オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに およぼす γ 線照射の影響

栗 林 宗 孝* 岡 林 久 喜*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 2 (1982), pp. 170-175

Influence of γ -ray Radiation on Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel

Munetaka Kuribayashi* and Hisayoshi Okabayashi*

In order to examine the influence of γ -ray radiation on stress corrosion cracking of sensitized austenitic stainless steel, the SCC tests were conducted with γ -ray radiation in boiling 12% NaCl solution, pH adjusted to 3 with HCl, and in high temperature pure water (230°C (503 K)).

Obtained results are as follows:

(1) γ -ray radiation increased intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) susceptibility of sensitized type 304 stainless steel in boiling 12% NaCl solution, pH adjusted to 3 with HCl. The ferric ions (Fe^{3+}) are radiolytically formed by γ -ray radiation from the ferrous ions (Fe^{2+}) in acid solution, and this phenomenon is the widely known principle of Fricke's Dosimeter. The ferric ions may act as strong oxidizing agent and may increase the susceptibility to IGSCC in the acid boiling chloride solution.

(2) γ -ray radiation increased IGSCC susceptibility of sensitized type 304 stainless steel also in high temperature oxygenated pure water.

(Received July 20, 1981)

I. 緒 言

中性子線や γ 線などの放射線の照射により、構造材料を取り巻く環境の変化が生じる。その結果、構造材料の耐食性や耐応力腐食割れ性が変化することが考えられる。この問題は構造材料そのものが中性子等の放射線の照射を受けて脆化する。いわゆる照射脆化の問題とならんで高線量の照射を受ける原子炉構造物においては、特に重要な問題の 1 つと考えられる。

1921 年に Friends⁽¹⁾により鉄の耐食性におよぼす放射線照射の影響が調べられて以来、多くの研究者達によって種々の材料、腐食環境下での照射の影響に関する研究がなされてきた。1960 年頃までの研究は、Byalobzhetskii⁽²⁾によりまとめられている。この初期の頃の研究の多くは原子炉構造材料の耐全面腐食性を取り扱ったものがほとんどである。それらの結果によれば、 γ 線の照射は種々の腐食溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の腐食減量に、ほとんど影響を与えないとされている。

しかしながら、1962 年にオーステナイト系ステンレス鋼製の原子炉炉内構造物に最初の応力腐食割れが発見され⁽³⁾放射線の照射の応力腐食割れにおよぼす影響が問題となった。この割れは沸騰水形原子炉の Type 304 鋼製の燃料被

覆管において発見され、その後 Type 304L 鋼や Type 347 鋼の燃料被覆管においても認められた⁽⁴⁾。この割れは、鋭敏化をほとんど受けないステンレス鋼の粒界形の応力腐食割れと考えられ、高線量の照射を受けた所ほど多くの割れが認められた。割れの発生原因は、中性子線の照射を受けることによりステンレス鋼が脆化するとともに、粒界に侵入形の原子が凝集し、そこに放射線化学的に発生した水素が関与した水素助長形の割れ (Hydrogen Assisted Cracking) であると結論されている。

しかしながら、この発生機構の説明もまだ十分なものとは言えない。

その後も多くの研究者達により実験室の研究がなされてきたが、それらの多くは中性子線照射による脆化現象に注目し、照射を受けて脆化したステンレス鋼の耐応力腐食割れ性について調べたもので⁽⁵⁾⁽⁶⁾、環境の変化の生じる実際の放射線照射下での耐応力腐食割れ性を取り扱ったものは少ない⁽⁷⁾。

そこで、粒界形応力腐食割れが発生しうる 2 つの腐食溶液を選び、 γ 線照射をおこないながら応力腐食割れ試験を実施し、照射による環境変化が耐応力腐食割れ性にどのような影響をおよぼすかについて調べた。

γ 線は中性子線とは異なり材料の脆化にはほとんど寄与

* 石川島播磨重工業株式会社技術研究所 (Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., Yokohama)

しないと考えられる。従って本研究における照射の影響は、環境の変化、特に水溶液の化学的性質の変化にのみおよぼされると考えられる。

II. 実験準備

1. 材料および熱処理

本研究で用いた材料は、市販の板厚 15 mm の SUS 304 ステンレス鋼板である。材料の化学成分を Table 1 に示す。供試鋼板は前歴の影響をなくす目的で、1100°C で 30 min (1373 K-1.8 ks) 加熱保持した後水冷をおこない、溶体化処理をほどこした。

Table 1 Chemical composition of test material.

Steel	Chemical composition (wt%)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
SUS 304 TP (t : 15 mm)	0.060	0.54	1.47	0.024	0.008	18.52	9.37

溶体化処理をほどこした供試鋼板より、後述する小形円筒状試験片を切り出し、粒界応力腐食割れが発生しやすくなるようにするため、種々の条件で鋭敏化を目的とした熱処理をおこなった。すなわち熱処理温度を 500~800°C (773~1073 K)、熱処理時間を 1~100 h (3.6~360 ks) とした。また一部の試験片に対しては、高温で短時間加熱した後、低温で加熱する 2 段階熱処理をほどこした。これは 2 段階熱処理により鋭敏化が著しく促進されるためである⁽⁸⁾。

これらの熱処理はすべてアルゴン雰囲気電気炉を用いておこなった。

2. 小形円筒状試験片

粒界応力腐食割れ試験に用いた小形円筒状試験片の、寸法ならびに形状を Fig.1 に示す。前述した鋭敏化熱処理終了後、ノッチの反対側に設けた間隙を両側から力を加えることにより密着させ、溶接により固定した。溶接の際には銅放熱板を用いることにより、ノッチ先端部における

Fig.1 Preparation of cylinder type restraint SCC test specimen, closing gap by pressing sides and fixing by TIG welding (dimension in mm).

溶接による温度上昇を 300°C (573 K) 以下におさえた。この試験片は定歪形の試験片の一種であり、上述した操作によりノッチ底部には約 0.25% の歪が残留する。

粒界形応力腐食割れ試験を実施する直前に、800 番のエメリー紙によりノッチ底部を研磨し酸化皮膜の除去をおこない、さらにアセトンを用いて試験片の脱脂洗浄を十分おこなった。

III. 沸騰 12%NaCl 溶液 (塩酸により pH 3 に調整) 中での粒界形応力腐食割れ試験

1. 試験方法

試薬特級の塩化ナトリウムを用いて、12%NaCl 溶液を作り、試薬特級の塩酸により溶液の pH を 3 に調整した。コンデンサー付きのガラス製フラスコ (容量 3 dm³) に 2 dm³ の溶液を入れ、試験片が互いに接触しないようにして沸騰させ応力腐食割れ試験をおこなった。

照射線源としては、試験期間中の平均放射能が 5 Ci (185 GBq) の ¹⁹²Ir 線源を用いた。放射線源から水溶液中心までの距離は約 150 mm とした。照射は応力腐食割れ試験期間中不連続におこない、合計の照射時間は 162 h (583.2 ks) となった。なお合計の応力腐食割れ試験時間は 230 h (828 ks) であった。

照射をおこないながらの応力腐食割れ試験と並行して、照射をおこなわない試験を実施し、試験結果を比較した。応力腐食割れ試験終了後、試験片を切断し 4 断面について 100 倍の光学顕微鏡により調べ、割れ発生の有無を求めた。

Fig.2 Results of SCC tests with and without γ -ray radiation in boiling 12%NaCl solution, pH adjusted to 3 with HCl.

Table 2 Results of SCC tests on double-heat-treated specimens with and without γ -ray radiation in boiling 12%NaCl solution, pH adjusted to with HCl.

Heat treatment	Irradiated	Not irradiated
800°C-15 min+600°C- 1h	○ ●	○ ●
700°C-15 min+500°C-24h	● ●	○ ●
600°C-15 min+500°C-24h	○ ○	○ ○

○ No Crack, ● Cracked

2. 試験結果

沸騰 12%NaCl 溶液中での粒界応力腐食割れ試験の結果を, Fig.2 ならびに Table 2 にまとめて示す. 2 段階熱処理による鋭敏化を受けた試験片の試験結果である Table 2 からは, 照射の影響は明瞭には認められないが, Fig.2 によれば, 明らかに照射により割れが発生した加熱温度域が拡大されており, 水溶液が割れの発生しやすい方向に変化していることがわかる.

割れはいずれも粒界形の応力腐食割れであった.

応力腐食割れ試験終了後の溶液は, 非照射のものは試験前に比べほとんど変化なく透明であったのに対し, 照射を受けたものは腐食生成物を生じ茶濁していた. この腐食生成物は, 12%NaCl 溶液に第 2 鉄イオンを FeCl_3 の形で添加した場合に生じる沈殿物に類似しており $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と判断された.

IV. 高温高圧純水中での粒界形応力腐食割れ試験

1. 試験方法

高温高圧純水中での応力腐食割れ試験には, 筆者らが設計製作した SUS 316L 鋼製の小形のオートクレイブを用いた.

オートクレイブの概略断面形状を Fig.3 に示す. オートクレイブは, 内径 20 mm, 外径 100 mm, 高さ 110 mm の 2 重円筒状構造になっている. 円筒の中心部に放射線源を挿入し, その周囲を水溶液が取り囲むようになるため, 放射線源から水溶液中心までの距離を約 20 mm と非常に短くすることができ, より強い照射が受けられるよう工夫されている.

内容積が約 800 cm^3 のこのオートクレイブに, 約 600 cm^3 の空気飽和の脱イオン水を入れ, 互いに接触しないようにして 12 個の小形円筒状試験片を挿入した. 試験温度は 230°C (503 K) とし, オートクレイブの外側に巻いたマントルヒーターにより加熱した.

照射線源としては, 試験期間中の平均放射能が 20 Ci (740 GBq) の ^{60}Co を用いた. この結果, 溶液中心部での吸収線量は 63.5 krad/h (2.78×10^{-3} Gy/s) となる. 照射は応力腐食割れ試験期間中不連続におこない, 合計の照射時間は

Fig.3 Schematic illustration of cross section of cylindrical autoclave.

232 h (835.2 ks) であった. なおこの場合の合計の応力腐食割れ試験時間は 310 h (1.116 Ms) であった.

照射下での応力腐食割れ試験終了後, 同様な応力腐食割れ試験を非照射下でおこない, 両者の試験結果を比較した.

応力腐食割れ試験終了後, 試験片のノッチ底部が開口するようにして力を加え, ノッチ底部を 30 倍の実体顕微鏡により検査し, 割れ発生の有無を調べた. これは割れが沸騰 12%NaCl 中で発生した割れに比べ非常に小さく, 研磨検鏡のみでは発見が困難なためである.

2. 試験結果

空気飽和の高温高圧純水 (初期溶存酸素量 8 ppm) 中にお

Fig.4 Results of SCC tests with and without γ -ray radiation in high temperature oxygenated pure water (230°C (503 K)).

ける、応力腐食割れ試験の結果をまとめて Fig.4 に示す。沸騰 12%NaCl 溶液の場合と同様、水溶液が照射により応力腐食割れを生じやすくする方向に変化するのが認められる。

割れはいずれも粒界形の割れであった。ノッチ底部における開口した割れの状況を Photo.1 に示す。

応力腐食割れ試験終了後の水溶液の状況は、沸騰 12%NaCl 溶液の場合と同様、照射しないものは透明であるのに対し、照射をおこなったものは腐食生成物を生じ茶濁していた。

応力腐食割れ試験前後の水溶液の化学分析結果を Table 3 に示す。試験をおこなうことにより水溶液の導電率が上昇し、全鉄量も増大する。特に照射を受けた溶液中の全鉄量は、照射を受けないそれに比べ 3 倍以上も増加していた。

Photo.1 Appearance of crack on notch root after SCC test with γ -ray radiation in high temperature oxygenated pure water (The material was heat treated at 600°C (873 K) for 100 h (360 ks) prior to the test).

Table 3 Chemical analysis of solutions before and after SCC tests.

Condition	pH	Conductivity	Fe (Total)	Cl ⁻ ion
	—	10 ⁻⁴ S/m*	ppm	ppm
Before testing	5.0	6.9	0.08	0.13
After testing	Irradiated	4.5	31.5	0.81
	Not irradiated	4.6	10.6	0.52

* 1S (siemens) = 1 Ω^{-1}

V. 検 討

1. 放射線による水の分解生成物

高エネルギーの放射線が水に照射されると、水は分解され、次のような分解生成物が生成される。

γ 線によるこれらの分解生成物の G 値 (単位 エネルギー

あたりの生成物の生成量) が求められている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。これらの分解生成物は相互にあるいは水溶液中の他の物質と化学反応をおこし変化する。生成に寄与する放射線エネルギーは温度に依存せず、従って生成量は温度によらない。一方、その後の化学反応は温度に依存する。

分解生成物のうち、 e_{aq}^- , H_2 , $\text{H}^{\cdot}$ は溶液中で還元剤として作用し、 $\text{OH}^{\cdot}$, H_2O_2 , H_3O^+ は酸化剤として作用する。このうち重要なものは H_2 と H_2O_2 である。それはこれらが化学的に比較的安定であり、照射期間中水溶液中に最も多く残留するためである。本試験のように開放形の場合には、 H_2 は大気中に放出されるため、照射により溶液は一般に酸化性となる。分解生成物と化学反応をおこして生成した生成物が安定である場合は、この生成物もその後の反応に重要な働きをすると考えられる。

2. 沸騰 12%NaCl 水溶液 (塩酸で pH 3 に調整)

酸性水溶液中に第 1 鉄イオン (Fe^{2+}) が存在し、そこに放射線が照射されると Fe^{2+} は酸化され第 2 鉄イオン (Fe^{3+}) に変化することは、鉄量計の基本原則として良く知られている。これは前述した酸化性の分解生成物が Fe^{2+} と反応し、安定な Fe^{3+} を作り出すためである。

ステンレス鋼を含む水溶液中には、溶解した微量の Fe^{2+} が存在するから、酸性溶液中では照射により酸化されて Fe^{3+} となる。この Fe^{3+} は強いカソード反応担体酸化剤として作用し、鉄を Fe^{2+} として水溶液中に溶解させる。 Fe^{2+} は再び照射下で酸化され Fe^{3+} になる。このような連鎖反応によりステンレス鋼の腐食は進行する。

式 (2), (3) いずれの反応でも H^+ が消費されて液性はアルカリ側に移るが、アルカリ側では Fe^{3+} は水和して H^+ を生じる。

これらの反応の結果液性は、ある平衡に保たれると考えら

Fig.5 Schematic illustration of chemical reaction in aqueous solution under γ -ray radiation.

れる。これらの反応を模式的に Fig. 5 に示す。

溶存酸素を含む酸性溶液中での γ 線照射による Fe^{3+} の生成量を、 Fe^{3+} の G 値[†] を 15.5 として求めた。

本試験における水溶液中心での吸収線量は 116 rad/h (0.32×10^{-3} Gy/s) であり、従って 1 h (3.6 ks) あたりの生成 Fe^{3+} 量は、0.11 ppm (1.6×10^{-3} mol/m³) 程度で、照射期間中生成する全 Fe^{3+} 量は 18 ppm (0.26 mol/m³) となる。

前述した通り Fe^{3+} の存在はステンレス鋼の腐食を促進させると考えられるが、耐応力腐食割れ性にどのような影響をおよぼすかについては明瞭ではない。そこで Fe^{3+} を含む酸性溶液中で応力腐食割れ試験を実施した。

腐食溶液としては、純水あるいは 25% NaCl 溶液に、いずれも Fe^{3+} を $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の形で加え、さらに塩酸により初期 pH を 3 に調整したものを用いた。試験片は本研究で用いたものと同様であり、600°C (873 K) で 24 h (86.4 ks) の熱処理をほどこしてある。

Fig. 6 は、これらの沸騰溶液中において、 Fe^{3+} の量が粒界形応力腐食割れが発生するまでの時間にどのような影響をおよぼすかについて調べた結果である。微量の Fe^{3+} の存在は、応力腐食割れの発生を著しく促進することがわかる。

Fig. 6 Effect of Fe^{3+} , added as $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, on IGSCC in acid solutions (The materials were heat treated at 600°C (873 K) for 24 h (86.5 ks) prior to the tests).

同様な試験結果は Edeleanu⁽¹¹⁾により、沸騰 20% NaCl 溶液による試験によっても得られている。

放射線の照射により生成された Fe^{3+} も、沸騰 12% NaCl 溶液中で同様な役割をはたすと考えられる。照射による Fe^{3+} の生成量は、Fig. 6 によれば応力腐食割れの発生を促進するのに十分な量であり、照射により割れが発生しやすくなるのは Fe^{3+} に起因すると判断される。

なお溶液中には他の金属イオンも溶解しており、同様な機構で照射により酸化され腐食量に影響をおよぼすと考えられるが、ここでは現象論的に見て、すべて鉄イオンの反応として取り扱った。

3. 高温高圧純水

高温高圧純水中では、オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに、放射線の照射がどのような影響をおよぼすかについて、酸性溶液中の場合のように明確にできない。なぜなら溶液中に長時間安定に存在しうる分解あるいは反応生成物がないと考えられるからである。

高温高圧純水中の溶存酸素量が応力腐食割れにおよぼす影響に関する研究は多い⁽¹²⁾⁽¹³⁾。それらの結果によれば溶存酸素は酸化剤として作用し、溶存酸素が多くなると割れが発生しやすくなる。

Burns と Moore ら⁽¹⁴⁾は、放射線照射による水の分解生成物の生成量と、それらの相互の化学反応による消滅量を考慮して、大形計算機により 25°C (298 K) および 305°C (578 K) での分解生成物の照射下での平衡濃度を求めている。305°C (578 K) における γ 線照射の場合、溶存酸素を 1.4 ppm 程度含むと (本研究の場合約 8 ppm)、酸素を含まない場合に比べ酸化剤である H_2O_2 、 HO_2^- 、 O_2^- が選択的に生成され、それらの平衡濃度は 1 桁以上増大し溶液は酸性性となる。

これらの H_2O_2 、 HO_2^- 、 O_2^- の酸化力は O_2 よりも強く (約 2 倍⁽²⁾) 溶存酸素のみの場合に比べ、放射線照射により応力腐食割れの発生を促進することが定性的には理解できる。

4. すきま内の腐食におよぼす放射線照射の影響

安定なすきま状態を保てる孔食が生成すると、すきま内の液性は bulk のそれとは異なりうる。すきま内では多くの場合金属イオンの加水分解により生じた H^+ のため pH は酸性側に移る。この現象は高温高圧純水中においてもおこりうる事が予測されている⁽¹⁵⁾。このような酸性条件下では、Fig. 5 の連鎖反応がおこりうるため、金属の溶解反応は促進されると考えられる。

またカソード還元反応に寄与する酸化剤は、すきま外部からの拡散移動の必要はなく、水自身の分解反応により生じうることから、放射線の照射により腐食速度が増大することが予測される。

本研究に用いた試験片のような比較的深く作られた切欠きにおいては、すきま内における腐食に近いとは考えられるが、どの程度のすきま状態に保たれているのか明確ではない。

すきま内における腐食におよぼす放射線照射の影響は、今後の重要な研究課題であろう。

VI. 結 言

鋭敏化されたオーステナイト系ステンレス鋼の、粒界形応力腐食割れにおよぼす γ 線照射の影響について、照射による環境変化に注目して調べた。すなわち γ 線照射をおこないながら、沸騰 12% NaCl 溶液 (塩酸で pH 3 に調整) 中および高温高圧純水 (230°C (507 K)) 中で、定歪形の小型試

† 単位エネルギーあたりの生成物の量 (生成分子量 / 100 eV (16 aJ))。

験片を用いて応力腐食割れ試験をおこない、照射をおこなわなかったものと比較した。

得られた主な結果は次の通りである。

(1) 鋭敏化された SUS 304 鋼は、沸騰 12%NaCl 溶液 (塩酸で pH 3 に調整) 中で、照射により応力腐食割れが発生しやすくなった。これは照射により溶液中の第 1 鉄イオン (Fe^{2+}) が酸化され、その結果生じた第 2 鉄イオン (Fe^{3+}) が強いカソード反応担体酸化剤として作用するためと判断された。

この試験結果は別におこなった Fe^{3+} を含む水溶液中における、応力腐食割れ試験の結果と一致した。

(2) 高温高圧純水中においても、鋭敏化された SUS 304 鋼は粒界形の腐食割れが発生しやすくなった。これは放射線照射により生じた水の分解生成物が、強い酸化剤として働くためと判断された。

文 献

- (1) J.A.Friends : J.Chem.Soc., **119** (1921), 466.
- (2) A.V.Byalobzhskii : *Radiation Corrosion*, Israel Program for Scientific Translation Ltd., (1970), 130.
- (3) T.J.Pashos and H.E.Williamson, *et al.* : Trans. Am. Nucl. Soc., **7** (1964), 416.
- (4) J.B.Brown, V.W.Storhok and J.E.Gates : Am. Nucl. Soc., **10** (1967), 668.
- (5) C.R.Cupp : *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Failure*, Ed. T.N.Phodin, Interscience, London, (1959), 270.
- (6) F.Schreiber and H.T.Engell : Werkstoffe und Korrosion, **23** (1972), 255.
- (7) G.M.Gordon and R.E.Blood : Symp.on Mat. Performance in Operating Nucl. System, (1973), 299.
- (8) M.J.Povich : Corrosion, **34** (1978), 60.
- (9) J.H.O'Donnell and D.F.Sangster : *Principle of Radiation Chemistry*, Edward Arnold Ltd., London, (1970).
- (10) W.G.Burns : *Suppression by Dissolved Hydrogen of the Radiolysis of Water by Mixing Radiation Field*, AEREM. 2702 (1975).
- (11) C.Edeleanu : J.Iron Steel Inst., **173** (1953), 140.
- (12) W.L.Clarke and G.M.Gordon : Corrosion, **29** (1973), 1.
- (13) F.P.Ford and M.J.Povich : NACE Corrosion/79, Paper No.95, Atlanta, (1979).
- (14) W.G.Burns and P.B.Moore : Radiation Effect, **30** (1976), 233.
- (15) D.A.Vermilyea : Corrosion, **29** (1973), 442.