使用済核燃料模擬溶解液中におけるジルコニウムの 応力腐食割れ感受性に対するクリープの影響*

加藤 千明**, 石島 暖大**, 山本 正弘**

** 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門

Effect of Creep on Susceptibility to Stress Corrosion Cracking of Zirconium in the Simulated Spent Nuclear Fuel Solution*

Chiaki Kato**, Yasuhiro Ishijima** and Masahiro Yamamoto**

** Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency

Susceptibility to stress corrosion cracking (SCC) of zirconium was investigated as for in the spent nuclear fuel dissolver environment of the reprocessing facilities. Constant load tensile tests were conducted in the nonradioactive simulated spent nuclear fuel solution in both nobler potential and boiling heat-transfer conditions. It was found that susceptibility to SCC of zirconium strongly depended on electrode potential. The time to failure clearly declined at 1.55 V (vs. SSE) and the cleavage fracture like a facet-shaped was observed. Quasi-cleavage fracture was only observed on the specimen surface less noble than 1.50 V, but the time to failure scarcely declined comparing to that of silicon oil. Decline of time to failure was also observed under boiling heat-transfer condition. However, the decline of time to failure under boiling heat-transfer condition was nearly equal to the corresponding temperature to heat-transfer condition with silicon oil. As for the index of susceptibility to SCC, the ratio of transition time from secondary to third creep to failure time indicated that the susceptibility to SCC were very high in 1.55 V. The index indicated that boiling heat-transfer scarcely enhanced the susceptibility. It's considered that SCC behavior of zirconium in spent nuclear fuel dissolver environment mainly depends on its creep property.

Keywords : nuclear fuel reprocessing, simulated spent fuel solution, zirconium, stress corrosion cracking, boiling heat-transfer, constant load test

1. 緒 言

現在, 実用化されている核燃料再処理プロセスとして, 硝酸と TBP (リン酸トリブチル) を用いた湿式のピューレックス法がある¹⁾。ピューレックス法では, 使用済み燃料の溶解や溶液濃縮のために腐食性の高い沸騰硝酸を用いるため, 材料にとっては厳しい腐食環境となる。そのため, 使用済み核燃料を溶解する燃料溶解槽や溶液を濃縮させる濃縮缶・蒸発缶などの機器には硝酸に対して耐食性が高いオーステナイト系ステンレス鋼が用いられてきた²⁾。しかし, 耐食性に優れるオーステナイト系ステンレス鋼においても腐食の可能性が報告され, 機器材料の耐食性の向上が極めて重要なことが指摘されている³⁾⁻⁶⁾。

ジルコニウムは硝酸環境において, 極めて優れた耐食性を有することから, 硝酸を取り扱う化学工業で用いられている⁷⁾。この硝酸に対する耐食性の高さから, 日本原燃株式会社が青森県六ヶ所村で操業予定の商用核燃料再処理施設については, 燃料溶解槽などの常圧沸騰状態で 2 mol/dm³ 以上の再処理プロセス溶液を取り扱う機器においてジルコニウムを使用している⁸⁾。

ジルコニウムの化学工業用途への適用に当り, 硝酸の共沸点 (約 70 wt%) 以上の発煙硝酸において応力腐食

割れ (Stress Corrosion Cracking; SCC) の発生が報告されている^{9), 10)}。再処理プロセスにおいては, 共沸点以上の濃度の硝酸は取り扱うことはない^{5), 8)}。また, 共沸点以下の濃度であっても, 高電位条件になると SCC を生じることが報告されている^{11), 12)}。

再処理プロセス溶液は初期に純硝酸であるが, 使用済み核燃料が溶解することにより, その溶液の腐食性が増加する。例えば, ジルコニウムの腐食電位は, 使用済み核燃料が溶解することによって高電位になることが報告されている¹²⁾。これは使用済み核燃料に含まれる金属イオンによりカソード反応が活性化するためである^{6), 13)}。

材料の腐食電位の上昇や腐食を加速する金属イオンは, 硝酸の酸化還元電位より高い酸化還元電位を有する酸化性イオンであることが報告されている^{3), 14)}。梶村らは, 再処理溶解液中に存在する酸化性イオンのうち, Ce, Am, Ru, Pu, Np, Rh, Pd が高い酸化還元電位を有する元素であると取りまとめている⁶⁾。また, 容易に用いることはできない放射性元素は, 酸化還元電位の似た金属イオンで代替が可能であることも報告している。放射性元素である Am は Ce が, Pu および Np は V が適当であるとしている^{6), 14)}。

一方, 再処理プロセスにおいては, 燃料の溶解や溶液の濃縮のために, 溶液を加熱する必要が生じる。例えば, 燃料溶解槽や蒸発缶などでは熱交換のため沸騰伝熱条件となる。こうした, 沸騰伝熱を有する表面上において腐食が増大することが報告されている^{15), 16)}。こうした沸騰伝熱では硝酸の酸化還元電位が高まり, ジルコニウムにおいても腐食が加速することが報告されている¹⁷⁾。

* 日本原子力学会「2007 年春の年会」(名古屋, 2007 年) で一部発表

** 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4 (2-4, Shirakata-Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1195 Japan)

このような点から、燃料溶解槽のような加熱機器においては、沸騰伝熱と酸化性イオンにより溶液の酸化力が上昇し、ジルコニウムの SCC 感受性が高まることが考えられる。しかし、実際の放射性物質を含む使用済み燃料溶解を用いた試験においては、取り扱うことができる施設も制限される。さらに、SCC 発生機構を考察するのに十分な量の試験を行うことも非常に困難となる。

今回、放射能を持たない元素で酸化性イオン種を模擬した溶解槽模擬液（以後、コールド模擬溶液）を検討し、コールド模擬溶液を用いた高電位印可条件および沸騰伝熱を模擬した条件でのジルコニウムの SCC 感受性を評価した。SCC 感受性の評価は定荷重試験を用いて行い、ジルコニウムの応力腐食割れ現象に対するクリープの影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、市販の純ジルコニウム材（ASTM B551-85 R80702 規格）を用いた。用いたジルコニウムの化学組成を Table 1 に示す。合わせて ASTM 規格材の規格値も示す。ジルコニウム板は、熱間圧延で 8 mm まで仕上げ、 α 相安定化熱処理したものをを用いた。Table 2 に用いたジルコニウムの機械的特性を示す。圧延方向に対して T 方向（引張方向が圧延方向に垂直）で SCC 感受性が高まることが報告されていることから¹¹⁾、全ての試験において T 方向材を用いた。燃料溶解槽の溶液温度である約 383 K⁸⁾ 近傍となる 373 K におけるジルコニウムの機械的特性は最大応力で 340 MPa、0.2%耐力にして 276 MPa 程度であった。

2.2 コールド模擬溶液

Table 3 に ORIGEN-2 コード¹⁸⁾ により計算した使用済み燃料（PWR、燃焼度:45 GWd/t、冷却期間:4 年）溶解液のうち、考慮した酸化性イオンの組成を示す。U は腐食を加速する酸化性イオンとしては報告されていない。しかし、硝酸ウラニル $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$ として溶液中に大量に存在する。硝酸水溶液の酸化還元電位は硝酸/亜硝酸の平衡に依存することが報告されていることから¹⁹⁾、溶液中に存在する硝酸イオン濃度の増加は溶液の酸化還元電位を高める可能性がある。硝酸ウラニルによる硝酸イオン濃度の増加分を合わせるために、硝酸アルミ $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ を用いて、溶液中の硝酸イオン濃度を調整した。硝酸アルミは酸化還元イオン対を持たない金属の硝酸塩であり、硝酸中に存在する Al^{3+} イオンは材料の腐食を加速しないことから、硝酸イオン濃度を調整するのに用いられている²⁰⁾。

Pu と Np はほぼ同じ酸化還元電位を持つ V を用いて模擬した。V は V_2O_5 を硝酸に溶解させることで調整した。Pu は硝酸溶液中では $[\text{Pu}^{4+}]/[\text{PuO}_2^{2+}]$ の 4 価と 6 価の平衡である 2 電子反応が支配的であると報告されている^{21), 22)}。しかし、V は硝酸溶液中では $[\text{VO}_2^+]/[\text{VO}^{2+}]$ の 4 価と 5 価の平衡である 1 電子反応が支配的であるた

Table 1 Chemical compositions of zirconium plate. (mass %)

	Zr+Hf	Hf	Fe+Cr	C	H	N	O
This study	≥ 99.2	0.4	0.07	0.02	0.0004	0.004	0.14
ASTM B551 R60702	≥ 99.2	4.5	0.2	<0.05	<0.005	<0.025	<0.16

Table 2 Mechanical properties of zirconium plate.

	Tensile stress	0.2% Proof stress	Elongation
373 K	340 MPa	276 MPa	42%
423 K	281 MPa	223 MPa	62%
473 K	225 MPa	171 MPa	77%

Table 3 Chemical compositions of the spent fuel solution and simulated solution.

	Spent fuel solution(estimated)		Simulated spent fuel solution	
Nitric acid	HNO_3	3 mol/dm ³	HNO_3	3 mol/dm ³
	NO_3^-	5 mol/dm ³	NO_3^-	5 mol/dm ³
Oxidizability ion	U $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$	250 g/dm ³ (1.05 mol/dm ³)	Al $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$	18.0 g/dm ³ (0.667 mol/dm ³)
	Pu	2.76 g/dm ³ (0.011 mol/dm ³)	V $[\text{V}_2\text{O}_5]$	1.20 g/dm ³ (0.024 mol/dm ³)
	Np	0.18 g/dm ³ (0.0008 mol/dm ³)		
	Ce	0.863 g/dm ³ (0.0062 mol/dm ³)	Ce $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$	1.00 g/dm ³ (0.0071 mol/dm ³)
	Am	0.12 g/dm ³ (0.00049 mol/dm ³)		
Platinum group	Ru	0.791 g/dm ³ (0.0079 mol/dm ³)	Ru $[\text{Nitrosyl Ru}]$	1.50 g/dm ³ (0.015 mol/dm ³)
	Rh	0.15 g/dm ³ (0.0015 mol/dm ³)		
	Pd	0.483 g/dm ³ (0.0046 mol/dm ³)		

め²³⁾、酸化還元反応に寄与する電子数が異なる。そのために模擬元素の濃度換算は酸化性イオンの酸化還元反応に寄与する電子数×モル濃度で等価になるようにした。従って、V 濃度は Pu 濃度の 2 倍のモル濃度とした。Np は硝酸溶液中では $[\text{NpO}_2^+]/[\text{NpO}_2^{2+}]$ の 1 電子反応が支配的であるため²⁴⁾、V 濃度は Np と同じモル濃度とした。Am は似た酸化還元電位を持つ Ce を用いて模擬した。Am も Pu 同様に $[\text{Am}^{3+}]/[\text{AmO}_2^+]$ の 3 価と 5 価の 2 電子反応が支配的であると考えられるので²⁵⁾、2 倍のモル濃度とした。Ce は $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を用いて調整した。

白金族である Ru、Rh および Pd は同じ白金族である Ru を代替元素とした。Ru はニトロシルルテニウムを用いて白金族合計のモル濃度として調整した。コールド模擬液の組成を Table 3 に合わせて示す。また、コールド模擬液の沸点は 377 K であった。

2.3 電気化学試験

ジルコニウムは高電位になると SCC を生じ、その発生

Fig. 1 Schematic view of the specimen for uni-axial constant load test.

電位は不働態皮膜が破壊する電位と関係していることが報告されている^{11), 12)}。そこで、沸騰コールド模擬液中におけるジルコニウムの電気化学的特性を測定した。参照電極には飽和 KCl-Ag/AgCl 電極 (SSE) を用い、ポテンシostatを用いて電位制御した。

試験片は表面積 2 cm^2 の旗型電極を用い、電位操引速度は 20 mV/min とした。電気化学試験はヒータ付きセパラブルフラスコを用いて実施し、フラスコ上部には冷却コンデンサーを取り付け、硝酸蒸気を還流させた。

2.4 SCC 評価試験

2.4.1 SCC 評価手法

定荷重試験は SCC による破断時間の低下を推定するのに適した手法と報告されている²⁵⁾。また、ジルコニウムは比較的低温域においてもクリープを示すことが報告されている²⁶⁾。従って、低ひずみ速度引張試験 (SSRT) のような、ひずみ制御法による SCC 評価手法では正確に SCC 感受性を評価出来ない可能性がある。そこで、応力制御法である定荷重試験を用いて SCC 感受性評価を行った。

試験片は Fig. 1 に示すように、割れ評価部位を幅 6 mm 厚み 3 mm の角形の試験片とした。幅 6 mm の割れ評価面が圧延面に対して垂直になるように試験片を切り出して試験に供した。割れ評価部位の最終仕上げは、SiC 研磨紙 (#1000) による試験片の軸方向に沿った研磨仕上げとした。最終仕上げ後の割れ評価部位における算術平均粗さ (Ra) は約 $0.3 \mu\text{m}$ であった。

定荷重試験は、コールド模擬溶液を用いて電位印可条件と沸騰伝熱条件で行った。負荷応力は 0.2% 耐力近傍とした。不活性環境としては同温度のシリコンオイル (以後、オイルとする) 中で行い、歪み-時間曲線や破断時間の比較を行った。また、電子顕微鏡による表面観察 (SEM 観察) を行い、破面形態の比較を行った。

2.4.2 電位印可 SCC 評価試験

電位印可条件における定荷重試験セルの模式図を Fig. 2 に示す。ガラスと PTFE からなる試験槽であり、ヒータならびに電位制御の電極などが組み込まれている。試験セルは、透明ヒータを採用することにより、溶液の沸騰状況や試験片状態を観察できるようになっている。溶液量は約 250 cm^3 であり、試験中は溶液の更新は行わ

Fig. 2 Schematic view of the test cell for uni-axial constant load test with a potentiostatic control.

Fig. 3 Schematic view of the heater rod and the arrangement between a specimen and the heater rod.

かった。沸騰時においても安定した電位を保持出来るようにキャピラリー先端に多孔質ガラスを取り付け、キャピラリー内の溶液沸騰を防ぐ目的で内部に濃硝酸を封入している¹⁷⁾。参照電極には飽和 KCl-Ag/AgCl 電極 (SSE) を用い、ポテンシostatを用いて電位制御した。試験槽上部には、硝酸蒸気を還流させる冷却コンデンサーを取り付け、硝酸の熱分解で発生する窒素酸化物のガス成分は系外に排出されるようにした。

2.4.3 沸騰伝熱 SCC 評価試験

沸騰伝熱条件における定荷重試験は、Fig. 3 に示すようなヒーターロッドを試験片に片面から接触させることで模擬した。ヒーターロッドの溝に試験片がはめ込まれるようにした。ヒーターロッド内のカートリッジヒーターの熱が試験片方向に熱伝導するように、銅製伝熱ロッドとヒーターロッド内面の接触部にインジウム箔を挟み、その境界で生じる伝熱抵抗を低減させた。伝熱条件はヒーターロッドに組み込んだ評点距離の異なる 2 つの熱電対を用いて、熱流束を制御して行った。熱流束は約 6 W/cm^2 とし、2 点間の温度差 (ΔT) から推定されたヒーターロッドの表面温度は 393 K であった。ヒーターロ

Fig. 4 Polarization curve of zirconium in boiling simulated solution.

ッドや試験槽自体もジルコニウムを用いて作製し、溶接部のない一体構造とした。ヒーターロッドは上方から斜めに試験槽に取り付けることで、ヒーターロッドと試験槽のシール部が直接溶液に接しない構造とした。沸騰伝熱 SCC 評価試験での溶液量は約 150 cm³ であり、試験中は溶液の更新は行わなかった。

非伝熱条件である沸騰浸漬はヒーターロッドを試験片に接触させずに、試験槽のヒーターのみで溶液を加熱して試験を行った。試験槽上部には、硝酸蒸気を還流させる冷却コンデンサーを設置した。

3. 試験結果

3.1 電気化学試験

Fig. 4 に沸騰コールド模擬液中におけるジルコニウムの分極曲線を示す。沸騰コールド模擬液中におけるジルコニウムの腐食電位は約 0.95 V であった。アノード分極曲線で電流値が立ち上がる電位を不働態皮膜破壊遷移電位とした。沸騰コールド模擬液中における不働態皮膜破壊遷移電位は約 1.55 V であった。

3.2 電位印可 SCC 評価試験

電位印可 SCC 評価試験は、Fig. 4 の矢印に示される、1.40 V、1.50 V および 1.55 V の電位を印可して定荷重試験を行った。Fig. 5 に 215 MPa の応力条件における歪み-時間曲線の電位の影響を示す。図中には、不活性環境であるオイル中で得られた歪み-時間曲線も合わせて示す。オイル中は二次クリープ域を経て三次クリープ域で破断（破断時間：391 h、破断伸び量：49%）した。電位印可条件では、1.50 V 以下であれば貴な電位ほど、破断時間（ t_f ）と破断伸び量（ ε_f ）は低下した（1.40 V： t_f = 355 h、 ε_f = 51%、1.50 V： t_f = 325 h、 ε_f = 44%）。しかし、オイル中と同様に二次クリープから三次クリープに移行した後に破断した。また、破断伸び量もオイル中での値とほぼ同じで値であった。

不働態皮膜破壊遷移電位近傍である 1.55 V では、二次クリープ域がほとんど観察されず、短時間で破断（ t_f = 12.5 h）した。また、破断時の伸び量（ ε_f = 14%）もオイル中の約 1/3 の値となり、SCC による破断時間の低下が明確に現れた。

Fig. 5 Strain-time curves of zirconium specimen in boiling simulated solution with different potentials and silicone oil at 215 MPa.

Fig. 6 Relationship between applied stress and time to failure in boiling simulated solution with different potentials and in silicone oil.

保持応力を変化させた定荷重試験から得られた応力と破断時間の電位依存性を Fig. 6 に示す。応力が低下するほど破断時間が伸びる傾向は、全ての条件で観測され、応力と破断時間の対数に直線関係が観察された。

1.50 V 以下の電位条件での応力と破断時間の直線はオイル中で得られる直線とほぼ同じ傾きであった。一方、1.55 V では破断時間がオイル中で得られる破断時間より短くなり、その直線の傾きも異なる結果となった。これらの結果から、ジルコニウムの SCC 感受性は電位に強く依存し、高電位では、SCC による破断時間の低下が明確に現れることが分かる。

この SCC 感受性の違いは破面形態にも現れた。Fig. 7 に 215 MPa の応力条件における破面の電位依存性を示す。オイル中では破面にカップ・アンド・コーン型のデインプルが全面に観察されており全て延性破面であった。1.50 V 以下の電位では、破面中央の最終破断部は延性破面であったが、試験片表面においては延性破面とは異なる擬へき開状破面が観察された。この試験片外表面に生じた擬へき開状き裂の深さは、1.40 V と 1.50 V の電位条件に関係なく約 100 μ m 程度であった。破断時間から得られる結果と異なり、破面形態からは SCC と考えられるき裂が観察された。

Fig. 7 SEM observations of the fracture surface in boiling simulated solution with different potentials and in silicone oil at 215 MPa.

明らかな寿命低下が生じた 1.55 V の電位条件では、擬へき開状破面とも異なる破面形態を示した。ファセット状の大きな凹凸を有するへき開状破面が全面に観察され、1.50 V 以下の電位で観察された延性破面は観察されなかった。このファセット状の凹凸を有する破面は、ある特定方向（SEM 像では縦方向）に沿って生じる傾向が観察された。この発生方向はジルコニウム板の結晶配向性に依存するものと考えられる。

不動態皮膜破壊遷移電位近傍における、50 mV 程度のわずかな電位の違いが破断時間と破面形態を劇的に変化させており、ジルコニウムの SCC 感受性は、電位に対して非常に敏感であることが分かる。

3.3 沸騰伝熱 SCC 評価試験

沸騰伝熱では、材料の表面温度が沸点以上に加熱されることにより、機械的特性の低下や SCC 感受性が高まる可能性がある。そこで、SCC 感受性に及ぼす沸騰伝熱の影響を検討した。

応力と破断時間の関係に及ぼす沸騰伝熱の影響を Fig. 8 に示す。図中にはコールド模擬液の沸点温度である 377 K のオイル中で得られた直線、伝熱ロッドの推定表面温度である 393 K におけるオイル中で得られた直線と明確な寿命低下を生じた 1.55 V の電位印可条件で得られた直線を合わせて示す。

377 K におけるオイル中で得られた応力と破断時間の直線と比較すると、浸漬条件で得られた直線は応力に対する破断時間が低下した。しかし、浸漬条件での直線の傾きは、同一温度でのオイル中での傾きとほぼ同一となった。

Fig. 8 Relationship between applied stress and time to failure in boiling simulated solution under heat-transfer and immersion conditions. (including rupture time lines to applied stress in 377 K and 393 K silicone oil and 1.55 V where SCC was definitely observed)

伝熱条件で得られた直線は、浸漬条件で得られた直線と比較すると破断時間がより低下した。しかし、その直線の傾きは浸漬条件で得られた直線の傾きと同一であった。また、伝熱ロッドの推定表面温度である 393 K におけるオイル中で得られる直線と比較すると、その直線は、ほぼ同じ領域に存在した。明確な SCC を生じた 1.55 V の電位条件で得られるような直線の傾きの違いは伝熱条件において生じなかった。

4. 考 察

4.1 沸騰伝熱の影響

浸漬条件と比較すると伝熱条件では破断時間が低下した。しかし、伝熱条件と浸漬条件およびオイルのいずれの条件においても、応力と破断時間の直線の傾きは、ほぼ同一であった (Fig. 8 参照)。

クリープ破壊理論によると、この直線の傾きは応力指数 n に相当し、クリープによる破壊機構を示す指標とされている^{(27), (28)}。コールド模擬液中で得られた直線とオイル中で得られた直線の傾きがほぼ同一であることから、コールド模擬液中のジルコニウムの破壊機構はオイル中の破壊機構と同一であると考えられる。すなわち、コールド模擬液中におけるジルコニウムの破壊機構は、ジルコニウムのクリープ特性によって規定され则认为られる。これは、393 K のオイル中で得られる直線と伝熱条件で得られる直線の傾きがほぼ同じであったことから理解出来る。従って、沸騰伝熱における破断時間の低下は、主に温度上昇によって生じたものと考えられる。

4.2 沸騰コールド模擬液中での SCC 感受性

コールド模擬液で得られた応力と破断時間の直線とオイル中で得られた直線を厳密に比較すると、低応力側で破断時間の低下が観察された (Fig. 8 参照)。また、コールド模擬液中では、試験片外表面においては延性破面とは異なる擬へき開状破面が観察された (Fig. 7 参照)。この点において、コールド模擬液中において、ジルコニウムは多少なりとも SCC 感受性を有すると考えられる。

Fig. 9 Strain-time curves of zirconium specimen in various conditions (heat-transfer, immersion and oil) under 200 MPa; t_{ss} : transition time from the secondary to the tertiary regions, t_f : time to failure.

西村らは、定荷重試験で得られる二次クリープと三次クリープの遷移時間 (t_{ss}) と破断時間 (t_f) の比である $t_{ss} \cdot t_f^{-1}$ 値はその環境で SCC が生じるか否かの良い指標であることを報告している²⁵⁾。この $t_{ss} \cdot t_f^{-1}$ 値は、SCC が起こらなければその値は大きくなるか 1 に近づくことを報告している。そこで、この指標を用いて、コールド模擬液中でのジルコニウムの SCC 感受性を評価した。

Fig. 9 に 200 MPa の応力条件における歪み-時間曲線を示す。図中には、各条件における二次クリープと三次クリープの遷移時間 (t_{ss}) と破断時間 (t_f) も合わせて示す。これらの値を用いて $t_{ss} \cdot t_f^{-1}$ 値を算出した。

Fig. 10 に伝熱条件と浸漬条件ならびに電位印可条件そしてオイル中における $t_{ss} \cdot t_f^{-1}$ 値と応力の関係を示す。不活性環境であるオイル中における $t_{ss} \cdot t_f^{-1}$ 値は 0.65 ± 0.03 であり、応力の増加により若干大きくなった。伝熱条件における $t_{ss} \cdot t_f^{-1}$ 値は 0.54 ± 0.01 となり、応力に依存せず一定の値となった。浸漬条件においても 0.55 ± 0.01 となり伝熱条件の値とほぼ等しく、これも応力に関係なくほぼ一定の値となった。1.40 V の電位条件では 0.56 ± 0.02 、1.50 V の電位条件では 0.59 ± 0.01 と等温浸漬とほぼ同じ値となり、これも応力に関係なくほぼ一定の値となった。しかし、SCC による大きな寿命低下が生じた 1.55 V の電位条件では、 $t_{ss} \cdot t_f^{-1}$ 値は 0.2 以下となり、応力の増加により、その値は小さくなった。

オイルと比較すると、1.55 V の電位条件以外のコールド模擬液中の $t_{ss} \cdot t_f^{-1}$ 値はわずかに小さい値となったが、ほぼ同じ値であった。これらの条件では、ジルコニウムの SCC 感受性は小さく SCC 感受性に違いがないことを示している。コールド模擬液中の試験片外表面に観察された擬へき開き裂は非進展性のき裂であり、SCC 感受性を高める可能性はないと考えることができる。

同様に硝酸の酸化力が高まる沸騰伝熱においても、ジルコニウムの SCC 感受性は高まらないことが分かる。これからも、前述したように沸騰伝熱における破断時間の低下は伝熱による温度上昇によるクリープ特性の変化によって生じたと考えることができる。従って、コールド模擬液中のジルコニウムの寿命は、主にその温度におけるジルコニウムのクリープ特性に依存すると結論づけられる。

Fig. 10 Relationship between ratio of transition time (t_{ss}) to time to failure (t_f) and applied stress in various conditions (heat-transfer, immersion, 1.40 V, 1.50 V, 1.55 V, and oil).

一方、 $t_{ss} \cdot t_f^{-1}$ 値が明らかに小さくなる 1.55 V の電位条件では、SCC 感受性が高まり、ジルコニウムの SCC による寿命低下が生じることが明らかとなった。これら結果から、燃料溶解槽条件におけるジルコニウムの SCC は、ジルコニウムの電位が不働態皮膜破壊遷移電位近傍に達しない限り、発生しないと結論づけられる。

5. 結 論

使用済み燃料溶解液を模擬した沸騰コールド模擬液を用いて、高電位印可条件および伝熱条件におけるジルコニウムの SCC 感受性を定荷重試験にて評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 沸騰コールド模擬液中のジルコニウムの SCC 感受性は、高電位条件となる 1.55 V で非常に大きくなる。しかし、それ未満の電位であれば SCC 感受性は小さい。
- (2) 1.50 V 以下の電位条件となる沸騰コールド模擬液中におけるジルコニウムの破断時間は、主にジルコニウムのクリープ特性に依存する。
- (3) 溶液の腐食性が高まる沸騰伝熱条件においても、ジルコニウムの SCC 感受性が高まることはない。沸騰伝熱における破断時間の低下は、伝熱による温度上昇によるクリープ特性の変化として説明できる。
- (4) ジルコニウムの SCC 感受性は電位依存性が強く、不働態皮膜破壊遷移電位以上で極めて大きくなる。その破面形態は、全面においてファセット状の凹凸を有するへき開破面となる。

謝 辞

本研究は、経済産業省 (H13～H17「耐食材料保守管理技術等調査」) の受託研究の成果の一部である。本研究にあたって実験のサポートをして頂いた深谷清氏および化研(株)の加藤祐二氏ならび川上智彦氏に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) T. Tsugino and A. Maeda, *Journal of the Atomic Energy Society of Japan*, **22**, 229 (1980).

- 2) K. Nishino and K. Yoshida, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **18**, 520 (1969).
- 3) A. B. McIntosh and T. E. Evans, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **36**, 519 (1959).
- 4) S. Takeda and S. Hayashi, *PNC Technical Report* (動燃技報), **No.67-3**, p.64, (1988).
- 5) K. Kiuchi, *Journal of the Atomic Energy Society of Japan*, **31**, 229 (1989).
- 6) H. Kajimura and H. Nagano, *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, **31**, 725 (1992).
- 7) L. J. Korb, ASM Handbook Vol.13 Corrosion, 9th Ed., Metals Handbook, p.707, ASM International, (1996).
- 8) F. Wada, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 771 (1999).
- 9) J. A. Beavers, J. C. Griess and W. K. Boyd, *Corrosion*, **36**, 292 (1981).
- 10) T. L. Yau, *Corrosion*, **39**, 167 (1983).
- 11) H. Kajimura and H. Nagano, *Corrosion*, **48**, 391 (1992).
- 12) P. Fauvet and G. Pinard Legry, EUROCORR92, SECN/14157, Espoo, Finland, (1992).
- 13) S. Takeda, T. Nagai and T. Koizumi, *Journal of the Atomic Energy Society of Japan*, **36**, 146 (1994).
- 14) M. Okubo, M. Shintani, H. Ishimaru, K. Tokunaga, M. Nagayama, A. Itoh, RECOD87, SFEN, France, 1181 (1987).
- 15) A. O. Fisher and F. L. Whitney, Jr., *Corrosion*, **15**, 257t (1959).
- 16) S. Hayashi, H. Ojima, K. Kawaguchi, M. Shinohara and T. Kawano, *Journal of the Atomic Energy Society of Japan*, **31**, 1273 (1989).
- 17) C. Kato, M. Yano, K. Kiuchi and K. Sugimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 35 (2003).
- 18) A. G. Croff, *Nucl. Technol.*, **62**, 335 (1983).
- 19) C. Kato, K. Kiuchi and K. Sugimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 44 (2003).
- 20) Y. Arai, K. Baba, T. Honda and H. Takahashi, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 23 (2002).
- 21) S. Takeda, T. Nagai, S. Yasu and T. Koizumi, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 24 (1995).
- 22) S. Takeda, T. Nagai, S. Yasu and T. Koizumi, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 662 (1996).
- 23) T. Motooka, C. Kato and M. Yamamoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **59**, 18 (2010).
- 24) T. Motooka and M. Yamamoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 536 (2008).
- 25) R. Nishimura, Y. Maeda, *Corrosion*, **60**, 650 (2004).
- 26) "Handbook of Zirconium Alloy (ジルコニウム合金ハンドブック)", JSME Ed., p.14, Nikkan-Kogyo-Shinbun (日刊工業新聞).
- 27) H. Nakakukik, O. Maruyama, H. Oikawa and K. Yagi, *Tetsu-to-Hagane*, **81**, 220 (1995).
- 28) "Kouon-kyoudo no Zairyo-kagaku (高温強度の材料科学)", K.Maruyama, E.Nakagima, Ed., p.156, Uchida-rokakuho (内田老鶴圃), (1997).

(Manuscript received July 7, 2011;
in final form September 20, 2011)

要 旨

核燃料再処理プロセスのうち、燃料溶解槽条件におけるジルコニウムの応力腐食割れ (SCC) 感受性を検討した。使用済み核燃料溶解液を模擬したコールド模擬液を用いて、高電位条件ならびに沸騰伝熱条件における定荷重試験を行った。ジルコニウムの SCC は電位依存性が極めて強く、1.55 V (vs.SSE) で破断時間が著しく低下した。この電位条件ではファセット状のへき開状破面が全面に観察された。1.50 V 以下の電位条件では、擬へき開状の破面が試験片表面近傍のみに発生したが、著しい破断時間の低下は生じなかった。沸騰伝熱条件においては、破断時間の低下が生じた。しかし、その破断時間の低下は、伝熱による温度上昇を考慮したオイル中の破断時間とほぼ同じであった。二次/三次クリープの遷移時間 (t_{ss})/破断時間 (t_f) 比を用いた SCC 感受性指標から沸騰コールド模擬液中のジルコニウムの SCC 感受性は、1.55 V で非常に大きい。沸騰伝熱条件にて SCC 感受性が高まることはなかった。コールド溶解槽模擬液中におけるジルコニウムの SCC 挙動は、主にジルコニウムのクリープ特性に依存した。

キーワード 核燃料再処理, 使用済み核燃料模擬液, ジルコニウム, 応力腐食割れ, 沸騰伝熱, 定荷重試験