1 核燃料再処理用ステンレス鋼*

梶 村 治 彦**

Stainless Steels for Spent Nuclear Fuel Reprocessing Plant*

by Haruhiko Kajimura**

キーワード：ステンレス鋼，原子力，再処理，耐食性，硝酸，核燃料

1. は じ め に

国内で稼働中の使用済核燃料再処理施設は動力炉・核燃料開発事業団東海事業所のプラントだけであるが，現在青森県六カ所村において国内初の商用再処理工場の建設が進められている^{1,2)}。

使用済核燃料の再処理は，ピュレックス法と呼ばれる高温の硝酸で核燃料を溶解する方法が採用されている。使用済核燃料にはウラン以外に発電の過程で生成されたプルトニウムや核分裂生成物が多量に含まれ，その中には腐食性を加速する元素が存在する。このため，特に腐食性が厳しいと考えられる溶解工程では，ステンレス鋼に代わりジルコニウムが使用される予定である¹⁾。しかし，大部分の工程ではステンレス鋼が機器・配管材料として採用される³⁾。一般に，ステンレス鋼はその不働態皮膜形成により硝酸に対する耐食性が高いと考えられているが，前述の核分裂生成物との共存下における耐食性確保が求められている。

本稿では，再処理施設で使用されるステンレス鋼の種類と耐食性について述べる。

2. 使用済核燃料の再処理

原子炉から取り出された使用済核燃料は放射線および発熱を減衰させるため，発電所内および再処理工場の貯蔵プールで4年以上保管され図1に示す工程に従って再処理される。ピュレックス法では，硝酸により核燃料を溶解した水溶液から有機溶媒を用いウランおよびプルトニウムを抽出し，かつ残った核分裂生成物を高レベル放射性廃棄物として分離する。この工程における各機器での主な使用材料とその環境を表1に示す⁴⁾。工程全般で3N以上の硝酸が用いられるが，特に温度が沸点になる機器では高耐食性の材料が要求される。また，硝酸以外に

溶解液中での腐食性を加速する元素として，Ce，Am，Ru，Pu，Np，Rh，Pdなどが挙げられる³⁾。これらの元素は何れも酸化性が高い元素であり，これらの元素が溶液中に含まれる場合も耐食性への配慮が重要である。

3. 再処理用ステンレス鋼

表2に再処理施設で使用されるステンレス鋼の化学成分を示す⁵⁾。再処理用ステンレス鋼としては，溶接熱影響部の鋭敏化を考慮してC量を0.02%以下という。一般のJIS規格よりも低いレベルにしたR-SUS材（RはReprocessingの意味）として規定されている。最も多く用いられるのは304系材料のR-SUS 304 ULCであり，隙間腐食等を考慮しなければならない場合には316系のR-SUS 316 ULCが用いられる。また，腐食環境がさらに厳しいと想定される箇所では，25%のCrを含有する310系が使用される。その中でも動力炉・核燃料開発事業団の溶解槽で使われているR-SUS 310 Nbに関してはさらに不純物元素含有量が厳しく規定されている。他のステンレス鋼についても使用環境によっては後述するように不純物元素の低減により高耐食化を図った材料を用いることが望ましい場合がある。

表1 六カ所再処理施設的主要機器の材料と環境

機器	使用予定材料	環境	
		硝酸濃度	温度
溶解槽	蓋	R-SUS310Nb	
	本体	ジルコニウム(Zr) 回転体は304系	3N 沸点(105℃)
清澄機	R-SUS316ULC 回転体はTi	3N	約40℃
高性能粒子フィルタ (オフガス処理)	高Cr高Mo鋼 (R-NCF320)	—	約150℃
高レベル廃液濃縮缶	R-SUS304ULC	9N	約50℃
高レベル廃液貯槽	R-SUS316ULC	2N	約60℃
ウラン濃縮缶	R-SUS304ULC	0.8N	沸点(約100℃)
プルトニウム濃縮缶	ジルコニウム(Zr)	7N	沸点(約110℃)
分離・精製，その他 の塔槽類	R-SUS304ULC R-SUS316ULC	7N以下	約60℃以下
酸回収蒸発缶	R-SUS304ULC	9N	減圧沸点(約70℃)
酸回収製留塔	R-SUS304ULC	13N	減圧沸点(約80℃)

*原稿受付 平成8年11月31日

** 住友金属工業(株) Sumitomo Metal Industries, LTD.

図 1 再処理工程の概念図

表 2 再処理施設用ステンレス鋼の化学成分 (mass%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	その他
R-SUS304ULC	≤0.020	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	9.00 ~13.00	18.00 ~20.00	—	—
R-SUS316ULC	≤0.020	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	12.00 ~15.00	16.00 ~18.00	2.00 ~3.00	—
R-SUS310ULC	≤0.020	≤1.50	≤2.00	≤0.045	≤0.030	19.00 ~22.00	24.00 ~26.00	—	—
R-SUS310Nb	≤0.020	≤0.30	≤1.00	≤0.020	≤0.020	19.00 ~22.00	24.00 ~26.00	—	Nb=0.15 ~0.30
R-NCF320	≤0.05	≤1.00	≤2.50	≤0.030	≤0.030	25.00 ~27.00	21.00 ~23.00	4.00 ~6.00	Ti≥4xC

4. ステンレス鋼の耐食性

4.1 腐食形態

再処理環境は硝酸溶液を用いる環境であり、常温近傍ではステンレス鋼の不動態皮膜 (Cr_2O_3) によって良好な耐食性を示す。ただし、温度の上昇、酸化性イオンの存在などにより、ステンレス鋼の腐食電位が Cr 皮膜の不安定な電位領域いわゆる過不動態領域になる。このため、ステンレス鋼と言えども大きな腐食を示す事になる。

一般の実験室では放射性元素を扱うことはできないので、酸化性イオンとしては Cr^{6+} などが使われることが多い。また、 Pu^{4+} の代替として V^{5+} を用いるように同じ程度の酸化還元電位を持つ元素で代替する場合もある³⁾。図 2 に示すのは V^{5+} を添加した場合の 304 L の腐食速度を示したものである。3 N の沸騰硝酸中では 304 L の腐食速度は $0.01 \text{ g/m}^2\text{h}$ (約 0.011 mm/y) 程度であるが、 V^{5+} の添加量に比例して腐食速度は急激に増加してくる。

硝酸中にこうした酸化性イオンが存在すると大きな全面腐食と共に、固溶化処理した材料でも結晶粒界が選択的に腐食する。この粒界腐食が一つの結晶粒全体に進行すると、その結晶粒が表面から離脱する脱粒現象が起こり、全体の腐食速度がさらに大きくなる傾向がある³⁾。

図 2 304 L 鋼の腐食速度に及ぼす V^{5+} 添加量の影響
(3 N HNO_3 , 沸騰, 48 h)

図 3 には粒界腐食と脱粒が起こった 304 L 鋼の断面マイクロ写真を示す。

再処理装置用ステンレス鋼としては、表 3 に示したように溶接熱影響部での鋭敏化を考慮し C 量を低めた成分系となっているが、溶接熱影響部ではさらに不純物元素の偏析などが起こり粒界腐食が大きくなることがある。このため高腐食環境にさらされる機器の場合には、

不純物元素の低減により耐粒界腐食性をさらに高めたステンレス鋼が要望される。

4.2 耐食性に対する微量成分の影響

硝酸中でのステンレス鋼の耐食性はCrの不働態皮膜によるものであり、合金元素ではCr含有量の高い316系ステンレス鋼の方が304系あるいは316系よりも耐食性は良好である⁶⁾。一方、不純物元素の粒界腐食への影響という観点からはC、P、S、Si、Bのいずれも低減する方が耐食性向上が図れる。

溶接熱影響部での耐食性で最も重要なのがCである。Cは熱影響により粒界にCr₂₃C₆として析出し、粒界近傍

のCr濃度を下げる(Cr欠乏層の形成)ことにより耐食性劣化を助長する⁷⁻⁹⁾。ただし、再処理施設用ステンレス鋼は何れもC量0.02%以下と規定されており、Cr₂₃C₆析出に対する抵抗性は高い。

Pについては0.045%以下と規定されているが、650℃～700℃の温度域で熱影響を受けると、図4に示すようにP量に依存して粒界腐食深さが大きくなる⁹⁾。固溶化ままではほとんど影響がないが、溶接熱影響部などではPは粒界に偏析し腐食を大きくする可能性がある。

Siについては、304、316に関しては1%以下と規定されているが、この場合でも図5に示すように0.5%以上では鋭敏化を想定した熱処理を受けると粒界腐食深さが大きくなる傾向がある⁹⁾。従って長期の耐食安定性を考慮するならSiの低減が望ましい。

また、S、Bなども粒界の耐食性を劣化させ長期腐食試験での腐食速度の増大が報告されている⁹⁾。

また、316鋼では304鋼のCr₂₃C₆析出や不純物元素の粒界偏析による耐粒界腐食性の劣化に加え、η相([Fe(Cr, Ni)]₂Mo: Laves)やχ相の粒界析出を考慮しなければならない¹⁰⁾。図6に示すようにCr₂₃C₆析出よりもはるかに早くη相の粒界析出があり高濃度の硝酸中では耐食性の劣化を招く。η相の析出を抑えるには、析出領域の温度範囲に長時間さらされないような溶接をすることと、規格範囲内でもCr、Ni、N量を増加させることが有効である¹⁰⁾。

図3 酸化性イオンを含んだ硝酸中における腐食試験後の304 L鋼の断面

図4 304 L鋼の粒界腐食深さに及ぼすPの影響 (8 N HNO₃+0.2 kg/m³Cr⁶⁺, 沸騰, 48 h)

図5 304 L鋼の粒界腐食深さに及ぼすSiの影響 (8 N HNO₃+0.2 kg/m³Cr⁶⁺, 沸騰, 48 h)

表3 溶接継手*に使用した供試材の化学成分 (mass%)

鋼種		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
304系	R-SUS304ULC	0.015	0.38	1.54	0.008	0.003	10.78	18.95	—
	溶接材料** RY308ULC	0.005	0.23	1.32	0.003	0.003	10.04	20.20	—
316系	R-SUS316ULC	0.010	0.42	1.42	0.011	0.001	12.26	17.53	2.23
	溶接材料** RY316ULC	0.004	0.24	1.20	0.002	0.004	12.47	19.53	2.06

* 溶接条件: 60° V開先 (ルート2mm), 4~6層
180A, 12~13V, 80mm/min, ワイヤ930mm/min

** 日本ウエルディング・ロッド (株) 製

腐食試験片

図6 316 L 鋼の熱処理による粒界析出物

5. 再処理用ステンレス鋼の溶接部耐食性

再処理施設における溶接法は、腐食環境の厳しい第1種および第2種機器ではTIG溶接を採用するとされている⁴⁾。また、溶接継手においても母材と同等の耐食性が要求される。このため、Cr含有量を高めC, Si, Pなどを低減した溶接材料が開発されている¹¹⁾。

溶接部の耐食性を評価するために、表3に示す母材および溶接材料を用いてTIG溶接した。この突合せ継手より、溶接金属、HAZ、母材を含む腐食試験片を採取し硝酸中での試験を行った。

図7に溶接継手の硝酸中での腐食試験結果を示すが、再処理用として最適化した304系、316系材料は、ともに良好な耐食性を示している。

6. 結 び

使用済核燃料の再処理施設の環境とそこで用いられるステンレス鋼に要求される耐食性に関して概説した。使用環境に応じた材料選定がなされなければならないが、機器によっては高温高濃度の硝酸を用いる上に酸化性の高い核分裂生成物が共存する場合がある。この環境では大きな全面腐食と粒界腐食を伴う腐食形態となり、材料的にはステンレス鋼の高Cr化や粒界腐食を抑えるため

図7 溶接継手の腐食試験結果
(65% HNO₃, 沸騰)

にC, P, S, Si, Bなどの不純物元素の低減が必要となる、溶接部では熱影響を大きく受けるため特にこれらの不純物元素の影響が大きいと考えられ、適切な材料選定が重要となってくる。

参 考 文 献

- 1) M. Toyota: RECOD '91, (1991), 38
- 2) 「原燃サイクル施設建設の進捗と現地の諸情勢」(1994. 5), (株)日本原子力情報センター
- 3) 梶村治彦, 長野博夫: 日本金属学会報, 31 (1992), 725
- 4) 「再処理工場を中心とした核燃料施設における溶接技術及び溶接基礎体系とその運用について」(1994. 2. 7), (株)日本原子力情報センター
- 5) 「解説 核燃料施設の技術基準」(株)原子力安全技術センター
- 6) 梶村治彦, 長野博夫: 材料と環境, 41 (1992), 10
- 7) 松田隆明: 日本ステンレス技報, 23 (1988), 73
- 8) 梶村治彦, 小川和博, 池永慶章, 長野博夫: 住友金属, 45 (1993) 33
- 9) 梶村治彦, 宇野秀樹, 長野博夫: まてりあ, 34 (1995), 319
- 10) 梶村治彦, 長野博夫: 第39回腐食防食討論会 (1992), 319
- 11) 松田隆明, 宇野秀樹, 梶村治彦: 配管技術, '95. 12 (1995), 105

[在庫案内]

第2回接着シンポジウム

構造接着の現状と将来を探る

(社)溶接学会 軽構造接合加工研究員委員会編

価 格: ¥3,000

申込先: 社団法人 溶接学会 事務局 松尾

〒101 東京都千代田区神田佐久間町1-11

TEL/03-3253-0488

FAX/03-3253-3059