

原子力用ステンレス鋼配管の耐食性向上

Improvement of Corrosion Resistance of Stainless Steel Pipes for BWR Plant

軽水炉型原子力発電所では、原子炉の炉水を清浄に保つため純水を使用するとともに、一次系配管などにステンレス鋼が使用されている。近年、米国及び日本のプラントでステンレス鋼配管に応力腐食割れの発生が報告され、稼動率低下の原因となっている。この対策として、耐食性向上についての多くの処置がなされているが、本論文では、ステンレス鋼の品質向上を目的とした製鋼法の変化と材料の向上、原子炉材料としての適用変化、ステンレス鋼溶接法の改善、溶接部の耐食性向上法などについて述べる。

1 緒 言

日本を含む各国で、産業の発展及び生活水準の向上に伴って増加するエネルギー需要に対処するとともに、エネルギーの石油依存度を少なくするため、原子力発電所が設置され多数稼動している。近年、原子力発電所の稼動率の低下が問題となっているが、軽水炉では、オーステナイト系ステンレス鋼に対する粒界型応力腐食割れを防止することが稼動率の向上に有効な手段となる¹⁾。この割れは、従来の化学プラントや火力プラントの塩素イオン存在下での割れとは異なり、従来あまりみられない粒界型である²⁾。日立製作所では、従来から原子炉製作の過程で耐食性向上の研究を行ない、早くから耐食性に対する考慮を払って対策を行なっており、例えば、原子炉圧力容器の内面肉盛部は多層盛を採用するとともに、Cr/Ni比、フェライト量及び炭素量を管理し、自動溶接化を図ってきた。また、原子炉圧力容器ノズル・セーフ・エンドに低炭素ステンレス鋼の採用、大径管の炭素量制限、溶接の低入熱管理などを実施してきた³⁾。本論文では、その中からオーステナイト系ステンレス鋼の高温純水中の粒界型応力腐食割れの要因と対策を中心に、材料の進歩、材料適用、配管溶接法及び品質管理について述べる。

2 製鋼法の変化とステンレス鋼の向上⁴⁾

ステンレス鋼の製鋼では、高いクロム(Cr)を含有した状態で、有効な脱炭精錬をどのように行なうかが重要な課題であった。電弧炉中の製鋼の場合、有効な脱炭精錬を行なうには1,800°Cを超える高温が必要であり、炭素量の低下とともに、更に高温が必要となるので、耐火物の損傷も大きく清浄な低炭素のステンレス鋼は工業的に得にくかった。この課題を解決するものとして、電弧炉などで溶解した溶鋼を、電弧炉外で処理する方法の開発が進み、真空脱ガスする方法が考案され、更にこれが発展して、真空中の溶鋼に酸素を吹き込んで脱炭を行なわせる真空酸素脱炭法(VOD法:1970年代)が実用化されるに至った。一方、大気中で酸素とともにアルゴンガスを溶鋼中に吹き込み、脱炭反応によって発生する一酸化炭素ガスの分圧を下げるこによって脱炭効率を上げる希釈ガス脱炭法(AOD法:1970年代)も実用化された。この結果、ガス成分が低く、清浄度の高い極低炭素(0.02%以下)のステンレス鋼が工業的に生産できるようになり、成分元素の調整及

三木 実* *Miki Minoru*
 浜田邦雄* *Hamada Kunio*
 伊藤久雄* *Itô Hisao*
 佐々木良一** *Sasaki Ryôichi*
 北村一郎* *Kitamura Ichirô*

び制御の自由度が増し、耐食性、溶接性を向上するなど、特長のある材料の入手が可能となってきている。

3 ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ要因と対策

オーステナイト系ステンレス鋼(例えば、SUS 304, SUS 316)で粒界型応力腐食割れは、材料の耐食性劣化、高引張応力及び腐食環境の3因子が重畳した場合に発生する。これは、耐食性の劣化した材料、耐力を超えた応力条件などでなければなかなか発生せず、通常の使用条件での発生はまれである^{5)~8)}。図1に、応力腐食割れの要因と構成因子及び対策をブロック図にして示した。このうち、最も考慮しなければならないものは材料の耐食性劣化であり、代表的なものが銳敏化現象である。この現象は、材料が550~850°Cの温度範囲に保持された場合、結晶粒界にクロムの炭化物が析出し、この炭化物に隣接した結晶基地のクロムが欠乏し、不働態化に必要な水準以下となり、腐食されやすくなるものである。したがって、素材加工過程、装置への加工過程での溶接・熱処理により、耐食性の劣化しにくい材料を選定するとともに、加工による劣化を最小限にとどめるような防止策を実施することが大切である。なお、配管溶接部は、円筒形の形状固有の変形拘束力と、ステンレス鋼の大きな熱膨張係数による特有の溶接残留応力に配慮する必要がある。

4 耐食性ステンレス鋼の適用

2.で述べたように、製鋼法の変化により従来なかなか制御できなかった炭素、不純物などの制御が可能となり、同一鋼種でも耐食性を向上することが可能となってきている。図2に、オーステナイト鋼の耐食性の系列図を示す。耐食性向上法は、素材をそのまま切削して使用する場合と、熱加工(溶接など)を伴う場合では、考慮すべき因子が異なっている。しかし、粒界型応力腐食割れに対して、その中心をなすものは下記の(1)であって、(2)及び(3)は追加効果をねらっている。

(1) 低炭素化

炭素含有量を低減して、地金の固溶できる炭素量に近づけ、結晶粒界へのクロム炭化物析出をしにくくして、結晶粒界近傍のクロムの減少を防ぎ、耐食性を向上する。

* 日立製作所日立工場 ** 日立製作所日立研究所 工学博士

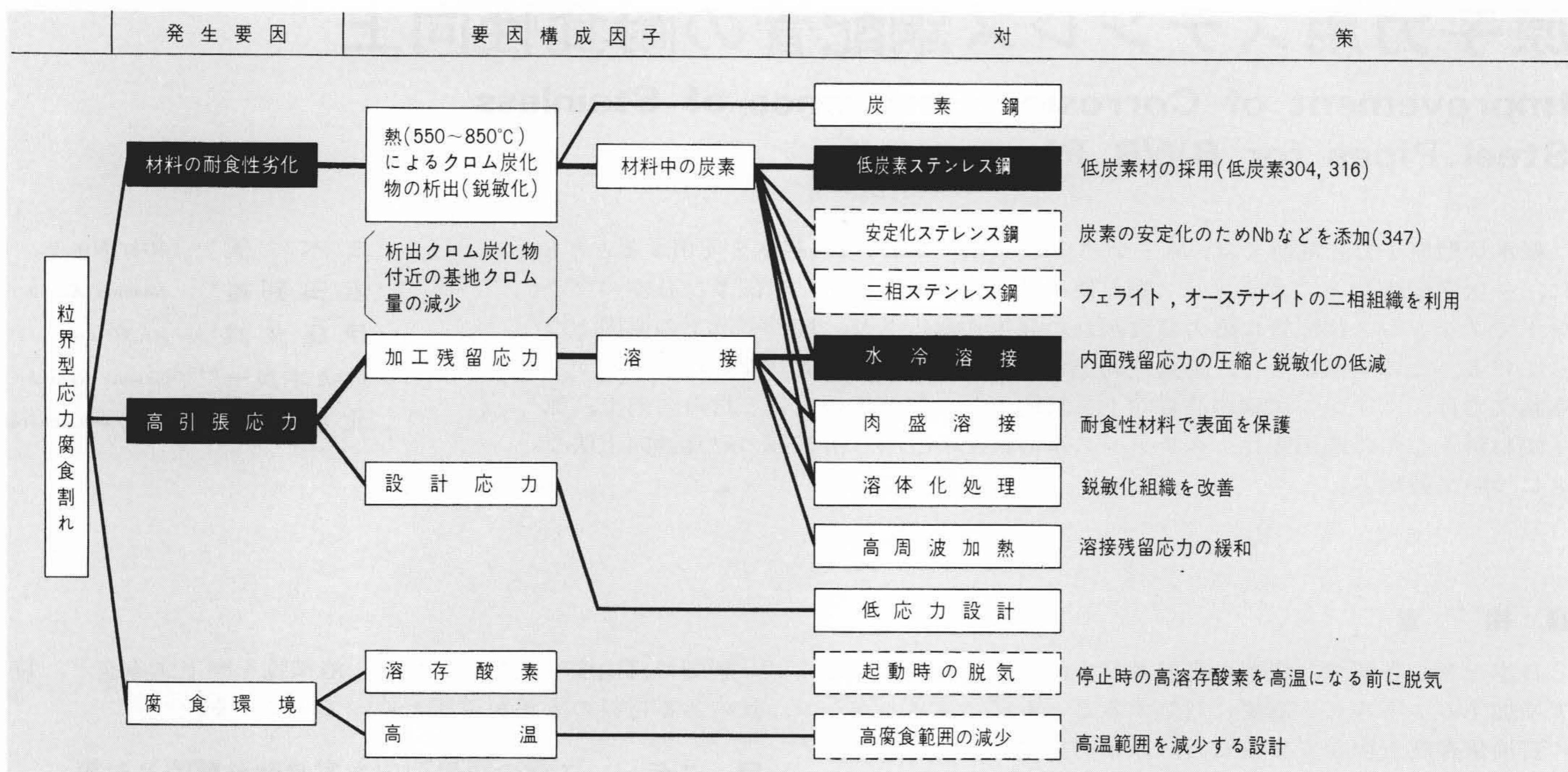


図1 ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ発生要因と対策 粒界型応力腐食割れ防止には、耐食性の良い低炭素ステンレス鋼の使用と溶接残留応力を圧縮にする水冷溶接の採用とが有効な対策である。

(2) 添加材

(a) モリブデンを2~3%添加し、耐孔食性を高めるとともに、650°C以下のクロムの移動をしにくくして、耐食性を上げる(SUS 316系)。

(b) ニオビウムを含有炭素量の10倍以上添加し、ニオブ炭化物として炭素をとらえ、クロム炭化物の結晶粒界への析出を抑えて、耐食性を向上させる(SUS 347系)。ただし、500°C以上ではぜい化の原因となることがあるので、組成や、加工法に注意が必要である。

(3) 二相合金化

適量のフェライト相が生成するよう、合金成分とする。クロム炭化物は、フェライトとオーステナイトの粒界(銳敏化しにくい)に優先析出し、オーステナイトとオーステナイトの粒界への析出が遅れ、耐食性が向上する。

日立製作所では、これらの鋼種のうち、製作時点で入手可能な低炭素304材及び304L材を重要部に採用している。最近完成する原子力発電所は、数年前に計画されたものであるが、既に多くの重要部分に適用している。

5 高温純水中の耐食性向上

粒界型応力腐食割れに対する耐食性向上の方法を述べたが、次に代表的な具体例を紹介する。今後、更に耐食性を向上させた発電所を建設する場合、これらの対策を組み合わせ適用して万全を期し、耐食性について信頼性を向上していく配慮が必要である。

5.1 低炭素ステンレス鋼の耐食性

既に述べたように、304ステンレス鋼、316ステンレス鋼でも、原子炉一次系水の環境では、応力腐食割れはまれにしか起こらないといえるが、配管部分では、管製作時の加工・熱処理による耐食性ばらつき、溶接による耐食性劣化のばらつきが生じやすいので管理が必要である。管理に頼ることなく、素材に十分な耐食性をもたせるためには、低炭素のステンレス鋼を利用することが有効であり、特殊なステンレス鋼として、0.007%程度まで炭素を低くしたステンレス鋼の製作が可能である。しかし、工業製品として板材、管材などそれぞれの専門会社から購入して、大規模プラントをまとめること、更に強度の必要性を考えれば現在の工業材料として0.02%付近の炭素量を目標とすることが適当と思われる。図3に低炭素化による304系ステンレス鋼の耐食性の向上を、銳敏化温度-保持時間特性で示す。一般に溶接で温度上昇する時間は、600°C付近は多層盛の累積時間で3分程度である。同図で、C:0.02%付近では大幅に耐食性が向上していることが分かる。また、

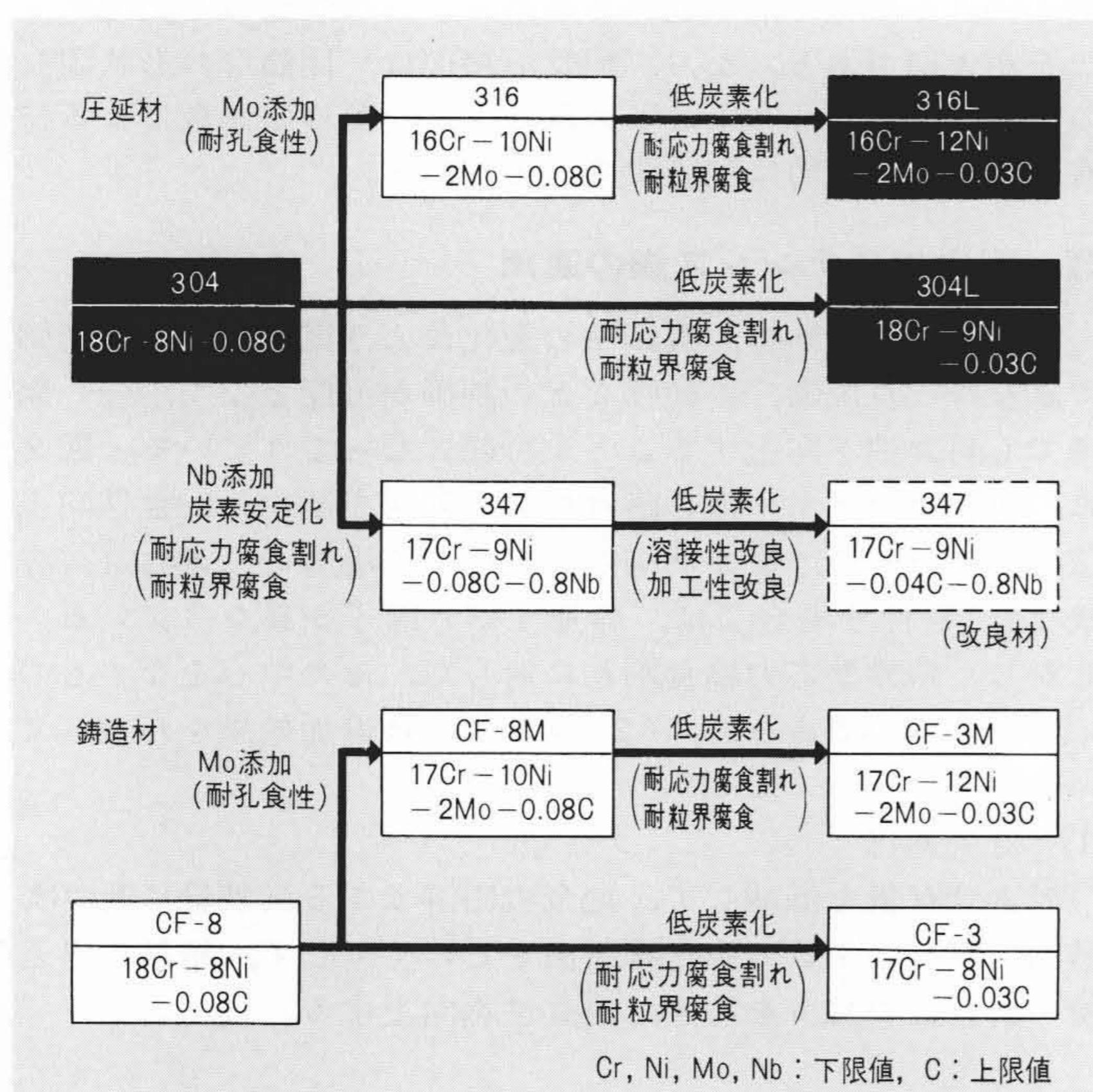


図2 オーステナイト系ステンレス鋼の系列図 ステンレス鋼の耐食性は、低炭素にすることにより向上する。

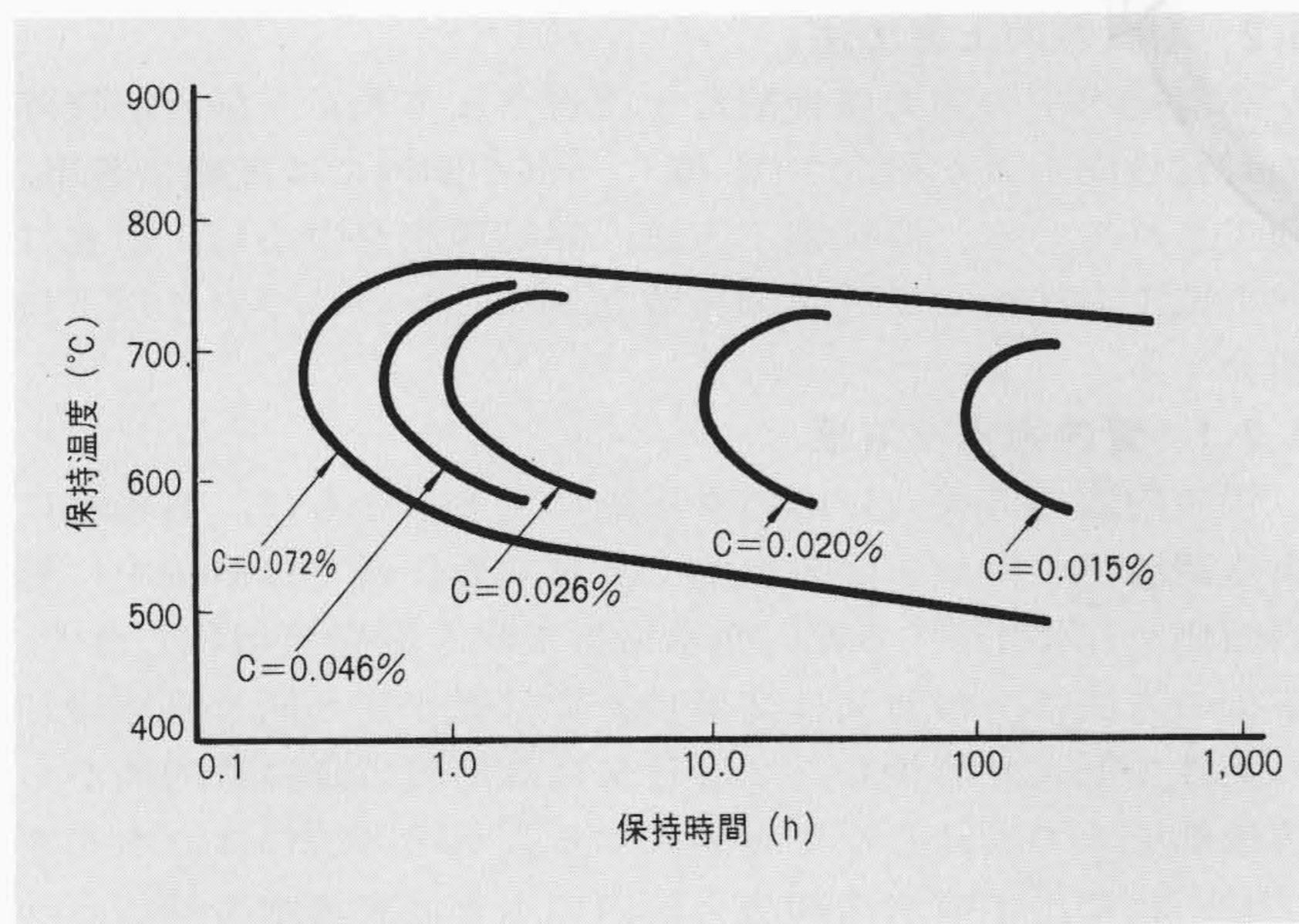


図3 SUS304系ステンレス鋼の鋭敏化特性 保持温度、時間と鋭敏化の関係を示すが、炭素量が0.02%付近になると耐食性は大幅に向上することが分かる。

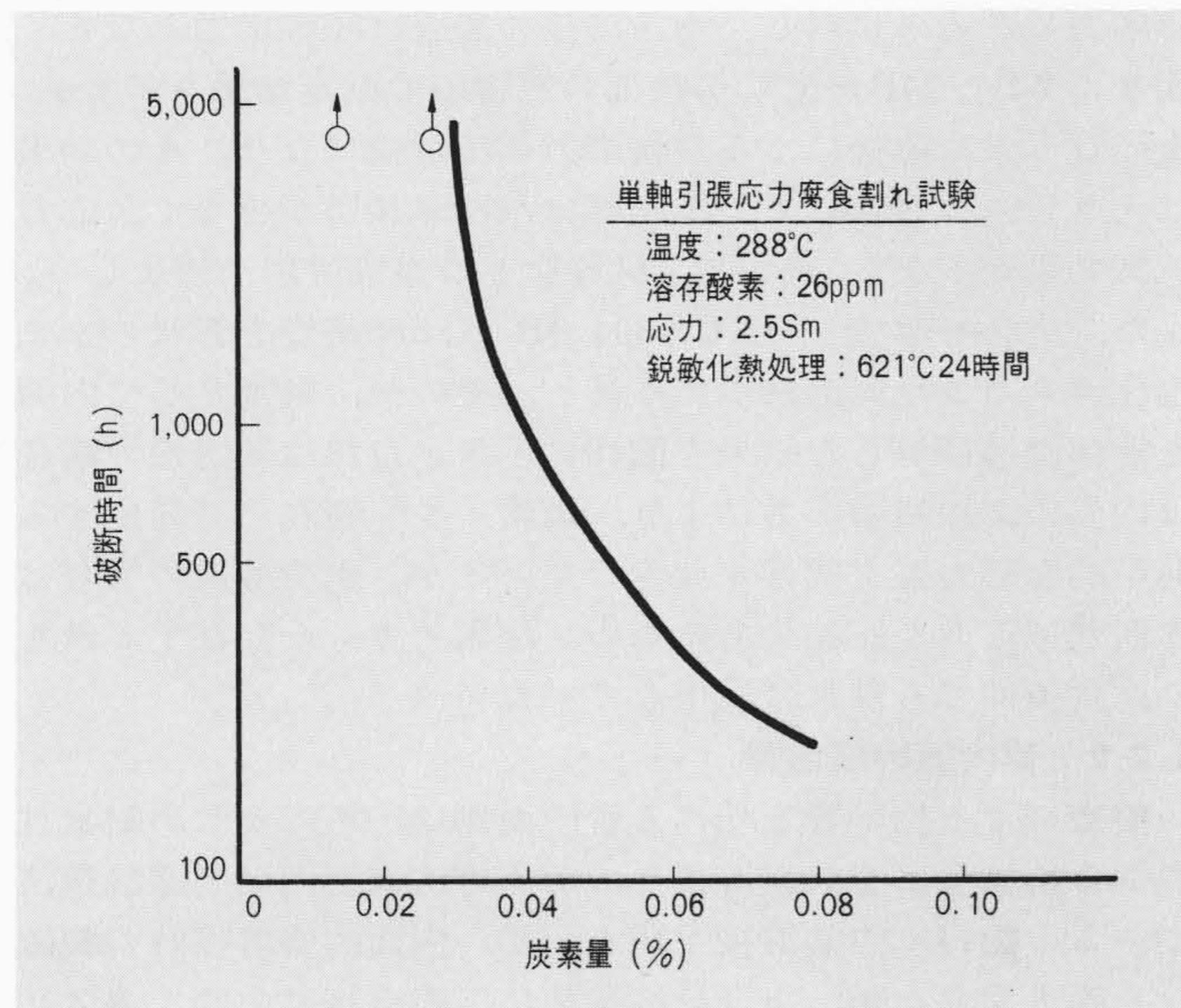


図4 SUS304系ステンレス鋼の破断時間と炭素量の関係 炭素量が0.03%以下になると、破断時間は大幅に延び、耐食性が非常に向上することが分かる。

304系ステンレス鋼を621°Cで20時間を超す加熱(強鋭敏化熱処理)を行なって、材料の降伏強度の約2倍の引張応力をかけた高温純水、高溶存酸素条件での単軸引張応力腐食割れ試験の結果を図4に示す。同図から分かるように、炭素が0.03%以下になると耐食性が非常に高くなる。更に、図5は各種オーステナイト系ステンレス鋼を、溶体化処理後621°Cで24時間加熱して強鋭敏化処理し、その後、図4と同一の試験を行なって耐食性を比較したものである。この試験条件は、炭素量0.05%の304鋼(規格値0.08%以下)が200~500時間で破断する過酷な腐食試験であるが、低炭素系のステンレス鋼は同一の強鋭敏化条件で3,000時間以上でも割れが発生せず、耐食性の優れていることを示している。図6は、304鋼と低炭素の304L鋼を突合せ溶接し、溶接部を硝フッ酸溶液で腐食して鋭敏化度及び範囲を定性的に調べたものであるが、低炭素の304L鋼がいかに耐食性が良く劣化も少ないかを示している。

低炭素系ステンレス鋼の優れている点は、

- (1) 耐食性が非常に向上していること。
- (2) 工業材料として、加工中の熱処理によるばらつきの度合が小さいこと。
- (3) 溶接熱などでは鋭敏化はほとんど起こらないこと。
- (4) 表面加工による耐食性の低下がほとんど起こらないこと⁹⁾などの特性をもっていることである[(2), (4)については、紙面の都合でデータを割愛した]。添加材は大きい長所をもつが、一面、短所も合わせもつことがあり使用に当たっては適材適所を心掛けることが必要である。

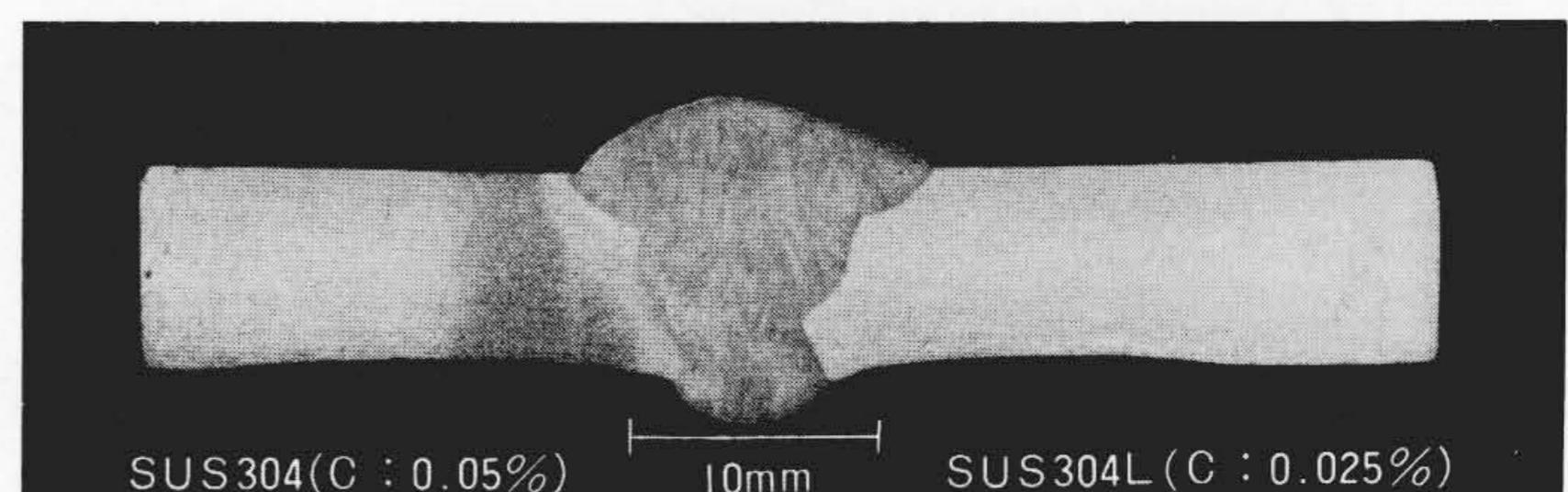
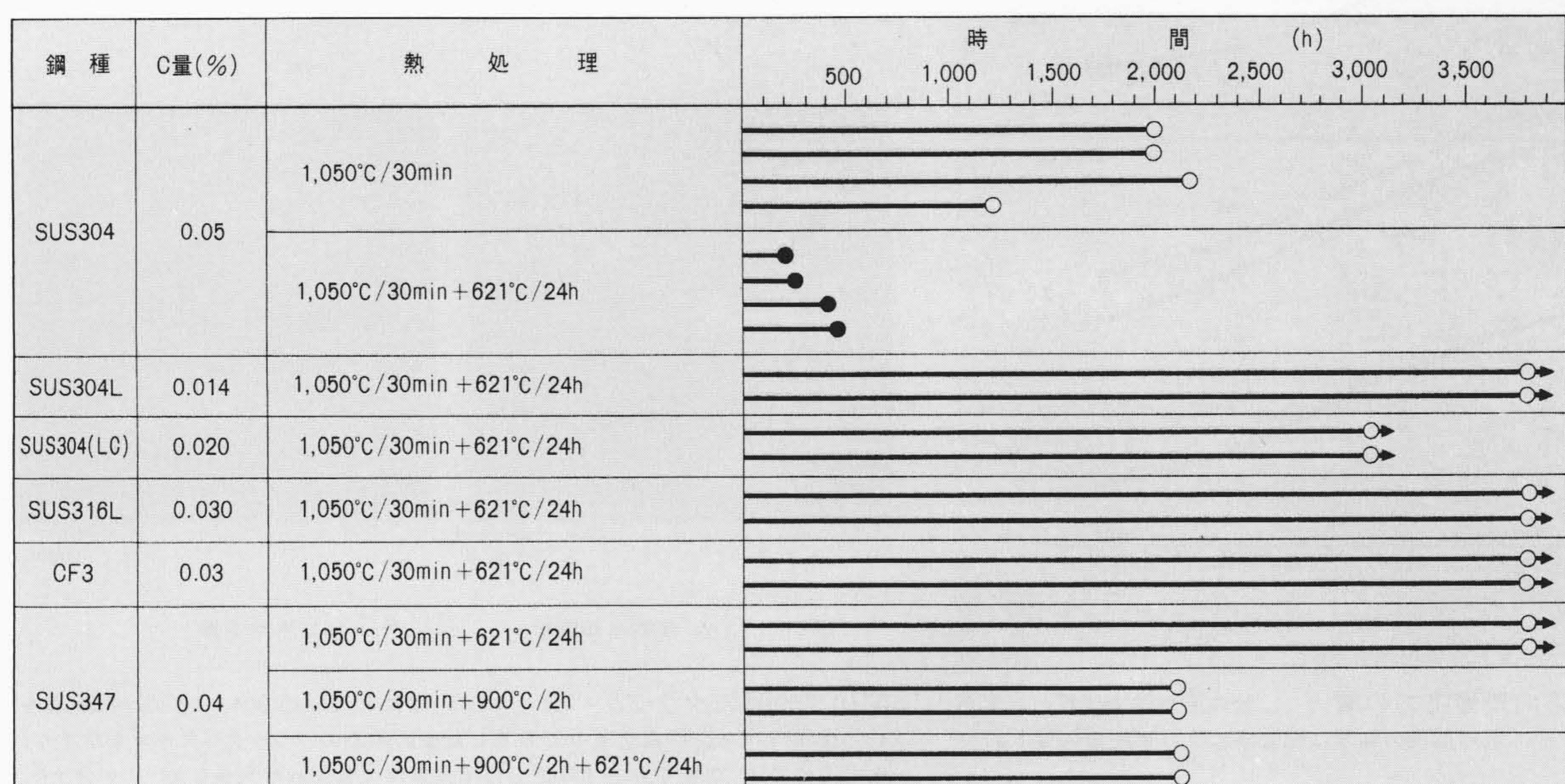


図6 溶接部の断面 SUS304とSUS304Lの4B Sch80配管突合せ溶接部の断面写真を示す。SUS304Lは、溶接では鋭敏化はほとんど起こらないことが分かる。



注: 試験条件(単軸引張)
温 度: 288°C
溶存酸素: 26ppm
応 力: 2.5Sm
● 破断
○ 試験中止
○→ 試験中

図5 各種オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ試験結果 低炭素系ステンレス鋼は、強鋭敏化熱処理を行なって3,000時間以上でも割れは発生せず、耐食性が優れていることが分かる。

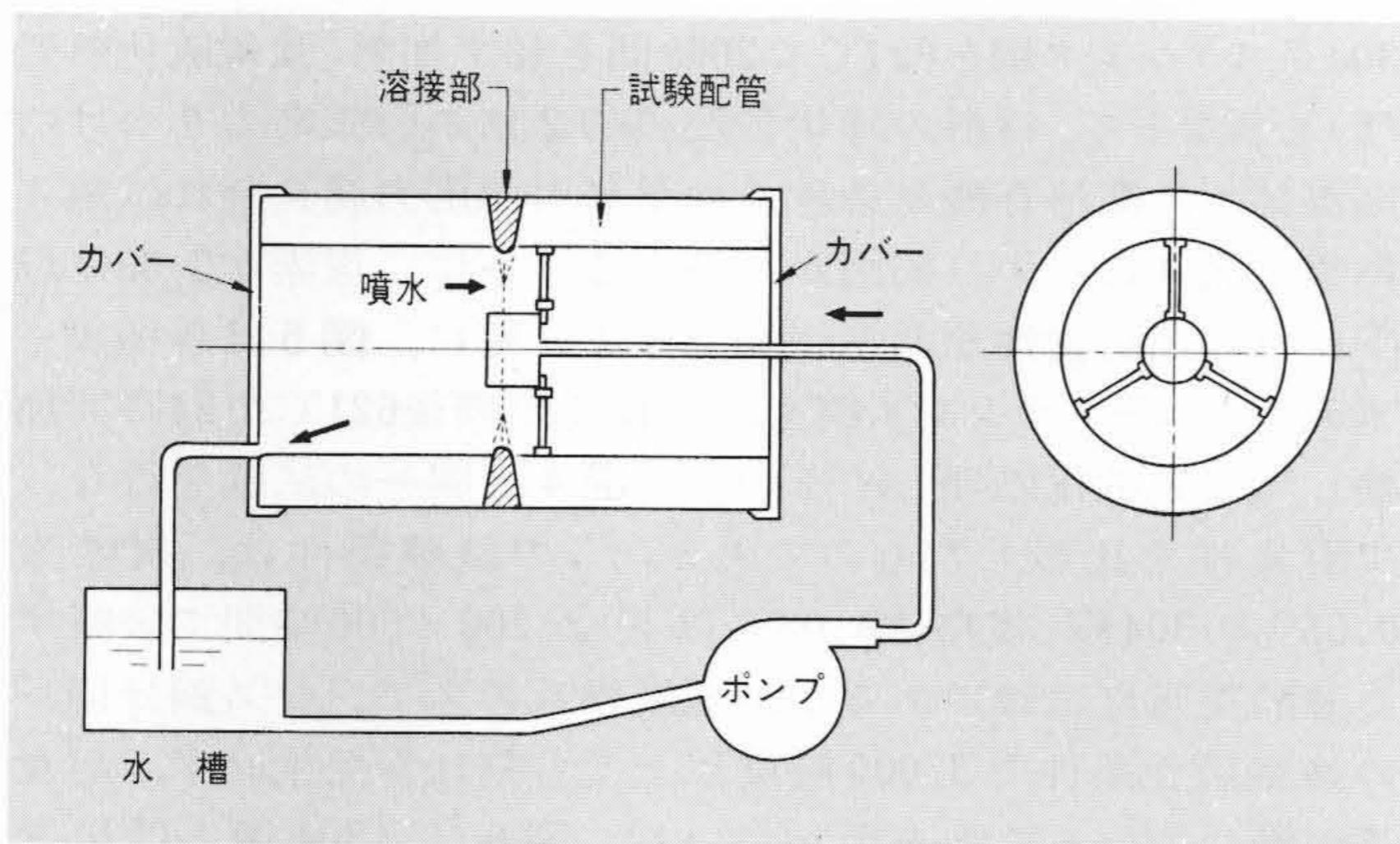


図7 管内面水冷溶接法(噴水法)概念図 水冷溶接法のうち、噴水冷却法の概念図を示す。

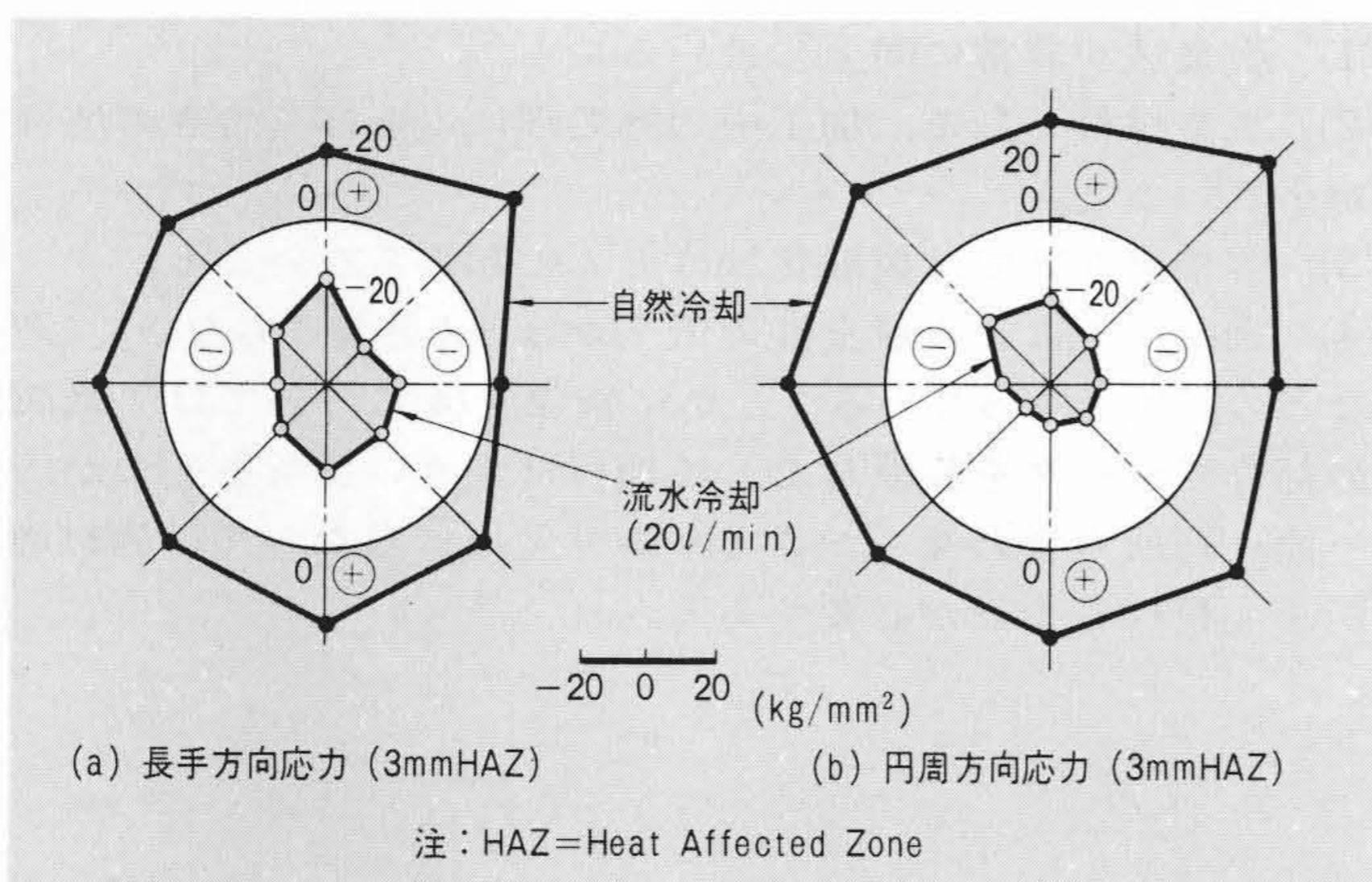


図8 水冷溶接の残留応力分布(8B管) 8B Sch 80管の内面溶接境界から3mmの位置の残留応力分布を示すが、自然冷却の場合、引張りであるのに対し、流水冷却の場合圧縮となり、効果の大きいことが分かる。

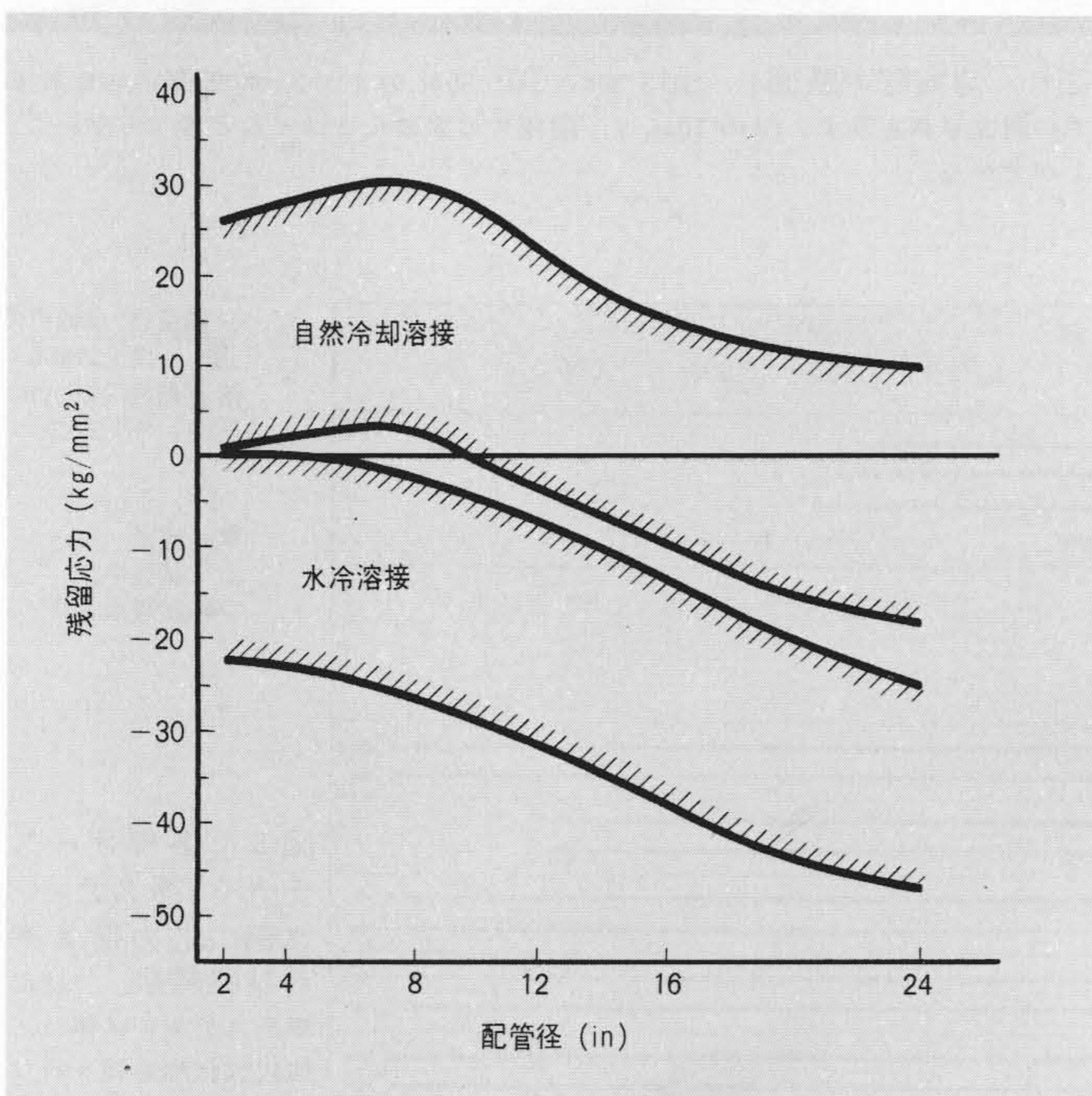


図9 配管径と円周方向残留応力の関係 管内面の溶接境界から3mmの位置の残留応力を示すが、水冷溶接の場合は配管径によらず圧縮になるのが分かる。

5.2 耐食性向上施工法

高温純水中の応力腐食割れが報告されてから、種々溶接部の耐食性向上策が研究され、既に一部が国内では実機に適用、施工されている。溶接施工方法、熱処理法を中心に、耐食性向上施工方法として近年開発確立されたものについて以下に紹介する。

5.2.1 管内面水冷溶接

管の内面の溶接残留応力を圧縮にするとともに、溶接熱による鋭敏化の低減を図る目的で、日立製作所では溶接中に管内面側から水冷却する管内面水冷溶接法を開発実用化した¹⁰⁾。溶接の方法は、初層又は2層目までは従来法と同じ自然冷却の条件で低入熱溶接し、2層目又は3層目以降に管内面から溶接部を水で冷却しながら溶接する。水冷方法には、水をスプレー状に出す噴水冷却法と管内に水を流す流水冷却法がある。図7に噴水冷却溶接法の概念図を示す。自然冷却及び水冷溶接した、SUS304 8B Sch80鋼管の管内面残留応力の測定結果の一例を図8に示す。円内が圧縮、円外が引張残留応力を示すが、内面の残留応力は、自然冷却溶接の場合は引張応力であるのに対し、水冷溶接の場合は圧縮応力となる。図9に2B~24Bの配管溶接部の残留応力測定結果を示すが、大径管も水冷溶接による残留応力は圧縮側になり、その効果は大きい。3B管以下の小径管は水冷溶接層が少なく、応力低減効果が少なくなるので、材質などの対策併用が望ましい。また、突合せ溶接したSUS304 4B Sch80鋼管を管状のまま塩化マグネシウム溶液中で煮沸し、その後、縦割りして内面を液体浸透探傷した結果を図10に示す。自然冷却溶接の場合は内面の溶接残留応力により、塩素イオン存在下で発生する典型的な応力腐食割れが発生しているが、水冷溶接の場合は内面残留応力が圧縮であるため、塩素イオンが存在する厳しい腐食条件でも割れは発生していない。

5.2.2 管内面肉盛溶接

溶接による熱影響を受ける管内面側に、あらかじめ耐食性のある溶接金属を肉盛溶接しておく方法が管内面肉盛溶接法である。図11に肉盛溶接手順を示す。内面肉盛溶接時の鋭敏化を除去するため、突合せ溶接前に肉盛溶接の中間で溶体化熱処理を実施することが望ましい。溶体化熱処理を行なわないので使用する方法も有効といわれているが、中径以下の配管肉厚では鋭敏化範囲が大きくなるので、適用に際しては十分な注意が必要である。

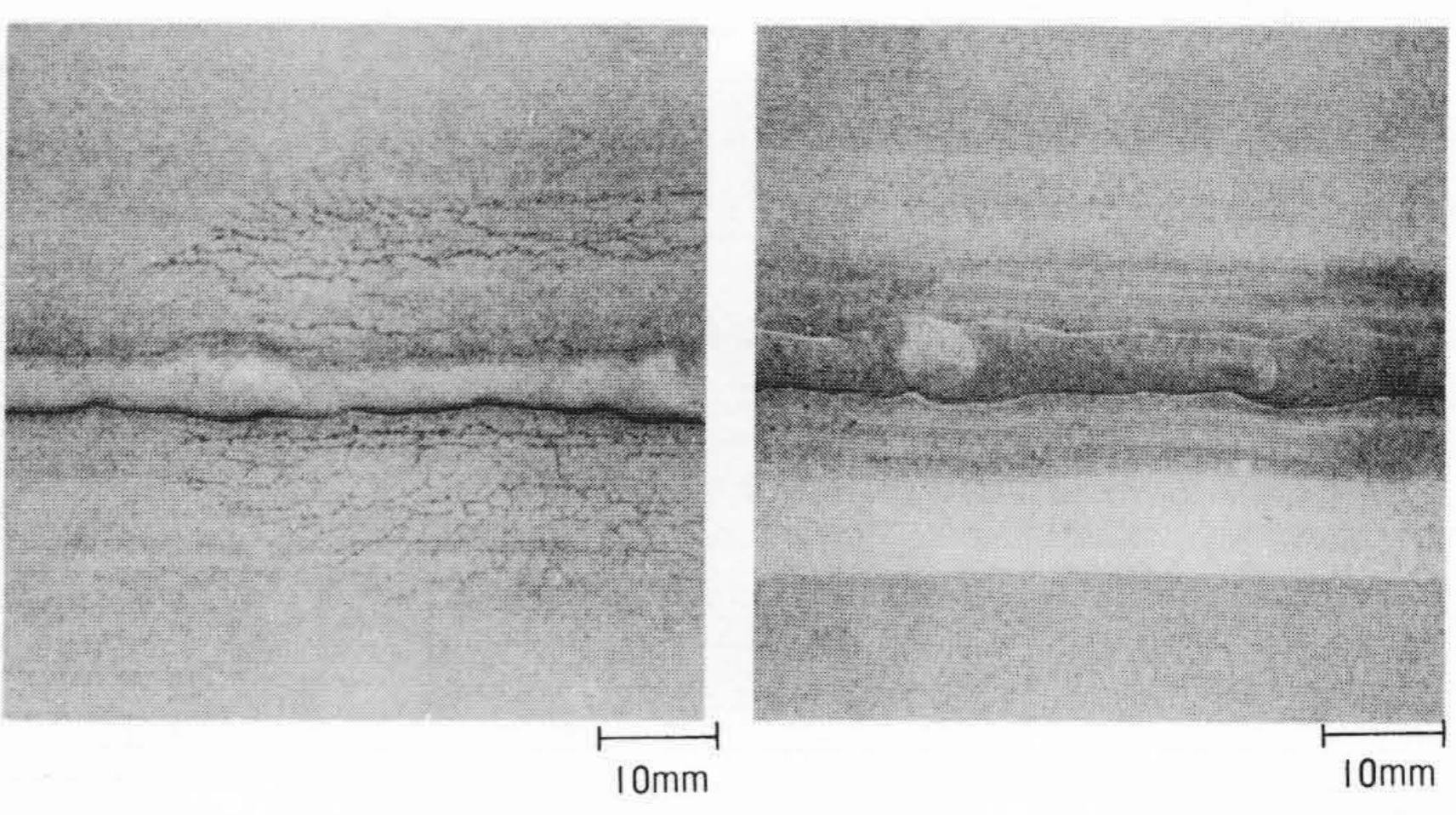


図10 内面のクラックパターン 溶接したSUS 304 4 B Sch80配管を42%塩化マグネシウム溶液中で煮沸した後の内面のクラックパターンを示すが、水冷溶接では、塩素が存在する厳しい腐食条件でも割れが発生しないのが分かる。

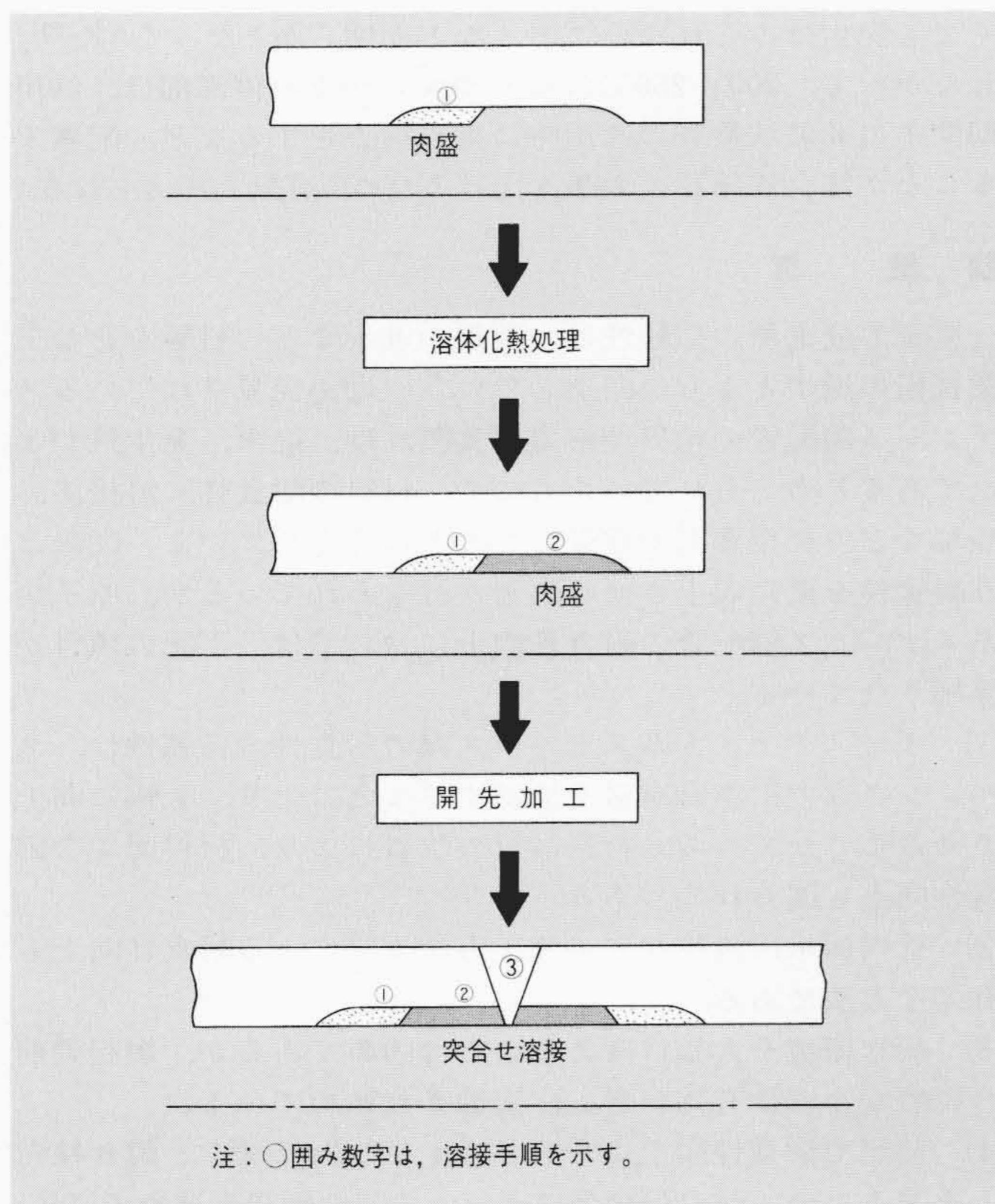


図11 管内面肉盛溶接手順 突合せ溶接の熱影響を受ける管内面側に、あらかじめ肉盛溶接を施す手順を示す。

5.2.3 溶体化熱処理法

オーステナイト系ステンレス鋼は、炭化物を固溶させるために1,000°C以上に加熱し、急冷(溶体化熱処理)した状態で使われる。このため、オーステナイト中の炭素は過飽和の状態にあり、これが溶接などの熱によりクロム炭化物として結晶粒界に析出する。したがって、加工後にクロム炭化物の析出した鋭敏化組織を改善するため、再度、溶体化熱処理を行なう方法があり、工場溶接部など可能な部分に適用されている。

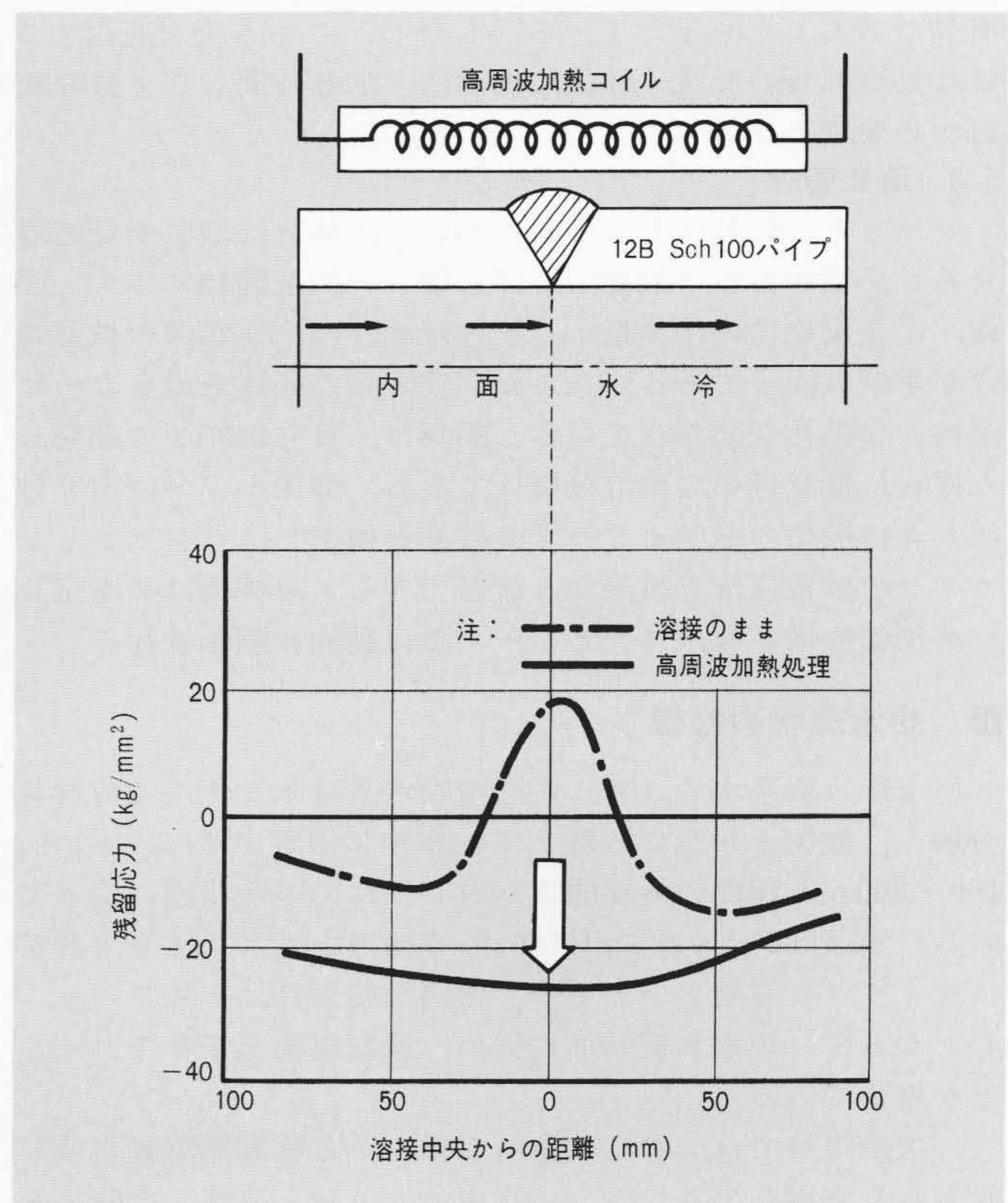


図12 高周波加熱処理による残留応力 内面を冷却しながら、外面から高周波により約500°Cまで加熱を行なうと、残留応力が圧縮になることが分かる。

5.2.4 高周波加熱応力改善法

溶接後、管外面より高周波で短時間加熱する方法である。実際には配管の内面を冷却しながら、外周に設置した加熱コイルに3分間程度高周波電流を流し、外面を約500°Cに加熱すると、板厚方向に生じた温度差による熱応力により管の内面側は、冷却後に圧縮の残留応力が生ずる。図12に、SUS304配管(12B Sch100)の溶接部に高周波加熱処理を行なった場合の残留応力分布を示す。この方法によれば、溶接のままでの引張残留応力は処理後には圧縮応力となり、この処理方法が

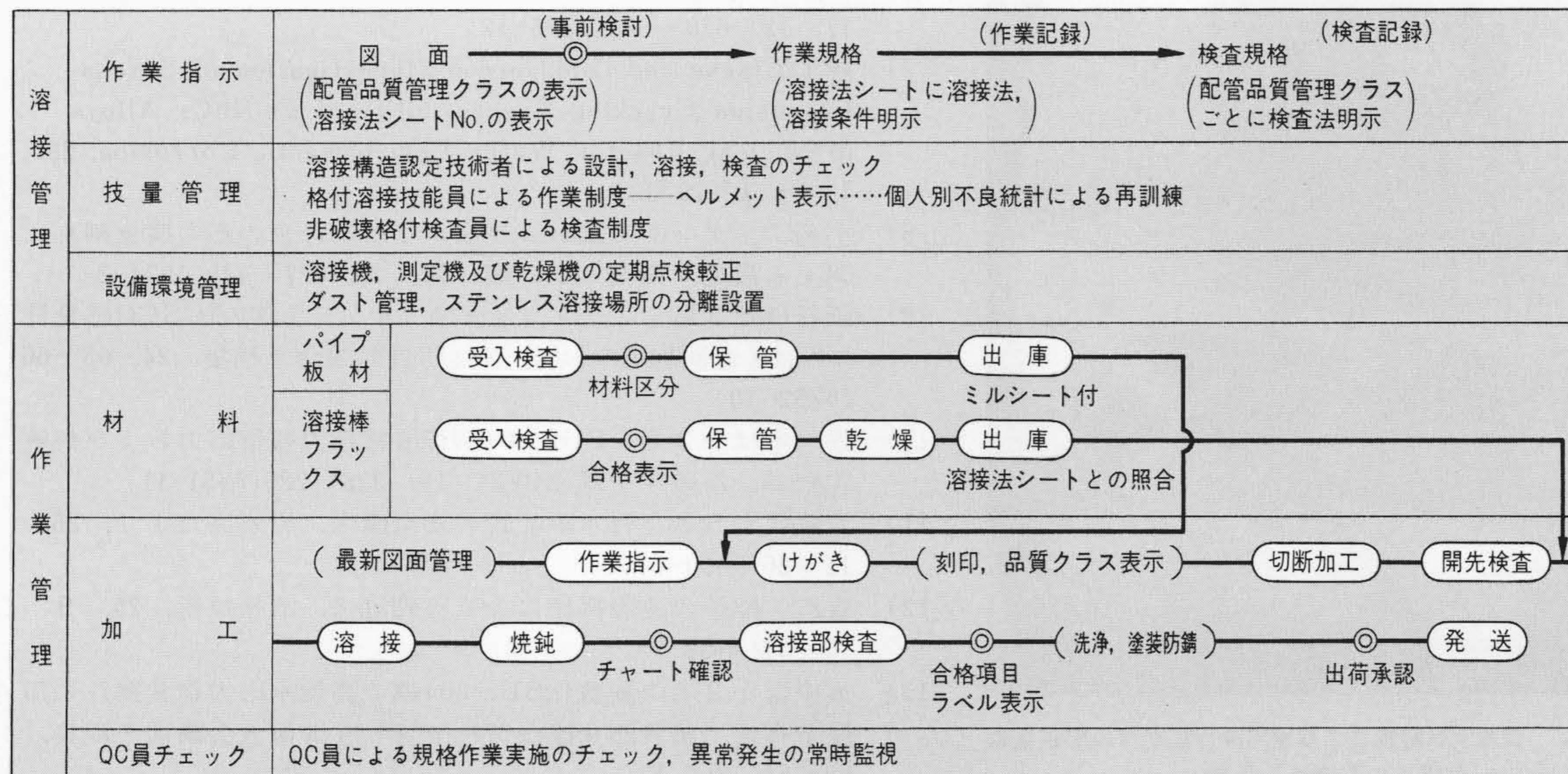


図13 配管溶接管理 配管の溶接管理には、作業法指示と実施確認、及び作業者の技量管理が重要である。

有効であることを示している。しかし、この方法を適用するには処理部分の形状、寸法、加熱法、加熱時間など十分な検討が必要である。

5.3 溶接管理

プラントの信頼性を上げるために、品質管理に十分考慮を払う必要がある。配管の溶接管理の一例を図13に示す。図面、作業規格での作業指示と実施確認、及び作業者の技量管理が重要な因子である¹¹⁾。また、安定した品質を得るために溶接の自動化が図られている。図14は、日立製作所で開発した視覚、触覚付の自動溶接機¹²⁾である。溶接ヘッドに取り付けた非接触型の磁気センサで溶接部を検出し、テレビジョンカメラで溶接状況を遠隔から観察できる。溶接条件の選定及び溶接部の値は、コンピュータで自動的に制御される。

6 炉水環境の影響

原子炉一次系水のうち、炉心冷却水系は水が炉内で放射線分解し、酸素と水素に分離して、水中に溶存する。このため、160~200 ppb程度の溶存酸素が含有されて平衡状態になっている。水温280°C付近でpHは6.5~7.0の中性水であり、非常にマイルドな環境といえるが、微弱な腐食性はもっている。したがって、炉水水質基準に従い、運転規制を守っていくことが重要である。

一次系以外では、日立製作所は早くから制御棒駆動水系に脱気水を使用してきたが、停止中に大気から溶解した酸素を炉水から脱気したのち、炉を起動する方法が最近実施されつつある。また、原子炉運転温度よりも低い200~250°Cのほうが応力腐食割れが発生しやすく、150°C以下では溶存酸素が高

くても発生はみられないこと、などが明らかとなってきた¹³⁾。したがって、200~250°Cになりやすい炉水の停滞部は、供用期間中の非破壊検査の適用時に重点検査をするなど、配慮することが健全性確認の効果を上げるために有効と考えられる。

7 結 言

原子力発電所の信頼性は、製鋼の進歩などの材料を含む工業技術の進歩とともに向上している。近年発見されているステンレス鋼配管の粒界型応力腐食割れは、従来、発生例がまれであると考えられていたもので、材料の耐食性、溶接法、環境などの発生要因が重複したときに発生している。従来より耐食性を更に向上させる改善が行なわれているが、原子炉系ステンレス鋼配管の耐食性向上については、下記の項目が実施されている。

- (1) オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性の信頼性は、ステンレス鋼の炭素含有量を低減することにより、大幅に向上させることができる。材料品質の改善により、材料面での耐食性向上も図られつつある。
- (2) 管内面水冷溶接などの施工方法改善による耐食性向上も有効な方法である。
- (3) 炉水環境を大幅に変えることは困難であるが、炉起動前の脱酸素などは有効と考え、実施され始めている。
- (4) 前記で耐食性向上は十分と考えられるが、更に、耐食性向上を図るため、改良低炭素ステンレス鋼の研究を進めている。

今後とも、学界、電力会社、関連諸会社及び諸研究所の御指導、御援助をいただきて製品の信頼性を向上するため、いっそう努力していきたい。

参考文献

- 1) S.H.Bush and R.L.Dillon : Intern. Conf. on SCC and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, NACE (1973)
- 2) 小若：発電用原子力プラントにおける応力腐食割れと対策、材料、25, 278, 1057~1067(昭51-11)
- 3) T.Hayashi et al.: Reactor Pressure Vessel for Shimane Nuclear Power Station, ASME Paper 73-WA/RVP-2(1973)
- 4) 青山：ステンレス鋼精錬法の歩み、鉄と鋼、63, 5, 561~573(1977-4)
- 5) 阿部：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、日本金属学会会報、16, 1, 15~22(1977-1)
- 6) 神山ほか3名：原子炉冷却水の炉化学、日本原子力学会誌、17, 12, 629~638(1975-12)
- 7) W.L.Clarke and G.M.Gordon : Investigation of Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Fe-Ni-Cr Alloys in Nuclear Reactor Water Environments, Corrosion, 29, 1, 1~12(1973-1)
- 8) 小若：ステンレス鋼および高ニッケル合金の応力腐食割れに関する最近の発展、鉄と鋼、60, 3, 427~449(1974-3)
- 9) 国谷ほか5名：オーステナイトステンレス鋼のIGSCC感受性に及ぼす表面加工の影響、腐食防食討論会予稿集、24, 63~66(昭52-10)
- 10) 佐々木ほか2名：SUS 304鋼管溶接部の残留応力および鋭敏化軽減、溶接学会講演概要、19, 228~229(昭51-11)
- 11) 安藤ほか5名：軽水炉配管の安全確保、原安協だより、26, 11~26(昭50-6)
- 12) 吉田：配管の遠隔操作による自動溶接、溶接技術、25, 9, 15~23(昭52-9)
- 13) 大中ほか2名：鋭敏化SUS 304鋼の高温水応力腐食割れの温度依存性、腐食防食協会'77春期学術講演大会講演予稿集、68~69(昭52-5)

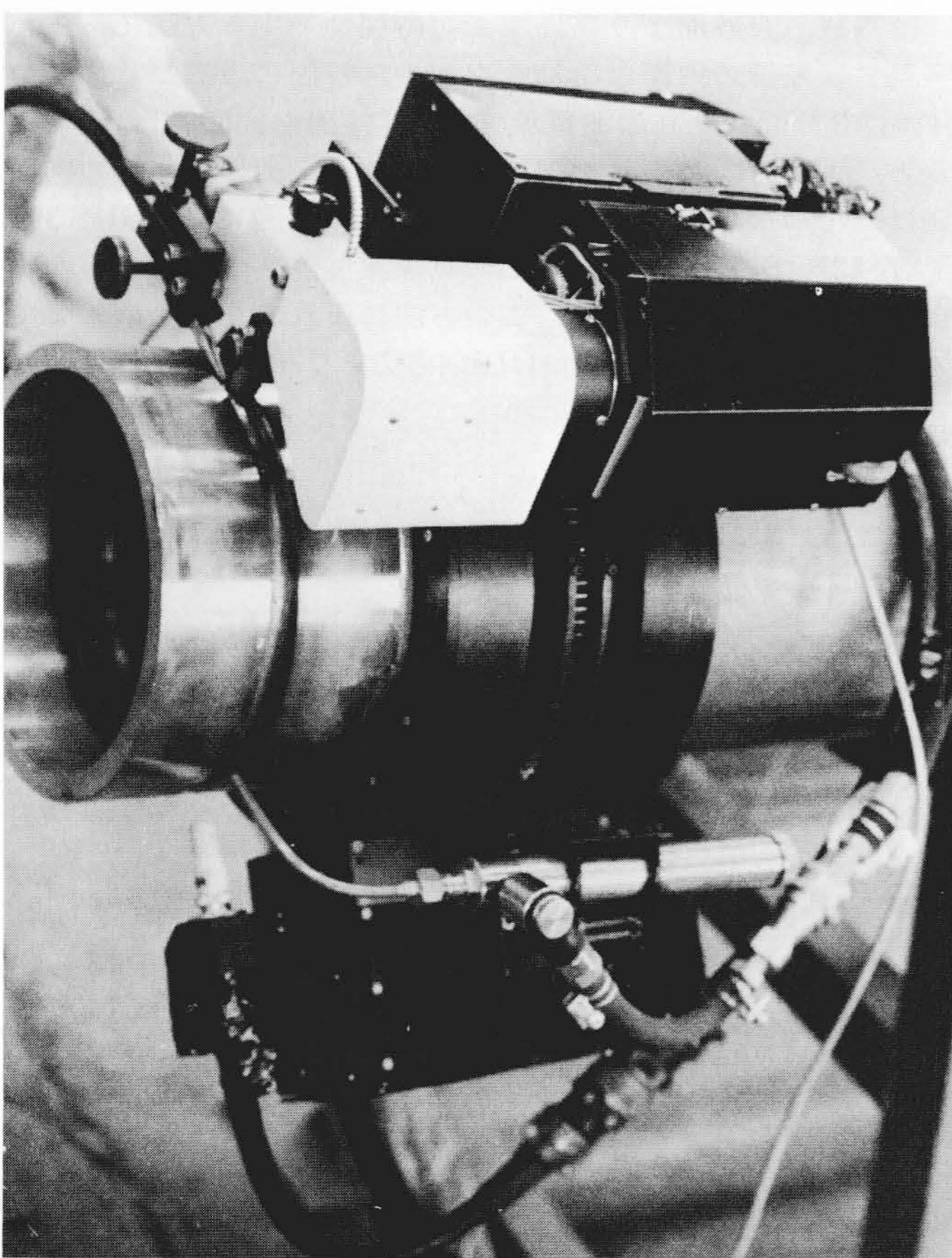


図14 配管自動溶接機 視覚及び触覚による遠隔操作監視付の配管自動溶接機で、8B Sch 80(外径216.3mm)配管用の溶接機を示す。