

社)日本原子力学会水化学部会第4回定例研究会

水素注入効果の評価における課題

—水質・材料の結合の観点から—

(株)日立製作所 電力電機開発研究所
和田陽一

© Hitachi, Ltd. 2007. All rights reserved.

① アウトライン

1. 背景
2. ラジオリシス・ECPモデルの概要
3. SCC発生モデル
4. SCC進展モデル
5. まとめ

© Hitachi, Ltd. 2007. All rights reserved.

② 水化学ロードマップ

4つの目標

- ① 世界トップの低被ばく線量
- ② 軽水炉利用の高度化、燃料高度化、高経年化
- ③ 水化学指標の状態監視による合理的検査
- ④ 産官学協調: 研究推進、人材育成、自主規格

11の課題

1. 試験/研究の基盤技術
2. 被ばく低減
3. SCC抑制
4. 燃料健全性
5. 状態監視
6. FAC抑制
7. スケール/クラッド付着抑制
8. クレビス環境
9. AOA防止(PWR)
10. 環境/公衆への影響低減
11. 人/情報の整備

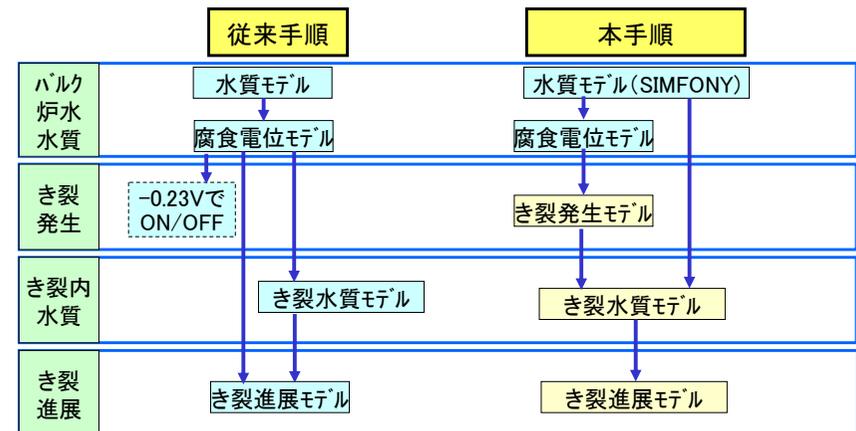
腐食環境評価技術

1. ラジオリシスモデル
2. 付着物・析出物の溶出による局所水質
3. 隙間、クラッド・酸化物界面の局所水質
4. 腐食の直接測定法(センサ)
5. 腐食速度の定量化
6. 酸化皮膜の形成機構と腐食への影響
7. 放射線照射効果の定量化
8. 腐食の電気化学的理解
9. 解離水素の拡散・水素化物



③ 水質とき裂進展を結ぶ解析手順

従来・現状: バルク腐食電位からき裂進展速度を計算
 将来: バルク水質を入力にSCC発生時間、き裂内水質を計算し、き裂進展速度を計算



© Hitachi, Ltd. 2007. All rights reserved.

④ ラジオリシスモデル”SIMFONY”

温度、線量率、流れの特徴で分割したノードに沿った反応経路上の化学種濃度を解析

基本式

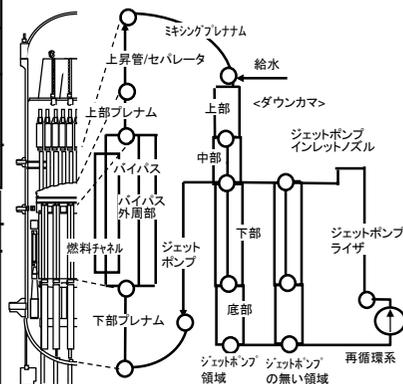
$\frac{\partial C_i}{\partial t}$ 化学種濃度の時間変化

$=g_i^r Q^r + g_i^n Q^n$ 水の放射線分解

$+\sum k_{lm} C_l C_m$
 $-C_i \sum k_{ij} C_j$ 化学反応

$+T_i$ 蒸気への気体成分の移行

化学種	q-値/ 100eV ⁻¹	
	中性子	γ線
H ₂ O	-4.24	-5.48
H ₂	1.52	0.60
H ₂ O ₂	1.22	0.31
H ⁺	0.68	3.41
e _{aq} ⁻	0.68	3.41
H	0.52	0.87
OH	1.80	4.86



⑤ 腐食電位(ECP)モデル

各反応の電流密度を速度論的に算出しECPを計算

速度論モデル : $D_i (C_{i,bulk} - C_{i,surface}) / \delta = k C_{i,surface}$

D_i : 拡散係数, $C_{i,bulk}$: バルク濃度, $C_{i,surface}$: 表面濃度, δ : 拡散層厚さ, k : 電気化学反応速度定数

	カソード反応	アノード反応
白金上	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$
SUS上	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$

$$ECP: (1-\theta)\{i_{カソード}(\phi) + i_{アノード}(\phi) + i_{SUS}(\phi)\} + \theta\{i_{カソード}(\phi) + i_{アノード}(\phi)\} = 0$$

< SUS304 >
< 貴金属 >

ϕ : 電位

θ : 単位面積あたりの貴金属被覆率 = $1.1 \times$ 付着量 ($\mu g/cm^2$)

⑥ アウトライン

1. 背景
2. ラジオリシス・ECPモデルの概要
3. SCC発生モデル
4. SCC進展モデル
5. まとめ

⑦ SCC発生モデルの概要

水質、応力、材料の影響を考慮してSCC発生時間を計算

(SCC発生モデル式)

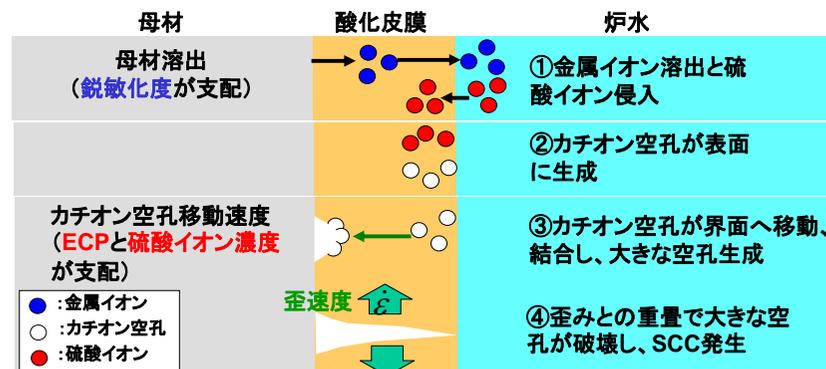
和田ら、2007

$$t = \frac{\xi}{J_m} \left[\exp\left(\frac{F\alpha(V-V_c)}{RT}\right) - 1 \right]^{-1} \times (A + B\varepsilon)^{-1} \times \left\{ C \left[\exp(D \text{炭素量}) - 1 \right]^{-1} + E \right\}$$

【水質項】

【応力項】

【材料項】



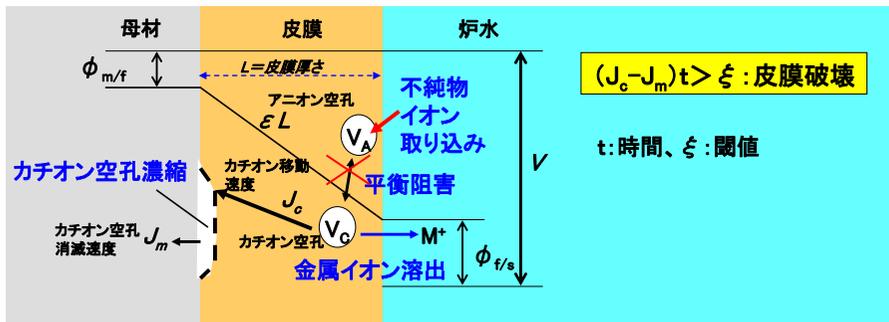
8 不動態皮膜破壊の水質項

Point Defect Model (点欠陥モデル)(Macdonaldら)

(皮膜破壊発生時間)

$$t = \frac{\xi}{J_m} \left[\exp\left(\frac{\chi F \alpha (V - V_c)}{2RT}\right) - 1 \right]^{-1}$$

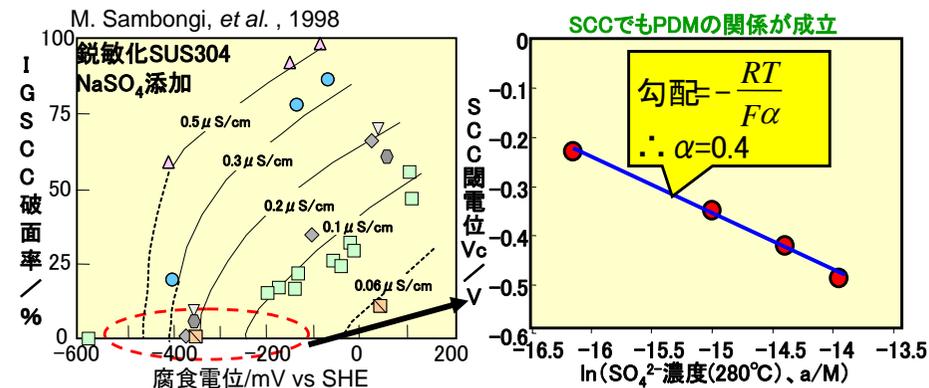
ξ/J_m : 定数、 χ : 金属イオンの価数、 F : ファラデー定数、 V_c : 閾電位、 R : ガス定数、 T : 温度(K)、 α : 係数



9 不純物イオンの作用の取り込み

SCC発生閾電位と硫酸イオン濃度の対数間に線形性

$$V_c = \frac{RT}{\chi F \alpha} \ln \left(\frac{J_m}{\alpha u^{-\varphi/2} D_{V_M}^{\chi}} \right) - \frac{RT}{F \alpha} \ln(a_{\text{不純物アニオン}})$$



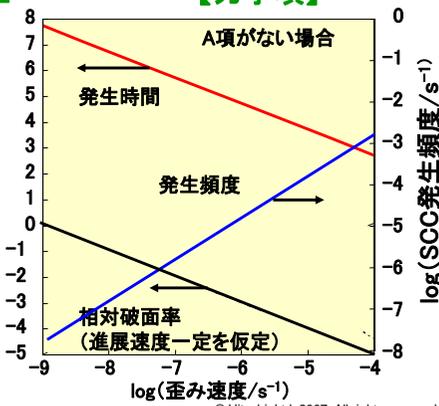
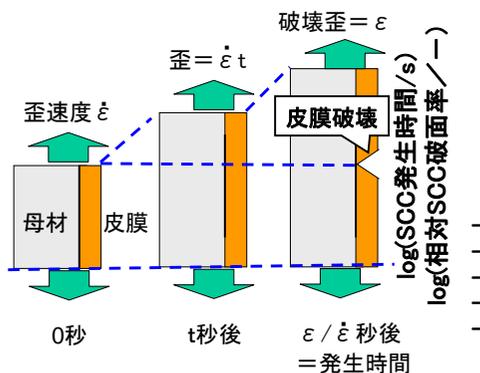
10 力学項の付加

歪速度を用いて力学的な皮膜破壊過程を導入

$$t = \frac{\xi}{J_m} \left[\exp\left(\frac{\chi F \alpha (V - V_c)}{2RT}\right) - 1 \right]^{-1} (A + B \dot{\varepsilon})^{-1}$$

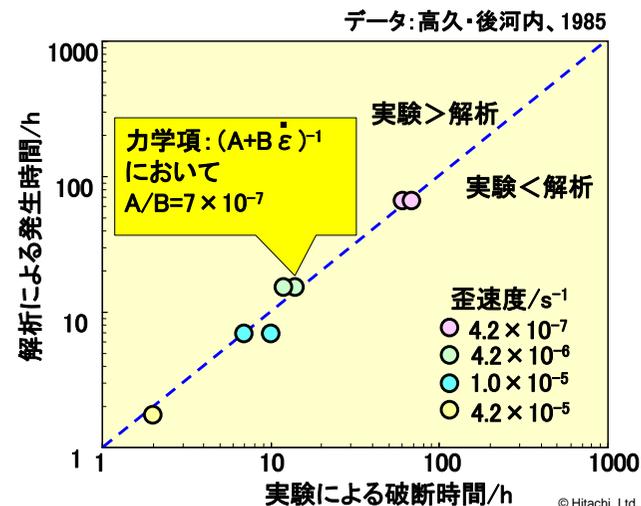
【水質項】

【力学項】



11 力学項におけるSUS304のA項の決定

力学項のA/Bを適切に決めることで広い範囲の歪速度を考慮可能



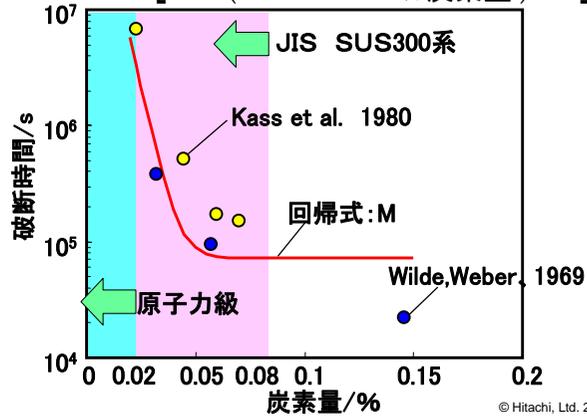
⑫ 材料項の付加

C量(=鋭敏化度)の関数として材料の影響を付加

$$t = t(\text{水質、応力}) \times M$$

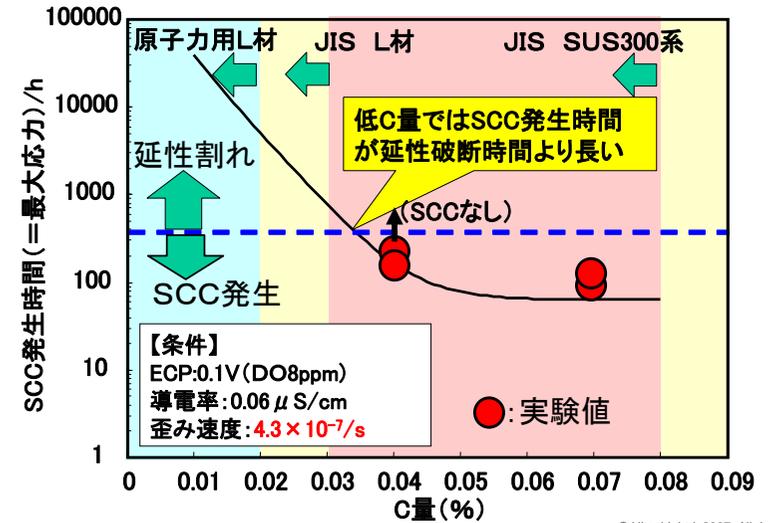
【水質・力学項】 【材料項】

$$M = 3.7 \times 10^2 \left[\exp(1.9 \times 10^2 C_{\% \text{炭素量}}) - 1 \right]^{-1} + 1$$



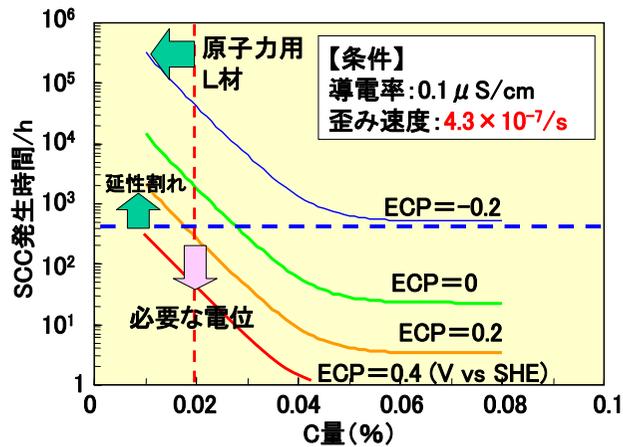
⑬ 従来SSRT試験条件での計算結果

従来試験条件でC量0.4%以上で実験の傾向を再現



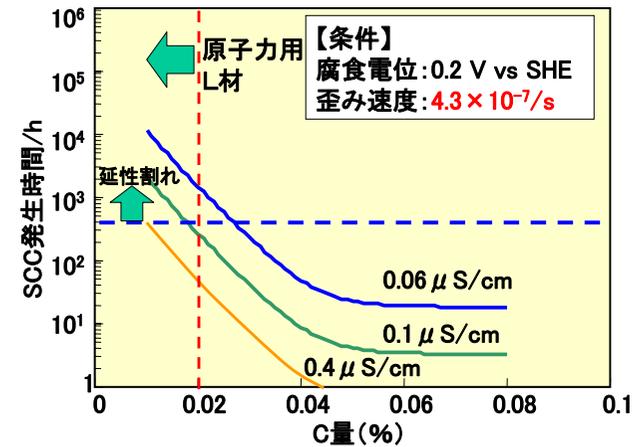
⑭ SCC発生時間のECP依存性

低C量領域では0.2V以上の高腐食電位が必要



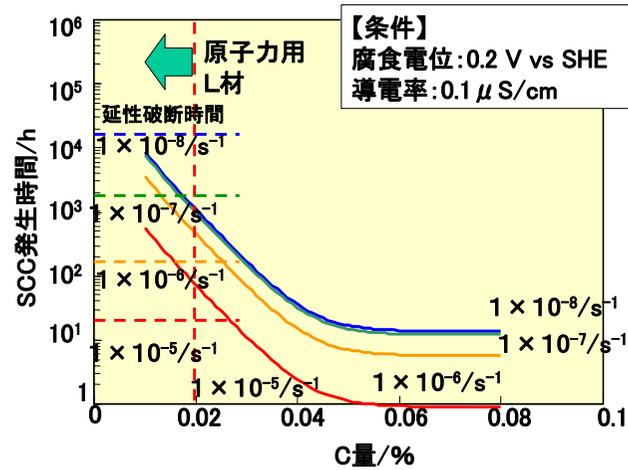
⑮ SCC発生時間の導電率依存性

低C量領域では硫酸添加による高導電率が必要



16 SCC発生時間の歪速度依存性

低C量領域では歪み速度を下げ延性破断の回避が必要



17 SCC発生モデルの課題

- SCC発生 の定義
- 不純物毎の影響の定量化 (α で整理)
- 酸化皮膜の違いによる潜伏期間の変化
 - 酸素、過酸化水素の違い、照射
- 照射の影響
 - 腐食電位 (バルク、水-皮膜界面)
 - 酸化皮膜変化 (組成、欠陥)
- 閾電位・皮膜修復プロセス
- 材料因子
 - 鋭敏化のみ → 他の成分・加工の影響の定式化

18 アウトライン

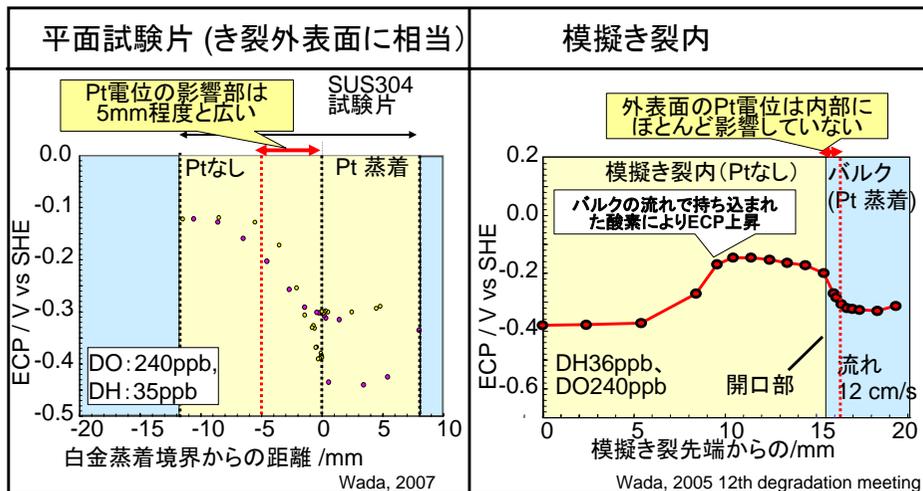
1. 背景
2. ラジオリシス・ECPモデルの概要
3. SCC発生モデル
4. SCC進展モデル
5. まとめ

19 き裂内水質モデルの比較

カソード領域の考え方が重要

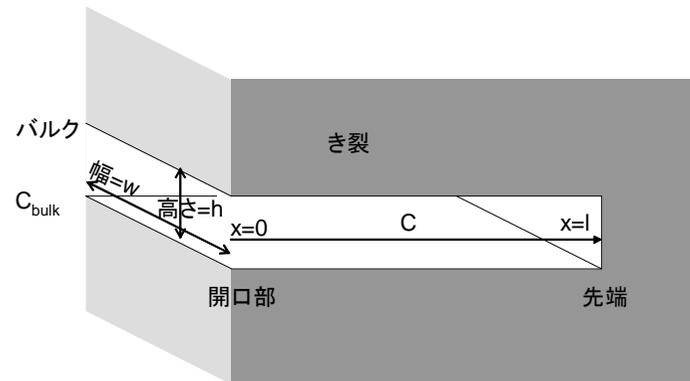
項目	CEFM等	本モデル(和田ら、2007)
バルク水質 - き裂内水質 結合の機構	<p>カソード ϕ: 腐食電位</p> <p>バルク ϕ_{bulk} ϕ_{tip}</p> <p>き裂</p> <p>電流</p> <p>拡散</p>	<p>カソード ϕ_{bulk} ϕ_{tip}</p> <p>バルク ϕ_{mouth} ϕ_{tip}</p> <p>き裂</p> <p>電流</p> <p>拡散</p>
支持根拠	・外部電極との結合電流測定結果	・模擬き裂内電位分布測定 ・流れによる進展速度の低下 ・貴金属注入時のクラックフランキンク
導電率の考え方	電場の影響範囲が広がり、カソード電流が増えて腐食溶解を促進	導電率の原因の不純物がき裂内に濃縮し、腐食溶解を促進

測定結果: き裂の外の腐食電位はき裂内との結合弱い



© Hitachi, Ltd. 2007. All rights reserved.

- ① き裂開口幅が高さ、深さに対し十分に大きい
- ② 高さに対し深さが十分に大きい
- ③ き裂高さは開口部から先端まで一定で、き裂壁面は平行



© Hitachi, Ltd. 2007. All rights reserved.

き裂内水質の主方程式

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \zeta (g_i^\gamma Q^\gamma + g_i^n Q^n) \quad \text{放射線分解}$$

$$+ \sum_{l,m=1}^w k_{lm} C_l C_m - C_i \sum_{j=1, j \neq i}^w k_{ij} C_j \quad \text{化学反応}$$

$$- \frac{z_i u_i F^2 C_i}{\varepsilon} \sum_{j=1}^w z_j C_j \quad \text{電位分布}$$

$$- \frac{z_i u_i \nabla C_i}{\sum_{j=1}^w z_j^2 u_j C_j} \sum_{j=1}^w z_j N_j - \frac{z_i u_i \nabla C_i}{\sum_{j=1}^w z_j^2 u_j C_j} \sum_{j=1}^w z_j D_j \nabla C_j \quad \text{電気泳動}$$

$$+ D_i \nabla C_i \quad \text{拡散}$$

境界条件 (バルク水質 - き裂内水質の結合)

$\nabla C_i = \phi$ (電極反応量) @X=き裂先端

$C_i = C_{bulk}$ @X=き裂開口部

© Hitachi, Ltd. 2007. All rights reserved.

- ① き裂進展速度とき裂先端溶解電流の関係はファラデー式を採用

$$\frac{da}{dt} = \zeta \frac{M}{z \rho F} I$$

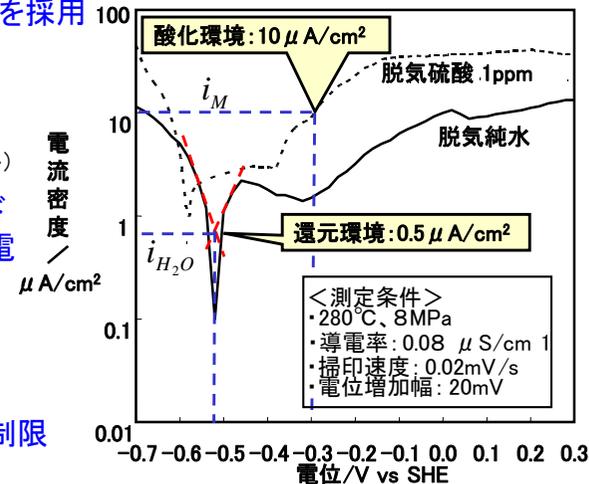
ζ : 材料・幾何因子 (本モデル)

- ② き裂内で生じたカソード電流がき裂先端溶解電流と結合

$$I = \frac{1}{S_{tip}} \int_0^l i_{wall, cathode} dx$$

- ③ Iは分極特性で範囲を制限

$$i_{H_2O} \leq I \leq i_M$$



SUS304のアノード分極測定値

© Hitachi, Ltd. 2007. All rights reserved.

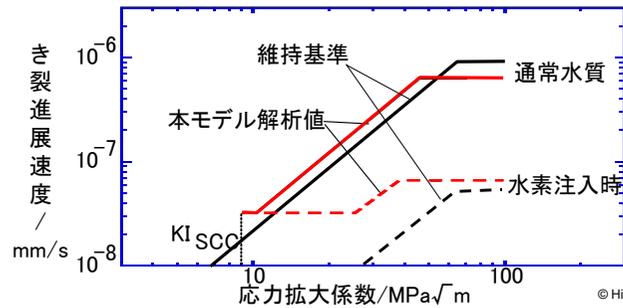
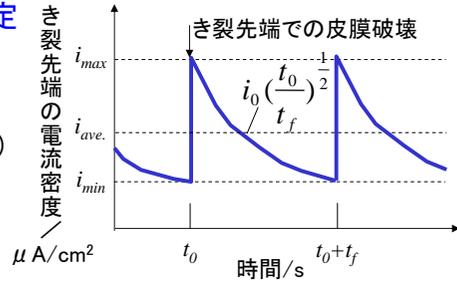
24 応力とき裂先端溶解電流の結合

皮膜破壊/すべり溶解機構を仮定

$$I = 2i_0 \left(\frac{t_0}{t_f}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\phi_M - \phi_M^0}{b}\right)$$

$$t_f = \frac{\varepsilon_f}{\dot{\varepsilon}} \propto K^{-4} \quad (\text{Fordの関係})$$

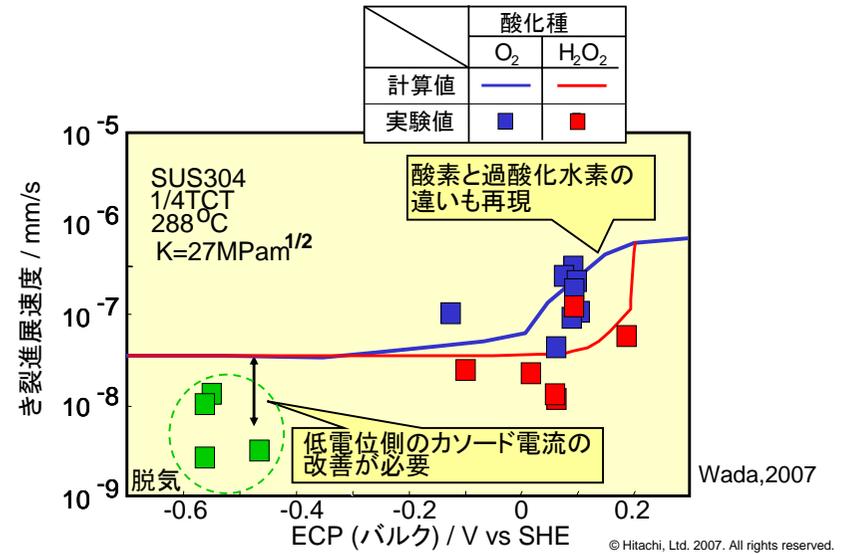
$$\rightarrow I \propto K^2 \quad \therefore da/dt \propto K^2$$



© Hitachi, Ltd. 2007. All rights reserved.

25 き裂進展速度の計算結果

き裂進展速度の腐食電位依存性を再現



© Hitachi, Ltd. 2007. All rights reserved.

26 SCC進展モデルの課題

- き裂内水質計算の高度化
 - 溶出した金属イオンの反応系
 - バルクから拡散・濃縮したイオン
- き裂先端溶解電流
 - 不純物イオンの作用
 - 材料組成・鋭敏化
- 照射の影響
 - き裂内ラジオリシス
 - 腐食電位分布
 - 酸化皮膜変化

© Hitachi, Ltd. 2007. All rights reserved.

27 まとめ

- 水素注入効果の評価技術としてSCC発生・SCC進展を含む解析手順を検討
- 課題の解決には、SCC機構の理解を含む、高温水中での広範な分野での基盤研究が不可欠
 - SCC発生・進展機構
 - 酸化皮膜物性
 - 腐食挙動(分極データ)
 - 高温物性値
 - 化学反応(純水、金属イオン系、不純物イオン)
 - ラジオリシス
- 産官学・国内外の連携による研究開発の推進が必要

© Hitachi, Ltd. 2007. All rights reserved.