

日本原子力学会 水化学部会 第43回定例研究会 2022年6月17日 オンライン開催

ラジオリシスの解析モデル

(株)日立製作所 研究開発グループ
脱炭素エネルギーイノベーションセンター
和田陽一

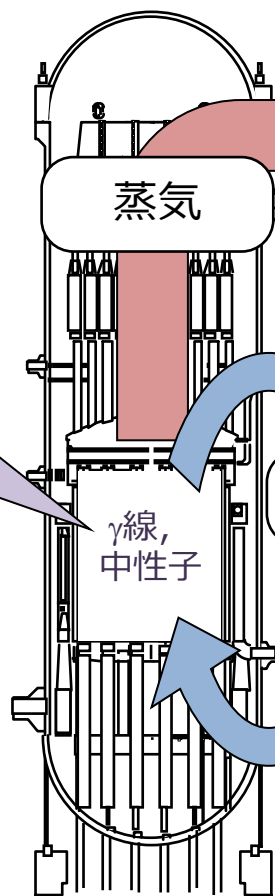
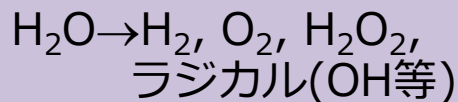
1. 腐食環境評価モデルの現状
2. 腐食環境評価モデルの課題への対応
3. 新たな解析モデルの課題
4. まとめ

水の放射線分解による腐食環境の形成とラジオリシスモデル

BWRは炉心で蒸気が発生。放射線分解で生成した O_2 と H_2 の大部分は蒸気に移行，残留 H_2O_2 を主とする酸化性成分が腐食環境を決定
⇒ラジオリシス/ECPモデルが腐食環境評価に重要な役割

水の放射線分解

炉心で γ 線および中性子により炉水が分解し，ラジカルや安定化学種が生成



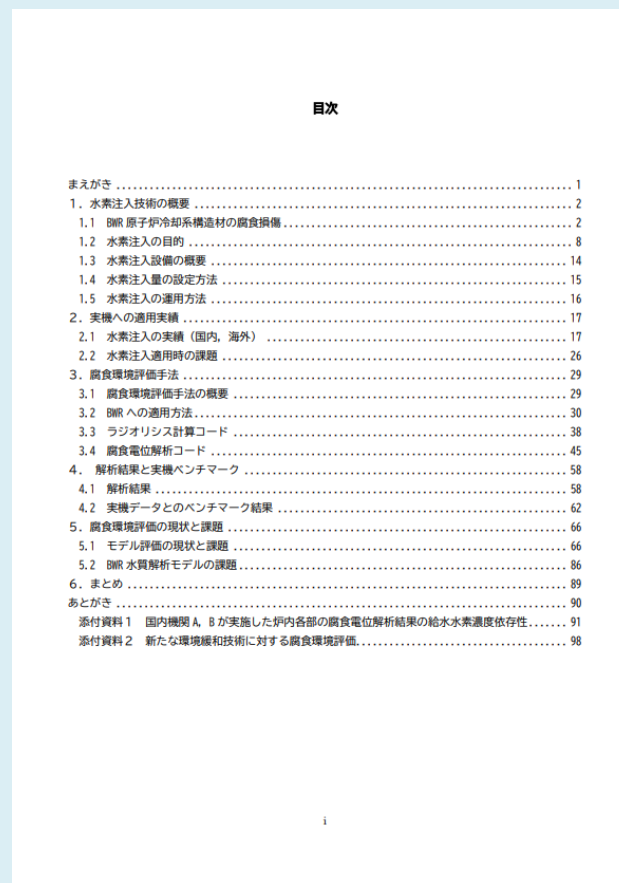
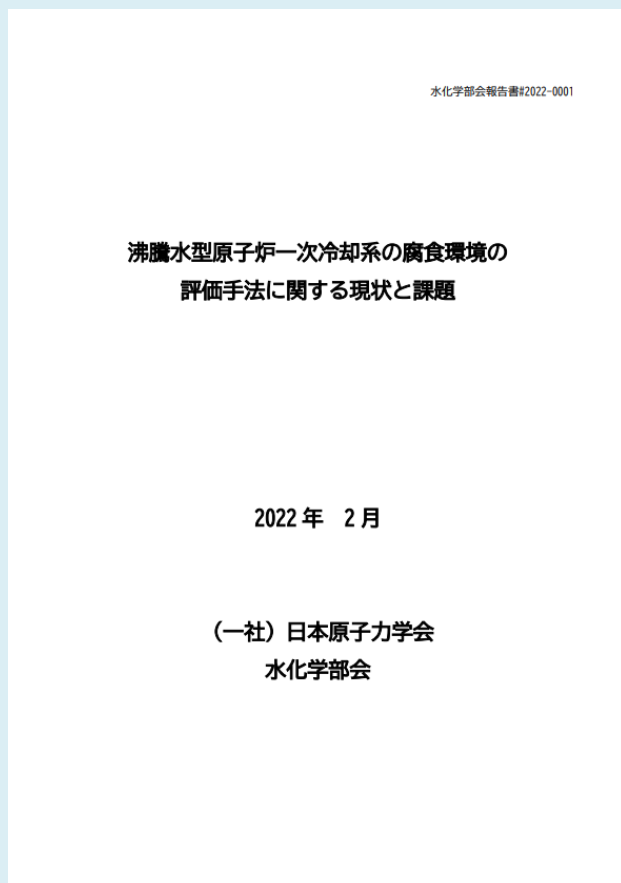
ガス放出

放射線分解で生成した H_2 と O_2 はガス成分であり高温での分配比に応じて蒸気中に移行。
水素濃度：約2ppm
酸素濃度：約16ppm

化学反応

残留した O_2 および H_2O_2 により酸化性となり炉水の腐食環境を形成。
溶存酸素濃度200~300ppb

2022年2月に水化学部会からBWRのラジオリシスとECPモデルに関する水化学部会報告書#2022-0001「沸騰水型原子炉一次冷却系の腐食環境の評価手法に関する現状と課題」を発行



一次冷却系各部位での炉水中化学種濃度を計算し腐食環境を評価

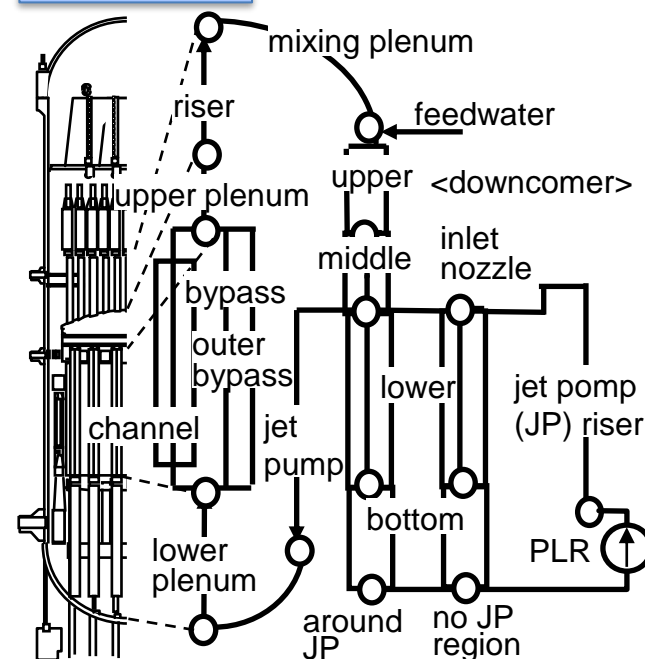
基本式

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = \underbrace{-\nabla(UC_i)}_{\text{移流}} + \underbrace{D\Delta C_i}_{\text{拡散}} + \underbrace{g_i Q^\gamma + g_i Q^n}_{\text{放射線分解}} + \underbrace{\sum_{mn} k_{mn}^i C_m C_n + C_i \sum_s k_{is} C_s}_{\text{化学反応(2次反応を例示)}} + \underbrace{\frac{V_f}{1-V_f} (\varepsilon_i^* C_i^{vapor} - \varepsilon_i C_i)}_{\text{気相への移行}}$$

入力パラメータ

項	入力パラメータ
移流	流速, 領域長さ
放射線分解	G値, 線量率分布(γ線, 中性子)
化学反応	化学反応速度定数, 活性化エネルギー,
気相への移行	ボイド率, 炉心出力分布, ヘンリー定数, ガス吸収・放出係数, 水の比熱, 潜熱
全体	プラント設計値(寸法, 炉心流量, 再循環流量, 給水流量, 蒸気流量, 炉水温度, 圧力)

解析流路



混成電位の概念に基づき各電気化学反応の電流の総和が釣り合う電位をECPとして算出

基礎式

$$I_{cathode}(\phi) + I_{anode}(\phi) + I_{SUS}(\phi) = 0 \quad @ \quad \phi = ECP$$

カソード反応 アノード反応 金属溶出

各電流は拡散と電気化学反応から計算(バトラーボルマー式を使用する方法もある)

$$D_i \nabla^2 C_i = 0$$

<境界条件>

$C_i = C_i(bulk)$: 拡散境界層-バルク境界, $N_i = D_i \nabla C_i = (C_i \text{の電極反応速度})$: 金属表面

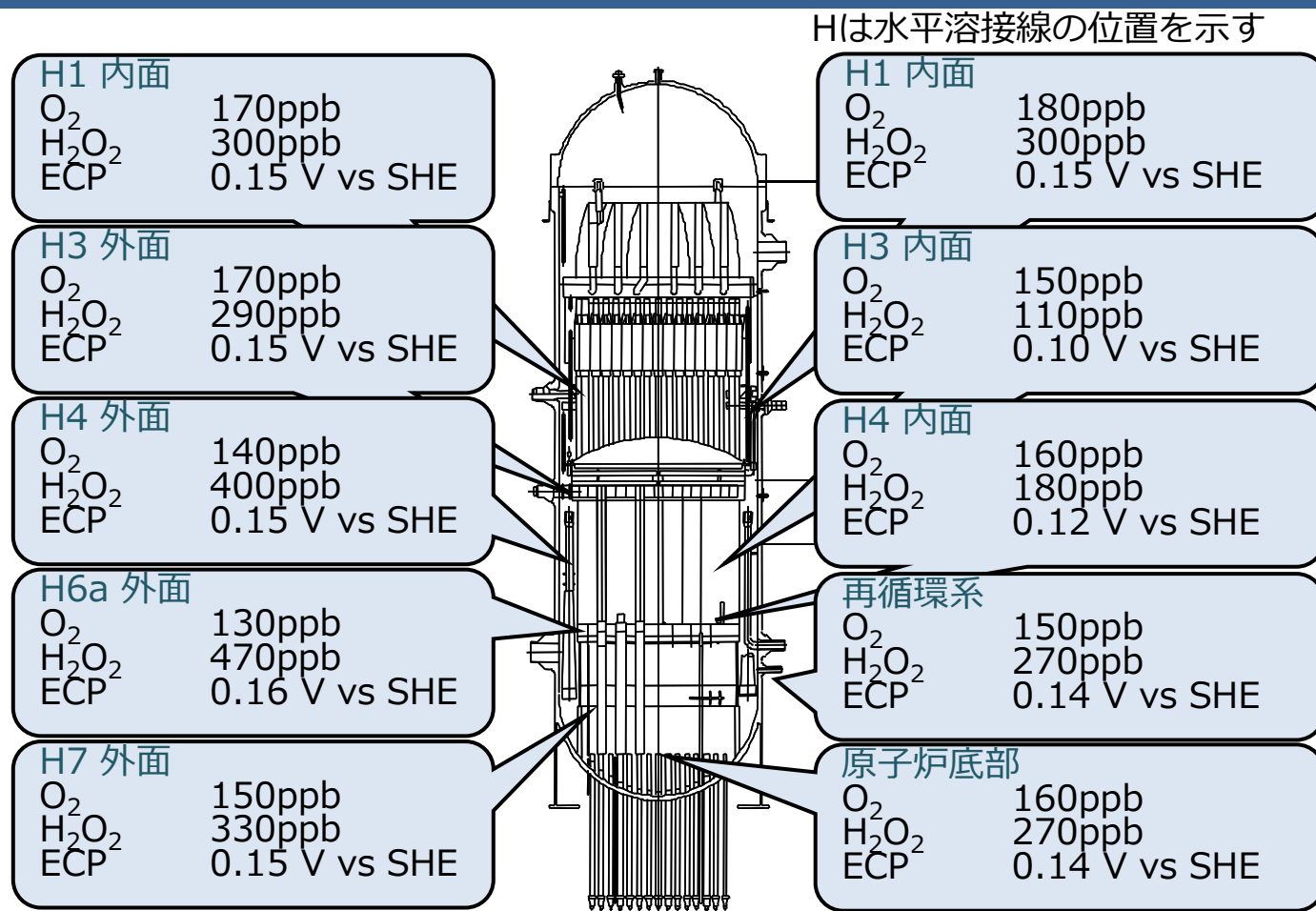
電極反応式: $k_f = k_f^0 \exp(\alpha(\phi - E_0)zF/RT)$, $k_b = k_b^0 \exp(-(1-\alpha)(\phi - E_0)zF/RT)$

入力パラメータ

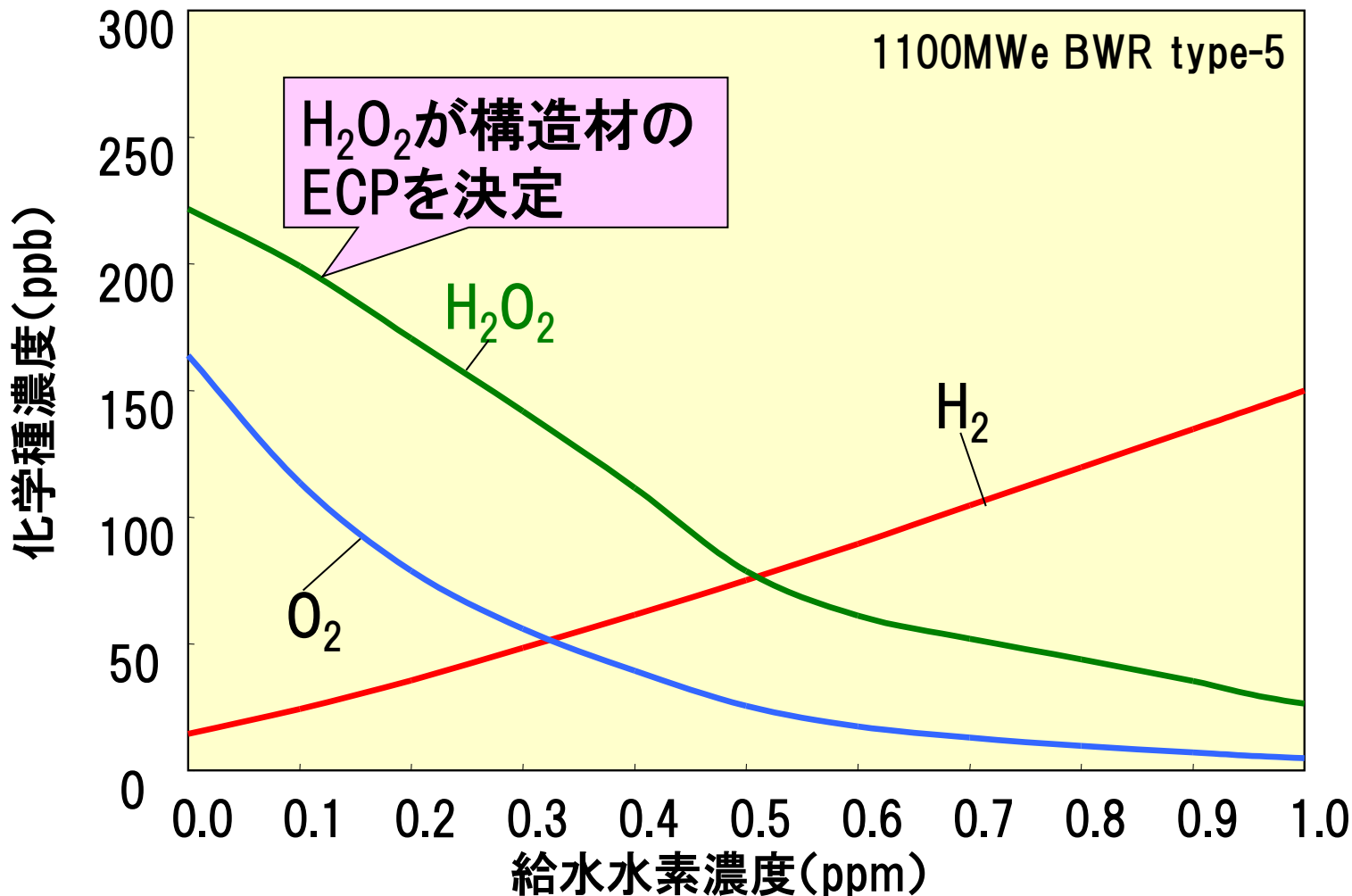
項	入力パラメータ
カソード反応	O ₂ , H ₂ O ₂ の標準電極電位, 電極反応速度定数, 透過係数
アノード反応	H ₂ の標準電極電位, 電極反応速度定数, 透過係数
金属溶出	各構造材料のアノード分極曲線
その他	物質移動に係る流速, 配管径, 温度, 密度, 動粘性係数

BWR炉内の酸化性成分濃度とECPの分布の解析結果

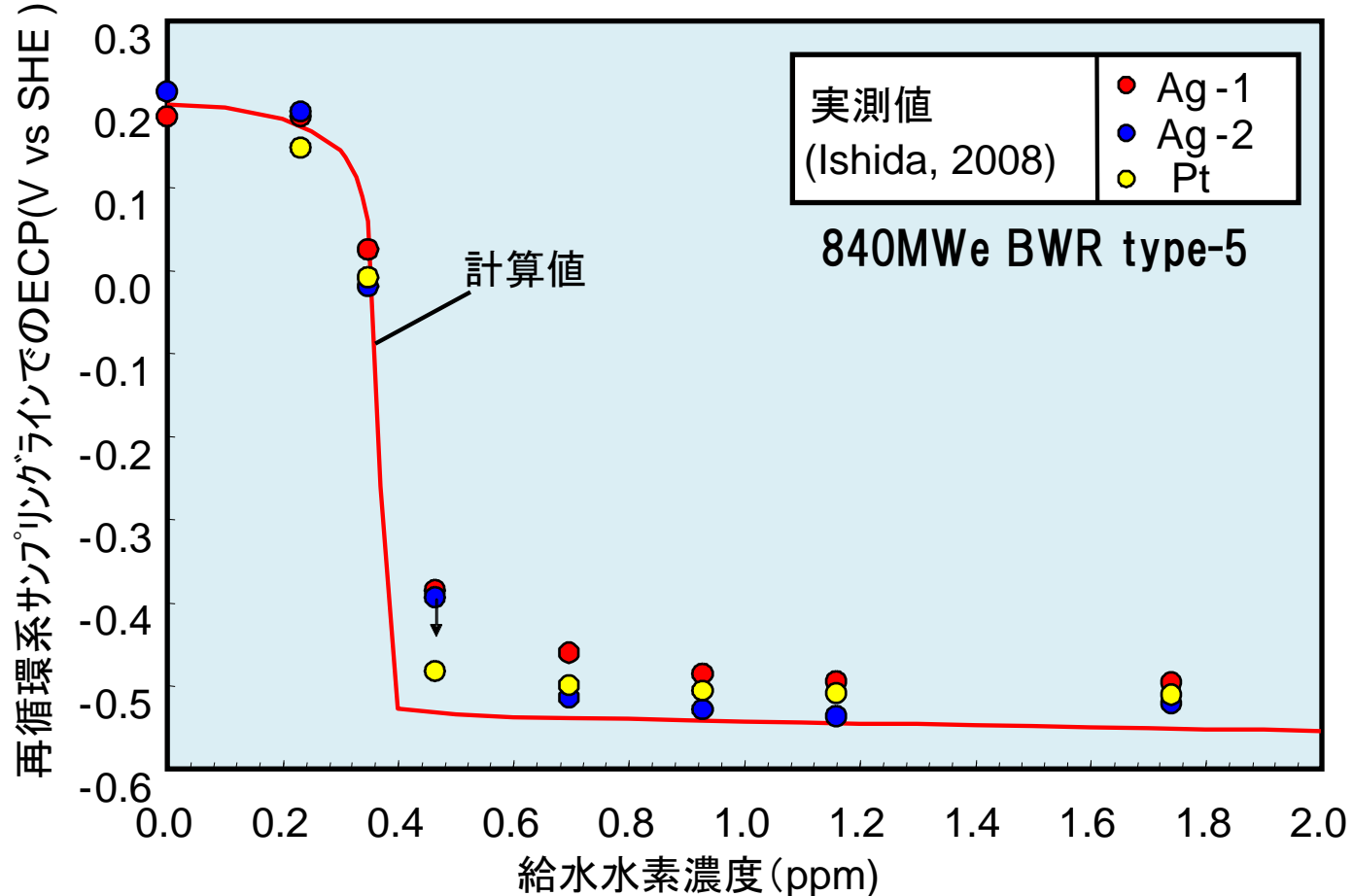
水素注入をしていないときの腐食環境は酸化種濃度が数百ppb, ECP ≥ 0.1 V vs SHEと高い



BWRの炉水中では主に H_2O_2 が腐食環境を支配。給水水素濃度の増加と共に炉水中 H_2 濃度が増加し O_2 , H_2O_2 濃度が低下



ラジオリスモデルの濃度計算結果を入力としたECPモデルにより実機でのECP実測値を説明可能



1. 腐食環境評価モデルの現状
2. 腐食環境評価モデルの課題への対応
3. 新たな解析モデルの課題
4. まとめ

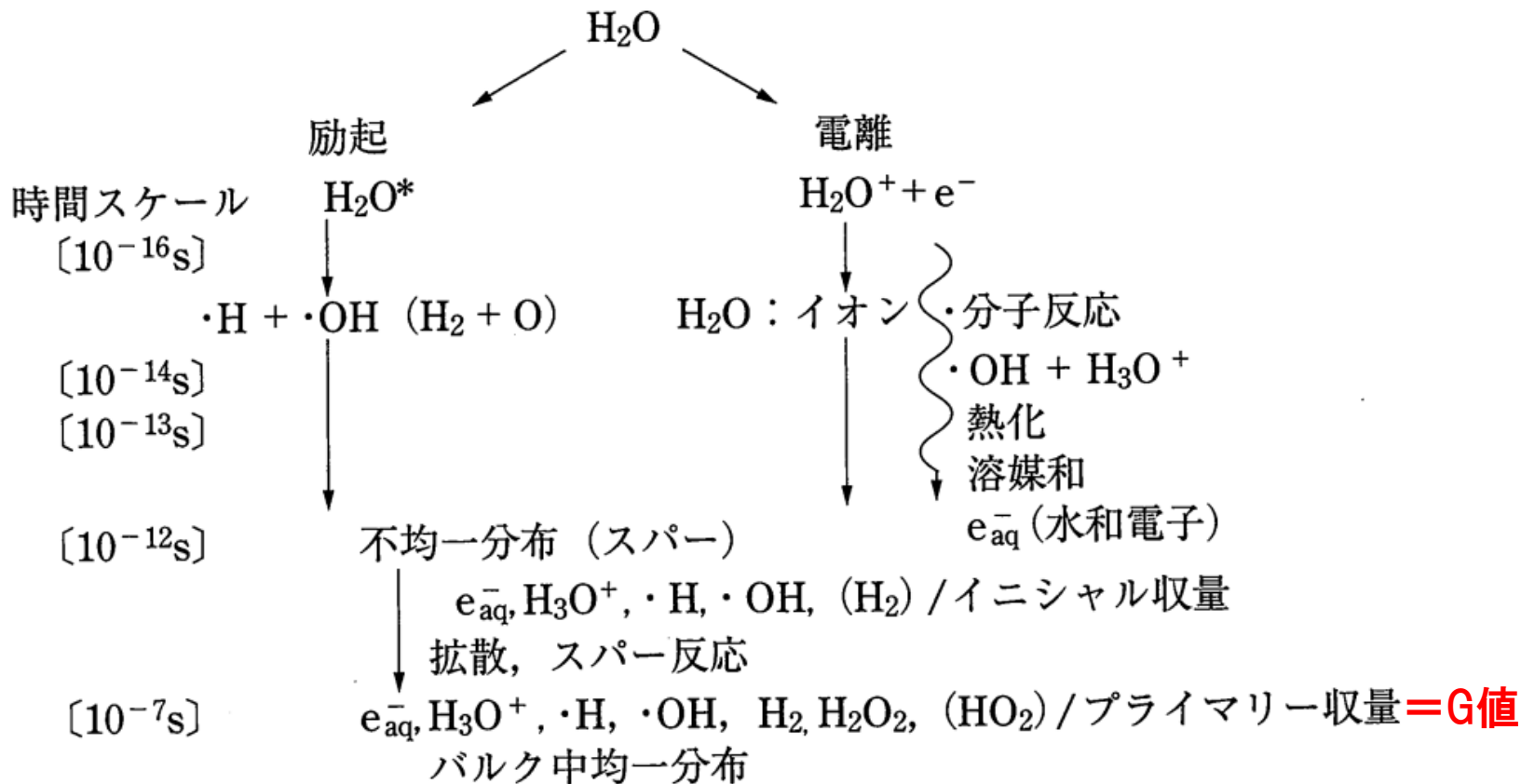
物性値については高温反応速度定数とG値の整備が今後も課題

対象	項目	影響	現状の扱い・手法	現状手法の妥当性の根拠	精度向上に向けての課題と対応
物性値	基本式	・現象の記述の適切さ	・ほぼ各機関共通 ・放射線分解, 反応, 気液移行を考慮	・基本式の考え方は, 各機関で同様であり, 共通認識とされている	・標準を作成する上で, この部分を変える必要なし
	反応式	・水素注入効率	・Burnsの式を出発点に, 各機関適宜見直しをしてきた ・速度定数は高温のデータを使用し, 測定値のないものは拡散の活性化エネルギーで室温の値から推定 ・各機関で異なる部分がある ・実用レベル ・国内では2009年のAECLセットに統一	・文献調査の結果, 基本的な式や特に重要と思われる式が採用されている ・使用されている速度定数は文献値の範囲内である	・高温のデータがないものがあるため, 影響の有る式については測定を検討する ・OHラジカルと水素の反応の精度向上が全体の精度向上に重要で, データ確立が望まれる
	G値	・水素注入効率	・国内一部機関では共通セットを使用(γ: エリオット, 中性子: 勝村) ・各機関毎に評価した値を使用	・OHラジカル, H ₂ O ₂ 以外のG値は高温までの測定データがあり, 各機関でほぼ同じ値であり, ほぼ確立されている	・感度解析により, 過酸化水素のG値の重要性が示されたが, BWR温度での過酸化水素のG値など, 280℃までのデータが揃っていない
プラントパラメータ	気液移行	・主蒸気系の気体成分濃度 ・炉水の化学種濃度	・炉水-蒸気間の吸収, 放出速度を与えて計算 ・気液平衡からのずれは, 吸収, 放出速度の値で調整 ・プラント共通	・ヘンリー則に基づく気液移行係数をもとに, 主蒸気及び炉水の複数の酸素, 水素, 及び過酸化水素濃度の実測値を同時に妥当な範囲で再現できるよう, 蒸気への吸収と放出を調整している	・炉心でのガスの移行速度が決まらない ・過酸化水素の蒸気相への移行の扱い ・機器性能(キャリアオーバー, キャリアンダ)の取り込み ・今後, 実機主蒸気系データの蓄積が進んだ上で, 炉型や燃料仕様から共通性を抽出し, 複数プラントの主蒸気, 炉水の挙動を広範に説明できる吸収, 放出速度の提示 ・ヘンリー則からのずれが過渡平衡によるか, 過酸化水素によるか検討(炉上部での測定) ・感度解析の結果, 現状の手法による調整代は小さい
	流動	・反応効率 ・混合効果	・炉内の特徴(流れ, 温度, 線量率, 構造)で分割し, 1次元での取り扱い ・径方向多層化(温度分布) ・周方向多層化(JP有無を考慮) ・ダウンカマの3D化(流動解析により混合の効果を検討等)	・再循環系や炉底部での混合や滞留の影響が平均化された部位での実測値と計算結果の一致は良好であり, 1次元または2次元の流動評価により模擬が可能	・ダウンカマ内の複雑な流れの影響は二次元での評価は困難であり, 3次元流動解析に基づいた感度解析を検討する
	線量率分布	・放射線分解効率 ・再結合効率	・2D輸送方程式DOT, 3D輸送方程式TORTなどの出力から, 入力を設定 ・径方向多層化(減衰) ・周方向多層化(炉心の分布) ・ダウンカマの3D化	・公開されている最新の輸送コードを使っている。中性子の輸送コードは精度の検証結果が報告されている。ガンマ線については報告されていない	・線量率分布の誤差の影響。輸送計算コードは放射線分解の計算に作られているのではなく, 計算領域の目的に応じて精度が異なる ・ダウンカマ線量率への感度解析の結果, 線量依存性が大きい ・線量の弱い部位を流れる影響を考慮する必要がある ・燃料仕様の変更(ステップI, II, IIIなど)の影響取り込み ・炉内の線量率(中性子, ガンマ線)分布の評価を解析, 実測の両面から検討する

物性値については高温電気化学反応のパラメータ整備が今後も課題

対象	項目	影響	現状の扱い・手法	現状手法の妥当性の根拠	精度向上に向けての課題と対応
物性値	基本式	・現象記述の適切さ	・各機関共通 ・混成電位の概念	・基本式の考え方は、各機関で同じであり、共通認識とされている	・モデルの精度向上で、この部分を変える必要なし
	反応式	・電位の精度	・酸素から直接水を生成する4電子過程 ・酸素から、過酸化水素を経由する2電子過程 ・過酸化水素、酸素の平衡反応を考慮せず	・アノード反応、カソード反応の反応式は各機関でほぼ同様であり、共通認識とされている ・現状では、どちらを使っても腐食電位上に大きな違いは見られない。	・ラジカルのアノード/カソード反応を取り扱っていないため、ラジカルの影響評価を実施 ・カソード分極測定を実施して電流曲線を適切に示すことができる式を選定する
	高温物性値	・電位の精度	・拡散係数、動粘性係数、密度など、高温物性値のほぼ確立しているものをベースに使用 ・電気化学反応定数など、未確立で個々に設定	・確立されていないパラメータについては、腐食電位の測定値により校正して使用している	・過酸化水素の拡散定数等のデータが未確立 ・電気化学反応定数等の高温純水中の値が十分に確立していない ・カソード及びアノード分極測定より決定する
	分極曲線	・電流密度 ・電位の精度 ・濃度依存性 ・時間依存性	・一般化バトラーボルマー近似または、1次元拡散方程式を用いて物質移行を評価 ・報告された分極曲線データをもとに、腐食電位の測定値により校正して使用している	・電流密度の考え方は各機関でほぼ同様であり、共通認識とされている	・SUSを含め、高温純水中での分極曲線の測定例があるが学会として共通化されていない ・実機評価において酸化皮膜有無の扱いが未確立であるため、酸化皮膜の扱いを明確化する
アラトパラメータ	幾何形状	・炉内機器毎の電位の精度	・水力等価直径に換算して入力 ・流動解析からマストランスファを算出	・単純な形状への水力等価直径の適用は流体力学の知見から妥当であり、燃料被覆管の熱設計などにも利用されており、問題ないと考えられる	・3D流体解析による水力等価直径への変換の難しい形状や流れの場合の取り扱い

放射線のエネルギーを吸収して水分子が励起や電離し、時間経過とともに種々のラジカルや安定分子を生成。100nsでのプライマリ収率としてG値を定義(mol/Jあるいは個/100eV)



放射線の単位吸収エネルギー当たりの収率としてG値が重要。
高温で不安定な化学種は実験が難しくG値に不確かさ(H₂O₂等)。

還元性 ← → 酸化性

化学種	e ⁻	H ⁺	H	H ₂	OH	H ₂ O ₂	HO ₂	機関
γ線	3.54	3.54	0.94	0.56	3.48	1.06	—	東京大学
	3.52	3.52	0.90	0.63	4.68	0.50	—	AECL'94
	3.47	3.47	1.43	0.61	5.55	0.29	—	AECL'09
	3.50	3.50	0.90	0.60	4.50	0.55	—	Studsvik
	3.50	3.50	0.90	0.60	4.30	0.65	—	ALARA
	2.57	2.57	1.25	0.57	4.28	0.34	—	Sanguanmith
	3.41	3.41	0.87	0.60	4.86	0.31	—	国内A・B
中性子	0.68	0.68	0.52	1.52	1.66	1.29	—	東京大学
	0.61	0.61	0.34	1.26	2.02	0.65	0.05	AECL'94
	1.27	1.27	0.49	0.98	2.77	0.43	0.03	AECL'09
	0.65	0.65	0.45	1.26	1.77	0.85	0.05	Studsvik
	0.60	0.60	0.50	1.40	1.70	1.04	0.04	ALARA
	0.62	0.622	0.98	0.99	2.33	0.57	0.02	Butarbutar
	0.68	0.68	0.52	1.52	1.80	1.22	—	国内A・B

O₂, HO₂⁻, O₂⁻, OH⁻は反応には考慮するがG値は無しとして扱う

近年、中性子のG値をトラック拡散モデルにより算出することも研究

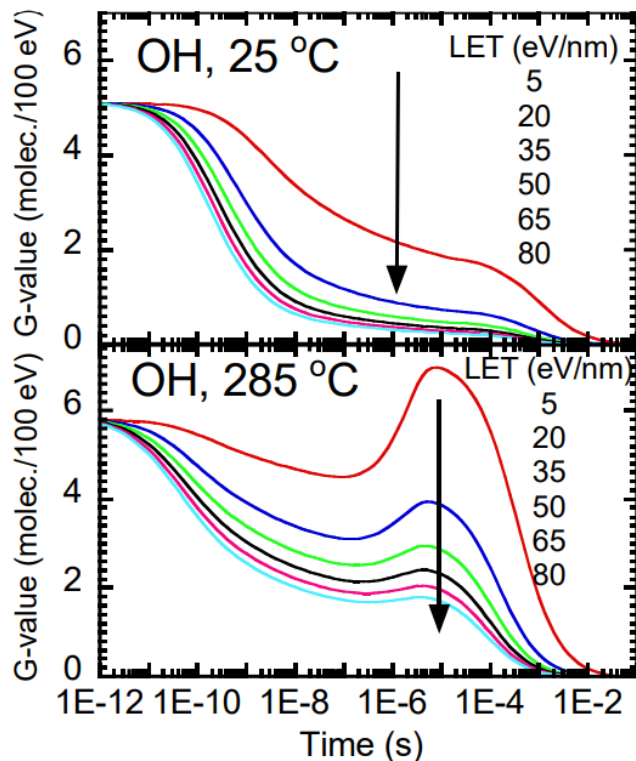


Fig. 1. Time dependent G-values of OH at various LET between 5 to 80 eV/nm at 25 °C (upper) and 285 °C (lower).

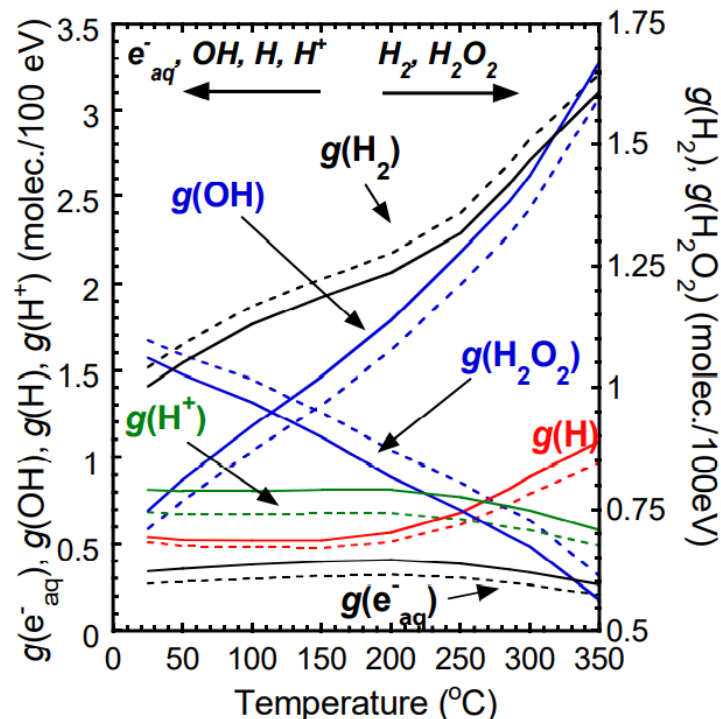


Fig. 2. Primary G-values of main radiolytic species at high temperatures evaluated for BWR (dashed lines) and Yayoi (solid lines).

放射線分解生成物同士が反応することにより炉水中濃度が決定

番号	反応式		反応速度定数 (M ⁻¹ s ⁻¹) ※本表の備考1												
	反応系	生成系	国内機関 との 共入力	Shart (290℃) ²⁰	Miyaya (290℃) ²⁰	AECL (295℃) ²⁰	Enthel Gendev (208) ²⁰	AECL (285℃) ²⁰	AEA* (288℃) ²⁰	Stodsk (291℃) ²⁰	ALARAEng (286℃) ²⁰	Mezys (285℃) ²⁰	東大 (250℃) ¹⁸	リーズ大 (300℃) ¹⁸	
1	e ⁻ + H ₂ O	H + OH	1.7×10 ¹²	-	-	1.7×10 ¹²	-	1.97×10 ¹²	+	7.2×10 ¹²	2.9×10 ¹²	-	-	-	
1'	OH + H	e + H2O	6.39×10 ¹²	-	-	6.39×10 ¹²	2.38×10 ¹²	3.4×10 ¹²	+	2.6×10 ¹²	7×10 ¹²	-	1.92×10 ¹²	-	
2	e ⁻ + H ⁺	H	5.45×10 ¹¹	-	-	5.45×10 ¹¹	2.28×10 ¹¹	4.31×10 ¹¹	+	2.6×10 ¹¹	2.6×10 ¹¹	-	2.44×10 ¹¹	1.56×10 ¹¹	
2'	H	e + H ⁺	1.61×10 ¹²	-	-	1.61×10 ¹²	-	1.36×10 ¹²	+	-	-	-	-	-	
3	e ⁻ + OH	OH	3.44×10 ¹¹	-	-	3.44×10 ¹¹	3.2×10 ¹¹	3.34×10 ¹¹	+	3.5×10 ¹¹	2.9×10 ¹¹	-	3.8×10 ¹¹	1.54×10 ¹¹	
4	e ⁻ + H ₂ O ₂	OH + OH	2.61×10 ¹¹	-	-	2.61×10 ¹¹	1.94×10 ¹¹	2.53×10 ¹¹	+	2.3×10 ¹¹	2.4×10 ¹¹	-	5.46×10 ¹⁰	3.33×10 ¹⁰	
5	2H	H ₂	9.5×10 ¹⁰	-	-	9.5×10 ¹⁰	8.4×10 ¹⁰	9.2×10 ¹⁰	+	1.3×10 ¹¹	9×10 ¹⁰	-	7.01×10 ¹⁰	-	
6	e ⁻ + H ₂ O ₂	HO ₂	1.5×10 ¹¹	-	-	1.5×10 ¹¹	2.1×10 ¹¹	1.65×10 ¹¹	+	-	3×10 ¹¹	-	4.5×10 ¹⁰	-	
7	e ⁻ + O ₂	O ₂	2.05×10 ¹¹	-	-	2.05×10 ¹¹	2.23×10 ¹¹	2.57×10 ¹¹	+	2.2×10 ¹¹	2.6×10 ¹¹	-	2.06×10 ¹⁰	-	
8	2e ⁻ + 2H ₂ O	H ₂ + 2OH	6.98×10 ¹⁰	-	-	2.36×10 ¹⁰	2.46×10 ¹⁰	4.98×10 ¹⁰	+	5×10 ¹⁰	5.5×10 ¹⁰	-	6.0×10 ⁹	1.49×10 ⁹	
9	2OH	H ₂ O ₂	1.01×10 ¹⁰	-	-	1.01×10 ¹⁰	2.38×10 ⁹	2×10 ⁹	+	2.8×10 ¹⁰	2.5×10 ¹⁰	-	1.6×10 ⁹	2.06×10 ⁹	
10	e ⁻ + H + H ₂ O	OH + H ₂	4.57×10 ¹¹	-	-	4.57×10 ¹¹	2.67×10 ¹¹	8.75×10 ¹¹	+	1.02×10 ¹²	2.7×10 ¹²	-	3.2×10 ¹¹	-	
11	e ⁻ + HO ₂ + H ₂ O	OH + 2OH	-	-	-	アルカホ中で 考慮	-	1.51×10 ¹¹	+	6.9×10 ¹⁰	7.14×10 ¹⁰	-	-	-	
12	H + OH	H ₂ O	6.02×10 ¹⁰	-	-	6.02×10 ¹⁰	7.48×10 ¹⁰	6.58×10 ¹⁰	+	2.3×10 ¹¹	2.3×10 ¹¹	-	5.46×10 ¹⁰	6.70×10 ¹⁰	
13	OH + H ₂	H + H ₂ O	8.01×10 ¹⁰	-	-	8.01×10 ¹⁰	1.10×10 ¹¹	1.26×10 ¹¹	+	1.5×10 ¹¹	1.4×10 ¹¹	-	8.04×10 ¹⁰	-	
13'	H + H ₂ O	OH + H ₂	5.0×10 ¹²	8×10 ¹²	1.6×10 ¹³	1.33×10 ¹²	-	-	1×10 ¹²	-	-	-	20 ²⁰	3.18×10 ¹²	
14	H + O ₂	HO ₂	5.93×10 ¹⁰	-	-	5.93×10 ¹⁰	2.13×10 ¹⁰	9.72×10 ⁹	+	2.5×10 ¹¹	1.5×10 ¹¹	-	7.61×10 ⁹	-	
15	H + HO ₂	H ₂ O ₂	1.97×10 ¹¹	-	-	-	2.13×10 ¹¹	4.33×10 ¹⁰	+	2.3×10 ¹¹	3×10 ¹¹	-	1.30×10 ¹¹	-	
15'	H + HO ₂	2OH	-	-	-	1.97×10 ¹¹	-	-	-	-	-	-	-	-	
16	H + O ₂	HO ₂	1.97×10 ¹¹	-	-	1.97×10 ¹¹	2.13×10 ¹¹	9.33×10 ¹⁰	+	2.3×10 ¹¹	3×10 ¹¹	-	2.56×10 ¹¹	-	
17	e ⁻ + O ₂ + H ₂ O	HO ₂ + OH	1.5×10 ¹¹	-	-	1.5×10 ¹¹	4.47×10 ¹¹	3.93×10 ¹¹	+	3.33×10 ¹¹	4.76×10 ¹¹	-	3.8×10 ¹⁰	-	
18	H + H ₂ O ₂	OH + H ₂ O	1.91×10 ¹⁰	-	-	1.91×10 ¹⁰	4.43×10 ⁹	1.03×10 ⁹	+	3.5×10 ¹⁰	1.4×10 ¹⁰	1.87×10 ¹⁰	1.15×10 ¹⁰	1.14×10 ¹⁰	
19	OH + H ₂ O ₂	H ₂ O + HO ₂	3.91×10 ¹⁰	-	-	3.91×10 ¹⁰	5.28×10 ⁹	6.42×10 ⁹	+	4.3×10 ¹⁰	4.2×10 ¹⁰	-	2.95×10 ¹⁰	-	
20	OH + HO ₂	H ₂ O + O ₂	3.08×10 ¹⁰	-	-	3.08×10 ¹⁰	1.58×10 ¹⁰	3.10×10 ¹⁰	+	7.6×10 ¹⁰	1×10 ¹¹	-	2.9×10 ¹⁰	-	
21	OH + H ₂ O ₂	HO ₂ + H ₂ O	1.27×10 ¹¹	-	-	1.27×10 ¹¹	-	1.37×10 ¹¹	+	6.1×10 ¹⁰	1×10 ¹¹	-	-	-	
21'	HO ₂ + H ₂ O	OH + H ₂ O ₂	3.90×10 ¹⁰	-	-	3.90×10 ¹⁰	-	3.29×10 ¹⁰	+	9.9×10 ¹⁰	1.2×10 ¹¹	-	-	-	
22	2HO ₂	H ₂ O ₂ + O ₂	3.66×10 ¹⁰	-	-	3.66×10 ¹⁰	8.42×10 ⁹	2.41×10 ⁹	+	4.5×10 ¹⁰	5×10 ¹⁰	-	3.02×10 ¹⁰	-	
23	HO ₂	O ₂ + H	2.39×10 ¹⁰	-	-	2.39×10 ¹⁰	7.48×10 ⁹	2.7×10 ⁹	+	1.9×10 ¹⁰	3.9×10 ¹⁰	-	1.14×10 ¹⁰	-	
23'	O ₂ + H	HO ₂	5.09×10 ¹¹	-	-	5.09×10 ¹¹	4.8×10 ¹¹	5.42×10 ¹¹	+	6.1×10 ¹¹	7.7×10 ¹¹	-	6.40×10 ¹⁰	-	
24	HO ₂ + O ₂	O ₂ + HO ₂	3×10 ⁹	-	-	3×10 ⁹	4.96×10 ⁸	3.82×10 ⁸	+	4.2×10 ⁹	5×10 ⁹	-	-	-	
25	H ⁺ + OH	H ₂ O	1.02×10 ¹²	-	-	1.02×10 ¹²	1.49×10 ¹²	9.76×10 ¹¹	+	1.74×10 ¹²	1.9×10 ¹²	-	1.41×10 ¹²	-	
25'	H ₂ O	H ⁺ + OH	7.40×10 ¹²	-	-	7.40×10 ¹²	1.27×10 ¹³	7.57×10 ¹²	+	1.01×10 ¹³	1.4×10 ¹³	-	2.53×10 ¹²	-	
26	O ₂ + OH	OH + O ₂	8.45×10 ¹⁰	-	-	8.45×10 ¹⁰	1.06×10 ¹¹	8.44×10 ¹⁰	+	3.1×10 ¹¹	2.9×10 ¹¹	-	2.43×10 ¹⁰	-	
27	2O ₂ + 2H ₂ O	O ₂ + H ₂ O ₂ + 2OH	3.5×10 ⁹	-	-	-	3.2	3.5×10 ⁹	+	-	9.52×10 ⁹	-	-	-	
27'	O ₂ + H ₂ O	HO ₂ + OH	1.27×10 ¹¹	-	-	1.27×10 ¹¹	-	1.31×10 ¹¹	+	-	-	-	-	-	
27''	HO ₂ + OH	O ₂ + H ₂ O	1.96×10 ¹⁰	-	-	1.96×10 ¹⁰	-	1.37×10 ¹⁰	+	-	-	-	-	-	
28	H ₂ O ₂	H ₂ O + 1/2O ₂	2.62×10 ¹²	-	-	2.62×10 ¹²	-	-	+	-	-	-	5×10 ¹²	-	
		H ₂ O + O (2O→O ₂)	-	-	-	-	-	-	+	4.2×10 ¹²	-	-	-	-	
29	H ₂ O ₂	H ⁺ + HO ₂	2.85×10 ¹¹	-	-	2.85×10 ¹¹	3.8×10 ¹¹	4.4×10 ¹¹	+	-	-	-	4.6×10 ¹¹	-	
29'	H ⁺ + HO ₂	H ₂ O ₂	5.09×10 ¹¹	-	-	5.09×10 ¹¹	2.13×10 ¹¹	5.42×10 ¹¹	+	-	-	-	2.56×10 ¹¹	-	
30	HO ₂ + H ₂ O ₂	O ₂ + OH + H ₂ O	-	-	-	-	1.58×10 ¹²	-	+	-	-	-	-	-	
31	HO ₂ + OH	HO ₂ + OH	-	-	-	7.65×10 ¹⁰	-	-	+	8.6×10 ¹⁰	-	-	9.56×10 ¹⁰	-	
32	0, O ⁻ , HO ₂ , H ₂ O ₂ , O ₂ の反応系		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	多数考慮	-	

BWR炉水(純水)の放射線分解反応では12の化学種30以上の素反応を考慮

水の放射線分解反応での重要な反応

各素反応のBWR運転温度(280°C)付近での反応速度定数, 活性化エネルギーの実測が必要

#	化学反応		国内A・B	AECL'09 (285°C)	AECL'04 (285°C)	AEAT (288°C)	Studsvik (291°C)	ALARA Eng. (286°C)	Mezyk他 (285°C)	東京大学 (250°C)	リース大学 (285°C)
	始原系	生成系									
13	OH + H ₂	H + H ₂ O	8.01E08	8.01E08	1.26E9	←	1.5E9	1.4E9	-	9.04E8	-
19	OH + H ₂ O ₂	H ₂ O + HO ₂	3.91E+08	3.91E8	5.42E8	←	4.3E8	4.2E8	-	2.95E8	-
2	E ⁻ + H ⁺	H	5.45E11	5.45E11	4.31E11	←	2.6E11	2.6E11	-	2.64E11	1.56E+11
2'	H	E ⁻ + H ⁺	1.61E+05	1.61E05	1.36E5	←	-	-	-	-	-
4	E ⁻ + H ₂ O ₂	OH + OH ⁻	2.61E+11	2.61E11	2.53E11	←	2.3E11	2.4E11	-	5.46E10	3.33E+11
7	E ⁻ + O ₂	O ₂ ⁻	2.05E+11	2.05E11	2.57E11	←	2.2E11	2.6E11	-	2.06E11	-
9	2OH	H ₂ O ₂	1.01E+10	1.01E10	2E10	←	2.8E10	2.5E10	-	1.6E10	2.06E+10
13'	H + H ₂ O	OH + H ₂	5.0E+03	2.14E04	-	1E5	-	-	-	20	3.18 × 10 ⁴
14	H + O ₂	HO ₂	5.693E+10	5.93E10	9.72E10	←	2.5E11	1.5E11	-	7.61E10	-
15	H + HO ₂	H ₂ O ₂ or 2OH	1.97E+11	1.97E11	7.33E10	←	2.3E11	3E11	-	1.30E11	-
18	H + H ₂ O ₂	OH + H ₂ O	1.91E+09	1.91E09	1.03E9	←	3.5E9	1.4E9	1.87E9	1.15E9	1.14E+09
20	OH + HO ₂	H ₂ O + O ₂	3.08E+10	3.08E10	3.10E10	←	7.6E10	1E11	-	2.9E10	-
28	H ₂ O ₂	H ₂ O + 1/2O ₂	2.62E-02	2.62E-02	-	-	-	-	-	5E-2	-

90年代から重要と指摘，近年実測値が報告され高温での影響大

石樽 1994

(解説)

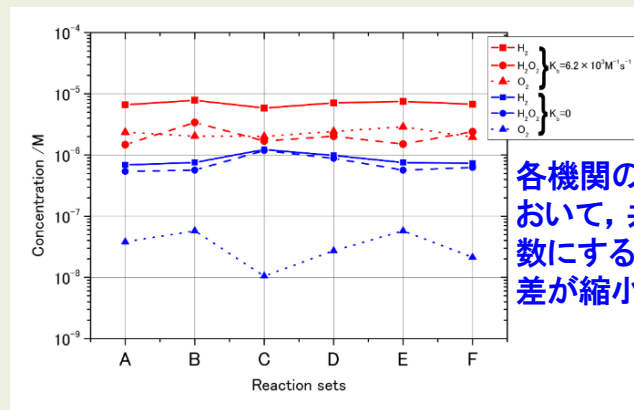
高温水の放射線化学

東大工学部 石樽 顕吉

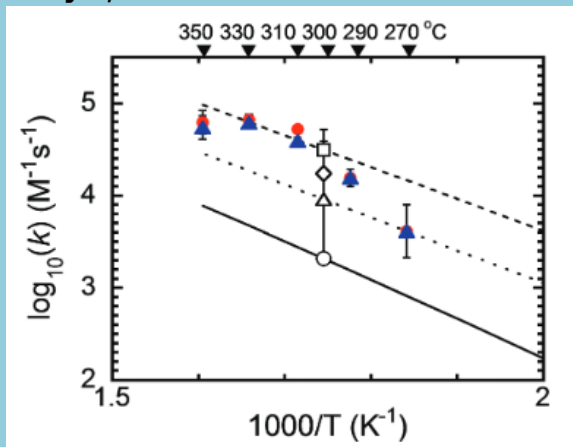
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (36)

36式の逆反応は熱力学データから250°Cで1100s⁻¹程度と推定される。いずれも25°Cでは遅い反応であるため、シミュレーションの中には加えられてこなかった。しかし、H₂注入の効果という観点からは無視できない影響を与えることがこのシミュレーションの結果から明らかとなってきた。特に36式の逆反応については今後検討が必要である。

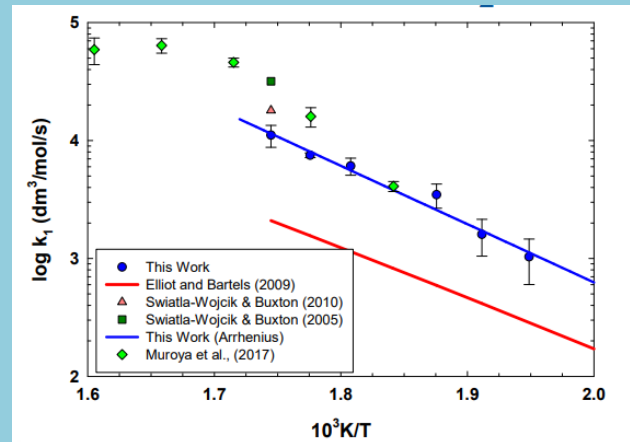
Katsumura et al. 2013



Muroya, et al. 2017



Perron & Stuart 2018



(1) 石樽顕吉, 放射線化学, 1997:58:11. (2) Katsumura Y and Lertaniset P. Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plant in Asia. Oct 14-17, 2013, Taichung Taiwan. (3) Muroya Y. et al. Phys Chem Chem Phys. 2017:19:30834. (4) Perron RW and Stuart CR, 21st Int. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems, Sep 9-14, San Francisco, USA.

酸素のカソード分極曲線のターフェル勾配 b_c の酸素濃度依存性は水の反応の重畳により説明可能, 解析モデル化

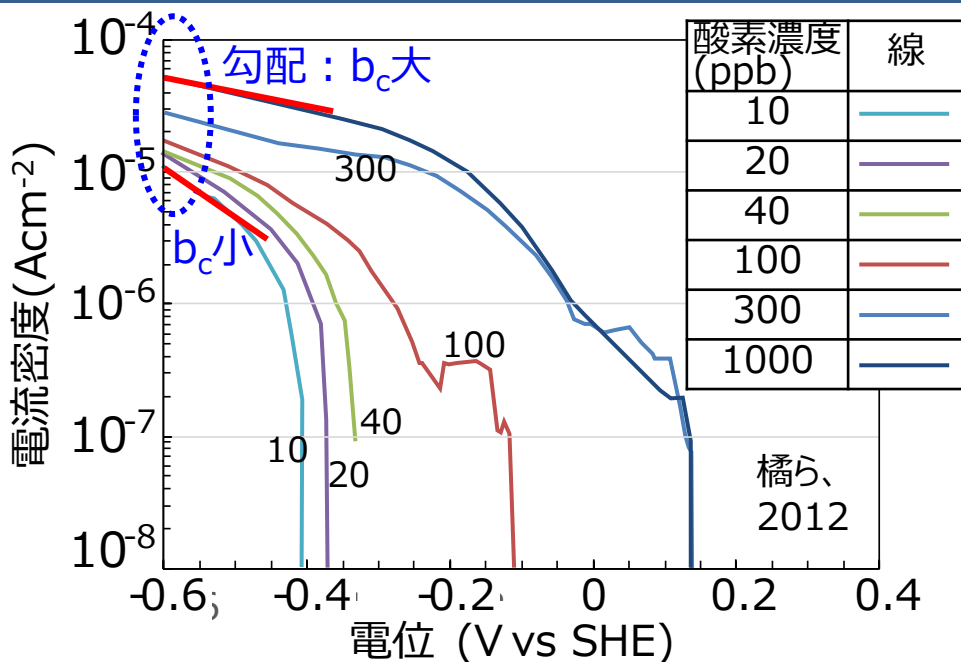
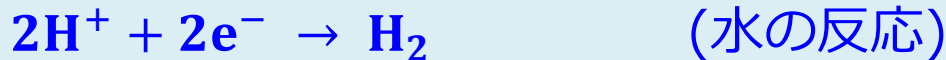
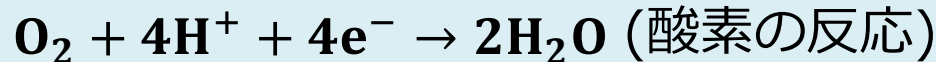


図1 SUS316L上での酸素のカソード分極曲線



実測値は2つのカソード反応が重畳と仮定

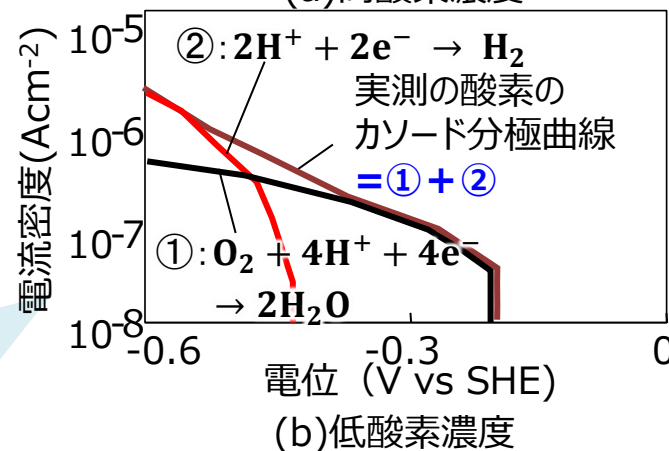
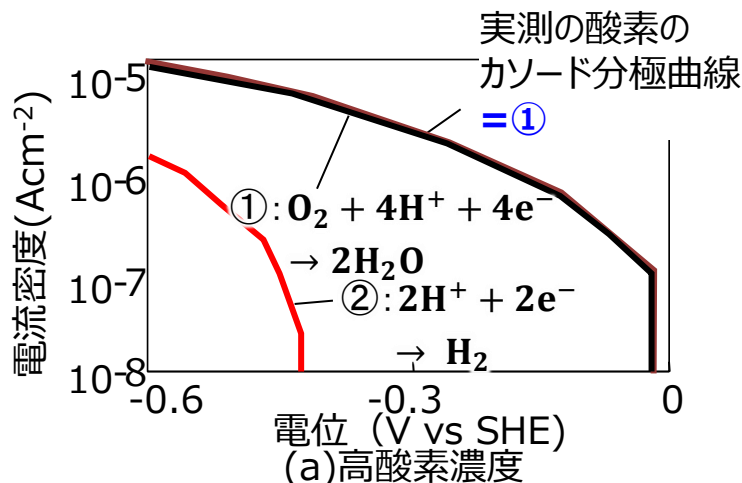


図2 酸素と水の反応の重畳による見かけの酸素のカソード分極曲線

酸素のカソード反応のターフェル勾配を定数として酸素濃度依存性を再現

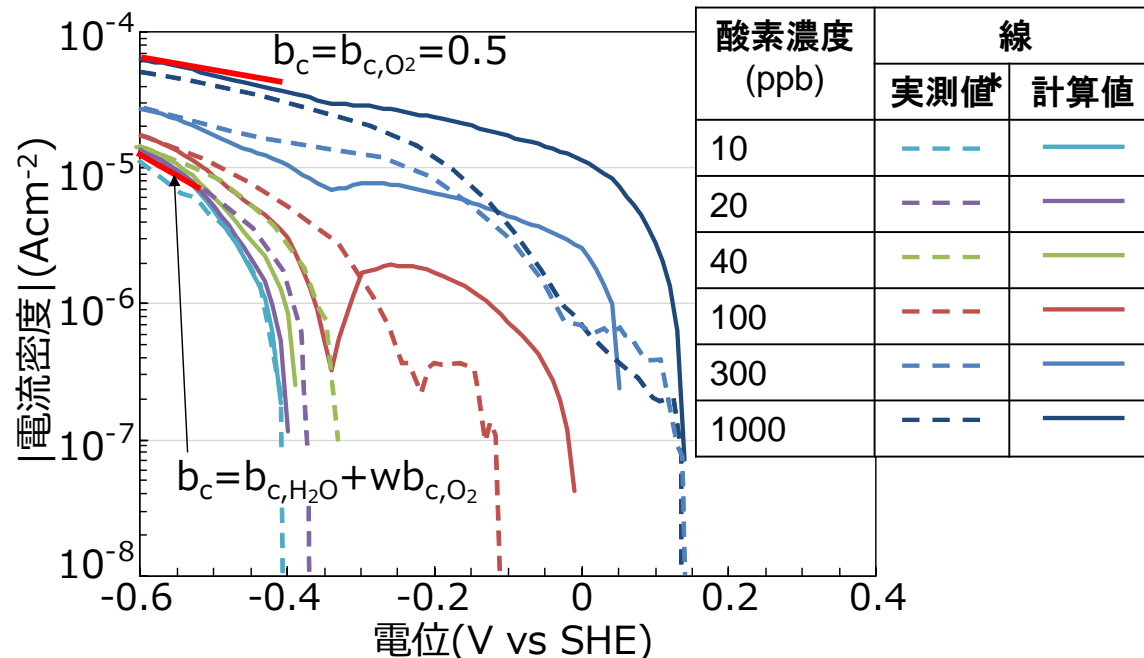
	水のカソード反応のターフェル勾配 b_{c,H_2O} (V)	酸素のカソード反応のターフェル勾配 b_{c,O_2} (V)					
		酸素濃度 (ppb)					
		10	20	40	100	300	1000
橘ら、2012	考慮せず	0.14	0.18	0.20	0.23	0.5	0.5
本研究	0.04	0.5					

バトラーボルマー式

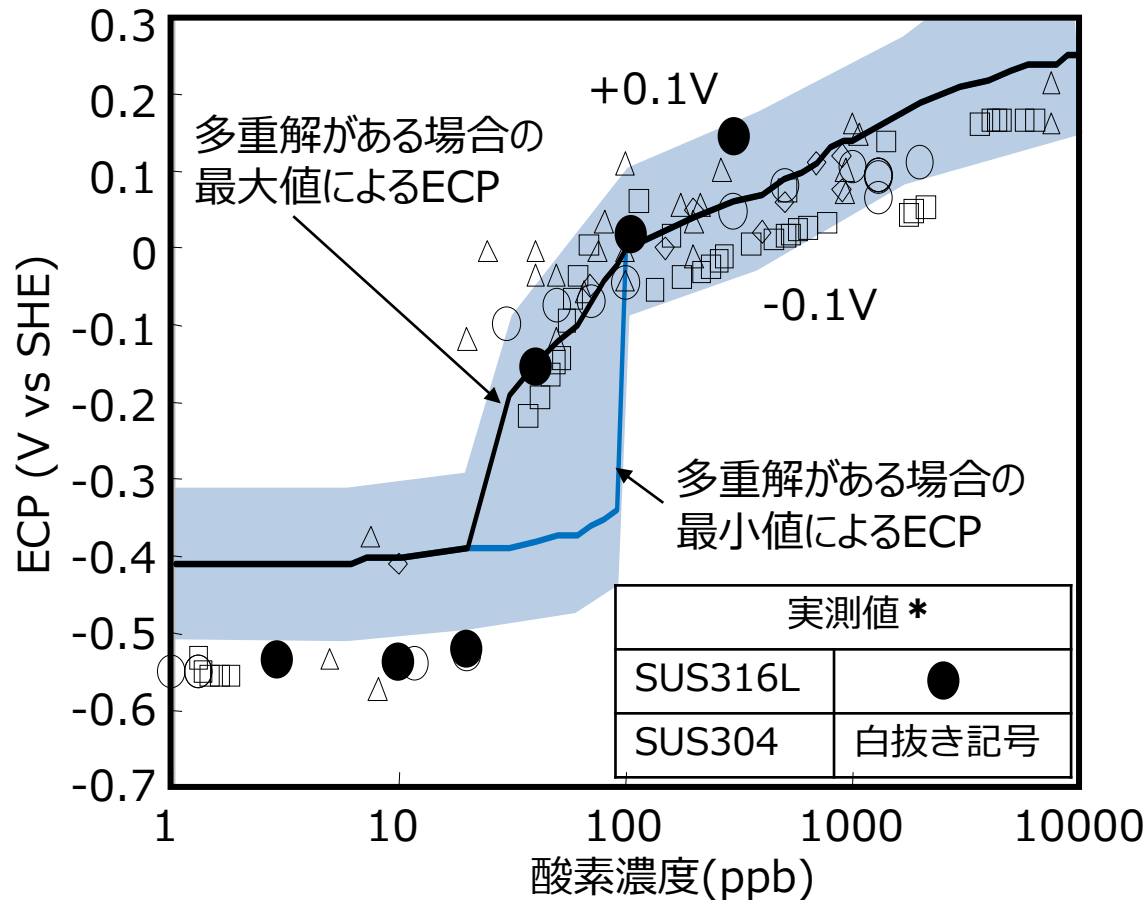
カソード・アノード電流を近似

$$i = \frac{\exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right)}{\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{l,a}} \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - \frac{1}{i_{l,c}} \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right)}$$

i_0 : 交換電流密度 (Acm^{-2})、
 η : 過電圧 ($E-E_0$) (V)、
 E_0 : 標準電極電位 (V vs SHE)、
 b_a および b_c はアノードおよびカソード反応のターフェル勾配 (V)、
 $i_{l,a}$ および $i_{l,c}$ は拡散限界電流 (Acm^{-2})、



分極測定によるパラメータのみで広範な酸素濃度で実測値と±0.1V内で一致



1. 腐食環境評価モデルの現状
2. 腐食環境評価モデルの課題への対応
3. 解析モデルの新たな課題
4. まとめ

白金上の電気化学反応を考慮し、白金付着量を用いてステンレス等母材との混成電位を計算

白金上の電流を白金付着量の重みをかけて混成させて全電流を計算

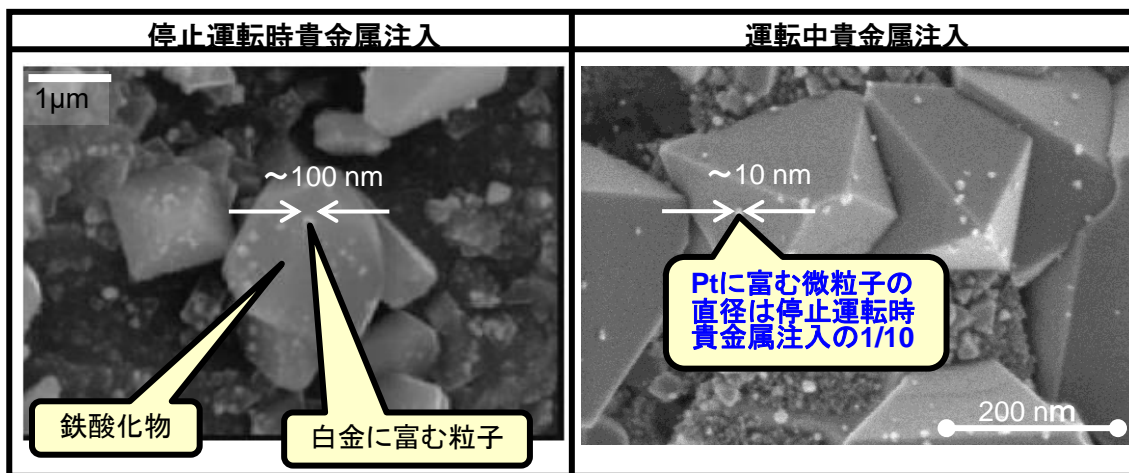
$$(1-\theta)\{i_{\text{SUS,c}}(\phi) + i_{\text{SUS,a}}(\phi) + i_{\text{SUS,M}}(\phi)\} + \theta \{ i_{\text{NM,c}}(\phi) + i_{\text{NM,a}}(\phi) \} = 0$$

$\langle \text{SS} \rangle$
 $\langle \text{Pt} \rangle$

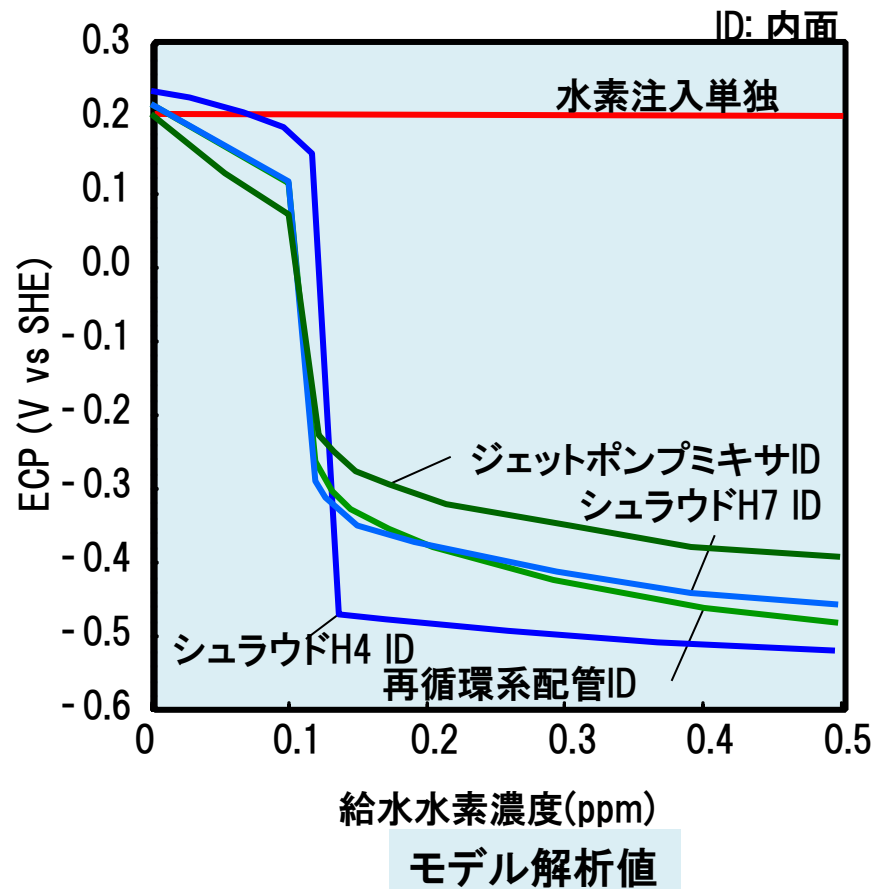
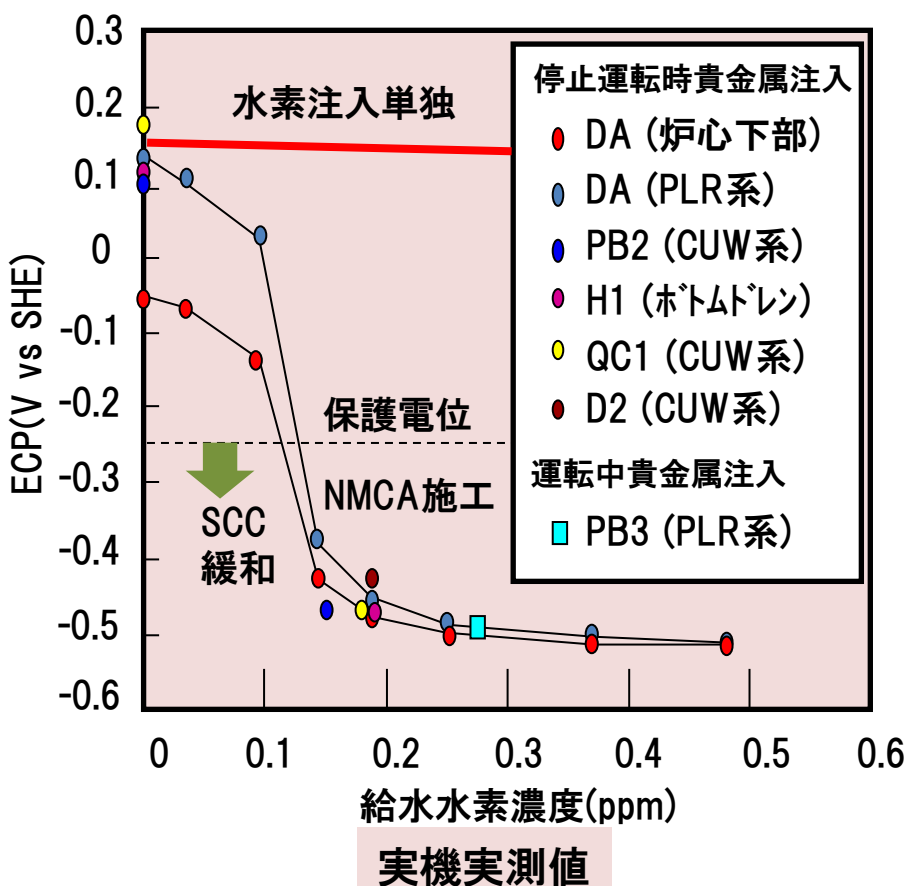
θ : 被覆率, $i_{\text{SUS,c}}$: ステンレス上のカソード電流密度, $i_{\text{SUS,a}}$: ステンレス上のアノード電流密度,
 $i_{\text{SUS,M}}$: ステンレスの酸化溶出電流密度(アノード分極曲線),
 $i_{\text{NM,c}}$: 白金上のカソード電流密度, $i_{\text{NM,a}}$: 白金上のアノード電流密度.

被覆率 $\theta \propto 1/r$ (同一付着密度の場合)

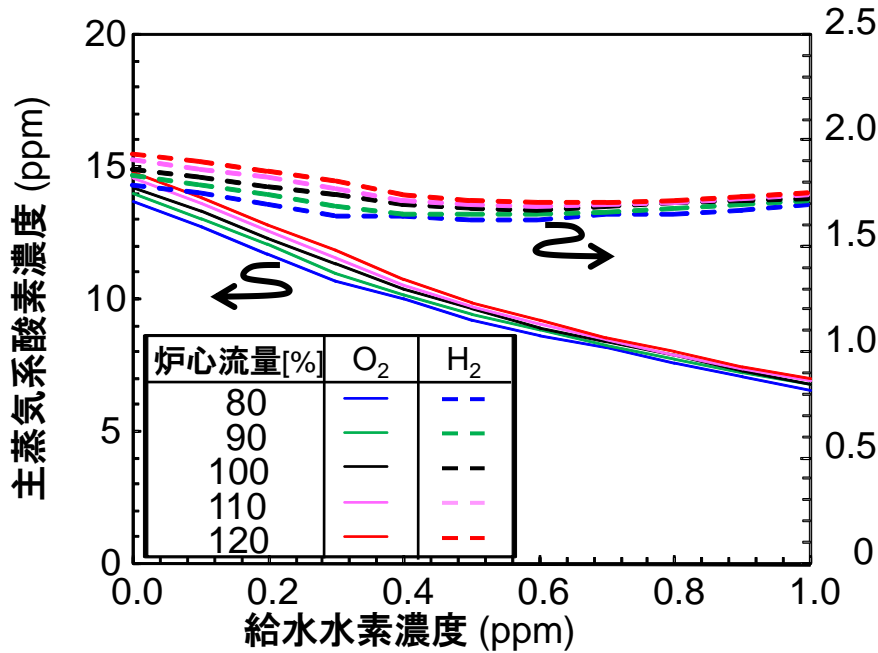
$\therefore \theta = \frac{\text{運転中貴金属注入}}{\text{停止運転時貴金属注入}} = 100$



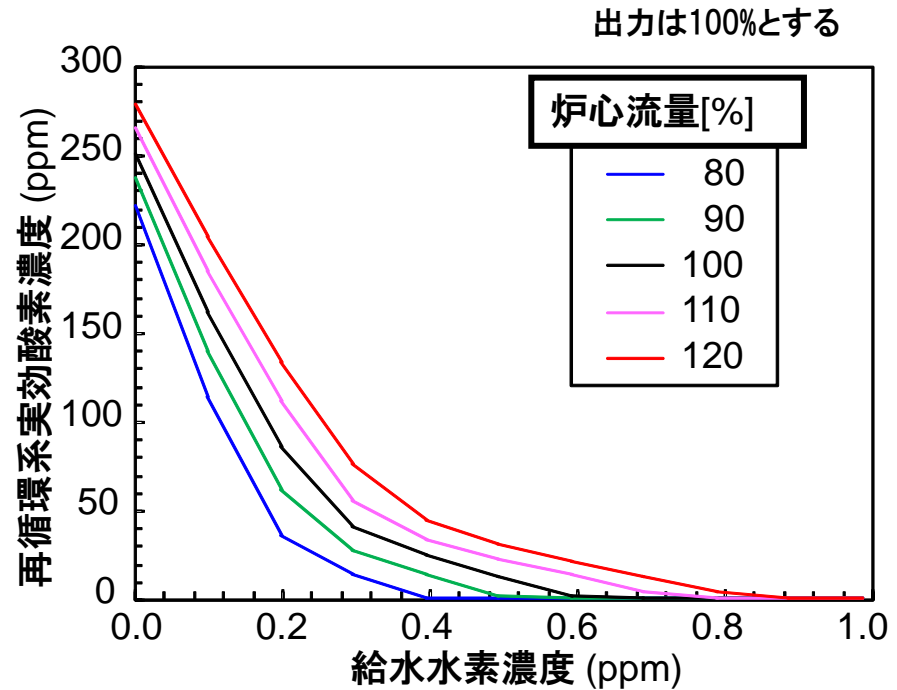
少ない水素量で炉内の広い範囲でECPが低下することを解析可能
→付着反応系のV & Vならびに標準化に向けた検討が必要



起動時水素注入あるいは出力向上等での炉心流量および炉心出力が定格と異なる条件においても解析の入力として取り扱いが可能
→V&Vならびに標準化に向けた検討が必要



主蒸気系酸素・水素濃度への炉心流量の影響



再循環系実効酸素濃度への炉心流量の影響

1. 腐食環境評価モデルの現状
2. 腐食環境評価モデルの課題への対応
3. 解析モデルの新たな課題
4. まとめ

- 水の放射線はBWR炉水の腐食環境を形成
- 腐食環境評価にはラジオリシス／ECPモデルが用いられており、
いる実用的な精度で解析可能
- 水化学部会報告書#2022-0001「沸騰水型原子炉一次冷却系の腐食環境の評価手法に関する現状と課題」が2022年2月に発行
- 課題としてG値，反応速度定数，電気化学反応パラメータの整備を指摘。既に以下が進展。
 - 中性子G値の解析からのアプローチ
 - 重要な反応の反応速度定数の高温での実測
 - 高温純水中の分極測定データから電気化学パラメータの検討
- 新たな解析条件でのV&Vと標準化に向けた検討が必要
 - 貴金属注入等の付着反応系の場合
 - 起動時や出力向上を含む炉心管理により入力が定格と異なる場合

HITACHI
Inspire the Next 