

燃料デブリ取り出し時腐食対策に及ぼす非溶解性中性子吸収材適用の影響評価

Effect Evaluation for Application of Insoluble Neutron Absorbers on Corrosion Prevention Measures during Fuel Debris removal

石橋 良^{1,2)} 竹生 諭司^{1,2)} 森本 裕一^{1,2)}
Ryo ISHIBASHI Satoshi TAKEO Youichi MORIMOTO

¹⁾国際廃炉研究開発機構 (IRID) ²⁾日立 GE ニュークリア・エナジー

(概要)

福島第一原子力発電所での燃料デブリ取り出し時における臨界管理技術の一環として、非溶解性中性子吸収材を用いた臨界防止技術の開発を進めている。燃料デブリ取り出し時の腐食対策に使用される防錆剤の効果に及ぼす非溶解性中性子吸収材適用の影響を評価することを目的に、放射線下での挙動が不明な多くの元素を溶出する B・Gd 入ガラス材を対象に、線量率 4 kGy/h のガンマ線照射下で格納容器用炭素鋼の腐食試験を実施した。この結果、浸漬試験では少なくとも 500 h 後も防錆剤の効果を確認されるとともに、電気化学測定および試験を用いて B・Gd 入ガラス材からの溶出成分によってすきま腐食が進展する可能性の低いことがわかった。本結果は、燃料デブリ取り出し時における臨界管理技術および防食対策の開発に資すると考える。

キーワード：

福島第一原子力発電所事故，燃料デブリ，中性子吸収材，臨界防止，ガンマ線照射

1. 目的

福島第一原子力発電所 1, 2 および 3 号機の廃炉に向けて、燃料デブリを安全に取り出すため、炉内作業時の臨界管理技術としてほう素 (B)、ガドリニウム (Gd) 等の熱中性子吸収断面積の大きな元素を含んだ非溶解性の固体、固化体または粘性体 (非溶解性中性子吸収材) を用いた臨界防止技術を検討している¹⁾。これまでに、最大 720 h の気中および水中でのガンマ線照射試験を実施し、炉内の放射線曝露環境下での、非溶解性中性子吸収材の機能維持、構造材の健全性、および、作業の安全性への影響の観点から、候補材を選定した²⁾。続いて、非溶解性中性子吸収材を適用した場合の副次的影響の検討を進めている。これまで、ガンマ線照射による最大照射線量 72 MGy までの溶出液水質および最大照射線量 11 MGy までの放射線分解に伴う水素発生特性変化トレンドを調査し、材料腐食および水素発生に及ぼす長期間放射線照射の影響を評価することにより、構造材腐食の観点から試験液が酸性とならない候補材を選定した^{3,4)}。一方、燃料デブリ取り出し時での格納容器 (PCV) 等の腐食対策として、防錆剤の適用を検討しており、2016 年度のガンマ線照射条件 (最高線量率 4 kGy/h) での腐食試験結果を踏まえて、溶解性中性子吸収材 (五ホウ酸ナトリウム) の濃度および適用有無に応じて防錆剤の適用水質を提示した⁵⁻⁸⁾。溶解性中性子吸収材だけでは未臨界を維持できない場合、または溶解性中性子吸収材を適用しない場合のいずれにおいても、非溶解性中性子吸収材の適用を考えており、防錆剤を用いた腐食対策との適合性の評価が早急の課題である。

本研究では、再臨界防止技術開発の一環として、非溶解性中性子吸収材候補と防錆剤を用いた腐食対策との適合性を整理することを目的に、ガンマ線照射条件での腐食試験によって放射線照射に伴う腐食影響を評価した。本試験で得られる知見は、燃料デブリ取り出し作業時に防錆剤を用いた腐食対策と共存できる臨界防止技術開発に資するものである。

2. 実施方法

2. 1 実施方法の概要

非溶解性中性子吸収材候補からの溶出成分を含み、防錆剤を添加した試験液を用いて、防錆剤の適用水質を検討した同じ方法で、PCV 用炭素鋼 SGV480 に対する腐食試験を実施し、防錆剤の効果が維持されていることを確認する。ガンマ線照射条件は線量率 4 kGy/h とし、食品照射棟第二照射室で実施した。

2. 2 対象の非溶解性中性子吸収材候補および試験液

防錆剤を用いた構造材の腐食対策では、冷却水の溶解性中性子吸収材 (五ホウ酸ナトリウム) 濃度 (B 濃

度)に応じて防錆剤を使い分けており、適用する防錆剤により pH 範囲が異なる。溶解性中性子吸収材だけでは未臨界を維持できない場合、または溶解性中性子吸収材を適用しない場合、いずれにおいても、非溶解性中性子吸収材の適用の可能性をふまえ、1) 防錆剤を用いた構造材の腐食対策の水質への適合性、2) pH や B 濃度の観点での併用可能性、両者を満たすものうち、非溶解性中性子吸収材からの溶出成分の影響が不明である組合せとして、希土類等を溶出する B・Gd 入ガラス材を検討対象に抽出した。80°Cのイオン交換水中で B・Gd 入ガラス材に対して 72 h 溶出試験を行った際の溶出成分濃度および pH を表 1 に示す。試験液は、この溶出試験液を基に、表 2 に示すように、防錆剤を添加するとともに、腐食試験の目的に応じて人工海水を添加した。3 種類の防錆剤適用水質それぞれにおいて、防錆剤は下限の濃度とした。水質 I および II では金属酸化皮膜型、水質 III では沈殿皮膜型の防錆剤が添加されている。人工海水には八洲薬品(株)製金属腐食試験用アクアマリンを用い、海水と同じ pH8.2 に調整した原液に対して希釈した。水質 III では、海水成分を取り込んだ沈殿皮膜を形成するため、人工海水濃度が 1000 倍希釈よりも 10000 倍希釈条件のほうが腐食に対して保守的な評価になる。

表 1 B・Gd 入ガラス材溶出試験液の溶出成分濃度および pH

溶出成分濃度[mg/l]						pH
B	Gd	Ba	Zn	La	Bi	
0.56	0.01	0.37	0.12	0.01	0.07	6.3

表 2 各腐食試験の試験液 (B・Gd 入ガラス材からの溶出成分を含む)

分類	防錆剤	腐食試験			
		浸漬腐食試験	自然浸漬電位	腐食すきま 再不動態化電位	定電位すき ま腐食試験
比較	なし	1000 倍希釈 人工海水	—	—	—
水質 I	五ホウ酸ナトリウム 4000 ppm	1000 倍希釈 人工海水	人工海水添加 なし	1000 倍希釈 人工海水	1000 倍希釈 人工海水
水質 II	タングステン酸ナトリウム 5000 ppm + 五ホウ酸ナトリウム 1000 ppm	1000 倍希釈 人工海水	人工海水添加 なし	1000 倍希釈 人工海水	1000 倍希釈 人工海水
水質 III	亜鉛/炭酸ナトリウム混合 リン酸塩 4000 ppm	10000 倍希釈 人工海水	—	—	—

2. 3 腐食試験

(1) 浸漬腐食試験

鋼材の均一腐食挙動を評価することを目的に、乾燥空気をバブリングした大気飽和条件で 50°Cの試験液中に試験片を 500 h 浸漬した。浸漬後の試験片表面を観察するとともに、試験片の重量を測定して浸漬前の試験片に対する浸漬後に脱スケールした試験片の重量減少を腐食量として評価した。

(2) 電気化学測定および試験

鋼材のすきま腐食進展性を評価することを目的に、表 2 の水質 I および II に示す金属酸化皮膜型防錆剤を用いる試験液に対して、自然浸漬電位 (E_{sp}) および腐食すきま再不動態化電位 ($E_{r\ crev}$) を測定し、測定値に対して設定する電位で定電位すきま腐食試験を実施した。照合電極には Ag/AgCl (飽和 KCl) 電極を、対極には白金電極を使用した。試験片は、試験前に室温で試験液中に 72 h 以上浸漬して不動態化処理を施した後に、試験に供した。 E_{sp} 測定では、大気飽和条件で 50°Cの試験液中に浸漬して 168 h 経過後の電位を E_{sp} とした。 $E_{r\ crev}$ 測定および定電位腐食試験では、すきま形成治具を取り付けた試験片を用い、Ar ガスをバブリングした脱気条件で 50°Cの試験液中に浸漬して次のように電位を負荷した。

$E_{r\ crev}$ 測定では、30 mV/min の動電位でアノード分極し、電流が 200 μ A に到達した後 2 h 保持することによりすきま腐食を一旦発生させ、続いて低下した電位を基準に電位を 10 mV 下げながら定電位で 2 h 保持中の電流の変化を測定する。再不動態化に伴い電流の上昇がみられなくなる電位を再不動態化電位とした。

定電位腐食試験では、30 mV/min の動電位でアノード分極し、電流が 200 μ A に到達した後 2 h 保持することによりすきま腐食を一旦発生させ、続いて所定の定電位に 168 h 保持中の電流の変化を測定した。印加

する定電位は試験液それぞれについて3水準とし、上述の電位測定結果を踏まえて、 $E_{sp} + 0.05\text{ V}$ 、および、 $E_{r\text{ crev}} \pm 0.10\text{ V}$ を目安に決定した。不動態保持電流(約20 μA)に基づき定電位保持時に電流値10 μA を下回る場合、進展性がないと判定した。

3. 結果及び考察、今後の展開等

3.1 浸漬腐食試験

各試験液での腐食量を表3に示す。防錆剤を添加しない場合と比べて、いずれの防錆剤の適用水質も腐食量を大きく低減させた。金属酸化皮膜型の水質ⅠおよびⅡでは、試験後の試験片表面は金属光沢を呈し、腐食量は0であった。沈殿皮膜型の水質Ⅲでは、試験後の試験片表面は防錆剤により鋼材成分を取り込んで形成された沈殿皮膜に覆われており、脱スケールによりわずかな腐食量が示されたのみであった。これらのことから、均一腐食に対する防錆剤の効果にB・Gd入ガラス材からの溶出成分の影響は確認されなかった。

表3 浸漬腐食試験での腐食量 (B・Gd入ガラス材からの溶出成分を含有、線量率4 kGy/h)

分類	試験液		平均腐食量 [mg/cm ²]
	防錆剤	人工海水濃度	
比較	なし	1000倍希釈	17.5
水質Ⅰ	五ホウ酸ナトリウム4000 ppm	1000倍希釈	0.0
水質Ⅱ	タングステン酸ナトリウム5000 ppm + 五ホウ酸ナトリウム1000 ppm	1000倍希釈	0.0
水質Ⅲ	亜鉛/炭酸ナトリウム混合リン酸塩4000 ppm	10000倍希釈	1.4

3.2 電気化学測定および試験

水質ⅠおよびⅡの試験液に対して測定した E_{sp} および $E_{r\text{ crev}}$ の測定値を、B・Gd入ガラス材からの溶出成分を含まない場合の電位に対する変化とともに表4に示す。水質ⅠおよびⅡの試験液いずれも、 E_{sp} よりも $E_{r\text{ crev}}$ のほうが高く、すきま腐食の進展が起こりにくいことが示唆された。次にB・Gd入ガラス材からの溶出成分を含まない試験液の測定結果と比較すると、 E_{sp} が上昇し、 $E_{r\text{ crev}}$ が低下して双方の電位が接近した。これは、すきま腐食の進展が起こる可能性が高くなる方向であることを示している。溶出成分がこれらの変化の要因候補であるものの、他の影響因子も踏まえて、今後検討する必要がある。

表4 電位測定結果 (B・Gd入ガラス材からの溶出成分を含有、線量率4 kGy/h)

分類	試験液 防錆剤	E_{sp} [V vs.SSE]		$E_{r\text{ crev}}$ [V vs.SSE]	
		最高測定値	溶出成分添加による変化	最低測定値	溶出成分添加による変化
水質Ⅰ	五ホウ酸ナトリウム4000 ppm	0.26	0.09	0.62	-0.21
水質Ⅱ	タングステン酸ナトリウム5000 ppm + 五ホウ酸ナトリウム1000 ppm	0.43	0.17	0.88	-0.06

定電位すきま腐食試験の結果を表5に示す。 E_{sp} および $E_{r\text{ crev}}$ の測定結果を踏まえて電位条件を設定した。 E_{sp} 最高測定値に対してすきま腐食の進展が観察される電位までの差は、水質Ⅰの試験液では0.46 Vより大きく、水質Ⅱの試験液では0.35 Vより大きく0.55 V以下であった。経験的な E_{sp} 測定値バラツキ $\pm 0.1\text{ V}$ を考慮すると、これらの電位の差は十分に大きいと考えられる。 $E_{r\text{ crev}}$ 最低測定値よりも0.10 V高く設定した電位において、すきま腐食は保持時間168 hの間に水質Ⅰの試験液では進展性は示さず、水質Ⅱの試験液では進展性を示した。このことは、 $E_{r\text{ crev}}$ よりも高い電位において、すきま腐食が進展する可能性があるものの、進展性を示し始める時間が水質によって異なると解釈される。

これらのことから、B・Gd入ガラス材からの溶出成分により、 E_{sp} と $E_{r\text{ crev}}$ との電位差の観点ではすきま腐食の進展が起こる可能性が高くなる方向ではあるものの、 E_{sp} に対してすきま腐食が進展する電位までの差は十分大きいので、すきま腐食の進展が起こらない可能性が高いと考えられる。

表 5 定電位すきま腐食試験結果 (B・Gd 入ガラス材からの溶出成分を含有, 線量率 4 kGy/h)

分類	試験液	設定電位		すきま腐食進展	電位差※ [V]
	防錆剤	[V vs.SSE]			
水質Ⅰ	五ホウ酸ナトリウム 4000 ppm	$E_{sp}+0.04$ V	0.30	なし	0.46 超
		$E_{r\ crev.}-0.10$ V	0.52	なし	
		$E_{r\ crev.}+0.10$ V	0.72	なし	
水質Ⅱ	タングステン酸ナトリウム 5000 ppm + 五ホウ酸ナトリウム 1000 ppm	$E_{sp}+0.05$ V	0.48	なし	0.35 超, 0.55 以下
		$E_{r\ crev.}-0.10$ V	0.78	なし	
		$E_{r\ crev.}+0.10$ V	0.98	あり	

※ E_{sp} 測定最高値に対してすきま腐食の進展が観察される電位までの差

3. 3 今後の展開

本検討を含む非溶解性中性子吸収材適用に伴う副次的影響に関する評価結果に基づき, 燃料デブリ取り出しのための工法とシステムを検討する予定である. 非溶解性中性子吸収材を適用する環境と方法が具体化し, 照射に対する課題が明確になった場合に, 照射下での試験検討を実施する計画である.

4. 謝辞

本件は, 資源エネルギー庁『平成 30 年度補正予算廃炉・汚染水対策事業費補助金「燃料デブリ・炉内構造物の取り出しに向けた技術の開発」』の成果の一部を取りまとめたものである.

5. 引用(参照)文献等

- 1) Y. Harada, M. Nakano, Y. Hayashi and K. Ishii, Criticality Control System Development for Fuel Debris Removal in Fukushima Daiichi, Proceedings of ICAPP 2017, Fukui and Kyoto, paper No. 17225, (2017).
- 2) R. Ishibashi, T. Fujita, K. Ishii and Y. Harada, Development of Criticality Prevention Technology by Using Insoluble Neutron Absorbers for Fuel Debris Removal in The Fukushima-Daiichi Nuclear Power Plants, Proceedings of ICAPP 2017, Fukui and Kyoto, paper No. 17279, (2017).
- 3) 石橋良, 石井一弥, 藤田敏之, 進藤雄太, 森本裕一, 燃料デブリの臨界管理技術の開発 (48) 溶液 pH および水素発生に及ぼす非溶解性中性子吸収材の影響, 日本原子力学会 2018 年秋の大会予稿集, 岡山, 1M17, (2018).
- 4) R. Ishibashi, K. Ishii, T. Fujita, Y. Shindo, and Y. Morimoto, Assessment of Corrosion Risks by Neutron-Absorbers Used for Criticality Prevention during the Fuel Debris Removal in the Fukushima-Daiichi NPPs, Proceedings of NACE International East Asia & Pacific Area Conference 2019, Yokohama, paper No. 14181, (2019).
- 5) 田中徳彦, 金子哲治, 石岡真一, 藤井和美, 熊谷克彦, 深谷祐一, 第 64 回材料と環境討論会, 沖縄県市町村自治会館, E-109, (2017).
- 6) 金子哲治, 伊藤幹郎, 木畑正法, 田中徳彦, 藤井和美, 石岡真一, 深谷祐一, 熊谷克彦, 第64回材料と環境討論会, 沖縄県市町村自治会館, E-107, (2017).
- 7) 藤井和美, 馬淵勝美, 石岡真一, 金子哲治, 伊藤幹郎, 田中徳彦, 深谷祐一, 熊谷克彦, 第64回材料と環境討論会, 沖縄県市町村自治会館, E-108, (2017).
- 8) K. Fujii, K. Mabuchi, S. Ishioka, T. Kaneko, M. Itow, N. Tanaka, Y. Fukaya, and K. Kumagai, Electrochemical Behavior for PCV Material in Diluted Artificial Seawater with Sodium Pentaborate, Proceedings of NACE International East Asia & Pacific Area Conference 2019, Yokohama, paper No. 14200, (2019).