高レベル放射性廃液模擬環境でのステンレス鋼腐食に及ぼす減圧沸騰の影響*

入澤恵理子**, 上野文義**, 加藤千明**, 阿部 仁**

** 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

Effect of Boiling under Reduced Pressure on Corrosion of Stainless Steels in Nitric Acid Solution Simulating High-level Radioactive Liquid Waste*

Eriko Irisawa**, Fumiyoshi Ueno**, Chiaki Kato** and Hitoshi Abe**

** Japan Atomic Energy Agency

In order to investigate the effect of boiling under reduced pressure on corrosion of stainless steel in the nitric acid solution, the corrosion tests simulating the high-level radioactive liquid waste evaporator were performed. The results of immersion tests of stainless steels in the solution with and without boiling showed that the corrosion rates in boiling solution were larger than those in not boiling solution in case of same temperature of solution. Moreover, the cathode polarization curves showed that the corrosion potential of stainless steel in boiling solutions were shifted nobler, and the current intensity became larger than that in not boiling solutions. According to these results, it can be concluded that boiling of solution under reduced pressure accelerate the corrosion rates.

Key words : nuclear fuel reprocessing, nitric acid, corrosion of stainless steel, oxidizing metallic ion, boiling under reduced pressure

1. 緒 言

使用済核燃料再処理施設では、使用済燃料を硝酸溶液に溶解し処理する。この再処理プロセス溶液は、硝酸濃度が高く、使用済燃料由来の酸化性金属イオン(Pu, Np, Ru, Ce など)が溶解しており、高い腐食性を有している。そのため、再処理施設で用いられているステンレス鋼製機器において粒界腐食が懸念される¹⁾。酸化性金属イオン濃度が高くなる高レベル廃液濃縮缶では、腐食環境を緩和するために運転温度を低くすることを目的に、缶内を減圧し溶液を沸騰させる運転を行っている²⁾。このように、様々な腐食影響因子が混在する複雑な腐食環境においては、腐食進展を予測することが機器の運転管理上重要であり、特に腐食を加速させる因子の把握が必要である。

これまでに硝酸溶液中におけるステンレス鋼腐食に関して様々な研究が行われてきたが、溶液の沸騰とステンレス鋼腐食の関係について検討した事例は少ない。上野らは、バナジウム(V)を模擬酸化性金属イオンとして用いた溶液中のステンレス鋼腐食試験を行い、沸騰の有無により腐食速度温度依存性に違いが生じる可能性を示した³⁾。また、梶村らは沸騰により硝酸の酸化還元電位が上昇することを報告している⁴⁾。いずれも、沸騰による腐食挙動の変化を示唆しているが、直接評価した報告はない。

そこで本研究では、高レベル廃液濃縮缶の運転環境を模擬した試験によりステンレス鋼腐食に及ぼす沸騰の有無の影響を評価することを目的とし、大気圧下および減

圧沸騰下での非放射性模擬高レベル廃液を用いた浸漬腐食試験を行い、電気化学試験結果とともに考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 試験片

試験材料には、実機材相当の極低炭素オーステナイト系ステンレス鋼 R-SUS304ULC 鋼⁵⁾を用いた。試験に用いた R-SUS304ULC 鋼の化学組成を Table 1 に示す。試験片は高さ 10 mm×幅 10 mm×厚さ 5 mm に切り出した物を使用し、浸漬腐食試験用には保持用の穴を、電気化学試験用には導電棒を取り付けるためのネジ穴をそれぞれ設けた。いずれの試験片も、#1200 で湿式研磨し、エタノールを用いて超音波洗浄した後、試験に用いた。

2.2 試験溶液

高レベル廃液濃縮缶は、液の注入、濃縮後の液の払出しまで一連のバッチ運転で行われており⁶⁾、濃縮終了時の廃液(以下、濃縮液)中で酸化性イオン濃度が最も高くなり腐食性が高まると予想される。そこで本研究では、この濃縮液組成を以下のように推定し、試験に用いた。

まず、公開情報⁷⁾に記載されている実機設計時に考慮した使用済燃料は、加圧水型原子炉(PWR)用で燃焼度 45,000 MWd/tU、冷却期間 1,200 日のものである。それと同等の条件(ウラン濃縮度 4.5%, 燃焼度 45,000 MWd/tHM、

Table 1 Chemical composition of R-SUS304ULC used in this study(mass%)

Fe	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	C
Bal.	18.43	10.63	1.11	0.38	0.012	0.002	0.009

* 第 62 回材料と環境討論会(福岡, 2015 年)で一部発表

** 〒 319-1195 那珂郡東海村大字白方 2-4(2-4, Oaza-shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, 319-1195 Japan)

冷却期間5年)で、ORIGEN-2.2-UPJ および JENDLE3.3 に基づくライブラリ ORIBJ33 を用いて算出された使用済燃料組成が Table 2 のように報告されており⁸⁾、この使用済燃料 1 t を硝酸水溶液中に溶解し処理すると仮定した。

燃料が溶解した硝酸溶液は、分離・抽出工程において U および Pu を溶液より回収する。事業者の報告によると、U は全量、Pu は 99.7%⁹⁾ 回収されると報告しており、本研究でもこの回収率を採用した。

分離回収された以外の燃料固体成分が溶解している抽出廃液は、高レベル廃液濃縮缶に流入し、加熱、濃縮することで濃縮液となる。事業者らが実液相当として試験に用いた濃縮液濃度の一部を Table 3 に示す⁷⁾。これと本研究で仮定した使用済燃料 1 t 中の組成 (Table 2) を比較すると、使用済燃料 1 t を処理した場合に平均 252 dm³ の濃縮液を得ると算出される。そこで本研究では、使用済燃料 1 t を処理すると 252 dm³ の高レベル廃液が出来ると仮定して、濃縮液組成を Table 4 に決定した。

硝酸濃度は Table 3 と同等の 8.0 mol/dm³ (M) とし、Fe および Cr は主に濃縮工程においてステンレス鋼表面より溶液へ溶解したと考えた。Fe 濃度は Table 3 に示す濃度 4.98 g/dm³ を、Cr 濃度は R-SUS304ULC 鋼の重量組成比が約 70:18.5 であることを考慮して 1.3 g/dm³ と設定した。

本研究では、この濃縮液に含有する金属成分のうち、HNO₃/HNO₂ 平衡反応の標準酸化還元電位 $E_0 = 0.96$ V (298 K) vs. NHE よりも十分に低いものは腐食に寄与しないと考え除外し、これまでに腐食に寄与すると報告のある Ru, Ce, Fe, Cr, Np, Pu について考慮することとした^{1), 10), 11)}。Pu および Np は、標準酸化還元電位が PuO₂²⁺/Pu⁴⁺ 平衡反応 ($E_0 = 1.042$ V (298 K) vs. NHE) と近いこと¹²⁾ や腐食への効果に対する過去の知見¹³⁾ を参考にバナジウム (V) を模擬物質に用いた。以上より、試験には Table 5 に示すような組成の溶液を用いた。硝酸ネオジムは、溶液中の総 NO₃⁻ 濃度を実液相当の 10.5 M とするために添加した。

Table. 2 Compositions of spent fuels for simulating of high active liquid waste (HALW) in this study (g/tHM^{*})⁸⁾

H	5.75×10 ⁻²	Tc	1.03×10 ³	I	298	Eu	188
Se	77.3	Ru	3.00×10 ³	Xe	7.16×10 ³	Gd	171
Br	28.3	Rh	576	Cs	3.55×10 ³	Tb	3.24
Kr	540	Pd	1.86×10 ³	Ba	2.25×10 ³	Dy	1.64
Rb	521	Ag	108	La	1.64×10 ³	U	9.41×10 ⁵
Sr	1.13×10 ³	Cd	135	Ce	3.27×10 ³	Np	659
Y	632	In	1.86	Pr	1.50×10 ³	Pu	1.15×10 ⁴
Zr	4.91×10 ³	Sn	78.8	Nd	5.49×10 ³	Am	569
Nb	4.59×10 ⁻³	Sb	15.4	Pm	56.3	Cm	43.4
Mo	4.55×10 ³	Te	650	Sm	1.07×10 ³		

*tHM is total weight of fission products and actinides

Table. 3 Concentration of some components in actual HALW⁷⁾

H ⁺ (mol/dm ³)	Fe (g/dm ³)	Ru (g/dm ³)	Ce (g/dm ³)	Np (g/dm ³)
8.1	4.98	11.8	13.9	2.46

Table. 4 Composition of HALW simulated in this study (M)

HNO ₃	8.0	Ru	1.18×10 ⁻¹	Cs	1.06×10 ⁻¹	Gd	4.32×10 ⁻³
Se	3.88×10 ⁻³	Rh	2.22×10 ⁻²	Ba	6.50×10 ⁻²	Tb	8.09×10 ⁻⁵
Rb	2.42×10 ⁻²	Pd	6.94×10 ⁻²	La	4.69×10 ⁻²	Dy	4.05×10 ⁻⁵
Sr	5.12×10 ⁻²	Ag	3.97×10 ⁻³	Ce	9.26×10 ⁻²	Np	1.10×10 ⁻²
Y	2.82×10 ⁻²	Cd	4.77×10 ⁻³	Pr	4.22×10 ⁻²	Pu	5.61×10 ⁻⁴
Zr	2.14×10 ⁻¹	In	6.43×10 ⁻⁵	Nd	1.51×10 ⁻¹	Am	9.29×10 ⁻³
Nb	1.96×10 ⁻⁷	Sn	2.63×10 ⁻³	Pm	1.54×10 ⁻³	Cm	6.97×10 ⁻⁴
Mo	1.88×10 ⁻¹	Sb	5.02×10 ⁻⁴	Sm	2.82×10 ⁻²	Fe*	8.95×10 ⁻²
Te	4.17×10 ⁻²	Te	2.02×10 ⁻²	Eu	4.91×10 ⁻³	Cr*	2.50×10 ⁻²

*Corrosion products

Table. 5 Composition of test solution (M)

HNO ₃	Ru	Ce	V	Fe	Cr	Nd(NO ₃) ₃
8.0	0.118	0.11	0.012	0.090	0.025	1.9

2.3 試験手順

浸漬腐食試験は、還流冷却器を接続したセパラブルフラスコを用いて実施した。フラスコ内で試験片 2 個を試験溶液 0.2 dm³ 中に Zr ワイヤを用いて浸漬させ、マントルヒーターで加熱した。このとき比液量は 25 mL/cm² であった。溶液温度は、実機で測定実績のある温度範囲¹⁴⁾ を考慮し、328, 353 および 383 K とした。また、内部の圧力はそれぞれ大気圧および各温度での飽和圧力 (6.6 kPa (328 K), 22.7 kPa (353 K), 55.3 kPa (373 K)) とした。減圧条件での試験時は、還流冷却器上部よりポンプに接続し、系内を所定の圧力に保持した。試験時間は 1 バッチ 240 時間、合計 5 バッチ実施した。試験片は 5 バッチ通して同じ試験片を継続して用い、各バッチ後にエタノールで超音波洗浄後、重量測定および操作電子顕微鏡 (SEM) による表面観察を行った。試験液はバッチごとに更新した。

電気化学測定には、浸漬腐食試験と同様に還流器を接続したセパラブルフラスコを用いた。試験液量は 0.4 dm³ とした。このときの比液量は 40 mL/cm² である。飽和塩化カリウム溶液を内部液とした銀塩化銀電極を参照電極とし、60% 硝酸を充填したガラス製液絡連結管内に浸漬し、試験液と接続した。作用極は Zr 製導電棒を装着した試験片を用いた。ポテンシオスタットを用いて 2 時間自然浸漬電位 (OCP) を測定した後、OCP より +0.05 V から 0.33 mV/sec でカソード分極曲線を、OCP より -0.05 V から 0.33 mV/sec でアノード分極曲線をそれぞれ取得した。

3. 結 果

3.1 試験後の表面観察

Fig. 1 に 1 バッチ目の腐食試験後の表面 SEM 像を示す。いずれの温度においても粒界腐食の形跡が見られる。328 K では、1 バッチ目は粒界腐食に留まり、脱粒はあまり観察されない。しかし、バッチ試験を重ね、腐食時間が増加すると脱粒が確認されるようになった。温度が高くなると、腐食の進行が速くなるので、結晶粒の母材

Fig. 1 SEM images of sample surfaces after immersion test of first batch (240 hours).

からの脱落が1バッチ目から観察された。また、粒界腐食およびその進行による結晶粒の脱落という腐食形態に対しては、沸騰の有無の影響は見られなかった。

3.2 腐食速度の温度依存性

バッチごとの重量減少より算出した区間腐食速度($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)について、5バッチ全ての腐食速度の温度依存性をFig.2に示す。腐食反応を一つの化学反応と捉え、アレニウス型の整理を行った。Fig.2より、大気圧下および減圧沸騰条件いずれにおいても、腐食速度は温度の逆数に対して直線的に増加しているのがわかる。また、いずれの温度においても大気圧よりも減圧沸騰条件のほうが、腐食速度が大きくなることが示された。これは、上野ら³⁾の試験結果とも同傾向であり、減圧沸騰により腐食が加速するという結果は妥当であると考えられる。

3.3 電気化学試験結果

373 Kでのカソード分極曲線をFig. 3に示す。腐食電位は、大気圧下と比べ減圧沸騰条件では貴な電位になることがわかる。カソード分極曲線は、大気圧下より減圧沸騰条件のほうが電流密度の上昇が見られる。アノード分極曲線は、いずれの条件においても同一であり、圧力条件の影響を受けなかった。

Fig. 2 Temperature dependence of corrosion rates of each batch.

Fig. 3 Polarization curves on R-SUS304ULC in test solution simulated HALW at 373 K; solid line is cathode curve of atmospheric condition and dot lines is cathode curve of boiling condition under reduced pressure at 55.3kPa.

酸化性金属イオンを含有する硝酸溶液によるステンレス鋼腐食は、これまでの知見より硝酸の還元反応もしくは酸化性金属イオンの還元反応によるカソード反応支配と考えられている¹⁾。分極曲線により示された腐食電位の上昇およびカソード分極曲線の電流密度上昇は、減圧沸騰によるカソード反応の活発化を示しており、浸漬腐食試験より得られた腐食速度上昇と傾向が一致している。

4. 考 察

減圧沸騰条件と大気圧下での非沸騰条件の大きな違いは、沸騰による蒸気泡の存在である。伝熱条件ではない浸漬試験条件においても、ステンレス鋼表面、特に粒界腐食のようなくぼみのある箇所では沸騰核が形成し、蒸気泡が発生しやすいと考えられる。この蒸気泡の成長や離脱によって生じる腐食への影響として、溶液の対流への影響と、蒸気泡周辺の溶液組成変化が挙げられる。

まず、溶液の対流への影響では、ステンレス鋼表面で発生した蒸気泡の離脱により、溶液対流が促進される¹⁵⁾。特に、溶液バルクからステンレス鋼表面への溶液の流入とともに、腐食に寄与する酸化性イオンの物質移動が促進され、腐食の進行を促す要因となり得る。

次に、溶液組成の変化について考える。まず、蒸気泡の主となる成分は H_2O と考えられる。この溶液中の H_2O が気相となるために、気泡周辺の液相では、相対的に硝酸や金属イオンなどの酸化性イオン濃度が高くなる領域が存在すると推測できる¹⁶⁾。ステンレス鋼表面で気泡が発生すると、この酸化性イオン濃度が高い領域と接液するため、カソード反応が促進され、腐食が加速すると考えられる。さらに、溶液中に溶解している硝酸由来の化学種のうちガス成分である窒素酸化物(NO_2 , NO)は、沸騰により気泡への移行が促進され、気相中へ移行しやすくなると考えられる。加藤ら¹⁷⁾は NO_2 や NO の気相への排出により HNO_2 濃度が低下し、硝酸の酸化還元電位が上昇すると指摘している。このように、沸騰により生じた溶液組成の変化がカソード反応促進に繋がった可能性がある。

以上のように、蒸気泡の発生により生じた溶液中の変化が、腐食電位の上昇やカソード反応促進に影響したと推定されるが、これらは浸漬腐食試験より確認さ

れた減圧沸騰による腐食速度上昇の要因の全てとは言えないため、今後さらなる検討が必要と考える。

5. 結 論

本研究は、減圧沸騰がステンレス鋼腐食に与える影響に着目し、実機環境を模擬した溶液を用いた腐食試験および電気化学試験により、以下のような結果を得た。

- ・ステンレス鋼腐食速度を浸漬腐食試験により取得し、同じ溶液温度において、大気圧下の非沸騰溶液中よりも飽和圧力まで減圧した沸騰溶液中のほうが、腐食速度が大きくなる。
- ・378 Kでの分極曲線より、減圧沸騰により、腐食電位が貴な電位へ移行し、カソード分極曲線の電流密度が上昇する。

以上より、同一温度において、非沸騰溶液中よりも減圧沸騰溶液中のほうがステンレス鋼腐食は加速されることを確認した。

謝辞

本研究は、原子力規制庁から国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が受託して実施した「商用再処理施設の経年変化に関する研究」の成果の一部である。

参 考 文 献

- 1) M. Takeuchi, S. Takeda, T. Nagai and T. Koizumi, *J.At. Energy Soc.Jpn.*, **4**, 32 (2005).
- 2) F. Wada, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 771 (1999).
- 3) F. Ueno, E. Irisawa and H. Abe, Proc. 61th Jpn. Conf. Materials and Environments, p.269, JSCE (2014).
- 4) H. Kajimura and H. Nagano, *Corrosion*, **48**, 391 (1992).
- 5) High Pressure Institute of Japan, "Code for Nuclear Fuels Reprocessing Facilities Materials Standard, HPIS C 108:2011 (2011).
- 6) Japan Nuclear Fuel Limited, "Revised Report on Leakage of Highly Active Liquid West in thermometer protective tube of Highly Active Liquid West Evaporator", Attachment No. 6 (2010).
- 7) Japan Nuclear Fuel Limited, "Revised Report on Leakage of Highly Active Liquid West in thermometer protective tube of Highly Active Liquid West Evaporator", Attachment No. 23 (2010).
- 8) Japan Atomic Energy Agency, "Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing Version 2", JAEA-Review, 2008-037 (2008).
- 9) Japan Nuclear Fuel Limited, "Report on Behavior of Radionuclide in Reprocessing facility", JNFS R-91-001 (1996).
- 10) T. Motooka and M. Yamamoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 536 (2008).
- 11) Y. Arai, K. Mabuchi, T. Honda and H. Takahashi, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 23 (2002).
- 12) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 2nd Ed., p.234, NACE (1974).
- 13) C. Kato, F. Ueno, M. Yamamoto, Y. Hakamatsuka, Y. Ban, Y. Morita, G. Uchiyama, Y. Nojima and S. Fujine, *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 69 (2011).
- 14) Japan Nuclear Fuel Limited, "Revised Report on Leakage of Highly Active Liquid West in thermometer protective tube of Highly Active Liquid West Evaporator", Attachment No. 29 (2010).
- 15) L-S.Fan and K.Tsuchiya, "Bubble Wake Dynamics in Liquids and Liquid Solid Suspensions", p.23 (1990).
- 16) H. Kajimura, H. Morikawa and H. Nagano, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **36**, 636 (1987).
- 17) C. Kato, K. Kiuchi and K. Sugimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 44 (2003).

(Manuscript received January 6, 2016;
in final form February 3, 2016)

要 旨

使用済核燃料再処理施設の高レベル廃液濃縮缶の運転環境を模擬した試験を行い、酸化性金属イオンを含む硝酸溶液中のステンレス鋼腐食に及ぼす沸騰の影響について評価した。浸漬腐食試験の結果から、同じ溶液温度において、大気圧下の非沸騰溶液中よりも減圧し沸騰させた溶液中のほうが腐食速度が大きくなることがわかった。さらに、分極曲線からも、沸騰により腐食電位が貴側へ移行し、カソード分極曲線の電流密度が上昇することを確認した。以上より、同一温度において、減圧沸騰により腐食が加速されることを確認した。

キーワード 使用済燃料再処理, 硝酸, ステンレス鋼腐食, 酸化性金属イオン, 減圧沸騰