

Carbon steel corrosion at water line under gamma ray irradiation

東北大学大学院工学研究科

有賀 智理， 阿部博志， 渡邊豊

1. 緒言

1.1. 福島第一原子力発電所の廃止措置

1.2. 中性溶液中における炭素鋼の腐食

1.3. 炭素鋼の腐食が加速される環境

- 水膜下 : 水膜効果
- ガンマ線照射環境下 : 照射効果

1.4. 本研究の目的および方針

2. 炭素鋼の腐食に及ぼす水膜効果および照射効果の影響評価

2.1. 試験概要

2.2. 試験片外観および腐食生成物の同定

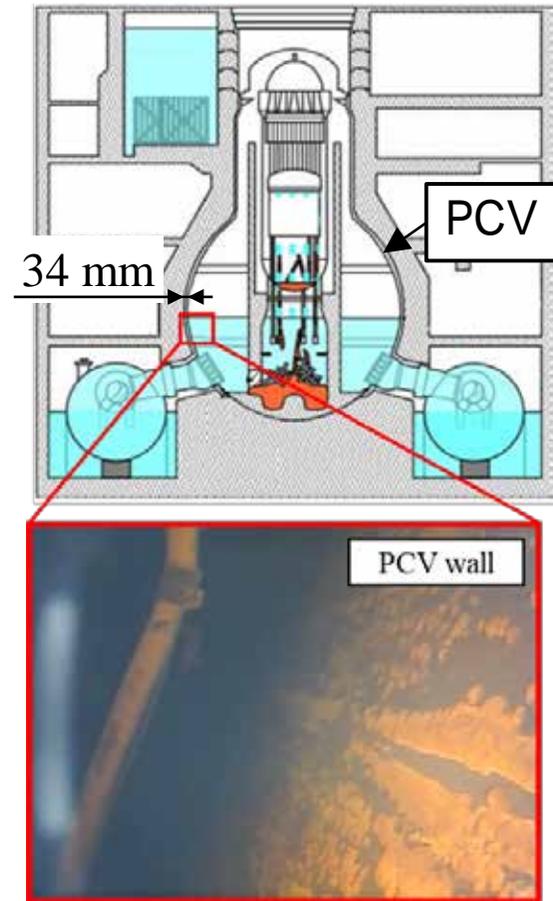
2.3. 水膜効果および照射効果による腐食の加速

3. 結言

1.1. 福島第一原子力発電所(1F)廃止措置

燃料冷却のための緊急措置として、淡水および海水が圧力容器および使用済み燃料プールに注入され^[1]、炭素鋼で製造された格納容器(PCV)内部にも冷却水が流入した。核燃料の一部はPCV底部にあると推定されている^[2]

- PCVの内部調査結果^[2]
 - 内壁では冷却水によって水膜や喫水部が形成されている
 - PCVの内部には損傷燃料由来の放射性物質が存在しており、放射線環境である
- PCV内滞留水中の[Cl⁻]の低減(1 ppm), 窒素ガス注入による溶存酸素濃度の低減により、腐食環境の改善が行われている
- 燃料デブリ取り出し^[3]
 - 放射性物質の追加外部放出を防ぐために、PCV内部を負圧に維持することが検討されている
 - 負圧管理によって大気流入が生じ、冷却水の溶存酸素濃度が上昇することで腐食が加速されることが懸念される



Inner investigation of PCV of No. 3^[2]

放射性物質の閉じ込めはリスク管理上の最重要課題の一つである。廃止措置期間のPCVのバウンダリ機能維持のために、ガンマ線照射環境下における炭素鋼の腐食に関する知見が必要

[1] 東京電力株式会社, “福島原子力事故調査報告書”, 平成24年6月20日 [2] 東京電力ホールディングス株式会社, “福島第一1~3号機原子炉格納容器内部調査について”, 2018年1月12日

[3] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構, “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炉のための技術戦略プラン2019”, 2019年9月9日

1.2. 中性溶液中の炭素鋼の腐食^{[4], [5]}

中性溶液中での炭素鋼の腐食は酸化剤の拡散律速となることが一般的に知られており、腐食速度(以下 C.R.)は以下に示す式で表される

$$C.R. = zFJ = zFD[O_x]/\delta$$

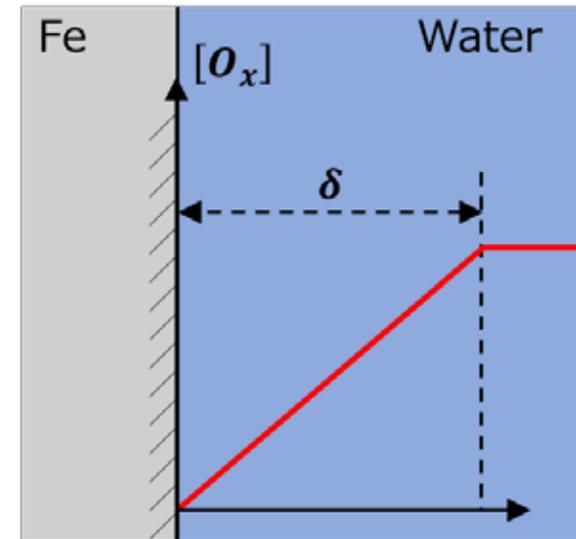
$C.R.$: Corrosion Rate [$A\ m^{-2}$] D : Diffusion coefficient [$m^2\ s^{-1}$]
 z : Charge number [-] $[O_x]$: Concentration of oxidant [$mol\ m^{-3}$]
 F : Faraday constant [$C\ mol^{-1}$] δ : Thickness of diffusion layer [m]
 J : Flux of oxide [$mol\ s^{-1}m^{-2}$]

酸化剤の拡散律速時、C.R.のパラメータは

- 拡散層厚さ： δ
- 酸化剤濃度： $[O_x]$

静止した中性溶液中での炭素鋼の腐食形態は均一腐食であり、C.R.は遅いことが知られている
(0.1~0.2 mm/year程度)

そのため、十分な腐食しろを見込んでおくことで、実用上は問題とされない

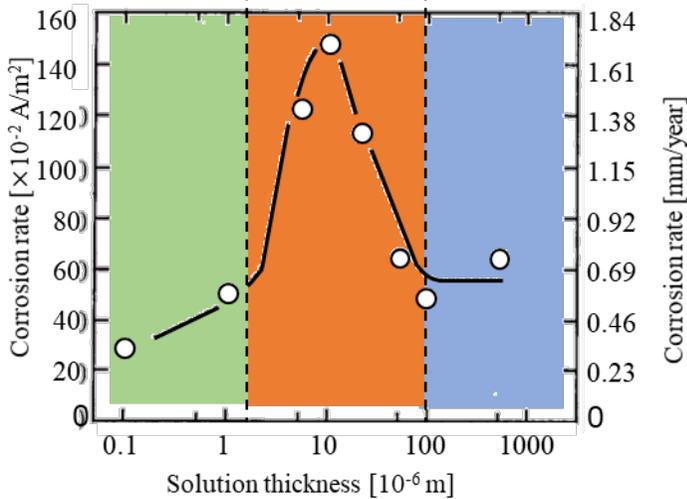


Schematic diagram of corrosion controlled by diffusion of oxidant

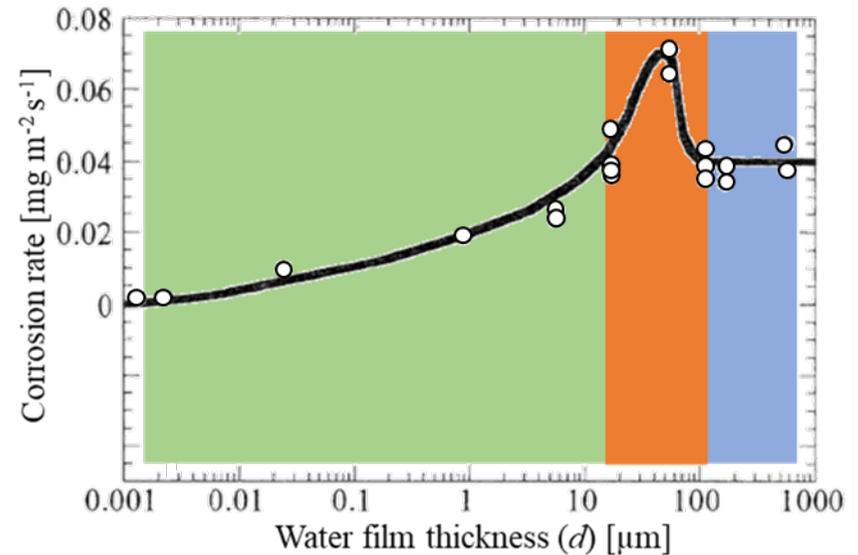
Tomashov^[6]によって薄膜水溶液の厚さが薄くなるとC.R.が高くなると説明されており, この水膜厚さとC.R.の関係は実験的に明らかにされている^{[7]-[9]}. これは水膜厚さが拡散層厚さよりも薄くなることで, 酸素の拡散が促進される事が原因と考えられている(以下 水膜効果).

喫水部で形成される水膜下において腐食が加速される

鋼の溶出が抑制 腐食加速 一定値



The relationship between C.R. and solution thickness^[8]



Corrosion rate vs water film thickness (d). Relative humidity is 76~90%^[9]

[6] N.D. Tomachov, MacMillan, p. 367, 1996

[7] A.Nishitaka, et al., J. Electrochem. Soc, Vol. 144, 1244, 1997

[8] 山下, 他, 日本金属学会誌, Vol. 61, No. 8, pp 721-726, 1997

[9] 細谷, 他, 材料と環境, Vol. 54, pp 391-395, 2005

[10] Robert Jeffrey, et al., "Corrosion of vertical mild strips in seawater," Corrosion Science, Vol. 51, 2291-2297, 2009

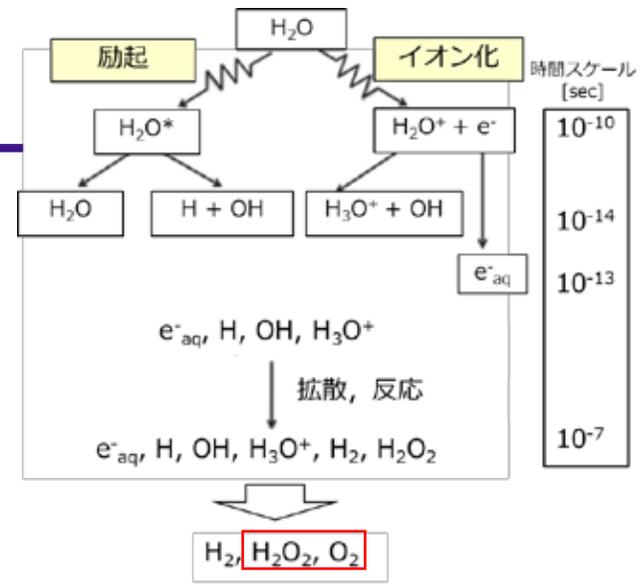
1.3. 炭素鋼の腐食が加速される環境 ガンマ線照射環境 (照射効果)

- 水の放射線分解
酸化剤の O_2 , H_2O_2 が生成される^[11].
生成量は $[Cl^-]$ の増加に伴って減少する^[12].
- ガンマ線が炭素鋼の腐食に及ぼす影響
ラジオリシスにより酸化剤濃度が上昇
 - 酸化剤濃度を用いたC.R.の推定^[13]

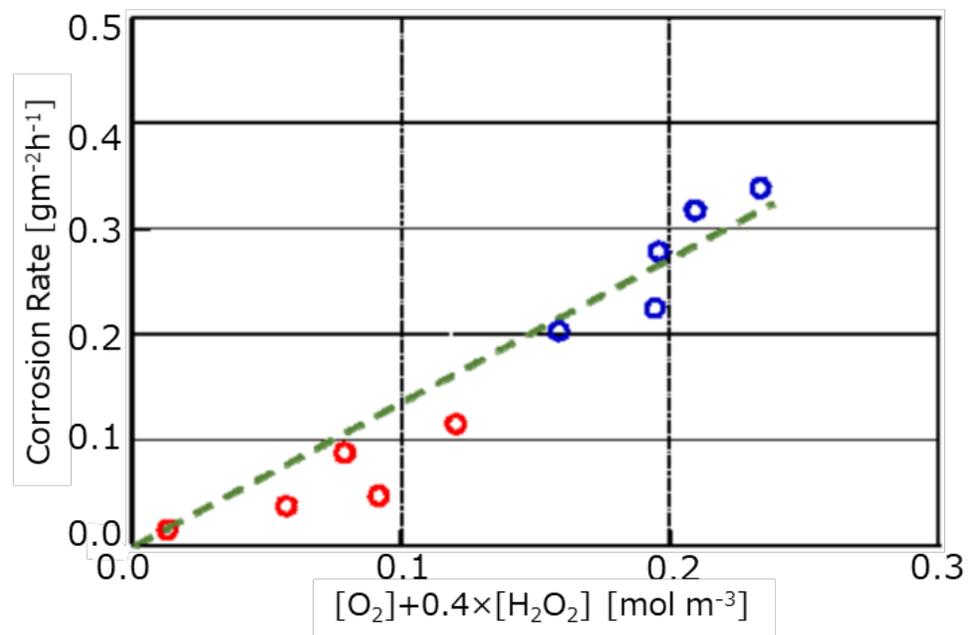
$$C.R. [g/m^2h] = 1.4(C_{O_2} + 0.4 \times C_{H_2O_2})$$

$$(C_{O_x} : [mol/m^3])$$

ガンマ線照射環境下で
炭素鋼のC.R.は加速される



Schematic of water radiolysis^[11]



Relationship between C.R. and cathodic reaction index^[13]

[11] 勝村, 日本原子力学会誌, Vol. 51, No. 6, 490-494, 2009
 [13] M. Yamamoto, et al., European Corrosion Congress 2015

[12] 本岡ら, 材料と環境, Vol. 64, pp. 220-223, 2015
 [14] K. Daub, et al, Electrochim. Acta, Vol. 55, No. 8, pp. 2726-2776, 2010

1.4. 研究目的および方針

研究目的

ガンマ線照射環境下における喫水部での炭素鋼の腐食速度を調査する

研究方針

- 水膜効果：全浸漬試験片と半浸漬試験片の喫水部での腐食速度と比較

全浸漬試験片の
腐食速度

水膜効果

喫水部の
腐食速度

- 照射効果：非照射および照射下の腐食速度を比較

非照射環境の
腐食速度

照射効果

照射環境の
腐食速度

- 水膜効果と照射効果の重畳効果：非照射下の全浸漬と照射下の喫水部の腐食速度を比較

全浸漬試験片
非照射環境

水膜効果+照射効果

喫水部
照射環境

2. 炭素鋼の腐食に及ぼす 水膜効果および照射効果の影響評価

- 2.1. 試験概要
- 2.2. 試験片外観および腐食生成物の同定
- 2.3. 水膜効果および照射効果による腐食の加速

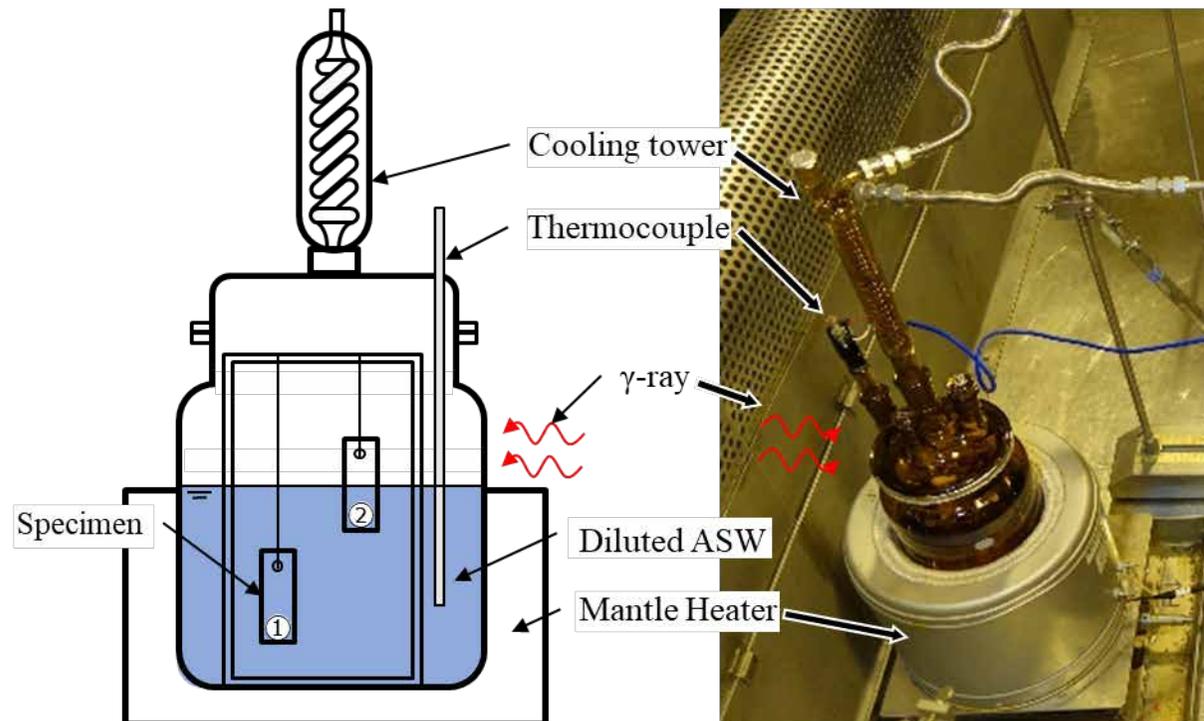
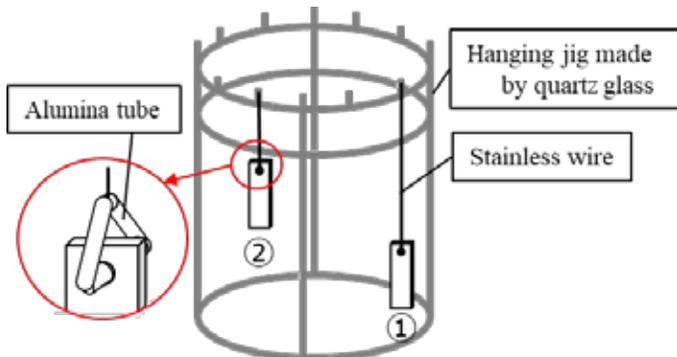
2.1. 試験概要

- 試験片：SA738B (Mark II型PCV鋼)

試験片の化学組成

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	V	Nb
0.09	0.20	1.45	0.005	0.001	0.28	0.55	0.04	0.23	0.00	0.040	0.020

- 表面仕上げ：湿式研磨(P 180, P 320, P 500)
- 試験片設置位置：①全浸漬, 半浸漬
- 溶液：20,000倍希釈人工海水([Cl⁻] 1 ppm, pH : 5.8~8, EC : 1~5 mS/m)
- 温度：50±1 °C
- セル内雰囲気：大気開放
- 線量率(⁶⁰Co)：0 ~ 2.78 kGy/h
- 試験時間：25 ~ 1000 h



* ガンマ照射試験は高崎量子応用研究所にて行われた

** 比流量はASTM G31に従った

腐食試験後試験片外観

全浸漬試験片

比較的均一な腐食

半浸漬試験片

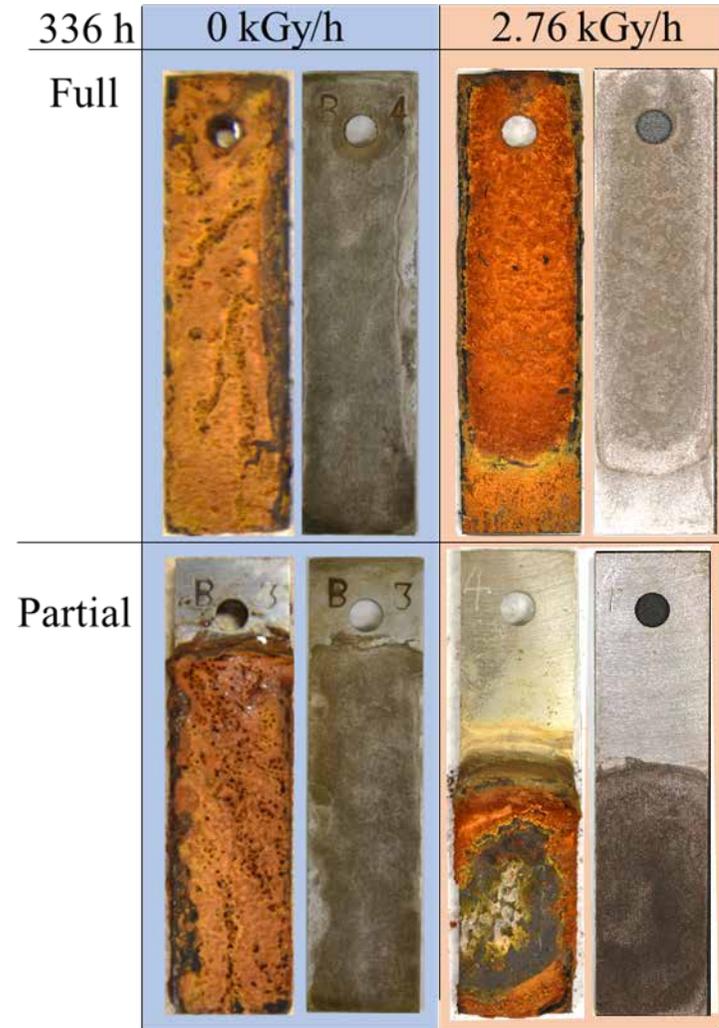
喫水部に腐食が局在した不均一な腐食

腐食生成物(以下 C.P.)

2層構造で堆積している

ラマン分光装置を用いて試験片の断面を測定した結果，以下が検出された

- Fe_3O_4 : 内層
- $\gamma\text{-FeOOH}$: 外層

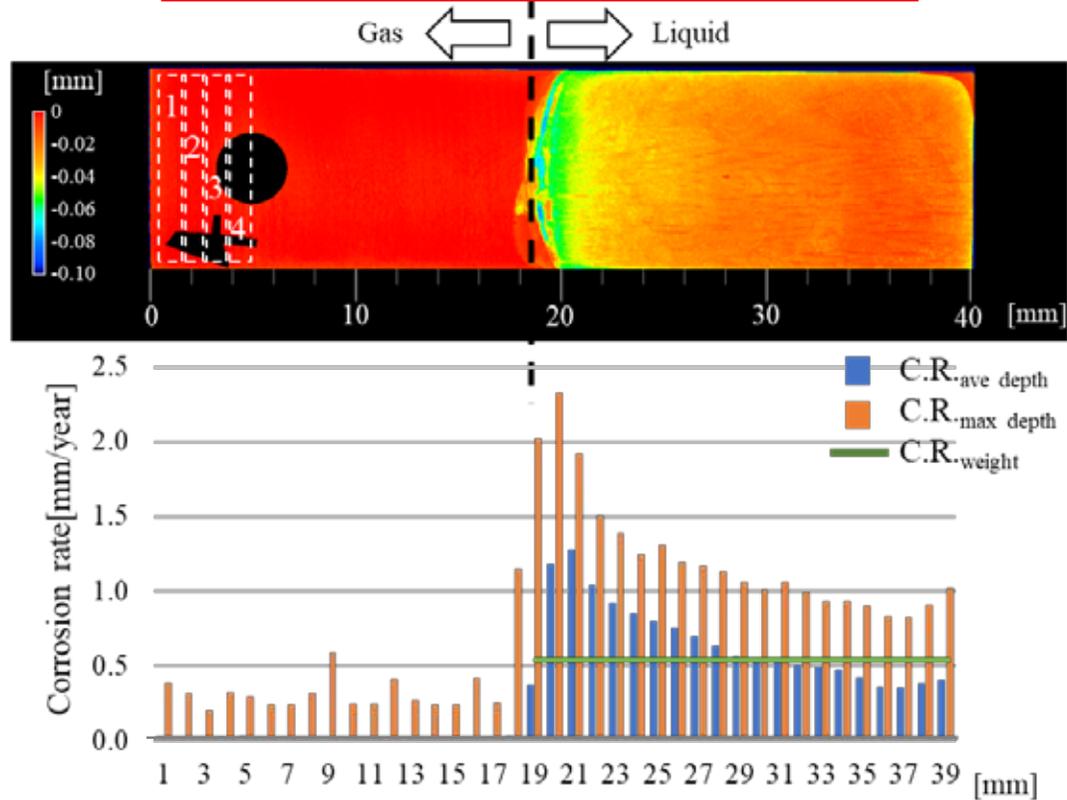


Overview of specimens before and after removing C.P.

喫水部のC.R.を求めるために、各高さ位置のC.R.を直線則を仮定して求めた

- 3D形状測定機*を用いて気相部を基準高さとした腐食深さを取得する。
高さ情報取得時の最小分解値は14 μm 四方(196 μm^2)である。
- 各高さ位置の平均腐食深さ : C.R._{ave. depth}
- 各高さ位置の最大腐食深さ : C.R._{max. depth}
- 浸漬部の腐食損失質量 : C.R._{weight}

2.11 kGy/h, 336 h, Partial immersion



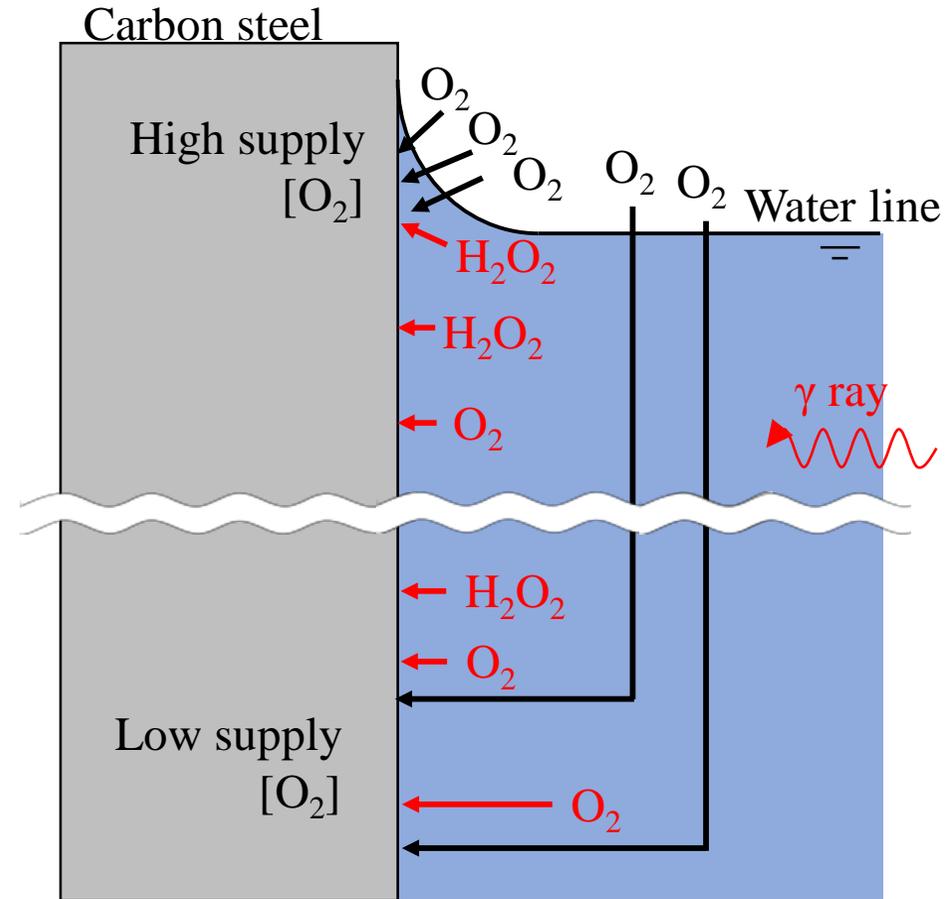
水膜効果および照射効果が重畳する場合の腐食モデルの検討

非照射下

- 曝気時の酸化剤供給源は大気
- 大気に近い喫水部で酸素供給速度が高い
- 喫水部での腐食速度が液相部よりも高くなる

ガンマ線照射下

- 非照射と同様に水膜効果により喫水部の腐食が加速される
- ラジオリシスによって O_2 , H_2O_2 が溶液中に生成される
- 喫水部では水膜効果および照射効果が重畳して腐食が加速される



Model of corrosion of partial immersion

ラジオリシスで生成される過酸化水素濃度は初期溶存酸素濃度に依存する。
したがって、溶存酸素は腐食およびラジオリシスの両方への影響があると考えられる

3. 結言

3. 結言と今後の課題

研究目的

ガンマ線照射環境下における喫水部での炭素鋼の腐食速度を調査する

結言

- ガンマ線照射環境下で形成される腐食生成物種は非照射環境下と違いが無い
- 照射環境下における喫水部での腐食は水膜効果と照射効果が重畳することで加速される

本研究の一部は文部科学省 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 (廃炉加速化研究プログラム(国内研究))「放射線環境下での腐食データベースの構築」の成果である。