銅合金製復水器細管の潰食メカニズムの調査

Investigation of Impingement Attack Mechanism of Copper Alloy Condenser Tubes

福村卓也 (Takuya Fukumura)* 中島宣雄 (Nobuo Nakajima)* 有岡孝司 (Koji Arioka)* 戸塚信夫 (Nobuo Totsuka)* 中川朋和 (Tomokazu Nakagawa)*

要約 原子力発電所の復水器で使用されている銅合金製復水器細管の海水による潰食の発生と進展のメカニズムを解明するため,実際の復水器細管を抜き取って切断し,潰食部を中心に各種材料試験を行った.さらにくぼみが存在する場合の流れ解析を実施した. 本調査結果から,潰食はいずれも海生生物が付着した部分の跡の内側に発生しており,従来から指摘されてきたこうした異物の下流側で流れが乱されるため潰食が発生するという例は見当たらなかった.また,その跡の内側では鉄皮膜が欠落し,銅合金成分である亜鉛濃度が低下している例も見られた.こうした結果と流れ解析の結果を総合して,次のような潰食の発生と進展のメカニズムを考察した. 復水器細管表面への海生生物の付着・成長

細管閉塞の発生,海生生物の腐敗死滅 海生生物付着部直下で汚染海水腐食の発生,くぼみ(キャビティ)の形成 洗浄等により閉塞の解消 キャビティ内部で流れの衝突により潰食の発生 潰食の進展

キーワード 潰食,復水器細管,銅合金,海生生物

Abstract In order to investigate generation and growth mechanisms of impingement attacks of sea water against copper alloy condenser tubes used in condensers of nuclear power plants, we took out condenser tubes from actual condensers, cut them into several pieces and carried out several material tests mainly for impinged spots. In addition water flow inside of a pit was analyzed.

From the results of the investigation, it was found that all of impingement attacks were found in the marks left by sessile organisms and none were found in downstream of the marks as frequently proposed so far. At the pits generated inside the marks, iron coating was stripped and zinc content was deficient in some cases. Combining these data and the result of flow analysis, we considered the following mechanism of the impingement attacks :

sessile organisms clinging to the surface of the condenser tube and growth occlusion of the tube, extinction and decomposition of sessile organisms pollution corrosion under the organisms and cavity formation occlusion removal by the cleaning generation of impingement attacks by flow collision inside the cavity growth of the impingement attacks

Keywords impingement attack, condenser tube, cupper alloy, sessile organisms

1.はじめに

加圧水型原子力発電所(PWR プラント)では,蒸

気を復水器により熱交換し、復水にして戻している. 復水器には数万本の細管があり、その内側を海水が 通って細管外側の蒸気を冷却している.最近はチタ

*(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

ン製のものも増えてきているが,従来これらの細管 は銅合金(銅が約80%,亜鉛が約20%,アルミニ ウム等微量含む)製のものが多く使用されている. この復水器細管に穴が空き復水に海水成分が混入す ることを復水器細管漏洩といい,蒸気発生器中に不 純物を持ち込むこととなり,蒸気発生器伝熱管への 影響を考えると好ましい事象とはいえない.

この復水器細管漏洩にいたる損傷モードのひとつ に潰食があり,流れの乱れにより腐食が加速される という特徴を持つ⁽¹⁾.従来,この潰食は海生生物が 細管の内側に付着してその下流で流れが乱れること から発生するといわれていた.

そこで潰食の対策として, 海生生物が付着しや すい低流速期間を短縮すること, 運転中に細管内 をスポンジボールで洗浄して付着海生生物を除去す ること, 細管内の保護皮膜形成を目的とした鉄イ オンの注入, プラント停止時に復水器細管全数検 査による損傷の早期発見などがとられている.しか しながら,潰食による復水器細管漏洩を完全に防止 するにはいたっていない.なお,過去には海生生物 付着防止のために海水中へ塩素注入が行われていた が,現在は環境への配慮から行われていない発電所 が存在する.

そこで,復水器細管漏洩を防止するために,プラ ント停止時に復水器細管をサンプリングし,潰食発 生状況,皮膜性状,細管の材料特性,海生生物の付 着状況,海生生物の種類や量を調査し,実態の流れ の状況を解析することにより,潰食の発生と進展の メカニズムについて検討した.

2.調查内容

2.1 調查対象

平成 12 年 8 月~9月にかけて,2つの発電所の 3 ループおよび 4 ループ各 1 基の P W R プラント (それぞれユニット A およびユニット B と呼ぶ)の 銅合金製細管各 10 本,合計 20 本をサンプリングし, 調査対象とした.

細管の寸法仕様は全長 15.24m,外径 25.4 ,厚 さ 1.245 である.復水器細管銅合金材料はアルミ 黄銅であり,表1に示す JIS H3300-1981の材質記 号 C6870 ~ C6782 に化学成分と機械的性質の規格 がある.

2.2 調査項目

示す.

調査項目は,次の4項目である.

- (1)細管内面の皮膜および管自体の物理的および化学的な特性の把握:皮膜性状調査
- (2)細管内面に付着した海生生物の種類,量および付着状況:海生生物の付着状況調査
- (3) 潰食の発生状況,形状:潰食発生状況調査
- (4)キャビティ内流れの状況:流れ解析 調査項目,調査本数,調査方法の一覧を表2に

	材 質 記号	化学成分(%)						機械的性質			
規格		Cu	Si	Al	Ni	Pb	Fe	Zn	As	引張強さ (kgf/²)	伸び(%)
JIS H3300- 1981	C6870	76.0 ~ 79.0	-	1.8 ~ 2.5	-	0.05	0.05	R	0.02 ~ 0.06	375	40
	C6871	76.0 ~ 79.0	0.20 ~ 0.50	$\begin{array}{c} 1.8 \\ \sim \\ 2.5 \end{array}$	-	0.05	0.05	R	0.02 ~ 0.06	375	40
	C6872	76.0 ~ 79.0	-	1.8 ~ 2.5	0.20 ~ 1.0	0.05	0.05	R	0.02 ~ 0.06	375	40

表1 復水器細管用銅合金の諸規格(JIS H3300-1981)

表 2 銅合金製復水器細管調査項目等

調査項目	調査本数	調査方法		
皮膜性状調査	6 本 / プラント 各水室 1 本	 ・管材性質:管材料成分分析,硬さ測定,管内面表面粗度測定 ・皮膜性状:外観観察,皮膜重量測定,皮膜化学分析, 分極抵抗測定 ・細管の汚れ程度:熱貫流低下率測定 		
海生生物付着 状況調査	2本 / プラント 閉塞度合いの大きいもの	・海生生物付着状況:外観観察		
潰食発生状況 調査	2本 / プラント 渦電流探傷調査で欠陥指 示のあるもの	・潰食発生状況:ミクロ観察,分極抵抗測定,元素分析		
キャビティ内 流れ状況		・流れ解析		

2.3 調查方法

2.3.1 管材料成分分析

管材料成分に特異性があるかを調べるために,銅 合金製細管中央部から長さ10cm切り出し,管内表 面付着物を除去,サンドペーパにて研磨後,蛍光X 線分析装置(島津社製XRF-1800)にて分析した.

2.3.2 硬さ測定

硬さの特異性があるかを調べるために,銅合金製 細管中央部から長さ1 cm 切り出し,微小硬度計 (Akashi MVK-H2)を用い,内表面より0.1 内側, 荷重 100g でのビッカース硬度を測定した.

2.3.3 管内面表面粗度測定

細管内面の粗度を調べるために,銅合金製細管中 央部より長さ10cm切り出し,管内表面のスケール を10%HClで除去後,触針式表面粗さ形状測定器 (東京精密社製サーフコム470A)を用いて表面粗 度を測定した.

2.3.4 外観観察

全ての銅合金製細管を対象に,天地を分けるよう

に半割し,皮膜の形成状況,海生生物の付着状況, 腐食状況を目視あるいはルーペにて観察した.

2.3.5 皮膜重量測定

鉄皮膜の形成度合いを調べるために,銅合金製細 管中央部から長さ20cm切り出し,105 で乾燥, 重量測定,管内面の皮膜を10%HClで溶解し, 105 で乾燥,重量測定し,酸溶解前後の重量差を 化学天秤で求めた.

2.3.6 皮膜化学分析

鉄皮膜の化学成分の特異性を調べるために,銅合 金製細管中央部から長さ10cm切り出し,細管内表 面に付着しているスケールを竹べらで掻き落とし, 強熱減量測定と10% HCIで溶解し,高周波プラズ マ発光分析装置(ICP,日本ジャーレルアッシュ社 製 IRIS Advantage)により元素分析を実施した.

2.3.7 分極抵抗測定

鉄皮膜が付着下状態での耐食性を調べるために, 銅合金製細管中央部から長さ10cm切り出し,半割 した試験片の測定部位(管内表面)以外を絶縁性テ ープおよびマニキュアで被覆し,腐食試験用人工海 水に24時間浸漬後,ポテンショスタット(東方技 研社製PS-14)にて自然電位から - 100mV分極
 して測定した時の電流値より次の式にて求めた.
 分極抵抗()= 0.1 V / 電流値(A/)

2.3.8 熱貫流低下率測定

細管の汚れの程度を調べるために,銅合金製細管 中央部から長さ1mサンプリングし,電気化学協会 海生生物汚損対策懇談会制定の「復水器引抜管汚れ 係数測定方法」の電気加熱法⁽³⁾に基づいて電気炉中で 冷却水流量,温度等を測定し,次式により求めた。

熱貫流低下率(%) =
$$\frac{K_{OHEI} - K_1}{K_{OHEI}} \times 100$$

*K*offer は Heat Exchange Institute 基準による新管の基準熱貫流率(kcal/m²h)であり、表から求める.

K₁ は測定管のみかけの熱貫流率(kcal/m²h)であ り,水蒸気の凝縮熱量が冷却水に伝達される際の熱 貫流率 *K* は一般に次式で表される.

$$Q = K \cdot A_0 \cdot \frac{(Ts - Twi) - (Ts - Two)}{\ln \left(\frac{Ts - Twi}{Ts - Two}\right)}$$

Q: 伝達熱量(kcal/h)

 A_0 :管外表面積 (m^2)

Ts: 飽和水蒸気温度()

Twi:冷却水入口温度()

Two:冷却水出口温度()

2.3.9 ミクロ観察

潰食部の形状および深さを見るために,表面および樹脂埋めした断面を走査型電子顕微鏡(HITACHI 製 S-2460N 形)にて観察した.

2.3.10 元素分析

潰食部における管材料,皮膜,生物および海水成分の元素分布を電子線マイクロアナライザー(EPMA,日本電子社製JXA-8600M)にて断面分析を実施した.着目元素としてCu,Zn,Al,As,Ni,Si,Fe,O,C,Ca,S,Mg,Mn,Pを測定した.

2.3.11 流れ解析

潰食が母材成分からの溶出による化学現象とする と,下記の溶出反応が考えられる.

Cu Cu⁺+e⁻(アノード反応) 1/40,+1/2H,O+e⁻ OH⁻(カソード反応)

溶出速度はカソード反応によって律速されるとす ると,その速度は次式で与えられる.

$$J = D \cdot \frac{Co}{-}$$

J:溶出速度

D:海水中酸素の拡散係数

Co:海水中酸素濃度

:境界膜の厚さ

したがって,溶出速度は流れにより境界膜が薄く なることで加速される.

そこで潰食の発生におよぼす流れの影響を評価す るために潰食が海生生物付着跡に発生することから その形状として直径(1および3)と深さ (10,20,30 および40%)をパラメータにして潰食内で の流れ解析を実施した.

解析コードとして汎用の熱伝達流動 FEM 解析コ ード (STAR-CD) を使用し,2次元で解析した.

3.調查結果

3.1 皮膜性状の調査結果

3.1.1 管材料成分分析

管材料成分は表3に示すとおり,アルミ黄銅の規格 JISH3300-1981C6871 およびC6872¹⁰相当材であった.

える 自内和加加力						
元素	測定値 (wt%)	規格 (wt%)				
Си	76.9~78.1	76.0~79.0				
Zn	19.6~20.6	R				
Al	1.8~ 1.9	1.8~2.5				
Ni	0.27~0.29	0.20~1.0				
Si	0.31~0.45	0.20~0.50				
As	0.02~0.05	0.02~0.06				

表3 管材料成分

3.1.2 硬さ測定

ビッカース硬度は図1に示すように95~161Hv の範囲に分布した.ユニットAの平均は147,ユニ ットBの平均は134,標準偏差は21Hvであり,ユ ニット間に有意差はみられなかった.



図1 硬さ測定結果

3.1.3 管内面表面粗度測定

管内面の表面粗度は図2に示すように1.1 ~ 3.8 µmの範囲に分布した.



図2 管内面表面粗度測定結果

3.1.4 外観観察

復水器細管はプラント運転中の鉄イオン注入と定 期検査時の洗浄を繰り返してきた.今回は洗浄前に サンプリングしており,全ての水室代表管の細管内 面は全面が茶褐色の皮膜で覆われ,皮膜の形成が不 十分なところは見られなかった.

細管内面皮膜外観観察結果の一例を図3に示す.



3.1.5 皮膜重量測定

図4に示すとおり皮膜重量は,1.7 ~ 7.3mg/cm² の範囲に分布し,各細管でばらつきが見られる.

ユニットAの平均値は 3.5mg/cm², 標準偏差は 1.6mg/cm², ユニットBの平均値は 3.8mg/cm², 標 準偏差は 1.8mg/cm²でユニット間に有意差はなか った.



3.1.6 皮膜化学分析

皮膜の重量を占める主なものとして,鉄,銅,亜 鉛,強熱減量などが見られた.

分析結果の一例を図5に示す.



図5 皮膜の化学分析結果(ユニットA水室1)

ユニットAとユニットBの皮膜の化学分析の水室平 均と標準偏差を表4に示す.ユニット間でほぼ同様 の結果が得られた.

	<u>ב</u>	ニットA	ユニットB		
	平均(wt%))標準偏差(wt%)	平均(wt%)	標準偏差(wt%)	
Fe ₂ O ₃	37.7	6.5	49.3	7.2	
CuO	4.9	1.4	6.7	0.9	
ZnO	3.2	1.8	3.3	1.6	
MgO	3.1	0.4	2.6	0.5	
CaO	1.4	0.5	0.9	0.2	
MnO	1.6	1.2	0.3	0.4	
Al ₂ O ₃	2.2	0.6	0.8	1.0	
Na ₂ O	6.2	3.4	4.8	4.1	
K ₂ O	0.2	0.4	0.0	0.0	
SO ₃	2.2	0.4	2.0	0.5	
P_2O_5	0.6	0.1	0.2	0.3	
全イオウ	0.8	0.2	0.6	0.2	
酸不溶解分	7.3	5.6	1.8	2.3	
強熱減量	22.1	2.1	20.2	1.3	

表4 皮膜の化学分析ユニット平均と標準偏差

3.1.7 分極抵抗

分極抵抗はばらつきがあるものの,全て健全な皮 膜の目安⁽⁴⁾とされる1×10⁴ cm²以上であった. 分極抵抗の測定結果を図6に示す.



図6 分極抵抗測定結果

3.1.8 熱貫流低下率測定

図7に示すようにいずれの測定結果も新管を0と して熱貫流率は低下してした.

細管が汚れると熱貫流率が低下することが知られ ており,細管毎の皮膜重量と熱貫流低下率を整理す ると図8に示すように正の相関が認められた.



図7 熱貫流低下率測定結果



図8 熱貫流低下率の関係

3.2 海生生物の付着状況調査結果

3.2.1 海生生物付着状況外観

閉塞度合いの大きい管全長にわたり海生生物の付 着状況を調査した.

その外観の一例を図9に示す.この場合は,海水 入口側にフジツボが付着しており,それを除去する と付着跡と浅いくぼみ(キャビティ)が確認された.

3.2.2 海生生物の種類と重量

閉塞度合いの大きい管について調査した結果,ユ ニットA,Bあわせて約20種類の海生生物が確認 された.そのうち重量として0.01g以上あったもの についてその種類と重量を図10および表5に示す.



図9 海生生物の付着状況とそれを除去した後の状況



図10 付着した海生生物の種類と重量

表5 付着した海生生物の種類と重量

	海生生物重量(g)			
	ユニットA	ユニットB		
ムラサキイガイ	16.64	0.95		
マガキ	3.90	1.96		
フジツボ	2.52	3.05		
イタボガキ	0.10	1.64		
キヌマキイガイ	0.03	1.04		
タマエガイ	0.02	0.32		
フネガイ	0	0.29		
カンザシゴカイ	0	0.49		
ウグイスガイ	0	0.95		
アコヤガイ	0	0.56		

なお,付着生物で最大のものは45 のマガキが ユニット B で見られた.

3.3 潰食の発生状況調査結果

3.3.1 外観観察

ユニットBから合計6箇所の潰食が確認された. それらは全て海生生物付着跡の中に発生しており, 海生生物の下流側に潰食は確認されなかった.

潰食部外観の一例を図11に示す.



図 11 潰食部の外観観察結果

3.3.2 潰食部ミクロ観察

SEM による潰食表面ミクロ観察結果の一例を図 12 に,断面ミクロ観察結果を図13 に示す.

断面観察したものは全て,流れの下流側の方が深 くえぐれ,潰食は明らかに流れの影響を受けている. なお,図13に示すような不連続な曲線の組合せで 構成されている潰食が見られ,潰食が多段階に進行 していると考えられる.



図12 潰食部表面ミクロ観察結果



図13 潰食部断面ミクロ観察結果

3.3.3 潰食段数と深さ

多段階に潰食した場合,その深さへの影響を見る ために,潰食段数と深さの関係を調べた.その結果 を図14および表6に示す.この場合,潰食のデー タを拡充するために,過去にサンプリングされた銅 合金製細管も用い,28個の潰食について調べた.



図 14 潰食段数と潰食深さ

潰食段数としては2段階以上のものが多いことが 分かる.また1段階で貫通(腐食深さ1.25)に 至ったものは確認されなかった.

表6 腐食段数と深さ

	潰	 数	
	1	2	3
	0.09	0.14	1.10
	0.18	0.19	1.25
	0.20	0.21	
	(0.42)	0.21	
	(0.60)	0.22	
	(0.69)	0.22	
		0.25	
		0.36	
		0.38	
		0.40	
潰食深さ		0.41	
()		0.43	
		0.44	
		0.53	
		0.60	
		(0.67)	
		0.80	
		0.84	
		(0.86)	
		1.25	
平均	0.36	0.47	1.18
標準偏差	0.25	0.29	0.11

はユニットBを示す。

3.3.4 海生生物付着部および潰食部断面 E P M A 分析

海生生物の付着部直下の状態を調べるために,図 15 に示す海生生物の除去した後の付着跡を切断し, 腐食の影響を見るために,EPMA による断面の元 素分布を分析した.

図 16 に示すように,海生生物付着部直下は浅く



図15 海生生物の付着跡切断部位

くぼんで,亜鉛濃度が低下(青い部分)していた. これは海生生物が死滅腐敗して,汚染海水腐食と呼 ばれる腐食を起こしていることを示唆している.



図 16 海生生物の付着部真下の Zn 分析結果 次に注入されている鉄イオンが潰食部内面に鉄皮膜 をどの程度形成しているか見るために,潰食部断面 の Fe 分布を EPMA で分析した.その結果を図 17 に示す.潰食部内面は管内表面に比べて Fe(赤い 部分)が少ないことが分かる.



図17 潰食部断面のFe分析結果

3.3.5 潰食部分極抵抗測定

 潰食部位の局部的な分極抵抗を測定した結果, 7 × 10² cm²であった.これは鉄皮膜を除去し,母 材を露出させて測定した結果(3 × 10² cm²)とほ ぼ同等あり,鉄皮膜が充分に形成されていないと考 えられる.なお,皮膜が健全な部分の測定結果は 8 × 10⁴ cm²であった.

3.3.6 潰食部硬さ測定

潰食部の硬さを測定した結果を図 18 に示す.これによると潰食部の硬さが健全部に比べて変化しているということは見られなかった.

3.3.7 流れ解析



図18 潰食部硬さ測定結果

キャビティ内部で境界膜の厚さが薄くなるような 流れの衝突が発生し得るか,キャビティの形状をパ ラメータに2次元の流れ解析を実施した.

キャビティの直径3 , 流速 2.4m/s, 深さ 20% での流れ解析結果を図 19 に, 深さ 40% での結果を 図 20 に示す. 深さ 40%ではキャビティ内で渦が発 生し,流れの下流側に流れの衝突が発生しているこ とが分かる.



図 19 流れ解析流れ線図(深さ 20%)



図 20 流れ解析ベクトル図 (深さ 40%)

直径と深さを変化させて実施し,直径が小さいほど,深さが深いほど流れの衝突が発生しやすい傾向があることが認められた.

4. 漬食の発生と進展メカニズムの検討

以上述べたように,(1)皮膜性状や管材料側に潰食 の発生に結びつくような要因がないこと,(2)海生生 物の付着跡から潰食の発生が見られること,(3)成長 した海生生物等により細管の閉塞が起こっているこ と,(4)死滅した海生生物付着部で汚染海水腐食と見 られる腐食が見られたこと,(5)流れ解析でキャビテ ィ内面で流れの衝突が見られたこと等の結果から, 潰食の発生と進展メカニズムとしては,以下のよう な過程をとると推定できる.

復水器細管表面への海生生物の付着・成長

PWRプラントの起動時など低流速時に海生生物 が復水器細管表面に付着する可能性が高い.一般に 海生生物は流れが強いと復水器細管表面に付着しに くいことが知られている[∞].

付着した海生生物の一部はスポンジボールにより 除去されるが,一部は除去されずに残り,成長して, スポンジボールでは除去できない固着力を持つよう になる.

細管閉塞の発生,海生生物の腐敗死滅

成長した海生生物等により,管内の流れがせき止められ,復水器細管の閉塞が発生する.

閉塞の発生により,細管内の流れが停止し,えさ

や酸素の供給が停止し,海生生物が死滅腐敗する.

海生生物付着部直下で汚染海水腐食の発生,キャ ビティの形成

海生生物の腐敗により,汚染海水腐食と呼ばれる 腐食が発生する.

汚染海水腐食が進行し,海生生物付着部直下にキャビティが形成される.

洗浄等により閉塞の解消

定期検査時の洗浄等で閉塞が解消し,次の運転で 流れが回復する.

キャビティ内部で流れの衝突により潰食の発生

キャビティ形状等の条件が合致したキャビティ内 面に流れの衝突ポイントが発生.流れの衝突ポイン トで境界膜の厚さが薄くなり,物質移動(腐食)が 加速され,潰食が発生する.

潰食の進展

鉄皮膜の形成あるいは形状等条件の変化に伴ない 一部は進行が停止するが,一部は複数の運転サイク ルを通じて進展する可能性がある.

5.まとめ

PWRプラントの復水器の銅合金製細管における 潰食の発生と進展メカニズムを解明するために,2 基のPWRの復水器細管を抜管し,細管内表面の皮 膜性状,管材料特性,海生生物付着状況,潰食発生 状況を詳細に調査,分析した.

その結果,(1)皮膜性状や管材料側に潰食の発生に 結びつくような要因がないこと,(2)海生生物の付着 跡から潰食の発生が見られること,(3)成長した海生 生物等により細管の閉塞が起こっていること,(4)死 滅した海生生物付着部で汚染海水腐食と見られる腐 食が見られたこと,(5)流れ解析でキャビティ内面で 流れの衝突が見られたことなどの結果から,潰食の 発生進展メカニズムとしては,従来いわれているプ ロセスに加え,以下のプロセスをとると推定するこ とができる.

復水器細管表面への海生生物の付着・成長 細管閉塞の発生,海生生物の腐敗死滅 海生生物付着部直下で汚染海水腐食の発生,キャ ビティの形成 洗浄等により閉塞の解消

キャビティ内部で流れの衝突により潰食の発生 潰食の進展

まだキャビティが潰食に進展していくための条件 など未解明な部分も多い.しかし,鉄皮膜の形成条 件工夫することにより潰食の進展を防止することを 検討していく必要がある.

文献

- 川邊允志,荒木道郎,藤井哲,清水潮:復水器 工学ハンドブック,愛智出版,96(1994).
- 川邊允志:大型付着生物対策技術総覧,電気化
 学協会海生生物汚損対策懇談会,338~357(1998).
- (3) 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会編:復水 器細管汚れ測定方法(1988).
- (4) 住友軽金属工業株式会社技術研究所:発電プラントにおける復水器管の材料選定と使用時の問題 点と対策について,住軽金技報,33(1991).