

金材技研

1978

科学技術庁

N0.8

ニュース

金属材料技術研究所

ステンレス鋼配管の高温水応力腐食割れ

沸騰水型原子炉(BWR)では、炉心から熱を有効にとり出し、蒸気を発生しやすくするために、外部に設けられた再循環ポンプによって炉内のジェットポンプを駆動し、冷却水を炉心内に強制循環させている。ところが、昭和49年来、米国やわが国においてこれらの循環系のバイパス管に用いられている18-8ステンレス鋼管の溶接部のごく近傍の熱影響部における応力腐食割れが相次いでから、国内においても運転中の炉を一時的に停止して、点検や補修ならびに改善を行うなど、安全性の再確認が行われてきた。この割れに伴う長期間の運転停止による炉の稼働率の低下などによる経済的損失は極めて大きいものと考えられることから、長期的展望にたった対策の確立が望まれている。

応力腐食割れは、応力、材料、環境の3要素の相乗作用により発生するが、腐食防食研究部では、ステンレス鋼配管の応力腐食割れの限界応力に対する材料及び環境条件の影響について研究を行い原子炉の安全性評価、設計基準に適用するための有用な資料の提供につとめている。

実プラントと同じ化学組成の18-8ステンレス鋼の配管試片に、溶接熱影響部の組織を再現するような熱処理を施こした後、写真に示すような試験装置を用いて、高温高圧水を管内部に通し、内圧及び外部荷重によって管の軸方向及び円周方向に引張応力を付加してから、実プラントの環境条件に出来るだけ近い条件により試験を行っている。

このような配管による試験結果から、割れは円周方向だけに応力を加えた場合よりも、円周と軸方向の2軸応力が作用しているときの方が著しく起こりやすいことが明らかになった。一方、管内面から発生した割れの進行状況を、試験中に渦電流法により調べた結果、割れの発生期間と伝播期間を区別しうることがわかった。さらに、管が破損する前には、応力状態に関係なく水蒸気の漏洩があって、割れの発生と同時に破断するような危険はないことも確かめられた。

原子炉における応力腐食割れは、定格運転時よりも、炉の起動・停止時において起こりやすいとも考えられているが、このような環境条件の変化を伴う場合の割れ挙動についても今後さらに検討が必要であろう。

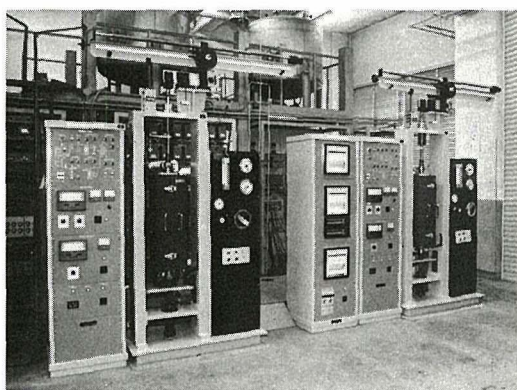


写真 配管の応力腐食割れ試験に用いた装置

ニオブ中の酸素の固溶状態および拡散に及ぼす圧力の影響

鉄鋼をはじめ、耐熱材料および原子炉材料として最近よく使われるようになったニオブ・タンタルなどのいわゆる体心立方晶金属中には、酸素・窒素・炭素などの侵入型元素が固溶しやすい。実用面では、これらの元素を添加することによって材料の強度などの特性を向上させるる反面、超電導材料にみられるように不純物として悪い影響をおよぼすこともよく知られている。ところが金属中に固溶したこれらの元素の固溶状態や拡散速度についてはよく判っていない。金属物理研究部では、これらの点を明らかにするために高压下で歪緩和現象を測定して、従来のデータや理論との比較検討を行って来た。図1にNb中に固溶したOについて得られた歪緩和曲線を示す。通常は、固溶したOは単一の裸の原子の状態で金属中を拡散すると考えられている。この考えに基づく理論によれば、図1の歪緩和曲線は直線にならなければならないが、図にみられるように直線とはかけはなれているばかりか、図中の矢印の所を境として折れ曲っているようにみえる。 $6 \times 10^8 \text{ Pa}$ の圧力下では曲線の変化が長時間側におけると同時に矢印の部分も高さが変化して明らかに圧力の影響が認められる。このような特徴がはっきりと認められる歪緩和曲線は今迄に報告されていない。図1をKeefer-Wertの方法で解析した結果次のことが明らかとなった。1) 図1の歪緩和曲線は4つの時定数(緩和時間)をもつ独立した緩和現象が同時に起っていることを示している。2) 最も短い緩和時間をもつ緩和現象(図2)は、単一の裸のO原子の拡散によるものである。図2から(i)常

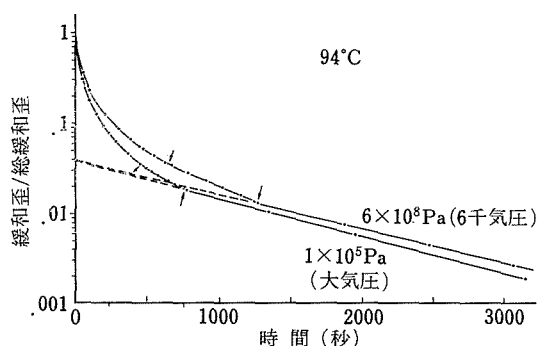


図1 Nb中のOによる歪緩和曲線

圧における拡散定数(94°C で $2.3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sec}$)および(ii)O原子が拡散するときの金属結晶の体積増加を表わす活性化体積($\Delta V = 2.4 \text{ cm}^3/\text{cal}$)が得られた。(i)の拡散定数は従来から信じられている値よりも $1/3$ 以下と小さいが理論値とよく一致する。(ii)の値も理論値とよく一致する。3) 他の3つの緩和現象は2個以上のO原子のクラスター(集合体)によるものと考えられる。すなわち酸素がNb中に固溶しているときは通常考えられているような単一の裸のO原子の状態だけではなく、少なくとも60% (94°C)の酸素はクラスターの状態で金属中に存在すると考えられる。これらの実験結果は本研究により始めて得られたもので、既に報告した(金材技研ニュース1975年No.11)高性能の測定器に負うところ大である。従来の学説では、i) Nb中のOの拡散速度は理論値から大きくずれていること、また ii) 体心立方晶金属中に固溶している格子間型元素の拡散速度は圧力の影響をうけないことなど、いづれも従来の理論では説明できないとされていた。このような誤りの原因は、従来の測定精度や解析方法が不充分だったことはもちろん、上述のようなクラスターの存在を考えに入れなかったためであることが本研究によって明らかとなった。現在Ta-O系についても測定が進行中であるが、この合金系においても同様な結果が得られることが期待される。

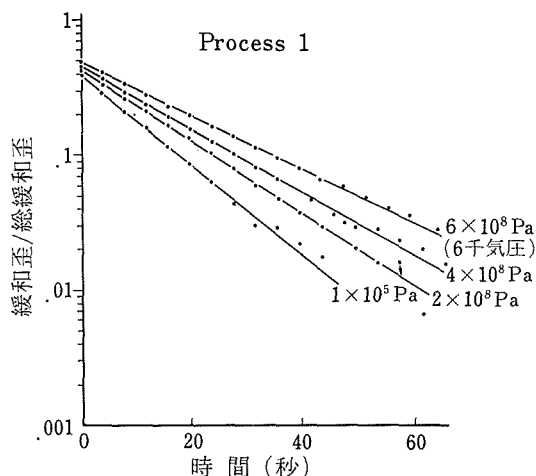


図2 単一のO原子の拡散による歪緩和曲線

Al を主成分とする複合脱酸剤

精錬の終わった溶鋼に脱酸剤を添加しても完全に酸素が除去されるわけではなく、一部は添加した脱酸金属の酸化物（非金属介在物）となって鋼塊に残ることは避けられない。残った非金属介在物は、多かれ少なかれ鋼材の品質に影響を与え、時として致命的欠陥を生ずることもある。効果的に脱酸し、残留する非金属介在物の影響をできるだけ少なくする脱酸法は古くから求められ、少しずつ改良されて来ている。しかし、鋼材の品質に対する要求が厳しくなりつつある昨今では、より効果的な脱酸法の開発が強く望まれている。

製錬研究部では、こうした目的に適した脱酸剤を開発するために系統的に研究しているが、脱酸剤投入直後に生成する非金属介在物が引きつづき生成する非金属介在物の組成および性質に強く影響することに着目し、一般的な脱酸剤であるAlの複合脱酸剤を検討した。

0.06~0.07%の酸素を含む1600℃の溶鉄に脱酸合金を添加し、溶鉄の脱酸速度を測定するとともに生成した非金属介在物の性質を検討した。Al脱酸によって生成するデンドライト状のアルミナが鋼塊あるいは鋼材の欠陥の原因となることはよく

知られている。脱酸速度および脱酸限度をあまり劣化させることなく、デンドライト状でない非金属介在物が生成する脱酸剤を開発するために、Ⅲa族（Ce, Y）およびⅣa族（Ti, Zr）を含むAl合金の脱酸特性を明らかにした。

写真はいろいろなAl合金の脱酸によって生成した非金属介在物の1例を示す。A, Cに示すように、Ⅲa族元素の少ないAl合金の脱酸ではデンドライト状の非金属介在物が生成するが、合金中のCeあるいはYが増加すると非金属介在物は次第に球状化してくる(B, D)。Ⅳa族のTiあるいはZrを少量含むAl合金による脱酸ではデンドライト状のもののみが生成した(E, F)。Al中のTiが増すと非金属介在物は凝集する傾向を示し、MnあるいはSiを含むAl-Ti合金では更に凝集し易くなった(G, H)。

これらの非金属介在物は2種類以上の元素を含む複合酸化物であることが確認され、非金属介在物の形状および組成は、酸化物の過冷度、酸化物核生成時における平衡濃度積からのずれ、および酸化物の界面エネルギーに依存することが分った。

これらの結果から、Alを主成分とするすぐれた複合脱酸剤を開発できる可能性が明らかとなった。

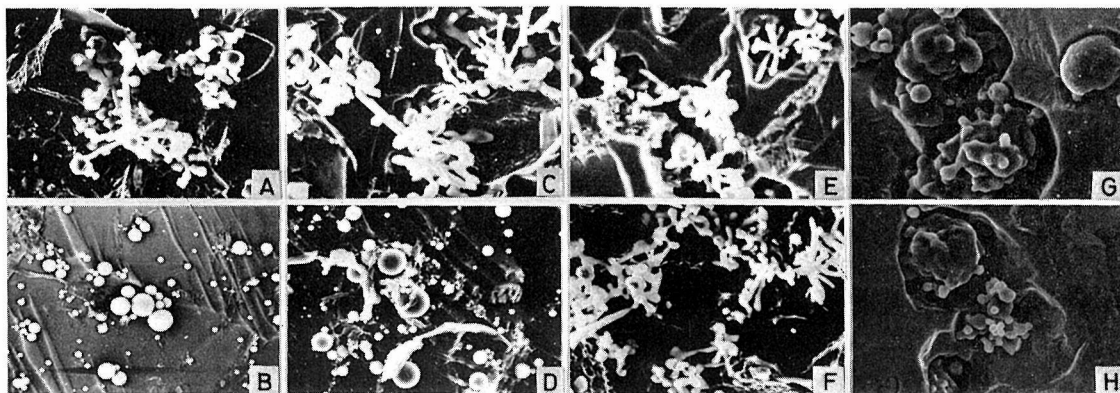


写真 脱酸剤投入30秒後の溶鋼中にある非金属介在物の走査電子線像。

10μ

A; Al (99) - Ce (1), B; Al (90) - Ce (10),
C; Al (99) - Y (1), D; Al (90) - Y (10),
E; Al (90) - Ti (10), F; Al (90) - Zr (10),
G; Al (2) - Ti (1) - Mn (1)
H; Al (2) - Ti (1) - Si (1)。

数字はモル比を示す。

【特許紹介】

鋳鉄のチル抑制方法

発明者 菊地政郎，宮田征一郎

公 告 昭和51年6月9日 昭51-18365

登 録 昭和52年3月9日 第 847257号

この発明は、チルの無いねずみ鋳鉄の製造法に関するもので、化学組成が普通のねずみ鋳鉄の炭素、けい素、マンガ、ン、燐及びいおうの範囲内の鋳鉄の溶湯中に、鑄込み前に、初晶と共晶の範囲の温度に溶解した過共晶組成の鉄-炭素合金を添加することを特徴とする鋳鉄のチル抑制方法である。

一般に鋳鉄は、急冷されるとレデブライト共晶セメンタイトあるいはフリーセメンタイトが晶出してチル化してしまう。チル発生を防止するために、従来では、(1)炭素、けい素などの黒鉛化促進元素量を増し、マンガ、ン、燐及びいおうなどの黒鉛化阻害元素量を減らすなどの化学組成の調整による方法及び適当な接種処理による方法、(2)塗型材による方法、などの対策が講じられている。

この発明は、上記従来方法とは異なり、鑄込み前の溶湯に低温度（キッシュ黒鉛の浮いた状態）に溶解した過共晶組成の鉄-炭素合金を添加することにより、チルの発生を防止し、健全なねずみ鋳鉄を得ようとするもので、従来方法とは全く異なる、経済的かつ容易に実施しうる新しい方法を提供している。

元湯として3.2%C、1.8%Siの鋳鉄30kgを1600℃に高周波溶解炉で溶解したものをを用い、これに1350℃に溶解した過共晶組成(4.3%C、1.8%Si)の溶湯1.36kgを元湯の温度が1350℃に下ったときに添加接種した。元湯のチル量は、36.5mmであった。これに対して接種をおこなったものは18.0mmで50%のチル減少率であった。

金型用無チル鋳鉄の製造方法

発明者 菊地政郎，宮田征一郎

公 告 昭和51年7月16日 昭51-23368

登 録 昭和52年3月5日 第 847260号

この発明は、金型用無チル鋳鉄の製造法に関するもので、化学組成が普通のねずみ鋳鉄の炭素、けい素、マンガ、ン、燐、いおうの範囲内の鋳鉄の通常金型鑄造法において、鋳鉄のA₁変態点を越える温度域における加熱昇温速度を80℃/min以上にすることを特徴とする金型鑄造用無チル鋳鉄の製造方法である。

一般に、鋳鉄は急冷されるとセメンタイトが晶出してチル化してしまう。従って、冷却速度の速い金型鑄造においては、チル化の傾向が大きい。このことが金型鑄造における一つの欠点となっていた。従来、金型鑄造においては、チルの発生を防止するために、(1)化学組成の調整、(2)接種、(3)塗型、などの対策が講じられている。

この発明は、上記従来法とは異なり、配合材料を、そのA₁点以上の温度において、80℃/min以上の加熱昇温速度で溶解することが特徴である。また、この発明は、従来技術の欠点を克服し、かつ経済的に優れ容易に実施しうる新しい金型鑄造用無チル鋳鉄の製造方法を提供している。

この方法は、従来方法に比較して非常に簡単であり、かつ経済的であることが特徴で、種々の用途が期待されるが、とくに薄物鑄物あるいは塗型を用いない金型鑄造のように著しく冷却速度の早いものに対して非常に有望であると考えられる。

3.6%C、1.8%Siの鋳鉄8.0kgを高周波炉を使ってアルミナ質のつばで、A₁点(900℃)以上の温度で110℃/minの速度で1350℃まで加熱溶解したのち、1300℃で鑄込んだ。断面を破断し、チル検査をおこなったが、チルの発生は皆無であった。

通巻 第236号

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行人 保 坂 彬 夫
印 刷 株式会社 三 興 印 刷
東 京 都 新 宿 区 信 濃 町 12
電 話 東 京 (03)359-3811(代表)

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
電話 東京 (03) 719-2271 (代表)
郵便 番 号 1 5 3