連載
講座

軽水炉プラントの水化学

第8回 実機での水化学(2)
—構造材料と水の相互作用

日本原子力研究開発機構 塚田 隆

I. はじめに

軽水炉プラントにおいて冷却水と接する各種の金属材料は、軽水炉開発の初期から腐食や応力腐食割れによる多様な損傷を経験してきた。近年、軽水炉プラントの高経年化に伴い、構造材料の健全性確保が一層重要な課題となっており、「構造材料と水の相互作用」について基礎から理解し、材料損傷のメカニズムに基づく対策を検討する必要がある。実機プラントでの損傷事例の詳細な調査と基礎科学に基づき、構造材料と水の相互作用について理解を深めることは、今後も発生する可能性のある材料の腐食損傷を未然に防止することにもつながる。

2007年には「高経年化対応技術戦略マップ」¹⁾が作成され、腐食損傷に関しては、応力腐食割れ(SCC: Stress Corrosion Cracking)および配管減肉腐食が重要事象として取り上げられ、検討すべき技術課題とロードマップが示された。また、同年に「水化学ロードマップ」²⁾も作られ、構造材料の健全性に関して SCC および流れ加速型腐食(FAC: Flow Accelerated Corrosion)による配管減肉の抑制について、水化学技術の観点から、今後の取組みの方向が示された。本稿では、SCC および FAC について最近の損傷事例、水化学影響因子、水化学対策技術の現状と今後の課題について述べる。

II. 軽水炉の主要な構造材料

軽水炉プラントにおいて冷却水に接して使用される主な構造材料は、本連載講座第1回に示されているよう

Water Chemistry of LWR Plants(8); *Water Chemistry in Actual Plants—Interaction between Structural Materials and Reactor Water Chemistry*: Takashi TSUKADA.

(2009年 7月21日 受理)

各回タイトル

- 第1回 軽水炉プラントにおける水の役割と水化学制御
- 第2回 水化学の基礎(1)—腐食と電気化学
- 第3回 水化学の基礎(2)—酸化皮膜特性
- 第4回 水化学の基礎(3)—放射線化学
- 第5回 水化学の基礎(4)—水質計測
- 第6回 水化学の基礎(5)—水の浄化と浄化装置
- 第7回 実機での水化学(1)—燃料/水相互作用

に、ステンレス鋼、ニッケル基合金および炭素鋼である。以下それらの特徴を簡単に述べる。

1. 構造材料の必要特性と特徴

軽水炉プラントの安全性・信頼性を確保するために構造材料に求められる性質には、①強度、靱性等の機械的性質が十分なこと、②加工性、溶接性、熱処理性が良好なこと、③組織が長期間安定であること、④核的特性に優れること、⑤高温高圧水中の耐環境性に優れていること等が挙げられる。ステンレス鋼、ニッケル基合金および炭素鋼の主な特徴を第1表に示すように、これらの材料はそれらの特性に応じて使い分けられている。プラントの構成材料が冷却水に接する面積の比率は、本講座第1回に示されたように、沸騰水型原子炉(BWR)では炭素鋼とステンレス鋼が大きく、加圧水型原子炉(PWR)1次系ではニッケル基合金が圧倒的に大きい。また、両炉型では冷却水の水質と温度が異なるため、同一の材料であっても水との相互作用の現れ方が異なる。しかし、近年、両炉における材料の腐食および SCC 挙動の共通点と相違点およびそれらの根拠を明確にすることに努力が払われている。その目的は、両炉プラントにおいて想定外の腐食損傷が依然として発生しており、かつその原因が明確になっていない事象もあるため、両炉での材料と水の相互作用を広い視野に立って再検討し、損傷原因の解明と対策技術の検討を一層進めることにある。

2. BWR プラントの主な構成材料

BWR の配管用材料としては、当初は最も一般的なオーステナイト系ステンレス鋼である SUS 304が使用さ

第1表 主な軽水炉構造材料の特徴

材 料	特 徴	使用部位例	代表材料
ステンレス鋼	<ul style="list-style-type: none"> ・Cr添加で耐食性に優れる ・Mo添加で耐局部腐食性改善 ・オーステナイト系が代表的 ・延性、強度、靱性が高い ・加工性、溶接性が良い 	炉内構造物 構造物締結ボルト 1次冷却系配管	SUS304 SUS316 SUS304L SUS316L
ニッケル基合金	<ul style="list-style-type: none"> ・高温強度特性に優れる ・7%以上環境でも高い耐食性 ・高温水中耐SCC性が高い ・延性、強度、靱性が高い ・熱膨張係数が中程度である 	炉心支持構造物 蒸気発生器伝熱管 圧力容器貫通部	600合金 690合金 X-750合金
炭素鋼 低合金鋼	<ul style="list-style-type: none"> ・耐食性は中程度だが、SCC感受性を示さない ・溶接性に優れる ・照射脆化により靱性が低下 ・経済性が高い 	圧力容器 配管	SA533B/508 STS410/480 SGV480

れていたが、1970年代に再循環系配管の溶接熱影響部で結晶粒界へのCr炭化物の析出が原因となった熱鋭敏化による粒界応力腐食割れ(IGSCC: Intergranular type SCC)が多発したため、その対策として熱鋭敏化を起こさない低炭素ステンレス鋼(SUS 304 L, SUS 316 L)への移行が進められた。ステンレス鋼は、炉心シュラウド、炉心支持板などの炉内構造物にも多用されており、現在の国内プラントの炉内構造物には、高温水中耐SCC性に優れているとされている低炭素ステンレス鋼が主に使用されている。しかし、近年、これらの低炭素ステンレス鋼部材にもSCCが発生しており、その原因究明が進められている。一方、シュラウドサポートなどの炉心支持構造物の溶接部には、ステンレス鋼よりさらに耐食性が高く、圧力容器鋼とステンレス鋼の中間的な熱膨張特性を有し、溶接性に優れた600合金などのニッケル基合金が用いられている。また、制御棒駆動機構や炉内計装管の圧力容器貫通部など重要な部位にもニッケル基合金が使用されている。耐食性はステンレス鋼に劣るが安価であり、SCC感受性が低い炭素鋼は、原子炉压力容器や主蒸気系および給水系の配管に用いられている。

3. PWR プラントの主な構成材料

PWR 1次系の配管、炉内構造物、蒸気発生器等には、ステンレス鋼とニッケル基合金が多用されている。ほとんどの炉内構造物はSUS 304製であり、それらはボルトにより組み立てられている。締結用ボルトには冷間加工により強度を向上させたSUS 316が用いられるが、海外プラントではバップル板とフォーマ板を締結するバップルフォーマボルトに照射誘起応力腐食割れ(IASCC: Irradiation Assisted SCC)の発生事例がある。原子炉容器の上蓋管および炉内計装筒の容器貫通部にはニッケル基合金が用いられているが、当初用いられた600合金に海外プラントで1次系冷却水応力腐食割れ(PWSCC: Primary Water SCC)が認められ、最近では、より耐食性に優れた690合金が採用されている。また、蒸気発生器伝熱管の材料には、従来の600合金または600合金に特殊熱処理を施したTT 600合金、さらにCr含有率を増加させた690合金が使用されている。これらの材料は耐食性に優れているが、伝熱管内面1次系の接水面積が大きいため腐食生成物の放出量が相対的に大きくなり、腐食生成物中のNiが放射化することによりCoが形成され系統内の被ばく線源となる。そのため被ばく線量の低減が、本講座の次回で述べられるように、水化学の重要な課題である。

PWR 2次系のタービン系統の容器および配管には主に炭素鋼が用いられている。炭素鋼は、高流速の高温水中では腐食減肉が問題となることは火力発電所における経験や米国サリー原発での配管破損事故など以前より知られていたが、2004年には美浜発電所3号機の復水系配管でFACによる配管減肉を起因とする破損事故が発生

した。近年、2次系配管の腐食減肉の防止の観点から、配管類への低合金鋼、ステンレス鋼採用が2次系水処理方法の改良と併せて行われている。

Ⅲ. 最近の材料損傷事例と水化学

前述のように、軽水炉プラントの構造材料の選定では耐食性と耐SCC性に大きな注意が払われてきた。しかし、近年も実機の構造材料にSCCやFACなどの損傷問題が発生している。本章では近年、国内で経験された「構造材料と水の相互作用」に起因する主要な損傷事象および関係する水化学要因と対策例について述べる。

1. 応力腐食割れ

(1) 低炭素ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ

国内のBWR炉心シュラウド溶接部付近のひび割れは、2001年にSUS 316 L製のシュラウドに報告された後、多くのBWRで報告され、原因究明のための材料調査が行われた。また、同時に低炭素ステンレス鋼製の再循環系配管の溶接熱影響部に発生したひび割れについても原因究明が進められた。その結果、これらのひび割れは、機器、配管の表面に存在した加工硬化層で発生し、溶接時の熱影響により硬化した領域を結晶粒界に沿ってIGSCCとして内部へ進展したことが確認された³⁾。

低炭素ステンレス鋼の耐IGSCC性の向上原理は、鋼中の炭素含有量を約0.02%以下に低減し、溶接熱影響による粒界へのCr炭化物およびCr欠乏層の形成を防止することであった。しかし、低炭素ステンレス鋼のSCCはこの原理により抑制できないSCCメカニズムの存在を示唆した。SCCの発生・進展要因として、材料については従来合金化学組成の局所的な変化が耐食性の観点から重視されてきたが、近年の研究から材料の組織的、機械的特性とSCCの間に密接な関係のあることが明らかになってきている。特に、実機のSCC損傷部位の調査等から材料の硬さとSCC進展速度の間に強い相関性のあることが明らかとなり、溶接熱影響や冷間加工による硬さの上昇さらに中性子照射による材料の硬化も含めて、SCCのメカニズムに関する研究が行われている。

(2) ステンレス鋼の照射誘起応力腐食割れ

IASCCは炉内構造物に特有の粒界型SCCであり、その発生にはしきい中性子照射量があり、SUS 316 L材では約 $1 \times 10^{25}/\text{m}^2 (> 1 \text{ MeV})$ とされている。BWRでは60年相当の運転期間中に、上部格子板、炉心シュラウド等においてこのしきい照射量を超える部位があるため、IASCCは高経年化に伴う重要な検討課題である。ただし、これまで国内のBWRでIASCCと特定された事象は制御棒の部材についてのみであり、例えば2006年にハフニウム板型制御棒のシース材(SUS 316 L)の割れ損傷が報告された。この損傷の原因は、調査の結果IASCCと推定され、シースとハフニウム板の間のすき間内での

冷却水の沸騰による不純物の濃縮と放射線分解が SCC を加速した可能性もある⁴⁾。一方 PWR では、海外プラントで炉内構造物のバップルフォーマボルトの IASCC 事例が報告されている。国内ではこれまで同ボルトの IASCC の報告事例はないが、今後の高経年化に伴いより注意深い保全を行う必要がある。IASCC の発生原因については、粒界における照射誘起偏析並びに照射硬化に伴う変形の局在化と粒界近傍でのひずみの蓄積が主要因と考えられている。

(3) Ni 基合金の応力腐食割れ

Ni 基合金は、BWR および PWR の压力容器貫通部や配管溶接部などの圧力バウンダリーおよび炉内構造物の支持部材等の重要な部位に用いられている。しかし、近年、BWR のシュラウドサポート溶接部等や PWR の原子炉容器上蓋管台貫通部の溶接部等において Ni 基合金の SCC 損傷が発生している。

2007年には、定期検査中の美浜2号機において、蒸気発生器1次側入口管台の溶接部(600合金)の内面に、最大深さ約13 mm の傷が確認された。これらの損傷の発生原因に関しては、機器製作時の機械加工により高い引張残留応力が発生し、その後、運転中の環境下で1次冷却水中 SCC(PWSCC: Primary Water SCC)が発生したものと推定された。発見されたき裂はいずれも軸方向のき裂であり、Ni 基合金の延性が高いことから、直ちにき裂部から配管の破壊に至ることはないと評価された⁴⁾。

(4) SCC の水化学影響因子

BWR および PWR において多様な SCC が発生しているが、両炉型の SCC を共通的な視点で検討することは、材料と水の相互作用の基礎に立ち戻るために必要である。本項では、BWR と PWR における SCC を水化学の視点から共通的に考えるために、本講座の基礎編において解説された電気化学(電位-pH 図)、放射線化学(水の放射線分解)および水素注入の観点から整理する。

(a) 電位-pH 図による整理

本講座の第2回と第3回で述べられたように、電位-pH 図を起こりうる腐食反応や腐食生成物の推定に用いることが有効である。Scott⁵⁾による第1図は、Ni-H₂O 系および Fe-H₂O 系の300℃における電位-pH 図であり、図中には PWR の1次系と2次系および BWR の通常水質(NWC: Normal Water Chemistry)と水素注入水質(HMC: Hydrogen Water Chemistry)の運転条件が600合金の SCC が生じる腐食範囲とともに示されている。Ni 基合金の PWSCC については、電位-pH 図で整理すると水素電極反応線上およびそれ以下の低電位域で起こると考えられているが、第1図ではその条件は Ni-NiO の平衡線と近いことがわかる。これは後述の PWSCC き裂進展速度と水素分圧(溶存水素量)との関係にも現れている。

一方、BWR の運転条件との関係では、宮島ら⁶⁾は電

第1図 300℃での Ni-H₂O 系/Fe-H₂O 系の電位-pH 図⁵⁾

位-pH 図上でスピネル酸化物 NiFe₂O₄ と FeCr₂O₄ が安定に存在し得る領域を検討し、HWC 条件においてステンレス鋼が電位-230 mVvsSHE 以下では SCC を生じないとされている根拠として、高温水中での表面皮膜の形態が水素注入により NiFe₂O₄ から FeCr₂O₄ へ変化することが原因であろうと推定した。このように、電位-pH 図上に各種 SCC の発生マップを重ねることにより、多様な SCC 現象を共通的な視点から検討できる。

(b) 水の放射線分解の影響

本講座の第4回には、水の放射線分解が原子炉内の環境を決定する最も大きな因子であることが述べられた。原子炉内では、水の放射線分解により生成する過酸化水素や各種ラジカル等の放射線分解生成物が腐食および SCC へ影響を与えている。SCC には溶存酸素などの酸化種がその挙動に影響するが、水の放射線分解により生成する過酸化水素は溶存酸素より酸化性が強いいため、SCC へ与える影響の定量的な研究が必要である。例えば、環境面での SCC 感受性の指標として材料の腐食電位(ECP: Electrochemical Corrosion Potential)が一般的に用いられているが、第2図⁷⁾に示すように、溶存酸素に比べ過酸化水素は少量でも高温水中に存在すると高い ECP 値をもたらすことがわかっている。

構造上の隙間部や狭隘部および材料表面近傍における局所水質は、バルク水質とは異なり、腐食および SCC 挙動を加速する要因となる。このため、過酸化水素添加条件またはガンマ線照射下での高温水中の腐食および SCC 試験が近年、実施されるようになってきた。また、

第2図 実効酸素濃度とステンレス鋼腐食電位の関係⁷⁾

隙間内などの局所水質への放射線照射影響の評価のためには、放射線分解の計算シミュレーションを材料の表面近傍やすき間内を対象に行える手法を開発し、炉内の特定部位における放射線分解水質の影響および炉内腐食環境の評価手法の高精度化を行う必要がある。

(c) 溶存水素の影響

PWR 1次系では、比較的高濃度の水素添加によって冷却水の放射線分解および構造材料の SCC の抑制が図られてきたが、この環境下でも Ni 基合金が PWSCC を生じ、その挙動に溶存水素濃度が大きく影響していることが明らかとなってきた。第3図は、600合金の PWSCC の発生期のき裂進展速度と溶存水素量の関係であるが⁸⁾、360℃と320℃ではそれぞれ溶存水素量 3 ppm と 1 ppm 付近に進展速度のピークがあることがわかる。溶存水素濃度は腐食生成物の挙動に深くかかわっており、溶存水素が高濃度な高温水中では金属 Ni が安定であるのに対し、低濃度下では溶解しやすい酸化物 NiO が安定となる。このため、PWSCC 進展速度にピークが現れることは、 $\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NiO}$ の反応の平衡水素分圧付近で600合金表面に形成される皮膜が不安定になることで説明できる可能性がある⁸⁾。

(5) SCC 抑制の水化学技術

すでに国内の多くの BWR プラントにおいて、SCC 環境を緩和するため冷却水へ HWC 技術が適用されてい

第3図 600合金の PWSCC 進展速度と溶存水素量の関係⁸⁾

るが、水素注入量を増やすとタービン系の線量率が上昇してしまう。この対策として、貴金属を材料表面に付着させ少量の水素で ECP を効果的に低下させる貴金属注入技術(NMCA : Noble Metal Chemical Addition)が開発され、国内でも適用され始めている。また、HWC は定格運転時が対象であるが、原子炉起動時に水素注入を行い、起動時の過渡的な温度変化と熱応力が SCC に与える影響を緩和する技術も開発されている。

一方、PWR では前述のように、PWSCC との関係から水素注入量の最適化の検討が行われているほか、被ばく低減を目的とした 1 次系水中への微量 Zn 注入は、同時に600合金の PWSCC 感受性の改善にも効果が確認されている。この検討では皮膜性状に及ぼす Zn 注入の影響として、10 ppb 以上の Zn 注入により酸化皮膜厚さが低下し、皮膜最外層の Cr, Ni 濃度が増加、Fe 濃度が減少する傾向が報告されており、それが SCC の抑制に効果があると考えられている。

2. 配管減肉腐食

配管減肉をメカニズムの観点から分類すると、腐食による化学的作用が支配的な FAC と流体の壁面への衝突による衝撃力の機械的作用が支配的なエロージョン(Erosion)に大別される。以下では、炭素鋼製配管の大規模な破損につながる場合があり、かつ水化学因子との関係が深い FAC について述べる。

(1) 流れ加速型腐食

2004年に発生した美浜発電所 3 号機の 2 次系復水配管の破損事故は、脱気器入口復水配管の流量を計測するオリフィスの下流近傍で発生した。配管(SB 42)破断部の検査の結果、破断部肉厚は当初の10 mm から最薄部0.4 mm まで減肉し、その内表面には FAC に特徴的な鱗片状模様および破断面に延性破面が確認され、配管破断は機械的エロージョンではなく、FAC が原因であることが確認された³⁾。FAC は、配管あるいは構造物材中で流れの乱れる部位(曲り管、T 管、オリフィスなど)にしばしば発生する。実際に FAC が発生した箇所の例として、PWR では主給水ポンプ吸込み配管、給水加熱抽気配管など、BWR では湿分分離加熱器周辺配管、高圧注入系ドレン配管等、主として炭素鋼製の配管が挙げられる。FAC による減肉速度は、配管内面の表面境界層の厚さなどの流体力学条件および水化学、温度および材料の組成などの腐食条件によって大きく影響されることが知られている。

(2) FAC の水化学影響因子

FAC は腐食現象が流れ的作用により加速する現象と考えられている。この流れによる加速効果のメカニズムについては、流れによる拡散により酸化皮膜の発達が阻害され、皮膜の厚さが薄くなって保護性が低下し腐食が加速するという説が有力である。第4図⁹⁾には FAC のメカニズムに関わる酸化皮膜形成の模式図を示す。水中

第4図 FACのメカニズムの概念図⁹⁾

の炭素鋼の腐食で形成される酸化皮膜は、母材の直接酸化に伴って形成される酸化皮膜(内層)と、母材から溶出した金属イオンが酸化物として析出し結晶化した酸化皮膜(外層)に大別される。FACのメカニズムとしては、この酸化皮膜の溶解と溶解に伴う皮膜の保護性の低下による腐食の加速がある。流速が大きくなり表面拡散層が薄くなると、拡散層中での金属イオン濃度が低下し、金属溶解を促進、すなわち腐食を加速する。腐食速度そのものは、酸化種濃度、pH、遷移金属イオンの濃度など水化学パラメータ、温度および材料の組成などの腐食条件に影響されるが、水化学パラメータが同じであれば、流速が増大すると表面境界層が薄くなり、母材から溶出した金属イオン母材表面の境界層から拡散し、沖合いに持ち去られる割合が増え酸化皮膜の発達が阻害される。

(3) FAC抑制の水化学技術

PWRの蒸気発生器2次系側に付着する鉄酸化物の発生源は2次系構成材料の炭素鋼であり、そのFACが原因となる。FACの進行は冷却材のpHに左右されるため、pHを高め環境のアルカリ性を強めることでFACを抑制できる。美浜発電所3号機においても運転開始当初からアンモニア(pH調整剤)およびヒドラジン(脱酸素剤)を用いて処理する全揮発性薬品処理(AVT: All Volatile Treatment)が採用されていた。しかし、pH調整剤の添加量を増すと熱交換器細管などに用いられている銅系合金が腐食し、SG伝熱管の腐食に有害な影響を与えるため、高pH化には限界があった。これに対して、アンモニア濃度を高めpHを従来の9.3から10程度まで高めるHigh-AVT処理が適用され、十分なFAC抑制効果が得られるようになった。さらに、微量の酸素注入を併用することによりFACを抑制する処理法も考案され、敦賀発電所2号機において適用試験が行われた¹⁰⁾。そこでは第5図に示すように、脱気器出口から酸素を添加し溶存酸素濃度を2~5ppb程度とすると、蒸気発生器へは酸素が持ち込まれずに、FACが問題となる配管内の表面皮膜がヘマタイト(Fe_2O_3)化してFACが抑制されることが確認された¹⁰⁾。今後このような技術改良と

第5図 敦賀発電所2号機でのHi-AVT+微量酸素注入法¹⁰⁾

その適用の妥当性の検証を行うためには、本講座第5回に紹介されたような、実機の水質環境を計測するモニタリング技術の精度向上が重要となる。

Ⅳ. おわりに

構造材料の腐食損傷は、原子力発電の初期から軽水炉プラントの安全性・信頼性に関わる大きな課題となってきた。その状況は現在においても同様である。また多様化する水化学技術の動向をみると、基本となる材料と水の界面における現象に立ち返り、機構論的な理解を深めることが重要である。この分野には未解明の事象が多く、若い技術者、研究者の参入が切望されている。

—参考資料—

- 1) 関村直人, 他, 保全学, 7[2], 9 (2008).
- 2) 内田俊介, 他, 日本原子力学会誌, 50[5], 307 (2008).
- 3) 山脇道夫, 他, 日本原子力学会誌, 47[6], 121 (2005).
- 4) 原子力安全・保安院報告資料(同HPに公開).
- 5) *Corrosion issues in light water reactors*, ed. D. Feron, et al., Woodhead Publ., (2007).
- 6) 宮島 香他, 電力中央研究所報告, T 00042, (2001).
- 7) S. Uchida, et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 35, 301 (1998).
- 8) 戸塚信夫他, “PWR 1次系環境下における600合金の応力腐食割れの発生と予測”, INSS Monographs No. 3, (2008).
- 9) 日本機械学会, 発電用設備規格配管減肉管理に関する規格, JSME SCA1-2005, (2005).
- 10) H. Takaiguchi, *Proc. Int. Conf. Water Chemistry of Nuclear Systems*, VGB, L 08-1, (2008).

著者紹介

塚田 隆(つかだ・たかし)

日本原子力研究開発機構
(専門分野/関心分野)原子力材料工学, 腐食防食技術