発電用原子力プラントにおける応力腐食割れと対策*

小 若 正 倫**

On the Prevention of Stress Corrosion Cracking in Nuclear Power Plants

by

Masamichi KOWAKA

(Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki)

1 緒 言

発電用原子炉として最も広く実用化されているものは軽水炉であり、沸騰水型炉 (BWR) と加圧水型炉 (PWR) の二つの型式がある。両者ともに冷却水に軽水を使用している点は共通であるが、大きい違いは前者は原子炉内で沸騰により発生した水蒸気を直接タービンに導き発電するが、後者は一次系に加圧器を用いて沸騰をおさえ、蒸気発生器を介して二次側にて水蒸気を発生させて発電するものである。

最近の米国における原子炉事故例を表Ⅰ¹⁾に示す。表より BWR では運転開始後比較的長時間経過して (数年) 事故にいたる確率が高く、PWR では比較的早い時期に事故が起る傾向がみられる。表Ⅱは原子炉構成部分および使用材の事故状況をまとめたもので、一次系では配管系に最も多くの事故が発生し48件を記録し

ている。二次系では蒸気発生器の33件が目立っている。また材料に関しては、オーステナイト系ステンレス鋼が最も多く113件あり、高ニッケル合金は10件となっている。

本報は、BWR の配管系におけるステンレス鋼の応力腐食割れと、PWR の蒸気発生器用材料のインコネル 600 の応力腐食割れを主に述べる。なお解説は種々報告^{2)~6)}されているので参照願いたい。

2 沸騰水型炉 (BWR)

2・1 応力腐食割れ事例

BWR には配管用材料として多くのステンレス鋼が使用されている。後期に起った事故としては1965年に Dresden-1 の 6" バイパス配管に割れが発生した。調査の結果粒界応力腐食割れであるとの結論を得、従来いわれていたこととは異なり、塩化物が存在しなくて

表Ⅰ アメリカにおける SCC 事故の推移¹⁾

期 間	沸騰水型炉			加圧水型炉			そ の 他		
	SCC 発 生 事 故 数	原子炉数	N_1/N_2	SCC 発 生 事 故 数	原子炉数	N_1/N_2	SCC 発 生 事 故 数	原子炉数	N_1/N_2
	(N_1)	(N_2)		(N_1)	(N_2)		(N_1)	(N_2)	
運転開始前	2	17	0.12	2	14	0.14	5	17	0.30
0-1	1	17	0.06	4	14	0.29	8	17	0.47
1-2	3	14	0.22	3	12	0.25	3	17	0.18
2-3	4	12	0.33	2	11	0.18	3	15	0.20
3-4	3	9	0.33	1	9	0.11	1	12	0.08
4-5	2	7	0.29	1	8	0.13	4	9	0.44
5-6	1	7	0.14	1	8	0.13	3	9	0.33
6-7	4	6	0.67	0	7	0.00	0	8	0.00
7-8	2	4	0.50	1	6	0.17	0	8	0.00
8-9	3	4	0.75	0	6	0.00	0	8	0.00
9-10	0	4	0.00	0	6	0.00	0	5	0.00
10-11	0	3	0.00	0	4	0.00	0	5	0.00
11-12	1	2	0.50	0	4	0.00	0	4	0.00
12-13	1	1	1.00	0	4	0.00	0	4	0.00
13-14	0	1	0.00	0	2	0.00	1	4	0.25
14-15				0	2	0.00	0	3	0.00
15-16				0	1	0.00	0	3	0.00

* 原稿受理 昭和51年4月22日

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 尼崎市西長洲本通

表Ⅱ 原子炉使用鋼種と構成部分の事故件数¹⁾

鋼 種	構 成 部 分	1 次 系							2 次 系				計
		原 子 炉 構 造	圧 力 容 器 ・ フ ラ ン ジ	注 力 容 器 ク ラ ド	配 管	チ ュ ー ブ 配 管	ボ ン ブ 弁	ボ ル ト ・ ナ ノ ト	熱 蒸 気 交 換 器 生 器	配 管	チ ュ ー ブ 配 管	ボ ル ト ・ ナ ノ ト	タ ン ク ・ ビ ン
低合金鋼									1		1		2
中合金鋼								1				6	7
析出硬化型ステンレス鋼		6		1		1	2				2		12
安定化ステンレス鋼									5	1			6
オーステナイトステンレス鋼		10	9	6	47	6	9	4	19	3			113
高ニッケル合金						1			8		1		10
計		16	9	6	48	7	10	7	33	4	1	3	150

MODEL	PLANT	'57-'58	'59-'60	'61-'62	'63-'64	'65-'66	'67-'68	'69-'70	'71-'72	'73-'74	'75
0	EXPERIMENTAL BWR										
0	VALLECITOS BWR					●●●	●●●	●●●	●●●		●
1	DRESDEN 1					●●●	●●●	●●●	●●●		●
1	KAHL										
1	BIG ROCK POINT 1						□				
0	ELK RIVER										
1	HUMBOLDT BAY 3							□			
1	JPDR								●	□	
1	GARIGUANO					□		□			
1	KBR										
0	LACROSSE							□			
L	LINGEN									□□	□
1	GKN										
1	TARAPUR 1						×		●		
1	TARAPUR 2						×				
2	OYSTER CREEK 1						×				
2	NINE MILE POINT 1							□			
2	TSURUGA										●
3	DRESDEN 2									●●●	□
3	FUKUSHIMA 1									●●●	●
3	MILLSTONE POINT 1									●●●	●
3	NUCLEONOR									□	
3	MONTICELLO 1										●
4	KKM(MUEHLEBERG)										
3	DRESDEN 3										
0	OSKARSHAMN 1										
L	WURGASSEN										●
3	QUAD CITIES 1									●●●	
3	QUAD CITIES 2									●●●	
3	PILGRIM 1										
4	VERMONT YANKEE										
4	BROWNS FERRY 1										
0	RINGHALS 1										
4	FUKUSHIMA 2										
4	PEACH BOTTOM 2										
● IGSCC ADJACENT TO WELDS × IGSCC-SURFACE COLD WORK □ IGSCC-FURNACE-SENSITIZED MATERIAL ■ IGSCC-DURING CONSTRUCTION-FURNACE-SENSITIZED TYPE-304 - - O-NON-GE PLANT OR DECOMMISSIONED - - L-GELICENSEE											
L	SHIMANE										
4	COOPER 1										
0	DUANE ARNOLD										
4	OSKARSHAMN 2										
L	HAMAOKA 1										●
4	BROWNS FERRY 2										
4	PEACH BOTTOM 3										●
L	FUKUSHIMA 3										
4	HATCH 1										
4	FITZPATRICK 1										

NOTE MORE THAN ONE CRACKING INCIDENT MAY HAVE OCCURRED AT A SYMBOL

図1 BWR の応力腐食割れ事故状況⁷⁾

も、鋭敏化ステンレス鋼が応力腐食割れを起すことが明らかになった。そのときの対策としては 304L に取替えられた。以後研究の結果解決されたと思われているが、1974 年米国の原子力安全規制局 (USNRC) の指

示により全原子炉についての調査が行われた結果、幾つかの炉に割れが発見された。図 1 に割れ発生状況を示す。とくに 1974～1975 年に発見が集中しているのは NRC の指示による 全面的調査が行われたためである。

我が国においても福島、浜岡等に割れが発見され、日本溶接協会は1975年に原子力調査団を米国に派遣し詳細な調査を行った。図2に4" バイパス管の応力腐食割れ発生位置を示す。これより明らかなように溶接熱影響部に多発している。しかし考え方によっては、45基のBWRにおける200 Reactor Yearの中で16 600個の溶接部のうち割れは僅か64例にすぎないともいえる。図3はセーフエンドノズル部に生じた割れを示す。我が国でもJPDRに同様な割れを経験している。

ステンレス鋼は塩化物と溶存酸素と共存するときに容易に応力腐食割れを起すことはよく知られているが、溶存酸素のみでも、鋭敏化と同時に高い残留応力が存在すれば割れを生じる。表Ⅲに割れ形態を系統的にまとめてみると、粒内割れ、粒界割れを起す条件が区別できる。また溶体化処理状態では、 Cl^- イオンが存在しなければ応力腐食割れを生じない。このことは後に述べる防止対策を考える上で重要な点である。

図2 4" バイパス管の割れ状況⁷⁾

図3 セーフエンド、ノズル部に発生した割れ状況⁷⁾

表Ⅲ SUS 304 ステンレス鋼の応力腐食割れの形態

環境	沸騰 42% MgCl_2 (154℃)	高温高圧水 (300℃)	
		Cl^- あり	Cl^- なし
溶体化処理	粒 内	粒 内	割れない
鋭敏化処理	粒 内	粒内, 粒界	粒 界

この種の事故の特徴を例挙すると、(1)割れは 304, 316型ステンレス鋼に発生する、(2)溶接により鋭敏化された部分に発生する、(3)溶接による高い残留応力が存在する部分に生じる、(4)冷却水中に多量の溶存酸素を含んでいる、(5)粒界割れである、(6)割れは 10" 管以下のサイズのものに発生する、(7)起動停止の多い原子炉に発生する確率が高い。

このように粒界応力腐食割れを生じる要因について明らかでないことが多いが、現状をつぎに述べる。

2・2 応力腐食割れに及ぼす要因

2・2・1 鋭敏化の影響 粒界応力腐食割れが生じるためにはステンレス鋼が鋭敏化された状態でなければならない。鋭敏化の程度とともに割れ感受性は増大する。このことは鋭敏化処理により生成するクロム欠乏層を通して割れが進行することと対応している。そして粒界腐食感受性を評価するストラウス試験の結果とも比較的良好に合致している。ヨーロッパではこの種の材料の受入れにストラウス試験を行うといわれている。

実際の配管の溶接熱影響部の鋭敏化を定量的に評価することができないが、割れは最大鋭敏化部より少し離れたところに発生すると報告され、残留応力と鋭敏化の重量作用により粒界応力腐食割れが生じるとも考えられている。

2・2・2 応力の影響 応力としては溶接による残留応力は勿論のこと、熱応力、加工による応力、内圧等により合成された応力である。図4に割れに及ぼす応力の影響を示す。これより溶存酸素さえ充分存在すれば、最大設計応力値 (S_m) でも割れを生じることが実験室的に確かめられた。実際の溶接部の応力値の一例を表Ⅳに示す。表より大径管の方が残留応力は低くなっている。このことは細管のみに割れが多発する現象と関連があるかも知れない。また絶対値は 4" 管、長手方向では 18 kg/mm² の応力が存在するので、充分割れにいたる値である。

図4 鋭敏化 304, 316 ステンレス鋼の 100 ppm DO, 288℃高温水中での割れに及ぼす応力の影響¹¹⁾

*1 ステンレス鋼をある特定の温度に保持すると、結晶粒界に炭化物が析出し Cr 欠乏層が形成される現象

対象になるであろう。

実際の配管において溶着金属は応力腐食割れの経験がない。その原因としては溶接棒に 308L などの低炭素棒を使用していることと、フェライトを 5～10% 含んでいることが有利に働いていると考えられている。したがって遠湯管の使用も考えられる。

溶接に際し 4" 管では 7 層肉盛を行うので、加熱・冷却を繰り返すことになり、固溶している炭素が粒界に炭化物として析出する機会が多くなる。したがって炭化物安定化元素 (Ti, Nb 等) を含んだ材料でも注意しなければならない。このような見地から溶接熱影響部の組織と一定の温度に保って鋭敏化した組織との応力腐食割れの関連を明らかにする必要がある。

2・3 応力腐食割れ機構

ステンレス鋼の応力腐食割れ機構については、種々提案され、最近まとまった解説も行われている。³⁶⁾³⁷⁾しかしこれらは塩化物を含む環境の応力腐食割れに関するもので、ここに取り上げている粒界応力腐食割れとは異なる。

高温高圧水によるステンレス鋼の粒界応力腐食割れ機構としては一応次のように考えられる。¹⁸⁾(1) ステンレス鋼は鋭敏化処理されると、粒界に Cr 炭化物が析出し、Cr 欠乏層が形成される (約 12% Cr 以下)。そして粒界の Film-Rupture 型の機構が考えられる。この場合、鋭敏化、応力、溶存酸素は加速要因である。すなわち Cr 欠乏層における皮膜の破壊と修復作用が均衡を保ちながら割れが進行する。(2) しかしこれだけでは説明がつかない場合もある。すなわち粒界への不純物元素の偏析が粒界応力腐食割れに寄与していると考えられる場合である。粒界に不純物元素が偏析していることはだんだん確かめられつつあるが、応力腐食割れとの関連については今後更に研究されなければならない。

割れの進行速度は環境条件により著しく変化するがほぼ 0.06～3.5 mil/min¹¹⁾ の範囲であるといわれている。これはその速度がかなり早くなり得ることを示したものである。

2・4 応力腐食割れ防止対策

粒界応力腐食割れを防止するためには、すでに述べた割れに及ぼす各種要因について考察すれば、自らその方法がわかる。いま短期的対策と長期的対策とにわけて考える。

2・4・1 短期的対策

(1) 従来行われている 50 000～70 000 J/in の溶接入熱量を 30 000 J/in 程度に下げる。

(2) 鋭敏化部分を、溶接残留応力集中部分と分離するために焼なましを行う。温度としては 875°～900℃ が望ましい。

(3) グラインディングによる加工後、溶接すること

はできるだけさける。

(4) 内面をウォータースプレーなどにより冷却しながら溶接し圧縮残留応力にする。

(5) 内面をショットピーニングを行い圧縮残留応力にする。

(6) 鋭敏化ステンレス鋼は使用しない (コアスプレーの部分など)。

(7) 308L などでオーバーレイした後に溶接を行う。

(8) ステンレス鋼の代りに炭素鋼を使用する。

(9) バイパスラインのバルブを運転中も開放しておく。

(10) バイパスラインを除去する。

(11) 冷却水中の溶存酸素が多くなると直ちに停止する。

(12) 起動・停止の回数をできるだけ減少する。

2・4・2 長期的対策

(1) 粒界応力腐食割れの原因を明らかにする。

(2) 溶存酸素を低減する水処理法を検討する。

(3) 材質変更、低炭素ステンレス鋼、炭化物安定化元素 (Ti, Nb) を含む材料、さらに高級材料の使用について検討する。

(4) 遠湯管の使用可能性について検討する。

以上のような対策が考えられるが、一つの対策を取り上げるのではなく、いくつかの対策を組合わせて実施することにより、一層安全性を高めることができると考えられる。

3 加圧水型炉 (PWR)

3・1 応力腐食割れ事例

加圧水型炉における大きい問題は蒸気発生器二次側における腐食である。材料としては昔の低出力の炉の場合は 304, 347 型ステンレス鋼が使用されていたが、応力腐食割れの事故を経験し、以後殆ど蒸気発生器用材料はインコネル 600 が使用されている。

図 8 に幾つかの PWR の運転状況を示す。Beznau, Turkey, Point Beach, Ginna, Connecticut Yankee¹⁹⁾ 等はかなり長期間りん酸ソーダ処理を行った後に 1974 年頃にボラタイル処理に変更したものである。ボラタイル処理に変更した後になお減肉や応力腐食割れが発見されている。Prairie Is., Kewaunee, Takahama, ……等は短期間りん酸ソーダ処理を行った後にボラタイル処理に変更されたもので、San Onofre, Zorita, Robinson は全期間りん酸ソーダ処理を行っているものである。

蒸気発生器に発生する事故のうち約半数は腐食が原因である。²⁰⁾ここに主な炉の事例について簡単に述べる。

(1) San Onofre

*2 水処理の項参照 (3・2・2)。

図8 蒸気発生器用材料としてインコネル 600 を使用した PWR の水処理と運転状況¹⁹⁾ 図9 蒸気発生器の応力腐食割れ位置⁴⁾

インコネル 600 の U ベンド部とバッフル板のところにリークが発生した。水処理はコングルエントホスフェート³⁾処理に変更され今日にいたっている(図9)。

(2) Robinson-2

運転開始後 2 年経過して、インコネル 600 に割れが発生した。原因は水処理の失敗により、コンデンサーリーク時に不純物が多量に侵入したためと考えられている。割れはアルカリによる粒界割れと判断された(図9)。

以後コングルエントホスフェート処理に変更し、冷却水の放出を充分行ったので問題なく運転された。

(3) Connecticut Yankee

運転開始後 3 年程で、インコネル 600 の管に粒界割れを生じた。割れは図9に示すように入力側で管板上

3~15 cm のところである。コングルエントホスフェート処理に変更され、1974年からさらにボラタイル処理に変更された。

(4) Point Beach 1

管板上数 cm のところにインコネル 600 管に粒界割れを生じてリークした。Na/PO₄ の制御がまずかったためにアルカリが生成したことが原因と考えられている。1973年からはコングルエントホスフェート処理(図11参照)に、さらに1974年からボラタイル処理(3・2・2 参照)に変更された。

(5) Beznau-1

割れは管板と管のすきまに発生した。ボラタイルアミンで処理していたが、復水器の洩れに対する緩衝作用がなかったためアルカリが生成したと考えられた。

以後(1971年)りん酸ソーダを 1~10 ppm 注入した。Na/PO₄<2.6 になるように制御した。1974年からは再びボラタイル処理に変更された(図9)。

(6) KWO, Obrigheim

アンモニア、ヒドラジンによるボラタイル処理を行っていたが、河川水が洩れ粒界割れを生じた。割れは高い残留応力とカルシウムの堆積によるアルカリ応力腐食割れと判断された。

3・2 水処理

3・2・1 一次系冷却水の水処理 溶存酸素は腐食に悪影響を及ぼすため、できるだけ少なくするように制御されている。とくに一次系においては水の放射線分解により増加する溶存酸素を除去するために水素を注入している。水の組成の一例として Obrigheim の実績を表VIに示す。

*3 水処理法で図11参照。

表Ⅵ Obrigheim 炉 (PWR) の一次系の水質²¹⁾

温 度 (°C)	310
pH (25°C)	5.0~8.5
硼 酸 (ppm)	1200~0
酸 素 (ppm)	0.01
水 素 (ppm)	0.2~3.0
塩 化 物 (ppm)	0.05
アンモニア (ppm)	0.1

pH の制御は LiOH, KOH, NH₄OH などの添加によるが、通常のプラントは硼酸を用いているので、核反応の上から LiOH が最適である。B の濃度は起動時 1200 ppm であるが、燃料の寿命末期になると 0 になる。したがって pH は B と Li の濃度により決まるので 5.0~8.5 の範囲になる。

殆んどの PWR はこのように制御されていて、現在まで一次系において腐食事故を生じたことは報告されていない。

3・2・2 二次系冷却水の水処理 蒸気発生器の二次側の水処理は最も問題の多いものである。材料の腐食を防止するためにボラタイル処理と称し揮発性薬品を添加する方法がある。すなわち、ヒドラジン、アンモニアを添加し pH を 9.2~9.5 に保つ。しかしこの方法は復水器の洩れの場合に緩衝作用がない欠点がある。通常復水器の洩れるときはリン酸ソーダを添加する。しかしその後、冷却水を充分放出しないと遊離アルカリが形成され応力腐食割れを起す原因となる。

これに反してすぐれた水処理としてリン酸ソーダを用いるコーディネートホスフェート処理がある。これは図10に示すように Na₃PO₄ 曲線の上部では遊離アルカリが生じるので、Na₂HPO₄ を添加して pH がこの曲線の下方になるように制御するものである。しかしこの場合は復水器の洩れ時に次のような反応によりアルカリまたは酸が生成する。

図10 アルカリによる応力腐食割れ防止のための pH とリン酸塩濃度との関係

河川水が侵入すると

海水が侵入すると

このように Na/PO₄ < 3 という制限のみでは問題が多いため図11に示すようにコングルーエントホスフェート処理が行われるようになった。図より Na/PO₄ が 2.8 以上ではアルカリを生成し、2.1 以下では酸性化するために 2.3 < Na/PO₄ < 2.6 という狭い範囲に制御する方法である。しかし實際上この範囲に制御することは大変困難である。

図11 Na₂HPO₄-NaOH-H₂O 系 300°C 中での固相と液相の組成

このような経過を経て、問題はあるが、図8に示すように1974年頃からボラタイル処理に変更されている。なお表Ⅶに水処理の一例を示した。

事故は材質と水処理のみでは解決するものでなく構造と密接に関係している。蒸気発生器の構造としては WH 型 (Westinghouse) と CE 型 (Combustion Engi-

表Ⅶ PWR における二次側水質基準

給 水	WH	CE	B & W
全固形物 最大 (ppb)	500	500	50
溶 存 酸 素 (ppb)	7	10	7
全シリカ 最大 (ppb)	20	20	20
全 鉄 最大 (ppb)	10	50	10
全 銅 最大 (ppb)	10	50	2
pH (25°C)	8.8/9.4*	9.2/9.4**	9.3/9.5*
塩 化 物 最大 (ppm)	—	0.3	—
蒸 気 発 生 器			
リ ン 酸 (ppm)	10-100	15-25	—
リン酸処理方法	Congruent	Coordinated	None
pH (25°C)	8.5/9.3	9.8/10.2	—
シリカ 最大 (ppm)	5	10	—
溶 存 酸 素 (ppb)	0	10	—
固形物 最大 (ppm)	50	50	—

* ヒドラジン+アンモニア

** ヒドラジン

neering) がある。できるだけすきまを作らないように製作されなければならない。とくに管板と管との間に形成されるすきま部分にアルカリの濃縮が起るとともに高い残留応力が存在するため応力腐食割れを生じやすい。また管板上数 cm のところに生じる応力腐食割れは腐食生成物の堆積によると考えられている。腐食生成物が堆積すると10~30℃の温度上昇があり、濃縮率としては $>10^4$ となる。したがって数 ppm のアルカリでも数%以上に濃縮し得るので応力腐食割れが発生するようになる。また管の入口側に事故が多いのも、出口側より温度が高く、一次側と二次側の温度差が大きく、リン酸が析出しやすいためである。また出力の上昇下降によっても析出しやすくなり事故の原因となるであろう。

3・3 応力腐食割れに及ぼす要因

3・3・1 高温高圧水による応力腐食割れ インコネル 600 は沸騰42%塩化マグネシウム溶液にては応力腐食割れを生じないことから、蒸気発生器用材料として選ばれた。しかし特定の環境では応力腐食割れを生じることが明らかとなったが、まだ充分統一の見解が

表Ⅷ インコネル 600 の高温高圧水による応力腐食割れ¹⁵⁾
(300℃, 8 ppm DO, ダブル U-ベンド法)

熱 処 理	試験時間 (hr)				
	200	400	600	800	1000
純水 (300℃, 溶存酸素飽和)					
外 側 溶体化	0	0	0	0	0
鋭敏化	0	0	0	0	0
すきま 溶体化	0	0.06	0.02	0.11	0.22
鋭敏化	0	0.02	0.03	0.02	0.05
塩化物を含む (500 ppm Cl ⁻ , 8 ppm DO)					
pH=4					
外 側 溶体化	0	0	0.04	0.10	0.02
鋭敏化	0	0.03	0.03	0	0.03
すきま 溶体化	0	0.02	0.10	0.20	0.30
鋭敏化	0	0.02	0.35	0.30	0.45
pH=7					
外 側 溶体化	0	0	0	0	0
鋭敏化	0	0	0	0	0
すきま 溶体化	0	0	0.02	0.03	0.80
鋭敏化	0	0.04	0.06	0.02	0.12
pH=10					
外 側 溶体化	0	0	0	0	0
鋭敏化	0	0	0	0	0
すきま 溶体化	0	0	0.02	0.21	0.12
鋭敏化	0	0	0	0.11	0.22

数字は割れ深さを mm で示したものと

*4 リン酸ソーダは150~300℃では温度上昇とともに溶解度が減少する。

なされているわけではない。最近インコネル 600 について総合報告²⁹⁾がなされた。表Ⅷに著者らの結果を示す。すきまは著しく応力腐食割れを促進する、pH は低い方が割れやすい、Cl⁻ はあまり大きい影響はない、鋭敏化処理の影響も小さい、などが明らかである。応力の影響については、その温度の降伏点以上の応力が存在する場合に割れを生じると報告されている。溶液中に鉛が存在すると粒内割れを生じることになることも報告されている。これは鉛が含まれることにより電位変化を生じ粒界割れが粒内割れに変化するものと思われる。³⁰⁾

高温高圧水による応力腐食割れに及ぼす合金元素の影響については表Ⅸ¹⁵⁾に示すように沸騰 42% MgCl₂ 溶液と著しく異なる。Ni の影響は図12に模式的に示すように、粒内割れに対しては有効な元素であるが、ある量以上含まれると粒界割れ感受性が急激に大きくなる傾向がある。³¹⁾これより判断すると30%程度の Ni を含む材料がすぐれた性質を示すことが期待される。欧州でインコロイ 800 が用いられているのはこの点から

表Ⅸ オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす合金元素の影響¹⁵⁾

合金元素	沸騰塩化マグネシウム (154℃)	高温高圧水 (300℃)*
C	◎	⊗
Si	◎	○
Cu	×	○
Mo	⊗	○
Ni	◎	○
Cr	×	○
P	⊗	×
N	×	×
V	△	○

◎ 著しく有効 ⊗ 著しく悪影響 ○ 有効 × 悪影響
△ 影響なし * 500 ppm Cl⁻, 8 ppm O₂

図12 350℃における応力腐食割れに及ぼす Ni 量の影響

である。著者らは研究の結果 SCR-3 (25Cr-25Ni 鋼)¹⁵⁾ がすぐれた性質であることを示した。

図13は脱気高温高圧水におけるインコネル 600 の応力腐食割れに及ぼすC量および鋭敏化の影響を示したものである。0.002%Cを含有するインコネル600は焼

図13 インコネル 600 の 350°C 中での脱気水中での応力腐食割れに及ぼす炭素量と熱処理の影響 (Blanchet *et al.* のデータ)²⁹⁾

図14 インコネル 600 の 316°C 非脱気水中での応力腐食割れに及ぼす熱処理の影響 (Copson と Economy らのデータ)²⁹⁾

表 X インコネル 600 の高温高圧水による応力腐食割れに及ぼす要因

要 因	Coriouら	Copsonら	小若ら
C	0.002%でも割れ	低炭素は有効	低炭素は有効
Cr	—	有 効	有 効
Ni	~35%	~60%	25~30%
鋭敏化処理	割れにくくなる	割れやすくなる	割れやすくなる
析 出 物	S	炭 化 物	炭 化 物
pH	—	低い pH は割れやすい	低い pH は割れやすい
Pb	影 響 なし	割れ感受性	—
酸 素	必要でない	必 要	必 要
塩 化 物	必要でない	必要でない	必要でない
す き ま	必要でない	割れやすくなる	割れやすくなる
応 力	Y. P.	—	有 効

なまし状態でも鋭敏化状態でも殆んど大差なく割れを生じる。しかし0.04~0.06C量の場合は溶体化処理状態では割れを生じるが、鋭敏化処理すると割れに対する抵抗性が著しく増大する注目すべき結果になる。³²⁾

図14は溶存酸素を含んだ高温高圧水における応力腐食割れ試験結果で鋭敏化処理したインコネル 600 は溶体化処理した場合よりも割れ感受性が大きい。これらの結果からC量を下げるのみでは応力腐食割れに対して免疫的とならない。両者の違いは溶存酸素量にもよるが試験温度の違いも問題であるように思われる。表 X に総合的にまとめてみた。しかし現用のインコネル 600 の成分が最適であるとの報告もなされている。³³⁾

3・3・2 アルカリによる応力腐食割れ 実際の蒸気発生器の応力腐食割れは生成するアルカリ濃縮によるものと考えられているために、インコネル 600 のアルカリにおける耐応力腐食割れ感受性を論じなければならない。

アルカリによる応力腐食割れに対しては Ni が唯一の有効な元素といわれていたが、75%Ni を含有するインコネル 600 でさえも割れを生じることが明らかになったために対策に苦慮している状況である。アルカリ中に存在する溶存酸素の影響について表 XI に示す。²¹⁾

表 XI 90%NaOH 中における応力腐食割れに及ぼす酸素の影響²¹⁾(300°C) (U-bend 法)

合金	アルゴン	割れ深さ (ミル)					
		15 psi 空気		50 psi 空気	150 psi 空気		
		1 週	2 週	8 週	1 週	2 週	
304	100	110	120, 120	11, 5	10	0, 0	
800	10	7	7, 7	120, 120	—	115, 11	
600	0	0	0, 0	75, 60	100, 115	80

図15 脱気 NaOH 溶液中での各種合金鋼の応力腐食割れ (295°C, 500時間)¹⁵⁾

ある程度以上含まれるとあまり大きい影響はないが、²¹⁾溶存酸素が非常に少ないと割れ難くなっている。

応力腐食割れに及ぼすアルカリ濃度の影響について¹⁵⁾³⁴⁾³⁵⁾いくつかの報告がある。図15はインコネル 600 はアルカリ濃度依存性が小さいが、¹⁵⁾インコロイ 800, SCR-3 は低濃度では抵抗性があり、高濃度アルカリでは割れやすくなることを示す。ほぼ同様な結果が最近報告された。それによるとインコロイ 800 (低炭素) は低濃度アルカリではさらに抵抗性が大いといわれている。³⁴⁾

3・4 応力腐食割れ機構

インコネル 600 の粒界応力腐食割れの機構については、現段階では実験結果もまちまちであり、現象的にも充分ハ握できていないので単なる仮説に過ぎない。主な説としては、粒界へのクローム炭化物の析出による Cr 欠乏部の形成と、C 以外の S 等の粒界への析出による粒界応力腐食割れという考え方がある。³²⁾とくに後者の場合、溶体化処理状態では粒界に偏析していた S, P などが、鋭敏化処理をすることにより炭化物に包含されるようになるために鋭敏化によってかえって割れ難くなると説明されている。しかし今後測定技術の進歩によりこれら微量の析出物の測定が可能になればこれらの疑問点もやがて解明される日も近いであろうことを期待する。

3・5 応力腐食割れ防止対策

応力腐食割れを防止するためにいくつかの対策が考えられる。

- (1) すきまを生じないように管板と管の密着をよくするように固定する。
- (2) 応力腐食割れであるので、ショットピーニングにより圧縮残留応力にする。
- (3) 低炭素インコネル 600 の方がすぐれている。
- (4) 管板上に腐食生成物が堆積しないように流れをスムーズにするとともに冷却水の放出を充分行う。
- (5) 水処理の優劣は明らかでないが、ボラタイル処理を行うとすれば復水器の洩れに対処するため脱塩装置を設ける必要がある。
- (6) 復水器用材料としてチタンを使用する。
- (7) インコネル 600 以外の耐応力腐食割れ新材料を使用する。

4 結 言

軽水炉における応力腐食割れの問題点について述べた。世界で最も旨く運転されている原子炉は西ドイツのものであろうといわれている。彼等は米国よりも、原子力工業の分野において遅れていたが、それを回復するために多くの努力を払った。BWR における配管材としてすでに述べたように 304 鋼の代りに粒界応力腐食割れ抵抗性のある低炭素 347 ステンレス鋼を使用している。また PWR における蒸気発生器材料に関し

てはインコネル 600 よりもインコロイ 800 の優位性を評価して使用するなどしている。このような態度を見習わなければ技術の地についた進歩は望めないであろう。

参 考 文 献

- 1) Bush, S. H., and R. L. Dillon, "The International Conference on SCC and HE of Iron-Base Alloys", A-1, Firminy (1973).
- 2) 原田一行, 黒沢辰雄, 防食技術, **24**, 375 (1975).
- 3) 黒沢辰雄, 水野孝之, 原田一行, 学振第122委員会, 第2回委員会資料 (1975. 7. 16).
- 4) Cheng, C. F., J. Nuclear Materials, **56**, 11 (1975).
- 5) Board, J. A., J. Institute of Metals, **101**, 2750 (1973).
- 6) Cowan, R. L., and G. M. Gordon, "The International Conference on SCC and HE of Iron-Base Alloys", G-14, Firminy (1973).
- 7) EPRI Chicago Meeting, March, 4 (1975).
- 8) 日本溶接協会原子力調査団報告書 (1975).
- 9) Kondo, T., Y. Ogawa, and H. Nakajima, "Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation", ECS (1974).
- 10) 小若正倫, 鉄と鋼, **60**, 427 (1974).
- 11) Berry, W., E. White, and W. K. Boyd, Corrosion, **29**, 451 (1973).
- 12) GE Study Group Report, April 23 (1975).
- 13) Bush, S. H., 原子力プラント 安全性保証シンポジウム (1975).
- 14) Williams, W., and J. Eckel, J. Am. Soc. Naval Engrs., **68**, 93 (1956).
- 15) 小若正倫, 第21回腐食防食討論会予稿集 (1974).
- 16) Clarke, W. L., and G. M. Gordon, Corrosion, **29**, 1 (1973).
- 17) Wilde, B. F., and J. E. Weber, Brit. Corr. J., **4**, 2 (1969).
- 18) 岡田秀弥, 阿部征三郎, 村田朋美, 防食技術, **24**, 471 (1975).
- 19) Fletcher, W. D., W. H. Report, July, 21 (1975).
- 20) Stevens-Guille, P. D., AECE-4449 (1973).
- 21) Cordóvi, M. A., INCO Power Conference, Kyoto (1972).
- 22) Weeks, J. R., "Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation", ECS (1974).
- 23) Baschek, H., and E. Sadona, Collocium of Steam Generation Tubing Failures (1974).
- 24) Coriou, H., L. Grall, C. Mahieu, and M. Pleas, Corrosion, **22**, 280 (1966).
- 25) Copson, H. R., and S. W. Dean, Corrosion, **21**, 1 (1965).
- 26) Copson, H. R., and G. Economy, Corrosion, **24**, 55 (1968).

- 27) Hubner, W., M. Pourbai, and G. Øestberg, "Proc. 4th International Congress on Metallic Corrosion", Amsterdam, 65 (1969).
- 28) Debray, W., and L. Stieding, INCO Power Conference, No. 3, Lausanne (1972).
- 29) Van Rooyen, D., Corrosion, **31**, 327 (1975).
- 30) 小若正倫, 工藤赳夫, "The 6th International Congress on Metallic Corrosion", Sydney (1975).
- 31) Coriou, H., L. Grall, P. Olivier, and H. Willermorz, "The International Conference on SCC, Columbus", 357 (1967).
- 32) Blanchet, J., H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, C. Otter, and G. Turluer, "The International Conference on SCC and HE of Iron-Base Alloys", G-13, Firminy (1973).
- 33) McIlree, A. R., and H. T. Michels, NACE Corrosion /1974; McIlree, A. R., H. T. Michels, and P. E. Morris, "Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation", ECS, New York (1974).
- 34) Berge, Ph., J. R. Donati, B. Prioux, and D. Villard, "The 6th International Congress on Metallic Corrosion", Sydney (1975).
- 35) Wilson, I. L. W., and R. G. Aspden, "The International Conference on SCC and HE of Iron-Base Alloys", G-22, Firminy (1973).
- 36) 大谷南海男, 鉄と鋼, **60**, 121 (1974).
- 37) 下平三郎, 日本金属学会報, **14**, 811 (1975).