連載
講座

軽水炉プラントの水化学

第7回 実機での水化学(1)—燃料/水相互作用

三菱マテリアル(株) 村井 琢弥, 磯部 毅

I. はじめに

燃料は水環境から直接影響を受けるため、水質管理は重要な役割を果たす。本稿では、燃料被覆管と水との相互作用の観点から生じている事象を解説する。

原子炉水の水質管理は、炉内構造物や燃料部材の健全性に影響を与える。従来、水質管理の変更は、炉内構造物の長期保護や原子炉作業員の被ばく低減等を主な目的として行われてきたこともあり、水質と構造材料(ステンレス鋼やNi系合金)の健全性との相関に関する知見が比較的多く集積されている。

一方、近年、水化学の改良が実機燃料の健全性に影響を与えたと見られる事例が国際会議等で報告されている。発生機構や根本的原因などは不明であるが、実炉での問題が確認されたことから、水化学と燃料健全性との相関に関心が集まっている。

こうした水化学の改良と燃料健全性との相関について、現状、どのような知見が得られているのだろうか？ここでは、燃料被覆管材料であるジルコニウム合金と、水あるいは水蒸気との相互作用に関し、いくつかの水質因子の影響について最近の研究事例を交えながら概説する。

II. ジルコニウム合金と炉内環境相互作用

第1図に原子炉内でのジルコニウム合金と環境との相互作用を模式的に示す。照射、水質や温度等の環境条件の影響を受け、ジルコニウム合金には腐食、水素吸収やクラッド付着が生じる。なお、ここでは主として被覆管

の酸化膜外側に付着する腐食生成物をクラッドと総称する。図中では単純化しているが、たとえば、照射は放射線分解を通じて水質に影響するだけでなく、はじき出し効果などにより、ジルコニウム合金の金属組織やその上に生成した酸化膜の組織に変化をもたらすことが知られている。また、金属組織に吸収された水素がジルコニウム合金の腐食に影響を及ぼし、酸化膜の外側に付着したクラッドが、伝熱性や核的特性の局所的な変化などの形で燃料棒の腐食や核的特性(AOA)に影響することも知られており、こうした因子間での相互作用は非常に複雑なものとなっている。

III. ジルコニウム合金の腐食・水素吸収の基礎

ジルコニウム合金の腐食反応は、炉水(もしくは水蒸気)を分解して生じる酸素で金属ジルコニウムが酸化し、合金の表面に比較的厚い酸化膜を生じる。

さらに、上式で発生した水素をジルコニウム母材側に取り込み、その多くは合金中に水素化物の形で集積されていく。合金の組成によって吸収特性には差があるものの、ジルコニウム合金は本質的に腐食と同時に、水素を吸収する材料である。

ジルコニウム合金の基本的な腐食・水素吸収機構については、これまで精力的に研究が行われ、種々の機構モデルが提唱されている。初期の研究は腐食を現象論的にとらえたものが多く、原因と結果の区別が曖昧であった

Water Chemistry of LWR Plants(7); *Water Chemistry in Actual Plants—Interaction between Nuclear Fuel and Reactor Water Chemistry*: Takuya MURAI, Takeshi ISOBE.
(2008年 4月13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—腐食と電気化学
- 第3回 水化学の基礎—酸化皮膜特性
- 第4回 水化学の基礎—放射線化学
- 第5回 水化学の基礎—水質計測
- 第6回 水化学の基礎—水の浄化と浄化装置

第1図 原子炉内でのジルコニウム合金被覆管と環境相互作用

が、ここ10～15年ほどの間に機構論に踏み込んだ研究が見られるようになった。著者らが提唱している陽極防食機構モデル¹⁾もその一つである。これは、実用ジルカロイ被覆管の組織中に見られる金属間化合物が、腐食反応における効率的なカソードサイトとなりカソード反応を促進する。すなわち、金属間化合物の存在が酸化剤の役目を果たし、アノード反応であるジルコニウム母相の不動態化を促進するというものである。さらに同機構モデルの本質として、金属間化合物が合金の水素吸収挙動に関連している可能性を示唆している(第2図)。

また、ジルコニウム合金被覆管の酸化膜上にPdをコーティングし、その状態で腐食試験を行ったところ、Pdをコーティングしていないものに比べ、合金母相への水素吸収が大幅に抑制された²⁾。これは腐食反応におけるカソード反応が、金属-酸化膜界面近傍ではなくPd上で優先的に進行し、金属-酸化膜界面から酸化膜で隔てられた位置で水素が発生したため、金属母相側への水素吸収が減少したものと解釈される。

さらに、カナダのCANDU 炉圧力管(ジルコニウム-ニオブ合金)の水素吸収低減を目的として、腐食試験環境へインヒビタを添加し腐食試験を行ったもの³⁾がある。これによると、インヒビタとして硝酸塩を添加した場合に、ジルコニウム合金試料の水素吸収量が低減した。ただし、試料を予備酸化する(試料表面に酸化膜をつけてから腐食試験をする)と、その抑制効果が大幅に減少していることから、ジルコニウム合金の水素吸収機構としては、環境に直接接触する酸化膜表面よりも、金属-酸化膜界面での実効的な水素分圧のようなものが影響因子であることを示唆していると考えられる。

一方、最近の高性能被覆管材料としては、ジルコニウム合金にニオブを含有するものが多く見られる。ニオブを含有する組成では、上述のような金属間化合物を含まない合金においても、一般的な傾向として水素吸収が低減する。このことから、ニオブ含有による耐食・低水素

吸収機構については、ジルカロイ系合金(ジルコニウム母相+金属間化合物組織)のそれと異なる可能性が高い。しかし、現状は現象論的な知見の集積にとどまっている。

このように機構に踏み込んだ研究・知見が徐々に増えている。今後、統一論的な腐食・水素吸収機構の解明は燃料被覆管材料の開発において重要であり、水化学ロードマップの中でも燃料被覆管に関する重要な研究課題の一つとして位置づけられている。

Ⅳ. 燃料の健全性と水化学との相互作用

1. 溶存水素の影響

最近のBWRでは、炉水の酸化性を低減し構造材料の腐食を抑制する目的で、給水中への水素注入、いわゆるHWC(Hydrogen Water Chemistry)運転が行われている。またPWRでも、構造材料の応力腐食割れ(SCC)の抑制とクラッド析出/溶解の制御の目的で、水素注入量の最適化が検討されている。

このように炉内構造材の腐食抑制を主目的に注入される水素であるが、燃料被覆管材料のジルコニウム合金がもともと水素を吸収しやすい金属であるため、水素注入により合金中への水素吸収が増大する懸念がある。第3図に被覆管金属部への水素の侵入経路を示す。溶存水素の直接取込みのほかに、腐食反応で発生した水素の吸収や接触する異種金属を経由する取り込みが考えられる。これらのうち、溶存水素については、ジルコニウム合金の腐食・水素吸収特性に及ぼす試験水への加圧水素(溶存水素量)依存性が調査されたが、ニッケルを含むジルカロイ-2では若干の水素吸収量増加が認められたものの、現実的な水素濃度範囲では大きな影響は認められない⁵⁾。そのため、異種金属接触による経路を除けば、腐食反応が主な水素吸収経路であると考えられている。

なお、PWRでも水素注入量が多い場合は、炉水中のNiOが還元され、燃料被覆管表面に金属Niの析出が起る可能性があり、これが水素吸収経路やカソードサイ

第2図 陽極防食モデル(模式図)

第3図 水素の侵入経路

トとなって、燃料被覆管の腐食・水素吸収挙動に悪影響を及ぼす可能性がある。こうしたクラッド挙動との関連から、水素注入量の最適値については現在も議論的となっている。

2. Li の影響(PWR)

一般的な PWR の運転条件においては、燃料反応度制御のため、中性子吸収剤であるホウ素がホウ酸のかたちで炉水へ添加される。ホウ酸添加により炉水の酸性が強くなると構造材料に種々の悪影響が出るため、これを中和するために水酸化 Li が添加される。

炉外における極端な高濃度の水酸化 Li 水中 (0.01 mol/l 程度添加)での腐食試験では、ジルコニウム合金の耐食性は急激に低下することが知られている⁶⁾。

こうしたジルコニウム合金の腐食に対する Li の影響機構についても諸説がある。たとえば、酸化膜中に取り込まれた Li 酸化物の溶解度が高く、酸化膜に欠陥を生じるため腐食が加速するとする説や、LiOH に替えて NaOH, KOH など原子半径の小さなアルカリ金属塩を添加した腐食試験の結果から、酸化膜内の格子歪みが影響しているとする説、さらには pH や LiOH の乖離度が影響しているなどの説がある。しかし、統一論的な見解には至っていない。

なお、一般的な PWR の運転条件における Li 濃度 (2 ~ 3 ppm 程度)では、実用ジルコニウム合金が加速腐食を示すことはない。

3. Zn 注入の影響

Zn 注入は、配管表面にある複合酸化物中の Co を Zn イオンと置換して放射性 Co 核種を放出させる効果と、Zn 酸化物が配管表面皮膜に取り込まれることで、炉水中の放射性 Co の取込みを抑制する効果により、配管の線量低減を図っている。

炉外で Zn 注入を模擬したループ試験では、ジルカロイ-2の酸化膜表面に付着するクラッドが、薄く緻密なものに変化したという報告がある。このような結果と実機での経験を考慮し、燃料棒表面で沸騰濃縮がある BWR では、給水系からの Zn 持込量を一定以下 (0.4 ppb 以下)に抑制して適用している。Zn 注入処理のみでジルコニウム合金の腐食・水素吸収挙動に対して顕著な影響があったという報告は少ないが、後述のように、複数の水化学管理条件との複合により、被覆管に影響を及ぼす可能性がある。

4. 貴金属注入の影響

貴金属注入では、Pt や Rh を錯体の形で炉水に注入し構造物表面へ析出させ、これらが水素電極として作用することで溶存水素による炉内環境の腐食電位 (ECP) の低下効果を増大させる。より少ない水素注入量で ECP を

低下させることができ、主蒸気系での放射性¹⁶Nを含むアンモニア (¹⁶NH₃) によるタービン系線量率の増大を回避できるため、近年、多くの BWR で適用されている。

実機データについては、GE 型式の BWR に関するものが多く、これまでのところ貴金属注入が直接的にジルコニウム合金の腐食・水素吸収挙動に悪影響を与えた事例は見当たらない。しかし、注入した貴金属の大部分が構造物ではなく、燃料被覆管の表面に析出する傾向が確認されている。このため、注入した貴金属がジルコニウム合金と直接金属接触 (付着) した場合の合金への影響を避けるため、燃料棒表面に十分な皮膜が形成されたあとに注入する運用がなされる。

また、こうした触媒特性をもつ表面を形成することから、後述の Zn 注入同様に、複数の水化学管理条件との複合効果にも注意を払う必要がある。

V. 水化学管理と燃料破損に関する情報

本章では、比較的新しい水化学管理が行われた原子炉で発生した、実際の燃料破損事例を紹介する。これらは 2004 年の米国原子力学会国際会議 (ANS 2004 International Meeting on LWR Fuel Performance) において報告されている。

まず、米国内の Browns Ferry 炉 (BWR) における異常腐食による約 66 集合体の破損事例が報告された⁷⁾。これらの炉では、典型的な貴金属注入と比較的高濃度の Zn 注入の水化学管理が採用されていた。照射後試験 (PIE) や製造時品質の再確認などが行われた結果から、被覆管に付着したクラッド中の Fe 濃度が高いことが明らかになった。最終的には原因不明とされたものの、当該集合体の燃料被覆管がなんらかの加速腐食環境にさらされたと推定された。

同会議では River Bend 炉 (BWR) で初装荷の低燃焼度燃料集合体 7 体が破損した事例も報告された⁸⁾。こちらは Zn 注入と水素注入が行われており、炉水中の Fe・Cu 濃度も比較的高い状態にあった。破損燃料の被覆管には大量のクラッドが付着しており、クラッドの異常付着による熱伝導性低下が被覆管の加速腐食を引き起こしたものと推定された。被覆管表層のクラッドを除去したところ、さらに強固なクラッドの層が被覆管に付着しているのが見つかった。クラッドの分析値からは、Cu や Zn が検出された。

さらに、貴金属注入と燃料へのクラッド付着に関する詳細な報告も見られた⁹⁾。

同報告では、注入された Pt や Rh のうち、その大部分が燃料被覆管の表面に析出し、かつ高負荷低燃焼度の燃料表面へ再分布する傾向にあること、クラッドの成分は Fe や Zn の酸化物であるが、その組成中の Zn 濃度は炉水中の Zn 濃度や Fe 濃度の影響を大きく受けるこ

と、Pt や Rh は比較的容易に除去できるクラッド層に多く含まれていることなどが示された。この報告では、貴金属注入と Zn 注入量増の組合せが強固なクラッド付着を起こす可能性を示唆し、貴金属注入を行う炉で暫定的に Zn 注入量を制限する方針を示していた。

上記3件はBWRでの事例であったが、PWRでもクラッド付着による破損事例が報告されており、水化学が燃料の健全性に大きな影響を与えることは明らかである。

こうした新しい水化学管理に伴う燃料被覆管へのクラッド付着に関しては、燃料被覆管の加速腐食のみならず、副次的効果として被ばく線量増加の可能性がある、今後も水化学が対処していかなければならない大きな問題である。

しかし、プラントごとに水化学管理の影響傾向が異なり、複数の水化学管理の組合せで問題が生じるなど、非常に複雑な状況となっており、その機構解明にはさらなる調査研究が必要である。

—参考文献—

- 1) T. Murai, ASTM STP 1354, p.623-640 (2000).
- 2) N. Ramasubramanian, ASTM STP 1423, p.222-244 (2002).
- 3) M. B. Elmoselhi, ASTM STP 1467, p.563-581 (2005).
- 4) 日本機械学会編, ジルコニウム合金ハンドブック, (1997).
- 5) E. Hillner, WAPD-TM-411, (1964).
- 6) F. Garzarolli, ASTM STP 1295, p.850-864 (1996).
- 7) T. A. Keys, "Fuel Corrosion Failures in the Browns Ferry Nuclear Plant", *Proc. ANS 2004 Int. Meeting on LWR Fuel Performance*, (2004).
- 8) E. J. Ruzauskas, "Fuel Failures During Cycle 11 at River Bend", *Proc. ANS 2004 Int. Meeting on LWR Fuel Performance*, (2004).
- 9) B. Cheng, "Effects of Noble Metal Chemical Application on Fuel Performance", *Proc. ANS 2004 Int. Meeting on LWR Fuel Performance*, (2004).

著者紹介

村井琢弥(むらい・たくや)

三菱マテリアル(株) 非鉄材料技術研究所
(関心分野) 金属電気化学

磯部 毅(いそべ・たけし)

三菱マテリアル(株) 非鉄材料技術研究所
(関心分野) 軽水炉用被覆管材料

From Editors 編集委員会からのお知らせ

○学会誌記事執筆者のための

テンプレートを用意しました
執筆要領と合わせてご利用下さい

<http://www.aesj.or.jp/atomos/atomos.html>

○「投稿の手引」「和文論文テンプレート」を改定しました。

<http://www.aesj.or.jp/publication/ronbunshi.htm>

—最近の編集委員会の話題より—
(8月7日 第2回編集幹事会)

【学会誌関係】

- ・「私の主張」欄への投稿の扱いについて検討。投稿原稿の採否の条件と基準としては、「投稿原稿の採否に関する判断基準 (HP 掲載の記事作成手順一覧⑨)」と「学会誌記事校閲の判断基準 (HP 掲載の同⑩)」の2つのステップで判定していることを確認した。
- ・学会誌の著作権の取扱いについて、著作権の譲渡同意書が必要な掲載欄については、著者より署名を求めることにした。
- ・記事執筆者の所属、氏名の記載方法について、「学会 HP

記事作成手順一覧⑫」の見直しを行い、修正版を HP に掲載することとした。

- ・連載講座「軽水炉プラント」および「高速炉の変遷と現状」の書籍化について検討した。
- ・学会誌の広告料収入の現状について報告があり、今後増収のための活動することとした。
- ・Web アンケート・システムについて項目追加等の改善を進めることとした。
- ・各編集グループから活動報告があり、今後の企画記事について議論した。

【論文誌関係】

- ・学会論文賞への編集委員会からの推薦に関して検討し、3論文を推薦することとした。なお、別の1論文に関しては、他の賞への推薦を勧誘する。
- ・学術雑誌出版社である Taylor&Francis 社から、論文誌出版に関して提案があるようなので、話を聞くこととした。
- ・推薦のあった1名を編集委員として追加することが認められた。
- ・論文誌幹事会への参加委員を少し増やすことを検討する。

編集委員会連絡先 hensyu@aesj.or.jp