

氏 名	平野秀朗
授与学位	工学博士
学位授与年月日	平成3年7月10日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最終学歴	昭和50年3月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻 修士課程修了
学位論文題目	軽水炉環境中におけるステンレス鋼およびニッケル基合金の応力腐食割れにおよぼす水質因子の影響に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 橋本 功二 東北大学教授 庄子 哲雄

論 文 内 容 要 旨

軽水炉における応力腐食割れ（SCC）損傷の発生は、プラントの停止、定検期間の延長、作業員の被曝量の増大を余儀なくさせる。また、軽水炉では、構造材料の健全性が安全性および信頼性維持の観点から強く要求されており、SCC損傷の防止対策の確立が強く望まれている。本論文は、軽水炉環境におけるステンレス鋼およびニッケル基合金のSCC損傷に関し、同損傷の発生因子の一つであり、応力因子、材料因子に比べ系統立てた研究が行われてこなかった水質因子の影響について検討し、その作用機構について考察した研究成果を取りまとめたものである。研究内容は、下記の3項目よりなる。

- (1) 304ステンレス鋼および原子力用316ステンレス鋼のSCCにおよぼす水質因子の影響
- (2) 高温脱気水中におけるインコネルX-750合金のSCC
- (3) インコネル600合金のSCCにおよぼす水質ならびに材料因子の影響

上記(1)ではBWR一次系におけるステンレス鋼のSCCにおよぼす溶存酸素と硝酸イオンの影響評価と作用機構の検討、ならびにPWR安全系におけるステンレス鋼のSCCにおよぼすホウ酸およびpHの影響評価と作用機構について検討した。

上記(2)ではPWR一次系におけるインコネルX-750合金のSCCにおよぼすホウ酸、水酸化リチウムの影響を調べるとともに、粒界腐食試験による割れの迅速評価が可能かどうか検討した。上記(3)ではPWR二次系におけるインコネル600合金のSCCにおよぼす塩酸、ホウ酸、水酸化ナト

リウム等の影響を調べるとともに、粒界特性と水環境と SCC 感受性との相関性について検討した。研究の概要ならびに得られた結論を要約して以下に示す。

第 1 章 緒 言

軽水炉環境におけるステンレス鋼およびニッケル基合金の SCC 研究に関する背景と従来の研究状況について概括するとともに、本研究の目的である水質因子の影響評価と作用機構解明の意義ならびに必要性について述べた

第 2 章 実験方法

本研究で用いた定速歪 SCC 試験法は、SCC におよぼす水質因子の影響評価し、その作用機構を検討するうえで適切な方法であることを述べた。また、本研究に用いた供試材の化学組成、熱処理方法、SCC 試験方法、腐食電位および分極曲線の測定方法、表面皮膜の分析方法等について述べた。

第 3 章 304ステンレス鋼および原子力用316ステンレス鋼の SCC におよぼす水質因子の影響

BWR 一次系のステンレス鋼の SCC に関する水質因子は、炉心での水の放射線分解により生じる溶存酸素 (DO) である。炉心で生じる DO は、ヒドラジンを注入し低減させようが、ヒドラジンの注入にあたっては、同薬品の放射線分解で生じる硝酸イオンの影響を評価する必要がある。一方、PWR 安全系のステンレス鋼の SCC に関しては、ホウ酸は塩素イオンによる SCC を抑制することより、高純度水中の SCC も抑制するものと考えられ、対策は特にとられてこなかった。しかし、米国の SCC 損傷発生を契機に、SCC におよぼすホウ酸および pH 調整に添加されている水酸化リチウムの影響を評価する必要性が認識されるに至った。

本章では、BWR 一次系におけるステンレス鋼の SCC におよぼす DO および硝酸イオンの影響を評価し、従来明確でなかった DO 濃度と表面皮膜の性状と SCC 発生との間の関係を明確にするとともに、DO および硝酸イオンの作用機構について論じた。また、PWR 安全系のステンレス鋼の SCC におよぼすホウ酸および pH の影響を評価し、ホウ酸および pH の作用機構について論じた。

第 3 章の研究から以下の事実が明らかになった。

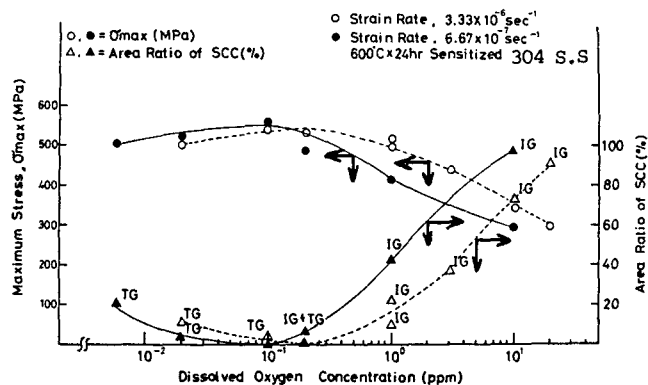


図 1. 290°C、高純度水中における304ステンレス鋼鋭敏化熱処理材の SCC におよぼす溶存酸素濃度の影響 (IG = 粒界型 SCC, TG = 粒内型 SCC)

BWR 一次系環境の SCC に関しては、

- ①304ステンレス鋼は図1に示すように DO 濃度0.2ppm 以上で粒界 (IG) SCC を生じ, IGSCC 感受性は DO 濃度が高くなるほど増大した。一方, 粒内 (TG) SCC は, DO 濃度0.1ppm 以下で生じ, DO 濃度が低くなるほど TGSCC 感受性は増大した。
- ②硝酸イオンは, 微量でも強い酸化剤として作用し, TGSCC を抑制し, IGSCC を促進させた。
- ③原子力用316鋼は, 高 DO 濃度下では優れた耐 IGSCC 性を示し, IGSCC は観察されなかった。しかし, 低 DO 濃度下では, 304ステンレス鋼同様 TGSCC を生じた。
- ④ DO 濃度が増加すると, 304ステンレス鋼の表面皮膜は不動態領域から過不動態領域への遷移領域に移行し, 皮膜が不安定になり IGSCC が促進される。
- ⑤高温水中, 低 DO 濃度下においては鉄の溶解速度は大きく, 304ステンレス鋼の酸化皮膜が不安定になり, TGSCC が発生する。

一方, PWR 安全系環境の SCC に関しては、

- ①高純度水中へのホウ酸添加は, 304ステンレス鋼の IGSCC を抑制させる効果はない。
- ②304ステンレス鋼の IGSCC 感受性は, 高純水中に比較して pH7.6以上のアルカリ水中では低い。このことは, pH7.6以上のホウ酸水溶液中では, 温度が室温から200℃, 300℃と上昇するに従い, pH 値は高アルカリ側に移行し, 結晶粒界と結晶粒内の腐食速度の差が小さくなるためである。
- ③原子力用316ステンレス鋼は, ホウ酸水溶液中においても優れた耐 IGSCC 性を有している。

第4章 高温脱気水中におけるインコネル X-750合金の SCC

PWR 一次系環境のインコネル X-750合金の SCC におよぼす水質因子として, 出力制御の目的で添加されているホウ酸および pH 調整のために添加されている水酸化リチウムがあげられる。

本章では, インコネル X-750合金の SCC について, プラントの長期信頼性確認の一環として SCC におよぼすホウ酸, 水酸化リチウム等の水質の作用について調べるとともに, 粒界腐食試験による割れの迅速評価が可能かどうか検討した。

第4章の研究から以下の事実が明らかになった。

- ①ホウ酸の添加は SCC に影響をおよぼさないか或いは抑制する傾向を示した。一方, pH 値の高い水酸化リチウム水溶液中では SCC が加速された。このことは, 図2に示すようにインコネル X-750合金の表面皮膜はホウ酸を添加した条件では, 安定領域にあるが, 水酸化リチウムを添加し現行の水質管理基準 pH10.5を越えると, 皮膜の安定領域からはず

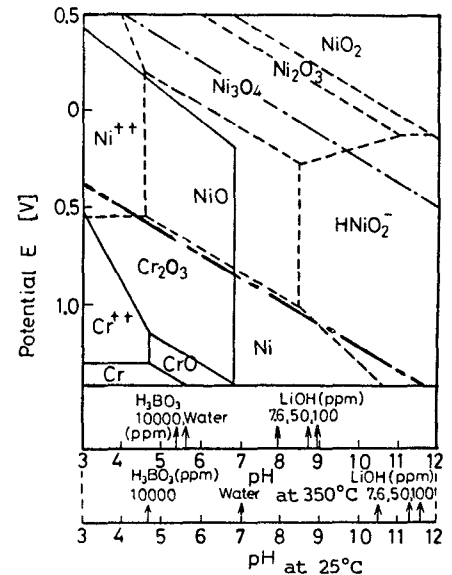


図2 350℃における Ni, Cr-H₂O 系の電位-pH図と, 25℃, 350℃における試験水溶液の pH

れるためである。

- ②粒界腐食感受性と、高温脱気水中における SCC 感受性との間には明確な対応関係はない。
- ③インコネル X-750 合金の耐 SCC 性は熱処理の影響を強くうけ、溶体化熱処理温度が高くなるほど割れにくい傾向を示す。

第 5 章 インコネル600合金の SCC におよぼす水質ならびに材料因子の影響

PWR 二次系の蒸気発生器伝熱管において、伝熱管と管板および伝熱管と支持板の間隙部で SCC が生じている。二次系環境では海水リーク成分が加水分解して塩酸を、また、運開初期に使用されたリン酸塩が原因となり水酸化ナトリウムを生じる可能性がある。一方、腐食抑制を目的として添加されているホウ酸の影響も評価する必要がある。

本章では、伝熱管材料インコネル600合金の SCC について、初めに熱処理に伴う粒界特性の変化を把握し、次に SCC におよぼす塩酸、ホウ酸、アンニモア、水酸化ナトリウム等の水質因子の影響を調べ、粒界特性と水環境と SCC 感受性との間の相関性について論じた。

第 5 章の研究から以下の事実が明らかになった。

- ①中性環境（微酸性～中性～アルカリ性）を保持することが SCC 防止対策上最も有効である。
- ②ホウ酸の添加は、アルカリ側の SCC を抑制する。また、高純度水中へのホウ酸添加は SCC を促進させない。
- ③海水リーク成分 $MgCl_2$ が加水分解して生じる塩酸は、インコネル600合金の SCC を促進する。
- ④粒界特性と水環境と SCC 感受性との対応については、図 3 に示すような相関性がある。すなわち、酸性水中では、クロム欠乏層が生成すると、結晶粒界では Cr_2O_3 の安定な皮膜を形成し難く、結晶粒界部のニッケルが選択的に溶解するため、SCC 感受性はとクロム欠乏層の成長と共に高くなる。

中性水中では、ニッケルとクロムはそれぞれ安定な NiO と Cr_2O_3 の皮膜を形成する領域にあり、結晶粒界に形成される表面皮膜が極めて安定であるため、SCC 感受性は粒界特性の如何にかかわらず低い。

一方、アルカリ水中では、酸性水中とは逆に、結晶粒界に生成する表面皮膜は、クロムが形成する Cr_2O_3 よりニッケルが形成する NiO の方が安定であるため、SCC 感受性は、粒界炭化物が析出、成長、粗大化するにともない低下する。

粒界特性	結晶粒界	クロム炭化物 析出	クロム炭化物 欠乏層	クロム炭化物 析出	クロム炭化物 欠乏層	クロム炭化物 析出
熱処理	1050°C x 0.5hr	1050°C x 0.5hr +700°C x 0.5hr	1050°C x 0.5hr +700°C x 0.5hr	1050°C x 0.5hr +700°C x 15hr	1050°C x 0.5hr +700°C x 15hr	1050°C x 0.5hr +700°C x 100hr
酸性	△	×	×	×	△	△
中性	○	○	○	○	○	○
アルカリ性	×	×	△	△	○	○

図 3. インコネル600合金の粒界特性と水環境および SCC 感受性との対応関係
SCC 感受性；○－低い。△－中。×－高い。

第6章 総括

本章では本研究で得られた結果を総括し、結論を述べるとともに、本研究で得られた結果が、実機プラントの水処理技術の改善、材料選定などに反映されており、工学的に意義あることを示した。

審 査 結 果 の 要 旨

軽水炉における応力腐食割れ (SCC) 損傷の発生は、プラントの停止、定検期間の延長、作業員の被曝量の増大を余儀なくさせる。また、軽水炉では、安全性および信頼性維持の観点から構造材料の健全性が強く要求されており、SCC 損傷の防止対策の確立が望まれている。

本論文は、軽水炉環境におけるステンレス鋼およびニッケル基合金の SCC 損傷に関し、同損傷発生に関わる 3 因子のうち、応力因子および材料因子に比べ系統的な研究が行われてこなかった水質因子の影響について検討し、その作用機構について考察したものであり、全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒言であり、従来の研究状況と本研究の背景、意義、目的を述べている。

第 2 章では、実験方法について述べている。供試材の化学組成、SCC 試験方法、腐食電位の測定方法、表面皮膜の分析方法等が示されている。

第 3 章では、沸騰水型原子炉 (BWR) 一次系におけるステンレス鋼の SCC におよぼす溶存酸素 (DO) の影響、並びに加圧水型原子炉 (PWR) 安全系におけるステンレス鋼の SCC におよぼすホウ酸と pH の影響について検討している。前者に関しては、DO 濃度と腐食電位と SCC 感受性との相関を明らかにし、表面皮膜性状の安定性の観点より粒界および粒内 SCC におよぼす DO の作用機構を考察している。後者に関しては、高純度水中へのホウ酸の添加は SCC 抑制効果がないこと、pH 値が高くなると粒界と粒内の腐食速度の差が小さくなるため SCC が抑制されることを明らかにしている。

第 4 章では、PWR 一次系におけるインコネル X-750 合金の SCC におよぼす高純度水へのホウ酸および水酸化リチウム添加の影響を調べている。ホウ酸および水酸化リチウムの添加は、表面皮膜性状の安定性から判断して、現行の水質基準の範囲内なら問題がないことを立証している。

第 5 章では、PWR 二次系におけるインコネル 600 合金の SCC におよぼす熱処理および水質因子の影響について検討している。熱処理による粒界組織の変化が粒界とその近傍の表面皮膜の性状におよぼす影響を種々の pH の水溶液中で調べ、皮膜の性状の変化とそれらの水溶液中での SCC 感受性との関係を考察している。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括し、結論を述べるとともに、本研究の工学的意義について記している。

以上要するに本論文は、軽水炉環境中におけるステンレス鋼およびニッケル基合金の SCC 損傷の発生におよぼす水質因子の影響を系統的に研究した結果をまとめたものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。