

# AWC2022 報告書

2022 年 11 月

水化学部会 AWC 実行委員会

## AWC2022 の概要

アジア水化学シンポジウム 2022 (AWC2022) は、2022 年 9 月 13 日 (火) ~16 日 (金) に Web 形式で開催された。当初 2021 年に東北大学で開催する計画であったが、新型コロナウイルスの影響を受け、水化学国際会議が 1 年延期されたことで 2022 年に開催することになり、また、新型コロナウイルスの終息が見えないことから Web 開催となった。

参加者は総勢 93 名で、内海外からは 18 名であった。Keynote の発表 8 件を含む 44 件の発表があり、活発な質疑応答だけでなく、各セッション後に設けられたフリートークの場で、追加の質疑応答や議論が実施された。

以下に各セッションの概要を示す。

## Session 1: Keynote Lecture and PWR Primary Water Chemistry (1)

### 【セッション全体の概要】

- ・ 基調講演 2 件（台湾，日本）と一般講演 3 件（中国 1 件，日本 2 件）があった。
- ・ 台湾国立精華大学の Yeh 教授から、「Water Chemistry Modeling in PWR Operating under Beginning and End of Fuel Cycles」について講演があった。PWR 一次系各部位の腐食環境をラジオリシスモデルで評価した結果、酸化種の生成を抑制するためには 35cc/kg 以上の DH 濃度が必要であること、材料の腐食抑制には高 DH 側が有利であることが報告された。
- ・ 日本の NDC 長嶺氏から、「A detailed STEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in PWR Primary Conditions with Zn Injection」について講演があった。PWR 一次系での亜鉛注入による Ni 基合金の腐食抑制機構について、表面酸化皮膜の微細構造から評価した結果、亜鉛注入下で表層に形成される非晶質クロミア層が酸素の拡散障壁となり腐食を抑制することが示された。
- ・ 中国の Yang Yang (Nuclear Power Institute of China) から、「Theoretical Calculation of High Temperature Potential-pH Based on Fe-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O and Zr-H<sub>2</sub>O System」について講演があった。Fe-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O and Zr-H<sub>2</sub>O では何れも温度の上昇に伴って不動態領域が縮小し耐食性が低下すること、より低い電位では pH によらず安定となることなどが示された。
- ・ 日本の電中研 河村氏から、「Effect of Dissolved Hydrogen on Ni Incorporation in CRUD Layer Formed on Heated Zircaloy-4 in Simulated PWR Primary Water Containing Zinc」について講演があった。PWR 一次系における亜鉛注入条件下で、DH 濃度を変動させた場合の模擬燃料被覆管表面への Ni クラッド付着量を評価した結果、現状の DH 濃度 (25cc/kg) での Ni 付着量が最も高く、低 DH (5cc/kg)、高 DH (42cc/kg) では Ni 付着量が減少することが報告された。
- ・ 日本の三菱重工業 垣谷氏から、「Mechanistic Study on Mitigation of SCC Initiation of Alloy 600 in Primary Water with Decreased Concentration of Dissolved Hydrogen」について講演があった。600 合金の PWSCC 発生感受性が低 DH 側 (5cc/kg) で緩和される理由について、材料表面の酸化被膜性状から評価した結果、低 DH で形成される内層酸化皮膜は Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>比が大きく低欠陥の保護性の高いスピネル酸化物を形成し、これが障壁となって SCC の発生を抑制することが報告された。

### 【トピックス・感想】

- ・ 本セッションでは、PWR 一次系環境下での水と材料の界面事象について、モデルによる評価から試験的な検証に至るまで幅広い報告がなされた。中でも、溶存水素濃度を変動させた場合の燃料、材料への影響について国内外から多くの発表がなされ、この分野への世界的な関心の高さを実感した。

【作成者氏名】 日本原子力発電株式会社 杉野 亘

## Session 2 : PWR Primary Water Chemistry (2)

### 【セッション全体の概要】

- ・シンガポール、中国、日本から3件の発表があった。
- ・シンガポールの L. Liu (DuPont Water Solutions) から、PWR 1次系の TOC およびコロイド状放射性物質の除去用途向け樹脂 IRN9580 除去樹脂が紹介された。アクリル系マクロポーラス強塩基性アニオン樹脂が TOC およびコロイド状物質の除去に有効であることは以前から知られている。本樹脂は原材料の高純度化および製造条件の見直しにより、同社の従来樹脂 (IRA958) と比較して高純度化した点が特徴で、この改善により PWR 1次系への適用が可能になった。実証試験結果や実機データ等の開示が無く、Q&A は樹脂の仕様確認等にとどまった。
- ・中国の L. Peng (Chinese Academy of Sciences) から、模擬 HFT (Hot Functional Test) の高温加圧水環境下における SUS316LN 材の腐食に対するほう酸および水酸化リチウムの影響について紹介された。発表では耐食性のある酸化被膜を形成するには低濃度のほう酸環境が有効で、高濃度の溶液や水酸化リチウムのみ環境下では耐食性の低い酸化被膜が形成されると報告された。その後の質疑では、酸化被膜の均一性やピッチングの有無についてディスカッションがなされた。
- ・日本の山崎氏 (三菱重工業(株)) から、プラントデータを用いた多変数解析による線量低減因子の評価が報告された。ビッグデータ解析手法の一つである部分最小二乗回帰法により、温度、リチウム、ホウ素、水素の濃度傾向、浄化流量、発電運転期間、停止後の浄化時間などのプラントデータと線量率の予測式を算出した。今回の解析で得られた予測式の精度は約 30%であった。Q&A では本手法の長期停止の影響予測への展開について議論がされた。

### 【トピックス・感想】

- ・本セッションでは、PWR 1次系のさらなる運用改善についての各国の試みが幅広く報告された。国内プラントの長期停止が継続する中で、海外プラント事例の紹介や過去データの解析結果は貴重であり、今後の発表数の増加に期待したい。

【作成者氏名】 オルガノ株式会社 大橋伸一

### Session 3 : PWR Secondary Water Chemistry

#### 【セッション全体の概要】

- ・スウェーデン、日本及び韓国から計 3 件の発表があった。
- ・日本及び韓国からの発表は、PWR2 次系水化学に関連する内容であり、スウェーデンからの発表は PWR1 次系水化学に関する内容であった。
- ・スウェーデンの J. Frodigh (Steam Generator Tubing Tube, AB Sandvik Materials Technology) から、被ばくに影響を与えるファクターである、690 合金からの Ni 及び Fe 放出速度の温度依存性に関する研究結果が紹介された。Ni の放出速度は温度が高くなるほど小さくなる一方、Fe の放出速度は温度が高くなるほど大きくなる傾向となった。また、SEM 等による分析の結果、材料表面に網目状構造 (Fibril) が確認されたが、これは B を含んだニッケルボナコダイトであり、Ni 等の放出に寄与していないとのことであった。
- ・日本の山本氏 (電中研) から、PWR2 次系におけるヒドラジンによる酸素消費速度を評価する目的で実施した、反応速度解析の結果が紹介された。解析結果例として、比較的高温 (280°C) の蒸気発生器においても反応速度は高くなく、実機滞留時間の中でヒドラジンが溶存酸素をすべて除去するには不十分だという結果が紹介された。この解析結果から、実機では配管表面の反応促進効果やヒドラジン以外による酸素除去 (系統材の腐食等) 等の要因も寄与して低酸素濃度が保たれている可能性があるとのことであった。
- ・韓国の Wonjun Choi (Pusan National University) から、給水流量計オリフィスへの Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 付着による流量計測影響を軽減するための技術開発について紹介があった。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 付着軽減のために、2 次系水質環境においてオリフィス表面と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> とのゼータ電位よりも低い金属 Ni 及び Pd をコーティング材料に選定し効果を検証した。腐食速度確認のオートクレーブ試験において、腐食速度は Ni が最大 2.5 μm/year, Pd が最大 0.5 μm/year であり、試験後の表面状況は Ni 上に酸化皮膜を確認した (Pd は変化なし) コーティング効果検証の流量計測の圧力差測定試験において、コーティング無しでは圧力差は、理論圧力差 89.6kPa から 0.1kPa 程度上振れを繰り返したが、Ni 及び Pd コーティング材では概ね理論圧力差 89.6kPa を維持していることが報告された。

#### 【トピックス・感想】

- ・本セッションでは、既存材料のさらなる改良、将来運用に向けての研究及び現行の課題に対する技術開発と、幅広い分野の研究報告であり、原子力発電所のさらなる安全性向上や発展に向けて、各国がたゆまぬ努力を継続していることが感じられた。

【作成者氏名】 三菱重工業株式会社 志水雄一, 山崎慎吾, 垣谷健太

## Session 4 : Keynote Lecture and BWR Water Chemistry (1)

### 【セッション全体の概要】

- ・ 2つの Keynote Lecture と 3件の BWR 水化学に関する合計 5 件の発表があった。
- ・ 韓国の J. H. Kim (Ulsan National Institute of Science and Technology) から、プロトンを用いて中性子照射を模擬した SUS 304L 試験片を用いた PWR 一次系水質環境下における溶存水素濃度と IASCC の発生に関する研究結果が紹介された。照射量が高いほど、溶存水素濃度が高いほど SSRT を用いて測定されたき裂発生までの時間が短くなる結果が示されていた。
- ・ 電中研の河村氏から、日本の BWR と PWR の水化学管理指針の概要が紹介された。議論の中で台湾では EPRI のガイドラインに準拠した水質管理が行われているとの話があった。
- ・ 阪大の室屋先生からは、BWR の水素注入の効果を評価する上で重要となる H ラジカルと水分子の高温での反応性をナノ秒パルスラジオリシスを用いた実験とスパーク内拡散モデルを用いて評価した結果、従来 AECL によって求められていた反応速度定数より 1 桁ほど大きい値が得られたことが報告された。
- ・ JAEA の相馬氏からは、クレビスを模擬した試験片内の深さ方向に異なる 3 か所の電気伝導率と試験片外部の ECP を in-situ で BWR 模擬環境下で測定することと、FEM を用いた解析を用いてクレビス内の水質と ECP との関係について検討した結果について報告があった。クレビス外の電位が  $-0.12\text{V}$  以下では塩化物イオンがクレビス内に濃縮して電気伝導率が上昇するが、電位がさらに上昇すると腐食で発生する  $\text{HCrO}_4^-$  により電気伝導率が低下する方向に変化していくとのことであった。
- ・ 中部電力の大村氏からは、クレビスからの塩化物イオンの散逸に及ぼす温度の影響についての報告があり、温度が高いほど腐食によって塩化物イオンの拡散による散逸が小さくなるとのことであった。実機の塩化物イオン濃度が浄化系が停止している間に低下する現象については不明で、引き続き検討中とのことである。

### 【トピックス・感想】

- ・ BWR の水化学に関しては次のセッションも含めて海外からの発表がなく、全て日本からのものであった。国内 BWR プラントの再稼働はまだ実現していないが、基礎的な部分を含めてまだ解明されていない現象が多く存在しており、再稼働後の安定した水質管理のためにも継続的な研究開発が必要であると感じた。

【作成者氏名】 日立 GE ニュークリア・エナジー株式会社 長瀬 誠

## Session 5 : BWR Water Chemistry (2)

### 【セッション全体の概要】

- ・日本 (CRIEPI, JAPC) から 3 件の発表があった。
- ・日本の Gaku YAMAZAKI (CRIEPI) から pH7.6 及び 8.5 での炭素鋼の腐食に対する低 Cl<sup>-</sup>濃度と流速の影響についての研究が紹介された。pH, 流速, Cl<sup>-</sup>濃度を変化させて腐食に対する影響を評価。流速が早い場合, 腐食量は Cl 濃度に比例していたが, 流速が遅い場合は Cl 濃度に対して腐食量の相関は確認できなかった。流速が同一である場合は pH によって腐食量が変化した。Cl 濃度が同一であれば流速が遅い方が腐食量は増加したことが報告された。
- ・日本の Masayuki ABE (JAPC) から東海第二原子力発電所における長期停止時の一次系腐食評価についての研究が紹介された。ホットウエル, BOP 系統, RHR における長期停止について, 再起動時の腐食量を評価。ホットウエルの蒸気ドラムではほぼ腐食は進行していないと考えられたが, 水ドラムでは腐食量の緩やかな増加傾向がみられ腐食の進行が示唆された (ホットウエルでの腐食量は約 8.9kg)。BOP 系統の腐食量は給水・復水浄化運転対象範囲で約 59.1kg, 対象外範囲で約 288.4kg であった, RHR では S/C 内の鉄濃度変化から腐食を評価し腐食速度は 13mdm であった。これらより各系統における腐食量は文献値より低いことがわかった。また, 給水・復水浄化運転の所要時間について 5~8 日間が必要であり, これは従来よりも 2~3 日間長いことが報告された。
- ・日本の Masafumi DOMAE (CRIEPI) から垂鉛添加経験のある廃炉プラントから採取された材料の酸化膜分析についての研究が報告された。垂鉛添加経験のある廃止措置プラントから得られたサンプル 2 種を使用して研究を実施。サンプル A は原子炉圧力容器から, サンプル B は制御棒のガイドチューブから採取した。両方のサンプルからソフトクラッドを除去した後に, 数回に分けてハードクラッドを除去した。各クラッドの除去のタイミングで重量と放射能測定を行い, 除去した金属を溶液にして分析を実施した。分析の結果 Fe と Co は均一に存在し, Ni と Cr は中間層辺りで多くみられ, Zn は表面層がやや高いものの比較的均一に存在していた。<sup>60</sup>Co は表面層で多くみられたが深層に行くにつれて急激に減少していた。また, <sup>59</sup>Co は全ての層で均一に見られた。結果から Zn 注入が Co の取り込みを妨げていることが示唆された。

### 【トピックス・感想】

- ・日本の BWR プラントは長期停止中のものが多く母材の保護に関する研究に需要があるように思え, 今回もそれらに対する研究発表が盛んな印象を感じた。

【作成者氏名】 東京電力ホールディングス株式会社 宮重侑生

## Session 6: Decommissioning and Decontamination

### 【Session 全体の概要】

- ・日本から2件の発表があった。
- ・Hitachi, Ltd の Hosokawa から、化学除染時にガンマ線による水の放射線分解により生成した過酸化水素が、除染システムの陽イオン交換樹脂の酸化分解に及ぼす影響に関する発表があった。除染剤に添加したヒドラジンは過酸化水素の分解に寄与しない。しかし、鉄イオンは濃度が上昇すると過酸化水素を分解するが、5ppm 以下となった場合は過酸化水素の分解速度が遅くなり、残存した過酸化水素が陽イオン交換樹脂を酸化分解することから、除染システムの樹脂塔をバイパス運転する必要がある。
- ・Tokyo Electric Power Company Holdings の Mashiko から、東京電力/福島第一原子力発電所の汚染滞留水に関する最新の状況に関する発表があった。福島第一原子力発電所では、山側から海側に流れる地下水の一部が原子炉建屋に流入し新たな汚染滞留水となっている。この汚染滞留水は除去装置によりセシウムとストロンチウムを除去してタンクに貯蔵しているが、貯蔵量は日々増加しているためタンクからの漏えいのリスクが増加している。このため、地下水の流入を抑制するため、海側の遮水壁（2015年）および陸側の遮水壁（2018年）を設置するとともに、2020年末には1号機から4号機までの汚染滞留水の除去を完了し、新たな汚染滞留水の発生量を150Ton/Dayに低減した。今後、雨水侵入防止対策や建屋の除染を進めることにより、2025年末までに新たな汚染滞留水の発生量を100Ton/Day以下に低減する。

### 【トピックス・感想】

- ・福島第一原子力発電所事故後の汚染滞留水の対応について、日本から情報発信できたことは有意義であったと考える。
- ・また、経年化プラントの線量低減対策としての化学除染に関する取り組みについて情報発信することは、水化学の分野で経年化対策および線量低減対策に貢献すべきテーマとして重要と考える。
- ・福島第一原子力発電所の汚染滞留水の処理については、継続的にアジア水化学シンポジウムや水化学国際会議で情報発信する必要がある。

【作成者氏名】世界原子力発電事業者協会 東京センター 久宗 健志

## Session 7: Keynote Lecture and Material - Water Interaction (1)

### 【セッション全体の概要】

- ・基調講演 2 件（中国，インド）と一般講演 3 件（3 件とも日本）があった。
- ・中国の Xinqiang Wu (Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences) から、「Crevice corrosion behaviors of Alloy 690 in high-temperature pressurized water environments」について講演があった。塩化物イオンを含む環境における亜硫酸イオンの影響について、曝気環境では酸素を消費して硫酸イオンとなることで腐食を抑制する効果がある。一方で、脱気環境では硫黄もしくは硫化水素に還元されて酸化皮膜に取り込まれることで不動態皮膜の再修復を妨げ、すき間腐食促進に寄与することが報告された。
- ・インドの Supratik Roychowdhury (Bhabha Atomic Research Centre) から、「A Study on the Susceptibility to Stress Corrosion Cracking of Temper embrittled 13wt.% Cr Martensitic Stainless Steel in Simulated Water Chemistry of Light Water Reactors」について講演があった。水化学条件の異なる高温水 (330°C) 中で SSRT 試験を行った結果、PWR 模擬環境中ではき裂は発生しなかったのに対し、BWR 模擬環境中では IGSCC が認められた。電位条件により異なる酸化物種が形成されることがその要因と考えられた。
- ・日本の Katsuki Onuma (Tohoku Univ.) から、「Evaluation of Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Carbon Steel Assuming the Environment in PCV on Decommissioning Process of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant」について講演があった。五ホウ酸ナトリウム添加環境において炭素鋼は不動態化傾向を示すこと、定電位 SSRT 試験結果 (30°Cならびに 80°C) から活性態-不動態遷移の電位域で SCC 感受性を示すことが報告された。
- ・日本の Yumiko Tsuchiya (Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation) から、「Evaluation of Irradiation Effects on Corrosion of Carbon Steel Piping in Moist Environment」について講演があった。ガンマ線照射により、炭素鋼配管の浸漬部・喫水部・気相部での腐食が明確に加速されたこと、これは過酸化水素の影響と理解されることが報告された。
- ・日本の Takumi Kishi (Tohoku Univ.) から、「Combined Effect of Cr content and Dissolved Oxygen Concentration on Wall Thinning Rate by Low Temperature FAC」について講演があった。炭素鋼の流れ加速型腐食 (50°C) における ppb レベルの溶存酸素と鋼中 Cr 含有量の組合せ効果を検討した。鋼中 Cr 含有量が少ないほど、減肉抑制に必要な溶存酸素量が増大することが報告された。

### 【トピックス・感想】

- ・本セッションでは、幅広い材料-環境条件下における腐食課題について報告された。総じて、質疑応答が活発に行われるとともに、直後の Free Talk でも議論が継続する様子が見られ、聴衆の当該分野への関心の高さを実感した。

【作成者氏名】 東北大学 阿部博志

## Session 8: Accident Water Chemistry

### 【セッション全体の概要】

- ・日本から計3件の発表があった。このうち、1件は汚染水処理、2件は放射線化学挙動に関する発表であった。
- ・東芝 ESS (Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation) の奈良部氏らは、福島第一原子力発電所の事故後の汚染水処理にあたり、セシウム除去設備 (SARRY™)、および、多核種除去設備 (ALPS) の開発経緯、並びに、稼働実績を紹介した。SARRY™ は 2011 年より稼働を始め、2022 年 4 月時点で累計約 200 万 m<sup>3</sup> の汚染水を処理している。一方、ALPS は 2013 年より最初の設備、2014 年には増設設備が、それぞれ稼働を開始し、SARRY™ 同様に 2022 年 4 月時点で累計約 130 万 m<sup>3</sup> の汚染水処理を達成した。今後の廃炉推進に向け、これらの水処理設備の安全で安定した稼働が求められている。
- ・東芝 ESS (Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation) の高木氏らは、福島事故後の廃炉推進にあたり、安全評価上重要となる水素発生に関して、異なる線質の放射線影響に及ぼす液深の効果について考察した。燃料デブリ取り出しに伴い  $\alpha$  線による水の放射線分解で水素発生が有意に生じるが、 $\alpha$  線の飛程は短いため液深が深い場合はバルク水中では  $\gamma$  線が支配的となり、 $\alpha$  線により生成した水素は再結合効果により水に戻る可能性が解析により示された。このことは、廃炉作業に当たり液深を深く取ることで、放射線量の遮蔽効果のみならず、水素発生抑制の観点でも有利に働くことが示唆された。
- ・JAEA (Japan Atomic Energy Agency) の端氏らは、今後の福島廃炉作業で重要となる燃料デブリ取り出しにおいて、燃料デブリ近傍での  $\alpha$  線および  $\beta$  線による影響を調査した。デブリの形態としては均質な燃料デブリ、および、合金成分を含む非均質な燃料デブリまたは MCCI コンクリートを想定し、 $\alpha$  核種として  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $\beta$  核種として  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  を想定した。その結果、腐食因子である過酸化水素の燃料デブリ表面からの濃度分布は、 $\alpha$  線の飛程である 40  $\mu\text{m}$  を越えても定常的に存在することが示された。今後、燃料デブリ表面近傍の放射線分解生成物が腐食に与える影響を評価していく。

### 【トピックス・感想】

- ・福島第一原子力発電所事故後の水処理、水化学の対応について、我が国から情報発信できたことは有意義であったと考える。特に汚染水処理の問題はアジアの周辺国の関心も高く、現状に対する理解を深めることができたものとする。
- ・また、廃炉推進に当たり、安全評価上重要な水素発生や材料腐食の観点での過酸化水素挙動に関して、放射線化学的観点から考察が加えられていることは重要である。水化学の分野で廃炉推進に貢献すべきテーマとして、今後とも継続した検討が期待される。
- ・事故時水化学については、引き続き我が国から情報発信していく姿勢が望まれる。

【作成者氏名】 東芝エネルギーシステムズ株式会社 高木純一

## Session 9 : Life Time Management and Plant Aging

### 【セッション全体の概要】

- ・日本、中国から計 4 件の発表があった。
- ・日本の R. Shimizu (Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd.) から、鉄/酸化鉄系 ECP 電極の耐久性評価等に関する研究が紹介された。鉄/酸化鉄電極は、水素/酸素モル比に依存しない参照電極として機能し、2 年間以上の耐久性を有することが確認された。また、流動水中での振動試験で測定されたひずみは、一般に構造健全性に影響を及ぼすとされる値を大きく下回り、保護カバーの設置が更なるひずみ低減に効果があることが示された。今後は、熱サイクル試験および加速腐食試験の実施を予定しているとのことである。
- ・中国の Y. Ma (Chinese Academy of Sciences) から、高温水中における 316LN 溶接金属の腐食疲労に関する研究が紹介された。低ひずみ速度では  $\gamma/\delta$  相境界が割れやすく、高ひずみ速度では  $\delta$  フェライトがバリアとして働き、き裂の成長を遅らせることが示された。低ひずみ速度では、き裂先端付近に多くの転位が蓄積され、また、 $\delta$  フェライト層の周辺で Cr リッチな酸化物が生成することで  $\gamma/\delta$  相境界が割れやすくなるとともに、 $\gamma/\delta$  相境界に沿って水素損傷が顕著になる可能性が示唆された。
- ・日本の Y. Takeda (Tohoku University) から、PWR 模擬水中における 316 ステンレス鋼の疲労き裂進展挙動に関する研究が紹介された。クラックは荷重の減少に伴い、粒内型から粒界型に変化し、また、低荷重速度域では、荷重速度の低下により、き裂進展速度が速くなることが示された。時間領域解析 (TDA) の結果、高荷重速度域では、き裂進展速度に環境影響は見られないが、低荷重速度域では、環境影響が大きくなり、きわめて低い荷重速度に外挿したき裂進展速度は、低荷重速度での SSRT-SCC の値に近づくことが示された。
- ・日本の K. Yoneda (Central Research Institute of Electric Power Industry) から、配管エルボの流動加速腐食に関する研究が紹介された。単一エルボの曲率半径と曲げ角度、および 2 つのエルボが形成する平面角とエルボ間距離をパラメータとして、CFD 計算結果から得られたエルボ内壁面における物質移動係数の最大値に関する相関式を導出した。これにより、上流側のエルボが下流側のエルボの FAC に与える影響は、これまでの知見よりもはるかに小さいことが示された。

### 【トピックス・感想】

- ・原子力発電所を長期間にわたり安全でかつ効率的に運転・保守するためには、プラントを構成する機器等の寿命管理は重要な課題である。国内外において、腐食・劣化の予測に向けた基礎研究が精力的に実施されており、着実に成果が得られているとの印象を受けた。

【作成者氏名】 一般財団法人 電力中央研究所 藤原和俊

## Session 10: Keynote Lecture and Material - Water Interaction (2)

### 【セッションの概要】

- ・基調講演 2 件（韓国, 中国）と一般講演 3 件（日本）があった。
- ・Changheui Jang (KAIST, Korea) から、「Effect of Zn Addition on Corrosion of Stainless Steels with Different Matrix Phases」と題した講演があった。PWR 1 次系を模擬した環境において、オーステナイト系、フェライト系及び二相ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす亜鉛添加の影響を調査した。亜鉛添加により形成される酸化物の厚さが減少した。亜鉛は主に Cr に富む内部酸化膜に取り込まれた。電気化学インピーダンス法およびモット・ショットキー分析などの電気化学的手法を用いて、酸化物層の調査を行った結果、亜鉛添加環境で形成された酸化物は、亜鉛を添加しない環境で形成された酸化物に比べて、高い分極抵抗と低い欠陥密度を示した。亜鉛添加はステンレス鋼の腐食挙動に有益であり、その効果はマトリックス中の Cr 含有量に依存することが結論付けられた。
- ・Qunjia Peng (Suzhou Nuclear Power Research Institute, China) から、「Irradiation assisted localized deformation and cracking in 308L stainless steel weld in simulated PWR primary water」と題した講演があった。PWR 1 次系模擬環境において 308L ステンレス鋼溶接材金属のプロトン照射後 SSRT を実施し、微視的な変形挙動と割れ挙動を調査した。プロトン照射によって、SCC 感受性が顕著に増大することおよび微視的変形様式が多様化することがわかった。フェライト-オーステナイト境界でのき裂進展は相境界の腐食が重要な役割を果たしていること、 $\delta$  フェライトがき裂進展を遅延させ得ることなどが示唆された。
- ・Kyohei Otani (JAEA, Japan) から、「Corrosion Mechanisms of Carbon Steel in the Simulated Air/Solution Interface」と題した講演があった。気液交番条件での炭素鋼の腐食試験を行い、腐食速度と腐食形態を調べた。気液交番下での錆層は、常時浸漬下での錆層よりも厚く成長した。また、気液交番下では常時浸漬下よりも腐食速度が 3 倍高かった。腐食が加速された主原因は、薄い液膜を通しての酸素供給が速かったことであると結論している。
- ・Shinichi Ishioka (Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd., Japan) から、「Evaluation for SCC Resistance of Ni Based Alloys Weld Dilution Zone in BWR Environment」と題した講演があった。高 Cr 濃度の Ni 基合金は SCC に対して高い抵抗性を持つが、現行プラントの補修溶接や新規プラントの溶接部に適用する場合、溶接金属の中心部と比較して、溶接希釈部では化学組成が変化している可能性がある。そこで、BWR 環境下において、溶接希釈部を含む高 Cr 含有 Ni 基合金 (Alloy 52i 等) の SCC 発生・進展に対する抵抗性を評価した。52i 合金との希釈域でも Cr 濃度が 25%以上の範囲には SCC は発生せず、また、き裂進展速度も 182 から 52i との希釈域に入ると顕著に低下した。
- ・Yutaka Watanabe (Tohoku University, Japan) から、「Enhanced Cl<sup>-</sup> Discharge from Crevices by Nonaggressive Anions – Principle and Demonstration」と題した講演があった。隙間内に残留している塩化物イオンの排出を促進する方法として、無害なアニオンを含む塩を利用する方法を考案した。化学的ポンピングと名付けられた本手法は、拡散係数が相対的に高いカチオンと拡散ならびに泳動の速度が低いアニオンの組み合わせであり、かつ材料に対して無害な塩をバルク環境に添加し、次にバルク環境を純水と置換する操作の繰り返しによるものである。モリブ

デン酸ナトリウムおよびモリブデン酸カリウムを用いたモデル試験により、バルク環境を単に純水置換しておくよりも塩化物イオンの排出が加速されることが実証された。

**【トピックス・感想】**

- ・本セッションでは、軽水炉の運転環境での腐食あるいは応力腐食割れに加えて、廃止措置中の事故炉や海水流入事象からの回復途上にあるプラントを対象とした腐食・防食研究まで幅広い課題について報告された。総じて、腐食が関係する現象の理解には、水側と材料側双方の深い理解が不可欠であることを改めて感じた。

**【作成者氏名】** 東北大学 渡邊 豊

## Session 11 : Material - Water Interaction (3)

### 【セッション全体の概要】

- ・日本から計3件の発表があった。1件はBWR環境での腐食電位モデルについて、2件は軽水炉環境でのSCC発生・進展試験方法の規格化に関するものであった。
- ・日立製作所の和田氏から、82合金の高温純水中の分極曲線測定結果に基づくBWR環境での腐食電位モデルについての研究が紹介された。316L, 182合金と共通の化学反応（酸素と水の還元反応）およびTafel勾配などの電気化学パラメータを用いることで、82合金の腐食電位を計算した結果、計算値と実験値は±0.1Vの範囲でよい一致が見られた。316L, 182合金に比べて低酸素濃度での腐食電位が低いのは、Passive領域での電流密度が小さいためであること、低酸素濃度条件では、水の還元反応が腐食電位に対して支配的であることなどが説明された。
- ・日立製作所の石橋氏から、腐食防食学会を中心とした、高温純水中でのSCC発生評価試験方法の標準化への取り組みが紹介された。これまでもSCCの規格はあったが、高温純水中試験の規格がなかった。新たに、発生試験ではRUB (reverse U-bend) 試験方法はJIS, UCL (uniaxial constant load) 試験方法はJSCEの規格が、進展試験ではCGR (crack growth rate) 試験方法はJSCEの規格が制定された。ISO TC156 (金属および合金の腐食) の日本のメンバーは、国際規格の開発を提案しており、RUB試験方法とUCL試験方法はISO規格が制定された。UCL試験方法のISO規格化も進行中で、CBB (crevice bent beam) やSSRT (slow strain rate testing) 試験方法の規格についても検討中。それぞれの試験について加速条件の設定方法 (BWRでは導電率, PWRでは温度) や試験片の作製方法についても紹介された。
- ・東芝テクニカルサービスインターナショナルの伊藤氏から、高温純水中のき裂進展速度評価試験方法が2021年にISO22848として規格化されたことに関し、その規格の概要が紹介された。試験片寸法やPDM (potential drop method) によるき裂長さ測定方法、温度影響抑制の重要性、BWR/PWRを模擬した水化学条件から、荷重条件や応力拡大係数条件、破断面観察やき裂長さ測定による評価方法までの詳細が説明された。

### 【トピックス・感想】

- ・分極測定という基礎試験データにもとづく腐食電位評価モデルの改良や、日本発の規格をもとにした、日本人メンバーが中心とする国際規格の制定など、材料水化学分野における土台の部分の取り組みが継続されていることが感じられるセッションであった。

【作成者氏名】 東芝エネルギーシステムズ株式会社 山本誠二

## Session 12 : Fuel and Water Chemistry

### 【セッション全体の概要】

- ・韓国, 中国および台湾から各 1 件, 計 3 件の発表があった。
- ・韓国の Dr. Yunju Lee (Ulsan National Institute of Science and Technology) より, 燃料被覆管クラッドの熱伝達率と酸化物の形態や形状との相関について, PWR 一次冷却水模擬環境下での 1 週間のクラッド付着試験結果が報告された。クラッド付着試験 3 日目まではクラッド中の Ni/Fe 比は急激に増加しニッケル酸化物が主体となり, クラッドの熱伝導率も増加した。3 日目を以降は Ni/Fe 比の増加率は低下し, クラッドの熱伝導率の増加率も減少した。酸化ニッケルはニッケルフェライトよりも熱伝導率が高いことから, Ni/Fe 比の低下に伴いニッケル酸化物からニッケルフェライトが主体となり, クラッドの熱伝導率を変化させたものと結論づけた。
- ・中国の Dr. Ziyu Zhanga (Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences) より, 320°C, DO が 8ppm のサブクール沸騰(SNB)条件下でジルコニウム合金燃料被覆管表面のクラッド析出挙動を調査した結果が報告された。試験水溶液に  $\text{Fe}^{3+}$  (硝酸第二鉄),  $\text{Ni}^{2+}$  (硝酸ニッケル) を添加した。走査型電子顕微鏡 (SEM), 透過型電子顕微鏡 (TEM), 二次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS) によりクラッドを分析した結果, チムニー構造を有し  $\text{LiBO}_2$  を含むクラッドが形成されること, クラッドの化学組成は試験水溶液中の金属イオン濃度に影響されることがわかった。実機で観察される  $\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$  は検出されなかったが, これは試験溶液中の Ni 濃度不足に起因する NiO の不形成が原因と考察した。
- ・台湾の Prof. Kuan-Che Lan (National Tsing Hua University) より, 耐食性及び耐摩耗性に優れた ZrN 薄膜を表面に被覆した高燃焼度用ジルカロイ-4 被覆管の水素吸蔵量の測定結果が報告された。ZrN 薄膜は中空陰極放電イオンプレーティング (HCD-IP) 法により被覆し, 65°C の 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq) 中でカソード水素チャージを行った。ZrN 薄膜被覆のジルカロイ-4 は被覆なし材に比べ水素吸収量が 85%程度まで減少することがわかった。ZrN 薄膜被覆材には水素化物も形成されていないことがわかった。

### 【トピックス・感想】

- ・本セッションでは, いずれも PWR 高燃焼度対応を想定したジルカロイ被覆管のクラッド特性と水素吸収抑制対策に係る論文発表であった。被覆管クラッドの化学形態と水化学との相互作用に関する論文は 2 件とも電中研の過去の試験を参考としており, 水素吸収に及ぼす ZrN 被覆の影響を調べた論文は, 欧州の研究例を参考に追試した研究であった。DO の設定など実験条件に疑問が残る論文もあるが, いずれも先行研究を深掘し, 個々の影響因子を丁寧に検討したものであり, 基礎研究が着実に進捗しているとの印象を受けた。

【報告者】一般財団法人 電力中央研究所 河村浩孝