

アルファ線による局所領域の腐食環境評価

端 邦樹¹、佐藤 智徳²、加藤 千明²、佐藤 修彰³

1: JAEA 安全研究センター

2: JAEA 原子力基礎工学研究センター

3: 東北大 原子炉廃止措置基盤研究センター

令和6年3月15日

水化学部会 第47回 定例研究会

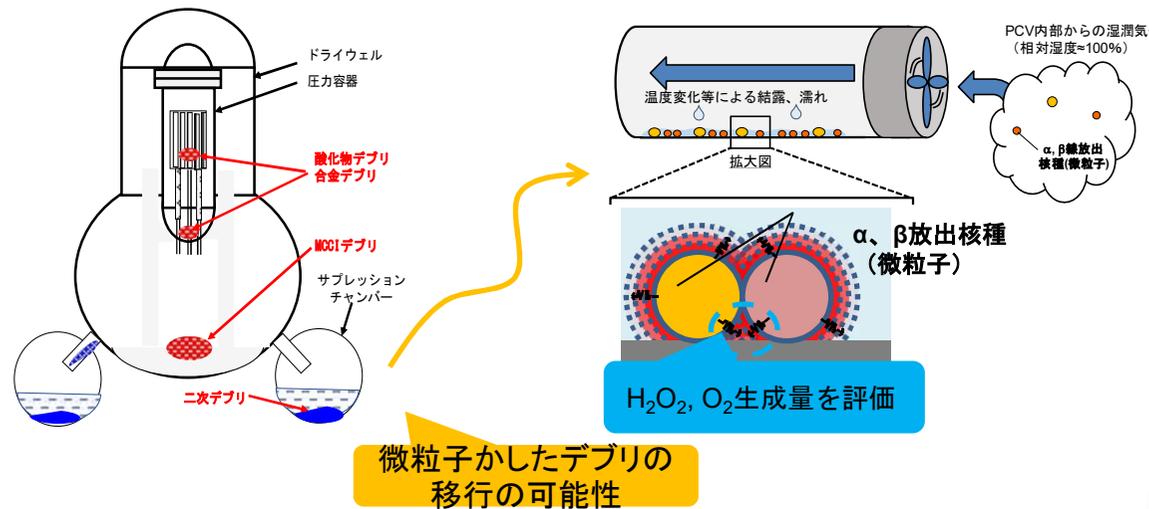
本研究は、英知を結集した原子力科学技術・人材育成事業
JPJA20P20333127の助成を受けたものです。

- 背景、研究の全体像
- パート①：核種の状態・ラジオリシス影響評価
- パート②： α 線による腐食影響評価
- まとめ

本研究の全体像

腐食加速に及ぼす放射線分解水質の影響について、これまで γ 線照射による外部線源を用いた **溶液全体の吸収線量の平均値として評価** してきた。しかし、 **α 線や β 線の様な空間的に密なエネルギーを与える溶存核種が及ぼす放射線分解水質** も考えると、**局所的に放射線分解による腐食が加速する可能性** が考えられる。

パート①：核種の状態・ラジオリシス影響評価



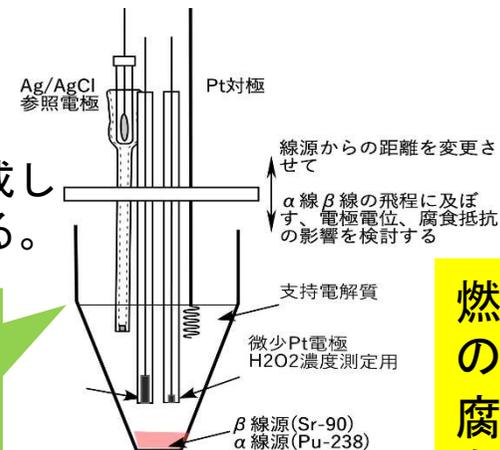
- 酸化物デブリ、合金デブリ等の推定
- デブリ性状と核種の評価
- 放射線量の推定
- 局所的なラジオリシス影響の評価

パート②： α 線による腐食影響評価

α 線源 (、 β 線源) を用いた電気化学試験セルを作成し、各放射線の影響 (腐食電位、腐食抵抗等) を評価する。

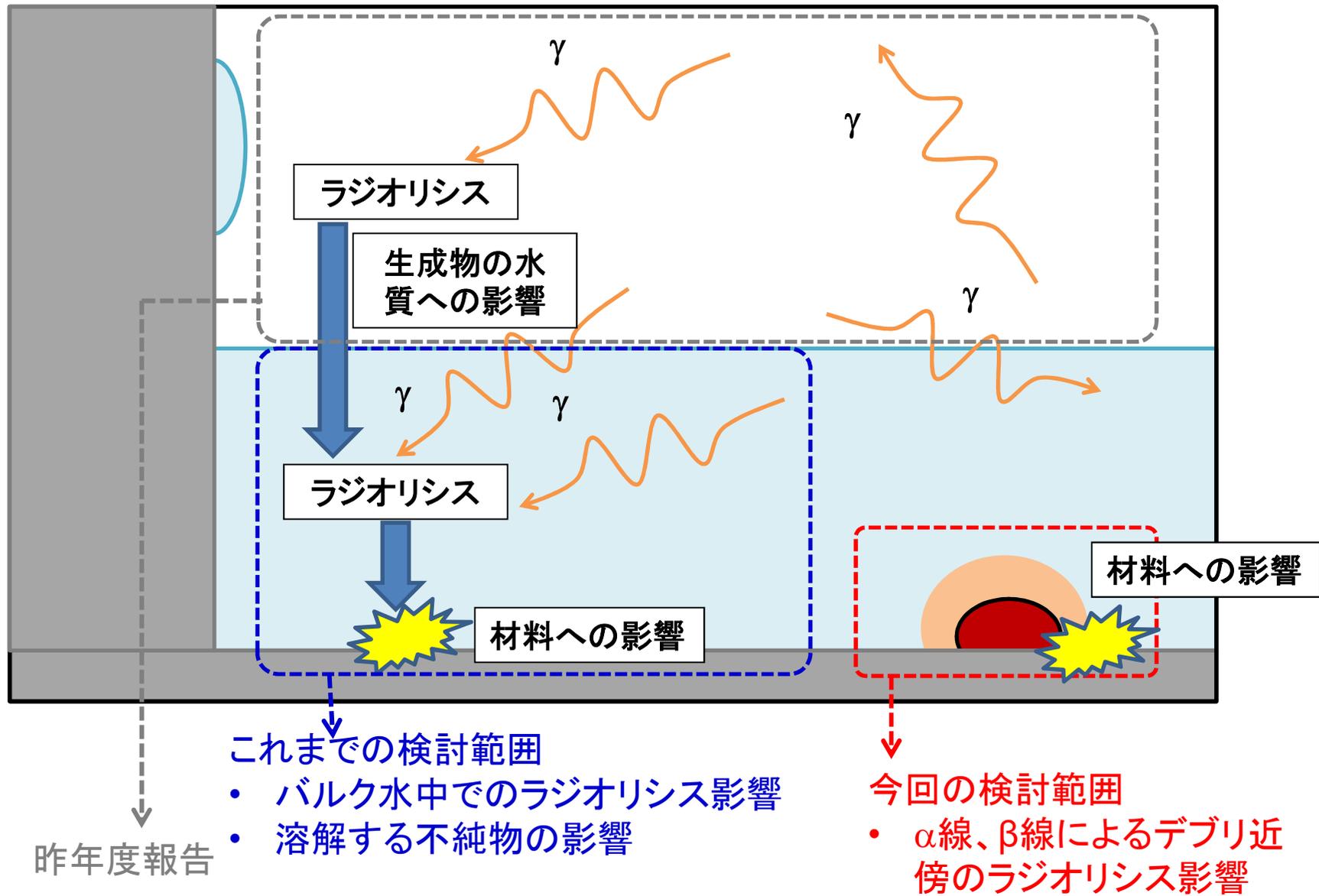
セル底部に線源を配置し、腐食評価に用いる電極 (炭素鋼等) と線源からの距離を変更させることで α 線 (、 β 線) の飛程に及ぼす、電極電位、腐食抵抗を測定

* β 線の結果は既報であり、本発表の対象外とする



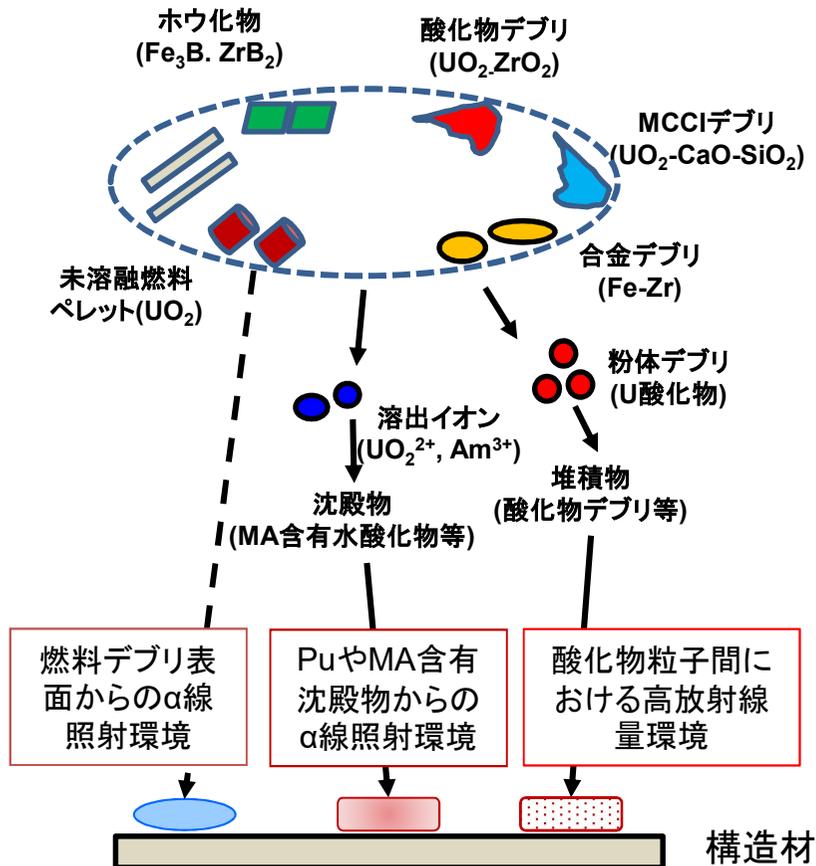
燃料デブリ近傍での α 線、 β 線による腐食加速効果の有無の評価

本研究で着目する範囲



① 核種の状態、ラジオリシス影響評価

1Fで想定されるデブリと放射線



燃料デブリの分類

材料

- 燃料 (UO_2)
- 被覆管 (Zr合金)
- 炉内構造物 (ステンレス)
- コンクリート (CaO, SiO_2)

考えられる燃料デブリ

- 酸化物デブリ (UO_2-ZrO_2)
- 合金デブリ ($Fe-Zr$)
- MCCIデブリ* ($(U, Zr)O_2-CaO-SiO_2$)
- その他 (粉体デブリ、溶出イオン、ホウ化物等)

* MCCI: Molten Core Concrete Interaction

燃料デブリの組成と核種の配分

- 燃料デブリの形成¹⁾
 - 酸化物デブリ
 - ZrO_2 : 水-ジルコニウム反応
 - $ZrO_2 + UO_2 \rightarrow UO_2$ 固溶体 ($Zr_yU_{1-y}O_{2+x}$)
 - 合金デブリ
 - 燃料(酸化物デブリ含む)と炉内構造物(ステンレス鋼など)の溶解
 - Fe-Zr合金が形成していると考え、 UO_2 とFe-Zr合金の混合物と仮定
 - MCCIデブリ
 - コンクリートをケイ酸カルシウム($3CaO \cdot SiO_2$ 、 $2CaO \cdot SiO_2$)、MCCIデブリを UO_2 - ZrO_2 とコンクリートの混合物と仮定

熱力学計算ソフト(HSC Chemistry ver.10)による解析により、FPやMAの酸化物は還元性の元素により金属にまでは還元されない(酸化物として酸化物デブリに残存する)ものと評価

- 元素の配分¹⁾

Oxide phase	Ca, Ba, Al, rare earths, Si, Zr, Nb, U, Th, Pu, MA(Np, Am, Cm,...), etc
Metal phase	Fe, Co, Ni, Zr, Pt-group, P, Bb, Bi, etc
Concrete phase	Si, Ca, etc

1) N. Sato, Radioisotopes, 67 (2018). (Jpn)

核種の放射エネルギーの推定について

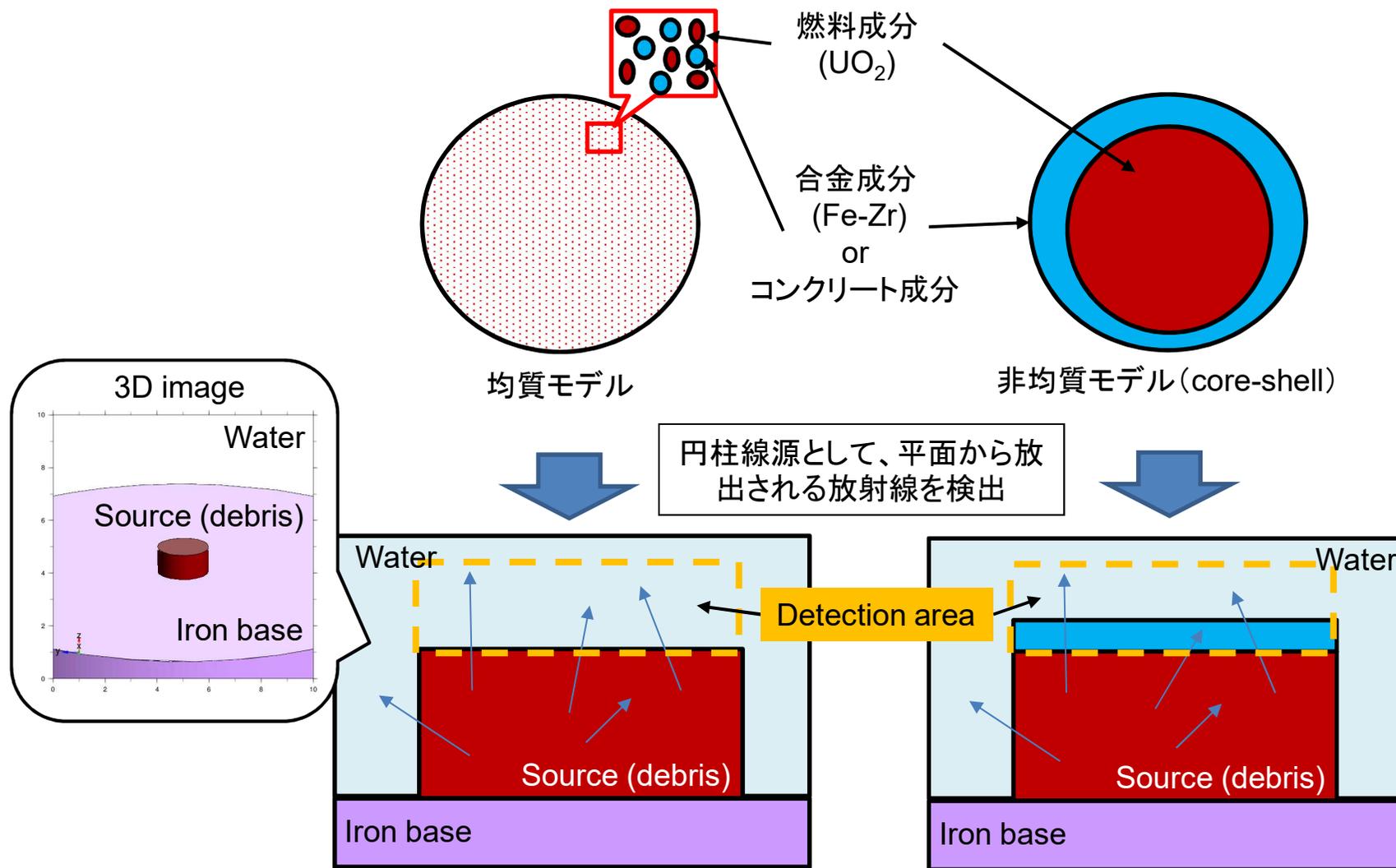
- ORIGEN2.2と核データライブラリJENDL-3.2、3.3に基づく10年後の評価結果¹⁾を使用
- α 、 β 核種として以下の6核種を選択。燃料1 g中の放射エネルギーを評価

Nuclide	Half-life time	Types of radiation (Energy MeV)	Mass in the core ¹⁾ (g/core)	Mass in 1 g of fuel* (g/g[fuel])	Activity (GBq/core)	Activity in 1 g of fuel* (Bq/g[fuel])
²³⁸ Pu	87.7y	α (5.5)	7.44×10^3	7.44×10^{-5}	4.72×10^6	4.72×10^7
²³⁹ Pu	2.41×10^4 y	α (5.157)	3.08×10^5	3.08×10^{-3}	7.08×10^5	7.08×10^6
²⁴⁰ Pu	6561y	α (5.168)	1.05×10^5	1.05×10^{-3}	8.88×10^5	8.88×10^6
²⁴¹ Am	432.6y	α (5.638)	2.65×10^4	2.65×10^{-4}	3.37×10^6	3.37×10^7
²⁴⁴ Cm	18.11y	α (5.902)	6.17×10^2	6.17×10^{-6}	1.85×10^6	1.85×10^7
²³⁹ Np	2.356d	β (0.218)	2.93×10^{-3}	2.93×10^{-11}	2.52×10^4	2.52×10^5

* Mass of UO₂ in 1 core was assumed to be 100 t.

1) K. Nihihara, JAEA-Data/Code 2012-018 (2012).

線量計算のための燃料デブリのモデル化



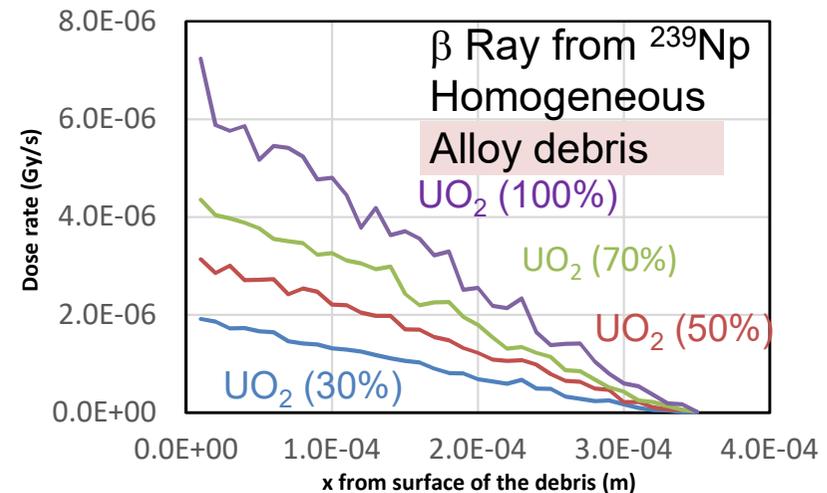
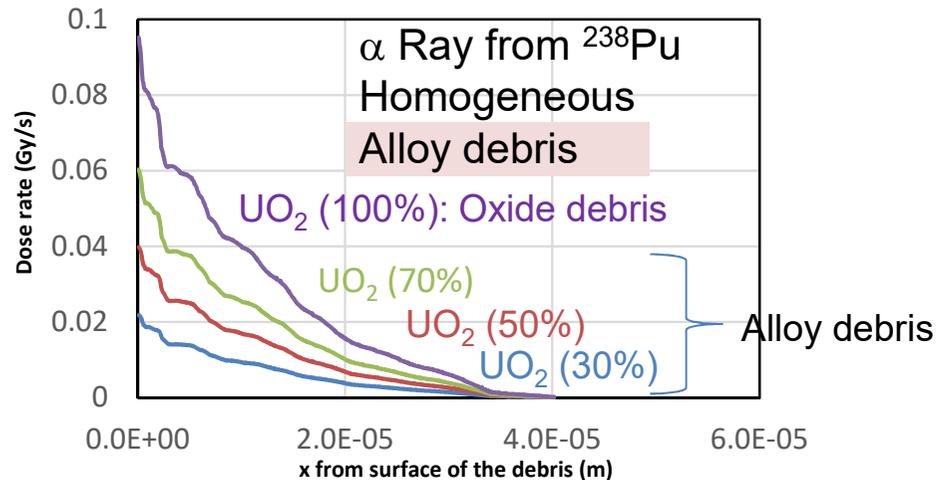
- 計算コード

- 放射線挙動のモンテカルロ計算コード (PHITS 3.14) (<https://phits.jaea.go.jp/index.html>)

均質デブリの解析結果を例として
次頁で説明

線量率計算結果(均質デブリの例)

- 酸化物デブリと合金デブリについて
 - 酸化物デブリの組成: 100% UO_2 ($10.96 \text{ (g/cm}^3\text{)}$)
 - 合金デブリの組成: 50% Fe and 50% Zr (density: $7.16 \text{ (g/cm}^3\text{)}$)
 - 酸化物(燃料)と合金の比率: 100 / 0 (酸化物デブリ), 70 / 30, 50 / 50, 30 / 70

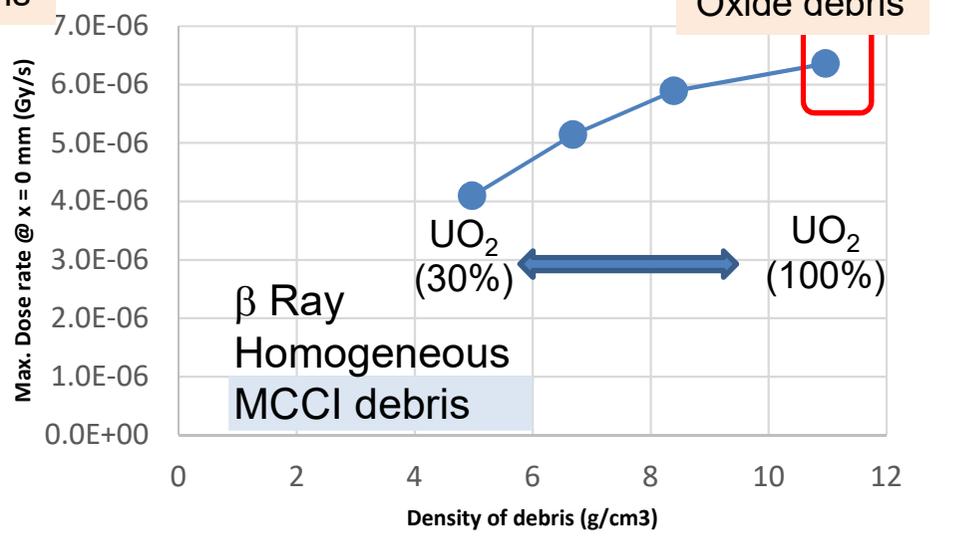
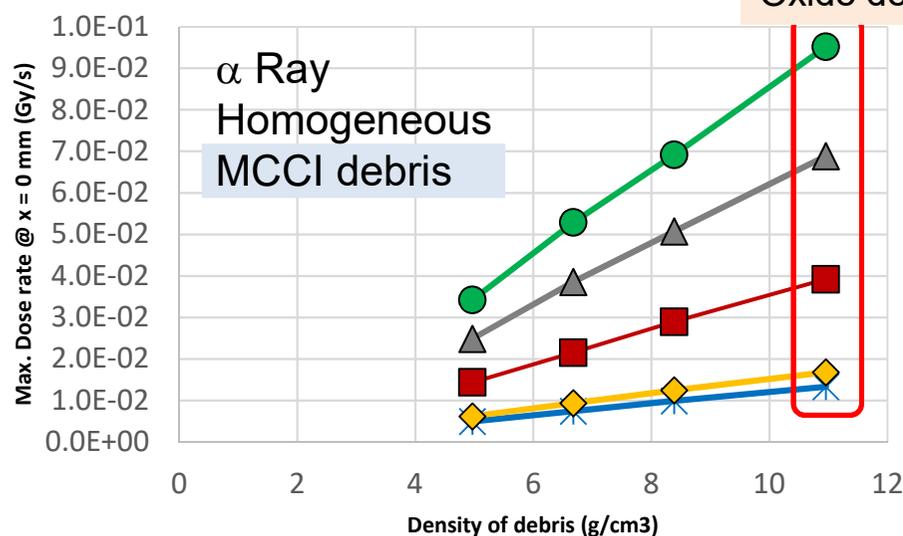
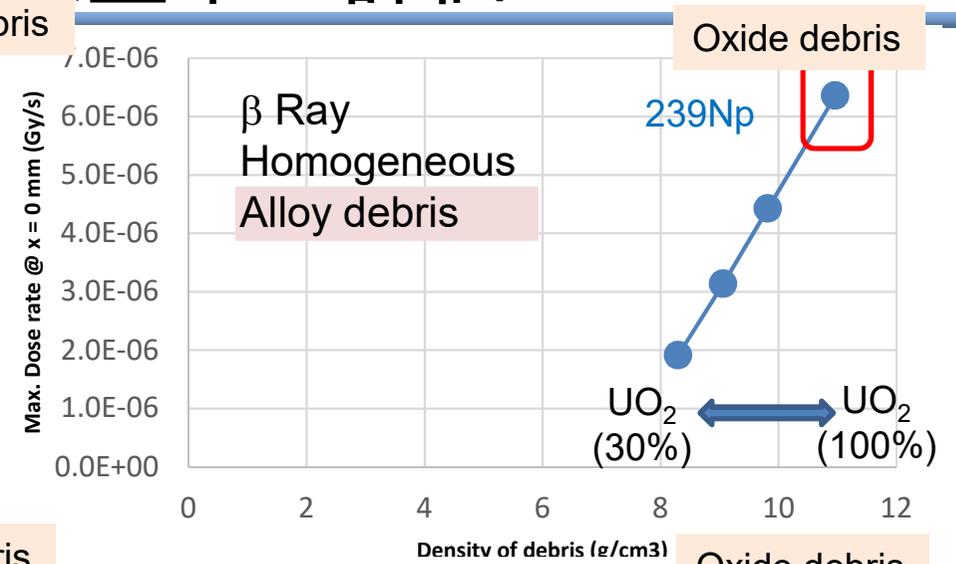
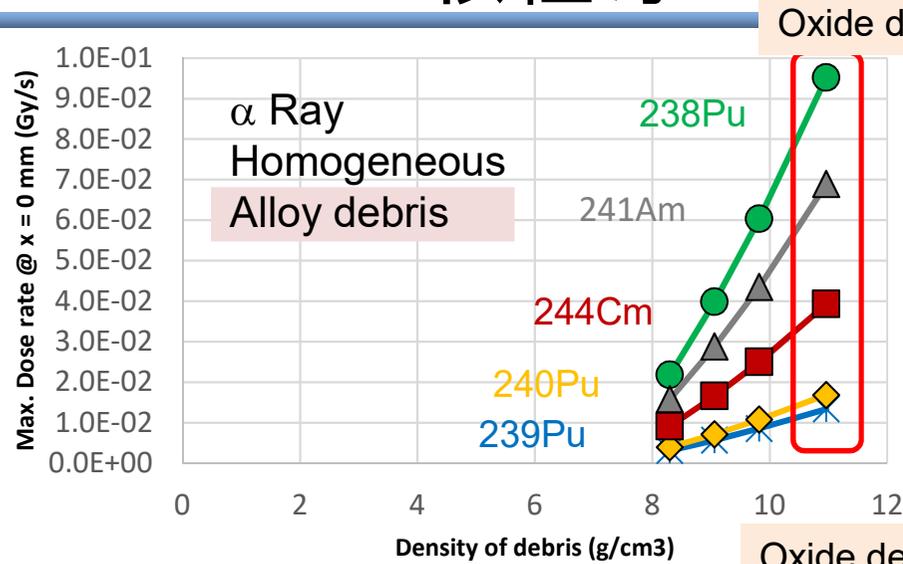


水中で単調減少(デブリ内部からの放射線の重なりにより、必ずしも指数関数的減衰にはならない)

- MCCIデブリ
 - 酸化物デブリの組成: 100% UO_2 ($10.96 \text{ (g/cm}^3\text{)}$)
 - コンクリートの組成: CaSiO_3 (density: $2.4 \text{ (g/cm}^3\text{)}$)
 - 酸化物(燃料)とコンクリートの比率: 70 / 30, 50 / 50, 30 / 70

合金デブリと同様の傾向が見られた

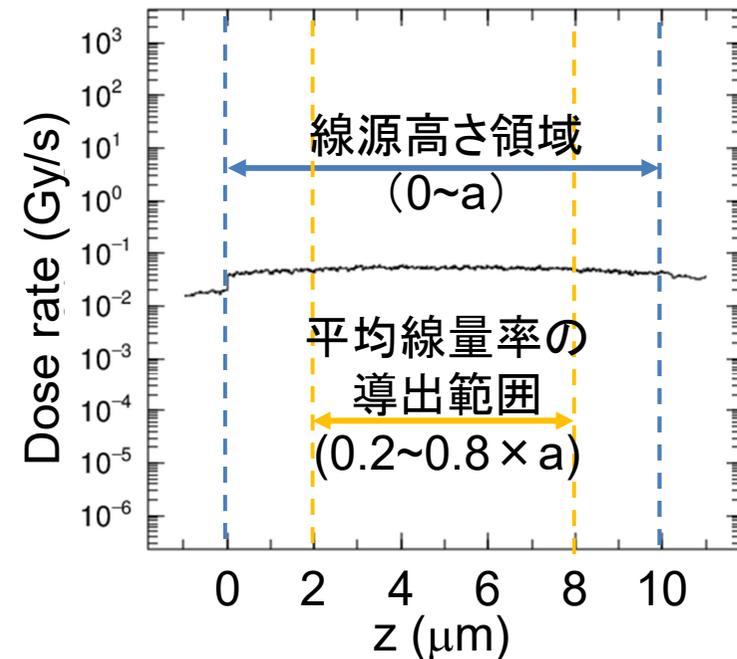
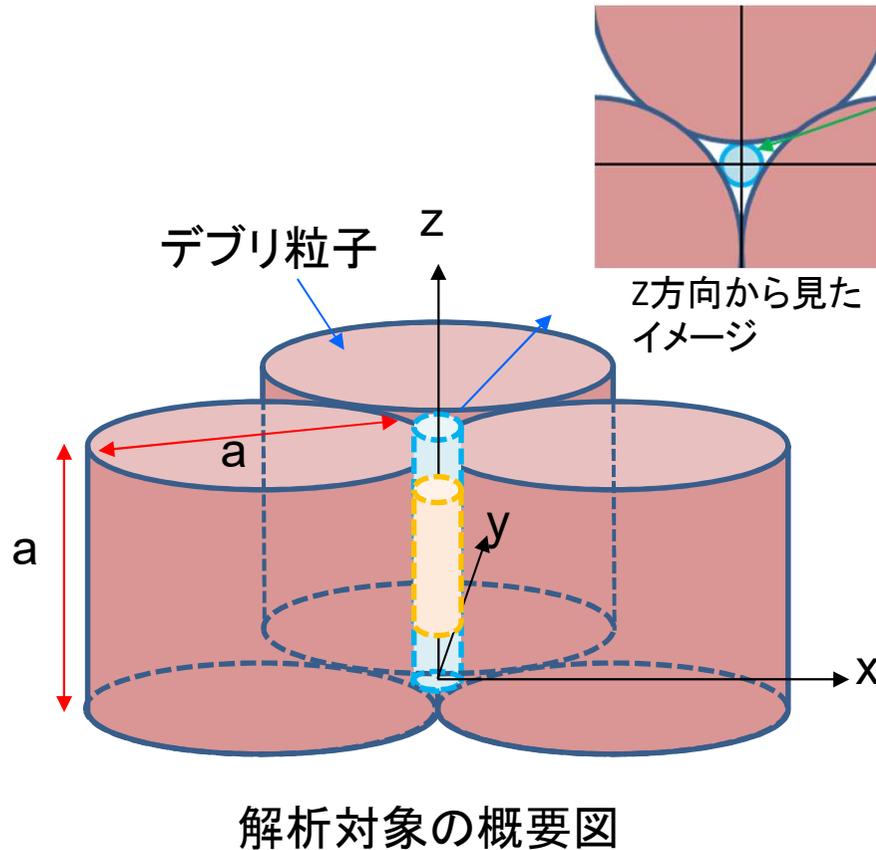
核種毎の最大線量率の評価



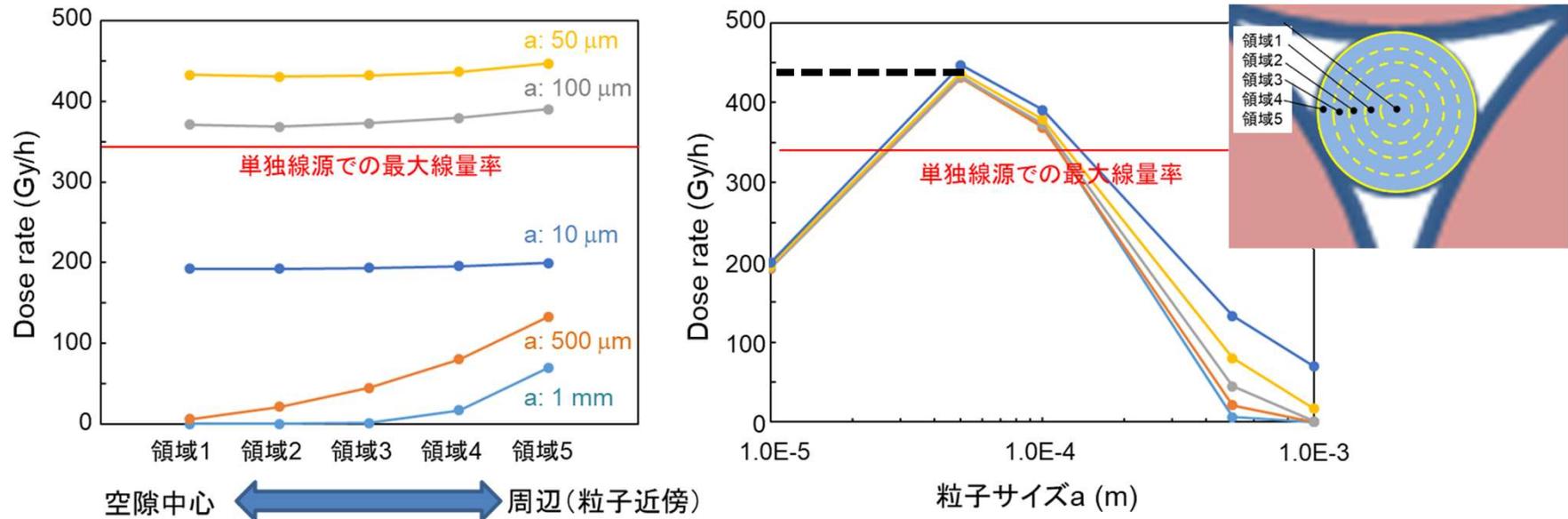
- デブリ密度依存性（高密度ほど UO_2 の比率が大）
 - 遮蔽効果大 < 放射能増 → デブリ密度の増加に伴い、α線の最大線量率（燃料デブリ最表面での線量率）は直線的に増加（β線の場合も単調に増加）
- 酸化物デブリ（100% UO_2 ）中の ^{238}Pu 由来のα線が線量率最大

微粒子化した際の線量評価

- 微粒子化した線源が近接して存在するケースを想定するため、“直径 = 高さ”の円柱状線源モデルを作成し、最近接した場合の中央部分を評価空間として線量率を推定
- 線量が比較的均一な中央の60%部分(黄色部分)の平均線量率をPHITSにより計算
- 直径(=高さ)を変化させ、粒子サイズと線量率の関係を評価
- 放射線影響が最大となる酸化物デブリ(UO_2)を想定



最大線量率の評価

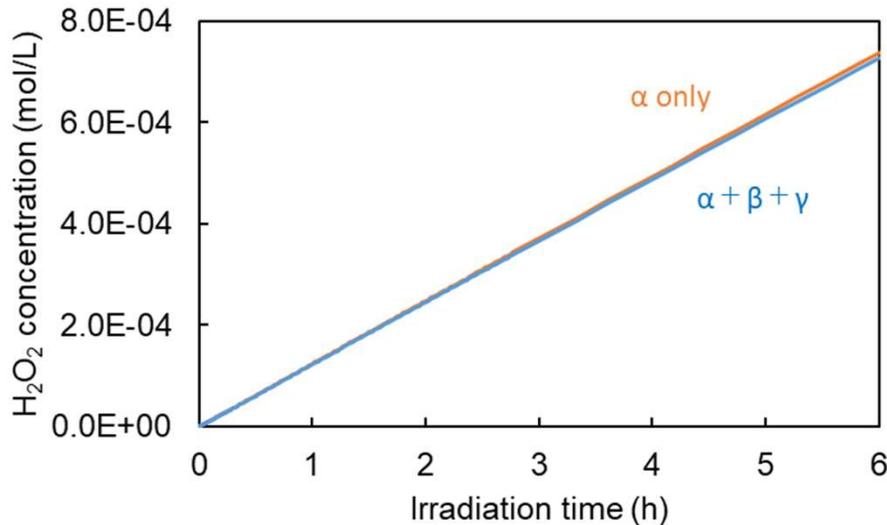


• ^{238}Pu の α 線を対象としたPHITS計算結果

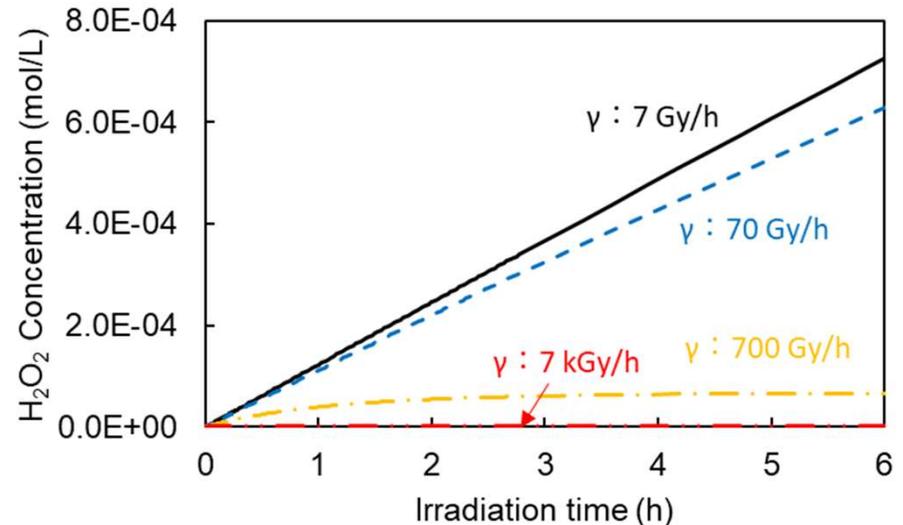
- 粒径が大きいと評価空間の中心部分にまで放射線影響が及ばない。
- 粒径50 μm (α 線の飛程相当)で吸収線量率が最大:0.45 kGy/h
 - 単独線源の最大線量率(0.34 kGy/h)の約1.3倍
 - 格納容器内の空間線量率(7~8Gy/h)¹⁾の約60倍
 - 空間内でほぼ均一な線量率
- 粒径100 μm 以下では、各線源粒子からのアルファ線の重畳効果により、線量率が増大
- デブリ粒子がさらに小さくなると放射能の総量が小さくなるため、10 μm では50 μm より線量率が減少(さらに周辺に複数の線源が存在する場合は、50 μm の計算結果と同程度になるものと推察(右図中の破線))

東京電力ホールディングスHP (https://www.tepco.co.jp/decommission/common/images/progress/retrieval/unit2_meeting_20190228.pdf)

酸化剤(H₂O₂)生成収率の評価



(水素発生量が飽和濃度を超えたため、6時間で解析を終了)



H₂O₂生成収率のDO、γ線線量率に対する変化

• 純水のラジオリシス解析

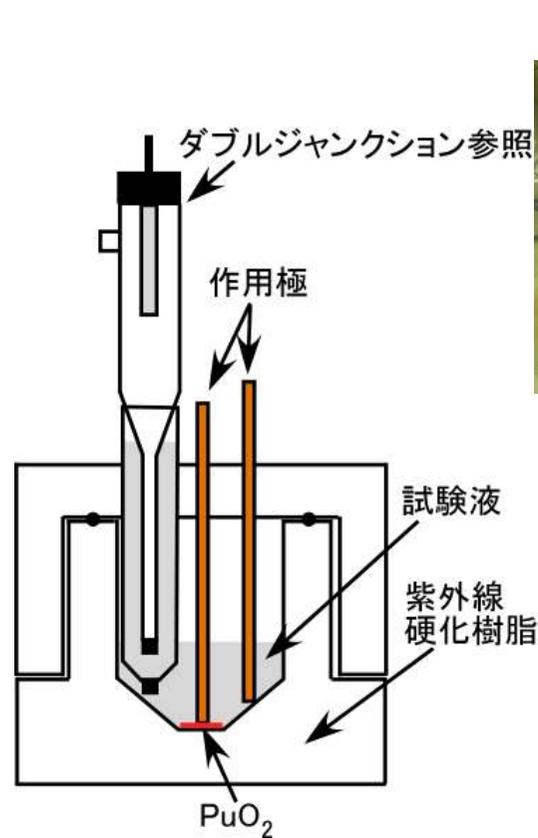
- 他のα核種及び²³⁹Np(β線)についても同様に評価したうえで、全放射線を考慮したラジオリシス解析を実施(α線: 1.09 kGy/h、β線: 0.0717 Gy/h、γ線*: 7 Gy/h (* 1F内の空間線量測定結果に基づく))
- α線の寄与が支配的。γ線の線量率を100~1000倍まで変化させるとH₂O₂生成収率は大幅に減少(ラジカルによるH₂O₂分解反応の促進)
- DOの寄与は小さい(二次反応の影響を受けにくい)

DO (%)	γ線の線量率 (Gy/h)	H ₂ O ₂ 生成収率※ (/100 eV)
0	7	1.04
3	7	1.04
5	7	1.04
10	7	1.04
20	7	1.04
0	70	0.93
0	700	0.50
0	7000	0.16

※ 全放射線の影響で生成したH₂O₂濃度をα線の線量率で除して算出

② α線による腐食影響評価

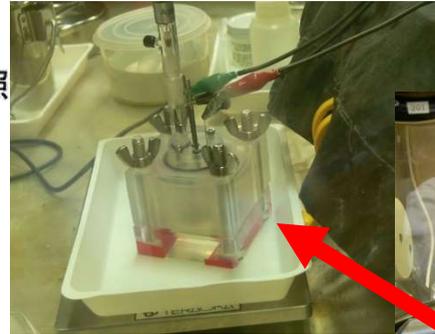
- α線源(Pu)を用いた炭素鋼およびステンレス鋼の電気化学試験体系



PuO_2 : 0.2g
沈殿厚さ 0.5mm (充填率50%)

燃料デブリを用いた解析は困難のため、 PuO_2 の非密封線源を使用

試験セル外観



Pu添加後の試験液内の様子

GBにて実施。



Pu 質量数	重量比 (%)	半減期 (y)	放射能 (Bq)
238	0.0427	87.7	4.76×10^7
239	85.5928	24100	3.46×10^8
240	13.7114	6540	2.03×10^8
241	0.3659	14.4	2.46×10^9
242	0.2873	376000	7.38×10^4

α線照射下電気化学試験の実験方法

実験条件

- 温度: 常温
- 浸漬溶液: 200倍希釈海水(Cl⁻: 100ppm) 10mL
- 参照電極: Ag/AgCl/飽和KCl
- 作用極: 316Lステンレス鋼、炭素鋼 (PEEK被覆電極)
- 電極面積: 0.0314 cm²
- 測定パラメータ: ステンレス鋼: 腐食電位 (貴になると局部腐食発生)
炭素鋼: 分極抵抗 (逆数が腐食速度に比例)

供試材の化学成分

ステンレス鋼(SUS316L) (%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	Fe
0.009	0.62	1.17	0.033	0.005	12.13	17.18	2.05	0.23	Base.

炭素鋼 (%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Cu	Ni	Mo	Nb	Ti	V	Fe
0.16	0.27	1.02	0.010	0.008	0.015	0.09	0.10	0.10	0.02	0.006	0.010	0.010	Base

分極抵抗からの腐食速度の導出

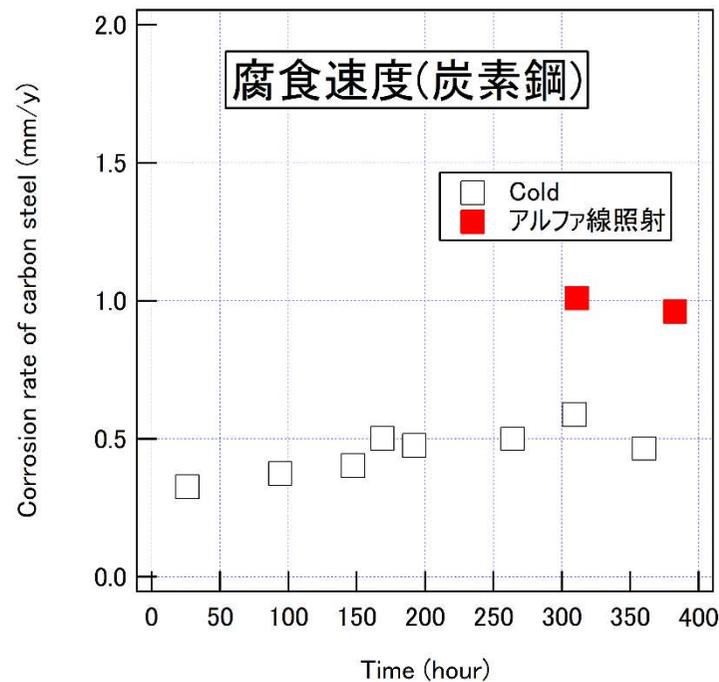
$$I_{\text{corr}} = B/R_p$$

$$CR = 1.16 \times 10^{-2} \times I_{\text{corr}} / S$$

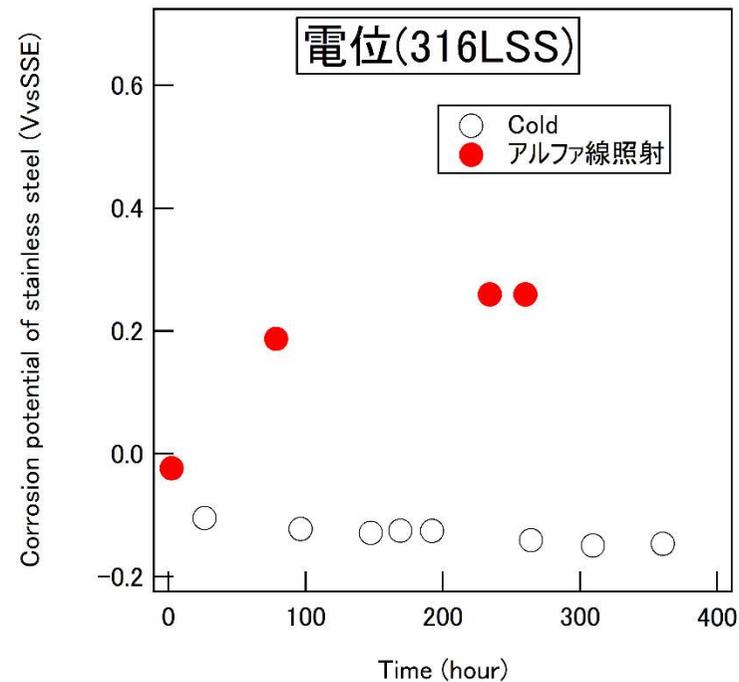
I_{corr} : 腐食電流(μA)、 $B=0.026\text{V}$ 、 R_p : 分極抵抗測定値(ohm)
 CR : 腐食速度(mm/y)、 S : 電極面積(0.0314cm²)

実験結果

実験結果



炭素鋼の腐食速度



ステンレス鋼の腐食電位

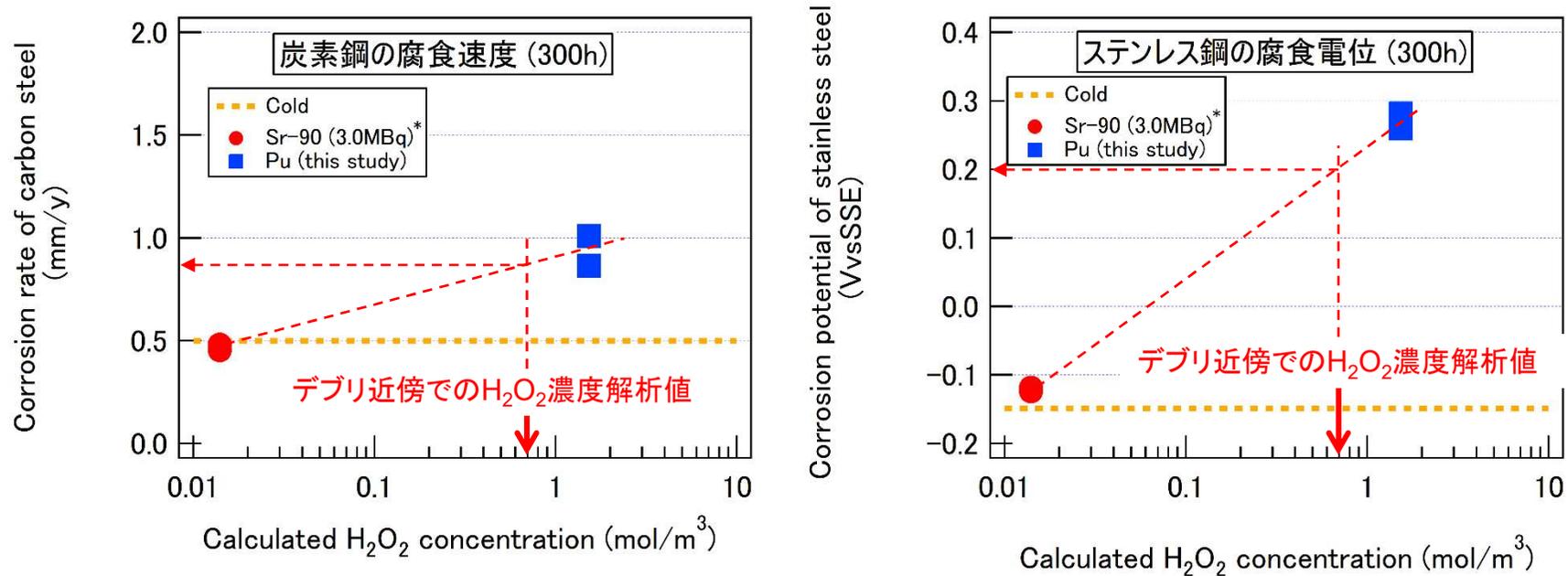
- ステンレス鋼の腐食電位が顕著に貴化。→ステンレス鋼の局部腐食発生可能性が増加
- 炭素鋼の腐食速度が約2倍に加速

本実験体系でのラジオリシス解析結果

線種(線源)	線量率(最大値)*	H ₂ O ₂ 濃度(300h)
アルファ線(Pu)	34.8kGy/h	1.53 mol/m ³ (52ppm)

* 表面近傍での値。指数関数的に減衰し、飛程は約40 μm

実験結果からの燃料デブリ近傍腐食影響検討



- 燃料デブリ近傍のラジオリシス影響評価(①)の結果を用いた腐食環境の暫定的な推定

- 燃料デブリ近傍のH₂O₂濃度を、ラジオリシス解析で得られた6 h後のH₂O₂濃度で代用
- 燃料デブリ近傍の腐食速度はデブリがない条件(cold)より、約1.7倍の増加
- デブリが堆積すると、ステンレス鋼の表面電位が0.2 VvsSSEまで貴化されることが示唆

より正確な評価には、燃料デブリ微粒子を覆うバルク水の量や放射線分解生成物の拡散を考慮した詳細な解析、放射能の異なる α 核種を用いた実験データの拡充等が必要

まとめ

- 事故から10年後の核種の放射能に基づき、燃料デブリ近傍の α 線の線量率を評価。粒子径 $50\ \mu\text{m}$ 程度(= α 線の飛程)の微粒子状の線源で囲まれた局所領域において、線量率が最大となった。(全 α 核種を考慮した線量率: $1.09\ \text{kGy/h}$)
- β 線、 γ 線の影響も考慮した結果、ラジオリシスによる H_2O_2 発生挙動は α 線の寄与が支配的となった。 γ 線の線量率が空間線量率の報告値($\sim 7\ \text{Gy/h}$)より100倍 \sim 1000倍程度大きくなると、ラジカルによる H_2O_2 分解反応が促進し、 H_2O_2 発生量は小さくなった。
- PuO_2 の非密封線源を用いて、線源近傍での電気化学測定を実施し、腐食電位や腐食速度に対する α 線の寄与を評価したところ、 α 線のラジオリシスによると思われる腐食速度の増加(炭素鋼)及び腐食電位の貴化(ステンレス)を確認した。

今後の課題

- 電気化学試験データの拡充による定量的評価
- 分極曲線の取得によるアルファ線影響のメカニズム解明
- 現実的な燃料デブリ周辺状況の推定とバルク水も考慮したラジオリシス影響評価