技術報告

432. スチームジェットの腐食と設計改良

清水 亮^{1,*}, 高谷 暁和¹, 白水 秀知¹, 内田 直樹¹,
田中 康介², 山口 彰³, 青砥 紀身², 綿引 優¹

Investigation of Causes of a Failed Steam Jet and Devising an Improved Jet Design

Ryo SHIMIZU, Akikazu TAKAYA, Hidetomo SHIROZU, Naoki UCHIDA,
Kosuke TANAKA, Akira YAMAGUCHI, Kazumi AOTO and Masaru WATAHIKI

Leakage of solution was found to occur from a steam jet in an acid recovery process at the Tokai reprocessing plant. To determine the cause, we retrieved the steam jet unit from the cell which held it and examined the inside. As a result, it was revealed that a corrosion defect had penetrated the inside of the structure, originating from the steam nozzle root in the suction part of the jet unit.

To ascertain why such a failure occurred, we carried out observation of the metallurgical structure of the jet unit, an analysis of the temperature distribution of the structure involving verification with a trial jet unit, and a corrosion test of the material.

Consequently, the origin of the corrosion defect was determined to be a pin hole on the material surface at the end of the steam nozzle root, where nitric acid fluid had been in contact, and the defect progressed along the structure at a temperature of about 120°C. Anisotropy of the material, possibly originating in the manufacturing process, was observed from the corrosion test.

As a result of these investigations, we have devised a new design to improve the corrosion resistance.

KEYWORDS: steam jet, Tokai reprocessing plant, corrosion, metallurgical structure, temperature distribution, corrosion test, anisotropy, new design

I. 緒 言

東海再処理施設の酸回収工程において、2001年1月に硝酸廃液を送液するステンレス鋼製のスチームジェット(以下SJ)に腐食による貫通欠陥が発生し、硝酸廃液がセル内に漏洩する事象が生じた。

酸回収工程においては、過去にも蒸発缶や精留塔の加熱蒸気配管において腐食の経験があったが、いずれも8~13 mol/lの高濃度の沸騰硝酸にさらされる過酷な環境下で使用されていたものであった。今回は2~3 mol/lの硝酸濃度で室温の液を扱う腐食環境としては決して厳しくないと考えられる条件であり、腐食による欠陥の発生は特異的なものであった。

この原因を解明するため、腐食部位の金属組織観察および成分分析、計算コードによる構造体の温度解析およびモックアップによる検証、腐食試験による材料評価を行った。

また、これら一連の調査結果を踏まえたSJ構造改良の検討を行った。

II. SJの使用環境および材質

1. SJの使用環境

酸回収工程は分離精製工場において使用した硝酸廃液から、硝酸を回収して再利用するための工程である。酸回収工程の酸回収蒸発缶供給系概要図を第1図に示す。SJは、稼働部を持たない信頼性の高いメンテナンスフリーの機器であることから、レッドセル(放射性物質を扱う機器を有し、線量が高く汚染の考えられる区域)内の送液機器として設置しているが、今回腐食が発生したSJ(J202)は、酸回収中間貯槽に集められた硝酸廃液を酸回収蒸発缶へ送液するためのものである。

J202の送液する廃液の組成は、処理する使用済燃料のタイプにより若干変動するが代表的な液組成は第1表の通りである。ステンレス鋼の腐食を加速するイオンとして、RuおよびCr(VI)が考えられるが、液中に含まれているのは極微量であり、液組成に問題があったとはいえない。

SJの断面図^{a)}を第2図に示す。SJは吸引室、ディフューザ、ノズルで構成され、蒸気をノズルから高速で噴出することにより、減圧された吸引室に入った液体を、ディフューザへ吐出する。

¹ 核燃料サイクル開発機構 東海事業所(Tokai Works, Japan Nucl. Cycle Develop. Inst.)

² 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター(Ōarai Eng. Center, Japan Nucl. Cycle Develop. Inst.)

³ 大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻(Div. of Sustainable Energy and Environ. Eng., Graduate School of Eng., Osaka Univ.)

(2004年6月24日受理; 2005年4月13日査読通過)

* 著者連絡先: Tel. 029-282-1111, Fax. 029-282-2321, E-mail: rshimizu@tokai.jnc.go.jp

^{a)} 当該機(J202)ではないが、内部構造は相似の機器断面である。

J202の使用環境を以下に示す。

- (1) 蒸気の温度：約170℃(蒸気圧力 0.7 MPa)
- (2) 送液される廃液の温度：約40℃
- (3) 廃液中の硝酸濃度：2～3 mol/l
- (4) 設計流量：4 m³/h

使用方法は断続運転であり、故障するまでのJ202の使用回数は約1,000回、累積使用時間は約59,000時間であった。

2. SJの材質

使用に供されたJ202は完成品をフランスから輸入したものであり、材質はJIS-SUS304L相当材である。ミルシートはあったが、材料の化学的組成について分析を行い再確認した(第2表参照)。

また、J202は丸棒からの削り出しによって製作されている。丸棒の製造履歴は明らかでないが、固溶体化熱処理

を行っており、丸棒の長手方向に沿って切り出した試験片について、650℃、30分鋭敏化処理後に実施した硫酸銅腐食試験にて、粒界腐食は許容範囲内であることを輸入当時の材料検査で書類確認している。

III. 故障箇所のマクロ観察結果

腐食状況を把握するために、故障したSJ(J202)に加え、比較試料として同一の貯槽に設置され同一の材料で製作された使用時間の異なる2基のSJ(J203：約3,000時間使用、J204：約10時間使用)をセルより取り出し観察を実施した。

まず高精度 CCD カメラによる外表面および内表面の観察を行い、次にX線透過試験(RT試験)により構造体内部の腐食状況を確認したうえでSJを切断し切断面を観察した。

1. 内外表面観察結果

外観観察の結果、J202本体の蒸気供給配管側に4箇所貫通部が確認された。外表面の貫通部を第3図に示す。貫通部には最大で1mmの小孔が、1箇所につき複数個あることが観察された。また4箇所の貫通部は、蒸気供給配管中心からの距離が約21mmのほぼ同心円上分布していたが、吸引配管側には観察されなかった。

次にSJを吸引室で吸引配管の中心線に沿って切断し、吸引室内部の観察を実施した。CCDカメラによる拡大観察の結果を第4図に示す。J202蒸気ノズルの付け根が茶褐色に変色し、多数の微小な孔が分布していることが観察された。なお、この小孔も吸引配管側には観察されなかった。

またJ203およびJ204では欠陥は確認されなかった。

2. 貫通部断面観察結果

ステンレス鋼内部に空洞が存在する可能性があったため、貫通部断面を切り出す前に、金属内部の状況を確認す

第1図 酸回収蒸発缶供給系概要図

第2図 SJの構造

第1表 SJ移送液の液組成

硝酸 (mol/l)	U (g/l)	Pu (mg/l)	Ru ^{a)} (mg/l)	Np (mg/l)	Fe (mg/l)	Cr ^{b)} (mg/l)	Ni (mg/l)
2.77	<0.01	<0.05	0.0071	0.4	3.4	0.95	0.62

(中間貯槽273V20の分析値：2000年11月～2001年10月)

a) ¹⁰⁶Ruの放射能分析結果から、Ru全量をORIGEN2により計算した値

b) Cr(III)のみ。Cr(VI)は検出されず。

第2表 SJ材料の化学的組成(%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
JIS-SUS304L	≤0.03	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.03	9.00～13.00	18.00～20.00 ^{a)}
ミルシート(SGN)	0.027	0.47	1.67	0.024	0.01	9.26	17.68
分析値(実施)	0.025	0.387	1.73	0.026	0.009	9.19	17.6

a) フランス側のCrの許容変動値は17～20%であり、JIS規格値(18.00～20.00%)と異なる。

るために RT 試験を行った。第 5 図に蒸気ノズルの正面方向から撮影した結果を示す。外表面で確認された 4 箇所の貫通部に対応する箇所にある程度広がりのあることを確認した。次に吸引室を分割し貫通部断面の観察を行っ

た。第 6 図に切断箇所と切断面を示す。切断面に現れた空洞部は翼状の断面形状をしており、蒸気ノズル付け根付近を起点とし、外表面向かうにつれて蒸気ラインから離れる方向に伸びていた。また、蒸気ノズル部分(外表面とは逆方向)にも空洞部が進行している様子が確認された。

第 3 図 J202 外表面の貫通部

第 5 図 J202RT 試験結果

第 6 図 J202 切断箇所と切断面

第 4 図 J202 蒸気ノズル付け根部の拡大観察

3. マクロ観察結果のまとめと腐食メカニズムの調査計画

以上のマクロ観察結果から、蒸気ノズル付け根を起点とする腐食が発生し、金属内部では比較的大きな空洞部を形成しながら外表面に到達したものと考えられた。

腐食メカニズムの調査として、腐食の起点部および進展部における金属組織や粒界、成分偏析の有無を確認するために、光学顕微鏡およびSEMによる金属組織観察、X線マイクロアナライザ(EPMA)による成分分析を行うこととした。また、今回の腐食の特徴として、腐食がある特定の方向に進展し温度との相関が考えられることから、構造体温度評価のため熱流動解析を行うとともに模擬SJを用いた温度分布測定により解析結果の検証を実施することとした。

これらの試験結果について以下に述べる。

IV. 金属組織観察

1. 吸引室内表面の観察結果

J202 吸引室内表面の光学顕微鏡による観察結果を第7図に示す。蒸気ノズル付近に比較的大きな孔が観察され、蒸気ノズル付け根から離れるとともに数も少なく、大きさも小さくなっている。また、第8図にSEMによる拡大観

察像を示す。蒸気ノズル付け根付近で多くの小孔が観察され、腐食により結晶粒界が現れている。結晶粒界の腐食は

第7図 光学顕微鏡によるJ202ノズル近辺の観察

第8図 J202吸引室内表面のSEM2次電子像

蒸気ノズル付け根付近が最も激しく、蒸気ノズルから離れたとともに現れる粒界は不明瞭で、外周部近くではほとんど認められない。

2. 腐食断面の観察結果

J202 吸引室断面の光学顕微鏡による観察結果を第9図に示す。進行過程にある数多くの腐食孔の断面が確認でき、いずれも材料の加工フロー方向(鍛造方向)に沿って直線的に進行している。また、腐食部の先端は結晶粒界に沿って進展している様子が観察された。

J203 においてもわずかではあるが、J202 と同様に、蒸気ノズル付け根部付近から加工フロー方向へ腐食が進行し

ている様子が観察された。

V. X線マイクロアナライザ(EPMA)による元素分析

加工フロー方向への腐食の進行が観察され、成分偏析が腐食の要因となっていることが考えられたことから、材料中での元素の偏析の有無を調査するために EPMA を用いた元素分析を実施した。

腐食孔の周辺および断面の粒界腐食部を分析した結果、不純物元素である硫黄(S)およびリン(P)に有為な偏析は確認されず、粒界に沿ったクロム(Cr)、ニッケル(Ni)の濃化や欠乏も認められなかった。

次に、腐食の進行が材料の加工方向と一致していることから、複数の箇所で加工方向およびそれと直交する方向の元素分布を比較した。第10図に EPMA による線分析結果を示す。加工方向と直交する方向において Ni の強度変化が顕著である(Ni が強い箇所は相対的に Fe, Cr が低下している)。一方で、加工方向と並行な方向では測定強度はほぼ平坦であり、元素分布の状態が加工フローに関連しているものと考えられた。

その他、MnS 系、 Al_2O_3 系の介在物が加工方向と並行した線状相や点状相として材料全般に偏りなく確認された。

VI. 腐食部位の温度評価

蒸気ノズル周辺部および構造体内部の温度分布と腐食状態との関連を明らかにするため、計算コードによる温度解

第9図 光学顕微鏡による J202 吸引室断面の観察

第10図 J202 マトリックスの EPMA による元素分析結果

析を実施するとともに、実機と同構造のSJを製作し、作動時の構造体内部および外表面の温度測定試験を実施し解析結果の検証を行った。

1. 計算コードによる温度評価

SJを3次元の数値モデル化し、溶液および駆動用の蒸気の温度条件を与え、内部流動状態および構造体の温度解析を実施した。解析には汎用熱流体解析コードFLUENTを用い、溶液温度40℃、蒸気ノズル内壁温度170℃一定条件のもと構造体の温度分布を求めた。

吸引室内部流体の温度分布を第11図に示す。蒸気ノズルに接する部分の温度が高く、溶液入口反対側では止水域となるため温度が高くなっていることがわかる。蒸気ノズル

ル付け根部で温度の高い箇所は、先に観察された腐食が著しい部分とほぼ対応している。

次に、SJ構造体の温度分布の解析結果を第12図に示す。SJの等温面は、蒸気ノズルを軸として同軸円錐状に分布している。吸引室の蒸気供給側表面では蒸気ノズル付け根付近で約100℃、構造体内部の空洞部が確認された部分は120～130℃の温度範囲となっている。また、この温度領域は蒸気ノズルの付け根付近から蒸気ノズルの先端方向へも連続して分布していることが確認できた。

2. 温度測定試験

温度測定試験に用いたSJは、実機的设计を基に同寸法、同等材料(SUS304L)で製作した。試験条件は蒸気圧力および溶液温度を解析条件と合わせ、溶液の密度はほぼ1.0 g/cm³であることから流体には水を使用した。温度測定は構造体の上下左右に各6箇所の熱伝対測定用の孔(直径2 mm)を開け、合計24箇所の内部位置と外表面4箇所の温度測定を実施した。測定結果と解析値との比較を第13図に示す。測定結果によると、構造体内部に生じた腐食孔の位置は110～120℃程度であることが確認できた。

解析においては熱電対孔の構造を考慮して評価を実施している。測定値と解析値とを比較すると、解析値のほうが各部位とも高く、5～20℃の差が生じているが、上下左右の位置の違いによる傾向はほぼ一致している。この測定値と解析値の違いの要因については、熱電対の設置誤差や、解析で外表面を断熱条件としたことによる差と考えられるが、傾向として良い一致を示していることから、計算解析による温度分布はほぼ実温度分布を示すものと考えられる。

VII. 腐食試験

1. 試験概要と試験条件

金属組織観察により、SJの吸引室表面の蒸気ノズル周

第11図 吸引室内流体の温度分布解析

第12図 SJの温度分布解析

第13図 測定値と解析値の比較

辺に発生した腐食の起点は、構造材料の加工フロー(鍛造方向)方向に選択的に進んでいることが確認された。この特徴を検証するため、SJ から切り出した実材料を用いて腐食試験を実施した。

試験片は、SUS304L 相当材である J204 から採取したもの(試料 A)および比較試料として加工フロー腐食に強いとされる 2 次溶解処理 (ESR 処理) を行った R-SUS304ULC・SA 材¹⁾(試料 B)とし、それぞれ、材料の加工フローの方向に平行な面および直交する面を採取して腐食の程度を比較した。

試験条件は加速条件とし、8 mol/l 硝酸での沸騰条件および Cr(VI) イオン 1,000 mg/l を添加した沸騰条件での 2 ケースの浸漬試験とし実施した。浸漬時間は最大で 255 時間であり、腐食の状況は重量変化および表面観察により評価した。

2. 腐食試験結果

(1) 試験片の重量変化

試験結果を第14図に示す。8 mol/l 硝酸による浸漬試験において、試料 A の加工フローに直交する面の試験片で大きく重量減が生じ、加工フローに水平な試験片との腐食速度の異方性が顕著であった。

また、Cr を添加した浸漬試験において、試料 A の加工フローに直交する試験片ではさらに大きく重量減が生じ、硝酸単独による浸漬試験と同様、腐食速度の異方性が確認

された。

試料 B については重量変化が少なく、腐食の異方性は特に見られなかった。

(2) 表面観察結果

255時間経過後の表面状態の変化を第15図に示す。硝酸条件においては、SJ 材料の加工フロー直交面では、全面的に粒界腐食が進行して脱粒が生じたが、水平面では腐食は観察されるものの脱粒は生じない程度であった。試料 B では、両方向とも腐食はほとんど観察されていない。

Cr 添加条件においては、試料 A の直交面で脱粒が激しく、一部に深い腐食孔が観察された。水平面では、全面的に粒界腐食は生じているものの腐食孔は認められなかった。

試料 B では、粒界腐食が観察されるが腐食孔はなく異方性もない。これらの表面状態の観察結果から推測される定性的な重量変化と上述の実測による重量変化については傾向的に良い一致がみられた。

試料 A の加工フローに直交する試験片の断面写真を第16図に示す。腐食は加工フロー方向(紙面の上下方向)に沿って深く進行しており、その形状は SJ の腐食部分と同様の形態となっていることが確認された。

VIII. 結果と考察

1. 腐食の発生原因

蒸気ノズル近傍に孔が多数あることが観察された。運転時におけるこの部位の表面温度は、温度解析結果から蒸気

試料名	材質	試験条件	試験片の表面と加工フロー方向の関係	腐食速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)				
				0	1.0	2.0	3.0	4.0
試料A	SUS304L相当材 (J204試料)	8mol/l硝酸 沸騰条件	加工フローに直交する面	腐食に大きな異方性を示す				
			加工フローに平行な面					
		8mol/l硝酸 +1g/l Cr(VI)添加 沸騰条件	加工フローに直交する面	腐食に異方性を示す				
			加工フローに平行な面					
試料B	SUS304ULC・SA材	8mol/l硝酸 沸騰条件	加工フローに直交する面	スチームジェットの材料に比較し腐食速度は遅く、腐食の異方性は少ない				
			加工フローに平行な面					
		8mol/l硝酸 +1g/l Cr(VI)添加 沸騰条件	加工フローに直交する面					
			加工フローに平行な面					

第14図 浸漬試験における腐食速度の測定結果

第15図 浸漬試験後の表面状態

ノズル付け根で約100℃と推定される。

また、腐食試験結果から、SJの材料は腐食に対して大きな異方性を持ち、加工フロー方向に対して著しく腐食し易く縦穴状に進行することを確認しており、これは吸引室断面の観察結果と一致している。また、これら断面で観察された腐食の形状は、過去に報告された酸回収精留塔の加

第16図 腐食試験片の断面

熱蒸気配管等での加工フロー腐食の形状とも類似したものであった^{2,3)}。

以上のことから、SJの腐食は、加工フローに直交する吸引室の蒸気供給側表面において、小孔状の加工フロー方向への粒界腐食が多数発生し、それらの中で比較的温度が高い蒸気ノズル近傍の腐食孔が成長し、内部の腐食の起点となったと推定される。

2. 空洞の形成

腐食部位の観察結果および温度評価結果より、空洞の形成要因としては、加工フローに沿って成長した小孔状の腐食が、SJ 内部の温度の高い領域(約120℃)において促進されて空洞を形成したと考えられる。空洞の中では液の移動が制限され、硝酸の濃縮およびCr(VI)イオンの生成によりさらに厳しい腐食条件となり得たものと推測される。硝酸は約120℃、約15 mol/l が硝酸-水溶液系の共沸点温度であり⁴⁾、溶液として存在できる最高温度であったことが、腐食が温度分布に沿って進行した要因として挙げられる。

3. 材料の要因

腐食試験の結果から、SJ に用いられた材料は大きな異方性を持つことが確認された。また、EPMA を用いた不純物の分析では、S および加工フロー腐食に影響があるとの報告のあるP⁴⁾を対象に実施したが、有意な偏析を確認することはできなかった。しかし、マトリックス元素であるFe, Cr, Ni について濃度の変動があることが確認され、加工フローに直交する面で濃度の変動が顕著であることが確認された。

以上のことから、材料の腐食に対する異方性の原因は、材料製造時に形成されたマトリックス元素の偏析が、その後の鍛造により加工フロー方向に引き伸ばされ、繊維状に分布したため、材料の加工端面となる吸引室表面において弱い部分が選択的に腐食されたものと考えられる。

加工フロー腐食は、微量に残留するP等の不純物元素の偏析⁵⁾およびCr 負偏析¹⁾により生じると考えられているが、本SJ の材料においては、製造時に生じたマトリックス元素も含めた偏析によって発生したものと考えられる。

加工フロー腐食対策として有効とされるESR等の2次溶解法により製造されたR-SU304ULC・SA材について腐食試験を実施した結果は、SJ 材料と比較して腐食量は少なく、腐食に対する異方性も認められなかった。

腐食試験の結果から見ても、R-SU304ULC・SA材は加工フロー腐食対策として有効な材料であることが確認された。

IX. SJ 構造改良の検討

腐食の起点は吸引室内で生じたが、最も高温となる蒸気ノズル付け根付近での腐食が最も進行していた。この部分の角度をなくすことで、従来の構造よりも流体の流れをスムーズにでき、溶液の滞留をなくすることで温度低下が期待される。同時に蒸気ノズル付け根から外表面までが肉厚となり、腐食が外部に達するまでの時間を長くすることが期待できる。

上記形状変更についてFLUENTによる熱流動解析を行い構造改良の効果を確認した。

1. 変更部の解析体系

形状変更を行った蒸気ノズル付け根部近傍の解析メッシュを第17図に示す。ノズル付け根付近のメッシュ分割を細かくしてノズルの形状を正確に模擬することにより、流動と構造部内の温度分布を適切に解析できるようにした。

2. 解析結果

形状変更後と変更前における鉛直断面(溶液流入配管を含まない面)の温度分布を第18図に示す。

温度分布そのものに大きな変化は確認されないが、蒸気ノズル管付け根部の温度分布勾配の急な箇所が、形状の変更によりかなり緩やかになっていることがわかる。熱が流れる方向(等温線と直交する方向)の鋼材の厚さが大きく変化する場所では、熱流線が方向が大きく変化するため付け根部は相対的に高温となる。このことが腐食の発生と関連

第17図 解析メッシュ(蒸気ノズル付近)

第18図 SJ 鉛直断面の温度分布

していると考えられるが、形状の変更により熱流線の変化も緩やかになり、付け根部の高温化が解消されている。

X. 結 言

J202での腐食は、材料の加工フローの端面が露出している吸引室の蒸気供給側の表面で小孔状の加工フロー腐食が発生し、それらの中で温度が比較的高く腐食しやすい条件となった蒸気ノズルに近い腐食孔が成長し、内部の空洞形成の起点となったと推定される。

もともと室温の液を送液する機器であることから、液による冷却があれば腐食条件として厳しくないが、腐食発生部は止水域となっており、表面温度が上昇し腐食を加速させたと考えられる。

空洞の形成要因としては、廃液中の硝酸濃度、金属イオン濃度とも腐食を促進するものではないことから、腐食孔がSJ内部の温度の高い領域に達した後、孔の中で硝酸の濃縮およびCr(VI)イオンの生成と推定される腐食を加速する要因が形成され空洞が成長したものと推定している。

なお、空洞は約120℃の温度域に沿って進行したと考えられ、これは120℃付近が硝酸の溶液として存在できる最高温度であり、最も厳しい腐食環境にあったことが考えられる。

今回の腐食の最も大きな原因は、使用されていた材料に、同一条件でのSUS304Lの1桁以上早い腐食速度を示

す面を持つ著しい異方性があったことであるが、現在の技術で製造された材料で製作する限り、同一の腐食が生じる可能性は低いと考えられる。しかし、新しくSJを製作する場合には、腐食量が少なく、異方性も認められなかったESR等の2次溶解法により製造した材料を採用するとともに、加工フローの端面が厳しい腐食環境にさらされないように、設計上の考慮しておくことは重要である。

東京工業大学教授小林英男先生、東北大学教授杉本克久先生、日本溶接技術センター教授入江宏定先生には、材料および事故調査方法について貴重な助言、指導を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

— 参考文献 —

- 1) 長野博夫, 梶村治彦, 原田 誠, 他, “高酸化性硝酸中におけるステンレス鋼の腐食形態と耐食性,” 材料学会学術講演会, 37, 196~198 (1988).
- 2) 槇 彰, “東海再処理施設の腐食環境と腐食速度評価,” サイクル機構技報, No. 14, (2002).
- 3) 住友化学工業㈱, “再処理施設耐食安全性実証試験検討委員会・腐食専門部会報告書,” (1987).
- 4) Purex technical manual, RHO-MA-116, (1980).
- 5) 金子道郎, 阿部征三郎, “ステンレス鋼の加工フロー腐食機構の解明と防止対策の確立,” CAMP-ISIJ, Vol. 3, p. 811 (1990).