

[R4-1]

新原子力研究分野における腐食漏洩のリスク低減手法の提案

Risk reduction methods for preventing corrosion leakage in the novel nuclear field

橋口亜由未^{A)}, 秋葉朋希^{B)}, 西村昭彦^{C)}, 金井昭夫^{D)}, 藁科友朗^{D)}, 佐藤朝子^{D)},
峰原英介^{E)}^{A)} Department of Environmental and Sustainability Sciences, Shimane University^{B)} Faculty of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University^{C)} Japan Atomic Energy Agency (JAEA)^{D)} Graduate School of Media and Governance, Keio University^{E)} LDD Corporation*Abstract*

At the Japan Atomic Energy Agency, approximately 130,000 drums of radioactive waste, each equivalent to 200 liters, are stored. Some of these drums have been in storage for over 40 years, resulting in significant surface rust. Regular maintenance, including repairs to the containers, is conducted to ensure safety management. To enhance this process, the development of reuse technology for carbon steel containers using CW fiber lasers has commenced. This reuse technology encompasses two main types: rust removal technology and rust prevention technology. The former employs lasers to strip and eliminate rust and coatings, while the latter aims to improve long-term corrosion resistance through rapid heating and cooling of the container surface, which facilitates fine crystallization and the formation of an oxide film. Laser rust removal is an effective method that promotes the creation of non-conductive films with corrosion-resistant properties. However, even with rust prevention measures implemented through this method, conditions such as high humidity and the presence of organic matter can lead to rust formation due to microbial corrosion proliferating on the surface of the drums. This research proposes a storage method that integrates laser evaporation techniques for rapid rust removal with strategies to mitigate chemical and microbial corrosion effects under storage conditions for rusty drums. Specifically, as a proposal for rust prevention and removal using laser technology, the focal spot of the continuous wave laser is scanned at high speed to conform to the shape of the target object. By adjusting the oxygen concentration, both the evaporation of the corrosion layer and the simultaneous formation of a magnetite protective film are achieved. Additionally, to reinforce the magnetite protective film layer, chemical treatment is applied through a polyphenol reduction reaction using tannic acid. For microbial rust control, microbial species that significantly contribute to iron oxidation are identified, and the rusting mechanism is elucidated through whole-genome analysis of isolated bacteria. The identification of rust-causing microorganisms and the organization of conditions conducive to iron oxidation are conducted. Furthermore, to detect moisture within low-level radioactive material storage containers, neutron imaging of simulated waste storage containers is performed to identify those at high risk of rust formation without the need to open them. As a result, the advancement of the rust removal process using lasers demonstrates that efficient and high-integrity rust removal is achievable. However, there remains a risk of rust formation due to the proliferation of microorganisms on the surfaces of drum cans, particularly when conditions such as humidity and the presence of organic matter are favorable. Microorganisms associated with corrosion, including *Noviherbaspirillum* and *Massilia*, have been identified. Although archaea and fungi were infrequently detected, there is a possibility that, under specific storage conditions, paint could act as a source of organic matter for microbial growth.

Keyword: microbial corrosion, CW fiber laser, neutron imaging, low-level radioactive waste, long term storage, DNA sequencing, lab-scale corrosion experiment

1. はじめに

JAEAの原子力科学研究所では、200Lドラム缶換算で約13万本の放射性廃棄物を保管している。その一部は40年以上が経過し、表面の錆が進行している (Fig. 1)。安全管理のために容器の補修作業等を定期的に行っているが、その改善のために、CWファイバレーザーによる炭素鋼容器のリユース技術の開発を開始した[1]。このリユース技術は、除錆技術及び

防錆技術の二種類から成り、前者ではレーザーを用いた錆と塗膜等の剥離及び除去を行い、後者ではレーザー照射による急加熱及び急冷却による容器表面の微細結晶化及び酸化被膜の形成によって長期的な防食性を高める事を目指した技術開発を進めており、このレーザー除錆びは不導体膜の形成を促す防食効果のある優れた手法である (Fig. 2)。しかしながら、同法で防錆加工を施したとしても湿度や有機物源などの条件が揃えば、ドラム缶表面場に繁殖する微生

hashiguchi-a@okayama-u.ac.jp

物腐食による錆の発生が起こる可能性がある。物理化学的腐食と比較すると微生物腐食は鉄細菌、硫黄酸化細菌、鉄酸化細菌、硫酸塩還元菌、メタン生成古細菌などの微生物により発生する腐食であり[2-4]、微生物の作用により電子の授受が促進され、物理化学的腐食より速く腐食が進むという特徴がある[5]。Table1 に微生物腐食の機構をまとめたものを記載する。また、世界的に見ると微生物腐食によるパイプラインからの原油の流出などの被害が生じており、その経済的損失は年間30~50億ドルに上ると試算されている[6]。そのため、原子力分野だけでなく様々な用途や産業分野において微生物腐食の原因となる微生物やそのメカニズムなどを明らかにし、対策を講じることが必要である。

本研究では、錆びたドラム缶に対する保管環境下での化学・微生物腐食作用の抑制と除錆を迅速に行えるレーザー蒸発法を融合させた保管方法を提案する。具体的には、レーザー技術による防錆・除錆法の提案として連続発振レーザーの集光スポットを対象物の形状に合わせて高速スキャンし、酸素濃度の調整により、腐食層の蒸発除去とマグネタイト保護膜の形成を同時に行う。さらにマグネタイト保護膜層の強化として、タンニン酸によるポリフェノール還元反応による化学処理を施す。微生物学的な発錆制御として、鉄の酸化に大きく貢献する微生物種を同定し、単離した菌の全ゲノム解析で得られた遺伝子情報から発錆メカニズムを明らかにし、錆を発生させる微生物の同定、鉄酸化に好適な条件の整理を行った。また、低レベル放射性物質保管容器内の水分検知により、容器を開封することなく錆の発生リスクの高い容器を判別するために模擬廃棄物収納容器内部の中性子イメージングを行ったので、その成果を報告する。

• JAEAの雑固体廃棄物（核燃料使用損耗分やRI廃棄物が混入）を収納したドラム缶（約13万本）



• ドラム缶表面の補修工程



Fig.1 Drum cans storing low-level radioactive waste.

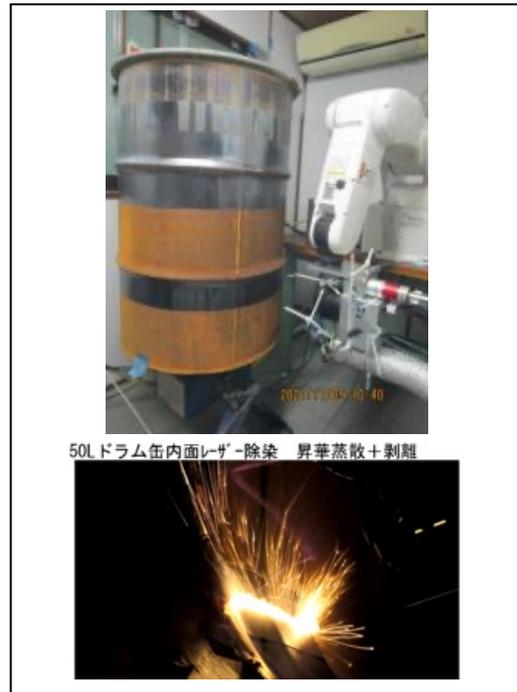


Fig.2 Reuse technology for steel containers using CW fiber lasers.

Table 1 The mechanisms of microbial corrosion

類型	条件	微生物腐食の機構
鉄細菌	好気	Fe ²⁺ をFe ³⁺ に酸化、錆を生成[2]
鉄酸化細菌	好気	硫酸酸性環境でFe ²⁺ をFe ³⁺ に酸化[2]
硫黄酸化細菌	好気	硫黄及び硫化物を酸化し硫酸を生成することで鉄を腐食[7]
硫酸塩還元菌	嫌気	低級脂肪酸をエネルギー源として摂取して硫化水素を排出して金属を腐食[7], ナノワイヤーを用いて鉄から電子を引き抜き、腐食[8]
メタン生成細菌	嫌気	鉄を唯一の電子供与体とし、鉄から電子を引き抜き、腐食[9]

2. 実験方法

2.1 ドラム缶表面に生息する微生物菌叢の解析

JAEA 原子力科学研究所内において、塗装をレーザー蒸発させたドラム缶を4か月屋外で静置し、海岸近くの環境で加速的に発錆させた。外観の様子を

Fig.3 に示す。ドラム缶表面をテープで覆った箇所 (4 か所) は黒色の不導体膜が維持されていたが、その他の部分は完全に発錆で覆われた。Fig.3 にドラム缶表面のサンプリング箇所 (3 箇所), T を示す。なお、浮遊物を採取する際はピペットで吸い取るようにして採取し、上面の蓋の錆を採取する際は火炎滅菌したやすりでこすり取るようにして採取した。DNA の抽出は ISOIL (ニッポン・ジーン製) で行い、DNA 抽出物について PCR にて 16S rRNA 領域を増幅しシーケンス後に MinION (Oxford Nanopore 製) でメタバーコーディングして、BLAST 解析にかけて発錆に寄与する微生物を同定した。Fig.4 に JAEA で 4 ヶ月間放置して錆を生じさせたドラム缶からのサンプリング箇所の詳細を示す。



Fig. 3 A drum left for 4 months for accelerated corrosion test @ JAEA.

- 1: マグネタイト不動態膜部とサビのままの箇所の混合試料 (サンプル A) (0.134 g 使用)
- 2: ケレンでペンキ剥がしたところの境界試料 (サンプル B) (0.519 g)
- 3: ペンキ塗布上に生えたサビ (サンプル C) (0.504 g)
- 4: ペンキ塗布上の白いカビのようなもの (袋 2) (0.015 g)
- 5: 上面の蓋に溜まった雨水中の鉄バクテリアフロック (サンプル D) (1.05 g)
- 6: 上面の蓋のサビ (袋 1) (1.56 g)
- 7: 上面蓋のマグネタイト不動態膜状に貼られた養生テープ鉄細菌付着あり (袋 3) (1g 未満)



Fig.4 Details of the sampling locations from the drum can.

2.2 鉄錆が発生するための条件の整理と関与する微生物の存在確認

2.1 では JAEA で放置したドラム缶から採取した微生物の同定を行ったが、ここでは、錆を発生させる微生物にとって鉄酸化に好適な条件の整理を行った。低レベル放射性廃棄物が封入されているドラム缶と同じ熱感圧延軟鋼板鉄板 (SPHC-P 500×500 (mm), 株式会社 イノヴァール製) を島根大学屋内で 85 日間放置し、発錆を確認後、滅菌済のリン酸緩衝生理食塩水 (PBS) で洗浄し、洗浄液を 2 倍濃縮した。様々な環境で生育する微生物の培養を目的として、洗浄液と液体培地 (通常濃度の LB または 1/10 濃度の LB) を混合して菌試料液とし、鉄板 (SPCC 40×10 (mm), 株式会社 イノヴァール製) または鉄粉 (Iron powder, ナカライテスク株式会社) を加え鋼板が放置されている貧栄養環境と十分に栄養がある環境の 2 条件下及び好気条件と通性嫌気条件、絶対嫌気条件を組み合わせ 2 週間培養した。絶対嫌気性細菌の培養を目的として還元剤を必要とする試料液については試料液中濃度がチオグリコール酸ナトリウム 100 g・L⁻¹、システイン塩酸塩 100 g/L、硫化ナトリウム 40 g/L となるように添加した。2 週間培養後、それぞれの菌試料液に溶出した鉄イオン濃度を ICP-MS (ICP/MS, アジレント・テクノロジー株式会社) で測定し鉄の腐食の程度を定量的に評価した。

2.3 ドラム缶内から腐食が発生するリスクの推定のための廃棄物収納容器内部の収納物のイメージング

長期間の保管を余儀なくされる廃棄物容器は、内部の廃棄物が水分を含む場合には、廃棄物から蒸発した水分が容器内壁に結露を生じる可能性がある。内容物が不明な容器は大量にあり、ドラム缶内の雑固体が水分を含む場合も想定される [3]。ここでは、雑固体に多くの水分が含まれる場合を想定し、密閉容器内内の雑固体の中性子イメージング測定を実施した。イメージング測定には、原子力科学研究所にある研究用原子炉 JRR-3 に設置されている熱中性子ラジオグラフィ装置 (TNRF) を使用した [10]。Fig.5 に中性子照射室 (シンチレーター, サンプルとステージ, シャッターで構成) および、中性子イメージングに供した模擬廃棄物保管容器を示す。図 2 に撮影の様子を示す。写真右のシャッターが開くと炉心からの中性子の照射を行うことが出来る。写真左には、雑固体を封入した鉄製容器がステージ上に設置されている。ステージは、直線動作と回転動作を行うことが出来る。炉心からの中性子は鉄製容器を透過し、蛍光板にシャドウグラフ像が生じる。この像は 45 度に設置したミラーで下方からカメラで撮影した。中性子フラックスは 1×10^8 n/cm²/sec である。2 次元像の撮影は数秒の露光で充分であり、放射化の影響はほぼ無視できる。また、本条件では、石英ガラスにはほとんど中性子は補足されなかったが、ホウ珪酸ガラスやプラスチック (PP) などはほとんど中性子を吸収せず、鉛や鉄も中性子を同等に透過することを確認している。特に水については、

短時間の撮影でも明瞭な像を得ることができ、水滴ほどの大きさの水でも撮影することができ、この条件で模擬廃棄物を撮影した。

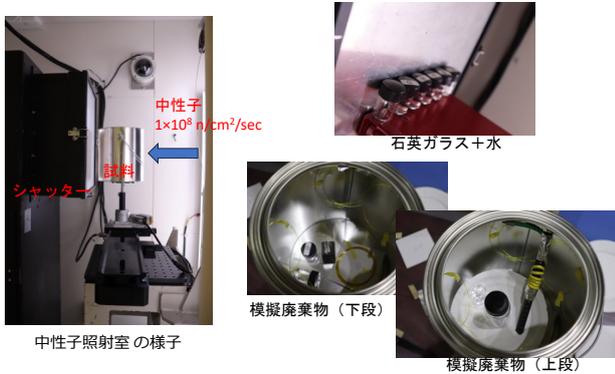


Fig.5 Neutron irradiation chamber (composed of scintillator, sample and stage, and shutter)

3. 結果と考察

3.1 ドラム缶表面に生息する微生物菌叢の解析

Fig. 6 にドラム缶から採取した DNA のバクテリアの PCR 産物の電気泳動の結果を示す。また, Fig. 7 にドラム缶から採取した DNA のアーキアおよび真菌の PCR 産物の電気泳動の結果を示す。ドラム缶から採取したサンプルにはバクテリアが含まれているものの, メタン生成菌などのアーキアや真菌は一部のサンプルにしか含まれておらず, またバンドそのものが非常にブロードであるため, 再度 PCR や電気泳動の検討をすることでよりはっきりとしたバンドが見える可能性がある。これらの結果から, ドラム缶の錆に関与しているのは主にバクテリアであるが, 養生テープなどの有機物が存在する場合には真菌による塗料の剥がれなどがバクテリアの錆を誘発する可能性についても考える必要がある。また, Fig. 8 に示すように Gamma Proteobacteria 綱に分類される *Noviherbaspirillum*, *Maassilia* を中心とする微生物が錆の発生に関与していることを明らかとした。

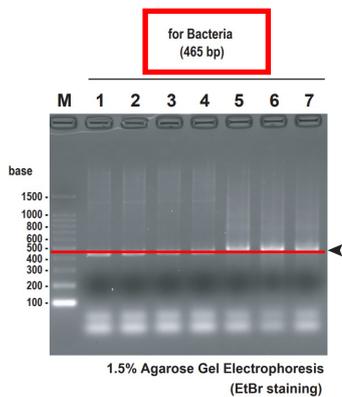


Fig. 6 An image of a gel for bacteria

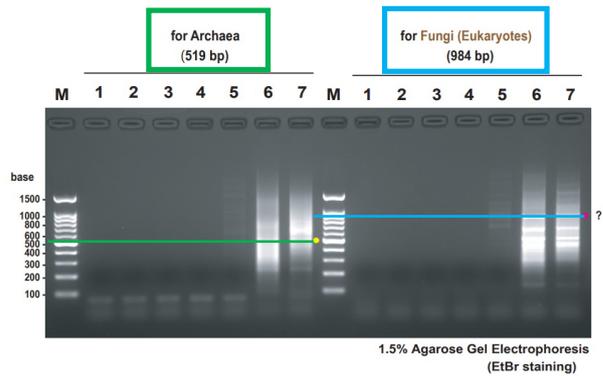


Fig. 7 An image of a gel for archaea and fungi

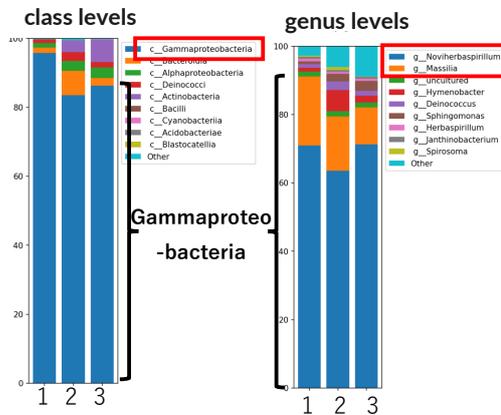


Fig. 8 Structure of microbial community determined by MinION from drum left for 4 months for accelerated corrosion test @ JAEA

2.2 鉄錆が発生するための条件の整理と関与する微生物の存在確認

菌試料液から溶出した鉄イオン濃度の結果を Fig. 9 に示す。富栄養条件で培養された菌試料液については全ての条件において好気性微生物や嫌気性微生物の関与により鉄イオン溶出量が高まった。また, 富栄養条件では, 絶対嫌気性細菌より鉄を基質としている通性嫌気性菌が多く存在していることが推測された。一方で放置された鋼板と同じく貧栄養環境として 1/10 濃度の LB 培地で培養した, 菌試料液では還元剤入りの嫌気性以外ではコントロールより高い鉄イオン溶出は確認されなかった。自然界では貧栄養状態であっても常に大気が循環していることで継続的に基質が提供され腐食に関与するが, 腐食実験では継続的な基質の提供がされず, あまり腐食に関与しなかったと考えられる。図 3 に単離された微生物を示す。最も鉄溶出量が多かった通常濃度の LB で培養した好気性の腐食液と 1/10 濃度の LB で培養した好気性の腐食液から 5 つの細菌と 1 つの真菌を単離することができた。また, 培養した菌試料液の PCR 産物の電気泳動の結果ほぼすべてのサンプルにバクテリアが存在していることが示唆された(左から 3 番目はマーカー)。

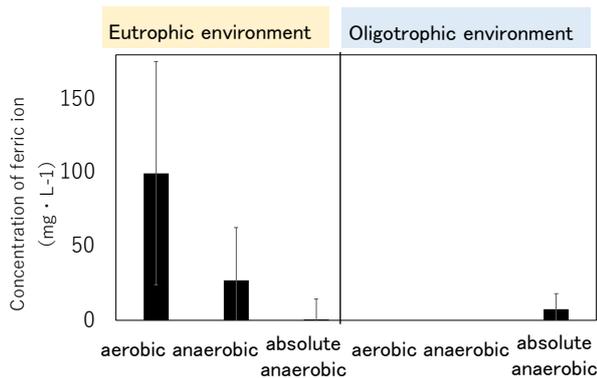


Fig. 9 Concentration of eluted ferric ions

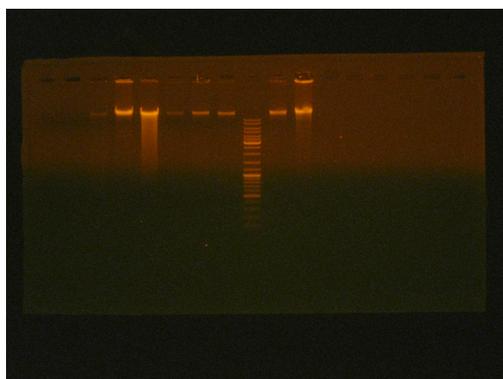


Fig. 10 An image of a gel for bacteria

3.2 ドラム缶内から腐食が発生するリスクの推定のための廃棄物収納容器内部の収納物のイメージング

Fig. 11 模擬廃棄物収納容器内部の写真を示す。中性子イメージングの結果、石英ガラスにはほとんど中性子は補足されなかったが、ホウ珪酸ガラスやプラスチック (PP)、鉛や鉄、容器内の水など、鉄製のペール缶内に封入していても短時間の撮影で内容物が判別できるほどに明瞭な像を得ることができた。この技術うい応用すれば、200 L 容器にスケールアップした際にも同様の撮影が可能であると考えられ、低レベル放射性物質保管容器内の水分検知により、容器を開封することなく錆の発生リスクの高い容器を判別して事前に対応をすることが可能になる。

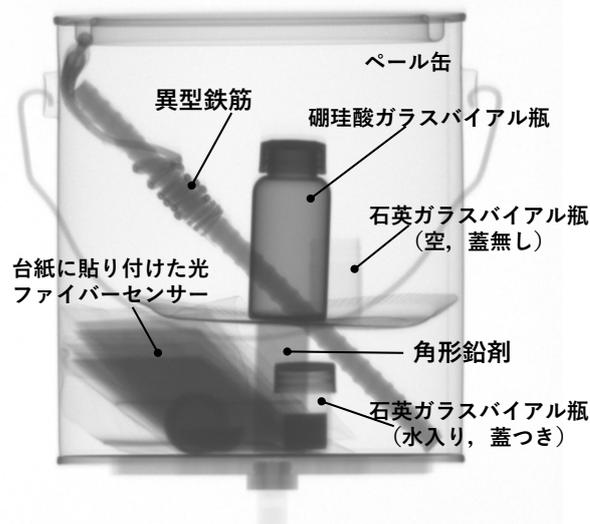


Fig. 11 Photo of the mock waste storage in steel container.

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に記載する。

- 1) レーザーによる錆除去プロセスの高度化については、CW ファイブレーザーで高効率かつ完全性の高い除錆が可能であるが、湿度や有機物源などの条件が揃えば、ドラム缶表面場に繁殖する微生物による錆の発生が起こる可能性がある。
- 2) 腐食に関与する微生物として *Noviherbaspirillum*, *Massilia* が同定された。アーキアや真菌はほとんど検出されなかったが、保管環境によっては塗装を有機物源として増殖する可能性もある。
- 3) 鉄板や鉄粉を貧栄養環境と十分に栄養がある板や鉄粉を貧栄養環境と十分に栄養がある環境の2条件下及び好気条件と通性嫌気条件、絶対嫌気条件下で培養したことで85日間放置してできた初期程度の腐食では好気性微生物 > 通性嫌気性微生物 > 絶対嫌気性細菌の順で錆の発生する程度が大きくなった。
- 4) 中性子イメージングの結果、水滴ほどの大きさの水でも撮影することができ、低レベル放射性物質保管容器内の水分検知により、容器を開封することなく錆の発生リスクの高い容器を判別して事前に対応をすることが可能になる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、中性子イメージングでの撮影や JAEA でのサンプリングにご協力を頂きました菅蒲敬久氏、栗田圭輔氏、須田翔哉氏に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 須田翔哉ら, “CW ファイバーレーザー照射法を用いた放射性廃棄物容器のリユース技術の開発, 日本原子力学会 2022 年秋の大会予稿集, 2C02,” 日本原子力学会 2022 年秋の大会, 2C02, 2022
- [2] 杉尾剛(1992), 鉄・硫黄酸化細菌の生理と利用, 化学と生物, 30 巻, 8 号, p. 533-537
- [3] <https://criepi.denken.or.jp/jp/env/research/ee/tw/202012.html>
- [4] 伊藤公夫・若井暁・鶴丸博人・飯野隆夫・森浩二・内山拓, 三木理・原山重明(2011), 金属鉄を電子供与体として利用可能なメタン生成古細菌 (MPA) と硫酸塩還元菌 (SRB) の共存による鉄腐食促進作用, 材料と環境, 60 巻, 9 号, p. 402-410
- [5] <https://www.maff.go.jp/j/nousin/mizu/sutomane/koukan/attach/pdf/koukan-8.pdf?msclkid=026bde16cdc211ec960bab839ac0b0f6>
- [6] 宮野泰征・菊地靖志 (2008), 微生物による溶接部と金属腐食の腐食劣化, 溶接学会誌, 77 巻, 7 号, p. 650-657
- [7] 佐々木英二(1997), 微生物腐食, 材料と環境, 46 巻, 8 号, p.475-480
- [8] <https://www.nims.go.jp/news/press/2018/02/hdfqf1000009hdu9-att/p201802170.pdf>
- [9] <https://www.nite.go.jp/nbrc/information/release/20181022.html>
- [10] https://msrc.jaea.go.jp/jp/device/tnrf_cnrf/index.html