

# 加速器冷却系における冷却水及び腐食生成物の継続的調査

## CONTINUOUS INVESTIGATION OF COOLING WATER AND CORROSION PRODUCTS IN ACCELERATOR COOLING SYSTEM

石田 正紀<sup>#</sup>, 武智 英明

Masaki Ishida<sup>#</sup>, Hideaki Takechi

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

### Abstract

This report describes the results of chemical analysis of foreign substances and cooling water found in the cooling water system (M7-B) of the Photon Factory (PF). Foreign substances and cooling water were sorted from oldest to newest and the results of chemical analysis were compared. Most of the foreign substances was copper oxide, especially CuO. The main component of the foreign substances changed from Cu/Cu<sub>2</sub>O to CuO with the passage of time. Based on the results of chemical analysis and literature information, the corrosion process within the cooling water system was discussed. A general Cu oxidation reaction was occurring in the coolant system, and the accelerating factors were dissolved oxygen concentration and water flow velocity.

### 1. はじめに

KEK 加速器施設の冷却水系内(以降、系内)では、固体異物の発生及び堆積が確認されてきた。異物が系内のストレーナーに堆積すると冷却水の流量低下につながり、正常な加速器運転を阻害しかねない。冷却水の適正管理及び効率化を目指すうえで、異物発生の防止、低減は重要な課題である。私の所属する放射線科学センター環境計測グループでは、異物の成分分析を長年実施してきた。異物の多くは酸化銅であり、系内で使用されている銅材料(ホローコンダクター等)の腐食生成物と考えられる。系内の腐食過程の理解を目的として、採取場所ごとに異物を整理した上での化学分析結果を報告した[1]。異物によって外観が異なり、その違いは酸化銅(I)(Cu<sub>2</sub>O)と酸化銅(II)(CuO)の質量分率(w%)により定量的に評価可能であった。今回は、その知見を活用し、フォトンファクトリー(PF)M7-B 冷却水システムについて、冷却水及び異物の継続調査を実施した。

PF には、2.5 GeV PF リングと 6.5 GeV PF アドバンスドリング(PF-AR)の 2 つの放射光専用リングがあり[2]、調査対象は、PF リングを冷却する M7-B システムである。PF は稼働から約 40 年が経過し、老朽化は避けがたいようだが、その対策及び高度化が継続して実施され、現在でも安定した加速器運転がなされている[2]。しかし、近年異物の発生・堆積が酷くなり、冷却水の流量低下も発生したと聞いている。それに伴い 2022 年 8 月には冷却水の入替えも実施された。調査したのは、異物 12 点(2019~2023 年採取)及び冷却水 3 点(2022~2023 年採取)である。前回は採取場所に着目し異物を整理した。異物によって Cu<sub>2</sub>O/CuO の w% に違いがあったのは事実だが、採取場所との明確な相関は確認できなかった。今回は、採取場所と共に採取の時系列でも異物を整理して化学分析を実施した。ここでは分析結果をもとに、1. 冷却水入れ替え効果の検証、2. 文献調査と併せて腐食過程及びその主要因を整理、した結果を記す。

### 2. M7-B システム及び化学分析の概要

私は M7-B システムの管理には直接関わっていないが、提供いただいた情報をもとにその概要を記す。このシステムは主に PF 電源棟及び PF リングに冷却水を送っている。通常時の流量は 15 L/min 以上である。冷媒は純水であり、その一部は常時イオン交換樹脂に通され、導電率 0.1 µS/cm を目安に水質が管理されている。水温は、過去の履歴より、送り温度が 25-26°C、戻り温度が 27-28°C となっていた。異物の多くは PF リング電磁石のストレーナーに付着していたものである。冷却水も PF リング内で採水されたものである。異物を対象に、デジタルマイクロスコープ(DM)による外観検査、蛍光 X 線分析装置(XRF)及びエネルギー分散型 X 線分析装置付き卓上型電子顕微鏡(SEM/EDS)による元素分析、卓上型 X 線回折装置(XRD)による成分分析を実施した。冷却水では、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)による溶解性元素の定量を行った。各分析結果の赤い点線は、冷却水の入替え前後を意味している。

### 3. 化学分析の結果

#### 3.1 DM による外観検査

外観検査には、DM(Leica DVM6)を使用した。異物の採取日、採取場所、ストレーナーへの付着状況、拡大画像を Fig. 1 に示す。VW は放射光を発生させる超伝導ウイグラーを意味する。Q は電磁石、数字はリング内の位置に対応する。異物の多くは黒色固体だが、一部、赤褐色~褐色固体も確認できた。この外観の違いは昨年の報告と同様の傾向であり、Cu<sub>2</sub>O/CuO の w% の違いに起因する。赤褐色~褐色固体は Cu<sub>2</sub>O 主体、黒色固体は CuO 主体と考えられる[1]。時系列順にみていくと、採取場所が異なりはするが、時間経過により、赤褐色~褐色固体から黒色固体に変化しているように見取れる。

<sup>#</sup>masaki.ishida@kek.jp

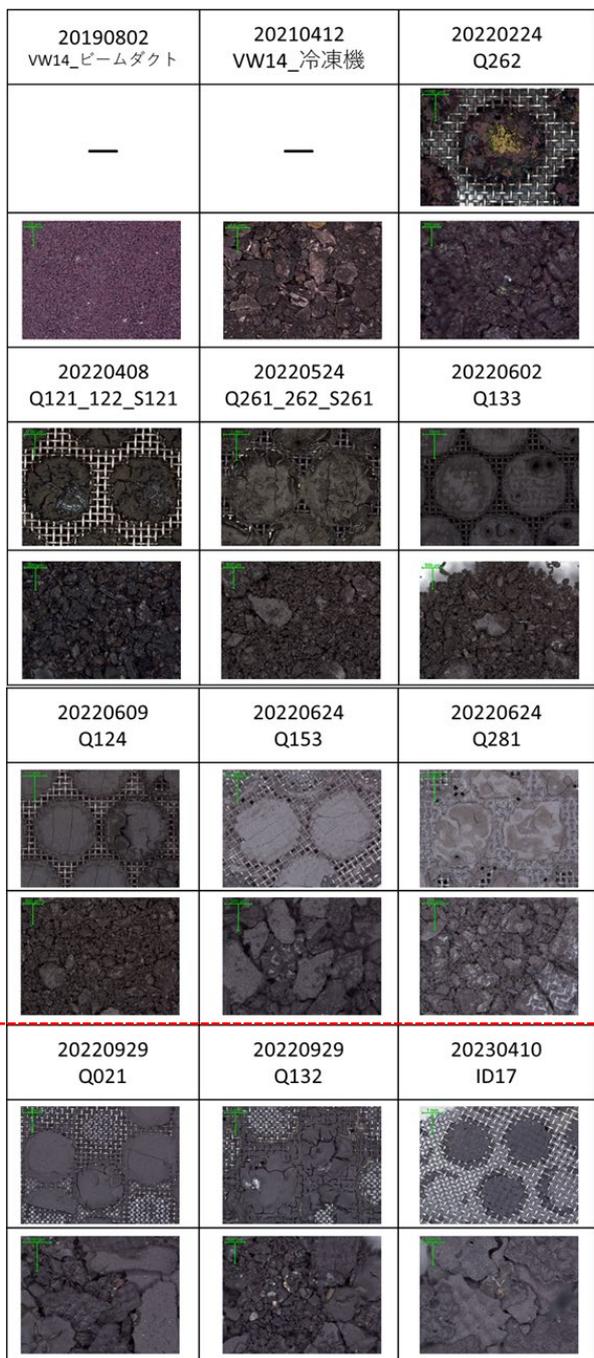


Figure 1: Appearance of foreign substances found in PF-Ring M7-B cooling water system.

### 3.2 元素分析

XRF では異物に Cu 以外の金属成分が含まれるか、SEM/EDS では O の含有割合に着目し、分析を実施した。分析には XRF (島津製作所 EDX-8000)、SEM/EDS (SEM: 日立 MiniscopeTM3000、EDS: Bruker Quantax70) を使用した。XRF は加速電圧 15 kV (分析対象: C-Sc) / 50 kV (分析対象: Al-U) とし真空条件で測定した。半定量分析にはファンダメンタルパラメータ法[3]を使用した。SEM/EDS は加速電圧 15 kV、積算時間 100

秒で測定した。半定量分析にはスタンダードレス法[4]を使用した。XRF は O を含む軽元素に対しては感度が無い又は悪く、半定量も困難だが、重い元素に関しては感度良く検出できる。当グループの SEM/EDS は卓上タイプのため、加速電圧は 15 kV 固定であり重い元素に対する感度は悪いが、O を含む軽元素 (B~) の検出、半定量が可能である。

XRF で検査したところ、VW14 冷凍機のみ Fe が 18 w% 検出されたが、その他では 90 w% 以上が Cu であった。異物発生に関わるのは大部分が Cu の腐食であると改めて確認できた。SEM/EDS の半定量値を Fig. 2 に示す。at% は原子数% 濃度であり、純 Cu<sub>2</sub>O では Cu: 66 at%、O: 33 at%、純 CuO では Cu、O とともに 50 at% となり、CuO 主体になるにつれ O の at% は高くなる。時系列順に異物が黒くなるに従い、O の at% が高くなっており、異物の主体が Cu<sub>2</sub>O から CuO に変化していると考えられる。

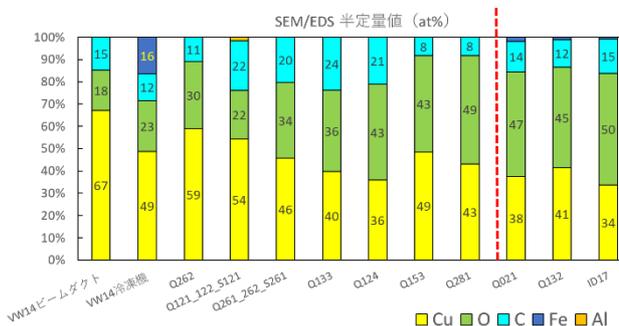


Figure 2: Elemental analysis results (at%) of foreign substances by SEM/EDS.

### 3.3 XRD

XRD は異物の構成成分特定、w% 算出のために実施した。測定には XRD (Malvern Panalytical Aeris) を使用した。測定条件は次のとおり。光学系: 集中法、X 線管球: Cu (40 kV, 15 mA)、Step size: 0.02°、Time per step: 120 秒、Beta-filter: Ni、Soller slits: 0.04 rad、Divergence slit: 1/2°、Beam mask: 13 mm。w% の算出にはリートベルト解析を実施した。これは回折パターン全体を最小二乗法によりフィッティングし、複数のパラメーターを精密化するものである[5, 6]。今回は w% と関連するスケール因子を中心に、ゼロ点シフト、試料変位、バックグラウンド、対称プロファイル、格子定数を精密化した。プロファイル関数には擬 Voigt 関数を使用した。

リートベルト解析による異物の w% を Fig. 3 に示す。大部分の異物は Cu<sub>2</sub>O/CuO の混合物であり、特に CuO を主とする異物が多いことが分かる。これは、前述の外観検査、元素分析の結果と合致する。時系列の古い異物にはいくつかの特徴が見られる。共通するのは Cu<sub>2</sub>O の存在である。また、金属 Cu を含む異物も複数存在した。VW14 冷凍機のみ、鉄の代表的な腐食生成物である酸化鉄 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: マグネタイト)、Q121, 122, S121 のみ銅の腐食における中間生成物である Cu(OH)<sub>2</sub> が確認された。この結果からも、異物の主な発生要因は Cu の腐食であり、時系列順に Cu<sub>2</sub>O、Cu 主体の異物から CuO 主体の異物に変化していることが分かった。

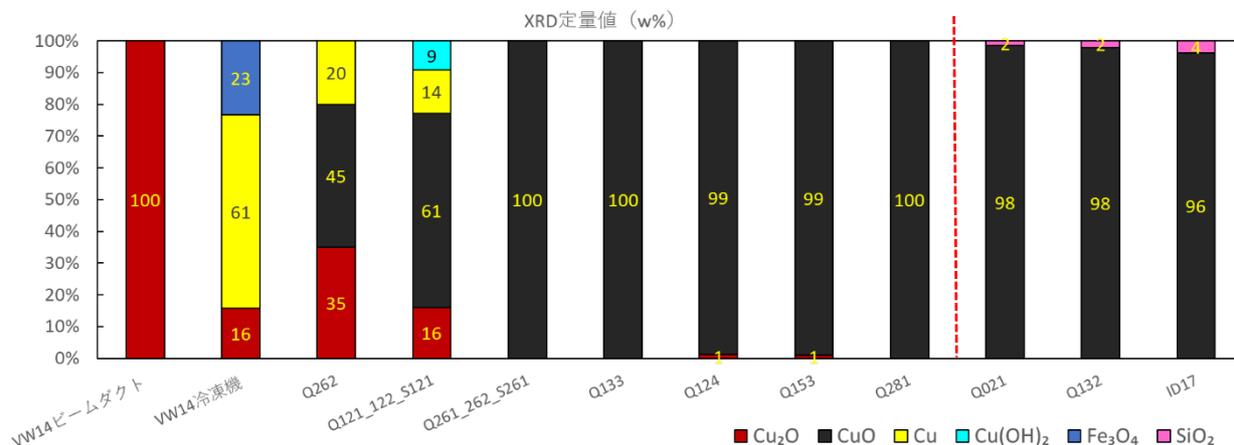


Figure 3: w%, each component of foreign substances determined by Rietveld refinement.

### 3.4 ICP-OES

ICP-OES は冷却水の溶解性元素の定量のために実施した。測定にはマルチ ICP-OES ((日立ハイテック SPECTROGREEN FMT46)を使用した。測定条件は次のとおり。光学系:パッシェルンゲ、測定波長:163-770 nm、測光タイプ:アキシャル、プラズマ出力:1200 W 試料導入系:シースプレーネブライザー+ツイスターチャンバー、試料導入量:1 mL/min。フィルター(ポアサイズ:0.45 μm)でろ過した試料を20 mL分取し、硝酸1~2 mLを加え加熱分解・放冷後、20 mLに定容して測定した。ろ過し使用したフィルターの写真を Fig. 4 に示す。2022年8月の冷却水入れ替え前後で冷却水中に浮遊している異物量が大幅に減少している。ICP-OES による定量結果を Table 1 に示す。こちらは冷却水の入れ替え前後でCu 含め大きな差は見られない。いずれもかなり低濃度であり、特異的な金属成分の溶出は起きていないと判断でき、異物の発生と金属の溶出は関連性が薄いと言える。



Figure 4: Filter images after cooling water filtration.

Table 1: ICP-OES Measurement Results[μg/L]

採水日	2022.6.9	2022.9.29	2023.4.18	
	M7-B	M7-B	M7-B	ブランク
Al	37	18	15	15
Ca	103	254	156	36
Cd	13	3.1	1.4	1.4
Cr	10	<3.9	<2.5	<2.5
Cu	301	363	200	3.8
Fe	13	18	3.7	3.9
K	-	<52	<38	<38
Mg	30	31	9.9	3.5
Mn	7.8	2.9	<0.4	<0.4
Na	119	110	31	102
Ni	13	<6.7	<4.8	<4.8
Si	82	55	26	45
Zn	187	79	93	5.5
Pb	132	24	15	<11

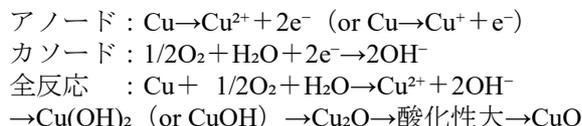
自体が低減するとは考えにくい。今後、浮遊異物量は、再度増加していくと考えられるため、状況を注視していく必要がある。

## 4. 冷却水の入れ替え効果

結論として、冷却水の入れ替え後、異物による詰まりは劇的に改善したと聞いている。これまでの結果と併せて、入れ替え効果を検証する。結果内の赤い点線が入れ替え前後を示している。顕著な違いは見られたのが、Fig. 4に示した浮遊異物の量である。当たり前だが、これが減少して詰まりが改善したと言える。しかし、その他の結果では入れ替え前後で異物に顕著な差は見られない。入れ替え後も異物堆積は確認され、その成分も入れ替え前と変化は見られない。これは、冷却水の交換だけでは除去できない異物が系内に残り、それが交換後も堆積していることを意味する。SuperKEKBと入射用加速器の間にあるBeam Transport lineの電磁石冷却水系内を観察した例では、ゴムホース、ホローコンダクター内面に異物の付着が確認されている[7]。浮遊異物量の減少という点で、冷却水の入れ替えは大きな効果があったと言えるが、系内には付着異物残っていると予想される。また、冷却水中の溶解性元素濃度には差が無く、腐食

## 5. Cu の腐食過程

これまで結果をまとめると M7-B 系内では黒色の CuO が主に生成し、時間経過により金属 Cu、Cu<sub>2</sub>O 主体異物から CuO 主体異物への変化が見て取れた。一部を除き Cu 以外の金属成分は検出されなかった。異物発生の大部分が“Cu の腐食”起因し、腐食の根本は一般的な Cu の酸化反応と予想される。ここでは文献情報も加味し、Cu の腐食過程とその主要因について整理する。腐食は金属表面に電池(アノード、カソード)が形成され、酸化・還元反応が起こり進行する[8]。金属の酸化・還元は、水素を基準とした標準電極電位によって決まる。電極電位が低いと酸化しやすく、高いと還元されやすい。Cu の電極電位は+0.337V であり、O の+1.23V より低いため、水中の溶存酸素により腐食される[8, 9]。その反応は下記のとおりと考えられる[8,10,11]。



どの生成物が主となるかは電位-pH 図 (Fig. 5) により理解できる[12]。pH 中性域 (pH 7±1) おいて Cu はほぼイオンにならず(溶解しない)、溶解度も小さい[10]。これは ICP-OES の結果でも確認できる。また、Cu(OH)<sub>2</sub> は存在しにくく、電位が上がるにつれて生成物の主体が Cu<sub>2</sub>O から CuO に変化する。これは XRD で Cu<sub>2</sub>O/CuO が主であり、Cu(OH)<sub>2</sub> がほぼ確認されていない結果と一致する。電位を上げる主要因は溶存酸素濃度と金属への酸素供給量である[9]。また温度も関連し、常温付近では Cu<sub>2</sub>O、高温(80°C 付近)では CuO が主に生成するとされる[12]。M7-B 系統に当てはめると、冷却水の温度は戻りでも 30°C 以下であり、それほど高くないと予想される。そのため CuO が主となる原因は溶存酸素濃度であると推定できる。M7-B 系統は脱酸素装置が稼働していないと聞いており、系内の溶存酸素濃度が高くなっている可能性がある。また、流速も腐食と密接な関係にある。一般的に生成した酸化被膜が金属表面を保護し、防蝕の役割を果たす。Cu では酸化被膜が脆く、密着性も低いため高速水流に浸食され剥離し[13]、剥離部から新たに腐食が進行する。また、高速水流は酸素供給の促進にも関与すると考えられる。今回と条件は異なるが、水流速を増加させると、Cu の腐食が増大する例が報告されている[14]。

腐食の主な環境因子[15]は、pH、溶存酸素、溶存イオン、温度、水流速である。前回の調査[1]で、冷却水の pH は中性であり、溶存イオンも極低濃度であった。水温も、それほど高くないと予想できる。前述のとおり、溶存酸素、水流速の 2 点が腐食の主要因と絞りこめる。身もふたもない話をすれば、対策はシンプルであり、脱酸素装置を稼働させて系内の溶存酸素濃度を下げる[16]、流速を下げる[17]、防錆剤により Cu 表面を保護する[18]の 3 点である。しかし、脱酸素装置の稼働は流量制御の観点から難しいそうである。流速も適切な冷却のためには安易に下げられない。防錆剤の添加も冷却水の絶縁性の観点から安易に行えない。このように対策案は考えられるが、実行するのは困難というのが現状である。今後

も、調査は継続する予定であり、対策案の模索を続けるつもりである。

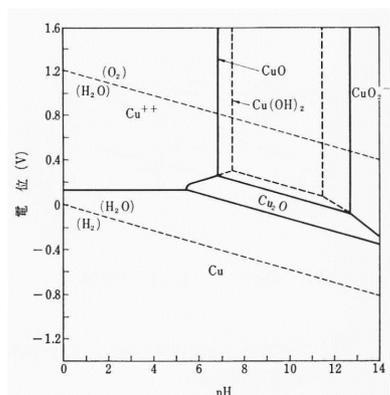


図6 Cu-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図

Figure 5: Potential-pH diagram (Cu-H<sub>2</sub>O) [12].

## 謝辞

分析データの使用、冷却水系に関する情報提供等でお世話になりました加速器研究施設 長橋 進也氏、江口 柊氏にこの場をお借りしてお礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] M. Ishida *et al.*, “加速器冷却水系で発見された異物の化学的評価”, Proceedings of the 19th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan October 18 - 21, 2022, p.624-628.
- [2] Y. Kobayashi *et al.*, “KEK 放射光源加速器 PFリングと PF-AR の現状”, Proceedings of the 19th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan October 18 - 21, 2022, p.1099-1103.
- [3] Y. Kataoka *et al.*, BUNSEKI KAGAKU, 69 巻, 7.8 号, 2020, p. 363-371.
- [4] <https://www.jeol.co.jp/words/semterms/20121024.060858.html#gsc.tab=0>
- [5] 中井泉・泉富士夫, 粉末 X 線解析の実際 第 3 版.
- [6] D. Hashizume, 日本結晶学会誌, 53 巻, 5 号, 2011, p. 299-306.
- [7] T. Ueda *et al.*, “電磁石ホローコンダクタ洗浄の検討”, Proceedings of the 18th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 9 - 12, 2021, p.256-258.
- [8] 藤井哲雄, 目で見てわかる金属材料の腐食対策 初版.
- [9] T Haruna, Zairyo-to-Kankyo, 67 巻, 1 号, 2018, p. 9-16.
- [10] 鳥越泰 *et al.*, 防食技術, 28 巻 6 号 1979 p.343-347.
- [11] 多田英司 *et al.*, 化学と教育, 65 巻 12 号 2017 p.612-615.
- [12] 河西正隆 *et al.*, 日立評論, VOL.52 No.11 1970 p. 59-64.
- [13] 永田公二, 軽金属, 37 巻 1 号 1979 p.89-99.
- [14] 下平三郎, 防食技術, 16 巻 2 号 1967 p. 49-56.
- [15] S. Magaino *et al.*, 実務表面技術, Vol.35, No.4, 1988, p.190-195.
- [16] Malvern F. Obrecht (訳者:福谷 英二), 防食技術, 11 巻 12 号 1962 p. 537-542.
- [17] 内山 重徳 *et al.*, 防食技術, 30 巻 8 号 1981 p.469-477.
- [18] 南谷 林太郎 *et al.*, Zairyo-to-Kankyo, 50 巻 5 号 2001 p.231-236.