化学除染後の酸化膜形成による被ばく低減

長瀬 誠^a, 細川 秀幸^b

^a日立 GE ニュークリア・エナジー(株)(〒317-0073 茨城県日立市幸町 3-1-1)

^b(株)日立製作所 日立研究所(〒319-1221 茨城県日立市大みか町 7-2-1)

Radiation Exposure Reduction by Forming Oxide Film after Chemical Decontamination

Makoto NAGASE^a and Hideyuki HOSOKAWA^b

^aHitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. (3-1-1, Saiwai-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 317-0073)

^bHitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd. (7-2-1, Omika-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 319-1221)

Keywords : Chemical Decontamination, Oxide Film, Magnetite, Radiation Exposure Reduction

1. はじめに

沸騰水型原子力発電プラント(以下, BWR プラントと略す)は, 原子炉の内部でウランなどの核燃料物質の核分裂反応によって発生する熱で蒸気を発生させ, 蒸気タービンを回して発電する。すなわち, 火力発電プラントのボイラーを原子炉に置き換えたようなシステム構成となっている。火力発電との大きな違いは, 核分裂反応にともなって発生する中性子などの放射線が存在することである。中性子は原子炉を構成する構成材料の一部の元素を放射化する。中でも⁵⁹Co は中性子を吸収して半減期 5.27 年の⁶⁰Co となり, 1.17 MeV と 1.33 MeV の 2 本の γ 線を放出するようになる。この⁶⁰Co は長い半減期と高い γ 線エネルギーを持つため, 原子力プラントを構成する配管や機器の接液面に蓄積すると, 定期検査(以下, 定検と略す)時に配管溶接部の検査や機器などをメンテナンスする作業従事者の主な被ばくの原因となる。

⁶⁰Co が配管などの接液部表面に蓄積する過程は概略以下の通りである。給水系や炉内構造物を構成するステンレス鋼などの金属部材は, 腐食にともなってごくわずかに冷却水中へ溶出する。ステンレス鋼には合金元素である Ni の不純物として Co が微量含まれているため, 他の金属元素とともに冷却水中の不純物として数十 ppt のレベルで炉心に持ち込まれる。炉心に持ち込まれたこれら金属の腐食生成物は, 核燃料棒表面での炉水の沸騰にともないスケールとして表面に析出する。ここで中性子照射を受けて⁶⁰Co が生成する。生成した⁶⁰Co の一部は炉水中に溶出し, 炉水が循環している再循環系の配管やポンプの接水部表面に付着, 蓄積する。

再循環系配管などには約 280℃の炉水が循環しており, この高温水によって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る。酸化皮膜は外層がフェライト酸化粒子, 内層がクロマイト酸化膜から成り, それぞれの酸化物が形成される時に炉水中の⁶⁰Co の一部がその結晶構造中に取り込まれ, 時間の経過とともに蓄積する¹⁾。

再循環系配管の溶接部や再循環ポンプは定検時の検査やメンテナンスの対象であるため, 作業員がこれらの配管や機器に接近する必要がある。放射線の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が実施される。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, 配管内表面に付着した⁶⁰Co を除去している²⁾。酸化皮膜が除去された配管内表面は金属が露出した状態になっており, 通常この表面状態のまま次サイクルの運転が行われる。このため, 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る。加えて, 化学除染を行うような既設の BWR プラントの炉水⁶⁰Co 濃度は, 新設プラントと比較して高い状態にある。このため, 酸化皮膜の成長中に⁶⁰Co が特に蓄積しやすいことから, BWR プラントの運転により配管などの線量率は除染前に近いレベルに戻ってしまうことがある^{3),4)}。このような⁶⁰Co の再蓄積を抑制するためには, 配管などの構造材表面に酸化皮膜を事前に形成すれば良い。

化学除染実施後に強制的に形成された酸化皮膜は, その後の運転中の酸化皮膜形成速度を抑制し, ⁶⁰Co の取り込みが抑制される。従来技術としては建設直後の運転開始プラントでのプレフィルミング運転がある⁵⁾。これは, 炉水⁶⁰Co 濃度が低い初期の段階で, 高温水による酸化皮膜を形成するというものである。供用中プラントでは炉水⁶⁰Co 濃度が低くなく, 化学除染実施後のプレフィルミングの効果は限定的である。

我々は電子機器の電磁ノイズ抑制対策として開発されていたフェライト皮膜形成技術⁶⁾を参考に, ⁶⁰Co の再付着抑制技術を開発し, Hi-F コート(ハイエフコート)と命名した。本開発技術は, 化学除染後に同じ装置を用いて 90℃という実機運転温度より低い環境でマグネタイトの緻密な皮膜を形成するものである。このマグネタイト皮膜によって, 実機模擬環境下での⁶⁰Co 付着量が, 未対策の場合に比べて約 1/5 になることを実験的に確認した⁷⁾。さらに, 本技術を中国電力(株)島根原子力発電所 1 号機に適用し, Hi-F コートの施工性と

^{60}Co 付着抑制効果を確認した^{8),9)}。

2. Hi-F コートの皮膜

2.1 実機で形成される酸化皮膜との比較

表1にHi-F コートの皮膜と実機の環境で形成される酸化皮膜を比較して示す。BWR プラントの一次冷却水に接液するステンレス鋼の表面に形成される酸化皮膜はマグネタイト、ヘマタイト、ニッケルフェライトなどの鉄を主成分とする外層と、コバルトクロマイト、鉄クロマイト、酸化クロム(Ⅲ)などのクロムを主成分とする内層から構成される。コバルトは、鉄を主成分とする酸化皮膜よりもクロムを主成分とする酸化皮膜に取り込まれやすい。そこで、コバルトの付着を抑制するためには鉄を主成分とする緻密な皮膜を形成して、炉水とクロムを主成分とする内層酸化皮膜との直接接触を阻止することで、内層酸化皮膜へのコバルトの付着を抑制することができる。これを実現するためにHi-F コート皮膜の化学形態としては、緻密な皮膜形成が可能なマグネタイトを選定した。この緻密なマグネタイト皮膜を構成する一次粒子の大きさは $0.2\ \mu\text{m}$ より小さく、皮膜内部では隙間のない緻密な構造を有していることが図1に示す断面SEMの写真よりわかる。また、図に示したHi-F コートの皮膜厚さは約 $0.3\ \mu\text{m}$ と実機の酸化皮膜厚さの $3\sim 10\ \mu\text{m}$ と比べて1/10以下と薄いものである。形成された皮膜の化学形態を確認するためにラマンスペクトルを測定した結果、図2に示すようにHi-F コート皮膜のラマンスペクトルは、マグネタイトの標準物質のスペクトルと一致した。このことより形成皮膜がほぼ純粋なマグネタイトであることがわかる。

実機で形成される酸化皮膜とHi-F コートの皮膜との最も大きな違いは、形成される温度である。実機の皮膜が 280°C という高温水中で形成されるのに対して、Hi-F コートの皮膜は水の沸点より低い 90°C という環境で形成される。この水の沸

表1 Hi-F コート皮膜と実機酸化皮膜の比較

化学形態	Hi-F コート皮膜		実機酸化皮膜
	外層	内層	
	Fe_3O_4	—	Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Ni}(\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
粒子サイズ	$< 0.2\ \mu\text{m}$		$1\sim 10\ \mu\text{m}$
皮膜厚さ	$< 0.5\ \mu\text{m}$		$3\sim 10\ \mu\text{m}$
皮膜形成温度	90°C		280°C

図1 Hi-F コート皮膜断面の走査型電子顕微鏡写真

点以下という温度で皮膜を形成できることは、加圧が不要であることを意味し、施工設備の簡素化を可能としている。

2.2 Hi-F コートの皮膜形成方法

Hi-F コートの皮膜形成原理を図3に示す。皮膜を形成する金属材料の表面に二価の鉄イオン(Fe^{2+})を含む溶液を供給して、材料表面に二価の鉄を吸着させる。その後に酸化剤とpH調整剤を供給することによって、吸着された二価の鉄の一部が酸化されるとともに、次に示す加水分解反応によりマグネタイト(Fe_3O_4)が形成される⁶⁾。

電子機器用のフェライト皮膜形成では Fe^{2+} として硫酸塩や塩化物塩の市販薬品が使用されている。また、酸化剤として亜硝酸ナトリウム、pH調整剤として水酸化ナトリウムなどの無機塩が使用されている。しかしながら、硫酸イオンや塩素イオンが応力腐食割れを加速する因子となるため、原子力プラントへはこれらの塩を使用することができない。さらに、使用された薬品は放射性物質と接触するため使用後は放射性廃棄物となる。このため、使用後に分解して廃棄物の発生量を少なくできる薬品が望まれる。以上の原子力特有の要求事項を満足するように、Hi-F コート皮膜の形成に必要な三種類の薬剤を以下のように選定した。酸化剤とpH調整剤は、化学除染でも使用している分解可能な過酸化水素とヒドラジンを選定した。残る Fe^{2+} は、化学除染装置で分解可能な有機酸のうち、ラボ試験で皮膜の形成が良好であったギ酸鉄を用いることとした。ギ酸鉄は一般に市販されていないため、ギ酸水溶液に金属鉄を溶解することによって供給される。

実プラントにHi-F コートを施工するための手順の概要を、図4に示す。Hi-F コートは、構造材料の表面に形成されている放射性コバルトを含む酸化皮膜を化学除染により除去した

図2 Hi-F コート皮膜と標準鉄酸化物のラマンスペクトル

図3 フェライト皮膜の形成原理⁶⁾

後に実施する。そこで、最初に化学除染の手順について簡単に示す。化学除染(HOP法²⁾)では、まず始めに除染対象部位に接液する純水の温度を90℃まで昇温する。昇温完了後、水素注入などの還元環境の水質で運転されていたプラントでは過マンガン酸カリウムを注入して酸化除染を行い、クロムを多く含む酸化物を溶解する。酸化除染終了後には、シュウ酸を注入して残留している過マンガン酸イオンを分解するとともに、次の還元除染に必要な濃度に制御する。還元除染ではシュウ酸にヒドラジンを添加してpHを制御することによって、母材への不要なダメージが抑制される。還元除染によって、鉄を中心とした酸化物が溶解除去される。還元除染終了後には、シュウ酸とヒドラジンを過酸化水素と触媒を用いて水と二酸化炭素、窒素に酸化分解する¹⁰⁾。分解終了後は混床イオン交換樹脂を用いて残留イオンを除去する。酸化皮膜の溶解除去が不十分な(放射性核種の残留による線量当量率の低下が目標に達しない)場合には、酸化除染に戻って除染サイクルを繰り返す。なお、還元環境で運転されていないプラントではクロム系の酸化物の量が少ないため、第1サイクルの除染では酸化除染をスキップして還元除染から開始する。

化学除染によって放射性核種を含む酸化皮膜が除去された後、Hi-Fコートの処理プロセスを開始する。Hi-Fコート処理では、マグネタイトの原料となる Fe^{2+} をギ酸鉄の形で、鉄の濃度で $250 \pm 50 \text{ ppm}$ となるように注入する。次に酸化剤である過酸化水素を注入し、最後にヒドラジンを注入して溶液のpHを6～8に制御する。所定の時間この溶液を循環させている間に、構造物表面には緻密なマグネタイトの皮膜が形成される。

Hi-Fコート処理終了後は、化学除染におけるシュウ酸とヒドラジンの分解と同様に、過酸化水素と触媒を用いてギ酸とヒドラジンを水と二酸化炭素、窒素に酸化分解する。分解終了後は、循環液の温度を下げて混床イオン交換樹脂を用いて最終浄化を行い、浄化後の水を排水処理してすべての工程を終了する。

2. 3 Hi-F コートの皮膜生成装置

Hi-F コートの皮膜を形成するために使用する装置の概要を図5に示す。Hi-F コートの施工で使用する装置は、化学除染で使用する装置と基本的に同じである。水温を90℃に保つためのヒータを内蔵したサージタンクと、薬液を循環させるためのポンプ、薬剤を注入するための注入装置、施工後に残留している鉄イオンを除去するためのカチオン交換樹脂塔、液中に析出した微細な鉄粒子を除去するためのフィルタ、ギ酸とヒドラジンを分解するための触媒塔、水温を低下させるための冷却器と最終浄化を行うための混床イオン交換樹脂塔、そしてこれらの機器と施工対象物とを接続するための仮設配管から構成される。ただし、施工中のpH管理をより正確に行うため、化学除染で使用している薬液注入装置と異なる仕様の注入装置が追加されている。

3. ^{60}Co 付着抑制効果

3. 1 ラボ試験

Hi-F コートによるコバルト付着抑制効果を確認するため、ラボ試験を実施した。研磨したSUS316の試験片をセパラブルフラスコに浸漬し、ギ酸鉄、過酸化水素、ヒドラジンの順に薬品を添加して種々の皮膜量を付与した試験片を作製した。この試験片をBWRプラントの水素注入環境条件を再現でき

図5 Hi-F コートの施工装置の概要

図4 Hi-F コートの施工手順の概要

る試験装置に設置し、 ^{60}Co 付着試験を実施した。水素注入模擬環境条件として、溶存酸素濃度を 5 ppb 以下、溶存水素濃度を 50 ppb に調製した純水を 280 ℃、7.8 MPa にした後、試験片を設置した部位で過酸化水素 5 ppb と Co 0.1 ppb およびトレーサとして ^{60}Co が 6.7 Bq/kg となるように設定した。この環境に 1000 時間浸漬した試験片を取り出して、Ge 半導体型γ線検出器を用いて試験片に付着した ^{60}Co の量を測定した。

その結果、Hi-F コートの皮膜量が多いほど ^{60}Co 付着量は小さく、皮膜量が 0.9 g/m^2 の場合の ^{60}Co 付着量は、皮膜が存在しない場合の約 1/5 であった。しかしながら、これ以上皮膜量が多い場合でも付着抑制効果は変わらなかった⁷⁾。

次に、 0.9 g/m^2 の皮膜量を付与した試験片を用いて効果の持続性に関する試験を実施した。Hi-F コート処理前と同じ #600 の耐水ペーパーにて研磨して表面保護皮膜を除去したものを参照用試験片として用いている。試験は図 6 に示すように 3100 時間まで行った。実機の約 1/3 サイクルに相当するこの時間までは、少なくとも Co 付着抑制効果が約 1/5 を維持していることを確認した。また、測定ごとに 6 回の昇温と降温を繰り返しているにもかかわらず Co 付着量は連続的な変化を示しており、皮膜が温度変化による熱膨張や熱収縮に対して安定であることも確認された。

3. 2 実機施工結果

実機施工では、対象となる配管の表面積は数百平方メートルになる。これは、ラボ試験での試験片の表面積(数平方センチメートル)に対して一万倍以上のスケールである。このため、実機最大配管径の約 1/2 の模擬配管を試験部に有するモックアップ装置を用いて、ピーカー試験で確認した Hi-F コートの皮膜形成条件の妥当性確認と施工条件の最適化を事前に実施した¹¹⁾。この最適化された施工条件を用いて、中国電力(株)島根原子力発電所 1 号機の第 27 回定検時に実施された化学除染工事に合わせて本技術を適用した。

施工対象は 2 系統ある原子炉再循環系の配管(PLR 配管)で、おのおのを 2 つの領域に分けて、領域ごとに化学除染と Hi-F コートの施工を連続して行った。したがって合計 4 回の Hi-F コートの施工を行った。図 5 のサージタンク出口側ポンプからサージタンクに戻るバイパスラインにテストピースユニットを設け、その中に設置したモニター試験片の重量変化から各回の Hi-F コートによる皮膜形成量を求めた。

モニター試験片の外観と Hi-F コート施工後の表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図 7 に示す。(a)は化学除染前の研磨した試験片の外観を、(b)には化学除染後の試験片の外

観写真を示している。いずれも金属光沢を示しており、(b)の試験片から化学除染中の試験片の重量減少を求め、Hi-F コート施工後の重量変化の補正に用いた。(c)は化学除染と Hi-F コートの工程を経た試験片の外観写真で、マグネタイトの皮膜形成により、表面は黒色を呈している。(c)の表面を SEM にて拡大した写真が(d)で、表面はサブミクロン以下のマグネタイトの一次粒子に覆われている様子がわかる。この表面状態は、図 1 に断面を示したラボ試験片の表面と同じであった。

モニター試験片の Hi-F コート皮膜量平均値は 2.7 g/m^2 であり、施工ごとに 1.25 g/m^2 から 4.98 g/m^2 とばらついたが、 ^{60}Co 付着抑制効果がラボ試験で約 1/5 となって飽和傾向を示した最低皮膜量の 0.9 g/m^2 を超えていた。また、実機施工配管から仮設装置に戻る位置に用いられていた仮設配管の内面に形成された皮膜を溶解して分析し、皮膜形成量に換算した結果でも 1.50 g/m^2 から 3.59 g/m^2 と十分な値を示していた。さらに、皮膜形成量は測定できなかったが、目視により配管や弁などの表面に黒いマグネタイトの皮膜を確認した。

実機における Co 付着抑制効果は、配管線量率の 90% 以上が ^{58}Co と ^{60}Co により支配されているため、図 8 に示す PLR 配管線量率により確認した。図 8 にはシュラウド交換を実施した第 22 回定検の化学除染後から第 28 回定検における化学除染前までの PLR 配管線量率の推移を示している⁸⁾。第 22 回のシュラウド交換にともなう炉内除染では、PLR ポンプを運転しているため PLR 配管内の線流速が大きく化学除染後の線量率は 0.1 mSv/h 以下と極めて低い値となった。しかしながら、第 23 サイクルの運転が終了した第 23 回定検時の線量率は、測定点 1 で約 0.9 mSv/h 、測定点 2 では約 1.8 mSv/h と予想外に高い線量率の値を示した。

第 25 回定検時においても化学除染を実施した結果、化学除染後には 0.2 mSv/h を下回る線量率まで低下した。そこで、第 23 サイクルで経験したような化学除染後の線量率の大きな上昇を抑制する目的で、第 26 サイクルの初期には水素注入の開始を 54 日間遅らせる運転(NWC 予備酸化)を採用し

図 6 ^{60}Co 付着試験結果

図 7 実機施工時のモニター試験片の外観と施工後の SEM 画像

図8 実機配管線量率の推移

た。これは、水素を注入しない運転環境(NWC)で緻密な酸化皮膜を形成することによって、その後の水素注入環境(HWC)におけるCoの付着が抑制されることを期待したものである。NWC予備酸化を実施した結果、第26回定検時のPLR配管線量率は、測定点2では約1.2 mSv/hと第23回に比べて約2/3に抑制できたものの、測定点1ではCo付着抑制効果が見られなかった。すなわち、NWC予備酸化の効果は限定的であった。

Co付着をできるだけ抑制したいとの考えから第27回定検時の化学除染に合わせたHi-Fコートの施工に加えて、第28サイクルのNWC予備酸化(90日間)も併用した。その結果、第28回定検時のPLR配管線量率は、0.4～0.5 mSv/hとなった。NWC予備酸化のみを実施した第26回定検時の線量率と比較すると、Hi-Fコートも適用した第28回定検時の線量率は1/2以下に低減していることが分かる。

実機適用後にラボ試験を行った結果、Hi-Fコートにより形成したマグネタイトの緻密な皮膜にNWC予備酸化を行うと、Coの付着をさらに約1/5に抑制することがわかった。また、それに必要な時間は50時間で十分であることもわかった^{9),12)}。NWC予備酸化はマグネタイト皮膜の表面を酸化してヘマタイトを形成する。このヘマタイトがCoの付着をより抑制する効果を発現しているものと考えている。

4. 被ばく低減効果

作業従事者の受ける被ばく線量は、作業者の置かれている雰囲気線量率とその場に滞在する時間の積により決まる。したがって、雰囲気線量率を低下させるか作業時間を短縮すれば被ばく線量は低減できる。雰囲気線量率は線源強度、線源からの距離、遮蔽の有無によって決まる。Hi-FコートによるCoの付着抑制はPLR配管線量率、すなわち線源強度を低下させることを意味し、最も根本的な被ばく低減対策である。

実機にHi-FコートとNWC予備酸化運転を併用した結果、第28回定検時の被ばく線量を計画値に対して約30%低減する効果があったと評価されている¹³⁾。

5. おわりに

化学除染は配管線量率を低減するために有効な手段であるが、そのままの状態での後の運転を行うと放射性⁶⁰Coの

再付着により線量率の上昇が避けられない。このような線量率の上昇抑制を目的に、Hi-Fコートを開発した。Hi-Fコートは化学除染後の金属表面にサブミクロン程度の緻密なマグネタイト皮膜を形成するものである。このマグネタイト皮膜は90℃という化学除染と同じ温度環境で形成することが可能で、化学除染の装置に僅かな機器を追加するだけで施工できる特徴がある。このため、化学除染の後に連続プロセスとして施工可能で、施工期間と追加設備を最小化できる。

Hi-Fコートの皮膜は炉水環境にさらされると安定なヘマタイトやニッケルフェライトを含むようになるが、緻密な皮膜構造は維持される。これにより金属母材の腐食が抑制され、結果として⁶⁰Coの付着も抑制される。中国電力(株)島根原子力発電所1号機の第27回定検の化学除染後に適用した結果、施工後のモニター試験片では平均2.7 g/m²の皮膜形成を確認した。また、Hi-FコートとNWC予備酸化を組み合わせる1サイクルの運転を経験した第28回定検時のPLR配管線量率は、Hi-Fコートを適用していなかった第26回定検時の1/2以下となり、被ばく線量の低減に有効であった。

(Received January 31, 2011)

文 献

- 1) N. Usui, M. Fuse, H. Hosokawa, S. Uchida; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **42**, 75 (2005).
- 2) M. Nagase, K. Ishida, N. Uetake, K. Anazawa, F. Nakamura, H. Yoshikawa, T. Tamagawa, K. Furukawa; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **38**, 1090 (2001).
- 3) A. Miyazawa, T. Shibano, T. Sato, M. Shimura, K. Iida; Symposium on Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plants in Asia, Gyeongju, Korea, p.38 (2005).
- 4) R. L. Cowan, C. J. Wood; 9th International Conference on Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems, Avignon, France, Paper 131 (2002).
- 5) T. Honda, A. Minato, M. Izumiya, K. Ohsumi, H. Matsubayashi; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **20**, 871 (1983).
- 6) M. Abe, Y. Tamaura; *Journal of Applied Physics*, **55**, 2614 (1984).
- 7) H. Hosokawa, M. Nagase, M. Fuse; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **47**, 531 (2010).
- 8) M. Nagase, N. Usui, S. Oouchi, H. Hosokawa, H. Kajitani, A. Yamashita, T. Minami; Proceedings of the 2009 Information System on Occupational Exposure Asia Symposium, Aomori, Japan (2009).
- 9) M. Nagase, N. Usui, S. Oouchi, H. Hosokawa, H. Kajitani, A. Yamashita, T. Minami; Proceedings of Nuclear Plant Chemistry Conference 2010, Quebec, Canada, Poster 2.08 (2010).
- 10) K. Ishida, M. Nagase, N. Uetake, K. Anazawa, F. Nakamura, M. Aizawa, H. Yoshikawa; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**, 941 (2002).
- 11) T. Ito, H. Hosokawa, M. Nagase, M. Sakashita, M. Fuse; Proceedings of International Congress on Advances in Nuclear Power Plants 2009, Tokyo, Japan, 9458 (2009).
- 12) H. Hosokawa, M. Nagase, M. Fuse; Proceedings of Nuclear Plant Chemistry Conference 2010, Quebec, Canada, Poster 10.06 (2010).
- 13) T. Kanaoka, H. Kajitani, T. Sato, N. Usui; Proceedings of the 2009 Information System on Occupational Exposure Asia Symposium, Aomori, Japan (2009).