

$\alpha / \beta / \gamma$ 線ラジオリシス影響下における
格納容器系統内広域防食の実現：
ナノバブルを用いた新規防食技術の開発
(委託研究)

—令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

Development of a New Corrosion Mitigation Technology Using Nanobubbles
toward Corrosion Mitigation in PCV System under the Influence of

$\alpha / \beta / \gamma$ -rays Radiolysis

(Contract Research)

-FY2021 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター
東北大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Tohoku University

March 2023

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課
〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

$\alpha / \beta / \gamma$ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：
ナノバブルを用いた新規防食技術の開発
(委託研究)

—令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター

東北大学

(2022年11月21日受理)

日本原子力研究開発機構 (JAEA) 廃炉環境国際共同研究センター (CLADS) では、令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 (以下、「本事業」という) を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所 (1F) の廃炉等を始めた原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和2年度に採択された「 $\alpha / \beta / \gamma$ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発」の令和3年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、デブリ取り出し工程において、既設の PCV ならびに新設の負圧維持系設備・配管など重要な閉じ込め機能を担保する鋼構造物の長期信頼性を確保するため、 α 線放出核種/ β 線放出核種と鋼材が接触共存する濡れ環境における腐食現象を初めて明らかにして腐食速度を予測する技術を構築するとともに、PCV 等への基本的な適用性に優れ、かつ、副次影響の無い新規防食技術を開発する。具体的には、① α 線/ β 線/ γ 線の影響を網羅したラジオリシス解析モデルの構築、② α 線放出核種/ β 線放出核種を用いた電気化学試験 (ホット試験) と系統的な腐食予測・検証試験 (コールド模擬試験) によるデータベースの構築、③それらに基づいて PCV に附設/挿入する新設設備の材料選定指針の提示、④不活性ガスナノバブルを用いた系統内広域防食技術の開発を目的とするものである。

3ヵ年計画の2年目にあたる令和3年度の事業実績は、1. α 線、 β 線照射による腐食影響および気相ラジオリシスの腐食環境への影響、2. PCV・負圧維持系設備等の腐食モード・腐食速度の評価、3. 1F 複合環境における腐食抑制技術の開発である。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東北大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Development of a New Corrosion Mitigation Technology Using Nanobubbles toward Corrosion Mitigation
in PCV System under the Influence of $\alpha/\beta/\gamma$ -rays Radiolysis
(Contract Research)

— FY2021 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Tohoku University

(Received November 21, 2022)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2021.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (1F), Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2020, this report summarizes the research results of the “Development of a new corrosion mitigation technology using nanobubbles toward corrosion mitigation in PCV system under the influence of $\alpha/\beta/\gamma$ -rays radiolysis” conducted in FY2021.

In this work, in order to ensure the long-term reliability of steel structures that ensure important confinement functions in the debris removal process, such as existing PCVs and newly constructed negative pressure maintenance systems and piping, corrosion phenomena in wet environments where α - and β -ray emitting nuclides come into contact with steel are clarified for the first time. At the same time, we will develop a new corrosion prevention technology that has excellent basic applicability to PCVs and has no secondary effects. Specifically, (1) development of a radiolysis analysis model that covers the effects of α -, β -, and γ -rays, (2) development of a database based on electrochemical tests using α - and β -emitting radionuclides (hot tests) and systematic corrosion prediction and verification tests (cold simulated tests), (3) presentation of guidelines for selecting materials for new equipment to be installed or inserted in PCVs based on these models, and (4) development of a new corrosion prevention technology that has no secondary effects.

The project results for FY2021, the second year of the three-year project, are 1. Corrosion effects of α - and β -irradiation and gas phase radiolysis on the corrosive environment, 2. Evaluation of corrosion mode and corrosion rate of PCV and negative pressure maintenance system, 3. Development of corrosion inhibition technology for the 1F complex environment.

Keywords: Corrosion, Radiolysis, α - and β -rays, Fission Product, Minor Actinide, Steels, Nanobubble, Fukushima Daiichi Nuclear Power Station

This work was performed by Tohoku University under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2. 平成 30 年度 採択課題	2
3. 令和元年度 採択課題	5
4. 令和 2 年度 採択課題	8
5. 令和 3 年度 採択課題	10
付録 成果報告書	13

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
Appendix Result Report	13

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究センター(以下、「CLADS」という。現：廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「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」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。)に係る研究開発を進めている。

また、平成29年4月にCLADSの中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後はCLADSを中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

- 共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
- 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
- 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
- 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (~R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1~)	産業技術総合 研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペダスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立GE ニュークリ ア・エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (~R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1~)

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (~R2. 3. 31) 竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
 公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）
 令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）
 国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英共同研究）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

令和2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍 (～R4. 7. 31) 村上 健太 (R4. 8. 1～)	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料 研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
β 、 γ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

5. 令和3年度 採択課題

令和3年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和3年3月16日～令和3年5月17日（課題解決型）
 令和3年4月13日～令和3年7月1日（国際協力型 日英共同研究）
 令和3年7月12日～令和3年8月18日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）、2 課題（日露）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英・日露共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太郎	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	浅間 一	東京大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和3年度の研究成果を取りまとめたものである。

課題解決型廃炉研究プログラム【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録
成果報告書

This is a blank page.

令和 3 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

$\alpha / \beta / \gamma$ 線ラジオリシス影響下における
格納容器系統内広域防食の実現
：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発
(契約番号 R03I037)

成果報告書

令和 4 年 3 月

国立大学法人東北大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人東北大学が実施した令和3年度「 $\alpha/\beta/\gamma$ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発」の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略	viii
1. はじめに	1. 1-1
2. 業務計画	2. 1-1
2.1 全体計画	2. 1-1
2.1.1 研究タスクの構成	2. 1-1
2.1.2 実施体制	2. 1-2
2.2 令和3年度の成果の目標および業務の実施方法	2. 2-1
2.2.1 α 線、 β 線照射による腐食影響および気相ラジオリシスの腐食環境への影響	2. 2-1
2.2.2 PCV・負圧維持系設備等の腐食モード・腐食速度の評価	2. 2-1
2.2.3 1F複合環境における腐食抑制技術の開発	2. 2-1
2.2.4 研究推進	2. 2-1
3. 実施内容および成果	3. 1-1
3.1 α 線、 β 線照射による腐食影響および気相ラジオリシスの腐食環境への影響	3. 1-1
3.1.1 デブリ中MA成分の状態・放射線量の溶出挙動評価	3. 1-1
3.1.2 線種 (α 、 β) を考慮したラジオリシス解析モデルの構築 (連携先：原子力機構)	3. 1-10
3.1.3 α 線、 β 線照射による腐食影響評価 (連携先：原子力機構)	3. 1-34
3.1.4 放射線下における水への気相ラジオリシスの影響 (再委託先：量研機構、連携先：原子力機構)	3. 1-46
3.2 PCV・負圧維持系設備等の腐食モード・腐食速度の評価	3. 2-1
3.2.1 炭素鋼ならびにステンレス鋼の腐食に及ぼす過酸化水素の影響	3. 2-1
3.2.2 水溶液腐食に与える放射線分解で生成する酸化剤の影響	3. 2-6
3.3 1F複合環境における腐食抑制技術の開発 (再委託先：物材機構)	3. 3-1
3.4 研究推進	3. 4-1
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

事業代表者	国立大学法人東北大学	教授	渡邊 豊
		教授	秋山 英二
		准教授	阿部 博志
		准教授	小山 元道
		学術研究員	佐藤 修彰
再委託先	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構	上席研究員	田口 光正
再委託先	国立研究開発法人物質・材料研究機構	副拠点長	片山 英樹
		主席研究員	堤 祐介
連携機関	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	研究主幹	加藤 千明
		研究副主幹	端 邦樹
		研究副主幹	佐藤 智徳
		博士研究員	青山 高士
		技術副主幹	松井 寛樹

表一覧

表 3. 1. 1-1	MCCI デブリの分類と性質	3. 1-3
表 3. 1. 1-2	均質 MCCI デブリの組成と密度	3. 1-3
表 3. 1. 1-3	合金デブリの分類と性質	3. 1-6
表 3. 1. 1-4	均質合金デブリの組成と密度	3. 1-6
表 3. 1. 1-5	合金成分の組成と密度	3. 1-6
表 3. 1. 3-1	密封線源	3. 1-35
表 3. 1. 3-2	実験条件	3. 1-37
表 3. 1. 3-3	炭素鋼の化学成分	3. 1-37
表 3. 1. 3-4	ステンレス鋼 (SUS316L) の化学成分	3. 1-37
表 3. 1. 4-1	気液共存下の γ 線照射実験結果	3. 1-48
表 3. 1. 4-2	窒素酸化物を考慮したラジオリシス解析における窒素酸化物の G 値	3. 1-53
表 3. 1. 4-3	気液組成比を制御した水試料への γ 線照射による窒素酸化物の 生成収率	3. 1-61
表 3. 1. 4-4	酸素濃度を制御した水試料への γ 線照射による窒素酸化物の 生成収率	3. 1-63
表 3. 3-1	7 日間浸漬後の炭素鋼の腐食減量 (初期重量比)	3. 3-2

図一覧

図 2. 1. 2-1	本研究の実施体制	2. 1-2
図 3. 1. 1-1	燃料デブリの状態の模式図	3. 1-2
図 3. 1. 1-2	均質 MCCI デブリからの α 線および β 線の飛程に及ぼす組成の影響	3. 1-4
図 3. 1. 1-3	コンクリート相被覆した非均質 MCCI デブリの α および β 線の飛程 (厚さ 0.1 mm)	3. 1-5
図 3. 1. 1-4	コンクリート相被覆した非均質 MCCI デブリの α および β 線の飛程 (厚さ 0.01 mm)	3. 1-5
図 3. 1. 1-5	MO_2 (M=U、Np、Pu、Am) および Am_2O_3 の Zr 還元による金属生成反応の 自由エネルギー変化	3. 1-7
図 3. 1. 1-6	均質合金デブリからの α 線および β 線の飛程に及ぼす組成の影響	3. 1-8
図 3. 1. 1-7	Fe-Zr 相被覆した非均質合金デブリの α および β 線の飛程 (厚さ 0.1 mm)	3. 1-9
図 3. 1. 1-8	Fe-Zr 相被覆した非均質合金デブリの α および β 線の飛程 (厚さ 0.01 mm)	3. 1-9
図 3. 1. 2-1	均質合金デブリに対する線量率分布のフィッティング結果	3. 1-12
図 3. 1. 2-2	非均質合金デブリに対する線量率分布のフィッティング結果	3. 1-15
図 3. 1. 2-3	均質 MCCI デブリに対する線量率分布のフィッティング結果	3. 1-18
図 3. 1. 2-4	非均質 MCCI デブリに対する線量率分布のフィッティング結果	3. 1-21
図 3. 1. 2-5	線量率分布および化学種の拡散を考慮したラジオリシス解析体系	3. 1-24
図 3. 1. 2-6	均質合金デブリに対するラジオリシス解析結果	3. 1-25
図 3. 1. 2-7	非均質合金デブリに対するラジオリシス解析結果	3. 1-27
図 3. 1. 2-8	均質 MCCI デブリに対するラジオリシス解析結果	3. 1-29
図 3. 1. 2-9	非均質 MCCI デブリに対するラジオリシス解析結果	3. 1-31
図 3. 1. 3-1	電気化学試験セル概要図	3. 1-34
図 3. 1. 3-2	PHITS による各線源の飛程評価結果	3. 1-35
図 3. 1. 3-3	密封 β 線源	3. 1-36
図 3. 1. 3-4	β 線照射下電気化学試験の試験系	3. 1-36
図 3. 1. 3-5	密封線源を用いた電気化学試験セル概要と線源ホルダ写真図	3. 1-37
図 3. 1. 3-6	β 線照射下での炭素鋼の腐食電位測定結果と非照射下での 腐食電位測定結果との比較	3. 1-38
図 3. 1. 3-7	β 線照射下での炭素鋼の分極抵抗測定結果と非照射下での 測定結果との比較	3. 1-38
図 3. 1. 3-8	β 線照射下での 316L ステンレス鋼の腐食電位測定結果と 非照射下での腐食電位測定結果との比較	3. 1-39
図 3. 1. 3-9	β 線照射下での 316L ステンレス鋼の分極抵抗測定結果と 非照射下での測定結果との比較	3. 1-40
図 3. 1. 3-10	ラジオリシスによる過酸化水素の生成量解析結果	3. 1-41
図 3. 1. 3-11	ラジオリシスと拡散の連成解析による過酸化水素の生成量解析結果	3. 1-41
図 3. 1. 3-12	ラジオリシス-拡散連成解析により導出された Cathodic reaction index の時間変化	3. 1-42

図 3.1.3-13	数式化されたステンレス鋼の腐食電位の過酸化水素濃度依存性	3.1-43
図 3.1.3-14	照射下でのステンレス鋼の腐食電位とラジオリシス解析による 推定値との比較	3.1-43
図 3.1.3-15	各放射線源からの放射線による過酸化水素の生成量解析結果	3.1-44
図 3.1.3-16	各放射線により生成した過酸化水素による 316L ステンレス鋼腐食電位の 時間変化の推測結果	3.1-45
図 3.1.4-1	標準試薬のイオンクロマトグラムおよび、30 kGy の γ 線を照射した 空気飽和水の NO_2^- および NO_3^- イオンの測定	3.1-46
図 3.1.4-2	γ 線照射の様子	3.1-50
図 3.1.4-3	γ 線照射実験体系のレイアウト	3.1-50
図 3.1.4-4	気液共存試料の γ 線照射実験により得られた NO_3^- と NO_2^- の濃度の 時間変化	3.1-51
図 3.1.4-5	気液共存試料への γ 線照射における NO_3^- と NO_2^- の和の時間変化	3.1-52
図 3.1.4-6	気液共存試料への γ 線照射における H_2O_2 濃度と pH の時間変化 (実験と解析結果)	3.1-54
図 3.1.4-7	気液共存試料への γ 線照射における H_2O_2 濃度と pH の時間変化 (NO_2^- の G 値を $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-6}$ 倍した時の実験結果との比較)	3.1-55
図 3.1.4-8	カラム温度を安定化させるためのカラムコンパートメントを導入した 液体成分分析用の液体クロマトグラフ	3.1-56
図 3.1.4-9	窒素酸化物および標準試薬のイオンクロマトグラム	3.1-57
図 3.1.4-10	窒素酸化物の液体クロマトグラフの検量線	3.1-57
図 3.1.4-11	気液の割合を制御した水試料	3.1-59
図 3.1.4-12	γ 線照射した空気飽和水試料のクロマトグラム	3.1-60
図 3.1.4-13	窒素酸化物生成量の線量依存性	3.1-60
図 3.1.4-14	酸素濃度調製用ガス混合装置 (左) および調製中の試料 (右)	3.1-61
図 3.1.4-15	気相中酸素濃度を変えた時の窒素酸化物生成量の線量依存性	3.1-62
図 3.2-1	腐食試験セットアップの概略図	3.2-2
図 3.2-2	腐食速度の Cathodic reaction index による整理	3.2-3
図 3.2-3	腐食試験後の炭素鋼試験片の外観	3.2-4
図 3.2-4	腐食試験後のステンレス鋼試験片の外観	3.2-4
図 3.2-5	H_2O_2 添加溶液に鉄イオンならびに鉄化合物を共存させた溶液の外観	3.2-5
図 3.2-6	H_2O_2 添加溶液に鉄イオンならびに鉄化合物を共存させた場合の 濃度の経時変化	3.2-5
図 3.2-7	試験セットアップの模式図	3.2-7
図 3.2-8	バブリング時間に伴う純水中の溶存オゾン濃度および硝酸イオン濃度の 変化	3.2-8
図 3.2-9	バブリング停止後に分極抵抗から求めた酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中の 腐食電流密度の時間変化	3.2-9

図 3.2-10	バブリング後の純水中の(a)溶存オゾン濃度と(b)硝酸イオン濃度の時間変化	3.2-10
図 3.2-11	バブリング後の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中の鉄試験片の電位の 時間変化.....	3.2-10
図 3.2-12	バブリング後の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中での鉄試験片の動電位 分極曲線.....	3.2-11
図 3.3-1	導入したナノバブル発生装置.....	3.3-1
図 3.3-2	希釈人工海水(左:1/10倍、中:1/100倍、右:1/1000倍)中の炭素鋼の 腐食速度変化.....	3.3-2
図 3.3-3	アルゴンガスナノバブル導入処理中のD0変化.....	3.3-3
図 3.3-4	錆層の有無による希釈人工海水(1/200倍)中の炭素鋼のカソード分極 曲線の変化.....	3.3-3

略語一覧

- 1F : 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所
- FP : Fission Products (核分裂生成物)
- MA : Minor Actinide (マイナーアクチノイド)
- MCCI : Molten Core Concrete Interaction (溶融炉心 - コンクリート相互作用)
- PCV : Pressure Containment Vessel (圧力格納容器)
- PEEK : polyetheretherketone (ポリエーテルエーテルケトン)

概略

デブリ取り出し工程において、既設の圧力格納容器（Pressure Containment Vessel：以下、PCV と略記。）ならびに新設の負圧維持系設備・配管など重要な閉じ込め機能を担保する鋼構造物の長期信頼性を確保するため、 α 線放出核種/ β 線放出核種と鋼材が接触共存する濡れ環境における腐食現象をはじめて明らかにして腐食速度を予測する技術を構築するとともに、PCV 等への基本的な適用性に優れ、かつ、副次影響の無い新規防食技術を開発する。具体的には、① α 線/ β 線/ γ 線の影響を網羅したラジオリシス解析モデルの構築、② α 線放出核種/ β 線放出核種を用いた電気化学試験（ホット試験）と系統的な腐食予測・検証試験（コールド模擬試験）によるデータベースの構築、③それらに基づいて PCV に附設/挿入する新設設備の材料選定指針の提示、④不活性ガスナノバブルを用いた系統内広域防食技術の開発を目標として、東北大学、日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構と略記。）、量子科学技術研究開発機構（以下、量研機構と略記。）、物質・材料研究機構（以下、物材機構と略記。）が連携して研究を遂行する。令和 2 年度ならびに令和 3 年度の実施内容および成果は下記の通りである。

1. α 線、 β 線照射による腐食影響および気相ラジオリシスの腐食環境への影響

(1) デブリ中 MA 成分の状態・放射エネルギーの溶出挙動評価

令和 2 年度には、酸化物デブリに随伴する核分裂生成物成分（Sr）、燃料成分（Pu）およびマイナーアクチノイド（以下、MA と略記。）成分（Np、Am、Cm）の状態評価と溶出挙動評価を行った。また、燃料デブリ中の β 線放出核種の挙動を検討し、 β 線によるラジオリシスの影響を評価した結果、デブリ表面近傍において γ 線より高い線量率を示すことが分かった。令和 3 年度には、熔融炉心 - コンクリート相互作用（Molten Core Concrete Interaction：以下、MCCI と略記。）デブリや合金デブリ中の燃料成分（Pu）および MA 成分（Am、Cm）の状態評価と溶出挙動評価を行うとともに、 α 線による PCV 材への腐食影響について評価した。

(2) 線種（ α 、 β ）を考慮したラジオリシス解析モデルの構築

令和 2 年度には、ラジオリシス計算に必要な、 α 線、 β 線に関する水の分解のプライマリ G 値、および 2 次反応に関して文献調査を行い、ラジオリシス解析に必要なインプットデータセットを整備するとともにラジオリシス解析環境を整備した。また、 α 線および β 線照射による吸収線量率分布の解析手法を整備し、 α 線源および β 線源からの照射による水の吸収線量率分布評価を行った。令和 3 年度には、 α 線、 β 線の線量率分布と水溶液中での化学種の拡散を考慮したラジオリシス解析を実施し、バルク環境中での酸化剤の濃度分布の評価を可能とした。

(3) α 線、 β 線照射による腐食影響評価

令和 2 年度には、 α 線源、 β 線源を用いた腐食評価を実施するための電気化学試験セルを作製し、電極電位、腐食抵抗を検討可能な電気化学測定系を構築した。また、実験系の線量率分布評価を行い、各線源の飛程を確認するとともに、ホット試験に必要な許認可変更手続きを進めた。令和 3 年度には、 β 線源を用い、電気化学試験を実施した。 ^{90}Sr 線源近接下で取得されたデータは、非照射下で取得したデータと比較し、炭素鋼の分極抵抗および、ステンレス鋼の腐食電位に β 線の影響と思われる差異が確認された。

(4) 放射線下における水への気相ラジオリシスの影響

a. 照射試験および解析等

令和2年度には、ガスを含んだ気相/液相混在ラジオリシス解析に必要な、窒素、空気、水蒸気などの気相ラジオリシスに関する文献調査を行い、気相ラジオリシス解析に必要な、 N_2 由来、 O_2 由来、 H_2O_2 由来の生成物のプライマリ G 値、硝酸系の反応を含む2次反応を整理した。令和3年度には、気相ラジオリシス解析を実施し、解析結果を γ 線照射試験結果と比較、検討し、現在のモデルの妥当性の検証や解析法の改善を行った。

b. 溶液、ガス成分分析等

令和2年度には、気相/液相混在下での気相のラジオリシス評価において必要な照射法、線量率評価法、ガス分析法、溶液分析法を検討、整備した。令和3年度には、気相/液相混在試料への γ 線照射実験を行った。ラジオリシスにより生成する窒素酸化物（硝酸含む）の分析装置を整備するとともに、定性・定量分析を行った。これにより、照射により生成した硝酸イオンや亜硝酸イオンといった窒素酸化物を再現性良く定性・定量分析することが可能になり、気相/液相混在試料の気液組成比や気相部分の酸素濃度を変化させた時の、照射線量に対する窒素酸化物の生成挙動を定量的測定により評価した。

2. PCV・負圧維持系設備等の腐食モード・腐食速度の評価

令和2年度には、 α 線、 β 線を含む東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、1Fと略記。）特有の放射線環境を非照射下で模擬するための実験手法と試験条件を検討した。また、当該研究で使用する炭素鋼、ステンレス鋼試料を準備した。令和3年度には、PCV内面（炭素鋼の均一腐食）ならびに負圧維持系設備（ステンレス鋼における局部腐食）を主対象とした腐食試験を実施した。試験パラメータとしては、酸化剤濃度（電位）とpHを中心に検討した。過酸化水素添加による炭素鋼の腐食加速が認められたものの、過酸化水素が高濃度（数十～数百ppm）の場合には、腐食速度がCathodic reaction indexとの関係から予測される値と比較して十分に低かった。併せて、腐食試験中に過酸化水素濃度の顕著な低下が認められ、これは鉄イオンとのフェントン反応による分解が主因と考えられた。また、オゾンおよび窒素酸化物をバブリングした溶液中での試験結果から、腐食速度に及ぼす硝酸イオンの重要性が指摘された。

3. 1F 複合環境における腐食抑制技術の開発

令和2年度には、ナノバブル発生装置を導入し、不活性ガスと試験溶液の混合を可能にする仕組みを作製するとともに、不活性ガスナノバブルを含む溶液を腐食試験槽に送り込む機能を設け、不活性ガスナノバブルを導入した溶液環境下で腐食試験が実施可能な腐食試験システムを構築した。令和3年度には、不活性ガスナノバブルを含む1F特有の複合環境を模擬した環境下で腐食試験を行い、電気化学的手法により炭素鋼の耐食性を定量評価した。不活性ガスナノバブルを導入することで、希釈人工海水中での初期の腐食速度が大幅に抑制されることを電気化学インピーダンス法によって評価した。大気中の酸素との接触が限定され、かつ不活性ガスナノバブルの連続的あるいは定期的な注入が可能な条件において、炭素鋼の腐食を効果的に抑制できることが判明した。

1. はじめに

本格的なデブリ取り出し工程において、 α 線放出核種をはじめとする放射性物質の確実な閉じ込めは必須の大前提である。長期にわたる作業期間において放射性物質の閉じ込めを考えた場合、デブリ破碎に伴って粒子状の放射性物質がダストとしてPCV内気相中に拡散する、あるいは、冷却水に混入して汚染水に含まれる放射性物質の濃度が上昇することが想定される。放射線分解により生成する酸化剤（過酸化水素など）が腐食の重要な加速因子となることはよく知られており、従来は γ 線影響について腐食評価の基盤整備が行われてきている（英知事業廃炉加速化研究プログラム「放射線環境下での腐食データベースの構築」など）。デブリの本格的取り出し工程での1F 1～3号機PCV内部における腐食環境の特殊性は、燃料デブリ由来の α 線/ β 線放出核種の粒子やイオンと構造材料がPCV内の種々の部位で直接接触し得ることである。これに、水ならびに微量の塩化物イオンおよびあるレベルの酸素が共存する。過酸化水素は、水への溶解度が極めて高いため、生成速度次第で溶存過酸化水素濃度は極めて高くなることから、 α 線放出核種や β 線放出核種と接触状態となる局所での鋼材の腐食が大きく加速する可能性がある。特に α 線は飛程が短く、線源直近に極めて高い密度のエネルギーを付与するため、過酸化水素濃度の局所的な生成速度が従来の γ 線ラジオリシスの常識に比べて桁違いに高い値となり得るからである。一方で、 α / β ラジオリシスを考慮した腐食評価に関する知見は世界的にも不足している。

このような特殊な腐食環境の下で、デブリ取り出し工程での放射性物質の閉じ込めならびにPCV内挿入設備の健全性を必要な期間確保するためには、 α 線/ β 線の影響も考慮した腐食速度予測技術を構築し、負圧維持系、循環冷却系、デブリ加工・取り出し装置等の材料選定の根拠を得ておくこと、ならびに、副次効果の懸念が無いPCV内広域防食手段を準備しておくことが望まれる。このような背景の下で令和2年度から令和4年度にかけて本研究に取り組むものである。令和3年度は、次章以降で述べる通り、実験および解析の両面での研究業務を遂行した。

前年度までの報告書：

- ・ α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現；ナノバブルを用いた新規防食技術の開発（委託研究）；令和2年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業，JAEA-Review 2022-002

<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-002>

2. 業務計画

2.1 全体計画

2.1.1 研究タスクの構成

本研究の全体計画は、下記の通り 4 つのタスクによって構成され、東北大学、原子力機構、量研機構、物材機構が各組織の特徴と適性に沿ってタスクを分担・連携して取り組む。

タスク 1： α 線、 β 線照射による腐食影響および気相ラジオリシスの腐食環境への影響
(原子力機構、東北大学、量研機構)

長期にわたるデブリ取り出しにおいて、デブリから溶出した放射性核種（溶存・微粒子）により水の放射線分解で発生する過酸化水素濃度を局所的に上昇させ腐食を加速する可能性がある。これらの腐食課題の解決のため、下記の 3 つの項目を実施し、デブリ取り出しに伴う水質変化を評価し、その環境で腐食現象を把握することを目的とする。

- (1) 線種 (α 、 β) を考慮したラジオリシス解析モデルの構築とデブリ中 MA 成分の状態・放射線量の溶出挙動評価
- (2) α 線、 β 線の腐食影響の評価
- (3) 放射線下における水への気相ラジオリシスの影響

タスク 2：PCV・負圧維持系設備等の腐食モード・腐食速度の評価（東北大学）

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を行う。タスク 1 との連携に基づいて、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する。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し、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。

タスク 3：1F 複合環境における腐食抑制技術の開発（物材機構）

PCV 内部および付随する系統の広域に対して適用可能かつ副次影響の危惧が無い新しい防食手法の開発を目的として、ナノバブルによる水質改善効果に着目し、デブリ取り出し時に想定される複合環境における炭素鋼（PCV 材料）の腐食抑制技術を開発する。具体的には、不活性ガスナノバブルを導入可能な腐食試験システムを構築し、複合環境下で PCV 材料である炭素鋼の腐食試験を実施するとともに不活性ガスナノバブルによる炭素鋼の腐食抑制効果を電気化学的手法により評価する。

タスク 4：新設設備の材料選定指針の提示とナノバブル防食技術の実機適用性検討
(東北大学、量研機構、物材機構、原子力機構)

タスク 1～3 で得られた知見を総括し、新設設備の材料選定指針を提示するとともに、ナノバブル防食技術の実機適用性を検討する。本タスクを通して、1F 廃止措置の基盤を支える具体的なアウトカムを取得する。

2.1.2 実施体制

本研究の実施体制を図 2.1.2-1 に示す。

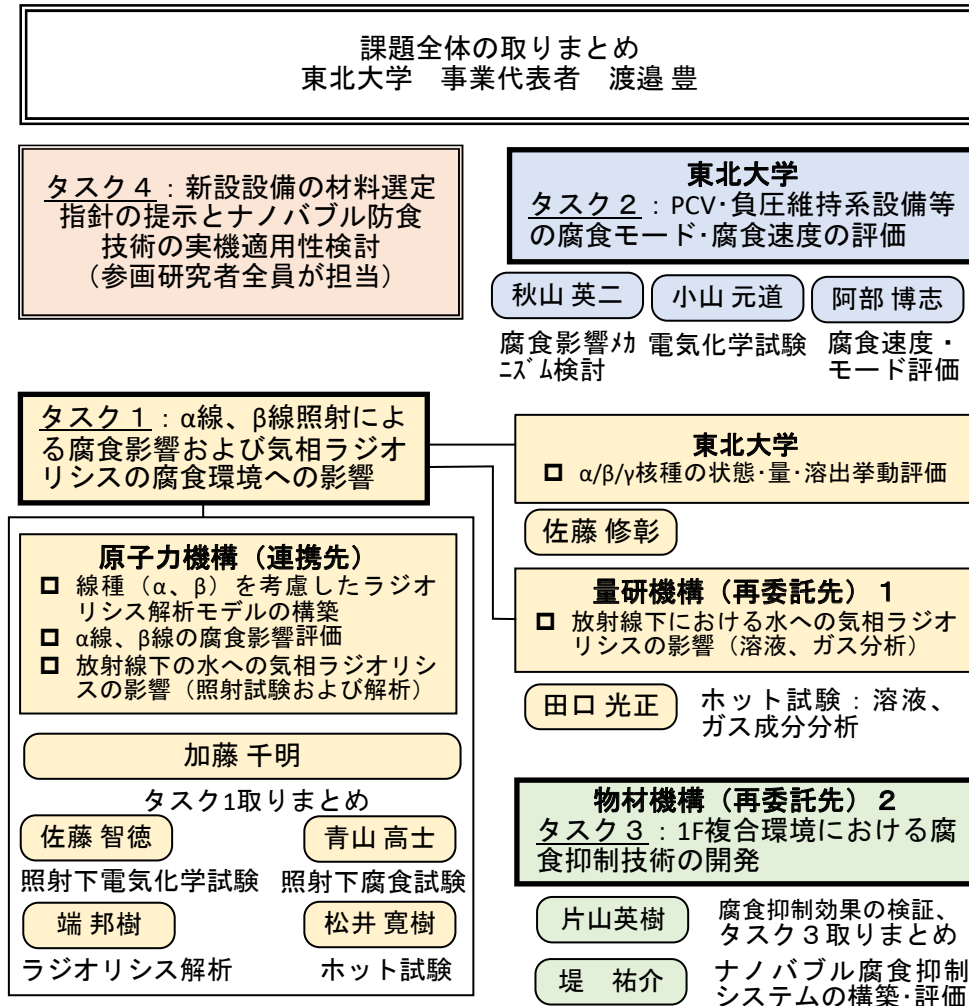


図 2.1.2-1 本研究の実施体制

2.2 令和3年度の成果の目標および業務の実施方法

2.2.1 α 線、 β 線照射による腐食影響および気相ラジオリシスの腐食環境への影響

① デブリ中 MA 成分の状態・放射エネルギーの溶出挙動評価

MCCI デブリや合金デブリ中の燃料成分 (Pu)、およびマイナーアクチノイド (MA) 成分 (Am、Cm) の状態評価と溶出挙動評価を行うとともに、 α 線による PCV 材への腐食影響について評価する。

② 線種 (α 、 β) を考慮したラジオリシス解析モデルの構築 (連携先: 原子力機構)

①で検討した MA の状態を考慮した環境で、 α 線、 β 線の線量率分布の詳細化を行うとともに詳細評価した線量率に対応したラジオリシス解析を実施することにより、ラジオリシス評価モデルの構築を行う。

③ α 線、 β 線照射による腐食影響評価 (連携先: 原子力機構)

β 線源を用い、電気化学試験を実施する。取得されたデータをもとに、電気化学パラメータへの各放射線種の影響を検討する。

④ 放射線下における水への気相ラジオリシスの影響

a. 照射試験および解析等 (連携先: 原子力機構)

ガスを含んだ気相/液相混在ラジオリシス解析を行うために必要なインプットを整備し、解析を実施する。解析結果を γ 線照射試験結果と比較、検討し、現在のモデルの妥当性の検証や解析法の改善を行う。

b. 溶液、ガス成分分析等 (再委託先: 量研機構)

気相/液相混在試料への γ 線照射実験を行う。ラジオリシスにより生成する窒素酸化物 (硝酸含む) の分析装置を整備するとともに、定性・定量分析を行う。照射線量に対する生成物挙動を明らかにする。

2.2.2 PCV・負圧維持系設備等の腐食モード・腐食速度の評価

令和2年度の検討結果に基づいて、PCV 内面 (炭素鋼の均一腐食) ならびに負圧維持系設備 (ステンレス鋼における局部腐食) を主対象とした腐食試験を実施する。試験パラメータとしては、酸化剤濃度 (電位) と pH を中心に検討する。重量法あるいは電気化学的手法により腐食速度を評価する。

2.2.3 1F 複合環境における腐食抑制技術の開発 (再委託先: 物材機構)

ナノバブル発生装置および電気化学測定システムを用いて、不活性ガスナノバブルを含む 1F 特有の複合環境を模擬した環境下で腐食試験を行い、電気化学的手法により炭素鋼の耐食性を定量評価する。電気化学測定としては、浸漬電位の測定や電位-電流曲線の測定を行う。また、不活性ガスナノバブルの効果の持続性を検討するため、電気化学インピーダンス法を用いた腐食速度のモニタリング測定を行う。

2.2.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター (Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science: 以下、CLADS と略記。) 等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや「特殊環境下の腐食現象の解明に関する分科会」を活用した関連分野の専門家との会議等を開催する。

3. 実施内容および成果

3.1 α 線、 β 線照射による腐食影響および気相ラジオリシスの腐食環境への影響

3.1.1 デブリ中 MA 成分の状態・放射エネルギーの溶出挙動評価

① 令和 2 年度の実施内容および成果（概要）

原子炉過酷事故があった 1F の場合の原子炉内においては、燃料酸化物や構造材金属が高温において反応、融解し、燃料デブリを発生する。この燃料デブリの取り扱いや処理・処分に関しては、主成分であるウラン酸化物についてジルカロイ合金、ステンレス鋼といった材料との高温における相関係が重要となる。令和 2 年度では、燃料デブリの分類と性質について評価した。UO₂-ZrO₂ を主体とする酸化物デブリの他、Fe-Zr を主体とする合金デブリや、熔融炉心とコンクリート成分 (CaO-SiO₂) との反応による MCCI デブリに大きく分類した。さらに燃料デブリの酸化や経年劣化等により生成する酸化物が主となる粉体デブリや、上記デブリより溶出した UO₂²⁺や Am³⁺のようなイオンが過酸化物、水酸化物や炭酸塩として生成する 2 次デブリにも触れた。これらのデブリについて令和 2 年度では酸化物デブリを取り上げ、UO₂-ZrO₂ の組成による構造や物理的・化学的性質の変化など状態評価を行った。さらに、酸化物デブリ中の α および β 核種の放射能について評価し、考慮すべき核種を選定するとともに、それらの核種からの β 線について水中における飛程および線量率を評価し、線量率は γ 線の 50 倍になることが分かった。

② 令和 3 年度実施内容および成果

(1) MCCI デブリ中の燃料成分および FP、MA 元素の挙動

令和 2 年度の成果を踏まえ、令和 3 年度上期では MCCI デブリについて、下期では合金デブリについて、燃料および MA 成分の状態評価や放射エネルギーの影響について調べた。図 3.1.1-1 には燃料デブリの状態の模式図を示す。この図で、酸化物デブリは UO₂-ZrO₂ を主体とするもので、ペレットや塊状があり、UO₂ の酸化や安定化が重要になる。次に、合金デブリは Fe-Zr を主体とするもので、それらの形状や腐食性など安定性の評価が必要となる。MCCI デブリは主に (U, Zr)O₂ デブリとコンクリート成分 (CaO-SiO₂) との反応によるものでケイ酸塩の安定性や、共存する放射性核種の溶出挙動が必要となる。粉体デブリは酸化や経年劣化等により生成する酸化物粉体が主で、粒子状であるが故に、冷却水による移動や沈着挙動がある。2 次デブリは、上記デブリより溶出した UO₂²⁺や Am³⁺のようなイオンが過酸化物、水酸化物や炭酸塩として生成するもので、溶液条件により再溶解や再沈殿により移動、堆積が起これ、2 次デブリとなる。

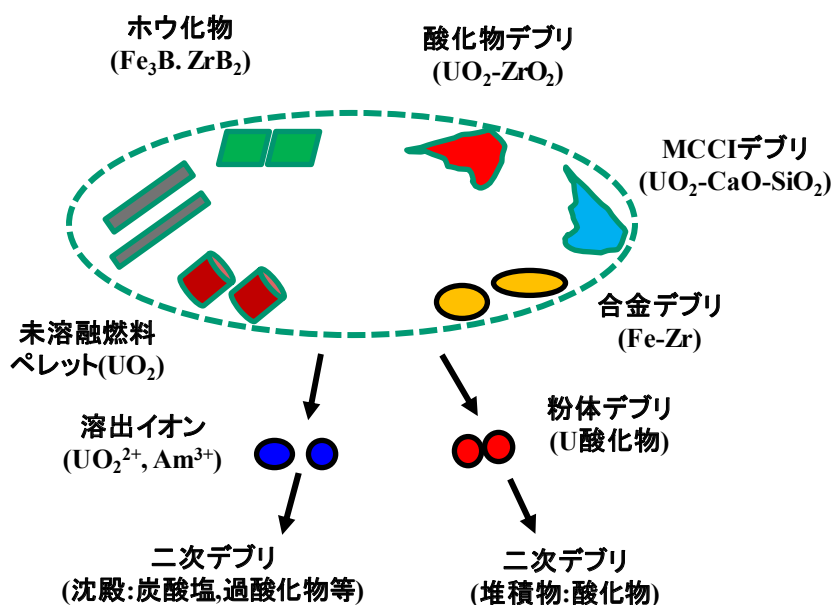


図 3. 1. 1-1 燃料デブリの状態の模式図

MCCI デブリの状態評価や核分裂生成物 (Fission Products : 以下、FP と略記。)、MA 元素の挙動に関しては、模擬デブリを使用した研究例がある (例えば[1]～[4])。MCCI デブリに関しては、U-Zr をベースとした酸化物や被覆材・構造材とコンクリートとの反応 (MCCI) 生成物についての理解が必要となる。

コンクリートは結合材と骨材 (細骨材+粗骨材) に水を添加し、固化させたもので、密度 2.4 を持つコンクリートの場合、結合材 (ポルトランドセメント)、細骨材 (山砂)、粗骨材 (砂利) および水の混合割合は、それぞれ～20、～30、～50、～10%となる。山砂や砂利は高温まで安定であり、反応主体としてはセメントが考えられる。ポルトランドセメントは石灰石、粘土、珪石、酸化鉄原料を粉碎、混合、焼結 (1600 °C) により半熔融状態を経て水硬性化合物の焼結体 (クリンカー) として生成したもので、構成化合物としては、ケイ酸三カルシウム (3CaO・SiO₂)、ケイ酸二カルシウム (2CaO・SiO₂) で全体の 90%を占める。この他、アルミン酸三カルシウム (3CaO・Al₂O₃) や鉄アルミン酸四カルシウム (4CaO・Al₂O₃・Fe₂O₃) が少量添加される。ここでは、MCCI デブリの主体としてケイ酸カルシウムとした。なお、チェルノブイリ原子力発電所事故では、水蒸気爆発により爆発した溶融炉心に大量のコンクリートを注入して固化したため、MCCI デブリが発生した。ここでの MCCI デブリは、LCFM (LAVA like Fuel Containing Material) と呼ばれ、また、別名高炉スラグ (Blast Furnace Slag) とも呼ばれている。しかしながら、その組成は、UO₂:54.0、ZrO₂:14.5、Fe₂O₃:23.1、CrO₃:5.7、NiO:2.2%である。この場合、黒鉛が燃焼、超高温になったため、ケイ酸塩等は揮発し、金属酸化物が残っている。このことは、ケイ酸塩主体の高炉スラグとも異なると言える。表 3.1.1-1 には MCCI デブリの分類と性質について示した。まず、燃料成分を含む相として、UO₂ と SiO₂ との反応により生成する含 U ケイ酸塩 (USiO₄) がある。次に、主なコンクリート成分であるケイ酸カルシウム (CaSiO₃) がある。ZrO₂ とケイ酸との反応も考えられるが、ジルコン酸 (ZrO₃²⁻) として作用し、CaZrO₃ といった化合物となる。このようにデブリとしての生成物はケイ酸塩とジルコン酸塩の安定性に影響される。また、UO₂ が酸化され、UO₃ になると、ウラン酸として反応し、ウラン酸塩 (CaUO₄ など) を生成する。

表 3.1.1-1 MCCI デブリの分類と性質

	分類	化合物	状態、挙動
①	含Uケイ酸塩	USiO ₄	UO ₂ と SiO ₂ との反応
②	ケイ酸塩	CaSiO ₃	CaO と SiO ₂ との反応
③	ウラン酸塩	CaUO ₄	CaO と UO ₃ との反応

ここでは、MCCI デブリを UO₂ 燃料成分とコンクリートとの混合物と捉え、それぞれの存在状態について以下の2つに分けて検討した。なお、燃料成分であるプルトニウムおよびMAであるNp、Am、CmはUO₂燃料中に存在するとした。

(a) 均質 MCCI デブリ

均質 MCCI デブリでは、UO₂ 相とコンクリート相が細部にわたり混合し、均質体となっており、それぞれの相の組成と密度は以下のようにした。

表 3.1.1-2 均質 MCCI デブリの組成と密度

成分	コンクリート	70:30	50:50	30:70	UO ₂
密度 (g cm ⁻³)	2.4	4.97	6.68	8.39	10.96

(b) 非均質 MCCI デブリ

ケイ酸塩を含むコンクリート相は高温において熔融状態になることがあり、例えば、熔融炉心からUO₂ペレットがコンクリート相に落下した場合、接触面においてコンクリートが熔融、ペレット表面を被覆することが考えられる。ここでは、UO₂ペレット表面がコンクリートの主成分であるケイ酸カルシウムの熔融相で覆われた非均質デブリを想定した。燃料およびMA成分はUO₂ペレット中にUO₂固溶体として存在し、かつ、ケイ酸塩相で被覆されていることから、水との接触は無く、ウランの酸化溶解に起因する他のMA元素の溶出も抑制されると考えられる。

(2) MCCI デブリ中の放射性核種影響評価

(a) 均質 MCCI デブリ

表 3.1.1-2 に示した均質 MCCI デブリについて、α線およびβ線の飛程をモンテカルロ計算コードPHITS 3.14により計算した。計算体系としては半径1 cm、高さ1 cmの円柱状線源を仮定し、表に示した線源組成と密度を用いた。線源の環境としては、鉄板上に線源を配置し、線源周囲にH₂Oを配置した形をとり、Z=0 cmの線源面全体からz軸方向に放出される放射線を検出することとした(以下同様)。α線核種は、²³⁸Pu、²³⁹Pu、²⁴⁰Pu、²⁴¹Am、²⁴⁴Cmとし、参考としてのβ線核種は²³⁹Npを対象とした。コンクリート:UO₂の混合組成が0:100、70:30、50:50、30:70の場合に

ついてそれぞれの核種からの放射線の飛程の結果を図 3.1.1-2 に示す。横軸は距離、縦軸は線量を示す。この結果を見ると、いずれの核種からの α 線も線量は UO_2 (核種) の比率に概ね比例して減少する傾向、すなわち、 UO_2 量が減少すると線量も低下することが分かる。また、 β 線の線量は UO_2 (核種) に依存して変化するが、 UO_2 比の減少に対して、線量の落ち込みは α 線の場合に比べると小さい。

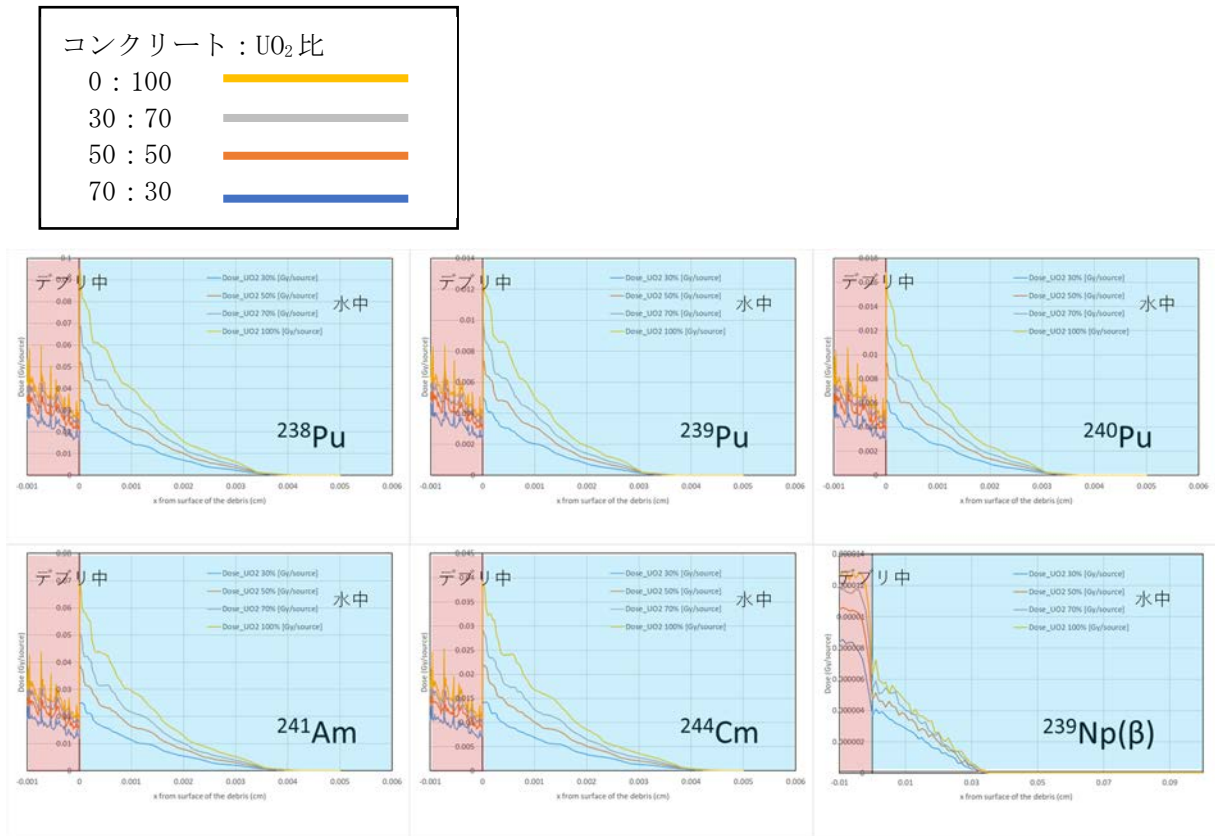


図 3.1.1-2 均質 MCCI デブリからの α 線および β 線の飛程に及ぼす組成の影響

(b) 非均質 MCCI デブリ

UO_2 ペレット表面がコンクリートの主成分であるケイ酸カルシウムの溶融相で覆われた非均質デブリを想定し、 UO_2 表面から水中へ α および β 線が放出される際に、ケイ酸塩相の厚さがどのように影響するかを検討した。ケイ酸としてはケイ酸二カルシウム ($2CaO \cdot SiO_2$) を取り上げ、その密度 3.11 を用いた。被覆厚さとしては、0.01、0.1、1、10 mm と変えて検討した。被覆厚 1 mm および 10 mm の場合には、 α および β 線ともコンクリート相で遮蔽され、水中への影響は抑制されることが分かった。被覆厚 0.1 mm の場合の結果を図 3.1.1-3 に示す。非均質デブリでは被覆により線量率が大きく低下し、水中での飛程が分かりにくくなるため、ここでは縦軸を対数プロットで表現している (以降も同様)。この結果を見ると、 α 線は 0.1 mm 厚のコンクリートで完全に遮蔽されている。これに対し β 線はコンクリート相を抜けて水中に出てくるが、水中の飛程は被覆の無い場合に比べ、約 1/3 に減少 (300 μm \rightarrow 100 μm) に減少することが分かった。さらに図 3.1.1-4 に示した被覆厚 0.01 mm の場合の結果を見てみると、いずれの核種からの α 線もコンク

リート相を透過してくることが分かる。この場合、水中での飛程は約半分に減少 (40 μm \rightarrow 20 μm) していた。一方、 β 線の場合には0.01 mm厚のコンクリートではその飛程は300 μm を示し、特に影響は見られないと言える。

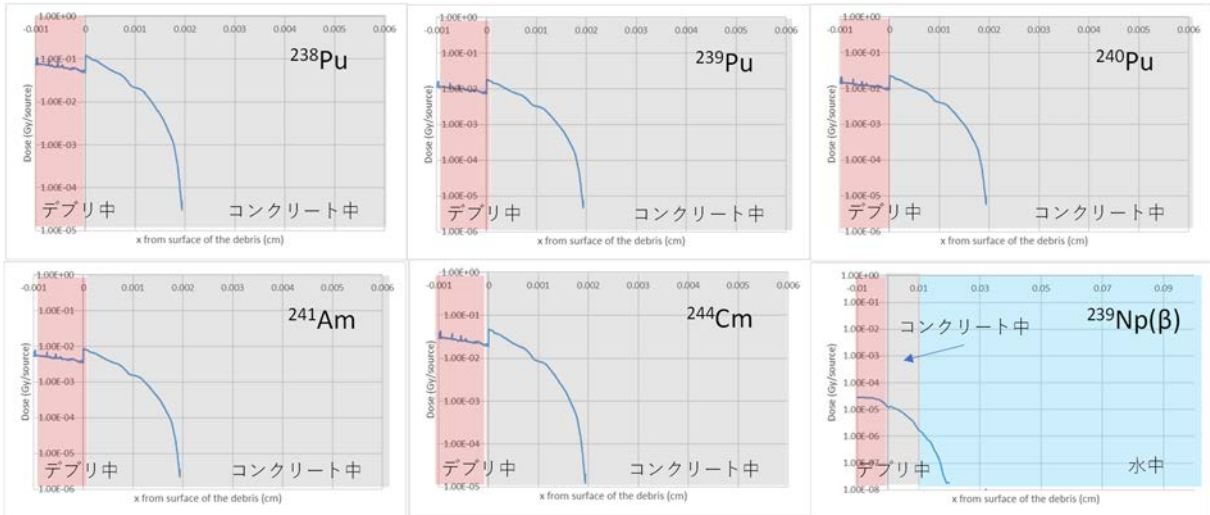


図 3.1.1-3 コンクリート相被覆した非均質 MCCI デブリの α および β 線の飛程 (厚さ 0.1 mm)

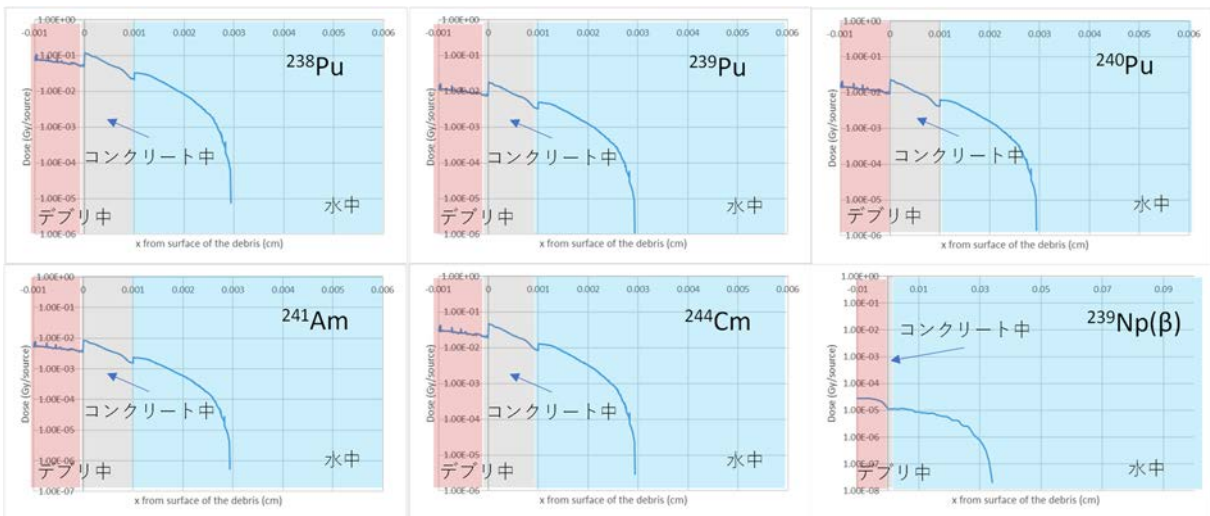


図 3.1.1-4 コンクリート相被覆した非均質 MCCI デブリの α および β 線の飛程 (厚さ 0.01 mm)

(3) 合金デブリ中の燃料成分および FP、MA 元素の挙動

ここでは、合金デブリについて燃料成分および MA 元素の挙動について検討する。燃料デブリ中に存在する合金成分あるいは金属反応生成物としては表 3.1.1-3 のようなものが考えられる。まず、ステンレス鋼製配管や炭素鋼製圧力容器など鉄鋼材料と、ジルカロイ製被覆管やチャンネルボックスのような Zr 合金が反応して生成する Fe-Zr 合金がある。事故進展初期には制御棒内の

B₄C とステンレス鋼が低温で反応して、熔融落下、固化している。また、米国スリーマイル島原子力発電所の過酷事故では、圧力容器内での炉心熔融に留まり、その結果還元雰囲気における金属 Zr による UO₂ 等の還元反応が進行し、U を含む Fe-Zr 合金等が生成した[5]。今回の 1F の場合には、外部から空気等の流入があり、低酸素圧の状態にあったと考えられ、U 含有合金相の存在は難しいと思われる。ここでは、合金デブリとして、Fe-Zr を取り上げ、UO₂ 相との混合状態により、均質合金デブリと非均質デブリに分けて検討する。なお、燃料成分である Pu および MA である Np、Am、Cm は UO₂ 燃料中に存在するとした。

表 3.1.1-3 合金デブリの分類と性質

	分類	化合物	状態、挙動
④	Fe-Zr 合金	Fe ₂ Zr	熔融ステンレス鋼と被覆管との反応
⑤	SUS-B ₄ C 融体	Fe ₂ B、Fe ₃ C	B ₄ C とステンレス鋼が低温で反応、熔融
⑥	U 含有合金相	U-(Fe, Zr)	UO ₂ の Zr 還元により生成した金属 U が Fe-Zr に溶解

(a) 均質合金デブリ

UO₂ 相と合金相が細部にわたり混合し、均質体となっており、それぞれの相の組成と密度は、表 3.1.1-4 のようにした。ここで、Fe-Zr 合金相の組成と密度については表 3.1.1-5 のようになり、UO₂ 相との均質デブリ生成にあたって合金成分の組成を Fe : Zr=50 : 50 の組成とした。

表 3.1.1-4 均質合金デブリの組成と密度

成分	Fe-Zr (50 : 50)	70 : 30	50 : 50	30 : 70	UO ₂
密度 (g cm ⁻³)	7.16	8.30	9.06	9.82	10.96

表 3.1.1-5 合金成分の組成と密度

成分	鉄	70 : 30	50 : 50	30 : 70	Zr
密度 (g cm ⁻³)	7.87	7.46	7.16	6.92	6.51

(b) 非均質合金デブリ

Fe-Zr 合金相は高温 (1500 °C) において熔融し、例えば、熔融炉心から UO₂ ペレットが熔融合金に落下した場合、接触面において熔融合金がペレット表面を被覆することが考えられる。ここ

では、 UO_2 ペレット表面が Fe-Zr 合金溶融相で覆われた非均質デブリを想定した。燃料および MA 成分は UO_2 ペレット中に UO_2 固溶体として存在し、かつ、合金相で被覆されていることから、水との接触は無く、ウランの酸化溶解に起因する他の MA 元素の溶出も抑制されると考えられる。

これまでの議論では、燃料成分および MA 成分 (Np、Am、Cm) は UO_2 相に固溶体として存在しているとしてきた。しかし、合金デブリでは活性金属として Zr を含有しており、高温における Zr 還元により、燃料成分や MA 成分の金属生成の可能性について検討する。熱力学計算ソフト HSC Chemistry, ver. 10 を用いて作成した MO_2 (M=U、Np、Pu、Am、Cm) の Zr 還元による金属生成反応の自由エネルギー変化を図 3.1.1-5 に示す。これを見ると、Np や Pu は U と同様に ΔG 値が小さな負値を示しており、還元反応が進行しにくいことが分かる。これに対し、 AmO_2 の場合には、同様に大きな負値を示している。また、Am の場合には AmO_2 から Am_2O_3 への還元も考えられ、その反応の ΔG 値は大きな負値を示し、進行する。しかしながら、 Am_2O_3 と Zr との反応の ΔG 値は全温度領域において正となり、還元反応が進行しないことが分かる。すなわち、Am の場合にはセスキ酸化物までは還元されるものの、金属までは還元されず、Fe-Zr 合金中には MA を含有しないことが分かる。Cm についても同様な挙動をすると考えられる。このことは、非均質合金デブリの場合、燃料成分や MA 成分は酸化物相に存在し、合金相については被覆による放射線遮蔽の効果が見られるものと思われる。

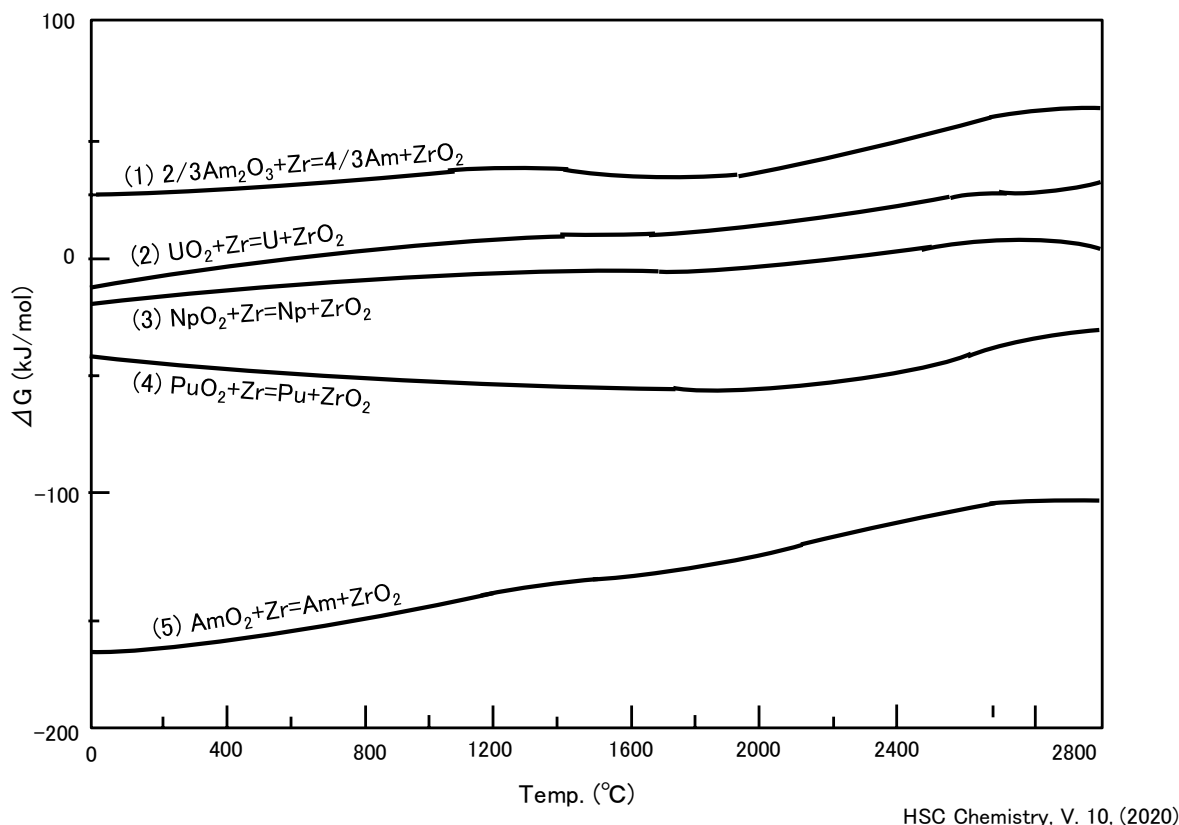


図 3.1.1-5 MO_2 (M=U、Np、Pu、Am) および Am_2O_3 の Zr 還元による金属生成反応の自由エネルギー変化

(4) 合金デブリ中の放射性核種の放射線影響評価

(a) 均質合金デブリ

表 3.1.1-5 に示した均質合金デブリについて、 α 線 β 線の飛程を PHITS 3.14 により計算した。 α 線核種は、 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm とし、参考として ^{239}Np について β 線の飛程も示した。Fe-Zr (50 : 50) : UO_2 の混合組成が 0 : 100、70 : 30、50 : 50、30 : 70 の場合について、それぞれの核種からの放射線の飛程の結果を図 3.1.1-6 に示す。横軸は距離、縦軸は線量を示す。この結果を見ると、いずれの核種からの α 線も線量は UO_2 (核種) の比率に概ね比例して減少する傾向、すなわち、 UO_2 量が減少すると線量も低下することが分かる。一方、参考として ^{239}Np からの β 線について比較・検討した場合、 β 線の線量も UO_2 (核種) の比率に概ね比例して変化し、均質 MCCI デブリとは若干異なる傾向を示した。MCCI デブリは密度が低いため、飛程の長い β 線の場合、デブリ内部から液相に出てくる放射線量が多くなり、単純に UO_2 の比率に比例しなかったものと考えられる。これに対し、合金デブリは密度が高いため、デブリ内部から液相に出てくる放射線が少なくなり、線量率がデブリ表層の組成比に従ったものと考えられる。

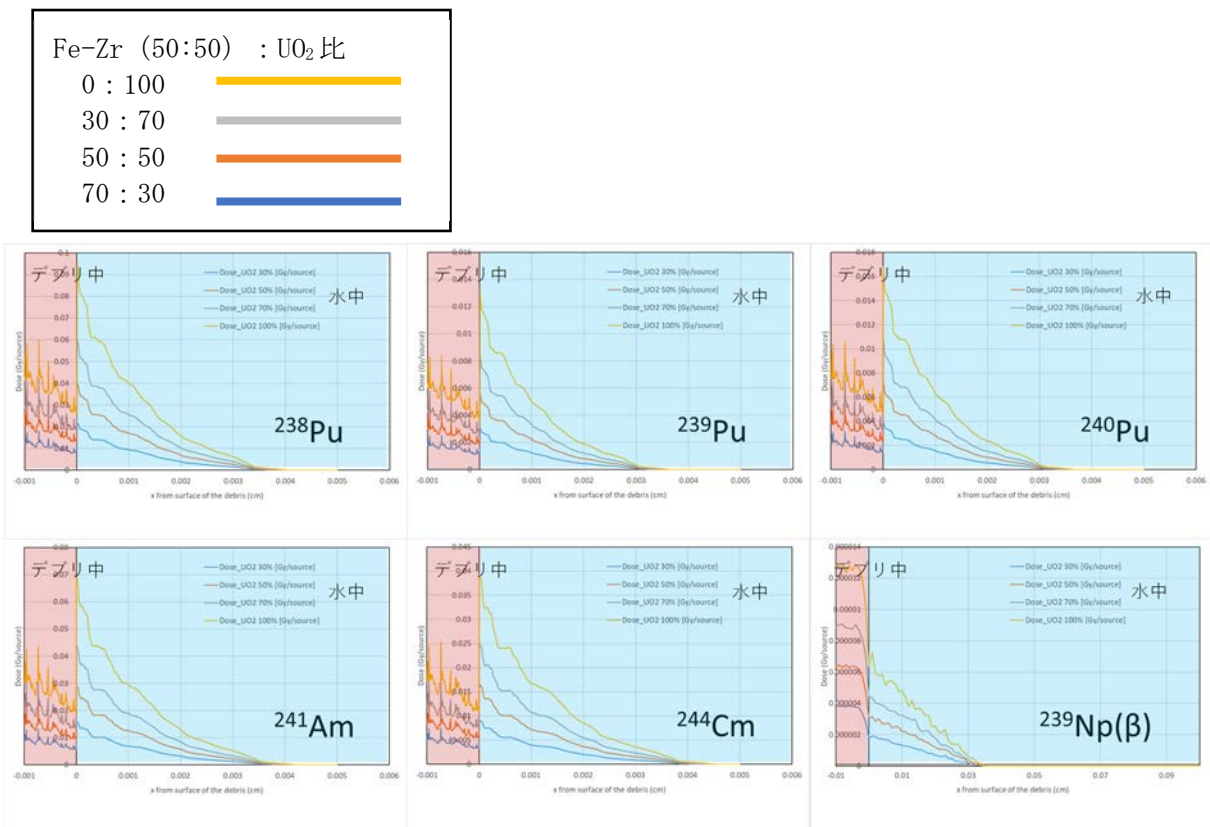


図 3.1.1-6 均質合金デブリからの α 線および β 線の飛程に及ぼす組成の影響

(b) 非均質合金デブリ

ここでは、 UO_2 ペレット表面が金属成分の主成分である Fe-Zr 合金の熔融相で覆われた非均質デブリを想定し、 UO_2 表面から水中へ α および β 線が放出される際に、熔融合金相の厚さがどのように影響するかを検討した。Fe-Zr 合金としては Fe : Zr = 50 : 50 を取り上げ、その密度 7.16

を用いた。被覆厚さとしては、0.01、0.1、1、10 mm と変えて検討した。被覆厚 1 mm および 10 mm の場合には、 α および β 線ともコンクリート相で遮蔽され、水中への影響は抑制されることが分かった。被覆厚 0.1 mm の場合の結果を図 3.1.1-7 に示す。この結果を見ると、 α 線は 0.1 mm 厚のコンクリートで完全に遮蔽されている。これに対し β 線はコンクリート相を抜けて水中に出てくるが、水中の飛程は被覆の無い場合に比べ、約 1/3 に減少 (300 μm \rightarrow 100 μm) に減少することが分かった。さらに図 3.1.1-8 に示した被覆厚 0.01 mm の場合の結果を見てみると、いずれの核種からの α 線もコンクリート相を透過してくることが分かる。この場合、水中での飛程は約 1/4 に減少 (40 μm \rightarrow 10 μm) していた。一方、参考として ^{239}Np からの β 線について比較・検討した場合、飛程はほぼ合金相内に留まり、遮蔽された。これらのことは非均質 MCCI デブリの場合コンクリート相による遮蔽とは異なり、非均質合金デブリでは合金相の遮蔽効果が高いことが分かった。

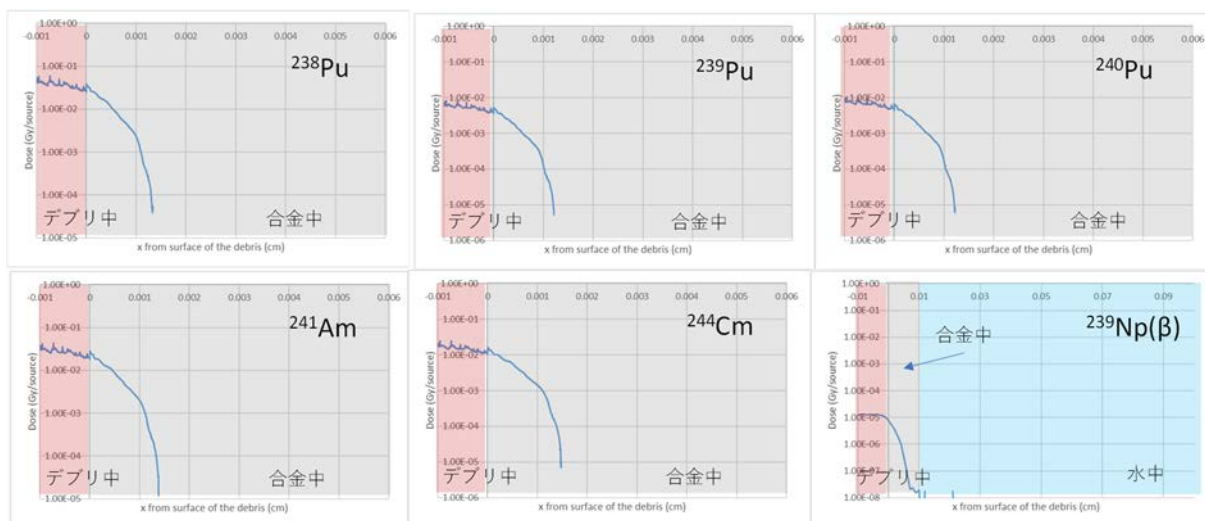


図 3.1.1-7 Fe-Zr 相被覆した非均質合金デブリの α および β 線の飛程 (厚さ 0.1 mm)

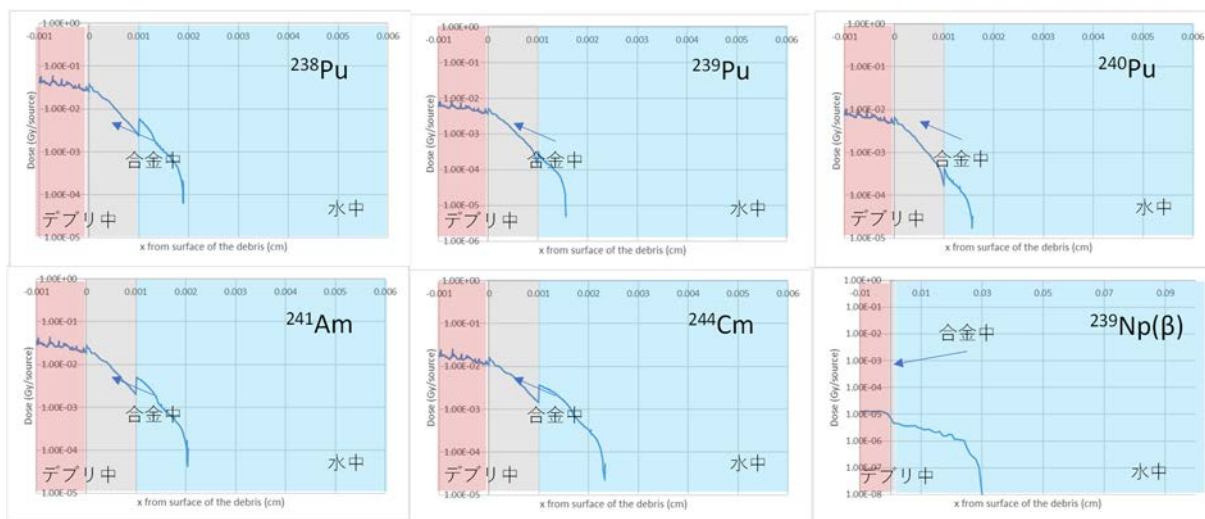


図 3.1.1-8 Fe-Zr 相被覆した非均質合金デブリの α および β 線の飛程 (厚さ 0.01 mm)

3.1.2 線種 (α 、 β) を考慮したラジオリシス解析モデルの構築 (連携先: 原子力機構)

① 令和2年度の実施内容および成果 (概要)

α 線や β 線に対するラジオリシス解析手法を整備するため、令和2年度には、ラジオリシス計算に必要なプライリG値、および2次反応に関する既往データの調査を行ったのちに、ラジオリシス解析コードへのこれらのデータの実装を行った。また、 α 線や β 線によるラジオリシスの影響が及ぶ領域を把握するため、PHITSを用いて各放射性核種から放出される放射線の飛程および線量率を見積もった。PHITSによる計算では、塊状のデブリを想定した系と微粒子等の形で溶液中に均一に分布した状態を想定した系の2種類を用意した。令和3年度は、3.1.1(1)において解析した塊状(ペレット状)のデブリ表面から放出される α 線および β 線を対象として、線量率分布のモデル化およびモデル化した線量率分布に基づくラジオリシス解析を実施し、酸化剤生成挙動の評価を行った。

② 令和3年度実施内容および成果

(1) デブリから放出される α 線、 β 線の線量率分布

物質中を進む放射線の強度は線源からの距離に応じて減衰する。3.1.1に示したように α 線、 β 線の飛程は短く、影響を与える範囲は狭い。また、 α 、 β 核種は汚染水の下部などに局所的に不均一に分布していると考えられることから、これらの放射線のラジオリシスへの影響を評価する際には線量率の詳細な空間分布を考慮する必要がある。本項目では、まず3.1.1で対象とした各デブリに対する放射線輸送計算結果を使って α 線、 β 線の線量率分布をモデル化し、その後のラジオリシス解析のインプットデータとして整備した。非均質デブリに関しては、3.1.1で検討した被覆厚さのうち、核種からの放射線が液相に出てくる最大の厚さである0.01 mmを対象とした。放射線が水中に出てくる点を原点とし、その位置の線量率で切片を固定して指数関数によるフィッティングを行った。均質合金デブリ、非均質合金デブリ、均質MCCIデブリ、非均質MCCIデブリに対するフィッティング結果を図3.1.2-1～図3.1.2-4に示す。均質デブリについては比較的良い再現性が得られたが、非均質MCCIデブリなどでは、輸送計算結果が y 切片近傍でやや上に凸の傾向を示し、再現性が少し悪くなる傾向があった。これは、線源の厚みの影響により、やや複雑な線量率分布となっているものと推察された。高次の多項式フィッティングを用いるなど、引き続き検討を進める必要がある。

(2) 線量率分布を考慮したラジオリシス解析

ラジオリシス解析にはCOMSOL Multiphysics®の化学反応工学モジュールを用いた。令和2年度に調査した水のラジオリシスデータセットを入力するとともに、ラジオリシスで生成する安定化学種(H_2 、 O_2 、 H_2O_2)の拡散を考慮し、(1)において指数関数でモデル化した線量率分布を用いて、解析を実施した。水溶液は脱気した純水(初期 $D_0=0$ ppm)とし、 x 軸方向の拡散のみを想定した。解析体系のイメージを図3.1.2-5に示す。放射線分解は始端部($x=0$ m)側で生じるものとし、終端を $x=0.01$ m (0.01 m以降は拡散しない。)に設定した。水で満たされた長さ0.01 mの容器の一方から放射線を照射するような状況を模擬していることになる。均質合金デブリ、非均質合金デブリ、均質MCCIデブリ、非均質MCCIデブリに対するラジオリシス解析結果を図3.1.2-6～図3.1.2-9に示す。図は始端部から1 μ m、100 μ m、10 mm (=0.01 m)の3点の位置での H_2O_2 濃度の時間変化を抽出したものである。均質デブリに対しては UO_2 30%および100%の条件を対象

とした。また、非均質デブリに対しては放射線が液相に出てくる最大の厚さである 0.01 mm の被覆厚さを対象とした。なお、非均質合金デブリの ^{239}Np からの β 線の解析は収束性が悪く、解析結果が得られなかったため、非均質合金デブリの解析に対しては α 核種の結果のみを掲載した。

前項目の図 3.1.1-2～図 3.1.1-4 および図 3.1.1-6～図 3.1.1-8 に見られるように、 α 線の飛程は 5～40 μm 程度であった。一方、ラジオリシス解析による H_2O_2 濃度はいずれの解析結果においても 1 μm 、100 μm ではほぼ同じ値となっており、放射線の飛程よりやや広い範囲でほぼ時間差無く均一な H_2O_2 濃度となっていることが分かった。

α 線と β 線を比較すると、線量率は β 線の方が小さいが、飛程が長く、より広範囲で放射線分解が起こるため、 H_2O_2 濃度が高くなった。

均質デブリと非均質デブリの α 線の結果を比較すると、今回の被覆厚さ (0.01 mm) では非均質デブリの方が線量率は約 1 桁小さかったが、 H_2O_2 の濃度は数桁から数十桁低くなった。一方、 β 線の結果では、非均質デブリの方が H_2O_2 濃度が高くなる傾向があった。 β 線に対する被覆の遮蔽の効果が小さいことに起因した結果であると考えられる。

これらの結果から、飛程や線量率の変化に対して H_2O_2 濃度は大きく変化することが分かった。腐食環境の評価には詳細なラジオリシス解析が重要であると言える。

均質デブリの解析結果の中で、 UO_2 100% の条件での ^{244}Cm の結果のみ、線源近傍で長時間 (1E+5 秒 (=28 時間)) 照射時の H_2O_2 濃度が急増する結果が得られたが、 $X=10$ mm (=0.01 m) の解析結果には変化が出ていないため、系全体の H_2O_2 濃度への影響は小さいものと推察された。

今回実施したすべての解析結果において H_2O_2 濃度は飽和しておらず、より長時間の影響評価が必要であると言える。令和 3 年度の解析では、解析の収束性の問題により $x=0.01$ m を終端とし、1E+5 秒を解析の終了時間と設定した。令和 4 年度はより影響の大きい β 線や特異な挙動を示した ^{244}Cm に着目し、解析手法の改良を図りつつ、より広範囲かつ長時間の解析を検討する。

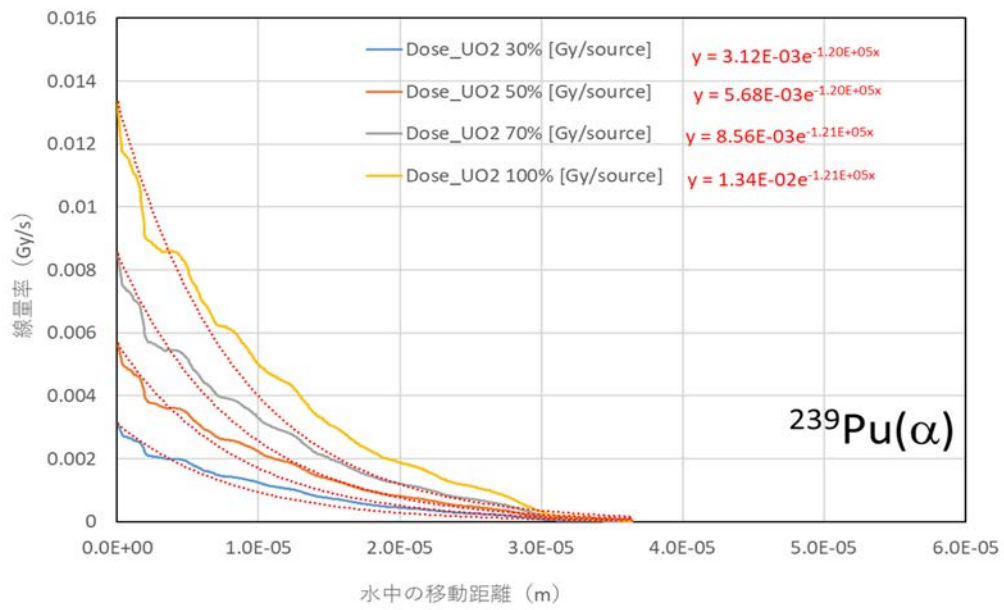
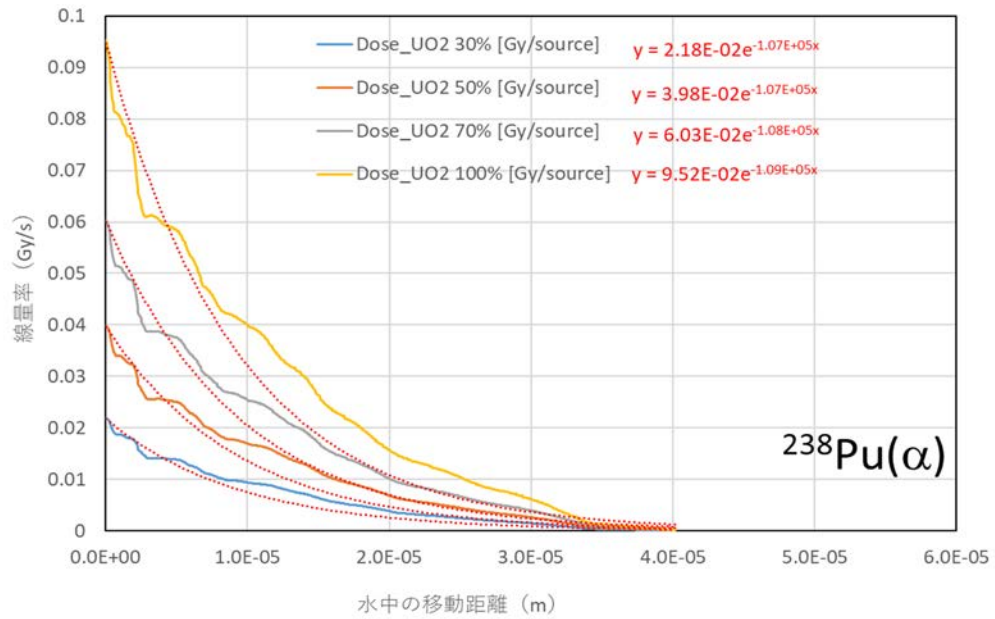


図 3.1.2-1 均質合金デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (1/3)

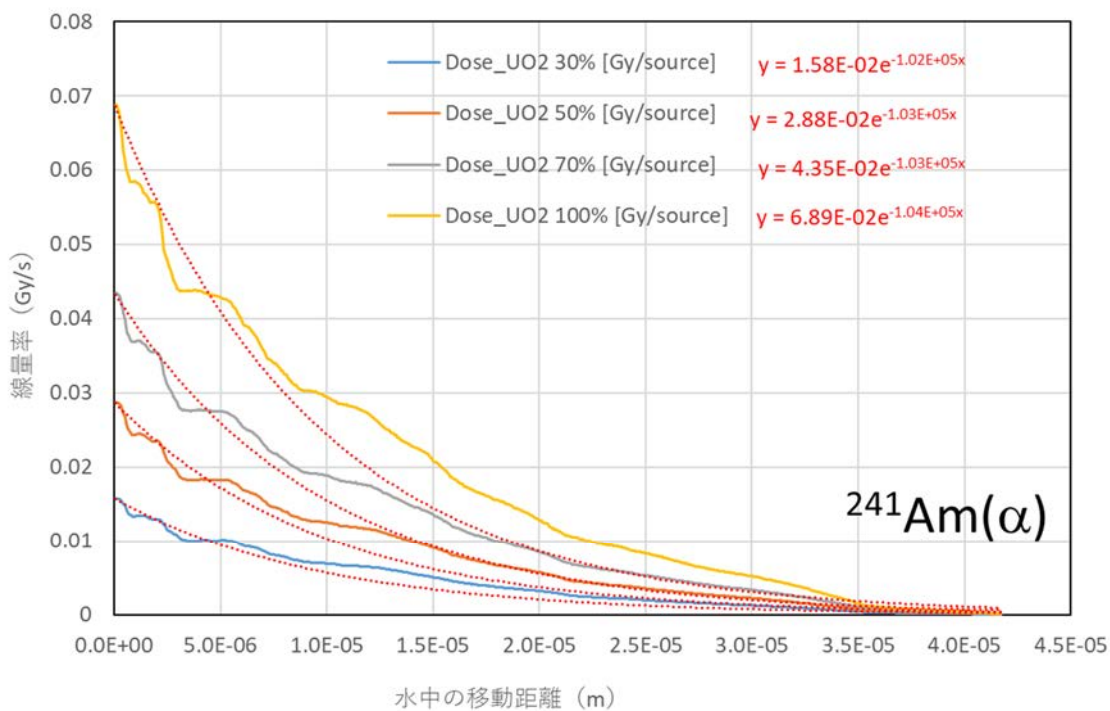
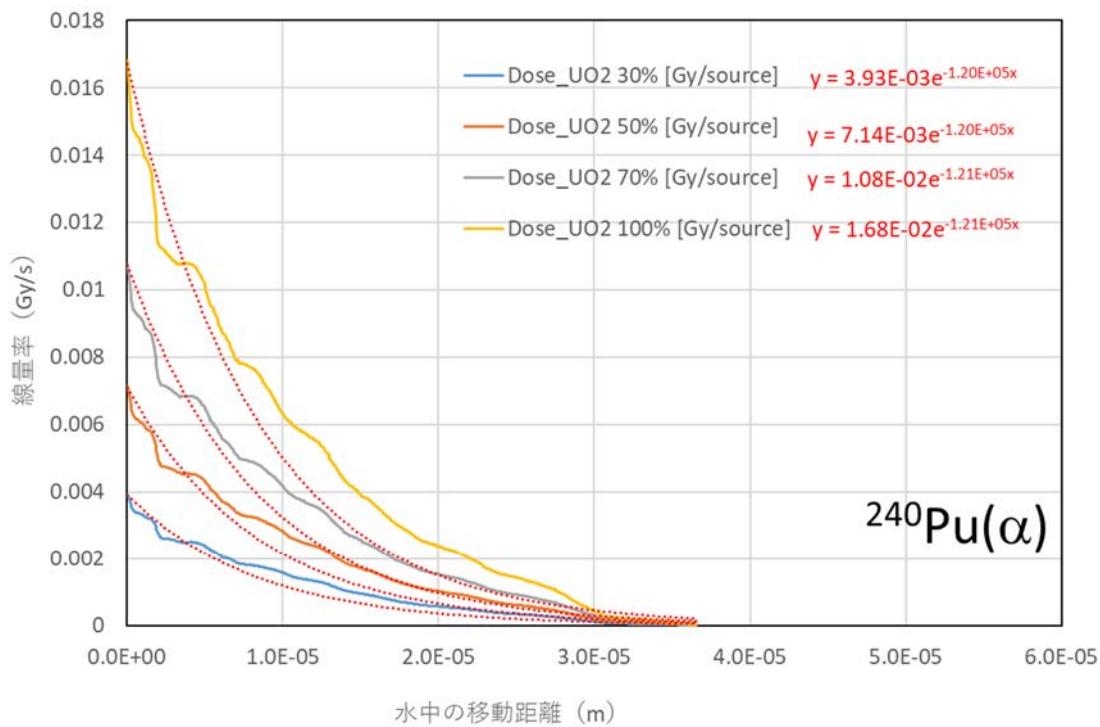


図 3.1.2-1 均質合金デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (2/3)

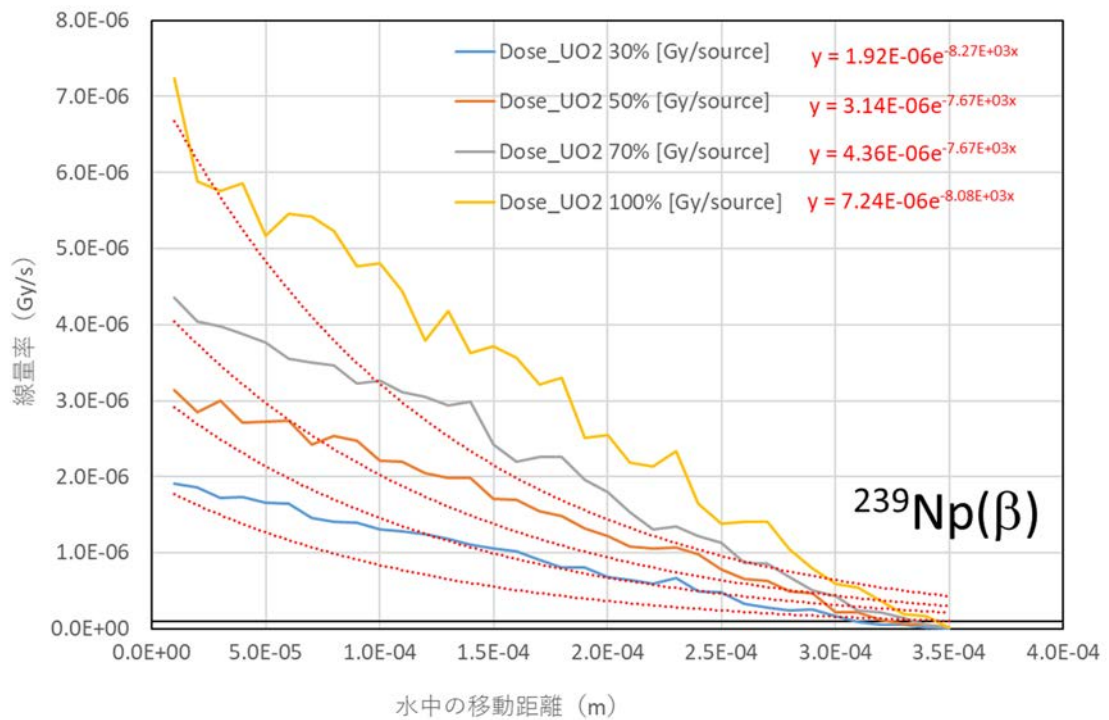
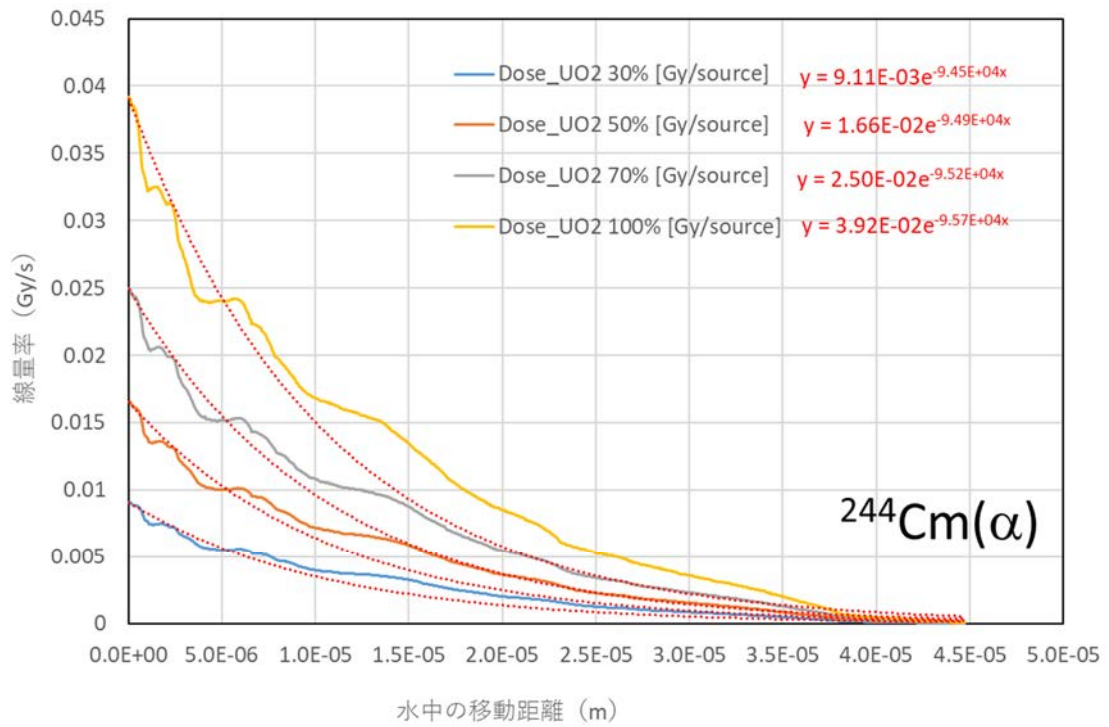


図 3.1. 2-1 均質合金デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (3/3)

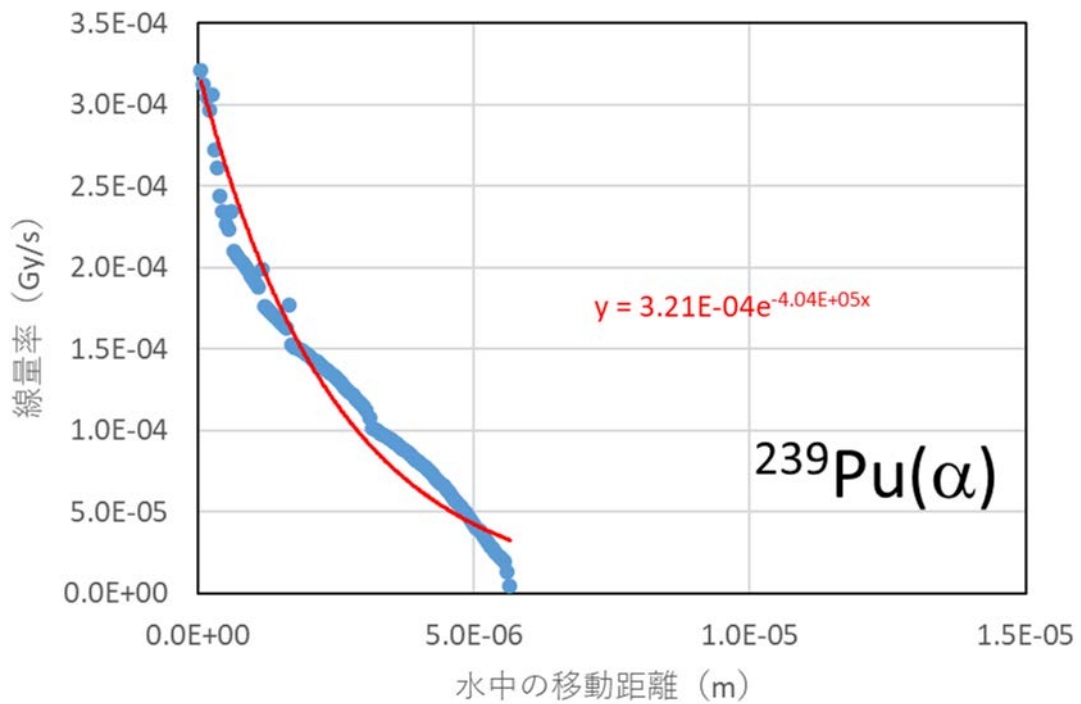
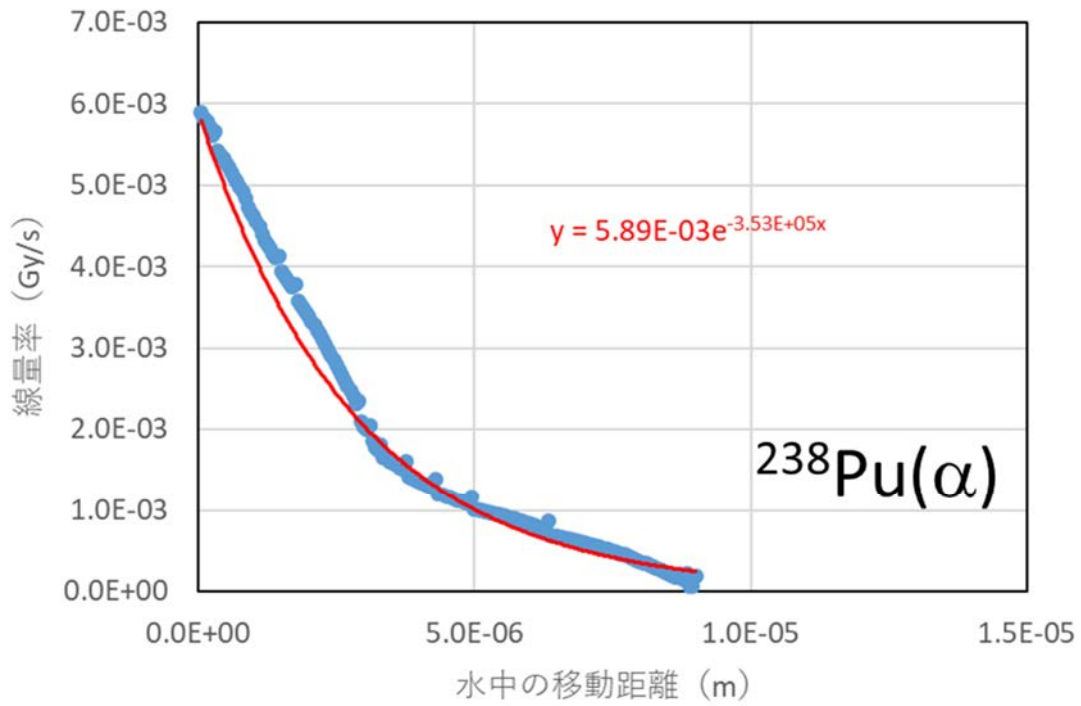


図 3.1.2-2 非均質合金デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (1/3)

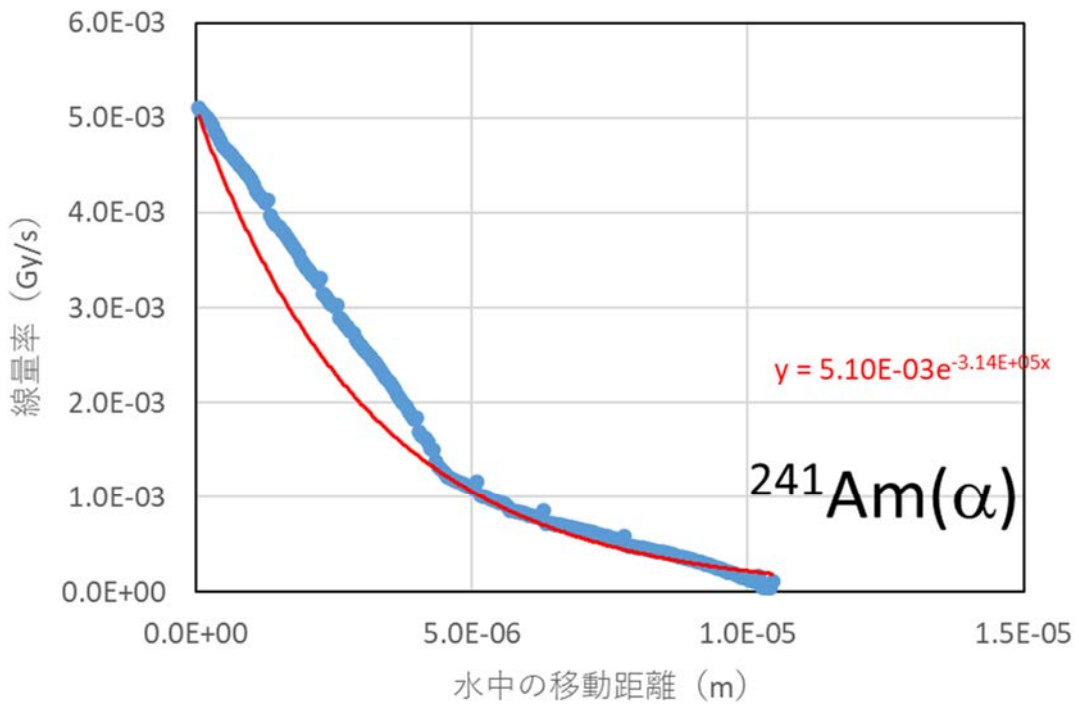
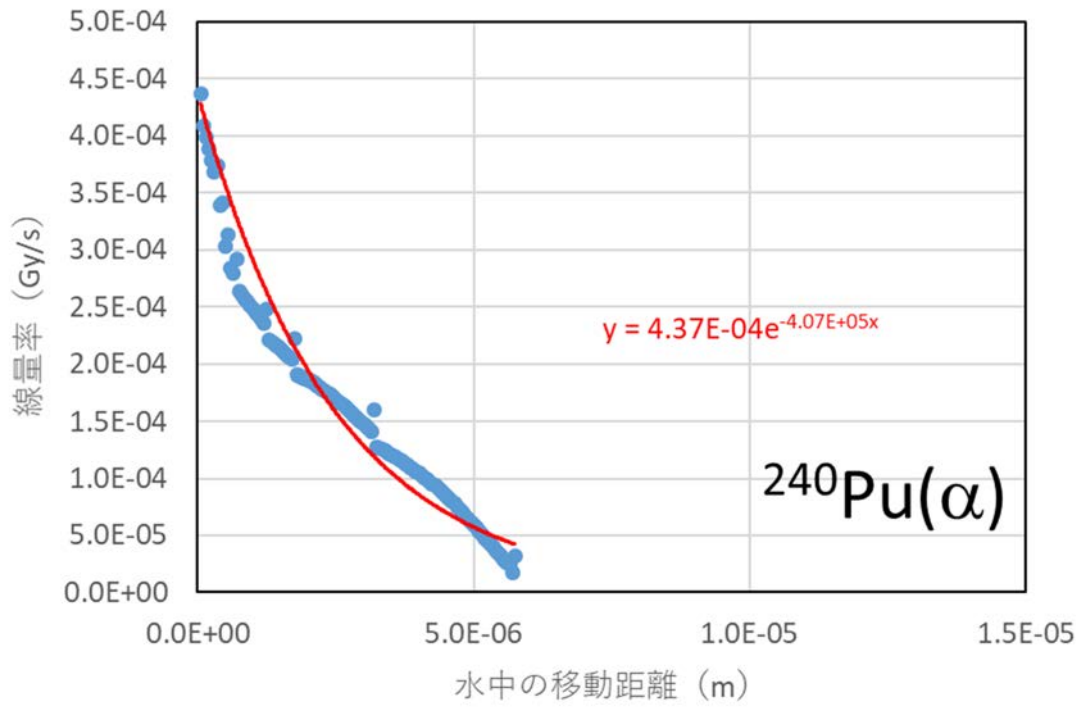


図 3.1.2-2 非均質合金デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (2/3)

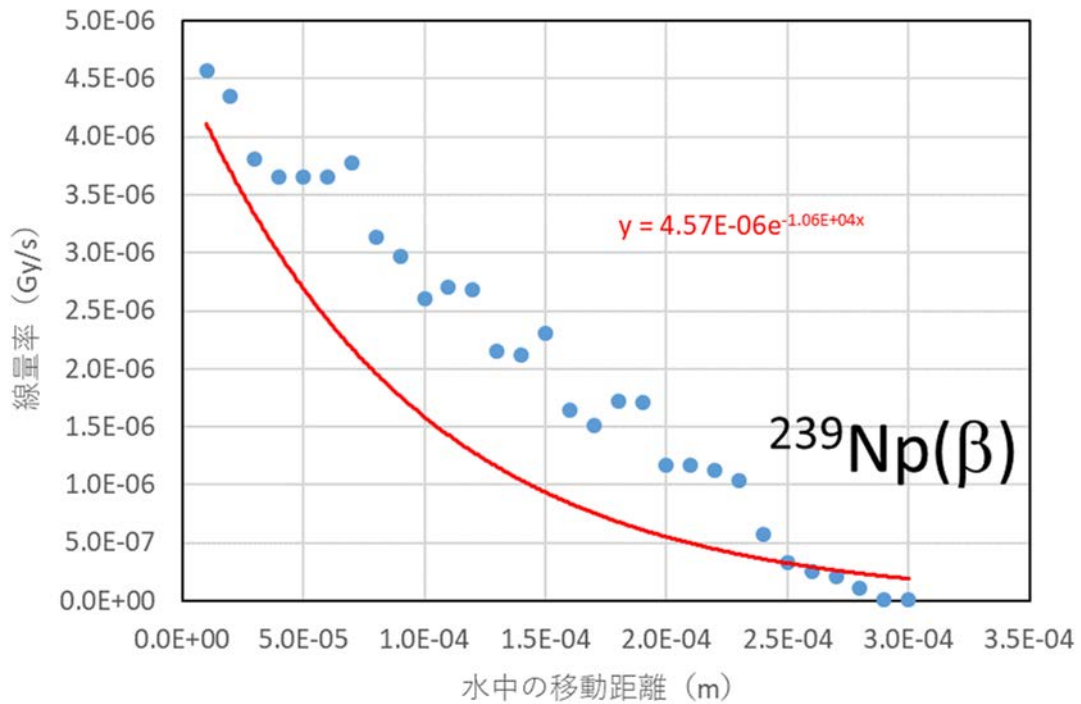
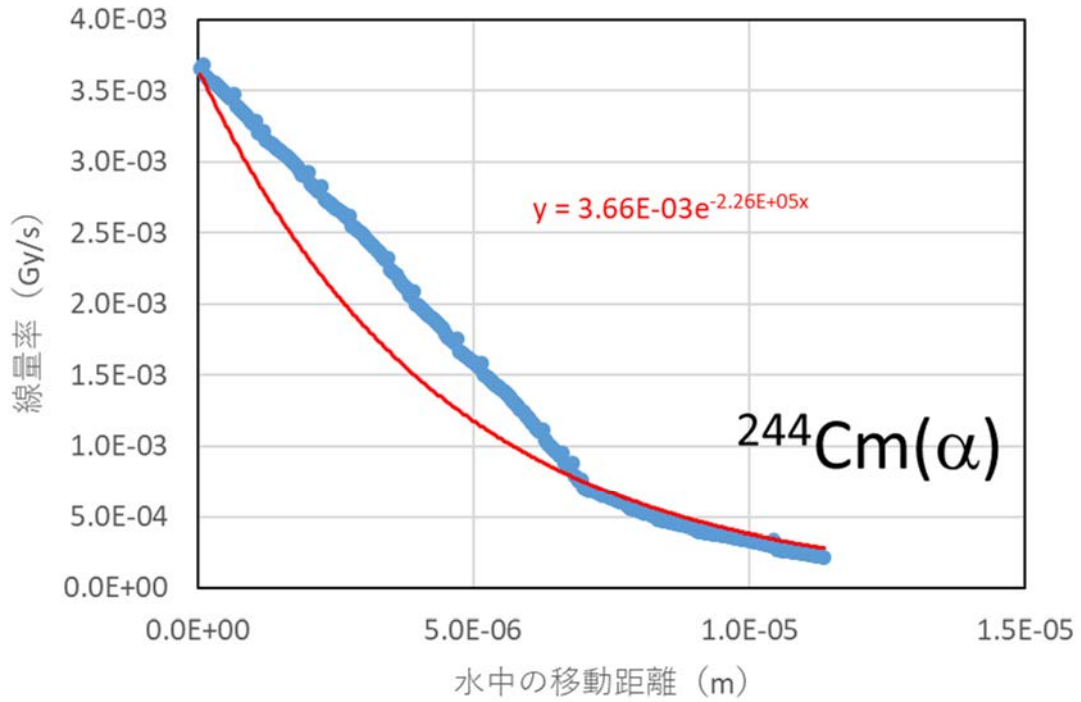


図 3.1.2-2 非均質合金デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (3/3)

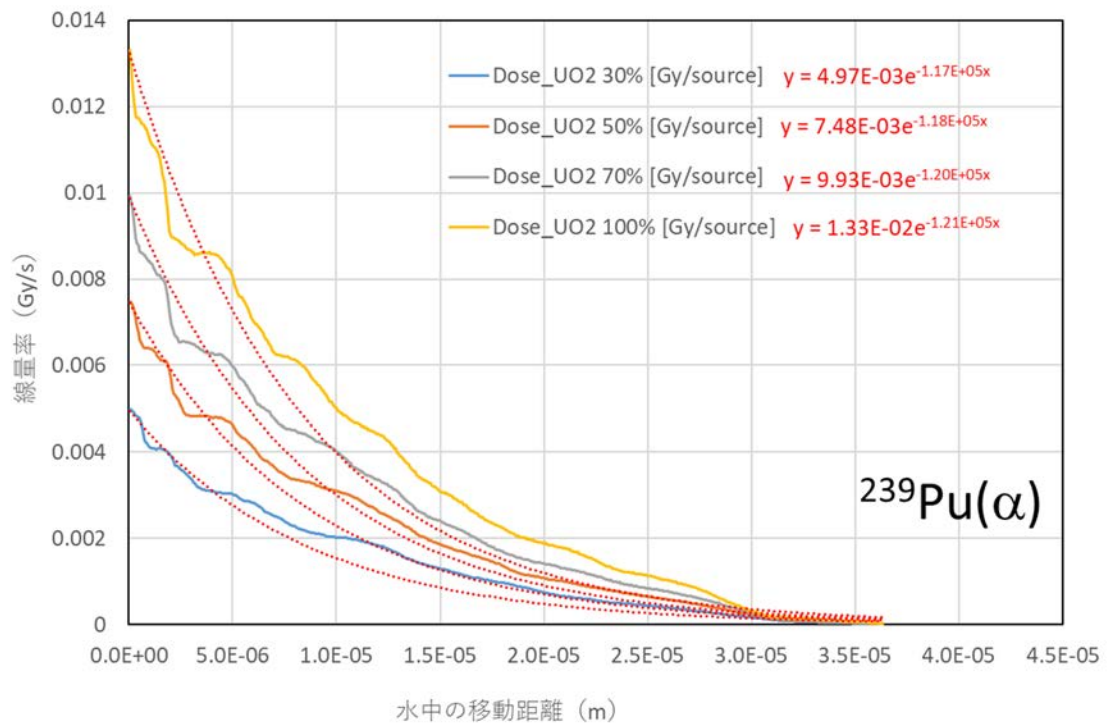
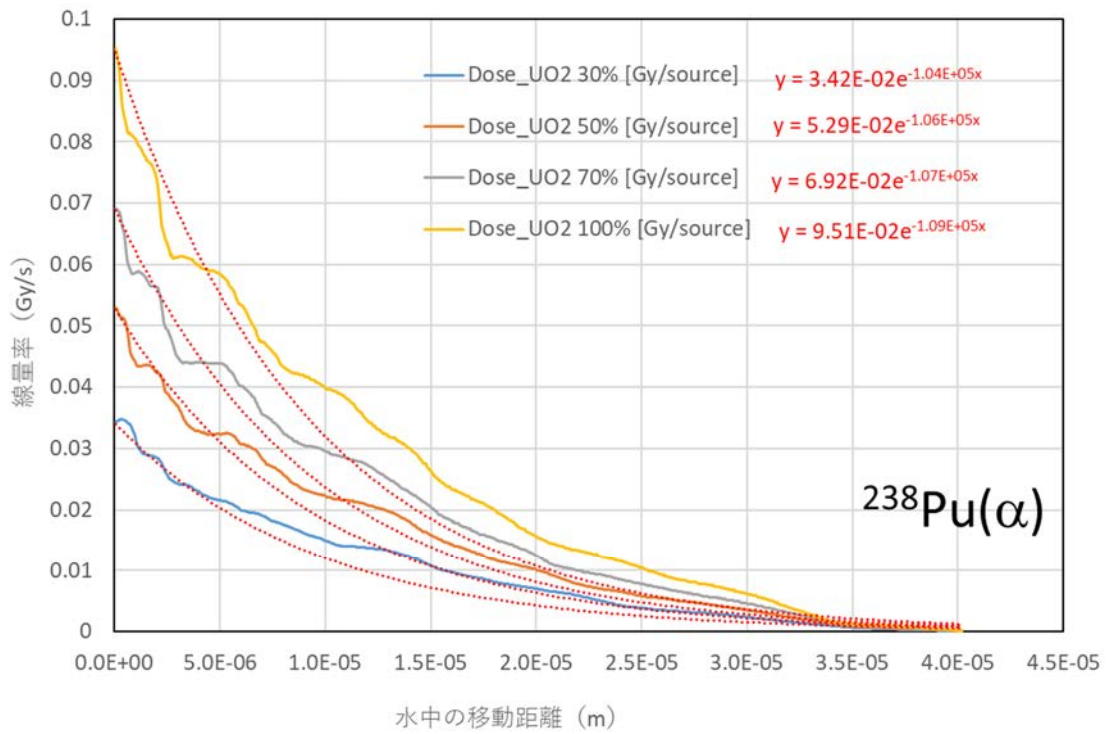


図 3.1.2-3 均質 MCCI デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (1/3)

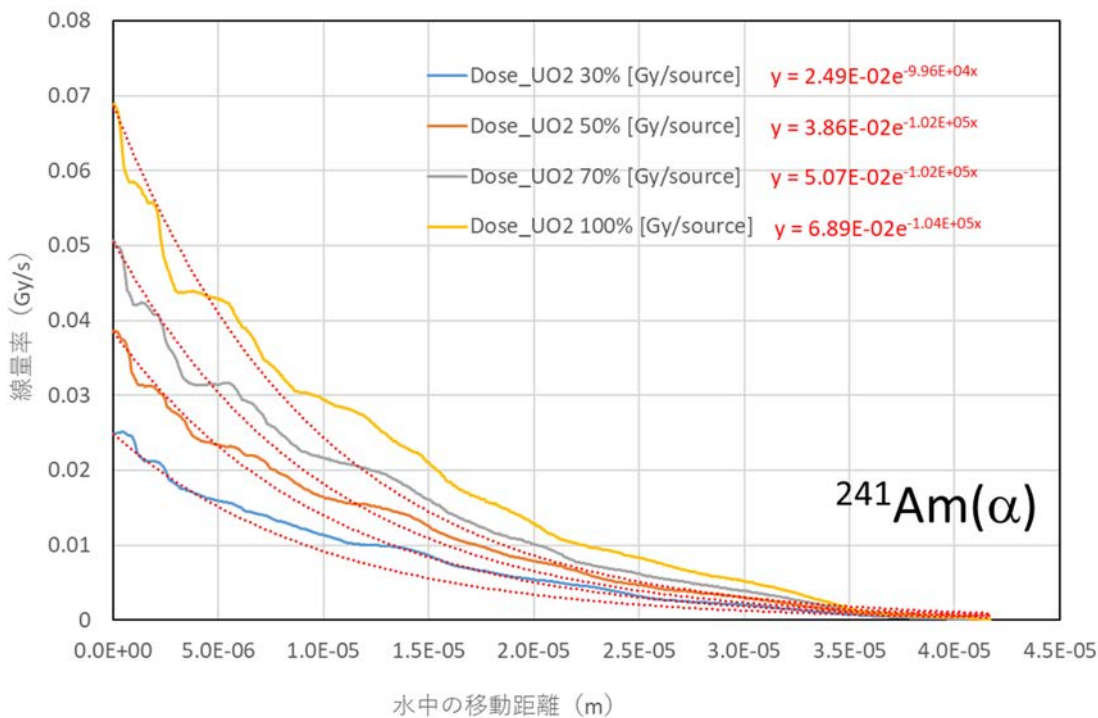
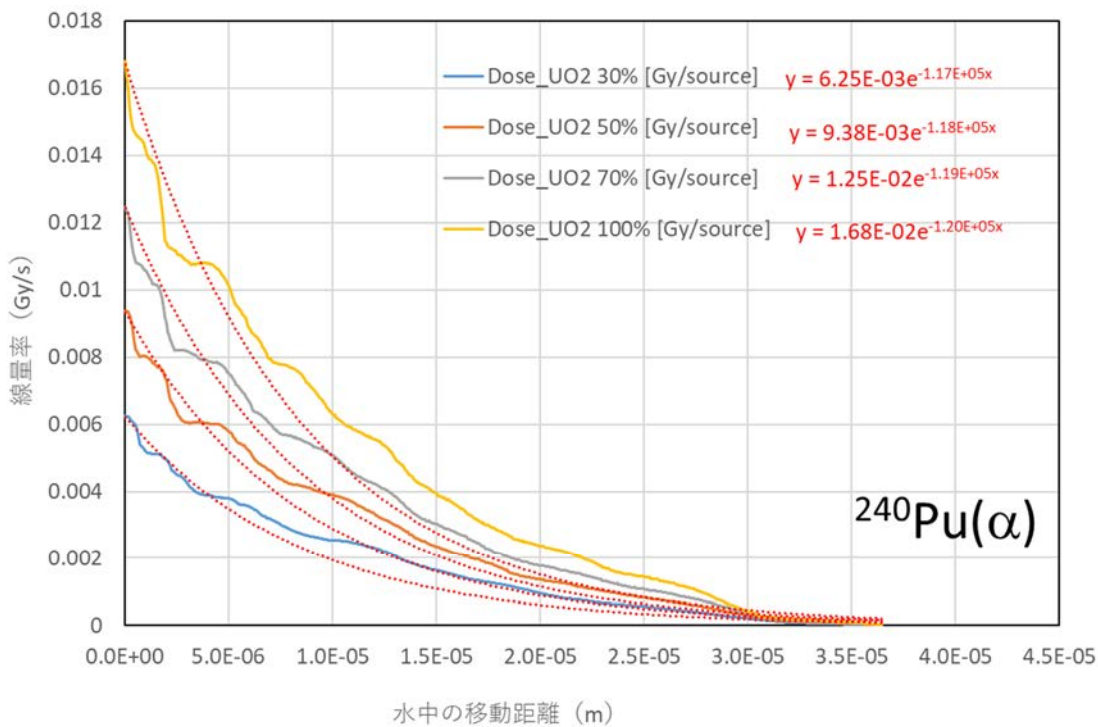


図 3.1.2-3 均質 MCCI デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (2/3)

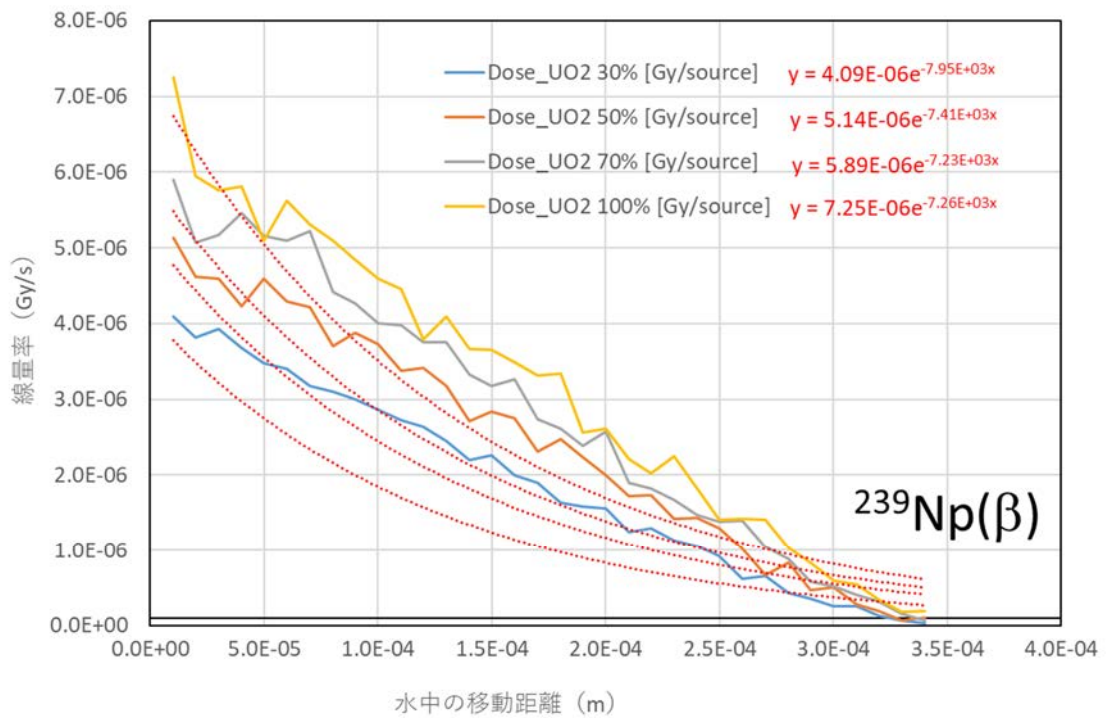
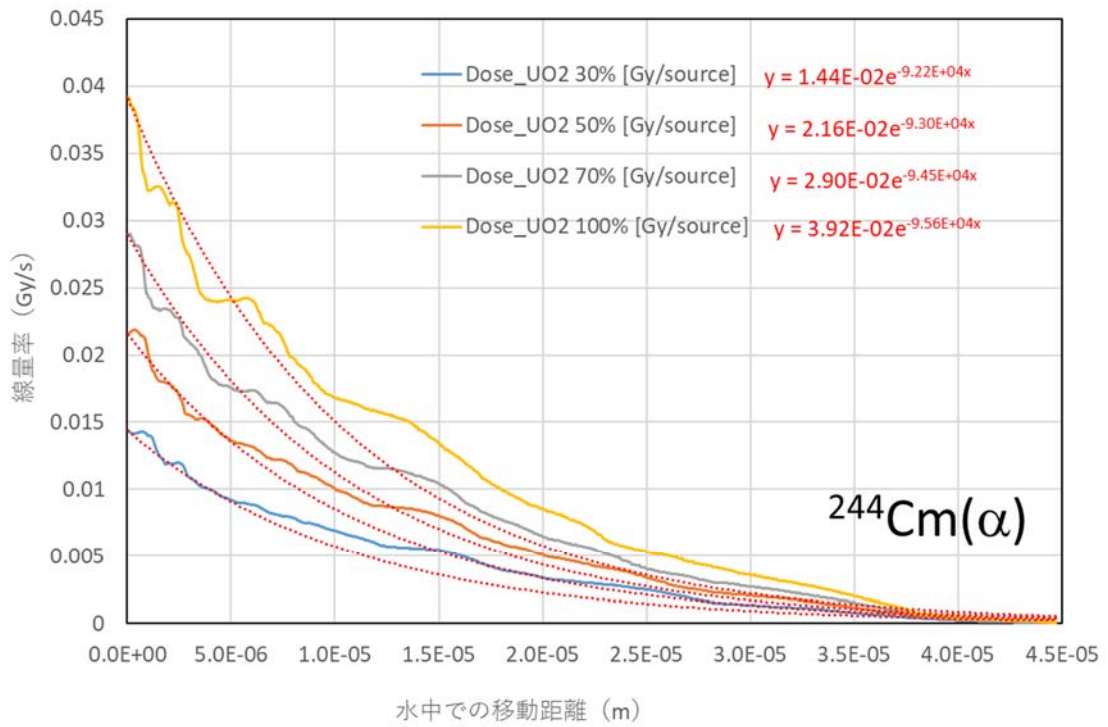


図 3.1.2-3 均質 MCCI デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (3/3)

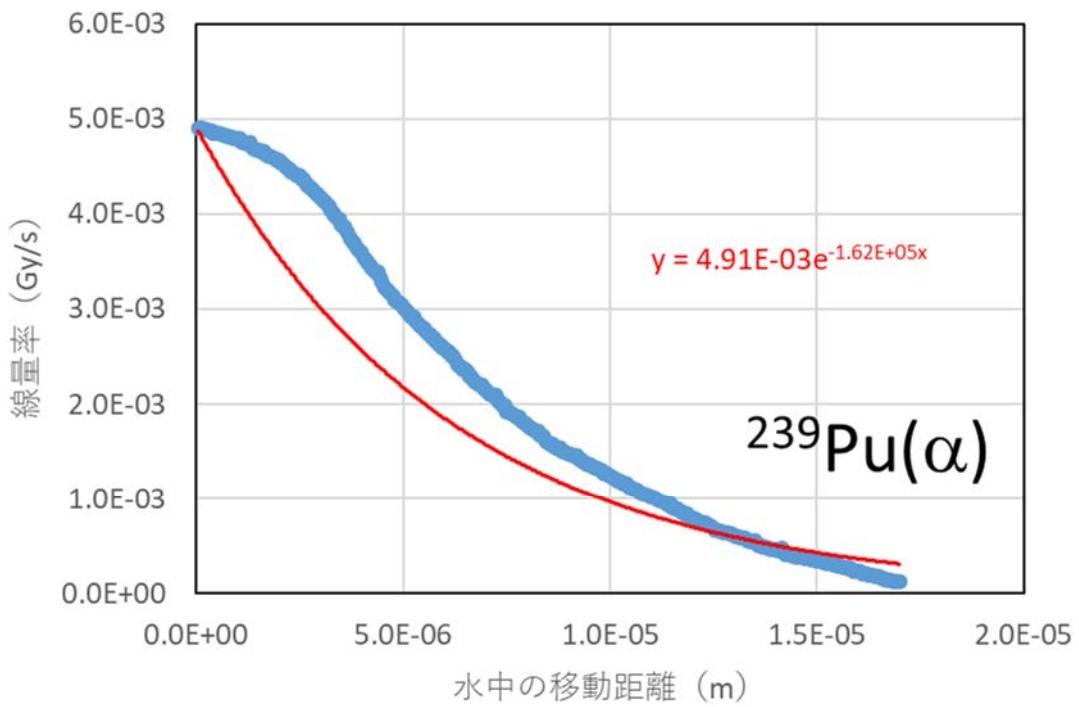
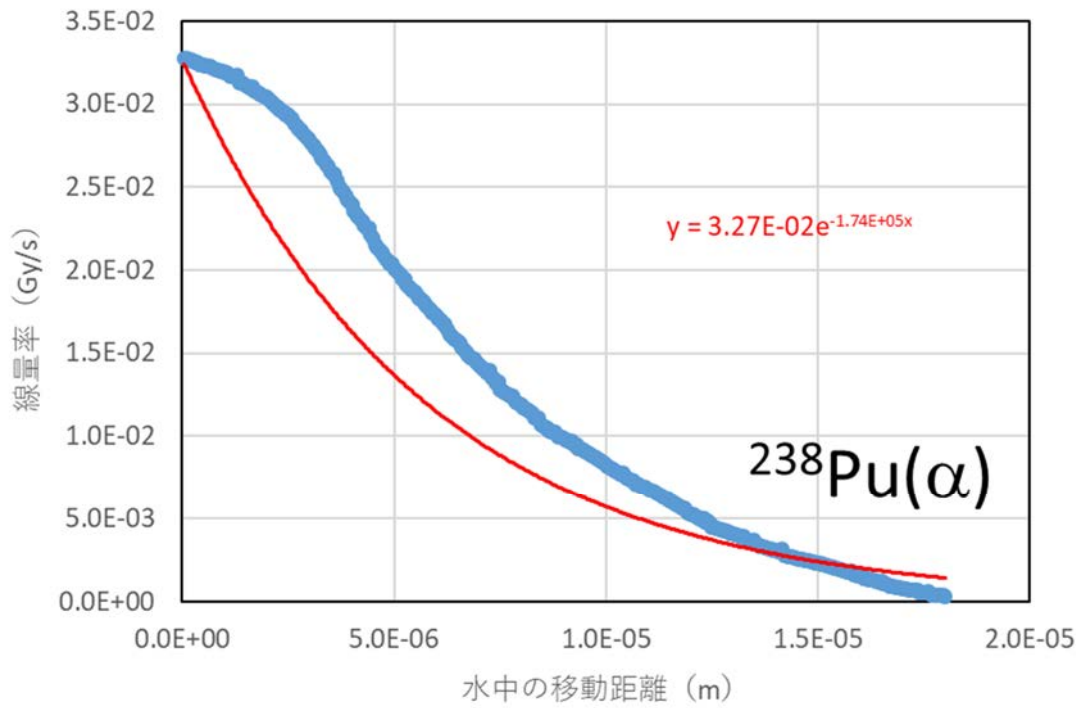


図 3.1.2-4 非均質 MCCI デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (1/3)

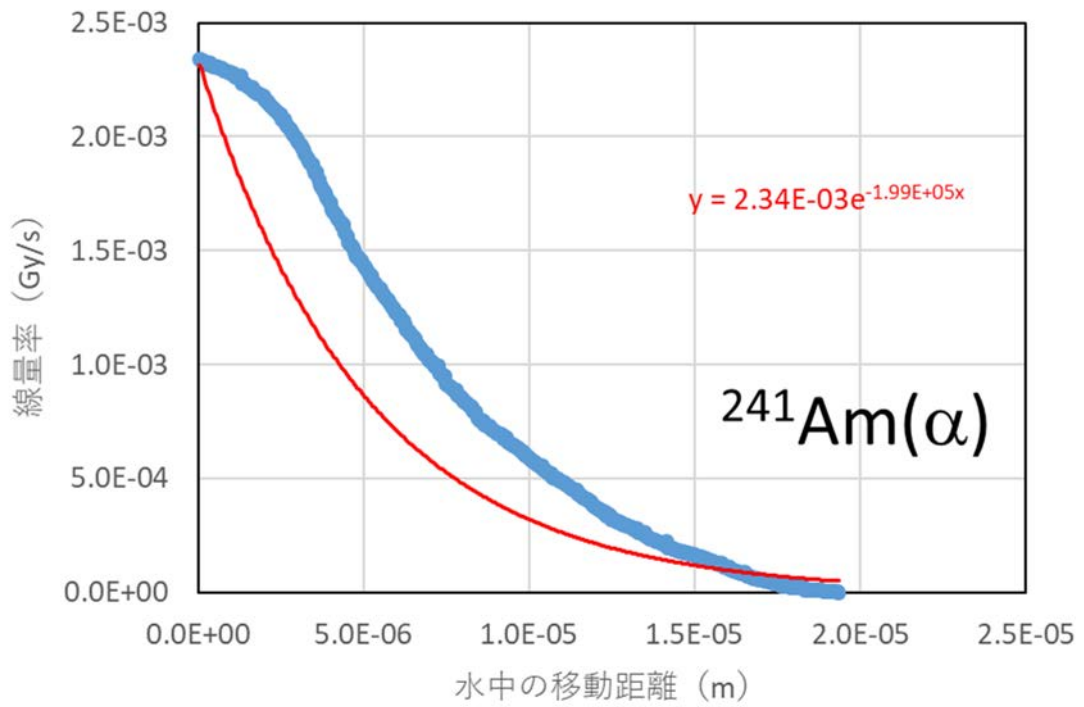
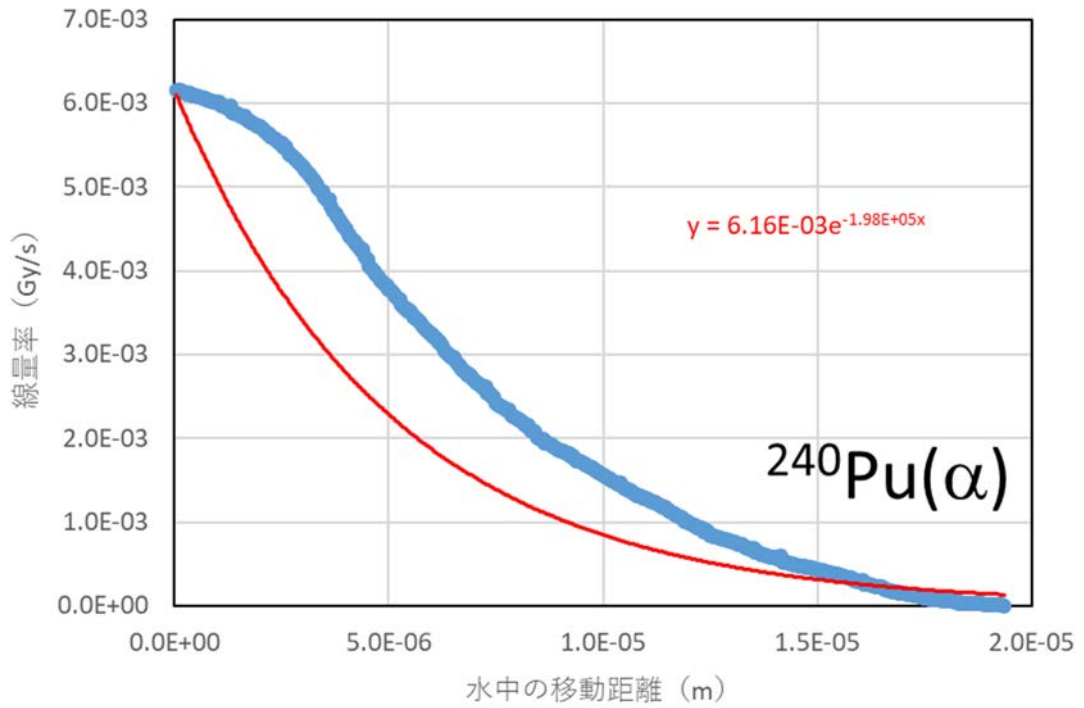


図 3.1.2-4 非均質 MCCI デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (2/3)

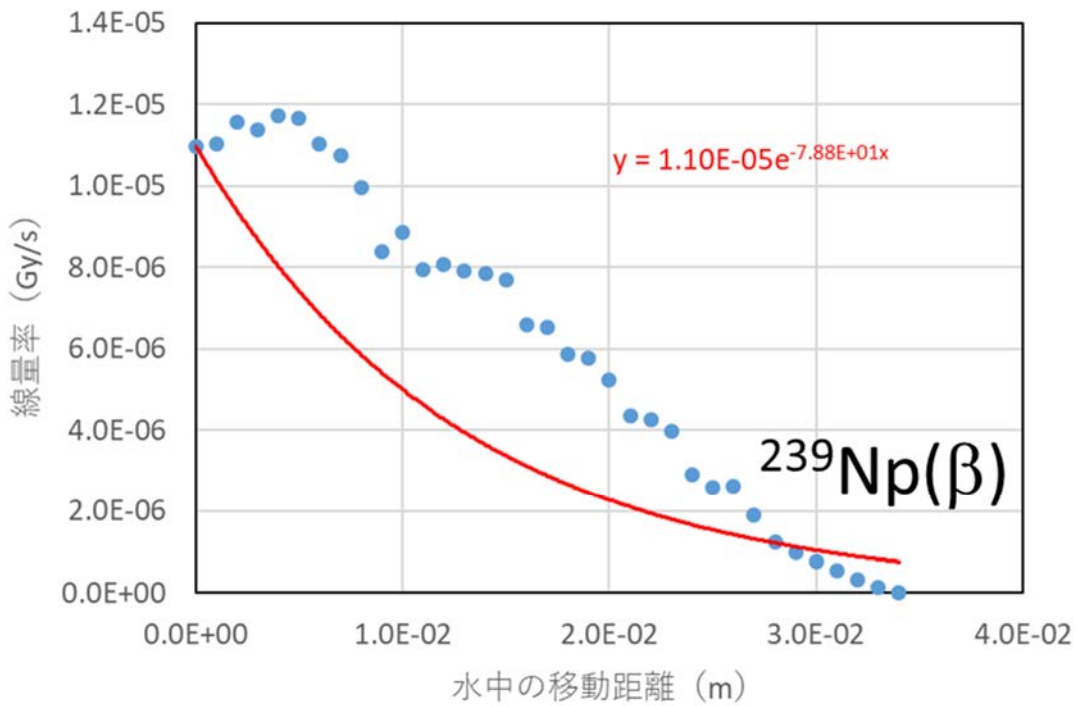
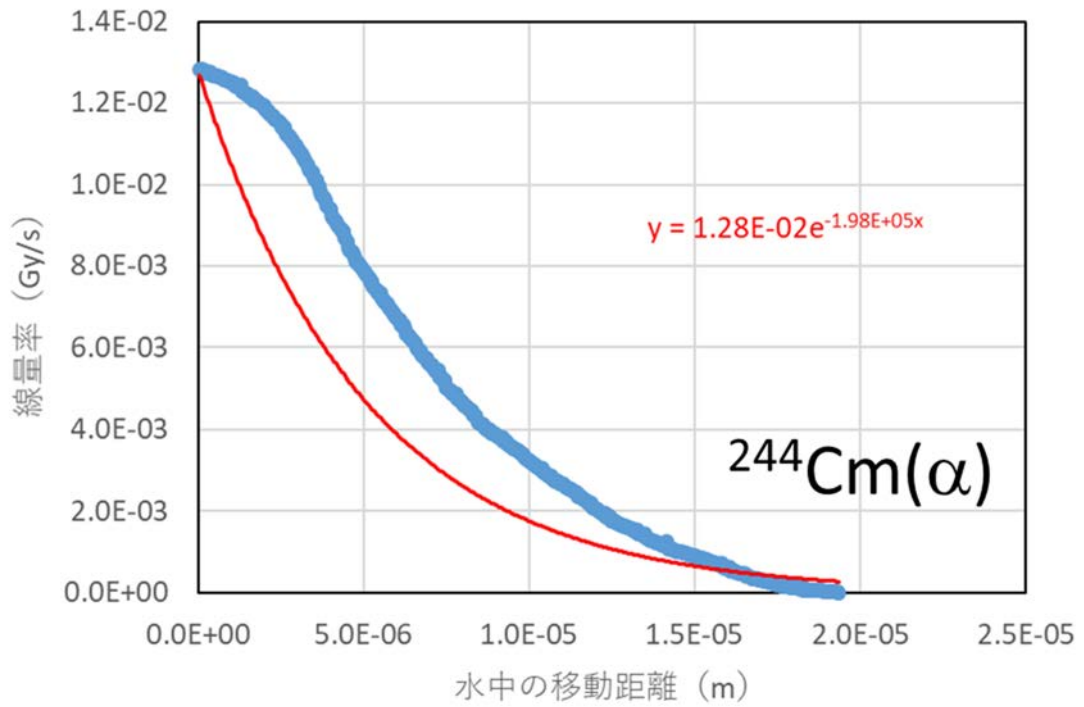


図 3.1.2-4 非均質 MCCI デブリに対する線量率分布のフィッティング結果 (3/3)

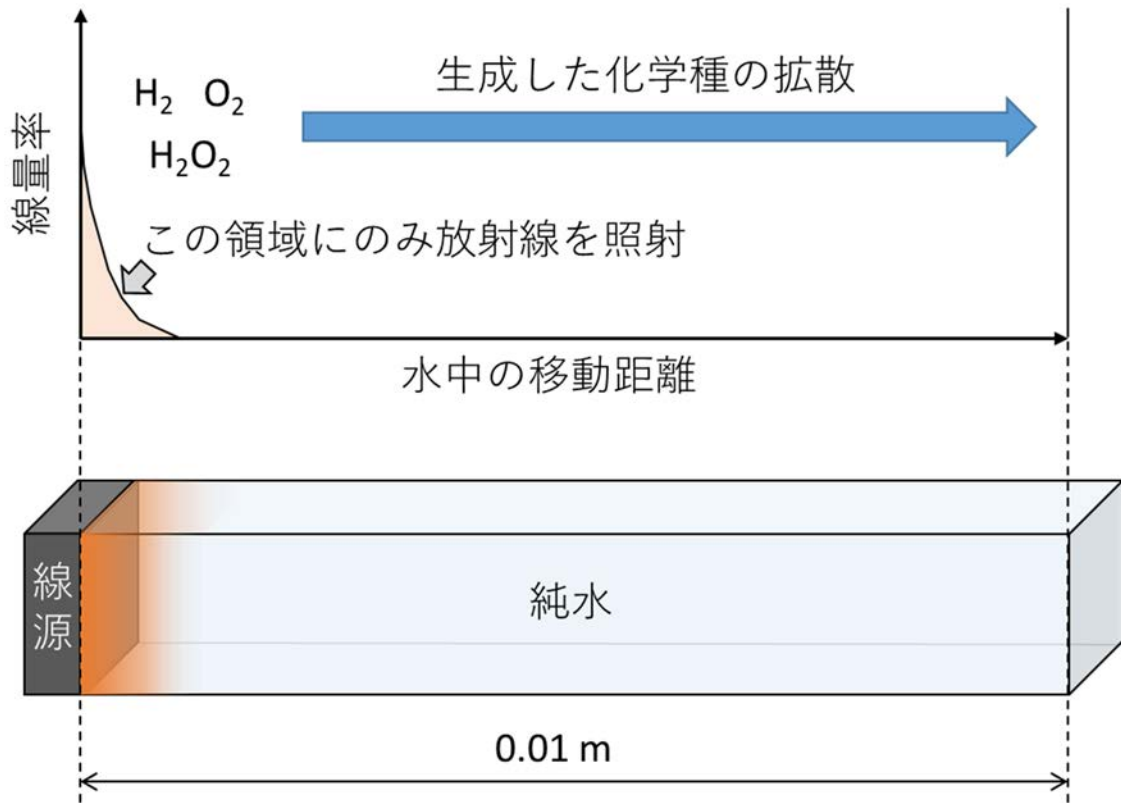


図 3.1.2-5 線量率分布および化学種の拡散を考慮したラジオリシス解析体系

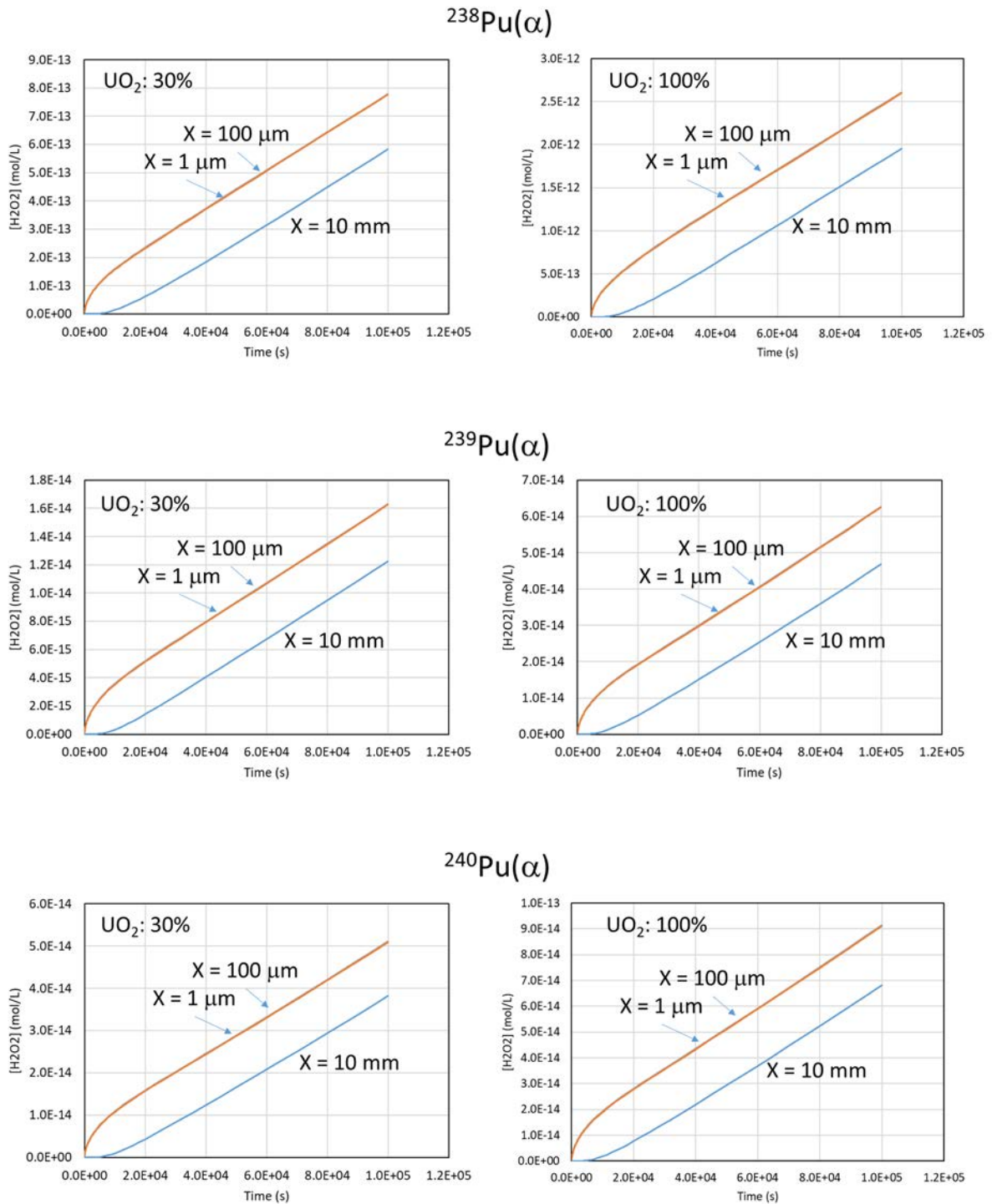
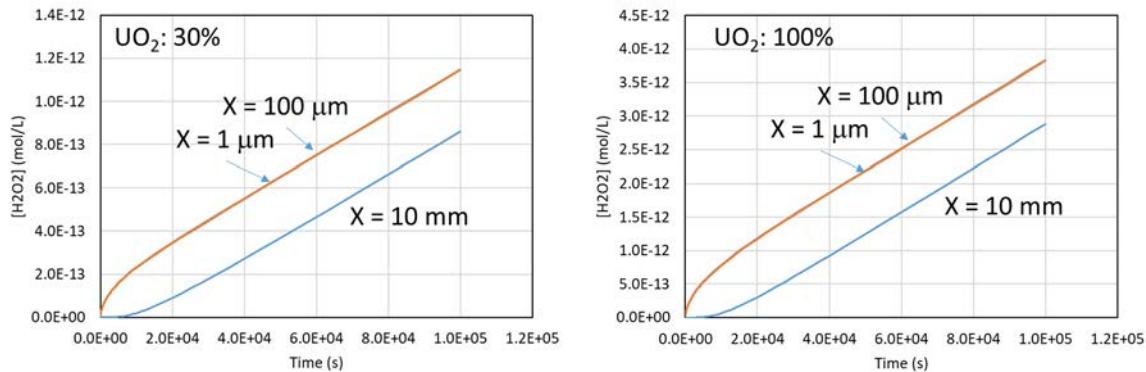
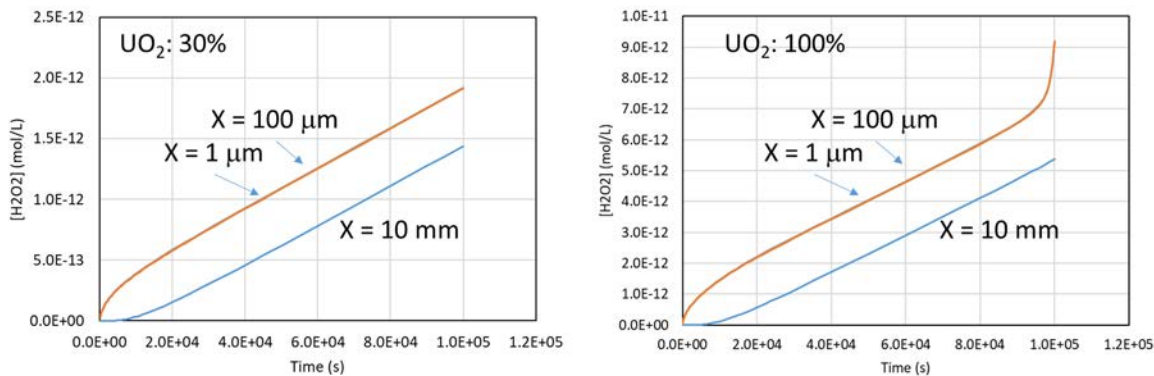


図 3. 1. 2-6 均質合金デブリに対するラジオリシス解析結果 (1/2)

$^{241}\text{Am}(\alpha)$



$^{244}\text{Cm}(\alpha)$



$^{239}\text{Np}(\beta)$

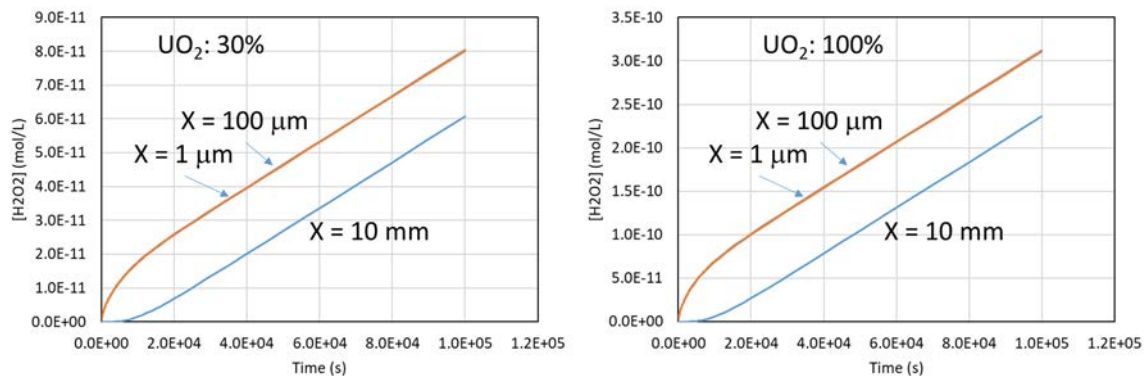


図 3.1.2-6 均質合金デブリに対するラジオリシス解析結果 (2/2)

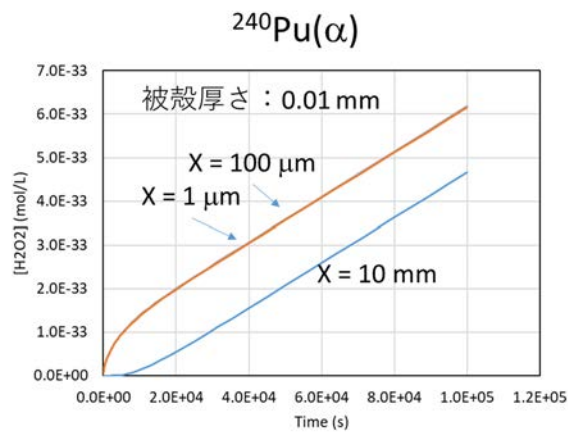
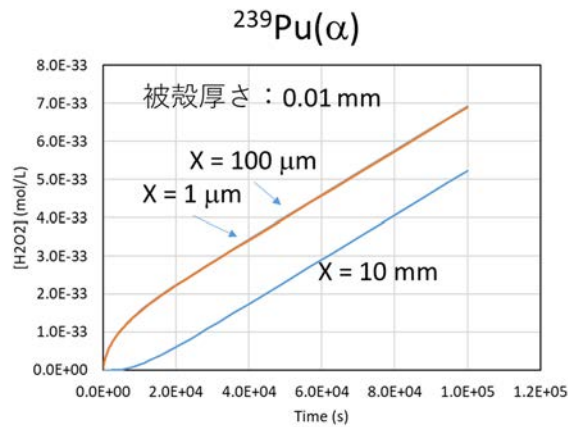
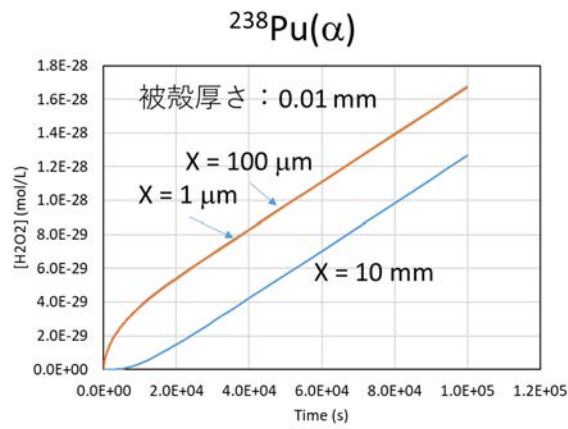


図 3.1.2-7 非均質合金デブリに対するラジオリシス解析結果 (1/2)

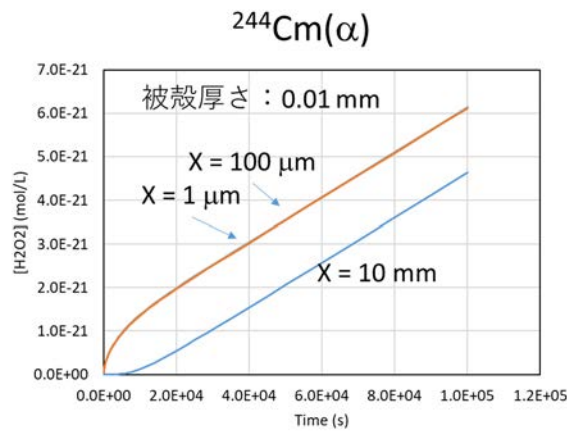
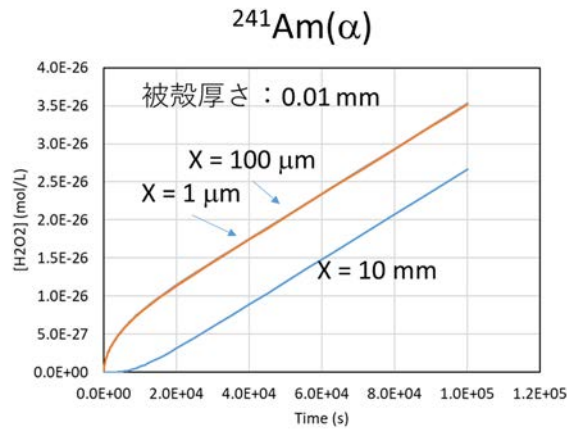


図 3.1.2-7 非均質合金デブリに対するラジオリシス解析結果 (2/2)

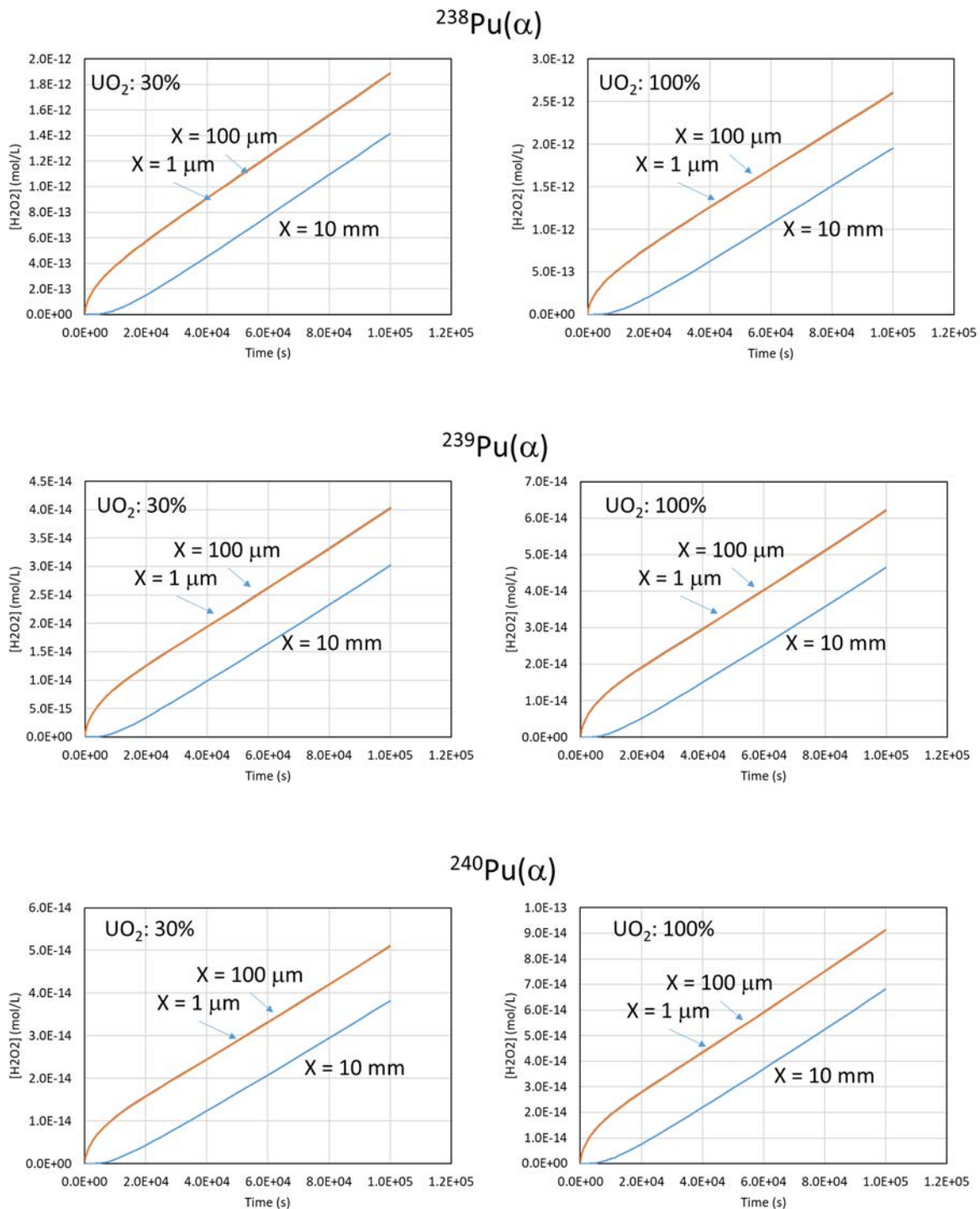
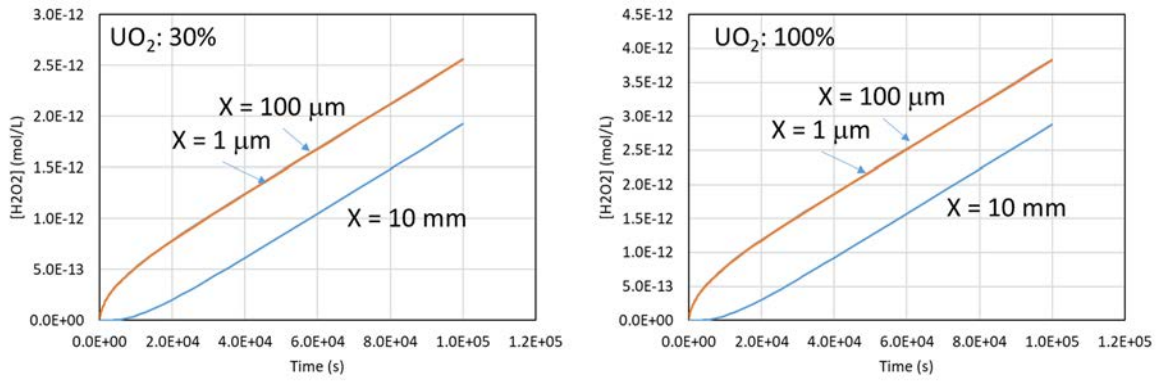
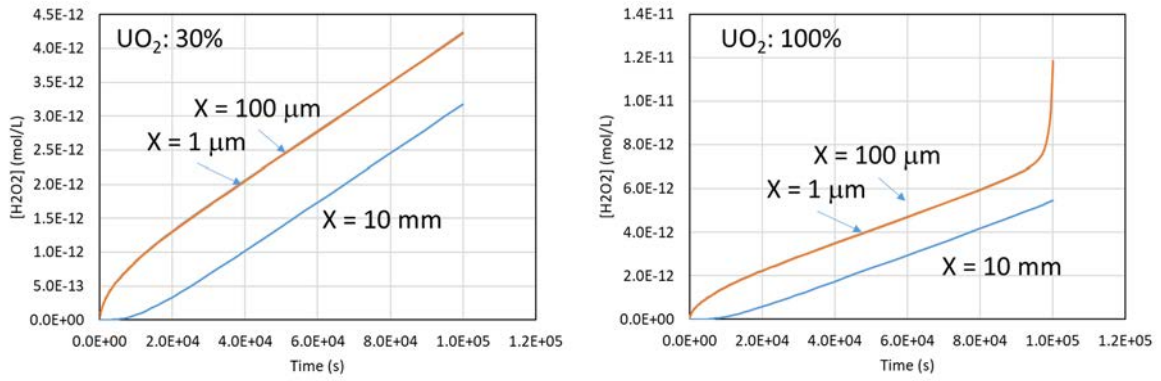


図 3.1.2-8 均質 MCCI デブリに対するラジオリシス解析結果 (1/2)

$^{241}\text{Am}(\alpha)$



$^{244}\text{Cm}(\alpha)$



$^{239}\text{Np}(\beta)$

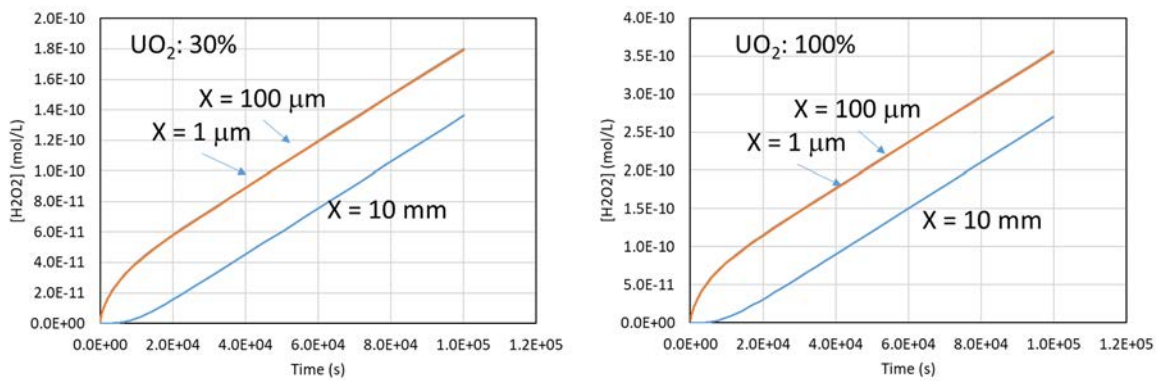


図 3.1.2-8 均質 MCCI デブリに対するラジオリシス解析結果 (2/2)

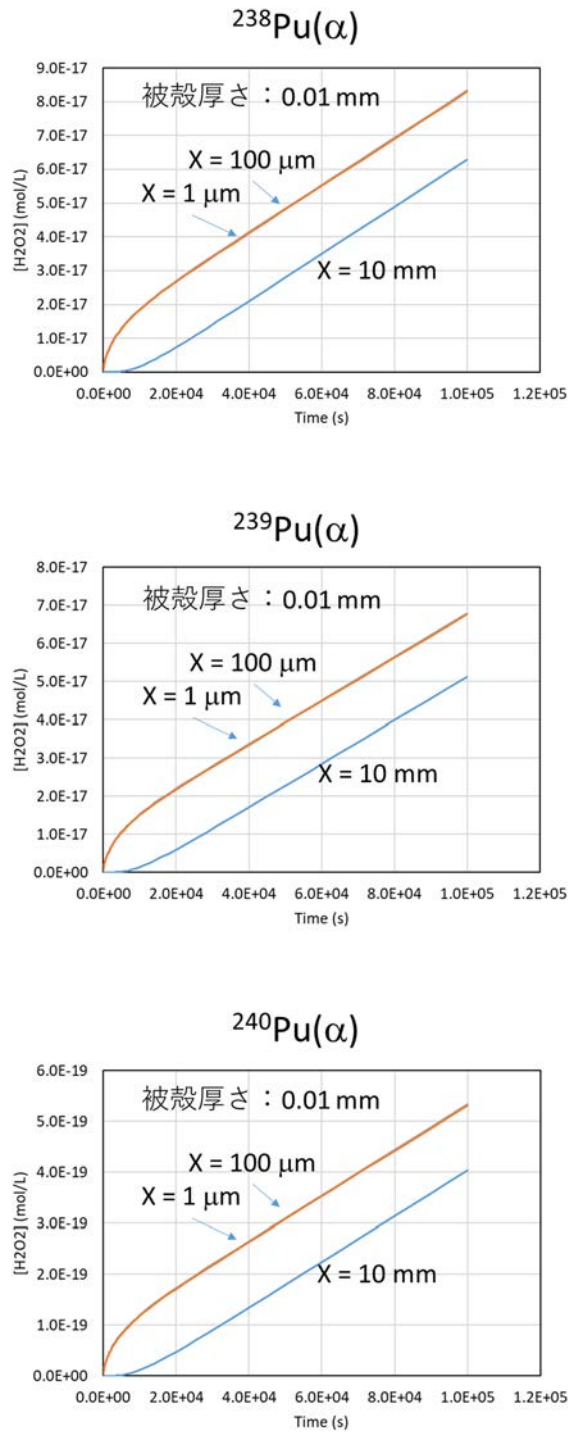


図 3.1.2-9 非均質 MCCI デブリに対するラジオリシス解析結果 (1/2)

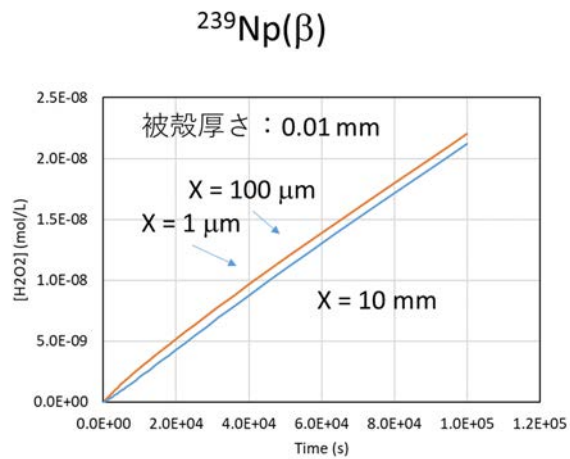
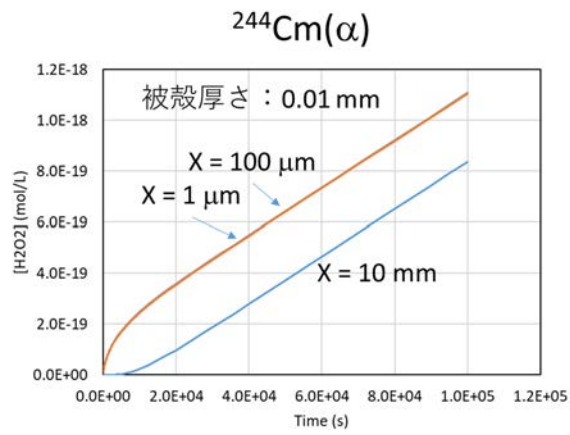
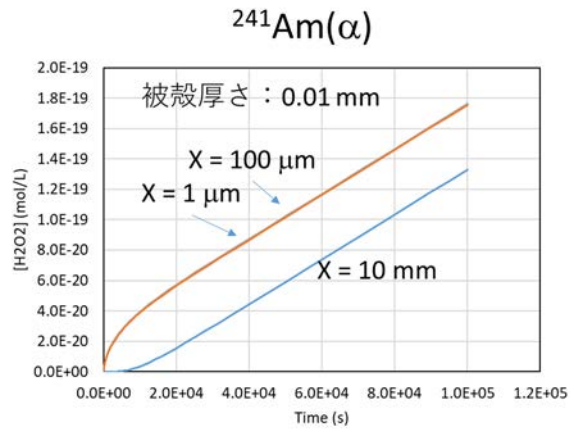


図 3.1.2-9 非均質 MCCI デブリに対するラジオリシス解析結果 (2/2)

(3) まとめ

令和3年度の成果としては以下のようにまとめられる。

1) デブリ中MA成分の状態・放射エネルギーの溶出挙動評価

MCCIデブリや合金デブリ中の燃料成分 (Pu) およびMA成分 (Am、Cm) の状態評価と溶出挙動評価を行うとともに、 α 線によるPCV材への腐食影響について評価した。

具体的には、酸化物相とケイ酸塩相の均等分散あるいは酸化物相と合金相の均等分散による均質デブリ、ならびに、酸化物相がケイ酸塩相あるいは合金相により被覆された非均質デブリについて、形態および組成評価を行うとともに、放射線の飛程や線量率について評価した。

2) 線種 (α 、 β) を考慮したラジオリシス解析モデルの構築 (連携先: 原子力機構)

①で検討したMAの状態を考慮した環境で、 α 線、 β 線の線量率分布の詳細化を行うとともに、詳細評価した線量率に対応したラジオリシス解析を実施することにより、ラジオリシス評価モデルの構築を行った。具体的には、 α 線、 β 線の線量率分布と水溶液中での化学種の拡散を考慮したラジオリシス解析を実施し、バルク環境中での酸化剤の濃度分布の評価を可能とした。

3.1.3 α線、β線照射による腐食影響評価（連携先：原子力機構）

① 令和2年度の実施内容および成果（概要）

これまで、腐食加速に及ぼす放射線分解水質の影響は、外部線源を用いたγ線照射による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を考えると、局所的に放射線分解による腐食が加速する可能性もある。本項目では、α線、β線の直接照射による腐食影響を明らかとすることを目的としてα線源およびβ線源を用いた電気化学試験を実施する。そのために、令和2年度はα線源、β線源を用いた腐食評価を実施するための電気化学試験セルを作製した。製作した試験セルの概要図および写真図を図3.1.3-1に示す。

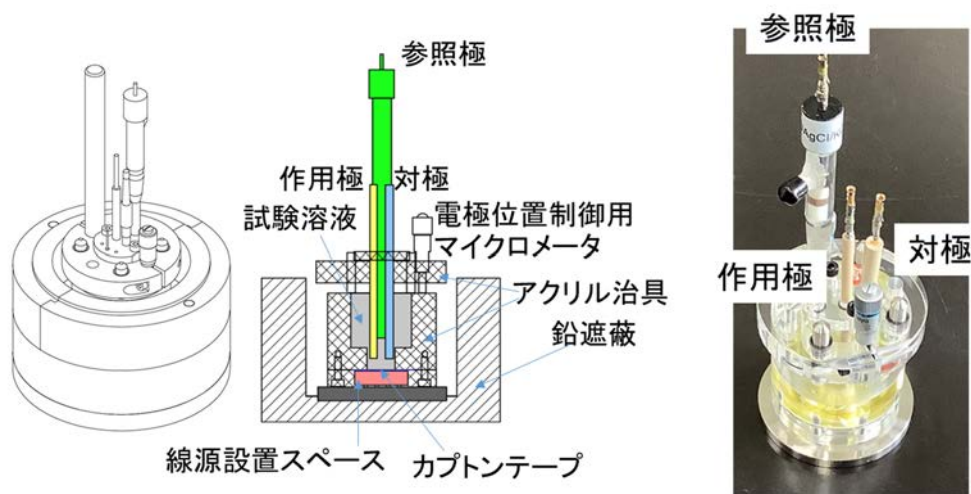
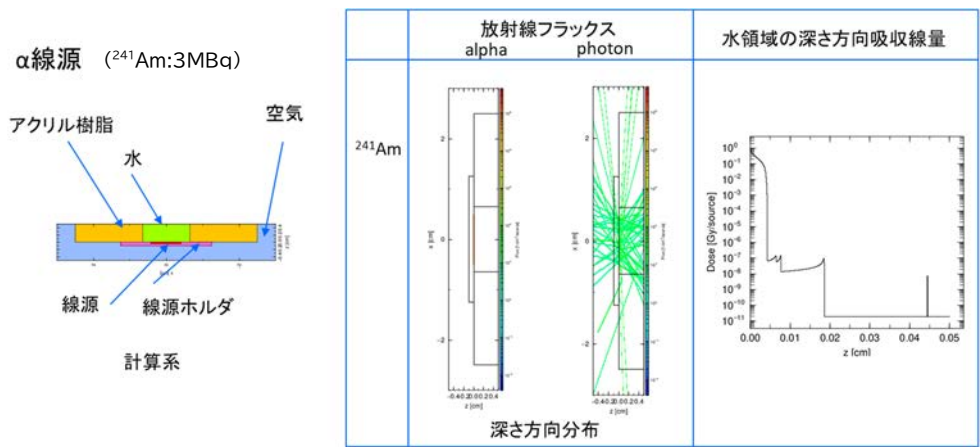


図 3.1.3-1 電気化学試験セル概要図

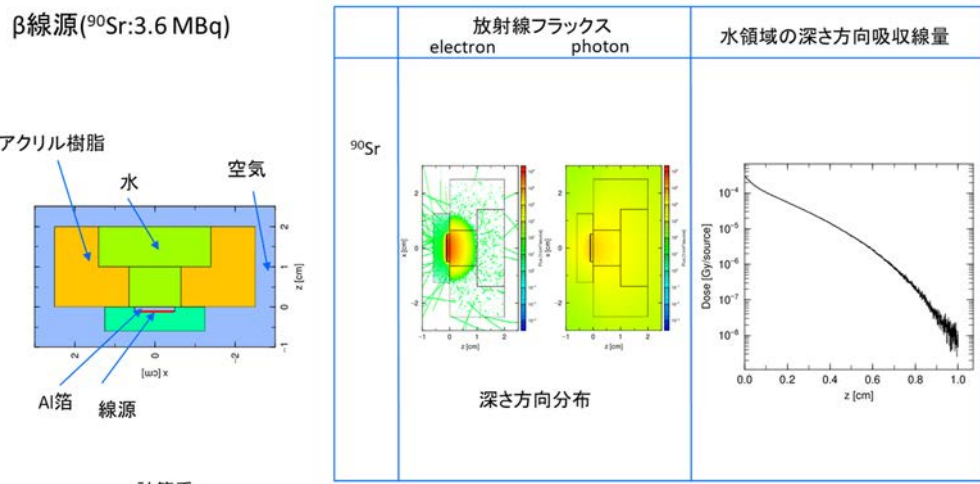
本試験セルは、試験部下部に密封線源を設置し、試験電極表面と、線源との距離を、マイクロメータにより任意に設定可能となっている。α線およびβ線の飛程を考慮し、線源と試験溶液との間は50 μm厚または7 μm厚のポリイミド薄膜(カプトン®)で隔離するよう工夫した。作用極として、ポリエーテルエーテルケトン (Polyetheretherketone: 以下、PEEK と略記。) 埋め込み型の円筒型電極 (外径 4 mm、試験電極部径 φ2 mm) を取り付ける。

また、本セルにおいて、下部に密封線源を設置した条件でのα線およびβ線の飛程をPHITSにより評価した。結果を図3.1.3-2に示す。



各線源100%(娘核種無し)、3.0MBq状態から100日経過後の線源条件で解析

(a) α 線源



各線源100%(娘核種無し)、3.0MBq状態から100日経過後の線源条件で解析

(b) β 線源

図 3. 1. 3-2 PHITS による各線源の飛程評価結果

② 令和 3 年度の実施内容および成果

令和 3 年度は、密封 β 線源を用いて、電気化学試験を実施した。線源種および線源強度を表 3. 1. 3-1 に、写真図を図 3. 1. 3-3 に示す。

表 3. 1. 3-1 密封線源

線源種	放射線類	崩壊数
^{90}Sr	β 線	3 MBq



図 3.1.3-3 密封β線源

この線源を令和2年度に製作した電気化学試験装置にセットし、試験を実施した。使用した試験系の写真図を図3.1.3-4に示す。



図 3.1.3-4 β線照射下電気化学試験の試験系

電気化学試験に際して、試験セルの下部の線源ホルダーに、図3.1.3-5に示すように線源をセットし、その上部に電気化学試験セルをセットすることで、試験セル下部より試験溶液がβ線により照射される。

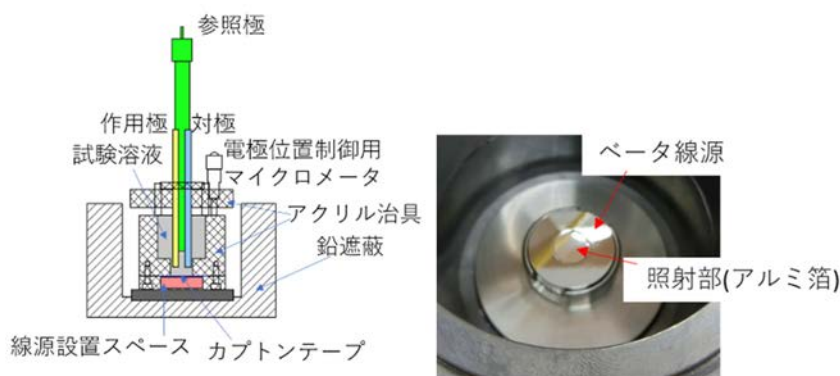


図 3.1.3-5 密封線源を用いた電気化学試験セル概要と線源ホルダ写真図

電極は先端が露出した PEEK 埋め込み電極を用いた。各電極は電気化学試験セルの上部フランジ部に固定され、フランジ部の位置をマイクロメータにより調整することで、電極先端と線源との距離を 0.5 mm、1.0 mm、3.0 mm として、それぞれの位置での腐食電位、および分極抵抗を測定した。また、比較データとして、線源無しの非照射下条件で、同一の試験系により測定を行い、データを取得した。試験条件を表 3.1.3-2 にまとめる。また電極材の化学組成を表 3.1.3-3 および表 3.1.3-4 にまとめる。

表 3.1.3-2 実験条件

温度	25 °C
溶液	200 倍希釈人工海水 (Cl ⁻ : 100 ppm)
溶液量	10 mL
溶存酸素	大気飽和
作用極	炭素鋼、ステンレス鋼 (SUS316L)
参照極	Ag/AgCl/sat. KCl

表 3.1.3-3 炭素鋼の化学成分 (%)

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

表 3.1.3-4 ステンレス鋼 (SUS316L) の化学成分 (%)

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

炭素鋼に関する腐食電位および分極抵抗の測定結果を図 3. 1. 3-6、および図 3. 1. 3-7 にそれぞれ示す。

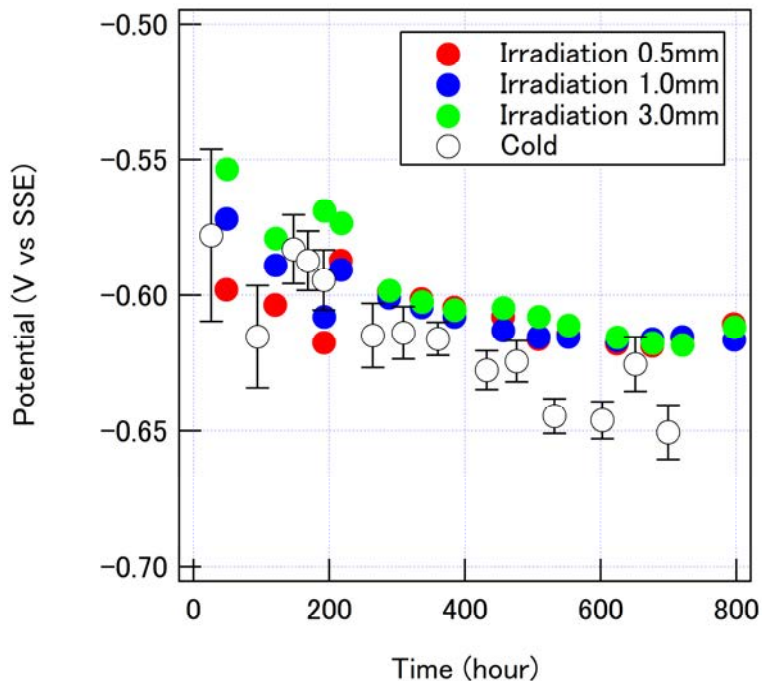


図 3. 1. 3-6 β線照射下での炭素鋼の腐食電位測定結果と非照射下での腐食電位測定結果との比較

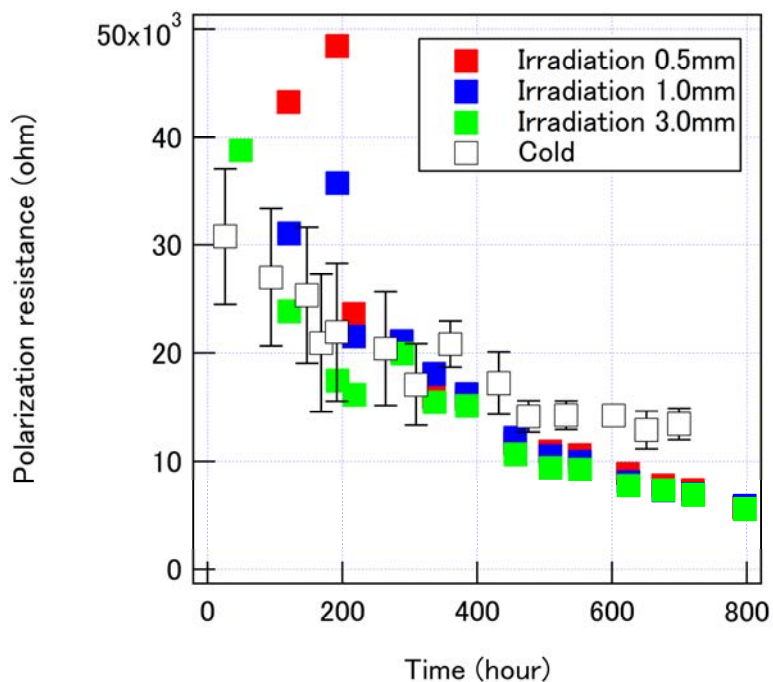


図 3. 1. 3-7 β線照射下での炭素鋼の分極抵抗測定結果と非照射下での測定結果との比較

非照射とβ線照射下で比較すると、腐食電位において約30 mV 照射下での測定結果の方が、電位が貴であった。ただし、電位測定結果の誤差を考えると、この差異は有意であると言いき難い差であることから、より詳細な検討が必要であると考えられる。一方、分極抵抗においては、試験時間500時間までは照射の顕著な影響は確認されなかったが、500時間以上では、β線照射条件では、非照射条件より、分極抵抗が低い結果となった。一般的に、分極抵抗の逆数は炭素鋼の腐食速度に比例すると言われており[3.1.3-1]、このことと、実験結果より、ベータ線により炭素鋼の腐食が加速されている可能性が示唆された。また、照射、非照射ともに、時間とともに分極抵抗が減少する傾向が確認された。これは、試験時間が経過するにつれ、電極表面が溶出し、電極の実効面積が、試験時間とともに増加したためではないかと推測している。

316L ステンレス鋼に関する腐食電位および分極抵抗の測定結果を図 3.1.3-8、および図 3.1.3-9 にそれぞれ示す。

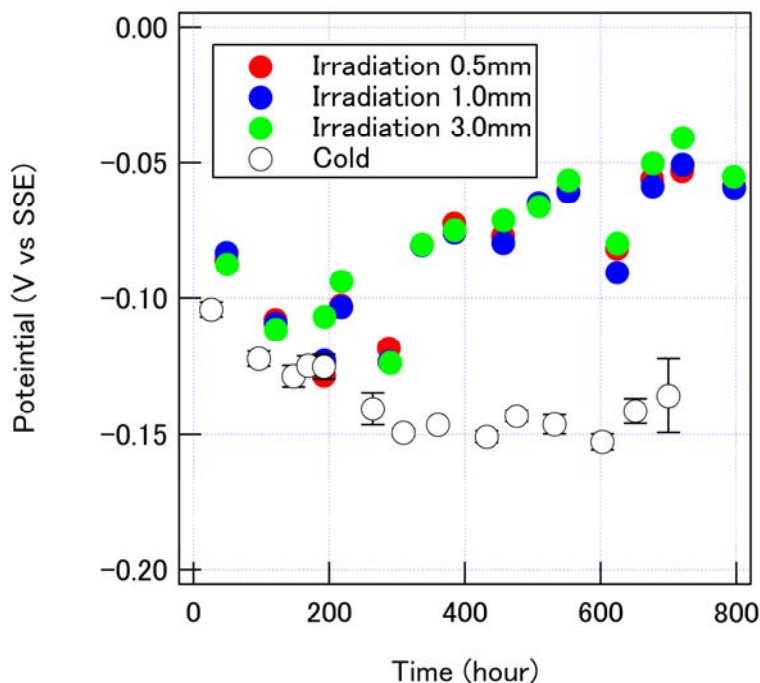


図 3.1.3-8 β線照射下での316Lステンレス鋼の腐食電位測定結果と非照射下での腐食電位測定結果との比較

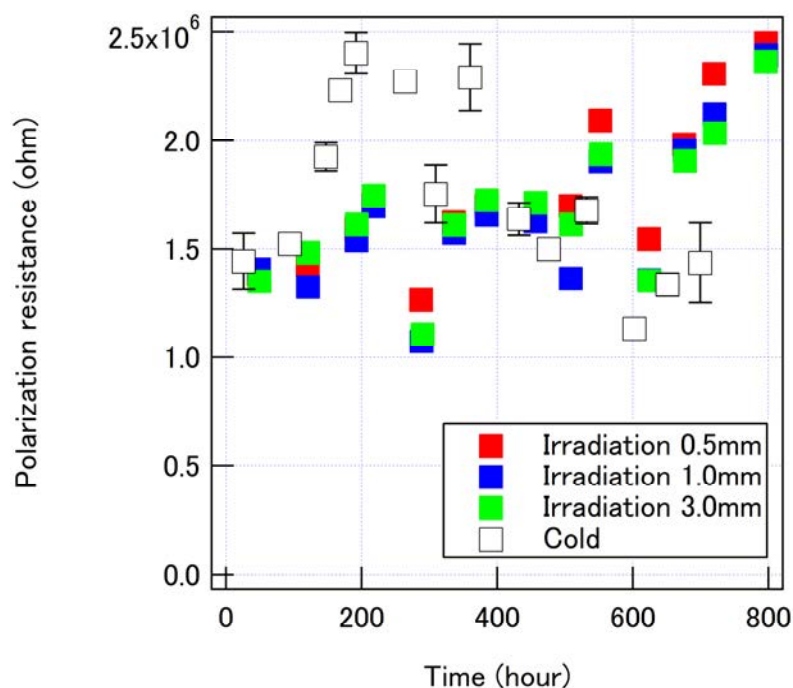


図 3.1.3-9 β線照射下での 316L ステンレス鋼の分極抵抗測定結果と非照射下での測定結果との比較

非照射とβ線照射下で比較すると、腐食電位において約 100 mV 照射下での測定結果の方が、電位が貴となった。一方、分極抵抗に関しては、ばらつきの範囲で明確な照射の影響は確認されなかった。

これらの結果に関して、照射の影響の 1 つである、過酸化水素の生成の寄与をラジオリシス解析[3.1.3-2]により検討した。ラジオリシス解析は COMSOL Multiphysics® Ver. 5.4 を用いた。解析条件は、前述の実験条件に合わせ、吸収線量は令和 2 年度に実施した PHITS による解析結果へ指数関数フィッティングを行い、線源からの距離の関数として表現することで実施した。ラジオリシスのみを考慮した解析結果を図 3.1.3-10 に示す。

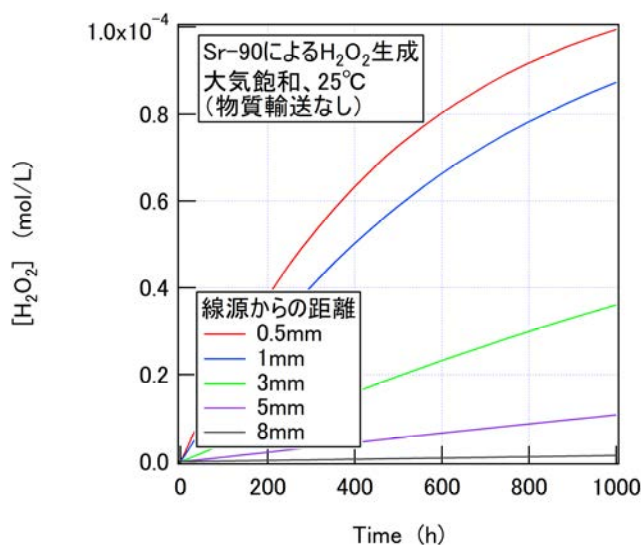


図 3. 1. 3-10 ラジオリシスによる過酸化水素の生成量解析結果

解析より、吸収線量分布に応じて、線源からの距離が近いほど、過酸化水素濃度が高くなる結果となった。一方、実測結果において、腐食電位、分極抵抗ともに、線源からの距離依存性は確認されていない。そこで、試験液内の過酸化水素の拡散に着目し、拡散とラジオリシスの連成計算を実施した。結果を図 3. 1. 3-11 に示す。

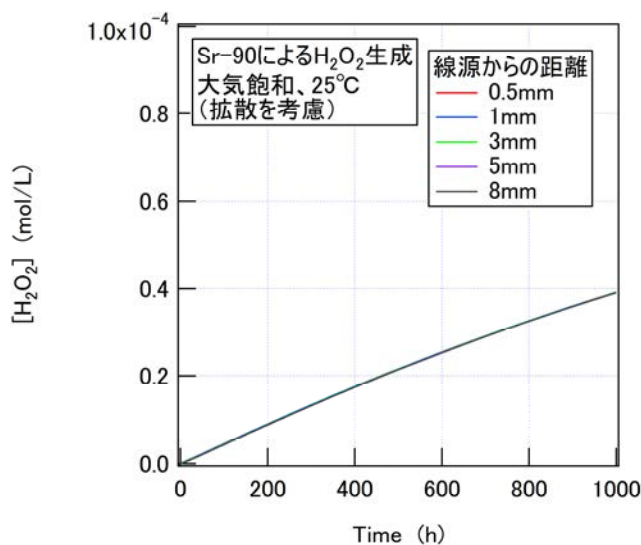


図 3. 1. 3-11 ラジオリシスと拡散の連成解析による過酸化水素の生成量解析結果

これより、拡散を考慮すると、線源からの距離依存性が拡散により小さくなる結果となった。これより、ラジオリシスによる過酸化水素の生成と拡散による均一化が要因の1つとなって、実験結果のような照射の影響が表れたと推定された。

そこで、特に顕著な差異があった、炭素鋼の分極抵抗およびステンレス鋼の腐食電位に関して、過酸化水素の影響を検討した。炭素鋼の腐食への過酸化水素の影響を評価する指標の1つとして、Cathodic reaction index が提案されている[3.1.3-3][3.1.3-4]。これは、酸素と過酸化水素の拡散限界電流の和を酸素と過酸化水素の濃度の数式として表現したもので、 $[O_2] + 0.4 \times [H_2O_2]$ で定義される、照射下での炭素鋼の腐食速度を表現する指標の1つとして提案されているものである。ここで、 $[O_2]$ は溶液中酸素濃度 (mol/L)、 $[H_2O_2]$ は溶液中過酸化水素濃度 (mol/L) である。 β 線による系内の Cathodic reaction index の変化を前述のラジオリシス-拡散連成解析で導出した結果を図 3.1.3-12 に示す。

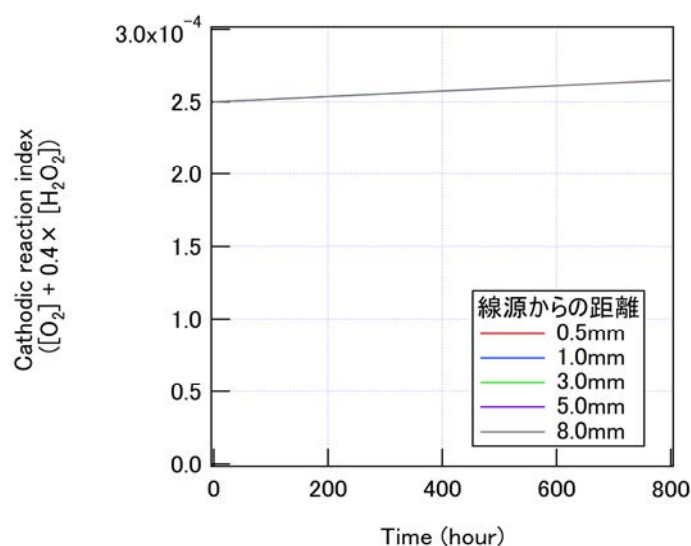


図 3.1.3-12 ラジオリシス-拡散連成解析により導出された Cathodic reaction index の時間変化

Cathodic reaction index は照射による増加傾向を示した。しかし、その増加量は、全体の 1 割程度であり、分極抵抗の差異を説明するには不十分であり、さらなる検討が必要であると思われる。

ステンレス鋼の腐食電位に関して、図 3.1.3-13 に示す、ステンレス鋼の腐食電位の過酸化水素濃度依存性の報告[3.1.3-5]を基に、過酸化水素とステンレス鋼の電位の関係を数式化し、過酸化水素の寄与によるステンレス鋼の腐食電位の時間変化を推定した。結果を図 3.1.3-14 に示す。

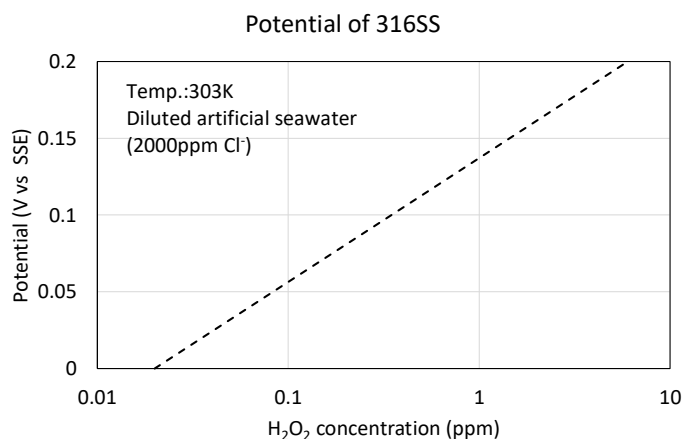


図 3. 1. 3-13 数式化されたステンレス鋼の腐食電位の過酸化水素濃度依存性

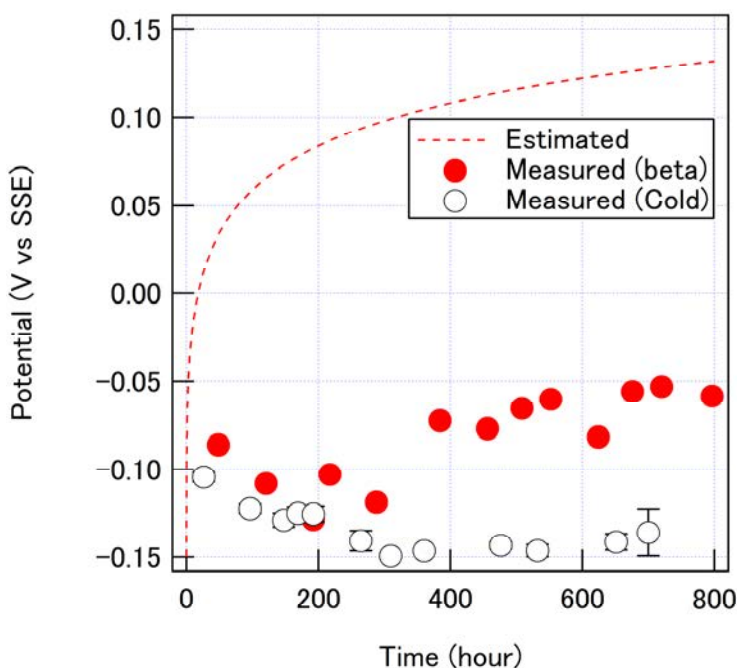


図 3. 1. 3-14 照射下でのステンレス鋼の腐食電位とラジオリシス解析による推定値との比較

ラジオリシス解析を基に推定された腐食電位は、実測値より高い結果となった。これは、試験において、炭素鋼より溶出した鉄イオンが、試験系全体に影響し、その結果、ラジオリシスにより生成された過酸化水素が、拡散中に共存鉄イオンにより一部消費され、過酸化水素濃度が低下したためではないかと推測された。

これらの結果から、特に顕著に影響が確認されたステンレス鋼の腐食電位に関して、各放射線の影響を解析により検討した。α線源として、²⁴¹Am、γ線源として、¹³⁷Cs および ⁶⁰Co の場合のステンレス鋼の電位変化を同様に推測し、ベータ線と比較した。吸収線量は、令和 2 年度に報告したように PHITS により導出した値に対し、フィッティング関数を決定しそれを用いてラ

ジオリシス解析を実施した。放射線種により、線源からの飛程が異なるため、解析領域は、線源より 500 μm とした。これは、一般的な静止水中の金属表面における酸化剤種の拡散層厚さに相当する領域である。また、線源強度は、本研究において入手した公益社団法人日本アイソトープ協会製の密封線源に合わせ、 α 、 β 線源は 3.0 MBq、ガンマ線源は 3.7 MBq とした。解析結果を図 3.1.3-15 に示す。

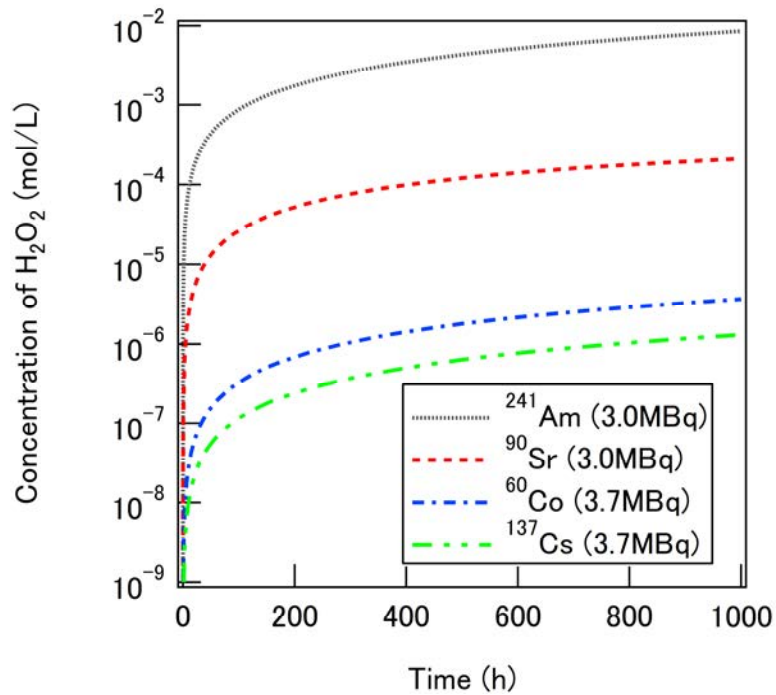


図 3.1.3-15 各放射線源からの放射線による過酸化水素の生成量解析結果

この解析結果から、各放射線下での過酸化水素によるステンレス鋼の腐食電位の時間変化を推測した。結果を図 3.1.3-16 に示す。

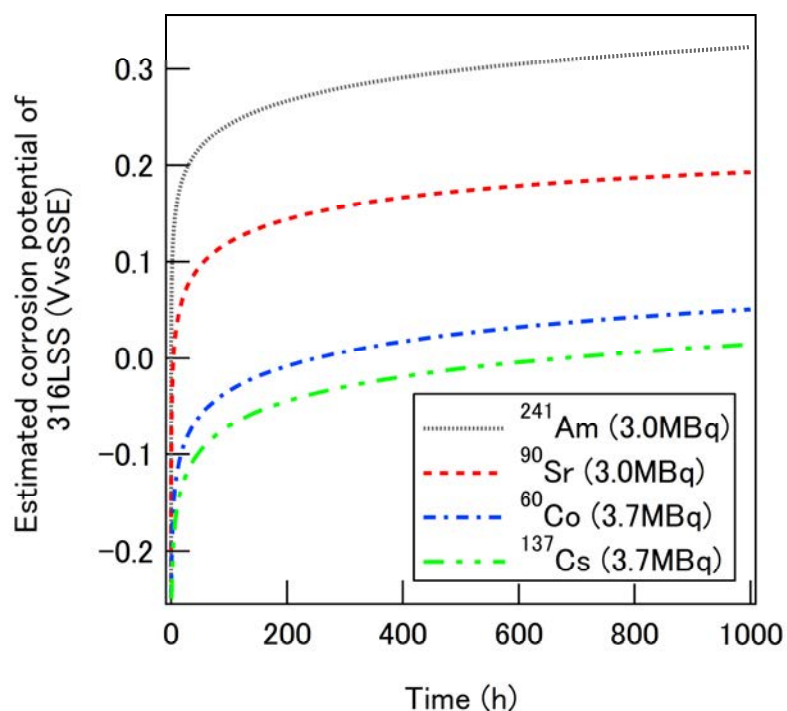


図 3.1.3-16 各放射線により生成した過酸化水素による 316L ステンレス鋼腐食電位の時間変化の推測結果

この結果より、 β 線に比べて α 線の方が、より大きな電位の貴化をもたらす可能性が示唆された。 α 線については今後、実験的に評価する必要があると考える。

③ まとめ

密封 β 線源および令和2年度に製作した電気化学試験セルを用いて、ベータ線照射下電気化学試験を実施した。その結果、炭素鋼の分極抵抗、および316Lステンレス鋼の腐食電位に顕著な照射への影響と思われる差異が確認された。ラジオリシスと拡散の連成解析を行い、実験系の過酸化水素の時間変化を解析し、その結果と実験結果を比較し、定性的には過酸化水素の生成による影響と実測結果で得られた傾向は一致した。

3.1.4 放射線下における水への気相ラジオリシスの影響

(再委託先：量研機構、連携先：原子力機構)

① 令和2年度の実施内容および成果（概要）

図 3.1.4-2 および 3.1.4-3 に後掲する照射体系を用いて γ 線照射を行い、 γ 線照射により生じるラジカル種を ESR により測定するアラニン線量計を用いて照射容器内の線量を計測した。気体や水溶液の組成を制御した試料を γ 線照射するために、ガス環境を制御可能な試料調製用のグローブボックスを整備した。グローブボックスには、内部を迅速にガス置換するために排気用ポンプと、注入するガス量や組成を制御するためにガスボンベとマスフローメータを接続した。ガス分析用のガスクロマトグラフと、水溶液分析用のイオンクロマトグラフを整備し、 γ 線照射によって生じた NO_3^- イオンを検出できることを確認した(図 3.1.4-1)。

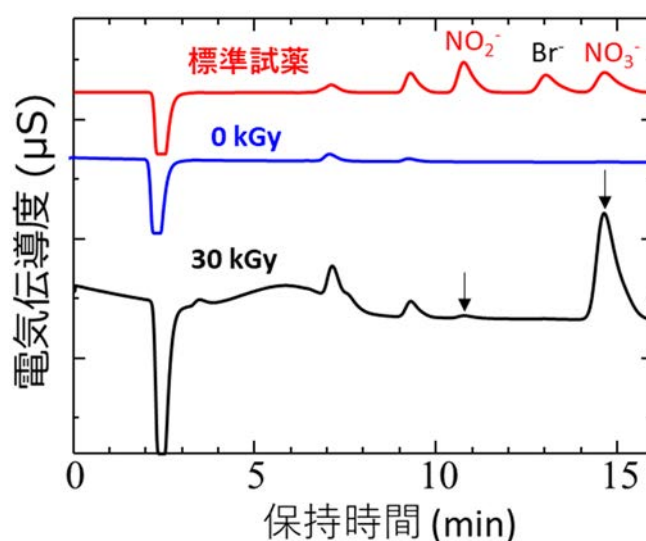


図 3.1.4-1 標準試薬のイオンクロマトグラムおよび、30 kGy の γ 線を照射した空気飽和水の NO_2^- および NO_3^- イオンの測定（出典：令和2年度成果報告書[3.1.4-5]）

② 令和3年度の実施内容および成果

(1) 照射試験および解析等

(a) 気液共存下のラジオリシス解析に係るインプット整備

1F の OCV 内では、運転中の炉内の水化学環境とは異なり、気相部分が多く存在する。建屋内に飛散した放射性物質によりこの気相空間は放射線環境下におかれており、汚染水中の構造物の腐食に対して無視できない影響を及ぼす可能性がある。本研究では、気液共存下において気相のラジオリシスが液相中の酸化剤生成挙動に与える影響を把握するため、 γ 線照射実験およびラジオリシス解析を行った。

気液共存状態の試料にそのまま放射線を照射すると、密度の大きい液相のラジオリシスが支配的となり、気相の影響を確認することが困難となる。そこで、本実験では液相部を遮蔽することにより液相におけるラジオリシスを可能な限り抑制し、気相のラジオリシスの寄与

を検知することを検討した。令和2年度に整備した液相部を遮蔽した状態での γ 線照射実験体系（図3.1.4-2および図3.1.4-3）を用いて、気液共存試料への照射実験を行った。遮蔽部の高さは40 mmであるが、回折により上部は線量率が高くなるので、液相部は遮蔽部の高さより低めになるよう設定した。具体的には容量20 mlのバイアル瓶に対して、溶液を5 ml添加し、瓶底の厚さと液相部高さの合計を15 mmとした（図3.1.4-3）。照射実験は量研機構高崎量子応用研究所の γ 線照射施設を利用した。令和2年度の線量率測定結果から、液相部の線量率は0.012（5 mm高さ）～0.016（17 mm高さ）kGy/hと得られている。溶液は純水とし、雰囲気は大気飽和および窒素飽和の2条件とした。いずれの条件においても、バイアル瓶はブチルゴムセプタムで密閉した。窒素への置換は窒素雰囲気グローブボックス内で一晚以上かけて行った。照射後試料の分析の際に未照射試料についてもガス分析を行い、容器内の酸素の量を確認した。また、照射実験に用いるものと同型のバイアル瓶に実験と同量の純水を加えた環境で相対湿度の測定を室温・非照射下で行った。湿度測定にはVaisala社製の湿度温度計HM70を用い、専用のHMP77プローブを容器内に挿入し、容器の口をパラフィルムで覆って外界と遮断した。相対湿度は室温で約98%であった。 γ 線照射は室温で行い、最長310時間まで照射した。

照射後試料の分析には、「②溶液、ガス成分分析等」において整備したイオンクロマトグラフを用いた。このイオンクロマトグラフによって照射に伴い生成する硝酸イオン（ NO_3^- ）と亜硝酸イオン（ NO_2^- ）の液相中の濃度を分析した。加えて、ガスクロマトグラフ（株式会社島津製作所製GC-2014、カラムには株式会社島津製作所製のモレキュラーシーブを使用）による気相中の H_2 および O_2 の分析、ヨウ素滴定法（株式会社HIRANUMA製HP-300）による液相中の H_2O_2 濃度測定、pHメーターによる溶液のpH測定も実施した。

実験結果を表3.1.4-1に示す。同じ条件につき2試料ずつ照射、分析を行っている。このうち、 NO_3^- と NO_2^- の濃度の時間変化を図3.1.4-4に示す。ガスクロマトグラフィの結果から、窒素置換したサンプル（以下、「窒素飽和条件」という）中の気相の酸素濃度は1%程度であることが確認されたが、このような条件では窒素酸化物（ NO_3^- と NO_2^- ）はほとんど発生しないことが分かった。一方、雰囲気の制御を行っていない大気飽和条件では窒素酸化物は照射時間に対して直線的に発生した。また、 NO_3^- の発生量は NO_2^- の10倍程度に高くなった。 NO_3^- と NO_2^- の比率は溶液中での酸化還元反応によって決まる可能性もあるため、両イオンの和を求め、この値を気相由来の“窒素酸化物”の発生量とした（図3.1.4-5）。直線の傾きから窒素酸化物の発生速度を計算したところ、 8.3×10^{-11} mol/1/sと得られた。線量率0.016 kGy/hと仮定して窒素酸化物の発生収率（G値）を計算し、0.179 個/100 eVと得られた。この収率を以降のラジオリシス解析のインプットとして活用するとともに、実験結果を解析結果の妥当性評価に用いることとした。

表 3.1.4-1 気液共存下の γ 線照射実験結果 (1/2)

大気飽和条件 (1 セット目)						
照射時間 (h)	pH	H ₂ O ₂ liquid (mol/L)	H ₂ gas (%)	O ₂ gas (%)	NO ₃ ⁻ liquid (mol/L)	NO ₂ ⁻ liquid (mol/L)
0	7.9	0	0	20.0	0	0
73	6.8	7.9E-5	0.1	19.4	2.2E-5	3.3E-6
237	7.3	1.2E-4	0.4	17.3	6.9E-5	7.0E-6
310	6.7	1.8E-4	0.7	18.8	9.0E-5	8.6E-6

大気飽和条件 (2 セット目)						
照射時間 (h)	pH	H ₂ O ₂ liquid (mol/L)	H ₂ gas (%)	O ₂ gas	NO ₃ ⁻ liquid (mol/L)	NO ₂ ⁻ liquid (mol/L)
0	7.9	0	0	20.0	0	0
73	6.6	7.9E-5	0.1	19.9	1.6E-5	2.2E-6
237	7.2	1.2E-4	0.3	19.4	6.6E-5	5.4E-6
310	7.1	7.5E-5	0.5	18.9	7.5E-5	7.3E-6

表 3.1.4-1 気液共存下の γ 線照射実験結果 (2/2)

窒素飽和条件 (1 セット目)						
照射時間 (h)	pH	H ₂ O ₂ liquid (mol/L)	H ₂ gas (%)	O ₂ gas (%)	NO ₃ ⁻ liquid (mol/L)	NO ₂ ⁻ liquid (mol/L)
0	8.7	0	0	1.5	0	0
73	8.6	0	0.1	0.6	2.0E-5	0
237	7.2	3.0E-7	0.5	1.4	0	0
310	7.2	0	0.7	1.7	1.5E-6	0

窒素飽和条件 (2 セット目)						
照射時間 (h)	pH	H ₂ O ₂ liquid (mol/L)	H ₂ gas (%)	O ₂ gas	NO ₃ ⁻ liquid (mol/L)	NO ₂ ⁻ liquid (mol/L)
0	8.7	0	0	1.5	0	0
73	7.6	0	0.1	1.0	1.1E-5	0
237	7.1	0	0.3	0.8	0	0
310	7.2	6.5E-6	0.6	0.9	0	0



図 3. 1. 4-2 γ 線照射の様子 (線源は右側)
 (出典：令和 2 年度成果報告書[3. 1. 4-5])

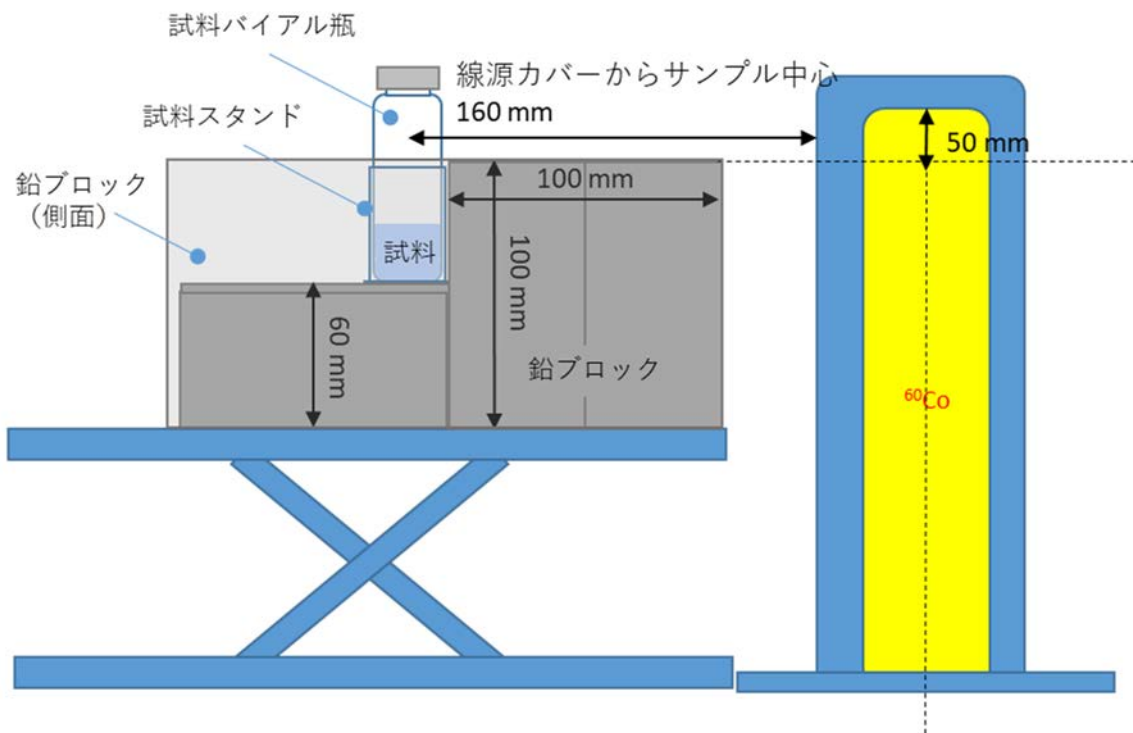


図 3. 1. 4-3 γ 線照射実験体系のレイアウト

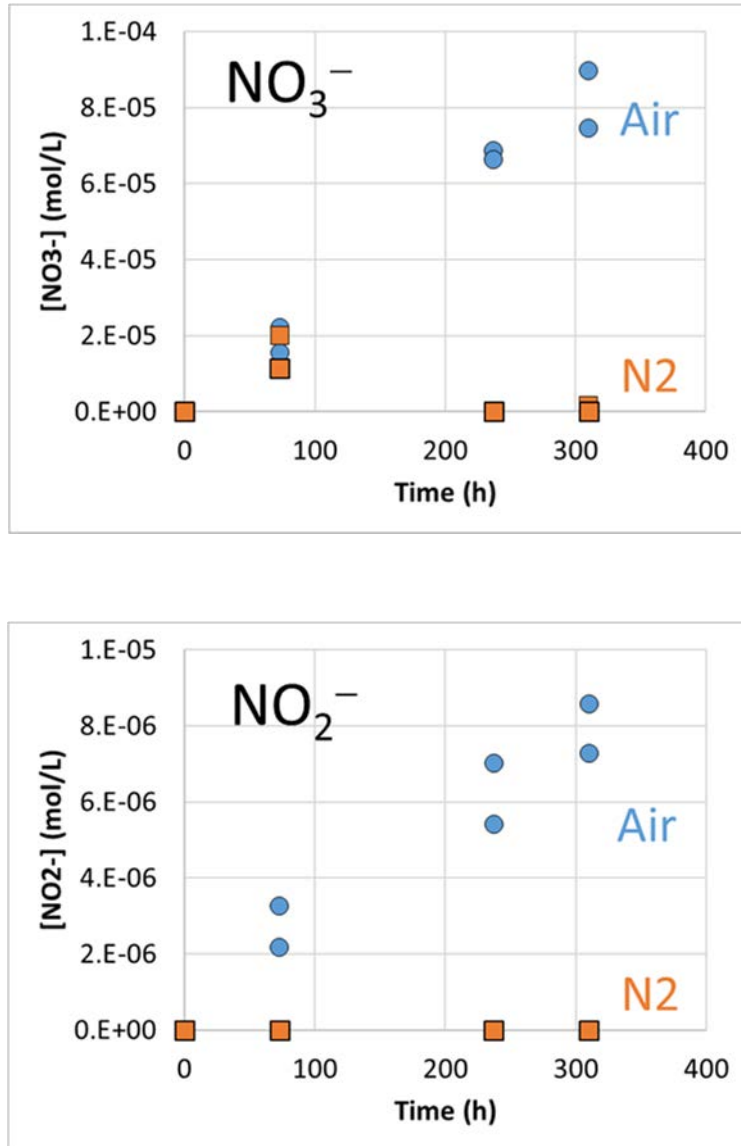


図 3.1.4-4 気液共存試料の γ 線照射実験により得られた NO_3^- と NO_2^- の濃度の時間変化

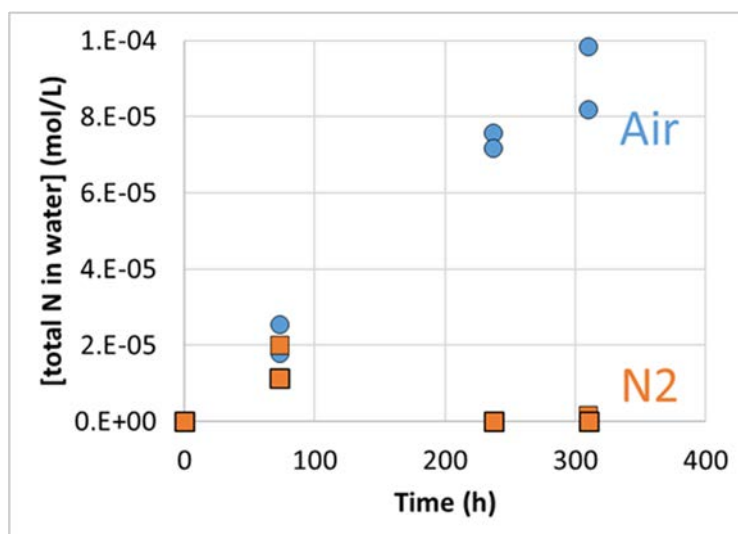


図 3.1.4-5 気液共存試料への γ 線照射における NO_3^- と NO_2^- の和の時間変化

(b) 気液共存下を想定したラジオリシス解析

気液共存下のラジオリシス解析を行うにあたって、2つの方法が考えられた。1つは、気相のラジオリシス計算モデルを整備し、これまでに整備した液相のラジオリシス計算モデルと合わせることで2相系の計算を行う方法であり、もう1つは、実験結果から気相のラジオリシスの影響推定し、液相のラジオリシス解析のインプットとして用いる方法である。気相のラジオリシスにおける化学反応のデータセットは報告があるが[3.1.4-1]、実験結果との比較による検証が十分とは言えないことから、前者の2相系のラジオリシス解析手法の導入については、引き続き実験データを拡充した上で検討を行うこととした。令和3年度は、(1)で取得した窒素酸化物の発生収率をインプットとして用いて、照射に伴い窒素酸化物が徐々に液相に移行する様子を窒素酸化物のG値（窒素酸化物の濃度の時間変化はG値と線量率との積の形で表現される。）の形でモデルに組み入れ、液相単相でのラジオリシス解析を実施した。

液相に移行する時の窒素酸化物の化学形が明確ではないため、表 3.1.4-2 に示す複数の初期状態を仮定した。これらを考慮した解析結果のうち、 H_2O_2 濃度とpHの時間変化を図 3.1.4-6 に示す。実験結果と比較すると、解析結果では照射によって若干のpHの低下が見られたが、いずれの解析ケースにおいてもpHが大きく低下した。初期状態に HNO_3 や HNO_2 を考慮した場合は、これらの解離がpH低下の原因である。また、 NO_2 のケースでは、 NO_2 の加水分解（ $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ ）による HNO_3 と HNO_2 の生成およびこれらの解離がpH低下の原因であると推察される。一方、 H_2O_2 濃度の結果を見ると、実験値は純水のラジオリシス解析結果と同程度であったが、窒素酸化物を考慮することにより H_2O_2 発生速度が遅くなった。

これらの結果から、窒素酸化物を考慮したいずれのケースにおいても解析では窒素酸化物の効果を過剰に見積もっていると考えられる。この原因として、①窒素酸化物の収率（発生速度）を過大評価している、②ラジオリシスデータセットに改良の余地がある、の2つの理由が考えられた。

①については、「照射中は気相中に滞在した窒素酸化物が、分析までの間に液相に移行し、 NO_3^- または NO_2^- として検出された」という可能性が考えられる。照射中に気相中に存在する窒

素酸化物は液相のラジオリシスに寄与しないため、解析では過剰な窒素酸化物を考慮してしまっていることになる。窒素酸化物 (NO₂ で仮定) の G 値をより小さく設定するため、0.179 個/100 eV に対して 1×10⁻¹~1×10⁻⁶ 倍変化させた時の解析結果を図 3.1.4-7 に示す。G 値の減少により照射に伴う pH の低下は抑えられ、1/10~1/100 あたりで実験値に近い値を示した。一方、H₂O₂ 濃度は、G 値の減少に伴い減少し (1×10⁻¹~1×10⁻² 倍の結果)、その後純水の結果に近づく形で増加した (1×10⁻²~1×10⁻⁶ 倍の結果)。窒素酸化物の G 値が小さいほど H₂O₂ の濃度は実験結果に近くなるという結果となった。実験結果で見られた pH の低下は微量の溶存酸素が影響している可能性も考えられる。これらの検討を踏まえ、現状では、窒素酸化物の収率を、実測の生成濃度に基づく値より 1×10⁻⁶ 倍程度小さく見積もることで解析モデルを改善できることを確認した。ただし、さらに正確な G 値の確認のためには、照射後速やかにサンプルを静置した状態で分取し、イオンクロマトグラフにかけることにより、液相への実際の移行量を測定することが有効であると考えられる。

②については、各反応の速度定数の測定結果を再確認したり、速度定数の感度解析を行ったりすることにより、計算結果と解析結果の不一致の原因となる反応を抽出する作業が必要である。

令和 4 年度にはこれらの可能性を考慮しつつ、気相ラジオリシスの影響を適切に評価する方法を検討する。

表 3.1.4-2 窒素酸化物を考慮したラジオリシス解析における窒素酸化物の G 値

表記	入力 G 値 (個/100 eV)		
	HNO ₃	HNO ₂	NO ₂
HNO ₃	0.179	0	0
HNO ₂	0	0.179	0
NO ₂	0	0	0.179
HNO ₃ / NO ₂	0.0895	0	0.0895
HNO ₂ / NO ₂	0	0.0895	0.0895

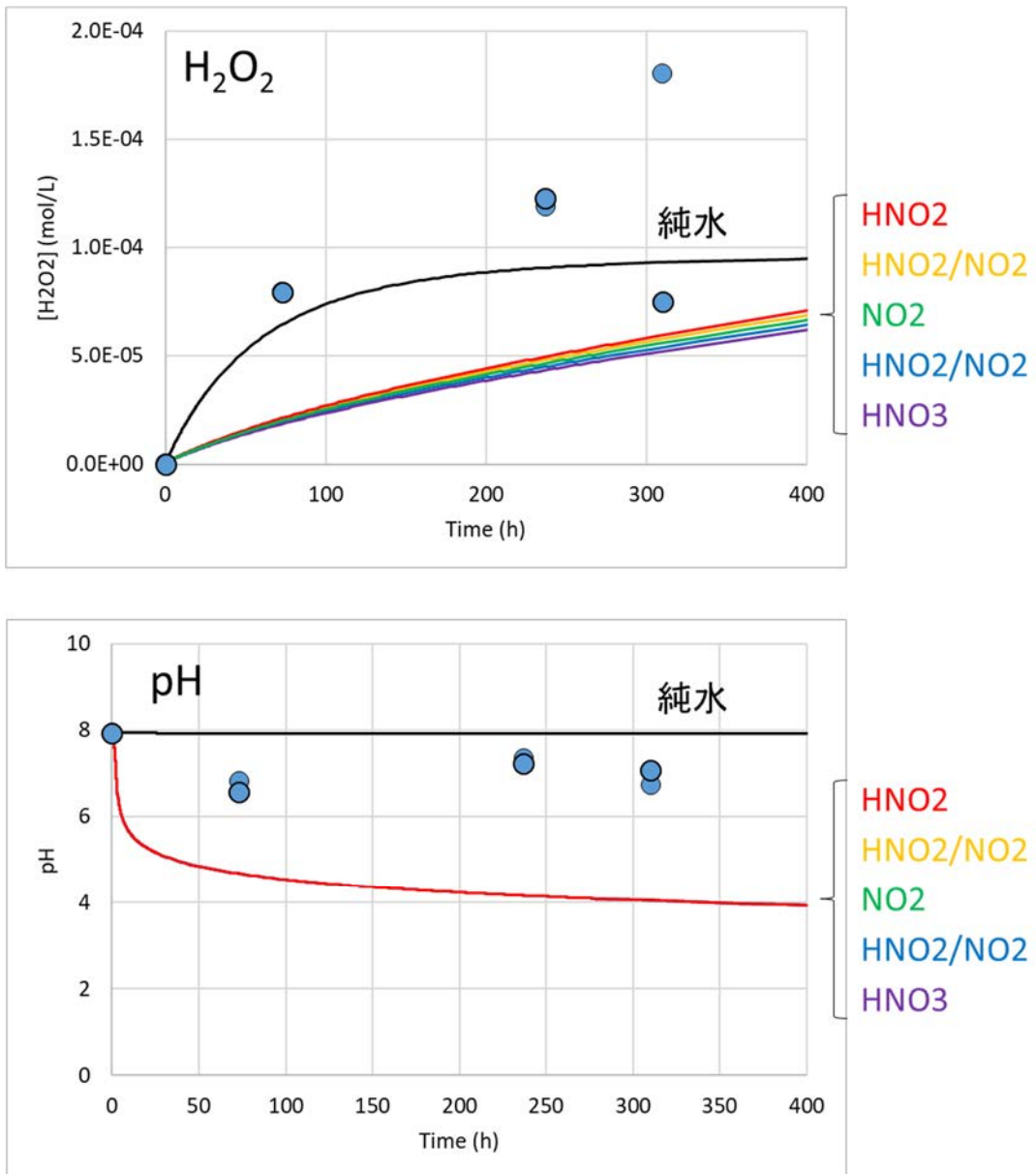


図 3.1.4-6 気液共存試料への γ 線照射における H_2O_2 濃度と pH の時間変化 (実験と解析結果)

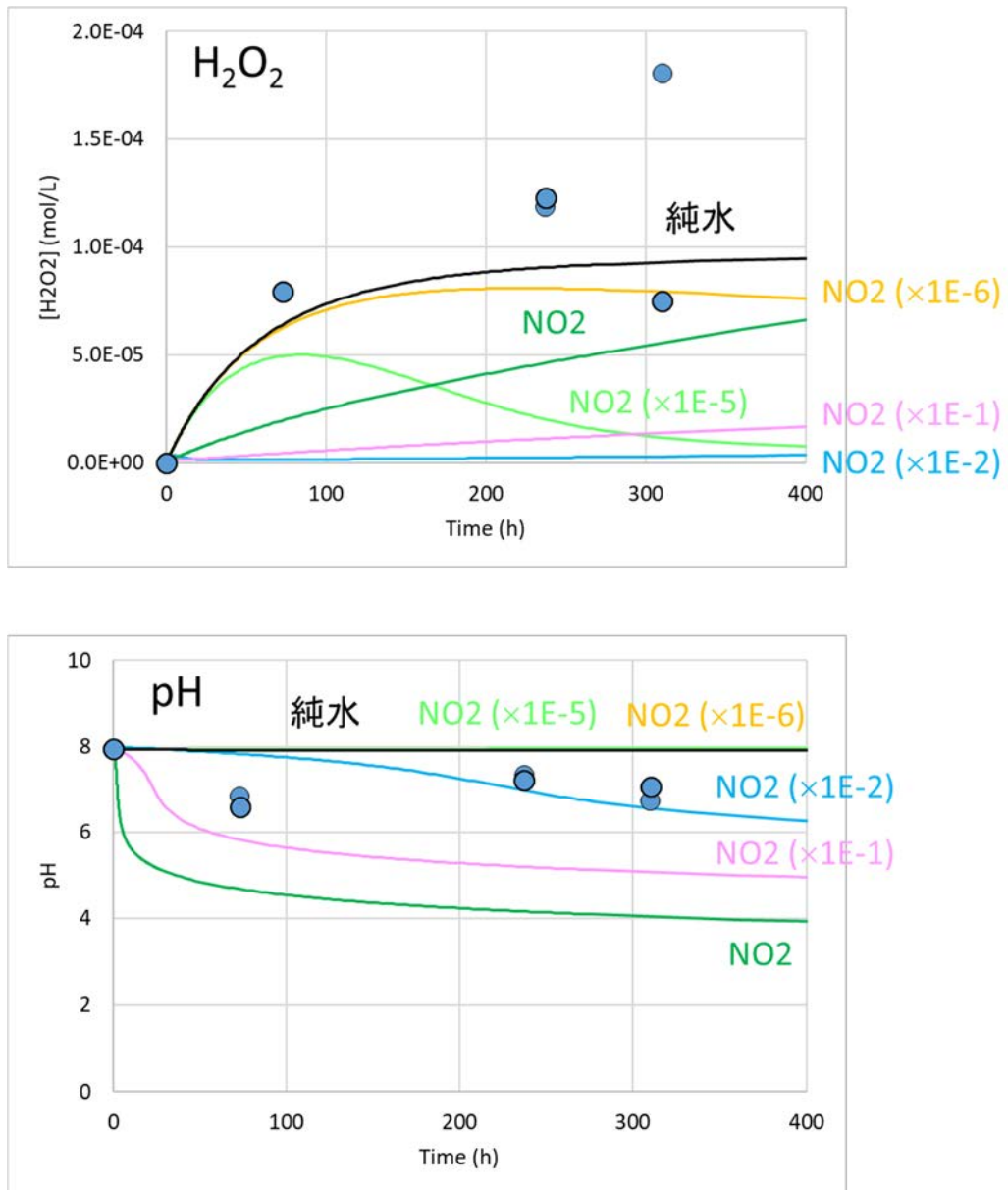


図 3.1.4-7 気液共存試料への γ 線照射における H_2O_2 濃度と pH の時間変化 (NO_2 の G 値を $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-6}$ 倍した時の実験結果との比較)

(2) 溶液、ガス成分分析等（再委託先：量研機構）

(a) 窒素酸化物定量解析技術の確立

令和 2 年度では、イオンクロマトグラフの整備により気相/液相混在試料の主生成物と考えられる NO_2^- や NO_3^- といった窒素酸化物を検出する技術を確立した。令和 3 年度は、これらの窒素酸化物を分離するカラムの温度を安定化し、正確に再現良く定量分析するため、既存のイオンクロマトグラフ（Agilent 製 1200 シリーズ）にカラムコンパートメント（Agilent 製 1260 Infinity II、G7116A）を接続した（図 3.1.4-8）。試料の分析条件として、流速 1.0 mL/min、分析カラム（Shodex 製 IC YS-50、Shodex 製 IC 90-4E、株式会社島津製作所製 IC-4C）を併用、カラム温度 40 °C、サンプル注入量 1.5 mL、アニオンサプレッサーカラム（株式会社島津製作所製）、電気伝導度検出器（株式会社島津製作所製、CDD-10A SP）で行った。0.1 mM NO_2^- 水溶液をイオンクロマトグラフ分析したところ、保持時間 5.3 min に鋭いピークが観測された（図 3.1.4-9、赤線）。同様に、0.1 mM NO_3^- 水溶液の定量分析を行った結果、6.4 min に鋭いピークが観測された（図 3.1.4-9、青線）。また、超純水中に各種陰イオン（塩化物イオン、フッ化物イオン、臭化物イオン、硫化物イオンなど）を極微量含んだ標準試薬を分析したところ（図 3.1.4-9、黒線）、 NO_2^- および NO_3^- とは異なる保持時間に観測され、気相/液相混在試料中の各窒素酸化物の分析に夾雑イオンが影響を及ぼさないことを確認した。



図 3.1.4-8 カラム温度を安定化させるためのカラムコンパートメントを導入した液体成分分析用の液体クロマトグラフ
（破線で囲った部分がカラムコンパートメント）

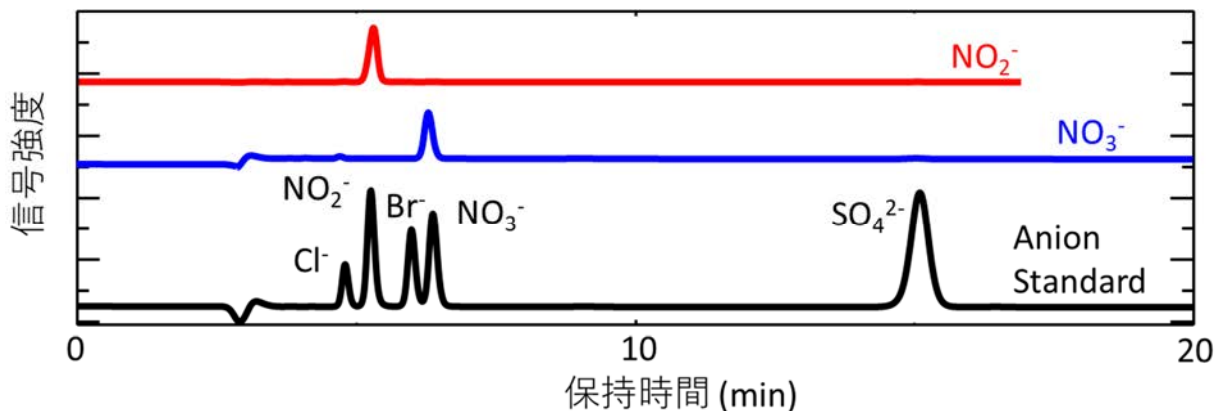


図 3.1.4-9 窒素酸化物および標準試薬のイオンクロマトグラム
(赤線：NO₂⁻、青線：NO₃⁻、黒線：各種陰イオン)

次に、異なる濃度の NO₂⁻水溶液 (0.02、0.1、0.5 mM) および NO₃⁻水溶液 (0.1、0.6、1.2 mM) について、それぞれイオンクロマトグラフによる分析を行い、各濃度におけるピーク面積をプロットした検量線 (図 3.1.4-10) を作成した。以下の (式 1) および (式 2) より、気相/液相混在試料中の各窒素酸化物の濃度を求めることができる。

$$[\text{NO}_2^-] = [\text{ピーク面積}] / 320 \quad (\text{式 1})$$

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{ピーク面積}] / 250 \quad (\text{式 2})$$

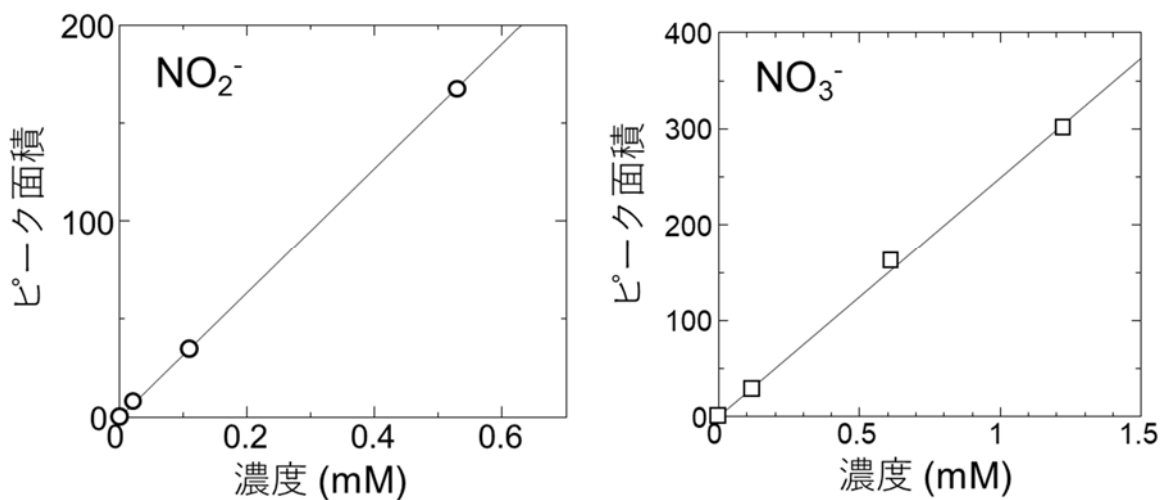


図 3.1.4-10 窒素酸化物の液体クロマトグラフの検量線

(b) γ 線照射による窒素酸化物生成収率

1) 気液割合の効果

図 3.1.4-11 に示したように、ガラス製バイアル瓶 (PerkinElmer、容積 20 mL) に 3 種類の気液組成比 (気:液=0:100、50:50、75:25) で空気飽和した純水をアルミシール蓋 (PerkinElmer) で封入し、量研機構 高崎量子応用研究所 ^{60}Co γ 線照射施設にて、室温にて γ 線照射 (線量率:5 kGy/h、線量:15~80 kGy) を行った。なお、この実験では 3.1.4 ①で示した液相部の遮蔽は行っていない。その後、照射によって生じた窒素酸化物である NO_2^- と NO_3^- を、上記イオンクロマトグラフにて分析したところ、5.3 および 6.4 min に窒素酸化物のピークが観測された。図 3.1.4-12 に気液比 50:50 の試料に対し、80 kGy 照射した時のクロマトグラフを示す。各気液組成比の空気飽和水の γ 線照射により生成する窒素酸化物の収量は、 γ 線の吸収線量の増加に伴い増加した (図 3.1.4-13)。また、ポータブル pH メーター (METTLER TOLEDO、Seven2GO™) で計測したところ、80 kGy までの線量では、試料の pH はほぼ 7 のまま変化しなかった。窒素酸化物の収量と吸収線量のプロット (図 3.1.4-13) を線形近似し、以下の式 3 により放射線化学的な生成収率 (G 値) を見積もった (表 3.1.4-3)。

$$G\text{-value (molecules / 100 eV)} = d C / d D \times k \quad (\text{式 3})$$

ここで、C は窒素酸化物の収量、D は吸収線量、k は単位変換係数 (0.104 $\mu\text{mol/L/Gy}$) を表す。

NO_3^- は、気相:液相=0:100 の条件でも少量生成し、75:25 の条件において G 値は 6.3×10^{-3} と最も高くなった (表 3.1.4-3)。このことから、水中に溶解している窒素と放射線照射による活性種との反応により NO_3^- が生じることが考察される。これは、水の放射線分解によって生じた活性種と水中に溶存している窒素の酸化/還元反応が原因と考えられる (式 4~式 10) [3.1.4-2][3.1.4-3][3.1.4-4]。気相中の窒素は放射線により窒素ラジカル ($\text{N}\cdot$) を生成する (式 4)。



生成した窒素ラジカルは酸素か水蒸気と反応することにより、二酸化窒素 (NO_2) を生成する (式 5、式 6)。



生成した NO_2 は水相へ移行し、水の放射線分解 (式 7) によって生成する水酸化ラジカル (OH) および水和電子 (e_{aq}^-) および水素原子 (H) と反応して、 NO_2^- および硝酸イオン (NO_3^-) を生成する (式 8、式 9、式 10)。



さらに、気相の比率が大きいほど NO_3^- の濃度が高くなることから、気相中で NO_2 が効率良く発生し、気相中または液相中で NO_3^- まで酸化されたと考えられる。一方、 NO_2^- においては、気相：液相=0：100 の条件でも生成するものの、50：50 の条件において G 値は 1.8×10^{-4} と最も高く、 NO_3^- とは異なる傾向が得られた（表 3.1.4-3）。 NO_3^- と NO_2^- の気相および液相での放射線化学的な反応機構と、気相から水相への移行を含めた理論的な解析が必要と考えられる。



図 3.1.4-11 気液の割合を制御した水試料
左から気液組成比は、気：液=0：100、50：50、75：25

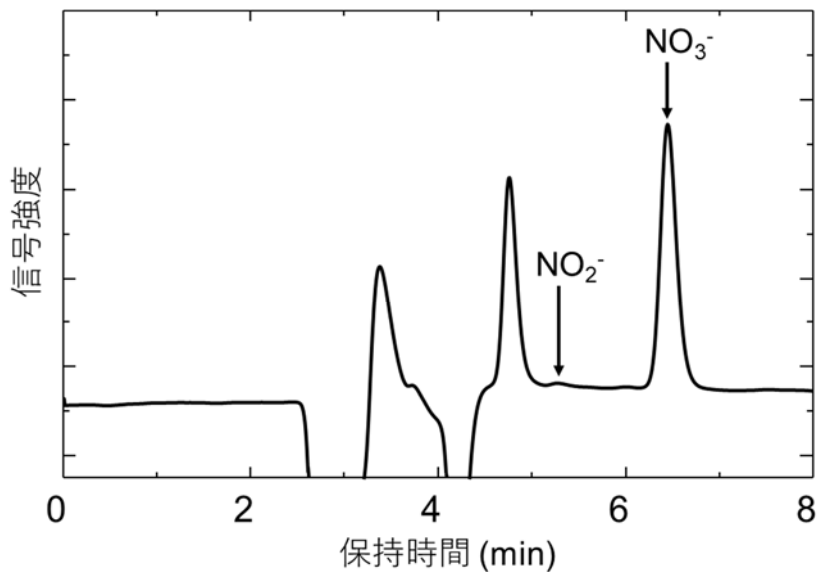


図 3.1.4-12 γ 線照射した空気飽和水試料のクロマトグラム
(気液比=50 : 50、線量 : 80 kGy)

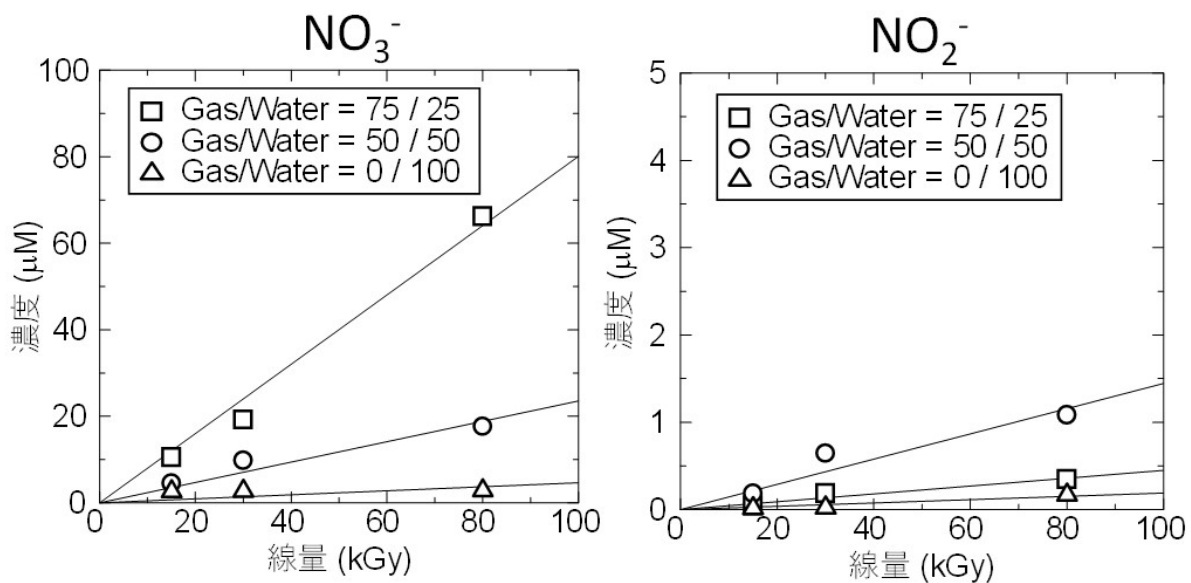


図 3.1.4-13 窒素酸化物生成量の線量依存性

表 3.1.4-3 気液組成比を制御した水試料への γ 線照射による窒素酸化物の生成収率

	気：液 = 0 : 100	50 : 50	75 : 25
気相	空気	空気	空気
液相	空気飽和水	空気飽和水	空気飽和水
G-value(NO ₂ ⁻)	7.7×10^{-6}	1.8×10^{-4}	5.3×10^{-5}
G-value(NO ₃ ⁻)	5.0×10^{-4}	3.1×10^{-3}	6.3×10^{-3}
pH at 80 kGy	7	7	7

2) 気相における酸素濃度効果

次に、気相：液相=50：50の条件における水試料の酸素濃度の影響を調べた。図 3.1.4-14 に示すガス混合装置（アズワン株式会社、ミックボーイ）により、窒素単独、窒素：酸素=95：5、窒素：酸素=90：10の条件の混合ガスを作製し、シリンジ針（GLサイエンス製）を用いて水相部からバブリング（ガス流量：200 mL/min、30分間）して試料全体をガス置換した。気相における酸素濃度と水相における酸素濃度は平衡状態にあると考えられ、酸素飽和条件で水中酸素濃度 1.25 mM、空気飽和条件で水中酸素濃度 0.25 mM、10%酸素濃度条件で水中酸素濃度 0.125 mM、5%酸素濃度条件で水中酸素濃度 0.0625 mMとなる。窒素飽和条件における DO は溶存酸素計（アズワン株式会社、AS720）で測定し、検出下限値 0.01 mg/L 以下であった。



図 3.1.4-14 酸素濃度調製用ガス混合装置（左）および調製中の試料（右）

図 3.1.4-15 に、各種溶存酸素条件における気相：液相=50：50 水試料の γ 線照射結果を示す。窒素飽和条件では、 NO_3^- の G 値は 1.7×10^{-4} と極微量となった (表 3.1.4-4)。これは (式 8) に示す NO_3^- 生成の前駆体である NO_2 の生成量が、脱酸素条件では低くなるためと考えられる。また、気相中の窒素の放射線照射で生成する N ラジカル (式 4) は、気相中の水蒸気と反応することで NO_2 になると考えられる (式 6)。窒素雰囲気酸化で生成した気相中の NO_2 は水相へ移動し、OH ラジカルと反応する (式 8) ことで NO_3^- がわずかに生成したと考えられる。

一方で、窒素飽和条件では生成する NO_2^- の収量は、イオンクロマトグラフの検出下限値 (約 10 nM) 以下であった (表 3.1.4-4)。酸素存在下では生成する窒素酸化物 (NO_2^- 、 NO_3^-) の収量は、 γ 線の吸収線量の増加に伴い増加した (図 3.1.4-15)。さらに、表 3.1.4-4 に示すように DO の増加に伴い、生成する窒素酸化物の G 値は増加傾向にあることが分かった。(式 5) で示したように、気相中の窒素は放射線照射により N ラジカルを生成し、続いて気相中の酸素と反応することにより NO_2 を生成する。生成した気相中の NO_2 は (式 8) で示したように液相中の OH ラジカルと反応し、 NO_3^- を生成する。もしくは、(式 9)、(式 10) で示したように水和電子もしくは水素原子と反応することにより NO_2^- を生成することが考えられる。したがって、気相/液相混在水試料への γ 線照射において、DO が生成する窒素酸化物の収量を支配する要因であることが分かった。

(3) まとめ

γ 線照射によって生じる窒素酸化物の定性・定量分析装置を構築した。気液組成比を制御した試料への γ 線照射により、気相の窒素が酸化され窒素酸化物が生じ水に溶解すること、一方、水 100% 条件でも微量の窒素酸化物が生じることを明らかにした。また、気相および液相の酸素濃度を制御した試料への照射実験から、窒素酸化物の生成には酸素が大きく関与していることを明らかにした。ガスを含んだ気相/液相混在ラジオリシス解析を行うために必要なインプットを整備し、解析を実施した。解析結果を γ 線照射試験結果と比較、検討し、現在のモデルの妥当性の検証や解析法の改善を行った。

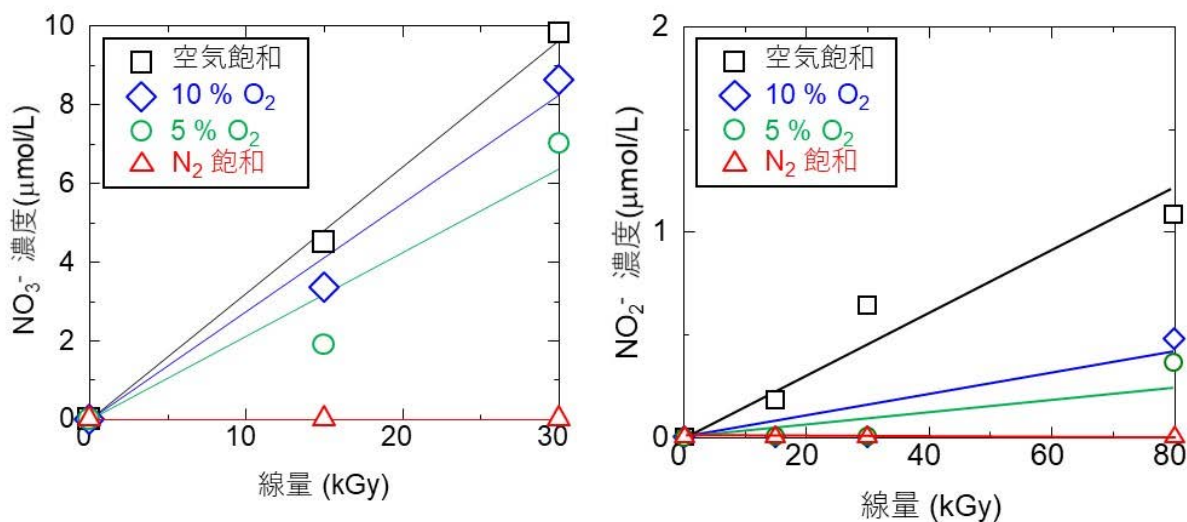


図 3.1.4-15 気相中酸素濃度を変えた時の窒素酸化物生成量の線量依存性

表 3.1.4-4 酸素濃度を制御した水試料への γ 線照射による窒素酸化物の生成収率

雰囲気または酸素割合	$G(\text{NO}_2^-)$	$G(\text{NO}_3^-)$
窒素飽和条件	ND	1.7×10^{-4}
O_2 : 5%	3.8×10^{-5}	2.0×10^{-3}
O_2 : 10%	4.9×10^{-5}	2.6×10^{-3}
大気飽和条件	1.8×10^{-4}	3.1×10^{-3}

3.2 PCV・負圧維持系設備等の腐食モード・腐食速度の評価

3.2.1 炭素鋼ならびにステンレス鋼の腐食に及ぼす過酸化水素の影響

① 令和2年度の実施内容および成果（概要）

放射線環境を非照射下で模擬する実験方法として、過酸化水素添加水溶液中における腐食試験のセットアップを構築した。そして、腐食試験中における H_2O_2 の分解速度を評価するとともに、溶液中の H_2O_2 濃度制御下での腐食試験を実施した。さらに、炭素鋼ならびにステンレス鋼の自然浸漬電位に及ぼす H_2O_2 添加の影響を評価した。その結果、炭素鋼の腐食試験中に H_2O_2 濃度が顕著に低下することが分かった。また、 H_2O_2 添加による腐食加速と腐食電位の貴化が認められた。

② 令和3年度の実施内容および成果

(1) はじめに

放射線環境下における鉄鋼材料の腐食評価においては、これまで主に γ 線照射に着目した研究がなされてきており、水のラジオリシスによって生成する過酸化水素 (H_2O_2) や酸素 (O_2) による腐食加速がその本質と考えられている。例えば、 γ 線照射の有無によらず、炭素鋼の腐食速度は酸化剤濃度 ($[O_2] + 0.4[H_2O_2]$) に比例するという報告がある[3.2-1]。 γ 線照射下における炭素鋼の腐食速度データは整備されつつある一方で、燃料デブリ由来の α 、 β 線源近傍における局所的な放射線照射が腐食環境に及ぼす影響に関しては、知見が極めて限られている。

本項目では、令和2年度に構築した腐食試験セットアップを用いて、炭素鋼ならびにステンレス鋼の腐食試験を実施した。試験パラメータとしては、酸化剤として腐食加速に寄与する H_2O_2 の濃度を採用した。また、腐食速度は重量法により評価した。併せて、令和2年度に報告した通り、炭素鋼を対象とした腐食試験中に H_2O_2 濃度が顕著に低下し、一方でステンレス鋼のみを浸漬した場合は H_2O_2 濃度低下が認められなかった。令和3年度はこの理由を実験により検討した。

(2) 実験方法

供試材として Mark II 型 PCV 鋼材である SA738B ならびに 316L ステンレス鋼を用いた。これから長さ 40 mm、幅 10 mm、厚さ 1 mm の平板試験片を作製して試験に供した。試験溶液に対して全浸漬・半浸漬するための試験片をそれぞれ 2 枚ずつ用意した。また、腐食試験セットアップの概略図を図 3.2-1 に示す。試験溶液は、人工海水アクアマリン（八洲薬品株式会社）を 20000 倍希釈 ($[Cl^-] = 1$ ppm) したものをベースとして所定の H_2O_2 濃度に調整した。腐食試験中の H_2O_2 濃度を一定に制御する目的で、試験溶液を 10 mL/min の流量で常時注水するとともに、同量排出するシステムを用いた。雰囲気は曝気、試験溶液温度は 50 °C とした。本試験では、炭素鋼を対象とした試験においては H_2O_2 濃度を 0、3、30、300 ppm とし、170 時間実施した。一方で、ステンレス鋼を対象とした試験においては、炭素鋼と比較して高い耐食性を示すことが予見されたため、 H_2O_2 濃度を 30、300 ppm とし、48 時間実施した。試験後、一方の試験片については、5% 塩酸にインヒビターとしてイピット No. 02S（朝日化学工業株式会社）を 0.3% 加えたものを使用して酸洗いすることによって、腐食生成物を除去した後に重量を測定して腐食減量から腐食速度を算出した。もう一方については、腐食生成物を除去せずに観察・分析用試験片とした。

次に、炭素鋼を対象とした腐食試験中に H_2O_2 濃度が顕著に低下した理由を検討するための実験について述べる。腐食試験と同様に 20,000 倍希釈人工海水をベースとして、初期 H_2O_2 濃度を 350

ppm に調整した溶液を準備した。これに 2 価の Fe イオンとして $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、3 価の Fe イオンとして $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、当該条件下で形成される腐食生成物[3.2-2]として Fe_3O_4 ならびに $\gamma\text{-FeOOH}$ をそれぞれ加えて、 H_2O_2 濃度の経時変化を評価した。室温に保持した溶液 200 mL に、それぞれについて Fe の物質量が 1.00×10^{-3} mol になるよう秤量・添加した時点で試験開始とした。 H_2O_2 濃度は吸光光度法 ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-V2}$) を用いて測定した。

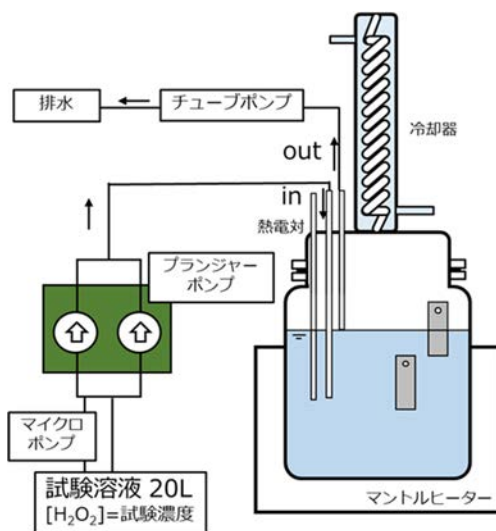


図 3.2-1 腐食試験セットアップの概略図

(3) 実験結果ならびに考察

腐食試験により得られた炭素鋼の腐食速度を Cathodic reaction index で整理したものを図 3.2-2 に示す。 H_2O_2 添加なしの条件と比較すると、 H_2O_2 を添加することで明確に腐食が加速していることが分かる。また、 H_2O_2 濃度 30 ppm までは、概ね Cathodic reaction index から予測される腐食速度と一致していると判断されるが、300 ppm まで添加量を増やしてもこれ以上の腐食加速は認められなかった。したがって、 H_2O_2 による炭素鋼の腐食加速は、ある濃度で頭打ちになることが示唆された。この理由としては、腐食がカソード反応律速ではなくなっている、あるいは H_2O_2 の分解により、鋼材表面近傍の H_2O_2 濃度がバルクと比較して十分に小さくなっている可能性が考えられたが、詳細は今後の検討課題である。ステンレス鋼の腐食速度についても、比較のため同じく図 3.2-2 に示した。炭素鋼と比較して、2 桁ほど低い腐食速度を示した。

腐食試験後の試験片外観を図 3.2-3、図 3.2-4 にそれぞれ示す。炭素鋼に関しては、不均一な腐食様態であることがわかる。これは、試験片表面上でアノード/カソードサイト分離が起きていたことを示唆している。また、 H_2O_2 濃度が増大するにつれて、より細かくサイト分離したと考えられる様態が認められた。一方でステンレス鋼においては、目立った腐食は認められず、腐食生成物の形成も極めて限定的であった。孔食に代表される局部腐食の痕跡も一切認められなかった。

次に、 H_2O_2 添加溶液に鉄イオンならびに鉄化合物を共存させた場合の溶液の外観と H_2O_2 濃度経時変化をそれぞれ図 3.2-5、図 3.2-6 に示す。 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} との共存環境下においてのみ、 H_2O_2 濃度が低下しており、鉄化合物 (Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-FeOOH}$) との共存環境下においては、 H_2O_2 濃度低下は認められ

なかった。したがって、鉄イオンと H_2O_2 が共存する時、フェントン反応 (ex : $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow OH^* + OH^- + Fe^3+$ *はラジカル[3.2-3]) により H_2O_2 濃度が顕著に低下することが示唆された。ここで図 3.2-5 から、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、ならびに $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ を含む溶液は明確に着色しており、これが H_2O_2 濃度測定値に影響していると考えられた。例えば、 H_2O_2 を含まない溶液に $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ を加えた場合においても、吸光光度法によって H_2O_2 濃度を測定すると 70 ppm との値が得られた。したがって、図 3.2-6 に示した濃度低下したあとの H_2O_2 濃度については、実際より高く見積もっている可能性がある。

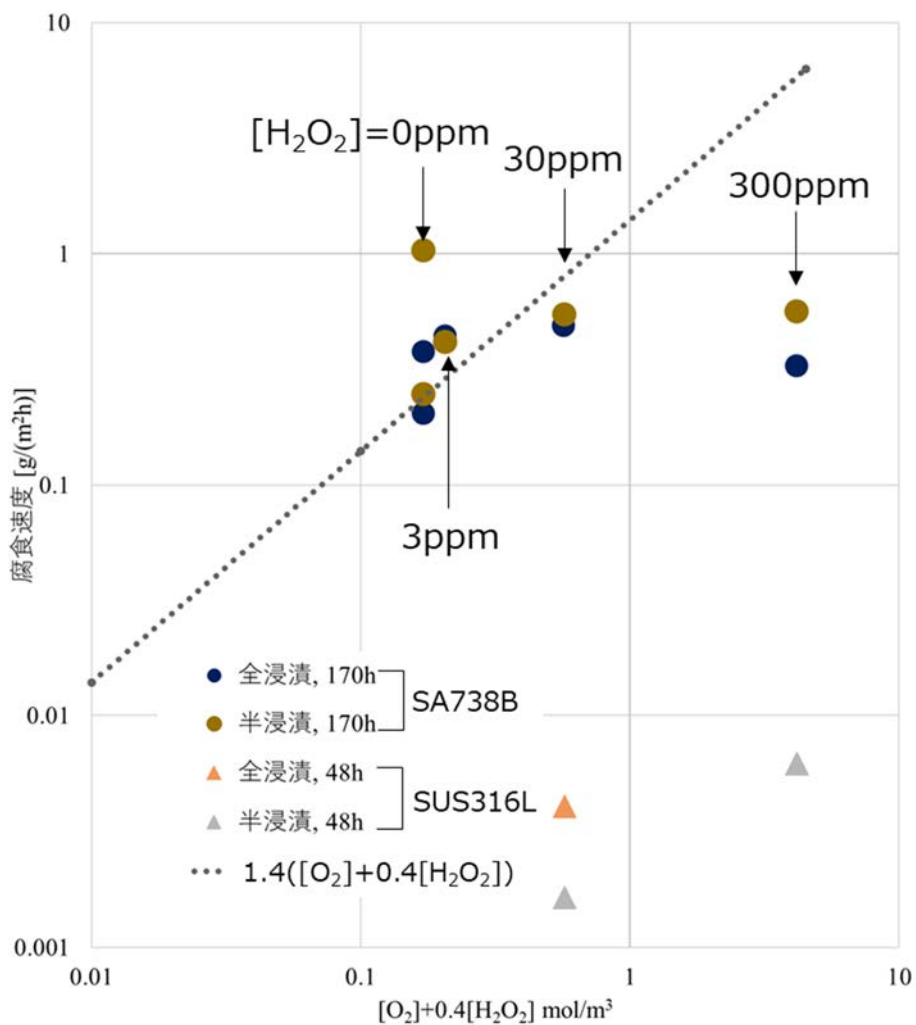


図 3.2-2 腐食速度の Cathodic reaction index による整理

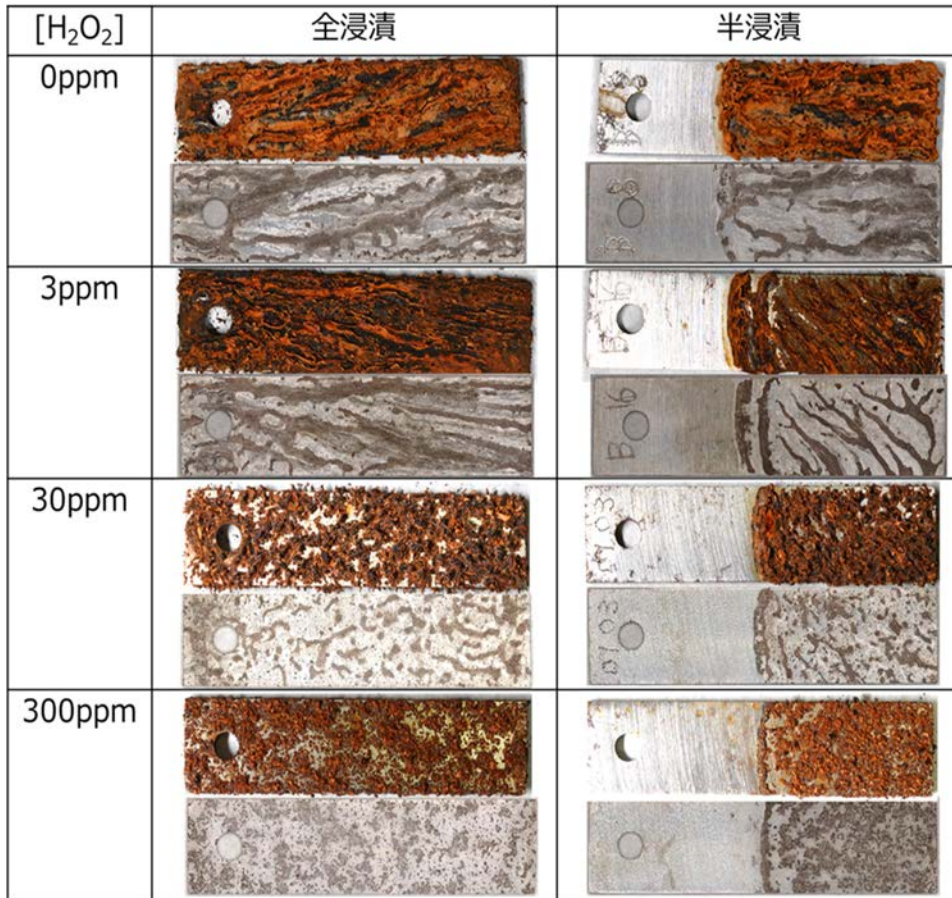


図 3.2-3 腐食試験後の炭素鋼試験片の外観
上段：腐食生成物除去前、下段：腐食生成物除去後

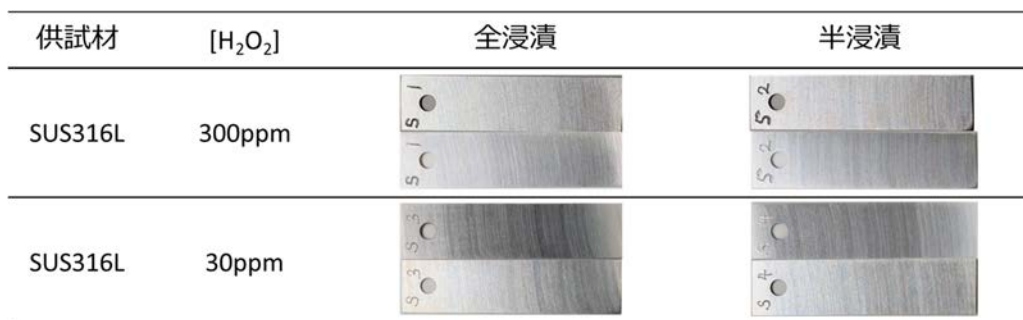


図 3.2-4 腐食試験後のステンレス鋼試験片の外観
上段：腐食生成物除去前、下段：腐食生成物除去後

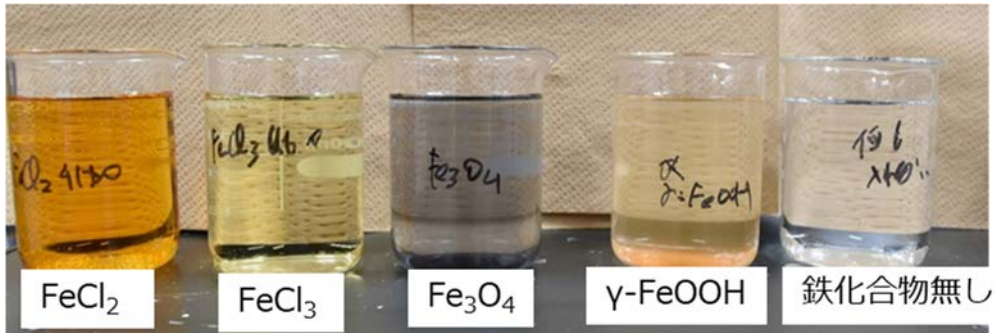


図 3.2-5 H₂O₂ 添加溶液に鉄イオンならびに鉄化合物を共存させた溶液の外観

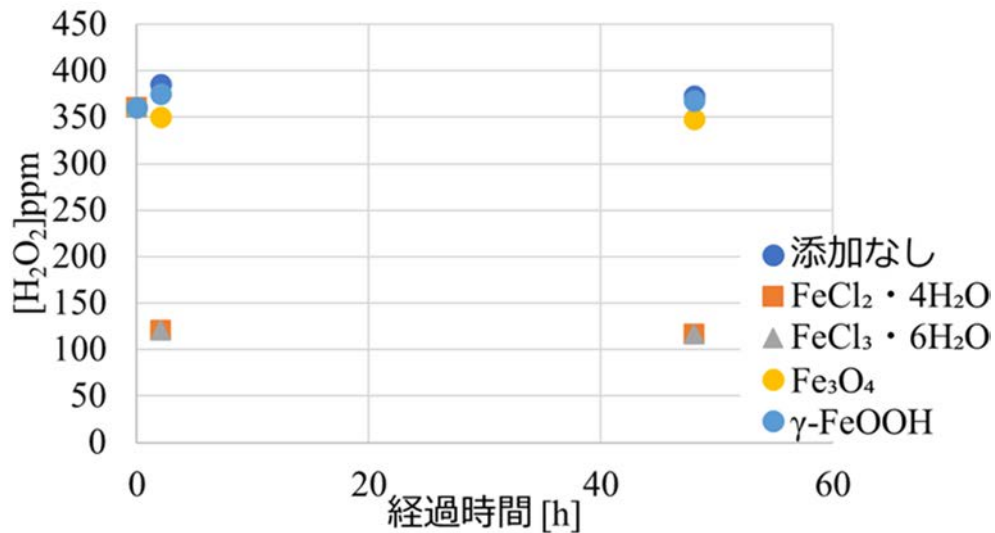


図 3.2-6 H₂O₂ 添加溶液に鉄イオンならびに鉄化合物を共存させた場合の濃度の経時変化

(4) まとめ

炭素鋼に関して、過酸化水素添加による腐食加速が明確に認められたものの、過酸化水素が高濃度（数十～数百 ppm）の場合には、腐食速度が Cathodic reaction index との関係 $CR[g/m^2h] = 1.4(C_{O_2} + 0.4 \times C_{H_2O_2})$ に従わず、これから予測される値と比較して十分に低かった。ステンレス鋼については、高濃度の H₂O₂ を添加しても、顕著な腐食加速ならびに局部腐食の兆候も一切求められなかった。併せて、腐食試験中に過酸化水素濃度の顕著な低下が認められた理由としては、鉄イオンとのフェントン反応による分解が主因と考えられた。

3.2.2 水溶液腐食に与える放射線分解で生成する酸化剤の影響

① 令和2年度の実施内容および成果（概要）

オゾンジェネレータで生成したオゾンを含むガスを溶液にバブリングし、鉄の腐食に及ぼす効果を電気化学的測定により検討した。オゾンの導入によりカソード電流密度の増加や、分極抵抗から求めた腐食速度が増加したが、溶存オゾン濃度から考えると、溶存オゾンの寄与は小さくなく、副生成した窒素酸化物の酸化剤としての影響の方が大きいことが考えられた。実環境での窒素酸化物の影響についても検討する必要があると考えられた。

② 令和3年度の実施内容および成果

(1) はじめに

格納容器内では、燃料デブリが堆積しており、その取り出し工程において粒子状の放射性物質がダストとして気相中や冷却水中に拡散し、これによる放射性分解に起因して生じる過酸化水素が酸化剤として腐食の加速を引き起こすことが懸念される。我々は、気相中の酸化剤が腐食に及ぼす影響を検討するためにオゾンを実験的な酸化剤として利用して湿度を制御した環境に導入し、Atmospheric Corrosion Monitor (ACM) センサやResistometric Corrosion Monitor (RCM) センサを用いた腐食モニタリングを行った。その結果、酸化剤であるオゾンの腐食促進の影響を確かめ、ACM センサの電流から求められる炭素鋼の腐食速度が、気相中のオゾン濃度と概ね直線関係にあること、また、腐食加速試験に用いることも可能であることを報告している[3.2-4][3.2-5]。このオゾンを実験的な酸化剤として用いる方法は、液相中での腐食に及ぼす酸化剤の影響を検討する上でも有効であると期待される。

令和2年度での研究では、溶液中にオゾンを実験的に導入し、鉄の板を試験片とし、分極抵抗の測定から腐食速度を求め、酸化剤の影響を検討した。その結果、オゾンジェネレータを用いて無声放電によって大気中の酸素からオゾンを実験的に発生させて溶液中にバブリングした場合には、副生成物の窒素酸化物が溶液中に溶解して硝酸イオンとなって蓄積し、これが腐食速度の増加の要因となることが示唆された。

1Fの格納容器内は、鉄鋼材料の腐食を抑制するために窒素パージされている。また、今後デブリ取り出しに工程が進む場合にも、バウンダリー内部は窒素パージされる可能性が高い。バウンダリー内部は放射性物質が外部へ飛散することを妨げるために減圧され、外部から大気中の酸素が混入し得ることや、ラジオリシスによって生成した過酸化水素の分解によっても酸素が生成することを考えると、気相中の窒素と酸素のラジオリシスにより、窒素酸化物が生成する可能性が考えられる[3.2-6]。そこで、本研究では、鉄鋼材料の腐食に及ぼす酸化剤の影響を検討するために、オゾンジェネレータを用いて、発生するオゾンと窒素酸化物を含む大気を溶液中にバブリングし、鉄の腐食挙動に及ぼす影響を調べた。

(2) 実験方法

試験片として、幅 12.0 mm、長さ 24.4 mm、厚さ 2.0 mm の純度 99.5% の鉄の板を用いた。表面を #600 までのシリコンカーバイド研磨紙で研磨後、アセトン洗浄した。試験片にはニッケル線を導線として取り付け、ニッケル線はガラス管と絶縁樹脂で被覆した。試験溶液には pH 5.5 の 0.1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 500 mL を用いた。弱酸性の緩衝溶液を用いたのは、アルカリ性ではオゾンが分解されやすいので、これを妨げるためである。

試験のセットアップは図 3.2-7 に示すように、セパラブルフラスコを試験槽とし、オゾンジェネレータ（有限会社マルコー電器製 Soec V350）で生成したオゾンおよび窒素酸化物を含む空気をガラスフィルターを介して溶液に 8 L/min の送気速度で 20 時間送り込んだ。ジェネレータの出力は、最大出力の 0、50、80%とした。バブリングを停止したのちに試験片と補助電極としての白金線および銀／塩化銀参照電極を設置した。このバブリングを停止した 30 分後に動電位分極測定を行い、さらにその後に分極抵抗測定を行った。分極抵抗測定の開始は、バブリング停止から約 1 時間後である。なお、分極抵抗測定の走査速度は 1 mV/s、電位範囲は自然電位を基準として± 10 mV である。

(3) 実験結果と考察

図 3.2-8 に、バブリング時間に伴う純水中の溶存オゾンおよび硝酸イオンの濃度変化を示す。ここで、純水を用いたのは、腐食試験に用いる緩衝溶液中ではオゾンの濃度測定ができないためである。溶存オゾン濃度は時間とともに増加するが、10 時間のバブリング以降は概ね一定となった。溶存オゾン濃度のオゾンジェネレータの出力を 80%とした場合、最大溶存オゾン濃度は 0.4 ppm 程度であった。出力を 50%とした場合でもほぼ等しい濃度となった。バブリングを停止したあとにはオゾン濃度は急激な低下を示した。この低下はオゾンの自己分解反応によると考えられる。

一方、硝酸イオン濃度は、ジェネレータの出力に依存しており、時間とともに直線的な増加を示した。ジェネレータの出力が 80%の場合、20 時間のバブリング後の硝酸イオン濃度は約 7600 ppm であった。なお出力を 50%、とすると 4000 ppm 程度であった。バブリング停止後も、硝酸イオンは減少すること無く、ほぼ一定を保った。大気中の窒素由来で生成する気相中の窒素酸化物はオゾンに対して 1%程度と考えられるにもかかわらず溶存オゾンと比較して著しく高い濃度を示すが、これは水への溶解度が硝酸イオンの方が大きいことと、硝酸イオンはオゾンと異なり分解しないことによると考えられる。なお、バブリングによる酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中の硝酸イオン濃度を測定したところ、純水中の約 1/4 の濃度であった。

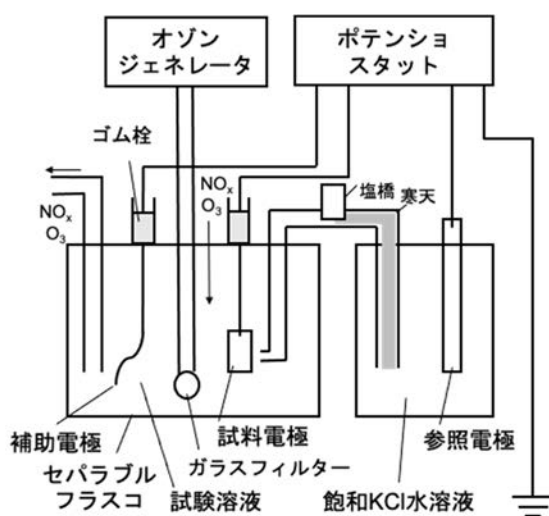


図 3.2-7 試験セットアップの模式図

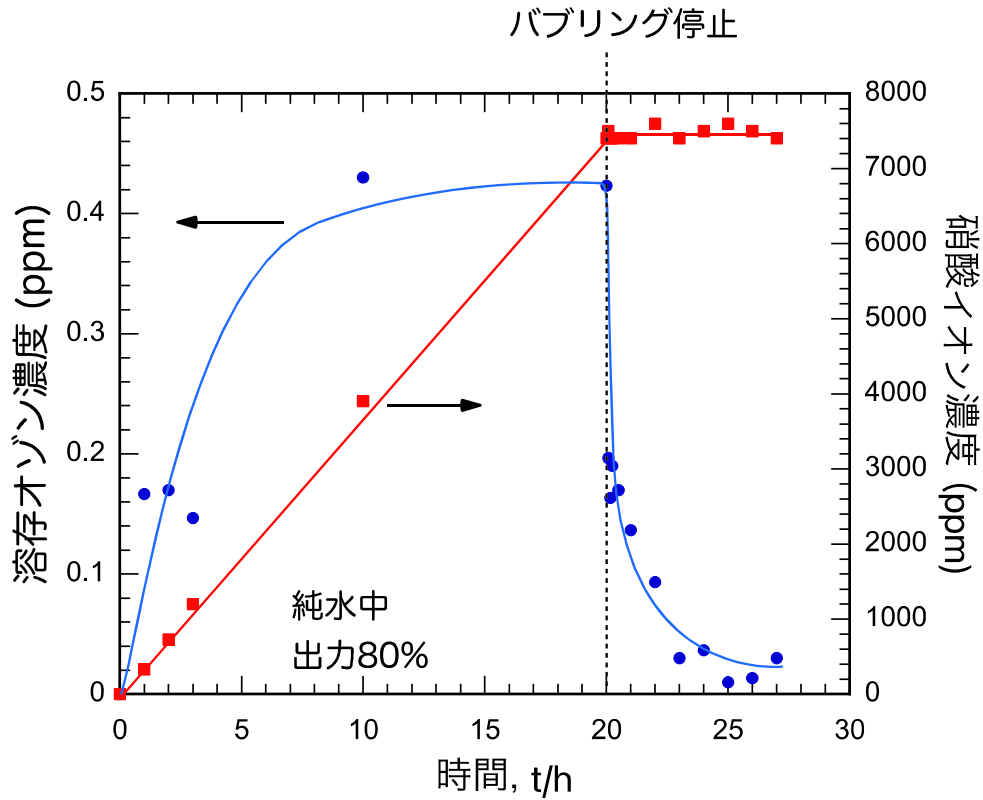


図 3.2-8 バブリング時間に伴う純水中の溶存オゾン濃度および硝酸イオン濃度の変化

測定した分極抵抗の逆数から算出した腐食電流密度の時間変化を図 3.2-9 に示す。腐食電流密度は、分極抵抗の逆数となる[3.2-7]。

$$\frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{1}{R_p} \propto i_{\text{corr}}$$

ここで、 R_p は分極抵抗、 i_{corr} は腐食電流密度である。腐食電流密度は以下の式から求められる[3.2-8]。

$$i_{\text{corr}} = \frac{k}{R_p}$$

k は比例定数であり、ここでは 0.02 V とした。

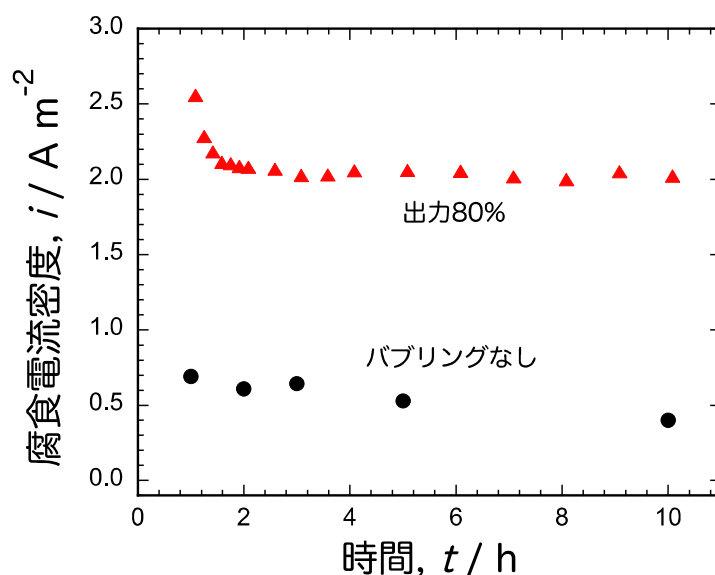


図 3.2-9 バブリング停止後に分極抵抗から求めた酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中の腐食電流密度の時間変化

分極抵抗測定はバブリング停止後 1 時間程度で開始したが、バブリングを行った溶液中の腐食電流密度は、測定開始から約 1 時間の間で低下を見せ、その後にはほぼ一定値となった。バブリングを行った溶液中の腐食電流密度は、バブリングを行っていない溶液中の腐食電流密度より明らかに大きな値を示した。バブリングを行っていない場合の腐食電流密度は、大気中の酸素還元反応の電流密度と同程度の値であった。オゾンジェネレータの出力を 50% とすると、プラトー領域の腐食電流密度は約 $1.3 A/m^2$ となり、腐食電流密度の大小には相関が見られた。

図 3.2-10 は、同様のオゾンジェネレータの出力とした時のイオン濃度の時間変化を示したものである。バブリング停止から溶存オゾン濃度は明らかに減少する。その半減期は 1 時間に満たない。一方、硝酸イオン濃度はほぼ一定値を保っている。この溶存オゾン濃度の減少と、図 3.2-9 に示したバブリング停止から 2 時間程度までに見られる腐食電流密度は、溶存オゾン濃度の低下に対応している可能性も示唆される。また、試験片表面の状態の変化により減衰した可能性も考えられる。このことは図 3.2-11 に示した鉄試験片の電位が、酸化剤であるオゾンの減少にもかかわらず初期にやや上昇していることから窺われる。なお、オゾンジェネレータの出力が 50% の場合にはプラトー領域の電位は $-0.57 V$ で、硝酸イオン濃度が高い場合の方が電位はやや貴となっている。バブリング停止後 2 時間程度以降のプラトー領域では、溶存オゾン濃度は低下していると考えられるため、腐食電流密度や腐食電位のバブリングの有無での差異とオゾンジェネレータの出力への依存性に関しては、バブリング中に溶液中に蓄積した硝酸イオンの影響が大きいと考えられる。

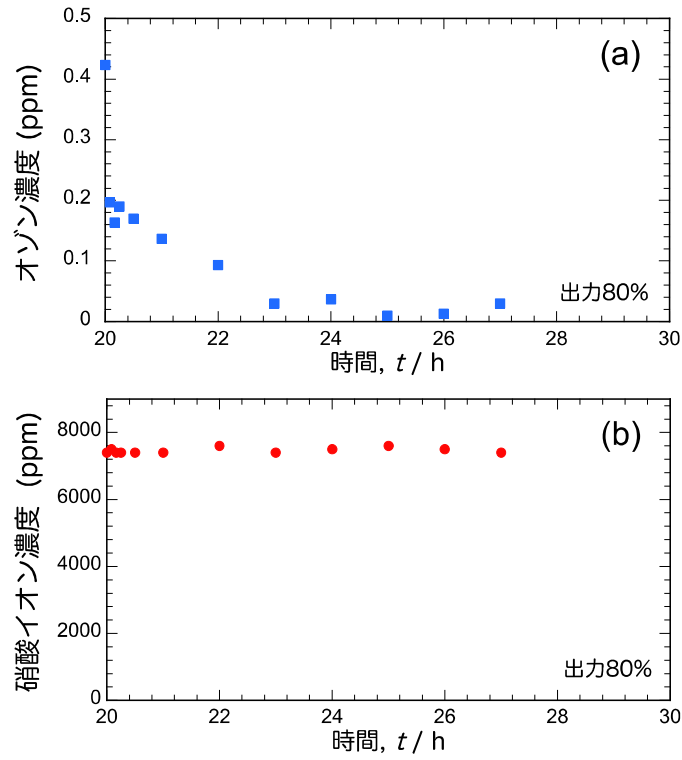


図 3.2-10 バブリング後の純水中の(a)溶存オゾン濃度と(b)硝酸イオン濃度の時間変化

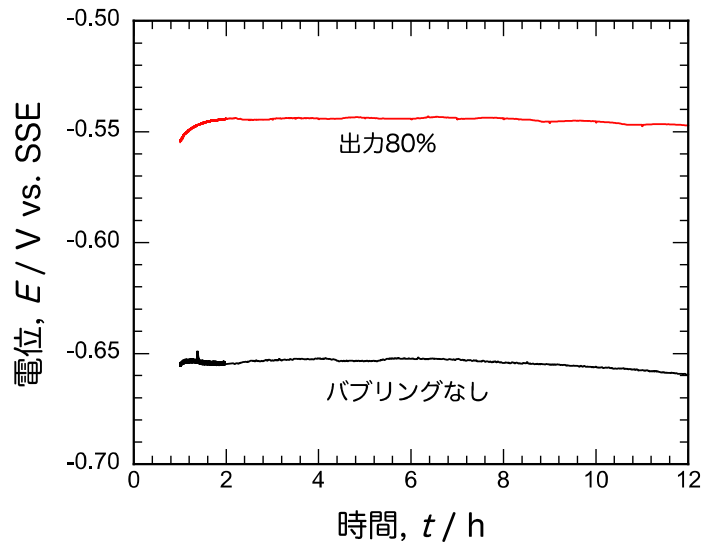


図 3.2-11 バブリング後の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中の鉄試験片の電位の時間変化

オゾンジェネレータからの気体を酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中にバブリングし、停止した直後に測定した動電位分極を図 3.2-12 に示す。バブリングを行っていない場合と比較して、バブリングを行った場合のカソード電流密度は著しく増加している。オゾンジェネレータの出力が高い方がカソード電流密度は高くなった。この増加は、オゾンジェネレータから供給される酸化剤であるオゾンと、窒素酸化物が溶解して生成した硝酸イオンに由来すると考えられる。

ここで、先に示したように、純水にバブリングした際の溶存オゾン濃度は出力によらず 0.4 ppm 程度である。酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中での溶存オゾン濃度が純水中と同程度と考え、またオゾンから酸素への還元反応と、その酸素の還元反応の 2 段階の還元反応を考慮し、濃度が 1.5 倍相当であるとしても、D0 の 8 ppm には 1 桁及ばない。したがって、オゾンの還元反応が拡散律速であると仮定すると、溶存酸素の還元電流と比較して小さいものと思われる。さらに、溶存オゾン濃度は硝酸イオン濃度に比べて著しく低いことも考慮すると、バブリングによる還元電流の増加に寄与しているのは、主として硝酸イオンであろうと考えられる。

図中には、緩衝溶液中に硝酸ナトリウムを 0.06 M 加えた場合の動電位分極曲線も比較のために加えている。硝酸イオン濃度としては約 4000 ppm に相当し、図 3.2-8 に示した硝酸イオン濃度と同レベルである。硝酸イオンを塩の添加によって加えた場合でも、バブリング無しの場合と比較して明らかにカソード電流密度の上昇が見られることは、バブリングによるカソード電流密度の上昇に硝酸イオンの還元反応が影響していることを支持する。なお、バブリングをした場合の方が、塩の添加により硝酸イオンを供給した場合に比べてカソード電流密度が高いのは、溶液の緩衝能を超えてバブリングした溶液の pH の低下が影響している可能性があると思われる。バブリングの後に測定された pH は、初期の 5.5 から 1 程度の低下が見られた。

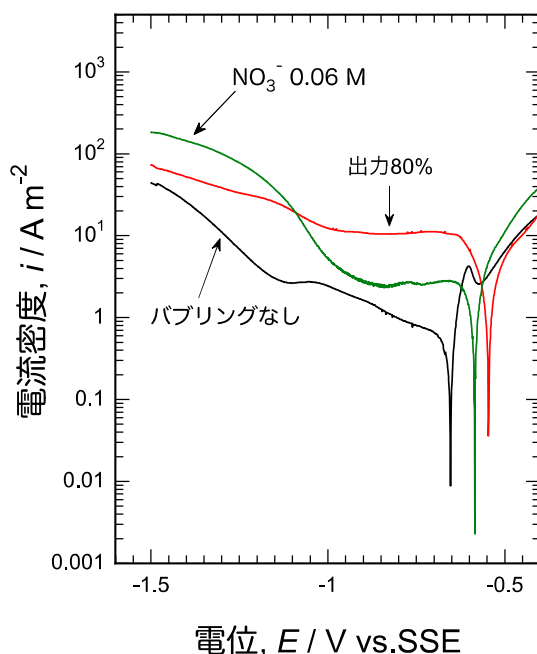


図 3.2-12 バブリング後の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中での鉄試験片の動電位分極曲線

(4) まとめ

オゾンジェネレータで生成したオゾンおよび窒素酸化物を含む気体をバブリングした酢酸-酢酸緩衝溶液中での鉄試験片の腐食を電気化学的手法で検討した。オゾンおよび窒素酸化物を与えた溶液中では、これら酸化剤がカソード反応を促進することにより、腐食電位の上昇と、分極抵抗によって評価した腐食速度の増加が見られた。その主因は、溶存イオン濃度よりも高濃度で溶液中に蓄積する硝酸イオンであると考えられる。バブリングによる腐食速度の増加が硝酸イオン濃度にほぼ比例することからも、酸化剤としての硝酸イオンが腐食促進に寄与することが窺われる。本試験では鉄試験片の腐食を緩衝溶液中で行っているため検討していないが、窒素酸化物が溶解して生成する硝酸イオンによる pH 低下も腐食に影響を及ぼすと考えられる。実機内の窒素と混入酸素の濃度によっては、そのラジオリシスによる窒素酸化物の生成が腐食を促進する懸念があることが示唆された。

3.3 1F 複合環境における腐食抑制技術の開発（再委託先：物材機構）

① 令和2年度の実施内容および成果（概要）

ナノバブルを混合した腐食試験溶液を作製するため、ウルトラファインバブル生成装置（HYK-20-SD、株式会社リーガレック）を導入し、物材機構の各種試験用ガスラインと接続する工事を行った。これにより、空気だけでなく、酸素、窒素、アルゴンおよびこれらの混合ガス成分のナノバブルを任意の溶液に導入し、腐食試験槽に供することが可能となり、年度目標であった腐食試験システムの構築を達成した（図 3.3-1）。



図 3.3-1 導入したナノバブル発生装置

次に、ナノバブルを導入した溶液を用いて、予備実験を実施した。試料には 5 mm×30 mm×40 mm の溶接構造用圧延鋼材 SMA490A（以下、炭素鋼と略記。）を用いた。溶液には蒸留高純水（電気抵抗率 18.2 MΩcm）および蒸留高純水に 1/100 倍の希釈率となるよう人工海水を添加した 1/100 倍人工海水を用いた。液量 5 L に対してガス流量 650 mL min⁻¹、生成時間 30 min の条件でナノバブル導入処理を行い、試験溶液を作製した。導入するガスはアルゴンとした。また、比較として、同一条件にて酸素ナノバブルを導入した溶液、およびナノバブル導入処理をしていない溶液も準備した。ナノバブル導入処理後、液温が室温に戻るまで静置したのち、試料を浸漬した。液量は 100 mL とし、大気解放条件とした。ナノバブルを導入していない溶液および酸素ナノバブルを導入した溶液では、腐食反応の進行に伴い、試料表面に発錆が認められ、その範囲の拡大が認められた。また、純水より 1/100 倍人工海水の方がその傾向は顕著であった。一方、アルゴンナノバブルを導入した溶液中では、浸漬から約 5 時間までは明確な腐食は見られなかったことから、ナノバブルの存在により、炭素鋼の初期の腐食挙動が変化することが明らかとなった。なお、浸漬から 7 日後には、いずれの溶液に浸漬した試料も全面が赤褐色のさびで覆われていたが、腐食減量（さび層の付着による誤差の影響を考慮せず）は表 3.3-1 の通りであり、ナノバブルによる腐食反応への影響が定量的にも示された。

表 3.3-1 7日間浸漬後の炭素鋼の腐食減量（初期重量比）（％）

	ナノバブル無し	Ar ナノバブル導入	O ₂ ナノバブル導入
純水	0.0397	0.0362	0.0377
1/100 倍人工海水	0.0388	0.0331	0.0427

② 令和3年度実施内容および成果

(1) 実験結果および考察

令和2年度に確立したナノバブル試験装置を用いて、アルゴンナノバブルを導入した希釈人工海水（1/10倍、1/100倍、1/1000倍）中の炭素鋼の腐食速度の連続的な変化を電気化学インピーダンス法によりモニタリングした。結果を図3.3-2に示す。いずれの条件においても、アルゴンナノバブルを導入した溶液中では、約20時間までの浸漬初期において、腐食が抑制される傾向が確認された。蛍光式溶存酸素計によりアルゴンナノバブル導入処理中の溶存酸素濃度（以下、DOと略記。）を測定したところ、図3.3-3に示すように、処理開始後約3分で10Lの溶液中のDOが0.1ppm未満まで急速に低減することが分かった。セラミックボールフィルターを用いたアルゴンガスバブリングによる通常の脱気処理（同流量条件：650 mL min⁻¹で実施）との比較により、ナノバブル導入が極めて効率的なDO低減処理であることが示された。したがって、希釈人工海水中の浸漬初期における腐食抑制効果は、アルゴンナノバブル導入処理による溶液の低DO化により、酸素還元のカソード反応が抑制されたことに起因すると示唆された。これを確認するため、同一条件で腐食電位測定を実施したところ、炭素鋼の腐食電位は未処理の希釈人工海水（1/200倍）中で約-550 mV（Ag/AgCl電極基準）であったのに対し、アルゴンナノバブルを導入した溶液中では約-700 mVであった。この結果により、アルゴンナノバブル導入溶液中の炭素鋼の腐食速度の抑制は、DO低減に由来することが裏付けられた。

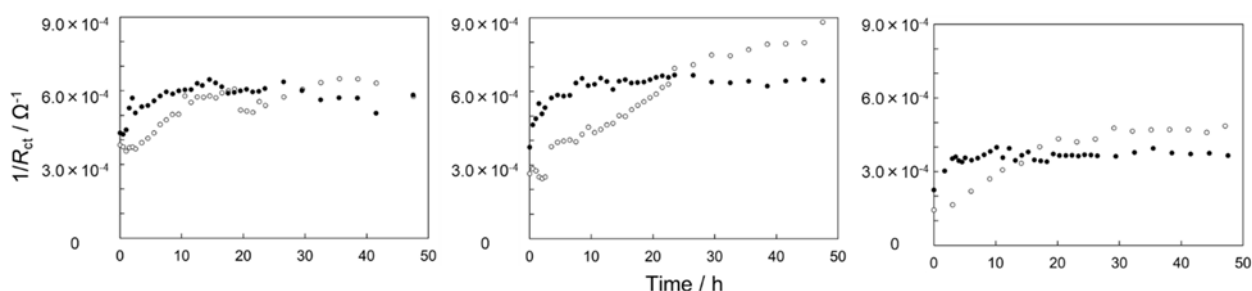


図 3.3-2 希釈人工海水（左：1/10倍、中：1/100倍、右：1/1000倍）中の炭素鋼の腐食速度変化
（白：ナノバブル導入あり、黒：ナノバブル導入無し）

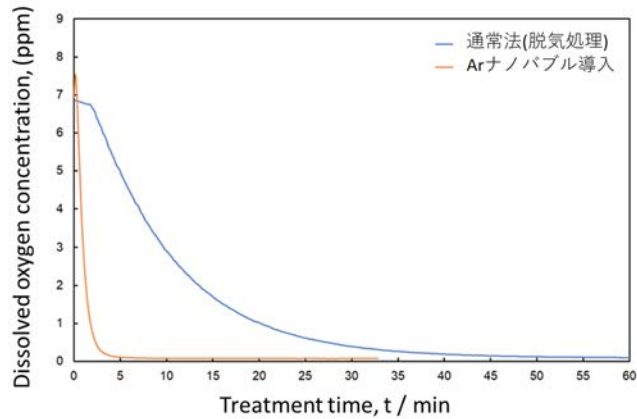


図 3.3-3 アルゴンガスナノバブル導入処理中の DO 変化

一方、大気開放条件ではアルゴンナノバブル導入処理により低下した DO は時間の経過とともに上昇する。また、腐食反応の進行により炭素鋼の表面に錆層が形成することで、カソード反応が変化することが想定される。このため、塩水噴霧試験機 (STP-30、スガ試験機株式会社) を用いて炭素鋼の電極表面に事前に錆層を形成し、カソード分極試験を行った (図 3.3-4)。分極曲線の形状は錆層の有無により明確に異なっており、錆層を事前に形成した試料では、腐食電位が -300 mV まで上昇し、DO の拡散限界を示す電流の停滞域が消失した。

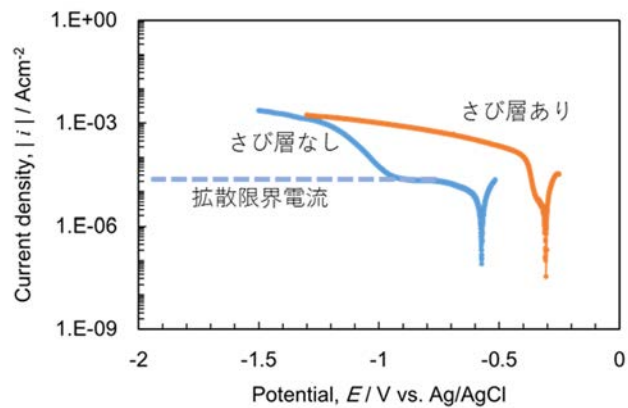


図 3.3-4 錆層の有無による希釈人工海水 (1/200 倍) 中の炭素鋼のカソード分極曲線の変化

以上の結果から、図 3.3-2 に示したアルゴンナノバブル導入による腐食抑制効果が、浸漬後約 20 時間までの期間に限定されていたのは、溶液が大気と接触していたため DO が上昇したこと、および、錆層形成によりカソード反応に $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系が関与した結果であることが示された。

令和 3 年度に実施した以上の試験結果より、不活性ナノバブルを含む溶液中の炭素鋼の腐食挙動とその経時変化が詳細に解明され、当該年度の研究目標を達成した。

(2) まとめ

不活性ガスとしてアルゴンを用いて希釈人工海水中にナノバブルを導入した。大気開放条件で炭素鋼をこの溶液中に浸漬し、腐食速度を測定した結果、約 20 時間にわたって腐食反応が抑制されることが示された。これは、ナノバブル導入処理が極めて効率的に DO を低下させ、酸素還元によるカソード反応が抑制された結果であることが示された。一方、大気開放条件では DO が上昇するとともに錆層形成によるカソード反応系が変化することから、ナノバブル導入による腐食抑制効果を十分に活用するためには、①大気との接触がある程度制限された環境であること、②ナノバブルを導入した溶液を連続的あるいは完結的に注入することが肝要であると示唆される。

3.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打合せや「特殊環境下の腐食現象の解明に関する分科会」を活用した関連分野の専門家との会議等を開催した。研究組織内でのリモート会議による情報共有と意見交換を適宜実施して連携を図った。また、特殊環境下の腐食現象の解明に関する分科会（令和3年度第1回：令和3年11月12日、第2回：令和4年2月24日）に参加して関連分野の専門家との意見交換を行い、本研究の進捗について理解してもらうとともに有益な示唆を得た。さらに、日本原子力学会 2022 年春の年会においてシリーズ発表を行い、現在までの成果報告ならびに参加者との有益な意見交換を実施した。

4. 結言

デブリ取り出し工程において、既設のPCVならびに新設の負圧維持系設備・配管など重要な閉じ込め機能を担保する鋼構造物の長期信頼性を確保するため、 α 線放出核種/ β 線放出核種と鋼材が接触共存する濡れ環境における腐食現象をはじめて明らかにして腐食速度を予測する技術を構築するとともに、PCV等への基本的な適用性に優れ、かつ、副次影響の無い新規防食技術を開発することを目的とした研究である。本報告書では、3ヵ年計画の2年目である令和3年度の業務実績を述べた。以下、研究項目ごとに成果の概要を述べる。

(1) α 線、 β 線照射による腐食影響および気相ラジオリシスの腐食環境への影響

① デブリ中MA成分の状態・放射エネルギーの溶出挙動評価

MCCIデブリや合金デブリ中の燃料成分(Pu)およびMA成分(Am、Cm)の状態評価と溶出挙動評価を行うとともに、 α 線によるPCV材への腐食影響について評価した。具体的には、酸化物相とケイ酸塩相の均等分散あるいは酸化物相と合金相の均等分散による均質デブリ、ならびに、酸化物相がケイ酸塩相あるいは合金相により被覆された非均質デブリについて、形態および組成評価を行うとともに、放射線の飛程や線量率について評価した。

② 線種(α 、 β)を考慮したラジオリシス解析モデルの構築(連携先：原子力機構)

①で検討したMAの状態を考慮した環境で、 α 線、 β 線の線量率分布の詳細化を行うとともに詳細評価した線量率に対応したラジオリシス解析を実施することにより、ラジオリシス評価モデルの構築を行った。具体的には、 α 線、 β 線の線量率分布と水溶液中での化学種の拡散を考慮したラジオリシス解析を実施し、バルク環境中での酸化剤の濃度分布の評価を可能とした。

③ α 線、 β 線照射による腐食影響評価(連携先：原子力機構)

β 線源を用い、電気化学試験を実施した。取得されたデータを基に、電気化学パラメータへの各放射線種の影響を検討した。 ^{90}Sr 線源近接下で取得されたデータは、非照射下で取得したデータと比較し、炭素鋼の分極抵抗および、ステンレス鋼の腐食電位に β 線の影響と思われる差異が確認された。ラジオリシス解析より約1ppmの過酸化水素が生成されていることが推測され、これが要因の1つであると推定された。

④ 放射線下における水への気相ラジオリシスの影響

a. 照射試験および解析等(連携先：原子力機構)

ガスを含んだ気相/液相混在ラジオリシス解析を行うために必要なインプットを整備し、解析を実施した。解析結果を γ 線照射試験結果と比較、検討し、現在のモデルの妥当性の検証や解析法の改善を行った。気相の影響を詳細に調べるために液相部を遮蔽した状態での気相/液相混在系への γ 線照射実験データを取得し、整備したラジオリシス解析結果と比較した。比較結果に基づき、気相で発生した窒素酸化物の液相への移行速度を解析コードにおいて調整した。

b. 溶液、ガス成分分析等（再委託先：量研機構）

気相/液相混在試料への γ 線照射実験を行った。ラジオリシスにより生成する窒素酸化物（硝酸含む）の分析装置を整備するとともに、定性・定量分析を行った。照射線量に対する生成物挙動を明らかにした。気相/液相混在試料への室温での γ 線照射実験を行った。カラムコンパートメントを導入した液体クロマトグラフ分析装置を整備した。これにより、照射により生成した硝酸イオンや亜硝酸イオンといった窒素酸化物を再現性良く定性・定量分析することが可能になった。窒素酸化物の生成量は照射線量の増加に伴い増加した。気相/液相混在試料の気液組成比や気相部分の酸素濃度を変化させた時の、照射線量に対する窒素酸化物の生成挙動を定量的測定により評価した。

(2) PCV・負圧維持系設備等の腐食モード・腐食速度の評価

令和2年度の検討結果に基づいて、PCV内面（炭素鋼の均一腐食）ならびに負圧維持系設備（ステンレス鋼における局部腐食）を主対象とした腐食試験を実施した。試験パラメータとしては、酸化剤濃度（電位）とpHを中心に検討した。重量法あるいは電気化学的手法により腐食速度を評価した。過酸化水素添加による炭素鋼の腐食加速が認められたものの、過酸化水素が高濃度（数十～数百ppm）の場合には、腐食速度がCathodic reaction indexとの関係【 $CR[g/m^2h] = 1.4(C_{O_2} + 0.4 \times C_{H_2O_2})$ 】から予測される値と比較して十分に低かった。併せて、腐食試験中に過酸化水素濃度の顕著な低下が認められ、これは鉄イオンとのフェントン反応による分解が主因と考えられた。また、オゾンおよび窒素酸化物をバブリングした溶液中では、それら酸化剤によるカソード反応促進による電位の上昇と腐食速度の増加が見られたが、その主因は水溶液中に蓄積する硝酸イオンであり、腐食速度は硝酸イオン濃度にほぼ比例することが分かった。

(3) 1F複合環境における腐食抑制技術の開発（再委託先：物材機構）

ナノバブル発生装置および電気化学測定システムを用いて、不活性ガスナノバブルを含む1F特有の複合環境を模擬した環境下で腐食試験を行い、電気化学的手法により炭素鋼の耐食性を定量評価した。電気化学測定としては、浸漬電位の測定や電位－電流曲線の測定を行った。また、不活性ガスナノバブルの効果の持続性を検討するため、電気化学インピーダンス法を用いた腐食速度のモニタリング測定を行った。炭素鋼の希釈人工海水中での腐食挙動がDOとさび層の形成により経時変化することを浸漬電位および電位－電流曲線の測定によって評価した。さらに、不活性ガスナノバブルを導入することで、希釈人工海水中での初期の腐食速度が大幅に抑制されることを電気化学インピーダンス法によって評価した。これらの結果より、大気中の酸素との接触が限定され、かつ不活性ガスナノバブルの連続的あるいは定期的な注入が可能な条件において、炭素鋼の腐食を効果的に抑制できることが判明した。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびにCLADS等との連携を密にして、研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打合せや「特殊環境下の腐食現象の解明に関する分科会」を活用した関連分野の専門家との会議等を開催した。研究組織内でのリモート会議による情報共有と意見交換を適宜実施して連携を図った。また、「特殊環境下の腐食現象

の解明に関する分科会」(令和3年度第1回：令和3年11月12日、第2回：令和4年2月24日)に参加して関連分野の専門家との意見交換を行い、本研究の進捗について理解してもらうとともに有益な示唆を得た。さらに、日本原子力学会2022年春の年会においてシリーズ発表を行い、現在までの成果報告ならびに参加者との有益な意見交換を実施した。

以上、3ヵ年計画の2年目である令和3年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

参考文献

- [1] Akiyama, D. et al., Phase Analysis of Uranium Oxides after Reaction with Stainless Steel Components and ZrO₂ at High Temperature by XRD, XAFS, and SEM/EDX, *J. Nucl. Mat.*, vol.520, 2019, pp.27-33.
- [2] Kirishima, A. et al., Study on the Chemical Structure and Actinide Leaching of MCCI Debris, *J. Nucl. Mat.*, vol.527, 2019, pp.151-795.
- [3] Sasaki, T. et al., Leaching Behavior of Gamma-emitting Fission Products, Calcium, and Uranium from Simulated MCCI Debris in Water, *J. Nucl. Sci. Tech.*, vol.56, 2019, pp.1092-1102.
- [4] Kusaka, R. et al., Distribution of Studtite and Metastudtite Generated on the Surface of U₃O₈: Application of Raman Imaging Technique to Uranium Compound, *J. Nucl. Sci. Tech.*, vol.58, no.6, 2021, pp.629-634.
- [5] 日本原子力研究所, TMI-2の事故調査・復旧に関する成果と教訓—ニュークリア・テクノロジー誌TMI特集号の紹介—, *JAERI-M 93-111*, 1993, 464p, <https://doi.org/10.11484/jaeri-m-93-111>.
- [3.1.3-1] 腐食防食協会編, 金属の腐食・防食 Q&A 電気化学入門編, 丸善, 2002.
- [3.1.3-2] K. Hata, T. Satoh, T. Motooka et al., Simulation for Radiolytic Products of Seawater: Effects of Seawater Constituents, Dilution Rate, and Dose Rate, *J. Nucl. Sci. Tech.*, vol.53, no.8, 2016, pp.1183-1191.
- [3.1.3-3] A. Komatsu, T. Tsukada, F. Ueno, and M. Yamamoto, Study of Corrosion Rate of Carbon Steel in Diluted Artificial Seawater under Simulated Irradiation Conditions, *Proc. ICONE-23*, ICONE23-2028, 2015.
- [3.1.3-4] 佐藤智徳, 小松篤史, 中野純一, 山本正弘, 材料と環境, 炭素鋼の放射線環境下での腐食に及ぼす酸化剤の影響, vol.70, no.12, 2021, pp.457-461.
- [3.1.3-5] 青山高士, 加藤千明, 佐藤智徳他, ⁹⁰Sr 標準溶液の滴下が SUS316L の腐食電位に及ぼす影響の検討, 材料と環境, vol.71, no.4, 2022, pp.110-115.
- [3.1.4-1] Bulearcă, A. M. et al., Model Studies of NO_x and SO_x Reactions in Flue Gas Treatment by Electron Beam, *UPB Sci. Bull., Series B*, vol.72, no.1, 2010, pp.101-112.
- [3.1.4-2] Tokunaga, O. et al., Radiation Chemical Reactions in NO_x and SO₂ Removals from Flue Gas, *Radiat. Phys. Chem. (1977)*, vol.24, no.1, 1984, pp.145-165.
- [3.1.4-3] Jones, A. R., Radiation-induced Reactions in the N₂-O₂-H₂O System, *Radiat. Res.*, vol.10, no.6, 1959, pp.655-663.
- [3.1.4-4] Dey, *Proc. of JAIF International Conference on Water Chemistry of Nucl. Power Plants*, 1991.

- [3.1.4-5] 廃炉環境国際共同研究センター, 東北大学, $\alpha/\beta/\gamma$ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現; ナノバブルを用いた新規防食技術の開発(委託研究); 令和2年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業, JAEA-Review 2022-002, 2022. 85p., <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-002>.
- [3.2-1] M. Yamamoto, T. Sato, A. Komatsu, J. Nakano, F. Ueno, Estimation Method for Corrosion Rate of Carbon Steel in Water with Gamma-Ray Irradiation Condition, in: Eur. Corros. Congr. 2015, EUROCORR 2015, 2015.
- [3.2-2] J. Vandenborre, F. Crumière, G. Blain, R. Essehli, B. Humbert, and M. Fattahi, Alpha Localized Radiolysis and Corrosion Mechanisms at the Iron/water Interface: Role of Molecular Species, J. Nucl. Materials, vol.433, no.1-3, pp.124-131, 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.09.034.
- [3.2-3] 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, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.11.013.
- [3.2-4] 大森惇志, 味戸沙耶, 阿部博志, 端邦樹, 佐藤智徳, 加治芳行, 井上博之, 田口光正, 清藤一, 多田英司, 鈴木俊一, 秋山英二, ガンマ線照射を模擬した非照射の湿度制御環境での炭素鋼の腐食モニタリング, 材料と環境, vol.70, 2021, pp.358-364.
- [3.2-5] 秋山英二, 大森惇志, 味戸沙耶, 北條智彦, 小山元道, オゾンにより放射線照射を模擬した湿潤大気環境での炭素鋼の腐食モニタリング, 材料と環境, vol.70, 2021, pp.448-456.
- [3.2-6] R. Wittman, Used Fuel Disposition Campaign, Radiolysis Model Sensitivity Analysis for a Used Fuel Storage Canister, FCRD-UFD-2013-000357, PNNL-22773, 2013.
- [3.2-7] M. Stern, A. L. Geaby, Electrochemical Polarization, J. Electrochem. Soc., vol.104, no.1, 1957, pp.56-63.
- [3.2-8] S. Haruyama, T. Tsuru, Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP 727, Eds. F. Mansfeld, U. Bertocci, ASTM, 1981, pp.167-186.

