

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03516

研究課題名(和文) 量子論に基づいたマルチスケール計算化学による原子炉冷却系腐食再汚染抑止の基盤研究

研究課題名(英文) Fundamental Study for Suppression of Corrosion and Recontamination in Reactor Cooling System by Multiscale Computational Chemistry Based on Quantum Theory

研究代表者

畠山 望 (Hatakeyama, Nozomu)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

研究者番号：50312666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：原子炉の水冷却配管系において、腐食環境を緩和して放射性元素による再汚染を防ぐための、白金ナノ粒子による被覆処理技術の理論的な研究を行った。有限温度のダイナミクス計算を可能とする独自の超高速化量子分子動力学法に基づき、原子炉環境におけるアノード分極曲線を計算するマクロ電気化学シミュレータ、酸化被膜のメソモデリングと併せて、マルチスケール計算化学による原子炉冷却系の腐食再汚染抑止のための基盤となる理論モデルを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

腐食をメソスケールの孔食構造まで考慮しつつ、実測と比較しうるアノード分極曲線を電気化学的にシミュレーションする研究は、現在のところ他に例を見ない。また、量子分子動力学法により、有限温度下でのダイナミクスを扱った例も極めて少ない。そのような各スケールに適した計算手法のシミュレータを繋ぐマルチスケール計算化学によって、原子炉冷却系における腐食再汚染抑止に資する独自のシミュレーション基盤を確立することができた。

研究成果の概要(英文)：A theoretical study was conducted on the coating technology of platinum nano particles on the surface of a cooling water piping in a nuclear reactor to mitigate corrosion and lower recontamination by radioactive elements. Based on the ultra-accelerated quantum molecular dynamics method that enables finite temperature dynamics calculation, a macroscale electrochemical simulator for calculating anodic polarization curves under the reactor operating condition and a mesoscale modeling of oxide film were developed, therefore a theoretical model was established as a basis for suppressing the corrosion recontamination of the reactor cooling water system by multiscale computational chemistry.

研究分野：計算化学

キーワード：防災 原子力エネルギー シミュレーション工学 触媒・化学プロセス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) 国内・国外の研究動向及び本研究の位置づけ

本研究の予備的成果については、国内では原子力学会、国際学会では NPQ (Nuclear Power Plant) など で発表してきた。何れの会議でも、ほかに競合するような原子炉冷却系腐食再汚染の量子論に基づくマルチスケール計算化学シミュレーション研究は皆無であった。英国ブライトンにて開催された NPC2016 では、冷却配管材内部の原子拡散をモデル化した、マクロシミュレーションによる発表が盛んであった(例えば、Cr 含有合金の酸化被膜成長をモデル化した論文に、引用文献がある)。しかしながら、腐食を考慮したモデルは見当たらず、応力腐食割れ (SCC) を防止する水素添加や、放射性核種の配管酸化被膜への取り込み (再汚染) を防止する亜鉛注入などの技術が用いられている現在では、この水化学を無視してのモデル化は考えられない。本研究では、さらなる腐食再汚染防止技術として開発された、白金ナノ粒子による配管被覆処理技術に対して、量子論に基づいた理論モデリングおよび解析を行い、メカニズムの解明や他の金属触媒の適用可能性を探る。このような研究例は、世界的にみても (本研究者らの知る限りでは) 皆無である。

#### (2) これまでの研究成果を踏まえ着想に至った経緯

これまでに、独自の Tight-Binding 量子化学シミュレータを發展させ、従来の第一原理的手法と比較して飛躍的な高速化を実現した、超高速化量子分子動力学法 (Ultra-Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics, UA-QCMD) シミュレータの開発と応用に成功してきた。高速だけでなく、密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) による第一原理的量子化学計算あるいは実測熱力学計測結果と同等の計算精度が可能であるため、適用範囲が広がっている。そのような中で、沸騰水型原子炉 (Boiling Water Reactor, BWR) の水冷却系において、水中の放射性元素の酸化膜への取り込みによる再汚染を抑止するために開発された、白金ナノ粒子による皮膜処理技術に対して、UA-QCMD を適用した (引用文献)。その結果、実測と同様に酸化被膜自体が溶出して減少することを見出し、白金触媒による酸化被膜の還元ダイナミクスを示すことに成功した。また、原子炉冷却系配管材であるステンレスを構成する各種純金属について、アノード分極曲線の実験計測がなされており (引用文献)、これを再現するアノード分極曲線シミュレータを開発することで UA-QCMD を融合したマルチスケール計算化学が実現して、腐食再汚染を抑止する技術開発に資する理論的シミュレータを構築することが可能となる。

### 2. 研究の目的

原子炉の水冷却配管系において、腐食環境を緩和して放射性元素による再汚染を防ぐために、水素注入、亜鉛注入、貴金属注入等の技術が開発され、使われている。最新の技術として、白金ナノ粒子による被覆処理技術が開発されて大きな効果を上げているが、そのメカニズムを解明する理論的な研究は始まったばかりである。そのような中で、本研究では、量子論に立脚して有限温度のダイナミクス計算を可能とする、独自の超高速化量子分子動力学法に基づいて、ステンレス鋼や炭素鋼の原子炉環境におけるアノード分極曲線を計算するマクロ電気化学シミュレータ、酸化被膜の孔食をモデル化するメソシミュレータと併せて、マルチスケール計算化学による原子炉冷却系の腐食再汚染抑止のための基盤となる理論モデリングを行い、新技術の開発に貢献する。

### 3. 研究の方法

#### (1) アノード分極曲線シミュレータの開発と応用

ステンレス鋼および炭素鋼の実験計測に基づき、マクロ電気化学シミュレータの開発を行う。

#### (2) メソスケール孔食腐食シミュレータの開発と応用

ステンレス鋼および炭素鋼それぞれについて、酸化被膜成長と金属イオン溶出のキネティックモンテカルロ (Kinetic Monte Carlo, KMC) 法シミュレーションを開発する。微細孔の解析結果を、(1) に反映させる。

#### (3) 貴金属を含む大規模電気化学反応ダイナミクス解析

実際の原子炉の条件における腐食および再汚染抑止のための、貴金属触媒存在下の UA-QCMD シミュレーションを行う。結果を (1) (2) に反映させる。

### 4. 研究成果

#### (1) アノード分極曲線シミュレータの開発と応用

純金属に対して事前検討を進めてきたアノード分極曲線シミュレータについて、まずはステンレス鋼への対応を進め、続いて炭素鋼への対応を行った。引用文献を参考に、電極反応はアノード反応を主体として整理した。アノード電流密度の表式は、還元体の拡散を律速として、バトラーボルマー式に基づいて導出される。これに代入する各金属のイオン濃度は、アノード電極における各反応式に対してそれぞれ反応速度を設定し、時間発展偏微分方程式系として解くことにより得られる。この際、見かけの固液界面に垂直な一次元の分布を考え、酸化被膜領域については孔食による細孔構造の効果を取り入れることによって、実測をよく再現する時間発展ア

ノード分極曲線を計算することが可能となった。したがって、(2)のメソスケール孔食腐食シミュレータとの連携が不可欠である。

ステンレス鋼へと拡張するには、不定比の複合酸化物の反応式を立てて解く必要がある。純金属のアノード分極曲線を再現するパラメータを基本にして、実際に原子炉冷却系配管材として使われているステンレス鋼の実測結果(引用文献)と比較しながら反応速度式を調整し、シミュレーションの精度を高めた。加えて、新たな再汚染抑止技術であるニッケル被膜を表面に形成した炭素鋼に対しても、これを適用することに成功した。

#### (2) メソスケール孔食腐食シミュレータの開発と応用

界面における酸化被膜領域の細孔構造に関する物性パラメータが上記(1)のシミュレータには不可欠となるが、これを分子レベルで解析するには空間・時間スケールが大きすぎて計算困難であるため、より適したKMC法を採用し、メソスケールの孔食腐食シミュレータを開発した。KMC法は、統計力学と確率過程論を基礎として、多くの事象を含む多体系の時間発展を解析する手段である。それぞれの事象に対して、それが生じる頻度すなわち遷移確率を設定し、乱数を用いてその頻度に従う時間発展をシミュレーションする。これをステンレス鋼およびニッケル被膜形成炭素鋼の表面被膜構造に適用し、結果を(1)に反映させた。

#### (3) 貴金属を含む大規模電気化学反応ダイナミクス解析

貴金属ナノ粒子を被覆する影響を取り入れるためには、これによる腐食再汚染抑制メカニズムを分子レベルから理論的に解明するためのシミュレーションが必要になる。BWRにおける280℃程度の有限温度下での量子分子動力学計算を行うには、UA-QCMDシミュレータが非常に有効である。引用文献において、白金ナノ粒子が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 被膜に対して強い還元性を示すことがUA-QCMDにより明らかにされていた。実験では、BWR条件で白金を被覆すると、内層、外層共に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ となることがわかっており、その場合のNiによるCo取り込みの阻害についてもUA-QCMDによる解析を進め、メカニズムを明らかにした(引用文献)。さらなる腐食再汚染抑止技術としてニッケル被膜形成炭素鋼における貴金属ナノ粒子の被覆効果についてUA-QCMD計算を行い、これによる腐食再汚染抑制メカニズムを分子レベルから理論的に解析した。

#### (4) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

上述の通り、腐食をメソレベルの孔食構造まで考慮しつつ、実測と比較しうるアノード分極曲線を電気化学的にシミュレーションする研究は、現在のところ他に例がない。また、量子分子動力学法により、有限温度下でのダイナミクスを扱った例も極めて少ない。これまで開発してきたUA-QCMDシミュレータは、大規模系の電子状態計算が可能でかつダイナミクス計算を容易に行うことのできる方法であり、世界的に見ても他に類を見ない。そのように各スケールで最適な計算手法によるシミュレータを開発して繋ぎ合わせるマルチスケール計算化学手法を完成させることで、原子炉冷却系における腐食再汚染抑止に資する独自のシミュレーション基盤を確立することができた。

#### <引用文献>

M. Momeni, J. C. Wren, "A Mechanistic Model for Oxide Growth and Dissolution during Corrosion Cr-Containing Alloys," *Faraday Discussions*, 180, 113-135, (2015).

T. Ito, T. Ohashi, H. Hosokawa, T. Kawasaki, M. Aizawa, Y. Ishizawa, K. Inaba, N. Hatakeyama, A. Miyamoto, "Development of a Method to Lower Recontamination After Chemical Decontamination by Depositing Pt Nano Particles: (I) Consideration of the Suppression Mechanism Using a Quantum Dynamics Calculation," *Journal of Nuclear Science and Technology*, 53, 831-841, (2016).

M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, R. Shimizu, N. Ota, N. Hara, "Determining Factors for Anodic Polarization Curves of Typical Structural Materials of Boiling Water Reactors in High Temperature - High Purity Water," *Journal of Nuclear Science and Technology*, 49, 253-262, (2012).

T. Ito, H. Hosokawa, T. Kawasaki, Y. Ishizawa, K. Inaba, N. Hatakeyama, A. Miyamoto, "Development of a Method to Lower Recontamination After Chemical Decontamination by Depositing Pt Nano Particles: (II) Consideration of the Pt Effect on Oxide Composition," *Journal of Nuclear Science and Technology*, 54, 312-321, (2017).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 6件 / うちオープンアクセス 0件）

|  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 著者名<br>大串巧太郎, 三浦隆治, 鈴木 愛, 畠山 望, 宮本 明    | 4. 巻<br>71          |
| 2. 論文標題<br>なじみ・焼付きを解析可能なメソトライボロジーシミュレータの開発 | 5. 発行年<br>2017年     |
| 3. 雑誌名<br>自動車技術                            | 6. 最初と最後の頁<br>83-88 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし             | 査読の有無<br>無          |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難     | 国際共著<br>-           |

|  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 著者名<br>畠山 望, 岡島淳之介, 岡部孝裕, 宮本直人      | 4. 巻<br>82          |
| 2. 論文標題<br>スキワークス開発を高度化する計算化学と高精度計測    | 5. 発行年<br>2018年     |
| 3. 雑誌名<br>化学工学                         | 6. 最初と最後の頁<br>70-73 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし         | 査読の有無<br>無          |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著<br>-           |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>大串巧太郎, 三浦隆治, 鈴木 愛, 宮本直人, 畠山 望, 宮本明 | 4. 巻<br>-             |
| 2. 論文標題<br>焼付き予測のためのメソトライボロジーシミュレータの開発       | 5. 発行年<br>2018年       |
| 3. 雑誌名<br>トライボロジー会議2018春東京 予稿集               | 6. 最初と最後の頁<br>194-195 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし               | 査読の有無<br>無            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難       | 国際共著<br>-             |

|  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 著者名<br>畠山 望, 三浦隆治, 宮本直人, 宮本 明       | 4. 巻<br>18          |
| 2. 論文標題<br>計算化学を用いた材料開発とバイオ分野への応用      | 5. 発行年<br>2018年     |
| 3. 雑誌名<br>Pharm Stage                  | 6. 最初と最後の頁<br>47-52 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし         | 査読の有無<br>無          |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著<br>-           |

|   |                 |
|---|-----------------|
| 1. 著者名<br>Yukie Ishizawa, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Naoto Miyamoto, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, Chrystelle Bernard, Jean-Yves Cavaille, Kesavan Ravi, Kazuhiro Ogawa | 4. 巻<br>-       |
| 2. 論文標題<br>Molecular Simulation Analysis for Adhesion Mechanisms Involved in Polyethylene Processed by Cold Spray   | 5. 発行年<br>2019年 |
| 3. 雑誌名<br>ELyT Workshop 2019  | 6. 最初と最後の頁<br>- |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし  | 査読の有無<br>無      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>該当する    |

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 8件)

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Yukie Ishizawa, Kenji Inaba, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Naoto Miyamoto, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, Kazuhiro Ogawa, Chrystelle Bernard, Jean-Yves Cavaille, Olivier Lame, Kesavan Ravi |
| 2. 発表標題<br>Molecular Simulation Analysis for Adhesion Mechanisms Involved in Polyethylene Processed by Cold Spray   |
| 3. 学会等名<br>Fourteenth International Conference on Flow Dynamics (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2017年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Kotaro Okushi, Patrick A. Bonnaud, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Naoto Miyamoto, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, Tomomi Honda |
| 2. 発表標題<br>Simulation of Initial Conformability and Seizure on Tribo-Test Machine   |
| 3. 学会等名<br>World Tribology Congress 2017 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2017年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>畠山 望, 三浦隆治, 鈴木 愛, 宮本 明, 伊藤 剛, 細川秀幸, 佐々木麻由 |
| 2. 発表標題<br>再循環系配管構造材のアノード分極シミュレーション                  |
| 3. 学会等名<br>日本原子力学会2018年春の年会                          |
| 4. 発表年<br>2018年                                      |

|                                 |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名<br>畠山 望、三浦隆治、宮本直人、宮本 明  |
| 2. 発表標題<br>シタリングによる触媒劣化シミュレーション |
| 3. 学会等名<br>第12回触媒劣化セミナー（招待講演）   |
| 4. 発表年<br>2018年                 |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yukie Ishizawa, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Naoto Miyamoto, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, Chrystelle Bernard, Jean-Yves Cavaille, Kesavan Ravi, Kazuhiro Ogawa |
| 2. 発表標題<br>Molecular Simulation Analysis for Adhesion Mechanisms Involved in Polyethylene Processed by Cold Spray  |
| 3. 学会等名<br>ELyT Workshop 2019（国際学会）  |
| 4. 発表年<br>2019年  |

〔図書〕 計3件

|                                  |                 |
|----------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名<br>畠山 望, 三浦隆治, 鈴木 愛, 宮本 明 | 4. 発行年<br>2018年 |
| 2. 出版社<br>シーエムシー出版               | 5. 総ページ数<br>295 |
| 3. 書名<br>触媒劣化 - 原因、対策と長寿命触媒開発 -  |                 |

|  |                 |
|--|-----------------|
| 1. 著者名<br>畠山 望, 三浦隆治, 鈴木 愛, 宮本 明           | 4. 発行年<br>2018年 |
| 2. 出版社<br>技術情報協会                           | 5. 総ページ数<br>540 |
| 3. 書名<br>in silico創薬におけるスクリーニングの高速化・高精度化技術 |                 |

|   |                  |
|---|------------------|
| 1. 著者名<br>畠山 望, 大串巧太郎, 三浦隆治, 鈴木 愛, 宮本 明 | 4. 発行年<br>2018年  |
| 2. 出版社<br>テクノシステム                       | 5. 総ページ数<br>1192 |
| 3. 書名<br>数値解析と表面分析によるトライボロジーの解明と制御      |                  |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                       | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                       | 備考 |
|-------|---|---|----|
| 研究分担者 | 宮本 明<br><br>(Miyamoto Akira)<br><br>(50093076)  | 東北大学・未来科学技術共同研究センター・名誉教授<br><br><br>(11301) |    |
| 研究分担者 | 宮本 直人<br><br>(Miyamoto Naoto)<br><br>(60400462) | 東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授<br><br><br>(11301)  |    |
| 研究分担者 | 三浦 隆治<br><br>(Miura Ryuji)<br><br>(00570897)    | 東北大学・未来科学技術共同研究センター・助教<br><br><br>(11301)   |    |