

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

○北本 和馬¹、舘 和希¹、渡邊 豊¹、岡田 英雄²

東北大学大学院工学研究科¹

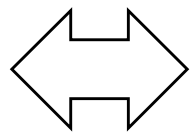
中部電力株式会社²

1. 緒言
2. 化学的ポンピング操作の有効性
3. 本発表の目的
4. 実験および解析方法
5. 結果
6. まとめ

1. 緒言

ステンレス鋼における局部腐食と浜岡5号機の海水混入事象

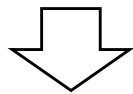
ステンレス鋼は原子力発電所などで**“耐食性の高い材料”**として使用されている不動態化金属である



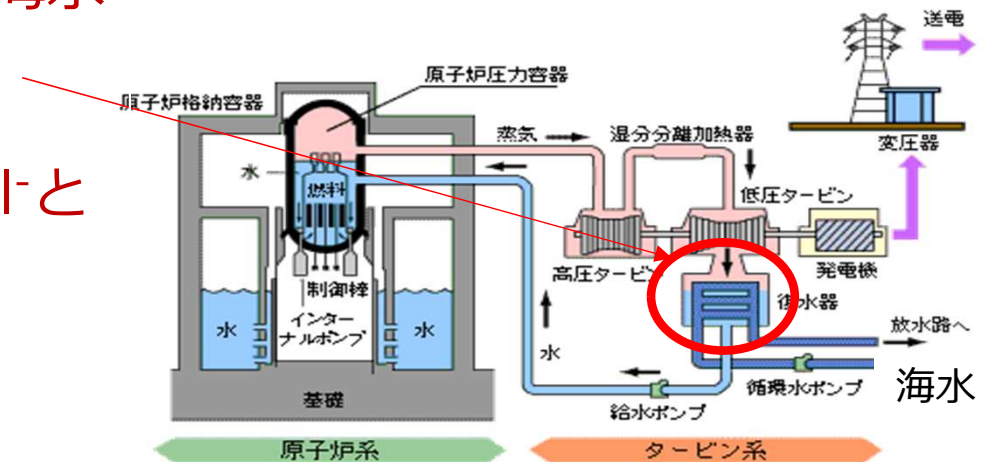
“局部腐食” が生起・進展する可能性がある

浜岡原子力発電所5号機における海水混入事象(2011)

- 復水器の損傷により約400トンの海水が炉水系統に混入^[1]
- 圧力容器内では最大約440ppm Cl⁻となった^[1]



原子炉内のステンレス鋼に**すきま腐食**が確認された^[2]



浜岡5号機の系統概要図^[3]

[1] 中部電力, “浜岡5号機 各設備の保管状況について,” (2018)

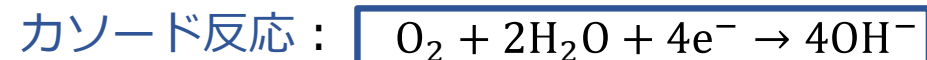
[2] 中部電力, “浜岡5号機 海水混入事象に係る機器レベルの健全性評価結果について,” (2015)

[3] 日立GEニュークリアエナジー株式会社, “原子力発電を知る－ABWR原子力発電の概要,”

(https://www.hitachi-hgne.co.jp/about_nuclearpower/s_power/structure/01_02.html)(アクセス日2021/08/25)

1. 緒言 すきま腐食生起・進展の原理 [4]

溶存酸素を含む中性環境



隙間内ではカソード反応により溶存酸素が消費され枯渇する

⇒ 外表面においてカソード反応が
隙間内においてアノード反応が進行する(反応サイトの分離)

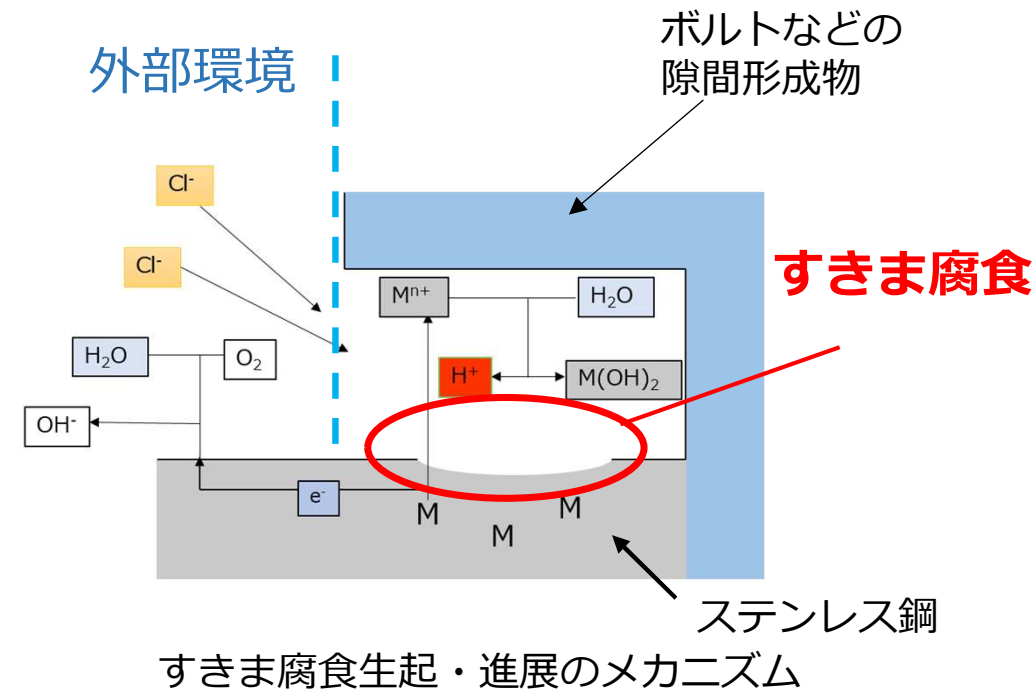
- 隙間内溶存酸素の枯渇および金属イオンの溶出により電位勾配が発生する
→外部環境から隙間内にCl⁻が泳動し, Cl⁻が濃縮
- 隙間内での金属イオンの加水分解によりH⁺発生
→pHが低下 $M^{n+} + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH^{+}$

腐食の進展

自己触媒的に作用

不動態皮膜が破壊

更なるすきま腐食の進展 (金属イオンの溶出)



➤ すきま腐食の生起・進展の防止には隙間内環境を浄化する技術が有効

1. 緒言

背景

ステンレス鋼製部材の健全性を回復するために
すきま腐食の生起・進展の防止が必要

本研究の目的

すきま腐食の生起・進展の防止に有効な
隙間内環境を浄化する技術を開発する

実際の隙間に適用可能な
泳動速度の小さい無害アニオン※
を用いたCl⁻を効果的に排出する手法の開発

※例えば MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} など

応用例として…

- 本技術を原子炉内の隙間に対して適用することで
海水が混入した原子炉の健全性を回復することが出来る

2. 化学的ポンピング操作の有効性

化学的ポンピング操作

隙間内アニオンの泳動速度の大小関係を利用した
実用性の高い隙間内環境浄化手法

具体的な効果

1. 隙間内に残留する Cl^- の排出促進効果
2. 無害アニオンを用いることによる隙間内環境の改善や
不動態化促進効果

2. 化学的ポンピング操作の有効性

化学的ポンピング操作

隙間内アニオンの泳動速度の大小関係を利用した
実用性の高い隙間内環境浄化手法

具体的な効果

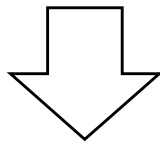
1. 隙間内に残留するCl⁻の排出促進効果
2. 無害アニオンを用いることによる隙間内環境の改善や
不動態化促進効果

2. 化学的ポンピング操作の有効性 Cl⁻排出促進効果について

- 例としてNa₂MoO₄を使用した場合について説明する
- 本手法は**侵入過程**と**排出過程**に分けられる

侵入過程: Na⁺、MoO₄²⁻の侵入

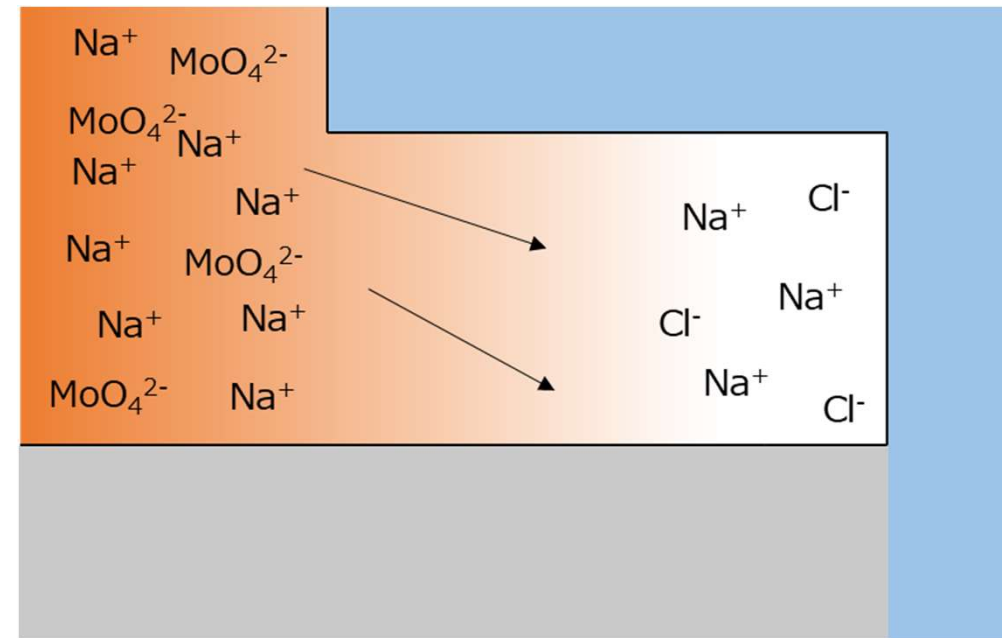
操作①: 外部環境に多量のNa₂MoO₄を投入



隙間内にカチオンであるNa⁺およびアニオンであるMoO₄²⁻を侵入させる

侵入の駆動力

- 腐食が進展継続している場合…電位勾配と濃度勾配
- 腐食が進展停止している場合…濃度勾配



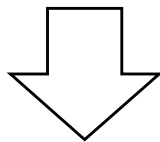
侵入過程の概要図

2. 化学的ポンピング操作の有効性 Cl⁻排出促進効果について

- 例としてNa₂MoO₄を使用した場合について説明する
- 本手法は**侵入過程**と**排出過程**に分けられる

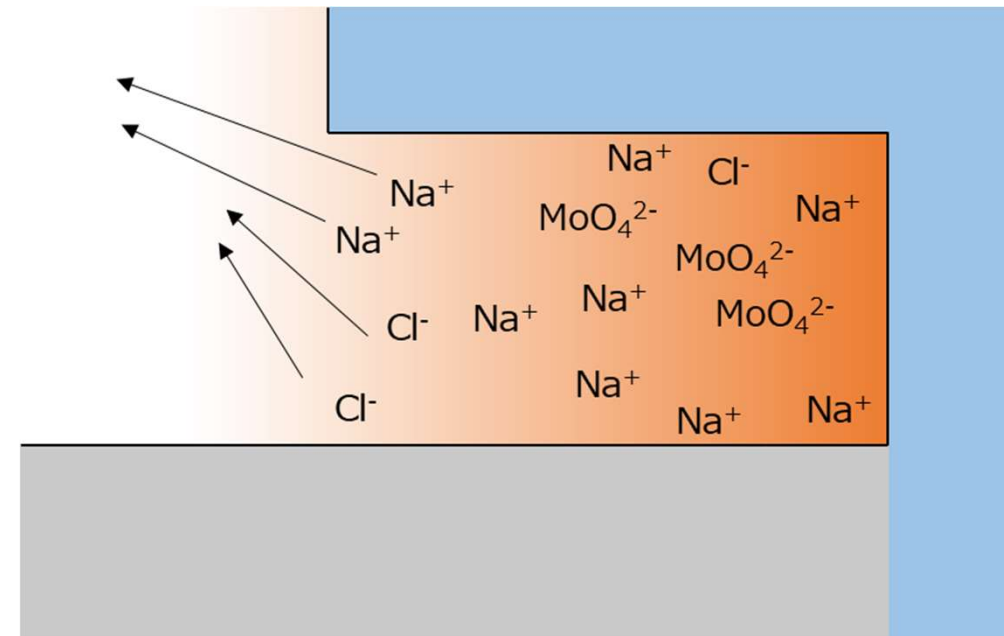
排出過程: Cl⁻の排出

操作②：外部環境を純水に入れ替える



侵入過程とは逆の濃度勾配により各イオンが隙間外に拡散する

- 隙間内の濃度が大きいNa⁺ が真っ先に隙間外に拡散しようとする
- その際電気的中性条件を満たすためにアニオンが連れ出されるが、MoO₄²⁻よりも泳動速度が大きいCl⁻が優先して移動する



排出過程の概要図

3. 本発表の目的

化学的ポンピング操作

隙間内アニオンの泳動速度の大小関係を利用した
実用性の高い隙間内環境浄化手法

具体的な効果

1. 隙間内に残留するCl⁻の排出促進効果

2. 無害アニオンを用いることによる隙間内環境の改善や
不動態化促進効果

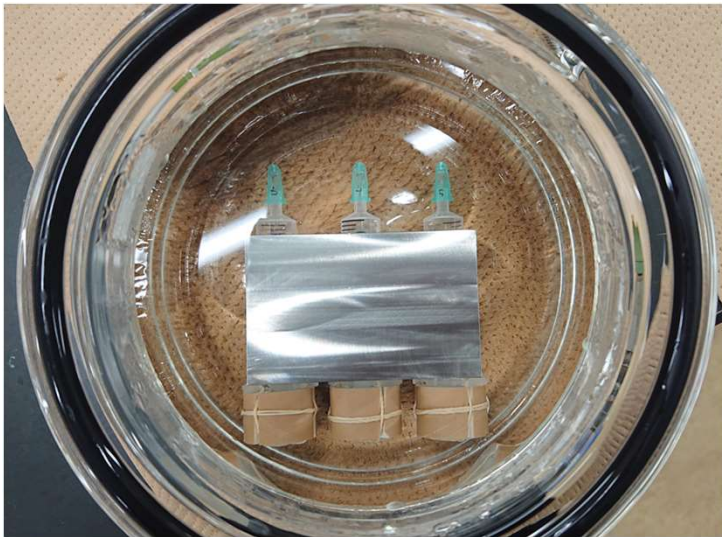
本発表では、以下の2つを目的とする

- ① 排出過程におけるCl⁻排出促進効果を実験および解析により実証する
- ② 実験・解析の結果を比較することで解析モデルの妥当性を評価する

4. 実験および解析方法 実験体系

シリンジを用いた実験体系の特徴

- 隙間構造を模擬している(溶液が流動しない)
- 実験開始時において拡散経路上に気泡が無いことを保証できる
- 試験終了後、ワンアクションで溶液を取り出せる (操作中の汚染予防)



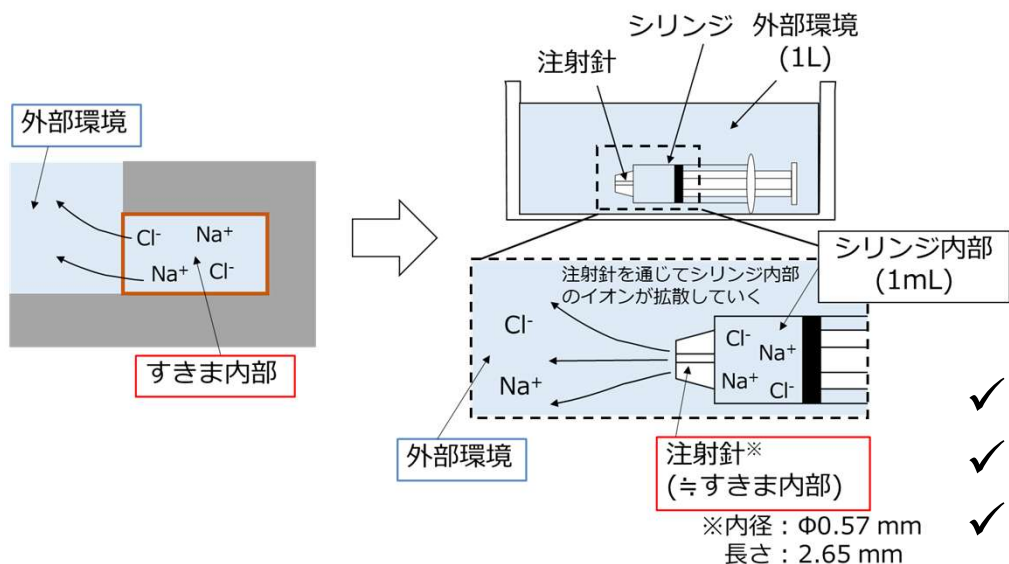
- ◆ 再現性確認のためシリンジ(試験体)は1つの試験で3本ずつ用意する
- ◆ 試験温度は25℃で行う

試験セル内およびシリンジの写真

4. 実験および解析方法 実験体系

シリンジを用いた実験体系の特徴

- 隙間構造を模擬している(溶液が流動しない)
- 実験開始時において拡散経路上に気泡が無いことを保証できる
- 試験終了後、ワンアクションで溶液を取り出せる(操作中の汚染予防)



試験後
シリンジ → (希釈操作) → IC

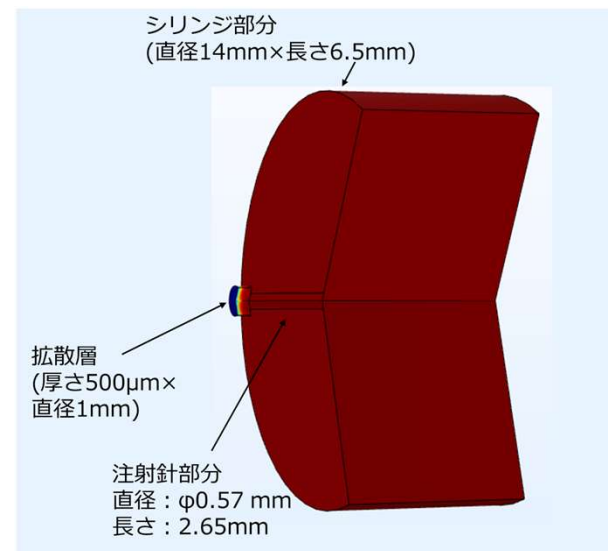
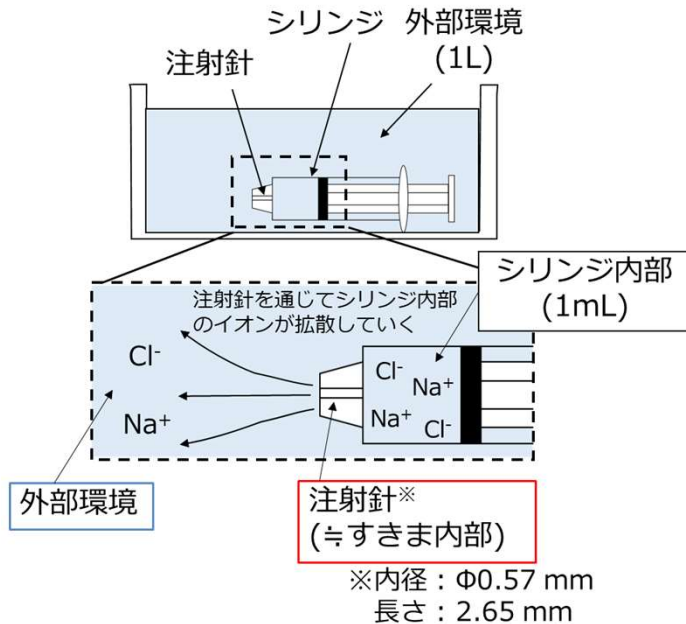
試験終了後の分析までの手順

- ✓ Cl⁻の分析はIC(イオンクロマトグラフィー)で行う
- ✓ 分析溶液は最低約1mL用意する
- ✓ 測定前に1~10ppmCl⁻程度まで希釈操作を行った後、測定する

実際の隙間構造と実験体系の対応

4. 実験および解析方法 解析体系

- COMSOL Multiphysics 5.4を用いて、実験体系を模擬したジオメトリにおける Cl^- の排出速度を解析した
- ジオメトリでは、注射針部分と外部環境の境界に長さ $500\text{ }\mu\text{m}$ × 直径 1 mm の**拡散層**を設け、左側(ジオメトリの図における青い部分)は**実験における外部環境(=純水)**を想定して各イオンの濃度を固定した条件を設定した
- 溶液の対流は無く、かつ化学反応は生じていないと設定し、各イオンは**濃度勾配による拡散および電位勾配による泳動**によってのみ移動するとした



各イオンの拡散係数(25℃)[6]

イオン種	拡散係数 $[\text{m}^2/\text{s}]$
Na^+	1.3×10^{-9}
Cl^-	2.0×10^{-9}
H^+	9.3×10^{-9}
OH^-	5.3×10^{-9}

実験体系と解析対象のジオメトリの対応

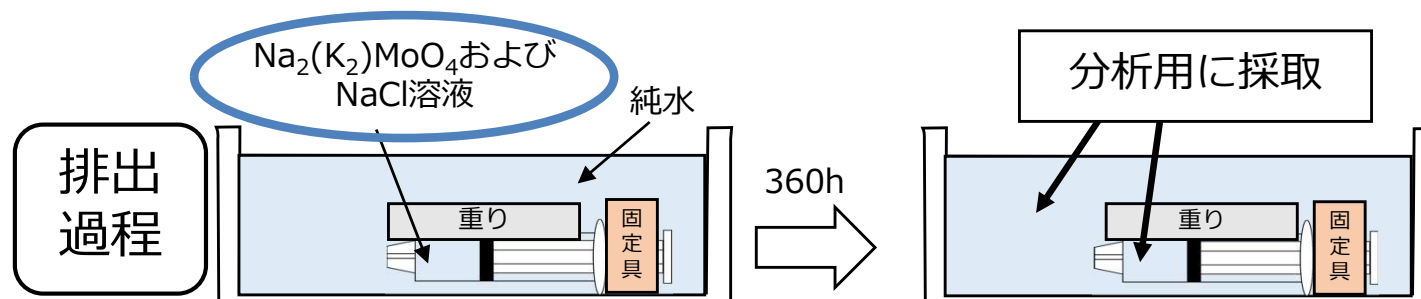
4. 実験および解析方法 試験条件

- シリンジ内溶液の濃度比がモル濃度で $[\text{MoO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]=10$ としたときのCl⁻排出促進効果を評価する

(初期条件)

シリンジ内 Cl^- 100ppm($=2.8 \times 10^{-3}$ mol/L) + MoO_4^{2-} 2.8×10^{-2} mol/L ($[\text{MoO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]=10$)

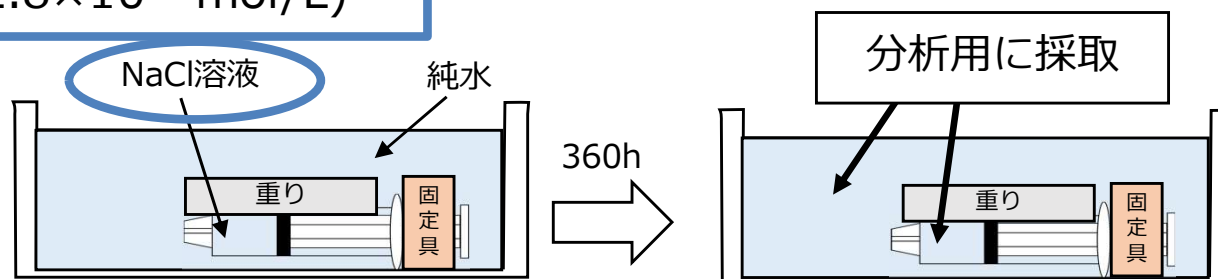
Na_2MoO_4 希釈・
 K_2MoO_4 希釈
の実験



(初期条件)

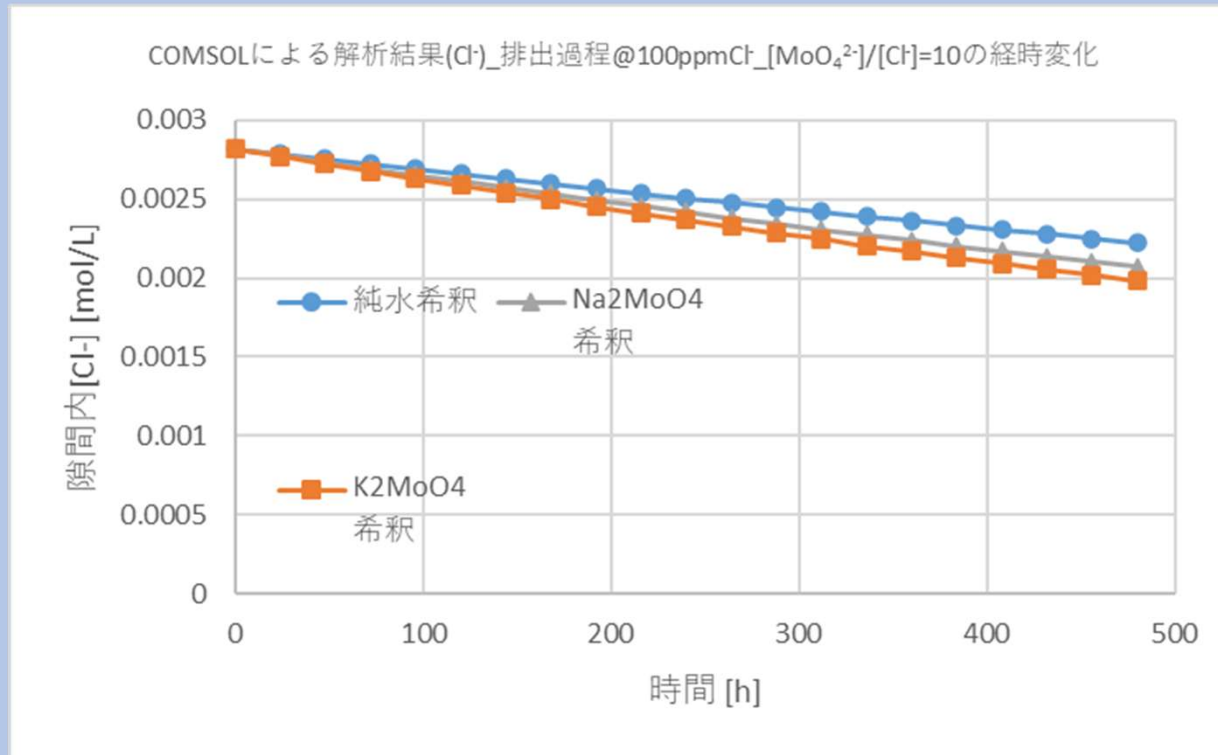
シリンジ内 Cl^- 100ppm($=2.8 \times 10^{-3}$ mol/L)

純水希釈
(対照実験)



5. 結果

解析によるシリンジ内Cl⁻濃度の経時変化



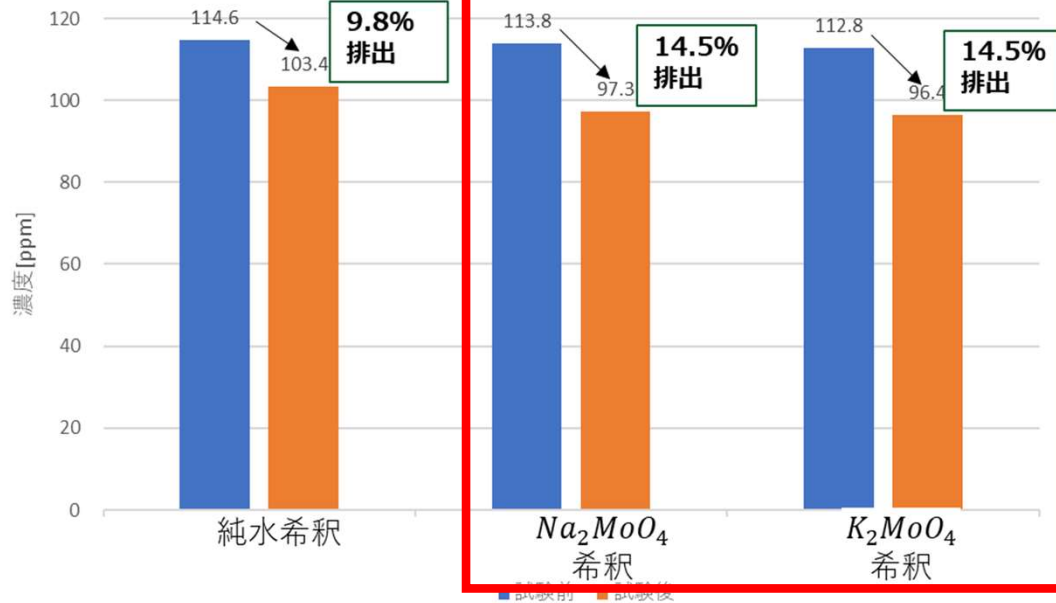
解析による隙間内Cl⁻濃度の経時変化予測

- 各希釈方法のシリンジ内Cl⁻濃度の排出率(グラフの勾配)は一定であった
- MoO₄²⁻による排出促進効果が解析により認められた

time	純水希釈	Na ₂ MoO ₄ 希釈	K ₂ MoO ₄ 希釈
h	mol/L	mol/L	mol/L
0	0.00282	0.00282	0.00282
24	0.002789	0.002779	0.002773
48	0.002756	0.002736	0.002725
72	0.002724	0.002694	0.002678
96	0.002692	0.002653	0.002632
120	0.00266	0.002613	0.002587
144	0.002629	0.002573	0.002542
168	0.002598	0.002534	0.002498
192	0.002568	0.002495	0.002454
216	0.002538	0.002457	0.002412
240	0.002507	0.002419	0.002369
264	0.002478	0.002382	0.002328
288	0.002448	0.002345	0.002287
312	0.002419	0.002309	0.002247
336	0.00239	0.002273	0.002203
360	0.002362	0.002238	0.002169
384	0.002333	0.002203	0.002131
408	0.002306	0.002169	0.002094
432	0.002278	0.002135	0.002057
456	0.002251	0.002102	0.002021
480	0.002224	0.002069	0.001985

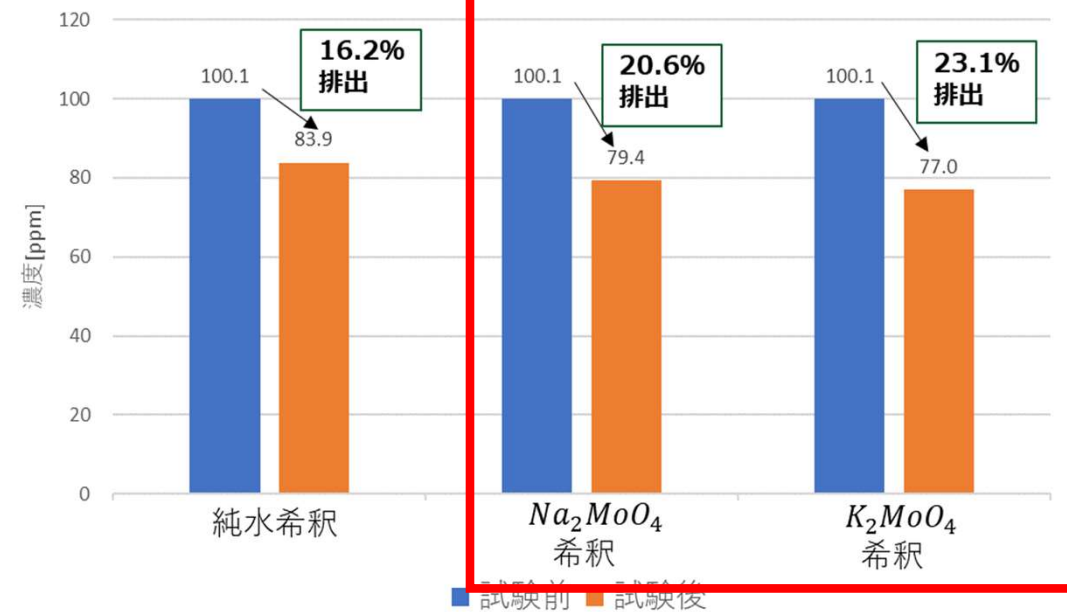
5. 結果 実験および解析により得られたCl-排出率の比較

実験結果の3データ平均(Cl⁻)_排出過程@100ppmCl⁻_[MoO₄²⁻]/[Cl⁻]=10



実験結果の3データ平均

COMSOLによる解析結果(Cl⁻)_排出過程@100ppmCl⁻_[MoO₄²⁻]/[Cl⁻]=10



COMSOLによる解析結果

- 「純水希釈に対する各希釈方法の平均排出率の比」を“希釈加速倍率”とすると、実験においてNa₂MoO₄希釈、K₂MoO₄希釈ともに希釈加速倍率が約1.48倍となった
- 実験結果と解析結果の排出率が概ね一致している
- Na₂MoO₄希釈・K₂MoO₄希釈を比較すると、解析結果で示された排出率の差は小さくなく、実験においても有意な排出率の差が認められなかった

6. まとめ

本発表の目的

- ① 排出過程におけるCl⁻排出促進効果を実験および解析により実証する
- ② 実験・解析の結果を比較することで解析モデルの妥当性を評価する

成果

- 例えば実験では純水希釈に対する希釈加速倍率が1.48倍になるなど手法によるCl⁻排出促進効果が示された
- 数値解析の結果が実験結果と概ね一致した
- 添加した塩のカチオン種の違いによるCl⁻排出促進効果への影響について、解析においてその差は小さく、実験においても平均排出率に有意な差が認められるほどではなかった



TOHOKU
UNIVERSITY

ご清聴ありがとうございました。
