

Oral presentation | V. Nuclear Fuel Cycle and Nuclear Materials : 503-1 Reactor Chemistry, Radiation Chemistry, Corrosion, Water Chemistry, Water Quality Control

📅 Thu. Mar 13, 2025 4:00 PM - 5:15 PM JST | Thu. Mar 13, 2025 7:00 AM - 8:15 AM UTC 🏠 Room G (Zoom room 7)

[2G09-12] High Temperature Corrosion, Radiolysis, Decontamination

Chair: Ryuji Nagaishi (JAEA)

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[2G09]

Oxidation Behavior of Cr-based Binary Alloys at High Temperatures

*John Andrew Kane Perez Jovellana¹, Zongda Yang¹, Ziqi Wei¹, Lijuan Cui², Bo Li¹, Hiroaki Abe¹
(1. UTokyo, 2. Sichuan University)

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[2G10]

Adhesion strength of self-healed Al-rich oxide layer on FeCrAl alloy in flowing lead-bismuth eutectic

*Yoshiki Kitamura¹, Atsushi Kawarai¹, Masatoshi Kondo¹, Shigeru Saito², Hironari Obayashi² (1. Science Tokyo, 2. JAEA)

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[2G11]

Chemical behaviors of ODS FeCrAl alloys in liquid lead bismuth eutectic stirred flow at 1173K

*Yota Koike¹, Sota Hagiwara¹, Masatoshi Kondo¹ (1. Science Tokyo)

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[2G12]

Hydrogen peroxide control method for UV decomposition of oxalic acid in chemical decontamination

*Hideyuki Hosokawa¹, Kazushige Ishida¹, Takashi Ohira², Shintaro Yanagisawa² (1. Hitachi, 2. HGNE)

5:00 PM - 5:15 PM JST | 8:00 AM - 8:15 AM UTC

Time reserved for Chair

Oxidation Behavior of Cr-based Binary Alloys at High Temperatures

*John Andrew Kane Perez Jovellana¹, Zongda Yang¹, Ziqi Wei¹, Lijuan Cui², Bo Li¹, and Hiroaki Abe¹

¹Department of Nuclear Engineering and Management, The University of Tokyo, Japan

²College of Physics, Sichuan University, China

Development of accident-tolerant fuel (ATF) materials currently focus on application of Cr-based coatings to protect the conventional Zr alloys. One approach to improve Cr properties is via alloying. In this study, Cr-Fe and Cr-Al alloys are prepared using arc melting. Oxidation tests using thermogravimetric analysis were performed to investigate the kinetics. Surface and cross-section morphology were analyzed using SEM. Satisfactory oxidation resistance was observed.

Keywords: ATF, chromium, oxidation

1. Introduction

During the Fukushima Daiichi nuclear disaster, the generation of hydrogen was caused by the exothermic oxidation reaction of Zr cladding with steam. Accident-tolerant fuel (ATF) research currently concentrate on applying a Cr-based coating to protect Zr alloy. Enhancements such as Cr alloying may be needed to further improve Cr performance.

2. Methodology

Cr-Fe and Cr-Al alloys were prepared via vacuum arc melting followed by thermal annealing. High-temperature oxidation behaviors were studied using thermogravimetric analysis. Surface and cross-sectional images were observed for the oxidized samples. Residual stresses are measured using XRD and identified to be compressive.

3. Results and Discussion

From the thermogravimetric analysis, both Cr-7Fe and Cr-2Al shows lower weight gain at high temperature air oxidation compared to Cr, especially at 1000-1200°C. Cr-2Al shows irregular or stepwise behavior due to sudden increases in weight gain, possibly due to oxide scale cracking that accelerates oxidation of exposed substrate. At higher temperature of 1200°C, spallation occurred, and features of remaining scale and exposed substrate can be identified.

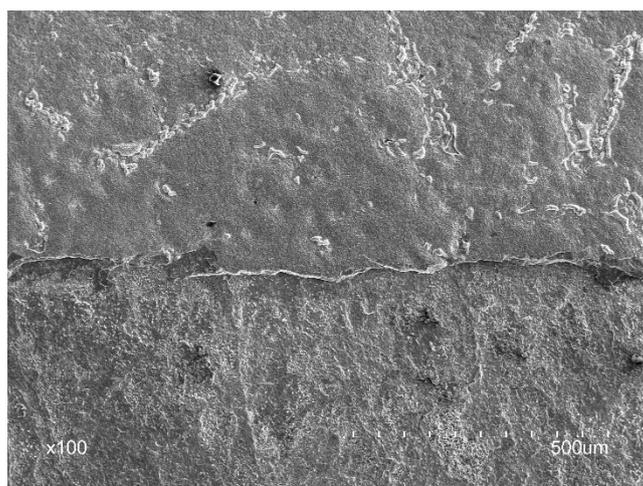


Fig 1. Cr-7Fe oxidized at 1200°C, showing remaining oxide scale (upper) and spalled area (lower)

4. Conclusion

Cr-Fe and Cr-Al show potential improvement compared to pure Cr based on high-temperature oxidation results by providing additional protection of the Cr₂O₃ scale for the substrate. Deeper investigation of the oxide scale grain microstructure will be performed.

流動鉛ビスマス中において自己修復したアルミリッチ 保護性酸化被膜の密着性に関する研究

Adhesion strength of self-healed Al-rich oxide layer on FeCrAl alloy in flowing lead-bismuth eutectic

*北村 嘉規¹, 瓦井 篤志¹, 近藤 正聡¹, 斎藤 滋², 大林 寛生²

¹東京科学大学, ²日本原子力研究開発機構

FeCrAl 合金は液体重金属に対して優れた耐食性を示すため、加速器駆動未臨界炉の構造材料として期待されている。JAEA/J-PARC に設置された液体鉛ビスマス(LBE)高温腐食試験ループを使用して、723K の流動 LBE へ浸漬した FeCrAl 合金上の酸化被膜の密着性をマイクロクラッチ試験により明らかにした。

キーワード : FeCrAl 合金, 加速器駆動未臨界炉, 鉛冷却高速炉, 液体鉛ビスマス, 自己修復被膜, 被膜密着性

1. 緒言 加速器駆動未臨界炉の核破砕ターゲットとして液体鉛ビスマス共晶合金(LBE)が用いられる。その候補構造材料には液体重金属に対して優れた耐食性を示す FeCrAl 合金が期待されている。FeCrAl 合金は、予備酸化処理により優れた保護性を有する α - Al_2O_3 被膜を形成することや、液体金属環境下においても In-situ で Al-rich な酸化被膜を形成する事が知られている。ただし、その耐食性を左右する被膜と基材の密着性に関する研究は限定的である。本研究の目的は、723K の流動 LBE へ浸漬した FeCrAl 合金上の酸化被膜の密着性を明らかにすることである。

2. 実験条件 腐食試験は JAEA/J-PARC の LBE 高温腐食試験ループ(OLLOCHI)を用いて、FeCrAl 合金である APMT(Fe-21Cr-5Al-3Mo)を対象とし、予備酸化処理(大気下 1373 K, 10 時間)を施した試験片と研磨ままの試験片を、流速 1 m/s, 試験温度 723 K, 酸素濃度 10^{-4} ~ 10^{-6} wt.%、浸漬時間 2000 時間と 4000 時間の条件で腐食試験を実施した。2000 時間の浸漬後に、一部の試験片では表面に形成された酸化被膜を部分的に取り除いた。走査透過電子顕微鏡(STEM)により酸化被膜の微細組織観察を行った。マイクロクラッチ試験によりスクラッチ速度 5 $\mu\text{m/s}$, 印加荷重速度 1 mN/s の条件で、せん断方向の被膜の密着強度を明らかにした。

3. 実験結果・考察 予備酸化処理により形成された α - Al_2O_3 被膜は優れた保護性を示し、2000 時間の腐食試験後の被膜の剥離に要する臨界密着応力は 142.6 MPa であることがマイクロクラッチ試験によりわかった。図 1 は、人工的に被膜を剥離して再度 2000 時間浸漬した試験片の表層断面 STEM 像を示す。図 1(b)の損傷部には約 100 nm の厚さの多層状酸化被膜が再形成し、臨界密着応力は 125.6 MPa であった。図 1(c)の連続 4000 時間の浸漬を経た箇所では 585 nm の厚さの多層状酸化被膜が形成されていたが、被膜の部分剥離開始点が確認できず基材とスタイラスが接触する完全剥離点のみ確認された。被膜/基材界面の凹凸状態を算術平均表面粗さの評価法で表すと、人工的に剥離した個所が $R_a=36$ nm であり、連続 4000 時間浸漬した個所が $R_a=80$ nm であった。界面粗さが大きくなるほど被膜密着性が改善するアンカー効果が見られた。

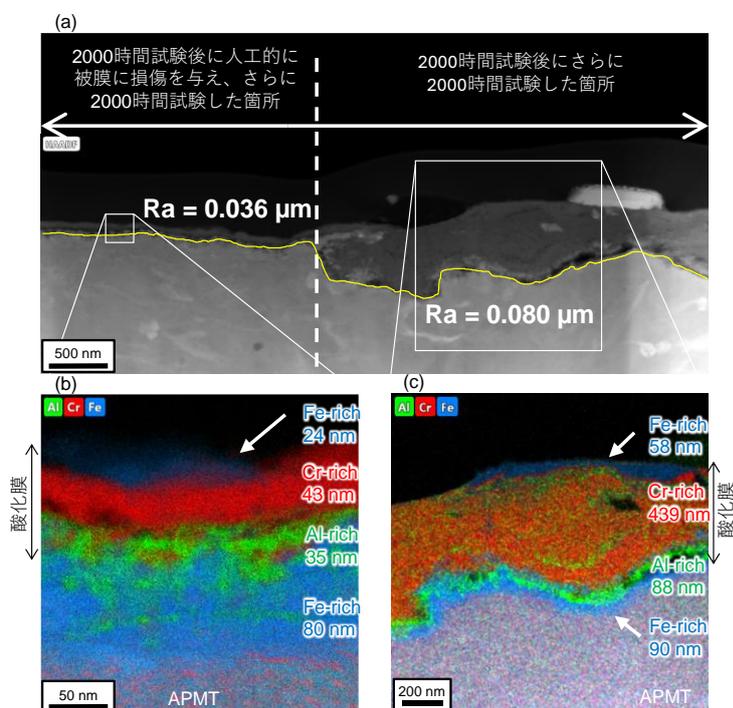


図 1 723 K, 4000 時間試験後の APMT の断面 STEM 像 (a) HAADF 像, (b) 2000 時間試験後に人工的に被膜に損傷を与えさらに 2000 時間試験した箇所の EDX マッピング, (c)2000 時間試験後にさらに 2000 時間試験した箇所の EDX マッピング

*Yoshiki Kitamura¹, Atsushi Kawarai¹, Masatoshi Kondo¹, Shigeru Saito² and Hironari Obayashi²

¹Science Tokyo, ²JAEA

化学除染におけるシュウ酸の UV 分解に対する過酸化水素制御方法

Hydrogen peroxide control method for UV decomposition of oxalic acid in chemical decontamination

*細川 秀幸¹, 石田 一成¹, 大平 高史², 柳澤 慎太郎²

¹日立, ²日立 GE

化学除染で使用するシュウ酸の分解に紫外線と過酸化水素を利用する方法では、光化学反応による Fe²⁺イオンの形成と過酸化水素による Fe³⁺イオンの生成が同時に生じ、過剰な過酸化水素はイオン交換樹脂の分解を促進する。このため過酸化水素の制御指標が必要と考え、除染液の酸化還元電位について検討した。

キーワード: 化学除染, シュウ酸, 過酸化水素, 酸化還元電位

1. 緒言: 軽水炉の化学除染でシュウ酸を使う場合、除染後はシュウ酸を水と二酸化炭素へ分解することで放射性廃液の排水処理の負担を軽減している。シュウ酸の分解方法には触媒と過酸化水素(H₂O₂)を用いる方法[1]の他に、紫外線(UV)照射と H₂O₂ を用いる方法がある[2]。前者は、分解は速いが触媒が放射性廃棄物となる。一方後者は、分解は遅いが放射性廃棄物が少ないという特徴がある。今回、除染期間が定検クリティカルではない廃炉除染を想定してシュウ酸の H₂O₂ 併用 UV 分解の適用を検討した。

2. 実験方法: Fe³⁺イオンとシュウ酸の光化学反応でシュウ酸が酸化分解されて Fe²⁺イオンが生成し、H₂O₂ と Fe²⁺イオンのフェントン反応で生じた OH ラジカルがシュウ酸を酸化分解し Fe³⁺イオンが生成する。この反応では Fe²⁺イオンの生成と H₂O₂ の添加をバランスさせることが重要となる。そこで、Fe³⁺イオンと Fe²⁺イオンの濃度比の指標となる酸化還元電位(ORP)に着目し、シュウ酸-鉄系の酸化還元電位と [Fe³⁺]/[Fe²⁺] 濃度比の関係を調べ、H₂O₂ 併用 UV 分解の H₂O₂ 添加速度の制御への利用を検討した。セパラブルフラスコに水 1 L を採取し、窒素パージ、遮光条件で 90°C に加熱後、鉄濃度が 30 ppm となるようにシュウ酸鉄(II)二水和物添加し、更にシュウ酸二水和物をシュウ酸鉄(II)二水和物からのシュウ酸と合わせて 2000 ppm となるように添加した。約 10 分後に ORP を測定し、溶液を採取し 0.22 μm フィルターで固形分を分離、ろ液中の全鉄濃度、Fe²⁺イオン濃度をフェナントロリン吸光度法で測定した。続いて、Fe³⁺イオンと Fe²⁺イオンの濃度比を変更するため、0.3% H₂O₂ を 3~4 mL 添加してフェントン反応により Fe²⁺イオンを Fe³⁺イオンに酸化させ、約 10 分後に ORP を測定し、溶液を採取して全鉄濃度と Fe²⁺イオン濃度を測定した。この操作を ORP が 300 mV v.s. Ag/AgCl を越えるまで継続した。続いて鉄濃度が 50 ppm, 100 ppm となるようにシュウ酸鉄(II)二水和物の添加量を調整して、同様の試験を実施し、log[Fe³⁺]/[Fe²⁺] と ORP の関係の全鉄濃度依存性を確認した。

3. 結果: 図 1 に各全鉄濃度のシュウ酸除染模擬廃液における log[Fe³⁺]/[Fe²⁺] と ORP の測定結果を示す。H₂O₂ 添加前はシュウ酸鉄(II)から供給される Fe²⁺イオンが多く log[Fe³⁺]/[Fe²⁺] は低い条件で ORP も低い。H₂O₂ を添加して行くと Fe³⁺イオンが形成され log[Fe³⁺]/[Fe²⁺] の増加とともに ORP が直線的に増加した。この関係は実験した全鉄濃度の 3 条件で同様であり、全鉄濃度の影響は受けないと確認した。ORP が 250 mV を越えると全鉄濃度によらず Fe²⁺イオンは Fe³⁺イオンの 1/10 以下となった。サンプリング液をろ過し、H₂O₂ を 5 ppm 添加してその残存を確認したところ、Fe²⁺イオンが少ない ORP が 250 mV 以上の溶液で H₂O₂ の残存を確認した。これより ORP を H₂O₂ 注入速度の指標として利用可能と考えた。

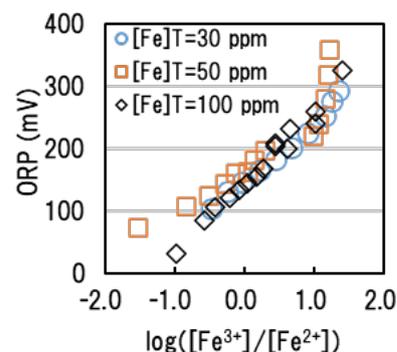


図1 試験液中の[Fe³⁺]/[Fe²⁺]とORP

参考文献 [1] Kazushige Ishida, et al, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**, 941 (2002)

[2] Jin-Hee Kim, et al, *Nucl. Eng. & Technol.*, **51**, 1957 (2019)

*Hideyuki Hosokawa¹, Kazushige Ishgida¹, Takashi Ohira², and Shintaro Yanagisawa²

¹Hitachi, ²Hitachi-GE