

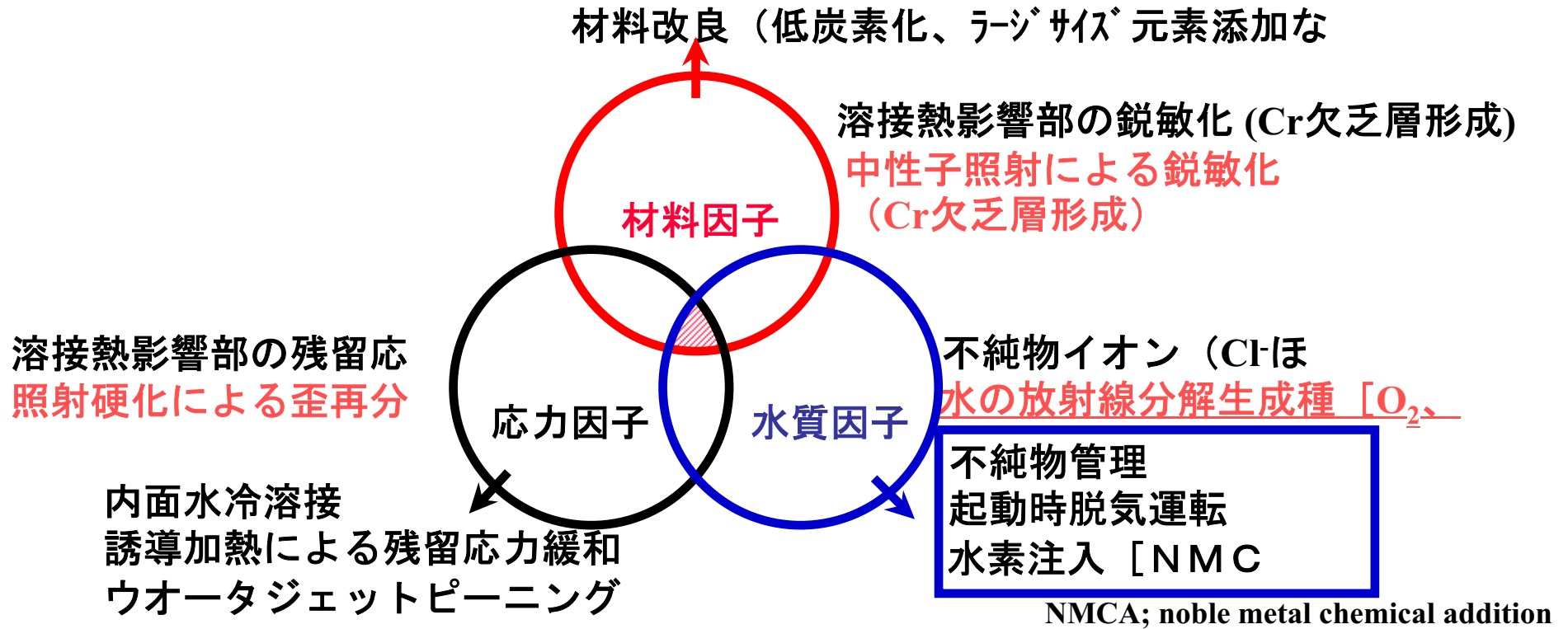


(社)日本原子力学会「水化学部会」第2回定例研究会

高温高压過酸化水素水ループに関する実験技
— 照射下を模擬した腐食環境における
材料腐食挙動の*in-situ*計測 —

(独)日本原子力研究開発機構 佐藤智徳

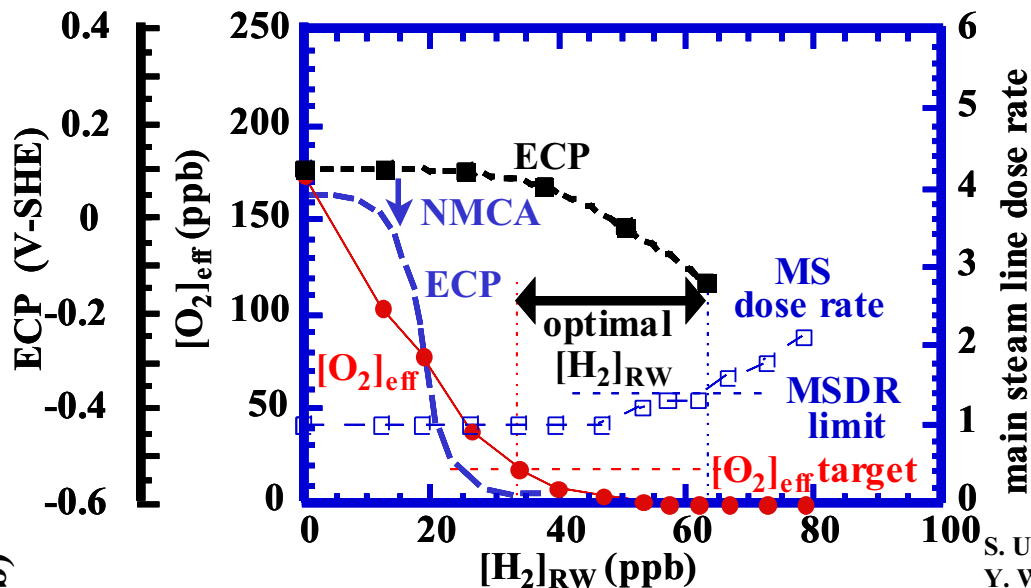
1. 背景と目的
2. 照射下を模擬した腐食環境実験技術
過酸化水素水ループ装置
極低濃度過酸化水素濃度分析装置
3. 高温水中*in-situ*測定技術
腐食電位、周波数依存複素インピーダンス、
被膜電気抵抗、分極特性
4. 表面酸化被膜の多元分析結果
SEM、LRS、SIMS
5. まとめと今後の展開



部位	炉心構造材	シュラウドなど	再循環系配管など
放射線照射	中性子	γ線	非照射
SCC	IASCC	← 中間 →	IGSCC
材料	中性子照射鋭敏化	熱鋭敏化	熱鋭敏化
応力	残留応力	残留応力	残留応力
環境	き裂内外の酸化種 (湧きだし)	き裂内外の酸化種 (湧きだし)	き裂外酸化種 (原子炉からの流入)

SCC; stress corrosion cracking, IGSCC; intergranular SCC, IASCC; irradiation assisted SCC

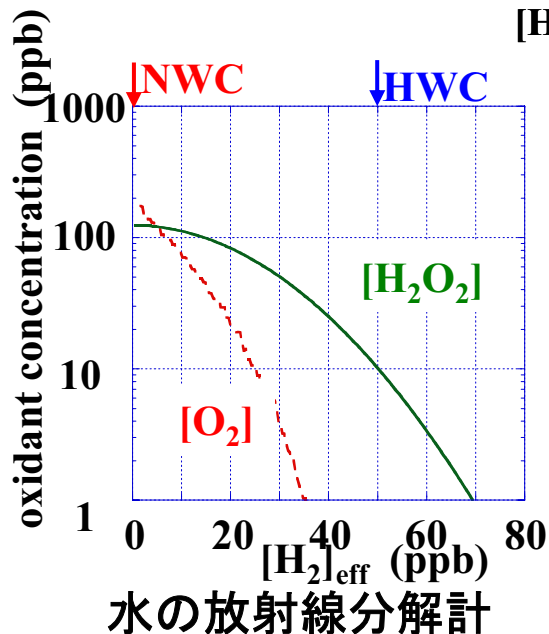
Ref.1)



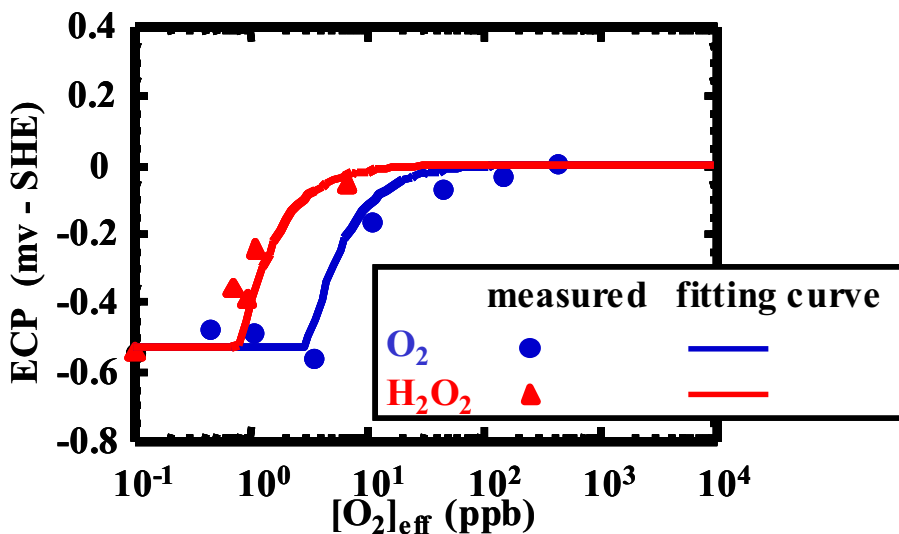
$[O_2]_{eff} = [O_2] + 1/2 [H_2O_2]$:
effective oxygen concentration

$[H_2]_{RW}$: $[H_2]$ in the reactor water

S. Uchida, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 35, 3012 (1998)
Y. Wada, et al., ibid., 36, 169 (1999)



水の放射線分解計



H₂O₂について研究することの意義

BWRでのステンレス鋼の腐食、SCC

実機腐食環境;H₂O₂が存在  従来の実験室での試験;O₂を使用して実験
 ギャップが存在



高温水中でのステンレス鋼の腐食、SCCへのH₂O₂の影響とO₂との差異の確認が必要



実験技術の開発

(1)過酸化水素を含んだ高温水中での実験技術の開発

[H₂O₂]、[O₂]を独立に制御可能な高温高圧ループ装置の作成

ppb以下の濃度が定量可能な極低濃度過酸化水素濃度分析装置の作成

(2)高温水中でのステンレス鋼の腐食、SCCへ及ぼすH₂O₂の影響を評価するための
*situ*測定系の構築

(3)被膜性状の多元分析データの取得 (被膜表面分析および被膜深さ方向分析)

1. 背景と目的
2. 照射下を模擬した腐食環境実験技術
過酸化水素水ループ装置
極低濃度過酸化水素濃度分析装置
3. 高温水中*in-situ*測定技術
腐食電位、周波数依存複素インピーダンス、
被膜電気抵抗、分極特性
4. 表面酸化被膜の多元分析結果
SEM、LRS、SIMS
5. まとめと今後の展開

過酸化水素雰囲気での腐食試験に必要な事項

- ・共存酸素濃度の低減

 - オートクレーブ内での過酸化水素の分解の抑制

 - (85%以上の H_2O_2 残存率を目標)

 - 酸素の蓄積の抑制

 - 過酸化水素の蓄積の抑制

- ・サンプル水中過酸化水素濃度の測定

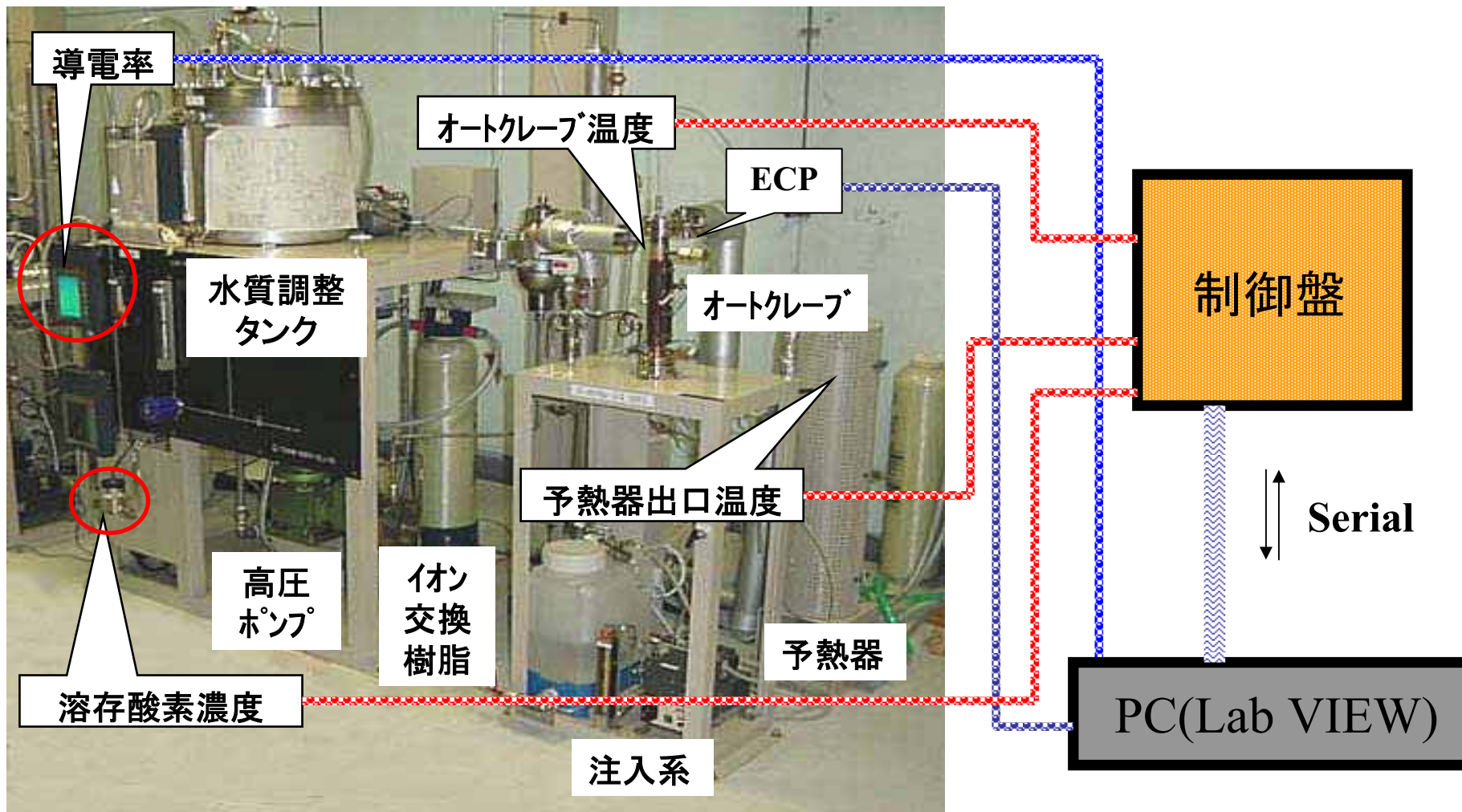
 - サンプリングラインでの過酸化水素分解の抑制

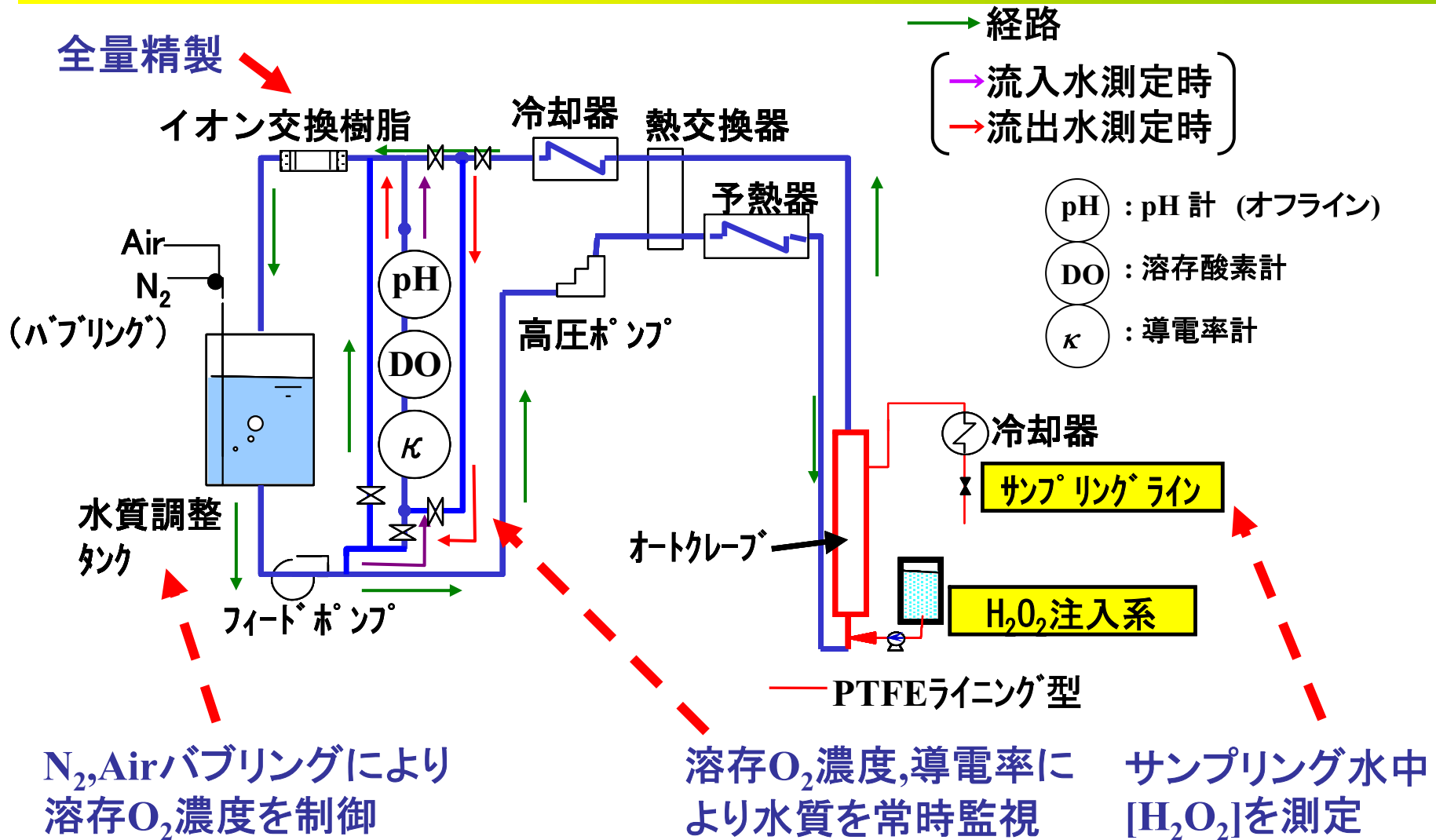
 - 極低濃度(サブppb)まで定量可能な過酸化水素濃度分析装置

ループ諸特性データ取得のための
インターフェース構築・プログラム作成



- ・一定時間毎にExcelへデータを蓄
- ・最新データのPCモニター上への表





過酸化水素の分解

過酸化水素の分解反応 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

1) バルク分解 $C(x+dx) = C(x) - (\lambda(T)C(x) \pi (D/2)^2/G)dx$

$$\lambda(T) = \lambda_{600} \exp \{-Q/(RT)\} / \exp \{-Q/(R \times 600)\}$$

λ : バルク分解定数 0.014 s^{-1} (600K)

対策: 滞在時間の減少 → 高温水容積の低減、
高温水流量の増加

2) 表面分解 $C(x+dx) = C(x) - (\zeta(T)C(x) \pi D/G)dx$

$$\zeta(T) = \zeta_{600} \exp \{-Q/(RT)\} / \exp \{-Q/(R \times 600)\}$$

ζ : 表面分解定数 $2.3 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ (ステンレス鋼, 600K)、
 $2.3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ (PTFE, 600K)

対策: 滞在時間の減少、接液部のPTFE化

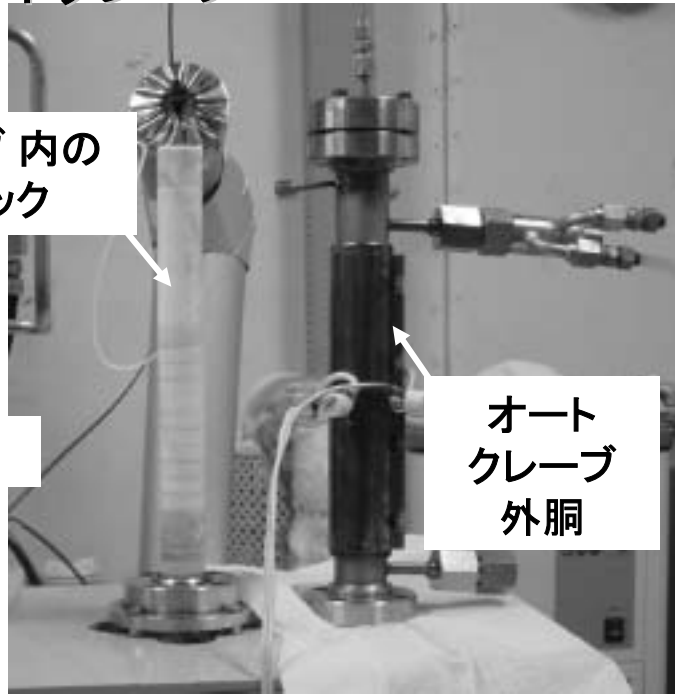
直管型オートクレーブ



オートクレーブ内の
PTFEブロック

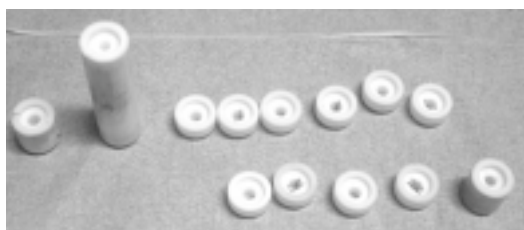
オートクレーブ

オートクレーブ設置

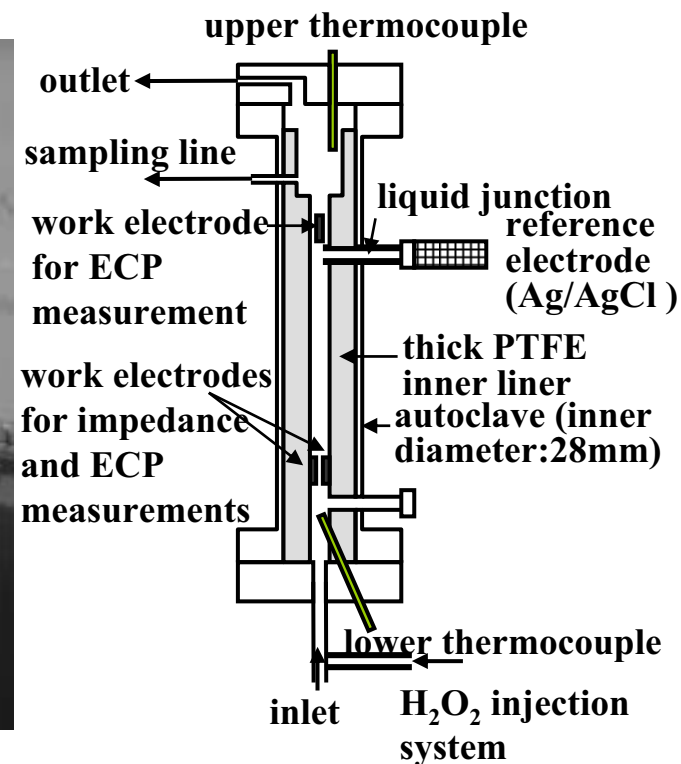


オート
クレーブ
外胴

オートクレーブ解体



挿入したPTFEブロック要素
(外径: 28mm, 内径: 8 mm)



引張機構付オートクレーブ



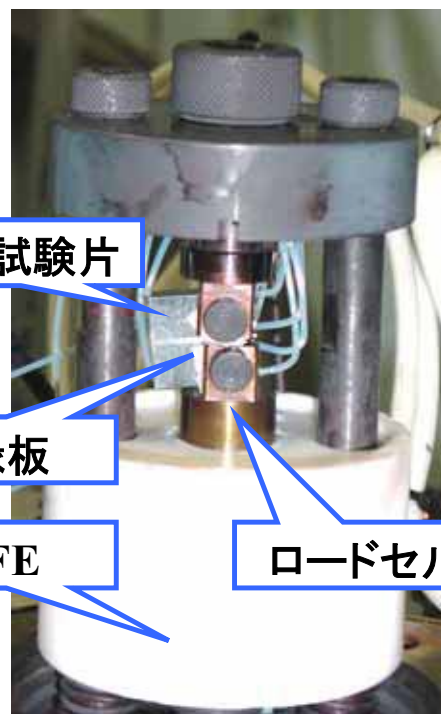
autoclave

1/4CT試験片

絶縁板

PTFE

ロードセル

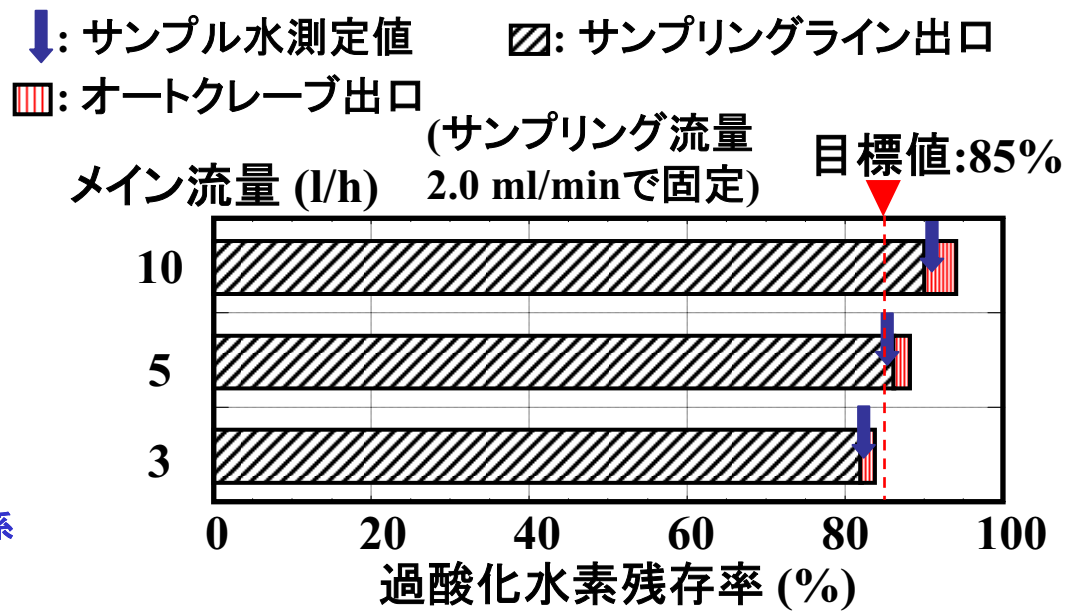
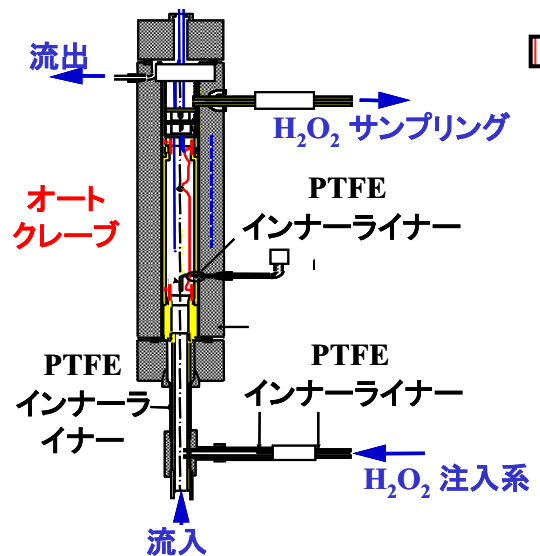


1cm

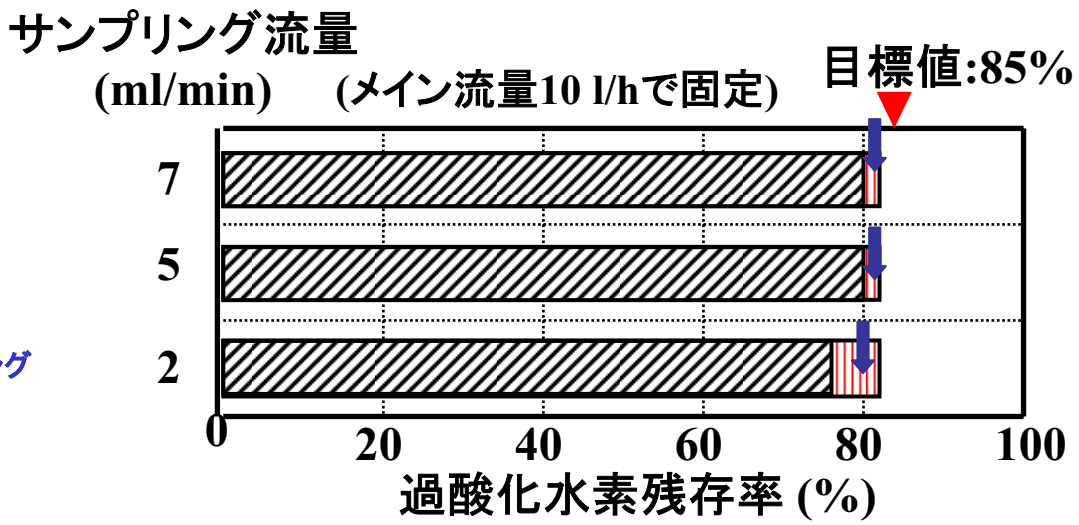
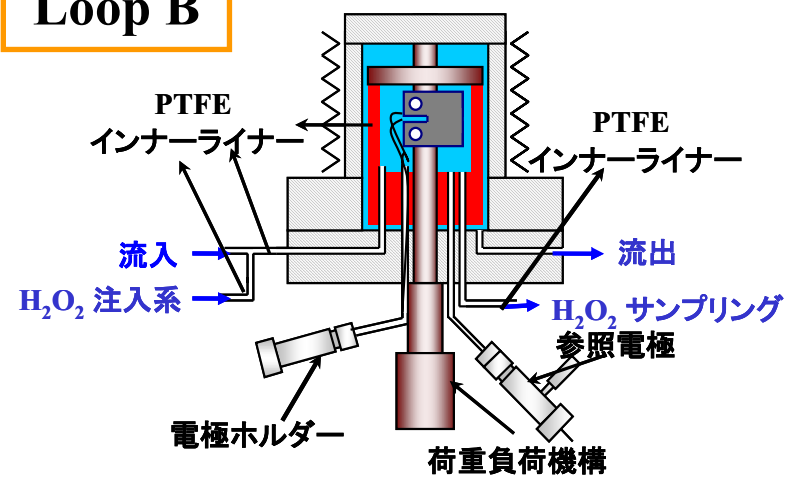


PTFE linear

Loop A

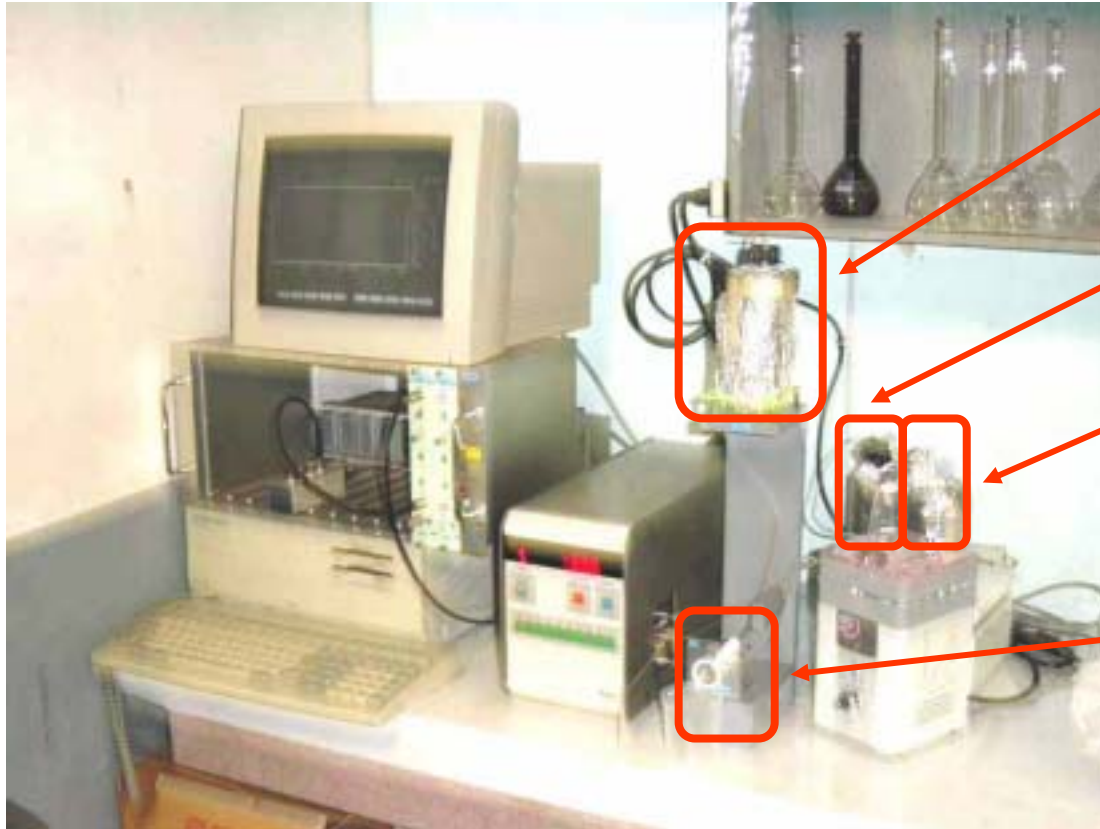


Loop B



- 比色分析(フェノールフタリン法)
 - 検出下限:10ppb
 - 操作法:多ステップの分析操作が必要
 - 1)発色剤の添加
 - 2)発色量の定量

- 発光分析(ルミノール化学発光法)
 - 検出下限:0.1ppb
 - 操作法:単一ステップの分析操作で測定可
フローセル型

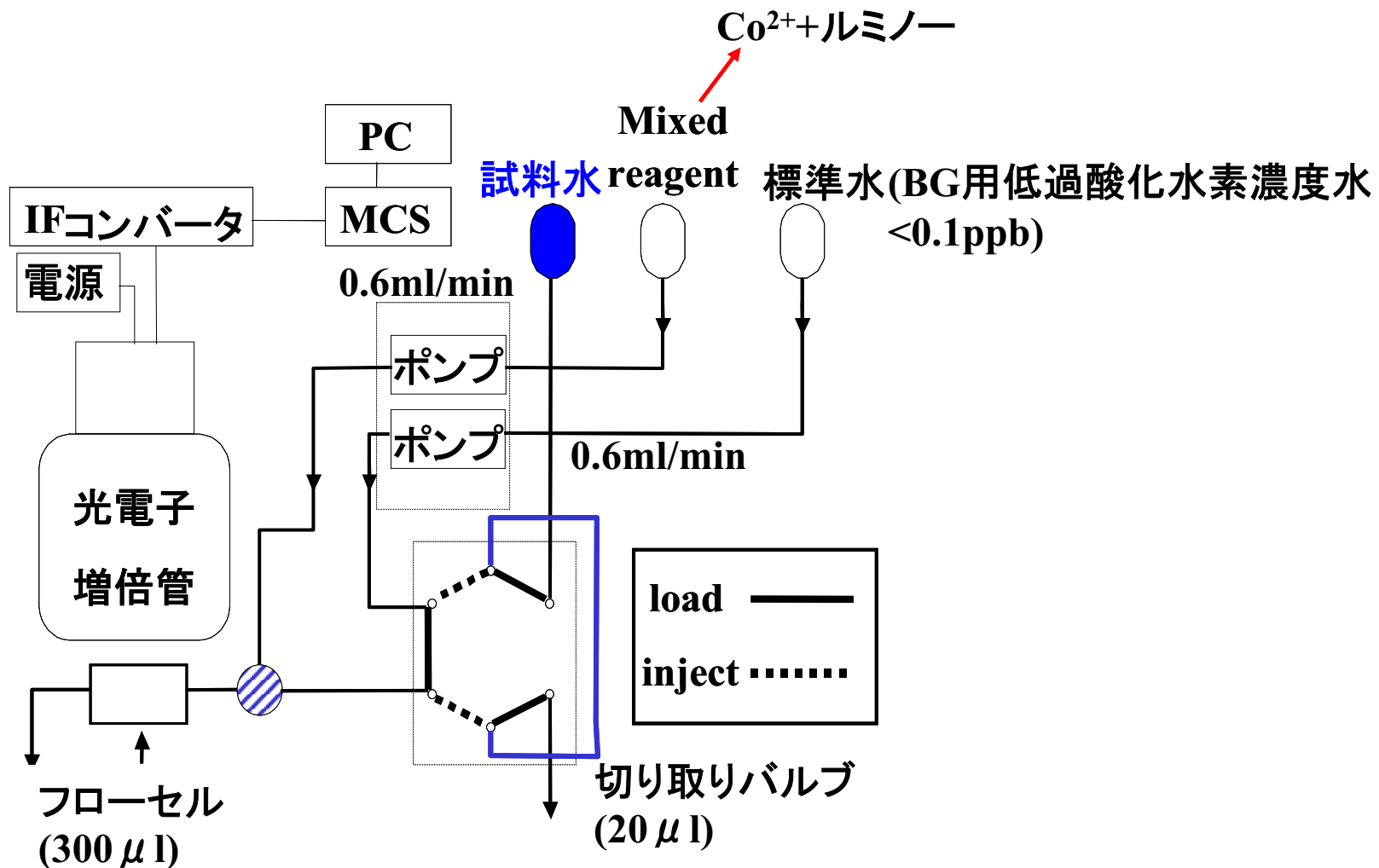


試料水

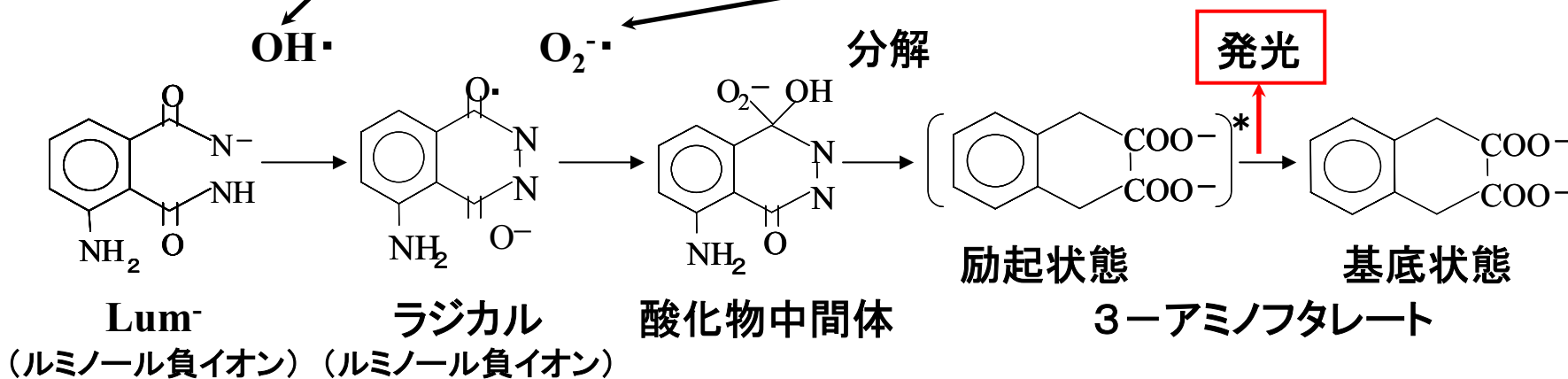
Mixed Reagent

標準水

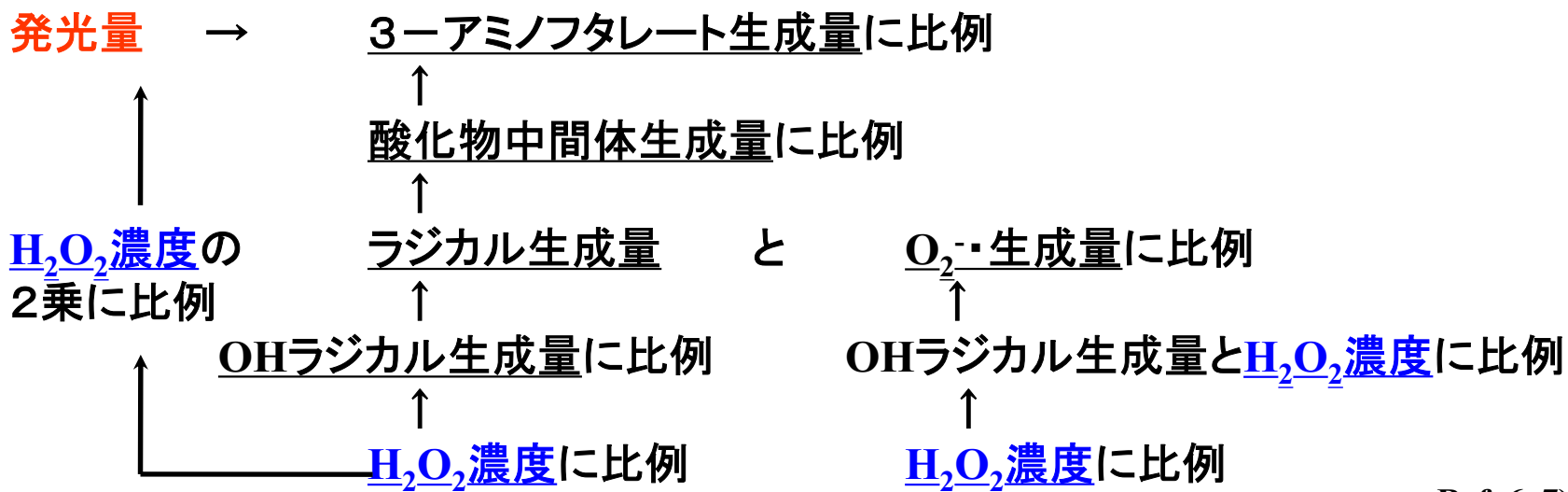
切り替えバルブ

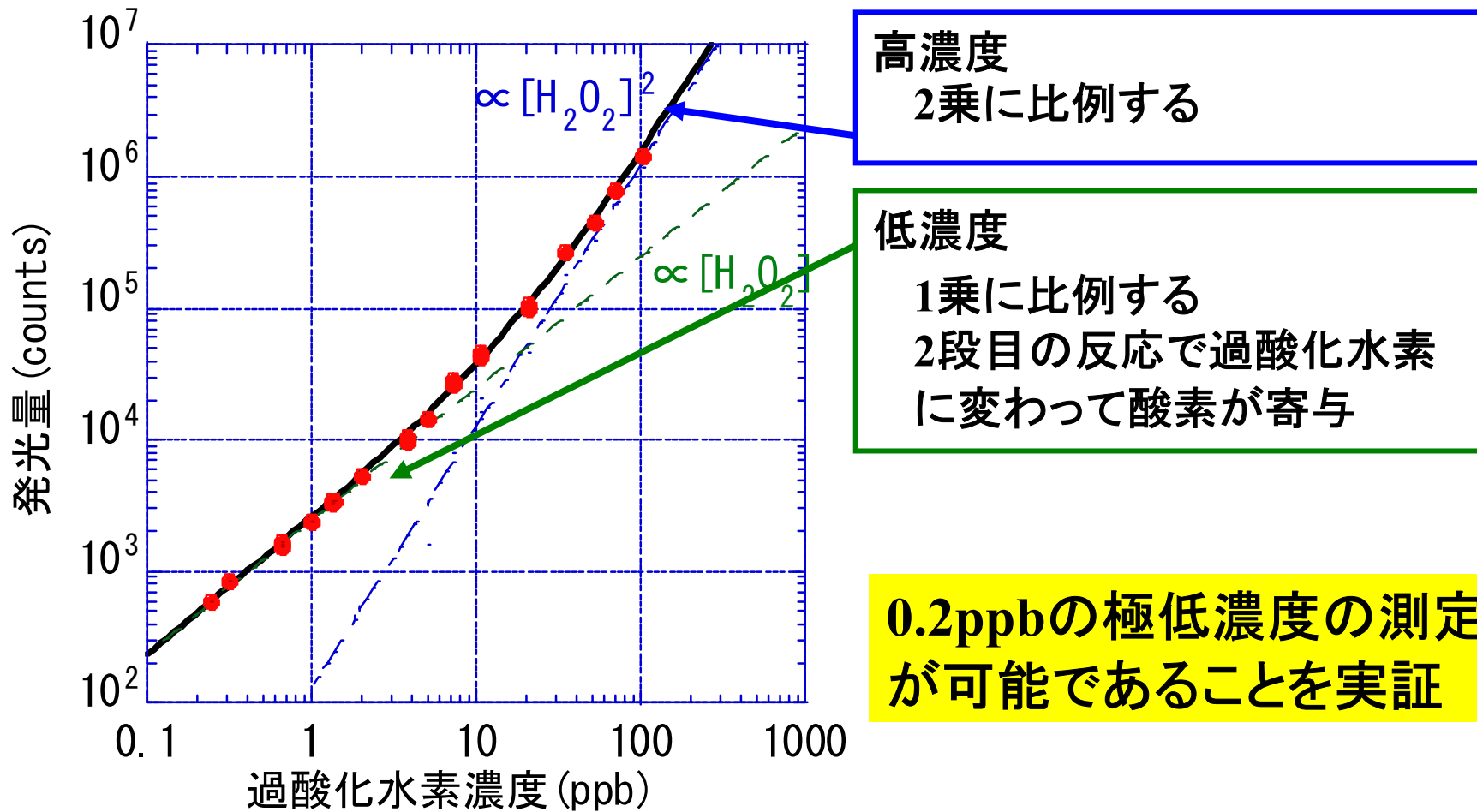


反応機構



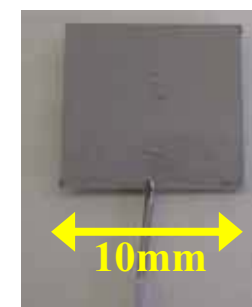
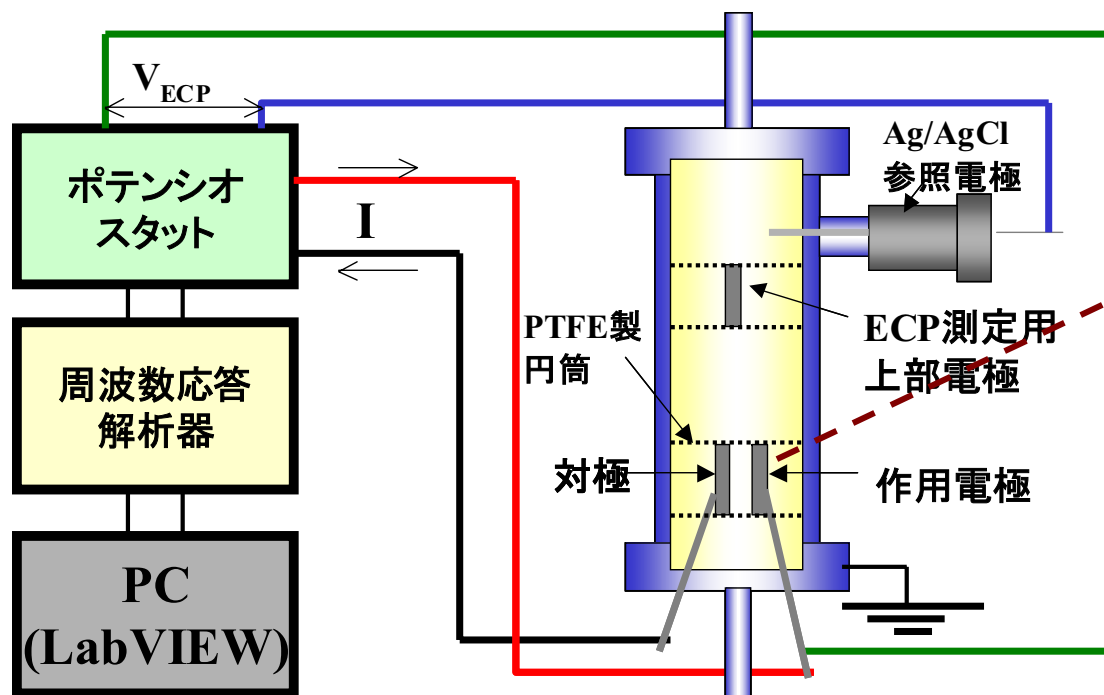
反応量





**0.2ppbの極低濃度の測定
が可能であることを実証**

1. 背景と目的
2. 照射下を模擬した腐食環境実験技術
過酸化水素水ループ装置
極低濃度過酸化水素濃度分析装置
3. 高温水中*in-situ*測定技術
腐食電位、周波数依存複素インピーダンス、
被膜電気抵抗、分極特性
4. 表面酸化被膜の多元分析結果
SEM、LRS、SIMS
5. まとめと今後の展開



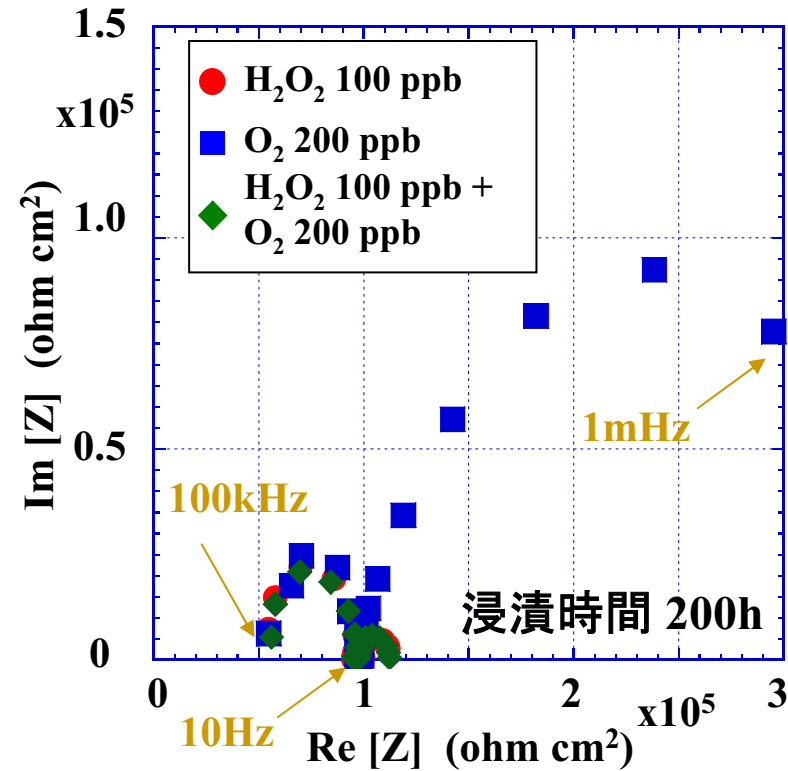
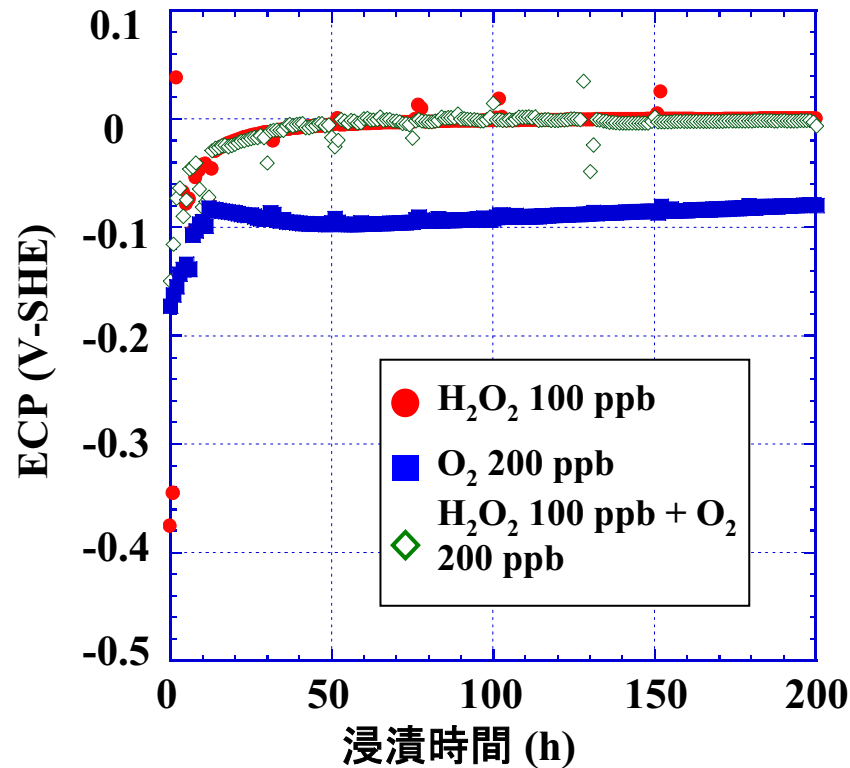
試験片とPTFE製ホルダ

ECP測定: Ag/AgCl外部参照電極

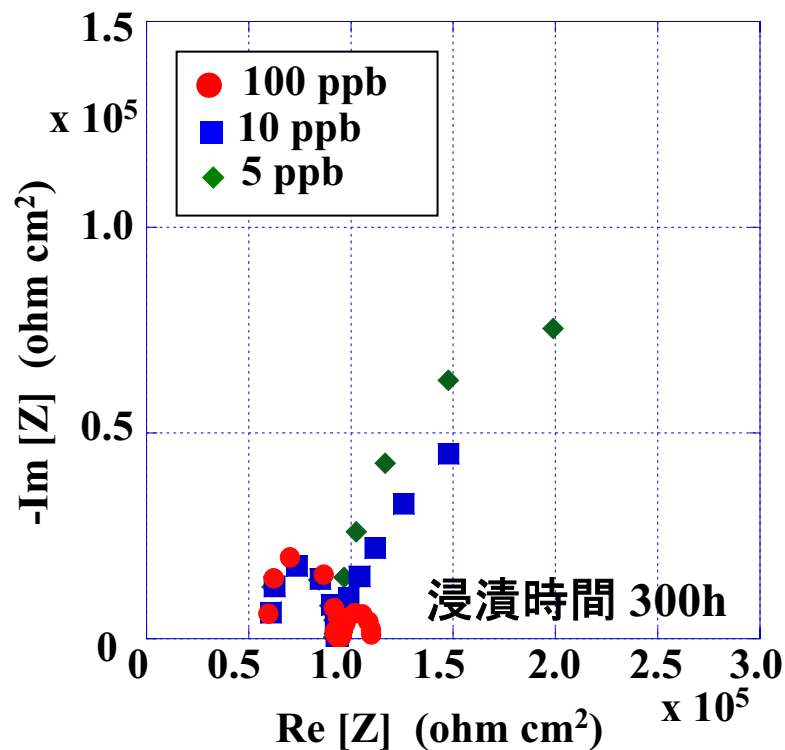
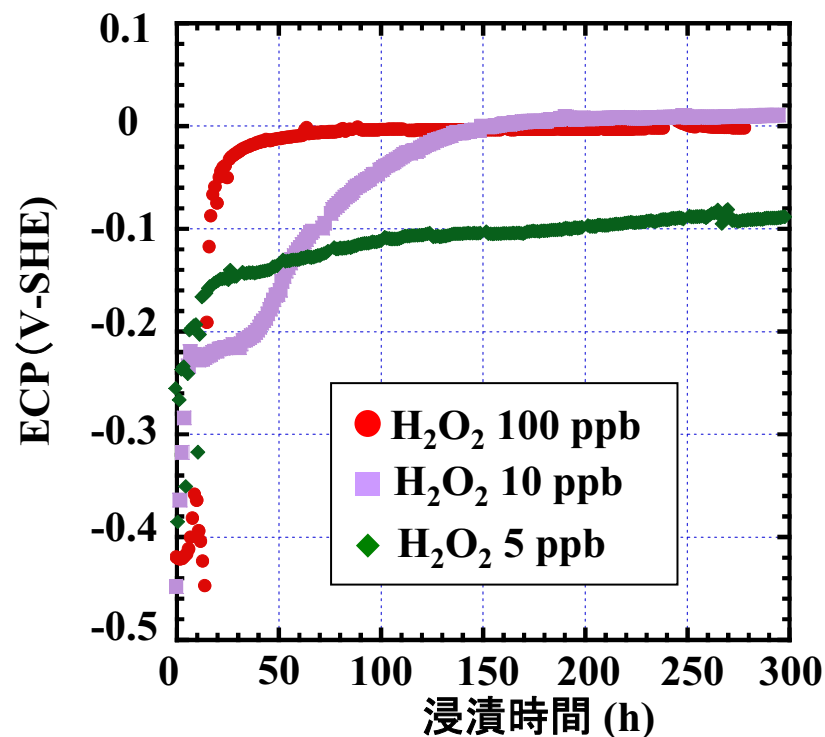
FDCI測定: 正弦波印加(10mVrms) 試験片間距離 3mm

(対極; 自然電位に固定 作用極; 自然電位+正弦波電位)

試験片形状: SUS304 10 mm x 10 mm x 1 mm 平板 表面機械研磨

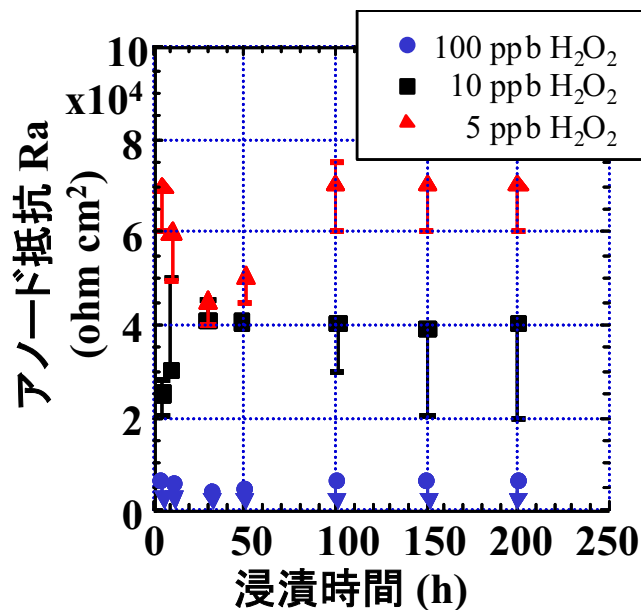
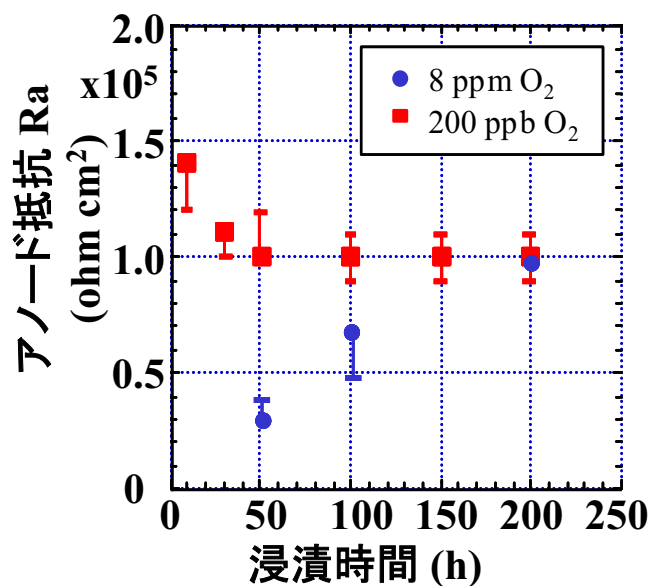
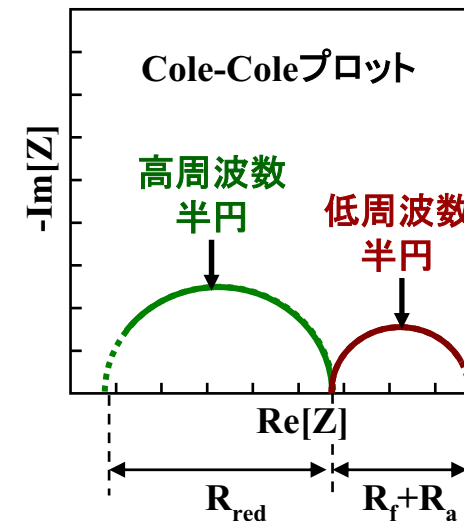
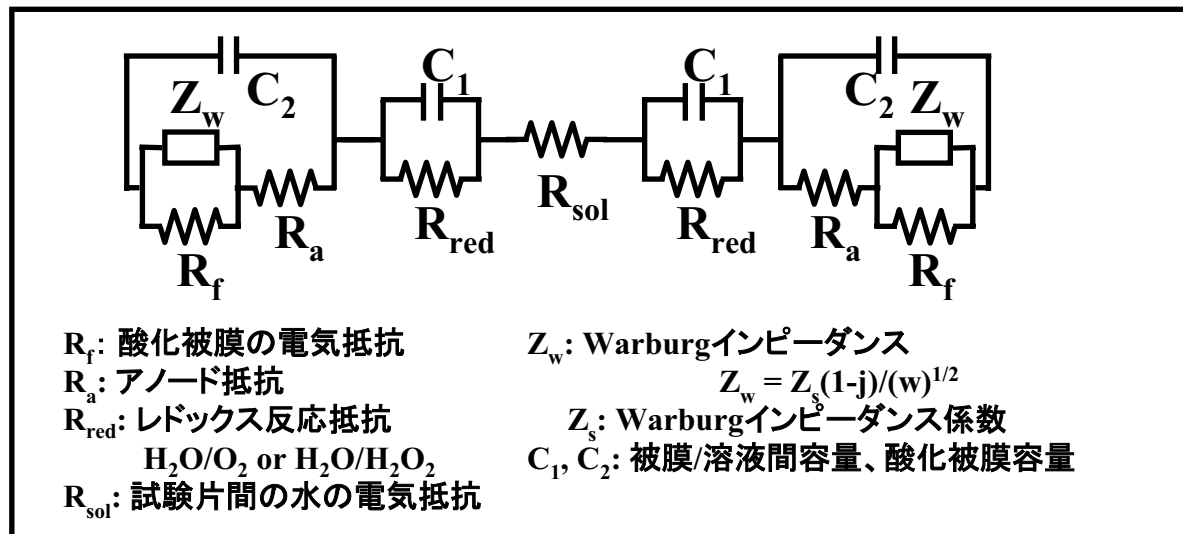


・ ECP、FDCI共にH₂O₂が支配的

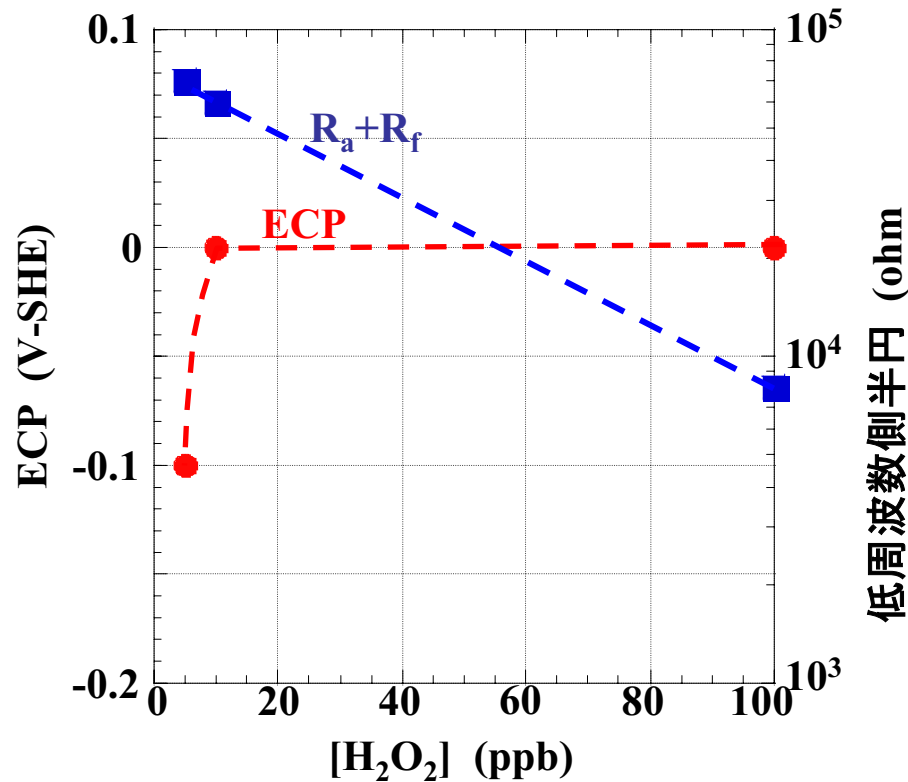


- [H₂O₂] 減少;
→ ECP飽和時間は増加
- 飽和ECP値; 10 ppb ≈ 100 ppb

- [H₂O₂] 減少;
→ 低周波数側半円の径 増加



被膜溶解抵抗;
 O_2 雰囲気
 $>H_2O_2$ 雰囲気
 $[H_2O_2]$ 増加
 →溶解抵抗低下



静的パラメータ

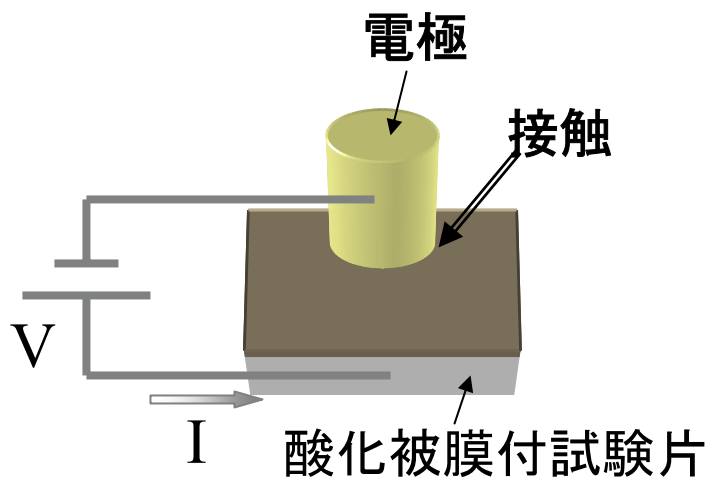
ECP: 10ppb以上の濃度では一定値

動的パラメータ

FDCI: 低周波数側半円が濃度に対し
顕著に変化

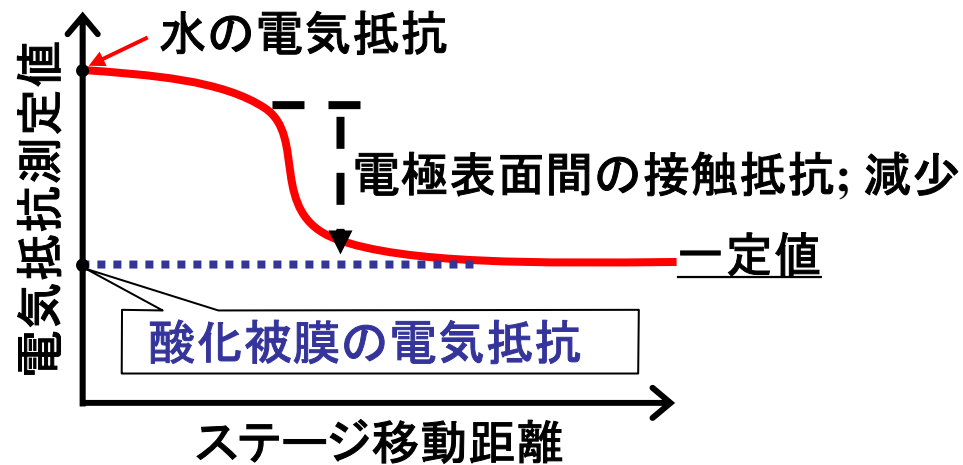
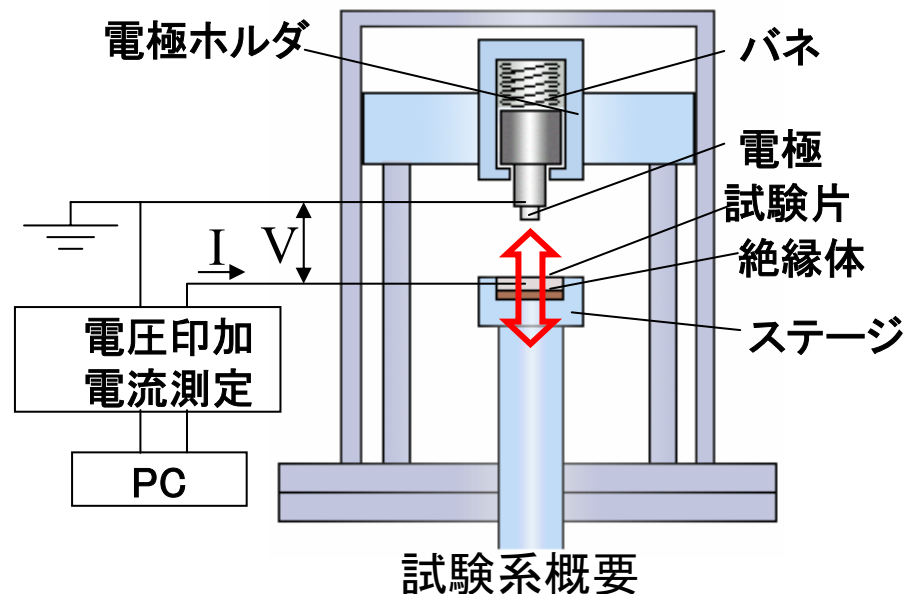
静的パラメータの監視のみでは、腐食
環境監視には限界

動的挙動からの腐食環境評価として
FDCI測定が有効

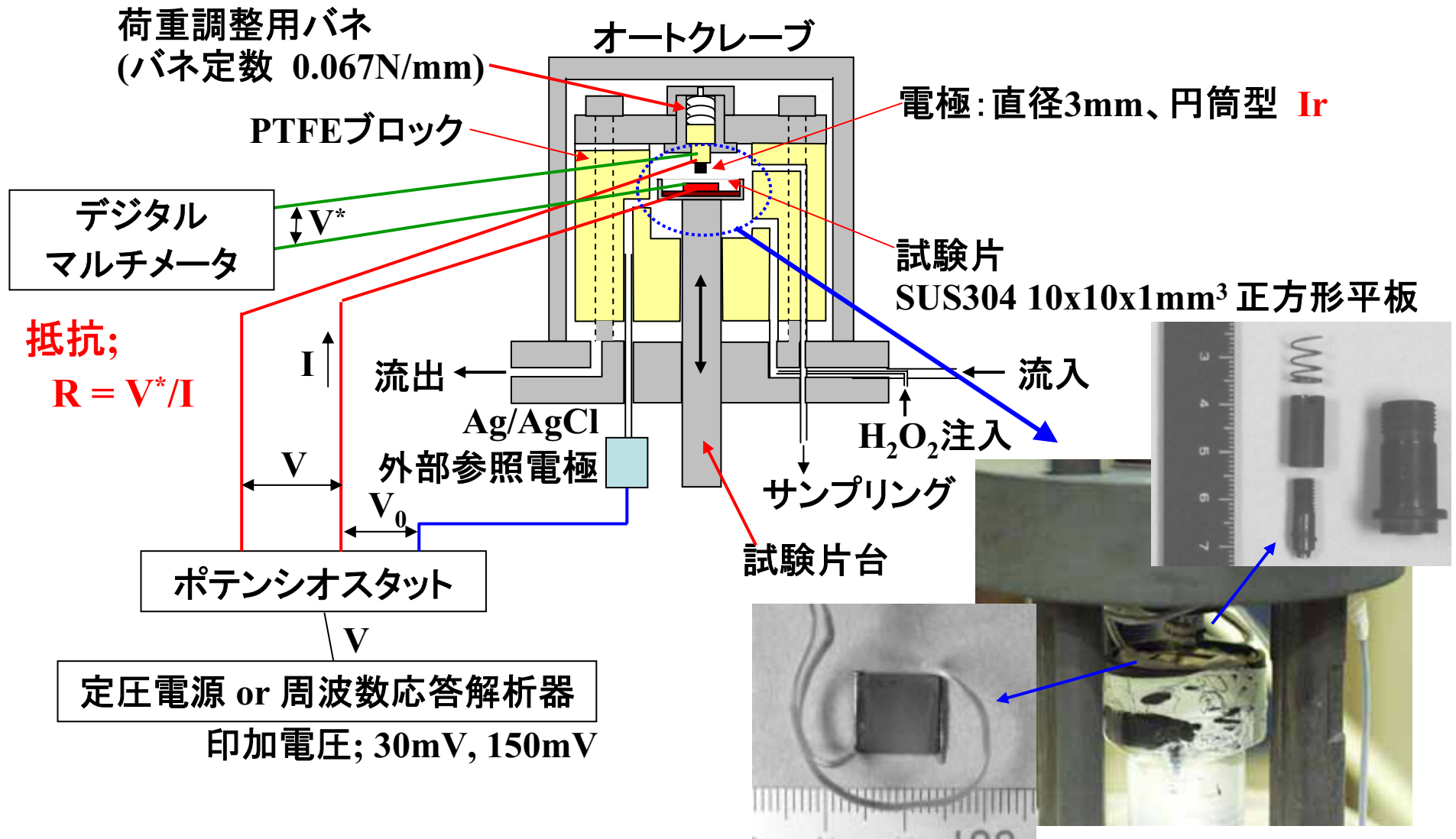


接触電気抵抗測定概要

電極-試験片間の抵抗を測定

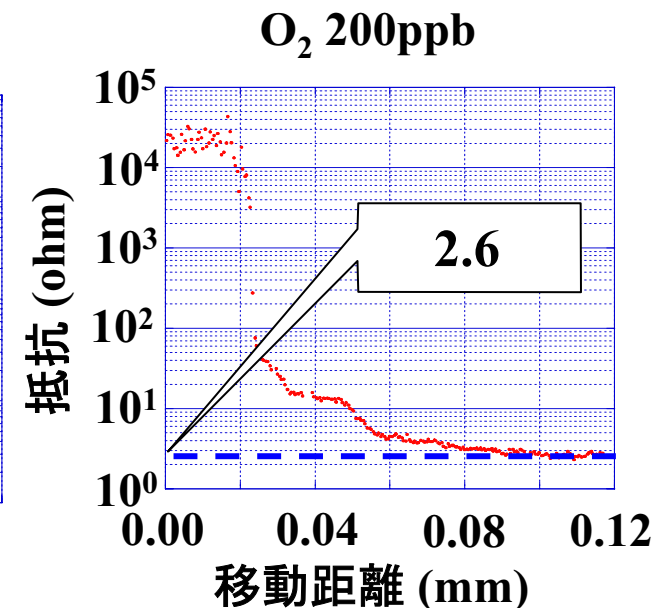
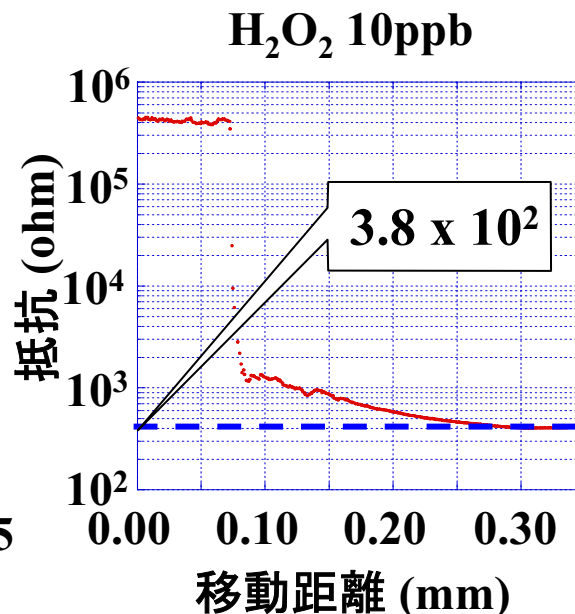
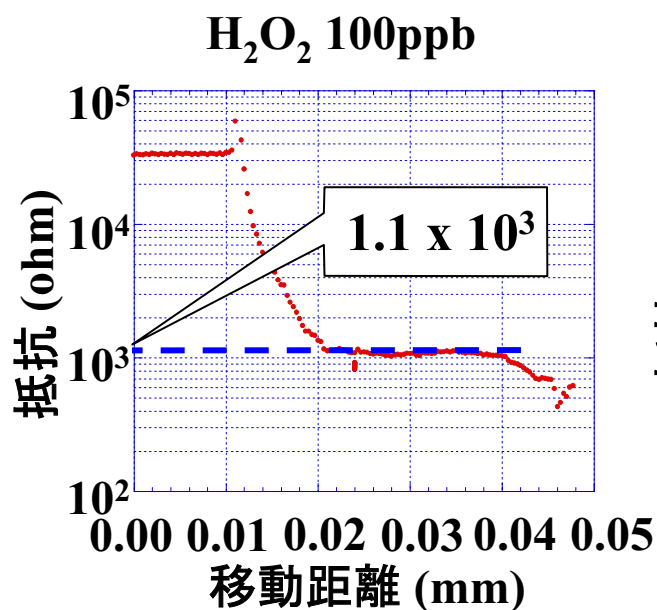


接触電気抵抗測定系



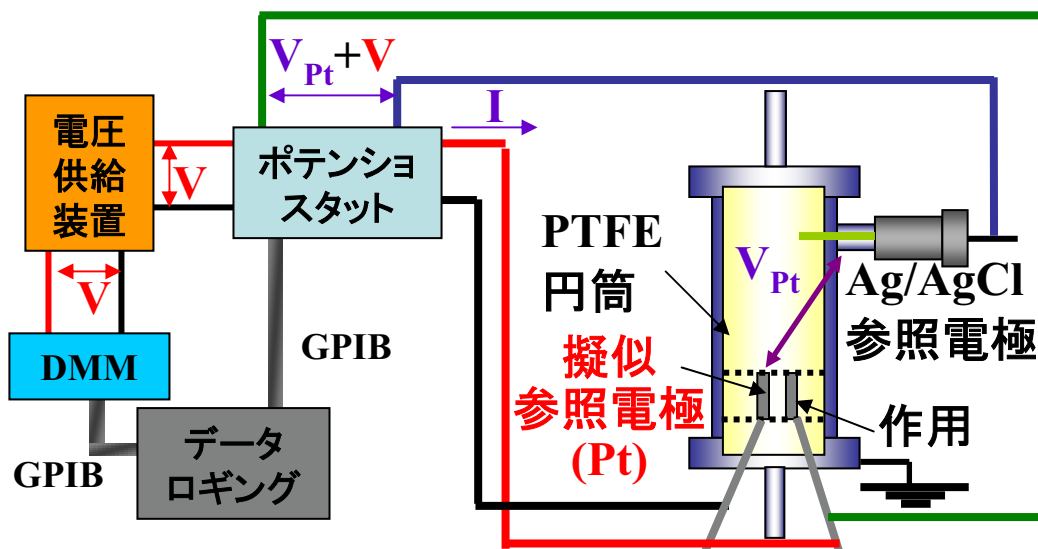
被膜電気抵抗測定結果

被膜形成; 200時間280°C浸漬



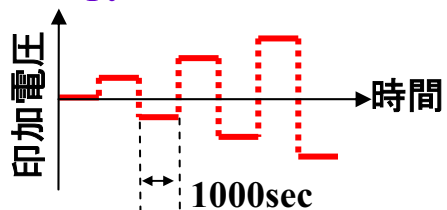
浸漬条件	比抵抗 ρ (ohm cm)
H ₂ O ₂ 100ppb	3.1×10^6
H ₂ O ₂ 10ppb	7.7×10^5
O ₂ 200ppb	1.9×10^4

比抵抗; ρ
 100 ppb H₂O₂ >> 200 ppb O₂



はめ込み式PTFE製筒に試験片を設置
 → H_2O_2 分解抑制
 極板間距離の固定

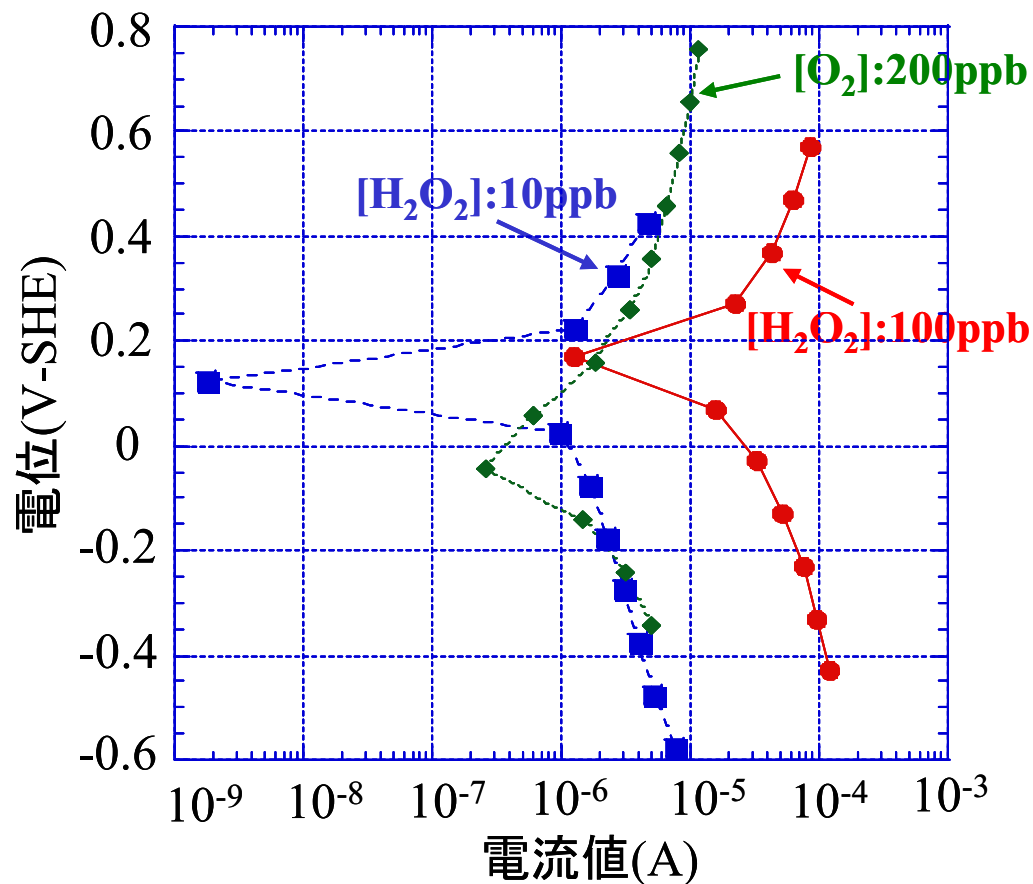
ポテンシオスタットにより V_{Pt} を測定し、電圧供給装置から供給される電圧 V (-500mV +500mV) を V_{Pt} に重畳させて作用極に印加



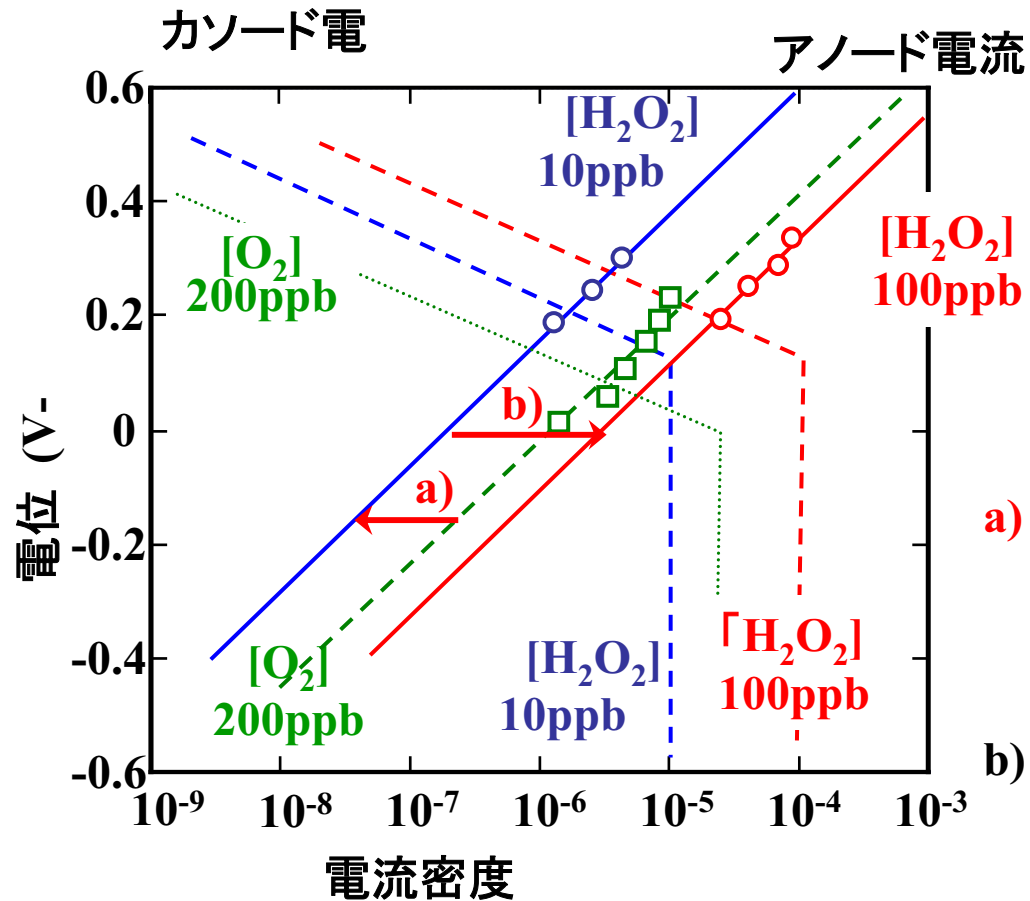
電圧挿印パターン

浸漬条件

オートクレーブ温度: 273~278°C
 圧力: 8MPa
 極板間距離: 3mm
 導電率: < 0.18 μ S/cm



アノード、カソードともにH₂O₂濃度依存性を確認



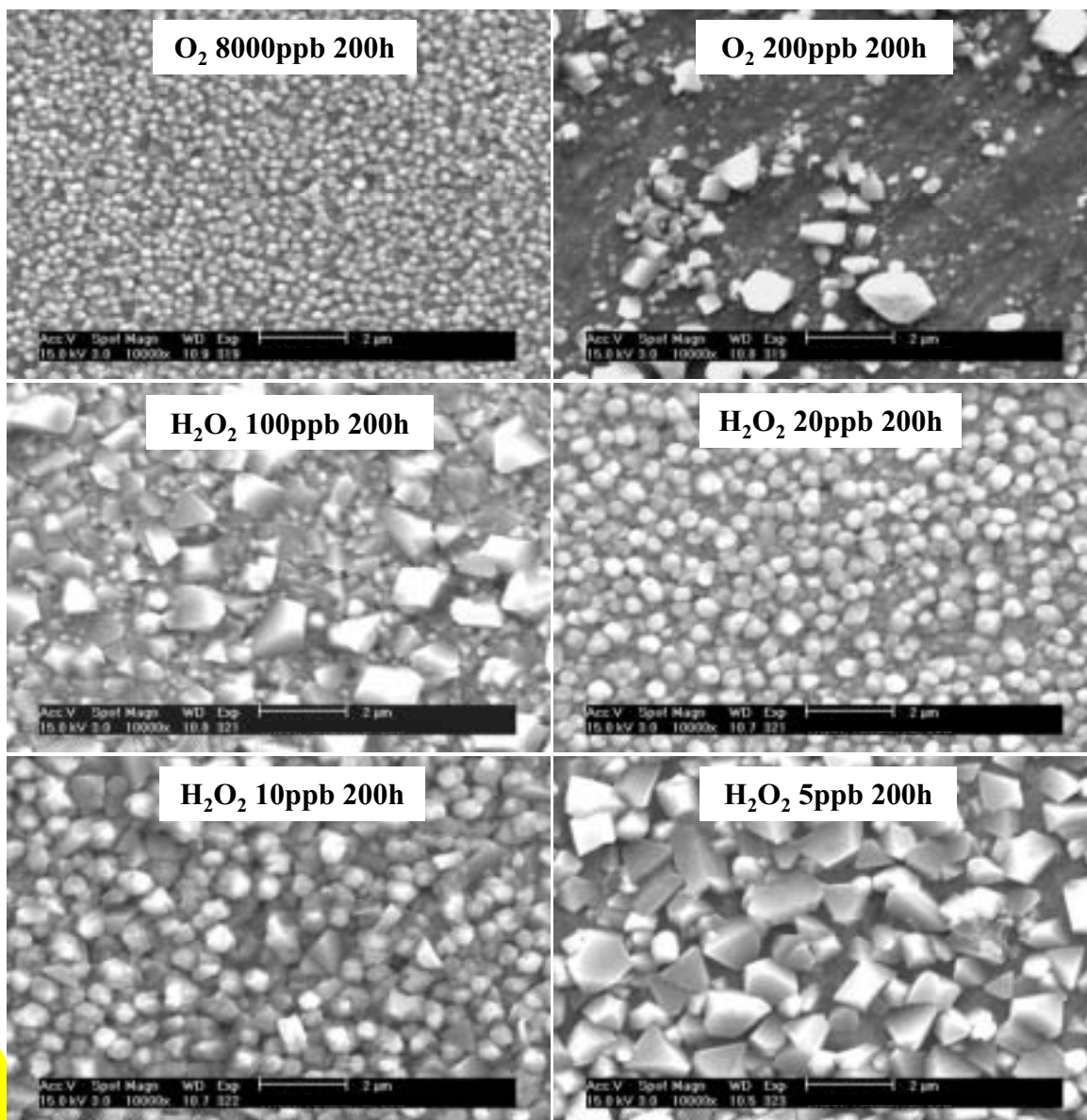
- ・カソード電流密度
酸化種の還元
- ・アノード電流密度
Feの溶解
H₂O₂の酸化
(H₂O₂存在条件のみ)

アノード電流の差異

- a) 200 ppb O₂と10 ppb H₂O₂
酸化種、Feイオンの拡散に対する抵抗の増加
- b) 10 ppb H₂O₂と100 ppb H₂O₂
H₂O₂の酸化反応の増加

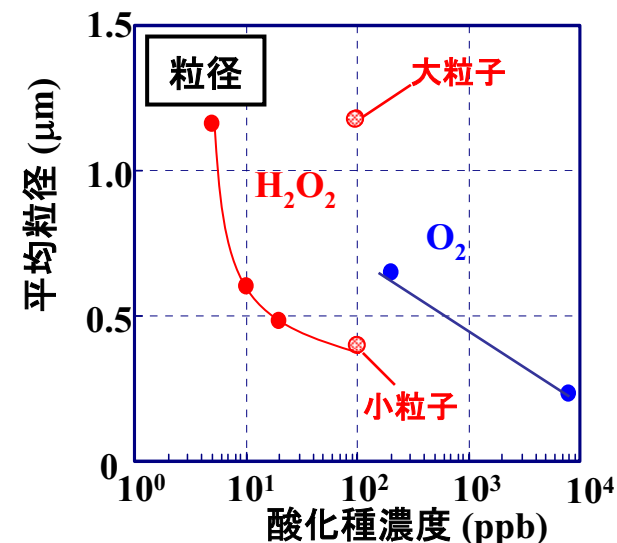
1. 背景と目的
2. 照射下を模擬した腐食環境実験技術
過酸化水素水ループ装置
極低濃度過酸化水素濃度分析装置
3. 高温水中*in-situ*測定技術
腐食電位、周波数依存複素インピーダンス、
被膜電気抵抗、分極特性
4. 表面酸化被膜の多元分析結果
SEM、LRS、SIMS
5. まとめと今後の展開

分析法	入射粒子	検出粒子	得られる情報	装置設置場所
1) 走査型電子顕微鏡 (SEM)	電子	電子	表面像	JAEA
2) レーザー顕微ラマン 分光法 (LRS)	He-Ne レーザー光	ラマン散乱光	酸化物化学形	日立製作所・ 東大原子力専攻
3) 二次イオン質量 分析法 (SIMS)	Cs ⁺ イオン	Csクラス イオン	深さ方向組成	多元研
4) 透過型電子顕微鏡 (TEM)	電子	電子	断面像	INSS
5) エネルギー分散型 X線分析法 (EDX)	電子	X線	化学組成	INSS



SEM観察

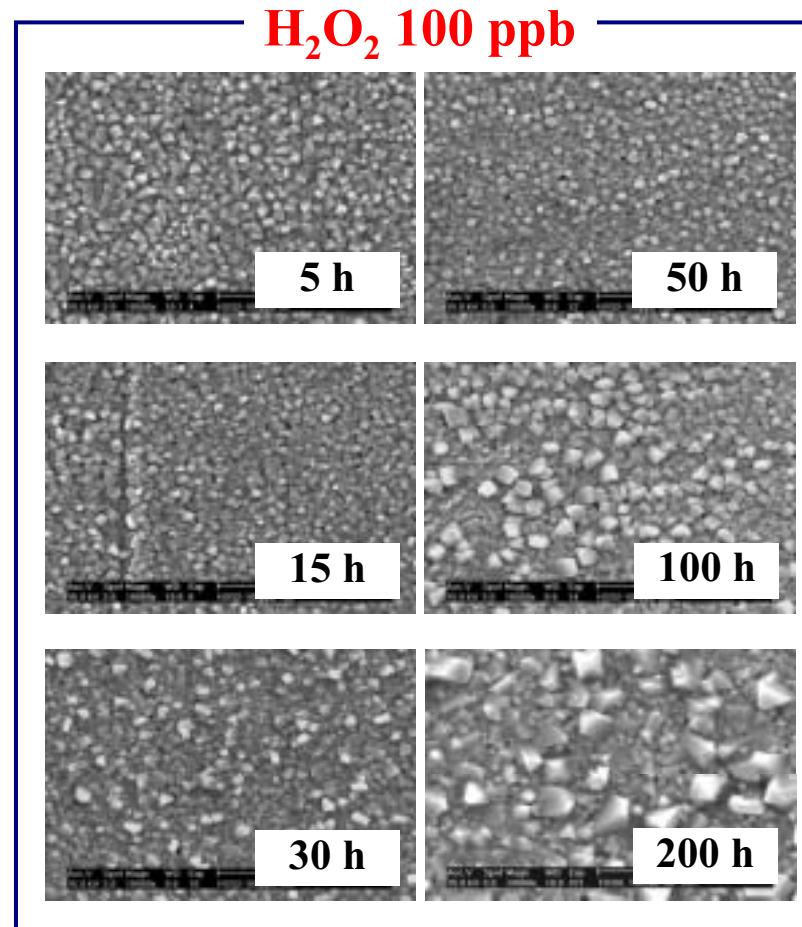
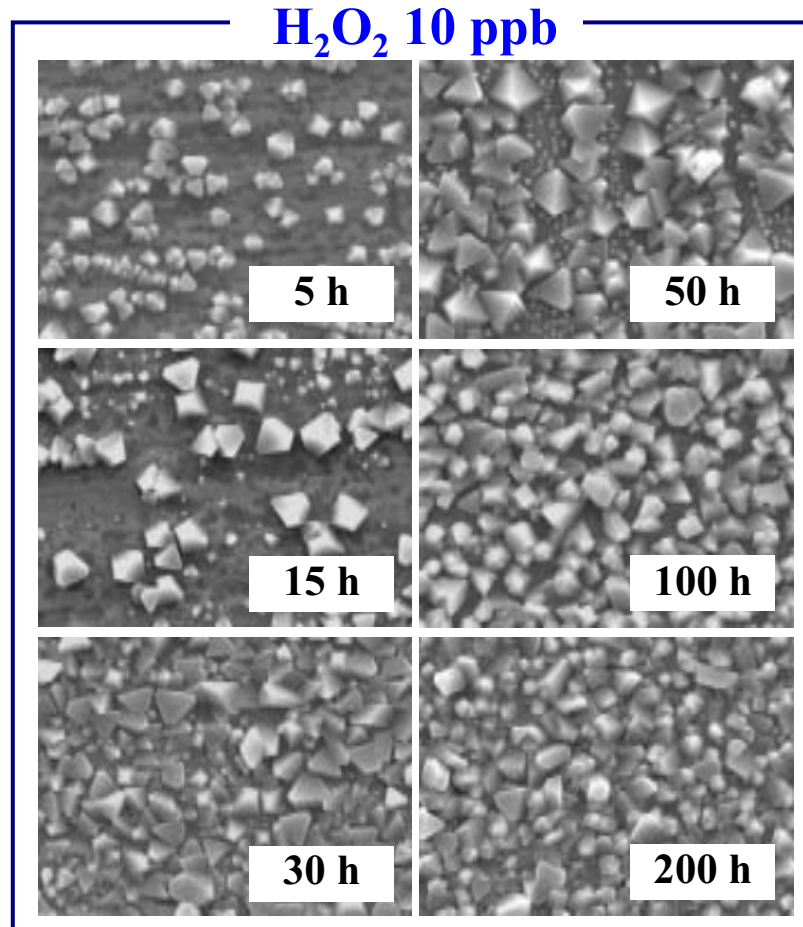
酸化種濃度	形状	特徴
O ₂ 8000ppb	球状	
O ₂ 200ppb	角張	疎らに存在
H ₂ O ₂ 100ppb	角張	大小様々
H ₂ O ₂ 20ppb	球状	
H ₂ O ₂ 10ppb	球状	
H ₂ O ₂ 5ppb	角張	



Ref. 13, 14)

Japan Atomic Energy Agency

浸漬時間経過における表面状態の変化のSEM観察



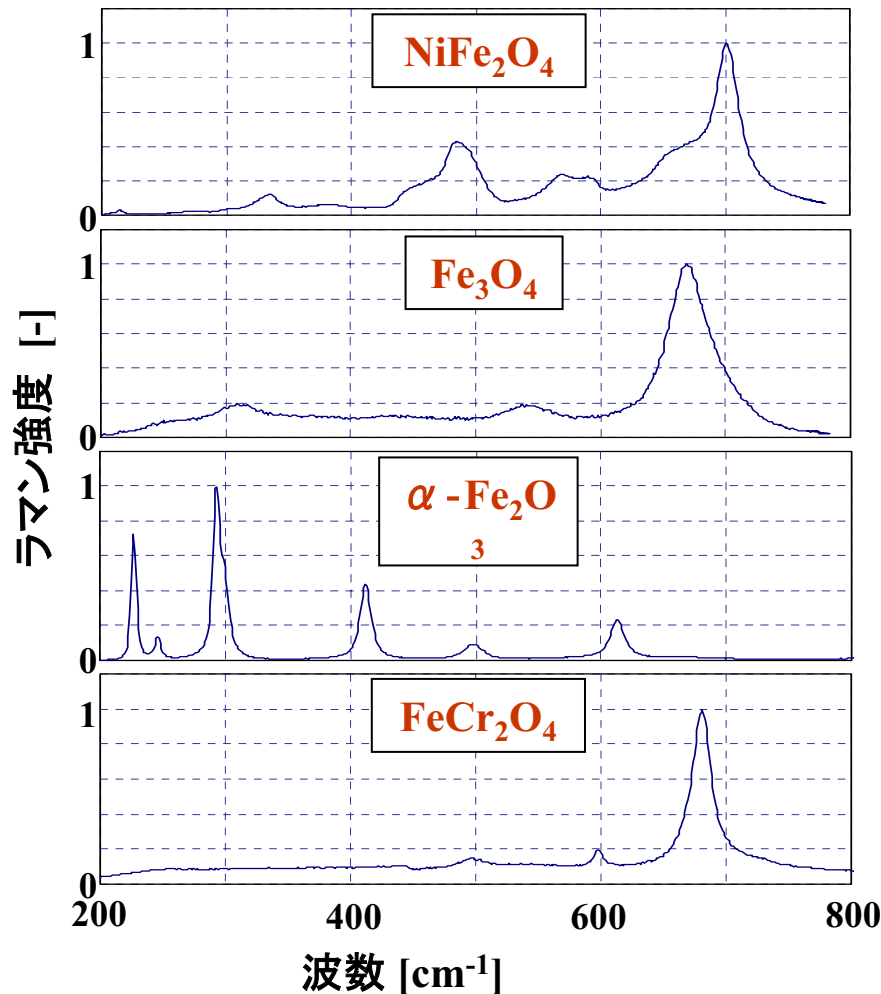
2 μm

10ppb : 15 hまで酸化物は疎ら

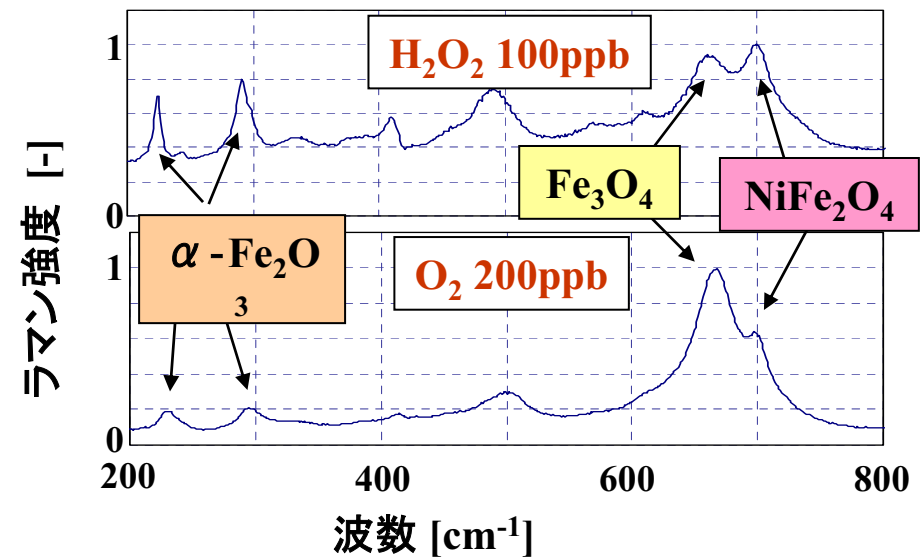
100ppb : 5 hですでに密に存在、100 hから大粒子が見られる

レーザー顕微ラマン分光分析

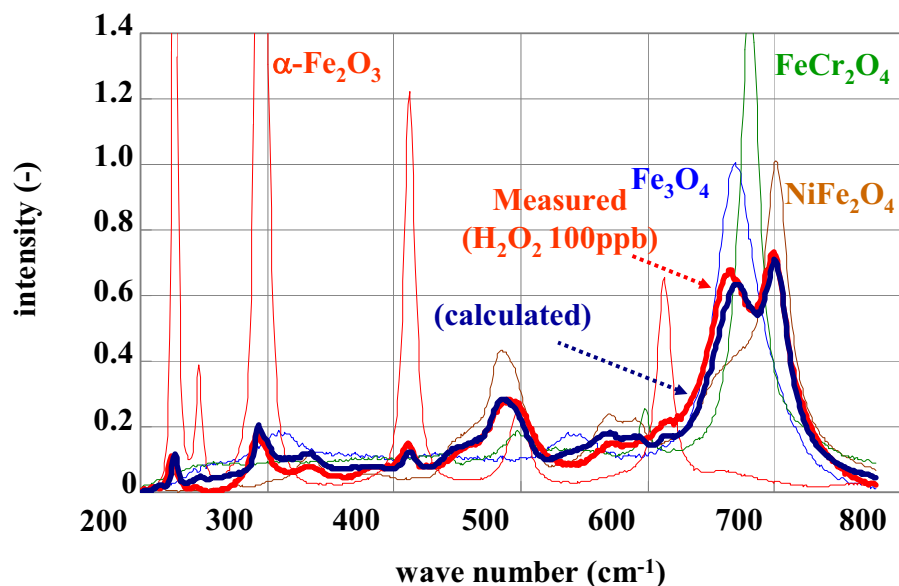
標準試料



測定試料分析結果結果例



主酸化物;マグネタイト,ニッケルフェライト
 各浸漬条件;ヘマタイトピークに差異
 標準試料のスペクトルから、ヘマタイト率
 を導出

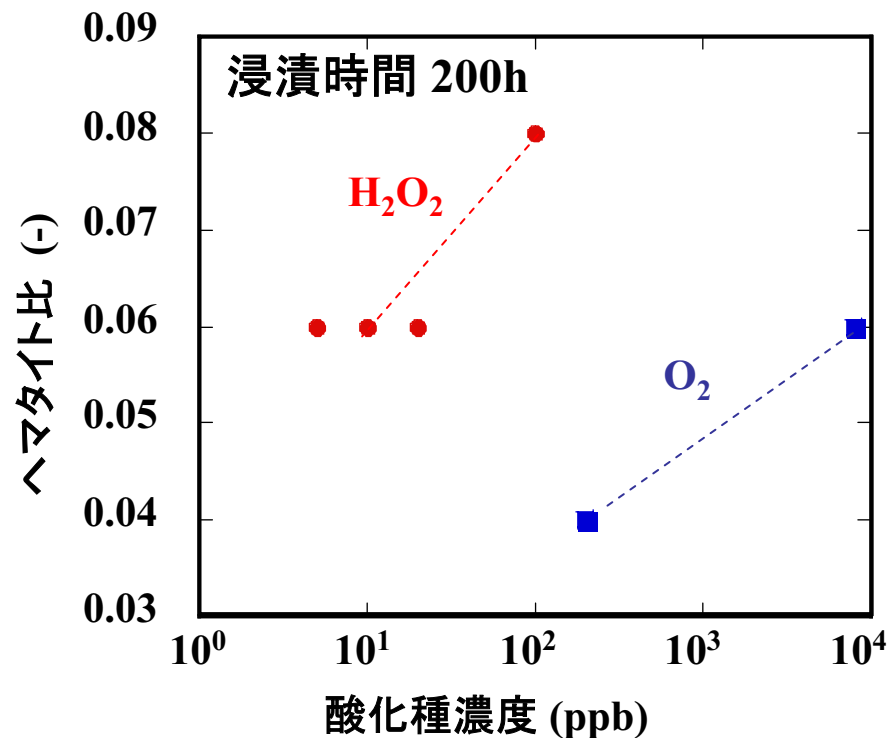


$$\text{Calculated} = \Sigma (A_1 \times \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + A_2 \times \text{Fe}_3\text{O}_4 + A_3 \times \text{FeCr}_2\text{O}_4 + A_4 \times \text{NiFe}_2\text{O}_4)$$

$$[A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 1.0]$$

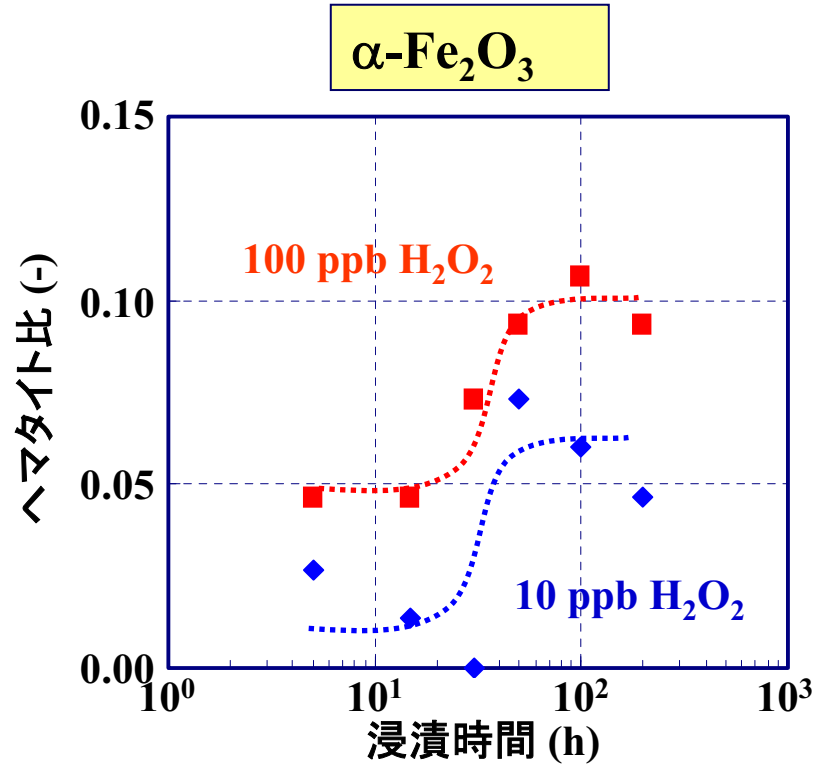
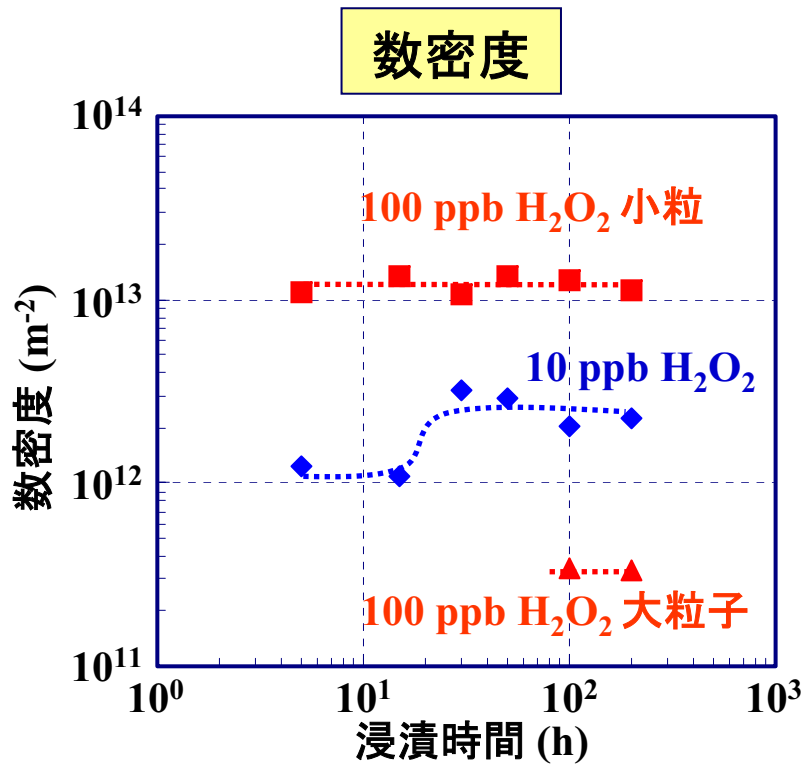
$A_1 - A_4$; 各酸化物の存在比

$A_1 \rightarrow$ ヘマタイト比



O₂とH₂O₂の比較

H₂O₂環境でのヘマタイト率はO₂環境より大



粒子数密度飽和時間

100 ppb : < 5 h

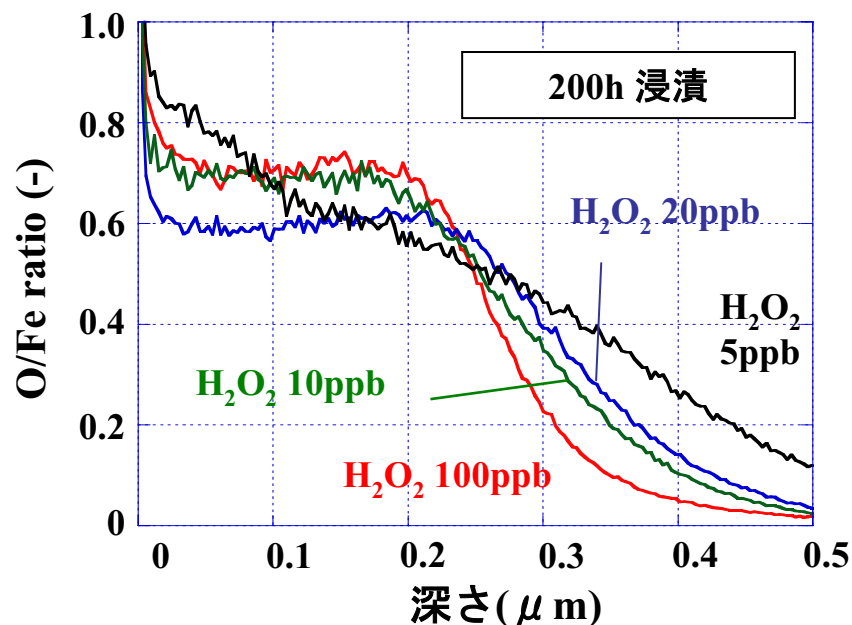
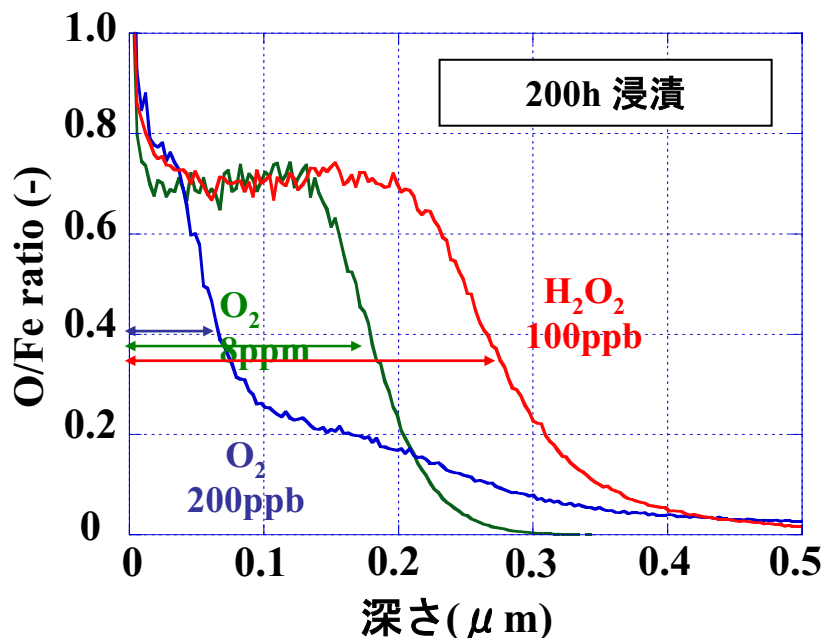
10 ppb : 約30 h

α -Fe₂O₃比は時間とともに増加傾向

大粒子は他の粒子と比べて溶出が小さいためにゆっくり成長

→溶出しにくい α -Fe₂O₃であると推測

SIMS分析-酸素 (O/Fe比)

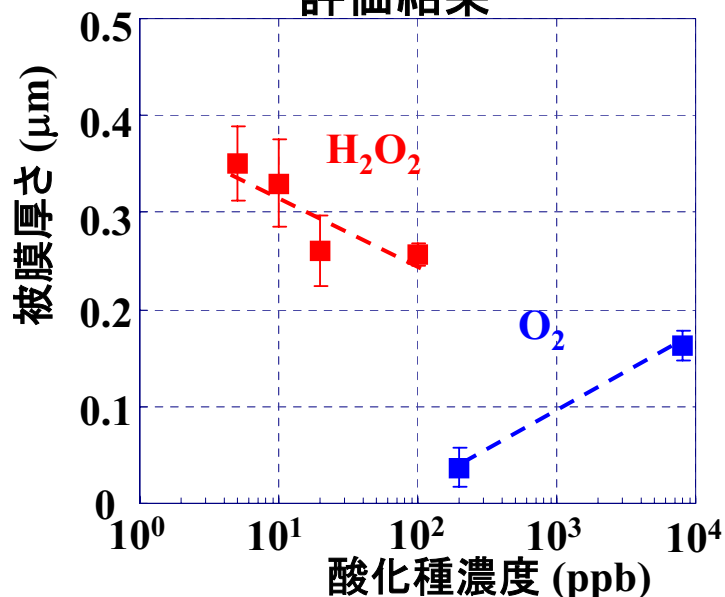


O/Fe比が一定となる深さ領域を確認・・・安定した被膜部分

O/Fe分布から被膜厚さ定量

O/Fe比が酸素一定部でのO/F比の1/2となる深さを被膜厚さと定義

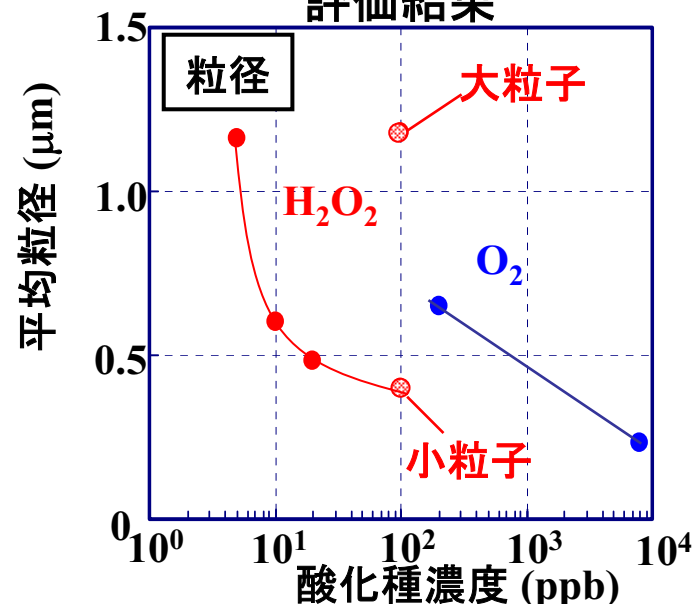
SIMS分析による被膜厚さ
評価結果



H₂O₂雰囲気: 高濃度ほど膜厚小
→ 溶出の影響大

O₂雰囲気: 200ppbで膜厚小
→ 被膜生成の影響大

SEM観察による平均粒径
評価結果



高濃度ほど生成する粒子が多い
→ 粒径は小さい

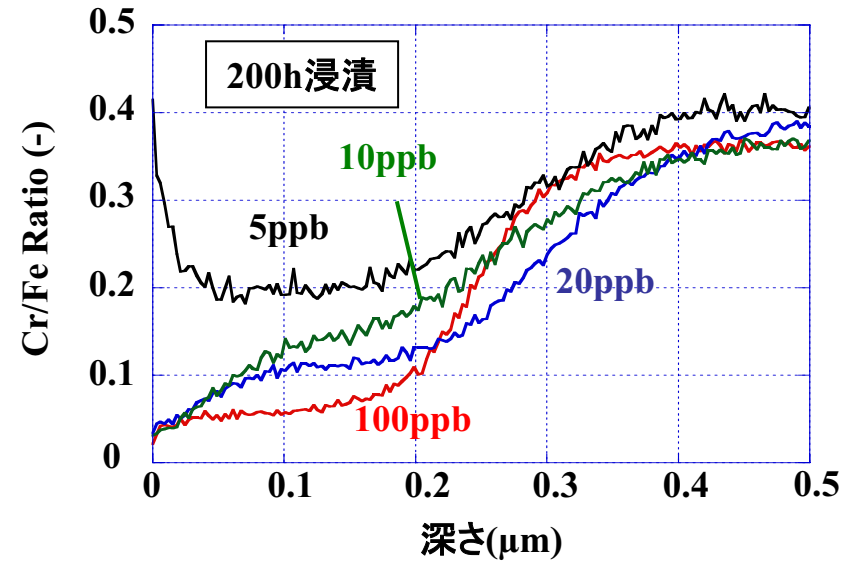
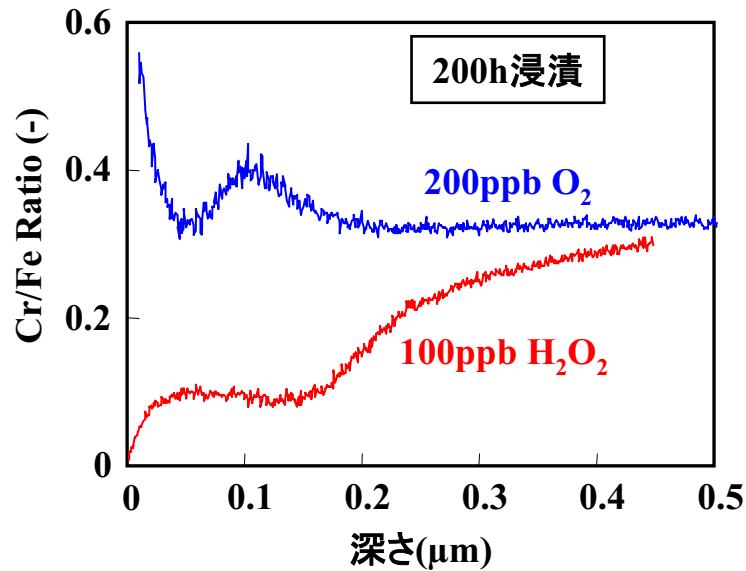
[H₂O₂]100ppb大粒子: ヘマタイト

被膜厚さ(SIMS分析)

差異

平均粒径(SEM観察)

SIMS分析-クロム (Cr/Fe比)



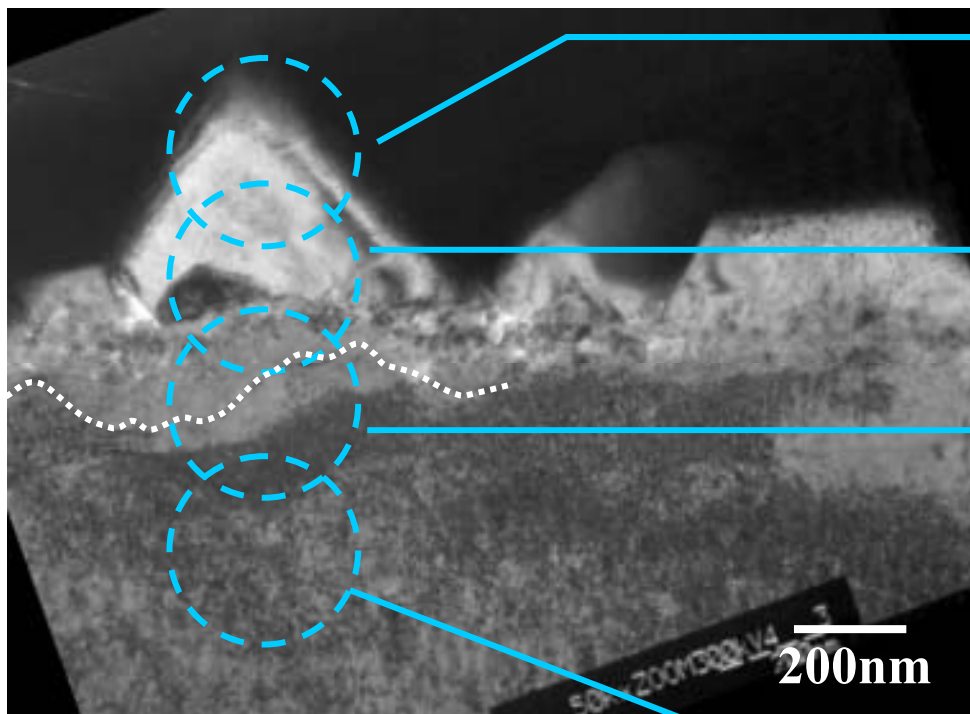
O₂雰囲気

酸素200ppbではクロムリッチ層を確認
 これまで、酸素200ppbよりはるかに高電位となる酸素雰囲気でのCrの減少が報告

H₂O₂雰囲気

酸素200ppbと同電位程度の低濃度においてもCrの劣化を確認

H₂O₂ 100ppb

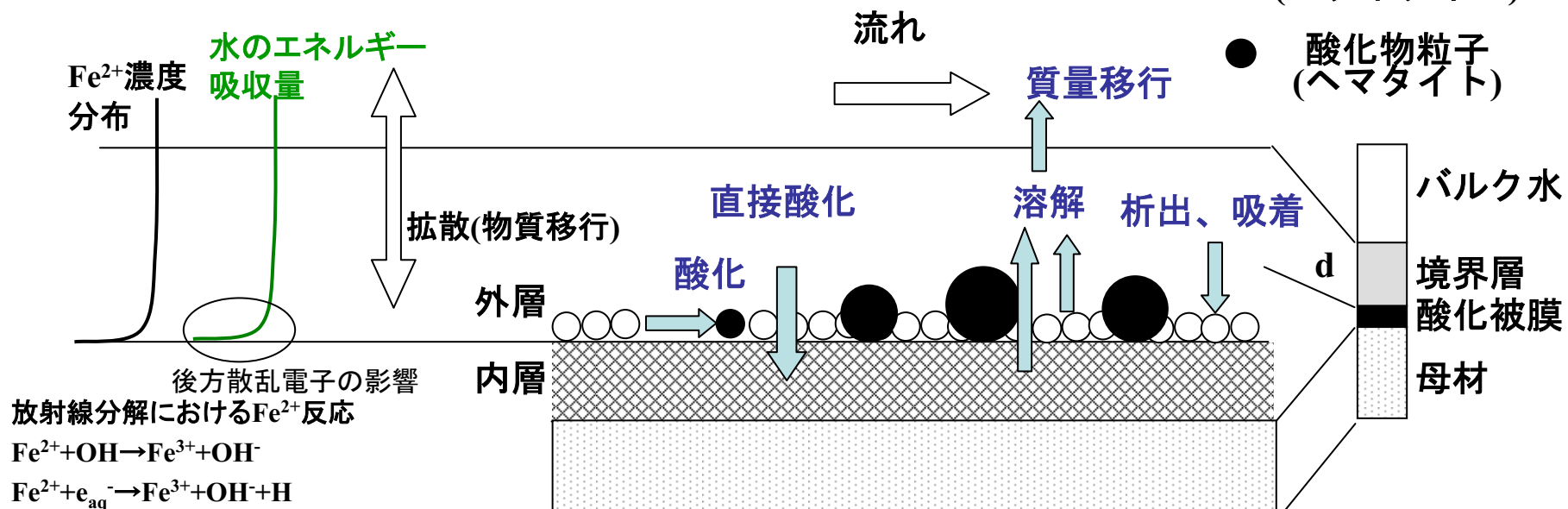


TEMによる断面観察像

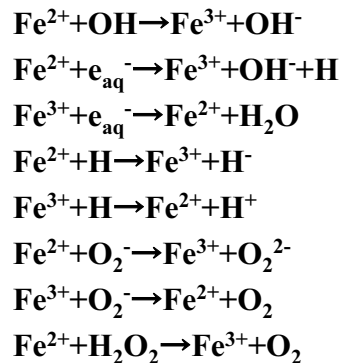
電子線回折像	結晶構造
	コランダム
	スピネル コランダム
	スピネル コランダム 母材
	母材

- 1) 試験領域で90%以上の高 H_2O_2 残存率を実現したループを完成し、数100時間無人連続で安定な H_2O_2 濃度制御運転性を実証。
- 2) 0.2ppbまで定量可能な極低濃度過酸化水素分析装置を作成。
- 3) ECPとFDCIの*in-situ*測定系を作成し、 H_2O_2 と O_2 でのステンレス鋼の腐食の差異を確認。
- 4) 被膜電気抵抗と分極特性の測定から、 H_2O_2 雰囲気では H_2O_2 の酸化反応がECP測定値に寄与していることを確認。
- 5) 酸化被膜の多元分析より、 H_2O_2 雰囲気ではヘマタイトリッチで厚い被膜が形成されることを確認。
- 6) ECP-FDCIの複合センサによる過酸化水素の高温水中での直接測定法を提案。

放射線(γ線、中性子線)水の放射線分解による直接生成



後方散乱電子の影響
放射線分解におけるFe²⁺反応



Ref. 16)

ステンレス鋼の腐食および応力腐食割れにおける放射線照射の影響に関する今後の課題

- ・放射線分解水質の腐食、SCC進展挙動への影響評価 (基礎データの蓄積)
- ・表面境界層での水の放射線分解による酸化性化学種及びラジカル種の直接生成のモデル化
- ・表面被膜の形成過程への放射線分解の影響評価
- ・き裂開口部を模擬した隙間部腐食におけるγ線照射の影響

謝辞

浸漬試験片の表面分析では下記の機関のご好意により装置を借用あるいは分析をお願いした。

SIMS分析 東北大学 多元物質科学研究所

LRS分析 東京大学大学院工学系研究科、日立製作所 電力電機開発研究所

STEM-EDX 原子力安全システム研究所 (INSS)

ここに、関係各機関、ご担当各位に謝意を表す。

本研究については、平成18年度第39回原子力学会学会賞技術賞をいただきました。

- 1) T. Satoh, S. Uchida, K. Furukawa, et al., "A Model to Predict Crack Propagation Rate for Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel under Gamma Ray Irradiation", Proc. 11th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Stevenson, Washington, National Association of Corrosion Engineers, Aug. 10-14 (2003) (CD version)
- 2) S. Uchida, N. Shigenaka, M. Tachibana, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **35**, 301 (1998)
- 3) Y. Wada, S. Uchida, M. Nakamura, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **36**, 169 (1999)
- 4) E. Ibe and S. Uchida, Proc. Int. Conf. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Water Chemistry 3, 17, British Nuclear Energy Society (1984)
- 5) T. Satoh, S. Uchida*, J. Sugama, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **41**, 610 (2004)
- 6) N. Yamashiro, S. Uchida, Y. Satoh, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **41**, 890 (2004)
- 7) S. Uchida, Y. Satoh, N. Yamashiro et al., J. Nucl. Sci. Technol., **41**, 898 (2004)
- 8) J. Sugama, S. Uchida, N. Yamashiro, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **41**, 880 (2004)
- 9) S. Uchida, T. Satoh, J. Sugama, N. Yamashiro, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **42**, 66(2005)
- 10) V.A. Marichev, Corrosion Science, **38**, 531-558 (1996)
- 11) T. Satoh, S. Uchida, T. Tsukada et al., "The effect of oxide film on electrochemical corrosion potential of stainless steel in high temperature water", Proc. 13th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power, Whistler, B.C., Canada, Canadian Nuclear Society, Aug. 19-23, (2007) (in printing)
- 12) S. Uchida, Y. Morishima, T. Hirose, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **44**, 758 (2007)
- 13) T. Miyazawa, S. Uchida, T. Satoh, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **42**, 233 (2005)
- 14) T. Miyazawa, T. Terachi, S. Uchida, et al., J. Nucl. Sci. Technol., **43**, 884 (2006)
- 15) T. Satoh, S. Uchida, T. Tsukada, et al., "Effects of Hydrogen Peroxide on oxide film formation at the surface of stainless steel in high temperature water", Proc. Symp. Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plants in Asia 2007, Taipei, Taiwan, Sept. 27-29, (2007) 124-129
- 16) V. Kristky et al., "Assessment of Water Radiolysis for ITER Working Condition" (Presentation), Meeting on Structural Materials Corrosion and Water Chemistry, St. Petersburg, 26-27 Sept.