

配管減肉のモニタリングと予測に基づく配管システムのリスク管理 (1) 固液混相流条件下における壁面近傍の物質移動係数評価

Piping System, Risk Management based on Wall Thinning Monitoring and Prediction
(1) Mass transfer coefficient evaluation near the wall surface under solid-liquid multiphase flow conditions

東北大学	中河 良太	Ryota NAKAGAWA	Non-Member
東北大学	阿部 博志	Hiroshi ABE	Member
東北大学	渡邊 豊	Yutaka WATANABE	Member

Abstract

In the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, it is possible that fuel debris dust, scraps of reactor structural materials, etc. will be mixed into the cooling water during future fuel debris retrieval process. In that case, the thinning mechanism of the cooling system piping may be different from that under liquid single-phase flow. In this study, the final goal is to predict the thinning behavior based on the carbon steel pipe thinning mechanism under solid-liquid mixed phase flow. Then, mass transfer coefficient measurement was performed as an index to evaluate the mass flux of the wall.

Keywords:

Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Fuel debris retrieval process, Solid-liquid phase flow, Mass transfer coefficient, Carbon steel,

1. 緒言

現在の福島第一原子力発電所における廃炉作業では既設の炭素鋼製冷却水配管が、原子力発電所における安全3原則(冷やす, 止める, 閉じ込める)の点から重要な役割を担っている。今後の燃料デブリ取り出し工程においては燃料デブリ粉塵や、原子炉構造材料の切りなどが冷却水中に混入する可能性がある。压力容器・格納容器内に存在する燃料デブリの密度は $2.5\sim 11 \text{ g/cm}^3$ と予想されている[1]。これらの固体粒子は管壁近傍の流動状態に影響を及ぼすことで、母材から溶出した鉄イオンや水中の溶存酸素の物質移動速度に影響を及ぼす可能性がある。また、デブリ粉塵が配管壁面に衝突することにより機械的な損傷を与える可能性がある。このような場合、配管材料の減肉メカニズムは液単相流下と異なる可能性がある。

そこで、固液混相流下での炭素鋼配管減肉メカニズムに基づく減肉挙動を予測する手法の開発を本研究の最終目標とした。その上で流動下の腐食速度に影響を与える因子のひとつである物質移動流束を評価する指標として物質移動係数 $k[\text{m/s}]$ ((1)式)が知られていることから、本研究ではまず、固体粒子の存

在が物質移動係数に与える影響を研究することとした。次に、物質移動係数を測定した条件下で炭素鋼腐食試験を実施し、物質移動と腐食速度の相関関係について調査した。

$$J = \frac{i_d}{nF} = D \frac{\Delta C}{\delta_c} = k \Delta C \quad (1)$$

J : 物質移動流束 [$\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$]

i_d : 電流密度 [A/m^2]

n : 反応電子数

F : ファラデー定数 [C/mol]

D : 拡散係数 [m^2/s]

ΔC : バルクー界面の濃度差 [mol/m^3]

δ_c : 濃度境界層厚さ [m]

k : 物質移動係数 [m/s]

2. 物質移動係数測定方法

物質移動係数の測定には拡散限界電流法を用いた。これは、作用極近傍での酸化還元反応の反応物濃度 $C_s=0$ とみなせる条件(拡散律速条件)では反応速度すなわち電流密度が拡散速度に等しくなることを利用する手法である[2]。電荷移動が早い $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の酸化還元系を用い、作用極に適当な電位を印加することで壁面近傍の反応物濃度を0とみなせる条件を達成し、得られた拡散限界電流密度から(1)式を用いて k を求める手法である。

簡便な実験体系で流動環境下の試験を行うため、流動の発生には回転円筒電極を用いた。回転電極は

作用電極を溶液中で回転させることで強制対流を生み出しながら電気化学試験を行う装置である。本研究では、固体粒子として化学的に安定で扱いが容易であるガラスビーズを用いた。ガラスビーズは、粒径 38~53 μm (粒度#320) で、角のない球形である。Table 1 に溶液条件、試験片条件およびガラスビーズの詳細を示す。また、Fig. 1 に試験セットアップの概略図を示す。セル底面を球状にし、スターラーを用いて攪拌子を回転させることで、水よりも比重の大きな粒子が沈殿することを防いだ。

Table 1 Test condition

Test Solution: 30°C (aerated) K_2CO_3 0.1M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 4mM
Working Electrode Nickel Cylinder Height: 8mm Diameter: 14mm Finally polished with 3 μm Al_2O_3 Powder
Solid Particle Glass Density: 2.5 g/cm^3 Diameter: 38 μm to 53 μm Concentration of Particle: 0.1~20 vol%

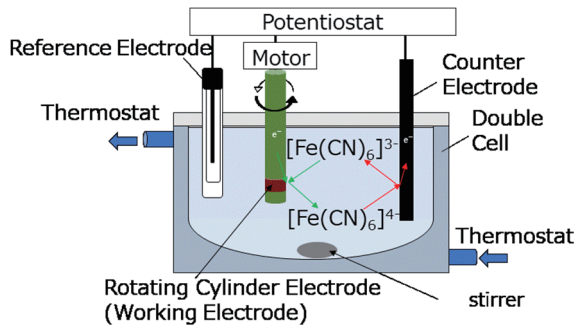


Fig.1 Test equipment

試験では、回転円筒電極の回転数を適宜変更しながら動電位分極試験によって拡散限界電流を示す電位を採し出した後、その電位で定電位分極試験を行い、得られた電流密度から式(1)を用いて物質移動係数を算出した。

3. 物質移動係数測定結果

試験結果を Fig.2 に示す。Fig.2 より、液単相流では回転速度の増加に伴って物質移動係数が上昇することが分かった。これは、Eisenberg によって示された実験式 ($k = 0.0791d^{-0.3}D^{0.644}\nu^{-0.344}u^{0.7}$) [3] とおおよそ一致した。ここで d は円筒電極の直径[m]、 D は反応物の拡散係数 [m^2/s]、 ν は動粘性係数 [m^2/s]、 u は円筒電極の円周速度 [m/s] である。

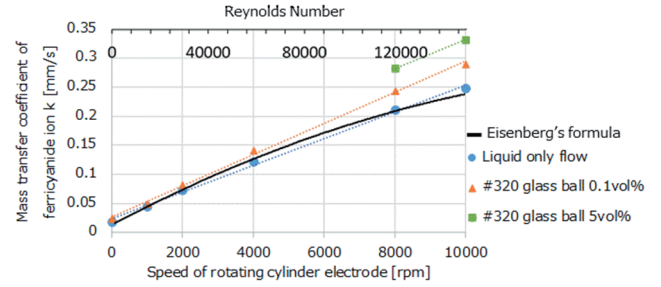


Fig.2 Rotational speed and solid particle concentration versus mass transfer coefficient

固液混相流では、同じ回転速度の液単相流と比較して物質移動係数が増大する傾向にある (Table 2)。また、同じ固体粒子濃度では回転数が増すほど液単相流と比較して物質移動係数が増大している。これらは、粒子が壁面近傍に到達したことにより濃度境界層が乱されたためであると考えられる。

Table 2 Comparison of liquid only and multiphase flow

	液単相流からの増加量 [%]			
	0.1 vol%	0.5 vol%	1 vol%	5 vol%
1000rpm	11	11	11	-
10000rpm	17	22	23	34

次に、10000 rpm にて粒子濃度を 20 vol% まで増加させた際の様子を Fig. 3 に示す。固体粒子濃度の上昇によって物質移動が促進され、10 vol% では液単相流と比較して物質移動係数が 60% 増加した。しかし、物質移動係数の増加は粒子濃度 10 vol% 程度で頭打ちになっている。これは、粒子の存在により実効拡散係数が減少したため [4] だと考えられる。また、液単相流 (固体粒子 0 vol%) では、スターラーを用いた時と、用いない時に物質移動係数が大きく変化せず、スターラーによる流動は固体粒子の液中への分散に寄与するが、直接物質移動係数に寄与する割合は小さいことが分かる。

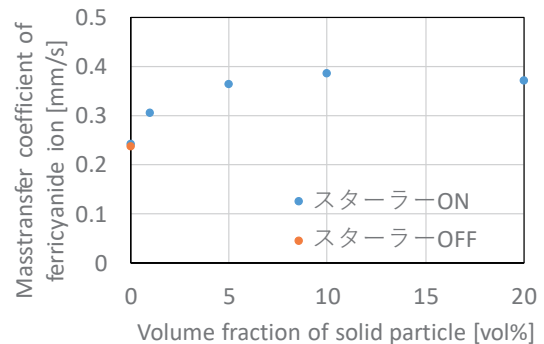


Fig.3 Solid particle concentration versus mass transfer coefficient at 10000rpm

4. 炭素鋼腐食試験方法

物質移動係数測定を実施した環境と同じ流動条件で、

炭素鋼腐食試験を実施することで、物質移動速度と腐食速度の関係を考察することを試みる。

腐食試験においても、小規模な実験体系で流動環境下の試験を行うため、流動の発生には回転円筒電極を用いた。Fig.1と同様の試験体系にて試験を実施した。ただし、電気化学試験は実施しないため、不要な参照電極と炭素棒、ポテンシオスタットは用いなかった。供試材として、高温配管用炭素鋼管 STPT410-S-C(継目無し・冷間仕上げ、外径 8A(13.8 mm)、厚さ SCH80(3 mm))を用いた。配管の外周を試験面とした円筒電極を作成した。

溶液は 30°C(曝気)純水を用いた。流動条件として回転速度 10000 rpm で#320 ガラスビーズを 5 vol% 添加した。また、比較のため静止水中での試験も行った。試験は 50 時間実施し、試験前後の重量減から腐食速度を計算した。

5. 炭素鋼腐食試験結果

試験後の試験片表面写真と、重量減から計算した腐食速度を Fig.4 に示す。液単相流、ガラスビーズを混ぜた流動下では、試験面が金属光沢をもち、腐食速度も小さいことから、不動態化していると考えられる。

一方、非流動下では、試験片は局部的に腐食しており、金属光沢をもつ部分も存在する不均一な腐食が発生していた。しかし、非流動下で改めて 525 時間試験を実施し、腐食生成物を除去した後の試験片(Fig.5)を見ると、全面的に腐食が発生しており、均一な腐食に移行したことが分かる。このことから、本試験環境の非流動下において、炭素鋼は不均一な腐食から、時間が経過するにしたがって、均一な腐食へと移行することが分かった。





非流動下	皮膜除去前		腐食速度 0.36mm/y
	皮膜除去後		
液単相流			腐食速度 0.0023mm/y
ガラスビーズ 5 vol%			腐食速度 0.0009mm/y

Fig.4 Result of corrosion test



Fig.5 Result of corrosion test under static water for 525 hours

6. 炭素鋼腐食試験考察

水溶液中の炭素鋼の腐食はアノード反応 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ とカソード反応 $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ が等量ずつ生じ、 $2Fe + 2O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 8OH^{-}$ として進行する。これらの反応は一般的に、酸素拡散律速状態になっている。したがって、試験片への溶存酸素の拡散流速と腐食速度には相関関係があると考えられる。そこで、今回の試験結果および過去に実施された試験の結果[5-13]をまとめ、溶存酸素の拡散流速によって腐食速度を整理することを試みた。溶存酸素の拡散流速は、今回の試験条件については物質移動係数測定結果から算出した。過去の論文の条件については、流動条件と試験片形状から計算した。整理した結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 より、溶存酸素の拡散流速によって腐食速度を予測できる可能性があることが分かった。拡散流速が $1 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{s}$ までは、拡散流速の増大に伴って腐食速度が増大している。これは、カソード反応物である溶存酸素の拡散流速の増大に伴い、拡散律速状態のカソード反応速度が増大し、腐食速度が増大したためである。このことを、エバンズダイアグラムを用いて Fig.7 で示す。一方、溶存酸素の拡散流速が $1 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{s}$ よりも大きくなると、腐食速度は減少している。これは、酸素供給速度が増加したため、炭素鋼が不動態化したためであると考えられる (Fig.7)。

今回実施した流動下条件において、炭素鋼は液単相流で不動態化しており、固体粒子の混入によって酸素拡散流速が増大しても腐食速度への寄与は明確ではなかった。

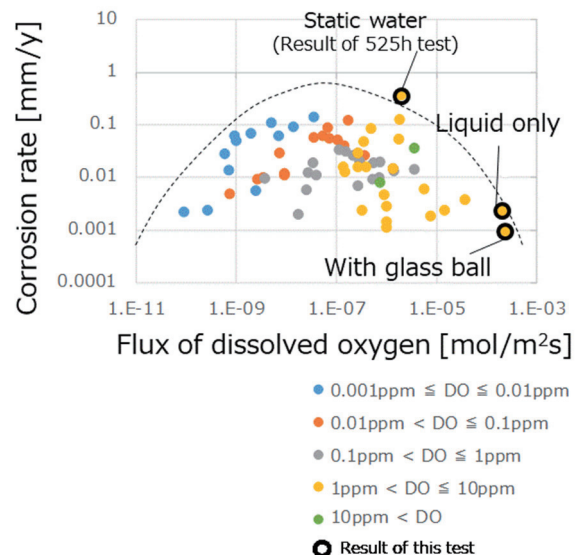


Fig.6 Correlation between Flux of dissolved Oxygen and Corrosion rate [5-13]

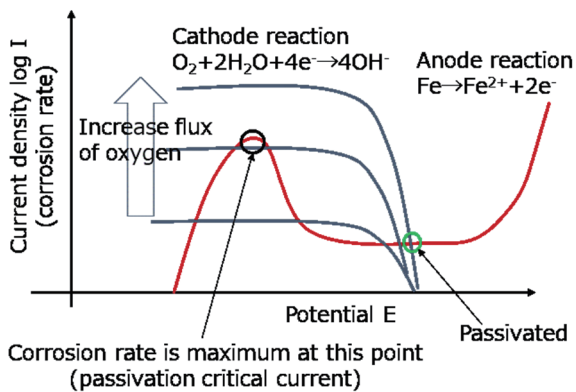


Fig.7 Evans diagram

7. 結言

物質移動係数測定試験より、#320 のガラスビーズの混入によって、物質移動係数が増加することが分かった。また、濃度が 10 vol%以上になると実効拡散係数が減少することで物質移動係数が減少する可能性があることが分かった。

流動下と非流動下の炭素鋼腐食試験及び、文献調査の結果から、溶存酸素の拡散流束が腐食速度を決定する重要な因子であることが分かった。

今回の試験において、固体粒子としてガラスビーズを用いた。一方で燃料デブリの密度は 2.5~11 g/cm³と予想されていることから、密度 2.5 g/cm³ のガラスビーズを用いた混相流での試験だけでは、今後想定される環境をカバーしきれない。よって、酸化セリウムや酸化ジルコニウムなどの化学的に安定で密度の大きな粒子を用いて物質移動係数測定と腐食試験を実施する予定である。

また、今回の流動下の試験では不動態皮膜が生じており、粒子の混入による酸素拡散流束の増大が腐食速度へ及ぼす影響が明確ではなかった。したがって、酸素拡散流束が腐食速度に及ぼす影響が明確であると考えられる、炭素鋼が不動態化しない酸素流束条件下で、固液混相流下での腐食試験を実施する予定である。

さらに、今回の固液混相流下の試験では炭素鋼が不動態化していたためか、粒子によるエロージョンは明確には認められなかった。一方、炭素鋼が不動態化しない場合、脆い酸化皮膜が拡散障壁となることで腐食速度が経時的に低下する。しかし、固体粒子によってそれらの脆い酸化皮膜が削り取られる場合、腐食速度の低下が期待できない。不動態化しない条件での腐食試験によって、この点に関しても検討する予定である。

謝辞

本研究の一部は、「文部科学省英知を結集した原

子力科学技術・人材育成推進事業(日仏)」により実施された「配管減肉のモニタリングと予測に基づく配管システムのリスク管理」の成果である。

参考文献

- [1] 鷲谷 忠博, 燃料デブリの性状把握, 原子力学会 2015 年秋の大会
- [2] W. M. Taama et.al, Influence of supporting electrolyte on ferricyanide reduction at a rotating disc electrode, *Electrochimica Acta*, Vol.41, No.4, pp.549-551, 1996
- [3] M. Eisenberg, Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes, *Journal of the electrochemical society*, Vol.101, No.6, pp.306-320, 1954
- [4] 内海秀幸, 粒状多孔質体に対する新たな屈曲度推定モデル, 千葉工業大学研究報告理工編, No.61, 2014
- [5] 松平光男 他, 高純度水中における炭素鋼腐食に及ぼす溶存酸素の影響, 防食技術, vol.28, No.1, pp.32-37, 1979
- [6] 酒井公雄 他, 室温の高純度水中における炭素鋼の腐食, 防食技術, vol.30, pp.450-455, 1981
- [7] 本田卓 他, 室温での炭素鋼の腐食に及ぼす純水中の微量不純物の影響, 防食技術, vol.33, pp.689-693, 1984
- [8] 河合登 他, 流動水環境における炭素鋼の腐食に及ぼす溶存酸素の影響, 電力中央研究所・研究報告, T86038, 1987
- [9] 岩堀徹 他, BWR 給復水系の起動・停止時の腐食性(その 2)炭素鋼の腐食に及ぼす皮膜, 溶存酸素および流動の影響に関する電気化学的検討, 電力中央研究所・研究報告, 282033, 1983
- [10] 加藤俊二 他, BWR 給復水系の起動・停止時の腐食性(その 1)-BWR 停止時水質条件下における炭素鋼の腐食-, 電力中央研究所報告, 依頼報告, 281513, 1978
- [11] E. G. Brush et.al, Corrosion and corrosion product release in neutral feedwater, *Corrosion*, vol.28, No.4, pp.129-136, 1972
- [12] 火力原子力発電技術協会, 火力・原子力発電所における化学管理 II. 水質管理 3. 原子力発電所の水処理(BWR), 火力原子力発電, vol.37, No.7, pp.765-781, 1986
- [13] 泉谷雅清 他, BWR プラント給水系への酸素注入による腐食抑制, 火力原子力発電, vol.27, No.5, pp.419-426, 1976