

高温・濃厚硝酸溶液中における オーステナイトステンレス鋼の腐食に関する研究

学位論文内容の要旨

電力エネルギーの安定供給の観点から、原子力発電は重要な位置づけにある。原子力発電の燃料となるウラン資源は、火力発電の化石燃料と同様に有限であるが、ウラン燃料の約 90% 以上が再利用可能である。このことから、エネルギー政策により、ウラン資源の有効利用が進められており、原子燃料サイクルの確立は、原子力発電システムにおける重要な課題である。原子燃料サイクルは、ウランの採鉱・濃縮・加工、軽水炉発電、使用済み原子燃料の再処理、燃料の転換・加工、高レベル廃棄物の処理・処分から構成されているが、この燃料サイクルのなかでもっとも重要な工程が使用済み原子燃料の再処理である。使用済み燃料は、高温・高濃度の硝酸溶液を用いて再処理されるので、この硝酸溶液には多種多様な核分裂生成物および腐食生成物からの金属イオン等が高濃度に含まれることになる。高濃度の金属イオンを含む高温硝酸溶液は、機器に多く用いられるステンレス鋼の腐食を促進し、機器の耐久性、信頼性を損なうことが予想される。しかし、これまで上述の環境下におけるステンレス鋼の腐食メカニズムを系統的に調べた研究は、ほとんど見当たらない。

本研究においては、使用済み原子燃料再処理機器の信頼性向上を目的とし、高温・濃厚硝酸溶液中におけるオーステナイトステンレス鋼の腐食に及ぼす共存化学種の影響および腐食機構について調べるとともに、腐食寿命予測評価システムの構築についても述べている。

本研究は七章からなっている。

第 1 章は緒論であり、使用済み原子燃料再処理の概要および再処理プロセス機器材料の腐食における課題を述べるとともに、本研究の目的および意義について述べている。

第 2 章においては、高温・濃厚硝酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食に及ぼす高酸化性化学種 Ru(VIII) 、 Cr(IV) 、 Ce(VI) イオンの影響について述べている。浸漬腐食実験により、上述の 3 種の金属イオンは、いずれもステンレス鋼の腐食を促進するが、 Ru(VIII) イオンが、もっとも顕著な促進作用を示すことを見出した。これらのイオンの腐食促進作用は、低原子価イオンへの還元作用による、ステンレス鋼表面における硝酸還元速度の増大のためとして説明できるが、 Ru(VIII) の場合には、これに加えて、ステンレス鋼表面に析出した RuO_2 の触媒的

硝酸還元反応の促進によることを明らかにした。さらに γ -線照射下において同様の浸漬腐食実験を行い、上述の金属イオンによる腐食促進効果が抑制されることを見出すとともに、これが、 γ -線照射による硝酸の溶液内における均一還元反応によることを推察している。

第 3 章においては、ステンレス鋼の腐食に及ぼす低酸化性化学種 Fe(III) イオンの影響について述べている。すなわち、 Fe(III) を含む高温・濃厚硝酸溶液中にステンレス鋼を長時間浸漬しておくと、時間とともにステンレス鋼の浸漬電位が上昇して不動態～過不動態の遷移域に移行し、腐食が促進されることを見出した。 NO_x 発生速度および Pt 電極電位測定により、 Fe(III) による腐食促進は、ステンレス鋼表面に吸着した Fe(III) の触媒作用によることを明らかにした。また、 Fe(III) の腐食促進作用は、高 γ -線照射下でも抑制されないことを見出し、 γ -線照射下においては、溶液中の Fe(III) 濃度を注意深くモニターする必要があることを述べている。

第 4 章においては、再処理硝酸廃液中のステンレス鋼の腐食寿命予測評価システムについて述べている。すなわち、第 2 および第 3 章の腐食試験結果をもとに、廃液処理系硝酸溶液中に共存する化学種の腐食影響寄与率を重回帰分析法により求め、 Fe 、 Ru 等の共存化学種濃度をパラメータとした腐食寿命予測式を得た。上述の腐食寿命予測式を用いて構築した廃液処理系機器を対象とした腐食寿命予測システムについて検討している。

第 5 章においては、ステンレス鋼の腐食に及ぼすすきま構造の影響について検討している。すなわち、二枚の円板をボルト・ナットで締め付けてすきまを形成し、すきま付きステンレス鋼を硝酸溶液中における長時間浸漬すると、すきま部の腐食が促進され粒界侵食を生じるに加え、すきま周辺部においても粒界侵食を生じることを見出した。上述の腐食機構は、すきま部に濃縮する Fe(III) イオンの触媒作用およびすきま間部とすきま周辺部と間に生じマクロ電池形成により説明できることを述べている。

第 6 章においては、ステンレス鋼の腐食におよぼす鋼中の Si 濃度の影響について検討している。すなわち、模擬ガルバニック対試料の浸漬腐食実験および表面分析により、硝酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食に特徴的な粒界侵食は、粒内と Si が濃縮した粒界との間に生成するガルバニック対の形成に起因することを明らかにしている。この傾向は、 Si 濃度が 1% のステンレス鋼においてもっとも顕著に現れるが、この意味についても述べている。

第 7 章は、総括である。

以上、本研究においては、使用済み原子燃料再処理硝酸環境におけるオーステナイトステンレス鋼の腐食に対する金属イオンの影響を調べ、それらの定量的評価にもとづく機器寿命予測評価システムを開発するとともに、腐食におよぼすすきま構造および鋼中 Si 濃度の影響についても詳述している。本研究の成果は、原子燃料再処理プラントの開発および信頼性向上に大きく役立つとともに、硝酸使用プラント機器の保全にも重要な知見を与えている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩
副 査 教 授 成 田 敏 夫
副 査 教 授 大 塚 俊 明
副 査 教 授 佐 藤 正 知

学 位 論 文 題 名

高温・濃厚硝酸溶液中における オーステナイトステンレス鋼の腐食に関する研究

電力エネルギーの安定供給の観点から、原子力発電は重要な位置づけにある。原子力発電の燃料となるウラン資源は、火力発電の化石燃料と同様に有限であるが、ウラン燃料の約 90% 以上が再利用可能であり、原子燃料サイクルの確立は、極めて重要な課題である。原子燃料サイクルは、ウラン燃料の製造、軽水炉発電、使用済み燃料の再処理、高レベル廃棄物の処理から構成されているが、もっとも重要な工程は、使用済み燃料の再処理である。使用済み燃料は、高温・高濃度の硝酸溶液を用いて再処理されるので、この硝酸溶液には多種多様な核分裂生成物および腐食生成物が高濃度に含まれることになる。高濃度の金属イオンを含む高温硝酸溶液は、機器に多く用いられるステンレス鋼の腐食を促進し、機器の耐久性、信頼性を損なうことが予想される。しかし、これまで上述の環境下におけるステンレス鋼の腐食メカニズムを系統的に調べた研究は、ほとんど見当たらない。

本論文は、使用済み原子燃料再処理機器の信頼性向上を目的とし、高温・濃厚硝酸溶液中におけるオーステナイトステンレス鋼の腐食に及ぼす共存化学種の影響および腐食機構について調べるとともに、腐食寿命予測評価システムの構築についてまとめたものであり、その内容は、以下のように要約できる。

本研究は七章からなっている。

第 1 章は緒論であり、使用済み原子燃料再処理の概要および再処理プロセス機器材料の腐食における課題を挙げるとともに、本研究の目的および意義について述べている。

第 2 章においては、高温・濃厚硝酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食に及ぼす高酸化性化学種 Ru(VIII), Cr(VI), Ce(IV)イオンの影響について調べており、上述の 3 種の金属イオ

ンは、いずれもステンレス鋼の腐食を促進するが、Ru(VIII)イオンが、もっとも顕著な促進作用を示すことを見出している。これらのイオンの腐食促進作用は、低原子価イオンへの還元作用による、ステンレス鋼の溶解速度の増大のためとして説明できるが、Ru(VIII)の場合には、これに加えて、ステンレス鋼表面に析出した RuO_2 の触媒的硝酸還元反応の促進によることを明らかにした。

第 3 章においては、ステンレス鋼の腐食に及ぼす低酸化性化学種 Fe(III)イオンの影響について調べており、Fe(III)を含む高温・濃厚硝酸溶液中にステンレス鋼を浸漬すると、ステンレス鋼の浸漬電位が時間とともに上昇し、不動態～過不動態の遷移域に移行して腐食が促進されることを見出すとともに、Fe(III)による腐食促進は、ステンレス鋼表面に吸着した Fe(III)の触媒作用によることを明らかにしている。また、Fe(III)の腐食促進作用は、高 γ -線照射下でも抑制されないことを見出し、 γ -線照射下においては、溶液中の Fe(III)濃度を低く保つことが重要であることを述べている。

第 4 章においては、再処理硝酸廃液中のステンレス鋼の腐食寿命予測評価システムの構築について述べており、廃液処理系硝酸溶液中に共存する化学種の腐食影響寄与率を重回帰分析法により求めるとともに、これらをパラメーターとした腐食寿命予測式を用いた廃液処理系機器用の腐食寿命予測システムについて検討している。

第 5 章においては、ステンレス鋼の腐食に及ぼすすきま構造の影響について検討しており、すきま付きステンレス鋼を硝酸溶液中に長時間浸漬すると、すきま部の腐食が促進され粒界侵食を生じるに加え、すきま周辺部においても粒界侵食を生じることを見出すとともに、これは、すきま部に濃縮する Fe(III)イオンの触媒作用およびすきま間部とすきま周辺部と間に生じるマクロ電池により説明できることを明らかにしている。

第 6 章においては、ステンレス鋼の腐食におよぼす鋼中の Si 濃度の影響について検討しており、硝酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食に特徴的な粒界侵食は、Si 濃度が 1%のステンレス鋼においてもっとも顕著に現れることを見出すとともに、これは、粒内と Si が濃縮した粒界との間に生成するガルバニック対の形成に起因することを明らかにしている。

第 7 章は、総括である。

これを要するに、著者は、使用済み原子燃料再処理硝酸環境におけるステンレス鋼の腐食に対する金属イオン、すきま構造および鋼中 Si 濃度の影響について有用な知見を得るとともに、機器寿命予測評価システムを開発したものであり、腐食科学および防食工学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

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。