技術報告

340. Ti-5% Ta 製および Zr 製酸回収蒸発缶の
長期耐久性実証試験竹内 正行*, 永井 崇之*,
小泉 務*, 武田 誠一郎*, 青嶋 厚**Long-term Durability Test of Acid Recovery Evaporators
Made of Ti-5% Ta Alloy and Zirconium*By Masayuki TAKEUCHI, Takayuki NAGAI,
Tsutomu KOIZUMI, Seiichiro TAKEDA and Atsushi AOSHIMA

Mock-ups of acid recovery evaporators which are made of Ti-5% Ta alloy and Zr were tested under non-radioactive condition for 40,000 h to solve the corrosion problem in the reprocessing field. A long-term durability of both evaporators was demonstrated by results of operation data, evaporation performance, and corrosion resistance.

With regards to corrosion resistance, cracks and local corrosion such as pitting and intergranular attack were not observed on both evaporators after the test, and a corrosion of weld was not selective. The average corrosion rates at measuring points were less than 0.1 mm/yr respectively, however, thickness of the Ti-5% Ta alloy evaporator was slightly reduced in vapor phase region. In addition, the destructive inspection showed that the mechanical properties of both materials were not degraded during the test.

From an engineering perspective, an excellent durability of Ti-5% Ta alloy and Zr evaporators under high oxidative environment was successfully demonstrated through this mock-up test.

KEYWORDS : Alloy-Ti-5% Ta zirconium, material, corrosion resistance, corrosion protection, acid recovery evaporators, reprocessing, long-term durability, mock-up test, inspection, engineering data

I. 緒 言

材料腐食の問題は、再処理施設の安全性および稼働率の向上を図るうえで克服しなければならない大きな課題である。国内で唯一、使用済核燃料の処理実績がある東海再処理工場においても、これまでに設計段階では予想し得なかった腐食による装置故障を操業初期に幾度か経験しており⁽¹⁾⁽²⁾、そのつど、施設の停止を余儀なくされるとともに、復旧のために多大な尽力が払われてきた。中でも酸回収工程の主要機器である酸回収蒸発缶については当初、装置材料としてステンレス鋼系材料が使用されていたが、約 6,600 h の処理運転後に生じた最初の URANUS 65 (仏) 製蒸発缶の腐食故障を契機に、現在の Ti-5% Ta 合金材 (以下、Ti-5 Ta という) の導入までに計 3 度の装置交換を強いられることとなった⁽³⁾。

この種の再処理機器に関する腐食故障の主な原因には、湿式再処理施設で広範的に使用されているステンレス鋼の局部腐食が挙げられる。ステンレス鋼は通常、硝酸溶液中で不動態となり、化学的に安定な酸化皮膜を材料表面に形成することで優れた耐食性を発揮する。しかし、温度、硝

酸濃度、共存イオンの影響等が複雑に関与した強酸化環境では、ステンレス鋼の腐食電位が過不動態またはその近傍にまで高められ、粒界侵食型の局部腐食を生ずることが知られている⁽⁴⁾。加えて蒸発缶の場合には、伝熱面環境が腐食環境を一層過酷にしている⁽⁵⁾。実際に、これまでに東海再処理工場で生じたステンレス鋼製酸回収蒸発缶の腐食故障は、伝熱管あるいはその近傍の粒界腐食によることが判明しており⁽²⁾⁽³⁾、これらの腐食故障経験をもとに、酸回収蒸発缶の更なる長寿命化への方策として、ステンレス鋼以上に優れた耐食性を有する新材料の適用が求められるようになった。

現在のところ、沸騰状態の硝酸溶液を取り扱う再処理機器については、以上に示す腐食による問題から、ステンレス鋼以上に高酸化環境で優れた耐食性を示す Ti-5 Ta や Zr を装置材料として使用する方法、もしくは英国 BNFL の THORP をモデルとした六ヶ所再処理工場の酸回収蒸発缶や高レベル廃液濃縮缶のように、減圧により運転温度を低く維持し、腐食環境を緩和する方法が主に採用されている⁽⁶⁾。

核燃料サイクル開発機構では、東海再処理工場で再処理機器の腐食故障が生じた時期から、ステンレス鋼に代わる高耐食性材料として Ti-5 Ta および Zr に着目し⁽⁷⁾、機器の材質変更に必要な工学データを先行して取得するために、

* 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 (Tokai Works, Japan Nucl. Cycle Develop. Inst.)
(2000年 3月14日 受理)

コールドモックアップ試験を1987年から実施してきた。1989年には東海再処理工場の酸回収蒸発缶(以下、「実機」という)が現在のTi-5Taに材質変更されて処理運転を開始したが、その後も本試験設備は工学データの整備とともに、実機に先行して耐久性を裏付ける役割を担いながら、1996年までに累積40,000 hの処理運転試験を継続実施した。この間、運転試験は定期的に中間検査を行いつつ、断続的に進められた。さらに運転試験後には、蒸発缶各部の破壊検査を実施し、内部の詳細な腐食状況や機械強度に関するデータを取得した。

本試験はTi-5Ta製およびZr製再処理機器の導入にあたって、工学的評価に関する先駆的役割を担ってきた。その結果、Ti-5Ta製およびZr製再処理機器の耐久性を実証・評価する上で、この運転実績に比類する試験例は他に認められず、より高い信頼性のもとで両材料製蒸発缶の優れた耐久性が工学的に裏付けられた。

本報では、この酸回収蒸発缶等の再処理機器の耐食性向上を目的として実施してきた一連の長期耐久性実証試験結果について報告する。

II. 試験設備の概要

本設備は、実機の仕様を参考に設計・製作された酸回収蒸発缶のモックアップ試験設備であり、その処理能力はTi-5Ta製およびZr製ともに実機の1/27である。試験設備の全景をPhoto. 1に示す。設備は、Ti-5Ta製蒸発缶系およびZr製蒸発缶系から主に構成されている。両蒸発缶はそれぞれ独立して運転することが可能な構造となっており、材質以外の仕様は同一である。また、各系は、Fig. 1に示すように、蒸発缶本体のほかに、タンク類、ポンプ類、冷却器、制御器等の付帯設備から構成されている。

蒸発缶本体は、Fig. 2に示すように、加熱部(ボイラ、

Photo. 1 A whole view of acid recovery evaporator mock-up unit

蒸発部(カラム)、上部連通管および下部連通管から構成され、加熱部には7本の伝熱管が備えられている。また、腐

Fig. 1 Flow of acid recovery evaporator mock-up unit

Fig. 2 Structure of evaporator

食評価上、蒸発缶内を詳細に観察できるように、各部はフランジ接続されている。缶内の各種腐食環境(温度、流量、構造、プロセス液組成等)については、実機の腐食状況の評価に反映すべく、実機と類似の仕様としている。

III. 試験方法

1. 運転方法

プロセスフローの概要は次に示す通りである。まず、タンクから蒸発缶下部に供給された硝酸溶液は伝熱管で蒸気による加熱を受けて、蒸発部で気体と液体に分離される。回収された硝酸蒸気は凝縮され、一定量抜液された濃縮液とともに再び供給液タンクへ戻る。その他大部分の濃縮液は加熱部下部に戻り、供給液と混合されて再び加熱を受ける。本試験設備の運転ではこのプロセスが繰り返されるため、缶内全体のプロセス液は酸回収処理が行われつつ循環する(閉ループ運転)。運転条件については熱および物質収支上、平衡状態を維持するように、供給液、凝縮液、濃縮液の各温度および各流量を設定した。プロセス液には実機の液組成を参考に、硝酸溶液に腐食生成物(Fe, Cr, Ni)と腐食性の核分裂生成物(Ce, Ru)を添加した模擬液を用いた。また、液中の金属イオン濃度にはそれぞれ管理範囲を設定し、この範囲外の濃度に達した場合には、プロセス液の全量交換を実施した。本試験設備の運転条件をTable 1に、濃縮液組成および管理範囲をTable 2に示す。

2. 評価方法

(1) 供用中検査

運転試験中のTi-5% Ta製およびZr製蒸発缶の健全性評価にあたっては、2,000~5,000hごとに蒸発缶各部位を分解し、各種非破壊検査(外観観察、肉厚測定、テストピース評価等)を実施した。外観観察では、蒸発缶各部位の母材部、

Table 1 Standard operation condition

Kind of process solution	Condition
Feed	108±5(10 ⁻³ m ³ /h) 293~313(K)
Condensed	105±5(10 ⁻³ m ³ /h) 383±2(K)
Concentrated	2.16±0.2(10 ⁻³ m ³ /h) 383±2(K)

Table 2 Metal concentration in concentration solution

Metal ion	Reagent	Concentration (mg/m ³)	Control range
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	200	50~250
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	50	12.5~62.5
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	50	12.5~62.5
Ce ³⁺	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.5	0.475~0.625
Ru ³⁺	RuCl ₃ ·nH ₂ O	1.0	0.75~1.25

溶接部に生ずる著しい腐食や割れ等の有無について確認した。肉厚測定については、Fig. 3に示すように、蒸発缶全体で計58ポイント(伝熱管35ポイント、伝熱管以外23ポイント)の測定点を設定し、超音波法により、各部の減肉傾向を調査した。測定にあたっては、1ポイントに対して、4方向からの測定を実施し、伝熱管の肉厚測定では水浸式、伝熱管以外の測定には接触式の超音波法を用いた。なお、測定精度の面では水浸式に比べて接触式が優れており、本測定の場合には、接触式が±0.05 mm、水浸式が±0.1 mm程度の誤差を考慮する必要がある。

テストピースによる評価では、Ti-5% TaおよびZr材、さらに比較材としてオーステナイト系ステンレス鋼のR-SUS310Nb材、SUS304L材を蒸発缶の加熱部液相部、蒸発部気相部、蒸発部液相部にそれぞれ設置し、腐食速度の測定、表面SEM(Scanning electron microscope)観察および応力腐食割れの評価等を行った。腐食速度の測定およびSEM観察用には30×36×2(mm)の板片を使用し、応力腐食割れ評価用のUバンド型テストピースとともに設置した。テストピースの化学組成をTable 3に示すとともに、蒸発缶内の設置位置をFig. 3に示す。

(2) 供用後検査

40,000hの運転試験後には、供用中に実施してきた非破壊検査に加えて、各部の破壊検査を実施した。この検査では、蒸発缶各部位から試験片を切り出し加工し、断面およびSEM観察、機械的強度(引張、曲げ、硬さ)および表面粗さ

Fig. 3 Thickness measurement points in evaporator

Table 3 Chemical composition of test coupons

Stainless steel								(mass%)		
Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb		
310Nb	0.01	0.29	0.67	0.019	0.001	25.35	20.45	0.26		
304ULC	0.009	0.58	1.1	0.033	0.005	18.18	10.35	—		

Ti-5% Ta and Zr										(mass%)
Material	H	O	N	Fe	Ti	Ta	C	Fe+Cr	Hf	Zr+Hf
Ti-5% Ta	0.0027	0.093	0.0037	0.050	Balance	4.8	—	—	—	—
Zr	0.0007	0.113	0.0011	—	—	—	0.012	0.094	0.0089	Balance

の測定, 表面皮膜分析を中心に実施した。なお, 機械的強度の測定方法はいずれも JIS 規格に準拠し, 溶接部についても参考値として測定を行った。皮膜分析については ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis) および AES (Auger electron spectroscopy) を用いて, 組成および厚さについて分析した。膜厚の測定にあたっては, 表面から深さ方向にスパッタリングを行い, 得られたピーク強度に関する深さ方向の減衰カーブから, 酸素濃度が最高値の 1/2 に減少するまでを酸化皮膜の厚みとした。

(3) その他の評価

上記の材料検査以外に, 熱交換器としての性能等について評価するために, 蒸発缶の蒸発性能および缶内熱流動の解析を実施した。蒸発性能については, 計算により交換熱量および総括伝熱係数の経時変化を調査した。交換熱量は加熱蒸気の熱収支とし, 加熱蒸気流量, 圧力, 蒸発缶への入口温度およびドレン温度の各モニタリングデータを用い, 以下の式によって算出した⁽⁶⁾。

$$Q(\text{kJ/h}) = FC_p(t_1 - t_2) + Fr \quad (1)$$

ここで, F : 加熱蒸気流量 (kg/h)

C_p : 蒸気の比熱 (2.1 (kJ/kg·K))

t_1 : 加熱蒸気入口温度 (K)

t_2 : ドレン温度 (K)

r : 蒸発潜熱 (kJ/kg)

なお, r については文献値⁽⁷⁾を引用し, 加熱蒸気入口温度に対応する蒸発潜熱を計算により算出した。

また, 総括伝熱係数は以下の式により算出した⁽⁸⁾。

$$U(\text{kJ/kg} \cdot \text{h} \cdot \text{K}) = Q / A \Delta t_m \quad (2)$$

ここで, Q : (1) 式により算出した交換熱量 (kJ/h)

A : 伝熱管外側伝熱面積 (m²)

Δt_m : 対数平均温度差 (K)

なお, 対数平均温度差 Δt_m は, 加熱蒸気を高温流体, プロセス液を低温流体とし, 高温流体の入口および出口温度をそれぞれ T_1 および T_2 , 低温流体の入口および出口温度をそれぞれ t_1 および t_2 として, 以下の式によって算出した。本計算においては, 高温流体の温度は入口と出口とで変化しないものとして計算した。また, t_1 の値は加熱部下部チャンネルの温度とし, t_2 の値は加熱部上部チャンネルの温度, 蒸発部塔頂部の温度および蒸発部胴の温度の 3 ヶ

所とした。

したがって, Δt_m は 3 ヶ所の出口それぞれについての対数平均温度差 Δt_{m1} , Δt_{m2} および Δt_{m3} を算出したうえで, それらの平均値を用いた。

$$\Delta t_m(\text{K}) = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{2.3 \log \frac{(T_1 - t_1)}{(T_2 - t_1)}} \quad (3)$$

熱流動解析については, 計算コード CFDS-FLOW3D を用いて乱流モデルによる 3 次元定常解析を実施した。解析は気液分離される部位であるとともに, バッフル板やデミスタ等で熱流動挙動が複雑と考えられるカラム部を中心に実施した。また, 缶内の熱流動挙動はほぼ左右対称と考えられることから, 蒸発缶を縦に半割にした 1/2 モデルで解析を行った。また温度, 流量等の境界条件については, 運転による実測値および設計値を用い, 動粘性係数, 密度, 比熱, 熱伝導率等の物性値は文献値⁽⁹⁾ から引用した。

IV. 結果および考察

1. 運転データ

Ti-5Ta 製および Zr 製酸回収蒸発缶の運転状態を随時把握するために, 凝縮液, 濃縮液, 供給液の各温度および流量, 加熱蒸気の温度および流量, 缶内圧力, 液レベル, プロセス液組成等に関する日常モニタリングを実施した。その結果, 40,000 h にわたる運転試験中, これらの運転条件はいずれも設定範囲内で管理されており, 設備は安定した運転状態を維持していた。

2. 非破壊検査

(1) 外観観察

Photo. 2 に外観観察結果の一例として, 40,000 h 試験後における蒸発部塔頂部の観察結果を示す。両蒸発缶内面に共通する観察傾向として, 酸化皮膜の生成による色彩の変化は認められるものの, 外観全体として著しい腐食やクラック等の発生は全く認められず, 健全な状態であった。また, 溶接部に関しては, Ti-5Ta 製蒸発缶のリップル線のほとんどが後退傾向を示し, デンドライト組織が観察される一方, Zr 製蒸発缶のリップル線については試験後も明瞭に残存していた。これらの傾向は他の部位についても

Photo. 2 Surface observation of top in column

ほぼ同様であった。さらにワイヤメッシュデミスタについては、Ti-5Ta製デミスタは線径が腐食によって運転時間とともに次第に細くなり、部分的に非常に脆くなっている傾向が観察された。一方、Zr製デミスタについては外観上、ほとんど変化は認められなかった。

(2) 超音波肉厚測定

Fig. 4 に、40,000h試験後におけるTi-5Ta製およびZr製蒸発缶各部位の腐食速度を示す。ここで、各腐食速度は部位ごとの平均値を示しており、伝熱管については、測定点35ポイント×4方向の全データの平均値として示した。この平均腐食速度は、方法上、伝熱管の測定精度が他部位に比べて低いものの、全体的に同じ部位間における測定精度を超えた値のバラツキはほとんど認められず、各部位の腐食傾向をよく反映している。

図の結果に示されるように、Ti-5Ta製およびZr製蒸発缶各部位の腐食速度は0.1mm/yr以下であり、良好な耐食性を示した。この傾向は各測定点単位でも同様であっ

た。また、Ti-5Ta製蒸発缶内では気相部の腐食速度が他の部位に比べて大きい傾向を示した。この点はこれまでに実験室レベルで報告されてきた傾向と同様といえる⁽¹⁰⁾。気相環境でTi-5Ta材の腐食が促進される要因に関しては、各種金属イオン(酸化性イオンやTiイオン等)が共存する液相では、緻密で薄いTiO₂皮膜が形成されることにより、より優れた耐食性を示すが、ほぼ純粋な硝酸溶液に曝される気相では、比較的耐食性に劣るTi₂O₃やTiO等の低級酸化物物までしか酸化が進まないために、その耐食性が相対的に低下することが報告されている⁽¹¹⁾。関連して、前項に示したTi-5Ta製デミスタの観察結果も気相での腐食環境が他の部位より厳しいことを裏付けている。Zr製蒸発缶の各部位については、測定精度に対して有意な腐食傾向の差は認められなかった。

Fig. 5 には、蒸発部気相部、蒸発部液相部、加熱部液相部の代表的部位に関する減肉傾向を示す。図の結果から、腐食速度の比較的大きいTi-5Ta製蒸発缶の気相部ではわず

Fig. 4 Corrosion rate of points in evaporator

Fig. 5 Change of thickness under liquid and vapor phases in evaporators

かに経時的な減肉傾向が認められるものの、その他の部位およびZr製蒸発缶では特に認められなかった。この傾向から、Ti-5Ta製蒸発缶の気相部における腐食は短時間での著しい腐食によるものではなく、ほぼ一様の腐食割合で減肉が徐々に進行したものと考えられる。

(3) テストピース評価

蒸発部気相部、蒸発部液相部、加熱部液相部に装着した各種テストピースの平均腐食速度をFig. 6に示す。図に示すように、Ti-5TaおよびZrは各設置環境において、比較材としたステンレス鋼(316Nbおよび304L)よりも優れた耐食性を示した。なお、蒸発部気相部に設置したSUS304L材は試験開始4,000h後に、著しい腐食により消失していた。それ以外のステンレス鋼のテストピースは残存しているものの、表面は肌荒れを生じ、試験片端面には加工フロー腐食が生じていた。Photo. 3には各テストピースのSEM観察結果を示す。このように設置環境に関係なく、ステンレス鋼では粒界侵食型の顕著な局部腐食が認められる一方、Ti-5TaやZrに関する局部腐食の兆候は認められなかった。また、応力腐食割れ感受性を評価するために設置したUベンド試験片については、試験後に染色浸透探傷検査を実施したが、Ti-5TaおよびZrともに異常は認められなかった。

3. 破壊検査

(1) 機械的強度測定

機械的強度の測定結果の一例として、引張試験結果をFig. 7に示す。Ti-5Ta製およびZr製蒸発缶における母材部は、0.2%耐力、引張強さ、伸びともにミルシートで示される素材の製品規格値を満足しており、長期運転試験による強度低下は認められなかった。この点はZr材も同様の傾向であった。また溶接部についても試験片を採取し、一部参考値として評価を行ったが、母材部と同等の強度を有

Fig. 6 Corrosion rate of test coupons in evaporator

Photo. 3 Micro observation on test coupon by SEM

Fig. 7 Result of tensile test by destructive inspection

していた。他に、曲げや硬さについても測定を行ったが、長期運転による強度低下は認められなかった。

(2) 表面粗さ測定

各材料の腐食表面状態を調査するために、表面粗さ測定を行った。その結果、Ti-5 Ta 製蒸発缶の母材部の中で

は、気相部の平均粗さ(R_a)および最大高さ(R_{max})が他の部位に比べて大きい傾向が得られた。この傾向は、前述の肉厚測定結果を反映するものであり、腐食によって材料表面の粗度が大きくなったものと考えられる。Zr 製蒸発缶については、若干、値の変動は認められるものの、Ti-5

Ta製に比べて表面粗度は小さく、気相、液相における粗度の差異も特に認められなかった。

(3) 断面および表面SEM観察

蒸発缶内の腐食状況について詳細に観察するために、材料の断面および表面SEM観察を実施した。一例として、気相配管および伝熱管のSEM観察結果をPhoto. 4に示す。腐食形態に関して、全体的にTi-5Ta製およびZr製ともに局部腐食は認められず、全面腐食の兆候を呈していた。この傾向は他部位の観察結果についても同様であった。断面観察の結果からは、比較的減肉量の大きいTi-5Ta製蒸発缶の気相配管で凹凸の傾向がやや顕著であったが、SEM観察同様、貫通欠陥に起因する局部腐食の兆候は全体の部位を通じて認められなかった。また、蒸発缶内には白色の TiO_2 が局部的に観察された。X線回折による分析の結果、結晶構造についてはアナターゼ型がわずかに含まれているものの、ほとんどがルチル型であった。なお、プロセス液中に添加した金属イオンなどの不純物はほとんど検出されなかった。

(4) ESCAおよびAESによる表面皮膜分析

表面に形成されている酸化皮膜について、ESCAによる点分析を行い、皮膜構成元素等について調査した。その結果、Ti-5Ta製蒸発缶内は TiO_2 、Zr製蒸発缶内は ZrO_2 を主成分とする酸化物層に覆われており、模擬成分としてプロセス液中に添加した腐食生成物や核分裂生成物はほとんど検出されなかった。酸化皮膜の厚さに関しては、Ti-5Ta製蒸発缶では部位によって多少異なり、5~140nmの範囲であった。また、Zr製蒸発缶では全体的にTi-5Taよりも厚く、40~510nmの範囲であった。

4. 蒸発性能評価

両蒸発缶における試験中の蒸発性能の変化について調査するために、交換熱量および総括伝熱係数の計算を行った。両蒸発缶の交換熱量および総括伝熱係数の経時変化をFig. 8に示す。図の結果から、Ti-5Ta製およびZr製蒸発缶とも若干の増減はあるものの、交換熱量は315,000kJ/h前後でほぼ安定した推移を示した。また、総括伝熱係数についてもおおよそ3,780~4,200kJ/h・Kで比較的安定していた。なお17,000~25,000hの運転期間において、一時的にZr製蒸発缶の総括伝熱係数値がやや高い傾向を示したが、これは加熱蒸気ラインのスチームトラップの不調によるものであった。

以上の結果から、40,000hの長期運転試験中、Ti-5Ta製およびZr製蒸発缶ともに伝熱面の汚れ等に起因した蒸発性能の低下はないものと判断される。

5. 熱流動解析

熱流動解析によって得られた蒸発缶内の温度分布および流速分布の概要をFig. 9に示す。熱解析結果では、濃縮液液面から上側と液面から下側の温度分布はそれぞれ缶中央部から壁面に向かって徐々に温度が低下し、壁面で最も温度が低くなる傾向を示した。また、缶中央部の温度は、気相部よりも液相部が2~3K高い傾向を示した。さらに気相部では、蒸発部塔頂部およびデミスタと壁面の境界部に比較的広い低温領域が存在することがわかった。Ti-5Ta製蒸発缶の肉厚測定結果では、この低温領域での減肉量が他部位に比べて大きいことから、低温部で硝酸凝縮が活発に進行することが腐食に影響を与えているものと推察される。

Photo. 4 Surface observation of vapor tube and heat exchange tube by SEM

Fig. 8 Change of heat transfer performance

Fig. 9 Heat flow analysis in column

流動解析結果では、気相部の流速分布は流入口から流入した蒸気がバッフル板に衝突した後、そのまま上昇する流れと、バッフル板下側を回り込んでから上昇する流れが存在していることがわかった。合流した蒸気流は、デミスタを通過後、缶中心から若干流入口側に偏って上昇し、流出口である蒸発部塔頂部出口に向かって収束していく傾向が認められた。一方、液相部では気相部のような流速の偏りは認められず、流出口である円錐胴下部に向かって、緩やかに収束していく傾向を示した。

気相部でわずかな減肉傾向が認められたTi-5Taの腐食と熱流動の傾向には直接的な相関は認められなかった。Ti-5Taの腐食に関しては、熱流動による影響よりも、相環境(気相、液相)の違いによる影響が大きいと考えられる。

V. 結 言

本試験によって得られた知見をまとめて以下に示す。

- (1) 運転試験を通してTi-5TaおよびZr各材料による酸回収蒸発缶の製作性が実証されるとともに、設計通りの機器性能が得られていることを確認した。
- (2) 運転試験の間、温度および流量等の運転条件はいずれも設定範囲内では安定した推移を示しており、運転上のトラブルは認められなかった。また、交換熱量および総括伝熱係数の評価結果から、正常な蒸発性能を維持していることがわかった。
- (3) 各種観察結果から、Ti-5Ta製およびZr製蒸発缶とともに、貫通欠陥に起因するような局部腐食の兆候や、割れ等の損傷は認められず、健全な状態を保持していた。また、溶接部に選択的な著しい腐食現象も認められなかった。
- (4) 肉厚測定結果では、わずかながらTi-5Ta製蒸発缶の気相部において減肉傾向が認められたものの、他の部位およびZr製蒸発缶では有意な減肉傾向は認められなかった。

れなかった。また、各測定点の平均腐食速度は各蒸発缶全体を通して0.1mm/yr以下であり、工学的に優れた耐食性を示した。

- (5) 各材料の機械的強度については、破壊検査の結果から、長期運転に伴う強度低下は認められず、良好な強度を保持していた。また、参考値として測定した溶接部の強度についても母材と同等の強度を有していた。
- (6) 蒸発缶内各部に設置したテストピースは、各蒸発缶の腐食傾向をおおよそ反映していた。さらに、気相、液相を含めた設置環境に関係なくTi-5TaおよびZrがステンレス鋼に比べて耐食性に優れていること、また当該蒸発缶環境におけるTi-5TaおよびZr材の応力腐食割れの感受性が極めて低いこともわかった。
- (7) Ti-5Ta製およびZr製蒸発缶内の表面皮膜の組成はそれぞれTiO₂、ZrO₂が主成分であり、他の不純物はほとんど検出されなかった。
- (8) 熱流動解析の結果から、蒸発缶内の温度および流動分布の概要が得られた。また、腐食と熱流動挙動の間に直接的な相関関係は認められなかった。

以上の知見に基づき、Ti-5Ta製およびZr製酸回収蒸発缶の優れた長期耐久性が示されるとともに、再処理プロセスの中でステンレス鋼の腐食にとって過酷な強酸化環境を有する装置全体に対して、Ti-5TaやZrが有力な装置材料であることを工学的に実証した。本実証試験が進められる

中、東海再処理工場や六ヶ所再処理工場では再処理機器の一部にこれらの材料が適用されてきており、東海再処理工場で供用中のTi-5Ta製装置(酸回収蒸発缶、プルトニウム溶液蒸発缶等)については、腐食による故障を生ずることなく、安定した運転を継続している。

本試験で実施してきたTi-5TaおよびZr材に関する再処理用装置材料としての工学的評価は、これまでに湿式再処理プラントで生じた大半の腐食問題への解消に寄与するとともに、将来の高燃焼度化計画に向けた材料選定にも有用な情報を与えるものである。

— 参 考 文 献 —

- (1) 杉山俊英, 他: 動燃技報, **100**, 183~197 (1996).
- (2) 槇 彰: 動燃技報, **50**, 71~78 (1984).
- (3) 武田誠一郎, 林 正太郎: 動燃技報, **67**, 64~75 (1988).
- (4) 武田誠一郎, 他: 原子力誌, **36**, 146~157 (1994).
- (5) Andon, R. J. L., et al.: *Br. Corros. J.*, **21**, 119~128 (1986).
- (6) 住谷 寛: 再処理施設の安全性・信頼性向上対策—主として材料開発と溶接技術について, 「再処理施設の安全性・信頼性向上対策」特別講演会(平成3年), 1(1), 1~31 (1991).
- (7) Furuya, T., et al.: *ANS Meeting Proc. "Fuel Reprocessing and Waste Management"*, 9~17 (1984).
- (8) 化学工学会編: “化学工学便覧 改訂5版”, (1988).
- (9) 日本熱物性学会編: “熱物性ハンドブック”, (1990).
- (10) Furuya, T., et al.: *ISIJ Int.*, **31**, 189~193 (1991).
- (11) 佐藤広士, 他: 防食技術, **31**, 769~775 (1982).