

加圧水型原子力発電所における流れ加速型腐食速度に及ぼす エタノールアミン注入の影響

Influence of Ethanol-amine injection on Flow Accelerated Corrosion Rate in Pressurized Water Reactor

福村 卓也 (Takuya Fukumura)* 有岡 孝司 (Koji Arioka)*

要約 加圧水型原子力発電所 (PWR プラント) において、蒸気発生器への鉄持ち込み低減対策として、一部のプラントで2次冷却水へのエタノールアミン (ETA) 注入が行われ始めた。ETA 注入により、給水の pH を上昇させ、結果的に2次系全体の pH が上昇し、2次系配管の流れ加速型腐食 (FAC) の抑制効果が期待される。ところが、2次系の水質は系統各部で複雑に変化するのでETA 注入後の系統各部の水質と FAC に及ぼす影響は十分に把握されていない。そこでまず、FAC 速度として配管表面のマグネタイト溶出速度が境界層でのマグネタイトの濃度勾配に比例するというモデルを構築し、次にETA 注入後の2次系水質を評価し、その次に系統各部のマグネタイトの溶解度を計算することにより、FAC 速度の変化を概略評価した。その結果、従来のアンモニア水質に比べてETA 注入による FAC 速度の低減効果は1/3 ~ 1/22 程度であることが分かった。次に幾つかの部位について、2次系水質を模擬し、回転円盤試験により、ETA 注入の効果を実験的に測定した。その結果、測定したいずれの条件でもETA 注入により FAC 速度は低下するが、マグネタイトの溶解度から評価した結果に比べ、高温部でETA 注入による FAC 抑制効果が小さいことが分かった。更に測定結果を温度で整理するとアンモニアでは約 180°C で FAC 速度がピークとなるのに対し、ETA ではより高温側にピークがシフトすることを示唆する結果となった。

キーワード PWR, 炭素鋼, 腐食, FAC, ETA, 水化学

Abstract Some pressurized water reactor (PWR) plants have introduced ethanol-amine (ETA) injection for the purpose of decreasing iron transfer in steam generator (SG). The ETA injection is supposed to decrease flow accelerated corrosion (FAC) rate, because of secondary system pH increase. But the water chemistry in the secondary system is very complicated. So water chemistry following ETA injection and the effect of ETA injection on FAC rate have not been studied systematically. To assess the influence of ETA injection on FAC rate, it is assumed that the model of FAC rate is proportional to the concentration gradient of magnetite. Then chemical concentration and magnetite solubility of the secondary system are calculated and the change of FAC rate is evaluated in the outline. It has been clarified that the effect of ETA injection reduces the FAC rate to about 1/3 - 1/22 of that of ammonia. In some portions of the secondary system, the effects of ETA injection have been measured experimentally by rotary disk test. The FAC rate of ETA injection is larger than that of ammonia at high temperature. And the FAC rate peaks at about 180 °C in the case of ammonia, but the peak seems to shift to higher temperatures in the case of ETA.

Keywords PWR, carbon steel, corrosion, FAC, ETA, water chemistry

1. はじめに

加圧水型原子力発電所の2次系においては高度な水質管理が行われている。その目的は、①2次系構成材料の腐食抑制による健全性確保、および②蒸気発生器 (steam generator, SG) の腐食抑制による健全性確保である⁽¹⁾。その水質管理はこれまでに変遷してきている。初期の水質管理は、火力発電所での水質管理に基づき、海水の漏洩に対して緩衝効果の

あるリン酸処理から開始した。この時に使用されたリン酸ナトリウムがSG伝熱管と管支持板の隙間等で濃縮し、伝熱管の減肉現象が生じた。そこでこの対策として、ヒドラジンとアンモニアによる全揮発性薬品処理 (all volatile treatment, AVT) へ変更された。この AVT では不純物の持込に対する緩衝効果がなくなり、遊離アルカリの持込などに起因するSG伝熱管の粒界腐食損傷が顕在化した。この対策として、復水脱塩装置の設置による不純物の低減、

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

高ヒドラジン運転による酸化剤持込防止およびホウ酸注入によるクレビス部のアルカリ環境の緩和等が行われた⁽¹⁾。これらの対策により SG 伝熱管の損傷はほとんど見られなくなった。更に近年では SG への鉄スケール付着による伝熱性能低下の防止等の観点から系統水の pH 上昇の検討が行われ、一部のプラントではエタノールアミン (ethanol amine, ETA) の使用が開始されている⁽¹⁾。この ETA 注入により給水の pH はそれまでの約 9.2 から約 10 へ上昇している。

このように水質管理は 2 次系系統の健全性に大きな影響を持ち、2 次系系統における重要な劣化モードの一つに流れ加速型腐食 (flow accelerated corrosion, FAC) がある。FAC による腐食の事例としては、1986 年 12 月 9 日に米国 Surry 発電所での配管破損 (4 人死亡) があり、2004 年 8 月 9 日には関西電力美浜発電所 3 号機で発生した配管破損 (5 人死亡、6 人負傷) が記憶に新しい。この美浜発電所での事故に関し、2005 年 3 月 30 日に原子力安全・保安院は「関西電力株式会社美浜発電所 3 号機二次系配管破損事故について (最終報告書)」を作成し、この事故が第 4 給水加熱器から脱気器への給水ラインの流量計オリフィス下流近傍で発生していること、減肉した配管は最も薄いところで 0.4mm であったことを記している⁽²⁾。関西電力では再発防止と安全確保に向けて種々の取り組みを実施している⁽⁴⁾。

FAC は、水単相流または配管管壁に液膜が形成されるような二相流の流体条件において、配管壁面近傍の流れにより物質移動が促進されて腐食が加速する減肉事象である⁽²⁾。過去に行われた純水中における炭素鋼での研究⁽⁵⁾では、FAC には材料、流況および環境因子があり、①炭素鋼中 Cr 濃度が 0.5% 以下で FAC が起こりやすくなること、②流速が早い場所あるいは流れが乱れる場所で FAC が起こりやすくなること、③ 150℃ あたりに FAC 速度のピークがあること、④酸素や高 pH が FAC の抑制に働くことなどが知られている。

ETA 注入により、2 次系系統各部の pH が上昇し、FAC 速度が抑制されることが期待されるが、2 次系の水質の挙動は複雑で ETA 注入後の系統各部の水質と FAC に及ぼす影響は十分に把握されていない。また、ETA に類似したアミンであるモルフォリンを注入した場合、その効果が疑問視されるデータも報告⁽⁶⁾されている。そのため、本研究では ETA 注入が FAC 速度に与える影響を体系的に把握

することを目的とした。

ETA 注入が FAC に及ぼす影響を見るために、① 2 次系水質の評価、② 水質から計算されるマグネタイト溶解度から FAC 速度の変化の概略評価、③ 回転円盤試験による FAC 速度変化の実験的評価を行った。

さらに、発電所においては、定期検査ごとに膨大な数のポイントについて配管減肉測定を実施しており、ETA 注入がこの検査に対しどのような寄与をもたらすかを検討することとした。

2. FAC のモデリング

研究の実施に当たり、もとにした FAC モデルを図 1 に示す。



図 1 FAC のモデル

脱気された高温水に接する炭素鋼表面には酸化皮膜としてマグネタイトが生成する。このマグネタイト皮膜の高温水中への溶出速度 J が FAC 速度となり、マグネタイトと接する高温水の境界層におけるマグネタイト溶解度の勾配に比例する。すなわち、流速や流れの乱れにより境界層が薄くなるほど、高温水のマグネタイト溶解度が高いほど FAC 速度が大きくなる。

モデルから示される FAC 速度を式 (1) に示す。

$$J = D (C_s - C_b) / \delta \quad (1)$$

ここで、 D : 拡散定数

C : マグネタイトの溶解度

添え字 s はマグネタイト表面、 b はバルク水を示す

δ : 境界層厚さ

ETA 注入により流況条件は変化しないと考えられるので、このモデルから ETA 注入前後の系統各部の水質とその水質におけるマグネタイトの溶解度を評価すれば FAC 速度の変化が求められる。

3. 2次系系統各部の水質の評価

3.1 評価手法

2次系系統の水質は存在するヒドラジン、アンモニアおよびETAが揮発性のために、SGや湿分分離加熱器(MSR)において気液分配が生じる。またヒドラジンはSGのような高温部で熱分解を起こす。このためにヒドラジン、アンモニアおよびETA濃度は系統各部で複雑な挙動を示す。また、極めて限定的な部位および頻度でしか水質の測定を行っていないことから、2次系の水質は計算により求めるしかない。

2次系水質の計算は基本的に系統各部位におけるマスバランスをとることにより求めた。一例としてSGでのマスバランスを式(2)に示す。

$$F(FW) \cdot C(FW) = F(MS) \cdot C(MS) + F(SGBD) \cdot C(SGBD) \quad (2)$$

ここで F : 流量

C : 濃度 (ヒドラジン, アンモニア, ETA)

FW: 給水

MS: 主蒸気

SGBD: SG ブローダウン

このマスバランスに式(3)で示すSGでのヒドラジンの熱分解定数(λ)の最適化、および式(4)で示すSG, MSRでのヒドラジン、アンモニア、ETAの気液分配係数(K_D)の最適化を行った。

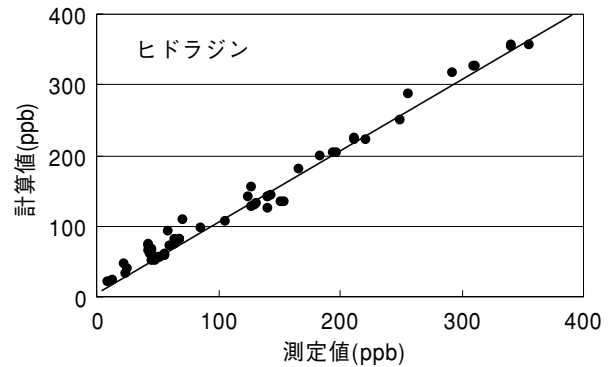
$$C_t = C_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

$$K_D = C(\text{気相}) / C(\text{液相}) \quad (4)$$

この最適化にあたっては、 λ および K_D をパラメータとし、実機のデータと計算結果を比較することとした。また、入力条件としては給水水質とした。

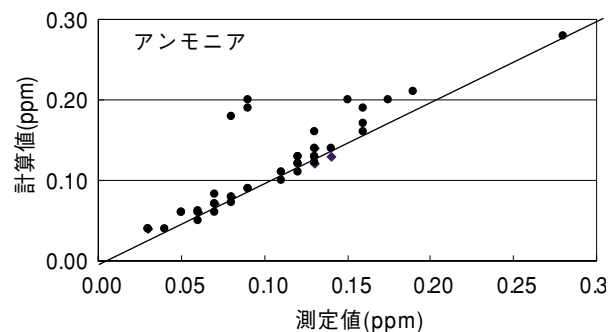
3.2 2次系系統各部の水質の評価

SGでのヒドラジンの熱分解定数およびSG, MSRでのヒドラジン、アンモニア、ETAの気液分配係数を最適化した結果を元に系統各部でのヒドラジン、アンモニア、ETAの実測値と計算値を比較したものを図2~4に示す。ごく一部大きくはずれる点はあるが、この実測値と計算値がよく一致しており、2次系系統各部の水質が評価できると判断した。



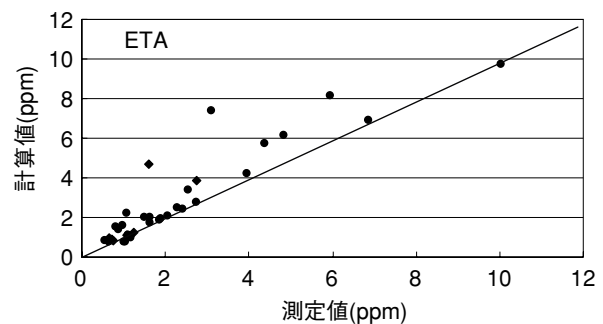
実線は両者が一致する場合

図2 2次系系統水質の測定値と計算値の比較 (ヒドラジン)



実線は両者が一致する場合

図3 2次系系統水質の測定値と計算値の比較 (アンモニア)



実線は両者が一致する場合

図4 2次系系統水質の測定値と計算値の比較 (ETA)

この評価手法を用いてETA注入前後の水質を計算した結果を図5に示す。2次系水質は系統各部で大きく異なり、ETAでは低圧ヒータドレンの約5ppmから低圧タービン抽気の約40ppmまで差があることが分かる。なお、入力条件としての給水の水質としては表1で示すものをETA注入前後の代表的な水質として計算した。

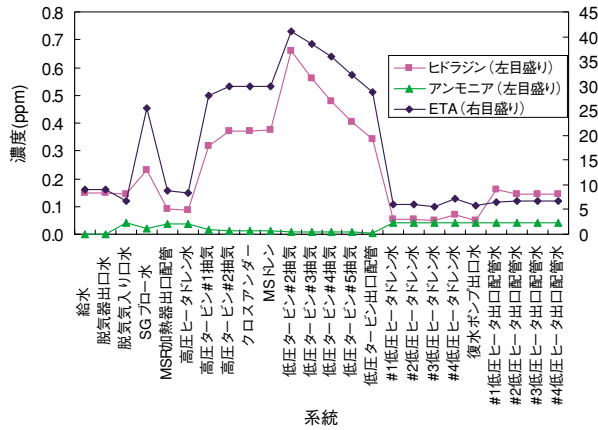


図5 2次系系統各部の水質計算結果（給水9ppmETA + 0.15ppmヒドラジン）

表1 ETA注入前後の水質（給水）

	ETA 注入後	ETA 注入前
ETA (ppm)	9.0	0
ヒドラジン (ppm)	0.15	0.15
アンモニア (ppm)	0	0.4

4. マグネタイト溶解度の計算によるFAC速度変化の概略評価

4.1 評価手法

ETA注入により流況は変化しないと考えられ、FACのモデリングの項で示した通り、マグネタイトの溶解度の変化が系統各部のFAC速度の変化に比例するとして次式で示す概略評価を行った。

$$\frac{\text{FAC速度 (ETA注入後)}}{\text{FAC速度 (ETA注入前)}} = \frac{\text{マグネタイト溶解度 (ETA注入後)}}{\text{マグネタイト溶解度 (ETA注入前)}} \quad (5)$$

高温でのマグネタイトの溶解度の計算に関しては、式(6)に示すように、2価と3価のイオン濃度の総和として算出した。

$$\begin{aligned} &\text{マグネタイトの溶解度} \\ &= \{Fe^{2+} + Fe(OH)^+ + HFeO_2^- + FeO_2^{2-}\} \\ &+ \{Fe^{3+} + Fe(OH)^{2+} + Fe(OH)_2^+\} \quad (6) \end{aligned}$$

各イオンの平衡濃度は、定圧比熱データを用い、標準自由エネルギーを算出して決定した。イオン種について的高温でのエントロピー計算はCriss-Cob-

bleのcorresponding理論⁽⁷⁾を用いて計算した。また各イオン反応の平衡解離定数については、MacDonaldらの報告した値^{(8)~(11)}を用いた。

4.2 2次系系統各部のマグネタイト溶解度の評価結果

3.2項で求めた2次系系統各部の水質を元にETA注入前後の系統各部のマグネタイト溶解度を計算した結果および式(5)でのFAC速度の変化を図6に示す。ETA注入により2次系系統各部のFAC速度は低下していること、その低下度合いは最も少ないと

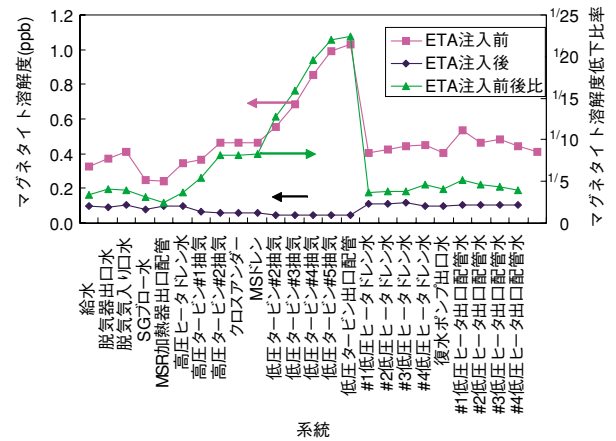


図6 ETA注入前後の2次系系統各部のマグネタイト溶解度と低下比率

ところで湿分分離加熱器ドレンでの1/3、最も低下度合いの大きいところで低圧タービン出口配管における1/22程度であることが分かる。

5. 回転円盤試験によるFAC速度の測定

5.1 実験方法

2次系系統各部の水質のうち、第4ヒータ出口、脱気器出口、湿分分離加熱器ドレンおよび給水に関しては、ETA注入前後を模擬した水質で実験的にFAC速度の変化を求めた。

実験は、炭素鋼でできた中抜き円盤状の試験片を所定の水質の中で高速で回転（最外周速35m/s）させることにより、境界層を薄くし、FACを生じさせた。試験前後の試験片の重量減量を試験時間で割ることにより、FAC速度を評価した。

表 2 回転円盤試験試料(炭素鋼)の化学組成(ミルシート)
単位: wt%

元素	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	N	Fe
組成	0.002	Tr.	0.5	0.004	0.002	0.01	0.01	0.02	0.0025	Bal

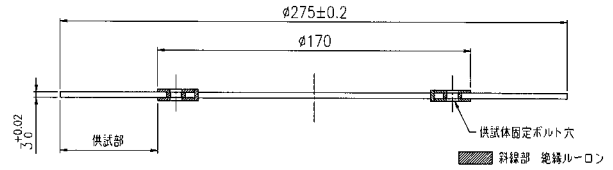


図 7 回転円盤試験片の形状と寸法(数字は mm)

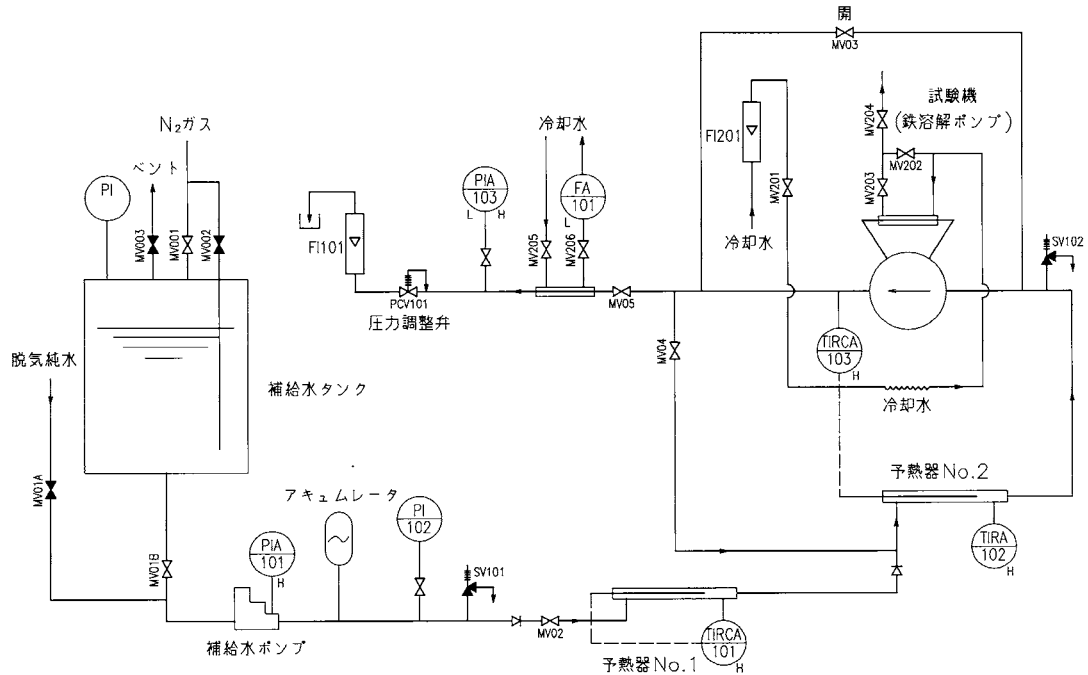


図 8 回転円盤試験装置の系統概要

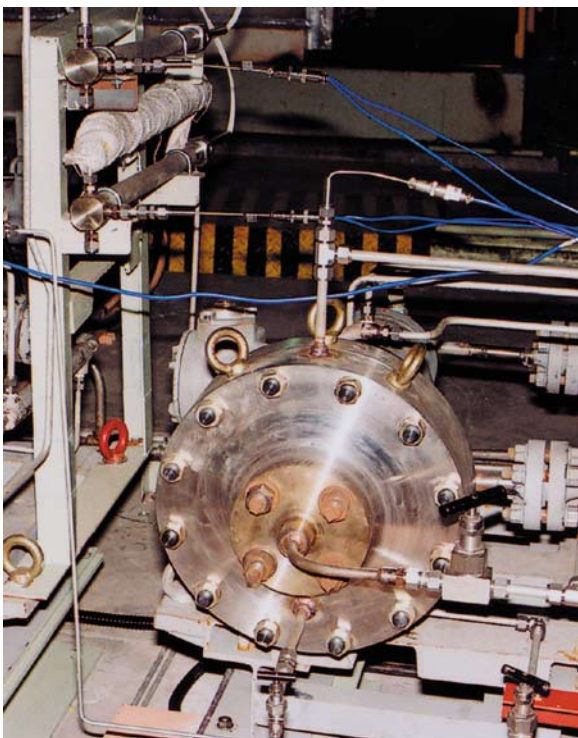


図 9 回転円盤試験装置の外観

試験片の材料組成を表 2 に示す. 試験片の形状と試験系統をそれぞれ図 7 と図 8 に示す. また, 試験部外観の写真を図 9 に示す. 水質の変化を避けるために, 試験は流量 5l/h, ワンスルーで行った.

5.2 測定結果

3.2 項で求めた 2 次系系統各部の水質を元に 2 次系系統の一部の系統について回転円盤試験により, FAC 速度を測定した結果を図 10 に示す. また, 4.2 項で求めたマグネタイト溶解度からの概略評価との比較を図 11 に示す. 高温部においてその差が比較的大きく, 実験的に求めた方がマグネタイト溶解度から計算したものよりも FAC 速度の低下度合いが小さく, したがって FAC 抑制効果が小さい結果となっている. 回転円盤試験から求めた FAC 速度を温度に対してプロットした結果を図 12 に示す. ETA 注入前のヒドラジンとアンモニアの系では約 180℃あたりに FAC 速度のピークが見られるのに対

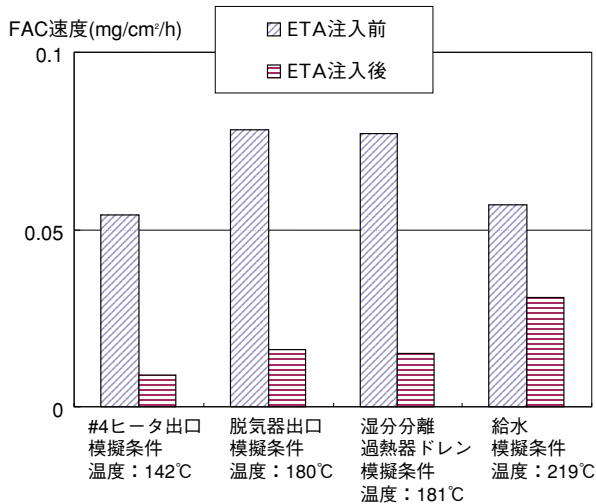


図10 ETA注入前後のFAC速度の測定値

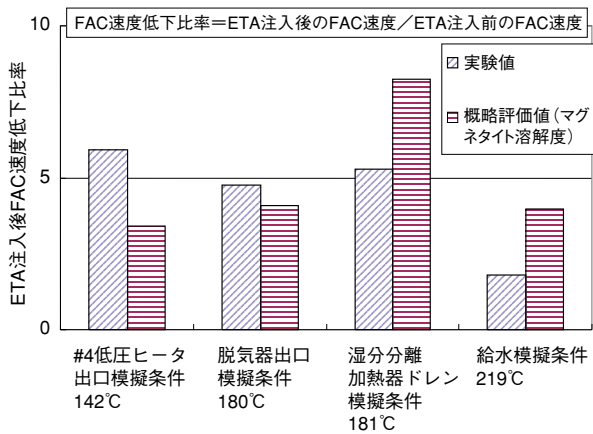


図11 IGSCC 進展速度に及ぼす溶存水素の影響

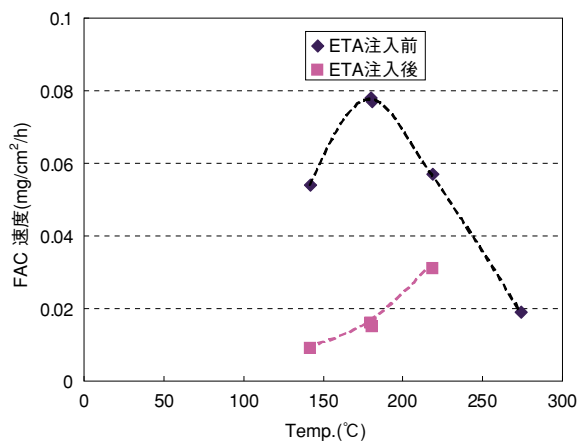


図12 FAC速度の水質および温度依存性

し、ETA 注入後では 224°C まで FAC 速度が増加しており、そのピークがアンモニアとヒドラジンの系に比べて高温側にシフトしていることを示唆する結果となっている。

6. 考察

マグネタイト溶解度から概略評価した結果、ETA 注入により 2 次系系統各部の FAC 速度は低下している。この FAC 速度の低下は pH の上昇に起因するものと考えられ、ETA 注入により 2 次系系統各部の高 pH 化とそれに伴う FAC 抑制には効果があると考えられる。

しかしながら、その効果は FAC 速度の低下度合いがたかだか 1/3 ~ 1/22 であり、プラントの保全を考えた場合、この程度の FAC 速度の低下では、今後も寿命予測のための検査を省略することはできないと考えられる。

2 次系系統のうち、代表的な 4 つの部位について水質を模擬して FAC 速度を測定した結果、4 つの部位全てにおいて ETA 注入により FAC 速度が低下していたこと、およびその FAC 速度の低下度合いがマグネタイトの溶解度からの概略評価と比較的整合していたことは、マグネタイト溶解度からの評価がある程度の傾向を示していると考えられる。2 次系系統の評価対象部位についてはさらにその対象を拡充し、評価の充実をはかりたい。

ETA を注入した環境では FAC 速度のピークとなる温度が従来の AVT 環境より高温側にシフトしていることを示唆する結果となっており、高温部での保全に注意する必要がある。なお、ETA 注入により FAC 速度の挙動が変化することに関しては、皮膜性状の違いなどが考えられるが、その点については今後明らかにしていきたい。

7. まとめ

加圧水型原子力発電所の 2 次系系統 FAC 速度に及ぼす ETA 注入の影響を把握することを目的とし、SG でのヒドラジンの熱分解定数と SG および MSR でのヒドラジン、アンモニアおよび ETA の気液分配係数を最適化して 2 次系系統各部の水質を評価し、FAC 速度は ETA 注入前後の水質におけるマグネタイト溶解度に比例するモデルのもとに、ETA 注入前後の水質から FAC 速度を計算し、一部の系統に

については回転円盤試験により FAC 速度を実験的に求めた。得られた主な知見をまとめると以下のようになる。

- (1) SG でのヒドラジンの熱分解定数と SG および MSR でのヒドラジン、アンモニアおよび ETA の気液分配係数を最適化することにより、2 次系系統各部の水質を評価することができる。
- (2) ETA 注入による高 pH 化は 2 次系系統各部において従来水質よりマグネタイト溶解度を低下させ、FAC 速度を低下させる。
- (3) ETA 注入による FAC 速度の低下はマグネタイトの溶解度から評価すると 1/3 ~ 1/22 程度であり、この程度の FAC 速度の低下では、寿命評価のための配管検査が省略できるものではないと考えられる。
- (4) 回転円盤試験で求めた FAC 速度からは ETA 注入により FAC 速度のピークが高温側にシフトすることを示唆する結果がとなり、高温部の保全に注意を払う必要がある。

- AECL-4136 (1972).
- (9) D.D. MacDonald, G.R. Shieman and P. Bulter, Atomic Energy of Canada Limited, Report AECL-4137 (1972).
 - (10) D.D. MacDonald, G.R. Shieman and P. Bulter, Atomic Energy of Canada Limited, Report AECL-4138 (1972).
 - (11) D.D. MacDonald, G.R. Shieman and P. Bulter, Atomic Energy of Canada Limited, Report AECL-4139 (1972).

文献

- (1) 社団法人日本原子力学会「水化学最適化」研究専門委員会，“原子力プラントの水化学最適化の実績と将来展望”，p.17 (2003).
- (2) 社団法人日本機械学会，“発電用原子力設備規格加圧水型原子力発電所配管減肉管理に関する技術規格 (2006 年版)”，p.2 (2006).
- (3) 原子力安全・保安院，“関西電力株式会社美浜発電所 3 号機二次系配管破損事故について (最終報告書)”，p.16 (2005).
- (4) 関西電力株式会社，“美浜発電所 3 号機事故 再発防止に係る行動計画”，p.5 (2005).
- (5) R.D. Port, “Flow Accelerated Corrosion,” Corrosion98, Paper No. 721 (1998).
- (6) P.J. King, “Flow-Accelerated Corrosion (FAC) of Carbon and Low Alloy Steels at Nuclear Steam Generator Temperatures”, 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson, p.717 (2003).
- (7) C.M. Criss and J.M. Cobble, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964).
- (8) D.D. MacDonald, G.R. Shieman and P. Bulter, Atomic Energy of Canada Limited, Report