皮膜処理による給水加熱器伝熱管からの金属溶出抑制

竹田 貴代子^a, 穴田 博之^b, 中井 俊之^b

^a 住友金属工業(株) 総合技術研究所 (〒660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8)

^b 住友金属工業(株) 特殊管事業所 (〒660-0856 兵庫県尼崎市東向島西之町 1)

Metal Release Reduction from TP304L for the Feed Water Heater Tube by Pre-Filming

Kiyoko TAKEDA^a, Hiroyuki ANADA^b and Toshiyuki NAKAI^b

^a Corporate R&D Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.(1-8, Fuso-cho, Amagasaki-shi, Hyogo 660-0891)

^b Steel Tube Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.(1, Nishino-cho, Higashi-mukojima, Amagasaki-shi, Hyogo 660-0856)

Keywords : Pre-Filming, Radiological Protection, Metal Release, Feed Water Heater Tube, High Temperature Oxidation

1. はじめに

軽水炉の冷却水は、燃料被覆管を冷却するとともに、中性子の減速材、燃料で発生する熱エネルギーを次過程に伝達する働きをする。この冷却材の水質は水化学と呼ばれることがあるが、水化学は構造材や燃料の健全性確保、また定期点検などの作業従事者の放射線被ばくの低減などの観点から管理されている¹⁾。国内の放射線作業従事者の被ばく線量は、初期のプラントと比べ種々の対策により低減されてきたが、さらなる低減が要望されている²⁾。放射線被ばくの主要因として、放射性腐食生成物が挙げられる。炉内の炭素鋼やステンレス鋼などの構造材が冷却水と腐食反応すると、構造材表面から金属が溶出する。溶出した金属は、酸化物、水和物、イオンなど複雑な化学形態の腐食生成物となる。これら腐食生成物が燃料被覆管の外面に付着すると、中性子照射を受けて放射化する。例えば、半減期の長いものとして $\text{Fe} \rightarrow {}^{59}\text{Fe}$ (半減期:45.1 日), $\text{Ni} \rightarrow {}^{58}\text{Co}$ (同:71.3 日), $\text{Co} \rightarrow {}^{60}\text{Co}$ (同:5.272 年) などがある。沸騰水型軽水炉(BWR)の代表的な腐食生成物には NiFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiO などが挙げられ³⁾, これら腐食生成物は、 ${}^{59}\text{Fe}$, ${}^{60}\text{Co}$, ${}^{58}\text{Co}$ などの放射性同位体が含まれる⁴⁾。これに対し、実際の運用において放射線量を低減するため、耐食性の良い材料や低 Co 材の採用、冷却材の水化学制御が行われている¹⁾。例えば、水化学制御の1つとして Zn 注入が挙げられる^{5)~7)}。これは冷却水に 10 ~ 15 ppb 程度の Zn を注入して、腐食生成物からなる酸化膜を緻密にすることにより、酸化膜中へ取り込まれる ${}^{60}\text{Co}$ を抑制する技術である。また、軽水炉の定期点検作業時の放射線量を低減するため、配管に付着した腐食生成物を化学的に除去することがある。しかし、この後の稼働中に、金属表面は腐食環境と直接接することになり、金属溶出が増加することがあるため、再稼働前に水質を制御して Fe_3O_4 酸化膜を形成させ金属溶出を抑制する技術も開発されている⁸⁾。 Fe_3O_4 酸化膜は金属溶出を抑制するだけでなく、 ${}^{60}\text{Co}$ の取込も抑制すると報告されている^{9),10)}。

表 1 極低 Co-SUS304L の化学成分例 (mass %)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	Fe
0.018	0.39	1.2	18.3	8.4	0.019	残部

一方、近年、新設の BWR プラントでは、運転開始初期に冷却水中の Cr 濃度が上昇することが課題の1つとされている¹¹⁾。冷却水中の Cr 濃度が高くなると、pH が低下し、燃料被覆管表面に付着した放射性同位体を含む腐食生成物の溶解を促す。これが冷却水中の放射線量の上昇に影響を与えると考えられている。そのため、初期の冷却水中 Cr 濃度の抑制が望まれる。Cr 濃度上昇は、冷却給水を運ぶ給水加熱器伝熱管からの溶出 Cr が主とされている。そこで、給水加熱器伝熱管からの Cr 溶出を抑制するため、管の内面に皮膜処理を施す技術を開発した。前述のように、皮膜処理は軽水炉の起動もしくは停止の期間に冷却水を化学的に制御して行われるが、本報では、通常に給水加熱器伝熱管を製造する過程での高温酸化の適用と皮膜処理管の Cr 溶出挙動について述べる¹²⁾。

2. 給水加熱器伝熱管

給水加熱器伝熱管(概寸：外径 16 mm, 肉厚 1 mm, 長さ約 20 m)には SUS304L 製が使用されている。表 1 に代表的な化学成分を示す。前述のように、溶出 Co が放射化した ${}^{60}\text{Co}$ は半減期が 5.272 年と長い。そのため、炉内構造に用いられるステンレス鋼の不純物 Co 量は通常 0.2 mass % 程度に規制されているが、放射線量の低減に寄与する重要部材に対しては 0.05 mass % 以下に制限されている¹⁾。さらに、SUS304L の素材をスクラップなどを原料とする電気炉でなく、鉄鉱石などを原料として不純物を制御することに適する高炉で溶製することにより、さらなる 0.019 % の極低 Co を実用化している。

3. 皮膜処理

酸化皮膜には、管内面からの金属溶出を抑制するためのバリアとしての働きが必要である。そのためには、使用環境である高温水中での安定性が必要である。BWR プラントの冷却水水質管理例として、 $\text{pH} = 5.6 \sim 8.6$ が示されている¹³⁾。図1の電位 - pH 図に示すように、給水加熱器伝熱管の使用温度に近い 250°C の中性域では、Cr 酸化物が安定であることが知られていることから¹⁴⁾、Cr 酸化皮膜が管内面からの金属イオン溶出に対するバリアとして有効であると考えた。また、SUS304L は主として Cr, Ni, Fe からなる。図2に金属酸化物の生成エネルギーを示すが¹⁵⁾、酸素ポテンシャルは Cr, Fe, Ni の順で低いことから、Cr が酸素との親和力が強く酸化されやすいことが分かる。そこで、熱処理中の酸素ポテンシャルを制御することにより、選択的に Cr のみを酸

化することを考えた。実際には、管製造の最終の熱処理 ($1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 程度) において、管の外表面は通常の 100% 水素ガス、管の内面に酸素ポテンシャルを制御した水素ガスを通気することとした。酸素ポテンシャルは、水素ガスに含まれる微量水分の露点により制御した。

皮膜処理後の管内面外観写真を図3に示す。露点が高くなる、すなわち水素ガス中の酸素ポテンシャルが高くなると、酸化皮膜が厚くなり色が濃くなっている。図4の酸化皮膜厚さと露点の相関からも、露点が高くなると酸化皮膜が厚くなることが定量的に示される。図5にX線光電子分光法 (ESCA) による深さ方向組成分析の一例を示す。酸素プロファイルがピークの半分以上の領域を酸化皮膜厚さとする、露点 -20°C の場合、酸化皮膜厚さは約 75 nm であった。酸

図1 電位 - pH 図¹⁴⁾

図2 金属酸化物の生成エネルギー図¹⁵⁾

図3 皮膜処理後の管内面外観写真

図4 酸化皮膜厚さと露点の相関

図5 酸化皮膜の深さ方向組成分析結果の一例

図6 Cr溶出特性に及ぼすCr酸化皮膜および溶存酸素濃度(pH)の影響

化皮膜は、表面から10 nmまでがCr酸化物主体で、その内層はCr酸化物と金属Fe, Cr, Niが混在している領域であった。酸化皮膜と母材の界面近傍に、耐食性の観点から懸念されるCr欠乏層は認められなかった。一方、露点が高くなりFeも酸化される酸素ポテンシャルに達すると、表面の酸化皮膜にはCr酸化物のみならずFe酸化物も混在するようになるため、適切な露点制御がCr酸化皮膜形成の重要なポイントとなる。また、管内面を通気するガス量と熱処理温度、時間を制御することにより、酸化皮膜は長さ約20 mの管の長手方向に均一に、工業的な量産工程で生成させることが可能になっている。

4. 溶出特性

Cr酸化皮膜が給水加熱器伝熱管のCr溶出特性に及ぼす影響を図6に示す。給水加熱器伝熱管の使用環境を模擬した215℃、2.2 MPaの高温高压純水中でCr溶出量を評価した結果で、縦軸の累積Cr溶出量はCrイオン、金属Cr、Cr酸化物の累計の推移を示している。試験時間0～200 hは溶存酸素濃度が30 ppbで、これは実際の給水の溶存酸素濃度の下限に近く、また200～300 hは100 ppbと上限に近い¹⁾。0～300 hの変化から、通常の給水加熱器伝熱管の使用が想定される環境において、Cr酸化皮膜を有する給水加熱器伝熱管内面からのCr溶出量は、皮膜処理を施していない給水加熱器伝熱管の約1/2に低減されていることが分かる。Cr酸化皮膜はpHが低下すると不安定になることが知られているため、300～500 hは溶存酸素濃度1000 ppbと実環境より上昇させると、皮膜処理していない管の総溶出量は増加したが、皮膜処理した管は飽和の傾向が認められた。皮膜処理を施していない管の内表面にも、0～300 hの間に腐食生成物からなる酸化膜が形成されていたと考えられるが、水溶液中で形成された薄い水和物であるため、pHが上昇すると溶解したため、Cr溶出量が増加したと推察される。一方、皮膜処理で形成したCr酸化皮膜は、熱処理という高温酸化で形成された適度な厚さを有する緻密な酸化物であるため、pHが上昇しても安定であると考えられた。

5. おわりに

1970年に日本で最初の商用発電が始まって以来40年以上、原子力材料は製造技術確立、安全性確保から信頼性向上、性能向上と研究開発が変遷してきた。ここで紹介した皮膜処理技術は、安全性の1つである放射線量低減に対し、従来使用されている配管の性能向上という観点から、工業的にアプローチした成果である。また、実際に国内の新設BWRに水化学制御とも併せて適用され、課題となる初期の放射線量が極めて低かったことも報告されている¹¹⁾。さらに、本技術は軽水炉の他構造部位にも適用可能であり、新たな展開を検討中である。

- 極低Co-SUS304L給水加熱器伝熱管の最終熱処理工条件を制御することにより、鋼中のCrを選択酸化し、約20 m長さの管内面にCr酸化皮膜を均一に形成することが工業的に可能である。
- 高温酸化で形成したCr酸化皮膜はBWR模擬環境でも安定で、Cr溶出は皮膜処理を施していない管の約1/2に低減でき、放射線量の低減に有効である。
- 放射線量の低減には、材料の低Co化や皮膜処理のように金属溶出の根本を低減する方策、水化学制御のように溶出した金属を燃料被覆管外面の腐食生成物への取込を抑制して放射化を低減する方策など、複数の手段の組み合わせで、より効果的に改善できることが実証されている。

(Received February 7, 2011)

文 献

- 1) 日本原子力学会編；水化学ハンドブック(コロナ社, 2000)。
- 2) ISOE Asian Technical Center；第17年次報告書(2007)。
- 3) J. E. Lesurf ; *J. Bri. Nucl. Energy Soc.*, **16**, 53 (1977)。
- 4) D. H. Lister ; *Nucl. Sci. Eng.*, **59**, 406 (1976)。
- 5) W. J. Marbble, C. J. Woodp ; *Corrosion* **85**, paper No. 107, NACE (1985)。
- 6) L. W. Niedrach, W. H. Stoddard ; *Corrosion* **85**, paper No. 108, NACE (1985)。
- 7) H. A. Levin, S. E. Garcia ; 7th Symp. Environmental Degradation Materials Nuclear Power Sys., Colorado, 1217 (1995)。
- 8) 日立評論；2010年1月, 40 (2010)。
- 9) 細川秀幸, 伊藤 剛, 長瀬 誠, 坂下元昭, 布施元正；日本原子力学会「2009年秋の大会」予稿集, O10, 732 (2009)。
- 10) 長瀬 誠, 碓井直志, 大内 智, 細川秀幸, 梶谷博康, 山下彰規, 南智浩；日本原子力学会「2009年秋の大会」予稿集, O11, 732 (2009)。
- 11) 佐藤元史, 佐藤準一；火力原子力発電, **60**, 1131 (2009)。
- 12) K. Takeda, H. Anada, T. Nakai, T. Yokoyama ; Proc. Nuclear Plant Chemistry Conference 2010, Canada, Paper 4.10P (2010)。
- 13) J. R. Fisher, H. L. Barnes ; *J. Phys. Chem.*, **76**, 90 (1972)。
- 14) EPRI ; Computer-calculated potential pH diagram to 300 °C, Vol.2, Handbook of diagram, (1983)。
- 15) 齋藤安俊, 阿竹 徹, 丸山俊夫(編訳)；金属の高温酸化(内田老鶴圃, 1986)。