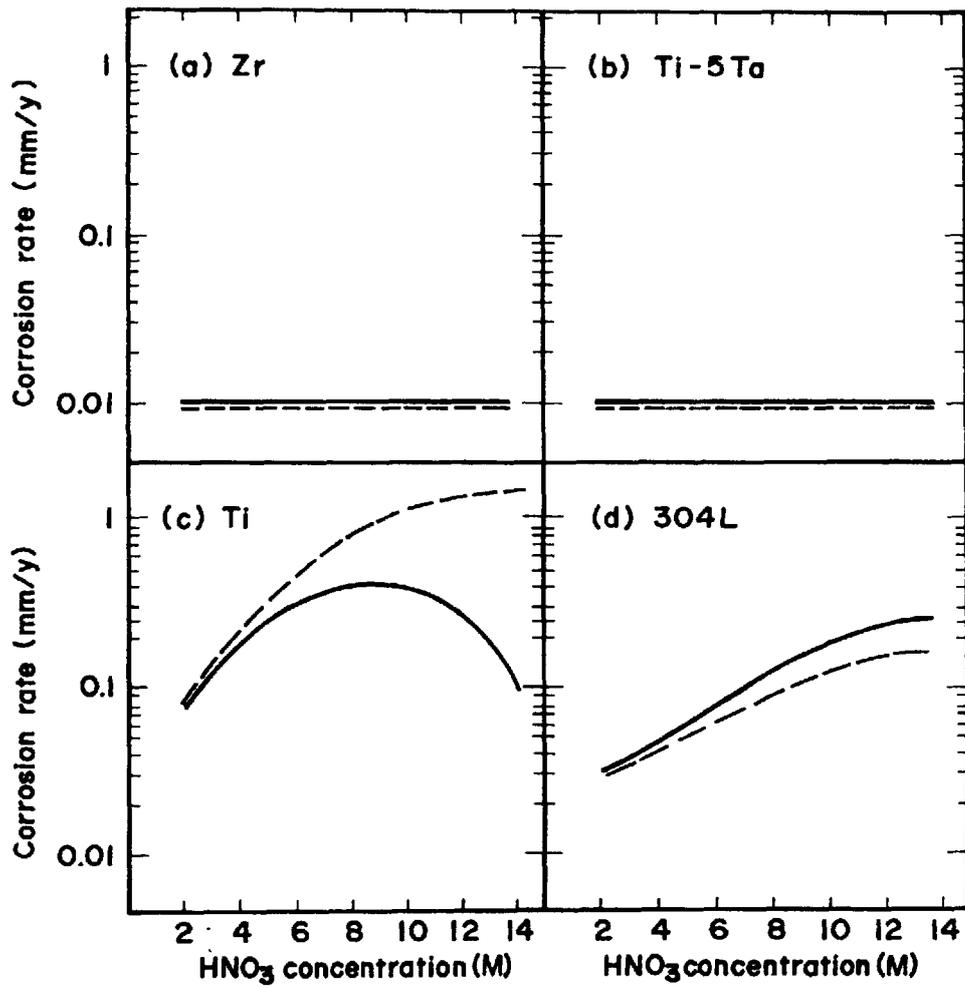


Fig. 9 Results of corrosion test.

———— : No change of HNO₃ solution for 120hours
 - - - - : Change of HNO₃ solution every 4 hours for 24hours

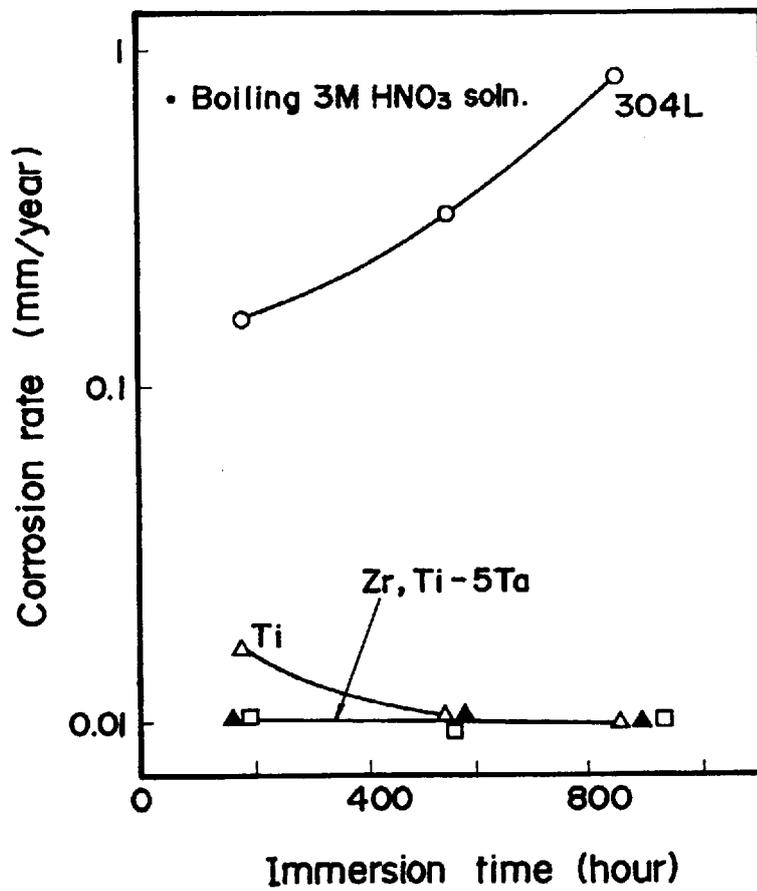
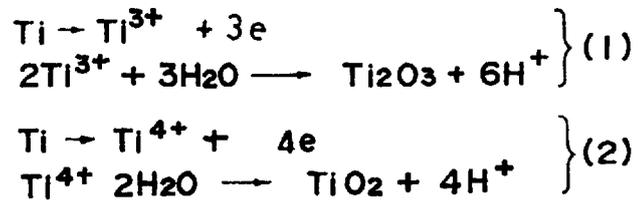


Fig.10 Relationship between corrosion rate of Ti and its immersion time.

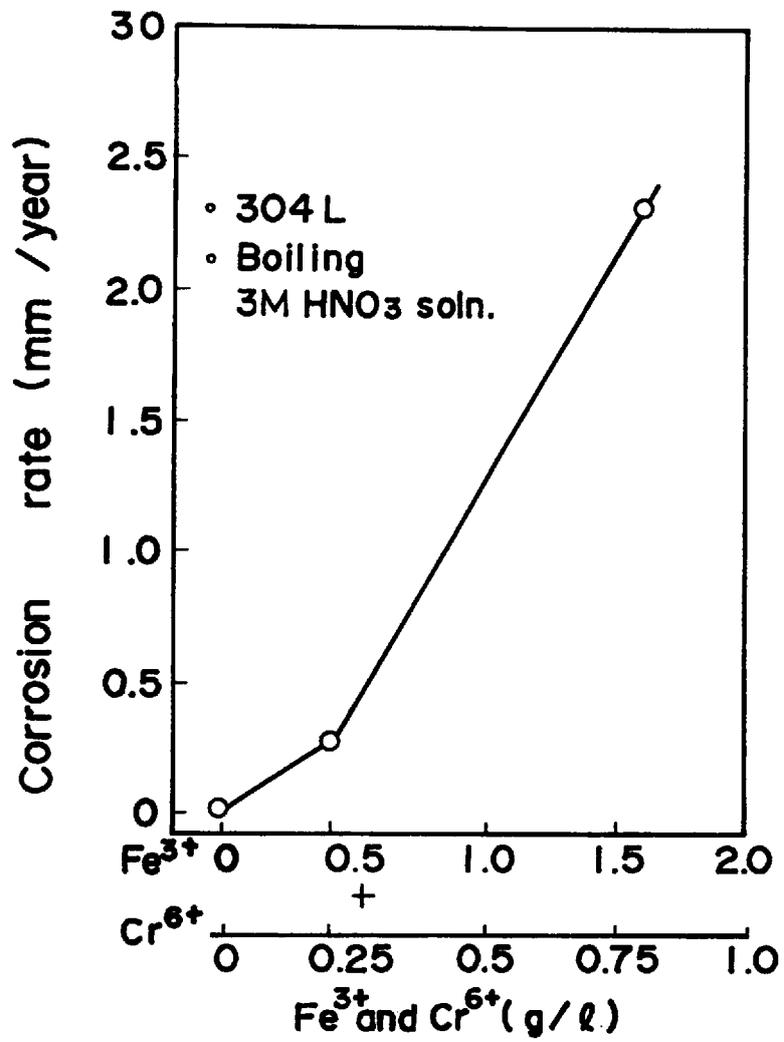


Fig.11 Effect of Fe³⁺ + Cr⁶⁺ concentration on the corrosion rate of 304L.

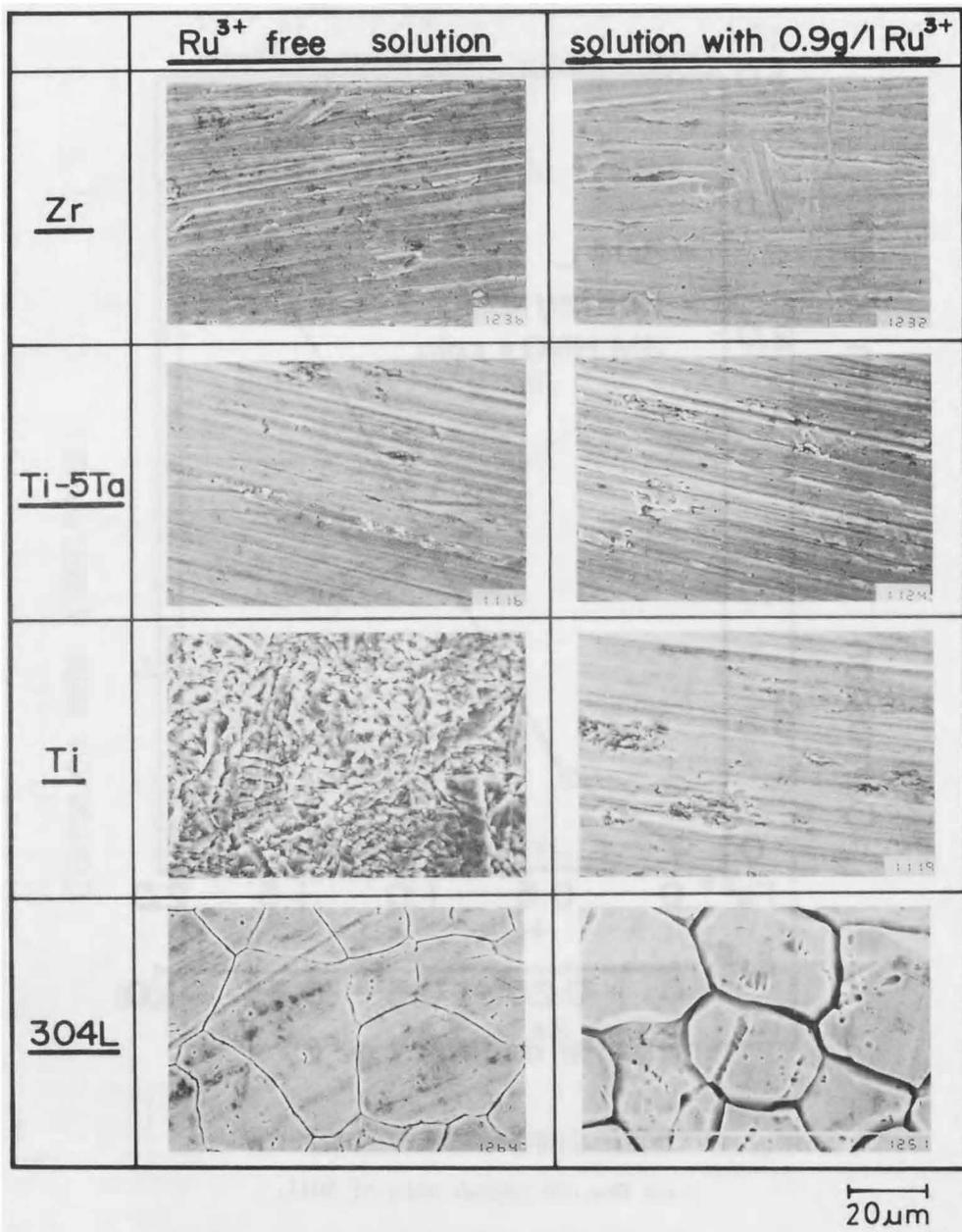


Fig.12 SEM observation of Zr, Ti- 5 Ta, Ti and 304L after corrosion test in boiling 3 M HNO₃ solution.

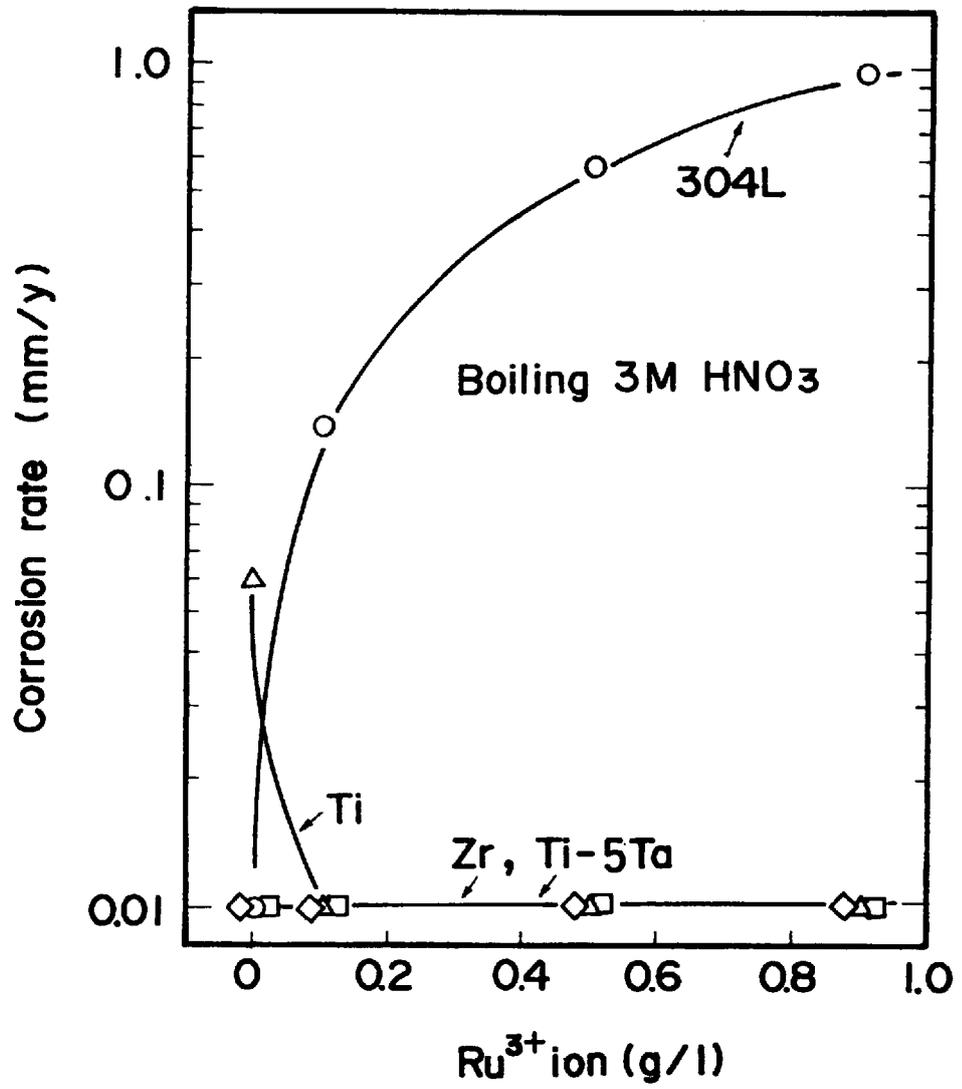


Fig.13 Effect of Ru^{3+} ion concentration on corrosion rate.

液を更新することなくおこなった結果である。

Ru^{3+} の有無に関わらず、Zr、Ti-5 Ta の腐食速度は $0.01\text{mm}/\text{y}$ 以下であり、優れた耐食性を示した。Ti は、 Ru^{3+} が共存しない時、 $0.06\text{mm}/\text{y}$ の腐食速度であったが、 Ru^{3+} の共存により腐食速度が低下し、 $0.01\text{mm}/\text{y}$ の腐食速度になり、優れた耐食性を示した。

一方、SUS304L は、 Ru^{3+} の濃度を増やすに従って、著しく腐食速度が増加し、 Ru^{3+} が $0.9\text{g}/\text{l}$ の時、 $0.97\text{mm}/\text{y}$ になった。

表面 SEM 写真を先述の Fig. 12 に併せて記載したが、SUS304L は、 Ru^{3+} の共存により粒界腐食が顕著になっていることが明らかである。

2. 3. 3 X線回折および電気化学的測定による解析

表面状況を調べるために、X線回折により解析を行なった結果、Zr、Ti-5 Ta および Ti においては、 RuO_2 の存在が認められた。代表例として、Ti の結果を Fig. 14 に示す。一方、SUS304L 上にはこのような RuO_2 の存在は認められなかった。

$3\text{mol}/\text{l}$ 濃度の硝酸中、 Ru^{3+} の共存および非共存において、各種金属の電気化学的測定をおこなった。その結果を Fig. 15 に示す。

Zr、Ti-5 Ta および Ti は、 Ru^{3+} の共存および非共存に拘らず、 $1.2\text{ V vs Ag}/\text{AgCl}$ まで分極させても安定した不働態を示し、この環境では優れた耐食性を示すことが明らかである。

SUS304L の場合、 Ru^{3+} の非共存下ではわずかに不働態を示す領域があるものの、共存下では自然電位からわずかにアノード分極させた状態で直ちに電流が立ち上がった。このことより、SUS304L は、 Ru^{3+} の共存下では完全に金属中の Cr 溶出に伴う過不働態状態にあり、著しい腐食を示すことがわかった。

以上の結果より、Zr、Ti-5 Ta および Ti には Ru を取り込んだ形態で表面酸化皮膜が強化された安定な不働態皮膜を形成しているものと思われる。

なお、他の酸化性 FP である Rh^{3+} は、 Ru^{3+} と同様の効果を示したが、 Pd^{2+} は、これらのような効果を示さなかった。

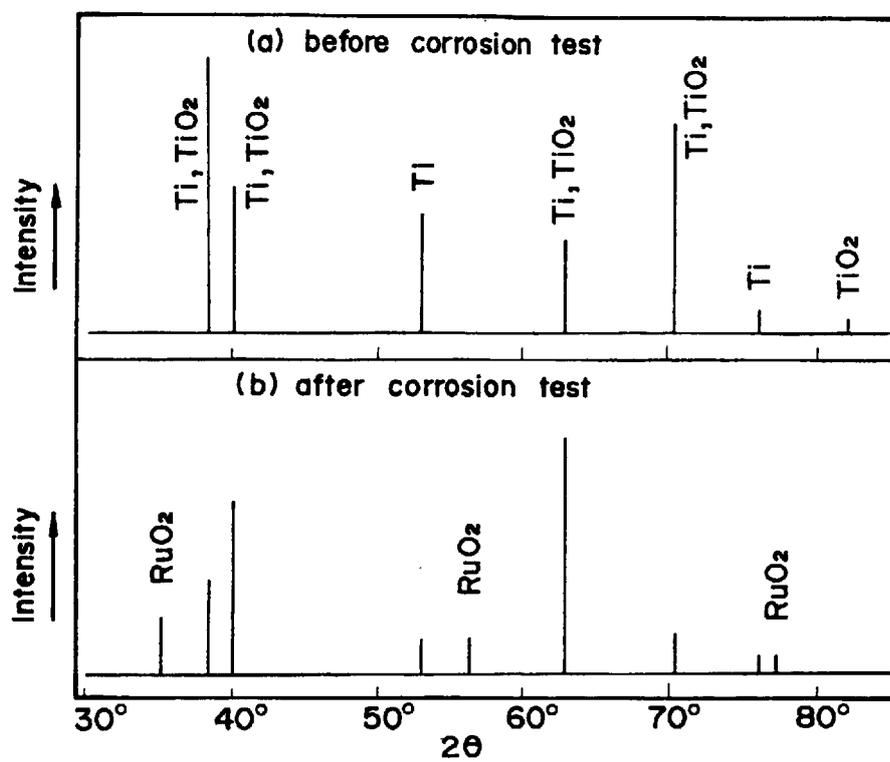


Fig.14 X-ray diffraction pattern of Ti after immersion in boiling 3M HNO₃ solution containing 0.9g/l Ru³⁺ ions.

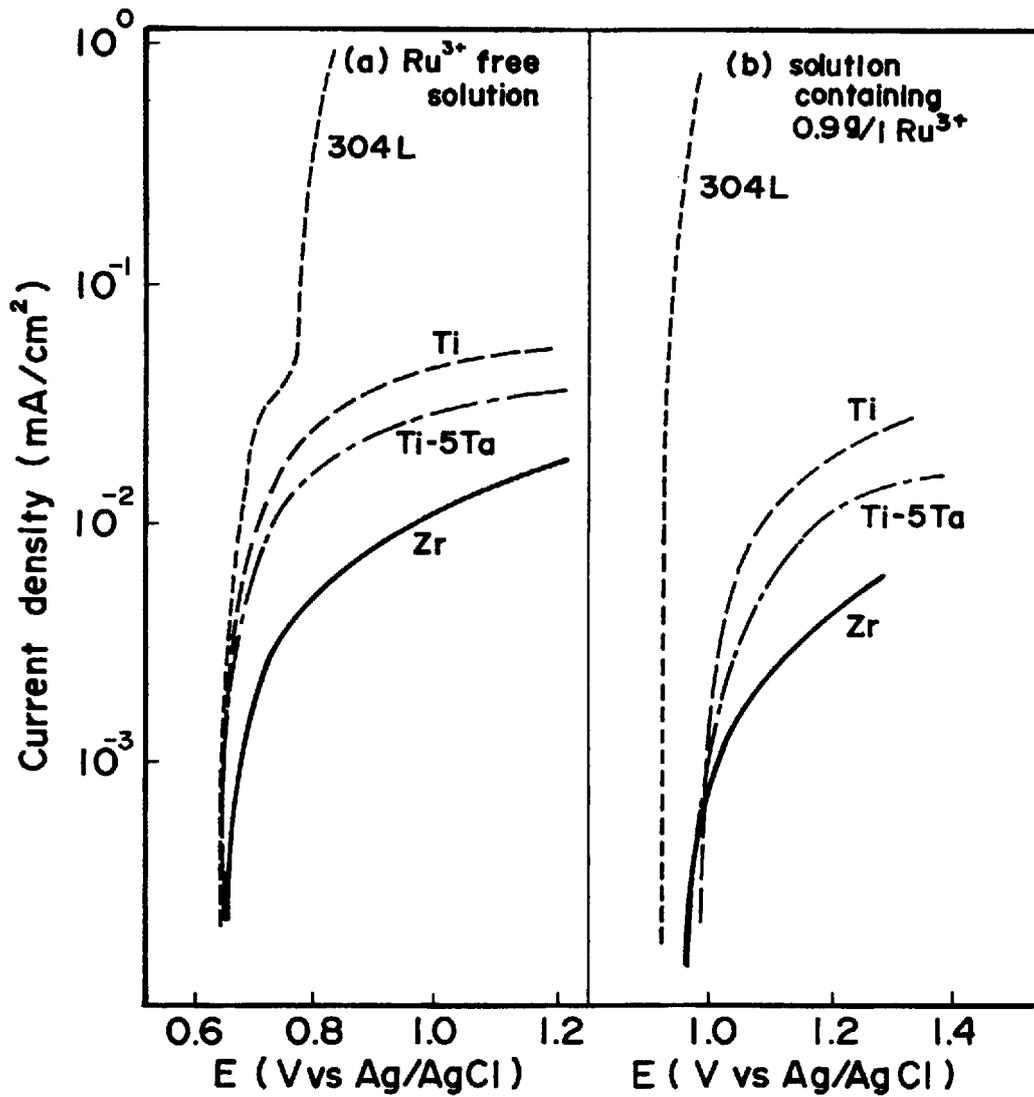
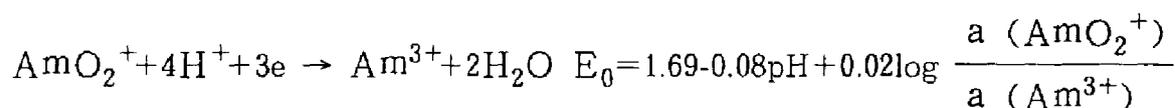
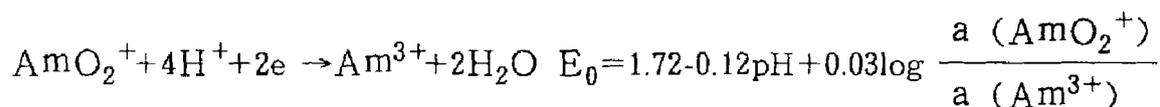
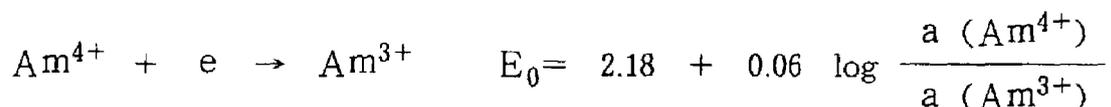


Fig.15 Anodic polarization curves of materials in boiling 3 M HNO₃ solution.

実際の再処理機器を製作するには、材料の曲げ、切断、研磨や溶接といった機会加工がなされる。さらに、実際の再処理溶液には、高酸化性の超ウラン元素が含有されている。したがって、更に信頼性のある評価を行なうには、機械加工が加わった部分での耐食性、例えば応力腐食割れ感受性や超ウラン元素が含有された実液環境での耐食性評価により確認する必要がある。

このような観点からは、Zr は硝酸溶液中で高酸化性状態においては、応力腐食割れ感受性を示す⁵⁾ことが明らかにされていることから、十分な検討が必要と思われる。例えば、実用液中にては、超ウラン元素として Am が含まれているが、この元素は次に示す非常に高い酸化還元電位を有する事が知られていることから、実液においては、



本試験に用いた溶液よりも一層高い酸化還元電位を有するかどうかを調べる必要がある。

また、Ti は純硝酸中で全面腐食を起こす。SUS304L は、酸化性を示す Ru^{3+} の共存下で著しい過不動態を示す。一方、Ti-5Ta は、高酸化性環境でも安定した不動態状態を示す。

以上の各種金属の腐食傾向を電気化学的な挙動からまとめると Fig. 16 のように示される。すなわち、沸騰硝酸に加えて、Ru や Am などの高酸化電位を有する元素を含有する高酸化性環境では、ステンレス鋼は過不動態を示すが、Ti-5Ta は、安定な不動態皮膜を形成し耐食性に優れる。さらに、溶接部の耐食性試験にても、Fig. 17 に示すとおり、溶着金属部 (Depo)、熱影響部 (HAZ) にても健全であり、優れた耐食性を示すことから、実際の再処理機器用として最も有力な候補材料である。Ti-5Ta が優れた耐食性を示す理由については次章で述べる。

- Anode reaction of {
 - Stainless Steel(—)
 - Zr(---)
 - Ti-5% Ta(.....)
- Cathode reaction of {
 - Low potential (A)
 - Medium potential (B)
 - High potential (C)

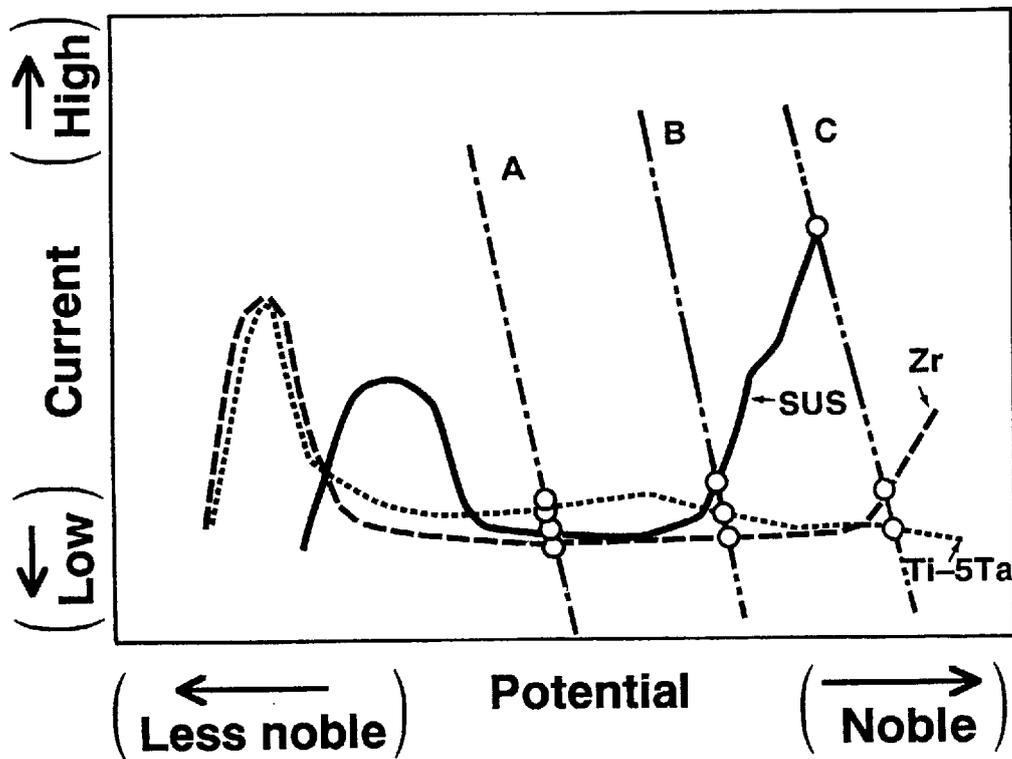


Fig.16 Electrochemical model of stainless steel,
Zr and Ti- 5 %Ta.

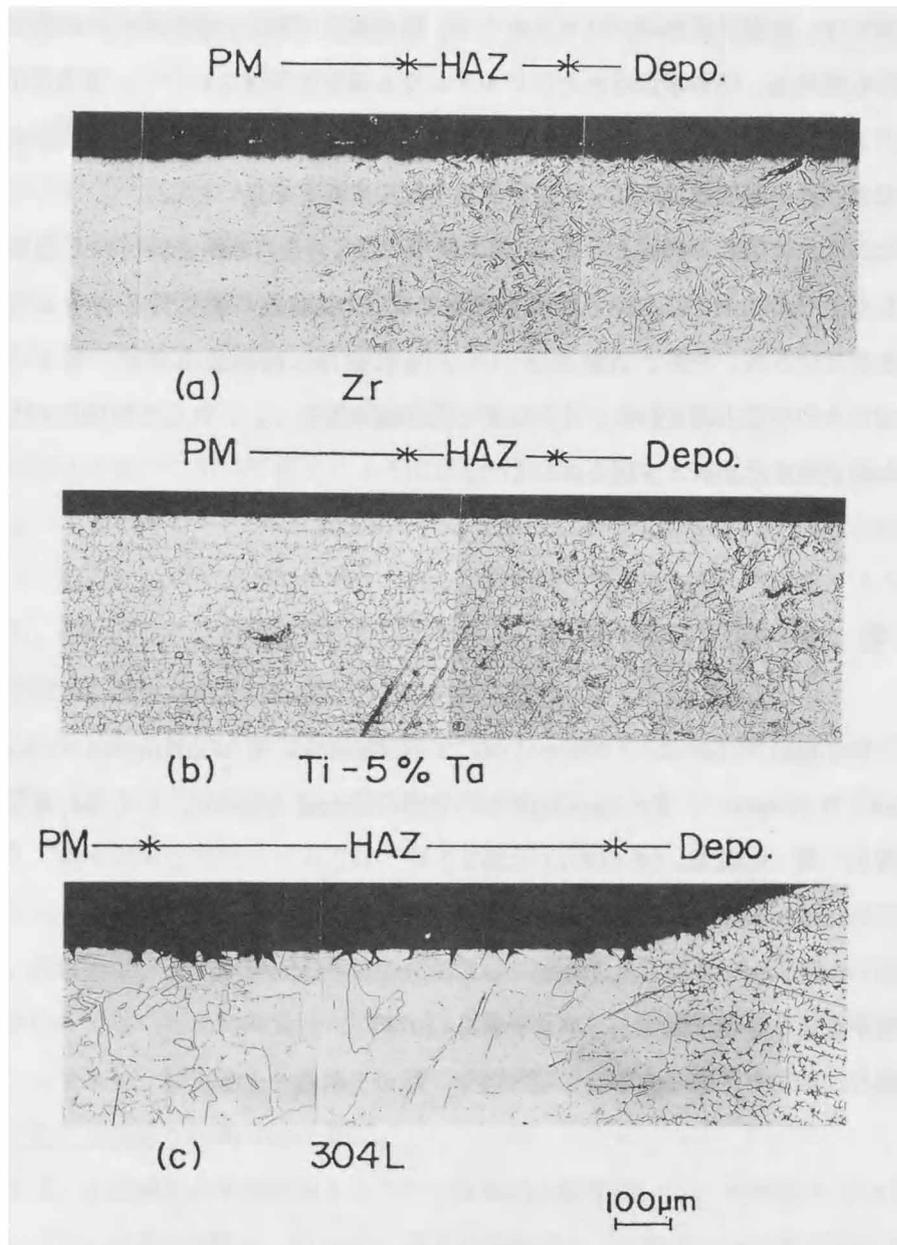


Fig.17 Cross sectional microstructures of Zr, Ti- 5 Ta and 304L welding after immersion in boiling 3 M HNO₃ with Ru³⁺ ions.

2.4 本章のまとめ

本章では、核燃料再処理プロセスのうち、腐食環境の厳しい使用済み核燃料溶解槽、硝酸回収蒸発缶、硝酸精留塔およびプルトニウム蒸発缶環境において、従来使用されていたステンレス鋼が腐食した原因を明らかにした。すなわち、核分裂生成物が共存する環境では、過不働態領域になって粒界腐食を起こすことを見いだした。

また、それに代わる材料として Zr および Ti と Ti 合金の非鉄金属材料の耐食特性を検討した。その結果、Zr は、高酸化性環境では応力腐食割れ感受性を有する可能性が報告されているが、一方、Ti および Ti-5 Ta 合金は、純硝酸中では、若干の全面腐食を示すものの応力腐食割れ、孔食などの局部腐食もなく、これらの環境に対して最も優れた耐食性を示すことを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) T.Furuya, H.Satoh, K.Shimogori, Y.Nakamura, K.Matsumoto, Y.Komori and S.Takeda ; Proceedings of ANS Topical Meeting, 1 ('84, 8) p.249
- 2) 降矢 喬 ; 溶融塩、34 (1991) p.251
- 3) T.Yamanouchi, A.Aoshima, N.Sasao, S.Takeda, and N.Ishiguro : Proceedings of IAEA Technical Committee, (1986) p.129
- 4) 都甲泰正 ; 「原子動力」 コロナ社 (1975)
- 5) 梶村 他 ; 日本原子力学会 昭和60年 秋の分科会 J12

第3章 純硝酸環境下でのチタンおよびチタン合金の腐食¹⁾

3.1 緒言

前章において述べたように、硝酸中において、チタン（以下、Ti と呼ぶ）およびその合金は優れた耐食性を示すことを明らかにした。しかしながら、硝酸中で共存イオンが少ない、いわゆる純硝酸中において Ti あるいはその合金の耐食性は若干劣ることがわかった。この現象は、硝酸を取り扱うプラントにおいて、今までしばしば腐食事故として経験されてきた。例えば、硝酸溶液を用いて紡糸するカシミロンプラントにおいて、硝酸が凝縮する部分において腐食による液漏洩が発生したことがある。また、従来、実験室において硝酸中での Ti の腐食試験を行なう際に、その腐食速度に時間依存性があることは、前章において述べたとおりである。核燃料物質を取り扱う再処理プラントにおいても、硝酸回収塔や硝酸回収精留塔等では、熱を加えて硝酸を沸騰させるために、硝酸が凝縮する部分があり、この部分は純硝酸に曝されることになる。

従来、出来る限り純硝酸中での腐食速度を模擬する実験室的材料腐食試験方法として、一定時間毎（例えば4時間毎）に硝酸溶液を更新する方法²⁾あるいはパイプ状試験片を使用して硝酸蒸気を接触させる方法³⁾などが採用されてきた。しかしながら、前者においては、作業性が悪いことおよび長時間の腐食試験を実施しにくいこと、後者においては、腐食面がパイプ内面であるために腐食試験状況が見られないことおよび凝縮液の流れが均一でないために腐食面が不均一になることなどの問題点があった。この為、従来のソックスレー抽出器を改良して、新しく硝酸凝縮部腐食試験器を試作し、試験を行なったところ良好な性能が得られた。

本章では、本試験器の性能結果およびこの腐食試験器を用いて、純硝酸中での Ti および Ti-5Ta の腐食挙動を、SUS304L 鋼を比較材料にして検討した結果を報告する。また、併せて、Ti の腐食機構およびその耐食性を改善した Ti-5Ta のタンタル（以下、Ta とする）の役割について考察した結果を報告する。

3.2 実験方法

3.2.1 試験容器の構成

試験容器の概略図を Fig. 1 に示す。この容器はコンデンサー、凝縮部外筒、サイフォン付き凝縮液受器および三角フラスコより構成されている。凝縮液受器は、硝酸凝縮液が約 20ml たまるとサイフォンより自動的に全液が三角フラスコに落下し、溶液更新がなされる様になっている。この液更新の頻度が、三角フラスコに対するヒータの熱量あるいは凝縮液受器の容量を変えることによって自由に変化させられる。また、凝縮部外筒と凝縮液受器の間および三角フラスコ上部にもテストピースを吊り下げられる様に工夫し、一度の試験で凝縮部、気相部、エントレメントがふりかかる部分（エントレション部と呼ぶ）および液相部の評価ができる様にした。

この試験状況を Fig. 2 に示す。

3.2.2 試験片

使用した Ti (ASTM Grade 2)、Ti-5%Ta (神鋼規格) および SUS304L の化学成分を Table. 1 に示す。

これらの材料を $15^w \times 40^l \times 2^t$ mm に切断後湿式 #400 エメリー研磨仕上げとした。

なお、硝酸等の薬品は、関東化学製特級あるいは特級相当薬品を使用した。

3.2.3 評価方法

(1) 元素分析

硝酸の濃度分析は、中和滴定法、硝酸中の元素分析については、ICP (株島津製作所製 ICPV-1000 型) により行なった。

(2) 表面分析

腐食試験後の試験片表面の元素分布状況をオージェ電子分光法 (AES ……米国 社製 590A-550E 型) により分析した。

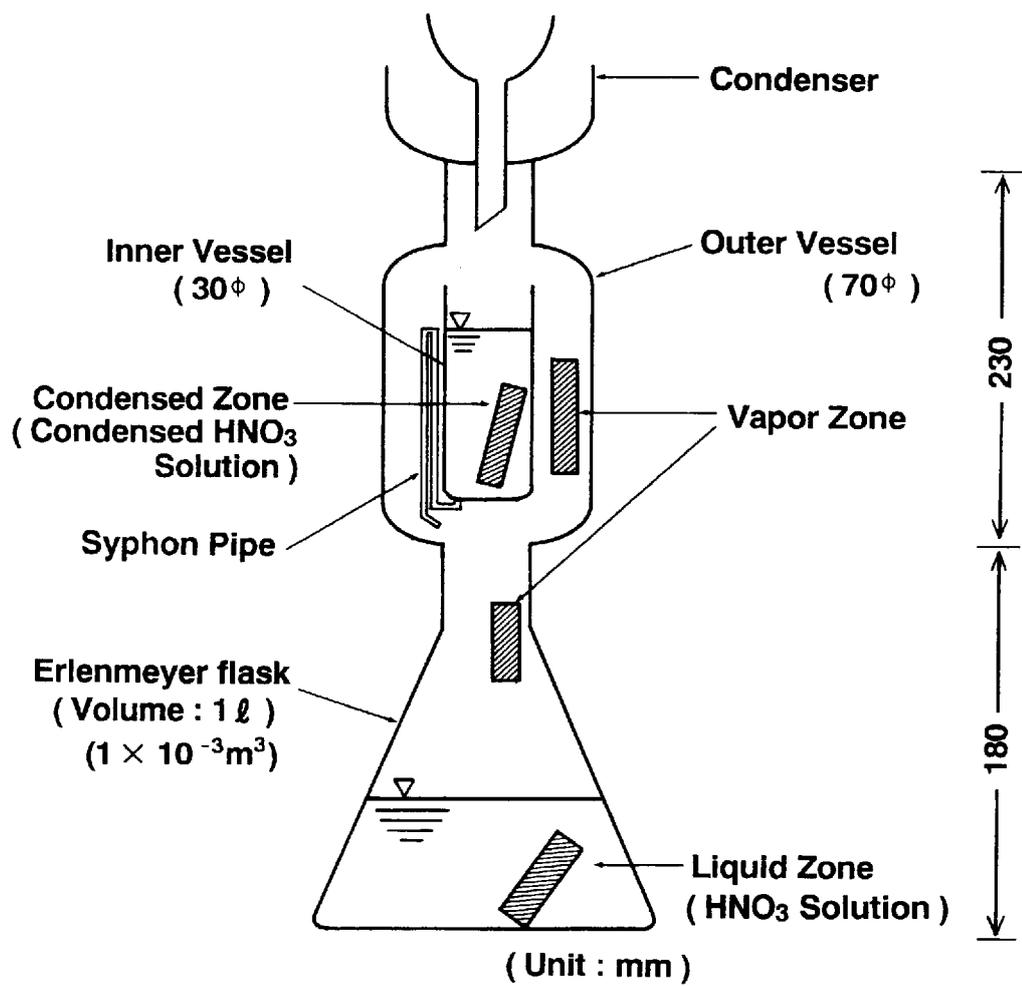


Fig. 1 Schematic diagram of testing apparatus.

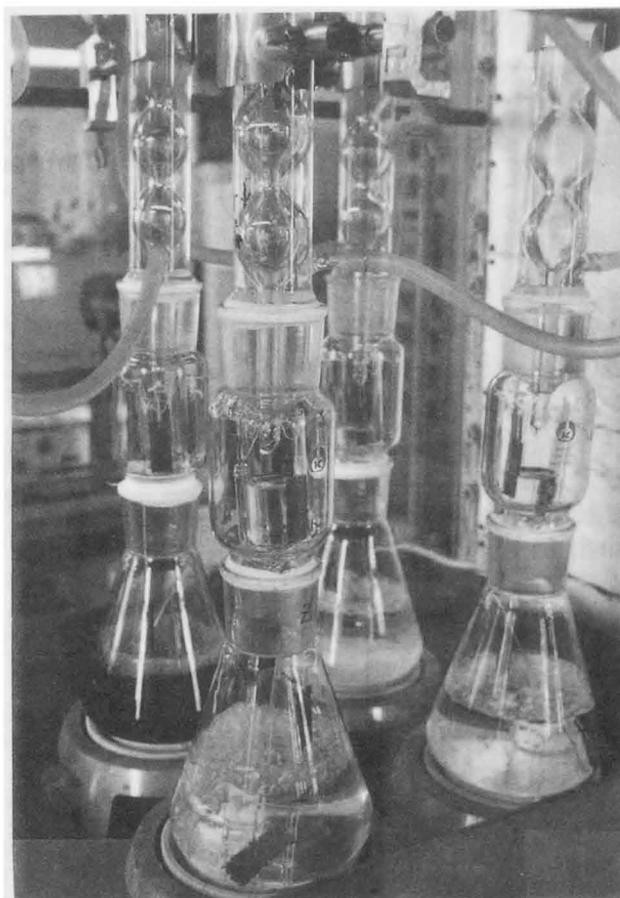


Fig. 2 Photo. of testing apparatus.

Table. 1 Chemical compositions of tested materials (%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Fe	Cr	Ni	O	H	N	Ti	Ta
Ti (ASTM Grade 2)	—	—	—	—	—	0.044	—	—	0.0955	0.0025	0.0029	bal.	—
Ti-5Ta	—	—	—	—	—	0.034	—	—	0.0830	0.0012	0.0036	bal.	4.89
304L stainless steel	0.012	0.630	1.474	0.031	0.004	bal.	18.33	10.12	—	—	—	—	—

3.3 実験結果および考察

3.3.1 腐食試験器の性能

(1) 硝酸濃度

凝縮液受器 (Inner Vessel) にたまる凝縮した硝酸濃度は、理論的には硝酸の気液平衡線の気相線と同一になるはずである。今回の腐食試験器の性能を確認するために凝縮液の硝酸濃度を分析し、既存の気液平衡線図と対比した。この結果を Fig. 3 に示す。この図より明らかな様に、本試験器での凝縮液の硝酸濃度は公表されている気相線の値⁴⁾とはほぼ等しく、凝縮液の硝酸濃度に関して本試験器は正常に機能しているものと考えられる。

(2) 試験容器内の温度分布

400W のヒータを使用し、硝酸 12M の時の試験容器内の温度分布を求めた。その結果を Fig. 4 に示す。

気相平衡図⁴⁾よりの温度 (109.4℃) よりも凝縮液実測温度 (107℃) の方が若干低い温度になっているが、液相部においても気相平衡線図の温度 (117.2℃) よりも実測温度 (115℃) の方が低くなっていることから、気圧などの影響によるものと思われる。また、気相部の温度も液相部と凝縮部の中間の温度を示しており、温度に関しても本容器は正常に機能していると思われる。

(3) 凝縮硝酸の更新回数と硝酸液相部温度

凝縮液受器 (Inner Vessel) の容量を 20ml とした時、ヒータの容量を変えることによって凝縮液の更新回数および温度がどのように変わるかを調べた。なお、ヒータは市販の 600W 電熱器であり、13M の硝酸を用いた。その結果を Fig. 5 に示す。ヒータの容量は、スライダックで電圧を変化させることにより調整したが、ヒータを強くするにしたがって更新回数は増えた。ちなみに、電圧を 120V にした時、約 21回/hr の更新回数であった。凝縮液の温度は、電圧 80V 以上にした時、約 114℃ で一定であったが、電圧を 70V 以下にした時は温度が下がった。これらの更新回数および凝縮液の温度は、ヒータの容量および周囲の温度が影響するが、凝縮液の更新回数が 7~8 回/h 以上で

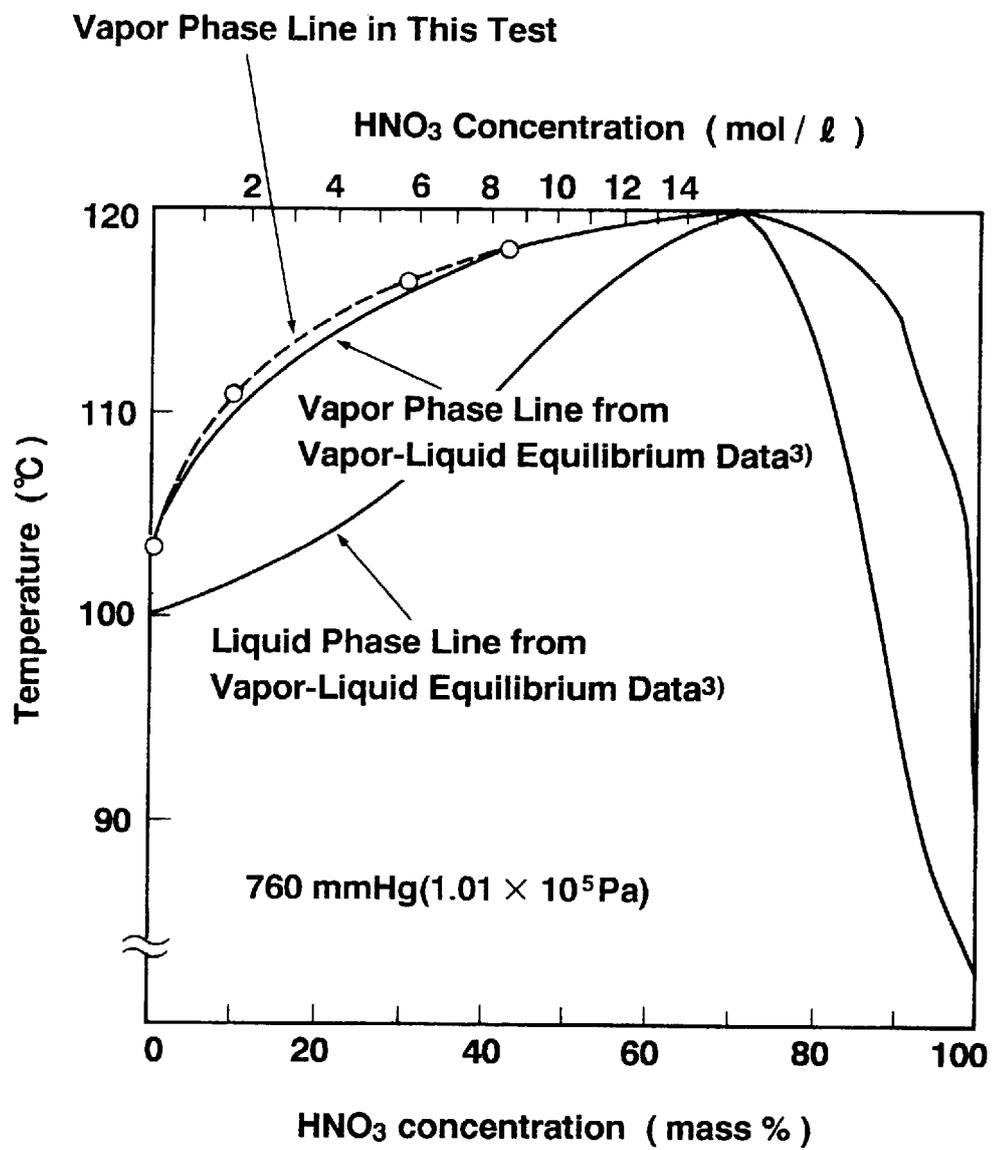


Fig. 3 Concentration of HNO₃ condensed solution.

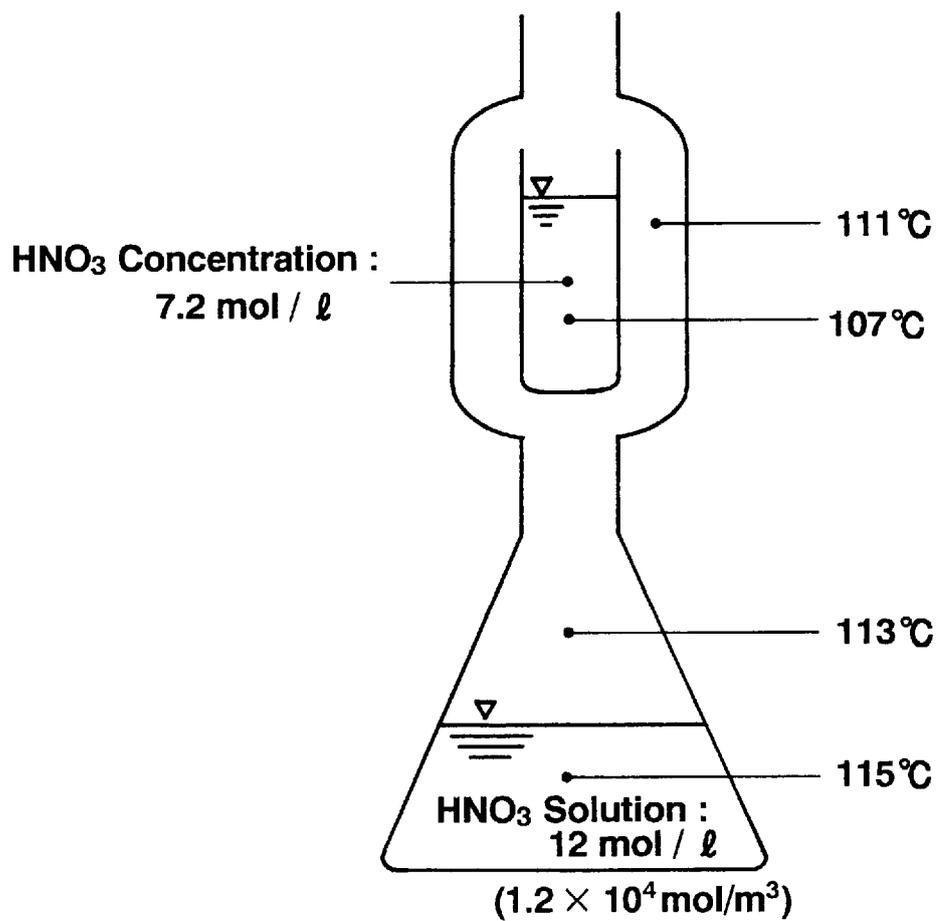


Fig. 4 Temperature of each section in testing apparatus.

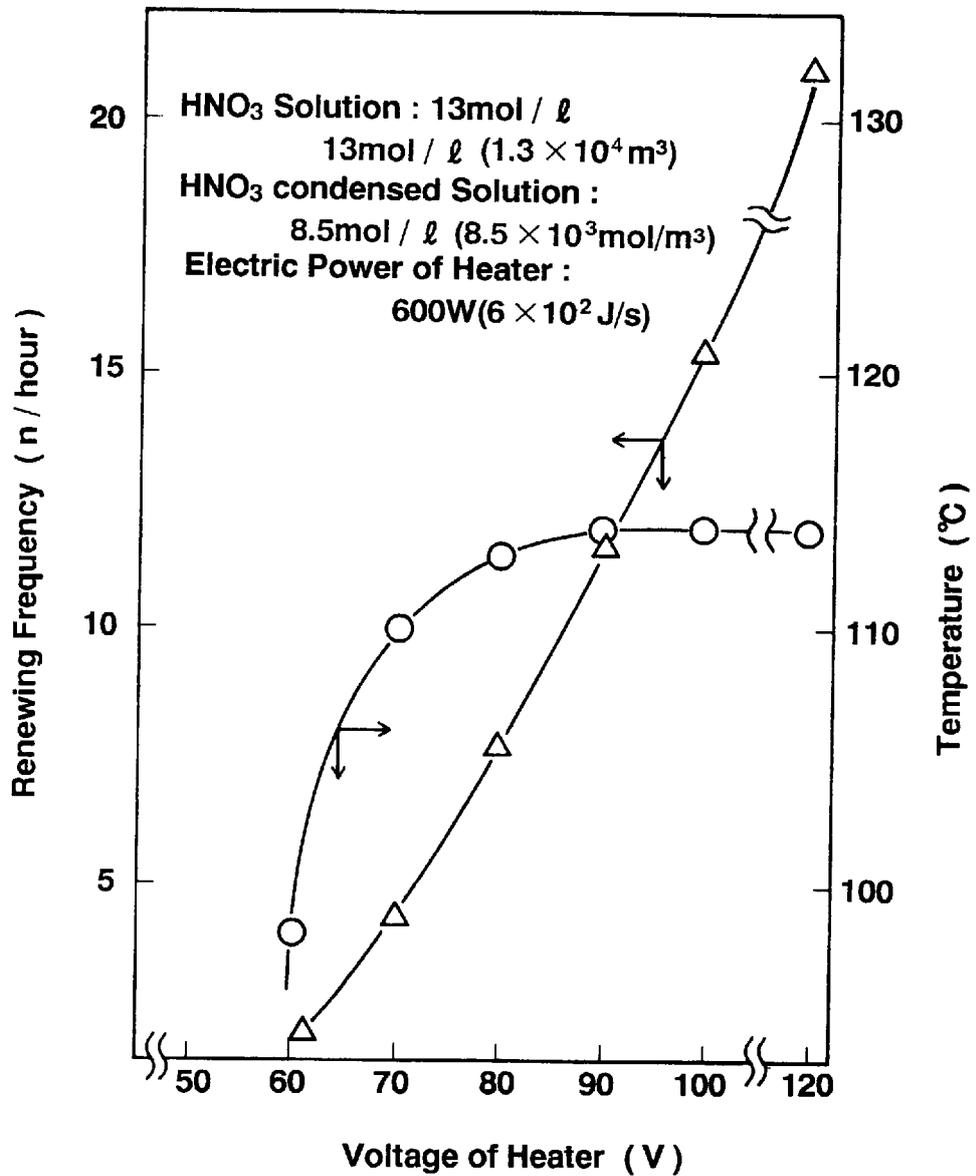


Fig. 5 Relationship between renewing frequency of HNO₃ condensed solution and heater voltage (△) , and temperature of HNO₃ condensed solution and heater voltage (○) .

あれば、凝縮液は沸騰温度を維持するものと思われる。

(4) 凝縮硝酸中の溶出イオン濃度

Tiが硝酸凝縮部において液相部よりも腐食速度が高くなる理由は、凝縮部においてはTiの腐食溶出に伴うTiイオンが蓄積しないために腐食速度が大きくなるものと考えられる。すなわち、腐食に伴う液中Tiイオン濃度が腐食速度を左右する。液相部硝酸濃度13M、試験時間240hの時に液相部および凝縮部より液をサンプリングし、各種試験片における液中イオン濃度を分析した。この時はヒータ400Wで電圧100Vであり、使用したすべての試験片（凝縮部、気相部試験片を含む）の液量と表面積の比（以下、比液量と呼ぶ）は、7ml/cm²である。その結果をTable.2に示す。SUS304Lの場合、Fe, Cr, Niイオンの凝縮部の濃度は液相部に比べ、3.6/10000～5.5/10000であり十分低かった。また、Tiの場合、Tiイオンの凝縮部の濃度は液相部に比べ約1/100で

Table.2 Dissolved ion concentration from corrosion in HNO₃ condensed solution and HNO₃ solution.

HNO₃ Solution : 13 mol/ℓ (1.3 × 10⁴ mol/m³)
Testing Time : 240 hours (8.64 × 10⁵ s)

Material	Solution	Concentration of Ion Species (ppm)			
		Fe	Cr	Ni	Ti
304L stainless steel	HNO ₃ Sol.	7000	1920	1100	—
	HNO ₃ Condensed sol.	2.6	0.7	0.6	—
Ti	HNO ₃ Sol.	—	—	—	20.0
	HNO ₃ Condensed sol.	—	—	—	0.21

あったがTi イオンの溶解度が低いために液相部でのTi イオン濃度が低い結果になったものと思われる。いずれにしても、腐食に伴う凝縮液中のTi イオン濃度は、凝縮液の更新によって十分小さくなっており、本試験器は十分に機能しているものと考えられる。

3.3.2 腐食速度に及ぼす硝酸中の共存イオン濃度の影響

(1) 凝縮部、エントレーション部および液相部における腐食

硝酸濃度 11.5M (凝縮液硝酸濃度は気液平衡曲線より約 6.2M)、比液量 7ml/cm², 400W ヒータ (100V) にて 240 時間の腐食試験を行った時の SUS304L および Ti の結果を Fig. 6 に示す。SUS304L の腐食速度は、液相部>エントレーション部>気相部>凝縮部であり、液相部において腐食速度が最も大きくなった理由は腐食に伴って、液相部に Fe³⁺ や Cr⁶⁺ などの酸化性イオンが蓄積した為と思われる。エントレーション部は、このような酸化性イオンを含む溶液が同伴飛沫となって試験片にかかる為に、液相部に次いで腐食速度が大きくなったものと思われる。Ti の腐食速度は、SUS304L と全く逆の傾向であり、凝縮部>気相部>エントレーション部>液相部の順で腐食速度が大となった。これは、腐食による溶出 Ti が、SUS304L の場合とは異なり、イオンインヒビターとして作用するためである。特に、液相部では、腐食速度が 0.01mm/y 以下で完全耐食性を示した。腐食形態は、Fig. 7 に示す様に、SUS304L においては粒界腐食であり、Ti は全面腐食であった。

(2) 硝酸の更新回数と腐食速度

硝酸濃度は 13M (凝縮液硝酸濃度は気液平衡曲線より約 8.5M) にて、600W ヒータを使用して電圧調整により凝縮液更新回数をかえた時の Ti の腐食試験を行った。凝縮液中の腐食速度の測定結果を Fig. 8 に示す。Ti は、凝縮液更新回数が 7 回/h 以上に腐食速度が若干増加する傾向にはあったが、更新回数の増加によって腐食速度が益々増加するものではなく、約 0.95mm/y 程度で頭打ちとなった。これは Ti イオンの溶出速度が最高に近いものと思われ、拡散律速状態になっているためと考えられる。

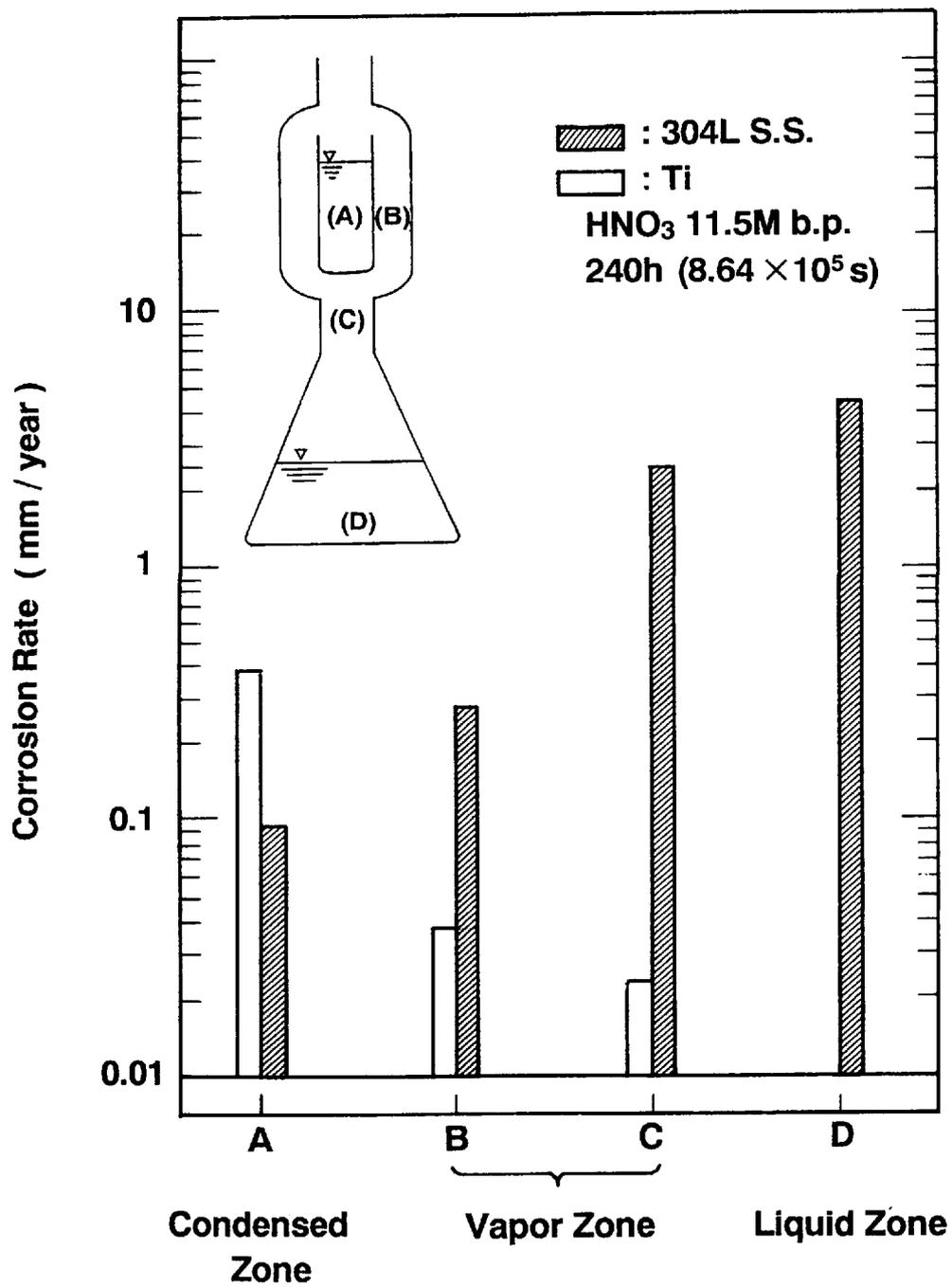
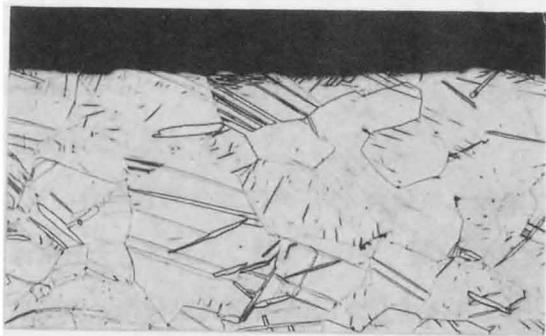


Fig. 6 Results of corrosion test.



(a) 304L stainless steel



(b) Titanium


100 μ m

Fig. 7 Corrosion morphology of 304L stainless steel and titanium in HNO_3 solution.

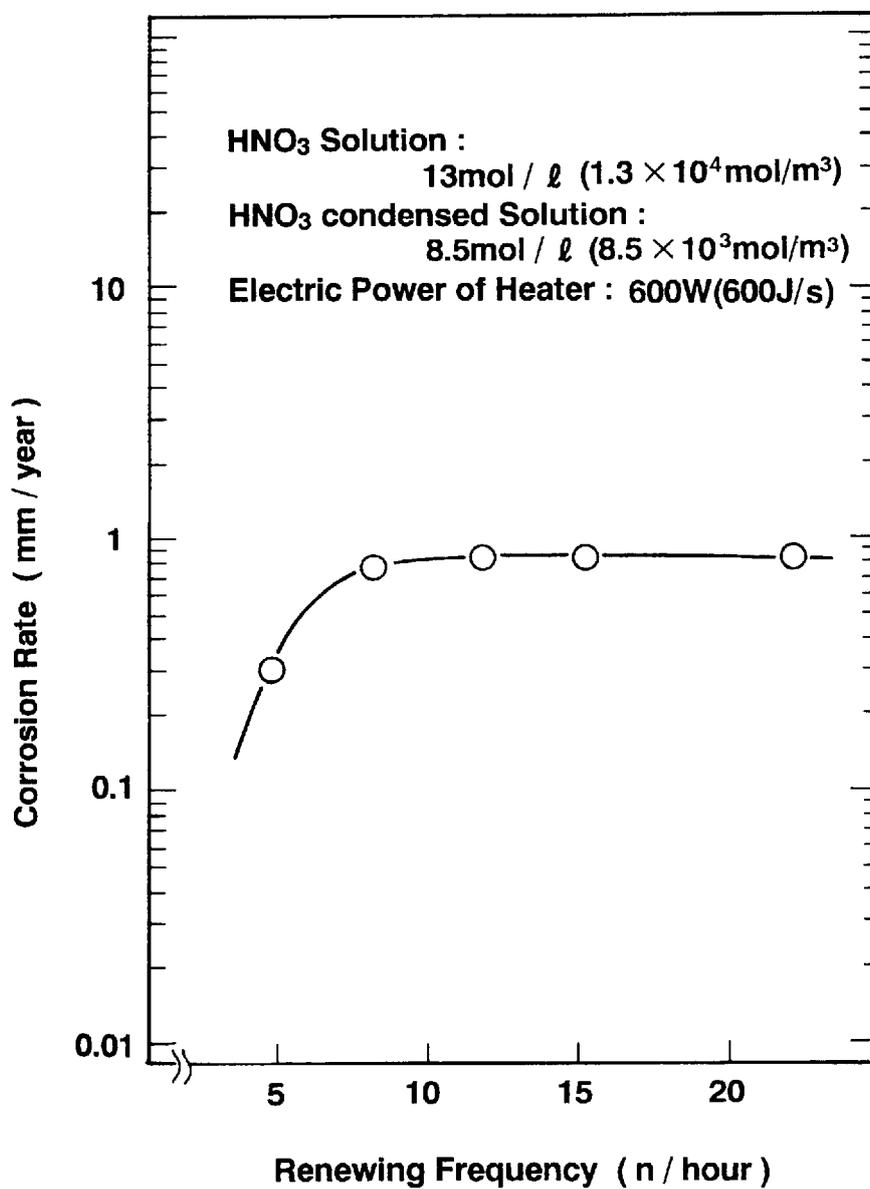


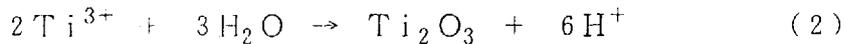
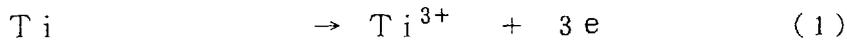
Fig. 8 Relationship between renewing frequency of HNO₃ condensed solution and corrosion rate of titanium.

3.3.3 純硝酸中におけるチタンの腐食メカニズムと

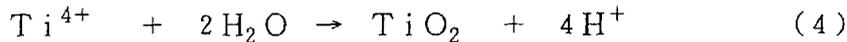
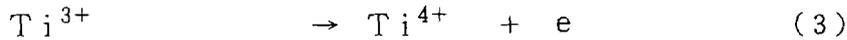
その改善に果たすタンタルの役割

一般にTiの耐食性が優れている理由は、その不動態皮膜が安定なことによる。しかしながら、上記のように純硝酸中においては最高0.95mm/yの腐食速度になった。これは、純硝酸中では酸化性がやや弱く表面に安定な不動態皮膜が形成しがたいことによる。Tiの酸化反応は下記の式による。

環境の酸化性が弱い時



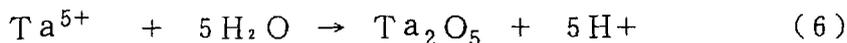
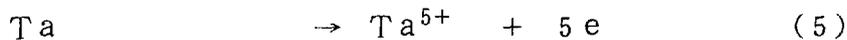
環境の酸化性が強い時



すなわち、佐藤ら⁵⁾によれば、酸化性の強い溶液中では、Tiの不動態皮膜は結合水を有したTiO₂が生成し、このTiO₂は熱力学的に安定で、皮膜は薄くても十分に内部を保護する。一方、酸化性が弱い環境では、Ti表面の不動態皮膜は、Ti₂O₃あるいはTi₂O₃とTiOの混合物などの低級酸化物であり、これらはTiO₂に比べて熱力学的に不安定で耐食性に劣るとしている。

一方、Taを5%前後含有させたTi-5Ta合金は、前章において述べたように純硝酸中でも優れた耐食性を示した。これについて、純硝酸中での腐食試験後のTi合金の表面近傍の深さ方向の元素分布状態をAESにより分析した。その結果をFig. 9に示す。

この図より明らかなように、表面近傍にTaが濃縮していることがわかる。また同時にOの濃縮もみられることから、このTaが、(5)および(6)式に従って酸化物となり、表面に不動態皮膜となって形成しているものと思われる。



Ta₂O₅は、熱力学的にも安定であることから、純硝酸中においても優れた耐食性を示すものと思われる。また、Ta₂O₅は、Taのとりうる酸化数からは最高酸化状態であるため、純硝酸中に、さらに酸化性の物質が共存しても安定な不動態皮膜を形成し優れ

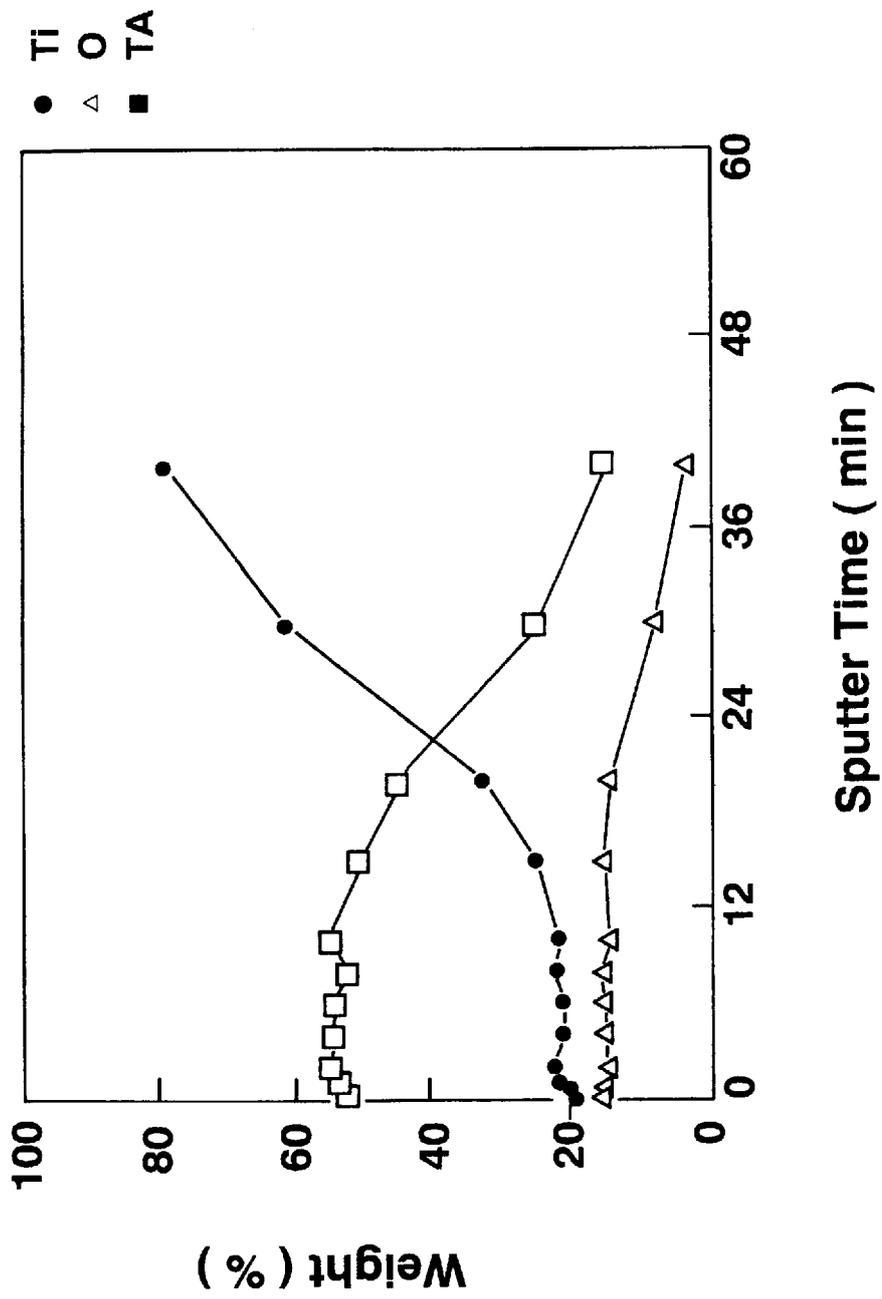


Fig. 9 Surface analysis of Ti-5Ta after corrosion test with AES.

た耐食性を示すものと思われる。

3.4 本章のまとめ

- (1) ソックスレー抽出器を改良した腐食試験器で、硝酸凝縮部の腐食評価が簡便に行えるようになった。試験液の蒸発速度を変化させることにより、凝縮液の更新回数を変化させてチタン材の腐食速度を調べたところ、一定の値で飽和していることから、腐食に伴う凝縮液中のチタンイオン濃度は凝縮液の更新により十分低くなっており、本方法は、凝縮部の模擬腐食試験の方法として妥当であると考えられる。
- (2) SUS304L は液相部の腐食速度が最も大であり、その腐食形態が粒界腐食であるのに対し、Ti は凝縮部の腐食速度が最も大であり、その腐食形態は全面腐食であった。
- (3) 凝縮液の更新回数を多くし、凝縮液中チタンイオン濃度をできる限り低くした時、硝酸濃度 13M（凝縮液硝酸濃度約 8.5M）では、Ti の腐食速度は約 0.95mm/y であった。
- (4) 純硝酸中にて Ti の腐食速度が大きいこと、および Ta を含有した Ti-5Ta 合金が純硝酸中でも耐食性が優れることを表面近傍に Ta が濃縮することから考察した。

参 考 文 献

- 1) T.Furuya, J.Kawafuku, H.Satoh, K.Shimogori, A.Aoshima and S.Takeda ;
ISIJ International 31 (1991) p.189
- 2) 佐藤廣士；ケミカルエンジニアリング（1984,2） p.31
- 3) A.Takamura et al. ; The Science Technology and Application of Titanium,
Pergamon Press Oxford & New York (1970)
- 4) 平田実穂訳；気液平衡データブック、講談社（1974）
- 5) 佐藤廣士、上窪文生、下郡一利、福塚敏夫；防食技術 31（1982） 769

第4章 金属材料の応力腐食割れに及ぼす ガンマ線照射の影響^{1), 2), 3), 4)}

4.1 緒言

腐食反応に及ぼす放射線の影響に関する広範かつ組織的な研究は原子力工業が発展する1940年代に始まったが、得られている結果にまとまった法則、理論を適用できる程十分な解明がなく定説がないのが現状である。例えば、放射線が腐食反応を促進するという報告がある一方、放射線は必ずしも腐食反応を誘起強力な因子ではなく、腐食反応には影響を与えないばかりか、逆に、ある場合によっては腐食を抑制することすらありうるという報告も見られる^{5)~8)}。

最近の原子力工業で、金属材料の腐食に及ぼす照射の影響に関して最もよく検討されているのは腐食生成物（クラッド）の問題である。すなわち、原子炉の一次冷却系において水中での腐食生成物は炉心で放射化されて炉心外へ放出され、系全体の放射能レベルを上昇させる結果になるため、クラッドの発生に関する工学的研究は最近盛んに検討されている^{9), 10)}。しかしながら、その解明のベースになる放射線による金属腐食への影響に関して整理されてはいない。また、HLWの処分を想定した長期間放射線照射によるキャニスター材料の腐食に関するまとまった検討は皆無である。

HLWの処分に対しては、ガラス固化体、キャニスター、オーバーパックおよび埋め戻しなどのマルチバリアーシステムによって全体の安全性が検討されているが、その中でもキャニスター自身の耐食性は重要な位置を占める。したがって、キャニスター材料の放射線の長期曝露下（特に、水分共存下）での耐食性については是非明確にしておく必要がある。

ステンレス鋼は金属表面に形成する不動態皮膜によってすぐれた耐食性を示す。すなわち、クロム酸化物を主組成とする薄い酸化皮膜が金属上に生成し、酸素原子あるいはイオンが吸着してその皮膜の下あるいは孔内で濃縮する。そして、安定な皮膜と吸着した酸素あるいは他の酸化剤との結合により、ステンレス鋼は酸化性媒体中でアノード反応が抑制されてすぐれた耐食性を示すのである。したがって、放射線照射によって直接

あるいは間接的にこの酸化皮膜が破壊される時、腐食量が増加すると考えられる。

A.V.Byalobzheskii⁶⁾の紹介によれば Fig. 1 に示すように、11Th18N9T ステンレス鋼の腐食は γ 線照射によって加速されることを示している。

しかしながら、他方、放射線照射によってステンレス鋼表面の酸化皮膜が強化され、逆に腐食減量しないという例も多く報告されている。W.N.Rankin⁸⁾によれば低炭素鋼では、放射線照射によって表面のペネトレーションが促進されて腐食速度が増大する傾向があるが、SUS304L ステンレス鋼では、酸化性の放射線分解生成物のため酸化皮膜が強化され、放射線を照射しない場合に比べて腐食速度が減少したという。また、同じ A.V.Byalobzheskii⁶⁾によれば 18-8 ステンレス鋼の腐食電流の測定によって腐食速度を調べたところ、 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 中において、室温の時、線量率 $1.5 \times 10^{15} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{sec}$ の ^{60}Co により γ 線照射した場合の腐食電流は 10^{-17} A/cm^2 であったが、照射しない場合のそれは 10^{-15} A/cm^2 で照射した時の方が照射しない場合と比較して二桁低かったという。また、3%NaCl 溶液中における 1 Kh13 鋼の腐食に及ぼす γ 線照射 (線量

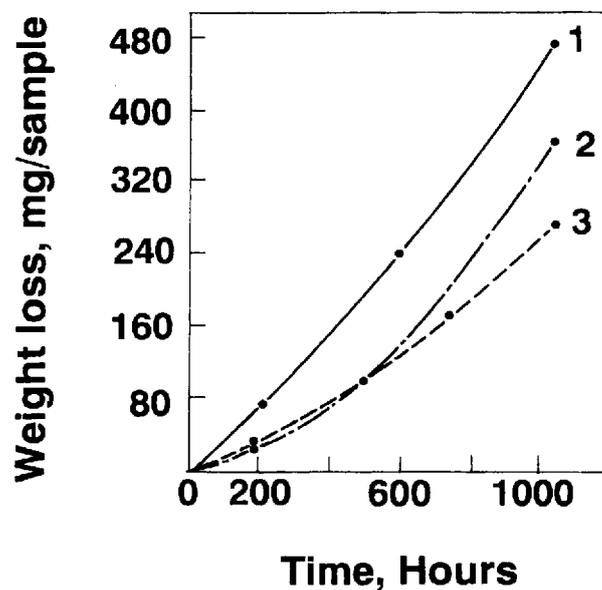


Fig. 1 Effect of γ -radiation on the corrosion of steel 1 Kh18N 9 T in 1.0N HCl at 25°C :
1 - under irradiation : 2 - without radiation : 3 - in the presence of atmosphere radiolysis products.

率 $4 \times 10^{15} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{sec}$)の検討においても、不動態皮膜の強化が確認されたという。

最近、N.Fujita¹¹⁾らは、応力腐食割れに及ぼす γ 線の影響についての検討結果を報告している。実験はCERT (Contant Extension Rate Test) 法で、 γ 線の照射下と非照射下で定歪み速度をSUS304試験片に与えて割れに至るまでの時間の測定により両者の比較を行なっている。実験の概念図をFig. 2に示す。得られた結果をTable. 1, Table. 2およびFig. 3, Fig. 4に示す。なお、照射線量率は $4.5 \times 10^4 \text{ R/hr}$ である。それによると、液中の溶存酸素の存在量によって結果が異なっている。すなわち、溶存酸素が20ppb以下においては、 γ 線照射によって腐食が抑制されるが、溶存酸素が8ppmにおいては逆に γ 線照射によって腐食が促進され、非照射に比較して割れ歪み値が低くなっている。この理由として次のことを考えている。低酸素濃度下では γ 線照射下の方が非照射下の場合よりも金属上に安定な酸化皮膜を生成する。一方、高酸素濃度下で、かつ γ 線照射下では、 O_2 、 HO_2 などのアニオンを生成しやすく、これらのアニオンが酸化皮膜を形成する金属カチオンと反応し、加水分解を経て金属水酸化物となって酸化皮膜を破壊すると共にその周囲のpHの低下をもたらし、最終的に金属溶解に至らしめるという。

以上紹介した如く、放射線が金属の腐食にどのような影響を与えるかについて現象論的には腐食環境に対応した解明がなされている。しかし、これらのデータは短期間かつ低線量で得られたことに注意すべきである。キャニスター材料は、中間貯蔵では数十年、最終処分時では ~ 1000 年のオーダーで放射線照射下にあり、また、線量も最初の100年間約 10^{11} rad の量を受ける¹²⁾といわれており、このような長期間の照射線量下でのキャニスター材料の性能評価が課題である。

高レベル廃液ガラス固化体には、多量の核分裂生成物が含まれており、その容器(キャニスタ)および再封入容器(オーバーパック)は、ガンマ線にさらされる。たとえば、DCHAIN code¹³⁾で計算した放射性物質の含有量に基づき、キャニスタが受けるガンマ線吸収線量率を計算すると $5.6 \times 10^5 \text{ rad/h}$ (計算方法を付録に記す)¹⁾になる。

キャニスタ材料としては、SUS304をはじめとするオーステナイト系のステンレス鋼が、オーバーパック材料としてはインコネル600などのニッケルベース合金などが、それぞれ有望視されている¹⁴⁾。これらの金属材料は、工業界で広く利用され、通常の大

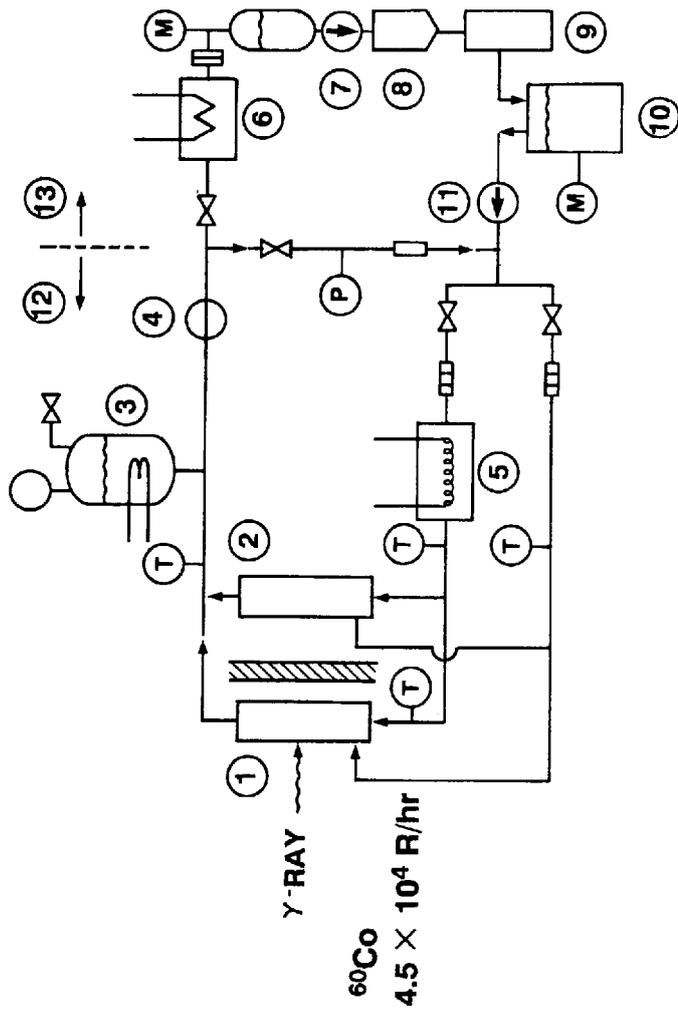


Fig. 2 Circulation loop of high temperature water for SSRT with and without exposure to $\text{Co } \gamma$ -rays: 1 - test channel with γ -rays; 2 - test channel without γ -rays; 3 - pressurizer, 4 - circulation pump; 5 - preheater, 6 - cooler, 7 - pump; 8 - ion exchanger, 9 - deaerator, 10 - water reservoir, 11 - plunger pump; 12 - high pressure loop; and 13 - cleanup loop.

Table 1 SSR^T results obtained on type 304 stainless steel.
($D_o \leq 20$ ppb)

Extension Rate (mm/minute)	Gamma-Rays	Leaching Time (days)	Time to Fracture (hours)	Elongation to Fracture (mm)	Fracture Strain (%)	Maximum Stress (kg/mm ²)
5×10^{-4}	No Exposure	0	203	6.09	30.4	38.5
	Exposure	0	221	6.63	33.2	39.0
1×10^{-3}	No Exposure	0	109	6.54	32.7	39.9
	Exposure	0	110	6.60	33.0	39.2
Sensitized 5×10^{-3}	No Exposure	0	22.3	6.69	33.4	38.9
	Exposure	0	23.5	7.05	35.2	38.7
1×10^{-3}	No Exposure	5	112	6.72	33.6	39.4
	Exposure	5	120	7.20	36.0	39.8
1×10^{-3}	No Exposure	10	112	6.72	33.6	40.4
	Exposure	10	116	6.96	34.8	38.4

Note: Tested in highly purified water ($T = 250$ C, $P = 5 \times 10^7$ Pa, $D_o \leq 20$ ppb).

Table 2 SSRT results obtained on type 304 stainless steel.
($D_o = 8$ ppm)

Extension Rate (mm/minute)	Gamma-Rays	Leading Time (days)	Time to Fracture (hours)	Elongation to Fracture (mm)	Fracture Strain (%)	Maximum Stress (kg/mm ²)
5×10^{-4}	No Exposure	0	56	1.68	8.4	22.5
	Exposure	0	42	1.26	6.3	17.1
1×10^{-3}	No Exposure	0	55	3.30	16.5	30.6
	Exposure	0	36	2.16	10.8	22.3
Sensitized 5×10^{-3}	No Exposure	0	12	3.60	18.0	29.1
	Exposure	0	9	2.70	13.5	26.4
1×10^{-3}	No Exposure	5	112	6.72	33.6	39.7
	Exposure	5	119	7.14	35.7	39.0
1×10^{-3}	No Exposure	10	114	6.86	33.6	42.6
	Exposure	10	129	7.74	38.7	40.2

Note: Tested in highly purified water ($T = 250$ C, $P = 5 \times 10^7$ Pa, $DO = 8$ ppm).

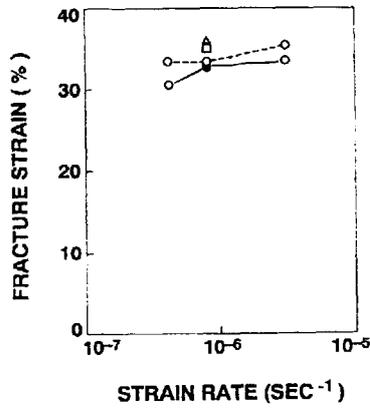


Fig. 3 Relation between fracture strain (ϵ_f) and strain rate ($\dot{\epsilon}$). Test was carried out on sensitized type 304 stainless steel in highly purified water under $DO \leq 20$ ppb and $T = 250$ C. Preoxidation period (\circ : 0 days, \triangle : 5 days, \square : 10 days). With exposure to $Co \gamma$ -rays: open. Without exposure to $Co \gamma$ -rays: closed.

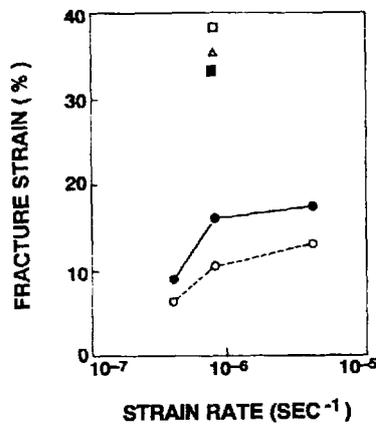


Fig. 4 Relation between fracture strain (ϵ_f) and strain rate ($\dot{\epsilon}$). Test was carried out on sensitized type 304 stainless steel in highly purified water under $DO = 8$ ppm and $T = 250$ C. Preoxidation period (\circ : 0 days, \triangle : 5 days, \square : 10 days). With exposure to $Co \gamma$ -rays: open. Without exposure to $Co \gamma$ -rays: closed.

気環境下あるいは水溶液中においてはすぐれた耐食性を示すものであるが、ガンマ線照射放射環境下での耐食性については、一般工業界の材料選定で活用されている法則および理論を適用できるほどの十分な情報がない。特に、ガンマ線照射下における応力腐食割れの研究例は少ない。

本章では、以上の事情に鑑み、キャニスタおよびオーバーパック用の金属材料として有望視されているものについて、応力腐食割れにおよぼすガンマ線照射の影響に関する研究をおこなった。その結果を報告する。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材料および熱処理条件

供試材料は(1) SUS304, (2) SUS304L, (3) SUS304EL, (4) SUS309S, (5) Incoloy825, (6) Inconel600, (7) Inconel625 および(8) SMA50の8種類であり、その化学組成をTable. 3に示す。また、熔融ガラスの充填および充填後蓋を取り付けるための溶接によってキャニスタは熱影響を受けるが、これを模擬した金属材料の鋭敏化のための熱処理を行った。これも併せてその条件をTable. 3に示す。

なお、試験片への応力付加方法として定ひずみ法を採用した。すなわち、Fig. 5に示すように、供試材を長手方向が圧延方向になるようにして試験片2枚合わせてU字型に加工した。これをダブルUバンド試験片と称する。2枚合わせた理由は、隙間形成による腐食促進である。さらに、切り欠きによる応力腐食割れの促進をおこなうために、頂部にVノッチを入れた試験片についても実施した。これも併せてFig. 5に示す。

4.2.2 ガンマ線照射

(1) ガンマ線源

ガンマ線源は、日本原子力研究所原子炉化学部のCo-60(平均放射線量は14KCi)を使用した。放射線源から試験片までの距離は、約350mmであり、その場所における照射線量率は、試験期間中約 1.1×10^5 R/hである。

Table 3 Chemical composition and heat treatment of test materials.

Alloy	Element %										Heat Treatment
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Others	
Type 304 SS	0.075	0.52	0.95	0.010	0.024	9.2	18.22	—	—	—	700°C × 100 min → Air Cooling → 500°C × 24 hr → Air Cooling
Type 304L SS	0.035	0.46	0.96	0.032	0.004	8.52	18.11	—	—	—	
Type 304EL SS	0.015	0.59	1.50	0.034	0.003	10.20	18.16	—	—	—	
Type 309S SS	0.14	0.56	1.53	0.023	<0.005	14.30	23.76	—	—	—	1050°C × 30 min → Water Cooling → 700°C × 100 min → Air Cooling → 500°C × 24 hr → Air Cooling
Incoloy 825	0.003	0.34	0.68	0.020	0.002	40.66	22.41	3.00	0.20	{ Cu : 2.0 Ti : 0.8	
Inconel 600	0.050	0.33	0.50	0.004	0.001	bal.	15.37	—	0.16	{ Fe : 6-10 Cu : 0.5 max.	1100°C × 30 min → Water Cooling → 700°C × 100 min → Air Cooling → 500°C × 24 hr → Air Cooling
Inconel 625	0.05	0.25	0.25	0.007	0.008	61.0	21.5	9.00	0.20	{ Nb : 3.65 Ti : 0.2	
SMA 50	0.13	0.27	1.02	0.018	0.009	—	0.48	—	—	Cu : 0.31	700°C × 100 min → Air Cooling → 500°C × 24 hr → Air Cooling

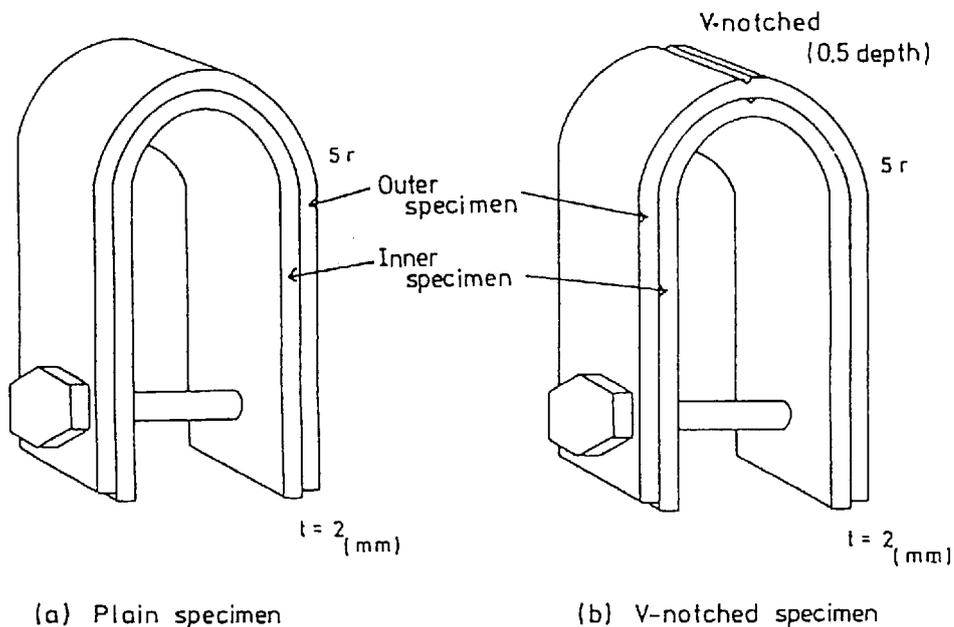


Fig. 5 Schematic diagram of double U-bend type specimen.

(2) 照射方法

第一次試験では、数多くの試験片を入れることができるアルミニウム製水槽を容器として用いた。これを Fig. 6 に示す。使用した水はイオン交換水であり、投げ込みパイプヒータにより沸騰状態にした。なおこの水槽の寸法は、 $310^l \times 150^w \times 400^h$ mm であり、その中に入れた水量は約 15 l であるが、水槽から若干漏出する水の減少を補なうため、外部から約 2 l/d のイオン交換水を自動的に補給できる構造にした。

第二次試験として、第一次試験の結果をふまえて、鋼種を SUS304 に限定した試験をおこなった。第一次試験でのイオン交換水を補給する方法においては、補給水から試験水槽中へ、応力腐食割れの誘因となる溶存酸素などの混入が考えられた。そのため、試験容器として、パイレックスガラス製のフラスコ (1 l) とコンデンサを使用して、蒸気がほとんど還流されるようにし、補給水無しとした。Fig. 7 にその概略を示す。

また、比較試験として、ガンマ線照射下での試験と同時に、非照射下においても同様の試験を行った。なお、第一次試験のアルミニウム製水槽 (板厚 5 mm) は Co-60 から

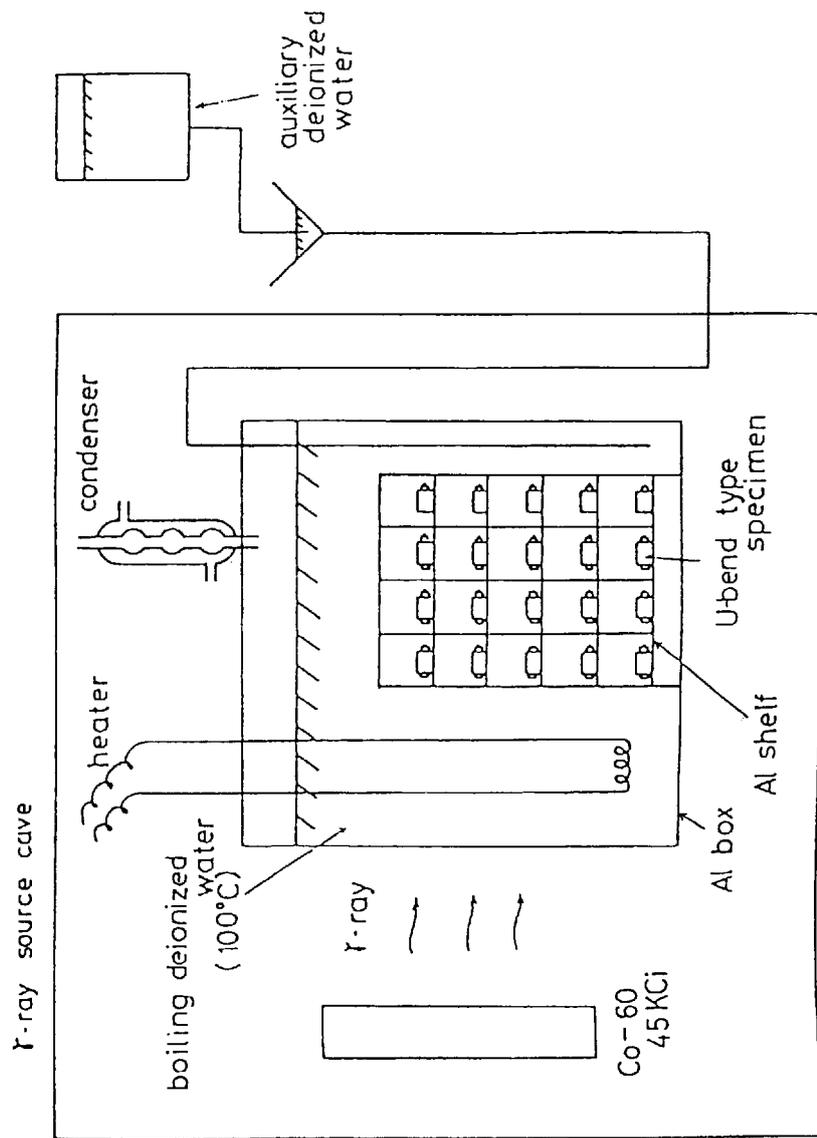
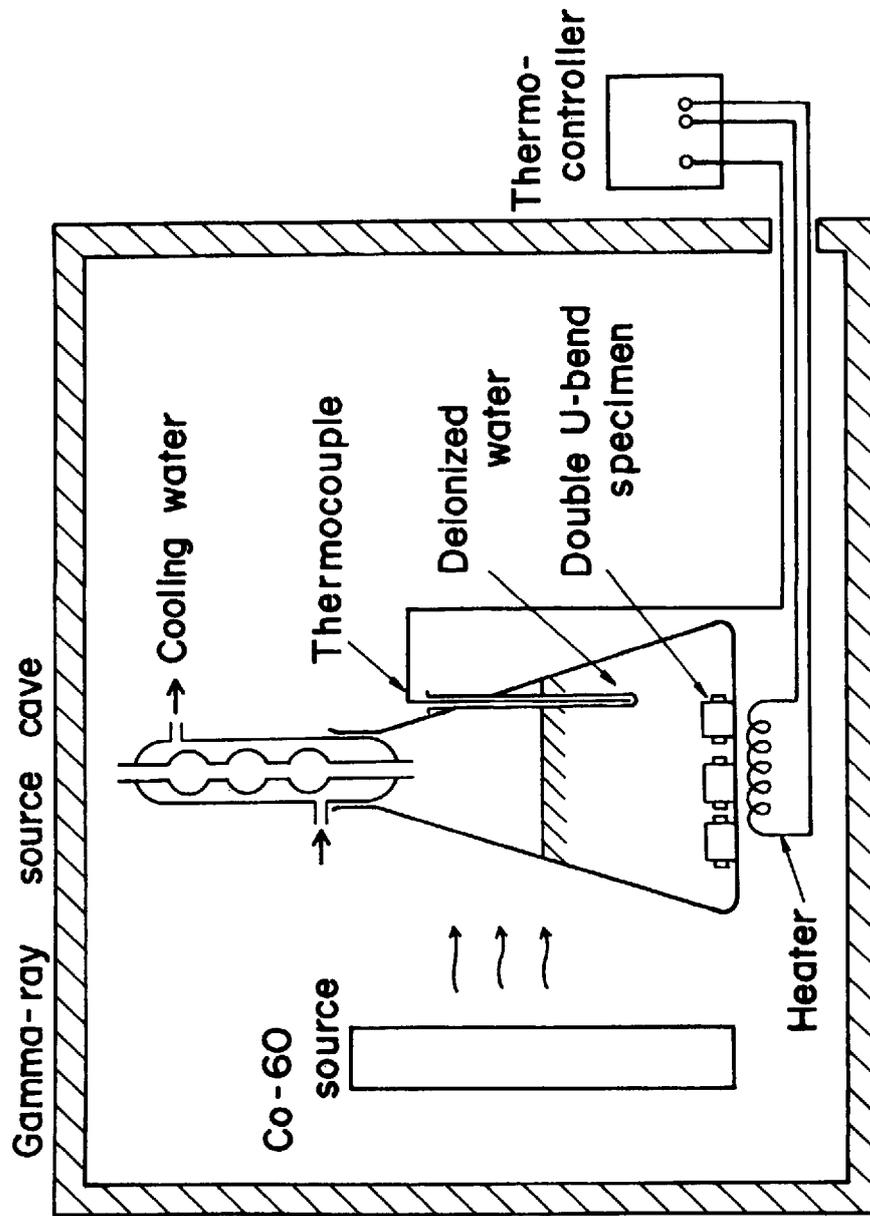


Fig. 6 Schematic diagram of γ -ray irradiation (Series I).



Apparatus of SCC test

Fig. 7 Apparatus of SCC test (Series II)

のガンマ線を約5%吸収し、第二次試験でのパイレックスガラスもわずかのガンマ線を吸収するが、少量であるので無視し、試験片への照射線量率はすべて 1.1×10^5 R/hとみなした。

また、応力腐食割れに及ぼす因子のなかで、液中の塩化物イオンは、もっとも大きな影響を与える因子の一つであることから、液中の塩化物イオン濃度をJIS K1010の吸光光度法により測定した。

4.2.3 電気化学的測定

ガンマ線照射に伴う環境の変化、すなわち水質変化を調べるために、腐食電位の経時変化および分極曲線をガンマ線照射下および非照射下で測定を行った。ガンマ線照射下での測定に際しては、参照電極へのガンマ線の影響を出来る限り少なくするために、5 cm厚さの鉛ブロックにより電極の周りを防護した。その概略をFig. 8に示す。

さらに、ガンマ線によって受けた環境の変化を模擬して、ガンマ線非照射下でダブルUバンド試験片に外部電源を使用して電位を付加した試験を行い、応力腐食割れに及ぼす印加電位の影響を調べた。

4.2.4 物性測定

(1) 応力腐食割れ感受性の評価

各供試材の応力腐食割れの感受性の評価は、試験後、試験片の目視観察および試験片長手方向切断面の光学顕微鏡観察により、割れの有無、割れ深さおよび割れ数を測定することによっておこなった。

(2) 走査電顕による応力腐食割れ破面視察

試験中に生じた応力腐食割れの破面形態を走査電顕により観察し、ガンマ線照射の影響を調べた。

(3) 顕微鏡組織観察およびかたさ測定

ガンマ線照射による各供試材の組織およびかたさの変化を調べるために、ガンマ線照

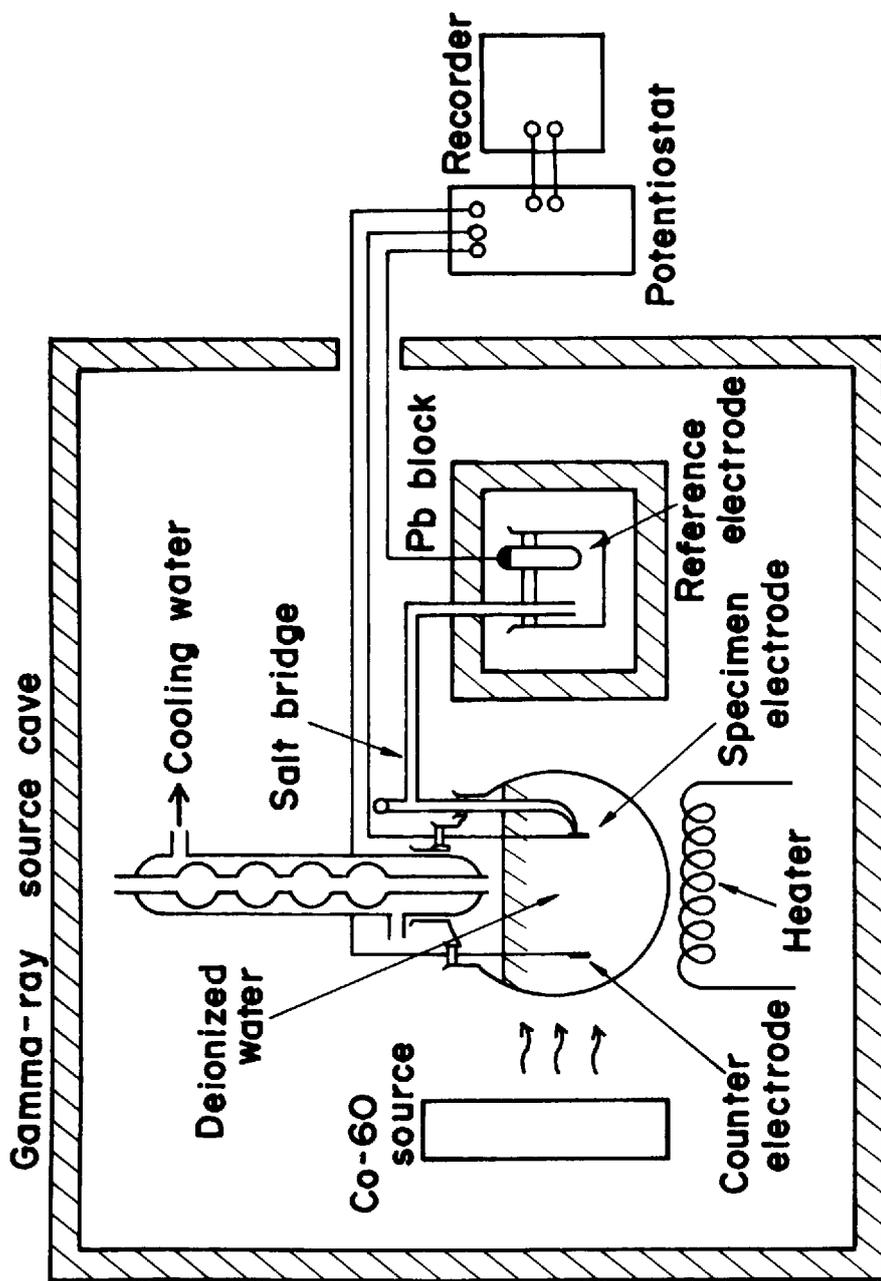


Fig. 8 Apparatus of electrochemical measurement.

射前後の試験片について、顕微鏡組織観察およびビッカース硬度によるかたさ測定をおこなった。

4.3 実験結果

4.3.1 第一次試験

(1) 応力腐食割れ感受性評価

第一次試験の結果をまとめて Table. 4 に示す。ガンマ線照射、非照射の区別なく SUS304, SUS304L および SUS309S に応力腐食割れが生じ、SUS304EL, Incoloy825, Inconel600, Inconel625 および SMA 50 には生じなかった。SUS304 および SUS304L の割れ形態は、Fig. 9 に示すように粒界腐食割れであった。

SUS304 に生じた応力腐食割れは、7日、14日および30日間の浸漬試験では、ダブルUベンドの内側試験片に限り認められた。これは、ダブルUベンド試験片の隙間が応力腐食割れを加速していることを示すものである。60日、90日および180日間の浸漬試験では、VノッチなしのダブルUベンド試験片は、内側試験片に限り応力腐食割れが生じた。いっぽう、ノッチ付きのダブルUベンド試験片は、内側試験片に限らず、外側試験片にも生じた。Vノッチ付きダブルUベンド試験片に生じた応力腐食割れは、内側試験片の場合には、Vノッチ底部から生じる場合、Vノッチの底部およびVノッチ部以外の部分の両方で生じる場合、およびVノッチ部以外の部分に限り生じる場合の3通りがあったが、外側試験片の場合には、必ずVノッチ底部から生じた。これらの応力腐食割れの形態は、すべて典型的な粒界割れであり、14日間以上の浸漬時間では、いずれも厚さ2mmの試験片を貫通した。

SUS304 の7日、14日および30日間の浸漬試験によって生じた応力腐食割れの割れ数を計測した結果を Table. 5 に示す。全体に、ガンマ線を照射しない場合に比べて、ガンマ線を照射した場合のほうが割れ数が多く、ガンマ線照射によって応力腐食割れ感受性が高まる傾向が認められた。

(2) 試験水中の塩化物イオン濃度

第一次試験における試験水中の塩化物イオン濃度を測定した。ガンマ線照射および非

Table.4 SCC test in boiling deionized water (Series I).

Alloy	Time day	Total Dose R	γ-ray Irradiation			Non Irradiation		
			Max. Depth of SCC mm		V-notched	Max. Depth of SCC mm		V-notched
			Plain	V-notched		Plain	V-notched	
Type 304 SS	7	2.0×10^7	1.5/0 ^{1,2} 0.7/0	1.8/0 ^{1,2} 1.8/0	1.3/0 0.6/0	>1.5/0 1.3/0		
	14	4.0×10^7	>2/0 >2/0	>2/0 >2/0	>2/0 >2/0	>1.5/0 >1.5/0		
	30	8.6×10^7	>2/0 >2/0	>2/0 >2/0 ⁴	>2/0 >2/0	>2/0 >2/0		
	60	1.7×10^8	>2/0 >2/0	>2/0 >2/0 ⁴ >1.5	>2/0 >2/0	>2/0 >2/0		
	90	2.6×10^8	>2/0 >2/0	>2/0 >1.5 >2/0	>2/0 >2/0	>1.5/0 >1.5 >1.5/0		
	180	5.2×10^8	>2/0 >2/0	>2/0 >1.5 >2/0 >1.5	>2/0 >2/0	>1.5/0 >1.5 >1.5/0		
Type 304L SS	180	5.2×10^8	>2/0 >2/0	>2/0 >1.5 >2/0 >1.5	>2/0 >2/0	>1.5/0 >1.5 >1.5/0		
Type 304EL SS	180	5.2×10^8	0/0 0/0	0/0 0/0	0/0 0/0	0/0 0/0		
Type 309S SS	180	5.2×10^8	>2/0 >2/0	—	>2/0 0/0	—		
Incoloy 825	180	5.2×10^8	0/0 0/0	0/0 0/0	0/0 0/0	0/0 0/0		
Inconel 600	180	5.2×10^8	0/0 0/0	0/0 0/0	0/0 0/0	0/0 0/0		
Inconel 625	180	5.2×10^8	0/0 0/0 ⁵	0/0 0/0	0/0 0/0 ⁵	0/0 0/0		
SMA 50	180	5.2×10^8	0/0 0/0	—	0/0 0/0	—		

(Dose rate : 1.1×10^5 R/h, Specimen numbers for each test : 2)

¹ : Max. depth of SCC in inner specimen

² : Max. depth of SCC in outer specimen

³ : >2 : Failed from other than V-notched root

⁴ : >1.5 : Failed from V-notched root

⁵ : Pitting corrosion was observed

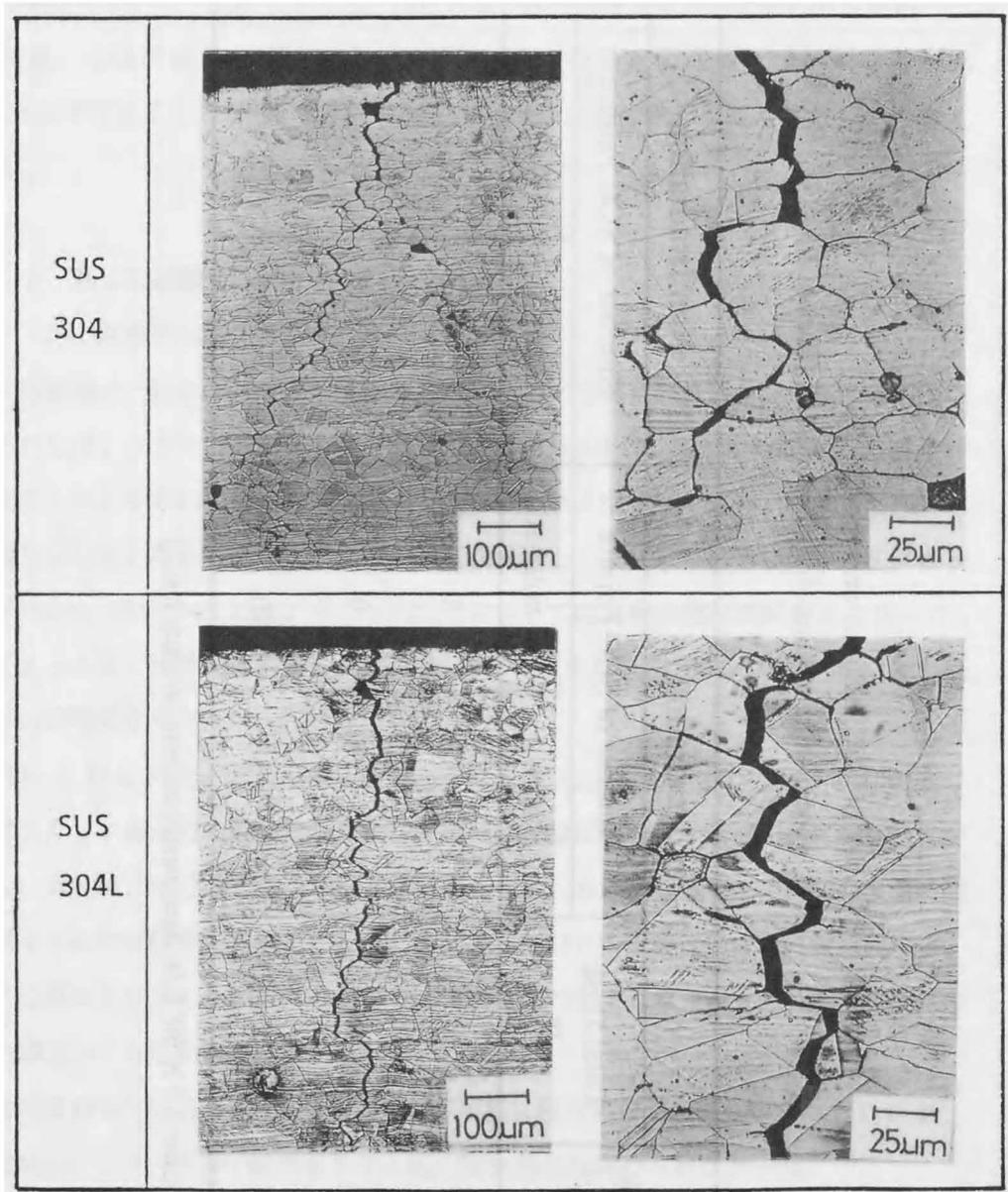


Fig. 9 Cross section observation of stress corrosion cracking of type 304 ss and type 304L ss.
 (• 8.6×10^5 R/h • 7 days)

Table.5 Number of SCC failures on type 304 SS inner specimen in boiling deionized water (Series I) .

Time day	γ -ray Irradiation				Non Irradiation				
	Total Dose R	Number of SCC Failure		Number of SCC Failure					
		Plain	V-notched	Plain	V-notched				
7	2.0×10^7	5	2	5	3	2	1	2	
14	4.0×10^7	9	5	9	4	9	7	1	1
30	8.6×10^7	5	>10	>10	10	4	>10	2	3

(Dose rate: 1.1×10^6 R/h, Specimen numbers for each test:2)

照射下のそれぞれについて、7日、14日、30日、60日および90日間の浸漬試験後の試験水を採取しておこなった結果、0.2~3.8 ppmの塩化物イオンが測定された。なお、これらの期間において、試験水を7日、14日および30日間浸漬試験後にそれぞれ更新したが、通常、比抵抗が $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のイオン交換水中の塩化物イオン濃度は0.1ppm以下であることから、これらの塩化物イオンは補給水から混入したものと考えられる。

4.3.2 第二次試験

(1) 応力腐食割れ感受性評価

第一次試験で一部の鋼種にガンマ線照射によって応力腐食われ感受性が高まる傾向が認められたが、ガンマ線照射をしない場合でも、SUS304は比較的短時間で応力腐食われを起こした。それは、補給水から混入したと思われる塩化物イオン、および溶存酸素が原因していると考えられた。そこで、第二次試験として、水を補給しない方法によって、SUS304、SUS304LおよびSUS304ELLについて応力腐食割れ試験をおこなった。そのVノッチなし試験片の結果をTable.6に示す。また、SUS304について、最大割れ深さの経時変化をFig.10に示す。

Table.6およびFig.10から明らかなように、SUS304において応力腐食割れが生じたのは、ガンマ線照射の場合に限られ、7日間の浸漬試験では0.8~1.1mm深さの割れが発生し、14日間、30日間と浸漬が長くなるとともにわれは深くなり、60日間の浸漬時間では厚さ2mmの試験片を貫通した。また、Vノッチ付きの試験片では、内側試験片は、ノッチ底部およびノッチ部以外の部分で応力腐食割れが生じるとともに、外側試験片のノッチ底部からも応力腐食割れが生じた。

C含有量の少ないSUS304Lでもガンマ線照射に限り応力腐食割れが認められたが、SUS304ELCでは、ガンマ線照射しても応力腐食割れは認められなかった。

(2) 試験水中の塩化物イオン濃度

第二次試験における試験水中の塩化物イオン濃度を測定した結果、ガンマ線照射および非照射下の塩化物イオン濃度は両者ともに、0.7ppm以下であった。

Table. 6 Result of SCC test (Series II) .

Steel	Time (days)	Gamma-ray irradiation		No irradiation
		Dose rate		
		1.1×10^5 R/h	8.6×10^5 R/h	
Type 304 ss	7	●	●	○
	14	●	●	○
	30	●	●	○
	60	●	●	○
	180	●	●	○
Type 304Lss	7	—	●	○
	14	—	●	○
	30	—	●	○
	60	—	●	○
	180	●	●	○
Type 304ELC ss	7	○	○	○
	14	○	○	○
	30	○	○	○
	60	○	○	○
	180	○	○	○

● : SCC

○ : Non-SCC

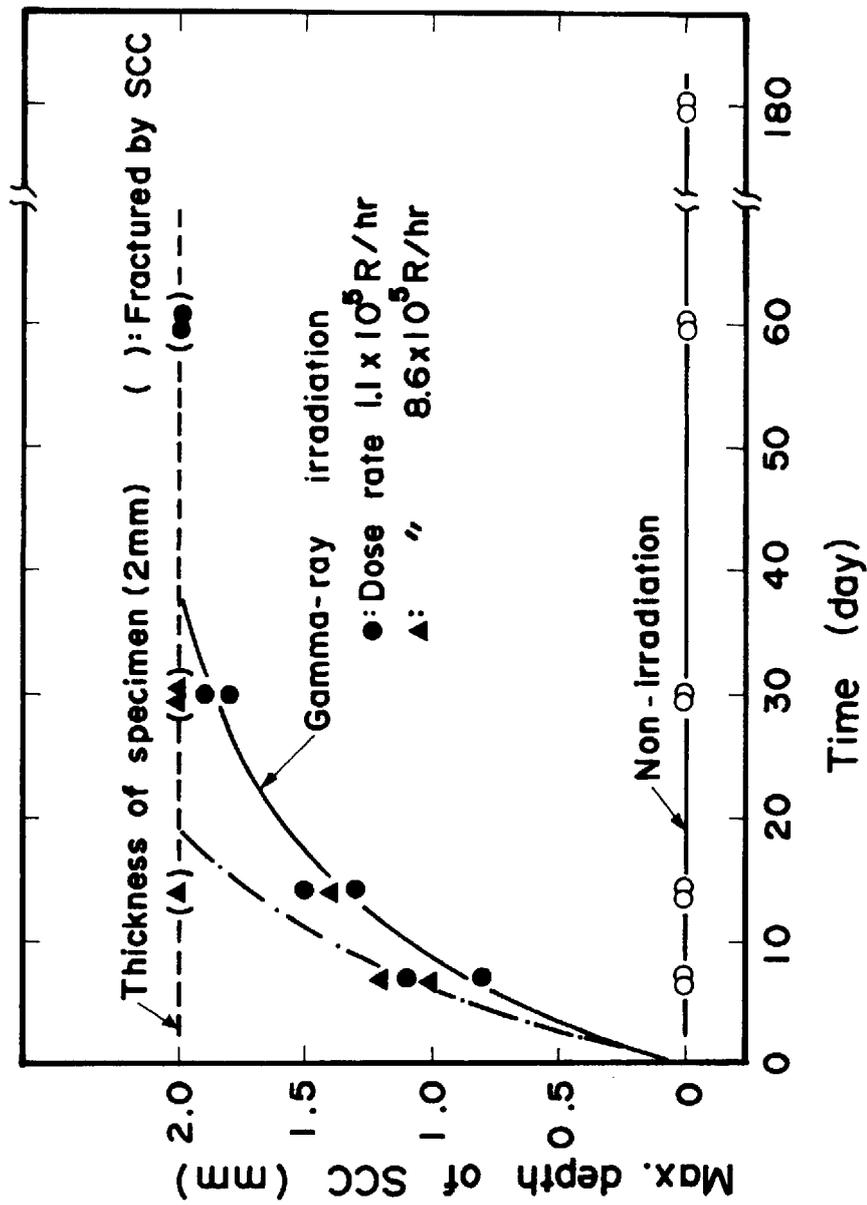


Fig.10 Effect of dose rate on SCC of type 304 ss (Series II) .

(3) 組織観察、破面観察およびかたさ測定

SUS304 について、ガンマ線照射下および非照射下でのそれぞれの場合の応力腐食割れ試験後の光学顕微鏡組織写真を Fig.11 に示す。これから明らかなように、ガンマ線照射下と非照射下において、それらの組織に差異は認められなかった。それぞれ場合の応力腐食割れ破面を走査電顕で観察したが差異は認められなかった。さらに、各供試鋼試験片についてかたさを測定した結果、ガンマ線照射と非照射下の場合とでは、それらのかたさにもほとんど差異がなく (Table.7)、いずれも通常のバラツキの範囲内であった。

4.4 考 察

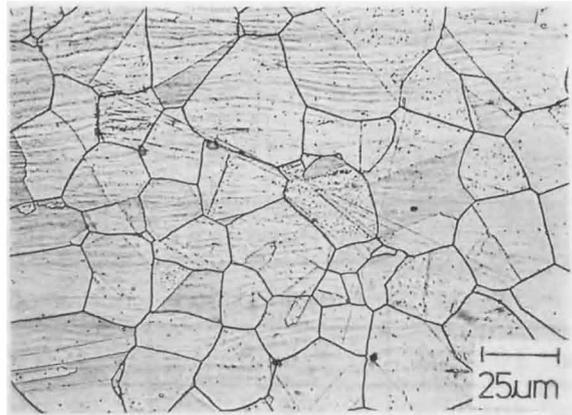
4.4.1 ガンマ線照射の影響

A.V.Byalobzheskii や W.N.Rankin は、18-8 ステンレス鋼の水溶液中での腐食速度がガンマ線照射によって減少し、その原因は不働態皮膜の強化によると報告している^{6) 8)}。また、水は放射線分解により、 O_2 、 O_2^- 、 HO_2^- など酸化剤として作用する物質を生成するといわれている¹⁶⁾。

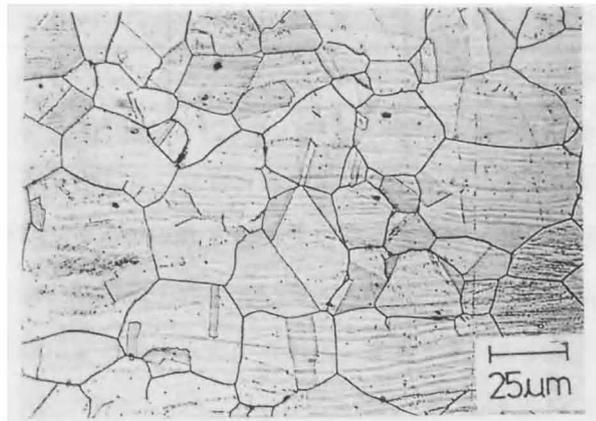
本研究においては、ガンマ線照射による環境条件の変化について解明するには至らなかったが、第二次試験のように、外部からの塩化物イオン、溶存酸素の混入を防止した条件下においては、ガンマ線照射の場合に限り応力腐食割れが生じ、その割れ形態も、非照射下での溶存酸素を含む高温高圧水中における SUS304 の粒界応力腐食割れと同様であった¹⁷⁾。

また、VノッチなしのダブルUベント試験片では、内側試験片にのみ応力腐食割れが生じるという隙間の応力腐食われ加速効果¹⁸⁾が認められた。この隙間腐食の発生には酸化剤の存在が不可欠であることから、ガンマ線の照射によって、 O_2 などの酸化剤として作用する物質が生成し、これらが、SUS304 の応力腐食割れに対して影響をおよぼしたものと考えられる。すなわち、液性変化による環境の変化によるものと思われる。これについては、次項に電気化学的測定から考察を行った。

ちなみに、中性子照射のような高エネルギーの放射線と異なりガンマ線照射によって、金属材料の特性には変化が無いものと思われるが、ピッカース硬度によって確認し



(a)



(b)

Fig.11 Comparison between γ -rays irradiation (a) and non irradiation (b) on microstructure of sensitized type 304 SS after immersion in boiling deionized water for 180 days (Series I) .

Table.7 Vickers hardness of alloys after immersion
for 180 days in boiling deionized water (Series I) .

Alloys	Hardness * (Hv = 10 Kg)	
	γ -ray irradiation	non irradiation
Type 304 ss	1 6 8	1 6 6
Type 304L ss	1 6 1	1 6 3
Type 304EL ss	1 6 4	1 6 4
Type 309S ss	1 7 7	1 7 6
Incoloy 825	1 4 5	1 4 7
Inconel 600	1 6 1	1 5 9
Inconel 625	2 0 3	2 0 1
S M A 5 0	1 6 5	1 6 6

* average value of three measurements

たところいずれもバラツキの範囲であったことから、本試験においても金属そのものに変化は無かったと考える。

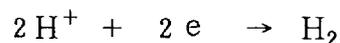
4.4.2 ガンマ線照射下における環境の変化の電気化学的評価

鋭敏化した SUS304 の腐食電位の経時変化を、ガンマ線照射および非照射下で求めた。その結果を Fig. 12 に示す。ガンマ線を照射した時、SUS304 の腐食電位は、貴な方向に移行し最終的に -0.34V vs SCE で安定した。また、照射し始めて67時間後に照射を停止した時、腐食電位はやや卑な方向に戻ったが、照射開始の電位までは戻らなかった。

一方、照射しない場合も、腐食電位は徐々に貴な方向に移行したが、約 -0.35V vs SCE で安定し、照射時の電位 -0.15V vs SCE を越えることはなかった。ガンマ線照射によって腐食電位が貴な方向に変化し、かつ、非照射下よりも貴な電位であったことは、試験片の置かれた環境、すなわち沸騰純水が酸化性環境に変わったことを示すものと考えられる。これは、ガンマ線照射によって水の放射線分解が起こり、水中に O_2 、 O_2^- などの酸化性物質が生成したことによるものと推察される。

また、同様にして、鋭敏化した SUS304 の分極曲線の測定をガンマ線照射下および非照射下で行った。その結果を Fig. 13 に示す。ガンマ線照射の場合、照射を始めてから15時間後に分極曲線を測定した。なお、電位を変えてから15~30分間放置して電流が安定するのを待ってから電流を読み取るといういわゆる電位ステップ法により測定した。

ガンマ線非照射下では、陰分極曲線において、 -0.60V vs SCE の腐食電位からわずかに卑に分極すると急激に立ち上がった。これは、水素イオンの還元反応に伴うものと



思われる。陽分極曲線において、 -0.18V vs SCE で活性なピーク、 $-0.18\sim+0.60\text{V vs SCE}$ における不働態領域、 $+0.80\text{V vs SCE}$ における二次活性ピークおよび $+0.90\text{V vs SCE}$ を越える領域で酸素発生に伴う電流の立ち上がりが認められた。

ガンマ線照射の場合、腐食電位は、前述のごとく非照射に比べて貴な電位にあり、陰分極曲線において非照射の場合のような急激な立ち上がりではなかった。この現象は、ガンマ線照射に伴い生成した酸化性物質の還元によるものであり、この物質の拡散が律

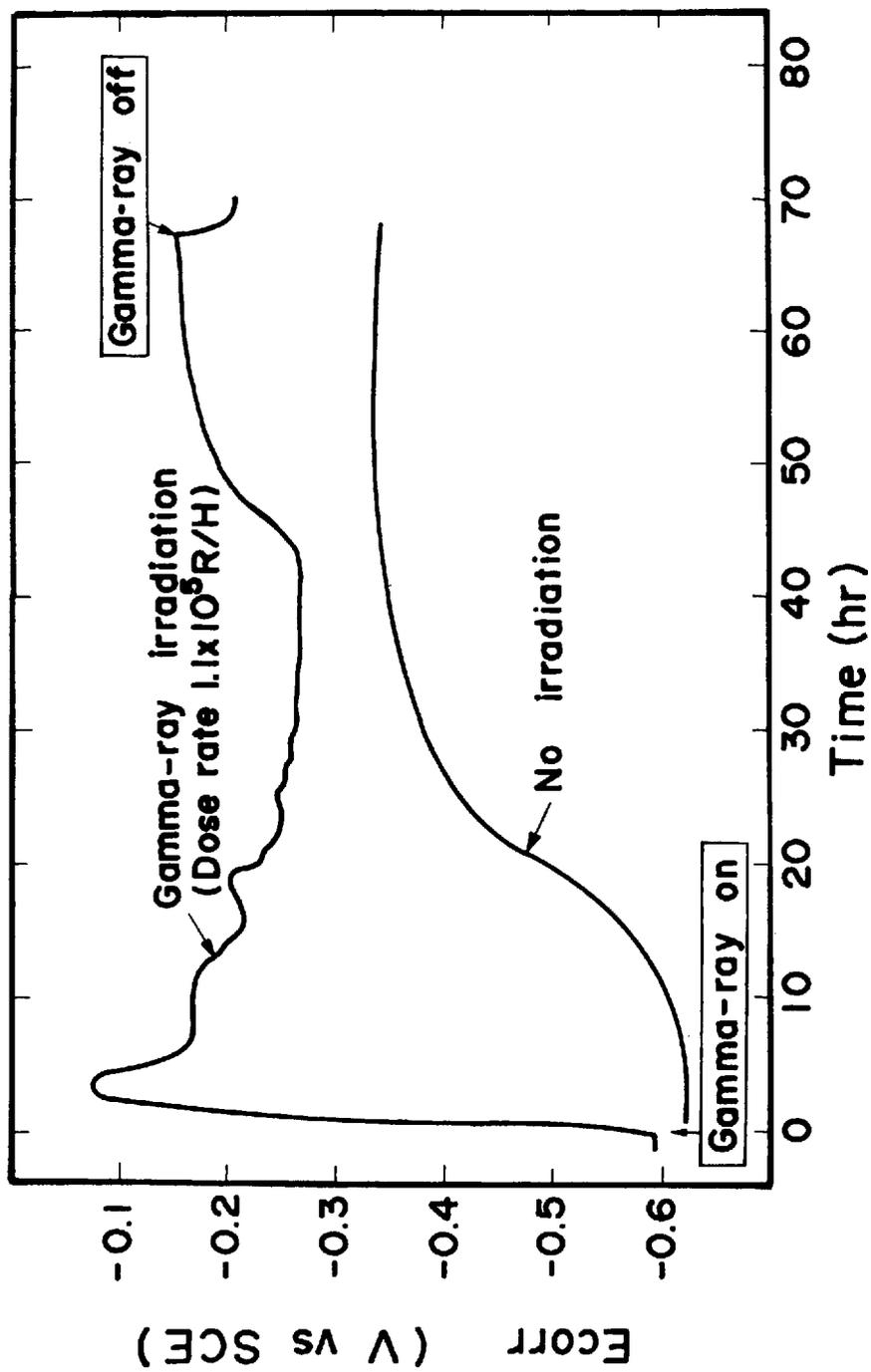


Fig.12 Corrosion potential of type 304 ss with elapsed time.

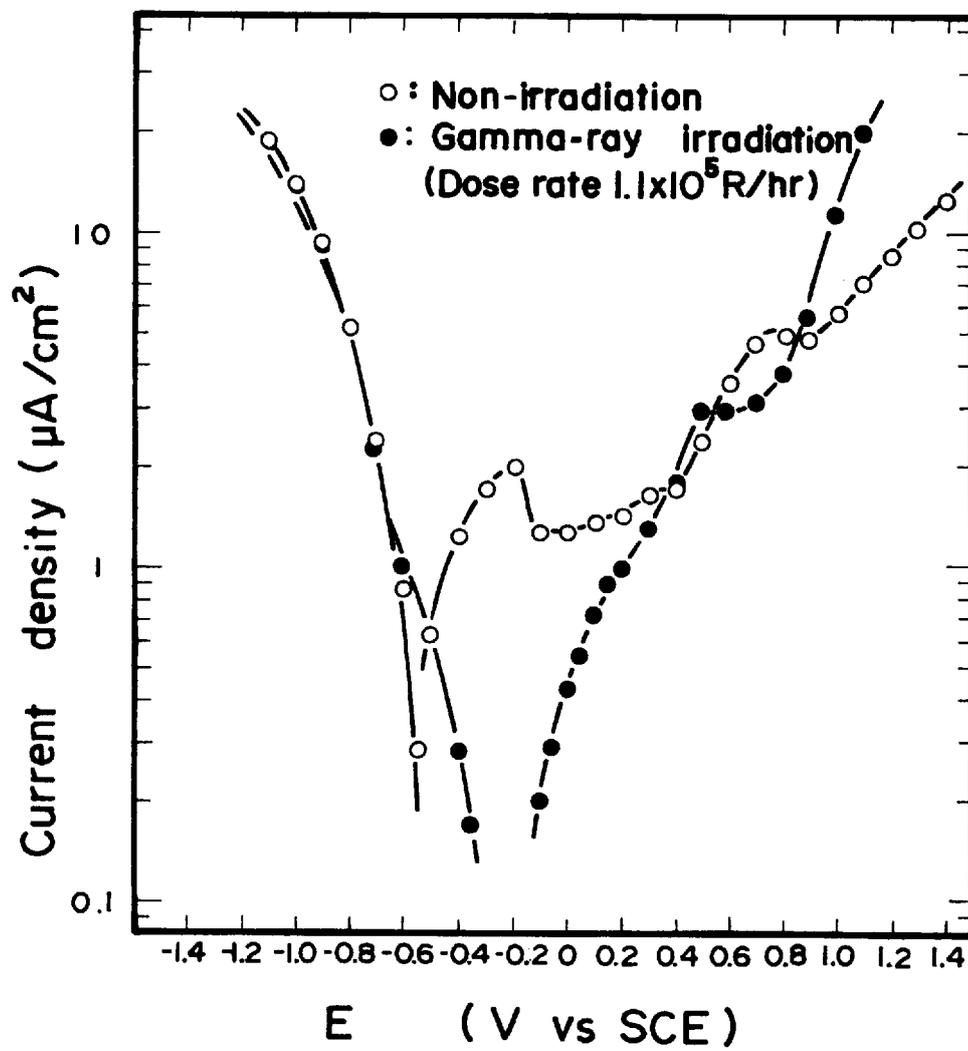


Fig.13 Polarization curve.

速反応になっているためと考えられる。陽分極曲線においても非照射の場合と異なり、活性ピークは認められなかった。これは、SUS304 が、ガンマ線照射に伴い生成した酸化性物質によって不動態下されたものと考えられる。

以上のことをさらに考察するために、ガンマ線非照射下において、SUS304 のダブル U ベンド試験片に、純水中にて -0.60 、 -0.40 、 -0.35 、 -0.30 および -0.25 V vs SCE の電位をポテンショスタットにより 7 日間印加した。この時に発生した試験片の最大割れ深さ測定結果を Fig. 14 に示す。 -0.30 および -0.25 V vs SCE を印加した時、試験片には各々最大 0.05 mm および 1.20 mm の深さの応力腐食割れが認められた。なお、 -0.35 V vs SCE 以下の電位の時は何ら応力腐食割れは認められなかった。これらの現象は、ガンマ線照射に伴う水の放射線分解に起因して環境が酸化性雰囲気に変化し、結果として鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性が増すという推察を支持するものと思われる。

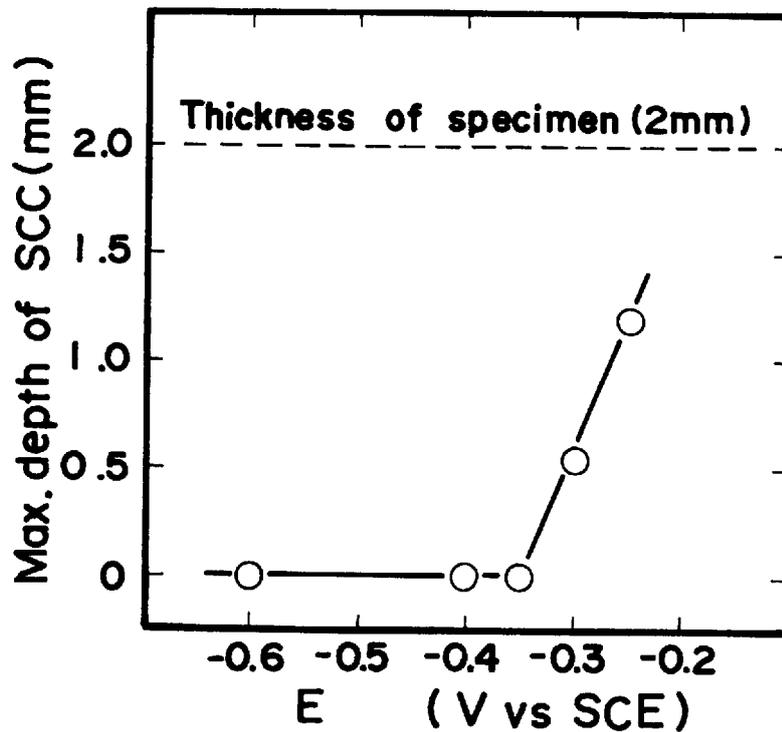


Fig.14 SCC test with applied potential.

4.4.3 鋼種の影響

本試験において、粒界応力腐食割れ感受性を示したものはSUS304, SUS304LおよびSUS309Sの3鋼種であった。供試鋼は、いずれも溶体化熱処理後、700°C×100min+空冷+500°C×24hr空冷という鋭敏化熱処理を施した。したがって、C含有量の比較的多いこれらの鋼種では、Cr炭化物の粒界析出に基づくCr欠乏層の生成によって、応力腐食割れ感受性を示したものと思われる。一方、キャニスターは、その中にガラス固化体が入っているので、溶接などによる熱影響部を熱処理などによって取り除くのは困難と考えられる。したがって、キャニスター材料としてこれらの材料を採用するにあたっては、水分が存在する環境下では応力腐食割れを引き起こしやすくなるので注意を要する。ちなみに、0.02%以下のC含有量では応力腐食割れが起こりにくいという報告のとおり^{19), 20), 30)}、本試験においても0.015% C含有量のSUS304ELCは、ガンマ線照射にもかかわらず応力腐食割れの感受性を示さなかった。

なお、ダブルUベンドの内側試験片に限り応力腐食割れが発生した理由は、隙間部における溶液の液性変化によるものと思われる^{18), 23)}。

Incoloy825およびInconel625は、いずれもTi, Nbのような安定化元素が多量に含まれていることによって上記熱処理ではCr欠乏層は生成しないと考えられ、応力腐食割れは生じなかった。

Inconel600は、Incoloy825およびInconel625と異なり安定化元素は含まれていないが、応力腐食割れは生じなかったInconel600は、高Ni含有量のため、CおよびCrの拡散が速く、そのため、700°C前後で長時間加熱されると、Cr欠乏層へのCrの再拡散によって欠乏層が回復し、粒界応力腐食割れ感受性が低下するとの報告がある²⁴⁾。本試験においても、上記700°C×100minの熱処理でCr欠乏層の回復が生じているものと思われること、および試験環境温度が低い(100°C)ことのため応力腐食割れが生じなかったものと推察される。

4.5 本章のまとめ

種々の金属材料の応力腐食割れに及ぼすガンマ線照射の影響を沸騰水中で調べた。その結果をまとめると、以下のとおりである。

(1) 第一次試験においては、SUS304, SUS304LおよびSUS309S以外の鋼種ではガンマ線照射の影響は見られなかった。SUS304について、さらに検討した結果、鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304は、大気圧下沸騰水浸漬において、ガンマ線照射によって粒界応力腐食われ感受性が加速されることがわかった。

(2) 鋭敏化ステンレス鋼が、このような条件下で粒界応力腐食割れ感受性が加速されるのは、ガンマ線照射によって環境条件の変化、すなわち水の放射線分解によってO₂などの酸化性物質が生成するとともに、応力腐食割れを発生しやすい活性領域－不動態領域の領域際になるためと考えられる。

参 考 文 献

- 1) T.Furuya, H.Tomari, K.Fujiwara, S.Muraoka and K.Araki: Proceedings of Fuel Reprocessing and Waste Management, 1 (1984) p.493
- 2) 降矢 喬、村岡 進ほか: JAERI-M 82-061 (1982)
- 3) 降矢 喬、泊里治夫ほか: FAPIG No.111(1985/11)
- 4) 降矢 喬、福塚敏夫、泊里治夫、藤原和雄: 神戸製鋼技報 33 (1983) p.43
- 5) 大野他 : 原子力工業 20 (1974) p.4
「金属腐食に対する放射線効果」
- 6) A.V. Byalobzheskii(translated by A. Aladjem) : Radiation Corrosion (traslated from Russian) Israel Program for Scientific Translation Ltd. (1970)
- 7) J.W. Braithwait et al. : Nuclear and Chemical Waste Management 1 (1980)
"Nuclear Waste Canister Corrosion Studies Pertinent to Geologic Isolation"
- 8) W.N. Rankin : DP-MS-80-47 (October 1980)
"Prediction on the Lifetime of Canister for Solidified Radioactive

Wastes”

- 9) K. Ishigure et al. : Nuclear Technology 50 (1980) p.9
"Effect of γ -Radiation on the Release of Corrosion from Carbon Steel and Stainless Steel in High Temperature Water"
- 10) 目黒他 : 原子力工業 25, (1979) p.9
「BWR発電所一次配管付着クラッドと線量率低減化の検討」
- 11) N. Fugita et al. : Corrosion NACE 37 (1981) p.6
"Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in High Temperature Water Under Gamma Ray Irradiation"
- 12) 古屋他 : 原子力工業 Vol. 27 No.11 (1981)
「高レベル放射性廃液ガラス固化体の放射線損傷」
- 13) 田坂完二 : JAERI-1250(1977)
- 14) 降矢 喬ほか : JAERI-M, 82-007 (1982).
- 15) N.Fujita, H.Akiyama and T.Tamura : Corrosion, 37 (1981) p.335.
- 16) 栗林宗孝ほか : 日本金属学会誌, 46 (1982)
- 17) たとえば, O.Allen : "The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solution", D.Van Nostrand (1961).
- 18) 藤原和雄ほか : 防食技術, 30 (1981) p.270.
- 19) K.Fujiwara, H.Tomari, K.Shimogori and T. Fukuzuka : Corrosion, 38 (1982) p.69.
- 20) K.Fujiwara, T.Fukuzuka, K.Shimogori and H.Tomari : NACE Houston, Texas 77084 (1982) p.187
- 21) B.E.Wilde and J.E.Weber : Brit. Corrosion J. 4 (1969) p.42
- 22) 明石、川本 : 防食技術、27 (1978) p.165
- 23) T.Fukuzuka et al. : Corrosion 38 (1982) p.69
- 24) M.Kowaka et al. : Nuclear Technology、 55 (1981) p.394

付 録

高レベル廃棄物固化体充填時のステンレス製キャニスターのガンマ線吸収線量

(1) 計算に当たっての前提条件

- ①放射性核種が、ガラス固化体の中心部に線状線源として存在する。
- ②線状線源よりキャニスター内側までの距離を 20cm とする（キャニスターの内径を 40cm とする）。
- ③線状線源よりキャニスターまではガンマ線が吸収されないとする。その他の放射線はガラス固化体で全量吸収されるものとする。
- ④廃棄物は、炉取り出し後 5 年でガラス固化される（Burn up 33,000 MWD/TU）
- ⑤燃料 1 トン当り 150 l のガラス固化体が 1 本できる。
- ⑥核種別の放射線量は、DCHAIN Code の計算値を用いる。
- ⑦ステンレス鋼の密度、質量吸収係数は鉄に同じとする。

(2) 吸収エネルギーの計算

①エネルギー吸収の基本式

エネルギーの吸収は、

$$E = E_0 e^{-\mu l}$$
$$E_0 - E = E_0 - E_0 e^{-\mu l} = E_0 (1 - e^{-\mu l}) \quad (1)$$

ここで、

E_0	:	線源のエネルギー	(erg)
E	:	吸収後のエネルギー	(erg)
μ	:	吸収係数	(cm^{-1})
l	:	吸収される部分の厚さ	(cm)

②ガンマ光子数の計算式

キャニスターのガラス充填高さ 120cm、線源より 20cm の距離においてキャニスターの 1 cm^2 を毎秒通過するガンマ光子数 N_p は、

$$N_p = \frac{3.7 \times 10^{10} \times A \times r}{2 \pi \times 20 \times 120} \quad (\text{個}/\text{cm}^2) \quad (2)$$

ここで、

A : 放射線量 (Ci)

r : ガンマ光子の放出確率 (Table of Isotope 7ed より)

3.7×10^{10} : 壊変数 (個/Ci・sec)

③計算

キャニスター 1 cm X 1 cm X 0.5cm^t 当りの吸収エネルギー E_f は、(1) および (2) 式を用いて、

$$\begin{aligned} E_f &= N_p \times E_p \times (1 - e^{-\mu_{Fe} \rho_{Fe} l_{Fe}}) \text{ (MeV/sec)} \\ &= 2.455 \times 10 \times A \times r \times E_p \times (1 - e^{-\mu_{Fe} \rho_{Fe} l_{Fe}}) \text{ (MeV/sec)} \\ &= 1.409 \times 10^4 \times A \times r \times E_p \times (1 - e^{-\mu_{Fe} \rho_{Fe} l_{Fe}}) \text{ (erg/hr)} \end{aligned}$$

ここで、

N_p : ガンマ光子数 ((2) 式より)

E_p : ガンマ光子数のエネルギー (MeV/個) (Table of Isotope 7ed より)

μ_{Fe} : 鉄の質量吸収係数 (放射線データブック)

ρ_{Fe} : キャニスターの厚さ (0.5cm)

l_{Fe} : 放射線量 (DCAIN Code 計算より)

その結果、キャニスターの 1 cm X 1 cm X 0.5cm^t 当りの吸収エネルギーは、 2.17×10^8 erg/hr である。この値を rad/hr に換算すると 1 cm X 1 cm X 0.5cm^t の重量は 3.9g であり、 $100 \text{ erg/g} = 1 \text{ rad}$ であることから $(2.17 \times 10^8) / (100 \times 3.9) = 5.6 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ になる。

第5章 地層処分環境下での金属材料の腐食¹⁾

5.1 緒言

使用済み核燃料から、燃え残りウランおよび新たに生成したプルトニウムを回収する再処理プロセスから発生する高レベル放射性廃液は、数年間の貯蔵の後ガラス固化される。固化された高レベル放射性廃棄物ガラス固化体（High Level Waste、以下、HLW と呼ぶ）は、さらに約50年間の冷却後、最終的に地層下に処分されることが想定されている。このHLWを充填する容器（以下、キャニスターと呼ぶ）は、単に容器としての役目のみならず、生物圏から放射性物質を防護するバリアーの一つとしての役目を持っている。さらに、安全を期す必要からキャニスターを再封入（以下、オーバパックと呼ぶ）することが想定されている。

したがって、これらのキャニスターやオーバパックに使用される材料の耐食性は、長期バリアー性を維持するための評価項目のうち最も重要な項目の一つと考えられている²⁾。これらの材料の耐食性これらの概念を Fig. 1 に示す。

最終処分地として W.H.Smyrl³⁾らは、北太平洋の深海層下の堆積物（Sediments）や基盤（bedrock）上を考慮しており、その理由として、過去数百万年間地質学的に安定であり、放射性物質によって影響を受ける生物類が少なく隣接する生物圏へ放射性物質を移動させるには小さな海流域であることなどを挙げている。このような処分環境を模擬して Hastelloy などのニッケルベース合金、Zircaloy などのジルコニウム合金およびチタン合金の耐食性を検討した。その結果（Table. 1, Table. 2, Table. 3）、いずれの材料にもピitting腐食あるいは不均一腐食は認められず、特に、チタン合金および Hastelloy C-276 の耐食性が優れており、キャニスターあるいはオーバパック材料として適していると報告している。

S.G.Pitman⁴⁾らは、処分環境を想定して模擬地下水中のキャニスター材料の腐食実験を行なっている。すなわち、Fig. 2 に示すとおり、模擬地下水（Table. 4）を合成し、オートクレーブに充填した玄武岩を通過させた後に試験片を浸漬させるという方法をとっている。得られている結果を Table. 5 に示すが、SUS304L などのステンレス

**INFLUENCE OF GAMMA-RAY IRRADIATION ON STRESS
CORROSION CRACKING OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS**

· Kobe Steel, Ltd.
· JAERI

• Background

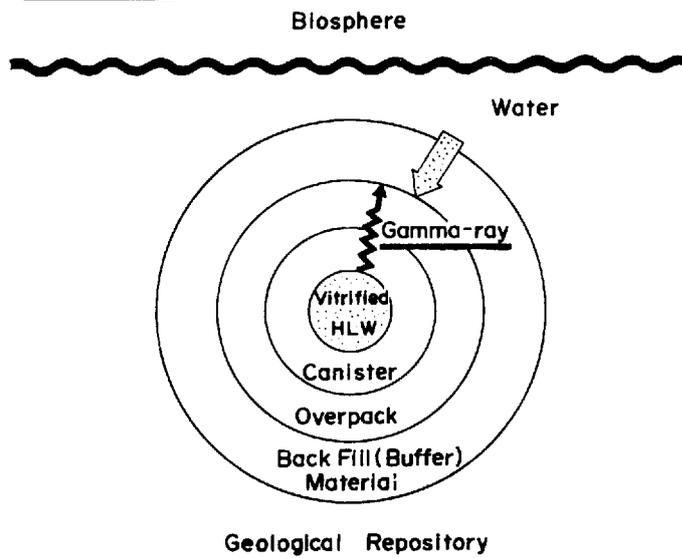


Fig. 1 Concept of multibarrier system of Vitrified HLW.

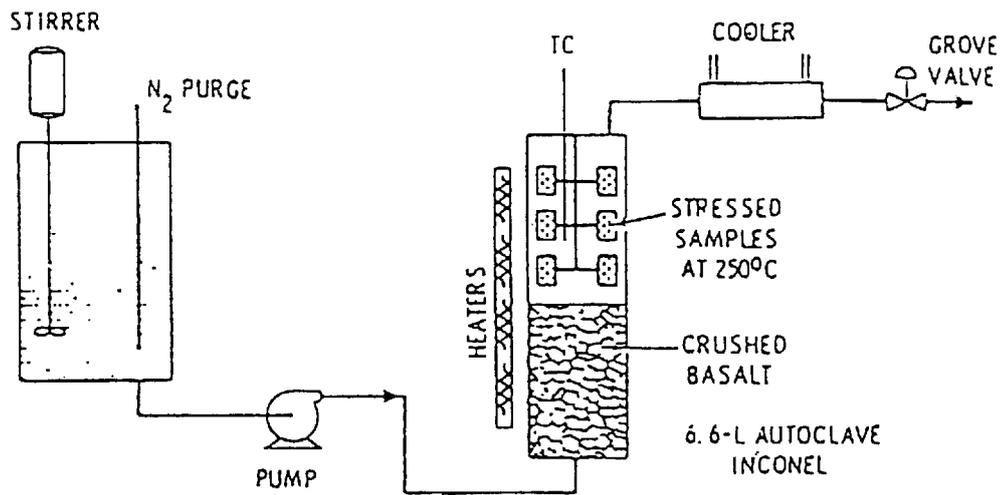


Fig. 2 Autoclave system.

Table. 1 Corrosion rate of candidate materials in seawater and sediments at 4 °C, 55 MN/m² (8000 psi) ¹.

Material	Weight Change (0.001 gm)	Corrosion rate (mm/yr.) × 10 ⁵
C.P.Titanium (area=22.7 cm ²)	0 (S) ²	--
	+1 (M) ³	--
	0 (M)	--
Titanium 6-4 (area = 19.8 cm ²)	-5 (S)	8
	-1 (S)	1.5
	-4 (M)	6
	-7 (M)	11
Zircaloy-2 (area = 23.2 cm ²)	-2 (S)	1.8
	+1 (S)	--
	-2 (M)	1.8
	-2 (M)	1.8
	-6 (M)	5.3
Zircaloy-4 (area = 21.2 cm ²)	-3 (S)	3
	-4 (S)	3.9
	-3 (M)	3
	-3 (M)	3
Udimet-700 (area = 12.76 cm ²)	0 (S)	--
	+3 (S)	--
	0 (M)	--
	+2 (M)	--

Note 1. Nine month

2. S denotes in seawater

3. M denotes in seawater and sediments

Table.2 Corrosion rate of candidate materials in seawater and sediments at 25°C, 55 MN/m² (8000 psi) ^{1, 2}.

Material	Weight Change (0.0001 gm)	Corrosion rate (mm/yr.) × 10 ⁵
C.P.Titanium	-1 (S) ³	1.3
	+1 (S)	--
	-1 (M) ⁴	1.3
Titanium 6-4	+1 (S)	--
	+2 (S)	--
	+1 (M)	--
Zircaloy-2	-6 (S)	5.3
	-3 (S)	2.7
	-3 (S)	2.7
	-4 (M)	3.5
	-3 (M)	2.7
Zircaloy-4	-7 (S)	6.8
	-2 (M)	1.9
	0 (M)	--
Udimet-700	-3 (S)	3.5
	+1 (S)	--
	-2 (M)	2.3
	-6 (M)	7

Note 1. Nine month test

2. Areas, notation same as Table I

3. S denotes in seawater

4. M denotes in seawater and sediments

Table 3 Corrosion rate of candidate materials in seawater and sediments at 90°C, 55 MN/m² (8000 psi) ^{1, 2}.

Material	Weight Change (0.0001 gm)	Corrosion rate (mm/yr.) × 10 ⁵
C.P.Titanium	-6 (S) ³	7.8
	-5 (S)	6.5
	-7 (M)	9.1
Titanium 6-4	+3 (S)	--
	-5 (S) ⁴	8
	-7* (M)	11
	-10* (S)	15
Zircaloy-2	-19 (S)	17
	-8 (S)	7.2
	-9 (S)	8
	-9 (M)	8
	-7 (M)	6.2
Zircaloy-4	-5 (S)	4.8
	-9 (M)	8.7
	-12* (M)	12
	-7*	6.8
Mastelloy C-276	-7 (S)	5.2
	-3 (S)	2
	+2 (M)	--
	-9 (M)	6.9
	-14* (M)	10
	-11* (M)	8.2

Note 1. Nine month test

2. Areas, notation same as Table I

3. S denotes in seawater

4. M denotes in seawater and sediments

31D911203F 陸

Table 4 Chemistry of leach solutions.

	Synthetic Manford Ground Water					
	August 1979 to May 1980		May 1980 to July 1980		Effluent (a)	
	Make-up mg/l	Effluent (a) Analyses mg/l	Make-up mg/l	Effluent (a) Analyses mg/l	tons	Make-up
Al	0	10	0	6	Mg ⁺⁺	34.98 g/L
Ma	139	140	111	127	Ma ⁺	41.34
Mg	0.5	0.05	0.5	0.03	K ⁺	29.95
Ca	1.5	0.1	2.5	0.1	Ca ⁺⁺	0.60
K	13	55	13	21	Li ⁺	0.020
CO ₃ (total)	167	210	167	240	Rb ⁺	0.020
SiO ₂	36	210	36	331	Sr ⁺⁺	0.0053
Cl	52	50	52	58	Cs ⁺	0.0008
F	8	8	8	8	Cl	191.3
SO ₄	0.8	-	0.8	5	SO ₄	3.51
O ₂	<1	--	<0.05	--	BO ₃	1.24
pH	9.5	8.5	9.0	7.7	Br ⁻	0.39
Conductivity, uMho	475	55	630	600	I ⁻	0.010
					Fe ⁺⁺	0.002

(a) Sample was cooled before sampling. The water passed through a bed of crushed basalt at 250 °C in the autoclave, which increased the Al and Si, and decreased pH, Ca and Mg.

鋼 Inconel-625 などのニッケルベース合金およびチタン系合金が優れた耐食性を示し、鋳鉄はこれらの合金に比べ 100 倍程度の腐食減量が見られたとしている。また、ここで得られた鋳鉄の腐食減量をもとに、均一腐食を仮定し、1000 年まで外挿して肉厚減を計算したところ、約 2.5 cm であると報告している。もちろん、金属材料が均一に腐食する可能性は少なく、局部腐食あるいは孔食などが起こりうると予想されるので、得られた値の評価方法の確立が必要なことは言うまでもない。

また、同じ S.G.Pitman による Brine Solution を使用した試験は、HLW を岩塩中に処分したのち、ある事故によって浸水し、それが Brine となってキャニスター材料を腐食させることを想定した試験である。得られた結果を同じく Table. 5 に示すが、模擬地下水での試験結果と同様オーステナイトステンレス鋼、ニッケルベース合金およびチタン系合金が耐食性にすぐれていたとしている。但し、オーステナイト系ステンレス鋼は、その試験においては応力腐食割れは認められなかったが、高濃度塩化物イオン存在下であるので応力腐食割れに対する配慮が必要としている。また、400 系のマルテンサイト系のステンレス鋼は、腐食減量も大きく、溶接部近くの熱影響を受けた部分では割れが発生した。これはマルテンサイト相に進入した水素によるものとしており、キャニスター材料としては不適であるとしている。

処分環境を想定してこの試験結果を二、三紹介したが、HLW を現実処分にまでにはまだ時間的余裕もあることから、処分地を想定した環境下でのキャニスター材料の腐食、防食に関する試験を行ない、オーバーパック材料の選定も含めて定量的なデータの蓄積をはかる必要があると思われる。

このオーバーパック材料の一つとして、チタン合金が候補の一つになっているが、チタン系の材料は、元来、他の鉄系材料に比較して耐全面耐食性や、耐隙間腐食性に優れている⁵⁾。しかし、原子力廃棄物を取り扱う場合には、超長期の安全性が問題になるために十分な検討が必要である。

Ti は、非常に優れた耐全面腐食性に比較して、実用上、耐隙間腐食性に問題があるとされてきた。いままで、耐隙間腐食用チタン材料としては、ASTM Grade 12 (以下 G12 と略記する)、ASTM Grade 7 (Ti-0.15%Pd 合金、以下 G 7 と略記する)あるいは PdO / TiO₂ コーティング Ti (素材は純 Ti 等) が提案されてきた。

Table 5 Corrosion of samples in simulated repository environments at 250°C (a).

Material	Weight Change First 3 Ho, mg/dm ²		Weight Change Second 3 Ho, mg/dm ²		Weight Change MgCl ₂ -NaCl Brine		Time Days	Remarks
	Before Cleaning	After Cleaning (b)	Before Cleaning	After Cleaning (b)	mg/dm ² (c)	Time Days		
304 L S/S	+11	-0.4	+4.8	-1.5	-5	72	Bright HAZ-Black (d)	
304 S/S	+14	-3.3	+7.4	-0.9	-5	72	Bright HAZ-Black	
316 S/S	+6	-5.9	--	-1.6	-5	72	Bright HAZ-Black	
321 S/S	+14	-2.2	+4.4	-2.2	-5	72	Bright HAZ-Black	
406 S/S	+15	-3.3	+2.7	-3.1	-351	72	Broken, in HAZ-Black	
410 S/S	+28	-5.1	+18.0	-4.5	-354	72	Broken, in HAZ-Black	
Inconel-600	+13	-3.3	+7.6	-4.2	12	58		
Inconel-625	+43	-0.9	+8.0	-1.8	-2	72	Track of tarnish	
Inconel-800	+24	0.0	+20.0	-1.3	-9	58	Light tarnish	
Hastelloy-C-270	+14	-1.8	+14.0	-3.5	-6	58		
Nickel-200	+245	+168.0 (e)	+20.0	-345.0	-486	58		
Titanium-Grade 2	+32	+0.4	+6.3	+1.8	+1.0	58	Light tarnish	
Titanium-Grade 12	+17	+0.2	+5.2	-0.7	+0.9 (f)	58	Light tarnish	
Titanium-6AL-4Y			+39.0	+0.2	+0.2 (f)	58	Light black tarnish	
Zircaloy-2	+80	+23.0	+3.3	-11.0	+8.0 (f)	58	Black	
Cast-tum 180-7	+90	-415.0	+277.0	-442.0		20	Cleaned to	
Cast-tum 22-8	+225	-345.0	+263.0	-476.0	-7713			
Cast-tum 142-12	+345	-200.0	+284.0	-512.0				
Cast-tum 166-3	+135	-180.0	+235.0	-422.0				
Cast-tum 136-4	+32	-411.0	+224.0	-530.0				
Copper			+168.0	-171.0	-3858	38	Spalling	
Copper-Nickel 70-30	+58	-89.0	+268.0	-580.0	-996	20	Spalling	

(a) See Table 1 for composition.

(b) Samples of Inconel, stainless steel, titanium, Zircaloy, Incoloy and Hastelloy only had the deposited film removed, not the corrosion product.

(c) Samples of copper, copper-nickel and cast-iron all deposited and most of the corrosion product film removed.

(d) Weight change after cleaning in Na₂EDTA solution with ultra sonics to remove deposited scale. Samples of copper, copper-nickel and nickel were cleaned in 182 HCl (room temperature) 3 min. Cast-iron cleaned in dimmonium citrate plus phenylthioures(35 °C).

(e) HAZ: heat-affected zone of weld.

(f) Residual deposited film apparent.

(g) Weight change, second period mg/dm: to titanium grade 12 (0 for 72 days) and for Zircaloy-2 (+10 for 72 days).

本章では、主としてこれらの Ti 合金の耐食性について、Ti との比較において検討し、オーバパック材としての適正を評価した。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材と試験片

市販級の純 Ti (ASTM B265 G2 相当) と Ti-Pd (同 G7 相当) および工場規模で溶解試作した Ti-0.3Mo-0.8Ni (同 G12 相当) を供試材として使用した。これらの材料の化学成分は、Table. 6 に示すとおりであり、いずれも板厚 3 mm の冷間圧延 (ミル焼鈍仕上がり) を用いた。パラジウムコーティング処理材 (PdO / TiO₂-Ti) は、基板材として純 Ti 板の表面をサンドブラスト処理をし、PdCl₂ と TiCl₃ の混合溶液を塗布した後、大気中で加熱焼成して PdO と TiO₂ の混合酸化物層 (皮膜中の PdO と TiO₂ のモル比を 7 : 3 に調整した。また、皮膜厚さは約 0.4 μm) を形成させた。

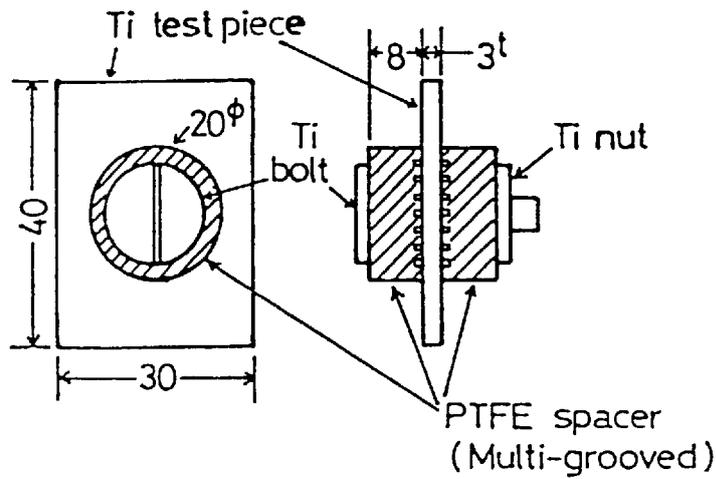
これらの供試材より、種々の形状の試験片を機械加工し、浸漬隙間試験用試験片および電気化学特性測定用試験片 (隙間構造型電極および自由表面電極) を作製した。まず、浸漬隙間腐食試験片の形状を Fig. 3 に示す。試験片 (a) は、Ti 板両面に PTFE (ポリフッ化エチレン樹脂: 商品名テフロン) 製の多重溝付きスペーサ⁶⁾ を当て Ti 製ボルトナットで締め付けたもので、一枚の Ti 板に合計 32 個 (片面 16 個) の人工隙間を付与し、隙間腐食発生率 (付与した全隙間数に対する腐食発生隙間数の割合) を評価したものである (以下、試験片 (a) をマルチクレビス試験片と呼ぶ)。

一方、試験片 (b) は、Ti 板 2 枚 (純 Ti どうしおよび純 Ti と異種 Ti 材の組合せ) を重ね合わせ、PTFE 製平板スペーサを介して Ti 製ボルトナットで締め付けたもので、主として金属/金属隙間構造における耐隙間腐食性チタン材の純 Ti に対する防食効果調べるために使用した。

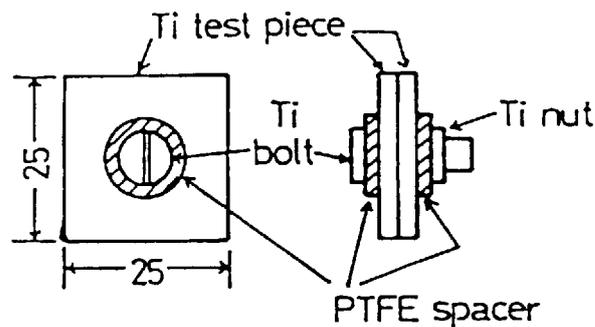
次に、電気化学特性測定用試験電極として、まず、25 X 25mm (中央にボルト穴) の Ti 板の一端に 1.6 φmm の Ti 線をスポット溶接し、これに Ti 板と同じ形状の PTFE 板を重ね、PTFE 製ボルトナットで締め付けたものを隙間構造型電極とした。さらに、15 X 20mm の Ti 板に Ti 線をスポット溶接し、有効表面積 1 cm² を残して他の部分を

Table. 6 Chemical compositions of test materials.

Ti alloy	ASTM grade	Chemical composition (wt%)									
		Fe	O ₂	N ₂	H ₂	Mo	Ni	Pd	Ti		
Pure Ti	G2	0.053	0.074	0.004	0.002	—	—	—	—	Bal.	
Ti-0.3Mo-0.8Ni	G12	0.048	0.125	0.002	0.002	0.28	0.87	—	—	Bal.	
Ti-0.15Pd	G7	0.046	0.081	0.003	0.003	—	—	0.16	—	Bal.	



(a) Ti/PTFE multi-crevice specimen



(b) Ti/Ti crevice specimen

Fig. 3 Specimens for crevice corrosion tests (unit : mm) .

フッ素系塗料で絶縁被覆したものを自由表面電極とした。

試験片の表面状態は、PdO / TiO₂-Tiを除いて# 400 エメリ紙による湿式研磨仕上げとした。

5. 2. 2 腐食試験

各種塩化物水溶液中に、Fig. 3 に示した試験片を浸漬し、沸騰状態で所定時間保持したのち、試験片を解体して隙間腐食発生の有無を目視にて観察し、隙間腐食発生率等を

評価した。

また、隙間構造型試験電極に付いては、その自然電位を連続的に測定し、あとに詳述するように自然電位が急激にレスノーブル側に移行した時までの経過時間を隙間腐食開始時間として評価した。

5.2.3 電気化学特性試験

Ar ガスの連続吹き込みにより脱気した 60℃～沸点の 1 mol / l NaCl 水溶液中に自由表面電極を浸漬し、HCl 水溶液を所定量添加しつつ自然電位を測定した。自然電位が不動態領域の値から活性領域の値に移行するときの HCl 添加量を求めた。

なお、いずれの試験においても、試験容器は還流冷却式コンデンサ付きの容量 2 リットルのガラスフラスコを使用し、溶液は関東化学製特級試薬あるいはそれに準じた試薬と脱イオン水にて調整した。電気化学的評価においては、照合電極として Ag / AgCl 電極を、対極として白金めっき Ti を採用した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 耐全面腐食性

Fig. 4 に、G12、G7 および純 Ti の沸騰 HCl 中における腐食試験結果を示す。沸騰 2% HCl の時、純 Ti の腐食速度は 1.4mm / 年であるのに対し、G12 のそれは、0.091 mm / 年であり約 1 / 15 と低かった。なお、G7 は、3% の濃度でも 0.03mm / 年以下であった。また、H₂SO₄ 中における腐食速度も同様の傾向を示し、G12、G7 は純 Ti よりも耐全面腐食性に優れていた。

5.3.2 隙間腐食発生率

Table. 7 に、Ti / PTFE を用いた隙間付与試験片による隙間腐食発生率の比較評価結果を示す。純 Ti は 20% NaCl 溶液 (pH 4) および 42% MgCl₂ 溶液において各々 13% および 56% の隙間腐食発生率を示したが、G12、G7 および PdO / TiO₂ コーティング Ti はいずれも隙間腐食の発生は皆無であった。このことから、3 種類の Ti 材料はいずれも純 Ti に比較して耐隙間腐食性がすぐれており、これらの条件下においてはそれ

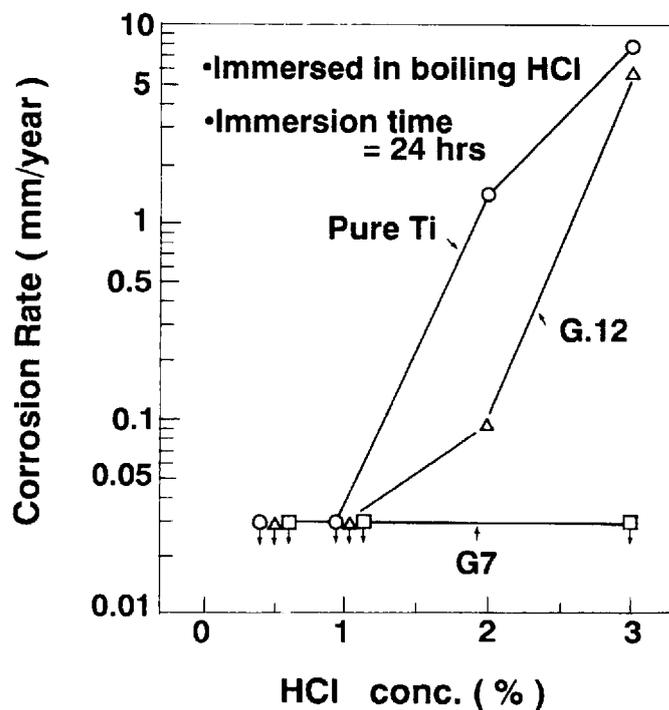


Fig. 4 Corrosion rate of Ti and Ti alloy in boiling HCl solution.

Table. 7 Occurrence rate of crevice attack for titanium materials in boiling chloride solutions.

Material	Occurrence rate of crevice attack (%)	
	20% NaCl (pH4) 240h	420% MgCl ₂ 48h
C.P.Ti	13	56
Ti-0.3Mo-0.8Ni	0	0
Ti-0.15Pd	0	0
PdO/TiO ₂ -Ti	0	0

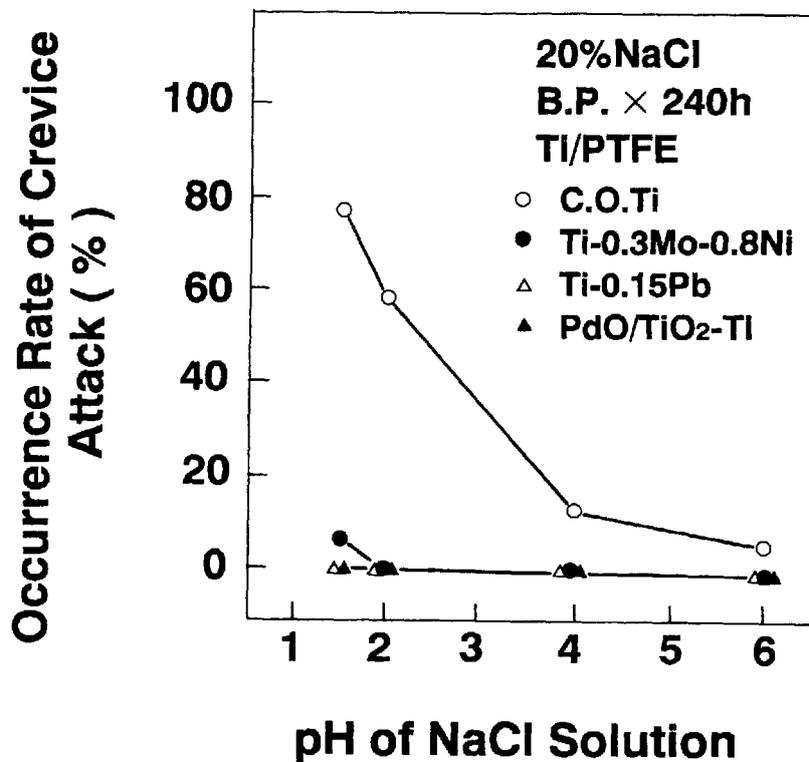


Fig. 5 Influence of solution pH on occurrence rate of crevice corrosion in Ti materials in boiling 20% NaCl solution.

らの間に差の無いことがわかった。

pHを1.5～6に調整した沸騰20%NaCl溶液中において同様にして隙間腐食発生率を求めた結果をFig. 5に示す。純TiはpHが低いほど隙間腐食発生率が高くなり、pH1.5では約80%近くに達した。これに対し、G7およびPdO/TiO₂コーティングTiはpHにかかわらず発生率が0%であり、また、G12は、pH6～2においては0%、pH1.5において約7%を示した。したがって、G7、PdO/TiO₂コーティングTiおよびG12は、純Tiよりはるかにすぐれた耐隙間腐食性を有することが確認されたが、バルグ溶液のpHが低い苛酷な腐食条件ではG7とPdO/TiO₂コーティングTiがほぼ同等でG12よりやや良好であり、わずかながら差があった。

5.3.3 隙間腐食開始時間

隙間構造付与電極を使用した G12 および純 Ti の沸騰 42% MgCl_2 溶液中における自然電位の経時変化測定結果を Fig. 6 に示す。純 Ti の場合、浸漬後約 15h までの自然電位は約 -0.35V vs Ag/AgCl (以下、電位の表示はすべて Ag/AgCl 基準であるので vs Ag/AgCl は省略する) であったが、急激にレスノーブル側に移行して -0.63V となり、その後は約 -0.6V 付近ではほぼ安定した。48h 経過後、隙間構造を解体してみると隙間部には明らかに激しい腐食の発生が認められた。そこで別の試験電極を複数用いて、自然電位の急激な変化が生じる前後において電極隙間部の観察を行い、この急激な変化が隙間腐食の開始に対応していることを確認した。したがって、純 Ti の本条件における隙間腐食開始時間は 15h と思われる。G12 は浸漬後 48h まで -0.2V 付近で安定しており、その時試験片を取り出して観察したところ隙間腐食は発生していなかった。

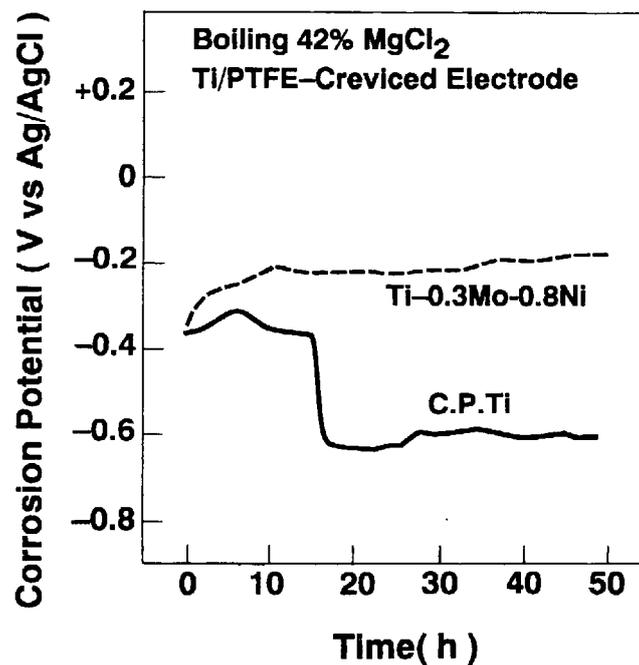


Fig. 6 Variation of corrosion potential of Ti/PTFE-creviced electrode with time in boiling 42% MgCl_2 solution.

Table. 8 Time to initiation of crevice attack for titanium materials in boiling chloride solutions (Ti/PTFE-creviced electrode) .

Material	Time to initiation of crevice attack (h)		
	6%NaCl(pH6)	20%NaCl(pH4)	42%MgCl ₂
C.P.Ti	220	92	15
Ti-0.3Mo-0.8Ni	720<	720<	168
Ti-0.15Pd	720<	720<	240<
PdO/TiO ₂ -Ti	720<	720<	240<

この様な手法で MgCl₂ のほか、NaCl 溶液においても Ti 材料の隙間腐食開始時間を調べ比較した。結果をまとめて Table. 8 に示す。純 Ti は、6 %NaCl 溶液 (pH 6) および 20%NaCl 溶液 (pH 4) において隙間腐食開始時間がそれぞれ 220h, 92h となり、42%MgCl₂ 溶液では前記のとおり 15h であった。一方、G12, G 7 および PdO / TiO₂ コーティング Ti については、6 %および 20%のいずれの NaCl 溶液においても 720h 以内に隙間腐食は発生しなかった。また、42%MgCl₂ 溶液では、G 7 および PdO / TiO₂ コーティング Ti は 240h 内に隙間腐食の発生は認められなかったが、G12 のすき間腐食開始時間は 168h となった。これらの結果は、上述した隙間腐食発生率による材料間の耐隙間腐食性比較評価結果の傾向とほぼ一致した。

5. 3. 4 脱不動態化限界 HCl 濃度

Ti の隙間腐食は、隙間の中の Cl⁻ の濃縮、pH の低下さらには酸素が存在する環境下では酸素濃淡電池によって腐食が加速される現象である。すなわち、隙間内において不動態状態から活性溶解に移行する現象であるといえる。したがって、Ti の不動態の維持能力の大小が耐隙間腐食性と相関関係があるとみなせるので、各 Ti 材の不動態から

活性状態に移行するのにどの程度の HCl 量を必要とするかを調べた。

Fig. 7 に 1 M NaCl 溶液（沸点）中に HCl の添加量に対する各種 Ti 材の腐食電位変化を測定した結果を示す。

この図より明らかなように、純 Ti は、HCl 濃度 0.06 M までは不動態化していたが、約 0.07 の添加量から自然電位が急激にレスノーブル側へシフトし、活性溶解の電位になった。同様にして、電位がレスノーブル側へシフトするときの HCl 添加量（これを脱不動態化限界 HCl 濃度と称す）を求めたところ、G12 では約 0.8 M、G7 では約 1.4 M であった。

この関係を温度依存性で調べた結果を Fig. 8 に示す。いずれの材料も、温度を高くするに従って、この HCl 添加量は少なかった。材料間の順位付けを行なうと、添加量の多い順に G7 = PdO/TiO₂ コーティング Ti > G12 > 純 Ti であった。すなわち、Pd を含む G7 がもっとも不動態維持能力に優れており、ついで G12 であり浸漬隙間腐食試験などによって評価した耐隙間腐食の序列と一致する。

5.3.5 酸性塩化物溶液中における電気化学的考察

前述のような不動態維持能力、すなわち耐隙間腐食性を考察する目的で、沸騰 1 M NaCl + 1 M HCl 溶液中における各種 Ti 材料のアノードおよびカソード分極曲線を測定することにより電気化学的検討をおこなった。その結果を Fig. 9 に示す。

純 Ti は、自然電位が -0.67 V であり、アノード分極曲線から活性溶解と不動態の遷移挙動が明らかに見られた。G12 は、自然電位が -0.55 V と低く、また、カソード分極特性は小さかった。すなわち、アノード溶解の抑制とカソード分極性の減少作用の相乗効果により良好な耐隙間腐食性を発揮するものと考えられる。G7 および PdO/TiO₂ コーティング Ti は、腐食電位がさらにノーブルであり、アノード分極曲線には不動態維持電流のみが得られ、また、カソード分極小さかった。これらは、いずれも表面に Pd が濃縮しやすい⁷⁾ ことおよび PdO/TiO₂ 皮膜中の PdO の水素発生過電圧が小さいことにより、Ti が安定な不動態状態を維持するために、優れた耐隙間腐食性を示すものと考えられる。

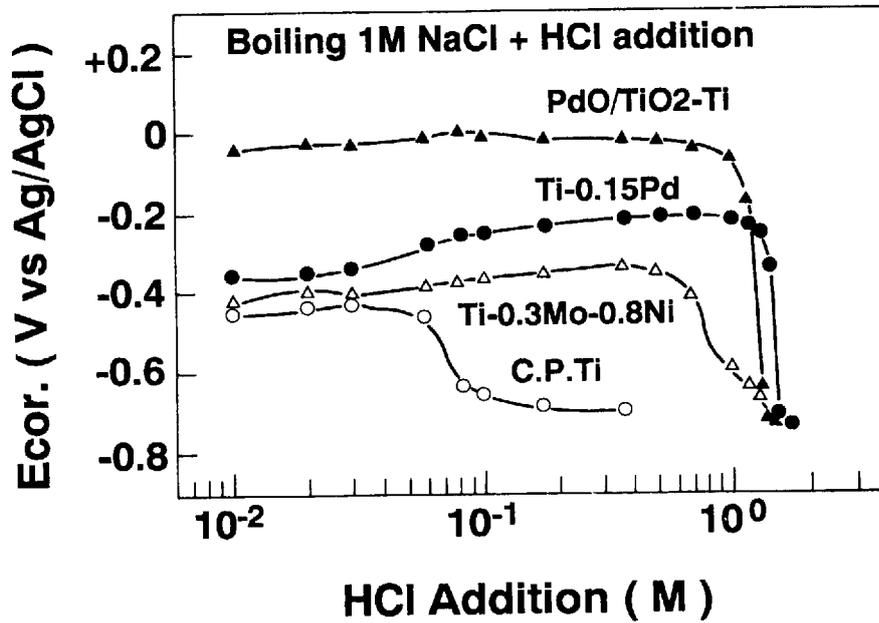


Fig. 7 Variation of corrosion potentials of Ti materials in boiling 1 M NaCl solution with HCl addition (free-surface electrode) .

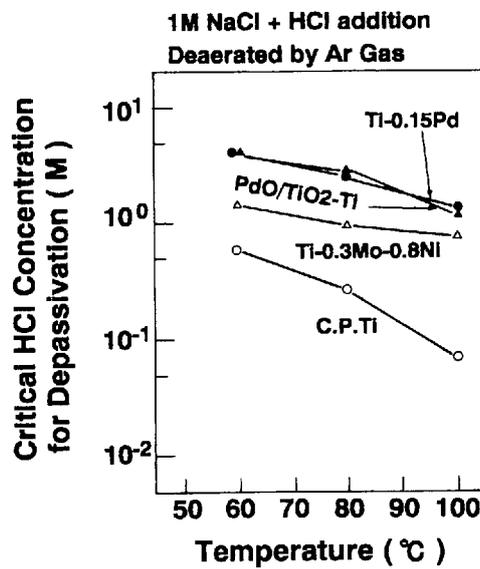


Fig. 8 Influence of temperature on critical HCl concentration for depassivation of Ti materials in deaerated 1 M NaCl solution with HCl addition.

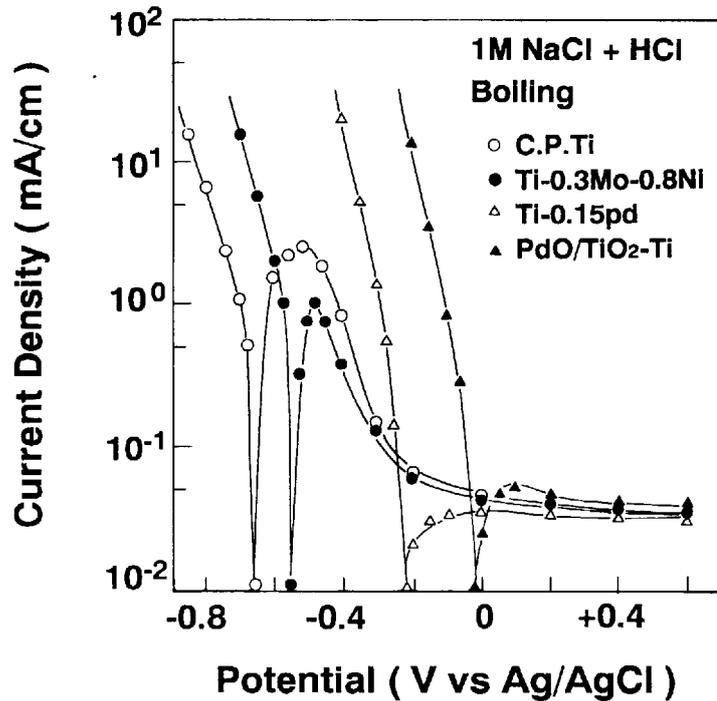


Fig. 9 Polarization curves of Ti materials in boiling 1 M NaCl+ 1 M HCl solution.

5.4 本章のまとめ

HLW のオーバパック材料の一つとして、チタン合金が候補の一つになっているが、チタン系の材料は、非常に優れた耐全面腐食性に比較して、実用上、耐隙間腐食性に問題があるとされてきた。

本章では、主としてこれらの Ti 合金の耐食性について、Ti との比較において検討し、オーバパック材としての適正を評価した。

- (1) 沸騰 HCl 中で、激しく活性腐食を起こす鉄系材料に比較して、純 Ti、G7 および G12 は、沸騰 1% HCl 中ではほとんど腐食しなかった。特に、Pd を微量含有する G7 は、沸騰 3% HCl でもほとんど腐食しなかった。
- (2) 沸騰 42% MgCl₂ 中での耐隙間腐食試験においても、純 Ti は 15 時間程度で隙間腐食を起こし始めるのに対して G12 は 168 時間で腐食し始めた。G7 および Pd を含む液体で処理した PdO/TiO₂ コーティング Ti は、240 時間以上の浸漬に

においても何等異常は認められなかった。

- (3) G7およびPdO/TiO₂コーティングTiが耐隙間腐食性に優れる理由は、表面に濃縮するPdやPdOの存在により、水素発生過電圧が小さいことにより、Tiが安定な不動態状態を維持するためと考えられる。
- (4) Pdを含有するG7は、地層深くにも存在するClを含む地下水中においても優れた耐隙間腐食性を発揮するものと思われる。しかし、隙間の無い自由表面に比べれば隙間部は必然的にCl分を濃縮し易いと考えられるため、超長期の安全性が要求されるHLWの地下埋設においては、出来る限り地下水の接触を避けること、さらには、隙間部が無い構造に設計することが望ましい。また、同じくPdを含む液体で処理したPdO/TiO₂コーティングTiは、G7と同様の優れた耐食性を示すが、あくまで表面処理されたものであり、なんらかの機械的接触によって剥離しがちなものであるため、きわめて高い安全性が要求されるHLW用オーバパックには不向きである。

貴金属であるPdを含まないG12は、G7に比べて安価であるが、高濃度のClを含む水溶液中では耐隙間腐食性に劣るためHLW用にはG7を使用すべきである。

参 考 文 献

- 1) 降矢 喬、川福純司、上窪文生；チタニウム・ジルコニウム、34、(1986) p.183
- 2) 降矢 喬他； JAERI-M 82-007 (1982)
- 3) W.H. Smyrl et al. : SAND 77-0243
"Behavior of Candidate Canister Materials in Deep Ocean Environ-ments"
- 4) S.G. Pitman : PNL-SA 8939
"Evaluation of Matallic Materials for Use in Engineering Barrier Systems"
- 5) 佐藤廣士他： 日本金属学会誌、42、(1978) p.567
- 6) D.B.Anderson : ASTM STP 576 (1976)、p.231
- 7) M.Stern and H.Wissenberg : J. Electrochem. Soc., 106 (1959), p.759

第6章 工業的実施例

本章では、以上の研究成果に基づき、工業的実施に結び付いた例を紹介する。

6.1 再処理プロセス機器

再処理プロセス機器のうち、硝酸回収蒸発缶については、モデルプラント実験を経て動燃東海工場の本体機器のみならず配管にまでTi-5%Ta合金が使用され、何らトラブルを起こしていない。また、プルトニウム蒸発缶上部にもTi-5%Ta合金が使用され、同様に、何らトラブルは無い。

6.2 硝酸凝縮部腐食試験器

また、硝酸溶液中での各種金属材料の実験室での簡便な評価方法は、(株)神戸製鋼所の技術専門会社である(株)コベルコ科研において営業的に使用されており、正確かつ省力的な耐食性評価方法として威力を発揮している。

6.3 高レベル放射性廃棄物処分用容器

ガンマ線照射下で鋭敏化を受けたステンレス鋼が応力腐食割れ感受性を持つことを明らかにしたことにより、キャニスター材料としてステンレス鋼を用いる場合は、鋭敏化しにくい低炭素含有の材料にすることになっている。

総 括

従来の核燃料バックエンドにおける金属材料の評価に関する従来の研究報告の調査を行なうとともに、いまだ解決、解明されていないテーマを抽出し、特に、金属材料の腐食、劣化について研究を行った。その総括を記す。

第1章では核燃料バックエンド環境における金属材料の性能評価に関して、従来の研究報告を、プロセス環境別（再処理プロセス、廃棄物処理処分プロセス）および金属材料別に調査した。その結果、硝酸溶液を使用する再処理プロセス環境、ガンマ線が照射される環境および地層処分される環境での金属材料の性能評価に関する研究がまだまだ必要なことがわかった。これらについて詳細な研究を行なうことにした。

第2章では、核燃料再処理プロセスのうち、腐食環境の厳しい使用済み核燃料溶解槽、硝酸回収蒸発缶、硝酸精留塔およびプルトニウム蒸発缶環境において、従来使用されていたステンレス鋼が腐食した原因を明らかにした。また、それに代わる材料としてチタン、チタン合金、ジルコニウムの耐食特性を比較検討した。

その結果、ステンレス鋼は、核分裂生成物が共存する環境では、過不働態領域になって粒界腐食を起こすことを明らかにした。一方、チタン、チタン合金（Ti-5%Ta）は、純硝酸中では、全面腐食を示すものの応力腐食割れ、孔食などの局部腐食もなく、これらの環境に対して最も優れた耐食性を示すことを明らかにした。

第2章にて、再処理プロセスの各機器環境では、チタン、チタン合金（Ti-5%Ta）が、最も耐食性に優れているが、純硝酸中では全面腐食を起こすことを明らかにした。核燃料を取り扱う施設では、核物質の漏洩は絶対に許され無いため完璧な安全性が求められる。したがって、第3章では、これらのチタン、チタン合金（Ti-5%Ta）を使用したときの純硝酸中での耐食限界を明らかにするとともに、Ti-5%Taにおいて、耐食性に果たすTaの役割を明らかにした。さらに、従来、純硝酸中での腐食評価実験は多大の労力を必要としたが、実験室で簡便に評価出来る方法を考案した。

核燃料サイクルを確立させるためには、再処理工程より排出される高レベルの放射性物質を安全に処理、処分する必要がある。第4章では、この高レベル放射性廃棄物を充

填する容器（キャニスター）の安全性を確立するためにガンマ放射線下での金属材料の耐食を検討した。その結果、鋭敏化されたステンレス鋼はガンマ線照射下で応力腐食割れ感受性を示すことを明らかにした。

第5章では、チタンの隙間腐食特性を明らかにした。すなわち、キャニスターに充填された高レベル放射性廃棄物は、一定期間貯蔵された後、地層あるいは深海に処分されることが想定されている。したがって、さらに安全性を期するためにキャニスターをオーバーパックすることが提案されており、その材料としてチタン合金（ASTM Grade 12）が有力な候補になっている。元来、チタンは中性環境下で隙間腐食を起こすことがあるが、チタン、G12、G7などの合金の隙間腐食特性を明らかにすると共に、オーバーパック材料としての有用性を明らかにした。

第6章では、以上の研究成果に基づき、工業的实施に結び付いた例を紹介した。

再処理プロセス機器のうち、硝酸回収蒸発缶については、モデルプラント実験を経て動燃東海工場の本体機器のみならず配管にまでTi-5%Ta合金が使用されているが何らトラブルを起こしていない。また、プルトニウム蒸発缶上部にもTi-5%Ta合金が使用され、同様に、何らトラブルは無い。

また、硝酸溶液中での各種金属材料の実験室での簡便な評価方法は、当社の技術専門会社である㈱コベルコ科研において営業的に使用されており、正確かつ省力的な耐食性評価方法として威力を発揮している。

ガンマ線照射下で鋭敏化を受けたステンレス鋼が応力腐食割れ感受性を持つことを明らかにしたことにより、キャニスター材料としてステンレス鋼を用いる場合は、鋭敏化しにくい低炭素含有の材料にすることになっている。

謝 辞

本論文の作成全般にわたり、懇切丁寧なる御指導、御鞭撻を賜りました神戸大学教授金治幸雄先生に衷心から感謝の意を表します。また、研究の遂行に当たり有益な御助言と御援助を賜りました教授本岡 達先生および教授中前勝彦先生に感謝申し上げます。

本研究を進めるに際し、終始懇切な御指導とお励ましを頂きました(株)神戸製鋼所材料研究所佐藤廣士博士、(株)コベルコ科研下郡一利博士、福塚技術事務所福塚敏夫博士に深甚の謝意を表します。また、絶えずお励ましを頂きました(株)神戸製鋼所太田定雄博士に深甚の謝意を表します。

また、日本原子力研究所出向時において、研究の遂行、討論ならびに懇切な御指導など公私共々お世話になりました環境安全研究部村岡 進博士に厚く感謝申し上げます。

さらに、本研究の遂行、討論に当り、御協力頂きました(株)コベルコ科研藤原和雄博士、(株)神戸製鋼所材料研究所泊里治夫氏、開発企画部上窪文生氏、鉄鋼技術研究所川福純司氏ならびに日本原子力研究所、動力炉・核燃料開発事業団の皆様にも厚く御礼申し上げます。

論文リスト

本論文は、次のごとく発表した。

第2章

- (1) T.Furuya, H.Satoh, K.Shimogori, Y.Nakamura, K.Matsumoto,
Y.Komori and S.Takeda : Proceedings of Fuel Reprocessing and
Waste Management, 1 (1984) p.249
- (2) 降矢 喬 : 溶融塩 34 (1991) p.251

第3章

- (1) T.Furuya, J.Kawafuku, H.Satoh, K.Shimogori, A.Aoshima and
S.Takeda : ISIJ International , 31、(1991) p.189

第4章

- (1) T.Furuya, H.Tomari, K.Fujiwara, S.Muraoka, K.Araki :
Proceedings of Fuel Reprocessing and Waste Management, 1
(1984) p.493
- (2) 降矢 喬、村岡 進、田代晋吾、荒木邦夫、泊里治夫、藤原和雄、福塚敏夫
: JAERI-M 82-061 (1982)
- (3) 降矢 喬、福塚敏夫、泊里治夫、藤原和雄 : 神戸製鋼技報、33、
(1983) p.43
- (4) 降矢 喬、泊里治夫、藤原和雄、熊田政弘、村岡 進、中村治人、荒木邦夫 :
FAPIG、No.111、(1985/11) p.71

第5章

- (1) 降矢 喬、上窪文生、川福純司 : チタン・ジルコニウム, 34, (1986) p.183

副論文リスト

上記以外の論文

1. チタンの腐食・表面改質関係

①耐すきま腐食性チタン合金 ASTM Grade12 の耐食性と加工性

津森芳勝、伊藤英雄、佐藤廣士、降矢 喬 : 神戸製鋼技報、38、(1988)
p.57

②金属に期待される表面改質について

降矢 喬 : 第4回イオン工学シンポジウム、(1987)

③イオン注入による金属の表面改質

降矢 喬、杉崎康昭 : 真空、31、(1988) p.899

④硝酸環境中におけるチタンおよびチタン合金の耐食性

佐藤廣士、降矢 喬 . 東北大学腐食防食シンポジウム、(1988)

⑤Tiの水素吸収特性とイオン注入による改善

降矢 喬、杉崎康昭 : 第78回腐食防食シンポジウム、(1989) p.44

⑥金属材料とイオン工学技術

降矢 喬 : 第6回イオン工学シンポジウム、(1989) p.43

⑦Y. Sugizaki, T. Furuya and H. Satoh : Nuclear Instruments and

Methods in Physics Research B59/60 (1991) p.722

2. 原子力廃棄物関係

①各国における高レベル廃棄物固化処理用ホウケイ酸ガラスの物性比較評価

桐山雄二、降矢 喬、加藤 修、妹尾宗明、馬場恒孝、三田村久吉、
石崎寛治郎、岡本雅道、田代晋吾、荒木邦夫、天野 恕 :

JAERI-M 8915, (1980)

②各国における高レベル廃棄物固化処理用ホウケイ酸ガラスにおける廃棄物濃度の

固化体諸物性に及ぼす影響

降矢 喬、妹尾宗明、馬場恒孝、加藤 修、三田村久吉、上藪裕史、
熊田政弘、村上 隆、田代晋吾、荒木邦夫、天野 恕 : JAERI-M 9378
(1981)

③高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の充填容器（キャニスター）金属材料の
耐食性

降矢 喬、村岡 進、田代晋吾 : JAERI-M 82-007 (1982)

3. 亜鉛めっき関係

①六価クロムを添加した硫酸浴による亜鉛めっきの諸性質

福塚敏夫、降矢 喬、堺 裕彦 : 金属表面技術、25, (1974) p.194

②六価クロムを添加した硫酸浴における亜鉛とクロム水和酸化物の共析機構

福塚敏夫、梶原和一、降矢 喬、堺 裕彦 : 金属表面技術、25,
(1974) p.199

③六価クロムを添加した硫酸浴によりの亜鉛めっきに対する化成処理と塗装

福塚敏夫、降矢 喬、堺 裕彦 : 金属表面技術、25, (1974) p.206

④亜鉛めっき鋼線に対するケーブルグラウト材としてのポリマーセメントの防食性

下郡一利、佐藤廣士、降矢 喬、坪野秀良、児玉一吉、池田 清 :
神戸製鋼技報 : 35, (1985) p.71

⑤Performance of Polymer Cement Grout for Corrosion Protection of
Galvanized Steel Wire Cable

T.Furuya, H.Satoh, K.Shimogori, K. Kodama, K.Ikeda, T.Kobayashi
and H.Tsubono : Proceedings of Asian-Pacific Corrosion Control
Conference (APCC), (1985) p.850

副論文の概要

1. チタンの腐食・表面改質関係

チタンの耐食性に関して、特に耐隙間腐食性については本論文にて述べた。

副論文では、イオン注入によるチタンの水素吸収脆化防止に関する研究が主であり、その概要は下記の通りである。

従来、電気化学的に卑な金属については、合金化や陽極酸化（すなわち不働態皮膜生成）あるいは表面へのめっきなどにより耐食性の向上が図られてきたが、応々にして、成型性の劣化を招いたり、合金元素やめっき元素の限定により、思いどおりの性能が得られていないことが多い。そこで、機械的性質を損なうことなく、また、従来の方法では得られない性能を得る方法として、真空中での数 KeV から数百 KeV のエネルギーのイオンを利用したイオン注入による表面改質が注目を浴びてきた。本方法は、半導体への不純物ドーピング方法として発展してきたものであるが、最近、金属、セラミックス、プラスチックなどにイオン注入することにより、耐食性や摩擦・摩耗特性などの機械的性質の向上や光学特性などの他の機能を付加することを目的とした表面改質への適用が検討されてきている。

粒子エネルギーが 1 eV から 100eV の領域では真空蒸着による膜生成に、さらに、粒子を一部イオン化して数百 eV ～数 KeV に加速して膜生成を行なうイオンプレーティングに利用されている。また、1 KeV ～10KeV のエネルギーではイオン照射でのスパッタリングによる表面原子の反跳（削り取り）効果があり、表面クリーニングやオージェ電子分光法、二次イオン質量分析法などによる深さ方向の分析に利用されている。イオンプレーティングで利用されている粒子には、イオンと共にイオン化されていない中性粒子が混在しているために、運動エネルギーの幅が大きく、低エネルギーでの蒸着による膜生成と中エネルギーでのスパッタによる表面クリーニングが同時におこるため緻密な密着性に優れた皮膜創製が可能である。

さらに、イオンが 10KeV 以上のエネルギーに加速されると、イオン照射によるスパッタ効果が小さくなり、イオンが基板表層部に侵入するようになる。このようなエネルギー

を持つイオンを利用した表面改質技術をイオン注入もしくはイオン打込みと呼んでいる。すなわち、「イオン注入法とは、添加を目的とする粒子をイオン化し高真空（ 10^{-4} Pa 程度の真空）中で、数十 KeV から数百 KeV に加速して固体基板に添加する方法」とされている。最近では、MeV オーダーの高エネルギーのイオン注入装置も開発され盛んに研究され始めてきている。

このようなイオン注入技術による半導体以外の材料の表面改質は、欧米においては、すでに、1970 年頃から進められていたが、金属へのイオン注入による表面改質については、半導体に比べて注入量を多くする必要があることによる注入装置の技術上の問題およびそれほどニーズがなかったことにより、半導体分野ほど急速な発展がなかった。しかしながら、イオン注入の長所は、金属、有機材料、セラミックス、複合材料等何にでもイオン元素を注入できること、熱プロセス等による元素添加では添加量が限られるが、強制的な注入によるので固溶限以上に多量の元素を添加することが出来る、すなわち、熱平衡からはずれた物質創製による表面改質が可能ということで、我々、金属材料の表面処理を研究している者にとっては非常に興味深い手法であるため、新素材開発の一翼をにない、最近盛んに研究されはじめた。

このイオン注入技術をもちいて、チタンの欠点の一つである水素吸収防止の研究を行った。

チタンは、ステンレス鋼やアルミニウムと同じ様に、不動態皮膜を形成する事により耐食性が優れているが、これらの材料との基本的な違いは、

- ① 不動態化電位が低く、また、不動態領域が広い
- ② 不動態における腐食速度が小さい
- ③ 塩化物により不動態皮膜が破られにくい

点がある。すなわち、チタンは、酸化性環境あるいは塩化物環境において、特に、耐食性が優れている。

しかしながら、チタンも万能の耐食材料ではなく、用途が広まり、多くの分野に使用されてくるに従って、種々の腐食トラブルが経験されてきた。水素吸収による脆化がその代表例であり、チタンの実用上の問題点の一つである。すなわち、酸化性の腐食環境で使用される限りは水素吸収の問題はほとんどないが、非酸化性の腐食環境においては

水素吸収による脆化を起こすことがあり、実用上のトラブルになることがある。

以上の水素吸収を防止するためには、大きく分けて二つの方法がある。すなわち、

①環境規制：犠牲陽極、酸化剤添加等による抑制

②表面処理：大気酸化処理などの表面処理による抑制

である。

このうち①については、水素吸収に及ぼす環境因子の影響が比較的明確になっているので、効果的な犠牲陽極材料、酸化剤などが、既に種々実用化されている。また、②においても大気酸化は、既に実用化されているが、その他の合金元素についての影響については研究例も実用例も少ない。すなわち、水素吸収に及ぼす材料因子のうち、添加元素の影響において、従来の耐食チタン合金に用いられている元素については、若干、検討されている（例えば Ti - Pd 合金における Pd の影響など）が、積極的に水素吸収を少なくすることを目的とした研究例は少ない。

このような観点から、種々の元素を表面層に付与できるイオン注入法によるチタンの水素吸収防止効果について検討を行った。

イオン注入による水素拡散の防止の研究に関しては、アメリカで先行している。これは、チタンではないが、核融合炉の炉壁へのトリチウム拡散を防止する目的で行なわれており、ステンレス鋼へ Al をイオン注入した後大気酸化して Al_2O_3 層を形成してトリチウムの吸収・拡散を防止する研究がなされている。しかし、チタンの水素吸収防止目的でイオン注入を研究した例はあまり認められない。

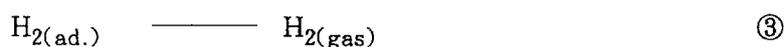
イオン注入は、半導体への不純物ドーピング技術として発展して来たものであるため、P, B, As などのガス状物質あるいはガス化しやすい物質のイオン注入技術は容易になってきている。このため、N, Ar などはチタン基板に対しても、比較的簡単に、イオン注入できるが、金属イオン注入はガス化するための薬剤の選定、注入時に高電流が得られにくいために処理に長時間を要することおよび表面が若干スパッターされるなどの点を解決する必要があるが、金属イオン注入技術は、十分に確立されているとは言えない。

チタン基板に、N, O, Mo, Ni, Cr および Pt イオンを注入した時の試験片について水素吸収特性を検討した。チタンの水素吸収特性の検討を、0.1M の H_2SO_4 （室温）の水溶液中にてカソード分極下（定電流電解： $10mA/cm^2$ ）での実験により行なった。

イオン注入をしていない純チタンにおいては250ppmの水素量が認められた。ちなみに、カソード処理をする前の純チタンの水素含有量は31ppmである。Cr, Niをイオン注入したチタンの水素吸収量は、それぞれ260および320ppmであり未注入のチタンよりもむしろ多く吸収していた。一方、Moをイオン注入したチタンは190ppmの吸収量であり、さらに、N, OおよびPtをイオン注入したチタンはそれぞれ24, 24および30ppmであり水素吸収抑制効果が認められた。断面観察結果からも、N, OおよびPtイオンを注入したチタンは水素を吸収していないことが明かであった。

ここで用いた各種イオン注入元素においてNi, Pt, Moは、一般的に水素過電圧を小さくする元素であることが知られている。Ni, MoおよびCrをイオン注入したチタン材のカソード分極曲線の測定から調べた。イオン注入材表面には、AESで見る限り、注入元素が残存していないように見えるが、カソード分極曲線からはこれらの元素の影響が認められた。すなわち、NiおよびMoをイオン注入したチタンについては小さい水素過電圧を示した。なお、Crをイオン注入したものについては未注入チタンとまったく同じ挙動を示した。また、NおよびOをイオン注入したチタンのカソード分極曲線測定結果から、これらについてはむしろ水素過電圧を若干大きくする傾向にあった。

チタン電極上において水素が発生する場合、通常考えられている素過程は、下記のよう考えられている。



ここにおいて、水素過電圧が小さいとは、これらの全反応が起こりやすく、結果として水素ガスが発生しやすく、チタンと水素の接触の機会が多いものと考えられ、水素化物を造りやすいチタンにおいては水素吸収を起こしやすい傾向があるものと推測できる。ところが、本結果から見られるように、必ずしも、水素吸収の結果と水素過電圧の結果とは一致していない。

N, OおよびPtイオンを注入したチタン材において、水素吸収量が少なかった理由としては、現在のところ次のように考えている。一般に、水溶液中での水素発生反応では②の素反応が律速とされているが、Ptイオン注入材の場合は、表面の小量ではある

が注入されたPt元素による触媒効果によって②の反応が促進され、結果としてチタン表面において水素原子の滞在時間が短いことにより吸収されにくいものと考えられる。また、N および O については、一旦、チタン表面層に水素が吸収されても、表面層から内側に存在するイオン注入層が水素拡散のバリアーとして作用することによって、結果的に水素吸収を抑制するのではないかと考えられる。すなわち、大気酸化したチタンの場合、水素吸収が少ないと言う報告があることからチタンの酸化物層が水素透過を抑制する事は十分に考えられる。

この様に、イオン注入によりチタンの弱点である水素吸収を防止できる機構を考察し、実用化できる目処を得た。

2. 原子力廃棄物関係

原子力廃棄物容器用材料の耐食性については、本論文で述べた。

副論文では、高レベル放射性廃棄物の処理に使用されるガラス固化体のホウケイ酸ガラスの物性について検討した。その概要は下記の通りである。

使用済み核燃料の湿式再処理によって生ずる高レベル放射性廃棄物は、発生初期には通常、廃液タンクに貯蔵されるが、長期にわたる液状保管は安全性の観点から望ましくない。これに代わる方法として廃液を減容固化して貯蔵隔離し易い形態に転換するガラス固化法が各国において研究されている。特に、ホウケイ酸ガラスを基材とする固化法は、従来のガラス工業の技術蓄積を活用できるという利点がある。また、ガラスは、廃棄物含有率の高い均質な固化体を得られる可能性があり、化学的・熱的に安定性が高く、水に対する浸出率が低い等の点から技術開発が行われている。

使用済み燃料として軽水炉燃料を選び、これを Purex 法によって再処理するものとして、DCHAIN コードから計算し調製した模擬廃液を使用して各種ガラス固化体を作製し検討した。

まず、放射性廃棄物と混合固化するためのベースガラスとして、各国が開発の目標としている 16 種類のガラスを選び、実験室規模で熔融性状、密度、熱伝導率、転移点、熱膨張率、沸騰水に対する浸出率等について相対的なガラス特性として比較検討した。さらに、これらのガラスの中から、5 種類を選び、模擬廃棄物仮焼体を 14 % を基準と

して混合熔融し、ベースガラスと同様に比較検討した。また、ガラス固化体の廃棄物含有率が諸物性に与える影響を明かにした結果はつぎのとおりである。

- ① 20～30%の廃棄物含有率では、黄色状の生成物あるいは分相を認め、これは、モリブデン酸ソーダである。
- ② 分相部分にはさらに、イオウ、クロム、セレン、ストロンチウム、ナトリウム、チタン、ヒ素がリッチな成分として認められた。
- ③ 比重は、廃棄物の含有率と共に直線的に増加した。
- ④ 熱伝導率は、廃棄物含有率の増加にしたがって漸減の傾向を示した。
- ⑤ 軟化温度、失透温度は、廃棄物含有率の増加にしたがってやや低下した。
- ⑥ 浸出率は、廃棄物含有率を増加させてもほとんど変化しなかった。

これらの得られた物性値を用いて、冷却システムにおけるガラス固化体の中心温度と軟化温度および浸出率、最大水中許容濃度との関係よりガラス固化体の廃棄物含有率の上限値を推算した。

- ① 空冷時のガラス固化体の中心温度が、ガラス固化体の軟化温度を上回ってはならないという条件の時、廃棄物含有率の上限値は19～20%である。
- ② 水冷時、何らかの事故によりキャニスターが破損してガラス固化体が水に浸出するようになった時、浸出開始から最大水中許容濃度になるまでに許される時間は、廃棄物含有率20%のガラス固化体では10時間以上である。

以上の結果は、返還固化体の受け入れの技術的判断基準作成の一助になっている。