高温水中におけるステンレス鋼製 熱交換器管の応力腐食割れ*

大西正次** 中村 準**

Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel Heat Exchanger Tubes in High Temperature Water

Shôji Ônishi and Jun Nakamura

Recently, austenitic stainless steels are generally used for the material of atomic reactor's heat exchangers. But stress corrosion cracking of stainless steel heat exchangers under condition of high temperature water has been reported. So we have made some experiments to study the stress corrosion cracking of stainless steel heat exchangers in high temperature water.

The results obtained are as follows:

- (1) Cold drawing of stainless steel tubes and existence of chloride ion and dissolved oxygen in water accelerate the occurrence of stress cor-

rosion cracking.

- (2) Seal welding by TIG method between the tube plates and the tubes accelerates the crack initiation.
- (3) Solution treatment of cold drawn stainless steel tubes decreases the sensibility to stress cracking.
- (4) The eddy current method is effective for nondestructive inspection of stress corrosion cracking in expanded parts of stainless steel heat exchangers.

1. 緒 言

水冷型原子炉を構成する主要材料は現在主としてオーステナイト系ステンレス鋼が用いられているが、この種の材料は使用条件によって応力腐食割れを発生する性質がある。原子力潜水艦ノーチラス号の熱交換器もこの原因によって割れを生じたことが報告されている。

熱交換器の管板と管は図1に示すような構造なので、ステンレス製熱交換器では実用に際しては次のような問題点が考えられる。

- 1) 管材の塑性変形、冷間加工による残留応力
- 2) 管板と管端の溶接による残留応力
- 3) 管板と管の間隙に二次冷却水滞留濃縮による腐食

これらを検討するために SUS 27, SUS 28 製の熱交換器管板模型を製作し、オートクレーブを用いて、300°C 約 90kg/cm²・g の高温高压水中で応力腐食割れ試験を行なった。

また軽水型動力炉用熱交換器に使用される熱交換器管は外径1/2 in 程度の細いステンレス管が多い。したがって欠陥の発見は通常の方法（外観観察、染色探傷、超音波探傷等）では非常に困難で、ことに管板に挿入された

管外面の検査をすることはできない。そこで本試験では渦流探傷器を用いた欠陥検知法についても検討したのでこの結果もあわせて報告する。

(1) 管板に管を挿入後拡管

(2) 管板に管を挿入拡管後シール溶接

図1 管板模型試験片の形状と種類
(単位 mm)

* 昭和39年9月28日学振97・122合同特別委員会（東京）において発表

** 三菱重工業(株)横浜造船所研究部（横浜市西区緑町3丁目4番地の2）

表 1 供試材の化学分析結果(%)

鋼 種	用 途	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS 27	管	0.056	0.51	1.60	0.029	0.007	9.45	18.91
	管 板	0.070	0.54	1.31	0.026	0.010	9.07	18.45
SUS 28	管	0.029	0.66	1.34	0.024	0.009	12.02	18.01
	管 板	0.022	0.79	1.52	0.030	0.005	10.69	18.37

2. 試験片の形状および供試材の諸性質

試験片の形状を図 1 に、供試材の化学的性質を表 1 に、機械的性質を表 2 に示す。

3. 予 備 実 験

高温水中における応力腐食割れ試験に先立って、冷間引抜きまま素管の種々の熱処理条件の差による応力腐食割れ感受性の差を検討するために 142~144℃ の沸騰 42

表 2 供 試 材 の 機 械 試 験 結 果

鋼 種	用 途	抗 張 力 (kg/mm ²)	耐 力 (0.2%永久変 (kg/mm ²))	伸 び (%)	硬 度	備 考
SUS 27	管	97.9	—	17.8	306 (H _V)	冷間引抜きのまま、最終加工度 23.5% JIS 11号試験片
	管 板	58.3	23.7	64.8	79 (HR _B)	焼鈍酸洗材 JIS 4号試験片
SUS 28	管	86.6	—	16.8	274 (H _V)	冷間引抜きのまま、最終加工度 20.0% JIS 11号試験片
	管 板	55.5	24.5	65.2	82.4 (HR _B)	焼鈍酸洗材 JIS 4号試験片

表 3 沸騰 42% MgCl₂ 水溶液による素管の応力腐食割れ試験結果

処 理 条 件	割 れ 発 生 の 有 無			
	SUS 27		SUS 28	
受入れ→酸洗	×	1時間15分で2個とも縦横に割れ多数発生	×	1時間30分で2個とも縦横に割れ多数発生
受入れ→650℃×1hr+炉冷→酸洗	×	1時間45分で2個とも縦割れ発生	×	7時間で縦割れ発生 11時間で横割れ発生
受入れ→1,100℃より水冷→酸洗	×	46時間で横割れ発生 50時間後も割れなし	○	50時間後も割れなし 50時間後も割れなし
受入れ→1,100℃より水冷 650℃×1hr+炉冷→酸洗	×	6時間45分で横割れ発生 8時間で縦割れ発生	○	50時間後も割れなし 50時間後も割れなし

備 考 ○: 割れの発生を認めず } ○, ×印は試験片数を示す。
×: 割れ発生

表 4 熱交換器管板模型の高温水による応力腐食割れ試験結果 (300℃×300hr)

材 質	処 理 条 件	試 験 片 形 状 図 1 参 照	試 験 番 号 水	試験の前後 pH Cl ⁻ ppm 比抵抗 (Ω・cm) (O ₂)	A-1		A-2		A-3		A-4		A-5	
					前	後	前	後	前	後	前	後	前	後
					6.6	6.1	10.5	10.4	6.6	6.0	6.7	6.0	6.7	10.6
					5.3	5.5	1,020	990	5.3	4.0	1,000	1,010	1,000	870
					7.5×10 ³	7.5×10 ³	3.2×10 ³	2.7×10 ³	7.5×10 ³	7.7×10 ³	2.7×10 ³	3.0×10 ³	3.0×10 ³	2.9×10 ³
SUS 27	受入れのまま	1 2	〇〇 〇〇	PO ₄ ³⁻ 89ppm	〇〇 ××	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	××	××
	650°C×1hr+F.C.	1 2	〇〇 〇〇	××	××	〇〇 △×	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	××	××
	1,000°C×10min +W.Q.	1 2	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇
	1,100°C×10min+W.Q. +650°C×1hr+F.C.	1 2	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 △〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 △	〇〇 △
	材 質	処 理 条 件	試 験 片 形 状 図 1 参 照	試 験 番 号 水	試験の前後 pH Cl ⁻ (ppm) 比抵抗 (Ω・cm) O ₂	B-1		B-2		B-3		B-4		B-5
前						後	前	後	前	後	前	後	前	後
6.6						6.0	10.5	10.4	6.6	5.8	6.7	6.0	6.7	10.6
5.3						5.5	1,020	990	5.3	4.2	1,000	1,010	1,000	870
7.5×10 ³						6.5×10 ³	3.2×10 ³	2.7×10 ³	7.5×10 ³	7.6×10 ³	2.7×10 ³	3.0×10 ³	3.0×10 ³	2.9×10 ³
SUS 28	受入れのまま	1 2	〇〇 〇〇	PO ₄ ³⁻ 89ppm	〇〇 △×	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	××	××
	650°C×1hr+F.C.	1 2	〇〇 〇〇	××	××	〇〇 ×〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	××	××
	1,100°C×10min +W.Q.	1 2	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇
	1,100°C×10min+W.Q. +650°C×1hr+F.C.	1 2	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 △〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 〇〇	〇〇 △	〇〇 △

○: 所定の試験時間内で欠陥が認められなかったもの。
×: 所定の試験時間内で割れの発生したもの。
△: 所定の試験時間内で微細割れの発生したもの。 } ○, ×, △は試験片数を示す。

表 5 素管の高温水による応力腐食割れ試験結果 (300°C×300 hr)

材 質	処 理 条 件	試 験 番 号		C-1		C-2		C-3	
		水 質	試験の前後	前	後	前	後	前	後
			pH	6.6	6.1	6.8	10.9	10.8	10.4
			Cl ⁻ (ppm)	5.3	5.5	1,000	910	1,000	865
			比 抵 抗 (Ω ·cm)	7.5×10^3	7.5×10^3	3.0×10^3	2.7×10^2	3.2×10^3	1.5×10^2
	O ₂	10.7 ppm	4.1 ppm	10 kg/cm ² ·g	5.5 kg/cm ² ·g	10 kg/cm ² ·g	3.5 kg/cm ² ·g		
SUS 27	受入れのまま			○ ○		× ×	PO ₄ ³⁻ 100 ppm	○ ○	
	650°C×1 hr+F.C.			○ ○		× ×		× ×	
	1,100°C×10 min+W.Q.			○ ○		○ ○		○ ○	
	1,100°C×10 min+W.Q. +650°C×1 hr+F.C.			○ ○		○ ○		△ ○	
SUS 28	受入れのまま			○ ○		× ×		○ ○	
	650°C×1 hr+F.C.			○ ○		× △		○ △	
	1,100°C×10 min+W.Q.			○ ○		○ ○		○ ○	
	1,100°C×10 min+W.Q. +650°C×1 hr+F.C.			○ ○		△ ○		○ ○	

○, ×, △は表4と同じ。

% MgCl₂ 水溶液による素管の応力腐食割れ試験を50時間行なった。実験装置としてはガラス製逆流コンデンサー付三角フラスコを、熱源は電気ヒーターを用いた。この結果は表3に示すように冷間引抜きままの管では応力腐食割れ感受性がかなり大きく、熱処理を行なうと割れ感受性はかなり小となることがわかった。また SUS 27 は SUS 28 よりも割れ感受性が大きいと考えられる。

4. 本 試 験

4.1 高温水 (300°C) による応力腐食割れ試験

間隙腐食の一例
試験番号 A-1 (SUS 27) および B-1 (SUS 28)
試験条件 300°C, 87 kg/cm²・g×300 hr
Cl⁻ 5.3 ppm, DO₂ 10.7 ppm, pH 6.6

図 2 間隙腐食の一例

図1に示した構造の SUS 27 および SUS 28 製の熱交換器管板模型および素管を試験片とし、内容積 2 l のたて型オートクレーブを用いて各種水質中で 300°C×300 時間の応力腐食試験を行なった。この試験結果を表4, 5に示す。表4の結果では塩素イオンおよび溶存酸素の両者または一方のみが低い試験では応力腐食割れの発生は認められなかった。しかし管と管板との接触部分の腐食は著しく図2に示すように全面赤錆でおおわれ間隙腐食が認められた。表5の素管試験でも塩素イオンおよび溶

図 3 熱処理条件の差による全面腐食減量の差 (試験番号C-1)

存酸素の低い場合では割れの発生は認められなかった。試験片の重量減少は図3に示すように、鋭敏化処理を行なった試験片では大きい溶体化処理を行なったものでは小さくなり耐全面腐食性が向上する。また炭素量の少ない SUS 28 は SUS 27 に比して全面腐食減量が小さい。

塩素イオンおよび溶存酸素の多い試験では試験片に図4に示すように著しい錆の発生がみられた。さらに管材の一部に応力腐食割れが発生し、ことに冷間引抜きのまま、および冷間引抜き後鋭敏化処理をした管材試験片に著しい。これらの割れは図5～7に示すように粒界割れを伴う粒内割れで、軸方向のものが多く、円周方向のものは少なかった。また割れの発生位置は管板取付部と露出部との境界付近に多く管の外周より発生したものがほと

図4 管板模型に発生した錆の一例

図5 試験片に発生した割れの一例
右半分が管板との接触部分である (試験番号 A-5)

図6 試験片に発生した割れの一例 (×300)

SUS27 冷間引抜きのまま、塩化第二鉄溶液エッチング (試験番号 A-5)

図7 試験片に発生した割れの一例 (×300)

SUS28 冷間引抜き後鋭敏化処理、塩化第二鉄溶液エッチング (試験番号 B-5)

んどであった。

同一実験条件下でも冷間加工後溶体化処理 (1,100°C×10分→水冷) を行なった管材試験片には割れの発生は認められなかった。したがって溶体化処理によって応力腐食割れ感受性がかなり改善されることがわかった。

腐食液にアルカリ、磷酸塩を添加すると塩素イオンおよび溶存酸素の両者が多い条件でも割れの発生は抑制された。したがって応力腐食割れ防止にアルカリ、磷酸塩が有効であると思われる。

また、いずれの試験においても SUS 28 は SUS 27 よりも多少応力腐食割れの発生は少ない。

4.2 渦流探傷器による熱交換器管板と管の溶接部の探傷について

4.2.1 渦流による欠陥検出の原理

渦流 (eddy current) による欠陥検出の原理を図8に示す。励振コイルに交流を通すと試料内部に渦電流が流れる。この渦電流の大きさに対応して誘起電圧がピックアップコイルに発生する。試料内部に割れがあると渦電流の分布が乱れ、ピックアップコイルに発生した渦電圧も変化する。割れの存在を知ることができる。

渦流探傷法では被検体に適した検査コイルを必要とす

図8 渦流探傷の原理

るので外径 6.5mm ϕ の内挿型検査コイルを特別に製作し実験に用いた。

4.2.2 探傷方法

探傷方法の一例は図9に示すように被験体である管の一端より内挿型検査コイルを挿入し、端末においてピックアップコイルに発生する電流がメーターのフルスケ

図9 探傷方法の一例

図10 素管による探傷の一例
(使用周波数 150kc)

ル 500 μ A になるように感度を調整する。次いで検査コイルを徐々に管内に移動すると図10, 11に示すように電流は急に減少し端末信号があらわれる。この端末信号は管端より 5mm 以上離れるとなくなり、電流は安定して一定値を示す。もしこの部分に割れ等の欠陥があると図10, 11に示すように電流が変化し欠陥信号としてあらわれ、欠陥の存在を知ることができる。

4.2.3 探傷結果

探傷結果の一例は図10, 11に示したが、図10はステンレス素管(直径 10 mm, 肉厚 1.4 mm, 長さ 50 mm)による探傷結果で、図11は熱交換器管板模型による探傷結果である。図10, 11とも健全な試験片による探傷結果と欠陥のある試験片による探傷結果が対比してある。い

図11 熱交換器管板模型による探傷の一例
(使用周波数 150kc)

れの試験片においても端末信号が管端より 5mm ぐらいの所まであらわれ、この近辺の欠陥検出は困難であると考えられる。また図11の熱交換器管板模型試験片については管が管板に接触している部分と接触していない部分ではメーターの指示値が異なり、その境界付近の微小割れの検出は困難ではないかと考えられる。また材質の差(SUS 27 と SUS 28)もメーター指示値の差としてあらわれている。

しかしその他の部分においては欠陥信号は明瞭で欠陥の検出は容易である。たとえば図10に示した試験片の割れは非常に微小で肉眼およびルーペ($\times 25$)観察では検出できないものであり、図11に示した試験片の割れも管板と管の境界付近で外部より観察できないものであるがいずれも明瞭に欠陥信号が現われる。このように渦流探傷器を用いれば他の方法では検出困難な欠陥も容易に発見できるが、実用の場合には前記の端末信号、管と管板の境界信号を識別する必要がある。なおオーステナイト系ステンレス鋼では熱履歴の差によるフェライト析出、成分変化などによる擬似欠陥信号による亀裂の誤認もあるが、本装置に自動記録計または警報装置を併用すれば、熱交換器の製造過程または使用後開放時において、熱交換器管に発生した欠陥を検出する方法として利用できるものと考えられる。

5. 結 言

ステンレス鋼製熱交換器の製造過程において発生する熱交換器管の変形、残留応力等が応力腐食割れ、間隙腐食などに及ぼす影響を検討するためにオートクレーブを用いて高温水中におけるステンレス鋼製熱交換器管板模型の応力腐食割れ試験を行ない、次の結果が得られた。

1) 塩素イオンおよび溶存酸素の両者とも多い (Cl^- 1,000 ppm, O_2 分圧 $10\text{kg/cm}^2\cdot\text{g}$) 条件では冷間引抜きのまま、および冷間引抜き後鋭敏化処理した管材試験片に粒界割れを伴う粒内割れの発生を見た。

2) 冷間引抜き後溶体化処理した管材試験片には割れの発生は認められなかった。

3) 塩素イオンおよび溶存酸素の多い条件でも、腐食液にアルカリおよび磷酸塩を添加した試験では割れの発生は少なかった。したがって割れ発生防止に、アルカリ、磷酸塩の添加が有効であることがわかった。

4) 塩素イオンおよび溶存酸素の両者またはいずれか一方の低い条件では割れの発生は認められなかった。

5) 今回の試験で発生した割れの探知法には渦流探傷法が有効であることがわかった。

終りに本試験研究は昭和38年度原子力平和利用試験研究補助金による学振97・122合同特別委員会共同研究を分担したものであり、各委員の助言と討論をいただいたことを付記し謝意を表する次第である。

(昭和40年5月31日受理)

Sea Horse Inst. 1965 年年会の議題 (2)

Session No. III [特殊問題 (2)]

18) 次の防汚法の有効性。(a) 毒性イオン溶出の制御, (b) 外部電源陽極による Cl 発生, (c) 自然に防汚性のある金属または合金の使用, (d) 陽極的また陰極的脱スケールの繰り返し。

19) ステンレス鋼の海浜環境中での応力腐食割れに及ぼす組織の影響。環境と組織とどちらが重要か。これらの因子の影響を明らかにするための試験法。

20) 次の合金の海水中的の孔食を促進する環境因子。(a) ステンレス鋼, (b) Ni 基合金, (c) Al 合金, (d) Cu 基合金。冶金因子の重要性。

21) 海水に用いたステンレス鋼製復水器管の寿命を確保するための環境と冶金因子。ステンレス鋼と Cu 合金との複合管の有効性。沈泥の影響。

22) 次の因子の海浜大気腐食に及ぼす影響の程度。(a) 海からの距離, (b) 金属の温度, (c) 湿っている時間, (d) 風向, (e) 遮蔽の程度。

23) 高力材料の海水腐食つかれ強さに及ぼす試験法の影響。陰極防食の影響。

24) 深いタンクに対するインヒビターの有効性。海水腐食に有効であった実例。

25) 短期間で海水中的の腐食度を求めうる測定器。この方法で求めたデータが長期の値を推測できるか。

26) 船舶用ディーゼルまたはガソリン機関の腐食に耐える材料。その腐食機構。

27) 次の生物学的因子の金属と合金の海水中的腐食挙動に及ぼす影響の程度。(a) 嫌気性バクテリアの存在, (b) フジツボの分泌, (c) 菌類とバクテリアによる金属の蓄積, (d) スライム付着。

Session No. IV (陰極防食)

28) 高速ハイドロフォイルのフォイルに陰極防食は有効かそれとも塗装すべきか。陰極防食のために材料に制限が必要となるか。

29) 海水中の Pt 陽極の腐食挙動に及ぼす高電流密度の影響と、そのデータの経済的陽極設計に対する適用。

30) Pt 被覆外部電源用陽極の海水中的の挙動に関して (a) 実体 Pt 陽極と比べた Pt 消費率, (b) Cu 芯ありまたなしでの Ti, Nb, Ta などの代用, (c) 低塩分水中での使用, (d) 入力装置または他装置からの AC 漏洩からの波形の影響。

31) 海水中の Al 合金の陰極防食の最適電位と、合金、温度、海水流速などによるその変化。

32) 海水中的の流電陽極の挙動に及ぼす陽極電流密度の影響と、外部電源による電流付加の有効な条件。

33) 海水中的の流電陽極の真の閉路電位の測定法。

34) Mg 被覆 Zn 陽極の海水中使用の有効性。

Session No. V (被覆)

35) 海水中的のキャビテーションに耐える被覆の応用技術と使用実績および実験室での結果。

36) 塗膜中の防汚成分としての Sn, Cu, Hg などの化合物の使用に関連して、その有効性と腐食の問題。その他の化合物。

37) Zn と黄銅製ボート金具に最適な装飾用電気メッキ。

38) 次の化成または防食被覆の海浜環境での有効性。(a) クロメート, (b) モリブデート, (c) 高分子アミン化合物, (d) オキシアニオン形インヒビター。

39) ジンクリッチ塗料の海浜環境における防食性に及ぼす Zn 含量, Zn 粒子大さ, バインダー, 浸透性または不浸透性上塗りなどの影響。

40) Al 陽極酸化被覆の厚さと海浜大気中寿命の関係。

41) ドックで建造時に用いる防食法。溶接可能ブライマーの使用。(G. I.)