

(解説)

次世代原子力システム用超高純度合金EHP[®]

Extra High Purity Alloy EHP[®] for Next Generation Nuclear Systems



中山準平*

Junpei NAKAYAMA



能浦 毅*

Tsuyoshi NOURA



山田 斉*

Hitoshi YAMADA



山本一満*

Kazumitsu YAMAMOTO

It is important for nuclear equipment to reduce the life cycle cost. To this end, Kobe Steel has developed a new alloy “EHP” for nuclear plant components. The alloy has excellent corrosion resistance properties even in highly oxidizing environments, which are achieved by impurity removal and special heat treatment. In accelerated exposure tests, the new alloy exhibits higher intergranular-corrosion-resistance and improved weldability, when compared with commercially available stainless steels.

まえがき = 原子力業界が独自の新材料を提案し普及した例は少ない。実機に供用されている材料の大半は SUS304 系ステンレス鋼などの汎用材である。しかし、環境対策やエネルギー資源確保を背景に世界的に原子力需要が拡大しており、高性能の次世代原子力システムの開発が不可避となっている。とくに、その基盤技術となる材料に対しては過酷な使用環境に耐え得る高度な耐久性が要求されており、新しい材料の開発が急務である。当社は、独立行政法人日本原子力研究開発機構と共同で原子力用の革新的な「オーステナイト系超高純度仕様合金(Extra High Purity Alloy, 以下 EHP 仕様合金という)」の製造技術を世界で初めて確立した。ここでは EHP 仕様合金の特徴と今後の展望について述べる。

1. 開発の経緯

原子力用機器における数多くのトラブル発生機構を解明した研究¹⁾によれば、オーステナイトステンレス鋼の寿命低下要因のほとんどは、介在物や結晶粒界を起点として発生する局部腐食や割れであることから、清浄化と結晶粒界の健全性確保が材料開発のポイントになる。そして、複雑な多元系合金を駆使するよりも、材料特性を害する不純物を実用レベルの極限まで取除く超高純度化により合金本来の性能をフルに発現させる方が有効である^{2),3)}ことが長期にわたるオーステナイト系合金の試作研究を通じて分った。熱力学的安定性の低い面欠陥である結晶粒界には製造工程や実用温度の高経年化で B, Si, P, S, Mn, Na などの不純物が集まり、結合力が低下する。しかし、主要不純物濃度を 100ppm 以下まで制御し、介在物の残留を抑制すれば、結晶粒界が十分健全になり合金組成本来の優れた耐食性が発現するとの知見⁴⁾を得た。また、溶接時の凝固割れや成形加工性が改善されたスーパーロイや高融点金属材料が実用化され、材料の選

択範囲も拡大されるため、原子力機器の性能改善が容易になる見通し⁵⁾を得た。さらに、平成 17～20 年に文部科学省によって進められた「原子力システム開発事業」の革新技术創出型研究開発テーマとして採択され、当社、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および日本原燃株式会社が連携して、実用構造部材規模の精練、加工、溶接を含む製造プロセス全体の検討を実施し、実用化に必要な材料データを整備した。本技術では、超高純度材としての品質保証が最も重要である。そこで、超高純度鋼塊の溶製技術を確立すべく、数百 kg 規模の試作・評価試験が可能な専用試験装置を社内に設置した。

2. 原子力環境と材料の純度

オーステナイト系ステンレス鋼は、硝酸のような酸化性の強い酸を含む環境において表面に不動態皮膜を形成して優れた耐食性を発揮することから、硝酸製造プラントの構造材料として汎用されている。原子力施設では使用済み核燃料の再処理プラントにおいてオーステナイト系ステンレス鋼が使用されている。再処理プラントでは、使用済み核燃料を硝酸によって溶解するための溶解槽や溶解液を蒸発させて硝酸を回収するための酸回収蒸発缶などにおいて、ルテニウムイオン (Ru^{3+}) などが使用済み核燃料から溶出して酸化性が高まる。このため、耐食性が良好なオーステナイト系ステンレス鋼でも粒界が激しく腐食される。高酸化性の金属イオンを含有する高温の硝酸環境下で使用される材料としては、粒界腐食の原因である Cr 欠乏層の生成を抑制するため、炭素含有量を極力低くし、必要に応じて少量の不純物固定化元素が添加され、溶体化熱処理を施されたオーステナイト系ステンレス鋼材が使用されている。しかしながら、このようなオーステナイト系ステンレス鋼材を使用しても、核燃料の再処理プラントにおいては依然として激し

*機械エンジニアリングカンパニー エンジニアリング事業部 プロジェクト本部 技術部

い粒界腐食が生ずる。

また、軽水炉用炉心材料として使用されているオーステナイト系ステンレス鋼では、中性子による重照射を受ける部位に照射誘起応力腐食割れ (Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking, 以下 IASCC という) が、照射量の低い部位に貫粒型応力腐食割れ (TransGranular Stress Corrosion Cracking, 以下 TGSCC という) と粒界型応力腐食割れ (InterGranular Stress Corrosion Cracking, 以下 IGSCC という) が発生する。IASCC は、粒界に沿った析出や不純物偏析が生じていないステンレス鋼でも、炉心で約 $1.0 \times 10^{21} \text{n/cm}^2$ 以上の中性子照射を受けた場合に結晶粒界での照射誘起偏析が生じて IGSCC に対する感受性が大きく増大する劣化である。

このような原子力施設に特有の過酷な使用環境を考慮し、主に高耐食性のオーステナイト系ステンレス鋼を提供することを目的として材料の高純度化と合金組成の制御法が長年研究されてきた。そうした多くの研究の結果、従来の改良鋼で粒界損傷を完全に避けることができない原因は、結晶粒界に偏析して粒界結合エネルギーを低下させる不純物元素であり、C, P, S, N, O などの不純物元素の総量を 100ppm 以下とすることが耐食性と溶接施工性能の改善に有効であることが分かった。これらにより粒界腐食や応力腐食割れを大幅に抑制することに成功した。また、不純物元素の影響をさらに低減するには、Ti を不純物との化合物の化学量論的等価量以上に添加して固定化を図ることも有効であり、その効果は特殊な熱処理との組合せにより一層発揮される。この熱処理は、薄肉の板材や管材の製造工程において、1,000 ~ 1,150 の温度範囲内で加熱し、急冷または放冷により常温まで冷却する溶体化熱処理を施した後、冷間加工を施し、次いで 750 以上の温度範囲内において加熱・保持することにより再結晶化させる。この熱処理により Ti 系化合物の分散と結晶粒の微細化が図られ、耐久性が向上する。

3. 製造技術

EHP 仕様合金は、精錬上の機能が大きく異なる 2 種類の溶融方式を組合せた二段の複合溶製法で溶製される (図 1)。一段目の精錬には水冷ルツボ式の高周波誘導溶融炉 (Cold Crucible Induction Melting, 以下 CCIM という) を用いて P, S などの不揮発性不純物を除去する。この CCIM は、溶融金属原料と炉体が直接接触しないため、炉体から溶出する不純物によって汚染されることがない。また、炉体が水冷銅であることから活性の高い精錬材が利用できる。さらに、電磁誘導によって溶湯をかくはんするため精錬効果が高く、組成の均質化が達成しやすい。それらの効果により、不揮発性の不純物濃度を一けた以上低減することができる。二段目の精錬には、炉内を高真空状態に維持して効率的に揮発性物質が除去できる電子ビーム溶融炉 (以下、EB という) を用いる。一段目の精錬で残存する揮発性不純物は、水冷ハースと水冷インゴット直上の溶湯の双方に電子線を照射することにより効率的に残留不純物が除去できる。それにより、結晶粒界の健全性低下を誘起する C, P, S, N, O

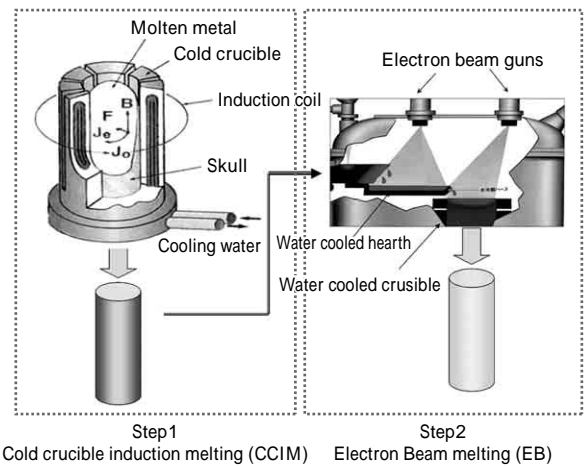
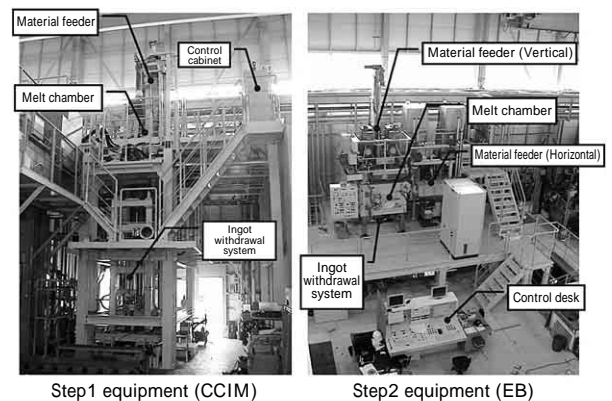


図 1 複合溶製法の概念図
Fig. 1 Two step refining method



Ingot produced by EB (220 x L1,500mm, 450kg)

図 2 複合溶製法試験装置の外観
Fig. 2 Overview of refining equipment

などの有害元素が大幅に低減でき、現行の精錬法で残存する Na, Ca などのアルカリや Cl, Mn などの有害不純物も効率的に除去できる。EB 法は、CCIM と同様に水冷銅のハースやルツボを用いるため、溶融中や凝固中における炉壁からの不純物の混入が生じず、また、水冷ルツボ内に連続的に凝固してインゴットとなる。このため、現行の原子力機器用真空二重溶融法の鋼塊に見られる凝固偏析が生じず、高温で均質化した均熱処理相当の大きな結晶粒組織が得られる。

図 2 に当社内に設置した複合溶製法の試験装置の外観を示す。この装置により、C, P, S, N, O の不純物の合計で 100ppm 以下を達成し、EHP 仕様合金が安定に製造できている。試験装置で製造できるインゴットの寸法は、直径 220mm 長さ 1,500mm の円柱状、あるいは一辺 200mm 長さ 1,500mm の角柱状であり、重量は約 450kg である。このインゴットを素材として、これまでに板、パイプ、溶接ワイヤなどの加工品を試作し、評価している。

4. EHP 仕様合金の耐食性

次世代の原子力システムでは、材料が過不動態領域で

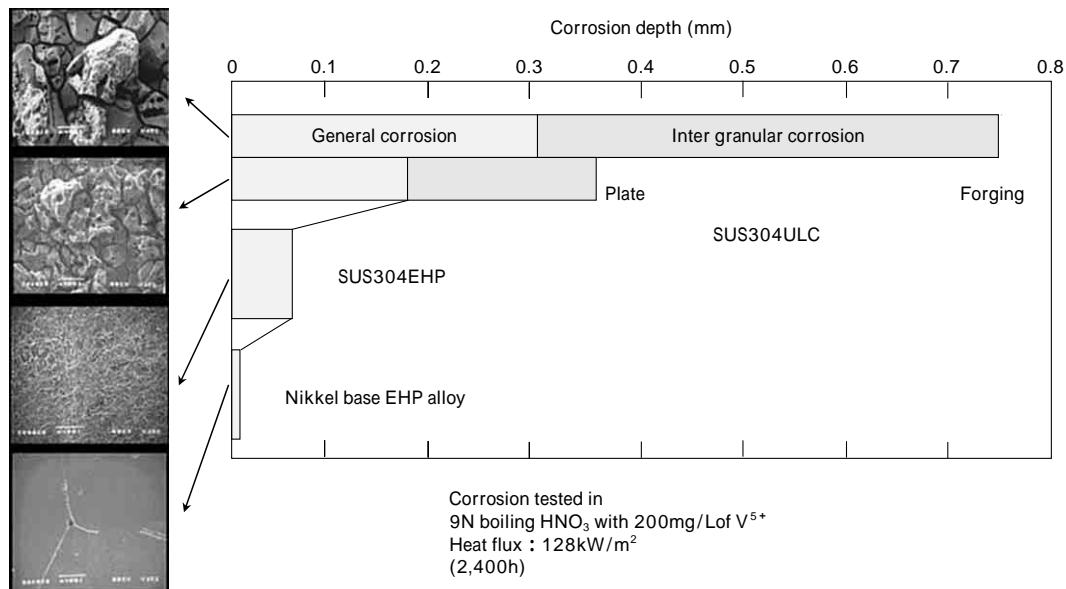


図3 過不動態領域における EHP 合金の耐食性

Fig. 3 Corrosion depth of commercial alloy and EHP alloy under trans-passive condition

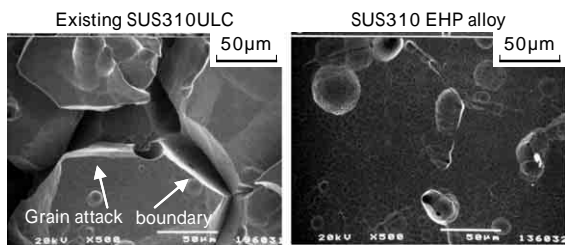
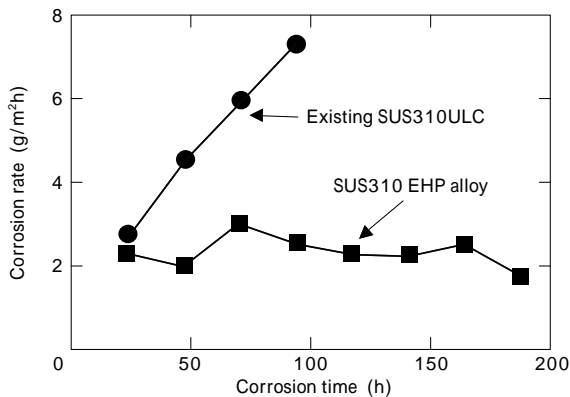


図4 沸騰硝酸中の腐食試験結果

Fig. 4 Results of corrosion test in boiling nitric acid

も使用されることが考えられ、粒界腐食の防止が重要となる。図3に示すように、過不動態領域での耐食性評価のためのコリオ腐食試験（沸騰8N-HNO₃+Cr⁶⁺1g/L）において、現行のSUS304の中で最も耐食性の高い極低炭素鋼（SUS304ULC：炭素200ppm以下）でも粒界が腐食されて結晶粒が抜け落ちる「脱粒」を起こし、腐食浸食深さが粒界浸食に支配されている。一方、EHP仕様のSUS304は粒界侵食がなく、平均減肉も少ないため良好な耐食性を示す。また、ニッケル基合金（30Cr-10W-3Si）をEHP仕様にした場合は、さらに平均減肉量が抑制され優れた耐食性を示す。

図4は、Cr量とNi量を多く含む現行のJIS規格ステンレス鋼の中で最も耐硝酸性が優れるSUS310の極低炭素仕様鋼とEHP仕様鋼とをコリオ腐食試験で比較したものであるが、極低炭素仕様鋼が粒界腐食を起こして減

肉速度が大きく加速されるのに対して、EHP仕様鋼の腐食速度は一定であり、腐食代を想定した機器設計が容易になることが分る。これらは粒界に偏析しやすいC、P、S、N、 α （これらの総量は極低炭素仕様鋼で約1,900ppm、EHP仕様鋼で100ppm以下）やSi、Mnおよび揮発性の不純物が低減されたことで腐食が改善されたと考えられる。

5. EHP仕様合金の溶接性

耐食性に優れた安定オーステナイトステンレス鋼を実機に適用するにあたっては溶接性が大きな課題となるが、EHP仕様合金の最大の特長の一つに、溶接施工性能を大幅に改善できることがある。現行の核燃料再処理機器の溶接施工では、溶接割れ防止のため溶接金属にMnを添加しているが、そのMnが耐食性を害する原因になっている。しかし、溶接金属をEHP仕様にするとSを固定するためにMnを添加する必要がなく、溶接部の耐食性が向上する。図5は、溶接時の割れ感受性を比較したものであるが、EHP仕様にしたSUS310は、SUS304やSUS316に比べても凝固割れが発生しにくく、母材と同一組成のTIG溶材を用いて溶接が可能になるとともに溶接施工性能と耐食性が同時に確保できる。

再処理施設の溶接方法が規定されている原子力安全局長通知12安局第212号への適応性を確認するため、EHP仕様のSUS310を使ったTIG溶接継手を手動で2体、自動機で1体作成して各種検査を実施した。非破壊検査として、浸透探傷試験および放射線透過試験を実施し、いずれにも欠陥は認められず、JIS Z 3050の基準を満足した。さらに、溶接継手断面のミクロ組織観察、硬さ試験、シャルピー衝撃試験、表・裏曲げ試験、および疲労試験の結果も基準を満たした。溶着金属を分析した結果、C、O、Nの濃度は溶接前とほぼ同等であり、シールドガスによるTIG溶接を行っても十分に高純度を維持できることが確認された。念のため、溶着金属部に対してコリオ腐食試験を実施したが、粒界腐食は観察されなかった。

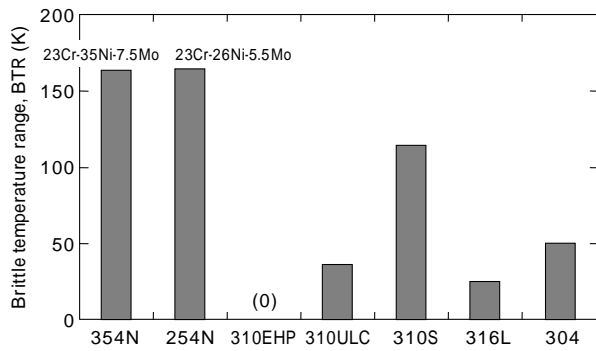


図5 凝固割れ感受性の比較

Fig. 5 Comparison of solidification cracking susceptibility among various alloys

6. EHP 仕様合金の施工性

実際の原子力機器の製造状況を想定した試験体(継手)を製作し、EHP 仕様合金の施工性を確認した。

まず、EHP 仕様の SUS310 インゴットから、熱延板材、管板を模擬した鍛造材、伝熱管を模擬した管および配管、さらに TIG 溶接継手製作に必要な共材組成の溶接材料を製造した。つぎに、これらを用いて再処理機器の溶接構造体を模擬し、(a) 板材同士の突合せ溶接(直線)、(b) 板材同士の突合せ溶接(T 字)、(c) 重ねすみ肉溶接、(d) すみ肉溶接、(e) 配管外面への拘束板のすみ肉溶接、(f) 管材同士の突合せ溶接および(g) 管材と板のすみ肉溶接の各種継手を製作した(図6)。

すべての溶接部の性能は各種基準を満足した。また、溶接施工性についても、不純物を極限まで低減しているため TIG 溶接時の湯流れに相当の差異は認められたが、施工上の大きな問題とはならなかった。

一方、耐食性評価として核燃料再処理プラントの高レベル廃液濃縮缶環境を模擬した腐食試験を実施した結果、管材同士の突合せ溶接を模擬した継手(f)では、コリオ腐食試験および高レベル廃液濃縮缶環境のホルマリン分解方式(ただし、全硝酸根濃度 8.35mol/L)を模擬した腐食試験において、溶着金属部、HAZ 部および母材とも腐食速度が小さく、粒界腐食は観察されなかった。また、管材と板の溶接を模擬した継手(g)では、母材に軽微な粒界腐食が認められたが、溶着金属部および HAZ 部の耐食性は良好であった。

むすび = SUS310 を中心に EHP 仕様合金の優れた特性を紹介した。当社はほかにも、25Cr-35Ni オーステナイト鋼、30Cr-8W-2Si 系 Ni 基合金など用途に応じて複数の合金を開発しており、国の「原子力システム研究開発事業」

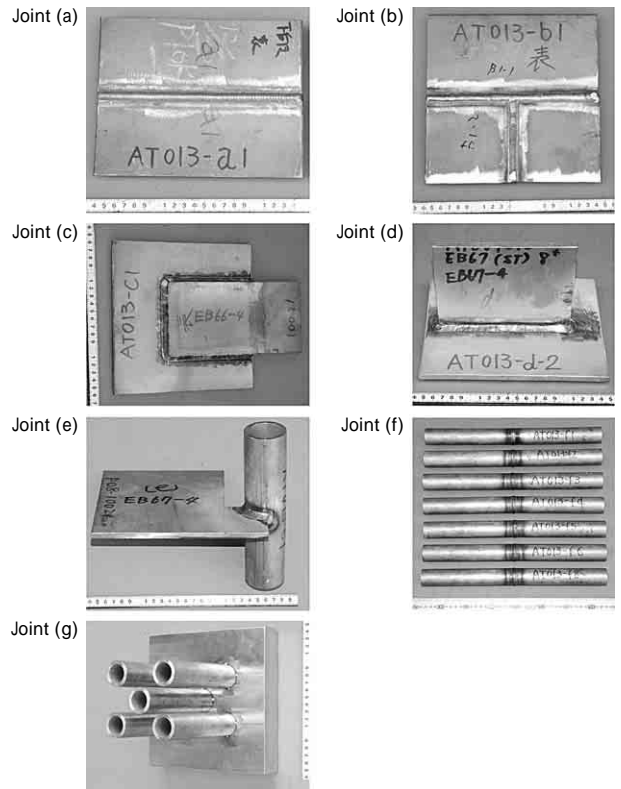


図6 再処理機器を模擬した EHP 仕様合金製溶接継手

Fig. 6 Parts of simulated commercial reprocessing equipment made by EHP alloy

においても期待以上の成果に対して高い評価を得ている。EHP 技術は、日本の原子力産業の国際競争力を強化し、高速増殖炉サイクル実用化研究開発および核融合炉などの将来計画に貢献できる基盤技術になることを期待されている。また、EHP 仕様合金は、原子力特有の極限的複合環境の過酷な腐食条件に耐え得ることが実証されつつあり、耐久性に優れた構造材料として今後は、水素や火力などの様々なエネルギー分野に対しても応用できるものと期待される。このため、ユーザとの連携を強化して、実用化への着実な展開を図りたいと考えている。

なお、本資料は、文部科学省から受託した平成 17~20 年度「原子力システム研究開発事業」による成果を含む。

参考文献

- 1) 日本原子力学会編：次世代再処理技術の課題、(1991)。
- 2) 木内 清：原子力学会誌、Vol.48, No.11 (2006) p.871。
- 3) 木内 清ほか：高性能燃料被覆管材質の研究、JAEA-Research 2006-023、(2006.3)。
- 4) K. Kiuchi et al. : Proc. of Int. Sym.on RECOD'94, Vol.3(1994)
- 5) K. Kiuchi et al. : Proc. of Int. Sym.on RECOD'98(1998) pp.859-867。