PWR1次冷却水環境下でのマグネタイト生成メカニズム等に関する検討

- ㈱四国総合研究所 化学バイオ技術部 松平 山本 ㈱四国総合研究所 化学バイオ技術部 大鹿 浩功 ㈱四国総合研究所 化学バイオ技術部 奥田 昌三 ㈱四国総合研究所 化学バイオ技術部 濱口 俊明 ㈱四国総合研究所 化学バイオ技術部 石川 裕史 四国電力㈱ 原子力部 設備保全グループ 中川 和重 四国電力㈱ 原子力部 安全グループ 井門 賢一
- キーワード: 伊方発電所3号機 Key Words: Ikata Unit3 制御棒駆動軸 drive shaft 1次冷却水系 SUS410 腐食 corrosion マグネタイト magnetite

Investigation on magnetite formation mechanism in PWR primary coolant system environment

Shikoku Research Institute, Inc., Chemical Technology and Biotechnology Department Shohei Yamamoto, Hironori Oshika, Shozo Okuda, Toshiaki Hamaguchi, Hirofumi Ishikawa Shikoku Electric Power Co.,Inc., Nuclear Power Dapartment Kazushige Nakagawa, Kenichi Ido

Abstract

Inadvertent withdrawal of a control rod cluster was observed during lifting of the upper core structure on the 15th outage of Ikata Unit3. The source of magnetite sludge, which is one of the causes of this event, was presumed to be the drive shaft, but there is little knowledge about the corrosion characteristics of the drive shaft material SUS410 in the PWR primary water.

Therefore, we investigated the corrosion characteristics of SUS410 in simulated PWR primary water circumstance at the plant start-up stage. As a result, magnetite was mainly observed in the corrosion product of SUS410; It strongly suggests that the causal magnetite sludge originates in the SUS410 corrosion products.

1. はじめに

伊方発電所3号機第15回定期検査(2019年12月26日解列)の燃料取出作業において発生した制御棒クラスタ引き上がり事象は、制御棒クラスタのスパイダ頭部内に堆積した腐食生成物(堆積物)により、制御棒クラスタと駆動軸が不完全結合したことが原因と考えられた¹⁾。

堆積物の主成分はマグネタイト (Fe₃0₄)であり、 プラント起動初期段階の高温・高溶存酸素環境下 で SUS410 製の制御棒駆動軸内表面に生成した鉄 酸化物が、起動工程の進行に伴い Fe₃0₄に変態して 脱落・堆積したものと推定された。しかしながら、 PWR 型原子力発電所 1 次冷却水(以下、「1 次冷却 水」と称する。)環境下での SUS410 の腐食挙動や 腐食生成物に関する知見は国内外ともにほとんど 報告されていない^{2,3)}。

本検討は、1 次冷却水環境下での SUS410 の腐食 挙動等について知見拡充を図るものであり、本報 ではプラント起動時の1 次冷却水を模擬した水質 環境下での SUS410 試験片等の腐食試験結果と、生 成する腐食生成物の化学形態およびその遷移等に 関する検討結果について報告する。

2. 駆動軸材料の高温水腐食試験

2.1 供試材料

表-1 に、試験片の化学組成を示した。SUS410 試 験片の品質基準値および熱処理条件は3号機駆動 軸と同等である。また、比較対象として1次冷却 水系統の構成材料である SUS316 試験片(JIS G4305 規格:市販品)を試験に供した。

	SUS410	SUS316	
	(45mm×25	mm×4mm)	
С	0.13	0.06	
Si	0.42	0.66	
Mn	0.60	1.00	
Р	0.02	0.03	
S	0.01	0.01	
Cr	12.21	16.82	
Ni	0.38	10.12	
Мо	No.Data.	2.05	
Fe	Bal.	Bal.	

表-1 試験片の化学組成 (Weight %)

2.2 腐食試験装置

図-1 に、高温水腐食試験に用いた「円筒るつぼ 型オートクレーブ装置」(以下、「腐食試験装置」 と称する。)の外観および概要図を示した。試験装 置の接液部は耐食性の高いチタン(Ti)製で、試 験片を試験液に浸漬した状態で高温・高圧(飽和 蒸気圧)環境を維持することができる。



図-1 腐食試験装置の外観および概要図

2.3 高温水腐食試験

高温水腐食試験では、伊方発電所3号機の駆動 軸内の平均水温(駆動軸上端から下端の平均)を 200℃と想定し、プラント起動時において1次冷却 水が昇温・昇圧された直後の駆動軸内の環境を模 擬した高温・高溶存酸素環境(以下、「酸化性雰囲 気」と称する。)での試験と、水質調整後の水質を 模擬した高温・脱酸素環境(以下、「還元性雰囲気」 と称する。)での試験を実施した。なお、これらの 試験は、対象とする試験片の材質毎に実施した。

(1) 酸化性雰囲気試験

酸化性雰囲気における高温水腐食試験での水質 等の条件を表-2に示した。試験装置の容器にプラ ント起動時の1次冷却水を模擬した「ほう酸 (4,500ppm as B)/水酸化リチウム(1.0ppm as Li)水溶液」(以下、「B/Li水溶液」と称する。)と 試験片を入れ、気相部は大気ガスの状態で容器を 密閉し、水温200℃,飽和蒸気圧(1.56MPa)で10 日間保持した後放冷し、試験片およびB/Li水溶液 を回収した。

試験 条件	雰囲気	酸化性雰囲気	
	気相	大気ガス(酸素濃度21%,窒素濃度79%)	
	液相	B/Li水溶液(4500ppm as B, 1.0ppm as Li)	
水温		200°C	
試験日数		10日	

(2) 還元性雰囲気試験

還元性雰囲気における高温水腐食試験の概要を 図-2に、水質等の条件を表-3に示した。酸化性雰 囲気試験を10日間実施した後、液相中の溶存酸素

(D0)を除去するため当量のヒドラジン(N₂H₄)を 添加した。また、気相部は大気から窒素ガスに置 換して装置内を還元性雰囲気とし、再度 200℃ま で昇温・昇圧して 10 日間保持した後放冷し、試験 片および B/Li 水溶液を回収した。



図-2 還元性雰囲気試験の概要

表-3 還元性雰囲気試験の試験条件

試	雰囲気	酸化性雰囲気(10日)→還元性雰囲気(10日)		
験	気相	大気→窒素ガス(酸素濃度0%, 窒素濃度100%)		
条	液扣	B/Li水溶液(4500ppm as B, 1.0ppm as Li)		
件	们又们日	→ B/Li水溶液+N ₂ H ₄ 添加		
水温		200°C		
試験日数		20日		

2.4 分析方法

(1) 分析試料の調整

(a) 試験片

回収した試験片は、表面状態の変化(酸化の進行)防止や、試験片表面にルーズに付着した腐食 生成物を除去するため、アセトン浸漬下で超音波 処理を行った後、分析に供した。

(b) B/Li 水溶液

回収した B/Li 水溶液中の腐食生成物(以下、「懸 濁物」と称する。)は、Nuclepore フィルター(孔 径 0.1μm、φ25mm)を用いてろ過・回収した後、 分析に供した。

(2) 腐食生成物の分析

(a) 外観および電子顕微鏡像観察

高温水腐食試験前後の試験片表面および懸濁物 について、外観観察および電子線マイクロアナラ イザ(EPMA: JXA-8200、日本電子製)を用いた電 子顕微鏡(SEM)による形態観察を行った。

(b) 元素組成分析

高温水腐食試験前後の試験片表面および懸濁物 について、EPMAを用いてエネルギー分散型X線分 光法(EDX)により元素組成の半定量分析を行った。

(c) 結晶構造分析

試験片表面については X 線回折 (XRD) 分析装置 (D8 ADVANCE、ブルカー・エイエックスエス製) を用いた薄膜 XRD 分析法(Cu-K α 線,、入射角 2°) で、懸濁物については集中 XRD 法(Cu-K α 線) で 結晶性化合物の化学形態を同定した。

3 試験結果

3.1 試験片表面の分析結果

(1) SUS410

高温水腐食試験前後の SUS410 試験片の外観を 図-3 に、表面の SEM 観察像を図-4 にそれぞれ示 した。

試験後の試験片の外観は、酸化性・還元性雰囲 気に係わらず黒色化が認められた。また、SEM 観 察の結果、酸化性雰囲気では粒径 0.1µm 程度の 微粒子に加え、少数ではあるが最大 10µm 程度の 八面体粒子等の腐食生成物の付着が観察された。 一方、還元性雰囲気では酸化性と比較して微粒子 の粒径は同程度であったが、付着密度が増加する とともに、大粒径の粒子についても粒子数の増加 が認められた。



図-3 SUS410 試験片の外観(一例)



図-4 SUS410 試験片表面の SEM 観察像(一例)

EDX による SUS410 試験片表面の元素組成分析結 果を表-4 に、薄膜 XRD 法による結晶構造分析の結 果を図-5 にそれぞれ示した。

試験片表面の元素組成分析の結果、酸化性・還 元性雰囲気いずれの試験においても酸素(0)が顕 著に増加していることから、試験片表面には母材 金属の腐食生成物(酸化皮膜)が生成しているこ とが示されており、結晶構造分析の回折ピークか ら、いずれも酸化皮膜の主成分は Fe₃O₄、副成分は マグへマイト(γ-Fe₂O₃)と推定された。

なお、元素組成からはいずれの試験においても クロマイト(FeCr₂O₄)の存在も推定されるが、結 晶構造の似た Fe₃O₄と回折ピークが近く、確定的な 判断は出来なかった。

		元素組成(atom%)					
		Fe	\mathbf{Cr}	Ni	Mo	0	
試懸	検前	84.3	15.2	0.5	ND	ND	
값験後 酸化性		40.4	17.0	0.5	ND	42.1	
		35.3	18.7	0.5	ND	45.4	

表-4 SUS410 試験片表面の元素組成分析結果

ND:未検出



(2) SUS316

高温水腐食試験前後の SUS316 試験片の外観を 図-6 に、表面の SEM 観察像を図-7 にそれぞれ示した。

試験片の外観は、SUS410よりも色調変化が軽微 であり、酸化性雰囲気試験では金属光沢の消失、 還元性雰囲気試験では僅かな変色が認められる程 度であった。また、SEM 観察の結果、酸化性・還元 性雰囲気いずれの試験においても 1µm 程度の小 粒径の八面体粒子の付着が観察されたが、同じ試 験条件での SUS410と比較して、粒子の付着密度は 顕著に低かった。



図-6 SUS316 試験片の外観(一例)

- 4 -



図-7 SUS316 試験片表面の SEM 観察像(一例)

EDX による SUS316 試験片表面の元素組成分析 結果を表-5 に、薄膜 XRD 法による結晶構造分析 の結果を図-8 にそれぞれ示した。

試験片表面の元素組成分析の結果、酸化性・還 元性雰囲気いずれの試験においても0が増加して いるものの SUS410 の場合よりもその割合は少な く、SUS316 の酸化(腐食)速度が遅いことによ るものと考えられる。

試験片表面の結晶構造分析の結果から、酸化 性・還元性雰囲気いずれの試験においても酸化皮 膜の主成分は Fe₃0₄と推定され、還元性では副成 分としてニッケルフェライト(NiFe₂0₄)と推定 されるピークも検出された。

なお、元素組成からは酸化性雰囲気試験では NiFe₂0₄やFeCr₂0₄の存在が、還元性雰囲気試験で はFeCr₂0₄の存在も推定されるが、これらについ ては有意なピークは検出できなかった。

表-5 SUS316 試験片表面の元素組成分析結果

			元素組成(atom%)					
			Fe	\mathbf{Cr}	Ni	Mo	0	
	試験前		69.4	20.4	9.4	0.9	ND	
	封驗公	酸化性	66.0	19.9	9.4	0.9	3.8	
	武 厥 仮	還元性	64.0	19.5	9.1	0.9	6.6	

ND:未検出



3.2 懸濁物の分析結果

(1) SUS410

SUS410 試験片由来の懸濁物(フィルター回収物)の外観を図-9 に、SEM 観察像を図-10 にそれ ぞれ示した。

懸濁物の外観は、酸化性雰囲気試験では赤褐色 であったが、還元性雰囲気試験後には黒色で粗粒 子状の懸濁物へと変化した。また、SEM 観察の結 果、酸化性雰囲気試験では大半が粒径 0.1µm以 下の不定形な微粒子であったが、還元性雰囲気試 験では大きいもので粒径 10µmを超える八面体等 の多面体粒子が主体となり、微細な粒子は減少す るとともに、針状結晶の存在も認められた。



図-9 SUS410 試験片由来の懸濁物の外観(一例)



図-10 SUS410 試験片由来懸濁物の SEM 観察像(一例)

SUS410 試験片由来の懸濁物について、元素組成 分析結果を表-6 に、結晶構造分析の結果を図-11 にそれぞれ示した。

元素組成分析の結果、酸化性・還元性雰囲気試 験とも懸濁物の主要元素は0とFeであり、他の金 属元素はごく微量もしくは検出されなかった。ま た、還元性雰囲気への移行に伴いFeの割合の増加 が認められた。

結晶構造分析の結果から、酸化性雰囲気試験で 生成した懸濁物の主成分はヘマタイト(α -Fe₂O₃) と推定され、副成分として γ -Fe₂O₃及びFe₃O₄と推 定されるピークも検出された。また、還元性雰囲 気試験では主成分としてFe₃O₄、副成分として γ -Fe₂O₃と推定されるピークも検出された。

表-6 SUS410 試験片由来懸濁物の元素組成分析結果

		元素組成(atom%)				
		Fe	\mathbf{Cr}	Ni	Mo	0
⇒≯₩会∕公	酸化性	39.4	< 0.1	< 0.1	ND	60.4
武映仮	還元性	49.2	< 0.1	< 0.1	ND	50.7

```
ND:未検出
```



図-11 SUS410 試験片由来の懸濁物の XRD 分析結果

(2) SUS316

SUS316 試験片由来の懸濁物(フィルター回収物) の外観を図-12 に、SEM 観察像を図-13 にそれぞれ 示した。

懸濁物の外観は、酸化性雰囲気試験では赤褐色 であったが、還元性雰囲気試験では一部黒色の粗 粒子状懸濁物も観察された。なお、SUS410と比較 して、回収できた懸濁物量は顕著に少なかった。 また、SEM 観察の結果、酸化性雰囲気試験では粒径 0.1μm以下の不定形な微粒子に加え、少数ではあ るが粒径 1μm 程度の八面体等の多面体粒子も観 察された。一方、還元性雰囲気試験では、微細な 粒子に加え 10μmを超える八面体等の多面体粒子 も多く観察された。



図-12 SUS316 試験片由来の懸濁物の外観



図-13 SUS316 試験片由来懸濁物の SEM 観察像(一例)

SUS316 試験片由来の懸濁物について、元素組成 分析結果を表-7 に、結晶構造分析の結果を図-14 にそれぞれ示した。

元素組成分析の結果、酸化性・還元性雰囲気試 験とも懸濁物の主要元素は0とFeであり、Crや Niもそれぞれ1~3%程度検出された。また、還元 性雰囲気への移行に伴い金属元素(Fe+Cr+Ni) に対する0の比率の減少(酸化物の還元)が認め られた。

結晶構造分析の結果から、酸化性雰囲気試験で 生成した懸濁物の主成分はα-Fe₂0₃およびFe₃0₄と 推定され、副成分としてNiFe₂0₄と推定されるピー クも検出された。また、元素組成分析の結果から は、FeCr₂0₄の存在も推定される。

還元性雰囲気試験で生成した懸濁物の主成分も Fe₃0₄と推定され、副成分として α -Fe₂0₃、 γ -Fe₂0₃、 NiFe₂0₄と推定されるピークも検出された。また、 酸化性試験と同様に、FeCr₂0₄の存在も推定される。

表-7 SUS316 試験片由来懸濁物の元素組成分析結果

		元素組成(atom%)				
		Fe	\mathbf{Cr}	Ni	Mo	0
⇒上睡会/公	酸化性	38.8	3.0	2.2	0.4	55.6
武映仮	還元性	46.9	1.3	2.4	0.2	49.2



図-14 SUS316 試験片由来の懸濁物の XRD 分析結果

4. 制御棒駆動軸からの Fe₃O₄ 生成過程の推定

表-8に、伊方発電所3号機のプラント起動初期段 階の水質を模擬した高温水腐食試験によって確認 されたSUS410およびSUS316試験片表面の酸化皮膜 および懸濁物の化学形態をまとめた。

				副成分
	酸化性	酸化皮膜	Fe ₃ O ₄	γ-Fe2O3, FeCr2O4(推定)
SUS410		懸濁物	α -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
試験片	還元性	酸化皮膜	Fe ₃ O ₄	γ-Fe2O3, FeCr2O4(推定)
	XE JUIL	懸濁物	Fe ₃ O ₄	γ-Fe ₂ O ₃
SUS316 試験片	酸化性還元性	酸化皮膜	Fe ₃ O ₄	有意なピーク検出なし
		懸濁物	Fe ₃ O ₄ , α -Fe ₂ O ₃	NiFe2O4, FeCr2O4(推定)
		酸化皮膜	Fe ₃ O ₄	NiFe2O4, FeCr2O4(推定)
		懸濁物	Fe ₃ O ₄	α,γ-Fe2O3, NiFe2O4, FeCr2O4(推定)

表-8 SUS410 および SUS316 試験片で確認された腐食 生成物の化学形態

SUS410 試験片の試験結果および既報のステン レス鋼における腐食生成物の発生メカニズム^{4,5)} や酸化還元雰囲気下における鉄酸化物の化学形態 の遷移⁶⁾を基に、プラント起動初期段階における 制御棒駆動軸内表面での腐食生成物の生成過程を 推定し、以下に示した(図-15)。

① 初期皮膜の形成

材料表面の微細な加工痕等を起点として金属 が腐食(酸化)し、極薄い酸化物の皮膜を形成。

内層・外層の形成

Fe, Cr の酸化物中の拡散速度の差(Fe>Cr)から、 内層には空孔や粒界を拡散してきた 0₂ や H₂0 が Fe や Cr と反応して Cr リッチな酸化物層(FeCr₂0₄ 等)が形成。外層には、母材から内層を拡散した Fe が酸化・析出して Fe リッチな酸化物層(Fe₃0₄、 γ-Fe₂0₃等)を形成。

外層の脱落、酸化(変態)

成長した外層酸化物(八面体粒子)の一部は水 流や温度変化を受けて表面から脱落。また、 Fe_3O_4 の一部は酸化して γ - Fe_2O_3 に変態する可能性が ある。液相中に溶出した Fe^{2+} は、酸化され不定形 な微粒子(α 、 γ - Fe_2O_3)として懸濁。

④ 酸化物の還元

還元性雰囲気(脱酸素環境)への移行に伴い、 外層のγ-Fe₂O₃が還元されるとともに Fe₃O₄が結 晶成長。また、液相中のα、γ-Fe₂O₃も還元され、 Fe₃O₄に変態。



駆動軸表面での腐食生成物の生成過程

5. まとめ

1 次冷却水系統構成材料には、ステンレス鋼や ニッケル基合金であるインコネルが使用されてい るため、1 次冷却水中にはその腐食生成物として Fe₃0₄の他に Ni や Cr を含む NiFe₂0₄、FeCr₂0₄も存 在することが知られている⁷⁾。一方、伊方発電所 3 号機の制御棒クラスタ引き上がり事象の原因と なった堆積物の主成分は Fe₃0₄であった。そこで、 Fe₃0₄の発生源と推定される SUS410 製の駆動軸材 料を対象に、プラント起動初期段階の水質を模擬 した高温水腐食試験を実施し、以下の結果が得ら れた。

- ① SUS410 試験片表面の酸化皮膜および懸濁物 を構成する主な金属元素は Fe であり、既報 の酸化皮膜形成・放出メカニズムと整合して いた。
- ② これらのFeは還元性雰囲気下でFe₃0₄に変態 しており、制御棒クラスタのスパイダ頭部内 から回収された堆積物の化学形態と合致し た。
- ③ SUS410 試験片由来の懸濁物の元素組成は、 1 次冷却水中の腐食生成物と比較して Ni と Cr 成分が少なく、回収された堆積物の元素組 成に近いものであった。
- ④ SUS316 試験片由来の懸濁物は、1 次冷却水中の腐食生成物と同様に Ni と Cr を含み、Fe₃0₄ 以外に NiFe₂0₄等の存在を認められた。

これらの結果は、制御棒クラスタのスパイダ頭 部内から回収された Fe₃0₄ は主に駆動軸内表面で 生成し、スパイダ頭部内に堆積した可能性を強く 示唆するものであった。

[謝辞]

本検討は、四国電力㈱ 原子力本部殿より委託を 受け実施したもので、ご協力いただいた関係各位 に深く感謝いたします。

[参考文献]

- 四国電力㈱:「伊方発電所3号機 原子炉容器 上部炉心構造物吊り上げ時の制御棒クラスタ 引き上がりについて」、令和2年3月17日提 出(令和2年4月3日補正)
- 2) C.R.Breden : 「BEHAVIOR OF REACTOR STRUCTURAL MATERIALS FROM THE STANDPOINT OF CORROSION AND CRUD FORMATIONTID」, TID-7587 (1961)

- 3) M.WARZEE : 「CORROSION OF STAIN LESS STEELS IN HIGH TEMPERATU RE WATER AND STEAM」, EURAEC-1665 (1966)
- 石榑顕吉:「原子炉におけるクラッド挙動と 水化学」,防食技術,32,276-285 (1983)
- 5) 西岡弘雅ら:「PWR 一次系模擬水中で形成し た照射ステンレス鋼の酸化皮膜分析」, INSS JOURNAL Vol.19, 131-143 (2012)
- 6) 野村貴美ら:「鉄鋼の酸化生成物と防食皮膜 のメスバウワー分析」, RADIOISOTOPES Vol.63, No.11 (2014)
- 7) 山本大輔:「原子炉1次冷却水中の放射性 腐食生成物」,日本金属学会会報 第23巻 第9号(1984)