

Title	コバルトの付着蓄積挙動に及ぼすステンレス酸化皮膜構造の影響
Author(s)	稲垣, 博光
Citation	
Issue Date	2003-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2133
Rights	
Description	Supervisor:辻 利秀, 材料科学研究科, 博士

コバルトの付着蓄積挙動に及ぼすステンレス酸化皮膜構造の影響

辻研究室 940003 稲垣 博光

1 本研究の背景と目的

沸騰水型原子力プラント(BWR)一次冷却水の水質管理(水化学)の果たす役割は、燃料・機器・配管の健全性確保(腐食環境緩和)と、作業者の被ばく低減(放射能低減)である。従来の水化学における多くの問題は、水の高純度化を柱とした研究開発により解決されてきた。しかし、近年のプラントの高経年化対策や作業環境改善に対する要請に応えるため、水中の微量成分を積極的に制御する従来とは異なる次のような新しい水化学技術が開発されてきている。

- ・ 腐食環境緩和・・・水素注入、貴金属注入
- ・ 放射能低減・・・亜鉛注入、高ニッケル運転

新しい水化学技術を導入したプラントでは、一次冷却水に含まれる放射性物質の移行挙動が大きく変化し、従来の知見が必ずしも通用しなくなっている。そこで本研究では、BWR プラントの水質管理を被ばく低減の観点から最適化するために、新しい水化学技術適用時における放射性物質の移行挙動を明らかにすることを目的としている。

そのため、被ばく源として重要な高温水中における放射性コバルトのステンレス配管への付着蓄積挙動に着目し、新しい水化学技術の要素である亜鉛・ニッケルの共存、または、貴金属付着のコバルト付着蓄積挙動に及ぼす影響を明らかにし、これを考慮に入れたBWRプラントにおける放射性物質の移行挙動に関する計算コードを作成することとした。

2 亜鉛・ニッケル共存下におけるコバルト付着蓄積挙動

2.1 実験

高温水ループ装置を用いて、BWRの一次冷却水を模擬したコバルト 1ppb を含む各種金属を添加した試験水(280℃、80kgf/cm²、溶存酸素 200ppb)中でステンレス平板を1000時間曝露して、試験片を作成した。添加条件は、亜鉛単独添加(10, 50ppb)、ニッケル単独添加(10, 20, 50ppb)、亜鉛・ニッケル同時添加(Zn 10ppb + Ni 10ppb)である。曝露後の試験片表面に形成された酸化皮膜について、SEM、XRDによる形状・結晶構造、グロー放電分光(GDS)によるコバルトを含む金属元素の深さ方向の分布、内部転換電子メスバウアー分光(CEMS)による鉄の化学状態の分析を行った。

2.2 実験結果および考察

図1に示すように、ステンレス酸化皮膜へのコバルト付着量(W_{Co})は亜鉛、ニッケルの添加量が多いほど減少

するが、亜鉛10ppbとニッケル10ppbを同時に添加した場合、それぞれ20ppb単独添加した場合よりもコバルト付着量が少なくなる相乗効果があることが分かった。その要因を、図2に示す各添加条件における試験片のCEMSスペクトルを用いて述べる。

図2の中央にある1本ピークはステンレス、それ以外の2本ピーク・6本ピークが酸化皮膜を構成する鉄酸化物である。亜鉛、ニッケルを添加していない(a)のスペクトルは、ヘマタイト - Fe_2O_3 (図中の)と不定比ニッケルフェライト $Ni_xFe_{3-x}O_4$ のA・Bサイト(図中の)が重なった2種類の6本ピークに分離できる。亜鉛添加の(b)では非磁性である不定比亜鉛フェライト $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x>0.8$) (図中の)の2本ピークに加え、磁性体となる不定比亜鉛フェライト $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x<0.6$) (図中の)に相当する6本ピークが観測されており、添加した亜鉛の一部が鉄と結合していることが推測される。また、全スペクトル面積に対するステンレスのピーク面積比が大きくなっていることから、酸化皮膜が薄くなっていることが分かる。ニッケル添加の(c)では、不定比ニッケルフェライトの6本ピークが見られ、ニッケルが鉄と結合していることが分かる。しかし、ステンレスのピーク面積比は(a)と同程度で亜鉛のような酸化皮膜の減少は見られない。一方、付着抑制効果の高くなった亜鉛・ニッケル同時添加の(d)では、ニッケル添加と同様の不定比ニッケルフェライトの6本ピークが見られ、亜鉛ではなくニッケルが鉄と結合していることが分かった。ただし、ステンレスのピーク面積比は亜鉛と同程度に小さく、酸化皮膜が減少していることが分かる。また、同時添加時の酸化皮膜のGDS分析から、亜鉛はクロムの多い内層に存在していることが分かった。以上のことから、亜鉛とニッケルを同時に添加することにより、亜鉛とクロム、ニッケルと鉄との結合が効率的に進みコバルトの酸化皮膜への取り込みを抑制し、それぞれを単独で添加するよりも、大きな付着抑制効果が得られることが分かった。

3 貴金属付着時のコバルト付着蓄積挙動

3.1 実験

貴金属注入を模擬して、予備皮膜形成後に貴金属付着処理を行ったステンレス平板を、2.1と同様、高温水ループ装置でコバルトを含む高温水中で曝露して、試験片を作成した。ただし、貴金属注入では水の酸化還元環境が重視されることから、還元環境となる水素注入条件(HWC:溶存水素濃度 100ppb、溶存酸素濃度 20ppb)、

および酸化環境となる非水素注入条件(NWC: 溶存酸素濃度 200ppb) 模擬の 2 条件で行った(貴金属付着影響実験)。これとは別に、外部照合電極と高液抵抗型に改造したポテンシostatを高温水ループ装置に設置して、試験片を所定の電位(-500 ~ +200mV_{SHE} の 7 点)に制御し、同様の条件で、コバルト付着実験を行った(電位依存性実験)。曝露後の試験片表面に形成された酸化皮膜について 2.1 と同様の分析を行った。

3.2 実験結果および考察

HWC・NWC における貴金属付着あり・なしの試験片表面の酸化皮膜内における深さ方向のコバルト付着分布を、図3(a),(b)に示す。ステンレスの酸化皮膜は外層・内層の 2 層構造を示すが、コバルトは外層・内層がそれぞれ水と接する位置で 2 つのピークを持つように分布する。HWC では、貴金属付着により、外層へのコバルト取り込みがなくなるが、NWC では、貴金属付着による差は見られなかった。その要因を、ステンレスの腐食電位(ECP)と酸化物の溶解度の関係から考察した。

HWC では貴金属付着により ECP が -100mV_{SHE} 付近から -500mV_{SHE} 近くまで大きく減少するため、外層に多い鉄酸化物である Fe₃O₄ や NiFe₂O₄、コバルトの付着形態である CoFe₂O₄ の溶解度が非常に大きくなる。一方、この電位領域における、コバルト付着形態である CoCr₂O₄ を含め、内層に多く存在するクロム酸化物の溶解度はほぼ一定である。これが、HWC における貴金属付着影響の要因であると思われる。対して NWC では、貴金属付着にともなう ECP の変化が、およそ +50mV_{SHE} から +150mV_{SHE} と小さく、また、この電位領域では鉄酸化物・クロム酸化物の溶解度の変化も小さい。よって NWC では貴金属付着の影響が見られなかったものと思われる。

このように、貴金属が付着した外層・内層へのコバルト付着挙動の変化は、ステンレスの ECP 変化を通して説明することができる。そこで、コバルト付着挙動を特徴づける因子として、新たに全コバルト付着量に対する外層への付着割合(R_{Co^0})を定義し、先の貴金属付着影響実験と電位依存性実験の結果を、それぞれ制御電位、ECP に対してプロットすると、図4のようになる。この図から、貴な電位ほど R_{Co^0} が大きくなる傾向が見られる。これより、貴金属付着や溶存水素・酸素などの酸化還元環境を変化させる水質条件でのコバルト付着挙動への影響は、ステンレスの腐食電位で決まることが分かった。

4 放射性物質移行挙動に関する計算コード

4.1 計算モデル

原子炉水を媒介としたプラント内の 5 種類の放射性物質(Co-60, Co-58 など)とこれに影響を及ぼす 5 種類の金

属元素(Fe, Cr, Ni, Zn, Co)の移行挙動を、ステンレス配管を含む炉心外表面や燃料表面などの部位に分け、各部位での付着・溶出反応や、中性子による放射化反応などを、速度定数を含む数式としてモデル化した。全体モデルの概要を図 5 に示す。新しい水化学技術適用時における移行挙動の変化については、2 および 3 の成果を踏まえて、影響係数(Zn による腐食抑制、HWC 時燃料クラッド溶出加速や Zn・Ni の Co との付着競合など)の導入や新たな反応(HWC 時の Cr₂O₃、Zn による ZnCr₂O₄ 形成)の追加によりモデル化した。

4.2 シミュレーション

数式モデルに含まれる速度定数は、移行挙動の多くが平衡状態にないことから熱力学計算等から一義に決めることができない。そこで、複数の水化学条件で運用された浜岡 1 号機の第 13 サイクルから第 18 サイクルを対象として、移行挙動のシミュレーションを繰り返し行って、一次冷却水中 Co-60 濃度など、各部位における各物質の計算値が、実測値に近い値になるよう速度定数を最適化した。ここで、任意に設定できる速度定数が影響係数も含め多数存在するため、最も重要な放射性コバルト Co-60、Co-58 の炉心外表面への付着反応と、亜鉛・ニッケルの影響、水素の影響については、2 および 3 の実験結果を基準とした。

上記のようにして得られた計算モデルと、浜岡 1 号機用の速度定数群を用いて、実際の運用条件とは異なる仮想の水化学条件を設定して、移行挙動のシミュレーションを行った。一次冷却水中の Co-60 濃度、再循環系配管表面への Co-60 付着量の計算結果を図 6 に示す。実運用条件(ケース 0)では、亜鉛注入(16-18 サイクル)、水素注入(17,18 サイクル)を実施しているが、仮想条件として設定したケース 1(亜鉛注入なし)、ケース 2(水素注入なし)の結果は、水化学的知見と一致する妥当なものであった。これより、作成した計算コードが、新しい水化学技術を適用した BWR プラントの移行挙動の予測評価に活用できると判断した。

5 本研究の成果と活用

微量成分制御による新しい水化学技術適用時におけるステンレス配管への放射性コバルト付着挙動に関する新たな知見を得るとともに、これを利用して、BWR プラントの放射性物質移行挙動を評価するための計算コードを作成した。

本研究の成果は、複雑化する BWR プラントの水質管理の最適化に活用されるとともに、微量成分制御にもとづく新たな被ばく低減策の開発の指針になるとと思われる。

