

学 位 論 文 題 名

核燃料再処理装置用材料の耐食性に関する研究

学位論文内容の要旨

本研究は、使用済核燃料再処理プラント機器の寿命延長を目的として、特に装置材料の腐食現象を支配する環境側因子に注意を払い、材料の腐食挙動を明らかにしたものである。まず、濃硝酸溶液中での各種材料の溶解特性を把握し、ついで、いくつかの金属元素をカチオンとして添加し、それらの影響を調べた。次に実際の再処理プラントで取り扱う溶液を用いたホット試験を実施し、個々のイオンの影響を明らかにした。さらに、再処理プラント特有の γ 線の影響について放射線化学的見地から検討し、工業的観点から再処理溶液で注目すべき元素と材料の使用可能性について提言した。以下に各章のおもな成果を要約する。

第1章では、原子力エネルギーの平和利用におけるPu利用体系とその再処理技術の重要性を取り上げた。再処理技術のなかで、材料の腐食挙動を知ることがプラント稼働率の維持・向上を図るうえで重要であることを説明した。さらに再処理プラントの特徴を腐食の観点から評価すると共に、本研究の目的と基本方針を述べた。

第2章は、核燃料再処理プラントでの使用を念頭に、硝酸溶液中でのステンレス鋼の基本的な腐食挙動について整理・検討したものである。ステンレス鋼の腐食速度と腐食電位との相関に関して、500～800mV (vs. SCE) の領域では腐食電位が上昇しても腐食速度はほとんど変わらないが、それ以上では腐食電位の上昇と共に腐食速度が大きく増加した。また、腐食電位は硝酸濃度の増加、溶液温度の上昇と共に貴側に移行した。硝酸溶液中のFe(III)、Cr(III)、Ni(II)イオンはほとんど影響を与えないが、Cr(VI)、Ce(IV)およびTl(III)イオンはステンレス鋼の腐食を大きく加速した。これは材料表面でのカソード反応の促進により腐食電位が不働態域から過不働態域へ移行したためと結論した。ステンレス鋼表面において還元反応速度が硝酸よりも大きい酸化還元系は、ステンレス鋼の過不働態溶解を誘起することを明らかにした。

第3章は、Ti、Ti-5TaおよびZrの硝酸溶液中での基本的な腐食挙動について検討したものである。Ti、Ti-5TaおよびZrのアノード分極曲線は、ステンレス鋼のそれに比べ、より高

い電位域まで不働態を示す。これらの表面に形成される被膜の化学組成を同定し、いずれもステンレス鋼に比べ、被膜が厚いことを明らかにした。TiおよびTi-5Taは、それ自身の溶解により表面被膜の組成が変化し、結果的に腐食速度が次第に大きくなることを認めた。また、硝酸溶液中Fe(Ⅲ)、Cr(Ⅲ)、Cr(VI)イオンを共存させることにより、腐食が抑制されることを明らかにした。

第4章では、再処理溶液中に含まれる個々の金属イオンが材料の腐食にどの様に影響するかを検討した。再処理溶液に含まれるイオンのなかで核物質であるPuイオンと核分裂生成物であるRuイオンは硝酸溶液中に共存することによりステンレス鋼の腐食を加速する。しかしそれ以外のイオンの共存は硝酸溶液中の腐食速度を大きく変化させることなく工学的に許容できる範囲にある。硝酸溶液中Puイオン共存によるステンレス鋼の腐食促進効果に対し、共存イオンと硝酸イオンとの溶液内酸化還元反応を考慮して妥当な解釈を試みた。一方、Ruイオンによるステンレス鋼の腐食加速現象は、腐食電位の過不働態域への移行をともなう。腐食電位が貴側に移行するのは、Ruイオンが共存することによりステンレス鋼表面での還元反応が促進するためと考えられる。

第5章は、実際の再処理溶液中での各種金属材料の腐食挙動を知るため、再処理装置材料の候補となる5種類の装置材料につき、腐食挙動を検討した。310Nbおよび304ULCステンレス鋼の腐食反応は純硝酸溶液中に比べ、FBR使用済燃料溶解液中で加速されるが、Ti、Ti-5TaおよびZrではそれは認められないことが判明した。この腐食促進の原因について、以下のような解釈が可能になった。すなわち、腐食が加速されるのは、それらの材料の腐食電位が純硝酸溶液中に比べ貴側にシフトするためであって、Puイオンの存在による電極表面でのカソード反応の促進に起因するものと考えられる。この傾向は軽水炉使用済燃料溶解液に比べ、Puイオン濃度の高いFBR使用済燃料溶解液で、より顕著に現れる。また、溶解液中の溶質イオン濃度によって腐食電位が変化するのは、主に溶解液中のPuイオン濃度の差異に基づくものと結論した。

第6章では、 ^{60}Co の密封線源を用いた照射試験を行い、硝酸溶液中に浸漬した304ULCステンレス鋼の腐食に与える γ 線照射の影響を検討した。濃硝酸溶液中に浸漬したステンレス鋼に γ 線を照射すると、わずかに腐食速度が大きくなる傾向を示した。 γ 線を照射することにより硝酸が分解され、溶液がより還元雰囲気となり、腐食環境が緩和されることが予想される。しかし、わずかに腐食速度が大きくなるのは、 γ 線の照射が材料表面の不働態皮膜に影響し、不働態保持電流を増大させることを明らかにした。

第7章は、再処理プラントの工程を念頭に置き、各種金属材料の使用可能性について検討したものである。再処理プラントの一般的な装置材料として、オーステナイト系ステンレス鋼は良好な耐食性を示す。しかし高温で、Pu成分を含有する高濃度の硝酸溶液の取り扱い

いに際して、ステンレス鋼は過不働態溶解の可能性があるので、その使用は避けるべきであって、より良好な耐食性を示すTi、Ti-5Ta、Zrなど非鉄系バルブ金属材料を使用することが再処理プラント材料の高耐食性の確保に必須であることを提言した。

第8章は、本研究の経過と結果を総括したものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 石 川 達 雄

副 査 教 授 大 橋 弘 士

副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩

副 査 教 授 成 田 敏 夫

学 位 論 文 題 名

核燃料再処理装置用材料の耐食性に関する研究

核分裂反応を電力エネルギー源として利用する場合、Puが関与する核燃料サイクルの確立は必須の課題であって、使用済核燃料の再処理技術における装置材料の腐食事故の回避は、その信頼性確保に極めて重要である。再処理装置用材料の腐食に関する従来の研究は、材料側因子からのアプローチが大部分を占めていた。これに対し、本論文は材料の使用環境因子に着目して、ステンレス鋼ならびにバルブ金属材料の腐食挙動を実験的に検討したものである。特に実際の再処理プラント溶液によるホット試験を実施し、再処理溶液中の要注意元素と各種金属材料の耐食性について重要な提言をしている。

以下に学位論文として評価できる主な研究成果を要約する。

- (1) 各種濃度の硝酸水溶液における304ULCステンレス鋼の自然腐食挙動を電気化学的手法により検討し、不働態にある電位域と過不働態に移行する電位域とを明確にするとともに、溶存 Cr^{6+} 、 Ce^{4+} および Tl^{3+} イオンの腐食促進作用を見出した。同様の溶液条件下でTi、Ti-5Ta、Zr等バルブ金属材料の腐食特性を検討し、不働態被膜厚さおよび化学組成を確定するとともに、溶存 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} および Cr^{6+} イオンの腐食抑制作用を見出した。
- (2) 各種イオンを含む軽水炉および増殖炉での使用済燃料処理溶液において、5種類の装置候補材料の腐食挙動を実験的に検討した結果、特に核物質Pu成分ならびに核分裂生成物Ru成分の存在がステンレス鋼の腐食を促進することを明らかにした。なお、Puの腐食促進効果を硝酸イオンによる高原子価カチオンの溶液内再生反応によって、Ruのそれを鋼表面での還元反応特性によって、妥当に解釈できることを示した。さらに、各種バルブ金属材料の腐食は、Pu濃度の異なる増殖炉燃料再処理溶液中でも促進されないことを明らかにした。
- (3) ^{60}Co 密封線源を用い、濃硝酸溶液中でのステンレス鋼の腐食挙動に対する γ 線照射の影響を検討し、腐食は若干増加の傾向を示すけれども、大幅な促進作用を有しないことを見出している。

以上要するに、著者は核燃料再処理プラントの各種装置材料の腐食特性を明確にするとともに、それぞれの耐食性確保に必須な環境側因子を提言しており、腐食防食工学ならびに材料工学の進展に寄与するところ大である。

よって著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。