

日本原子力学会賞受賞内容

第 45 回日本原子力学会賞論文賞 (第 4503 号)

Determining factors for anodic polarization curves of typical structural materials of boiling water reactors in high temperature – high purity water

(株)日立製作所

橘 正彦

日立 GE ニュークリア・エナジー(株)

太田 信之

東北大学

原 信義

金属材料の腐食特性を表わすものとして、分極曲線があります。抵抗体に電圧を印加するとその抵抗に応じた電流が流れますが、同じように、溶液中に浸漬した金属電極と溶液の界面に電位を印加すると反応抵抗に応じた電流が流れます。電位は、与えた電気エネルギーを表し、電流は、その結果生じる電荷の移行を伴う反応(電気化学反応)の速度を表しています。今回の研究対象である分極曲線は、その電位と電流との相関を表した曲線であり、腐食研究には欠かすことのできない知見です。

腐食特性を定量的に評価したいとき、腐食反応の速度を電流密度として測定する「分極曲線」が重要な役割を果たします。大気下における通常の腐食でも、材料の電位に応じて腐食の種類や進行速度が異なることが、古くから知られていました。電位は、水溶液中に含まれる化学種が持つ酸化力、還元力によって決定されます。酸化還元種の代わりに電気回路によって電位を制御し、その結果生じる反応によって流れる電流を測定したものが分極曲線です。

腐食の種類と速度は、金属の酸化・溶解特性を表わすアノード分極特性と、溶液の還元特性を表わすカソード分極特性の組合せによって決定されます。代表的な原子炉内構造材料の分極特性を明らかにすることで、腐食反応の種類と速度を評価でき、腐食対策を講じる上で重要な活性態や不働態などの分極特性や、その支配因子の知見も得られます。それによって、より効果的な水質制御や表面改質などの腐食抑制技術を開発でき、より適切な対策を講じる事ができることとなります。さらには、腐食対策の効果の評価指標として用いられる腐食電位を解析するためにも分極曲線が必要となるため、分極特性を明らかにすることで、腐食電位の解析精度を向上することもできます。これにより、腐食制御が可能となり、また、防食技術の有効性を評価・確認できるため、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。

代表的な原子炉内構造材料の一つであるステンレス鋼などは不働態金属と呼ばれており、そのアノード分極曲線は電位と電流の関係が直線的ではなく理論計算できないため、実測が必要となります。ところが、BWR の冷却材は電気伝導度が低い純水であり電位制御が困

難であること、および高温水中では酸化皮膜形成により電流が経時的に変化するため定常電流の測定が困難であることから、電気化学的手法の適用が進んでいませんでした。このため、幾つかの測定例[1-5]はあったものの、知見が少なく、腐食対策を講じる上で重要な活性態や不働態などの分極特性や、それらの特性に及ぼす成分元素の影響などの詳細が分かっていませんでした。

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。

1)高温純水中での分極曲線測定方法の開発[6]

分極曲線は、測定対象材料の電位を制御し、電気化学反応によって生じる電流を測定することで得られます。しかし、純水の抵抗率は 553 K で約 $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ と大きいため電位制御や電流測定が困難です。そこで高温純水中の分極測定法を検討し、低走査速度電位ステップ法を開発しました。本方法では、(1)測定対象となる材料を、直径 0.5 mm の微小電極にして電位差を電極界面に集中させ、(2)電極間距離を 1 mm まで近接させることで電位誤差を低減し、純水中でも材料の電位を制御可能としました。さらに、(3)階段状に電位を走査し、(4)走査速度を $0.01 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ まで極低速度化することで、電流の経時変化による誤差を低減し、定常化した電流を測定可能としました。これにより、高温純水中における分極特性を詳細に解析することを可能としました。

2)アノード分極曲線に及ぼす材料、ならびにその構成元素の影響[7]

開発した方法を用いて、代表的な原子炉内構造材料であるステンレス鋼 (SUS304、SUS316L)、およびニッケル基溶接金属 (Alloy182) について、炉内温度を模擬した 553 K の純水中における分極曲線を測定しました。その結果、従来は観察できなかった活性態や不働態などの分極特性を初めて明確に観察することができました。さらに、上記材料の主要構成元素である Fe、Cr、Ni の分極曲線を測定した結果と熱力学的検討結果とに基づき、上記材料の分極特性が Cr の特性によって支配されることを明らかにしました。従来の腐食試験結果から、Cr が腐食特性に大きく影響することは知られていましたが、純水中の分極曲線から腐食特性の電位依存性を初めて確認することができました。

3)カソード分極曲線に及ぼす材料の種類の影響[8]

SUS304、SUS316L、Alloy182 電極を用いて、553 K における酸素の還元反応のカソード分極曲線を測定し、腐食電位解析に及ぼす材料組成の影響を確認しました。カソード分極曲線の測定結果から、電流密度が材料によって異なることを明らかにしました。さらに、得られた分極曲線から各材料の腐食電位の酸素濃度依存性を求めて、文献値と比較することで得られた分極曲線の妥当性を検証しました。アノード分極曲線、カソード分極曲線ともに、材料によって電流密度が異なったにも関わらず、腐食電位の酸素濃度依存性は類似

の挙動を示し、その差は小さいことを明らかにしました。

本結果より、代表的構造材料の分極特性と、それを支配する成分元素の影響が明らかになったため、防食技術の開発を加速することができます。また、評価対象部位の腐食環境に応じた腐食反応の種類と腐食速度を正確に評価でき[9]、さらに、腐食電位の解析精度が向上するため、水質制御による腐食対策を従来よりも適切に講じることが可能となります。

参考文献

- 1) H. Hirayama, T. Yamashina, S. Nakamura, *et al.*, “SCC Susceptibility and Oxide Film Characteristics of Type 304 Stainless Steel under Controlled Potential in High-Temperature-High-Purity Water”, *Boshoku Gijutsu*, **34**, 86-91 (1985) [in Japanese].
- 2) M. Hishida, J. Takabayashi, T. Kawakubo *et al.*, “Polarization curve measurement in high purity water at elevated temperatures”, *Corrosion*, **41**, 570-574 (1985).
- 3) Y.J. Kim, “Role of hydrogen peroxide and its decomposition in BWRs”, *Proc. 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, NACE, Aug.5-9, 2001, Lake Tahoe, NV (2001) [CD-ROM].
- 4) T.K. Yeh, “The Impact of Oxygen and Hydrogen Recombination Efficiency on the Effectiveness of NMCA in Reducing the Corrosion Potential in Boiling Water Reactors”, *Proc. 12th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactor*, TMS, Snowbird, UT, Aug. 15-18, 2005, 715-726 (2005).
- 5) S. Uchida, Y. Morishima, T. Hirose, *et al.*, “Effects of Hydrogen Peroxide on Corrosion of Stainless Steel (VI) —Effects of Hydrogen Peroxide and Oxygen on Anodic Polarization Properties of Stainless Steel in High Temperature Pure Water—”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**, 758-766 (2007).
- 6) M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, *et al.*, “Study of Polarization Curve Measurement Method for Type 304 Stainless Steel in BWR High Temperature-High Purity Water,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **46**, 132-141 (2009).
- 7) M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, *et al.*, “Determining Factors for Anodic Polarization Curves of Typical Structural Materials of Boiling Water Reactors in High Temperature - High Purity Water”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **49**, 253-262 (2012).
- 8) M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, *et al.*, “Cathodic Polarization Curves of the Oxygen Reduction Reaction on Various Structural Materials of BWRs in High Temperature - High Purity Water,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **49**, p.551 (2012).

- 9) Y. Wada, K. Ishida, A. Watanabe, M. Tachibana, M. Aizawa and M. Fuse, "Effects of γ -ray irradiation upon SCC initiation and propagation under BWR conditions," *Proc. of 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Virginia Beach, VA, Aug. 23-27, (2009).

文責 橘 正彦