

原子炉浄化系模擬条件下における炭素鋼配管の流れ加速型腐食に及ぼす酸素注入と白金付着の影響 (2) 150°C での酸素注入による FAC 抑制効果

Effects of Oxygen Injection and Platinum Deposition on Flow-Accelerated Corrosion of Carbon Steel under Simulated Reactor Water Clean-up System Conditions

(2) Effectiveness of Oxygen Injection on FAC Mitigation at 150°C

(株)日立製作所

室谷 光, 大橋 利正, 和田 陽一

日立 GE ニュークリア・エナジー(株)

清水 亮介, 長瀬 誠, 大城戸 忍

背景と目的

米国の沸騰水型原子炉(boiling water reactor: BWR)の多くでは、炉内構造物や再循環系配管のステンレス鋼やニッケル基合金における応力腐食割れ抑制のため、炉水中の酸化剤濃度を低減する技術として、水素注入やオンライン貴金属注入(On-Line NobleChem™: OLNC)が長期的に適用されてきた。それらの BWR プラントの一部で、原子炉冷却材浄化系(clean-up water: CUW)の炭素鋼配管における流れ加速型腐食(flow-accelerated corrosion: FAC)が近年顕在化しているため[1]、対策を検討している。炭素鋼の FAC は高流速条件、低酸化剤濃度水質条件、および温度条件等の重畳により発生するとされている[2]ことから、水素注入や OLNC により CUW の酸化剤濃度が低下し、炭素鋼配管の FAC が発生したと考えられる。しかしながら、OLNC による炭素鋼配管への白金(Pt)付着が炭素鋼の腐食にどのように影響するかは明らかになっていない。

そこで本研究では、Pt 付着による炭素鋼 FAC への影響、および CUW における酸素注入による炭素鋼 FAC の抑制効果を調べることを目的とした。これまでの研究成果として、溶存酸素(dissolved oxygen: DO)濃度の低い水質(<10 ppb)において、溶存水素(dissolved hydrogen: DH)存在下で Pt 付着は炭素鋼 FAC を加速せず、また酸素注入による腐食電位(electrochemical corrosion potential: ECP)の上昇が炭素鋼 FAC の対策として有効であることを報告してきた[3]。本発表では、Pt 付着時の DO と DH の量的関係が炭素鋼 FAC に及ぼす影響を明らかにするため、CUW の温度範囲である 50~280°C の中でも FAC 速度が最大となる 150°C[2]で腐食試験を行った結果を報告した。

実施内容

腐食試験では FAC 速度を評価するため、FAC 抑制効果がある不純物 Cr の影響を排除した STPT480 相当組成(Cr<0.04%)[4]の炭素鋼を板状に加工して試験片として用いた。温度条件 150°C、水素注入時の CUW 水質を模擬した条件(DO<10 ppb、DH 20 ppb)で、試験片を予備酸化した。予備酸化した試験片のうち一部は、OLNC 適用時の Pt 付着による影響を評価するため、60°C の Pt イオンを含む水溶液に試験片を浸漬し、ヒドラジンを添加して Pt を還

元析出させることで試験片表面に Pt を付着させた。このとき、Pt 付着量は $\geq 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、Pt の触媒効果が十分に得られる量であった。

腐食試験の水質条件は、OLNC 適用時のモデルプラントにおける Pt が付着した CUW 配管内の DO 分布を評価した結果(図 1[3])を基に、CUW で想定される水質を模擬した 3 種類とした。FAC は $\text{DO} < 15 \text{ ppb}$ の水質で加速する[2]。米国 BWR で FAC が報告されている再生熱交換器 2 段目(2nd RHx)出口の水質は、図 1 の解析結果から $\text{DO} < 10 \text{ ppb}$ であり、FAC が加速する水質となっている。そこで腐食試験では、図 2 下部の表に示すように、①OLNC 適用時を模擬した水質条件を $\text{DO} < 10 \text{ ppb}$ とした。OLNC では $\text{DH} \geq 20 \text{ ppb}$ に管理するため、①OLNC 模擬水質条件は $\text{DH} 20 \text{ ppb}$ とした。また、 $\text{DO} \geq 15 \text{ ppb}$ で FAC が抑制される[2]ため、②③酸素注入水質を模擬した水質条件は $\text{DO} 40 \text{ ppb}$ とした。ここで DH は、DO と DH がモル比 1:2 で再結合反応($\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)したとき、DH が残存する②DH 過剰($\text{DH} 20 \text{ ppb}$)と、DO が残存する③DO 過剰($\text{DH} 0 \text{ ppb}$)の 2 通りの水質条件とした。

流動条件は CUW の物質移動係数($0.6 \times 10^{-3} \text{ m/s}$)を模擬するため、小口径の四フッ化エチレン(polytetrafluoroethylene: PTFE)セル内に試験片を設置し、PTFE セル内へ試験水を大流量で送水した。温度条件は FAC 速度が最大となる[2]、かつ CUW の再生熱交換器 2 段目出口と同等の温度である 150°C とした。試験後の試験片重量減少量(Δw)を、試験片表面積(A)および試験時間($t = 100 \text{ h}$)で除して単位面積あたりの FAC 速度を求めた。

FAC 速度と ECP の関係を知るため、PTFE セル内に設置した試験片の ECP を測定した。試験片の ECP を正確に測定するためには、試験片および参照極の基準電位となるグラウンドが一致している必要がある。腐食試験では試験片を PTFE セル内に設置している。そこで、参照極およびグラウンドとなる電極を PTFE セル内に配置することで、その電極が試験片および参照極に最近接する状態とした。これにより、試験片と参照極のグラウンドが一致し、PTFE セル内の試験片の ECP を正確に測定できた。

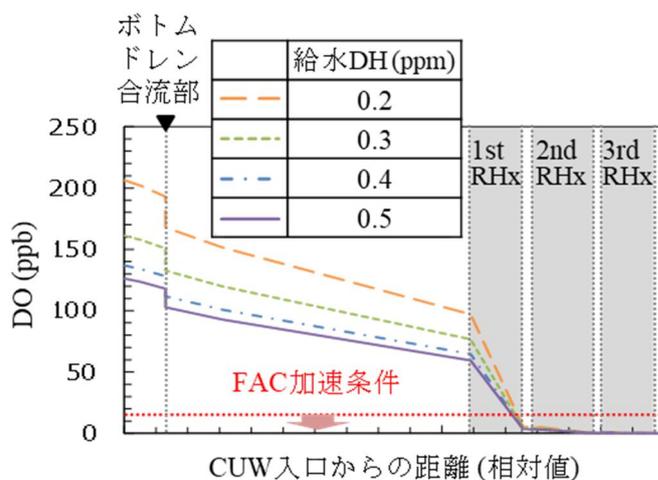


図 1 モデルプラントにおける Pt 付着 CUW 配管内の DO 分布の解析結果

結果と考察

各水質条件での FAC 速度を図 2 にプロットした。Pt 付着は、①OLNC 模擬水質条件では FAC 速度を低減し、②酸素注入(DH 過剰)模擬の水質条件では FAC 速度を増加させた。③酸素注入(DO 過剰)模擬の水質条件では Pt 付着に関わらず FAC 速度は小さかった。したがって、酸素注入により DO 濃度を、DO と DH の再結合反応のモル比 1:2 より過剰な水質とすることが、OLNC 適用後の CUW 再生熱交換器 2 段目出口の炭素鋼配管における FAC 対策として有効である。

各水質条件での FAC 速度を ECP に対して図 3 にプロットしたところ、ECP が高いほど FAC 速度が低下するという関係が見られた。Pt 付着により、①OLNC 模擬水質条件では ECP が上昇し、FAC 速度が低下した一方、②酸素注入(DH 過剰)模擬の水質条件では ECP が低下し、FAC 速度が増加した。③酸素注入(DO 過剰)模擬の水質条件では各試験片で $ECP \geq -0.2$ V vs. SHE であったことが、Pt 付着にかかわらず FAC 速度が小さい原因と考える。以上から、酸素注入により炭素鋼の ECP を -0.2 V vs. SHE 以上に引き上げることで、OLNC 適用後も CUW 再生熱交換器 2 段目出口の炭素鋼配管における FAC を緩和できる。

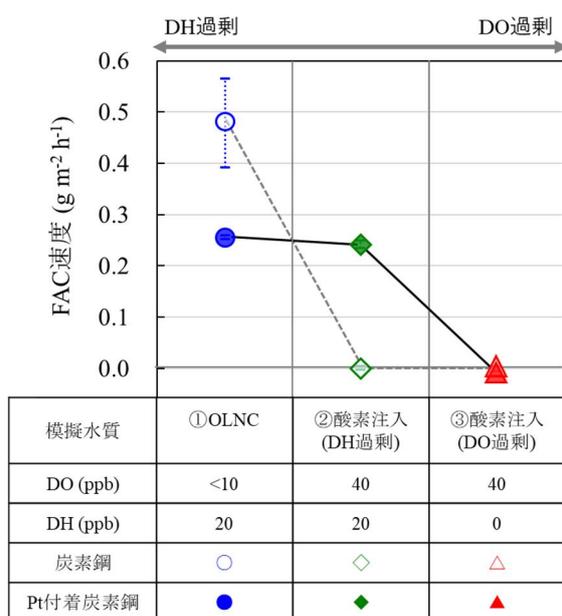


図 2 水質と FAC 速度の関係

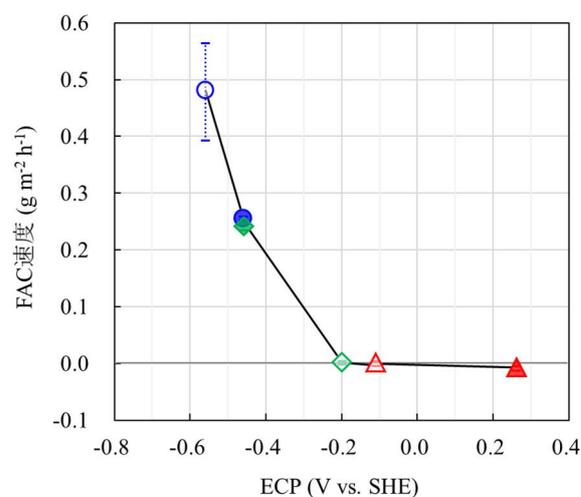


図 3 ECP と FAC 速度の関係

※凡例は図 2 と同様

参考文献

- [1] Garcia S *et al.*, NPC 2018, 2018 Sep 10–14; San Francisco, California (USA), No. 694620.
- [2] 日本機械学会, “発電用設備規格 配管減肉管理に関する規格 (2016 年版),” 丸善, 2017.
- [3] 大橋利正 他, 日本原子力学会 2023 年秋の大会, 2023 年 9 月 6~8 日, 名古屋, 1A02.
- [4] Ishida K *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol., 2022; 59: 709–724.