

沸騰水型原子炉一次冷却系の腐食環境の 評価手法に関する現状と課題

2022 年 2 月

(一社) 日本原子力学会
水化学部会

目次

まえがき	1
1．水素注入技術の概要	2
1.1 BWR 原子炉冷却系構造材の腐食損傷	2
1.2 水素注入の目的	8
1.3 水素注入設備の概要	14
1.4 水素注入量の設定方法	15
1.5 水素注入の運用方法	16
2．実機への適用実績	17
2.1 水素注入の実績（国内，海外）	17
2.2 水素注入適用時の課題	26
3．腐食環境評価手法	29
3.1 腐食環境評価手法の概要	29
3.2 BWR への適用方法	30
3.3 ラジオリシス計算コード	38
3.4 腐食電位解析コード	45
4．解析結果と実機ベンチマーク	58
4.1 解析結果	58
4.2 実機データとのベンチマーク結果	62
5．腐食環境評価の現状と課題	66
5.1 モデル評価の現状と課題	66
5.2 BWR 水質解析モデルの課題	86
6．まとめ	89
あとがき	90
添付資料 1 国内機関 A，B が実施した炉内各部の腐食電位解析結果の給水水素濃度依存性	91
添付資料 2 新たな環境緩和技術に対する腐食環境評価	98

略号

ABWR	改良型沸騰水型原子炉 (Advanced Boiling Water Reactor)
AECL	カナダ原子力公社 (Atomic Energy of Canada Limited)
ATR	新型転換炉 (Advanced Thermal Reactor)
BHDL	ボトムヘッドドレンライン (Bottom Head Drain Line)
BWR	沸騰水型原子炉 (Boiling Water Reactor)
ECP	腐食電位 (ECP , Electrochemical Corrosion Potential)
EPRI	米国電力研究所 (Electric Power Research Institute)
IGSCC	粒界型応力腐食割れ (Intergranular Stress Corrosion Cracking)
LPRM	局部出力領域モニタ (Local Power Range Monitor)
NMCA	貴金属注入 (Noble Metal Chemical Addition)
NNL	英国国立原子力研究所 (National Nuclear Laboratory)
PWR	加圧水型原子炉 (Pressurized Water Reactor)
SCC	応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking)
SHE	標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode)
TGSCC	貫粒型応力腐食割れ (Transgranular Stress Corrosion Cracking)

まえがき

沸騰水型原子炉（BWR，Boiling Water Reactor）の運転年数が増大するにつれ，BWR 一次冷却系の構造材料の劣化事象が顕在化してきている。特に，ステンレス鋼又はニッケル基合金の粒界型応力腐食割れ（IGSCC，Intergranular Stress Corrosion Cracking）は，一次系バウンダリの損傷を引き起こす事象を生じる場合もあり，高経年化プラントの材料損傷モードとしては極めて重要である。このため，BWR 運転開始当初より，その対策には極めて多大な関心が払われてきた。

IGSCC は，材料・応力・環境（水質）の 3 因子が重畳したときに発生することが知られている。すなわち，応力腐食割れ（Stress Corrosion Cracking，SCC）感受性をもつ材料，溶接残留応力などの高い引張応力及び塩化物イオンなどの不純物，又は，放射線分解で生じる酸素・過酸化水素などの酸化性化学種を含む水質環境の 3 つの要因が重なった時に，IGSCC が発生するとされる。この対策としては，従来，材料改善及び応力改善の手法が主に取られてきたが，水化学からの予防保全として水質環境改善の必要性も強く認識されるに至り，種々の対策が講じられている。

水素注入は BWR 給水系から微量の水素を注入し，炉内の水の放射線分解で発生する酸化性の放射線分解生成物濃度を低減させて IGSCC の発生又はき裂進展を抑制する技術である。海外では 1980 年代から実用化が図られており，我が国にも導入されている。その効果を適切に評価するためには，BWR 一次冷却系内における，酸素・過酸化水素に代表される放射線分解生成物濃度を定量的に評価し，材料腐食への影響を把握する必要がある。さらに，IGSCC の発生又はき裂進展を評価するためのより直接的な指標として，材料の腐食電位（ECP，Electrochemical Corrosion Potential）の有効性が提唱され，放射線分解生成物濃度から腐食電位を評価する手法が取り入れられてきた。

既に，（一社）日本機械学会が策定した「発電用原子力設備規格 維持規格」では腐食電位に応じた SCC き裂進展速度線図が規定されており，腐食電位の値に応じてき裂進展速度を評価することが可能である。したがって，その活用のためには腐食環境評価に基づき腐食電位を評価することが必須である。具体的には，BWR 一次冷却系における水の放射線分解による放射線分解生成物濃度の評価手法，及び，それに基づく BWR 一次冷却系構造材料の腐食電位の評価手法にしたがって腐食電位を評価することになる。しかしながら，現状の評価精度にはまだ向上の余地があり，その課題を明確にする必要がある。

この技術報告は，水素注入を BWR プラントに適用した場合の IGSCC の発生又はき裂進展を評価するための腐食環境評価の手法について，その現状と課題を提示するものである。その結果，現状の評価手法は標準や規格には至っていないものの，BWR プラントの運用に当たり環境改善の指標を与えるものであり，本書にてその有用性が示されている。

なお，近年は新たな腐食環境緩和技術が開発され実機適用されるに至っているが，その詳細は他にゆずることとし，本書では水素注入技術を中心に取り上げるものとする。

1．水素注入技術の概要

1.1 BWR 原子炉冷却系構造材の腐食損傷

1.1.1 BWR における SCC

初期BWRの水質管理の目的は、塩化物イオン(Cl^-)による貫粒型の応力腐食割れ(TGSCC, Transgranular Stress Corrosion Cracking)を防止することであった。このため、塩化物イオン濃度と電気伝導率に対する規制値が定められていた。当時は、高温純水中での溶存酸素による粒界型の応力腐食割れ(IGSCC)は意識されておらず、十分な知見もなかった。また溶接やグラインダ加工などによる高残留応力の IGSCC への寄与も明確でなかった。しかし、1970 年代中頃より、高温水中の酸化性環境と高残留応力による鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC の発生が顕在化した。当時、IGSCC は小口径配管に発生する特異現象と見られていたが、その後の発生件数の増加によって、IGSCC が一般的な事象であることが確認され、その対策技術が開発されてきた⁽¹⁾。

BWR におけるステンレス鋼の IGSCC は、燃料被覆管に使用したステンレス鋼に最初に見られた。これは熱処理による鋭敏化、高引張残留応力、及び建設時や運転中などに炉水に持込まれた塩化物イオンを含有する不純物によって発生したものであった。炉内構造物や配管の IGSCC としては 1974 年に、小口径(4 ~ 10 インチ)の SUS304 鋼配管の溶接熱影響部で、かつ高引張残留応力がかかった部位で発見されたのが最初である。その後、再循環系などの大口径配管にも発生が見られ、発生原因の究明に加え、検査、補修、及び低炭素系ステンレス鋼への交換など、IGSCC の対策に多大な努力をはらってきた。配管や炉内構造物で見られた IGSCC の発生原因は、配管取り付けの熱溶接時の Cr 炭化物の生成によって粒界の Cr 濃度が減少し耐食性が低下すること(熱鋭敏化)、溶接時の引張残留応力、及び、酸化性環境の重畳効果であることが明らかにされた。

材料面では炭素含有率を 0.02%以下に下げることによって、熱鋭敏化を抑制する低炭素ステンレス鋼である原子力用 SUS316L 鋼や、応力・環境面での改善手法が開発され、順次適用されてきた。図 1.1 に、鋭敏化 SUS304 鋼と原子力用 SUS316L 鋼のき裂進展速度の比較を示す^{(2),(3)}。本図では、腐食電位に対するき裂進展速度を表示した。いずれの鋼種でも、腐食電位が低下するとき裂進展速度が低下する。また、原子力用 SUS316L 鋼のき裂進展速度は鋭敏化 SUS304 鋼に比べ約一桁低い。さらに、原子力用 SUS316L 鋼の場合、腐食電位が -100 mV vs. SHE 以下では、き裂の進展は測定下限以下であることが分かる。このように、耐 SCC 性を高めた改良材として原子力用 SUS316L 鋼は優れた特性をもつことが分かり、1980 年代前半から実機に適用されてきた。

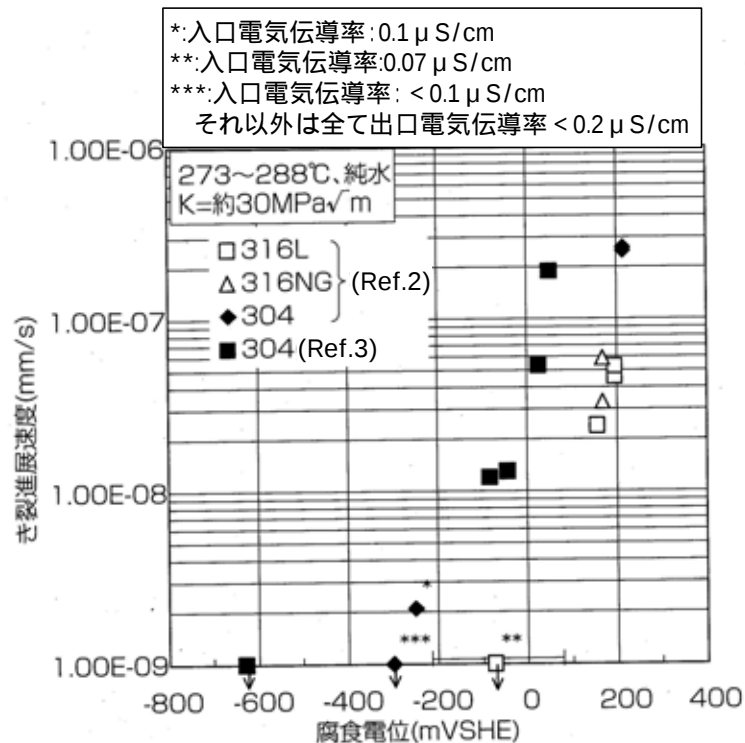


図 1.1 SCC き裂進展速度と腐食電位の関係^{(2),(3)}

しかし、改良材である低炭素 SUS304L 鋼及び原子力用 SUS316L 鋼においても、1990 年代後半から一部で SCC 事例が見られるようになった。当初、これらの低炭素系ステンレス鋼での SCC は、特異事象と見なされていたが、2000 年代に入ると国内原子力プラントのシュラウドや再循環系配管に、低炭素ステンレス鋼における IGSCC が多数発生することになった。炭素含有量の低い鋭敏化し難いステンレス鋼でも、酸化性環境と引張残留応力以外に、材料表面への強加工（例えばグラインダ施工など）のような条件が重なると材料表面に硬化層が生じ、硬化層に発生した TGSCC を起点に IGSCC が進展し得るということが確認された⁽⁴⁾。

ステンレス鋼以外の IGSCC については、ニッケル基合金の SCC がある。ニッケル基合金溶接金属 182（182 合金）及びニッケル基合金 600（NCF600）は、炉内構造物に多く使われている。ニッケル基材料の溶接部の SCC は、1970 年代の後半から再循環配管のセーフエンドなどで発生が見られてきた。182 合金溶接肉盛部の SCC については、運転開始 6～16 年後のアクセスホールカバー、シュラウドなどで発見されている。また、長期使用中性子照射量の高くなった材料では照射誘起応力腐食割れ（IASCC，Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking）の発生が知られている。この IASCC 対策については、現在も研究が進められているところである。

近年、原子力プラントの高経年化が進行し、それに付随した不具合が増大してきていることから、高経年化対策が重要となっている。BWR での不具合要因の中では SCC に起因する割合が高く、高経年化対策の観点で、環境面からの対策が望まれている。

1.1.2 通常運転時の SCC 対策

前述のように、SCC の発生と進展は、図 1.2 に示すように、材料因子としての材料における熱鋭敏化な

どの SCC 感受性の発現と応力因子としての引張残留応力の存在，それに水質因子としての不純物イオンや放射線分解で生じた溶存酸素や溶存過酸化水素などの環境の影響が重畳して進行する。このため，SCC に対する対策としては，これら 3 要因のうちの一つ以上を改善することが必要となる。

下記に水質因子を例示する。なお，a)～c)，4)及び 6)については沸騰水型原子炉の水化学管理指針⁽⁵⁾において管理値等として規程されている。

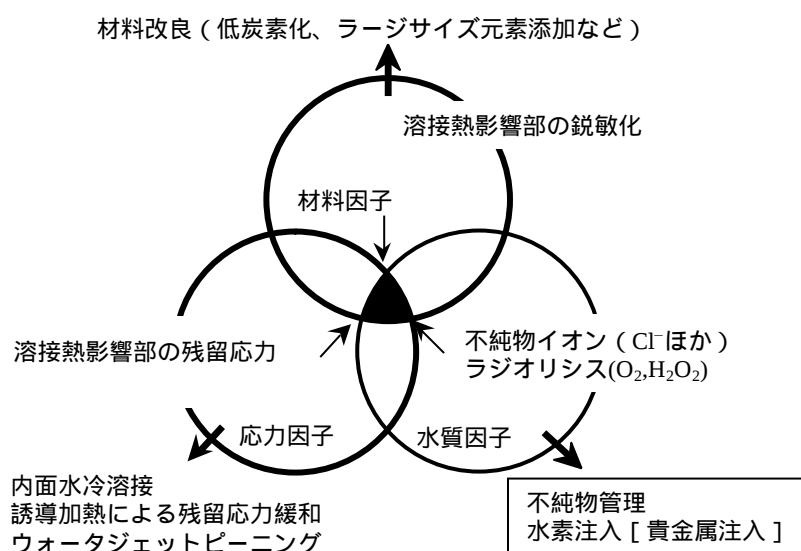


図 1.2 応力腐食割れの主要因と抑制策

a) **溶存酸素濃度** 通常運転時には，酸化性化学種は炉心部での水の放射線分解と蒸気への移行度合いのバランスで濃度が決定される。図 1.3 は，溶存酸素濃度及び温度が SCC に与える影響を評価した結果である⁽⁶⁾。一般に，溶存酸素濃度が高いと SCC 感受性が増大する。この酸化性化学種を積極的に抑制する手法に関しては，水素注入法や貴金属注入法などが開発されており，水素注入に関しては 1.2.1 で詳述する。また，原子炉起動時に炉水に溶存する酸素を低減する方法については，起動時脱気運転方法や起動時水素注入がある。

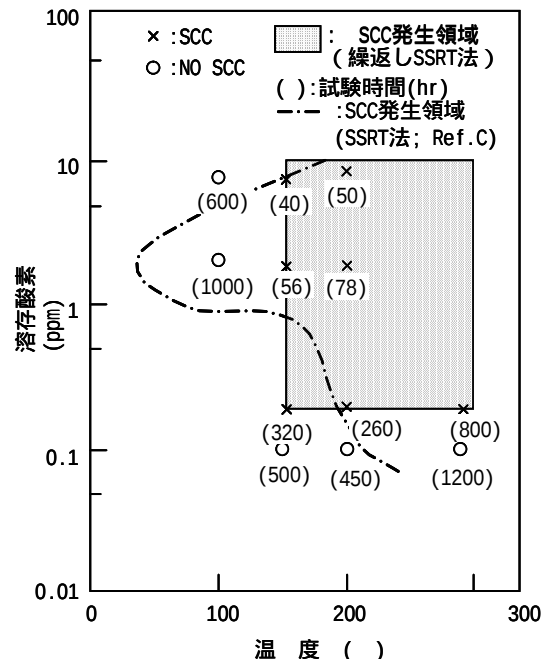


図 1.3 鋭敏化 SUS304 鋼の IGSCC と溶存酸素濃度及び温度との関係⁽⁶⁾

b) **電気伝導率** 電気伝導率と SCC の発生・進展との関係も評価されている。電気伝導率は、炉水に溶解している不純物イオンの総和を示す尺度となる。図 1.4 に、鋭敏化 SUS304 鋼の IGSCC 感受性に対する電気伝導率と腐食電位の関係を示す⁽⁷⁾。ここで、電気伝導率は、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) によって調整されている。一般に、電気伝導率が高い場合、IGSCC 感受性が高い傾向となっている。

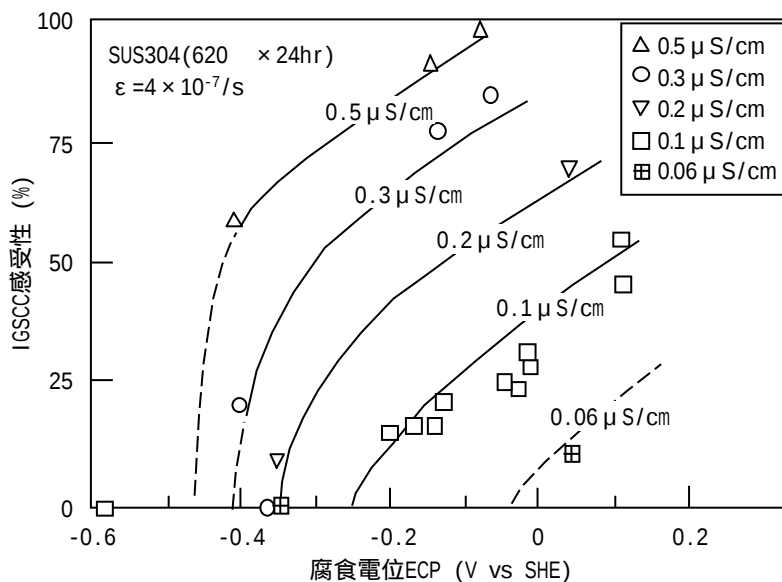


図 1.4 鋭敏化 SUS304 鋼の IGSCC 感受性に対する腐食電位及び電気伝導率との関係⁽⁷⁾

c) **不純物イオン** 構造材料の SCC に影響を与える不純物イオンとしては、初期の BWR から認識されている塩化物イオンをはじめ、最近では硫酸イオンが重要視されている。SCC に影響を与える可能性のあるこれらの不純物を制御することが、SCC 抑制対策の主体となる。復水系への海水漏えい時の対策では、復水

脱塩性能の向上が図られてきている。また、近年、影響が指摘されている硫酸イオンは、主として脱塩器のイオン交換樹脂からの微細な破片の流出、又はその官能基であるスルホン酸基の脱離が原因となり発生することから、これらを防ぐため樹脂性能の向上と運用方法の改善も図られてきた。

1) **塩化物イオン** 塩化物イオンは、BWR の SCC 加速因子として初期から制御対象とされてきたものである。塩化物イオンは、鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC、TGSCC の発生及び孔食や隙間腐食を生じさせる不純物として知られている。

2) **硫酸イオン** 硫酸イオンは初期の水質基準では含まれていなかったものである。硫酸イオンの発生源は、イオン交換樹脂の再生薬品として使用する硫酸や、スルホン酸基を持つ樹脂のリークなどによるもので、BWR の運転時に炉水中の主な不純物となる。近年では、イオン交換樹脂自体の原子炉への流入による放射線分解生成物の発生としてではなく、樹脂の劣化によって溶出する樹脂基材のスルホン酸基成分の溶出によるものが主要な発生源となっている。

3) **ナトリウムイオン** ナトリウムイオンは、明らかに SCC を加速するものではないため、水化学の管理項目には入れられていない。ただし、存在量が多くなり別途定める電気伝導率の管理値を超える場合は、この電気伝導率からナトリウムイオンの上限濃度が制限される。

4) **硝酸イオン** 硝酸イオンも運転時の炉水中の主な不純物である。き裂進展の加速効果は見られていない。

5) **クロム酸イオン** クロム酸イオンは、現状の BWR 炉水電気伝導率の大半に寄与する。特に、水素注入プラントで水素注入を停止した際にクロム濃度の急激な上昇（クロムスパイク）によって電気伝導率の上昇が生じるため、水化学管理上でも注目されている。通常運転時のクロム酸濃度（25ppb 以下）を考慮すると、特に運転上の課題となるものではないことから、管理対象とはされていない。

6) **シリカ** シリカは BWR 炉水中で最も濃度の高い不純物である。シリカの影響についての実験結果によれば、他の化学種に比べて IGSCC への影響は小さいとされている。

7) **その他の不純物** 炉水の電気伝導率に影響するイオンとしては、硫酸イオン、塩化物イオン以外にも各種のイオンが存在する。不純物の影響については、材料、熱処理、応力、試験方法などによって結果が異なっており複雑である。影響が明確になってきている不純物については、上記のように管理値の要否が検討されている。

不純物については、全有機炭素(TOC)などその組成を含めて明確でないものもあり、今後とも検討が必要なものが残されている。

1.1 節 参考文献

- (1) 日本原子力学会編，原子炉水化学ハンドブック，コロナ社（2000 年 12 月）。
- (2) 高守謙郎，他，“高温純水中における低炭素ステンレス鋼の SCC の発生と進展”，保全学，Vol.3，52，(2004)。
- (3) 鈴木俊一，“BWR プラント構造物の腐食挙動と対策挙動”，Zairyo-to-kankyo，48，753（1999）。
- (4) 鈴木俊一，他，維持基準を適用した炉心シュラウドの SCC 損傷評価，保全学，Vol.3，59（2004）。
- (5) 沸騰水型原子炉の水化学管理指針：2019（AESJ-SC-S007:2019），日本原子力学会，(2019)。

- (6) 菊地英二，他，“繰返し SSRT 法による鋭敏化 SUS304 ステンレス鋼の IGSCC に及ぼす環境因子の影響評価”，防食技術，32 巻，497 (1983).
- (7) M. Sambongi, K. Takamori, S. Suzuki, N. Ichikawa, M. Itow, H. Takahashi, T. Kato, Y. Wada, K. Akamine, T. Takiguchi, G. Nakayama and K. Yamauchi, “Effects of Reactor Water Impurities on ECP and SCC”，1998 JAIF International Conference on Water Chemistry in nuclear power plants, JAIF, 343 (1998).

1.2 水素注入の目的

1.2.1 水素注入による SCC の抑制

水素注入は、加圧水型原子炉（PWR，Pressurized Water Reactor）では初期から水素を炉水に添加し水の放射線分解を抑制していたが、沸騰水型原子炉（BWR）では炉心で沸騰が生じ、添加した水素が蒸気相に抜けるために効果がないと考えられていた。1979 年にスウェーデンの BWR において初めて水素注入が実施され、溶存酸素濃度の低下に効果があることが実証されてから欧米を中心に採用され、水素注入適用プラントは国内外を含めて多数に上る。このように、1970 年代後半から 1980 年代にかけスウェーデン及び米国にて水素注入によって炉水の酸化性環境を改善することによって SCC を防止する技術が開発された^{(1),(2)}。

原子炉冷却材に水を使用する軽水炉では水の放射線分解により、BWR の場合、通常運転時の炉水中では溶存酸素濃度は約 200ppb、溶存水素濃度は約 10ppb である。

水素注入の原理は、炉水への水素の添加により、水の放射線分解により生じた酸素や過酸化水素等の酸化性化学種と水素との再結合反応を促進し、酸化性化学種濃度を低下させるものである。見かけ上、水素注入の効果は、



のように表わすことができる。しかし、これらの反応は素反応ではなく、実際の再結合反応は放射線分解生成物が関与する 40 程度の反応の複合反応によって説明される。従って、線量率が低く活性な分解生成物が存在しない給水配管やサンプリング配管等では水素と酸素が存在しても再結合反応の寄与は小さい。

当初は、BWR 運転時のサンプリングラインにおける分析結果から、上述のように炉水中には、水の放射線分解で生成する約 200ppb の溶存酸素と微量の溶存水素とが存在していると考えられていた。しかし、1980 年代における各種の分析データや放射線分解モデルによる原子炉内水化学の解析結果から、炉内では数百 ppb レベルの過酸化水素（ H_2O_2 ）が存在していることが明らかになった。過酸化水素は酸素よりも酸化力が強く、腐食電位への影響も大きいことが実験的にも確認されてきた（図 1.5 参照）⁽³⁾。BWR 炉水では、このような過酸化水素を含む強い酸化性環境が IGSCC 発生の主要因であると考えられ、その環境を緩和する手段として水素注入が検討されてきた。

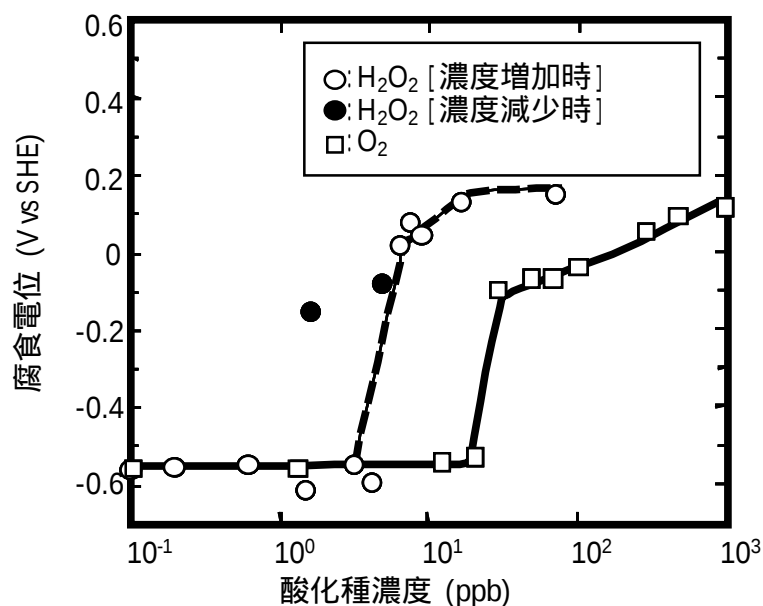


図 1.5 腐食電位と酸化性化学種濃度の相関⁽³⁾

国内でも，1990 年代に水素注入が IGSCC 対策として有効であることが短期水素注入試験により確認され，表 1.1 に示すように多くの高経年化プラントで水素注入の連続注入が行われている^(4, 5)。また，2000 年以降，白金の触媒作用により少ない水素注入量でも腐食電位を大きく低下させる貴金属注入（NMCA, Noble Metal Chemical Addition）の適用もいくつかのプラントで行われている。

表 1.1 我が国の BWR プラントにおける水素注入実績^(4, 5)

プラント名	炉型	出力 (MWe)	実施年
サイクル機構ふげん	ATR	160	1984
東京電力福島第一 1 号機	BWR3	460	1997
福島第一 2 号機	BWR4	780	1997
福島第一 3 号機	BWR4	780	1992
福島第一 4 号機	BWR4	780	1996
福島第一 5 号機	BWR4	780	1995
福島第一 6 号機	BWR5	1100	1997
福島第二 3 号機	BWR5	1100	1999
柏崎刈羽 1 号機	BWR5	1100	2000
柏崎刈羽 7 号機*	ABWR	1350	1996
中部電力浜岡 1 号機	BWR4	540	1998
浜岡 2 号機	BWR4	800	1997
日本原電敦賀発電所 1 号機	BWR2	380	1996
東海第二発電所	BWR5	1100	1997
中国電力島根 1 号機	BWR3	460	1998
島根 2 号機	BWR5	820	2006

*：短期試験のみ

酸素，過酸化水素など各種酸化性化学種共存下の SCC 評価指標としては，腐食電位が最も適当であるとして選ばれている。図 1.6 にインプラントオートクレーブテストによる鋭敏化 SUS304 鋼の IGSCC 発生感受性と腐食電位の関係を示す⁽²⁾。腐食電位が -230 mV vs. SHE 以下では SCC の発生は見られない。また，き裂進展についても図 1.7 に示すように，腐食電位の低下とともに進展速度が低下し，また電気伝導率が低いほど進展が遅いことがわかる⁽⁶⁾。

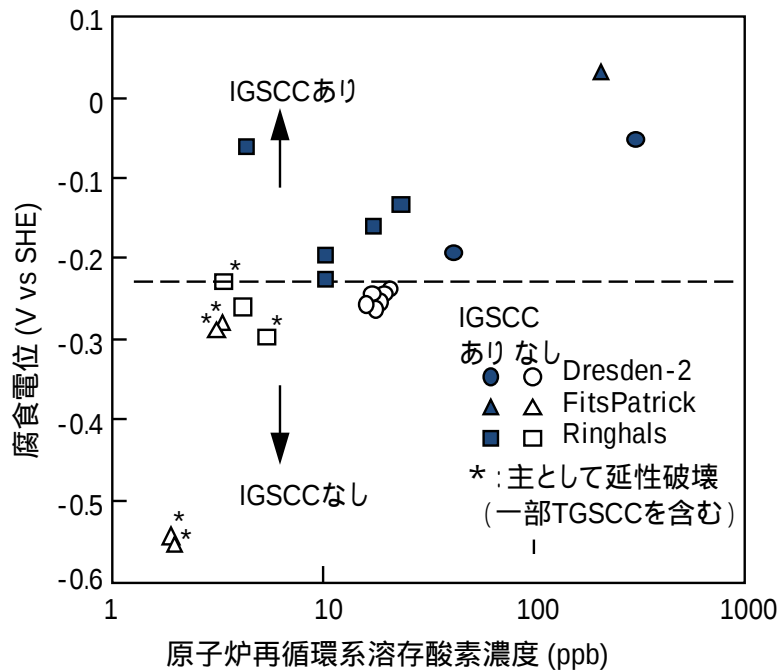


図 1.6 応力腐食割れと腐食電位及び溶存酸素の関係⁽²⁾

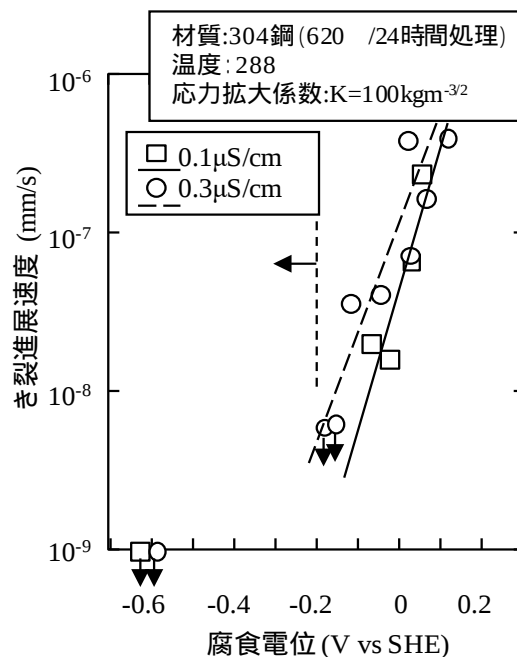


図 1.7 鋭敏化 SUS304 鋼のき裂進展速度の腐食電位依存性⁽⁶⁾

水素注入については、水素注入量の増加に伴い図 1.8 に示すように炉水の酸化性化学種濃度及び腐食電位は低下する。一方、放射性窒素 (^{16}N) の蒸気への移行を促進するため、主蒸気系線量率が増加することが知られている。このため国内炉では、主蒸気系線量率が許容できる範囲に水素注入量が制限されており、腐食電位が十分に低下する高濃度での水素注入はほとんどのプラントで行われていない⁽³⁾。

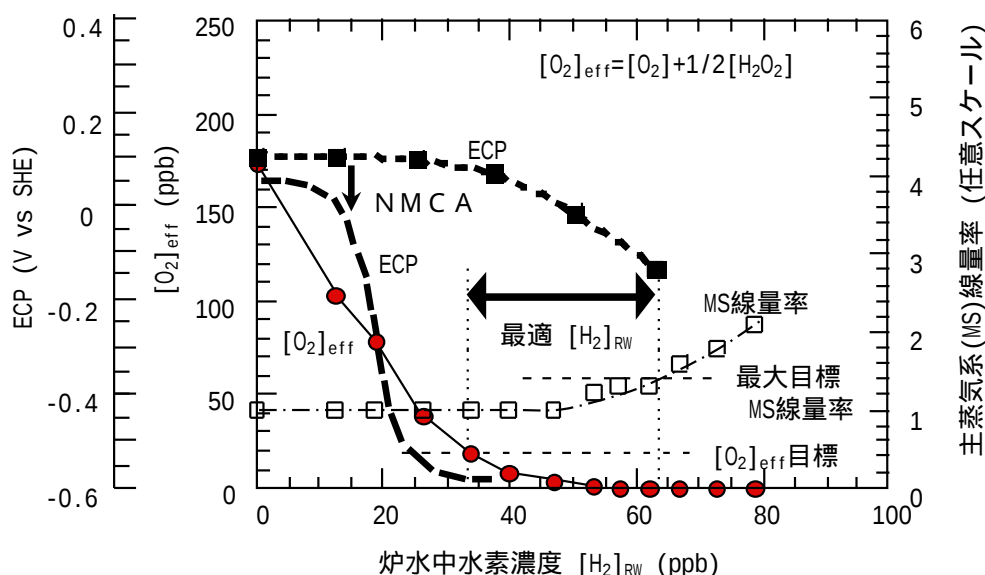


図 1.8 水素注入効果と最適水素注入量⁽³⁾

1.2.2 BWR 一次冷却系の腐食環境と水化学制御

原子炉で発生させた蒸気で直接タービンを駆動する BWR では、主に炉心で生成した放射線分解生成物の大部分が、酸素及び水素ガスとして主蒸気に移行する。この結果、炉水中には、数百 ppb 前後の酸化性化学種が残存する。ステンレス鋼やニッケル基合金の SCC 環境はこの酸化性化学種によって支配されている。

a) 従来の試料採取系を用いた分析では、酸化性化学種として酸素のみ検出されたため、主要 SCC 環境因子は酸素と考えられていた。しかし、実際には、高温で分解しやすい過酸化水素の影響が大きいことがわかってきた。放射線分解生成物の蒸気への移行、これら相互の反応による生成消滅、材料表面への拡散・表面分解などによって、炉内では酸化性化学種が濃度分布を持っている。すなわち、SCC 環境は原子炉一次冷却系内で一様ではないことが明らかとなっている。

b) 一方、酸化性化学種の SCC への影響度合いを示す指標として、現在広く用いられているのが、腐食電位である。腐食電位は酸化性化学種によって金属から奪われる電子の流れと電位の関係（カソード分極曲線）と、金属から腐食によって放出される金属イオンの流れと電位の関係（アノード分極曲線）の交点として定義される。まさに、腐食が生じている時点で金属が示す電位であり、SCC の発生や進展と密接に関係している。腐食電位の測定に関しては、高温での“その場測定”が可能な腐食電位センサも開発・実用化されている。一方、実機では腐食電位センサを設置できる場所は限られている。このため、直接計測が困難な部位については、本報告で記載する解析モデルを使用した評価が必要である。

c) 国内 BWR では 1990 年代半ば以降、高経年化プラントを中心に、SCC への環境緩和策として水素注入

を行っている。水素注入は、運転中に給水系から原子炉内に注入した水素を酸素や過酸化水素と反応させ水に戻すことで、SCC 環境を緩和する技術である。その効果は炉内の部位によって異なる。特に、原子炉上部では、水素が蒸気中に移行してしまうため、水素注入の効果が期待できない。また、水素を一定（給水水素濃度 0.4ppm）以上注入すると、先述のように、水分子中の ^{16}O が中性子と反応して生じる ^{16}N の主蒸気系への移行量が増加し、主蒸気配管の線量率が上昇する。このため、水素注入の SCC 環境緩和効果は各発電所の敷地境界及び管理区域境界線量率の許容値によって制約を受けることになる。

d) 従来は、通常運転時だけを対象として水素注入を行ってきたが、原子炉起動時には、放射線分解生成物の主蒸気への移行が少なく、温度も低いため、冷却材中の酸化性化学種濃度が通常運転中より高くなる。また、プラント停止中の開放点検・補修などによって持ち込まれる不純物イオンも通常運転時より高いレベルになりやすい。更に、熱応力などによって構造材料に動的なひずみ加わるなど、SCC 発生抑制の観点から環境改善の余地がある。

e) 上記 c), d) の諸問題を改善するため、近年、主蒸気系線量率が上昇しない範囲の水素注入量で SCC 環境緩和効果を高める NMCA、起動時の腐食環境緩和を目的とした起動時水素注入、さらに水素を必要としない新たな SCC 緩和を目指す TiO_2 注入などの技術開発が進められ、実機適用が進められている。

1.2.3 水素注入による SCC 環境の緩和

上述のように、SCC 環境緩和はプラントの安全性確保・公益性向上に大きく貢献できるポテンシャルを有している。しかし、現状は、その有効性が広く認知されるに至っておらず、また、プラント維持管理（点検・補修・取替）とのつながりも不十分である。一般社団法人日本機械学会の“発電用原子力設備規格 維持規格”には、既に、図 1.9 に示す環境緩和の効果を取り入れた SCC き裂進展速度線図が示されている⁽⁷⁾。しかし、実プラントでは、これに基づく維持管理の合理化には至っておらず、その早期実現を図ることが必要である。特に、予防保全としての SCC 環境緩和の効果を考慮した設備の点検・補修・取替の方法を、関連分野との協力の下、ガイドラインとして整備する必要がある。また今後、新検査制度における保全活動、又は評価指標としての SCC 環境緩和策の活用について、検討を深めて行く必要がある。このためには、次に示す SCC 環境緩和技術の開発や高度化、並びに、検証と標準化が必要と考えられる。

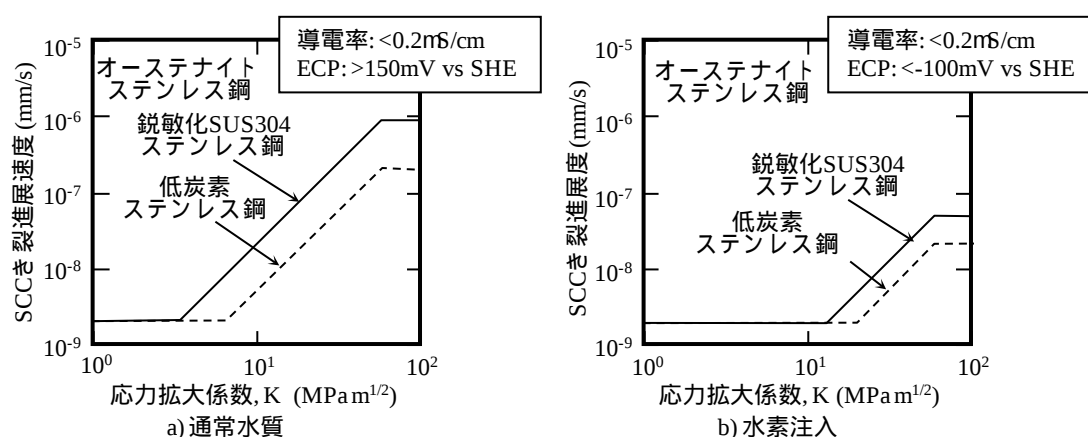


図 1.9 日本機械学会維持規格におけるき裂進展速度評価⁽⁷⁾

a) SCC 環境緩和技術の開発・検証・標準化 BWR では、SCC 抑制効果が高く、抑制範囲の広い SCC 環境

緩和技術の開発及び開発した技術の標準化を進める。また、現在適用されている SCC 環境緩和技術及び今後開発される SCC 環境緩和技術の有効性や副作用について、各種試験や実機における関連データの採取・蓄積とその解析評価を行い、予防保全対策としての適用性・有効性を検証し、プラント維持管理への反映を念頭に適用方法を標準化することが必要である。

b) 炉内 SCC 環境計測手法・評価手法の高度化・検証・標準化 BWR 炉内では SCC 環境は均一ではないため、着目する部位の SCC 環境を直接計測する技術を耐久性・精度の観点から高度化する。また、実機では SCC 環境を計測できる場所は限られているので、これを補う SCC 環境を評価する技術を高度化する。さらに、SCC 環境緩和効果をプラントの維持管理に取り入れるため、照射試験炉や実機においてこれらの技術を検証し、標準化を行う。

1.2 節 参考文献

- (1) P. P. Fejes, “Degradation Practice in Swedish BWRs”, Proc. Seminar Countermeasures for BWR Piping Cracking, Palo Alto, CA, 1980, Electric Power Research Institute (1980).
- (2) R. L. Cowan, M. E. Indig and J. N. Kass, “Experience with Hydrogen Water Chemistry in Boiling Water Reactors”, Proc. Int. Conf, Water Chemistry Nuclear Reactor Systems, Water Chemistry 4, British Nuclear Energy Society, 29 (1986).
- (3) 内田俊介, “応力腐食割れに及ぼす水化学の影響とその制御”, 金属, 73, 744 (2003).
- (4) (社)日本原子力学会「水化学最適化」研究専門委員会編、原子力発電プラントの水化学の最適化の実績と将来展望」, 2003 年.
- (5) K. Ishida, et al., Proc. of NPC'08 - International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems - September 14 -18, 2008, L04-3, Berlin, Germany (2008).
- (6) 菊池英二, 他, 第 40 回腐食防食討論会, 175 (1993).
- (7) 日本機械学会, “発電用原子力設備規格 維持規格 (2013 年追補版)”, JSME S NA1-2013.

1.3 水素注入設備の概要

水素注入の実施方法は概ね給水系から水素をガス状で注入し、かつ、化学量論的にその 1/2 の酸素をオフガス系に追加注入するという点でほぼ共通している。水素注入点は復水浄化系の下流側で給水ポンプの上流側が選ばれることが多い。注入した水素は給水中に溶存した形で原子炉内に注入される。

この注入した水素は、炉心での水の放射線分解を抑制する働きをするが、マスバランス上は自身は消費されないため、全量がオフガス系に移行することとなる。そこで、オフガス再結合器の上流側で酸素注入を行い、水素・酸素再結合反応により水に戻している。

水素ガスの供給方法にはいくつかあるが、もっとも簡便な方法はボンベ法であり、高压のガスボンベから所定の圧力に減圧して注入する。ただし、トレーラー等による供給頻度が多くなる難点がある。米国では安価な液体水素も利用されている。一方、酸素は注入点圧力が低く、国内でも安価な液体酸素を気化して利用するのが有利であり、供給頻度も低減できる。

これに対し、水の電気分解により、サイトで水素・酸素を同時に製造・供給する方式もある。この利点としては、サイトで常時安定に供給できること、必要な分だけ供給すれば良いので貯蔵の必要がないこと、高压ガスの取り扱いがないこと等が挙げられる。

これらの水素注入設備の概要を図 1.10 に示す⁽¹⁾。

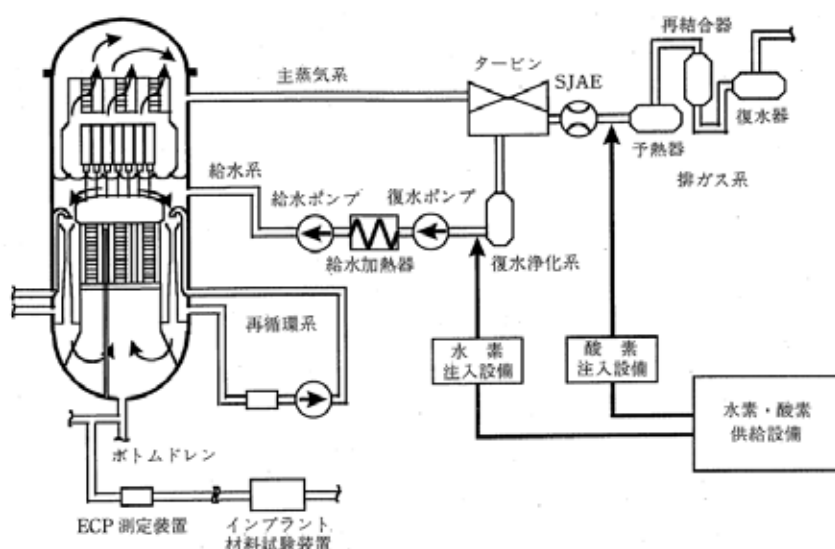


図 1.10 水素注入設備の概要⁽¹⁾

1.3 節 参考文献

- (1) J. Takagi, Y. Morikawa, H. Sakamoto, N. Ichikawa, M. Itow, S. Kawamura, and K. Takamori: Long term verification program on hydrogen water chemistry at a Japanese BWR, Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 7, 2, pp. 489-495, BNES (1996)

1.4 水素注入量の設定方法

水素注入量を設定するためには対象プラントにおける水素注入の効果を定量的に確認する必要がある。そのためには、大きく分けて、解析により腐食環境の変化を事前に予測する方法と、実際に水素注入を行ってプラントの応答を確認する方法との2つがある。

(1) 解析による腐食環境評価

この方法の詳細は3章にて詳述するが、いわゆる水の放射線分解反応を計算機解析により解析的に評価する手法である。ラジオリシス計算コードは、40程度の化学反応を扱い、しかも反応速度定数が大きく異なる反応群の連立微分方程式を数学的に解いて、放射線分解生成物濃度を求めるものである。このようなラジオリシス解析は、放射線分解生成物濃度の推定法としてほぼ確立されるに至った。

しかし、これらの反応速度定数の一部は高温での測定値に基づいているが、多くは低温での測定値の外挿値である。そのため、ラジオリシス解析の妥当性を裏付けるデータとして、実験炉に設けられたインパイルループでの実験データの取得が望ましいが、世界的にもこの種のデータの蓄積は十分ではない。従って、解析精度の向上のためには実測値によるベンチマーク評価が欠かせないと言える。

(2) 短期水素注入調査による水素注入量の設定

対象プラントの水素注入量の設定にあたり、実際に短期的にプラントに水素注入を行い、そのプラント応答から最適な水素注入量を決定する手法が広く用いられており、実機短期水素注入調査と呼ばれている。具体的には、注入する水素量を変えて、原子炉冷却水中の O_2 、 H_2 、 H_2O_2 などの主要放射線分解生成物濃度を把握するとともに、主要部位での腐食電位を測定することが多い。短期水素注入調査では、水素注入量を段階的に高濃度まで増加させ、又は段階的に低濃度に減少させる、いわゆるランピング測定を行い、各水素注入量での放射線分解生成物濃度及び腐食電位を測定する。水素注入量を変化させた場合、腐食電位は数十時間の時間遅れを経て一定値に収束することがあるため、短期水素注入調査では、必ず腐食電位の測定値が一定値に落ち着いていることを確認することが肝要である。

(3) 短期水素注入調査の必要性

上述のように、酸素、水素といった安定な放射線分解生成物濃度の実測値と計算値との比較で解析精度の確認をせざるを得ない。さらに、原子炉での測定の場合、過酸化水素の熱分解のような放射線分解生成物の安定性の問題もあり、すべての放射線分解生成物の濃度を正確に把握することは難しい。また、腐食電位は高温で測定できるため、腐食環境の直接指標として非常に有効である。しかしながら、実際に一次冷却系で腐食電位を決めているのは主として過酸化水素であり、直接サンプリング法では、熱分解や金属との接触分解が速いため精度の高い測定は困難である。

これらの理由から、解析結果に関しては一定の不確定性を考慮する必要があり、実測値による補正、確認が不可欠と考える。測定する個所は評価対象個所に比べてごく一部であり、測定結果だけで一次冷却系での腐食電位の全体像を把握することはできないため、解析評価が必要となる。この場合、解析結果に関しては、測定値での校正、確認が必要である。

以上から、水素注入プラントに対する短期水素注入調査では、水素濃度をパラメータとして安定化学種の濃度、及び、腐食電位の応答を取得することが、ラジオリシス解析の不確定性を低減するために重要となる。

1.5 水素注入の運用方法

放射線分解生成物としての過酸化水素の濃度は、流れに沿って、各部位での流速、温度、放射線線量率によって変わる。これらの数値は、BWR の炉型や運転条件によって異なる。また、サンプリング系から炉水を採取して過酸化水素濃度を測定できる場所は限られている。さらに、腐食電位は高温で直接測定が可能であるが、腐食電位センサを設置できる場所が限られている。そのため、実プラントにおいても、測定箇所は限定されるため、一次冷却系全体の腐食環境を測定値のみで定量化することは困難で、解析を併用することになる。

プラントで水素注入を運用するに当たっては、実際には以下のようなパラメータを用いて管理することになる。

(1) 注入量の管理

まず、短期水素注入調査で必要な水素注入量を確認した後、その量を給水系の水素注入装置からの水素注入量で確認することになる。また、給水サンプリングラックに溶存水素濃度計を設置し、給水水素濃度を測定することにより、補完的に水素注入量を確認する。一方、オフガス系には給水から注入する水素の 1/2 等量の酸素を注入する必要がある、オフガス系の酸素注入装置からの酸素注入量で確認する。以下に管理項目と新規に設置するものか既設設備を使用するか、測定が必須かオプションかを示す。

- ・水素注入量 (Nm³/hr) (新設, 必須)
- ・給水水素濃度 (ppm) (新設, オプション)
- ・酸素注入量 (Nm³/hr) (新設, 必須)

(2) 注入効果の確認

これに対し、水素注入の効果を確認するためには、炉水中の溶存酸素濃度の低減割合が最も顕著な指標となる。しかし、近年、数 ppb 程度の酸化性化学種成分が残存していても、腐食電位が低下しない傾向にあることが指摘されており、炉水中溶存酸素濃度の測定のみでは、正確には水素注入効果を確認できないと言われている。そのため、炉内での腐食電位測定を実施することが望ましい。

- ・炉水中溶存酸素濃度 (ppb) (既設, 必須)
- ・材料腐食電位 (mV vs. SHE) (新設, オプション)

(3) プラント影響の確認

この他に、プラントへの副次影響の最も大きいものの一つに、¹⁶N キャリーオーバー増大による主蒸気系放射線線量率の上昇が挙げられる。また、比較的半減期の長い ¹³N はオフガス系にまで到達するので、オフガス放射線モニターの監視も重要である。

- ・主蒸気系放射線線量率 (mSv/hr) (既設)
- ・オフガスモニター (mSv/hr) (既設)

2. 実機への適用実績

2.1 水素注入の実績（国内，海外）

2.1.1 短期水素注入調査の実績

BWR プラントにおける水素注入箇所と主要計測箇所を図 2.1⁽¹⁾に例示する。水素は復水ポンプの吸込側から注入する。水素注入の結果，オフガス再結合器での水素と酸素の再結合時に水素過多とならないように，酸素を過剰に混合する。腐食電位は原子炉ボトムドレン，原子炉下部プレナム，又は原子炉浄化系など原子炉に近い箇所にて測定する。原子炉冷却水は適宜サンプリング系から採取され，放射線分解生成物（ O_2 ， H_2O_2 ， H_2 ）の濃度を測定する。

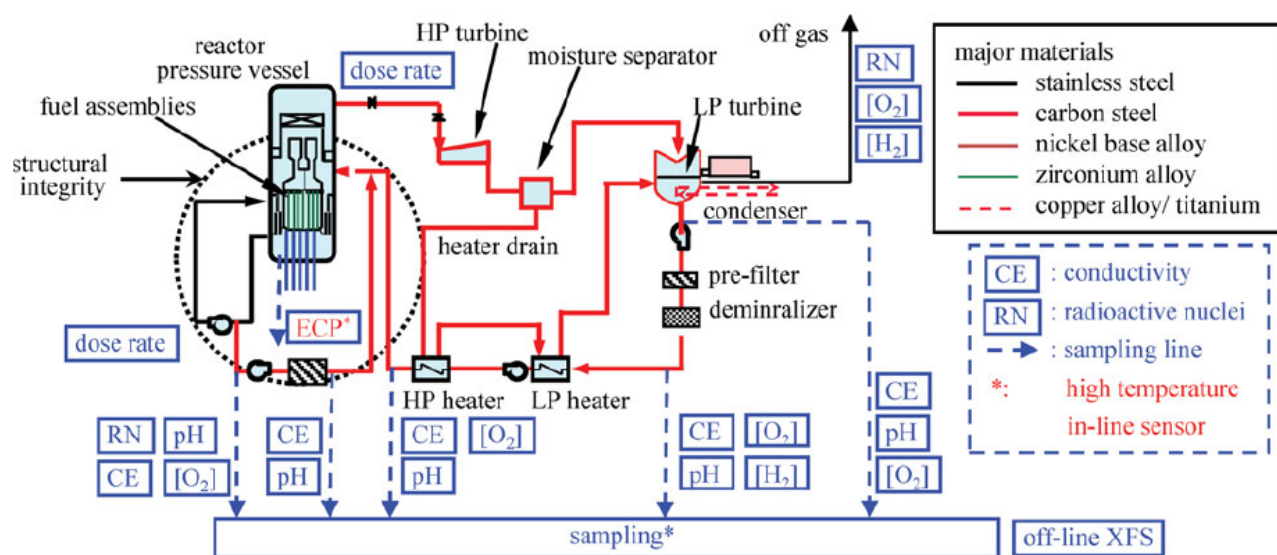


図 2.1 BWR プラントにおける水素注入箇所と主要計測箇所⁽¹⁾

(a) 国内外での水素注入実績

1979 年にスウェーデンのオスカーシャム - 2 で BWR で初めて水素注入が実施されて以来，スウェーデン，米国，等で数多くの BWR に短期及び長期の水素注入が実施されている。欧米の BWR は再循環系配管の SCC 抑制を目的として水素注入を採用し，2000 年頃からは炉内構造物(炉心シュラウド，炉心支持板等)の保護も視野に入れている。

国内では，1984 年に ATR（Advanced Thermal Reactor）であるふげんで水素注入が実施されて以来，1992 年に短期注入試験が実施されるまで，BWR での水素注入は行われていない。これは再循環系配管の SCC 抑制を目的として水素注入が実施された欧米と異なり，我が国では耐 SCC 材の適用や，溶接時残留応力の改善工法の適用が採用されていたためである。しかしながら，2000 年代には注入効果が大きく，かつ補修・交換の困難な下部プレナム内構造物への予防保全工法として採用するプラントが増加している。今後は貴金属注入を併用した適用が検討される方向である。

(b) 酸素濃度低減効果

水素注入量を変化させると，溶存酸素濃度は水素濃度に応じて変化する。過酸化水素濃度の測定は，サンプリング配管内での過酸化水素の熱及び表面分解のため難しく，過酸化水素が分解して生成した酸素と本来の酸素の和として酸素濃度が測定される。このため，測定される酸素濃度は，実効酸素濃度すなわ

酸素濃度と過酸化水素濃度の 1/2 の和として扱われる。図 2.2 に米国 BWR プラントでの再循環系溶存酸素濃度の測定結果を示す⁽²⁾。給水中の溶存水素濃度の増加とともに炉水中の溶存酸素濃度が低下して行く傾向がわかる。プラント間の効果の差異は、再結合反応に大きく影響するダウンカマ部の放射線線量率が炉型により異なるためとされている。

国内 BWR での測定例としては、800MWe 級 BWR-4 における炉水中溶存酸素濃度の低減効果を図 2.3 に示す⁽³⁾。通常、BWR の炉水中には 200ppb 程度の溶存酸素が存在するが、給水中の水素濃度の増加とともに 10ppb 以下程度まで低減されることがわかる。特にダウンカマ下部の濃度を直接反映している再循環系の溶存酸素濃度はその低下傾向が大きく、逆に原子炉底部の炉水中の溶存酸素濃度はやや高い。これは、ダウンカマ部では再結合効率が高いのに対し、原子炉底部には上部ダウンカマ部の比較的溶存酸素濃度の高い炉水がジェットポンプで吸引され、再結合反応の進んだ再循環配管出口の水と混合して炉底部に流入するためと考えられる。

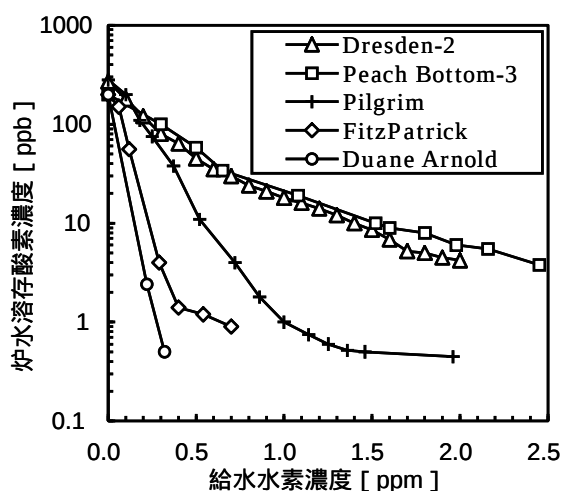


図 2.2 米国 BWR プラントでの再循環系溶存酸素濃度の測定結果⁽²⁾

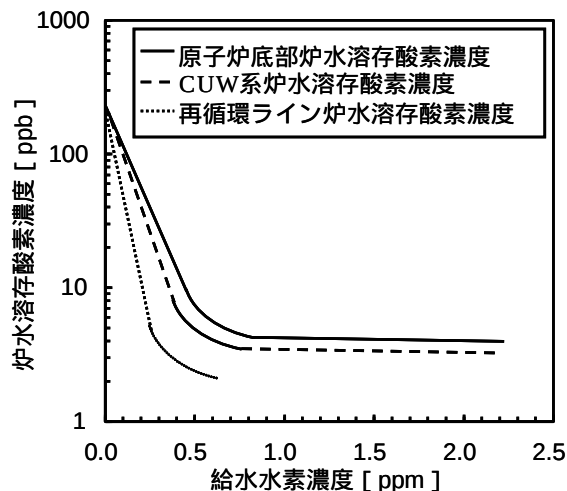


図 2.3 800MWe 級 BWR-4 における炉水中溶存酸素濃度の低減効果⁽³⁾

さらに、国内の各種炉型の水素注入量と溶存酸素濃度の相関（実機での測定例）を図 2.4 に示す⁽⁴⁾。BWR では水素注入により、炉心での放射線分解が抑制されると同時にダウンカマ部での再結合が生じるために、炉水中の酸化性化学種濃度が低下する。その効果は、炉心での放射線分解の抑制よりも、ダウンカマ部での再結合反応の寄与の方が大きいことが知られている。すなわち、ダウンカマ線量率が比較的高いプラントでは、再結合効率が高く、水素注入の効果が高いとされる。炉型又はプラントごとに、注入水素濃度と実効酸素濃度の相関が異なるのは、炉の出力密度、ダウンカマの線量率などの差異に起因するものであり、その差異は本質的なものである。このため、放射線分解生成物濃度は、プラントごとに丁寧に評価することが重要である。

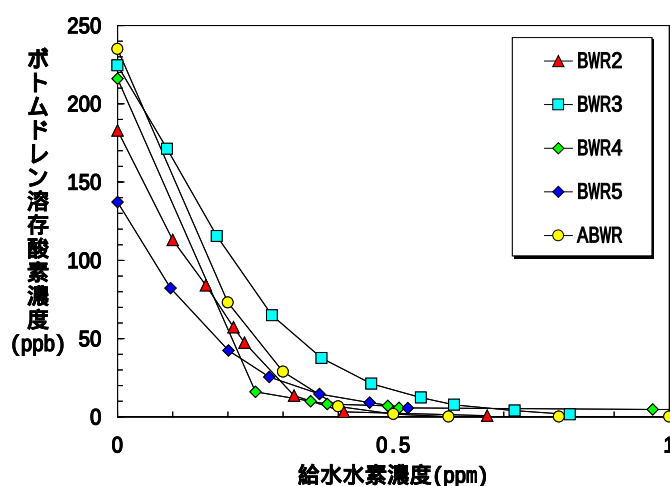


図 2.4 ボトムドレンの溶存酸素濃度と水素注入量との相関（実機での測定例）⁽⁴⁾

（ c ） 腐食電位低減効果

1990 年頃には、水素注入効果を表す指標として、材料の電気化学的腐食電位（ECP：Electrochemical Corrosion Potential）が用いられるようになり、炉水中の溶存酸素濃度のみではなく、過酸化水素等も含めた酸化性化学種の寄与を総合的に評価することが一般的である。これによれば、BWR の運転条件で、腐食電位を標準水素電極（SHE，Standard Hydrogen Electrode）換算電位で - 230 mV vs. SHE 以下に低減することにより、IGSCC の発生を抑制できるとされている。SCC 感受性と腐食電位の相関について多くの実験室試験がなされており、この観点から実機プラントでもいわゆるインプラント試験として腐食電位測定が行われている。

腐食電位は、冷却水中の酸素、過酸化水素の濃度だけでなく、材料の表面状態によっても変化する。そのため、水素濃度を変えて、放射線分解生成物の濃度がその水素濃度に応じて変わっても、表面の状態、特に酸化皮膜の性状が、一定値に落ち着くまでに時間がかかるため、数時間から数十時間の安定化時間が必要である。水素濃度を変化させ、腐食電位が一定値に落ち着くのを確認後、腐食電位を記録し、水素濃度を次のステップに変化させることが肝要である。

1990 年代半ば以降、BWR プラントでは、より構造材料に近い部位で直接腐食電位を測定する観点から、炉心部、炉底部等での直接測定が国内外で試みられている。図 2.5 には原子炉底部のドレンラインにて腐食電位を実測した例を示す⁽³⁾。図中には、主蒸気中の線量率増加割合も記されており、効果と影響とが相反することがわかる。

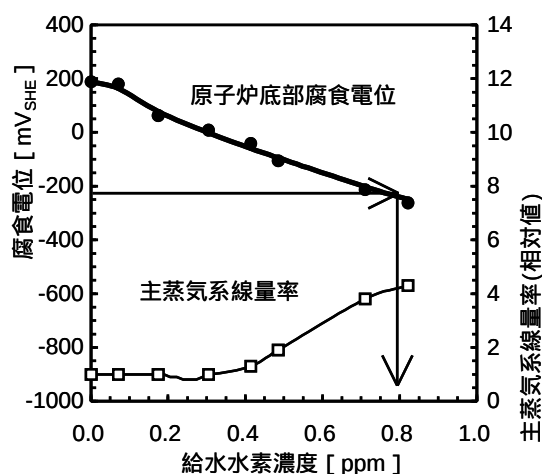


図 2.5 原子炉底部ドレンラインにおける腐食電位⁽³⁾

さらに、国内の各種炉型の水素注入量と腐食電位の相関（実機での測定例）を図 2.6 に示す⁽⁴⁾。炉型又はプラントごとに、注入水素濃度と腐食電位の相関が異なるのは、炉の出力密度、ダウンカマの線量率などの差異に起因して放射線分解生成物濃度の低減効果が異なるためであり、その差異は本質的なものである。

国内プラント毎の炉底部での腐食電位については、すでに図 2.6 に示した。プラント諸元が異なるために水素注入量に対する腐食電位の応答も異なっていることがわかる。ここでは BWR-5 は 110 万 kW であり炉が大きいために腐食電位が下がりにくい傾向がある。BWR-2 は炉が小さくまたジェットポンプが無いために腐食電位が下がりやすい。また ABWR は炉が最も大きいジェットポンプが無いため腐食電位が BWR-5 などのジェットポンププラントに比べて腐食電位が下がりやすい。このため、腐食電位も、プラントごとに丁寧に評価することが本質的に重要である。

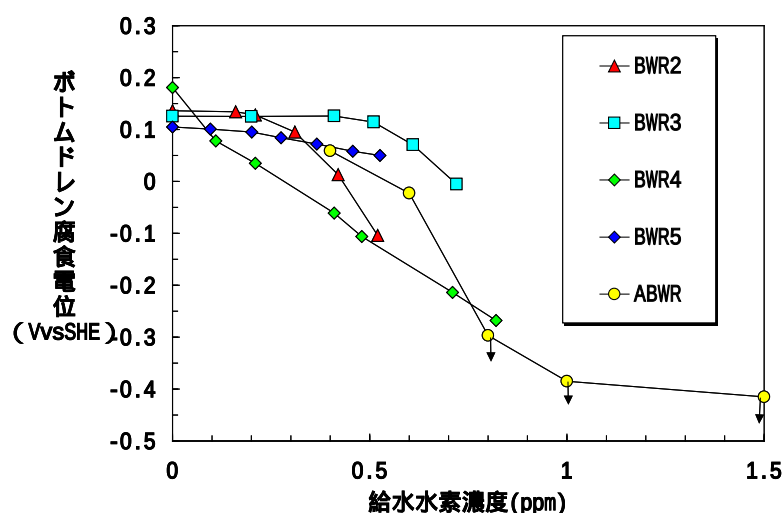


図 2.6 ボトムドレンの腐食電位と水素注入量との相関（実機での測定例）⁽⁴⁾

(d) 2000 年代以降の SCC 予防保全技術

BWR プラントで水素注入を実施すると主蒸気系線量率が上昇することから、それを回避するために、触媒機能を有する貴金属を炉内に注入し、低濃度の水素注入でも十分に腐食電位を低減させる技術として、貴金属注入技術が開発された⁽⁵⁾。すでに米国を中心に多数機に適用されており、国内でも 3 プラントの実施例がある。従来、プラントの停止操作時の中間温度で注入を行っていたが、近年では、プラントの定期検査期間の短縮を図り、かつ、持続的な効果を発現させるため、プラント運転中にオンラインで注入することが提案され、すでにほぼ全てのプラントが停止時注入法からオンライン注入法へ移行している⁽⁶⁾。

また、光半導体である酸化チタンを用い、炉内チェレンコフ光による光励起電流を利用して腐食電位を低下させる技術開発が行われてきており、国内で適用された例がある^(7,8)。今後、効果の持続性、耐久性、等を確認しつつ、オンラインでの注入が検討されている。

2.1.2 インプラント測定の実績

水素注入による腐食電位低減効果は、炉内の部位・機器、プラント設計条件及び水素注入量によって異なる。したがって、腐食電位センサによる腐食電位の実測並びに水質解析コードを用いた炉内の対象部位ごとの水素注入効果の解析結果を組み合わせた評価が必要である。炉内での腐食電位の実測値が得られている部位は、現状、限られているが、実測値がある場合は、それを基礎に他部位での腐食電位を解析により内外挿することで求めることとなる。

国内外の BWR で測定された腐食電位を図 2.7～2.9 にまとめた⁽⁹⁻¹⁷⁾。炉の大きさ、炉型、部位毎に示した。炉型とダウンカマの大きさが同じであれば概ね同じような応答を示すが、おそらく炉心管理の違いや測定方法などの違いのため、詳細に比較すると個別に違いが見られる。

なお、腐食電位の評価データが通常運転温度領域に限られるため、これ以下の温度領域での評価を行う場合には個々の入力パラメータの温度依存性が必要である。

ところで、水素注入効果が炉型ごとに異なるのは、ダウンカマの γ 線の平均線量率が設計諸元毎に異なるためである。炉心の燃料とシュラウドまでの平均距離、シュラウド肉厚、ダウンカマ幅が異なるために γ 線の減衰率が炉型毎に異なり、各機器への水素の効果は炉型で異なる。そのため、水素注入効果は各炉型に応じた設計毎に評価することが必要となる。また、一般に、ダウンカマ上部領域では、水素と酸素の結合は促進されないため、水素注入の効果は少ない。さらに、炉底部は、ジェットポンプで炉心からの酸化性化学種を多く含んだ冷却水とダウンカマで再結合を受けた冷却水が混合されて流れ込むため、腐食電位低下度合いは、ダウンカマ領域に比べ小さい。なお、炉内に持ち込まれた水素は二相流領域で気相に抜けるため、炉心部より上部の領域では水素の効果は期待できない。

図 2.10 にダウンカマでの γ 線の平均線量率と水素注入時の再結合効率との関係を示す⁽¹⁸⁾。ダウンカマでの γ 線の平均線量率に比例して水素と酸素の再結合効率が大きくなることがわかる。なお、炉底部での水素注入効果の違いは、再結合効率の差の他に、ジェットポンプによるダウンカマでの再結合が進行したダウンカマ下部の水と再結合があまり進行していないダウンカマ上部の水の混合の影響を受ける。このとき混合比は、ジェットポンプの有無及びジェットポンプの効率（M 比）で決まる。

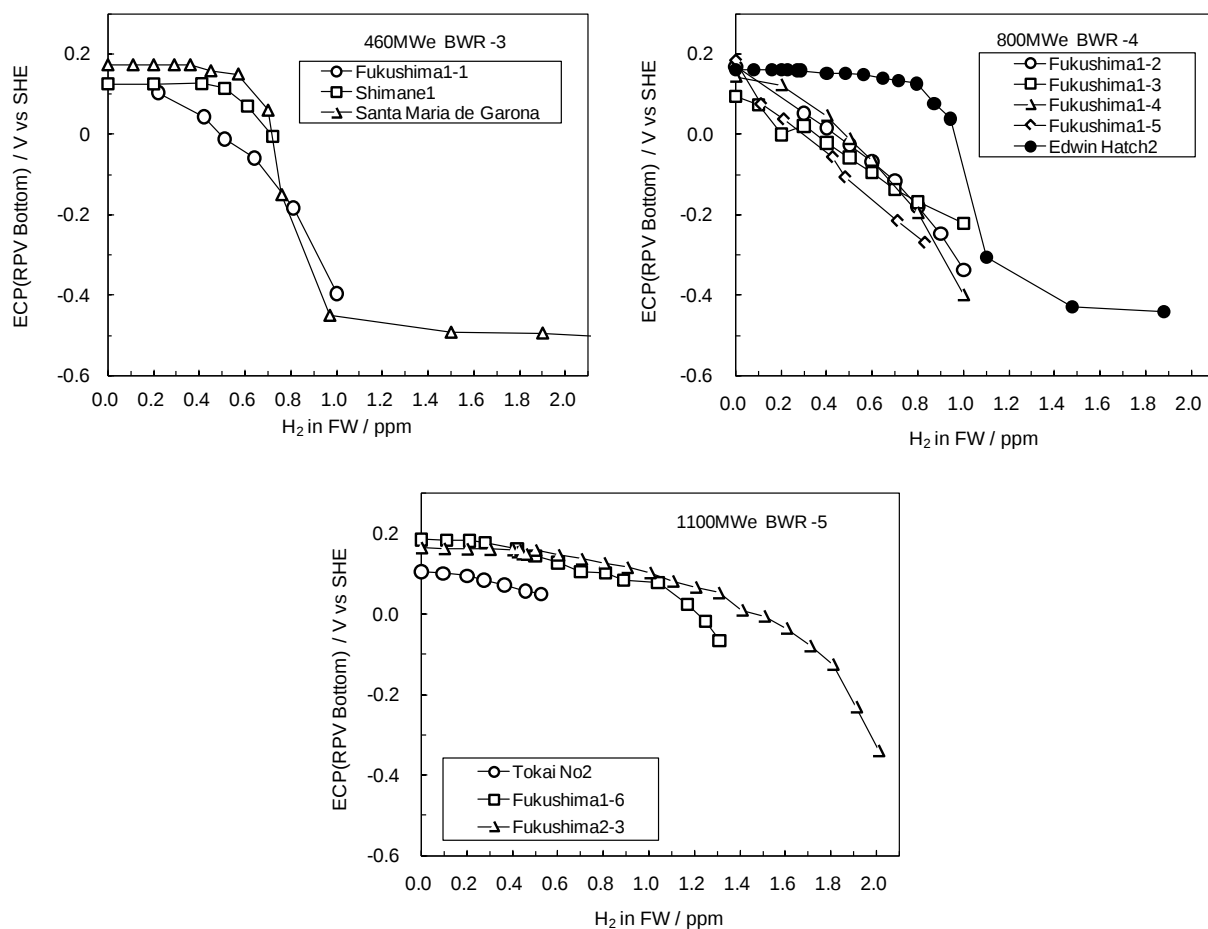


図 2.7 BWR-3, BWR-4, 及び BWR-5 での腐食電位実測値 (ボトムドレン, 下部プレナム混在) ^(9,10,11,12)

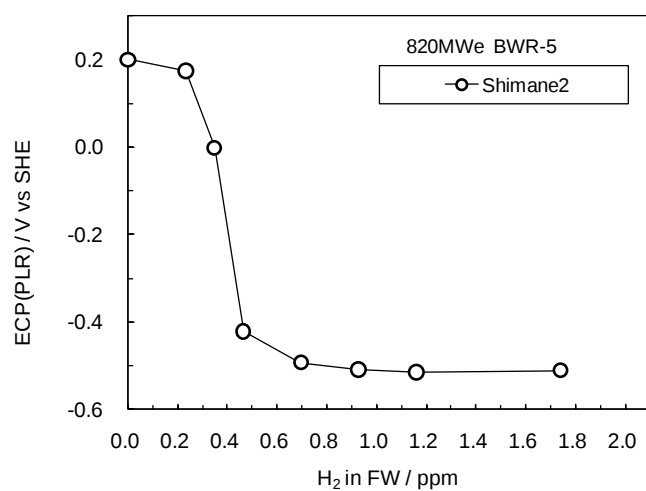


図 2.8 820MWe - BWR-5 の PLR サンプリングラインでの腐食電位実測値 ⁽¹³⁾

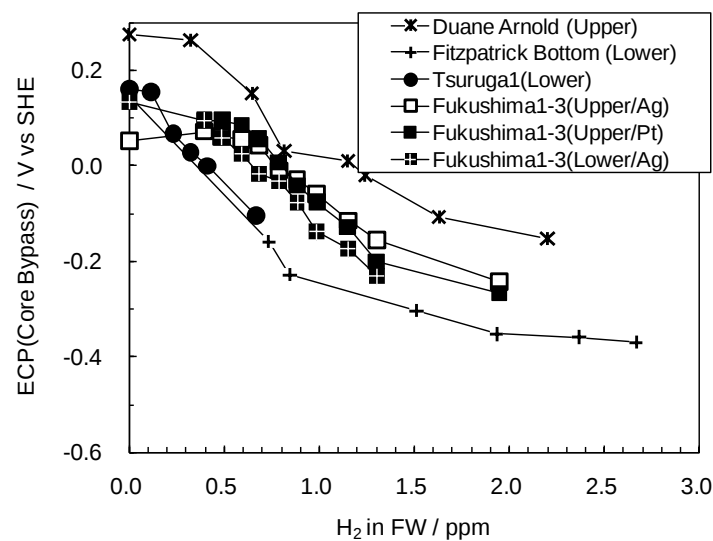


図 2.9 炉心バイパスでの腐食電位実測値^(14,15,16,17)

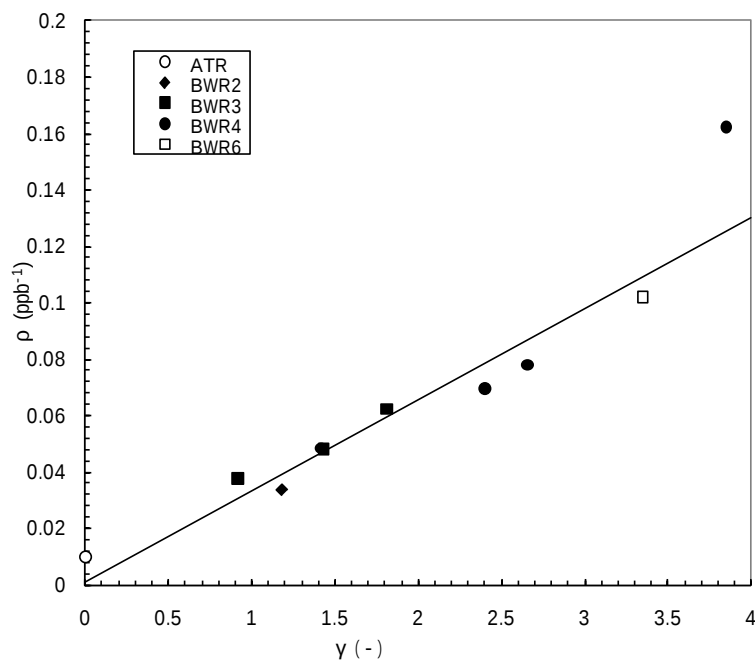


図 2.10 再循環系での再結合効率を示す ρ とダウンカマ平均線量率に関連する指標 γ の関係⁽¹⁸⁾

2.1 節 参考文献

- (1) S. Uchida, Y. Wada, S. Yamamoto, J. Takagi and K. Hisamune: Verification and validation procedures of calculation codes for determining corrosive conditions in the BWR primary cooling system based on water radiolysis and mixed potential models, J. Nuclear Science and Technology, 51, pp. 24 ~ 36 (2014).
- (2) R. L. Cowan, M.E. Indig, J.N. Kass, R.J. Law, L. L. Sundberg : Experience with hydrogen

- water chemistry in boiling water reactors, Water chemistry of nuclear reactor systems 4, 1, pp. 29 ~ 36, BNES (1986).
- (3) J. Takagi, Y. Morikawa, H. Sakamoto, N. Ichikawa, M. Itow, S. Kawamura, K. Takamori :Long term verification program on hydrogen water chemistry at a Japanese BWR, Water chemistry of nuclear reactor systems 7, 2, pp. 489 ~ 495, BNES (1996).
 - (4) 「水化学最適化」研究専門委員会、原子力発電プラントの水化学最適化の実績と将来展望、(社)日本原子力学会 (2003) .
 - (5) S. Hettiarachchi et al.: First Application of NobleChem™ to an Operating BWR, Proc. Of 1998 JAIF Int ' l Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Kashiwazaki (1998).
 - (6) S. Hettiarachchi et al.: The On-Line NobleChem™ Application In An Operating BWR, Proc. Of Int ' l Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, 3.10, Jeju Island (2006).
 - (7) K. Takamori et al., “Corrosion Mitigation of BWR Structural Materials by the Photoelectric Method with TiO₂ -A SCC Mitigation Technique and its Feasibility Evaluation- ”, Proc. Of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors, August 14-18, 2005, Salt Lake City, Utah, USA, TMS (2005).
 - (8) Tokyo Electric Power Company and TOSHIBA Corporation, “Application of TiO₂ injection technology for BWR plants to mitigate SCC susceptibility of core internals” , EJAM, Vol.7, No.2, NT71(2015).
 - (9) H. Goto, et al., The 13th Chino-Japanese Seminar on Nuclear Safety, Taipei, ROC, JAIF (1999).
 - (10) J. Takagi, et al., Proc. Of Water Chemistry 7, BNES, 196 (1996).
 - (11) H. Takiguchi, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 36, 179 (1999).
 - (12) K. Koyabu et al., Proc. Of Symposium on Water Chemistry and Corrosion in NPP in Asia 2009, Nagoya, p117 , AESJ (2009).
 - (13) K. Ishida, et al., Proc. Of NPC ' 08 - International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems - September 14 -18, 2008, L04-3, Berlin, Germany (2008).
 - (14) M. E. Indig and J. L. Nelson, Corrosion, 47, 203 (1991).
 - (15) M.E. Indig, et al., Proc. of Sixth Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems- Water Reactors, August 1 -5, 1993 San Diego, USA, p. 897, TMS (1993).
 - (16) M. Sekiguchi, et al., Proc. of Seventh International Conference of Water Chemistry of Nuclear Systems, October 13-17, 1996, Bournemouth, UK , paper No. 59, BNES (1996).
 - (17) S. Ashida, et al., Proc. of Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 6, October 12-15, 1992, Bournemouth, UK, p 103, BNES (1992).
 - (18) Y. Wada et al, J. Nucl. Sci. Technol., 36, 169 (1999).

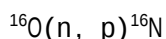
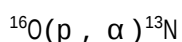
2.2 水素注入適用時の課題

2.2.1 水素注入時の副次影響

水素注入は化学的作用によって炉水の酸化性化学種濃度を低下させるため、適用により水化学が通常水質と異なる。そのため、水素注入時の水質パラメータを測定すると、不純物濃度、pH、電気伝導率、イオン種の化学形態などに変化が見られる。以下に BWR への水素注入に伴うプラント運転の面から影響の大きな現象について記す。

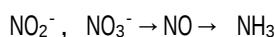
(a) 主蒸気系線量率の上昇 水素注入時には主蒸気系の放射線線量率の上昇が認められる。水素注入量が給水水素濃度 0.4ppm 程度から主蒸気系線量率が増加しはじめ、注入量の増加に伴い主蒸気系線量率が通常の運転条件の時の 4～5 倍に増加する。さらに、3～4ppm の高注入量では 7～8 倍にまで増加することが示されている⁽¹⁾。

この線量率上昇の原因は、放射性窒素(^{13}N , ^{16}N)の主蒸気系への移行率が水素注入により変化するためである。BWR では炉心での以下の核反応により水分子中の酸素原子から放射性窒素原子が生成し、炉水から主蒸気に移行する。



特に ^{16}N は半減期が約 7 秒で 6.1MeV と 7.1MeV の非常に高いエネルギーの γ 線を放出するため、主蒸気系での線量率の大部分に寄与し、スカイシャイン線量にも影響する。

水素注入時には炉水の雰囲気が酸化性から還元性に変化するため、以下の反応のように窒素化合物の形態は炉水に溶けやすい硝酸または亜硝酸イオンから揮発しやすいアンモニアへと変わる。



このため水素注入時には放射性窒素の主蒸気系への移行率が増加する。

(b) 停止時線量率への影響 水素注入を長期運用すると停止時の配管線量率が上昇するケースが見られる。配管線量率への寄与の大部分は水素注入運転によりステンレス鋼表面の酸化皮膜に取り込まれた ^{60}Co の寄与による。 ^{60}Co は半減期が 5.3 年と長く、放出する γ 線のエネルギーも高いため線量率への寄与が大きい。

配管線量率の増大は、炉水への酸化物の溶出率が増加することが要因と考えられている⁽²⁾。すなわち、水素注入により炉水雰囲気が還元性になることで、それまでヘマタイトの形態で存在していた酸化物が還元されてスピネルの形態に変化すると考えられる。スピネルの溶解度はヘマタイトより大きいため、炉水への酸化物の溶解が促進され、その結果、炉水中の放射能濃度の上昇、さらには配管線量率の増大につながると考えられている。

通常運転から水素注入運転に切り替わるときにクラッド及び酸化皮膜の構造と化学組成が大きく変化し、腐食生成物の溶出と析出速度が変化して酸化皮膜への ^{60}Co の取込みが増える。

この事象は、プラントの運転履歴、水質履歴などに依存するため、放射能レベルの上昇の度合いはプラントによって大きく異なる。一例として、ATR ふげんでは、原子炉冷却材中のイオン状 ^{60}Co 濃度が水素注入開始後約 3 年で水素注入開始前の約 2 倍まで上昇し、その後、減少しはじめ、水素注入開始 5 年後には水素注入前の濃度に復帰した⁽³⁾。

このような問題から水素注入の経験が長い米国では線量上昇を抑制する手段として、亜鉛注入を水素注入と併用することが行われている。亜鉛注入によりステンレスの腐食が抑制され生成する皮

膜が薄いこと、亜鉛がコバルトと競争的に皮膜へ取り込まれコバルトの皮膜への取込みを抑制すること、そして燃料クラッドからのコバルトの放出を抑制することが、亜鉛注入による抑制メカニズムとして考えられている。

(c) **炭素鋼配管の腐食減肉** 日本国内の事情として炭素鋼配管の腐食減肉があげられる。ほとんどの国内 BWR では SCC 対策として、原子炉冷却材浄化系配管をステンレス鋼から炭素鋼に取り替えた。炭素鋼の腐食減肉量は、酸素濃度、温度及び流速の関数である。炭素鋼の腐食減肉速度は酸素濃度が 20～200ppb の範囲で最も低下する。したがって、比較的流速の速い部位で水素注入効果を高めるために炉水溶存酸素濃度を 20ppb 以下まで下げると炭素鋼配管の腐食減肉が問題となる可能性がある⁽⁴⁾。

2.2.2 腐食環境評価における課題

水素注入を実機プラントに適用する場合、その腐食環境改善効果を事前に定量的に把握する必要がある。プラント一次系内のすべての場所で腐食環境のその場測定を行い、定量的に評価することは、現実的には困難である。そこで、2.1 でも述べたように、一部の限定された実測値に基き、それ以外の領域の腐食環境を内外挿により評価するモデル評価技術の開発が必須となる。これにより、プラント全体を可能な限り最適な腐食環境に維持するようプラントを管理して行くことが可能となる。

そのためには、大別して、放射線分解生成物の分布評価、それに基づく材料腐食電位の分布評価を実施する必要がある。このようなモデル評価は、実測データによるベンチマークによってその精度向上が図られることとなる。

3 章以降では、腐食環境評価のためのモデル開発の現状について、その評価手法の詳細、及び、実機への適用事例を述べることとする。

2.2.3 実機測定における課題

上記の解析モデルでの課題に加えて、実機でのサンプリングの問題がある。実機の測定は解析モデルのベンチマークとなるため重要であるが、一方で実機測定そのものにもまだ課題が残っている。

ラジオリシスに関する測定では酸素、過酸化水素及び水素の測定がある。酸素、過酸化水素あるいは水素が、サンプリング配管内で金属表面で腐食や相互反応により消費されて濃度が炉内と異なる場合がある。特に、配管を交換し表面が新しい時には表面での酸化皮膜の形成に伴う酸素消費の影響が大きくなる。その影響を軽減するために、新設サンプリング配管では配管の予備酸化処理が行われている。

腐食電位の測定については、図 2.12 に見られるように、下部プレナム内の LPRM B, C, D の水質は同じであり、その炉水をサンプリングしたボトムヘッドドレンライン (BHDL) の各点に置いて腐食電位を測定すると、B, C, D は同じ挙動であるのに対し、炉外で測定した腐食電位は異なる挙動を示すことである⁽⁵⁾。

この原因は

炉外の為、酸素や過酸化水素が BHDL 配管（炭素鋼）で消費される

過酸化水素の分解が BHDL で生じている

炉外の為温度が異なる

LPRM 内と BHDL 内の流動条件が異なる

ことが挙げられる。

したがって、炉内の保護対象部位にできるだけ近い場所、可能な限り炉内に腐食電位センサを設置して腐食電位を測定することが今後求められる。

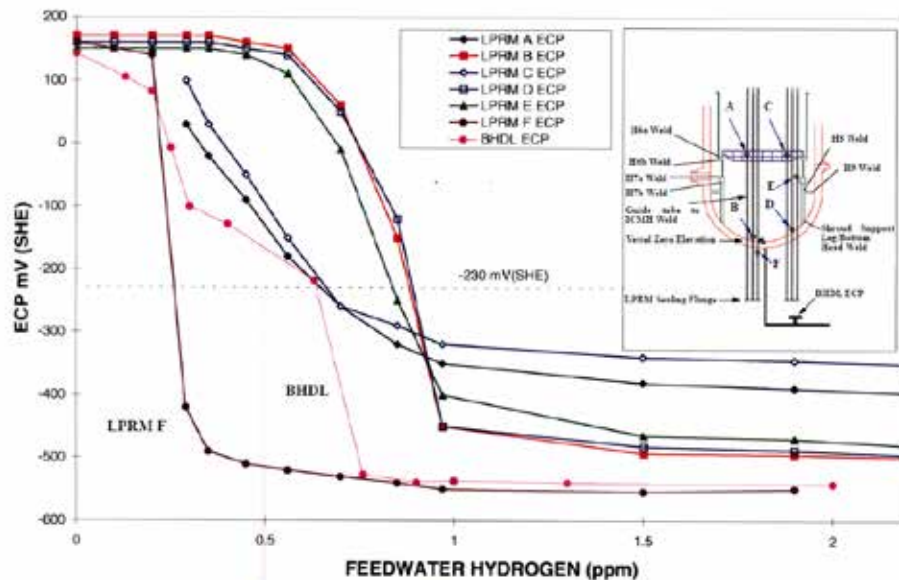


図 2.12 BWR3 下部プレナム周辺の腐食電位⁽⁵⁾

2.2 節 参考文献

- (1) C. C. Lin :Prediction of N 16 steam transport in BWRs under hydrogen water chemistry conditions, Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 7, 1, pp.135 ~ 137, BNES (1996).
- (2) R. L. Cowan :The mitigation of IGSCC of BWR internals with hydrogen water chemistry, Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 7, 1, pp. 196 ~ 206, BNES (1996).
- (3) T. Kitabata, Y. Naoi, T. Higuchi: Long Term Chemistry Trends in The Fugen Nuclear Power Station, JAIF, p. 107 (1991).
- (4) 例えば、大橋健也、本多卓、櫻村栄二、古谷保正：高温純水中における鉄鋼材料の腐食に及ぼす溶存酸素濃度の影響、防食技術、37, pp. 198 ~ 204 (1988)。
- (5) Koyabu K, Takamori K, Suzuki S, and Hettiarachchi S, " In-Reactor ECP Measurements in BWR Plants ", Proc. of Symposium on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plants in Asia 2009, Oct 28-30, 2009, Nagoya, p117, AESJ.

3．腐食環境評価手法

3.1 腐食環境評価手法の概要

BWR 一次冷却系の腐食環境評価，すなわち冷却水の水質と腐食電位の計算は，水素注入に代表される腐食環境緩和技術を適用して SCC の進展速度を緩和する場合に必要である。特に，日本機械学会が策定した原子力発電設備維持規格に基づき，腐食電位の値に応じてき裂進展速度を評価する場合には，評価対象部位の腐食電位が水素注入によって目標とする腐食電位に到達していることを実測または計算によって評価することが求められる。腐食電位センサーを用いた腐食電位の实測は原子炉内の限られた場所のみで実施可能であるため，多くの部位で腐食環境評価に基き水素注入時の腐食電位を評価することになる。

腐食環境評価手順としては，まず，BWR 一次冷却系の放射線環境下における水の放射線分解生成物の濃度を解析コードを用いて計算し，次に，流体パラメータも考慮して腐食電位を解析モデルを用いて計算する手順になる。図 3.1 に BWR 一次冷却系の腐食環境評価の手順を示す。また，得られた腐食電位を用いた亀裂進展速度の計算に基づき維持規格を適用したプラント管理を応用として同図に示した。

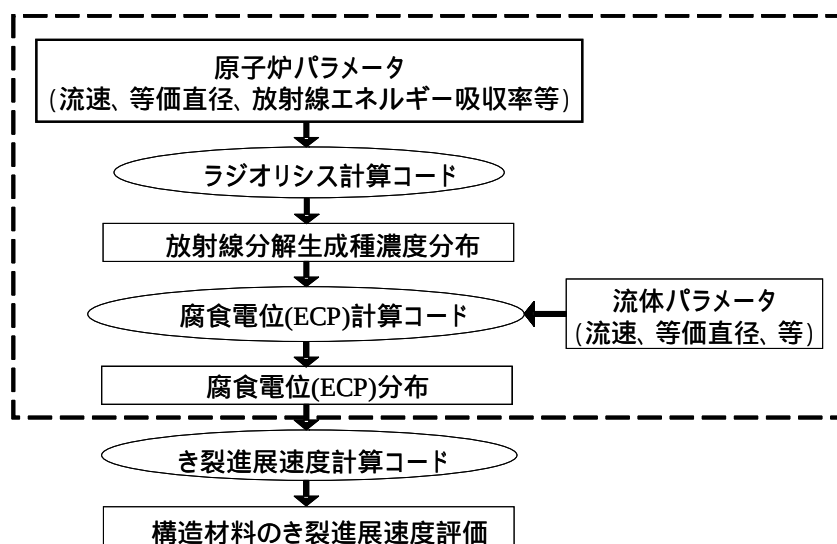


図 3.1 BWR 一次冷却系の腐食環境評価とその応用

次に，BWR 一次冷却系の腐食環境評価を次に詳しく説明する。評価に先立って，BWR 一次冷却系についての流動計算及び放射線分布計算を行う。流動計算では，一次冷却系を 3.2 節で示すような流路群に分割し，各流路要素での温度，流速，構造材の接液面積及び蒸気のボイド率（又は蒸気クオリティ）を求めておく。ダウンカマのように放射線線量率変化の大きな箇所では，解析の不安定さを抑制するために流路を複数に分割するため，あらかじめ，2 次元，3 次元の流動計算で，流れの詳細なパターンを求めておく。放射線線量率分布については，原子炉での出力分布，中性子束分布，ガンマ線束分布を求めるとともに，炉心部周辺，具体的には，炉心隔壁の内面部，炉心隔壁外面のダウンカマ部，上部及び下部プレナム部での放射線線量率分布を定量化する。これらはラジオリシス計算の入力データとなる。

ラジオリシス計算コードでは，炉内各部位で水の放射線分解で生成した酸化性及び還元性化学種の濃

度分布を評価する。冷却材である水は炉心の高放射線場において放射線分解され、放射線分解生成物として酸素、過酸化水素、水素、及び種々のラジカルを生成する。冷却水が BWR 一次冷却系内を循環することによって放射線の照射を繰り返し受け、放射線分解や再結合反応を含む放射線分解生成物同士の反応が生じる。その結果、炉内各部位での線量率や流速の影響を受けて、放射線分解生成物は炉内で濃度分布を持つことになる。酸素及び過酸化水素は酸化性化学種として、水素は還元性化学種として、それらの濃度がラジオリシス計算コードの出力となる。

次に、腐食電位解析では、ラジオリシス解析によって得られた酸化性・還元性化学種濃度に応じて、構造材料表面での腐食反応（アノード反応とカソード反応）に伴う電流密度を評価し、両者の電流密度が釣り合うときの電位（混成電位）を評価する。この評価において、アノード反応及びカソード反応とも、炉水中の化学種が材料表面に到達する過程が電流密度を律速する場合があります、電気化学反応が律速する過程と合わせて物質移動過程の考え方に従った取り扱いが必要になる。バルク（表面からみた沖合）の水の流速、温度、粘性、化学種の拡散係数、及び対象部位での水力等価直径に依存する。

そのため腐食電位計算モデルの入力条件としては、放射線分解生成物濃度（ O_2 、 H_2O_2 、 H_2 ）、材料表面のアノード・カソード分極特性、バルク流体の流速、対象部位の水力等価直径、などが必要になる。また、腐食電位計算モデルの出力は、BWR 一次冷却系内の任意の部位における構造材料（ステンレス）の腐食電位の値である。

本技術報告書の腐食環境評価プロセスに従い、ラジオリシス解析モデル、腐食電位解析モデルを連続的に適用することによって、BWR 一次冷却系内の腐食電位分布を評価することが可能となる。さらに、得られた腐食電位に基づき、BWR 一次冷却系構造材料 IGSCC の発生進展を評価することができる。

3.2 BWR への適用方法

3.2.1 解析対象部位とその近似法

3.2.1.1 解析対象部位

腐食環境評価は BWR 一次冷却系の原子炉压力容器内、再循環系、原子炉冷却材浄化系（または原子炉浄化系）を対象とする。評価目的となる水素注入による腐食環境緩和効果を解析するためには、図 3.2⁽¹⁾に示すように、水素を注入する給・復水系及び最終的に水素注入によって主蒸気系で過剰となる水素を水に戻して処理するためのオフガス系の再結合器までの系統についての流体の流動状態、流体内部での化学反応などに留意した評価が必要となる。

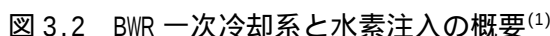
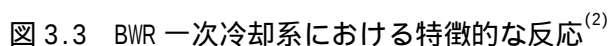


図 3.3⁽²⁾に、腐食環境評価を実施する上で重要となる箇所における、ラジオリシスなどの特徴的な反応を示す。原子炉炉心では中性子及びガンマ線の放射線線量率が他の部位より高く、水の放射線分解が促進される。水素注入を行うと、炉水中の放射線分解生成物間の化学反応によって、酸素、過酸化水素などの酸化性の放射線分解生成物濃度がダウンコマ部で大きく低減する。また、炉心部で生成したガス状の放射線分解生成物である酸素、水素は、炉水（液相）から燃料上で水が加熱されて発生した蒸気（気相）に移行するので、上部プレナム部などがガス成分の気液移行の評価上重要な箇所となる。



31 / 99

したモデルを用いてラジオリシス解析を行う。流路は炉心部では燃料集合体の内外のように複数のノードに分岐した形でモデル化し、各分岐したノードへの炉水の流量分配率は、流路面積に比例分配したり、別途流動解析したりすることによって求めておく。また、炉心部のような物理的な隔壁はない場合でも、ダウンカマのように当該領域内で放射線の線量率が大きく変化する場合には複数のノードに分けて流路をモデル化する必要がある。そのため、あらかじめ流動解析により炉水の流れの詳細パターンを求め、各ノードへの流量分配率を求めておく。

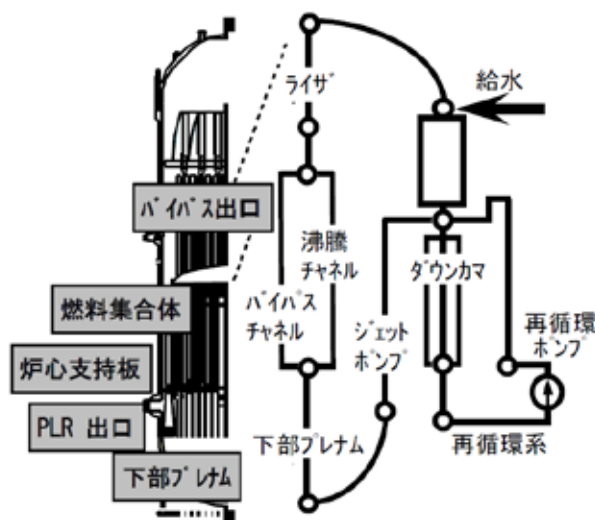


図 3.4 BWR 一次冷却系におけるラジオリシス計算のモデルの解析対象⁽²⁾

3.2.2 BWR プラントへの適用

3.2.1 項では、解析対象 BWR の設計諸元に基づき、炉水の流れを γ 線及び中性子の吸収線量率、沸騰の有無などの条件に従ってノード分けすることによって解析流路を決定することを示した。ノード分けでは各ノードの領域長さを設定する。解析対象となる炉型の設計諸元から、各部寸法、流速分布、線量率分布、熱バランスなどの設計値を用いて一次冷却系を複数のノードに分割し、1次元の解析流路の領域長さを決定する。

図 3.5 には、BWR プラントにおける流路の区分けの一例⁽³⁾を示す。各部位の説明は以下のとおりである。

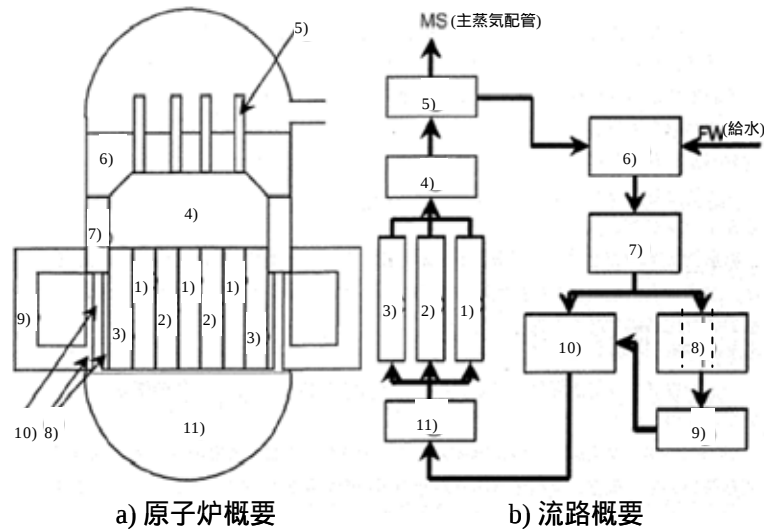


図 3.5 BWR プラントにおける流路の区分け例⁽³⁾

- 1) 炉心チャンネル 燃料棒周りのノードで沸騰が起こる。酸素・水素の気相への移行が起こる。
- 2) 炉心バイパス 炉心チャンネル外の流れに対応したノード。ウォーターロッド内の流れも含む。沸騰は発生していない。
- 3) 燃料外周部(アウターバイパスとも呼ぶ) 炉心の燃料装荷部とシュラウド内面との間のノード。沸騰は発生していない。
- 4) 上部プレナム 炉心出口からシュラウドヘッドまでの部分。ここで炉心チャンネル出口水と炉心バイパス出口水は混合して流れる。
- 5) セパレータ シュラウドヘッド上端からのスタンドパイプ内部、スチームセパレータまで。
- 6) ミキシングプレナム 給水とスチームセパレータ出口水との合流点からシュラウドヘッド上端まで。酸素、水素、過酸化水素などの濃度は給水及びスチームセパレータ出口濃度とそれぞれの流量比によって計算される。
- 7) ダウンカマ上部 シュラウドヘッド上端からジェットポンプ入口までのシュラウド外の部分。
- 8) ダウンカマ下部 ジェットポンプ上端から再循環系入口までの部分。ここは線量率が高く、滞在時間も長いので、酸素、過酸化水素と水素の再結合の重要なポイントとなる。なおダウンカマ下部は線量率が大きく変化する場所でもあるので、炉心からの距離を考慮して径方向に 3 分割を行う。分割された部位は流れ条件は同等とするが、線量率は異なるものとする。
- 9) 再循環系 ダウンカマ出口からジェットポンプ入口まで。ここでは線量率が低いため、過酸化水素の熱分解などの 2 次的な反応が主となる。
- 10) ジェットポンプ ジェットポンプ入口の各成分濃度は上部ダウンカマ及び再循環系出口濃度と混合比(M 比)を用いて計算する。
- 11) 下部プレナム ジェットポンプ出口から炉心入口まで。下部プレナム出口濃度を炉心入口濃度とする。いわゆる原子炉底部。

解析に用いる諸定数は次のようにラジオリシス解析モデルに入力する。

a) プラント諸元の入力

解析流路上の各点の水力等価直径，炉水温度，炉水流速，放射線（ガンマ線，中性子線）線量率を入力する。入力値の例を表 3.1 ～ 3.3⁽⁴⁻⁵⁾ に示す。

表 3.1 炉心熱水力データの例⁽⁴⁾

データ	炉型	
	784MWe- BWR4	1100MWe- BWR5
(1) 炉心入口エンタルピー (kcal kg ⁻¹)	290.2	293
(2) 全出力 (炉心熱出力) (MWt)	2381	3292
(3) チャンネル長さ (mm)		
・ 発熱長	3658	3708
・ 炉心高さ	4173	4173
(4) 炉心流量 (t h ⁻¹)	33300	48300
(5) 炉心流量比 (%)		
・ チャンネル内	88	88.5
・ バイパス (チャンネル外)	10.7	10.3
・ ウォーターロッド	1.3	1.2
(6) 流路面積 (cm ² 1 バンドル当たり)		
・ チャンネル内	101.14	101.14
・ バイパス (チャンネル外)	42.64	39.93
・ ウォーターロッド	2.86	2.86
(7) バンドル数 (本)	548	764

表 3.2 炉内流速の例⁽⁵⁾

部位 / 項目	単位	炉型	
		784MWe- BWR4	1100MWe- BWR5
ミキシングプレナム流速	m s ⁻¹	0.79	0.74
上部ダウンカマ流速	m s ⁻¹	2.07	1.90
下部ダウンカマ流速	m s ⁻¹	0.89	0.64
炉心外再循環流速	m s ⁻¹	11.11	12.14
ジェットポンプ出口流速	m s ⁻¹	4.16	4.83
下部プレナム流速	m s ⁻¹	2.39	2.54
炉心バイパス流速	m s ⁻¹	0.308	0.34
炉心外周部流速	m s ⁻¹	0.03	0.02
上部プレナム流速	m s ⁻¹	1.69	1.75
蒸気セパレータ流速	m s ⁻¹	5.00	5.00
ミキシングプレナム長さ	m	3.58	4.04
上部ダウンカマ長さ	m	2.21	1.55
下部ダウンカマ長さ	m	5.74	5.80
炉心外再循環長さ	m	41.9	36.26
ジェットポンプ出口長さ	m	5.74	5.80
下部プレナム長さ	m	7.30	7.30
炉心バイパス長さ	m	3.66	3.71
上部プレナム長さ	m	2.00	2.07

表 3.3 解析入力のための設計諸元の例⁽⁶⁾

プラント名		Dresden-2	Peach Bottom-3	Pilgrim	Fitz-Patrick	Hatch-1	Duane Arnold
BWR タイプ		3	4	3	4	4	4
原子炉出力	(MWt)	2527	3293	1996	2436	2436	1653
燃料集合体数		724	765	580	560	560	368
平均出力密度	(kW L ⁻¹)	41.10	50.78	40.20	51.20	51.20	51.00
压力容器内径	(cm)	637.54	637.54	568.96	553.72	553.72	464.82
シュラウド外径	(cm)	525.78	525.78	467.36	452.12	452.12	368.30
Rx 水 質量	(10 ³ kg)	262.00	268.70	205.70	214.50	201.00	145.60
炉水浄化系流量	(kg s ⁻¹)	81.7	16.8	13.9	12.6	12.6	8.8
炉心流量	(kg s ⁻¹)	12348	12915	8694	9702	9702	6174
再循環系流量	(kg s ⁻¹)	4309	4309	4309	4309	4309	2583
給水流量	(kg s ⁻¹)	1225	1680	1002	1316	1260	860
蒸気流量	(kg s ⁻¹)	1230	1686	1006	1319	1319	862
ダウンカマ滞在時間	(s)	5.10	5.22	4.63	4.35	4.28	5.26
平均炉心線量率							
合計	(10 ⁶ R h ⁻¹)	1208	1493	1182	1505	1505	1499
中性子	(10 ⁶ R h ⁻¹)	1006	1243	984	1253	1253	1248
ガンマ線	(10 ⁶ R h ⁻¹)	202	250	198	252	252	251
ダウンカマ線量率							
合計	(10 ⁶ R h ⁻¹)	7.00	12.89	11.81	21.66	24.66	29.36
中性子	(10 ⁶ R h ⁻¹)	0.35	0.99	0.81	1.86	4.86	2.76
ガンマ線	(10 ⁶ R h ⁻¹)	6.65	11.90	11.00	19.80	19.80	26.60

プラント名		NucLenor	Mill-stone	Nine Mile Point-1	Hope Creek	Kuosheng	
BWR タイプ		3	3	2	4	6	
原子炉出力	(MWt)	1380	2005	1842	3293	2894	
燃料集合体数		400	580	532	764	624	
平均出力密度	(kW L ⁻¹)	40.64	40.50	40.78	50.70	52.40	
压力容器内径	(cm)	477.52	568.96	541.02	637.54	553.72	
シュラウド外径	(cm)	383.54	467.36	454.66	525.78	469.90	
炉水 質量	(10 ³ kg)	147.00	206.00	220.00	293.00	204.00	
炉水浄化系流量	(kg s ⁻¹)	16.8	21.7	18.8	16.8	15.6	
炉心流量	(kg s ⁻¹)	6048	8694	8505	12600	10646	
再循環系流量	(kg s ⁻¹)	4100	4309	8505	4309	4100	
給水流量	(kg s ⁻¹)	1796	1004	919	1779	1566	
蒸気流量	(kg s ⁻¹)	1801	1007	923	1784	1569	
ダウンカマ滞在時間	(s)	3.58	4.21	2.10	5.04	---	
平均炉心線量率							
合計	(10 ⁶ R h ⁻¹)	1195	1190	1199	1490	1541	
中性子	(10 ⁶ R h ⁻¹)	995	991	998	1241	1283	
ガンマ線	(10 ⁶ R h ⁻¹)	200	199	201	249	258	
ダウンカマ線量率							
合計	(10 ⁶ R h ⁻¹)	23.01	13.39	9.98	13.43	24.88	
中性子	(10 ⁶ R h ⁻¹)	2.51	0.89	0.61	1.03	2.88	
ガンマ線	(10 ⁶ R h ⁻¹)	20.50	12.50	9.37	12.40	22.00	

b) 反応速度定数の設定

反応速度定数と活性化エネルギーのセットを設定する。このとき、反応のマスバランス(質量保存則)、電荷バランス(電荷保存則)を確認する。

c) ガンマ線と中性子の G 値の設定

放射線分解による化学種の単位吸収エネルギー当たりの収量である G 値のマスバランス、電荷バランスを確認する。

マスバランス式

$$G(-H_2O) = 2G(H_2) + G(H^\cdot) + G(e^-_{aq}) - G(HO_2^\cdot) \\ = 2G(H_2O_2) + G(OH^\cdot) + 2G(HO_2^\cdot) \dots\dots\dots (3.1)$$

電荷バランス式

$$G(H^+) = G(e^-_{aq}) \dots\dots\dots (3.2)$$

ここに、 $G(x)$: 放射線分解生成物 x の G 値

d) ヘンリー定数の設定

気液間のガス成分の移行量計算のための酸素及び水素のヘンリー定数を設定する。

e) 試計算

試計算を実行し、炉水濃度が定常値に収束することを確認する。

3.2 節 参考文献

- (1) Ishida K, Tamura I, Ogawa S, Abe H, Mishiro T, Morioka H, Kawakami T, Ota N, Usui N, Yamazaki M, Fuse M, "Applying Hydrogen Water Chemistry to Boiling Water Reactor during Normal Operation and Start-up to Mitigate Stress Corrosion Cracking at Shimane Nuclear Power Station's Unit 2", Proc., International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems (NPC'08), 2008(Berlin, Germany). VGB PowerTech, L04-3.
- (2) Uchida S, Takagi J, Wada Y, Yamamoto S, Hisamune K, "Verification and Validation Procedures of Calculation Codes for Determining Corrosive Conditions in BWR Primary Cooling System Based on Water Radiolysis and Mixed Potential Models", J Nucl Sci Technol, 2014;51:24-36.
- (3) Ibe E, and Uchida S "A Water Radiolysis Model in a Circulating Flow System with a Boiling Region and Its Application to Hydrogen Alternate water Chemistry of Boiling Water Reactors", Nucl. Sci. Eng. 1985;90:140-157.
- (4) 日本原子力学会編, 原子炉水化学ハンドブック, コロナ社(2000年12月)
- (5) Lin CC "Decomposition of hydrogen peroxide in BWR coolant circuit" Proc. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 6, 1992, Bornemouth, UK, Vol 1, 85-88, BNES.
- (6) "Prediction of Electrochemical Potentials in BWR Primary Systems" EPRI TR-102766 Vol.1, 1993.

3.3 ラジオリシス計算コード

3.3.1 腐食環境評価手法の世界的な状況と水準

軽水炉を対象としたラジオリシス解析モデル及び腐食電位解析モデルについては世界中で使用されている。ラジオリシスを記述する基本式の考え方は共通である。

古くは、英国で開発された FACSIMILE⁽¹⁾がありこれは現在も国内外の大学等研究機関で使用されている。大学及び研究機関での解析コードとして、米国ペンシルバニア大で開発されたコードは CEFM と呼ばれラジオリシス、腐食電位、亀裂進展までを扱える⁽²⁾。このコードは台湾・国立清華大でも使用されている。英国国立原子力研究所 (NNL) の前身の AEA・Harwell で開発されたラジオリシスコードは、GE/Harwell model⁽³⁾を経て、現在米国電力研究所 (EPRI) の EPRI-VIA モデル⁽⁴⁾として米国電力の所有する BWR プラントの腐食環境評価に用いられている。国内では原子力研究開発機構が、FACSIMILE と共に独自のラジオリシス解析や腐食電位解析モデルを扱う WRAC コードを有している⁽⁵⁾。最近では海水系のラジオリシス評価、研究炉のラジオリシス、PWR のラジオリシス計算と腐食電位計算を行っている。メーカーなどでは、スウェーデンのスタズビック⁽⁶⁾、国内では日立製作所⁽⁷⁾や東芝⁽⁸⁾が独自に開発したラジオリシス解析モデル及び腐食電位解析モデルを用いた BWR の腐食環境評価を腐食環境緩和技術と組み合わせて行っている。2014 年の論文では国内外のメーカー 4 社のラジオリシス解析モデルのベンチマーク計算のレビューが行われ、単純な体系で共通の入力の場合には計算結果に差がないことが確認されている⁽⁹⁾。各機関の差が出る理由の一つとして高温での反応系の反応式の違いや反応速度定数の違いがあることが指摘されている。

以下にラジオリシスを記述する基本式と入力について説明する。

3.3.2 ラジオリシス解析の基本式

水に放射線が照射されると、短時間の間に放射線分解生成物である、 e^-_{aq} 、 $\cdot OH$ 、 $H\cdot$ 、 H_2 、 H_2O_2 、 $HO_2\cdot$ などが生成される。水の放射線分解生成物の濃度は、これらの物質の単位エネルギー当たりの生成量 (G 値) や、相互の反応の反応速度定数などの放射線化学パラメータと吸収線量率、及び、気相と液相がある場合は気液移行を考慮し、計算によって求められる。ラジオリシス計算コードは、各流路での放射線分解生成物の生成と放射線分解生成物間の化学反応と流路に沿っての放射線分解生成物の流入、流出及び気液移行を計算するものである。

放射線分解生成物の濃度の経時変化を求める基本式を次に示す⁽⁹⁾。

[流路に沿っての基本方程式]

$$\partial C_i / \partial t = (U_m^{in} C_i^{in} - U_m^{out} C_i^{out}) + q_i \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

[水の放射線分解及び気液移行に起因する発生消失項]

$$q_i = G_i^V P^V + G_i^N P^N + \sum_{mn} k_{mn}^i C_m C_n - C_i \sum_{ks} k_{is} C_s + V_f / (1 - V_f) (\varepsilon_{*i}^G C_i^G - \varepsilon_i C_i) \quad \dots\dots\dots (3.4)$$

(a)

(b)

(c)

(d)

- (a) 直接生成項
- (b) 生成種間の反応による生成項
- (c) 生成種間の反応による消失項
- (d) 気液間の移行項

ここに、

C_l : 放射線分解生成物 l の濃度 (mol m^{-3}) [上付き : in, 流入 ; out, 流出]

C_{l1} : 放射線分解生成物 l の気相中濃度 (mol m^{-3})

G_l^γ, G_l^n : G 値 (mol J^{-1}) [上付き : γ , γ 線 ; n, 中性子]

k_{mn}^i : 生成種 n と生成種の反応定数 ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

P^γ, P^n : エネルギー吸収率 ($\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$) [上付き : γ , γ 線 ; n, 中性子]

q_l : 単位要素体積単位時間内での化学反応, 気液移行量 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

t : 時間 (s)

U_m : 流量 ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) [上付き : in, 流入 ; out, 流出]

V_f : 蒸気ボイド率 (-)

$\varepsilon_l^*, \varepsilon_l$: 放射線分解生成物 l の気相から液相への質量移行係数, 及び 液相から気相への質量移行係数 (s^{-1})

BWR の炉水中の放射線分解生成物濃度を評価するためには, 3.2.2 項で説明した流路に沿って計算を行う。解析に必要な, G 値, 反応速度式, 反応速度定数, 気液移行, プラントパラメータ及び解析式の詳細例について, 以下に記載する。

a) G 値

G 値は水へ吸収された放射線エネルギー100eVあたりの生成物個数として定義される。一般に, 水に放射線が照射されると, 水は分解し, $e_{aq}^-, H^\cdot, \cdot OH, H_2, H_2O_2, HO_2^\cdot$ などが生成する。水の放射線分解のスキームを図 3.6⁽¹⁰⁾に示す。

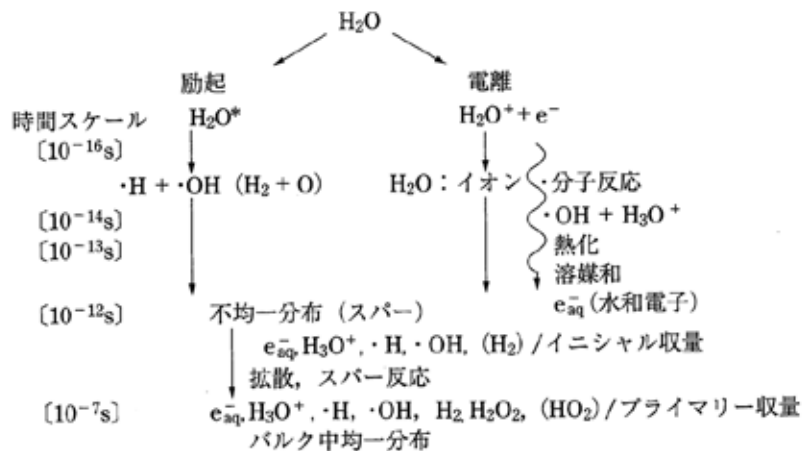


図 3.6 水の放射線分解のスキーム⁽¹⁰⁾

放射線分解生成物の間にはマスバランス (式 3.1) と電荷バランス (式 3.2) が成立する。

G 値は放射線の種類, 温度などによって変化することが知られている。炉水水質評価のためには, 高温での中性子と γ 線に対する G 値を用いる必要がある。現在幾つかの G 値のセットが公開されており, 表 3.4 に代表的な BWR の運転温度での G 値を例示する^(9,11-17)。国内機関 A,B は 1995 年以降同表の国内機関 A,B 共通 G 値を用いてきたが, 近年は 2009 年に AECL から報告された値⁽¹⁵⁾を共通入力として切り替えて

いる。

表 3.4(a) 高温 G 値の報告例 (γ 線)

分解 生成 種	ガンマ線						
	国内機関 A,B 共通 G 値 Uchida2013 ⁽⁹⁾	Elliot 1994 ⁽¹²⁾	Sunaryo 1995 ⁽¹³⁾	Christensen 1996 ⁽¹¹⁾	Lundgren 2002 ⁽¹⁴⁾	Elliot &Bartels 2009 ⁽¹⁵⁾	Sanguanmith 2011 ⁽¹⁶⁾
e^-_{aq}	3.41	3.53	3.54	3.50	3.5	3.475	2.57
$H^\bullet$	0.87	0.9	0.94	0.90	0.9	1.43	1.25
H^+	3.41	3.53	3.54	3.50	3.5	3.475	2.57
H_2	0.60	0.625	0.56	0.60	0.6	0.61	0.57
H_2O_2	0.31	0.5	1.06	0.55	0.65	0.29	0.34
$HO_2^\bullet$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$^\bullet OH$	4.86	4.68	3.48	4.50	4.3	5.545	4.28

表 3.4(b) 高温 G 値の報告例 (中性子)

分解 生成 種	中性子						
	国内機関 A,B 共通 G 値 Uchida2013 ⁽⁹⁾	Elliot 1994 ⁽¹²⁾	Sunaryo 1995 ⁽¹²⁾	Christensen 1996 ⁽¹¹⁾	Lundgren 2002 ⁽¹⁴⁾	Elliot &Bartels 2009 ⁽¹⁵⁾	Butarbutar 2014 ⁽¹⁷⁾
e^-_{aq}	0.68	0.61	0.68	0.65	0.60	1.29	0.62
$H^\bullet$	0.52	0.34	0.52	0.45	0.50	0.59	0.98
H^+	0.68	0.61	0.68	0.65	0.60	1.29	0.622
H_2	1.52	1.26	1.52	1.26	1.4	0.94	0.99
H_2O_2	1.22	0.65	1.29	0.85	1.04	0.4	0.57
$HO_2^\bullet$	0.00	0.05	0.00	0.05	0.04	0.03	0.02
$^\bullet OH$	1.80	2.02	1.66	1.77	1.7	2.87	2.33
OH^-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

b) 反応式と反応速度定数

原子炉冷却水中で、水の放射線分解生成物は相互に反応する。40 程度の素反応が考えられている。反応速度定数は温度に依存するため、ラジオリシスモデルで用いられる反応速度定数は、適切な温度条件で測定されたものを用いる必要がある。高温でのデータがない場合は、室温での反応速度定数と活性化エネルギーから外挿により推定している。

表 3.5 には BWR 条件での反応速度定数セットについて各機関で公開しているものを比較して示す^(12-15,18-25)。国内機関 A,B では、近年、同表に示す共通化した反応セットに基づいて解析を行っている。同表で、反応速度定数の単位については $A \rightarrow$ 生成物で表される 1 次反応では $n=1$ のため s^{-1} 、 $A+B \rightarrow$ 生成物で表される 2 次反応では $n=2$ のため $M^{-1} s^{-1}$ となる。

表 3.5 反応速度定数セットの比較

番号	反応式		反応速度定数 [M ⁻⁽ⁿ⁻¹⁾ s ⁻¹ (n次反応の場合)]											
	始原系	生成系	国内機関 A B 共通入力	Stuart (290) ⁽²⁵⁾	Muroyaら (290) ⁽²⁴⁾	AECL (285oC) ⁽¹⁵⁾	Ershov , Gordeev (2008) ⁽¹⁸⁾	AECL (285) ⁽¹²⁾	AEAT* (288) ⁽¹⁹⁾	Studsvik (291) ⁽²⁰⁾	ALARAEng (286) ⁽¹⁴⁾	Mezykら (285) ⁽²¹⁾	東大 (250) ⁽¹³⁾	リーズ大 (300) ⁽²²⁾
1	e ⁻ + H ₂ O	H + OH ⁻	1.7 × 10 ³	-	-	1.7 × 10 ³	-	1.97 × 10 ²	←	7.2 × 10 ²	2.9 × 10 ²	-	-	-
1'	OH ⁻ + H	e ⁻ + H ₂ O	6.39 × 10 ⁹	-	-	6.39 × 10 ⁹	2.38 × 10 ⁹	3.4 × 10 ¹⁰	←	2.6 × 10 ⁸	7 × 10 ⁸	-	1.92 × 10 ⁸	-
2	e ⁻ + H ⁺	H	5.45 × 10 ¹¹	-	-	5.45 × 10 ¹¹	2.28 × 10 ¹¹	4.31 × 10 ¹¹	←	2.6 × 10 ¹¹	2.6 × 10 ¹¹	-	2.64 × 10 ¹¹	1.56 × 10 ¹¹
2'	H	e ⁻ + H ⁺	1.61 × 10 ⁵	-	-	1.61 × 10 ⁵	-	1.36 × 10 ⁵	←	-	-	-	-	-
3	e ⁻ + OH	OH ⁻	3.44 × 10 ¹¹	-	-	3.44 × 10 ¹¹	3.2 × 10 ¹¹	1.34 × 10 ¹¹	←	3.5 × 10 ¹¹	2.9 × 10 ¹¹	-	3.8 × 10 ¹¹	1.54 × 10 ¹¹
4	e ⁻ + H ₂ O ₂	OH + OH ⁻	2.61 × 10 ¹¹	-	-	2.61 × 10 ¹¹	1.94 × 10 ¹¹	2.53 × 10 ¹¹	←	2.3 × 10 ¹¹	2.4 × 10 ¹¹	-	5.46 × 10 ¹⁰	3.33 × 10 ¹¹
5	2H	H ₂	9.5 × 10 ¹⁰	-	-	9.5 × 10 ¹⁰	8.4 × 10 ¹⁰	9.2 × 10 ¹⁰	←	1.3 × 10 ¹¹	9 × 10 ¹⁰	-	7.01 × 10 ¹⁰	-
6	e ⁻ + HO ₂	HO ₂ ⁻	1.5 × 10 ¹¹	-	-	1.5 × 10 ¹¹	2.1 × 10 ¹¹	1.65 × 10 ¹¹	←	-	3 × 10 ¹¹	-	4.5 × 10 ¹⁰	-
7	e ⁻ + O ₂	O ₂ ⁻	2.05 × 10 ¹¹	-	-	2.05 × 10 ¹¹	2.23 × 10 ¹¹	2.57 × 10 ¹¹	←	2.2 × 10 ¹¹	2.6 × 10 ¹¹	-	2.06 × 10 ¹¹	-
8	2e ⁻ + 2H ₂ O	H ₂ + 2OH ⁻	6.98 × 10 ⁹	-	-	2.36 × 10 ⁷	2.46 × 10 ¹¹	6.98 × 10 ⁹	←	5 × 10 ⁹	5.5 × 10 ⁹	-	6.0 × 10 ⁹	1.49 × 10 ⁹
9	2OH	H ₂ O ₂	1.01 × 10 ¹⁰	-	-	1.01 × 10 ¹⁰	2.38 × 10 ¹⁰	2 × 10 ¹⁰	←	2.8 × 10 ¹⁰	2.5 × 10 ¹⁰	-	1.6 × 10 ¹⁰	2.06 × 10 ¹⁰
10	e ⁻ + H + H ₂ O	OH ⁻ + H ₂	4.57 × 10 ¹¹	-	-	4.57 × 10 ¹¹	2.67 × 10 ¹¹	8.75 × 10 ⁹	←	1.02 × 10 ¹⁰	2.7 × 10 ¹¹	-	3.2 × 10 ¹¹	-
11	e ⁻ + HO ₂ ⁻ + H ₂ O	OH + 2OH ⁻	-	-	-	アルカリ系で 考慮	-	1.51 × 10 ⁹	-	6.9 × 10 ⁹	7.14 × 10 ⁸	-	-	-
12	H + OH	H ₂ O	6.02 × 10 ¹⁰	-	-	6.02 × 10 ¹⁰	7.48 × 10 ¹⁰	6.58 × 10 ¹⁰	←	2.3 × 10 ¹¹	2.3 × 10 ¹¹	-	5.46 × 10 ¹⁰	6.70 × 10 ¹⁰
13	OH + H ₂	H + H ₂ O	8.01 × 10 ⁸	-	-	8.01 × 10 ⁸	1.10 × 10 ⁹	1.26 × 10 ⁹	←	1.5 × 10 ⁹	1.4 × 10 ⁹	-	9.04 × 10 ⁸	-
13'	H + H ₂ O	OH + H ₂	5.0 × 10 ³	8 × 10 ³	1.6 × 10 ⁴	1.33 × 10 ³	-	-	1 × 10 ⁵	-	-	-	20 ⁽²³⁾	3.18 × 10 ⁴
14	H + O ₂	HO ₂	5.93 × 10 ¹⁰	-	-	5.93 × 10 ¹⁰	2.13 × 10 ¹¹	9.72 × 10 ¹⁰	←	2.5 × 10 ¹¹	1.5 × 10 ¹¹	-	7.61 × 10 ¹⁰	-
15	H + HO ₂	H ₂ O ₂	1.97 × 10 ¹¹	-	-	-	2.13 × 10 ¹¹	6.33 × 10 ¹⁰	←	2.3 × 10 ¹¹	3 × 10 ¹¹	-	1.30 × 10 ¹¹	-
15+	H + HO ₂	2OH	-	-	-	1.97 × 10 ¹¹	-	-	-	-	-	-	-	-
16	H + O ₂ ⁻	HO ₂ ⁻	1.97 × 10 ¹¹	-	-	1.97 × 10 ¹¹	2.13 × 10 ¹¹	7.33 × 10 ¹⁰	←	2.3 × 10 ¹¹	3 × 10 ¹¹	-	2.56 × 10 ¹¹	-
17	e ⁻ + O ₂ ⁻ + H ₂ O	HO ₂ ⁻ + OH ⁻	1.5 × 10 ¹¹	-	-	1.5 × 10 ¹¹	4.47 × 10 ¹¹	3.93 × 10 ⁹	←	3.33 × 10 ⁹	4.76 × 10 ⁹	-	3.8 × 10 ⁹	-
18	H + H ₂ O ₂	OH + H ₂ O	1.91 × 10 ⁹	-	-	1.91 × 10 ⁹	4.43 × 10 ⁸	1.03 × 10 ⁹	←	3.5 × 10 ⁹	1.4 × 10 ⁹	1.87 × 10 ⁹	1.15 × 10 ⁹	1.14 × 10 ⁹
19	OH + H ₂ O ₂	H ₂ O + HO ₂	3.91 × 10 ⁸	-	-	3.91 × 10 ⁸	5.28 × 10 ⁸	5.42 × 10 ⁸	←	4.3 × 10 ⁸	4.2 × 10 ⁸	-	2.95 × 10 ⁸	-
20	OH + HO ₂	H ₂ O + O ₂	3.08 × 10 ¹⁰	-	-	3.08 × 10 ¹⁰	7.58 × 10 ¹⁰	3.10 × 10 ¹⁰	←	7.6 × 10 ¹⁰	1 × 10 ¹¹	-	2.9 × 10 ¹⁰	-
21	OH ⁻ + H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻ + H ₂ O	1.27 × 10 ¹¹	-	-	1.27 × 10 ¹¹	-	1.37 × 10 ¹¹	←	6.1 × 10 ⁹	1 × 10 ¹⁰	-	-	-
21'	HO ₂ ⁻ + H ₂ O	OH ⁻ + H ₂ O ₂	3.90 × 10 ⁶	-	-	3.90 × 10 ⁶	-	3.29 × 10 ⁶	←	9.9 × 10 ⁵	1.2 × 10 ⁷	-	-	-
22	2HO ₂	H ₂ O ₂ + O ₂	3.66 × 10 ⁷	-	-	3.66 × 10 ⁷	8.42 × 10 ⁷	2.41 × 10 ⁷	←	4.5 × 10 ⁷	5 × 10 ⁷	-	3.02 × 10 ⁷	-
23	HO ₂	O ₂ ⁻ + H ⁺	2.39 × 10 ⁵	-	-	2.39 × 10 ⁵	7.48 × 10 ⁶	2.7 × 10 ⁵	←	1.9 × 10 ⁵	3.9 × 10 ⁵	-	1.14 × 10 ⁶	-
23'	O ₂ ⁻ + H ⁺	HO ₂	5.09 × 10 ¹¹	-	-	5.09 × 10 ¹¹	4.8 × 10 ¹¹	5.42 × 10 ¹¹	←	6.1 × 10 ¹¹	7.7 × 10 ¹¹	-	6.40 × 10 ¹¹	-
24	HO ₂ + O ₂ ⁻	O ₂ + HO ₂ ⁻	3 × 10 ⁹	-	-	3 × 10 ⁹	4.96 × 10 ⁸	3.82 × 10 ⁸	←	4.2 × 10 ⁸	5 × 10 ⁸	-	-	-
25	H ⁺ + OH ⁻	H ₂ O	1.02 × 10 ¹²	-	-	1.02 × 10 ¹²	1.49 × 10 ¹²	9.76 × 10 ¹¹	←	1.74 × 10 ¹²	1.9 × 10 ¹²	-	1.41 × 10 ¹²	-
25'	H ₂ O	H ⁺ + OH ⁻	7.40 × 10 ⁻²	-	-	7.40 × 10 ⁻²	1.27 × 10 ⁻¹	7.57 × 10 ⁻²	←	1.01 × 10 ¹	1.4 × 10 ⁻¹	-	2.53 × 10 ⁻¹	-
26	O ₂ ⁻ + OH	OH ⁻ + O ₂	8.45 × 10 ¹⁰	-	-	8.45 × 10 ¹⁰	1.06 × 10 ¹¹	8.44 × 10 ¹⁰	←	3.1 × 10 ¹¹	2.9 × 10 ¹¹	-	2.43 × 10 ¹¹	-
27	2O ₂ ⁻ +2H ₂ O	O ₂ + H ₂ O ₂ + 2OH ⁻	3.5 × 10 ⁷	-	-		3.2	3.5 × 10 ⁷	←	-	9.52 × 10 ⁶	-	-	-
27+	O ₂ ⁻ + H ₂ O	HO ₂ + OH ⁻	1.27 × 10 ¹¹	-	-	1.27 × 10 ¹¹	-	1.31 × 10 ⁸	-	-	-	-	-	-
27+'	HO ₂ +OH ⁻	O ₂ ⁻ + H ₂ O	1.96 × 10 ⁴	-	-	1.96 × 10 ⁴	-	1.37 × 10 ¹¹	-	-	-	-	-	-
28	H ₂ O ₂	H ₂ O + 1/2O ₂	2.62 × 10 ⁻²	-	-	2.62 × 10 ⁻²	-	-	-	-	-	-	5 × 10 ⁻²	-
		H ₂ O + O (2O → O ₂)	-	-	-	-	-	-	-	4.2 × 10 ²	-	-	-	-
29	H ₂ O ₂	H ⁺ + HO ₂ ⁻	2.85 × 10 ¹	-	-	2.85 × 10 ¹	3.8 × 10 ⁻¹	4.4 × 10 ¹	←	-	-	-	4.6 × 10 ⁻¹	-
29'	H ⁺ + HO ₂ ⁻	H ₂ O ₂	5.09 × 10 ¹¹	-	-	5.09 × 10 ¹¹	2.13 × 10 ¹¹	5.42 × 10 ¹¹	←	-	-	-	2.56 × 10 ¹⁰	-
30	HO ₂ + H ₂ O ₂	O ₂ + OH + H ₂ O	-	-	-	-	1.58 × 10 ²	-	-	-	-	-	-	-
31	HO ₂ ⁻ + OH	HO ₂ + OH ⁻	-	-	-	7.65 × 10 ¹⁰	-	-	-	8.6 × 10 ¹⁰	-	-	9.56 × 10 ¹⁰	-
32	O、O ⁻ 、HO ₃ 、H ₂ O ₃ 、O ₃ ⁻ の反応系		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	多数考慮	-

* : PWR 向け
注) 本表ではラジカル記号は省略

c) 気液間の質量移行係数

放射線分解で生成する水素や酸素などの分子状生成物は、液相から気相に移行することが知られている。これらの気液移行係数についてはヘンリー則に従い設定する⁽⁷⁾⁽²⁶⁾。気液二相領域でのガス成分の蒸気相への移行量に係るヘンリー定数、拡散係数などは公開のハンドブック、学術論文に基づいた値を使用している。液相中の化学種のマスバランスの項に関し、気液移行係数は、以下のように定める。

$$\varepsilon^*_{\text{I}} = mHR T \dots\dots\dots (3.5)$$

ここに、

ε^*_{I} : 飽和水から気相への正の質量移行速度 ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)

m : 補正係数 (-)

H : ヘンリー定数 ($\text{mol m}^{-3} \text{ atm}^{-1}$)

R : ガス定数 ($\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : 温度 (K)

3.3 節 参考文献

- (1) <https://www.mcpa-software.com>
- (2) Macdonald DD, Lu PC, Urquidi-Macdonald M, Yeh TK, “Theoretical estimation of crack growth rates in type 304 stainless steel in boiling-water reactor coolant environments”, Corrosion, 1996;52(10):768-85.
- (3) Ruiz CP, Lin CC, Robinson R, Burns RW, Henshaw J, Pathania R. “Model calculation of water radiolysis and electrochemical potentials in BWR primary coolant”, Proc. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 6;1986 Oct 13-17; Bournemouth (UK): British Nuclear Energy Society.
- (4) Henshaw J, Morgan D, Giannelli J, Garcia S, Ha D, “Application of version 3.1 of EPRI BWR radiolysis model”, Proc. NPC 2012: Nuclear Plant Chemistry Conference, International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, 23-27 Sep 2012, Paris (France), SFEN.
- (5) Hanawa S, Satoh T, Mori Y, Oogiyanagi J, Kaji Y, Uchida S, “A water radiolysis code for the irradiation loop system”, J Power Energy Sys, 2007;1(2):123-33.
- (6) Christensen H, Sunder S, Shoesmith DW, “Oxidation of nuclear fuel (UO_2) by the products of water radiolysis: development of a kinetic model”, J Alloys and Compounds. 1994;213:93.
- (7) Ibe E, and Uchida S. “Radiolytic aspects in boiling water re-actor primary systems: results from numerical simulation and statistical regression analyses”. Nucl Sci Eng. 1985;89:330-350.

- (8) Ichikawa N, Hemmi H, Takagi J. "Precise evaluation of corrosion environments of structural materials under complex water flow condition, (I) estimation of corrosion potentials in reactor pressure vessel bottom of BWRs". J Nucl Sci Technol. 2003;40:583-590.
- (9) Uchida S, Takagi J, Wada Y, Yamamoto S, Hisamune K, "Verification and Validation Procedures of Calculation Codes for Determining Corrosive Conditions in BWR Primary Cooling System Based on Water Radiolysis and Mixed Potential Models", J Nucl Sci Technol, 2014;51:24-36.
- (10) 工藤久明編著, 原子力教科書 放射線利用, オーム社 (2011年2月).
- (11) Christensen H, Molander A, Lassing A, Tomani H, "Experimental studies of radiolysis in an in-core loop in the Studsvik R2 reactor", Water chemistry of nuclear reactor systems 7, Bournemouth, UK 1996, Vol 1, 138.
- (12) Elliot AJ, Chenier P, Ouellette DC, "Temperature dependence of g values for H₂O and D₂O irradiated with low linear energy transfer radiation", J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89,1193(1993); Elliot AJ, "Rate constants and g-values for the simulation of the radiolysis of light water over the range 0-300 deg C.", AECL - 11073, COG - 94 - 167 (1994), AECL.
- (13) Sunaryo GR, Katsumura Y, Ishigure K., "Radiolysis of water at elevated temperatures-III. Simulation of radiolytic products at 25 and 250 °C under the irradiation with γ-rays and fast neutrons", Radiation physics and chemistry, 1995;45:703.
- (14) Lundgren K, Wijkström H and Wikmark G, "Recent developments in the BwrChem Radiolysis Code", 4th Workshop on LWR Coolant Radiolysis and Electrochemistry, 2002, Apr, 26, Avignon, France SFEN (2002).
- (15) Elliot AJ, Bartels DM, "The Reaction Set, Rate Constants and g-Values for the Simulation of the Radiolysis of Light Water over the Range 20 to 350 °C Based on Information Available in 2008," AECL Report 153-127160-450-001, 2009.
- (16) Sanguanmith S, Muroya Y, Meesungnoen J, Lin M, Katsumura Y, Kohan LM, Guzonas DA, Stuart CR, Jay-Gerin JP, "Low-linear energy transfer radiolysis of liquid water at elevated temperatures up to 350 °C: Monte-Carlo simulations", Chemical Physics Letters. 2011;508:224.
- (17) Butarbutar SL, Sanguanmith S, Meesungnoen J, Sunaryo GR, Jay-Gerin JP, "Calculation of the yields for the primary species formed from the radiolysis of liquid water by fast neutrons at temperatures between 25-350 °C", Radiation research. 2014;181:659.
- (18) Ershov BG, Gordeev AV, "A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂", Radiation Physics and Chemistry, 2008;77:928.
- (19) Buxton GV, "Assessment of the Radiation Chemistry of Water at Elevated Temperatures", Proc. of Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 5, BNES, 1, 123 (1989).
- (20) Christensen H, "Remodeling of the oxidant species during radiolysis of high-temperature

water in a pressurized water reactor ” , Nuclear Technology 1995;109:373.

- (21) Mezyk SP and Bartels DM, “ Direct EPR measurement of Arrhenius parameters for the reactions of $H^\cdot$ atoms with H_2O_2 and $D^\cdot$ atoms with D_2O_2 in aqueous solution ” , J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1995;91:3127.
- (22) Swiatla - Wojcik D and Buxton GV, ” On the possible role of the reaction $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$ in the radiolysis of water at high temperatures ” , Radiat. Phys. Chem, 74, 210 (2005).
- (23) 石樽顕吉 , ” 高温水の放射線化学 ” , 放射線化学 , 1994;58:11.
- (24) Muroya Y, Yamashita S, Lertnaisat P, Sanguanmith S, Meesungnoen J, Jay-Gerin JP, Katsumura Y., “ Rate constant for the $H + H_2O \rightarrow OH + H_2$ reaction at elevated temperatures measured by pulse radiolysis ” , Phys Chem Chem Phys, 2017;19:30834.
- (25) Perron RW and Stuart CR, “ Determination of the Rate of Reaction of the Hydrogen Atom with Water at Temperatures up to 300 °C by Pulse Radiolysis using Chloride Ions ” , 21st International Conference on Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems - Workshop on radiationchemistry&electrochemistry, Sept 9-14, 2018, San Francisco, USA, EPRI.
- (26) Yamamoto S, Urata H, Takagi J, Ichikawa N, Wada Y, and Takiguchi H, “ A Parameter Survey of the Radiolysis Model for the Standardization ” , 6th Workshop on LWR Coolant Water Radiolysis and Electrochemistry, 27 Oct. 2006, Jeju, Korea (2006). (CD-ROM)

3.4 腐食電位解析コード

3.4.1 き裂進展速度と腐食電位の相関

SCC の腐食環境因子として、腐食電位が SCC の発生進展に重要な役割を果たしていることがこれまでにわかっている。図 3.7^(1,2)、図 3.8⁽³⁻⁵⁾及び図 3.9⁽⁶⁾に、SUS300 系とニッケル基合金について腐食電位と SCC の関係を示す。何れの鋼種についても腐食電位が高い条件で SCC の発生・進展が促進される。また、腐食電位は腐食環境因子として唯一、運転中にセンサの取り付け可能な位置での炉内その場測定が可能である。そのため、腐食環境を緩和するためには腐食電位を低く制御するのが不可欠である。そのためには、炉内の腐食電位の評価が必要になるため、腐食電位センサによる実機での測定と解析コードを用いた数値解析が用いられる⁽⁷⁾。

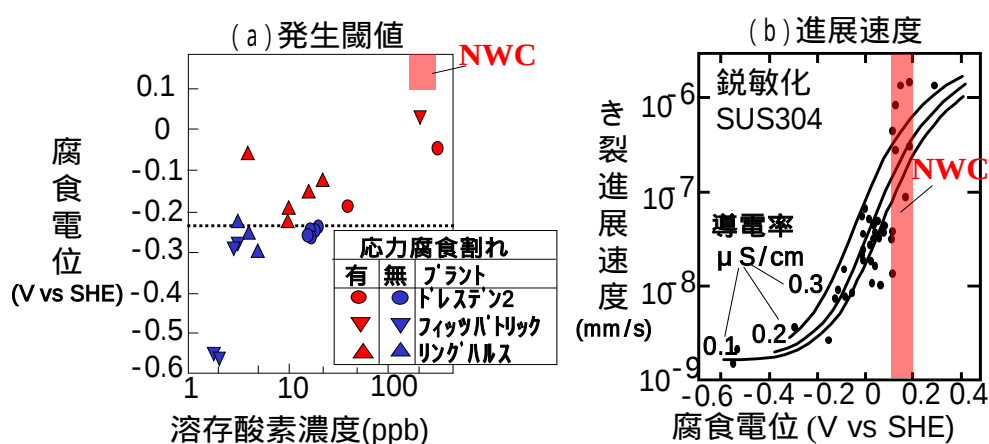


図 3.7 SCC 感受性及びき裂進展速度と腐食電位の関係^{(1), (2)}

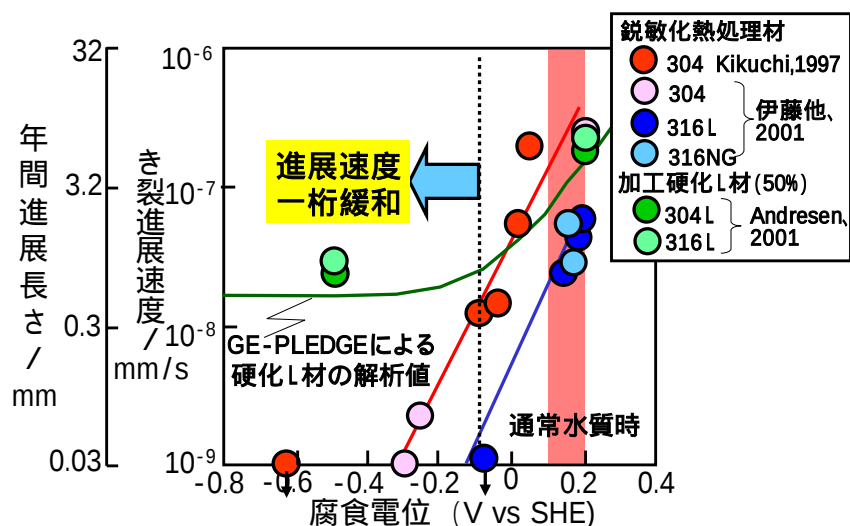


図 3.8 300 系 SUS のき裂進展速度の腐食電位依存性⁽³⁻⁵⁾

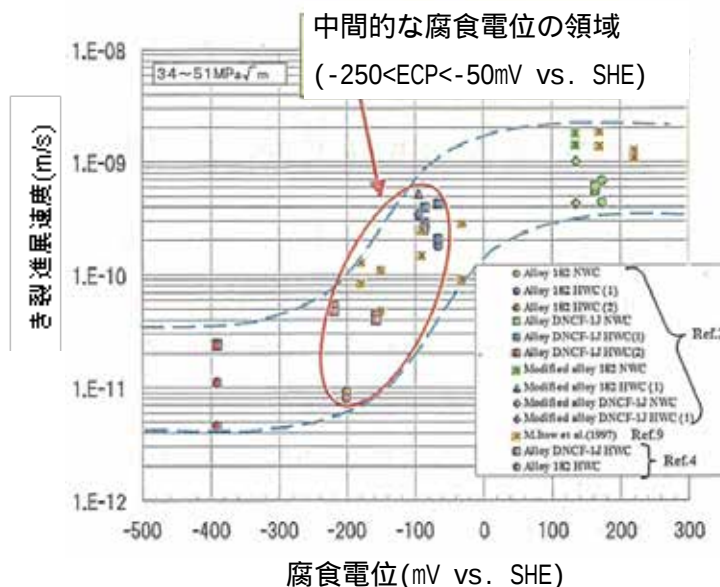


図 3.9 ニッケル基合金のき裂進展速度の腐食電位依存性⁽⁶⁾

3.4.2 腐食電位計算の基本式

腐食電位解析では、水の放射線分解モデルの解析結果を入力とし、混成電位の概念に基づいて腐食電位の計算を行う（図 3.10）⁽⁸⁾。材料が腐食するとき、材料表面では水素及びステンレスの酸化反応（アノード反応）によって生起するアノード電流、並びに酸素及び過酸化水素の還元反応（カソード反応）で生起するカソード電流が流れている。混成電位の概念では、定常的に腐食が進行している状態では、上記のカソード電流とアノード電流が釣り合っ、表面を出入りする電流について平衡関係が成立している。

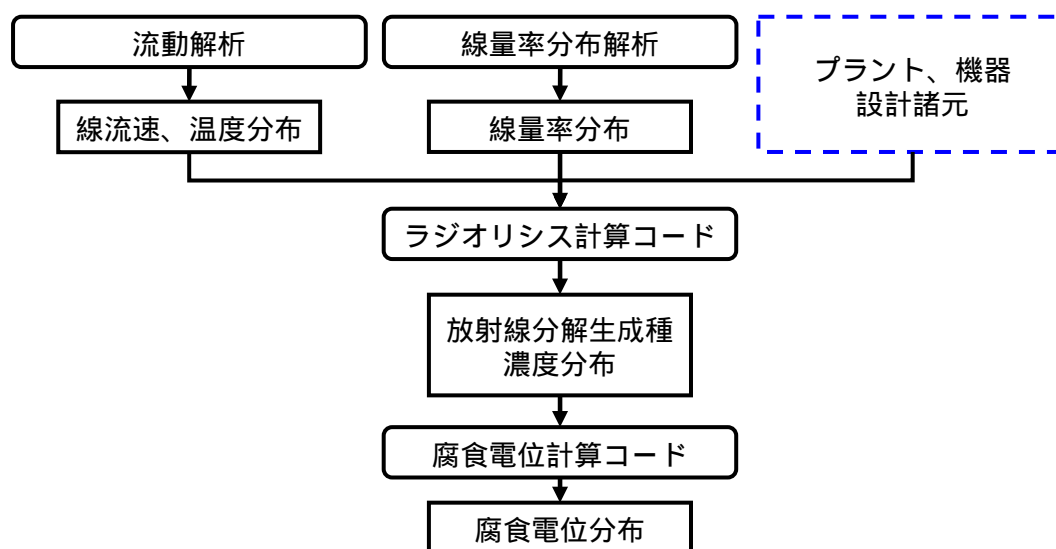


図 3.10 腐食環境評価の流れ⁽⁸⁾

したがって、腐食電位モデルの基本式は以下の混成電位の概念に基づく式で与えられる⁽⁹⁾。

【基本式】

$$I_A(\varphi) + I_C(\varphi) = 0 \quad \dots\dots\dots(3.6)$$

ここに、

φ ： 腐食電位。

$I_A(\varphi)$ ： 全アノード電流密度。電位が φ のときの溶存する水素の電極表面上での酸化反応及び金属の酸化溶解に伴う電流密度の総和とする。

$I_C(\varphi)$ ： 全カソード電流密度。電位が φ のときの溶存する酸素、及び過酸化水素の電極表面上での還元反応に伴う電流密度の総和とする。

具体的に腐食電位を解析する場合には、上記基本式に基づいて構成された計算モデルを用いて、アノード電流とカソード電流が釣合って 0 となる電位を探索し、その電位を腐食電位として出力する(図 3.11)⁽⁹⁾。

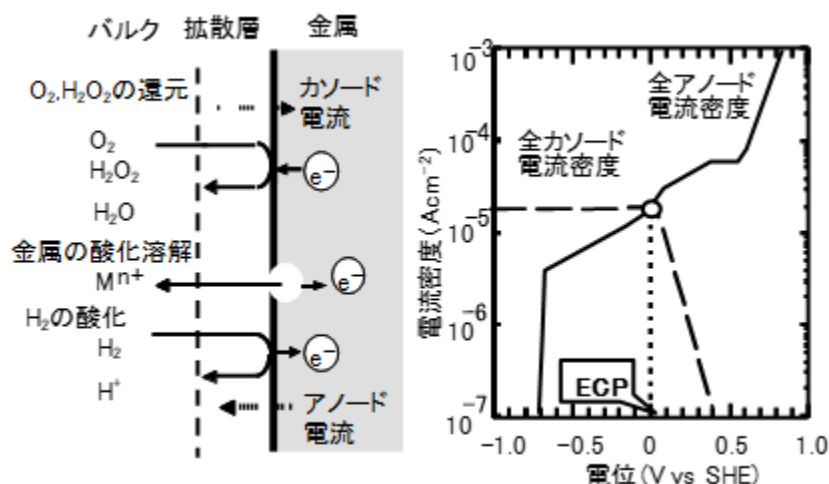


図 3.11 表面近傍での電気化学現象と混成電位の概念⁽⁹⁾

各電流を計算する場合には、材料表面の沖合い(バルク)から拡散してきた化学種が材料表面で電気化学反応をすることで単位時間あたりに生じる電荷量を計算する。したがって、各電流の計算に必要な情報は、材料表面で生じる電気化学反応の種類と速度、並びに反応する化学種がバルクから拡散する速度の 2 つに大別される。

まず、材料表面で生じる電気化学反応は、次の反応を考える。カソード反応としては、酸素と過酸化水素の電気化学反応を考える。これらの化学種の高温水中でのステンレス鋼表面での反応については、幾つか提案されているが、現状では次の反応が主反応で進むと考えられている。



このように、酸素から水への還元が 2 段の 2 電子過程(過酸化水素パス)で進むと考える。過酸化水素

は水への還元反応と酸素への酸化反応のどちらにも進行するが、水から酸素や過酸化水素に戻ることは生じにくい不可逆反応系として扱う必要がある。

一方、水素の酸化反応については、BWR の評価には全体としての反応として



のように取り扱う。水素の反応については、電極表面に吸着した中間体を經由する反応が幾つか提案されているが、高温水中の計算に用いる場合には高温での物性値が得難いこともあって、極力単純化した反応系を用いている。

以上の溶存する酸素、過酸化水素のカソード電流及び水素のアノード電流を数式で表すには、次の電極反応速度式で与える。

$$i = zF(k_f C_s - k_b C_s') \quad \dots\dots\dots (3.7)$$

ここに、

i : 電流密度 (A m^{-2})

F : ファラデー定数 (96485 C mol^{-1})

z : 反応に関与する電荷数(個)

C_s : 反応する化学種の表面濃度 (mol m^{-3})

C_s' : 逆反応の表面濃度 (mol m^{-3})

k_f : 正方向の反応の電気化学反応速度係数 (m s^{-1})

k_b : 逆方向への反応の電気化学反応速度係数 (m s^{-1})

電気化学反応の速度定数 k_f と k_b は、それぞれ次のように与えられる。

$$k_f = k_f^0 \exp(\alpha(\phi - E_0)zF/RT) \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

$$k_b = k_b^0 \exp(-(1-\alpha)(\phi - E_0)zF/RT) \quad \dots\dots\dots (3.9)$$

ここに、

ϕ : 腐食電位 (V vs. SHE)

E_0 : 標準電極電位 (V vs. SHE)

α : 透過係数 (-)

T : 絶対温度 (K)

R : ガス定数 ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

多くの反応でこのような電位に対して指数的に電気化学反応速度が変化することが知られており、高温水中でのアノード及びカソードの各反応も上式に従うものとして扱う。

上記の基本式を電気化学反応を考慮して解くことによって腐食電位が計算できる。基本式を解く方法として次の2つの方法が知られている。

(1) 拡散方程式を用いる方法⁽⁹⁾

(2) 一般化バトラー・ボルマー式の近似式を用いる方法⁽¹⁰⁾

これらの2つの方法の違いは、拡散層での拡散を電気化学反応を境界条件として数値的に計算するか、近似式を与えて計算するかの違いであり、拡散層内での化学反応(例えば照射環境で生じる)等の複雑な扱いをしなければ無視できる。以下にそれぞれの方法について詳細を説明する。

(1) 拡散方程式に基づく方法

金属表面までの物質の拡散を表わす拡散方程式の境界条件を電気化学反応で与える。

$$D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} + R_i(\text{拡散境界層内での反応項}) = 0 \quad \dots\dots\dots (3.10)$$

この電極反応式に表 3.6⁽¹¹⁾で与えられるパラメータを入れることで各電流が計算できる。

表 3.6 酸素，過酸化水素及び水素の電気化学パラメータの例⁽¹¹⁾

反応式	反応定数	Pt	SUS304
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	k_{if}^0 k_{ib}^0 α_1 E_1/V	1×10^{13} k_{if} 0.53 0.48	5×10^{11} $1 \times 10^{-12} \times k_{if}$ 0.3
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	k_{2f}^0 k_{2b}^0 α_2 E_2/V	5×10^{16} 0 0.53 1.58	1×10^7 0 0.1
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	k_{3f}^0 k_{3b}^0 α_3 E_3/V	5×10^{19} $1 \times 10^{-5} \times k_{if}$ 0.20 1.03	0 2×10^{-2} 0.8
$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$	k_{0f}^0 k_{0b}^0 $\alpha_{/-}$ E_0/V	1×10^4 $4.0 \times k_{0f}$ 0.68 0	1×10^{-3} $4.0 \times k_{0f}$ 0.08

以上の電極反応に関する式と拡散に関する式とを用いて電極表面でのマスバランスを考えると，表面での電極反応速度と，拡散による供給速度が等しくならなければならないから，次の式が成立する。これによって，化学種の表面濃度（活量） C_s が得られる。

$$D \frac{d}{dx} (C - C_s) = k_f C_s - k_b C_s' \quad \dots\dots\dots (3.11)$$

$$C_s = (k_b C_s' + D \frac{d}{dx} C) / (k_f + D \frac{d}{dx}) \quad \dots\dots\dots (3.12)$$

ここに，

D ：拡散係数($m^2 \ s^{-1}$)

δ ：拡散境界層厚さ(m)

C ：化学種の濃度($mol \ m^{-3}$)

C_s ：反応する化学種の表面濃度($mol \ m^{-3}$)

C_s' ：逆反応の表面濃度($mol \ m^{-3}$)

k_f ：正方向の反応の電気化学反応速度係数($m \ s^{-1}$)

k_b ：逆方向への反応の電気化学反応速度係数($m \ s^{-1}$)

これを式(3.7)に代入してアノード及びカソードの各反応の電流が求められるので，基本式から数値

的に腐食電位を計算することができる。

このようにして腐食電位を計算すると図 3.12⁽¹¹⁾のように，実験によって得られた腐食電位の値や電位が低下し始める濃度などの変化の傾向を実用的な精度で再現することができる。したがって，腐食電位計算モデルの入力を，図 3.5 のラジオリシスモデルで規定した解析経路上で求められた酸素，過酸化水素，及び水素濃度とし，各解析経路上の点での材料，流速，配管径，温度を考慮して入力データを設定することで，BWR 炉内各点での腐食電位を計算する。

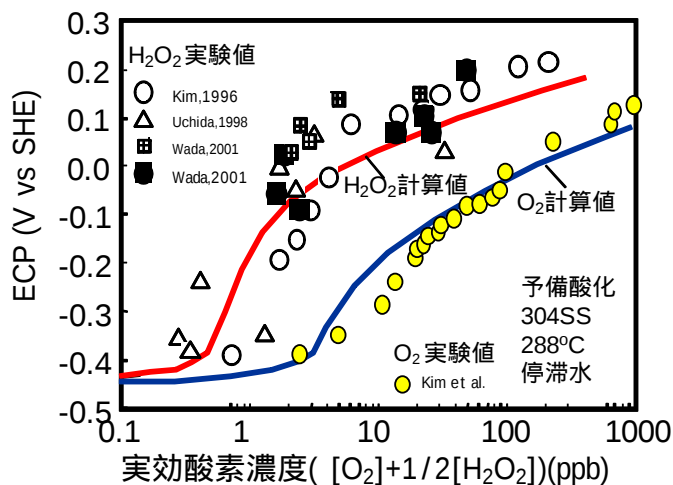


図 3.12 計算による腐食電位と実験データの比較⁽¹¹⁾

(2) 近似式に基づく方法

この方法では、電気化学的測定に基づき導出した近似式を適用する。アノード反応及びカソード反応のターフェル定数 b_a ， b_c ，交換電流密度 i_0 ，及び拡散限界電流密度 $i_{l,a,c}$ を定数として与え，次の一般化バトラー・ボルマー式を用いて反応に伴う電流を与える。電位 ϕ は， $\eta = \phi - \phi_0$ で取り扱われる。ここで ϕ_0 は電極反応の標準電極電位である。

$$i_{R/O} = \frac{\exp(h/b_a) - \exp(-h/b_c)}{\frac{1}{i_{0,R/O}} + \frac{1}{i_{l,a}} \exp(h/b_a) - \frac{1}{i_{l,c}} \exp(-h/b_c)} \quad \dots\dots\dots (3.13)$$

この式を解く上での入力値は次の表 3.7 に示すように与えられる⁽¹⁰⁾。

表 3.7 基本式の電流計算に使用する定数（一般化バトラーボルマー近似式法）⁽¹⁰⁾

項	水素	酸素	過酸化水素
交換電流密度	$i_{H_2}^0 = 0.0114841 \times C_{H_2}^{0.5} \times \exp(-14244/RT)$	$i_{H_2}^0 = 0.0114841 \times C_{H_2}^{0.5} \times \exp(-14244/RT)$	$i_{H_2O_2}^0 = i_{O_2}^0$
電極電位	$E_{H_2} = E_{H_2}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right)$ $E_{H_2}^0 = 0$ $P_{H_2} = \frac{[H_2]}{P_{H_2}'}$ $\log(P_{H_2}') = \frac{-1321}{T} + 10.703$ $-0.010468T$	$E_{O_2} = E_{O_2}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \left(\frac{[H^+]^4}{P_{O_2}} \right)$ $E_{O_2}^0 = 1.518489 - 0.001121T$ $+ 6.024 \times 10^{-7}T^2$ $- 3.2733 \times 10^{-10}T^3$ $P_{O_2} = \frac{[O_2]}{P_{O_2}'}$ $\log(P_{O_2}') = \frac{-1202}{T} + 9.622$ $-0.009049T$	$E_{H_2O_2} = E_{H_2O_2}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \left(\frac{[H^+]^2}{[H_2O_2]} \right)$ $E_{O_2}^0 = 1.978968$ $- 7.23 \times 10^{-4}T$ $- 9.888 \times 10^{-8}T^2$ $+ 3.6793 \times 10^{-10}T^3$ $- 1.37202 \times 10^{-13}T^4$

E_x^0 : x の標準酸化還元電位 (V vs. SHE), R : ガス定数 (8.31 J K⁻¹ mol⁻¹)

n : 価数 (-)

F : ファラデー定数 (96485 C mol⁻¹)

P_x : x の分圧 (Pa)

Cx : x の濃度 (mol m⁻³)

電極反応がターフェルの関係を満たすとき,つまり電極反応への物質移動の影響が小さい領域では,過電圧 $\eta = \phi - E_0$ と電流密度 i の間に

$$\eta = a \pm b \log i \quad (\text{ターフェルの式})$$

の関係が成立する。このとき,透過係数 α とターフェル勾配 ba, bc (a, c の添え字はアノード反応,カソード反応を表す)の間には,電極反応式を比較すると

$$ba = 2.303RT / \alpha Fz \quad (\text{アノード})$$

$$bc = 2.303RT / (1 - \alpha) Fz \quad (\text{カソード})$$

の関係が成り立つ。そのため,一般化バトラーボルマー式は電極反応式 (3.8) ~ 式 (3.10) をターフェルの関係で近似して与えるものとわかる。

(3) 拡散層厚さ及び拡散限界電流

さらに,化学種のバルクから材料表面への拡散速度を決めるには,材料表面での拡散境界層の厚さを計

算することが必要となる。この拡散境界層厚さは、単純な系では水の線流速 v 、配管径 d 及び水の温度がわかれば決まる。拡散境界層厚さ δ は次のように与えられる⁽¹²⁾。

$$\delta = 12.64 D^{0.36} v^{-0.7} v^{0.34} d^{0.3} \quad \dots\dots\dots (3.14)$$

ここに、

δ : 拡散境界層厚さ(m)

D : 拡散係数(m² s⁻¹)

v : 水の線流速(m s⁻¹)

ν : 水の動粘性係数(m² s⁻¹)

d : 配管径(m)

水の温度は化学種の拡散係数 D 、水の動粘性係数 ν に影響を与える。例えば、直径 1cm の円管内に流速 100 cm² s⁻¹ で 280 の炉水が流れた場合、酸素の拡散境界層厚さは、拡散係数を 4×10^{-4} cm² s⁻¹、動粘性係数を 0.0013 cm² s⁻¹ として、レイノルズ数 $Re = 77000$ で十分乱流が発達するので、乱流の拡散境界層厚さ $\delta = 3 \times 10^{-3}$ cm となる。

また、複雑な形をした流路(ダウンカマ部や燃料チャンネルなど)では、水力等価直径の概念を用いて円管の直径に換算する。配管径 d は円管の場合にはそのまま設計値を使用するが、ダウンカマのような同心円など複雑な形状をもつ場合は水力等価直径に換算する。水力等価直径 d_e は次の式(3.15)で与えられる。

$$d_e = 4S / L \quad \dots\dots\dots (3.15)$$

ここに、

d_e : 水力等価直径(m)

S : 流路面積(m²)

L : 濡れ縁長さ(m)

例えば圧力容器内径 d_i^i が 5.6 m、シュラウド外径 d_s^o が 5.0 m のとき、圧力容器とシュラウドの間のアニユラス部の水力等価直径 d_e は、

$$\begin{aligned} d_e &= 4(\pi/4 \times d_i^{i2} - \pi/4 \times d_s^{o2}) / (\pi d_i^i + \pi d_s^o) &= (d_i^i + d_s^o)(d_i^i - d_s^o) / (d_i^i + d_s^o) \\ & &= d_i^i - d_s^o \\ & &= 0.60 \text{ (m)} \end{aligned}$$

となる。つまりアニユラス部は圧力容器内径とシュラウド外径の差と等価な円管に置き換えて計算することができる。

これらの情報を用いて乱流円管内の拡散境界層の厚さを計算することによって、流れの影響を考慮した腐食電位の計算ができる。BWR の炉水は炉内で数～数十 m s⁻¹ の速度で流れているため、炉内構造材料の腐食電位の挙動に影響を与えている。炉水が高流速で流れると、拡散境界層の厚さは減少し、バルクからの化学種の単位時間当たりの供給量が増えて電気化学反応が促進される。

拡散境界層厚さが決まると、ある濃度 C の下で最大限に反応によって流れる電流 I_L (拡散限界電流) が次のように与えられる。

$$I_L = zFDC / \delta \quad \dots\dots\dots (3.16)$$

ここに、

I_L : 拡散限界電流 ($A \cdot m^{-2}$)

z : 反応に関与する電荷数(個)

F : ファラデー定数 (96485 C mol^{-1})

D : 拡散係数 ($m^2 \cdot s^{-1}$)

C : 化学種の濃度 ($mol \cdot m^{-3}$)

δ : 拡散境界層厚さ (m)

(4) 電極反応

酸素の還元反応系の反応機構は複雑で、いくつかの機構が提案されている。概念的に描くと図のように表すことができる⁽¹³⁾。過酸化水素も酸素の還元反応機構に含めて描くことができる(図 3.13)。高温水中の電気化学反応が同図のどの反応経路で進行しているかは十分確立していない。

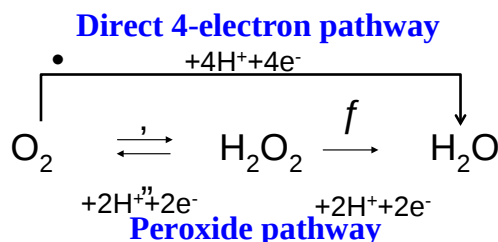
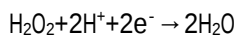
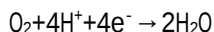


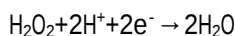
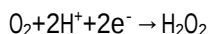
図 3.13 酸素の還元反応系⁽¹³⁾

酸素が 4 電子反応で水まで還元される機構が、過酸化水素を経由して水まで還元される機構を扱うかという点で、各機関のモデルが異なる。大別して既存の腐食電位モデルは以下の 3 つに分けられる。

4 電子反応機構として酸素の還元を扱う場合：酸素と 4 つの電子，4 つの水素イオンが反応することによって水が生じるとし，過酸化水素は独立に，2 つの電子，2 つの水素イオンと反応して水を生じるとする扱い。

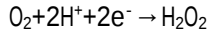
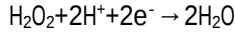
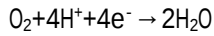


過酸化水素過程を経由して酸素の還元を扱う場合：酸素と 2 つの電子，2 つの水素イオンが反応することによって過酸化水素が生じ，その過酸化水素が 2 つの電子，2 つの水素イオンと反応して水が生じるとするという，酸素の 2 段階還元反応の中で過酸化水素も一緒に扱うもの。



において過酸化水素から酸素への反応も考慮する場合： と の反応系が過酸化水素が酸素に酸化

される反応で結合される反応系を扱う。ただし，ステンレスの場合は酸素の4電子反応を無視できるほど小さいとする。



なお，水から酸素や過酸化水素が生成する反応は生じない(不可逆系)として扱う。

(5) 金属の分極曲線

基本式を解く上で金属の溶出を考慮しなければならない。ステンレス鋼などの構造材料の酸化反応による溶出(酸化溶出)に伴うアノード電流は，電位と電流の関係で見ると，複雑な関係を示しており，式で記述することが難しい。そのため，金属の酸化溶解に伴う電流密度は評価する温度でアノード分極測定によって得られた電位 - 電流特性(アノード分極曲線)をそのまま使用して計算する。アノード分極曲線は試験片の表面状態や水質により異なる。アノード分極曲線の例として，図 3.14⁽¹³⁾がある。

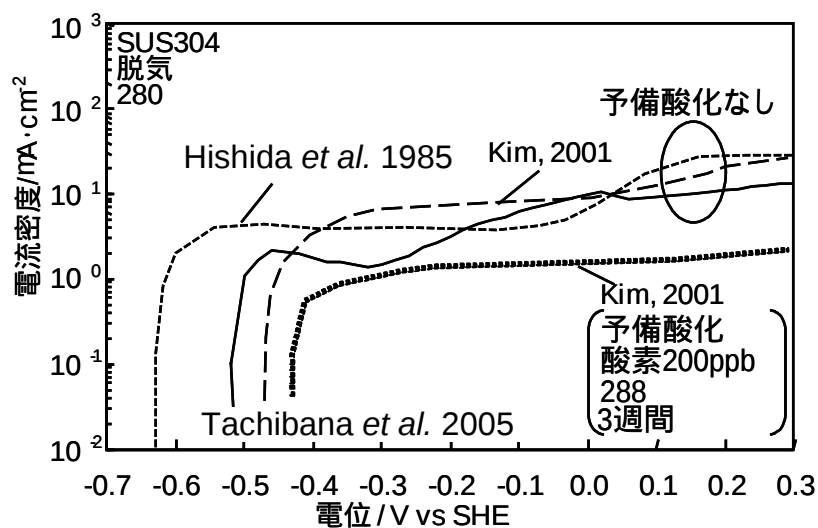


図 3.14 アノード分極曲線の測定例⁽¹³⁾

(6) 計算方法の違いの影響

各機関の腐食電位モデルでは，次の入力が異なるために同じ水素注入量でも異なる結果を与える⁽¹³⁾。

水素，酸素，過酸化水素の電気化学反応式

ステンレスやニッケル基合金のアノード分極曲線

拡散層厚さまたは拡散限界電流を与える式

評価部位でのラジオリシスの計算結果(酸素，過酸化水素，水素の濃度)

そのため，腐食電位解析モデルの解析結果の各機関間の差異を少なくし妥当性を向上するため，解析モ

デルの基準となる腐食電位のデータを整備し、またカソード及びアノードの電極反応の取扱いを検討して共通理解を深めることが必要である。

3.4.3 ニッケル基合金の評価

182 ニッケル基合金溶接金属 (NCF182) の腐食電位の解析は、ステンレス(SUS304)と NCF182 の腐食電位 (ECP) は同一環境中では変わらないか、ステンレスの方がやや高い値を示すことから、現状では SUS304 の値を代用して NCF182 を評価している。

本来は評価したい材料に対して、材料毎に決定した電気化学パラメータを入力として腐食電位解析を実施することが望ましい。しかし、測定機関毎のデータのばらつきはあるが、低酸素濃度側での腐食電位、低腐食電位から高腐食電位へと遷移する領域の開始酸素濃度と終了酸素濃度及び腐食電位、高酸素濃度側での高腐食電位の値などの特徴について比較すると、SUS304 と NCF182 の間で大きな差は見られなかった⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。同じ機関により得られた両材料の腐食電位の相関をプロットしたものを図 3.15 に示す。対角線は両材料の腐食電位が同一環境上で同じであることを示す目安である。また、測定上の誤差の範囲として $\pm 0.1V$ を仮定して対角線の両側に幅を示した。この幅の中にある点は両材料の腐食電位が概ね同じであることを示す。同図から、多くのデータ点が $\pm 0.1V$ の範囲内にあることがわかる。以上に基づき、現状では炉内での NCF182 の腐食電位を評価する場合に、SUS304 の値を代用して NCF182 を評価している。

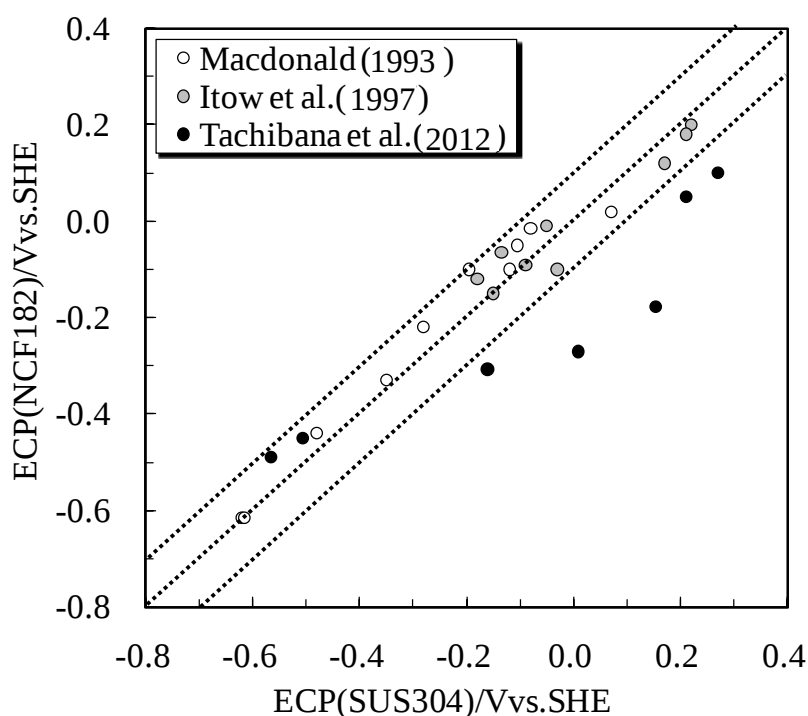


図 3.15 304 ステンレスと 182 ニッケル基合金の腐食電位の相関[参考文献 14-16 を基に作成]

3.4 節 参考文献

- (1) Cowan RL, Indig ME and Kass JN, "Experience with Hydrogen Water Chemistry in Boiling Water Reactors", Proc. Int. Conf, Water Chemistry Nuclear Reactor Systems, Water Chemistry 4, British Nuclear Energy Society, 29 (1986).
- (2) Andresen PL, Ford FP, Angeliu TM, Solomon HD and Cowan RL, "Prediction of Environmentally Assisted Cracking and its Relevance to Life Management in BWRs", Proc. of 9th Int'l Sym. on Env. Degrad. of Mater. in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 1st-5th, 1999, Newport Beach, California, 373, TMS (1997).
- (3) Kikuchi E, Itow M, Kuniya J, Sakamoto H, Yamamoto M, Sudo A, Suzuki S, Kitamura M, "Intergranular Stress Corrosion Crack Growth of Sensitized Type 304 Stainless Steel in a Simulated Boiling-Water Reactor Environment", Corrosion. 1997;53:306.
- (4) 伊藤幹郎, 田中徳彦, 国谷治郎, 島貫静, 生田目聡, 山口献. "高温純水中における低炭素鋼ステンレス鋼の SCC 進展速度", 第 48 回材料と環境討論会, A303S (2001).
- (5) Andresen PL, Angeliu TM, Young LM, Catlin WR, and Horn RM, "Mechanisms and Kinetics of SCC in Stainless Steels", Proc. of 10th Int'l Conf. on Env. Degrad. of Mater. in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Aug 5- 9, 2001, Lake Tahoe, paper# 0140 (2001).
- (6) 長瀬博他, "BWR 環境中でのニッケル基合金溶接金属の SCC き裂進展速度線図の提案", 材料力学カンファレンス, 23, 機械学会 (2009) .
- (7) Wada Y, Ishida K, Tachibana M, Ota N, and Nagase M, "Electrochemical Corrosion Potential Monitoring in BWRs," PowerPlant Chemistry. 2019;21(1): 28.
- (8) Wada Y, Uchida S, Nakamura M, Akamine K, "Empirical Understanding of the Dependency on BWR Designs for HWC Effectiveness", J. Nucl. Sci. Technol. 1998;36:169.
- (9) Wada Y, Watanabe A, Tachibana M, Uetake N, Uchida S, and Ishigure K, "Effects of Hydrogen Peroxide on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel in High Temperature Water, (III) Crack Growth Rates in Corrosive Environment Determined by Hydrogen Peroxide", J. Nucl. Sci. Technol. 2000;37(10):901.
- (10) McDonald DD, "Viability of hydrogen water chemistry for protecting in-vessel components of boiling water reactors", Corrosion. 1992;48:194.
- (11) Wada Y, Ishida K, and Tachibana M, "Effectiveness Analysis of Noble Metal Treatment to Mitigation of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel in BWR Reactor Water Environment", 11th Int'l. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, August 10-14, Stevenson, WA, USA, NACE, 488 (2003).
- (12) Wada Y, Shigenaka N, Uetake N, Uchida S, "Numerical Simulation of SCC Environment in a BWR Primary Coolant System", Proc. 8th Int. Symp. Environ. Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 574, Aug. 10-14, 1997, Amelia Island, FA, American

Nuclear Society (1997).

- (13) Wada Y, Yamamoto S, and Takiguchi H, "Current Status and Issues in ECP Calculation: Moving toward Standardization", 6th Workshop on LWR Coolant Water Radiolysis and Electrochemistry, 27 Oct. 2006, Jeju, Korea (2006). (CD-ROM)
- (14) Macdonald DD, Song H, Makela K, and Yoshida K, "Corrosion potential measurements on type 304 SS and Alloy 182 in simulated BWR environments", Corrosion. 1993;49:8-16.
- (15) Itow M, Abe Y, Sakamoto H, Hida S, Takamori K, and Suzuki S, "The effect of corrosion potential on Alloy 182 crack growth rate in high temperature water", Proc. 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactor, NACE, Amelia Island, FL, Aug. 13-15, 1997, pp. 712-719.
- (16) Tachibana M, Ishida K, Wada Y, Shimizu R, Ota N, and Hara N, "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. 2012;49(5):551-561.

4. 解析結果と実機ベンチマーク

4.1 解析結果

3章に述べたように、ラジオリシス解析に用いられるパラメータであるG値、反応速度定数、腐食電位解析に用いられるアノード分極曲線にはいくつかの報告値があるため、選定するパラメータによって解析結果に差異が生じる。また、用いられる原子炉内の流速や放射線線量率のデータも同様に解析結果に影響を与える。

添付資料 1⁽¹⁾に、二つの機関A、Bが実施したBWR-4、BWR-5の炉内各部の腐食電位解析結果の給水水素濃度依存性の結果を示す。評価対象部位はシュラウド内外面の溶接線近傍部や再循環配管、炉底部であるが、炉型や評価対象部位により、両機関の結果がおおむね一致する場合や乖離を示す場合がある。

ここでは、それぞれの機関独自の反応速度定数データセットを使用した場合と、共通化したデータセットを使用した場合の解析結果を比較する。代表的な対象部位として、BWR-4(80万kWe)とBWR-5(110万kWe)の炉底部を選定し、腐食電位が-200 mV vs. SHEになるのに必要な水素注入量を評価した。

図4.1、図4.2には反応速度定数を共通化する前後で、腐食電位を-200 mV vs. SHEにするために必要な水素量がどう変わったかを示している。この図から、物性パラメータ(G値、反応速度定数、等)を共通化することで乖離は縮小する傾向であることがわかる。

図4.3から図4.6には、BWR-4及びBWR-5の炉底部の実効酸素濃度及び腐食電位の解析結果を示す。この結果から、BWR-4、BWR-5ともに、炉底部の実効酸素濃度はいずれの解析結果もほぼ一致している。また、腐食電位についても絶対値に違いがあるものもあるが、電位低下に必要な水素注入量はおおむね同程度であり、腐食環境を評価する上で、現在のモデルは実用的なレベルである。水質(水素、酸素、過酸化水素濃度)及び腐食電位の解析結果は、解析を行った機関(A、B)により若干の違いを生じる。この差異は、解析における入力パラメータの差異に起因するものと考えられる。すなわち、物性パラメータ(G値、反応速度定数、等)を共通化しても、プラントパラメータ(線量率、流速、等)は細部まで共通化されていないため、同一の水素注入量に対して酸素や過酸化水素濃度が異なり、腐食電位の評価値が少しずつ異なることに起因すると考えられる。その精度向上は、腐食環境評価の今後の課題である。

4.1 節 参考文献

- (1) BWR 予防保全工法ガイドライン [水素注入による環境改善効果の評価方法] (第 2 版) JANSI-VIP-18 第 2 版

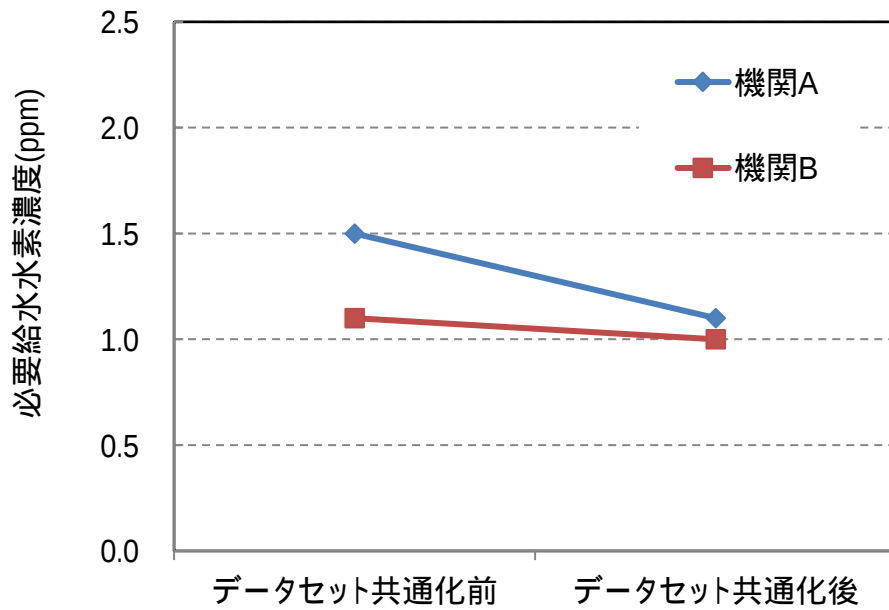


図 4.1 二つの機関の解析結果の比較
(BWR-4 で炉底部 ECP-200 mV vs. SHE に必要な水素量)

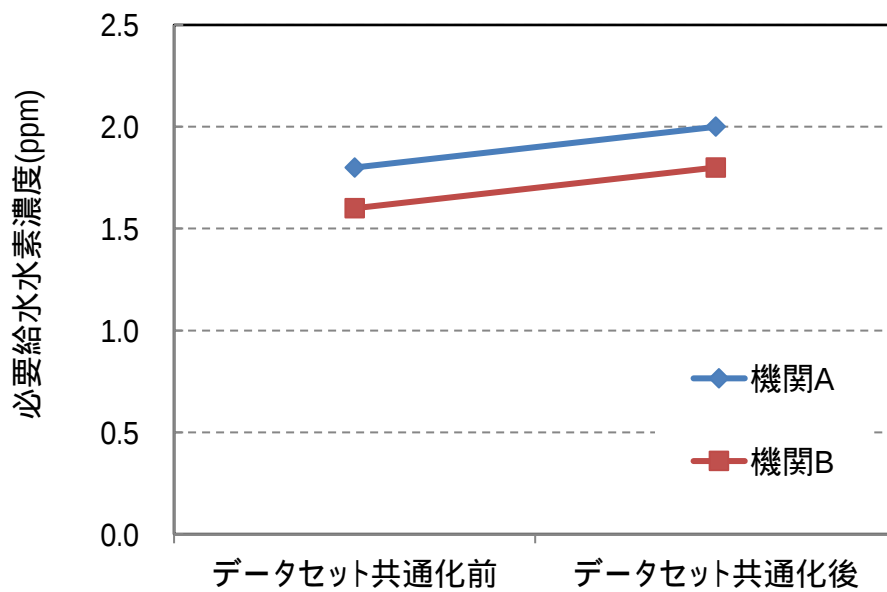


図 4.2 二つの機関の解析結果の比較
(BWR-5 で炉底部 ECP-200 mV vs. SHE に必要な水素量)

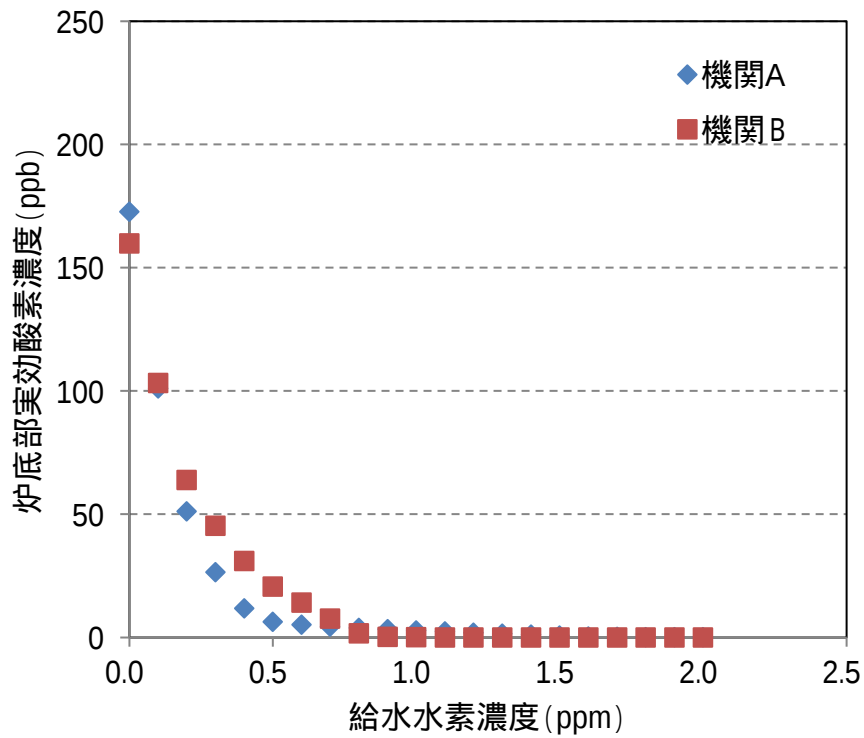


図 4.3 BWR-4 炉底部実効酸素濃度の水素注入量依存性

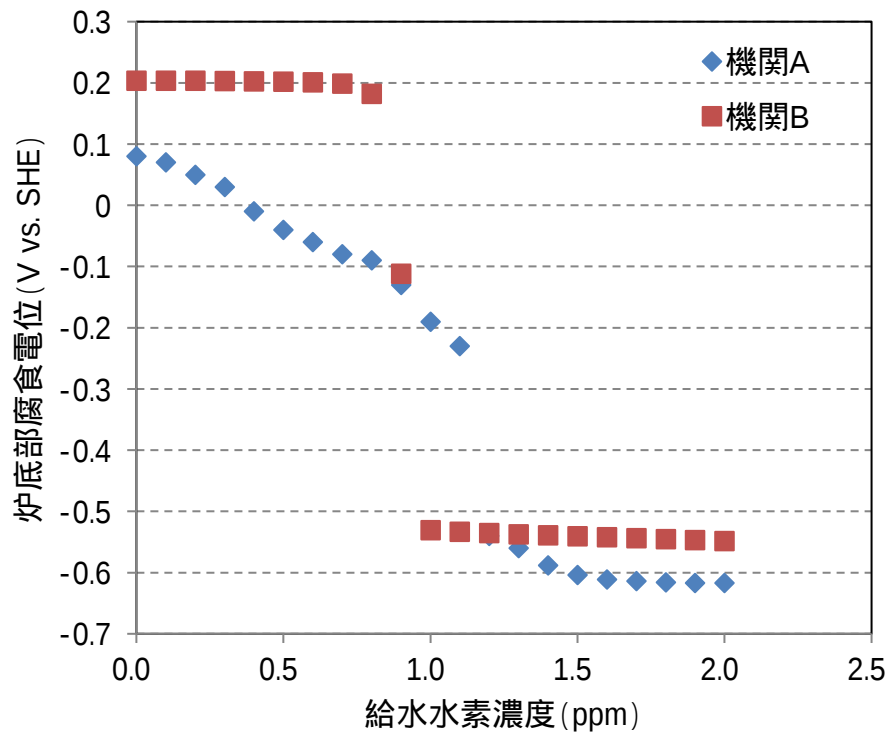


図 4.4 BWR-4 炉底部腐食電位の水素注入量依存性

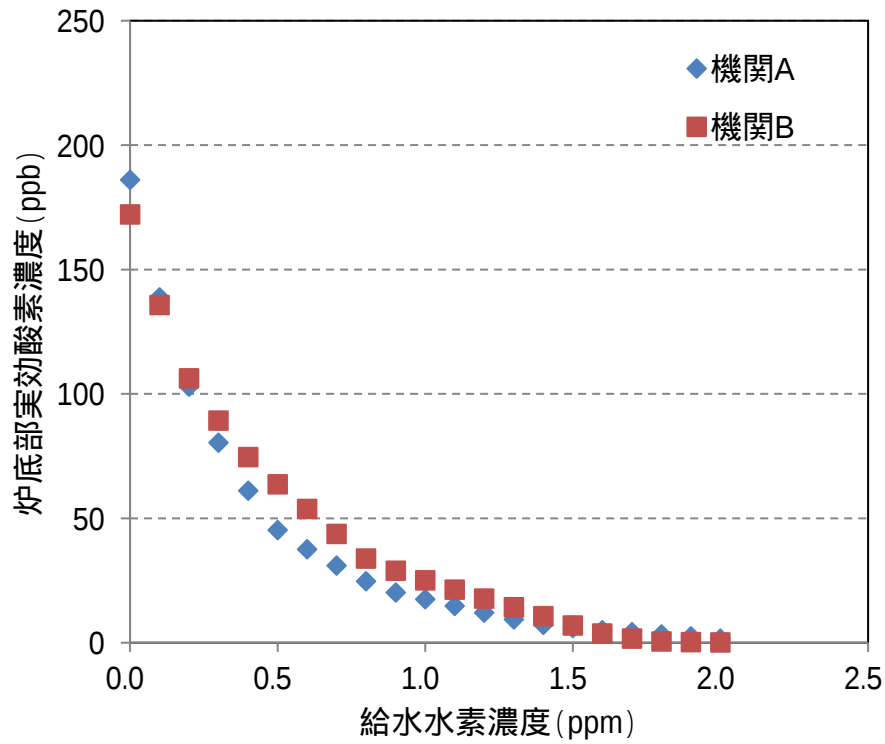


図 4.5 BWR-5 炉底部実効酸素濃度の水素注入量依存性

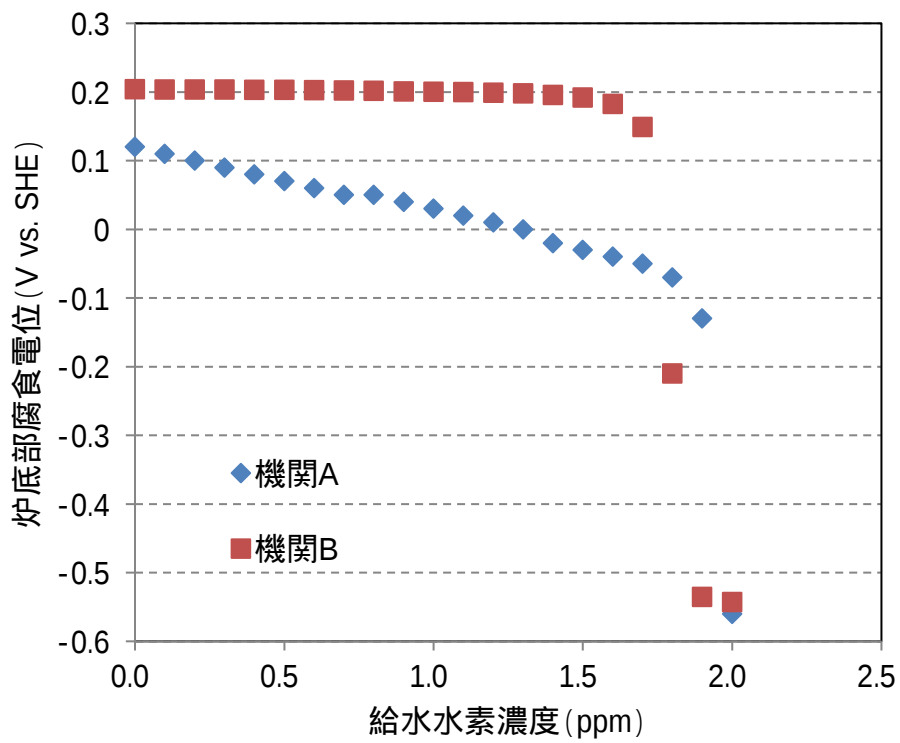


図 4.6 BWR-5 炉底部腐食電位の水素注入量依存性

4.2 実機データとのベンチマーク結果

以下の対象部位については実測値が得られているため、解析と実測値のベンチマークを行った。

実効酸素濃度についてのベンチマークを示す。図 4.7 と図 4.8 は BWR-4 及び BWR-5 の炉底部の実効酸素濃度の解析結果と実測値を合わせてプロットしたものである。この結果から、BWR-4、BWR-5 とともに、炉底部の実効酸素濃度はいずれ解析結果も実測値とほぼ一致している。

腐食電位についてのベンチマークを次に示す。シュラウドの評価においては H4 内面の腐食電位が重要である。H4 内面の腐食電位は実測が困難なためこれまでに報告がない。しかしながら、H4 内面は最外周燃料と近接し部分的には炉心に近い高い線量率となっている領域である。ここでの線量率を考えた場合、腐食環境は H4 内面の方が炉心パイパス部よりも穏やかであると推定される。そこで、解析と炉心パイパスでの実測値を用いて必要水素量の上限を保守的に評価した。このとき上限と下限に相当するプラントデータは除いた。結果を図 4.9 に示した。解析結果は水素濃度の低い時は実測の値に近い。いずれの解析結果も実測の腐食電位が下がりきる前に腐食電位が低下している。したがってこの領域では現状のモデルでは炉心パイパスの実測で水素注入量を定めることが保守性を持った評価になると判断した。

同様に、BWR-5 の H7 内面と炉底部については、線量率が低いので H7 内面と炉底部の水質はほぼ同じと考え、炉底部の実測値も用いて保守的に判断した。解析値と実測値を比べて高い側で評価した。図 4.10 に示すように 1.8ppm 付近で実測と解析の高い側が入れ替わるので、目標腐食電位に対して実測の値を用いて必要水素量を判断した。

また、BWR-4 の再循環系については、炉の大きさが同等の 82 万 kWe の BWR-5 の実測値と比較して保守的に水素注入量を判断した。図 4.11 に示すように実測値より解析値の方が高く、その差は 10%程度なので解析値を元に必要水素量を判断した。BWR-4 の H7 内面と炉底部についても BWR-5 と同様に、炉底部の実測値も用いて保守的に判断した。結果は図 4.12 に示すように実測値の電位低下傾向を再現できている。

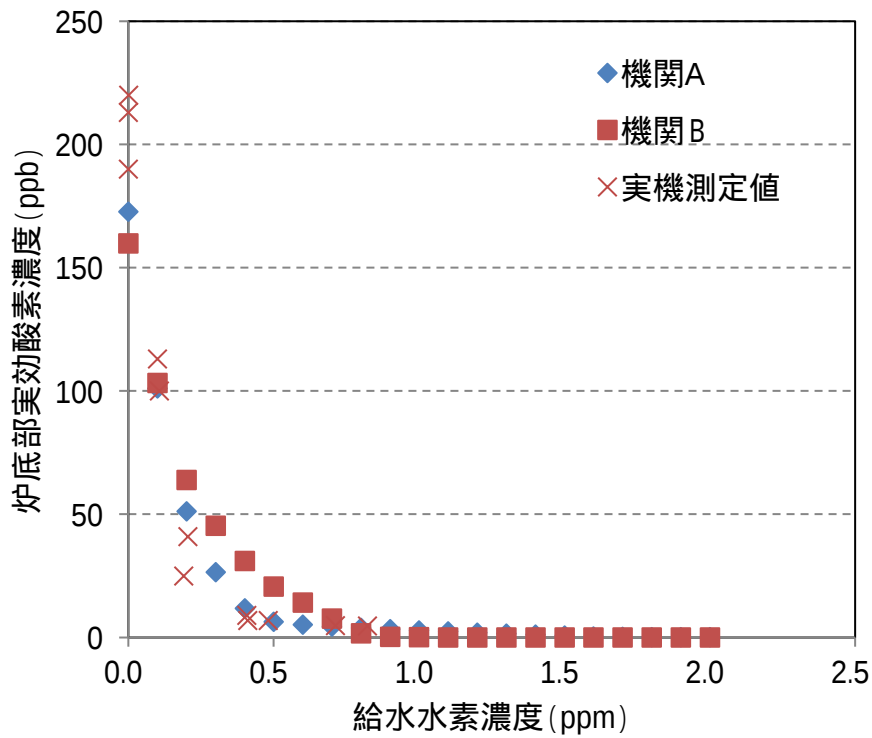


図 4.7 BWR-4 炉底部実効酸素濃度の水素注入量依存性の比較

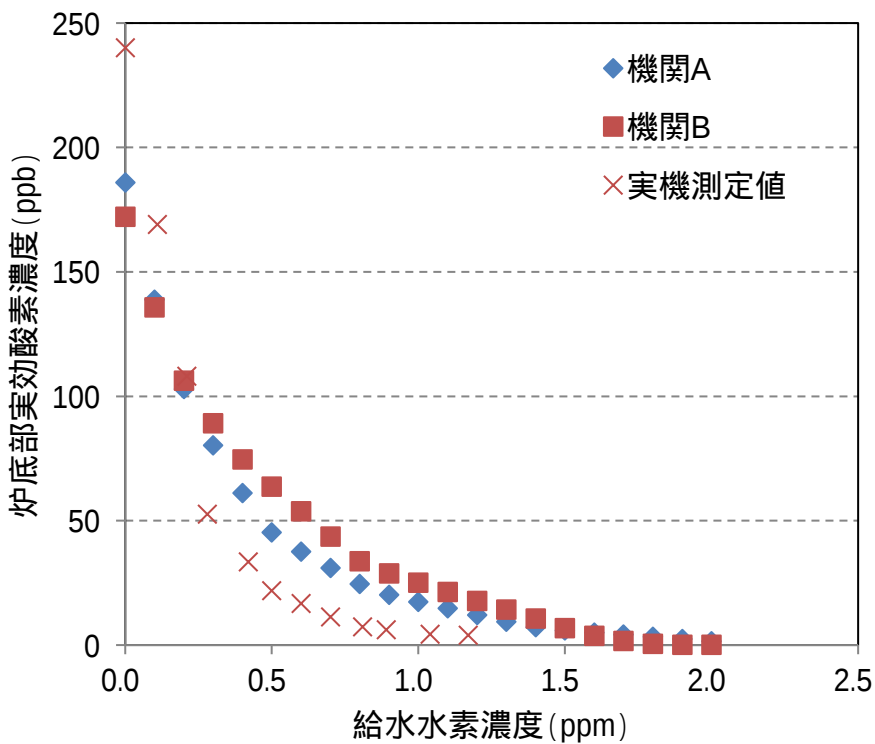


図 4.8 BWR-5 炉底部実効酸素濃度の水素注入量依存性の比較

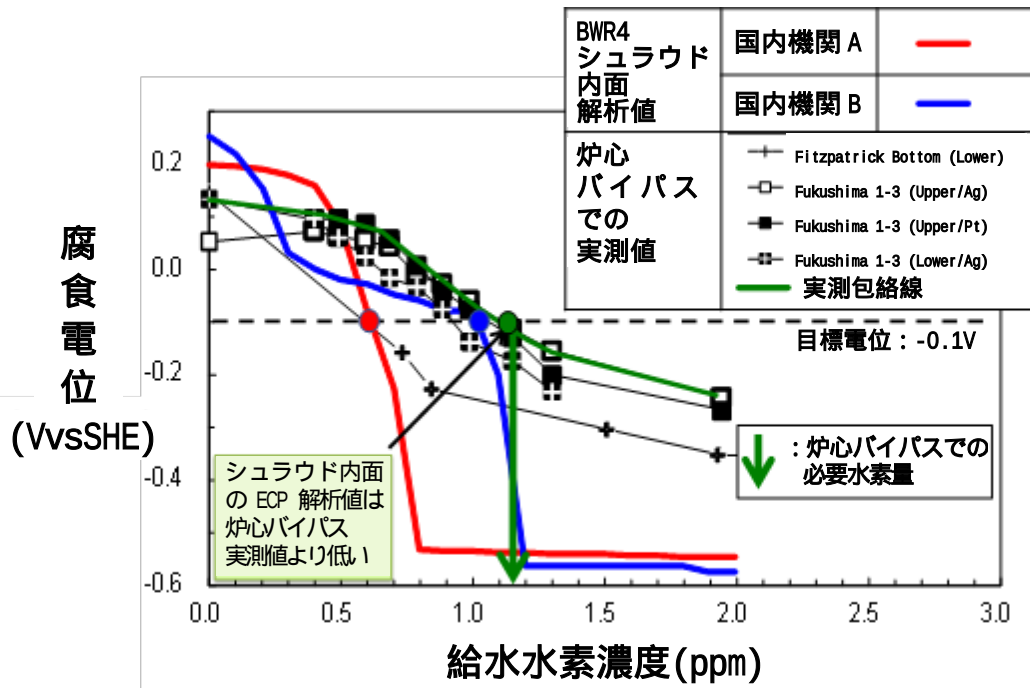


図 4.9 BWR-4 及び BWR-5 の H4 内面の腐食電位

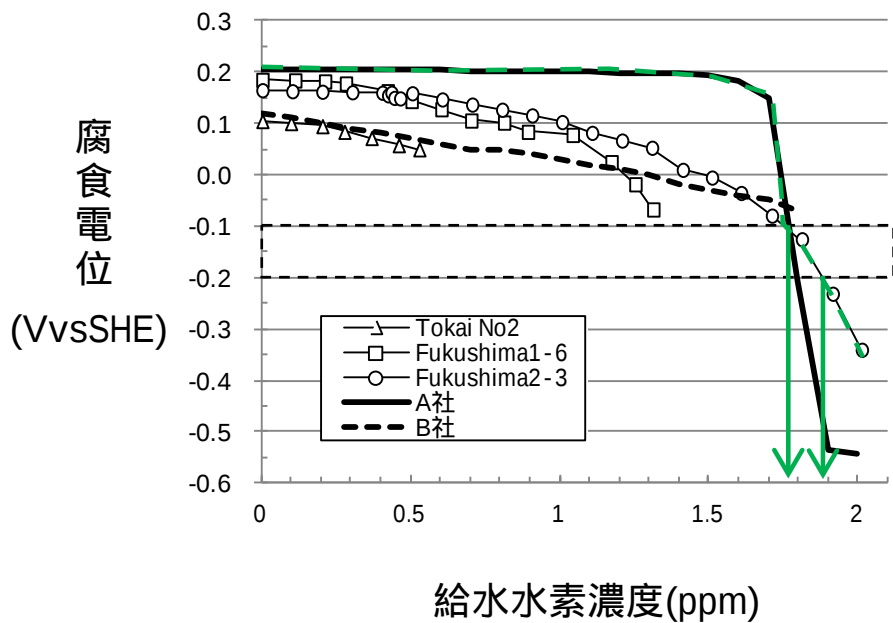


図 4.10 BWR-5 の H7 内面，炉底部の腐食電位

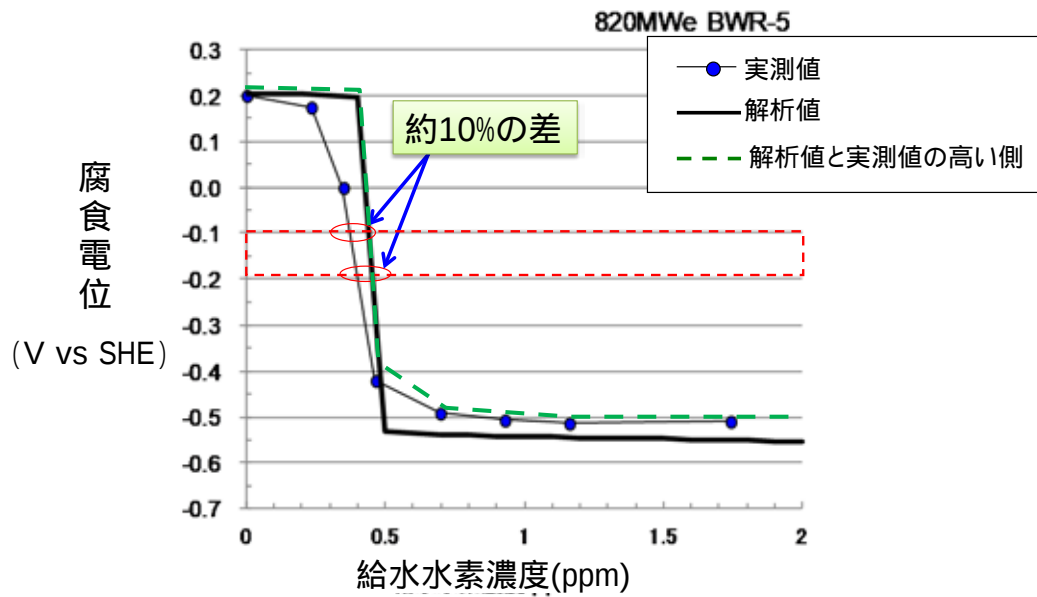


図 4.11 BWR-4 の再循環系の腐食電位

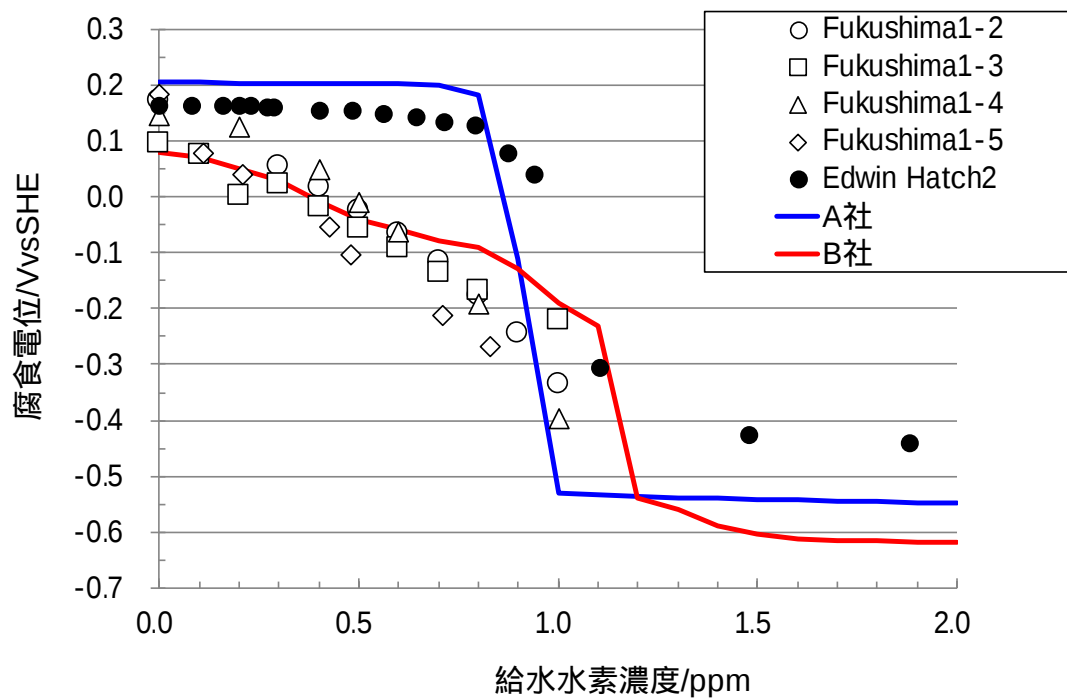


図 4.12 BWR-4 の H7 内面，炉底部の腐食電位

5．腐食環境評価の現状と課題

5.1 モデル評価の現状と課題

炉内腐食環境の評価精度の課題は，ラジオリシスモデルに起因するもの，腐食電位モデルに起因するもの，実機のモデル化に起因するもの（1次元モデル，領域区分，線量率分布，流速分布，温度分布，等）に大別される。これらについて以下に記す。

5.1.1 ラジオリシスモデルの現状と課題

現状の腐食環境評価では，水の放射線分解に関する G 値，及び，水の放射線分解に関する反応セット（関連する素反応の反応速度定数）を共通化して解析結果を見直している。すなわち，国内機関 A,B では 1995 年頃から共通の高温 G 値を使用していたが，その後，反応速度定数のセットを 2009 年に発行されたカナダ原子力研究所（旧カナダ原子力公社，AECL）の評価値を使用することでさらなる共通化を図った。この評価値は AECL での実験を含み，この時点で公表されている実験データを評価し，素反応とその反応速度定数及び活性化エネルギーを決定したものである。

その結果，国内機関 A,B の腐食電位解析結果の差異は縮小する方向が見られた。

一方，反応速度定数は比較的新しい報告値についても研究機関による差異があるものがある。今後は，解析結果に影響を与える反応式の抽出やその反応速度定数の妥当性についても検討し，データセットの改良を進める必要がある。

(a)基本式

現状の基本式はほぼ各機関共通であって，化学種濃度の移流-反応方程式で表されている。化学種の濃度変化の速度が，水の放射線分解，化学反応，及び気液移行の項の和によって決定されるものである。

(b)反応速度定数

BWR の使用条件（270～290℃）での反応速度定数が得られているものは少なく，多くが外挿値となっている。近年では，高温側で拡散律速になって負の速度定数を示す知見も得られてきており，速度定数の BWR 使用条件での測定値の充実が不可欠である。

また，個々の反応式を反応セットに組み込む妥当性についての明確な基準がないこと，また反応のベンチマーク方法についても決まっていない。1990 年代以降，反応に影響があるとされる反応式がいくつか提案されてきた。そのような反応の重要性については，評価を積み上げていった結果，今日多くの機関で考慮するようになってきている。特に重要な反応の反応速度定数については，以下の 4 つの反応式の速度定数を標準の値に対して 1/10 倍及び 10 倍に変化させて，その影響を調べた。

R(X)は反応式 X の反応速度定数，式番号は表 3.5 と同じ。

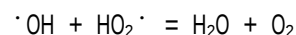
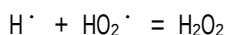


表 5.1 及び図 5.1 に、各反応式の反応速度定数が計算結果に与える影響の相対値をまとめる⁽¹⁾。計算ケースは 14 であり、ケース 1 が基準であり、2 ～ 6 は G 値、7 ～ 14 は重要な反応速度の感度を調べた。

生成物量への影響が最も大きいのは R(13) である。反応速度定数が大きい場合は全ての生成物が半分に以下に減少するのに対し、反応速度定数が 1/10 では生成物が 3 倍から 6 倍増加する。一方、R(18) は影響が非常に小さく、反応速度定数が 10 倍でも、過酸化水素以外は生成量は 10% 程度しか変化しない。R(19) と R(26) の影響は比較的類似しており、反応速度定数が大きくなっても小さくなっても過酸化水素濃度は増加するが、酸素、過酸化水素濃度は線量率増加に伴って増加する。

傾向としては、R(13)、R(18) の増加が過酸化水素濃度を抑制する。これは、OH ラジカルによる H ラジカルの生成が過酸化水素の抑制への効果が大きいことを示している。

R(19) が大きくなると、H₂O₂ は分解されるが、HO₂ ラジカルが生成されるので、



等の反応が進み、また、R(19) が小さくなると結果として、H₂O₂ の消費が減少することになる。

R(26) が大きくなると、OH ラジカルが減少し、かつ O₂ が増加するために酸素、過酸化水素が増加する。一方、R(26) が小さくなると、O₂⁻ と H⁺ の反応から HO₂ ラジカルが生成し、結果として、過酸化水素濃度が増加すると考えられる。これらの点から、現在の R(19) は比較的 O₂、H₂O₂ 濃度が低くなる値となっているといえる。

近年、Lertnaisat らは、これまでに報告されたいくつかの G 値や反応速度定数のデータセットを用いて計算を行い、結果を比較している⁽²⁾。計算結果が大きく二つのグループに分かれることに注目し、以下の逆反応がその原因と指摘している。



今後は、対象とする化学反応をより限定した反応速度定数の評価を進めることで精度向上が図れると考える。

(c) G 値

BWR の使用条件の温度 (270 ～ 290) での高温 G 値が直接測定できていないものがある。特に、過酸化水素は BWR の腐食環境を決定する重要な化学種であるにもかかわらず、G 値や反応セットの影響を受けやすい。過酸化水素は高温で不安定なため、G 値の実測が難しくガンマ線及び中性子で 250 程度までの値しか得られていない。

G 値については、標準の値である G(1)^(3,4) に加えて、G(2)⁽⁵⁾、G(3)⁽⁶⁾ の 2 組のセットを用いて、ダウンカマ線量率、及び炉心線量率の値を用いて評価を行った。解析に用いた G 値のセットを表 5.2 に示す。表 5.3 及び図 5.2⁽¹⁾、図 5.3⁽¹⁾ に、G 値が計算結果に与える影響の相対値をまとめる。

ダウンカマ線量率相当の場合、3 つの結果を比較すると、酸素濃度の値はほとんど一致しており、差は 5% 以下である。一方、過酸化水素濃度は G(1) に比べて G(2) は約 2.9 倍、G(3) は 1.5 倍となっており、それぞれのセットの過酸化水素の G 値を反映した結果となっている。

炉心線量率の場合、ダウンカマの場合に比べて差は小さくなる。酸素濃度はほとんど差が見られない。過酸化水素濃度は G(2) のケースが最も高く、G(1) の 1.5 倍となるのに対し、G(3) では 0.7 倍と小さくなる。

腐食環境への影響を考慮すると、酸素、過酸化水素の濃度が重要であるが、酸素濃度に関しては、いず

れのセットを用いても線量率に係わらずほぼ同じ結果が得られる。一方、過酸化水素濃度については、データセット間の差がやや大きくなる。

水の放射線分解の H_2 , $\text{H}^\cdot$, $\text{e}^\cdot$ の G 値は、試験水に異なる捕捉剤（スキャベンジャー）を添加し、放射線分解で生成する水素ガスの量を測定することで求めている。一方、過酸化水素の G 値は試験後の水の比色分析から求め、分解生成物のマスバランスと電荷バランスから、 $\cdot\text{OH}$ や $\text{H}^\cdot$ の G 値を決定している。過酸化水素は熱的に不安定であるため、可能な限り急冷して測定する必要がある。したがって、高温での過酸化水素及び、マスバランスから計算する $\cdot\text{OH}$ の G 値は誤差が大きくなる可能性が高い。腐食電位への効果は酸素より、過酸化水素の影響が大きいことから、炉内腐食環境評価の観点からは、過酸化水素の高温での G 値の信頼性の向上が重要となる。

表 5.1 反応速度定数の生成量への影響（相対値）

ケース	G 値	速度定数	水素	酸素	過酸化水素
1	G(1)	標準	1.00	1.00	1.00
7	G(1)	R(13)×10	0.22	0.13	0.44
8	G(1)	R(13)×0.1	5.20	6.21	2.94
9	G(1)	R(18) × 10	0.84	0.93	0.60
10	G(1)	R(18) × 0.1	1.03	1.01	1.08
11	G(1)	R(19) × 10	1.84	2.02	1.32
12	G(1)	R(19) × 0.1	0.69	0.43	1.44
13	G(1)	R(26) × 10	2.40	2.79	1.58
14	G(1)	R(26) × 0.1	0.72	0.50	1.28

表 5.2 モデル系の計算の G 値のパラメータ

G 値	放射線	e ⁻ _{aq}	H ⁺	H	H ₂	OH	H ₂ O ₂	HO ₂	参考文献
G(1)	ガンマ線	3.41	3.41	0.87	0.60	4.86	0.31	-	(3,4)
	中性子	0.68	0.68	0.52	1.52	1.80	1.22	-	
G(2)	ガンマ線	3.54	3.54	0.94	0.56	3.48	1.06	-	(5)
	中性子	0.68	0.68	0.52	1.52	1.66	1.29	-	
G(3)	ガンマ線	3.50	3.50	0.90	0.60	4.50	0.55	-	(6)
	中性子	0.65	0.65	0.45	1.26	1.77	0.85	0.05	

表 5.3 反応速度定数の生成量への影響（相対値）

ケース	G 値	線量率	水素	酸素	過酸化水素
1	G(1)	ダウンカマ線量率	1.00	1.00	1.00
2	G(1)	炉心線量率	1.00	1.00	1.00
3	G(2)	ダウンカマ線量率	1.50	1.03	2.87
4	G(2)	炉心線量率	1.24	0.91	1.45
5	G(3)	ダウンカマ線量率	1.15	1.04	1.48
6	G(3)	炉心線量率	0.82	0.99	0.71

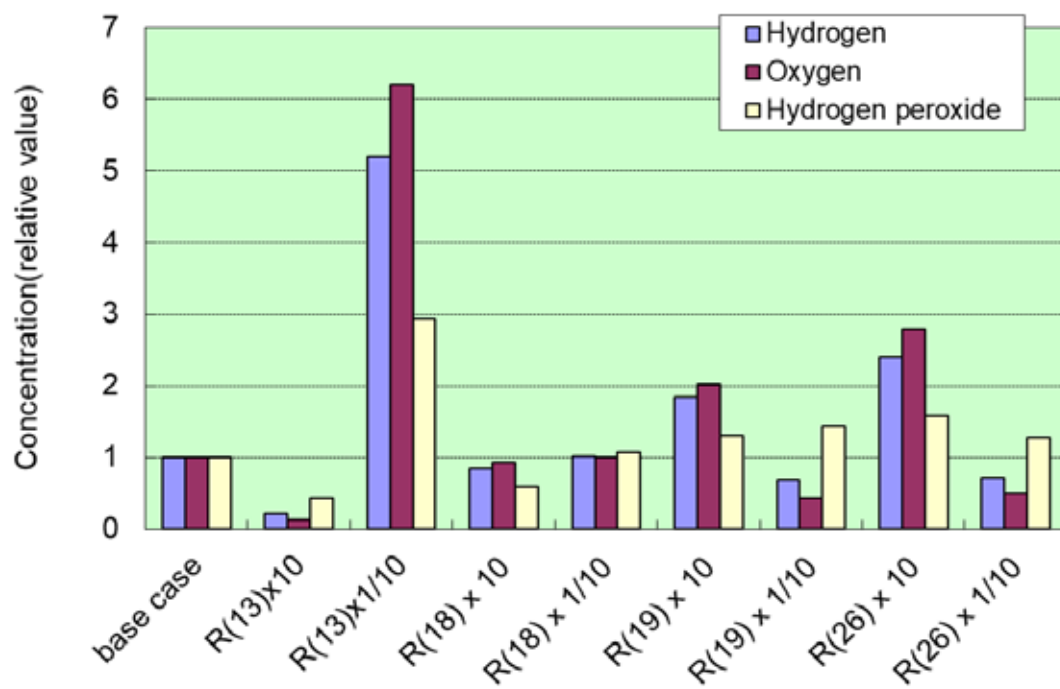


図 5.1 反応速度定数が計算結果に与える影響 (1)を元に作成

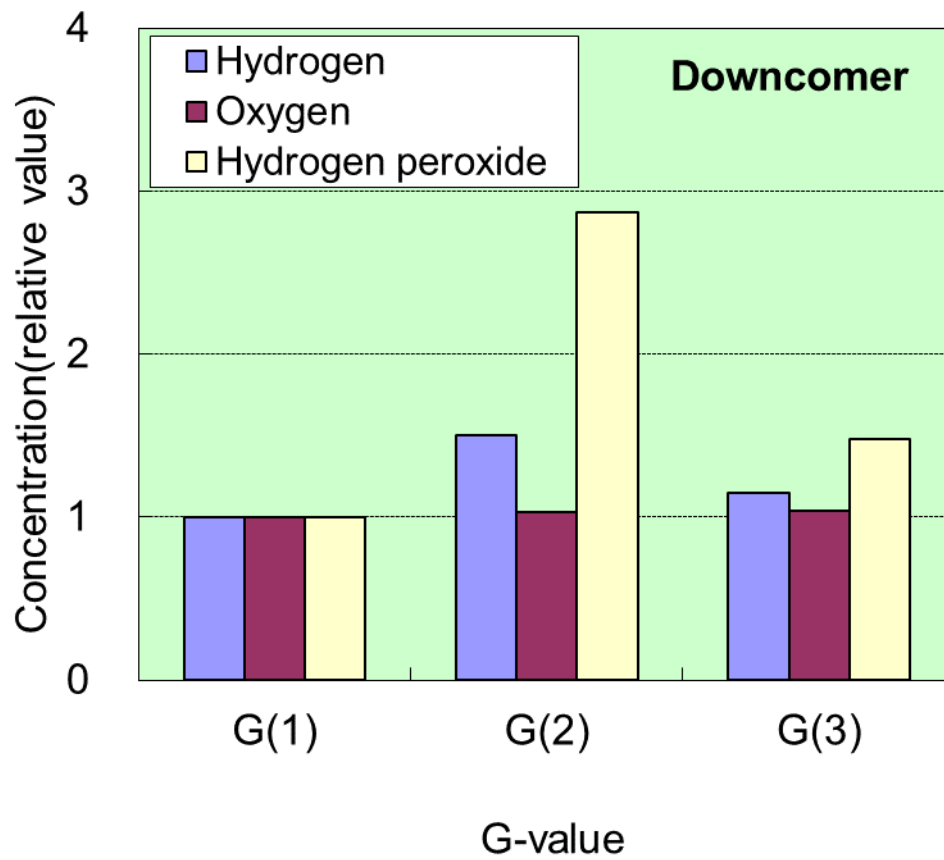


図 5.2 G 値が計算結果に与える影響（ダウンカマ線量率の場合）⁽¹⁾を元に作成

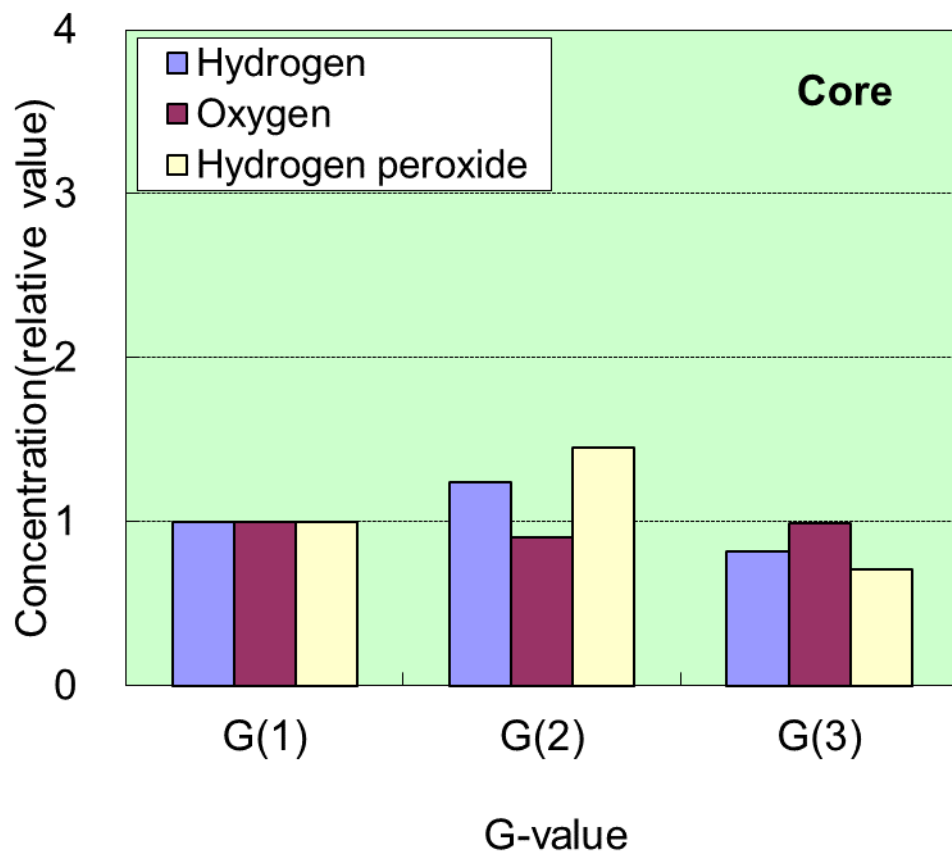


図 5.3 G 値が計算結果に与える影響（炉心線量率の場合）⁽¹⁾を元に作成

5.1.2 腐食電位モデルの現状と課題

現状の腐食電位の解析精度向上の課題を次に示す。腐食電位を計算するための基本式はほぼ各機関共通であって、混成電位の概念に基づいている。金属の表面を出入りする電流の総和が0となる電位が腐食電位であるという概念である。解析モデルでは、この概念を前提とする。

(a) 電極反応式

大別して、次の二つに分けられる。酸素、過酸化水素が還元されて水になる反応の扱いが機関によって異なっている。酸素と4つの電子、4つの水素イオンが反応することによって水が生じるとし、過酸化水素は独立に、2つの電子、2つの水素イオンと反応して水を生じるとする扱い。及び酸素と2つの電子、2つの水素イオンが反応することによって過酸化水素が生じ、その過酸化水素が2つの電子、2つの水素イオンと反応して水が生じるとし、酸素の2段階還元反応の中で過酸化水素も一緒に扱うもの。この中で、さらに酸素と過酸化水素の平衡を考えるものがある。

現状では、どちらの反応を考えても電位の評価値に大きな違いはない。

一方、ラジカル反応を考慮していないので、照射下の構造物の腐食電位を計算できているか不明である。

(b) 高温物性値

拡散係数、動粘性係数、水の密度などについてはこれまでの文献値や機械学会の蒸気表などで与えられている。しかし、電気化学反応のパラメータなどは未確立で各機関が独自に設定している。

電気化学計算に必要なパラメータの多くが確立されていない。例えば、高温水中での過酸化水素の拡散係数などの値については十分確立されていない。

(c) 電流密度の式

現状は、カソード分極曲線のパラメータを推定して、一般化バトラーボルマー式や、電極反応速度論的に計算した電流を使用して腐食電位を計算している。

高温水中でもターフェル近似が成立しているか不明である。また、電気化学パラメータの高温での値が先述のように確立されていない。

(d) 分極曲線

腐食電位評価においては、高温水中における金属のアノード分極曲線が重要である。2000年代後半からBWRの評価に必要な高温純水中での原子炉の構造材料のアノード分極曲線は、304ステンレス鋼、316Lステンレス鋼、及びニッケル基合金溶接金属についてデータが増えてきた。そのため2010年頃までに比べてデータは増えているが、まだ測定が少なく確立されているとは言い難い。これは、高温水の装置を有する機関が少ないこと、また高温純水系で使用できる電気化学測定器具（ポテンショスタット、参照電極など）を有する機関がさらに少なく、また測定自体も難しいためである。測定データの解析モデルへの反映は遅れており、そのため、各機関で独自に評価したものを使用している。

図5.4～図5.6にはステンレスとニッケル基合金溶接金属のアノード分極曲線を、図5.7～図5.9に

はステンレスとニッケル基合金溶接金属上での酸素と過酸化水素のカソード分極曲線の測定値を示した。

腐食電位の解析では、ステンレス鋼が高温水に浸漬された結果、その表面に形成された酸化皮膜の影響についても考慮しなければならない。しかしながら、酸化皮膜の作用や水素注入による酸化皮膜の変化の影響等は、予備酸化皮膜付ステンレス鋼の分極測定があるものの、知見が少ないため十分確立されていない。酸化皮膜が成長すると、アノード電流密度が低下し、カソード電流密度が大きく変わらなければ、同じ酸化性化学種濃度での腐食電位は上昇することも考えられる。その結果、ステンレスの分極曲線そのものだけでなく、長期間、炉水に浸漬して表面に酸化皮膜が厚く形成した効果などはさらに知見が少なくなっている。過酸化水素により皮膜の変化が生じるとの指摘もあるが、分極曲線として明瞭に違いが確認されているわけではない。また、水素添加の効果なども十分にわかっていない。

(e) 幾何形状

現状では、いずれの機関でも水力等価直径を用いて、形状を物質移動量の中に入れ込んでいる。近年では、流れ解析を用いて複雑な場所での物質移動量を計算することも行われている。

BWR の炉内機器、例えば、下部プレナム内の中性子計装管のハウジング部周りなどは、形状も複雑であるし、流れも複雑になっている。水力等価直径に置き換える方法の最適化が課題である。

(f) 流動条件の評価

腐食電位評価に用いている流速等のデータは、1次元で評価を実施している。ところが、実機プラントにおける流れは複雑であり、この流れが腐食電位に大きく影響を及ぼすことが予想される。

実機プラントの流れの影響を解析モデル等により評価し、腐食電位評価に反映することが必要である。

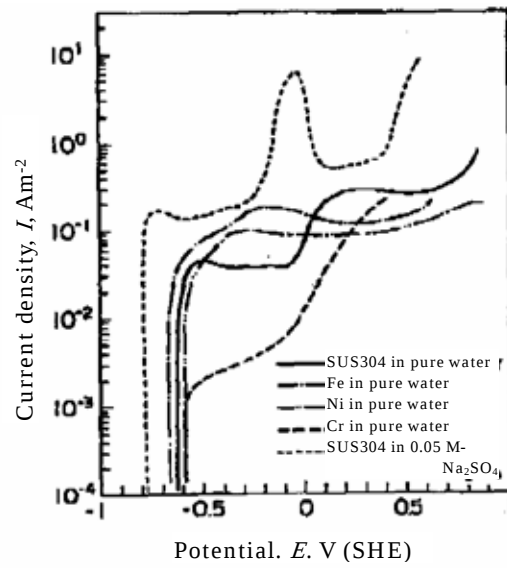


Fig.2 Anodic polarization curves of the sensitized Type 304 stainless steel and pure metals in 563 K high purity water along with curves of sensitized Type 304 stainless steel in 0.05 M- Na_2SO_4 solution.

図 5.4 アノード分極曲線の測定例 ⁽⁷⁾

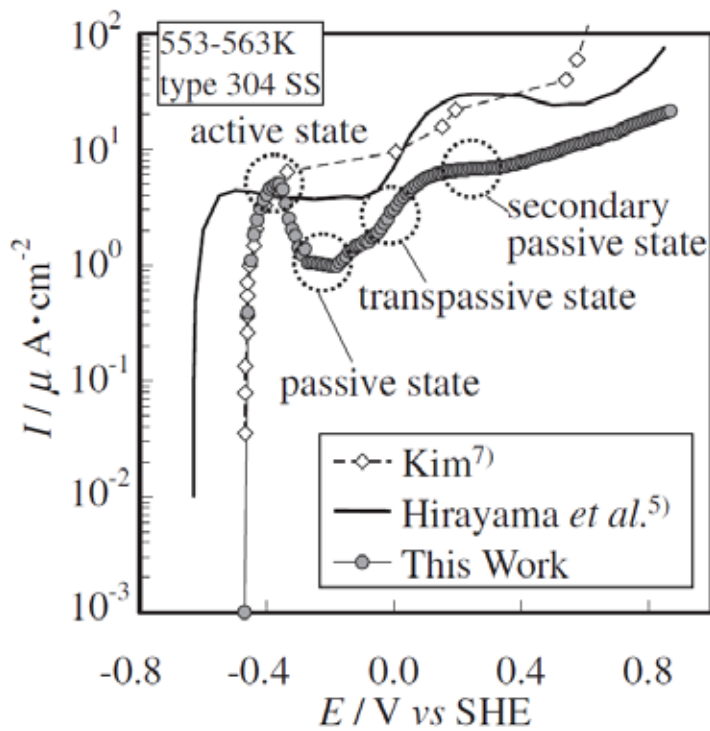


図 5.5 高温純水中の SUS304 のアノード分極曲線の測定例 ⁽⁸⁾

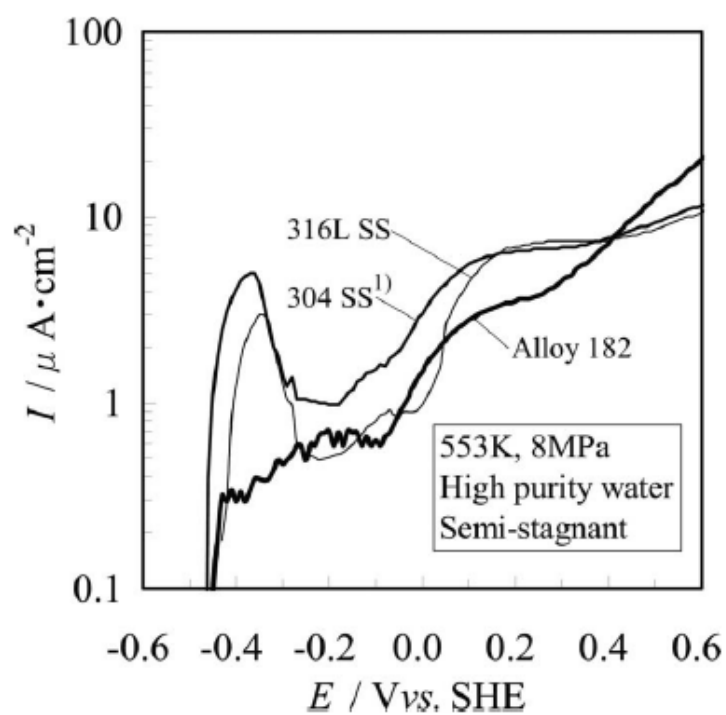


図 5.6 高温純水中の SUS316L 及び 182 合金のアノード分極曲線の測定例⁽⁹⁾

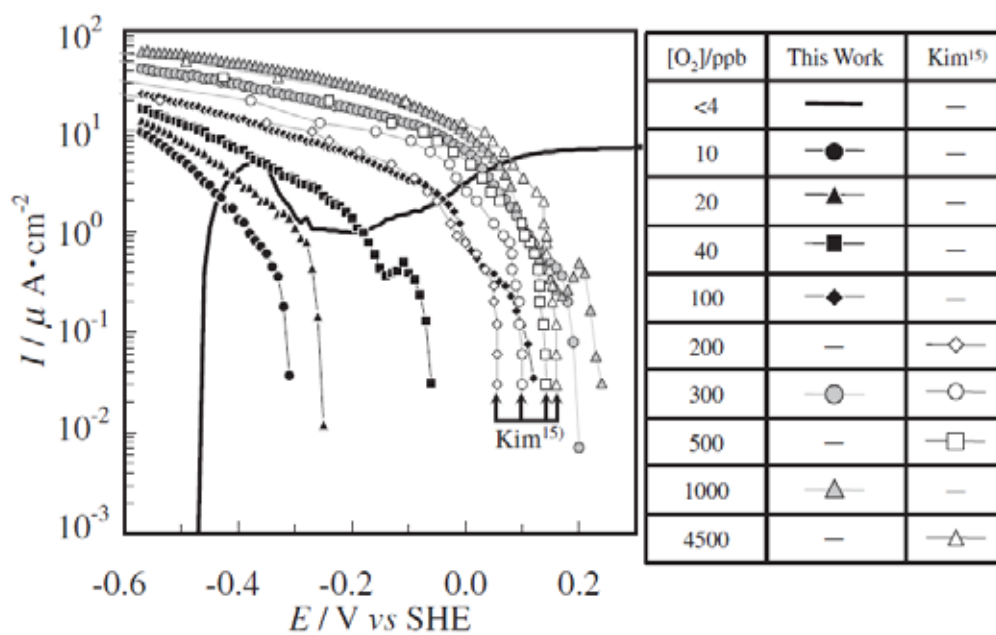


図 5.7 高温純水中の SUS304 上のカソード分極曲線の測定例⁽¹⁰⁾

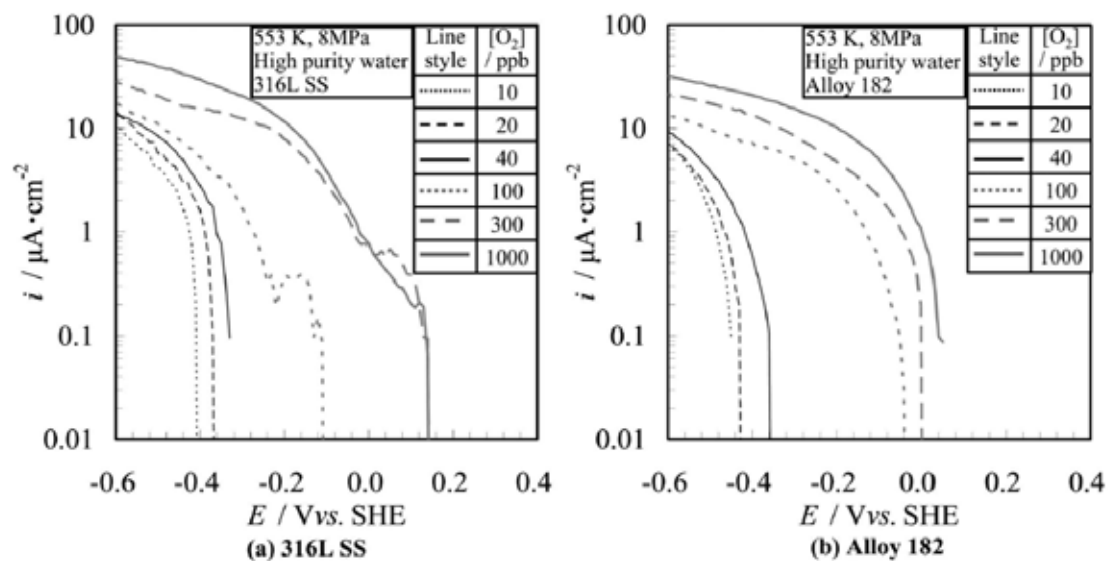


図 5.8 高温純水中の SUS316L 及び 182 合金上でのカソード分極曲線の測定例⁽¹⁰⁾

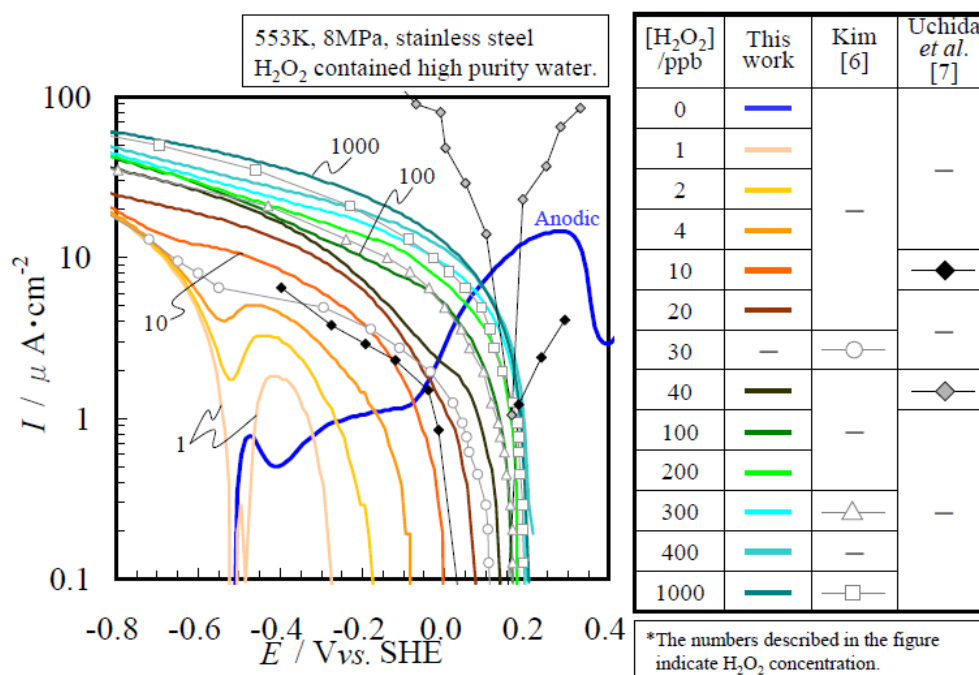


図 5.9 高温純水中の SUS316L 上での過酸化水素のカソード分極曲線の測定例⁽¹¹⁾

5.1.3 実機体系のモデル化の現状と課題

ラジオリシスモデルや腐食電位モデルを用いる際には炉内の線量率や流速が重要なパラメータとなる。そのため、これらのパラメータを適切に評価するための実機体系のモデル化が重要である。

炉内の放射線の線量率は図 5.10 に示すように炉心を中心に、炉心から離れるにつれて弱くなる分布を持っている。そのため圧力容器内で放射線の線量率が大きく何桁も変化する。炉心部の強い線量率では、水の放射線分解が促進され BWR の腐食環境を形成する。

一方、ダウンカマ領域では炉心から放出された γ 線や中性子は水や構造材料で遮蔽され、その強度が減衰される。そのため、ダウンカマ内の線量率は水素注入による再結合に適した線量率に弱まっている。ただし、出力の大きな炉ではダウンカマの幅が広くなり過ぎるため、出力の小さなダウンカマ幅の狭い炉に比べて再結合反応の効率が悪くなる傾向が見られる。

このような線量率の分布のモデル化は、ラジオリシスの入力を共通化しても各機関の評価に依存する。そこで、腐食電位の計算結果をいくつかの水素注入量に対して炉内の高さ方向に図示したものを図 5.11 に示す。本図にみられるように、ダウンカマ内では腐食電位が炉の上部で高く、水素注入による再結合が進行して酸化性化学種濃度が低下する炉の下側で腐食電位が低い。水素注入量を変えるとダウンカマの途中で腐食電位が急激に変化する領域が見られるが、これは線量率分布の影響を受けている。そのため

のその他に起因するものとして、メッシュの間隔の違いなどモデル評価の差異が出やすい部位となっている。水の流れに沿った解析であるので厳密にエレベーションが何 mm の位置で電位が下がるとは言えない。

同様にシュラウドの炉心側の領域では、炉の下部はダウンカマで再結合が進んだ水が流れてくるので水素注入量の増加と共に腐食電位が低下する。シュラウドに沿って流れ上がって炉心に近づくところの線量率のところで再結合が進んで腐食電位がさらに下がるが、炉心領域に隣合うシュラウド内面では線量率が高いので水の分解が進むため、高濃度の水素を注入しないと腐食電位が下がらない。さらに流れ上がると線量率が弱まるので腐食電位が低下し、炉の上部の二相流領域に入ると、水素が蒸気に逃げて再結合が進まない燃料を通過した水が混ざるため腐食電位が高くなる。このように高さ方向の線量率分布に敏感に再結合が進むため、モデル化に起因した違いによって腐食電位が大きくずれる要因となっている。

また、腐食電位評価を難しくしているものは、図 5.12 に示すように、過酸化水素の環境での腐食電位である。腐食電位を下げるために水素注入を行い、酸化性化学種濃度を下げると主要な酸化性化学種は過酸化水素となる。過酸化水素環境でのステンレスの腐食電位は -100 mV vs. SHE あるいは -200 mV vs. SHE といった低減目標とする腐食電位を含む領域でわずかな過酸化水素濃度の変化で大きく腐食電位が変化する。これは高温水中でのステンレスの不動態領域がこの電位の範囲にあるため現象として腐食電位がばらつき、モデルによる解析が難しい。そのため、各機関の腐食電位モデルの差が大きく表れることになる。

今後は腐食電位モデルでの考え方を議論し上記の腐食電位に起因するものによって生じる評価幅を減らし、必要水素量の精度向上につなげる。

上述のように、腐食環境評価精度向上のためには、以下のような実機のパラメータの課題解決が重要となる。

(a)線量率分布

DOT や TORT などの輸送方程式を用いて炉内の中性子やガンマ線の線量率分布を計算している。その結果を用いて、例えば、ダウンカマ内の領域を径方向や周方向に多領域に分割して精度を向上することが行われている。近年では 3 次元の流動解析をダウンカマ部の 1/4 モデルに適用して、流動と反応を組み合わせた計算も実施されるようになってきた。

線量率分布の影響について検討した。炉底部の酸素、過酸化水素濃度に着目して、ダウンカマ線量率の影響について評価する。図 5.13 には炉底部酸素、過酸化水素濃度に対する水素注入の効果を各線量率でプロットしている。図から明らかなように、線量率が 1/2 となると、水素注入の効果は小さくなる。水素注入なしの濃度の 1/2 になる水素注入量を比較すると、酸素の場合、標準ケースに比べて、必要な水素量は約 1.3 倍、過酸化水素の場合約 2 倍と考えられる。このようにダウンカマ内での線量率の評価精度に強く水素注入効率が依存する。線量率の評価精度は輸送方程式をどのような計算に使用したかによって異なると考えられている。炉内の放射化に使用する場合と炉外のコンクリート遮蔽の効果などでは、計算の対象や精度を求められるエネルギー領域が異なる。したがって、現状では輸送方程式を極力炉内に適用した解析結果を使用する必要がある。炉内の線量率分布の精度向上につながる知見、解析及び実験の両面から増やしていく必要がある。

(b) 気液移行

主蒸気系の酸素及び水素濃度の解析結果は、水素を注入しない通常水質では主蒸気中の酸素及び水素濃度はそれぞれ、約 15ppm と 2ppm であった。このとき、気液移行のパラメータをずらして、ガス成分の吸収速度が現行の 2 倍大きくなったケースと、1/2 に小さくなったケースを解析した結果を図 5.14 に示す。気液移行の速度バランスに対して主蒸気系の酸素の濃度は敏感に影響を受けた。吸収速度を現行の 2 倍にすると、蒸気中濃度は 25% 程度減少する。また、吸収速度を現行の 1/2 倍にすると、蒸気中濃度は 25% 程度増加する。一方、プラント挙動のばらつきの範囲は、中心値に対して $\pm 12\%$ 程度であるので、気液移行のパラメータの持つあいまいさは、炉水の評価誤差が有する倍半分のレベルよりはるかに小さいことがわかる。

BWR では炉水の酸化性化学種濃度、水素濃度と主蒸気系の酸素及び水素濃度の比較から完全な気液平衡となっていないと考えられている。しかし、炉心での気液での気液分配のズレを原理から計算することは現状の技術では非常に困難である。炉心管理や、燃料の仕様、あるいは機器の性能によって気液平衡からのズレが生じるものとする。

実機データが得られているものの多くは高経年化の進んだプラントであり、そのデータで決定したパラメータが改良標準化炉のような新しいプラントでもそのまま使用できるかはわからない。今後、そのようなプラントデータを蓄積することによって、気液分配の適正化を検討する必要がある。

また、平衡からのズレが何によって生じているかを適切に評価することでモデルの精度向上が図られる。例えば、水素はほぼヘンリー則にしたがっているので、酸素のズレが過酸化水素の存在によるものか、酸素と水素の拡散速度の違いによるものかを検討する。炉上部での過酸化水素濃度の測定などが必要である。

(c) 流動

炉水の流動条件も、水素注入時の反応効率やジェットポンプなどでの混合に影響を与える。現状では、炉内の流れや温度などの分布で代表的な部位に分割して、1 次元の解析によって濃度を計算している。実

機の 3 次元形状の影響を 1 次元で表すために、例えば、ダウンカマ内の領域を径方向や周方向に多領域に分割して精度を向上することが行われている。近年では 3 次元の流動解析をダウンカマ部の 1/4 モデルに適用して、流動と反応を組み合わせた計算も実施されるようになってきた。

ダウンカマの中にはジェットポンプがあり、流れが不均一になっている、また、ダウンカマの下部は再循環系へのノズルより下部にあるため滞留条件となっている。これらの流動の複雑さによる影響が大きければ、今後は解析に考慮する必要もあるのかもしれない。将来的には、ダウンカマ内の 3 次元解析による流動の影響を感度解析して、重要性を判断していく。Ichikawa らは、3 次元流動解析と詳細線量率分布を組み合わせて、複雑な形状の炉底部の水質の詳細評価を行っている⁽¹³⁾。その結果、ダウンカマの周方向及び径方向の線量率分布と、これら、異なる線量率で照射された水の混合が解析結果に影響を与えることを指摘している。図 5.15 に従来の解析方法と 3 次元解析によるダウンカマでの過酸化水素濃度の比較を示す。HWC 条件では過酸化水素濃度が減少する距離が従来法に比べて長くなっている。これは、解析対象位置が再循環配管への出口に対応するため流速が平均値より速く、反応時間が短いためであると考えられる。

以上の結果より、ダウンカマや炉底部のように複雑な形状をした場所の炉内水質を詳細に評価するためには、 γ 線及び中性子の 3 次元的な線量率の分布とともに、压力容器内部の炉水の流動を 3 次元的に解析してラジオリシスによる酸素、過酸化水素、及び水素の 3 次元的な分布に基づいて複雑な形状の効果を反映した腐食電位の 3 次元的な分布を計算することが今後の炉内構造物の健全性評価の上で必須と考える。

5.1 節 参考文献

- (1) S. Yamamoto, H. Urata, J. Takagi, N. Ichikawa, Y. Wada and H. Takiguchi “A Parameter Survey of the Radiolysis Model for the Standardization”, 6TH INTERNATIONAL WORKSHOP ON LWR COOLANT WATER RADIOLYSIS AND ELECTROCHEMISTRY, October 27, 2006.
- (2) Phantira Lertnaisat, Yosuke Katsumura, Satoru Mukai, Ryuji Umehara, Yuichi Shimizu & Masashi Suzuki “Primary yields and reaction sets with corresponding rate constants for computer simulation of water radiolysis at elevated temperature”. J Nucl Sci Technol. 2016;53:11, 1816-1823.
- (3) Yoichi WADA, Kazushige ISHIDA, Masahiko TACHIBANA, Motohiro AIZAWA, Motomasa FUSE, Eiichi KADOI & Hideki TAKIGUCHI “Hydrazine and hydrogen co-injection to mitigate stress corrosion cracking of structural materials in boiling water reactors (IV)”. J. Nuclear Science and Technology 2007;44:607-622.
- (4) Ichikawa N, Takagi J. “Precise evaluation of corrosion environments of structural materials under complex water flow condition, (II)”. J Nucl Sci Technol. 2003;40:941-950.
- (5) Sunaryo GR, Katsumura Y, Ishigure K. Radiolysis of water at elevated temperatures-III. Simulation of radiolytic products at 25 and 250 °C under the irradiation with γ -rays

and fast neutrons. Radiat Phys Chem. 1995;45:703-714.

- (6) Christensen H, Molander A. Experimental studies of radiolysis in an in-core loop in the Studsvik R2 reactor. International Conference of Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 7; 1996 Oct 13-17; Bournemouth: British Nuclear Energy Society. p. 138-140.
- (7) Hirayama H, Yamashina Y, Nakamura SI, Kawakubo T, Hishida M. SCC susceptibility and oxide film characteristics of type 304 stainless steel under controlled potential in high-temperature-high-purity water. CORROSION ENGINEERING. 1985 Feb 15;34(2):86-91.
- (8) Tachibana M, Ishida K, Wada Y, Aizawa M, Fuse M. Study of polarization curve measurement method for type 304 stainless steel in BWR high temperature-high purity water. Journal of nuclear science and technology. 2009 Feb 1;46(2):132-41.
- (9) Tachibana M, Ishida K, Wada Y, Shimizu R, Ota N, Hara N. Determining factors for anodic polarization curves of typical structural materials of boiling water reactors in high temperature-high purity water. Journal of nuclear science and technology. 2012 Feb 1;49(2):253-62.
- (10) Tachibana M, Ishida K, Wada Y, Shimizu R, Ota N, Hara N. Cathodic polarization curves of the oxygen reduction reaction on various structural materials of boiling water reactors in high temperature-high purity water. Journal of nuclear science and technology. 2012 May 1;49(5):551-61.
- (11) Tachibana M, Ishida K, Wada Y, Shimizu R, Ota N. Cathodic Polarization Properties of Hydrogen Peroxide and the Effect on Electrochemical Corrosion Potential Calculation Under Simulated BWR Environment. InCORROSION 2013 2013 Mar 17. OnePetro.
- (12) Y. Wada, S. Yamamoto and H. Takiguchi "Current Status and Issues in ECP Calculation: Moving toward Standardization", Proc. 6th Workshop on LWR Coolant Water Radiolysis and Electrochemistry, 27 Oct. Jeju, Korea (2006).
- (13) Ichikawa N, Takagi J. "Precise evaluation of corrosion environments of structural materials under complex water flow condition, (II)". J Nucl Sci Technol. 2003;40:941-950.

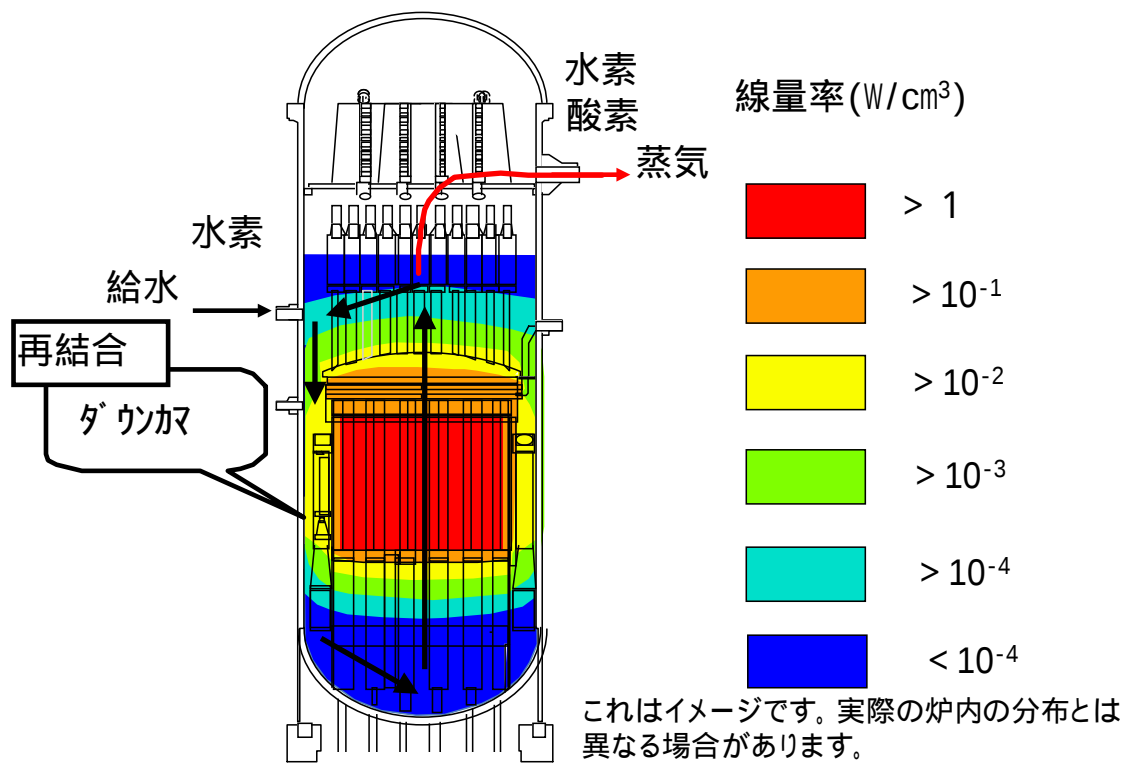


図 5.10 炉内の線量率分布のイメージ

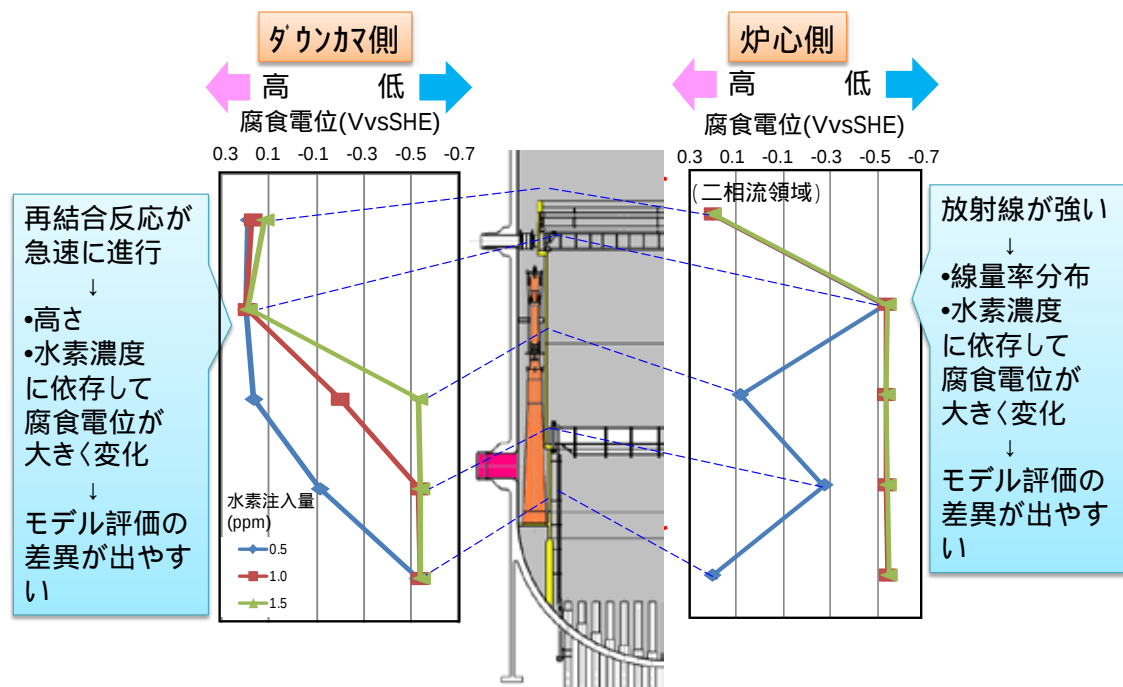


図 5.11 炉内シュラウド周りの腐食電位の高さ方向の変化

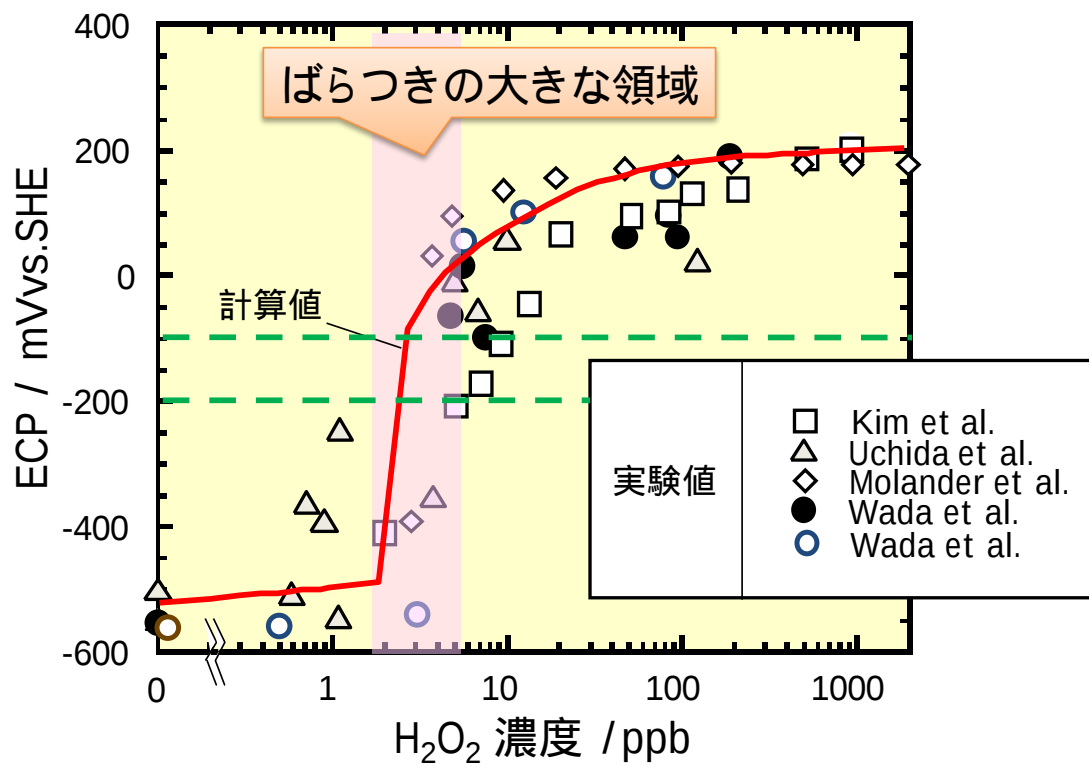


図 5.12 過酸化水素環境でのステンレスの腐食電位 (参考文献 12) を基に作図

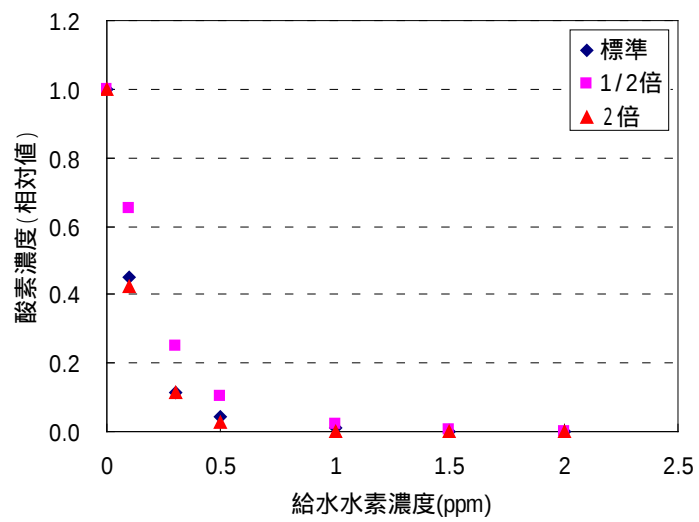
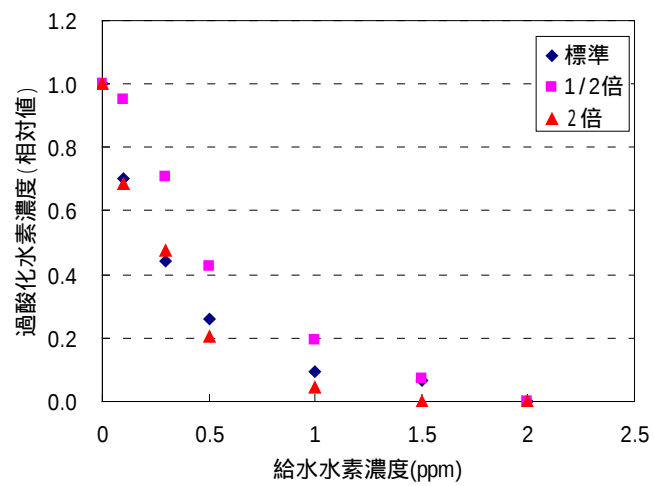


図 5.13 炉底部水質に及ぼすダウンカマ線量率の影響
(上段：過酸化水素，下段：酸素)

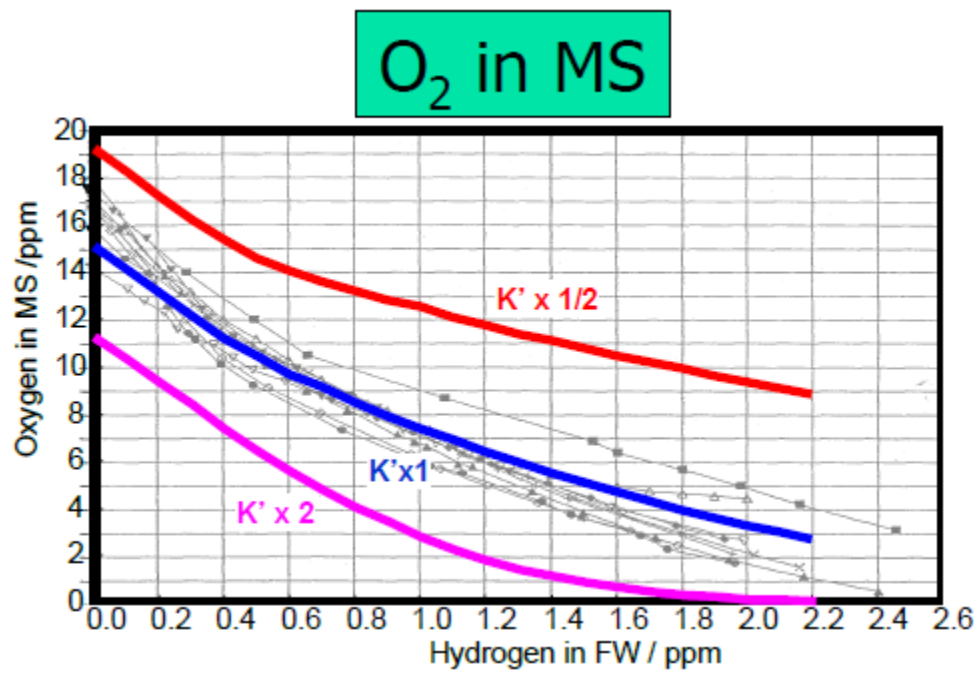


図 5.14 気液移行係数の影響⁽¹⁾

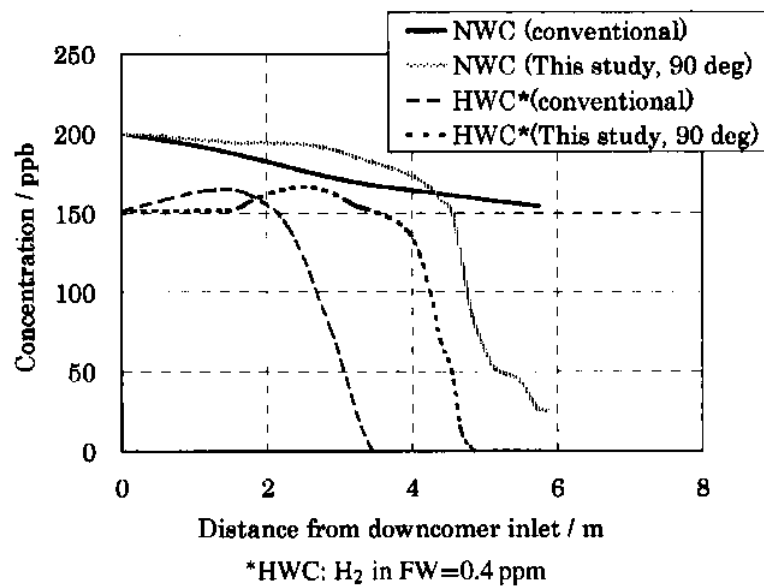


図 5.15 解析方法の違いによる過酸化水素濃度の比較⁽¹⁾

5.2 BWR 水質解析モデルの課題

5.1 節で述べたように、炉内腐食環境の評価精度の課題は以下のように大別できる。このうち、の実機モデル化に起因するものは、ラジオリシスモデルや腐食電位モデルのインプットパラメータを設定する上で重要となる。

ラジオリシスモデルに起因するもの

腐食電位モデルに起因するもの

実機のモデル化に起因するもの

以上の観点から、表 5.4 及び表 5.5 にラジオリシスモデル及び腐食電位について物性値とプラントデータの観点で整理したものをそれぞれ示す。

表 5.4 BWR 水質解析モデルの課題と対応（ラジオリシス）

対象	項目	影響	現状の扱い・手法	現状手法の妥当性の根拠	精度向上に向けての課題と対応
物性値	基本式	・現象の記述の適切さ	・ほぼ各機関共通 ・放射線分解，反応，気液移行を考慮	・基本式の考え方は，各機関で同様であり，共通認識とされている	・標準を作成する上で，この部分を変える必要なし
	反応式	・水素注入効率	・Burns の式を出発点に，各機関適宜見直しをしてきた ・速度定数は高温のデータを使用し，測定値のないものは拡散の活性化エネルギーで室温の値から推定 ・各機関で異なる部分がある ・実用レベル ・国内では 2009 年の AECL セットに統一	・文献調査の結果，基本的な式や特に重要と思われる式が採用されている ・使用されている速度定数は文献値の範囲内である	・高温のデータがないものがあるため，影響の有る式については測定を検討する ・OH ラジカルと水素の反応の精度向上が全体の精度向上に重要で，データ確立が望まれる
	G 値	・水素注入効率	・国内一部機関では共通セットを使用（ γ ：エリオット，中性子：勝村） ・各機関毎に評価した値を使用	・OH ラジカル， H_2O_2 以外の G 値は高温までの測定データがあり，各機関でほぼ同じ値であり，ほぼ確立されている	・感度解析により，過酸化水素の G 値の重要性が示されたが，BWR 温度での過酸化水素の G 値など，280 までのデータが揃っていない
プラントパラメータ	気液移行	・主蒸気系の気体成分濃度 ・炉水の化学種濃度	・炉水 - 蒸気間の吸収，放出速度を与えて計算 ・気液平衡からのずれは，吸収，放出速度の値で調整 ・プラント共通	・ヘンリー則に基づく気液移行係数をもとに，主蒸気及び炉水の複数の酸素，水素，及び過酸化水素濃度の実測値を同時に妥当な範囲で再現できるよう，蒸気への吸収と放出を調整している	・炉心でのガスの移行速度が決まらない ・過酸化水素の蒸気相への移行の扱い ・機器性能（キャリオーバ，キャリアンダ）の取り込み ・今後，実機主蒸気系データの蓄積が進んだ上で，炉型や燃料仕様から共通性を抽出し，複数プラントの主蒸気，炉水の挙動を広範に説明できる吸収，放出速度の提示 ・ヘンリー則からのずれが過渡平衡によるか，過酸化水素によるか検討（炉上部での測定） ・感度解析の結果，現状の手法による調整代は小さい
	流動	・反応効率 ・混合効果	・炉内の特徴（流れ，温度，線量率，構造）で分割し，1 次元での取り扱い ・径方向多層化（温度分布） ・周方向多層化（JP 有無を考慮） ・ダウンカマの 3 D 化（流動解析により混合の効果を検討等）	・再循環系や炉底部での混合や滞留の影響が平均化された部位での実測値と計算結果の一致は良好であり，1 次元または 2 次元の流動評価により模擬が可能	・ダウンカマ内の複雑な流れの影響は二次元での評価は困難であり，3 次元流動解析に基づいた感度解析を検討する
	線量率分布	・放射線分解効率 ・再結合効率	・2 D 輸送方程式 DOT，3 D 輸送方程式 TORT などの出力から，入力を決定 ・径方向多層化（減衰） ・周方向多層化（炉心の分布） ・ダウンカマの 3 D 化	・公開されている最新の輸送コードを使っている。中性子の輸送コードは精度の検証結果が報告されている。ガンマ線については報告されていない	・線量率分布の誤差の影響。輸送計算コードは放射線分解の計算に作られているのではなく，計算領域の目的に応じて精度が異なる ・ダウンカマ線量への感度解析の結果，線量依存性が大きい ため，線量の弱い部位を流れる影響を考慮する必要がある ・燃料仕様の変更（ステップ I，II，III など）の影響取り込み ・炉内の線量率（中性子，ガンマ線）分布の評価を解析，実測の両面から検討する

表 5.5 BWR 水質解析モデルの課題と対応（腐食電位）

対象	項目	影響	現状の扱い・手法	現状手法の妥当性の根拠	精度向上に向けての課題と対応
物性値	基本式	・現象記述の適切さ	・各機関共通 ・混成電位の概念	・基本式の考え方は，各機関で同じであり，共通認識とされている	・モデルの精度向上で，この部分を変える必要なし
	反応式	・電位の精度	・酸素から直接水を生成する 4 電子過程 ・酸素から，過酸化水素を経由する 2 電子過程 ・過酸化水素，酸素の平衡反応を考慮せず	・アノード反応，カソード反応の反応式は各機関でほぼ同様であり，共通認識とされている ・現状では，どちらを使っても腐食電位上に大きな違いは見られない。	・ラジカルのアノード/カソード反応を取り扱っていないため，ラジカルの影響評価を実施 ・カソード分極測定を実施して電流曲線を適切に示すことができる式を選定する
	高温物性値	・電位の精度	・拡散係数，動粘性係数，密度など，高温物性値のほぼ確立しているものをベースに使用 ・電気化学反応定数など，未確立で個々に設定	・確立されていないパラメータについては，腐食電位の測定値により校正して使用している	・過酸化水素の拡散定数等のデータが未確立 ・電気化学反応定数等の高温純水中の値が十分に確立していない ・カソード及びアノード分極測定より決定する
	分極曲線	・電流密度 ・電位の精度 ・濃度依存性 ・時間依存性	・一般化バトラーボルマー近似または，1 次元拡散方程式を用いて物質移行を評価 ・報告された分極曲線データをもとに，腐食電位の測定値により校正して使用している	・電流密度の考え方は各機関でほぼ同様であり，共通認識とされている	・SUSを含め，高温純水中での分極曲線の測定例があるが学会として共通化されていない ・実機評価において酸化皮膜有無の扱いが未確立であるため，酸化皮膜の扱いを明確化する
プラントパラメータ	幾何形状	・炉内機器毎の電位の精度	・水力等価直径に換算して入力 ・流動解析からマストランスファを算出	・単純な形状への水力等価直径の適用は流体力学の知見から妥当であり，燃料被覆管の熱設計などにも利用されており，問題ないと考えられる	・3D流体解析による水力等価直径への変換の難しい形状や流れの場合の取り扱い

6．まとめ

本技術報告では、BWR プラントの腐食環境評価手法を提示し、水素注入による環境改善効果の定量的評価手法を提示した。その結果、現状の評価精度にはまだ向上の余地があり、評価手法が標準や規格には至っていないものの、BWR プラントの運用に当たり、環境改善の指標を与え、当該事業者の判断に有効な知見を与えるものであることが示された。

課題としては以下の点が挙げられる。

- ① 評価手法の妥当性をベンチマークするに当たり、プラントでの水質・腐食電位の実測は重要である。評価精度の向上を図るためには信頼度の高い実機測定が必要である。特に、炉内でのその場測定の重要性は極めて高く、その実現が強く期待される。
- ② モデル評価に関しては、放射線分解モデル、腐食電位評価モデルとも、物性値に関わる入力データの整備は一定程度行われたと判断される。一方、プラント内の流動分布、線量率分布などのプラント設計に関わる入力データについては、その評価精度は現状必ずしも十分でなく、精度向上が期待される。そのための方策としては、流動分布や線量率分布の3次元解析が必要であり、今後の検討が期待される。検討に当たっては海外機関での実績等も考慮して合理的に進めることも選択肢の一つと言える。
- ③ 今後の BWR プラント腐食環境改善のための水化学技術としては、貴金属注入、酸化チタン注入といった添付資料2に示した技術に関して、付着化学の適用が前提となることが想定される。従って、今後の再稼働後の BWR プラントの運用に当たっては、腐食環境評価手法に付着化学を取り込んで進めて行くべきと考えられる。

あとがき

本技術報告では、BWR プラントの腐食環境評価手法を提示し、水素注入による環境改善効果の定量的評価手法についてその有用性を示すとともに、今後の精度向上に向けて取り組むべき課題を提示した。

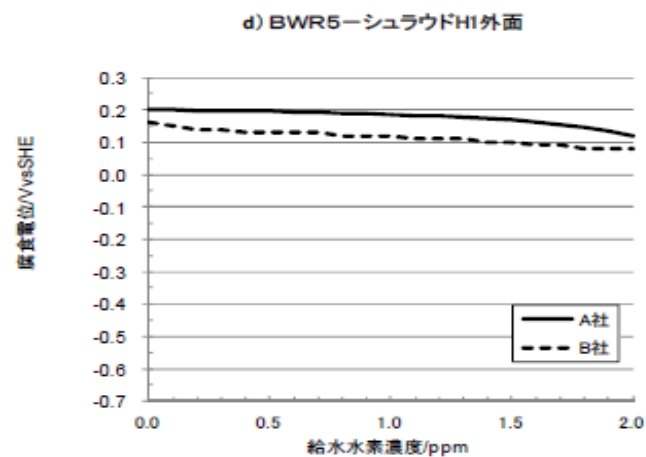
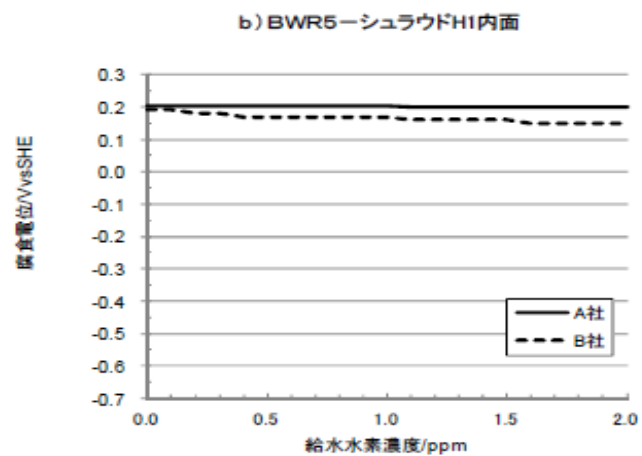
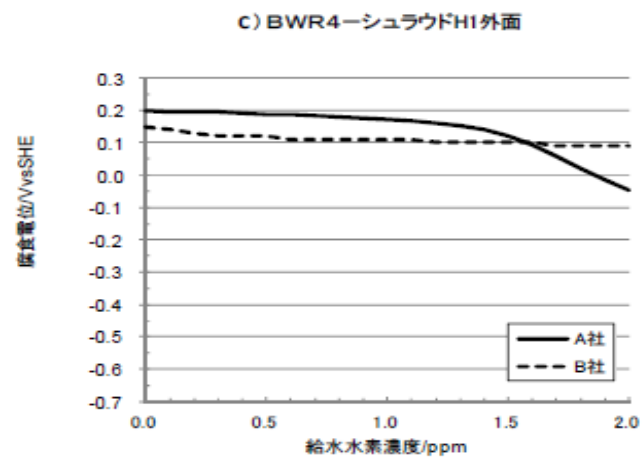
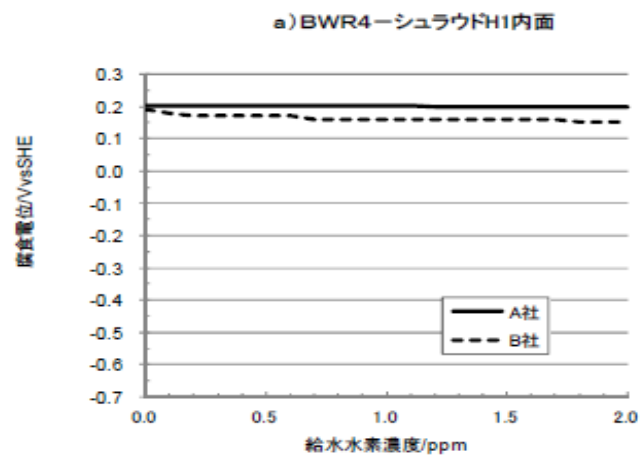
本書が、今後の BWR プラントの運用に当たり、当該事業者並びに関連諸機関の判断に有効な知見を与えることを望むものである。

執筆者（五十音順）

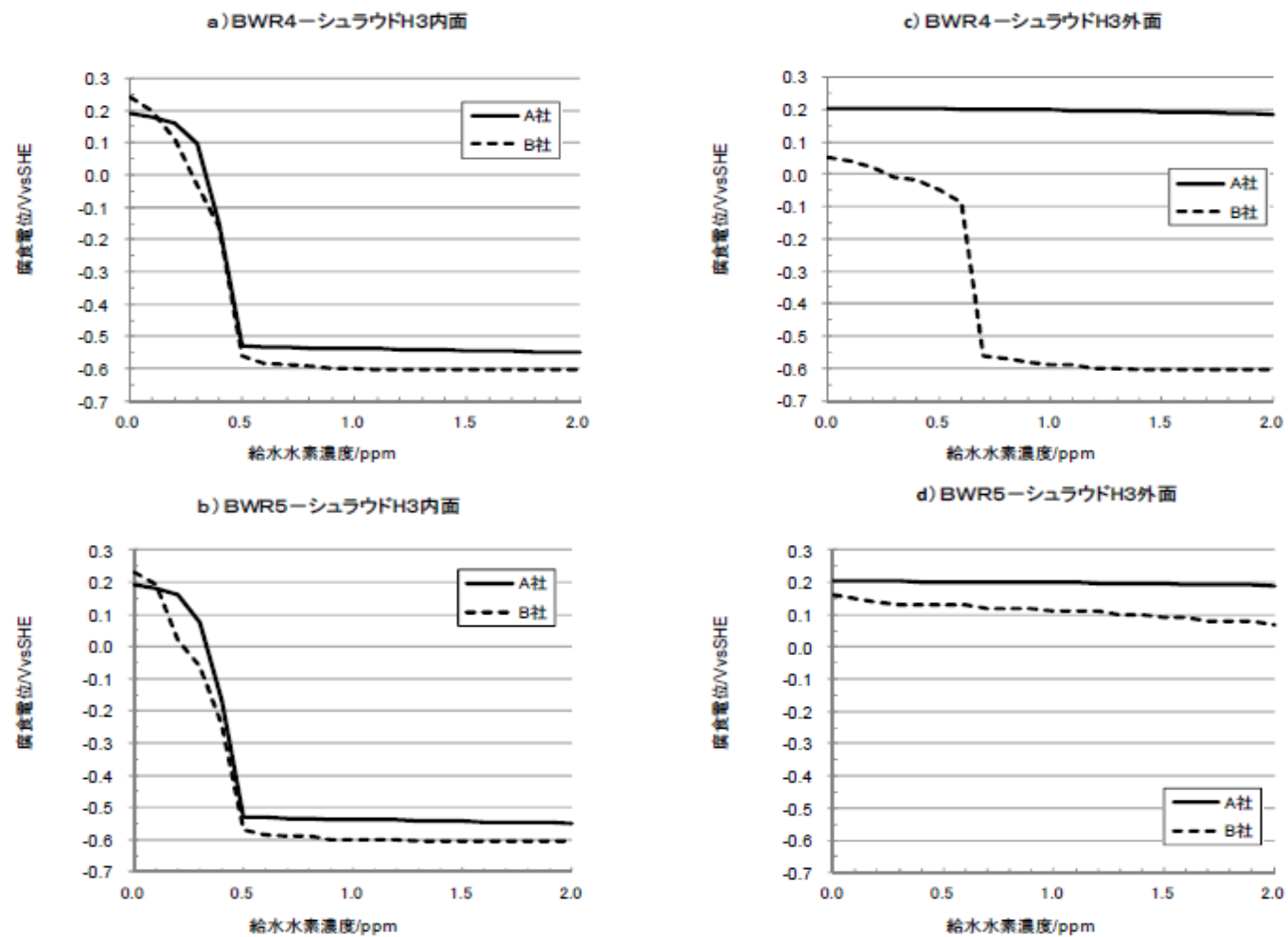
高木純一 東芝エネルギーシステムズ株式会社
山本誠二 東芝エネルギーシステムズ株式会社
和田陽一 株式会社日立製作所

1 章、2 章、6 章担当
3 章、4 章、5 章担当
3 章、4 章、5 章担当

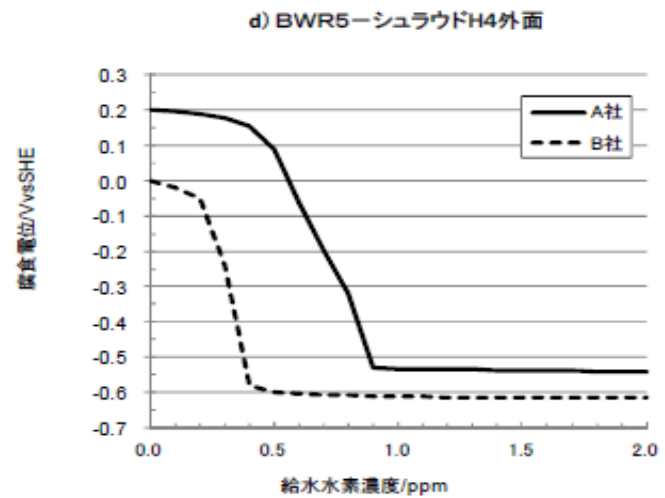
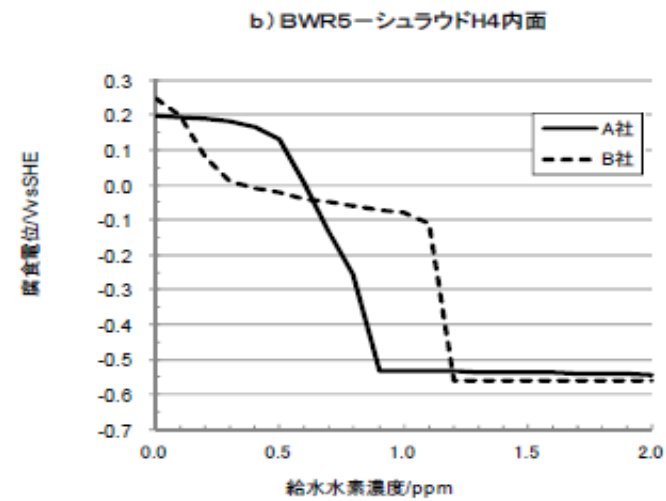
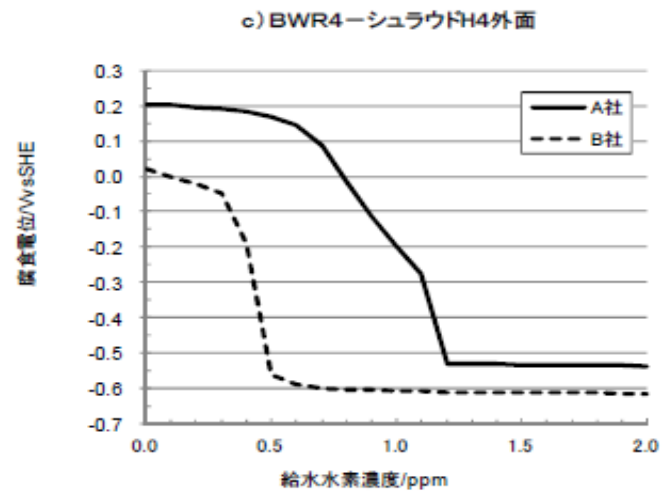
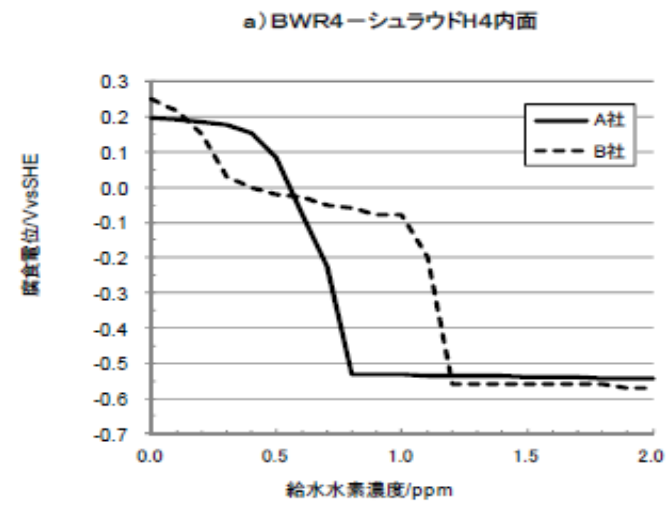
添付資料 1 国内機関 A , B が実施した炉内各部の腐食電位解析結果の給水水素濃度依存性



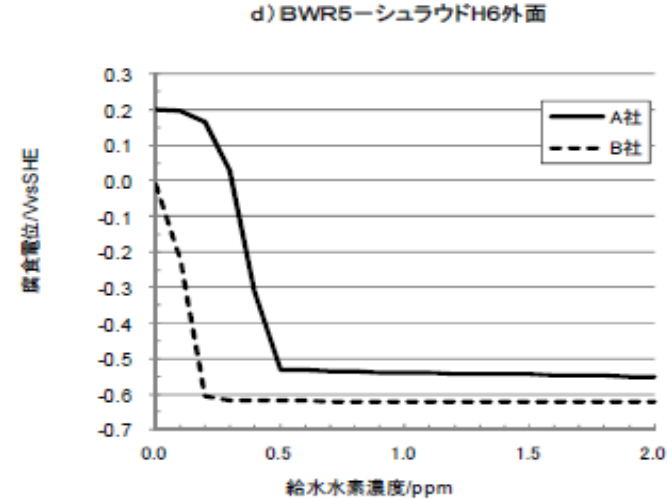
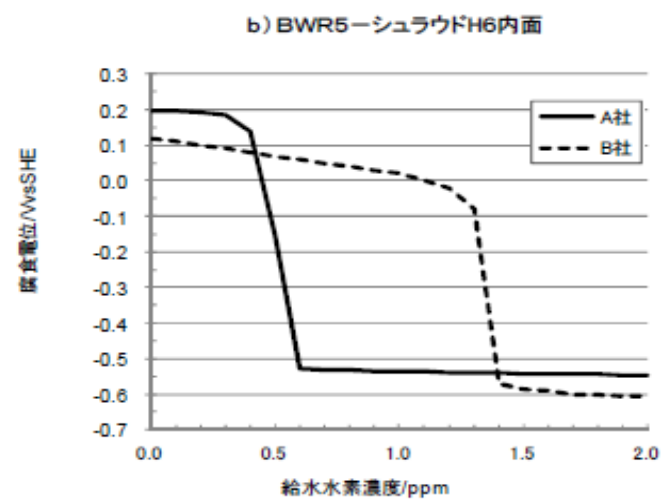
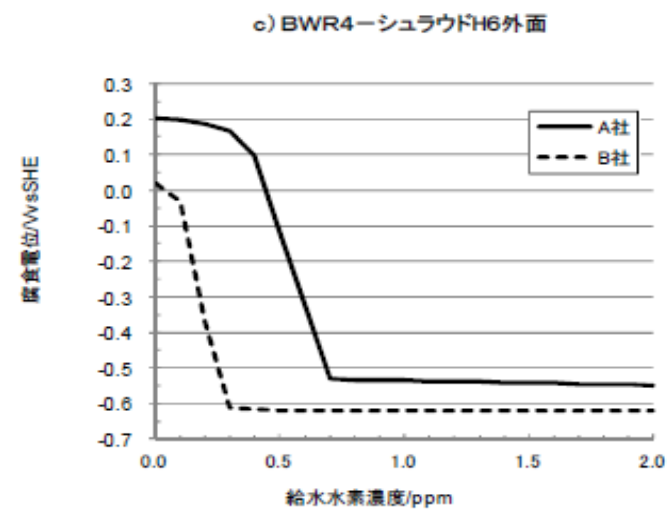
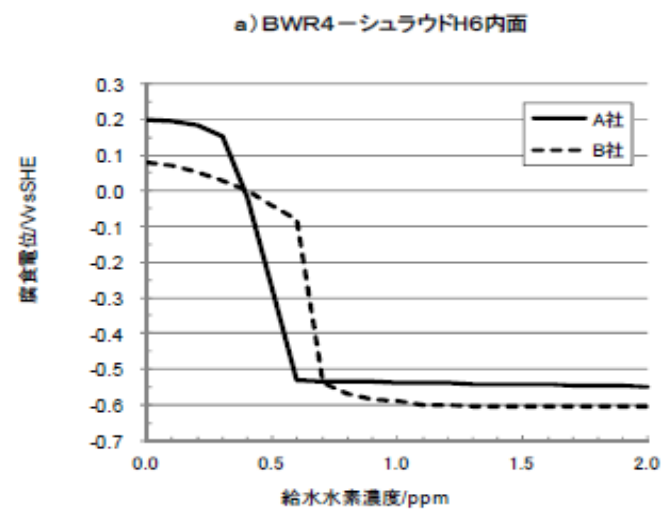
添付図 1-1 BWR-4 並びに BWR-5 でのシュラウド H1 内外面の腐食電位



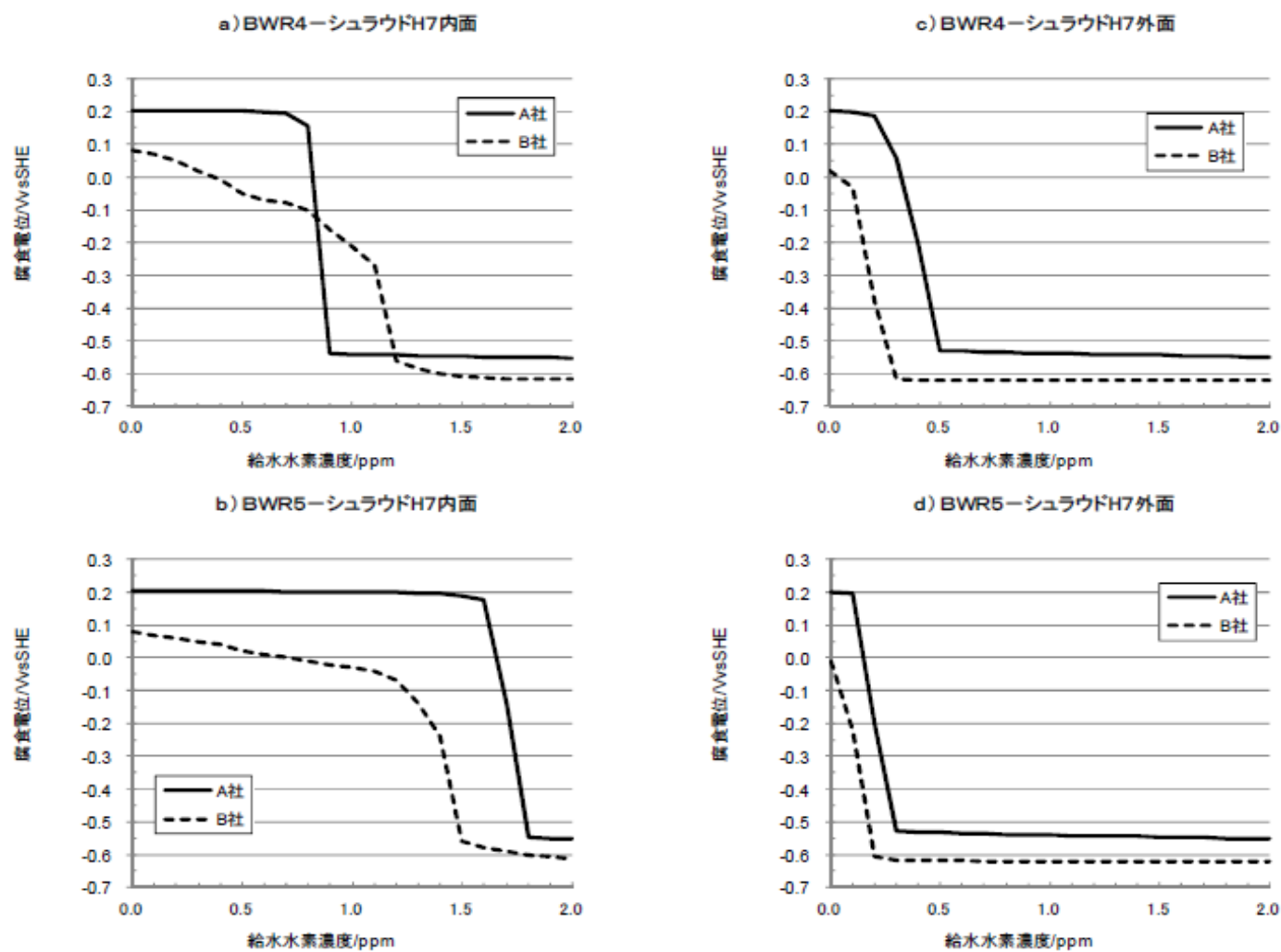
添付図 1-2 BWR-4 並びに BWR-5 でのシュラウド H3 内外面の腐食電位



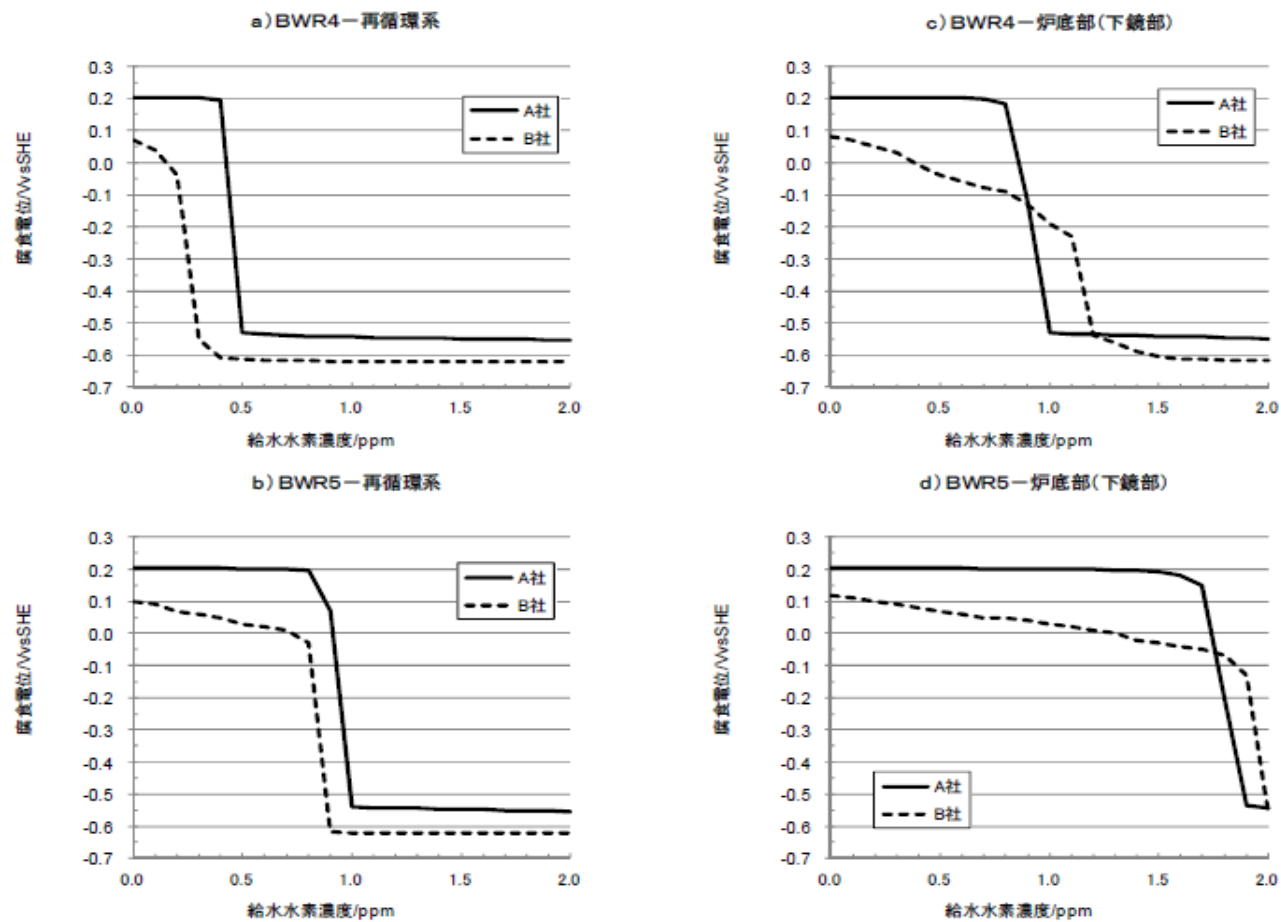
添付図 1-3 BWR-4 並びに BWR-5 でのシュラウド H4 内外面の腐食電位



添付図 1-4 BWR-4 並びに BWR-5 でのシュラウド H6 内外面の腐食電位



添付図 1-5 BWR-4 並びに BWR-5 でのシュラウド H7 内外面の腐食電位



添付図 1-6 BWR-4 並びに BWR-5 での再循環系配管内面及び炉底部の腐食電位

添付資料 2 新たな環境緩和技術に対する腐食環境評価

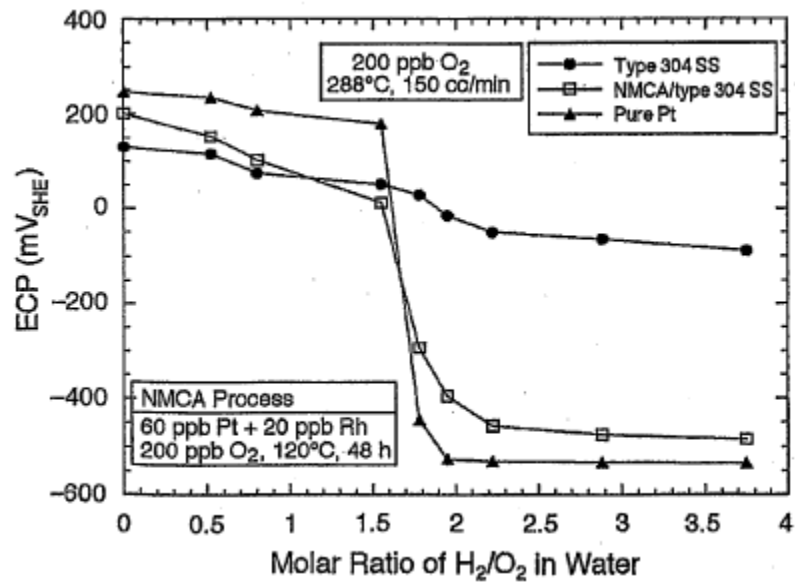
水素注入では、水素注入量が多くなると放射性窒素 (^{16}N) がタービン系に移行するため、主蒸気系の線量が上昇するという課題がある。この課題を解決するため、欧米では 1990 年代以降、多くの BWR プラントで貴金属注入 (NMCA) が適用されている。これは、微量の貴金属を冷却材中に注入し、配管や炉内構造物表面に付着させ、貴金属の触媒効果により酸素や過酸化水素と水素の再結合反応を促進させ、腐食電位を低減するものである。添付図 2-1⁽¹⁾ に示したように、貴金属の効果が発現するためには、水素と酸素のモル比が 2 を超える必要があり、腐食環境を評価するためには、水質評価が重要となる。また、材料表面への貴金属付着量の評価も重要となる。

貴金属注入以外にも炉水中に光触媒物質である酸化チタンを注入し、配管や炉内構造物表面に付着させ、腐食電位を低下させる技術も提案されている。添付図 2-2⁽²⁾ に示すように酸化チタンによる腐食電位低下効果は水質だけでなく、酸化チタンを励起させるための光強度や材料表面への酸化チタン付着量に依存するため、これらの評価も重要となる。

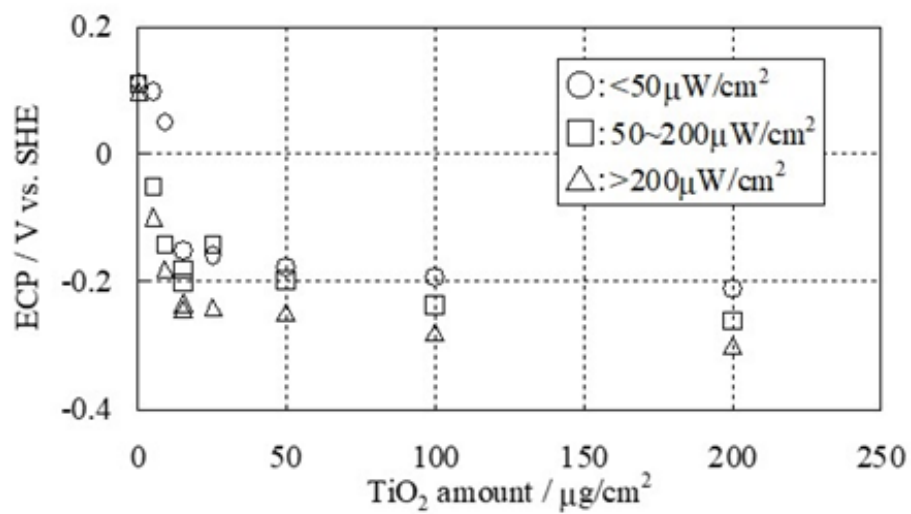
以上より、新たな環境緩和技術に対する腐食環境を評価するためには、水質評価に加え、付着性などを考慮した上での腐食電位評価が必要となる。

添付資料 2 参考文献

- (1) Y.J. Kim “Effect of Noble Metal Addition on Electrochemical Polarization Behavior of Hydrogen Oxidation and Oxygen Reduction on Type 304 Stainless Steel in High-Temperature Water ” Corrosion Vol.55, No.5 P.456-P.461(1999).
- (2) M. Okamura, T. Osato, N. Ichikawa, T. Yotsuyanagi, Y. Tsuchiya, K. Takamori, S. Suzuki and J. Suzuki “Corrosion Mitigation of BWR Structural Materials by the Photoelectric Method with TiO_2 -Laboratory Experiments of TiO_2 Effect on ECP Behavior and Materials Integrity- ”, Proc. of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors, August 14-18, 2005, Salt Lake City, Utah, USA, TMS (2005).



添付図 2-1 SS304, 純 Pt 及び NMCA 処理した SS304 の 288 酸素 200ppb 条件での腐食電位と水素酸素比の関係⁽¹⁾



添付図 2-2 腐食電位低下に対する酸化チタン付着量依存性⁽²⁾