

原子力発電所における腐食生成物の除去および 蓄積低減に関する研究

学位論文内容の要旨

わが国では 1970 年以來、商業用原子力発電所として加圧水型軽水炉 (PWR) が 23 基、沸騰水型軽水炉 (BWR) が 32 基、計 55 基が稼動している。近年、原子力発電所の新規建設が減少する傾向にある中で、運転開始から 20 年以上経過したプラントが 31 基であり、その内 11 基はすでに 30 年経過している。このため、BWR ではステンレス鋼の応力腐食割れ (SCC)、PWR では蒸気発生器 (SG) 伝熱管の破損、など、高経年化に伴う腐食事象が懸念される。この内、PWR2 次系では蒸気発生器二次側へのスケール付着による伝熱性能の低下および伝熱管の腐食問題が懸念されており、その対策が望まれている。一方で、PWR 一次系および BWR では、構造材料の腐食により給水に溶け出した腐食生成物が燃料棒表面に付着し、放射化される。炉内で放射化された腐食生成物は再び給水に移行したのち、炉外の構成機器表面に蓄積し、定検作業時等での作業員の被ばくを引き起こす。国内プラントでは定期検査期間が海外よりも長期間であり、それに伴い作業員の被ばく線量は海外と比較して高いレベルにあることから、更なる被ばく低減対策が望まれている。

本研究では、蒸気発生器内部に蓄積した腐食生成物を化学薬品により除去する化学洗浄法の国内 PWR 蒸気発生器への適用を想定し、蓄積した腐食生成物の洗浄性能、並びに蒸気発生器構成部材の健全性への影響について検討した。さらに、蒸気発生器二次側への給水中の鉄濃度低減の観点から、新しい給水処理剤であるカーボヒドラジドの腐食抑制効果を評価した。材料の腐食抑制および腐食生成物の除去は、被ばく低減の観点からも重要である。このため、構造材料の腐食防止および放射性腐食生成物の蓄積抑制効果に対する有機金属化学蒸着法 (MO-CVD 法) の有効性を評価した。さらに、放射性腐食生成物の除去に関し新たな技術として期待されている減圧アーク法の効果を基礎的に検討した。

第 2 章では、蒸気発生器内部に蓄積した腐食生成物を化学薬品により除去する米国 電力研究所法 (EPRI 法) およびフランス フラマトム ANP 法 (KWU 法) の両化学洗浄法を、実機より抜き取ったスケールの付与している伝熱管材に対して実施した。この結果、伝熱管の直管部に付着したスケールはほぼ全量溶解除去されること、四葉型の模擬支持板を取付けた伝熱管に対し EPRI 法を実施した結果、伝熱管と支持板の隙間部に付着したスケールは、ほぼ全量が除去されるのに対し、KWU 法では 50% 程度のスケールが残留すること、KWU 法において十分な洗浄時間を確保し、伝熱管と支持板の隙間部への溶液の供給を促進することにより隙間部での洗浄性が向上できることを明らかとした。

第 3 章では、EPRI 法および KWU 法による化学洗浄時の炭素鋼およびステンレス鋼の腐食量から、これら材料の健全性を評価した。この結果、炭素鋼およびステンレス鋼の腐食量はそれぞれ、60 μm 以下および 1 μm 以下であり、1 回当たりの化学洗浄に対する目安となる腐食量に対し十分低い値であること、また、改良した KWU 法においても炭素鋼の腐食量は、最大 130 μm であり、目安腐食量に対し十分低い値であることから、化学洗浄の実施は、炭素鋼およびステンレス鋼等の伝熱管以外の蒸気発生器構成材の健全性に影響を及ぼさないことを明らかとした。さらに、EPRI 法および KWU 法による化学洗浄の伝熱管材料の健全性に及ぼす影響を低歪み速度引張試験およ

びき裂進展試験により評価した。低歪み速度引張試験により得られた応力-歪み曲線の形状、並びに粒界応力腐食割れ破面率より、両手法は、伝熱管材料の粒界応力腐食割れの感受性に影響を及ぼさないことを明らかとした。さらに、き裂進展試験の結果より、両手法は伝熱管材料の粒界応力腐食割れのき裂進展性に影響を及ぼさないことを明らかとした。これらの結果より、EPRI法およびKWU法の両化学洗浄法は、国内PWRの実機蒸気発生器に適用可能であることを明らかとした。第4章では、ヒドラジンと同様、優れた脱酸素および還元効果を有するとされるカーボヒドラジドは373 K以下で優れた熱的安定性を有し、一方373 Kから428 Kではカーボヒドラジドの熱分解率は、15分の滞在時間で50%以下であること、カーボヒドラジドの脱酸素効果は373 K以下ではヒドラジンに劣るもの、453 K以上の高温部では大きい速度でヒドラジンに熱分解し、ヒドラジンと同様の酸素効果及び還元作用を有すること、373 Kのカーボヒドラジド溶液中での炭素鋼の腐食減量は、ヒドラジン溶液中での値よりも大きいものの、423 Kではカーボヒドラジドの穏やかな還元作用および脱酸素効果によりヒドラジン以上の腐食抑制効果が得られ、ヒドラジンの代替薬品として有望であることを明らかとした。

第5章では、高温高圧水中での材料の耐食性に影響を及ぼすと考えられる鉄(Fe)、クロム(Cr)およびニッケル(Ni)を含む種々の複合酸化物皮膜をMOCVD法によりステンレス鋼表面に形成すると、形成されるMOCVD皮膜は厚さ0.3~5 μm の緻密な酸化物であり、成膜温度の上昇により皮膜の結晶性が向上すること、結晶性の優れたCr₂O₃皮膜を形成することにより、高温高圧水中でのステンレス鋼の腐食を抑制し、放射能の蓄積量をBWR一次系模擬環境中では1/7程度、PWR一次系模擬環境中では1/25程度まで低減できること、皮膜中にスピネル構造が存在する場合には、皮膜自体への⁶⁰Coの取り込みにより放射能蓄積抑制効果は低下することを明らかとした。

最後に第6章では、原子炉一次系を模擬した高温高圧水中で304ステンレス鋼、316ステンレス鋼、インコネル600合金および炭素鋼表面に形成させた腐食生成物に対し、減圧アーク放電処理を行うと、材料表面に形成した酸化皮膜は短時間で除去できること、また、304ステンレス鋼、316ステンレス鋼およびインコネル600合金に対する放射能除染性能には大きな差はなく、約80%であること、減圧アーク法による除染では電流、放電時間により放射能除染性能には大きな差は生じないが、放射能の除染性能は圧力に大きく依存し、除染性能が最も良い圧力は40~80 Pa程度であること、および、減圧アーク法を適用した際に残留する放射能の80%は表面より10⁻⁴ m以内に存在することを明らかとした。

これを要するに、化学洗浄法および減圧アーク放電法による腐食生成物の除去効果、構造材料の腐食抑制を目的とした新しい還元剤の適用性および表面改質技術による放射性腐食生成物の蓄積低減法に関して検討を行い、PWRでの蒸気発生器二次側での腐食生成物の蓄積に起因する腐食損傷の対策を行う上で、有益な知見を与えるとともに、原子力発電所での作業員の被ばく低減対策の高度化に大きく寄与するものと考えられ、腐食科学および材料工学の発展に貢献するものと考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 大 塚 俊 明
副 査 教 授 幅 崎 浩 樹
副 査 助 教 授 坂 入 正 敏

学 位 論 文 題 名

原子力発電所における腐食生成物の除去および 蓄積低減に関する研究

わが国の軽水炉は、運転開始から 30 年以上経過したプラントが 11 基あり、高経年化に伴う腐食事象が懸念されている。加圧水型軽水炉 (PWR) においては、蒸気発生器伝熱管外表面への腐食生成物の付着による伝熱性能の低下および腐食が問題となっており、その早急な対策が望まれている。また、PWR 一次冷却水系統および沸騰水型軽水炉 (BWR) においては、放射性腐食生成物が炉外の構成機器表面に蓄積し、定期検査作業時等における作業員の被ばくを引き起こすため、更なる被ばく低減対策が強く望まれている。

本論文においては、上記の二つの問題を解決するために蒸気発生器の洗浄・保全法を評価・改良するとともに、新しい放射能低減技術の開発を提案している。本論文は 7 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は緒言であり、原子力発電所における給水処理の概要、腐食生成物の蓄積に伴う課題および腐食生成物の除去・蓄積低減対策の重要性を述べ、さらに本論文の工学的意義とその目的について述べている。

第 2 章においては、米国電力研究所法 (EPRI 法) およびフランスフラマトム ANP 社法 (KWU 法) の二つの化学洗浄法を評価して国内 PWR への適用の可能性について検討しており、以下の新しい知見を見出している。すなわち、EPRI 法は、伝熱管の直管部および支持板の隙間部に付着したスケールのほぼ全量を除去することができるが、長時間の洗浄と高価な付帯設備が必要である。従来の KWU 法においては、隙間部のスケールの除去が不完全であるが、洗浄時間の延長と H_2/N_2 モニタリングによるヒドラジン注入の注意深い制御により洗浄性を飛躍的に向上させることができる。

第 3 章においては、伝熱管材料、炭素鋼およびステンレス鋼の健全性に及ぼす EPRI 法および KWU 法による化学洗浄の影響を調べ、以下の知見を見出している。すなわち、化学洗浄による、炭素鋼、低合金鋼およびステンレス鋼の腐食は、EPRI 法の方が KWU 法に比べて小さいが、両法とも目安腐食量よりも十分に小さく、蒸気発生器の健全性に影響を及ぼさない。また、伝熱管材料の粒界応力腐食割れ感受性およびき裂進展性は、化学洗浄によりほとんど変化しない。第 2 および 3 章の結果より、EPRI 法および改良 KWU 法は、国内 PWR の蒸気発生器に適用可能であることを結論付けている。

第 4 章においては、カーボヒドラジドの脱酸素剤としての適用性を評価し、1) カーボヒドラジドの脱酸素効果は 373 K 以下ではヒドラジンに劣るが、398 K 以上ではヒドラジンに熱分解するため、温度とともに脱酸素効果が増大する、2) 373 K のカーボヒドラジド溶液中での炭素鋼の腐食速度は、比較的高い溶存酸素濃度のため、大きいのにに対し、423 K においてはカーボヒドラジドの穏

やかな還元作用および脱酸素効果により良好な腐食抑制効果が得られることを見出している。これらの結果より、カーボヒドラジドはヒドラジンの代替薬品として有望であることを推論している。

第5章においては、有機金属化学蒸着法により材料に各種酸化皮膜を形成して放射性腐食生成物の蓄積抑制効果を評価し、以下の知見を見出している。厚く、結晶性の優れた Cr_2O_3 皮膜をステンレス鋼表面に形成すると、ステンレス鋼の腐食が大きく抑制され、放射能の蓄積量が減少する。また、スピネル構造を有する $Ni(II)_xFe(II)_{1-x}Fe(III)_2O_4$ 皮膜の場合には、 $Fe(II)$ と $60Co$ との交換により放射能蓄積抑制効果が低下する。

第6章においては、高温高圧水中で生成した放射性腐食生成物を減圧アーク放電処理により除去する技術について検討した結果を述べている。すなわち、腐食生成物は減圧アーク放電処理により短時間に除去できるが、放射能除去率は約80%であり、材料の種類、放電電流、放電時間、処理回数に依存しないことを見出すとともに、試料に残留する放射能の80%は表面より10₋₄m以内に存在することを明らかにしている。また、減圧アーク放電法における除去率の向上方法およびその適用範囲の可能性について言及している。

第7章は、本論文の総括である。

これを要するに、筆者は、原子力発電プラントにおける腐食生成物の蓄積に伴う腐食損傷対策について有益な知見を与えるとともに、定期検査・補修等の作業員の被ばく低減対策に大きく寄与するものであり、腐食科学および材料工学の発展に貢献するところ大である。よって、筆者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。