

次世代再処理機器用超高純度 EHP 合金の実用化に関する研究開発

(受託者)株式会社 神戸製鋼所

(研究代表者)中山準平 資源・エンジニアリング事業部門 原子力・CWD 本部

(再委託先) 独立行政法人 日本原子力研究開発機構、国立大学法人 大阪大学

日本原燃 株式会社、株式会社 三菱総合研究所

(研究開発期間)平成21年度～23年度

1. 研究開発の背景とねらい

本事業では、次世代再処理の燃焼度 250GWd/t 級の使用済 MOX 燃料を扱う耐硝酸性機器を念頭に開発した超高純度 (Extra High Purity、以下「EHP」という) 合金素材の実用化のため、溶解槽、Pu/U 濃縮缶、酸回収蒸発缶及び高レベル濃縮缶の製造技術を確立して、実環境模擬の放射線場試験及び耐久性評価試験を実施し、再処理機器に要求される閉じ込め機能や耐震上の優位性の評価等を目的として実施する。

2. 研究開発成果

2-1. 実用機器の製造技術開発と耐久性評価試験

SUS310EHP 系及び 25Cr-35Ni-EHP 系ステンレス鋼、高 Cr-W-Si 系 Ni 基合金及び Nb-W 合金を用いて、溶解槽及び蒸発缶の硝酸溶液接液部の伝熱条件を模擬した耐久性評価試験体を製作した。模擬試験体、部位及び評価試験対象合金は表 1 のとおりである。なお、溶解槽を模擬した試験体 A は揺動時のハルなどの内容物による擦過試験である。製作した耐久性評価試験体に対して、水による性能確認試験、コリオ試験液による 100h の予備腐食及びそれぞれの機器の腐食環境を模擬した試験液及び運転条件による 1 回目の伝熱面腐食試験を実施した。なお、運転時間は、連続溶解槽を模擬した試験体 A で 1,260h、Pu/U 濃縮缶を模擬した試験体 B で 1,270 及び 1,480h 及び高レベル廃液濃縮缶を模擬した試験体 C で 1,925h であった。模擬液による腐食試験後、非破壊検査を実施し、UT 法により腐食減肉量を測定した。主な結果は表 1 のとおりである。

表 1 模擬試験体、部位及び評価試験対象合金

	模擬対象の機器	部位	評価試験対象合金	腐食速度 (mm/y)	
				B1	B2
A	[連続溶解槽] 運転温度：約 95°C 全硝酸根濃度：約 9mol/L	容器	高 Cr-W-Si 系 Ni 基合金	0.011	
			Nb-W 合金	0.006	
			(ジルコニウム)	0.005	
B	[Pu/U 濃縮缶] 運転温度：沸点 全硝酸根濃度：約 6mol/L	伝熱管		B1	B2
			SUS310Ti 系/ST 材	0.03	0.18
			SUS310Ti 系/SAR 材	0.08	—
			25Cr-35Ni-Ti 系/ST 材	0.25	0.63
			25Cr-35Ni-Ti 系/SAR 材	0.04	—
			高 Cr-W-Si 系 Ni 基合金	0.15	0.29
			(R-SUS304ULC 鋼)	4.78	5.81
			Nb-W 合金 (ジルコニウム)	—	0.32 0.17
C	[高レベル廃液濃縮缶] 運転温度：約 105°C 全硝酸根濃度：約 3.3mol/L	加熱コイル	SUS310Ti 系	0.08	
			25Cr-35Ni-Ti 系	0.02	
			(R-SUS304ULC 鋼)	2.52	

()は比較材

溶解槽を模擬した試験体 A の高 Cr-W-Si 系 Ni 基合金及び Nb-W 合金の擦過による腐食速度は極めて小さく、比較材の Zr と同等である。EHP 系ステンレス鋼に関しては、Pu/U 濃縮缶を模擬した試験体 B の伝熱管及び高レベル廃液濃縮缶を模擬した試験体 C の加熱コイルとも、比較材の R-SUS304ULC ステンレス鋼に比べて腐食速度が極めて小さく、1/25~50 程度である。なお、高 Cr-W-Si 系 Ni 基合金については、Pu/U 濃縮缶環境下では、EHP 系ステンレス鋼とほぼ同等である。また、Nb-W 合金に関しては、Pu/U 濃縮缶環境下では、腐食速度は比較的小さいが、現行材の Zr とほぼ同等であった。

2-2. 放射線照射場における健全性評価

(1) 材料腐食試験

平成 21 年度に実施した予備試験結果を基に対象機器の環境条件範囲を模擬した γ 線放射線照射下の水蒸気/水中での約 4,500h の伝熱面腐食試験を実施し、水蒸気では低速電子励起した H と O が材料側へ拡散して吸蔵する事象が 130°C 程度の低温蒸気でも生じることを明確にした。現行機器材の Zr や Ti 合金と比較して、開発材の Nb-5W 合金及び EHP 系ステンレス鋼では、それが大幅に抑制出来ることを確認した。また、H ガス生成速度は低速電子励起作用と励起種の脱離速度に関わる伝熱作用（熱流束/蒸発速度の脱離速度）の双方に依存して 3 桁の範囲で大きく変化し、その低い条件では材料間の表面酸化膜の半導体特性の違いが現れる可能性を見出した。

環境誘起割れ評価用の水中押込み隙間試験では、各評価試験材に対して再現性の高い残留応力を持つ圧痕条件を設定できることを実験及び有限要素法解析により明確にし、結晶学的異方性を含めた 3 次元応力場の環境誘起割れ評価法としての有効性を確認した。ついで、水環境で重要となる塩化物割れ評価試験を実施して、開発材の優位性を確認後、 γ 線照射場試験を実施した。純水試験では、材料間の割れ発生条件の違いが明確に出来なかったが、塩化物割れ試験では現行ステンレス鋼だけに割れが発生し、その CT スキャン等の詳細解析を実施して、割れと残留応力・歪の相関性を明確にした。

(2) 材料損傷試験

γ 線照射場の硝酸環境中腐食試験データの取得に先立ち、 γ 線照射セル内の安全性が担保出来る試験条件の設定やリスクの高い条件の評価試験法の選定として、特に重要な NOx ガスによる発火・爆発のリスク評価のため、過去の硝酸機器の事故事象や熱力学的解析を含めた文献の調査を行った。硝酸生成プラント等で低温 NOx 割れ経験のある現行機器材の Zr や Ti 合金の低温の発煙硝酸中での短時間腐食試験では、ニトロ系錯体の生成・分解を示唆する異常な温度上昇等の表面反応が発生せず、高温の脱不働態に関わる皮膜割れ型 SCC と同様に潜伏期間や形状効果の重要性が判った。一方、高酸化次数の NO₂ よりも不均化反応性の高い低酸化次数の N₂O や NO の方が発火/爆発のリスクが非常に高いとする示唆を得た。これらを基に漏洩防止対策を含めて、適用対象とする伝熱機器を模擬した系の圧力制御による沸点制御による腐食試験や NOx ガスモニタリングが可能な γ 線照射場の硝酸環境中腐食試験実施環境を整備した。

(3) 開発合金の健全性評価のための寿命予測や安全評価に必要な評価環境の整備

文献調査及び過年度の実機仕様や腐食損傷の解析結果を基に、ステンレス鋼のトンネル腐食や耐食金属の SCC 等の経年劣化事象に対する材料間の比較評価を念頭において、全面腐食、局部腐食及び割れの各段階の推移に対応した解析・評価が可能な数理モデルを選定し、基礎部分の数値

解析モデルを構築した。併せて、当該評価に必要な各段階や段階間の境界条件の評価パラメータを抽出し、 γ 線照射場腐食試験での要取得データを明確化し、過去の腐食試験データを用いて数理モデルの妥当性を検証した。また、放射線解析結果を同試験条件に反映させた。

2-3. 実用化基盤技術の整備

(1) 長期健全性の支配要因評価

EHP 系ステンレス鋼について、低沸点運転のステンレス鋼製機器の硝酸環境側の耐久性が重要となる実機の製造履歴に係わる加工フロー腐食や TIG 溶接継手の裏波腐食のリスクに関する現行材の R-SUS304ULC ステンレス鋼との比較評価を新たに開発した定電位腐食試験法により実施した。R-SUS304ULC ステンレス鋼の粒界腐食は過不働態化が始まる 1250mV 付近で発生し、1300mV では脱粒型の厳しい粒界腐食優先型の全面腐食を示し、その間の狭い電位域に加工フロー腐食が優先的に進行し易い条件のあることが明確となった。R-SUS304ULC ステンレス鋼の管材には δ フェライトの加工フローに沿った溝状腐食が明瞭に観察された。一方、EHP 系ステンレス鋼では、加工フロー面でも粒界腐食が全く観察されず、僅かに浅い孔食を伴う全面腐食のみを示し、トンネル腐食に対する優れた抵抗性が確認出来た。TIG 溶接継手の裏波腐食試験も上記と同様の定電位腐食試験を実施した。EHP 系ステンレス鋼は溶接金属及び溶接熱影響部を含めて、再結晶粒界を經由した粒界腐食が非常に軽微であり、裏波腐食を生じ難い傾向が確認された。

また、 γ 線照射場の加熱蒸気/水環境側腐食の比較試験として、ステンレス鋼に対しては酸化剤生成による SCC 促進効果の評価のための過酸化水素添加水中腐食試験を実施した。他機関の研究により、EHP 系ステンレス鋼と現行材と塩化物割れ感受性の違いが明確に評価されているが、当該試験では、試験温度が 150°C 以下と低く試験時間も数千時間のため、酸化剤だけによる粒界腐食や SCC の発生は見られなかった。

さらに、耐食金属系材料 (Nb-5W 合金、Zr、Ti-5Ta 合金) の H や O の吸蔵による健全性低下の閾値条件の評価試験として、高圧水素の熱平衡法で H 注入した材料のシャルピ衝撃試験及び引張試験を室温において実施した。耐震性上の残余のリスク対策として、材料の健全性に要求される吸収エネルギー 68J (標準試験片) を満足する H の限界濃度は Zr、Nb-5W 合金及び Ti-5Ta 合金の順に高くなった。引張特性では、破断伸びの H 濃度依存性の評価結果から 1% 以下になる H 吸蔵量の推測値は概ね、Nb-5W 合金/400ppm、Zr/120ppm、Ti-5Ta 合金/600ppm と評価された。当該結果から Nb-5W 合金は現行材の R-Zr と比較して、健全性が低下する H 吸蔵量の敷居値が高く、H の吸蔵が促進される γ 線照射腐食に対する健全性の確保において有利であることが明確となった。

(2) 異材接合継手を含む構造部材の性能評価

Nb-W 合金とステンレス鋼の動的拡散による異材接合継手について耐震性の観点からの健全性を評価した。接合界面強さを評価するため、接合界面に垂直な方向の引張試験を実施した結果、破断は全て Nb-5W 合金側で生じ、引張強さは母材である Nb-5W 合金に比べ十分高い強度を有しており、地震時にも異材継手の界面は健全性が確保されていることが確認できた。

2-4. 異材接合継手技術の整備

(1) 異材溶接部の健全性評価

EHP 系ステンレス鋼と現行ステンレスとの異材溶接部の健全性評価として、高温割れ（凝固割れ）感受性に及ぼす微量不純物元素の影響をトランス・バレストレイン試験にて評価した。25Cr-20Ni-Ti-EHP 系ステンレス鋼において P、S 及び C は P : S : C=1 : 1.3 : 0.5 の寄与率で凝固割れ感受性を増加させるが、Mn は高温割れ感受性に大きな効果がないことが判明した。また、超高純度化により凝固割れ感受性が低減するメカニズムは P、S 及び C の凝固偏析が軽減され、固液共存温度幅が縮小したことによるものと判断された。また、画像温度解析装置を整備し、高温割れ感受性としての割れ発生温度範囲（BTR）及び割れ発生最低ひずみ（ ϵ_{\min} ）が評価した。さらに、DV-X α 電子軌道計算により粒界結合力を解析した結果、C が偏析したとき粒界結合力は上昇するが、P 及び S が粒界偏析した場合、低下することが判明した。したがって、EHP 系ステンレス鋼において延性低下割れ感受性が改善したのは、超高純度化により不純物元素の粒界偏析量が減少し、粒界結合力が向上したためであると推察された。

（2）継手対策

EHP 系ステンレス鋼の溶接継手強度対策として、25Cr-35Ni-EHP 系ステンレス鋼の溶加材を用いた母材 SUS310S ステンレス鋼（市販品）の溶接継手の硬さ、引張強さを調査した結果、溶接金属部において硬さが母材部に比べ 40Hv 程度低下しており、引張強さも母材である SUS310S ステンレス鋼の引張強さが 520MPa であるのに対し、508MPa と下回った。

また、Nb-5W 合金と 25Cr-35Ni 系 EHP 系ステンレス鋼の異材継手製作に対する動的拡散の適用性を評価した結果、割れなどの接合不良は発生しなかった。また、異材接合部の組織解析を実施した結果、接合界面反応層は 1 μ m 程度の厚さであり、若干の硬化が確認された。さらに、Ta をインサート材とした Nb-5W 合金と EHP 系ステンレス鋼の動的拡散接合について検討した結果、Nb-5W 合金/Ta 接合界面では明確な拡散層の形成や硬化は確認されないが、25Cr-35Ni-EHP ステンレス鋼/Ta 接合界面では 1 μ m 厚程度の接合界面反応層が形成され、若干の硬化が確認された。

2-5. 実用機器への適用性評価

耐食合金製の常圧運転機器の溶解槽やステンレス鋼製の減圧運転機器の酸回収蒸発缶及び高レベル廃液を念頭に置き、代表的な構造部材の製造仕様及び要求される材料物性や機械的性質等を提供した。それを基に試作された各 EHP 合金製の機器用の構成部材の管、板、異材を含む接合継手等に関して、機器設計に必要な上記の情報が取得され、良好な材料特性を有することを確認した。

3. 今後の展望

無粒界腐食型ステンレス鋼、高 Cr-W-Si 系 Ni 基合金及び Nb-W 合金を用いて溶解槽及び蒸発缶の硝酸溶液接液部の伝熱条件を模擬して製作した耐久性評価試験体について、実環境模擬下での長時間伝熱面腐食試験及び腐食状況評価試験を実施し、さらに所定時間試験後、解体検査を実施して、再処理機器に必要な耐久性が得られることを確認する。また、実用機器の放射線照射場の硝酸溶液側腐食試験及び水/水蒸気環境側の腐食試験を実施して、EHP 合金の放射線照射場における健全性評価に係るデータを取得する。