とぴっくす

放射線環境下での腐食データベースの整備

日本原子力研究開発機構　端 邦樹*, 佐藤 智徳

The corrosion database, which includes the corrosion data (corrosion rate and corrosion potential) under irradiation and the radiolysis data relating to corrosion, was created for the evaluation of the corrosive environment in the contaminated water in primary containment vessels at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (1F). This database enabled the analytical estimation of the effects of impurities in the contaminated water on the generation behavior of oxidative species produced by water radiolysis, such as hydrogen peroxide (H_2O_2). The relationship between concentrations of these oxidants and corrosion rate or corrosion potential under irradiation was also described.

Keywords: database, corrosion, irradiation, radiolysis

1　はじめに

東京電力福島第一原子力発電所（以下，1F という）の格納容器内の汚染水は高い放射線場に曝されている．汚染水は，運転中の冷却水で使用される純度の高い水とは異なり，燃料から溶出した化学種，鋼材から溶出したイオン種，中性子吸収材として添加したホウ酸等多くの不純物の影響を受けていると考えられる．また，1F 格納容器内の線量率は数 Gy/h から数十 Gy/h の範囲と考えられ，kGy/s オーダーを対象とする軽水炉内や μGy/h オーダーを対象とする地層処分環境とは線量率が大きく異なっている．温度も通常の軽水炉内の環境とは異なり，室温付近となっている．本研究では，1F の廃止措置作業の円滑化に資することを目的として，このような 1F 特有の放射線環境下での腐食トラブルの発生の可能性の評価や対策等を議論するうえで有用な放射線環境下での腐食データベースを整備した．その詳しい情報は参考文献[1]を参照していただきたい．本稿では，本研究の一部として行った照射下腐食環境の特徴である放射線分解（ラジオリシス）のデータセットの整備，および腐食試験や電気化学試験のデータベースの整備の概要を紹介する．

Establishment of corrosion database under irradiation
Kuniki Hata* and Tomonori Sato (*Japan Atomic Energy Agency*),
〒319–1195 茨城県那珂郡東海村白方 2–4
TEL: 029–282–6778, E-mail: hata.kuniki@jaea.go.jp

2　データ収集・整理

2.1　ラジオリシスデータセット

水のラジオリシスでは，放射線の飛跡に沿って付与されたエネルギーによって水分子が電離または励起し，発生したラジカル等の化学種同士の反応やそれらの拡散を経て，化学種が系内に均一に分布する．その後，さらに化学反応が進行することで，水素（H_2），酸素（O_2），過酸化水素（H_2O_2）といった生成物が生じる．この化学反応はナノ秒からマイクロ秒の時間スケールで起こり，かつ 30 個以上の化学反応が関与する複雑な反応である．原子炉水化学等の分野でラジオリシスを取り扱う場合には，化学種が均一に分布した状態を仮定し，それ以前の化学反応の結果であるプライマリ収率（g 値）を初期条件として設定したうえで，H_2，O_2，H_2O_2 の生成量等について解析的な評価を行う．ラジオリシス解析における各化学種の濃度の時間変化は式 (1) によって記述することができる．

$$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = g_i D - \sum k_{ij} c_i c_j + \sum k_{kl} c_k c_l \qquad (1)$$

第一項は g 値と線量率の積であり，不均一な初期過程を経て得られる化学種の単位時間当たりの生成・分解量である．第二・第三項はその後の 30 個以上の化学反応に基づく化学種の分解・生成速度を表している．手計算で解くのは困難であり，計算機を用いて全ての化学種について逐次的に計算を行うことになる．

純水のラジオリシスにおける各反応および反応速度定数は，原子炉水化学における需要から詳細に調べられており，1994 年のカナダの AECL の Elliot らによるレポートにおいて，室温から 300 °C 以上の高温ま

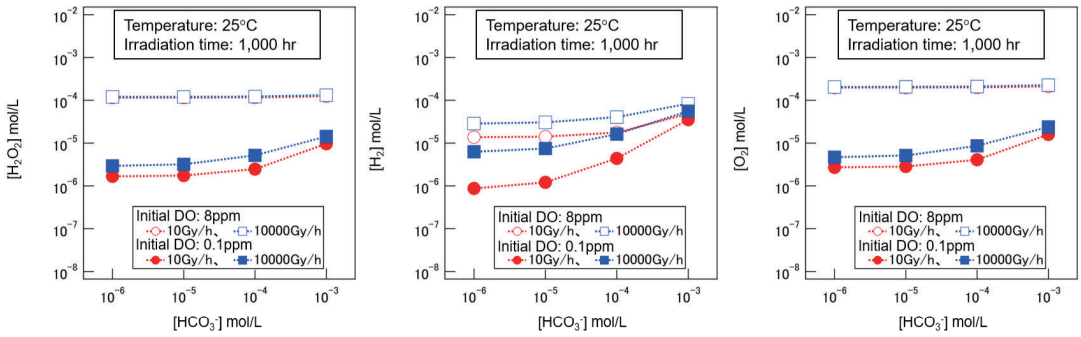

Figure 1. An example of radiolysis simulation (a result of $[HCO_3^-]$-dependency)[1].

Table 1. Radiolysis dataset for impurities, which may exist in PCVs in 1F.

Impurities	Radiolysis dataset
Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}	Ref. 5)
HCO_3^-	Ref. 6)
Iron (Fe^{2+}, Fe^{3+})	Ref. 7)

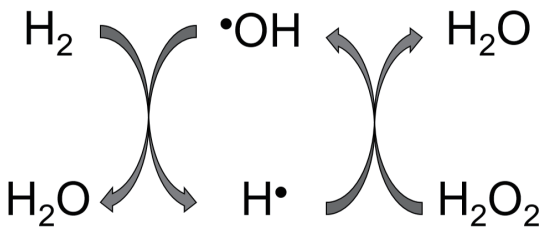

Figure 2. A chain reaction for decomposition of H_2O_2 and H_2 in water radiolysis.

での反応を対象にまとめられている[2]．その後の新たな知見を加えた改訂版が 2009 年に発表された[3]．また，2008 年にはロシアの Ershov らのグループが室温の水を対象としたデータセットを報告している[4]．このデータセットは過酸化水素存在下で実験データとの比較により検証がなされたものである．その他，原子炉の冷却水中の腐食電位の評価のため，各プラントメーカー等が独自のラジオリシスデータセットを使用している．稼働中の原子炉においても 1F の格納容器内部においても，ラジオリシス影響を評価する主な動機のひとつが構造材料の腐食環境の評価である．特にラジオリシスにより発生する酸化剤である過酸化水素の挙動が重要となる．

1F の汚染水は原子炉の冷却水のような管理された水ではなく，事故直後の緊急冷却のための海水注入，その後の淡水注入，地下水の流入等を経験しており，多量の不純物を含む．また，燃料デブリからの溶出物や構造材からの溶出物等も不純物源となる．過酸化水素の生成量等の構造材料周辺の水質を把握するうえでは，これら不純物のラジオリシスへの影響を考慮する必要がある．海水成分としては，塩化物イオン（Cl^-）や臭化物イオン（Br^-）が挙げられる．また，一定量の硫酸イオン（SO_4^{2-}）も含まれる．海水成分以外では，地下水や大気中の二酸化炭素由来の炭酸水素イオン（HCO_3^-），再臨界防止のための中性子吸収剤として添加された五ホウ酸ナトリウム（$Na_2B_{10}O_6$），構造材料の腐食により溶出する鉄分等が挙げられる．これらの化学種と水のラジオリシスで生じる水分解活性種との反応に係るデータセットは既往研究により整理されている．今回調査した文献情報を Table 1 にまとめた[5–7]．ホウ酸に関しては，十分なデータセットが整備されていないが，そもそも照射下での反応性が低い（主要な水分解活性種である OH ラジカルや水和電子との反応性が低い）ことが知られている．これら化学種のラジオリシスへの影響を確認したラジオリシス解析結果の一例（HCO_3^- の結果）を Fig. 1 に示す[1]．脱酸素下で H_2O_2 等の水分解生成物の濃度の低減が確認できるが，HCO_3^- 濃度が増加すると H_2O_2 等の化学種濃度が増加し，脱酸素による水分解生成物の抑制効果が見られなくなった．これは，水のラジオリシスにおいて H_2 と H_2O_2 が水に変化する Fig. 2 の連鎖反応で中心的な役割を果たす水素原子（H）や OH ラジカルが不純物に捕捉されることで，この連鎖反応が阻害される（H_2 と

H_2O_2 の分解が抑制される）ためであると考えられる．

2.2　放射線環境下腐食速度データベース

放射線環境下では 2.1 で説明したラジオリシスにより，非照射下とは異なる腐食挙動を示す．本項では，1F 内の照射下腐食環境の評価に役立てるため，腐食試験や電気化学試験のデータベースを整備した概要を紹介する．

これまでにさまざまな照射下腐食試験が行われているが，本稿では 1F の廃止措置への活用を念頭に置いている点から，比較的低線量率（ガンマ線，0.1 kGy/h–10 kGy/h 程度）かつ低温（<80 °C）のデータに絞り，腐食速度に関する文献として 8 報を抽出した[8–15]．抽出した照射下腐食試験の試験条件の範囲を Table 2 に示す．試験溶液は人工海水（10 倍濃縮–2 万倍希釈），実地下水，NaCl 水溶液およびその他添加物（ホウ酸，硫酸イオン等）水溶液等さまざまである．雰囲気は，大気環境，N_2 飽和および Ar 飽和であった．試験片は純鉄，原子炉圧力容器鋼（SQV2 A 等），炭素鋼（SGV480 等）等が使用された．これらの試験データから，

- 照射下では非照射下より腐食速度が高くなる傾向があること
- 照射下での腐食速度は塩化物イオン濃度，pH によって大きく変化すること
- 濃厚な塩化物環境を除き，照射下での腐食速度に対する鋼種の影響は小さいこと
- 希薄な塩化物環境では，中性近傍の pH で照射下での腐食速度が極小値を示すこと
- N_2 飽和条件の方が Ar 飽和条件より照射下での腐食速度が大きくなる傾向があること
- 中性・常温溶液中では，非照射下と同様の酸化剤（O_2 と H_2O_2）濃度と腐食速度の相関が成り立つこと

Table 2.　The range of 199 data of corrosion rate obtained by corrosion tests under irradiation.

Item	Types or data range
Test specimen (material)	Pure iron, SA738B, SGV480, SS400, SM400B, SQV2A, X65, ACM sensor (carbon steel-Ag)
Atmosphere	Ar, N_2, air
Solution	Artificial seawater (10-times concentration–20,000-times dilution), ground water, NaCl (1×10^{-3} mol/L–5 mol/L), NaCl + HCl, NaCl + NaOH, NaCl + H_3BO_3, NaCl + Na_2SO_4, NaCl + $Ca(OH)_2$, gas phase (relative humidity: 60 %–100 %)
pH	2.67–11.82
[H_2O_2] (ppm)	0–2.75
Temperature (°C)	Room temperature, 25, 40, 50, 80
Absorbed dose rate (kGy/h)	Unirradiated (0), irradiated (0.001–45)
Condition of immersion	Full-immersed, half-immersed, gas phase, put on a wet paper towel with distilled water
Immersion time (h)	25–2160
Irradiation time (h)	Unirradiated (0), irradiated (72–2160)
Corrosion rate (mm/year)	0.001–1.664

等の知見が得られている．

放射線照射による腐食速度への影響のまとめるため，上述の文献データに加え，1F で想定すべき半浸漬条件（試験片の一部が溶液から外に出ている状態）や大気腐食条件等の試験データを本研究において新たに追加し，線量率と腐食速度の関係を整理した．1F の廃止措置を進める上で特に重要となる中性近傍の pH 環境での結果を Fig. 3 に示す[1]．図に使用したデータの pH の範囲は 5–10 とした．また，ほとんどの腐食試験において Cl^- が添加されているが，この図では Cl^- 濃度の区別は行っていない．図の直線は既往文献データおよび全浸漬での腐食試験結果に基づき引いた線であるが，おおむね腐食速度はこの直線以下であること，半浸漬条件ではこの直線を超えて腐食速度が大きくなる傾向があることが示された．ここでの半浸漬条件の腐食速度とは喫水部のみの腐食速度を示している．半浸漬条件では，喫水部の水の濡れ上がり部において腐食速度が加速されること，および腐食速度が水膜厚さに依存することが知られている．半浸漬条件での高い腐食速度は，照射影響に加え，この水膜効果が上乗せされている．

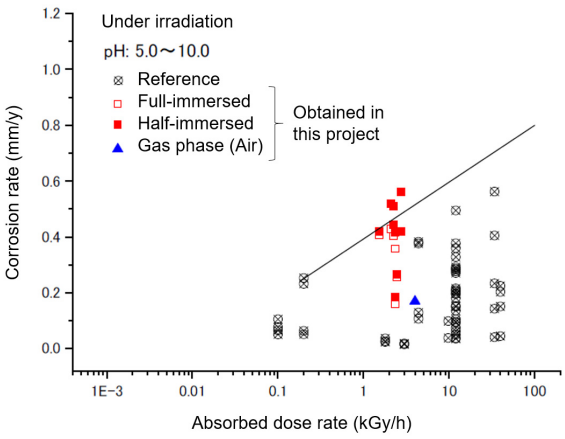

Figure 3. A relationship between absorbed dose rate and corrosion rate of carbon steels immersed in solutions at nearly neutral pH[1].

Table 3. The range of 62 data of corrosion potential obtained by immersion tests under irradiation.

Item	Types or data range
Test specimen (material)	Pure iron, carbon steel, PCV-A, PCV-B, PCV-C, SA738B, SS400, Stellite-6, A516 Gr. 70, 316LSS, 600 alloy, platinum
Atmosphere	Ar, air
Solution	Artificial seawater (1.0–20,000-times dilution), NaCl (1×10^{-3}), sodium borate, NaCl + $Na_2B_4O_7$
pH	5.9–12.9
[H_2O_2] (ppm)	0–16.44
Temperature (°C)	Room temperature,50
Absorbed dose rate (kGy/h)	Unirradiated (0), irradiated (0.42–36)
Condition of immersion	Full-immersed
Immersion time (h)	11.4–2160
Irradiation time (h)	Unirradiated (0), irradiated (10.1–2160)
Corrosion potential (V)	−0.551–+0.86, −0.99–+0.05 vs. Ir

2.3　腐食電位データベース

本データベースが対象とする線量率，温度等の条件での鉄鋼材料等の腐食電位に関するデータを既報の文献や学会の講演集から収集・整理した[8,16–22]．抽出した試験条件の範囲を Table 3 に示す．これらの試験データから，

- 線量率が高くなると腐食電位が貴化する傾向があること
- 比較的高い pH 条件（10.6 や 12.9）における照射下の腐食電位は，比較的低い pH 条件（7.9–8.5）での腐食電位より貴化する傾向があること
- pH による腐食電位の変化には，ラジオリシスによる酸化剤生成量の pH 依存性に加え，材料の表面状態（高 pH では不働態化する）の変化が影響していること

と推察された．

3　おわりに

本稿では，文部科学省「平成 31 年度国家課題対応型研究開発推進事業 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 放射線環境下での腐食データベースの構築」において，JAEA，大阪府立大学，QST，東京工業大学，東北大学，東京大学が実施した放射線環境下での腐食データベース構築の成果の一部を紹介した．この事業では，今回紹介した内容の他にも，ホウ酸塩により不働態化した炭素鋼の照射下腐食に関する試験データの取得や，1F の廃止措置工程を俯瞰した時の腐食に係る課題をまとめた調査表の作成等の活動を行っている．ご興味のある方はぜひ参考文献[1)] を参照いただきたい．また，誌面の都合上データベースとしてまとめた図表のすべてを掲載するわけにもいかず，ほんのエッセンスのみの紹介にとどめたこと，ご理解いただきたい．

40 年にわたり廃止措置を安全かつ継続的に進めるためには，経年的に劣化が進む構造材料の腐食挙動を正確に把握し，適切な対策を講じることが重要となる．本研究では，その一助となるよう，1F において想定される範囲を充分に包含した環境条件でのラジオリシスデータおよび腐食影響データの整理およびデータベース化を行った．今後，1F において腐食に影響するような水質の変化が生じたり，腐食に起因した事象が発生したりした際に，いち早く原因分析や対策に役立てていけるよう継続的にデータベースのアップデートを図っていく所存である．

〈謝　辞〉

本報告は，文部科学省「平成 31 年度国家課題対応型研究開発推進事業 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 放射線環境下での腐食データベースの構築」にて得られた成果の一部である．

事業の遂行にご尽力いただいた，井上 博之准教授（大阪府立大学），田口 光正博士，清藤 一氏（QST），多田 英司教授（東京工業大学），阿部 博志准教授，秋山 英二教授（東北大学），鈴木 俊一教授（東京大学），加治 芳行博士，上野 文義博士（JAEA）には，この場を借りてお礼を申し上げます．

〈参 考 文 献〉

1) 佐藤 智徳，端 邦樹，加治 芳行，上野 文義，井上 博之，田口 光正，清藤 一，多田 英司，阿部 博志，秋山 英二，鈴木 俊一，JAEA-Review, 2021-001 (2021).
2) A. J. Elliot, Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-11073 (1994).
3) A. J. Elliot, D. M. Bartels, Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-153-127160-450-001 (2009).
4) B. G. Ershov, A.V. Gordeev, Radiat. Phys. Chem., 77 (2008) 928.
5) K. Hata, T. Satoh, T. Motooka, F. Ueno, S. Hanawa, S. Kasahara, T. Tsukada, J. Nucl. Sci. Technol., 53 (2016) 1183.
6) Z. Cai, X. Li, Y. Katsumura, O. Urabe, Nucl. Technol., 136 (2001) 231.
7) P. Lorenzetto, E. Bjergbakke, B. Hickel, Fusion Eng. Des., 17 (1991) 265.
8) 谷口 直樹，山口 誠，建石 剛，人工海水中における炭素鋼の不足に及ぼすγ線線量率の影響，第 58 回材料と環境討論会講演集，2011，A-102.
9) 井手原 龍一，井上 博之，小島 崇夫，岩瀬 彰宏，ガンマ線照射下での鉄の全面腐食挙動への溶液 pH の影響，第 59 回 材料と環境討論会講演集，2012，A-208.
10) 安倍 弘，佐野 雄一，竹内 正行，星 真之，坂内 信之，荻野 英樹，青瀬 晋一，放射線環境下における塩化物を含む溶液中での炭素鋼の腐食挙動，日本原子力学会 2013 年春の年会予稿集，2013，B-12.
11) 井上 博之，井手原 龍一，小島 崇夫，岩瀬 彰宏，塩化物水溶液中での鉄の全面腐食へのガンマ線照射

の影響，第 60 回 材料と環境討論会講演集，2013，A-112.
12) J. Nakano, Y. Kaji, M. Yamamoto, T. Tsukada, J. Nucl. Sci. Technol., 51 (2014) 977.
13) 神田泰寛，井上 博之，小島 崇夫，岩瀬 彰宏，窒素ガスで脱気された希薄な塩化物水溶液中でのガンマ線照射による酸化性化学種の生成と鉄の放射線腐食への影響，第 61 回 材料と環境討論会講演集，2014，B-202.
14) 井上 博之，端 邦樹，井手原 龍一，小島 崇夫，笠原 茂樹，塚田隆，岩瀬 彰宏，海水を起源とする水溶液中での鋼の放射線腐食における臭化物イオン存在の重要性，材料と環境 2014 講演集，2014，D-311.
15) 本岡隆文，米川夏津夫，上野 文義，中性塩化物水溶液の炭素鋼の腐食挙動に対する線量率の影響，材料と環境 2015 講演集，2015，A-307.
16) K. Daub, X. Zhang, J. J. Noël, J. C. Wren, Electrochim. Acta, 55 (2010) 2767.
17) 谷口 直樹，山口 真，内藤守正，建石 剛，人工海水中における炭素鋼の腐食に及ぼす γ 線照射の影響，第 57 回 材料と環境討論会講演集，2010，A-304.
18) Q. W. Knapp, J. C. Wren, Electrochim. Acta, 80 (2012) 90.
19) M. Behazin, J. J. Noël, J. C. Wren, Electrochim. Acta, 134 (2014) 399.
20) 井手原 龍一，井上 博之，小島 崇夫，岩瀬 彰宏，鉄の放射線腐食への溶液 pH の影響と機構の検討，日本材料学会腐食防食部門委員会第 300 回例会資料，2014, 1.
21) C. Kato, T. Satoh, J. Nakano, F. Ueno, I. Yamagishi, Corrosion of the Stainless Steel in the Zeolite Containing Diluted Artificial Seawater under Gamma-Ray Irradiation, in Proceedings of the Nuclear Plant Chemistry Conference, Sapporo, Japan, Oct. 26-31, 2014.
22) A. Y. Musa, J. C. Wren, Corrosion Sci., 109 (2016) 1.

〈著 者 略 歴〉

端 邦樹： 2011 年 3 月 東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻 博士後期課程修了 博士（工学）．2011 年 4 月 日本原子力研究開発機構 安全研究センターに所属（現職）．放射線化学，原子炉水化学を専門とし，福島第一電子力発電所内の汚染水の放射線分解などに関する研究を行う．また，原子炉圧力容器の照射脆化に関する研究にも従事している．

佐藤 智徳： 2005 年 3 月 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻 博士後期課程修了 博士（工学）．2005 年 4 月 日本原子力研究所（現：日本原子力研究開発機構）に所属（現職）．原子炉水化学，腐食を専門とし，福島第一電子力発電所内の構造材の放射線下腐食などに関する研究を行う．また，軽水炉の冷却水による材料の腐食，応力腐食割れに関する研究にも従事している．