

高周波窓冷却水路の腐食

竹内保直、影山達也、齋藤芳男、坂井浩、佐藤皓、徳田登、内藤富士雄

高エネルギー加速器研究機構 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

概要

KEKB 加速器の常伝導高周波加速空洞 (ARES) で使用している、入力結合器及び結合空洞減衰器の高周波窓冷却水路において、真空リークを伴う激しいエロージョン・コロージョンが発生した。調査の結果、アルミナセラミックスを銅スリーブにロウ接する際に使用しているモリブデン治具が、銅のエロージョン・コロージョンに大きな影響を与えていることが分かった。本論文では、実際に起こった事例と腐食再現実験の結果に基づいて、この腐食のメカニズムと対策について議論する。

1 はじめに

KEKB 加速器の ARES 空洞では、同軸平板型高周波窓を用いた入力結合器と結合空洞減衰器を用いている[1]。入力結合器の高周波窓の構造は、図 1 に示すように、アルミナセラミックス (厚さ 10mm、外径 166mm) に薄い銅 (厚さ約 1mm) の同軸管が金ロウで接合されている。金ロウ付は、約 900~1000°C の真空炉または水素雰囲気炉中で行われる。アルミナセラミックスと銅の熱膨張率の差により、ロウ接の際の温度上昇では、セラミックスと外導体のすき間は約 0.8mm 増加する。このため、何も対策しないとロウ切れを起こしてしまうことになる。そこで、この高周波窓のロウ接では、熱膨張率の小さいモリブデン線 (直径 1mm、約 10 ターン、熱膨張率 $5.1 \times 10^{-6}/K$) で外導体の外周を縛り、すき間管理を行っている。さらに、このモリブデン線は、次に行われる 2~3 回のロウ接工程の間も残され、接合の歩留まりを上げることに役立っている。また、内軸管の内側にも、少量のモリブデン材が用いられている。入力結合器 1 台には、最大 500kW (周波数 509MHz) の連続波高周波電力が透過する。このときの高周波窓付近での損失は、約 400~700W であり、安定な運転を行うためには、確実な冷却が必要不可欠である。このため、外軸管の外側と内軸管の内側に冷却水路が設けられ (図 1)、同軸管が変形しないように、冷却水の圧力は 3kg/cm^2 (ゲージ圧) 以下に制限されている。そして、この高周波窓では、水路内にロウ接時に使用したモリブデン材が残った構造となっている。結合空洞減衰器の高周波窓も、入力結合器と同様の構造で制作されている。このような同軸平板型高周波窓は、TRISTAN 加速器で使用されたクライストロンの出力窓や、超伝導加速空洞の入力結合器で 10 年以上使用された実績があり、ARES 空洞の高周波窓の構造と製造法は、これらの前例を参考に設計されている。

金属の腐食を考える際に用いられる指標として、イオン化反応の標準電極電位 E^0 (V vs. SHE) が用いられる。銅の場合、 Cu^{2+} の標準電極電位は 0.337V と比較的高く、貴な金属として分類され、溶解しにくい金属の一つである。また、

銅の電位-pH 図表によると、銅は水中において H^+ を酸化剤としては直接腐食しない[2]。一方、 Mo^{3+} の標準電極電位は -0.20V である。水中では安定領域は狭く、pH の広い範囲で、イオンや酸化物として溶け出す性質がある[3]。

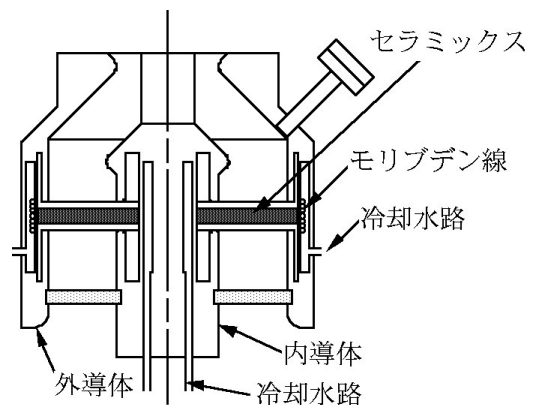


図 1: 同軸平板型高周波窓の構造。モリブデン線が冷却水路内に残っている。

2 冷却水路内の腐食

ARES 空洞では、KEKB トンネル内副通路に設置された市販のユニットクーラー 1 台で、入力結合器 2 台、結合空洞減衰器 2 台の高周波窓を冷却している。配管は銅チューブ (外径 10mm、長さ約 20m×2 系統) で行われ、負荷内の流量は 3 リットル/分である。銅チューブ内の流速は、約 1m/sec であるが、機器内の流速は、SUS チューブ内で約 4m/sec に達する製品がある。リザーバタンクが大気にさらされているため、溶存酸素が含まれている。冷却水路内で接液する金属は、2000 年 8 月までは、Cu、SUS304、SUS316、Bs (バルブ等)、BC6 (ポンプ)、BC1 (ポンプ)、Mo、Ni (メッキ) であったが、以降は、銅合金製のポンプとバルブ等をステンレス製に変更して、Cu、SUS304、SUS316、Mo である。ユニットクーラー 1 台当りの接液するモリブデン線の量は、直径 1mm 長さ約 15~20m である。現在、ユニットクーラー 16 台を ARES 空洞用に使用しているが、1999 年 9 月運転開始のユニットクーラー 4 台 (#10~#13 号機) の冷却水路内で激しい腐食現象を起こした。

(1) #1~#9 号機の運転履歴

- 1998 年 10 月: 船舶エンジン用防錆材 (製品名: ブルークール S) の 5% 水溶液 (pH=約 7.9) を使用して運転開始。水質を一定に保つために、ARES 空洞 (鉄を含む) の冷却に使用していた防錆材を使用した。この水溶液を採用した強力な理由は、特にはなかった。
- 1999 年 9 月: 水溶液が泡立ち異臭が発生したため、廃液処理が容易な純水に変更した。

- ・2000年9月：後述の#10~#13号機のトラブルに合わせて、バルブ、ポンプを SUS 製に交換し、銅合金材質の部品をすべて SUS に置き換えた。このとき、バルブ (Bs)、ポンプインペラ (BC1) にえぐれや、減肉が確認された。#10~#13号機と比べると、減肉の量はかなり少ない。
 - ・2001年1月：後述の#10~#13号機のトラブルに合わせて、#1~#9のユニットクーラー冷却水を、ブルークール S (5%) 水溶液にもどして、現在に至る。
- (2) #10~#13号機の運転履歴
- ・1999年9月：純水をリザーバに入れて運転開始。
 - ・2000年2~6月：バルブ (Bs) に侵食されたようなエグレや、穴が発生した。ポンプインペラ (BC1) はかなりの部分が消失した (図2)。分析の結果インペラ部からの脱銅が確認された。
 - ・2000年9月：バルブ、ポンプを SUS 製に交換、銅合金材質の部品をすべて SUS に置き換えた。
 - ・2001年1月：1台のユニットクーラーシステム (#10号機) において、入力結合器および結合空洞減衰器のそれぞれの高周波窓冷却水路内で真空リークを伴う腐食現象が発生した (図3)。これ以降、#10~#13のユニットクーラー冷却水を、ブルークール S (5%) 水溶液に変更して、現在に至る。その後大きな問題は起きていない。



図2：エロージョン・コロージョンによりかなりの部分が消失したポンプインペラ (材質：BC1)。



図3：入力結合器高周波窓の内導体冷却水路に起きたエロージョン・コロージョン。流れに沿った侵食跡が見られる (材質：無酸素銅)。

これらの腐食現象は、ポンプインペラや、ユニットクーラーのバイパスバルブ、高周波窓の冷却水路で流れが曲げ

られる場所等に現れており、侵食されたような形状となっている。しかし、通常の水質では起こらない激しい減肉が発生しており、典型的なエロージョン・コロージョンと考えられる。

2000年2~6月の銅合金の腐食時の調査で、ポンプ内および銅チューブ配管内部全体に付着している白緑色の腐食生成物と見られる物質が認められた。ポンプ内面に付着した物質は、元素分析の結果、Mo、Cu、Sn、Pb、Zn等が検出された。粉末X線回折では、シャープな回折パターンは得られなかったが、 $\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ 、 PbO 、 PbMoO_4 のパターンにはほぼ一致した。

2001年1月に真空リークを起こした入力結合器の水路内にも白緑色の物質の付着が見られた。モリブデン線は1/2周毎に減肉して細くなり、所々で切れた状態であった。また、外径10mmの銅チューブ内に一部、孔食の発生が認められた。

3 腐食の再現実験

KEKB 加速器では、ユニットクーラーを用いた冷却システムが他にも数例使用されているが、このような激しい腐食現象の例はない。高周波窓の冷却が他の冷却システムと異なる点は、多量のモリブデンが接液していることである。そこで、モリブデンの有無による水質や銅の腐食現象の差を確認するために、ビーカー実験と、ユニットクーラー2台を用いた再現実験を行った。

ビーカー実験

次の1)~4)のサンプルを作成して、2001年7月~2003年8月まで観察した。1) 水 (100ml)、2) 水+銅チューブ (外径10mm、長さ40mm)、3) 水+モリブデン線 (外径1mm、長さ400mm)、4) 水+銅チューブ+モリブデン線。水は純水と水道水の2種類、モリブデン線は、T社製、N社製の2種類を用いたため、サンプルは合計12個である。

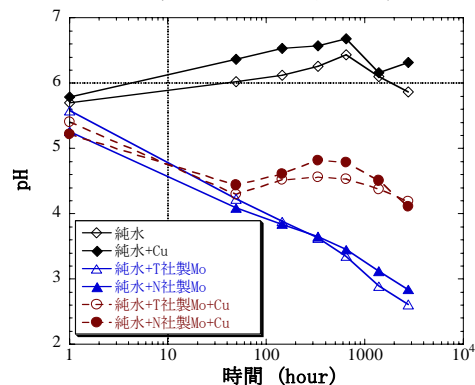


図4：純水、Mo、Cuのビーカー実験。Moの影響でpHが下がる。Cuがあると、pHは4~4.5に落ち着く。

図4に、純水を用いた場合のpHの変化を示す。3)の $\text{H}_2\text{O}+\text{Mo}$ の組み合わせでは、pHがすぐに減少し始め、約3000時間で、pH3以下の値に到達した。水の色は、1000時間を超える頃から薄い青色に変化し、その後、さらに濃い青色になった。4)の $\text{H}_2\text{O}+\text{Cu}+\text{Mo}$ の組み合わせでは、pHが減少するが、100時間後にはpH4~5でほぼ一定の値となった。300時間頃から銅表面に白緑色の小さな結晶が析出し始め、1000時間頃には銅の上側表面びっしりと析出物が付着した状態となった。このとき、水は無色であった。

18000 時間後、銅の表面に析出した白緑色の物質と、ピーカー底に析出堆積した白色の物質が得られた。これらの物質は粉末 X 線回折の結果、明確なピークが現れ、異なる化合物であることが分かっており、現在さらに分析を進めている。

尚、 H_2O+Mo の組み合わせで得られた濃い青色の溶液 (pH=2.8) に銅を入れると、数日で銅表面に析出物が現れ、水の色が透明 (pH=4.0) に変化する結果も得られた。

ユニットクーラーを用いた再現実験

2 台のユニットクーラーを用い、1 台には 17m のモリブデン線を 1/2 インチ銅チューブ内に収め、10mm φ 銅チューブ (長さ 20m×2 系統) で接続し、純水をためて通水した。残り一台は銅チューブのみを使用して、Mo の有無による差を観察した。2001 年 11 月から約 1 年間通水して、冷却水の pH、電気伝導度、酸化還元電位 (ORP) の測定を行った。図 5 に pH と電気伝導度の測定結果を示す。Mo 有りの場合、pH はピーカー実験の場合と同じように、すぐに減少しはじめ、1000 時間後には pH4~4.5 の値で一定になっている。ORP は Mo の有無では大きな差がなく、10000 時間まで、200~300mV で大きな変化はなかった。Mo 有りの流路では、銅配管内面全体に白緑色の物質が付着していた。また、1m/sec 以上の流速がなかったためか、著しいエロージョン・コロージョンは認められなかった。モリブデン線の接触していた部分には、銅管内面に 0.3mm 程度の線跡を残した減肉が認められた。モリブデン線は細くなって所々が切斷していた。

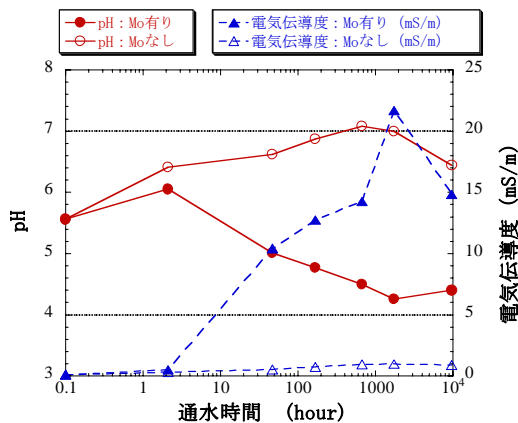


図 5 : ユニットクーラーを用いた再現実験。Mo 有りの条件では、冷却水の pH が 4~4.5 に下がる。

4 考察

腐食の再現実験の結果、Mo による大きな影響は、pH の低下 (pH4~4.5) と銅表面での析出物であることが分かった。銅表面は、溶存酸素があり、pH が低く、流速が大きいという実際の水路の条件では、その酸化膜が不安定となり、エロージョン・コロージョンの起こる可能性が高い [2][4]。このようなメカニズムが働いているとすると、ブルークール S (5%) 水溶液で改善された理由は、pH を 8 近くに上げたことで説明できる。一方、銅表面の析出物は、現在行っている化学分析で明確になると予想されるが、銅と反応してできた物質のように見える。したがって、この反応がエロージョン・コロージョンの原因となっている可

能性も捨て切れない。析出反応が主な原因であると考えられると、ブルークール S (5%) 水溶液で改善された理由を説明するためには、ブルークール S (5%) 水溶液中での Mo+Cu 反応をピーカーで実験する等、さらに調査が必要である。いずれにせよ、この腐食現象の原因は、今後解明していかなければならない。

このような腐食現象を起こさないための対策として、現在はブルークール S (5%) 水溶液の使用でしのいでいるが、一般的には次のような方法が考えられる。1) Mo に代わるロウ接合具 (腐食問題を起こさない物質) を見つけること。多段ロウ付で使用できる良い材料はないだろうか。2) Mo を使用するが、接液させない方法。(a) 空冷、伝導による間接冷却。(J-PARC の SDTL 入力結合器高周波窓の冷却は、本件の腐食現象の調査途中結果によって、水冷から伝導による間接冷却に設計変更された。平均高周波電力が小さい機器には容易な方法である。) (b) メッキやエポキシ樹脂等で Mo の表面を覆う。3) 銅用のインヒビター BTA の添加を試みる。4) 流速を下げた冷却水路の設計。5) 溶存酸素の除去。

このような激しい腐食現象が ARES 空洞の冷却水系に起きたのは、接液しているモリブデンの量が、他の高周波窓の冷却水系に比べて、特に多いためと考えられる。

5 結論

KEKB 加速器の ARES 空洞で使用している、入力結合器及び結合空洞減衰器の高周波窓冷却水路において、真空リークを伴う激しいエロージョン・コロージョンが発生した。再現実験の結果、水路に接液しているモリブデン治具により、冷却水の pH の低下と銅表面での析出物発生を引き起こすことが分かった。そして、これらが銅の腐食現象に影響を与えていると思われる。さらに原因の究明が必要である。

6 謝辞

日立電線 (株) の尾崎敏範氏、(有) コロージョン・テックの藤井哲雄氏には、本件の腐食の調査分析に協力していただき、また、金属や腐食の専門の立場から有益な指導、助言をいただきました。KEK の平雅文氏には、化学分析で協力していただきました。深く感謝致します。

参考文献

- [1] F. Naito, *et al.*, "The Input Coupler for the KEKB ARES Cavity", Proc. of APAC 98, 1998, (KEK Preprint 98-44, May 1998).
- [2] 腐食防食協会編, 「材料環境学入門」, 丸善 (株) 1993.
- [3] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1974, Chapter 4 Section 10.2.
- [4] 藤井哲雄, 「初歩から学ぶ防錆の科学」, 工業調査会, 2001.