

日本原子力学会賞受賞内容

第 50 回(平成 29 年度)日本原子力学会賞 技術賞 (第 5007 号)

高温水中における電気化学特性の測定・制御に関する技術

-原子炉冷却水中での構造材料の腐食のその場測定

(株)日立製作所

橘 正彦

(株)日立製作所

石田 一成

日立 GE ニュークリア・エナジー(株)

会沢 元浩

沸騰水型原子炉(BWR)では、高温で接水状態で共用される材料に、応力腐食割れ(SCC)や、その起点となる隙間腐食が生じる場合があります。SCC は局部腐食に分類され、局所的に高い速度で腐食が進行してしまいます。このため BWR では、SCC の発生を抑制するため、および、進展速度を低減するために、水素注入技術や貴金属注入技術などの腐食環境緩和技術が適用されます。

適切な水化学管理によって腐食を制御するためには、腐食特性を把握し、かつ、腐食環境を監視することが必要です。腐食特性の把握も、腐食環境の監視も、電気化学測定によって実現できます。

腐食環境は、冷却材中に含まれる酸素や過酸化水素の濃度や電気伝導度、流速など、複数の因子によって決まります。しかし、BWR の炉内の冷却材の温度・圧力下では上記因子全ての測定は困難なため、腐食電位(ECP)で代表して評価することが行われています。BWR では、'80 年代から、腐食環境を代表する因子として ECP が用いられてきました。

実機 BWR を模擬した環境で ECP と腐食特性との相関を予め実験的に調べておけば、実機で ECP を測定することによって、腐食が発生・進展する傾向を評価することができます。すなわち、SCC や隙間腐食が発生する可能性や進展速度を評価することができます。また、前述した水素注入や貴金属注入に代表される環境緩和技術の適用により、ECP を制御することで腐食を制御することができます。たとえば、BWR で代表的な炉内構造材料として使用されているステンレス鋼では、ECP を -100 mV vs. SHE 以下に低減することで、SCC 進展速度を 1/10 以下として評価できることが、日本機械学会 発電用原子力設備規格 維持規格 (2016 年度版) に記載されています。すなわち、ECP を測定・制御する技術によって、環境緩和技術の有効性を評価・確認でき、沸騰水型原子力発電(BWR)プラントの稼働率向上に貢献できることとなります。

ECP は、腐食が進行している際の電極電位であり、液相と固相との電位差です。電極電位の高低から腐食が進む方向を判断できるので、腐食評価には欠かすことのできない指標です。また、腐食特性を把握するための分極曲線の測定や、腐食隙間再不働態化電位の測定など、電位を制御して行う測定にも、電位測定が不可欠です。しかしながら、BWR の冷

却材には高抵抗率の純水が使用されています。このため電気化学測定は技術的に困難で、高精度に電位を測定・制御することは技術的に難しく、知見が限られていました。さらには、高温高压であること、および、ECP を測定するための電極（ECP センサ）の小型化が難しいことから、実機で長期間に渡って連続的に ECP を測定することや、隙間腐食の特性解明のために隙間内で ECP を測定することなどは、困難でした。

そこで受賞者らは、高精度 ECP 測定技術、電位制御技術、長寿命 ECP センサ、隙間内 ECP 測定技術を開発してきました。

以上が研究の背景です。以下に研究内容を受賞概要から抜粋して、関連研究も含めてご紹介致します。

ECP は、電位測定の基準となる参照電極と、ECP を評価する対象材料との 2 電極間の電位差を測定することで評価できます。2 電極間に電位差計を接続するのみで測定はできませんが、測定系・被測定系の測定誤差・実験誤差によって真値からズレている可能性があります。BWR では、前述のように高抵抗率の純水中での測定であるため、常温付近での測定よりも大きい誤差が重畳する可能性が高くなります。このため、ECP 測定における測定系・被測定系を電氣的観点で捉えることで、高抵抗液中の ECP 測定誤差を 1%(10mV)以下に低減するためのセットアップ方法を検討しました^{1,2)}。

測定系の誤差を、被測定系の抵抗起因の誤差、電極接続方法の誤差、接地容器内測定に起因する誤差、ケーブル特性に関する誤差、接地方法に起因する誤差、に大別して、各々の要因、ならびに対策方法を最適化する方法を調べました。また、被測定系の誤差を明確化するために、実機で ECP を装荷するために用いられる T 字型配管内で形成される電気回路を検討して、測定値に重畳する誤差を定量的に評価しました。

さらに、広範な水質下で一定電位を発生する純 Zr に着目して、Zr を擬似参照電極として活用することによって、ECP 測定の幅を広げました。実機で長期間に渡って連続的に ECP を測定するために、構造を単純化することによって長寿命化した実機用 ECP センサを開発しました^{3, 4)}。加えて、微小な Zr 電極⁵⁾を用いた方法を確立して、ECP センサを小型化して狭隘部内の ECP 測定を可能としました。これにより、高温水中における隙間形状と隙間内 ECP 分布との相関を調べ^{6,7)}、隙間腐食が生じる隙間の内部の ECP が隙間外 ECP の影響を受けず、一定の低い ECP に保持されることを実験的に確認しました⁸⁾。

ECP 測定方法の高精度化と並行して、高温の純水中で電極電位を制御して、腐食によって流れる電流を測定する分極曲線測定方法を高精度化しました。電極の幾何形状、各電極の配置、電位走査速度、および電流の測定タイミングの最適化により、液抵抗の影響を低減した分極曲線の測定を可能にしました⁹⁻¹³⁾。

さらに、上述した電位・制御測定技術を活用して、不純物添加、およびγ線照射下における高温水中での腐食隙間再不働態化電位の測定を可能としました^{14,15)}。

本技術では、SCC の一要因が電気化学反応であることに着目し、高温水中の腐食現象に対して様々な電気化学測定技術を適用することによって、腐食特性の評価と腐食環境の監視を実現するための技術を開発してきました。これら一連の技術を開発することによって、BWR 炉内条件の腐食特性の知見を得る技術と、腐食環境強度の監視に必要な技術を構築し、SCC や、SCC 発生の起点となる隙間腐食が発生する可能性の有無を、従来よりも高精度で判定できるようにしました。

また本技術では、長期に渡って腐食環境を監視可能な ECP センサを開発したことにより、実機において腐食環境の長期に渡る動態監視が可能となります。得られた ECP と、腐食特性-腐食環境の知見とを比較することによって SCC の発生の可能性を判断することができます。したがって、プラント運転中に、材料の健全性を連続的に評価できる点、および、適切な時期・部位に、適切な保全策を適用することが可能となります。

これにより、部材の交換の要否や、効果的、適時的、合理的な防食対策技術を適用するための判断が可能となるとともに、適切な設計や水質管理によって、プラントの健全性を維持向上できるようになることが期待されます。

参考文献

- 1) 橘正彦, “高温純水中における腐食電位測定の誤差低減方法に関する検討”, 材料と環境, Vol.66, No.9, p.289(2017).
- 2) K. Ishida, Y. Wada, M. Tachibana, N. Ota and M. Aizawa, “Effects of water chemistry and potential distribution on electrochemical corrosion potential measurements in 553 K pure water”, J. Nucl. Sci. and Technol., Vol.50, No.11, p.1071 (2013).
- 3) K. ISHIDA, Y. WADA, M. TACHIBANA, N. OHTA and M. FUSE, “Effects of Flow Rate on Dissolution of Monocrystal Alumina and Monocrystal Yttria-Stabilized Zirconia in High-Temperature Pure Water”, J. Nucl. Sci. and Technol., Vol.46, No.12, p.1120 (2009).
- 4) K. Ishida, M. Tachibana, Y. Wada, N. Ohta and M. Aizawa, “Development of Reference Electrode using Zirconium as Electrode Pole to Measure Electrochemical Corrosion Potential in High Temperature Pure Water”, Proc. of 8th International Radiolysis, Electrochemistry & Materials Performance Workshop, 3-8 Oct. 2010, CNS, Quebec Canada, Paper #3.03(2010).
- 5) Y. WADA, K. ISHIDA, M. TACHIBANA and M. AIZAWA, “Hydrazine and Hydrogen Coinjection to Mitigate Stress Corrosion Cracking of Structural Materials in Boiling Water Reactors (VII)—Effects of Bulk Water Chemistry on ECP Distribution inside a Crack”, J. Nucl. Sci. and Technol., Vol.44, No.11, p.1448 (2007).
- 6) Y. Wada, A. Watanabe, K. Ishida, M. Tachibana, N. Shigenaka, N. Kawashima and

- M. Aizawa, "Local Radiolysis and Electrochemical Corrosion Potential in Crevice Environment", Proc. of International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 2012, 24-27 Sep. 2012, Paris, No.206-WS-05(2012).
- 7) A. Watanabe, Y. Wada, K. Ishida, M. Tachibana, N. Shigenaka, N. Kawashima and M. Aizawa, "Effects of local radiolysis and geometric parameters on intergranular attack caused by crevice corrosion", J. Nucl. Sci. and Technol., Vol.52, No.5, p.651 (2015).
 - 8) M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, R. Shimizu, N. Ota, M. Aizawa and N. Shigenaka, "Crevice Corrosion Behavior of Stainless Steel in High Temperature Diluted Seawater", Proc. of International Conference on Water Chemistry of Nuclear reactor Systems 2014, 26-31 Oct. 2014, Sapporo, Japan, No.10133(2014).
 - 9) M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, M. Aizawa and M. Fuse, "Study of Polarization Curve Measurement Method for Type 304 Stainless Steel in BWR High Temperature-High Purity Water" J. Nucl. Sci. and Technol., Vol.46, No.2, p.132 (2009).
 - 10) M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, R. Shimizu, N. Ota and N. Hara, "Determining factors for anodic polarization curves of typical structural materials of boiling water reactors in high temperature – high purity water", J. Nucl. Sci. and Technol., Vol.49, No.2, p.253 (2012).
 - 11) M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, R. Shimizu, N. Ota and N. Hara, "Cathodic polarization curves of the oxygen reduction reaction on various structural materials of boiling water reactors in high temperature–high purity water", J. Nucl. Sci. and Technol., Vol.49, No.5, p.551 (2012).
 - 12) M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, R. Shimizu and N. Ota, "Cathodic Polarization Properties of Hydrogen Peroxide and the Effect on Electrochemical Corrosion Potential Calculation under Simulated BWR Environment", Proc. of CORROSION2013, 17-21 Mar 2013, Orlando FL, NACE, No.2343 (2013).
 - 13) M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, R. Shimizu and N. Ota, "Effects of Oxide Films on Corrosion Properties of BWR Structural Materials in High Temperature-High Purity Water" Proc. of 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, 11-15 Aug 2013, Asheville NC, NACE(2013)[CD-ROM].
 - 14) M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, N. Ota and N. Shigenaka, "Effects of gamma-ray irradiation on crevice corrosion repassivation potential of stainless steel in high temperature diluted simulated seawater", J. Nucl. Sci. and Technol., Vol.53, No.7, p.981 (2016).

- 15) Y. Wada, M. Tachibana, A. Watanabe, K. Ishida, N. Ota, N. Shigenaka, H. Inagaki and H. Noda “Effects of seawater components on radiolysis of water at elevated temperature and subsequent integrity of fuel materials”, J. Nucl. Sci. and Technol., Vol.53, No.6, p.809 (2016).

文責 橘 正彦