使用済燃料中間貯蔵用キャニスタ候補材の初期腐食挙動*

谷 純一**, 黛 正己***

** 財団法人 電力中央研究所

*** 東京工業大学

Initial Corrosion Behavior of Candidate Canister Materials for the Interim Storage of Spent Fuel*

Jun-ichi Tani ** and Masami Mayuzumi ***,***

** Central Research Institute of Electric Power Industry

*** Tokyo Institute of Technology

External stress corrosion cracking induced by sea salt particles (ESCC) will be expected in the stainless steel canister for interim storage of spent nuclear fuels in air using concrete casks. Initial corrosion behavior as the precursory phenomena of ESCC and the long term ESCC behavior were examined in this study to clarify the ESCC characteristics of candidate canister materials. To study the initial corrosion behavior, several kinds of tests were conducted in response to the processes from deliquescence of sea salt particles to corrosion initiation. It was found that the critical relative humidity (RH) which leads to corrosion was lower than the RH at which sea salt particles absorb water and have an electric conductivity, when the surface chlorine concentration was 5 g/m² as Cl. Crack-like corrosion occurred within 12 h at the test condition of RH = 35% at 353 K with surface chlorine concentration of 10 g/m² as Cl. On the contrary, no ESCC failure was observed for more than 30,000 h in the candidate canister materials at the same test condition. Thus it was suggested that the high ESCC resistance of the candidate materials stemmed from the high resistance to crack extension and/or the slow process in which crack-like corrosion transformed to ESCC cracks.

Key words : spent nuclear fuel, concrete cask, canister, stainless steel, external stress corrosion cracking, sea salt particles, rust

1. 目 的

軽水炉の使用済燃料を中間貯蔵する一方式としてコンクリートキャスクによる乾式貯蔵方式が検討されている¹⁾。同方式では、使用済燃料はステンレス鋼製キャニスタに密封され、崩壊熱の除去はキャニスタ表面を介して行われる。従って、キャニスタ表面には冷却用の外気が接触することになる。我が国における原子力発電所の立地等を考慮すると中間貯蔵施設も海岸立地となる可能性を考慮する必要があり、建屋側に海塩粒子の持ち込み対策を施さない場合にはキャニスタ表面の溶接部近傍に海塩粒子が付着することによって外面応力腐食割れ (External SCC) の発生が懸念される^{2), 3)}。キャニスタ候補材としては 304L, 316L ステンレス鋼に加え、SUS329J4L や YUS270 などの高耐食性材料の使用が検討されており、ESCC による損傷が生じる可能性は極めて低いと予想されるが、これらの材料の腐食性に関するデータは十分得られていない。SCC 感受性そのものについてはデータが得られつつあり、候補材の耐 SCC 性が認められているが^{4) 6)}、それらの結果に理論的根拠を与えるためには、ESCC の発生に関わる評価が不可欠である。本研究は、ESCC の発生する過程を i) 材料表面に付着した海塩粒子の吸湿, ii) 発錆, iii) 発錆部における SCC き裂の発生、のように想定し、それぞれの事象が生じる条件や挙動を

調べることを目的とする。また、既報^{5), 6)} から継続実施している長期 SCC 試験の経過についても報告する。

2. 試 験 方 法

2.1 供 試 材

SCC 試験にはキャニスタの候補材である SUS329J4L (ASTM SA240 S31260) および YUS270 (ASTM SA240 S31254) の 2 鋼種を用いた。また、発錆の挙動を評価する際には、候補材 2 鋼種のほかに比較材として SUS316L を用いた。Table 1 に供試材化学組成の分析値を示す。Table 2 には SCC 試験に用いたキャニスタ候補材の力学的性質を示した。

2.2 海塩の濡れ湿度の評価

海塩が濡れて導電性を示す条件を評価するために、ACM センサー (北斗電工) を利用した。所定の濃度で、かつ pH を 8.2 に調整した人工海水 (八洲薬品 アクアマリン) の乾燥塩を、センサー表面に十分な量載せた状態で恒温恒湿器中に設置した。センサー端子をデジタルボルトメータに接続し、抵抗の変化を測定することにより、塩の濡れを検出した。ACM センサーは本来、ガルバニック電流を計測することによって腐食の有無を判定するが、このような試験を行った理由は、塩の濡れを評価するには腐食の発生よりも塩の抵抗を測定の方が直接的であると考えたためである。

2.3 発錆条件の評価

発錆試験では 75 mm × 75 mm × 2~10 mm の板状の試

* 第 51 回材料と環境討論会 (名古屋, 2004 年) で発表

** 〒240-0196 横須賀市長坂 2-6-1 (2-6-1, Nagasaka, Yokosuka, 240-0196 Japan)

Table 1 Chemical compositions of test materials (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	N
SUS329J4L	0.01	0.41	0.45	0.024	0.001	0.49	6.88	25.67	3.33	0.40	0.23
YUS270	0.013	0.51	0.55	0.023	0.001	0.62	17.84	19.84	6.12		0.19
SUS316L	0.019	0.65	1.23	0.034	0.002		12.07	17.51	2.08		

Table 2 Mechanical properties of test materials.

material	yield stress	tensile strength
SUS329J4L	620MPa	780MPa
YUS270	259MPa	593MPa

験片を用いた。いずれの試験片も表面は湿式研磨で #600 仕上げとし、アセトン中で超音波洗浄により脱脂した。試験片表面に pH を 8.2 に調整した人工海水もしくは pH 調整後に希釈した人工海水を噴霧して、表面塩素濃度を 0.1, 1, 5 g/m² as Cl に調整した。噴霧に用いた器具は手動操作の簡易なスプレーであり、試験片の約 30° 上方、約 50 cm の距離から所定の回数噴霧することにより付着量を変化させた。噴霧量と付着量の関係は分析用の試料で別途求めており、発錆評価用の試験片の付着量は目標値である。3 鋼種、3 塩素濃度、計 9 枚の試験片を内容積 5 L のプラスチックケース（タイトボックス）内に水平に置き、所定の温度で所定の湿度になるように、少量の水を試験片と共に封入した。ケース内の水分が一定に保たれるように、ケース蓋部のパッキンにシリコン樹脂を塗布して固着させた。試験片と水を密封したケースは、恒温槽内に設置し、500 時間保持した。試験終了後に、試験片表面を撮影し、画像からさびの領域を抽出することによって発錆面積率を求めた。さび領域の抽出には汎用の画像解析ソフト (MVTec Halcon6.0) を用いた。なお、試験片の縁は加工の影響などにより腐食量が多くなる恐れがあるため、外周部 2 mm の領域は発錆面積率の算出から除外した。

2.4 き裂発生の評価

既報⁴⁾⁶⁾と同様の定荷重引張試験法によって、試験片表面でき裂が発生する様子を調べた。引張試験片の平行部 30×5×2 mm の片面に約 10 g/m² as Cl の人工海水を塗布し、353 K、相対湿度 35% の環境で 12~1,000 h 保持した。試験片に付与した応力は SUS329J4L については 1.2 σ_y 、YUS270 については 1.5 σ_y であり、それぞれ引張強さに近い値である。取り出した試験片は即座に除荷して、純水中で超音波洗浄し、塩とさびを除去した。乾燥後に SEM によって発錆が生じていた箇所の表面を観察した。

2.5 長期 SCC 試験

2.4 節と同様の方法によって、長時間の SCC 試験を実施した。既報^{5), 6)}の SUS329J4L および YUS270 の定荷重 SCC 試験のうち、353 K における試験を継続して実施したものである。

3. 結 果

3.1 海塩の濡れ挙動

雰囲気温度を一定として、海塩が乾燥した状態から相対湿度を上昇させる方向に変化させて最長 50 h 程度保持するという操作を繰り返しながら ACM センサーの端子間抵抗を計測した。333 K においては Fig. 1 に示すように、相対湿度が 33% に達したときに抵抗値が有意に変化したため、30% を海塩が濡れる臨界条件とした。同様に、343 K では相対湿度を 25% から 28% まで変化させた際に、353 K では 23% から 25% に変化させた際に抵抗値の変化が認められたため、それぞれ臨界値を 25%, 23% とした。なお、恒温恒湿器の相対湿度の計測値は設定値に対して 1% 以内の変化に収まっているが、仕様としては $\pm 2.5\%$ となっている。

以上の結果から、海塩の臨界濡れ湿度にはわずかながら温度依存性が認められ、333~353 K の温度範囲においては、臨界湿度は温度の上昇に伴い低下した。これは MgCl₂ の飽和溶液を密閉容器中に封じたときの平衡相対湿度の温度依存性の傾向³⁾と一致する。

3.2 発 錆 条 件

試験開始後 24 h 程度で発錆の有無は肉眼で判別できるようになり、それ以降の変化は目視観察の限りにおいては確認できなかった。500 h 経過後の試験片表面の一例を Fig. 2 に示す。図は 353 K、相対湿度 20%、塩分付着量 5 g/m² の比較的厳しい条件である。Table 3 に Fig. 2 の試験片の発錆点密度と発錆面積率を示す。同一の試験条件における鋼種の比較では、SUS316L の発錆面積率が最も大きく、SUS329J4L、YUS270 の発錆面積率は SUS316L の 1/3 程度となった。

JIS Z2371 に規定されているレイティングナンバ法のレイティングナンバに対応する腐食面積率を目安として、発錆面積率 0.05% 以上、もしくは 0.02% 以上を発錆の境

Fig. 1 Change in electrical resistance of ACM sensor at 333 K. Relative humidity is increased from 20% to around 100%.

Fig. 2 Surface morphology of corrosion test specimens after a test at 353 K with RH = 20% (Cl concentration : 5 g/m² as Cl).

Table 3 Density of rusted spots and rusted area ratio of specimens after corrosion test at 353 K for 500 hours (RH = 20%, Cl concentration : 5 g/m² as Cl).

	SUS316L	SUS329J4L	YUS270
Density of Rust spots (m ⁻²)	6.11×10 ⁴	2.04×10 ⁴	1.07×10 ⁴
Rust area ratio(%)	0.75	0.28	0.25

Fig. 3 Corrosion map, displayed in relative humidity and Cl concentration plane at 333 K. Each three mark corresponds to the same RH value, and the location of the center mark indicates RH value. Lines show the threshold of corrosion.

界と定めて、塩分付着量と相対湿度を軸にとった発錆マップを作成した。Fig. 3は333 Kにおける試験結果をまとめたものである。図中×と△で示したものが発錆ありで、それぞれ発錆面積率0.05%以上、0.02%以上であり、○で示したものは発錆面積率0.02%未満を意味し、発錆なしと定義した。なお、図中において3鋼種まとめて1点の相対湿度値に対応し、中央のプロットの位置が相対湿度値を示している。333 Kにおいては、鋼種によらず、発錆の臨界条件は塩分濃度5 g/m²に対し、相対湿度20～25%の間に存在すると考えられる。343 KではFig. 4に示すように20～25%の間に、353 KではFig. 5に示すように10～15%の間に臨界条件が存在することが示された。発錆限界塩分濃度は、333 K、353 Kでは高耐食性ステンレス鋼がSUS316Lよりも高い値となった。ただし、本試験では塩分量の条件が粗いため、定量的な評価をするためには、より細かな条件で試験を行う必要がある。

Fig. 4 Corrosion map, displayed in relative humidity and Cl concentration plane at 343 K. Each three mark corresponds to the same RH value, and the location of the center mark indicates RH value. Lines show the threshold of corrosion.

Fig. 5 Corrosion map, displayed in relative humidity and Cl concentration plane at 353 K. Each three mark corresponds to the same RH value, and the location of the center mark indicates RH value. Lines show the threshold of corrosion.

3.3 初期の腐食挙動

Fig. 6にSEMで観察した定荷重引張試験片表面の様子を示す。図中(a)～(d)は、いずれも別個の試験片であり、同一箇所の時間変化を記録したものではない。図に示した試験片はSUS329J4Lで、試験条件は353 K、相対湿度

Fig. 6 Change in surface morphology of SUS329J4L with holding time during the test at 353 K with RH=35% (applied stress = $1.2\sigma_y$ (744 MPa)). 10 g/m^2 of chlorine was deposited on the gauge section with synthetic seawater. Photographs were taken after removal of salt and rust.

35%である。撮影箇所は、発錆が生じた箇所に対応する。試験時間 12 h においても応力方向に依存した微小なき裂状腐食が認められており、この試験条件においてはき裂状腐食発生の潜伏期間がほとんど無いことを示している。また、試験環境中での保持時間が長いもののほどき裂状腐食の形状が大きくなっている。YUS270 についても、同様な結果が得られた。

3.4 長期 SCC 試験

353 K、相対湿度 35% の条件下での SCC 試験結果を Fig. 7 に示す。付着させた人工海塩の量は約 10 g/m^2 as Cl である。30,900 h の試験を行ったところ、SUS329J4L および YUS270 とともにいずれの応力条件においても SCC によって破断しなかった。SUS304L の場合、最も応力が高い条件では 250 h で破断しており⁴⁾、SUS329J4L および YUS270 とともに SUS304L と比較して高い ESCC 抵抗性が示された。

4. 考 察

4.1 腐食の発生について

ACM センサーの端子間抵抗で計測した海塩が濡れる相対湿度よりも、発錆が生じる相対湿度の方が 10% 程度低くなった。幸らが提案した発錆メカニズム⁷⁾によると、材料に付着した海塩粒子では、NaCl が潮解しない低湿度側において MgCl_2 の濃厚溶液が NaCl 結晶下に存在し、すき間腐食によって発錆が生じるとされている。付着海塩と材料のすき間では、低湿度でも MgCl_2 の溶液層が生じると考えられる。一方で、ACM センサーは海塩の成分である MgCl_2 が潮解し、NaCl など固形分の表面が一樣に濡れることによって導電性を示す状態を捉えているものと考えられる。10% の違いを明快には説明できないが、これらの現象としての違いが現れたものと考えられる。

庄司らは、U-Bend 試験片を用いて SCC 感受性と相対湿度の関係、材料、塩化物の種類および温度を変えて求めている³⁾。海水組成の塩化物を用い、50℃ および 70℃ において、SUS304 鋼で試験したところ、相対湿度 20% で割れが認められ、30% で割れ感受性が最大となった。この結果からすると、発錆限界湿度は割れ発生限界湿度であり、ACM センサーで捉えた湿度は、割れ感受性が最大となる湿度とすることもできる。

4.2 き裂状腐食の発生と進展について

短時間保持した定荷重試験では 12 h 程度でも応力方向に依存したき裂が生じた。Fig. 7 で 15,000 h まで試験をした試験片と 3.3 節で 1,000 h 試験した試験片について、伊東らがき裂内面の観察を行っている⁸⁾。これによると、観察したもの多くは SCC き裂ではなくて侵食であり、SCC き裂が認められたのは SUS329J4L、YUS270 とともに応力が最も高い試験片についてであったと報告されている。また、SUS329J4L では Fig. 6 に示す 1,000 h 試験した試験片について、破面を切り出して観察した結果からは SCC き裂は無かったと報告されている。このため、Fig. 6 に示したようなき裂状腐食が応力と腐食の重畳作用で生じたのか、引張強さに近い応力の集中による機械的変形によって生じたものか確認するための試験をした。SUS329J4L と YUS270 の引張試験片に海塩を塗布し、無負荷の状態 で 353 K、相対湿度 35% で 24 h 以上保持して発錆させた後、塩とさびを除去してからそれぞれ $1.2\sigma_y$ および $1.5\sigma_y$ の応力を付与して、353 K、相対湿度 35% の環境に 500 h 保持した。応力を付与する前後に試験片表面を SEM で観察したものを Fig. 8 に示す。図に示した試験片は SUS329J4L である。侵食の縁からのき裂の発生や局所的な変形は、図に示したもの以外の部位、YUS270 材も含めて、認められなかった。この結果からすると、Fig. 6 に示したき裂状腐食はいずれも応力と腐食の作用が重畳した結果生じたものであり、SCC の初期き裂の可能性もある。

キャニスタ候補材の高耐食性ステンレス鋼では実環境で起こりえないような厳しい環境中においても 30,900 h 経過しても破断に至っていない。それらの試験片でも発

Fig. 7 SCC test results on SUS329J4L and YUS270 stainless steels at 353 K with RH=35%. Synthetic seawater was put on the gauge section of the specimen. Chlorine density was 10 g/m^2 .

Fig. 8 SEM images of localized corrosion. No deformation was observed by loading. Specimen is SUS329J4L.

錆が生じているが、この発錆部においても恐らく、Fig. 6 のようなき裂状腐食が発生しているものと推定される。高耐食性のステンレス鋼については、SCC の進展速度が低いことが SCC 感受性を低く抑えている原因であると推定される。実際、伊東ら⁸⁾ がき裂長さから算出したき裂進展速度は 5×10^{-6} mm/h 程度であるため、30,900 h のき裂長さは約 0.15 mm に過ぎず、試験片が破断しなかったことと整合する。また、彼らが侵食面と判断してき裂進展速度の算出に加えなかった部分を考慮したとしても、進展速度は倍程度にしかならないため、長期 SCC 試験の結果と対応する。

5. ま と め

(1) ACM センサーを利用した海塩の臨界濡れ湿度は、353 K において RH=23%, 343 K において RH=25%, 333 K において RH=30% である。海塩付着量 5 g/m^2 as Cl においてステンレス鋼が発錆する臨界条件は、333 K では相対湿度 20~25% の間に、343 K および 353 K では相対湿度 10~15% の間に存在するものと推定された。高耐食性のステンレス鋼においても発錆は海塩が一樣に濡れるよりも低い湿度で生じることが示された。

(2) SUS329J4L と YUS270 について、353 K, RH=35%, 海塩付着量 10 g/m^2 as Cl, 降伏点以上の応力において、腐食初期の挙動を調べた。いずれの供試材においてもき裂状腐食は 12 h 程度で発生した。一方で、30,000

h を超える長期の SCC 試験においても試験片は破断せず、候補材の耐 SCC 性はき裂状腐食から SCC き裂への変化が遅いこと、あるいは SCC き裂進展速度が遅いことによるものと推定される。

謝 辞

研究の実施にあたり、東京大学名誉教授辻川茂男先生のご助言を得た。また、石川島播磨重工業(株)の上田洋氏には実験の遂行にあたり協力を得た。ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) T. Saegusa and M. Mayuzumi, *Zairyo-to-Kankyo*, **53**, 246 (2004).
- 2) T. Kawamoto, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **37**, 30 (1988).
- 3) S. Shoji, N. Ohnaka, Y. Furutani and T. Saito, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **35**, 559 (1986).
- 4) M. Mayuzumi, T. Arai and K. Hide, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 166 (2003).
- 5) M. Mayuzumi, T. Arai and J. Tani, Proc. 13th APCCC, B-308, Osaka University, Japan (2003).
- 6) M. Mayuzumi, J. Tani and T. Arai, in submission to *Nucl. Eng. Design*.
- 7) H. Miyuki, J. Ishiga, H. Uno and H. Hisama, Proc. 42th Jpn. Corrosion Conf., p 9, JSCE (1995).
- 8) H. Ito, K. Ohnishi, M. Okuhishi, K. Matsunaga and K. Murakami, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 25 (2005).

(Manuscript received July 8, 2005;
in final form September 10, 2005)

要 旨

使用済燃料の中間貯蔵の一種であるコンクリートキャスク貯蔵では、ステンレス鋼製のキャニスタに海塩粒子が付着することによる SCC が懸念されている。本研究では、キャニスタ候補材の大気中塩化物 SCC 特性を把握するため、SCC の前駆現象である初期腐食挙動の評価、および長期 SCC 試験を実施した。初期腐食挙動の評価では付着した海塩の吸湿から初期腐食の発生までを対象として種々の試験を実施した。この結果、 5 g/m^2 as Cl の付着塩分量において発錆が生じる相対湿度は、海塩が吸湿して導電性を示すようになる湿度よりも低いことがわかった。また、353 K, 相対湿度 35%, 付着塩分量 10 g/m^2 as Cl, 引張強さ近傍の応力において短時間の SCC 試験を実施したところ、12 h でき裂状腐食が発生した。一方で 30,000 h 以上の長期 SCC 試験においてもキャニスタ候補材は破断せず、き裂状腐食から SCC への変化過程あるいはき裂進展速度が遅いことによって候補材が高い耐 SCC 性を有していることが示唆された。

キーワード 使用済燃料, コンクリートキャスク, キャニスタ, ステンレス鋼, 外面応力腐食割れ, 海塩粒子, 発錆