

# 核燃料再処理用機器の予防保全に向けた ステンレス鋼の沸騰硝酸中での腐食の統計的検討

Statistical Approach on Corrosion of Stainless Steel in Boiling Nitric Acid  
for Prevention Maintenance of Nuclear Fuel Reprocessing Plant

日本原子力研究開発機構	上野 文義	Fumiyoshi UENO	Member
同上	山本 正弘	Masahiro YAMAMOTO	Nonmember
同上	加藤 千明	Chiaki KATO	Nonmember

Corrosion of ultra-low carbon type 304 stainless steel in boiling nitric acid solution was analyzed by statistical approach. A large scale mock-up of an evaporator was introduced to perform corrosion test of heat exchanger tubes, and change in loss of wall thickness and intergranular penetration depths of the tubes during test duration was measured and analyzed statistically applying normal distribution and Gumbel distribution. As the results, it was considered that tube wall was corroded uniformly and maximum value of loss of thickness was not exceeded by maximum depth of intergranular penetration. This conclusion means that tube wall thickness measurement can be applied to prevention maintenance against corrosion with intergranular penetration of stainless steel in boiling nitric acid solution.

**Keywords:** Nuclear Fuel Reprocessing, Corrosion, Boiling Nitric Acid, Stainless Steel, Statistics

## 1. 緒言

核燃料再処理施設では、使用済み核燃料から U、Pu の抽出や放射性廃棄物の分離のために、沸騰硝酸溶液を取り扱うことから、機器材料は厳しい腐食環境下で使用される。これに対応するため六ヶ所再処理施設では、極低炭素 304 ステンレス鋼 (R-SUS304ULC) 等の耐食性に優れた材料が用いられている [1]。R-SUS304ULC 鋼の沸騰硝酸溶液中における長期の耐食安全性については、著者らが平成 13~17 年度に経済産業省からの委託を受けて検討を進めてきた [2]。具体的には、R-SUS304ULC 鋼製のサーモサイフォン型酸回収蒸発缶について、実物大相当のモックアップ試験装置を用い、実機を模擬した条件で数万時間にわたる腐食試験を実施し、伝熱管の腐食進展傾向の評価を行った [3]。腐食形態の詳細観察も実施し、結晶粒界の侵食が先行して結晶粒の脱落 (脱粒) をともないつつ全面が均一に腐食していくこと、粒界侵食の深さは 1 結晶粒程度であり局部的に卓越して進行することがないことを明らかにした [4]。本報告では、機器の腐食損傷

の予防保全や寿命評価において重要となる、腐食進行に伴う局所的な肉厚減少や粒界侵食の進行による貫通孔発生の可能性を検討するため、伝熱管の肉厚減少量や粒界侵食深さの測定結果について統計的手法を用いた腐食進展傾向の解析や極値統計法を用いた最大値の解析を行った。

## 2. 試験方法

### 2.1 モックアップ試験

試験は、硝酸ループ設備に設置した R-SUS304ULC 鋼製の酸回収蒸発缶のモックアップ試験体を用いて実施した。試験に用いた鋼材の化学組成を Table 1 に、モックアップ試験体の概要を Fig.1 にそれぞれ示す。試験体の加熱部には長さ約 5m の伝熱管を 7 本組み込んでいるが、このうち 4 本 (図中の No.1,3,4,6) を解析対象にした。試験溶液は、9mol/L 硝酸に、5mg/L の Ru 及び 200mg/L の V の金属イオンのほか、Fe、Cr を加えたものである。管外面側を約 95°C の蒸気により加熱し、内面側は約 70°C の硝酸の減圧沸騰条件にした。蒸発缶は、気液分離部と 3 本の連通管で接続し、気液分離部にて液面と圧力制御 (約 16kPa) を行いながら、硝酸の供給流量を約 120~150kg/h で運転した。約 8000 時間運転毎に計 5 回の開放検査を実施し、伝熱管の超

連絡先: 上野文義 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4 (独) 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 防食材料技術開発グループ  
E-mail : ueno.fumiyoshi@jaea.go.jp

音波肉厚測定を行った。総試験時間は 36,414 時間となった。

Table 1 Chemical compositions of R-SUS304ULC(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.012	0.45	1.49	0.015	<0.001	18.45	10.10

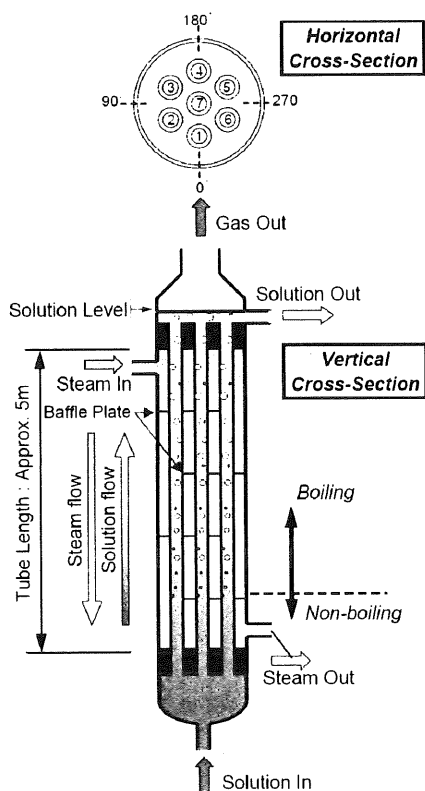


Fig. 1 Outline of mock-up test apparatus

## 2.2 超音波肉厚測定

超音波肉厚測定は、5 回の開放検査時に、超音波厚さ計と本測定専用に製作した測定治具を用い、水を満たした伝熱管内にセンサを挿入する水浸法にて行った。測定位置は、Fig.2 に示した管の鉛直方向と周方向の 2 種類で行った。管の周方向は、管の上端から 200mm 間隔の約 20 箇所周において、角度 0.1 度刻みで 3600 点の測定を行った。管の鉛直方向は、90 度毎の 4 ラインにおいて、縦方向に 0.1mm 刻みで約 46,000 点の測定を行った。測定結果は、試験前の測定値からの差分を計算し、肉厚減少量を求め解析を行った。

## 2.3 粒界侵食深さ測定

試験終了後に試験体を解体し、伝熱管 No.6 について、管の上端から 200、1400、3600mm の 3 つの位置の円周

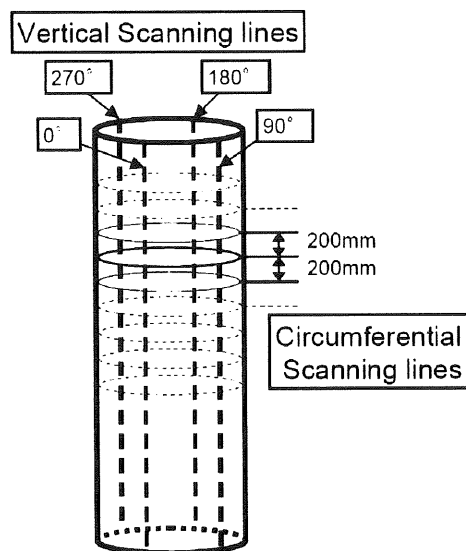


Fig. 2 Schema of scanning lines for ultrasonic tube wall thickness measurement

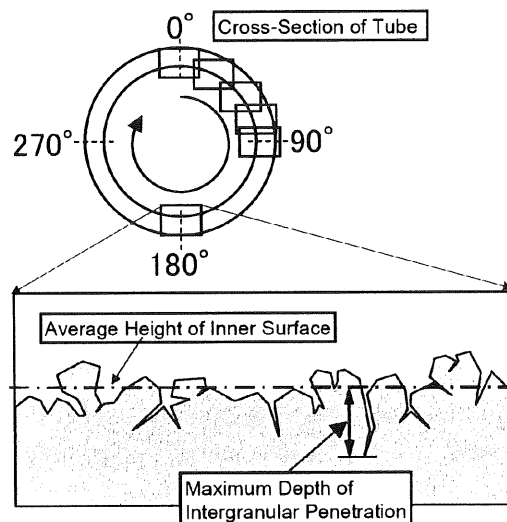


Fig. 3 Schema of measurement of maximum depth of intergranular penetration

方向断面を光学顕微鏡により観察倍率 200 倍で観察した。この際、侵食された粒界を観察するため、試料の断面を鏡面に研磨し、エッチングを行わずに観察した。各位置の断面観察写真（全周約 220 視野）から無作為に各々 20 視野を抽出し、Fig.3 に示すように、各視野の内表面の凹凸に対して平均的な内表面高さを定め、これに対する最大の粒界侵食深さを測定した。内表面高さに対応する減肉量は超音波肉厚測定から得た平均減肉量とし、上述の最大の粒界侵食深さとの和を、改めて「最大粒界侵食深さ」と定義した。

## 2.4 統計解析

周方向の肉厚測定結果のばらつきは、正規分布に従うことがわかったため、平均値と標準偏差で評価した。5回の開放検査時の測定結果について評価を行い、時間経過にともなう分布の変化を調べ、腐食進展傾向を解析した。

また、肉厚減少量と粒界侵食深さの最大値は、極値統計法の一つである Gumbel 分布を用いて推定した[5]。Gumbel 分布の累積分布関数  $F(x)$  は二重指数関数の式(1)によって表現される。

$$F(x) = \exp\left[-\exp\left\{-\frac{(x-\lambda)}{\alpha}\right\}\right] \quad (1)$$

ここで、 $x$  は確率変数であり、試験サンプルの各測定結果の中から最大値を用いた。 $\alpha$  は尺度パラメータ、 $\lambda$  は位置パラメータと呼ばれる。これらのパラメータの推定には、最尤法を用いた。Gumbel 分布への適合度は、GEV (一般化極値分布) を用いて検定した。このように計算した結果は、Gumbel 確率紙にプロットした。この場合、式(2)で定義される規準化変数  $y$  を式(1)に適用し、式(3)のように変形して、横軸に  $x$ 、縦軸に式(3)の  $y$  を取った。

$$y = \frac{(x-\lambda)}{\alpha} \quad (2)$$

$$y = -\ln[-\ln\{F(x)\}] \quad (3)$$

また、母集団の最大値を推定するために、再帰期間  $T$  を用いた。この  $T$  は式(4)で示される。

$$T = \frac{1}{1-F(x)} \quad (4)$$

再帰期間  $T$  は、あるしきい値を超える値を観測するための観測回数 (あるいはサンプル数) の期待値を意味する。母集団である全観測範囲  $S$  に対して、1つの観測範囲  $s$  を  $N$  箇所観測する場合、式(5)が成立する条件では、母集団に含まれる最大値は必ず観測されるので、 $T$  は式(6)のように  $N$  と等しくなる。

$$S = s \times N \quad (5)$$

$$T = N = \frac{S}{s} \quad (6)$$

仮に 1 観測範囲  $s$  の観測回数 (サンプリング数)  $n$  が  $n < N$  となる条件で行ったとすると、母集団  $S$  の最大値は式(6)の  $T$  を用いて推定できる。この場合、推定値の誤差評価を行う必要がある。

具体的には、肉厚減少量の最大値の推定では、周方向の肉厚測定位置を中心とする上下それぞれ 100mm の範囲の鉛直方向測定データより、肉厚減少量の最大値を求め、最尤法により各パラメータを計算した。周方向の 1 測定点の範囲は 0.1 度刻みであり、全周 360 度を測定していることから、再帰期間  $T=360/0.1=3600$  とおいて最大値を推定することができる。これにより、推定最大肉厚減少量を計算した。

また、粒界侵食深さの最大値の推定では、2.3 項にて述べた方法で測定した粒界侵食深さを用いてより計算した。高さ方向の 3 つの観察位置では、全周を上端側から順に、それぞれ 219, 224, 224 視野にて観察を行った。よって、再帰期間  $T$  を各々の観察視野数を同じとおくことにより最大値を推定できる。これにより、推定最大粒界侵食深さを求めた。

以上の計算には、極値統計解析ツール EVAN-II[6]を用いた。

## 3. 試験結果

### 3.1 肉厚減少量の統計解析

伝熱管 No.6 の周方向の平均肉厚減少量の測定結果の時間変化を Fig.4 に示す。図では、管の上端から 200, 3600, 1400, 4400mm の順に肉厚減少量が小さくなっていることがわかる。また、平均肉厚減少量が、初期には漸増し、その後時間に対して直線的に増加した。この傾向は、初期には粒界侵食が部分的に進展し脱粒が始まることから肉厚減少量が時間とともに増加し始め、やがて粒界侵食と脱粒が交互に生じるようになると、粒界侵食の速度が飽和して一定の速度で肉厚減少が進むためと考えられる[4]。また、管上端から 3600mm 付近は、硝酸溶液の沸騰が開始していると考えられる部位で、溶液温度や管表面温度が最も高くなっている部位である[7]。一方、200mm 付近は、管表面温度は後者

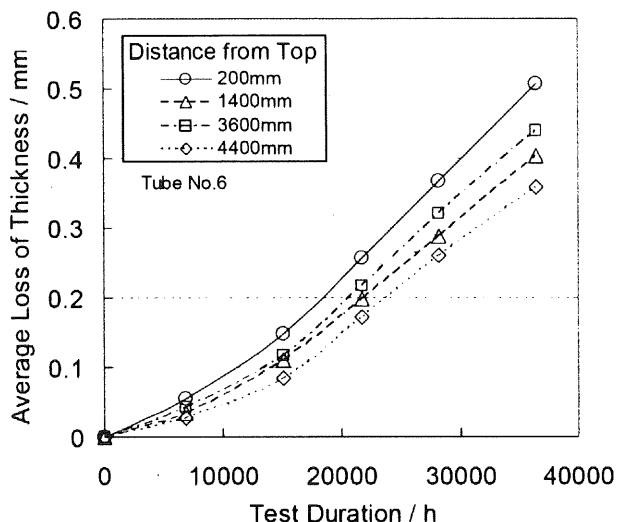


Fig. 4 Change in average loss of thickness on test duration

ほど高くはないが、熱流束が大きくなっている部位[2]であり、これらの複合した影響により肉厚減少量が大きくなったものと考えられる。これらの他の位置では、主として溶液の温度や管表面温度が低いため、肉厚減少量が小さいと考えられる[2,7]。

次に、肉厚減少量の分布の時間変化の解析を行った。Fig.5 は、伝熱管 No.6 の上端から 3600mm の位置での肉厚減少量の分布を試験時間ごとに示したものである。時間の経過に伴い、肉厚減少量が増加しているが、その分布が広がっていることが認められる。この分布が正規分布に従うと仮定し、4本の管の、それぞれ上端から 200, 1400, 3000, 3600, 4400mm の5箇所について、周方向に測定した全データを用いて平均値と標準偏差を求めた。その結果を Fig.6 に示す。数多くの測定結果が、正の相関関係を示した。また、標準偏差は平均値の 1/10 以下であり、ばらつきが小さいことがわかった。

### 3.2 肉厚減少量及び粒界侵食深さの極値解析

鉛直方向の肉厚測定結果を用いて、Gumbel 分布解析により肉厚減少量の極値統計解析を行った。伝熱管 No.6 の試験終了後の肉厚測定結果を用い、管上端から 200, 1400, 3600mm の3箇所について解析を行った。Gumbel 分布への適合度を GEV を用いて検定し結果、棄却域 10%以下で適合した。Gumbel プロットの結果を Fig.7 に示す。図中破線で示した推定線は、測定位置によって若干傾きが異なる結果となった。

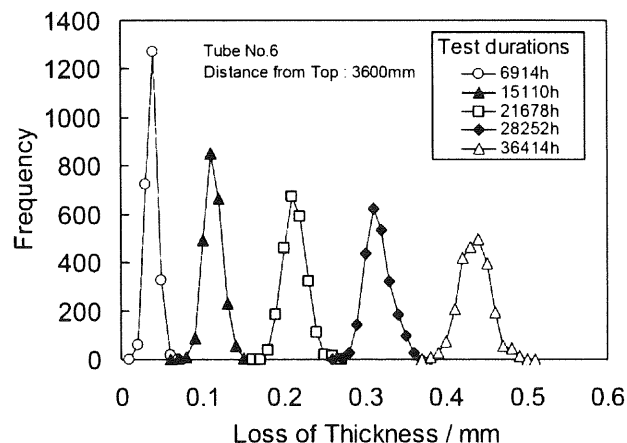


Fig. 5 Change of histograms of loss of thickness in test periods

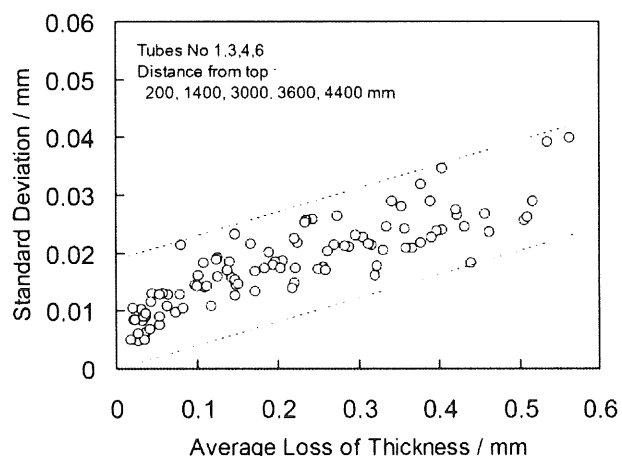


Fig. 6 Analysis result of fitting of average loss of thickness to normal distribution

一方、上記と同様の3位置について、粒界侵食深さの極値統計解析を行った結果を Fig.8 に示す。GEV を用いて Gumbel 分布への適合度を検定し結果、棄却域 10%以下で適合した。図中破線で示した推定線は、Fig.7 と同様に測定位置によって若干傾きが異なった。

以上の結果に基づき、最大肉厚減少量については再起期間  $T=3600$  により推定最大肉厚減少量を推定し、最大粒界侵食深さについては再起期間  $T=219, 224, 224$  により推定最大粒界侵食深さを推定した。両者を比較した結果を Fig.9 に示す。図には平均肉厚減少量も併せてプロットした。

推定最大粒界侵食深さは、約 0.5~0.6mm となり、いずれの位置においても推定最大肉厚減少量よりも小さくなった。また、推定最大肉厚減少量は、平均肉厚減少量よりも約 30%程度大きい値を示した。なお、推

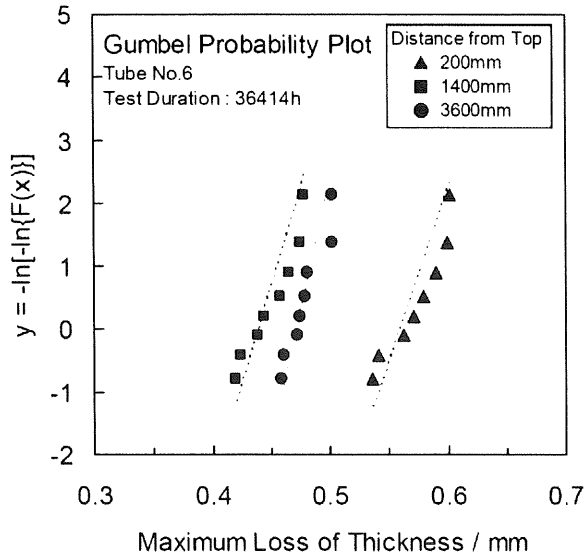


Fig.7 Gumbel probability analysis of maximum loss of thickness

推定最大肉厚減少量の誤差範囲は約±0.03mm 以下、推定最大粒界侵食深さの誤差範囲は約±0.016mm 以下であり、量推定最大値の大小関係に影響を与えないと考えられる。

#### 4. 考察

3.1 項において、肉厚減少量の分布が正規分布に従うこと、平均肉厚減少量と標準偏差が正の相関を示すことを示した。この結果から、本研究におけるステンレス鋼の沸騰硝酸溶液環境中での腐食が、全面が均一に進展し、局部的に腐食が卓越することがないことを示している。著者らは、これまでの試験によって得られた腐食進展に関する観察結果から、定性的には上述の傾向を示した。今回、統計的な検討を行うことによって、定量的にも示された。山本らは、平均値と標準偏差の間に正の相関関係があることは、全面腐食が統計的なばらつきを持って進行するためと考えた[8]。このことから、ステンレス鋼の粒界侵食と脱粒が生じる条件ではありながら、また温度や熱流束等の影響を受けて部位による腐食進展の差異は生じるものの、全面腐食に類似して、均一に腐食が進展することが明らかとなった。

また、極値統計解析により、推定最大粒界侵食深さは推定最大肉厚減少量よりも小さいことが示された。この結果は、肉厚減少の方が粒界侵食よりも進行する

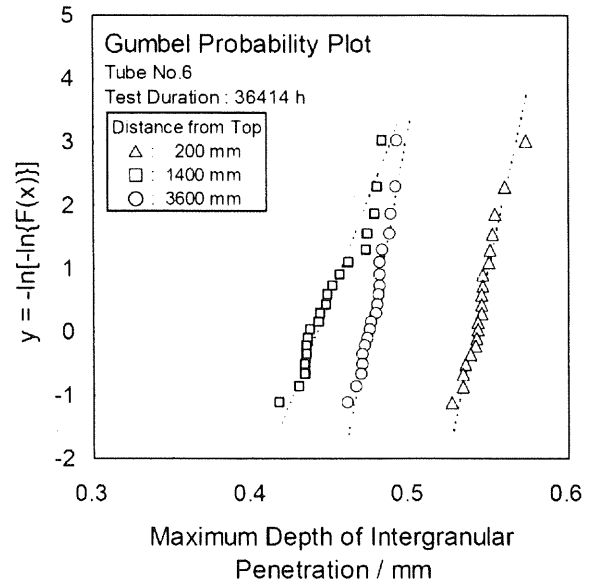


Fig.8 Gumbel probability analysis of maximum depth of intergranular penetration

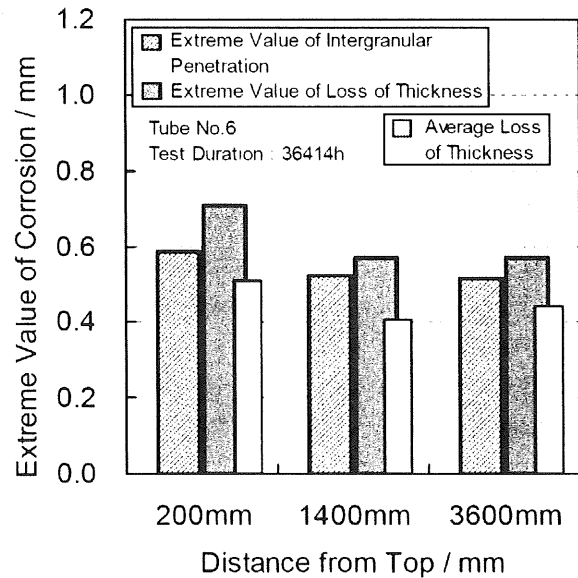


Fig.9 Comparison between Extreme values of intergranular penetration and loss of thickness

ことを示している。さらに、この結果は、超音波測定によって機器の肉厚を測定し、推定最大肉厚減少量を求めることによって、粒界侵食を包含した寿命評価が可能であることを示していると考えられる。

以上の考察から、沸騰硝酸溶液環境中で使用されるステンレス鋼製機器の腐食減肉に対する安全性を維持するためには、超音波肉厚測定を行って推定最大肉厚

減少量を求めることが有効であると考えられる。

## 5. 結言

R-SUS304ULC 鋼の沸騰硝酸溶液中の腐食現象について統計解析を用いた検討を行った。サーモサイフォン型の酸回収蒸発缶のモックアップ試験体を用い、伝熱管の長時間の腐食試験を行い、肉厚減少量や粒界侵食深さを測定して、正規分布や Gumbel 分布による解析を行った。その結果、伝熱管は肉厚減少が均一に進行することがわかった。また、推定最大肉厚減少量は推定最大粒界侵食深さよりも大きいことがわかった。これらの結果から、超音波肉厚測定を行い、統計解析を行うことにより、粒界侵食を包含した肉厚管理が可能であることを示した。

## 謝辞

本研究は、経済産業省(平成 13～17 年度「耐食材料機器保守管理技術等調査」)の受託研究の成果の一部を使用した結果である。

## 参考文献

- [1] 和田博史、“再処理プラントにおける信頼性向上技術”、*Zairyo-to-Kankyo*、Vol.48、No.12、1999、pp.771-775
- [2] 経済産業省委託報告書“耐食材料機器保守管理技術等調査に関する成果最終報告書”、(独)日本原子力研究開発機構、2006
- [3] 上野文義他、“再処理用材料の腐食による劣化とその機構(第1報)ステンレス鋼製機器における腐食進展傾向”、日本原子力学会 2007 年春の年会予稿集、名古屋大学、2007、p.352 (No.H19)
- [4] 市川史郎他、“再処理用材料の腐食による劣化とその機構(第2報)ステンレス鋼製機器の腐食形態に関する解析”、日本原子力学会 2007 年春の年会予稿集、名古屋大学、2007、p.353 (No.H20)
- [5] 腐食防食協会編、“装置材料の寿命予測入門”、1984、丸善
- [6] 山本正弘、“エクセル版極値統計解析ツール”、*Zairyo-to-Kankyo*、Vol.45、No.10、1996、pp.625-628
- [7] F. Ueno, et al., “Intergranular Corrosion Mechanism of Ultra-Low Carbon Type 304 Stainless Steel in a Nuclear Reprocessing Plant”, *Proc. GLOBAL2007*, Boise, Idaho, USA, Sep.9-13, 2007, pp.1389-1393
- [8] 山本正弘他、“海洋で暴露した鋼材の腐食形態の解析”、*Zairyo-to-Kankyo*、Vol.41、No.12、1992、pp.803-808