課題番号 <u>2016A-C03 · 2016B-C10</u> 利用区分 <u>成果公開(学術)</u>

放射線環境においても適用可能な防錆剤の開発

Evaluation of the applicable inhibitors to the irradiation conditions

佐藤智徳¹⁾ 加藤千明¹⁾ 上野文義¹⁾ 逢坂正彦¹⁾

Tomonori Sato Chiaki Kato Fumiyoshi Ueno Masahiko Osaka

¹⁾日本原子力研究開発機構

(概要)

福島第一原発では、格納容器や保管容器の腐食対策の1つとして、防錆剤の適用が検討されてい る。しかし、これまでに防錆剤に関して放射線照射下での知見が少ないことから、照射下で適用可 能な防錆剤の検討を行う。とくに、使用実績のあるタングステン酸ナトリウム、モリブデン酸ナト リウム、クロム酸亜鉛、亜硝酸ナトリウムの4種に関して、検討を行う。また、五ホウ酸ナトリウ ムとの混在条件における腐食試験も行い、共存条件下での防錆効果に関しても検討することにした。 その結果、亜硝酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウムでは、単独での腐食抑制効果は低いが、タ ングステン酸ナトリウム、クロム酸亜鉛ではおよそ1桁の腐食抑制効果が照射下においても得られ ることがわかった。また五ホウ酸ナトリウムと混在させると、五ホウ酸ナトリウムの pH 緩衝能力 との相乗効果ですべての防錆剤で高い腐食抑制効果が照射下でも得られることが明らかとなった。

キーワード:

福島第一原発、腐食、防錆剤、ガンマ線照射

1. 目的

東京電力(株)福島第一原子力発電所において、海水成分を含む汚染水と接触している格納容器 (Primary Containment Vessel, PCV)や汚染水を処理した廃 Cs 保管容器は、今後も長期にわたり、 塩化物を含む汚染水に曝されることが想定される。PCV や廃 Cs 保管容器は燃料デブリや吸着した放 射性 Cs により高い放射線環境となっている。放射線は水を分解し、放射性分解生成物である過酸 化水素やラジカルと言った酸化性物質により材料の電位を上昇させ、容器の構成材料に腐食による 劣化損傷が進行する可能性がある。これまでに希釈海水に曝された RPV 材料(炭素鋼)の腐食量の線 量依存性や保管容器材料(ステンレス鋼)の腐食電位を測定し、放射線が重複した環境中での腐食デ ータを取得してきた。現在、PCV 内は窒素パージ、酸素除去剤(ヒドラジンに)によって、冷却水中 の酸素濃度を低減させることで腐食が抑制された状態が保たれているが、核燃料の取出しの際には、 上記の様な腐食抑制対策を維持する事が困難になると考えられる。また、廃 Cs 保管容器も条件に よっては局部腐食の発生を抑制できない可能があることも明らかとなってきた。そこで、新たな腐 食抑制対策の1つである防錆剤と呼ばれる薬剤の添加策を検討し、放射線照射下で炭素鋼やステン レス鋼の適用可能な副次影響が小さい防錆剤を探索する。さらに、添加量を変化させた場合の腐食 抑制効果を調べ、射線照射下で適用可能な効果的な材料の腐食抑制対策を評価することを目的とす る。

<u>2. 実施方法</u>

防錆剤を添加した希釈海水中で雰囲気制御(ガスパージ、昇温)を行った容量 30 のセパラブルフ ラスコや A1 ブロック恒温槽内に設置したバイアル中を用いて、ガンマ線照射環境下において腐食 試験を実施する。使用実績がある防錆剤である、タングステン酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリ ウム、クロム酸亜鉛、亜硝酸ナトリウムを用いて、ガンマ線照射の影響を評価する。各防錆剤の濃 度を表1にまとめる。とくに、それぞれの防錆剤単体で使用した条件と五ホウ酸ナトリウムが混在 した条件とを比較し、各防錆剤の使用可能性を評価する。混在させる五ホウ酸ナトリウム濃度は 400ppm ホウ素濃度とした。線量率については、線源からの距離で4.0 から 0.2kGy/h でコントロー ルする。腐食試験時間は 500 時間を目標とする。

課題番号 <u>2016A-C03 · 2016B-C10</u> 利用区分 <u>成果公開(学術)</u>

防鑇剤	濃度
亜硝酸ナトリウム	400ppm
クロム酸亜鉛	50ppm
タングステン酸ナトリウム	1500ppm
モリブデン酸ナトリウム	3000ppm

表1 防錆剤濃度

3. 結果及び考察、今後の展開等

亜硝酸ナトリウムに関する4kGy/h条件での浸漬試験後の外観写真を、五ホウ酸ナトリウム単独での結果 [1]と合わせて図1に示す。亜硝酸ナトリウム単独では、表面に腐食生成物が確認された。一方、五ホウ酸 ナトリウムと亜硝酸ナトリウムの混在条件では、表面には腐食生成物は確認されなかった。亜硝酸ナトリウ ムに関する腐食速度測定結果を表2にまとめる。亜硝酸単独でも、腐食速度は低下していることが確認され た。また、200Gy/hでは亜硝酸単独でも腐食が十分に抑制されているが、これは、低線量側では、放射線に よる亜硝酸の分解が少なく、まだ腐食を抑制するに十分な亜硝酸が残存していたためと考えられる。





 $Na_2B_{10}O_{16}$ $NaNO_2$ $NaNO_2$

図1亜硝酸ナトリウムに関する腐食試験後外観観察写真

線量率 (Gy/h)	腐食速度 (mg/cm²/h) 防錆剤なし	腐食速度 (mg/cm²/h) 五ホウ酸ナトリウム (400ppm-B)	腐食速度 (mg/cm²/h) 亜硝酸ナトリウム (400ppm)	腐食速度 (mg/cm²/h) 亜硝酸ナトリウム(400ppm) +五ホウ酸ナトリウム(400ppm-B)
4000	3.5x10 ⁻²	2.2x10 ⁻²	4.7x10 ⁻³	9.6x10 ⁻⁴
200	2.3x01 ⁻²	1.5x01 ⁻²	5.3x01 ⁻⁵	3.4x10 ⁻⁴

表2 亜硝酸ナトリウム添加条件における腐食速度測定結果

図2にクロム酸亜鉛に関する4kGy/h条件での試験後外観写真を示す。クロム酸亜鉛単独では、表面に腐 食が確認された。一方、五ホウ酸ナトリウム混在条件では腐食が抑制された。取得された腐食速度を表3 にまとめる。クロム酸亜鉛の添加により、腐食速度が1桁低下し、五ホウ酸ナトリウムと混在させることに よりさらに1桁低下した。

課題番号	<u>2016A-C03 · 2016B-C10</u>
利用区分	成果公開(学術)



図2クロム酸亜鉛に関する腐食試験後外観観察写真

表3	クロム酸亜鉛添加条件における腐食速度測定結果

線量率 (Gy/h)	腐食速度 (mg/cm²/h) 防錆剤なし	腐食速度 (mg/cm²/h) 五ホウ酸ナトリウム (400ppm-B)	腐食速度 (mg/cm²/h) クロム酸亜鉛 (50ppm)	腐食速度 (mg/cm²/h) クロム酸亜鉛(50ppm) +五ホウ酸ナトリウム(400ppm-B)
4000	3.5x10 ⁻²	2.2x10 ⁻²	3.3x10⁻³	1.7x10 ⁻⁴
200	2.3x01 ²	1.5x01 ²	3.0x01 ³	8.3x10 ⁵

図3にタングステン酸ナトリウムに関する4kGy/h条件での試験後外観写真を示す。タングステン酸ナト リウム単独では、つり下げ部近傍に腐食が確認された。一方、五ホウ酸ナトリウム混在条件では腐食が抑制 され、表面は金属光沢を維持した。取得された腐食速度を表4にまとめる。タングステン酸ナトリウムはク ロム酸亜鉛と同様の傾向を示し、単独使用では1桁、五ホウ酸ナトリウムとの混在でさらに1桁腐食速度が 低下した。



図3タングステン酸ナトリウムに関する腐食試験後外観観察写真

課題番号	<u>2016A-C03 · 2016B-C10</u>
利用区分	成果公開(学術)

線量率 (Gy/h)	腐食速度 (mg/cm²/h) 防錆剤なし	腐食速度 (mg/cm ² /h) 五ホウ酸ナトリウム (400ppm-B)	腐食速度 (mg/cm ² /h) タングステン酸ナトリウム (1500ppm)	腐食速度 (mg/cm²/h) タングステン酸ナトリウム(1500ppm) +五ホウ酸ナトリウム(400ppm-B)	
4000	3.5x10 ⁻²	2.2x10 ⁻²	2.3x10 ⁻³	3.5x10 ⁻⁴	
200	2.3x01-2	1.5x01-2	1.0x01 ⁻³	7.5×10 ⁻⁵	

表 4	タングステン酸ナ	トリウム	ふ添加条件におけ	ろ腐食速度測定結果
11 1		1 / / -		

図4にモリブデン酸ナトリウムに関する4kGy/h条件での試験後外観写真を示す。モリブデン酸ナトリウム単独では、400ppmホウ素濃度の五ホウ酸ナトリウムと同様に表面に不均一な腐食面が形成された。一方、 五ホウ酸ナトリウム混在条件では腐食が抑制され、表面は金属光沢を維持した。取得された腐食速度を表5 にまとめる。モリブデン酸ナトリウム単独では大きな腐食抑制効果は得られなかった。一方、五ホウ酸ナト リウムとモリブデン酸ナトリウムの混在条件では、重要変化が重量計の検出加減以下となり、有意な重量変 化が確認されず、腐食速度はゼロと判断し、腐食が抑制されたことが確認された。



 $Na_2B_{10}O_{16}$ Na_2MoO_4 $Na_2MoO_4+Na_2B_{10}O_{16}$

図4モリブデン酸ナトリウムに関する腐食試験後外観観察写真

線量率 (Gy/h)	腐食速度 (mg/cm²/h) 防錆剤なし	腐食速度 (mg/cm²/h) 五ホウ酸ナトリウム (400ppm-B)	腐食速度 (mg/cm²/h) モリブデン酸ナトリウム (3000ppm)	腐食速度 (mg/cm²/h) モリブデン酸ナトリウム(3000ppm) +五ホウ酸ナトリウム(400ppm-B)
4000	3.5x10-2	2.2x10-2	2.0×10-2	0.0
200	2.3x01 ⁻²	1.5x01 ⁻²	2.4x01 ⁻²	0.0

表5 モリブデン酸ナトリウム添加条件における腐食速度測定結果

以上の結果から、照射下において、単独では十分な腐食抑制効果が得られない防錆剤濃度条件でも、五ホ ウ酸ナトリウムと組み合わせることで十分な腐食抑制効果が期待されることが明らかとなった。五ホウ酸ナ トリウムは溶液のpHを約8.5に維持する緩衝能力を有し、そのため、pHが弱アルカリに維持され、その結 果、低い濃度の防錆剤でも十分な能力を発揮したと考えられる。

<u>4. 引用(参照)文献等</u>

[1]佐藤 他、「希釈人工海水中での炭素鋼腐食への防錆剤の効果におけるガンマ線照射の影響評価」第62 回材料と環境討論会予稿集 A104 (2015)