

Q 1. マグネタイトであることを示すX線回折のデータを提示すること。

A. スケールAのX線回折 (XRD) 分析を下図に例示する。得られた回折パターンは、マグネタイトの標準的な回折パターンと一致していることから、当該スケールの主成分はマグネタイトである。

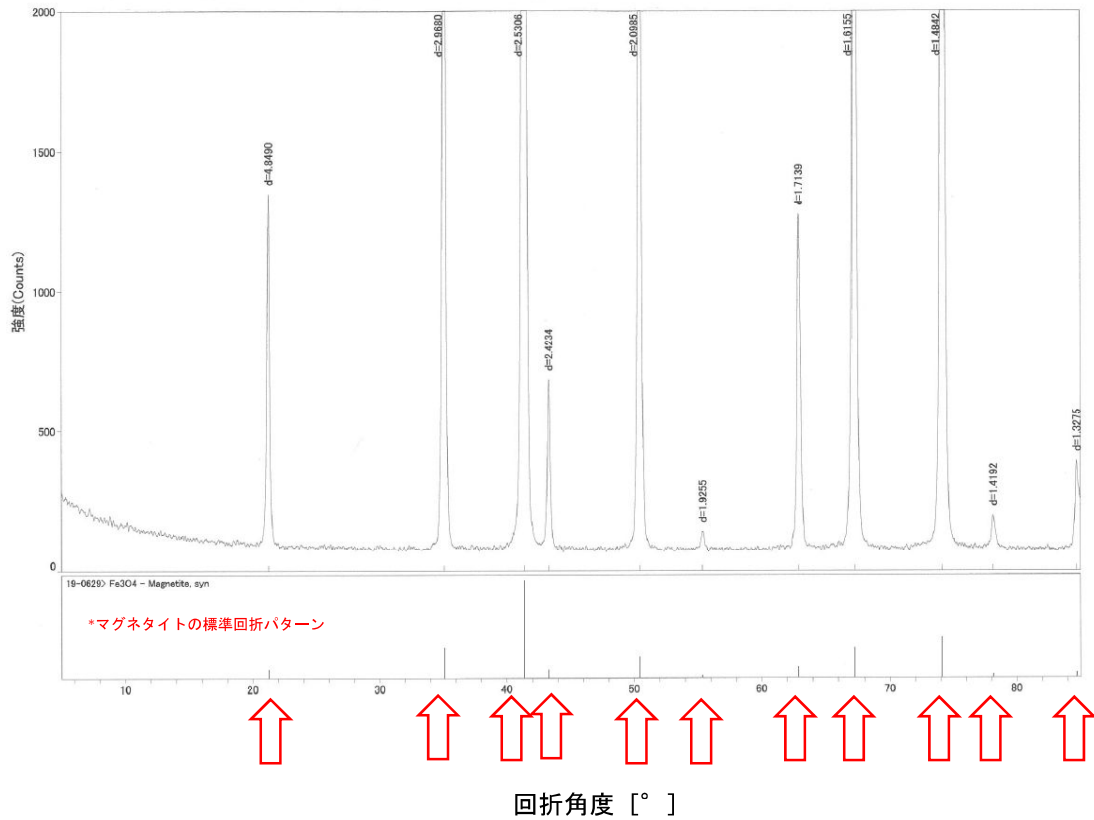


図 スケールAのXRD分析結果

以上

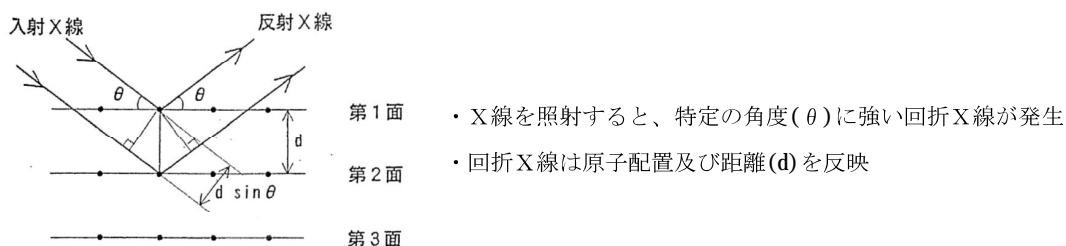
<参考：X線回折の原理>

X線回折（XRD：X-ray diffraction）とは、対象物にX線を照射し、X線の散乱・干渉を解析することで、構成成分の同定をする分析方法である。

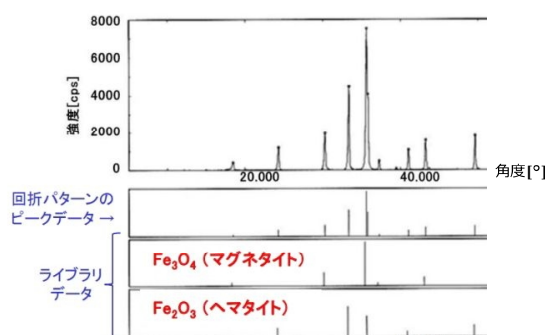
参考図1に示すとおり、物質にX線を照射すると、物質中の原子によりX線は散乱（反射）する。物質が結晶性である場合、原子が規則正しく並んでいるため、各原子による反射X線が干渉し、特定の方向（角度）に強い回折X線が発生する。

この回折X線のパターンは結晶中の原子の配置及び原子間距離によるため、測定された回折X線パターンと既知の物質の回折パターンのデータベースと比較・照合することにより、結晶性化合物が同定できる。

参考図2に回折パターンとデータベースライブラリとの照合により、 Fe_3O_4 （マグネタイト）及び Fe_2O_3 （ヘマタイト）と分析された例を示す（酸化鉄の場合、EDSで構成元素がFeとOであることは特定できるが、X線回折を行うことで、結晶構造の異なるマグネタイトとヘマタイトを識別できる）。



参考図1 X線回折の原理



参考図2 X線回折の分析例※

※出典：https://www.nstec.nipponsteel.com/techrepo/zairyu_pdf/HRM1617.pdf

Q 2. 2次系からFeが発生しSGにスケールとして付着（下部は稠密、上部は粗密）するまでの流れを、化学反応式を用いて説明すること。また、エビデンスとして公開文献を示すこと。

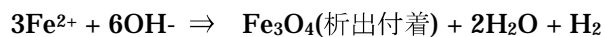
A. 2次系の構成機器の流れ加速型腐食等により、給水中に鉄が供給され、その形態は大きく分けて「①溶解している鉄イオン」と「②粒子状の鉄酸化物（主にFeOOH（オキシ水酸化鉄）、Fe₂O₃（ヘマタイト）、Fe₃O₄（マグネタイト）」があり、SG伝熱管表面でスケールを形成する（図参照^{※1}）。

※1：公開文献「Guangze Yang, Veronique Pointeau, Etienne Tevissen, Alexandre Chagnes, “A review on clogging of recirculating steam generators in Pressurized - Water Reactors”, *Progress_in_Nuclear_Energy*, 97, 182(2017).」より抜粋、和訳追記

① 溶解している鉄イオン

ここで、「①鉄イオン」は温度変化（温度上昇）に伴う溶解度減少により、次の通りマグネタイトに変化して析出する（シッコール反応^{※2}）。

※2：シッコール反応とは、SG 2次側器内のように酸素が存在しない還元性雰囲気において、鉄イオンからマグネタイトが生成する反応を指す。



上記反応は温度変化（溶解度差）の大きいSG下部で生じやすく、SG伝熱管表面において析出付着（Precipitation）が生じる。この時、微小な析出物が結晶成長するため、密着性が良く、稠密で強固なスケールとなる。

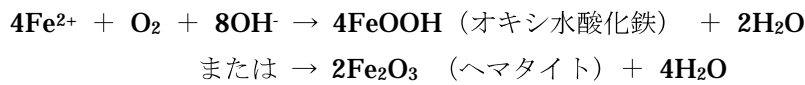
② 粒子状の鉄酸化物

一方、「②粒子状の鉄酸化物」は、給水中でイオン析出した酸化物（Fe₃O₄）が「②粒子状の鉄酸化物」としてSG器内に持ち込まれる。

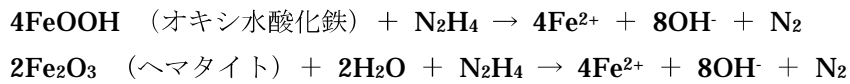
なお、2次系構成機器の構成材料表面から溶出した鉄イオンは、微量の酸素を含む復水系統や低圧給水系統で酸化されFeOOH（オキシ水酸化鉄）やFe₂O₃（ヘマタイト）を生成するものであり、この中には、脱気器下流で還元溶解し、Fe₃O₄（マグネタイト）として析出するものもある。^{※3}

※3：公開文献「Y.Shoda1 K.Matsukawa, K.Takahashi, T.Shiokawa, M.Sato1 J.Murayama, K.Murata, K.Yamakami, “Scale Adhesion Mechanism and its Control Measure for High Temperature Region of PWR Secondary System”, International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems San Francisco, October 2004」

<復水系統や低圧給水系統での酸化>



<脱気器下流での還元溶解>



これらは主としてSG上部で沸騰残渣として伝熱管表面に付着(attachment)する。
粗大な酸化物粒子が堆積付着していくため、脆く粗密なスケールとなる。



Fig. 5. Phenomena governing SG deposits.

図 スケール付着現象イメージ

以上

添付資料：公開文献「Guangze Yang, Veronique Pointeau, Etienne Tevissen, Alexandre Chagnes, “A review on clogging of recirculating steam generators in Pressurized - Water Reactors”, *Progress_in_Nuclear_Energy*, 97, 182(2017).」

※4の関係箇所抜粋

※4：著者の所属は仏国のCEA (Commissariat à l' énergie atomique et aux énergies alternative, 原子力・代替エネルギー庁)

Review
A review on clogging of recirculating steam generators in Pressurized-Water Reactors

Guangze Yang^a, Véronique Pointeau^{a,*}, Etienne Ievissen^a, Alexandre Chagnès^{b,***}

^a CEA Grenoble, Saiter fluid for Dorenav 21025, France

^b University of Domitric, Combustion lab, UMR CNRS 7259, 2 Rue Doyen Marie Curie, 54100 Vandœuvre Les Nancy, France

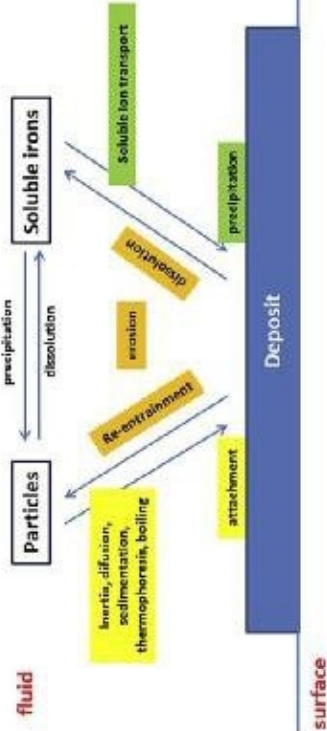


Fig. 3. Phenomena governing SG deposits.

マグネタイトの付着メカニズムは①鉄イオンの析出付着と②マグネタイト粒子の付着がある。

①析出付着に関する記載

It was observed that the maximum of solubility is located at about 150 °C whatever the pH ranging from 8.75 and 9.60 in the presence of ammonia at 0.1 and 2 ppm, respectively. Above 150 °C, magnetite solubility decreases with an increase of temperature.

The tube fouling phenomenon in the secondary circuit is particularly affected by supersaturation resulting from the heating effect of the primary flow circulating inside the SG tubes.

マグネタイトは150°Cで溶解度の極大値を示し、より高温となると過飽和析出してSGtubeに付着する

Crystallization fouling describes the deposits formed on the surface itself, tenacious and difficult to remove. On the other hand, the term “sludge” is often used to describe crystals of softer deposits formed in the bulk liquid, which arrive at the surface as particles and accumulate in a loose agglomeration rather than in a more oriented matrix.

過飽和析出により付着したマグネタイトは結晶化するため、強固 (tenacious) で除去する事が困難。⇒緻密で強固なスケールとなる。

②粒子付着に関する記載

- Iron oxide particle deposition forms a porous layer onto the surface;
- Soluble iron precipitation inside the porous layer generates a dense inner layer near the tube surface;
- The dense inner layer is detrimental to heat transfer from primary to secondary water and plays a major role in the loss of thermal performance of SG.

酸化鉄粒子の表面への付着はポーラス層を形成。

③化学反応に関する記載

Iron ions produced by FAC mechanism can precipitate on SG surfaces, forming SG deposits. This phenomenon is also called “crystallization fouling” (Bott, 1997; Lei et al., 2011; Bansal et al., 2008). The precipitation reaction is actually the reverse equilibrium of magnetite dissolution reported in Eq. (II).



SG表面でのマグネタイトの析出は、(II)式の逆反応で進む。

Q 3. 温度が上がれば鉄イオンが析出する（溶解度が下がる）ことについて、電共研以外の論文を提示すること。

A. 以下のとおり 2 点の論文に示されている。

○ 1 点目

F. H. Sweeton and C. F. Base, Jr., "The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures", J. Chem. Thermodynamics, p479-500, Vol. 2, (1970)^{※1}

※1 : 米国 Oak Ridge National Laboratory にて実施された研究報告。研究の出資者として米国原子力委員会 (Atomic Energy Commission, AEC) 及び Union Carbide Corporation が挙げられている。

(概要)

50～300 °C の脱気水環境下におけるマグネタイト (Fe_3O_4) の溶解度を測定した試験結果より、高温側の溶解度が小さくなる傾向が示されている。

○ 2 点目

P. R. Tremaine and J. C. LeBlanc, "The Solubility of Magnetite and the Hydrolysis and Oxidation of Fe^{2+} on Water to 300 °C", Journal of Solution Chemistry, Vol. 9, No. 6, (1980)^{※2}

※2 : カナダ原子力公社 (Atomic Energy of Canada Limited, AECL) による研究報告

(概要)

高温環境 (373 K (100 °C) ～573 K (300 °C)) におけるマグネタイトの溶解度を測定し、高温側の溶解度が小さくなる傾向が示されている。

以上

Q 4. 摩耗試験結果について、摩耗体積だけでなく摩耗深さを提示すること。

A.

下表の通り、顛末書添付資料—28に記載の高浜4号機回収スケール26ケースについて、摩耗試験で取得した伝熱管及びスケールの摩耗深さを示す。

表 高浜4号機回収スケールによる摩耗試験結果一覧(1/2)

試験片	全厚 (mm)	稠密層厚 さ (mm)	伝熱管 摩耗体積 (mm ³)	スケール 摩耗体積 (mm ³)	摩耗体積比 (伝熱管： スケール)	試験 時間 (hr)	伝熱管 摩耗深さ (mm)	スケール 摩耗深さ (mm)	摩耗深さ比 (伝熱管： スケール)
ケース 1	約0.2	約0.18	約0.009	約0.006	1:0.7	約116	約0.047	約0.024	1:0.51
ケース 2	約0.2	約0.18	約0.004	約0.002	1:0.5	約94	約0.040	約0.050	1:1.25
ケース 3	約0.3	約0.14	約0.023	約0.014	1:0.6	約90	約0.090	約0.147	1:1.63
ケース 4	約0.3	約0.14	約0.013	約0.021	1:1.6	約68	約0.061	約0.104	1:1.7
ケース 5	約0.3	約0.14	約0.014	約0.021	1:1.5	約68	約0.053	約0.083	1:1.57
ケース 6	約0.2	約0.06	—	試験開始直 後に欠損	1:100以 上	—	—	—	1:100以 上
ケース 7	約0.2	約0.10	—	試験開始直 後に欠損	1:100以 上	—	—	—	1:100以 上
ケース 8	約0.2	約0.14	—	試験中に欠 損	1:100以 上	約49	—	—	1:100以 上
ケース 9	約0.2	約0.04	—	試験開始直 後に欠損	1:100以 上	—	—	—	1:100以 上
ケース 10	約0.2	約0.12	約0.005	約0.010	1:2.0	約99	約0.035	約0.038	1:1.09
ケース 11	約0.2	約0.16	約0.018	約0.024	1:1.3	約90	約0.082	約0.169	1:2.06
ケース 12	約0.2	約0.14	約0.009	約0.005	1:0.6	約99	約0.085	約0.116	1:1.36

表 高浜4号機回収スケールによる摩耗試験結果一覧(2/2)

試験片	全厚 (mm)	稠密層厚 さ (mm)	伝熱管 摩耗体積 (mm ³)	スケール 摩耗体積 (mm ³)	摩耗体積比 (伝熱管: スケール)	試験 時間 (hr)	伝熱管 摩耗深さ (mm)	スケール 摩耗深さ (mm)	摩耗深さ比 (伝熱管: スケール)
ケース 13	約0.2	約0.08	約0.015	約0.093	1:6.2	約100	約0.067	約0.380	1:5.67
ケース 14	約0.3	約0.10	—	試験中に欠 損	1:100以 上	約17	—	—	1:100以 上
ケース 15	約0.3	約0.12	約0.012	約0.018	1:1.5	約91	約0.061	約0.106	1:1.74
ケース 16	約0.2	約0.14	約0.011	約0.010	1:0.9	約89	約0.075	約0.186	1:2.48
ケース 17	約0.3	約0.14	約0.012	約0.028	1:2.3	約89	約0.086	約0.297	1:3.45
ケース 18	約0.3	約0.12	約0.016	約0.044	1:2.8	約88	約0.087	約0.395	1:4.54
ケース 19	約0.2	約0.14	約0.015	約0.008	1:0.5	約91	約0.141	約0.091	1:0.65
ケース 20	約0.2	約0.12	—	試験中に欠 損	1:100以 上	約23	—	—	1:100以 上
ケース 21	約0.2	約0.14	約0.017	約0.014	1:0.8	約90	約0.130	約0.239	1:1.84
ケース 22	約0.2	約0.14	—	試験中に欠 損	1:100以 上	約66	—	—	1:100以 上
ケース 23	約0.2	約0.08	—	試験中に欠 損	1:100以 上	約15	—	—	1:100以 上
ケース 24	約0.2	約0.10	約0.006	約0.016	1:2.7	約20	約0.057	約0.321	1:5.63
ケース 25	約0.2	約0.10	—	試験中に欠 損	1:100以 上	約1	—	—	1:100以 上
ケース 26	約0.2	約0.10	—	試験開始直 後に欠損	1:100以 上	—	—	—	1:100以 上

下図に稠密層厚さと摩耗深さ比の関係を示す。
摩耗体積での整理と同様に、稠密層厚さが大きくなるほど、摩耗深さ比が大きくなることを確認した。

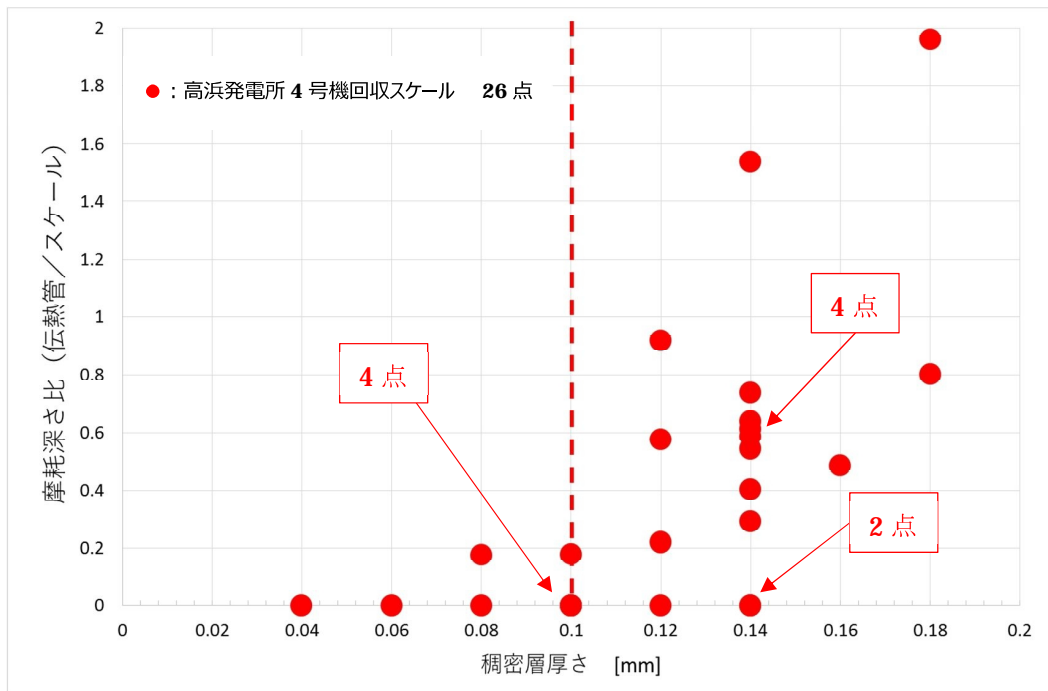


図 稠密層厚さと摩耗深さ比の関係

以上

Q 5. H 8 年の抜管調査では、具体的に何を調査したのか。

A. 添付の通り、調査報告書（本文抜粋、当時通商産業省に提出）に示す。

以上

添付資料：高浜発電所 3 号機 蒸気発生器伝熱管調査結果（平成 8 年 6 月）

高浜発電所 第3号機

蒸気発生器伝熱管調査結果

平成8年6月

関西電力株式会社

目 次

1. 概 要

2. 抜管調査結果

2. 1 調査対象管

2. 2 調査結果

- (1) 外観観察結果
- (2) Uバンド部偏平率測定結果
- (3) Uバンド部残留応力測定結果
- (4) 液体浸透探傷検査
- (5) ミクロ観察結果
- (6) 付着物分析結果
- (7) 材料分析結果

3. 水質調査結果

- (1) 起動時水質調査結果
- (2) 通常時水質調査結果
- (3) 停止時水質調査結果
- (4) 蒸気発生器器内スラッジ調査結果

4. まとめ

1. 概 要

高浜3号機はTT600合金製伝熱管を有する蒸気発生器にBEC型管支持板を最初に採用したプラントであり、現時点まで渦電流探傷検査において、振止め金具部摩耗減肉を除き、有意な信号指示は全く認められていない。一方、運転サイクルとしては今回定検で第9サイクルが終了した。

そこで、TT600合金の伝熱管の健全性が維持されていることを確認するために、今回定検において計画的に抜管調査及び水質調査を実施したので、以下にその結果を報告する。

2. 抜管調査結果

2.1 調査対象管

下表に示す2本の伝熱管の高温側を抜管し調査を行った。

管位置			調査部位とECT指示の有無				
SG	X	Y	管板部	FDB	H1B	H2B	Uベント部
B	4	1	無	無	無	無	無
C	4.6	1.0	無		無	無	

2.2 調査結果

(1) 外観観察結果

(a) Uベンド部

X4-Y1

全体に黒色のスケールが付着しており、異常は認められなかった。

(b) 管支持板部

X4-Y1

BEC穴部はほぼ全体に黒色のスケールが付着しており、BEC穴との接触部に局部的に軽微なドライアンドウェットの跡が認められた。また、管支持板の境界は不明瞭であった。

X46-Y10

管軸方向に抜管時のすり傷が認められ、スケールは大部分はく離していた。また、管支持板の境界は不明瞭であった。

(c) 流量分配板部

X4-Y1

クレビス部の約半周にはほとんどスケールが付着していない部分が認められたが、ドライアンドウェットの跡や流量分配板と接触していた形跡は認められなかった。また、流量分配板との境界は不明瞭であった。

(d) 管板部

X4-Y1

管板直上部外表面には十数mm高さのスラッジ堆積跡が認められたが、スケールはほとんど付着していなかった。

拡管部外表面には管板との圧着跡が認められ、正常な拡管がなされていたものと考えられる。

X46-Y10

管軸方向に抜管時のすり傷が認められ、スケールは大部分はく離していた。

拡管部外表面には管板との圧着跡が認められ、正常な拡管がなされていたものと考えられる。

(2) Uベンド部偏平率測定結果

X4-Y1の管外表面のスケールを除去し、Uベンド全長について偏平率を測定した結果、偏平率の最大は約4.3%であった。偏平率は低温側曲げ端部から $\theta =$ 約30度と約170度で2つのピークがあり、30度から170度の間はなだらかで急変部は認められなかった。

(3) Uベンド部残留応力測定結果

X4-Y1の低温側曲げ端部から $\theta =$ 約20度、90度及び172度、管断面周方向 $\phi =$ 約108度及び292度の位置で内表面の残留応力を歪ゲージ及びX線により求めた結果、周方向応力で最大約5 kgf/mm²、軸方向応力で最大約5 kgf/mm²であった。

(4) 液体浸透探傷検査

(a) Uベンド部

X4-Y1のUベンドサンプルを分割後、縦切りして管内外表面の液体浸透探傷検査を実施した結果、指示は認められなかった。

(b) 管板部

X4-Y1及びX46-Y10の管板部サンプルを縦切りして、管内表面に液体浸透探傷検査を実施した結果、指示は認められなかった。

(5) ミクロ観察結果

X4-Y1及びX46-Y10の第2管支持板部及び第1管支持板部のほぼ中央を輪切りし、断面をミクロ観察した結果、粒界損傷、減肉等の腐食は認められなかった。

(6) 付着物分析結果

(a) 化学分析結果

管支持板クレビス部、Uベンド及び直管部付着スケールの主成分としてはFe₂O₃、その他の成分として2次系構成元素であるCu、Zn、Mn等が検出された。また、水溶性成分としては、Na等の有害な不純物は検出されなかった。

(b) EPMA

管支持板クレビス部、Uベンド部及び直管部の表面付着スケールについて分析した結果、母材成分以外に2次系構成元素であるCu、Zn、Al、Mn及び運転中あるいは定検中に持ち込まれる不純物元素であるSiが検出された。なお、Na等の有害不純物元素は検出されなかった。

(c) XRD

管支持板クレビス部の表面付着スケールについて分析した結果、主成分は Fe_3O_4 であり、その他の成分としてCu、 Cu_2O 、 $ZnAl_2O_4$ 及び含水珪酸塩が検出された。また、Uバンド部、及び直管部はく離スケールについて分析した結果、主成分は Fe_3O_4 であり、その他の成分は認められなかった。

(7) 材料分析結果

(a) 管材分析

いずれも各成分はインコネル600として規格を満足するものであり、特に異常は認められなかった。

(b) 結晶粒度

結晶粒度はX4-Y1で9.9、X46-Y10で9.9であり、TT600合金として特に異常は認められなかった。

(c) かたさ

かたさはX4-Y1でHv178、X46-Y10でHv190であり、特に異常は認められなかった。

3. 水質調査結果

(1) 起動時水質調査結果

起動時のSG器内水各不純物濃度のピーク値は次のとおりであり、並入後にCl濃度が13ppb程度のピークを形成したが、その後すみやかに1ppb程度に低下しており、起動時の水質は良好であったと考えられる。

項目 \ サイクル	# 9 (H7. 4)	# 8 (H5. 12)	# 7 (H4. 8)
Na (ppb)	0.3	0.4	0.6
Cl (ppb)	13.6	3.8	1.8
SO ₄ (ppb)	2.5	1.2	1.5

(2) 通常時水質調査結果

通常時の水質は以下のとおり良好であり、顕著な不純物の持込みはなかったものと考えられる。

- (a) 各水質管理パラメータ(pH、ヒドラジン等)は目標値どおり、安定に管理された。
- (b) SG器内水の不純物濃度は次のとおりであり、十分低い値で良好に推移している。

項目 \ サイクル	# 9	# 8	# 7
Na (ppb)	0.08	0.07	0.12
Cl (ppb)	0.7	0.9	0.9
SO ₄ (ppb)	0.5	0.3	0.4

- (c) SG給水中のFe、Cu、Niなどの腐食生成物の値に特に異常は認められない。

項目 \ サイクル	# 9	# 8	# 7
Fe (ppb)	4	4	3
Cu (ppb)	<3	<3	<3
Ni (ppb)	<1	<1	<1

(3) 停止時水質調査結果

ハイドアウトリターン量及びクレビス部 pH の評価結果は次のとおりである。

各項目のリターン量は過去の定期検査時と比較して特に大きな変化は認められなかった。

クレビス pH の評価値は 5.3 でほぼ中性であった。

項目 \ 定検	# 9 (H8. 3)	# 8 (H7. 1)	# 7 (H5. 9)
Na (g)	0.1	0.2	0.1
K (g)	0.1	0.1	0.1
Ca (g)	1.5	1.7	1.3
Mg (g)	2.0	1.5	1.0
Cl (g)	0.1	0.1	0.2
SO ₄ (g)	7.0	2.6	2.6
pH (at280°C)	5.3	6.4	6.3

(4) 蒸気発生器器内スラッジ調査結果

スラッジランシングにて除去されたスラッジの調査結果は次のとおりであり、過去の定検と比べ大きな差は認められなかった。

(a) スラッジ除去量は、S G 平均で約 4.9 kg であった。

(b) スラッジ組成の主成分は Fe₂O₃ であり、他に Cu、NiO、ZnO が少量含まれていた。

4. まとめ

高浜3号機の第9回定期検査において、TT600合金製伝熱管の健全性状態を確認するために抜管調査を実施した結果、伝熱管には粒界損傷、腐食減肉等は認められず、伝熱管表面に付着しているスケールについても、健全性を損なうような不純物は含まれていないことを確認した。

また、水質関連調査の結果、2次系水質は良好に維持されており現状の水質管理に問題のないことを確認した。