

ガンマ線照射下高温水中における鋭敏化 SUS304 の粒界型応力腐食割れ

© 1992 ISIJ
 ///////////////
 論文
 ///////////////

島貫 静*・仲田 清智*²・安斎 英哉*

Effect of Dissolved Oxygen on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Sensitized SUS304 in High Temperature Water under γ -Ray Irradiation

Shizuka SHIMANUKI, Kiyotomo NAKATA and Hideya ANZAI

Synopsis :

Intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) of sensitized SUS304 has been investigated at 288°C water under γ -ray irradiation with a high dose rate of 2.6×10^3 C/kg using a developed slow strain rate tensile test equipment. The IGSCC susceptibility was increased by γ -ray irradiation in water with 8 ppm dissolved oxygen (DO), and the corrosion potential was also increased by γ -ray irradiation. The IGSCC susceptibility was decreased with decreasing DO in water from 32 ppm to 0.2 ppm.

No IGSCC susceptibility was observed in the hydrogen injected water under γ -ray irradiation. Radical concentrations decomposed by γ -ray irradiation into water were calculated using a computer code. The result suggested that, the radiolytic products were mainly H_2O_2 . An increase in IGSCC susceptibility by γ -ray irradiation seems to be related to an increase in corrosion potential due to the formation of H_2O_2 by γ -ray irradiation. H_2O_2 concentration is remarkably decreased due to hydrogen injection into water under γ -ray irradiation.

Key words : γ -ray irradiation; stress corrosion cracking; SUS304; high temperature water; slow strain rate tensile test.

1. 緒 言

オーステナイトステンレス鋼は、耐食性にすぐれていることから種々の環境下で構造部材として多用されている。水中で放射線照射を受ける環境では、水の放射線分解により種々のラジカルが生成され水質が変化する¹⁾ことにより、材料の耐食性に影響を及ぼす可能性が考えられる。特に応力腐食割れ (SCC) が重要である。

鋭敏化 SUS304 の高温水中での SCC 感受性に及ぼす γ 線照射の影響について、すでにいくつかの研究がある。Fujita ら²⁾は、線量率 12 C/kg の γ 線照射下 250°C 高温水中で、溶存酸素 (DO) 濃度を 8 ppm と 20 ppb 以下に変化させた場合について検討した。DO 濃度の高い時 (8 ppm)、粒界型 SCC (IGSCC) は照射により加速されたが、DO 濃度の低い時 (≤ 20 ppb) には加速されなかったと報告している。また、Saito ら³⁾も、線量率 36 C/kg の γ 線照射下 250°C 高温水中で、通

常水質 (0.2 ppm DO) と水素注入水質 (約 20 ppb DO, 100 ppb DH, DH; 溶存水素) の場合について検討した。通常水質では IGSCC は照射により加速され、一方、水素注入水質では抑制されたと報告している。以上から、SUS304 の γ 線照射下での SCC 感受性は、水質条件に依存して種々異なった挙動をとることがわかる。しかし、これまでの研究は線量率が 10 C/kg 程度の γ 線照射下での結果であり、それより強い照射下での挙動についての報告はない。

本研究は、線量率 2.6×10^3 C/kg ($\sim 1 \times 10^7$ R/h) の強い γ 線照射下高温水中で低ひずみ速度引張 (SSRT) 試験できる装置を用いて、鋭敏化 SUS304 の 288°C 高温水中での SCC 感受性に及ぼす γ 線照射の影響を給水系の DO 濃度を変化させて検討した。また、脱気および水素注入の効果についても調べた。

平成 4 年 2 月 25 日受付 平成 4 年 9 月 4 日受理 (Received on Feb. 25, 1992; Accepted on Sep. 4, 1992)

* (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

*² (株)日立製作所日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.)

2. 実験方法

2.1 供試材および試験片

供試材には、冷間圧延により厚さ 100 μm および 300 μm に仕上げた SUS304 を用いた。Table. 1 にその化学組成を示す。これより、Fig. 1 に示す、平行部長さ 5.5 mm、幅 2.8 mm、全長 15.5 mm の引張試験片を打抜きによって準備した。打抜き後、表面を #800 までのエメリー紙を用いて乾式研磨し、厚さを 90 μm および 280 μm に調節した。その後、アセトン中で超音波洗浄による脱脂を行い、石英管内に 10⁻³Pa 以下で真空封入して 1050°C × 0.5 h + 620°C × 8 h の熱処理をした。

Table 1. Chemical compositions of SUS 304 (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.06	0.62	0.97	0.028	0.005	18.21	8.22

光学顕微鏡による組織写真から直角交叉法によって求めた熱処理後の平均結晶粒径は 38 μm であった。

2.2 γ線照射下 SSRT 試験

Fig. 2 に、本研究に使用した γ線照射下 SSRT 試験装置の概要を示す。Fig. 3 には、本装置の高温水ループの構成図を示す。流量は 0.005 m³/h である。SSRT 試験装置は、オートクレーブ 3 本から構成され、3 本の試験片が同時に試験できる。γ線照射は、⁶⁰Co 線源を

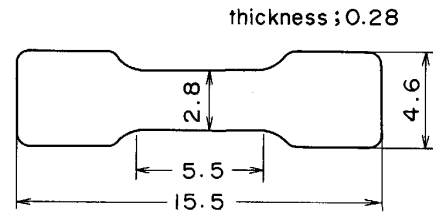


Fig. 1. A specimen used in SSRT tests. (Dimensions in mm)

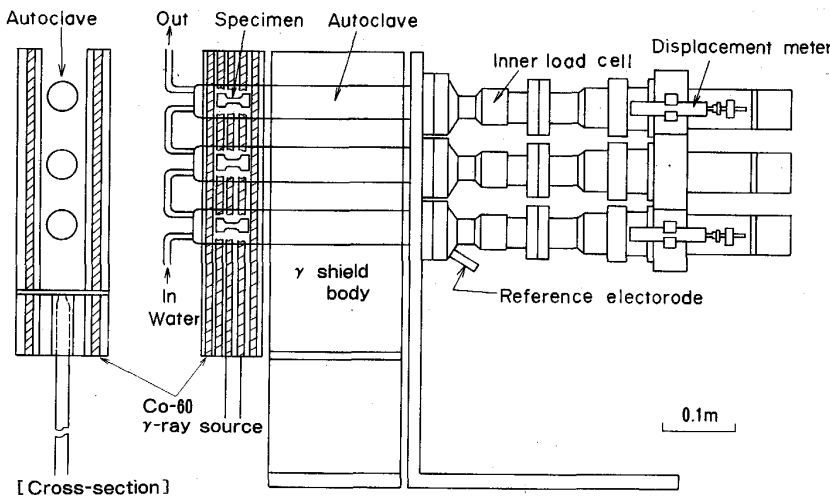


Fig. 2. Schematic drawing of SSRT test equipment under γ-ray irradiation with 2.6 × 10³ C/kg h dose rate.

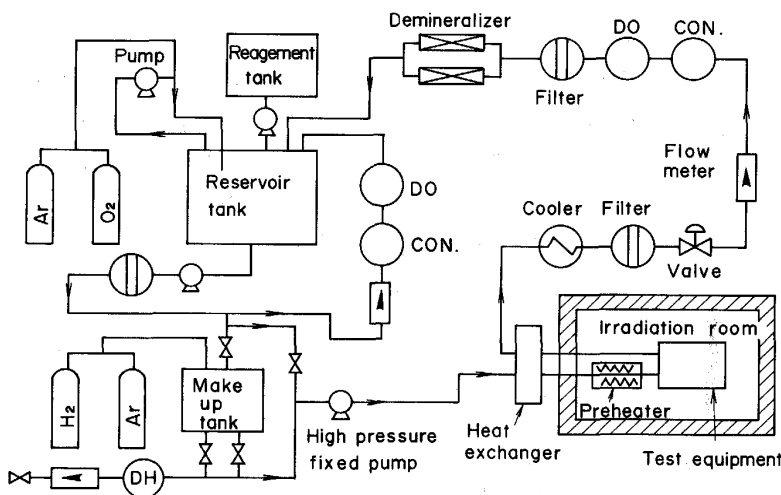


Fig. 3. Flow diagram of high temperature water loop.

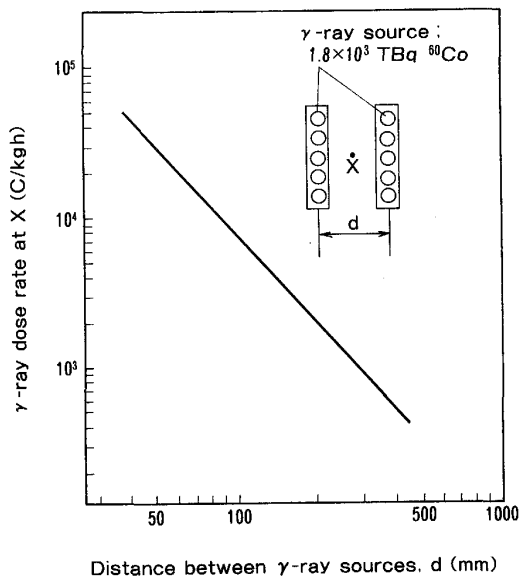


Fig. 4. Relation between γ -ray dose rate and distance between γ -ray sources with 1.8×10^3 TBq ^{60}Co .

用いて、試験部でできるだけ強い線量率を得るために、Fig. 2 に示すようにオートクレーブを線源の間に挟んで行った。Fig. 4 は、このような場合に線源内で得られる線量率を、線源（線源強度； 1.8×10^3 TBq ^{60}Co ）間の距離を変化させて計算した結果である。線源間距離（ d ）の対数と線量率（ x ）の対数は直線関係になり、線源間距離を小さくすればする程、試験部の線量率は増大することがわかる。さらに、本装置ではオートクレーブの小型化とともに薄肉化を行った。オートクレーブには、一般に用いられる SUS316L よりも強度の高い Ti 合金（6Al-4V-Ti 合金）を用いた。以上の検討結果を基に、線源間距離は 120 mm とし、オートクレーブの寸法は、外径 45 mm、肉厚 3 mm とした。この場合の試験片取付部での γ 線の線量率は、アラニン線量計を用いて測定した結果、 2.6×10^3 C/kg/h（ $\sim 1 \times 10^7$ R/h）であった。

SSRT 試験は、288°C、8 MPa 高温高压水中において、ひずみ速度を 3×10^{-7} – 1.5×10^{-3} s $^{-1}$ まで変化させて行った。高温水環境は、給水系の DO 濃度を 32, 8, 2, 0.2 ppm および 1 ppb 以下と変化させた。DO 濃度は酸素ガスとアルゴンガスの貯水槽（オートクレーブ入口側）への流量を調節することにより制御した。さらに、0.2 ppm DO の高温水中への水素注入も行った。水素注入量は 1400 ppb とし、調整は水素注入用タンクを用いて水素ガス圧を制御して行った。試験中、導電率を約 0.07 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に保持した。pH は約 6.5 であった。 γ 線照射は、試験部の水温が 288°C に到達後約 30 分保持してから行った。これとほぼ同時に試験片への負荷を開始

した。本試験では、試験片荷重が小さいために、荷重を精度よく測定する必要がある。このため、荷重測定には高压水中に設置した内部ロードセルを用いた。測定精度は $\pm 1\text{N}$ である。変位は変位計によって測定した。また、試験中の試験片取付部の腐食電位を、SSRT 試験片と同じ材質で製作した無負荷の試料を対極として、外部照合電極（Ag/AgCl；0.1 N KCl）を用いて測定した。以上の測定系を γ 線照射損傷から防止するために、Fig. 2 に示すように、測定系と試験部の間に厚さ 200 mm の鉛遮蔽体を設けた。

SSRT 試験後、走査型電子顕微鏡（SEM）により試験片破面を観察した。得られた破面写真から面積計を用いて破面全体の面積と粒界型破面の面積を求め、下式によって IGSCC 破面率を算出した。

$$\text{IGSCC 破面率} = \frac{\text{粒界型破面の面積}}{\text{破面全体の面積}} \times 100$$

3. 実験結果

3.1 SCC 感受性に及ぼす γ 線照射の影響

SSRT 試験における鋭敏化 SUS304 の SCC 感受性はひずみ速度に依存するので、SCC 感受性への γ 線照射の影響はひずみ速度に依存して現われ方が異なることが考えられる。そこで、ここでは DO 濃度を 8 ppm に保って、ひずみ速度を変化させて SCC 感受性への γ 線照射の影響を検討した。

Fig. 5 は、 γ 線を照射しない高温水中で、ひずみ速度

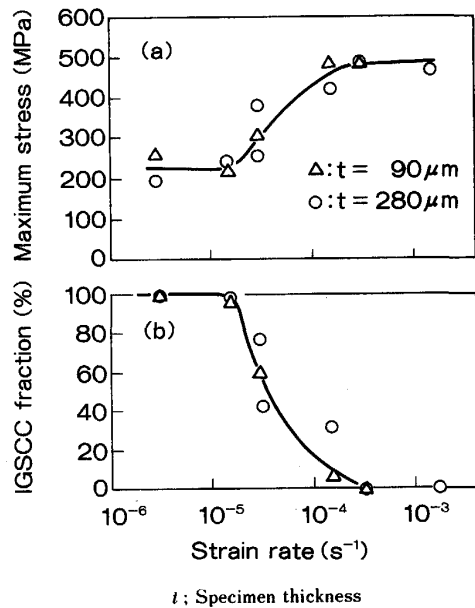


Fig. 5. Strain rate dependence of maximum stress (a) and IGSCC fraction (b) in water at 288°C with 8 ppm DO without γ -ray irradiation in sensitized SUS304.

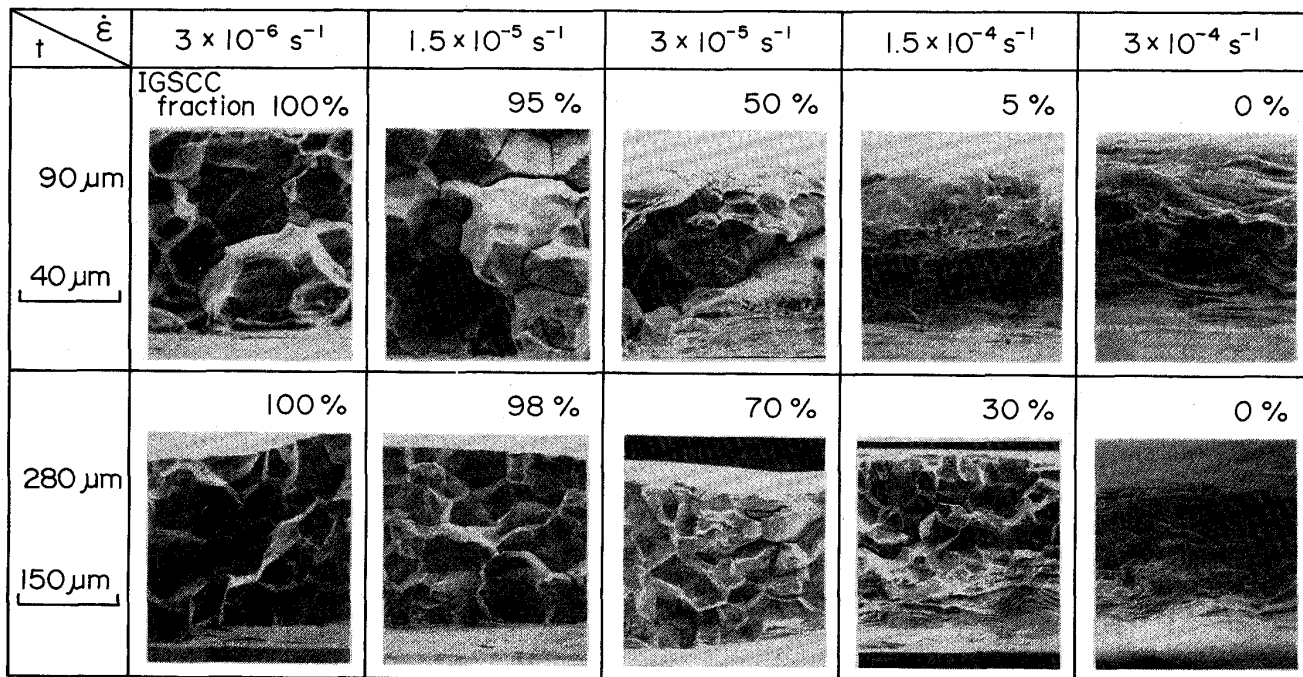


Photo. 1. Fracture surfaces after SSRT tests in various strain rates of sensitized SUS304 in water at 288°C with 8 ppmDO without γ -ray irradiation of the specimens with 90 and 280 μm in thickness.

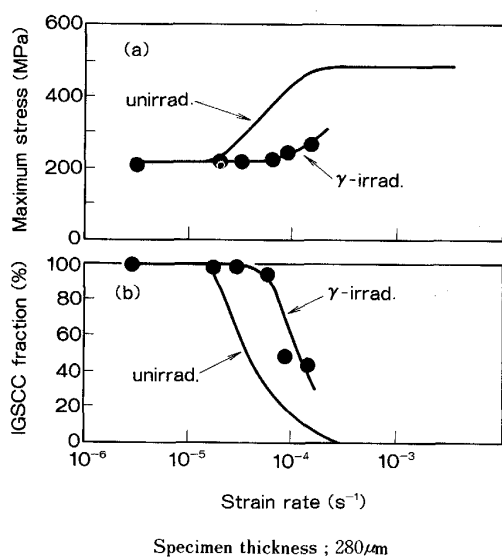


Fig. 6. Strain rate dependence of maximum stress (a) and IGSCC fraction (b) under γ -ray irradiation and unirradiation in water at 288°C with 8 ppmDO in sensitized SUS304.

を 3×10^{-6} から $1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ まで変化させた時、SSRT 試験で得られた応力-ひずみ曲線の最大応力値と IGSCC 破面率を、試験片板厚 (t) 90 および 280 μm の場合について示したものである。また、Photo. 1 にはその時の試験片破面の SEM 像を示す。破面率は、ひずみ速度によって異なり、約 $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 以下ではほぼ 100% の値を示すが、これよりも速くなるにしたがって

小さくなる。最大応力値は、逆にひずみ速度とともに大きくなる。いずれの板厚の試験片についても、最大応力値や IGSCC 破面率には顕著な差異が見られない。このことから、板厚 90 μm 以上ならば、SSRT 試験による IGSCC 感受性の試験片の板厚効果は無視できることがわかる⁴⁾。

一方、Fig. 6 は、 γ 線を照射した環境中で、ひずみ速度を 3×10^{-6} から $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ まで変化させたときの最大応力値と IGSCC 破面率を示したものである。図は、試験片板厚 280 μm の場合について示した。図には、比較のため、Fig. 5 に示した非照射のデータも併記した。ひずみ速度がおおよそ $1.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ よりも遅い速度では γ 線照射と非照射で最大応力値や IGSCC 破面率に差異がみられないが、それ以上ひずみ速度が速くなると γ 線照射の曲線が非照射の曲線よりも高ひずみ速度側に移行する。Fig. 7 には、ひずみ速度 $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の時の γ 線照射した場合としない場合の荷重-変位曲線を示した。Photo. 2 は、それぞれの試験片の SSRT 試験後の破面の SEM 像である。 γ 線照射したものでは照射しないものに比べて最大荷重や破断変位が小さい。割れはいずれの場合も粒界型であるが、 γ 線を照射しない場合、結晶粒の変形が見られ、随所に延性破面が観察される。一方、 γ 線を照射した場合には結晶粒の変形や延性破面は観察されず、すべて粒界破面である。これらのことは、 γ 線照射によって SCC 感受性が増大すること

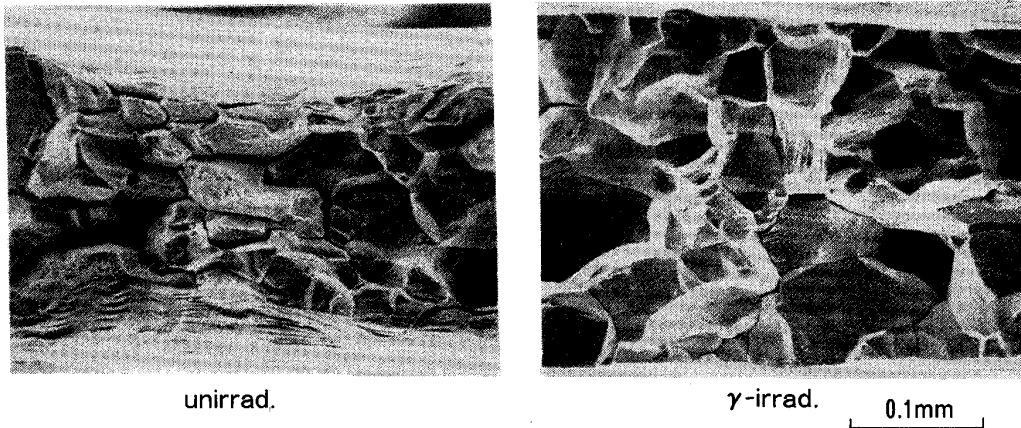


Photo. 2. Fracture surfaces after SSRT tests under γ -ray irradiation with 2.6×10^3 C/kg dose rate and unirradiation.

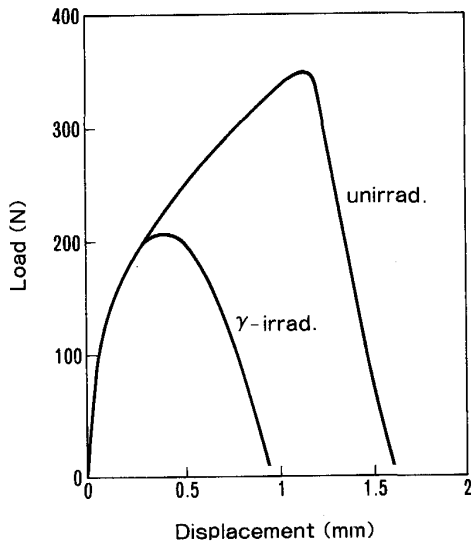


Fig. 7. Load-displacement curves by SSRT tests with strain rate of $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ under γ -ray irradiation and unirradiation in water at 288°C with 8 ppmDO in sensitized SUS304.

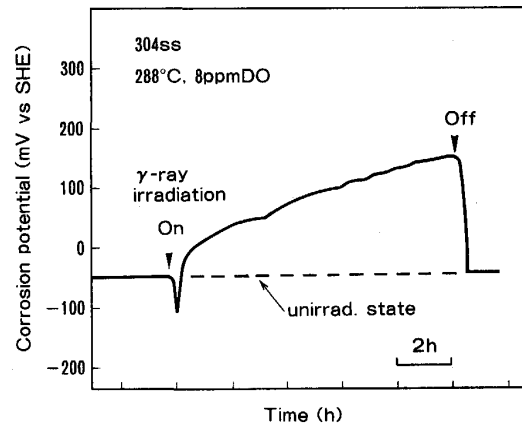


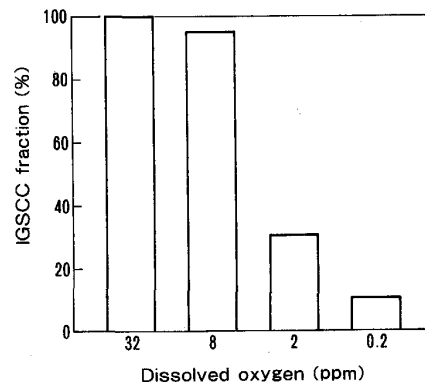
Fig. 8. Change in the corrosion potential by γ -ray irradiation with 2.6×10^3 C/kg dose rate in water at 288°C with 8 ppmDO in sensitized SUS304 in unloaded condition.

を示唆する。

Fig. 8 には、8 ppmDO の高温水中に γ 線を照射したときの無負荷の鋭敏化 SUS304 の腐食電位の変化を示した。 γ 線照射前の腐食電位は約 -50 mV で一定である。照射直後腐食電位の急速な低下が見られるが、その後時間の経過とともに漸次上昇し、およそ 10 時間で約 200 mV になった。照射を停止すると数分以内に照射前の値 -50 mV に戻った。

3.2 γ 線照射下での SCC 感受性に及ぼす DO 濃度の影響

ここでは、 γ 線照射下での SCC 感受性に及ぼす DO 濃度の影響について、 $1.5 - 3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で検討した。Fig. 9 に、 γ 線を照射しながら高温水中の



Strain rate ; $1.5 - 3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Fig. 9. Effect of dissolved oxygen on IGSCC fraction of sensitized SUS304 in water at 288°C under γ -ray irradiation with 2.6×10^3 C/kg dose rate.

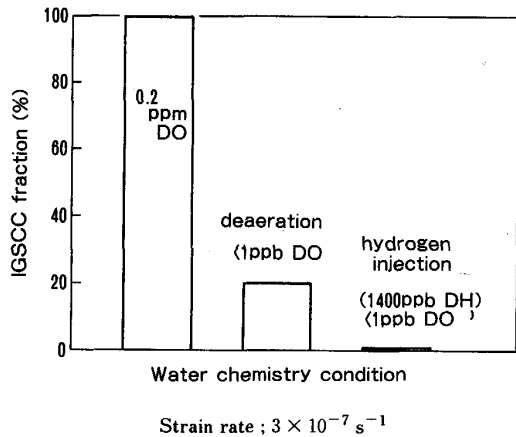


Fig. 10. IGSCC fraction of sensitized SUS304 in 0.2 ppm, less than 1 ppm DO and hydrogen injected water (1400 ppb DH) at 288°C under γ -ray irradiation with $2.6 \times 10^3 \text{ C/kg}$ dose rate.

DO濃度を32, 8, 2および0.2 ppmと変化させた時のSSRT試験後のIGSCC破面率を示す。破面率はDO濃度の低下とともに低下し、 γ 線照射下においても、非照射下の場合^{5)~7)}と同様に、DO濃度の低減によってSCC感受性を低下することがわかる。Fig. 10には、 γ 線照射下で、脱気(<1 ppb DO)および0.2 ppm DO高温水中へ1400 ppbの水素注入した場合のIGSCC破面率を示す。この場合、DO濃度が1 ppb以下と低いことにより、小さなIGSCC感受性を示すと考えられたので、SSRT試験のひずみ速度を $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ とした。図には0.2 ppm DOにおける値も併記したが、この場合100%のIGSCC破面率を示した。非照射下では、DO濃度1 ppb以下の脱気条件でまったくIGSCC感受性を示さなかったが、 γ 線照射下では、約20%のIGSCC破面率を示し、感受性をもった。一方、水素注入下ではIGSCCはまったく観察されなかった。このことから、 γ 線照射下でのSCC感受性の抑制に対して、水素注入の効果があることが示唆される。

4. 考 察

線量率 $2.6 \times 10^3 \text{ C/kg}$ の γ 線照射下288°C高温水中で、鋭敏化SUS304のIGSCC感受性に及ぼす γ 線照射の影響を検討した。その結果、本鋼種の高温水中でのIGSCC感受性は γ 線照射を受けることにより増大することがわかった。Fujitaら²⁾およびSaitoら³⁾の報告にも見られるように、線量率 $1.2 - 3.6 \times 10^4 \text{ C/kg}$ 程度でDO濃度0.2 ppm以上の時、 γ 線照射による鋭敏化SUS304のIGSCC感受性の加速が認められている。しかし、線量率依存性については検討した報告がなく、詳細は明らかでない。IGSCC亀裂進展速度による

評価によれば、非照射と線量率 1.3×10^3 および $2.3 \times 10^3 \text{ C/kg}$ の時の亀裂進展速度は、それぞれ、 7.2×10^{-10} 、 1.0×10^{-9} および $1.3 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ ⁸⁾であり、SSRT試験結果と同様の γ 線照射による加速が認められている。しかし、その加速は、上記のように線量率が大きいても2倍未満である。SSRT試験におけるIGSCC感受性においても、前記したように γ 線照射によってIGSCC感受性が加速されることは明らかであるが、線量率依存性は顕著でないと思われる。

次に、 γ 線照射によりIGSCC感受性が増大する原因について考察する。この場合の γ 線照射の効果は、材料に与える効果と環境に与える効果が考えられる。しかし、 γ 線による材料内の照射損傷はコンプトン効果などによる損傷が考えられるが、金属材料の場合それらの損傷速度は無視できる程度であるので⁹⁾、上記の効果は γ 線照射による水の放射線分解がポイントになると考えられる。

Fig. 11は、化学反応速度論に基づいて水の γ 線照射による放射線分解生成物量を算出する計算コード¹⁰⁾を用いて解析した試験部での分解生成物濃度である。通常水質(a)と水素注入(注入量300 ppb)(b)の場合について、給水系のDO濃度を変化させて計算した。(a)より、 γ 線照射による水の主な放射線分解生成物は H_2O_2 および O_2 である。特に、 H_2O_2 の生成量が多いことがわかる。また、これらは、給水系のDO濃度が高くな

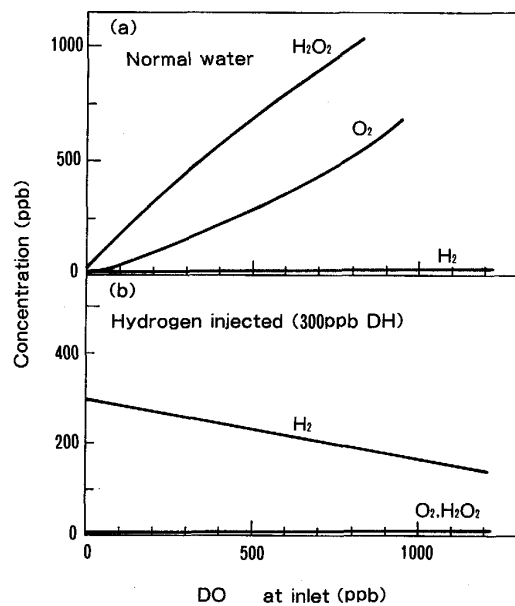
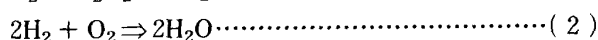


Fig. 11. Calculated radiolytic products concentration at the test section in autoclave exposed to γ -ray irradiation with $2.6 \times 10^3 \text{ C/kg}$ dose rate; (a) normal water, (b) hydrogen injected conditions.

るに従って増大する。H₂O₂ は、O₂ と同様に高温水中で酸化剤として腐食反応を促進すると考えられる。また、Fig. 8 に示したように、腐食電位は γ 線照射によって漸次上昇した。これらの結果から、本鋼種の γ 線照射による IGSCC 感受性の増大は、H₂O₂ などの生成による腐食電位の上昇によると考えられる。また、この場合、Fig. 9 に示したように、DO 濃度が高くなるにしたがって高い IGSCC 感受性を示したのは、DO 濃度の増大とともに H₂O₂ の生成量も増大することにより腐食反応が促進されたことによると考えられる。本実験の場合、給水系の DO 濃度 1 ppb 以下の脱気条件においても IGSCC が観察 (IGSCC 破面率約 20%) された。このような条件においても、 γ 線照射下では約 20 ppb の H₂O₂ が生成されることから、IGSCC の発生には酸化剤の生成が関与している可能性が示唆される。一方、(b) より、水素注入下では H₂O₂ および O₂ 濃度が著しく低下する。これは、注入した水素が、 γ 線エネルギーにより H₂O₂ や O₂ と下記の結合・消滅反応を生じることによると考えられる。この効果について、腐食電位の低下からも確認された⁸⁾。



以上より、 γ 線照射下での水素注入の効果は、(1) および (2) 式の反応により、H₂O₂ および O₂ 濃度が低下することによる腐食電位の低下によると考えられる。

5. 結 言

線量率 2.6×10^3 C/kg の γ 線を照射しながら 288°C の高温水中で低ひずみ速度引張 (SSRT) 試験できる装置を用いて、鋭敏化 SUS304 の粒界型応力腐食割れ (IGSCC) 感受性に及ぼす γ 線照射の影響を給水系の溶存酸素 (DO) 濃度を変化させて検討した。脱気および水素注入の効果についても調べた。その結果は下記のように要約される。

1) 高温水中への γ 線照射により、SSRT 試験後の IGSCC 破面率は増大する。最大荷重や破断伸びは逆に低下する。 γ 線照射によるこのような IGSCC 感受性の増大は、腐食電位の上昇と対応する。

2) 非照射下の場合と同様に、 γ 線照射下においても、IGSCC 感受性は DO 濃度の低減により低下する。しかし、非照射下では IGSCC 感受性をもたない脱気条件 (<1 ppbDO) でも、 γ 線照射下では IGSCC 感受性を示した。一方、水素注入下では、IGSCC はまったく観察されなかった。

3) γ 線照射による高温水の主な放射線分解生成物は、H₂O₂ および O₂ である。これらは給水系の DO 濃度が高くなるほど増大する。 γ 線照射による IGSCC 感受性の増大は、上記の酸化剤の生成による腐食電位の上昇によると考えられる。一方、水素注入下ではそれらの濃度が著しく低下し、腐食電位が低下する。

文 献

- 1) 例えば、G. Huches: Radiation Chemistry, Oxford Univ. Press, UK (1973)
- 2) N. Fujita, M. Akiyama and T. Tamura: Corrosion, **37** (1981), p. 335
- 3) N. Saito, N. Ichikawa, Y. Hemmi, A. Sudo, M. Itow and T. Okada: Corrosion, **46** (1990), p. 531
- 4) 島貫 静, 松下静雄, 仲田清智, 国谷治郎: 材料とプロセス (1988), p. 866
- 5) W. L. Clarke and G. M. Gordon: Corrosion, **29** (1973), p. 1
- 6) W. E. Berry, E. L. White and W. K. Boyd: Corrosion, **29** (1973), p. 451
- 7) 大中紀之, 湊 昭, 庄司三郎, 菊池英二: 第 28 回腐食防食討論会予稿集 (腐食防食協会編) (1981), p. 105
- 8) K. Nakata, S. Shimanuki, H. Anzai, K. Mabuchi, M. Fuse and N. Shigenaka: Proceedings of the 5 th Inter. Sym. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, NACE (1992), p. 955
- 9) 例えば、石野 栞: 照射損傷 [東京大学出版会]
- 10) E. Ibe, A. Watanabe, M. Endo, M. Takahashi and H. Karasawa: Int. Conf. on Water Chemistry (1991) April, p. 269