

水化学トピックス1-2

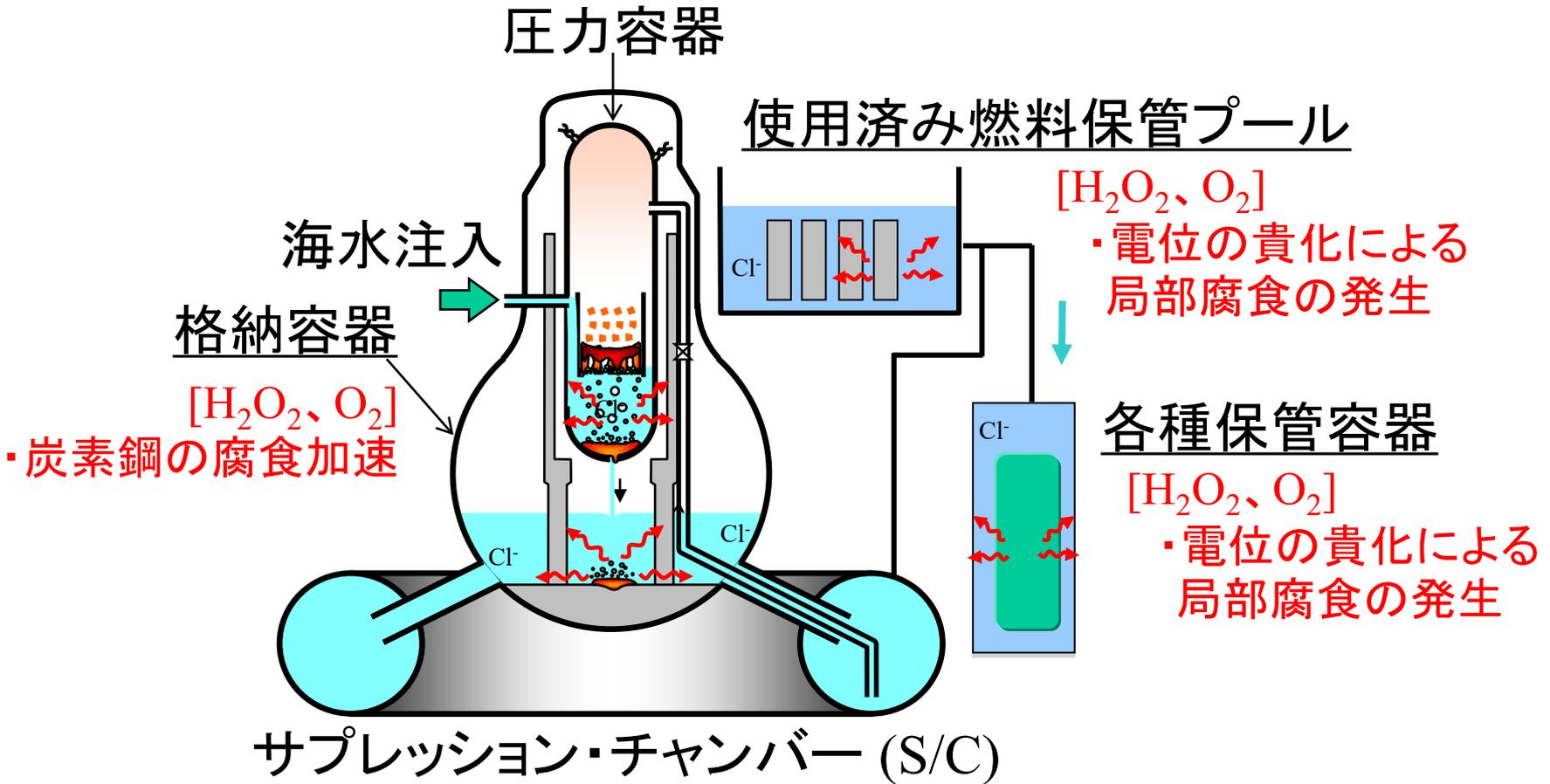
ラジオリシス結果に基づいた腐食評価

日本原子力研究開発機構

佐藤 智徳

- ・ラジオリシス解析による過酸化水素 (H_2O_2) 濃度の解析例の紹介
- ・酸素と過酸化水素共存下での炭素鋼の腐食評価に関して
- ・ガンマ線照射下試験のラジオリシス解析による評価
 - ガンマ線照射下での炭素鋼の腐食量測定
 - ガンマ線照射下でのステンレス鋼の腐食電位測定

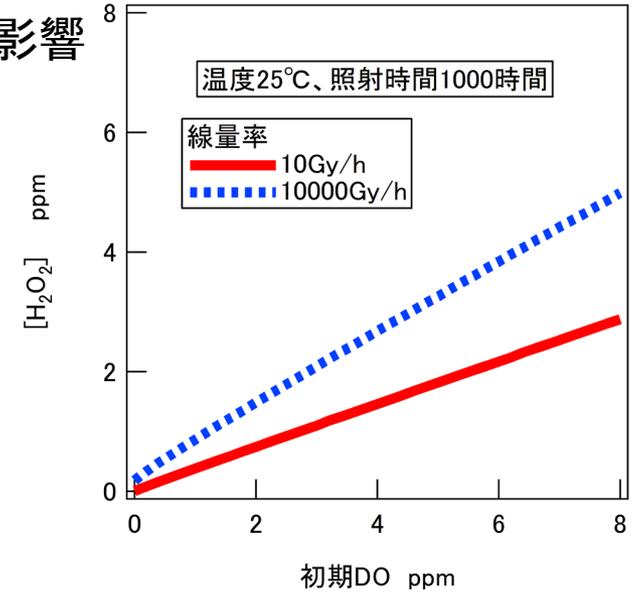
- ・多様な不純物成分と放射線の影響が重畳



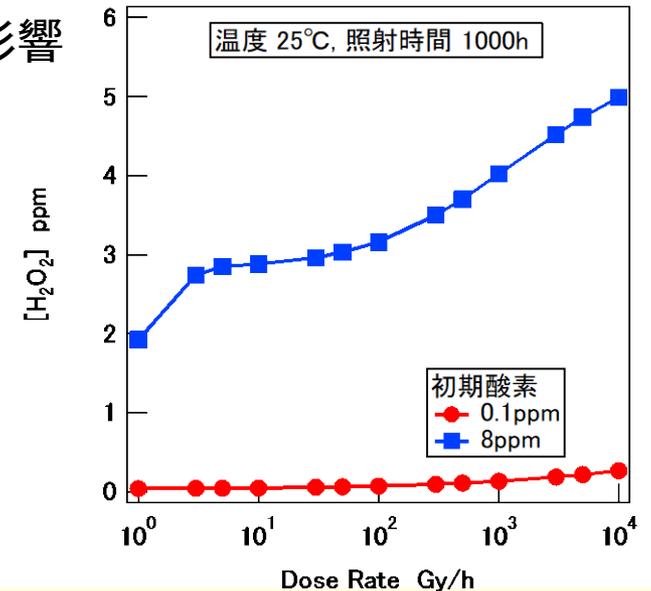
腐食環境の把握のための手段;ラジオリシス解析

パラメータ	解析条件
温度:	25°C
放射線種	ガンマ線
線量率:	10Gy/h、10000Gy/h
照射時間:	1000時間
溶液量:	30cc
気相体積:	100cc
気液界面積:	5cm ²
初期溶存酸素濃度:	0.1ppm、8ppm
解析ソフトウェア:	COMSOL Multiphysics (Ver.5.4) (COMSOL社)

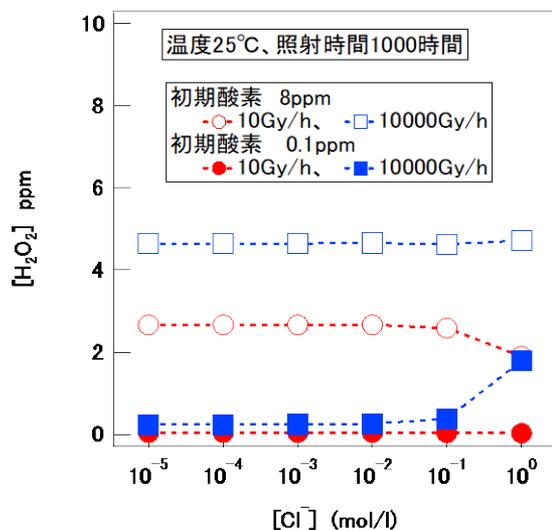
溶存酸素の影響



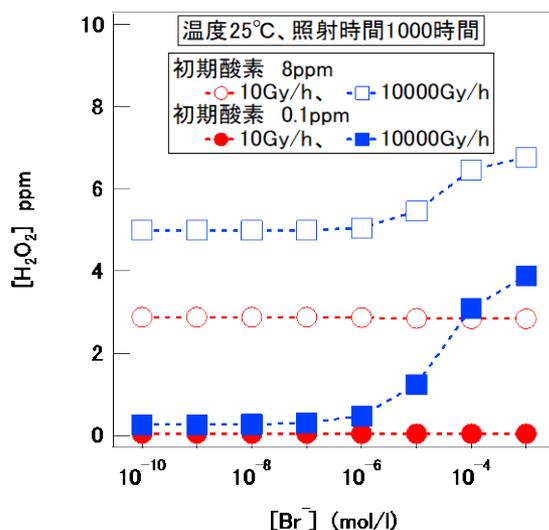
線量率の影響



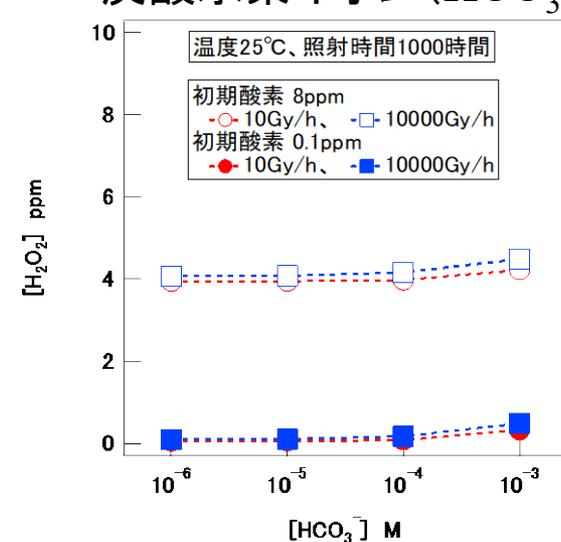
塩化物イオン(Cl⁻)



臭化物イオン(Br⁻)



炭酸水素イオン(HCO₃⁻)



“模擬海水” 組成 (単位: mol/l)

[NaCl] = 5×10^{-1} [NaBr] = 8×10^{-4} [NaHCO₃] = 2.3×10^{-3}

- 炭素鋼の腐食速度はカソード律速。一般的には酸化剤であるO₂の拡散限界電流に比例する。
- 放射線環境下では酸化剤であるH₂O₂がラジオリシスにより生成され、O₂とH₂O₂の混在する腐食環境となる。
- O₂、H₂O₂混在条件では、炭素鋼の腐食速度はO₂の拡散限界電流とH₂O₂の拡散限界電流の和により決定される。

$$i_{lim} = \frac{n_{(O_2)} F D_{(O_2)} C_{(O_2)}}{\delta_{(O_2)}} + \frac{n_{(H_2O_2)} F D_{(H_2O_2)} C_{(H_2O_2)}}{\delta_{(H_2O_2)}}$$

i_{lim} : 拡散限界電流

n : 価数 (O₂:4、H₂O₂:2)

F : ファラデー定数

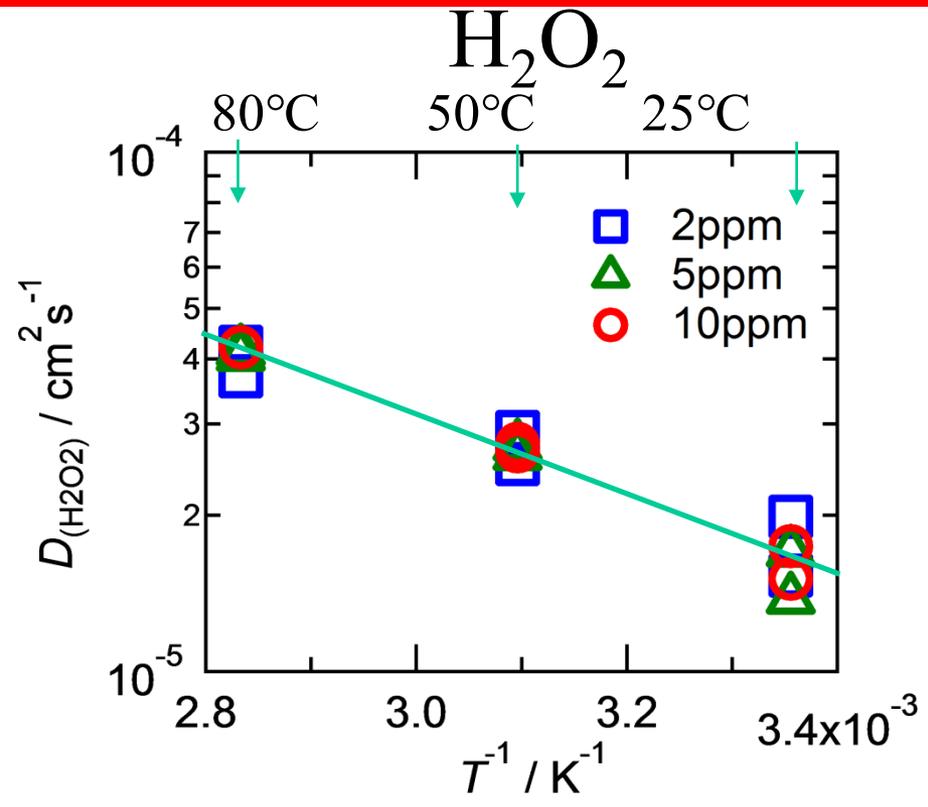
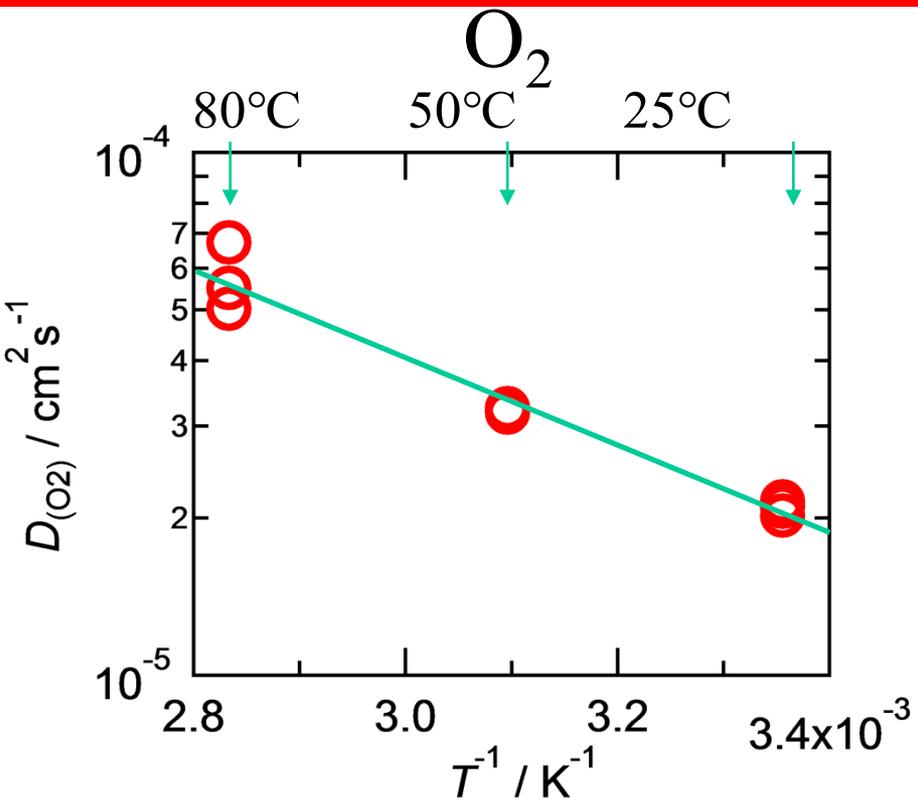
D : 拡散係数

C : 酸化剤濃度

δ : 表面拡散層厚さ



n

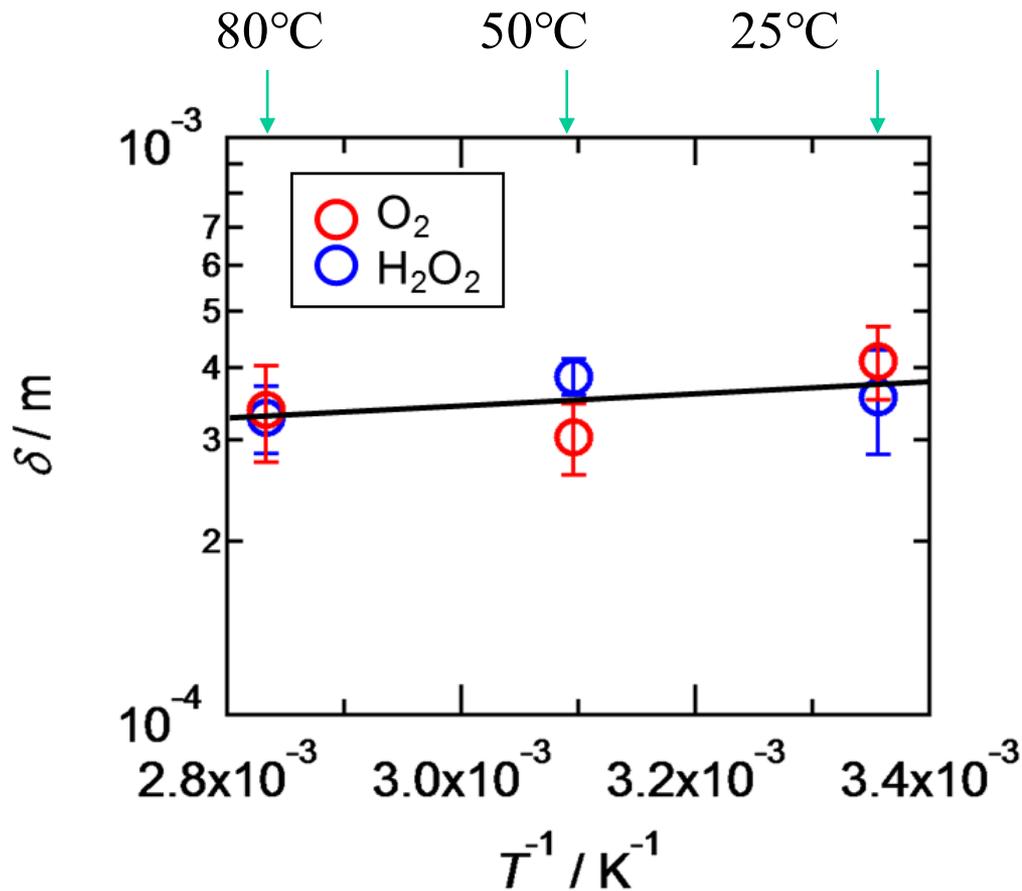


$D_{(H_2O_2)} < D_{(O_2)}$ 50°CではH₂O₂の拡散係数はO₂の0.8倍

$$D_{(O_2)} = 0.0130 \exp\left(-16.0 \times 10^3 / RT\right)$$

$$D_{(H_2O_2)} = 0.0068 \exp\left(-14.9 \times 10^3 / RT\right)$$

1) Komatsu et al., "STUDY OF CORROSION RATE OF CARBON STEEL IN DILUTED ARTIFICIAL SEAWATER UNDER SIMULATED IRRADIATION CONDITION", Proceedings of ICONE-23, JSME, May 17-21, 2015, Chiba, Japan (2015)



O₂とH₂O₂で顕著な差は見られない。

$$\delta_{(O_2)} = \delta_{(H_2O_2)} = 0.0170 \exp\left(\frac{1.9 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$i_{lim} = \frac{n_{(O_2)} F D_{(O_2)} C_{(O_2)}}{\delta_{(O_2)}} + \frac{n_{(H_2O_2)} F D_{(H_2O_2)} C_{(H_2O_2)}}{\delta_{(H_2O_2)}}$$

D, δ に温度依存性式を導入すると、下記のようになる。

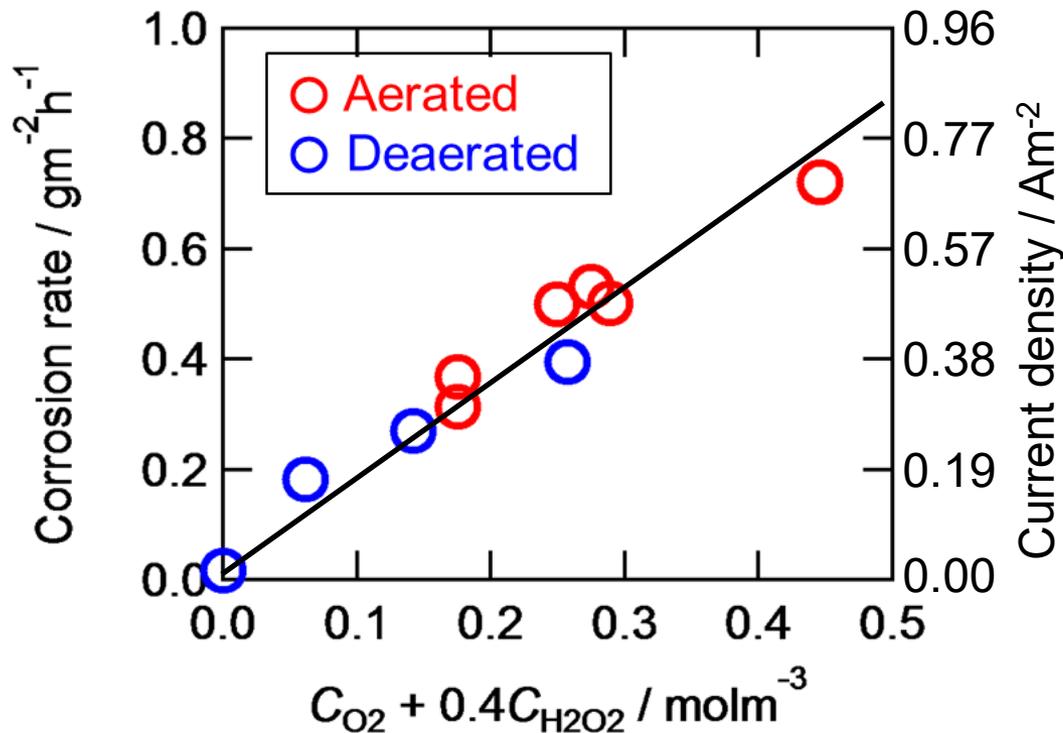
$$i_{lim} = 3.0 \times 10^3 \exp\left(-1.79 \times 10^4 / RT\right) C_{(O_2)} \\ + 7.7 \times 10^2 \exp\left(-1.68 \times 10^4 / RT\right) C_{(H_2O_2)}$$



$$i_{lim} = 3.7(C_{(O_2)} + 0.4C_{(H_2O_2)}) \text{ at } 50^\circ\text{C}$$

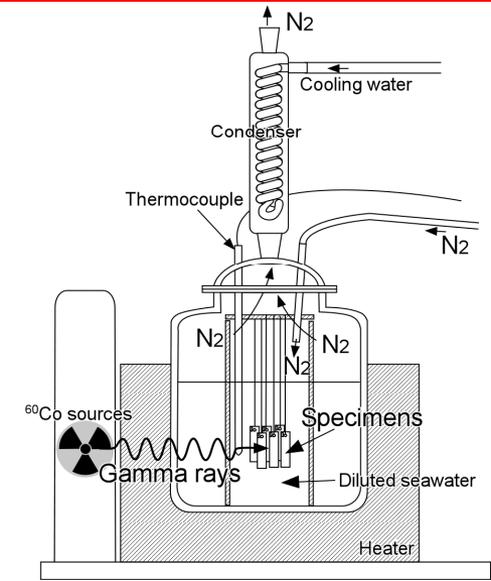
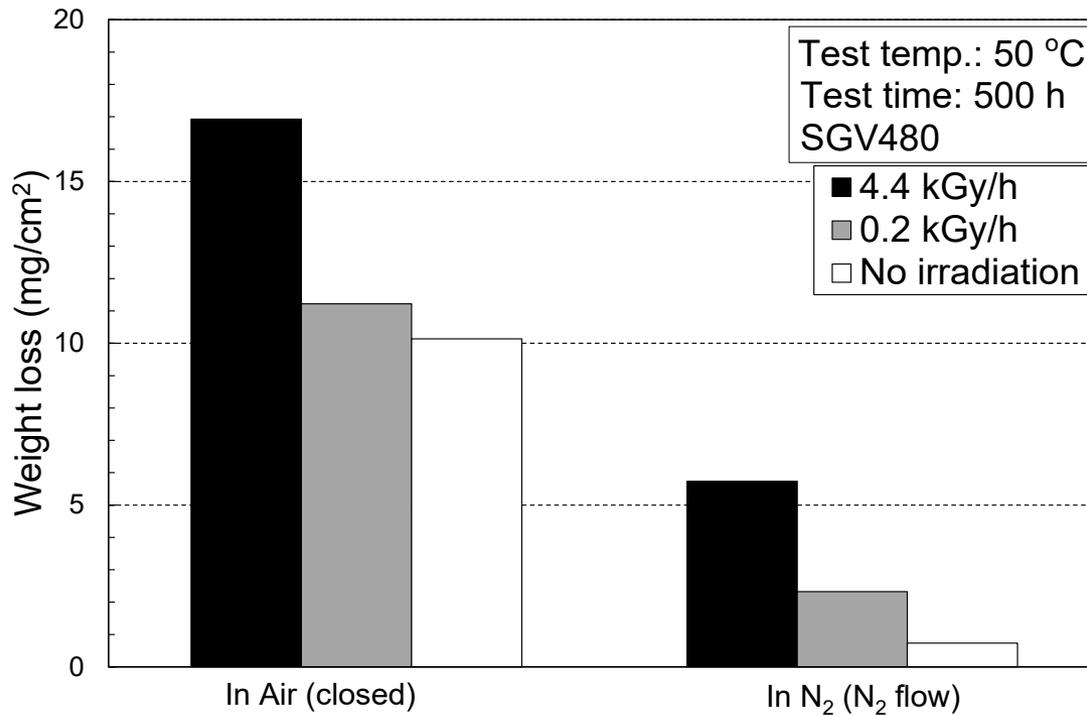


$$\text{腐食速度} \propto [C_{(O_2)} + 0.4C_{(H_2O_2)}] \text{ (at } 50^\circ\text{C)}$$

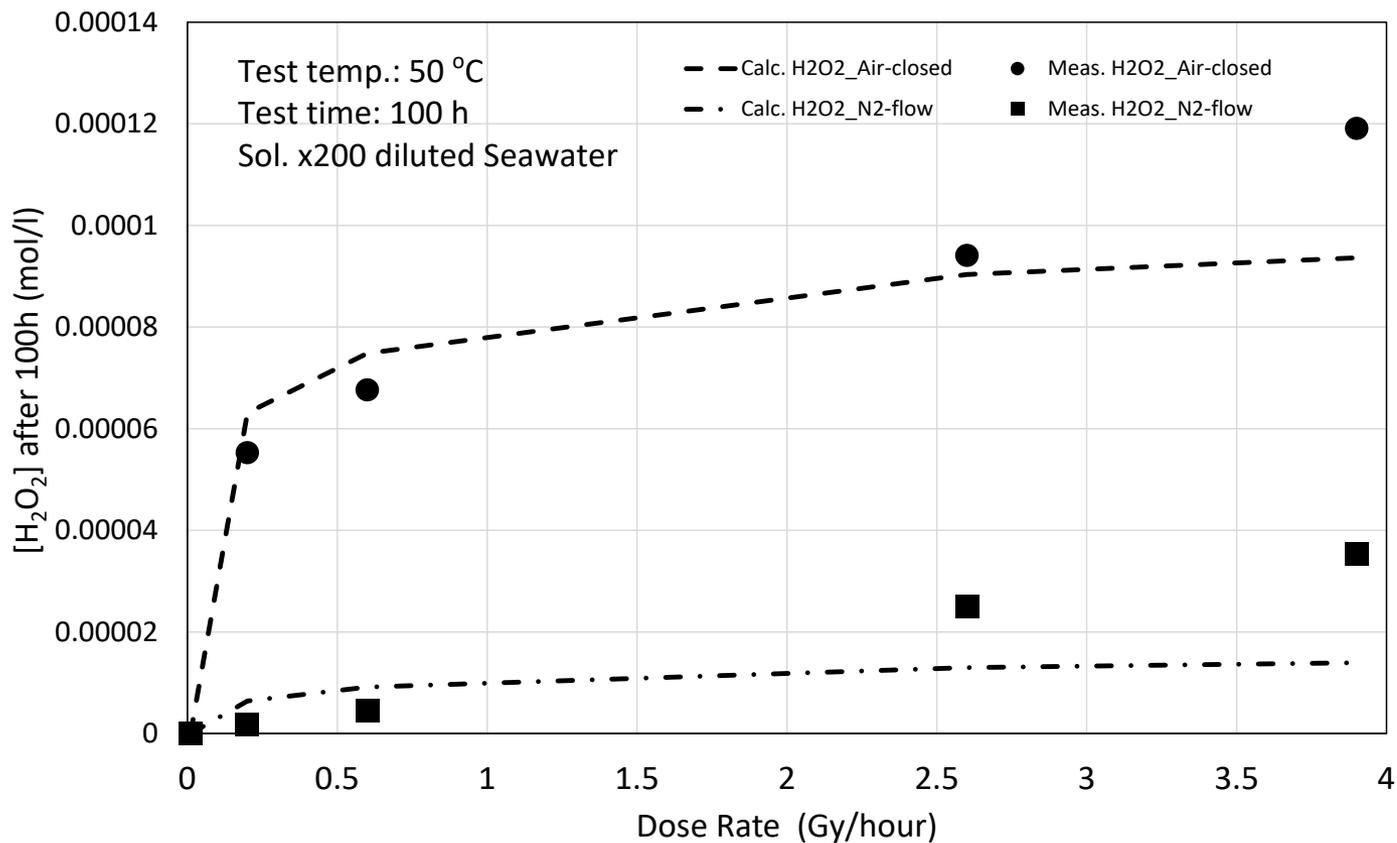


パラメータ	解析条件
温度:	50°C
試験片材	炭素鋼(STS410)
溶液	200倍希釈海水
試験時間:	50時間
O ₂ 制御	大気開放、N ₂ パージ
H ₂ O ₂	0, 5, 10 ppm
H ₂ O ₂ 制御	連続添加

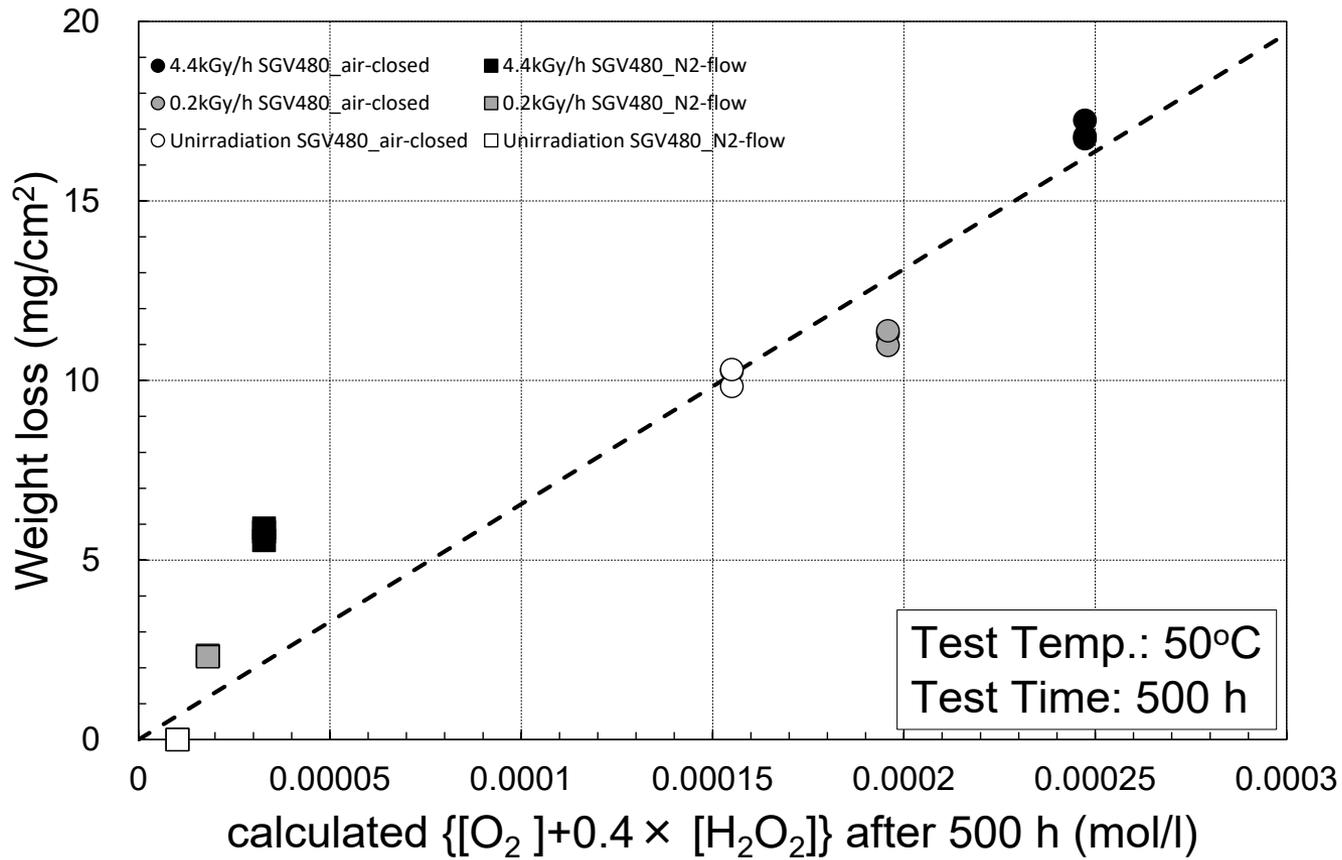
50°Cでの炭素鋼の腐食速度は $C_{(O_2)} + 0.4C_{(H_2O_2)}$ に比例して増加。



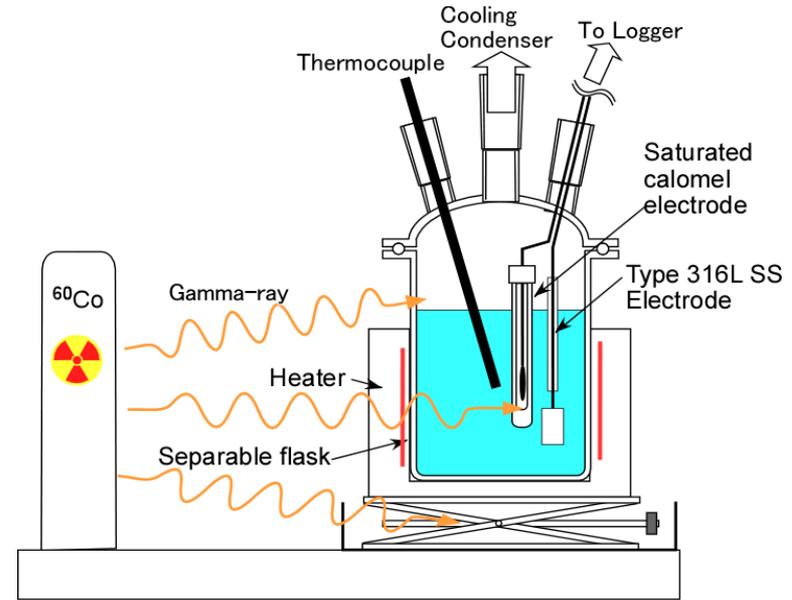
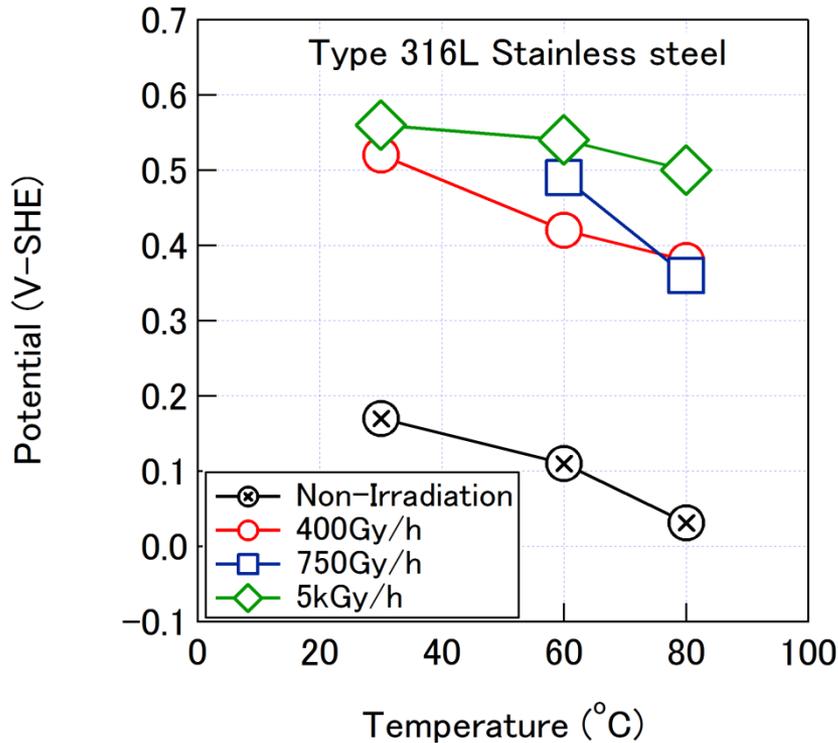
パラメータ	解析条件
温度:	50°C
試験片材	炭素鋼 (SGV480)
溶液	200倍希釈海水
試験時間:	500時間
O ₂ 制御	大気、N ₂ パージ (5ml/min)
線量率	200、4400 Gy/h



解析結果と測定値は比較的よく一致

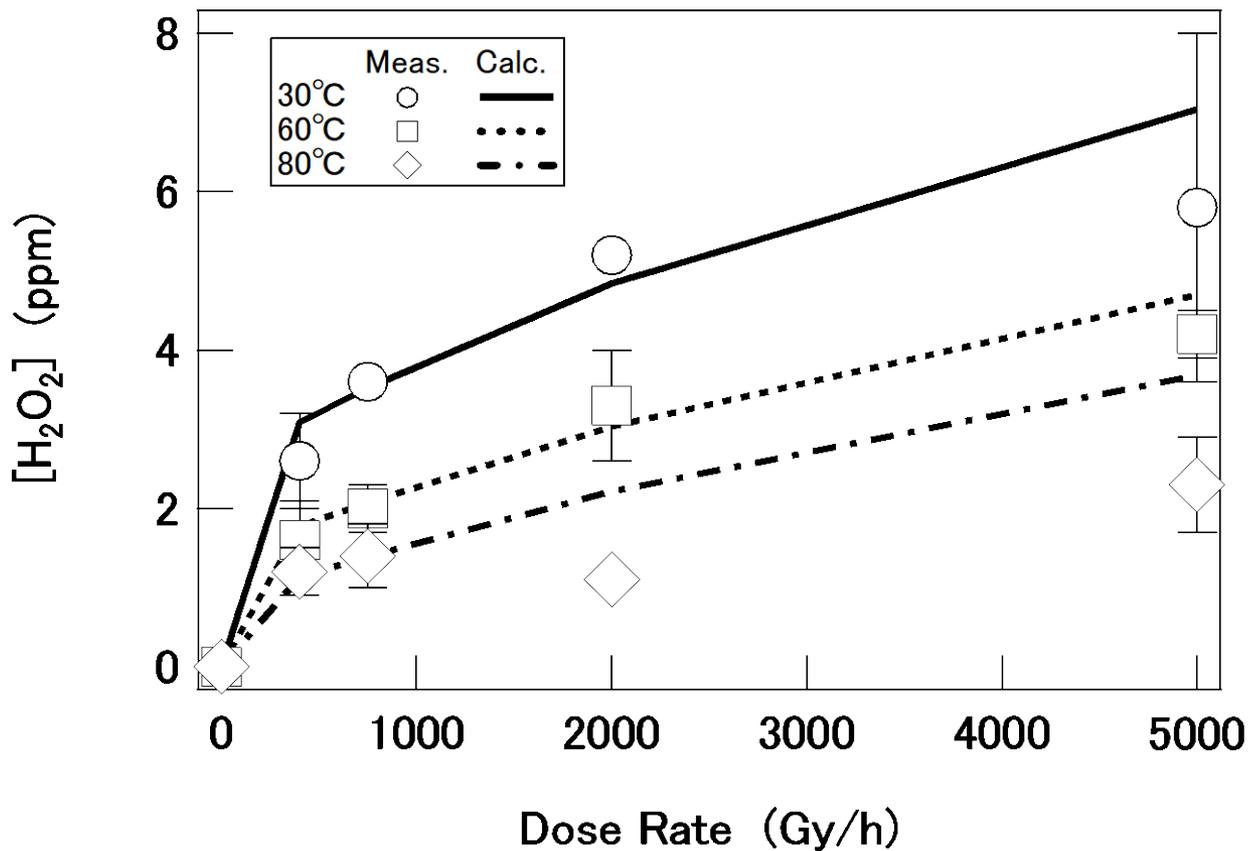


非照射で取得された結果と同様に $[O_2] + 0.4[H_2O_2]$ に比例
照射下での炭素鋼の腐食もカソードの拡散限界電流で律速

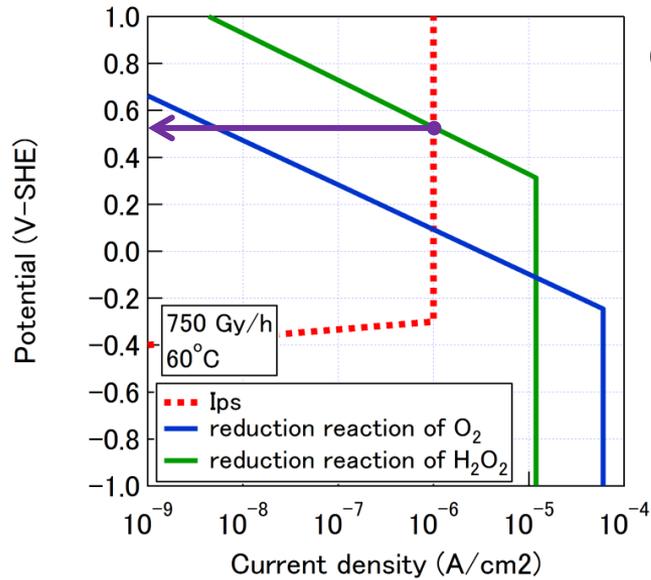


パラメータ	解析条件
温度:	30、60、80°C
試験片材	ステンレス鋼(316L SS)
溶液	10倍希釈海水
試験時間:	5×10^5 s (約140h) 以上
線量率	200、750、2000、5000 Gy/h
参照電極	飽和カロメル電極

3) C.Kato et al., "Effects of Gamma-Ray Irradiation on Spontaneous Potential of Stainless Steel in Zeolite-Containing Diluted Artificial Seawater", Proceeding of 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, August 9-12, 2015, Ottawa, Ontario, Canada



解析結果と測定値は比較的よく一致



- アノード電流; 不働態状態での電流密度 (I_{ps})
 $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ (温度依存性はないと仮定)
- カソード電流; $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ($E_0; 1.23 \text{ V-SHE}$)
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ($E_0; 1.77 \text{ V-SHE}$)

平衡電極電位(E_{eq}); Nernstの式で導出

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln([\text{O}_2][\text{H}^+]^4) \quad E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln([\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2)$$

Tafel slop (β); O_2 : $0.19^* \times (T/T_0) \text{ V/decade}$

H_2O_2 : $0.20^* \times (T/T_0) \text{ V/decade}$

[*measured at $T_0(60\text{oC})$]

交換電流密度(I_0);

O_2 : 実測データのパラメータフィッティングより決定

$5 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ (温度依存性はないと仮定)

H_2O_2 : O_2 と等しいと仮定

表面の拡散層厚さ; 0.05cm (仮定)

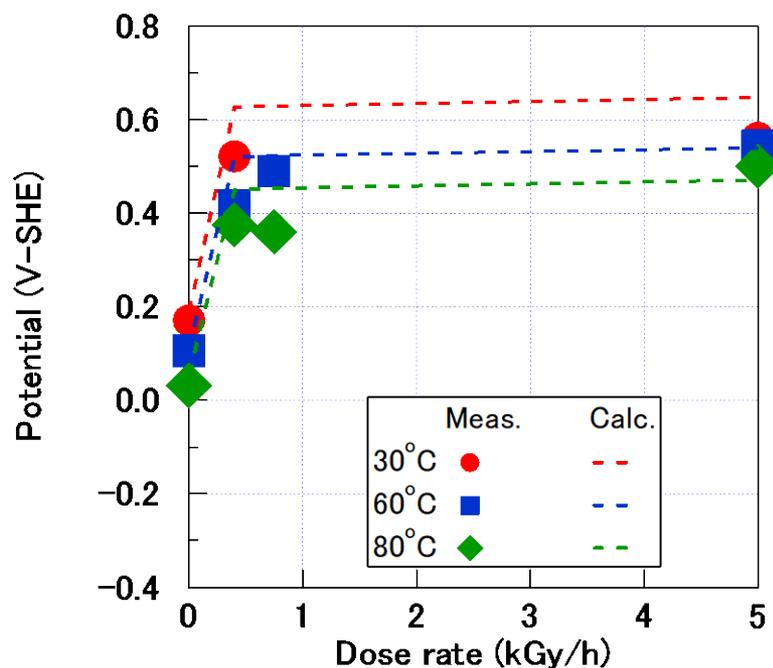
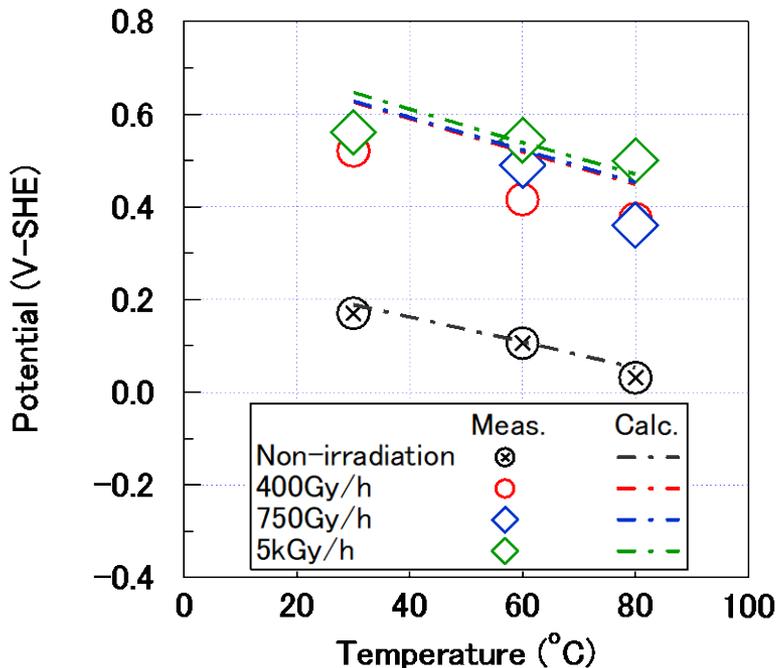
拡散係数 ; 文献値を採用¹⁾

カソード分極曲線計算式

$$E = E_{eq} + \beta \{ \log_{10} I - \log_{10} I_0 \}$$

$$i_{lim} = nFDC / \delta$$

1) Komatsu et al., "STUDY OF CORROSION RATE OF CARBON STEEL IN DILUTED ARTIFICIAL SEAWATER UNDER SIMULATED IRRADIATION CONDITION", Proceedings of ICONE-23, JSME, May 17-21, 2015, Chiba, Japan (2015)



ラジオリシス解析結果に基づいた電位計算値は
 実測値と比較的よく一致
 生成されたH₂O₂の寄与により電位が貴化

ラジオリシス解析による過酸化水素 (H_2O_2) 濃度の解析例

- ・ $[\text{O}_2]$ 、線量率が低下すると H_2O_2 生成量低下
- ・ 海水含有イオンの除去により H_2O_2 生成量減少

酸素と過酸化水素共存下での炭素鋼の腐食速度

- ・ 炭素鋼の腐食速度 $\propto [\text{O}_2] + 0.4[\text{H}_2\text{O}_2]$

ガンマ線照射下試験の既報データに関する、ラジオリシス解析による評価

- ・ ガンマ線照射下での炭素鋼の腐食速度は非照射と同様に $[\text{O}_2] + 0.4[\text{H}_2\text{O}_2]$ に比例。
- ・ ガンマ線照射下でのステンレス鋼の腐食電位は H_2O_2 のカソード反応の寄与により貴化。