

$\alpha / \beta / \gamma$ 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4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)

-FY2022 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

September 2024

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

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 研究開発推進部 科学技術情報課  
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto: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 Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan  
E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto: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4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

(2024年3月25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4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の廃炉等をはじめとし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・基盤的研究およ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、令和2年度に採択された研究課題のうち、「 $\alpha$  /  $\beta$  /  $\gamma$  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2年度から令和4年度分の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、デブリの本格的取り出し工程での閉じ込め機能 (PCV、負圧維持系等) の経年劣化要因として重要と考えられる腐食を対象としたものである。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  $\alpha$  線 /  $\beta$  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に在り、飛程の短い  $\alpha$  線 /  $\beta$  線放出核種が接触する局所で、ラジオリシスにより生成する化学種 (特に  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) が局所的に高濃度となれば、当該箇所において鋼材の腐食が大きく加速する可能性が有る。対して、 $\alpha$  /  $\beta$  ラジオリシスを考慮した腐食評価に関する知見が欠けていた。このような背景に鑑みて、本研究では以下の研究成果を得た。①  $\alpha$  線 /  $\beta$  線 /  $\gamma$  線の影響を網羅したラジオリシス解析モデルを構築した。②  $\alpha$  線放出核種 /  $\beta$  線放出核種を用いた電気化学試験 (ホット試験) ならびにコールド条件での模擬環境腐食試験による系統的な腐食速度データを取得した。③ 上記成果に基づいて、PCV 系統内に附設 / 挿入する新設設備の材料選定に対して、耐食性の観点から提言した。また、本研究で得られた  $\alpha$  線および  $\beta$  線影響下での腐食速度評価に資する知見により、従来の  $\gamma$  線影響のみを取り扱った放射線下腐食データベースを拡充した。④ PCV 系統内の腐食抑制技術として不活性ガスナノバブルの導入を提案し、その効果と限界について基礎的な知見を得た。

---

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)

— FY2022 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 March 25, 2024)

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 FY2022.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, 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 from FY2020 to FY2022.

The present study aims to corrosion, which is considered to be an important factor in the aging degradation of confinement functions (PCV, negative pressure maintenance system, etc.) during the fuel debris removal process. If the chemical species (especially  $H_2O_2$ ) generated by radiolysis become locally concentrated in the areas where short-range  $\alpha$ - and  $\beta$ -radiation emitting nuclides come into contact, the corrosion of steels may be greatly accelerated in those areas. In contrast, there was a lack of knowledge on corrosion evaluation considering  $\alpha/\beta$  radiolysis. In view of this background, the following research results were obtained in this study. (1) A radiolysis analysis model covering the effects of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -rays was developed, (2) Systematic corrosion rate data were obtained from electrochemical tests (hot tests) using  $\alpha$ - and  $\beta$ -ray emitting nuclides and simulated environmental corrosion tests under cold conditions, (3) Based on the above results, recommendations were made from the viewpoint of corrosion resistance for the selection of materials for new facilities to be attached to or inserted into the PCV system. The knowledge obtained in this study that contributes to the evaluation of corrosion rates under the influence of  $\alpha$ - and  $\beta$ -rays has expanded the existing database on corrosion under radiation, which dealt only with  $\gamma$ -rays, (4) The introduction of inert gas nanobubbles was proposed as a corrosion inhibition technique in PCV systems, and basic knowledge was obtained regarding its effectiveness and limitations.

Keywords: Corrosion, Radiolysis,  $\alpha$ -ray,  $\beta$ -ray, Hydrogen Peroxide, Nitrate Ion, Nano-bubble, Corrosion Mitigation

---

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
6. 令和 4 年度 採択課題 .....	12
付録 成果報告書 .....	15

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
6. Accepted Proposal in FY2022.....	12
Appendix Result Report .....	15

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ティアップ型人材育成	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
$\alpha$ / $\beta$ / $\gamma$ 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	渡邊 豊	東北大学
$\beta$ 、 $\gamma$ 、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

6. 令和4年度 採択課題

令和4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4年3月1日～令和4年5月6日（課題解決型）

令和4年4月7日～令和4年6月16日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：8 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）

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4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
革新的アルファダスト撮像装置と高線量率場モニタの実用化とその応用	黒澤 俊介	東北大学
3次元線量拡散予測法の確立と $\gamma$ 線透過率差を利用した構造体内調査法の開発	谷森 達	京都大学
$\alpha$ 汚染可視化ハンドフットクロスモニタの要素技術開発	樋口 幹雄	北海道大学
高放射線耐性の低照度用太陽電池を利用した放射線場マッピング観測システム開発	奥野 泰希	京都大学
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシブ無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学

課題名	研究代表者	所属機関
無線 UWB とカメラ画像分析を組合せたリアルタイム 3D 位置測位・組込システムの開発・評価	松下 光次郎	岐阜大学

## 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
耐放射線プロセッサを用いた組み込みシステムの開発	渡邊 実	岡山大学
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塚原 剛彦	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和2年度から令和4年度分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

課題名	研究代表者	所属機関
$\alpha$ / $\beta$ / $\gamma$ 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	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 4 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 R04I019)

成果報告書

令和 5 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「 $\alpha$ / $\beta$ / $\gamma$ 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2年度から令和4年度分の研究成果を取りまとめたものである。



目次

概略	viii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.1.1 研究タスクの構成	2-1
2.2 実施体制	2-2
2.3 令和4年度の成果の目標および業務の実施方法	2-3
2.3.1 $\alpha$ 線、 $\beta$ 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	2-3
2.3.2 PCV・負圧維持系設備等の腐食モード・腐食速度の評価	2-3
2.3.3 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）	2-3
2.3.4 研究推進	2-3
3. 実施内容および成果	3-1
3.1 $\alpha$ 線、 $\beta$ 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 （令和2年度～令和4年度）	3-1
3.1.1 デブリ中MA成分の状態・放射能量の溶出挙動評価（令和2年度～令和4年度）	3-1
3.1.2 線種（ $\alpha$ 、 $\beta$ ）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）（令和2年度～令和4年度）	3-6
3.1.3 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線照射による腐食影響評価 （連携先：原子力機構）（令和2年度～令和4年度）	3-14
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）（令和2年度～令和4年度）	3-28
3.2 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～令和4年度）	3-47
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） （令和2年度～令和4年度）	3-56
3.4 研究推進	3-63
4. 結言	4-1
参考文献	5-1
付録①	5-3
付録②	5-6

執筆者リスト

研究代表者	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	二次デブリ等の分類と状態	.....	3-2
表 3.1.1-2	汚染水中の対象核種の放射能評価	.....	3-3
表 3.1.1-3	炉内水および汚染水中の対象核種の放射能評価	.....	3-4
表 3.1.1-4	デブリの状態、溶出挙動および放射線影響	.....	3-6
表 3.1.2-1	粒子サイズ 50 $\mu\text{m}$ の酸化物デブリ粒子に囲まれた領域のラジオリシスにおける $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成収率 (pH、DO、 $\text{NO}_3^-$ 濃度、 $\gamma$ 線の線量率の影響)	.....	3-12
表 3.1.3-1	密封 $\beta$ 線源	.....	3-15
表 3.1.3-2	実験条件 (Sr)	.....	3-16
表 3.1.3-3	密封 $\alpha$ 線源	.....	3-18
表 3.1.3-4	実験条件 (Am)	.....	3-19
表 3.1.3-5	炭素鋼の化学成分 (%)	.....	3-19
表 3.1.3-6	ステンレス鋼 (SUS316L) の化学成分 (%)	.....	3-19
表 3.1.3-7	実験条件 ( $\text{PuO}_2$ )	.....	3-22
表 3.1.3-8	実験に使用した Pu の組成	.....	3-22
表 3.1.3-9	各条件での $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度解析結果	.....	3-26
表 3.1.4-1	気相ラジオリシスにおける化学種のプライマリ収率 (G 値) (/100 eV) のデータセット	.....	3-32
表 3.1.4-2	気液共存系のラジオリシス解析に使用した条件 (相対湿度: 100 %、温度: 室温、 $\gamma$ 線線量率: 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH: 6.8)	.....	3-32
表 3.1.4-3	気液共存系のラジオリシス解析における $\text{NO}_3^-$ と $\text{NO}_2^-$ の生成収率 (/100eV)	.....	3-32
表 3.1.4-4	$\gamma$ 線照射による窒素酸化物生成の収率	.....	3-41
表 3.1.4-5	塩添加試料に対する $\gamma$ 線照射による窒素酸化物生成の収率	.....	3-41
表 3.2-1	腐食試験の溶液条件	.....	3-48
表 3.2-2	腐食試験での重量減から求めた腐食速度	.....	3-48

図一覧

図 2. 2-1	本研究の実施体制	.....	2-2
図 3. 1. 1-1	燃料デブリの状態の模式図	.....	3-2
図 3. 1. 1-2	U 化合物（過酸化物）からの放射線影響	.....	3-4
図 3. 1. 1-3	沈殿物（水酸化鉄）からの放射線の影響	.....	3-5
図 3. 1. 2-1	複数線源に囲まれた条件の解析に使用した体系	.....	3-8
図 3. 1. 2-2	線源に囲まれた領域の線量率解析結果の例	.....	3-9
図 3. 1. 2-3	線量率解析の際の領域分割のイメージ	.....	3-9
図 3. 1. 2-4	線源に囲まれた領域の線量率解析結果の例①（空間依存性の評価）	.....	3-10
図 3. 1. 2-5	線源に囲まれた領域の線量率解析結果の例②（粒子サイズ依存性の評価）	.....	3-10
図 3. 1. 2-6	粒子サイズ 50 μm の酸化物デブリ粒子に囲まれた領域における α、β、γ 線を対象としたラジオリシス解析結果①（β、γ 線の影響評価）	.....	3-11
図 3. 1. 2-7	粒子サイズ 50 μm の酸化物デブリ粒子に囲まれた領域における α、β、γ 線を対象としたラジオリシス解析結果②（γ 線線量率の影響評価）	.....	3-11
図 3. 1. 3-1	電気化学試験セル概要図	.....	3-14
図 3. 1. 3-2	PHITS による各線源の飛程評価結果	.....	3-15
図 3. 1. 3-3	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	.....	3-16
図 3. 1. 3-4	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測定結果との比較	.....	3-17
図 3. 1. 3-5	ラジオリシスと拡散の連成解析による H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> の生成量解析結果（ <sup>90</sup> Sr）	.....	3-17
図 3. 1. 3-6	密封 α 線源	.....	3-18
図 3. 1. 3-7	密封線源（ <sup>241</sup> Am）をセットした線源ホルダ写真図	.....	3-18
図 3. 1. 3-8	炭素鋼の分極抵抗の測定結果と非照射との比較（ <sup>241</sup> Am）	.....	3-19
図 3. 1. 3-9	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（ <sup>241</sup> Am）	.....	3-20
図 3. 1. 3-10	ラジオリシスと拡散の連成解析による H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> の生成量解析結果（ <sup>241</sup> Am）	.....	3-21
図 3. 1. 3-11	非密封 Pu 線源を用いた電気化学試験用試験セル	.....	3-22
図 3. 1. 3-12	炭素鋼の分極抵抗の測定結果と非照射との比較（Pu）	.....	3-23
図 3. 1. 3-13	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（Pu）	.....	3-23
図 3. 1. 3-14	PuO <sub>2</sub> 条件での水の吸収線量解析結果	.....	3-24
図 3. 1. 3-15	PuO <sub>2</sub> 条件での水の放射線分解による H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 生成解析結果（Pu）	.....	3-24
図 3. 1. 3-16	各線源条件における炭素鋼の分極抵抗の逆数測定結果（300 時間）	.....	3-25

図 3.1.3-17	各線源条件におけるステンレス鋼の腐食電位測定結果 (300 時間)	.....	3-25
図 3.1.3-18	炭素鋼の分極抵抗の逆数およびステンレス鋼の腐食電位と吸収線量率との比較	.....	3-26
図 3.1.3-19	ステンレス鋼の腐食電位と水の放射線分解による H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 生成量解析結果との比較	.....	3-27
図 3.1.4-1	Bulearcă らの気相ラジオリシス解析の再現解析 その 1 (条件 1 (NO : 250 ppm、N <sub>2</sub> : 99.975 %))	.....	3-33
図 3.1.4-2	Bulearcă らの気相ラジオリシス解析の再現解析 その 2 (条件 2 (NO : 250 ppm、N <sub>2</sub> : 91.975%、O <sub>2</sub> : 8 %))	.....	3-33
図 3.1.4-3	気相ラジオリシス解析結果の例 (雰囲気 : 大気条件、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、γ 線線量率 : 5 kGy/h)	.....	3-34
図 3.1.4-4	気液共存条件でのラジオリシス解析結果の例 (雰囲気 : 大気条件、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、γ 線線量率 : 5 kGy/h (気相部のみ)、気/液比 : 75/25、pH : 6.8)	.....	3-34
図 3.1.4-5	気液共存条件での γ 線照射実験再現解析 (条件 ID. 1 (O <sub>2</sub> 濃度 : 0 %、気/液比 : 10/10)、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、γ 線線量率 : 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH : 6.8)	.....	3-35
図 3.1.4-6	気液共存条件での γ 線照射実験再現解析 (条件 ID. 2 (O <sub>2</sub> 濃度 : 5 %、気/液比 : 10/10)、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、γ 線線量率 : 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH : 6.8)	.....	3-35
図 3.1.4-7	気液共存条件での γ 線照射実験再現解析 (条件 ID. 3 (O <sub>2</sub> 濃度 : 10 %、気/液比 : 10/10)、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、γ 線線量率 : 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH : 6.8)	.....	3-36
図 3.1.4-8	気液共存条件での γ 線照射実験再現解析 (条件 ID. 4 (O <sub>2</sub> 濃度 : 20 %、気/液比 : 10/10)、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、γ 線線量率 : 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH : 6.8)	.....	3-36
図 3.1.4-9	気液共存条件での γ 線照射実験再現解析 (条件 ID. 5 (O <sub>2</sub> 濃度 : 20 %、気/液比 : 15/5)、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、γ 線線量率 : 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH : 6.8)	.....	3-37
図 3.1.4-10	液相部を遮蔽した気液共存条件での γ 線照射実験再現解析 (条件 ID. 5 (O <sub>2</sub> 濃度 : 20 %、気/液比 : 15/5)、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、γ 線線量率 : 1 kGy/h (気相)、0.01 kGy/h (液相)、pH : 7.8)	.....	3-37
図 3.1.4-11	気相/液相試料の γ 線照射および IC 分析手順	.....	3-42
図 3.1.4-12	pH 調製した気相/液相試料	.....	3-42
図 3.1.4-13	γ 線照射による窒素酸化物生成の収率の pH 依存性	.....	3-43
図 3.1.4-14	電気化学検出器を連結した H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分析システム (左) と定量分析に向けた H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分析の検量線作成 (右)	.....	3-43
図 3.1.4-15	γ 線照射による H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> および H <sub>2</sub> 生成収率の pH 依存性	.....	3-44
図 3.1.4-16	超高感度 H <sub>2</sub> 分析装置 (上) と H <sub>2</sub> 分析の検量線の作成 (下)	.....	3-44
図 3.1.4-17	塩を含んだ試料調製 (上) と窒素酸化物のイオンクロマトグラム (下)	.....	3-45

図 3.1.4-18	温度制御 $\gamma$ 線照射システム	.....	3-46
図 3.1.4-19	温度を変えた時の窒素酸化物生成量の線量依存性 (左) と窒素酸化物生成収率 (右)	.....	3-46
図 3.2-1	腐食試験セットアップの概略図	.....	3-47
図 3.2-2	腐食速度 (令和 3 年度までに実施した試験結果も含む。) vs. Cathodic reaction index	.....	3-48
図 3.2-3	腐食試験後の試験片外観	.....	3-49
図 3.2-4	オーステナイト系ステンレス鋼の電位に及ぼす $H_2O_2$ 添加の影響	.....	3-50
図 3.2-5	電気化学測定用のセットアップ	.....	3-51
図 3.2-6	$O_3/O_2$ 混合ガスをバブリングした 0.1 M NaCl 水溶液中の $O_2$ および $O_3$ の濃度変化	.....	3-52
図 3.2-7	$O_3/O_2$ 混合ガスをバブリングした 0.5 M NaCl 水溶液中の Fe の腐食電流密度と自然電位の経時変化	.....	3-52
図 3.2-8	湿潤な気相中での ACM センサおよび RCM (Resistmetry Corrosion Monitoring: 電気抵抗式腐食モニタリング) センサを用いた腐食試験セットアップ	.....	3-54
図 3.2-9	50 °C、相対湿度 80 % RH で導入した $O_3$ 濃度と ACM 電流	.....	3-54
図 3.3-1	腐食試験システム	.....	3-56
図 3.3-2	Ar ガスナノバブル導入処理の有無による DO 濃度 (a) および炭素鋼の腐食速度 (b) の経時変化の違い	.....	3-57
図 3.3-3	炭素鋼製同心円型 2 電極センサの模式図	.....	3-58
図 3.3-4	試験槽を密閉可能とした改良型腐食試験システム	.....	3-58
図 3.3-5	溶液への Ar ガスナノバブル導入と気相の Ar ガスパージを変化させた時の溶液中の DO 濃度の経時変化および炭素鋼の腐食速度の経時変化: ①NB 無、パージ無、②NB 無、パージ有、③NB 有、パージ無、④NB 有、パージ有	.....	3-59
図 3.3-6	ナノバブル発生装置とガスバブリング (通常脱気法) との脱気効率の比較	.....	3-60
図 3.3-7	気液界面からの距離に対する DO 濃度の経時変化	.....	3-61
図 3.3-8	溶液の流動速度に対する DO 濃度の経時変化	.....	3-62

略語一覧

東北大学	:	国立大学法人東北大学
量研機構	:	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
物材機構	:	国立研究開発法人物質・材料研究機構
原子力機構	:	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
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

## 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」という。）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、 $\alpha$ 線放出核種/ $\beta$ 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 $\alpha$ 線/ $\beta$ 線/ $\gamma$ 線の影響を網羅したラジオリシス解析モデルの構築、② $\alpha$ 線放出核種/ $\beta$ 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、国立大学法人東北大学（以下、「東北大学」という。）、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、「原子力機構」という。）、国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構（以下、「量研機構」という。）、国立研究開発法人物質・材料研究機構（以下、「物材機構」という。）が連携して研究を遂行する。令和2年度から令和4年度にわたる実施内容および成果は下記の通りである。

### (1) $\alpha$ 線、 $\beta$ 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（Minor Actinide：以下、「MA」という。）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 $\beta$ 線放出核種の挙動を検討し、 $\beta$ 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 $\gamma$ 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、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、 $\alpha$ 線によるPCV材への腐食影響について評価した。令和4年度には、酸化物デブリ、合金デブリ、MCCIデブリ、二次デブリに分類して、燃料成分およびMA成分の含有や溶出挙動を検討し、腐食影響の観点から $\alpha$ 線/ $\beta$ 線に注目して取りまとめた。

#### ② 線種（ $\alpha$ 、 $\beta$ ）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、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線に関する水の分解のプライマリG値および二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、 $\alpha$ 線および $\beta$ 線照射による吸収線量率分布の解析手法を整備し、 $\alpha$ 線源および $\beta$ 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、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 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。令和4年度には、微粒子化したデブリが密集し、各デブリからの放射線が重なった厳しい体系でのラジオリシス解析を行った。複数のデブリが密集した重なり部でも放射線の強度は2倍以下に抑えられることを確認した。また、このような領域では $\alpha$ 線の影響により局所的に高い $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度を示す場合があることも示された。



③  $\alpha$ 線、 $\beta$ 線照射による腐食影響評価

令和2年度には、 $\alpha$ 線源、 $\beta$ 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製作し、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、 $\beta$ 線源を用い、電気化学試験を実施した。 $^{90}\text{Sr}$ 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 $\beta$ 線の影響と思われる差異が確認された。令和4年度には、 $\alpha$ 線源を用いた実験より、電気化学パラメータである炭素鋼の分極抵抗が低下し、ステンレス鋼の腐食電位が貴化する結果を取得した。また、 $\beta$ 線のデータと比較し、炭素鋼の分極抵抗においては線種の明確な影響は見られず、ステンレス鋼の腐食電位では、各放射線の影響を各線種の線量率で整理できることを確認した。

## ④ 放射線下における水への気相ラジオリシスの影響

## 1) 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、 $\text{N}_2$ 、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、 $\text{N}_2$ 由来、 $\text{O}_2$ 由来、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 由来の生成物のプライマリG値、 $\text{HNO}_3$ 系の反応を含む二次反応を整理した。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 $\gamma$ 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。令和4年度には、実験と解析により、気相ラジオリシスに由来する硝酸イオン等の化学種について、1F建屋内で考慮すべき生成量の範囲を見積もった。さらに、硝酸イオンが液相のラジオリシスによる $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成に与える影響は小さいことを確認した。

## 2) 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 $\gamma$ 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( $\text{HNO}_3$ を含む。)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 $\text{O}_2$ 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。令和4年度には、気相/液相混在試料への $\gamma$ 線照射実験における気液組成比、溶存 $\text{O}_2$ 濃度(気相条件)、液相のpHおよび塩添加(液相条件)に対する窒素酸化物の生成量を評価し、5~9程度のpHでは窒素酸化物の生成収率の変化は小さいが、より高いpHでは窒素酸化物が小さくなる傾向を示すなどの生成物挙動を明らかにした。

## (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、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 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」という。)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。 $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加による炭素鋼の腐食加速が認められたものの、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 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 $\text{H}_2\text{O}_2$ 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。令和4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と評価を継続実施した。炭素鋼の腐食速度に及ぼす $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度については、30 ppm以上で頭打ちになる傾向が認められた。また、鉄イオン存在下では、高濃度の $\text{H}_2\text{O}_2$ が維持されにくいことを示した。ステンレス鋼における局部腐食の観点からは、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 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。

### (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 $\text{O}_2$ 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。令和4年度には、不活性ガスナノバブルによる炭素鋼の腐食抑制効果およびその持続性について検討した。不活性ガスナノバブルによって溶存 $\text{O}_2$ 濃度(DO濃度)は速やかに低下するが、DOは時間とともに回復し、それに伴い炭素鋼の腐食速度は上昇した。気相部のアルゴンガスパーズとの併用あるいは不活性ガスナノバブル水の再注水によって低DOを維持することにより、炭素鋼の腐食速度抑制を維持できることが示された。

本研究では下記の研究成果を得た。

- ①  $\alpha$ 線/ $\beta$ 線/ $\gamma$ 線の影響を網羅したラジオリシス解析モデルを構築した。
- ②  $\alpha$ 線放出核種/ $\beta$ 線放出核種を用いた電気化学試験(ホット試験)ならびにコールド条件での模擬環境腐食試験による系統的な腐食速度データを取得した。
- ③ 上記成果に基づいて、PCVシステム内に附設/挿入する新設設備の材料選定に対して、耐食性の観点から提言した。また、 $\alpha$ 線/ $\beta$ 線/ $\gamma$ 線影響下での腐食速度評価に資する知見はデータベースとして公開する計画である。
- ④ PCVシステム内の腐食抑制技術として不活性ガスナノバブルの導入を提案し、その効果と限界について基礎的な知見を得た。

これらの成果により、当初掲げた研究目標が達成された。

前年度までの成果報告書：

JAEA-Review 2022-069 令和3年度

<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-069>

JAEA-Review 2022-002 令和2年度

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

## 1. はじめに

本格的なデブリ取り出し工程において、 $\alpha$ 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 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\gamma$ 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  $\alpha$ 線/ $\beta$ 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  $\text{O}_2$  が共存する。 $\text{H}_2\text{O}_2$  は、水への溶解度が極めて高いため、生成速度次第で溶存  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度は極めて高くなることから、 $\alpha$ 線放出核種や  $\beta$ 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有る。特に  $\alpha$ 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、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度の局所的な生成速度が従来の  $\gamma$ 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、 $\alpha$ / $\beta$ 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、 $\alpha$ 線/ $\beta$ 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4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。

## 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： $\alpha$  線、 $\beta$  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  
(東北大学、量研機構、原子力機構)

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  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を局所的に上昇させ腐食を加速する可能性が有る。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 ( $\alpha$ 、 $\beta$ ) 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・放射エネルギーの溶出挙動評価
- (2)  $\alpha$  線、 $\beta$  線照射による腐食影響評価
- (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)

$\alpha$  線・ $\beta$  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  $\alpha$  線・ $\beta$  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 ( $\text{HNO}_3$  を含む。) 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タスク 1 の成果に基づいて整理する。

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。

2.2 実施体制

実施体制を図 2.2-1 に示す。

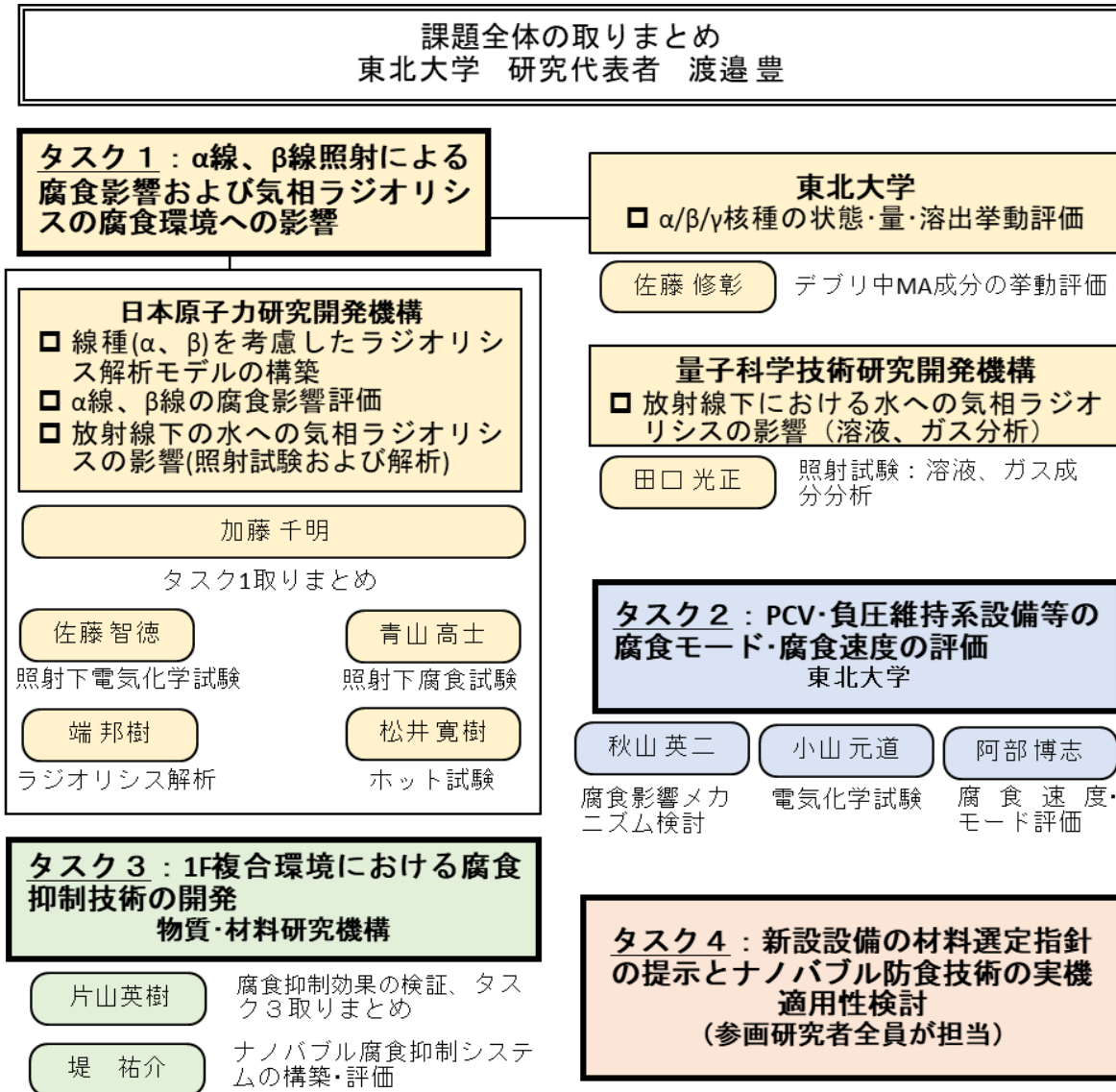


図 2.2-1 本研究の実施体制

## 2.3 令和4年度の成果の目標および業務の実施方法

### 2.3.1 $\alpha$ 線、 $\beta$ 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～令和4年度）

酸化物デブリ、合金デブリ、MCCI（Molten Core Concrete Interaction：溶融炉心・コンクリート相互作用）デブリ、二次デブリに分類して、燃料成分およびMA成分の含有や溶出挙動を検討し、腐食影響の観点から $\alpha$ 線/ $\beta$ 線に注目して取りまとめる。

#### (2) 線種（ $\alpha$ 、 $\beta$ ）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）

微粒子化したデブリが密集し、各デブリからの放射線が重なった厳しい体系でのラジオリシス解析を行い、飛程の短い $\alpha$ 線によるラジオリシスの酸化剤濃度への影響を含めて評価する。

#### (3) $\alpha$ 線、 $\beta$ 線照射による腐食影響評価（連携先：原子力機構）

$\alpha$ 線源を用い、腐食に及ぼす飛程距離の影響に関して電気化学試験を実施する。取得されたデータおよび令和3年度に得られた $\beta$ 線のデータを基に、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

##### ① 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整備した解析手法を用いて、実験結果との比較を行い、解析手法の妥当性を確認することにより、ガスを含んだ気相/液相混在ラジオリシス解析法を整備する。

##### ② 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 $\gamma$ 線照射実験を行い、窒素酸化物の定量分析から、気相や液相条件に対する生成物挙動を明らかにする。

### 2.3.2 PCV・負圧維持系設備等の腐食モード・腐食速度の評価

令和3年度に引き続き、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データを拡充する。電気化学的手法ならびに試験片の観察・分析を通して、腐食速度ならびに腐食形態に及ぼす酸化剤濃度とpHの影響をメカニズムの観点から考察する。

### 2.3.3 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）

不活性ナノバブルを継続的に導入する環境において、炭素鋼の腐食挙動を電気化学的手法により評価する。また、デブリ取り出し時に想定される1F特有の複合環境を模擬し、その模擬環境下において不活性ガスナノバブルによる炭素鋼の腐食抑制効果およびその持続性について検討する（業務計画書より）。

### 2.3.4 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」という。）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ち合わせや「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 $\alpha$ 線、 $\beta$ 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 (令和2年度～令和4年度)

##### 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 (令和2年度～令和4年度) 【令和3年度までの実施内容および成果 (概要)】

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。UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>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-SiO<sub>2</sub>)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UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>やAm<sup>3+</sup>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二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、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>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 $\alpha$ および $\beta$ 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 $\beta$ 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 $\gamma$ 線の50倍になることが分かった。

令和3年度では、まず、MCCIデブリについて酸化物相とケイ酸塩相(コンクリート相)が均等に分布する均質デブリや酸化物相がケイ酸塩相により被覆される不均質デブリを検討し、それぞれの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、 $\alpha$ 線によるPCV材への腐食影響について評価した。均質デブリではUO<sub>2</sub>量が減少すると線量も低下し、酸化物デブリと同様の挙動を示した。また、不均質デブリでは0.1 mm厚のコンクリートで完全に遮蔽される一方、0.01 mmでは透過してくるが、水中の飛程は被覆の無い場合に比べ、約半分(40  $\mu$ m  $\rightarrow$  20  $\mu$ m)に減少することが分かった。

##### 【令和4年度実施内容および成果】

###### (1) 二次デブリ中の MA 成分の状態・放射エネルギーの溶出挙動評価

二次デブリについてはこれまで粉体デブリが堆積したものと、溶出したMAイオン等が炭酸塩や水酸化物等として沈殿したものに分類してきた。しかしながら、前者は酸化物燃料デブリ成分からなるもので、デブリに該当するが、後者については、一旦溶解し、その後の沈殿生成を経るもので、デブリよりは二次的な生成物とみなせる。ここでは、図3.1.1-1のように分類することにする。

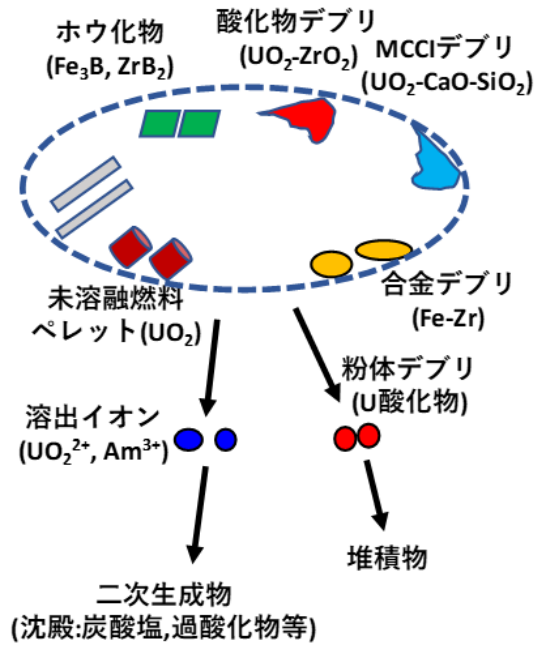


図 3. 1. 1-1 燃料デブリの状態の模式図

また、二次デブリ等の分類と状態について表 3. 1. 1-1 に示す。①は燃料デブリから剥離した粉体や小片が炉内表面に堆積したもので、燃料成分や MA 成分を含む二次デブリと言える。②はデブリ中の酸化鉄成分が剥離、堆積したもので、燃料成分や MA 成分は含まないと考えられ、放射能の影響は無いとみなす。③は溶出したウラニルイオンが炭酸塩等の化合物として沈殿したもので、U のみからの放射能影響を受けるが Pu や MA に比べると弱い。④は鉄鋼材から溶出して鉄イオンが水酸化物として沈殿したもので、その際、溶液中の放射性核種 (Pu、Am、Cm) を凝集沈殿させている。そのため、これらからの放射線の影響を考慮する必要がある。また、Np はイオンの状態が安定であり、これらの沈殿中には含まれない。

表 3. 1. 1-1 二次デブリ等の分類と状態

分類		化学式	備考
粉体デブリ (堆積物)	①	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$	MA 含有 (U, Pu) $\text{O}_{2+x}$ の影響 (二次デブリ)
	②	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	放射能影響無
二次生成物 (沈殿物)	③	$\text{UO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	U のみ影響
	④	$\alpha\text{-Fe(OH)}_3$	Pu、Am、Cm の影響



次に、炉内水(汚染水)中に存在する主な $\alpha$ および $\beta$ 核種とそれらの放射能を評価した。西原らの報告<sup>[3.1-1]</sup>により燃料中の核種の放射エネルギーが示されている。また、桐島らにより模擬デブリからの燃料成分やMAの溶出量は0.1%以下と報告されている<sup>[3.1-2]</sup>。そこで、1つの炉に100tの燃料が在り、100tの燃料塊から表面積比から補正して、0.1%分が炉内水4000tへ溶出した場合の、対象とする各核種の放射能濃度を求めた。対象核種は、後述するように汚染水中の放射能濃度の報告が有る核種とした。結果を表3.1.1-2に示す。鉄水酸化物に共沈すると思われる<sup>238</sup>Pu、<sup>241</sup>Am、<sup>244</sup>Cmについてそれぞれ、2.55、1.81、0.99 Bq/cm<sup>3</sup>を得た。

表 3.1.1-2 汚染水中の対象核種の放射能評価

核種溶出(0.1%)・沈殿量					備考
$\alpha$ 核種	質量 (g/g[fuel])	放射エネルギー*1 (Bq/g[fuel])	放射エネルギー*2 (Bq/100 t[fuel])	放射能濃度*3 (Bq/cm <sup>3</sup> )	
<sup>238</sup> Pu	$7.44 \times 10^{-8}$	$4.72 \times 10^4$	$1.02 \times 10^{10}$	2.55	Pu、Am、Cmの影響
<sup>241</sup> Am	$2.65 \times 10^{-7}$	$3.37 \times 10^4$	$3.37 \times 10^4$	1.81	
<sup>244</sup> Cm	$6.17 \times 10^{-9}$	$1.85 \times 10^4$	$1.85 \times 10^4$	0.99	

\*1：使用済燃料から0.1%溶出したと仮定

\*2：100t塊の表面積比により補正

\*3：炉内水4000tに溶解したと仮定

ここで、上記より得た放射能濃度を、原子力機構により報告されている汚染水中の当該核種の放射能濃度と比較して表3.1.1-3に示した。この表で見ると、計算値に比べて実際の放射能濃度は非常に小さい。模擬デブリ実験による溶出率も検出限界未満のものが多く、0.1%の溶出率はかなり過大側に評価していると言える。仮に、模擬デブリ実験による溶出率を1/1000程度とすると、汚染水のデータと同程度となり、燃料デブリの生成による化学的な安定性を示唆しているものと考えられる。

表 3. 1. 1-3 炉内水および汚染水中の対象核種の放射能評価

α 核種	溶出率からの放射能濃度 計算値*1 (Bq/cm <sup>3</sup> )	汚染水中の放射能濃度 報告値*2 (Bq/cm <sup>3</sup> )
<sup>238</sup> Pu	2. 55	<7×10 <sup>-4</sup>
<sup>241</sup> Am	1. 81	<5×10 <sup>-4</sup>
<sup>244</sup> Cm	0. 99	5×10 <sup>-4</sup>

\*1 : A. Kirishima et al., J. Nucl. Mat., 567, (2022)153842.

\*2 : JAEA, FRAnDLi より

次に、二次生成物として、U 含有沈殿物からの放射線影響を調べた。ここでは、<sup>237</sup>U からのβ線の影響を評価した。図 3. 1. 1-2 には PHITS により計算した U 化合物（過酸化ウラン）中の <sup>237</sup>U からのβ線の線量率および飛程を示した。線源（化合物）が 100 μm より厚い場合には水中における線量率の分布が同様となることが分かった。つまり、100 μm 以深の線源からの影響は見られなくなる。また、飛程は線源の厚さによらずほぼ 400 μm と一定となることが分かった。

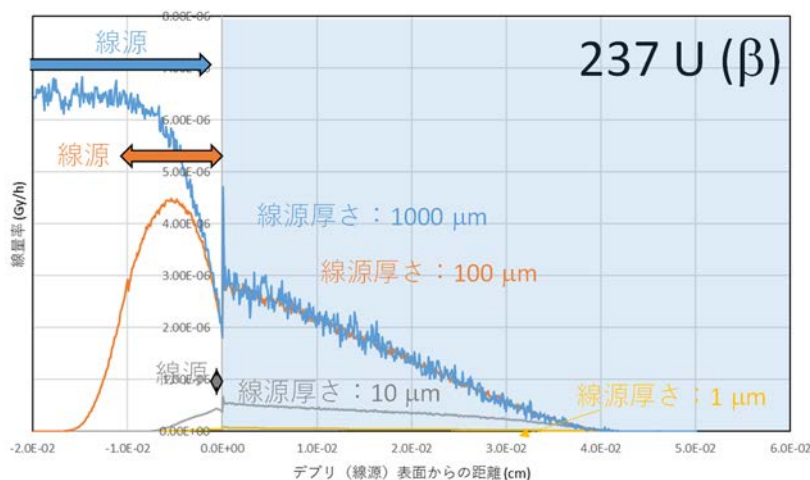


図 3. 1. 1-2 U 化合物（過酸化ウラン）からの放射線影響

次に、鉄水酸化物沈殿に共沈すると考えられる核種からの放射線影響を調べた。図 3. 1. 1-3 に沈殿物（水酸化鉄）の <sup>238</sup>Pu、<sup>241</sup>Am、<sup>244</sup>Cm からのα線の線量率と飛程を示す。いずれの場合も線源が 10 μm より厚い場合、水中における線量率の分布が同様となることが分かる。すなわち、10 μm 以深の線源からのα線の影響は見られなくなると言える。また、飛程は線源の厚さによらずほぼ一定であることが分かった。さらに、<sup>241</sup>Pu からのβ線の場合、線量率は高くなるものの、エネルギーが 20.8 keV と低く、飛程は短くなること分かった。

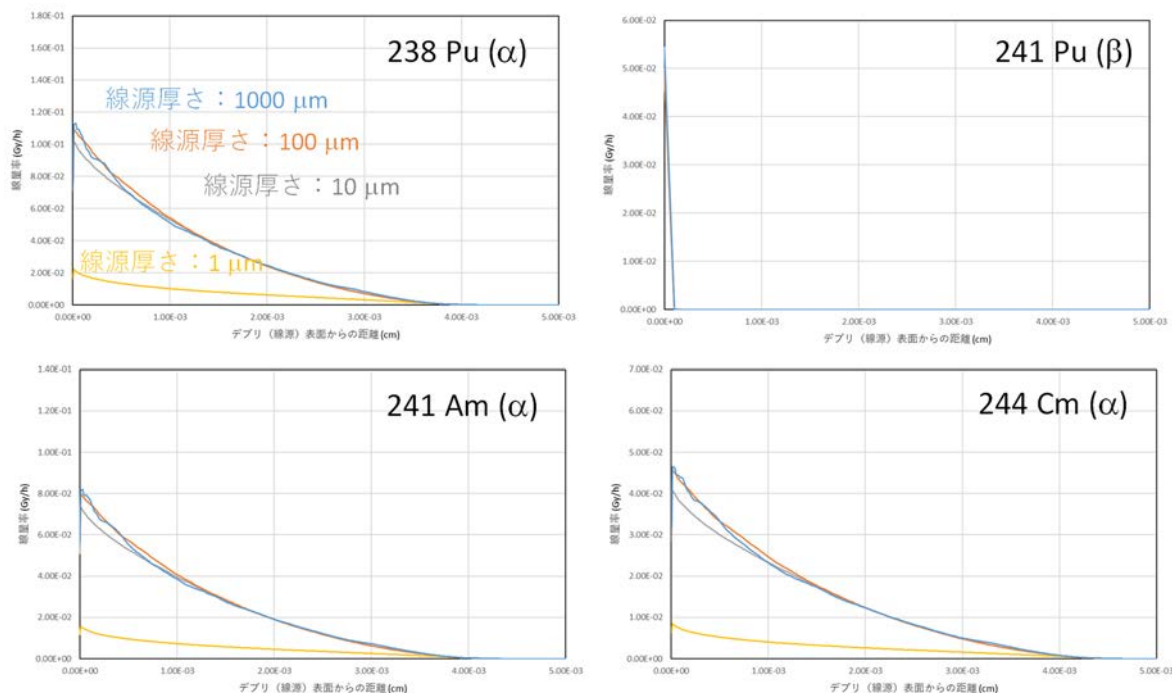


図 3. 1. 1-3 沈殿物（水酸化鉄）からの放射線の影響

(2) 燃料デブリ中の MA 成分の状態評価および溶出挙動評価のまとめ

最後に、燃料デブリ中の MA 成分の状態評価および溶出挙動評価について表 3. 1. 1-4 にまとめた。まず、酸化物デブリは  $UO_2-ZrO_2$  擬二元系酸化物を主とし、燃料である Pu とともに MA 元素による固溶体化により化学的に安定化させている。これらの模擬デブリを用いた溶出試験による溶出率は 0.1 %以下であった。また、酸化物デブリ表面からの  $\alpha$  線および  $\beta$  線の飛程は、それぞれ 40  $\mu m$ 、200  $\mu m$  程度となった。次に、合金デブリの場合には、Fe-Zr 合金相と  $UO_2-ZrO_2$  酸化物相との共存が基本となる。酸化物デブリ中の U、Pu、Am は Zr 還元による金属生成が検討されるが、事故時の 1F の雰囲気や温度では、金属までの還元は難しいことが分かった。したがって、合金相はこれらの元素は含まれないと思われる。その結果、合金相と酸化物相が均等に混在する均質状態と、熔融金属が酸化物相を被覆する非均質状態が考えられる。前者は放射線の飛程については酸化物デブリと同等の挙動を示すものの、放射エネルギーは酸化物量に依存する。また、後者では合金被覆による放射線の遮蔽効果が見られる。一方、MCCI デブリでは、酸化物相とケイ酸塩相（コンクリート相）とが均質に混合した均質状態と、ケイ酸塩相が別相として酸化物相を被覆する非均質状態が考えられる。前者の場合は、上記合金デブリの場合と同様に、放射エネルギーは共存する酸化物量に依存する。これに対し、非均質状態の場合には、非均質合金デブリと同様、ケイ酸塩相の被覆による放射線の遮蔽効果が見られる。最後に、粉体デブリが堆積して二次デブリを生成した場合、積層化の程度や粒径による影響が有ると考えられるものの、基本的には状態や放射線影響は酸化物デブリと同等であると思われる。

$\alpha$  線による PCV 材への腐食影響を評価する上で、特に酸化物デブリの評価が重要であることが分かった。

表 3.1.1-4 デブリの状態、溶出挙動および放射線影響

分類	酸化物 デブリ	合金デブリ	MCCI デブリ	粉体デブリ (二次デブリ)
構造 成分 MA 含有	<ul style="list-style-type: none"> <li>・UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></li> <li>・固溶体化により安定</li> <li>・MA を含有</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・Fe-Zr 合金</li> <li>・U、Pu、MA は含有しない</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> + コンクリート</li> <li>・酸化物デブリと同様</li> <li>・ケイ酸塩生成</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・堆積物</li> <li>・積層化</li> <li>・粒径の影響</li> </ul>
溶出挙動	<ul style="list-style-type: none"> <li>・U、Pu、MA の溶出率は 0.1 % 以下</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・Fe 溶出</li> <li>・水酸化物沈殿</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・酸化物デブリと同等</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・酸化物デブリに類似</li> </ul>
放射線 飛程線量率	<ul style="list-style-type: none"> <li>・α線：～40 mm</li> <li>・β線：～200 mm</li> <li>・UO<sub>2</sub> 含有量 (MA 含有量) に比例</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・酸化物と同等</li> <li>・合金相被覆による遮蔽効果</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・酸化物と同等</li> <li>・ケイ酸塩相被覆による遮蔽効果</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・酸化物と同等</li> </ul>

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)  
(令和2年度～令和4年度)

【令和3年度までの実施内容および成果 (概要)】

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 値および二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分布評価を行った。評価された吸収線量を用いて、ラジオリシスの試算を行い、各放射線による酸化剤生成挙動を評価した。

具体的には、α線照射下では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度単調に増加すること、β線のような線エネルギー付与が小さい放射線が混在すると H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成が抑制されることを示した。

令和3年度には、酸化物デブリ、合金デブリ、MCCI デブリを対象に、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。

## 【令和4年度実施内容および成果】

## (1) 令和4年度の実施概要

ここでは、ラジオリシス解析により見積もられた酸化剤濃度とこれまでの浸漬試験の結果等を比較しつつ、 $\alpha$ 線や $\beta$ 線によるラジオリシスの酸化剤濃度への影響をモデル化した。

## (2) ラジオリシス解析の整備および浸漬試験結果との比較

令和3年度までは、酸化物デブリ、合金デブリ、MCCI デブリを対象に、平滑なデブリ表面から放出される放射線を対象にした飛程計算およびラジオリシス解析を行った。これまでの解析では線源（デブリ）表面から沖合へ放出される放射線の影響のみを対象にしていたが、令和4年度は、粒子状の複数の線源に囲まれて放射線の影響が重畳する体系を想定した解析を実施することにより、より高線量率になる条件での影響を調べるとともに、3.1.3項で行ったPu粉末中での浸漬試験の結果との比較に資する解析結果を取得した。

複数線源に囲まれた体系として、図3.1.2-1に示すように、円柱状のデブリ粒子に3方向から囲まれた領域を想定した。円柱の直径と高さは同じ長さ（粒子サイズ： $a$ ）になるようにし、 $a$ の値を調整することで、粒子サイズを変化させた。また、対象とするデブリは、これまでの検討から線量率が最も高くなることが示された酸化物デブリとした。図3.1.2-2は粒子サイズ( $a$ ) = 10  $\mu\text{m}$ の時、円柱に囲まれた領域の軸方向の $^{238}\text{Pu}$ の $\alpha$ 線の線量率の変化を示したものである。横軸は円柱の軸方向を示している。線源に囲まれた領域の線量率はほぼ一定となっており、上下端部で若干低くなる傾向が見られた。このような傾向を踏まえ、図中の橙色で示した中心部60%の範囲の平均値をこの領域の平均線量率とした。線量率解析にあたっては、線源で囲まれた領域を図3.1.2-3のように5つの領域に分割し、各領域の平均線量率を求めた。なお、領域の分割数を固定したため、粒子サイズ( $a$ )を変化させると各領域の体積が変化する仕様となっている。

$^{238}\text{Pu}$ からの $\alpha$ 線を対象に、各粒子サイズに対する領域ごとの平均線量率を図3.1.2-4に、平均線量率の粒子サイズ依存性を図3.1.2-5に示す。粒子サイズが大きいと粒子近傍の領域のみが照射され、線源で囲まれた領域の中心部分（領域1）への照射影響は見られないが、粒子サイズが100  $\mu\text{m}$ より小さくなると領域1の線量率が大きくなっていくことが分かる。また、線源から離れることによる放射線の減衰と、各線源からの放射線の重なりの影響が組み合わさって、領域内の平均線量率はほぼ均一となった。粒子サイズが50  $\mu\text{m}$ で線量率が最大となり、それ以下では線量率が小さくなったが、これは、本解析では3粒子しか考慮していないためであり、より外側にも線源の存在を仮定すると線量率の低下は抑制されるものと推察された。 $^{238}\text{Pu}$ の $\alpha$ 線による最大の線量率は447 Gy/hとなり、令和3年度に計算した単独デブリ表面近傍での線量率より1.3倍程度の増加にとどまった。

次に、領域内の線量率がほぼ均一であったことを受け、均一な放射線場を想定したラジオリシス解析を実施した。令和3年度に推定した酸化物デブリ中の全 $\alpha$ 核種（ $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{244}\text{Cm}$ ）および $^{239}\text{Np}$ からの $\beta$ 線を対象とし、実測された $\gamma$ 線も考慮した<sup>[3.1.2-1]</sup>。全核種からの $\alpha$ 線を合算した時の領域内の線量率を1.09 kGy/h、 $\beta$ 線の線量率を0.0717 Gy/h、 $\gamma$ 線の線量率を7 Gy/hとした。ラジオリシス解析に使用した各種データセットは令和2年度に整備したものをを用いた。図3.1.2-6は全放射線の放射線影響を考慮した時と $\alpha$ 線の影響のみを考慮した時のラジオリシス解析における $\text{H}_2\text{O}_2$ の生成挙動を示したものである。本解析では領域内部のラジオリシス現象を調べたものであり、領域外への物質の移行や拡散については考慮していない。解析の結果、 $\text{H}_2\text{O}_2$ は直線的に生成し続け

ること、全放射線の影響を考慮した時の  $H_2O_2$  生成挙動はほぼ  $\alpha$  線の影響によって決まることを確認した。この結果は、このような領域では  $\alpha$  線の影響により局所的に高い過酸化水素濃度を示す場合が有ることを示している。図示したのは照射初期数時間の結果のみであるが、解析ではその後もほぼ同じ直線性が維持されていることを確認した。令和2年度の予備解析では、 $\alpha$  線と  $\beta$  線が混在した条件における  $H_2O_2$  生成量は  $\alpha$  線の場合より小さくなる傾向が有ることが示されたが、これは  $\beta$  線や  $\gamma$  線等のエネルギー付与が小さい放射線ではラジカルの発生収率が高くなり、 $\alpha$  線のラジオリシスで生成した  $H_2O_2$  等の分子生成物がこれらのラジカルで分解されるためである。今回このような現象が見られなかったのは、 $\alpha$  線に対して  $\beta$  線、 $\gamma$  線の線量率が小さいためであると考えられた。今回の解析で使用した  $\gamma$  線の線量率は 1F 建屋内の調査時に測定された空間線量率であり、解析に用いた体系のような粒子のごく近傍の  $\gamma$  線の線量率ではない。そこで、次に  $\gamma$  線の線量率を変化させてその影響を評価した。図 3. 1. 2-7 は  $\gamma$  線の線量率を 7 Gy/h から 7 kGy/h まで変化させた時の解析結果である。 $\gamma$  線の線量率の増加に伴い  $H_2O_2$  生成量は減少し、700 Gy/h 以上では十分な発生抑制が確認できた。

令和3年度の解析では、酸化物デブリ表面における各核種からの放射線による酸化剤生成挙動を計算したが、この時、デブリ表面から 100  $\mu m$  しか離れていない位置でも、 $H_2O_2$  生成濃度は  $10^{-9}$  mol/L 以下であった。今回の解析結果と比較すると、粒子状の線源が集まった領域とそこから沖合に離れた領域とでは  $H_2O_2$  濃度が大きく異なるということが分かる。3. 1. 3 項において  $PuO_2$  粉末内部とそこから 6 mm 離れた位置での腐食速度を測定したが、本解析結果は電極を  $PuO_2$  粉末に接触させた条件での腐食速度が高くなったことと定性的に整合するものである。

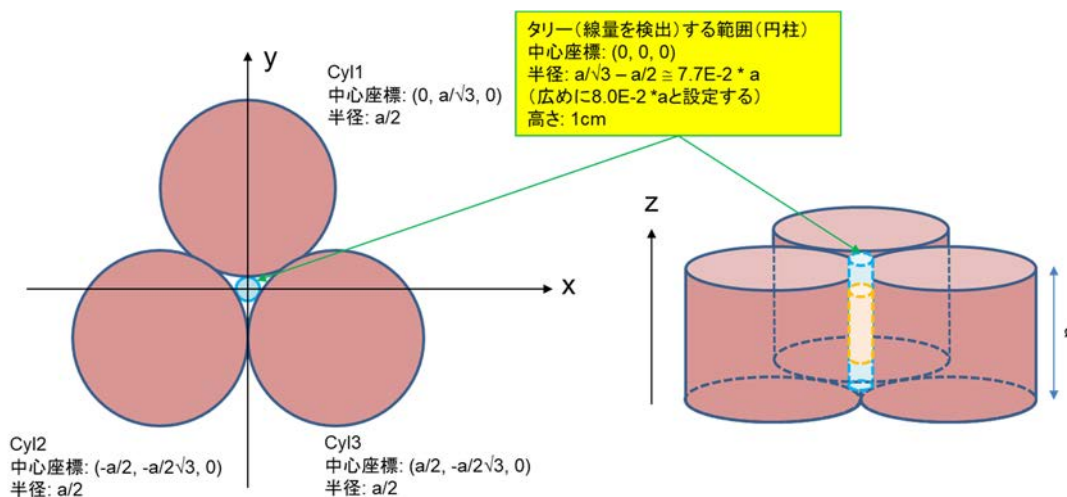


図 3. 1. 2-1 複数線源に囲まれた条件の解析に使用した体系

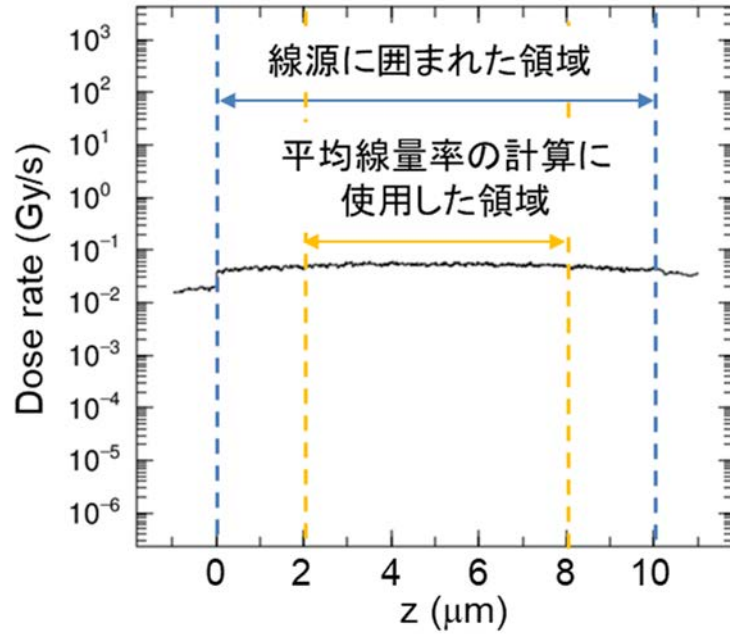


図 3.1.2-2 線源に囲まれた領域の線量率解析結果の例

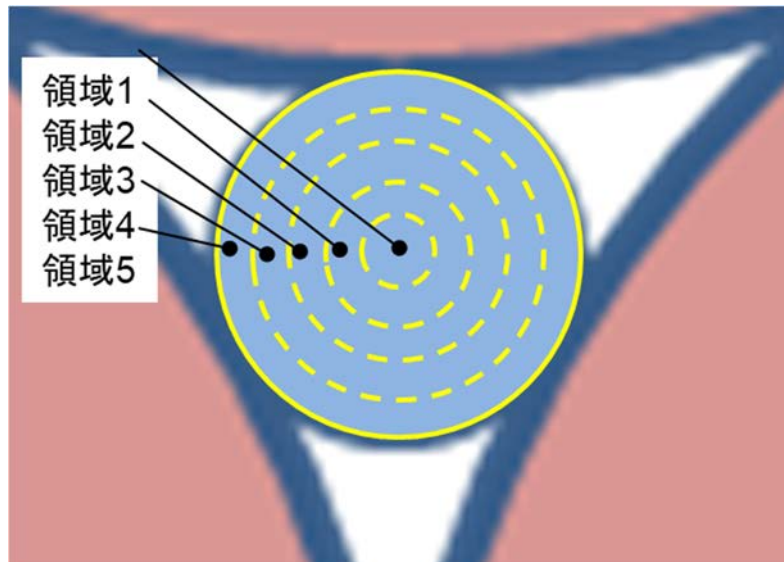


図 3.1.2-3 線量率解析の際の領域分割のイメージ

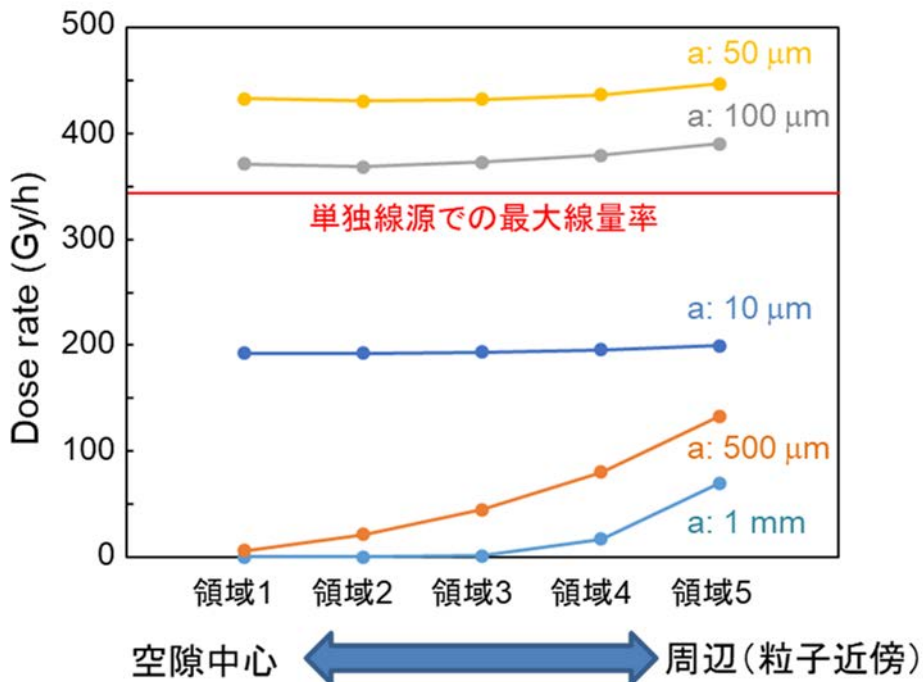


図 3. 1. 2-4 線源に囲まれた領域の線量率解析結果の例① (空間依存性の評価)

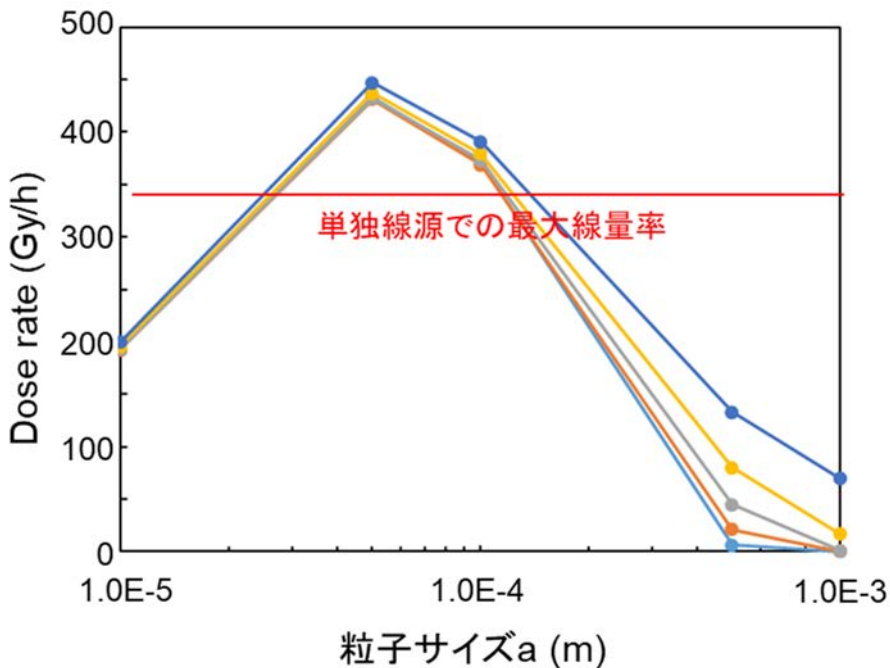


図 3. 1. 2-5 線源に囲まれた領域の線量率解析結果の例② (粒子サイズ依存性の評価)



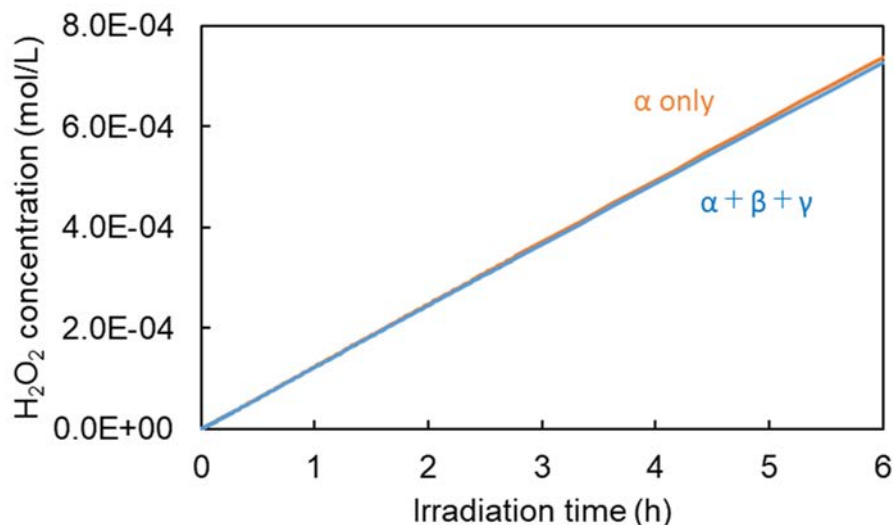


図 3.1.2-6 粒子サイズ 50  $\mu\text{m}$  の酸化物デブリ粒子に囲まれた領域における  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  線を対象としたラジオリシス解析結果① ( $\beta$ 、 $\gamma$  線の影響評価)

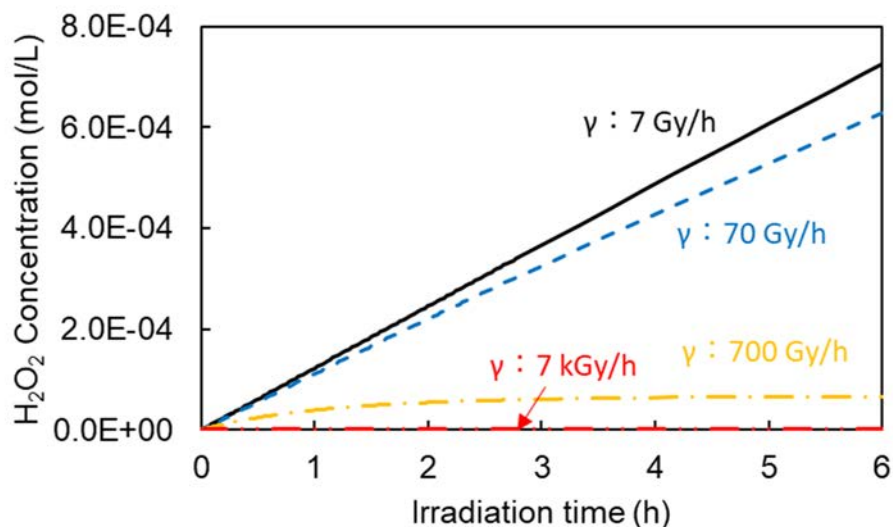


図 3.1.2-7 粒子サイズ 50  $\mu\text{m}$  の酸化物デブリ粒子に囲まれた領域における  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  線を対象としたラジオリシス解析結果② ( $\gamma$  線線量率の影響評価)

(3) ラジオリシスの酸化剤濃度への影響のモデル化

これまでに調べてきた酸化物デブリ、合金デブリ、MCCI デブリ、堆積デブリ、沈殿デブリのうち、デブリ周辺の水への放射線影響の点から最も代表性が有る（放射線影響が大きくなる）と考えられた酸化物デブリを対象に、(2)で検討した粒子に囲まれた体系での放射線の酸化剤生成量への影響を評価した。本解析では、初期 pH、溶存  $\text{O}_2$  濃度 (DO)、 $\text{NO}_3^-$

濃度といった環境因子を対象に、これらの環境因子が酸化剤濃度に与える影響の傾向を評価（モデル化）した。

解析対象とした各パラメータを以下に示す。

- ・ pH 影響評価：pH 5、7、9、11 ※ DO は 0 %、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は 0 mol/L で固定
- ・ DO 影響評価：0 %、3 %、5 %、10 %、20 % ※ pH は 7、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は 0 mol/L で固定
- ・ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 影響評価：0 mol/L、10 μM/L、100 μM/L ※ DO は 0 %、20 % の 2 種類

いずれの解析においても、前項の図 3.1.2-6 で示したものと同様、α 線のみの解析結果と α、β、γ 線すべてを考慮した時の解析結果とではほとんど違いが見られなかった。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成挙動はいずれも直線的であった。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度と吸収線量の依存性の傾きから H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成収率を計算した結果を表 3.1.2-1 に示す。結果として、すべての条件で H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成収率の変化は見られず、高線量率の α 線によるラジオリシス現象が外的な要因を受けにくいことを確認した。表には図 3.1.2-7 に示した γ 線線量率を変化させた条件での生成収率（傾きが変化した結果については、直線性が見られる照射初期の 0.1 時間までを考慮。）も併せて示した。酸化剤デブリからの α 線のラジオリシスによる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成挙動はほぼ γ 線の線量率によってのみ変化することが分かった。なお、ここに示した収率は粒子状の酸化剤デブリに囲まれた極めて限定的な領域で得られる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の収率であり、汚染水中の平均的な H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成量ではない。

表 3.1.2-1 粒子サイズ 50 μm の酸化剤デブリ粒子に囲まれた領域のラジオリシスにおける H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成収率（pH、DO、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度、γ 線の線量率の影響）

pH	DO (%)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mol/L)	γ 線の線量率 (Gy/h)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 生成収率* (/100 eV)
5	0	0	7	1.16
7	0	0	7	1.04
9	0	0	7	1.14
11	0	0	7	1.15
7	3	0	7	1.04
7	5	0	7	1.04
7	10	0	7	1.04
7	20	0	7	1.04
7	0	10	7	1.14
7	0	100	7	1.14
7	20	10	7	1.14
7	20	100	7	1.14
7	0	0	70	0.93
7	0	0	700	0.50
7	0	0	7000	0.16

※ 全放射線の影響で生成した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度を α 線の線量率で除して算出

(4) 線種（α、β）を考慮したラジオリシス解析モデルの構築のまとめ

本研究では、燃料デブリからの α 線、β 線に起因するラジオリシスによる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成挙動を評価した。具体的には、α 線、β 線を考慮したラジオリシス解析手法を整備するととも

に、3.1.1項において評価した各種デブリを対象とした線量率の推定および $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成挙動の解析を実施した。これらの結果、最も放射線の影響が大きくなると考えられた酸化物デブリを対象に、線源に囲まれた厳しい放射線環境下における線量率の推定およびラジオリシス現象の評価を行い、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成挙動に対する各環境因子の影響を評価した。主な成果を以下にまとめる。

- 酸化物デブリ近傍では、 $\beta$ 線および環境中の $\gamma$ 線が、 $\alpha$ 線由来の $\text{H}_2\text{O}_2$ の生成挙動に与える影響はほとんど見られなかった。
- pH、DO、 $\text{NO}_3^-$ 濃度などの影響因子が酸化物デブリからの放射線による $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成挙動に与える影響はほとんど無いことが分かった。
- $\gamma$ 線の線量率が現在の報告値より高い場合には酸化物デブリからの放射線による $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成が抑制される可能性が有ることが分かった。

3.1.3  $\alpha$ 線、 $\beta$ 線照射による腐食影響評価（連携先：原子力機構）  
（令和2年度～令和4年度）

【令和3年度までの実施内容および成果（概要）】

(1) 令和2年度の実施概要

令和2年度は $\alpha$ 線源、 $\beta$ 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。

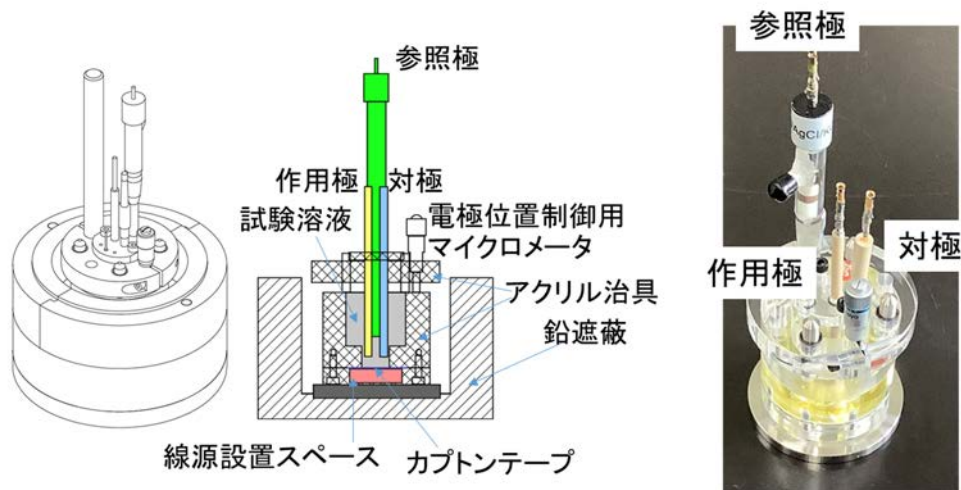
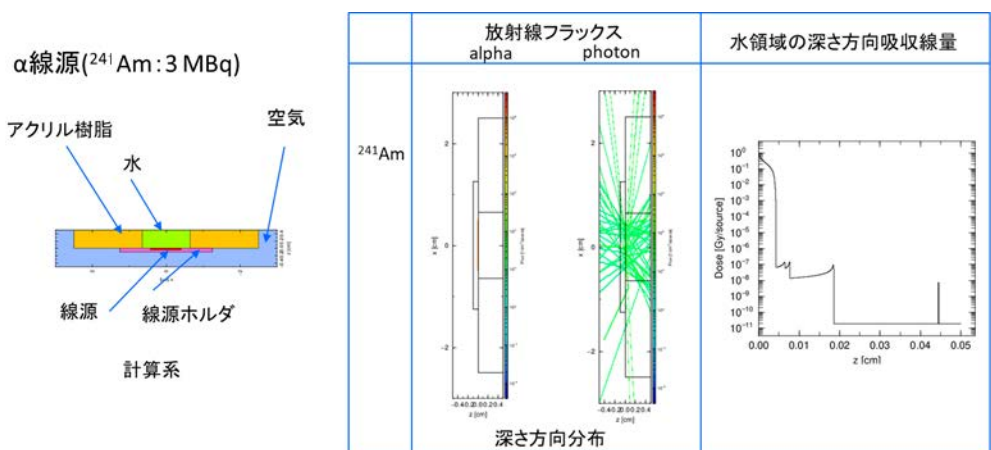


図 3.1.3-1 電気化学試験セル概要図

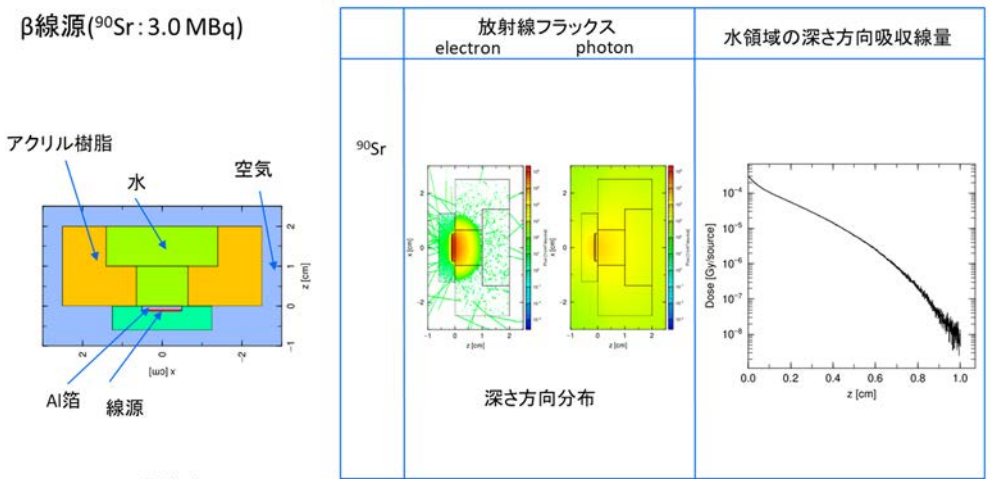
本試験セルは、試験部下部に密封線源を設置し、試験電極表面と、線源との距離を、マイクロメータにより任意に設定可能となっている。 $\alpha$ 線および $\beta$ 線の飛程を考慮し、線源と試験溶液との間は50  $\mu\text{m}$ 厚または7  $\mu\text{m}$ 厚のポリイミド薄膜（カプトン®）で隔離するよう工夫した。作用極として、PEEK（Poly Ether Ether Ketone：ポリエーテルエーテルケトン）埋め込み型の円筒型電極（外径4 mm、試験電極部径 $\phi$ 2 mm）を取り付ける。

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 $\alpha$ 線および $\beta$ 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)、3.0 MBq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)、3.0 MBq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年度の実施概要

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に示す。

表 3. 1. 3-1 密封β線源

線源種	放射線類	崩壊数
<sup>90</sup> Sr	β線	3 MBq

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。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。

表 3.1.3-2 実験条件 (Sr)

温度	25 °C
溶液	200 倍希釈人工海水 (Cl <sup>-</sup> : 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)

炭素鋼に関する分極抵抗の測定結果を図 3.1.3-3 に示す。

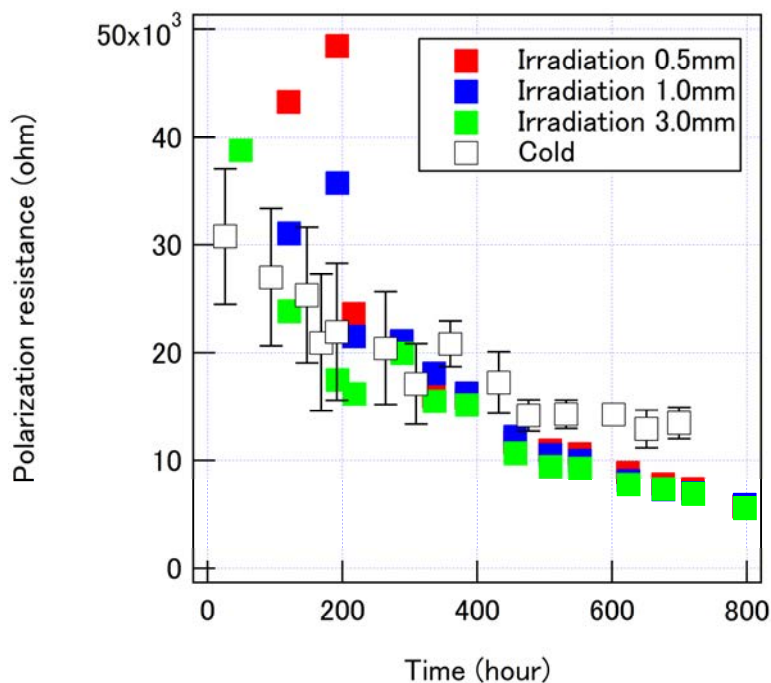


図 3.1.3-3 β線照射下での炭素鋼の分極抵抗測定結果と非照射下での測定結果との比較

炭素鋼の分極抵抗で、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。この実験結果より、β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。316L ステンレス鋼に関する腐食電位の測定結果を図 3.1.3-4 に示す。

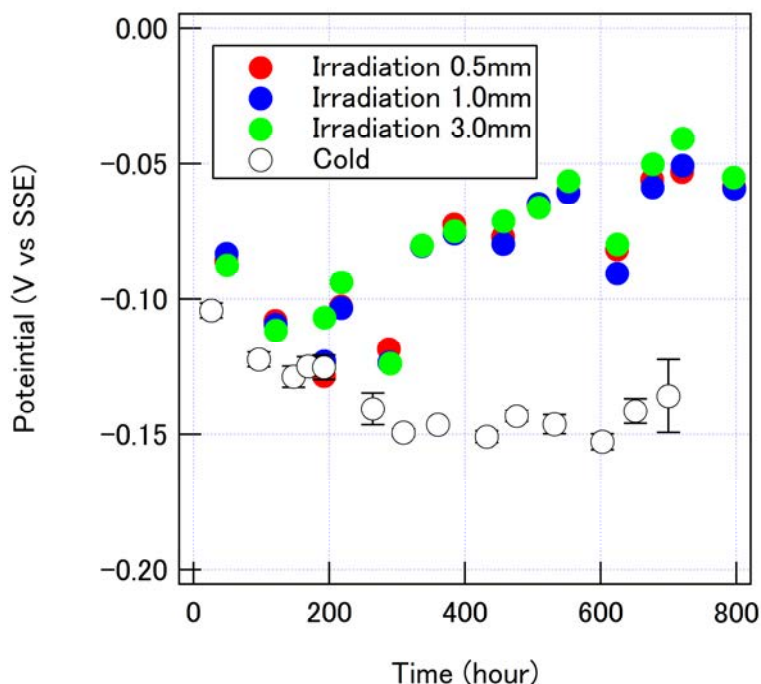


図 3. 1. 3-4 β線照射下での 316L ステンレス鋼の腐食電位測定結果と非照射下での測定結果との比較

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。これらの結果に関して、照射の影響の 1 つである、 $H_2O_2$  の生成の寄与をラジオリス解析により検討した。結果を図 3. 1. 3-5 に示す。

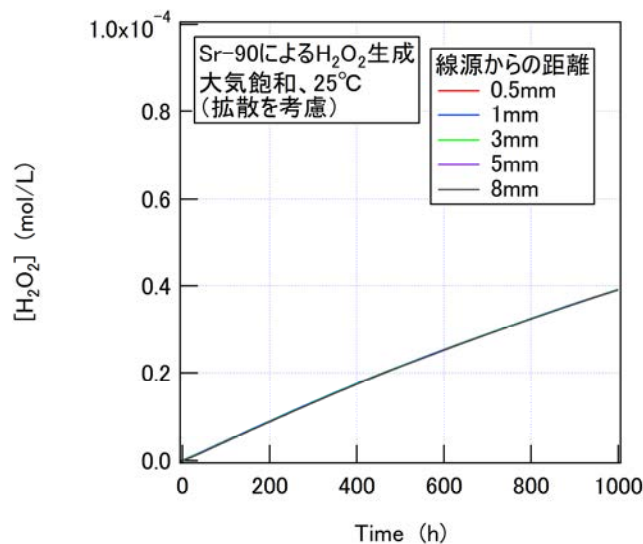


図 3. 1. 3-5 ラジオリスと拡散の連成解析による  $H_2O_2$  の生成量解析結果 ( $^{90}Sr$ )

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、ラジオリスによる  $H_2O_2$  の生成と拡散による均一化が起こり、実験結果のような照射の影響が現れたと推定された。

【令和4年度実施内容および成果】

(1) α線照射下試験

令和4年度は、α線源を用いて、腐食に及ぼす飛程距離の影響に関して、電気化学試験を実施した。

① 密封線源 ( $^{241}\text{Am}$ ) を用いたα線照射下試験

試験に使用した密封α線源種および線源強度を表3.1.3-3に、写真図を図3.1.3-6に示す。

表 3.1.3-3 密封α線源

線源種	放射線類	崩壊数
$^{241}\text{Am}$	α線	3 MBq



図 3.1.3-6 密封α線源

この線源を令和2年度に本研究において製作した電気化学試験装置にセットし、試験を実施した。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3.1.3-7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α線により照射される。

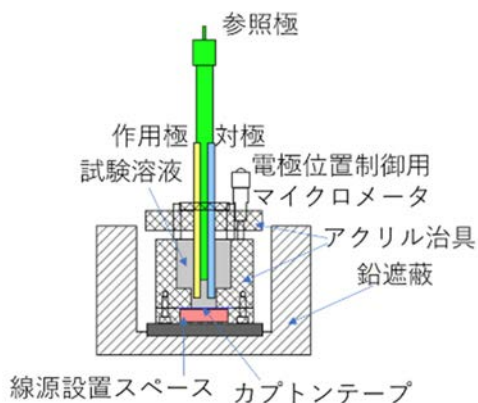


図 3.1.3-7 密封線源 ( $^{241}\text{Am}$ ) をセットした線源ホルダ写真図



炭素鋼電極は先端が露出した PEEK 埋め込み電極を用い、ステンレス鋼は PEEK を側面に電着した電極を使用した。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、電極先端と線源との距離を 2 μm、2 mm として、電気化学測定を実施し、分極抵抗および腐食電位への各放射線種の影響を検討した。

試験条件を表 3.1.3-4 にまとめる。また電極材の化学組成を表 3.1.3-5 および表 3.1.3-6 にまとめる。

表 3.1.3-4 実験条件 (Am)

温度	25 °C
溶液	200 倍希釈人工海水 (Cl <sup>-</sup> : 100 ppm)
溶液量	5 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 3.1.3-5 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 3.1.3-6 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.

炭素鋼に関する分極抵抗の測定結果を図 3.1.3-8 に示す。炭素鋼の分極抵抗は、逆数が炭素鋼の腐食速度に比例するため、腐食速度を比較する指標の一つとしてよく用いられるパラメータである。そこで、縦軸には測定された分極抵抗の逆数を取り、プロットした。

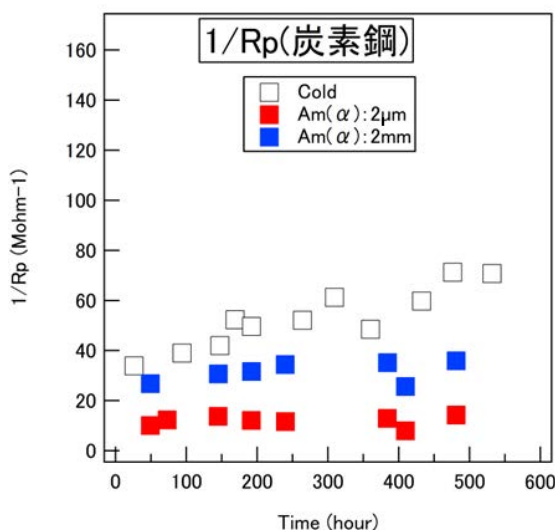


図 3.1.3-8 炭素鋼の分極抵抗の測定結果と非照射との比較 (<sup>241</sup>Am)

$\alpha$ 線照射下での炭素鋼の分極抵抗の逆数は、飛程内である2  $\mu\text{m}$ の位置より、飛程外である2 mmの位置での値の方が大きい結果となった。これは飛程内の方が炭素鋼の腐食速度が遅いことを示す結果である。これは、炭素鋼の腐食速度評価において、飛程内では、カプトンテープとの距離が短く、隙間形状に近い表面状態となるため、表面近傍が腐食生成物により埋められてしまい、腐食が抑制されたためではないかと推定している。一方、飛程外の2 mmにおいても非照射条件より腐食速度が低い結果となり、本実験から、顕著な $\alpha$ 線照射による腐食加速影響は見られない結果となった。

316Lステンレス鋼に関する腐食電位の測定結果を図3.1.3-9に示す。

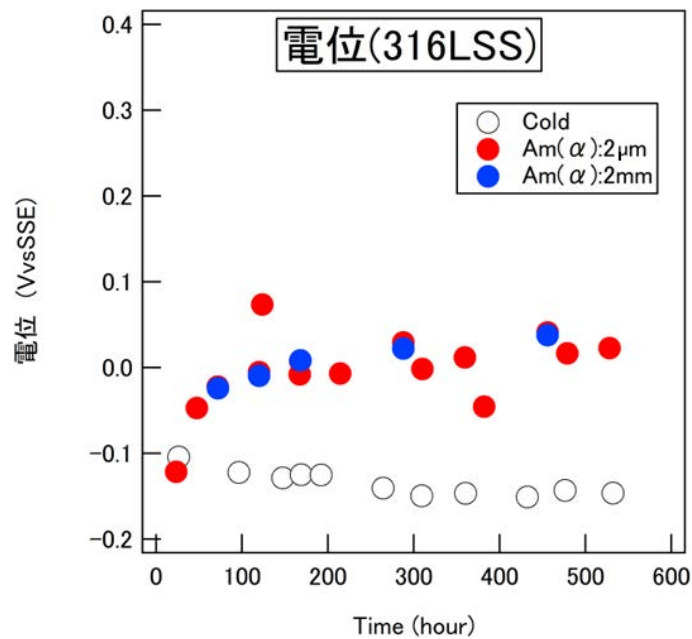


図 3.1.3-9 316L ステンレス鋼の腐食電位測定結果と非照射下での腐食電位測定結果との比較 ( $^{241}\text{Am}$ )

ステンレス鋼の腐食電位において、 $\alpha$ 線条件下では、電位の貴化が確認されたが、飛程内 (2  $\mu\text{m}$ ) と飛程外 (2 mm) で電位測定値に顕著な差異は確認されなかった。

照射の影響の1つである、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の生成の寄与をラジオリシス解析により検討した。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。解析結果を図3.1.3-10に示す。

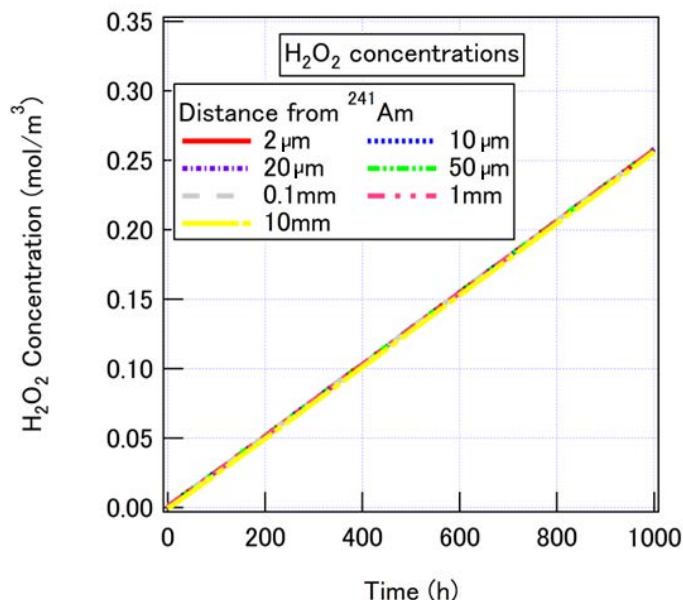


図 3.1.3-10 ラジオリシスと拡散の連成解析による  $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成量解析結果 ( $^{241}\text{Am}$ )

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  $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成と拡散による均一化が起こり、実験結果のような照射の影響が現れたと推定された。

## ② 非密封線源 ( $\text{PuO}_2$ ) を用いた、 $\alpha$ 線照射下試験

非密封線源として、 $\text{PuO}_2$ を用いた電気化学試験を実施した。そのために、新たに電気化学試験セルを作製した。セルの概要図および写真図を図3.1.3-11に示す。セルは紫外線硬化樹脂製で、作用極を2本同時挿入できる設計とした。添加した  $\text{PuO}_2$  は中央部に中心的に堆積するようにし、0.2 g の  $\text{PuO}_2$  が充填率 50 % で堆積した時の厚さが 0.5 mm となるようにした。作用極のうち1本は  $\text{PuO}_2$  堆積部に接触するような位置に挿入し、他の1本は、 $\text{PuO}_2$  とは直接接触しない堆積部から約 6 mm 離れた位置に挿入した。参照極は密封線源の試験と同様に  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{sat. KCl}$  参照電極を使用した。本試験では、限られた  $\text{PuO}_2$  を有効的に使用するため、電気化学測定はまずステンレス鋼電極で実施し、その後ステンレス鋼電極を炭素鋼電極に変更して試験を行うという手順で実施し、試験溶液はステンレス鋼試験と炭素鋼試験で入れ替えないこととした。試験は、原子力機構の実験施設内に在るグローブボックスにて実施した。

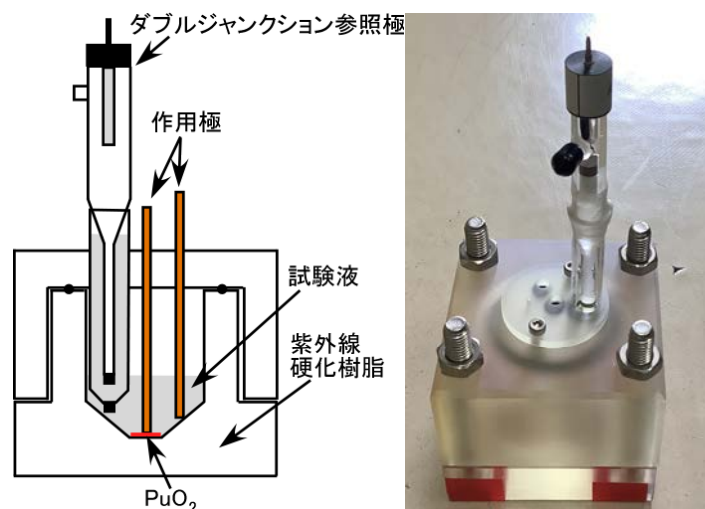


図 3.1.3-11 非密封 Pu 線源を用いた電気化学試験用試験セル

試験条件を表 3.1.3-7 にまとめる。また、試験に使用した PuO<sub>2</sub> の線源条件を表 3.1.3-8 にまとめる。

表 3.1.3-7 実験条件 (PuO<sub>2</sub>)

温度	25 °C
溶液	200 倍希釈人工海水 (Cl <sup>-</sup> : 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 3.1.3-8 実験に使用した Pu の組成

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

炭素鋼に関する分極抵抗の逆数の測定結果を図 3.1.3-12 に示す。Pu 条件下での分極抵抗の逆数は非照射条件よりも高くなるが、これまでの測定結果と異なり、時間とともに減少する傾向を示した。炭素鋼の分極抵抗の逆数は炭素鋼の腐食速度に比例することから、この結果は、Pu による放射線照射で炭素鋼の腐食は加速されるが、その一方で腐食速度は時間とともに減速する傾向になることを示している。腐食加速は、Pu からの α 線照射による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成による加速であるが、一方で時間とともに減速傾向にあるのは、Pu 条件下ではこれまでの照射試験に比べ、α 線強度が高く、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量が高くなり、炭素鋼表面に形成される酸化被膜の腐食に対する保護性が、これまで実施した実験条件で

形成されるものより高く、それが浸漬時間経過とともに安定化したためであると推定される。

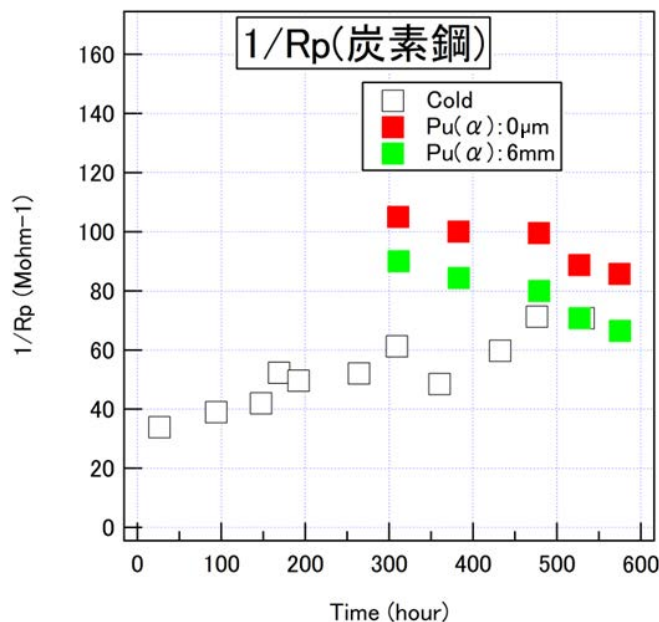


図 3. 1. 3-12 炭素鋼の分極抵抗の測定結果と非照射との比較 (Pu)

316L ステンレス鋼に関する腐食電位の測定結果を図 3. 1. 3-13 に示す。ステンレス鋼の腐食電位において、Am と同様に α 線条件下では、電位の貴化が確認されたが、飛程内 (接触) と飛程外 (非接触、6 mm) で電位測定値に顕著な差異は確認されなかった。

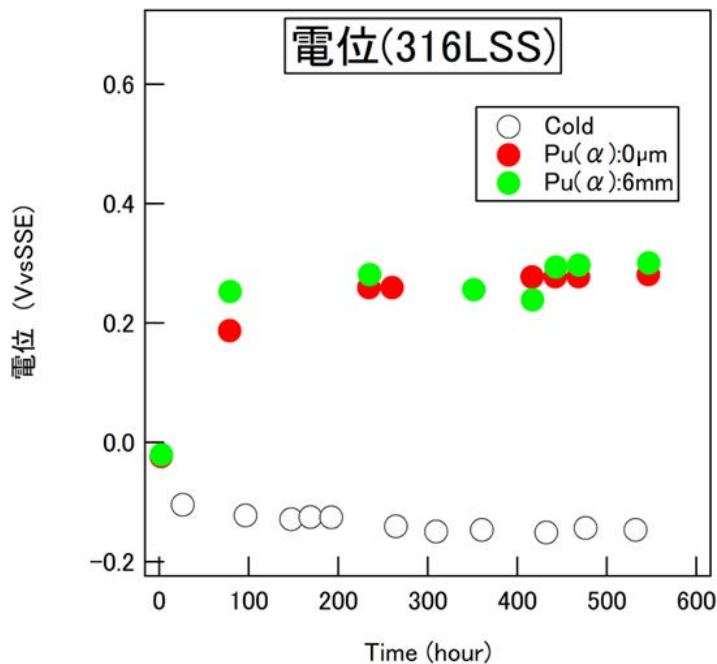


図 3. 1. 3-13 316L ステンレス鋼の腐食電位測定結果と非照射下での腐食電位測定結果との比較 (Pu)

この実験系に関して、PHITS による吸収線量評価を行った。解析結果を、令和 2 年度に実施した Am による解析結果と併せて図 3.1.3-14 に示す。Pu による吸収線量は Am より 1 桁以上高い結果となったが、これは放射線強度の違いによるものである。一方で、 $\alpha$  線の飛程には大きな差異は無く、約 40  $\mu\text{m}$  であることが確認された。

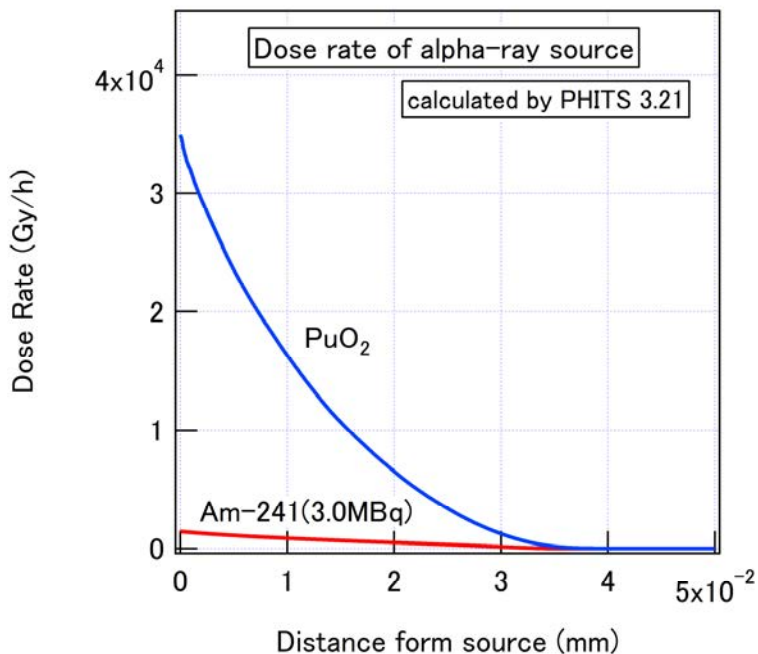


図 3.1.3-14  $\text{PuO}_2$  条件での水の吸収線量解析結果

この吸収線量解析結果を基に、Pu 条件での  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量解析を行った。結果を図 3.1.3-15 に示す。解析結果により数  $\text{mol}/\text{m}^3$  の  $\text{H}_2\text{O}_2$  が生成されていることが推測された。

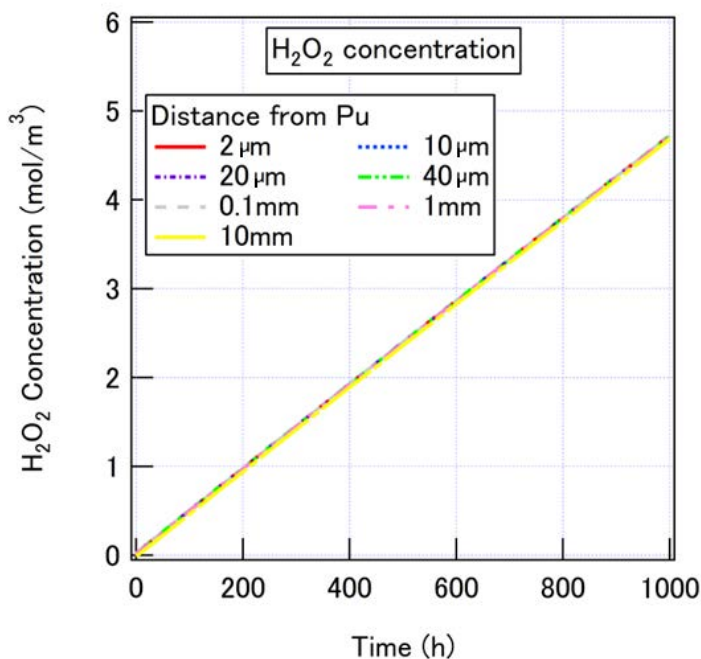


図 3.1.3-15  $\text{PuO}_2$  条件での水の放射線分解による  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成解析結果 (Pu)

(2) 電気化学パラメータへの各放射線種の影響検討

これまで取得した電気化学パラメータである、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、比較した。浸漬時間 300 時間における、各条件での炭素鋼の分極抵抗の逆数を図 3. 1. 3-16 に示す。

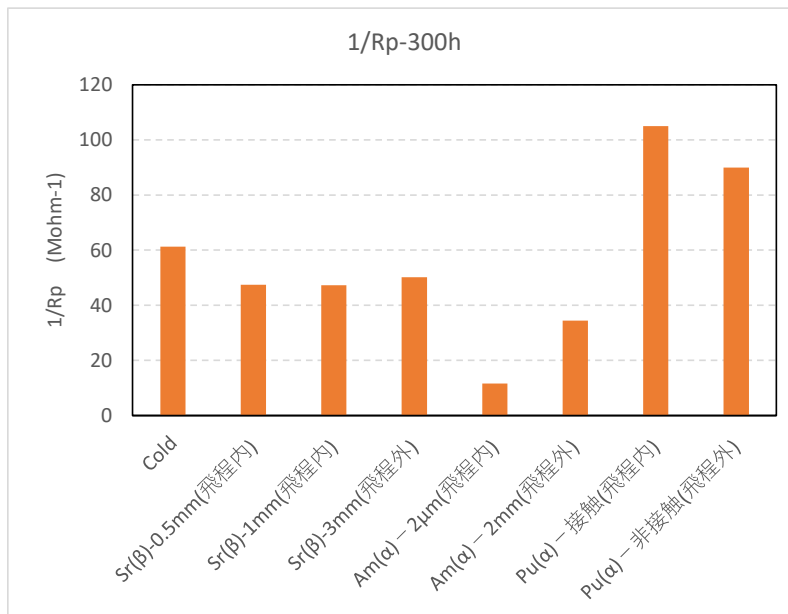


図 3. 1. 3-16 各線源条件における炭素鋼の分極抵抗の逆数測定結果 (300 時間)

炭素鋼の分極抵抗の逆数において、Pu 条件では他の条件に比べて大きな値になる傾向が見られるが、一方で、他の条件において、顕著な放射線影響は確認されなかった。また、飛程内外での顕著な差異も見られなかった。ステンレス鋼の腐食電位を同様に浸漬時間 300 時間で比較した結果を図 3. 1. 3-17 に示す。

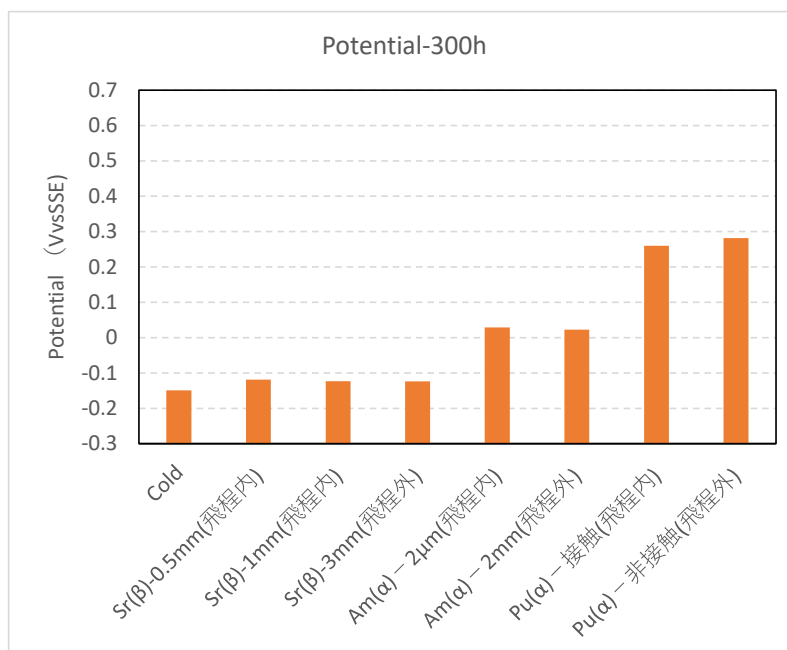
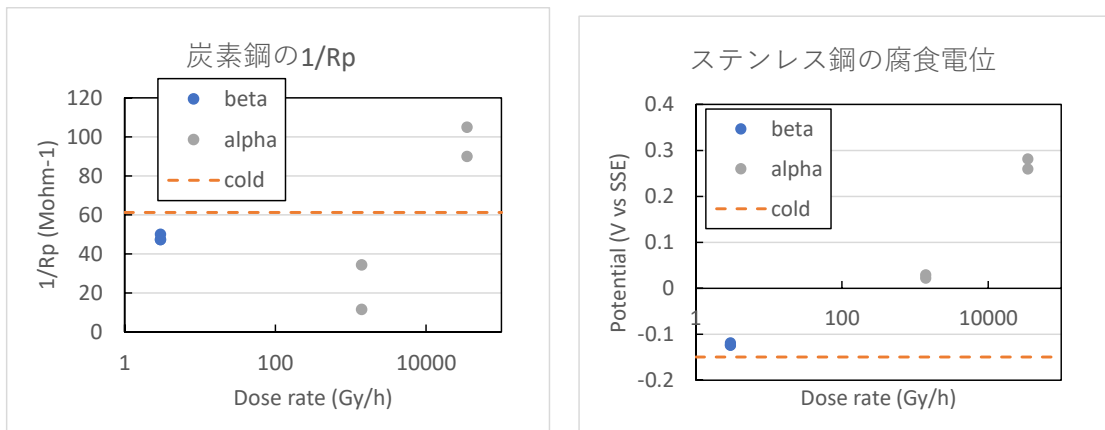


図 3. 1. 3-17 各線源条件におけるステンレス鋼の腐食電位測定結果 (300 時間)

ステンレス鋼の腐食電位において、β線環境は非照射と大きく差異は無いが、一方で、α線照射環境では、顕著な貴化が確認された。これは、α線環境においては、ステンレス鋼の局部腐食リスクが増加する可能性を示唆する結果と思われる。一方で、飛程内と飛程外において顕著な差異は見られず、これは、拡散を考慮した時の水の放射線分解によるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成評価結果と同じ傾向を示すものである。実際にデブリ粒子が存在する環境においては、実験系よりはるかに多量の冷却水が線源周辺に存在することから、その希釈も含めて評価する必要があると考えられる。

これらの結果を、各実験条件に関してPHITSによる解析から取得された、各線源からの最大吸収線量に対してプロットした図を図3.1.3-18に示す。



(a) 炭素鋼の分極抵抗の逆数 (b) ステンレス鋼の腐食電位

図 3.1.3-18 炭素鋼の分極抵抗の逆数およびステンレス鋼の腐食電位と吸収線量率との比較

炭素鋼の分極抵抗の逆数においては、明確な傾向は確認されない。一方で、ステンレス鋼の腐食電位においては、吸収線量率が高いほど電位が高くなる傾向が確認された。そこで、このステンレス鋼の腐食電位に関して、ラジオリシス解析より導出されたH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度に対して、比較した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度解析結果を表3.1.3-9にまとめる。これらの値に対してステンレス鋼の腐食電位をプロットした結果を図3.1.3-19に示す。

表 3.1.3-9 各条件でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度解析結果

線種 (線源)	線量率	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度 (300時間)
β線 ( <sup>90</sup> Sr)	3.0 Gy/h	0.014 mol/m <sup>3</sup> (0.5 ppm)
α線 ( <sup>241</sup> Am)	1.4 kGy/h	0.082 mol/m <sup>3</sup> (2.8 ppm)
α線 (Pu)	34.8 kGy/h	1.53 mol/m <sup>3</sup> (52 ppm)



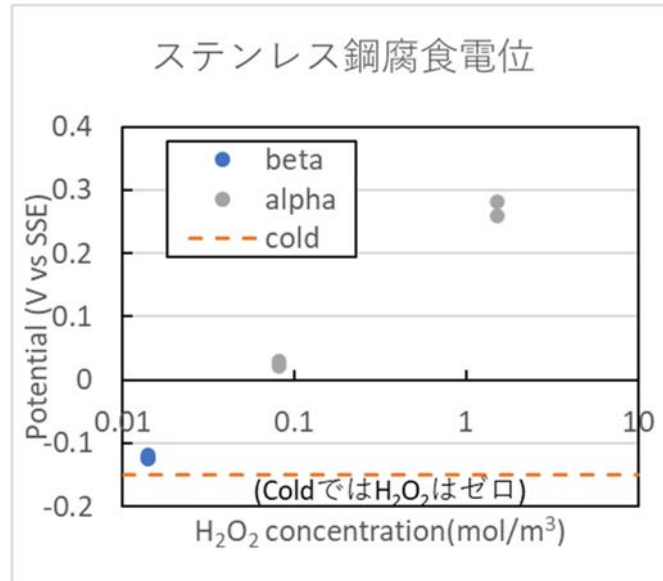


図 3. 1. 3-19 ステンレス鋼の腐食電位と水の放射線分解による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量解析結果との比較

これらの比較より、各線源におけるステンレス鋼の電位の貴化が各線源からの線量率およびそれによる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成量の差異により整理できることが確認された。これより、各線種におけるステンレス鋼の電位の貴化は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成量の差異によるものであることが確認された。

### 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) (令和2年度～令和4年度)

#### 【令和3年度までの実施内容および成果(概要)】

##### (1) 照射試験および解析等(連携先：原子力機構)

令和2年度には、ガスを含んだ気相/液相混在条件(以下、「気液共存下」という。)における $N_2$ 、空気、水蒸気などの各成分の気相中でのラジオリシスに関する情報を取得するため、文献調査を行った。気液共存下におけるラジオリシス評価に必要な $\gamma$ 線照射容器の検討、設計および整備を行った。

具体的には、文献調査により、気相中の各分子の放射線分解におけるW値(1イオン対の形成に必要な吸収エネルギー)やイオン化の収率(G値)についての情報および気相ラジオリシスにおける各化学種の化学反応経路についての情報等を整理した。また、 $\gamma$ 線照射実験の準備として、ガラス製の照射容器の購入やサンプルホルダーの設計・製作を行った。さらに、気液共存下での気相部のラジオリシス影響を調べるために、液相部を鉛ブロックで遮蔽した実験体系を構築し、露出部と遮蔽部の吸収線量率を測定した。

令和3年度には、気液共存下での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 $\gamma$ 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。

具体的には、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液共存条件での $\gamma$ 線照射実験を実施し、試験後に液相中の窒素酸化物( $HNO_3$ 、 $HNO_2$ )や $H_2O_2$ 濃度を調べるとともに、気相中の $H_2$ 濃度を測定した。実験結果から窒素酸化物の生成速度を推定し、これを気相で発生した窒素酸化物の液相への移行速度と見立てることで、気液共存下でのラジオリシス解析手法として整備した。解析結果と実験結果との比較を通して、気相ラジオリシスに起因して発生した窒素酸化物が水の放射線分解による $H_2O_2$ の発生に与える影響は小さいことを示した。

##### (2) 溶液、ガス成分分析等(再委託先：量研機構)

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、線量評価法、ガス分析法、溶液分析法を検討した。照射試験実施に必要な、ガス環境制御可能な照射容器セットアップ環境を整備した。実験評価に必要な各分析の整備を行い、実験に着手した。

具体的には、量研機構高崎量子応用研究所にて $\gamma$ 線照射を行った。 $\gamma$ 線照射により生じるラジカル種をESR(Electron Spin Resonance:電子スピン共鳴)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 $\gamma$ 線照射するために、ガス環境を制御可能な試料調製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、 $\gamma$ 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。

令和3年度には、気相/液相混在試料への $\gamma$ 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( $HNO_3$ を含む。)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。

具体的には、気相/液相混在試料への室温での $\gamma$ 線照射実験を行った。カラムコンパル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。

#### 【令和4年度実施内容および成果】

##### (1) 照射試験および解析等（連携先：原子力機構）

ここでは、気液共存下のラジオリシス解析を行うために整備した解析手法を用いて、実験結果との比較を行い、解析手法の妥当性を確認することにより、ガスを含んだ気相/液相混在ラジオリシス解析法を整備した。

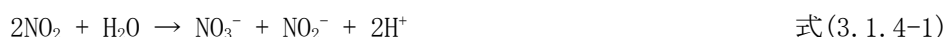
##### ① 解析手法の高度化

###### 1) 気相のラジオリシス解析

気液共存下のラジオリシス解析手法の高度化を目的に、既往文献に基づき<sup>[3.1.4-1][3.1.4-2]</sup>、気相の窒素、酸素、水蒸気の反応を考慮したラジオリシス解析手法を整備した。気相ラジオリシスの解析に使用した化学種のプライマリ収率（G値）を表3.1.4-1に示す。表中のG値は各ガス成分が100%の時の値であり、混合ガスの場合にはこの値に分圧をかけて実際のg値を算出した。また、解析に用いた化学反応のデータセットを付録①に掲載する。

整備した解析手法を用いて既往研究の再現解析を行った。対象としたのは参考文献[3.1.4-2]で実施された条件1（NO：250 ppm、N<sub>2</sub>：99.975%）と条件2（NO：250 ppm、N<sub>2</sub>：91.975%、O<sub>2</sub>：8%）の2条件である。解析結果を図3.1.4-1と図3.1.4-2に示す。軸の単位は既往文献に合わせた。本解析により、十分な再現性を確認できた。

次に、本研究で実施したγ線照射実験の条件で、気相ラジオリシスによる生成物挙動を解析的に推定した。対象とした条件は、大気条件（O<sub>2</sub>濃度：20%（以下同様））、相対湿度100%、室温である。γ線の線量率は5 kGy/hとした。なお、この計算では液相との物質の遣り取りは考慮していない。主な生成物はN<sub>2</sub>O、HNO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>の3種類であった。解析結果を図3.1.4-3に示す。このうち、NO<sub>2</sub>が水に容易に溶解し、以下の反応を通してNO<sub>3</sub><sup>-</sup>とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>が生成することが知られている<sup>[3.1.4-3]</sup>。



###### 2) NO<sub>2</sub>溶解モデルの導入

気相に生成するNO<sub>2</sub>の液相への移行を考慮するため、NO<sub>2</sub>の溶解挙動のモデル化を行った。拡散が支配的な条件では、式(3.1.4-1)によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成挙動はNO<sub>2</sub>の分圧の3/2乗に従うことが知られている<sup>[3.1.4-4]</sup>。ここでは以下の式を使って、NO<sub>2</sub>の溶解挙動をモデル化した。

$$R_{\text{NO}_3^-} = q_1 \times R_{\text{NO}_2}^{3/2} \quad \text{式(3.1.4-2)}$$

$$q_1 = 2 \times a \times (D_{\text{NO}_2} \times k_1 / 3)^{1/2} \times H_{\text{NO}_2}^{3/2} \quad \text{式(3.1.4-3)}$$

ただし、 $R_{\text{NO}_3^-}$ は $\text{NO}_3^-$ の生成速度 ( $\text{mol/L}\cdot\text{s}$ )、 $R_{\text{NO}_2}^{3/2}$ は $\text{NO}_2$ の分圧 (Pa)、 $a$ は液相の表面積/体積比 ( $\text{m}^{-1}$ )、 $D_{\text{NO}_2}$ は $\text{NO}_2$ の水中での拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )、 $k_1$ は式(3.1.4-1)の反応速度定数 ( $\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $H_{\text{NO}_2}$ は $\text{NO}_2$ のヘンリー定数 ( $\text{mol/L}\cdot\text{Pa}$ )である。

大気条件、相対湿度 100 %、室温、気相部の $\gamma$ 線の線量率は 5 kGy/h (液相の線量率を 0)、気液比は 75 : 25 として計算し、気相のラジオリシスによって発生した $\text{NO}_2$ の液相への移行量を確認した結果を図 3.1.4-4 に示す。液相のラジオリシスは無視しているので、窒素酸化物の化学形は反応式(3.1.4-1)と各化学種の解離定数によってのみ決まる。pH はほぼ中性なので、 $\text{NO}_3^-$ と $\text{NO}_2^-$ の生成量がほぼ 1 : 1 となった。80 kGy の照射後の $\text{NO}_3^-$ と $\text{NO}_2^-$ は 5  $\mu\text{mol/L}$  (総和は 10  $\mu\text{mol/L}$ ) 程度であった。これは令和 3 年度の実験結果 (同条件での $\text{NO}_3^-$ と $\text{NO}_2^-$ 濃度の和が 80  $\mu\text{mol/L}$ ) と比較して若干小さい値であった。

ここで、液相に移行した窒素酸化物の総量が実験結果と比べて小さい原因を考察した。はじめに、 $\text{NO}_2$ の溶解モデルの影響を確認するため、式(3.1.4-2)で定義した溶解速度を 100 倍速い条件で解析を実施したところ、窒素酸化物の総量は 2 倍程度増加し、実験結果と比較してもまだ差が見られた。次に  $\text{HNO}_3$  の溶解についても考慮するため、 $\text{NO}_2$ と同じ速度で $\text{HNO}_3$ の溶解挙動をモデル化した。計算の結果、窒素酸化物の量は 1.3 倍程度に増加したのみであった。さらに  $\text{N}_2\text{O}$  の溶解の寄与も考慮したが、解析結果への影響は見られなかった。溶解速度の影響が小さいことから、そもそもの $\text{NO}_2$ 生成量が少ないことが原因である可能性が考えられた。その場合は付録①のラジオリシスコードの検証 (verification) が必要となるが、検証のための気相ラジオリシスだけを測定するための実験体系および分析方法の確立にはさらなる時間を要することから、本件は今後の課題とし、本研究では現在整備された解析手法を用いて以降の再現解析を実施することとした。

### 3) 液相部での窒素酸化物の反応

令和 3 年度の実験結果では、 $\text{NO}_3^-$ の生成量の方が $\text{NO}_2^-$ の生成量より 10 倍程度の大きさの結果であったが、図 3.1.4-4 に示すように、 $\text{NO}_2$ の溶解だけであれば、 $\text{NO}_3^-$ と $\text{NO}_2^-$ はほぼ同量となる。照射下で $\text{NO}_3^-$ の生成量が大きくなるのは液相中でのラジオリシスにより、窒素酸化物が酸化されるためである。そこで、窒素酸化物存在下の水溶液中でのラジオリシスデータセットを整備した。照射下での水溶液中での窒素酸化物の化学反応は参考文献[3.1.4-5]に整理されている。しかし、この反応セットだけでは過酸化亜硝酸 ( $\text{ONOOH}$ ) が蓄積すると考えられたため、 $\text{ONOOH}$  や  $\text{ONOO}^-$  が  $\text{HNO}_3$  や  $\text{NO}_3^-$  に変化する反応も考慮した<sup>[3.1.4-6]</sup>。本研究で採用した窒素酸化物の化学反応のデータセットを付録②に示す。

## ② $\gamma$ 線照射実験の再現解析

### 1) 気液共存系試料への $\gamma$ 線照射実験を対象とした解析

①において整備した気液共存条件でのラジオリシス解析手法を用いて、令和 3 年度に実施した 20 mL のバイアル瓶内での気液共存系を対象とした $\gamma$ 線照射実験の再現解析を行った。解析条件を表 3.1.4-2 に、解析結果を図 3.1.4-5～図 3.1.4-9 に示す。いずれの条件でも $\text{NO}_3^-$ が多く発生し、80 kGy までの吸収線量の範囲では、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ ともに直線的に増加した。80 kGy までの生成量の傾きからこれらの生成収率 (G 値) を計算した結果を表 3.1.4-3 に示す。表には令和 3 年度に取得した実験結果も併せて掲

載した。解析結果は実験結果を 1/6~1/3 程度に過小評価した結果となったが、 $O_2$  濃度や気液比に対する窒素酸化物生成収率の依存性については実験結果と同様の傾向を示した。また、いずれの結果も  $NO_3^-$  が  $NO_2^-$  より 10 倍以上多い結果となった。これにより、気液共存系のラジオリシス実験結果を定性的に再現できることを確認した。

## 2) 液相部を遮蔽した条件での $\gamma$ 線照射実験を対象とした解析

令和 3 年度に実施した液相部遮蔽条件での  $\gamma$  線照射実験を対象とした解析を実施した。ここでは液相部を遮蔽することで気相部の線量率を液相部の 100 倍に大きくした。実験では  $\gamma$  線の回折により遮蔽部と露出部の間の線量率は緩やかに変化した。本解析では簡単のため、液相部の線量率を 0.01 kGy/h、気相部の線量率を 1 kGy/h とし、それぞれの相内での線量率は均一とした。その他の条件は、大気条件、相対湿度 100 %、室温、pH 7.8 と設定した。解析結果を図 3.1.4-10 に示す。本解析では、水の放射線分解により発生する  $H_2O_2$  の生成挙動も併せて示す。解析によっても硝酸イオンが液相のラジオリシスによる  $H_2O_2$  生成に与える影響は小さく、令和 3 年度の実験結果と比較してよい再現性が確認された。

## ③ まとめ

本研究では、気液共存条件での  $\gamma$  線照射実験を実施するとともに、気液共存条件のラジオリシス解析手法を整備し、ラジオリシスにより発生した窒素酸化物の生成量の推定および窒素酸化物が水分解生成物の生成挙動に与える影響の評価を行った。主な成果は以下の通りである。

- ・ 気相ラジオリシスと液相ラジオリシスを連成させた解析手法が整備できた。
- ・ 気液共存条件での  $\gamma$  線照射実験結果と解析結果を比較し、 $O_2$  濃度や気液比の点で、解析結果が実験結果と同様の傾向を示すことを確認し、気液共存条件でのラジオリシス現象の定性的な再現が可能であることを示した。

一方で、定量的な評価には若干の課題が残っていることを確認した、特に、液相に溶解する窒素酸化物の総量が少ない点については、今後も引き続き改善する必要がある。

表 3.1.4-1 気相ラジオリシスにおける化学種のプライマリ収率 (G 値) (/100 eV) のデータセット<sup>[3.1.4-1]</sup>

化学種	成分		
	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O	-7.350	0.000	0.000
H•	7.400	0.000	0.000
•OH	6.300	0.000	0.000
H <sub>2</sub>	0.500	0.000	0.000
O <sub>2</sub>	0.000	0.000	-5.300
O•	1.050	0.000	5.230
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.000	0.000	2.070
O <sup>+</sup>	0.000	0.000	1.230
e <sup>-</sup>	0.000	2.960	3.300
N <sub>2</sub>	0.000	-4.140	0.000
N•	0.000	0.295	0.000
N( <sup>2</sup> D)	0.000	0.885	0.000
N( <sup>4</sup> S)	0.000	1.870	0.000
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.000	2.270	0.000
N <sup>+</sup>	0.000	0.690	0.000

表 3.1.4-2 気液共存系のラジオリシス解析に使用した条件  
(相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、γ線線量率 : 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH : 6.8)

ID	O <sub>2</sub> 濃度 (%)	気相体積 (ml)	液相体積 (ml)
1	0	10	10
2	5	10	10
3	10	10	10
4	20	10	10
5	20	15	5

表 3.1.4-3 気液共存系のラジオリシス解析における NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と NO<sub>2</sub><sup>-</sup> の生成収率 (/100eV)

ID	解析結果		実験結果	
	G(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>cal.</sub>	G(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) <sub>cal.</sub>	G(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>exp.</sub>	G(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) <sub>exp.</sub>
1	3.77 × 10 <sup>-4</sup>	1.61 × 10 <sup>-5</sup>	N. D.	N. D.
2	5.87 × 10 <sup>-4</sup>	4.25 × 10 <sup>-5</sup>	2.00 × 10 <sup>-3</sup>	N. D.
3	7.36 × 10 <sup>-4</sup>	5.59 × 10 <sup>-5</sup>	2.60 × 10 <sup>-3</sup>	N. D.
4	9.55 × 10 <sup>-4</sup>	7.37 × 10 <sup>-5</sup>	3.10 × 10 <sup>-3</sup>	1.88 × 10 <sup>-4</sup>
5	1.15 × 10 <sup>-3</sup>	8.00 × 10 <sup>-5</sup>	6.30 × 10 <sup>-3</sup>	5.30 × 10 <sup>-5</sup>

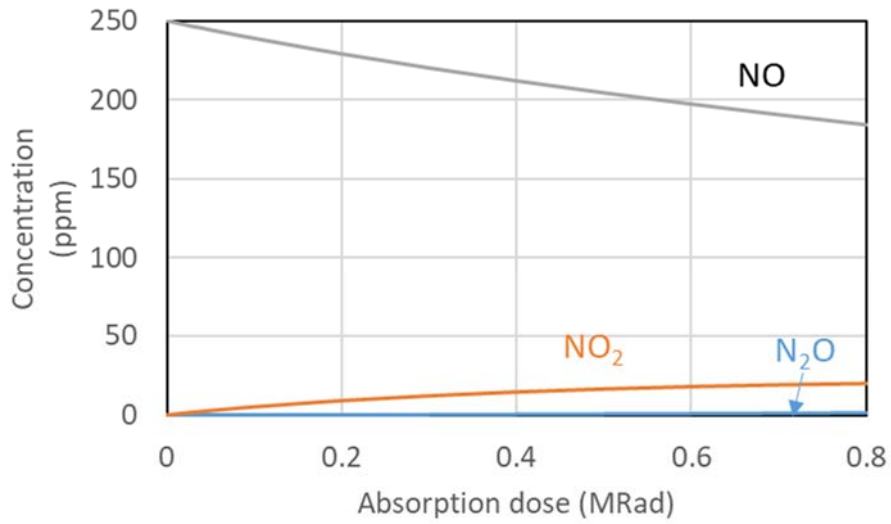


図 3.1.4-1 Bulearcă らの気相ラジオリシス解析の再現解析 その1  
(条件1 (NO : 250 ppm、N<sub>2</sub> : 99.975 %))

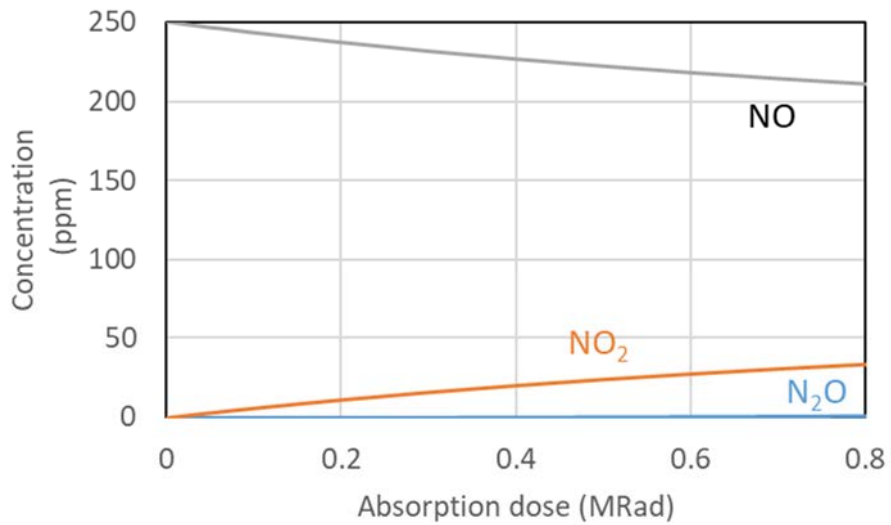


図 3.1.4-2 Bulearcă らの気相ラジオリシス解析の再現解析 その2  
(条件2 (NO : 250 ppm、N<sub>2</sub> : 91.975 %、O<sub>2</sub> : 8 %))

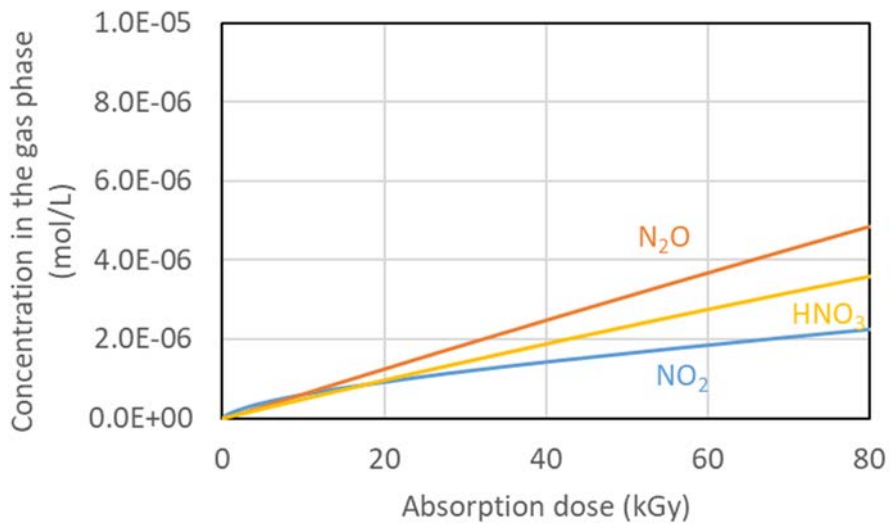


図 3.1.4-3 気相ラジオリシス解析結果の例  
 (雰囲気：大気条件、相対湿度：100 %、温度：室温、 $\gamma$ 線線量率：5 kGy/h)

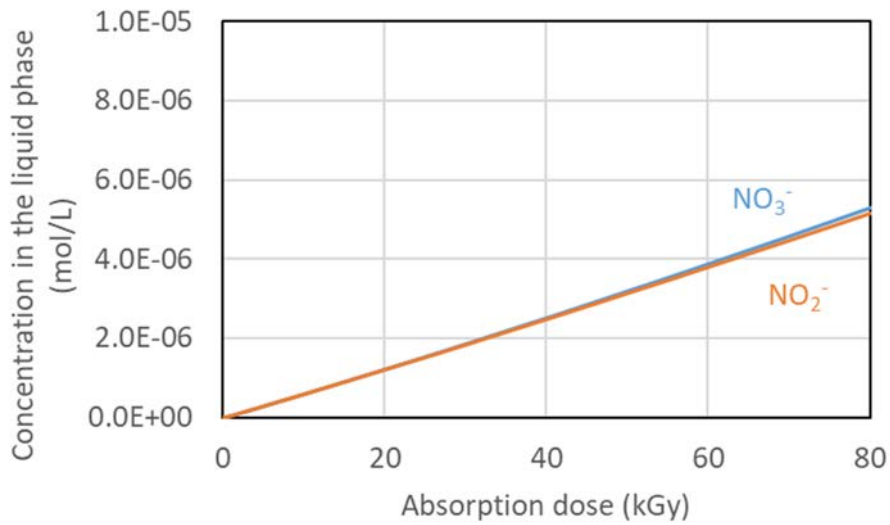


図 3.1.4-4 気液共存条件でのラジオリシス解析結果の例  
 (雰囲気：大気条件、相対湿度：100 %、温度：室温、 $\gamma$ 線線量率：5 kGy/h (気相部のみ)、気/液比：75/25、pH：6.8)



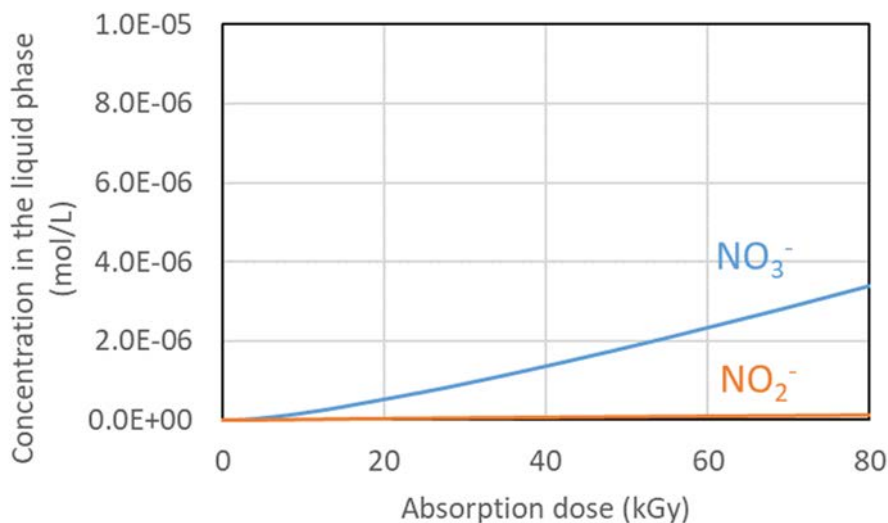


図 3.1.4-5 気液共存条件での $\gamma$ 線照射実験再現解析  
 (条件 ID. 1 ( $O_2$ 濃度 : 0 %、気/液比 : 10/10)、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、 $\gamma$ 線線量率 : 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH : 6.8)

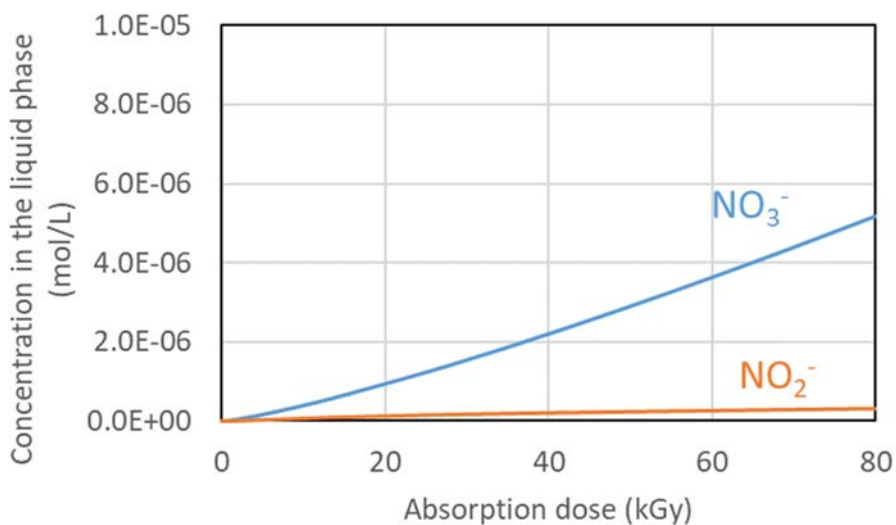


図 3.1.4-6 気液共存条件での $\gamma$ 線照射実験再現解析  
 (条件 ID. 2 ( $O_2$ 濃度 : 5 %、気/液比 : 10/10)、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、 $\gamma$ 線線量率 : 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH : 6.8)

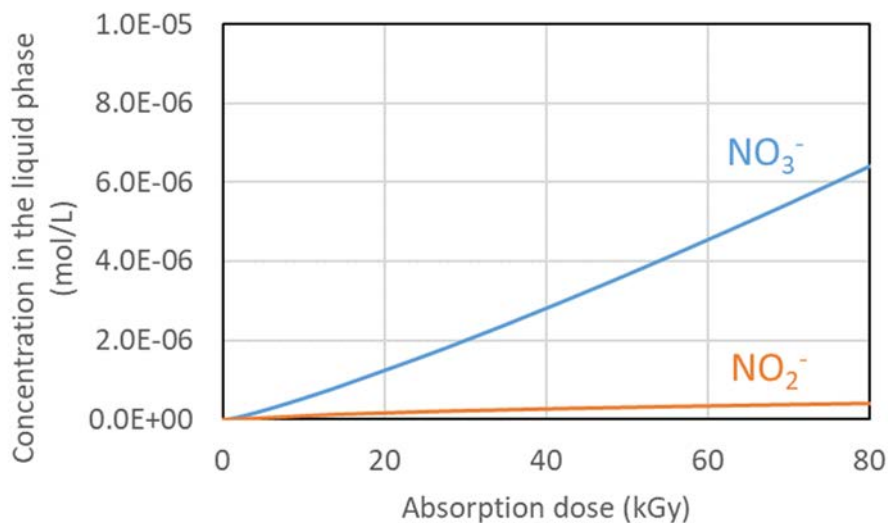


図 3.1.4-7 気液共存条件での $\gamma$ 線照射実験再現解析  
 (条件 ID. 3 ( $O_2$ 濃度: 10 %, 気/液比: 10/10)、相対湿度: 100 %, 温度: 室温、 $\gamma$ 線線量率: 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH: 6.8)

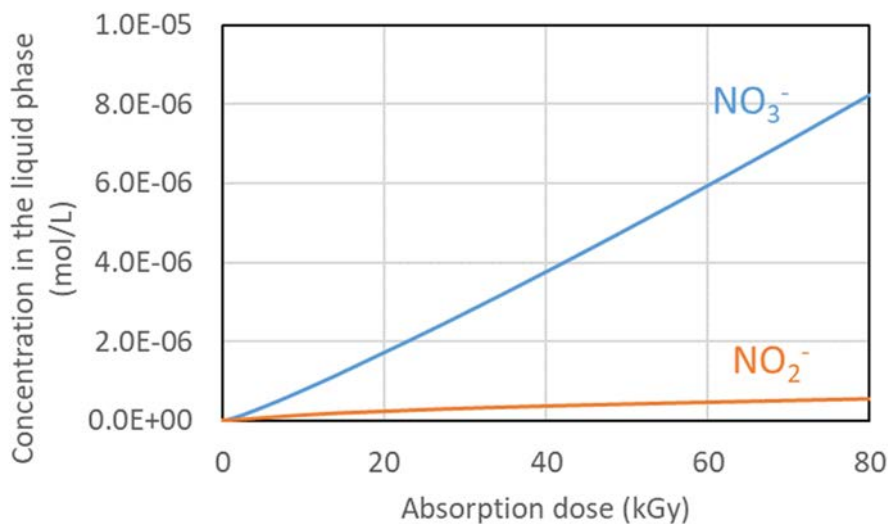


図 3.1.4-8 気液共存条件での $\gamma$ 線照射実験再現解析  
 (条件 ID. 4 ( $O_2$ 濃度: 20 %, 気/液比: 10/10)、相対湿度: 100 %, 温度: 室温、 $\gamma$ 線線量率: 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH: 6.8)

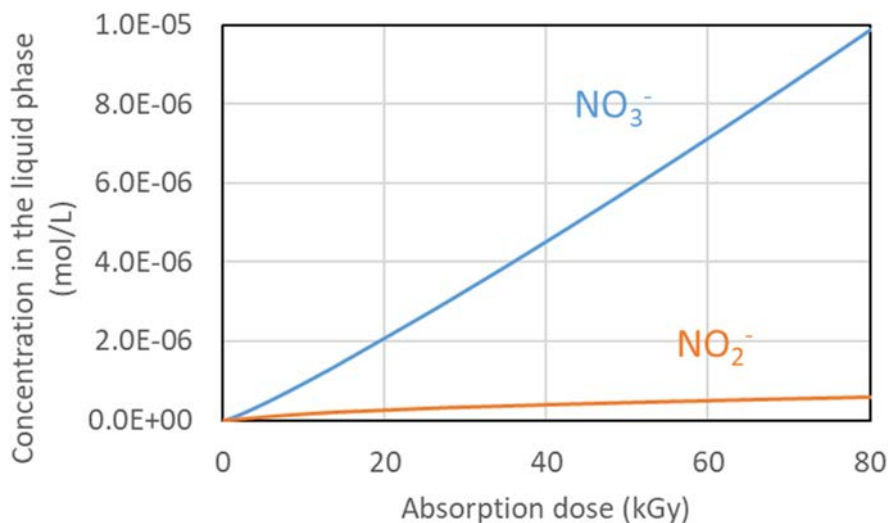


図 3.1.4-9 気液共存条件での $\gamma$ 線照射実験再現解析  
 (条件 ID. 5 ( $O_2$ 濃度 : 20 %、気/液比 : 15/5)、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、 $\gamma$ 線線量率 : 5 kGy/h (気相、液相ともに)、pH : 6.8)

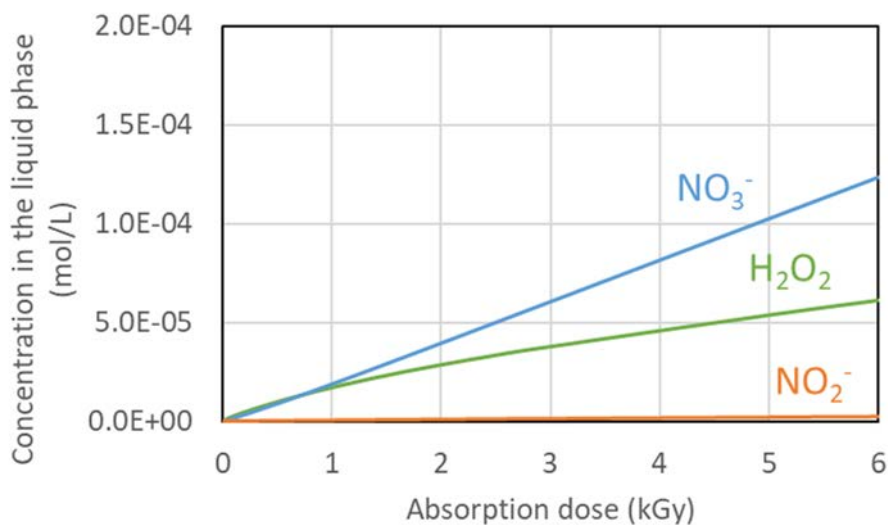


図 3.1.4-10 液相部を遮蔽した気液共存条件での $\gamma$ 線照射実験再現解析  
 (条件 ID. 5 ( $O_2$ 濃度 : 20 %、気/液比 : 15/5)、相対湿度 : 100 %、温度 : 室温、 $\gamma$ 線線量率 : 1 kGy/h (気相)、0.01 kGy/h (液相)、pH : 7.8)

## (2) 溶液、ガス成分分析等（再委託先：量研機構）

ここでは、気相/液相混在試料を調製し、 $^{60}\text{Co}$ 線源からの $\gamma$ 線照射実験を行い、窒素酸化物等の生成物の定量分析を行った。気相/液相混在試料の気液組成比や溶存 $\text{O}_2$ 濃度（気相条件）、また、液相のpHや塩添加（液相条件）時の照射線量に対する窒素酸化物の生成量を評価し、5～9程度のpHでは窒素酸化物の生成収率の変化は小さいが、より高いpHでは窒素酸化物の収率が小さくなる傾向を示すなどの生成物挙動を明らかにした。

## ① 気液割合の効果

ガラス製バイアル瓶（ヘッドスペースバイアル、PerkinElmer製、容積20 mL）に気液組成比を変えて超純水（Merck Millipore製Direct-Q UV3にて製造）を注入し、シリコンゴム（PerkinElmer製）およびアルミキャップ（PerkinElmer製）を用いて封入した（図3.1.4-11（上））。これらの試料について、量研機構高崎量子応用研究所 $^{60}\text{Co}$  $\gamma$ 線照射施設にて、室温にて $\gamma$ 線照射（線量率：5 kGy/h、線量：15～80 kGy）を行った。気液組成比は表3.1.4-4に示すものとし、気相部分は空気で飽和した。また、気相部分を $\text{N}_2$ ガスで飽和した試料を比較試料として作製した。なお、液相無しの試料については、図3.1.4-11（下）に示すように、照射後の試料バイアルに超純水を2 mL添加し、気相中の窒素酸化物を超純水に溶解した。

照射後の試料の分析には、イオンクロマトグラフィ（装置：Agilent製1200シリーズにカラムコンパートメント（Agilent製1260InfinityII、G7116A）を接続）を使用した<sup>[3.1.4-7]</sup>。試料の分析条件として、流速を1.0 mL/minとし、分析カラムにはShodex製IC YS-50、Shodex製IC 90-4E、島津製作所製IC-4Cを併用した。カラム温度を40℃、サンプル注入量を1.5 mLとし、アニオンサプレッサーカートリッジ（島津製作所製）および電気伝導度検出器（島津製作所製、CDD-10ASP）を使用した。溶離液には1.8 mMの炭酸ナトリウム（富士フイルム和光純薬製）および1.7 mM炭酸水素ナトリウム（富士フイルム和光純薬製）混合水溶液を用いた。 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ および $\text{Br}^-$ のイオンクロマトグラフ分析における標準物質として、陰イオン標準液（富士フイルム和光純薬製）を用いた。

$\gamma$ 線照射によって生じた窒素酸化物である $\text{NO}_2^-$ と $\text{NO}_3^-$ を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<sup>[3.1.4-8]</sup>。ピーク面積から窒素酸化物の生成量を定量したところ、 $\gamma$ 線の吸収線量の増加に伴い増加した。

窒素酸化物の収量と吸収線量の関係を線形近似し、以下の式から放射線化学収率(G値)を見積もった。結果を表3.1.4-5に示す。

$$G\text{-value (molecules/100 eV)} = dC/dD \times k \quad \text{式(3.1.4-4)}$$

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 mol/L/Gy)を表す。気相：液相 = 0：100の空気飽和水においても、 $\gamma$ 線照射により窒素酸化物はわずかに生成することが分かった。これは、 $\text{N}_2$ 分子の分解と、水分子の放射線分解によって生じた水酸化(OH)ラジカルおよび水と電子( $e^-_{\text{aq}}$ )による、水中に溶存している $\text{N}_2$ の酸化および還元反応が原因と考えられる(式(3.1.4-5)～式(3.1.4-8))。



また、表 3.1.4-4 に示すように、気相の割合が増加するに従い、生成する  $\text{NO}_3^-$  の量は増加した。窒素酸化物の生成反応は、主として気相中の放射線化学反応によるものであることが示唆される。一方で、窒素飽和した気相：液相 = 100 : 0 の条件では、 $\text{NO}_2$  および  $\text{NO}_3^-$  の生成はイオンクロマトグラフの検出下限値 (0.01  $\mu\text{M}$ ) 以下であった。式(3.1.4-5)～式(3.1.4-8)にも示したように、 $\text{N}_2$  の放射線照射において、 $\text{O}_2$  の無い条件では窒素酸化物が生成されないことが考察される。

## ② pH の効果

次に、空気飽和した気相/液相 50 : 50 の試料を用いて、液相の pH の影響を調べた。水溶液の pH 調整には  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{NaOH}$  を使用した (図 3.1.4-12)。 $\gamma$  線照射後試料中に生成した窒素酸化物の量は図 3.1.4-13 に示したように、 $\text{NO}_3^-$  は 5～9 程度の pH では窒素酸化物の生成収率の変化は小さかった。また、中性付近と比較し、高 pH あるいは低 pH 側で  $\text{NO}_2^-$  の収量が小さくなる傾向が見られた。これは、反応中間体である  $\text{NO}_2$  の強アルカリ水溶液への高い溶解性により、 $\text{NO}_2$  の一部が未反応のまま気相から液相へ移行したことが原因と考えられる。他の要因として、pH の変化に伴う放射線誘起活性種の G 値の変化が考えられるが、弱酸性～弱アルカリ性条件 (pH = 5～9) の水の放射線分解生成物の G 値はほぼ一定である。強アルカリ条件では、酸塩基平衡により水素原子の収率が減少する。



しかし、還元性分子である H ラジカルが  $\text{N}_2$  の放射線分解反応における中間体である  $\text{NO}_2$  ラジカルと反応することは考えにくい。また、硝酸イオンが強アルカリ水溶液中で還元されて亜硝酸イオンになったことも考えられるが、pH 12 における  $\text{NO}_2^-$  の生成濃度が低いことから  $\text{OH}^-$  による還元も主たる原因とは考えにくい。

さらに、水の放射線分解で生じ、金属腐食に関与すると考えられる  $\text{H}_2\text{O}_2$  についても定量分析を行った。既存の液体クロマトグラフ (Agilent 製 1100 シリーズ) に電気化学検出器 (GL サイエンス製 ED723) を連結し、測定系を構築した (図 3.1.4-14)。濃度が既知の  $\text{H}_2\text{O}_2$  標準水溶液 (富士フイルム和光純薬製) を用いて検量線を作成し、0.1  $\mu\text{M}$  程度まで高感度分析が計測可能であることを確認した。その結果、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の G 値は pH 増加に伴い減少するものの、大きな pH 依存性は観測されなかった。一方、 $\text{H}_2\text{O}_2$  は強アルカリ条件で分解するため、pH 12 において収率がわずかに減少する傾向が見られた (図 3.1.4-15)。

さらに、水の放射線分解で生じる還元性分子である  $\text{H}_2$  についても、パルス放電ヘリウムイオン化型検出器を有する定量下限 0.01 ppm 以下の超高感度  $\text{H}_2$  分析システム (島津製作所製 GC-2014) を用いて分析した (図 3.1.4-16)。本システムを用いて標準  $\text{H}_2$  ガスを注入し、計測試験を実施した。図 3.1.4-16 にクロマトグラムおよび  $\text{H}_2$  標準ガスを用

いた検量線を示す。0.01~100 ppm の範囲において、線形性良く  $H_2$  を定性定量分析できることを確認した。分析条件として、Molecular sieves（島津製作所製）のカラム、カラム温度 30 °C、インジェクションボリューム 500  $\mu$ L、キャリアガスとして高純度 He（純度 99.9999 %）を用いた。従来の熱伝導度検出器付属のガスクロマトグラフでは分析困難な条件（100 ppm 以下）において、 $H_2$  の生成収率（G 値）を評価することができた。その結果、 $H_2$  の収率に大きな pH 依存性は観測されなかった（図 3.1.4-15）。

### ③ 塩の効果






海水の混入条件における窒素酸化物の生成量を考慮するため、海水の主成分である塩化ナトリウム（NaCl、富士フイルム和光純薬製）と臭化ナトリウム（NaBr、富士フイルム和光純薬製）を水試料へ添加し、その影響を調べた（図 3.1.4-17）。Shodex 製 IC 90-4E の陰イオン交換カラムを用い、溶離液には 1.8 mM の  $Na_2CO_3$  および 1.7 mM  $NaHCO_3$  混合水溶液を用いることで、窒素酸化物のイオンクロマトグラムのピークと、塩化物イオンおよび臭化物イオンのピークは互いに重複すること無く分離できた。

海水濃度の 1/100 程度の濃度である 1 mM の NaCl 水溶液への  $\gamma$  線照射を行ったが、 $NO_3^-$  の生成量は塩を含まない水試料とほぼ同等であった（表 3.1.4-5）。 $NO_2^-$  についても定量下限値程度で、同様の結果が得られた。0.01 mM の NaBr 水溶液についても同様の結果であったことから、海水混入条件においても放射線による窒素酸化物の生成量に変化が無いことが考察される。

### ④ 温度の効果

空気飽和した気相/液相 50 : 50 の試料を用いて、 $\gamma$  線の照射温度の影響を調べた。試料加熱部と温度制御部が分離可能な試料温度制御装置（タイテック社製）（図 3.1.4-18 右）を用いて試料を 50~80 °C に加熱して  $\gamma$  線を照射した。また、低温条件は発泡スチロールの箱内に試料を凍結した保温材とともに設置し（図 3.1.4-18 左）、約 4 °C を保持した条件で  $\gamma$  線照射した。各照射条件における線量は、固体線量計（Radix 製）をガラス製バイアル瓶に封入した条件で測定した。線量評価は分光光度計（パーキンエルマー製）を用いて、吸収波長 320 nm の吸光度で評価した。その結果、照射温度の増加に伴い  $NO_3^-$  の生成量はわずかに減少した（図 3.1.4-19）。これは、温度増加に伴い反応中間体である  $NO_2$  の水への溶解度が増加したことにより、気相中から液相中へ  $NO_2$  が移動したためと考えられる。一方で、低温条件でも常温に比べて  $NO_3^-$  の生成量がわずかに減少した。これは、温度低下に伴い  $NO_2$  と OH ラジカルによる酸化反応が抑制されたためと考えられる。以上より、低温および高温条件においても、放射線照射による窒素酸化物の生成が抑制されることが分かった。

表 3. 1. 4-4  $\gamma$  線照射による窒素酸化物生成の収率

					
気相/液相	0 : 100	50 : 50	75 : 25	100 : 0	100 : 0
気相	無し	空気	空気	空気	窒素
液相	空気飽和水	空気飽和水	空気飽和水	無し	無し
C(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) / $\mu$ M	0.17	1.08	0.34	0.02	ND
C(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) / $\mu$ M	2.8	17.6	66.2	99.4	BG

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の検出限界：0.01  $\mu$ M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の検出限界：0.01  $\mu$ M

表 3. 1. 4-5 塩添加試料に対する  $\gamma$  線照射による窒素酸化物生成の収率

塩の種類	塩濃度(mM)	G(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	G(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
無し	0	$0.2 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$
NaCl	1	ND	$2.9 \times 10^{-3}$
NaBr	0.01	ND	$2.8 \times 10^{-3}$

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の検出限界：0.01  $\mu$ M

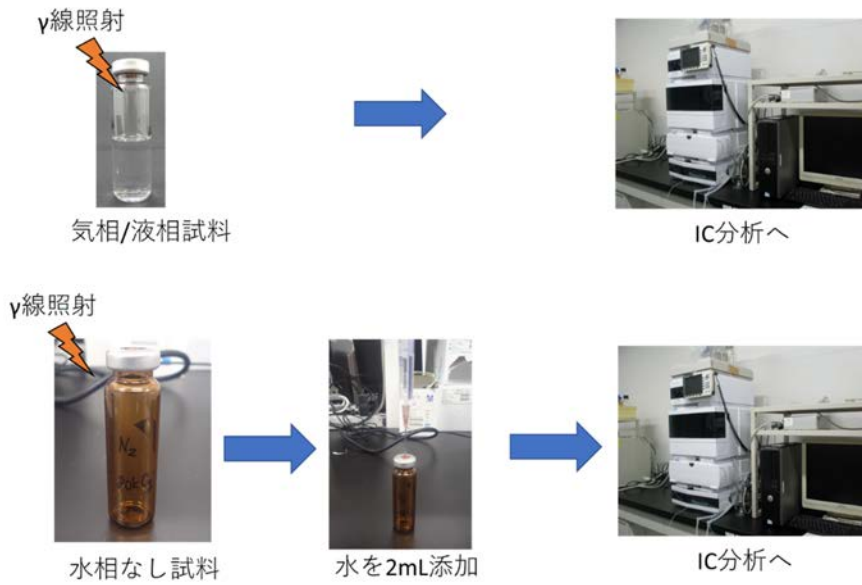


図 3. 1. 4-11 気相/液相試料の  $\gamma$  線照射および IC 分析手順



**気相/液相 = 50/50**  
**空気飽和**

pH 2 : 5 mM 硫酸水溶液

pH 5 : 5  $\mu$ M 硫酸水溶液

pH 9 : 10  $\mu$ M 水酸化ナトリウム水溶液

pH 12: 10 mM 水酸化ナトリウム水溶液

図 3. 1. 4-12 pH 調整した気相/液相試料



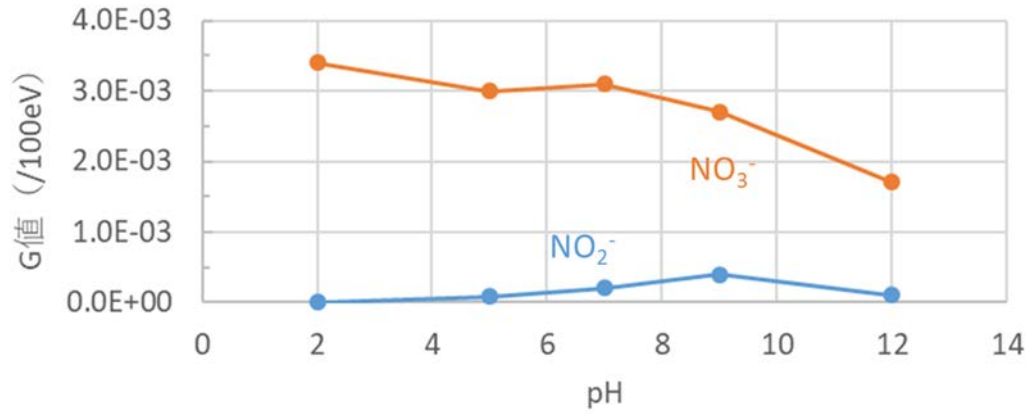
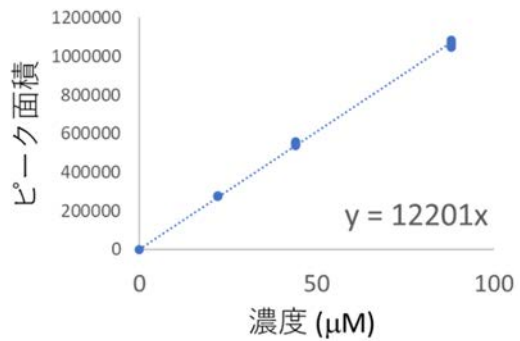
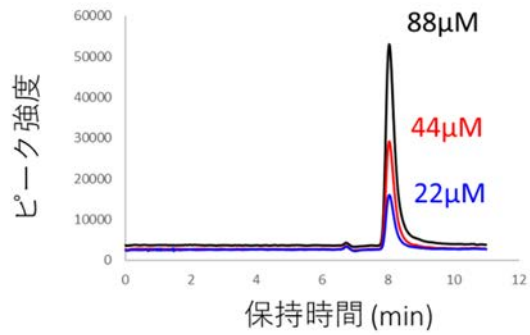


図 3.1.4-13  $\gamma$ 線照射による窒素酸化物生成の収率の pH 依存性



電気化学検出器による高感度分析



定量分析に向けた検量線の作成

図 3.1.4-14 電気化学検出器を連結した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分析システム (左) と定量分析に向けた H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分析の検量線作成 (右)

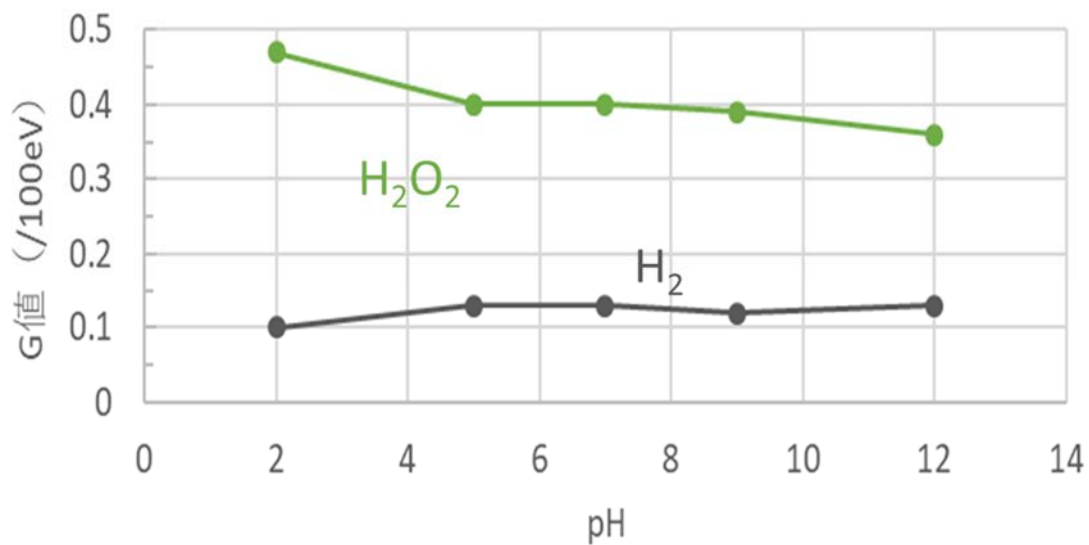


図 3. 1. 4-15  $\gamma$  線照射による  $H_2O_2$  および  $H_2$  生成収率の pH 依存性



超高感度水素分析装置

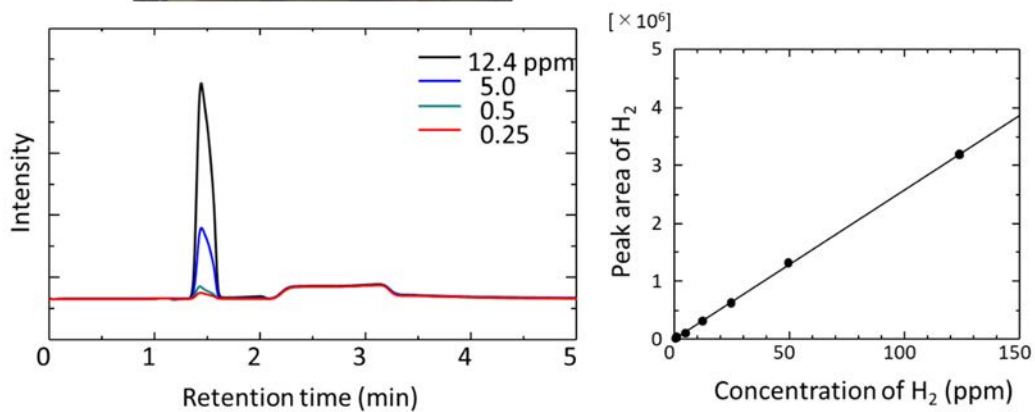


図 3. 1. 4-16 超高感度  $H_2$  分析装置 (上) と  $H_2$  分析の検量線の作成 (下)



気相/液相 = 50/50  
空気飽和

NaCl            1mM  
NaBr            0.01 mM

➡ 海水の約1/100

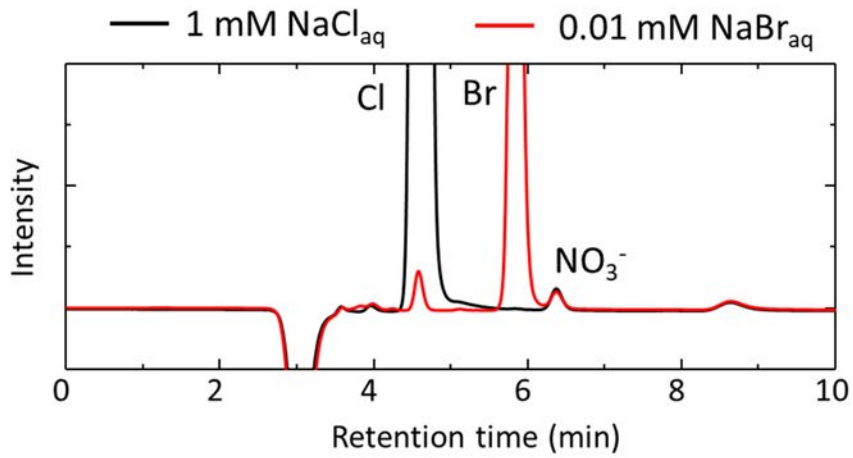


図 3.1.4-17 塩を含んだ試料調製（上）と窒素酸化物のイオンクロマトグラム（下）

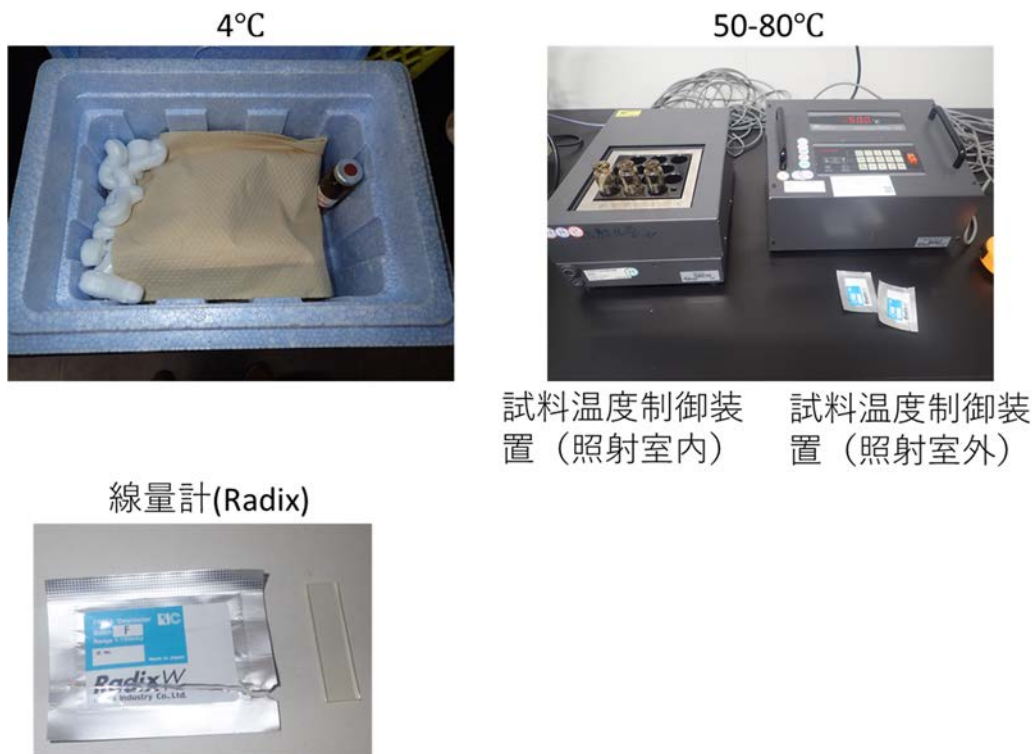


図 3. 1. 4-18 温度制御γ線照射システム

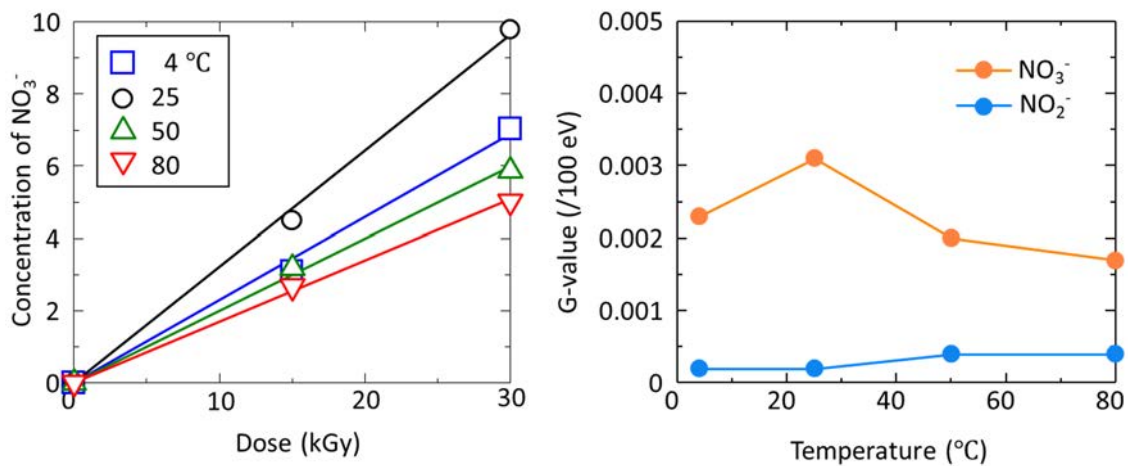


図 3. 1. 4-19 温度を変えた時の窒素酸化物生成量の線量依存性 (左) と窒素酸化物生成収率 (右)

3.2 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～令和4年度）

(1) 炭素鋼ならびにステンレス鋼の腐食に及ぼす H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の影響

【令和3年度まで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、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解速度を評価するとともに、溶液中の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が顕著に低下することが分かった。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加による腐食加速と腐食電位の貴化が認められた。

炭素鋼に関して、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加による腐食加速が明確に認められたものの、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が高濃度（数十～数百 ppm）の場合には、腐食速度が Cathodic reaction index<sup>[3, 2-1]</sup> との関係【CR[g/m<sup>2</sup>h] = 1.4(C<sub>O<sub>2</sub></sub> + 0.4 × C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>)】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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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認められなかった。併せて、腐食試験中に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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。

【令和4年度実施内容および成果】

令和3年度に引き続き、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データを拡充した。電気化学的手法ならびに試験片の観察・分析を通して、腐食速度ならびに腐食形態に及ぼす酸化剤濃度と pH の影響をメカニズムの観点から考察した。

供試材として、MarkII 型 PCV 鋼材である SA738B を用いた。令和3年度までに供試材として用いた 316L ステンレス鋼については、均一腐食の観点からは極めて低い腐食速度を示したことから、後述する局部腐食を念頭に置いた評価を実施した。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（八洲薬品製）を 20000 倍希釈（[Cl<sup>-</sup>] = 1 ppm）したものをベースとして、所定の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度に調整した。腐食試験中の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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。令和4年度は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度を 10 ppm とし、これに加えて HNO<sub>3</sub> あるいは NaNO<sub>3</sub> を添加した条件でも試験を実施した。試験時間は 48 時間であった。試験溶液条件をまとめて表 3.2-1 に示す。溶液条件の詳細は、タスク 1 からのインプットに基づいて決定した。試験後、

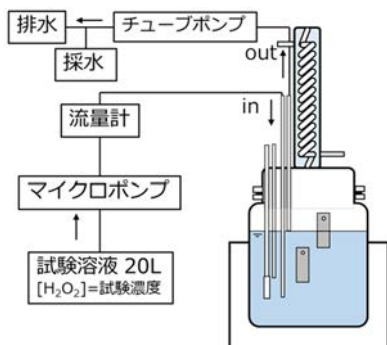


図 3.2-1 腐食試験セットアップの概略図

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ビット No. 02S（朝日化学工業製）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。

表 3.2-1 腐食試験の溶液条件

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] [ppm]	[NaNO <sub>3</sub> ] [ppm]	[HNO <sub>3</sub> ] [ppm]	電気伝導率 [mS/m]	pH
10	0	0	0.518	6.93
10	8.5	0	1.68	6.41
10	0	6.3	6.34	4.40

試験後の重量変化から求めた腐食速度を表 3.2-2 に、腐食速度（令和3年度までに実施した試験結果も含む。）を Cathodic reaction index で整理したものを図 3.2-2 に示す。図中の点線は、既報<sup>[3.2-1]</sup>の腐食速度と Cathodic reaction index との関係【CR[g/m<sup>2</sup> h] = 1.4(C<sub>O<sub>2</sub></sub> + 0.4 × C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>)】である。これから、硝酸塩/HNO<sub>3</sub> 添加による腐食加速が明確に認められるとともに、HNO<sub>3</sub> 添加条件で最も高い腐食速度を示した。したがって、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加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、すなわち H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃

表 3.2-2 腐食試験での重量減から求めた腐食速度

供試材	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] [ppm]	[NaNO <sub>3</sub> ] [ppm]	[HNO <sub>3</sub> ] [ppm]	全浸漬C.R. [mm/year]	半浸漬C.R. [mm/year]
SA738B	10	0	0	0.606	0.773
	10	8.5	0	0.874	0.872
	10	0	6.3	1.04	1.54

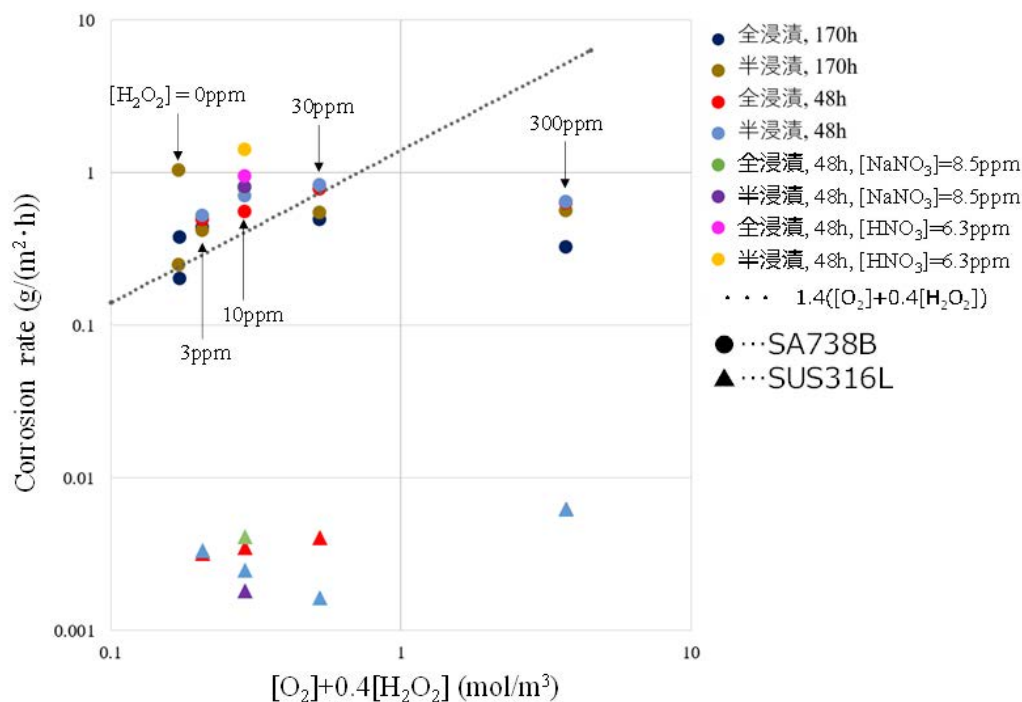


図 3.2-2 腐食速度（令和3年度までに実施した試験結果も含む。） vs. Cathodic reaction index

[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10ppm、[Cl<sup>-</sup>]=1ppm、試験時間48h

供試材	[NaNO <sub>3</sub> ]	[HNO <sub>3</sub> ]	全浸漬	半浸漬
SA738B	0	0		
SA738B	8.5ppm	0		
SA738B	0	6.3ppm		

図 3. 2-3 腐食試験後の試験片外観

度増大による腐食加速が頭打ち傾向であっても、硝酸塩/HNO<sub>3</sub>添加によってさらに腐食速度が増大することが示された。次に、試験後の試験片外観の光学顕微鏡写真を図 3. 2-3 に示す。均一な腐食様態であることが分かる。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、硝酸塩ならびに HNO<sub>3</sub> を添加することで、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、令和 3 年度に実施した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度を増大させた試験においても、同様の傾向が認められたことから、腐食速度ならびに腐食様態の観点からも、硝酸塩/HNO<sub>3</sub> 添加はさらなる酸化剤濃度増大として腐食に寄与している可能性が考えられた。

令和 3 年度に実施した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度を変数としたステンレス鋼の腐食試験では、有意な全面腐食ならびに局部腐食は認められなかった。したがって、局部腐食については再不動態化電位と腐食電位に基づいた裕度評価を行うこととした。

オーステナイト系ステンレス鋼の電位に及ぼす H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加の影響を図 3. 2-4 に示す。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度増大に伴い、電位が明確に貴化していることが確認できる。本研究で実施した腐食試験範囲内では、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度増大に伴い電位はおおよそ 0 V<sub>SHE</sub> まで貴化すると考えられる。一方で、タスク 1 におけるステンレス鋼腐食電位貴化の評価においては、α 線 (PuO<sub>2</sub>) を考慮した際に最も電位が貴化し、その値はおおよそ 0.1 V<sub>SHE</sub> であった。

ステンレス鋼の塩化物局部腐食には腐食形態ごとに臨界電位 V<sub>R</sub> が明確に存在し、隙間腐食臨界電位 V<sub>R, CREV</sub> と自然浸漬電位 E<sub>SP</sub> を比較して E<sub>SP</sub> の方が貴な場合、隙間腐食生起の可能性が有る。また、環境中に O<sub>2</sub> や Fe<sup>3+</sup> などといった酸化剤が含まれていた場合、カソード反応が促進され、電位が貴方向にシフトする。ここでは V<sub>R, CREV</sub> に相当する腐食隙間再不動態化電位 E<sub>R, CREV</sub> を用いて、上述した自然浸漬電位貴化の程度との比較により、隙間腐食発生可能性の有無を考察する。

E<sub>R, CREV</sub> と Cl<sup>-</sup> 濃度との間には対数関係が成立していて、以下の式でモデル化することができる<sup>[3. 2-2]</sup>。

$$E_{R, CREV}(vs. SHE) = -1.797 - 0.282 \log[Cl^-] + \frac{863}{T} \quad \text{式(3. 2-1)}$$

この式より、やや保守的に評価して $[Cl^-]$  : 10 ppm、50 °Cにおける腐食隙間再不働態化電位は $E_{R, CREV} = 0.593 V_{SHE}$ と求められる。したがって、当該環境でのステンレス鋼における局部腐食生起の観点からは、 $H_2O_2$ や $\alpha$ 線の影響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。

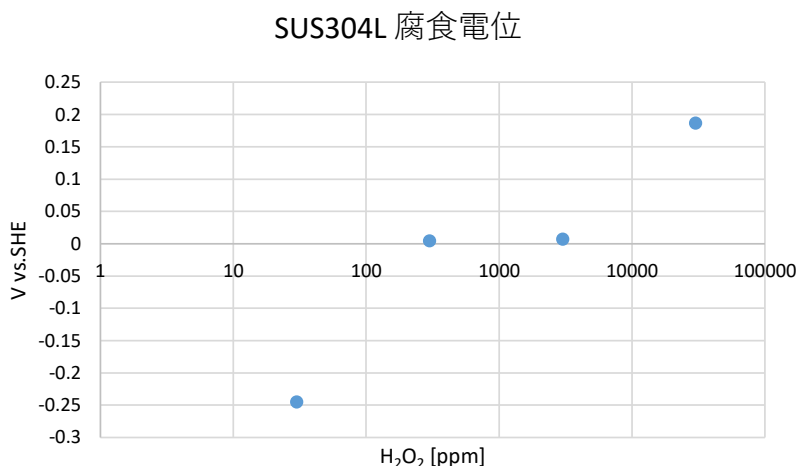


図 3.2-4 オーステナイト系ステンレス鋼の電位に及ぼす  $H_2O_2$  添加の影響

※ まとめ

炭素鋼の腐食速度に及ぼす  $H_2O_2$  濃度については、30 ppm 以上で頭打ちになる傾向が認められた。これは、令和3年度の推論されたフェントン反応の効果により、鉄イオン存在下では、高濃度の  $H_2O_2$  が維持されにくいためと考えられた。一方で、 $H_2O_2$  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の観点からは、 $H_2O_2$  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ところ、 $H_2O_2$  や  $\alpha$  線の影響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。

(2) 鉄の腐食に及ぼす酸化剤の影響

【令和3年度までの実施内容および成果（概要）】

令和3年度までには水溶液中に溶存する酸化剤の腐食に及ぼす影響を検討した。 $O_3$  ジェネレータで生成した  $O_3$  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測定した。 $O_3$  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た。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主に寄与することが窺われた。



【令和4年度実施内容および成果】

令和4年度には、令和3年度に行った $O_3$ ジェネレータからの $O_3$ および窒素酸化物を含む気体を20時間バブリングした0.1 M酢酸-酢酸緩衝溶液のpHが、初期の5.5から4.5まで、緩衝能の限界を超えて低下していることを確認した。したがって、硝酸イオンが酸化剤としてカソード反応を促進し、腐食を加速するのに加えて、pHの低下も腐食に影響を及ぼすことが示唆された。

令和4年度には、窒素酸化物に由来する硝酸イオンが腐食に及ぼす影響を除き、 $O_3$ が水溶液中のFeの腐食に及ぼす影響を検討した。さらに、湿潤な気相中での $O_3$ の影響についても検討した。令和3年度までは、 $O_3$ ジェネレータとして、Soec V 350（マルコー電器製）を用いて大気を $O_3$ ジェネレータに導入し、無声放電により生成した $O_3$ に加えて窒素酸化物を含む大気を水溶液にバブリングする方法を用いたが、令和4年度では $O_3$ ジェネレータとして、 $O_3$ 水生成装置 ED-0W-6-02（エコデザイン製）を用い、これに純 $O_2$ を導入して、窒素酸化物を含まず、また $O_3$ 濃度がより高い $O_3/O_2$ の混合ガスを導入した試験を行った。

図3.2-5に、実験のセットアップを模式的に示す。試験片として純鉄板を用い、溶液には0.1 M NaCl水溶液を用いた。電気化学測定に及ぼす溶液攪拌の効果を抑制するために、バブリングには三角フラスコを用い、 $O_3/O_2$ を溶存させた溶液をチュービングポンプで循環させた。

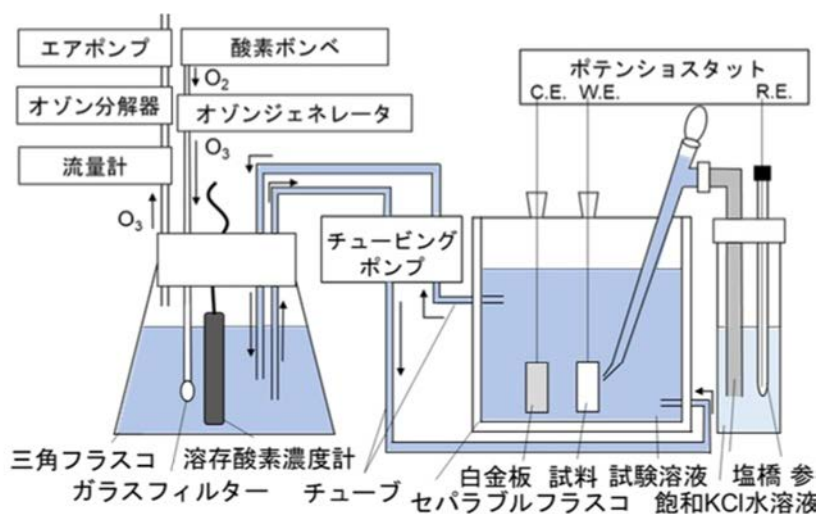


図 3.2-5 電気化学測定用のセットアップ

図3.2-6は純 $O_2$ を導入した $O_3$ ジェネレータによって供給される $O_3/O_2$ の混合ガスをバブリングした0.1 M NaCl水溶液中の溶存 $O_2$ と溶存 $O_3$ の濃度の経時変化を示している。 $O_3$ ジェネレータからのガスをバブリングすると、 $O_2$ 濃度は50 mg/L弱で概ね一定となる。図中の縦の赤線の間では $O_3$ を発生させており、これに伴って、 $O_3$ の濃度は時間とともに増加する。令和3年度までの試験条件での $O_3$ 濃度は最高で0.4 mg/Lであるのに対して、令和4年度の条件では $O_3$ 濃度は最高1.6 mg/Lと高い。ジェネレータでの $O_3$ 発生を停止すると、 $O_3$ は自己分解によって徐々に減少する。

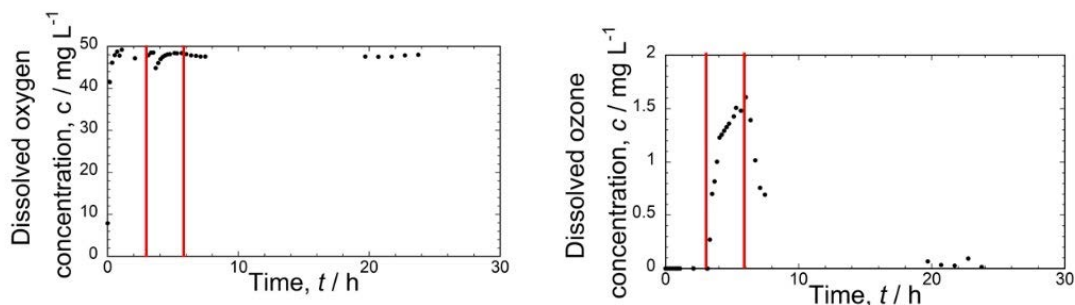


図 3.2-6 O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスをバブリングした 0.1 M NaCl 水溶液中の O<sub>2</sub> および O<sub>3</sub> の濃度変化

図 3.2-6 に示したバブリング条件と同様の条件下で、分極抵抗法を用いて求めた 0.5 M NaCl 水溶液中腐食電流密度の経時変化を図 3.2-7 に示す。溶存 O<sub>2</sub> 濃度は 43.5 mg/L で概ね一定である一方、O<sub>3</sub> 生成時の O<sub>3</sub> の溶存濃度は最大で 1.0 mg/L となった。腐食電流密度は 初期 10 時間の間に増加し、その後変動の幅は有るものの、0.5 A/m<sup>2</sup> 付近で概ね一定となった。自然電位は、腐食速度の増加と対応して初期 10 時間程で明らかな低下を見せたが、その後 -0.6 V vs. SSE (Silver-Silver chloride Electrode : 銀塩化銀電極) でほぼ一定となった。腐食電流密度と自然電位とが概ね一定となった時点で O<sub>3</sub> の供給を開始したが、腐食電流密度および自然電位のいずれでも、明らかな O<sub>3</sub> 供給の効果は見られなかった。

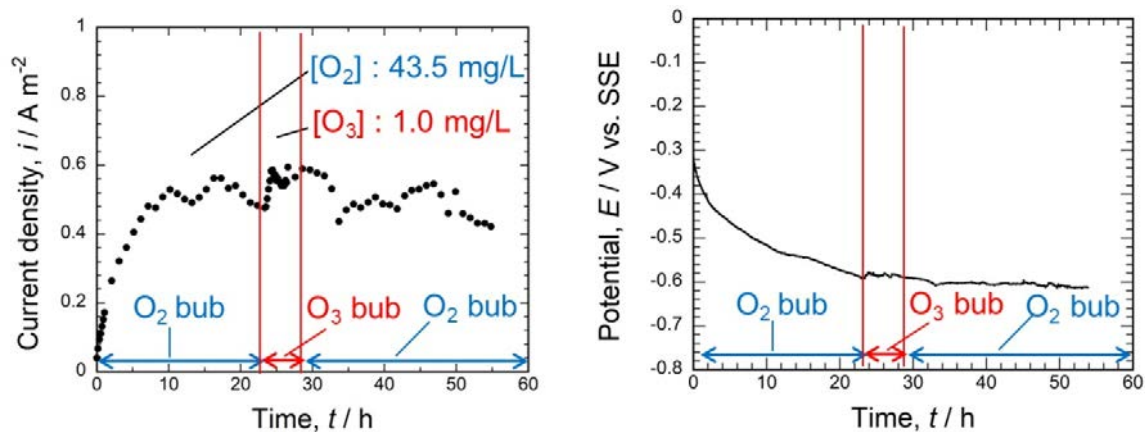


図 3.2-7 O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスをバブリングした 0.5 M NaCl 水溶液中の Fe の腐食電流密度と自然電位の経時変化

純 O<sub>2</sub> を O<sub>3</sub> ジェネレータに導入して O<sub>3</sub> を生成しているが、O<sub>3</sub> は O<sub>2</sub> に比べて低濃度であり、試験中の O<sub>3</sub> および O<sub>2</sub> の水溶液中の溶存濃度の平均値はそれぞれ 1.2 mg/L および 46.2 mg/L であった。O<sub>3</sub> の還元反応および O<sub>2</sub> の還元反応はそれぞれ式 (3.2-2) および式 (3.2-3) で示され、O<sub>3</sub> が O<sub>2</sub> に還元される反応は 2 価、O<sub>2</sub> の還元反応は 4 価の反応であり、O<sub>3</sub> が OH<sup>-</sup> にまで還元される 2 段階の反応は総計で 6 価の反応である。



$\text{O}_3$ の還元電流と酸素の還元電流の比は、 $6D_{\text{Ozone}}C_{\text{Ozone}}/4D_{\text{Oxygen}}C_{\text{Oxygen}}$ である。ここで、 $D_{\text{Ozone}}$ および $D_{\text{Oxygen}}$ は室温 25 °C付近における $\text{O}_3$ と $\text{O}_2$ の水中の拡散係数であり、それぞれ Johnson ら<sup>[3.2-3]</sup>および Gubbins ら<sup>[3.2-4]</sup>の報告している値は  $1.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  と等しい。また、それぞれの拡散層厚さは等しいと仮定し、 $\text{O}_3$ および $\text{O}_2$ の分子量、48 および 32 g/mol を用いると、 $\text{O}_3$ と $\text{O}_2$ の還元電流の比は前述の溶存濃度条件で 0.026 となる。水溶液中の $\text{O}_3$ と $\text{O}_2$ の還元反応は拡散律速とすると、酸化力の程度によらず、 $\text{O}_3$ の還元反応の寄与は $\text{O}_2$ の還元反応に比べて極めて小さい。以上のように、 $\text{O}_3$ が $\text{O}_2$ よりも低濃度で、還元反応が拡散律速であると考えられる水溶液中の場合には、 $\text{O}_3$ が水溶液中の Fe の腐食に及ぼす効果は小さいと考えられる。

令和 4 年度には、湿潤な気相中での腐食試験も加えて行った。先行研究では、50 °C で相対湿度を 80 % RH から 95 % RH とし、 $\text{O}_3$ ジェネレータを用いて $\text{O}_3$ を約 20 ppm および 40 ppm 導入した場合に、相対湿度が高いほど ACM (Atmospheric Corrosion Monitoring: 大気腐食モニタリング) センサ<sup>[3.2-5]</sup>を用いて求めた腐食が促進され、また、腐食速度は $\text{O}_3$ 濃度に概ね比例して大きくなることを明らかにしている<sup>[3.2-6]</sup>。

令和 4 年度に行った試験では、図 3.2-8 に示すセットアップを用い、50 °C、相対湿度 80 % RH の環境で、ACM センサを用いて腐食モニタリングを行った。ここで用いた ACM センサは、アノードとなる炭素鋼基板と、カソードとなる Ag 間のガルバニック電流 (ACM 電流) を無抵抗電流計で測定するものである<sup>[3.2-5]</sup>。図 3.2-9 に示されるように、 $\text{O}_3/\text{O}_2$ の混合ガスを導入した場合、水溶液中の結果とは対照的に $\text{O}_3$ が腐食を促進する効果が確認できた。この湿潤な気相中での腐食反応は、試料表面の薄い水膜の下で起こっており、この水膜厚さは水溶液中の拡散層の厚さより小さいと考えられる。水溶液中と異なり、 $\text{O}_3$ および $\text{O}_2$ の還元は、液膜への溶解反応や、金属表面での還元反応の速度に支配され、これらの反応が、 $\text{O}_3$ の方が $\text{O}_2$ よりも優位であるために、腐食に及ぼす $\text{O}_3$ の効果が明らかになったものと考えられる。

先行研究では、50 °C、相対湿度 40 % RH で $\text{O}_3$ 濃度が約 40 ppm の場合に、ACM 電流は約 0.1  $\mu\text{A}$  であった。今回、3 桁高濃度の $\text{O}_3$ を用いており、 $\text{O}_3$ 導入時の濃度は約 33000 ppm である。腐食速度が $\text{O}_3$ 濃度に比例すると仮定すると、先行研究の結果から予想される ACM 電流は 80  $\mu\text{A}$  程度である。今回の ACM 電流の測定結果では、ACM 電流が安定せずばらつきがあるが、ピーク値を取ると 40  $\mu\text{A}$  程度であり、オーダー的には予想値と対応する。

この ACM 電流を元田らが報告している換算式

$$\log\text{CR} = 0.3781\log Q - 0.636 \quad \text{式(3.2-4)}$$

を用いて計算すると、腐食速度はおおよそ 2 mm/y となる。この換算式は大気腐食環境で求めたものであり、本実験の特殊な環境に適用できるかは検討の必要があるが、高い腐食速度を示すことが予想される。さらに、先行研究では、 $\text{O}_3$ を導入した相対湿度 95 % RH の気相中での ACM 電流が 80 % RH の場合の 10 倍を超えることを考えると、より高温条件では 20 mm/y 程度となることも示唆される。デブリの粒子が付着した金属表面の気相中での腐

食は、その局所において酸化剤の生成が著しい場合には、それに応じて加速される可能性が示唆される。しかしながら、 $O_2$  のラジオリシスに由来する  $O_3$  の濃度は、デブリ取り出し時の負圧条件下での漏えい  $O_2$  の濃度に依存し、漏えい  $O_2$  の濃度は低濃度に制御されることや、ラジオリシスによるオゾン生成の収率を考えると、本実験で導入した  $O_3$  濃度の 33000 ppm (3.3%) は、過剰に高い値である。

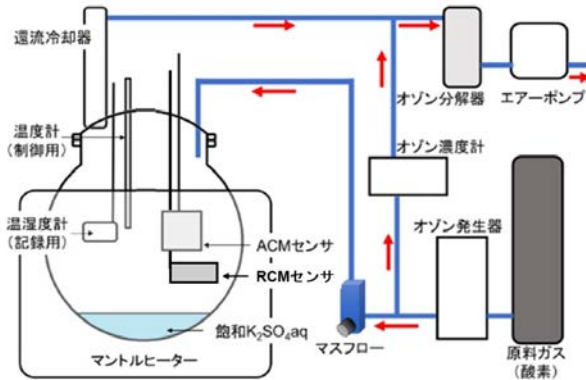


図 3.2-8 湿潤な気相中での ACM センサおよび RCM (Resistmetry Corrosion Monitoring: 電気抵抗式腐食モニタリング) センサを用いた腐食試験セットアップ

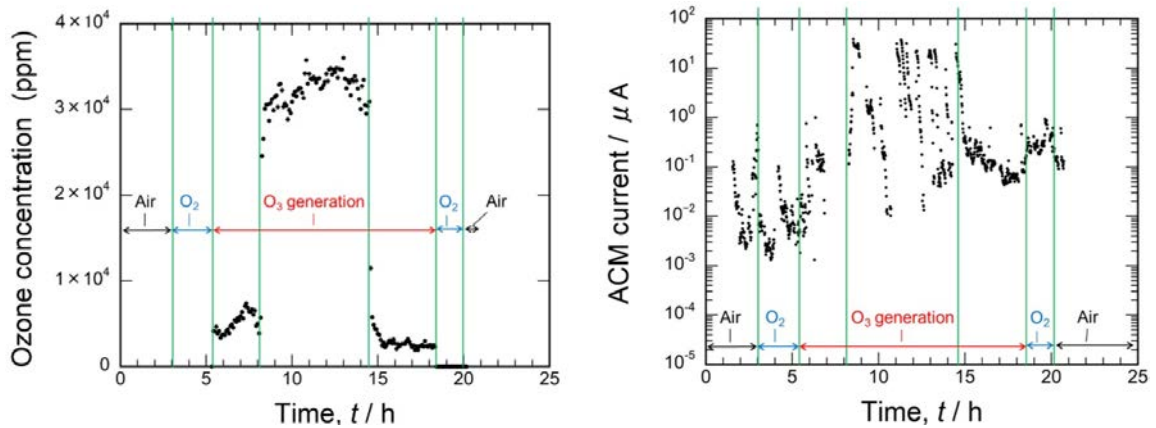


図 3.2-9 50 °C、相対湿度 80 % RH で導入した  $O_3$  濃度と ACM 電流

※ まとめ

$N_2$  に  $O_2$  が共存する条件でのラジオリシスによって生成する窒素酸化物由来の  $HNO_3$  は、その酸化剤としての役割と pH の低下によって鉄鋼材料の腐食を促進する可能性が窺われる。

水溶液中に  $O_3/O_2$  を供給した場合には、 $O_2$  よりも  $O_3$  の溶存濃度は明らかに低く、腐食に及ぼす  $O_3$  の影響は確認できなかった。これは、水溶液中の還元反応が拡散律速であるためと考えられる。

一方、湿潤気相中に  $O_3/O_2$  混合ガスを供給した場合には、明らかな  $O_3$  による腐食の加速が見られた。これは律速過程が水膜への溶解もしくは還元反応によるためと考えられる。高濃度の酸化剤が生成する高温、高湿環境では、気相中の腐食が著しく加速される可能性が示唆された。

## 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）

(令和2年度～令和4年度)

## (1) 不活性ガスナノバブルを利用可能な腐食試験システムの構築と検証

(令和2年度～令和3年度)

## 【令和3年度までの実施内容および成果（概要）】

令和2年度に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した。さらに、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（図3.3-1）。

令和3年度に構築した腐食試験システムを用いて  $N_2$ 、 $Ar$ （不活性ガス）の他、 $O_2$  と大気とのナノバブルを含む試験溶液中で予備実験を行い、ナノバブルにより溶接構造用鋼板の溶液浸漬初期の発錆挙動が変化することを確認し、システム全体の有効性を検証した。

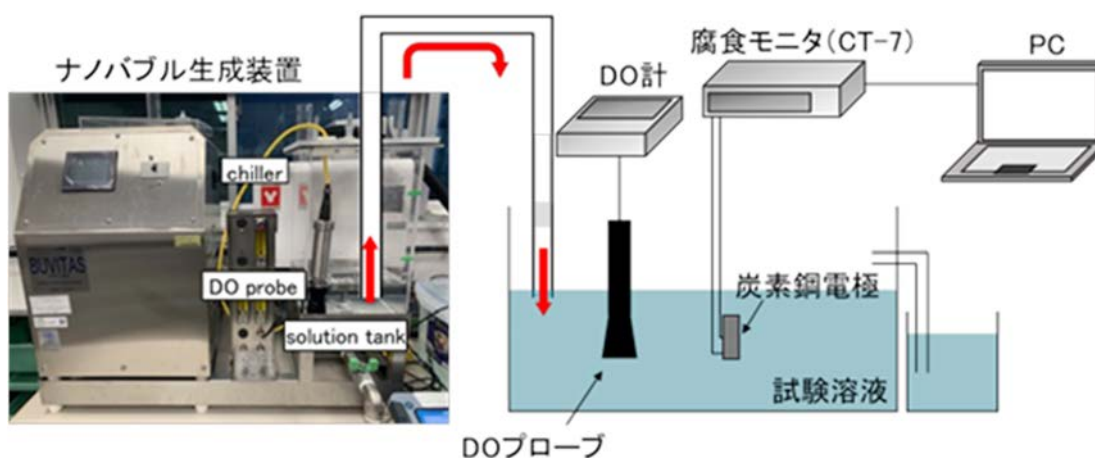


図 3.3-1 腐食試験システム

## (2) 不活性ガスナノバブルによる腐食抑制効果およびその持続性の検討

(令和3年度～令和4年度)

## 【令和3年度までの実施内容および成果（概要）】

令和3年度に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。その結果、炭素鋼の希釈人工海水中での腐食挙動が溶存  $O_2$  濃度（DO 濃度：Dissolved Oxygen）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-電流曲線の測定より明らかにした。また、不活性ガスナノバブルの効果の腐食抑制効果を定量的に検討するため、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。図3.3-2に測定結果を示す。図3.3-2(a)は溶存  $O_2$  濃度の経時変化、(b)はその時の炭素鋼の腐食速度の経時変化である。 $Ar$  ガスナノバブル導入溶液の DO 濃度は非導入の溶液と比較して、初期におよそ  $1/8$  程度に減少することが確認された。実験槽が大気開放状態であるため、ナノバブル導入溶液の DO 濃度は時間とともに上昇したが、24 時間経過後もおよそ  $3/4$  程度に抑制されることが分かった。一方、腐食速度については、24 時間後もナノバブル導入溶液の方が非導入溶液と比べておよそ  $1/2$  以下に抑制されていることが分かった。本実験では、測定のしやすさを考慮して 200 倍希釈の人工海水

を用いたが、実機における塩化物イオン濃度はかなり低い値に制御されていると推察され、ナノバブル導入による DO 濃度低減に対する腐食抑制効果は本結果よりもさらに大きいと考えられる。

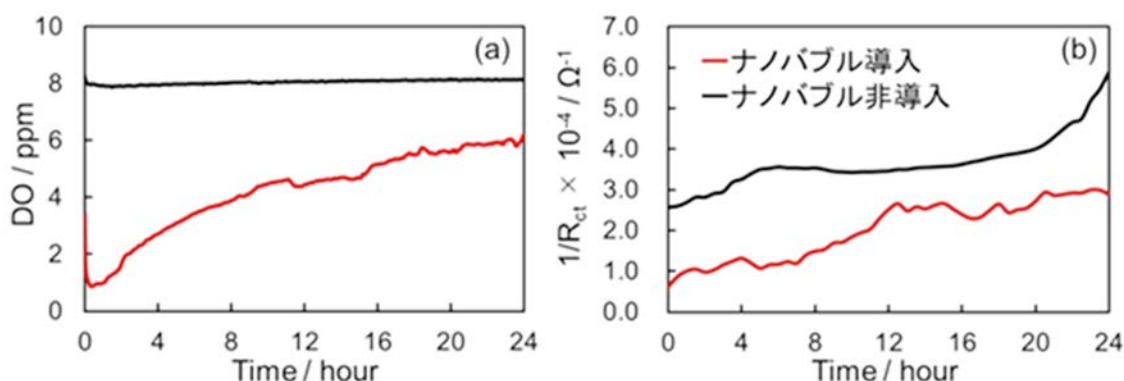


図 3.3-2 Ar ガスナノバブル導入処理の有無による DO 濃度(a) および炭素鋼の腐食速度(b)の経時変化の違い

【令和 4 年度実施内容および結果】

令和 4 年度に不活性ガスナノバブルを継続的に導入する環境において、炭素鋼の腐食挙動を電気化学的手法により評価した。また、デブリ取り出し時に想定される 1F 特有の複合環境を模擬し、その模擬環境下において不活性ガスナノバブルによる炭素鋼の腐食抑制効果およびその持続性について検討した。

① 不活性ガスナノバブル導入環境下での炭素鋼の腐食挙動

図 3.3-2 において、大気開放状態での溶液中の DO 濃度は気相からの O<sub>2</sub> の溶解の影響により、時間とともに上昇することが明らかとなった。そこで、Ar ガスナノバブル導入による DO 濃度低減の持続性およびそれに伴う腐食速度に対する気相環境の影響を調査するため、各種環境条件下で腐食試験を実施した。

1) 実験方法

試料電極には、図 3.3-3 に示す炭素鋼製の同心円型 2 電極センサを用いた。このセンサは、炭素鋼製のリング型電極とピン型電極を 100 μm のテフロン製絶縁層を介して同心円型に配置し、エポキシ樹脂に埋め込んで作製した。

腐食試験には、図 3.3-1 の腐食試験システムを改良し、試験槽を密閉できる腐食試験システム（図 3.3-4）を用いた。試験溶液には、200 倍に希釈した人工海水を Ar ガスで 30 分間ナノバブル導入した溶液を用いた。本試験システムの試験槽には、ガスの

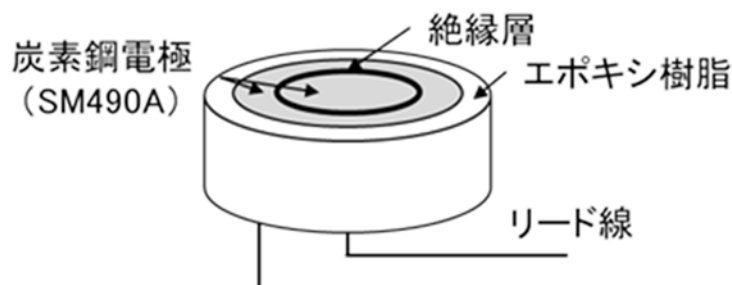


図 3.3-3 炭素鋼製同心円型 2 電極センサの模式図

供給口を備えており、例えば Ar ガスなどであらかじめ気相部分をパージすることが可能である。

腐食速度のモニタリングは腐食モニタを用い、試料電極の 2 電極間の印加電圧を 10 mV として 10 kHz と 10 mHz での電気化学インピーダンスを連続的に測定することにより実施した。2 周波数でのインピーダンスの差からは界面での分極抵抗を得ることができ、この逆数が腐食速度に比例することが知られている。本報告書では腐食速度の指標として分極抵抗の逆数を用いる。また、溶液中の DO 濃度については、蛍光法を原理とする DO 濃度計により連続的に測定した。

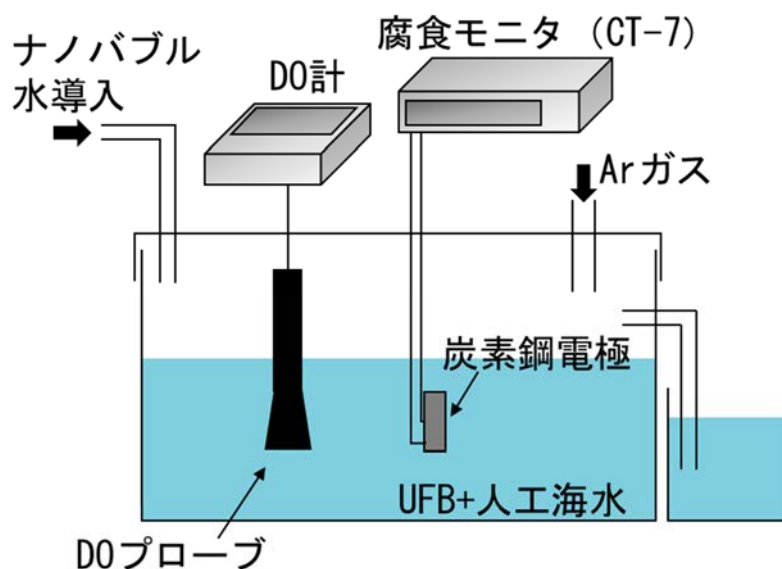


図 3.3-4 試験槽を密閉可能とした改良型腐食試験システム

## 2) 結果と考察

腐食試験の環境は、溶液への Ar ガスナノバブル導入の有無と気相の Ar ガスパージの有無を組み合わせた 4 条件で設定した。図 3.3-5 に溶液中の DO 濃度の経時変化および炭素鋼の腐食速度の経時変化を示す。気相の Ar ガスパージが無い場合、令和 3 年度までの概要で示した結果と同様に溶液中の DO 濃度は気相の影響を受け、徐々に上昇す



る変化が見られた。気相の Ar ガスパージをあらかじめ行った場合、ナノバブルの導入が無くても溶液中の DO 濃度は減少した。これは気相の O<sub>2</sub> 濃度と溶液中の DO 濃度が気液界面でバランスを取るためと考えられる。しかしながら、DO 濃度は未処理条件の 1/2 程度までしか減少しなかった。一方、気相をあらかじめ Ar ガスパージしたナノバブル導入溶液の DO 濃度は、未処理条件と比較して 2 日以上、1/8 程度の低い値を維持し、3 日後でも 1/4 以下に抑制されていることが明らかとなった。

腐食速度については、ナノバブル導入溶液中での炭素鋼の腐食速度は初期に低い値を示したものの、気相の Ar ガスパージが無い場合には時間が経過するにつれて徐々に上昇した。この結果は、既に述べたように時間が経過すると容器気相中の O<sub>2</sub> が試験溶液に溶解することで試験溶液中の DO 濃度が上昇し、O<sub>2</sub> の還元反応が増大することに起因すると考えられる。一方、気相をあらかじめ Ar ガスパージしたナノバブル導入溶液中の炭素鋼の腐食速度は、気相の Ar ガスパージが無い時の腐食速度と比較して小さい値を示し、また、その効果は 72 時間経過した後も維持されていることが分かった。これにより、炭素鋼の腐食に対して、Ar ガスのナノバブル処理および容器内の Ar ガスパージの有効性が定量的に明らかになった。

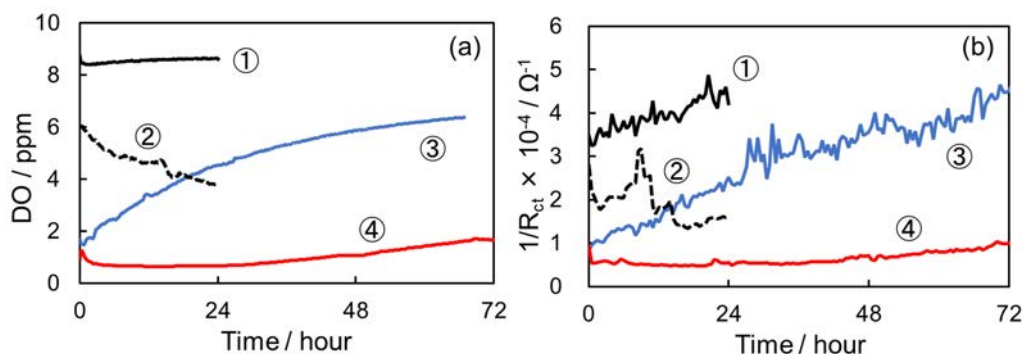


図 3.3-5 溶液への Ar ガスナノバブル導入と気相の Ar ガスパージを  
 変化させた時の溶液中の DO 濃度の経時変化および炭素鋼の腐食速度の経時変化：  
 ①NB 無、パージ無、②NB 無、パージ有、③NB 有、パージ無、④NB 有、パージ有

② デブリ取り出し時に想定される 1F 特有の複合模擬環境下における不活性ガスナノバブルによる炭素鋼の腐食抑制効果とその持続性

1) 実験方法

試料電極には、①と同様に炭素鋼製の同心円型 2 電極センサを用い、腐食試験も同じ腐食試験システムを用いた。試験溶液も同じ溶液を用い、腐食速度のモニタリング、溶液中の DO 濃度測定も同様に実施した。

デブリ取り出し時に想定される 1F 特有の複合環境としては、O<sub>2</sub> の瞬間導入およびナノバブル導入溶液の追加注水を行った。O<sub>2</sub> の瞬間導入は、気相をあらかじめ Ar ガスパージしたナノバブル導入溶液中で DO 濃度のモニタリング測定を行い、8 時間後および 16 時間後に気相に O<sub>2</sub> を 650 ml/min でそれぞれ 5 秒間、10 秒間送り込んだ。また、ナノバブル導入溶液の追加注水については、大気解放で DO 濃度および炭素鋼の腐食速度のモニタリング測定を行い、24 時間後にナノバブル導入溶液の再注水を行った。

## 2) 結果と考察

$O_2$  の瞬間導入による DO 濃度変化の測定を行った結果、8 時間後、16 時間後ともに、直後に DO 濃度が上昇する傾向は見られなかったが、2 回目の時には 1 時間後くらいから DO 濃度の若干の上昇が見られた。しかしながら、その 8 時間後の測定値は試験開始時と比較して 0.1 ppm 上昇する程度であった。今回の  $O_2$  の導入条件では、計算上、1 回目で気相のおよそ 1 %、2 回目でおよそ 3 % 上昇することとなっており、その割合からすると溶液内の DO 濃度の上昇はかなり低く抑制されていると考えられる。

ナノバブル導入溶液の再注水の効果については、注水直後に DO 濃度は 1/2 以下まで低減し、初期の DO 濃度と同じ程度まで低下することが分かった。また、再注水後の DO 濃度の上昇速度は注水前とほぼ同じであり、ある程度の頻度で繰り返し注水することで低 DO 環境を維持できることが分かった。この時の腐食速度は、これまでの結果と同様に、DO 濃度の上昇とともに大きくなっていったものが、再注水に伴う DO 濃度低下により減少に転じることが実証された。

## (3) 適用性の検討 (令和 4 年度)

実機適用性を考える上で最も重要な基本的性能は、水溶液中酸化剤の低減効率（ここでは溶存  $O_2$  の脱気速度）ならびに脱気効果の持続性である。脱気効果の持続性の観点では、上述の試験結果に基づけば、当該技術は大気開放系システムへの適用性には一定の限界が有る。一方で、PCV 内のような準密閉系に対しては、気相部への不活性ガス導入との組み合わせにより、脱気効果の持続性が期待できる。

本項では、もう 1 つの最重要な性能である水溶液中酸化剤の低減効率（溶存  $O_2$  の脱気速度）を実験により評価して、検討に資することとした。加えて、気液界面との距離や流動の影響についても基礎的なデータを取得して、実機適用性の検討に資することとした。

## ① 不活性ガスナノバブルの脱気効率

不活性ガスとして Ar ガスを用いて、ナノバブル発生装置と通常のガラスボールフィルターを使用したガスバブリングとの脱気効率を調査した。ガス流量は 650 ml/min で共通である。図 3.3-6 に結果を示す。ガスバブリングでは DO 濃度がほぼ 0 ppm に達するまでにおよそ 1 時間かかったのに対し、ナノバブル導入処理では 5 分未満で 0 ppm に

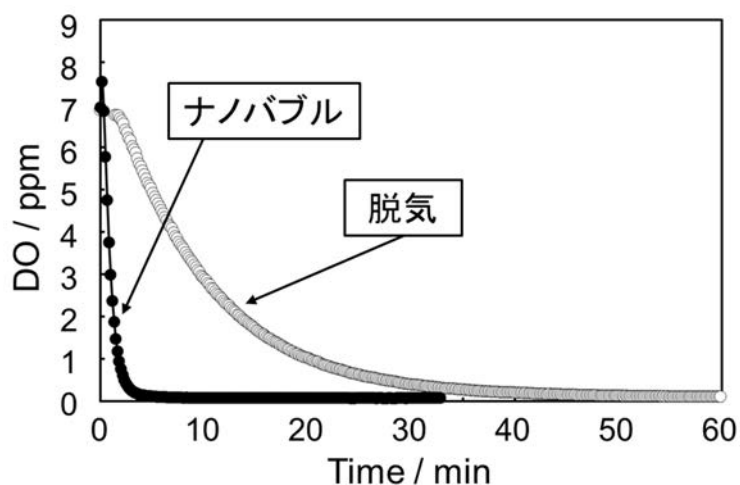


図 3.3-6 ナノバブル発生装置とガスバブリング（通常脱気法）との脱気効率の比較

達しており、ナノバブル発生装置では脱気効率が非常に高いことが分かった。これは、デブリ取り出し工程において一時的にPCV内に多量の大气が流入した場合などに、速やかに溶存 $O_2$ を低下させる能力が期待できることを意味する。

### ② 気液界面からの距離に対するDO濃度の経時変化

DO濃度の経時変化について、気液界面からの距離の影響を調査するため、ビーカー内でDO濃度の経時変化を測定した。気液界面からの距離はビーカー内の溶液量で調整した。DO測定プローブの位置を固定し、溶液量を増やしていくと気液界面からの距離は大きくなる。この測定で、500 mlのビーカーを用いた時の気液界面からのDO測定プローブの距離は、溶液量が500 mlで9.0 cm、300 mlで5.4 cm、100 mlで1.8 cmであった。測定結果を図3.3-7に示す。気液界面からの距離が大きい方がDO濃度の上昇速度は緩やかであり、これは気相からの $O_2$ の溶解と対流による拡散に起因する。したがって、容器内の底部に近づくほど不活性ガスナノバブルによるDO濃度の低減効果が大きく、また長時間継続することが分かる。このことは、PCV底部の水浸部のように気液界面からの距離が有る部位に対して脱気状態が維持されやすく、一方で、液膜様の部位での持続性に弱点が有ることを意味する。

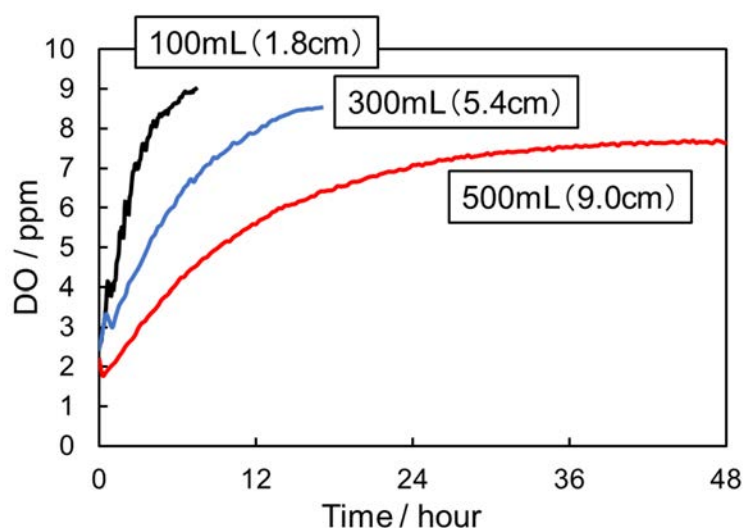


図 3.3-7 気液界面からの距離に対するDO濃度の経時変化

### ③ 溶液の流動速度に対するDO濃度の経時変化

溶液が流動する場合の不活性ガスナノバブルの効果持続性について検討するため、溶液の流動速度を変化させた時のDO濃度の経時変化を測定した。溶液の流動速度は、攪拌子を用いて回転速度を変化させることにより制御した。図3.3-8に測定結果を示す。攪拌速度が大きくなるにつれてDO濃度の上昇速度は大きくなっており、攪拌時の気液界面からの空気の巻き込みが大きく影響を及ぼすことが分かった。すなわち、不活性ガスナノバブルを導入処理した溶液の循環を考えた場合、より低い流速で溶液を供給することでDO濃度の低減効果が継続することが分かる。

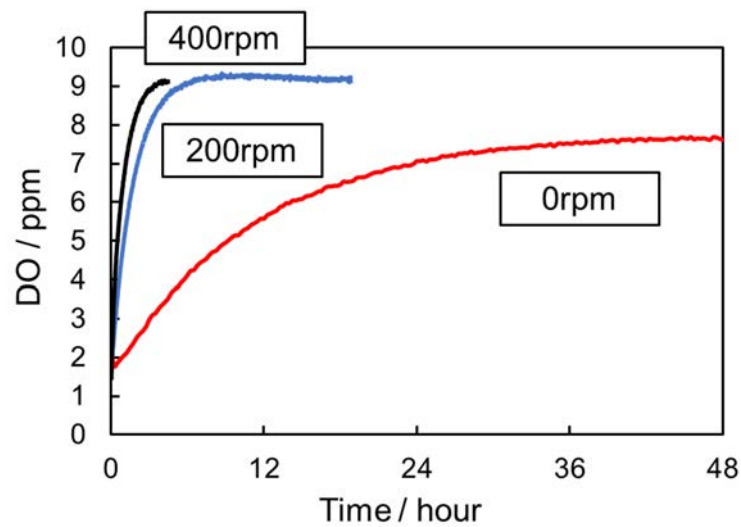


図 3.3-8 溶液の流動速度に対する DO 濃度の経時変化

※ まとめ

本タスクでは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ことを目的として、不活性ガスナノバブル導入および気相の不活性ガスパーズの効果を検証することが可能な腐食試験システムを構築した。さらに、この腐食試験システムを用いて炭素鋼の腐食抑制効果を電気化学的手法により検証した結果、以下のことが明らかとなった。

- 炭素鋼の腐食速度は、大気開放下であっても不活性ガス (Ar ガス) のナノバブル導入処理によって浸漬初期から少なくとも 24 時間以上抑制される。
- 不活性ガスによる気相パーズと組み合わせることにより、炭素鋼の腐食速度は長期間抑制できる。
- 不活性ガスナノバブルによる溶存酸素低減速度は、通常の不活性ガスバブリングに比して 1 桁以上速い。大気の高量流入などのトランジェントにおいて、速やかに環境の腐食性を低下させ得る方法であることを意味する。

### 3.4 研究推進

研究代表者の下で研究組織内のリモート会議あるいは対面会議による情報共有と意見交換を適宜実施して各研究タスクグループ間の連携を図った。また、「事故炉特有の腐食劣化現象解明と廃止措置リスク管理技術に関する分科会」の場を活用するなどして、CLADSをはじめとした関連分野の専門家との連携を図りながら、研究を進めた。また、腐食防食学会が主催する材料と環境討論会（令和4年10月4日～6日、対面開催）において、本研究代表者らがオーガナイザーとなって『特別セッション：1F 廃炉における腐食環境の特殊性と課題解決に向けた取り組み』を企画して、広く腐食防食学の専門家等との意見交換の機会を実現した。当該特別セッションにおいて、本研究業務から下記4件の成果発表を行い、専門家等との有益な意見交換を実施した。

『過酸化水素添加環境下における炭素鋼の腐食挙動』

○阿部博志，瀧澤伸成，渡邊 豊（東北大学）

『密封線源による炭素鋼およびステンレス鋼の腐食挙動への線質影響評価』

○佐藤智徳，加藤千明（原子力機構）；佐藤修彰（東北大学）；端 邦樹（原子力機構）；渡邊 豊（東北大学）

『低酸素の気相におけるラジオリシスが液相中の腐食環境に及ぼす影響』

○端 邦樹（原子力機構）；木村 敦，田口光正（量研機構）；佐藤智徳，加藤千明（原子力機構）；渡邊 豊（東北大学）

『不活性ガスのウルトラファインバブルを用いた炭素鋼の腐食抑制効果の検討』

○武藤優介，渡辺日香里，四反田 功，板垣昌幸（東京理科大学）；堤 祐介，片山英樹（物材機構）

#### 4. 結言

デブリの本格的取り出し工程での閉じ込め機能（PCV、負圧維持系等）の信頼性維持は、1Fの廃炉を進める上で堅持すべき最重要事項の1つである。当該機器・構造物における最大の経年劣化要因は腐食であろうと推察される。鋼構造物において腐食は確実に進む不可避の現象であるが、安全機能の信頼性に影響を及ぼすか否かは腐食の形態と速度に依存することから、その評価と予測が肝要である。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 $\alpha$ 線/ $\beta$ 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にある。飛程の短い $\alpha$ 線/ $\beta$ 線放出核種が接触する局所で、ラジオリシスにより生成する化学種（特に  $H_2O_2$ ）が局所的に高濃度となれば、当該箇所において鋼材の腐食が大きく加速する可能性が有る。対して、 $\alpha$ / $\beta$ ラジオリシスを考慮した腐食評価に関する知見が欠けていた。このような背景に鑑みて、本研究では下記の研究成果を得た。

- ①  $\alpha$ 線/ $\beta$ 線/ $\gamma$ 線の影響を網羅したラジオリシス解析モデルを構築した。
- ②  $\alpha$ 線放出核種/ $\beta$ 線放出核種を用いた電気化学試験（ホット試験）ならびにコールド条件下での模擬環境腐食試験による系統的な腐食速度データを取得した。
- ③ 上記成果に基づいて、PCV 系統内に附設/挿入する新設設備の材料選定に対して、耐食性の観点から提言した。また、 $\alpha$ 線/ $\beta$ 線/ $\gamma$ 線影響下での腐食速度評価に資する知見はデータベースとして公開する計画である。
- ④ PCV 系統内の腐食抑制技術として不活性ガスナノバブルの導入を提案し、その効果と限界について基礎的な知見を得た。

これらの成果により、当初掲げた研究目標が達成された。

今後も腐食が関与する潜在的な劣化現象に対しては、安全機能に対して重大な影響を及ぼし得る事象をプロアクティブかつ漏れ無く予測・評価するための技術、人材、基礎的知見の積み上げを継続する必要がある。今回対象としなかった潜在的劣化事象として、1例としては、未臨界深度確保のためにホウ酸塩を添加するケースでの PCV 溶接部の応力腐食割れの可能性、燃料デブリ保管容器内で凝縮水中の  $H_2O_2$  や有害アニオンが濃縮するケースでの局部腐食などが有る。不活性ガスナノバブルを用いた腐食抑制技術に関しては、はじめての評価データが得られ、その能力や特徴と限界についての基礎的知見が獲得された段階である。

参考文献

- [3.1-1] 西原健司, 使用済核燃料の潜在的放射性毒性評価のためのデータベース, JAEA-Data/Code 2010-012, 2010, 52p.
- [3.1-2] A. Kirishima D. Akiyama, Y. Kumagai, R. Kusaka, M. Nakada, M. Watanabe, T. Sasaki, N. Sato, Structure, stability, and actinide leaching of simulated nuclear fuel debris synthesized from UO<sub>2</sub>, Zr, and stainless-steel, J. Nucl. Mat., vol.567, (2022)153842.
- [3.1.2-1] 東京電力ホールディングス, 福島第一原子力発電所 2 号機 原子炉格納容器内部調査実施結果,  
[https://www.tepco.co.jp/decommission/common/images/progress/retrieval/unit2\\_meeting\\_20190228.pdf](https://www.tepco.co.jp/decommission/common/images/progress/retrieval/unit2_meeting_20190228.pdf) (accessed 2022-11-18).
- [3.1.4-1] R. Wittmam, Used Fuel Disposition Campaign, Radiolysis Model Sensitivity Analysis for a Used Fuel Storage Canister, Fuel Cycle Research & Development, FCRD-UFD-2013-000357 PNNL-22773, 2013.
- [3.1.4-2] A.M. Bulearcă, I. Călinescu, and V. Lavric, Model Studies of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> Reactions in Flue Gas Treatment by Electron Beam, U.P.B. Sci Bull., Series B, vol.72, no.1, pp.101-112, 2010.
- [3.1.4-3] G.R. Dey, K. Kishore, V. Ramshesh, S.B. Srivastava and P.N. Moorthy, Radiolysis of N<sub>2</sub>-Water Systems: Relevance to Pressurized Water Reactions, Proc. JAIF International Conference on Water Chemistry of Nuclear Power Plants, 1991.
- [3.1.4-4] R. Talviste, I. Jõgi, S. Raud, H. Noori, and J. Raud, Nitrite and Nitrate Production by NO and NO<sub>2</sub> Dissolution in Water Utilizing Plasma Jet Resembling Gas Flow Pattern, Plasma Chem. Plasma Process, vol.42, pp.1101-1114, 2022.
- [3.1.4-5] P.A. Yakabuskie, J.M. Joseph, C.R. Stuart, and J.C. Wren, Long-Term  $\gamma$ -Radiolysis Kinetics of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> Solutions, J. Phys. Chem. A, vol.115, pp.4270-4278, 2011.
- [3.1.4-6] I. Wagner, H. Strehlow, and G. Busse, Flash Photolysis of Nitrate Ions in Aqueous Solution, Z. Phys. Chem., vol.123, pp.1-33, 1980.
- [3.1.4-7] 端邦樹他, アルファ線ラジオリシスによる腐食環境評価, 第 70 回 材料と環境討論会, 2023.
- [3.1.4-8]  $\alpha/\beta/\gamma$  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 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-, JAEA-Review 2022-069, 2023, 114p, DOI:10.11484/jaea-review-2022-069
- [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, Proceedings of Eur. Corros. Congr. 2015 (EUROCORR 2015), 2015.
- [3.2-2] 明石正恒, ステンレス鋼の腐食と水質, 空気調和・衛生工学, vol.87, pp.205-210 (2013).
- [3.2-3] P.N. Johnson, R.A. Davis, Diffusivity of Ozone in Water, J.Chem. Eng. Data, vol.41, 1996, pp.1485-1487.

- [3.2-4] K.E. Gubbins, R.D. Walker, The Solubility and Diffusivity of Oxygen in Electrolytic Solutions, J. Electrochem. Soc., vol.112, no.5, 1965, 469.
- [3.2-5] 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原正, 兒島洋一, 辻川茂男, 押川渡, 糸村昌祐, 福島敏郎, 出雲茂人, 海洋性大気環境の腐食性評価のための ACM 型腐食センサ, 材料と環境, 43 (1994) , pp. 550-556.
- [3.2-6] 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.



付録①

気相ラジオリシスにおける化学反応と速度定数のデータセット<sup>[3.1.4-1]</sup>  
 (速度定数の単位：s<sup>-1</sup> (一次)、L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> (二次)、L·mol<sup>-2</sup>·s<sup>-2</sup> (三次))

No.	化学反応式	速度定数
1	$N_2^+ + e^- = N(4S) + N(2D)$	$6.02 \times 10^{13}$
2	$e^- + NO^+ = N(2D) + O$	$2.41 \times 10^{14}$
3	$e^- + NO^+ = NO$	$6.02 \times 10^8$
4	$e^- + NO_2 + N_2 = NO_2^- + N_2$	$5.44 \times 10^{11}$
5	$e^- + O_2 + N_2 = O_2^- + N_2$	$1.74 \times 10^{11}$
6	$N_2^+ + NO = NO^+ + N_2$	$3.01 \times 10^{11}$
7	$N_2^+ + O_2 = O_2^+ + N_2$	$3.01 \times 10^{11}$
8	$O_2^+ + NO = NO^+ + O_2$	$3.79 \times 10^{11}$
9	$O_2^+ + NO_2^- = O_2 + NO_2$	$6.02 \times 10_{13}$
10	$O_2^+ + O_2^- = O_2 + O_2$	$2.53 \times 10^{14}$
11	$O_2^+ + O_2^- = O + O + O_2$	$1.20 \times 10^{15}$
12	$N(4S) + NO = N_2 + O$	$1.32 \times 10^{10}$
13	$N(4S) + NO_2 = NO + NO$	$3.55 \times 10^9$
14	$N(4S) + NO_2 = N_2O + O$	$4.64 \times 10^9$
15	$N(4S) + NO_2 = N_2 + O_2$	$1.08 \times 10^9$
16	$N(4S) + NO_2 = N_2 + O + O$	$1.39 \times 10^9$
17	$N(4S) + O_2 = NO + O$	$6.02 \times 10^4$
18	$N(4S) + O_3 = NO + O_2$	$2.23 \times 10^8$
19	$N(4S) + N(4S) + N_2 = N_2 + N_2$	$1.81 \times 10^9$
20	$N(2D) + N_2O = NO + N_2$	$9.64 \times 10^8$
21	$N(2D) + NO = N(4S) + NO$	$3.55 \times 10^{10}$
22	$N(2D) + O_2 = NO + O$	$3.13 \times 10^9$
23	$N^+ + NO_2^- = NO + NO$	$2.89 \times 10^{11}$
24	$O + NO + N_2 = NO_2 + N_2$	$3.63 \times 10^{10}$
25	$O + NO_2 = NO + O_2$	$6.02 \times 10^9$
26	$O + NO_2 + N_2 = NO_3 + N_2$	$4.71 \times 10^{10}$
27	$O + O_2 + N_2 = O_3 + N_2$	$2.03 \times 10^8$
28	$O + O_3 = O_2 + O_2$	$8.96 \times 10^9$
29	$O + O + N_2 = O_2 + N_2$	$5.80 \times 10^8$
30	$O + HNO_2 = NO_2 + OH$	$1.02 \times 10^{10}$
31	$O + HNO_3 = NO_3 + OH$	$1.02 \times 10^{10}$
32	$O + NO_3 = NO_2 + O_2$	$1.02 \times 10^{10}$
33	$OH + NO + N_2 = HNO_2 + N_2$	$2.68 \times 10^{11}$
34	$OH + NO_2 + N_2 = HNO_3 + N_2$	$1.20 \times 10^{12}$
35	$OH + HNO_2 = NO_2 + H_2O$	$3.61 \times 10^9$

No.	化学反応式	速度定数
36	$\text{OH} + \text{HNO}_3 = \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$9.03 \times 10^7$
37	$\text{OH} + \text{O}_3 = \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$3.24 \times 10^7$
38	$\text{OH} + \text{NO}_3 = \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$1.20 \times 10^{10}$
39	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 = \text{HO}_2 + \text{N}_2$	$1.96 \times 10^{10}$
40	$\text{H} + \text{O}_3 = \text{OH} + \text{O}_2$	$1.69 \times 10^{10}$
41	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	$3.86 \times 10^{10}$
42	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$2.44 \times 10^9$
43	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$	$5.90 \times 10^7$
44	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^- = \text{H} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.89 \times 10^9$
45	$\text{NO}_2^- + \text{NO}^+ = \text{NO}_2 + \text{NO}$	$1.81 \times 10^{14}$
46	$\text{O}_2^- + \text{NO}^+ = \text{O}_2 + \text{NO}$	$2.41 \times 10^{14}$
47	$\text{O}_2^- + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$4.82 \times 10^{14}$
48	$\text{HO}_2 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{OH}$	$5.30 \times 10^9$
49	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 = \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	$2.23 \times 10^7$
50	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 = \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	$1.26 \times 10^9$
51	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 = \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.81 \times 10^6$
52	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.20 \times 10^{11}$
53	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$	$9.64 \times 10^7$
54	$\text{NO} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{OH}$	$2.86 \times 10^{20}$
55	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$9.64 \times 10^9$
56	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.20 \times 10^{10}$
57	$\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.08 \times 10^7$
58	$\text{NO} + \text{NO}_3 = \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$1.57 \times 10^{10}$
59	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2.41 \times 10^5$
60	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{N}_2 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2$	$1.31 \times 10^{12}$
61	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 = \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$2.11 \times 10^4$
62	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$	$5.40 \times 10^4$
63	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2 = \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{N}_2$	$7.23 \times 10$
64	$\text{NO} + \text{HNO}_3 = \text{HNO}_2 + \text{NO}_2$	$1.02 \times 10^{-1}$
65	$\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.62 \times 10^3$
66	$\text{HNO}_2 + \text{HNO}_2 = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$8.21 \times 10^9$
67	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$	$1.51 \times 10^{-1}$
68	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_2 = \text{NH}_4\text{NO}_2(\text{S})$	$6.32 \times 10^{13}$
69	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{S})$	$6.32 \times 10^{13}$
70	$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$3.35 \times 10^{10}$
71	$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.57 \times 10^{12}$
72	$\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.75 \times 10^{11}$
73	$\text{O} + \text{OH} = \text{O}_2 + \text{H}$	$3.85 \times 10^9$

No.	化学反応式	速度定数
74	$H + O_2 + H_2O = H_2O + HO_2$	$1.64 \times 10^{10}$
75	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	$3.69 \times 10^9$
76	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$1.80 \times 10^9$
77	$H + O + H_2O = OH + H_2O$	$1.58 \times 10^{10}$
78	$H + H_2O_2 = H_2O + OH$	$2.44 \times 10^7$
79	$OH + H_2O_2 = H_2O + HO_2$	$9.01 \times 10^8$
80	$OH + H_2 = H_2O + H$	$1.30 \times 10^4$
81	$OH + OH = H_2O + O$	$8.40 \times 10^8$
82	$O + O + H_2O = O_2 + H_2O$	$9.24 \times 10^5$
83	$O + H_2 = OH + H$	$5.14 \times 10^3$
84	$H_2O_2 + H_2O = OH + OH + H_2O$	$1.97 \times 10^{-20}$
85	$H + H_2O = H_2 + OH$	$5.21 \times 10^{-1}$
86	$O^+ + NO_2^- = O_2 + NO$	$6.02 \times 10^{13}$
87	$e^- + O_2^+ = O_2$	$6.02 \times 10^8$
88	$e^- + O^+ = O$	$6.02 \times 10^8$
89	$N + N + N_2 = N_2 + N_2$	$9.24 \times 10^5$
90	$e^- + H_3O^+ = H_2O + H$	$6.02 \times 10^2$
91	$e^- + H_2O^+ = H_2O$	$6.02 \times 10^2$
92	$e^- + N^+ = N$	$6.02 \times 10^2$
93	$O_2^- + N^+ = NO_2$	$6.02 \times 10^2$
94	$N(4S) = N$	$1.00 \times 10^{-9}$
95	$N(2D) = N$	$1.00 \times 10^{-9}$

付録②

気相ラジオリシスにおける化学反応と速度定数のデータセット  
 (速度定数の単位：s<sup>-1</sup> (一次)、L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> (二次)、L·mol<sup>-2</sup>·s<sup>-2</sup> (三次))

No.	化学反応式	速度定数	Ref.
1	$e_{aq}^- + NO_3^- = NO_3^{2-}$	$9.70 \times 10^9$	[3. 1. 4-5]
2	$NO_3^{2-} + H_2O = NO_2 + OH^- + OH^-$	$5.50 \times 10^4$	[3. 1. 4-5]
3	$e_{aq}^- + NO_2^- = NO_2^{2-}$	$3.50 \times 10^9$	[3. 1. 4-5]
4	$NO_2^{2-} + H_2O = NO + OH^- + OH^-$	$4.30 \times 10^4$	[3. 1. 4-5]
5	$OH + NO_2^- = NO_2 + OH^-$	$5.00 \times 10^9$	[3. 1. 4-5]
6	$O_2^- + NO_3^- = NO_3^{2-} + O_2$	$1.00 \times 10^6$	[3. 1. 4-5]
7	$NO_2 + NO_2 + H_2O = NO_3^- + NO_2^- + H^+ + H^+$	$6.50 \times 10^7$	[3. 1. 4-5]
8	$e_{aq}^- + NO_2 = NO_2^-$	$1.00 \times 10^{10}$	[3. 1. 4-5]
9	$O_2^- + NO_2 = NO_2^- + O_2$	$2.00 \times 10^8$	[3. 1. 4-5]
10	$O_2^- + NO_2^- = NO_2^{2-} + O_2$	$5.00 \times 10^6$	[3. 1. 4-5]
11	$OH + NO = HNO_2$	$1.01 \times 10^{10}$	[3. 1. 4-5]
12	$O_2^- + NO = ONOO^-$	$6.70 \times 10^9$	[3. 1. 4-5]
13	$e_{aq}^- + NO = NO^-$	$2.30 \times 10^{10}$	[3. 1. 4-5]
14	$H^+ + NO_3^- = HNO_3$	$1.00 \times 10^{10}$	本研究で仮定
15	$HNO_3 = H^+ + NO_3^-$	$3.98 \times 10^{11}$	pKa から計算
16	$H^+ + NO_2^- = HNO_2$	$1.00 \times 10^{10}$	本研究で仮定
17	$HNO_2 = H^+ + NO_2^-$	$3.98 \times 10^6$	pKa から計算
18	$H^+ + NO_3^{2-} = HNO_3^-$	$1.00 \times 10^{10}$	本研究で仮定
19	$HNO_3^- = H^+ + NO_3^{2-}$	$3.16 \times 10^2$	pKa から計算
20	$H^+ + NO_2^{2-} = HNO_2^-$	$1.00 \times 10^{10}$	本研究で仮定
21	$HNO_2^- = H^+ + NO_2^{2-}$	$2.00 \times 10^2$	pKa から計算
22	$H^+ + ONOO^- = ONOOH$	$1.00 \times 10^{10}$	本研究で仮定
23	$ONOOH = H^+ + ONOO^-$	$1.58 \times 10^3$	pKa から計算
24	$ONOOH = NO_3^- + H^+$	1.10	[3. 1. 4-6]
25	$ONOO^- + H^+ = NO_3^- + H^+$	$1.70 \times 10$	[3. 1. 4-6]



