

## 軽水炉利用高度化に対応した線量率低減技術の開発

### (11) 酸化チタン注入適用時の燃料被覆管へのクラッド付着挙動評価

東芝エネルギーシステムズ株式会社 ○根岸 孝次、原 宇広、洞山 祐介、青井 洋美  
中部電力株式会社 稲垣 博光

2020年 9月 17日

日本原子力学会 2020年秋の大会

# Contents

01 背景

02 目的

03 試験方法

04 試験条件

05 結果

06 考察

07 まとめ

# 1. 背景

- BWRにおける被ばく線量低減は重要な課題である。一方で、被ばく低減対策やSCC抑制対策として新たな水化学技術（酸化チタン、貴金属、亜鉛注入 等）の導入が求められる。
- 水化学技術はプラントの固有性が強く影響するためプラント毎にモデルで評価したうえで最適な線量率低減技術を提案する必要がある。
- 既存モデルでは再現しきれない事象が増加しているため新たな水化学に対応可能な評価モデルへ改良する必要がある。



モデル改良の一環としてパラメータを新たに取得し  
モデル評価の精度向上をめざす

## 2. 目的 – 全試験マトリックス –

想定プラント	目的	水素注入	Fe濃度	Ni濃度	Co濃度	Zn濃度	TiO <sub>2</sub>	時間		
極低鉄 高ニッケル プラント	NiO挙動評価・Co取 込みの濃度依存性	【無し】 DH:50ppb DO:300ppb H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :800ppb	< 1ppb	20ppb	1ppb	< 0.1ppb	/	100h		
				50ppb				200h		
	上記に対するZn影響		< 1ppb	20ppb	100h					
			< 1ppb	20ppb	100h					
高濃度 水素注入 プラント	炉内発生鉄イオン クラッド化または非晶 系鉄のCo取込率 相対比較	【2ppmHWC】 DH: 130ppb DO: ≤5ppb H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30ppb	20ppb	2ppb	1ppb	< 0.1ppb	/	100h		
				20ppb				2ppb	100h	
			20ppb	2ppb	100h					
				20ppb	2ppb			100h		
酸化チタ ン注入 プラント	酸化チタン表面での Fe,Niの挙動評価 酸化チタンの有無に よるFe,Ni付着挙動影 響評価	【0.3ppmHWC】 DH:30ppb DO:50ppb H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :300ppb	20ppb	<0.1ppb	<0.1ppb	< 0.1ppb	/	100h		
			< 1ppb	50ppb	2ppb			無	100h	
					1ppb				100h	
			20ppb	< 0.1ppb	< 0.1ppb			2ppb	有	100h
										< 1ppb

2019年  
秋発表

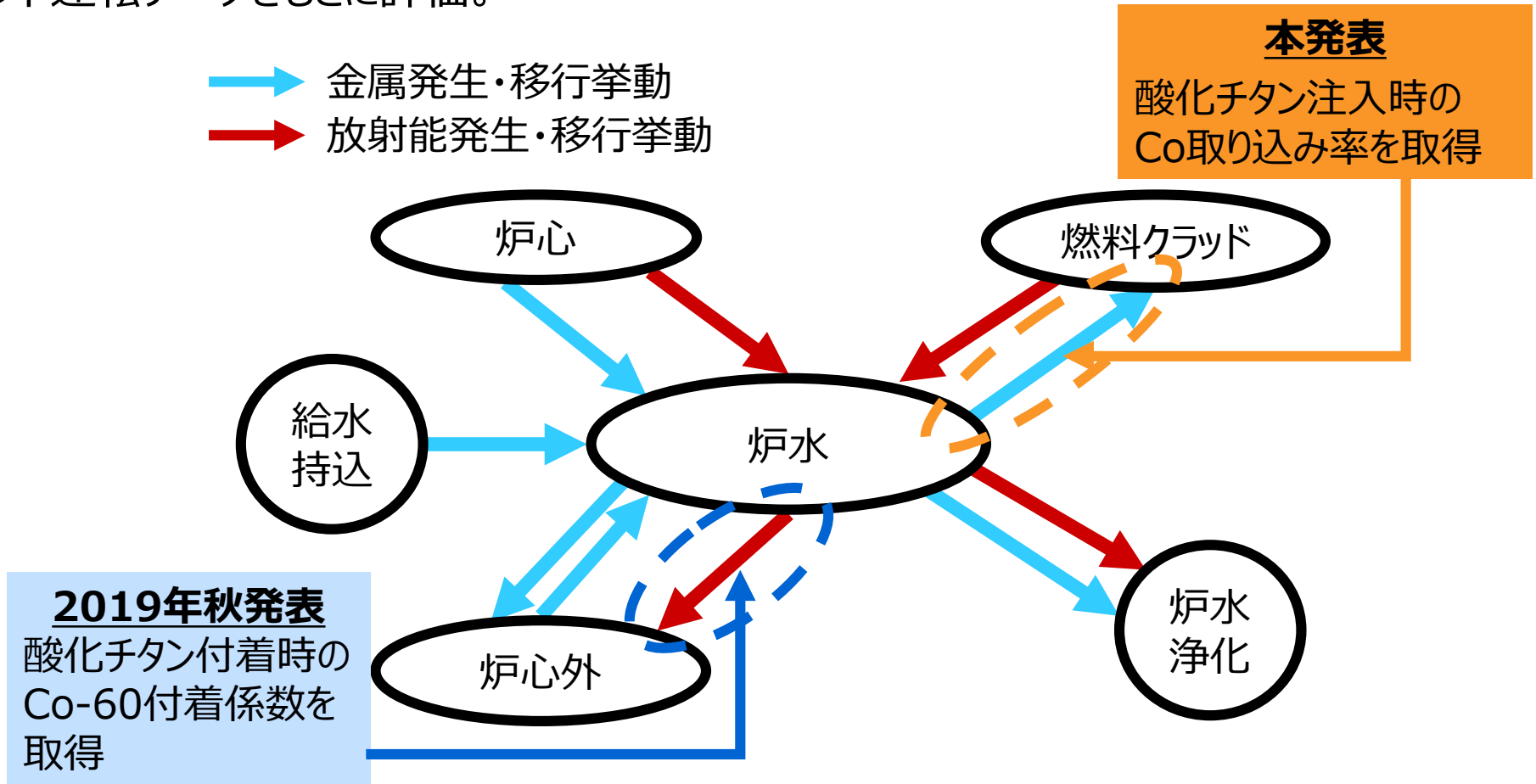
本発表

- 燃料クラッドの実機データが 不足または無く付着挙動不明の水質条件として上記3水質を選定
- 金属イオン濃度は実機水質の比率を考慮し設定。また、Ni/Coの濃度比はパラメータとしても設定

## 2. 目的 – モデルの基本概念と新たに取得するパラメータ–

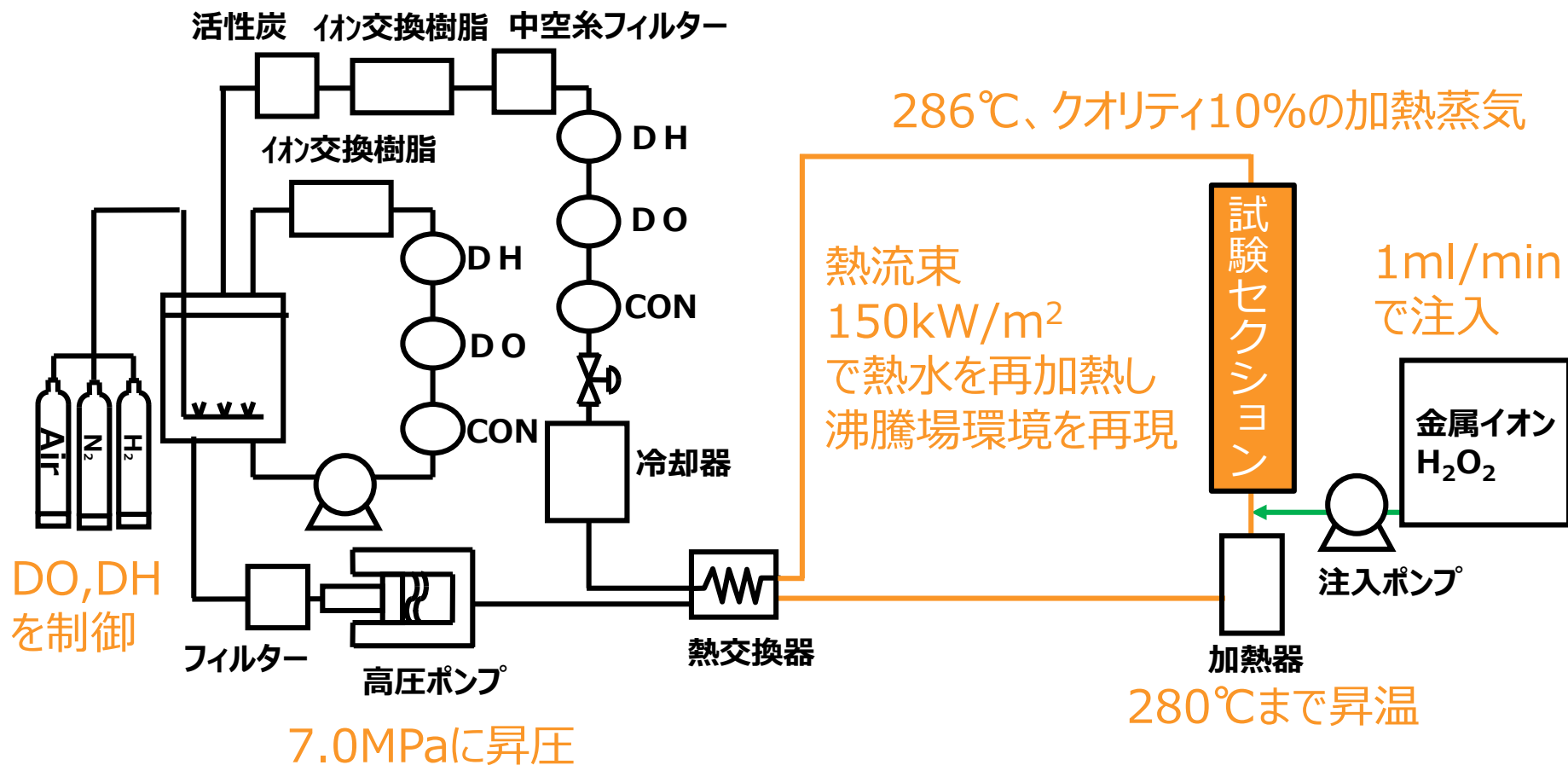
炉水を媒介とした金属と放射能の発生、移行のマスバランスをラボ試験および実機プラント運転データをもとに評価。

- 金属発生・移行挙動
- 放射能発生・移行挙動



今回取得するパラメータにより酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 注入後の配管線量率評価が可能

### 3. 試験方法 - 試験ループ概要 -

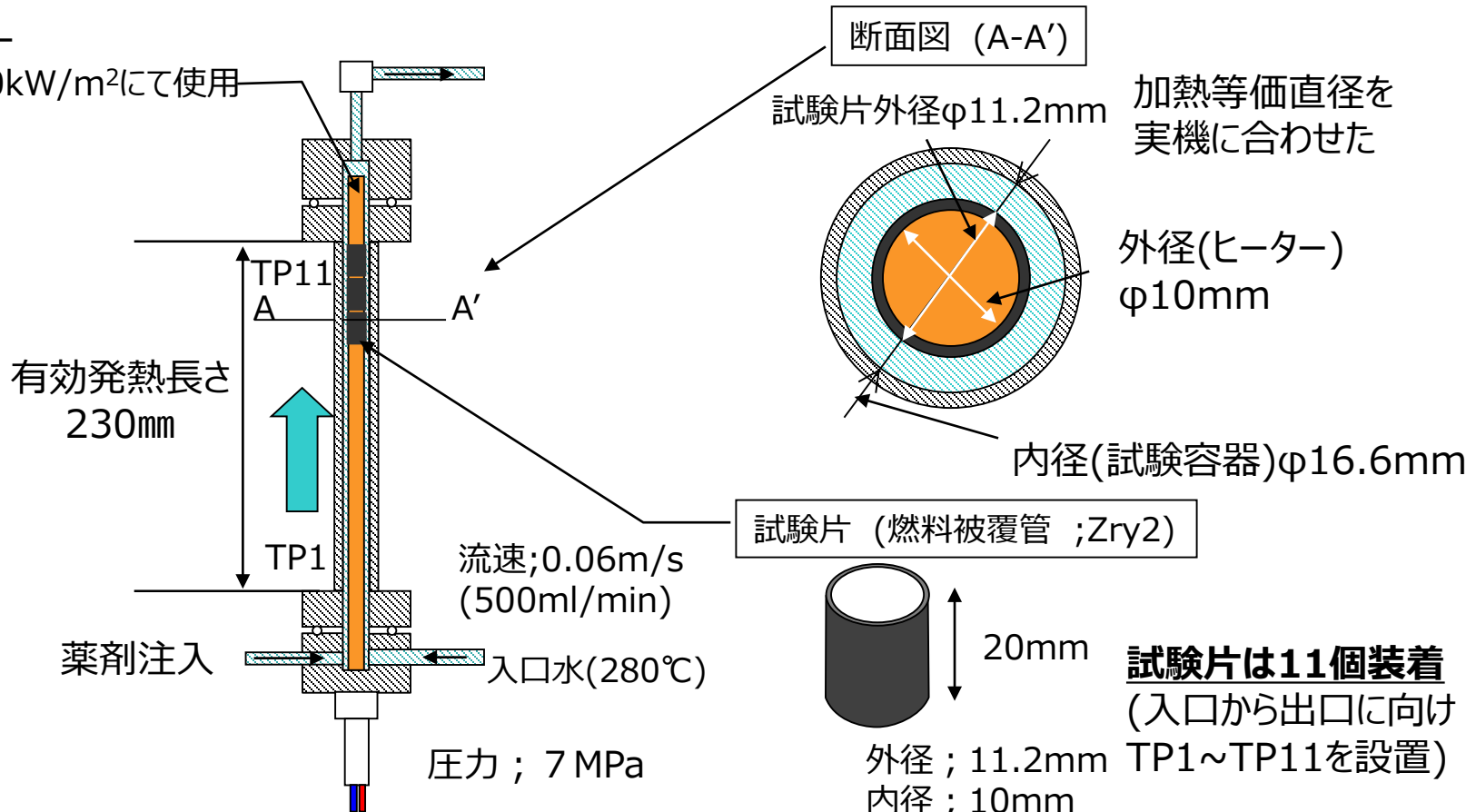


試験片表面に析出した酸化物の付着量を蛍光X線で定量し、SEM/EDXで性状を分析

### 3. 試験方法 – 沸騰場試験セクションおよび試験片 –

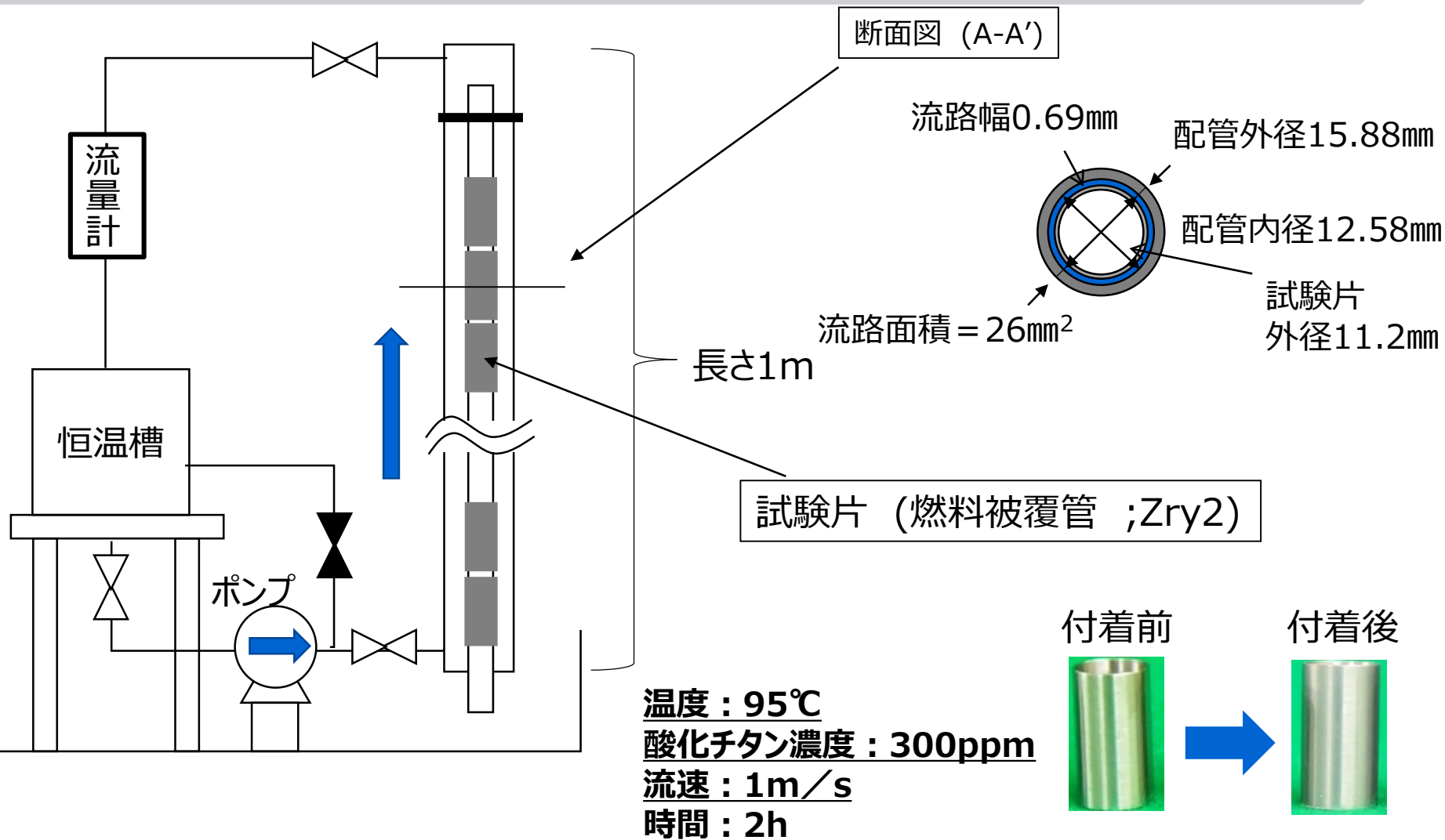
シースヒーター

1.2kW=150kW/m<sup>2</sup>にて使用



実機燃料棒の沸騰場環境を模擬した付着試験を実施

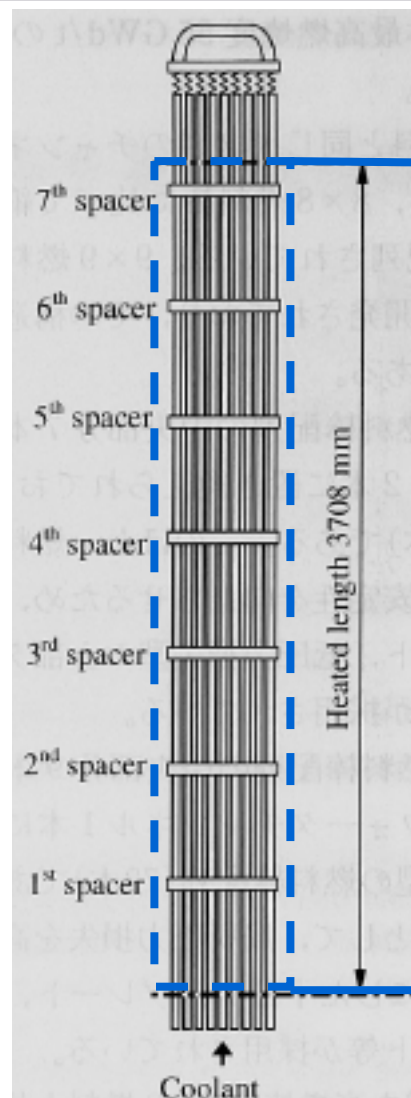
### 3. 試験方法 – 試験片への酸化チタン事前付着 –



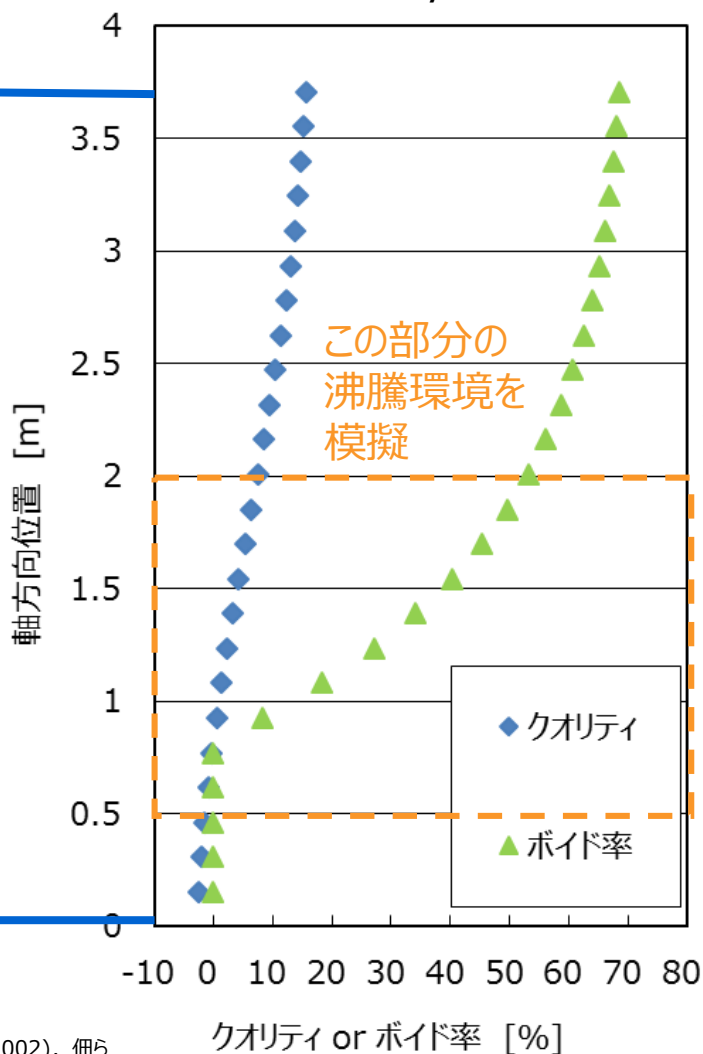
酸化チタンの付着量は、平均 71 $\mu$ g/cm<sup>2</sup> (57~ 90 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>)



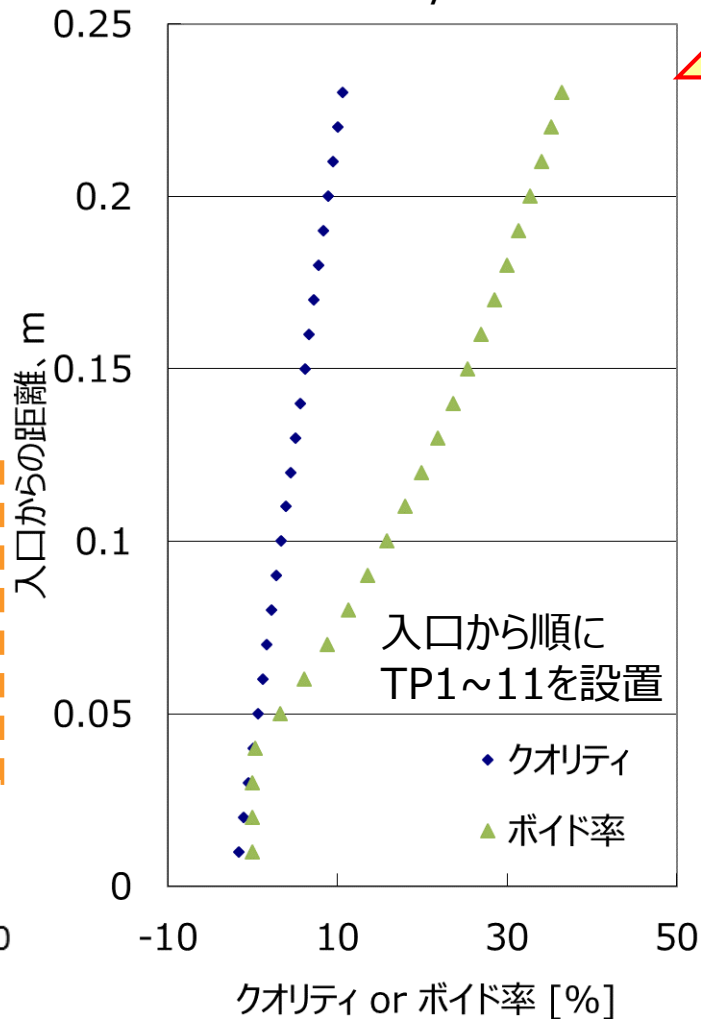
# 4. 試験条件 – 沸騰条件 –



実機のクオリティ/ボイド率分布



本試験セクションのクオリティ/ボイド分布



出典：原子力学会和文論文誌、Vol.1, No.4(2002), 佃ら

クオリティ(出口10%)で実機燃料入口から0.5~2.0m付近の沸騰環境を模擬




## 4. 試験条件 -水質条件-

RUN	予めTiO <sub>2</sub> 付着	注入金属イオン (ppb)		溶存酸素/溶存水素/ 過酸化水素 DH/DO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppb)	試験時間 (h)
		Ni	Co		
1	なし	50	2	30/50/300	100
2	あり				
3	なし		1		
4	あり				

※ NiはNiSO<sub>4</sub>、CoはCoSO<sub>4</sub> として注入。  
 水質は、BWR水素注入水質 (HWC : Hydrogen Water Chemistry、給水水素濃度は0.3ppm)時の炉心入口の水質を模擬。

NiおよびCoの付着に及ぼすTiO<sub>2</sub>有無の影響を評価

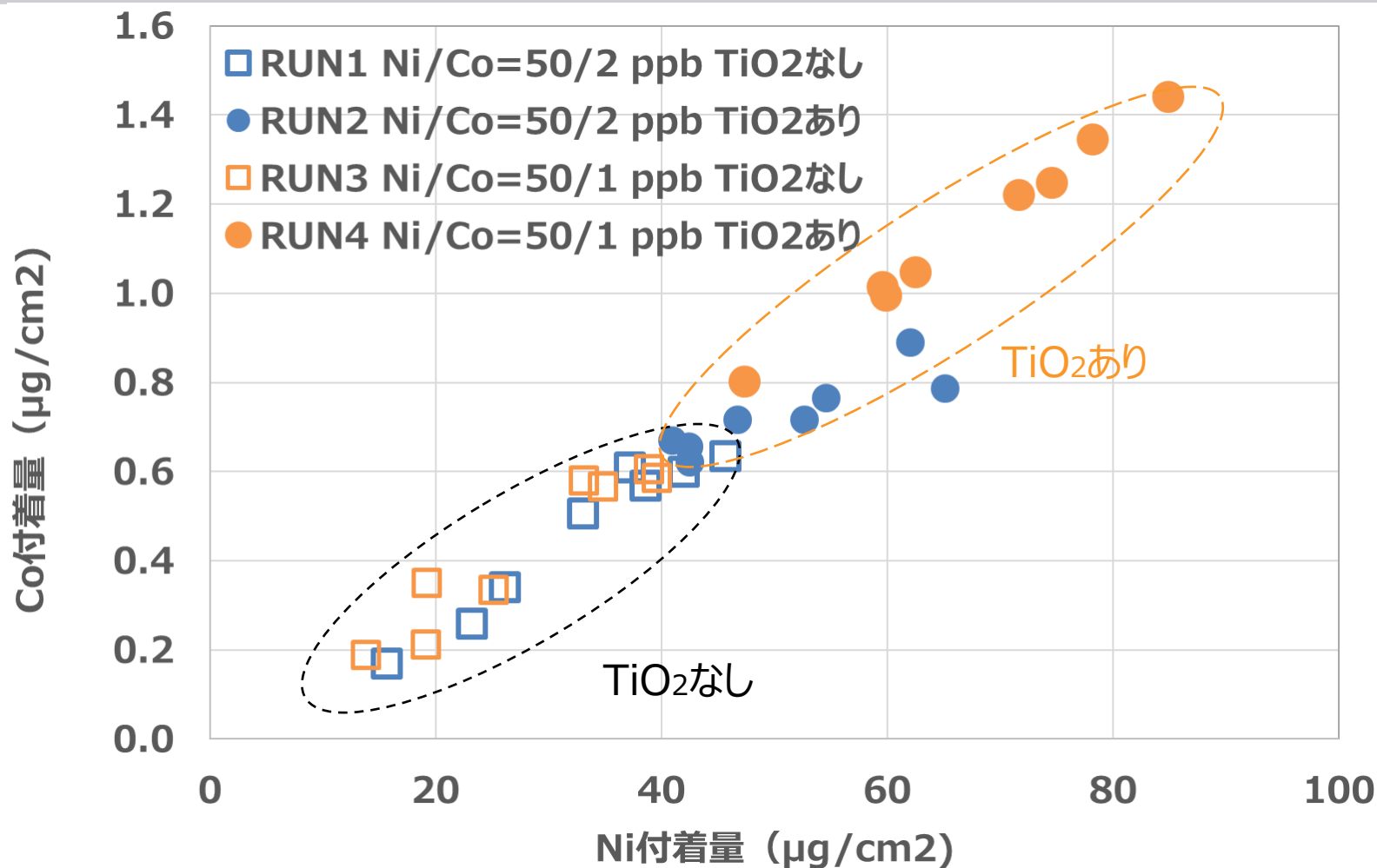
## 5. 結果 – 試験片外観 –

試験条件	TiO <sub>2</sub> なし (RUN1、3)		TiO <sub>2</sub> あり (RUN2、4)	
	試験前	試験後	試験前	試験後
Ni:50ppb Co:2ppb 試験時間：100h	RUN1		RUN2	
				
Ni:50ppb Co:1ppb 試験時間：100h	RUN3		RUN4	
				

※ 代表TPとして付着量が最も多いTP7を観察 TP7 入口からの距離：0.13m クオリティ：3.9%

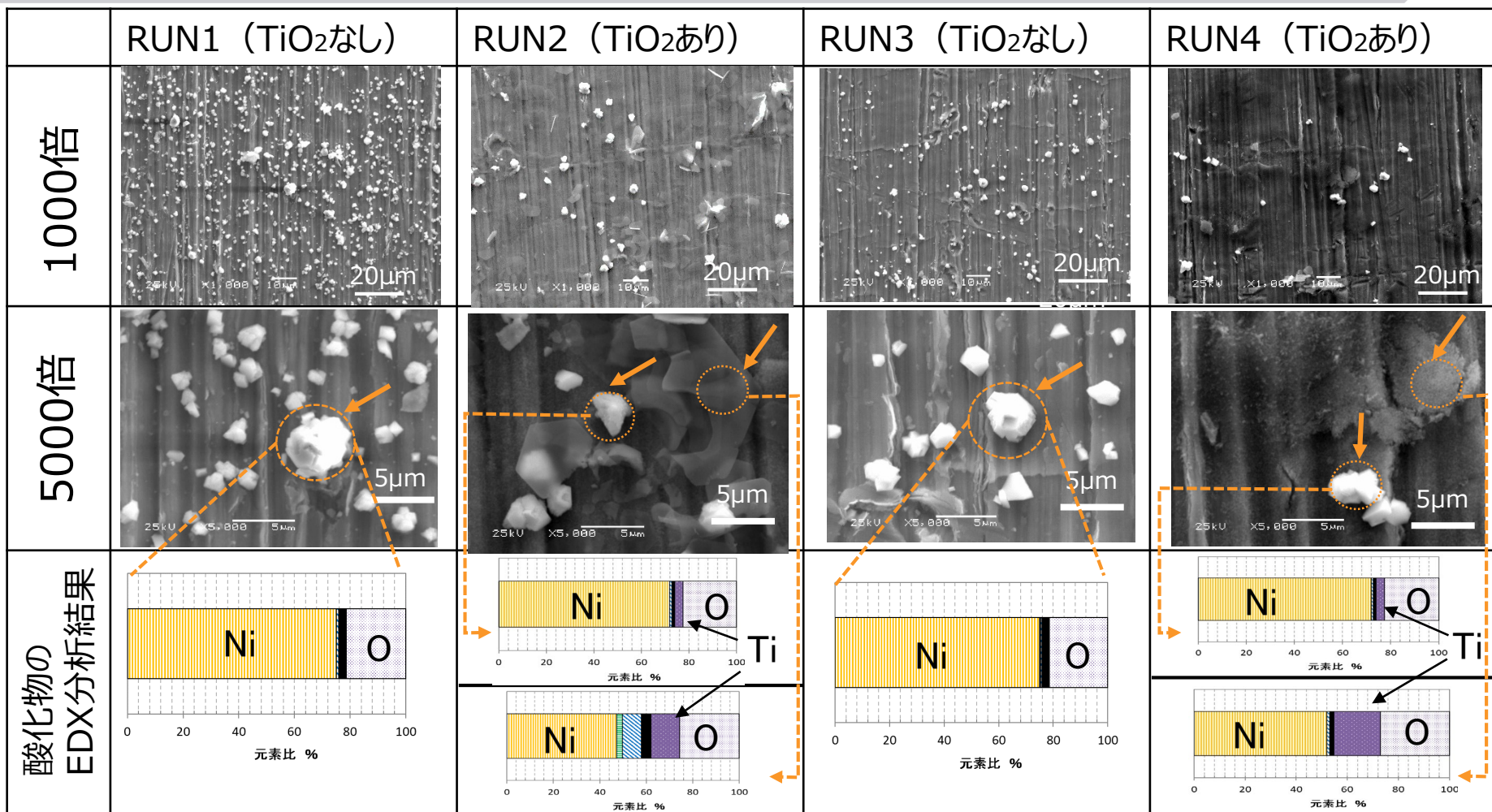
- 試験片の設置位置による顕著な違いなし
- TiO<sub>2</sub>付着あり試験片は黄色い析出物あり

## 5. 結果 – 付着量測定結果 –



- Ni、CoともTiO<sub>2</sub>の付着によりNi、Coとも付着量が増加
- 全てのRUNでNiとCoの付着量には一次の相関がある  
⇒ TiO<sub>2</sub>の有無によらず、CoはNiとの共沈により付着と推定

# 5. 結果 –SEM/EDX分析–



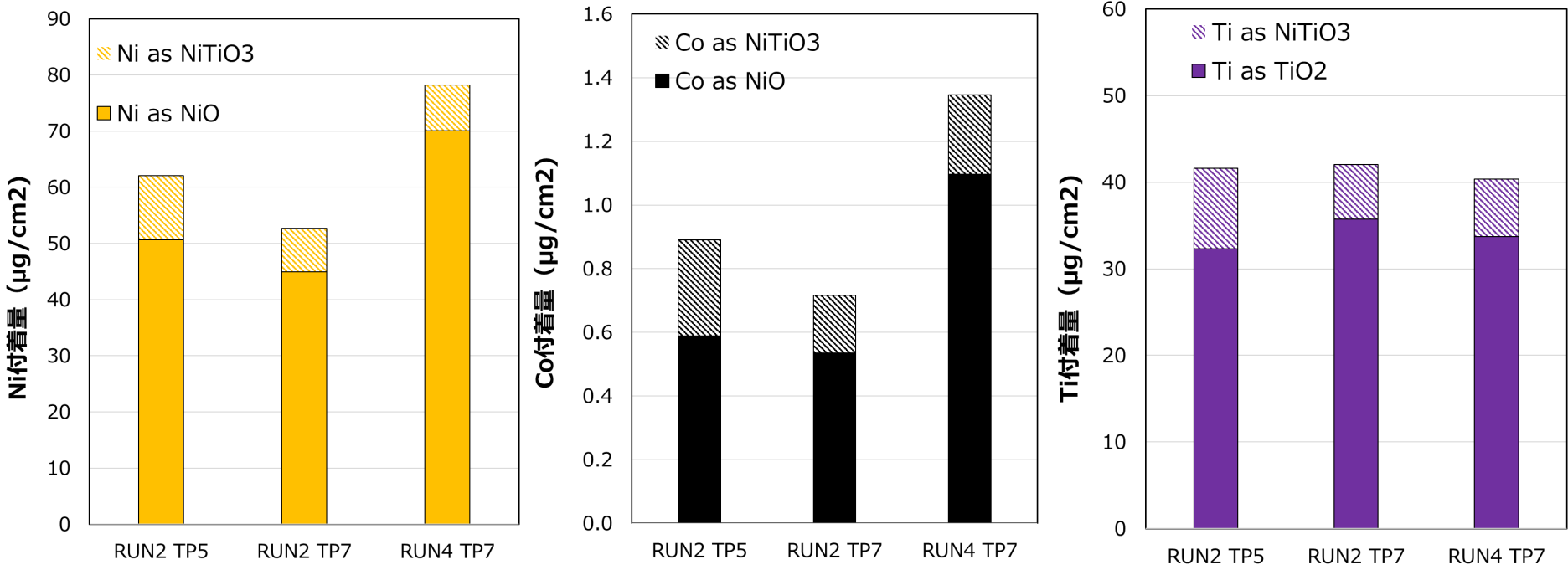
- Niを主成分とする多面体状の酸化物（NiOと推定）
- 熱力学平衡計算※からNiOとTiO<sub>2</sub>が共存した場合NiTiO<sub>3</sub>が最も安定
- TiO<sub>2</sub>ありの条件で生成したNi、Ti主体の酸化物はNiTiO<sub>3</sub>と推定



※FactSage7.3使用

## 6. 考察 – 酸化物分離 –

酸への溶解性  $\text{NiO} \gg \text{NiTiO}_3$ に注目し、両酸化物を分離。  
 付着したNi、Coを **NiOに含まれる量**と **NiTiO<sub>3</sub>に含まれる量**に分配。  
 さらに、予め付着させたTiO<sub>2</sub>のうちNiTiO<sub>3</sub>となった量を評価。



※代表TPとしてTP5、7を分析 (RUN4 TP5はマイナスの値となったため棄却)

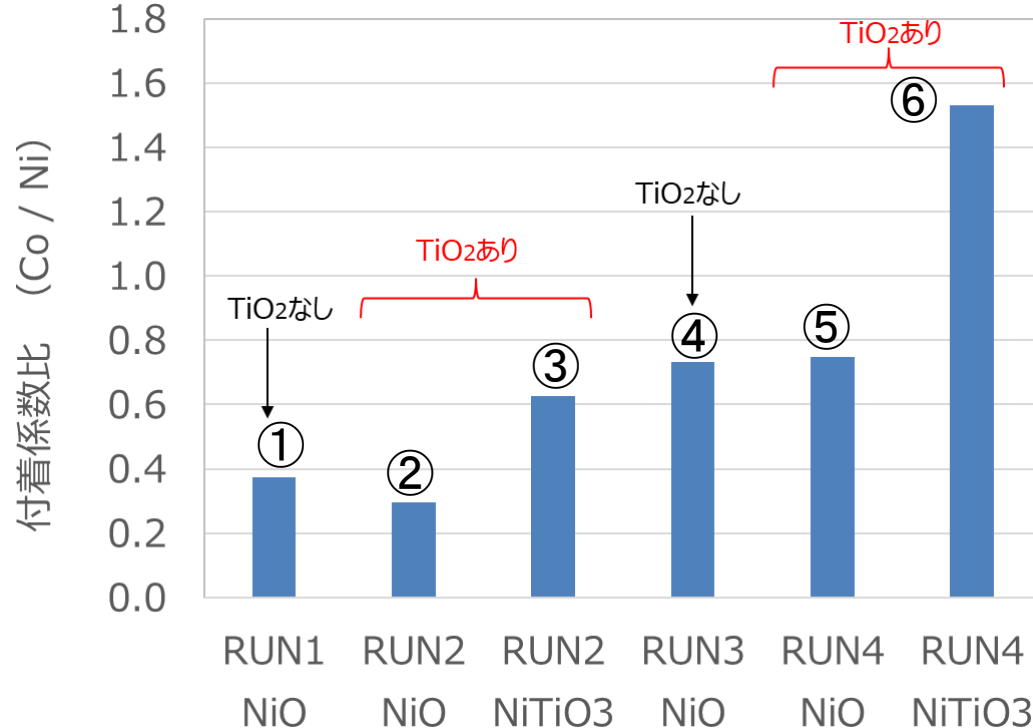
TP5 入口からの距離 : 0.09m クオリティ : 1.6%

TP7 入口からの距離 : 0.13m クオリティ : 3.9%

- 約 10 ~ 20 %のNiおよびCoがNiTiO<sub>3</sub>として付着
- 予め付着させた全TiO<sub>2</sub>のうち、平均して約18%がNiと反応してNiTiO<sub>3</sub>を生成

## 6. 考察 – 酸化物ごとのCo/Ni付着係数比 –

付着係数 = 付着量 / (濃度 × 時間) としてNiOとNiTiO<sub>3</sub>それぞれで算出。  
Co/Ni付着係数比を“Co取り込み率”として評価。



RUN1、2 Ni:50ppb Co:2ppb 100h
RUN3、4 Ni:50ppb Co:1ppb 100h

- NiOのCo取り込み率はTiO<sub>2</sub>の有無で影響なし (① vs.② ④ vs.⑤)
- NiTiO<sub>3</sub>を生成することにより、Co取り込み率が約2倍程度高くなると評価 (① & ② vs. ③ ④ & ⑤ vs. ⑥)
- NiTiO<sub>3</sub>のCo取り込み率がNiOより相対的に高い理由は、析出後の酸化物の溶解度が、以下のような大小関係のためと推定  
 Ni(Co)Oの場合、CoO > NiO      Ni(Co)TiO<sub>3</sub>の場合、CoTiO<sub>3</sub> < NiTiO<sub>3</sub>

## 7. まとめ

■ 沸騰場環境でのTiO<sub>2</sub>の有無が燃料被覆管へのNi、Co付着挙動に及ぼす影響評価を行い、以下の成果を得た。

- 酸化チタンの有無によらず、CoはNiとの共沈により付着と推定
- 一部のTiO<sub>2</sub>は、Niと反応しNiTiO<sub>3</sub>を生成

**さらに、NiOとNiTiO<sub>3</sub>を酸への溶解挙動の違いから分離し、それぞれのCo取り込み率を評価し、取得した。**

- 予め付着したTiO<sub>2</sub>のうち約18%がNiと反応してNiTiO<sub>3</sub>を生成
- NiOのCo取り込み率はTiO<sub>2</sub>の有無に影響なし
- NiTiO<sub>3</sub>を生成することにより、Co取り込み率が約2倍程度高くなると評価
- NiTiO<sub>3</sub>のCo取り込み率がNiOより高い理由は、析出後の酸化物の溶解度が以下のような大小関係のためと推定

Ni(Co)Oの場合、 $\text{CoO} > \text{NiO}$

Ni(Co)TiO<sub>3</sub>の場合、 $\text{CoTiO}_3 < \text{NiTiO}_3$

**既存モデルをNiTiO<sub>3</sub>の生成を考慮したモデルに改良することで、酸化チタン注入適用時の配管線量率の評価が可能となる。**



# 7. まとめ

水質		主な付着酸化物				Ni付着係数 cm/h				Fe付着係数		Co取り込み挙動 (Co/Ni付着係数比)			
						NiO		NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiTiO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		NiO	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiTiO <sub>3</sub>	
		NiO	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiTiO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> 無	TiO <sub>2</sub> 有	TiO <sub>2</sub> 無	TiO <sub>2</sub> 有						
極低鉄 高ニッケル 環境下	Ni/Co濃度比 =20	○	—	—	—	3.9	—	—	—	—	—	0.73			
	Ni/Co濃度比 =50	○	—	—	—	8.8	—	—	—	—	—				
	Ni/Co濃度比 =50、Zn注入	○	—	—	—	34.1	—	—	—	—	—				
高濃度 水素環境	Ni/Co 濃度比 =2	Fe イオン	—	○	—	—	—	60.9	—	—	—	0.38			
		Fe 微粒子	—	○	—	—	—	—	17.9	—	—				—
	Ni/Co 濃度比 =20	Fe イオン	○	○	—	—	1.0	—	1.1	—	—	—	0.73	1.20	
		Fe 微粒子	○	○	—	—	3.6	—	0.5	—	—	—			
酸化チタン 注入環境	Ni/Co=25	○	—	○	—	7.4	9.6	—	1.9	—	—	0.36		0.63	
	Ni/Co=50	○	—	○	—	6.4	14.9	—	1.6	—	—	0.73		1.53	
	Fe微粒子のみ	—	—	—	○	—	—	—	—	—	3.5	12.9			

本発表

これら取得したパラメータ値をモデルに組み込むことで実機データが不足している  
上記3水質に対応したモデルに改良

**TOSHIBA**