

ステンレス鋼のすき間構造内部に浸入した塩化物イオン拡散挙動試験装置の開発

Development of the diffusion test device for chloride ions in crevices of the stainless steel

塩化物イオン濃度拡散過程の見える化

浜岡原子力発電所5号機の海水混入事象により、現在も海水由来の塩化物イオンが原子炉内のすき間構造内に残存している可能性が否定しきれない。本研究では、ステンレス鋼のすき間内部のイオン拡散挙動評価を目的に、すき間内の溶液導電率が測定可能なイオン拡散挙動試験装置を開発した。

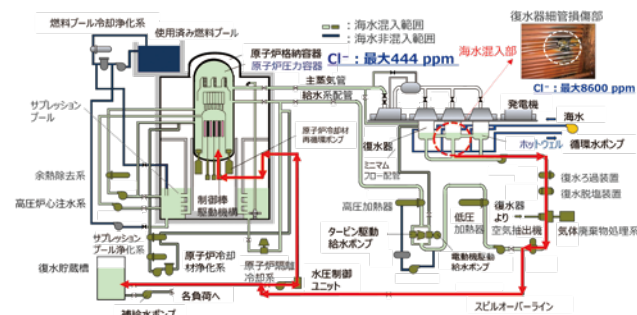


執筆者

原子力安全技術研究所
プラントグループ
大村 幸一郎

1 浜岡原子力発電所5号機の海水混入事象

2011年5月、東日本大震災の影響により国からの停止要請を受けた浜岡原子力発電所5号機は、原子炉停止操作中の冷温停止過程で主復水器細管が損傷し、原子炉等に海水が400 m³混入する事象が発生した（第1図）。原子炉および炉内の構造物に海水による腐食が確認され（第2図）、腐食箇所の点検、機器の取替、脱塩水置換ならびに浄化系運転による炉内の残留塩分除去を実施したが、現在も原子炉内のすき間構造の内部に微量ながら海水由来の塩化物イオンが残留していることが否定しきれないため、すき間内部に残留する塩化物イオンの浄化に資する挙動評価が課題となっている。



第1図 浜岡5号機の海水混入事象



第2図 原子炉内構造物の腐食

2 すき間腐食の発生原理と研究目的

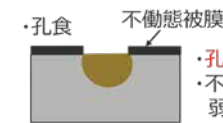
主要な金属腐食は大きく分けて3種類ある（第3図）。全面腐食や孔食は点検がしやすく、修理や機器の取替により健全性を確保できる。一方、すき間腐食は点検で見つけ出すには限界があることから、適切な評価が必要になる。

<全面腐食>



- ・均一に腐食
- ・肉厚減少が均一
- ・減肉管理しやすい

<局部腐食>



- ・孔状に腐食
- ・不動態被膜の弱い箇所が起点
- ・すき間腐食
- ・すき間内が腐食
- ・すき間内の溶存酸素濃度の低下によるすき間内環境の悪化

第3図 金属腐食の種類

すき間腐食の発生・進展過程には5つのステップがある。

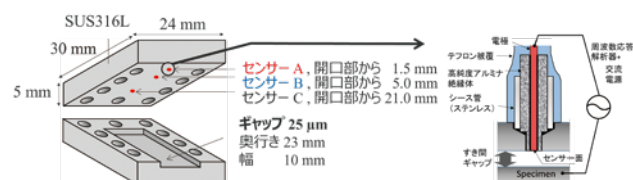
- ①金属と酸素の反応による金属表面に不動態被膜の形成
- ②不動態被膜の形成に伴うすき間内の酸素の枯渇
- ③塩化物イオンがある場合不動態被膜が破壊される
- ④露出した金属表面から金属イオンが溶出（＝すきま腐食）
- ⑤溶出した金属イオン（+）に塩化物イオン（-）が引き寄せられる

以上の流れにより、さらに不動態被膜が破壊されるといった悪循環が起き、すき間腐食が広がる。塩化物イオンがすき間内に多く残留している場合、腐食による減肉で部材強度が低下する可能性があるため、残留している塩化物イオンを浄化し、腐食を抑制する必要があるが、実機の浄化と拡散挙動の関係は明らかになっていない。本研究では、最適な浄化条件を見出すために、すき間内の残留塩化物イオンの拡散挙動のメカニズムの特定を目的とした。

3 塩化物イオンの拡散挙動の見える化

(1) 塩化物イオン拡散挙動試験装置の開発

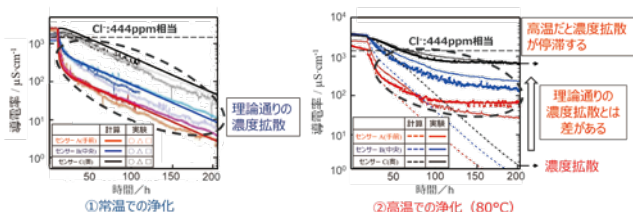
すき間内の塩化物イオンの拡散挙動メカニズムの特定のためには、浄化中のイオン濃度拡散（溶質が濃度の薄い方へ移動すること）の把握が必要であるが、すき間内の濃度を直接計測するのは困難である。そこで、実機を模擬したすき間試験片を作製し、すき間内にセンサーを設置した導電率測定装置（第4図）の開発を行った。センサーである電極から溶液に微弱な電流を流すことで電気抵抗を取得し、導電率に変換する。これをイオン濃度に換算することで見える化が可能となる。



第4図 すき間内の導電率測定装置

(2) 金属すき間内の濃度拡散における温度依存性評価

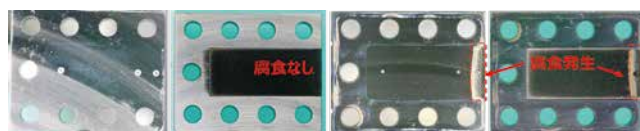
開発した装置を用いて、浄化時のすき間内の塩化物イオン濃度拡散の温度依存性について、実験および数値計算による評価を行った。すき間内に塩化物イオンを十分浸入させたのちに、外部を純水にした際のすき間内の導電率変化を測定した。常温と高温（80℃）で比較した例として、浄化時のすき間内の塩化物イオン濃度の測定結果を第5図に示す。常温では、濃度拡散の理論上は、時間につれて導電率が下がり、浄化されており、実験結果も理論通りの濃度拡散となっている。一方、高温では、水分子が大きく振動することで、溶質が拡散しやすくなるのではないかと考え、常温よりも浄化が進むと予想したが、実験結果は理論通りではなく、浄化が停滞するという結果となった。



第5図 浄化時のすき間内の塩化物イオン濃度拡散の測定結果

(3) 濃度拡散における温度依存性を踏まえた新たな課題

上記の試験結果から高温での浄化が停滞した原因を調査したところ、高温試験後の試験片には腐食が発生していることが確認された（第6図）。これは腐食によってプラスの電荷を持つ鉄イオンが発生し、マイナスの電荷を持つ塩化物イオンが引き寄せられることで、濃度拡散で排出されず、すき間内に滞留すると考察した。つまり、高温時の濃度拡散の効果よりも、腐食発生による阻害効果の方が大きいことが確認できた。一方で、腐食とイオンの挙動について相関関係があると推測できたものの、すき間腐食の発生時間・位置および進展方向等が分からないといった課題が新たに発生した。そこで、すき間腐食の挙動を視える化し、腐食と導電率との相関性の有無を確認する方法について検討した。



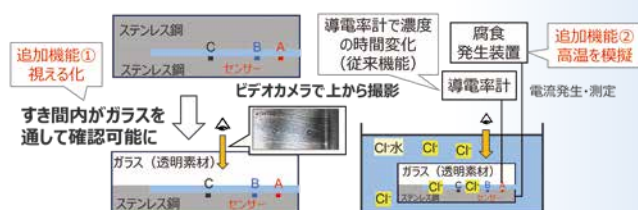
第6図 試験後のすき間試験片

4

塩化物イオン拡散挙動試験装置の改良

(1) すき間腐食挙動の視える化

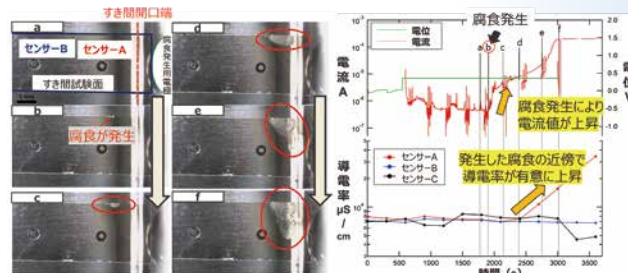
すき間腐食の挙動を視える化するため、2つの機能（第7図）を追加した。まず、すき間を形成していた上側のステンレスを透明素材であるガラスに変更し、すき間内をビデオカメラで撮影できるようにした。また、従来通り導電率計ですき間内の濃度の時間変化を確認できるようにするとともに、常温時に試験片に電流を流し、強制的に腐食させることで高温時に発生する腐食を模擬できるようにした。



第7図 改良した塩化物イオン拡散挙動試験装置

(2) 腐食と導電率との相関性評価

腐食と導電率の相関性を確認するために、改良した試験装置を用いて腐食発生前後での導電率測定試験を行った。第8図に試験結果を示す。(a)にすき間腐食の発生・進展挙動をa～fまで時系列順に示す。腐食はすき間手前の壁面から発生し入口・壁面反対方向へ向かって進展した。(b)はすき間腐食の発生に伴う電流値と導電率の時間変化である。腐食の発生とともに電流値（上に示す赤線）と、すき間入口付近にあるセンサーAの導電率（下に示す赤線）が連動して上昇するといった相関性が見られた。以上より、すき間内の濃度拡散・腐食過程の視える化装置を開発することができた。



(a) すき間腐食の発生・進展挙動 (b) 電流・導電率の時間変化
第8図 すき間腐食発生・進展挙動および導電率の相関性

5

まとめと今後の展開

浜岡5号機の再稼働に向けた海水成分の浄化を検討するため、すき間内の塩化物イオンの濃度拡散およびすき間腐食過程の視える化装置を開発した。すき間内の浄化挙動・腐食発生時の導電率挙動を確認した結果、高温環境下では腐食により浄化が阻害されるため、浄化は常温環境下で行うべきとの知見が得られた。現在は常温環境での塩化物イオンを除去する効果を上げるための新たな浄化方法を検討中である。