

次世代再処理機器用超高純度 EHP 合金の実用化に関する研究開発

(受託者)株式会社神戸製鋼所

(研究代表者) 中山準平 資源・エンジニアリング事業部門 原子力・CWD 本部

(再委託先) 株式会社三菱総合研究所、独立行政法人日本原子力研究開発機構、

国立大学法人大阪大学、日本原燃株式会社

(研究開発期間) 平成21年度～23年度

1. 研究開発の背景とねらい

本事業では、次世代再処理の燃焼度 250GWd/t 級の使用済 MOX 燃料を扱う耐硝酸性機器を念頭に開発した超高純度 (Extra High Purity、以下「EHP」という) 合金素材の実用化のため、溶解槽、Pu/U 濃縮缶、酸回収蒸発缶及び高レベル濃縮缶の製造技術を確立して、実環境模擬の放射線場試験及び耐久性評価試験を実施し、再処理機器に要求される閉じ込め機能や耐震上の優位性の評価等を目的として実施する。

2. 研究開発成果

2-1. 実用機器の製造技術開発と耐久性評価試験

開発材である無粒界腐食型ステンレス鋼 (以下 EHP ステンレス鋼という。)、高 Cr-W-Si 系 Ni 基合金及び Nb-5W 合金を用いて溶解槽及び蒸発缶の硝酸溶液接液部の伝熱条件を模擬して製作した耐久性評価試験体について、実環境模擬下での長時間伝熱面腐食試験及び腐食状況評価試験を実施し、再処理機器に必要な耐久性が得られることを確認した。また、EHP ステンレス鋼の溶接継手の強度対策として、C 量の最適値を見極めた。

(1) 長時間伝熱面腐食試験

溶解槽、Pu/U 濃縮缶及び高レベル廃液濃縮缶の硝酸溶液接液部の伝熱条件を模擬して製作した耐久性評価試験体について、硝酸溶液中に含まれる腐食性イオンを考慮した模擬溶液にて伝熱面腐食試験を実施した。試験体の種類と試験時間は表 1 のとおりである。

表 1 長時間伝熱面腐食試験時間

	試験体	通算第 2 期目	通算第 3 期目	通算第 4 期目	累計
連続溶解槽	A	1,894h	2,147h	2,291h	6,332h
Pu/U 濃縮缶	B1	1,589h	2,035h	1,951h	5,575h
	B2	1,393h	1,971h	1,835h	5,199h
高レベル廃液濃縮缶	C	2,035h	2,183h	1,988h	6,206h

※ 第 1 期は H22 年度に実施

評価対象合金毎の平均腐食速度は表 2 に示すとおりである。連続溶解槽を模擬した試験体 A においては、容器内面の擦過による減肉量の絶対値が小さく評価が難しいが、開発材の高 Cr-W-Si 系 Ni 基合金及び Nb-5W 合金の平均腐食速度は従来材の Zr とほぼ同等である。また、これらの模擬構造試験体の製作時に適用した EB 溶接部は、約 8,000h の揺動試験後、いずれも健全であった。Pu/U 濃縮缶を模擬した試験体 B においては、EHP ステンレス鋼の腐食速度は従来材の R-SUS304ULC 鋼に比べて極めて小さく、1/5 程度である。伝熱管内表面観察において、従来材の R-SUS304ULC 鋼では粒界腐食が観察されたが、EHP ステンレス鋼では認められなかった。また、

耐食性金属である Nb-5W 合金の腐食速度は相対的小さく、従来材の Zr とほぼ同等であった。さらに、高レベル廃液濃縮缶を模擬した試験体 C における EHP ステンレス鋼及び従来材の R-SUS304ULC 鋼製の加熱コイルの減肉状況は試験体 B のそれと似ており、EHP ステンレス鋼の腐食速度は R-SUS304ULC 鋼の 1/6 程度である。加熱コイルを連結するための溶接の HAZ 部において R-SUS304ULC 鋼で大幅に減肉していたが EHP ステンレス鋼では減肉が認められなかった。

以上のように、実環境模擬下での長時間伝熱面腐食試験において、特に、EHP ステンレス鋼に関して従来材の R-SUS304ULC 鋼に対する優位性が明らかとなった。

表 2 平均腐食速度 (mm/y)

試験体	部位	評価試験対象合金	開放検査 (非破壊)				解体検査
			2nd ISI	3rd ISI	4th ISI	全平均	
A	容器	高 Cr-W-Si 系 Ni 基合金	0.011	0.015	0.036	0.028	
		Nb-5W 合金	0.006	0.015	0.025	0.014	
		(Zr)	0.005	0.007	0.046	0.014	
B	Pu/U 濃縮缶	SUS310Ti 系/ST 材	0.11	0.01	0.04	0.10	1.37
		SUS310Ti 系/SAR 材	0.08	0.06	0.06	0.11	0.78
		25Cr-35Ni-Ti 系/ST 材	0.44	0.13	0.70	0.62	1.20
		25Cr-35Ni-Ti 系/SAR 材	0.04	0.01	1.89	0.77	1.09
		高 Cr-W-Si 系 Ni 基合金	0.22	0.27	0.21	0.22	0.80
		(R-SUS304ULC 鋼)	5.30	3.22	4.53	3.95	4.78
		Nb-5W 合金	0.32	0.03	0.07	0.45	0.18
		(Zr)	0.17	0.04	0.02	0.07	0.77
C	加熱コイル	SUS310Ti 系	0.082	0.012	0.29	0.10	0.28
		25Cr-35Ni-Ti 系	0.024	0.007	0.45	0.12	0.30
		(R-SUS304ULC 鋼)	2.52	1.75	2.09	1.67	1.60

() は従来材。全平均：PSI からの通算

(2) C 量最適値の見極め

EHP ステンレス鋼は従来鋼に比べて軟化する傾向があるため強度対策として C 量 (Cr 量を含む) を増やして引張特性及び耐食性を評価した。母材の強さは C 量より Cr 量に依存し、Cr 量の増加とともに増大し、25.5%Cr 以上で高い引張強さ (500MPa 以上) が得られた。一方、コリオ腐食試験により母材の耐食性を評価した結果、B 量が 0.2ppm 以下ならば、Cr 量によらず腐食速度は変化せず粒界腐食も発生しないが、C 量が 0.01% を超えると腐食速度が増大する傾向が見られた。したがって、C 量の増加は強度対策として有効であるが 0.01% 以下に規制する必要がある、規格値の引張強さ 480MPa を安定して達成するためには Cr 量の増加が有効であることが分かった。

2-2. 放射線照射場における健全性評価

再処理機器の放射線環境を模擬するため、放射線照射場の中で腐食試験を実施して、EHP 合金の健全性評価に係るデータを取得した。

①水/水蒸気環境側の腐食試験

常圧飽和水蒸気中で 4,500h の伝熱面腐食試験を実施した結果、ステンレス鋼よりも耐食金属の方が O や H の吸蔵量が大きいことが判った。次に環境誘起割れ (EAC) 感受性を調べるため、隙間付きのブリネル押込み (DBC) 試験片を NaCl を添加した水中で 3,227h の放射線照射場試験を実

施した結果、従来材の SUS304 系及び SUS316 系鋼は大きな塩化物割れを起こしたのに対し、EHP ステンレス鋼はそれがなく、優れた IGSCC/TGSCC 抵抗性を持つ事が確認された。

②硝酸環境側の腐食試験

高レベル廃液濃縮缶を想定した低温沸点 60℃の 12N 硝酸中で、伝熱表面温度を 60～100℃の範囲で制御した試験片等を用いて、1,375h の γ 線照射腐食試験を実施した結果、従来材 R-SUS304ULC 鋼に対する開発材の SUS310 EHP 鋼の耐食性は約 6 倍となり、放射線場でも優位性が確認された。

耐食金属については、12N 沸騰硝酸中の動電位分極曲線及び定電位試験を実施した結果、従来材の R-Ti-5Ta が孔食電位域を、R-Zr が脱不動電位を有することが分かった。一方、Nb-5W 合金は再処理機器が常圧運転時に遭遇する約 2V の範囲で優れた耐食性を有することが確認された。

閉鎖性の高い局部侵食や割れの先端で、NO_x ガスが集積した結果発生する「NO_x 割れ」を評価した結果、従来材の R-Zr や R-Ti-5Ta 合金に対して、開発材の Nb-5W 合金はステンレス鋼並みの発火・爆発抵抗性を有することが確認された。

③ 数値解析

腐食試験を再現できる数理モデルを構築した結果、酸化剤の生成や酸化剤の流入速度に係る複雑な腐食支配因子を定電位腐食試験に対応した腐食電位で整理することができ、試験ではカバーできない実環境における減肉や局部侵食／割れを予測して、実機への適用性を確認することができた。

2-3. 実用化基盤技術の整備

1) 長期健全性の支配要因評価

12N 沸騰硝酸での定電位試験による長期耐久性評価試験を実施した。トンネル腐食に関しては、従来材では SUS316L 鋼で加工フロー腐食が発生し、R-SUS304ULC の鍛造材で加工フロー腐食の起点を確認した。一方、EHP ステンレス鋼では加工フロー腐食の起点は認められなかった。裏波腐食に関しては、従来材の R-SUS304ULC 鋼では、母材及び熱影響部で激しい粒界腐食と脱粒が認められたが、EHP ステンレス鋼は溶接金属及び溶接熱影響部を含めて再結晶粒界を經由した粒界腐食が非常に軽微であり裏波腐食を生じ難いことが確認された。耐食金属については、酸化皮膜の成長は R-Zr、R-Ti-5Ta 合金及び Nb-5W 合金の順に遅くなることが確認でき、沸騰硝酸溶液中での耐食性は Nb-5W 合金 がもっとも優れていると判断した。

2) 異材接合継手を含む構造部材の性能評価

溶解槽から送出される酸化剤を多量に含む低温（60℃程度）の硝酸溶液を模擬した腐食試験により、異材継手部の長期健全性を評価した。Nb-5W 合金／25Cr-35Ni-EHP 鋼及び R-SUS304ULC 鋼／Ta／Zr の異材継手の腐食状態を評価し、耐食金属の Nb-5W 合金や Zr では腐食は認められなかったが、R-SUS304ULC 鋼は 25Cr-35Ni-EHP 鋼に比べて激しい腐食を確認した。これにより、Nb-5W 合金／25Cr-35Ni-EHP 鋼の異材継手材の優位性が明らかになった。

2-4. 異材接合継手技術の整備

1) 異材溶接部の健全性評価

EHP 鋼と普通純度鋼の異材溶接部の健全性評価として、微量・不純物元素（C、P、S 及び Mn）

含有量を変化させた EHP 合金の高温割れ発生挙動を解析した。SUS310 鋼の高温割れ感受性に及ぼす影響は、P、S 及び C は P:S:C=1:1.3:0.5 の寄与率で凝固割れ感受性を増加させることが明らかとなった。超高純度化により P、S 及び C の凝固偏析が軽減され、固液共存温度幅が縮小したことにより凝固割れ感受性が改善したものと判断された。偏析元素による粒界結合力を解析した結果、C が偏析したとき、粒界結合力は上昇するが、P 及び S が粒界偏析した場合には低下した。このことから、EHP ステンレス鋼において延性低下割れ感受性が若干増大するのは超高純度化により粒界強化元素の粒界偏析量も減少し、粒界結合力が低下するためと推察された。

2) 継手対策

Nb-5W 合金と EHP ステンレス鋼の爆発接合による異材接合部の組織解析を実施し、適用性を評価した。接合界面では接合不良などは確認されず、界面近傍で著しい硬化は生じていないことがわかり、Nb-5W 合金/SUS310EHP 鋼の爆発接合継手では脆化が起こりにくいことが示唆された。

Nb-5W 合金の溶融溶接性に対する基礎的評価を実施するため、電子ビーム溶接、レーザ溶接及び TIG アーク溶接継手の組織観察を行った結果、いずれの試験片においても溶融部においては結晶粒が粗大化しているが、母材、溶融金属及び HAZ のいずれにおいても粒界及び粒内に析出物などはなかった。

2-5. 実用機器への適用性評価

高速増殖炉等の TRU や FP を多量に含む高燃焼度の使用済 MOX 燃料を取り扱う次世代再処理の耐硝酸性機器では、TRU や FP の量の増加により材料腐食を増大させるため、現行軽水炉燃料再処理と比して材料の耐食性向上が重要となる。現行軽水炉燃料再処理においても、国内外で稼動している再処理プラントにおいて様々な腐食トラブルを経験していることから、TRU や FP 量の多い次世代再処理における腐食トラブルの克服は困難を極めることが予想される。そこで、軽水炉再処理の腐食トラブル等の経験から、機器の寿命低減要因となるリスクを洗い出し、本研究内で得られた試験データ等について、現行材と比較することにより EHP 合金の優位性を評価した。

R-Zr の代替材として想定される Nb-5W 合金の優位性については、フッ化物イオンを含む硝酸溶液中での耐食性、硝酸環境中での応力腐食割れ、磨耗条件下での局部腐食、水素吸蔵等の観点から両者のデータを比較評価することにより、その優位性を示すことができた。

R-SUS304ULC 鋼の代替材として想定される EHP ステンレス鋼の優位性については、硝酸環境における粒界腐食、硝酸環境における加工フロー腐食、溶接部における優先的な局部腐食、 γ 線照射の影響を含めた蒸気、水系での応力腐食割れ等の観点から両者のデータを比較評価することにより、その優位性を示すことができた。

3. 今後の展望

3年間の研究を完了した。次世代再処理機器が遭遇する腐食環境をほぼ忠実に模擬した長期耐久試験によって、開発材の真の腐食速度が得られた。その結果、実用寿命である20年以上の耐食性があることが明確になった。開発材は、工業レベルの精錬装置で製造でき、工場や据付け現場で加工でき、製造コストも従来の耐食合金並みであるので実用化に見通しが得られたと言える。