

放射線下における材料長期腐食予測法の開発

Development of the prediction method for the long term corrosion of materials under irradiation condition

佐藤 智徳¹⁾ 石島 暖大¹⁾ 上野 文義¹⁾

Tomonori SATO Yasuhiro ISHIJIMA Fumiyoshi UENO

¹⁾ 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

(概要)

福島第一原発で想定される放射線照射下での炭素鋼腐食における予測式の高度化に資するために、ガンマ線照射下での希釈人工海水の酸化還元電位測定および炭素鋼の電気化学インピーダンス測定を実施した。その結果、溶液の酸化還元電位は水素の生成の影響により、還元側にシフトし、さらに、酸化還元電位において、水の放射線分解で生成される短寿命ラジカル種の影響は無視できることを確認した。また、炭素鋼のガンマ線照射下での電気化学インピーダンス測定から、高線量では炭素鋼表面の皮膜の成長が促進されるとともに腐食速度も大きくなることが示唆された。また、非照射と同様に照射下での炭素鋼の腐食速度も溶存酸素濃度と過酸化水素濃度の和で説明可能なことを示した。

キーワード：ガンマ線照射、炭素鋼、酸化還元電位、電気化学インピーダンス

1. 目的

福島第一原発の機器構造物は、核分裂生成物などから放出される放射線にさらされ、かつ海水注入を実施したため、海水由来の不純物が含有する水環境にさらされた。このような複雑な条件下での炭素鋼の腐食を予測するためには、放射線による環境の変化や腐食への加速効果を定量的に評価する必要がある。そこで、本課題では、福島第一原発の主要構造物の1つである格納容器に着目し、その構造物である炭素鋼の腐食へのガンマ線照射の影響を電気化学その場測定により評価することを目的とした。

重量変化測定を用いた従来研究より、ガンマ線照射下では炭素鋼の腐食は加速され、その原因として過酸化水素の生成が提案されている[1]。しかし、炭素鋼の腐食速度と環境変化の相関を照射下で直接評価した例はなく、また、水の放射線分解では、OH ラジカルや水和電子など、酸化還元性の高い短寿命ラジカル種が生成されることも知られているが、このような短寿命ラジカル種の腐食環境への寄与に関しては、データが少ない。そこで、腐食環境への照射影響を評価するために、水の酸化還元電位(Oxidation-Reduction Potential: ORP)および炭素鋼の電気化学インピーダンス(Electrochemical Impedance Spectrometry: EIS)を測定し、腐食環境及び炭素鋼の腐食速度への照射影響を検討した。

2. 実施方法

実験に用いた電気化学セルの概要を図1に示す。本研究では、電気化学セルを極小化し、それを図2に示す恒温槽を用いて温度を一定に保持し試験を実施した。溶液量は30mLとした。作用極の形状は5mmx10mmの平板形状とし、電極リード線部分はPEEKにより被覆した。参照電極として、Hg/Hg₂Cl₂/0.1MKClのダブルジャンクションタイプの参照電極を採用した。試験温度は50℃とし、試験溶液は、50倍に希釈した人工海水溶液とした。本溶液中における塩化物イオン濃度は約400ppmとなっている。溶存酸素濃度は大気飽和条件とし、線量率は4000Gy/hおよび200Gy/hとした。

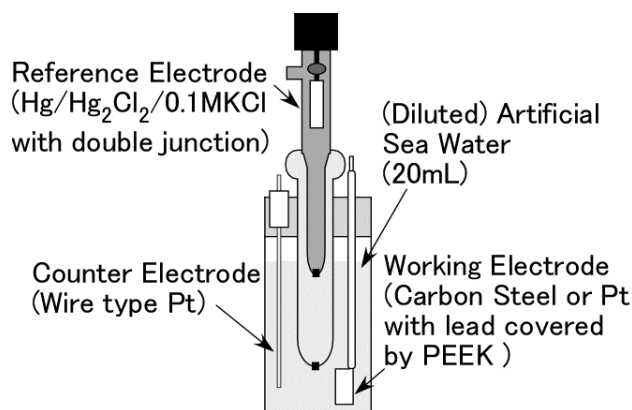


図1 ガンマ線照射下電気化学測定セル

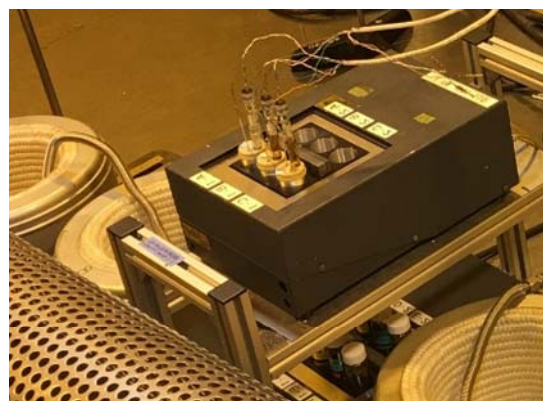


図2 恒温槽および電気化学セル設置写真

3. 結果及び考察、今後の展開

3.1 溶液の酸化還元電位測定

白金電極を作用極とし、ガンマ線照射下での溶液の ORP 測定を実施した。結果を図 3 に示す。照射開始後、ORP は減少した。一方で 115 時間および 140 時間近傍で、電位の変化が確認されるが、これは、照射のオン/オフによるもので、照射がオフになると電位は上昇し、照射を再開すると電位は低下した。これは、腐食環境が照射により、還元側へとシフトしたことを示している。140 時間近傍における電位変化を拡大した図を図 4 に示す。照射停止後の電位変化は比較的遅く、短寿命ラジカル種の寿命は個の電位変化よりはるかに短いことから、照射により生成される短寿命ラジカル種の ORP への寄与は小さく、無視できることが示唆される結果となった。一般的に ORP を減少させるためには、還元剤となる化学種が必要である。放射線照射下で生成される典型的な還元剤種は水素である。そこで、この ORP 変化を検討するためにラジオリシス計算により水素濃度の時間変化を計算した。[2] その結果を図 3 に合わせて示している。水素濃度の時間変化と ORP の時間変化において比較的良好な一致が見られた。そこで、水素濃度の解析結果と本研究で取得された ORP との相関を検討した。結果を図 5 に示す。水素濃度の解析結果と ORP の測定結果に比較的良好な負の線形の相関が確認され、照射下における溶液の ORP は水の放射線分解で生成される水素により決定されていることが示された。

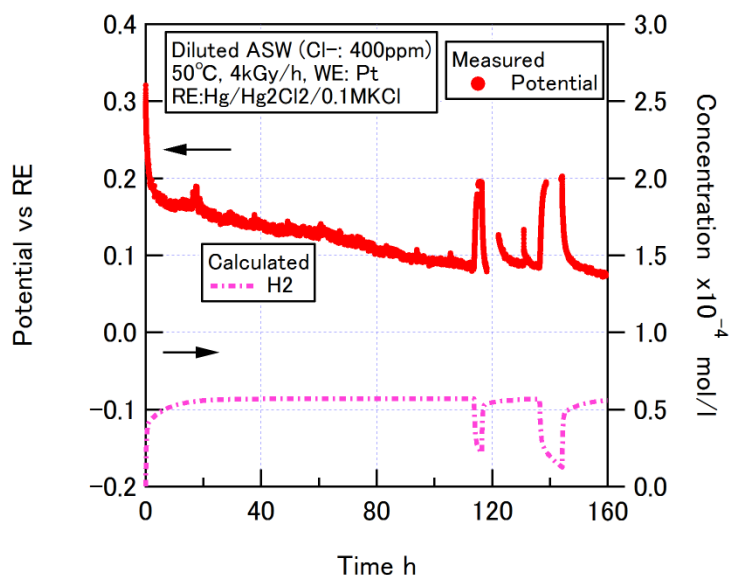


図3 ORP 測定結果および H₂ 濃度解析結果

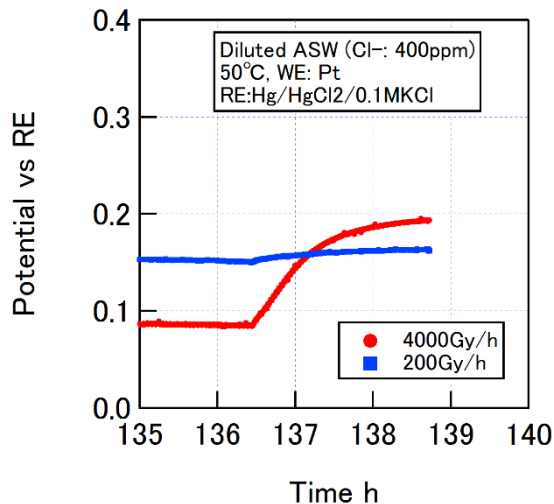


図4 照射オフ時における ORP 時間変化

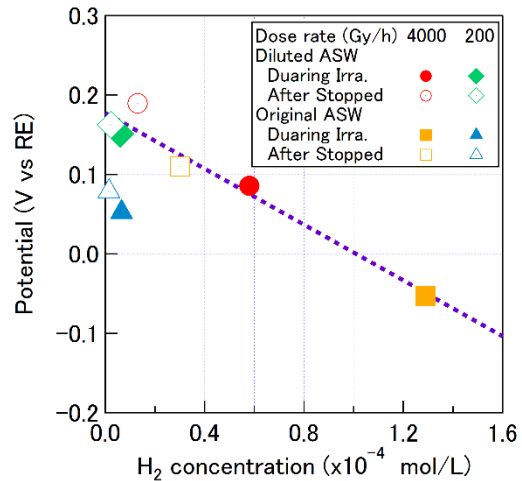


図5 水素濃度解析結果と ORP 測定結果との相関

3.2 炭素鋼の電気化学インピーダンス測定

炭素鋼電極を作用極とし、ガンマ線照射下での炭素鋼の EIS 測定を実施した。測定結果のナイキスト線図を図 6 に示す。横軸は、取得された複素インピーダンス応答の実軸、縦軸は虚軸のマイナスとなっている。4000Gy/h、200Gy/h とともにナイキスト線図上に、高周波数および低周波数の 2 つの半円が確認された。とくに低周波数側半円に顕著な線量率依存性が確認された。

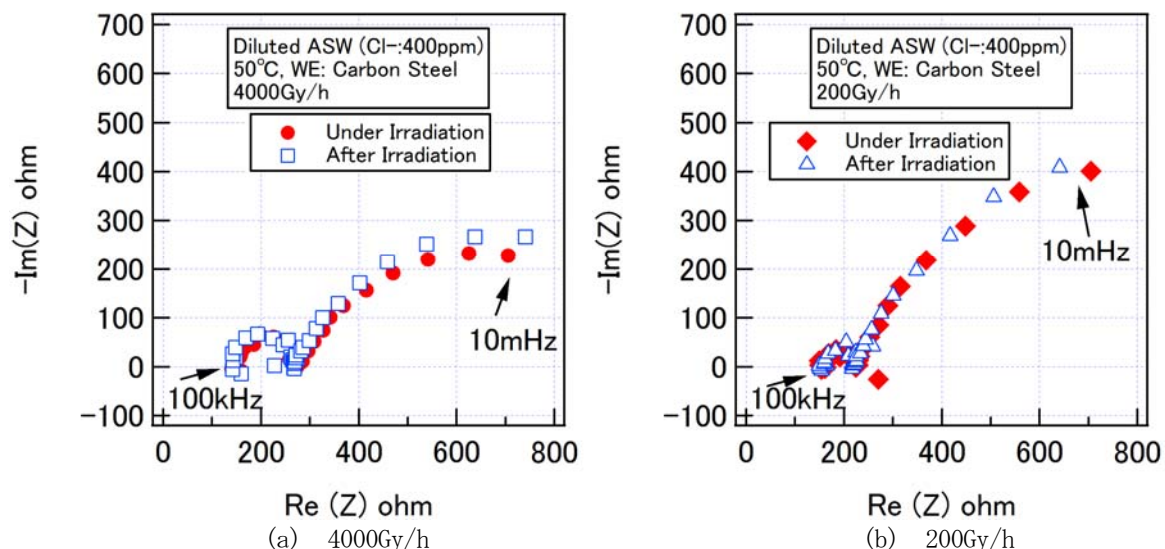


図6 取得された炭素鋼のインピーダンス応答のナイキスト線図

そこで、取得されたインピーダンス応答の等価回路解析を実施した。使用した等価回路を図 7 に示す。溶液抵抗 (R_{sol})、被膜抵抗 (R_f)、被膜容量 (C_f)、分極抵抗 (R_p)、電気二重層容量 (C_{dl}) からなる Constant Phase Element (CPE) の構成からなる単純な RC 回路とした[3]。CPE は以下の式で表現される。

$$Z_{CPE} = 1/(j\omega)^p T \quad T = C_{dl} \quad (\text{assumed}) \quad (1)$$

ここで p は CPE 係数である。取得された等価回路解析結果を表 1 にまとめる。被膜抵抗は線量率が高いほうが大きい結果となっている、これは、線量率が高いほうが皮膜の成長が大きいことを示唆している。また、分極抵抗は線量率が低いほうが高い結果となった。分極抵抗は腐食速度を示す指標の 1 つで、分極抵抗の逆数が腐食速度に比例する。よって、高い分極抵抗は、腐食速度が小さいことを示している。そこで、水の放射線分解解析で取得された酸素濃度および過酸化水素濃度に対して、分極抵抗の逆数をプロットした。非照射下での酸素と過酸化水素が混在する条件下での炭素鋼の腐食速度は溶存酸素濃度と過酸化水素濃度の

0.4 倍の和で決定されることが報告されている[4]。そこで、それを横軸にとりプロットした。その結果を図 8 に示す。溶存酸素濃度と過酸化水素濃度の 0.4 倍の和に対し、分極抵抗の逆数は比較的きれいな線形の相関を示した。これは、照射下においても、溶存酸素及び過酸化水素により炭素鋼腐食が決定されることを示唆する結果となっている。

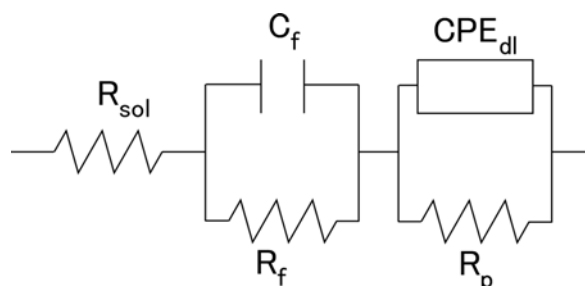


図 7 等価回路

表 1 取得されたインピーダンス応答の等価回路解析結果

	4000Gy/h		200Gy/h	
Irradiation	During Irra.	After stopped	During Irra.	After stopped
R_f	120	120	70	70
R_p	760	880	1250	1400
C_f	3.00×10^{-7}	3.00×10^{-7}	2.00×10^{-6}	2.00×10^{-6}
C_{dl}	7.50×10^{-3} ($p=0.7$)	7.00×10^{-3} ($p=0.7$)	9.0×10^{-3} ($p=0.75$)	10.5×10^{-3} ($p=0.75$)

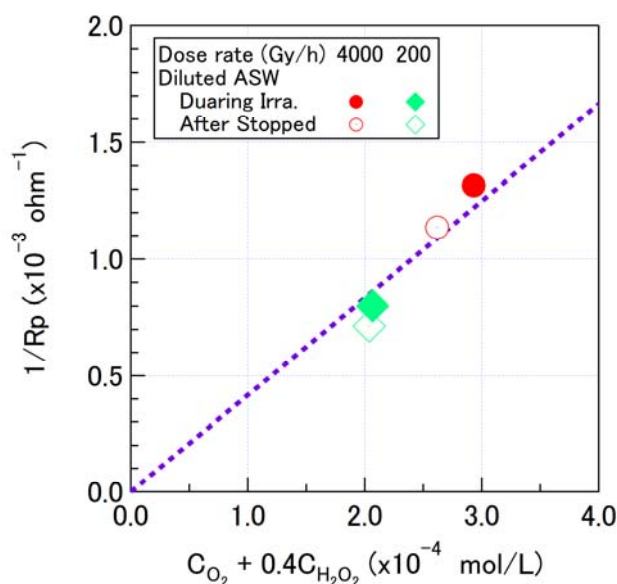


図 8 分極抵抗の逆数と溶存酸素濃度と過酸化水素濃度との相関

3.3 今後の展開

本研究より、照射下での ORP は還元側にシフトするのに対し、腐食速度は過酸化水素の生成および酸素の生成により加速されていることが示唆される結果となった。よって、照射影響を評価するにあたり、ORP では炭素鋼腐食への照射影響を評価することは困難であると考えられ、今後の展開として、照射下での溶存酸素および過酸化水素により決定される還元電流を直接測定しながらの炭素鋼腐食速度モニタリングにより、

照射の影響をその場測定により定量化し、腐食予測式につなげていくことを検討する。

4. 引用(参照)文献等

- [1] 中野純一 他, 日本原子力学会和文論文誌, 13, 1-6, 2014.
- [2] K. Hata et al., J. Nucl. Sci. Technol., 53, (2016) 1183-1191
- [3] 板垣 昌幸, “電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析”, 丸善 (2008)
- [4] Komatu et al., ‘STUDY OF CORROSION RATE OF CARBON STEEL IN DILUTED ARTIFICIAL SEAWATER UNDER SIMULATED IRRADIATION CONDITION’, Proceedings of ICONE-23, 23rd International Conference on Nuclear Engineering, May 17-21, 2015, Chiba, Japan