729. 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

若林 肇*, 寺井 良平*

(1980年 11月25日 受理)

(1981年 6月12日 再受理)

High Temperature Corrosion of Heat-Resisting Alloys by Borosilicate Melts Containing Simulated High Level Nuclear Wastes

By Hajimu WAKABAYASHI and Ryohei TERAII

In connection with the development of vitrified solidification process of high level liquid wastes (HLLW) by metallic vessel, the high temperature corrosion of some heat-resisting alloys, such as stainless steel, Incoloy and Inconel, were investigated with the molten borosilicate glass containing simulated HLLW in the temperature range of 1,000~1,200°C for 3~50 days. The concentration distributions of various constituents in the vicinity of the interface between the glass and the various metals were determined by means of EPMA.

In the case of stainless steel, the general corrosion of alloys was observed without a protective layer. But in the case of both of Incoloy and Inconel, a chromium oxide layer was consequently formed between the glass and the metal, giving a protective film against general corrosion of alloys. When a MgCr_2O_4 layer on the chromium oxide layer and the alumina in alloy were, furthermore, formed, the corrosion of alloys became extremely depressed.

The growth rate of the layer was controlled by chromium diffusion in alloy. The values of the effective diffusion coefficients $\bar{D}_{\text{Cr}}$ were approximately $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 1,105°C.

KEYWORDS: high-level radioactive liquid wastes, solidification, borosilicate glass, high temperature corrosion, heat-resisting alloys, metallic vessel, diffusion coefficient, micro-probe analysis

I. 緒 言

原子力発電用使用済み燃料から出る高レベル放射性廃棄物をガラス固化処理する一つの方法に、ポットガラス化法がある⁽¹⁾⁽²⁾。しかしながら、通常のガラス工業では、耐熱合金製容器中でガラスを熔融することはないので、ケイ酸塩系ガラス融液との侵食挙動については、現在のところほとんど知見が得られていない。ただ、高温で耐熱合金が融液と接触して生ずる腐食についての研究は、“バナジウムアタック”に代表される V_2O_5 やその他 MoO_3 などの低融酸化物が介在する加速酸化や熔融塩による腐食などがある。

そのため、1,100~1,200°C において耐熱合金を容器としてガラスを熔融する場合、安全性の面から侵食の

機構、速度、耐食性の良い合金組成の選択およびガラス組成の影響についての検討が必要であり、結果として金属容器の寿命の推定などが重要な課題となる。

本報では、放射性廃棄物(模擬)含有ガラス融液と、Fe-Ni-Cr 系各種耐熱合金との、高温における侵食界面挙動について、エレクトロン・マイクロプローブ(EPMA)で分析し、その結果に基づいて反応の機構、速度および耐食性の向上などについて議論する。

II. 実験方法

金属試験片は、内径 9 mm、深さ 15 mm のアルミナルツボの底に静置し、その上からあらかじめ熔融され

* 工業技術院 大阪工業技術試験所(Government Ind. Res. Inst., Osaka)

Table 1 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	

た放射性廃棄物(模擬)含有ホウケイ酸ガラス⁽³⁾(LB-II')を鑄込む。そして、ルツボに白金箔のふたをした後、所定の温度に設定された炉中に投入し、3~50日の間で侵食試験を行なった。処理温度は1,105°Cを基準に、一部の鋼種については995, 1,200°Cにおいても処理した。その後、ルツボごと切断、研磨して、EPMAで界面を分析した。

試験に用いた耐熱合金の分析値は Table 1 に、また高レベル放射性廃棄物(模擬)含有ホウケイ酸ガラス(LB-II')の組成は Table 2 に示す。

Table 2 Chemical composition of glass containing simulated high level radioactive waste oxides(%)

Glass LB-II' (waste oxides: 27.2)			
SiO ₂	40.0	Y ₂ O ₃	0.33
B ₂ O ₃	17.7	La ₂ O ₃	0.77
Al ₂ O ₃	6.1	Ce ₂ O ₃	1.50
MgO	3.0	Nd ₂ O ₃	3.77
CaO	3.0	ZrO ₂	2.64
Li ₂ O	3.0	MoO ₃	3.26
Na ₂ O	9.02	Fe ₂ O ₃	1.76
Rb ₂ O	0.20	CoO	0.15
Cs ₂ O	1.34	NiO	0.50
SrO	0.54	TeO ₃	0.34
BaO	0.89	Cr ₂ O ₃	0.17

Ⅲ. 実験結果

1. 各鋼種の侵食界面

1,105°C, 10日間, LB-II'融液によって侵食された各鋼の界面を EPMA によって分析した。Photo. 1 (a), (b) にそれらの界面分析結果を示す。各写真の左側は金属部分を、右側はガラス部分を示す。

SUS 304, 310S と DF 42N は全面および粒界腐食を受けている。反面、Incoloy および Inconel 系においては、ガラスと金属の界面にCrを主体とする新相の生成が見られる。Inconel 601とガラスとの界面を横切って線分析した結果をFig. 1に示す。

新相は酸化クロムであり、酸化クロム層とガラスの間にクロム酸化物の反応層が存在する。その層をEPMAで定性分析した結果、Cr, Mg, Fe, Ni, Al, Co等の金属元素が検出された。MgCr₂O₄標準試料を用いてこの層の組成を分析した結果、MgCr₂O₄を主体とするスピネル型XO・Y₂O₃(X=Mg, Fe²⁺, Co, Ni; Y=Cr, Al, Fe³⁺)複酸化物が酸化クロムと融液との反応により生成し

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

Incoloy 825

DF 42N

SUS 310S

SUS 304

Photo. 1 (a)

Photo. 1(a), (b) X-ray K α displays of various alloys—LB-II' cross-sections after treated at 1,105°C for 10 days

Inconel 690

Inconel 625

Inconel 601

Inconel 600

Photo. 1 (b)

たものと考えられる⁽⁴⁾。一方, Photo. 1 や Fig. 1 に示すように, 金属側界面付近には Al と O の偏析が検出され, 標準試料により定量分析した結果, 内部酸化された Al_2O_3 であり, これらの存在が酸化クロム層の安定性に関与していると思われる⁽⁴⁾。

ガラス側沖合にも島状に $MgCr_2O_4$ が点在しているものもあるが, Inconel 600 および 601 に見られるように, この存在が少ないほど界面の酸化クロム層の欠落が少なく, この層が安定に存在すると考えられる。特に, Al を 1.56% 含む Inconel 601 においては, 整然とした酸化クロム層が形成されている。この層の存在が, 金属と融液との直接の反応を妨げ, 保護層として働いていると考えられる。以下, 主として Inconel 600 およ

び 601 について論議を進める。

2. 融液組成の違いによる侵食状況の変化

酸化クロム層の形成が金属側だけの事情によるかどうかを調べるために, ガラス組成をかえて侵食試験を行なった。

模擬廃棄物を含まない $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 組成ガラス (NB2S) と Inconel 600 との侵食界面は, Photo. 2 に示すように酸化クロム層は形成されず, 酸化クロムはガラス中に溶解し, その後, 析出した Cr_2O_3 の緑色板状結晶がガラス中に分散している。金属は粒界腐食を受けてボイドの生成が認められる。Inconel 系といえども酸化クロム皮膜が界面に形成されなければ, ガラスによってはなはだしい粒界腐食を受ける。

また, 酸化クロム層を保持するためには, 金属表面での酸化クロムの生成速度が, ガラスへの溶解速度を上回らなければならない。酸化クロム層とガラスとの界面に生成するスピネル型複酸化物層の存在が, 酸化クロムのガラス中への溶解を減少させることに寄与

Photo. 2 X-ray $K\alpha$ displays of Inconel 600—NB2S cross-section after treated at 1,105°C for 10 days

Fig. 2 Variation of thickness of chromium oxide layers on Inconel 600 and 601 with time at 1,105°C

Photo. 3 X-ray K_{α} displays of Inconel 601—LB with and without MgO cross-sections after treated at 1,105°C for 10 days

していると推察される。Photo. 3は、MgOを含んだLB組成と含まない組成の融液に対するInconel 601の侵食状態を比較している。MgOを含まない方は、酸化クロム層は存在するものの、含むものに比べてかなり厚さが薄い。また、内部酸化によって出来た Al_2O_3 層の厚さも、酸化クロム層の薄いところでは薄く、 Al_2O_3 のガラスへの溶解を示唆する。また、 $MgCr_2O_4$ の代りに不完全ながら $FeCr_2O_4$ の生成が認められる。

3. 酸化クロム層生成の時間依存性

50日間処理した時の界面分析の結果をPhoto. 4に示す。時間の経過に従って酸化クロム層および $MgCr_2O_4$ 層が増加するが、界面の組織形態は基本的に変わらない。Fig. 2に、時間の平方根に対する酸化クロム層の増加を示す。Inconel 600は直線性を示す。Inconel 601は最初直線関係を示すが、50日間処理したものについてはその直線からずれる。これは、Photo. 4に示されるように、内部酸化された Al_2O_3 が連続層を形成して、金属内部から表面へのCrの移動を妨げた結果と考えられる。そのことは第Ⅲ-4節に述べるように金属内におけるCrの濃度分布の異常性からも説明される。また、空气中で高温酸化を受けたものについては、後出のFig. 3(a),(b)に示すように、融液中で処理された試料を同程度のCrの拡散量があるにもかかわらずFig. 2に示すように、いずれも厚さが小さい方にずれ

る。これは生成した酸化クロムが、揮発または剥離によって減少したためと考えられる。

4. 界面付近における合金中のCrの濃度分布

種々の条件下で処理されたInconel 600と601の界面付近におけるCrの濃度をFig. 3(a),(b)に示す。縦軸は侵食を受けていない内部のCr K_{α} 強度との比をとり、横軸は金属表面から内部への時間換算された拡散距離をとった。Fig. 3(a)に示すように、LB-II'中で処理されたInconel 600において、Crの濃度分布は同一曲線で表わされ、表面反応等を重畳しない金属内部から表面へのCr拡散を示唆している。また、NB2S melt中および空气中で処理された試料は、表面濃度は前者と異なるが時間換算された拡散距離は一致し、同じ拡散係数を有することがわかる。

Fig. 3(b)はInconel 601の場合で、Inconel 600におけると同様である。しかし、50日間処理された試料は、Fig. 2で示したと同様、この場合も他と一致せず表面濃度が高く、時間換算された拡散距離が短い。これは10日以後の処理中にPhoto. 4に示す Al_2O_3 層の発達があり、金属内部から表面へのCrの定常的な流れを減少させる原因となったことが考えられ、第Ⅲ-3節で述べたことと一致する。

5. 侵食温度

LB-II' melt中におけるInconel 601の温度による侵

Inconel 600
Inconel 601
Photo. 4 X-ray $K\alpha$ displays of Inconel 600 and 601-LB-II'
cross-sections after treated at 1,105°C for 50 days

食状態の違いを Photo. 5 に示す。いずれの場合も酸化クロム層の形成は見られるが、995°Cにおいては $MgCr_2O_4$ スピネル生成反応が充分起っていないように思われる。

IV. 考 察

- (1) ケイ酸塩融液は溶融塩の一種とみなされ、構成元素のある部分はイオン解離していると考えられている。耐熱合金がこのような融液によって受ける反応は、溶融塩類の腐食形態をとることが考えられる⁽⁴⁾。

酸化皮膜が形成されない場合、Photo. 1, 2 に示したように、金属表面近傍における粒界にCrの濃縮や粒界腐食、ボイドの生成が認められる。また、界面付近のガラス中沖合には合金元素を含んだ粒子が散在している。これは合金が溶融塩によって腐食される場合⁽⁴⁾に見られるように、融液

界面で卑な元素であるCrが選択的に酸化されて溶解し、次第に粒界に添って腐食が進行したことをうかがわせる。そして、入れ代わりに融液の浸入が見られ、やがて粒子の合金からの脱落が起きたものと推定される。

一方、界面に酸化皮膜が形成される場合は、耐熱鋼の高温酸化と類似している⁽⁴⁾。安定した酸化クロム層は金属の保護皮膜となる。金属中に添加されたAlや融液との反応生成物である $MgCr_2O_4$ などのスピネル型複酸化物層の生成は、酸化皮膜の合金からの剥離を防ぐのに効果があると思われる。

酸化皮膜が形成されるか否かは、融液組成によって酸化クロムの溶解度が違うことによるか、あるいは融液組成によって酸素活量が異なって生成した酸化クロムの化学形が異なることによるか、

(a) Inconel 600

(b) Inconel 601

Fig. 3 (a), (b) Depletion profiles of Cr in Inconel 600 and 601 at 1,105°C

いずれかであろう。

- (2) 第Ⅲ-3、-4節に示すように、酸化クロムの生成はCrの金属中における拡散が律速する。

さて、1次元拡散についてはFickの第2法則が適用され、一定時間 t に拡散した物質全量 M から次式が誘導され、拡散係数 D が計算される⁽⁹⁾。

$$D = \left(\frac{M}{\sqrt{t}} \right)^2 \frac{\pi}{4N^2} \quad (1)$$

ここで、 N : 飽和濃度

いま、金属中のCrの濃度分布曲線から(1)式を用いて、金属中におけるCrの見掛けの拡散係数 $\bar{D}_{Cr}$ を計算することができる。

Fig. 4に示すように、IncoloyおよびInconel系の1,105°Cにおける計算された拡散係数は、ほぼ $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、組成に依存しない結果を得た。

また、Inconel 600において、995~1,200°CにおけるCrの見掛けの拡散係数を算出してArrheniusプロットした結果をFig. 5に示す。

Photo. 5 X-ray K α displays of Inconel 601—LB-I' cross-sections after treated at various temperature
 1,200°C, 3 days
 1,105°C, 10 days
 995°C, 10 days

この温度域で拡散係数は

$$\bar{D}_{Cr} = 1.76 \times 10^{-4} \exp(-39.7 \times 10^3 / RT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (2)$$

ここで, R : 気体定数, T : 絶対温度で表わされる。他の報告値と比較すると, Ericssonら⁽⁶⁾が相互拡散実験から求めた値と一致する。その値もFig. 5中に示す。

また, オーステナイト系合金におけるCrのトレース拡散係数は, 各研究者間に大きな差異が見られるが, いまPerkinsらの値から判断すると, この実験から求められた拡散係数は体積拡散係数よりも大きく, 活性化エネルギーは粒界拡散のそれにはほぼ等しい。したがって, 測定された見掛けの拡散係数は, 粒界におけるCrの化学拡散係数

Fig. 4 Plots of effective diffusion coefficients of Cr in various Incoloy and Inconel alloys against Ni concentration at 1,105°C

に相当すると考えられ、そのため組成に依存しない結果を得たと思われる。

界面に酸化クロム層が形成され、鋼種によって拡散係数があまり変わらないと仮定すれば、合金の変質層の厚さは(2)式によって見積ることができる。

(3) 一方、酸素の拡散係数は、ケイ酸塩融液中では1,100°Cで 10^{-8} cm²/s 程度⁽⁹⁾であり、酸素を消費するCrの拡散係数が 1×10^{-10} cm²/s であることから判断して、酸化クロム層界面での酸素供給は充分であると考えられる。

酸化クロム中でのCrと酸素の自己拡散係数は、1,100°Cでそれぞれ 3×10^{-11} ⁽⁹⁾, 2×10^{-15} cm²/s⁽¹⁰⁾である。そこで、酸化クロム皮膜中を拡散する元素については拡散係数値だけで判断するとCrとなる。しかしながら、電子の授受や格子欠陥中の移動も考慮すれば簡単に結論は下せない。ただ、合金中のCr濃度分布の時間に対する変化は、表面反応や皮膜中の拡散抵抗を持たない純粋な拡散的挙動を示す。したがって、この実験系においては、Crの酸化に対し、酸素の供給は充分な状態にあると判断できる。

V. 結 論

ケイ酸塩融液と耐熱合金との反応において、界面に酸化クロム層が形成される場合とされない場合がある。後者の場合、腐食形態は粒界および全面腐食となる。一方、酸化クロム層の形成は、それらの腐食を防ぐ役割をもつ。また酸化クロム層が安定に存在するためには、合金中に少量添加されているAlおよび融液

Fig. 5 Arrhenius type plots of effective diffusion coefficients of Cr in Inconel 600

中に含まれるMgOが有効である。

酸化クロム層の生成は、合金中のCrの拡散によって律速され、Inconel 600におけるCrの見掛けの拡散係数は、995~1,200°Cにおいて

$\bar{D}_{Cr} = 1.76 \times 10^{-4} \exp(-39.7 \times 10^3 / RT) \text{ (cm}^2/\text{s)}$ で表わすことができる。

試料および各種データを提供して頂いた大同スペシャルアロイ(株)小野 祐氏に謝意を表する。

— 参 考 文 献 —

- (1) 寺井良平: セラミックス, 11[3], 226~233 (1976).
- (2) 角田直己: 同上, 12[11], 913~920 (1977).
- (3) 寺井良平, 他: 原子力誌, 21[5], 424~433 (1979).
- (4) 森岡 進, 他: "鉄鋼腐食科学", 鉄鋼工学講座 11, (荒木 透, 他 編), (1972), 朝倉書店.
- (5) CRANK, J.: "The Mathematics of Diffusion", p. 30 (1957), Clarendon Press, Oxford.
- (6) WÖHLBIER, F.W. (ed.): Diffus. Data, 5, 283~285 (1971).
- (7) idem.: Diffus. Defect Data, 8, 29 (1974).
- (8) MAY, H.B., et al.: J. Am. Ceram. Soc., 57[5], 197~200 (1974).
- (9) HAGEL, W.C., SEYBOLT, A.V.: J. Electrochem. Soc., 108[12], 1146~1152 (1961).
- (10) HAGEL, W.C.: J. Am. Ceram. Soc., 48[2], 70~75 (1965).