

(技術資料)

## 次世代再処理機器用高耐食性超高純度ステンレス鋼 「SUS310EHP<sup>®</sup>」

Extra High Purity Stainless Steel "SUS310EHP<sup>®</sup>" with High Corrosion Resistance for Next Generation Nuclear Fuel Reprocessing Plant



加藤 修\*<sup>1</sup>  
Osamu KATOU



中山準平\*<sup>2</sup>  
Junpei NAKAYAMA

A new stainless steel "SUS310EHP<sup>®</sup>" has been developed for a next generation nuclear fuel reprocessing facility. This metal shows good corrosion resistance thanks to the high purity of its chemical component. It is expected to greatly extend the life of the reprocessing equipment.

まえがき = 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、使用済核燃料の再処理施設において大量に使用されている。再処理施設は、使用される材料が不動態領域の環境で使用されるように設計されているため、大半は不動態領域での腐食となる。しかしながら、使用済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使用済硝酸を回収するための酸回収蒸発缶などにおいて、核分裂生成物のルテニウムイオン (Ru<sup>3+</sup>) などが使用済核燃料から溶出して酸化性が高まる。さらに、次世代再処理施設においては、放射性核種の超ウラン元素 (Trans Uranium, 以下TRUという) や核分裂生成物 (Fission Product, 以下FPという) を多量に含む高燃焼度で、かつ難溶性のMOX (Mixed Oxide: 混合酸化物) 燃料を扱うため、硝酸溶液による腐食条件が現行機器よりも一層過酷となる。このため、腐食環境の厳しい機器では過不動態への遷移領域以上で使用されることが想定される。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、必要に応じて不純物固定化元素が添加され、溶体化熱処理を施したオーステナイト系ステンレス鋼が知られている。しかしながら、このような高耐食性のオーステナイト系ステンレス鋼を使用しても、高燃焼度の使用済核燃料を扱う次世代再処理機器においては粒界が激しく腐食することが予想され、大幅に耐久性の優れた新材料が不可欠となる。

このような核燃料再処理施設特有の過酷な使用環境を考慮して当社は、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成分設計と

高純度化に関する研究を実施してきた。その結果、従来の改良鋼で粒界腐食を避けることができない原因が、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、これらを低減することが耐食性および溶接施工性能の改善に有効であることが分かった<sup>1)~3)</sup>。そして今回、放射性核種のTRUやFPを多量に含む高燃焼度使用済核燃料を取り扱う次世代再処理機器において高耐食性を発揮し得る超高純度 (Extra High Purity, 以下EHP仕様という。具体的には、C+P+S+N<100ppm およびB<0.5ppm) ステンレス鋼「SUS310EHP<sup>®</sup>」を開発したので内容を紹介する。

### 1. 開発のコンセプト

#### (1) 超高純度化による耐食性向上

汎用のSUS304やSUS316の準安定オーステナイト系ステンレス鋼では製造、運転および補修時の熱履歴により粒界へのM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の析出やLaves相 (基本構造: A<sub>2</sub>B), σ相 (基本構造: A B, 当該鋼種ではFeCr) などの金属間化合物の生成により粒界腐食が発生する。このため、本開発では25Cr-20NiのSUS310安定オーステナイト系ステンレス鋼をベース組成とした。

つぎに、耐粒界腐食性に及ぼす不純物元素の影響を調査した。当初の研究開発では、水冷ルツボ式の高周波誘導溶解 (Cold Crucible Induction Melting) と電子ビーム溶解 (Electron Beam Melting) を組合せた2段階溶解方式により超高純度を達成し、優れた耐食性を有するSUS310EHP鋼を得た<sup>4)</sup>。しかしながら、全ての不純物を低減する手法では耐食性に影響しない元素まで無意味に低減することになってコスト高となるため、商業化に

脚注) EHPは当社の登録商標である。

\*<sup>1</sup> エンジニアリング事業部門 原子力・CWD本部 原子力プロジェクト部 \*<sup>2</sup> エンジニアリング事業部門 原子力・CWD本部 復興プロジェクト部

際しては実用的でない。再処理機器環境における微量不純物元素の耐食性への影響を調査した報告<sup>5)~7)</sup>によれば、C, B, P, Si, Sなどの不純物元素の影響が大きいとされている。例えば、溶体化処理状態のSUS304L鋼について沸騰状態の14.4mol/Lの硝酸中で48hの浸漬試験を20回繰り返した結果、B量が15ppmでは試験時間とともに腐食速度が増大するが、B量が2から8ppmでは腐食速度は $4 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\approx 0.15 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ )以下でほとんど変わらないとしている<sup>5)</sup>。しかしながら、これらは酸化剤の $\text{Cr}^{6+}$ を含まない比較的マイルドな腐食環境における結果であり、次世代再処理施設において想定される高酸化剤を含む過不動態腐食環境では当てはまらない。そこで、JIS G0573をベースに過不動態領域における耐食性を評価するため、沸騰した8 mol/L硝酸に1 g/Lの $\text{Cr}^{6+}$ を添加した溶液に96h (24hごとに溶液を更新) 浸漬するコリオ腐食試験において不純物元素の影響を調査した。図1、図2に結果の一例を示す。また、図3に重回帰分析による粒界腐食に及ぼす不純物元素の影響度を解析した結果を示す。過不動態領域において粒界腐食に最も悪影響を及ぼす不純物元素はBであり、粒界腐食を防止するためにはB量を0.5ppm以下に規制する必要があることが分かった。その他の不純物元素としてNおよびP量の影響が大きい、他の不純物元素の影響はそれほど大きくない。このため、溶製に際し、耐食性の観点からはB, N, P量を制御すれば良いことが分かった。

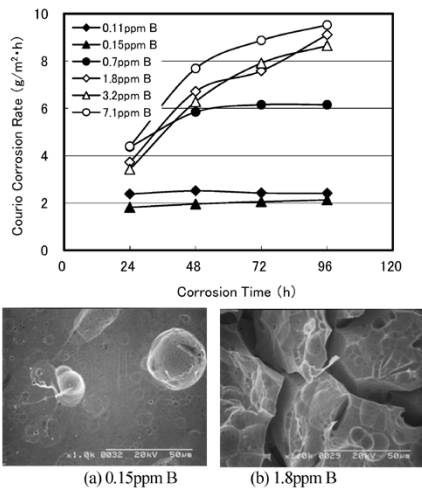


図1 コリオ腐食速度とB量の関係

Fig. 1 Effect of boron content on corrosion rate in boiling 8mol/L nitric acid with 1g/L  $\text{Cr}^{6+}$

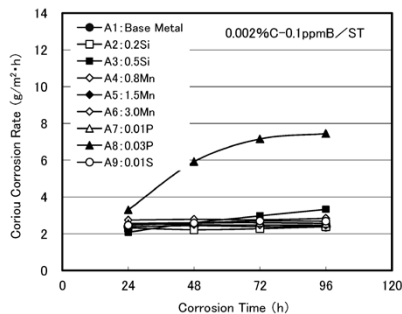


図2 コリオ腐食速度と各種不純物元素量の関係

Fig. 2 Effects of impurities contents on corrosion rate in boiling 8mol/L nitric acid with 1g/L  $\text{Cr}^{6+}$

図4にSUS310EHP鋼と現行の極低炭素仕様R-SUS310ULC鋼の耐食性をコリオ腐食試験で比較した結果を示す。R-SUS310ULC鋼が粒界腐食を起こして減肉速度が大きく増大するのに対して、SUS310EHP鋼は粒界腐食を起こさず、腐食速度も小さく、腐食代を想定した機器設計が容易であることが分かる。

## (2) 超高純度化による溶接性向上

安定オーステナイト系ステンレス鋼を実機に適用するに当たって溶接性が大きな課題となる。現行の核燃料再処理機器の溶接施工においては、溶接割れ防止のため、母材に比べて高Cr系でMnを添加した溶接材料が使用されている。これらは、オーステナイト相中にはP, Sなどの不純物がほとんど固溶できないため、粒界に偏析したり、介在物として溶接割れの起点となるが、高Cr-Mn添加により溶着金属に数%の $\delta$ フェライト相を生成させ、P, Sを $\delta$ フェライト相中に固溶させることによりこれらの悪影響を軽減することができるためである。しかしながら、 $\delta$ フェライト相の生成は耐食性を劣化させる懸念がある。図5にSUS310EHP鋼の溶接割れ感受性を市販鋼と比較した結果を示す。溶接割れ感受性は、トランスバレストレイン試験における高温割れ発生温度域

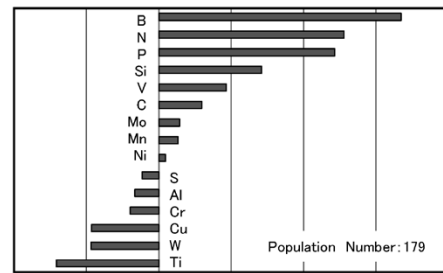


図3 粒界腐食におよぼす不純物元素の影響の解析結果

Fig. 3 Result of multiple regression in relation to effects of impurities on intergranular corrosion

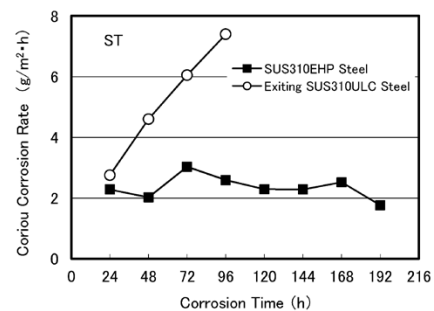


図4 コリオ腐食試験におけるSUS310EHP鋼の耐食性

Fig. 4 Corrosion resistance of SUS310EHP steel in boiling 8mol/L nitric acid with 1g/L  $\text{Cr}^{6+}$

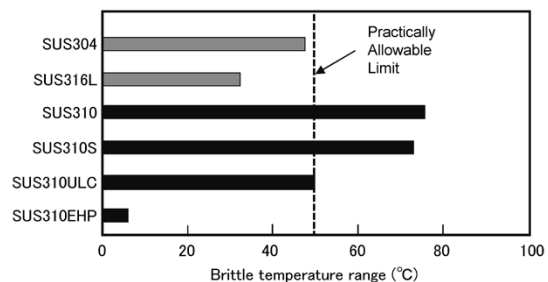


図5 各種ステンレス鋼の溶接割れ感受性

Fig. 5 Comparison of solidification cracking susceptibility of austenitic stainless steels

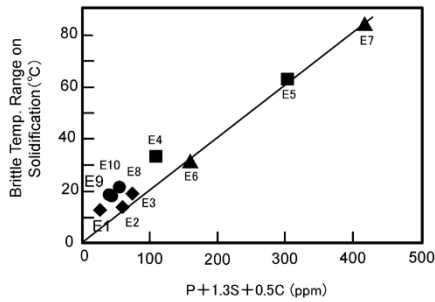


図6 SUS310EHP鋼の溶接割れ感受性と不純物量パラメータの関係  
Fig. 6 Relation between compositional parameter and solidification cracking susceptibility BTR in SUS310EHP steel

(Brittle Temperature Range, 以下BTRという)にて評価した。市販の通常純度のSUS310S鋼はSUS304鋼やSUS316鋼に比べてBTRが広く、溶接割れ感受性が劣るのに対して、超高純度化を図ったSUS310EHP鋼はBTRが狭く、溶接割れ感受性が良好であることが分かる。また、図6に示すように溶接割れ感受性が不純物量をパラメータとして整理できることを明らかにした<sup>3)</sup>。

## 2. 開発鋼の諸特性

ラボでの成分設計に基づき、R-SUS310ULC鋼をベースとするSUS310EHP鋼を3チャージ溶製した。1章の(1)に記したように、耐食性の観点からはB, N, P量を規制すれば良いことが分かった。そこで、商業炉の2トン真空誘導溶解炉(VIF) - 真空アーク溶解炉(VAR)により、適切な溶解原料を用いてこれらの不純物を制御したSUS310EHP鋼のインゴットを溶製した。表1に化学組成を示す。さらにこれらのインゴットを用いて再処理機器の各種部材を想定した圧延材、管(外径φ34mmおよびφ114.3mm)および鍛造材などの部材を試作し、評価試験に供した。表2に得られた機械的性質の例を示す。超高純度化を図ることにより、引張強さおよび0.2%耐力は再処理機器用材料として規定されたR-SUS310ULC鋼に比べてやや低い部材もあるが、実用上問題ない範囲である。

図7にコリオ腐食試験による耐食性評価試験結果を示す。試験時間96hで腐食速度は3g/(m<sup>2</sup>・h)以下と小さく、またSEMによる表面観察では、一部の粒界に凹状の腐食が認められたものの、いずれの部材も粒界腐食は認められず、商業規模の溶製材においても良好な耐食性が得られている。

つぎに、高レベル廃液濃縮缶の腐食環境を模擬した試験体において約8,100hの試験運転を実施した結果、SUS310EHP鋼製加熱コイル外面の腐食速度はR-SUS304ULC鋼のその約1/6であった。また、加熱コイル同士の突合せ溶接部において、R-SUS304ULC鋼

表2 商業規模溶製のSUS310EHP鋼の機械的性質の例

Table 2 Example mechanical properties of parts of simulated reprocessing equipment made by SUS310EHP steels melted by commercial basis VIF-VAR

	Proof stress (MPa)	TS (MPa)	EI (%)	Charpy impact value (J/cm <sup>2</sup> )
Rolled Sheets (25t)	162	464	56.9	394
Tubes 25A-Sch80	233	503	52.2	400
Tubes 100A-Sch160	206	497	54.6	428
Forged Plates (30t)	170	464	49.7	415

\*) 試験温度: 室温

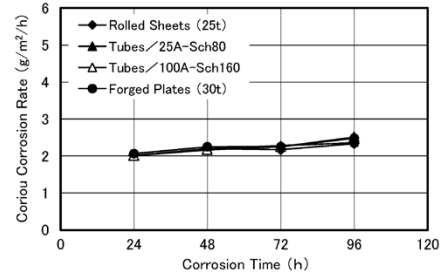


図7 商業規模溶製のSUS310EHP鋼の耐食性  
Fig. 7 Corrosion resistance in boiling 8mol/m<sup>3</sup> nitric acid with 1g/L Cr<sup>6+</sup> of parts of simulated reprocessing equipment made by SUS310EHP steel melted by commercial basis VIF-VAR

の熱影響部では脱粒を伴う粒界腐食が進行しているのに対して、SUS310EHP鋼の熱影響部および共材溶接デボ部は健全であった。

むすび=SUS310は、超高純度化により、特に次世代再処理機器特有の極限的複合環境の過酷な腐食環境において優れた耐食性を発揮し、機器の高寿命化に対応できる耐食性を示す。さらに、EHP技術は次世代の超高燃焼度軽水炉や高速増速炉サイクルの実用化研究の将来計画に貢献できる基盤技術になるものと期待される。

なお、本稿の執筆にあたって日本原燃(株)よりご助言を頂いた。また、本稿における諸資料は、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(次世代再処理機器用耐硝酸性材料技術の研究開発)」による成果<sup>8)</sup>を含む。

## 参考文献

- 1) 木内 清. 日本原子力学会誌. 2006, Vol.48, No.11, p.871.
- 2) J. NAKAYAMA. MRS 2010 Fall Meeting, 2010-11.
- 3) 才田一幸ほか. 溶接学会論文集. 2013, Vol.31, No.1, p.56.
- 4) 中山準平ほか. R&D神戸製鋼技報. 2009, Vol.59, No.2, p.94.
- 5) 梶村治彦ほか. まてりあ. 1995, Vol.34, No.3, p.319.
- 6) 黛 正巳ほか. 電力中央研究所報告 研究報告: T99067. 平成12年6月.
- 7) 金子道郎ほか. 材料と環境. 1995, Vol.44, No.7, p.391.
- 8) 神戸製鋼所. 次世代再処理機器用耐硝酸性材料技術の研究開発 成果報告書: 平成20年度文部科学省原子力システム研究開発事業. 2009. (CD-ROM).

表1 商業規模溶製のSUS310EHP鋼の化学成分

Table 1 Example of chemical compositions of SUS310EHP steel melted by commercial basis VIF-VAR

	Chemical composition (%)							Mechanical properties			
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	B (ppm)	Proof stress (MPa)	TS (MPa)	EI (%)
SUS310EHP	0.005	0.01	0.01	0.0003	0.0002	21.0	25.3	0.20			
R-SUS310ULC <sup>*)</sup>	≤0.01	≤1.50	≤2.00	≤0.045	≤0.030	19.0~22.0	24.0~26.0		≥480	≥175	≥40 <sup>*)</sup>

<sup>\*)</sup> Code for Nuclear Fuels Reprocessing Facilities, Materials Standard HPI C 108:201 <sup>\*\*)</sup> except Pipe products