核燃料再処理用ステンレス鋼の 高純度化と耐食性能

梶村 治彦* 宇野 秀樹* 長野 博夫**

1. はじめに

原子力発電で使用された使用済核燃料は、再処理によりウラン、プルトニウムと核分裂生成物に分離される。日本においては下北半島での商用再処理工場の建設が進められている⁽¹⁾。再処理装置用材料としては、使用済核燃料を高温硝酸で溶解する関係から硝酸環境で耐食性を有するステンレス鋼が構造材料として主に用いられる予定である⁽²⁾。腐食環境そのものは再処理の各工程で大きく異なるが、環境的に厳しい部位で用いられる材料に対しては耐食性を最大限に確保できるようにステンレス鋼の化学組成の最適化が必要となる。

一般にステンレス鋼の耐食性はCrの酸化皮膜(不働態皮膜)で確保されるため、再処理用のステンレス鋼としてはCr添加量を規格内でも上限にするなど主要合金成分の最適化が図られている。また、再処理環境での腐食形態を考慮すると、さらに耐食性を向上させるには微量不純物元素の制御、すなわちステンレス鋼の高純度化が必要となる。

本稿では、主に再処理工場での使用量が多いSUS304L鋼を対象に、再処理環境における微量不純物元素の耐食性への影響と、不純物量の低減による耐食性向上効果を示す。

2. 再処理環境下での腐食挙動

使用済核燃料再処理工程の内、溶解工程、酸回収工程、プルトニウム濃縮工程などでは沸騰高濃度硝酸が用いられ、多

量のウラン、プルトニウム、核分裂生成物などが含まれる。このため、硝酸の濃度が高いことに加え酸化性イオンの存在により、電気化学的にはステンレス鋼が耐食である不働態電位より腐食電位が上昇し、過不働態電位領域になる。こうした環境では、全面腐食速度が大きくなるばかりか、粒界腐食や加工フロー腐食などの局部腐食も発生する⁽²⁾⁽³⁾。

典型的な粒界腐食を図1に示す。表面に近い大きな結晶粒では一つの結晶粒全体を取り囲むように腐食が進行してい

図1 SUS304 鋭敏化材の粒界腐食状況。
($8 \text{ kmol/m}^3 \text{ HNO}_3 + 0.2 \text{ kg/m}^3 \text{ Cr}^{6+}$, 沸騰, 172.8 ks)。

* 住友金属工業株式会社鉄鋼技術研究所主任研究員(〒660 尼崎市扶桑町1-8)

** 住友金属工業株式会社総合研究開発センタ上席研究主幹

Purification and Corrosion Resistance of Stainless Steels for the Spent Nuclear Fuel Reprocessing Plants; Haruhiko Kajimura*, Hideki Uno*, Hiroo Nagano** (*Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd., Amagasaki. **Research & Development Center, Sumitomo Metal Industries Ltd., Amagasaki)

Keywords: corrosion, intergranular corrosion, impurity, segregation, nitric acid, reprocessing plant

1994年11月30日受理

図2 25Cr-20Ni ステンレス鋼の腐食挙動の浸漬時間依存性。

る。さらに粒界腐食が進行すると表面からこの結晶粒が脱落する現象(脱粒と呼ぶ)が起こる。図1では表面に近い小さな結晶粒は既に一部脱粒していることが観察される。

粒界腐食と腐食速度の経時的な変化を図2⁽²⁾に示す。粒界腐食が進行し脱粒が生じ始めると全体の腐食速度も増加することが分かる。図2の環境では粒界腐食速度は全面腐食速度に対して約9倍の腐食速度である。このため、脱粒の原因となる粒界腐食の低減が再処理環境でのステンレス鋼の耐食性向上に対して重要となる。こうした粒界腐食はステンレス鋼中に含まれる不純物元素と密接な関係があり、次項以下でそれぞれの元素についての影響を示す。

3. ステンレス鋼の高純度化による耐食性向上

(1) C の低減

溶接継手の熱影響部ではステンレス鋼は種々の温度域にされされる。特に、823~1023 Kでの温度域にさらされると結晶粒界にクロムカーバイド(Cr_{23}C_6 :ただしFeが置換するので一般には M_{23}C_6 と記述する)が析出するため、粒界近傍の母材Cr量が12%以下まで低くなる現象(鋭敏化と呼ぶ)が生じる⁽⁴⁾。Cr量が少なくなった領域をCr欠乏層と言うが、このCr欠乏層領域では不働態皮膜の形成が十分でなく、ステンレス鋼としての耐食性を確保できないため大きな腐食を粒界で生じる。図1はC=0.06%のSUS304鋼を923 Kで7.2 ks熱処理した材料の酸化性硝酸環境での粒界腐食状況を示したものであり、Cr欠乏層の形成が原因で大きな粒界腐食が発生している。再処理の腐食環境は、JISの65%硝酸粒界腐食試験法(JISG0573)に近い環境であるため、こうした熱影響による M_{23}C_6 の析出が耐食性に敏感に反映される。

M_{23}C_6 の析出を抑えるためC量は0.01質量%程度まで低減することが望ましく、さらにCを固定するためにNbの添加も有効である⁽⁵⁾。

再処理装置用のステンレス鋼としてはこのようにC量を低め鋭敏化に対する抵抗性の高い材料が使用されるが、酸化性が高い硝酸環境ではCr欠乏層を有しない非鋭敏化材料でも粒界腐食が発生する。こうした非鋭敏化材料の粒界腐食に関しては、粒界での微量不純物元素の偏析が重要であり、微量不純物元素の低減が必要となる。

(2) B の低減

Bが固溶化処理状態では耐食性に影響しないとの報告⁽⁶⁾もあるが、長期の腐食試験ではその影響が現れてくる。B量を変化させたSUS304Lステンレス鋼について、沸騰14.4 kmol/m³硝酸中で172.8 ksの浸漬試験を20回繰り返した。そのときの腐食速度の経時変化を図3に示す。図3では172.8 ks毎の腐食速度を示している。最初の2回程度は腐食速度はB量によりほとんど変わらないが、B量が高い材料はその後徐々に腐食速度が増加し20回目(3456 ks)では低B鋼に対して、3倍の腐食速度となっている。電子顕微鏡的には固溶化処理材でもB量が高い8 ppmおよび15 ppmのステンレス鋼ではわずかであるが $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ および M_2B の析出が認められた。これらの析出物は固溶化処理の高温からの冷却時に析出したものと考えられる。これらの析出物の析出とBの粒界偏析が原因で粒界腐食速度が増加し脱粒が促進されたことにより、腐食速度が増加したものと考えられる。

一方、923 Kで7.2 ksの熱影響を受けると耐食性の差はさらに顕著になり20回目(3456 ks)では、低B鋼と高B鋼の

図3 SUS304L鋼の硝酸中腐食速度に及ぼすB量の影響。
(14.4 kmol/m³ HNO₃, 沸騰, 172.8 ks/回)。

図4 SUS304Lの硝酸中浸漬試験後の粒界腐食深さに及ぼすB量の影響。
(14.4 kmol/m³ HNO₃, 沸騰, 172.8 ks-20回).

図5 25Cr-20Ni鋼の粒界腐食深さに及ぼすP量の影響。
(8 kmol/m³ HNO₃+0.2 kg/m³, 沸騰, 172.8 ks).

腐食速度の比は10倍程度まで増加する。粒界腐食深さも図4に示すように15 ppmでは顕著に増加する。B量が低い材料ではこうした熱影響を受けても、C量が低いため粒界でのM₂₃C₆の析出は極めて少ないが、B量が15 ppmの材料ではM₂₃(C, B)₆やM₂Bの析出が多くなる。BがM₂₃(C, B)₆の析出を加速することが熱影響を受けた材料の腐食速度増大の原因である。

このように、硝酸で用いられる材料についてはBもCと同様に耐粒界腐食性を向上させるため低減していくことが必要である。

(3) Pの低減

Pの粒界偏析についてはオージェ電子分光法などによる測定結果が報告されている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。図5は濃度8 kmol/m³の硝酸中にCr⁶⁺イオンを0.2 kg/m³添加した溶液中で、沸騰、172.8 ksの浸漬試験を行った25%Cr-20%Ni鋼の粒界腐食深さのP量依存性を示したグラフである。固溶化処理材ではP量約0.03%までは粒界腐食深さの増加はないが、P量0.075%では粒界腐食深さは大きくなる。923 Kで108 ks熱処理を受けると、P量0.015%以上で粒界腐食深さは増加する。SUS304L鋼でも同様の傾向があり、Pによる粒界腐食の加速は873~973 Kの温度域で発生することが報告されている⁽¹⁰⁾。Pによる粒界腐食の加速は熱処理時間が長くなるにつれて大きくなり、Pの粒界腐食加速が現れる限界P量も低くなっていく。熱影響を受けた場合のPによる粒界腐食の加速機構については、前述のPの粒界偏析と粒界にNi-P化合物が析出し優先溶解する考え方⁽¹¹⁾がある。いずれにしても、高酸化性硝酸環境下での耐粒界腐食性を高めるため

にはPの低減が必要となる。

(4) Siの低減

Siは多量に添加すると高酸化性硝酸環境での耐食性に有効な元素である⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾が、通常のSUS304Lなどのステンレス鋼ではSiも粒界に偏析し粒界腐食の原因となる⁽¹⁵⁾。粒界腐食の大きさは1%で最も大きくなると言われている⁽¹²⁾が、Siは脱酸元素として必須の元素であり、他の諸性質に影響を及ぼすため極端に低減することは難しい。粒界腐食への影響が少ないSi量は0.5%以下であり、現実的にはこの範囲での製造が行われる。

(5) Sの低減

S含有量を変化させたSUS304Lステンレス鋼を用い、沸騰14.4 kmol/m³硝酸中で、172.8 ksの浸漬試験を20回行った。固溶化処理材における腐食速度の経時変化を図6に示す。S量が高い材料では脱粒が促進され、腐食速度は著しく増加する。図7に20回(S=0.011%のみ10回)試験後の粒界腐食深さのS量依存性を示すが、S量の増加により粒界腐食が加速されている。また、923 Kでの熱処理を受けている材料では粒界腐食深さはさらに大きくなる。一方、Sは加工フロー腐食(端面腐食)と呼ばれる局部腐食をも生じさせる。Sの高い材料では圧延方向に沿って肉厚端面からトンネル状の局部腐食が数多く現れ、腐食速度が増加する原因にもなっている。現状の精錬技術からいってS量を0.001%以下にすることは十分可能であり、高耐食が要求される工程の各部位にはS量を低減した材料の使用が望ましい。

図6 SUS304L 鋼の硝酸中腐食速度に及ぼす S 量の影響.
(14.4 kmol/m³ HNO₃, 沸騰, 172.8 ks/回).

図7 SUS304L の硝酸中浸漬試験後の粒界腐食深さに及ぼす S 量の影響.
(14.4 kmol/m³ HNO₃, 沸騰, 172.8 ks-20回).

4. お わ り に

使用済核燃料再処理工程の内、一部の過酷環境では全面腐食に加え粒界腐食が優先して起こる腐食形態となる。粒界腐食に対しては、C, B, P, Si, S などの不純物元素が大きな影響を及ぼし、いずれも偏析などが原因で粒界腐食を増加させる。こうした不純物元素は耐食性能上低ければ低いほど良いと考えられるが、精錬上の限界などにより工業規模の製造では不可避免的に含有されてしまう場合がある。

再処理環境のみならず、一般にこうした不可避不純物が原因となる腐食は多く、材料の高純度化により不純物元素を極限まで低減することができれば耐食性能の大幅な向上が期待できる。

文 献

- (1) M. Toyota: RECOD'91, (1991), 38.
- (2) 梶村治彦, 長野博夫: 日本金属学会会報, **31**(1992), 725.
- (3) 木内 清: 日本原子力学会誌, **31**(1989), 229.
- (4) 遅沢浩一朗: 防食技術, **22**(1973), 267.
- (5) 長野博夫, 梶村治彦, 井上 守, 中田 毅, 岡田隆保, 大久保勝夫, 大石秀俊: 日本原子力学会誌, **34**(1992), 1063.
- (6) F. P. A. Robinson and W. G. S. Scurr: Corrosion, **33**(1977), 408.
- (7) C. L. Briant: Metall. Trans. A, **18A**(1987), 691.
- (8) A. Joshi and D. F. Stein: Corrosion, **28**(1972), 321.
- (9) 石川雄一, 吉村俊彦, 小口優子, 高橋主人: 防食技術, **38**(1989), 586.
- (10) 梶村治彦, 長野博夫: 材料と環境, **41**(1992), 10.
- (11) 阿部征三郎, 金子道朗, 小松 肇, 黒沢文夫: 鉄と鋼, **79**(1993), 713.
- (12) J. S. Armijo: Corrosion, **24**(1968), 24.
- (13) 梶村治彦, 長野博夫: 鉄と鋼, **75**(1989), 306.
- (14) 梶村治彦, 長野博夫: 鉄と鋼, **75**(1989), 2106.
- (15) 細井紀舟, 横須賀常信, 吉田寿美, 正岡 功, 佐々田泰宏: 鉄と鋼, **76**(1990), 948.