

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3970182号

(P3970182)

(45) 発行日 平成19年9月5日(2007.9.5)

(24) 登録日 平成19年6月15日(2007.6.15)

(51) Int. Cl.	F I
G 2 1 D 1/00 (2006.01)	G 2 1 D 1/00 X
G 2 1 C 19/307 (2006.01)	G 2 1 C 19/30 L
G 2 1 D 3/08 (2006.01)	G 2 1 D 3/08 G D B G

請求項の数 5 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-590370 (P2002-590370)	(73) 特許権者 501315289 アレヴァ エンペー ゲゼルシャフト ミ ット ベシュレンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国 デー-91058 エ ルランゲン フライエスレーベンシュトラ ーセ 1
(86) (22) 出願日 平成14年5月14日(2002.5.14)	(73) 特許権者 503418438 エーエンペーヴェー クラフトヴェルク アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 76661 フィリッ プスブルク ラインシャンツインゼル ケ ルンクラフトヴェルク フィリッpsブル ク
(65) 公表番号 特表2005-504265 (P2005-504265A)	(74) 代理人 100075166 弁理士 山口 巖
(43) 公表日 平成17年2月10日(2005.2.10)	
(86) 国際出願番号 PCT/EP2002/005274	
(87) 国際公開番号 W02002/093586	
(87) 国際公開日 平成14年11月21日(2002.11.21)	
審査請求日 平成15年12月8日(2003.12.8)	
(31) 優先権主張番号 101 23 690.5	
(32) 優先日 平成13年5月15日(2001.5.15)	
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 沸騰水形原子炉の一次系構造部品を特に応力腐食割れから保護する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

圧力容器とこの圧力容器に開口する給水管とを有する沸騰水形原子炉の一次系構造部品を特に応力腐食割れから保護する方法において、一次冷却材の中に、一次系の条件下で酸化するアルコールが、圧力容器内において給水管の開口の下に広がる降水室内におけるアルコール濃度が $0.1 \sim 300 \mu\text{mol} / \text{kg}$ となるように注入され、構造部品表面がまだむき出しであるか又は固有酸化膜によってのみ被覆されていることを特徴とする沸騰水形原子炉の一次系構造部品を特に応力腐食割れから保護する方法。

【請求項 2】

アルコールが復水系ないし給水系に注入され、給水によって一次系の中に搬送されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

アルコールが、メタノール、エタノール、プロパノールの群から選択されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

構造部品表面に貴金属がドーブされていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

構造部品表面に白金がドーブされていることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、沸騰水形原子炉の一次系構造部品を特に応力腐食割れから保護する方法に関する。

【0002】

沸騰水形原子炉において、原子炉炉心と接触する冷却材は一次冷却材と呼ばれ、一次冷却材に曝される構造部品および配管は一次系と呼ばれる。沸騰水形原子炉の一次系は、原子炉圧力容器のほかに、配管系並びに種々の組込み物およびポンプを含んでいる。それらの構造部品は、通常、ステンレス鋼例えばCrNi鋼あるいはインコネル600のようなNi基合金から成っている。沸騰水形原子炉において、一次冷却材の放射線分解によって特に、過酸化水素、酸素、水素が反応生成物として生ずる。余剰酸化剤によって生ずる酸化条件が構造部品の腐食を助長し、特に応力腐食割れを助長する。

10

【0003】

それを防止するために、一次冷却材に水素を混入することが知られている。その水素は、一次冷却材内に含まれる酸化剤と化合し、構造部品表面の電気化学電位を負の値に移す。この従来の方法には、十分な防食を保証するために、比較的多量の水素が必要であり、それに伴って高い経費がかかる、という欠点がある。この大きな水素需要は、説明するまでもなく、酸化膜で覆われた構造部品表面における水素の電気化学的酸化が大きな反応抑制を受け、それを大きな水素濃度によって補償しなければならない、ことに起因している。また、ガス状水素をドーブするために高価な設備費がかかる、という欠点がある。

20

【0004】

欧州特許第0736878号明細書において、一次系構造部品の酸化膜に貴金属がドーブされる方法が知られている。これによって、水素使用量を減少することができる。独国特許出願公開第10030726号明細書に、構造部品表面が光触媒作用物質を有する薄膜で被覆されることによって、水素および貴金属の量を減少させる方法が記載されている。光触媒作用物質（特にTiO₂およびZrO₂が採用される）はn型半導体であり、これは原子炉内に存在するチェレンコフ放射によって励起され、構造部品表面の腐食電位を負の値に移す。

【0005】

本発明の課題は、安価な材料費および短い時間で効果的な防食を保証する、沸騰水形原子炉の一次系構造部品を腐食から保護する方法を提供することにある。

30

【0006】

この課題は請求項1に記載の方法によって解決される。

【0007】

本発明に基づいて、一次冷却材の中に、水素の代わりに、原子炉系内に存在する条件下で酸化するアルコールが特に液状で注入され、構造部品表面はまだむき出しであるか又は固有酸化膜によってのみ被覆されている。ここで固有酸化膜とは、原子炉運転中あるいは前酸化処理中に、場合によって不純物金属あるいは不純物金属酸化物の付着のもとで生ずる構造部品材料の腐食によって形成される酸化膜を意味する。上述した種類のアルコールのドーピングは、構造部品表面の腐食電位を-230mV以下の値に下げる単独処置として十分であり、光触媒作用物質による高価な被膜処理が省かれる。還元剤として水素の代わりにアルコールを利用する利点は、まず第1に、液状で、ないしは溶液としてドーブできることにある。液体は、装置技術的な観点から、ガス状物質よりも簡単に一次冷却系に注入できる。また、上述した化合物は、取扱いの際および保管の際に有利である。また、アルコールは水素よりも安価であり、これによって設備運転費が低減される。本発明の有利な実施態様において、構造部品表面に貴金属、例えばPtがドーブされ、これによって一次冷却材におけるアルコール濃度は低くて済む。好適には、一次冷却材内におけるアルコール濃度は0.1~300μmol/kgの値に維持されている。アルコールは復水系ないし給水系に注入されると好ましい。そのドーブされる量は、沸騰水形原子炉の降水室において上述した濃度が維持されるように、設定されている。降水室とは、原子炉圧力容

40

50

器の内部において、給水管の注入開口から下に広がっている範囲である。好適には、メタノール、エタノール、プロパノールが採用される。しかし、ギ酸、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドも好適である。

【0008】

以下において図を参照して本発明を詳細に説明する。

【0009】

図1には、沸騰水形原子炉が概略的に示されている。その圧力容器1の中に燃料集合体2が存在している。防食策としておよび特に応力腐食割れ(IGSCC)を防止するために、上述した種類のアルコール、特にメタノールが給水管3に注入される。給水管3は圧力容器の内部において環状分配管の形で続いている。原子炉の構造部品、即ち圧力容器1および炉心支持格子(図示せず)は、通常、CrNi鋼あるいはNi基合金から成っている。原子炉は、その構造部品がむき出しになっているか又は固有酸化膜のみを被覆されている運転状態にある。前者(むき出し)は、例えば検査中に酸化膜が構造部品表面から除去されたときに生ずる。給水管3に注入される量は、給水管3の下側に続く降水室4内におけるアルコール、特にメタノールの濃度が $0.1 \sim 300 \mu\text{mol/kg}$ となるように設定されている。最良のアルコール濃度は、構造部品材料、ドープ貴金属の存在などのような種々の要因に左右され、従ってそれぞれの原子炉に対して個々に決められねばならない。

10

【0010】

本発明に基づく方法の基本的作用を検査するために、Pt電極およびCrNi鋼電極による試験が実施された。CrNi鋼電極が、280および原子炉内における採用条件に応じた水化学で500時間に亘って前酸化処理された。そのように前処理されたCrNi鋼電極ないしはPt電極は、280の高温水で貫流されるオートクレーブ内に置かれた。その循環水の化学は、沸騰水形原子炉内における状態に応じて調整された。酸素含有量は $0.2 \sim 2 \text{ppm}$ に維持された。還元剤として、メタノールおよびそれに対比して水素がドープされた。電極の電位(Potential)値は、メタノール含有量あるいは水素含有量の関数として求められ、図2の線図に、メタノール/酸素ないしは水素/酸素のモル比に関して示されている。図2において、「CrNi」はCrNi鋼を意味している。ドープされたメタノールは、ドープされた水素と同程度の保護作用を与えることが認識できる。いずれの場合も、Pt電位は -230mV の保護電位以下に下げられている。ドープされていないCrNi鋼電極の場合、メタノールおよび水素の場合も同様に同程度の電気化学活性が観察される。もっともここでは、保護電位以下への低下を達成するために、かなり大きなモル比が形成されねばならない。即ち僅かな酸素含有量でないしは余剰還元剤で動作しなければならぬ。酸素含有量が 10ppb より小さく、メタノール含有量が $2 \text{ppm} (= 62.5 \mu\text{mol/kg})$ であるとき、 -500mV の電位が測定された。

20

30

【0011】

確かに、水素およびメタノール、あるいは特にエタノールやプロパノールのような他のアルコールは、水素と同程度の電気化学的活性を有する。しかしその反応度は、水の放射分解で形成され強い酸化作用をするOH基に比べて大きい。本発明に基づく方法の別の利点は、問題としているアルコールの著しく小さな揮発性から生ずる。ドープされた水素の大部分は気相に転じ、この気相で運び出され、未凝縮ガスとして原子炉の排気設備において、化学量論比的酸素量の添加のもとで、触媒酸化されねばならない。これに対してアルコールの場合、気相に移る分量は僅かである。さらに、気相で搬出されるアルコール分量は、実際に完全に凝縮し、従って原子炉に戻される。従って、化学、装置および制御技術に関する費用は従来の方法に比べて減少する。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】沸騰水形原子炉の概略構成図

【図2】還元剤として CH_3OH ないしは水素を採用した場合におけるCrNi鋼および

50

P t の電位を表す線図

【符号の説明】

【 0 0 1 3 】

- 1 圧力容器
- 2 燃料集合体
- 3 給水管

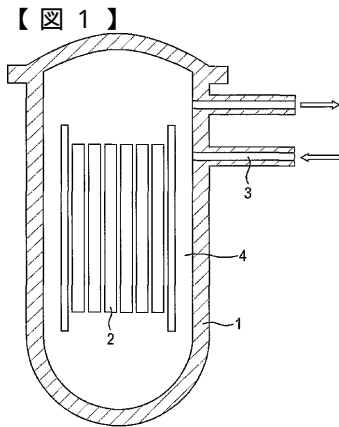


Fig. 1

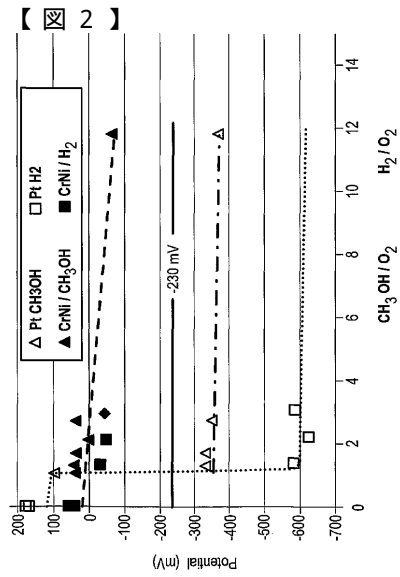


Fig. 2

フロントページの続き

- (72)発明者 シュテルヴァーク、ベルンハルト
ドイツ連邦共和国 9 0 4 8 2 ニュルンベルク キューガスフェルダーヴェーク 1
- (72)発明者 リューレ、ヴィルフリート
ドイツ連邦共和国 6 9 2 1 4 エッペルハイム ブーレンシュトラッセ 6

審査官 中塚 直樹

- (56)参考文献 特開2001-004789(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21D 1/00
G21D 3/08
G21C 19/307