高温水中における鉄基およびニッケル基合金の 応力腐食割れの問題点と研究の現状

阿 部 征 三 郎*

1. ま え が き

現在高温水中における材料の応力腐食割れの最大の問題点は、発電用原子炉のステンレス配管系における応力腐食割れ事故の原因究明とその防止対策の確立にある。

一般に応力腐食割れは、応力状態、腐食環境および材料特性の3要因が、同時に複雑にからみ合って生ずる材料の局部破壊現象であるため、多くの研究⁽¹⁾⁽²⁾が行われているにもかかわらず、割れ機構の解明ならびにその防止対策の確立は必ずしも十分とは言えない。

しかし、沸騰水型原子炉における304ステンレス鋼を中心とするオーステナイトステンレス鋼の粒界応力腐食割れの問題については、応力状態、腐食環境および材料要因のそれぞれについて、かなり明確にされつつある。新溶接法ならびに新材料の開発によって、この問題が解決される日も近いと考えられる。

一方、加圧水型原子炉におけるインコネル600を中心とする高ニッケル合金の応力腐食割れの問題については、未だ不明の点が多く今後検討すべき点が残されていると考えられる。

高温水によるステンレス鋼と高ニッケル合金における応力腐食割れについては、最近小若⁽³⁾とvan Rooyen⁽⁴⁾によって詳細にReviewされているので、本稿では現在最も緊急に問題解決を迫られているステンレス鋼の高温水による粒界応力腐食割れの研究ならびにその問題解決の方向を中心にまとめた。

2. 高温水中における応力腐食割れ事故解析

原子炉環境における応力腐食割れ事例は、Bushら⁽⁵⁾、Board⁽⁶⁾あるいはCheng⁽⁷⁾などによってかなり詳細に分類報告されている。国内の原子炉における応力腐食割れ事例については、JPDRについて近藤ら⁽⁸⁾により、また最近の商用炉の事例は安藤⁽⁹⁾により報告されている。

表1はCheng⁽⁷⁾により原子炉の水環境別に分類された応力腐食割れ事例を表にまとめたものである。表1によれば、原子炉建設後の耐圧試験において3例の応力腐食割れ事故の発生があげられているが、Bushら⁽⁵⁾も耐圧試験中を含め、初期の試運転中に15例もの応力腐食割れ事故を報告している。

応力腐食割れ形態は粒界応力腐食割れが多く、溶接熱影響あるいは応力除去焼鈍による材料の鋭敏化と耐圧試験水あるいは試運転水中の溶存酸素(3ppm程度)が割れの原因としてあげられている。一方、原子炉組立て時の溶接フラックス中のハロゲン化物などの表面付着残留物が割れの原因になっている場合もあり、粒界応力腐食割れ以外にハロゲン化物による粒内応力腐食割れも見られている。本稼動前の割れ事故の極端なケースとして、原子炉建設後約3か月の大気中放置により粒界応力腐食割れが発生した例が報告されている。これは溶接による残留応力と鋭敏化および大気中の湿気と溶接フラックスからの残留ハロゲン化物が割れの原因になっているとされている⁽⁵⁾⁽⁷⁾。

以上のごとく原子炉では試運転中を含め本稼動前に相当数の応力腐食割れ事故が発生している事実は注目されるが、現在ではこれらの事故は施工面および試運転水などの厳密な管理によりほとんど防止されている⁽⁷⁾。

一方、本稼動中における応力腐食割れ事例は、1次系水中と2次系水中で発生するものに分類される。これらのいずれにおいても、汚染水によるものは粒内応力腐食割れが多く、ハロゲン化物(塩化物とフッ化物)が割れの原因とされている。ハロゲン化物はコンデンサーなどからの海水あるいは非調質水のリークのように原因が明らかかなものと、材料の酸洗処理剤の残留やガスケット材からのハロゲン化物の溶出なども原子炉水の汚染の原因になっているとされている^{(5)~(7)}。これらのハロゲン化物による粒内応力腐食割れは比較的短期間に発生するもので、一般の化学装置で経験するものと同じであり、従来の研究結果から予想される通りである。

つぎに、原子炉における応力腐食割れ事故で最も問題の大きいのは、水環境が完全にコントロールされた定常

* 新日本製鉄株式会社基礎研究所研究員
Review of the Studies on Stress Corrosion Cracking of Fe Base and Ni Base Alloys in High Temperature Water ;
Seizaburo Abe (The Fundamental Research Laboratories
of Nippon Steel Corp., Kawasaki)
1976年9月3日受理

表 1 原子炉における応力腐食割れ事例の分類⁽⁷⁾.

	環 境	割れ 事例数	原子炉 の型式	割れ発生部名	材 料	割れ形態	主な割れ原因	実施された対策
稼 動 中	試運転中 耐圧テスト水	3	NPR (1) BWR (2)	蒸気発生器管, スタブチューブ, ノズルセーフエ ンド, 炉容器ク ラッド	Type 304	大部分粒 界割れ, 一部粒内 割れ	鋭敏化, 残留応力, 溶存酸素, ハロゲ ン化合物, 鉄酸化物	Inconel 600 に材 料変更 Inco 82 でパタリ ング
	汚染水	6	BWR (3) HWR (2) PWR (1)	主蒸気バルブ, 制御棒シャフト, 熱交換器, ドレ インチューブ, 蒸気発生器	Type 304 Type 347	粒内割れ	残留ハロゲン化合物 (酸洗液から) コン デンサーからの海 水の流入, ガスケ ットからのハロゲ ン化合物の浸出	ハロゲン化合物の混 入を防止 Type 347 を Inconel 600 に交 換
	準停止 1 次系 水	8	BWR (6) PWR (2)	バイパスライン, ノズルセーフエ ンド, コアース プレインズル, セーフエンド, クラッド	Type 304	すべて粒 界割れ	鋭敏化, 溶接残留 応力, 溶存酸素	冷間加工を除く, Inconel 600 又は Type 304 L に交 換
	流動 1 次系水	4	BWR (4)	トップガイドボ ルト, 燃料棒キ ャップネジ, 出 口チューブ	Type 304 Inconel 600	すべて粒 界割れ	鋭敏化, 残留応力 照射, 溶存酸素	焼鈍材と交換
		7	BWR (4) PWR (3)	燃料被覆管	Type 304 Type 304 L Type 347 Inconel 600 Incoloy 800	粒界割れ	照射, 大きい冷間 加工	燃料被覆管として はステンレス鋼及 びニッケル基合金 は現状では使用し ない
中	準停止 2 次系 水	10	PWR 10	蒸気発生器管, 検査管	Type 304 Inconel 600	大部分粒 界割れ, ごく一部 粒内割れ	鋭敏化, 隙間, 曲 げ残留応力, 遊離 アルカリ	水処理をリン酸処 理から, ポラタイ ル処理に変更

運転中における 1 次系の準停止水中で発生するものである。すなわち、表 1 から明らかなごとく応力腐食割れ事故件数が最も多い。また水環境としても表 2⁽⁴⁵⁾に一例を示すごとく、割れを促進する溶存酸素量、塩素イオン量ともきわめて低いレベルにコントロールされており、本来応力腐食割れを発生しないことを想定した環境になっているからである。

割れ形態は写真 1⁽¹⁰⁾に一例を示すごとくほとんどすべて粒界応力腐食割れであり、溶接熱影響部の鋭敏化部で割れが発生している。割れ原因の 1 つとして準停止水中における溶存酸素量の上昇の可能性があげられている

表 2 軽水炉の 1 次系水質⁽⁴⁵⁾.

	BWR	PWR
溶存酸素 (ppm)	≤0.1	≤0.1
塩化物 (ppm)	≤0.1	≤0.15
浮遊固型物 (ppm)	≤0.2	≤1.0
溶解性固型物 (ppm)	—	≤0.50
水素 (cc/kg H ₂ O)	—	2.5~35
pH	4~10	9.5~10
伝導度 (μmho/cm)	0.1	1~2
ホウ素 (ppm)	—	0~23000
温度 (°C)	285	315
圧力 (kg/cm ²)	71	150

が、必ずしも準停止水中の溶存酸素量が流動水中のそれより増加しているという事実は明らかにされていない。さらに流動水中でも粒界応力腐食割れ事例が明らかにさ

写真 1 304 ステンレス鋼原子炉配管の溶接熱影響部に発生した粒界応力腐食割れ⁽¹⁰⁾.

れていることと、実験室的にも図 1⁽¹¹⁾に示すごとく 0.2 ppm 程度の溶存酸素⁽¹²⁾を含有する高温水環境で粒界応力腐食割れが再現されることから、定常運転中の水環境は、粒界応力腐食割れを発生しうる腐食環境になっていると考えざるを得ない。

図 1 高温水中の応力腐食割れに及ぼす溶存酸素の効果⁽¹¹⁾。

流動 1 次系水中の割れのうち燃料被覆管については、304 ステンレス鋼からインコネル 600 にいたるすべての鉄基、ニッケル基合金とも粒界応力腐食割れを発生するとされている⁽⁷⁾。割れは必ずしも材料の鋭敏化と対応せず、溶体化材で発生する。割れの原因の 1 つに水の照射分解によって生ずる水素があげられている⁽⁷⁾。したがって現在のところこれらのステンレス鋼あるいはニッケル基合金を燃料被覆材として使用することは不相当とされている。

2 次系水中における割れは、蒸気発生器管の粒界応力腐食割れが大部分である^{(5)~(7)}。蒸気発生器管として初期においては、オーステナイトステンレス鋼が使用されたが応力腐食割れが多発したため、主にインコネル 600 に変更された。しかしインコネル 600 においてもかなりの粒界応力腐食割れ事例が報告されている^{(4)~(7)}。割れの原因として溶存酸素と遊離アルカリの局部的凝縮があげられている⁽⁵⁾。

原子炉環境以外の高温水環境としては、温水器あるいは化学装置等における冷却水配管などの水環境があるが、これらも溶接熱影響部において粒界応力腐食割れを発生する⁽¹³⁾。とくに水中に塩素イオンが含有される場合、粒内応力腐食割れも促進され、原子炉における応力腐食割れ事例と類似の傾向を示す。

3. 高温水中の応力腐食割れ防止対策

応力腐食割れは高温水中に限らず、応力(引張応力)、腐食環境および材料の割れ感受性の 3 要因が重畳して作用した時はじめて発生するものであり、これらの 3 要因のいずれが欠除しても応力腐食割れは発生しない。前述のごとく原子炉の実環境で応力腐食割れ事例が多数報告されている事実は、これら応力腐食割れ発生の 3 要因が原子炉において重畳して作用していることに示している。以下これらの応力腐食割れの 3 要因に対する防止対策を述べる。

(1) 応力のコントロール

応力腐食割れにおける応力の役割は、図 2 に模式的に示すごとく、応力による塑性変形に伴う表面皮膜の破壊と新生金属面の腐食環境への露出にあり、ひいては新生金属面の腐食溶解の促進にあると考えられている。すなわち、応力腐食割れで問題になる応力はマクロ的には降伏応力をこえるものである。図 3 は 304 および 304 L ステンレス鋼の高温水中における応力腐食割れ破断時間の応力依存性を示すもので、降伏応力より低い応力においては応力腐食割れはほとんど発生しない⁽¹²⁾。一方、降伏応力以下の応力下でも、隙間腐食あるいは孔食のような局部腐食孔を発生する場合、これらの切欠効果により局部腐食孔底において塑性変形がおり、応力腐食割れの応力要因をみたとともに、腐食孔内の腐食環境の変化により、応力腐食割れを発生する。

原子炉においては、設計応力として使用中に塑性変形を生ずるような引張応力は決して負荷されていない筈で

図 2 応力腐食割れの発生と成長の模式図。

図 3 304, 304 L ステンレス鋼の 100 ppm の溶存酸素を含有する高温水中における粒界応力腐食割れ破断時間に及ぼす負荷応力の効果⁽¹²⁾。

ある。しかるに現実に応力腐食割れ事故が発生している事実は、設計応力以外に塑性変形をおこし表面皮膜を破壊して新生金属面を環境中に露出するに足る応力が負荷されていることを示している。表3⁽¹⁴⁾は各種サイズのパイプの溶接熱影響部における応力を解析した結果の1例を示す。表3からも明らかなごとく、設計応力以外に溶接残留応力の値がきわめて大きく、パイプに負荷される全応力は、実環境中で塑性変形を発生するに十分であり、応力腐食割れの応力要因を十分満足している。

表3 各種パイプ溶接部の応力解析結果⁽¹⁴⁾(kg/mm²)。

応 力 発 生 源		26 インチ径 再循環パイプ	10 インチ径 コアースプレ イパイプ	4 インチ径バ イバスライン パイプ	設計応力とし て考慮したか
繰返し 応 力	パイプの内・外面の温度差によって 生ずる応力	0	11.2	2.8	×
	熱膨張によって生ずる応力	7.0	13.3	12.6	○
	内圧による応力	4.2	3.5	2.8	○
定応力	溶接残留応力	12.6	21.0	28.0	×
	自重	3.5	0.7	4.2	○
	組立により生ずる応力	3.5	3.5	3.5	×
合 計		30.8	53.2	53.9	

上述の結果から応力腐食割れを防止するためには溶接残留応力をいかにコントロールするかが重大なポイントとなる。溶接残留応力のコントロールに関する最近の最大の溶接法の進歩は、水冷溶接法の開発であろう。これは管内面水冷溶接法⁽¹⁵⁾と呼ばれるもので、初層溶接時は従来法と同じ条件で行うが、2層以後は管内面を水冷しながら溶接を行うもので、管内面の残留応力を引張応力から圧縮応力に変換することができるとされている。すなわち管内面からの応力腐食割れの防止にはきわめて有望な溶接法となりうると考えられる。また、溶接熱影響部の鋭敏化も管内面からの水冷により軽減されることも大いに期待される。しかし管外面には引張残留応力を生ずるため、外面からの応力腐食割れの危険がある場合は適用できない。さらに水冷溶接法を適用できないパイプ以外の構造物については従来と同様溶接残留応力の問題は残されており、次に述べる環境のコントロールあるいは材料面からの解決を待たなければならない。

(2) 環境コントロール

原子炉の水環境は応力腐食割れを水環境のコントロールにより防止しようとする環境そのものと言える。しかし実際に応力腐食割れが発生していることから明らかなごとく、環境のコントロールにより応力腐食割れを完全に防止することは實際上非常に困難である。すなわち腐食環境においては、腐食媒の局部濃縮という問題があ

り⁽⁶⁾⁽⁷⁾、現状では環境コントロールにより応力腐食割れを防止しようとする試みには限界があると考えられる。

(3) 耐応力腐食割れ鋼の開発

上述のごとく、高温水中の応力腐食割れの防止策として、溶接残留応力のコントロールの面で、かなり有望な溶接施工法の開発がなされている。しかし、応力腐食割れ感受性を有する材料の割れを溶接施工法あるいは腐食環境のコントロールのみにより防止することには、限界

があることも事実である。すなわち、原子炉高温水中の応力腐食割れを根本的に防止するためには、材料面からの解決が必要であり、耐応力腐食割れ鋼の開発は必須のことと思われる。

4. 耐応力腐食割れ鋼の研究の現状と問題点

(1) 高温水中の応力腐食割れ試験

高温水中における材料の応力腐食割れ感受性を検出する試験法は、実環境中はもちろんのこと実験室的にも未だ必ずしも確立されているとはいえない。すなわち材料の割れ感受性を正確に検出する腐食環境ならびに応力負荷法の設定が必要である。

高温水中においては、ハロゲン化物⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、溶存酸素⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、アルカリ^{(20)~(22)}あるいは微量の鉛ないし鉛化合物⁽²³⁾⁽²⁴⁾などが割れを促進する腐食媒とされている。ハロゲン化物と鉛は粒内応力腐食割れを促進し、溶存酸素は粒界応力腐食割れを促進する。一方、アルカリはそれぞれ粒内と粒界応力腐食割れを促進する場合が認められている。したがって、粒内、粒界のいずれの応力腐食割れを試験するかによって、腐食環境を決定する必要がある。前述のごとく原子炉の水環境は上記の腐食媒を厳しくコントロールしているので、定常運転中の応力腐食割れ事例では粒内応力腐食割れは認められず、割れはほとんど粒界応力腐食割れのみである。したがって、実験室的には粒界応力腐食割れを発生する腐食環境で試験を行えば十分であるという見解も出されている

が、原子炉用耐応力腐食割れ鋼の開発研究において、粒内応力腐食割れの問題を無視しうるものか検討を要する事項である。

現状においては、原子炉用鋼の開発研究にはステンレス鋼の場合粒内応力腐食割れを促進する溶存酸素を 8~100 ppm 添加した塩素イオンを含まない高温純水環境が一般的に採用されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁵⁾。一方インコネル 600 の場合、酸素添加高温純水中⁽²⁶⁾の試験とともに高温アルカリ^{(20)~(22)}も腐食雰囲気として採用されている。

応力腐食割れ試験において、現在の最大の問題点は応力をいかに負荷するかということである。すなわち、応力の負荷法の違いにより同一材料の割れ感受性の評価が変わってくる可能性がある。図 4 は溶存酸素を 36 ないし 100 ppm 添加した高温純水中における鋭敏化 304 ステンレス鋼の粒内応力腐食割れ感受性に及ぼす炭素量の効果を、定荷重引張応力腐食割れ試験法と定歪速度引張応力腐食割れ試験法により測定した結果を示す。Wilde ら⁽¹⁸⁾の定荷重引張応力腐食割れ試験によれば、応力腐食割れ破断時間は炭素量の減少につれて増加し、0.02% の炭素量のところで 300 hr の試験時間内では応力腐食割れを発生しなくなることを示している。一方、著者ら⁽²⁷⁾が行った定歪速度引張応力腐食割れ試験結果は、炭素量を 0.01% に減少しても、破断面全体粒内応力腐食割れを示すことを示しており、定荷重引張応力腐食割れ試験結果と大きな差異を生じている。すなわち 0.02% の炭素を含有する 304 ステンレス鋼の鋭敏化材は、定荷重引張応力腐食割れ試験結果によれば完全な耐粒内応力腐食割れ鋼と判定されるが、定歪速度引張応力腐食割れ試験結果では、全く不安全な材料と判定される。このように応力負荷法の差異により材料の応力腐食割れ感受性の判定が大きく変わることは、耐応力腐食割れ鋼の開発研究において重大なことである。

図 4 酸素添加高温純水中の 304 ステンレス鋼の粒内応力腐食割れに及ぼす炭素量の効果。

しかし、応力腐食割れにおける応力の役割が、図 2 に模式的に示したごとく腐食環境中における材料の塑性変形に伴う表面皮膜の破壊にあるとすれば、定荷重引張試験に比して定歪速度引張試験^{(28)~(30)}の方が、材料自体の応力腐食割れ感受性をより高感度に検出し得たことは当然のことと思われる。また図 3 に示したごとく Clarke ら⁽¹²⁾は 304 と 304 L ステンレス鋼の割れ感受性の差異をとくに見出してない事実も、定歪速度引張応力腐食割れ試験結果と一致すると思われる。さらに、図 5⁽³¹⁾に見られるごとく 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ鋭敏化 TTS 曲線の測定において、750°C あるいは 800°C 6 min の高温短時間の鋭敏化効果を明瞭に検出したことは、定歪速度引張応力腐食割れ試験法の有用性を裏付けるものと思われる。

図 5 304 ステンレス鋼の 36 ppm の溶存酸素を含有する高温純水中における粒内応力腐食割れ鋭敏化 TTS 曲線。(%)は粒内応力腐食割れ破断面)

しかし、定歪速度引張応力腐食割れ試験法の評価については、未だ研究者間で必ずしも一致したものはない。とくに割れ発生までの潜伏期間をどのように判定するかということと、応力腐食割れに及ぼす隙間腐食あるいは孔食のような局部腐食の効果をどのように考えるかという点が議論すべきポイントになると考えられる。これらの問題点は現在国内の各研究機関で定歪速度引張応力腐食割れ試験法が採用されつつあり、今後明らかにされてくるものと思われる。

応力腐食割れメカニズムに合致した試験法を考える上でもう 1 つの問題点として、電気化学的手法をいかに適用するかということがある。高温純水中の電気化学的測定は、高温高圧下の測定であるため、基準電極の作製が難しく、必ずしも容易でない。電極として内部電極式と外部電極式とがある^{(32)~(34)}。割れ感受性の電位依存性は、図 6⁽²¹⁾に一例を示すごとく、割れは表面皮膜の不安定な 3 領域で発生しやすいことが明らかにされており、応力により表面皮膜が破壊された部分での腐食溶解性が、割れ感受性を支配することを示唆しているものと

図6 陽分極曲線と応力腐食割れ発生電位域との関係。

考えられる。とくに、電位域の違いにより割れ形態が変わることは、実環境における自然電位によっては、粒内・粒界あるいはこれらの混合した割れをおこす可能性のあることを示唆している。したがって完全な耐応力腐食割れ鋼の開発研究のためには、割れ感受性の電位依存性の測定も重要なポイントの1つになると考えられる。

(2) 応力腐食割れメカニズムと耐応力腐食割れ鋼

(i) ステンレス鋼

原子炉環境におけるステンレス鋼の応力腐食割れの最大の問題点は、前述のごとく溶体化処理した燃料被覆管の粒界割れを除き、ほとんどすべて 304 ステンレス鋼の鋭敏化による粒界割れである。

ステンレス鋼の鋭敏化現象は、450～850℃の温度範囲で加熱されると加熱時間に依存して粒界腐食あるいは粒界応力腐食割れが促進されるもので、鋼中炭素の粒界炭化物析出が粒界の耐食性劣化の原因になっているとされている。とくに鋭敏化による粒界クロム炭化物の析出に伴って生成するクロム欠乏層における耐食性の低下により、粒界腐食あるいは粒界応力腐食割れが促進されるとされている。これは図5に示した粒界応力腐食割れ感受性の鋭敏化時間-鋭敏化温度曲線がC曲線を示すことから明らかである。すなわち800℃の高温部では、鋭敏化時間が短い場合、著しい粒界応力腐食割れを示し、鋭敏化時間の増加とともに割れ感受性が低下している事実は、鋭敏化時間の延長に伴うクロムの拡散によるクロム欠乏層の減少を示しているものと思われる。しかし、もしステンレス鋼の鋭敏化による粒界応力腐食割れが、従来言われているごとく⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁸⁾単に炭素の粒界への炭化物析出に伴うクロム欠乏層あるいは粒界析出炭化物の耐食性の劣化にのみよるものとすれば、鋼中炭素量

あるいはその存在状態をコントロールすることにより問題の解決は容易に達成できる筈である。すなわち、チタンやニオブのような炭化物形成元素を添加し、炭素の粒界クロム炭化物としての析出を抑制することにより、粒界応力腐食割れは防止できると思われる。しかるに、高温水中の粒界応力腐食割れの問題が未だに解決されていない事実は、粒界割れの原因として、上述の炭素に起因するクロム欠乏層、あるいは粒界クロム炭化物以外の材料因子が作用している可能性のあることを示唆している。

粒界腐食性に対する炭素と不純物元素の効果を検討した Aust⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾および Armijo^{(37)~(39)}は、非鋭敏化材について、リンの悪影響を検出した。とくに高純度鋼の粒界腐食性がすぐれていることから、リンの粒界偏析が粒界腐食を促進すると報告している。

一方、Duncan⁽⁴⁰⁾は粒界応力腐食割れを発生した溶体化処理燃料被覆管の透過電子顕微鏡観察を行い、結晶粒界に析出炭化物が全く認められないことから、粒界割れの原因として、粒界偏析の効果を検討した。その結果、溶体化処理材について塩素イオンを添加(0.1g/l FeCl₃)した345℃の高温水中で、表4⁽⁴⁰⁾に示すごとく、ケイ素とリンの粒界割れに及ぼす悪影響を検出した。一般にリンは塩素イオンを含有する腐食環境中で粒内応力腐食割れを促進することは良く知られているが、なぜ塩化物を含有する高温水中で溶体化処理状態の試片に粒界割れを発生するか、今後粒界の成分分析を含め検討すべきポイントと思われる。さらにケイ素の効果については焼戻脆性⁽⁴⁶⁾との関係で注目される。

一方、著者ら⁽²⁷⁾は、酸素を約36 ppm含有する300℃の高温純水中における304ステンレス鋼の鋭敏化材について、粒界割れ感受性に及ぼす炭素とリンの効果を検討した。その結果図7に見られるごとく、炭素の悪影響がきわめて大きく、0.01%の炭素量においても著しい粒界割れを示し、リンの効果は0.002%以下の炭素量の時、はじめて検出されることが明らかにされた。

上述のごとく、高温水中のステンレス鋼の鋭敏化材の粒界応力腐食割れの原因として、炭素によるクロム欠乏層とリンの粒界偏析の2要因があることが明らかにされた。これらの事実は高温水中の鋭敏化ステンレス鋼の耐粒界応力腐食割れ性を向上するためには、従来対策が取られている炭素のコントロールのほかに、リンのような不純物元素のコントロールが必要であることを示している。今後、炭素とその他の不純物元素の効果の割合を明らかにする必要があるが、将来炭素と不純物元素の悪影響を同時にコントロールすることにより、高温水中で良好な耐粒界割れ性を示すステンレス鋼の開発が有望視されている⁽²⁷⁾。

表 4 溶体化処理鋼の粒界腐食と粒界応力腐食割れに及ぼす成分元素の効果⁽⁴⁰⁾.

実用鋼の不純物量 (wt%)	試験試料の成分範囲 (wt%)	腐 食 試 験 結 果	
		クロム酸添加硝酸試験 (5 NHNO ₃ -0.46 NCr ⁺ 6 沸騰溶液)	高温塩化物添加水中の応力腐食割れ試験 (345°C, 0.1 g/l FeCl ₃)
ケイ素 <0.75	0.005 ~4.15	全面腐食 <0.1% 著しい粒界腐食 0.1~1.0% 全面腐食 4.5%	0.3% 以下の合金では 21 日間で割れず, 0.4% 以上の合金では 1~7 日で破断
炭素 <0.08	0.0038~0.148	全合金とも全面腐食, 0.0545% 合金でわずかな粒界腐食	0.02% 以下の合金では 21 日間で割れず, 0.05% 以上の合金では 1~6 日で破断
炭素(鋭敏化合金) <0.08	0.0038~0.148	0.0038~0.055% で著しい粒界腐食 0.148% 合金ではわずかな粒界腐食	0.02% 以下の合金では 21 日間割れず, 0.05% 以上では 1~6 日で破断
マンガン <2.0	0.0005~2.6	すべて全面腐食で粒界腐食は全く認められない	すべて 21 日間破断せず
硫黄 <0.03	0.008 ~0.17	すべて全面腐食で粒界腐食は全く認められない 0.17% 合金で硫化物の腐食	すべて 18 日間破断せず
リン <0.04	0.0015~0.095	0.01% 以上で著しい粒界腐食 0.0015% 合金では粒界腐食は全く認められない	0.023% 以下の合金では 21 日間破断せず, 0.023% 以上の合金では 6~10 日で破断
窒素 0.02~0.07	0.001 ~0.045	わずかな粒界腐食が 0.035~0.45% で認められるが, 0.0075% 以下では全く粒界腐食は認められない	すべて 15 日間破断せず
酸素 (規格なし)	0.017 ~0.088	全く粒界腐食は認められない	すべて 15 日間破断せず

図 7 304 ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ感受性に及ぼす炭素量と不純物の効果⁽²⁷⁾.

一方、上述の 304 ステンレス鋼を中心とするオーステナイトステンレス鋼のほかに、2 相ステンレス鋼および耐食フェライトステンレス鋼も、高温水中で良好な耐応力腐食割れ性を示すことが明らかにされる⁽²⁵⁾。しかしこれらの材料については脆化(シグマ, 475°C および照射)の問題があり、さらには製造上ならびに溶接上の問題があるので将来の有望な材料であるが、かなり長期間の確性試験が必要で、実用化されるにはまだ時間を要するものと思われる。

(ii) ニッケル基合金

加圧水型原子炉の蒸気発生器管に多用されているインコネル 600 を代表とするニッケル基合金の応力腐食割れは、前述のオーステナイトステンレス鋼のそれとかなり異なった傾向を示す。すなわち、オーステナイトステンレス鋼においては、鋭敏化が粒界応力腐食割れの最大の要因となっているのに対して、インコネル 600 においては、ステンレス鋼と同様に鋭敏化が粒界割れを促進するもの⁽⁴¹⁾と、鋭敏化は必ずしも粒界割れの要因ではないとするもの⁽²⁴⁾⁽⁴²⁾とがある。さらに鋭敏化によりかえって粒界応力腐食割れ感受性が低減されることも明らかにされており⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾、ステンレス鋼の場合のように、割れ要因の解明は必ずしも進んでいるとは言えない。

したがって、今後インコネル 600 の応力腐食割れに関しては、ニッケル量、クロム量、炭素量、ニオブなどの安定化元素あるいはリンのような不純物元素の効果を鋭敏化との関係において基本的に検討し直す必要があると思われる。これには、応力腐食割れ試験における応力の効果を十分考慮したうえ、電気化学的手法を適用した試験法の確立が必須のことと考えられる。

5. あ と が き

本報は現在問題になっている原子炉における応力腐食

割れについてまとめた。沸騰水型原子炉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は、新しい溶接施工法の適用ならびに材料面では炭素と不純物元素との効果を同時にコントロールした耐粒界応力腐食割れステンレス鋼の開発の可能性により、問題解決にかなり明るい見通しが出されている。

文 献

- (1) R. M. Latanision and R. W. Staehle : *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ed. by R. W. Staehle, A. J. Forty and D. van Rooyen, NACE, Houston, (1967), 214.
- (2) R. W. Staehle : *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, Ed. by J. C. Scully, NATO, Brussels, (1971), 223.
- (3) 小若正倫 : 鉄と鋼, **60**(1974), 427.
- (4) D. van Rooyen : Corrosion, **31**(1975), 327.
- (5) S. H. Bush and R. L. Dillon : *Stress Corrosion in Nuclear Systems*, Battelle Northwest Lab., Richland, Washington, (March 1973).
- (6) J. A. Board : J. Inst. Metals, **101**(1973), 241.
- (7) C. F. Cheng : J. Nucl. Mater., **56**(1975), 11.
- (8) T. Kondo, H. Nakajima and R. Nagasaki : Nucl. Engin. and Design, **16**(1968), 205.
- (9) Y. Ando : IAEA Technical Committee Meeting on Stress Corrosion Cracking Problems in Primary Pressure Systems, Palo Alto, California, (March, 1976).
- (10) EPRI Meeting on BWR Pipe Cracking, (March 1975).
- (11) W. E. Berry, E. L. White and W. K. Boyd : Corrosion, **29**(1973), 451.
- (12) W. L. Clarke and G. M. Gordon : Corrosion, **29**(1973), 1.
- (13) 松永陽之助, 森田 茂 : 化学工場, **16**(1972), 35.
- (14) S. H. Bush : Series Symposium, Session 1, 原子炉の安全性と応力腐食割れ, 東京, (1975).
- (15) IAEA 応力腐食割れ技術委員会出席報告, 電力中央研究所 SCC 委員会, (1976), 60.
- (16) 杉本一六, 前川立夫, 香川 優 : 防食技術, **14**(1965), 11.
- (17) 伊藤伍郎, 石原只雄, 清水義彦 : 金属学会誌, **32**(1968), 295.
- (18) B. F. Wilde and J. E. Weber : Brit. Corrs. J., **4**(1969), 42.
- (19) J. S. Armijo : Corrosion, **24**(1968), 319.
- (20) I. L. Wilson, F. W. Pement and R. G. Aspden : Corrosion, **30**(1974), 139.
- (21) G. J. Theus : *Int. Conf. on Mat. for Nucl. Steam Generators*, ANS and AMS, Tennessee, (1975).
- (22) P. P. Snowden : J. Iron and Steel Inst., **189**(1960), 181.
- (23) H. R. Copson and S. W. Dean : Corrosion, **21**(1965), 1.
- (24) H. R. Copson, D. van Rooyen and A. R. McIlree : *Proc. of the 5th Int. Congr. on Met. Corr.*, Tokyo, (1972), 376.
- (25) W. L. Clarke, J. C. Danko and G. M. Gordon : *Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation*, Ed. by C. S. Tedmon, Jr., Electrochem. Soc., (1974), 410.
- (26) H. Coriou, L. Grall, P. Olivier and H. Willerrnoz : *Fundamental Aspects of Stress Corr. Cracking*, Ed. by R. W. Staehle, A. J. Forty and D. van Rooyen, (1967), 352.
- (27) 阿部征三郎, 小島政雄 : 鉄と鋼, **62**(1976), 279.
- (28) 岡田秀弥, 細井祐三, 阿部征三郎, 山本州一 : 金属学会誌, **38**(1974), 646.
- (29) 菱田 護, 中田 博, 伊藤昌行 : 鉄と鋼, **60**(1974), 239.
- (30) D. A. Vermilyea : Corrosion, **29**(1973), 442.
- (31) 日本溶接協会, 原子炉配管系の局部的構造挙動と安全性評価に関する試験研究実績報告, (1976・5).
- (32) W. Hübner, B. Johansson and M. de Pourbaix : AKTIEBOLAGET ATOMENERGI, AE 437, (1971).
- (33) M. E. Indig and D. A. Vermilyea : Corrosion, **27**(1971), 312.
- (34) A. K. Agrawal, D. C. Damin, R. D. McCright and R. W. Staehle : Corrosion, **31**(1975), 262.
- (35) K. T. Aust, J. S. Armijo and J. H. Westbrook : Trans. ASM, **59**(1966), 544.
- (36) K. T. Aust : Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969), 2117.
- (37) J. S. Armijo : Corrosion, **24**(1968), 24.
- (38) J. S. Armijo : Corr. Sci., **1**(1967), 143.
- (39) A. Joshi and D. F. Stein : Corrosion, **28**(1972), 321.
- (40) R. N. Duncan : GEAP-5530, (1968).
- (41) H. R. Copson and G. Economy : Corrosion, **24**(1968), 55.
- (42) H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu and M. Pelas : Corrosion, **22**(1966), 280.
- (43) H. Domain, R. H. Emanuelson, L. Katz, L. W. Sarver and G. L. Theus : NACE, (March 1976).
- (44) J. Blanchet, H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, C. Otter and G. Turluer : G 13. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Firminy, France, (June 1973).
- (45) 近藤達男 : 私信.
- (46) H. Ohtani, H. C. Feng and C. J. McMahon, Jr. : Met. Trans., **5**(1974), 516.