

学術論文

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

Fumiyo UENO

Member

山本 正弘

Masahiro YAMAMOTO

加藤 千明

Chiaki KATO

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 (SUS304ULC) 等の耐食性に優れた材料が用いられている^[1]。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、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 結晶粒程度以上に局部的に

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 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) を解析対象とした。伝熱管の平均粒径は、JIS G0551 に基づき予め測定した結果、約 52μm であった。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。管外側を約

◆連絡先：上野 文義

(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
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
E-mail: ueno.fumiyo@jaea.go.jp

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、伝熱管の超音波肉厚測定を行った。総試験時間は 36414 時間とした。

Table 1 Chemical compositions of 304ULC (mass%)

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

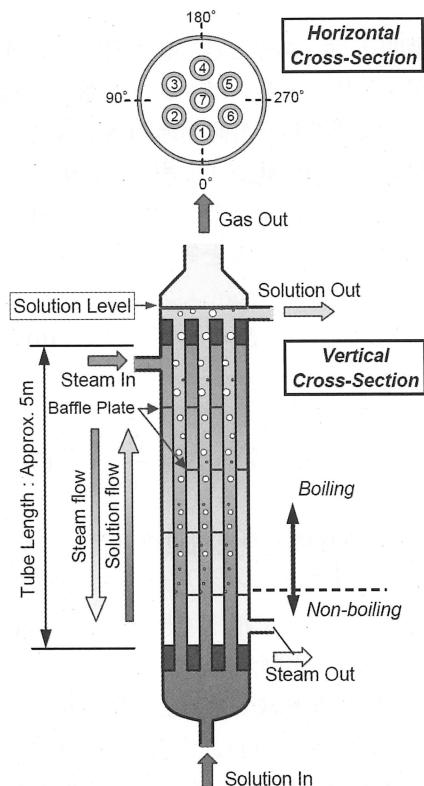


Fig.1 Outline of mock-up test apparatus

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 箇所の周において、角度 0.15 度刻みで 2400 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 刻みで測定を行った。肉

厚測定結果から、試験前後の測定値の差分を計算して、肉厚減少量を 0.01mm 刻みで求めた。

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 つの位置の円周方向断面を光学顕微鏡により観察倍率 200 倍で観察した。

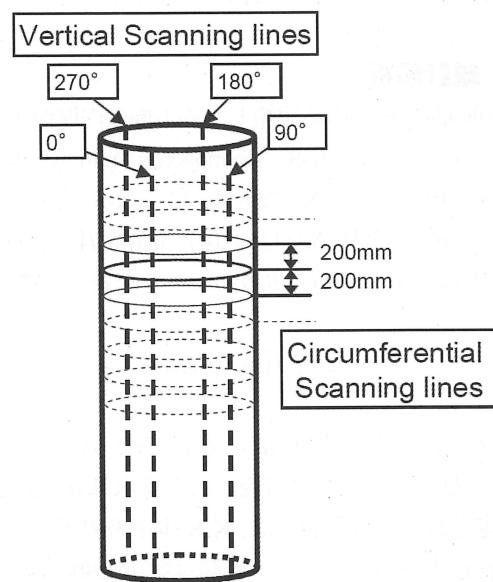


Fig.2 Schema of scanning lines for ultrasonic tube wall thickness measurement

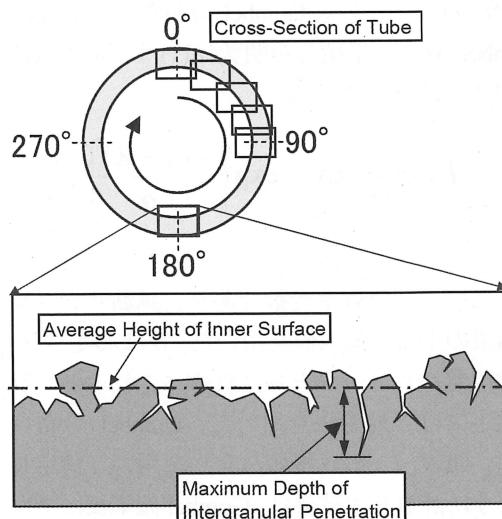


Fig.3 Schema of measurement of maximum depth of intergranular penetration

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、エッティ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

5回の開放検査時に実施した周方向の肉厚測定結果のばらつきについて、K-S（Kolmogorov-Smirnov）検定^[5]に基づき正規分布への適合度を調べた。K-S検定では、観測値の累積分布関数 $S_n(x)$ と理論分布関数 $T(x)$ との差の最大値 D_n （式(1)）をもって両者の隔たりを表す指標とする。

$$D_n = \max |T(x) - S_n(x)| \quad (1)$$

与えられた有意水準 α に対して求められる限界値 D_n^{α} が、 $D_n^{\alpha} > D_n$ となる場合には有意水準 α で適合すると検定される。本研究では、K-S検定の限界値表^[5]を用い、有意水準 $\alpha=5\%$ とし、観測点数 $n=2400$ から、 $D_n^{\alpha}=1.36 \times n^{1/2} \approx 0.028$ と求めて正規分布への適合度を検定した。この検定結果に基づき、時間経過とともにどう分布の変化を調べ、腐食進展傾向を評価した。

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^[6]。Gumbel 分布の累積分布関数 $F(x)$ は二重指数関数の式(2)によって表現される。

$$F(x) = \exp \left[-\exp \left\{ -\frac{(x-\lambda)}{\alpha} \right\} \right] \quad (2)$$

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。 α は尺度パラメータ、 λ 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(3)で定義される標準化変数 y を式(2)に適用し、式(4)のように変形して、横軸に x 、縦軸に式(4)の y を取った。

$$y = \frac{(x-\lambda)}{\alpha} \quad (3)$$

$$y = -\ln[-\ln\{F(x)\}] \quad (4)$$

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(5)で示される。

$$T = \frac{1}{1-F(x)} \quad (5)$$

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(6)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(7)のように N と等しくなる。

$$S = s \times N \quad (6)$$

$$T = N = \frac{S}{s} \quad (7)$$

いま、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(7)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0.15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 $T=360/0.15=2400$ 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と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^[7]を用いた。

3. 試験結果

3.1 肉厚減少量の統計解析

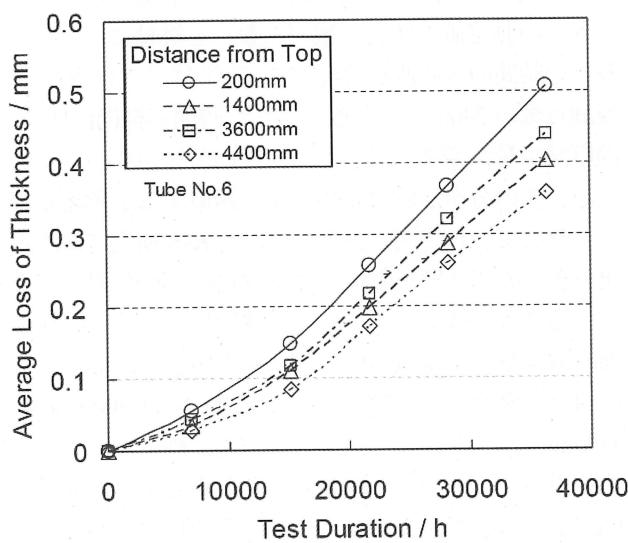


Fig.4 Change in average loss of thickness on test duration

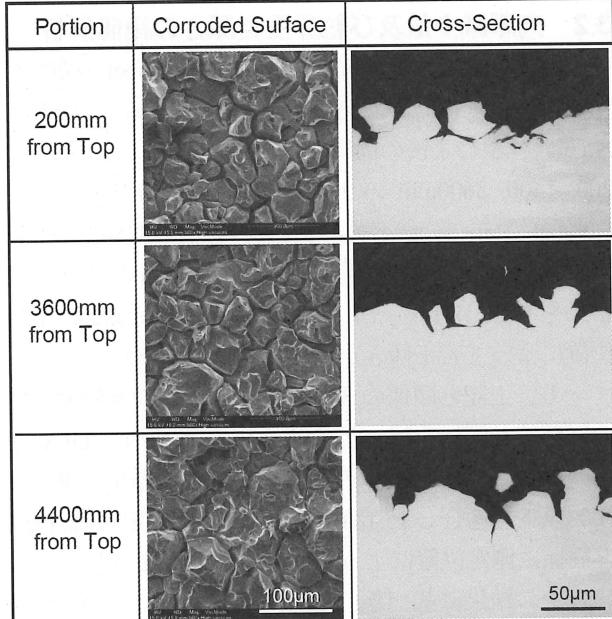


Fig.5 Microscopic observation results of corroded surfaces and cross-sections (Tube No.6, Test Duration 36414h)

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。平均肉厚減少量は、管の上端から 200mm が最も大きく、次いで 3600, 1400,

4400mm の順に小さくなった。またその時間変化は、いずれの位置でも初期には漸増し、その後時間に対して直線的に増加する傾向を示した。試験終了後の No.6 伝熱管の内表面及び断面の観察結果を Fig.5 に示す。図には上端から 200, 3600, 4400mm の位置の観察結果を示した。いずれの位置においても硝酸溶液による粒界

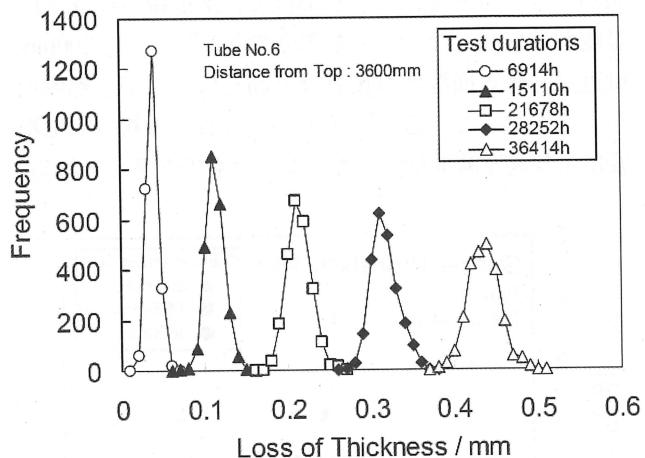


Fig.6 Change of histograms of loss of thickness in test periods

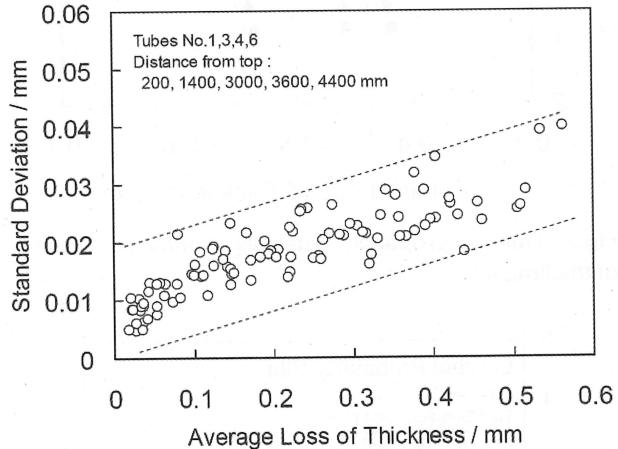


Fig.7 Analysis result of fitting of average loss of thickness to normal distribution

侵食が見られたが、粒界侵食はいずれも約 50μm の深さであり、伝熱管の平均粒径約 52μm と比較して 1 結晶粒径程度の侵食深さであった。また、粒界侵食が局所的に卓越して進行した部位は見られなかった。このように、これらの 3 位置は、Fig.4 に示したように肉厚減少量が互いに異なるにも係わらず、粒界侵食の状況は全く同じであったことから、粒界侵食と脱粒とを交互に繰り返しながら肉厚が減少していくと考えられる。

この結果から、この腐食機構は、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るが、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ものと考えられる^[4,8]。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^[8]。一方、200mm付近は、管表面温度は後者ほど高くはないが、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つたものと考えられる。

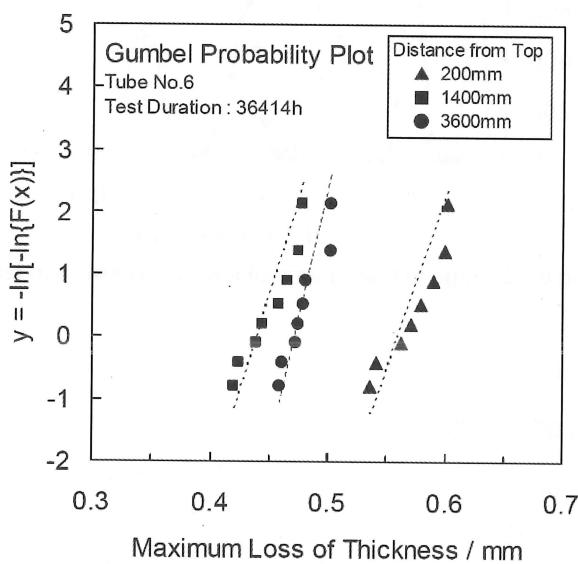


Fig.8 Gumbel probability analysis of maximum loss of thickness

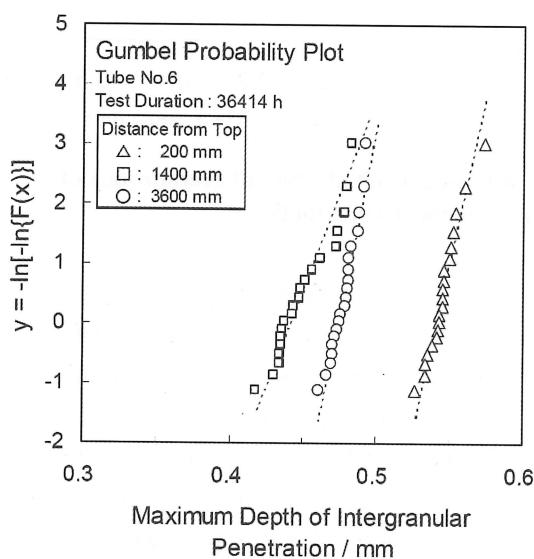


Fig.9 Gumbel probability analysis of maximum depth of intergranular penetration

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^[2,8]。

次に、肉厚減少量の分布の時間変化の評価を行った。Fig.6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。図の横軸の肉厚減少量(0.01mm刻みで測定)に対しその各々の測定値の頻度(観測点数)を縦軸に示した。各々の時間の総観測点数は、2.2で述べたとおり周方向観測点数の2400点である。図では、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が、その分布形状は正規分布に類似すると考えられる。そこで、各時刻の分布についてK-S検定により正規分布への適合度を調べた結果、有意水準5%以下で適合することを確認した。他の伝熱管についても同様に肉厚減少量の測定値のばらつきが正規分布に従うと考え、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.7に示す。数多くの測定結果が正の相関関係を示すとともに、標準偏差は平均値の1/10以下と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分布への適合度は、GEVを用いて検定した結果、棄却域10%以下で適合した。Gumbelプロットの結果をFig.8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。

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.9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.8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帰期間T=2400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帰期間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.10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かった。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。

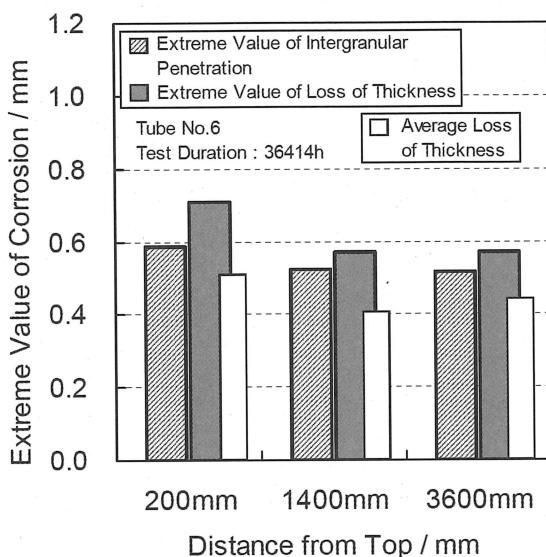


Fig.10 Comparison between Extreme values of intergranular penetration and loss of thickness

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^[9]。このことからも、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、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ことによって、粒界侵食を含め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

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、粒界侵食を含め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”, Zairyō-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] A. H-S. Ang, et al., 伊藤學他訳, “土木・建築のための確率・統計の基礎” , (1977) 丸善, pp.274-275
- [6] 腐食防食協会編, “装置材料の寿命予測入門” , (1984) 丸善
- [7] 山本正弘, “エクセル版極値統計解析ツール” , Zairyō-to-Kankyo, Vol.45, No.10 (1996) pp.625-628
- [8] 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
- [9] 山本正弘他, “海洋で暴露した鋼材の腐食形態の解析” , Zairyō-to-Kankyo, Vol.41, No.12 (1992) pp.803-808
(平成 20 年 6 月 2 日)