

日本原子力学会賞受賞内容

第 43 回日本原子力学会賞技術賞（第 4309 号）

フェライト皮膜形成による原子炉再循環系配管の放射性コバルト付着抑制技術

(株)日立製作所

細川 秀幸

日立 GE ニュークリア・エナジー(株)

長瀬 誠

中国電力株式会社

梶谷 博康

フェライトと言うと、文房具のフェライト磁石や磁気テープ、フロッピーディスク等の磁性材料を思い浮かべる方が多いと思います。今回のフェライトは、物質としては同じですが磁性材料としての性質を用いたものではなく、皮膜を形成し易いという特徴を用いたものです。

沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管には約 280°C の炉水が循環しており、この高温水によって配管のステンレス鋼が腐食され、厚みが数 μm 程度の酸化皮膜が形成されます。酸化皮膜は外層がフェライト酸化物粒子、内層がクロマイト酸化膜から成り、それぞれの酸化物形成時に炉水中の放射性コバルトの一部がその結晶構造中に取り込まれます[1]。再循環系配管の溶接部や再循環ポンプは定期検査時の検査やメンテナンスの対象であるため、作業員がその付近で作業することになります。このため、放射線線量率が高い場合や、作業時間が長くなる場合など、作業員の被ばく線量の増加が予想される場合には化学除染を実施しています。化学除染では配管に形成された酸化皮膜を薬品によって溶解することで、配管表面に付着した放射性コバルトを除去しています[2]。酸化皮膜が除去された配管表面は、金属が露出した状態になっており、従来はこの表面状態で次サイクルの運転を行っていました。しかしこの状態では、次サイクルでの配管表面における酸化皮膜生成速度は除染前に比べて速くなります。このため、放射性コバルトが再び付着して、除染前より早く配管の線量率が上昇し、除染の効果が持続しない課題が有りました[3,4]。以上が本研究の背景です。以下に研究の概要を、受賞概要から抜粋し、紹介いたします。

1. 化学除染後フェライト皮膜形成(Hi-F コート)のコンセプト

炉水と接する配管表面には腐食に伴って酸化膜が成長し、その中に炉水中の放射性コバルトが取り込まれます。一方で、酸化膜はそれ自身が拡散バリアとして作用するため、放射性コバルトの付着速度は皮膜成長とともに減少傾向を示します[5]。化学除染を実施すると、付着した放射性コバルトは一旦除去されますが、酸化膜のバリア効果も無くなるため、皮膜成長速度が速く、放射性コバルト付着速度も速い状態でした。そこで、化学除染直後の配管に、除染装置を活用して放射性コバルトを含む炉水と接触する前に、数時間で酸化

膜を形成し、このバリア層で付着速度を抑制できるという発想に至りました。

2. フェライト皮膜形成技術の開発

酸化物コーティング技術としては、乾式法では CVD や高温酸化、湿式法ではスプレー法など施工範囲に制約があり、再循環系配管のような大規模（数 10m²）な体系に適用できる技術は有りませんでした。そこで、鉄イオンの価数（2 価/3 価）と pH を同時に制御しながら、薬液を流すことで配管表面に酸化鉄（マグネタイト）の皮膜を析出させる新たな酸化物メッキ技術を開発しました[6,7]。

本方式は、従来の化学除染装置を用いて薬液を変更するだけで施工が可能であり、使用する薬剤については酸化分解可能なものを選定することで放射性廃棄物低減にも配慮しました。

3. 皮膜生成機構の検討

実機でのフェライト皮膜施工条件を決定するため、皮膜生成機構を検討しました。水晶振動子マイクロバランス法により皮膜成長速度をその場連続測定する技術を新たに開発し、結晶成長理論に基づく皮膜成長モデルを検証しました。本モデルにより、再付着抑制に必要な皮膜量を数時間で施工できる条件を決定しました[8]。

4. 実機適用結果

中国電力株式会社殿島根原子力発電所一号機の第 27 回定検の化学除染後に適用しました。施工後のモニター試験片では平均 2.7g/m² の皮膜形成を確認しました。Hi-F コート施工後 1 サイクルの運転を経験した第 28 回定検時の配管線量率は Hi-F コートのなかった第 26 回定検時の 1/2 以下でした[9]。

参考文献

- 1) N. Usui, M. Fuse, H. Hosokawa, S. Uchida, “Effect of Hydrogen Peroxide on Radioactive Cobalt Deposition on Stainless Steel Surface in High Temperature Water”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **42**, 75-81 (2005)
- 2) M. Nagase, K. Ishida, N. Uetake, K. Anazawa, F. Nakamura, H. Yoshikawa, T. Tamagawa, K. Furukawa, “Low Corrosive Chemical Decontamination Method Using pH Control, (I) Basic System”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **38**, 1090-1096 (2001)
- 3) A. Miyazawa, T. Shibano, T. Sato, M. Shimura, K. Iida, “The operation experience and the simple method to predict dose rate of primary loop recirculation system piping after 1 year chemical decontamination,” *Symposium on Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plants in Asia*, Gyeongju, Korea, October 11-13, 2005, 38-41, (2005)

- 4) R. L. Cowan, C. J. Wood, “Control of Radiation Fields in BWRs After Noble Metal Chemical Addition,” *9th International Conference on Water Chemistry in Nuclear Reactors Systems*, Avignon, France, April 22-26, 21, (2002) [CD-ROM]
- 5) N. Usui, M. Fuse, H. Hosokawa, S. Uchida, “Effects of Hydrogen Peroxide on Cobalt Deposition Rate on Primary Cooling System of Boiling Water Reactors”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **45**, p72–78 (2008)
- 6) 1) H. Hosokawa, M. Nagase, M. Fuse, “Development of a Suppression Method for Deposition of Radioactive Cobalt after Chemical Decontamination: (I) Effect of the Ferrite Film Coating on Suppression of Cobalt Deposition”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **47**, p531-537 (2010)
- 7) T. Ito, H. Hosokawa, Ma. Nagase, M. Sakashita, M. Fuse, “A New Approach for Reducing Recontamination after Chemical Decontamination,” *Proceedings of ICAPP '09*, Tokyo, Japan, May 10-14, 9485, (2009)
- 8) T. Ito, H. Hosokawa, M. Nagase, M. Fuse, “Development of a Suppression Method for Deposition of Radioactive Cobalt after Chemical Decontamination: (II) Consideration of Fe₃O₄ Plating Mechanism on Stainless Steel in Aqueous Solution at 363 K”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **47**, p698-704 (2010)
- 9) 長瀬誠、碓井直志、大内智、細川秀幸、梶谷博康、山下彰規、南智浩、「除染後における放射能付着抑制処理方法の開発 ; (IX)実機への適用とその効果」、日本原子力学会秋の大会予稿集、p733、(2009)