

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02642

研究課題名(和文) 軽水炉1次系隙間腐食抑止と隙間水質迅速浄化技術の開発：化学的ポンピング手法の創案

研究課題名(英文) Technology development for prevention of crevice corrosion and rapid purification of crevice water chemistry in primary system of light water reactors: Invention of a chemical pumping method.

研究代表者

渡辺 豊 (Watanabe, Yutaka)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：10260415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：軽水炉1次系への海水混入時のステンレス鋼製構造物腐食対策として、【1】緊急期：構造材料の腐食の発生抑止および発生した局部腐食(隙間腐食)の不活性化、【2】復旧期：隙間内環境浄化の加速と隙間内不動態化の保証を実現する手法を提案し、その有効性を示した。原理が明確かつ系統内全域に適用可能な水化学技術によってこれらを実現する技術の基礎を確立することが、本研究の目的である。具体的には、モリブデン酸イオン等の非有害アニオンを含む塩をバルク水に適量添加することおよび非有害アニオン含有塩の添加と純水置換とを交互に繰り返すという簡便な手段により、上記を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我が国の原子力発電設備は海沿いに立地し、ヒートシンクとして海水を利用していることから、常に1次系への海水混入の潜在的可能性がある。実際に、復水器の損傷に起因して、400トンあまりの海水が炉内1次系に流入した事例が、最近我が国で経験されている。本研究は、軽水炉1次系への海水混入時のステンレス鋼製構造物腐食対策として、2段階の技術的備え、すなわち、【1】緊急期：構造材料の腐食の発生抑止および発生した局部腐食(隙間腐食)の不活性化、【2】復旧期：隙間内環境浄化の加速と隙間内不動態化の保証を実現する手法を開発するための基礎研究であり、原子力発電設備のリスク低減に寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：As countermeasures against corrosion of stainless steel structures when seawater largely leaked into the primary system of a light water reactor, we have proposed and demonstrated the effectiveness of a method for (1) emergency phase: prevention of corrosion of structural materials and inactivation of localized corrosion (crevice corrosion) that has occurred, and (2) recovery phase: acceleration of environmental cleaning-up in crevices and guarantee of passivation in crevices. The objective of this study is to establish the basis for a technique to achieve these goals through a water chemistry technique that is clear in principle and applicable to the entire system. Specifically, the above was achieved by adding an appropriate amount of salt containing non-hazardous anions such as molybdate ions to bulk water and by a simple method of alternately repeating the addition of salt containing non-hazardous anions and the substitution of pure water.

研究分野：保全工学

キーワード：隙間腐食 ステンレス鋼 塩化物イオン モリブデン酸塩

1. 研究開始当初の背景

我が国の原子力発電設備は、海沿いに立地し、ヒートシンクとして海水を利用していることから、常に1次系への海水混入の潜在的可能性がある。実際に、復水器の損傷に起因して、400トンあまりの海水が炉内1次系に流入した事例が、最近我が国で経験されている。軽水炉の1次系構造部材には、不動態形成型の耐食合金(ステンレス鋼等)が多く使われており、塩化物イオンの混入により局部腐食の可能性が生じる。局部腐食の中でも、最も発生が容易な隙間腐食に特に注意を要する。隙間腐食の機構とその抑止の要点は図1および下記に述べるとおりである。隙間内溶存酸素が枯渇すると、溶存酸素還元によるカソード反応は隙間外の表面でのみ起こるようになる。隙間内では、アノード反応(図中(a): $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$)により金属カチオン M^{n+} が生成されるため、電気的中性維持のために(隙間の内外で電位勾配に駆動されて)、アニオンがバルク環境から隙間内へ泳動する。このときバルク環境に塩化物イオンが存在すれば、隙間内に濃縮することになる。また、隙間内では M^{n+} の加水分解(図中(d): $M^{n+} + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH^+$)により H^+ が生成するから、隙間内は塩化物イオン濃縮かつ pH 低下により強い腐食性環境となり、金属のアノード溶解が活性化することによってさらなる隙間内水質の苛酷化を引き起こす。これが隙間腐食であり、自己触媒的性格を持つ。

この現象を抑止するためには、有害アニオン(Cl-)の隙間内濃縮の阻害ならびに隙間内金属溶解の抑制を同時かつ効果的に実現して隙間腐食の自己活性化サイクルを断ち切ることが必要である。さらに、近年の知見から、高温高圧水中では、僅か数 ppb レベルの残留塩化物が応力腐食割れを加速することが知られていることから、プラント設備再稼働のためには隙間内環境の完全な浄化をも実現する必要がある。海水流入後、バルク環境が高純度に回復して5年以上経過しても、隙間部には高濃度の塩化物残留が見つかる例がある。軽水炉1次系構造物には様々な部位に幾何学的隙間構造が存在し、分解やアクセスが困難な部位もあるため、隙間腐食の発生抑止ならびに発生した隙間腐食の不活性化(再不動態化)そして隙間内環境浄化の保証が、設備再稼働の可否を決める健全性維持の枢要である。系統内全域でこれを達成するには、水化学技術による方法を開発する以外に無いが、現在は有効な手法が無い。

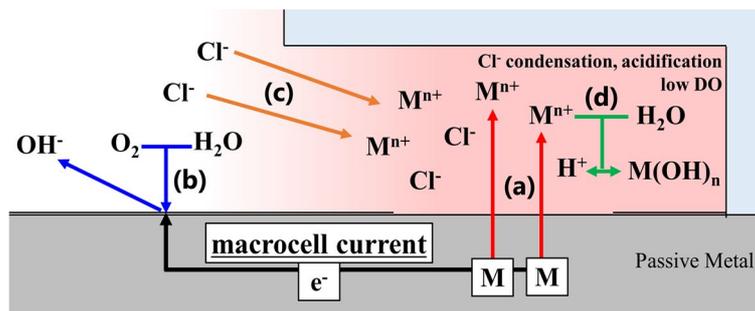


図1 隙間腐食進展機構の模式図

2. 研究の目的

軽水炉1次系への海水混入時のステンレス鋼製構造物腐食対策として、2段階の技術的備え、すなわち、【1】緊急期：構造材料の腐食の発生抑止および発生した局部腐食(隙間腐食)の不活性化、【2】復旧期：隙間内環境浄化の加速と隙間内不動態化の保証を実現する手法を創案する。原理が明確かつ系統内全域に適用可能な水化学技術によってこれらを実現する技術の基礎を確立することが、本研究の目的である。具体的には、『化学的ポンピング操作』(塩化物イオンよりも拡散速度の高いカチオンと塩化物イオンよりも泳動速度が低く腐食に関して無害なアニオンにより成る塩を外部環境に添加し、次に外部環境を純水置換する操作によって隙間から塩化物イオンが優先的に排出される効果を得る手法)を創案し、その効果を実証して上記を実現する。

3. 研究の方法

(1) 構造物への有害な影響が無いアニオン種(モリブデン酸、タングステン酸、バナジン酸等)を候補として、ステンレス鋼に対する不動態化促進作用の優れたアニオン種を選定した。性能評価は、中性塩化物環境でのアノード分極測定等により行った。
 (2) 316系ステンレス鋼の隙間腐食を対象として、その進展維持/再不動態化の条件とメカニズムを電位制御下隙間腐食試験などの電気化学的試験に基づいて評価した。
 (3) 本研究にて創案した『化学的ポンピング操作』(バルク水への Na_2MoO_4 あるいは K_2MoO_4 の添加と純水置換を交互に行うことにより隙間内浄化、すなわち塩化物イオンの排出促進が加速される効果)を定量的に評価・実証した。すなわち、一定時間後の隙間内溶液の塩化物イオン濃度を、隙間内環境にモリブデン酸塩が共存している場合としていない場合と比較して、後者を基準としてモリブデン酸塩添加による塩化物イオン排出促進効果を定量的に調査した。さらに、バルク環境にモリブデン酸塩を添加して隙間内にモリブデン酸イオンと金属カチオンを侵入させるプロセスからバルク環境を純水置換して隙間内からイオンを排出させるプロセスを連続して実施した場合の隙間内浄化(塩化物イオンの排出)速度を実験により評価した。添加するモリブデン酸塩と塩化物の濃度比あるいは塩化物イオン濃度を変数として、塩化物排出が加速される

効果を評価した。当該実験において、当初は、狭隘液絡部と液溜まり部を有するチタン製ブロックの試験体を使用していたが、同一条件下においても塩化物イオン濃度のバラツキが大きいことが問題であった。そこで、ステンレス鋼製の針を有する注射器を改造して、狭隘液絡部と液溜まり部を有する試験体を作製することにより、試験後にイオン分析に持ち込むまでの操作を減らした。これによって、実験の再現性が格段に向上した。

(4) 多様な条件下での予測技術への展開を図るため、マルチフィジックス数値解析をベースとして隙間内環境浄化のプロセスを再現可能な数値解析を実施して、実験結果と比較した。

(5) 複雑形状の隙間部における塩化物の残留を評価するため、NaCl 水溶液中での隙間腐食試験に対して、 ^{36}Cl を用いたトレーサー技術の適用を検討した。すなわち、腐食隙間部に付着した ^{36}Cl が放出する線によるイメージングプレートの発光を画像形成することで、腐食隙間部の塩化物の可視化を試みた。

(6) 化学的ポンピング操作を想定したモリブデン酸塩含有溶液に浸漬された隙間付き試験片に対して、沸騰水型軽水炉を模擬した高温高压水中での隙間付き応力腐食割れ試験を実施した。

4. 研究成果

(1) ステンレス鋼に対する不動態化促進作用の優れたアニオン種を選定し、炉心注入を考慮して候補化学種の核的性質と照射下での安定性についても文献等に基づいて調査した。その結果、モリブデン酸カリウムならびにモリブデン酸ナトリウムを選定した。

(2) 隙間腐食は、主として隙間外表面での溶存酸素還元を支えられているものの、隙間内での水素発生によるカソード反応の寄与も無視できず、外表面の寄与なしでも隙間腐食は比較的長時間進展を続けることが明らかになった。

(3) 『化学的ポンピング操作』による隙間からの塩化物イオン排出促進効果を検証した試験データの一部を示す。 K_2MoO_4 を用いた化学的ポンピングについては、初期条件としてシリンジ内溶液を 100 ppm Cl⁻ の NaCl 溶液、外部環境を 1.41 mol/L の K_2MoO_4 溶液とし、72 h 静置した。続けて、排出過程の条件を模擬するために、外部環境の溶液をポンプにより希釈して純水とし、さらに 360 h 静置した。

通常の純水のみによる希釈については、シリンジ内溶液を 100 ppm Cl⁻ の NaCl 溶液、外部環境を純水として 432 h 静置した(図 2)。両者を比較した試験結果を図 3 (a) に示す。外部環境を単に純水置換することによる隙間内浄化に比べて、 K_2MoO_4 溶液を用いた化学的ポンピングによって隙間からの塩化物イオン排出が明確に速くなっていることがわかる。

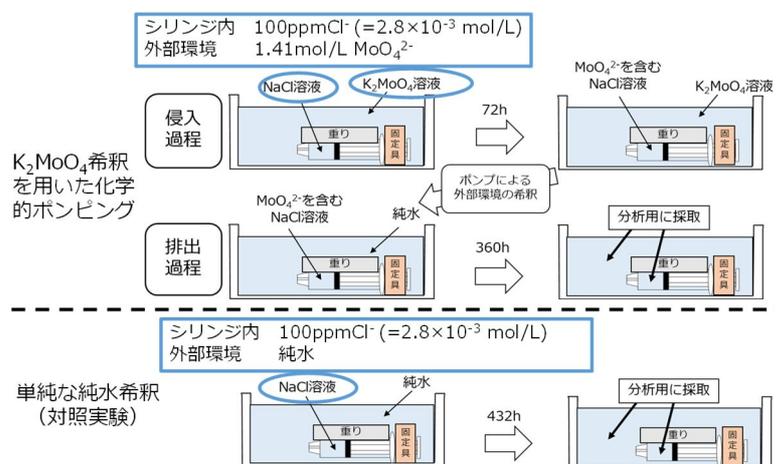


図 2 化学的ポンピングと単なる純水置換との比較試験方法

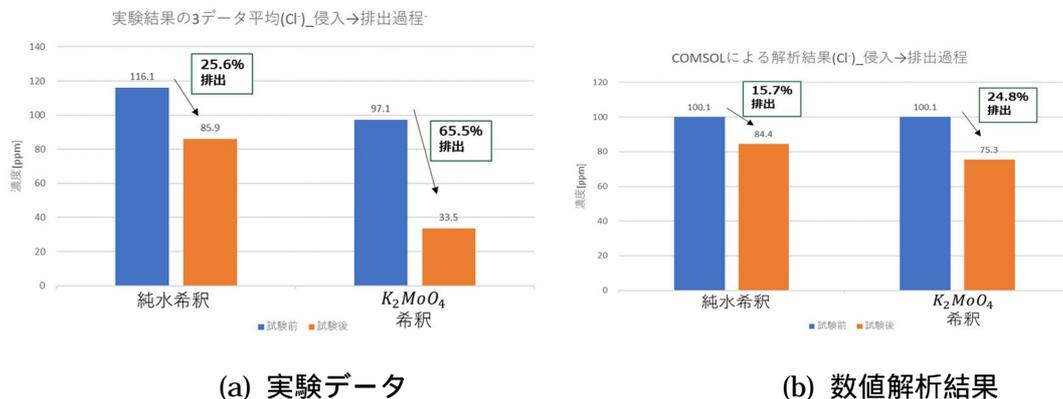


図 3 化学的ポンピングと単なる純水置換における隙間からの塩化物イオン排出速度の比較

(4) マルチフィジックス数値解析ソフトウェアをベースとして隙間内環境浄化のプロセスを再現可能な数値解析を実施して、実験結果と比較し、数値解析においても化学的ポンピングの効果が再現された。ただし、塩化物イオン排出速度の絶対値には実験データとのある程度の乖離が見

られた (図 3 (b))。

(5) NaCl 水溶液中での隙間腐食試験へのトレーサー技術の適用方法を確立した。すなわち、腐食隙間部に付着した ^{36}Cl が放出する線によるイメージングプレートの発光を画像形成することで、腐食隙間部の塩化物の可視化に成功した。当手法によって、隙間腐食に伴う塩化物の濃化が明瞭に観測できた。また、隙間腐食発生後にバルク環境を純水置換しても、隙間内に活性溶解による塩化物イオン濃縮が継続する部位が面積を縮小しながらも長時間存在し続けることが、本トレーサー試験により新たに分かった。

(6) 化学的ポンピング操作を想定したモリブデン酸塩含有溶液に浸漬された隙間付き試験片に対して、沸騰水型軽水炉を模擬した高温高圧水中での隙間付き応力腐食割れ試験を実施し、割れ感受性への悪影響が現れないことを確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kazuki Yakata, Yuichi Fukaya, and Yutaka Watanabe	4. 巻 -
2. 論文標題 Contribution of Cathodic Reaction inside Crevice on Propagation of Crevice Corrosion of 304L SS in Chloride Solution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings 20th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 北本和馬, 舘 和希, 渡邊 豊, 岡田英雄
2. 発表標題 モリブデン酸塩を用いた隙間内環境浄化手法による塩化物イオン排出効果の検討
3. 学会等名 第68回材料と環境討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北本和馬, 舘 和希, 渡邊 豊, 岡田英雄
2. 発表標題 隙間部からの塩化物イオン排出速度に及ぼす無害アニオン添加効果の評価
3. 学会等名 日本原子力学会 2022年春の年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuki Yakata, Yutaka Watanabe, Yuichi Fukaya
2. 発表標題 Contribution of Cathodic Reaction inside Crevice to Development of Crevice Corrosion in 304L SS
3. 学会等名 Symposium on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plants in Asia, 2019, Seoul, Korea (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 館和希、渡邊豊、山本正弘
2. 発表標題 すきま内カソード反応を考慮したステンレス鋼のすきま腐食進展継続性に関する研究(2)
3. 学会等名 第66回材料と環境討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuma Kitamoto, Kazuki Yakata, Yutaka Watanabe
2. 発表標題 Propagation Continuity of Crevice Corrosion without Cathodic Reaction outside Crevice Assesed with Full-Crevised Specimen
3. 学会等名 FRC-Corrosion 2019, Tmioka, Fukushima, Japan (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊豊、北本和馬、岡田英雄
2. 発表標題 モリブデン酸塩を用いた隙間部からの塩化物イオン排出促進効果
3. 学会等名 日本保全学会 第18回学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 隙間部からの有害アニオンの排出促進方法	発明者 稲垣博光, 熊野秀樹, 渡邊 豊	権利者 中部電力株式会社, 国立大学法人 東北大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-168270	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	宮崎 孝道 (Miyazaki Takamichi) (20422090)	東北大学・工学研究科・技術専門職員 (11301)	
研究分担者	阿部 博志 (Abe Hiroshi) (30540695)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	
研究分担者	竹田 陽一 (Takeda Yoichi) (40374970)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	
研究分担者	青木 聡 (Aoki So) (60546175)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職 (82110)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	舘 和希 (Yakata Kazuki)		
研究協力者	北本 和馬 (Kitamoto Kazuma)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------