

## 加速器冷却水系で発見された異物の化学的評価

### CHEMICAL EVALUATION OF FOREIGN SUBSTANCE FOUND IN ACCELERATOR COOLANT SYSTEMS.

石田 正紀<sup>#</sup>, 野上 隆史, 山本 将博, 谷本 育律, 本田 融, 植木 竜一, 武智 英明

Masaki Ishida<sup>#</sup>, Takashi Nogami, Masahiro Yamamoto, Yasunori Tanimoto,

Tohru Honda, Ryuichi Ueki, Hideaki Takechi

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

#### Abstract

The generation and deposition of foreign substances have been observed in the cooling water systems of accelerators. Currently, it is managed through regular maintenances, but the prevention and reduction of the foreign substances' generation is an important issue to improve the efficiency of management. It is known that most of the foreign substances are corrosion products of copper materials (e.g., hollow conductors) in the cooling water system. The appearances of the foreign substances are not same, and they depend on the sampling points. In this study, the foreign substances were organized by sampling points and measured with analytical equipment. The appearances of the samples were observed in detail under microscopes. They were determined the component ratios with quantitative analysis methods and the relationships between the results and their appearances were discussed. It was suggested that the various appearances of the foreign substances were related to the difference in corrosion progression. This fundamental research would lead to understand the chemical corrosion processes within the cooling water systems and develop effective solutions for them.

#### 1. はじめに

KEKにある加速器施設の冷却水系内(以降、系内)において異物の発生及び堆積が確認されてきた。本学会でも、つくばキャンパス、東海キャンパスの両施設において、異物の発見及びその対処に関する報告がなされている[1-5]。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、銅配管等)の腐食生成物と推定される。冷却水系設備に限らず、水と金属が接触する場所では腐食は避けられない問題である。様々な環境における金属の腐食生成物について既報にまとめられている[6]。

冷却水系では、一般的に防錆剤を添加して金属表面に薄い皮膜を形成させ腐食を抑制する。しかし、これをそのまま加速器施設に適用するのは現実的ではない。一口に加速器施設と言ってもその冷却対象は多岐に渡る。その中でもメインの冷却対象と言えるのが電磁石である。本誌で扱う異物も多くが電磁石の冷却水系で発見されている。電磁石にはコイル部分にホローコンダクター(ホロコン)と呼ばれる中空構造の銅製磁気巻線が使用される。電磁石コイルのホロコン内部に冷却水を通すことで効率的な冷却を可能としているが、冷却水は細く長いホロコン内部を長時間流れることとなる。この水冷電磁石が SuperKEKB 主リングだけで 1700 台以上あり[7]、それぞれに冷却水が張り巡らされている。また、電子/陽電子加速器と陽子加速器で程度の差はあるが、放射線が発生する場所でもある。このように加速器施設では一般的な冷却水系とは事情が異なり、取り敢えず防錆剤を入れまいとはいかない。

多数ある水冷電磁石では冷却水は長時間銅と接する

ため、銅の腐食生成物が発生しやすい環境となる。現状は、現場での日々の管理により対処しているが、管理の省力化、効率化を目指すうえでも、異物発生防止、低減は重要な課題である。金属の腐食は化学的プロセスであり、その対処法にも化学的アプローチは不可欠と考えられる。効果的な対処法を検討するためにも、系内での腐食過程を化学的見地から理解することは重要と言える。これまでは定性的な異物の成分分析に留まっており、単発的にこれを繰り返すだけでは腐食過程の理解にはつながらない。これまで、発見場所ごとに異物の外観が異なる傾向が見られており、場所により腐食の進行過程が異なると考えられる。そこで定性的な分析に加えて、異物を発見場所ごとに整理し、外観の違いを構成成分比(w%)として定量評価することで腐食過程の理解への足掛かりになると考えた。

現状、腐食過程の理解には至れていないが、ここでは異物の系統的な化学評価結果をまとめたので報告する。つくばキャンパスの加速器施設を対象とし、異物を大きく2のグループに分けた。1つは入射器(LINAC)からダンピングリング(DR)、ビームトランスポート(BT)、SuperKEKB メインリング(KEKB)にかけて各エリアで発見された異物である。2つ目はフォトンファクトリー(PF)リング M7-B 冷却水系で発見された異物である。異物の成分分析に加えて冷却水の分析も実施し、それらの結果を踏まえて、腐食の要因についても簡単に述べる。

#### 2. 異物の化学的評価方法

異物の評価手法として用いたのはデジタルマイクロスコープ(DM)(Leica社製DVM6)、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)(SEM:日立ハイテック社製 Miniscope TM3000、EDS:Bruker社製 Quantax70)、卓上型X線回折装置(XRD)(スペクトリス社 Malvern Panalytical 製 Aeris)である。

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

DM は異物の拡大観察、SEM/EDS は異物の構成元素の確認に使用した。XRD は異物の定性及び構成成分比の定量に使用した。その例をFig. 1に示す。XRDは無機化合物の定性における強力な手法だが、あくまで結晶構造の違いを回折パターンとして検出するだけである。定性分析に利用する場合、SEM/EDS等の元素分析と併用するのが一般的である。結果の解析には、装置付属のソフトウェア High Score 及び粉末回折データベース PDF-2 2019 を使用した。

異物の構成成分比の定量には回折パターンに対して RIR (Reference Intensity Ratio) 法もしくはリートベルト解析を適用した。RIR 法では試料の回折パターンにおける最強線の積分強度と、データベースに記載される RIR 値を比較し、簡易的に成分比を算出する。リートベルト解析は、バックグラウンドを含めた回折パターン全体を再現するよう最小二乗法によりフィッティングする手法であり、格子定数等の複数のパラメータを精密化して決定できる。パラメータの 1 つに回折パターンの強度と関連するスケール因子がある。このスケール因子は成分比と結びつくため、スケール因子を含めて精密化することで成分比の定量が可能になる。原則、リートベルト解析による定量を実施し、リートベルト解析で定量値が得られなかった異物については RIR 法を適用した。これら定量法の詳細については成書を参照されたい[8]。RIR 法は前述の High Score 及び PDF-2 2019 で実施し、リートベルト解析には、Match! 3、FullProf 及び Crystallography Open Database を使用した。

### 3. 銅の腐食と腐食生成物

銅の腐食とその腐食生成物については、様々な事例が報告されている[6,9-12]。水中における主な腐食生成物は、赤褐色～赤色固体の酸化銅(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )と黒色固体の酸化銅(II) ( $\text{CuO}$ )である。条件により緑青(塩基性炭

酸銅等)が生じる場合もある。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  混合物の場合、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の割合が多いと明るく褐色～赤味を帯びた外観に、 $\text{CuO}$  の割合が多いと暗褐色～黒色の外観になる。簡単に腐食過程を表現すると、最初に  $\text{Cu}_2\text{O}$  が生成し、 $80^\circ\text{C}$  付近の高温環境で酸化が進み  $\text{CuO}$  となり、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  が水分を含んだ大気に長期間さらされると緑青(塩基性炭酸銅等)が生成する。実際には環境に応じてその過程は複雑多様となる。腐食の主要因は水中の溶存酸素である。極端な話だが、溶存酸素濃度を極低濃度でできれば銅の腐食は防止できる[9]。銅配管中を水が流れる例では、温度条件により  $\text{Cu}_2\text{O}$ [11]/ $\text{CuO}$ [12]の違いがあるが、配管表面に酸化銅の皮膜が形成され、防蝕の役割を果たすとされる。ただ、流速や溶存イオンの影響で皮膜が剥離すると腐食が進行することになる。

## 4. 異物の評価結果

### 4.1 LINAC-DR-BT-KEKB

最初に LINAC から KEKB にかけて発見された異物について述べる。調査対象は、2020～2022年9月までに持ち込まれた異物9種である。多くが純水の流れる電磁石系統で発見された。KEKB系では各所で異物の発生・堆積は確認されるものの、管理の工夫、マメなメンテナンス等、現場での努力により、近年は加速器運転に大きな支障は出ていないようである[1-3,13,14]。

発見された異物の外観、成分は Fig. 2 のとおりである。発見場所ごとに外観、成分が異なっている。LINACでは  $\text{CuO}$ 、DR・BTでは  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、金属  $\text{Cu}$  の混合物、KEKBでは場所に様々な異物が発見されている。KEKBのアレス空洞チラー(D8E)、ビーム最終収束用超伝導電磁石システム(QCS)、衝突点流量計については、電磁石系統とは環境が大きく異なるため、今回は事例紹介に留めるものとする。

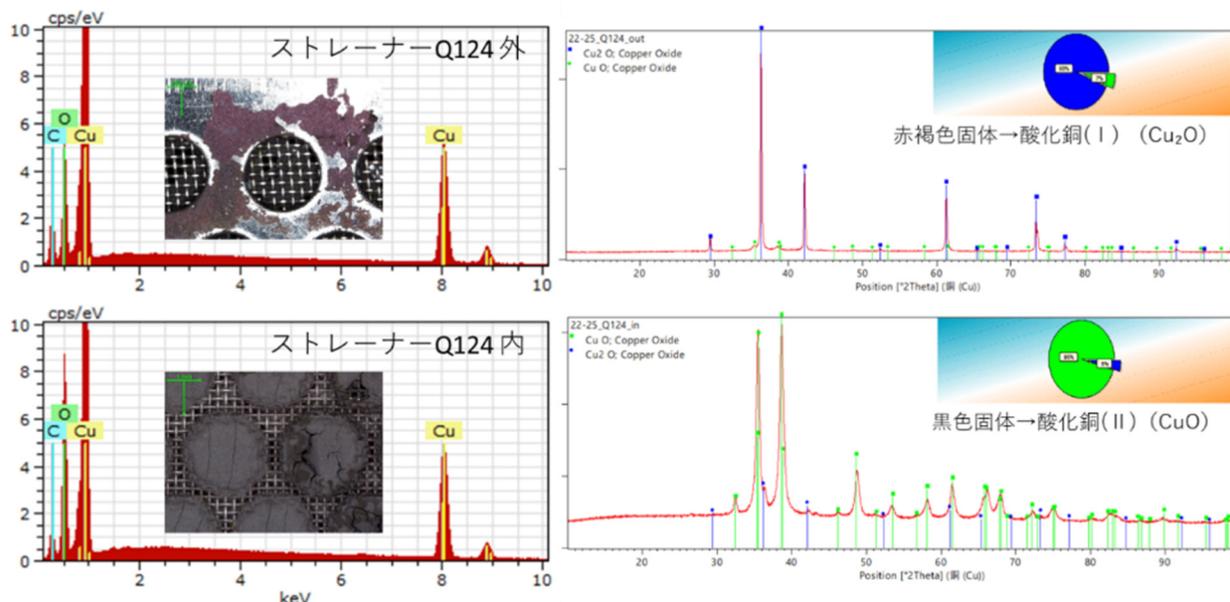


Figure 1: Example of chemical analysis of foreign substances. Appearance, EDS spectrum and X-ray diffraction pattern of foreign substances.

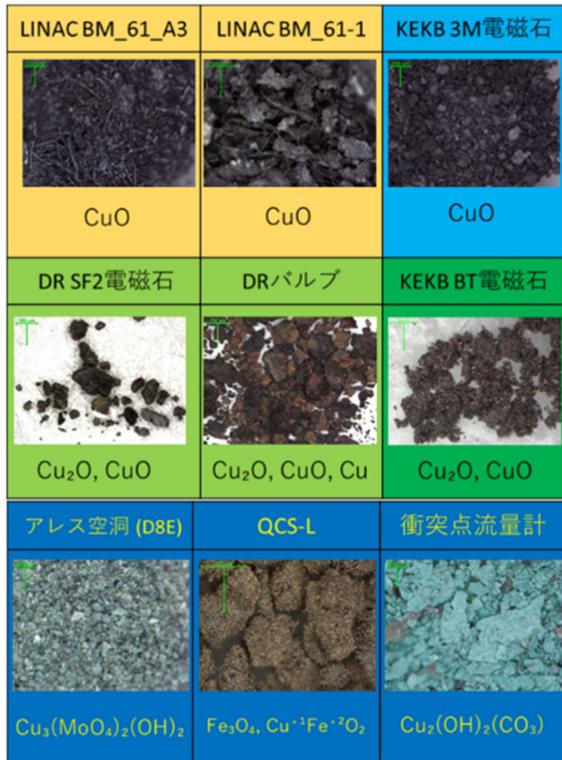


Figure 2: Appearance of foreign substances (KEKB)

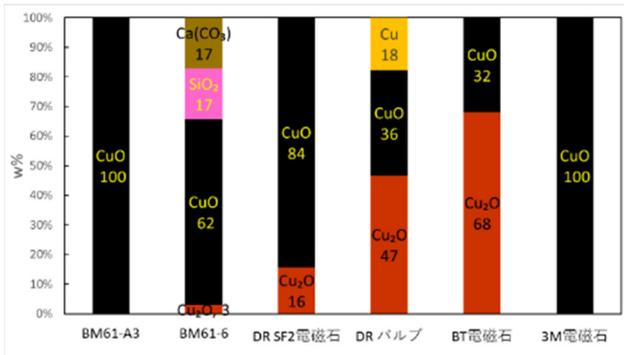
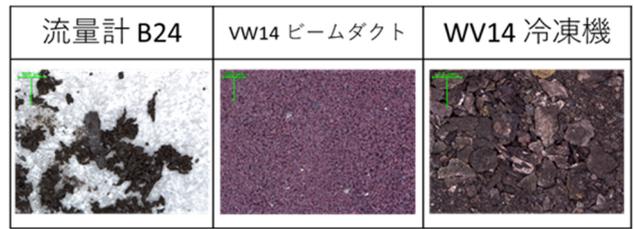


Figure 3: Composition ratios of foreign substances (KEKB).



\* ストレーナー

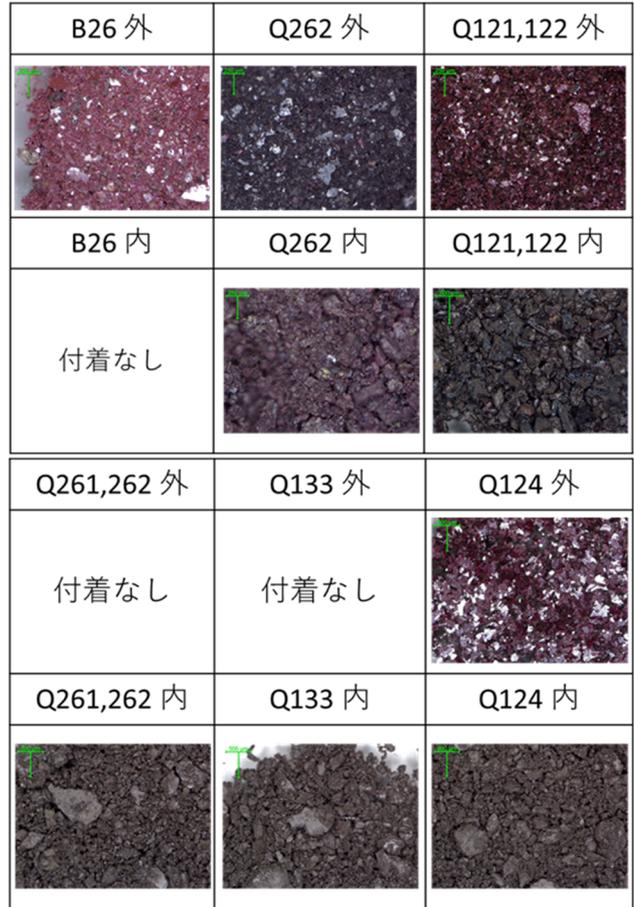


Figure 4: Appearance of foreign substances (PF M7-B).

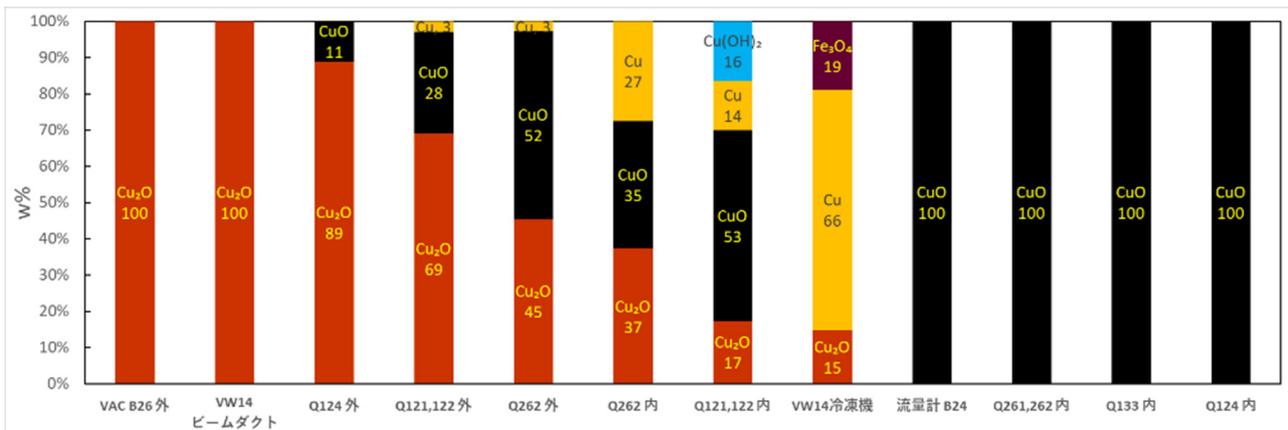


Figure 5: Compositional ratios of foreign substances (PF M7-B).

異物の外観の違いを成分比として定量化し、比較したものを Fig. 3 に示す。全体的には CuO が異物の主要成分である。電磁石系統では冷却水と大気との接触は少ないと考えられ、緑青は生成せず CuO で止まると思われる。DR、BT で発見される異物は Cu<sub>2</sub>O の割合が多く、酸化の進行具合が異なっている。また、DR では金属 Cu を含む異物が発見されているのも気になる点である。

#### 4.2 PF リング (M7-B)

PF リングは建設から 40 年以上が経過し、老朽化の影響は避けられないようだが、日々の管理、老朽化対策及び高度化の努力が続けられている[15]。しかし、ここ最近では異物の発生が増えたと聞いている。実際、調査の対象としたのは 2022 年 3～5 月の短期間に持ち込まれた異物 12 種である。VW14 ビームダクトは 2019 年、VW14 冷凍機は 2021 年に採取されたものである。M7-B 系統は PF リング及び PF 電源棟の冷却系であり、純水が流れている。12 種の異物の内 9 種は電磁石ストレナーに付着していたものである。

発見された異物の外観は Fig. 4 のとおりである。いずれも酸化銅だが、外観の違いがはっきりと見てとれる。また、ストレナーの外側は赤褐色、内側は黒色の異物が多い傾向が見られる。この違いを成分比として定量化した結果が Fig. 5 である。外側は Cu<sub>2</sub>O、内側は CuO が主要となっており、外観の違いを定量化できている。また、興味深い点として 100 %Cu<sub>2</sub>O と 100 %CuO の中間領域にあたる異物には、KEKB 系と同様に金属 Cu が検出されたことが挙げられる。銅材料が水の流れにより削られ、それが腐食の始点となっている可能性がある。

ストレナーの外側は Cu<sub>2</sub>O、内側は CuO となる理由だが、現状ははっきりとは分かっていない。この違いは、ストレナーの内外で腐食の進行具合が異なることを意味する。水中の酸素拡散が最大になる水温 80°C を超えると CuO が優勢になるとされるが[6,12]、ストレナーの内外で大きな温度差が生まれるとは考えにくい。異物への酸素供給に関連するのは、温度以外だと冷却水の流れ方だと考えている。異物の微細構造を SEM で確認すると、Cu<sub>2</sub>O、CuO に関わらず外側の異物は粒が大きく成長し、内側の異物は粒が細かく密に詰まっている

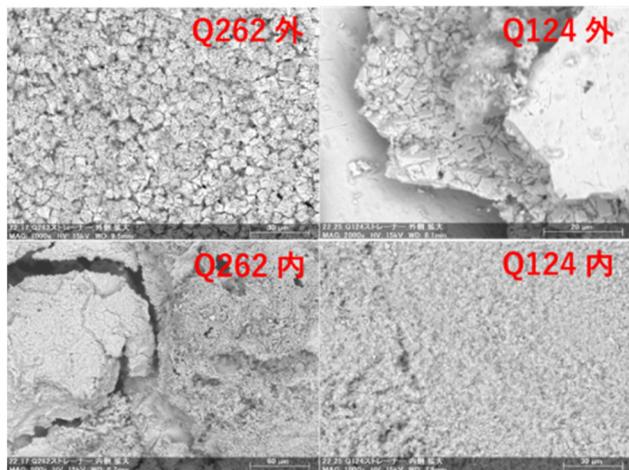


Figure 6: SEM image of foreign substances.

(Fig. 6)。外側近傍は、粒が成長できるようなある程度整った流れであり、内側はより不規則な流れ方である影響だと予想している。

#### 5. 冷却水の分析

異物と同時に冷却水そのものの分析も実施した。項目は pH、イオン成分濃度 (Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、溶解性元素濃度である。pH については、LINAC BM RO-6/-1、BM 61-6/-1、KEKB 機械棟 3M/6M/9M/12M/富士/日光/筑波/大穂、PF リング M7-B について調査した。KEKB 機械棟の pH については、継続測定を実施しており、過去にその結果が報告されている[3]。今回調査したのは 2022 年 6～7 月に採水された冷却水である。pH はいずれも 6 程度であり中性であった。イオン成分濃度 (Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、溶解性元素濃度については、RO-6/-1、61-6/-1、M7-B について調査した。RO-6、61-6、M7-B の結果について Table 1 に示す。いずれも低レベルであり、RO-1、61-1 も同様の結果であった。今回の結果の限りでは、冷却水には pH の変動、金属成分の溶出等は起こっておらず、適切に管理されていることが確認できた。

Table 1: Quantitative Analysis Results of Cooling Water

mg/L	BM RO-6	BM 61_6	M7_B
採水月	2022/07	2022/07	2022/06
Cl <sup>-</sup>	不検出	0.52	0.05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	不検出	0.02	不検出
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	不検出	0.31	0.03
Al	<0.0006	<0.0006	0.05
Ca	<0.001	0.19	<0.001
Cd	<0.0002	<0.0002	<0.0002
Cr	<0.001	<0.001	<0.001
Cu	0.10	<0.02	0.3
Fe	<0.003	<0.003	<0.003
K	0.09	0.18	0.12
Mg	<0.0003	<0.0003	<0.0003
Mn	<0.0002	<0.0002	<0.0002
Na	0.08	0.42	0.18
Ni	<0.002	<0.002	<0.002
Si	0.08	0.10	0.56
Zn	0.005	0.03	0.17
Pb	<0.004	<0.004	0.10

#### 6. 腐食の環境因子

腐食の基本的環境因子[16]と今回の結果を踏まえて、現状で分かったことを整理する。腐食に関わる環境因子は pH、溶存酸素、溶存イオン、温度、水流速の 5 つであ

る。pH、溶存イオンは、冷却水の分析結果から腐食との関連性は低いと言える。温度に関しては水温 80 °C 付近で溶存酸素による酸化が最も進行しやすくなる。M7-B の温度履歴の限りではリングへの入り、戻りともに 30 °C 前後であり、腐食との関連は小さそうだが、局所的な温度上昇等、冷却水系内での温度分布がどのようになっているかは気になる点である。溶存酸素に関しては酸化銅が発見されている以上、腐食の主要因であることは自明である。これを現実的なやり方でどこまで低減できるかが重要な課題である。水中の溶存酸素の除去法には、加熱沸騰脱気、超音波脱気、真空減圧脱気、窒素注入脱気等、いくつか種類があり、冷却水系に導入するための脱酸素装置も市販されている。しかし、手軽に導入できるものではない。最も手軽なのは中空糸膜を利用した脱酸素用フィルターである。大規模な冷却水系にフィルターを入れたところで効果があるかは疑問だが、どの程度の腐食防止効果があるかは検証したいと考えている。続いて水流速だが、溶存酸素と同じく影響が大きいと思われる。酸化銅皮膜を削ってしまう他に、M7-B 異物の成分比の結果から、冷却水により銅そのものが削られて生じる微小片が腐食生成物の出発点となる可能性が示唆された。これはホロコン、銅配管の表面を何かしらで保護できれば低減できる。今後の展開の 1 つとして、防錆剤含め表面保護手法を調査、検討したい。

今後、加速器冷却水系での腐食過程をさらに理解するには、環境因子を制御可能なモデル流路を作製し、流路内環境と腐食生成物の関係性を調査する必要がある。また、費用対効果を適切に考慮する必要があるが、冷却水系の複数カ所に pH・導電率計、溶存酸素計、温度計を設置し、リアルタイムで環境をモニタリングできれば、発見された異物と系内環境の関連性を把握できる。私のグループ単独でこれ以上の調査・検討を進めていくことは難しい。多くの関係者の方にお話を伺い、可能な範囲で協力を得ながら、更なる調査・検討を進められればと思っている。

## 7. まとめ

異物を発見場所ごとに整理し、外観、成分、成分比を比較した。場所ごとに外観が異なっており、その違いを成分比として定量化した。異物の主成分、腐食の進行具合が異なることを定量的に明らかできた。しかし、発見された異物を調べるだけでは限界があり、腐食過程の理解にはつながらないことも分かった。とは言え、KEK 各所で異物は発見されているが、それらを整理してまとめた結果はこれまでに無く、この結果は腐食過程の理解、対処法検討のための基礎的情報になると考えている。

## 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 植田 猛氏、大澤 康伸氏、田中 窓香氏、長橋 進也氏、古澤 将司氏にこの場をお借りしてお礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] R. Ueki *et al.*, “SuperKEKB 主リング電磁石システムの運転報告”, Proceedings of the 13th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan August 8-10, 2016, p. 1200-1203.
- [2] Y. Ohsawa *et al.*, “SuperKEKB 電磁石用冷却水の現状”, Proceedings of the 15th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 7-10, 2018, p. 1238-1241.
- [3] Y. Ohsawa *et al.*, “SuperKEKB 電磁石の運転と冷却水 pH の変化の関係”, Proceedings of the 16th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, July 31-August 3, 2019, p. 962-966.
- [4] K. Sukanuma *et al.*, “J-PARC リニアックにおける冷却水への微量金属混入の調査”, Proceedings of the 16th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, July 31-August 3, 2019, p. 846-848.
- [5] 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.
- [6] M. Kasai *et al.*, 日立評論, Vol.52, No.11, 1970 p. 59-64.
- [7] T. Oki *et al.*, 低温工学, Vol.53, No.3, 2018, p. 146-153.
- [8] 中井 泉・泉 富士夫. 粉末 X 線解析の実際 第 3 版.
- [9] M. F. Obrecht *et al.*, 防食技術, 11 巻 12 号 1962, p. 537-542.
- [10] H. Matsuoka *et al.*, 防食技術, 19 巻 9 号 1970 p. 383-391.
- [11] K. Nagata *et al.*, 軽金属, 37 巻 1 号 1987, p.89-99.
- [12] R. Minamitani *et al.*, Zairyo-to-Kankyo, 50 巻 5 号 2001, p.231-236.
- [13] Y. Ohsawa *et al.*, “SuperKEKB 電磁石用冷却水の現状(2)”, Proceedings of the 19th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, October 18-21, 2022.
- [14] M. Furusawa *et al.*, “SuperKEKB HER-QA マグネットの冷却水配管清掃”, Proceedings of the 19th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, October 18-21, 2022.
- [15] 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 18th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 9 - 12, 2021, p. 580-584.
- [16] S. Magaino *et al.*, 実務表面技術, Vol.35, No.4, 1988, p. 190-195.