高温水中におけるオーステナイト系ステンレス鋼 の応力腐食割れの研究

岡崎 正臣** 大西 正次**
中村 準** 藤野 捷泰**

Masaomi Okazaki, Shoji Ōnishi, Jun Nakamura and Katsuyasu Fujino : Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Water.

Recently, austenitic stainless steels are generally used to build up atomic reactors. These steels can suffer stress-corrosion cracking under a certain condition of stress and corrosive environment. On the other hand, the occurrence of some troubles by the stress-corrosion cracking of austenitic stainless steels under unusual conditions have been reported. Specially marine atomic reactors are in danger of accelerating the occurrence of stress-corrosion cracking that results from the repetition of wetting and drying of the reactor wall by cooling water which moves along the roofing of a ship.

So the authors carried out various autoclave tests, with the following results:

- (1) Wetting and drying of specimens accelerates the occurrence of stress-corrosion cracking.
- (2) Additions of Nb and solution treatment reduce the corrosion rate.
- (3) The dissolved oxygen, chloride ions of about 5 ppm in water and the surface contamination of specimen augment the stress-corrosion cracking.

(Received September 14, 1964)

I. 緒 言

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、この種の材料は塩化物応力腐食割れが発生する性質がある。実用原子炉の冷却水は高純水であるが運転中の濃縮による応力腐食割れが SHIPPING PORT 動力炉、原子力潜水艦ノーチラス号の熱交換器に報告されている^{(1)~(3)}。とくに船舶用原子炉では船の動揺による液面の変動とこれに伴う濃縮が応力腐食割れを促進するものと考えられ、動力炉の蒸気発生器などでもこのような条件はありうるとされる。この際これら大形厚肉機器の現地溶接部は溶接後の熱処理が不可能なものと思われ、熱影響によりオーステナイト系ステンレス鋼の炭化物析出温度範囲になる可能性が大きいので、腐食による悪影響はさらに著しいと考えられる。

これらの条件に対する実験データはきわめてすくないのでこれを確認して原子炉の設計基準、工作基準、水処理基準を得ようとしてつぎの実験を行なった。

II. 実験の概要

1. 実験方法

** 三菱重工業株式会社 横浜造船所 (Yokohama Shipyard & Engine Works, Mitsubishi Heavy-Industries, Ltd., Yokohama)

* 1963年10月本会名古屋大会に発表

- (1) W.E.Bery, O.M. Stewart and F.W. Fink: *Examination of a Non Regenerative Heat Exchanger from U.S.S. Nautilus*.
- (2) J.A.Task and H.A.Klein: *Bettis Technical Review*, (1954), 4.
- (3) L.E.Phillips: U.S. Dept. of Comm., PB 151149-*Autoclave Testing of Type 304 Stainless Steel*.

現在計画中の軽水形原子炉の運転条件を目標として、内容積約 4 L のオートクレーブを用いて、温度 340°C、圧力約 150 kg/cm²・g の飽和蒸気温度で腐食試験を行なった。

腐食環境は PWR 形炉運転条件に相当する純水、その他各種水質の腐食液で、試験片を腐食液の水相中、気相中に連続浸漬し、または間欠的に交互浸漬した。乾湿の周期は船舶の動揺の周期を目標とした。これはオートクレーブの攪拌装置(縦形)を改造し、時限スイッチにより強力な電磁石を作動させ、三段に吊した試験片を磁力により常時上方に引上げておき、一定の周期ごとに 1~2 sec 間電流を断つて試験片を腐食液中に沈め、つづいてははじめの位置に引上げる。三段に吊した試験片の上段は常に気相中にまた下段は腐食液中におき、中段の試験片のみは常時気相中におき前記サイクルごとに腐食液でぬらすようにした。実験時間は 100~1000 hr とし実験終了後検鏡により割れの有無を調べ腐食生成物を除いて重量変化を測定した。

2. 試験片および試験材料の諸性質

試験材としては各種オーステナイト系ステンレス鋼および低合金鋼を用い、これら諸材料の素材および溶接材に種々の熱処理を行ない、100×10×4 mm に機械加工後、長手方向にエメリーパーで 000 まで仕上げ、U 形に曲げボルトナットで締めつけて応力を付加し実験に供した。

これらの各条件を Table 1 および 2 に示す。

III. 実験結果および考察

1. 清水による乾湿交互浸漬時間 (サイクル)の検討

試験片表面で乾湿交互繰返しが行なわれるところで腐食

液の濃縮または乾涸が行なわれて割れが発生するものと考
えられる。また試験片表面に付着した腐食液が十分濃縮ま

られないが、サイクルの最も長い(15 min)実験 C6 で欠陥
を生じた試験片があることと、腐食液の付着した試験片の

Table 1 Results of chemical analysis.

Composition (%)	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	Others	
Alloys									
SUS 27	0.06	18.7	9.05	0.66	1.59	0.036	0.008	—	—
SUS 28	0.02	19.6	10.7	0.64	1.73	0.029	0.012	—	—
SUS 43	0.06	18.8	10.8	0.64	1.49	0.024	0.008	Nb 0.63	Ta 0.06
STB 42 C	0.13	1.16	—	0.27	0.58	0.019	0.012	Mo 0.52	Cu 0.07
STB 42 D	0.11	2.27	—	0.21	0.40	0.011	0.009	Mo 0.95	Cu 0.09

Table 2 Results of mechanical properties test.

Alloys	Heat treatment	Yield point (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elonga- tion (%)	Young's modulus (kg/mm ²)	Hardness rockwell B
SUS 27	As received	27.8	65.2	61.4	21,000	85
	Water quenched from 1,050°C	20.5	58.7	66.9	19,500	74~75
	Furnace cooled from 650°C	27.3	69.8	66.0	21,000	—
SUS 28	As received	21.1	58.4	61.2	20,700	78
	Water quenched from 1,050°C	19.6	54.7	67.3	19,800	70
	Furnace cooled from 650°C	24.5	59.8	57.7	20,400	—
SUS 43	As received	32.1	67.5	50.4	20,700	88
	Water quenched from 1,050°C	25.1	64.1	54.3	20,500	85
	Furnace cooled from 650°C	34.3	70.8	49.3	21,400	—
STB 42 C	As received	21.1	47.2	16.4	21,600	—
	Furnace cooled from 730°C	28.5	49.4	14.4	22,000	—
STB 42 D	As received	25.6	45.2	17.0	21,200	—
	Furnace cooled from 730°C	25.0	46.1	19.2	21,700	—

たは乾涸しない間につぎの浸漬が行なわれると割れが発
生しないうちに表面に接する腐食液が稀釈されることにな
る。したがって濃縮時間を十分与えた方が割れが起りやす
いものと想像される。これらを検討するとともに、最もか
酷な実験条件を選ぶために乾燥期間(サイクル)を 8, 60
sec, 5, 10, 15 min の 5 種類としてサイクルテストを行な
った。同時に水相および気相に試験片を吊しサイクルテス
トの期間中長時間連続浸漬実験を行なった。

この結果を Table 3 に示す。

60 sec サイクルで行なった実験 C-1 においては溶接継手
は各材質とも 2 ケずつの試験片のいずれにも応力腐食割れ
が発生した。この断面を Photo. 1, 2 に示す。

割れは点食のきわめて初期のものと考えられる表面のサ
ビと関連するものが多い。その他の実験では割れの発生傾
向は小さく、わずかに実験 C-6 の試験片の一部に結晶粒
の脱落、または粒界から発生したと思われる欠陥が認め
られただけである。

実験 C-1 において割れの発生が多い。これはオートク
レーブからの漏れによる試料水の濃縮または乾涸、試験片
表面の水中溶解成分による汚染、およびこれより生じた点
食部の応力集中が原因と考えられる。

この実験では乾湿サイクルと割れ発生の直接関連は認め

表面が乾燥する時間を十分与えた方がよりか酷であると考
えて、この後の実験においては 15 min サイクルを採用す
ることとした。

2. 液相および気相中連続浸漬と乾 湿交互浸漬の比較

サイクルテストの C-2 ないし C-6 で、延べ 1050 hr 気
相中または水相中に連続浸漬された試験片では割れの発生
は認められないが、気相中連続浸漬試験片には欠陥の発生
が多い。またサイクルテスト C-1 においても水相中連続
浸漬試験片の割れ発生傾向は小さい。

前記のサイクルテスト C-1、後記水質実験 W-1, W-2,
W-3, においては、水相および気相中連続浸漬と乾湿交互
浸漬が同一条件で比較されている。これらの実験では所定
の時間で実験を終了した試験片は脱スケールして腐食によ
る重量減少を測定した。水質実験の水中溶存酸素の低い実
験 W-1, W-3, においては、重量減少の絶対量が少なく、
応力腐食割れも実験時間内では発生しないので浸漬条件の
差は不明瞭である。

しかし水中の溶存酸素の多いサイクルテスト C-1、水質
実験 W-2 においては浸漬条件の差は比較的明瞭である。
これらの実験においては腐食減量は気水交互浸漬の試験片

に最も多く、水相中連続浸漬では最も少なく、気相中連続浸漬はその中間であつた。この結果を Fig. 1, 2 に示す。 かなように鋭敏化処理材の方が、割れ発生傾向は大であり、この結果は溶接施行法と関連して注意を要する問題で

Table 3 Results of wetting and drying test (cycle test) 340°C, 150 kg/cm²·g, DO₂ 8.0~10.0 ppm, Cl-5.0~6.0 ppm, pH 6.1~6.8.

Alloys					Test No.	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6
					Wet and dry cycle	60 sec	8 sec	5 min	60 sec	10 min	15 min
					Testing time (hr)						
					Phase	100	100	100	250	250	250
SUS 27	Base metal	Water quenched from 1,050°C	27	Wet and dry	○	○	○	○	○	○	○
				Gas	○	○ →	○ →	○ →	○ →	○ →	○
				Water	○	○ →	○ →	○ →	○ →	○ →	○
		Furnace cooled from 650°C	27	Wet and dry	○	○	○	○	○	○	○
				Gas	○	○ →	○ →	○ →	○ →	○ →	△
				Water	○	○ →	○ →	○ →	○ →	○ →	○
	Welded joint	Water quenched from 1,050°C	27	Wet and dry	×	○	○	○	○	○	○
				Gas	○	○ →	○ →	○ →	○ →	○ →	△
				Water	○	○ →	○ →	○ →	○ →	○ →	○
		Furnace cooled from 650°C	27	Wet and dry	×	○	○	○	○	○	○
				Gas	×	○ →	○ →	○ →	○ →	○ →	△
				Water	○	○ →	○ →	○ →	○ →	○ →	△
SUS 28	Welded joint	Furnace cooled from 650°C	27	Wet and dry	×	○	○	○	○	○	
				Gas	×	○ →	○ →	○ →	○ →	○ →	○
				Water	○	○ →	○ →	○ →	○ →	○ →	△

○: Stress corrosion cracking was not founded; △: Some defects were observed on the surface of specimen.
×: Stress corrosion crackings were observed.

3. 焼ナマシ条件の比較検討

試験の結果、全面腐食については、気相中連続浸漬、気水交互浸漬、水相中連続浸漬のいずれにおいても鋭敏化処理をした試験片の方が腐食減量は大きであつた。

また応力腐食割れの発生を見たのはサイクルテスト C-1 および C-5 のみである。これらの実験の割れ発生状況は前掲の Table 1 に示すとおりであるが、この表からも明

ある。

4. 材質の比較

ステンレス鋼として SUS 27, SUS 28, SUS 43 および最近外国で研究されている低合金鋼を用いた原子炉を考慮して STB 42 C, STB 42 D, の各鋼種について比較試験を行なつた。この結果ステンレス鋼のうち SUS 27 は応力腐食割れ発生傾向および全面腐食傾向ともに大きく、この傾向は

素材および溶接材の両者について変らなかった。

また低合金鋼については、ステンレス鋼に比較して応力

(×300)

Photo.1 Microstructure of stress-corrosion cracking occur from pitting.

(Etched by Vilella's reagent.)

Test No. C-1

SUS 27 Welded Joint. Furnace cooled from 650°C. Wetting and drying by high temperature (340°C) city water.

(×300)

Photo.2 Microstructure of stress-corrosion cracking.

(Etched by Vilella's reagent.)

Test No. C-1 SUS 27 Welded Joint.

Water quenched from 1050°C. Wetting and drying by high temperature (340°C) city water.

Fig.1 Comparative results of wet and dry testing and continuously dip testing. (Test No.C-1)

腐食割れは生じにくい全面腐食は Fig.3 に示すように数倍に増加することがわかった。

Fig.2 Comparative results of wet and dry testing and continuously dip testing. (Test No.W-2)

5. 表面汚染の影響の検討

サイクルテスト C-1 において試験片に応力腐食割れが発生したことは前述のとおりであるが、これらの割れ発生は試験片表面に腐食液中の不純物や溶存物質が濃縮または乾涸してできた表面汚染およびこれに関連してその後に来たと思われるサビまたは点食によつて促進されたものと考えられる。

この表面に残存する酸化スケールの影響を検討するために、切削加工後試験片を再加熱して酸化スケールを生成させ、これをそのまままたは屈曲後腐食試験に供した。

この結果は Table 4 に示すとおりで、スケールが付着し

Fig.3 Comparative results of wet and dry testing and continuously dip testing. (Test No.CM-1) 340°C×500 hr, Cl⁻: 5.0~5.5 ppm, DO₂: 9.8~1.2 ppm, Cycle: 15 min.

たままでは熱処理のいかんにかかわらず割れを発生しやすく、ことに冷間加工をうけた場合には割れのひん度が大き

い、これらのサビ、酸化スケールをクリーニング⁽⁴⁾して除去すると割れ発生傾向は小となるが、エメリーペーパー仕上げまたは酸洗を行なった程度では不働態化が完全でないため割れを完全に防止することは出来なかつた（なおこの実

Table 4 Effects of surface contamination of specimens. D. O₂ 8.0~10.0 ppm, Cl⁻ 5.0~6.0 ppm, Cycle 60 sec.

Alloys	Heat treatment and finishing of specimens			Additional stress (kg/mm ²)	Results
SUS 43	Base metal	Water quenched from 1,050°C	UBend (As scaling)	23	○ ×
		Water quenched from 1,050°C	UBend Descaling by emery paper	23	○
		Water quenched from 1,050°C	UBend Descaling by pickling (HCl)	23	○
		Water quenched from 1,050°C	UBend Descaling by pickling (HNO ₃ -HF)	23	○
	Welded joint	Furnace cooled from 650°C	UBend (As scaling)	32	×
		Furnace cooled from 650°C	De scaling by emery paper UBend	32	×
		Furnace cooled from 650°C	Descaling by pickling (HCl) UBend	32	×
		Furnace cooled from 650°C	Descaling by pickling (HNO ₃ -HF) UBend	32	×

Table 5 Results of corrosion tests in high temperature water. 340°C, Cycle 15 min.

Alloys		Treatment of specimen	Test No.	Gas phase		
				W-1	W-2	W-3
				N ₂ 1 kg/cm ²	N ₂ 1 kg/cm ²	N ₂ 1 kg/cm ²
				Chloride ion (ppm)	Chloride ion (ppm)	Chloride ion (ppm)
				0.08~0.02	0.05~0.50	5.6~5.5
SUS 27	Base metal	Additional stress (kg/mm ²)	Dissolved oxygen (ppm)	0.07~0.08		
				0.07~0.08	10.0~4.7	0.08~0.02
				0.07~0.08	10.0~4.7	0.08~0.02
				0.07~0.08	10.0~4.7	0.08~0.02
				0.07~0.08	10.0~4.7	0.08~0.02
SUS 27	Welded joint	Water quenched from 1,050°C	27	○	—	—
		Furnace cooled from 650°C	27	○	—	—
		As weld	27	—	○	○
SUS 27	Welded joint	Water quenched from 1,050°C	27	—	○	○
		Furnace cooled from 650°C	27	○	○	○
		As weld	27	—	○	○
SUS 28	Welded joint	Furnace cooled from 650°C	27	○	○	○
SUS 43	Welded joint	Furnace cooled from 650°C	27	○	○	○

(4) 大西：三菱日本重工技報，2(1961)，39.

(5) W. C. Schroeder and E. P. Portrige：Corrosion Handbook，(1948)，520.

験の場合はスケール付着のままであるため重量変化は測定出来なかつた）。また 実験中不用意に 試験片表面についた指紋からもかなり著しいサビの発生を見た。

この結果表面汚染が応力腐食割れ発生傾向、全面腐食に対して大きな影響をもつことがわかり、原子炉建設にさいしてのクリーニング作業とその方法の選択が二次放射能の問題の外に腐食に関連しても重要であることがわかった。

6. 水質の影響の検討

原子炉の一次冷却水に相当する純水を対象とした実験 W-1、またこれに空気または塩化ナトリウムを加えて、溶存酸素、塩素イオンのいずれかまたは両者が大きいか酷な条件の実験 W-2、W-3、また清水にリン酸塩、アルカリを添加して腐食を抑制した場合の実験 W-4 を行なった。この結果を Table 5 に示す。この結果いずれの実験においても実験時間内では割れは発生せず、純水の場合では水質の影響は認められなかった。なお全面腐食は一般的に清水より少なく、とくに試料水中に溶存酸素の少ない W-1、W-3 においてこの傾向は明らかであった。しかし清水にアルカリおよびリン酸塩を添加した実験 W-4 では水相中連続浸漬試験片の全面腐食減量が Fig. 4 に示すように異

Fig. 4 Comparative results of wet and dry testing and continuously dip testing. (Test No. W-4) 340°C 500 hr. Cl⁻: 4.6~5.2 ppm, DO₂: 11.0~2.3 ppm, PO₄³⁻: 100 ppm, Cycle: 15 min.

常に多く、気相中連続浸漬試験片および乾湿交互浸漬試験片の全面腐食減量の2~10倍であり、他の清水実験に比較しても多い。この事実是一般にボイラ水の缶水処理剤に用いられているアルカリおよびリン酸塩がオーステナイト系ステンレス鋼に対してはかえって腐食を促進することを示し、今後ボイラの材料と水処理について検討の必要がある。

IV. 結 言

この試験研究では軽水を使用する船舶用原子炉を構成するオーステナイト系ステンレス鋼溶接部を対象として、耐食性の研究を行ない、つぎのような結果が得られた。

(1) 船舶の動揺などにより冷却水によって乾湿交互浸漬を受ける部分ではオーステナイト系ステンレス鋼は応力腐食割れの危険があり、腐食減量も連続浸漬に比較して大きい。蒸気中に連続浸漬される場合はこの応力腐食割れ発生感受性は小さいが、汚染、濃縮などの条件によつては応力腐食割れの発生の危険がないとはいえない。水中に浸漬し続ける部分は応力腐食割れ発生感受性は小で腐食減量も少ない。

(2) 焼ナマンによる残留応力の除去は軟鋼などでは有効であるが、オーステナイト系ステンレス鋼ではかえって鋭敏化され粒界腐食の懸念がある。実験の結果では、応力腐食割れはいずれも粒内割れで、粒界割れではなかったが、鋭敏化処理は応力腐食割れ発生感受性ならびに腐食減量のいずれについても溶体化処理に劣る。

(3) SUS 27 に比較して SUS 43 または SUS 28 は割れ感受性が小さく、腐食減量も少ないので有利である。ことに溶接部の徐冷が予想され、かつ溶体化処理の行なえない場合 SUS 27 の使用は不適当と考えられる。

(4) 金属表面に付着した酸化スケール、水中の溶解成分の濃縮付着、指紋などの表面汚染は点食を促進し、さらに応力腐食割れがこれを源として発生し発達する。スケール除去は割れの防止または遅延に有効であり、原子炉構成材料のクリーニングの意義が明らかにされた。しかし、脱スケール法の実施は他の環境条件で腐食に影響する因子が無視できないから、実施に当つては十分検討の必要がある。

(5) 前記のとおりオーステナイト系ステンレス鋼は乾湿交互繰り返しの条件で応力腐食割れ発生のおそれがあり、とりわけ汚染が悪影響を与える。

この対策としては冷却水に低溶存酸素の純水を用いてその純度を維持することが必要である。とくに肉厚な構造で溶接後の冷却が遅かったり、また溶接後の溶体化処理を行なえない場合には材質の選択と相まつて水の純度および腐食抑制剤の選択に注意を要する。

最後に、この試験研究は、昭和36年度原子力平和利用研究補助金により実施したものであり、実験にさいしては、金属材料技術研究所伊藤伍郎、清水義彦の両氏および三菱原子力工業株式会社研究所前川立夫氏の援助を得たことを深く感謝する。