高温高压水中における鉄およびニッケル基合金の腐食*

下 郡 一 利**

Corrosion Behavior of Iron and Nickel Base Alloys in High Temperature and Pressure Water

by

Kazutoshi SHIMOGORI

(Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Kobe)

1 はじめに

装置工業において工業用水あるいは純水等の水を取扱う機器は非常に多い。化学工業の熱交換器や反応塔では工業用水あるいは水蒸気が冷却水あるいは加熱媒体として普遍的に用いられ、また電力産業では火力発電を始め軽水炉、重水炉さらに将来の高速増殖炉などで水が作動媒体として用いられる。

このような水を取扱う機器の構成材料としては炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼、高ニッケル合金、銅合金、チタン、ジルコニウム合金などの各種金属材料が用途に応じて使い分けられているが、古くより多くの腐食事故も経験されてきており、現在なお水による腐食事故が絶えない。

本稿ではこのうち鉄およびニッケル基合金の高温高压水中における腐食について過去の事例と、それらの腐食事故を契機として行われた研究成果についての整理を試みる。

高温高压水中において炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼、高ニッケル合金は純水系でも腐食を起すが、重大な腐食には水中の塩素、酸素、アルカリ等が関与している。したがって高温高压水中における金属材料の腐食は水中の不純物とのたたかいともいえる。

以下、この環境の影響因子を中心に述べる。

2 水蒸気による腐食

高温高压の水および水蒸気中において炭素鋼、低合金鋼は多少とも腐食する。その程度は耐食材料としての目安である 0.1 mm/y より一桁以上小さいが、ボイラの電熱管や配管の場合腐食生成物の堆積が問題になり、また軽水路の場合、放射化した腐食生成物の堆積が問題視されるので腐食速度が小さくても重要である。^{1,2)} 炭素鋼では 300°C 以上になると腐食は激しくなる。

図1 高温高压水蒸気中における鋼の酸化速度に及ぼす伝熱の影響⁴⁾

$2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼の水蒸気中における腐食は 482°C で $20 \mu\text{m/y}$, 538°C で $25\sim30 \mu\text{m/y}$ 程度 (非伝熱³⁾) であるが、実際のボイラのように伝熱下では図1のようにこの値が1.5倍くらいになる。これは伝熱下では表面酸化スケールに欠陥が生じやすくなるためとされているが、この種の伝熱条件下での腐食挙動についてはさらに検討される必要がある。

高温水中における鋼の腐食は図2のように Cr 含有量が増すと少くなるが、5% Cr くらいで最も腐食しやすいことも理由は不明だが現象的には知られている。⁵⁾ このためボイラの過熱器管や再熱器管など高温蒸気に暴される部位にはオーステナイトステンレス鋼が使用される。このオーステナイトステンレス鋼はかなりの耐食性を有するが、それでも図3のように 600°C 以上の過熱水蒸気中で酸化スケールの生成速度が著しく増大する。この酸化スケールがボイラの起動停止時の温度変化によってはく離して管を閉塞し、蒸気の流れを阻害して管破壊事故を起したり、またタービンまで

* 原稿受理 昭和55年4月16日

** (株)神戸製鋼所中央研究所 神戸市灘区脇浜町

図2 鋼の水蒸気酸化に及ぼす Cr の影響⁵⁾
(1: 450°C, 2: 500°C, 3: 550°C, 4: 600°C, 5: 650°C)

図3 ステンレス鋼の水蒸気酸化に対するスケール厚さと温度との関係⁷⁾

飛散してノズルおよび翼を侵食するなどの問題をひき起し、火力発電プラントを停止させるというトラブルに発展することのあることが知られている。このため酸化スケールの生成、はく離機構やその抑制対策について種々検討された。その結果スケールは四三酸化鉄からなる外層と鉄、クロム、ニッケルの複合スピネル型酸化物からなる内層の2層構造をなしていること、スケールのはく離はこの外層のみで起り、内層は基材に密着してむしろ酸化を抑制する機能を有していることが明らかにされた。水蒸気酸化は図4に示すように鋼種の差はほとんどなく結晶粒の大きさと相関があり、結晶粒が小さいほど酸化が少なくなる。また表Iに示すように拡散、グラインド加工あるいはショットブラスト処理により水蒸気酸化が抑制される。これらの水蒸

図4 ステンレス鋼の水蒸気酸化に及ぼす結晶粒度の影響⁸⁾

表I 表面処理法と水蒸気酸化スケールの厚さ⁸⁾
(680°C × 200 h, 単位 μm)

表面性状	酸 洗	スケール付	拡 管	グライ ンダー	ショット ブラスト
テンパロイ A-1	20	15	10	10	0
SUS 321H	20	15	10	10	0
SUS 347H	15	10	10	2	0
SUS 304H	30	10	15	10	0
SUS 316H	20	15	20	2	0
SUS 321	20	10	8	2	0

気酸化の抑制機構については明確ではないが、地金中のクロムの拡散が助長されていることによって表面に保護性の高い内層スケールを生成しやすくするためと考えられている。⁸⁾

3 純水中における応力腐食割れ

後述のように溶存酸素を含む高温純水中においては鋭敏化ステンレス鋼あるいは高ニッケル合金が応力腐食割れを起すが、溶存酸素をほとんど含まない純水中でも高ニッケル合金が応力腐食割れを起すことがCoriouにより報告された。以来これを“Coriou 割れ”と呼んでいる。彼の試験結果によると350°Cの高温純水(溶存酸素<0.1 ppm, 塩素イオン<1 ppm)においてインコネル 600, ハステロイ BおよびCが粒界型応

図5 高温水(350°C, 純水および1 g/lの塩化物含有水)中における応力腐食割れに及ぼす Ni の影響¹¹⁾

力腐食割れを起した。これらの結果をもとに 350℃ の純水中における応力腐食割れ感受性に及ぼす Ni 量の影響を図 5 のように示している。¹¹⁾ Coriou によるとインコネル 600 は 600℃ の過熱水蒸気(溶存酸素<0.1 ppm) 中においても同様の応力腐食割れを起す。これらの場合 304L などのステンレス鋼は割れなかったとされている。この種の研究例は多くはないが、例えば Domian¹²⁾ らも 343℃ の純水 (溶存酸素 0, 塩素イオン<0.05 ppm) 中で実験を行い、871℃ 以上で熱処理されたインコネル 600 が応力腐食割れを起すことを確認している。実用的には Obrigheim PWR プラントの蒸気発生器管 (インコネル 600) の応力腐食割れ事例は 1 次冷却水側でも生じており、¹³⁾ これは Coriou 割れの疑いがある。

4 高温高圧純水中不純物による腐食

4.1 塩素イオンの影響

オーステナイトステンレス鋼は高温高圧水を取扱う機器の構成材料として多用されるが、水中に塩化物を含む場合孔食、すきま腐食、応力腐食割れなどの問題をひき起す。特に応力腐食割れは重大な問題として従来より広く検討されてきており、塩素イオン濃度、溶存酸素濃度および温度の環境因子ならびに材質の影響がかなり明らかにされている。

高温高圧の低濃度塩化物溶液中におけるオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れは一般に孔食を起点としたもので、溶存酸素が共存することにより発生する。これら両物質の影響は図 6 に示すようにこれらの濃度が大きいほど割れやすい。この種の検討は種々行われているが、図 6 中 Hubner のデータが塩素イオン溶存酸素の最も低濃度域で応力腐食割れが発生することになっている。

図 6 オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす溶存酸素および Cl⁻ の影響¹⁵⁾

軽水炉環境では BWR で塩化物濃度は 0.1 ppm 以下、溶存酸素濃度は 0.1 ppm 以下に¹⁶⁾、また PWR では一次系でそれぞれ 0.2 ppm 以下、0.1 ppm 以下に、二次系で 0.02 ppm 以下、0.02 ppm 以下に¹⁷⁾抑えるよう水質管理が実施されている。プラントのあらゆる所で常時この規準値が守られるなら、オーステナイトステンレス鋼の塩化物応力腐食割れは生じないと思われる。しかし過去には表 II のように塩化物の混入により¹⁸⁾応力腐食割れ事故を起したこともある。

また温度の影響については一例を図 7 に示すが 175 ~ 250℃ の間に最も応力腐食割れが起きやすい領域があるとされている。低温側の温度が高くなるほど割れを起しやすくなるのは割れ発生が活性化支配であることと対応しており、また 250℃ 以上で割れにくくなるのは孔食発生が抑制されること、生成する表面皮膜の影響のためと考えられている。

高温高圧低濃度塩化物溶液中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす合金元素の影響に関し

表 II 軽水炉におけるステンレス鋼およびニッケル合金の応力腐食割れ事例*¹⁸⁾

水 質 条 件	発 生 件 数	発 生 箇 所	材 質	割れ形態	割 れ 要 因
(1) 運転開始前 (水圧試験水)	5 件 (Hanford NPR, Oyster Creek-1 他)	蒸気発生器管 スタブチューブ ノズルセーフエンドなど	304 308 肉盛クラッド	粒界割れ	鋭敏化 残留応力 酸素、ハロゲンイオン
(2) 塩化物混入水	6 件 (Oyster Creek-1 Kahl Karl 他)	スチームバルブブッシュ 制御棒駆動シャフト 熱交換チューブなど	304 347	粒内割れ	塩化物
(3) 1 次冷却水 (半停滯水)	9 件 (Dresden-1 Elk River, 他)	給水ライン 炉心スプレイノズル セーフエンドなど	304	粒界割れ	残留応力 鋭敏化 酸素>0.3 ppm
(4) 1 次冷却水 (流水)	12 件 (Big Rock Point, Humboldt Bay 他)	ガイドボルト (炉心) 再循環ポンプバイパスラ インなど	304 316 インコネル 600	粒界割れ	残留応力 冷間加工 酸素>3 ppm 照射 鋭敏化
(5) 2 次冷却水 (半停滯水)	10 件 (Shippingport, Indian Point-1 他)	蒸気発生器チューブ	304 インコネル 600	粒界割れ	遊離アルカリ 局部応力
(6) 1 次冷却水 (流水)	9 件 (VBWR, Presden Humboldt Bay 他)	燃料被覆管	304, 347 304L インコネル 600 インコロイ 800	粒界割れ	酸 素 力 射 照 水 素

* 1958~1972年に事故発生したもの

図7 高温希薄塩化物溶液中における304鋼の応力腐食割れに及ぼす温度の影響¹⁹⁾ (付加応力 17.5 kg/mm², t_f : 破断時間, t_i : 潜伏時間, t_p : 伝は時間)

表Ⅲ オーステナイトステンレス鋼の高温高圧塩化物溶液中における応力腐食割れに及ぼす合金元素の影響^{20)~22)}

	小若ら ²⁰⁾ (300°C, 500 ppm Cl ⁻)	伊藤ら ²¹⁾²²⁾ (300°C, 600 ppm Cl ⁻) (非脱気)
C	×	×
Si	○	△~×
Mn		△~×
Cu	○	×
Mo	○	○
Ni	○	○
Cr	○	
P	×	×
N	×	△
V	○	○
Re		△
Al		○

×著しく悪影響, ×悪影響, △影響なし, ○有効

では小若らおよび伊藤らの結果を表Ⅲに示す。小若らは 500 ppm の Cl⁻, 8 ppm の溶存酸素を含む 300°C の水溶液中において 18Cr-10Ni 鋼をベースにして合金元素の影響を調べた。その結果 C が著しく悪影響を及ぼし、次いで P, N が悪影響を及ぼすとしている。一方, Ni, Cr, Mo, Cu, Si, V はそれぞれ有効な合金元素としている。また伊藤らは 600 ppm の Cl⁻, 非脱気の 300°C の水溶液中において合金元素の影響を調べた。その結果、小若らの結果とほぼ同様の結果を得ているが、その他不純物元素の有無によって Ni の影響に差が生じること、またフェライト量 5~10% および 40~85% 含有する鋼は応力腐食割れ感受性が大きいとしている。

高ニッケル合金の高温高圧塩化物溶液中の応力腐食割れに関しては Coriou らが 1 g/l の Cl⁻ を含む 350°C の水溶液中において調べ、20~65% の Ni を含む合金

が腐食割れを起しにくいとしている。

商用合金の高温高圧塩化物溶液中における応力腐食割れ感受性に関しては多くの実験例があるが、Hammond²³⁾ らおよび White²⁴⁾ らの結果を示す。Hammond らは蒸気発生器を模擬して 371°C または 427°C の水蒸気と 10 ppm の Cl⁻ と 20 ppm の溶存酸素を含む 280°C の水との交互サイクルで暴走実験を行った。その結果応力腐食割れ感受性を示さなかった鋼種は 2 1/4 Cr-1Mo 鋼, 5Cr-0.5Mo 鋼, 410, インコネル 601, インコネル 625, インコネル 690, インコロイ 809E, ハステロイ C-276 等であり, インコネル 600, インコロイ 800 は中間の割れ感受性を有し, 304, 26Cr-1Mo 鋼などは高い応力腐食割れ感受性を有することが明らかにされた。また White らは 500 ppm の Cl⁻, 7~9 ppm の溶液酸素を含む 260°C の合成ボイラー水 (250 ppm の燐酸塩を含み, NaOH で pH を 10.6~11.2 に調整) の気相部および液相部で種々の応力腐食割れ試験を行った。その結果気相部および液相部の両方で応力腐食割れを起さなかった材料はインコネル 600, 16Cr-1Ni 鋼, ニッケル, モネル, チタン, 2 1/4 Cr-1Mo 鋼, 炭素鋼であった。

PWR 蒸気発生器の腐食問題の一つにデンティングがある。この現象は日本国内では起っていないが、外国ではかなり起り問題となっている。これは 2 次系水によって軟鋼製の管支持板が腐食し、生成する腐食生成物が生長してインコネル 600 製伝熱管を局部的に押し曲げ、最終的には貫通孔を生ぜしめ漏れにいたる現象である。²⁵⁾ この原因の一つとして二次側の冷却水中の塩素イオンがあげられている。すなわちデンティングは復水器の冷却水として海水を使用する場合に発足しやすいことより海水の漏洩により混入した塩化物が一因とされ、しかも実験的にも金属塩化物が高温で加水分解して生成した酸性塩化物によって鋼が腐食されやすいことが確かめられている。²⁶⁾ しかしデンティングは塩素イオンのみでなく混入した銅イオンも悪影響を及ぼしているとされている。したがってこの防止対策としては環境制御上からは高度の水質管理を行うこと、また材質的には高温高圧水中における耐食性が炭素鋼より優れているステンレス鋼製の管支持板の採用、さらには二次系の構成材料としての銅合金の転換などが有効とされ、既に検討が進められている。

4・2 溶存酸素の影響

高温高圧水中での金属材料の腐食においては常圧の水溶液中での腐食以上に溶存酸素の影響が大きいかかわる。実際問題としては炭素鋼および低合金鋼の全面腐食や孔食ならびにステンレス鋼の応力腐食割れにおける溶存酸素のかかわりが重要である。

炭素鋼あるいは低合金鋼の高温高圧水中における全

図8 高温純水中における炭素鋼の腐食と溶存酸素との関係²⁸⁾

面腐食はある程度は不可避のものとして軽視されがちであったが、軽水炉一次系では給水より原子炉内に持ち込まれるクラッドが炉内で放射化されてプラント放射能上昇の原因となったり、燃料被覆管表面に付着して熱伝達率を低下させるなどの悪影響を及ぼすので切実な問題となっている。このため防止対策が種々検討された結果図8に示すように1~3 ppbの溶存酸素量の場合に比べて15 ppb以上の溶存酸素量の場合炭素鋼の腐食速度が1桁以上小さくなることがわかり、BWR炉では既に微量の酸素注入が実施されている。このような酸素の作用については常温高純度水中においては炭素鋼を不働態化するためとされており、高温高压水中でも同様の作用と思われるが詳細はまだ明確でない。

一方溶存酸素量が増えすぎると炭素鋼は孔食を起す。1952年における米国海軍のボイラ蒸発管の事故の30%は溶存酸素(0.1 ppm以上)に起因する孔食であった。この現象の詳細はよく分っていないが、経験的に火力発電のボイラーでは溶存酸素量を0.05 ppm以下にまた軽水炉では0.1 ppm以下に管理されているのでこの種の腐食は発生しないものとされている。

高温高压水中の溶存酸素に起因すると思われる応力腐食割れ事故のほとんどは軽水炉BWRプラントの304鋼に起ったものである。ChengによるとDresden I号炉で最初に応力腐食割れが発生して以来BWR炉で多くの事故が経験されている。しかし初期にはPWR炉でも同様の事故が起った。BWR炉での事例では水の停滞部である緊急炉心スプレイ系や再循環系パイパス部に多くの応力腐食割れが発生しており、また原子炉の起動停止の多い炉に応力腐食割れ発生事故が多いこともこの時期に溶存酸素量が大きく変動する可能性があることと関係があるとされている。この種の応力腐食割れは応力除去焼なましあるいは溶接により304

鋼が鋭敏化熱履歴を受け、しかも高い応力が存在する部位で生じた。割れの形態は粒界型がほとんどである。このようにBWRプラントの冷却水系における304鋼の応力腐食割れは水中の比較的高濃度の溶存酸素、溶接による材料の鋭敏化と高い残留応力の三者の相乗作用によって引き起されたとする見解が支配的である。

高温高压水中における鋭敏化ステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす溶存酸素の影響については多くの報告があるが一例を図9に示す。溶存酸素が0.2 ppmから3 ppmになると応力腐食割れが加速されることが認められる。このように溶存酸素量が増すと応力腐食割れが発生しやすくなるが、逆にどこまで溶存酸素がさがると応力腐食割れが発生しなくなるかという下限

図9 288°Cの高温水中における鋭敏化304鋼の粒界応力腐食割れに及ぼす溶存酸素の影響³⁵⁾

図10 鋭敏化304鋼の応力腐食割れにおよぼす溶存酸素と温度の影響³⁶⁾(× 粒界応力腐食割れ, 数字は応力腐食割れ伝ば速度(mils/day))

値については必ずしも明確ではない。図10はSSRT法による試験結果であるが288℃では溶存酸素量が80 ppbでも応力腐食割れが発生する。BWR 炉の定常運転時の冷却水中の最大溶存酸素量は約0.2 ppmであるので前述の結果からするとこの時期においても応力腐食割れが起る可能性がある。この応力腐食割れに対する溶存酸素の役割についてはステンレス鋼の自然電位を貴にして応力腐食割れ発生電位域にすると考えられる。すなわち鋭敏化ステンレス鋼の高温高圧水中における粒界応力腐食割れはSSRT法あるいは高負荷の定荷重法によると不働態高電位域から過不働態域が起るので一義的には溶存酸素によりこの電位域までステンレス鋼の電位がもちたされて応力腐食割れが起ると考えられる。しかし0.1 ppm以下の溶存酸素でも応力腐食割れが起る事実は粒界腐食割れが過不働態域での現象としてはとらえにくい。一方二重U曲げ試験片のようなすきま付与材ではすきま内は活性／不働態遷移域で応力腐食割れが起る。³⁹⁾ この場合溶存酸素は自然電位を貴にするとともにすきま腐食の駆動力として働くと考えられている。この種の考え方では溶存酸素の比較的少ない場合の説明が可能であるが、すきま腐食という概念を導入しておりこの直接的証明がなされていない。この点について堆積したクラッドあるいは酸化皮膜の欠陥がすきまの役割をしているとの考え方が提案されているがすきま腐食を誘発するだけの幾何学的構造になりうるかどうか、あるいはもしなっただとしてもすきま内pHがさがりうるかどうか（このための電位的中性を保つアニオン種は何か）などなお不明な点が多い。

材質的には鋭敏化と高応力が粒界応力腐食割れの主要因である。鋭敏化については通常の粒界腐食の場合と同様に粒界にクロム炭化物が析出し、それに伴うクロム欠乏層の出現が主因とされている。したがってC量の少ないものほどあるいは安定化鋼は応力腐食割れ感受性が小さい。実用鋼でも304鋼より304L、316L、

図11 高温純水中におけるオーステナイトステンレス鋼の粒界応力腐食割れに及ぼすCの影響(693℃×24 hr 鋭敏化処理)⁴⁰⁾

図12 高温純水中におけるステンレス鋼の粒界応力腐食割れと鋭敏化熱処理との関係⁴¹⁾

347鋼が優れていることは多くの実験結果で示されている(図11, 図12)。またフェライト相を若干含む2相ステンレス鋼(CF 3)も鋭敏化しにくい。これらの鋭敏化挙動については一般には恒温熱処理により調べられているが、実際の溶接施工を考えると数回の繰返しの熱履歴を受け、また溶接前の管端部の冷間加工さらには溶接熱ひずみの影響を受けるのでこれらの要因を加味した検討が必要とされている。この点700℃程度の高温で一たん熱履歴を受けた材料は500℃程度の低温で鋭敏化しやすいことは古くから知られており、溶接施工でも多層盛の場合鋭敏化が加速される。同様のこととして原子炉稼動時の300℃程度の純水中に長時間さらされることによる鋭敏化(LTS)も問題視され検討されている。また予め冷間加工を受けているとその後の熱履歴で鋭敏化しやすい。さらに応力下で鋭敏化温度にさらされると鋭敏化が加速されとの報告もあり、鋭敏化挙動については今後さらに検討する必要がある。

応力の影響については引張応力が大なるほど応力腐食割れを起しやすくするのは他の応力腐食割れと共通であり、BWRプラントにおいて4～10吋径の管内溶接部に応力腐食割れが多発している事実も残留応力の過大と相関があるとされている。この応力の影響の本質は応力でなく応力腐食割れを起すのに必要なひずみ速度を与えとの考え方とそれに加えて表面のクラッドあるいは酸化皮膜に欠陥を作る(すきま形成)上でも働いているとの考え方がある。

高温高圧水中における溶存酸素によるステンレス鋼の応力腐食割れに対する防止対策としては環境側および材料側の両因子から精力的に検討されている。環境的には溶存酸素の低減であり、BWRプラントでは起動時の脱気が行われている。しかし前述のように定常運転時の溶存酸素量でも鋭敏化ステンレス鋼は応力腐食割れを起す可能性がなおあり、このため材料的な対策も同時にとられている。材種では304鋼に比べ粒界

応力腐食割れ感受性の小さい鋼種として極低炭素のステンレス鋼の304Lあるいは316L（いずれも $C \leq 0.02\%$ ）、安定化ステンレス鋼の347Lが候補材料であるが、現状これらのうち316Lが最も有力視されている。また施工技術上からの対策としては応力腐食割れの起りにくい溶着金属に着目して管内面肉盛溶接、あるいは水冷溶接により管内面残留応力を低減する方法、さらに組立後の装置については高周波熱処理により溶接残留応力の低減、さらに管表面のピーニング加工により圧縮残留応力にする方法などの手段が開発されている。このような各種防止対策の組合せにより高温高圧水中における溶存酸素によるステンレス鋼の応力腐食割れはほぼ解決できる見通しであり、今後はこの種の応力腐食割れ事故の発生はまずないものと予想される。

一方高ニッケル合金であるインコネル 600、インコロイ 800 も高温高圧水中で溶存酸素に起因する応力腐食割れが起ることが知られている。この場合もすきまは割れ発生を促進する。インコネル 600 は固溶化状態でも C, Si, P などが粒界に偏析しており、応力腐食割れに対して特に C が支配的役割を果たしている。また 700℃ 程度の温度で熱処理するとオーステナイトステンレス鋼とは逆に応力腐食割れ感受性が小さくなるがこれは一種の回復現象であることなどよりインコネル 600 の粒界応力腐食割れはオーステナイトステンレス鋼同様クロム欠乏層説で説明しうるとされている。

4.3 アルカリの影響

高温高圧水中におけるアルカリに起因する腐食は過去ボイラー伝熱管のアルカリ腐食や応力腐食割れ、ステンレス鋼や高ニッケル合金の応力腐食割れ、さらに PWR 蒸気発生器管の減肉など多くの事例がある。

炭素鋼のアルカリ腐食に関しては1958年頃の一時期に当時国内で新鋭とされた火力発電ボイラーの蒸発管に腐食事故が続出した。国外においても同じ頃同様の

腐食事故が経験された。この腐食の特徴はバーナ中心部に近い比較的熱負荷の大きい部分の蒸発管の内面の火炎の当る側だけに腐食が発生し、反対側（炉壁保温材側）は健全であること、また腐食は局部的で硬質または軟質のスケールの堆積した下側が深く侵され穿孔に至る場合もあるなどである。腐食部のスケールは表Ⅳのように圧力 100 kg/cm² 程度までの場合金属銅とマグネタイトが主であり、130 kg/cm² 以上の場合金属銅の含有量が比較的少くマグネタイトが主となっている。この種の腐食を起したボイラーの循環水の pH 調整方法はいずれも遊離の苛性ソーダを使用した、いわゆる“Caustic based control”であって当時一般的に用いられた方法であった。また腐食は起動停止回数の多いボイラーに発生頻度が高かった。

この蒸発管の腐食の原因については種々の機構が提唱されたが、高熱負荷による局部濃縮境界膜の生成によるアルカリ腐食と断定されるに至った。ちなみに図13に示すように高温濃厚アルカリ溶液中において炭素鋼ははげしく腐食される。この種の腐食の防止対策としては水処理方式としての苛性ソーダによる pH 調整が

図13 軟鋼の腐食に及ぼすアルカリ濃度の影響⁵⁸⁾

表Ⅳ ボイラー蒸発管内スケール組成例

ボイラー別 成分	650 psi 級		950 psi 級		1 500 psi 級		2 100 psi 級	
	腐食部	健全部	腐食部	健全部	腐食部	健全部	腐食部	健全部
金属銅 Cu	75.5	6.7	55.8	30.5	15.5	25.5	3.9	4.6
酸化銅 CuO	5.6	3.9	2.8	2.1	5.6	3.4		
全鉄 Fe	12.0	51.8	23.2	40.5	42.8	47.9	53.3	67.2
亜鉛 ZnO	1.5	5.1	3.3	3.6	0.22	2.6	1.9	3.1
カルシウム CaO	0.1	1.6	0.27	0.3	0.11	0.13	1.1	2.5
マグネシウム MgO	0.4	3.1	0.05	0.08			0.6	1.0
シリカ SiO ₂	0.4	1.2	0.05	0.31	5.9	0.5	6.05	0.9
磷酸 PO ₄ ³⁻	0.7	5.7	0.74	1.1	1.1	1.0	0.59	0.51
ナトリウム Na ₂ O	trace	trace	—	—	++ 分光	—	Acmite	—
ニッケル NiO	—	—	0.31	0.31	3.9	2.9	0.5*	1.5

注) Fe はほとんど全部 Fe₃O₄ である。

ら低 pH-磷酸塩または Volatile Treatment への変更、腐食のもとになるスケールの生成付着防止の観点より運転休止時空気が侵入しないように不活性ガスでシールしたり、また蒸発管内のスケールを定期的に計測して一定の厚さ以上になれば化学洗浄を実施してスケールを除去するなどの方策が提唱実施された結果、現在ではこの種の腐食事故はほとんど影をひそめているといわれている。⁵⁶⁾⁵⁸⁾

100℃ 前後の比較的低温の濃厚アルカリ溶液において炭素鋼が応力腐食割れを起すことはよく知られているが、⁷⁰⁾高温高圧水を取扱うボイラーにおいても蒸発管（炭素鋼）やタービンディスク（低合金鋼）に類似の応力腐食割れ事故が経験されている。いずれもナトリウム塩を微量含むボイラー水環境で生じ、このナトリウム塩の局部濃縮が原因とされている。割れ形態は粒界割れである。このアルカリ応力腐食割れは現象的には古くから知られているがその機構についてはあまりよく分かっておらず今後の検討を待たねばならない。

高温高圧のアルカリ溶液中において前述のフェライト鋼以外にステンレス鋼や高ニッケル合金も応力腐食割れを起す。実用的には PWR プラントの蒸気発生器管としてのインコネル 600 の二次冷却水側における応力腐食割れ事故が代表例で、この事故を契機として活発な研究が行われてきた。この蒸気発生器管の二次冷却水側の応力腐食割れは粒界型であり、その原因は水処理に用いたリン酸ソーダの局部濃縮により生じた遊離アルカリによることが明らかにされた。この局所的なアルカリ濃度はかなり高濃度になるとの推定のもとに実験室的には高温濃厚アルカリ溶液を用いた検討がなされてきた。しかし研究例が多い割には不明な点も多い。¹³⁾¹⁷⁾

まず環境因子としてはアルカリ濃度、溶存酸素および温度の影響があげられる。図14はインコネル 600 と

図14 インコネル 600 とインコロイ 800 の応力腐食割れに対するアルカリ濃度の影響⁷¹⁾

インコロイ 800 の応力腐食割れに及ぼすアルカリ濃度の影響を調べたものでインコネル 600 は高濃度アルカリの方で割れ感受性が小さいとみなされるが、インコロイ 800 は逆に低濃度アルカリで割れにくい。溶存酸素の影響については空気の下で割れが起きやすくなることにより促進作用があると考えられているが、脱気条件でも応力腐食割れが起ることより溶存酸素の役割についてははっきりしていない。高野はインコネル 600 とインコロイ 800 について 140℃ の 50% 苛性ソーダ溶液中で陽分極曲線の測定ならびに SSRT による応力腐食割れ試験を行った。⁶¹⁾ その結果両合金とも第一および第二不働態が存在する。インコネル 600 は第一次活性態/不働態遷移電位域および第二次不働態域で応力腐食割れが生じたが、インコロイ 800 は第二次不働態域のみで応力腐食割れが生じた。これらのことより溶存酸素はその量の大小により高ニッケル合金の電位をこれらの電位域にもたらし応力腐食割れを発生させるものと考えられる。また温度の影響については 284~332℃ の範囲で応力腐食割れ感受性が変らないとされている。⁶²⁾

材質的には高濃度アルカリ溶液中では図15のように Ni 含有率が増すと応力腐食割れ感受性が小さくなり、Ni+Cr 量の多いものが応力腐食割れ感受性が小さい。また Mo は影響ない。⁶²⁾⁶³⁾ McIlree らは 316℃ の 50% 苛性ソーダ溶液中におけるインコネル 600 の応力腐食割れ感受性に及ぼす C, S, P 含有量の影響を調べ、全く影響ないことを示した。⁶⁴⁾ しかし、4.2 項で述べた高温高圧水中の溶存酸素によるインコネル 600 の応力腐食割れと高温高圧アルカリ溶液中におけるインコネル 600 の応力腐食割れは同じ機構で発生するとの考え方も提唱されていることを考え合すると C は厳密に検討すれば悪影響を及ぼす成分である可能性が大きい。⁵²⁾

図15 316℃、脱気 50% NaOH 溶液中における応力腐食割れ感受性に及ぼす Ni 量の影響⁶³⁾

Copson らは 316℃ のアルカリ溶液中でインコネル 600 について二重 U 曲げ試験片を用いて応力腐食割れ試験を行い外側試験片は割れなかったが内側試験片は割れた。⁶⁴⁾ また土居らは閉塞型すきまモデルを付与した管状試験片を用いて高温希薄苛性ソーダ溶液中で応力腐食割れ試験を行い、すきま部は数 10% の濃厚アルカリになることを実証するとともに応力腐食割れを再現した。⁶⁵⁾ このように高温高压アルカリ溶液中における高ニッケル合金の応力腐食割れにおいてもすきまはアルカリの濃縮サイトになることより割れの加速因子であるとされている。

高温高压水中のアルカリによるもう一つの腐食問題は PWR 蒸気発生器管の二次冷却水側で発生した局部的腐食現象である減肉であり、美浜、Palisades, Beznau, Turkey Point など多くの発電所で経験された。⁶⁶⁾ この腐食は冷却水の水質環境をリン酸ソーダ処理により実施していた場合に多く発生しており、発生箇所は管支持板貫通部、上部防振板部あるいはスラッジ堆積量の多い管板直上部であって、いずれも二次冷却水の流動が制約される部分とされている。減肉は同じような条件に暴される伝熱管表面の全周に渡ることなく、局部的に発生し、金属面が露出し、その近傍には腐食生成物の付着が認められている。この減肉の原因については種々の再現実験の結果二次冷却水の流動が制約される部分の伝熱管表面において沸騰により生じた蒸気泡の離脱が妨げられ、局部的に Dry and Wet 現象が生じるためリン酸ソーダが濃縮して濃厚リン酸ソーダ溶液となり、これが伝熱管（インコネル 600）を腐食させたものと堆定されている。⁶⁷⁾ この防止対策としてはリン酸ソーダ処理から揮発性薬品による水処理へ切換える方法が採用されている。

5 放射線照射下における腐食

BWR, PWR などの原子炉構成材料は放射線照射下で使用される部位のものが多く、このような放射線照射下における高温高压水中での金属材料の腐食は照射されない場合に比べて著しく加速されることが最近知られるようになった。⁶⁸⁾ 図 16 および図 17 はその代表例を示すものである。ステンレス鋼からの Fe や Co の溶出量が著しく増すことや応力腐食割れが起きやすくなることがわかる。このような放射線照射による腐食促進作用についてはまだよくわかっていないが、重要な問題と考えられ今後更に詳細な検討が望まれる。

6 おわりに

高温高压水を採取機器の構成材料である金属は種々の腐食を経験してきた。不幸にして起った過去の腐食事故は主として水質管理の改善により克服されてきているがなお今後の検討課題も多い。高温高压水の化学を明確にすること、高温高压水中における pH-電

図16 高温高压水中における 304 鋼の溶出に及ぼす γ 線照射の影響⁶⁸⁾

図17 304 鋼の粒界応力腐食割れに及ぼす γ 線照射の影響⁶⁹⁾ (沸騰 12% NaCl 溶液中で試験)

位等の電気化学的基礎データの充実、高ニッケル合金の応力腐食割れ機構と対策、応力腐食割れに対する低サイクル疲労の影響、水蒸気酸化における伝熱の影響、さらに放射線照射下における腐食挙動などその例である。これらは工学的にも重要であり今後とも地道な検討が続けられねばならない。

(昭和54年12月4日 日本材料学会腐食防食部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Roebuck, A. H., C. R. Breden, and S. G. Greenberg, *Corrosion*, **13**, 71t (1957).
- 2) Pearl, W. L., and G. P. Wozaldo, *Corrosion*, **21**, 260t (1965).
- 3) Devan, J. H., Paper Presented at Int'l Conf. on Materials for Nuclear Steam Generators, Sep. (1975).
- 4) Zima, G. E., A Corrosion Critique of the $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo Steel for LMFBR Steam Generation System Applications, 22 (1977).
- 5) Nikiforova, V. M., and I. L. Kharina, *Prot. Met.*, **11**, 585 (1975).
- 6) Wozaldo, G. P., and W. L. Pearl, *Corrosion*, **21**, 355t (1965).
- 7) 米田 豊, “プラントにおける腐食の基礎と実際” (1977) 日本機械学会
- 8) 小若正倫, 永田三郎, 日本金属学会誌, **36**, 486 (1972).
- 9) 正宗直樹, 木下和久, “ステンレス鋼管の水蒸気酸化防止法とその効果”, 学振123委資料 (1976).
- 10) Coriou, H., L. Grall, C. Mahieu, and M. Pelas, *Corrosion*, **22**, 280 (1966).
- 11) Coriou, H., L. Grall, P. Olivier, and H. Willermoz, *Proc. Conf. on Fundamental Aspects of SCC*, 352 (1967) NACE
- 12) Domian, H. A., R. H. Emanuelson, L. W. Sarver, G. J. Thems, and L. Katz, *Corrosion*, **33**, 26 (1977).
- 13) Schwenk, H. J., *Mater. Perf.*, **15**, 25 (1976).
- 14) 下瀬高明, 高村 昭, 森 憲二, 下郡一利, 日本金属学会誌, **27**, 530 (1963).
- 15) 小若正倫, 鉄と鋼, **60**, 427 (1974).
- 16) 阿部征三郎, 日本金属学会会報, **16**, 15 (1977).
- 17) Webber, J., and P. Sury, *Mater. Perf.*, Feb, 36 (1976).
- 18) 石原只雄, 松島志延, 日本原子力学会誌, **18**, 19 (1976).
- 19) 石原只雄, 松島志延, 大橋重雄, 清水義彦, 日本金属学会誌, **41**, 596 (1977).
- 20) Kowaka, M., and H. Fujikawa, “Localized Corrosion,” 437 (1974) NACE
- 21) 伊藤伍郎, 石原只雄, 清水義彦, 日本金属学会誌, **32**, 295 (1968).
- 22) 伊藤伍郎, 石原只雄, 清水義彦, 日本金属学会誌, **34**, 101 (1970).
- 23) Hammond, J. P., P. Patriarca, G. M., Slaughter, and W. A. Maxwell, *Mater. Perf.*, Nov. 41 (1975).
- 24) White, D. E., and E. G. Johnson, *Corrosion*, **16**, 320t (1960).
- 25) 近藤達男, FBR 材料専門委員会資料 (1979).
- 26) Stahlkopf, K. E., R. E. Smith, and T. U. Marston, *Nuclear Eng. and Design*, **46**, 65 (1978).
- 27) Wooten, M. J., G. Economy, A. R. Pebler, and W. T. Lindsay, *Corrosion/78*, Paper No. 194 (1978).
- 28) Bush, E. G., W. L. Pearl, *Corrosion*, **28**, 129 (1972).
- 29) 松島雍憲, 島谷雅清, 水庭文雄, 大角克己, 日立評論, **58**, 93 (1976).
- 30) 松平光男, 鈴木雅行, 佐藤祐一, 橋元昌幸, 奥村 実, 宮崎松生, 防食技術, **28**, 32 (1979).
- 31) Clark, F. E., *J. Am. Soc. Naval Engrs.*, **64**, 83 (1952).
- 32) Cheng, C. F., *Corrosion*, **20**, 341 (1964).
- 33) Cheng, C. F., *J. Nuclear Mater.*, **56**, 11 (1975).
- 34) 近藤達男, 原子力発電所における応力腐食割れ対策に関する総合研究, 昭和50年度文部省科学研究費総合研究B報告書 6
- 35) Clark, W. L., and G. M. Gordon, *Corrosion*, **29**, 1 (1973).
- 36) Ford, F. P., and M. J. Povich, *Corrosion/79*, Paper No. 94 (1979).
- 37) 高林純一, 山科泰之, 菱田 護, 日本金属学会第84回講演概要, 135 (1979).
- 38) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄, 泊里治夫, 第26回腐食防食討論会予稿集, 178 (1979).
- 39) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄, 泊里治夫, 原 龍雄, 腐食防食協会'79 春期学術講演大会予稿集, 7 (1979).
- 40) Wilde, B. F., and J. E. Weber, *Brit. Corr. J.*, **4**, 42 (1969).
- 41) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄, 泊里治夫, 原 龍雄, 腐食防食協会'79 春期学術講演大会予稿集, 17 (1979).
- 42) 川本輝明, 梅村文夫, 第24回腐食防食討論会予稿集, 17 (1977).
- 43) Povich, M. J., *Corrosion*, **34**, 60 (1978).
- 44) 服部成雄, 横須賀常信, 森 康彦, 幡谷文男, 正岡 功, 佐々木良一, 日本鉄鋼協会第97回講演大会概要集, 324 (1979).
- 45) “GE” Study Group Report” April (1975).
- 46) 三木 実, 浜田邦雄, 伊藤久雄, 佐々木良一, 北村一郎, 日立評論, **60**, No. 2, 13 (1978).
- 47) Povich, M. J., and R. E. Smith, *Corrosion/79*, Paper No. 235 (1979).
- 48) 梅本忠宏, 田中伸治, 石川島播磨技報, **18**, 29 (1978).
- 49) Törnblom, H., and R. Gillberg, Paper Presented at the Int. Nuclear Industries Fair, A1/2 (1975).
- 50) Copson, H. R., and S. W. Dean, *Corrosion*, **21**, 1 (1965).
- 51) 浜田幾久, 丸山武志, 仲尾元六, 山崎 均, 第26回腐食防食討論会予稿集, 200 (1979).
- 52) 柴 幸雄, 鬼村吉郎, 有岡孝司, 第26回腐食防食討論会予稿集, 204 (1979).
- 53) 小若正倫, 長野博夫, 工藤赴夫, 山中和夫, 岡田康孝, 第26回腐食防食討論会予稿集, 196 (1979).
- 54) Copson, H. R., and G. Economy, *Corrosion*, **24**, No. 3, 55 (1968).
- 55) Clark, W. L., J. C. Danko, and G. M. Gordon, “Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation” ed. by C. S. Tedmon, Jr., *The Electrochem.*

- Soc., 410 (1975).
- 56) 中沢 脩, 鬼村吉郎, 材料, **13**, 37 (1964).
- 57) Holmes, O. R., and G. M. W. Mann, Corrosion, **21**, 370 (1965).
- 58) 福井三郎, 厚川麻須美, 火力発電, **11**, 537 (1966).
- 59) 耳野 亨, 村瀬貞彦, 遠藤 正, 日本鋼管技報, **35**, 35 (1965).
- 60) 池島俊雄, 小若正倫, 火力発電, **16**, 49 (1965).
- 61) 高野道典, 日本金属学会昭和52年秋期大会講演概要, 265 (1977).
- 62) Mellree, A. R., and H. T. Michels, Corrosion/74 (1974).
- 63) Sedriks, A. J., S. Floreen, and A. R. McIlree, Corrosion, **32**, 157t (1976).
- 64) McIlree, A. R., H. T. Michels, and P. E. Morris, The Electrochem. Soc., 442 (1974).
- 65) 土居将能, 鬼村吉郎, 有岡孝司, 服部高久, 火力原子力発電, **30**, 251 (1979).
- 66) 八島清爾, “プラントにおける腐食の基礎と実際”(1977) 日本機械学会
- 67) 水谷昌孝, 鬼村吉郎, 越智達也, 岡本周三, 三菱重工技報, **14**, 934 (1977).
- 68) 水野周一, 藤島信夫, 松浦千尋, 藤田矩彦, 石樽顕吉, 大島恵一, 第25回腐食防食討論会予稿集, 57 (1978).
- 69) 栗林宗孝, 森重徳男, 岡林久喜, 日本金属学会昭和54年春期大会講演概要, 136 (1979).
- 70) Schmidt, H. W., D. J. Gegner, G. Heinemann, C. F. Pogacar, and E. H. Wyche, Corrosion, **7**, 295 (1951).
- 71) Hodge, R. I., J. E. LeSurr, and J. W. Hilborn, AECL-4771 (1974).