

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年9月13日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/121389 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) F16L 11/16 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01) G21D 1/00 (2006.01)
C22C 38/50 (2006.01) C22C 38/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056175
- (22) 国際出願日: 2012年3月9日(09.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-053444 2011年3月10日(10.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社(MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).
- (71) 出願人(日本についてのみ): 関西電力株式会社(THE KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒5308270 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番16号 Osaka (JP). 四国電力株式会社(SHIKOKU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒7608573 香川県高松市丸の内2番5号 Kagawa (JP). 九州電力株式会社(KYUSHU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒8108720 福岡県福岡市中央区渡辺通二丁目1番82号 Fukuoka (JP). 北海道電力株式会社(HOKKAIDO ELECTRIC POWER COMPANY, INCORPORATED) [JP/JP]; 〒0608677 北海道札幌市中央区大通東1丁目2番地 Hokkaido (JP). 日本原子力発電株式会社(THE JAPAN ATOMIC POWER COMPANY) [JP/JP]; 〒1010053 東京都千代田区神田美土代町1番地1 Tokyo (JP).
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社(SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 前口 貴治(MAEGUCHI Takaharu) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 廣 孝文(HIRO Takafumi) [JP/JP];

〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 大塚 重満(OTSUKA Shigemitsu) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 横山 裕(YOKOYAMA Yutaka) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 三牧英仁(MIMAKI Hidehito) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 清水 俊介(SHIMIZU Shunsuke) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 木ノ村庄司(KINOMURA Shoji) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 岡田 浩一(OKADA Hirokazu) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 神崎 学(KANZAKI Manabu) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 森 隆一郎, 外(MORI Ryuichirou et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: MATERIAL FOR NUCLEAR POWER DEVICE, HEAT TRANSFER TUBE FOR STEAM GENERATOR, STEAM GENERATOR, AND NUCLEAR POWER PLANT

(54) 発明の名称: 原子力機器用材料、蒸気発生器用伝熱管、蒸気発生器及び原子力プラント

(57) Abstract: This material for a nuclear power device contains, in percentages by mass, 24.5 to 26.5% Cr, 22 to 40% Ni, not more than 0.04% C, 0.05 to 0.5% Si, 0.05 to 0.52% Mn, not more than 0.18% N, not more than 0.5% Ti, and 0.045 to 0.5% Al. The remainder comprises Fe and unavoidable impurities. This heat transfer tube for a steam generator comprises the material for the nuclear power device. This steam generator is provided with the heat transfer tube for the steam generator. This nuclear power plant is provided with the steam generator.

(57) 要約: この原子力機器用材料は、質量%で、Cr: 24.5~26.5%、Ni: 22~40%、C: 0.04%以下、Si: 0.05~0.5%、Mn: 0.05~0.52%、N: 0.18%以下、Ti: 0.5%以下、Al: 0.045~0.5%をそれぞれ含有し、残部がFe及び不可避免的不純物からなる。この蒸気発生器用伝熱管は、前記原子力機器用材料を有する。この蒸気発生器は、前記蒸気発生器用伝熱管を具備する。この原子力プラントは、前記蒸気発生器を具備する。



WO 2012/121389 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

原子力機器用材料、蒸気発生器用伝熱管、蒸気発生器及び原子力プラント 技術分野

[0001] 本発明は、原子力機器用材料、蒸気発生器用伝熱管、蒸気発生器及び原子力プラントに関するものであり、特に、加圧水型軽水炉（PWR）で使用される熱交換器の材料として好適な、伝熱特性、耐食性及び薄肉加工性に優れた原子力機器用材料と、この原子力機器用材料を用いた蒸気発生器用伝熱管、この蒸気発生器用伝熱管を用いた蒸気発生器、及び、この蒸気発生器を用いた原子力プラントに関するものである。

本願は、2011年3月10日に、日本に出願された特願2011-053444号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 一般に、原子力発電所において加圧水型軽水炉に用いられる蒸気発生器（SG）用の伝熱管は、最高温度が300℃以上になるような高温水環境で使用される。このような高温水環境下において用いられる伝熱管は、残留応力等の存在下で応力腐食割れ（SCC）が生じるおそれがあることから、蒸気発生器用伝熱管の材料には、耐腐食性に優れた材料を採用することが、安全性等の観点から必須となる。

[0003] 従来、上述のような蒸気発生器用伝熱管の材料としては、旧来のNCF600（TT600合金）及びその代替材であり、一次系水中における応力腐食割れ（PWSCC）に対して優れた耐久性を備えた特殊熱処理GNCF690（TT690合金）が使用されている。このTT690合金は、実機（加圧水型軽水炉）においても、また、加速環境における数万時間にわたるPWSCC試験においても、これまでに割れの発生が確認されていないものである。このため、TT690合金を蒸気発生器用伝熱管の材料に適用することにより、PWSCCに起因して伝熱管が損傷するという問題は根絶された

ものと考えられている。また、加圧水型軽水炉の蒸気発生器用伝熱管の二次系環境においても、現状では、T T 6 9 0 合金を使用した実機プラントにおける腐食損傷等の問題は顕在化していない。

[0004] しかしながら、蒸気発生器用伝熱管の二次系環境における水質環境は、蒸気発生器用伝熱管と、これを支持する管支持板との隙間のように、イオンの濃縮が生じやすい狭隙部において、 $pH = 9$ 以上のアルカリ環境となる可能性が完全には否定できない。本発明者等による実験的な調査では、濃縮の程度を著しく高めたアルカリ環境下においては、T T 6 9 0 合金にも粒界腐食割れ（I G A）感受性が認められることが明らかとなっている。この環境は、現在の加圧水型軽水炉の温度環境においてはT T 6 9 0 合金の健全性に影響を及ぼすものではないが、より高い冷却水温度条件下において設計寿命を80年程度に延ばすことが求められている次世代の軽水炉では、I G A 感受性のより低い材料を使用することが必要となってくる。

[0005] また、次世代軽水炉の蒸気発生器用伝熱管には、設計寿命の長期化に伴って要求される上述の耐食性の改善以外に、さらに伝熱性能の向上が要求される。即ち、プラント熱効率の向上のためには、軽水炉の二次系側への伝熱効率を上昇させることが必要であることから、伝熱管にも伝熱特性のさらなる向上が要求される。

[0006] また、蒸気発生器用伝熱管の粒界腐食を抑制する方法として、材料中の成分組成設計を適正化する方法が知られている。例えば、Ni基合金（Ni-Cr-Fe合金）においてCr量を高めた材料を採用することにより、軽水炉の一次系及び二次系における伝熱管の応力腐食割れ感受性と粒界腐食感受性を低下させることができ、耐腐食性が向上する。しかしながら、材料中のCr量が高すぎると熱伝導率及び塑性加工性が低下するため、所望の伝熱特性が得られず、また、機械的性質の低下や、細径薄肉の蒸気発生器伝熱管の製造自体が困難になるという問題がある。

[0007] 加圧水型軽水炉において用いる蒸気発生器用伝熱管を製造する際の加工性を向上させるため、伝熱管材料として、Cr量の高いNi-Cr-Fe合金

にC a、M gを添加し、不純物中のB、O、N、Sの含有量を少量に制限することが提案されている（特許文献1を参照）。特許文献1によれば、このような成分の制限により、塑性加工性が向上するとされている。しかしながら、特許文献1に記載の成分組成を有する材料を伝熱管に用いた場合、加工性は向上するものの、C r量が適正範囲でないため、C r量が多くなり過ぎた場合に伝熱特性が低下するという問題や、C r量が多くなりすぎた場合に機械的性質が低下するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第2834982号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、特に、加圧水型軽水炉に用いられる蒸気発生器用伝熱管に好適な、伝熱特性、耐食性及び加工性に優れた原子力機器用材料、蒸気発生器用伝熱管、蒸気発生器及び原子力プラントを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、原子力機器用材料において、まず、成分組成中のC r量に関し、下限を適正に設定することで耐応力腐食割れ性が確保でき、また、上限を適正に設定することで塑性加工性が確保できることを知見した。さらに、成分組成中におけるN i量に関して、下限を適正に設定することでI G A感受性が抑制され、耐食性が確保できるとともに、上限を適正に設定することで、伝熱特性や溶接性が確保できることを知見した。そして、このような材料を適用することにより、特に、原子力発電所の加圧水型軽水炉に用いられる蒸気発生器用伝熱管において、必要な全ての特性を兼ね備えることが可能となることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] 即ち、本発明に係る、伝熱特性、耐食性及び加工性に優れた原子力機器用材料は、質量％で、C r : 24.5 ~ 26.5 %、N i : 22 ~ 40 %、C : 0.04 %以下、S i : 0.05 ~ 0.5 %、M n : 0.05 ~ 0.52 %、N : 0.18 %以下、T i : 0.5 %以下、A l : 0.045 ~ 0.5 %をそれぞれ含有し、残部がF e 及び不可避免的不純物からなることを特徴とする。

[0012] 係る構成の原子力機器用材料によれば、特に、C r 及びN i の含有量を上記範囲に限定することにより、高い塑性加工性を確保しながら、熱伝導率を向上させるとともに、I G A 感受性を抑制できる作用が得られる。

[0013] また、本発明に係る蒸気発生器用伝熱管は、上記の原子力機器用材料を有することを特徴とする。

係る構成の蒸気発生器用伝熱管によれば、上記の本発明に係る原子力機器用材料が用いられたものなので、高い熱伝導率を有するとともに、I G A 感受性が抑制され、耐食性に優れたものとなる。

[0014] また、本発明に係る蒸気発生器は、上記の蒸気発生器用伝熱管を具備することを特徴とする。

係る構成の蒸気発生器によれば、上記の本発明に係る蒸気発生器用伝熱管が用いられたものなので、高い熱伝導率を有するとともに、I G A 感受性が抑制され、耐食性に優れたものとなる。

[0015] また、本発明に係る原子力プラントは、上記の蒸気発生器を具備することを特徴とする。

係る構成の原子力プラントによれば、上記の本発明に係る蒸気発生器を備えてなるものなので、熱伝導性、並びに、耐食性に優れたものとなる。

発明の効果

[0016] 本発明の伝熱特性、耐食性及び加工性に優れた原子力機器用材料によれば、成分組成を適正な範囲に制御することにより、加圧水型軽水炉の二次系側で生じうる高温のアルカリ環境下におけるI G A 感受性が抑制され、優れた耐S C C性を確保できるとともに、伝熱特性に優れた蒸気発生器用伝熱管を

得ることが可能となる。また、塑性加工性に優れることから、蒸気発生器用伝熱管を細径薄肉管として製造することが可能となり、伝熱特性がさらに高められるとともに、生産性が向上する。従って、本発明の原子力機器用材料を、原子力発電所の加圧水型軽水炉における一次系側と二次系側の両方に接する蒸気発生器用伝熱管に適用することにより、加圧水型軽水炉において必要な全ての特性を兼ね備え、特に伝熱特性に優れた蒸気発生器用伝熱管を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1] Cr、Ni、及びFeの含有量と、蒸気発生器の使用温度に近い300℃における熱伝導率の関係を示すグラフである。

[図2] Crの含有量と、加圧水型軽水炉の一次系を模擬した環境下における耐力腐食割れの発生の有無との関係を示すグラフである。

[図3] Crの含有量と、グリーンブル試験における絞り加工特性との関係を示すグラフである。

[図4] Cr及びNiの含有量と、アルカリ環境下の低ひずみ速度引張試験における粒界破面率との関係を示すグラフである。

[図5] アルカリ環境下における粒界腐食割れ感受性の指標である粒界破面率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明に係る伝熱特性、耐食性及び加工性に優れた、原子力機器用材料、蒸気発生器用伝熱管、蒸気発生器及び原子力プラントについて、図面を適宜参照しながら詳しく説明する。

図1～図5は、本発明に係る伝熱特性、耐食性及び加工性に優れた原子力機器用材料（以下、単に原子力機器用材料と略称することがある）の実施の形態を説明する模式図である。図1は、Cr、Ni、及びFeの含有量と、蒸気発生器の使用温度に近い300℃での熱伝導率の関係を示すグラフであり、図2は、Crの含有量と、加圧水型軽水炉の一次系を模擬した環境下における耐力腐食割れの発生の有無との関係を示すグラフであり、図3は、C

rの含有量と、グリーンブル試験における絞り加工特性との関係を示すグラフであり、図4は、Cr及びNiの含有量と、アルカリ環境下の低ひずみ速度引張試験における粒界破面率との関係を示すグラフであり、図5は本発明に係る試験例と従来例の、アルカリ環境下の粒界破面率との関係を示すグラフである。

[0019] 本発明に係る原子力機器用材料は、例えば、原子力発電所の加圧水型軽水炉（PWR）における一次系側及び二次系側の環境の両方に接する蒸気発生器（SG）用の伝熱管の材料として適用されるものである。このようなPWR用途においては、蒸気発生器用伝熱管は300℃以上の高温となり、蒸気発生器用伝熱管と管支持板との隙間においてアルカリ濃縮が生じ、蒸気発生器用伝熱管がpH＝9以上の弱アルカリの水質環境に曝されるおそれがある。このため、弱アルカリ環境下における粒界腐食割れ（IGA）感受性が抑制されて耐食性に優れ、さらに、高い塑性加工性を確保しながら、優れた伝熱特性が得られる原子力機器用材料が要求されるようになっている。

[0020] 上述のような要求を実現するため、本発明の原子力機器用材料は、質量％で、Cr：24.5～26.5％、Ni：22～40％、C：0.04％以下、Si：0.05～0.5％、Mn：0.05～0.52％、N：0.18％以下、Ti：0.5％以下、Al：0.045～0.5％をそれぞれ含有し、残部がFe及び不可避免的不純物からなるNi-Cr-Fe合金の構成を採用している。このように、特に、Cr及びNiの含有量を上記範囲に限定することにより、蒸気発生器用伝熱管を製造する際の高い塑性加工性を確保することが可能になるとともに、熱伝導率が高められ、且つ、IGA感受性が抑制できるという作用が得られる。

[0021] 以下、本発明に係る原子力機器用材料の成分組成に関し、各元素の規定理由について詳述する。なお、以下の説明において含有量を示す「％」は、特に指定が無い限り「質量％」を表すものとする。

[0022] 「Cr：クロム」24.5～26.5％

鉄基あるいはニッケル基合金に対してCrを添加することにより、合金上

に形成される緻密な酸化物皮膜が有する保護作用によって、耐ＳＣＣ性、耐孔食性を著しく向上させる効果が得られる。Ｃｒの含有量が少なすぎると、ＩＧＡ感受性が高まって耐ＳＣＣ性が低下することから、Ｃｒは２４．５％以上含有することが必要である。一方、Ｃｒの含有量が多すぎると、熱伝導率が低下するとともに、固液共存温度域が縮小して溶接性が低下するため、フェライト相が出現しない範囲で、極力高いＣｒ量とすることが望ましい。一方で、従来材料であるＴＴ６９０合金と比較して熱伝導率の向上を図る場合、Ｃｒの含有量を低く抑える必要がある。本発明では、熱伝導率に及ぼすＣｒ含有量の影響を推定することにより、その上限を２６．５％とした。

以上の理由により、本発明では、伝熱特性、耐食性及び加工性の全てを満足する領域として、Ｃｒの含有量を２４．５～２６．５％の範囲に規定した。Ｃｒ含有量は、好ましくは２４．５～２５％である。

[0023] 「Ｎｉ：ニッケル」２２～４０％

Ｎｉは、一般的に耐食性を向上させるのに有効な元素であり、特に、耐酸性、並びに、塩化物イオンを含有する高温水中における耐ＳＣＣ性を向上させる効果が得られる。Ｎｉの含有量が少なすぎると、合金中にフェライト相が出現するため、Ｎｉは２２％以上含有することが必要である。一方で、熱伝導率の向上を図る場合、一般的にはＮｉ含有率が高いほど熱伝導率が上昇するが、発明者らは、Ｃｒ含有量を上記範囲に限定すれば、逆に、Ｎｉの含有量が低いほど熱伝導率が上昇することを見出し、耐食性と熱伝導率の両方を確保するために、その含有量を４０％以下に制限した。また、全ての金属材料は水に若干溶解するが、蒸気発生器伝熱管材料中のＮｉも微量に一次系水中に溶出する。溶出したＮｉは、炉心において放射性のＣｏ同位体に転換され、ガンマ線を発生するため、プラントのメンテナンス性を低下させる。そのためにはＮｉを極力低減させることが必要であり、この観点からもＮｉ量は４０％以下であることが望ましい。

以上の理由により、Ｎｉの含有量を２２～４０％の範囲に規定した。

[0024] 「Ｆｅ：鉄」（残部）

ニッケル基合金の場合、6%を超えてFeを含有すると、塩化物イオンを含む環境下における耐孔食性や、弱アルカリ環境下における耐隙間腐食性が低下することがある。一方、現在のPWRの環境においては、二次系水への海水混入が生じることは無く、塩化物イオンを含む環境下での耐食性については、それほど重視されない。このため、本発明では、Feについては、熱伝導率や溶接性（固液共存温度域）、IGA感受性、熱間加工性等を評価したうえで、他の元素を添加した合金中における残部としている。

[0025] 「C：炭素」0.04%以下

Cは機械的強度の確保に必須である元素である。一方で、ニッケル基合金においては、 $M_{23}C_6$ 炭化物（Mは主としてCrである）が粒界に整合析出すると耐PWSCC性向上に有効であることが明らかになっているが、Niが少なくFe含有量が多い合金においては、 $M_{23}C_6$ 炭化物の周囲に形成されるCr欠乏層が容易に解消しないため、逆に耐食性を悪化させる。C含有量は、好ましくは0.01~0.04%であり、さらに好ましくは0.02~0.03%である。

[0026] 本発明者等は、以上の内容を考慮しながら、固溶化熱処理温度においてCが完全固溶する量を計算状態図の手法によって導出し、Cの上限を0.04%に規定した。

[0027] 「Si：ケイ素」0.05~0.5%

Siは、製鋼時の脱酸剤として有効な元素であり、所定量以上で含有させることが必要である。また、Siは、熱間加工時の粒界割れを減少させ、熱間加工性を向上させる効果がある。しかしながら、Siの含有量が0.5%を超えると、合金の溶接性や清浄度を低下させることから、これを上限とすることが好ましい。一方、Siの含有量が少なすぎると、脱酸効果が不十分となるので、その下限を0.05%とすることが好ましい。

[0028] ここで、酸化性の高いSiは、Crよりも優先的に酸化皮膜を形成するが、Si系の酸化皮膜が形成された場合には、Crの酸化皮膜による保護性が低下する。

上記理由により、本発明においては、S i に関し、脱酸時に混入させる以上には積極的な添加を行わず、その含有量を0.05～0.5%の範囲に制限する。

[0029] 「M n : マンガン」0.05～0.52%

M n は、S i と同様、脱酸剤として作用する元素であり、所定量以上で含有させることが必要である。また、M n は、熱間加工時の粒界割れを減少させ、熱間加工性を向上させる効果がある。しかしながら、M n の含有量が0.52%を超えると、合金の溶接性や清浄度を低下させることから、これを上限とすることが好ましい。一方、M n の含有量が少なすぎると、脱酸効果が不十分となるので、その下限を0.05%とすることが好ましい。

このため、本発明においては、M n に関し、脱酸時に混入させる以上には積極的な添加を行わず、特別な意図が無い限り、その含有量を0.05～0.52%の範囲に制限する。

[0030] 「N : 窒素」0.18%以下

N は、固溶強化により強度を増大させ、耐孔食性を向上させる効果を有し、フェライト相の生成を抑制してオーステナイト相を安定させる元素としても重要であるが、一般的な耐S C C性、熱間加工性に対して悪影響があり、含有量を抑制することが必要である。また、熱伝導率を低下させるため、本発明が目的とする熱伝導率の高い蒸気発生器伝熱管材料としては、Nの含有量は0.18%以下に抑制することが必須である。

以上により、本発明では、Nの含有量を、熱間加工性、耐S C C性及び熱伝導率を確保する観点から極力低く抑えることとし、その上限を0.18%に制限した。N含有量は、好ましくは0.001%～0.18%であり、さらに好ましくは0.001～0.10%である。

[0031] 「T i : チタン」0.5%以下

T i は、Nと結合してT i N又はT i (C, N)となることにより固溶Nを減少させることで、熱間加工性を改善するのに有効な元素である。通常、このような効果を得るには、T i の含有量をNの含有量の5倍以上とする必

要がある。一方、Ti量が0.5%を超えると、その効果が飽和することから、上限を0.5%とした。

[0032] 「Al：アルミニウム」0.045～0.5%

Alは、Si、Mnと同様、脱酸剤として有効な元素であるが、その含有量が0.5%を超えると合金の清浄度を低下させるため、この量を上限とすることが好ましい。しかしながら、Alの含有量が少なすぎると脱酸効果が不十分となり、熱間加工性の低下を招くので、その下限を0.045%とすることが好ましい。このようなAlを脱酸剤として添加することで、合金中の酸素が低減されることにより、間接的に耐食性を改善することができる。

上記理由により、Alを添加する場合の含有量を0.045～0.5%の範囲に規定する。

[0033] 「Cr、Ni含有量と、伝熱特性、耐食性及び加工性との関係」

本発明の原子力機器用材料においては、上述したように、Crの含有量を24.5～26.5%の範囲に規定するとともに、Niの含有量を22～40%の範囲に規定している。本発明では、特に、Cr及びNiの含有量を上記範囲で適正に制御することにより、優れた伝熱特性、耐食性及び加工性を有し、PWRの二次系において好適な伝熱管材料が実現できるものである。

[0034] また、下記表1に、後述の実施例において詳述する、評価試験用の供試材の成分組成一覧を示す。

[0035]

[表1]

成分	試験例			比較例								従来例	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
C	0.02	0.029	0.028	0.029	0.029	0.03	0.03	0.03	0.019	0.019	0.025	0.02	
S i	0.18	0.19	0.18	0.2	0.19	0.15	0.2	0.5	0.3	0.03	0.22	0.2	
Mn	0.52	0.22	0.22	0.22	0.51	0.22	0.22	4.88	0.3	0.31	0.26	0.1	
P	0.01	0.009	0.01	0.01	0.011	0.012	0.01	0.012	0.011	0.011	0.008	-	
S	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.003	
C u	0.48	0.01	0.02	0.01	1.45	0.01	0.01	0.01	0.04	0.06	0.25	0.1	
N i	23.95	35.07	32.41	14.06	43.94	31.65	33.18	14.03	54.84	45.03	59.22	75.1	
C o	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	-	
C r	24.77	24.79	24.94	20.98	29.82	34.48	21.69	22.99	35.04	35.18	29.8	15.1	
F e	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	8.9	8.5	
M o	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	1.55	<0.01	<0.01	1.54	0.03	0.04	<0.01	-	
T i	<0.01	<0.01	0.2	0.3	0.3	<0.01	<0.01	<0.01	0.28	0.3	0.25	-	
A l	0.045	0.052	0.28	0.28	0.29	0.078	0.097	0.044	0.24	0.24	0.24	-	
N b	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.096	0.003	0.003	<0.002	-	
N	0.15	0.0016	0.0019	0.008	0.0038	0.227	0.177	0.264	0.0085	0.0074	0.0091	-	

[0036] 図1のグラフに、Cr、Ni、及びFeの含有量と、蒸気発生器の使用温度に近い300℃での熱伝導率の関係を示す。Ni含有量が約50%以上では、Ni含有量が増加するに従い熱伝導率が増大するが、Ni含有量が約50%以下では、Ni含有量が減少するに従い熱伝導率が増大する。

[0037] 図2のグラフに、Crの含有量と、加圧水型軽水炉の一次系を模擬した環境下における応力腐食割れの発生の有無との関係を示す（360℃、逆U曲げSCC試験）。

図2中に示すように、応力腐食割れ感受性の観点から、Crが20%以上含有されていれば、PWR一次系の水中において、割れの発生が防止できることが明らかである。

[0038] また、図3のグラフに、Crの含有量と、グリーンブル試験における絞り加工特性との関係を示す。図3に示すように、Crが21～26.5%の範囲で含有されていれば、1300℃における絞り（グリーンブル試験）が100%近くに達し、塑性加工性に富んでいることが明らかである。

[0039] また、図4のグラフに、Cr及びNiの含有量と、低ひずみ速度引張試験における粒界破面率との関係を示す。図4に示すように、Crが24.5～26.5%の範囲、Niが22%以上含有されていれば、フェライト相が出現することが無く、耐IGA性が抑制され、優れた耐食性が得られることが明らかである（表1中の供試材I～III参照）。

[0040] 図5は、本発明に係る試験例、比較例及び従来例を含む供試材を対象として、アルカリ環境下における粒界腐食割れ感受性の指標である粒界破面率を比較したグラフを示す。比較に当たり、従来例である供試材XIを基準として、粒界破面率の差を100分率（%）で示した。本発明に係わる供試材I～IIIは、従来例である供試材XI（TT690合金）及び供試材XII（TT600合金）を上回る耐食性が得られることが明らかである。

[0041] また、下記表2に、試験例、比較例及び従来例の熱伝導率の一覧を示す。下記表2に示すように、Crが24.5～26.5%、Niが22～40%の範囲で含有されていることにより、試材XI（TT690合金）を上回る

熱伝導率が得られることが明らかである（表 1 中の供試材 I ～ III 参照）。

[0042] [表2]

	試験例			比較例						従来例	
	I	II	III	IV	V	VII	VIII	IX	X	XI	XII
熱伝導率 (300℃)	18.4	19.0	17.9	19.1	16.5	17.8	18.4	16.8	17.1	16.8	19.0

[0043] 上記各表及び各図を参照した説明により、特に、C rの含有量を24.5～26.5%、N iの含有量を22～40%の範囲に規定することで、PWRの二次系において求められる伝熱特性、耐食性及び加工性の全ての特性が優れたものとなることが明らかである。

[0044] 以上説明したように、本発明に係る伝熱特性、耐食性及び加工性に優れた原子力機器用材料によれば、成分組成、特にC r量及びN i量を適正な範囲に制御することにより、高温のアルカリ環境下におけるIGA感受性が抑制され、優れた耐SCC性を確保できるとともに、伝熱特性に優れた蒸気発生器用伝熱管を得ることが可能となる。また、塑性加工性に優れることから、蒸気発生器用伝熱管を細径薄肉管として製造することが可能となり、伝熱特性がさらに高められるとともに、生産性が向上する。従って、本発明の原子力機器用材料を、原子力発電所の加圧水型軽水炉における一次系又は二次系に用いられる蒸気発生器用伝熱管に適用することにより、加圧水型軽水炉において必要な全ての特性を兼ね備えた蒸気発生器用伝熱管を実現することができる。

[0045] また、本発明に係る蒸気発生器用伝熱管は、上述した本発明に係る原子力機器用材料が用いられてなるものである。本発明の蒸気発生器用伝熱管によれば、上記原子力機器用材料が用いられたものなので、高い熱伝導率を有するとともに、IGA感受性が抑制され、耐食性に優れたものとなる。

[0046] また、本発明に係る蒸気発生器は、上述した本発明に係る蒸気発生器用伝熱管が用いられてなるものである。本発明の蒸気発生器によれば、上記蒸気発生器用伝熱管が用いられたものなので、高い熱伝導率を有するとともに、IGA感受性が抑制され、耐食性に優れたものとなる。

[0047] また、本発明に係る原子力プラントは、上述した本発明に係る蒸気発生器が備えられてなるものである。本発明の原子力プラントによれば、上記蒸気発生器を備えてなるものなので、熱伝導性、並びに、耐食性に優れたものとなる。

実施例

[0048] 以下、実施例を示して、本発明の伝熱特性、耐食性及び加工性に優れた原子力機器用材料を更に詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

[0049] [供試材の製造]

本実施例では、まず、上記した表 1 に示す化学成分組成の合金を真空溶解法で溶製した後、熱間鍛造、熱間圧延及び冷間圧延を施すことで厚さ 14 mm 及び 5 mm の板材からなる供試材（サンプル）に仕上げた。そして、これらの供試材から、以下に説明するような各種特性を評価するための試験片を採取した。

[0050] [評価試験項目]

上記手順によって作製した供試材について、以下に説明するような項目の各種評価試験を実施した。

[0051] 「二次系環境での粒界腐食割れ（IGA）感受性確認試験（SSRT試験）」

本実施例では、PWRの二次系環境における供試材のIGA感受性を評価するため、二次系酸性模擬環境及び二次系アルカリ性模擬環境条件で低ひずみ速度引張試験（SSRT試験：Slow Strain Rate Technique）を行い、IGA感受性を比較評価した。

IGA感受性確認試験においては、まず、各供試材から厚さ 2 mm、試験部の幅 4 mm である平板型の SSRT 用単軸引張試験片を採取した。

[0052] 次に、採取した試験片を、SSRT試験装置内に設置し、SSRT試験を実施した。試験条件は、試験溶液が 10% 水酸化ナトリウム水溶液（pH 11.5）、温度 300℃、電位は +100 mV vs Ec、ひずみ速度 $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ である。試験片への定電位の付与にはポテンショスタットを用いた。

[0053] また、粒界破面率（%）は、SSRT試験が完了した試験片を用い、次式
{（試験環境に影響を受けた破面の面積／全破面の面積）× 100（%）}
で求めた。

[0054] 図3及び図4のグラフに示すように、Crが24.5～26.5%の範囲であり、Niが22%以上含有された本発明に係る供試材Ⅰ～Ⅲは、フェライト相が出現することが無く、粒界破面率が21～26%と抑制されている。これにより、本発明に係る供試材Ⅰ～Ⅲは、IGA感受性が抑制され、耐食性に優れていることが明らかである。

これに対し、CrあるいはNiの何れかの含有量が適正でない、比較例である供試材Ⅳ、Ⅴ並びにⅩは、IGA感受性が認められ、耐食性に劣ることがわかる。

[0055] 「加工性評価試験」

本実施例では、以下の条件及び手順により、各供試材の加工性を評価した。

一般的に、伝熱管を製造する際の塑性加工としては、熱間加工による素管製造、それに続く冷間加工による最終仕上げが挙げられる。本実施例においては、各供試材の熱間加工性をグリーブル試験の結果で、冷間加工性を引張試験の結果によってそれぞれ評価し、実機サイズの伝熱管の製造が可能であるか否かを判定した。また、熱間加工に関しては、具体的には、押出成形を行うことで細径管を製造する工程における加工性を、グリーブル試験の結果で評価した。

[0056] また、本実施例では、グリーブル試験を行うに際し、当該試験で得られる評価項目から熱間加工性を以下の基準で評価した。

(1) 熱間延性：実機のSG伝熱管の、熱間加工の温度域での絞りの大きさが、熱間延性、特に形状や表面品質の大きさに対応する。即ち、絞りが大きいほど熱間加工性が良好である。

(2) ゼロ延性温度：伸びが0（実用上、20%以下と定義）となる温度である。即ち、ゼロ延性温度が高いほど粒界での部分溶融が生じにくく、熱間加工性が良好である。

(3) 変形抵抗：実機のSG伝熱管の、熱間加工の温度域での引張強さの大きさが、熱間加工時の変形抵抗に対応する。即ち、変形抵抗が低いほど熱間

加工性が良好である。

[0057] 加工性評価試験にあたっては、まず、各供試材から平行部φ10mmの丸棒引張試験片を採取した。

グリーンブル試験のヒートパターンとしては、1250℃以上でゼロ延性温度を評価する試験においては、試験温度まで3分で昇温して3分間保持するパターンの後、引張試験を行った。また、1250℃未満の熱間延性を評価する試験においては、1250℃まで3分で昇温して3分間保持するパターンの後、試験温度まで100℃/minで降温させ、試験温度到達後に、直ちに引張試験を行った。

なお、引張試験におけるひずみ速度は10/sとした。そして、引張試験の後、試験片の外観観察と破断部の外径測定を行い、破断絞りを求めるとともに、最大荷重より引張強さを求めた。

[0058] 図3のグラフに示すように、Crが21～26.5%の範囲で含有された成分組成を有する、本発明に係る供試材Ⅰ～Ⅲは、グリーンブル試験における1300℃での絞りが100%近くに達している。これにより、本発明に係る供試材Ⅰ～Ⅲは、塑性加工性が顕著に優れていることが明らかである。

これに対し、Crの含有量が本発明の規定範囲外とされた比較例である供試材Ⅳ～Ⅵは、グリーンブル試験における1300℃での絞りが40～90%程度となっており、塑性加工性が低下していることがわかる。

[0059] 「熱伝導率評価試験」

本実施例では、以下の条件及び手順により、各供試材の熱伝導率を測定することで、熱伝導性の評価を行った。

厚さ5mmの供試材から、直径10mm、厚さ1mmの円板状試験片を製作して、比熱、密度及び熱伝導率を測定した。密度はアルキメデス法を用いて測定した。また、比熱、熱伝導率は、円板状試験片を300℃に保持した状態で、JIS R 1611に従い、レーザーフラッシュ法を用いて測定を実施した。

[0060] 上記した表2に一覧を示したように、Crが24.5～26.5%、Niが22～40%の範囲で含有された、本発明に係る供試材Ⅰ～Ⅲは、熱伝導率が17.9～19.0 (W/(m・k)) の範囲であり、耐食性が低い従来例である供試材XⅡ (TT600合金) (19.0 (W/(m・K))) に比べて伝熱特性に劣るが、従来例である供試材XⅠ (TT690合金) (16.8 (W/(m・k))) に比べて伝熱特性に優れることが明らかである。

[0061] 以上説明した各評価試験の結果より、本発明に係る原子力機器用材料が、伝熱特性、耐食性及び加工性に優れていることが明らかとなった。従って、本発明の原子力機器用材料を、原子力発電所の加圧水型軽水炉における蒸気発生器用伝熱管に適用することにより、加圧水型軽水炉において必要な全ての特性を兼ね備えた蒸気発生器用伝熱管を実現できることが明らかである。

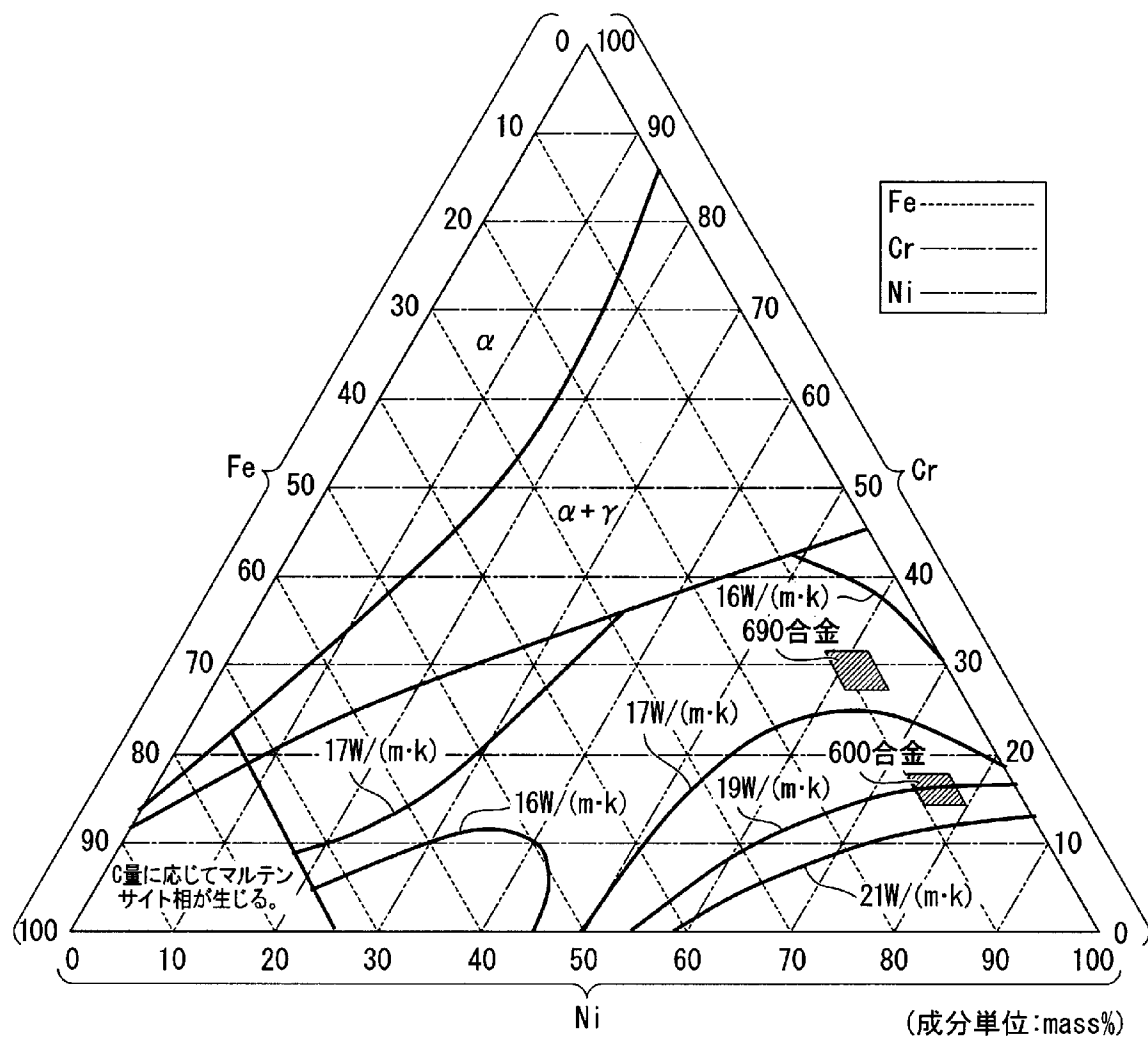
産業上の利用可能性

[0062] 本発明の一態様に係る原子力機器用材料は、伝熱特性、耐食性及び加工性に優れるため、原子力発電所の加圧水型軽水炉における蒸気発生器用伝熱管に適用できる。

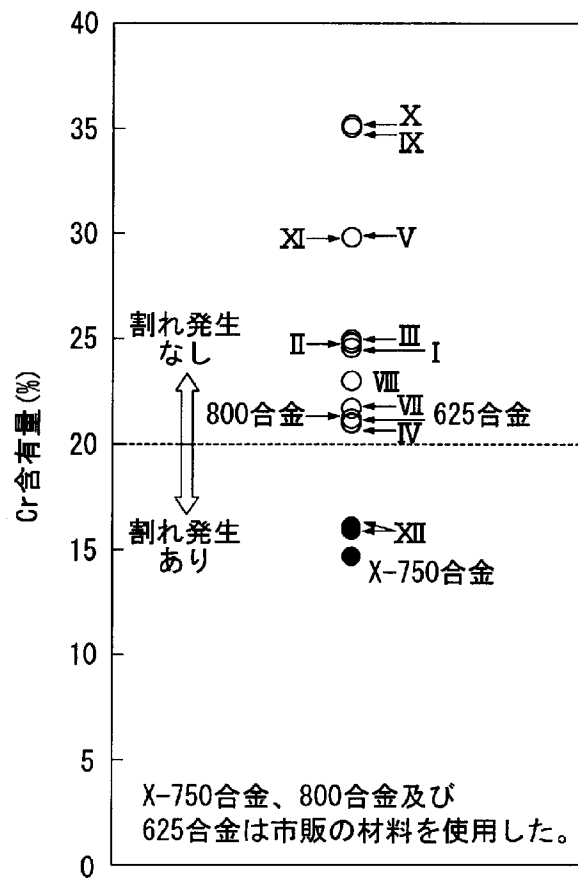
請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、Cr : 24.5 ~ 26.5 %、Ni : 22 ~ 40 %、C : 0.04 %以下、Si : 0.05 ~ 0.5 %、Mn : 0.05 ~ 0.52 %、N : 0.18 %以下、Ti : 0.5 %以下、Al : 0.045 ~ 0.5 %をそれぞれ含有し、残部がFe及び不可避免の不純物からなることを特徴とする原子力機器用材料。
- [請求項2] 請求項1に記載の原子力機器用材料を有することを特徴とする蒸気発生器用伝熱管。
- [請求項3] 請求項2に記載の蒸気発生器用伝熱管を具備することを特徴とする蒸気発生器。
- [請求項4] 請求項3に記載の蒸気発生器を具備することを特徴とする原子力プラント。

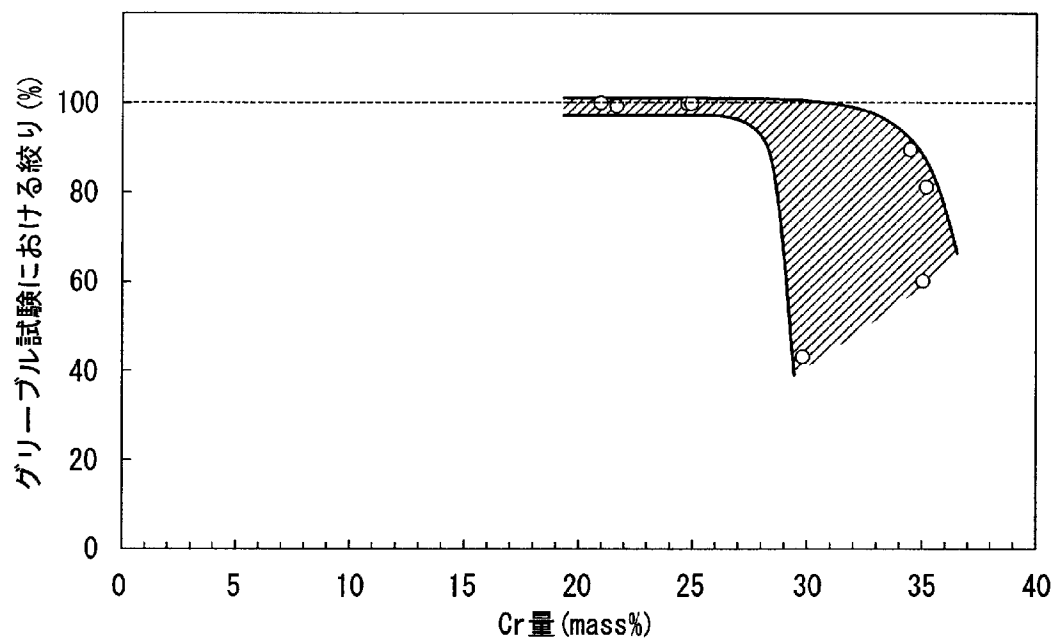
[図1]



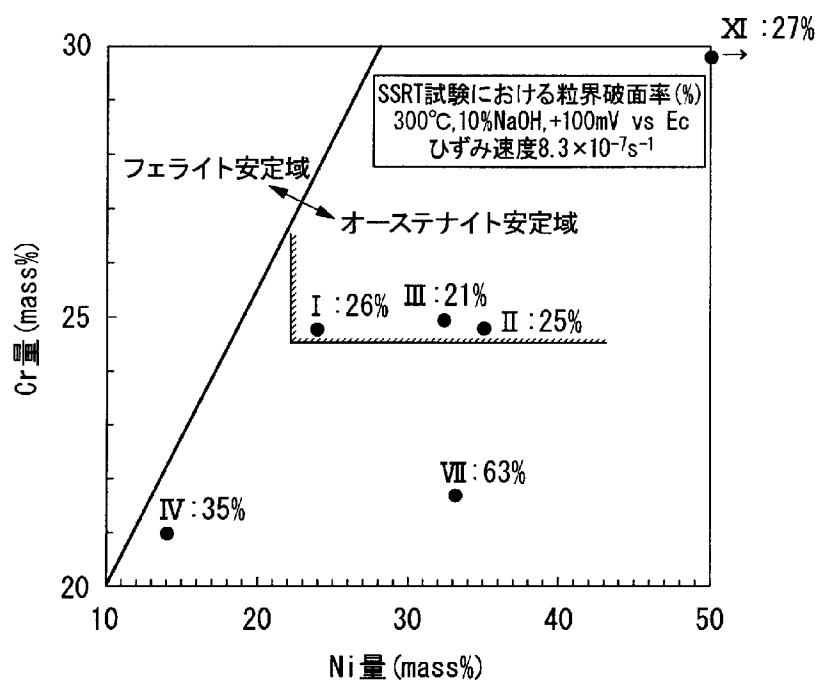
[図2]



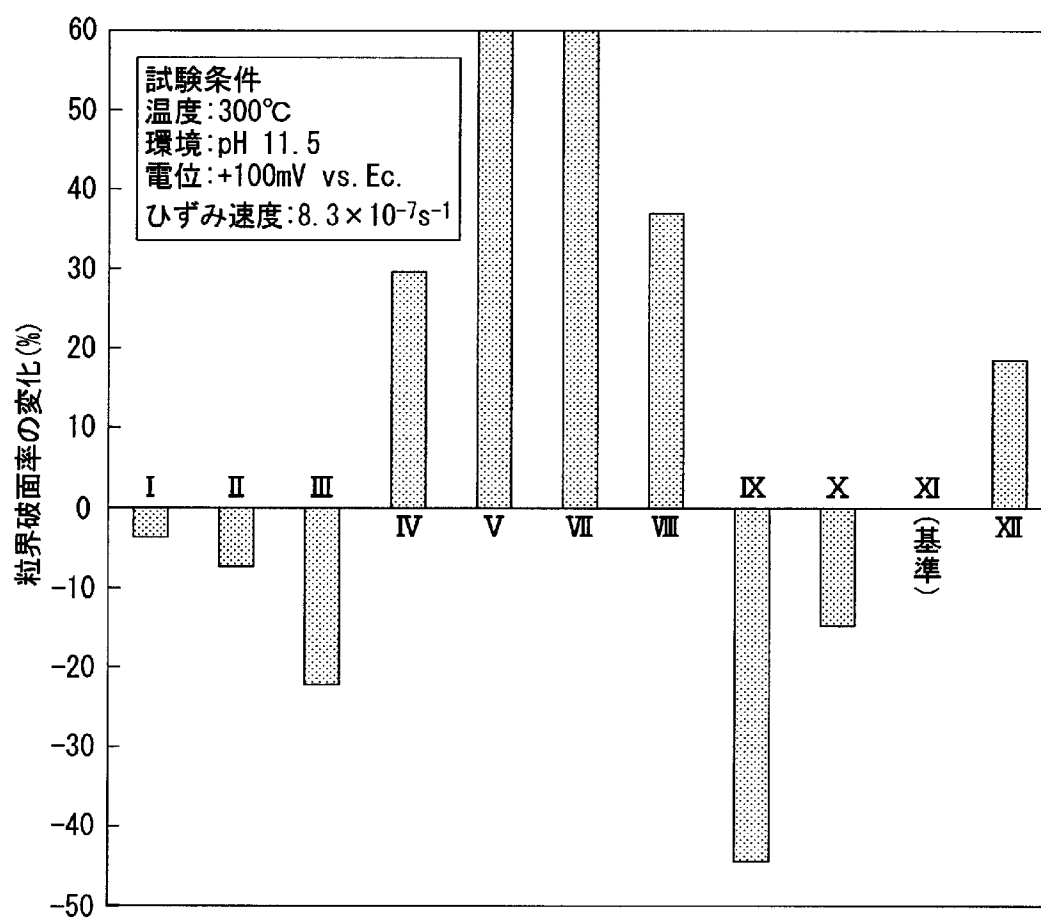
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C38/50(2006.01)i, F16L11/16(2006.01)i, G21D1/00(2006.01)i, C22C38/52(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C38/00, C22C30/00, C22C38/50, F16L11/16, G21D1/00, C22C38/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-112841 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 07 May 1993 (07.05.1993), claims; paragraphs [0001], [0014] to [0021]; table 1 (Family: none)	1-4
X	JP 5-112842 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 07 May 1993 (07.05.1993), claims; paragraphs [0001], [0014] to [0021]; table 1 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 May, 2012 (22.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056175

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-239740 A (Hitachi, Ltd.), 05 September 2000 (05.09.2000), claims; paragraphs [0001], [0012]; table 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2010-159438 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 22 July 2010 (22.07.2010), claims; paragraph [0011]; tables 1 to 4 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C38/50(2006.01)i, F16L11/16(2006.01)i, G21D1/00(2006.01)i, C22C38/52(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00, C22C30/00, C22C38/50, F16L11/16, G21D1/00, C22C38/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 5-112841 A (住友金属工業株式会社) 1993.05.07, 【特許請求の範囲】，【0001】，【0014】 - 【0021】，【表 1】 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 5-112842 A (住友金属工業株式会社) 1993.05.07, 【特許請求の範囲】，【0001】，【0014】 - 【0021】，【表 1】 (ファミリーなし)	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田口 裕健

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

4 6 6 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-239740 A (株式会社日立製作所) 2000.09.05, 【特許請求の範囲】，【0001】，【0012】，【表 1】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2010-159438 A (日本冶金工業株式会社) 2010.07.22, 【特許請求の範囲】，【0011】，【表 1】 - 【表 4】 (ファミリーなし)	1-4