

原子力分野での金属材料 教材

## 高圧環境下における材料の腐食

担当

北海道大学 坂入正敏

## 教材の内容

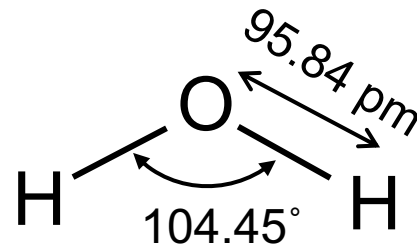
- ・ 水の化学と金属の腐食について
- ・ 原子力発電の高温水環境
- ・ 高温水中の腐食と対策

# 水について

化学式：H<sub>2</sub>O

モル質量：18.01528 g/mol

同位体の割合：約 0.03115%の重水



ウィーン標準平均海水, 1気圧もしくは標準気圧

密度：999.97495 kg/m<sup>3</sup> at 3.948°C

氷の密度 916.72 kg/m<sup>3</sup> at 0°C

融点：0.002519°C

沸点：約99.97°C

酸解離定数  $pK_a$ ：15.74

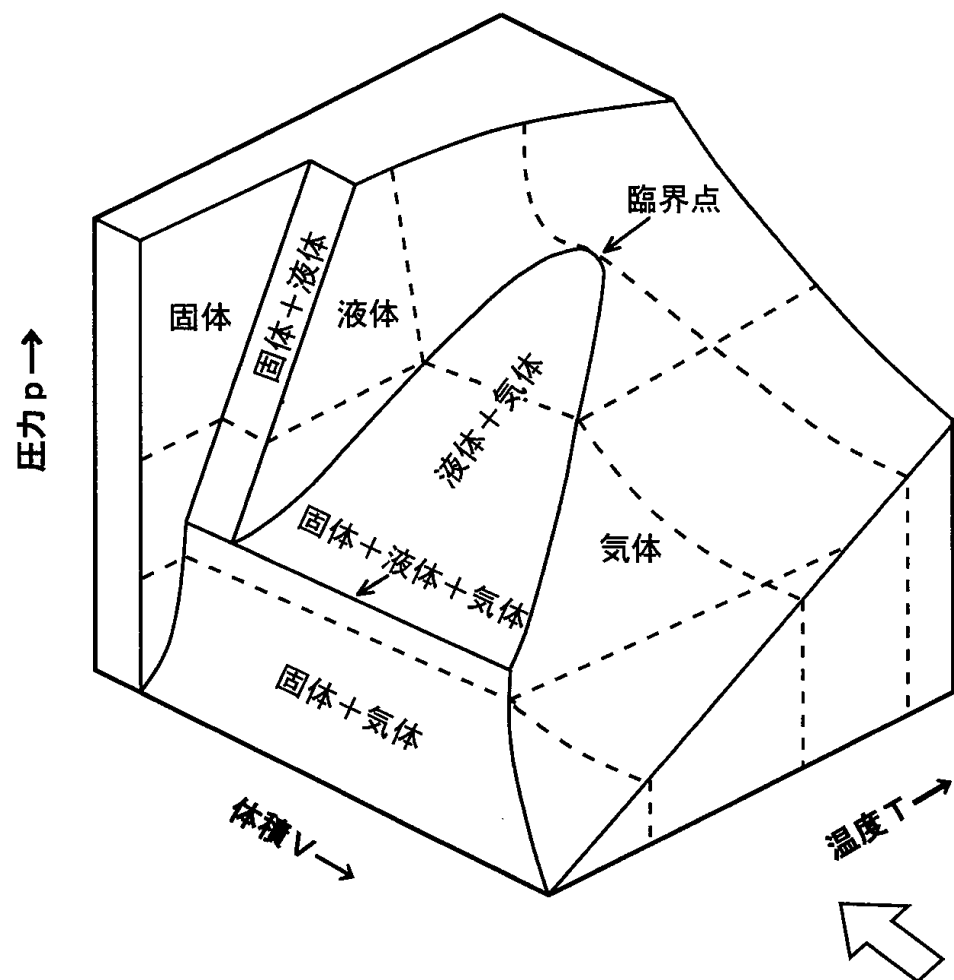
粘度：0.001 Pa·s at 20°C

地球の水の総量：約14億 km<sup>3</sup> ( $= 1.4 \times 10^{18} \text{ m}^3$ )

海水；97 %， 淡水；3 %

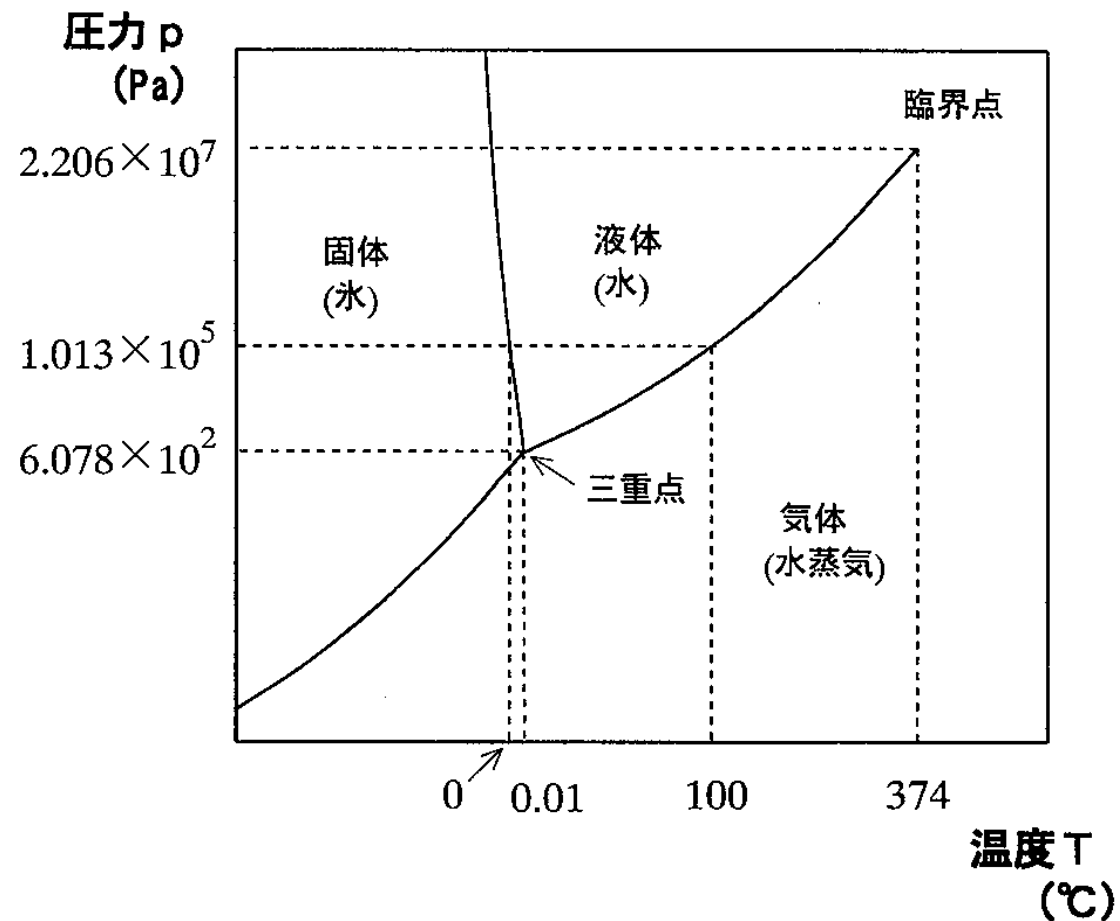
# 状態図

## 一成分系の相平衡の状態図



【1】 出典：田村 定義, 三態変化と状態図(講座:変化や反応はどのように起こるか), 化学と教育, 公益社団法人 日本化学会, 2008, 56巻, 12号, pp. 626-629

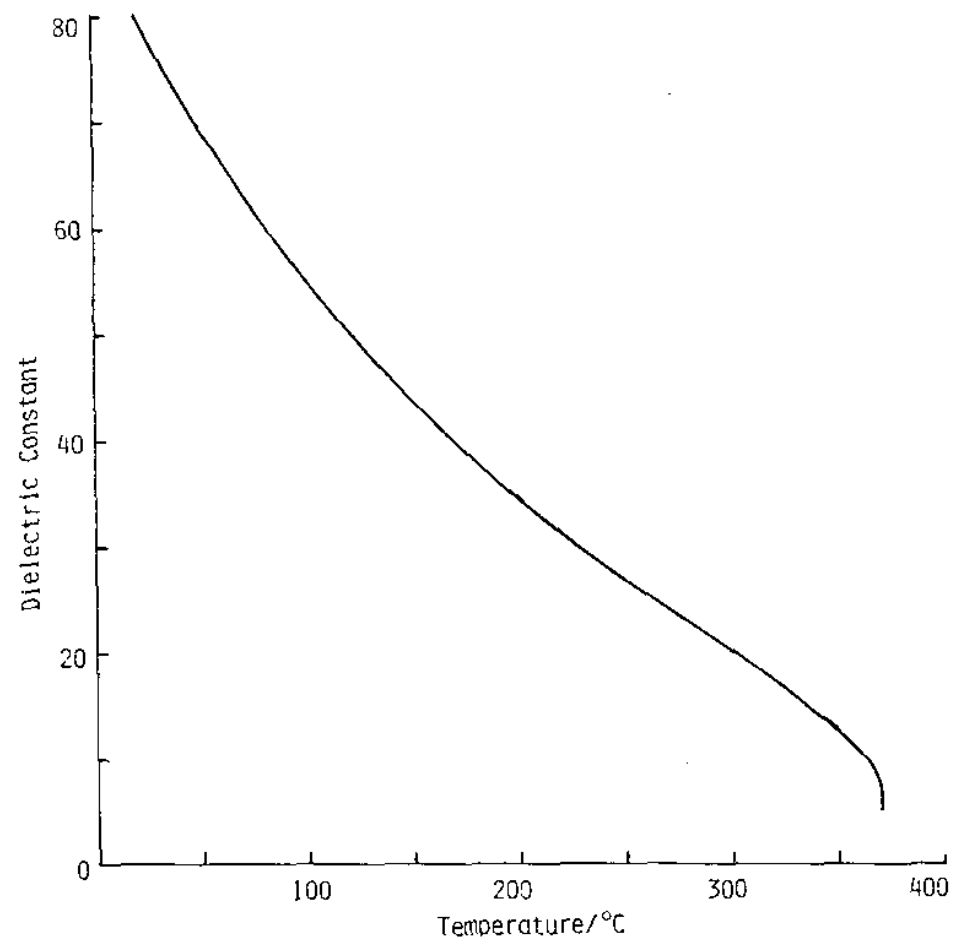
## 水の状態図



【2】 出典：田村 定義, 三態変化と状態図(講座:変化や反応はどのように起こるか), 化学と教育, 公益社団法人 日本化学会, 2008, 56巻, 12号, pp. 626-629

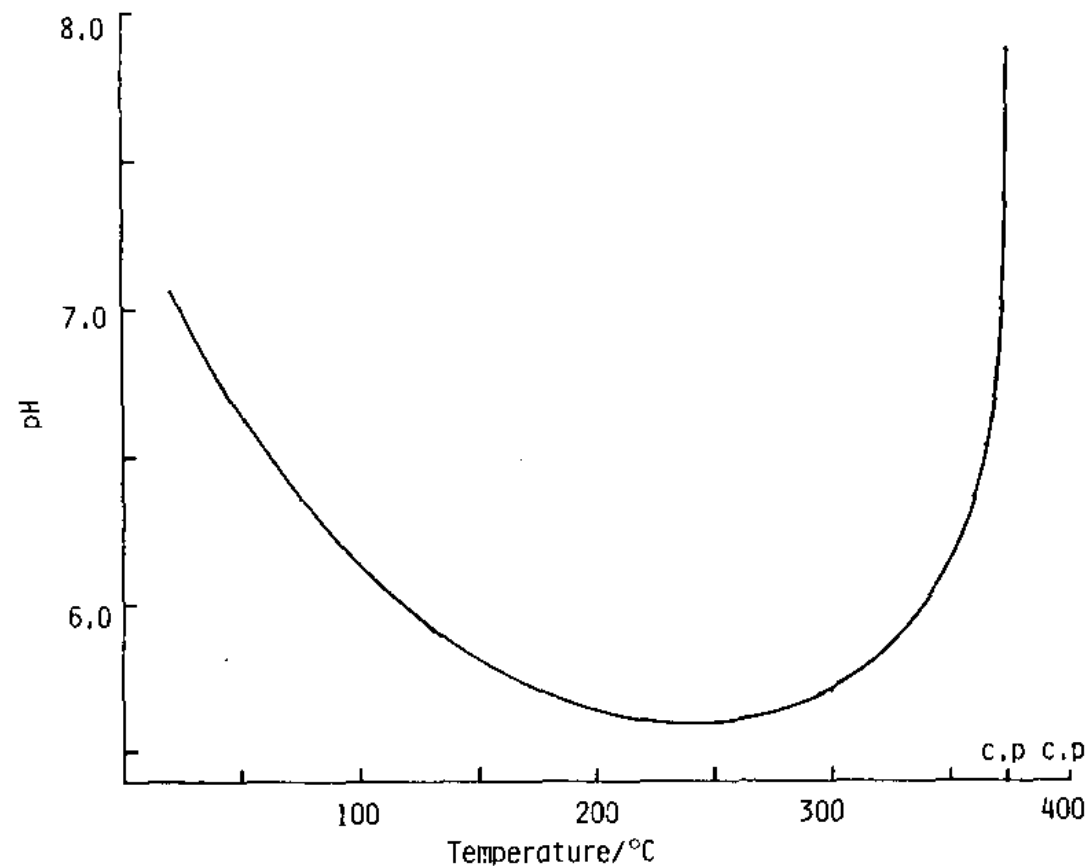


## 水の誘電率と温度の関係



【3】 出典：水野 孝之, 電気化学および工業物理化学, 59巻, pp. 282-291, 1991, 電気化学会  
転載許可済, Fig. 1

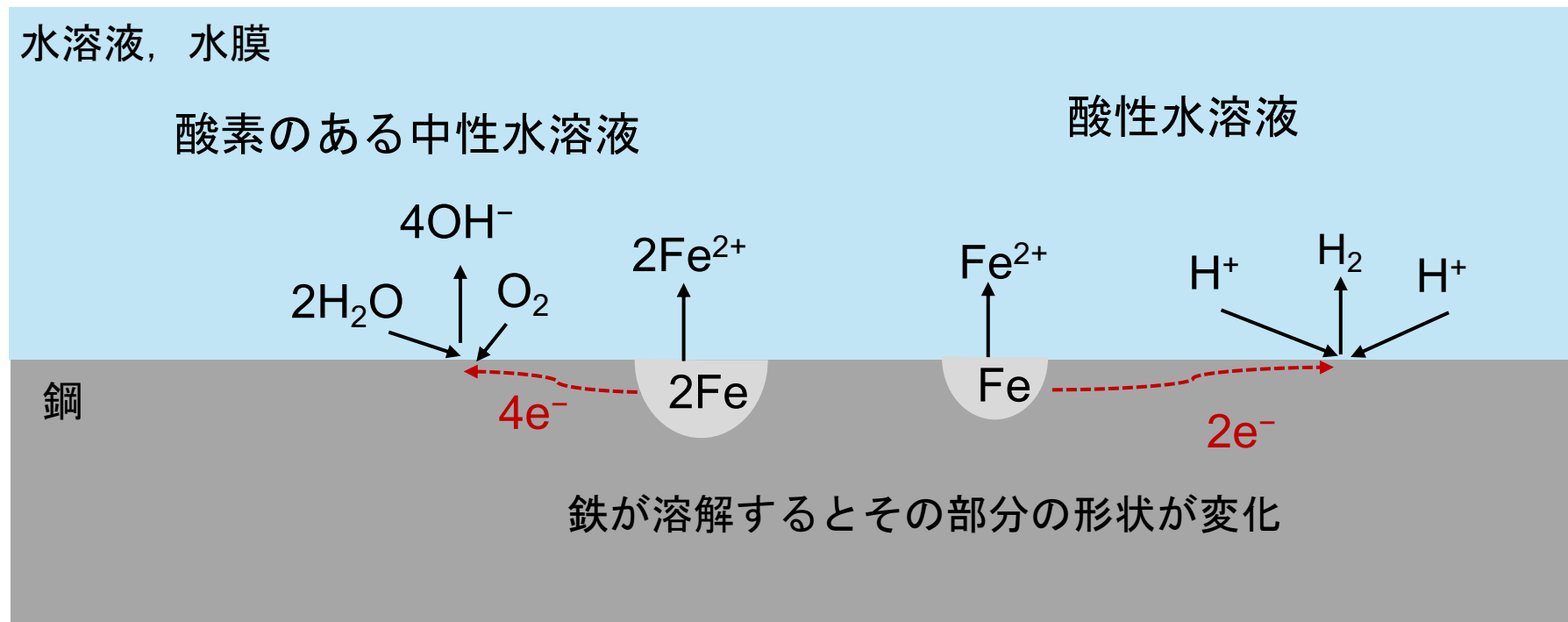
## 水のpHと温度の関係



【4】 出典：水野 孝之, 電気化学および工業物理化学, 59巻, pp. 282-291, 1991, 電気化学会  
転載許可済, Fig. 2

# 金属材料の腐食

## 水溶液腐食の例

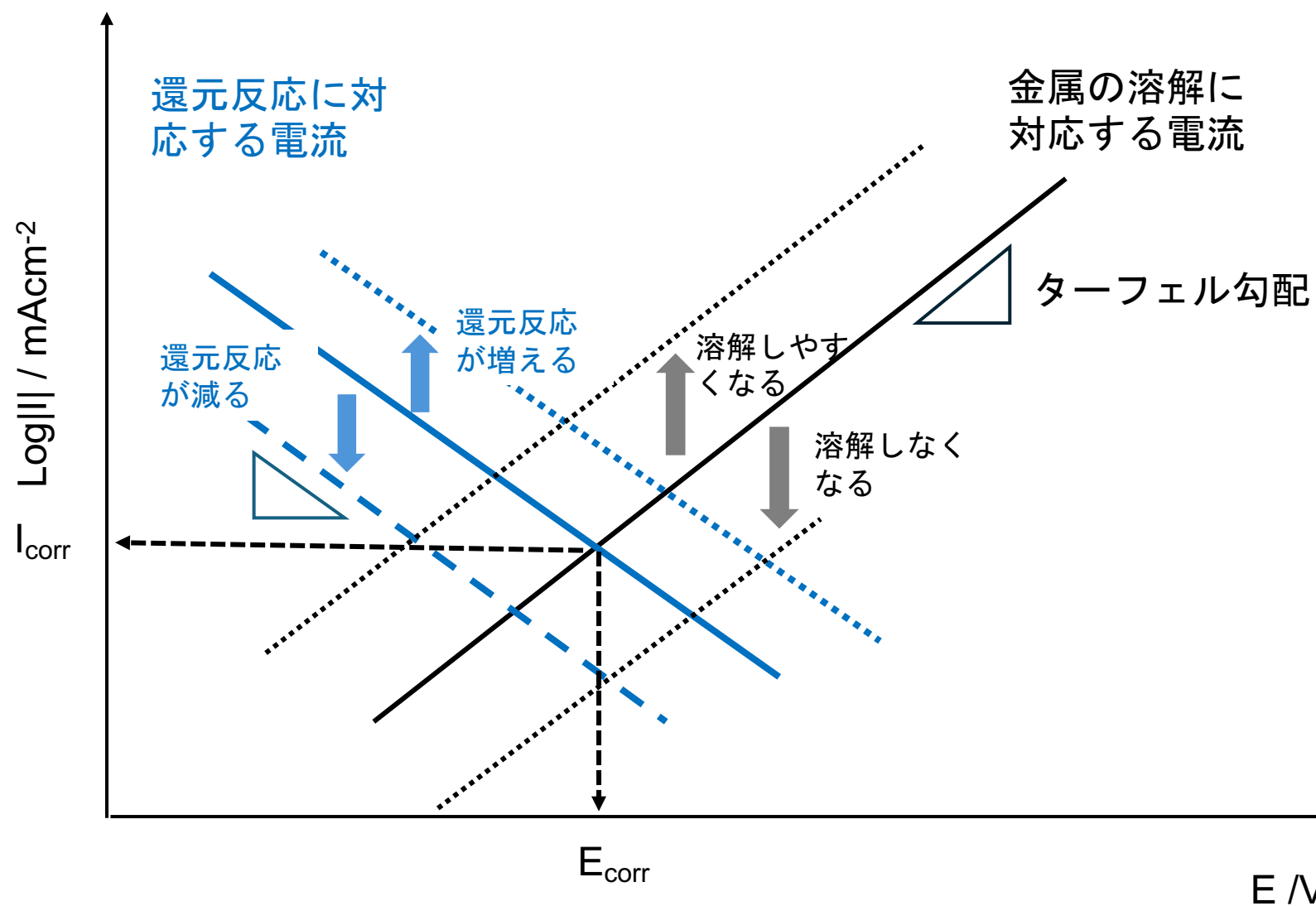


陽極（アノード）反応：  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

陰極（カソード）反応：  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$   
酸素のある中性水溶液

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$   
酸性水溶液

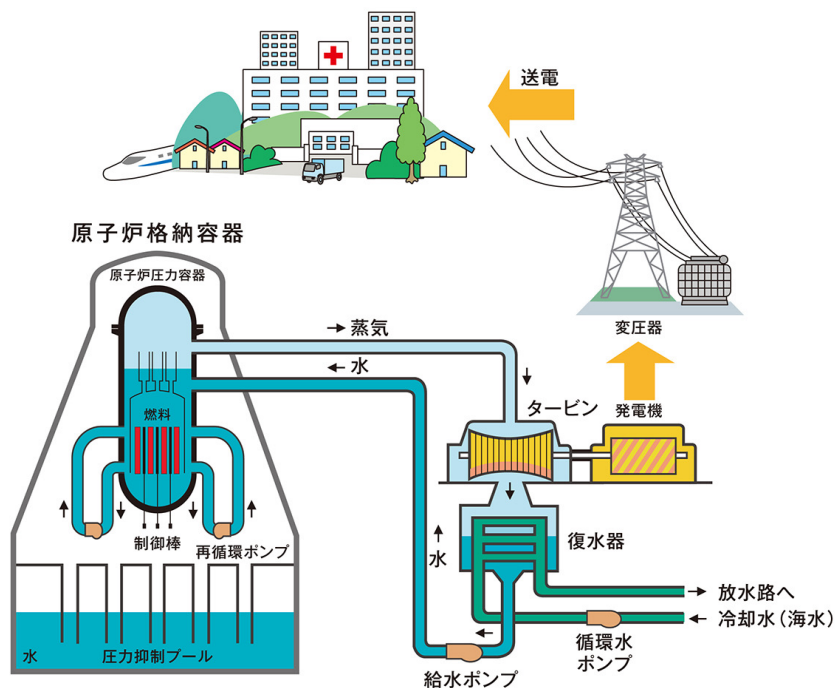
# 金属材料の腐食



# 原子力発電の高温水環境と材料

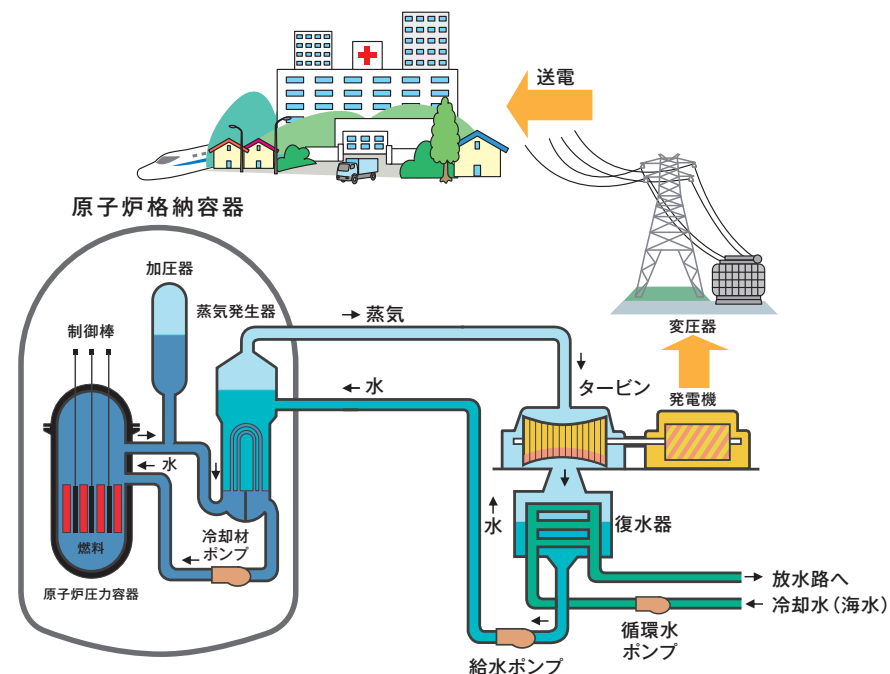
# 原子力発電の仕組み

## 沸騰水型炉 (BWR) 原子力発電のしくみ



【5】 出典：原子力・エネルギー図面集

## 加圧水型炉 (PWR) 原子力発電のしくみ



【6】 出典：原子力・エネルギー図面集

# 水の役割

冷却材, 減速材, 遮蔽材, 伝熱媒体

## 水環境の違い

BWR

温度 : 約286°C

圧力 : 約7.19 MPa

沸騰

PWR

一次系

温度 : 約325°C

圧力 : 15.4MPa

非沸騰

二次系

温度 : 約277°C

圧力 : 6.0 Mpa

沸騰

# 原子力発電炉の材料例

		BWR	PWR
炉心材料 と 環境	燃料	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>
	被覆管	ジルカロイ-2, 4	ジルカロイ-4
	制御材料	B <sub>4</sub> C/304 UO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ジルカロイ-4	Ag-In-Gd, B <sub>4</sub> C-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ボロシリケートガラス/ジルカロイ-4
	温度	270～290℃	280～320℃
	中性子束（平均）	熱中性子：3 x 10 <sup>13</sup> n/cm <sup>2</sup> ・s 高速中性子：1 x 10 <sup>14</sup> n/cm <sup>2</sup> ・s	熱中性子：5 x 10 <sup>13</sup> n/cm <sup>2</sup> ・s 高速中性子：3 x 10 <sup>14</sup> n/cm <sup>2</sup> ・s
圧力容器と クラッド材		低合金鋼（SA533B） 308LSS	低合金鋼（SA533B） 308LSS, インコネル617
蒸気 発生器	シェル	なし	低合金鋼（SA533B）
	支持板		炭素鋼（SA515Gr60）
	管		インコネル800, インコロイ800他
配 管		304SS, 316LSS, 炭素鋼	304SS, 316LSS
ポンプなど		304SS, ステライト	304SS, ステライト
冷却管		A1ブロンズ, A1ブラス, キュプロNi, 304SS, Ti他	

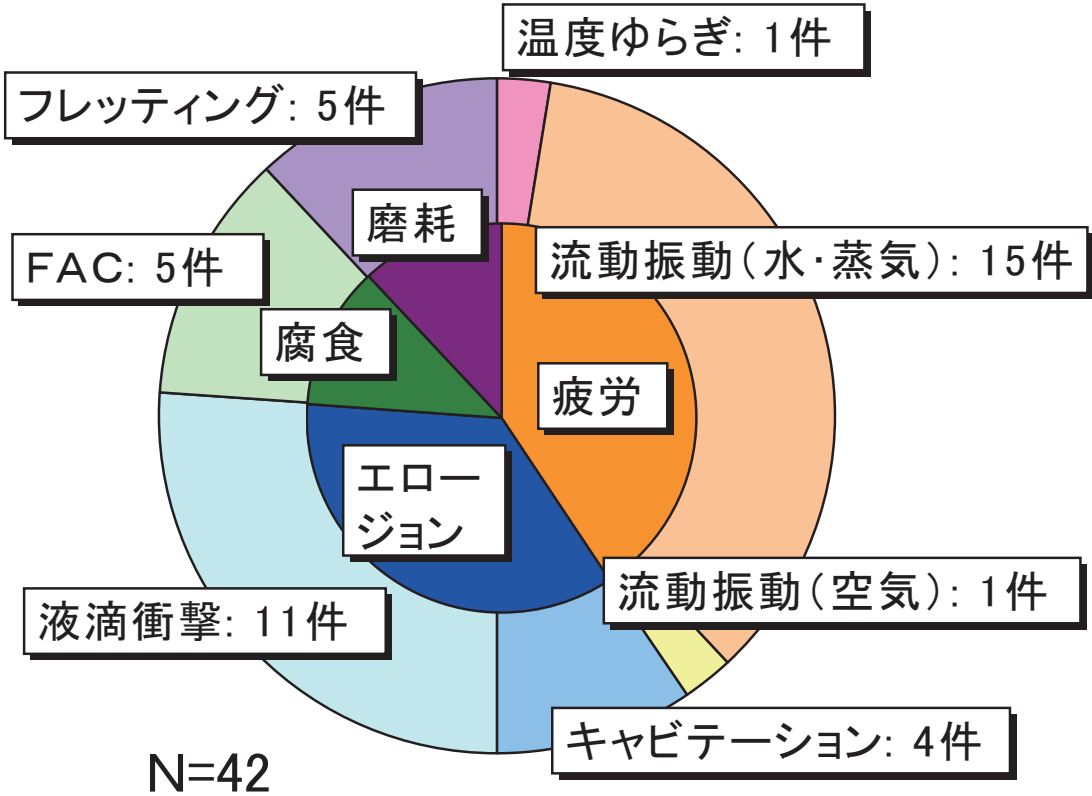
SS：ステンレス鋼の略称

# 高温水中の腐食と対策

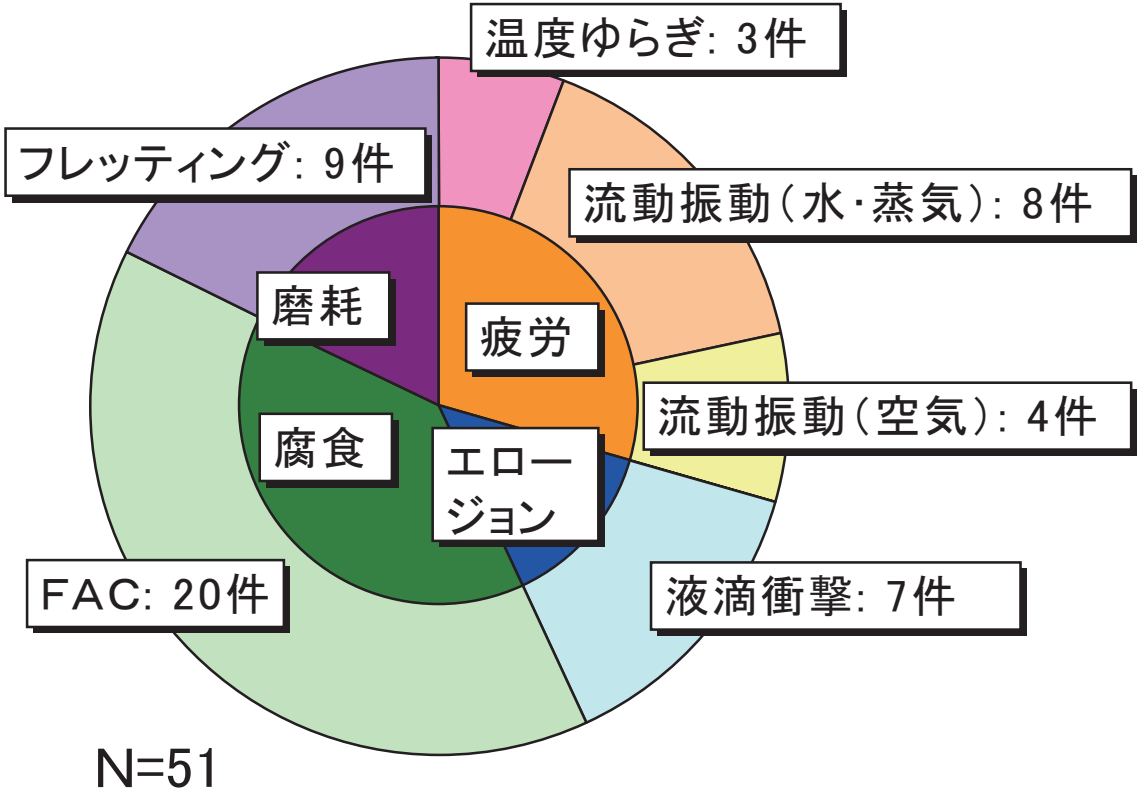


# 水に関連した国内原子力発電所のトラブル

## BWR



## PWR



【7】 出典：「原子力安全システム研究所 INSS JOURNAL Vol.17 2010」より

# 水による構造材料の腐食とその影響

## 腐食事例

### BWR

一次冷却水系配管への放射性腐食生成物の蓄積  
配管系の応力腐食割れ（SCC）

### PWR

蒸気発生器における減肉腐食

## 影響

燃料被覆管，配管などの損傷

放射性廃棄物量の増加

作業員の被曝量の増加

発電の熱効率の低下

安全性が損なわれる

修理，点検のコストが増加する

# BWRの腐食：SCC

- ・合金で発生する
- ・引張応力で発生する
- ・許容応力より低い応力で発生する
- ・材料と環境に特定の組み合わせがある

材料：SUS, ニッケル基合金

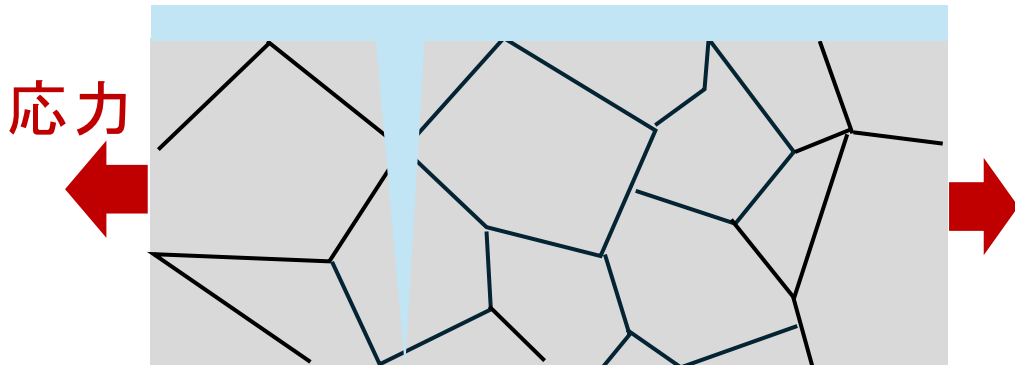
環境：原子炉内の放射線により水が分解して酸素や過酸化水素が発生

水の放射線分解反応



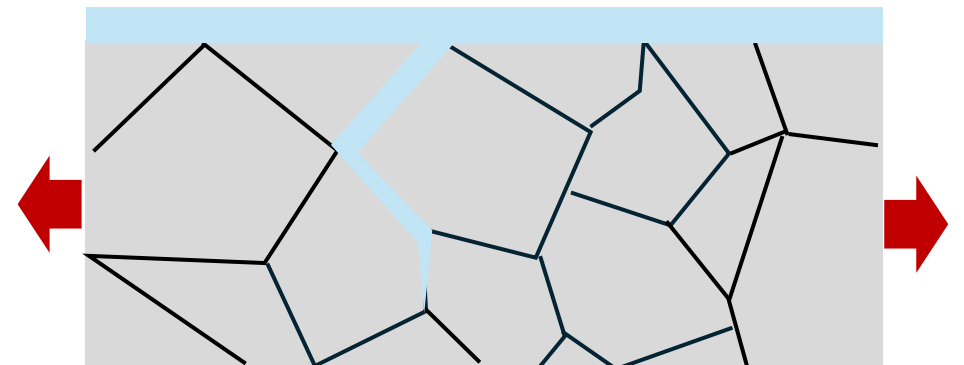
粒内（貫通）割れ：TGSCC

(Transgranular stress corrosion cracking)



粒界型割れ：IGSCC

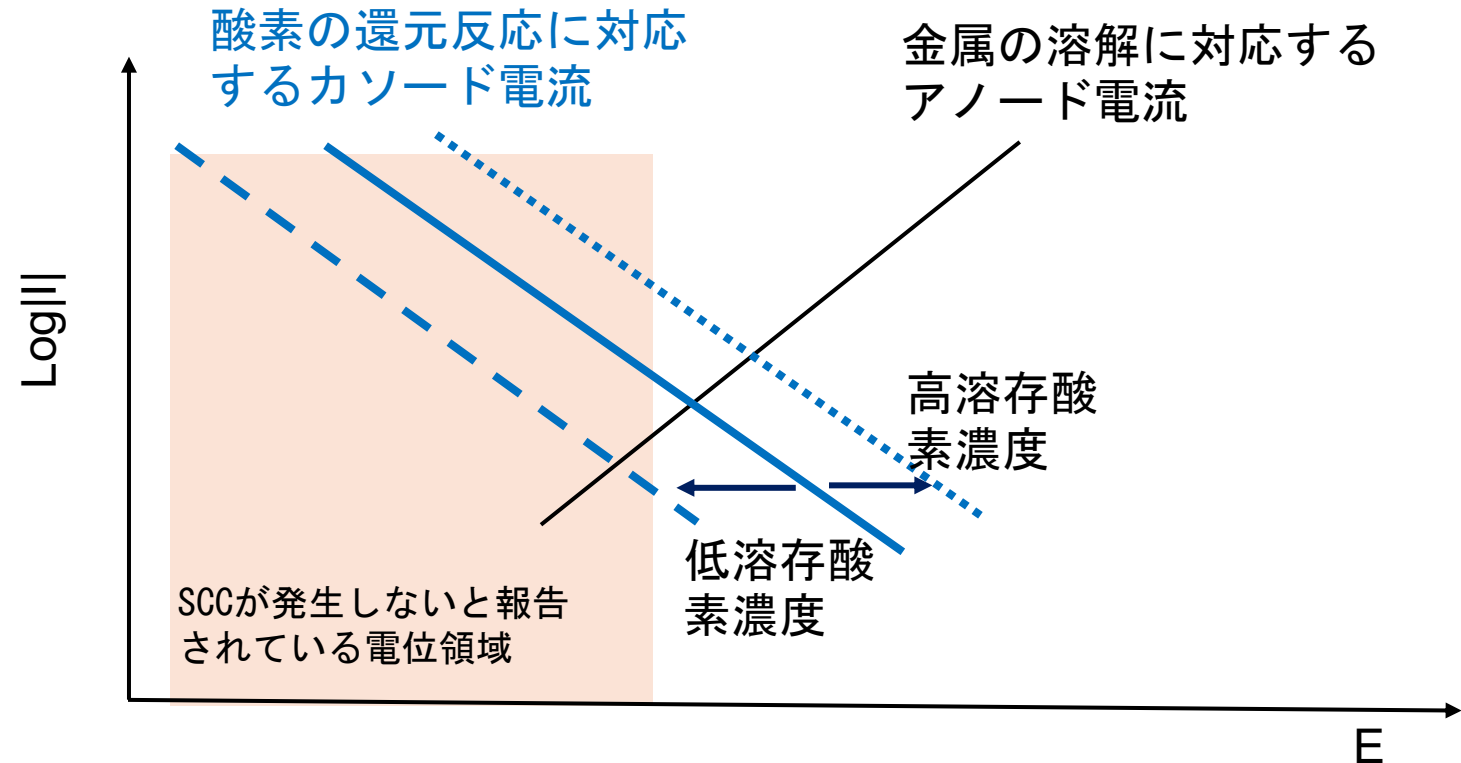
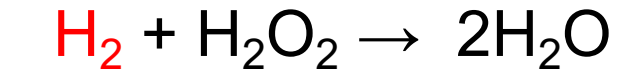
(Intergranular stress corrosion cracking)



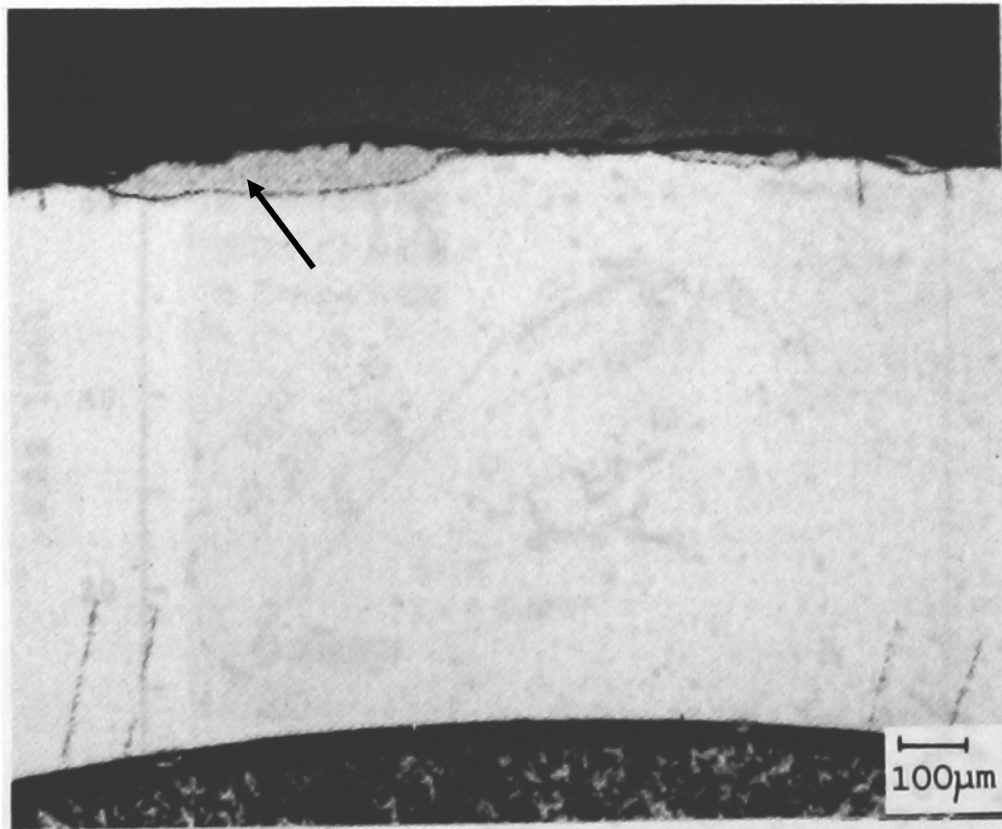
# 水素注入によるSCC発生抑制

水の放射線分解を抑制

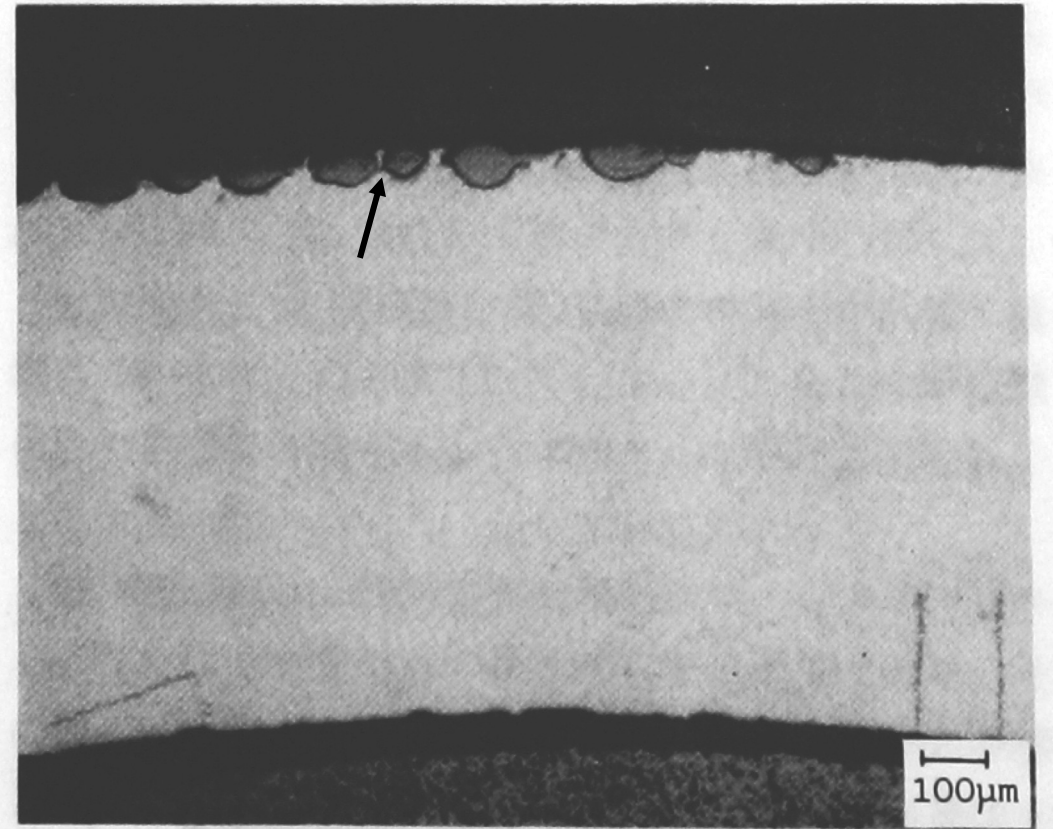
再結合を促進することで $O_2$ と $H_2O_2$ 濃度を下げる



# BWRの腐食：燃料被覆管のノジュラー腐食



試料 1

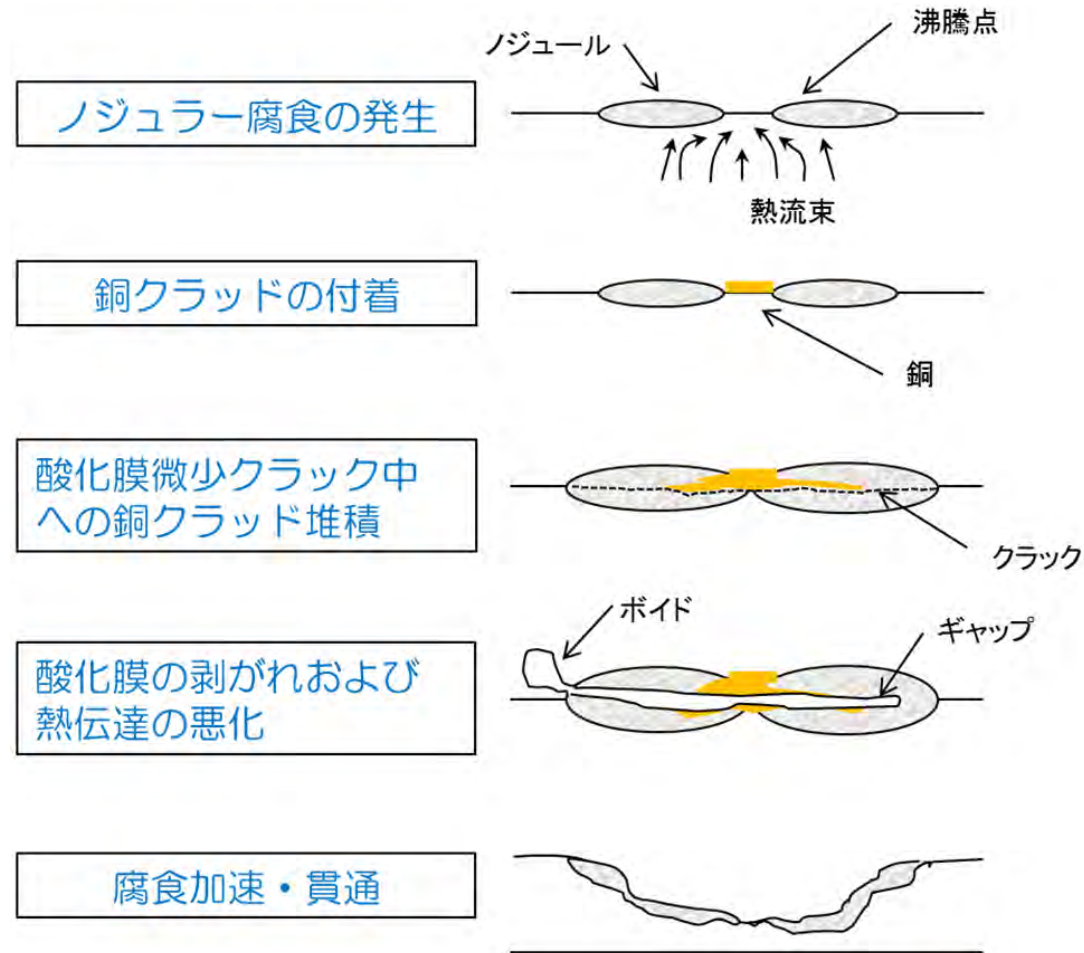


試料 2

写真 3 被覆管酸化膜の金相写真（ノジュラーコロージョン部分）

【8】出典：三島 良績, 大久保 忠恒, 大石 政夫, 青木 利昌, 二見 常夫, 北村 信行, 藤林 徹, 小泉 成実, 野俣 輝満, 津久井 一茂, 永井 将之, 松島 安義, 大内 淳弘, 沸騰水型原子炉燃料集合体の信頼性実証試験, 日本原子力学会誌, 1987, 29巻, 2号, pp. 90-115

# ノジュール腐食のメカニズムと防止対策



【9】 杉野 亘（日本原子力発電株式会社），「水化学基礎講座～BWRとPWRの水化学～」，第5回 軽水炉燃料・材料・水化学夏期セミナー，2021年8月10日実施

給水の金属濃度，特に銅濃度を厳格に管理  
炉水中のヨウ素131濃度を定期的に計測して被覆管の健全性を確認

# PWRの腐食：SCC対策

## 一次系

BWRより高濃度の $\text{H}_2$ 添加で $\text{O}_2$ と $\text{H}_2\text{O}_2$ の発生を抑制

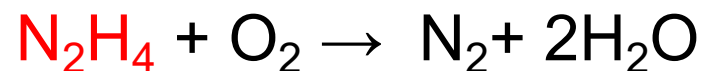
$\text{H}_2$ 濃度：保安規程範囲 15～50  $\text{cm}^3/\text{kg}$

一次冷却材浄化装置による $\text{Cl}^-$ などの不純物濃度，放射性物質の除去

$\text{Cl}^-$ 濃度：5 ppb以下

## 二次系

ヒドラジン注入（0.1～0.3 ppm）による酸素の除去



復水脱塩装置による不純物の除去

$\text{Cl}^-$ 濃度 10 ppt以下， $\text{Na}^+$ 濃度 3 ppt 以下



# 流れ加速型腐食(FAC: Flow Accelerated Corrosion)

PWR二次配管系

環境因子：150℃付近で激しく進行

高pHで抑制される

流速：速い場所もしくは偏流の起こる場所

材料因子：Cr, Cu, Mnは微量でも抑制

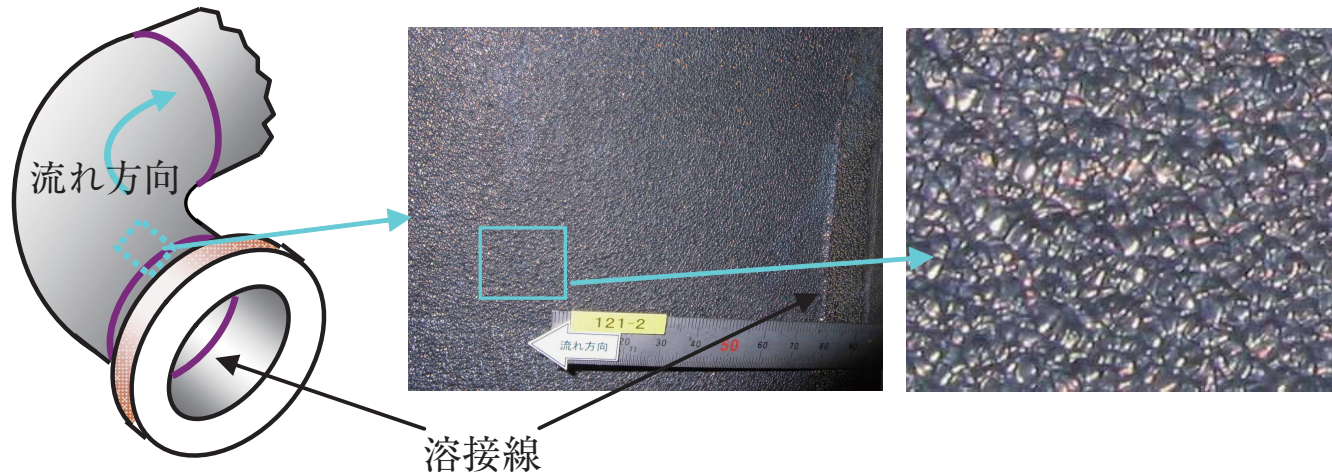


図4 配管減肉状況の観察結果の代表例1（単相流）

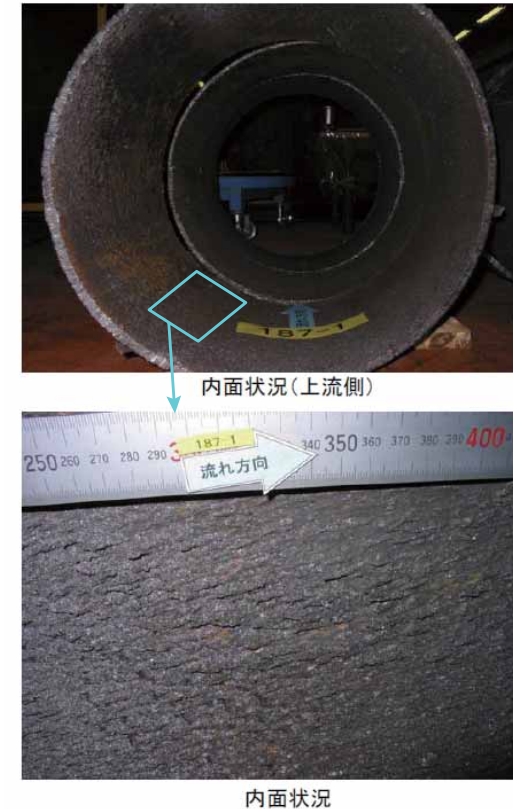


図5 配管減肉状況の確認結果の代表例2（2相流）

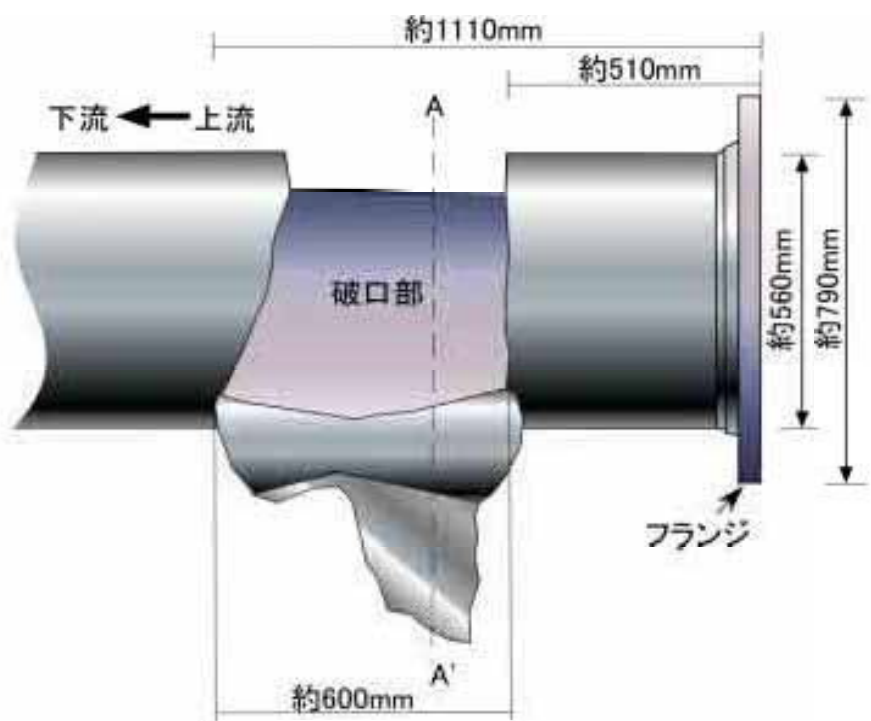
【10】出典：「原子力安全システム研究所 INSS JOURNAL Vol.15 2008」より

【11】出典：「原子力安全システム研究所 INSS JOURNAL Vol.15 2008」より

対策：アンモニアやエタノールアミンなどのアミン添加によりpHを弱アルカリ性に制御



# 美浜発電所3号機2次系配管破損事故—A-主復水管オリフィス前後の直管部



## 3 調査の方法及び結果

### 3.1 外観観察



図 3. 1-1 サポート (白色部) の取り外し状況

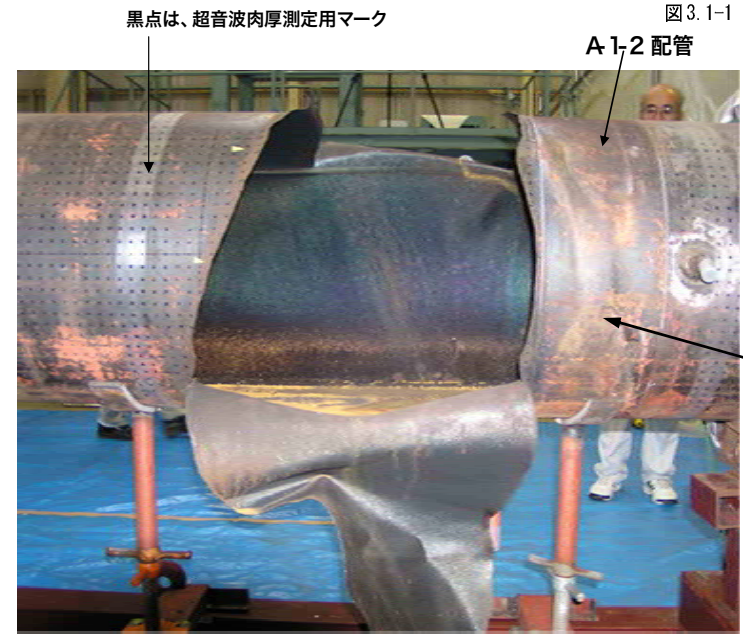


図 3. 1-2 サポート取外し後の配管外面

### 結果

全配管及びA-1配管破口部周辺の外面に有害な傷や割れ、著しい腐食等は認められなかった。

破口部に隣接していたサポート (炭素鋼製)を取り外し後、サポートの接触していた外面を観察し、特異な腐食が発生していなかったことを確認した。

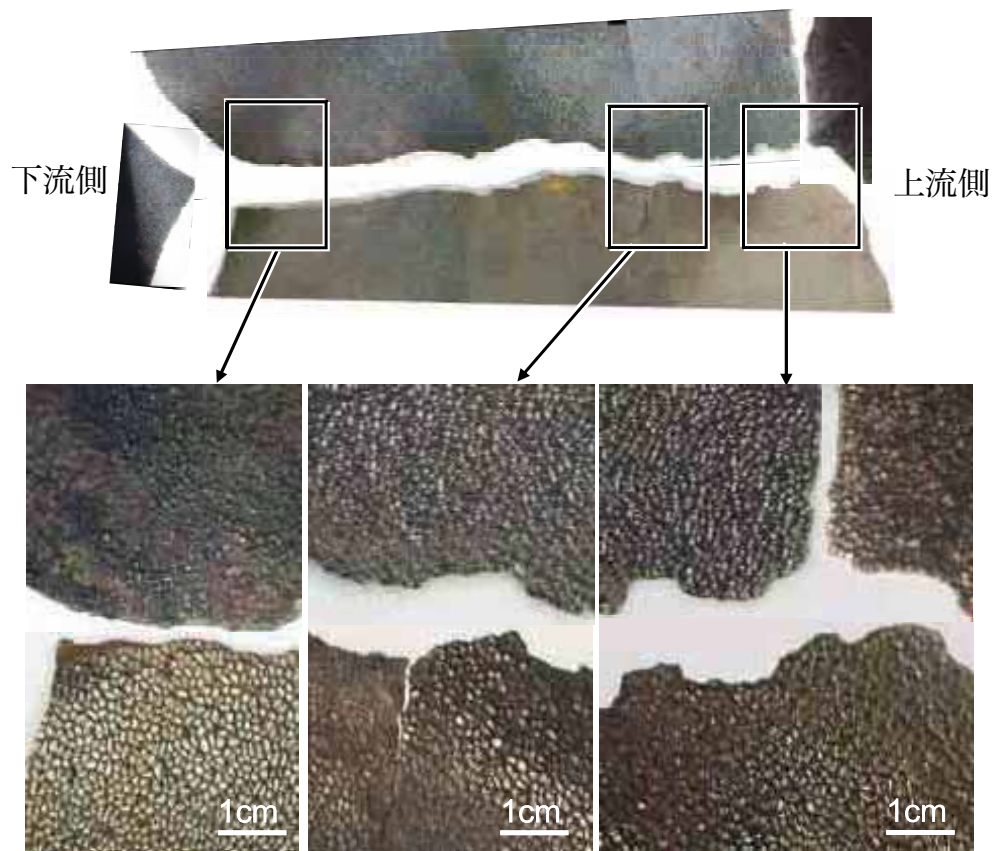
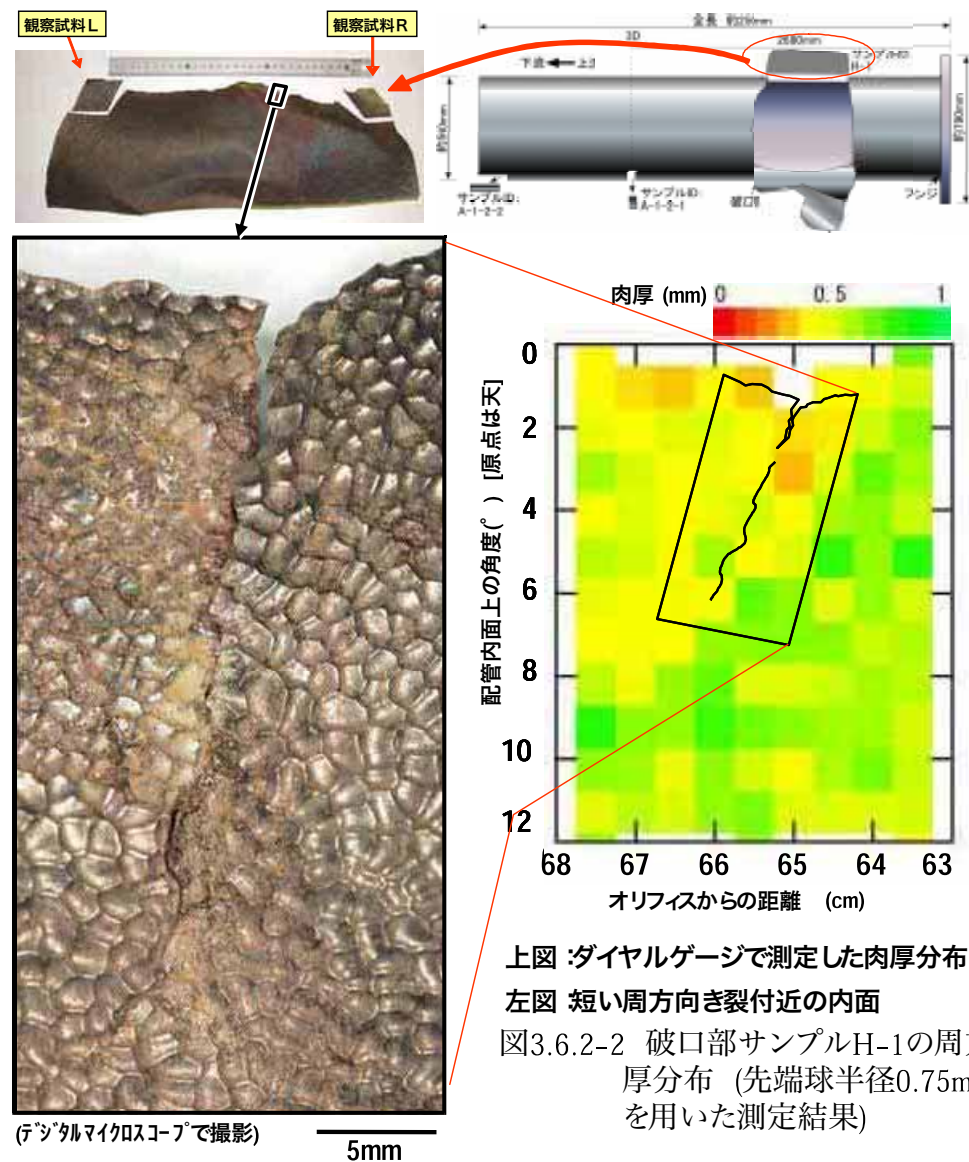


図3.6.1-3 破口部軸方向き裂のき裂周縁状況(内面から見た写真)

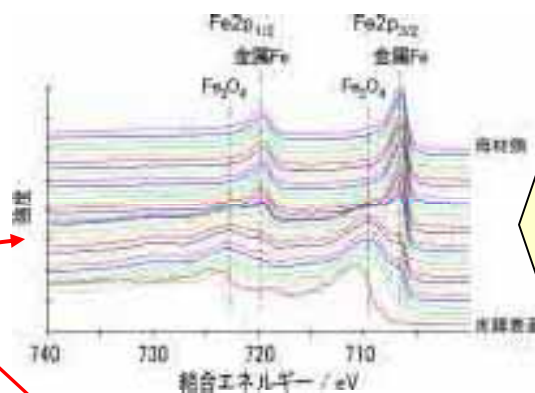
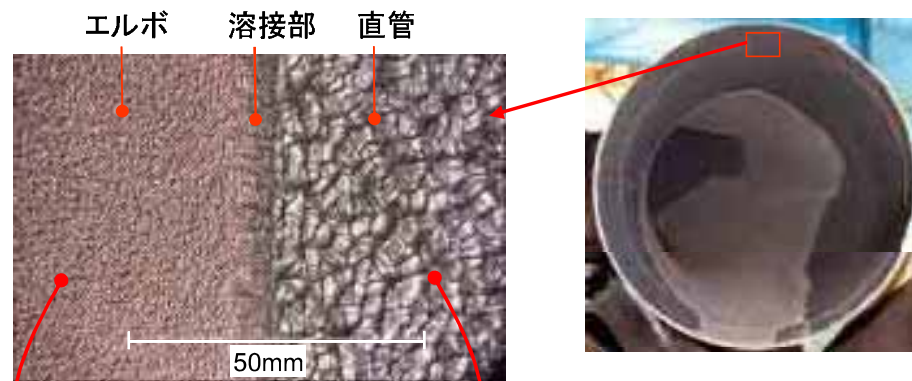


左【15】右【16】出典：「美浜発電所3号機2次系配管破損事故調査委員会」第7回配布資料（原子力安全・保安院）

([https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110\\_25\\_index.html](https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html))（令和7年9月16日に利用）



# X線光電子分光測定



鱗片状部分の酸化皮膜はマグネタイトであった。

エルボ(左)では直管部(右)の約2倍の酸化皮膜厚さであった。

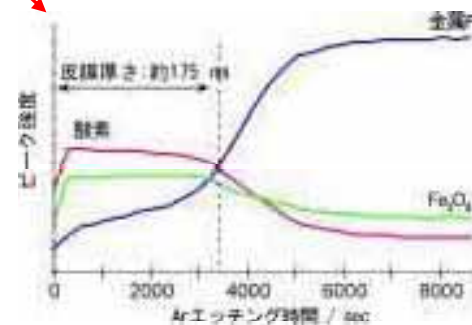
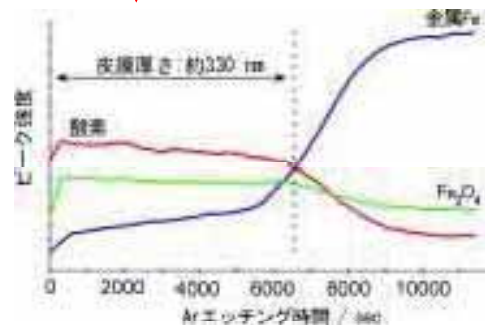


図 3.5-9 A 系配管オリフィス下流部と同エルボ部の接合部(A-2-2)の薄い酸化皮膜の X 線光電子分光 (XPS) 分析結果

# 環境からの腐食対策のまとめ

## BWR

現象	方法	理由
SCC	水素注入	放射線による水の分解で発生する酸素や過酸化水素の低減
FAC	覆水酸素注入	炭素鋼表面に緻密な酸化物皮膜を形成

## PWR

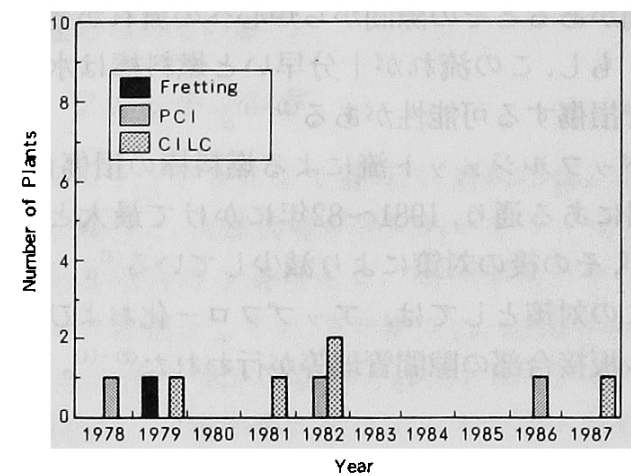
	現象	方法	理由
一次系	SCC	水素添加	酸素濃度の低減
	全面腐食	B-Li制御	pHを6.8から7.4の範囲に制御するため
二次系	SCC	ヒドラジン添加	酸素の除去のため
	FAC	pH制御（アミン添加）	酸素注入ができないため、弱アルカリ性に

# フレッティング腐食

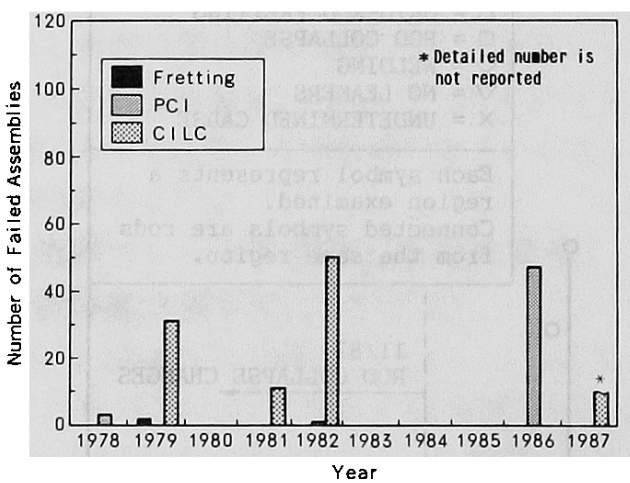
フレッティング, フレッチング：微小な相対滑り振動

フレッティング腐食, 摺動腐食, 擦過腐食：

フレッティング（摺動）と腐食反応による腐食損耗で、それぞれ単体より激しい



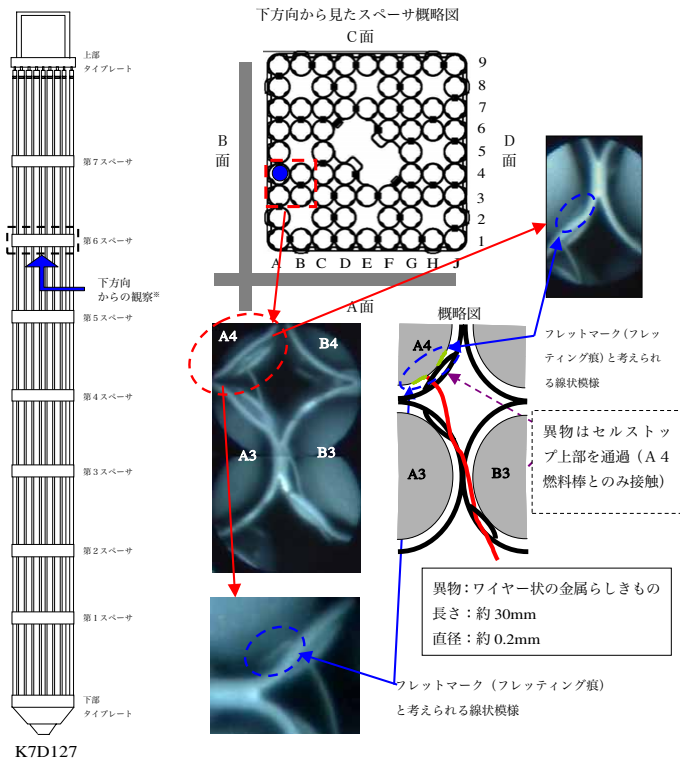
(a) 原因別破損発生件数



(b) 原因別破損体数

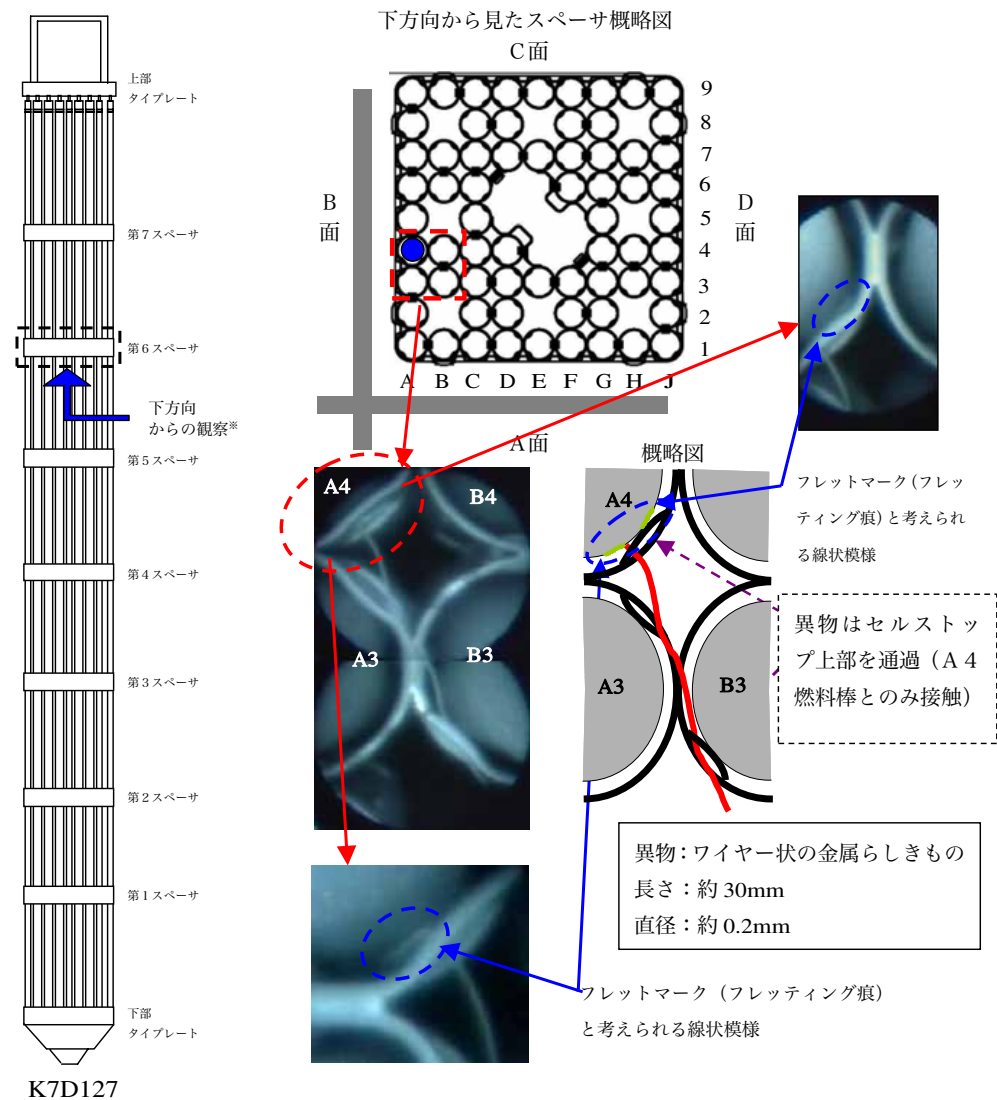
第 5 図 BWR 燃料の原因別破損発生件数と原因別破損体数（不明は除く）

【18】出典：越後谷 寛法, 川崎 了, 木下 豊, 窪田 博行, 小西 隆男, 安田 隆芳, 山中 庸靖, 最近の米国軽水炉燃料の信頼性, 日本原子力学会誌, 1993, 35巻, 8号, pp. 718-724



【19】出典：東京電力ホールディングス

# フレットニング腐食（続き）

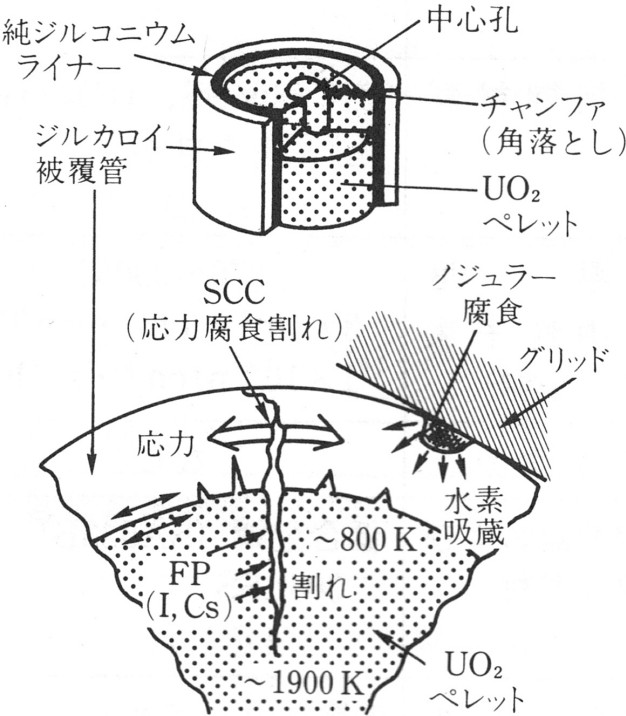




# ジルカロイ被覆管の腐食と対策

表3 ジルカロイ被覆管の腐食問題および対策

腐食損傷事項	現象および支配因子	対 策
初期トラブル（サンバースト）	ペレット中の吸着水による Zr の高温酸化に伴う水素により水素化物生成脆化	ペレットの残留湿分低減などの品質管理の向上
高温水腐食	クラッドの付着，グリッドやスペーサーとの接触部等の伝熱障害部や熱出力不均一等局部温度上昇によるノジュラー腐食と水素吸蔵	水質管理の向上 被覆管金属組織制御技術の高度化 Cu なしのコンデンサの採用
フレットティング腐食（局部減肉）	被覆管とスペーサー管隙部や異物巻き込み，異常流動条件下で生じる擦過腐食	隙間条件，運転条件の改善と水質管理の向上
PCI（ペレット被覆管材の機械的・化学的相互作用）	ペレットの割れ部の接触による切欠作用，I や Cs など FP ガスの化学腐食作用，運転に伴う温度変化および変形等応力による腐食割れ	高性能燃料の採用 He の加圧封入により FP 放出を抑制 出力上昇モードの規制

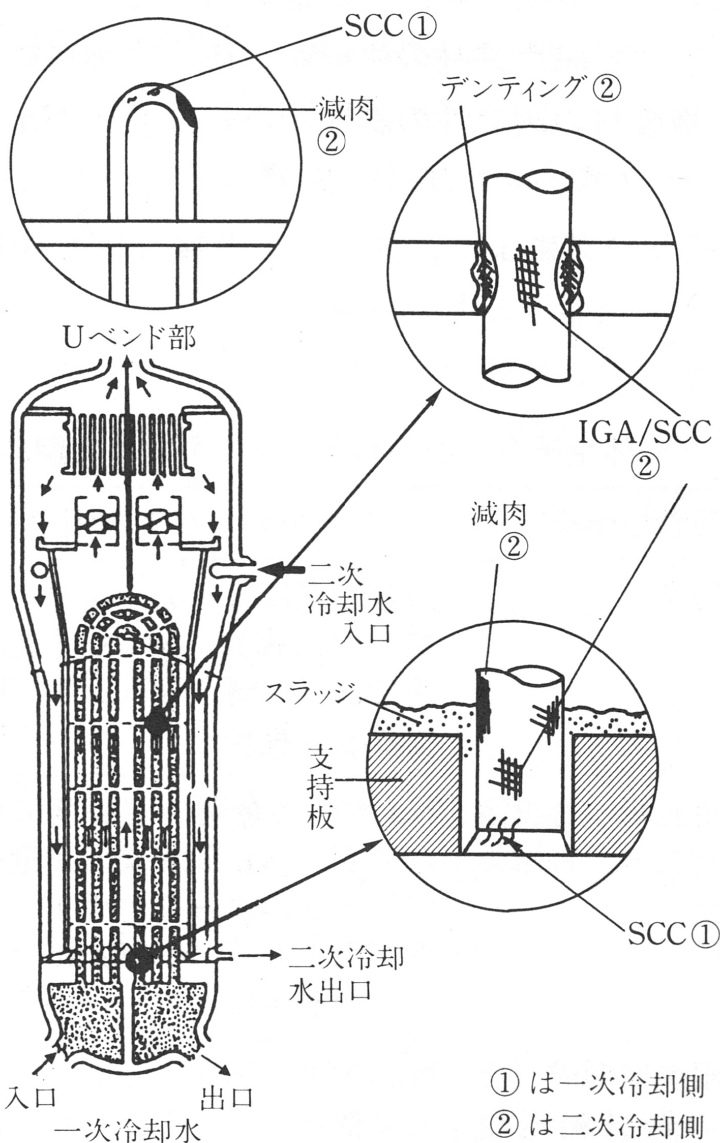


PCI の原理図と高性能燃料

# PWR蒸気発生器の腐食と対策

表 4 PWR 蒸気発生器インコネル伝熱管の腐食損傷の代表例と対策

腐食損傷事象	現象および支配因子	対 策
伝熱管の減肉	水中の塩化物、リン酸塩、硫酸塩の濃縮により二次系の伝熱管と管板や支持板の間隙部、曲げ部、スラッジ生成部の伝熱管の腐食	リン酸塩水処理法の改善 $Na/PO_4 < 3$ ↓～1972以降 $2.0 < Na/PO_4 < 2.6$ ↓～1973以降 $2.3 < Na/PO_4 < 2.6$ ↓～1974以降
デンティング	上記隙間部腐食生成物の体積膨張による伝熱管の変形	揮発性物質（AVT）処理
粒界腐食割れ	上記環境での腐食割れ 二次環境；アルカリ濃縮，温度上昇，腐食電位上昇 材料；熱処理温度，炭素量やBなどの不純物と応力	給水中へのホウ酸やCa化合物の注入とNa/Clモル比制御，応力・温度低減化と改良熱処理やインコネル690合金採用 支持板形状の変更など
応力腐食割れ	残留応力の大きな一次系のUベンド部や管板拡張部	応力除去熱処理 拡管方法改善 ショットピーニング処理



腐食損傷の模式図

左【22】 右【23】 出典：木内 清(日本原子力研究開発機構), 原子力プラントの腐食, 金属, アグネ技術センター, 1992, 62巻, No. 2, pp. 9-15



受講 お疲れ様でした

# 出典一覧

No.	ライセンス	出典情報
【1】	✙	田村 定義, 三態変化と状態図(講座:変化や反応はどのように起こるか), 化学と教育, 公益社団法人 日本化学会, 2008, 56巻, 12号, pp. 626-629
【2】	✙	田村 定義, 三態変化と状態図(講座:変化や反応はどのように起こるか), 化学と教育, 公益社団法人 日本化学会, 2008, 56巻, 12号, pp. 626-629
【3】	✙	水野 孝之, 電気化学および工業物理化学, 59巻, pp. 282-291, 1991, 電気化学会転載許可済, Fig. 1
【4】	✙	水野 孝之, 電気化学および工業物理化学, 59巻, pp. 282-291, 1991, 電気化学会転載許可済, Fig. 2
【5】	✙	原子力・エネルギー図面集
【6】	✙	原子力・エネルギー図面集
【7】	✙	「原子力安全システム研究所 INSS JOURNAL Vol.17 2010」より
【8】	✙	三島 良績, 大久保 忠恒, 大石 政夫, 青木 利昌, 二見 常夫, 北村 信行, 藤林 徹, 小泉 成実, 野俣 輝満, 津久井 一茂, 永井 将之, 松島 安義, 大内 淳弘, 沸騰水型原子炉燃料集合体の信頼性実証試験, 日本原子力学会誌, 1987, 29巻, 2号, pp. 90-115
【9】	✙	杉野 亘 (日本原子力発電株式会社), 「水化学基礎講座～BWRとPWRの水化学～」, 第5回 軽水炉燃料・材料・水化学夏期セミナー, 2021年8月10日実施
【10】	✙	「原子力安全システム研究所 INSS JOURNAL Vol.15 2008」より

# 出典一覧

No.	ライセンス	出典情報
【11】	+	「原子力安全システム研究所 INSS JOURNAL Vol.15 2008」 より
【12】	+	「美浜発電所3号機2次系配管破損事故調査委員会」 第7回配布資料（原子力安全・保安院） ( <a href="https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html">https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html</a> ) （令和7年9月16日に利用）
【13】	+	「美浜発電所3号機2次系配管破損事故調査委員会」 第7回配布資料（原子力安全・保安院） ( <a href="https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html">https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html</a> ) （令和7年9月16日に利用）
【14】	+	「美浜発電所3号機2次系配管破損事故調査委員会」 第7回配布資料（原子力安全・保安院） ( <a href="https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html">https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html</a> ) （令和7年9月16日に利用）
【15】	+	「美浜発電所3号機2次系配管破損事故調査委員会」 第7回配布資料（原子力安全・保安院） ( <a href="https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html">https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html</a> ) （令和7年9月16日に利用）
【16】	+	「美浜発電所3号機2次系配管破損事故調査委員会」 第7回配布資料（原子力安全・保安院） ( <a href="https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html">https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html</a> ) （令和7年9月16日に利用）
【17】	+	「美浜発電所3号機2次系配管破損事故調査委員会」 第7回配布資料（原子力安全・保安院） ( <a href="https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html">https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9483636/www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/110/25/110_25_index.html</a> ) （令和7年9月16日に利用）
【18】	+	越後谷 寛法, 川崎 了, 木下 豊, 窪田 博行, 小西 隆男, 安田 隆芳, 山中 庸靖, 最近の米国軽水炉燃料の信頼性, 日本原子力学会誌, 1993, 35巻, 8号, pp. 718-724
【19】	+	東京電力ホールディングス

## 出典一覧

No.	ライセンス	出典情報
【20】	+	木内 清(日本原子力研究開発機構), 原子力プラントの腐食, 金属, アグネ技術センター, 1992, 62巻, No. 2, pp. 9-15
【21】	+	木内 清(日本原子力研究開発機構), 原子力プラントの腐食, 金属, アグネ技術センター, 1992, 62巻, No. 2, pp. 9-15
【22】	+	木内 清(日本原子力研究開発機構), 原子力プラントの腐食, 金属, アグネ技術センター, 1992, 62巻, No. 2, pp. 9-15
【23】	+	木内 清(日本原子力研究開発機構), 原子力プラントの腐食, 金属, アグネ技術センター, 1992, 62巻, No. 2, pp. 9-15