

# 低合金鋼のNaOH溶液中における応力腐食割れ

梶ヶ谷 一郎 \*

*Ichiro Kajigaya*

福島 真介 \*\*

*Shinsuke Fukushima*

## 1. はじめに

発電プラントにおける構造材料の応力腐食割れ（以下 Stress Corrosion Cracking = SCC と呼ぶ）はいくつかの因子が複雑に関与していることからこれまで多くの研究、試験が進められてきているが、発生限界条件を一義的に定めて損傷を完全に防止するには至っていない。また、SCCによる損傷は後を絶たず設備として膨大な損失をこうむっているのが実情である。

最近のSCCの問題としては沸騰水型原子炉（BWR）が挙げられる。これまで耐SCC用として採用されてきたSUS316L（低炭素オーステナイト系ステンレス鋼）においても、炉内構造物に多数の高温高圧水中でのSCCが確認され、SCCの事象の調査とともに炉心シュラウドや原子炉再循環配管の構造健全性の検討が進められている<sup>(1)</sup>。

SCCの検査方法としては超音波探傷試験（UT）が広く採用されている。特に原子力発電機器の経年変化を的確に評価するためには、欠陥の検出性およびサイジング精度の向上が重要であり、UT試験用として実欠陥を模擬した試験体の製作が要望されている。これに応えるため、当社ではオートクレーブ内（高温高圧循環ループ）で試験体

にSCCを発生させる設備を開発し関係機関に試験体を納入するなどSCCの検査技術向上を目指した研究開発を進めている。<sup>(10)</sup>

原子力発電機器のみならず、火力発電用ボイラ設備においても過熱器、再熱器に多くのオーステナイト系ステンレス鋼が使用されているため、塩化物水溶液やポリチオン酸水溶液によるSCCの発生を経験している。

なお、ボイラ設備では炭素鋼や低合金鋼も使用されているが、これらの鋼種でもアルカリ溶液中、硝酸塩、硫化物などの特殊な環境下では短時間の使用でSCCが生ずることがある。このうち炭素鋼のアルカリ環境下におけるSCCは1970年代に多くの研究が報告されているが、いまだ割れの機構に関しては十分に解明されていない状況である。

その後は水質管理の改善によりボイラでのアルカリによるSCCの事例はほとんど報告されていないが、最近、低合金鋼製過熱器管で非常に短時間におけるSCCを経験した。

実際に損傷状況を観察し、原因を解析してみると、オーステナイト系ステンレス鋼のSCCのように馴染みがないせいか、設備所有者においては低合金鋼のSCC発生が信じがたいという状況が生じ、残留応力やアルカリ濃縮のメカズムなど詳細

\* 検査事業部 技師長 博士（工学）

\*\* 石川島播磨重工業株式会社 エネルギー・プラント事業本部 電力事業部 電力保守技術部 部長

な検証が求められた。

そこで本稿では古くて新しいアルカリを要因とする低合金鋼のSCCの経験について設備所有者との議論も一部加え解説する。

## 2. ボイラにおけるSCCの発生経緯と状況

I H I は1979年～1981年にナイジェリア向けに120 t/h自然循環ボイラを5缶納入している。ボイラの主要仕様を表1に示す。このボイラ全缶に対する主要耐圧部の大型更新工事を2001年4月に受注し、2003年1月末に工事を無事完了したが、SCCはこの更新工事期間中の最終工程である試運転時に3ユニットの過熱器管（SA213-T12製（1Cr-0.5Mo））で発生した。過熱器管の損傷状況を図1に示す<sup>(2)</sup>。また、代表的な損傷発生部位を図2に示す。

表1 ボイラの主要仕様

形式	IHI-FW 型自然循環ボイラ
設計圧力	5.8MPa
蒸発量	120 t/h
蒸気温度(過熱器出口)	412℃
給水温度	140℃
燃焼方式	重油およびガス燃焼
過熱器管材料	SA213-T12(1.00Cr-0.5Mo)
管外径	50.8mm
管肉厚	4.5および3.2mm
設計温度	480℃



図1 過熱器管の損傷状況

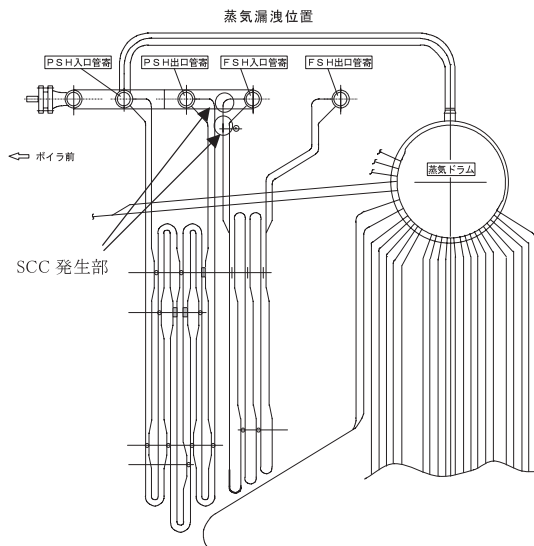


図2 SCC発生部

損傷はスプレー設備（過熱器出口温度調節器）の後流で最終過熱器入口非加熱部の溶接継手部あるいは一部の曲げ加工部で発生した。

損傷原因については4で述べるが、事故がおきる前に必ず給水のpHと電気伝導度が異常に上昇していることから、給水性状に問題があることが予想され、サンプル水および付着物の分析結果、損傷材の観察結果からNaOH溶液による低合金鋼のSCCであることが判明した。

筆者らの損傷原因の報告に対して設備所有者であるNigerian National Petroleum Corp. (NNPC), Kaduna Refinery and Petroleum Com. (KRPC) は最後まで、SCCの原因が給水処理にあることを認めなかった。ただし、更新工事のメインコントラクターであるTOTAL Nigeria PLC社（TOTAL社：フランス系の会社）はI H Iの報告書をフランスの検査機関に送りI H Iの見解が正しいことを認めた。

このため最終的にはTOTAL社がNNPC/KRPCとI H Iの間に入りプロジェクトについては裁判調停に至らずソフトランディングに至っている。

なお、SCCの原因については公正な第三者機関である（社団法人）日本腐食防食協会にも報告書

を提出し、原因に対する見解について問題がないことを証明していただきこれも原因報告の際の一助とした。

### 3. き裂の調査結果

き裂が生じた部位からいくつかのサンプルを採取し詳細な調査をした結果、新しく取り替えた管の溶接熱影響部の管内面から外面に進展した粒界型（Inter Granular（IG型））SCCであることが確認された。また、新しい管の曲げ加工部においても一部にIG型のき裂が観察されたが、いずれも管の内面からき裂が進展していた。代表的な溶接継手部き裂発生部位のミクロ観察結果、SEM像を図3に示す。

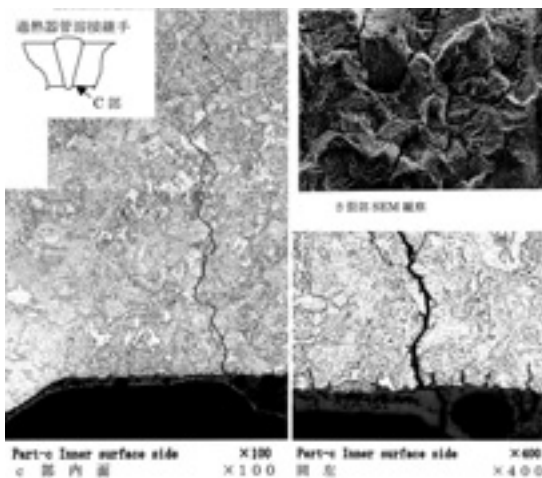


図3 損傷部き裂観察（ミクロ組織およびSEM観察）

### 4. SCC発生原因と考察

応力腐食割れ（SCC）は、図4に模式的に示すとおり、材料（Material）、環境（Medium）、応力（Mechanical loading）の三因子が同時に特定の条件を満足するときのみに発生する<sup>(3)</sup>。（これはSCC発生条件の3Mとも呼ばれている）一般に耐食性の優れた材料は、表面に不動態皮膜が形成されているが、その皮膜が外的要因によって局部

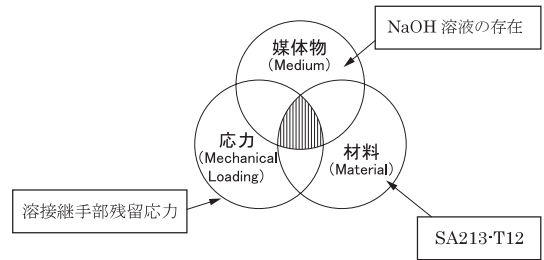


図4 応力腐食割れに及ぼす要因（3M）

的に破壊することにより、孔食あるいは、応力腐食割れの起点となる。局部的に破壊することにより、応力集中を増大し、内部の溶液はSCC伝播に寄与し割れが進展していく。このように皮膜生成と破壊が成立するある特殊の条件下のみで割れは進行する。表面の保護皮膜が不十分であれば全面的な腐食となりSCCは発生しないことになる。

SCCの詳細なメカニズムについては、いまだ十分に解明されておらず、いくつかの説が提案（電気化学説、被膜破壊説、クサビ効果説、水素脆化説など）されている。最も代表的な電気化学説を図5に示した<sup>(3)</sup>。

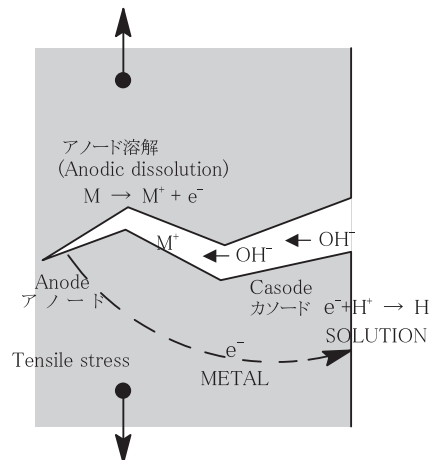


図5 SCCのメカニズム（電気化学説）<sup>(3)</sup>

金属がアノード部にて局部的に溶解し、 $M \rightarrow M + e^-$ の反応により、放出された電子はカソードに移動し、 $e^- + H^+ \rightarrow H$ なる反応によって消

費され水素が発生する。したがって、割れの内部は正の金属イオンが増加し、全系としては電気的中性が保たれる必要があるために負のイオン（例えばここではOH<sup>-</sup>として示す）が進入し、M<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>が加水分解してNaOHが生成しpHが上昇することにより腐食が加速される。引張り応力の作用は、き裂の発生と同時にアノード溶解を加速させき裂が進展していくと考えることができる。次に3Mの各因子について考察する。

#### 4.1 材料因子の影響

材料中の化学成分あるいは材料の熱処理がSCCに及ぼす影響について報告<sup>(4)(5)</sup>があるが、今回特に著しくSCC感受性が高い材料が選定されているものではないと判断した。また、損傷材の化学分析から母材、溶接材料ともASME規格を満足したものが採用されており、従来から広く使用されている材料と相違ないことを確認した。

#### 4.2 環境因子の影響

表2は損傷管に付着していた内面、外面のスケールの抽出分析結果を示す。(1gまたは0.5gのサンプルを採取し純水100mlでメスアップし超音波で抽出した液を試料とする。)試料のpHは約11であり、水質規定値8.8~9.0を大きく超えている。また、Na<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>から高濃度のNaOHが付着物に存在していたことがわかる。なお、ボイラの損傷発生時には水質管理値であるpH値、電気伝導度(μs/cm)が大きく規定値を超えていることが確認された。NaOHが給水に多量に投入された原因と

しては、脱塩装置として使用されているイオン交換樹脂設備の整備不良、給水制限値の管理不十分が挙げられる。

通常カチオン交換樹脂の再生にはHC1が、アニオン交換樹脂の再生には通常NaOHが用いられるが、このアニオン交換樹脂の再生に用いられるNaOHが給水に多量に持ち込まれたものと予想される。

もう一方の重要な点は、損傷部位がスプレー装置の後流にあるということである。図6はボイラの火炉壁管における過熱度Δt(管壁温度—飽和温度)とNaOHの濃縮度の関係を示す<sup>(3)</sup>。圧力を5MPaとすると過熱度50℃で数十%近くまでNaOHが濃縮することが示唆される。

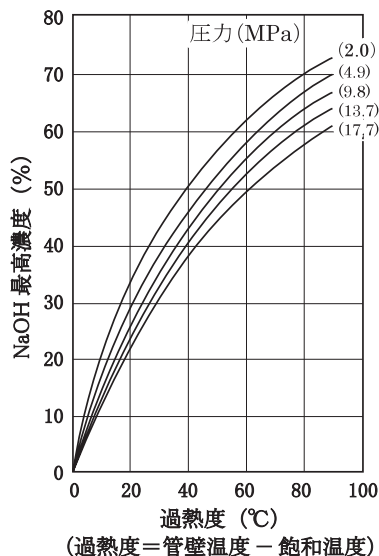


図6 過熱度とNaOH濃度の関係<sup>(3)</sup>

表2 損傷管内面および外面付着物の抽出分析結果

項目	pH	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	OH <sup>-</sup> (mg/l)
NO. 5ボイラ 過熱器管 (内面 付着物 1g)	10.8	30.0	44.6	10.7
NO. 2ボイラ 過熱器管 (外面 付着溶液及付着物 0.5g)	11.8	1480.0	1560.0	107.0
NO. 2ボイラ 過熱器管 (外面 付着物 1g)	11.2	2060.0	1830.0	26.9

ここではスプレー廻りの熱バランスは省略するが、4.9 MPaの過熱蒸気（387℃）に注入された140℃のスプレー水は330℃の過熱蒸気になり、約70℃近くの過熱度に相当する。すなわち損傷部位は炉壁管とは異なるがスプレー後流部位であることから、管内のスプレー水中のNaOHが増加していればスプレー水の蒸発、管壁からの加熱の過程でNaOHが濃縮することが考えられる。炭素鋼の沸騰NaOH中のSCCと温度の関係について試験結果が報告<sup>(7)</sup>されており、定荷重試験下では、温度が上昇するほど破断時間が短くなることが示されている。

図7は、同様に炭素鋼の割れの事例報告<sup>(6)</sup>を示す。同図において50% NaOH溶液中では50℃というかなり低い温度でも割れが生ずることがわかる。

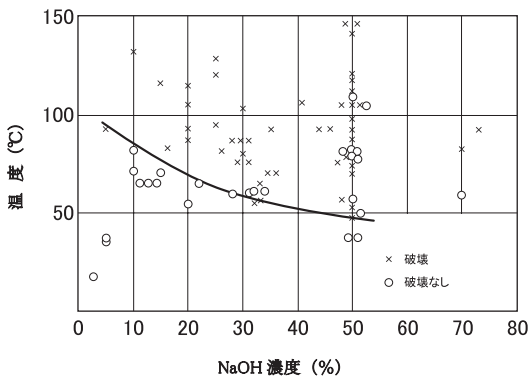


図7 NaOHの濃度とき裂発生温度<sup>(6)</sup>

#### 4.3 応力因子の影響

SCCに及ぼす3因子のうちの一つが応力因子である。SCCが溶接熱影響部、曲げ加工部のみで発生しており溶接あるいは加工時の残留応力が関与していることが容易に想像される。

本損傷においても溶接後熱処理あるいは曲げ加工時の軟化焼鈍の有無が議論されたが、当該ボイラで使用しているSA213-T12 (P4材)では、規格上(例えばASME CODE)においても16mm未満、炭素量0.15%を超えない限り溶接後熱処理は要求されていない。また、実機では特別の場合を除き

実施されていない。図8に沸騰33% NaOH中において、電位を高温高圧循環水-700mV VS SHE (標準水素電極電位)に保持した状態での3鋼種のSCC試験結果を示す<sup>(7)</sup>。

いずれの鋼種でも降伏点以上の負荷応力でSCCが生じていることがわかる。突合せ溶接継手部の残留応力についてはいくつかの試験結果が報告されており、溶接線方向と溶接線直角方向とでは残留応力の大きさが若干異なるが、通常溶接のままでは、ほぼ降伏点と同等以上の残留応力が存在すると推測される。

以上から継手部では、割れ発生に対する必要因子である残留応力が存在していたと判断される。

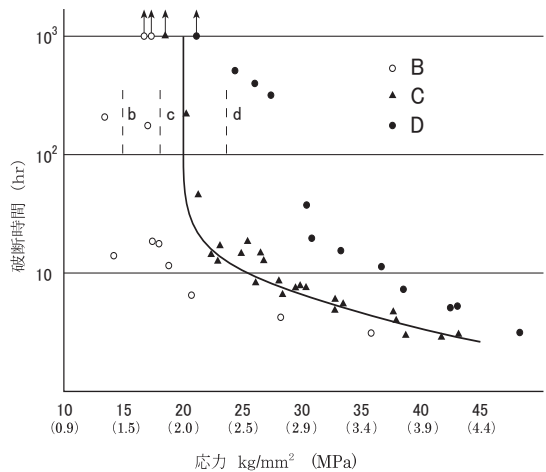
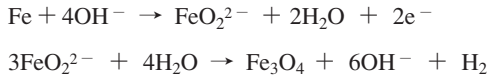


図8 沸騰33% NaOH溶液中における応力腐食割れに与える応力<sup>(7)</sup>。(700 mV VS SHE) b, c, dは各鋼種の低降伏点

#### 4.4 割れ発生機構

き裂調査結果および発生因子の影響の検討結果から、過熱器管溶接継手部および曲げ加工部に生じたき裂は、NaOH溶液中における低合金鋼のSCCと判断される。アルカリによるSCCは下記の反応により表面にマグネタイトの保護皮膜が形成される<sup>(3)(7)</sup>。





一旦その皮膜が応力により破壊されると、アノード部で活性皮膜が生成する前にき裂先端部に新鮮な金属面が露出し、アノード部の反応が活性化し、き裂の進展が進むと考えられる<sup>(3)(8)(9)</sup>。

き裂の形態は粒界割れ (IG型) である。

図9に最終過熱器入り口部におけるNaOH水溶液による高温での低合金鋼 (SA213-T12) のSCCのメカニズム (き裂発生から進展までのプロセス) を模式化したものを示す。

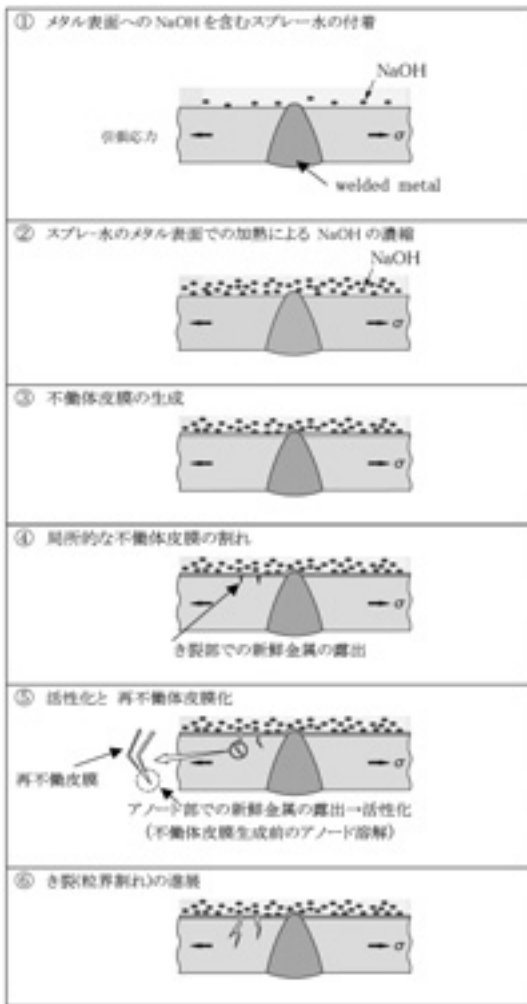


図9 NaOH溶液中における低合金鋼のSCC発生機構

## 5. SCC発生原因に関する設備所有者との議論

炭素鋼のアルカリ溶液中でのSCCは、古くはリベットを使用したボイラなどで発生した事例が報告されているが、その後は給水処理方法の改善などから著しく減少した。しかし、NaOHによる給水処理はpH制御に有効であることや、復水器における海水漏洩の際のpH低下に対して応答が良いことなどから低圧ボイラでは今でも使用される場合がある。今回のSCCは高濃度のNaOH溶液の存在、新替え管溶接部、曲げ加工部の残留応力の存在、あるいは皮膜の活性—不働態の極く狭い遷移領域の存在など特別な環境が重畳した稀なケースであると考えられるが、非常に短時間 (最短のものでは使用後10日でSCCが発生) に材料が脆性的破壊したことは注目される。

補給水の純度を正常に維持させる脱塩装置については、再三改善を要求していたが、給水性状が直接SCCの主要因に結びつくとの理解がなかなか得られなかった。このため全系統に不良な給水が供給される事になり、試運転中のボイラで相次いで損傷が発生した。原因に対して多くの議論がなされたがこの中で最大の議論となったのは溶接後熱処理の問題である。

すなわち「原因は伝熱管を溶接後熱処理していない事である」との見方が強力であった。

「今まで20年間運転したがSCCの問題が生じていないにもかかわらず、今回新しいチューブに変えた後短期間に発生しているのは水質よりも残留応力の問題、スプレー装置を含む設備全体の設計に問題がある。」といった議論が続いた。残留応力の問題に対して溶接の面から別の技術説明書を作成し議論した。残留応力に関する一般的な見解を要約すると以下のとおりである。①溶接構造物では設計応力以上の残留応力が存在する 경우가多いが構造物の強度には影響を与えない。②特に炭

素鋼、低合金鋼など材料に延性があり、破壊までいくらか塑性変形が起こる場合には、残留応力は強さに影響を与えない。(その理由は、残留応力のある物体に引張応力を与えると降伏点近くになると残留応力がほとんど消失するからである。)

③炭素鋼、低合金鋼の薄肉伝熱管では、これまで溶接のままで実用上問題となっていない。④従来の設計と更新工事の設計で特に異なる点は無い。以上の点などを根拠とし今回の改修工事が、材料の残留応力の点でも特に変わるものでないことなどを根拠に設備所有者側の理解を求めた。

## 6. まとめ

低圧ボイラの試運転時に過熱器管溶接部、曲げ加工部に生じた損傷は給水中に多量に存在したNaOH溶液の濃縮による低合金鋼の応力腐食割れ(SCC)であり、給水処理の不備が根本の原因であることがわかった。

これまでもSCCについて多くの報告があるがそのほとんどがオーステナイト系ステンレスの問題であることから、低合金鋼のSCCの発生事例を紹介した。

金属材料は特に高温の使用で優れた特性を有するが、材料特有の環境にさらされると脆性的に破壊し設備の損傷に至ることを改めて認識する次第である。

## 参考文献

- (1) 岡村 裕一, 山下 裕宣, 福田 俊彦, 二見 常夫: SCCが発生した炉心シュラウド, PLR配管構造健全性評価, 圧力技術, VOL.43 No.1 2005 pp.4-14
- (2) 福島 真介: ナイジェリア・カドナリファイナリボイラRE-TUBING工事の経験, 火力原子力発電, VOL.56, No.3, 2005 pp.22-27
- (3) 小若 正倫: 金属の腐食損傷と防食技術 新版, アグネ承風社 pp. 131-147, 319-321
- (4) 小若 正倫, 北村 晶章: 沸騰アルカリ溶液による軟鋼の応力腐食割れにおよぼす熱処理の影響, 日本金属学会誌 第39巻 1975 pp.381-387
- (5) Henry Mazille, Herbert H. Uhlig, Effect of Temperature and Some Inhibitors on Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Nitrate and Alkaline Solutions. ACE Vol.28 No.11, November, 1972
- (6) H. W. Schmidt, P. J. Gegner, G. Heinemann, C. F. Pogacar, E. H. Wyche, Stress corrosion Cracking in Alkaline Solutions, NACE Technical practices committee reports Corrosion 7, 1951, pp.295-302
- (7) K.Bohnenkamp, Caustic Cracking in Mild Steel pp.374-383
- (8) Jiu-yuan Zhang, Xiao-rong Chen, Yu-chang Wang, The Mechanism of Caustic Embrittlement of Low Carbon Steel in NaOH Solution, pp.247-254
- (9) M. J. Humphries, R. N. Parkins, The Influence of Oxide Films on Stress Corrosion Cracking of Carbon Steels, Corrosion Sci. 7, 1967, pp.384-395
- (10) 久野 昌平: SCC導入設備の紹介, IIC REVIEW, No.18, 1997, 10. pp.87