

放射線環境下での腐食データベース

佐藤 智徳 (Sato Tomonori)*¹ 端 邦樹 (Hata Kuniki)*¹ 加治 芳行 (Kaji Yoshiyuki)*¹
 田口 光正 (Taguchi Mitsumasa)*² 清藤 一 (Seito Hajime)*²
 井上 博之 (Inoue Hiroyuki)*³ 多田 英司 (Tada Eiji)*⁴ 阿部 博志 (Abe Hiroshi)*⁵
 秋山 英二 (Akiyama Eiji)*⁵ 鈴木 俊一 (Suzuki Shunichi)*⁶

1. はじめに

福島第一原子力発電所（以下、1Fとする）の原子炉建屋内部の滞留水は、燃料デブリや飛散したCs等放射性物質による強い放射線場にある。この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、緊急冷却時に注入された海水の成分、鋼材から溶出したFe²⁺等多くの不純物の影響を受けていると考えられた。また、現在はN₂ガスでパージされている¹⁾が、今後の廃炉作業に伴い開放される可能性もあり、滞留水の位置や状況により、様々な溶存酸素濃度となることが推測される²⁾。

このような滞留水が置かれている環境から、1Fにおける放射線環境下での腐食において検討すべき環境条件の大きな範囲を図1に示す。比較のため、従来研究において、検討が多くなされた、運転中の軽水炉の冷却水及び地層処分の処分場で想定される地下水の環境についても示した。1F炉内で想定される環境は、導電率は処分場と同程度かそれ以下であると考えられ、溶存酸素（DO）濃度については0~8 ppmの範囲で考える必要がある。線量率については、数Gy~数十kGy/hの線量率を考える必要がある等、従来多く研究報告がなされてきた環境とは大きく異なっていることが分かる³⁾。

そこで、1Fの廃炉工程の円滑化に資することを目的として、放射線環境下での腐食トラブルの発生可能性、対策等を議論するうえで有用な情報である、水の放射線分解（ラジオリシス）及び放射線照射下

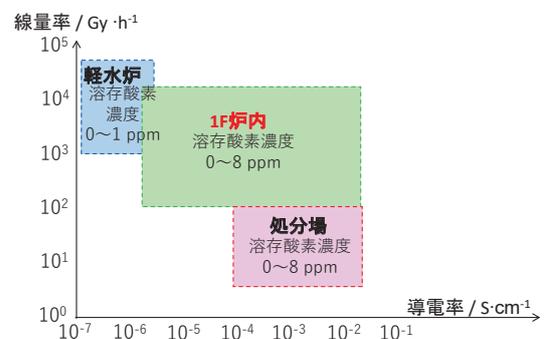


図1 1Fにおける放射線環境下での腐食において検討すべき腐食環境

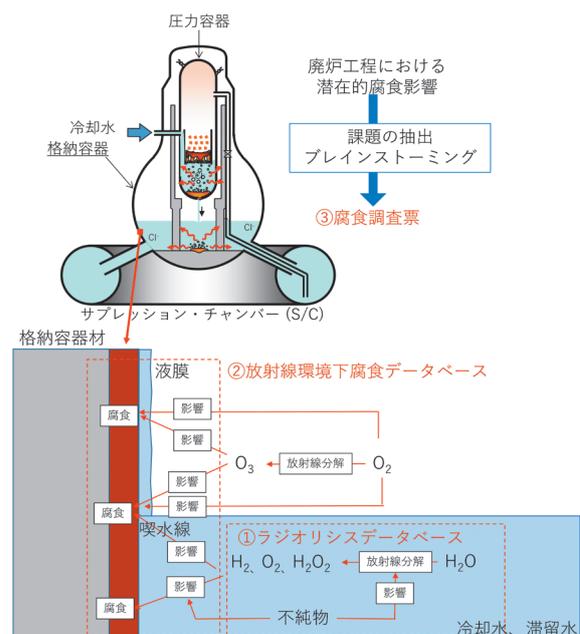


図2 1Fにおける放射線環境下での腐食概要図

での腐食試験データ，1F 廃炉工程における潜在的腐食影響の検討結果を「放射線環境下での腐食データベース」としてまとめたのでここで紹介する⁴⁾。

2. 放射線環境下での腐食データベース

1F 構造材のような放射線環境下にある鋼材の腐食は，図 2 に示すように，ラジオリシスによる水質変化が発生している腐食環境にさらされながら進行していくと考えられる。

そこで，本データベースは，このような放射線環境下での 1F の腐食に関して，放射線環境下での腐食環境を解析するために必要な情報を取りまとめたラジオリシスデータベース，放射線環境下での腐食データを取りまとめた放射線環境下腐食データベース，及び 1F での構造材に関する潜在的腐食影響に関して取りまとめた腐食調査票データベースからなる構成とした。以下にそれぞれの詳細を紹介する。

①ラジオリシスデータベース

放射線場に水がある場合にラジオリシスにより発生する化学種，ラジカル種の中で腐食の観点から最も重要な化学種の 1 つは過酸化水素 (H_2O_2) で，炭素鋼の腐食を加速させる，ステンレス鋼の腐食電位を上昇させ局部腐食発生リスクを増加させる等の影響が報告されている^{5,6)}。また，1F では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，地下水の流入等により，多量の不純物を含む水が建屋内へ流入した。また，燃料デブリからの溶出物，構造材からの溶出物等も不純物源となるため，多種多様な不純物混在系を考慮する必要がある。したがって，1F で発生するラジオリシス現象を予測するためには，1F 特有の不純物の影響を考慮した解析が必要である。

そこで，このような複雑な 1F 格納容器内の水質に関して，数値解析により予測するために必要な情報として，基本となる水の分解生成物に関するラジカル種の 39 の反応式に加え，塩化物イオンに関する 48 の反応式，臭化物イオンに関する 61 の反応式，硫酸イオンに関する 15 の反応式，炭酸イオン，炭酸水素イオンに関する 28 の反応式，鉄イオンに関する 24 の反応式の合計 179 の反応式及び反応速度定数を取りまとめデータベース化した^{4,7-9)}。(図 3)

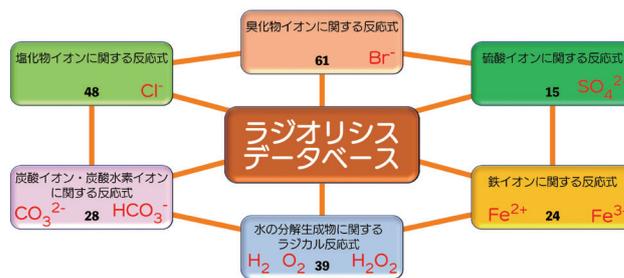
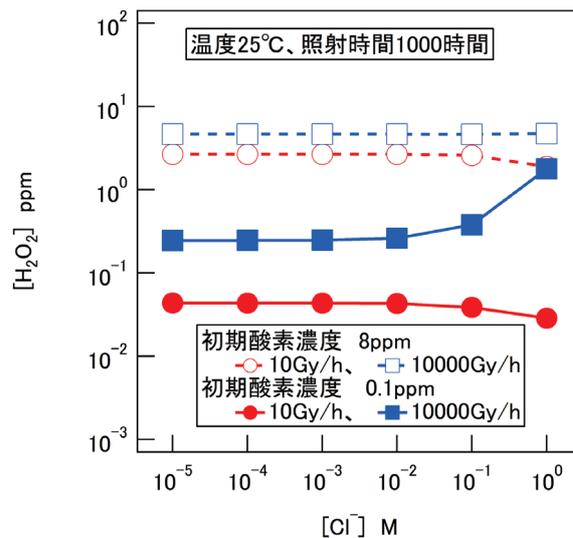
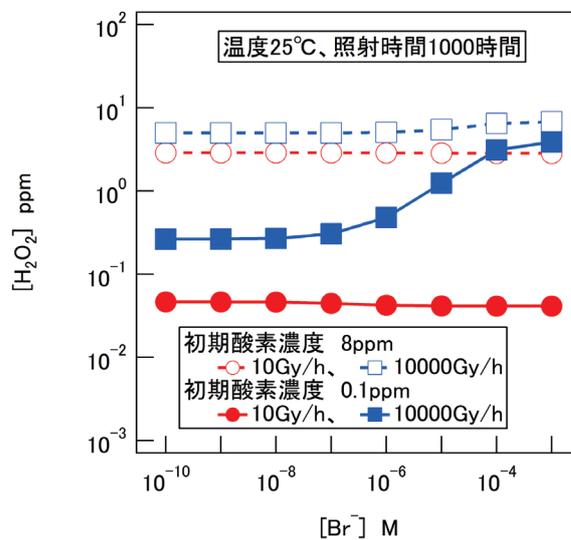


図 3 ラジオリシスデータベースの概要



(a) Cl^-



(b) Br^-

図 4 H_2O_2 生成における不純物イオン濃度の影響に関するラジオリシス解析結果

データベースを用いた解析として， H_2O_2 の生成量における Cl^- 及び Br^- の影響を解析した結果を図 4 に紹介する。

海水中には $6 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の塩化物イオン、 $8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の臭化物イオンが含まれており、そのような高濃度では、 $10,000 \text{ Gy/h}$ の高線量条件下では、溶解酸素濃度によらず、高濃度の H_2O_2 が生成されることが推測された。一方、現在の 1F 格納容器内では、脱塩が進み、かつ、 N_2 ガスパージによる脱酸素もなされているため、 H_2O_2 の生成は、抑制されていると推測される解析結果となった。

②放射線環境下腐食データベース

放射線環境下での鋼材の腐食に関しては、前述のとおり、軽水炉や処分場の機器、構造物を対象として、研究がなされてきた。また、1F 事故後には、1F の構造物を想定した評価も実施され、情報が蓄積されてきている状況であった¹⁰⁾。そこで、これまでに公開されている放射線環境下での鉄基合金の腐食速度や腐食電位に関する文献を調査し、腐食速度データ等の調査結果を文献ごとに個別の整理表としてまとめると共に、文献から読み取れる環境条件(温度、水質、照射条件等)と腐食速度や腐食電位を一覧表にまとめ、データベースとした⁴⁾。整理票及び一覧表の概要を図5に紹介する。詳細は JAEA-Review 2021-001「放射線環境下での腐食データベース」をご参照いただきたい。

1F では、格納容器内での燃料デブリの臨界制御の観点から、ホウ酸塩注入の検討がされていた。一方従来研究においては、ホウ素はラジオリシスに影響しないことが報告されていたが、腐食へは影響することが報告されていた^{11,12)} ため、放射線の影響が重畳した際にどのような腐食形態となるのかデータを取得する必要があった。そこで、炭素鋼の腐食形態におけるホウ酸塩の寄与を、海水成分の中でも特に鋼材の腐食への寄与が大きい塩化物イオンと共に変化させ、放射線影響も含めて、炭素鋼の腐食形態マップとしてまとめた⁴⁾。取得データをまとめた腐食形態マップを、図6に示す。ホウ酸塩濃度が高くなると、炭素鋼が不動態化し、塩化物イオン濃度が高くなると、不動態被膜が破壊され、局部腐食が発生するリスクが増加するため、塩化物イオンの抑制が必要となる。

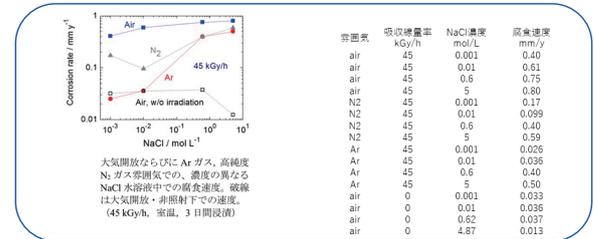
また、文献調査より、従来の腐食への放射線影響に関する検討は、そのほとんどが、溶液中に浸漬した鋼材に関して実施されていたため、喫水線腐食や

調査した文献の情報

文献番号：4-1、第60回材料と環境討論会講演集、A-112、(2013)、腐食防食学会
 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
 井上博之*, 井手原龍一*, 小島崇夫**, 岩瀬彰宏**
 * 大阪府立大学 大学院工学研究科
 ** 大阪府立大学 放射線研究センター

データが取得された実験の条件

試験片：純鉄(純度: >99.99%)
 溶液: 1mM ~ 5 M NaCl
 雰囲気: 大気ならびに窒素ガス, Arガス雰囲気 (気相部へ連続導入)
 温度: 室温, 吸収線量率: 45 kGy/h
 浸漬期間: 3日



腐食速度などの情報

(a) 放射線下での腐食に関する整理票

ID	試験片材料	雰囲気	溶液	pH(照射)	pH(非照射)	pH(平均)	H ₂ O ₂ (ppm)	O ₂ (ppm)	温度 (°C)	照射 / 非照射	吸収線量率 (kGy/h)	D ⁰
1-1 ¹⁾	SM400B	Ar	人工海水	7	7	7	0	0	80	照射	0	0.04
1-2 ¹⁾	SM400B	Ar	人工海水	7	7	7	0	0	80	照射	0.004	0.04
1-3 ¹⁾	SM400B	Ar	人工海水	7	7	7	0	0	80	照射	0.04	0.4
1-4 ¹⁾	SM400B	Ar	人工海水	7	7	7	0	0	80	照射	0.4	12
2-1 ¹⁾	純鉄	大気	1 mM NaCl + 1 mM H ₂ O ₂	7	7	7	3.24	0	室温	照射	0	12
2-2 ¹⁾	純鉄	大気	1 mM NaCl + 10 mM H ₂ O ₂	7	7	7	6.78	0	室温	照射	0	12
2-3 ¹⁾	純鉄	大気	1 mM NaCl	7	7	7	7.40	0	室温	照射	0	0
2-4 ¹⁾	純鉄	大気	1 mM NaCl + 1 mM H ₂ O ₂	7	7	7	9.75	0	室温	照射	0	0
2-5 ¹⁾	純鉄	大気	1 mM NaCl + 1 mM H ₂ O ₂	7	7	7	6.32	0	室温	非照射	0	0
2-6 ¹⁾	純鉄	大気	1 mM NaCl + 10 mM H ₂ O ₂	7	7	7	6.59	0	室温	非照射	0	0
2-7 ¹⁾	純鉄	大気	1 mM NaCl	7	7	7	7.88	0	室温	非照射	0	12
2-8 ¹⁾	純鉄	大気	5 M NaCl + 1 mM HCl	7	7	7	3.38	0	室温	照射	0	12
2-9 ¹⁾	純鉄	大気	5 M NaCl + 10 mM H ₂ O ₂	7	7	7	4.6	0	室温	照射	0	12

(b) 放射線下腐食に関するデータベース

図5 放射線環境下腐食に関する整理票とデータベース

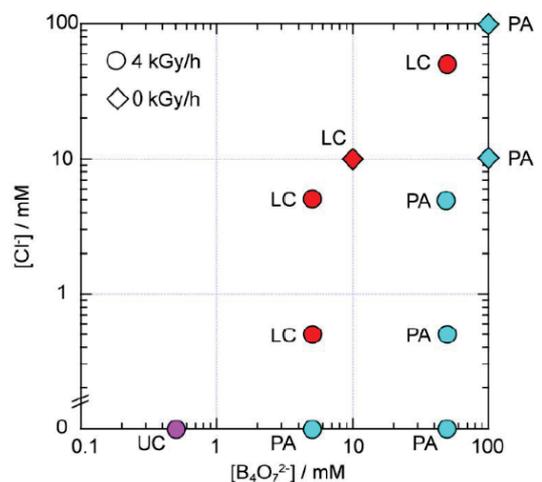


図6 4 ホウ酸塩濃度と塩化物イオン濃度に関する腐食形態マップ

(○印: 照射環境 (4 kGy/h), ◇印: 非照射環境, UC: 全面腐食, LC: 局部腐食, PA: 不動態)

大気腐食への評価に関する検用例が少なく、データが不足していたことから、喫水線部での炭素鋼腐食への放射線影響、及び炭素鋼の気相中腐食における気相ラジオリシスにおける生成物の1つであるオゾンの影響に関して新たにデータを取得した^{4,13,14)}。

γ 線照射下で実施した炭素鋼の喫水線腐食試験で

取得された試験片の表面の試験後の喫水線部近傍の観察結果を図7に紹介する。放射線下では、喫水線部における腐食加速に加えて、放射線による腐食加速が重畳するため、より腐食進行が速くなることが確認された。

炭素鋼の大気腐食へのオゾンの影響を、炭素鋼の

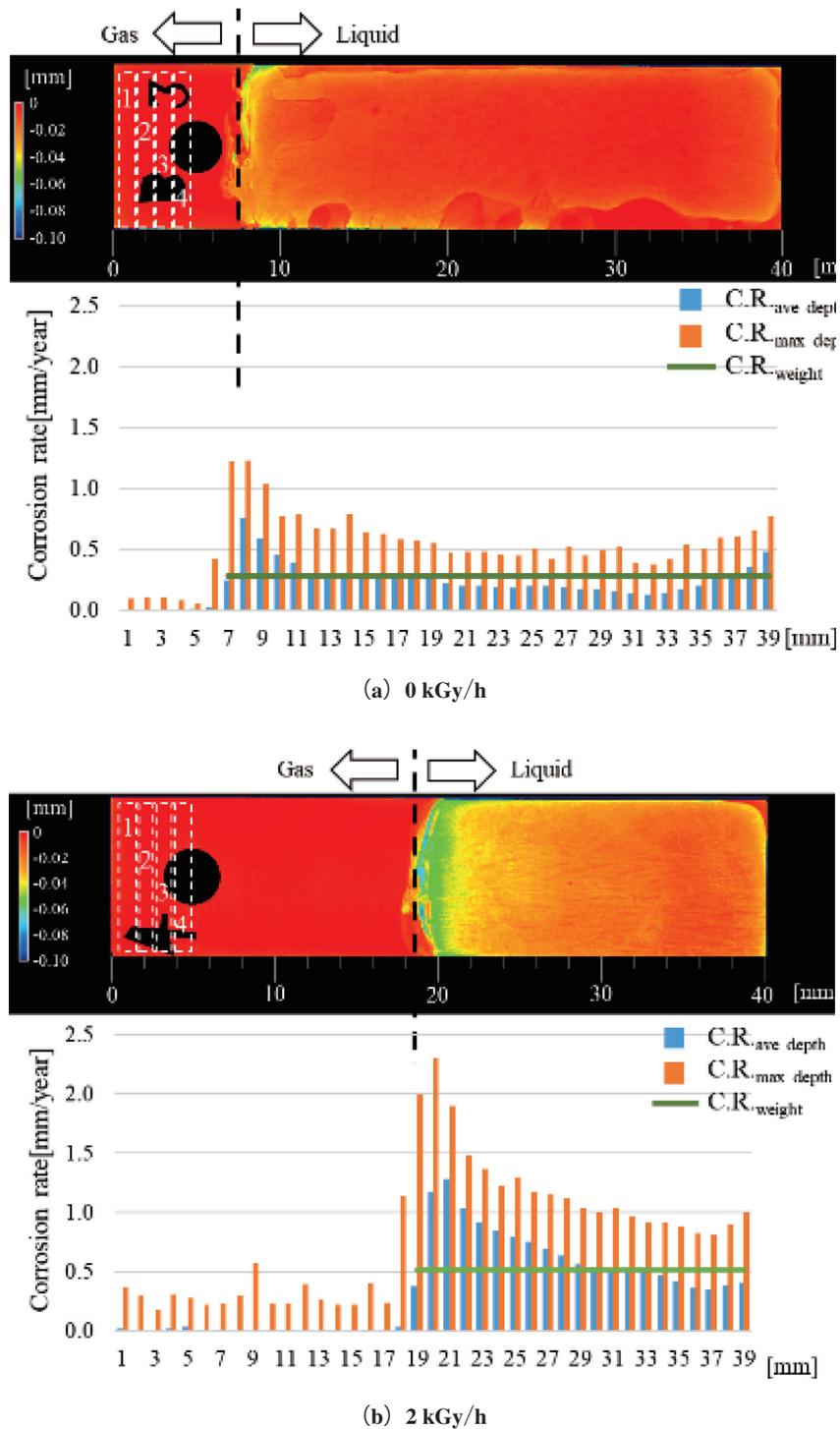


図7 喫水線部での炭素鋼の腐食における放射線の影響

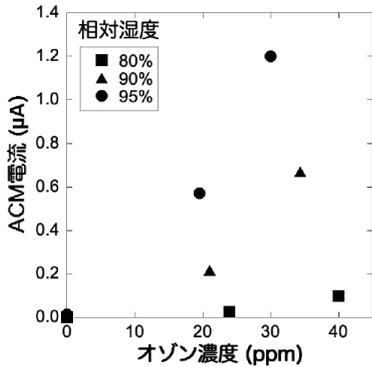


図8 50°C, 各相対湿度での ACM 電流のオゾン濃度依存性

腐食の主要パラメータ		酸化剤	水環境 (温度、pH)	水質 (アニオン種、導電率)	鋼種	腐食モード	腐
燃料プール	減肉による耐腐蝕強度低下あるいは貫通漏えいの可能性	①酸素 (大気流入) ②過酸化水素 (放射線分解)	現状ほぼ中性	Cl (<10ppb)	炭素鋼、ステンレス鋼、アルミ合金、ジルコニウム	均一腐食、局部腐食	遅 (現状水質が)
原子炉建屋	事故時の負荷で劣化、ひび割れが生じ、配管が腐食、耐腐蝕強度が低下する可能性	酸素 (大気流入)	~30 °C 中性~塩基性	Cl (<10ppb)	炭素鋼、コウクリート鉄部	均一腐食	遅 (流動液膜に依り、英知事業で)
原子炉格納容器 (PCV)	減肉による耐腐蝕強度低下あるいは貫通漏えいの可能性	①酸素 (大気流入) ②過酸化水素 (放射線分解)	~30 °C 中性	Cl (<10ppb)	炭素鋼	均一腐食	遅 (流動液膜に依り、英知事業で)
原子炉格納容器 (PCV)	水没部、シール内層、劣化塗膜部、ベント	①酸素 (大気流入) ②過酸化水素 (放射線分解)	~30 °C 中性	Cl (<10ppb)	炭素鋼	均一腐食	遅 (流動液膜に依り、英知事業で)
原子炉格納容器 (PCV)	燃料管理の影響、格納容器からの漏えいにより常時監視状態の可能性、米国で 0.9mm/y の減肉事例あり	①酸素 (大気流入) ②過酸化水素 (放射線分解)	~30 °C 中性	Cl (<10ppb?) 水質腐蝕添加時: B(OH) ₄ (?) 影響評価要	炭素鋼	均一腐食、すき間環境下の腐食	遅 (濡れ砂のあり、モックアップ)

図9 腐食調査票

大気腐食における腐食速度を評価する際に用いられる ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) センサを用いて評価した測定結果を図8に紹介する。この結果より、高湿度環境でオゾン濃度が高くなると、炭素鋼の腐食が加速されることが推定された。

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。

③腐食調査票データベース

廃炉工程の進捗も考慮しつつ構造物を細分化して調査及び解析を行い、1F内の機器・構造物の潜在的腐食影響について、国内外の知見並びに文献より腐食調査手法の抽出を行うと共に、専門家との議論を実施した。1Fの主要な設備を検討対象として、腐食に寄与する要因である、酸素や過酸化水素等の腐食を加速させる化学種、温度や pH 等の水環境、水中の不純物や導電率等の水質、材料の種類、腐食形態(全面的に均一に進む腐食か、それとも局部的な腐食か)等、様々な観点からの調査結果を、図9の腐食調査票としてまとめ、データベース化した^{4,15)}。

3. まとめ

1Fの放射線環境下での腐食を検討するために有用な情報を、調査、取得し、放射線環境下での腐食データベースとして取りまとめた。このデータベースは、1Fでの廃炉工程における構造物の腐食影響を評価、検討するうえでの活用が期待できる。

本報告は、文部科学省の「平成31年度国家課題

参考文献

- 1) Fukaya, Y., et al., *Corrosion*, **74**, 577-587 (2018)
- 2) 廃炉・汚染水対策関係閣僚等会議, 東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ(案)(2019)
- 3) E. Bjergbakke, et al., *Radiochimica Acta*, **48**, 73-77 (1989)
- 4) 佐藤智徳, 他, *JAEA-Review*, 2021-001 (2021)
- 5) 佐藤智徳, 他, *材料と環境*, **70**, 457-461 (2021)
- 6) 加藤千明, 他, *材料と環境*, **70**, 441-447 (2021)
- 7) Hata, K., et al., *Nuclear Technology*, **193**, 434-443 (2016)
- 8) Hata, K., et al., *Journal of Nuclear Science and Technology*, **53**, 1183-1191 (2016)
- 9) Hata, K., et al., *Journal of Nuclear Science and Technology*, **56**, 842-850 (2019)
- 10) 井上博之, 他, *材料と環境*, **70**, 462-467 (2021)
- 11) 小澤正義, 他, *材料と環境*, **67**, 426-434 (2018)
- 12) 深谷祐一, 他, 第60回材料と環境討論会予稿集, A-107 (2013)
- 13) 阿部博志, 他, *材料と環境*, **70**, 436-440 (2021)
- 14) 秋山英二, 他, *材料と環境*, **70**, 448-456 (2021)
- 15) 鈴木俊一, *材料と環境*, **70**, 487-490 (2021)

(*1 日本原子力研究開発機構, *2 量子科学技術研究開発機構, *3 大阪公立大学, *4 東京工業大学, *5 東北大学, *6 東京大学)