

氏名	カトウ チアキ 加藤 千明
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成15年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
最終学歴	平成6年3月25日 東北大学大学院工学研究科金属工学専攻 修了
学位論文題目	核燃料再処理環境中におけるジルコニウムの応力腐食割れに関する研究
論文審査委員	東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 八田 有尹 東北大学教授 山村 力

## 論文内容要旨

### 1 緒言

CO<sub>2</sub>による地球温暖化問題により、エネルギーの供給量の多くを原子力発電に依存せざるを得ない。原子力発電は、核燃料サイクルを行うことにより半永久的に燃料を供給が可能であるが、そのためには使用済核燃料再処理技術の確立が重要な課題となる。その主要機器には、硝酸に対する耐全面腐食性に優れる Zr が使用されている。しかし、Zr は、共沸点硝酸濃度以下でも高電位になると応力腐食割れ(SCC)を生じることが報告されている。さらに、硝酸の酸化力の高まる沸騰伝熱の影響を検討した報告はほとんどなく、沸騰伝熱面における Zr の耐食性も検討する必要がある。本論文では、ピュレックス法核燃料再処理施設で使用される Zr 製機器の硝酸環境における耐食性に関して、腐食条件の厳しい沸騰伝熱面における耐食性と SCC 感受性に関してその支配因子および発生条件を明らかにし、沸騰伝熱面における硝酸水溶液の高い酸化力発生機構を熱力学的に考察した。

### 2 実験方法

#### 2.1 供試材

Zr 材は純 Zr および TIG 溶接材を用い、集合組織、機械的性質等に関しても予備検討した。

#### 2.2 伝熱面耐食性試験

高い腐食性環境となる高濃度硝酸中の沸騰伝熱面における腐食挙動を評価するため、沸騰伝熱面を模擬可能な腐食試験装置、電気化学測定装置を開発した。(図1)

#### 2.3 SCC 感受性試験

Zr の SCC 感受性試験は低ひずみ速度引張試験(SSRT)を用いた加速試験を用いた。試験に際しては形状効果と SCC 感受性に及ぼす結晶学的異方性も検討し、割れ進展面と圧延方向が一致するものと T-type 材とした。また、AE(アコースティック・エミッション)を用いて発生条件を検討した。沸騰伝熱面では硝酸の酸化力が高まることから、試験片内部にヒーターピンを挿入した試験片を用いて伝熱面 SCC 感受性試験を定荷重引張試験を用いて行った。

#### 2.4 硝酸溶液分析

沸騰硝酸中における酸化力発生機構を理解するために、硝酸中に含まれる窒素酸化物のラマン分光分析を行い、窒素酸化物の組み合わせを検討して SOLGASMIX を用いた熱力学計算を行った。SOLGASMIX は系全体のエンタルピーが最小に

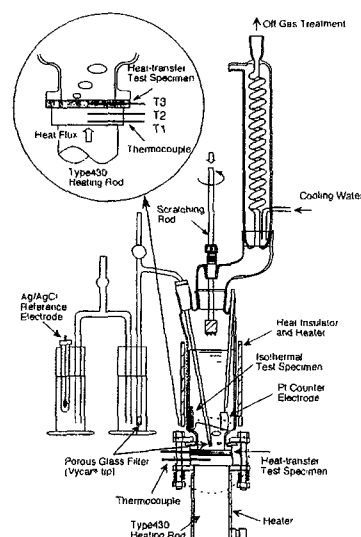


図1 伝熱面耐食性試験装置

なるように種々の化学種の存在量を計算するコードである。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 Zrの溶解速度に及ぼす沸騰伝熱の影響

図2に示すように、Zrの腐食量試験の結果から沸騰伝熱面においては、沸騰等温浸漬面より腐食速度は大きくなるが、12 mol/dm<sup>3</sup>硝酸水溶液中においてもその侵食率は0.01mm/year以下であり、Zrは十分な耐食性を有することが明らかになった。

図3に示すように、電気化学試験から、ZrのSCC感受性と関係のある一次不働態破壊電位は、硝酸濃度および温度の上昇に伴い低下し、沸騰3 mol/dm<sup>3</sup>硝酸水溶液中(377 K)では1.83 V(vs. NHE、以後同じ)、沸騰12 mol/dm<sup>3</sup>硝酸水溶液中(392 K)では1.52 Vとなった。この一次不働態破壊電位は沸騰伝熱の影響を受け、沸騰3 mol/dm<sup>3</sup>硝酸水溶液の沸騰伝熱面( $T_{surf}=387K$ )では1.73Vにまで低下した。しかし、沸騰伝熱の影響は硝酸濃度が大きくなると小さくなり、沸騰12 mol/dm<sup>3</sup>硝酸水溶液中の沸騰伝熱面における一次不働態破壊電位は、沸騰等温浸漬面における値とほぼ同じになった。しかし、硝酸水溶液の酸化力の指標である酸化還元電位は、硝酸濃度が大きくなるほど沸騰伝熱の影響を受け上昇し、等温浸漬面における沸騰12 mol/dm<sup>3</sup>硝酸水溶液中( $T_{surf}=392 K$ )の酸化還元電位は1.33Vであるのに対して、溶液温度が同じ沸点でも沸騰伝熱面( $T_{surf}=420 K$ )における酸化還元電位は1.45 Vに達し、表面温度の上昇により高電位となることが明らかになった。また、12 mol/dm<sup>3</sup>硝酸水溶液中の沸騰伝熱面では、硝酸水溶液の酸化還元電位がZrの一次不働態破壊電位に近づくことから、SCC生じる可能性を示唆した。

#### 3.2 硝酸中におけるZrの応力腐食割れに及ぼす環境因子及び材料因子の影響

SSRT試験の結果から試験片形状がSCC感受性に影響を及ぼし、割れが限定される切り欠き試験片で、不活性なシリコンオイル環境と比較して破断時間および最大応力の低下が観測され、SCC感受性が高まることが明らかになった。切り欠き試験片におけるSCC感受性は、図4に示すように硝酸濃度により感受性が高まることを明らかにした。また、圧延方向と割れ進展方向が一致する面(T-type材)で感受性が高まることから、ジルコニウムのSCC感受性は結晶配向性の影響を受けることを明らかにした。このSCC感受性は温度にも影響され温度が高いほど感受性は高まった。AEを用いた割れ発生時期の測定から、図5に示すように、3mol/dm<sup>3</sup>硝酸中では最大荷重に達してからSCCによる割れが進展するのに対して、12mol/dm<sup>3</sup>硝酸水溶液中では0.2%耐力程度までSCC発生応力が低下し、硝酸濃度が大きく

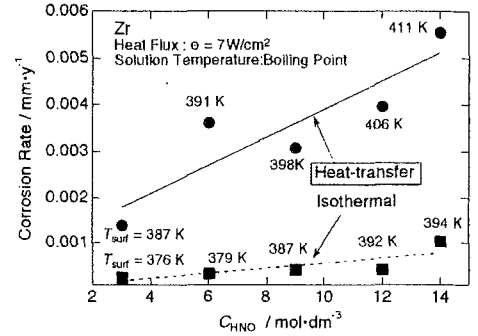


図2 Zrの腐食速度と硝酸濃度の関係

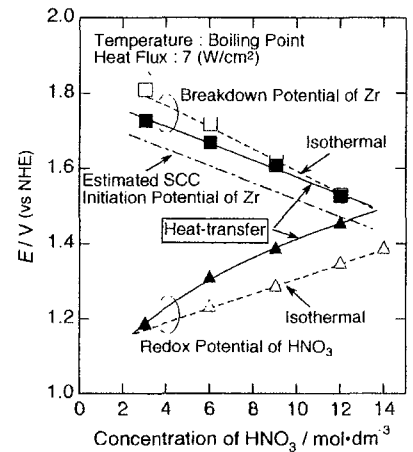


図3 硝酸の酸化還元電位とZrの一次不働態破壊電位と硝酸濃度の関係

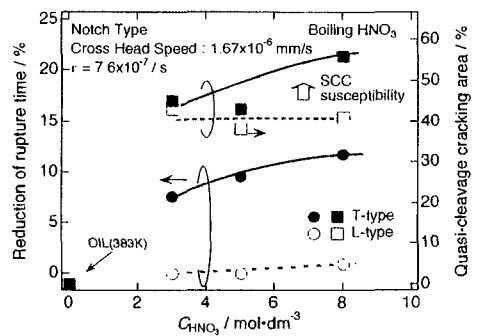


図4 切り欠き試験片のSSRT試験により得られた破断時間減少率と擬へき開破面率に対する硝酸濃度の影響

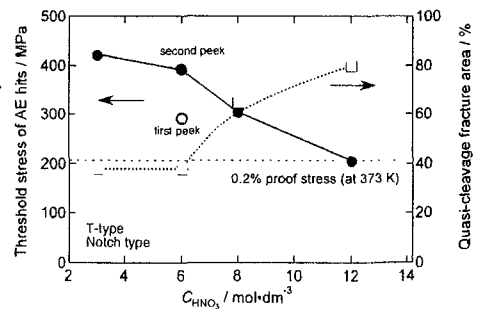


図5 擬へき開破面率とAE信上昇応力の硝酸濃度の影響

なれば低い応力でも SCC が発生することを明らかにした。また、沸騰伝熱面において SCC 感受性高まる可能性があることから、沸騰伝熱面における SCC 感受性を評価した。その結果、図 6 に示すように SSRT 試験で SCC 感受性が小さいとされた平滑試験片においても 0.2% 耐力程度の応力で SCC による割れが観察され、0.2% 耐力以下の応力でも沸騰伝熱面では、SCC が発生することを明らかにした。さらに、圧延条件の異なるジルコニウム材の SCC 感受性の違いから、SCC 感受性を低下させるには、高い圧延率で圧延を行い、集合組織を制御して圧延面に(0002)面を配向させればよいことを明らかにした。

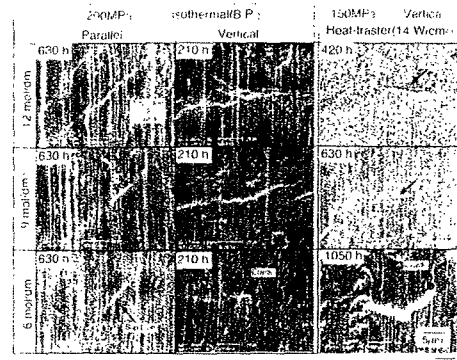


図 6 定荷重試験後の試験片平行部の SEM 写真

### 3.3 溶接継ぎ手の応力腐食割れに及ぼす結晶配向性及び金属組織の影響

図 7 に示すように、ジルコニウム溶接部の SCC 感受性は、(0002)面のへき開面の存在量とよい相関性があり、(0002)面が最も多く存在する熱影響部(HAZ)/母材境界部において SCC が生じやすいことを明らかにした。また、溶接金属および HAZ における破面では針状の粗大粒に沿って割れが進展して、急冷凝固組織特有の凹凸の激しい破面形態となるが、SCC 感受性は小さいことを明らかにした。

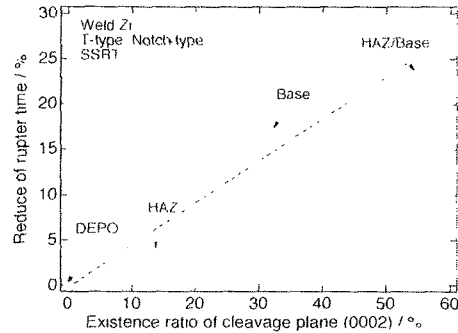


図 7 破断時間低下率と割れ進展面における(0002)面存在量の関係

### 3.4 沸騰硝酸中の熱力学的考察

硝酸水溶液中に含まれる窒素化合物のラマン分光分析と熱力学を用いた窒素化合物の存在量計算結果から、硝酸中における重要な窒素化合物は、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ であることを示した。また、沸騰伝熱面における硝酸の酸化力発生機構を説明するため、図 8 に示すような沸騰によって生じる硝酸水溶液の気相バブル相を考慮し、 $\text{HNO}_2$ の熱分解で生成した窒素化合物がバブル相へ移行するモデルを提案した。本モデルを用いた熱力学計算から、沸騰硝酸における酸化還元電位の上昇は、バブル相に  $\text{NO}_2$  等のガス状窒素化合物成分が移行し、これらのガス状窒素化合物が溶液から絶えず排除されることにより生じることを明らかにした。また、図 9 に示すように計算によって得られる  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$  平衡電位は、実際に測定した酸化還元電位とほぼ一致し、本モデルを用いた熱力学計算によって沸騰伝熱面における酸化力発生機構を説明した。

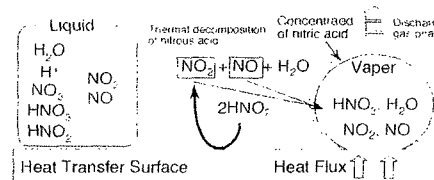


図 8 沸騰状態を考慮した熱力学計算モデル

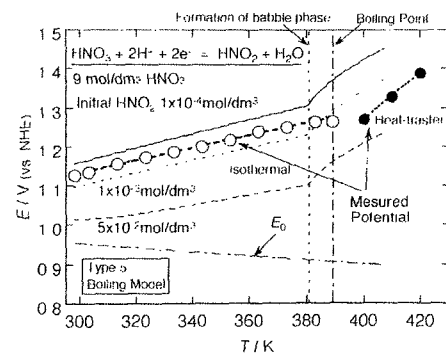


図 9 沸騰モデル計算で算出した  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$  平衡電位

## 4 まとめ

本成果は、核燃料再処理環境中におけるジルコニウムの SCC に関して、その支配因子および発生条件と沸騰伝熱面における硝酸の高い酸化力発生機構を明らかにし、核燃料再処理施設の安全性確保に大きく貢献できるものと思われる。

# 論文審査結果の要旨

CO<sub>2</sub>による地球温暖化問題により、我が国はエネルギーの供給量の多くを原子力発電に依存せざるを得ない。原子力発電は、核燃料サイクルを行うことにより半永久的に燃料を供給可能であるが、そのためには使用済核燃料再処理技術の確立が重要な課題となる。本論文は核燃料再処理環境中におけるジルコニウムの応力腐食割れ(SCC)に関する研究成果をまとめたもので、全文7章から成っている。1章では、本論文の背景および目的を述べている。

2章では、実験方法について述べている。沸騰伝熱面での試験装置と硝酸中の窒素酸化物の検討に用いたラマン分光装置と熱力学計算コードを説明している。

3章では、硝酸環境におけるジルコニウムの耐食性に関する沸騰伝熱面の影響を述べている。沸騰伝熱面においては硝酸の酸化力が高まるが、ジルコニウムは十分な耐全面腐食性を有している。しかし、ジルコニウムのSCC感受性は硝酸濃度と温度の上昇により高まり、高濃度硝酸中の沸騰伝熱面においてはSCCが生じる可能性があることを示している。

4章では、ジルコニウムのSCC感受性に関して、その支配因子および発生条件について述べている。SSRT試験によると、SCC感受性は硝酸濃度と温度および切り欠きの存在により大きくなる。SCC感受性は結晶配向性によっても影響され、圧延方向と割れ進展面が一致する面で大きくなる。定荷重試験では150Mpaにおいて沸騰伝熱面6mol/dm<sup>3</sup>硝酸水溶液以上で割れが生じ、沸騰伝熱面ではSCC感受性が高いことを明らかにしている。

5章では、溶接部のSCC感受性に関して金属組織および結晶配向性の影響を述べている。へき開面である(0002)面の存在量とSCC感受性との間にはよい相関性があり、(0002)面の存在量が多いHAZ/母材境界部にてSCC感受性が高くなることを示している。

6章では、硝酸溶液のラマン分析と窒素化合物の存在量の熱力学計算を行い、硝酸の高い酸化力発生機構に関して考察している。硝酸中における重要な窒素酸化物は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HNO<sub>3</sub>、HNO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>であり、沸騰伝熱面における酸化還元電位の上昇は、沸騰バブル相にNO<sub>2</sub>等のガス状窒素酸化物成分が移行し溶液から絶えず排除されることでHNO<sub>2</sub>の熱分解が加速され、その濃度が低下することにより生じることを明らかにしている。

7章では、総括である。以上要する本論文は、核燃料再処理環境中におけるジルコニウムの応力腐食割れに関して、その支配因子および発生条件と沸騰伝熱面における硝酸の高い酸化力発生機構を明らかにし、核燃料再処理施設の安全性確保に大きく貢献したものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。