



酸化物電解再処理環境における セラミック材料の耐食性

竹内 正行 加藤 利弘* 鷺谷 忠博 菅沼 隆 青瀬 晋一

東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部
*常陽産業(株)

Corrosion Resistance of Ceramic Materials in Pyrochemical Electrowinning Conditions

Masayuki TAKEUCHI Toshihiro KATO* Tadahiro WASHIYA Takashi SUGANUMA Shinichi AOSE

Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
*Joyo Industry Co. Ltd

使用済酸化物燃料の乾式再処理法として、熔融塩を用いた高温化学プロセス（酸化物電解法）が検討されている。このプロセスでは、装置材料が熔融塩、塩素、酸素、使用済燃料成分によって形成される苛酷な腐食環境に晒されるため、再処理用材料として実績を有する金属材料では耐食性の確保が困難である。

本研究では、酸化物電解法に適用する装置材料の耐食性向上を図るために、セラミック材料に着目し、熱力学計算や腐食試験を通して、耐食性について検討した。腐食試験は塩素雰囲気における熔融塩環境を対象に実施し、さらに酸素、炭素、模擬核分裂生成物の影響について調査した。

その結果、熱力学計算では、酸化物系セラミックスの安定性が示される一方、各種腐食試験結果では窒化珪素、ムライト、コージュライトの各材料が良好な耐食性を示すことが分かり、試験後における材料表面の割れ等は認められなかった。

Pyrochemical reprocessing using molten salts (electrowinning process) has been developed for recovering MOX from spent nuclear oxide fuel. It is essential to improve the corrosion resistance of equipment such as electrolyzer because the materials are exposed to severe corrosive environments.

In this study, the corrosion resistance of ceramic materials was discussed through thermodynamic calculation and corrosion test. The corrosion test was carried out in alkali molten salt under chlorine gas conditions. In addition, the effects of oxygen, carbon and simulated fission products on ceramic corrosion were evaluated in this conditions.

As results, the stability of ceramic oxides was shown by thermodynamic calculation. Silicon nitride, mullite and cordierite indicated favorable corrosion resistance in the above conditions and cracks on the materials were not observed after the immersion test.

キーワード

腐食, 酸化物電解法, セラミックス, 使用済燃料再処理, 熔融塩, 塩素, 酸素, 浸漬試験, 熱力学計算, 機械強度

Corrosion, Electrowinning Process, Ceramic, Spent Nuclear Fuel Reprocessing, Molten Salt, Chlorine, Oxygen, Immersion Test, Thermodynamic Calculation, Mechanical Strength



竹内 正行

機器開発グループ所属
湿式機器開発チームリーダー
副主任研究員
高速炉燃料再処理の機器開発及び材料開発に従事
工学博士
核燃料取扱主任者
第1種放射線取扱主任者



加藤 利弘

機器開発グループ所属
高速炉燃料再処理の機器開発及び材料開発に従事



鷺谷 忠博

機器開発グループ所属
総括チームリーダー
副主任研究員
高速炉燃料再処理の機器開発に従事



菅沼 隆

機器開発グループ所属
サブグループリーダー
高速炉燃料再処理の機器開発及びプロセス開発に従事



青瀬 晋一

機器開発グループリーダー
高速炉燃料再処理の機器開発に従事

1. はじめに

サイクル機構が推進しているFBRサイクルの実用化戦略調査研究では、経済性、核拡散抵抗性、環境負荷低減性の向上を目指した次世代の再処理技術として溶融塩電解法が見直されており、その中でロシア原子炉科学研究所(RIAR: Research Institute of Atomic Reactors)で開発された酸化物燃料を対象とした酸化物電解法¹⁾⁻²⁾が有力な候補技術として検討されている。酸化物電解法の概要を図1に示す³⁾。この方法は破碎された使用済酸化物燃料を電解槽へ投入し、アルカリ溶融塩中で同時電解によりウランを粗分離した後に、残存する燃料を塩素化溶解し、更に電解によってウランやプルトニウムを混合酸化物(MOX)として回収する高温化学プロセスである⁴⁾。適用される再処理機器の中でも一連の主工程を担う溶融塩電解槽の耐食性確保が技術課題の一つとされている⁵⁾。

これまでに実用されているPUREX再処理用装置材料は、硝酸溶液中での耐食性が重要視されるため、そのほとんどがステンレス鋼を中心とした金属材料であるが、酸化物電解法で形成される高温かつ塩素・酸素雰囲気下で使用済燃料を処理する苛酷な環境において、優れた耐食性を有する金属材料は見当たらない。RIARでは、熱分解炭素(Pyrographite)が溶融塩電解槽の坩堝材料として使用されているが⁴⁾、酸化物電解法では溶融塩中に溶解している PuCl_4 を PuO_2 として安定化させてMOX共析を行うために、酸素ガスを電解槽内に通気する必要がある。熱分解炭素のような炭素材は高温酸素雰囲気中で酸化の問題があり、環境としては極めて苛酷になるため、耐食性の向上が求めら

れる。本研究では、酸化物電解法用の有望な高耐食材料としてセラミック材に着目し、材料選定に必要な腐食データを得ることを主目的とした。一般に、セラミック材は金属材料に比較して脆い反面、耐熱性、耐環境性、耐磨耗性に優れていることから、金属材料では実用に供し得ないような高温、強腐食環境下における構造材料として実用されている。

セラミック材の耐食性評価に当たっては、酸化物電解法特有の腐食環境に対する各種材料の反応性を熱力学計算によって調べると共に、酸化物電解法の腐食環境を考慮した溶融塩中での腐食試験により、各種セラミック材の耐食性を評価した。更に、以上の結果から優れた耐食性を示したセラミック材については、機械強度の評価も実施した。

2. 熱力学計算

酸化物電解法に適用する高耐食材料の選定に当たって、その基礎データとして熱力学計算を実施し、酸化物電解法特有の各種腐食環境における材料の反応性を検討した。熱力学データベースはMALT-II⁷⁾を使用した。材料種は、表1に示す11種のセラミックス材とし、比較として炭素材も対象とした。腐食因子は溶融塩を取り扱う高温環境に加えて、プロセスガスとして使用される塩素及び酸素、更に、燃料の主成分であるウラン酸化物が UO_2Cl_2 (塩化ウラニル)として溶融塩中に塩素化溶解することから、 $\text{UO}_2\text{Cl}_2(+\text{Cl}_2)$ の環境についても考慮した。また、炭素が酸化物燃料の溶解促進に寄与するとしたSkibaらの報告⁸⁾から、炭素共存の塩素雰囲気についても検討した。

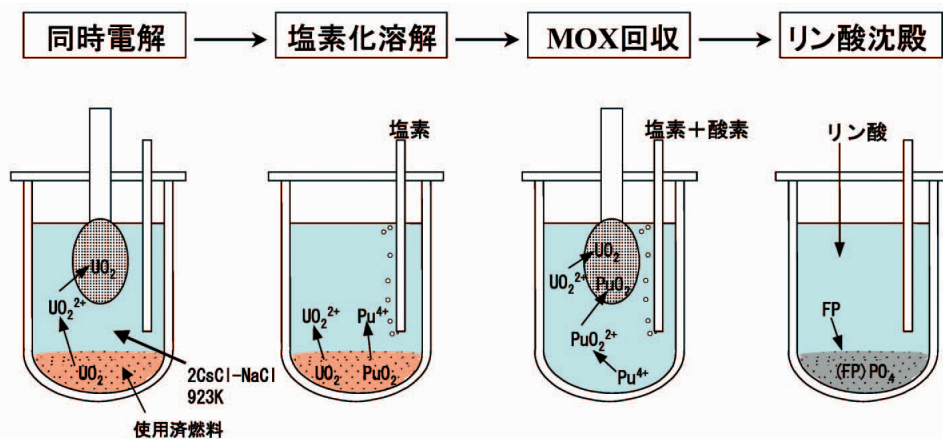


図1 酸化物電解法の基本フロー³⁾

表1 熱力学計算による各セラミック材料の安定性評価 (温度: 923K)

材料種		環 境 因 子			
		Cl ₂ (g)	O ₂ (g)	UO ₂ Cl ₂ (l) + (Cl ₂ (g))	C + (Cl ₂ (g))
炭化物	SiC	× $\frac{1}{2}\text{SiC} + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{SiCl}_4 + \frac{1}{2}\text{C}$ $\Delta G^\circ = -238\text{kJ/mol}$	△ $\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{C}$ $\Delta G^\circ = -680\text{kJ/mol}$	△ $\frac{1}{2}\text{SiC} + \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{SiO}_2 + \text{UCl}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$ $\Delta G^\circ = -345\text{kJ/mol}$	× —————
窒化物	Si ₃ N ₄	× $\frac{1}{6}\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Cl}_2 = \frac{1}{6}\text{SiCl}_4 + \frac{1}{3}\text{N}_2$ $\Delta G^\circ = -197\text{kJ/mol}$	△ $\frac{1}{3}\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \frac{2}{3}\text{N}_2$ $\Delta G^\circ = -598\text{kJ/mol}$	△ $\frac{1}{3}\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SiO}_2 + \text{UCl}_4 + \frac{2}{3}\text{N}_2(\text{g})$ $\Delta G^\circ = -440\text{kJ/mol}$	× —————
	BN	× $\frac{2}{3}\text{BN} + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{BCl}_3(\text{g}) + \frac{1}{3}\text{N}_2(\text{g})$ $\Delta G^\circ = -125\text{kJ/mol}$	△ $\frac{4}{3}\text{BN} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{2}{3}\text{N}_2(\text{g})$ $\Delta G^\circ = -465\text{kJ/mol}$	△ $\frac{4}{3}\text{BN} + \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{UCl}_4(\text{s}) + \frac{2}{3}\text{N}_2(\text{g})$ $\Delta G^\circ = -271\text{kJ/mol}$	× —————
	AlN	× $\frac{2}{3}\text{AlN} + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{AlCl}_3 + \frac{1}{3}\text{N}_2$ $\Delta G^\circ = -212\text{kJ/mol}$	△ $\frac{4}{3}\text{AlN} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{N}_2$ $\Delta G^\circ = -630\text{kJ/mol}$	△ $\frac{4}{3}\text{AlN} + \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{UCl}_4 + \frac{2}{3}\text{N}_2$ $\Delta G^\circ = -437\text{kJ/mol}$	× —————
硼化物	ZrB ₂	× $\frac{1}{5}\text{ZrB}_2 + \text{Cl}_2 = \frac{1}{5}\text{ZrCl}_4 + \frac{2}{5}\text{BCl}_3$ $\Delta G^\circ = -234\text{kJ/mol}$	△ $\frac{2}{5}\text{ZrB}_2 + \text{O}_2 = \frac{2}{5}\text{ZrO}_2 + \frac{2}{5}\text{B}_2\text{O}_3$ $\Delta G^\circ = -660\text{kJ/mol}$	× $\text{ZrB}_2 + \text{UO}_2\text{Cl}_2 + 4\text{Cl}_2 = \text{ZrCl}_4 + \text{UO}_2 + 2\text{BCl}_3$ $\Delta G^\circ = -1192\text{kJ/mol}$	× —————
酸化	ZrO ₂	○ $\frac{1}{2}\text{ZrO}_2 + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{ZrCl}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\Delta G^\circ = +79\text{kJ/mol}$	○ —————	○ $\frac{1}{3}\text{ZrO}_2 + \text{UO}_2\text{Cl}_2 = \frac{1}{3}\text{ZrCl}_4 + \frac{1}{3}\text{U}_3\text{O}_8 + \frac{1}{3}\text{Cl}_2$ $\Delta G^\circ = +16\text{kJ/mol}$	× $\frac{1}{2}\text{ZrO}_2 + \frac{1}{2}\text{C} + 2\text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{ZrCl}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$ $\Delta G^\circ = -119\text{kJ/mol}$
	Al ₂ O ₃	○ $\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{AlCl}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\Delta G^\circ = +103\text{kJ/mol}$	○ —————	○ $\frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = \frac{4}{3}\text{AlCl}_3 + \frac{1}{3}\text{U}_3\text{O}_8 + \frac{2}{3}\text{O}_2$ $\Delta G^\circ = +169\text{kJ/mol}$	× $\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{C} + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{AlCl}_3 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$ $\Delta G^\circ = -95\text{kJ/mol}$
	Y ₂ O ₃	○ $\frac{1}{3}\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{YCl}_3(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ $\Delta G^\circ = +22\text{kJ/mol}$	○ —————	× $\frac{2}{9}\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{UO}_2\text{Cl}_2 = \frac{4}{9}\text{YCl}_3(\text{s}) + \frac{1}{3}\text{U}_3\text{O}_8(\text{s}) + \frac{1}{3}\text{Cl}_2(\text{g})$ $\Delta G^\circ = -22\text{kJ/mol}$	× $\frac{1}{3}\text{Y}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{C} + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{YCl}_3 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$ $\Delta G^\circ = -175\text{kJ/mol}$
	SiO ₂	○ $\frac{1}{2}\text{SiO}_2 + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{SiCl}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\Delta G^\circ = +101\text{kJ/mol}$	○ —————	○ $\frac{1}{3}\text{SiO}_2 + \text{UO}_2\text{Cl}_2 = \frac{1}{3}\text{SiCl}_4 + \frac{1}{3}\text{U}_3\text{O}_8 + \frac{1}{3}\text{Cl}_2$ $\Delta G^\circ = +31\text{kJ/mol}$	× $\frac{1}{2}\text{SiO}_2 + \frac{1}{2}\text{C} + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{SiCl}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$ $\Delta G^\circ = -96\text{kJ/mol}$
	MgO	○ $\text{MgO} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\Delta G^\circ = +7.4\text{kJ/mol}$	○ —————	× $\frac{2}{3}\text{MgO} + \text{UO}_2\text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{MgCl}_2 + \frac{1}{3}\text{U}_3\text{O}_8 + \text{C}_{12}$ $\Delta G^\circ = -32\text{kJ/mol}$	× $\text{MgO} + \frac{1}{2}\text{C} + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{CO}_2$ $\Delta G^\circ = -190\text{kJ/mol}$
	CaO	× $\text{CaO} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\Delta G^\circ = -144\text{kJ/mol}$	○ —————	× $\text{CaO} + \text{UO}_2\text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \frac{1}{3}\text{U}_3\text{O}_8 + \frac{1}{3}\text{U}_3\text{O}_8 + \frac{1}{6}\text{O}_2$ $\Delta G^\circ = -151\text{kJ/mol}$	× —————
炭素	C	○ $\frac{1}{2}\text{C} + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{CCl}_4$ $\Delta G^\circ = +13\text{kJ/mol}$	× $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $\Delta G^\circ = -396\text{kJ/mol}$	× $\text{C} + \text{UO}_2\text{Cl}_2 = \text{CO}_2 + \text{UCl}_4$ $\Delta G^\circ = -202\text{kJ/mol}$	○ —————

○: $\Delta G^\circ > 0\text{kJ/mol}$ △: $\Delta G^\circ \leq 0\text{kJ/mol}$ and the product is solid and stable in the corrosion environment×: $\Delta G^\circ \leq 0\text{kJ/mol}$ and the product is liquid, gas or unstable in the corrosion environment

表1には計算結果として、酸化物電解法の標準的なプロセス温度923Kにおける各種セラミック材と腐食因子の反応における標準生成自由エネルギー変化(以下、 ΔG°)を示す。また表中には、 ΔG° 値に基づいて推定される耐食性の評価結果を3段階で示した。○印は $\Delta G^\circ > 0\text{kJ/mol}$ で熱力学的に比較的安定なケース、△印は $\Delta G^\circ \leq 0\text{kJ/mol}$ であり、熱力学的には比較的不安定であるものの、反応生成物とその環境で安定な固体化合物を生成するケース、×印は $\Delta G^\circ \leq 0\text{kJ/mol}$ で気体もしくは液体の化合物を生成するケースをそれぞれ表している。この評価では、熱力学的に比較的反応が起こりにくい○に加えて、△の評価についても、反応生成物による耐食効果が期待できる。なお、

酸素雰囲気に対して酸化物は安定であること、塩素との反応で評価が×の材料については炭素が共存しても評価は変わらないことから、これらの場合は反応式や ΔG° 値の記載を省略した。

酸化物燃料の溶解に使用される塩素との反応では、炭化物、窒化物等の非酸化物系セラミックスがいずれも $\Delta G^\circ \leq 0\text{kJ/mol}$ を示している一方、酸化物系セラミックスはCaOを除いて、いずれも $\Delta G^\circ > 0$ であり、塩素に対する安定性は酸化物系セラミックスの方が高いと考えられる。また、酸素との反応については、非酸化物系セラミックスはいずれも安定な酸化物を形成することから、大きな腐食反応には進展しないことが推定される。UO₂Cl₂(+Cl₂)との反応では、酸化物系セラミック

スの中で Y_2O_3 , MgO , CaO はそれぞれ $\Delta G^0 \leq 0$ を示しており、十分な熱力学安定性を有するとはいいがたい。その他の酸化物については比較的安定である。一方、非酸化物系セラミックスはいずれも $\Delta G^0 \leq 0$ であるが、 SiC , AlN , Si_3N_4 についてはその環境で安定な酸化物の生成が推定される。

各非酸化物系セラミックスは塩素との反応で低沸点の塩化物を形成する傾向にあり、塩素雰囲気では安定して存在しにくい、酸素雰囲気では多くの材料種で安定な酸化物を形成すると考えられる。酸化物系セラミックスについては、対象化合物の中で、 ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 はいずれの腐食因子に対しても $\Delta G^0 > 0$ であり、熱力学的に比較的安定であると言える。このことから、熱力学計算結果では、非酸化物系セラミックスよりも酸化物系セラミックスの方が熱力学的に安定であると判断される。なお、炭素については塩素との反応に対して比較的安定であるものの、酸素雰囲気では高温酸化が懸念される。

以上のように、評価対象とした多くの酸化物系セラミックスは酸化物電解法の主要な腐食因子に対して熱力学的に安定であると考えられるが、懸念される環境として炭素共存の塩素雰囲気挙げられる。表1に示す結果では、炭素による還元反応が進行することで、いずれの酸化物系セラミックスも $\Delta G^0 \leq 0$ を示している。

以上の熱力学計算結果から、酸化物電解法の腐食環境におけるセラミック材の耐食性について推定するための基礎データを得ることができた。しかし、熱力学上の検討は材料の長期的な耐食性を推定する上で有用な情報を与えるが、速度論で評価される材料の耐食性を判断するには十分でない。したがって、この評価結果を参考にする一方、最終的に各種セラミック材の耐食性を評価するには、実際の環境を想定した腐食データの収集が必要である。

次章以降では腐食試験による各種セラミック材の耐食性評価結果について示す。

3. 材料腐食試験

3.1 供試材

腐食試験用の供試材は熱力学計算結果を行った材料を中心に、市販の緻密性セラミック材10種(非酸化物系セラミックス5種、酸化物系セラミックス5種)とした。この酸化物系セラミック

スの中には、熱力学計算結果から比較的耐食性上有望と推定される Al_2O_3 (アルミナ)と SiO_2 (石英)の複合酸化物である $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (ムライト), Mg_2Al_3 ($\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$) (コージェライト)も対象として加えた。更に比較材として熱分解炭素も同様の評価を行った。複合酸化物の ZrSiO_4 (ジルコン)を坩堝用候補材料とした報告⁵⁾もあるが、緻密材を入手することが困難であったため、本試験では対象外とした。なお、熱力学計算を行った材料の中で、 SiO_2 は優れた耐食性が期待されるものの、衝撃に対する抵抗性が低く、閉じ込めが重要視される再処理用構造材料には不適と考えた。また、 MgO や CaO についても塩基性酸化物は塩素によって腐食を受けやすいとの報告⁹⁾から、それぞれ評価対象外とした。表2には腐食試験用の供試材とその諸性について示す。

試験片は腐食量の評価用に $10 \times 10 \times 2$ t(mm)の板形、機械強度の評価を伴う試験片にはJIS規格¹⁰⁾に定められた3点曲げ試験用の $3 \times 4 \times 40$ t(mm)の角柱形を用いた。また、本試験ではセラミック材の課題である機械強度を評価するために、曲げ強度及び硬さを浸漬試験前後で測定した。なお、腐食速度については、浸漬試験で得られた重量減少量から以下の式にしたがって算出した。

Corrosion rate (mm/y)

$$= (\Delta M \times 10^6 \times 365.25 \times 24) / (S \times t \times d \times 10^3)$$

ΔM : 重量減少量 (g), S : 表面積 (mm^2),

t : 浸漬時間 (hr), d : かさ密度 (g/cm^3)

3.2 試験装置

使用した腐食試験装置の外観を写真1に示す。装置の主要部は試験セルを内蔵した電気炉と未反応の塩素ガスを処理するためのオフガス処理装置から構成される。電気炉内の構成を図2に示す。試験セル全体は耐食性を考慮し、上蓋部分を除いて SiO_2 で製作されている。セル内にはガスの導入及び熱電対を挿入するための細管や試験片を設置するためのラックが備えられている。試験セルの上蓋部分及び高温部のガス排出ラインの材料には塩素雰囲気での耐食性に比較的優れた金属材料のハステロイC(Ni-Cr-Mo系合金, 主成分Ni:55%, Cr:15%, Mo:16%, 単位w/w)を使用している。オフガス処理装置は、アルカリスクラバ及び活性炭による中和または吸着処理で未反応の塩素を回収した。

表2 腐食試験用供試材の諸性

材 料 種	製造メーカ・規格	かさ密度	曲げ強度	ビッカース硬さ	線膨張係数	熱伝導率	主要化学成分組成
		g/cm ³	MPa	HV (GPa)	×10 ⁻⁶ /K	W/m・K (R.T.)	
SiC	京セラ(株)製, SC-211	3.2	540	21.6	4.4	60	SiC>95, Al ₂ O ₃ <4, Y ₂ O ₃ <1
Si ₃ N ₄	(株)ニッカトー製, SUN-11	3.2	700	12.7	3.2	17(673K)	Si ₃ N ₄ >90, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ etc.
BN	昭和電工(株)製, UHS-FL	1.92	41.2	18(HS) ^{*1}	0.86	75.4	BN>99.5
AlN	高純度化学製	2.23	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	AlN>99
ZrB ₂	旭硝子(株)製, CERABOREX	5.6	343	15.7	6.1	48.6	Zr79.6, B18.6, Hf1.3
ZrO ₂	(株)ニッカトー製, ZR-11	5.4	200	N.A.	10	2.4(673K)	ZrO ₂ >93, CaO: 5.5
Al ₂ O ₃	(株)ニッカトー製, SSA-999H	3.95	392	14.7	8.4	37	Al ₂ O ₃ >99.9
Y ₂ O ₃	(株)ニッカトー製	5	133	N.A.	8.5	N.A.	Y ₂ O ₃ =99.5, SiO ₂ =0.03, Al ₂ O ₃ =0.03
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	(株)ニッカトー製, KM	2.7	210	N.A.	5.6	3.6	Al ₂ O ₃ =60, SiO ₂ =37, K ₂ O=0.8 etc.
Mg ₂ Al ₃ (AlSi ₅ O ₁₈)	共立マテリアル(株)製, SS-600	2.5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	Al ₂ O ₃ >35, SiO ₂ <55, MgO<15
Pyrographite	Advanced Ceramics co.製	2.2	96.1	N.A.	2 ^{*2}	2.3 ^{*2}	C>99.9

*1 Shore硬さ

*2 積層面に対して垂直方向のデータ

N.A. = Not available

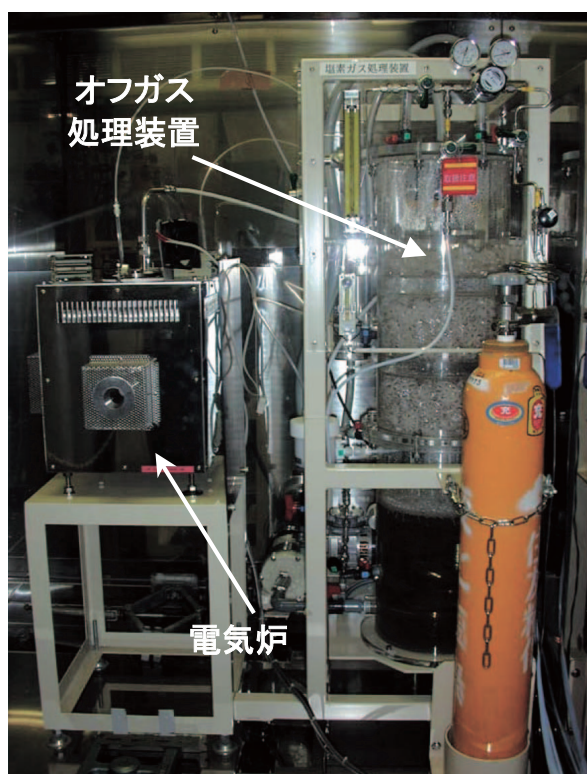


写真1 材料腐食試験装置の外観

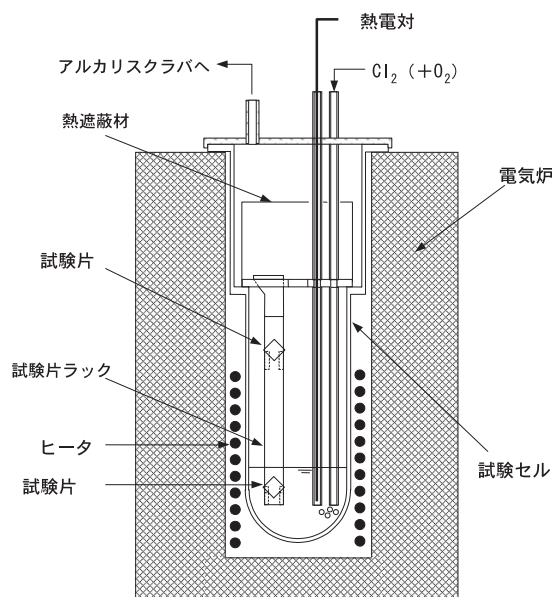


図2 腐食試験装置における電気炉内の構成

3.3 試験条件

浸漬腐食試験では、溶融塩中の環境因子として、材料腐食に与える塩素、炭素、核分裂生成物(Fission product: 以下「FP」)の影響を評価し、高耐食材料の絞込みを行った。試験はNaCl-KCl等モル混合塩(共晶融点: 約930K¹⁰⁾)を用いて、共晶融

点以上の1,023Kで溶融塩を形成し、塩素を通気した環境で腐食試験を行った。なお、使用した塩素ガスの純度は99.9%以上であり、通気流量は150ml/minとした。塩の加熱にあたっては、試薬中の水分を除去するために、十分な予備加熱(573K, 1h)と窒素ガスによるパージ(流量200ml/min)を行った。試験片は溶融塩中及び気相中に各2片設置し、両環境での耐食性について同時に評価した。また、FP元素による影響評価では非放射性の模擬塩化物を使用し、使用済燃料中

の濃度が比較的高いFP元素の中から、熔融塩中で化学的に安定な元素や化学的毒性及び塩素との反応が極めて高い塩化物を除いて選定した。模擬FP塩化物の添加形態を表3に示す。試薬は各0.1mol（熔融塩中濃度約0.7mol/l）添加した。また、添加方法については事前に熱力学計算によって、各材料と塩化物の反応性を調査し、熱力学的に安定と予測される10種の塩化物は熔融塩中に同時添加し、その他の4種（Rh, Ce, Pd, Ru）についてはそれぞれ単独で添加した条件で腐食速度を評価した。試験条件を表4に示す。

以上の試験結果から耐食性に優れた材料は、更に酸素の影響及びセラミック材の耐久性を評価するために、塩素・酸素混合ガスを導入した環境で480hrs(96hrs×5 batch)の腐食試験を実施し、腐食データ及び機械強度データ（曲げ、硬さ）を取得した。この試験条件については、実際のプロセス同様、2CsCl-NaCl混合塩（共晶融点の実測

値：約770K）を用いて、熔融温度は923Kとした。ガス通気条件は塩素・酸素1：1の混合ガスで流量は150ml/minとした。機械強度の評価方法は、3点曲げ試験及びビッカース硬さ測定とした。

機械強度の評価に関しては、更に室温～1,073Kの範囲で10サイクルの熱疲労試験を実施し、試験前後における強度変化を調べた。

4. 結果及び考察

4.1 塩素雰囲気下における耐食性

塩素雰囲気下での熔融塩中及び気相中における各種セラミック材の腐食速度を図3に示す。熔融塩中、気相中共に良好な耐食性を示した材料種（腐食速度 $1 \times 10^1 \text{ mm/y}$ 以下を目安¹²⁾）は Si_3N_4 , Al_2O_3 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Mg_2Al_3 ($\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$) であり、これらの材料は比較材とした熱分解炭素に対して同等以上の優れた耐食性を示した。一方、十分な耐食性が得られなかったその他の材料種については、酸化物電解法の腐食環境中で適用することは難しいと判断される。 ZrO_2 については、気相中の耐食性は良好であったが、熔融塩中の腐食速度は約 $5 \times 10^1 \text{ mm/y}$ であり、十分な耐食性とはいえない。この理由には、 ZrO_2 中に不純物として含まれる CaO （熱力学計算結果や3.1項に示したように、塩素雰囲気に対する耐食性の問題）の影響が考えられるため、製造工程で不純物成分をコントロールすることにより、耐食性改善の可能性はある。

図4にはSiを含むセラミック材でも塩素雰囲気中における耐食性に大きな違いが認められた SiC , Si_3N_4 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ について、熔融塩中における浸漬試験前後の表面SEM観察結果を示す。優れた耐食性を示した Si_3N_4 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ は浸漬試験前後で

表3 模擬FP塩化物の添加形態

元 素 種	添 加 形 態
Y	$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ag	AgCl
Pr	PrCl_3
Ru	RuCl_3
Sm	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Dy	DyCl_3
Eu	EuCl_3
Tb	TbCl_3
Gd	$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nd	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Rh	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Pd	PdCl_2
Ce	CeCl_3
La	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

表4 塩素通気環境における腐食試験条件

材 料 種	SiC , Si_3N_4 , BN, AlN , ZrB_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Mg_2Al_3 ($\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$), Pyrographite
試験片形状	$10 \times 10 \times 2$ (mm)
設置位置	熔融塩中, 気相
試験片数	n=2
塩の種類	NaCl-KCl(モル比=1:1)
塩重量	214g (NaCl: 94g, KCl: 120g)
Cl_2 流量	150ml/min
模擬FP塩の添加量	0.1mol
炭素粉の添加量	10g
熔融塩温度	1,023K
試験時間	24hrs

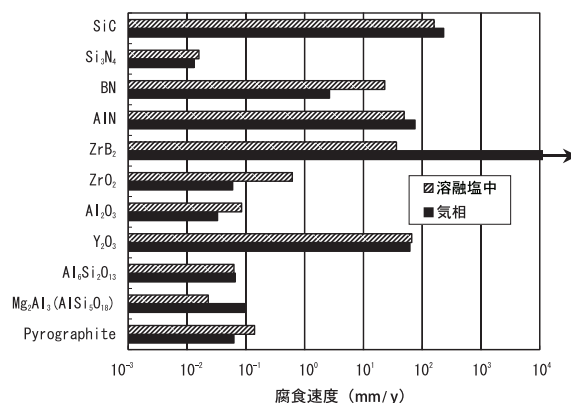


図3 塩素通気環境における各種材料の腐食速度

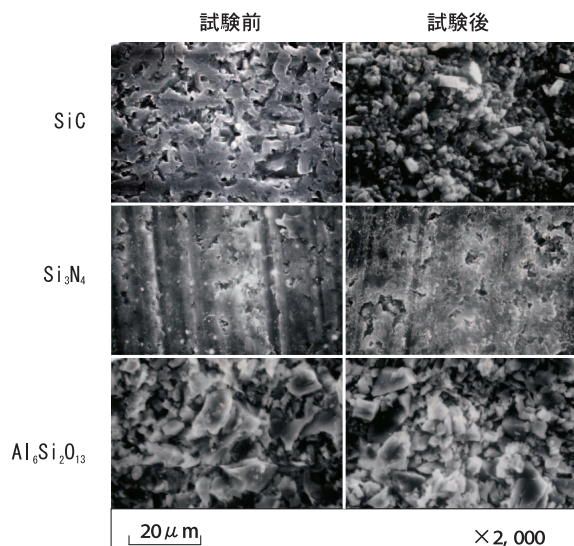


図4 試験片表面の表面SEM観察結果
(塩素通気環境)

表面上の変化は特に認められないが、大きな腐食速度を示したSiCでは試験後で結晶粒が粗大化する傾向が認められており、腐食と共に脱粒を伴って著しい損傷を示したものと考えられる。この点に関連して、Marraによれば¹³⁾、2%Cl₂/Ar混合ガス雰囲気でも酸化皮膜を形成する上で十分な酸素が存在し、その酸化皮膜はSiCよりもSi₃N₄の方が厚く、保護性が高いことが報告されており、同じSi系セラミックスでもSiCよりもSi₃N₄の方が耐食性に優れている点を裏付けている。また、塩素雰囲気におけるSi₃N₄の優れた耐食性はCaCl₂溶融塩を対象とした評価でも実証されている¹⁴⁾。

4.2 炭素及び模擬FP塩化物共存塩素雰囲気下における耐食性

前項の腐食試験結果から、良好な耐食性を示したSi₃N₄、Al₂O₃、Al₆Si₂O₁₃、Mg₂Al₃(AlSi₅O₁₈)について、更に塩素通気下で酸化物系セラミックスの反応性に影響を与える可能性がある炭素又は模擬FP塩化物を溶融塩中に添加した環境で腐食試験を実施した。得られた各材料の腐食速度を図5に示す。ここで、炭素共存環境におけるAl₆Si₂O₁₃及びMg₂Al₃(AlSi₅O₁₈)、模擬FP塩10種混合共存環境でのMg₂Al₃(AlSi₅O₁₈)については、0.1~0.3mg/24hrs程度の重量増を示したため、図中では1×10²mm/y以下として示した。なお、試験前後におけるこれら材料の外観変化は認められなかった。炭素と塩素の混合環境では、熱力学検討結果から、いずれ

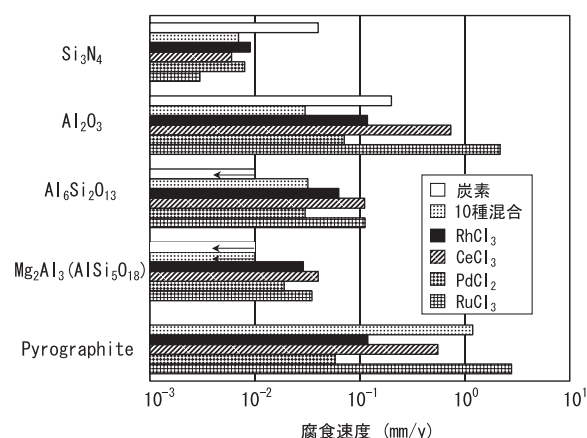


図5 塩素通気環境における腐食への炭素及び模擬FP塩の影響

の酸化物系セラミックスも $\Delta G^0 \leq 0$ であることを示したが(表1参照)、腐食試験結果から絞り込まれた4種の材料はいずれも良好な耐食性を示した。中でも、Si₃N₄、Al₆Si₂O₁₃、Mg₂Al₃(AlSi₅O₁₈)は1×10¹mm/yを大きく下回る結果が得られた。計算結果に反して、酸化物系セラミックスが炭素共存環境でも耐食性が優れていた理由の一つとして、炭素による還元反応は大部分の酸化物が1,773K以上の温度で進行し、炭化物とCOを生成するとの知見があることから¹⁵⁾、本試験の溶融温度では十分に反応が進行しなかった可能性が考えられる。

模擬FPの塩化物を添加した塩素通気環境についても、Si₃N₄、Al₆Si₂O₁₃、Mg₂Al₃(AlSi₅O₁₈)の3種はいずれも1×10¹mm/y程度又はそれ以下の腐食速度であり、熱分解炭素よりも優れた耐食性を示した。この中でSi₃N₄は計算結果から多くの腐食因子に対して $\Delta G^0 \leq 0$ であったが、本腐食試験からはいずれの環境でも優れた耐食性を示した。Al₂O₃に関しては、特にCe、Ruの各塩化物添加の環境で1×10⁰mm/y前後の比較的大きな腐食速度を示しており、十分な耐食性を有しているとはいえない。

4.3 塩素・酸素通気環境における耐食性及び機械強度変化

前項の試験結果によって更に絞り込まれた3種のセラミック材(Si₃N₄、Al₆Si₂O₁₃、Mg₂Al₃(AlSi₅O₁₈))について、材料腐食に対する酸素の影響を熱分解炭素と比較すると共に、機械強度について評価す

るために、塩素・酸素通気環境で480hrs (96hrs × 5 バッチ) の浸漬腐食試験を実施した。各材料の腐食速度及び機械強度測定結果を表5に示す。比較材とした熱分解炭素は溶融塩相、気相共に $5 \times 10^1 \text{mm/y}$ 以上の腐食速度を示しており、高温酸素雰囲気中の耐食性に課題があることを改めて示した。一方、3種のセラミック材は溶融塩中、気相中共に $1 \times 10^2 \text{mm/y}$ 以下の優れた耐食性を示しており、複合酸化物である $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ のみならず、非酸化物の Si_3N_4 についても塩素や酸素が共存する雰囲気中で優れた耐食性を示した。

腐食試験後の外観については、各セラミック材及び熱分解炭素共に、設置環境に関係なく、割れや欠陥等は認められず、試験前同様の健全な状態を保持していた。一方、図6に示すSEM観察結果では、各セラミック材の表面組織変化は認められず、良好な耐食性を反映しているが、熱分解炭素

では積層構造中に空隙が認められており、酸化反応に基づく劣化の進行が読み取れる。

また、機械強度測定では Si_3N_4 の曲げ強度が溶融塩中、気相共に腐食試験前に比べて低下傾向を示したが、その他についてはいずれも顕著な強度低下は認められなかった。関連して、表6には熱疲労試験による機械強度の変化を示す。本結果も腐食試験後の傾向と同様であり、 Si_3N_4 の曲げ強度のみが低下傾向を示した。この点については、今後更に詳細な評価が必要と考えられる。また、硬さに関して、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ 、熱分解炭素材は強度上の問題から圧痕の周囲が欠けることで測定不能であったが、測定可能であった Si_3N_4 は腐食試験及び熱負荷試験後でも大きな変化は認められず、良好な強度を保持していた。

4.4 酸化皮膜による Si_3N_4 の耐食効果

これまでの腐食試験結果から、 Si_3N_4 は熱力学的

表5 塩素-酸素混合ガス通気環境における腐食試験結果

材 料 種	腐 食 速 度		曲 げ 強 度			硬 さ*		
	mm/y		MPa			GPa		
	溶融塩中	気相	試験前	試 験 後 溶融塩中	試 験 後 気相	試験前	試 験 後 溶融塩中	試 験 後 気相
Si_3N_4	<0.01	<0.01	876	606	610	1,295	1,280	1,427
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	<0.01	<0.01	130	205	206			
$\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$	<0.01	<0.01	139	150	127			
Pryographite	0.596	0.704	147	206	181			

2CsCl-NaCl, 923K, Cl_2+O_2 流量: 150ml/min, 試験時間: 480hrs

*硬さはピッカース法によって測定

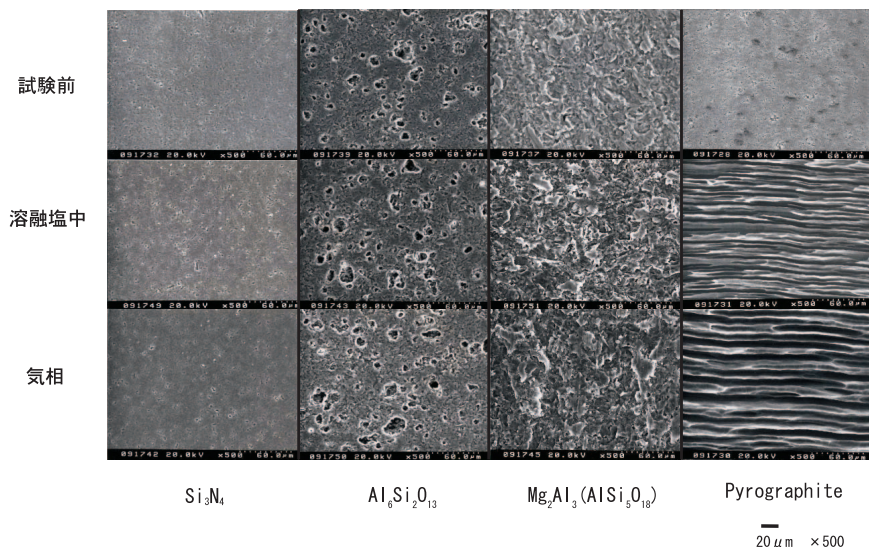


図6 腐食試験後における各材料の表面SEM観察結果
(塩素-酸素混合ガス通気環境)

表6 熱負荷試験による機械強度の変化

材 料 種	曲げ強度		硬 さ*	
	MPa		GPa	
	試験前	試験後	試験前	試験後
Si ₃ N ₄	876	733	1,295	1,473
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	130	183		
Mg ₂ Al ₃ (AlSi ₅ O ₁₈)	138	143		

*硬さはピッカース法によって測定

に不安定であるにもかかわらず、優れた耐食性を示した。この要因には酸化皮膜による耐食効果が考えられる。この点について詳細に検討するため、Si₃N₄表層の組成分析を行った。

図7には、オージェ分光分析法によって深さ方向に測定した腐食試験前後におけるSi₃N₄表面の組成分析結果を示す。横軸にはスパッタ時間を深さ換算した値を、縦軸にはオージェハンドブック¹⁶⁾中の相対感度係数を用いて濃度換算した値を示した。なお、スパッタ速度はNi-Fe換算で約10nm/minである。図に示すように、試験前後共にSi₃N₄最表面で酸素含有量が高く、材料中心へと深くなるにつれて減少する傾向が認められた。これは材料表面における酸化皮膜層の存在を示すも

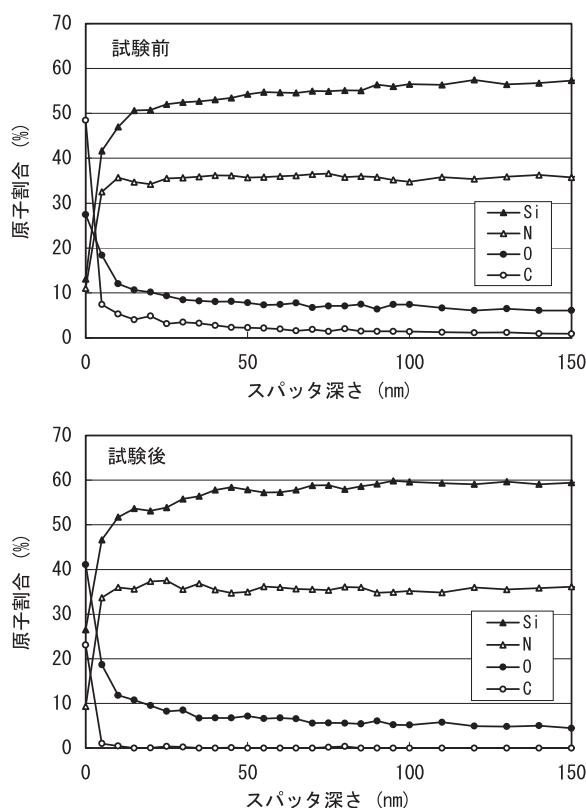


図7 オージェ分光分析法によるSi₃N₄最表面から深さ方向への組成変化

のと考えられる。ただし、その厚みはいずれも極めて薄く、スパッタ速度からの計算で数nm程度と推定される。酸素の傾向は更に深い領域でも完全に消失せずに、5%程度の原子割合で一定の推移を示しているが、これはSi₃N₄中に不純物として含まれるAl₂O₃やY₂O₃の影響と考えられる。

また、Si₃N₄表面皮膜層におけるSi化合物の化学形態について検討するために、試験前後における最表面の分析を行った。図8には最表面に認められた各種元素のピークから、特にSi結合のピーク強度を微分して得られたスペクトルを示す。横軸にオージェ電子の運動エネルギー、縦軸には電子数のエネルギー微分値 (counts/s) を示した。各化学形態に対する吸収エネルギーの特定にあたっては、先述のハンドブック¹⁶⁾を引用した。この結果から、腐食試験前後共にSi-Oのピークが明瞭に観察されており、それぞれSiO₂の存在が推察できる。これはSi-Nのピークよりもはるかに顕著であることから、最表面の化学組成では、Si₃N₄よりもSiO₂が支配的であると考えられる。このことから、試験前の状態でSi₃N₄表面には既にSiO₂の皮膜層が形成されていることが分かる。なお、試験前後におけるSi-Oのピーク強度比較から、試験後の強度が比較的高いように見えるが、不純物の炭素量が溶融塩への浸漬によって低減されているため、組成に関する詳細な比較はできない。いずれにしても、試験前のSi₃N₄表面には、既に酸化物層が形成されており、その保護効果によって酸素や塩素雰囲気でもSi₃N₄は良好な耐食性を維持できるものと考えられる。

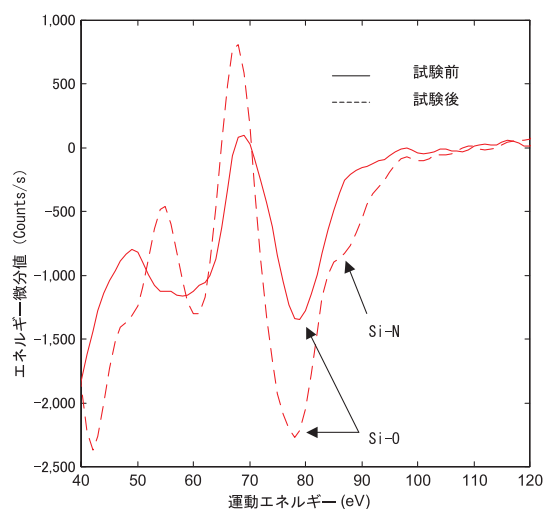


図8 Siの結合ピークに対する微分スペクトル

4.5 熱力学計算結果と腐食速度の比較

熱力学計算は平衡上の評価であることから、基本的に速度論に関する情報を与えることはできないことを前に述べたが、ここでは、熱力学計算結果と浸漬試験で得られた腐食速度の傾向について比較検討する。

一例として、図9には各種セラミック材と塩素との反応に対する ΔG^0 と試験結果から得られた腐食速度の関係を示す。図に示すように、 Si_3N_4 を除けば、 ΔG^0 と腐食速度の対数値には相関が認められており、多くの材料種に関しては ΔG^0 から腐食速度を概算的に推定できる可能性を示唆した。相関が認められた背景には腐食反応が主に計算式に基づいた素反応に支配されている点や腐食反応の平衡状態に達する時間が極めて速い点などが考えられる。一方、 Si_3N_4 についてのみ、 $\Delta G^0 \leq 0$ でも優れた耐食性を示しているが、これは前項にも示したように材料表面の酸化皮膜による保護効果と考えられる。これを裏付ける点として、 Si_3N_4 の腐食速度を SiO_2 の $\Delta G^0 (+101 \text{ kJ/mol})$ 上にプロットした場合、全体の傾向によく一致することが分かる。なお、表2に示しているように、腐食試験用の供試材には多少にかかわらず不純物を含んでいることから、 ΔG^0 と腐食速度の相関性を厳密に議論することは難しい。

5. おわりに

本研究では、熱力学計算及び腐食試験を通して、酸化物電解法の腐食環境で優れた耐食性を発揮し得るセラミック材の選定を行う上で有用な腐食

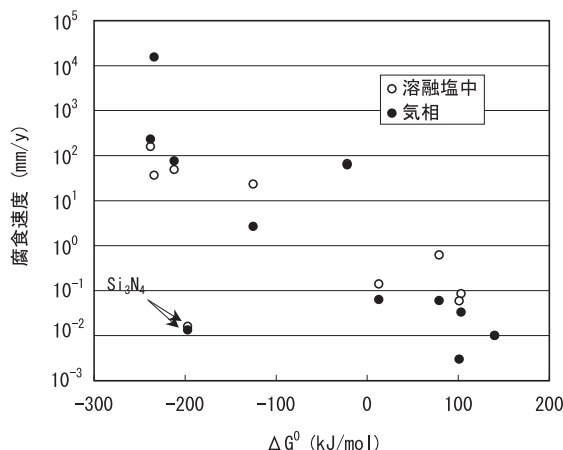


図9 標準生成自由エネルギー変化 ΔG^0 に対する腐食速度の依存性

データが得られた。その結果、高温溶融塩、塩素、酸素、模擬FPが複雑に共存する雰囲気中で優れた耐食性が期待できるセラミック材として、 Si_3N_4 、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ を選定した。これらの材料は酸化物電解法用装置材料の耐食性を改善する上で有望な候補材料と考えられる。今後は、これら材料について実際の再処理環境における耐食性を総合的に判断するために、ウラン、プルトニウム、TRU元素等による腐食への影響を検討する必要がある。

参考文献

- 1) 神山弘章：“ロシアにおける高温化学再処理技術”，原子力工業，No.40,p.31(1994)。
- 2) 鈴木一弘：“海外における先進的リサイクル技術の開発”，エネルギーレビュー，No.16,p.22(1996)。
- 3) 小泉健治，他：“先進的溶融塩電解槽の開発(1)”－開発方針及び基本概念－，日本原子力学会「2001年秋の大会」予稿集N3。
- 4) A.V.Bychkov, S.K.Vavilov et al.：“Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated FBR MOX fuel. III. Experiment on high burn-up fuel of the BOR-60 reactor, Global 97”, p.912(1997)。
- 5) M.Aso et al.：“The corrosion resistance tests of crucible materials for the oxide pyro-process”, Global 99', p.659(1999)。
- 6) A.V.Bychkov, S.K.Vavilov et al.：“Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated uranium-plutonium oxide fuel for fast reactors” Global 93', p.1351(1993)。
- 7) 日本熱測定学会編：“熱力学データベース MALT2”，科学技術社(1992)。
- 8) O.V.Skiba, Yu.P.Savochkin et al.：“Technology of pyroelectrochemical reprocessing and production of nuclear fuel” Global 93', p.1344(1993)。
- 9) 小田耕平，他：“酸化物セラミックスの塩素・塩化水素ガスによる高温腐食”，材料と環境，No.46,p.736(1997)。
- 10) JISハンドブック「R1601ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法」，日本規格協会(1984)。
- 11) 溶融塩委員会：“溶融塩物性表”，化学同人(1963)。
- 12) 佐藤教男：“金属の腐食と不働態”，化学工学，No.45, p488(1981)。
- 13) J.E.Marra, E.R.Kreidler et al.：“Reactions of silicon-based ceramics in mixed oxidation chlorination environments”，J.Am.Ceram.Soc., No.71,p.1067(1988)。
- 14) D.F.McLaughlin, C.E.Sessions et al.：“Corrosion behavior of silicon nitride, magnesium oxide, and several metals in molten calcium chloride with chlorine” Nucl.Tech., No.99, p.242(1992)。
- 15) Lewis Lay：“Corrosion resistance of technical ceramics”，National physical laboratory(1984)。
- 16) C.L.Hedberg：“Handbook of Auger Electron Spectroscopy (Third edition)”，Physical Electronics(1995)。