

照射模擬環境下における 鋼材の腐食挙動評価

○阿部 博志、小沼 佳月、瀧澤 伸成、渡邊 豊

東北大学 大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻

日本原子力学会「水化学部会」
第47回定例研究会

2024年3月15日（金）

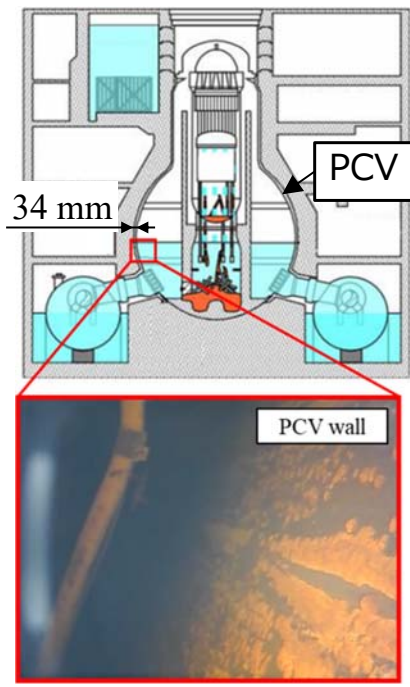
1

背景：福島第一原子力発電所(1F)廃止措置

2

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]

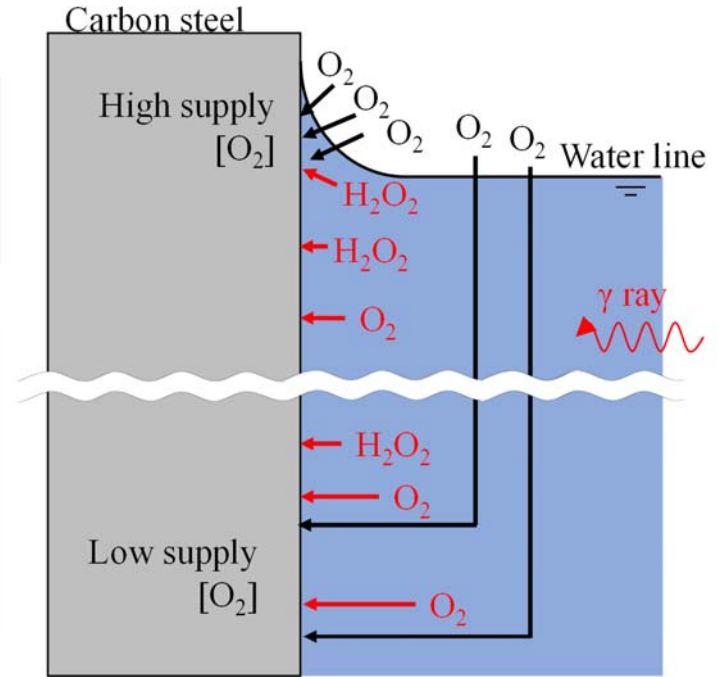
放射性物質の閉じ込めはリスク管理上の最重要課題の一つである。廃止措置期間のPCVのバウンダリ機能維持のために、ガンマ線照射環境下における炭素鋼の腐食に関する知見が必要

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

γ線照射下における炭素鋼の腐食加速

γ線照射による水の放射線分解によって、酸化剤である H_2O_2 が生成される。

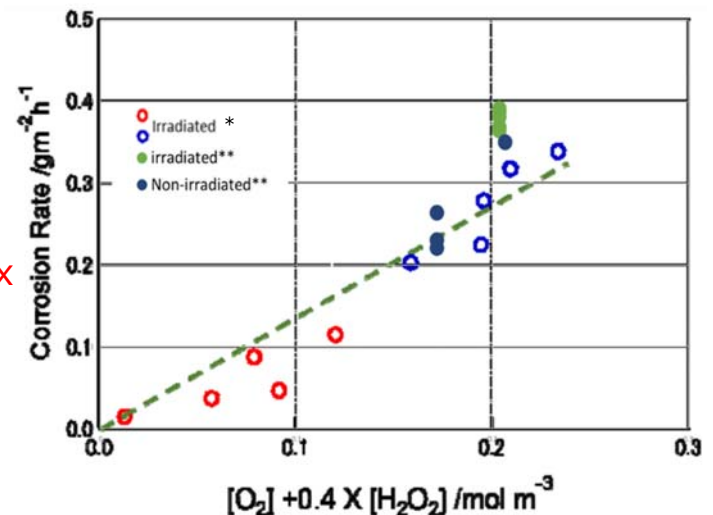
γ線照射による腐食の加速効果は H_2O_2 =酸化剤の増加であるとされている。

カソード反応を用いたC.R.の推定*

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

(C_{O_x} : [mol/m³]) Cathodic reaction index

著者らが行ったγ線照射ならびに H_2O_2 添加模擬の両環境における炭素鋼の腐食試験**においても、既往知見を支持する結果が得られた。



腐食速度とcathodic reaction indexの関係*,**

*Yamamoto, M., Satoh, T., Komatsu, A., Nakano, J., & Ueno, F. Estimation method for corrosion rate of carbon steel in water with gamma-ray irradiated condition. European Corrosion Congress, 2015.

**阿部博志ら、第67回材料と環境討論会、A-309、2020.

目標：α線・β線を含む1F特有の放射線環境が炭素鋼ならびにステンレス鋼の腐食に及ぼす影響の評価と影響メカニズムの解明

- 腐食に及ぼすα線・β線照射の影響を酸化剤濃度（電位）に、大気成分ラジオリシスにより生成する窒素酸化物（硝酸含む）の影響をpHにそれぞれ置き換えることで、当該環境を模擬した腐食試験体系を確立。
- PCVならびに負圧維持系設備を主対象として、酸化剤濃度とpHを環境側パラメータとした腐食試験を実施する。腐食速度を重量法あるいは電気化学的手法により評価するとともに、顕在化し得る腐食モードを電位-pH線図上に整理することで、タスク3における腐食抑制技術対策開発に必要な不可欠な知見を取得。

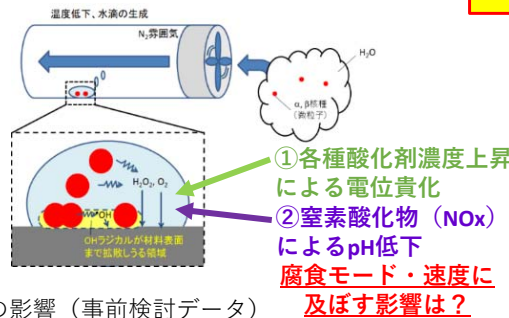
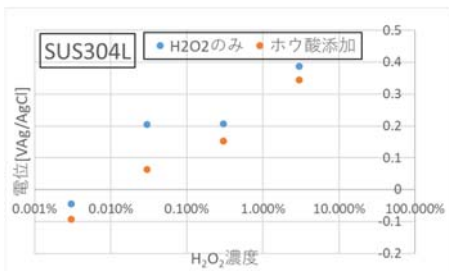
2-(1)：PCV内面において生じる腐食モードならびに速度の評価

- 炭素鋼の均一腐食を前提として、γ線に加えて溶存β線放出核種ならびに大気成分ラジオリシス（オゾン、硝酸）の影響を評価。

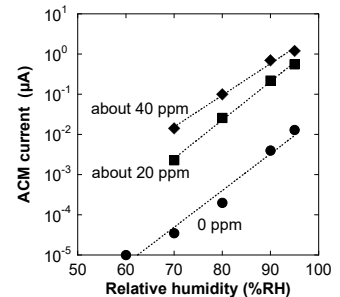
2-(2)：負圧維持系設備において生じる腐食モードならびに速度の評価

- ステンレス鋼における局部腐食を対象として、大気成分ラジオリシス（オゾン、硝酸）ならびに濡れた壁面にαダストが付着した場合を考慮。

期待されるアウトカム
 ・1F複合環境下におけるPCV・配管等において、想定すべき電位・pH範囲の提示
 ・上記条件範囲における腐食モードならびに腐食速度の提示



炭素鋼の腐食電位に及ぼす過酸化水素濃度の影響（事前検討データ）



50°Cの大気中の腐食センサ出力に及ぼすオゾン濃度の影響評価例

2-(3)：α線・β線を含む1F特有の放射線環境の影響メカニズム解明

- 各種電気化学的評価と電子顕微鏡技術を駆使して、同条件下におけるカソード反応、腐食形態ならびに酸化皮膜性状への酸化剤濃度とpHの影響をメカニズムの観点から考察。

大森, 秋山, 阿部, 端, 佐藤, 加治, 井上, 田口, 清藤, 多田, 鈴木, 材料と環境, vol.69, 107-111(2020)₅



本研究の目的

γ線照射下における炭素鋼の腐食速度データは整備が進んでいるが、一方で燃料デブリ（α、β線源）近傍における局所的な照射が腐食環境に及ぼす影響に関しては、不明な点が多いのが現状である。

α、β線源近傍における局所的な酸化剤濃度が、従来の想定より高くなる可能性が指摘されており、これが腐食に及ぼす影響について明らかにする必要がある。

【目的】

本研究では、腐食に影響を与える酸化剤として過酸化水素ならびに硝酸／硝酸塩に着目し、コールド条件での模擬環境腐食試験を通して、これらが炭素鋼の腐食速度ならびに腐食様態に与える影響について系統的なデータを取得した。ステンレス鋼における局部腐食の観点からは、過酸化水素濃度増大に伴う電位貴化と局部腐食臨界電位を比較することで裕度を評価した。

H₂O₂分解挙動調査

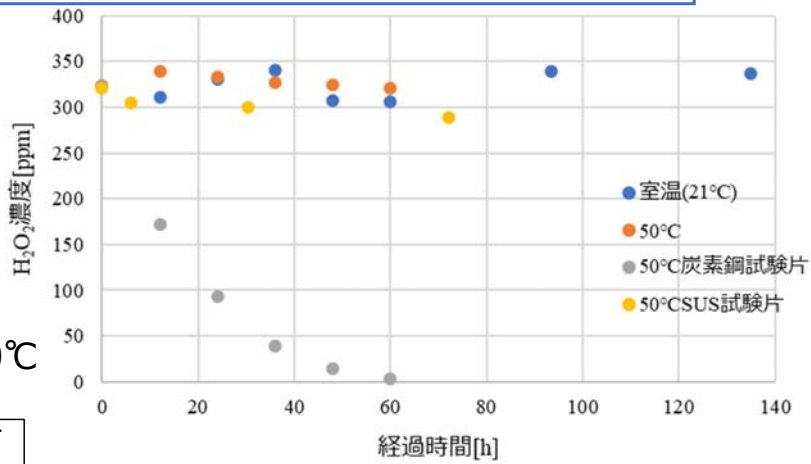
H₂O₂は容易に分解するため、腐食試験中一定濃度を維持するためには試験体系での濃度低下挙動の調査が必要。

溶液 2 L
 20,000倍希釈人工海水[Cl⁻]=1ppm
 [H₂O₂]=300ppm 30%過酸化水素を希釈

試験条件

- ・ 室温(21℃)
- ・ 50℃
- ・ 炭素鋼試験片4枚(表面積約4000mm²)@50℃
- ・ ステンレス鋼試験片(同表面積)@50℃

炭素鋼を入れたセルのみ急速に濃度低下



H₂O₂濃度の経時変化

別の試験から腐食量と腐食に使われたH₂O₂量を比較したが、腐食量に比較して非常に多くの過酸化水素が分解

フェントン反応：Fe²⁺の触媒作用によるH₂O₂の分解反応*



*M. H. Pérez et al., "Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes," Applied Catalysis B: Environmental, vol. 64, no. 3-4, pp. 272-281, 2006

H₂O₂分解要因調査

Fe²⁺としてFeCl₂・4H₂O,
 Fe³⁺としてFeCl₃・6H₂O
 Fe₃O₄,
 γ-FeOOH } 代表的な腐食生成物種

をFeの物質質量1.00×10⁻³ mol 加える

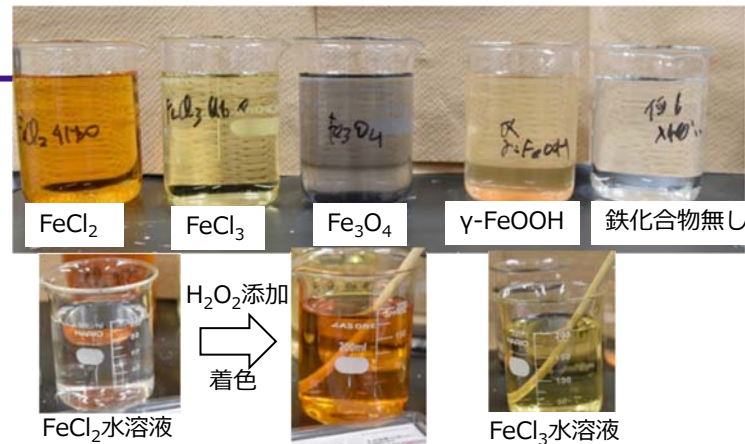
溶液：希釈人工海水[Cl⁻]=1ppm,
 [H₂O₂]=350ppm
 200 mL

温度：室温

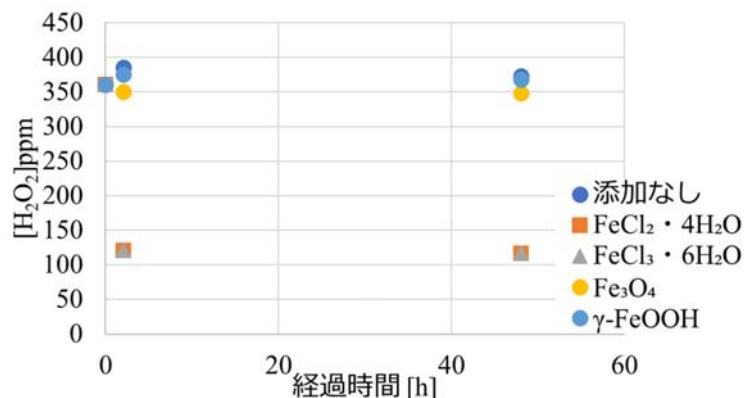
20,000倍希釈人工海水にFeCl₃・6H₂Oを加えて着色したものを吸光光度法によって測定すると70ppm

腐食生成物(Fe₃O₄, γ-FeOOH)とH₂O₂の共存環境においては、H₂O₂は減少しない

Fe²⁺, Fe³⁺とH₂O₂の共存環境において、H₂O₂が減少している
 →鉄イオンとH₂O₂が共存するとき、フェントン反応が起きていると考えられる。



H₂O₂溶液に試薬投入後の写真

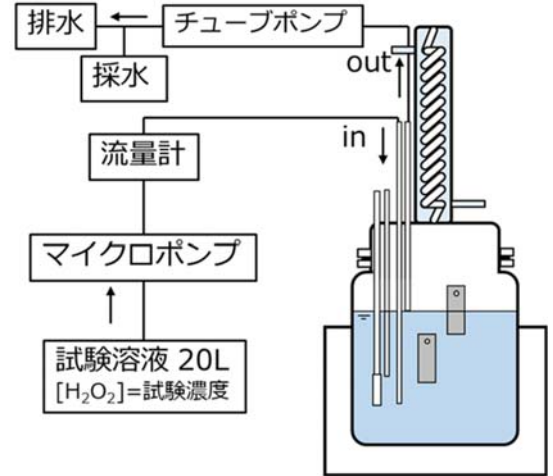


H₂O₂濃度の経時変化

- H₂O₂添加試験溶液を試験セル内に一定流量で供給することで、H₂O₂濃度をコントロールした。
- H₂O₂濃度は3, 10, 30, 300 ppm

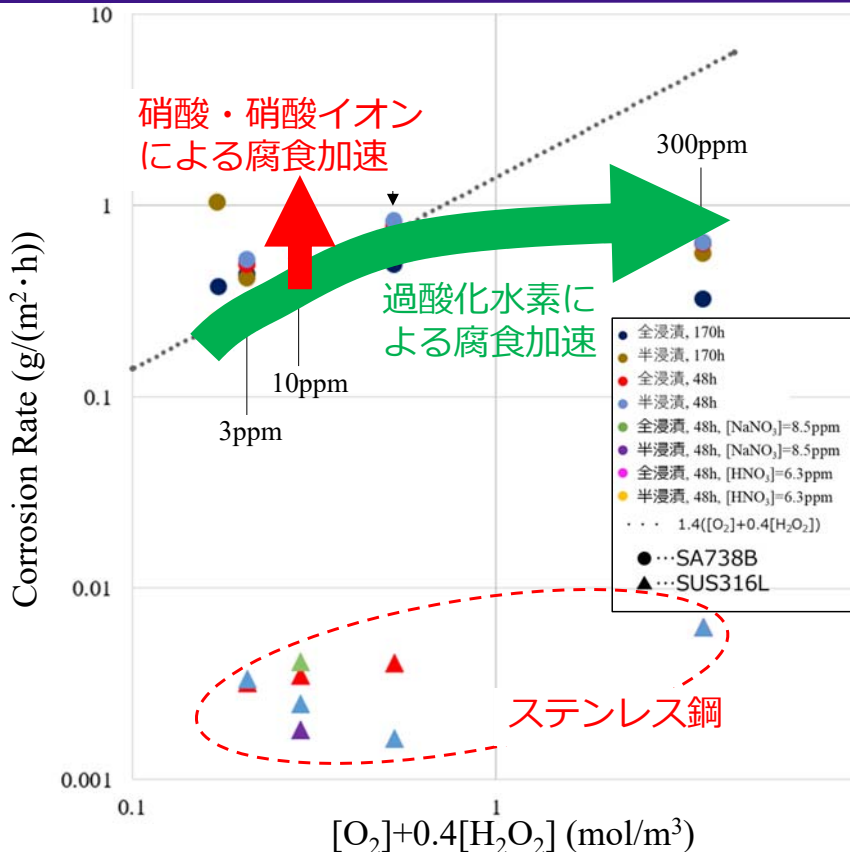
【1F格納容器内での硝酸生成量に関する考え方】
(実験で添加する硝酸の目安について)

- 少し保守的に考えて、10 ~ 100 μmol/Lとする
- pH変化の有無を検討するため、硝酸もしくは硝酸ナトリウムを100 μmol/L添加 (H₂O₂濃度は10 ppm)



試験片	炭素鋼SA738B、SUS316L
浸漬方法	全浸漬、半浸漬
溶液	20,000倍希釈人工海水[Cl ⁻]=1ppm [H ₂ O ₂]=3, 10, 30, 300 (10ml/minで常時溶液入れ替え)
温度	50 °C
雰囲気	人工空気 15 ml/min
試験時間	48h, 170 h

1F特有の条件下での腐食速度予測技術 (照射模擬環境下における腐食速度データセットの整備)



本事業で取得した腐食速度データセット

炭素鋼：1F特有の条件下におけるPCV腐食速度予測に資するデータセットを取得した。

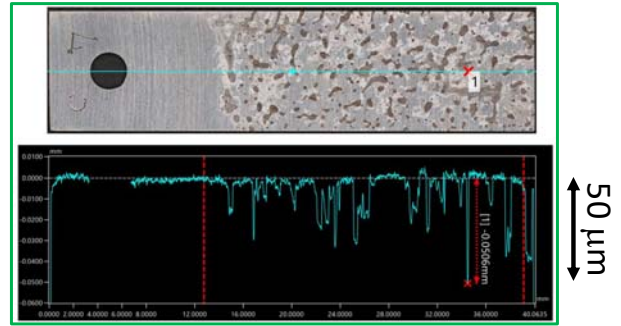
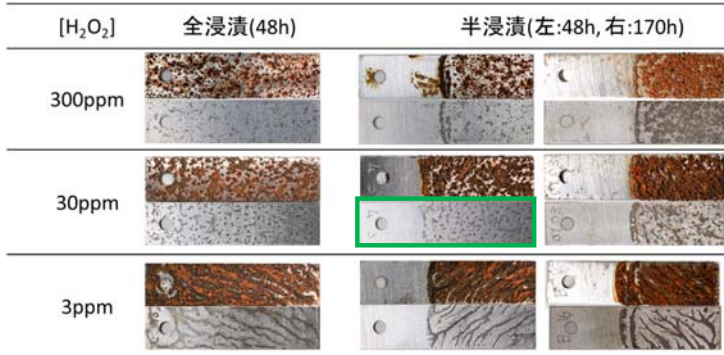
- ✓過酸化水素：30ppm以上で腐食速度は頭打ち。
- ✓硝酸・硝酸イオン：腐食加速効果が認められた。

ステンレス鋼：1F特有の条件下を考慮しても、腐食速度が僅少であることを示した。

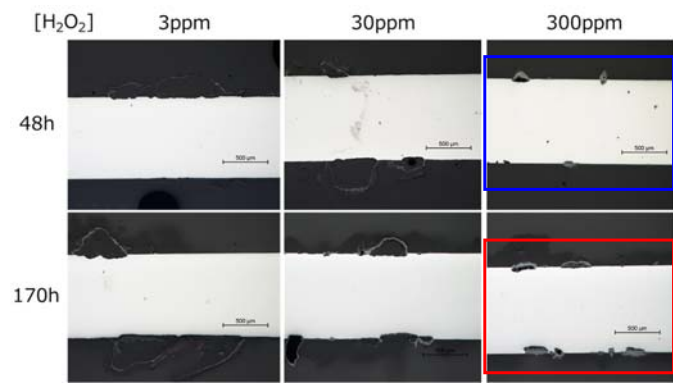
- ✓過酸化水素濃度ならびに硝酸・硝酸イオン：有意な全面腐食ならびに局部腐食は認められなかった。

→ステンレス鋼に関しては、局部腐食を念頭に置いて、再不動態化電位と腐食電位に基づいた裕度評価を行った。

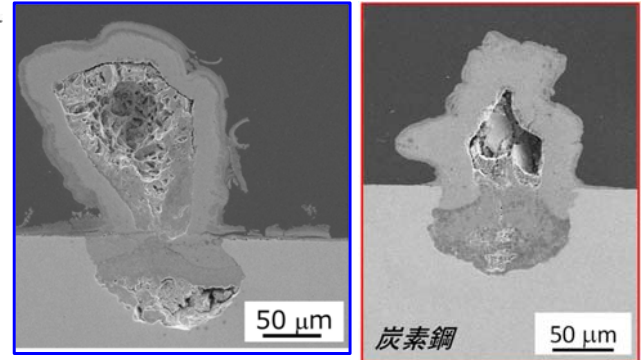
試験片断面観察例



炭素鋼試験片外観 (上: 取り出しまま, 下: 腐食生成物除去後)



炭素鋼試験片の断面観察



✓炭素鋼vs過酸化水素濃度: 腐食様態
 →H₂O₂濃度が増大するに伴い、局所的な腐食進行が顕著になり、また腐食生成物が厚く堆積する傾向が認められた。

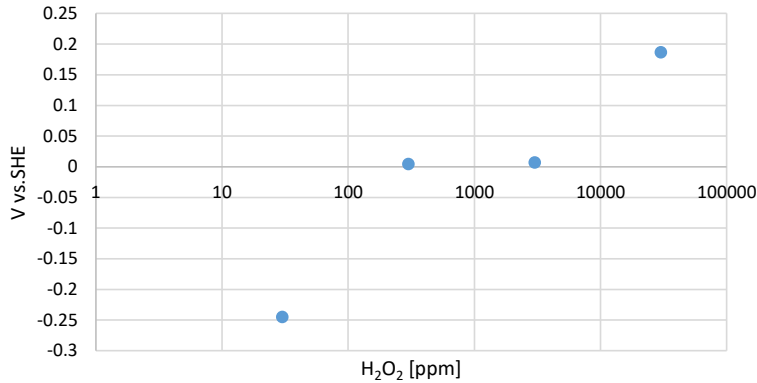
ステンレス鋼試験片外観

[Cl⁻]=1ppm、試験時間48h

供試材	[H ₂ O ₂]	全浸漬	半浸漬
SUS316L	300ppm		
SUS316L	30ppm		
SUS316L	10ppm		
SUS316L	3ppm		

いずれの条件も腐食はほとんど見られなかった

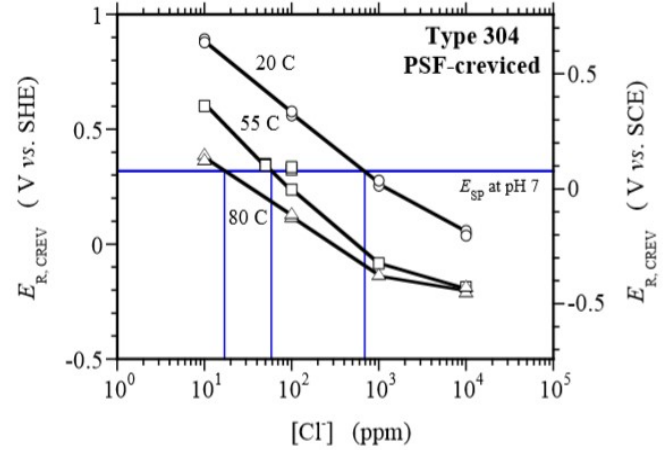
ステンレス鋼における局部腐食生起可能性の検討 (負圧維持系設備・配管やデブリ取り出し装置など新設設備の材料選定根拠)



SUS304の腐食電位vs.過酸化水素濃度

- ✓ 本タスクで実施した腐食試験範囲内では、過酸化水素濃度増大に伴い、電位はおよそ $0 V_{SHE}$ まで貴化すると考えられる。

1) 明石正恒, ステンレス鋼の腐食と水質, 空気調和・衛生工学, 87, 205 (2012).



SUS304のすきま腐食再不動態化電位¹⁾

$$E_{R,CREV} = -1.797 - 0.282 \log[Cl^-] + \frac{863}{T}$$

→ [Cl⁻] : 10 ppm、50°Cにおける腐食すきま再不動態化電位は $E_{R,CREV} = 0.593 V_{SHE}$ と求められる。

ステンレス鋼における局部腐食生起の観点からは、1F特有の照射条件を相当程度考慮しても、十分な裕度を持って局部腐食生起に至らないと判断された（新設設備の材料選定根拠として活用可能な知見（温度や塩化物イオン濃度に応じた再評価が可能））。

まとめ

腐食に影響を与える酸化剤として過酸化水素ならびに硝酸／硝酸塩に着目し、コールド条件での模擬環境腐食試験を通して、これらが炭素鋼の腐食速度ならびに腐食様態に与える影響について系統的なデータを取得した。ステンレス鋼における局部腐食の観点からは、過酸化水素濃度増大に伴う電位貴化と局部腐食臨界電位を比較することで裕度を評価した。

- 炭素鋼試験片を浸漬した場合、溶液中鉄イオンとのフェントン反応により溶液中H₂O₂濃度が急激に低下した（高濃度H₂O₂環境が維持されにくい）。
- H₂O₂濃度増大による腐食加速は、数十ppm程度で頭打ち(Cathodic reaction index に従わない)となった。
- 一方で過酸化水素に加えて硝酸イオン添加、さらにはpH低下による腐食加速が重畳することが示された。
- ステンレス鋼における局部腐食生起の観点からは、1F特有の照射条件を相当程度考慮しても、十分な裕度を持って局部腐食生起に至らないと判断された（新設設備の材料選定根拠として活用可能な知見（温度や塩化物イオン濃度に応じた再評価が可能））。