

# 蒸気発生器伝熱管耐食性に関する研究

## Research on Corrosion Resistance of Steam Generator Tube

神戸造船所 日下部隆也\*1

技術本部 米澤利夫\*2 徳永節男\*3

蒸気発生器の信頼性向上のために、これまで数多くの運転経験を踏まえて、伝熱管材料と管支持形状の改良研究に取り組み、TT 690 合金伝熱管材料と BEC 型管支持板設計の開発・実証を行った。本研究において改良材が耐食性に優れるメカニズムを金相学的に考察し、腐食感受性領域を定量的に評価し、実際の運転環境との関係を検討し、さらに実機模擬モデルボイラ長時間試験により確認した。これらが採用されている最新型蒸気発生器は伝熱管の耐食性に関し十分な信頼性を有することが実証された。

In order to improve the reliability of PWR steam generators, we have performed research to improve the tubing material and tube-support-plate configuration, based on our wide operating experience, and have developed and verified Alloy TT 690 as the optimum tubing material and the BEC type tube-support design. In the research, we have studied the metallurgical mechanism of the alloy to improve its corrosion resistance, evaluated corrosion susceptible region quantitatively, estimated the actual environment in a steam generator and confirmed the reliability by a model boiler test over a long period. It has been verified that the steam generator with the latest design has higher reliability with respect to the corrosion resistance of tubes.

### 1. ま え が き

蒸気発生器は加圧水型原子力発電プラント (PWR) の原子炉系(以下一次系と呼ぶ)水の熱をタービン系(以下二次系と呼ぶ)に伝える熱交換器で、約 3 400 本 (総延長約 70 km) の伝熱管を内蔵するが、運転中は高温高圧水にさらされている。20 数年にわたる PWR の歴史の比較的初期の時代に伝熱管の腐食問題が顕在化し、それ以降、蒸気発生器問題については真剣な取り組みを続けてきた。そして運転経験を基に着実に研究開発を進め、時代と共にその成果を順次折込んで信頼性を高めてきた。さらに現在製作中の最新型蒸気発生器には多くの改良設計が採用されて裕度が付加されており、現在進めつつある初期の蒸気発生器の取替えとも相まって、PWR 全体の信頼性の向上にさらに寄与できると考えている。

本報では、特に耐食性向上に大きく貢献している TT 690 合金伝熱管材 (特殊熱処理 NCF 690 合金) と四葉型管穴 (Broached Egg Crate : BEC 型) 管支持板設計に焦点を絞り、その研究の成果について述べる。これらは PWR 5 電力共同研究を初めとして、長年続けられてきた多くの研究を基に結実したものであるが、とりわけ第 3 章に述べる実証試験結果は、国家プロジェクト“蒸気発生器伝熱管信頼性実証試験”<sup>(1)</sup>の成果である。

### 2. TT 690 合金伝熱管材の開発

蒸気発生器伝熱管材には、たとえ二次系水中に海水が混入しても、Cl<sup>-</sup>に起因した応力腐食割れ (SCC) を生じにくい Ni 基の 600 合金 (JIS NCF 600 : 74 Ni-16 Cr-9 Fe) が、当初から用いられてきた。

しかし、より耐食性の優れた材料に改善するため一次系水中での SCC 及び二次系水中にアルカリや海水が入った環境での伝熱管腐食に対する系統的研究を行い、いずれの環境でも、より優れた材料として特殊熱処理 (700 °C で 15 h 程度の時効処理 : 通称 TT) 690 合金 (現在では合金そのものは既に JIS 化されており、JIS NCF 690 : 60 Ni-30 Cr-9 Fe) を開発・実用化した。

鋼種	焼なまし温度 (°C)	応力腐食割れ試験時間 (h)		
		1 000	5 000	10 000
Nb 添加 600 合金	950	試験片が全長にわたって黒く塗りつぶされている	試験片が全長にわたって黒く塗りつぶされている	試験片が全長にわたって黒く塗りつぶされている
600 合金 焼なまし材	960	試験片が全長にわたって黒く塗りつぶされている	試験片が全長にわたって黒く塗りつぶされている	試験片が全長にわたって黒く塗りつぶされている



(注)  : 割れ認められず  
 : 割れ検出  
試験片 : 30%予ひずみ U 曲げ試験片  
試験環境 : PWR 一次系模擬水中  
試験温度 : 360 °C  
試験時間 : 10 000 h

図 1 600 合金板材の耐 SCC 性に及ぼす Nb 添加の影響 Nb を添加しても耐食性は好転せず鋭敏化は無関係であることが分かった。  
Effect of Nb stabilizing on stress corrosion cracking resistance of Alloy 600 plate material

#### 2. 1 高温高圧水中での SCC 特性の検討

一般にオーステナイト系ステンレス鋼では、 $M_{23}C_6$  (M は金属元素を表す) の粒界析出を抑え、鋭敏化 (粒界 Cr 欠乏層の生成) を防止することにより、高温高圧水中での耐 SCC 性が向上することが知られている。

そこで、600 合金でも同様のメカニズムにより耐 SCC 性が向上するか否かを確認するため、C, Nb, Cr, Ni 等について検討した。

その結果、C 量を 0.04% から 0.015% と低くしても耐 SCC 性に顕著な変化はなく、図 1 に示すように、Nb を添加し C を安定化した 600 合金では、通常の 600 合金に比べてかえって耐 SCC 性が低下することが分かった。さらに、図 2 に示すように、完全溶体化した 600 合金は、焼なましを施した 600 合金に比べ、耐 SCC 性が劣っていた。

これらのことから、600 合金の高温高圧水中での SCC 感受性は、粒界 Cr 欠乏層の生成とは無関係であると考えられる。

一方、Ni-Cr-Fe 合金の高温高圧水中での耐 SCC 性に及ぼす Cr, Ni の影響について検討した結果、Ni 量には依存せず、Cr 量を増すに従って向上することが明らかになり<sup>(2)</sup>、とりわけ粒界

\*1 蒸気発生器技術部主査

\*2 高砂研究所主査 工博

\*3 高砂研究所化学研究室

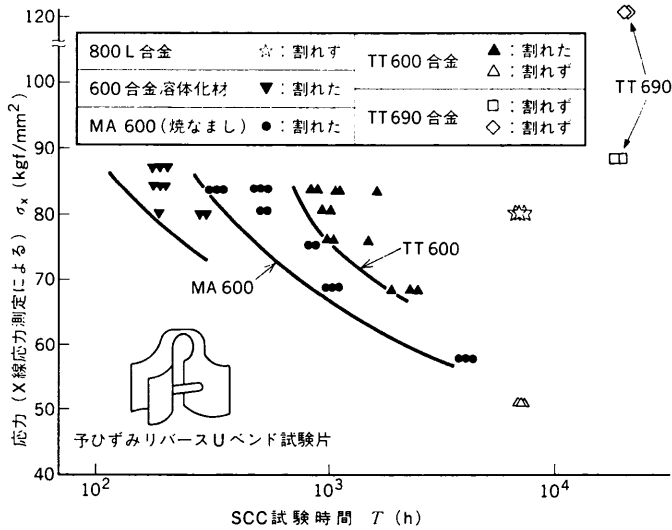


図2 伝熱管材料の360℃温度加速PWR一次系模擬水中耐SCC性  
SCC感受性の順位は溶体化600, MA 600, TT 600の順であり, TT 690合金は感受性は見られない。  
Stress corrosion cracking resistance of tubing material at 360 °C in temperature accelerated PWR primary water

母相と整合したCr炭化物を析出させると, 耐SCC性は一層向上することが, 各種試験材の金相学的評価により判明した。

なかでも図3のように, 粒界に半連続状に析出した $M_{23}C_6$ が隣合う母相に交互に整合し, あたかも結晶粒界をジップで結んだようになったもの(整合タイプB)<sup>(3)</sup>は最も耐SCC性に優れている。

た, Cr量を27~31%と高くし, 完全溶体化処理後, 上述のTTを施したTT 690合金では, 粒界に析出した $M_{23}C_6$ は整合タイプBの形態を示し, 最も耐SCC性に優れたものと考えられる。

### 2.2 TT 690合金の蒸気発生器伝熱管材としての特性

上記のTT 690合金について, 伝熱管材としての使用性能を, 従来の焼なまし600合金(MA 600), TTを施した600合金(TT 600), 800合金(JIS NCF 800)のC量を低減したもの(800 L合金)と比較検討した。検討では, PWR蒸気発生器伝熱管材として要求される引張性質, へん平, 押し広げ特性, 硬さ, 疲労特性等の機械的性質, 熱伝導度, 拡管性, 溶接性, 非破壊検査性等の一般的特性のほかに, 耐食性を重点に行った。耐食性については, PWR一次系模擬水中での耐全面腐食性, 温度を高め加速した一次系模擬水中での耐SCC性及び二次系水中に混入した海水やNaOH等の不純物がクレビス部(伝熱管と管板・管支持板とのすきま部)で濃縮した場合の極端な加速環境下での長時間耐食性等について検討を行った。

いずれの供試材ともに, 上記の機械的性質等一般的性質では顕著な差異は認められず, 伝熱管材として適していた。

しかし, 前掲図2に示すように360℃と約40℃温度を高め加速した一次系模擬水中においてMA 600, TT 600合金はSCC感受性を有しているのに比べ, Cr量を約30%と高めたTT 690合金は負荷応力を非常に高めた試験においてもSCCは発生せず, 極めて高い耐SCC性を有していることが判明した。

二次系水の加速環境として10% NaOH溶液中で行ったSCC試験の結果でもMA 600, TT 600, 800 L合金と比較し,

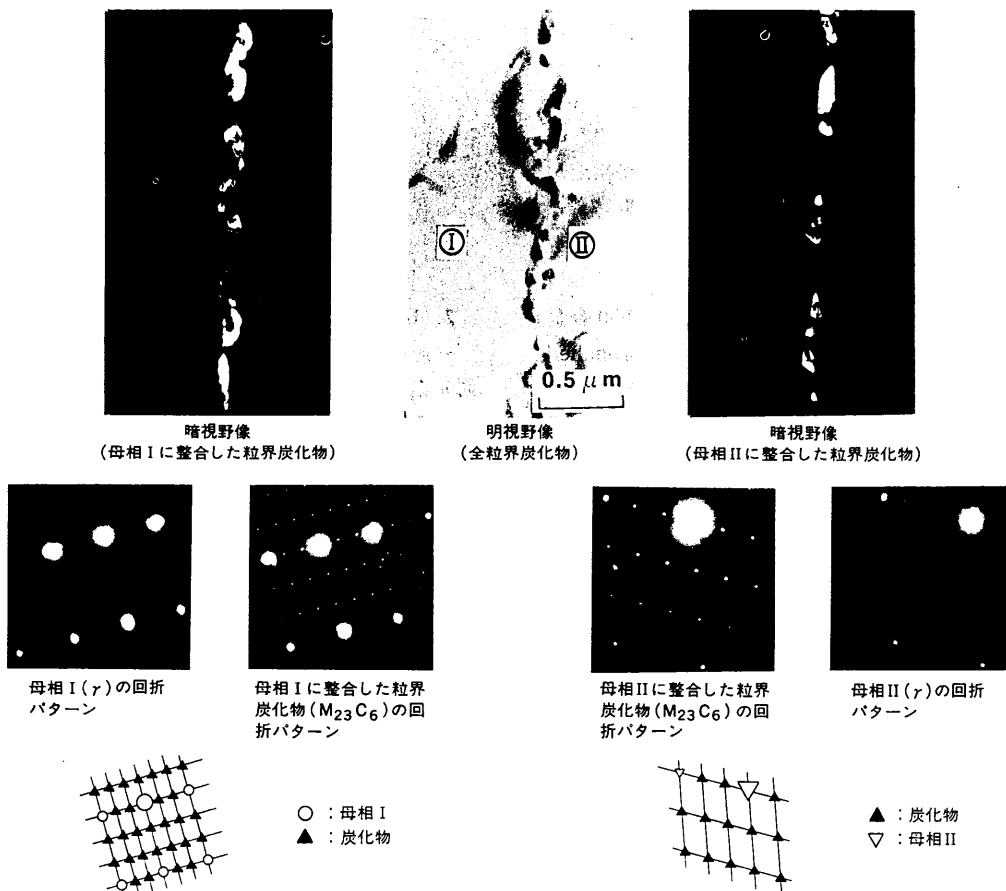


図3 TT 690合金の粒界炭化物析出状況(整合タイプB) 適正仕様を持つTT 690合金では粒界に半連続状に析出した炭化物は隣合う母相に交互に整合したものとなっている。  
Morphology and coherency of grain boundary carbides in Alloy 690 (Coherent type B)

TT 690 合金は優れた耐 SCC 性を有しており、MA 600 合金で問題となっている粒界腐食損傷 (IGA) に対しても高い抵抗性を有していることが判明した。この理由についても同様のメカニズムが考えられる。すなわち図4に示すように、MA 温度と C 量の組合せにより同じ TT を施した材料がこの環境で SCC (IGA) を生じないのは、結晶粒界に  $M_{23}C_6$  が整合タイプ B の析出をしている場合であることが分かる。

以上のような研究成果を反映し、TT 690 合金の実機適用に当

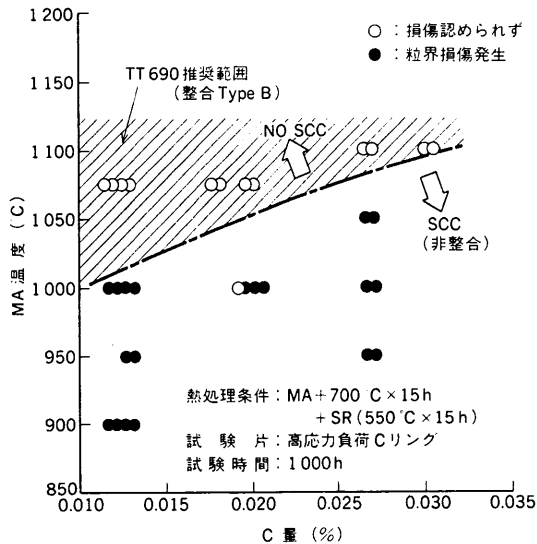


図4 TT 690 合金の 343℃ 脱気 10% NaOH 中での耐 SCC 性に及ぼす MA 温度、C 量、粒界析出形態の影響 整合タイプ B を示す領域とアルカリ中の耐食性が良好な領域とはほとんど一致している。 Effect of mill annealing temperature, C content and grain boundary precipitates morphology on stress corrosion cracking resistance of Alloys TT690 at 343℃ in deaerated 10% NaOH solution

たっては、MA 温度と C 量を適切に選択した最も耐食性に優れた材料を用いている。

### 3. BEC 型管支持板部の耐食性<sup>(1)</sup>

伝熱管/管支持板間のクレビス部は不純物が濃縮しやすい部位であり、伝熱管が MA 600 合金の一部の蒸気発生器では IGA 等の発生が認められた。このため、より耐食性の高い伝熱管材料の開発や管支持板穴形状の改良による濃縮度の軽減等が検討され、それらの信頼性は以下のように確認されている。

#### 3.1 管支持板クレビス部の濃縮度評価

伝熱面クレビス部では、沸騰に伴う乾湿交番により局部濃縮が生じるが、その際の濃縮度はクレビス形状に大きく依存する。その改善を狙って開発した BEC 型管支持板の効果を把握するため、クレビス内での濃縮度を評価し、従来の丸穴型と比較した。

濃縮度は次の 2 種類の手法により評価した。

析出法：クレビス内に NaF が過飽和析出し始める試験水中 NaF 濃度から濃縮度を評価する (大気圧条件下可視化試験)。

皮膜法：伝熱管表面皮膜性状と試験水中不純物濃度の関係を利用して濃縮度を求める [実圧条件下 (62.5 ata, 15~30 × 10<sup>4</sup> kcal/m<sup>2</sup>·h) で試験後、皮膜分析で評価]。

管支持板部の濃縮度と熱流束の関係を図5に示す。実圧、大気圧のいずれの条件ともほぼ同様の結果となっており、丸穴型は高熱流束条件では約 10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup> 倍の濃縮度となるのに対し、BEC 型では約 10<sup>3</sup> 倍であり、100 倍以上の濃縮度低減効果が認められた。

#### 3.2 二次系水中環境下での IGA 発生条件の把握

改良型伝熱管材料の改善効果を把握するとともに、IGA の発生条件を明確にするため、以下の検討を行った。

供試材としては、MA 600, TT 690 合金を用い、300℃ における溶液の pH 及び電極電位をパラメータとして、オートクレーブ中で試験を行った。試験方法として定引張り速度試験 (CERT)

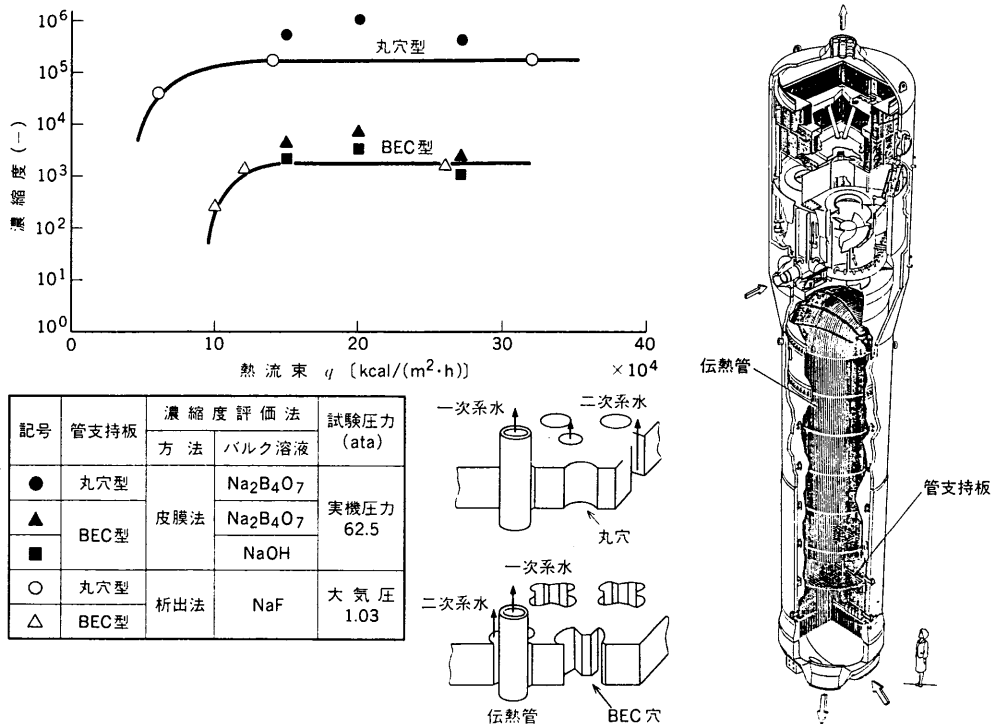


図5 管支持板クレビス部の濃縮度と熱流束の関係 BEC型クレビスの濃縮度は約 10<sup>3</sup>倍で、丸穴型の約 10<sup>5</sup>倍に比べ 1/100 に低減している。 Correlation between concentration factor in tube/tube support plate crevice region and heat flux

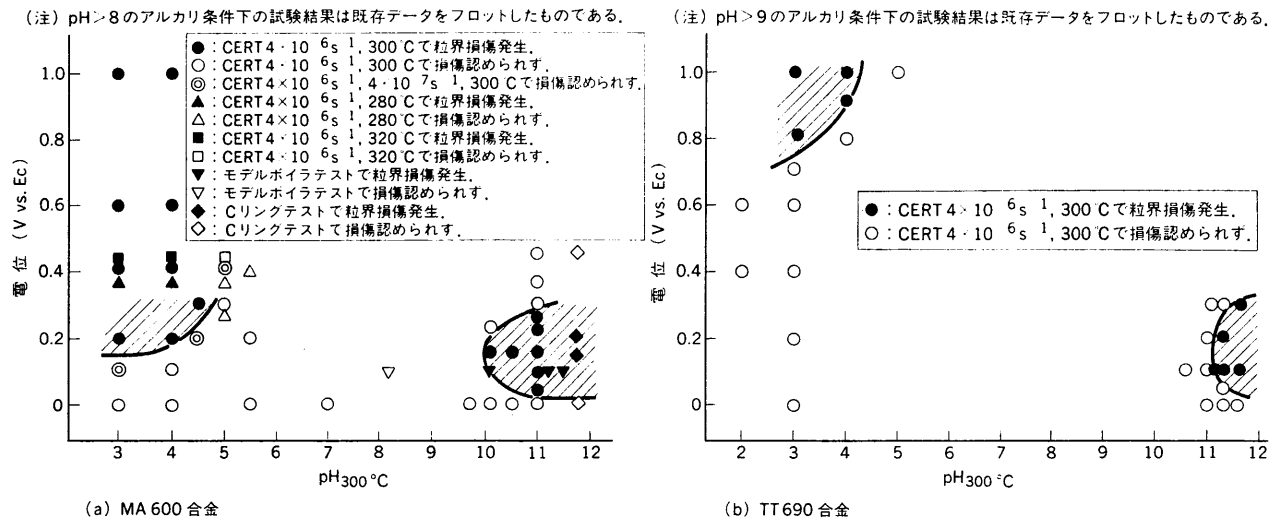


図6 伝熱管材料の高温水中におけるIGA発生条件 TT 690合金とMA 600合金のIGA感受性領域を比較するとアルカリ、酸側共前者の領域がずっと小さくなっている。  
IGA susceptible region of tubing materials in high temperature solutions

表1 モデルボイラ試験結果の概要

Summary of model boiler test results			
伝熱管	管支持板	試験時間	破壊検査
MA 600	SB 42 丸穴	15 181 h	最大約 100 μm の IGA 発生
	SUS 405 BEC		異常なし
TT 690	SB 42 丸穴	26 781 h	異常なし
	SUS 405 BEC		異常なし
TT 690	SUS 405 BEC	26 781 h	異常なし
		33 913 h	異常なし

法を用い、破断面の粒界破面の有無によりIGA感受性を評価した。

MA 600合金及びTT 690合金のIGA発生条件を、電位とpH<sub>300°C</sub>をパラメータにして、図6に示す。酸性条件ではMA 600合金が200 mV以上の電位条件でIGA感受性を示したのに対し、TT 690合金では800 mV以上の過不動態領域でのみ感受性が認められた。アルカリ条件では、MA 600合金はpH<sub>300°C</sub> 10以上で、TT 690合金は11.3以上で、いずれの材料も活性溶解-不動態遷移領域付近の電位条件でIGA感受性を示した。以上より、酸性及びアルカリ条件共にTT 690合金の耐IGA性の改善効果が認められた。

### 3.3 実機模擬条件下長時間試験

改良型伝熱管材料及びBEC型管支持板構造による信頼性向上効果を総合的に評価するため、モデルボイラにて長時間試験を実施した。供試体として、伝熱管(MA 600, TT 690)/管支持板(炭素鋼/丸穴, SUS 405/BEC)の組合せを用いた。試験装置は実機の運転条件を再現可能な蒸気発生器模擬ループを使用した。本試験では腐食環境を加速する目的で、温度を高めるとともに、水質面では、二次系給水(NH<sub>3</sub>とN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>によるAVT処理)中に微量のアルカリ(~10 ppb NaOH)を連続的に注入した。

試験後、供試体を破壊し詳細に調査した。結果を表1に示す。丸穴型管支持板と組合せたMA 600合金には最大約100 μmのIGAの発生が認められたが、同じ管支持板と組合せたTT 690合金及びBEC型管支持板と組合せた伝熱管には異常は認められなかった。モデルボイラ器内水中のNaOH濃度と濃縮倍率を基に推定したクレビス部の腐食環境を、各伝熱管材料のIGA発生条件(NaOH濃度)と比較すると、本モデルボイラ試験の結果は良く一致し(図7)、各要素試験結果の妥当性も同時に確認された。

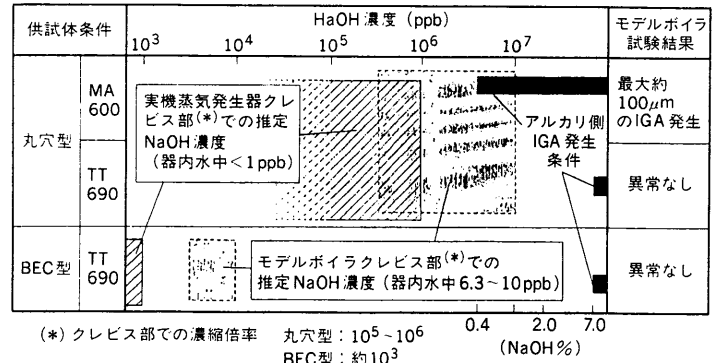


図7 モデルボイラ試験結果と要素試験結果の比較 要素試験結果の組合せにより推定される損傷発生領域とモデルボイラ試験結果との一致は良好である。  
Comparison between results of model boiler test and fundamental experiments

なお実機では器内水中のNaイオン濃度は1 ppb以下に管理されており、図7中に示すようにMA 600-丸穴型でもIGAの発生の可能性は極めて低く、改良設計では更に余裕があることが分かる。

### 4. あとがき

以上述べたように、最新型蒸気発生器は、改良型伝熱管材料及び改良型管支持板形状の採用により、伝熱管の耐食性に関し十分な信頼性を有しており、またその他の面についても多くの改良設計が採用されている。さらに現在はAPWR向け蒸気発生器の開発を進めている。蒸気発生器問題の社会的・経済的重要性にかんがみ、蒸気発生器の良好な運転実績を積重ねることが信頼性を回復するため最も重要であり、引続き信頼性向上を第一として、努力を続けていく所存である。

### 参考文献

- (1) (財)発電設備技術検査協会, 蒸気発生器伝熱管信頼性実証試験報告書(平6-3)
- (2) Yonezawa, T. et al., "Effect of Metallurgical Factors on SCC of Ni-base Alloys in High Temperature Water" JAIF Int. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plant, Tokyo (1988)
- (3) 米澤ほか, 日本金属学会誌 Vol.48 No.3 (1984) p.238