

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246168

研究課題名(和文)水化学の基礎としての高温水放射線分解の研究

研究課題名(英文)Study on high temperature radiolysis of water relevant to water chemistry

研究代表者

勝村 庸介 (Katsumura, Yosuke)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70111466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,200,000円

研究成果の概要(和文)：原子炉の冷却水は中性子減速材であると同時に冷却材として、線、高速中性子、さらには線の混合放射線環境下で使用されるため、放射線分解がその化学環境の最も大きな支配因子の一つである。本研究は、水化学の基礎のための高温水の放射線効果の研究を行うものであり、実用的にも重要と認識され、学術的にも重要である。高温水の放射線化学に関する課題を抽出し、研究を実施した。具体的には、(1) 超高速パルスラジオリシス、(2) H₂臨界濃度の機構、(3) 10B(n, γ)⁷Liによる高温水分解評価、の三つの課題を設定した。

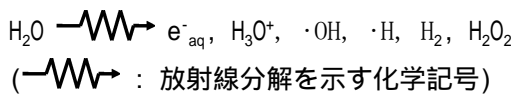
研究成果の概要(英文)：The coolant water in nuclear reactor is exposed to intense radiations such as fast neutrons and gamma-rays at high temperatures and decomposed, which is one of the important factors to control the chemical conditions of the coolant water. Therefore, understanding of water radiolysis at elevated temperatures is inevitably important not only technologically but also scientifically. In the present research project, we have picked up three subjects: (1) ultrafast pulse radiolysis, (2) Inhibition of H₂ evolution via H₂ addition in high LET radiolysis of water, and (3) Monte Carlo simulation of water radiolysis by 10B(n, γ)⁷Li reaction.

研究分野：工学

キーワード：高温水化学 分解生成物 パルスラジオリシス 超臨界水 10B(n, γ)⁷Li反応 モンテカルロシミュレーション 水 G値

1. 研究開始当初の背景

水化学の究極の目的は冷却水と接触する構造材、燃料の腐食環境を適切に制御し、応力腐食割れ回避、被ばく低減等を実現し、原子炉の安全を確保するとともに、健全な稼働を実現することである。既に述べたように放射線分解は冷却水の化学環境、即ち腐食環境を支配する最も大きな因子の一つである。水は放射線の作用で、次に示すような分解を生じ、水分解ラジカルや分子状生成物を生じることが知られている。



このうち $\text{e}^-_{\text{aq}}, \text{H}_3\text{O}^+, \cdot\text{OH}, \cdot\text{H}$ などのラジカル生成物はさらに相互に反応し、 $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_2$ などに変換される。 $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_2$ などの化学種の濃度が腐食環境の指標となる腐食電位(ECP)を決定することになる。従って、これまでに線、高速中性子による水分解G値(G値: 100eVの放射線エネルギー吸収あたりに生成、分解する化学種の個数を示す)の温度依存性や生成化学種の相互反応の速度の指標である反応速度定数の温度依存性等が評価されてきた。原子炉環境は高温高圧下で、強放射線場であることから直接計測による評価は困難で、G値と反応速度定数を用いたシミュレーション計算によって原子炉内での $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_2$ などの化学種濃度の推定が行われてきた。具体的な計算は水分解G値、40以上の反応の他、炉内の放射線分布、冷却材の流速などを考慮して行う。これらの計算が、実用的にはBWRでの水素注入において、注入濃度の設定やそれに伴うECP評価に広く使われてきている。これらは水素注入の標準的な手順の設定にも適用が検討されはじめ、また、SCCの発生や進展と化学環境の関連などの評価にも活用されようとしている。

以上要するに、高温水の放射線分解の理解は水化学における必須の基盤であり、常に最新の知見を整備する必要がある。

2. 研究の目的

水化学における放射線反応研究として本研究で取り上げる個々の問題を述べる。

(1) 放射線反応のダイナミックな反応過程の観測

高温での放射線反応を評価するためには、パルスラジオリシスの手法で、パルス状の電子線パルスを高温水に照射し、生成する化学種を直接観測することが必須である。しかしながら、高温ほど反応は速いことから、従来のナノ秒時間分解能では高温反応を追跡するには限界があり、超高速のシステムを開発する必要があることから、我々は超高速パルスラジオリシスシステムの構築を進めてきた。2009年に世界で初めてピコ秒の時間分解能の測定に成功した(Y. Muroya, M. Lin, Y. Katsumura, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 331-335 (2010)、プレス発表 平成22年1月)。この世界唯一のシステムを活用し、他所では不可能な原子炉水化学分野の基礎データの取得を行う。

具体的な課題として、

ピコ秒からナノ秒時間領域での水分解生成物の時間挙動の観測、ピコ秒での初期収量の測定を行う。さらに、この実験結果を理論的なアプローチに基づくモンテカルロ計算によって解析し、反応機構の解明が必要である。

通常、軽水が冷却水として使用されているが、原子炉の種類(たとえばCANDU炉)によっては重水を用いることから、軽水中と重水中での水分解生成物の挙動の比較は興味深い。

さらに、これまでの実験では高速の測定が困難であることから、間接的な捕捉剤を用いて対象の化学種を比較的長寿命のラジカル種に変換する手法で評価されてきた。従来の手法による評価結果を直接結果と比較も重要である。

(2) 水素臨界濃度の機構解明

-ラジオリシスで H_2 ガスの連続的な発生が生ずるが、これに適量の H_2 ガスを添加する

とH₂ ガスの連続的な発生が抑制されること
が50 年前に実験的に見出された。歴史的には、
この結果を踏まえて、現在のPWR (加圧水型原
子炉)プラントでの水の放射線分解によるH₂O₂
やO₂ 発生抑制の目的のために25cc STP/kg H₂O
の水素添加量が決められた。水素ガスの添加
量を低下させるとSCC抑制に効果的であると
のデータが蓄積されてきた。このような背景
から、国内ではPWSCC (primary water stress
corrosion cracking、一次系応力腐食割れ)
の回避のための、低溶存水素下での運転の可
能性の議論が始まっている。しかし、水素添
加は放射線分解によるH₂O₂ やO₂ 発生抑制を
目的としているが、この濃度がどのような反
応機構で決定されるかについては系統的に十
分な解明が進んでいない。低濃度運転を検討
するためには、低水素濃度になったときの挙
動を検討すると同時に、どこまで低濃度化が
可能であるかの見極めは安全評価上、不可欠
である。

これまでの検討から、 $H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$ (1)、
 $H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O$ (2)の二つの反応が連鎖
反応系を構成することが必要な条件であるこ
とが明確になってきた。添加水素ガスと水分
解で生ずるOH が反応し、H を生成する。これ
がH₂O₂ と反応して、OH が発生する。全体では、
添加したH₂ が放射線分解で生成したH₂O₂ と
反応して水を再生している。

溶存水素低減化のアイデアは日本独自のもの
であり、米国のEPRI (Electric Power
Research Institute)では逆に、高濃度の水素
添加の方が有利であると主張しており、日本
の主張とは全く逆である。今後、日本の独自
アイデアを成功させるためにも水素臨界濃度
の機構解明を進める必要があると判断してい
る。

(3)¹⁰B(n, γ)⁷Li による高温水分解評価

これまでにBWR(沸騰水型原子炉)では水素
注入に関連し、放射線分解の検討が行われて
きた。一方、PWR では水素添加の下での運転

であるため、放射線分解の検討は行われてき
てない。溶存水素濃度の低減を検討するため
には、炉内での放射線分解を評価する必要が
ある。BWR では冷却水はガンマ線と高速中性
子の照射により分解するのでこの両者を考慮
して解析できる。ところが、PWRでは原子炉反
応度制御のため、最大で2000ppm 程度のホウ
酸を添加し、¹⁰B(n, γ)⁷Li の反応に基づく¹⁰B
による熱中性子捕獲を行っている。この反応
を右に示す。1.47MeV の γ線と0.84MeV の⁷Li
イオンが生成し、水分子の分解を引き起こす
はずで、この反応で生成するエネルギーの寄
与はPWRの炉心ではガンマ線や高速中性子の
吸収線量に匹敵することから、この過程の水
分解を評価は重要である。しかし、この過程
の起こす水分解評価はこれまで全く行われて
いない。発生する γ線と⁷Li イオンの水中の
飛程は各々8、5 μm と計算でき、通常の加速
器を用いた放射線分解評価実験は困難である。
本実験では原子炉から発生する熱中性子を利用
して、ホウ酸を含む水溶液試料を照射し、
生成物を分析することにより水分解G 値を決
定する。具体的には日本原子力研究開発機構
の東海研究所のJRR-4 からの熱中性子を利用
する。この原子炉は、BNCT (boron neutron
capture therapy、中性子捕捉療法)に利用さ
れており、線量的にも十分で、実験の実施は
可能であることを既に確認している。まず、
室温での実験を実施して手法を確立し、高温
照射実験を進める。

以上は、申請書段階での計画であった。し
かしながら、平成23年3月11日に発生した東日
本大震災の後、JRR-4も被災し、復旧に努めて
きたが、JAEAの構造改革の推進の過程でJRR-4
の廃炉が決定し、実験的なアプローチは困難
であることが明確となった。そこで実験に変
わる取り組みとして、最近、水分解の評価で
成功を収めつつあるMonte Carlo 計算による
水分解収量のシミュレーション計算を
¹⁰B(n, γ)⁷Li反応による検討を実施した。

3. 研究成果

上に述べた各々の課題ごとに成果を述べる。

(1) 放射線反応のダイナミックな反応過程の観測

本研究課題の開始直前に東日本大震災が発生し、パルスラジオリシスシステムも損害を受けた。ナノ秒のシステムは半年の復旧作業にて実験に使用できる程度に復旧したものの、ピコ秒の超高速パルスラジオリシスシステムは大きな損傷を受け使用が困難となった。幸いなことに復興予算の支援を得て、システムの再構築、性能向上を図ることとした。大きく分けて三つの性能向上を図った。最近のレーザー技術の進展を踏まえ、高安定な稼働が可能なファイバーレーザーである Er/Ti-Sapphire レーザーを導入し、フォトカソードの近傍に設置する。従来は照射室内ではなく外部のレーザー室から 40-50 m を伝送させていた関係で調整が大変で、長時間安定度にも難があったが、これらの問題点は解消された。二つ目は、同期系は基本周波数の数え落としのみを用い、周波数安定度の飛躍的な向上が実現できた。さらに、マルチチャンネル光検出器 (PMA: 浜松フォトニクス製) を導入し、紫外、可視、赤外の広い波長領域での同時測定を実現した。これらの性能向上により、一週間のマシンタイムで十分な実験データの取得が可能となった。図 1 にシステム全体概要、図 2 に得られた水和電子の吸収スペクトルを示す。高温水、超臨界水、水以外のアルコールを対象とした実験を進めている。

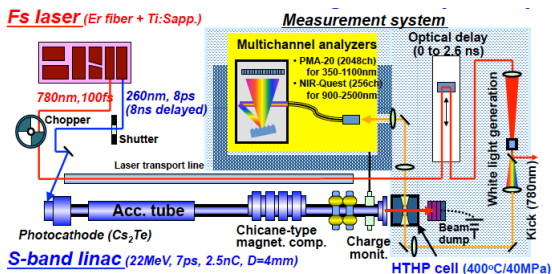
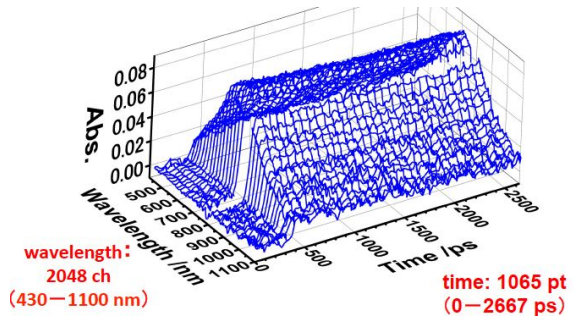


図 1 再構築した超高速パルスラジオリシスシステム

図 2 新システムで取得したピコ秒での水和電子の挙動



(2) 水素臨界濃度の機構解明

ピエール・キュリーとアンドレ・ディベルネの 1901 年の報告以来、水は高 LET 放射線照射により連続的に水素ガスが発生することが知られている。Hart は 1956 年の原子力の平和利用のジュネーブ会議で ^{10}B 反応で発生する水素が水試料への事前の水素添加により抑制できることを報告した。このような観察から、 ^{10}B を注入する PWR では水素添加運転が行われている。ところが、近年になって現行の水素注入量 25 - 35 mL STP $\text{H}_2/\text{kg-H}_2\text{O}$ は材料健全性の観点から望ましくなく、水素濃度の低減が検討されている。ここでは、まず、Hart の観測した水素添加による水素発生抑制の機構の解明の結果を紹介し、この検討の過程で高温水のラジオリシス計算に使用されてきた入力データ、G 値と反応セットの比較検討を行った結果、 $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$ が水分解生成物の定常濃度の支配因子であることを見出した。さらに、PWR での水素低減効果についてもシミュレーションで検討した。

(1) H_2 添加による水素発生抑制機構の解明

線による水分解 G 値を用いて計算を行った結果、一定量以下の水素添加では水素の発生は抑制できないものの、臨界量を越えると水素発生を抑制し、定常濃度を形成する。詳細に検討した結果、図 3 に示すように、合計 6 個の反応が重要であることが判明した。図 3 の表示は、(1) 式は $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ 、(2) 式は $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ と読む。水素添加量が增大すると、(1)、(3)、(5) 式が優勢

となり、連鎖反応を形成する。これ機構は、室温のみならず、高温でも有効で、臨界水素濃度は高温ほど低濃度になることも確認できた。

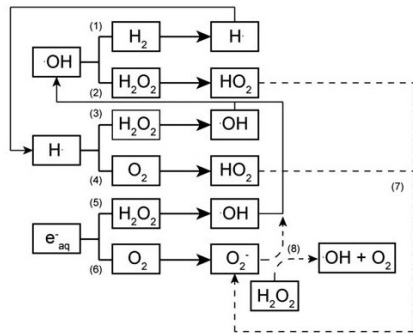


図 3 水素添加による水素生成抑制の反応機構

(2) 高温水分解シミュレーションデータの相互比較

上記、検討の過程で、これまで使用されてきたシミュレーション用のデータセットの相互比較を行った。典型的な線量率 1 kGy/s での定常濃度で比較した。G 値について、線 G 値はどの報告を使用してもほぼ同じ結果を与えるものの、高速中性子では最近の AECL やモンテカルロ計算と従来の評価には大きな差があることから、高速中性子の G 値については信頼性の高いデータの構築が求められる。反応セットについて検討した結果、 $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$ の反応速度定数が鍵となる速度定数であることが判明した。この反応は BWR の HWC に深く関わり、水素添加効果を決定する因子である。

(3) PWR 水分解評価シミュレーション

さらに、PWR に対応したモデル計算を実施した。特に水素注入量をどの程度低減することが可能かという観点からの評価である。上に触れた反応速度定数として $2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いた場合は、4-5 mL H_2 STP/kg- H_2O まで水素注入量は低下できることが計算から評価できる。ただし、既に述べたように、この反応速度定数の選択によって結果は大きく左右される。従って、この数値の精度の高い実験

的な決定が現在の水化学の最重要課題となる。

(3) $^{10}B(n, \gamma)^7Li$ による水分解G値のモンテカルロ計算による評価

$^{10}B(n, \gamma)^7Li$ 反応により、 Li^{3+} , He^{2+} イオンが生成し、各々 0.84, 1.47 MeV のエネルギーを持ち、飛程 4.6, 8.4 μm 、LET としては 225, 196 eV/nm に対応する値をもつ。このように、高 LET で飛程の短いイオンを対象としたモンテカルロ計算は多くは行われていない。ここでは、カナダのグループと共同で彼らが開発した IONLYS-IRT コードで、多重イオン化の効果も含めて計算した。室温での水分解 G 値として、 $G(e^-_{aq})=0.02$, $G(OH)=0.13$, $G(H)=0.2$, $G(H_2)=1.18$, $G(H_2O_2)=1.03$, $G(O_2)=0.05$, $G(HO_2)=0.04$, $G(O_2^-)=0.01$ が得られた。これらは図 4 に示すように Hart らの実験報告値をほぼ再現することができる。さらに、高温での分解 G 値を評価した。

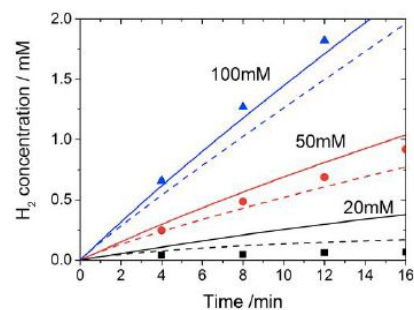


図 4 Hart の実験結果を評価した G 値を用いて計算したもの。実線は AECL (2009) の反応セット、点線は Ershov の反応セットを用いた。

4. 結論と今後の展望

当初掲げた目標についてはほぼ目的を達成した。その過程で、新しい問題も見いだすことになった。このうち、原子炉冷却水温度 BWR と PWR に対応する 285, 300 度での $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$ の反応速度定数の実験的評価が水化学分野の最も大きな現在の問題であることが判明した。この評価を進めるべく実際に実験を開始、検討してきた。適切な反応系の選択、実験上の問題等から決定するには至らなかったのは、残念である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 15 件)

Hydroxyl radical, sulfate radical and nitrate radical reactivity towards crown ethers in aqueous solution, L. K. Wan, J. Peng, Y. Muroya, M. Z. Lin, Y. Katsumura, *Radiat. Phys. Chem.*, **81**, 524-530 (2012), 査読有,

DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.01.025
Water chemistry technology - one of the key technologies for safe and reliable nuclear power plant operation, Shunsuke Uchida and Yosuke Katsumura, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **50**, 346-362 (2013), 査読有,

DOI: 10.1080/00223131.2013.773171
Simulation of the inhibition of water α -radiolysis *via* H₂ addition, Phantira Lertnaisat, Yosuke Katsumura, Satoru Mukai, Ryuji Umehara, Yuichi Shimizu, and Masaru Suzuki, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **51**, 1087-1095 (2014), 査読有, DOI:10.1080/00223131.2014.907548

[学会発表](計 23 件)

— M. Lin, Y. Muroya, Y. Katsumura, A. K. El Omar, M. Mostafavi, J. Meesungneon, J.-P. Jay-Gerin, Direct measurement of hydroxyl radical by picosecond pulse radiolysis, 第 54 回放射線化学討論会, 大阪大学(大阪府), 2011/09/28-30

— Y. Katsumura, Radiation Chemistry of Water?: Past, Present and Future, The 4th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (招待講演), Huangshan, China, 2012/10/30-11/03

— Phantira Lertnaisat, Yosuke Katsumura, Satoru Mukai, Ryuji Umehara, Yuichi Shimizu, Masaru Suzuki, The

Important Role of H + H₂O OH + H₂ Reaction in Water Radiolysis at Elevated Temperatures, 5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, 2014/09/08-11

— Kuniki Hata, Satoshi Hanawa, Shigeki Kasahara, Takafumi Motooka, Takashi Tsukada, Yusa Muroya, Shinichi Yamashita, Yosuke Katsumura, Effects of Dissolved Species on Radiolysis of Diluted Seawater, NPC2014, ロイヤル札幌ホテル、北海道, 2014/10/25-31

6. 研究組織

(1) 研究代表者

勝村庸介 (KATSUMURA, Yosuke)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 70111466

(2) 研究分担者

工藤久明 (KUDO, Hisaaki)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 00334318

室屋裕佐 (MUROYA, Yusa)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号: 40334320

林銘章 (LIN Mingzhang)

日本原子力研究開発機構・原子力科学研究所・任期付研究員

研究者番号: 50465994

山下真一 (YAMASHITA Shinichi)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 20511489