

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760664

研究課題名（和文）金属材料の腐食挙動に及ぼすトリチウムの影響に関する電気化学的研究

研究課題名（英文）Electrochemical Study on the Effects of Tritium on Corrosion Behavior of Metals

研究代表者

小柳津 誠 (Oyaidzu Makoto)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門・研究員

研究者番号：60516855

研究成果の概要（和文）：

トリチウム水による SUS304 ステンレス鋼の自己不動態化阻害により、腐食が大きく促進されることが明らかとなった。また、この効果は pH、溶存酸素濃度、トリチウム濃度に依存しており、pH は低いほど、トリチウム濃度は高いほど影響が大きいが、溶存酸素無しには有意な影響が現れないことが明らかとなった。そして溶存酸素濃度はトリチウム濃度の増加とともに影響を強く及ぼす濃度が高くなり、また腐食促進効果が高くなることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

It was clarified from the present study that the corrosion of SUS304 stainless steel was drastically enhanced by the effect of tritiated water named passivation inhibitory effect. This effect came under the influence of pH, dissolved oxygen concentration, and tritium concentration. The lower the pH is and the higher the tritium concentration is, the more the corrosion behavior was affected, while no significant effects could be observed when dissolved oxygen was removed. The dissolved oxygen concentration which can cause the drastic enhancement of corrosion was increased as the tritium concentration increased, resulting in the enhancement of corrosion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：放射化学・トリチウム水・ステンレス鋼・腐食

1. 研究開始当初の背景

核融合炉をエネルギー源として実現するためには、燃料である放射性のトリチウム(T)の安全性を確立する必要がある。また一方で、トリチウムは稀少資源であるため、核融合炉内にて循環利用される。この循環利用されるトリチウムは数 kg と、非常に莫大な量となる。そのため、安全性の観点から、核

融合炉内におけるトリチウムの挙動の解明が必要とされており、様々な研究が行われてきた。特に、気体状のトリチウム(主に分子状や水蒸気状)の材料との相互作用に関する研究は数多くなされてきた。一方、液相中のトリチウム(主に水相中)の材料との相互作用に関しては、放射線に弱いと考えられる機能性有機系材料との相互作用を除いて、あまり例を見ない。しかしながら、トリチウムを

使用する施設の配管やトリチウム水の貯蔵タンク等において、トリチウムを含まない系と比較して、より腐食が進行していることが示唆されている。そのため、水相中にトリチウムが存在することによる金属材料の腐食挙動への影響の解明もまた、大量のトリチウムを長期間、安全に扱う上で非常に重要となる。ここで、水相中にトリチウムが存在することにより生じ、腐食に影響を及ぼしうると考えられる過程に関し、

- ① 水の放射線分解による各種ラジカル(酸化性のOHラジカルや還元性のHラジカル等)の生成
- ② 窒素存在下で硝酸の生成
- ③ 酸素存在下で還元性Hラジカルによる酸化性ラジカル($O^{\bullet 2}$, OHラジカル等)の生成
- ④ トリチウムの壊変とそれに伴う 3He の生成

などが挙げられる。また、上記過程から導かれる腐食への影響としては、

- ① 水相の酸化力の増大
- ② pHの変化
- ③ 不動態皮膜の破壊や不動態化の阻害
- ④ 界面における局所的な平衡の破壊

などが考えられる。実際、②のpHの変化に関しては、既に報告例があり、およそ 10^9 Bq cm^{-3} 程度の濃度を超えると、中性近傍の液性が酸性になることが報告されている。

上記①、③、④の影響に関しては、電気化学的手法を用いることでその解明につながる事が期待できる。このような観点からの研究は世界的に見ても例がほとんど無く、また、その稀少な例であるBellangerらによる報告に関しても、科学的観点からの解明は程遠い状況となっている。

2. 研究の目的

前節にて述べたように、トリチウム水中においては、材料、特に不動態被膜形成により防食されるステンレス鋼の腐食が促進される可能性が高い。そのため、本研究においては、核融合施設を含む原子力施設において幅広く使用されており、今後も使用される予定であり、文献の豊富なSUS304ステンレス鋼を試料とし、以下の3点を主目的とした。

- ・トリチウム水の腐食挙動への影響の電気化

学的な確認および最も影響が確認される条件の最適化。

- ・腐食に及ぼすトリチウムの影響の解明。
- ・トリチウムによる腐食促進のメカニズムの解明。

3. 研究の方法

JIS規格「JIS G 0579：ステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法」を参考に、トリチウム濃度、溶存酸素濃度、そしてpHをパラメータとして、アノード分極測定、ターフェル測定、開放電位の測定等の電気化学実験を行った。溶存酸素濃度とpHをパラメータとした理由は、両条件が不動態被膜形成に大きな影響を及ぼすためであり、また、高濃度トリチウム水中においては、有意なpHの変化が見られたためである。なお、各パラメータは、溶存酸素濃度が約0~8.6wt. ppm(およそ大気平衡溶存酸素濃度)の範囲で、pHが0~14の範囲で、そしてトリチウム濃度は約0(天然トリチウム濃度)~0.23 GBq cm^{-3} の範囲で変化させた。また、アノード分極測定は不動態化挙動を、ターフェル測定は腐食速度を、開放電位の測定は実験雰囲気における試料の表面状態を測定するために行った。

なお、溶存酸素濃度はパージガス内酸素濃度を変化させることにより、また、pHは硫酸-硫酸ナトリウム-水酸化ナトリウムの系によりコントロールした。

図1に本研究にて用いた電気化学実験セルの概略図を示す。また、本実験は前述の通り、JISを参考に様々な条件(例えば電位掃引速度や電解液のイオン強度)を設定しているが、溶存酸素濃度をパラメータとする(JIS上では溶存酸素を除去した条件下で行う)関係上、カソード処理後の開回路時間を10分から30分に延長している。これは、速やかな自己不動態化が溶存酸素により生じる場合の反応時間を考慮した時間として設定している。また比較的高い濃度のトリチウム水を使用する関係上、電解液量を可能な限り少量にする必要があり、パージガスによる溶存酸素濃度のコントロールも行う必要があるため、電解液量を約10 mlとした(JIS上では400 ml以上で行う)。また、pHもパラメータとしているため、JISで用いられる硫酸以外に、硫酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムを使用した。なお、本研究にて使用したSUS304ステンレス鋼電極の表面積は0.07 cm^2 である。

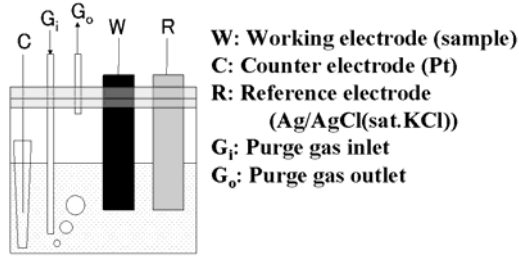


図1 電気化学実験セル概略図

なお、各種実験は次の手順で進めた。

- ① 試料電極表面の研磨 (0.05mm アルミナ懸濁液を使用) 及び洗浄
- ② 電解液の調製 (各種 1.1 N 水溶液 10 ml + トリチウム水 1 ml)
- ③ 電気化学実験セルを作成
- ④ 90 分間ガスをパージし、パージガス中酸素と溶存酸素を平衡化
- ⑤ $-0.7 \text{ V vs Ag|AgCl}$ にて 10 分間のカソード処理を行い、表面の不動態被膜を除去
- ⑥ 電気化学実験 (アノード分極測定/ターフェル測定/開放電位経時変化測定)

4. 研究成果

(1) アノード分極曲線へのトリチウムの影響

図2に、溶存酸素を除去した(O-free) 1 N 硫酸水溶液中におけるアノード分極曲線のトリチウム濃度依存性を示す。この図より、

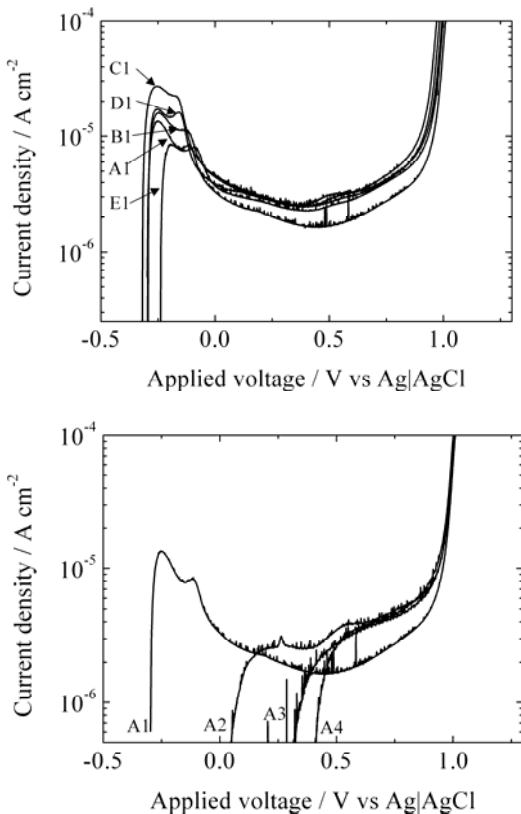


図3 Cold 条件下におけるアノード分極曲線の溶存酸素濃度依存性. A1, A2, A3, A4: $<0.1 \times 10^{-5}$ (O-free), 4.3×10^{-3} , 0.43, 8.6 wt. ppm.

溶存酸素を除去した条件下においては有意なトリチウムの影響は確認できなかった。次に、各種溶存酸素濃度のトリチウム水を加えていない(Cold) 1 N 硫酸水溶液中におけるアノード分極測定結果と 0.23 GBq cm^{-3} のトリチウム濃度の 1 N 硫酸水溶液中におけるアノード分極測定曲線の溶存酸素濃度依存性を図3および図4にそれぞれ示す。これらの図より、Cold 条件下においては少量の溶存酸素により速やかに進行する自己不動態化が、トリチウムが存在する系においては多量の溶存酸素がなければ自己不動態化が進行しないことが明らかとなった。また、トリチウムと溶存酸素が共存する系においては、アノード分極曲線の形状が異なる条件が存在した。この結果から、本来は自己不動態化に重要な役割を果たす溶存酸素がトリチウムと共存することにより、自己不動態化を妨げる要因となることが示唆された。

次に、腐食電位を自己不動態化の指標とし、その各種トリチウム濃度の 1 N 硫酸水溶液中における溶存酸素濃度依存性を調べた(図5)結果、自己不動態化に必要な溶存酸素濃度がトリチウム濃度の増加と共に増加していることが明らかとなった。また、比較的低濃度 (2.2 kBq cm^{-3}) のトリチウム水であっても、自己不動態化が阻害されていることが明らかとなった。

次に、各種トリチウム濃度における自己不動態化に必要な溶存酸素濃度の閾値、 $[DO]_{th}$ を次の式を用いて数値解析的に算出した。

$$E_{corr} - E_{corr}^0 = \frac{A}{1 - ([DO]/[DO]_{th})^p} \quad (1)$$

$$A = 0.056 \ln[DO] + 0.79 \quad (2)$$

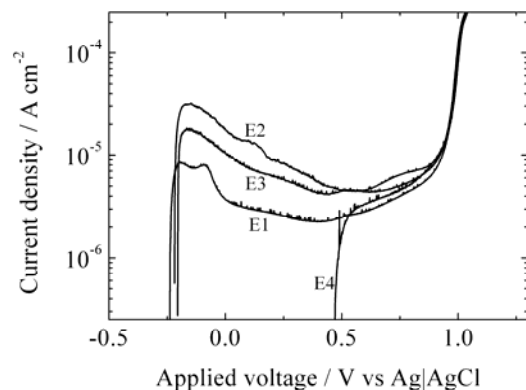


図4 0.23 GBq cm^{-3} のトリチウム濃度の条件下におけるアノード分極曲線の溶存酸素濃度依存性. E1, E2, E3, E4: $<0.1 \times 10^{-5}$ (O-free), 4.3×10^{-3} , 0.43, 8.6 wt. ppm.

ここで、 E_{corr} は腐食電位、 E_{corr}^0 は溶存酸素除去時の腐食電位、 $[\text{DO}]$ は溶存酸素濃度を示している。また、 A はCold試験時の腐食電位の変化を示している。なお、この式によるフィッティングが図5に重ねてある。この $[\text{DO}]_{\text{th}}$ とトリチウム濃度との関係を調べた結果(図6)、この閾値はトリチウム濃度のおよそ1/4乗に比例した。

(2) 腐食速度へのトリチウムの影響

図7にターフェル測定により各条件下における腐食速度を測定した結果を示す。この結果をアノード分極測定結果と比較すると、①自己不動態化の阻害により大幅に腐食速度が増加すること、②自己不動態化が生じない領域において、溶存酸素とトリチウムが共存する場合、さらに腐食速度が増加すること、③自己不動態化後もトリチウム濃度の増加に従い腐食速度が増加すること、が明らかとなった。

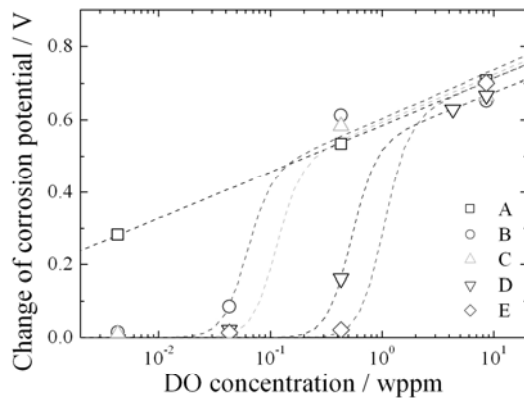


図5 腐食電位変化のトリチウム濃度・溶存酸素濃度依存性及び式(1)を用いたフィッティング。A, B, C, D, E: $<0.5(\text{Cold}), 2.2 \times 10^3, 2.1 \times 10^5, 2.6 \times 10^7, 2.3 \times 10^8 \text{ Bq cm}^{-3}$ 。

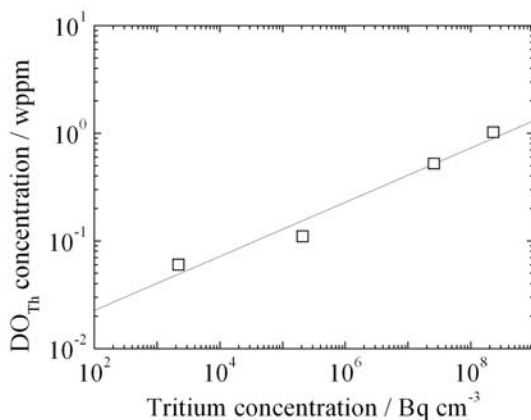


図6 自己不動態化に必要な溶存酸素濃度の閾値 $([\text{DO}]_{\text{th}})$ のトリチウム濃度依存性。

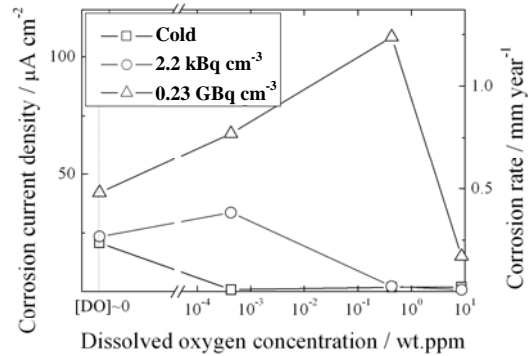


図7 腐食速度(腐食電流密度)の溶存酸素濃度およびトリチウム濃度依存性。

(3) トリチウムの影響に関する pH 依存性

電解液に1 N 硫酸ナトリウム水溶液および1 N 水酸化ナトリウム水溶液を使用して上記と同様の条件下で実験を行った結果に関し、腐食電位と腐食速度の溶存酸素濃度及びトリチウム濃度依存性を図8および図9にそれぞれ示す。図より、1 N 硫酸ナトリウム水溶液中ではトリチウムと溶存酸素の共存下で若干の腐食速度の増加が確認できた一方、後者の条件下では有意なトリチウムの影響は確認できなかった。

以上の結果より、SUS304 ステンレス鋼に及ぼすトリチウムの影響を明らかにするための実験は、硫酸酸性条件下にて溶存酸素濃度とトリチウム濃度をパラメータとすることとした。

以上より、トリチウム濃度と溶存酸素濃度との間に相関関係があることから、非常に酸化力の強い放射線分解生成物(ヒドロキシル

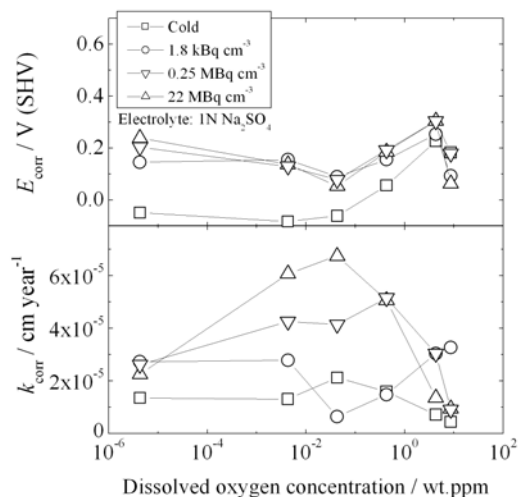


図8 中性領域における腐食電位 (E_{corr}) および腐食速度 (k_{corr}) の溶存酸素・トリチウム濃度依存性。

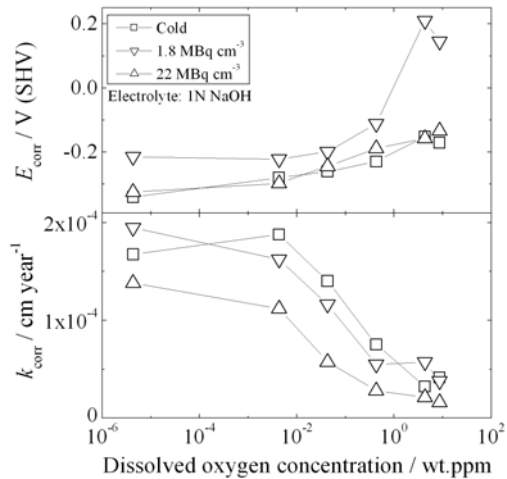


図 9 塩基性領域における腐食電位(E_{corr})および腐食速度(k_{corr})の溶存酸素・トリチウム濃度依存性。

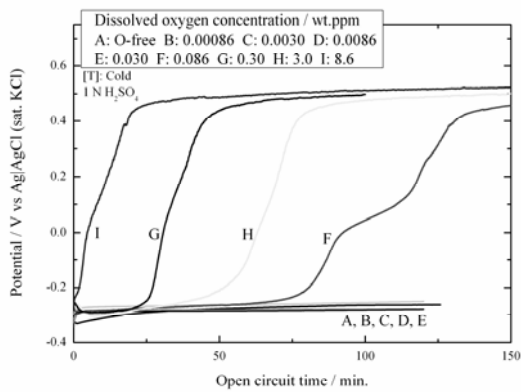


図 10 コールド条件下におけるカソード処理後の腐食電位の経時変化に及ぼす溶存酸素濃度依存性。

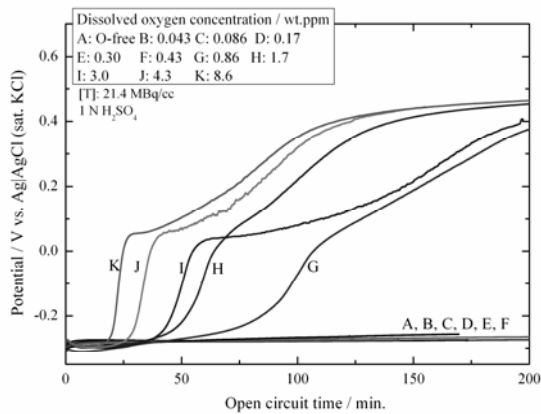


図 11 トリチウム濃度: 21.4 MBq cm^{-3} の条件下におけるカソード処理後の腐食電位の経時変化に及ぼす溶存酸素濃度依存性。

ラジカル等)が自己不動態化を阻害し、また、不動態被膜を侵すことにより腐食速度が増加することが示唆された。

(4) 自己不動態化挙動に及ぼすトリチウムの影響

自己不動態化挙動へのトリチウムの影響を調べるため、カソード処理後の開放電位の経時変化を測定した。図 10 に Cold 実験結果を、図 11 に 21.4 MBq cm^{-3} のトリチウム濃度時の実験結果を示す。これらの図より、不動態化は中間体を経て生じることがわかる。また、両図を比較すると、トリチウムが存在することにより、① 自己不動態化が生じるための溶存酸素濃度が増加、② 1 段階目の不動態化の発生が遅延、③ 中間体から不動態化へ移行する速度が低下することが明らかとなった。

以上の結果に関し、トリチウムによる SUS304 ステンレス鋼の腐食挙動への影響が単一の反応から齎されると仮定すると、本実験条件においては、トリチウムによる影響がなければ、すべての領域で安定に存在しており、かつ不動態被膜の主成分と考えられている、3 価のクロム(オキシ水酸化クロム)が酸化力の強い放射線分解生成物によりさらに酸化され、溶出することにより不動態化を妨げ、また不動態化後の腐食速度が増加すると考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Makoto Oyaidzu, Kanetsugu Isobe, Takumi Hayashi, Toshihiko Yamanishi, "Effect of Tritium and Dissolved Oxygen on Anodic Polarization of SUS304 Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution", Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 48, No. 6, 2011, 880-884. (査読あり)
DOI:10.1080/18811248.2011.9711773
- ② Makoto Oyaidzu, Toshihiko Yamanishi, "Effects of Tritium on Corrosion Behavior of SUS 304 Stainless Steel", Proceedings of 3rd China-Japan Workshop on the Tritium and Breeding Blanket Technology (仮題), in press. (査読なし)
- ③ Makoto Oyaidzu, Kanetsugu Isobe, Takumi Hayashi, Toshihiko Yamanishi, "Effects of Tritiated Water on Corrosion Behavior of SUS304", Fusion Science and Technology, Vol. 60, 2011, 1515-1518. (査読あり)

〔学会発表〕（計 6 件）

- ① 小柳津 誠、磯部 兼嗣、林 巧、山西 敏彦、「SUS304 の腐食挙動に及ぼすトリチウムの影響」、日本原子力学会 北関東支部 平成 22 年度 若手研究者発表会、平成 22 年 4 月 23 日（茨城県・東海村）
- ② Makoto Oyaidzu, Toshihiko Yamanishi, “Effects of Tritium on Corrosion Behavior of SUS304 Stainless Steel”, 3rd China-Japan Workshop on the Tritium and Breeding Blanket Technology, June 20-22, 2010 (Kunming, China)
- ③ 小柳津 誠、磯部 兼嗣、林 巧、山西 敏彦、「SUS304 ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼすトリチウムの影響」、2010 年 原子力学会 秋の大会、平成 22 年 9 月 15 日 -17 日（北海道・札幌）
- ④ M. Oyaidzu, K. Isobe, T. Hayashi, T. Yamanishi, “Effects of Tritiated Water on Corrosion Behavior of SUS304”, 9th International Conference on Tritium Science and Technology, October 24-29, 2010 (Nara, Japan)
- ⑤ 小柳津 誠、磯部 兼嗣、山西 敏彦、「SUS304 ステンレス鋼の不動態化挙動に及ぼす ³H の影響」、2011 年 電気化学会 秋季大会、平成 23 年 9 月 9 日 -11 日（新潟県・新潟市）
- ⑥ 小柳津 誠、磯部 兼嗣、山西 敏彦、「III. 構造材料中のトリチウム透過とその抑制 (5) SUS304 ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼすトリチウムの影響に関する電気化学的研究」、2011 年 原子力学会 秋の大会、平成 23 年 9 月 20 日 -22 日（福岡県・北九州市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小柳津 誠 (Oyaidzu Makoto)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・

核融合研究開発部門・研究員

研究者番号：60516855