

平成 26 年度

中間貯蔵設備長期健全性等試験委託費（実環境下
でのキャニスタの腐食試験等）事業

報 告 書

平成 27 年 3 月

独立行政法人 日本原子力研究開発機構

目 次

	頁
1. はじめに	1-1
2. コンクリートキャスク方式を用いる使用済燃料貯蔵施設の 技術要件の抽出及び整理	2-1
2.1 ステンレス鋼の SCC に関する研究成果・知見の整理及び課題の抽出	2-1
2.1.1 SCC のしきい値となる付着塩分量と気中塩分量の相関関係	2-1
2.1.2 塩分以外の SCC への影響因子、SCC の防止技術並びに塩分の蓄積 及び SCC の発生を監視するための技術の調査	2-9
2.1.3 キャニスタの実貯蔵環境に関する調査	2-21
第 2.1 章 参考文献	2-27
2.2 規制要件抽出のための SCC 影響因子の感度解析を行うために必要な ツールの作成	2-32
2.2.1 ステンレス鋼製キャニスタの応力腐食割れ計算コードの作成	2-32
2.2.2 感度解析コードの作成	2-41
2.2.3 試算	2-44
2.2.4 感度解析の試行	2-62
2.2.5 作業の成果	2-74
第 2.2 章 参考文献	2-75
3. 実環境下におけるキャニスタの腐食試験計画の見直し及び一部機器の調達	3-1
3.1 予備試験	3-1
3.1.1 供試材	3-1
3.1.2 試験方法	3-4
3.1.3 試験マトリックス	3-9
3.1.4 試験結果	3-10
3.2 腐食試験計画の見直し	3-33
3.3 実環境下における SCC 試験装置設計	3-38
3.3.1 非照射下における腐食試験に係る装置設計	3-38
3.3.2 照射下における腐食試験に係る装置設計	3-38
3.3.3 放射線影響予測	3-41
第 3 章 参考文献	3-45
4. 実環境下における気中塩分モニタリング	4-1
4.1 はじめに	4-1
4.2 空気中に含まれる塩分の測定方法	4-1
4.2.1 貯蔵関係における塩分の把握	4-1
4.2.2 気中塩分モニタリング装置の概要	4-2
4.3 長期の気中塩分モニタリング	4-4
4.3.1 測定場所および設置状況	4-4
4.3.2 電気伝導度モニタによる吸引塩分量	4-7
4.3.3 気中塩分量の累積発生率分布	4-12
4.3.4 捕集液の化学組成	4-15
4.3.5 風向、風速、温度、湿度、降水量について	4-17

4.4	海塩濃度に影響するパラメータ	4-21
4.4.1	気中塩分に含まれる海塩の割合	4-21
4.4.2	電気伝導度（EC）と気中塩化物イオン濃度との関係	4-24
4.4.3	風向、風速と気中塩化物イオン濃度割合との関係	4-28
4.4.4	増設風向風速計による地表の風向、風速との比較	4-31
4.5	新たな機器の必要性と設置場所の検討	4-36
4.6	気中塩分濃度と付着塩分量との関係	4-43
4.6.1	気中塩分濃度と付着塩分量との次元関係および係数	4-43
4.6.2	実環境における付着塩分量の測定例	4-44
4.6.3	環境シミュレーション試験棟における塩分付着試験計画の提示	4-46
4.7	まとめ ー規制上の観点及び今後の課題ー	4-48
第4章	参考文献	4-50
5.	有識者の意見の聴取	5-1
5.1	実施委員会（実環境下でのキャニスタ腐食試験等専門部会）	5-1
5.1.1	第1回専門部会	5-1
5.1.2	第2回専門部会	5-2
5.1.3	第3回専門部会	5-3
5.2	学会参加	5-4
5.2.1	腐食防食学会 2014 年度春期講演大会 材料と環境討論会 2014	5-4
5.2.2	INMM 55 th Annual Meeting（核物質管理学会年次大会）	5-4
5.2.3	日本原子力学会 2014 年秋の大会	5-4
5.2.4	腐食防食学会 2014 年度秋期講演大会 第 61 回材料と環境討論会	5-4
6.	技術要件に改訂・追加を検討すべき事項の抽出・整理	6-1
7.	まとめ	7-1
	付録	

図目次

	頁
図 2.1-1 海塩粒子を捕集するドライガーゼ法の装置 (a) ドライガーゼ法のプレート捕集枠の一例、(b) ドライガーゼ法のプレート暴露架台の一例	2-1
図 2.1-2 ウェットキャンドル法のキャンドル組立および暴露架台の一例	2-2
図 2.1-3 土砂法捕集装置の概要図	2-2
図 2.1-4 エジェクター式気中塩分計の概念図	2-2
図 2.1-5 大気中浮遊粒子の分類	2-3
図 2.1-6 屋外浮遊粒子の降下速度	2-3
図 2.1-7 海塩粒子の輸送模式図	2-4
図 2.1-8 気中塩分濃度の経時変化 (a) と風速変化 (b)	2-5
図 2.1-9 気中塩分濃度と付着塩分量の関係	2-6
図 2.1-10 ステンレス鋼の発錆条件の付着塩分量 (Ws) と相対湿度 (RH) による整理	2-6
図 2.1-11 種々の環境での付着塩分量	2-8
図 2.1-12 ステンレス鋼の大気腐食割れに及ぼす塩化物付着量の影響 (70°C、60% RH)	2-9
図 2.1-13 DHD 法による残留応力測定手順説明図	2-10
図 2.1-14 固有ひずみ法を用いた残留応力推定 (●、○：測定値、実線：推定値)	2-11
図 2.1-15 レーザショットピーニング (LSP)、ジルコニアショットピーニング (ZSP)、バーニング (LPB) を用いた残留応力低減効果	2-13
図 2.1-16 両側加熱時の温度分布	2-14
図 2.1-17 両側加熱による残留応力変化	2-14
図 2.1-18 フリージング法の手順	2-14
図 2.1-19 軒天部での付着塩分量経時変化	2-15
図 2.1-20 切欠きをもつ SUS304 鋼板の 90°C、35%塩化マグネシウム溶液による (a) 粒内型 SCC と (b) 粒界型 SCC	2-16
図 2.1-21 アコースティックエミッションの波形の例	2-17
図 2.1-22 6 mm 厚の鋼板を伝播する S0 モード (ゼロ次の対称モード) ラム波と A0 モード (ゼロ次の非対称モード) ラム波の速度分散	2-17
図 2.1-23 S0 モードラム波と A0 モードラム波	2-18
図 2.1-24 鋼板で検出されるラム波の一例	2-18
図 2.1-25 ESCC を持つ SUS304 鋼の 4 インチ管の大気中昇圧試験における圧力と累積 AE 数の関係	2-19
図 2.1-26 ESCC を持つ SUS304 鋼の 4 インチ管の大気中昇圧試験で観測された熱影響部 (HAZ) 域の crack-A 近傍の粒界の剝離	2-19
図 2.1-27 ESCC を持つ SUS304 鋼の 4 インチ管の大気中昇圧試験で観測された熱影響部 (HAZ) 域の crack-B 内の錆の破壊	2-19
図 2.1-28 屋外円筒タンク底板腐食の AE モニタリング法	2-20
図 2.1-29 屋外円筒タンク底板腐食 (錆の破壊) による AE モニタリング例	2-20
図 2.1-30 直列マルセンサを持つヘテロダイン型光ファイバーAE	

モニタリング方法	2-21
図 2.1-31 キャニスタ表面温度と時間の関係の例	2-23
図 2.1-32 VSC-17 型コンクリートキャスクの基本構造図	2-24
図 2.1-33 キャスク表面とアニュラス内部の γ 線の線量分布	2-24
図 2.1-34 キャスク表面とアニュラス内部の γ 線及び中性子の線量分布	2-25
図 2.1-35 深さ方向の残留応力分布	2-26
図 2.2-1 ステンレス鋼製キャニスタの応力腐食割れ計算コード canisterSCC のフロー図	2-33
図 2.2-2 ステンレス鋼製キャニスタの応力腐食割れ計算コードの構成	2-33
図 2.2-3 気温と蒸気圧の相関（気象庁 HP より取得した 2004 年 1 月～ 2013 年 12 月の水戸の 1 日平均蒸気圧と平均気温）	2-35
図 2.2-4 塩化物の潮解湿度	2-36
図 2.2-5 キャニスタ表面温度は貯蔵年数（年）、評価部位（キャニスタ上部、下部） 及び気温（0.6℃、21℃、40℃）の影響	2-36
図 2.2-6 気中塩分濃度 10 mg/m ³ 時の付着速度（0.1～1.0 mg/m ² /h）	2-37
図 2.2-7 塩化物沈着速度の距離依存性	2-38
図 2.2-8 気中塩分濃度と海岸からの距離	2-38
図 2.2-9 ステンレス鋼キャニスタの内外面における γ 線線量率減衰の 評価結果及び放射線影響期間	2-40
図 2.2-10 電位に対する限界塩化物濃度	2-41
図 2.2-11 ステンレス鋼製キャニスタの応力腐食割れに関する感度解析コード CANBEY1 の構成	2-42
図 2.2-12 キャニスタ表面の相対湿度 RH _{can} と MgCl ₂ の潮解湿度の動向	2-45
図 2.2-13 LHS で生成したパラメータの分布の様子 （横軸：パラメータセット番号、縦軸：生成値）	2-50
図 2.2-14 対数正規分布、正規分布によるサンプリング値の分布のヒストグラム	2-51
図 2.2-15 応力緩和失敗確率を 0.05 とした SCC 発生 50 ケースに対する PRCC	2-55
図 2.2-16 SCC 発生時間に対する放射線影響継続期間の散布図	2-55
図 2.2-17 応力緩和失敗確率を 0.01 で SCC 未発生時も含めた PRCC	2-55
図 2.2-18 LHS で生成したパラメータの分布の様子 （横軸：パラメータセット番号、縦軸：生成値）	2-57
図 2.2-19 対数正規分布、正規分布によるサンプリング値の分布のヒストグラム	2-58
図 2.2-20 応力緩和をしない場合の潮解条件の有無による SCC 発生年の度数分布	2-60
図 2.2-21 case 01（潮解条件あり）に対する PRCC。SCC 発生数 986 ケース	2-61
図 2.2-22 case 02（潮解条件なし）に対する PRCC。SCC 発生数 995 ケース	2-61
図 2.2-23 塩濃度と海岸からの距離	2-63
図 2.2-24 SUS304L ケース 1 の PRCC	2-64
図 2.2-25 SUS304L ケース 2 の PRCC	2-65
図 2.2-26 SUS304L ケース 3 の PRCC	2-65
図 2.2-27 SUS304L ケース 4 の PRCC	2-65
図 2.2-28 SUS304L ケース 5 の PRCC	2-66
図 2.2-29 SUS304L ケース 6 の PRCC	2-66
図 2.2-30 SUS304L ケース 7 の PRCC	2-66

図 2.2-31	S329J4L ケース 1 の PRCC	2-67
図 2.2-32	S329J4L ケース 2 の PRCC	2-67
図 2.2-33	S329J4L ケース 3 の PRCC	2-67
図 2.2-34	S329J4L ケース 4 の PRCC	2-68
図 2.2-35	S329J4L ケース 5 の PRCC	2-68
図 2.2-36	S329J4L ケース 6 の PRCC	2-68
図 2.2-37	S329J4L ケース 7 の PRCC	2-69
図 2.2-38	SUS316L ケース 1 の PRCC	2-69
図 2.2-39	SUS316L ケース 2 の PRCC	2-69
図 2.2-40	SUS316L ケース 3 の PRCC	2-70
図 2.2-41	SUS316L ケース 4 の PRCC	2-70
図 2.2-42	SUS316L ケース 5 の PRCC	2-70
図 2.2-43	SUS316L ケース 6 の PRCC	2-71
図 2.2-44	SUS316L ケース 7 の PRCC	2-71
図 2.2-45	S31254 ケース 1 の PRCC	2-71
図 2.2-46	S31254 ケース 2 の PRCC	2-72
図 2.2-47	S31254 ケース 3 の PRCC	2-72
図 2.2-48	S31254 ケース 4 の PRCC	2-72
図 2.2-49	S31254 ケース 5 の PRCC	2-73
図 2.2-50	S31254 ケース 6 の PRCC	2-73
図 2.2-51	S31254 ケース 7 の PRCC	2-73
図 3.1-1	鋭敏化熱処理の温度チャート	3-1
図 3.1-2	鋭敏化熱処理した SUS304 における圧延面 (L) と横断面 (T) の断面マクロ観察の結果	3-2
図 3.1-3	鋭敏化熱処理した SUS304 における圧延面 (L) と横断面 (T) のミクロ組織観察の結果	3-3
図 3.1-4	鋭敏化熱処理した SUS304L における圧延面 (L) と横断面 (T) の断面マクロ観察の結果	3-3
図 3.1-5	鋭敏化熱処理した SUS304L における圧延面 (L) と横断面 (T) の断面ミクロ観察の結果	3-4
図 3.1-6	塩化物塗布の状況 (a) 塩分塗布の位置、(b) 試験片の外観、(c) 600 番研磨紙を用いた直前研磨、(d) 塩化物の塗布	3-5
図 3.1-7	MgCl・6H ₂ O 潮解試験結果 (a) 試験前の試料、(b) 乾燥または湿潤条件下での 6 時間静置後の試料	3-7
図 3.1-8	NaCl の潮解試験結果 (a) 試験前の試料、(b) 乾燥または湿潤条件下で 6 時間静置後の試料	3-7
図 3.1-9	4 点曲げ試験片の応力負荷の状況 (a) 4 点曲げ試験治具、(b) 応力負荷の様子、(c) 応力負荷に使用した治具	3-8
図 3.1-10	U ベンド試験片の応力負荷に用いた治具と負荷状況 (a) U ベンド試験片の応力負荷治具、(b) U ベンド負荷状況	3-9
図 3.1-11	応力腐食試験の試験前の外観 (a) 試験片設置の状況、(b) 恒温恒湿槽の状況	3-10
図 3.1-12	500 時間経過時点での表面観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度)	3-14

図 3.1-13	500 時間経過時点での表面観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-15
図 3.1-14	500 時間経過時点での表面観察の結果 (4 点曲げ試験、高濃度)	3-15
図 3.1-15	500 時間経過時点での表面観察の結果 (U ベント試験、低濃度)	3-16
図 3.1-16	浸透探傷試験の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-16
図 3.1-17	SUS304 の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-17
図 3.1-18	SUS304 のミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-17
図 3.1-19	SUS304L の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-18
図 3.1-20	SUS304L のミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-18
図 3.1-21	1000 時間経過時点での表面観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度)	3-19
図 3.1-22	1000 時間経過時点での表面観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-20
図 3.1-23	1000 時間経過時点での表面観察の結果 (4 点曲げ試験、高濃度)	3-20
図 3.1-24	1000 時間経過時点での表面観察の結果 (U ベント試験、低濃度)	3-21
図 3.1-25	浸透探傷試験の結果 (4 点曲げ試験、低濃度)	3-21
図 3.1-26	浸透探傷試験の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-22
図 3.1-27	浸透探傷試験の結果 (4 点曲げ試験、高濃度)	3-22
図 3.1-28	SUS304 の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度)	3-23
図 3.1-29	SUS304 のミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度)	3-24
図 3.1-30	SUS304L の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度)	3-24
図 3.1-31	SUS304L のミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度)	3-25
図 3.1-32	SUS304 の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-25
図 3.1-33	SUS304 のミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-26
図 3.1-34	SUS304L の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-26
図 3.1-35	SUS304L のミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)	3-27
図 3.1-36	SUS304 の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、高濃度)	3-27
図 3.1-37	SUS304 のミクロ組織観察の結果 (1) (4 点曲げ試験、高濃度)	3-28
図 3.1-38	SUS304 のミクロ組織観察の結果 (2) (4 点曲げ試験、高濃度)	3-28
図 3.1-39	SUS304 のミクロ組織観察の結果 (3) (4 点曲げ試験、高濃度)	3-29
図 3.1-40	SUS304L の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、高濃度)	3-29
図 3.1-41	SUS304L のミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、高濃度)	3-30
図 3.1-42	SUS304 と SUS304L の試験結果 (a) 4 点曲げ試験の結果、 (b) U ベント試験の結果	3-31
図 3.1-43	き裂発生の有無と応力および付着塩分量の関係 (試験時間：2000 時間)	3-32
図 3.2-1	試験片の寸法 (a) 4 点曲げ試験片、(b) U ベント試験片	3-33
図 3.3-1	ステンレス鋼キャニスタの内外面における γ 線線量率減衰の評価結果 (1 krad/h = 10 Gy/h)	3-39
図 3.3-2	線源からの距離と吸収線量の関係	3-40
図 3.3-3	高崎量子応用研究所の γ 線照射用セルの例 (a) γ 線照射セル内部の 概観、(b) γ 線源の駆動方法、(c) 照射セル内に配置された恒温槽	3-41
図 3.3-4	水膜中の酸素濃度分布のモデル	3-43
図 3.3-5	炭素鋼上に $RH = 95\%$ 、 $W_s = 1 \text{ g/m}^2$ の条件で形成された水膜中の 酸素濃度の非照射下における時間変化	3-43
図 3.3-6	炭素鋼上に $RH = 95\%$ 、 $W_s = 1 \text{ g/m}^2$ の条件で形成された水膜中の	

	360 Gy/h の γ 線照射下における酸素濃度の時間変化	3-44
図 3.3-7	ステンレス鋼上に $RH = 95\%$ 、 $W_s = 1 \text{ g/m}^2$ の条件で形成された水膜中の 360 Gy/h の γ 線照射下における酸素濃度の時間変化	3-44
図 4.2-1	気中塩分モニタリング装置の概要（電力テクノシステムズ社 HP より）	4-2
図 4.3-1	気中塩分モニタリング装置の設置状況	4-4
図 4.3-2	気中塩分モニタリング装置の設置位置（Google）	4-5
図 4.3-3	気中塩分量の測定結果（2014/7/21～23、2 分間値）	4-8
図 4.3-4	気中塩分量の測定結果（2014/7/16～8/25、2 分間値を 4 時間 平均値に変換）	4-9
図 4.3-5	気中塩分量の測定結果（2014/8/25～9/25、2 分間値を 4 時間 平均値に変換）	4-10
図 4.3-6	気中塩分量の測定結果（2014/9/25～10/30、2 分間値を 4 時間 平均値に変換）	4-10
図 4.3-7	気中塩分量の測定結果（2014/10/30～11/29、2 分間値を 4 時間 平均値に変換）	4-11
図 4.3-8	気中塩分量の測定結果（2014/11/30～12/9、2 分間値を 4 時間 平均値に変換）	4-11
図 4.3-9	累積吸引塩分量の推移（2014/7/21～12/9）	4-12
図 4.3-10	気中塩分量（4 時間平均値）の累積発生率分布（2014/7/16～8/25）	4-13
図 4.3-11	地域別の気中塩分量の累積発生率分布 （電力テクノシステムズ社提供）	4-14
図 4.3-12	化学イオン濃度組成	4-16
図 4.3-13	風向、風速の経時変化（2014/7/16～8/5、2 分毎の値、 風向は、0=北、0.25=東、0.5=南、0.75=西、1=北となっている）	4-18
図 4.3-14	風向、風速の経時変化（2014/9/5～10/5、2 分毎の値、 風向は、0=北、0.25=東、0.5=南、0.75=西、1=北となっている）	4-18
図 4.3-15	風向、風速の経時変化と気中塩分量（2014/7/21～23、2 分間値、 風向は、0=北、0.25=東、0.5=南、0.75=西、1=北となっている）	4-19
図 4.3-16	測定期間ごとの平均温度、湿度、総雨量の経時変化	4-20
図 4.4-1	捕集液中 Na、Mg、Cl イオン濃度（Na 相対値）	4-22
図 4.4-2	捕集液中 Na、NO ₃ 、SO ₄ イオン濃度（Na 相対値）	4-22
図 4.4-3	捕集液中 Na、K、Ca イオン濃度（Na 相対値）	4-23
図 4.4-4	捕集液の Na、SO ₄ 濃度、pH、EC の経時変化	4-24
図 4.4-5	捕集液電気伝導度とイオン濃度による気中塩化物イオン濃度	4-25
図 4.4-6	捕集液化学組成から推定した電気伝導度と実測値との比較	4-26
図 4.4-7	電気伝導度（EC）を形成するイオンの合計量に対する Cl イオンおよび 海塩成分量の割合	4-27
図 4.4-8	電気伝導度（EC）の値から気中塩化物イオン濃度を算出する 係数の推移	4-28
図 4.4-9	風向率、EC 頻度、総 EC の 16 方位分布（2014/9/25～10/5）	4-29
図 4.4-10	平均風速の 16 方位分布（2014/9/25～10/5）	4-30
図 4.4-11	総風速の 16 方位分布（2014/9/25～10/5）	4-30
図 4.4-12	気中塩分モニタリング装置設置位置における風環境	4-32

図 4.4-13	環境シミュレーション試験棟屋上に設置した増設風向風速計	4-33
図 4.4-14	地上と屋上の風向率 (EC 頻度) の 16 方位分布 (2014/10/10~10/20)	4-34
図 4.4-15	地上と屋上の平均風速の 16 方位分布 (2014/10/10~10/20)	4-34
図 4.4-16	地上と屋上の総風速の 16 方位分布 (2014/10/10~10/20)	4-35
図 4.5-1	海岸からの距離と飛来塩分量の関係	4-37
図 4.5-2	STEM (赤丸) 以南の原子力科学研究所構内 (Google)	4-38
図 4.5-3	STEM (赤丸) 以北の原子力科学研究所構内および 原電東海発電所 (Google)	4-39
図 4.5-4	海岸における海塩粒子の鉛直濃度分布	4-40
図 4.5-5	海塩粒子の内陸への移送機構の概念図	4-40
図 4.5-6	STEM 及び安工棟の海岸から内陸への縦断面	4-41
図 4.5-7	安工棟屋上の増設気中塩分モニタリング装置設置環境	4-42
図 4.5-8	安工棟屋上に設置した増設気中塩分モニタリング装置	4-42
図 4.6-1	屋外濃度から表面蓄積速度を予測するスキーム	4-44
図 4.6-2	大気中塩分濃度と付着塩分量の関係	4-45
図 4.6-3	環境シミュレーション試験棟の「建屋 OA 吸気ダクト」	4-46
図 4.6-4	「建屋 OA 吸気ダクト」の断面および吸入空気の流れ	4-47

表目次

	頁
表 2.1-1 飛来塩分量の計算値と測定値(ドライガーゼ法)の比較 (単位 $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$)	2-4
表 2.1-2 付着塩分量と相対湿度の発錆条件	2-6
表 2.1-3 ステンレス鋼の発錆・孔食発生の限界塩分量	2-7
表 2.1-4 大気腐食の測定法・評価法	2-15
表 2.1-5 キャニスタの実貯蔵環境における測定及び評価値	2-21
表 2.1-6 キャニスタ表面の最大表面温度評価の例	2-22
表 2.1-7 キャニスタ (MPC-37(61)) の周溶接部全体にかかる圧力の概算	2-26
表 2.2-1 確率密度関数を設定したパラメータ	2-43
表 2.2-2 決定論的解析の試計算におけるパラメータ設定	2-44
表 2.2-3 決定論的解析の試計算の出力	2-46
表 2.2-4 決定論的解析における計算結果の妥当性確認 (経過時間 174 年と 175 年 (SCC 発生年) について)	2-48
表 2.2-5 感度解析の試計算におけるパラメータ設定 (分布幅をもつもの)	2-49
表 2.2-6 感度解析における計算結果の妥当性確認	2-53
表 2.2-7 感度解析 2 で実施した case 01 と case 02 の計算条件	2-56
表 2.2-8 感度解析の試計算におけるパラメータ設定 (分布幅を持つもの)	2-56
表 2.2-9 応力緩和を考慮しない場合の潮解条件の有無による SCC 発生年の 度数分布	2-60
表 2.2-10 サーベイ用パラメータ	2-62
表 3.1-1 供試材の化学成分	3-1
表 3.1-2 電気化学的再活性化率	3-2
表 3.1-3 塩分濃度測定の結果 ($\pm 0.05 \text{ g}/\text{m}^2$ as Cl 程度の誤差を含む)	3-5
表 3.1-4 応力腐食割れ試験 (ACTE) の試験条件	3-6
表 3.1-5 4 点曲げ試験の試験マトリックス	3-9
表 3.1-6 U ベンド試験の試験マトリックス	3-10
表 3.1-7 4 点曲げ試験の最終観察の最大時間	3-11
表 3.1-8 U ベント試験の最終観察の最大時間	3-11
表 3.1-9 4 点曲げ試験結果	3-13
表 3.1-10 U ベンド試験結果	3-13
表 3.2-1 腐食試験計画の見直し平成 25 年度より見直しを行った項目について、 その内容、及び選定理由	3-34
表 3.2-2 腐食試験マトリックス (各条件で実施する試験数)	3-37
表 3.3-1 日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所 γ 線照射施設の主な諸元	3-40
表 4.2-1 気中塩分モニタリング装置の仕様 (電力テクノシステムズ社 HP より)	4-3
表 4.3-1 地域別の発生率ごとの気中塩分量	4-15
表 4.3-2 月単位でまとめた STEM の発生率ごとの気中塩分量	4-15
表 4.3-3 測定試料に対する化学組成等の分析結果	4-17
表 4.4-1 海水の主な成分	4-21

1. はじめに

使用済燃料の中間貯蔵の方法として、コンクリートキャスク方式を用いた使用済燃料貯蔵施設が国外において導入されており、我が国でも、産業界において、その導入が検討されているところである。

原子力規制委員会では、国内で実績のある金属製の乾式キャスクを用いた使用済燃料貯蔵に係る規制基準を平成 25 年 12 月に施行したが、今後、コンクリートキャスク方式による使用済燃料貯蔵が導入される際には、そのための規制基準を新たに制定し、規制を行う必要がある。

また、コンクリートキャスク方式は、ステンレス鋼製のキャニスタに使用済燃料を貯蔵し、当該キャニスタをコンクリート製のキャスクに収納するものであるが、近年、貯蔵期間におけるキャニスタの応力腐食割れ（以下「SCC」という。）発生の可能性について問題となっている。

したがって、本事業では実環境下でのキャニスタの長期健全性に関する試験等を通して、SCC の発生及び進展に関する試験データの取得及びそのデータ等の分析・評価を行い、キャニスタの SCC に関する技術的知見を取得することで、コンクリートキャスク方式を用いた使用済燃料貯蔵施設に係る安全規制に必要とされる技術要件整備のために着目すべき重要事項を抽出することを目的とする。

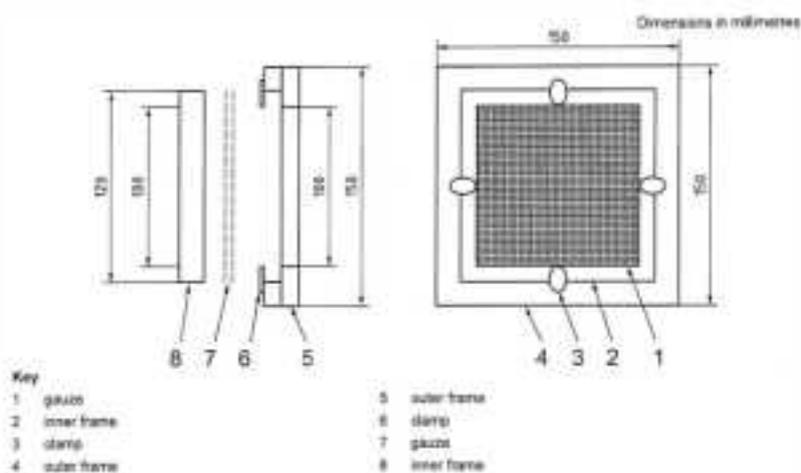
2. コンクリートキャスク方式を用いる使用済燃料貯蔵施設の技術要件の抽出及び整理

2.1 ステンレス鋼の SCC に関する研究成果・知見の整理及び課題の抽出

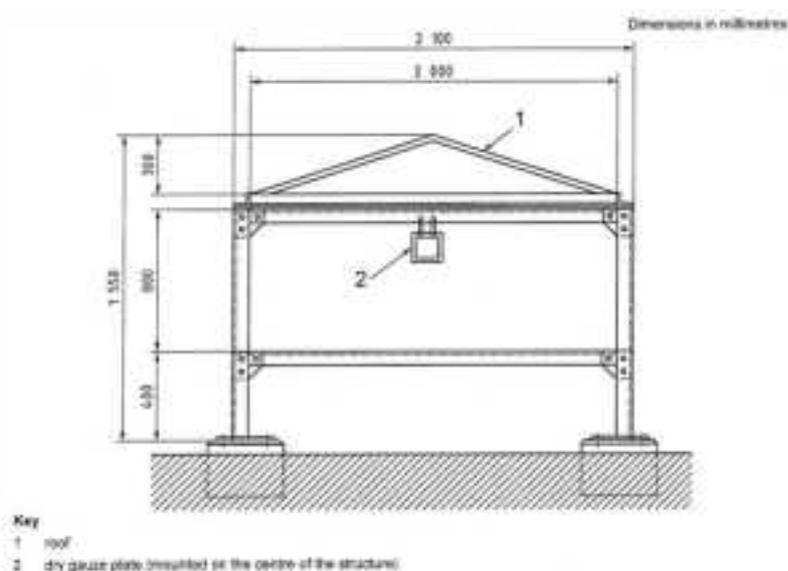
2.1.1 SCC のしきい値となる付着塩分量と気中塩分量の相関関係

大気中に含有される塩化物の測定方法として、ドライガーゼ法、ウェットキャンドル法、土研法、エジェクター式気中塩分計による方法等がある。以下にまず、測定方法等について記載し、次にこれまで得られている測定データを説明する。

図 2.1-1 はドライガーゼ法の概要である。ドライガーゼ法は、従来、大気中に含有される塩化物の測定方法として用いられてきたものであり、枠に張った規定の寸法のガーゼを大気の流通する屋根の下に設置して海塩粒子を捕集するものである。



(a) ドライガーゼ法のプレート補集枠の一例



(b) ドライガーゼ法のプレート暴露架台の一例

図 2.1-1 海塩粒子を捕集するドライガーゼ法の装置⁽¹⁾

図 2.1-2 はウェットキャンドル法の概要である。ウェットキャンドル法は、現在、汎用に使われている捕集法であり、円筒状に巻かれたガーゼが下部に設置されたタンクの水溶液を吸い上げ、湿潤状態を保持した状態で大気中の海塩粒子を捕捉するものである。ドライガーゼ法、ウェットキャンドル法ともに、捕集した塩化物を純水に抽出し、イオンクロマトグラフ法等による化学分析によって定量する。

ドライガーゼ法及びウェットキャンドル法では、単位面積当たりの単位時間における付着量（例えば、 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ で表される）を計測することができるが、捕集した海塩粒子が含有されていた大気量は測定できない。

土研法は、旧建設省土木研究所が開発したものである。図 2.1-3 に概要を示す。外気を流入孔から取り込み、付着した海塩粒子を水洗してタンクに蓄積し、タンク内の溶液を定期的に化学分析して塩化物量を定量する。大気中の海塩粒子濃度が低い場合は、捕集能力がドライガーゼ法より低いことが欠点である。

図 2.1-4 にエジェクター式気中塩分計の概念図を示す。エジェクター式気中塩分計は電力中央研究所により開発された装置である。外気を吸気ノズルで強制吸引し、ガラス容器の球面に放射して付着した海塩粒子を純水中に捕捉し、捕捉した海塩粒子成分をイオンクロマトグラフ法により分析する。この装置は、大気単位体積当たりの海塩粒子含有量（例えば、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で表される）を分析できる利点がある。

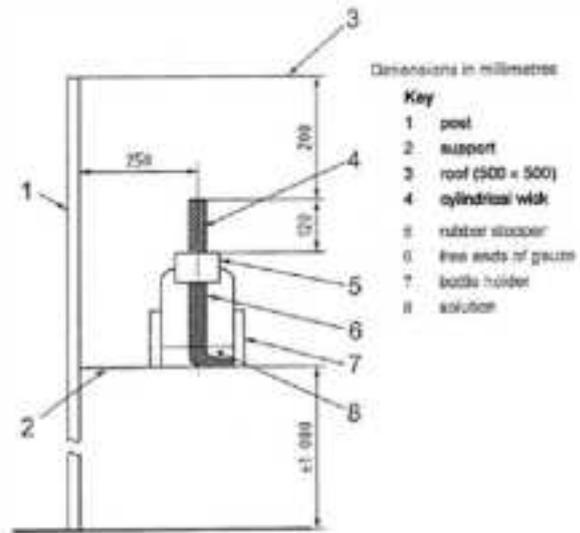


図 2.1-2 ウェットキャンドル法のキャンドル組立および暴露架台の一例⁽¹⁾

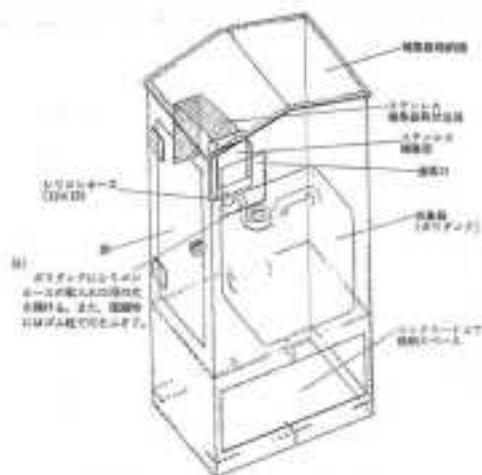


図 2.1-3 土研法捕集装置の概要図⁽²⁾

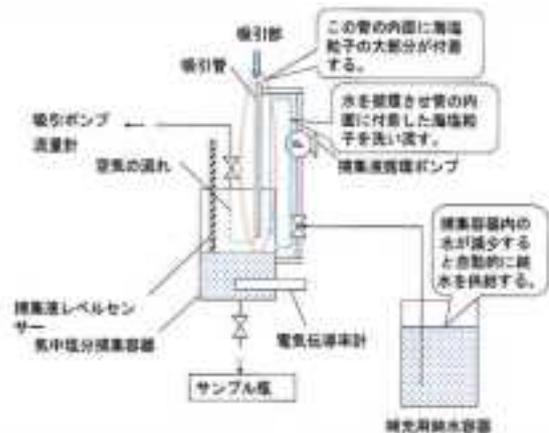


図 2.1-4 エジェクター式気中塩分計の概念図⁽³⁾

海塩粒子は海岸付近で波頭に発生する泡が破裂して形成される。その生成と輸送機構については篠原の解説⁽⁴⁾に詳しく述べられている。大気腐食に関連した大気中浮遊粒子が蓄積モードの微粒子と落下モードの粗粒子に分類される中で(図 2.1-5)、海塩粒子は落下モードに分類され、その粒径は 5~20 μm が主体である⁽⁵⁾。そして乾式付着の屋外降下速度 (deposition velocity) は図 2.1-6 に示すように、粗粒子が微粒子に比べて 100 倍以上大きく、表面のみに付着することが知られている⁽⁵⁾。図 2.1-7 は海塩粒子の陸上への輸送を模式的に表したもので、その発生と輸送は気象条件、海象条件、海岸線からの距離、海面からの高さ、海岸線との間の障害物の有無とその程度、海岸の地形等多くの要因によって影響を受ける⁽⁶⁾。発生した海塩粒子のほとんどが風に乗って運ばれることから、風向、風力、海岸線からの距離、海面からの高さ、障害物の有無によってある地点に飛来する量(飛来塩分量)が決定される。

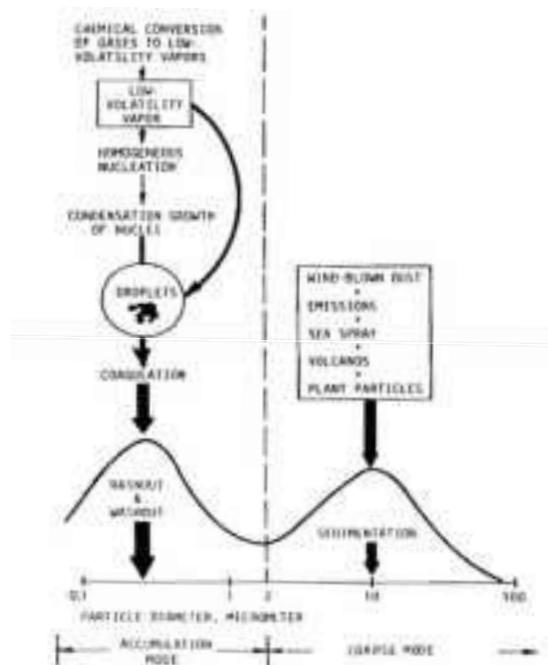


図 2.1-5 大気中浮遊粒子の分類⁽⁵⁾

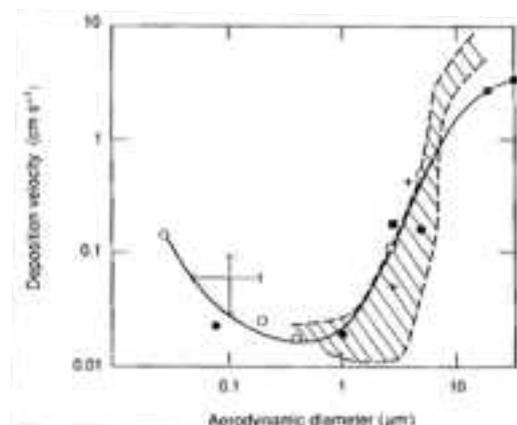


図 2.1-6 屋外浮遊粒子の降下速度⁽⁵⁾

(データ点は異なる研究者による。実線とハッチングはデータ点のフィッティングを示す。)

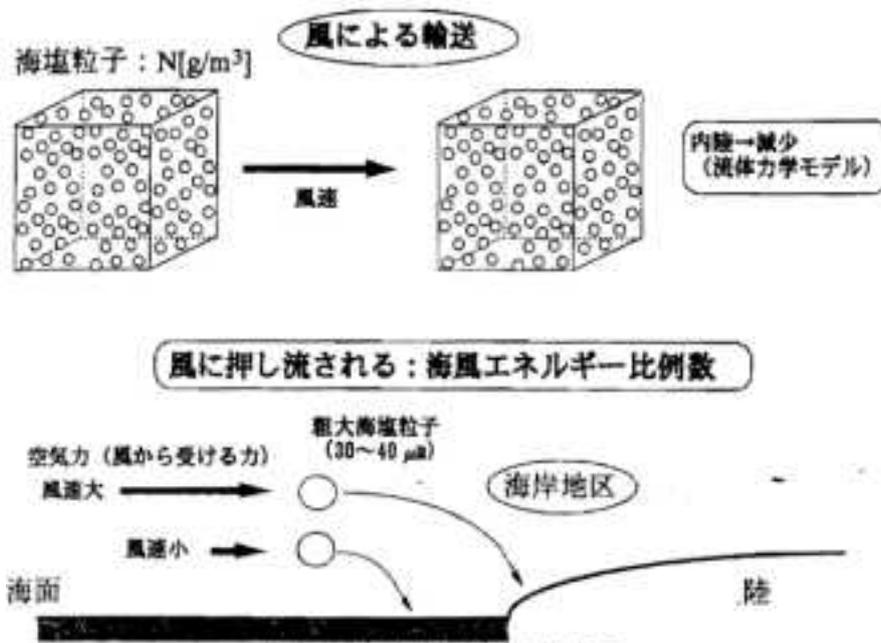


図 2.1-7 海塩粒子の輸送模式図⁽⁶⁾

海岸から内陸にかけての海塩粒子の分布（気中塩分濃度）は風速、粒子の降下速度に基づいた流体力学的計算から推定が可能である。篠原⁽⁴⁾はアメダスの気象データに基づき、有効風程に相当する空気柱の中に含有する海塩全量を飛来塩分量（ S_c ）とする推定式を用いて、その値をドライガーゼ法による実測値（ S_g ）と比較した。そしてドライガーゼ法による捕捉率（ S_g/S_c ）を5%として、日本海沿岸数カ所での気象データからの飛来塩分量計算値とドライガーゼ法による測定値を比較した結果を表 2.1-1 に示す。

表 2.1-1 飛来塩分量の計算値と測定値（ドライガーゼ法）の比較（単位 $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$ ）⁽⁴⁾

		11月	12月	1月	2月	1年
伏木	計算値	0.167 (2001.11)	0.127 (2001.12)	0.160 (2001.1)	0.211 (2001.2)	0.268 (2001)
	ガーゼ法 (高岡)	0.172 (2001.11)	0.099 (2001.12)	0.173 (2002.1)	0.079 (2002.2)	0.112 (2001.10- 2002.9)
新潟	計算	0.428 (2001.11)	1.25 (2001.12)	1.40 (2001.1)	0.990 (2001.2)	0.561 (2001)
	ガーゼ法 (直江津)	0.0834 (2000.11)	0.585 (2000.12)	0.477 (2000.1)	0.738 (2000.2)	0.496 (2000)
	ガーゼ法 (米山大橋)		0.90 (1983.12.10- 1984.1.10)		0.59 (1984.2.10- 1984.3.10)	0.68
秋田	計算値	0.167 (2001.11)	1.13 (2001.12)	1.16 (2001.1)	1.21 (2001.2)	1.27 (2001)
留萌	計算値	2.53 (2001.11)	4.73 (2001.12)	1.74 (2001.1)	4.56 (2001.2)	1.57 (2001)
	ガーゼ法					0.850

風の条件が月ごとに異なるが、多少のばらつきはあるものの1年を通じて、計算値と測定値はおおよそ一致している。さらに風が非常に強いときの海塩量についても、風速の2乗に比例する海風エネルギー比例数を用いて、大きな海塩粒子の飛来に伴う海塩粒子量の増大を推定している⁽⁷⁾。このように気象データから飛来塩分量（気中塩分濃度）をおおむね推測することができる。

さらに篠原⁽⁴⁾の解析を踏まえて、最近気象データ（風力エネルギー係数）から橋梁の内外桁への飛来塩分量を推定する方法が松江地区を対象に検討されている^{(8),(9)}。大気化学プロセスを組み込んだ領域気候モデル（WRF/Chem）が気象データから飛来塩分量を推定する方法に対して有効であることが指摘され、また風光及び風速を規定することで、数値シミュレーションにより橋梁の各部位にどれだけ塩分が付着するかを予測することができる。モデルやシミュレーション結果を結びつけるためには、観測結果に基づいて、大気中塩分濃度、ドライガゼ法で観測される飛来塩分量、鋼材表面に付着する塩分量（付着塩分量）の実測結果の三つの関係を明確化することが必要とされている⁽¹⁰⁾。

気中塩分濃度とステンレス鋼への付着塩分量の関係について調べた報告がある⁽¹¹⁾。気中塩分濃度は簡易型気中塩分モニタリング装置を用いて測定したもので、捕集した空気にイオン交換水を噴霧し浮遊物質を水に溶かす。その水を回収し、イオンクロマトグラフ法で分析する方法である。その結果は図 2.1-8 に示すように、EANET（東アジア酸性雨ネットワーク）が公開している気中塩分濃度と比較し、傾向がよく一致しているとしている。

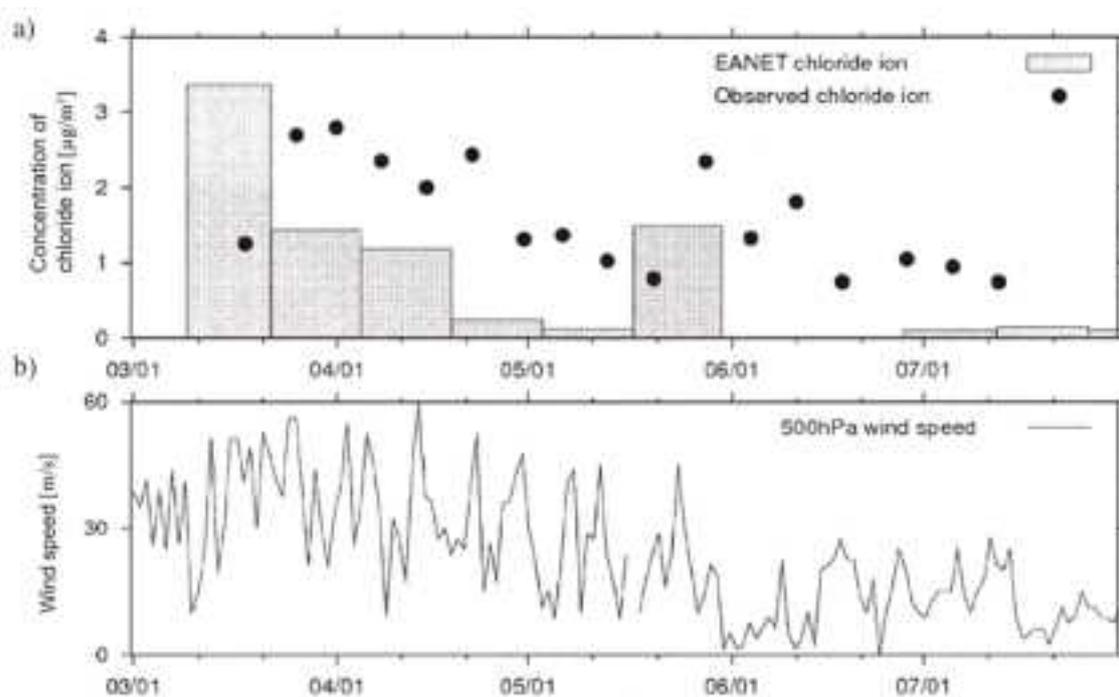


図 2.1-8 気中塩分濃度の経時変化 (a) と風速変化 (b) ⁽¹¹⁾

一方付着塩分量はステンレス鋼材表面に付着した塩分をガーゼで拭き取り採取し、イオン交換水に溶解しイオンクロマトグラフ法で求めている。図 2.1-9 に示すように、気中塩分濃度と付着塩分量はばらつきが大きいものの、ある程度の相関が示される。ばらつきの原因としては風向、風速の影響が考えられている。

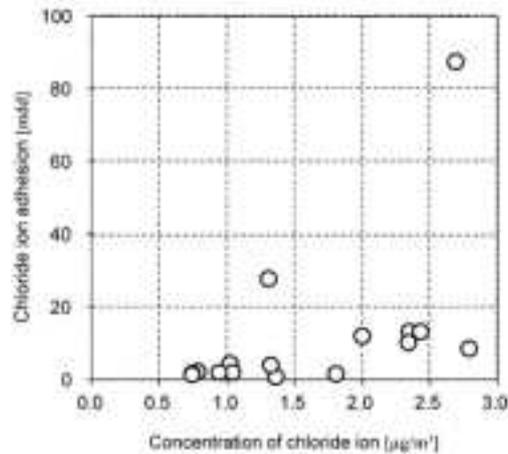


図 2.1-9 気中塩分濃度と付着塩分量の関係⁽¹¹⁾

以上を踏まえて、SCC の発生を発錆・孔食発生を起点とした、ステンレス鋼の SCC 発生のしきい値である付着塩分量（限界塩分量）と気中塩分濃度（飛来塩分量）の関係を考える。今年度実施した文献調査によれば、大気暴露試験結果からステンレス鋼の SCC 発生の限界塩分量を導出しているのは、元田ら⁽¹²⁾のみである。元田らは、東京商船大学清水臨界実験実習所内 6 地点で相対湿度（RH）と付着塩分量（Ws）を 10 分間毎に測定し、1～2 ヶ月経過後の発錆の有無を調査した。加えて、同様の調査を 7 期間実施した。表 2.1-2 及び図 2.1-10 に示すように、SUS304 鋼の SCC 発生の限界塩分量として 0.04 g/m^2 を与えている。

表 2.1-2 付着塩分量と相対湿度の発錆条件⁽¹²⁾

Type of steels	Ws(g/m ²)	RH*(%)
410	5×10^{-1}	45
22Cr-0.8Mo	5×10^{-1}	38
430	4×10^{-2}	43
304	4×10^{-2}	43

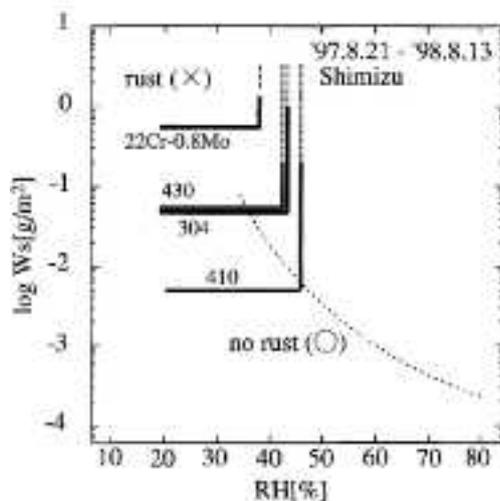


図 2.1-10 ステンレス鋼の発錆条件の付着塩分量（Ws）と相対湿度（RH）による整理⁽¹²⁾

元田ら⁽¹²⁾が求めた図 2.1-10 に示す発錆条件（付着塩分量）は、篠原ら⁽⁷⁾が軒天部の長期間大気暴露試験で求めた、22Cr-0.8Mo 鋼が付着塩分量 0.8 g/m² 以下で発錆せず、2 g/m² 以上で発錆するという結果と矛盾しない。ステンレス鋼は比較的低い相対湿度（RH）範囲で発錆するが、低湿度ほど表面に形成する水膜が薄くなって、塩化物イオン濃度が上昇し、電位が高くなるためと考えられる⁽¹³⁾。これは Cruz らが⁽¹⁴⁾乾湿サイクル試験において、ステンレス鋼（SUS430 鋼及び SUS304 鋼）の孔食が乾燥していく過程で優先的に発生することを AC インピーダンス測定と電位測定で（表 2.1-5 参照）確認していることから妥当と考えられる。

次に塩水溶液の液滴による実験室試験からの発錆・孔食発生塩分量について考える。升田は SUS304 鋼表面に直径 0.1～0.5 mm の濃度の異なる MgCl₂ 水溶液を付着させ、24℃、相対湿度（RH）35～45%の雰囲気ですーパーケルビンフォース顕微鏡（SKFM、原子間力顕微鏡の一種）により観察を行った⁽¹⁵⁾。0.025% MgCl₂（等価塩分量 0.008 g/m²）では腐食は発生するが、6 時間後に停止し、また 20 時間後に新たな場所に腐食が発生するが、肉眼では発錆は観察できなかった。一方 0.1% MgCl₂（等価塩分量 0.04 g/m²）付着させると、14 時間後に腐食が発生し、目視で発錆を観察している。この発錆限界の付着塩分量は大気暴露試験で元田らが求めた値⁽¹²⁾と一致している。また元田らの発錆の臨界である相対湿度（RH）が 43%であることも升田の実験条件の範囲内である。

表 2.1-3 に SUS304 鋼及び SUS316 鋼のデータを MgCl₂ 濃度、液量、液滴直径、そして濃度、液量及び面積から算出した発錆・孔食発生の限界塩分量をまとめる。なお参考として、下欄に大気暴露試験で導出される発錆・孔食発生の限界塩分量も示す。

表 2.1-3 ステンレス鋼の発錆・孔食発生の限界塩分量

液滴試験							
研究グループ	MgCl ₂ 溶液濃度 (M)	液量 (μL)	液滴直径 (mm)	液滴面積 (cm ²)	限界塩分量 (g/m ²)	備考	引用文献番号
武藤	3.5	0.4	14	1.54	650		(16)
押川	0.25	5	3	0.07	12.7		(17)
水流	6	5.4	6×6	0.36	63.9		(18)
水流	1	0.5	6×6	0.36	1.78		(19)
Padovani		50			2.5	SUS316L	(20)
Frankel	0.44	2	3～4	0.07	17.6		(21)
升田	約 0.01	0.1	0.1～0.5	0.007	0.04		(15)
大気暴露試験							
研究グループ	暴露地点	期間 (年)	飛来塩分量 (mg/dm ² /day)	限界塩分量 (g/m ²)	備考	引用文献番号	
元田	静岡市清水	1		0.04			(12)
水流	田園	1.5～2	0.03	0.001	発錆無し		(22)
Kirk	米国ペンシルバニア州立大学	29		0.001	発錆無し		(23)

いずれの試験データも升田を除いては、多量の塩分量を小さな面積に集中して付着させており、単位面積当たりに換算すると、非常に大きい値となっている。これは、海塩粒子

が試験片全面に分散し付着する大気暴露試験において1ヶ所に集中して付着する状態を模擬していることになる。したがって液滴試験からは発錆・孔食発生の限界塩分量を導出するのは非常に困難である。

次に、飛来塩分量と発錆の関係を考える。Tsutsumi らは⁽²²⁾、1.5~2年間の SUS304 鋼及び SUS430 鋼の海岸地域ならびに田園地域での大気暴露試験を実施し、飛来塩分量 0.1~0.6 mg/dm²/day の海岸地域で両鋼とも発錆し、飛来塩分量 0.03 mg/dm²/day の田園地域で発錆しなかったことを報告している。この飛来塩分量から図 2.1-11 にある種々の地域での付着塩分量を類推すると、海岸地域は沖縄宮古島に相当し、付着塩分量として約 0.1~0.2 g/m² と、そして田園地域は栃木県野木町に相当し、約 0.001 g/m² と推定できる。米国の田園地域にあるペンシルバニア州立大学で SUS304 鋼を 29 年間大気暴露した結果では⁽⁸⁹⁾、腐食はほとんど起こらなかった。ペンシルバニア州立大学での飛来海塩量は報告されていないが、炭素鋼に対しても非常に腐食性が低いことが知られており、Allegheny 山中にある学園都市であるから、栃木県野木町より多いとは考えられず、0.001 g/m² 以下と考えるのが妥当である。

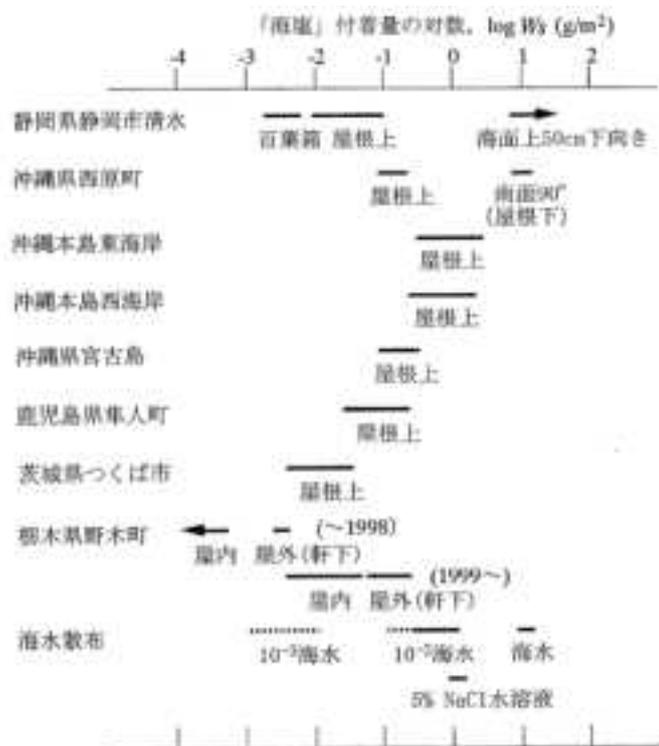


図 2.1-11 種々の環境での付着塩分量⁽²⁴⁾

大中⁽²⁵⁾も、限界塩分量を実験的に評価した結果、SCC 発生の限界塩分量として 0.001 g/m² 前後を示唆している (図 2.1-12)。

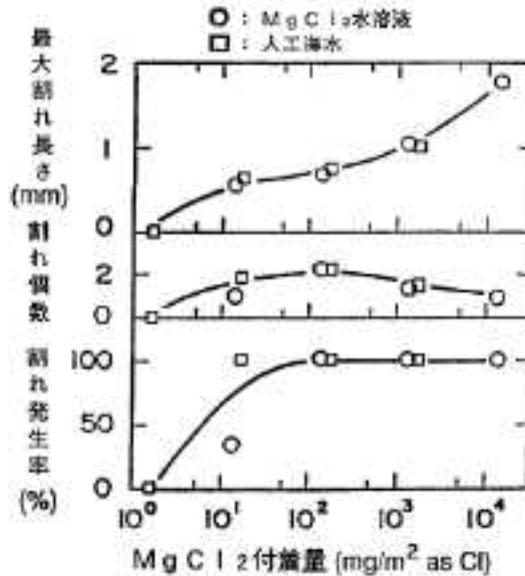


図 2.1-12 ステンレス鋼の大気腐食割れに及ぼす塩化物付着量の影響 (70°C、60% RH) ⁽²⁵⁾

以上のように、気中塩分濃度を把握するためには、ドライガーゼ法やウェットキャンドル法による単位面積当たりの単位時間における付着量と気象データから相関を求め、推測するといった必要があったが、第3章で示すように、エジェクター式気中塩分計が開発され、信頼性の高い気中塩分濃度を測定できるようになり、今後は、より確度の高い付着塩分量と気中塩分濃度の関係が得られるであろう。

2.1.2 塩分以外の SCC への影響因子、SCC の防止技術並びに塩分の蓄積及び SCC の発生を監視するための技術の調査

(1) 塩分以外の SCC への影響因子の調査

塩分以外の SCC への影響因子の一つとして、実機で施される溶接部やステンレス鋼に含まれる金属元素の成分割合等の関連が考えられる。特に溶接部には、溶接アークの集中熱源により、きわめて不均一な温度分布が発生する。そのため、溶接部には残留応力が生成し、これが SCC に影響を及ぼす。そのため、溶接部に生じている残留応力を正しく評価することはきわめて重要である。

残留応力を測定する方法として、一般的には、ひずみゲージを表面に貼付けた後、機械加工で残留応力を解放させ、ひずみゲージの差から残留応力を決定する方法や、X 線を表面に当て、格子定数を測定し、応力ゼロにおける格子定数と比較することで残留応力を決定する方法がある。これら方法は、現在でも盛んに用いられている方法である。これら方法は、測定原理から理解できるように、溶接継手の表面の残留応力を測定する方法で、継手内部の残留応力を測定する方法ではない。ひずみゲージを用いる方法では、残留応力緩和前では、継手表面にしかひずみゲージを貼り付けることはできない。X 線は、侵入深さはせいぜい数 μm 程度といわれているので、やはり継手表面の残留応力しか測定することができない。継手内部の残留応力を測定する方法としては、中性子線回折法⁽²⁶⁾があるが、装置が大掛かりになる点が問題である。

このような背景から、より簡便な方法で溶接継手内部の残留応力を測定する方法の確立が望まれていた。継手内部の残留応力を測定する方法としては、最近、より直接的な継手内部の残留応力を測定する方法として、DHD法とカウンタ法の適用例の報告がされている。DHD法（Deep Hole Drilling 法）⁽²⁷⁾とは、図 2.1-13 に示す手順で継手内部の残留応力を測定する方法である。すなわち、まず、直径 2~3 mm のドリル穴を形成させ、そのドリル穴の径を測定する。その後、ドリル穴を中心として円形状に放電加工で溝を掘り、残留応力を解放させる。残留応力解放後、再びドリル穴の直径を測定し、ドリル穴の直径の変化から残留応力を決定するという方法である。

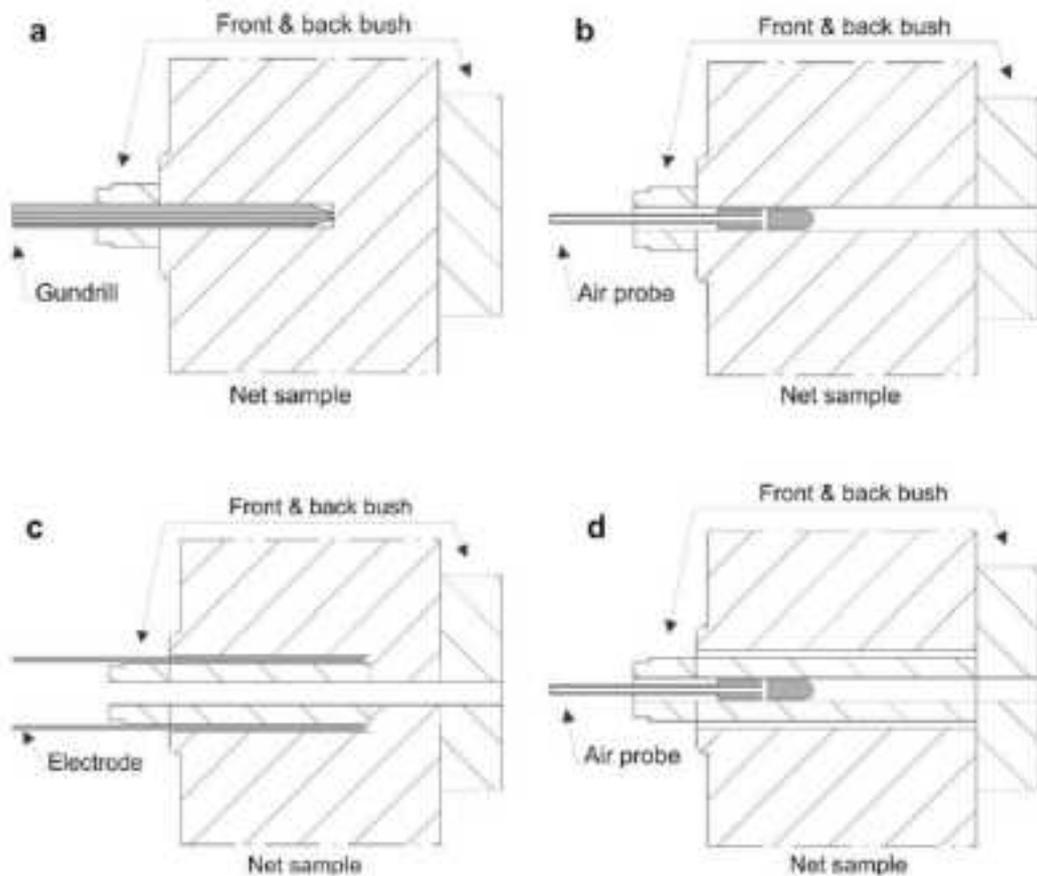


Fig. 2. Schematic diagram illustrating the application of the DHD procedure on the NET bead-on-plate specimen.

図 2.1-13 DHD 法による残留応力測定手順説明図⁽²⁷⁾

カウンタ法⁽²⁸⁾とは、残留応力を測定したい面を決め、その面を放電加工などで切断し、切断面に発生する凸凹を計測することで、その面における残留応力分布を決定する方法である。表面の凸凹は、残留応力が解放されたことにより生じたもので、この凸凹が発生した切断面を切断前の元の状態に戻す計算を有限要素法 (Finite Element Method、以降、FEM) で実施すると、切断前に存在していた残留応力を決定することができる。

カウンタ法も DHD 法も中性子線を用いる方法よりも明らかに手軽ではあるが、物理的な加工が必要であり、加工した部分を補修したとしても、補修部分のからのリーク等により気密性が維持できないリスクが新たに生じるため、実機のキャニスタの残留応力測定及び評価にはあまり適さないと考えられる。

他には、必ずしも残留応力の直接測定とはいえないが、上田らの方法^{(29), (30)}がある。この方法は、残留応力分布が複雑になる場合が多いが、残留応力生成源である固有ひずみの分布が比較的単純である点に着目した方法である。すなわち、固有ひずみの分布関数を仮定した上で、ひずみゲージによる応力の分布の少ない計測点からその分布関数を決定し、これを用いて詳細な残留応力分布を計算する、という方法である。残留応力の計算には FEM を用いた解析が用いられる。図 2.1-14 は隅肉溶接部の直接測定した値と、固有ひずみを用いた値との比較で、この方法の有効性を検証している。

このように、現状の技術を考えて、キャニスタの残留応力の評価には、FEM 計算とモックアップから得られる実験値を比較して、残留応力推定計算の妥当性などを確認する方法が有効であると考えられる。

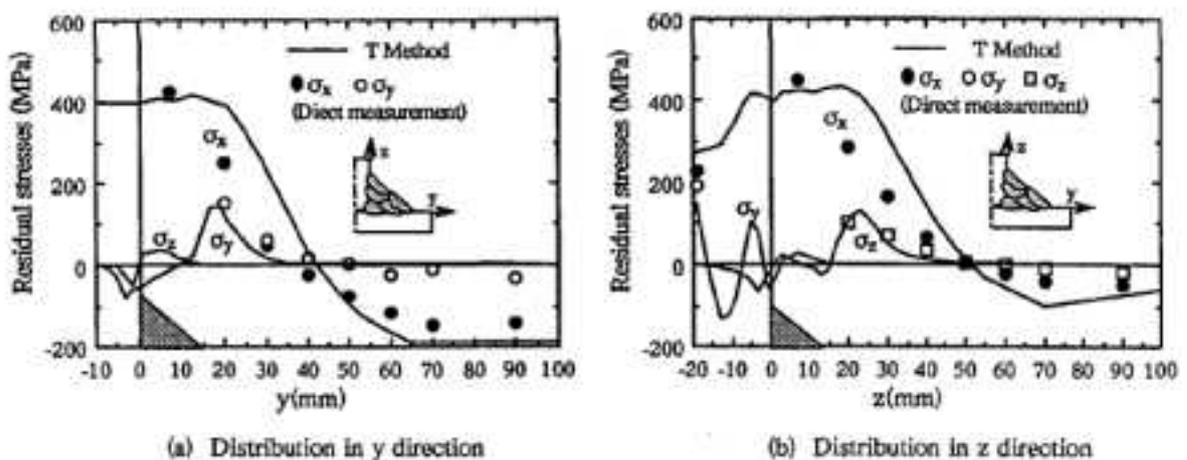


Fig. 16 Measured 3-dimensional residual stress distributions in multipass T-type fillet weld by T-method.

図 2.1-14 固有ひずみ法を用いた残留応力推定 (●、○：測定値、実線：推定値)⁽¹⁹⁾

(2) SCC の防止技術の調査

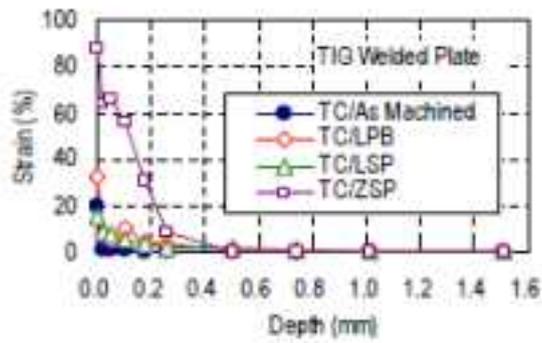
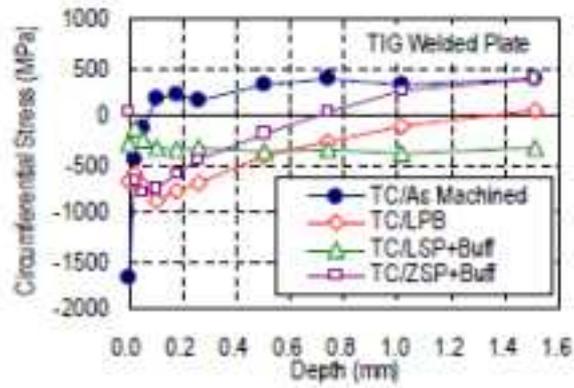
前項で述べたように、溶接部の残留応力が SCC に影響を及ぼす可能性がある。SCC の防止、つまり抑制という観点から、残留応力の改善が望まれる。

残留応力の改善、特に引張り残留応力の除去に着目した報告がある。引張り残留応力を除去する方法としては、溶接後にピーニングなどのハンマー（叩き）効果で塑性ひずみを導入させる方法、溶接後に継手を熱処理して引張り残留応力を除去する、圧縮残留応力を形成させるような熱処理を行う方法、などがある。これらに加え、ピーニングと異なる方法で機械的に塑性ひずみを導入させる方法、溶接後に溶接熱とは別の熱源を用いて継手に生成する引張り残留応力そのものを抑える方法などがある。

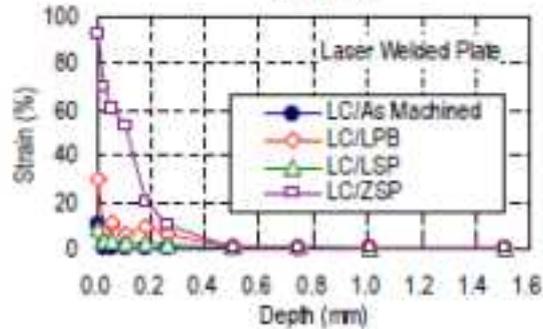
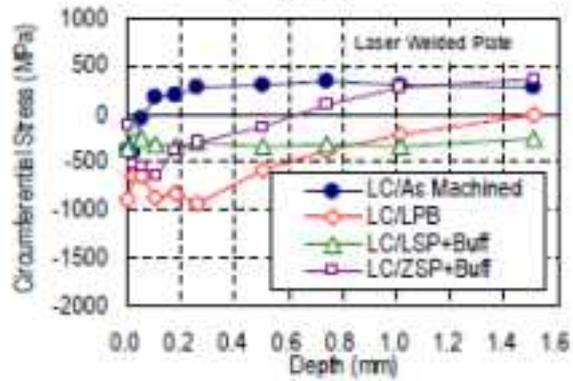
ピーニングなどにより残留応力を除去する試みは、高温疲労強度向上を目的として SUS316 鋼の疲労特性を調査した報告⁽³¹⁾がある。ただし、ショットピーニングの効果を調べるのが目的なので、この場合は継手ではなく母材にて試験を実施している。また、コンクリートキャスト方式の実用化を目的に、レーザ溶接継手に対して、ジルコニアでショットピーニングをしたものとそうでないものを比較し、耐塩化物応力腐食割れ性への有効

性を確認したもの⁽³²⁾、ピーニング方法として、レーザショットピーニング、ジルコニアショットピーニング、バーニシングを選択し、レーザ溶接部に適用して応力腐食割れ性を調査した報告⁽³³⁾、レーザショットピーニングにおいて、レーザ入力やショット数の影響を調査した報告⁽³⁴⁾、⁽³⁵⁾、などがある。2014年11月に、キャニスタの製造及びジルコニアショットピーニングを研究している日立造船（株）の工場見学で伺った話では、出荷先の米国の要請が無く、製品にジルコニアショットピーニングを実施して出荷した実績は無いものの、ジルコニアショットピーニングは、ある程度の深さまで残留圧縮応力を負荷できることが利点である一方、ショット材を回収する必要があること、ショットピーニングを施すと表面がザラつき、汚染の原因にもなりうるため、仕上げにバフ研磨をする必要が出てくるとのことだった。その他、ショットピーニング法として超音波照射を用いて SCC 寿命の改善を調査した報告⁽³⁶⁾もある。図 2.1-15 は、レーザショットピーニング（LSP）、ジルコニアショットピーニング（ZSP）、バーニシング（LPB）を施した時の残留応力と塑性ひずみの測定結果である。

溶接後に熱処理をすることで残留応力を除去する効果を調査したものに、AISI410 鋼の TIG（Tungsten Inert Gas）溶接部で調査した報告⁽³⁷⁾がある。加熱速度や冷却速度などの影響を調査している。また、熱処理温度の影響を調査した報告⁽³⁸⁾もある。また、溶接後熱処理の範ちゅうではあるが、わざと加熱場所を変えることで残留応力除去を試みた報告がある。例えば、パイプの突き合わせ溶接継手に対して、継手の両側部分のみを加熱することで残留応力除去の効果を調査した報告⁽³⁹⁾や、その管理方法を調査した報告⁽⁴⁰⁾、がある。図 2.1-16 は、継手の両側を加熱した時の温度分布を示しており、図 2.1-17 は、加熱による残留応力分布の変化を示している。継手近傍の残留応力が低減されていることが分かる。熱処理における加熱方法として、高周波加熱などの方法ではなく、パイプの溶接継手に対しレーザを外面に照射し、内面との温度差を形成させ残留応力を改善する方法⁽⁴¹⁾、⁽⁴²⁾がある。一方、板厚が厚い場合、外面の温度差を形成するのに制限があることから、外面を加熱し、パイプ内に冷却水を流す方法⁽⁴³⁾や、パイプ構造の特徴を生かした方法として、フリージング工法（またはアイスプラグ法）⁽⁴⁴⁾、⁽⁴⁵⁾がある。これは、図 2.1-18 にあるように、まずパイプ内部に水を満たし、継手を挟んで両側を冷却しパイプ内の水を凍らせる。これにより、溶接継手部のまだ凍っていない水が密閉されることになる。次に、密閉されている内側の水を冷却しパイプ内の水を凍らせることで体積膨張させる。すでに継手の両側の水は凍っているので、パイプには氷の体積膨張により塑性ひずみが導入され、残留応力を除去する方法であるが、キャニスタの大きさを考えると、フリージング工法やアイスプラグ法は現実的ではないと思われる。



(TIG 溶接)



(レーザー溶接)

図 4-3 溶接残留応力と塑性ひずみの深さ方向分布

図 2.1-15 レーザショットピーニング (LSP)、ジルコニアショットピーニング (ZSP)、バーニング (LPB) を用いた残留応力低減効果⁽³³⁾

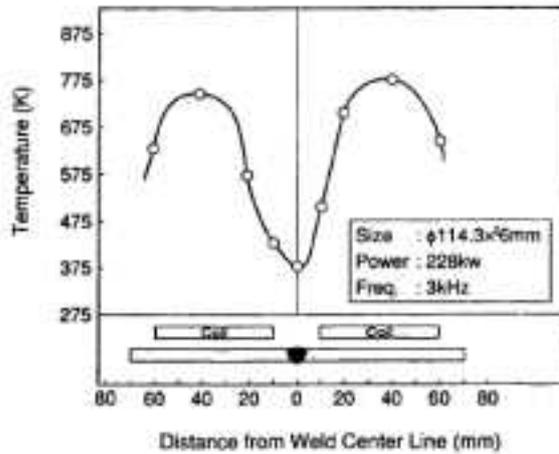


Fig. 8 Measured temperature distribution at completion of heating (4B Sch40).

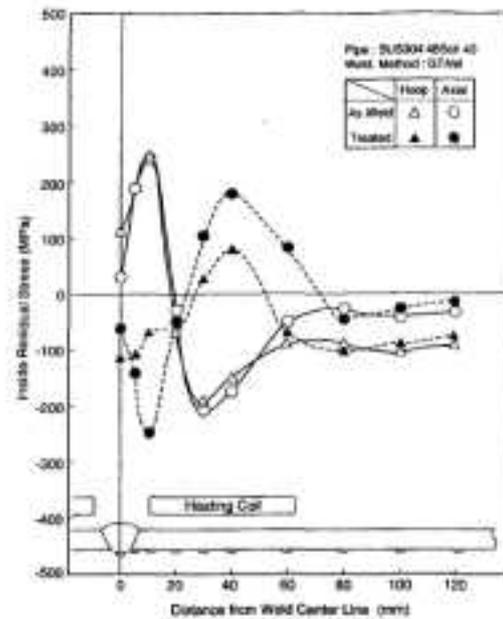


Fig. 9 Measured residual stress distribution on inner surface (4B Sch40).

図 2.1-16 両側加熱時の温度分布⁽³⁹⁾

図 2.1-17 両側加熱による残留応力変化⁽³⁹⁾

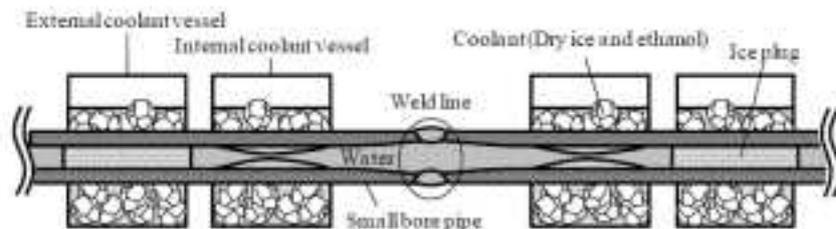


Fig. 1 Schematic of freezing process for residual stress improvement

図 2.1-18 フリージング法の手順⁽⁴⁴⁾

(3) 塩分の蓄積を監視するための技術

塩分の蓄積を監視（モニタリング）するための主な技術として、付着物量を連続的に実時間測定できる ACM（Atmospheric Corrosion Monitor）センサと QCM（Quartz Crystal Microbalance）センサを用いた方法がある（表 2.1-4）。

ACM センサは東京大学辻川研究室で開発されたセンサであり、篠原ら⁽²⁴⁾によれば、「金属材料の大気腐食は薄い水膜下で進行する。実際には、腐食は降雨時あるいは結露時などのぬれ期間に成長し、乾き期間には停止する。このため腐食挙動は、金属全体が常に水溶液と接している浸水環境中とは異なる。このような非浸水環境下での腐食に対しては通常の電気化学的手法が適用できない」ために開発されたものである。ACM センサは、基板の Fe とそれと絶縁されている導体 Ag 間が水膜の形成により電気的につながると異種金属接触腐食の原理により流れる電流を無抵抗電流計で測定するものである。異種金属対からなるセンサ表面に付着した塩分に吸着する水分による異種金属対の導通を検知して、その際

の相対湿度 RH と出力電流の関係から付着した塩分量を推定できる。具体的には、一定量の海塩粒子を ACM センサに付着させ、センサ出力及び RH からなる出力—RH 曲線を較正曲線として付着塩分量を推定することが可能である。ACM センサを用いて塩分の蓄積を監視し、付着塩分量を評価した例は多数⁽⁴⁶⁻⁴⁹⁾あり、一例として、篠原らは幕張メッセ国際展示場軒天部に ACM センサとステンレス鋼試験片 (22Cr-0.8Mo) を設置し、2 年間暴露したときの付着塩分量 W_s 及びステンレス鋼試験片の発錆状況を調査した⁽⁷⁾。幕張メッセ国際展示場軒天部 3 ヶ所での RH と ACM センサ出力から求めた付着塩分量の 3 ヶ月間における 1 日ごとの変化を図 2.1-19 に示す。図中の破線は ACM センサを更新した日を示す。海側の Site 1 では 6 月までの暴露期間において W_s が多くみられる。特に 4/23 及び 4/24 は 2.1, 2.4 g/m^2 に達していることがわかる。

表 2.1-4 大気腐食の測定法・評価法⁽¹³⁾

測定対象	手法	測定・評価法	測定・評価項目	
腐食挙動	電気化学的モニタリング	ACM 型腐食センサ	腐食速度、ぬれ時間、降雨時間、攻撃性ガス濃度、付着物量	
		インピーダンス	腐食速度、ぬれ時間	
		ケルビンプローブ	電極電位 (非接触型電極)	
	電気・機械的モニタリング	電位差法	断面減少	
		QCM	重量変化 (検出限界 1~10ng/cm ²)	
		ひずみ測定法	断面減少	
環境因子	気象因子	精密測定	気象観測機器	湿度、湿度、降水量、風向、風速
		化学分析	集積回収法・定量回収法	大気汚染物質、雨水の pH
		電気化学的モニタリング	ACM 型腐食センサ	降雨時間、雨水の pH
			ガラス電極 pH 計	雨水の pH
	付着物	化学分析	ガーゼ法 (IS 法)	集積塩粒子量
			「おっほり」法 (ISO 法)	付着物量・組成
			拭き取り法	付着物量・組成
		電気化学的モニタリング	ACM 型腐食センサ	「海塩」相当付着量
電気・機械的モニタリング	QCM	「海塩」相当付着量		

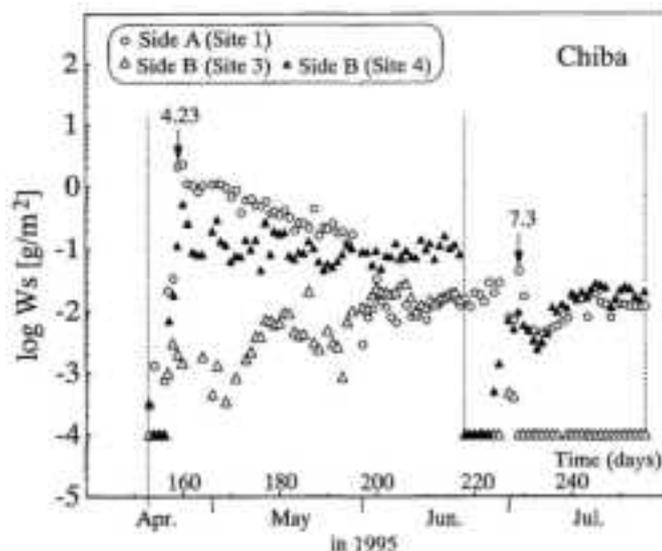


図 2.1-19 軒天部での付着塩分量経時変化⁽⁷⁾

QCM センサを用いる方法は水晶振動子マイクロバランス法とも呼ばれ、水晶の共振周波数が表面での質量変化によって変化することを利用したもので、 $1\sim 10\text{ ng/cm}^2$ の検出感度を有する。微量の付着物を検出できるので、半導体のクリーン化分野などで適用されている⁽⁵⁰⁾。

(4) SCC (その前駆現象を含む。) の発生を監視するための技術の調査

すでに化学プラント等において適用されており、現状では最も適用可能性の高い⁽⁵¹⁾アコースティックエミッション (Acoustic Emission、以降、AE) 法について文献調査を実施した。

AE は微細な機械的割れの発生や進展などの破壊に伴って放出される超音波で、水素ガスの生成などによっても放出される。AE 法は破壊に関する情報を得るための計測技術であり、非破壊検査法の一つに分類される。ひび割れの位置、欠陥の検出などの材料評価に用いられ、破壊の進展をモニタリングすることもできる⁽⁵²⁾。ステンレス鋼の外表面からの応力腐食割れ (External Stress Corrosion Cracking、以降、ESCC) は二種類あり、粒内型 SCC と粒界型 SCC に分けられる (図 2.1-20)。

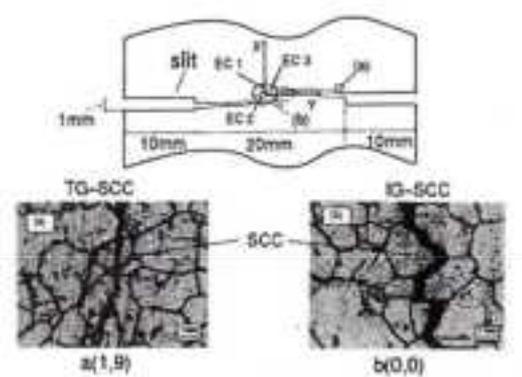


図 2.1-20 切欠きをもつ SUS304 鋼板の 90°C 、35%塩化マグネシウム溶液による
(a) 粒内型 SCC と (b) 粒界型 SCC⁽⁵³⁾

一般にオーステナイト系ステンレス鋼製キャニスタで考慮しなければならない応力腐食割れは、飛来する海塩粒子による応力腐食割れ (塩化物 SCC) である。塩化物 SCC は、金属のアノード溶解 (例えば、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ といった、金属が電子を失ってイオン化する反応) によるものが大半で、多くの場合が粒内型 SCC で、機械的な割れで作られたものではない。一般的な測定条件では金属のアノード溶解による AE は検出されないことが確認されている。一方、オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物 SCC 萌芽期に観察される酸化物の割れや剥離、粒界型 SCC における粒界の剥離 (Grain Boundary Separation) などは、検出可能な AE (ラム波 ; 板波) を放出する。これらの AE は 2 次 AE と呼ばれており、塩化物 SCC や隙間腐食の萌芽を検出することには有効に使用できる。

AE を電気信号に変換するために、圧電セラミックスである PZT (チタン酸ジルコン酸鉛: $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) が一般的にセンサとして用いられている⁽⁵⁴⁾。AE の波形の模式図を図 2.1-21 に示す。

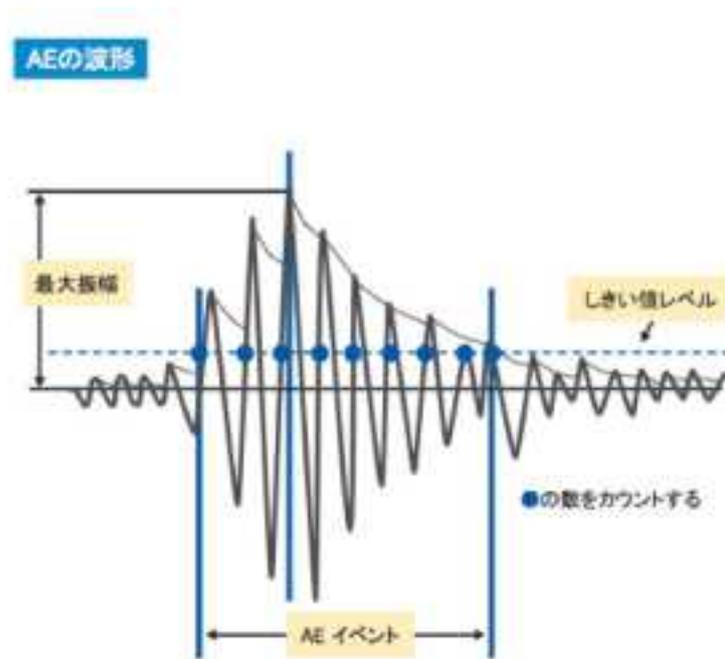


図 2.1-21 アコースティックエミッションの波形の例⁽⁵⁵⁾

弾性波は1回毎に図 2.1-21 で示されるような振幅のある波形で現れる。しきい値（ノイズ）を越えた弾性波を1回のイベントとして数え、最大振幅を弾性波のエネルギーの大きさ（dB）で表す。

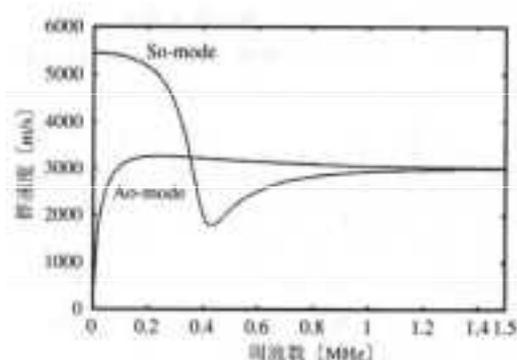


図 2.1-22 6 mm 厚の鋼板を伝播する S0 モード（ゼロ次の対称モード）ラム波と A0 モード（ゼロ次の非対称モード）ラム波の速度分散⁽⁵⁶⁾

図 2.1-22 は 6 mm 厚の鋼板を伝播するラム波（板波）である。ラム波は板波とも呼ばれ、振動方向が薄板に垂直で、なおかつ伝播方向に同じ振動成分を持ちながら伝播する波である。キャニスタは中型薄肉容器で作られているため、ラム波を検出することになる。ラム波は振動の違いで S0 モード（ゼロ次の対称モード）ラム波と A0 モード（ゼロ次の非対称モード）ラム波の 2 種類のモードがある（図 2.1-23）。

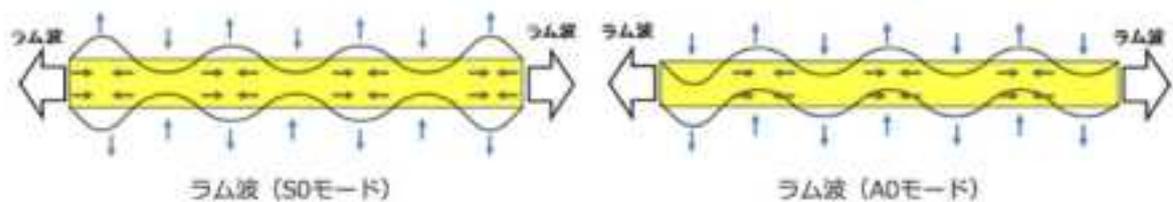


図 2.1-23 S0 モードラム波と A0 モードラム波⁽⁵⁷⁾

AE は、30 kHz～60 kHz の共振型センサでモニターされるので、図 2.1-22 の左端の部分の伝播速度を使うことになる。この場合、振幅の大きな A0 モードラム波の速度は周波数によって大きく変化しているので、A0 モードラム波を検出した場合には、周波数解析の一種であるウェーブレット変換によって特定周波数の到達時間を決定する必要がある。S0 モードラム波が検出できれば、速度は一定とみなされるので、位置評定はやりやすいが、振幅が小さい。例えば図 2.1-24 は、鋼板で検出されるラム波 AE の一例であるが、A0 の振幅に比べて S0 の振幅は小さい。振幅の小さな S0 モードラム波を検出するためには、ある程度増幅することで検出することになる。したがって、AE が検出できるか否かは増幅率に大きく依存するが、増幅率が大きいとノイズ（計測周囲環境ノイズ、電気、電磁波など）も検出するので、ノイズを分別することが大事になる。

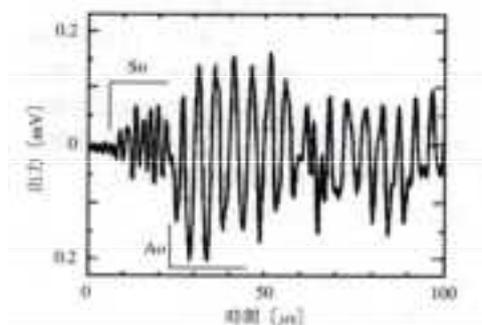


図 2.1-24 鋼板で検出されるラム波の一例⁽⁵⁶⁾

ESCC の AE モニタリングは、突き合わせ溶接 SUS304 鋼管について報告されている⁽⁵⁸⁾。この実験は、配管に ESCC があるか否かを調べる目的で行われた実験で、管内ガス圧を昇降させて AE の放出状況を測定するとともに、AE 源について言及している。海塩粒子等による ESCC は錆を生成するので、長時間にわたって AE をモニターすれば錆の破壊による AE を検出できるが、ESCC がどこにあるのか、それらの ESCC は危険な状態にあるのかを短時間に調べるためには管内圧力を変動させて調べるのが便利であるが、この論文では音源位置評定は行っておらず、ESCC から検出可能な AE が放出されるか否かを調べている。

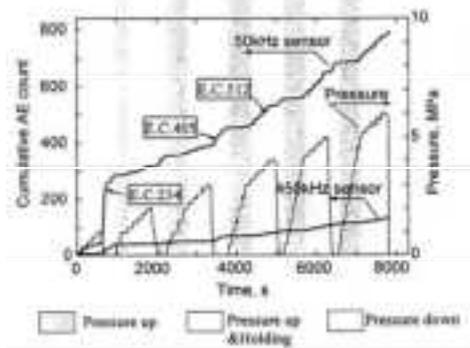


図 2.1-25 ESCC を持つ SUS304 鋼の 4 インチ管の大気中昇圧試験における圧力と累積 AE 数の関係⁽⁵⁸⁾

図 2.1-25 のような内圧履歴によって膨大な数の AE が検出され、カイザー効果（固体材料にいったん外応力を加えて AE を発生させておけば、再付加しても前回の応力値を越えるまでは AE が生じない不可逆現象）が観察されている。圧力を低下させるときにも AE が検出されていることに注目すべきである。試験体には 3 本の ESCC（Crack-A、-B、-C）があるが、Crack-A と Crack-B に AE 源は粒界の剥離、錆の破壊、脱粒、SCC 面の摩擦によるものであろうとしている。

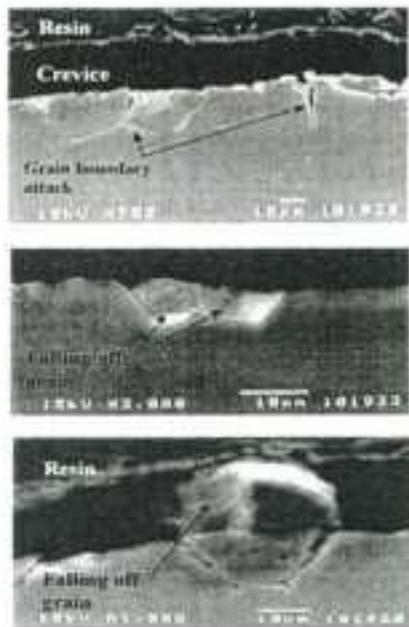


図 2.1-26 ESCC を持つ SUS304 鋼の 4 インチ管の大気中昇圧試験で観測された熱影響部（HAZ）域の crack-A 近傍の粒界の剥離⁽⁵⁸⁾

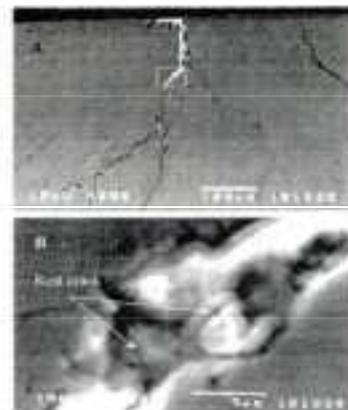


図 2.1-27 ESCC を持つ SUS304 鋼の 4 インチ管の大気中昇圧試験で観測された熱影響部（HAZ）域の crack-B 内の錆の破壊⁽⁵⁸⁾

内圧を負荷できないような薄板円筒（ドラム缶型）の ESCC もモニターされている。この場合、濡れ・乾きと加熱・冷却操作によって強制的に AE を発生させている⁽⁵⁹⁾。40 dB の

増幅率で検出されたラム波 AE は 100 個足らずでかなり少ないが、音源位置評定に便利な S0 モードラム波が検出できるとしている。

孔食や隙間腐食の局部腐食に対しても AE はモニタリングに有効であるという結論に達している。例えば、テフロンガスカートと SUS304 鋼製フランジの隙間腐食における AE を測定した研究がある⁽⁶⁰⁾。

炭素鋼製ではあるが、屋外円筒タンク底板の健全性診断のために AE が ESCC モニタリングとして使われている。屋外タンクの底板腐食を AE でモニタリングする方法は、2000 年頃から本格化し、現在では HPI 法⁽⁶¹⁾や JPEC 法⁽⁶²⁾として規格化されている。屋外円筒タンク底板の健全性診断は、海外では、側板に設置した AE センサを用いて液中を伝播する縦波を測定する HPI 法が主流で、一般社団法人日本高圧力技術協会（High Pressure Institute of Japan）の推奨法となっている。日本では一般財団法人石油エネルギー技術センター（Japan Petroleum Energy Center）の推奨するラム波を用いる JPEC 法が使われている。直径 32 m の屋外円筒タンク底板の腐食損傷（錆の破壊）を AE を用いて調べた例を図 2.1.2-16 と図 2.1.2-17 に示す。

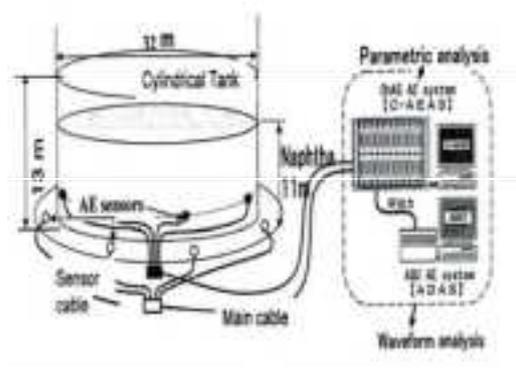


図 2.1-28 屋外円筒タンク底板腐食の AE モニタリング法⁽⁶²⁾

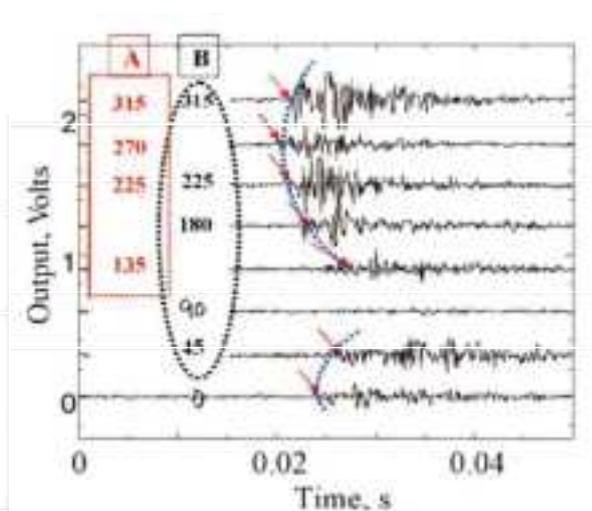


図 2.1-29 屋外円筒タンク底板腐食（錆の破壊）による AE モニタリング例⁽⁶¹⁾

図 2.1-29 中の A は 30 kHz センサ、B は 50 kHz センサによる検出波である。このケースでは、S0 モードラム波が検出されており、各センサへの到達時間が破線で示されている。音源位置は 225° 方向から 270° 方向の間にあることがわかる。ノイズが少ない環境で、S0 モードラム波が検出できたケースであるが、振幅の小さな S0 モードラム波を検出することは容易ではない。屋外大型タンクの腐食進展（錆の破壊）は 60 dB の増幅によるモニタリングが行われているが、タンク底板下で破壊する錆の体積は、キャニスタの SCC 萌芽期の微小錆の破壊体積に比べて数万倍から数十万倍にもなる。キャニスタの AE モニタリングにどの程度の増幅が必要になるのかはわからないが、増幅率を高くすればそれだけノイズも多くなるので、連続モニタリング⁽⁶³⁾は不可能で、どのような時間間隔で行うかも問題になると考えられる。基本的には、現在の技術では、モニター用のキャニスタを決めて、間欠的にモニターすることになるものと思われる。また、キャニスタの塩化物 SCC の AE モニタリングは、キャニスタの外表面が高温になることが予想され、PZT センサやシールド

ケーブルを高温で長期間使用することが難しいため、AE 測定法として光ファイバーを使う方法⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾が開発されている。図 2.1-30 は光ファイバー AE モニタリング装置の一例である⁽⁶⁴⁾。

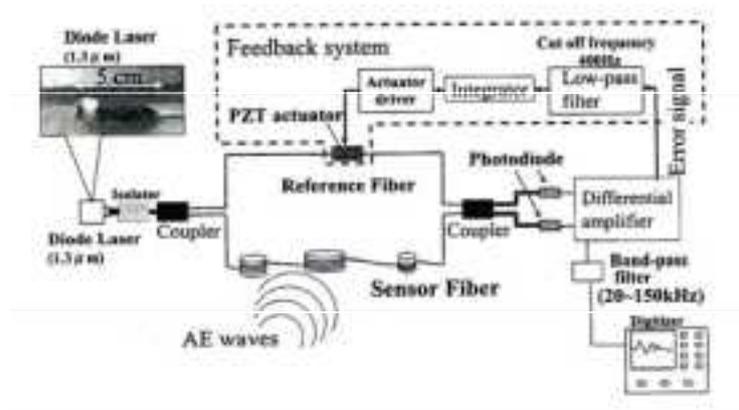


図 2.1-30 直列マルセンサを持つヘテロダイン型光ファイバー AE モニタリング方法⁽⁶⁴⁾

この方法は、オートクレープを使った BWR 模擬温度（180℃）における炭素鋼の SCC 発生モニタリングに使用された実績⁽⁶⁷⁾があるものの、大型構造物の AE モニタリングに使用されたという情報はまだない。

2.1.3 キャニスタの実貯蔵環境に関する調査

キャニスタの実貯蔵環境における環境温度、雰囲気、照射、残留応力及び荷重について取りまとめたものを表 2.1-5 に示す。

表 2.1-5 キャニスタの実貯蔵環境における測定及び評価値

項目	測定及び評価値	備考
環境温度、 雰囲気 ⁽⁶⁸⁾	表面温度：27～122℃ 周辺温度：～14℃	・25～30 年前に PWR から取り出した燃料 24 体を入れたキャニスタ
照射 ⁽³²⁾	γ 線：約 20 Gy/h 中性子線：0 Gy/h	・米国アイダホ国立研究所において 15 年間貯蔵されたコンクリートキャスク（VSC-17）内部の測定 ・γ 線は 2006 年に測定 ・中性子線は金属（Au, In）箔を貼り付け、暴露させたものを測定（2004 年）し、中性子線量に換算
残留 応力 ⁽⁶⁹⁾	200～300 MPa （引張応力）	・レーザ溶接部、表面から 1 mm 深さまで ・残留応力測定：X 線回折法
荷重 ⁽⁷⁰⁾	PWR: 98～518 kN BWR: 263～518 kN	・キャニスタの積載荷重（63 例） ・使用済燃料積載数： PWR 7～37 体/キャニスタ BWR 52～89 体/キャニスタ

(1) 環境温度及び雰囲気

キャニスタ表面温度の詳細な予測は困難である。米国における貯蔵システム最終安全解析報告書では、一般的に、最大キャニスタ表面温度を報告するだけにとどまるか、もしくは熱荷重と周辺温度から計算して表面温度を評価するのがしばしばである。表 2.1-6 にいくつかの貯蔵システムにおける最大表面温度評価の例を示す。

表 2.1-6 キャニスタ表面の最大表面温度評価の例⁽⁶⁸⁾

Storage system	Container (Max. Heat load)	Ambient T. °F (°C)	Max. shell Temp., °C
NAC UMS (コンクリートキャスク)	24PWR (23.0 kW)	76 (24.4)	177
		106 (41.1)	194
	56BWR (23.0 kW)	76 (24.4)	191
		106 (41.1)	207
NUHOMS HSM-H (横型サイロ)	24PTH-S ^(A) (40.8 kW)	0 (-17.8)	186
		100 (37.8)	235
		117 (47.2)	237
	24PTH-L (31.2 kW)	117 (47.2)	203
24PTH-S-LC (24.0 kW)	117 (47.2)	176	
NUHOMS HSM-HD (コンクリートキャスク)	32PTH ^(B) (34.8 kW)	115 (46.1)	208
	32PTH ^(C) (32.0 kW)	115 (46.1)	201
	32PTH ^(D) (26.1 kW)	115 (46.1)	187
HI-STORM (横型サイロ)	MPC-68 (38.0 kW)	80 (26.7)	233
	MPC-32 (38.0 kW)	80 (26.7)	242

- (A) Flat SS heat shields
- (B) Finned Al side shields
- (C) Unfinned Al side shields
- (D) Galvanized steel side shields

注：表中の(A)はステンレス鋼平板熱遮へい材、側面遮へい材として(B)はアルミニウムの放熱板、(C)は放熱板を使用しない場合、(D)はガルバリウム（アルミニウム・亜鉛合金めっき鋼板）を用いた場合の評価を示す。

熱荷重の大きいキャニスタに対し、最大表面温度は 200°C を越え、約 250°C に達する。

キャニスタ表面における冷却による温度変化は、図 2.1-31 に示すように、外気温度に影響されることが判っている⁽⁷¹⁾。図 2.1-31 は、キャニスタメーカー数社から提供されたデータを基に作られたものである。具体的には、燃料集合体あたり 1,000 ワットの崩壊熱荷重（24 本の使用済燃料で 24 kW）、2.45 年の崩壊時間相当を想定している。初期の表面温度幅は 145~192°C であり、想定した周辺温度条件に依存する。24 本の PWR 使用済燃料を封入したキャニスタの表面温度は、90°C の温度幅を越えて変化し、27~122°C という報告もある⁽⁶⁸⁾。このときの評価条件は、25~30 年前に原子炉から取り出された燃料で、周辺温度が 14°C との想定に基づくものである。

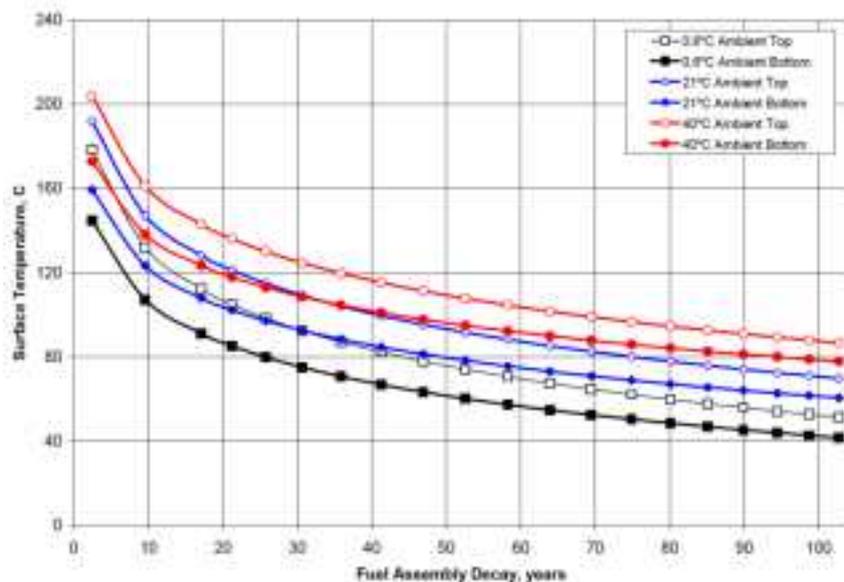


図 2.1-31 キャニスタ表面温度と時間の関係の例⁽⁷²⁾

(2) 照射（中性子、ガンマ線）

コンクリートキャスク実機内部の照射線量を測定した例⁽⁶⁹⁾は、米国アイダホ国立研究所において15年間貯蔵されたVSC-17コンクリートキャスク（図2.1-32）に対してのみである。これは、34本のPWR使用済燃料（燃焼度：約30GWd/t）が、9～15年冷却後の1990年に収納され、1991年に屋外貯蔵が開始されたものである。γ線の線量は、2004年のフェーズII調査ではキャニスタ表面の線量がレンジオーバー（検出上限1,000R/hのGM管検出器を使用）で測定できず、2006年のフェーズIV調査で検出上限10,000R/hのGM管検出器を用いて測定された（図2.1-33の2,300R/h（約20Gy/h））。13年間でストリーミングのγ線の線量が約1/8に低減したという結果から、15年さかのぼるとCo-60の放射能は約8倍であり、貯蔵を始めた頃のγ線の線量は20Gy/h×8=160Gy/h程度であったと考えられる。

次に、コンクリートキャスク内部のアニュラス部（図2.1-32）で中性子線量を測定した例（図2.1-34）について報告する。中性子線の測定は、主にレムカウンタが用いられるが、アニュラス部の幅が7.5cmと狭く、既存の測定装置を挿入することができない。そこで、金とインジウム箔を30.5cm毎にはりつけたストラップをアニュラス部に挿入して、7.3時間暴露した。中性子線量は、暴露した金属箔からのγ線放出量から換算している。図2.1-33に示されるように、中性子線量は、0R/hで一定であった。

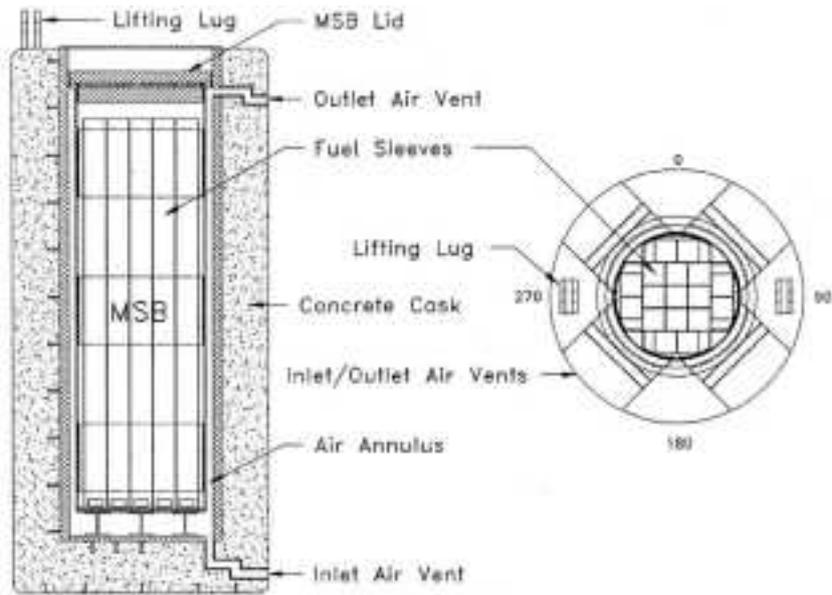


図 2.1-32 VSC-17 型コンクリートキャスクの基本構造図⁽⁶⁹⁾

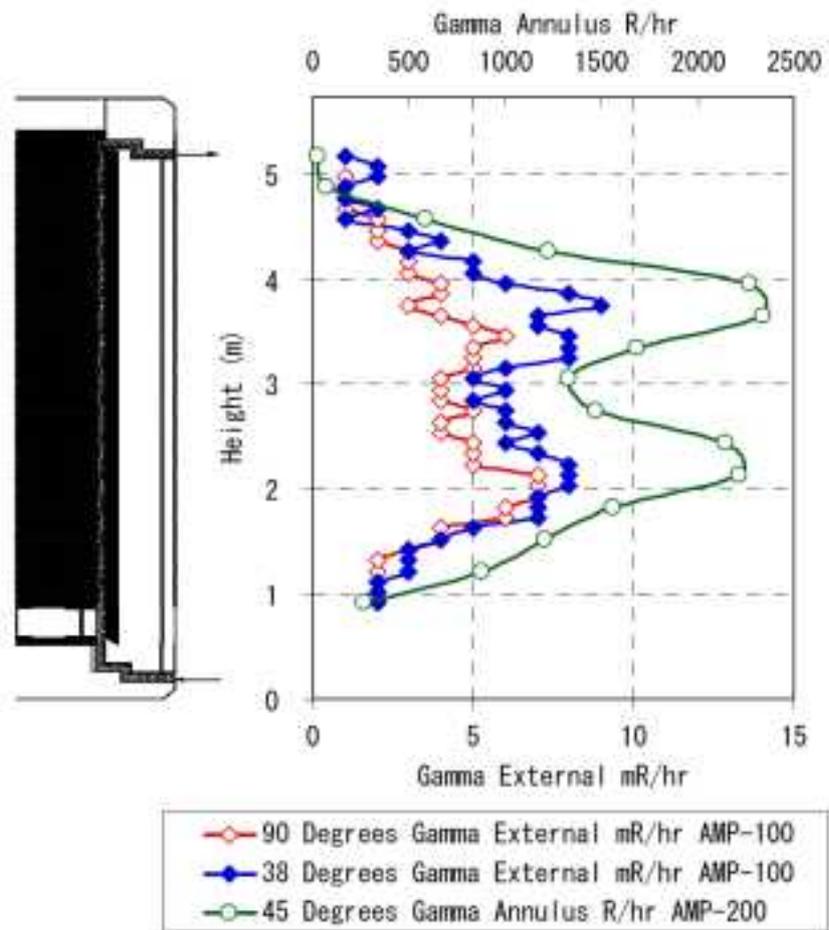


図 2.1-33 キャスク表面とアニュラス内部の γ 線の線量分布⁽⁶⁹⁾

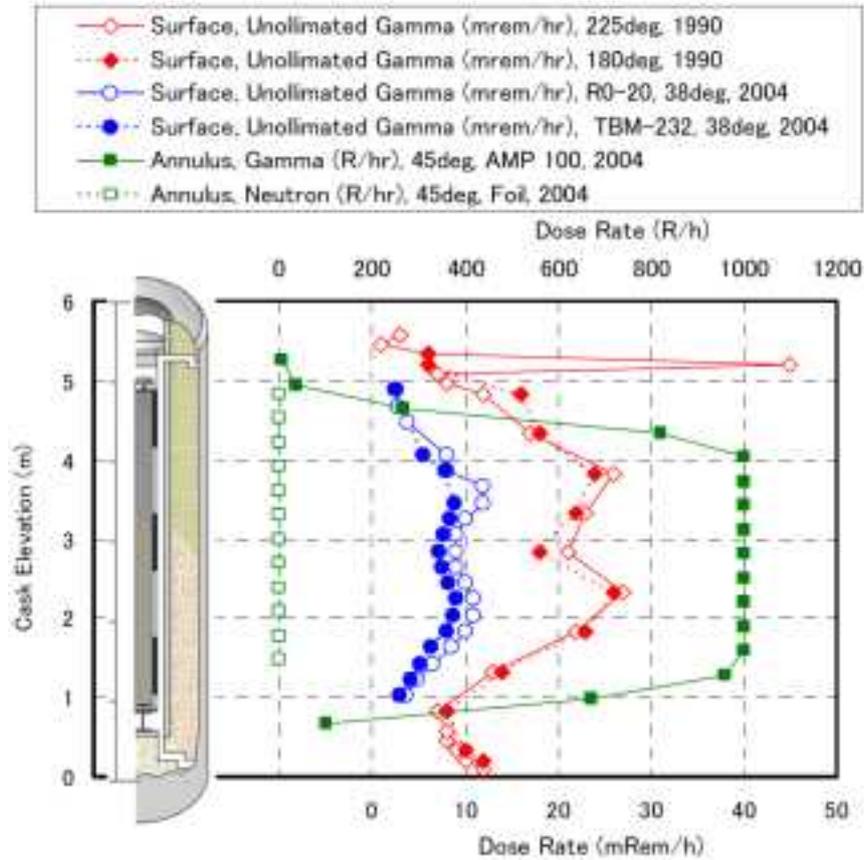


図 2.1-34 キャスク表面とアニュラス内部の γ 線及び中性子の線量分布⁽⁶⁹⁾

(3) 残留応力

後藤ら⁽³²⁾は実径大のキャニスタ試験体を製作し、レーザ溶接による残留応力を X 線回折法により測定している。図 2.1-35 に示されるように、軸溶接部 (図中の LW) は表面から 1 mm 深さまで 200~300 MPa の引張応力が生じている。

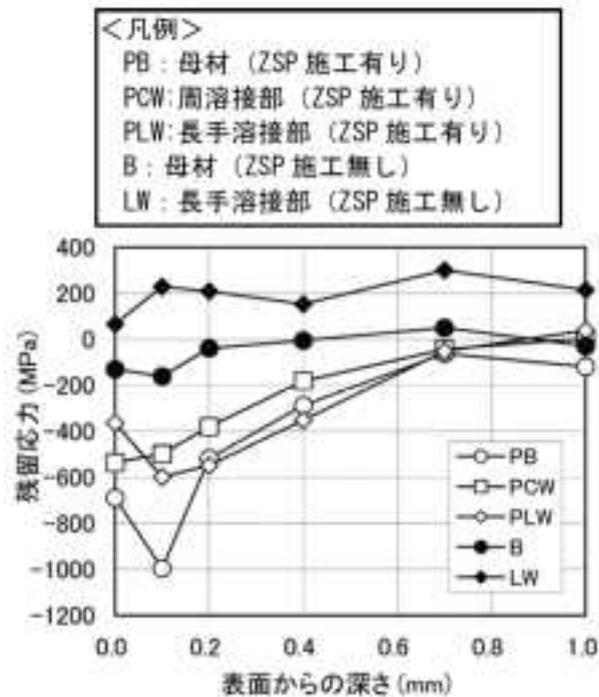


図 2.1-35 深さ方向の残留応力分布⁽³²⁾

(4) 荷重

商用の使用済燃料の貯蔵及び輸送キャスクに関するデータについては、Greene ら⁽⁷⁰⁾の報告が詳しい。メーカー及びキャニスタ仕様別に 63 例がリストアップされている。PWR の使用済燃料は、キャニスタ 1 基あたり 7~37 体積載され、その質量は 10~53 ton (荷重: 98~518 kN) である。BWR については、キャニスタ 1 基あたり 52~89 体積載され、その質量は 27~53 ton (荷重: 263~518 kN) である。Holtec International 社の MPC-37⁽⁷⁰⁾キャニスタを例に、使用済燃料を格納したキャニスタを吊り上げた場合を想定し、荷重が胴板と底板の周溶接部全体にかかる圧力を概算した (表 2.1-6)。胴板及び底板の厚さは 1.27 cm である。

表 2.1-7 キャニスタ (MPC-37⁽⁷⁰⁾) の周溶接部全体にかかる圧力の概算

(A)荷重 (kN)	(B)外径 (m)	(C)内径 (m)	(D)溶接部面積 (m ²)	(E)溶接部にかかる圧力 (A/D) (MPa)
518	1.92	1.89	7.60×10 ⁻²	6.81

前項で示したように、溶接部の残留応力は~300 MPa である。それに比べると周溶接部全体に荷重が均等にかかる場合は高々 7 MPa であり、溶接部の残留応力の方が圧倒的に大きい。

第 2.1 章 参考文献

- (1) ISO 9225:2012, Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres – Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres, ISO.
- (2) 片脇清士, 守屋進, 箕作光一, 飛来塩分量の特性と測定方法, プレストレストコンクリート, Vol.27, No.1, Jan., pp.68, (1985).
- (3) 亘真澄, 加藤央之, 工藤聡, 大島直子, 和田耕治, 高橋毅, コンクリートキャスク貯蔵実用化のための気中塩分量評価—既存の金属キャスク貯蔵設備での気中塩分計測—, 電力中央研究所研究報告: N06022, 平成 19 年 5 月.
- (4) 篠原正, 海塩の発生、輸送機構, 第 144 回腐食防食シンポジウム「大気腐食評価法の現状と問題点」, 腐食防食学会, (2004), pp.11-18.
- (5) C. Leygraf, T. E. Graedel, Atmospheric particles and their involvement in corrosion, “Atmospheric corrosion”, John Wiley & Sons, Inc. (2000), pp. 55-67.
- (6) 片脇清士, 守屋進, 箕作光一, 飛来塩分量の特性と測定方法, プレストレストコンクリート, Vol.27, No.1, Jan., pp.68-73, (1985).
- (7) 篠原正他 4 名, ステンレス鋼発錆条件の気象データからの考察, 材料と環境, 48 (1999), 796-806.
- (8) 大屋誠他 4 名, 風向風速データを用いた飛来塩分予測, 材料と環境, 62 (2013), 430-433.
- (9) 大屋誠他 5 名, 風向風速データを用いた山陰地区の飛来塩分予測, 材料と環境 2014, 腐食防食学会, (2014), pp.157-160.
- (10) 広瀬望, 武邊勝道, 大屋誠, 橋梁内部における大気腐食環境評価手法の検討, 材料と環境 2014, 腐食防食学会, (2014), pp.155-156.
- (11) 広瀬望, 武邊勝道, 大屋誠, 佐藤誠, 観測結果に基づく大気中の Cl⁻濃度と鋼板表面に付着した Cl⁻量との関係, 材料と環境, 60 (2011), 524-527.
- (12) 元田慎一, 篠原正, 鈴木揚之助, 辻川茂男, 海洋性大気に暴露したステンレス鋼の発錆におよぼす付着海塩量と相対湿度の影響, 材料と環境, 50 (2001), 162-169.
- (13) 篠原正, 大気腐食の評価とモニタリング技術, 材料と環境 2014, 腐食防食学会, (2014). pp.1-10.
- (14) R. P. Vera Cruz, A. Nishikata, T. Tsuru, Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments, Corrosion Science 40 (1998) 125-139.
- (15) 升田博之, 鉄・ステンレス鋼表面の大気腐食, J. Vac. Soc., Jpn. (真空), 44 (2001) 868-874.
- (16) 武藤泉, 紀平寛, 塩化物イオンを含む液滴下でのステンレス鋼の孔食成長機構, 材料と環境, 44 (1995), 505-512.
- (17) 押川渡, 糸村昌祐篠原正, 辻川茂男, NaCl, MgCl₂ または海塩を付着させたステンレス鋼における恒湿大気中での侵食深さ, 材料と環境, 49 (2000), 690-695.
- (18) 松海光帆子, 西方篤, 水流徹, ステンレス鋼の孔食特性に及ぼす塩化物イオン濃度と液滴厚さの影響, 材料と環境' 99 予稿集, 腐食防食協会 (1999), pp. 13-16.
- (19) Y. Tsutsumi, A. Nishikata, T. Tsuru, Initial stage of pitting corrosion of type 304 stainless steel under thin electrolyte layers containing chloride ions, J. Electrochemical. Soc., 152 (2005), B358-B363.

- (20) O. E. Albores-Silva, E. A. Charles, C. Padvani, Effect of chloride deposition on stress corrosion cracking of 316L stainless steel used for intermediate level radioactive waste containers, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46 (2011), 124-128.
- (21) B. Maier, G. S. Frankel, Pitting corrosion of bare stainless steel 304 under chloride solution droplets, *J. Electrochemical. Soc.*, 157 (2010), C302-C310.
- (22) Y. Tsutsumi, A. Nishikata, T. Tsuru, Monitoring of rusting of stainless steels in marine atmospheres using electrochemical impedance technique, *J. Electrochemical. Soc.*, 153 (2006), B278-B282.
- (23) E. A. Baker, W. W. Kirk, Long-term atmospheric corrosion behavior of various grades of stainless steel in rural, industrial, and marine environments, "Corrosion Testing and Evaluation: Silver Anniversary Volume", ASTM STP 1000, R. Baboian, S. W. Dean, Eds., American Society for Testing and Materials (1990) 177 - 190.
- (24) 篠原正, 押川渡, 元田慎一, ACM センサによる環境腐食性評価, *材料と環境*, 54 (2005), 375-382.
- (25) 大中紀之, Q&A ステンレス鋼の大気腐食割れ, *材料と環境*, 42 (1993), 604-605.
- (26) 林眞琴, 中性子回折による構造物内部の残留応力測定, *日本機械学会論文集 (A 編)*, Vol.67, No.655, pp.363-369, 2001.
- (27) X. Ficquet, D.J. Smith, C.E. Truman, E.J. Kingston, R.J. Dennis, Measurement and prediction of residual stress in a bead-on-plate weld benchmark specimen, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol.86, pp20-30, 2009.
- (28) M. Turski, L. Edwards, Residual stress measurement of a 316L stainless steel bead-on-plate specimen utilising the contour method, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol.86, pp126-131, 2009.
- (29) 上田幸雄, 麻寧緒, 王雅生, 古木良一, 単層および多層すみ肉溶接残留応力の測定, *溶接学会論文集*, Vol.13, No.3, pp.470-478, 1995.
- (30) 中長啓治, 太田高裕, 小川直輝, 與田俊介, 曾我部道弘, 小川和夫, 固有ひずみ法による溶接残留応力の測定, *溶接学会論文集*, Vol.27, No.1, pp.104-113, 2009.
- (31) 高橋由紀夫, ショットピーニングによる高速炉構造用 SUS316 鋼の高温疲労強度の向上, *電力中央研究所報告*, 研究報告: T99015, 平成 12 年 3 月.
- (32) 後藤将徳, 谷純一, 白井孝治, コンクリートキャスク方式による使用済燃料貯蔵の実用化研究-304L、316L ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ感受性評価-電力中央研究所報告, 研究報告: N12023, 平成 25 年 5 月.
- (33) 白井孝治, 谷純一, 三枝利有, コンクリートキャスク方式による使用済燃料貯蔵の実用化研究 -304L ステンレス鋼キャニスタの塩化物応力腐食割れ防止に対する成立性評価-, *電力中央研究所報告*, 研究報告: N10035, 平成 25 年 5 月.
- (34) Shuzo Eto, Yasufumi Miura, Junichi Tani, Takashi Fujii, Effect of residual stress induced by pulsed-laser irradiation on initiation of chloride stress corrosion cracking in stainless steel, *Materials science & engineering A*, Vol.590, pp433-439, 2014.
- (35) 江藤修三, 三浦靖史, 谷純一, 藤井隆, レーザーを用いたキャニスタ付着塩分計測技術の開発-SCC 発生に及ぼすパルスレーザー照射の影響-, *電力中央研究所報告*, 研究報告: H12003, 平成 25 年 4 月.
- (36) 常磐井守泰, 木村英夫, 超音波照射による SUS304 ステンレス鋼の SCC 寿命の改善, *電力中央研究所報告*, 研究報告: 284019, 昭和 60 年 1 月.

- (37) A.G. Olabi, M.S.J. Hashmi, Effects of the stress-relief conditions on a martensite stainlesssteel welded component, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.77, pp216-225, 1998.
- (38) A.G. Olabi and M.S.J. Hashmi, Effects of post-weld heat-treatment soaking temperature on the mechanical properties and residual stresses of a martensite stainless-steel welded component, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.38, pp387-398, 1993.
- (39) 名山理介, 秋友典夫, 坂本成夫, 高野元太, 村瀬一紀, 両側加熱法の効果とその支配パラメータ, *溶接学会論文集*, Vol.14, No.1, pp.398-405, 1996.
- (40) 名山理介, 秋友典夫, 坂本成夫, 高野元太, 両側加熱法の施工条件とその管理方法, *溶接学会論文集*, Vol.14, No.3, pp.570-577, 1996.
- (41) 太田高裕, 鴨利彦, 室谷格, 朝田誠治, 中村康夫, レーザで外面照射加熱されたステンレス鋼管溶接継手の残留応力改善, *溶接学会論文集*, Vol.27, No.4, pp.325-332, 2009.
- (42) 太田高裕, 鴨利彦, 室谷格, 朝田誠治, 中村康夫, レーザ外面加熱残留応力改善法 (LSIP) の施工管理範囲の検討, *溶接学会論文集*, Vol.27, No.4, pp.343-351, 2009.
- (43) 鶴来昌樹, 青池聡, 大城戸忍, 福田ゆか, 折谷尚彦, 小口径配管の残留応力改善工法デルタ T 工法の解析的検討, *日本機械学会論文集 (A 編)*, Vol.78, No.791, pp.976-988, 2012.
- (44) 岩松史則, 青池聡, 福田ゆか, 望月正人, フリージング工法による小口径配管の突合せ溶接部の残留応力改善効果の解析的検討, *日本機械学会論文集 (A 編)*, Vol.79, No.798, p130-141, 2012.
- (45) 名山理介, 秋友典夫, アイスプラグを利用した配管残留応力除去方法, *溶接学会論文集*, Vol.12, No.1, pp.132-136, 1994.
- (46) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, Y. Kojima, S. Tsujikawa, W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S. Izumo, *Zairyo-to-Kankyo*, 43, 550 (1994).
- (47) T. Shinohara, S. Tsujikawa, S. Motoda, Y. Suzuki, W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S. Izumo, *Proc. 41st Jpn Conf. Materials and Environments*, p.345, JSCE (1994).
- (48) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, S. Tsujikawa, W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S. Izumo, *Zairyo-to-Kankyo*, 44, 218 (1995).
- (49) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, 47, 651 (1998).
- (50) S. Ito et al., Real time detection of chemical contaminant from equipment using QCM monitoring technique, *Proceedings of International Symposium on Semiconductor Manufacturing 2002*, pp.49-52, (2002).
- (51) J.A.TenCate, T.J.Ulrich. N.R.Brown, Corrosion and stress corrosion cracking : Recommendation for mitigation and advanced detection Fuel Cycle Research & Development, LA-UR-12-26380, Los Alamos National Lab., 10 August, 2012.
- (52) 「アコースティック・エミッションとは」
<<http://www.tuat.ac.jp/~biomtrl/news/aemore/aemore.html>> (2015/03/09 アクセス)
- (53) 藤本信也, 西野秀郎, 竹本幹男, AISI304 ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れの AE によるメカニズム, 第 12 回アコースティック・エミッション総合コンファレンス論文集, 日本非破壊検査協会, pp.267-272, (1999).
- (54) 長谷亜蘭, アコースティックエミッション計測の基礎, *精密工学会誌*, Vol.78, No.10, pp.856-861, (2012).

- (55) 「アコースティック・エミッション法 AE (Acoustic Emission)」
 <[http://www.nissan-arc.co.jp/partner/monthly/アコースティック・エミッション法-ae\(acoustic-emission\)](http://www.nissan-arc.co.jp/partner/monthly/アコースティック・エミッション法-ae(acoustic-emission))> (2015/03/09 アクセス)
- (56) 竹本幹男, 長秀雄, 老朽化設備の健全性診断-AEによる実タンク底板腐食診断を例に-, 検査技術, pp.7-15, (2007).
- (57) 「産総研: プロジェクションディスプレイなどの心臓部である光走査素子を新たに開発」
 <http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2010/pr20100209/pr20100209.html#c>
 (2015/03/09 アクセス)
- (58) 米津明夫, 伊藤進一, 諸藤浩一, 佐藤昌一, 長秀雄, 竹本幹男, アコースティック・エミッション(AE)を用いた外面応力腐食割れ(ESCC)の検出, 材料と環境, 54 (2005), 329-336.
- (59) H. Cho, M. Takemoto, Acoustic Emission from Rust in Stress Corrosion Cracking, Duetsche Gesellschaft fur Zerstorungsfreie Prufung, 26th European Conference on Acoustic Emission Testing, (2004), pp.605-615.
- (60) M. Kondo, T. Matsuo, A. Yonezu, H. Cho, M. Takemoto, Acoustic Emission for Crevice Corrosion of Stainless Steel, Progress in Acoustic Emission XIII, (2006), pp.287-294.
- (61) S. Yuyama, M. Yamada, K. Sekine, S. Yuyama, HPIS Recommended Practice for Acoustic Emission Evaluation of Corrosion Damages in Bottom Plate of Above Ground Tanks, Progress in Acoustic Emission XIII, (2006), pp.397-404.
- (62) 鈴木裕晶, AEによる屋外貯蔵タンクの底板裏面腐食損傷評価と AE技術者に求められる技量, 非破壊検査, 62-1 (2013), pp.11-16.
- (63) 伊藤海太, 山脇寿, 升田博之, 志波光晴, 榎学, 連続計測 AE波形の解析による SUS304 薄板試験片の塩化物液滴 SCC モニタリング, 非破壊検査, 58-1 (2010), pp.25-29.
- (64) 長秀雄, 成瀬孝司, 松尾卓磨, 竹本幹男, 多チャンネル光ファイバーAEシステムの開発と音源位置評定, 非破壊検査, 44-6 (2006), pp.295-300.
- (65) 松尾卓磨, 長秀雄, 竹本幹男, AE音源位置のダイナミックスと位置評定のための直列マルチ光ファイバーAEシステム, 日本機械学会論文集, 72-724 (2006), pp.1895-1903.
- (66) H. Cho, R. Arai and M. Takemoto, Development of Stabilized and High Sensitive Optical Fiber Acoustic Emission System and Its Application, J. Acoustic Emission, 23 (2005), pp.72-80.
- (67) 松尾卓磨, 金野貴也, 長秀雄, 榊原洋平, 栗林光一, 中山元, 光ファイバーAE計測システムを用いた CBB 試験中に発生する応力腐食割れの検出, 材料と環境, 62, (2013), 449-453.
- (68) D. Enos, C. Bryan, & K. Norman, Data Report on Corrosion Testing of Stainless Steel SNF Storage Canisters, FCRD-UFD-2013-000324, U.S. Department of Energy, Used Fuel Disposition Campaign, (2013).
- (69) 白井孝治, 三枝利有, 笹原昭博, 服部隆利, 松村卓郎, S. L. Morton, P. L. Winston, 15年間貯蔵された VSC-17型コンクリートキャスクの経年変化実測試験, 電力中央研究所報告, 研究報告: N08057, 平成 21 年 8 月.

- (70) S. R. Greene, J. S. Medford and S.A. Macy, Storage and Transport Cask Data for Used Commercial Nuclear Fuel - 2013 U.S. Edition, ATI-TR-13047, Energx, Oak Ridge, TN, and Advanced Technology Insights, LLC, Knoxville, TN, 2013.
- (71) 加藤千浩, 加藤治, 三枝利有, 使用済燃料輸送・貯蔵キャスクの長期密閉性能試験, 原子力学会和文論文誌, Vol.2, No.2, pp.158, (2003).
- (72) A. Machiels, Climatic Corrosion Considerations for Independent Spent Fuel Storage Installations in Marine Environments, EPRI 1013524, June (2006).

2.2 規制要件抽出のための SCC 影響因子の感度解析を行うために必要なツールの作成

実環境下でキャニスタに SCC が発生するまでの期間を評価するコードを作成した。入力パラメータの一部についてはその不確かさを与え、その不確かさが SCC 発生までの期間に与える影響を解析し、SCC 発生までの期間がどの入力パラメータに感度を有するかを明らかにすることができるコードとした。このコードを用いることで、コンクリートキャスク方式を用いた使用済燃料貯蔵施設に係る安全規制に必要とされる技術要件整備のために着目すべき重要事項を抽出することを目的とする。なお、本コードの目的は感度解析であり、SCC 発生までの期間が、パラメータの変動で伸びるか短縮するか、伸びや短縮が大きい小さいかを見ることである。評価している「SCC 発生までの期間」の値に定量的な意味があるわけではないことに注意が必要である。感度解析を可能にするために、様々なクォリティのモデル式やデータを用いて、パラメータと SCC 発生までの期間を関連づけており、SCC 発生までの期間を評価するコードではない。

2.2.1 ステンレス鋼製キャニスタの応力腐食割れ計算コードの作成

付着塩分濃度、温度等キャニスタ近傍の環境条件を設定し、後述する 2.2.3 項に示すモデルによりキャニスタに SCC が発生する貯蔵開始からの年数 t_1 を決定論的に算出するコードを作成した。以降、本計算コードを canisterSCC と呼ぶ。canisterSCC のフローを図 2.2-1 に示す。プログラミング言語は fortran90 を、コンパイラはインテル(R) Visual Fortran を使用した。canisterSCC の構成を図 2.2-2 に示す。canisterSCC に必要な入力には計算オプションとパラメータの値を設定した canisterscc.inp のみである。入力の諸条件と経過年数ごとの評価結果の一覧が標準出力 canisterscc.out に出力される。

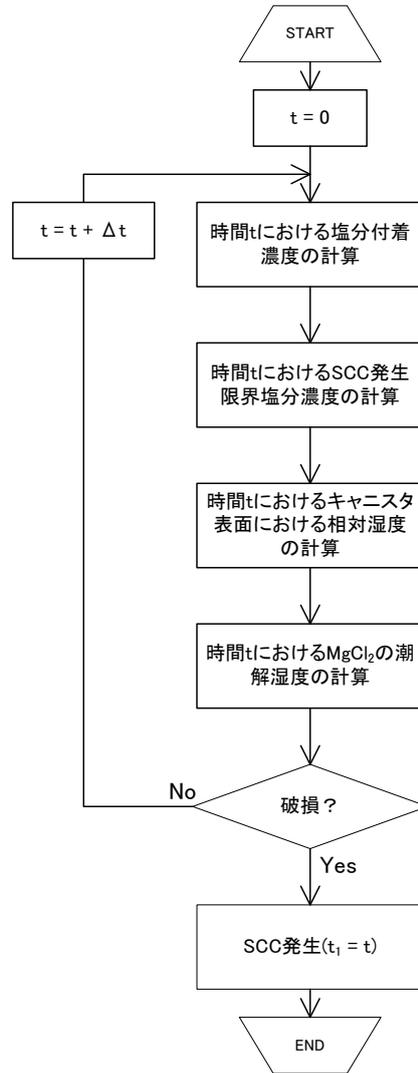


図 2.2-1 ステンレス鋼製キャニスタの応力腐食割れ計算コード canisterSCC のフロー図

(1) ステンレス鋼製キャニスタの応力腐食割れ計算コードの構成

canisterSCC の構成を図 2.2-2 に示す。canisterSCC に必要な入力には計算オプションとパラメータの値を設定した canisterscc.inp のみである。入力の諸条件と経過年数ごとの評価結果の一覧が標準出力 canisterscc.out に出力される。



図 2.2-2 ステンレス鋼製キャニスタの応力腐食割れ計算コードの構成

(2) モデル式

(a) SCC 発生時間評価モデル

貯蔵開始からの年数 t に対して、以下のモデル 1 あるいはモデル 2 の条件を満たした t を SCC の発生時間 t_1 (年) とする。なお、モデル 1、モデル 2 は、計算を行う前にユーザーが選択して使用するものとする。

モデル 1 :

$$Q_1(t) \geq Q_2(t) \quad \text{かつ} \quad RH_{\text{can}} \geq RH_{\text{MgCl}_2} \quad \text{かつ} \quad T_{\text{can}}(t) < 103.5 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{の場合}$$

モデル 2 :

$$Q_1(t) \geq Q_2(t) \quad \text{かつ} \quad T_{\text{can}}(t) < 103.5 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{の場合}$$

103.5 $^\circ\text{C}$: 塩化物飽和水溶液の沸点 (飽和 NaCl 溶液の沸点上昇を
モル沸点上昇 0.521 度/(mol/kg)を用いて評価

$Q_1(t)$: 付着塩分濃度(mg/m² as Cl)

$Q_2(t)$: SCC 発生限界付着塩分濃度(mg/m² as Cl)

RH_{can} : キャニスタ表面における相対湿度(%)

RH_{MgCl_2} : MgCl_2 の潮解湿度(%)

T_{can} : キャニスタ表面温度($^\circ\text{C}$)

Q_1Q_2 条件、RH 条件はよく知られた常識的な判定条件である。 T_{can} 条件は本コードオリジナルの判定条件である。

付着塩分濃度 $Q_1(t)$ の評価モデルは (b) 項に、SCC 発生限界付着塩分濃度 $Q_2(t)$ の評価モデルは(c)項に示す。キャニスタ表面における相対湿度 $RH_{\text{can}}(\%)$ 、 MgCl_2 の潮解湿度 $RH_{\text{MgCl}_2}(\%)$ 、キャニスタの表面温度 $T_{\text{can}}(\text{ } ^\circ\text{C})$ の算出式を以下に示す。

①キャニスタ表面における相対湿度 RH_{can}

キャニスタ表面における相対湿度 $RH_{\text{can}}(\%)$ は、以下の(2.2-1)式で算出する (常識)。

$$RH_{\text{can}} = 100 \times p / p_{\text{eq}} \quad (2.2-1)$$

p : 水蒸気圧(hPa)

p_{eq} : 平衡水蒸気圧(hPa)

➤ 水蒸気圧 p 及び平衡水蒸気圧 p_{eq}

水蒸気圧 p 及び平衡水蒸気圧 p_{eq} は、それぞれ以下の(2.2-2) (公知データを使った本コードオリジナル式)、(2.2-3)式 (アントワン式) で算出する。

$$p = B_1(T+T_d)^2 + B_2(T+T_d) + B_3^{(1)} \quad (2.2-2)$$

図 2.2-3 のデータをもとに近似式として求めた。

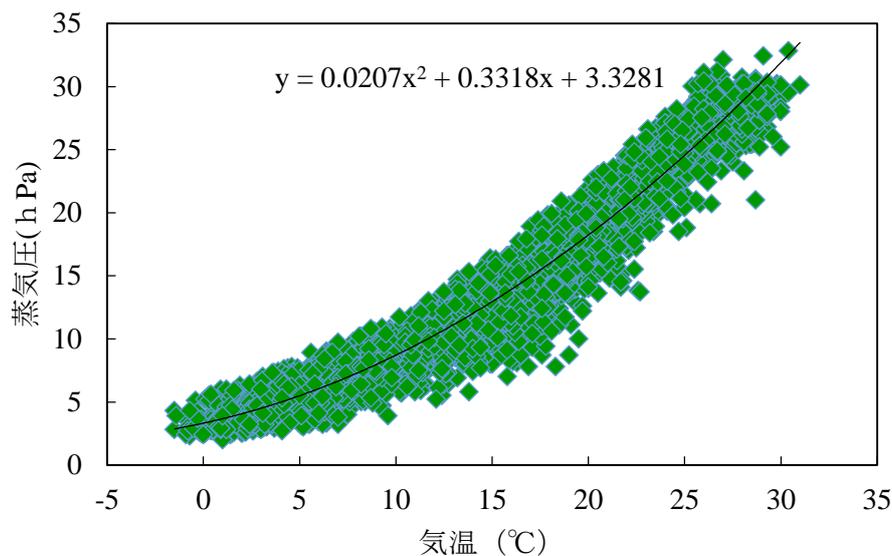


図 2.2-3 気温と蒸気圧の相関（気象庁 HP より取得した 2004 年 1 月～2013 年 12 月の水戸の 1 日平均蒸気圧と平均気温）

$$\log_{10} \left(p_{eq} / 1.33322 \right) = 8.07131 - \frac{1730.63}{(233.426 + T_{can})} \quad (2.2-3)$$

p_{eq} : 平衡水蒸気圧 (hPa)

T : 気温 (°C) (1 日の最低気温 A_1 °C を入力する。)

T_d : 気温日較差 (°)

B_1 : 水蒸気圧評価式 2 次項の係数

B_2 : 水蒸気圧評価式 1 次項の係数

B_3 : 水蒸気圧評価式定数項

T_{can} : キャニスタ表面の温度 (°C) ((2.2-5)、(2.2-6)式参照)

② $MgCl_2$ の潮解湿度 RH_{MgCl_2}

$MgCl_2$ の潮解湿度 RH_{MgCl_2} は、図 2.2-4 中に示した $MgCl_2$ の近似式（既往モデル）である以下の (2.2-4) 式で算出する。

$$RH_{MgCl_2} = B_4 T_{can}^2 + B_5 T_{can} + B_6 \quad (2.2-4)$$

B_4 : 潮解湿度評価式 2 次項の係数

B_5 : 潮解湿度評価式 1 次項の係数

B_6 : 潮解湿度評価式定数項

T_{can} : キャニスタ表面の温度 (°C) ((2.2-5)、(2.2-6)式参照)

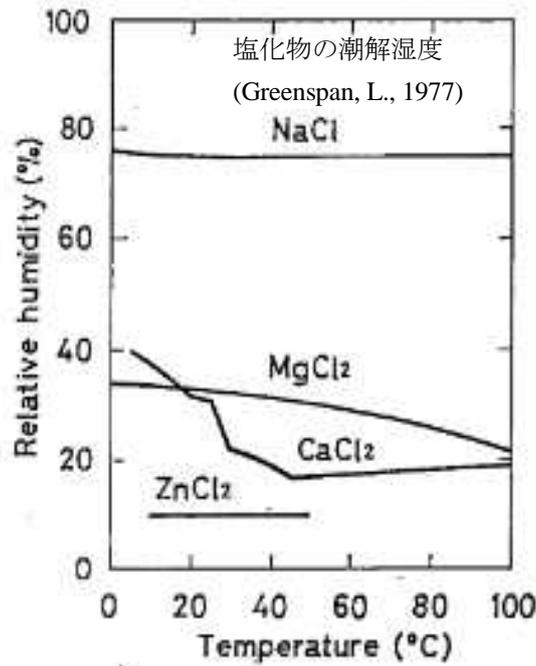


図 2.2-4 塩化物の潮解湿度

③キャニスタ表面の温度 T_{can} (たて置)

キャニスタの表面の温度は、キャニスタ上部、下部で異なる。Machiels⁽⁴⁾がキャニスタ上部温度の経時変化と下部の温度の経時変化解析結果(100年間)を報告している。(図 2.2-5)

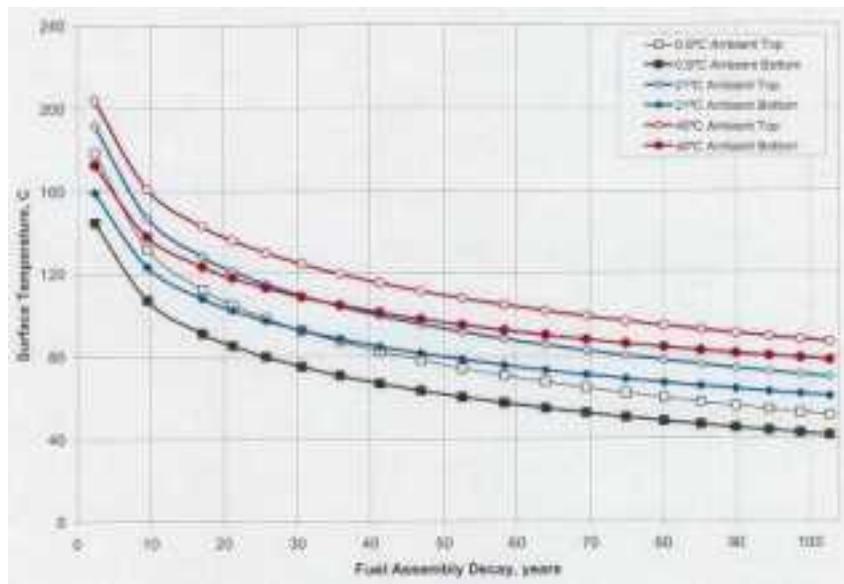


図 2.2-5 キャニスタ表面温度に対する貯蔵年数(年)、評価部位(キャニスタ上部、下部)及び気温(0.6°C、21°C、40°C)の影響^{(4)*}

*崩壊熱 1000 W の燃料集合体 24 体を仮定した計算。1000 W は 2.45 年冷却に相当。13.5 年冷却すれば 600 W に下がり、温度はこれより 43 度程度下がる。

ここでは図 2.2-5 のキャニスタ上部温度の経時変化 $T_{\text{can}}^{\text{上部}}(t)$ は以下の式(2.2-5)、下部の温度の経時変化 $T_{\text{can}}^{\text{下部}}(t)$ は以下の式(2.2-6)で近似し、解析に利用することとした（100 年までは既往のデータをなぞるように創作した式。それを 300 年まで外挿して用いる）。

$$T_{\text{can}}^{\text{上部}}(t) = 100 \exp\left(-\frac{0.693t}{120}\right) + 80 \exp\left(-\frac{0.693t}{10}\right) + 20 \exp(-0.693t) - 4.6 + T \quad (2.2-5)$$

$$T_{\text{can}}^{\text{下部}}(t) = 100 \exp\left(-\frac{0.693t}{200}\right) + 60 \exp\left(-\frac{0.693t}{15}\right) + 30 \exp(-0.693t) - 30.6 + T \quad (2.2-6)$$

t : 経過時間 (年)

T : 気温 (°C) (1 日の最低気温 A_1 °C を入力する)

(b) 付着塩分濃度($Q_1(t)$)評価モデル

時間 t (y) におけるキャニスタ表面における付着塩分濃度 $Q_1(t)$ (mg/m² as Cl)は、以下の式(2.2-7)で算出する（時間に比例すると仮定したのは本コードオリジナル）。

$$Q_1(t) = r_{\text{ad}} \cdot t \quad (2.2-7)$$

r_{ad} : 塩分付着速度 (mg/m²/y as Cl)

塩分付着速度 r_{ad} の算出式を以下に示す。

① 塩分の付着速度 r_{ad}

塩分の付着速度 r_{ad} (mg/m²/y as Cl) は、以下の式(2.2-8)で算出する（本コードオリジナル）。

$$r_{\text{ad}} = A_5 \cdot 8766 \cdot C_{\text{Cl,air}} \quad (2.2-8)$$

A_5 : 図 2.2-6 のように塩分付着速度(mg/m²/h)が気中塩分濃度(mg/m³)に比例するとした場合の比例定数(0.01~0.1 m/h)

8766 : 単位換算定数 (8766 h/y)

$C_{\text{Cl,air}}$: 気中塩分濃度 (mg/m³)

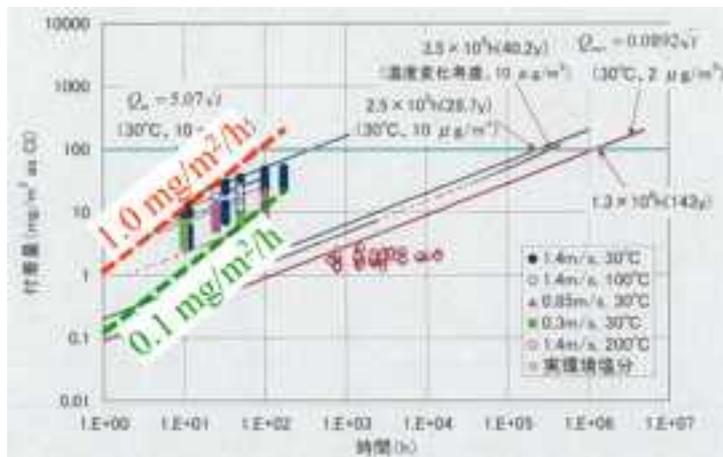


図 2.2-6 気中塩分濃度 10mg/m³ 時の付着速度 (0.1~1.0mg/m²/h) ⁽⁵⁾

- 気中塩分濃度 $C_{Cl,air}$
 気中塩分濃度 $C_{Cl,air}$ は、以下の式(2.2-9)で算出する。

$$C_{Cl,air} = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{0.693 \cdot x}{A_3}\right) + A_4 \quad (2.2-9)$$

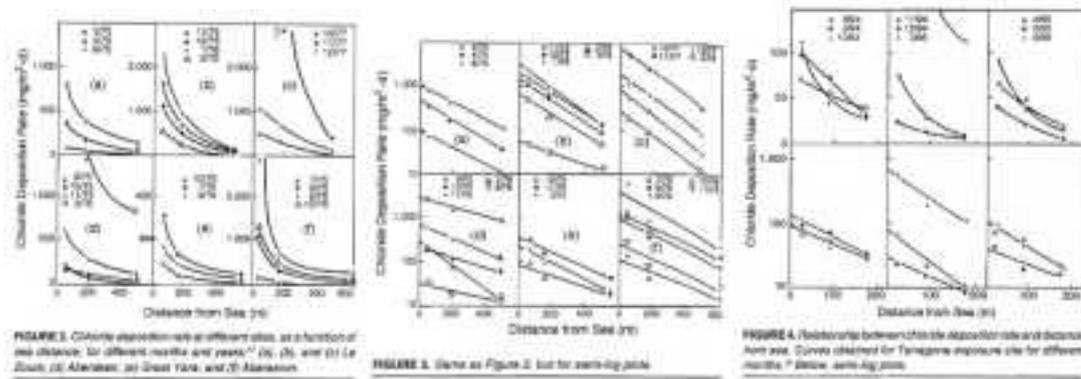


図 2.2-7 塩化物沈着速度の距離依存性⁽⁶⁾

米国の 5 か所において塩化物沈着速度 $R_{Cl,depo}$ ($mg/m^2/d$) の距離依存性が 1 ヶ月単位で調べられた例 (図 2.2-7) における延べ 34 個の距離依存性データを指数関数近似し、統計処理し、 $A_2 \sim A_4$ を下記のように定めた。

$$R_{Cl,depo} = 10^{2.48 \pm 1.17} \cdot \exp\left(-\frac{0.693 \cdot x}{10^{2.22 \pm 0.34}}\right)$$

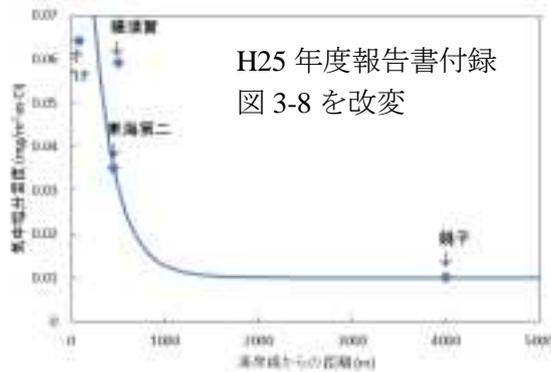


図 2.2-8 気中塩分濃度と海岸からの距離⁽⁷⁾

付着速度は気中塩分濃度に比例すると仮定し、気中塩分濃度は海岸からの距離の関数とする。気中塩分濃度は $R_{Cl,depo}$ に比例する成分と距離に依存しない値との和、即ち

$$C_{Cl,air} = 10^{a_2 \pm 1.17} \cdot \exp\left(-\frac{0.693 \cdot x}{10^{2.22 \pm 0.34}}\right) + A_4$$

と考え、日本における気中塩分濃度のデータ図 2.2-8 に合うように a_2 と A_4 を決定した (データが少なく、統計的な処理は不可能。主観的な線引き)。

$$a_2 = -0.81, \quad A_4 = 0.01 \pm 0.01$$

- x : 海岸からの距離 (m)
- A₂ : 気中塩分濃度 C_{Cl,air} の距離依存成分の x=0 における値 (mg/m³ as Cl)
- A₃ : 気中塩分濃度 C_{Cl,air} の距離依存成分の半減距離 (m)
- A₄ : 気中塩分濃度 C_{Cl,air} の距離依存しない成分 (mg/m³ as Cl)

(c) SCC 発生限界塩分濃度(Q₂(t))評価モデル

時間 t (y)における SCC 発生限界塩分濃度Q₂(t) (mg/m² as Cl) は、以下の式(2.2-10)で算出する (本コードオリジナルモデル)。

$$Q_2(t) = \alpha \cdot k_{str} \cdot k_{rad}(t) \quad (2.2-10)$$

- α : 材料因子 (mg/m²)
- k_{str} : 応力緩和因子 (-)
- k_{rad}(t) : 時間 t(y)における放射線影響因子 (-)

材料因子 α、応力緩和因子 k_{str} 及び放射線影響因子 k_{rad}(t)の算出、設定方法は以下のとおりである。

①材料因子 α

材料因子 α は、ステンレス鋼種の違いにより定まる定数であり、以下に示すような値をとる。

- α = 800 (mg/m²) for SUS304L⁽⁸⁾
- α = 1,000 (mg/m²) for SUS329J4L⁽⁵⁾
- α = 4,000 (mg/m²) for SUS316L⁽⁸⁾
- α = 10,000 (mg/m²) for S31254⁽⁵⁾

②応力緩和因子 k_{rad}(t)

決定論的解析においては、応力緩和策失敗確率と応力緩和失敗パラメータの設定に関わらず応力緩和は考慮しないものとして、常に k_{rad}=1.0で評価を実施する。2.2.2 章に示す感度解析においては、応力緩和因子 k_{str} は、応力緩和失敗確率 p_{fail} と失敗パラメータ A₆ に関して、キャニスタ上部、下部に分けてそれぞれ以下のように設定する。

➤ キャニスタ上部

$$k_{str} = 1.0$$

➤ キャニスタ下部

$$k_{str} = 1.0 \quad A_6 < p_{fail} \text{ の場合}$$

$$k_{str} = 1,000,000 \quad A_6 \geq p_{fail} \text{ の場合}$$

- p_{fail} : 応力緩和策失敗確率
- A₆ : 応力緩和失敗パラメータ

1,000,000 という数字に意味があるわけではない (応力緩和に成功して SCC が起こらなくなるのを限界塩分濃度が 6 桁跳ね上がるとモデル化したもの)。

③放射線影響因子 $k_{\text{rad}}(t)$

時間 t (y)における放射線影響因子 $k_{\text{rad}}(t)$ は、以下のように設定する。

$$k_{\text{rad}}(t) = A_7 \quad t < A_8$$

$$k_{\text{rad}}(t) = 1 \quad t \geq A_8$$

A_7 : 放射線影響係数 (-)

A_8 : 放射線影響終了年次 (y)

放射線影響

放射線影響係数は 10^{-1+1} (0.01 から 1.0 の間に対数一様分布)、放射線影響期間は 200 ± 100 年間 (100~300 の間に一様分布) として計算する。

γ 線の影響により H_2O_2 濃度は 200 年後まで有意なレベル ($>10\mu\text{M}$) ⁽⁹⁾との報告がある (図 2.2-9) ため、200 年を最確値に、前後 100 年の幅を与えることにした。この有意レベルの H_2O_2 の存在により SCC 発生限界塩分濃度がどうなるか、定量的な知見はない。水溶液中では、 H_2O_2 の存在は腐食電位を高めると考えられ、電位に対して限界塩化物濃度は鋭敏(約 320 mV 上がると、二桁下がる) ⁽¹⁰⁾ (図 2.2-10) とされているのを借用し、放射線影響が最も大きい場合には限界塩分濃度が二桁下がるように設定した。

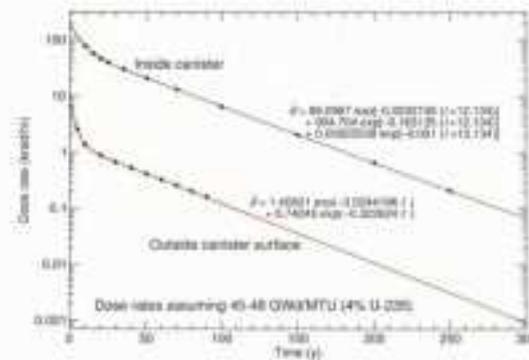


Figure 3-10 Comparison of Filix In Inner and Outer Canister Dose Rate Histories

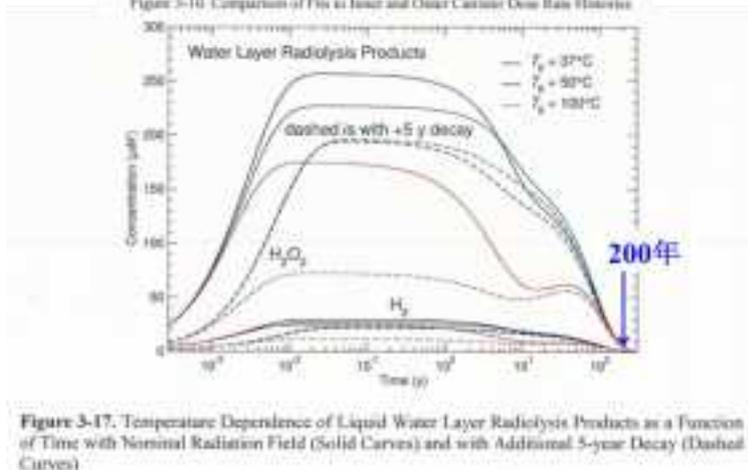


Figure 3-17. Temperature Dependence of Liquid Water Layer Radiolysis Products as a Function of Time with Normal Radiation Field (Solid Curves) and with Additional 5-year Decay (Dashed Curves)

図 2.2-9 ステンレス鋼キャニスタの内外面における γ 線線量率減衰の評価結果及び放射線影響期間⁽⁹⁾

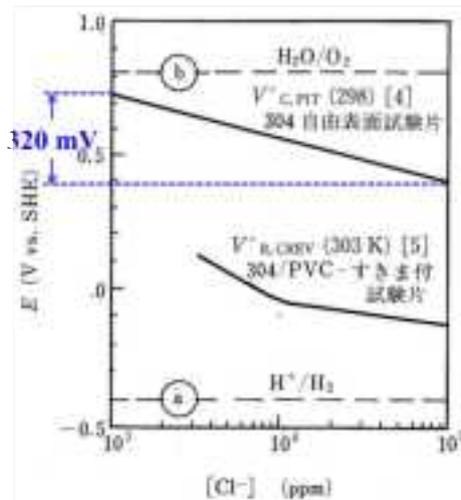


図 2.2-10 電位に対する限界塩化物濃度⁽¹⁰⁾

(3) 出力機能

標準出力 `canisterscc.out` には、設定パラメータの一覧と、経過時間に対する解析結果一覧、最後に SCC 発生時間を出力する（出力例：表 2.2-3）。

2.2.2 感度解析コードの作成

ステンレス鋼製キャニスタの応力腐食割れに関する感度解析コード CANBEY1 (CANister scc proBabilistic lifEtime analYsis code version 1) を作成した。入力データの一部を確率分布で与え、ラテン超方格法(LHS)⁽¹¹⁾により生成したパラメータセットを用いて SCC 発生時間を求め、SCC 発生時間が LHS で生成したどのパラメータに感度を有するのかを統計解析するものである。CANBEY1 は、パラメータセット生成モジュール(LHS)、2章で作成したステンレス鋼製キャニスタの応力腐食割れ計算モジュール(`canisterSCC`)、統計解析モジュール(SPOP)⁽¹²⁾の 3 つのモジュールから成る。

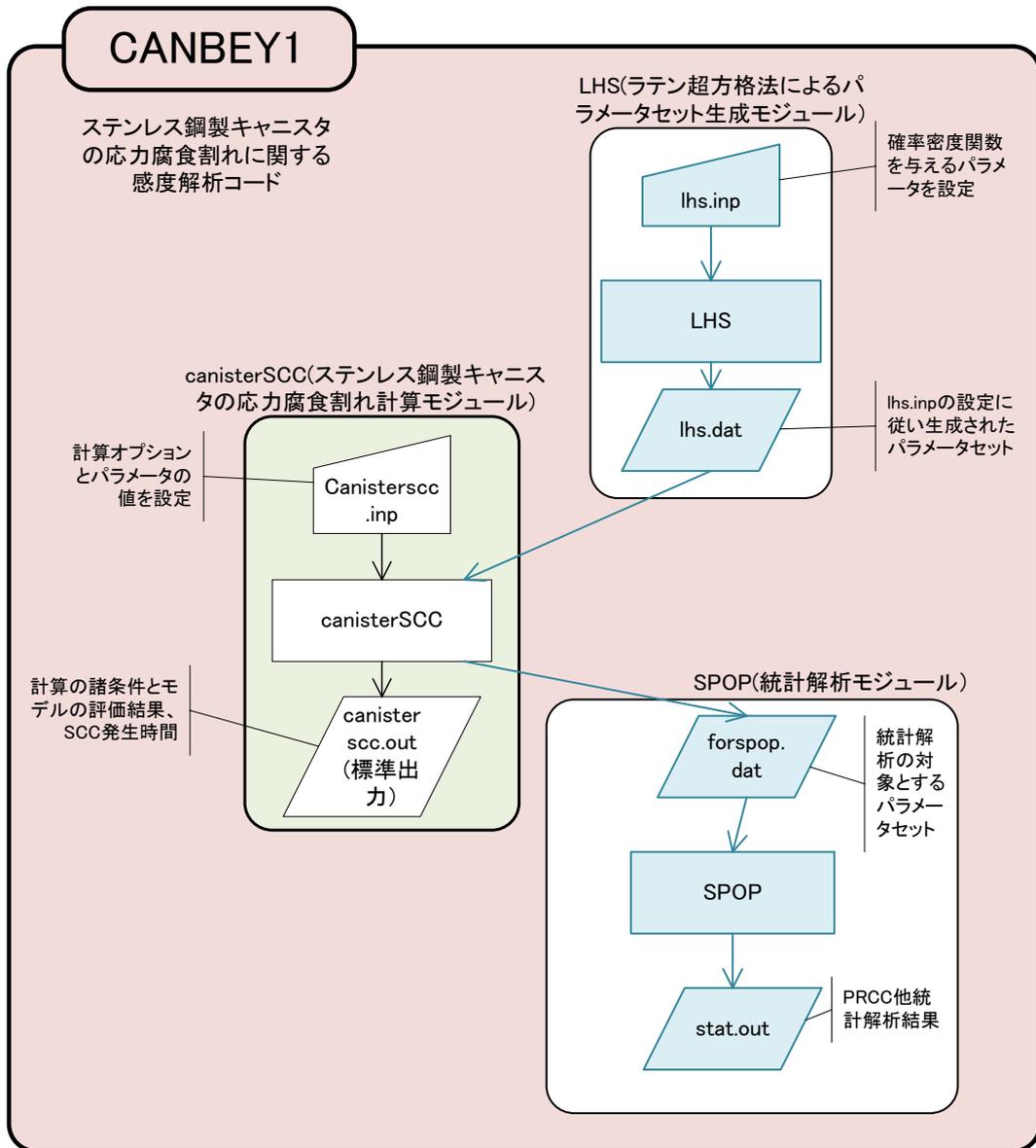


図 2.2-11 ステンレス鋼製キャニスタの応力腐食割れに関する感度解析コード CANBEY1 の構成

(1) 確率密度関数を設定したパラメータ

本作業で整備したモデル式に用いるパラメータの中で、確率密度関数を設定したパラメータを表 2.2-1 に示す。これらのパラメータは、2.2.1 章で整備した計算コードの入力データ項目の一部であり、確率密度関数を設定することも固定値とすることも可能である。生成可能な最大パラメータセット数は 1000 セットである。

表 2.2-1 確率密度関数を設定したパラメータ

記号	意味 【略称】	使用モデル式	関連する 式番号	LHS 変数名
A ₁	気温 (1 日の最低気温) (°C) 【気温 (1 日の最低気温)】	MgCl ₂ の潮解湿度、相対湿度を求める式 キャニスタ表面温度モデル	(2.2-1)～ (2.2-6)	T_MIN
A ₂	気中塩分濃度 $C_{Cl,air}$ の距離依存成分の $x=0$ における値 (mg/m ³ as Cl) 【気中塩分濃度の距離依存成分の境界値】	付着塩分濃度評価モデル	(2.2-8)、 (2.2-9)	CAIRSALT_X0
A ₃	気中塩分濃度 $C_{Cl,air}$ の距離依存成分の半減距離(m) 【気中塩分濃度の距離依存成分の半減距離】		(2.2-7)～ (2.2-9)	DIST_HALF
A ₄	気中塩分濃度 $C_{Cl,air}$ の距離依存しない成分 (mg/m ³ as Cl) 【気中塩分濃度の距離依存しない成分】		(2.2-7)～ (2.2-9)	C_AIRSALT
A ₅	気中塩分濃度 1mg/m ³ の時の塩分付着速度 (mg/m ² /h per mg/m ³) 【塩分付着速度】		(2.2-7)、 (2.2-8)	VSALT_UNIT
A ₆	応力緩和失敗パラメータ 【応力緩和成功率変数】		SCC 発生限界塩分濃度評価モデル	(2.2-10)
A ₇	放射線影響係数 【放射線影響下での限界塩分濃度*】		(2.2-10)	RADEFFECT
A ₈	放射線影響終了年次(y) 【放射線影響継続期間】		(2.2-10)	ENDTIME_R

* 放射線影響がない場合の限界塩分濃度に対する割合

(2) 統計解析の対象とする解析

表 2.2-1 の中で確率密度関数を与えて生成した各パラメータセットについて計算した SCC 発生時間を統計解析の対象とした。canisterSCC モジュールが出力した SCC 発生時間と確率密度関数を与えたパラメータセットをまとめたファイルを SPOP が読み込み、偏順位相関係数 (PRCC) などの解析を実施する。

(3) 出力機能

標準出力 canisterscc.out には、設定パラメータの一覧、SCC 発生の有無、SCC 発生時間及び SCC 発生時間に対する解析結果一覧、確率密度関数を設定したパラメータの値を出力する (出力例: 表 2.2-6)。

2.2.3 試計算

2.2.1 章と 2.2.2 章で作成したコードを用いて、決定論的解析及び感度解析を各 1 ケース行った。

(1) 決定論的解析

(a) 計算条件

- SCC 発生判定モデル：潮解条件あり
- 評価期間：0～300 年
- 評価年数の間隔：1 年
- 評価部位：キャニスタ下部
- パラメータ設定：表 2.2-2

表 2.2-2 決定論的解析の試計算におけるパラメータ設定

記号	意味	値	文献番号	備考
A ₁	気温 (1 日の最低気温) (°C)	10		
A ₂	気中塩分濃度 $C_{Cl,air}$ の距離依存成分の $x=0$ における値 (mg/m^3 as Cl)	$10^{-0.81}$	(6), (7)	0.155 を入力
A ₃	気中塩分濃度 $C_{Cl,air}$ の距離依存成分の半減距離 (m)	$10^{2.22}$	(6), (7)	165.96 を入力
A ₄	気中塩分濃度 $C_{Cl,air}$ の距離依存しない成分 (mg/m^3 as Cl)	0.01	(6), (7)	
A ₅	気中塩分濃度 $1mg/m^3$ の時の塩分付着速度 ($mg/m^2/h$ per mg/m^3)	0.0316	(5)	
A ₆	応力緩和失敗パラメータ	0.005		
A ₇	放射線影響係数	0.1	(9), (10)	
A ₈	放射線影響終了年次(y)	200	(9), (10)	
B ₁	水蒸気圧評価式 2 次項の係数	0.0207	(1)	
B ₂	水蒸気圧評価式 1 次項の係数	0.3318	(1)	
B ₃	水蒸気圧評価式定数項	3.3281	(1)	
B ₄	潮解湿度評価式 2 次項の係数	-0.00108988	(3)	
B ₅	潮解湿度評価式 1 次項の係数	-0.00797397	(3)	
B ₆	潮解湿度評価式定数項	33.6686	(3)	
T _d	気温日較差 (°)	9		
x	海岸からの距離 (m)	300		
α	材料因子 (mg/m^2)	800	(8)	For SUS304L
p _{fail}	応力緩和策失敗確率	0.01*		

* 99%応力緩和に成功し 1%失敗するとした。

(b) 計算結果の確認

SCCは経過時間175年に発生した。出力リストを表2.2-3に示す。また、表計算ソフトを利用した計算結果との比較を表2.2-4に示す。両者は一致し、作成した決定論的解析部分のプログラムが想定通りに動作することを確認した。

塩分濃度に対する条件は経過年数6年で満たされる。決定論的解析では、応力緩和策失敗確率と応力緩和失敗パラメータの設定に関わらず応力緩和を考慮しないことから、SCC発生条件の中で最も早く条件が満たされる。次に、経過年数16年でキャニスタ表面の温度条件(103.5℃未満となること)は満たされる。最後に、経過年数175年で潮解条件が満たされ、ここでSCC発生となる。

MgCl₂の潮解湿度は、経過年数130年以降はほぼ一定となる。潮解条件の判定は、キャニスタ表面温度の低下に伴うキャニスタ表面の相対湿度RH_{can}の上昇に依存する(図2.2-12)。

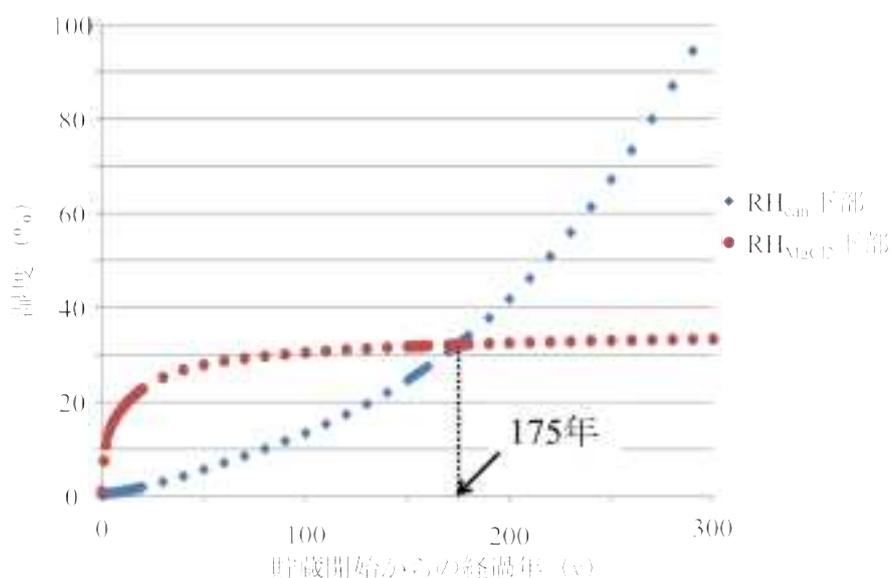


図 2.2-12 キャニスタ表面の相対湿度 RH_{can} と MgCl₂ の潮解湿度の動向

表 2.2-3 決定論的解析の試計算の出力

<設定パラメータ>			
タイトル	試計算 Dtest01(決定論的解析)		
SCC 発生判定モデル(1:潮解条件あり 0:潮解条件なし)	1		
SCC 評価期間(年)	3.0000E+02		
評価時間ステップ(年)	1.0000E+00		
評価位置(1: キャニスタ上部、0: キャニスタ下部)	0		
海岸からキャニスタまでの距離(m)	3.0000E+02		
気温(°C)	1.0000E+01		
気温日較差(°C)	9.0000E+00		
材料因子(mg/m ²)	8.0000E+02		
水蒸気圧評価 2次多項式の係数(2次項、1次項、定数項の順)	2.0700E-02	3.3180E-01	3.3281E+00
MgCl ₂ 潮解湿度算出 2次多項式の係数(2次項、1次項、定数項の順)	-1.0899E-03	-7.9740E-03	3.3669E+01
気中塩分濃度の距離依存成分の x=0 における値(mg/m ³ as Cl)	1.5500E-01		
気中塩分濃度の距離依存成分の半減距離(m)	1.6596E+02		
気中塩分濃度の距離依存しない成分(mg/m ³ as Cl)	1.0000E-02		
気中塩分濃度 1mg/m ³ の時の塩分付着速度(mg/m ² /h per mg/m ³)	3.1600E-02		
応力緩和失敗確率(-)【ダミー】	1.0000E-02		
応力緩和失敗パラメータ(-)【ダミー】	5.0000E-03		
放射線影響係数(-)	1.0000E-01		
放射線影響終了年次(y)	2.0000E+02		
<解析結果>			
out1	キャニスタへの付着塩分濃度(mg/m ² as Cl) Q1		
out2	SCC 発生限界付着塩分濃度(mg/m ² as Cl) Q2		
out3	キャニスタへの塩分付着速度(mg/m ² /y as Cl) γ ad		
out4	キャニスタ表面の相対湿度(%) RHcan		
out5	MgCl ₂ の潮解湿度(%) RH_MgCl ₂		
out6	キャニスタ表面の温度(°C) Tcan		
out7	水蒸気圧(hPa) p		
out8	平衡水蒸気圧(hPa) p_eq		
out9	気中塩分濃度(mg/m ³ as Cl) C_cl,air		
out10	応力緩和因子(-) kstr 【1.0 固定】		
out11	放射線影響因子(-) krad		
mark	各 SCC 発生条件を満たした場合に下記が印字される。潮解条件なしの場合"H"の印字なし。		
	Q :塩分濃度条件を満たした (out1 >= out2)		
	H :潮解条件を満たした (out4 >= out5)		
	T :キャニスタ表面温度条件を満たした (out6 < 103.5)		

経過時間(y)	out1	out2	out3	out4	out5	out6	out7	out8	out9	out10	out11	mark
0.0000E+00	0.0000E+00	8.0000E+01	1.5038E+01	2.1534E-01	1.0422E+00	1.6940E+02	1.7105E+01	7.9431E+03	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	
1.0000E+00	1.5038E+01	8.0000E+01	1.5038E+01	3.4253E-01	7.4969E+00	1.5135E+02	1.7105E+01	4.9937E+03	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	
2.0000E+00	3.0076E+01	8.0000E+01	1.5038E+01	4.5713E-01	1.0903E+01	1.4092E+02	1.7105E+01	3.7419E+03	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	
3.0000E+00	4.5114E+01	8.0000E+01	1.5038E+01	5.5277E-01	1.2924E+01	1.3435E+02	1.7105E+01	3.0944E+03	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	
4.0000E+00	6.0152E+01	8.0000E+01	1.5038E+01	6.3363E-01	1.4278E+01	1.2978E+02	1.7105E+01	2.6995E+03	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	
5.0000E+00	7.5190E+01	8.0000E+01	1.5038E+01	7.0569E-01	1.5292E+01	1.2624E+02	1.7105E+01	2.4239E+03	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	
6.0000E+00	9.0228E+01	8.0000E+01	1.5038E+01	7.7363E-01	1.6120E+01	1.2329E+02	1.7105E+01	2.2110E+03	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	Q
(途中省略)												
1.5000E+01	2.2557E+02	8.0000E+01	1.5038E+01	1.4476E+00	2.0971E+01	1.0434E+02	1.7105E+01	1.1816E+03	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	Q
1.6000E+01	2.4061E+02	8.0000E+01	1.5038E+01	1.5358E+00	2.1364E+01	1.0266E+02	1.7105E+01	1.1138E+03	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	Q
(途中省略)												
1.7200E+02	2.5865E+03	8.0000E+01	1.5038E+01	3.1312E+01	3.2094E+01	3.4523E+01	1.7105E+01	5.4628E+01	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	Q T
1.7300E+02	2.6016E+03	8.0000E+01	1.5038E+01	3.1646E+01	3.2110E+01	3.4332E+01	1.7105E+01	5.4050E+01	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	Q T
1.7400E+02	2.6166E+03	8.0000E+01	1.5038E+01	3.1984E+01	3.2126E+01	3.4141E+01	1.7105E+01	5.3480E+01	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	Q T
1.7500E+02	2.6317E+03	8.0000E+01	1.5038E+01	3.2325E+01	3.2142E+01	3.3951E+01	1.7105E+01	5.2916E+01	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	Q H T
(途中省略)												
2.9900E+02	4.4964E+03	8.0000E+02	1.5038E+01	1.0151E+02	3.3308E+01	1.4886E+01	1.7105E+01	1.6851E+01	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E+00	Q H T
3.0000E+02	4.5114E+03	8.0000E+02	1.5038E+01	1.0231E+02	3.3313E+01	1.4763E+01	1.7105E+01	1.6718E+01	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E+00	Q H T

(途中省略)

$Q_1(t) > Q_2(t)$ 成立

塩分濃度条件を満たしたので Q を印

(途中省略)

$T_{can}(t) < 103.5^{\circ}C$ 成立

キャニスタ表面温度条件を満たしたので T も印

(途中省略)

$RH_{can} \geq RH_{MgCl_2}$ 成立。経過年 175 年で SCC 発生。

潮解条件を満たしたので H も印字

SCC 発生時間(年) 1.7500E+02

表 2.2-4 決定論的解析における計算結果の妥当性確認（経過時間 174 年と 175 年（SCC 発元年）について）

canisterscc.out からの抜粋															
<解析結果>															
out1	キャニスタへの付着塩分濃度(mg/m ² as Cl) Q1														
out2	SCC 発生限界付着塩分濃度(mg/m ² as Cl) Q2														
out3	キャニスタへの塩分付着速度(mg/m ² /y as Cl) γ_{ad}														
out4	キャニスタ表面の相対湿度(%) RH _{can}														
out5	MgCl ₂ の潮解湿度(%) RH _{MgCl₂}														
out6	キャニスタ表面の温度(°C) T _{can}														
out7	水蒸気圧(hPa) p														
out8	平衡水蒸気圧(hPa) p _{eq}														
out9	気中塩分濃度(mg/m ³ as Cl) C _{cl,air}														
out10	応力緩和因子(-) k _{str} 【1.0 固定】														
out11	放射線影響因子(-) k _{rad}														
mark	各 SCC 発生条件を満たした場合に下記が印字される。潮解条件なしの場合"H"の印字なし。 Q :塩分濃度条件を満たした (out1 >= out2) H :潮解条件を満たした (out4 >= out5) T :キャニスタ表面温度条件を満たした (out6 < 103.5)														
経過時間(y)	out1	out2	out3	out4	out5	out6	out7	out8	out9	out10	out11	mark			
(中略)															
1.7400E+02	2.6166E+03	8.0000E+01	1.5038E+01	3.1984E+01	3.2126E+01	3.4141E+01	1.7105E+01	5.3480E+01	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	Q T			
1.7500E+02	2.6317E+03	8.0000E+01	1.5038E+01	3.2325E+01	3.2142E+01	3.3951E+01	1.7105E+01	5.2916E+01	5.4288E-02	1.0000E+00	1.0000E-01	Q HT			
(後略)															
表計算ソフトによる計算結果															
貯蔵年数	Q ₁ (t)評価				Q ₂ (t)評価										
t	x	C _{cl,air}	γ_{ad}	Q ₁ (t)	α	k _{str}	k _{rad} (t)	Q ₂ (t)	T	T _{can} 下部	T+T _d	p	p _{eq} 下部(t)	RH _{can} 下部	RH _{MgCl2} 下部
(y)	(m)	(mg/m ³)	(mg/m ² /y as Cl)	(mg/m ² as Cl)	(mg/m ²)	(-)	(-)	(mg/m ² as Cl)	(°C)	(°C)	T _d	hPa	hPa	(%)	(%)
174	300	0.054288	15.03808	2616.626	800	1	0.1	80	10	34.14105	19	17.105	53.47962	31.98415	32.12598
175	300	0.054288	15.03808	2631.664	800	1	0.1	80	10	33.9509	19	17.105	52.91615	32.32472	32.14161

(2) 感度解析 1

(a) 計算条件

- SCC 発生判定モデル：潮解条件あり
- 評価期間：0～300 年
- 評価年数の間隔：1 年
- 評価部位：キャニスタ下部
- パラメータ設定：分布幅を持つ $A_1 \sim A_8$ を表 2.2-5 に示す。固定値で設定する $B_1 \sim B_6$ 、Td、 x 、 α 、 p_{fail} については表 2.2-2 に同じ。
- SCC 発生時の経過年数に対するパラメータ $A_1 \sim A_8$ の相関を調べた。

表 2.2-5 感度解析の試計算におけるパラメータ設定（分布幅を持つもの）

記号	LHS 変数名	分布幅 下限値	分布幅 上限値	分布型	文献番号	備考
A_1	気温（1 日の最低気温）	-6	25	一様分布		
A_2	気中塩分濃度の距離依存成分の境界値	$10^{-0.81-1.17}$ (1.0471E-2)	$10^{-0.81+1.17}$ (2.2909)	対数正規分布	(6), (7)	()は入力値
A_3	気中塩分濃度の距離依存成分の半減距離	$10^{2.22-0.34}$ (7.5858E+1)	$10^{2.22+0.34}$ (3.6308E+2)	対数正規分布	(6), (7)	()は入力値
A_4	気中塩分濃度の距離依存しない成分	0	0.02	正規分布	(6), (7)	
A_5	塩分付着速度	0.01	0.1	対数一様分布	(5)	
A_6	応力緩和成功率変数	0	1	一様分布		
A_7	放射線影響下での限界塩分濃度	0.01	1	対数一様分布	(9), (10)	
A_8	放射線影響継続期間	100	300	一様分布	(9), (10)	

(b) 分布を持つパラメータの生成と確認

表 2.2-5 について LHS で 1000 パラメータセットを作成した。分布の様子を図 2.2-13 に示す。分布型が対数正規分布である気中塩分濃度の距離依存成分の境界値における値と気中塩分濃度の距離依存成分の半減距離、正規分布である気中塩分濃度の距離依存しない成分については、サンプリング値が正規分布の形を成すことを確認した（図 2.2-14）。

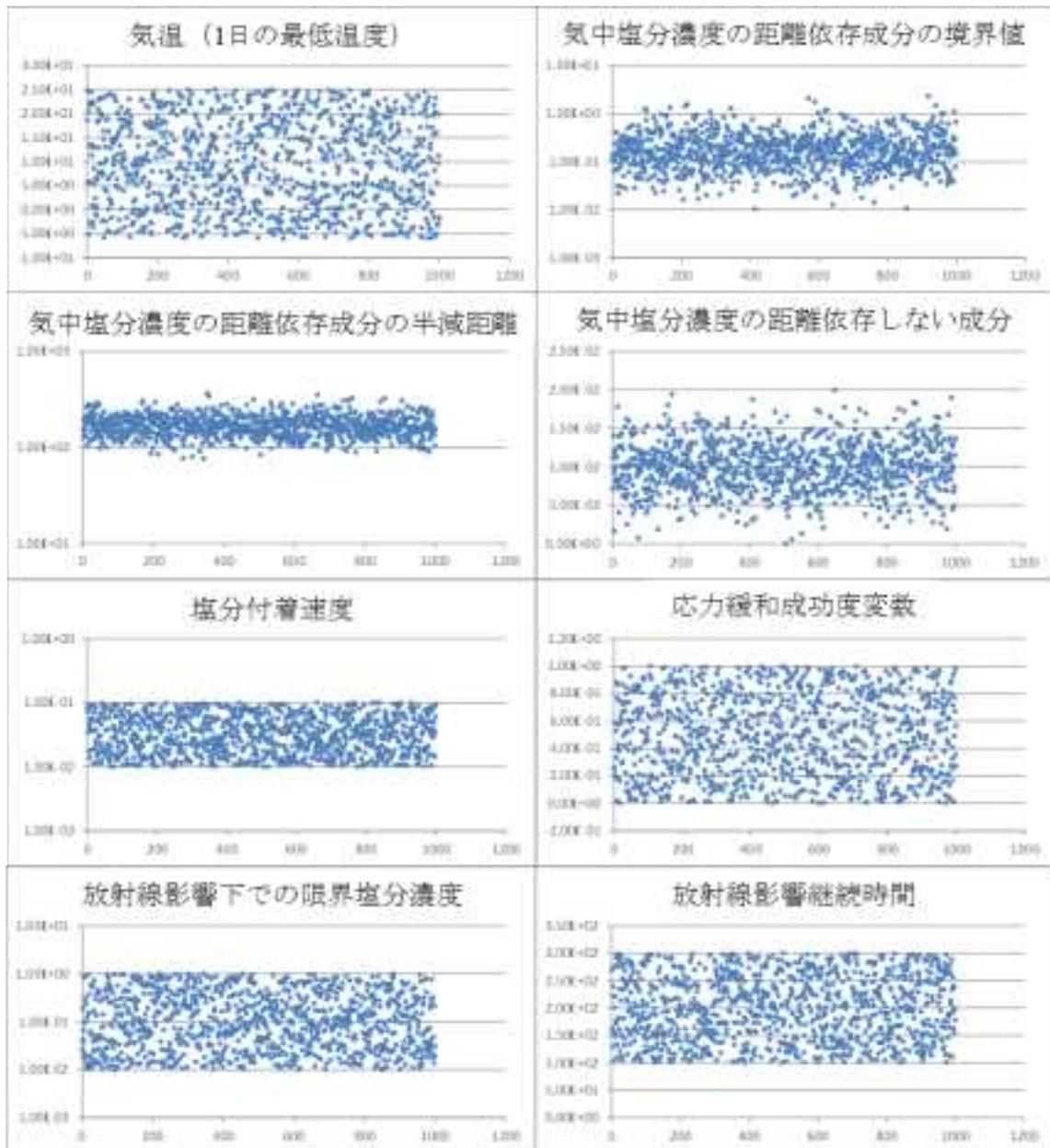


図 2.2-13 LHS で生成したパラメータの分布の様子
 (横軸：パラメータセット番号、縦軸：生成値)

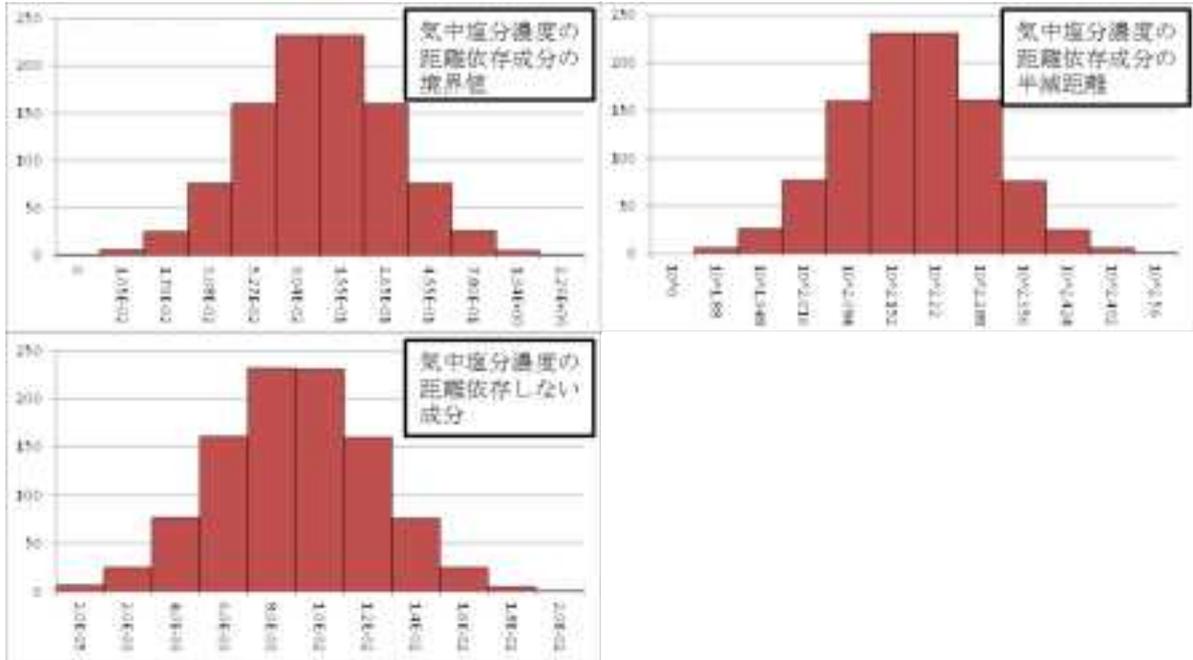


図 2.2-14 対数正規分布、正規分布によるサンプリング値の分布のヒストグラム

(c) 計算結果の確認

設定したパラメータでは、評価ケース 1000 ケースのうち、SCC が発生したのは後述の理由により 10 ケースにとどまった。10 点以下のパラメータセットでは統計解析 SPOP が実行されないため、PRCC を得ることはできなかった。SCC 発生時と未発生時について、canisterscc.out と表計算ソフトによる計算結果の比較を表 2.2-6 に示す。表計算ソフトの計算では、canisterscc.out に出力された SCC 発生時間（未発生時は 300 年として出力）における値を求めた。計算結果は一致しており、プログラムの動作については問題のないことを確認した。

感度解析では、キャニスタ下部に対する解析については、応力緩和失敗確率と応力緩和成功度変数の設定に応じた応力緩和条件が考慮される。応力が緩和される場合は、応力緩和因子 k_{str} の値は 1000000 で与えられるため、式(2.2-10)で求められる SCC 発生限界塩分濃度 $Q_2(t)$ が付着塩分濃度 $Q_1(t)$ (式(2.2-7)) に対して約 5 桁大きい値となり、キャニスタ表面における付着塩分濃度に対する条件が評価期間 300 年の間に満たされることはない。

応力が緩和されない条件は、応力緩和成功度変数 (A_6) が応力緩和策失敗確率(p_{fail})よりも小さい値で設定される場合である ($A_6 < p_{fail}$)。本計算における値の設定は、 p_{fail} が 0.01 で固定値であるのに対して、 A_6 は範囲 0~1 における一様分布で与えられている。そのため、設定されたパラメータの約 99%は応力が緩和された条件となり SCC は発生しない。

SCC 発生時の統計解析の出力例を得るために、応力緩和失敗確率 (p_{fail}) を 0.05 とし、1000 パラメータセットに対して SCC が発生した 50 ケースについて統計解析を実施した。PRCC を図 2.2-15 に示す。以下に、確率密度分布を持たせたパラメータについて、SCC 発生時間との相関の正負の妥当性を確認する。

もっとも相関が強かったのは気温（1 日の最低気温）に対する負の相関となった。最低気温が高くなるのに応じて相対湿度がより高くなることで SCC 発生時間が短くなる傾向となるので、負の相関を持つ。続いて、気中塩分濃度の距離依存成分の境界値の負の相関、放射線影響影響下での限界塩分濃度の正の相関となった。この 2 つのパラメータは、付着塩分濃度に関す

る評価に使用されており、気中塩分濃度の距離依存成分の境界値は付着塩分濃度 $Q_1(t)$ の決定に、放射線影響下での限界塩分濃度は SCC 発生限界塩分濃度 $Q_2(t)$ の決定に用いられている。気中塩分濃度の距離依存成分の境界値が大きくなると付着塩分濃度 $Q_1(t)$ が大きくなり、SCC 発生時間が短くなる傾向となるので、負の相関を持つ。また、放射線影響下での限界塩分濃度が大きくなると塩分濃度に関する条件を満たしにくい (SCC 発生までの期間が長くなる) 傾向となるので、正の相関を持つ。

以下のパラメータは相関係数の値が小さく、相関があるとは言い難い状況となった。

- 気中塩分濃度の距離依存成分の半減距離：
値が大きくなると付着塩分濃度 $Q_1(t)$ が大きくなり、SCC 発生時間が短くなる傾向となるので、負の相関を持つと考えられる。
- 気中塩分濃度の距離依存しない成分：
評価モデル上は値が大きくなると付着塩分濃度が大きくなり SCC 発生時間を短くする傾向となるので、負の相関を持つと考えられる。
- 塩分付着速度：
値が大きくなると付着塩分濃度 $Q_1(t)$ が大きくなり、SCC 発生時間が短くなる傾向となるので、負の相関を持つと考えられる。
- 応力緩和成功率変数、：
値が大きくなれば SCC 発生が遅れる方向に作用するので正の相関を持つと考えられる。
- 放射線影響影響継続期間：
値が大きくなると SCC が発生する期間が短くなる方向で発生する可能性を高めるので、負の相関を持つと考えられる。

SCC 発生時間に対する放射線影響継続期間の散布図を図 2.2-16 に示す。プロットはばらけていて特定の傾向が見られないことが分かる。

次に、SCC 未発生時も含めた統計解析の結果を図 2.2-17 に示す。応力緩和失敗確率(p_{fail})は 0.01 とし、SCC 未発生時の t_1 は最大評価期間の 300 年で扱った。SCC 発生の有無に関わらず、SCC 発生までの時間と各パラメータの関係を見ることを目的とした。

SCC 発生時に限定した場合と様子が異なり、SCC 発生時間に最も強い相関を持つのは、応力緩和成功率変数となった。このことは、応力緩和を行う場合には、キャニスタ寿命にもつぱら影響するのは応力緩和の成否であることを示している。

表 2.2-6 感度解析における計算結果の妥当性確認

canisterscc.out からの抜粋 (計算結果は SCC 発生時、未発生時の両方を 1 例ずつ示す)			
<設定パラメータ (固定値) >			
タイトル	試計算 U01(感度解析)		
SCC 発生判定モデル(1:潮解条件あり 0:潮解条件なし)	1		
SCC 評価期間(年)	3.0000E+02		
評価時間ステップ(年)	1.0000E+00		
評価位置(1: キャニスタ上部、0: キャニスタ下部)	0		
海岸からキャニスタまでの距離(m)	3.0000E+02		
気温日較差(°C)	9.0000E+00		
材料因子(mg/m ²)	8.0000E+02		
水蒸気圧評価 2 次多項式の係数(2 次項、1 次項、定数項の順)	2.0700E-02	3.3180E-01	3.3281E+00
MgCl ₂ 潮解湿度算出 2 次多項式の係数(2 次項、1 次項、定数項の順)	-1.0899E-03	-7.9740E-03	3.3669E+01
応力緩和と失敗確率(-)	1.0000E-02		
<感度解析結果>			
case	ケース番号		
mark ;	"NoSCC"=SCC 発生なし/空白=SCC 発生		
t	(SCC 発生)時間(y)		
out1	キャニスタへの付着塩分濃度(mg/m ² as Cl) Q1		
out2	SCC 発生限界付着塩分濃度(mg/m ² as Cl) Q2		
out3	キャニスタへの塩分付着速度(mg/m ² /y as Cl) γ ad		
out4	キャニスタ表面の相対湿度(%) RHcan		
out5	MgCl ₂ の潮解湿度(%) RH_MgCl ₂		
out6	キャニスタ表面の温度(°C) Tcan		
out7	水蒸気圧(hPa) p		
out8	平衡水蒸気圧(hPa) p_eq		
out9	気中塩分濃度(mg/m ³ as Cl) C_cl,air		
out10	応力緩和因子(-) kstr		
out11	放射線影響因子(-) krad		
A1	気温(°C) T		
A2	気中塩分濃度 C_cl,air の距離依存成分の x=0 における値(mg/m ³)		
A3	気中塩分濃度 C_cl,air の距離依存成分の半減距離(m)		
A4	気中塩分濃度 C_cl,air の距離に依存しない成分(mg/m ³)		
A5	気中塩分濃度 1mg/m ³ の時の塩分付着速度(mg/m ² /h per mg/m ³)		
A6	応力緩和と失敗パラメータ		
A7	放射線影響係数		
A8	放射線影響終了年次(y)		

case	mark	t	out1	out2	out3	out4	out5	out6	out7	out8	out9	out10	out11	A1
A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8								
(中略)														
18	NoSCC	3.0000E+02	1.0614E+03	8.0000E+08	3.5379E+00	9.5504E+01	3.2670E+01	2.6833E+01	3.3620E+01	3.5202E+01	3.6003E-02	1.0000E+06	1.0000E+00	
2.2070E+01	1.7920E-01	1.1380E+02	7.1670E-03	1.1210E-02	7.4300E-01	1.4050E-02	1.0980E+02							
19		1.7200E+02	3.5655E+03	1.2080E+02	2.0730E+01	3.2030E+01	3.1847E+01	3.7383E+01	2.0473E+01	6.3919E+01	3.3363E-02	1.0000E+00	1.5100E-01	1.2860E+01
1.8000E-01	1.1460E+02	4.0270E-03	7.0880E-02	2.4210E-03	1.5100E-01	2.9880E+02								
(後略)														

表計算ソフトによる計算結果

t(y)	Q ₁ (t)評価				Q ₂ (t)評価				Q ₁ ≥ Q ₂ ?
	x: 固定	C _{cl,air}	Y _{ad}	Q ₁ (t)	α: 固定	k _{str}	k _{rad} (t)	Q ₂ (t)	
	(m)	(mg/m ³)	(mg/m ² /y as Cl)	(mg/m ² as Cl)	(mg/m ²)	(-)	(-)	(mg/m ² as Cl)	
300	3.0000E+02	3.6003E-02	3.5379E+00	1.0614E+03	8.0000E+02	1.0000E+06	1.0000E+00	8.0000E+08	No
172	3.0000E+02	3.3363E-02	2.0730E+01	3.5655E+03	8.0000E+02	1.0000E+00	1.5100E-01	1.2080E+02	Yes

t(y)	T	T _{can下部}	T+T _d	p	p _{ea下部} (t)	RH _{can下部}	RH _{MkCl2下部}	RH _{can} ≥ RH _{MkCl2} ?	T _{can} (t) < 103.5 ?
	(°C)	(°C)	T _d	hPa	hPa	(%)	(%)		
300	2.2070E+01	2.6833E+01	3.1070E+01	3.3620E+01	3.5202E+01	9.5504E+01	3.2670E+01	Yes	Yes
172	1.2860E+01	3.7383E+01	2.1860E+01	2.0473E+01	6.3919E+01	3.2029E+01	3.1847E+01	Yes	Yes

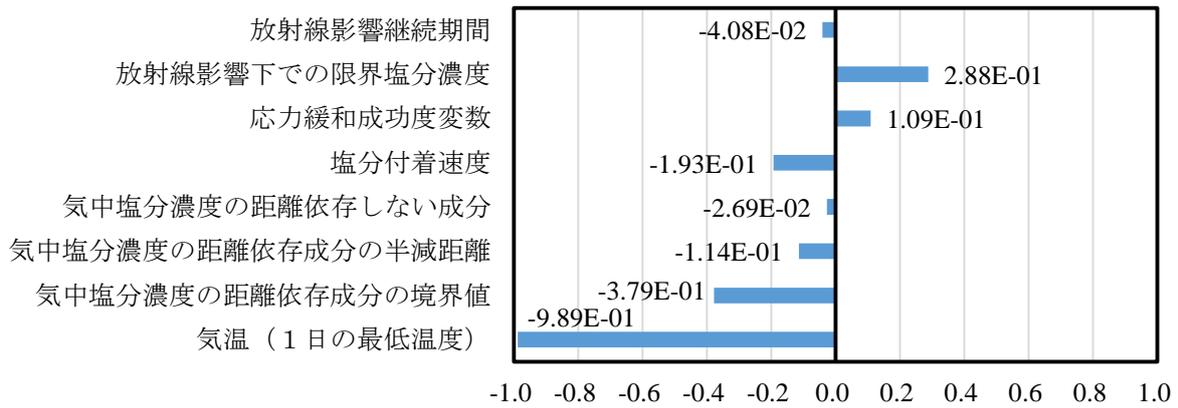


図 2.2-15 応力緩和失敗確率を 0.05 とした SCC 発生 50 ケースに対する PRCC

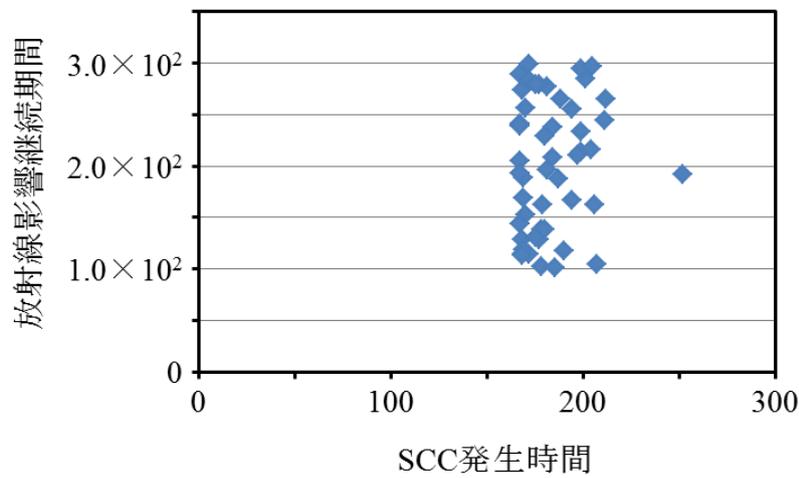


図 2.2-16 SCC 発生時間に対する放射線影響継続期間の散布図

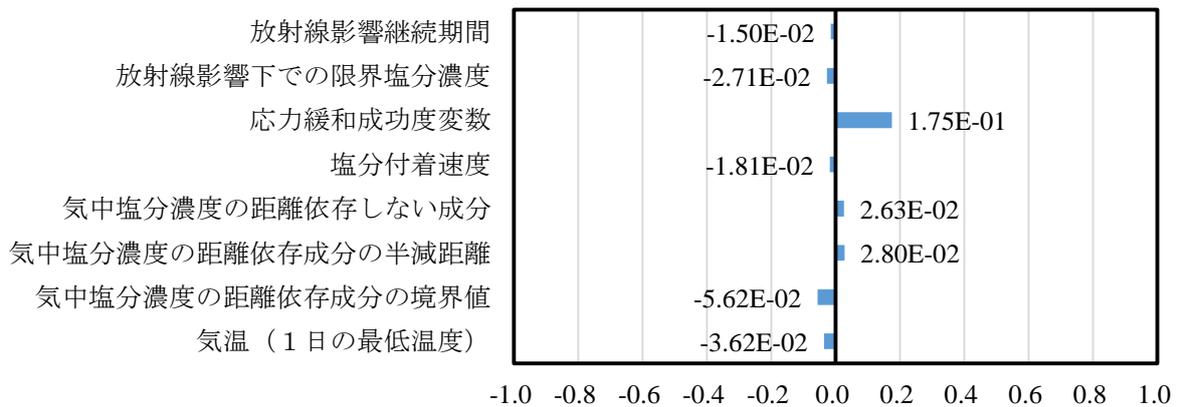


図 2.2-17 応力緩和失敗確率を 0.01 で SCC 未発生時も含めた PRCC。
未発生時の $t_1=300(y)$ とした。

(3) 感度解析 2

応力緩和を考慮しない条件下で、潮解条件の有無を比較した。

(a) 計算条件

実施した試算ケースを case01 と case02 とした。それぞれの条件を表 2.2-7 に示す。

表 2.2-7 感度解析 2 で実施した case01 と case02 の計算条件

条件	case01	case02
SCC 発生判定モデル	潮解条件あり	潮解条件なし
評価期間	0~300 年	
評価年数の間隔	1 年	
評価部位	キャニスタ下部	
パラメータ設定	<ul style="list-style-type: none"> ● 分布幅で設定可能な $A_1 \sim A_8$ を表 2.2-8 に示す。今回、A_6 (応力緩和失敗パラメータ) は分布幅を持たず、固定値 0.005 として、応力緩和が発生しない設定とした。 ● 固定値で設定する $B_1 \sim B_6$、Td、x、α、p_{fail} については表 2.2-2 に同じ。 	

表 2.2-8 感度解析の試算におけるパラメータ設定 (分布幅を持つもの)

記号	LHS 変数名	分布幅下限値	分布幅上限値	分布型	備考
A_1	気温(1日の最低温度)	-6	25	一様分布	
A_2	気中塩分濃度の距離依存成分の境界値	$10^{-0.81-1.17}$ (1.0471E-2)	$10^{-0.81+1.17}$ (2.2909)	対数正規分布	() は入力値
A_3	気中塩分濃度の距離依存成分の半減距離	$10^{2.22-0.34}$ (7.5858E+1)	$10^{2.22+0.34}$ (3.6308E+2)	対数正規分布	() は入力値
A_4	気中塩分濃度の距離依存しない成分	0	0.02	正規分布	
A_5	塩分付着速度	0.01	0.1	対数一様分布	
A_6	応力緩和成功率変数	—	—	—	0.005 固定
A_7	放射線影響下での限界塩分濃度	0.01	1	対数一様分布	
A_8	放射線影響継続期間	100	300	一様分布	

(b) 分布を持つパラメータの生成と確認

表 2.2-8 について LHS で 1000 パラメータセットを作成した。分布の様子を図 2.2-18 に示す。

分布系が対数正規分布である気中塩分濃度の距離依存成分の境界値における値と気中塩分濃度の距離依存成分の半減距離、正規分布である気中塩分濃度の距離依存しない成分については、サンプリング値が正規分布の形を成すことを確認した（図 2.2-19）。

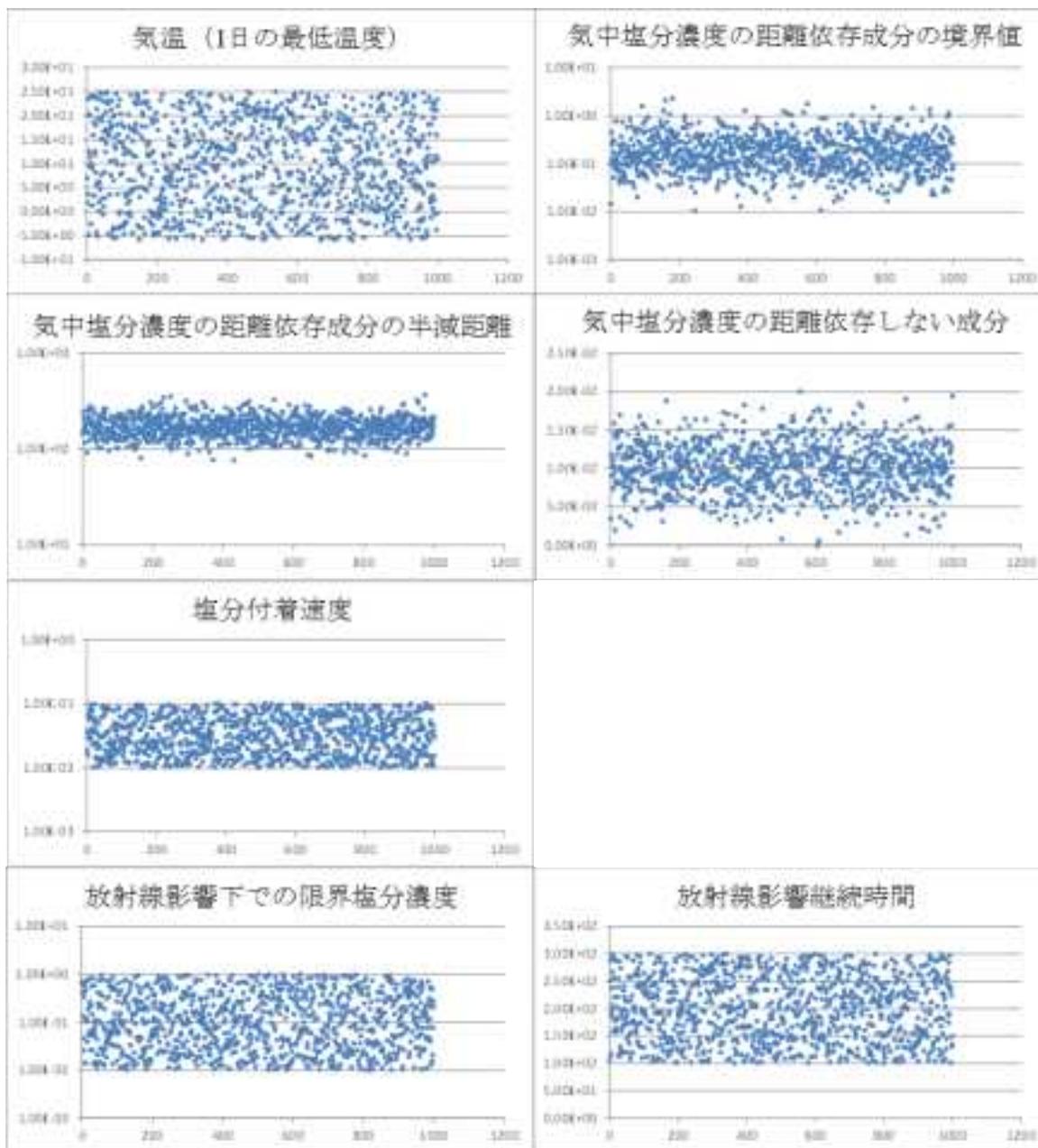


図 2.2-18 LHS で生成したパラメータの分布の様子
 (横軸：パラメータセット番号、縦軸：生成値)

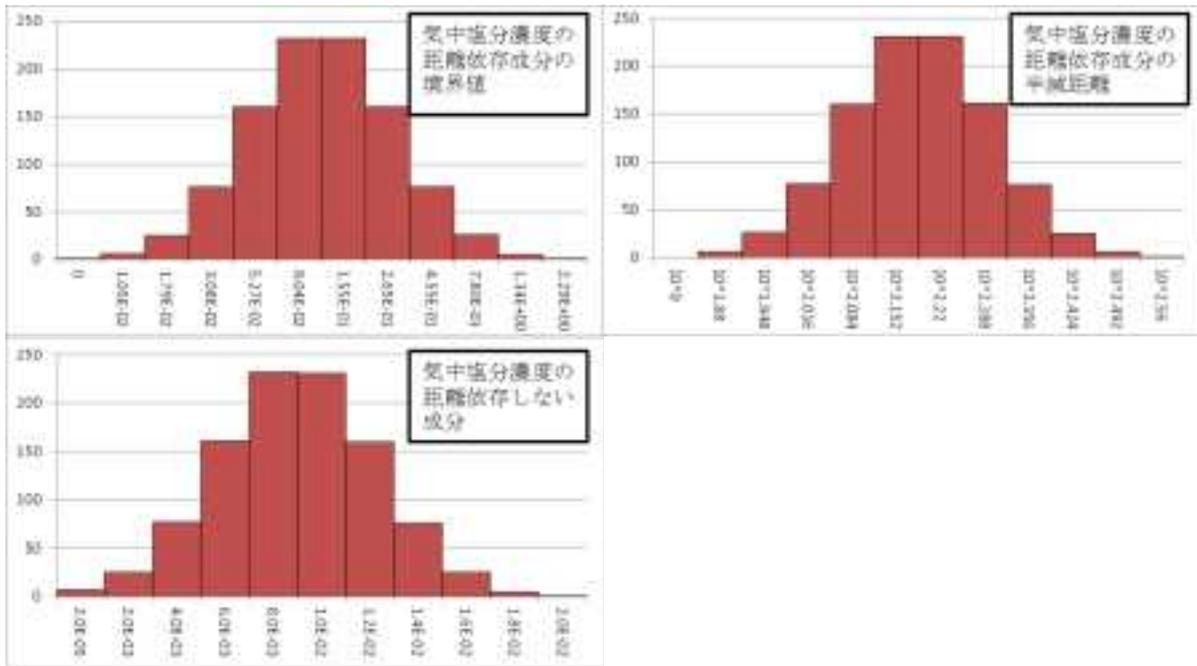


図 2.2-19 対数正規分布、正規分布によるサンプリング値の分布のヒストグラム

(c) 計算結果の確認

応力緩和を考慮しないことで、SCC 発生数は、case01（潮解条件あり）が 986 ケース、case02（潮解条件なし）が 995 ケースとなった。潮解条件を考慮しないことで SCC 発生数は 9 ケース増えた。また、表 2.2-8 と図 2.2-20 に示すように、SCC 発生年の分布が潮解条件の有無で大きく二分した。case01 の平均値は 181 年、中央値は 176 年、最頻値は 167 年、case02 の平均値は 26 年、中央値は 19 年、最頻値は 13 年となった。

①case01（潮解条件あり）の結果

case01 の PRCC を図 2.2-21 に示す。

もっとも強い相関を示したのが、気温（1 日の最低気温）に対する負の相関となり、気温が低いほど SCC が発生しづらくなる（SCC 発生までの期間が長くなる）傾向を示した。他のパラメータと比較して圧倒的に相関係数が大きく、SCC 発生に対する潮解条件の影響力が強いことが分かる。

気温（1 日の最低気温）以外の相関係数の値は小さく相関があるとは言い難い状況であるが、2.2.3.2 節の応力緩和を考慮した場合における PRCC と比べて値が目立って大きくなったパラメータは、気中塩分濃度の距離依存成分の境界値、塩分付着速度、放射線影響継続期間となった。気中塩分濃度の距離依存成分の境界値と塩分付着速度の 2 つのパラメータは付着塩分濃度 $Q_1(t)$ 評価モデルに使用するパラメータであり、値が大きくなると、潮解条件をより短い時間で満たしやすくなる傾向となるので負の相関となった。放射線影響継続期間は放射線影響下での限界塩分濃度を適用する期間を設定するものである。放射線影響下での限界塩分濃度により SCC 発生限界塩分濃度 $Q_2(t)$ が小さくなるので SCC 発生条件が満たしやすくなることから、負の相関を示した。

②case02（潮解条件なし）の結果

case02 の PRCC を図 2.2-22 に示す。

潮解条件なしにおける SCC 発生条件は、(1) 付着塩分濃度 $Q_1(t)$ が SCC 発生限界塩分濃度 $Q_2(t)$ 以上となること ($Q_1(t) \geq Q_2(t)$)、(2) キャニスタ表面温度が 103.5°C を下回ることの 2 つである。もっとも強い相関を示したのは、case01 と同様に気温（1 日の最低気温）となった。しかし、case01 とは異なり、正の相関を示した。case02 において気温に係る条件は「キャニスタ表面温度 $< 103.5^{\circ}\text{C}$ 」のみで、気温が低いと条件を満たしやすく、気温が高くなると条件を満たしづらくなる（SCC 発生までの期間が長くなる）ために正の相関を示した。

次いで、放射線影響下での限界塩分濃度の正の相関となった。この係数は SCC 発生限界塩分濃度 $Q_2(t)$ の評価に使用されており、放射線影響下での限界塩分濃度が小さいほど、塩分濃度に関する条件を短い時間で満たしやすく、放射線影響下での限界塩分濃度が大きくなると塩分濃度に関する条件を満たしにくい（SCC 発生までの期間が長くなる）傾向となるので、正の相関を示す。

さらに、気中塩分濃度の距離依存成分の境界値と塩分付着速度に負の相関を示した。この 2 つのパラメータは付着塩分濃度 $Q_1(t)$ の評価に用いられる。どちらも値が大きくなると $Q_1(t)$ の値が大きくなり、SCC が発生しやすい（発生までの期間が短くなる）傾向にあるので、負の相関を示した。

上記以外のパラメータについては、相関係数が小さいため、相関があるとは言い難いと考えられる。

case01 と case02 のいずれにおいても、気温の相関が強い結果となった。しかし、その相関は正反対となるため、シミュレーションの条件設定がより重要になると考える。

表 2.2-9 応力緩和を考慮しない場合の潮解条件の有無による SCC 発生年の度数分布

SCC発生年 (年)	潮解条件あり	潮解条件なし
0	0	70
10	0	460
20	0	308
30	0	40
40	0	20
50	0	18
60	0	20
70	0	8
80	0	11
90	0	9
100	0	3
110	0	5
120	0	4
130	0	1
140	0	4
150	0	2
160	277	2
170	295	1
180	154	1
190	117	0
200	102	1
210	29	3
220	1	1
230	0	0
240	0	0
250	3	0
260	3	1
270	4	1
280	1	1
290	0	0
300	0	0

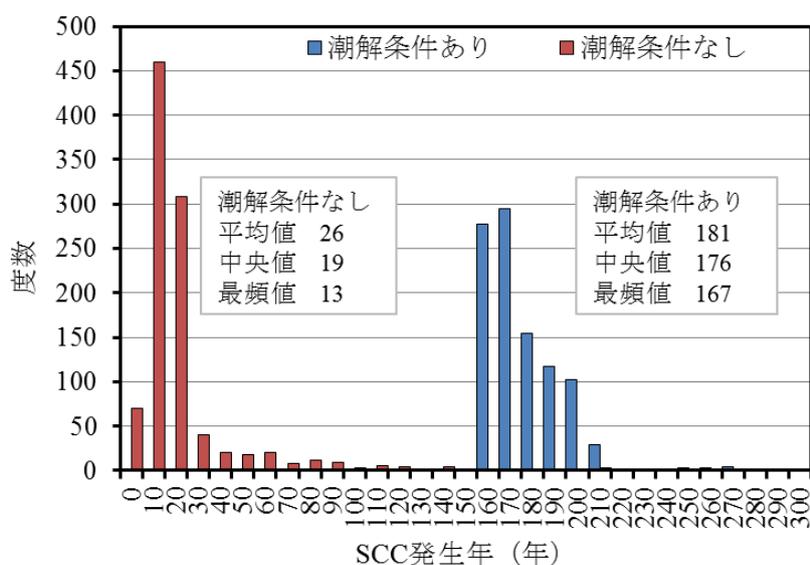


図 2.2-20 応力緩和を考慮しない場合の潮解条件の有無による SCC 発生年の度数分布

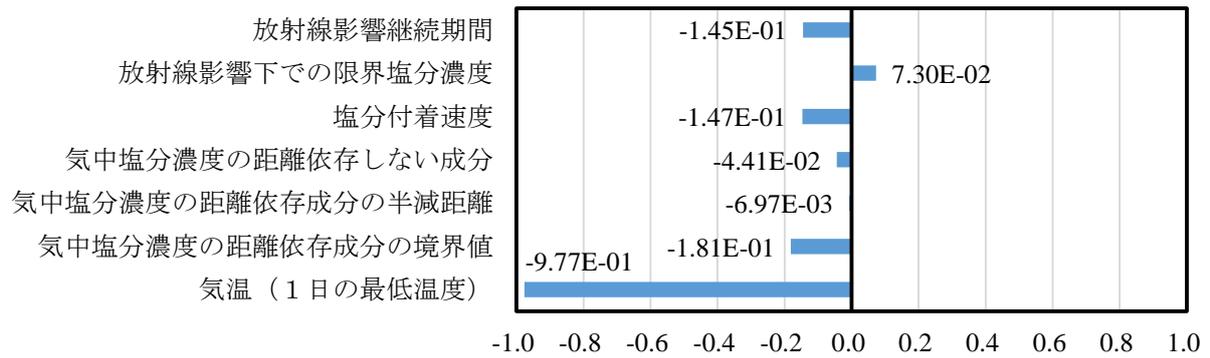


図 2.2-21 case01 (潮解条件あり) に対する PRCC。SCC 発生数 986 ケース。

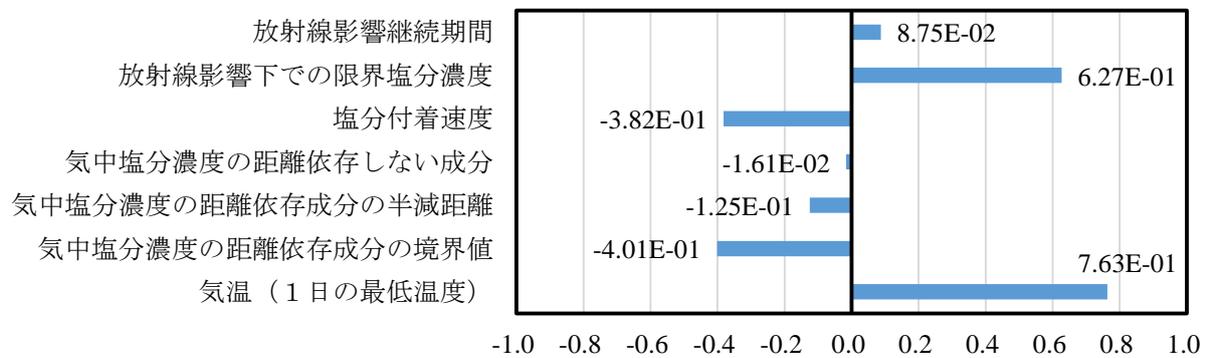


図 2.2-22 case02 (潮解条件なし) に対する PRCC。SCC 発生数 995 ケース。

2.2.4 感度解析の試行

2.2.3 (3) 項の解析条件を基に、以下の条件で感度解析を試行した。

材料：(SUS304L,SUS329J4L,SUS316L,S31254)

材料毎に表 2.2-10 に示すパラメータで実施した。

表 2.2-10 サーベイ用パラメータ

ケース パラメーター	1	2 基本ケース	3	4	5	6	7
潮解条件	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり
評価位置	下部	下部	下部	上部	下部	下部	下部
海岸からの距離 (m)	100	300	500	300	300	300	300
気温日較差	9	9	9	9	9	4	14

各材料の PRCC を図 2.2-24～図 2.2-51 に、感度の傾向を以下に示す。

(1) 基本ケース (SUS 304L のケース 2) の感度

材料因子 (材料の限界塩分濃度) が小さく、付着塩分濃度 (以下 Q_1) \geq SCC 発生限界塩分濃度 (以下 Q_2) よりキャニスタ表面温度 (以下 T_{can}) $\leq 103.5^\circ\text{C}$ の T_{can} が下がらない影響で気温の感度が大きい。気温が高いと SCC が発生しにくいので正の相関を示す。

塩分付着速度は速いと Q_1 が大きくなり、 $Q_1 \geq Q_2$ が成立しやすくなり SCC が発生しやすくなるので負の相関を示す。

放射線影響下での限界塩分濃度は大きいと Q_2 が大きくなり、 $Q_1 \geq Q_2$ が成立しにくくなり SCC が発生しにくくなるので正の相関を示す。

気中塩分濃度の距離依存成分の境界値はおおきいと Q_1 が大きくなり、 $Q_1 \geq Q_2$ が成立しやすくなり SCC が発生しやすくなるので負の相関を示す。

放射線影響継続期間は長くなると放射線影響因子 (Q_2 に係る係数：最大 1) が 1 未満の期間が長くなり Q_2 が小さくなり $Q_1 \geq Q_2$ が成立しやすくなり SCC が発生しやすくなるので負の相関を示す。(ここでは、小さい正の相関が示されたが、有意な値ではない。)

気中塩分濃度の距離依存しない距離は長くなると Q_1 が大きくなり、 $Q_1 \geq Q_2$ が成立しやすくなり SCC が発生しやすくなるので負の相関を示す。

(2) SUS304L で海岸からの距離が変わった時の感度

距離が長くなると付着塩分濃度が小さくなり Q_1 が小さくなり $Q_1 \geq Q_2$ が成立しにくく $T_{can} \leq 103.5^\circ\text{C}$ が先に成立するので気温の感度が小さくなり、その逆に放射線影響下での限界塩分濃度の感度が大きくなる。

気中塩分濃度の距離依存成分の半減距離が長くなると気中塩分濃度が大きくなり Q_1 が大きくなり $Q_1 \geq Q_2$ が成立し SCC が発生するイベントが早く起こるので負の相関となる。また、気中塩分濃度の距離依存成分の感度は図 2.2-23 のとおり大きくなる。

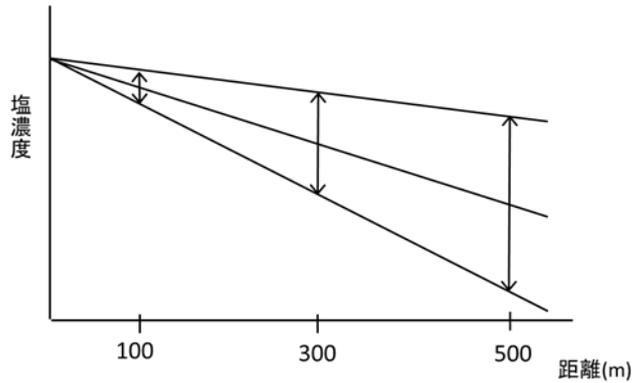


図 2.2-23 塩濃度と海岸からの距離

(3) SUS304L で下部と上部との感度

下部より上部の方が温度が高いため $T_{can} \leq 103.5^\circ\text{C}$ が成立しにくくなるので気温の感度が大きくなり、その逆に放射線影響下での限界塩分濃度の感度が小さくなる。

(4) SUS304L で塩の潮解の有無を考慮しない場合と、潮解しなければ腐食しないと考える場合との感度

気温が高いと潮解条件（キャニスタ表面における相対湿度 $RH_{can} \geq MgCl_2$ の潮解湿度 RH_{MgCl_2} ）が成立しやすく（気温が高いと、 RH_{can} は上昇傾向であり、 $MgCl_2$ は下降傾向なるため気温が高い方が潮解条件を満足しやすい。）なり SCC が発生しやすくなるので負の相関。潮解条件（気温）で SCC が決まるので気温の感度が大きい。その他の感度は小さい。

(5) SUS304L で塩が潮解しなければ腐食しないと考える場合の気温の日較差による感度

気温の日較差が大きくなると最高気温が高くなり水蒸気圧が高くなりキャニスタ表面の相対湿度が高くなるので潮解条件が成立しやすく $T_{can} \leq 103.5^\circ\text{C}$ で SCC が発生する割合が多くなるので気温の感度は正の側に変化し、結果的に感度の絶対値は小さくなる。

(6) ケース 2 で材料が変わった場合の感度

材料因子の違いにより $SUS304L < SUS329J4L < SUS316L < S31254$ の順で Q_2 が大きくなり $Q_1 \geq Q_2$ が成立しにくくなり、 $T_{can} \leq 103.5^\circ\text{C}$ が先に成立するので気温の感度は小さくなりその他の感度は大きくなる。（放射線影響継続期間は有意な値ではない。）

(7) 上記 (2) ~ (5) の SUS329J4L の場合の感度

材料因子に大きな差はなく、(800 (mg/m²) for SUS304L、1,000 (mg/m²) for SUS329J4L) SUS304L と同じ傾向を示す。

(8) 上記 (2) ~ (5) の SUS316L の場合の感度

・ ケース 2) の感度

材料因子が大きく (4,000 (mg/m²)) Q_2 が大きくなり、 $Q_1 \geq Q_2$ が成立しにくくなり、 $T_{can} \leq 103.5^\circ\text{C}$ が先に成立するので気温の感度は小さくなり、放射線影響下での限界塩分濃度の感度の方が大きくなった。気温の感度は小さくなり、その逆にその他の感度（放射線影響継続期間は有意な値ではない。）も大きくなり、気中塩分濃度の距離依存成分の半減距離の

- 感度が顕著に表れた。
- 海岸からの距離が変わった時の感度

上部の温度は SUS 304L と同じ条件なので SUS 304L と同じ傾向となる。また、材料因子が大きく、 $Q_1 \geq Q_2$ が成立しにくいのでその他の感度は大きくなる。(放射線影響継続期間は有意な値ではない。)
 - 下部と上部との感度

上部の温度は SUS 304L と同じ条件なので SUS 304L と同じ傾向となる。
 - 塩の潮解の有無を考慮しない場合と潮解しなければ腐食しないと考え場合との感度

潮解条件（気温）で SCC が決まるので気温の感度が大きい。
 - 潮解しなければ腐食しないと考え場合の気温の日較差による感度

気温の日較差が大きくなると最高気温が高くなり水蒸気圧が高くなりキャニスタ表面の相対湿度が高くなり潮解条件が先に成立し、 $Q_1 \geq Q_2$ で SCC が発生する割合が多くなるので放射線影響係数の感度が大きくなり、気温の感度は小さくなった。

(9) 上記 (2) ~ (5) の S31254 の場合の感度

材料因子が大きく (10,000 (mg/m²)) SUS316L と同じ傾向を示す。

(10) 感度の高いパラメータとそれが変動する時のキャニスタの寿命

潮解条件なしの場合、放射線影響係数、塩分付着速度、気中塩分濃度の距離依存成分の境界値、気温の感度が高く平均値で 20~67 年変わる。潮解条件ありの場合は気温の感度が高く平均値で 151~200 年変わる。

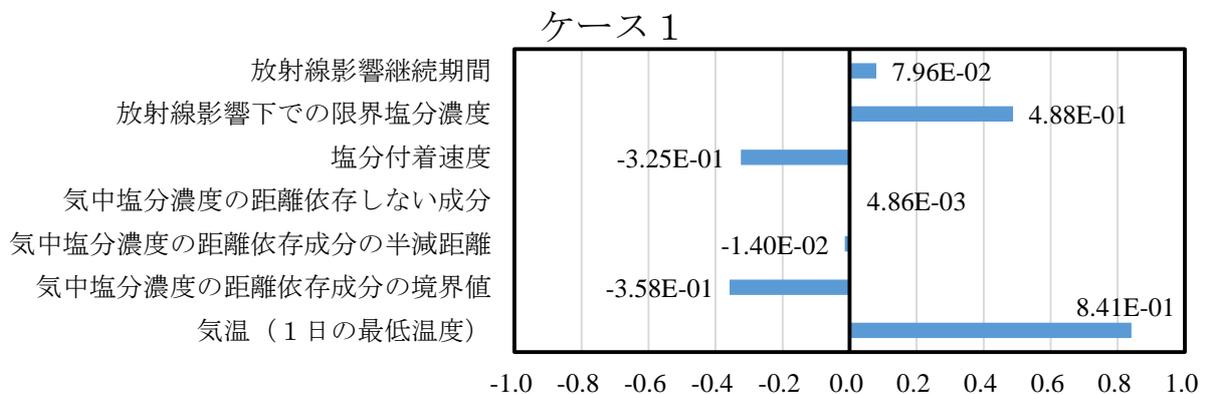


図 2.2-24 SUS304L ケース 1 の PRCC

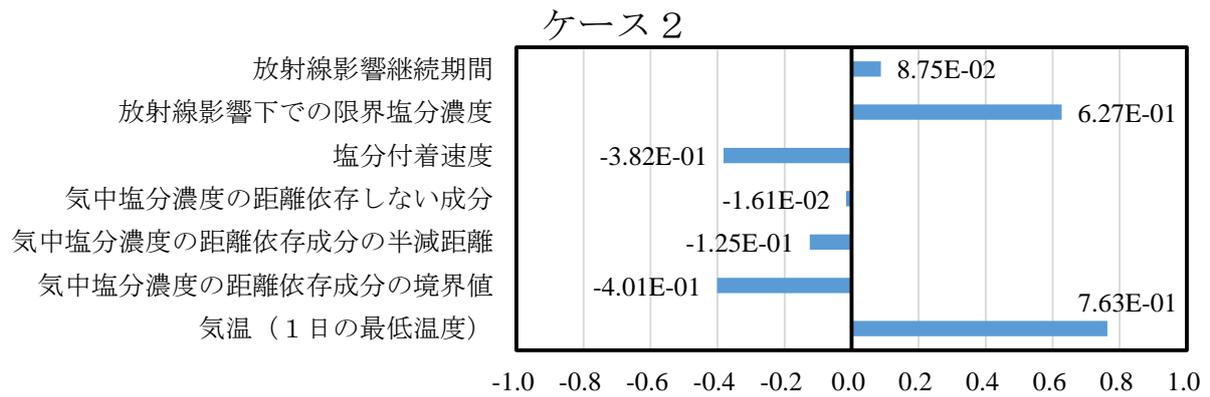


図 2.2-25 SUS304L ケース 2 の PRCC

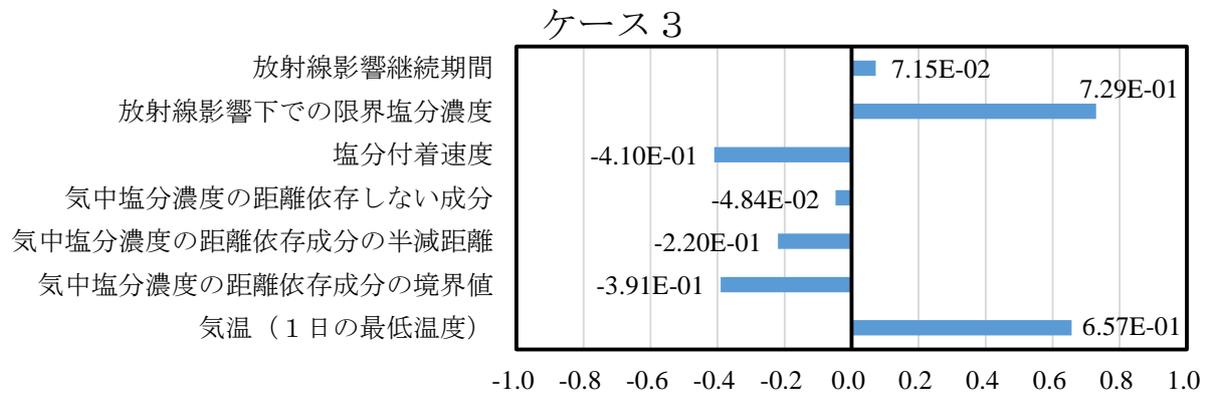


図 2.2-26 SUS304L ケース 3 の PRCC

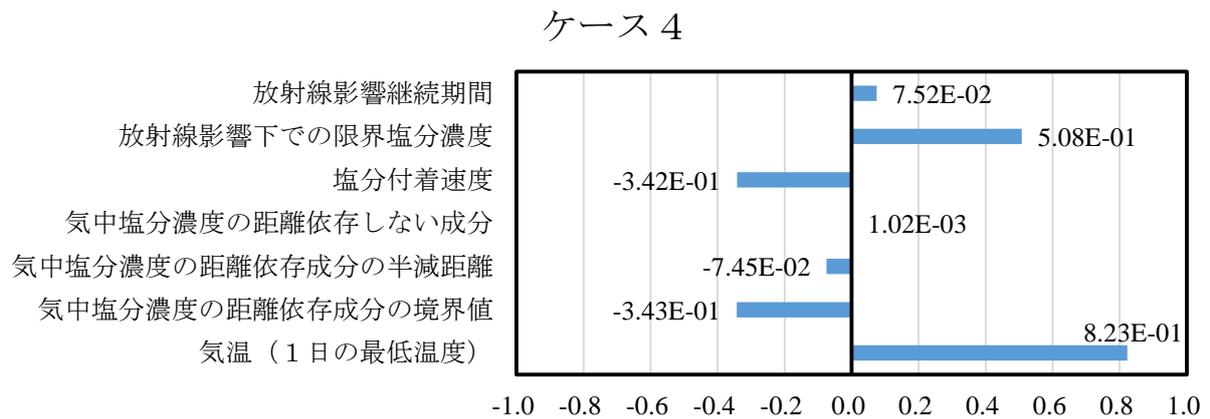


図 2.2-27 SUS304L ケース 4 の PRCC

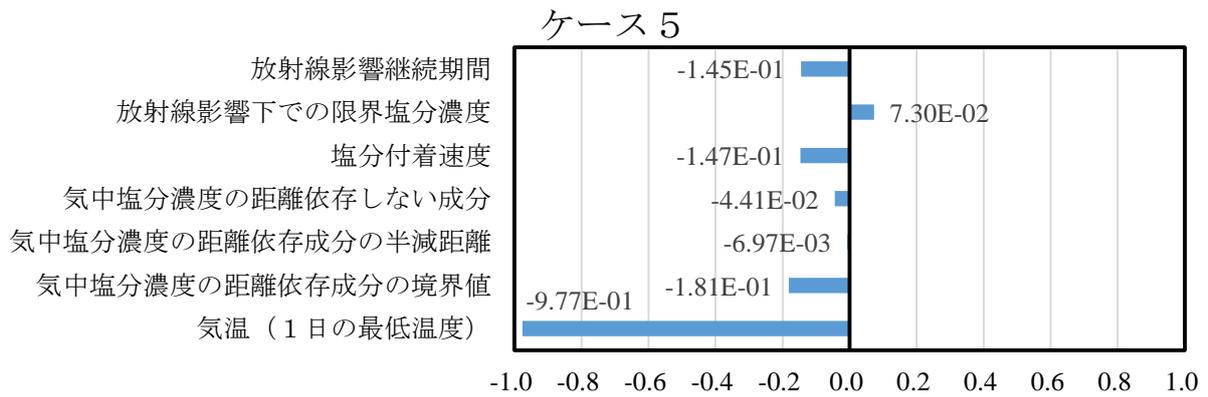


図 2.2-28 SUS304L ケース 5 の PRCC

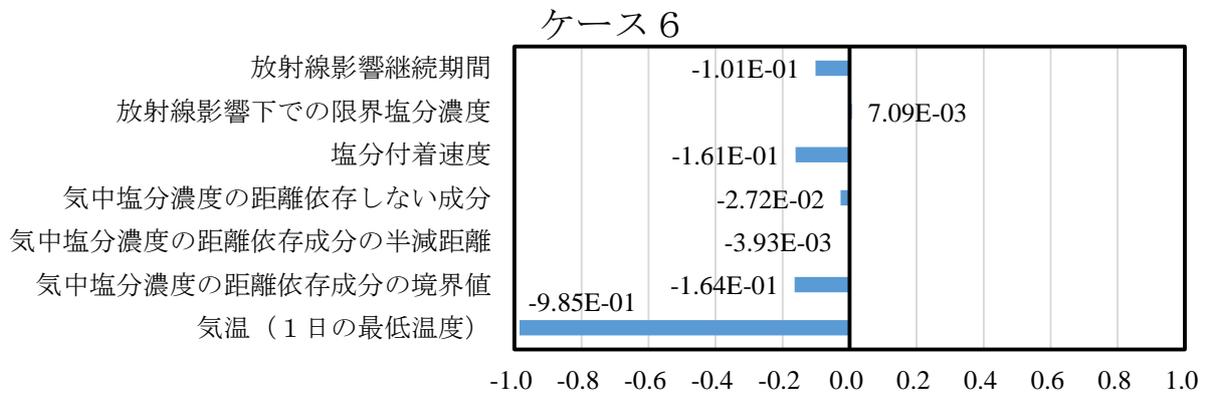


図 2.2-29 SUS304L ケース 6 の PRCC

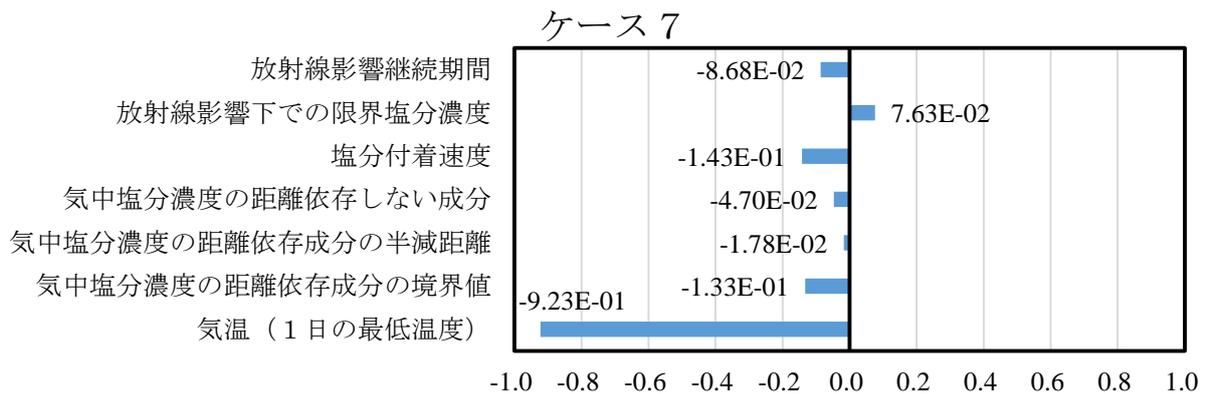


図 2.2-30 SUS304L ケース 7 の PRCC

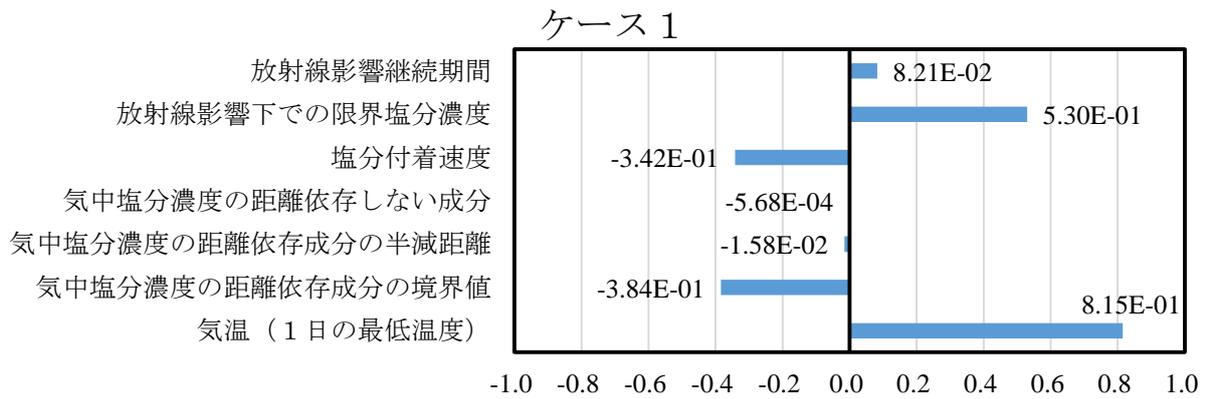


図 2.2-31 S329J4L ケース 1 の PRCC

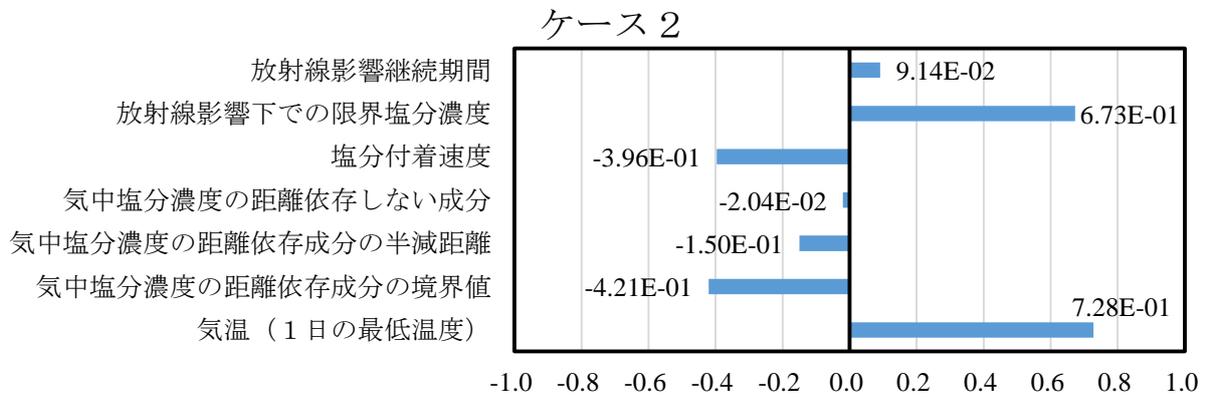


図 2.2-32 S329J4L ケース 2 の PRCC

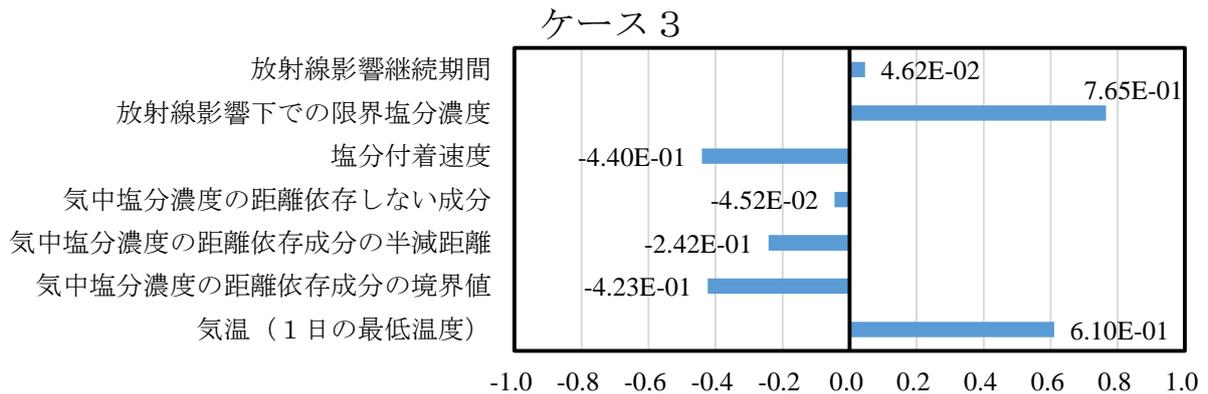


図 2.2-33 S329J4L ケース 3 の PRCC

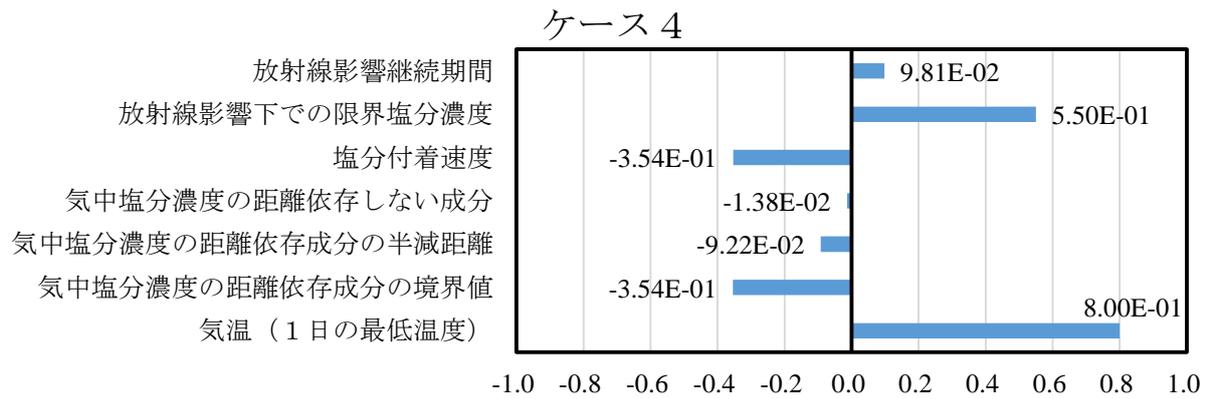


図 2.2-34 S329J4L ケース 4 の PRCC

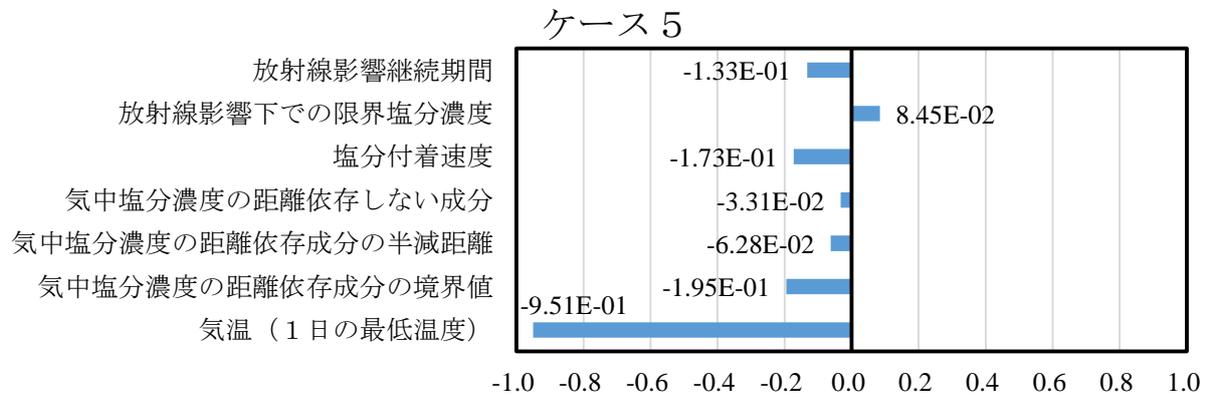


図 2.2-35 S329J4L ケース 5 の PRCC

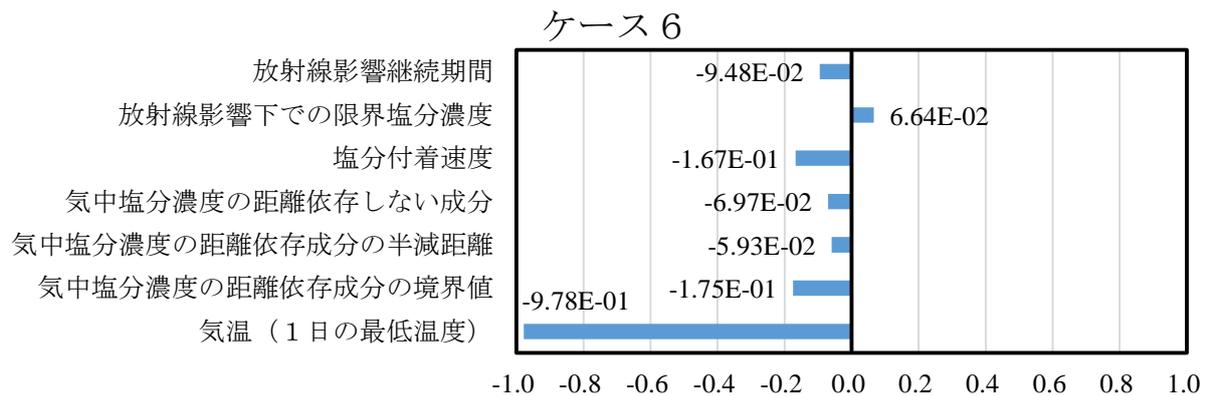


図 2.2-36 S329J4L ケース 6 の PRCC

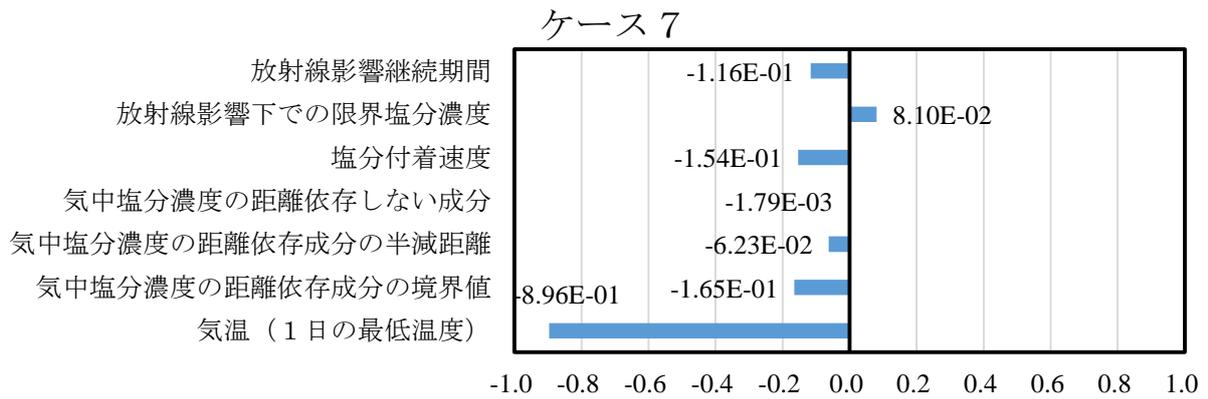


図 2.2-37 S329J4L ケース 7 の PRCC

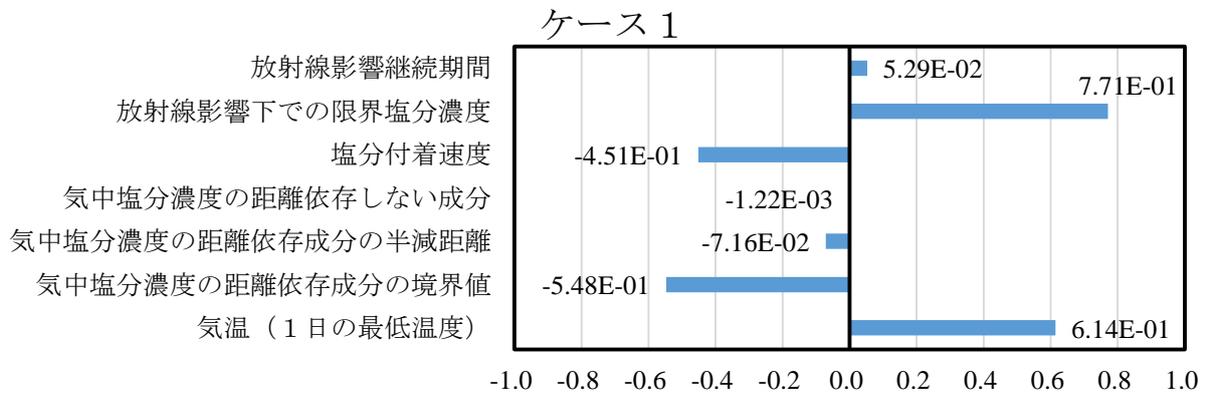


図 2.2-38 SUS316L ケース 1 の PRCC

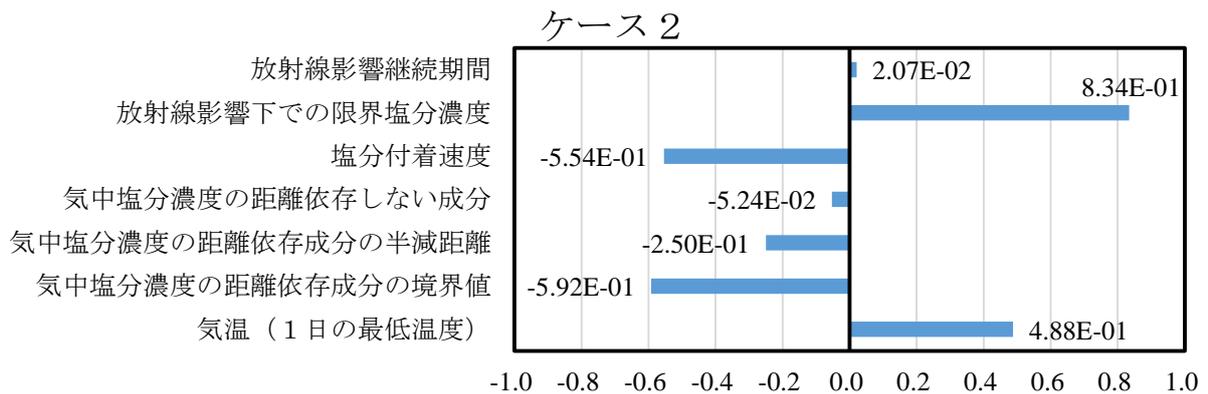


図 2.2-39 SUS316L ケース 2 の PRCC

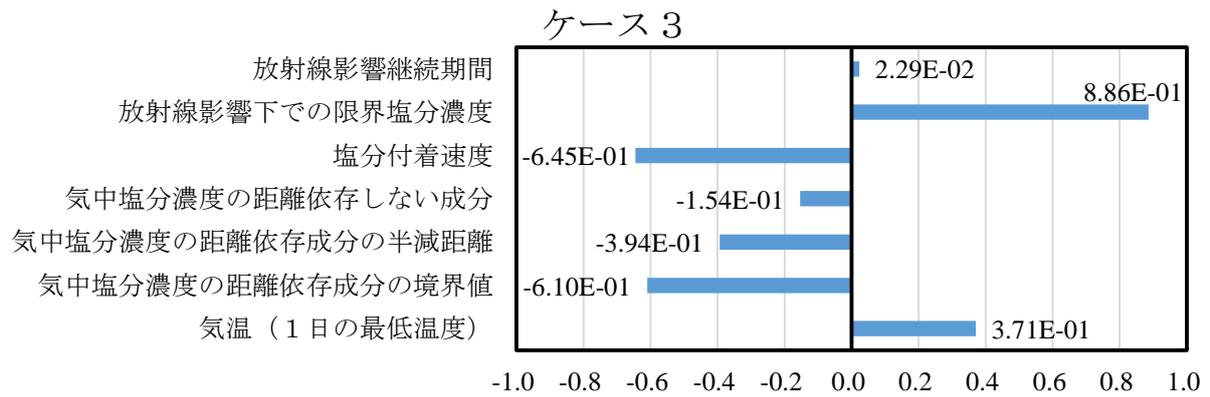


図 2.2-40 SUS316L ケース 3 の PRCC

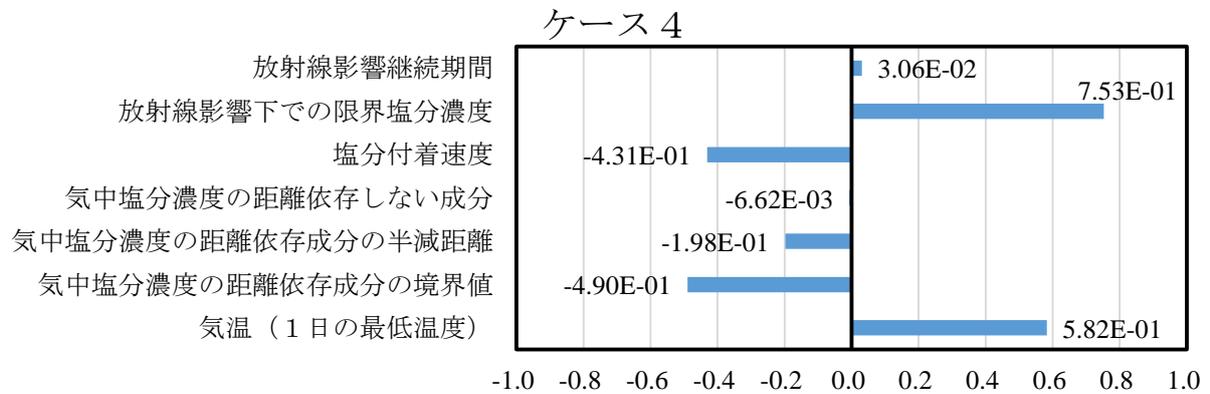


図 2.2-41 SUS316L ケース 4 の PRCC

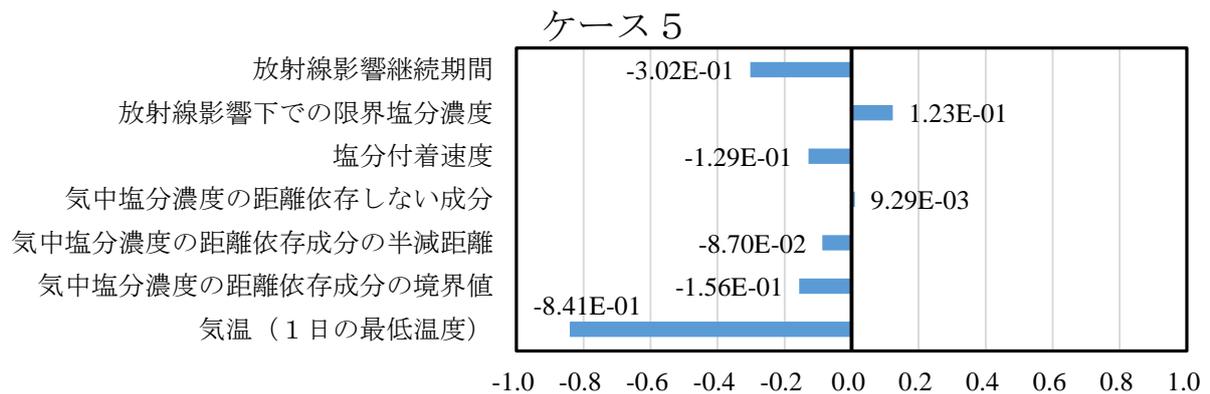


図 2.2-42 SUS316L ケース 5 の PRCC

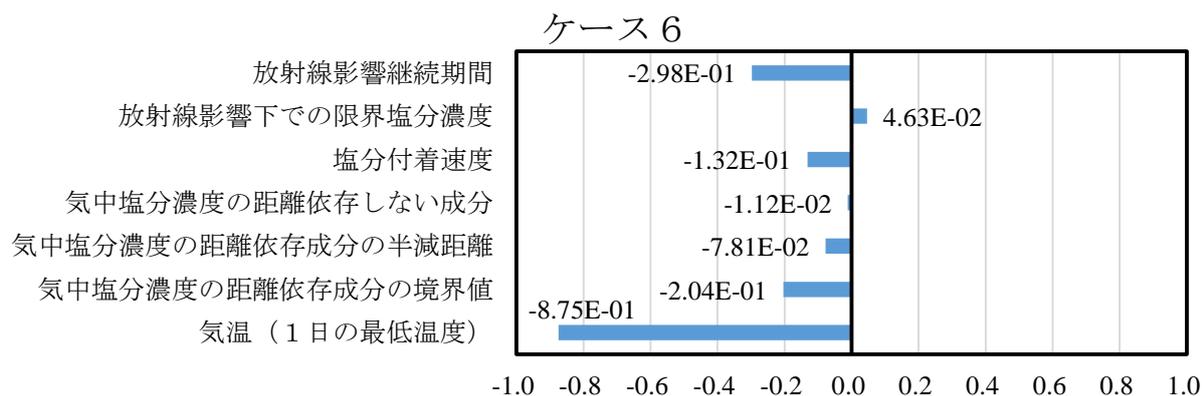


図 2.2-43 SUS316L ケース 6 の PRCC

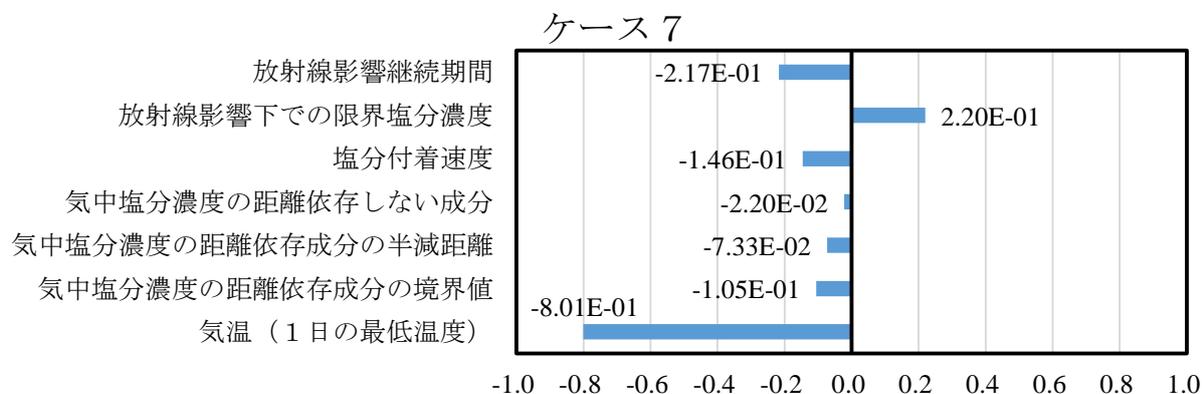


図 2.2-44 SUS316L ケース 7 の PRCC

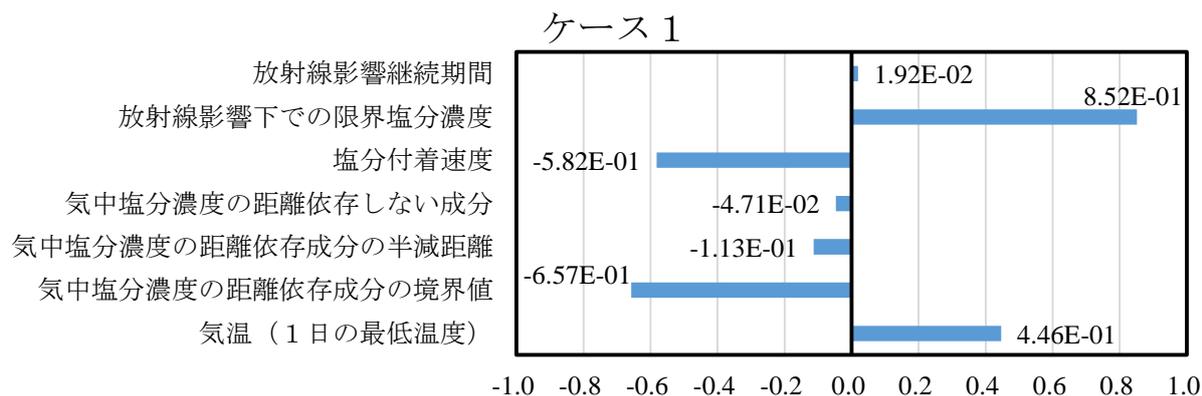


図 2.2-45 S31254 ケース 1 の PRCC

ケース 2

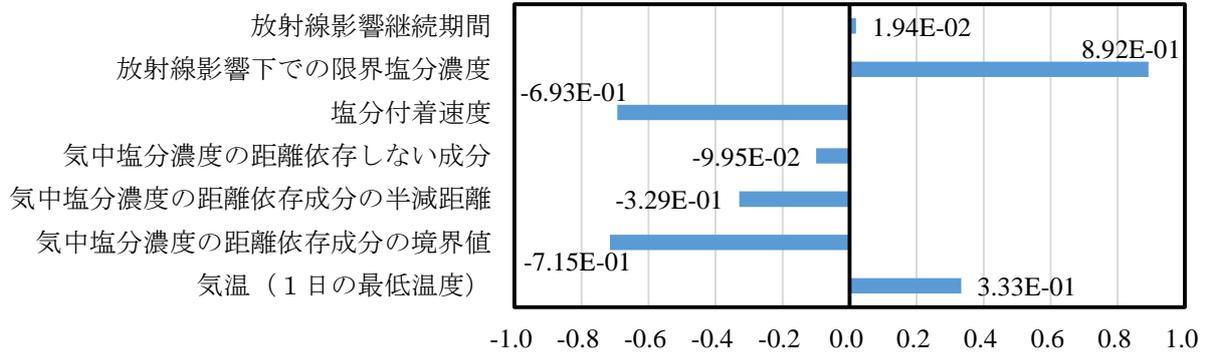


図 2.2-46 S31254 ケース 2 の PRCC

ケース 3

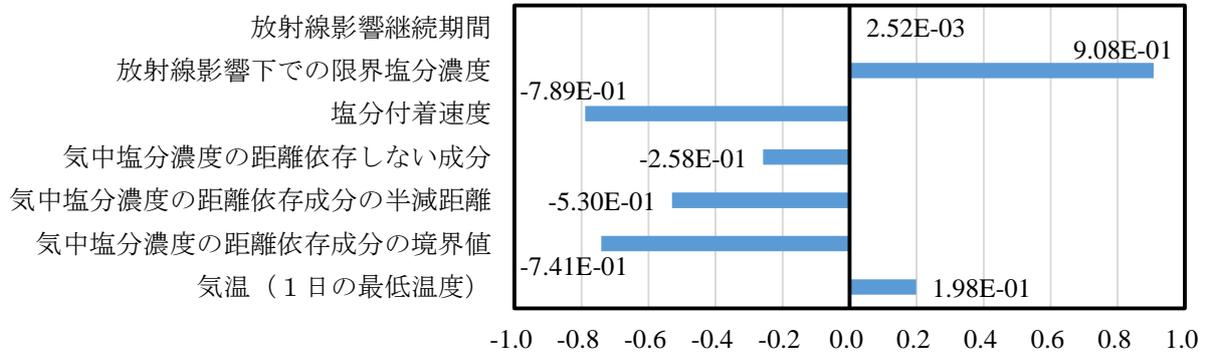


図 2.2-47 S31254 ケース 3 の PRCC

ケース 4

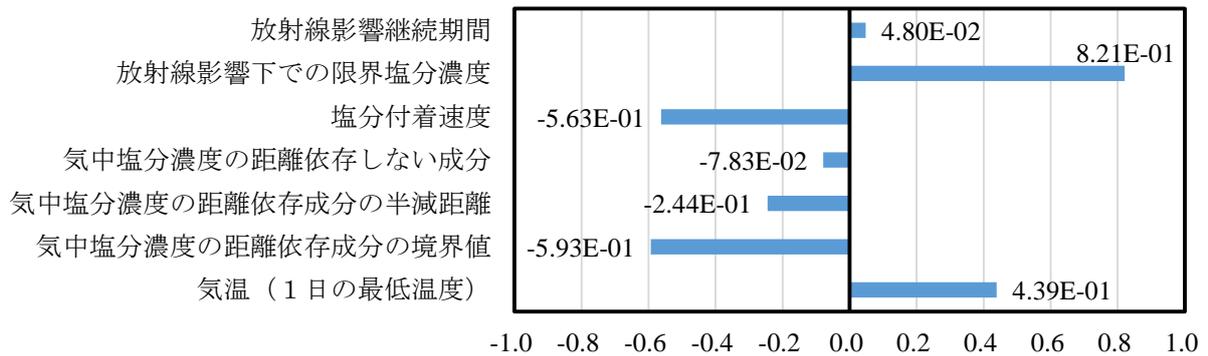


図 2.2-48 S31254 ケース 4 の PRCC

ケース 5

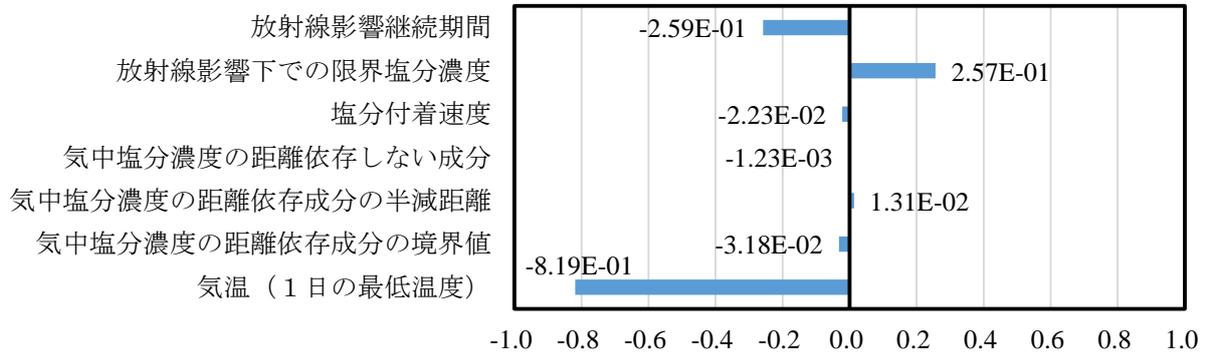


図 2.2-49 S31254 ケース 5 の PRCC

ケース 6

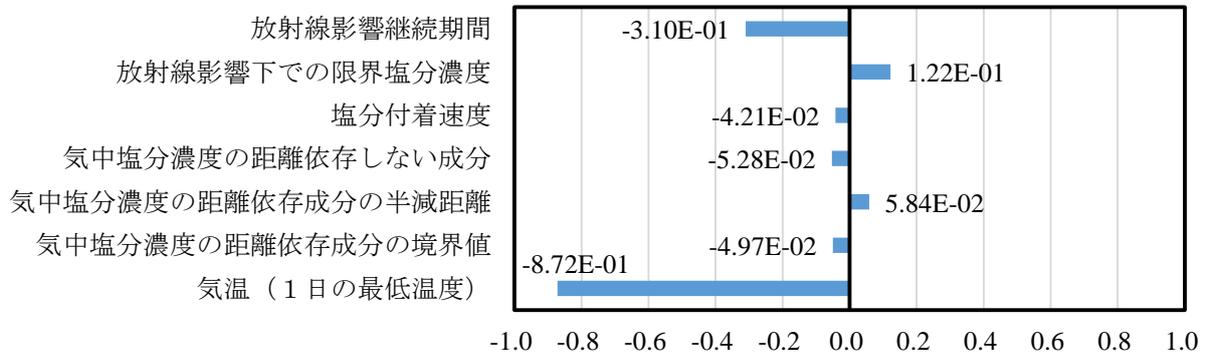


図 2.2-50 S31254 ケース 6 の PRCC

ケース 7

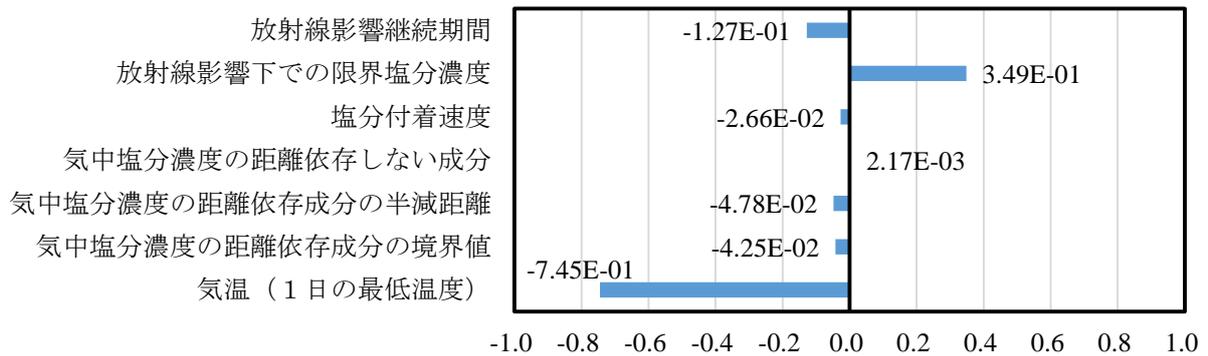


図 2.2-51 S31254 ケース 7 の PRCC

2.2.5 作業の成果

本作業では以下の成果を得た。

- (1) ステンレス鋼製キャニスタ応力腐食割れ計算コードの整備
実環境下でステンレス鋼製キャニスタに応力腐食割れ (SCC) が発生するまでの期間を評価するコードを開発した。
- (2) 感度解析機能の整備
予め確率密度分布に基づいて用意したパラメータセットを用いた計算により SCC 発生までの時間を求め、SCC 発生時間に対する各パラメータの感度解析ができる機能を整備した。
- (3) 試算
決定論的解析及び感度解析を実施して計算コードの計算結果の確認ができた。
- (4) 感度解析の試行
決定論的に扱っている現象のうち、キャニスタ寿命に影響の大きかったのは潮解の有無、材料であった。感度解析でキャニスタ寿命に高い感度を示したのは潮解条件なしの場合、放射線影響下での限界塩分濃度、塩分付着速度、気中塩分濃度の距離依存成分の境界値、気温、潮解条件ありの場合は気温であった。これらをふまえて、コンクリートキャスク方式を用いた使用済燃料貯蔵施設に係る安全規制に必要なとされる技術要件整備のために着目すべき重要事項として
 - ・信頼性の高い方法による気中塩分濃度の把握
 - ・キャニスタ表面に液体の水が存在できるか否かを判断するための、現実的なキャニスタ表面温度の把握
 - ・信頼性の高い限界塩分濃度データの選定
 - ・上記のデータを用いた信頼性の高い SCC 寿命評価を抽出した。

また、今後のコード改良点として下記が考えられる。

- (1) SCC 発生時間評価モデルの改良 (103.5°C条件の破棄、 RH_{MgCl_2} 以外に RH_{CaCl_2} や $RH_{混合塩}$ を利用可能にする)
- (2) キャニスタ表面温度モデルの改良 (日本で想定されるキャニスタの現実的な温度変遷を評価して利用することを可能にする)
- (3) 気中塩分濃度評価モデルの簡略化 (コンクリートキャスク設置場所で気中塩分濃度が実測されることを前提に、限られた期間の実測値から設置場所の気中塩分濃度を評価する場合の不確かさを考慮するモデルとする)
- (4) 材料因子の見直し (最新の研究結果の反映)
- (5) 放射線影響係数、放射線影響期間の見直し (新たにデータを取得して見直し)
- (6) 入出力の改良

なお、第 2.2 章において述べたように本コードの目的は感度解析であり、SCC 発生までの期間が、パラメータの変動で伸びるか短縮するか、伸びや短縮が大きい小さいかを見るのが目的である。評価している「SCC 発生までの期間」の値に定量的な意味があるわけではないことに注意が必要である。感度解析を可能にするために、様々なクォリティのモデル式やデータを用いて、パラメータと SCC 発生までの期間を関連づけており、SCC 発生までの期間を評価するコードではないので留意すること。

第 2.2 章 参考文献

- (1) 気温と蒸気圧の相関 (気象庁 HP より取得した 2004 年 1 月より 2013 年 12 月の水戸の 1 日平均蒸気圧と平均温度)
- (2) 化学工学協会編, 1 物性定数, 「化学工学便覧」, 丸善(1968).
- (3) 庄司三郎、大中紀之、古谷保正、斉藤 隆、ステンレス鋼の大気腐食割れに及ぼす湿度の影響、防食技術、35、559-565 (1986)
- (4) A.Machiels, Climatic corrosion considerations for independent spent fuel storage installations in marine environments, EPRI 1013524, June(2006).
- (5) (財)電力中央研究所, 平成 20 年度リサイクル燃料資源貯蔵技術調査等(中間貯蔵設備等長期健全性等試験のうち貯蔵設備長期健全性等調査)報告書, (2009).
- (6) Effect of Distance from Sea on Atmospheric Corrosion Rate 1999,NACE international
- (7) 平成 25 年度リサイクル燃料資源貯蔵技術調査等 (中間貯蔵設備長期健全性等試験のうち実環境下でのキャニスタの腐食試験等) 事業報告書 日本原子力研究開発機構
- (8) コンクリートキャスク方式による使用済燃料貯蔵の実用化研究—304L316L ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ感受性評価—, 電力中央研究所研究報告: N12023, (2013).
- (9) R. Wittman, Radiolysis Model Sensitivity Analysis for a Used Fuel Storage Canister, FCRD-UFD-2013-000357, PNNL-22773, (2013).
- (10) 腐食防食協会編, 4.2 ステンレス鋼, 4.2.7 局部腐食, 「材料環境学入門」, 丸善(1993), pp.85-86.
- (11) Ronald L. Iman, Micheal J. Shortencarier, A FORTRAN 77 Program and User's Guide for the Generation of Latin Hypercube and Random Samples for Use With Computer Models, NUREG/CR-3624,SAND83-2635, 1984
- (12) A. Saltelli, T. Homma, LISA Package User Guide Part III SPOP (Stastical POst Processor), Uncertainty and Sensitivity Analysis for Model Output. Program Description and User Guide, EUR 13924EN, 1992

3. 実環境下におけるキャニスタの腐食試験計画の見直し及び一部機器の調達

3.1 予備試験

ステンレス鋼の気中塩分による SCC を発生させる限界塩分濃度について米国と日本のデータがあるがそれらには、互いに相違がある。材料、試験片、塩分付与方法、腐食試験を行った環境条件などがそれぞれに異なっており、そのため限界塩分濃度の評価結果が相違している可能性がある。

したがって、限界塩分濃度を合理的に決定するために必要な調査の一環として、既往研究の試験方法を参考に、試験片、塩分付与方法、腐食試験を行った環境条件などを揃えた試験を実施し、一定条件下における限界塩分濃度の確認を行った。

試験は鋭敏化熱処理を施した供試材（SUS304L 及び SUS304）に人工海水塗布により一定量の塩分を付与し、4点曲げ試験片（図 3.1-6 参照）及びUバンド試験片（図 3.1-6、図 3.1-10 参照）に温度・湿度サイクルを ISO16539B 法⁽¹⁾（温度・湿度サイクルのみ考慮、塩分の洗い出しは行っていない。）により 500～2000 時間与え、試験片の表面及び断面観察を実施した。

3.1.1 供試材

供試材の化学成分を表 3.1-1 に示す。

表 3.1-1 供試材の化学成分

SUS304	化学成分 (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
規格値	≦0.08	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	8.00-10.50	18.00-20.00
ミルシート値	0.05	0.54	0.94	0.036	0.001	8.12	18.18
SUS304L	化学成分 (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
規格値	≦0.030	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	9.00-13.00	18.00-20.00
ミルシート値	0.015	0.49	1.28	0.031	0.001	10.12	18.37

供試材（SUS304 と SUS304L）は以下の熱処理、測定及び観察を実施した。

(1) 鋭敏化熱処理

供試材について、鋭敏化熱処理（650°C×8 時間→空冷）を行った。温度チャートを図 3.1-1 に示す。

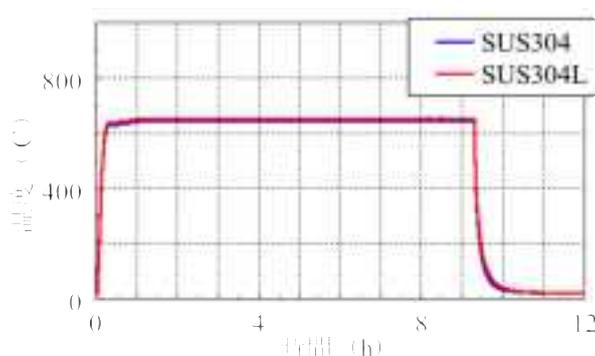


図 3.1-1 鋭敏化熱処理の温度チャート

(2) 鋭敏化度測定

鋭敏化熱処理した供試材について、JIS G0580⁽²⁾に準拠した電気化学的再活性化率測定を行い、鋭敏化度を評価した。測定結果を表 3.1-2 に示す。表 3.1-2 より供試体が適切に鋭敏化したものと判断される。

表 3.1-2 電気化学的再活性化率

供試材	測定値	n_1	n_2	等価総数	粒度番号	再活性化率 R (%)
	Rm (%)					
SUS304_中央部	33.05	73	30	89	6.3	658.4
SUS304_端部	42.52	92	34	110	6.6	761.9
SUS304L_中央部	8.99	41	19	51.5	5.5	235.5
SUS304L_端部	11.10	71	26	85	6.2	226.3

n_1 : 完全に試験線内にある結晶粒

n_2 : 試験線の4つの側線と交わった結晶粒

試験線 : 結晶粒 (n_1+n_2) が 50 以上 (JIS G0551⁽³⁾) になるように四角で囲んだ範囲

(3) 組織観察

鋭敏化熱処理した供試材について、JIS G0553⁽⁴⁾ (マクロ組織) 及び JISG0571⁽⁵⁾ (ミクロ組織) に準拠した組織観察を、以下の通り実施した。

- ・観察対象 : 横断面、圧延面 (T、L 方向)
- ・観察倍率 : 12.5 倍 (マクロ組織、連続写真)、100 倍及び 500 倍 (ミクロ組織)

エッチング (薬品による試料表面の腐食) は、マクロ観察では、大きな割れ、気孔、不純物などの欠陥や、組織の違いを目視または低倍率で観察できるようにするため、ミクロ観察では、表面に凹凸をつけて粒界、結晶粒の明細、介在物などを明暗の模様で観察できるとともに、微細割れの経路も確認できるようにするため行う。

SUS304 の結果を図 3.1-2、図 3.1-3 に、SUS304L の結果を図 3.1-4、図 3.1-5 に示す。

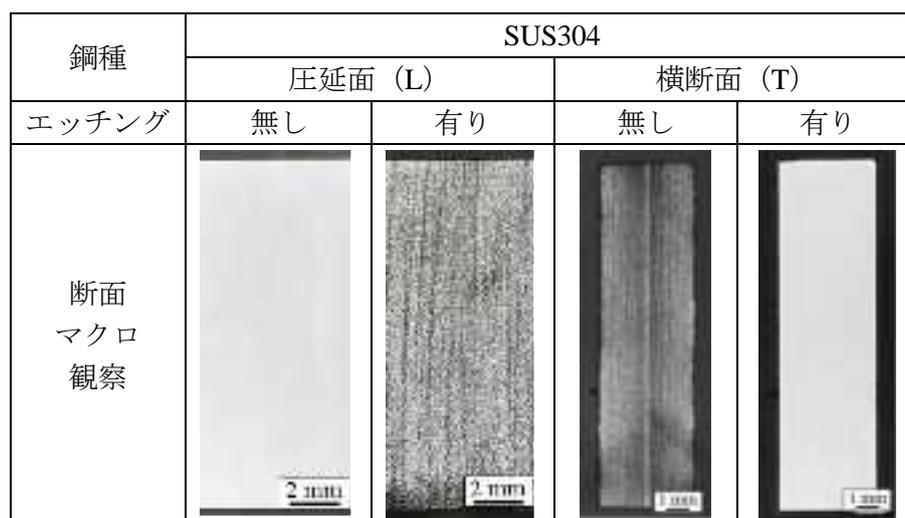


図 3.1-2 鋭敏化熱処理した SUS304 における圧延面 (L) と横断面 (T) の断面マクロ観察の結果

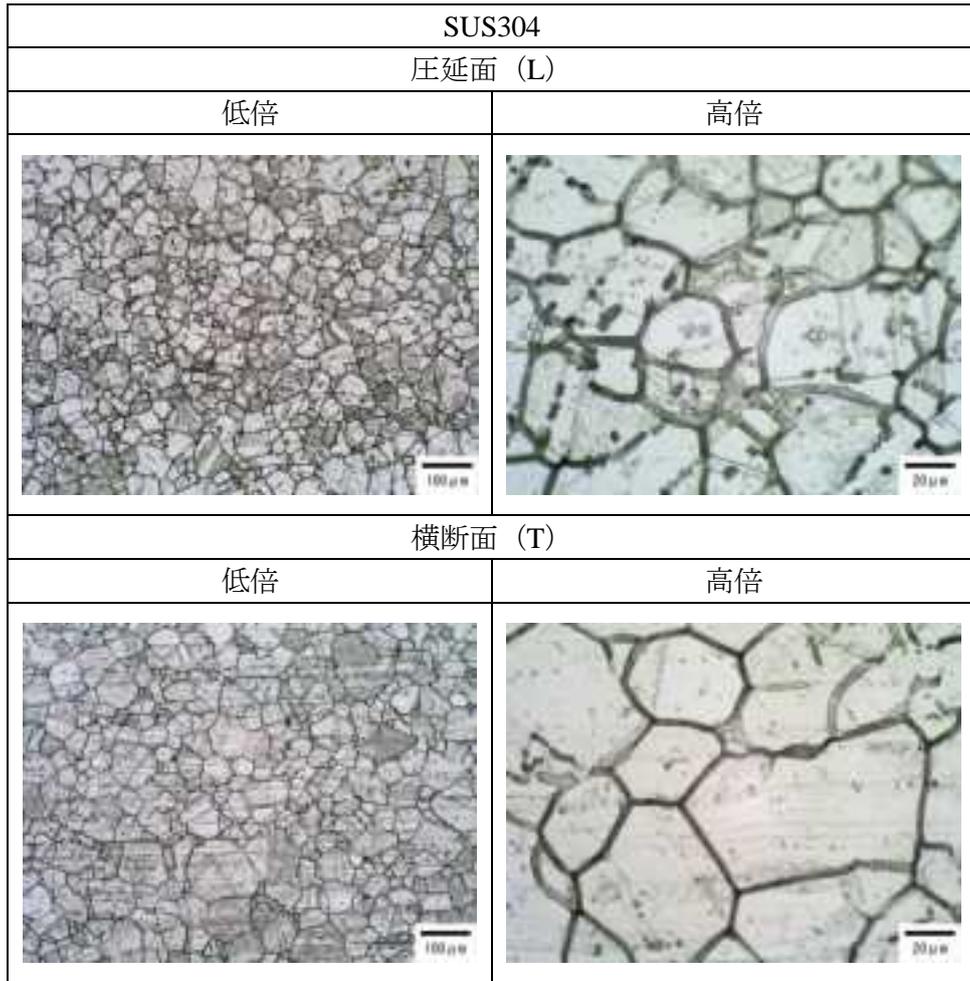


図 3.1-3 鋭敏化熱処理した SUS304 における圧延面 (L) と横断面 (T) の
ミクロ組織観察の結果

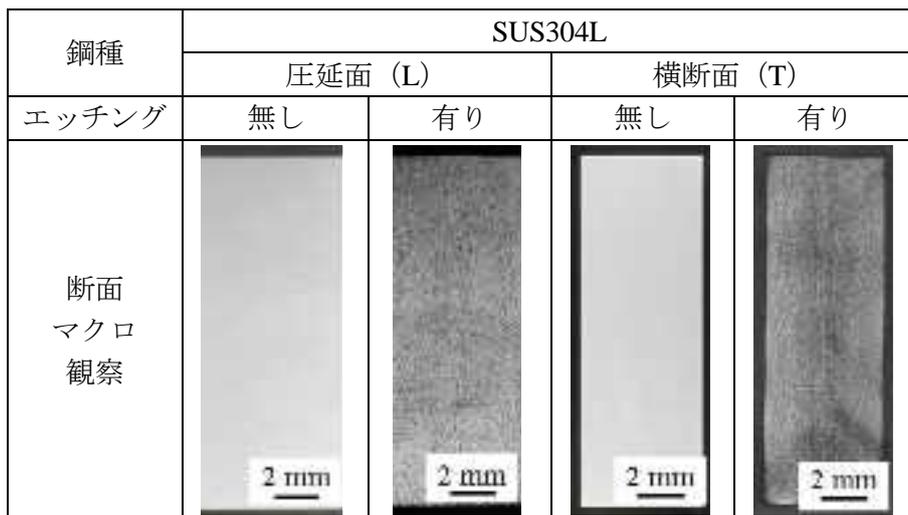


図 3.1-4 鋭敏化熱処理した SUS304L における圧延面 (L) と横断面 (T) の
断面マクロ観察の結果

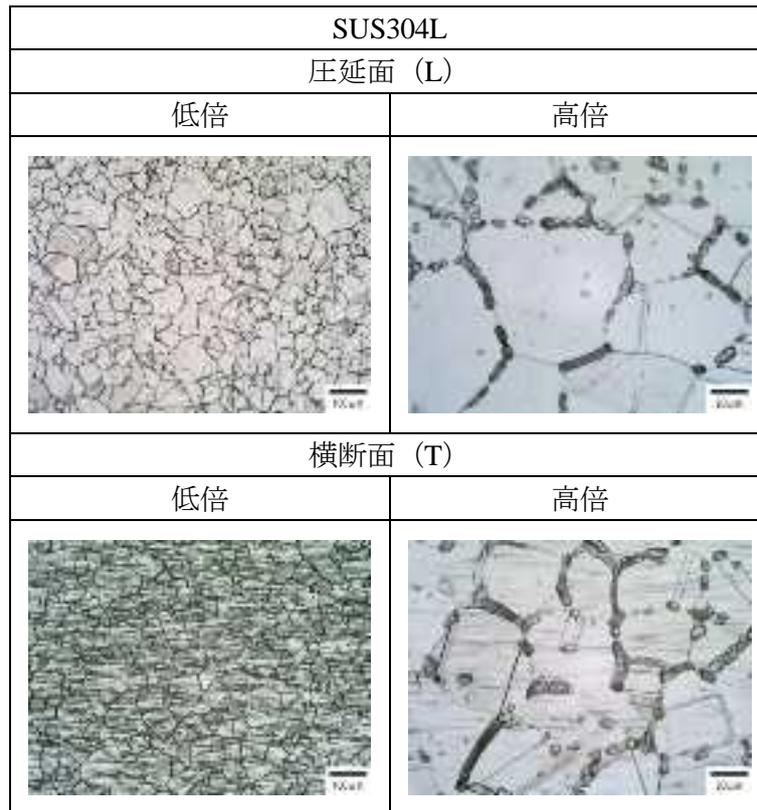


図 3.1-5 鋭敏化熱処理した SUS304L における圧延面 (L) と横断面 (T) の
ミクロ組織観察の結果

3.1.2 試験方法

(1) 対象材：SUS304L 鋭敏化熱処理材（溶接熱影響部を模擬）、SUS304 鋭敏化熱処理材（比較材：米国に研究例あり）

(2) 試験片（応力付与方法）：4点曲げ試験片（電力中央研究所に研究例あり）、Uバンド試験片（米国に研究例あり）

(3) 研磨：600 番湿式研磨

(4) 塩分付与方法：試験片表面に人工海水塗布後乾燥させる。

塩化物の塗布位置は図 3.1-6 に示す通り、4点曲げ試験片の長手方向中央の 20 mm 長さの部分、Uバンド試験片の長手方向中央の 10 mm 長さの部分に人工海水を塗布した。人工海水は Cl 濃度が低濃度 ($0.1 \text{ g/m}^2 \text{ as Cl}$)、中濃度 ($0.8 \text{ g/m}^2 \text{ as Cl}$)、高濃度 ($10 \text{ g/m}^2 \text{ as Cl}$) となる水溶液である。塩化物塗布の状況を図 3.1-6 に示す。

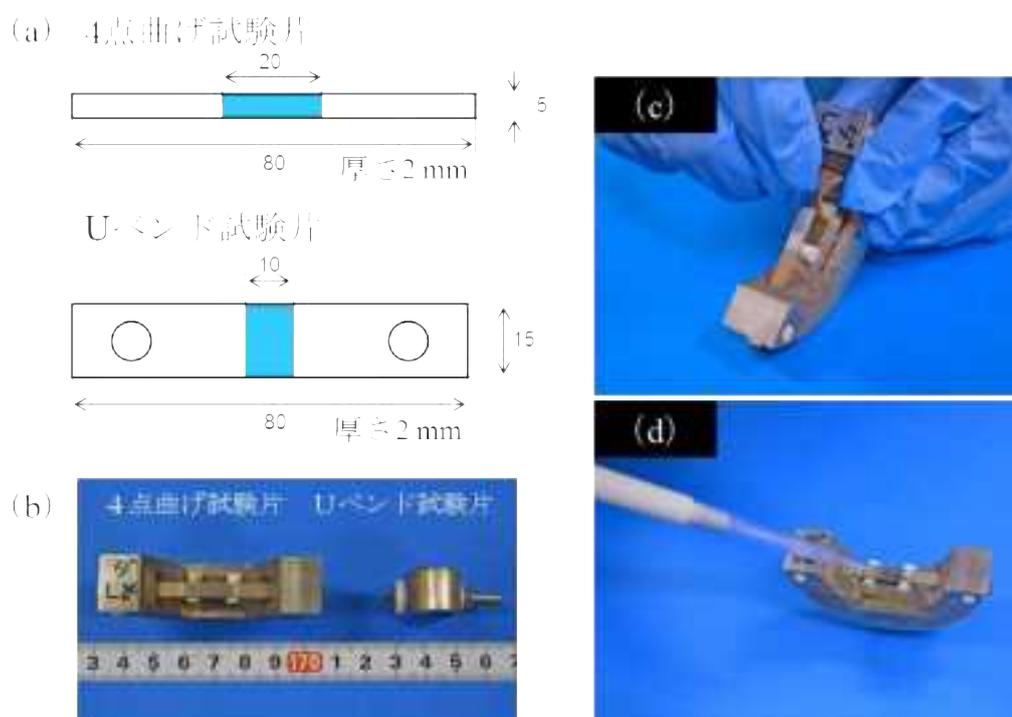


図 3.1-6 塩化物塗布の状況 (a) 塩分塗布の位置、 (b) 試験片の外観、 (c) 600 番研磨紙を用いた直前研磨、 (d) 塩化物の塗布

塗布後、付与塩分量測定を行う。測定は試験片表面を蒸留水で洗浄し、表面付着塩を回収しイオンクロマトグラフィーにて洗浄中の塩化イオン濃度を定量した。定量した塩化物イオン濃度を表面付着塩化物量に換算した。応力腐食割れ試験前と 3 サイクル*経過、1000 時間経過時点での塩分濃度測定の結果を表 3.1-3 に示す。

* 1 サイクル：8 時間

表 3.1-3 塩分濃度測定の結果 ($\pm 0.05 \text{ g/m}^2 \text{ as Cl}$ 程度の誤差を含む)

試験法	呼称	目標値 ($\text{g/m}^2 \text{ as Cl}$)	濃度測定結果		
			試験前 ($\text{g/m}^2 \text{ as Cl}$)	3 サイクル経過 ($\text{g/m}^2 \text{ as Cl}$)	1000 時間濃度 ($\text{g/m}^2 \text{ as Cl}$)
4 点曲げ	低	0.1	0.12	0.12	< 0.1
	中	0.8	0.77	0.84	0.95
	高	10	9.82	8.24	5.37
U ベンド	低	0.1	0.12	0.20	0.12

(5) 塩分濃度： $0.1 \text{ g/m}^2 \text{ as Cl}$ (米国で割れ発生が確認された濃度)、 $0.8 \text{ g/m}^2 \text{ as Cl}$ (電力中央研究所により報告されている限界塩分濃度)、 $10 \text{ g/m}^2 \text{ as Cl}$ (他研究所で報告されている最大負荷塩分濃度)

(6) 試験条件：ISO16539B⁽¹⁾法

A 法は沖縄の海浜大気環境でのステンレス鋼の腐食挙動をよく再現できる定露点型サイクル腐食試験法である。B 法は実環境における腐食が最も進行しやすい状態、すなわち乾湿の遷移

状態を塩分付着工程と乾湿繰り返し工程とを繰り返すことによって高頻度で作り出す加速試験法である。実環境との相関性が高い耐食試験方法として ISO で規定され、自動車鋼板等の試験に用いられている。ただし、コンクリートキャスクは屋内設置が想定されるため、温度・湿度サイクルのみ考慮し塩分の洗い出し（雨による塩分の除去効果）は行なっていない。ステンレス鋼の腐食試験方法である A 法ではなく B 法を選定した理由は主に、A 法は発錆の促進でありピットを深くさせる条件になっておらず発錆評価だけに留まってしまうこと、さらに A 法は沖縄の 1 日を 1 日で模擬するのに対し B 法は 1 日 3 サイクルを行うためステンレス鋼の発錆を促す低湿度の条件が 1 日に 6 回実現され、より厳しい条件となると考えられたためである。乾湿サイクル試験の試験条件を表 3.1-4 に示す。

表 3.1-4 応力腐食割れ試験 (ACTE) の試験条件

項目	条件
乾燥	温度 60 度、湿度 35%、3 時間
移行時間	1 時間
湿潤	温度 40 度、湿度 95%、3 時間
移行時間	1 時間

なお、実環境においてキャニスタ表面に付着した海塩が濡れる湿度を決定するのは、塩化マグネシウムと考えられる⁶⁾。そこで、本予備試験条件である乾燥条件下 (60℃、湿度 35%) 及び湿潤条件下 (40℃、湿度 95%) において、人工海水が付着した試料表面が濡れるのかどうか (塩化マグネシウムが潮解するのかどうか) を確認するため、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ の潮解試験を実施した。また、比較試料として NaCl を用いた潮解試験も実施した。試験手順は次の通りである。まず、約 3 g の $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ または NaCl をビーカーに入れ、上記乾燥条件または湿潤条件に設定した恒温恒湿器 (エスペック社製 PR-3J) 内で 6 時間静置させた。その後、当該ビーカーを取り出し、ビーカー内の試料の外観を目視により観察した。各条件の試験に供した試料数は 3 つずつである。その結果、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ を用いた試験では、両条件下において潮解していることが確認できた (図 3.1-7)。一方、NaCl を用いた試験では、乾燥条件下では試験前と同様に乾いた状態のままであったが、湿潤条件下では潮解していることが確認できた (図 3.1-8)。以上の試験結果は、塩化マグネシウムを含む人工海水を用いた本予備試験においては、常に試料表面が濡れること、すなわち、常に SCC の発生の可能性があることを示している。

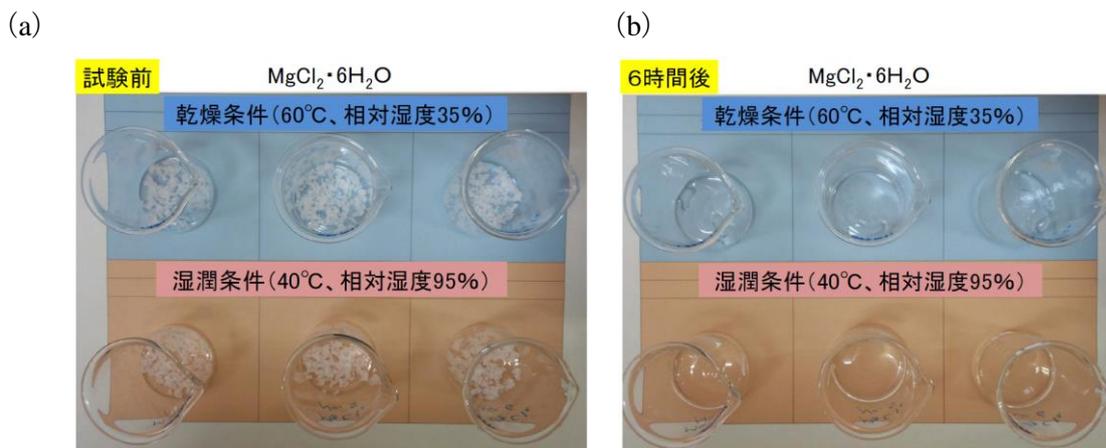


図 3.1-7 MgCl₂·6H₂O の潮解試験結果 (a) 試験前の試料、
(b) 乾燥または湿潤条件下で 6 時間静置後の試料

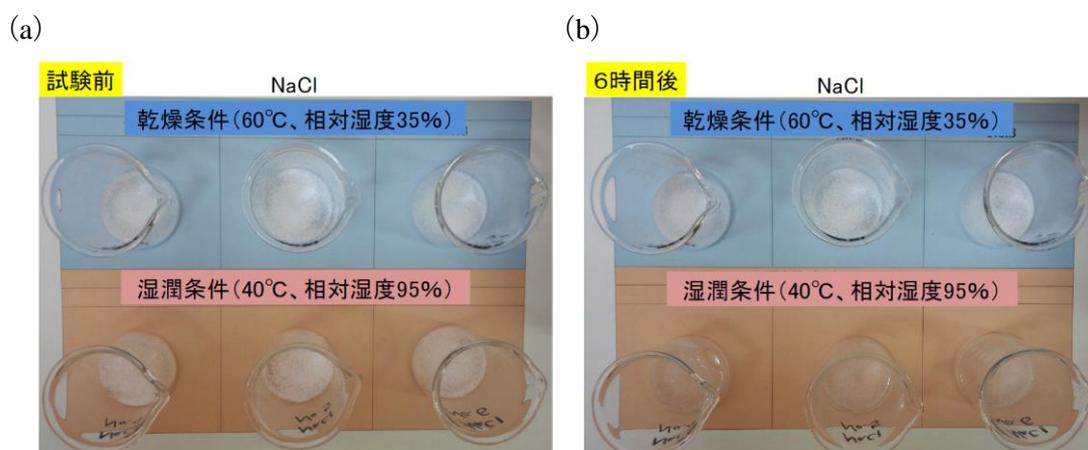


図 3.1-8 NaCl の潮解試験結果 (a) 試験前の試料、(b) 乾燥または
湿潤条件下で 6 時間静置後の試料

(7) 4 点曲げ試験初期応力：設計降伏点

締め具と反対側の試験片表面にダイヤルゲージを当て、初期応力を満たす変位まで締め、応力を付与した。初期応力は、設計降伏点 (SUS304 は 205MPa、SUS304L は 175MPa) である。応力負荷の状況を図 3.1-9 に示す。

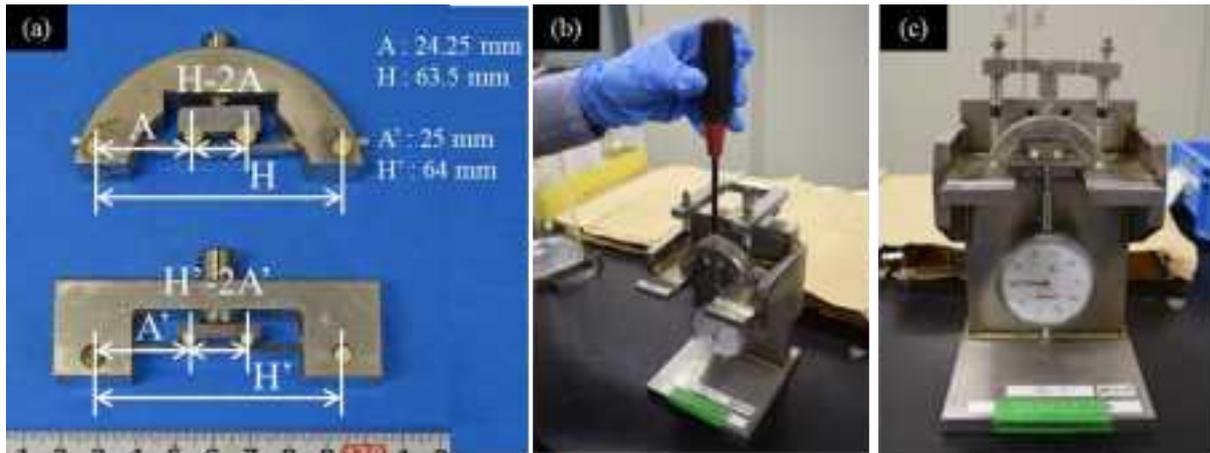


図 3.1-9 4点曲げ試験片の応力負荷の状況 (a) 4点曲げ試験治具、(b) 応力負荷の様子、(c) 応力負荷に使用した治具

応力負荷時の変位（たわみ量）の算出方法⁷⁾は以下に示す通りである。

$$\sigma = 12Et y / (3H^2 - 4A^2)$$

$$y = (3H^2 - 4A^2) \sigma / 12Et$$

- σ : 応力(MPa)
- E : 弾性係数（ヤング率）(MPa)
- t : 試験片厚さ(mm)
- y : たわみ量(mm)
- H : 外支点間距離(mm)*
- A : 外-内支点間距離(mm)*

*寸法に規定はなく、たわみ量を上記の計算式により求めている。

本試験では2種類の試験治具を使用している。治具は主に半月形の治具（図 3.1-9 (a) 上）を使用し、一部四角形の治具（図 3.1-9 (a) 下）を使用した。どちらも同様の性能であり特に使い分けはしていない。それぞれの試験治具での外支点間距離(H 、 H')と外-内支点間距離(A 、 A')は、図 3.1-9 (a) に示すとおりである。

(8) U ベンド試験の応力負荷

内側半径が 8 mm のポンチを用い、両脚が平行となるように U 字曲げ加工を行った。その後、締め付け治具を用いてスプリングバックで広がった試験片の両脚が平行になるように応力を付与した。ノギスにて、試験片の両脚の間隔が 16 mm になることを確認した。U ベンド試験片の応力負荷に用いた治具と負荷状況を図 3.1-10 に示す。

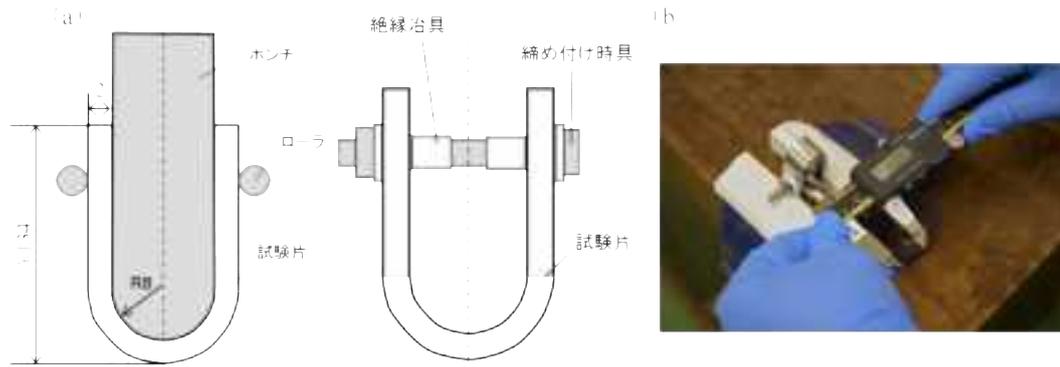


図 3.1-10 U ベンド試験片の応力負荷に用いた治具と負荷状況
 (a) U ベンド試験片の応力負荷治具、 (b) U ベンド負荷状況

(9) 試験時間：3.1.3 参照

(10) 試験数：3.1.3 参照

(11) 確認方法：試験片の表面及び断面観察

表面：途中経過；目視

最終段階；液体浸透試験：目視では確認できない微細に開口したき裂を検出するため行う。

断面観察：最終段階；金属組織観察、エッチング前後に実施

エッチング方法；JIS G0553⁽⁴⁾（マクロ組織）及び JISG0571⁽⁵⁾（ミクロ組織）に準拠

観察倍率：12.5 倍（マクロ組織、連続写真）、

100 倍及び 500 倍（ミクロ組織）

(12) リファレンス試験

促進腐食試験（以下 ACTE）においてリファレンスとなる鋼板（表面処理鋼板）を同時に試験し、試験環境の確認を行う。

(13) 大気腐食モニタ（以下 ACM）センサによる環境測定

恒温槽内に ACM センサを設置し、1300h 程度環境による腐食電流を測定した。また、試験終了後、測定データを解析した。

3.1.3 試験マトリックス

SUS304L 熱処理材及び SUS304 熱処理材に対して表 3.1-5 及び表 3.1-6 に示したマトリックスで試験を実施した。

(1) 4 点曲げ試験

表 3.1-5 4 点曲げ試験の試験マトリックス

	塩分濃度*		
	低	中	高
500 時間	○	3	○
1000 時間	○	3	○
2000 時間	○	3	○
試験数	6**	9	6**

*低 0.1g/m² as Cl、中 0.8/m² as Cl、高 10g/m² as Cl

**500 時間で様子を確認し、3 個 500 時間、3 個 1000 時間とするか
 または 3 個 1000 時間、3 個 2000 時間とするかを決定。

(2) Uベンド試験

表 3.1-6 Uベンド試験の試験マトリックス

	塩分濃度
	低
500 時間	○
1000 時間	○
2000 時間	○
試験数	3

○：途中経過を見ながら、最長 2000 時間

3.1.4 試験結果

試験結果を以下に示す。

(1) 試験前状況

試験前状況を図 3.1-11 に示す。



図 3.1-11 応力腐食試験の試験前の外観 (a) 試験片設置の状況、(b) 恒温恒湿槽の状況

(2) 4点曲げ試験

塩分濃度を低、高濃度とした試験片については、500 時間経過後、途中観察を行い、1000 時間試験に移行した。1000 時間経過後、途中観察を行い 1 鋼種につき 3 検体ずつ最終観察を行った。他の試験片については 2000 時間試験に移行した。2000 時間経過後、最終観察を行った。塩分濃度を中濃度とした試験片については、500 時間経過後、途中観察を行い 1 鋼種につき 3 検体ずつ最終観察を行った。他の試験片については 1000 時間試験に移行した。1000 時間経過後、途中観察を行い 1 鋼種につき 3 検体ずつ最終観察を行った。他の試験片については 2000 時間試験に移行した。4 点曲げ試験の最終観察の最大時間を表 3.1-7 に示す。

表 3.1-7 4点曲げ試験の最終観察の最大時間

試験材料 SUS304 番号	最終観察の 最大時間 (時間)	試験材料 SUS304L 番号	最終観察の 最大時間 (時間)	塩分濃度
1	1000	L1	1000	低
2	1000	L2	1000	低
3	1000	L3	1000	低
4	2000	L4	2000	低
5	2000	L5	2000	低
6	2000	L6	2000	低
7	1000	L7	1000	中
8	1000	L8	500	中
9	500	L9	1000	中
10	500	L10	1000	中
11	1000	L11	2000	中
12	500	L12	500	中
13	2000	L13	2000	中
14	2000	L14	2000	中
15	2000	L15	500	中
16	2000	L16	1000	高
17	1000	L17	2000	高
18	2000	L18	2000	高
19	2000	L19	2000	高
20	1000	L20	1000	高
21	1000	L21	1000	高

塩分濃度 (低) : 0.1 g/m² as Cl

(中) : 0.8 g/m² as Cl

(高) : 10 g/m² as Cl

(3) Uバンド試験

500 時間経過後、途中観察を行い、1000 時間試験に移行した。1000 時間経過後、途中観察を行い、2000 時間試験に移行した。Uバンド試験の最終観察の最大時間を表 3.1-8 に示す。

表 3.1-8 Uバンド試験の最終観察の最大時間

試験材料 SUS304 番号	最終観察の 最大時間 (時間)	試験材料 SUS304L 番号	最終観察の 最大時間 (時間)	塩分濃度
1	2000	L1	2000	低
2	2000	L2	2000	低
3	2000	L3	2000	低

塩分濃度 (低) : 0.1 g/m² as Cl

(4) 応力腐食試験

4点曲げ試験及びUバンド試験の結果を表 3.1-9 と表 3.1-10 にそれぞれ示す。

表 3.1-9 4点曲げ試験結果

	500 時間				1000 時間				2000 時間			
	SUS304		SUS304L		SUS304		SUS304L		SUS304		SUS304L	
	番号	割れ	番号	割れ	番号	割れ	番号	割れ	番号	割れ	番号	割れ
低濃度	—	—	—	—	1	無	L1	無	4	無	L4	無
	—	—	—	—	2	無	L2	無	5	無	L5	無
	—	—	—	—	3	無	L3	無	6	無	L6	無
中濃度	9	無	L8	無	7	無	L7	無*	13	無	L11	無*
	10	無	L12	無*	8	無	L9	無*	14	無	L13	無*
	12	無	L15	無	11	無	L10	無	15	無*	L14	無*
高濃度	—	—	—	—	17	有	L16	無*	16	有	L17	無*
	—	—	—	—	20	有	L20	無	18	有	L18	無*
	—	—	—	—	21	有	L21	無	19	有	L19	無*

* 100 μm 未満の孔食あり

表 3.1-10 U ベンド試験結果

	2000 時間			
	SUS304		SUS304L	
	番号	割れ	番号	割れ
低濃度	1	無	L1	無*
	2	無	L2	無
	3	無	L3	無

*100 μm 未満の孔食あり

(a) 500 時間

①表面観察

500 時間経過時点での 4 点曲げ試験片の表面観察の結果を図 3.1-12～図 3.1-14 に示す。塩分を低濃度、中濃度で塗布した試験片は、SUS304、SUS304L ともに腐食や割れは認められなかった。塩分を高濃度で塗布した試験片は、腐食生成物の発生が観察されたが、目視では割れは認められなかった。

U ベンド試験片の表面観察の結果を図 3.1-15 に示す。U ベンド試験片は、SUS304、SUS304L ともに腐食や割れは認められなかった。

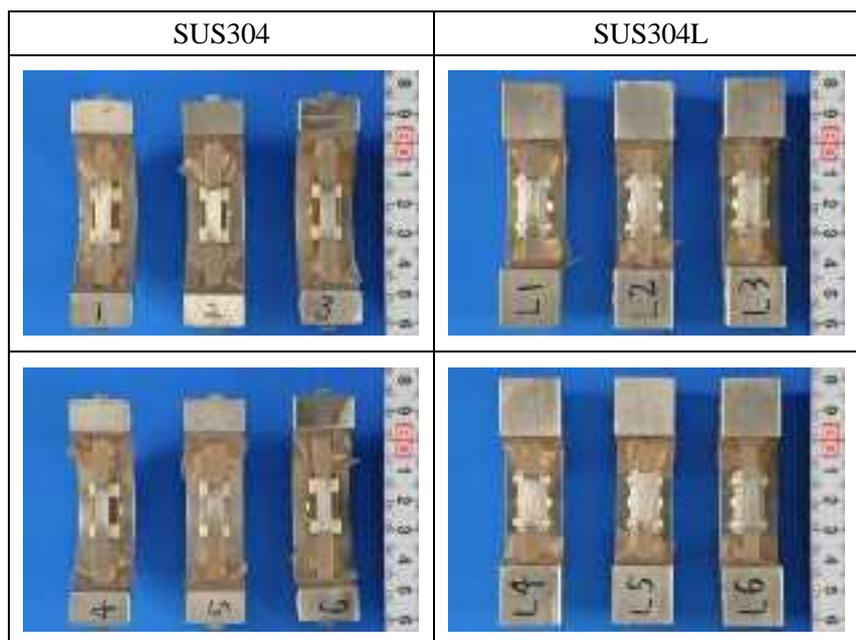


図 3.1-12 500 時間経過時点での表面観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度)

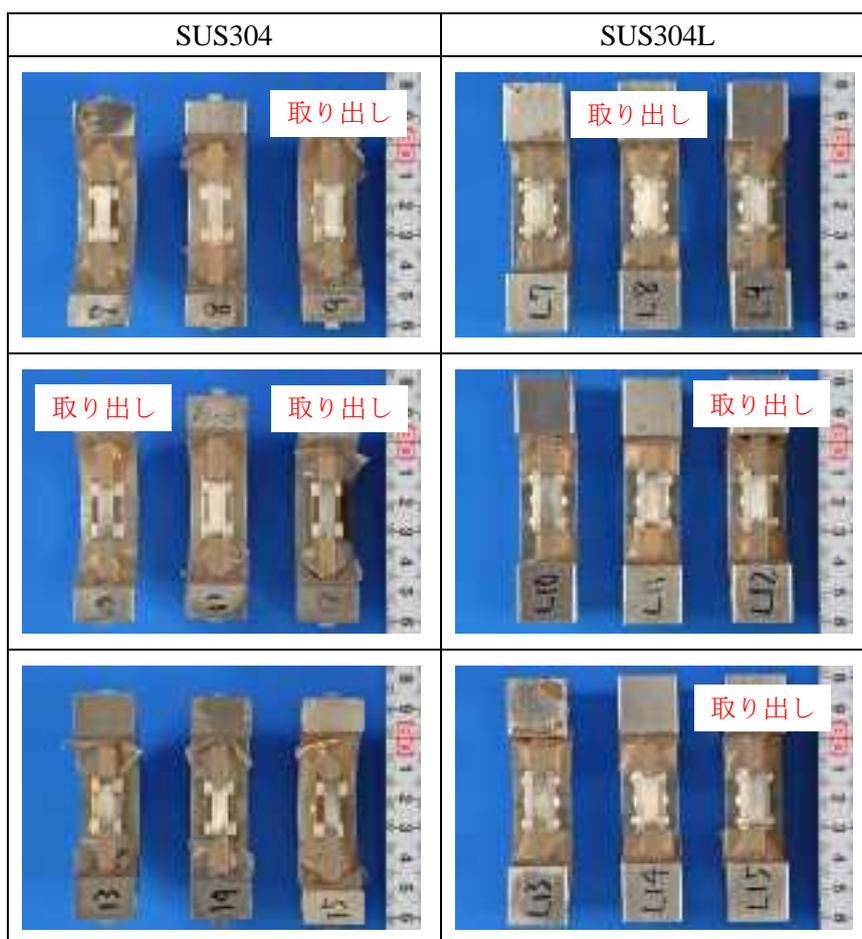


図 3.1-13 500 時間経過時点での表面観察の結果（4 点曲げ試験、中濃度）

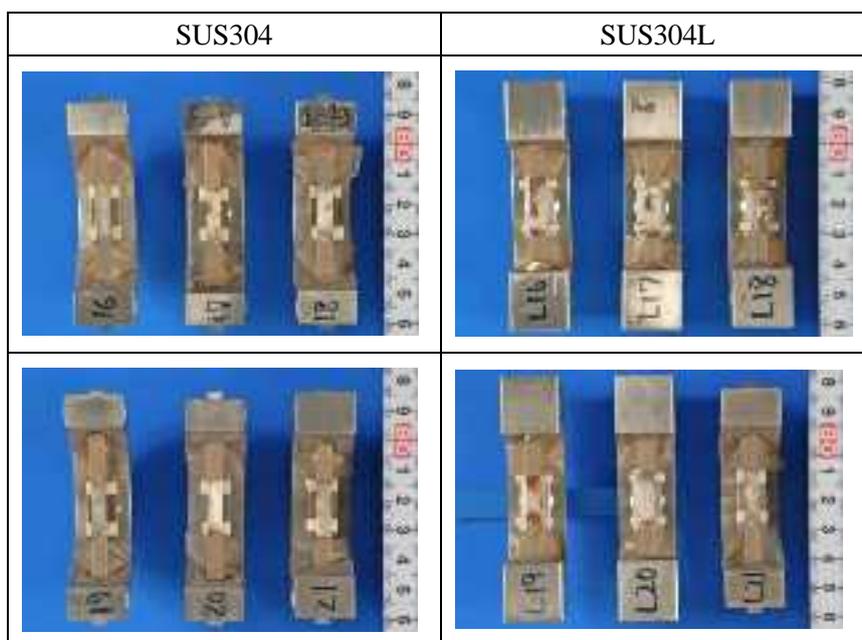


図 3.1-14 500 時間経過時点での表面観察の結果（4 点曲げ試験、高濃度）

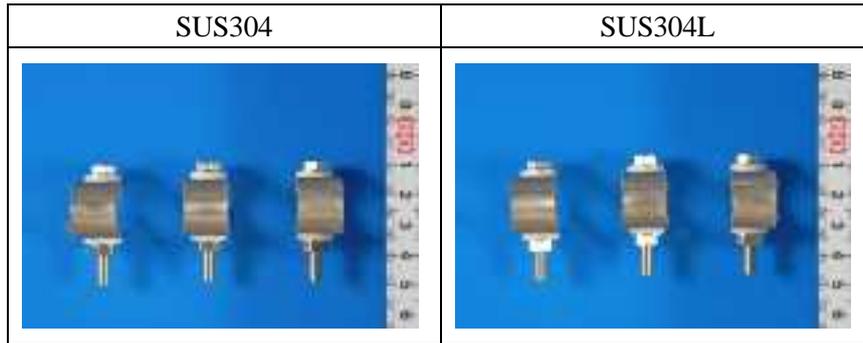


図 3.1-15 500 時間経過時点での表面観察の結果 (U ベンド試験、低濃度)

②浸透探傷試験(PT)

500 時間経過時に試験終了した試験片の浸透探傷試験の結果を図 3.1-16 に示す。試験の結果、L12 の試験片について軽度の腐食を示す指示模様が観察された。

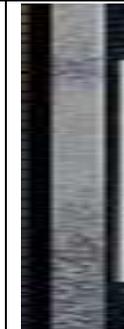
鋼種	SUS304			SUS304L		
	中濃度 (0.8 g/m ² as Cl)			中濃度 (0.8 g/m ² as Cl)		
濃度						
番号	9	10	12	L8	L12	L15
浸透探傷試験						

図 3.1-16 浸透探傷試験の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)

③断面観察

500 時間経過時に試験終了した SUS304 の断面マクロ観察とマイクロ組織観察の結果を図 3.1-17 と図 3.1-18 に示す。観察の結果、腐食や割れは観察されなかった。

500 時間経過時に試験終了した SUS304L の断面マクロ観察とマイクロ組織観察の結果を図 3.1-19 と図 3.1-20 に示す。L12 について孔食が見られたが、割れの発生は観察されなかった。

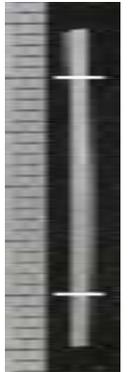
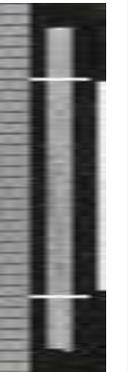
鋼種	SUS304					
濃度	中濃度 (0.8 g/m ² as Cl)					
番号	9		10		12	
エッチング	無し	有り	無し	有り	無し	有り
断面 マクロ観察						

図 3.1-17 SUS304 の断面マクロ観察の結果 (4点曲げ試験、中濃度)

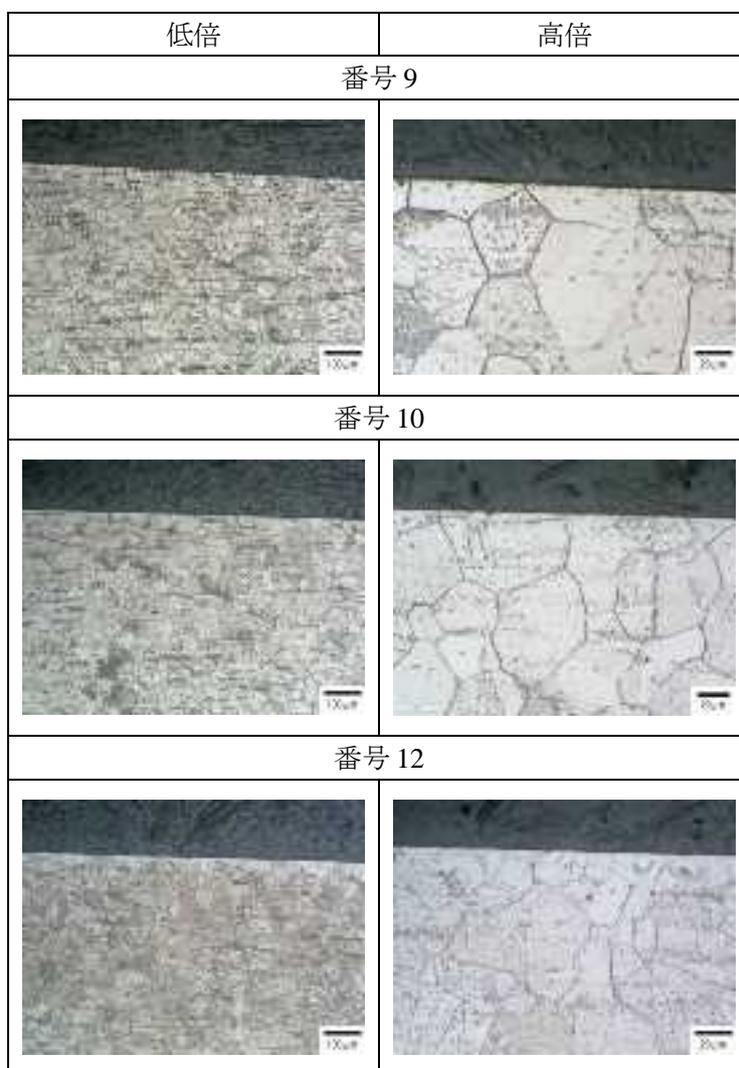


図 3.1-18 SUS304 のマイクロ組織観察の結果 (4点曲げ試験、中濃度)

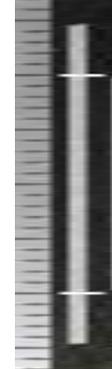
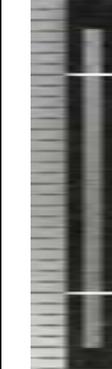
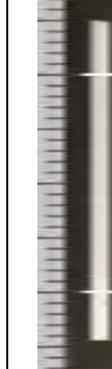
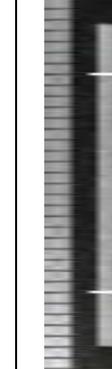
鋼種	SUS304L					
濃度	中濃度 (0.8 g/m ² as Cl)					
番号	L8		L12		L15	
エッチング	なし	有り	なし	有り	なし	有り
断面 マクロ観察						

図 3.1-19 SUS304L の断面マクロ観察の結果 (4点曲げ試験、中濃度)

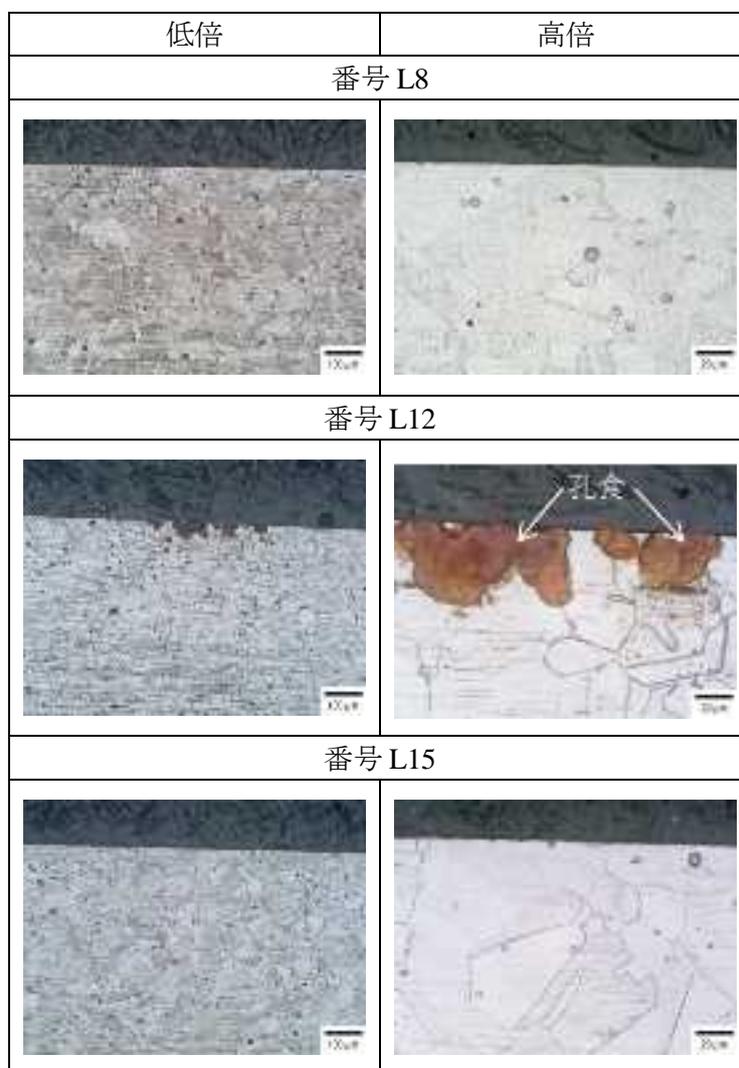


図 3.1-20 SUS304L のマイクロ組織観察の結果 (4点曲げ試験、中濃度)

(b) 1000 時間

①表面観察

1000 時間経過時点での 4 点曲げ試験片の表面観察の結果を図 3.1-21～図 3.1-23 に示す。塩分を低濃度で塗布した試験片は、SUS304、SUS304L ともに目視では腐食や割れは認められなかった。中濃度、高濃度で塗布した試験片は、SUS304L の一部において腐食生成物の発生が観察されたが、目視では割れは認められなかった。

U ベンド試験片の表面観察結果を図 3.1-24 に示す。U ベンド試験片は、SUS304、SUS304L ともに腐食や割れは認められなかった。

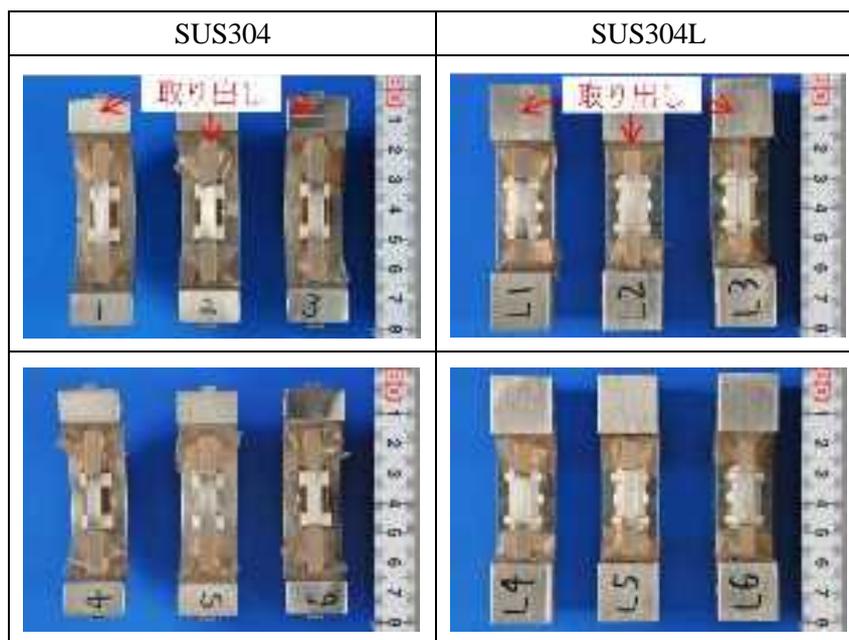


図 3.1-21 1000 時間経過時点での表面観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度)

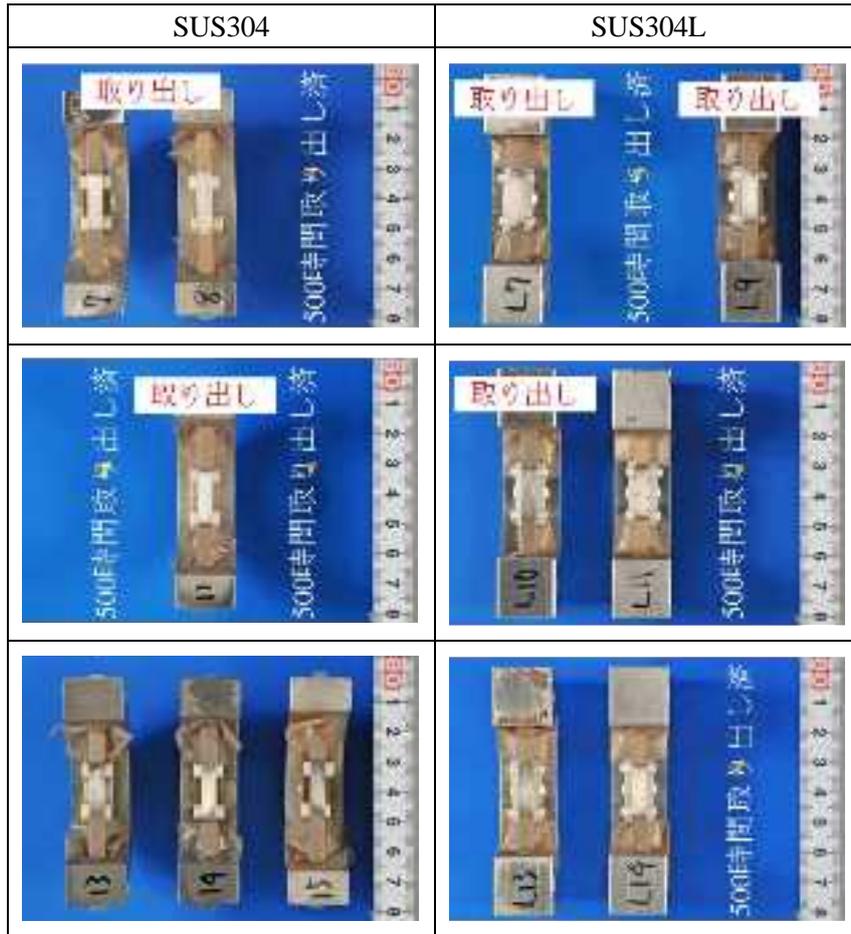


図 3.1-22 1000 時間経過時点での表面観察の結果（4 点曲げ試験、中濃度）

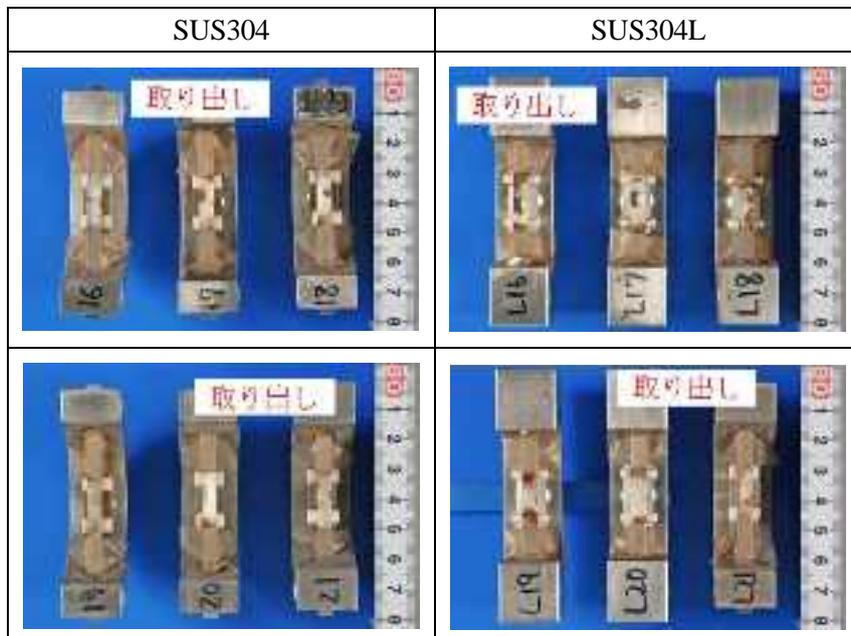


図 3.1-23 1000 時間経過時点での表面観察の結果（4 点曲げ試験、高濃度）

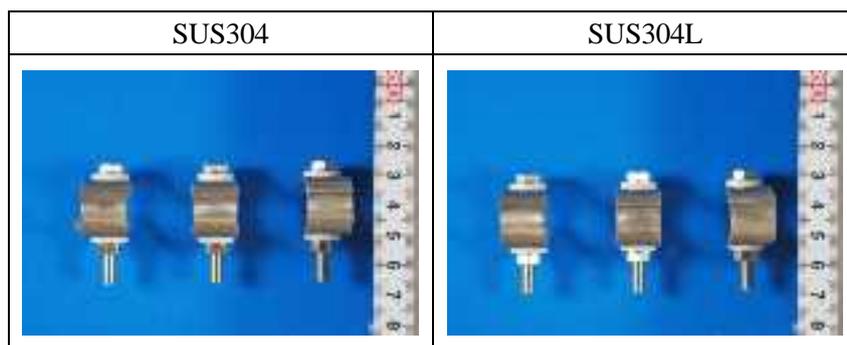


図 3.1-24 1000 時間経過時点での表面観察の結果（U ベンド試験、低濃度）

②浸透探傷試験

1000 時間経過時に試験終了した試験片の浸透探傷試験の結果（4 点曲げ試験、低濃度）を図 3.1-25 に示す。SUS304、SUS304L ともに割れや腐食による浸透液による指示模様は確認されなかった。

浸透探傷試験の結果（4 点曲げ試験、中濃度）を図 3.1-26 に示す。SUS304 では明らかな割れや腐食は認められなかったが、SUS304L では、「L7」、「L9」において軽度の腐食を示す指示模様が観察された。

浸透探傷試験の結果（4 点曲げ試験、高濃度）を図 3.1-27 に示す。SUS304 では取り出した試験片すべてにおいて割れが認められた。SUS304L では、「L16」において腐食を示す指示模様が観察された。

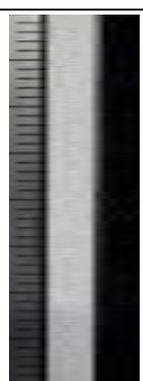
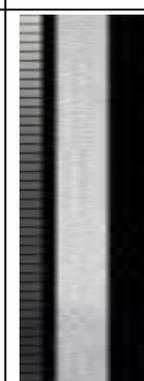
鋼種	SUS304			SUS304L		
濃度	低濃度 (0.1 g/m ² as Cl)			低濃度 (0.1 g/m ² as Cl)		
番号	1	2	3	L1	L2	L3
浸透探傷試験						

図 3.1-25 浸透探傷試験の結果（4 点曲げ試験、低濃度）

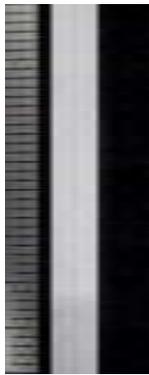
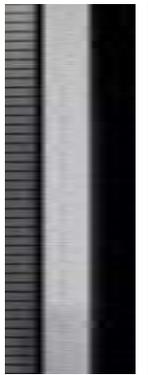
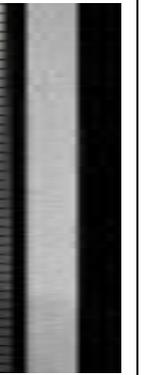
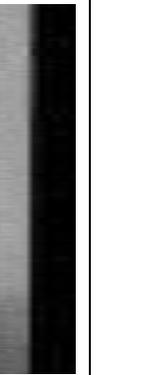
鋼種	SUS304			SUS304L		
濃度	中濃度 (0.8 g/m ² as Cl)			中濃度 (0.8 g/m ² as Cl)		
番号	7	8	11	L7	L9	L10
浸透探傷試験						

図 3.1-26 浸透探傷試験の結果 (4点曲げ試験、中濃度)

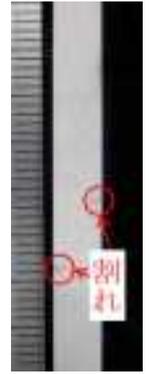
鋼種	SUS304			SUS304L		
濃度	高濃度 (10 g/m ² as Cl)			高濃度 (10 g/m ² as Cl)		
番号	17	20	21	L16	L20	L21
浸透探傷試験						

図 3.1-27 浸透探傷試験の結果 (4点曲げ試験、高濃度)

③断面観察

1000 時間経過時に試験終了した SUS304 の断面マクロ観察とミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度) を図 3.1-28 と図 3.1-29 に示す。腐食や割れは観察されなかった。

SUS304L の断面マクロ観察とミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度) を図 3.1-30 と図 3.1-31 に示す。腐食や割れは観察されなかった。

SUS304 の断面マクロ観察とミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度) を図 3.1-32 と図 3.1-33 に示す。腐食や割れは観察されなかった。

SUS304L の断面マクロ観察とミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度) を図 3.1-34 と図 3.1-35 に示す。「L7」、「L10」について孔食が見られたが、割れは観察されなかった。

SUS304 の断面マクロ観察とミクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、高濃度) を図 3.1-36 と図 3.1-37, 38, 39 に示す。「17」、「20」について孔食を起点とした割れが観察された。割れは粒界割れの形態を呈していた。「21」についても粒界割れの形態をした割れが観察された。

SUS304Lの断面マクロ観察とマイクロ組織観察の結果（4点曲げ試験、高濃度）を図3.1-40と図3.1-41に示す。「L16」、「L20」について孔食が見られたが、割れの発生は観察されなかった。

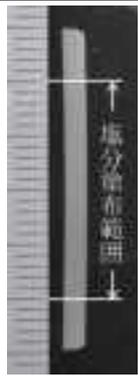
鋼種	SUS304					
濃度	低濃度 (0.1 g/m ² as Cl)					
番号	1		2		3	
エッチング	無し	有り	無し	有り	無し	有り
断面 マクロ観察						

図 3.1-28 SUS304 の断面マクロ観察の結果（4点曲げ試験、低濃度）

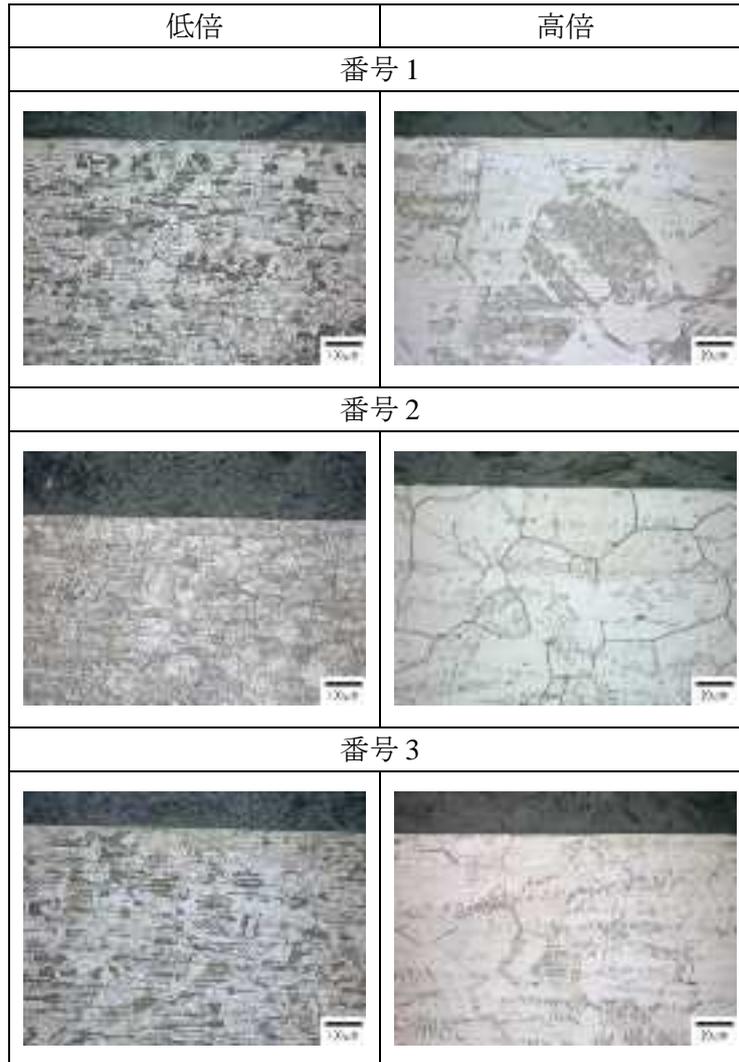


図 3.1-29 SUS304 のマイクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度)

鋼種	SUS304L					
濃度	低濃度 (0.1 g/m ² as Cl)					
番号	L1		L2		L3	
エッチング	無し	有り	無し	有り	無し	有り
断面 マクロ観察						

図 3.1-30 SUS304L の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、低濃度)

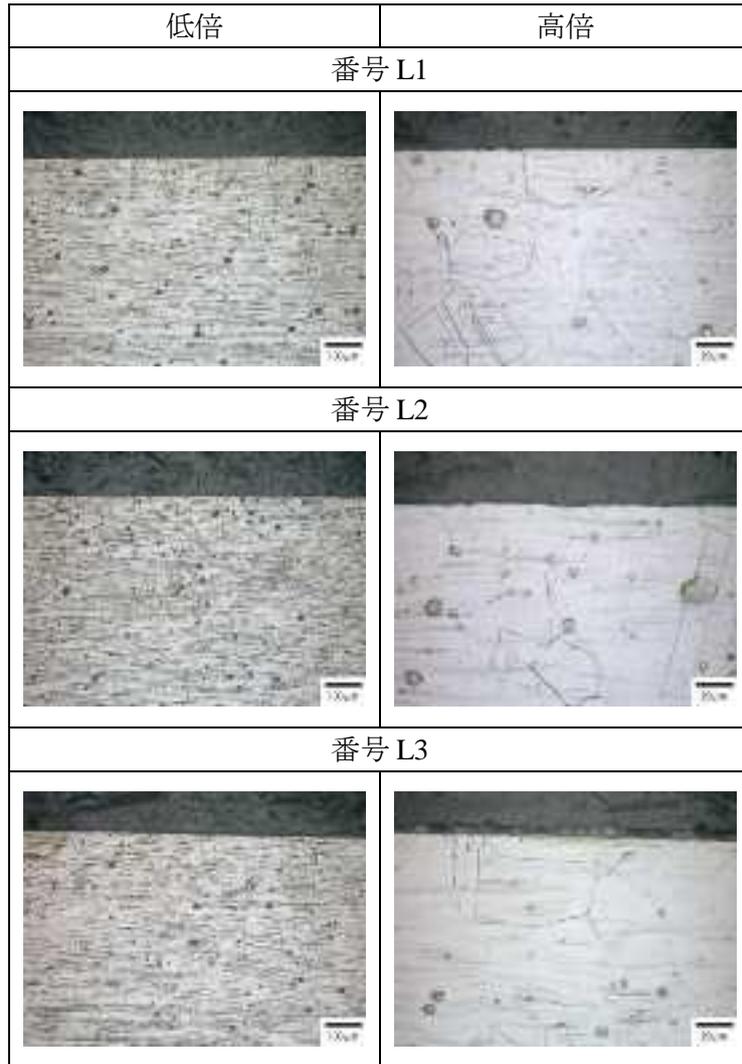


図 3.1-31 SUS304L のマイクロ組織観察の結果（4点曲げ試験、低濃度）

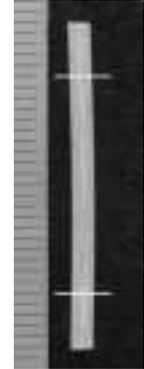
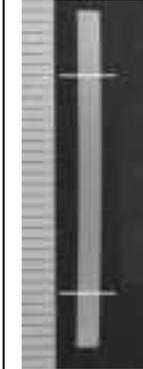
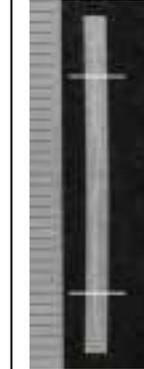
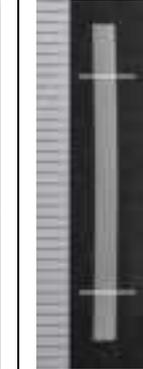
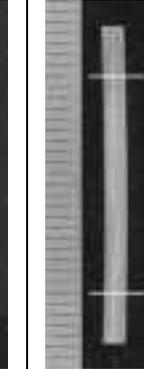
鋼種	SUS304					
濃度	中濃度 (0.8 g/m ² as Cl)					
番号	7		8		11	
エッチング	無し	有り	無し	有り	無し	有り
断面 マクロ観察						

図 3.1-32 SUS304 の断面マクロ観察の結果（4点曲げ試験、中濃度）

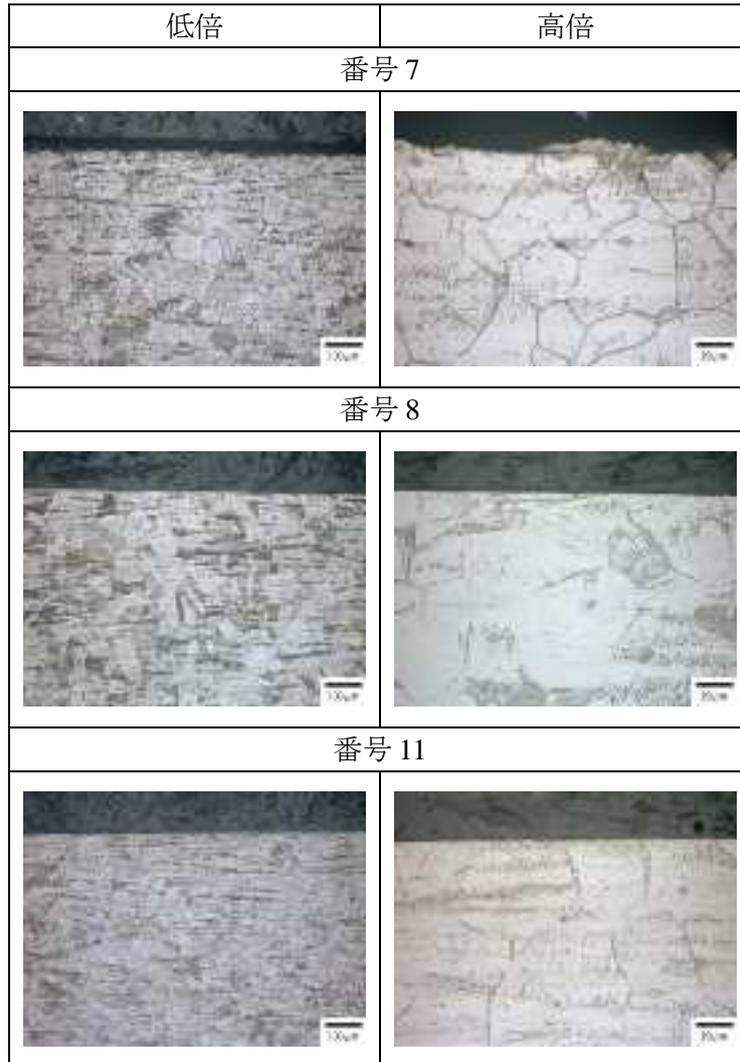


図 3.1-33 SUS304 のマイクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)

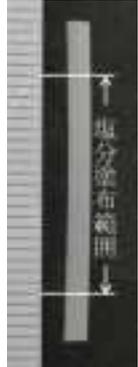
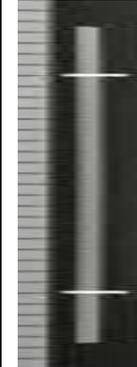
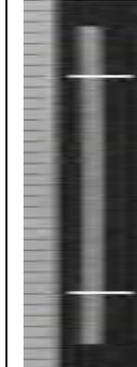
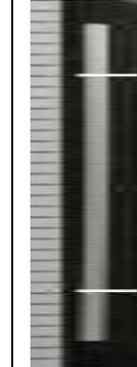
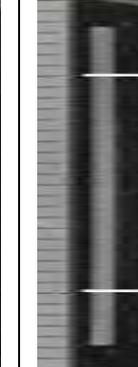
鋼種	SUS304L					
濃度	中濃度 (0.8 g/m ² as Cl)					
番号	L7		L9		L10	
エッチング	無し	有り	無し	有り	無し	有り
断面 マクロ観察						

図 3.1-34 SUS304L の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)

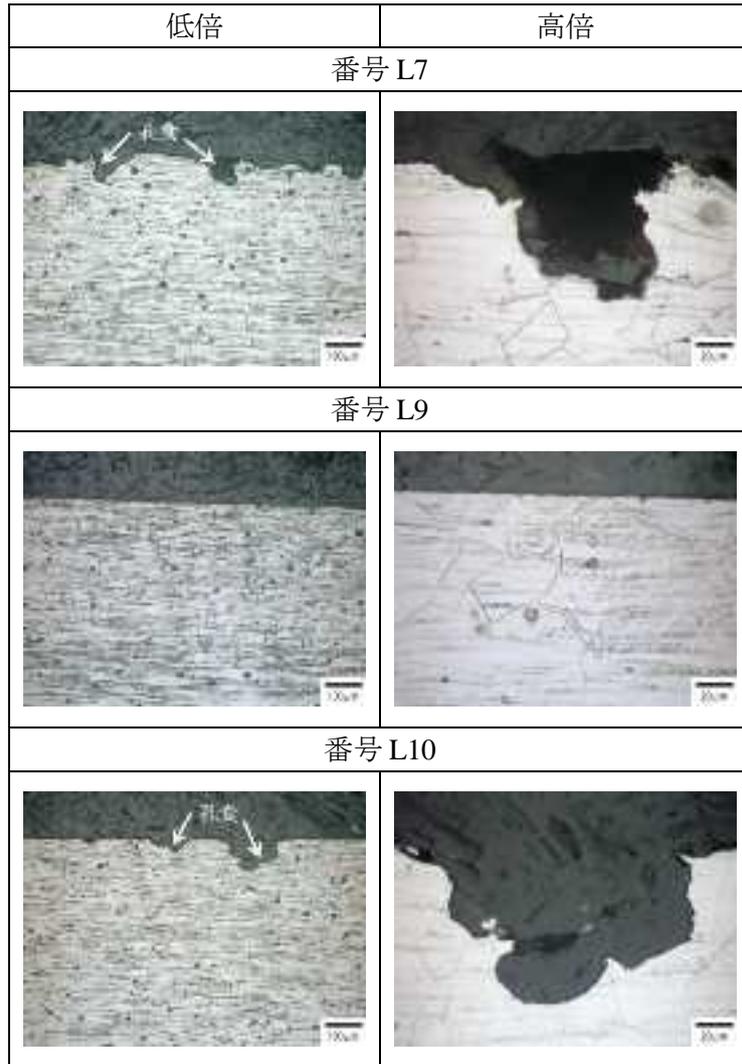


図 3.1-35 SUS304L のマイクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、中濃度)

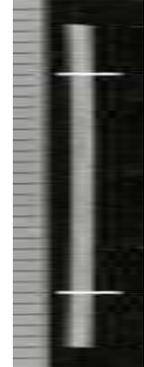
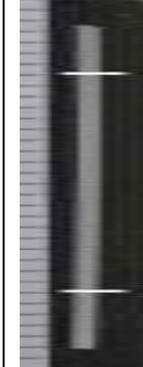
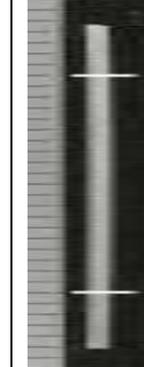
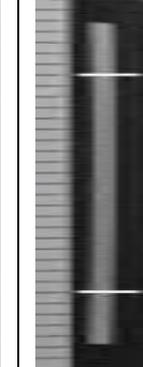
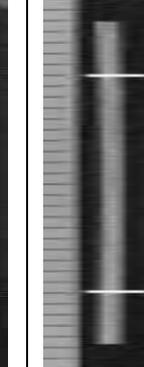
鋼種	SUS304					
濃度	高濃度 (10 g/m ² as Cl)					
番号	17		20		21	
エッチング	無し	有り	無し	有り	無し	有り
断面 マクロ観察						

図 3.1-36 SUS304 の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、高濃度)

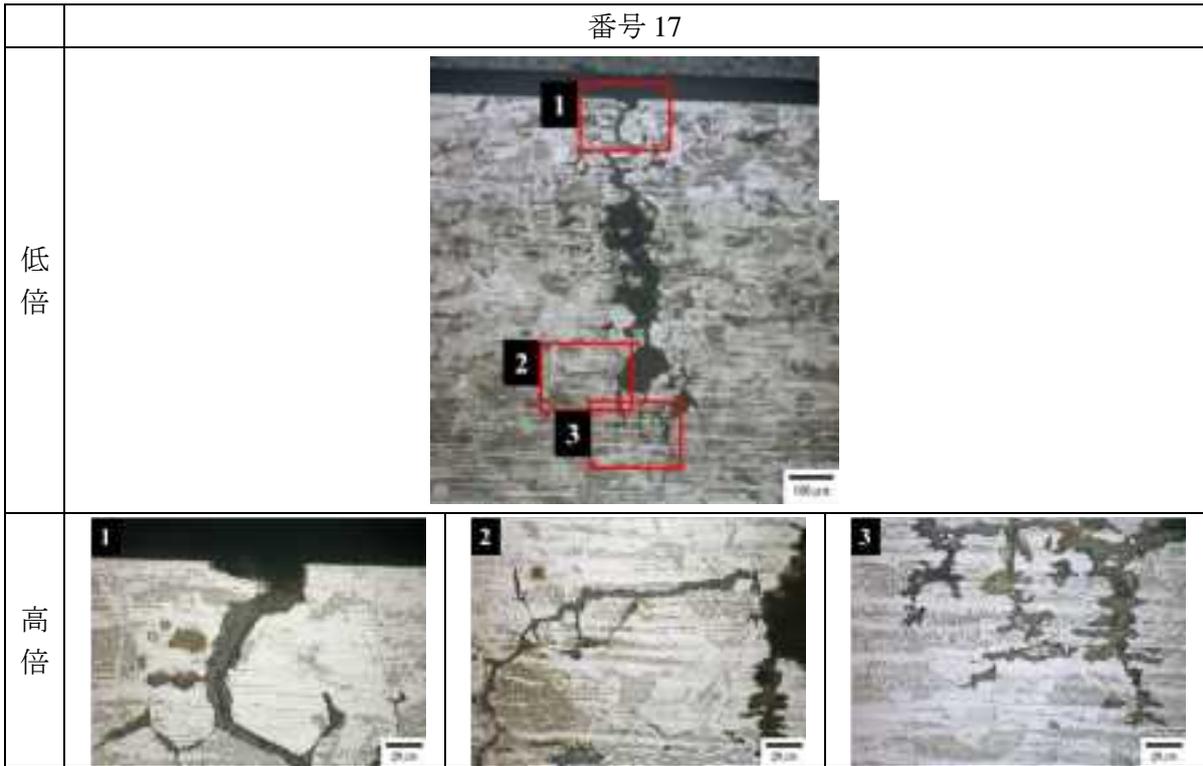


図 3.1-37 SUS304 のマイクロ組織観察の結果 (1) (4 点曲げ試験、高濃度)

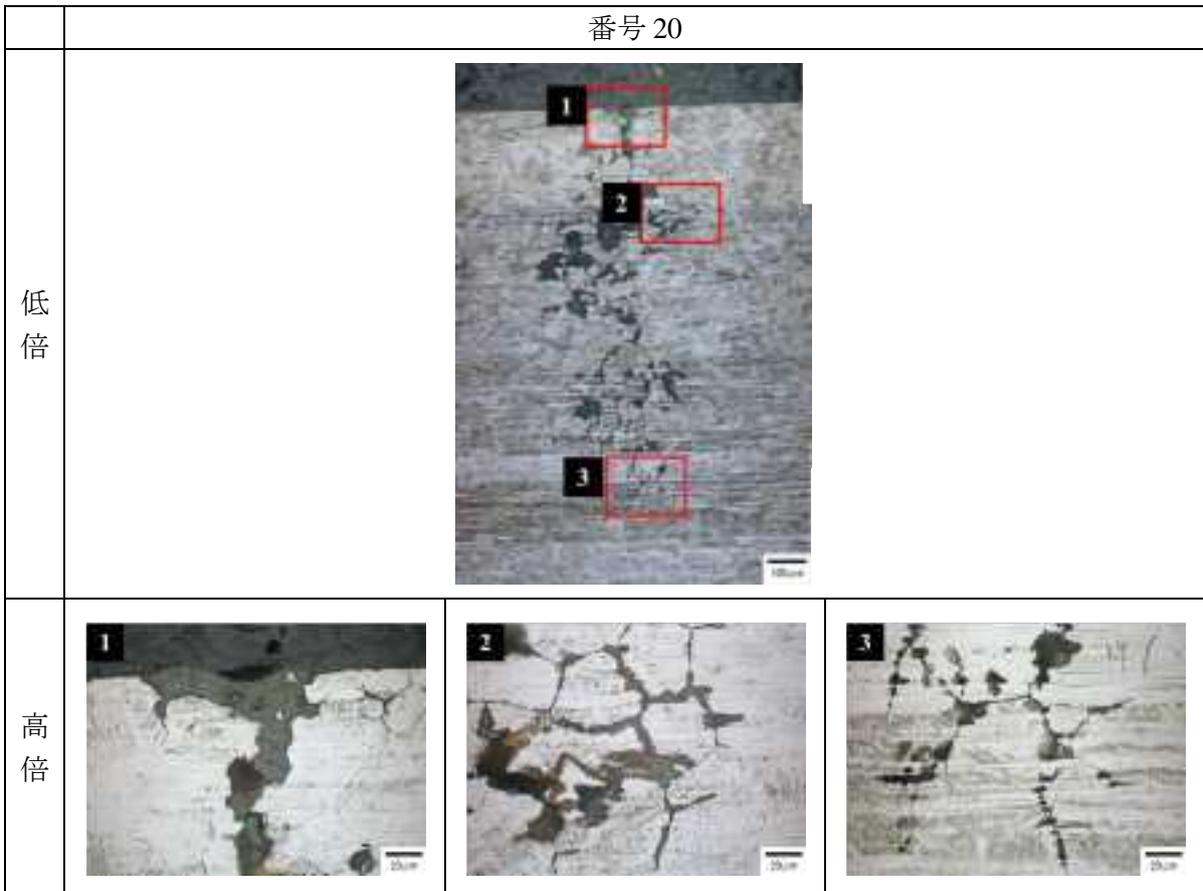


図 3.1-38 SUS304 のマイクロ組織観察の結果 (2) (4 点曲げ試験、高濃度)

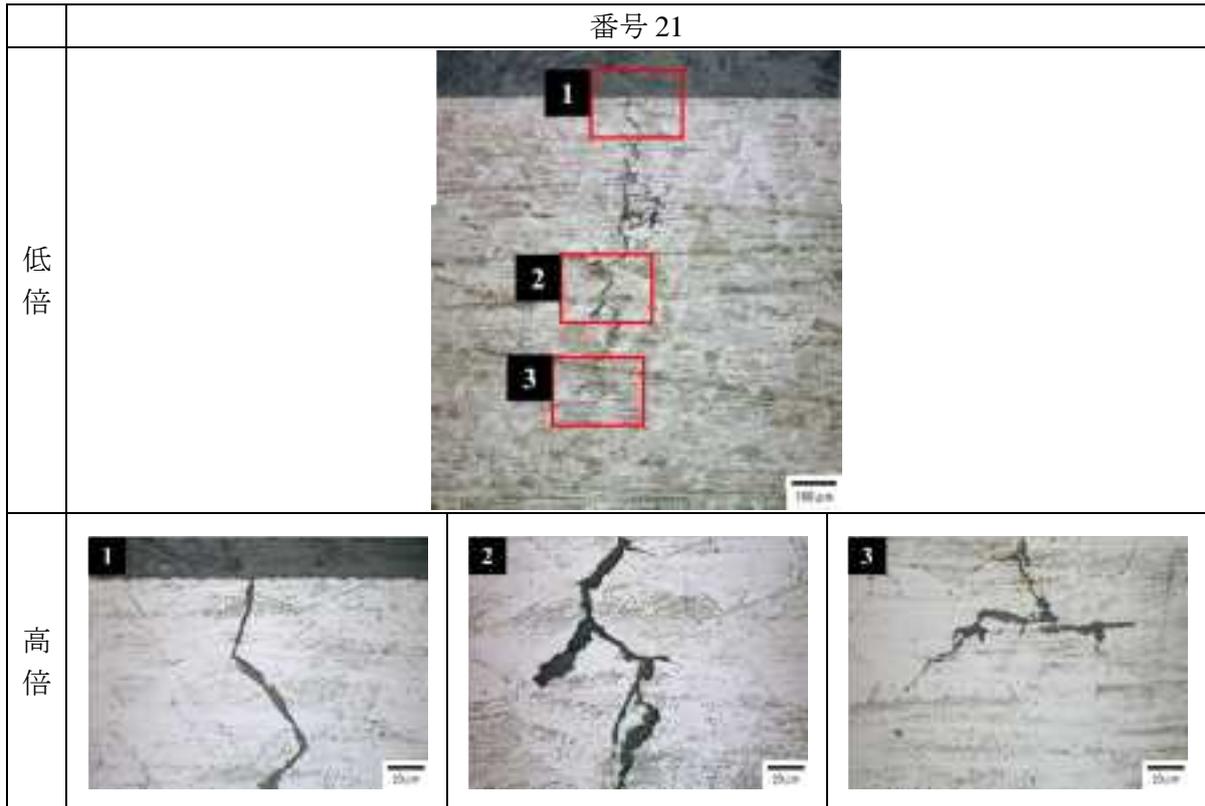


図 3.1-39 SUS304 のマイクロ組織観察の結果 (3) (4 点曲げ試験、高濃度)

鋼種	SUS304L					
濃度	高濃度 (10 g/m ² as Cl)					
番号	L16		L20		L21	
エッチング	無し	有り	無し	有り	無し	有り
断面 マクロ観察						

図 3.1-40 SUS304L の断面マクロ観察の結果 (4 点曲げ試験、高濃度)

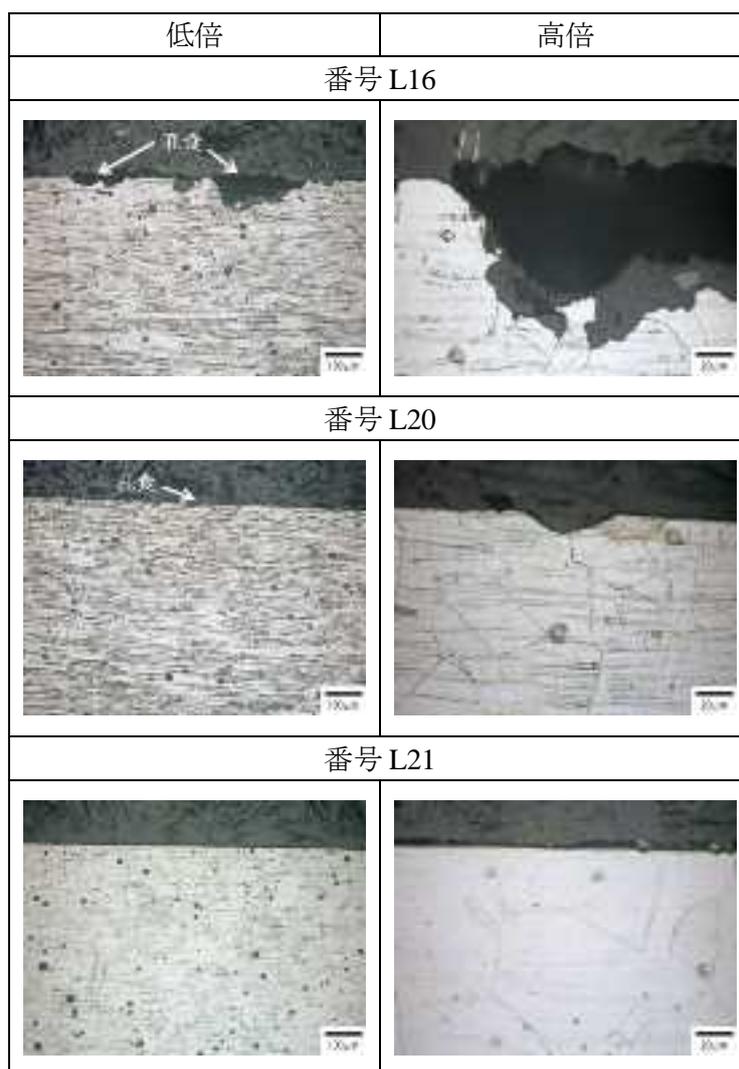


図 3.1-41 SUS304L のマイクロ組織観察の結果 (4 点曲げ試験、高濃度)

(5) 予備試験まとめ (応力腐食割れ試験)

試験結果を図 3.1-42 に、電力中央研究所での試験結果を図 3.1-43 に示す。

U ベンド試験片は 2000 時間で SUS304L に孔食が見られたが割れは発生していない。

4 点曲げ試験で実際に割れているのは SUS304 であり、この孔食は SCC に発展するものではないと考えられる。

米国で実施された U ベンド試験においては、SUS304 鋭敏化材に対する低濃度条件 (0.1g/m² as Cl) では 4 ヶ月で割れが発生した事例がある。米国の試験は温度一定条件であり、これが何らかの要因になっているのではないかと考える。

4 点曲げ試験の結果、500 時間において SUS304L に中濃度で孔食が見られたが割れは発生していない。実際に割れているのは SUS304 であり、この孔食は SCC に発展するものではないと考えられる。

1000、2000 時間において SUS304 に高濃度で割れが発生した。また、SUS304L に中濃度、高濃度において孔食が見られたが割れは発生していない。

SUS304 に高濃度で割れが発生したのは材料そのものと鋭敏化の影響が大きいと考える。

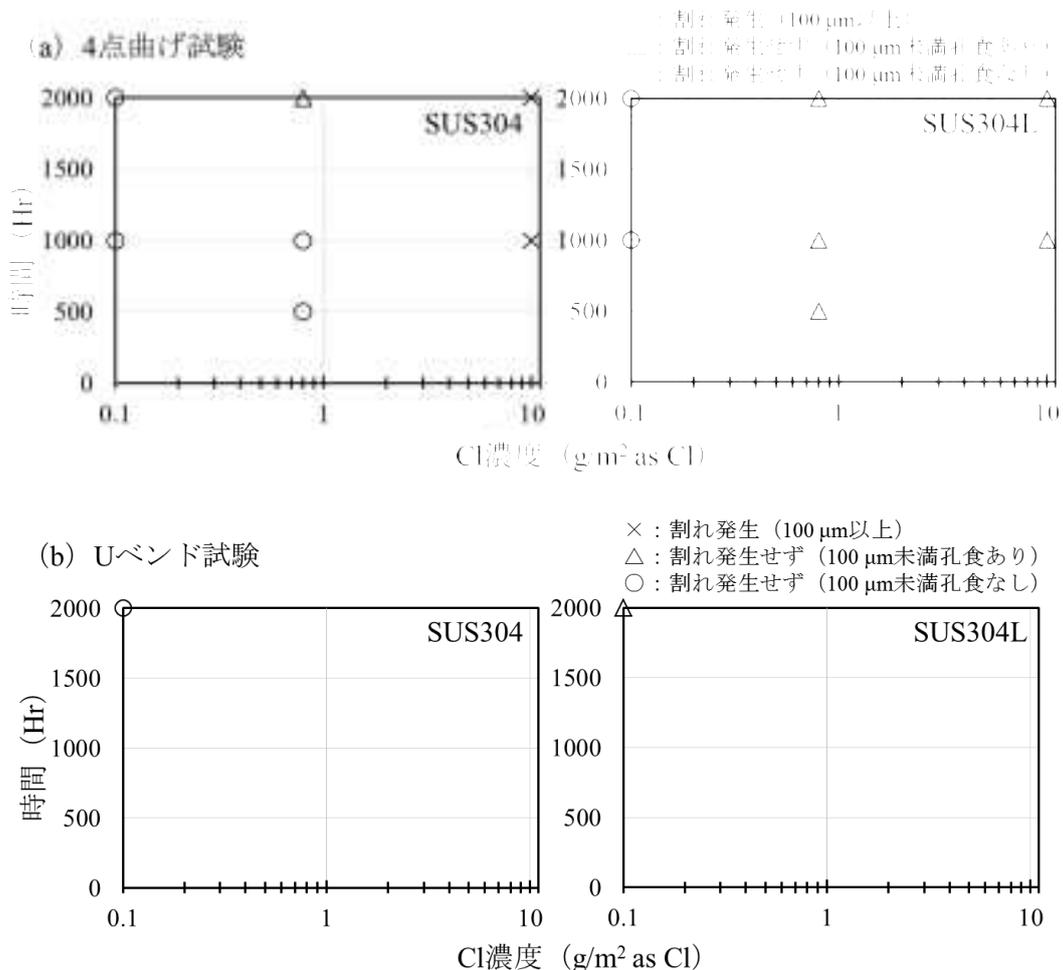


図 3.1-42 SUS304 と SUS304L の試験結果 (a) 4 点曲げ試験の結果、(b) U ベンド試験の結果

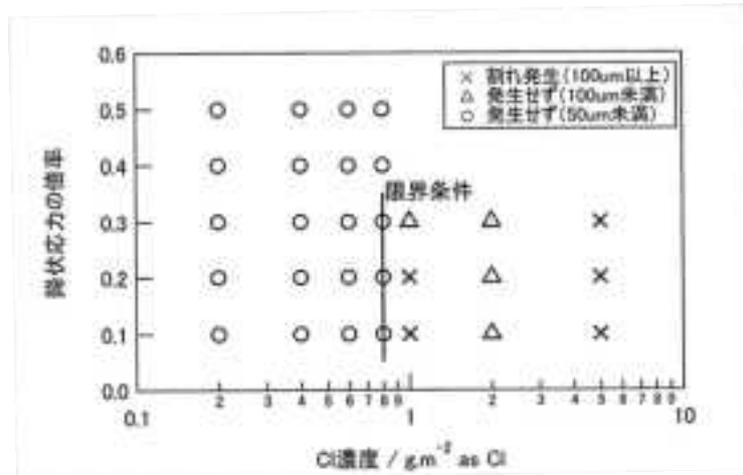


図 3.1-43 き裂発生の有無と応力及び付着塩分量の関係 (試験時間：2000 時間) ⁽⁸⁾

(5) リファレンス試験

応力腐食割れ試験の試験条件 (表 3.1-4) と ISO16539B 法の試験条件にてリファレンスとなる表面処理鋼板 (溶融亜鉛めっき鋼板 (GI)) を用いて 28 日間の試験を行った。応力腐食割れ試験の試験条件の鋼板には、中濃度 (0.8 g/m²asCl) の人工海水を噴霧した。ISO16539B 法の試験条件の鋼板には、週 2 回水洗い後、中濃度 (0.8 g/m²asCl) の人工海水を噴霧した。試験の結果、いずれの鋼板にも白錆などの亜鉛腐食生成物などは確認されなかった。このため、2 つの環境について比較するデータは得られなかったが、応力腐食割れ試験の試験条件環境については ACM センサによる環境の腐食性評価を行ったので、(6) 項に記載する。

(6) ACM センサによる環境測定

応力腐食割れ試験の試験条件において ACM センサによる温度、湿度及び ACM 出力 (電流値) の測定を行った。ACM センサの出力電流 (腐食電流) 積算値と 1 日あたりの電気量 Q (C/day) は、炭素鋼の腐食速度 CR(Fe) 及び亜鉛の腐食速度 CR(Zn) (mm/y) と下記のような相関があるといわれている。

$$\log CR(\text{Fe}) = 0.378 \log Q - 0.636 \quad (1)$$

$$\log CR(\text{Zn}) = 0.357 \log Q - 2.035 \quad (2)$$

今回の応力腐食割れ試験中に設定した ACM センサの出力電流から 1300 時間の Q (C/day) を算出すると、1.289 C/day であった。この値を上記 (1) 及び (2) に代入すると、今回の応力腐食割れ試験の腐食環境では、炭素鋼は 0.255 mm/y、亜鉛は 0.010 mm/y と推定される。一方、国内の標準的な屋外大気環境において、炭素鋼及び亜鉛の腐食速度は、それぞれ 0.017~0.030 mm/y (平均 0.0235 mm/y)、0.0007~0.0017 mm/y (平均 0.001 mm/y) であるといわれている。すなわち今回の応力腐食割れ試験の試験条件は標準的な国内屋外大気環境の約 10 倍の促進倍率であった。

3.2 腐食試験計画の見直し

既往の知見、及び予備試験結果を踏まえ、平成 25 年度に提示した実環境下におけるキャニスタの腐食試験計画の見直しを行った。平成 25 年度より見直しを行った項目について、その内容、及び選定理由を表 3.2-1 に示す。また、以下に上記見直しを踏まえた詳細試験計画を記す。

【実環境下におけるキャニスタの腐食試験に係る詳細試験計画】

(1) 目的と概要

キャニスタに使用される材料の大気中応力腐食割れ (ESCC) 評価のために必要である限界塩分濃度については、種々の試験が行われているにもかかわらず、広い幅に値が分布している。本試験では、実環境に近い環境下で応力腐食割れ (SCC) 試験を行い、当該条件における限界塩分濃度を確認することを目的とする。また、 γ 線照射で生じる水の放射線分解によって酸素や過酸化水素等の酸化種が湧き出し、鉄鋼材料の全面腐食やステンレス鋼の孔食、SCC を促進することは広く知られているが、大気中 SCC の環境因子である表面上の薄い水膜中における水の放射線分解挙動や、湧き出した酸化種が腐食、SCC へどのように寄与しているか等については知見が十分ではない。そこで、水膜及びステンレス鋼の SCC に及ぼす γ 線照射の影響評価に資するため、 γ 線照射下において大気中 SCC 試験を実施してデータを取得する。

試験は、対象供試材 (SUS304L、SUS304L 鋭敏化熱処理材、SUS304、SUS304 鋭敏化熱処理材) に人工海水塗布により一定量の塩分を付与し、4 点曲げ試験法及び U ベンド試験法により非照射下及び照射下で腐食試験を実施する。試験条件は、ISO16539B 法⁽¹⁾の温度・湿度サイクル条件 (ただし、SUS304L、SUS304L 鋭敏化熱処理材については、 $MgCl_2$ の潮解が生じない乾燥条件のケースについても検討する。) とし、試験期間は 500~2000 時間とする。また、試験終了後に各試験片の表面及び断面観察を行う。

(2) 供試材

供試材について、応力腐食割れ試験片を作成する。試験片寸法は、4 点曲げ試験片が $80L \times 5W \times 2T$ (mm)、U ベンド試験片が $80L \times 15W \times 2T$ (mm) とする。試験片の表面は、600 番湿式研磨を行う。試験片の寸法を図 3.2-1 に示す。なお、鋭敏化熱処理材については、試験片の加工前に鋭敏化熱処理 ($650^\circ C \times 8$ 時間 \rightarrow 空冷) を行う。

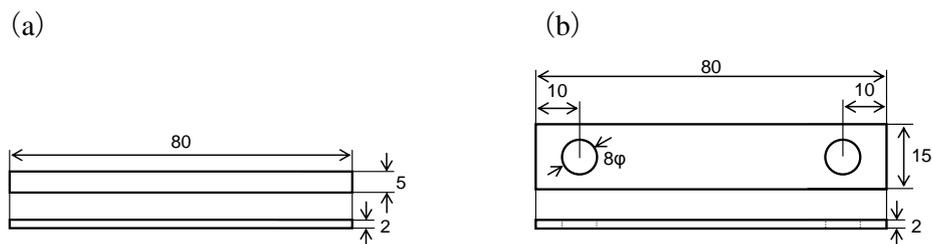


図 3.2-1 試験片の寸法 ((a) 4 点曲げ試験片、(b) U ベンド試験片)

表 3.2-1 腐食試験計画の見直し平成 25 年度より見直しを行った項目について、その内容、及び選定理由

項目	本年度見直した計画案	H25 年度に提示した計画案 【代替案】	選定理由
対象 供試材	SUS 304 L SUS 304L 鋭敏化熱処理材 SUS 304 SUS 304 鋭敏化熱処理材	SUS 304L 【SUS 304L 溶接継ぎ手】	キャニスタの候補材として SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L があることから、その中の代表的な材料として SUS304L を選定した。また、溶接継ぎ手に関しては、加工硬化の影響が無視できない可能性も考えられることから、SUS304L 溶接継ぎ手（溶接熱影響部）を模擬した SUS 304L 鋭敏化熱処理材を選定した。さらに、これら材料の比較材として、SUS304 及び SUS304 鋭敏化熱処理材についても、同様の腐食試験を実施することとした。
	4 点曲げ試験法 U ベンド試験法	4 点曲げ試験片 【U ベンド試験片、 引張試験片】	限界塩分濃度を知るための試験では、塩分濃度、初期応力、試験時間等をパラメータとすることが必要となり、1 つの試験条件について、試験片の個数として最低 10 試料程度必要となる。そのため、恒温恒湿器内において数多くの試験片を試験に供することができる方法として、幅 8cm 程度の小規模な試験装置（試験片及び治具）で実施可能な 4 点曲げ試験法及び U ベンド試験法を選定した。なお、引張試験も有力な手法であるが、負荷を与える治具が 20～30cm 程度と比較的大きく、試験数が限定されるという問題があるため、本試験計画では除外した。
4 点曲げ試験 法における 初期応力	0.2% 耐力（常温） $\rho_{0.2}$ SUS304L : 175 MPa ^{(9),(10)} SUS304 : 205 MPa ^{(9),(10)} (必要に応じ最大 $\rho_{0.2}$ の 1.5 倍まで拡張可とする。)	—	当該腐食試験では、キャニスタにおける主たる応力である溶接残留応力の影響を考慮する必要がある。本年度実施した予備試験で設定した初期応力は試験片の設計降伏点（=0.2% 耐力）とした。JIS G 4304/4305 ^{(9),(10)} に記載されている SUS304L 及び SUS304 の 0.2% 耐力（常温）の値は、それぞれ 175 MPa (N/mm ²)、205 MPa (N/mm ²) である。また、既往の研究においては、残留応力の不確実性を考慮し、SCC 試験の応力条件は 0.2% 耐力の 0.5～1.5 倍の負荷をかけている事例が多い ^{(11),(12)} 。さらに、キャニスタ（溶接部）の残留応力評価を行った研究では、表面近傍（深さ 0.2 mm）に 200～300 MPa 程度の引張残留応力が生じていることが報告されている ⁽¹³⁾ 。 以上のことより、予備試験で設定した 0.2% 耐力（常温）の値は適切な設定値であると考えられ、この値を本試験の初期応力値とする。ただし、試験期間を通じて割れが発生しないケースに対しては、必要に応じて応力を負荷（既往の研究の設定を踏まえ、最大でも 0.2% 耐力の 1.5 倍まで）するケースの実施も検討する。
塩分付与 方法	塩化物溶液滴下 ※塩化物溶液噴霧との 比較も行う。	塩化物溶液噴霧 【塩化物溶液滴下】	試験片表面に塩化物溶液を滴下し、塗布・乾燥する方法を選定した。当該方法で塩分を付与した予備試験では、試験期間を通じて想定した付着塩分量がほぼ一定に保たれていることが確認されており、妥当な方法だと考えられる。ただし、当該方法で得られる限界塩分濃度は、塩化物溶液を試験片に噴霧して均一に付与する方法で得られる限界塩分濃度と大きく異なる可能性があるため、塩水噴霧試験機による塩分付与方法 ⁽¹¹⁾ との比較も実施する。
塩分濃度	SUS 304 L、SUS 304L 鋭敏化 熱処理材 : 0.1～10 g/m ² as Cl SUS 304、SUS 304 鋭敏化熱 処理材 : 0.8～10 g/m ² as Cl	—	予備試験では、SUS304L 鋭敏化熱処理材は高濃度条件（10 g/m ² as Cl）でも割れが確認できなかった。一方、SUS304 鋭敏化熱処理材は、中濃度以下の条件（0.8 g/m ² as Cl）では割れが確認できなかったが、高濃度条件（10 g/m ² as Cl）で割れが確認できた。この結果から、割れが発生する濃度（限界塩分濃度）は、前者では 10 g/m ² as Cl 以上、後者では 0.8～10 g/m ² as Cl の範囲にあると考えられる。しかしながら、瀬戸内を除くわが国の沿岸（雨水の当たらない部位）に関しては、海岸からの距離 10 m の地点における海塩付着量は 10 g/m ² as Cl になるという知見 ⁽¹⁴⁾ があることから、海塩付着量を 10 g/m ² as Cl 以上にするという設定は、根拠が乏しい。そのため SUS304L 及びその鋭敏化熱処理材の非照射下試験に関しては、予備試験と同様の塩分濃度範囲とし、後述の試験条件を変えた試験を実施する。
試験期間	～最大 2000 時間	2000 時間（約 84 日）	電力中央研究所において様々な試験期間が試された結果から推奨されている 2000 時間を最大値として選定した。限界塩分量を調べた最近の研究 ⁽¹⁴⁾ においても試験期間について検討され、腐食が始まるかどうかは 8 週間の試験で充分であることや、実際に 8 週間の試験結果と 24 週間の試験結果に変わりがないことから、8 週間(1344 時間)の試験期間は妥当とされている。
試験条件	ISO16539 B 法 ⁽¹⁾ (温度・湿度サイクルのみ) ※MgCl ₂ の潮解が生じない条 件での検討も実施する。	恒温恒湿 【温度サイクル (ISO16539 A 法及び B 法等)】	予備試験と同様、実環境との相関性が高いと想定される ISO16539B 法 ⁽¹⁾ に準拠した条件（温度・湿度サイクルのみを踏襲。塩分の洗い出しは行わない。）とした。ただし、予備試験結果では、乾燥条件（60℃、35%）において MgCl ₂ の潮解が確認されたことから、乾燥条件については、湿度をさらに低くし、潮解が起こらない条件にした場合の影響も把握することが重要だと考えられる。
検出方法	試験片の表面観察及び断面 観察による割れ発生確認	顕微鏡観察、割れ発生確認	予備試験と同様、表面及び断面観察による割れの発生の有無の確認を行う。表面観察による確認は、目視、実体顕微鏡、走査型電子顕微鏡（SEM）及び浸透探傷検査（PT）にて実施する。また、断面観察による確認は、エッチングの前後に金属組織観察を実施する。エッチング方法は JIS G0553 ⁽⁴⁾ （マクロ観察）、JIS G0571 ⁽⁵⁾ （ミクロ観察）に準拠した方法とし、観察倍率はレンズ倍率で等倍（マクロ組織観察）、100 倍及び 500 倍（ミクロ組織観察）とする。

(3) 4点曲げ試験片への応力負荷

4点曲げ試験片への応力負荷方法については、当該試験片を試験用治具に装着(図 3.1-9 (a) 参照)、さらに、応力負荷用器具にセットする(図 3.1-9 (c) 参照)。締め具と反対側の試験片表面にダイヤルゲージを当て、初期応力を満たす変位まで締め、応力を付与する(図 3.1-9 (b) 参照)。初期応力は、設計降伏点(SUS304 は 205MPa、SUS304L は 175MPa)と基本とする。ただし、試験期間を通じて割れが発生しないケースに対しては、さらに応力を負荷(最大で上記設計降伏点値の 1.5 倍まで)するケースも実施する。また、応力負荷時の変位(たわみ量)の算出方法は 3.1.2 (7) で記した方法⁷⁾に従うものとする。

(4) U ベンド試験片への応力負荷

前節の図 3.1-10 に示したように内側半径が 8 mm のポンチを用い、両脚が平行となるように U 字曲げ加工を行う(図 3.1-10 (a) 参照)。その後、締め付け治具を用いてスプリングバックで広がった試験片の両脚が平行になるように応力を付与する(図 3.1-10 (b) 参照)。ノギスにて、試験片の両脚の間隔が 16 mm になることを確認する(図 3.1-10 (c) 参照)。

(5) 塩化物の塗布

4点曲げ試験片の長手方向中央の 20 mm 長さの部分、U ベンド試験片の長手方向中央の 10 mm 長さの部分に人工海水を塗布する。人工海水は SUS 304L 及び SUS 304L 鋭敏化熱処理材に対しては、0.1、0.8、4.0、6.0、8.0、10 g/m² as Cl、SUS 304 及び SUS 304 鋭敏化熱処理材に対しては、0.8、2.0、4.0、6.0、8.0、10 g/m² as Cl となるように希釈した八洲薬品株式会社製アクアマリンを使用する。また、塩化物を塗布する際は、塗布箇所以外の部分をテフロンシールで覆うとともに、600 番研磨紙を用いて塗布部分を直前研磨し、溶液が均一に付着するための処理を行う(図 3.1-6 参照)。

※当該方法で得られる限界塩分濃度は、塩化物溶液を試験片に噴霧して均一に付与する方法で得られる限界塩分濃度と大きく異なる可能性があるため、塩水噴霧試験機による塩分付与方法¹⁰⁾との比較も実施する。

(6) 試験条件

実環境との相関性が高いと想定される ISO16539B 法¹⁾に準拠した乾湿サイクル条件で試験を実施する。具体的には、乾燥条件(60℃、湿度 35%、3 時間)と湿潤条件(40℃、湿度 95%、3 時間)を移行時間 1 時間で繰り返す条件である。また、試験期間は 500、1000、1500、2000 時間とする。また、1 つの条件に対して供する試験片数は 3~4 個(後述する塩分濃度測定に供する試験片も含む)とする。ただし、SUS304L、SUS304L 鋭敏化熱処理材に対する非照射下での試験については、上記条件では割れが生じなかったことから、MgCl₂ の潮解が生じない乾燥条件にした場合の影響について検討する。

(7) 表面付着塩化物量の測定

試験期間中に付与した表面付着塩化物量が一定に保たれているかを確認するため、試験前、及び 1000 時間、2000 時間の試験期間終了後に、各試験条件に供した試験片 1 枚を用いて表面付着塩化物量の測定を行う。具体的には、当該試験片表面を蒸留水で洗浄し、回収した洗浄液中の塩化物イオン濃度をイオンクロマトグラフィーで定量し、その値を Cl 濃度に換算することで表面付着塩化物量を導出する。

(8) 検出方法

所定の期間経過した試験片に対して以下の表面及び断面観察を行い、割れの発生の有無の確認を行う。

表面観察

目視、実体顕微鏡及びSEM（走査型電子顕微鏡）による観察を行う。また、腐食が起きている場合は、SEMのEDX（エネルギー分散型X線分析）装置による元素分析も行う。さらに、目視では確認できない微細に開口したき裂を検出するため、JIS Z 2343-1「非破壊検査－浸透探傷試験」⁽¹⁶⁾に準拠した浸透探傷試験（PT）を行う。

断面観察

マクロ観察では、大きな割れ、気孔、不純物などの欠陥や、組織の違いを目視または低倍率で観察できるようにするため、ミクロ観察では、表面に凹凸をつけて粒界、結晶粒の明細、介在物などを明暗の模様で観察できるとともに、微細割れの経路も確認できるようにするため、エッチング（薬品による試料表面の腐食）を行うが、その前後に金属組織観察を実施する。エッチング方法はJIS G0553⁽⁴⁾（マクロ観察）、JIS G0571⁽⁵⁾（ミクロ観察）に準拠した方法とし、観察倍率は、レンズ倍率で等倍（断面マクロ観察）、100倍及び500倍（ミクロ組織観察）とする。前者は、また、観察位置は、浸透探傷試験で割れや腐食が観察された場合、その断面が観察できる位置とする。割れや腐食が観察されない場合は、試験片中央を観察位置とする。

(9) 試験マトリックス

各供試材（4種）に対して、4点曲げ試験法及びUバンド試験法により、以下のマトリックスで腐食試験を実施する。なお、予備試験において実施した条件の試験については、本試験マトリックスから除外する。

表 3.2-2 腐食試験マトリックス (各条件で実施する試験数)

試験片	試験 期間	塩分濃度 [g/m ² as Cl]					
		0.1	0.8	4.0	6.0	8.0	10
SUS 304 L、SUS 304L 鋭敏化熱 処理材	試験前	1	1	1	1	1	1
	500 時間	3	3	3	3	3	3
	1000 時間	4	4	4	4	4	4
	1500 時間	3	3	3	3	3	3
	2000 時間	4	4	4	4	4	4
	試験数	15	15	15	15	15	15
試験片	試験 期間	塩分濃度 [g/m ² as Cl]					
		0.8	2.0	4.0	6.0	8.0	10
SUS 304、 SUS 304 鋭敏化 熱処理材	試験前	1	1	1	1	1	1
	500 時間	3	3	3	3	3	3
	1000 時間	4	4	4	4	4	4
	1500 時間	3	3	3	3	3	3
	2000 時間	4	4	4	4	4	4
	試験数	15	15	15	15	15	15

※試験前、1000 時間、2000 時間の 1 試片は表面付着塩化物量の測定に使用する。

(10) γ 線照射下における腐食試験

試験方法、試験条件は上述した非照射下での腐食試験と基本的に同じ設定とする。また、 γ 線の線量率は後述するように、100~1,000 Gy/h 程度とする (3.3.2 参照)。

3.3 実環境下における SCC 試験装置設計

実環境を考慮した腐食試験を実施するためには、試験期間にわたり試験条件（温度、湿度、応力、付着塩分量）を適切に維持するための装置が必要となる。そのため、3.2 項で提示した当該試験計画、予備試験結果等を踏まえ、非照射下及び照射下において当該試験を実施するための装置の具体的な検討を行った。

3.3.1 非照射下における腐食試験に係る装置設計

当該腐食試験における温度、湿度条件は、上述した通り ISO16539B 法⁽¹⁾に準拠しており、乾燥条件（60℃、湿度 35%、3 時間）と湿潤条件（40℃、湿度 95%、3 時間）を繰り返す必要がある。ISO16539B 法の一連のサイクル（塩水噴霧・乾燥・湿潤・水洗浄）が実施可能な装置としては、スガ試験機器㈱から「複合サイクル試験機 CCT-1LX」等が販売されている。しかしながら、本試験では、再塩分付着、水洗浄の工程は行わない（塩分の塗布は最初の一回のみ）としていることから、当該試験環境の適切な維持のために装置に求められる機能は、温度、湿度条件を制御することのみである。さらに、数多くの試験片（4 点曲げ試験片、U ベンド試験片）を同時に試験に供するため、十分な試験スペースを有することも重要な要件となる。以上のことから、汎用性があるプログラム付恒温恒湿器を本試験で用いることが妥当であると考えられる。例えば、プログラム運転によって上述の乾燥・湿潤状態の繰り返し運転が可能であり、十分な試験スペースを確保できる製品としては、エスペック社製プラチナス J シリーズ「PR-3J」（内容量 408L、内法 W600 mm×H850 mm×D800 mm）が挙げられる。当該装置は、電力中央研究所による腐食試験⁽¹⁰⁾で使用実績のある恒温恒湿器（エスペック社製 PR-3K）の後継機でもある。

3.3.2 照射下における腐食試験に係る装置設計

γ 線照射による水の放射線分解で酸素や過酸化水素等の酸化種が生成し、鉄鋼材料の全面腐食やステンレス鋼の孔食、応力腐食割れの促進に寄与することが広く知られている。一方、ESCC の環境因子である表面上の水膜中における水の放射線分解挙動について検討された例はあるものの^{(17),(18)}、水の放射線分解で生成した酸化種が ESCC に及ぼす影響について詳細に検討された例はほとんどない。

そこで本節では、ステンレス鋼の ESCC に及ぼす γ 線照射の影響評価に用いる照射下腐食試験装置の要求仕様を検討するとともに、装置設計に資するため日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所（以下、「高崎研」）の γ 線照射施設の技術調査を行った。

照射下腐食試験装置は、前項までに述べた非照射下腐食試験法案に準じた内容を実施でき、かつ γ 線照射下で使用可能なものであることが求められる。装置設計に当たっては、

- ①非照射下腐食試験と同等な試験条件に温度、湿度を制御可能であること
- ② γ 線照射セルに設置するため、耐放射線性を考慮した機器、部材を採用すること

の 2 点を考慮する必要がある。

γ 線照射施設は、ステンレス鋼キャニスタで想定される γ 線照射条件を包含する必要がある。図 3.3-1 はステンレス鋼キャニスタの内外面における γ 線線量率の減衰を評価した結果^{(16),(17)}を示すが、この結果によればキャニスタ外面における γ 線量は高々 10 krad/h(=100 Gy/h)であることが判る。そこで、線量率の影響をパラメトリックに検討することも踏まえて、照射下腐食試験に必要な γ 線線量率は最大 1 kGy/h 程度と見積もった。図 3.3-1 は ⁶⁰Co 線源を 1、5、10 PBq とした時の、線源からの距離と吸収線量の関係を試算した結果を示す。ここで ⁶⁰Co 線源を γ 線源とした時の実効線量率 $0.305 \mu\text{Sv}\cdot\text{m}^2/\text{MBq}\cdot\text{h}$ 、 γ 線の吸収線量は実効線量の 1 倍とした。この

図より、 γ 線源と試験装置の距離を0.5 m以内とすると距離に対する減衰が大きくなり、試験装置内での奥行き方向に照射条件のばらつきが大きくなることが考えられる。よって γ 線源から0.5~1.5 mの範囲に装置を設置して吸収線量1 kGy/hを得ようとする、1 PBq以上、望ましくは5 PBq以上の ^{60}Co 線源を有する照射施設を選定する必要があることが判る。

表 3.3-1 は高崎研 γ 線照射施設の主な諸元を示す⁽¹⁹⁾。ここに示すように、様々な放射エネルギーの ^{60}Co 線源の照射用セルがあり、照射試験の目的によって適宜選定することが可能である。図 3.3-3 は一例として、(a) γ 線照射用セルの概観、(b) γ 線線源の駆動方法、(c) セル内に設置された照射用恒温槽を示す。 γ 線照射用セル内には線源を保護するカバーと照射用機器又は試験体設置のための定盤が配置され、所望の位置に照射用機器や試験体を設置することが出来る。照射時には γ 線源が格納用プールより保護カバー内に押し上げられる構造となっている。また図 3.3-3 (c) に示すように、既に γ 線照射下で使用可能な恒温槽の実績があることから、この装置をベースとして湿度の制御・維持のための機能付与に着目し、照射下腐食試験装置の詳細設計を実施していくこととなる。

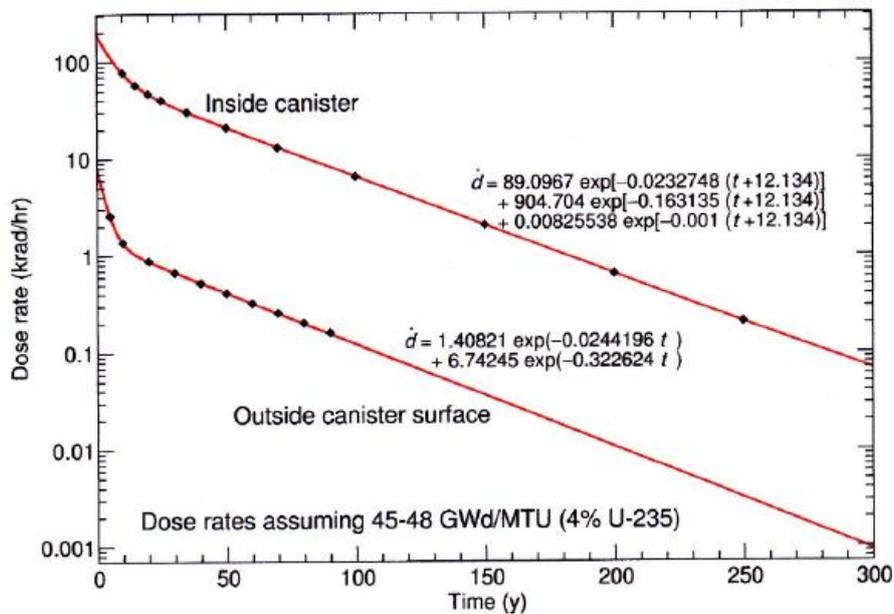


図 3.3-1 ステンレス鋼キャニスタの内外面における γ 線線量率減衰の評価結果^{(17),(18)}
(1 krad/h=10 Gy/h)

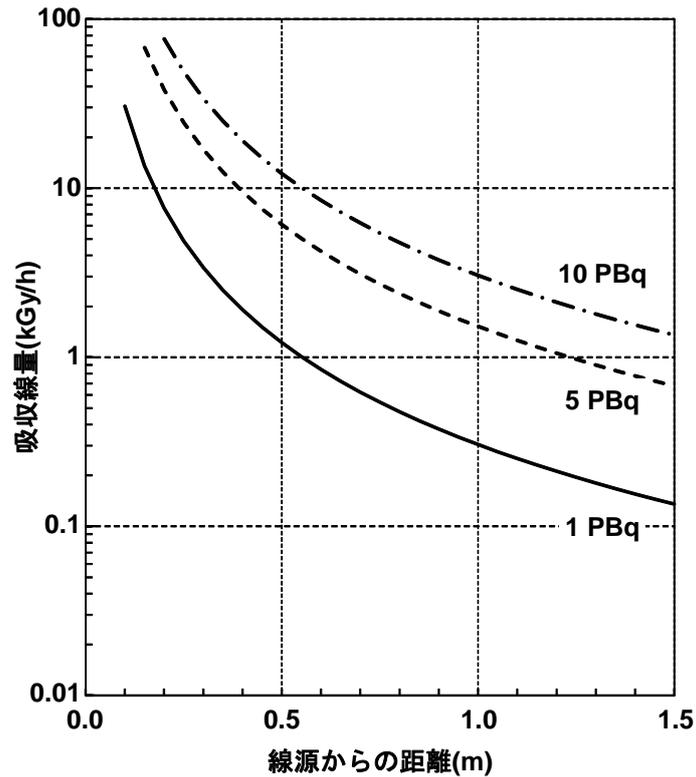


図 3.3-2 線源からの距離と吸収線量の関係

表 3.3-1 日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所 γ 線照射施設の主な諸元⁽¹⁹⁾

施設名称	コバルト60 (PBq*)		照射室数	主な研究用途
	貯蔵能力	放射能		
コバルト第1棟	55.0	13.6	3	原子力施設などの材料や機器・部品等の耐放射線性試験 高分子材料の放射線効果の研究
コバルト第2棟	18.5	13.2	3	高分子の改質、機能性材料創製の研究 線量計計測技術の開発
食品照射棟	14.8	2.87	2	宇宙半導体素子の耐放射線性研究 バイオ技術の研究開発

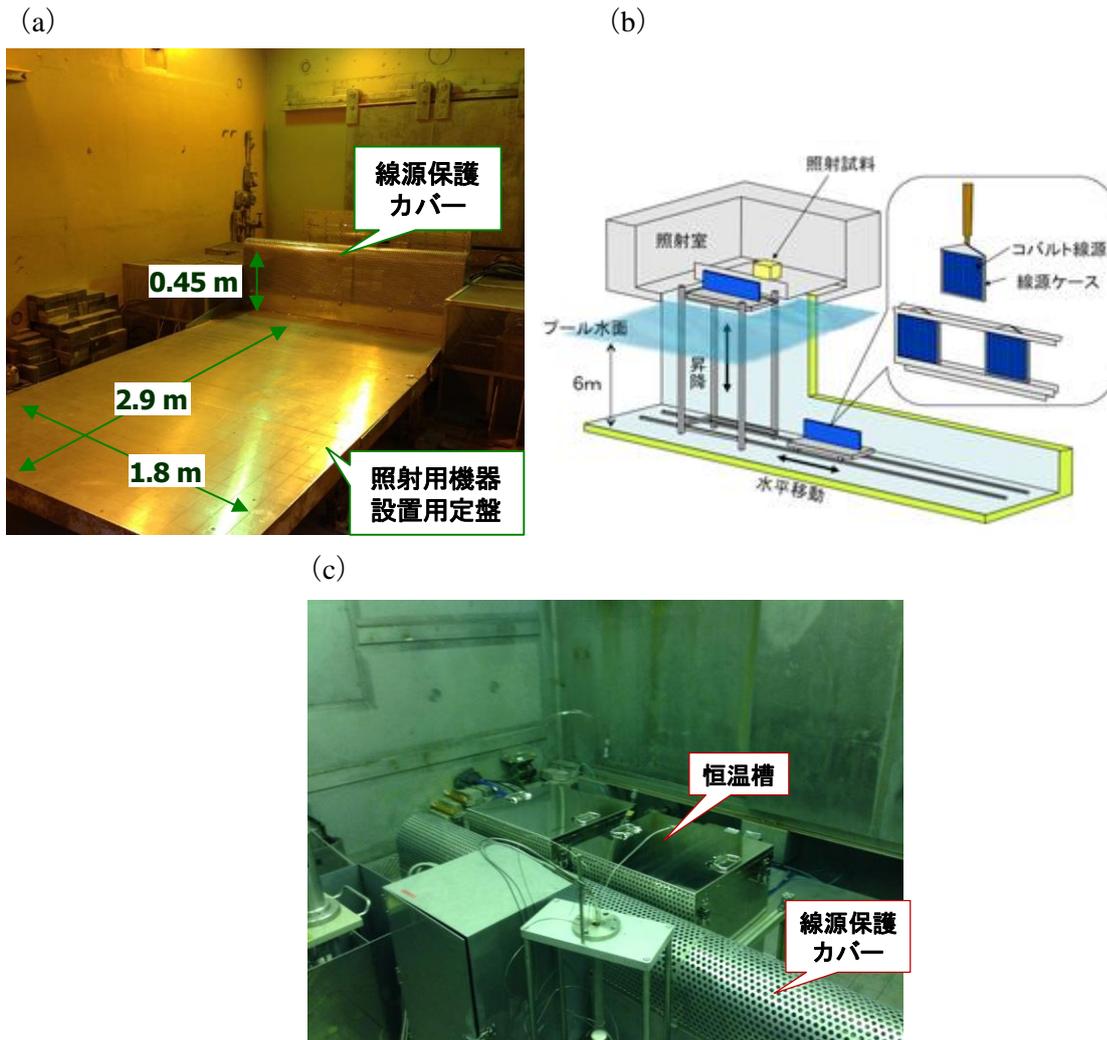


図 3.3-3 高崎量子応用研究所の γ 線照射用セルの例 (a) γ 線照射セル内部の概観、
(b) γ 線源の駆動方法⁽¹⁸⁾、(c) 照射セル内に配置された恒温槽

3.3.3 放射線影響予測

図 3.3-1 に示したように、キャニスタ外面における γ 線量はおよそ 10 krad/h (=100 Gy/h) である^{(17),(18)}。ステンレス鋼上に水膜が形成された場合、この放射線によって水の放射線分解が起こり、生成する酸素等の酸化種が腐食電位に影響を与えることが懸念される。ステンレス鋼の SCC 発生に対する放射線の影響を予備的に評価するために、水膜中のラジオリシス現象をシミュレーションするモデルを構築し、照射下における材料近傍の酸素濃度の変化を調べた。

照射下水膜中に存在する酸素は、①気液平衡、②水の放射線分解による生成の 2 通りのプロセスを経て材料近傍に蓄積すると考えられる。炭素鋼等容易に腐食する材料の場合には、材料近傍に蓄積した酸素は材料の腐食反応によって消費されるため、水膜の中に酸素濃度分布が生じることになる。一方ステンレス鋼の場合には、材料近傍における酸素の消費は少なく、放射線分解によって蓄積した酸素は気液平衡に従って大気へ放出されることになると考えられる。ステンレス鋼上の水膜中の酸素挙動に関する知見はこれまでにほとんどないため、本研究では炭素鋼の大気腐食に関する水膜モデルを基に酸素挙動をモデル化し、それをステンレス鋼に拡張した。

始めに炭素鋼の大気腐食モデル計算について説明する。炭素鋼上の水膜中の酸素挙動は山崎

らによってモデル化されている⁽²⁰⁾。計算に使用した酸素濃度分布の概要を図 3.3-4 に示す。水膜中では材料近傍において酸素が消費され、気相からは酸素が供給されるため、水膜中に酸素の濃度分布が生じる。気液界面における酸素濃度 (C_s) は気液平衡に基づく酸素濃度 (C_{sat}) より低くなり、気相からの酸素の供給速度はこの C_{sat} と C_s の濃度差によって決定される。計算では水膜を複数の層に分割し、それぞれの層の間での物質の移行が Fick の法則に基づいて行われるように設定した。水膜厚さは相対湿度 (RH) と付着塩分量 (W_s) によって推定できることが細谷、押川らによって示されており^{(21),(22)}、本研究では彼らのモデルを採用した。一方、ラジオリシス計算を行うためには、水の放射線分解の化学反応に関するデータセットが必要となる。本研究では Elliot によって整備された純水の放射線分解反応セット⁽²³⁾及び、Kelm らによって整備された海塩成分の反応セット⁽²⁴⁾を用いた。これらのデータセットは数十個の化学反応式とそれぞれの反応の速度定数から成っている。水膜中の各層に存在する各化学種の時間変化は式 (3.3-1) のように表現される。

$$\frac{dc_i^N}{dt} = AgE + \sum k_k c_k^N - \sum k_i c_i^N + \sum k_{kl} c_k^N c_l^N - \sum k_{ij} c_i^N c_j^N - D_i \nabla^2 c_i^N + D_i \nabla^2 c_i^{N+1} \quad (3.3-1)$$

ここで、 c_i^N は第 N 層の化学種 i の濃度を指す。 A は定数、 g はプライマリ収量 (1 J の放射線によって生成する化学種のモル数で表現される)、 E は水の吸収線量、 k_i は化学種 i の一次反応の速度定数、 k_{ij} は化学種 i, j の二次反応の速度定数、 D_i は化学種 i の水中での拡散係数を表す。第一項は放射線のエネルギーによる化学種の湧き出しを、第二、三項は一次反応による化学種 i の生成と減衰を、第四、五項は二次反応による化学種 i の生成と減衰を、第六項、七項は化学種の拡散による層外への流出と流入を表している。計算には複合化学反応の動的モデリングソフトウェア Facsimile を使用した。

試算として、 $RH = 95\%$ 、 $W_s = 1 \text{ g/m}^2$ の条件で形成された厚さ約 $10 \mu\text{m}$ の炭素鋼上の水膜中の酸素濃度の時間変化を層毎に計算した。結果を図 3.3-5, 6 に示す。水膜中の層の数は 30 と設定した。図 3.3-5 は未照射の結果、図 3.3-6 は 100 mGy/s ($= 360 \text{ Gy/h}$) のガンマ線照射下の結果である。どちらの場合も初期の酸素分布が維持される結果となり、放射線の有無による酸素濃度の変化は確認されなかった。

このモデルをステンレス鋼上の環境に適用するにあたって、以下の初期条件を仮定した。

- ① ステンレス鋼表面での酸素の消費は起こらない。
- ② 水膜中の酸素濃度は大気飽和時の濃度 (C_{sat}) とする。

照射下計算結果を図 3.3-7 に示す。層間に濃度分布は生じず、照射最後に酸素濃度が微増するという結果が得られた。酸素濃度が増加したのは、ラジオリシスにより生成する酸素濃度が大気への移行速度を上回っているためであると考えられる。計算機の能力により現在は 100 秒程度までの結果しか得られていないが、より長時間の照射ではさらに酸素濃度が増加する可能性がある。

ここまでの計算結果から、ステンレス鋼上の水膜の放射線分解では水膜中の酸素濃度が大気環境の飽和酸素濃度より増加する可能性があることがわかった。これは照射下試験の必要性を示唆するものである。今後はより長時間の予測を可能とするためのモデルの改良を進めるとともに、様々な線量率、相対湿度、付着塩分量の条件の下での酸素濃度を予測することを計画している。

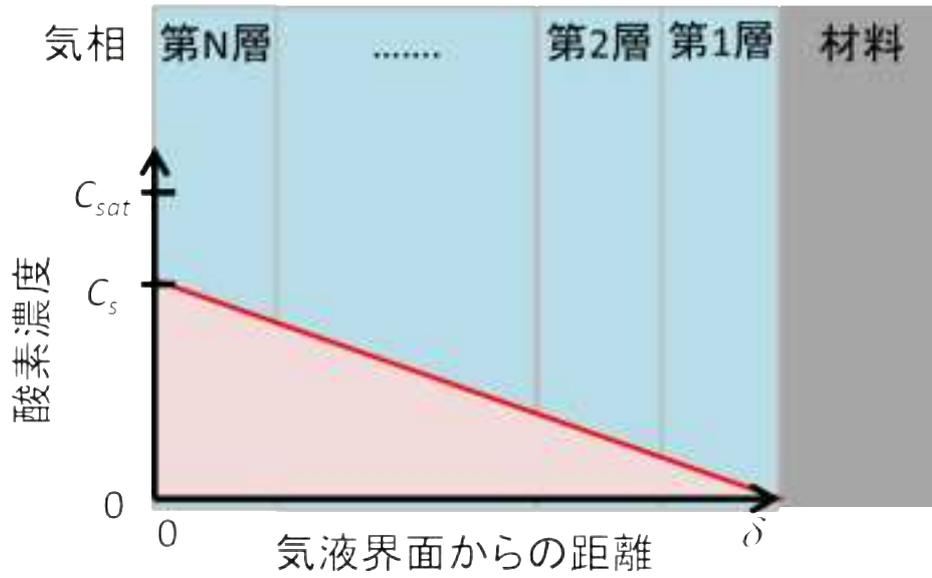


図 3.3-4 水膜中の酸素濃度分布のモデル

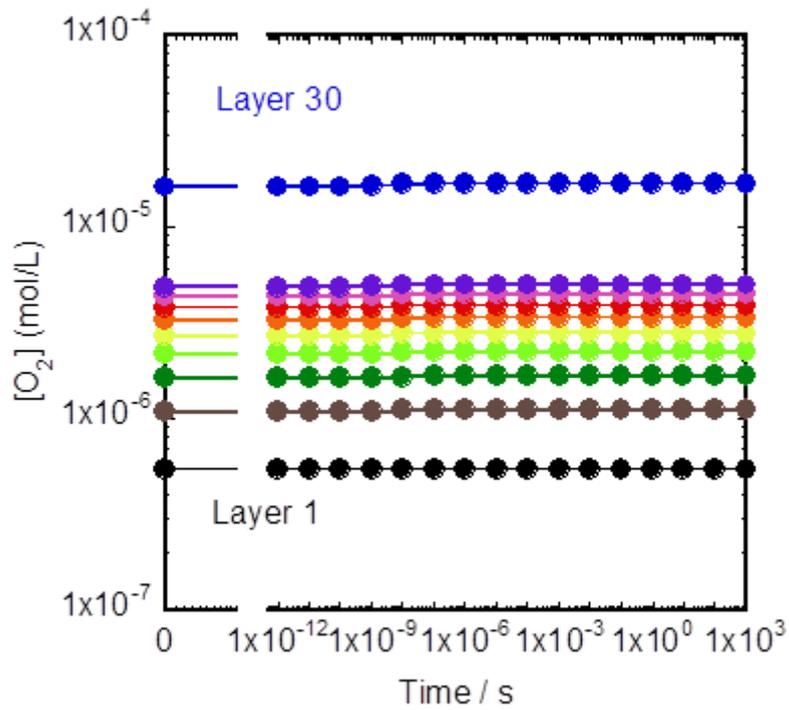


図 3.3-5 炭素鋼上に $RH = 95\%$ 、 $W_s = 1 \text{ g/m}^2$ の条件で形成された水膜中の酸素濃度の非照射下における時間変化

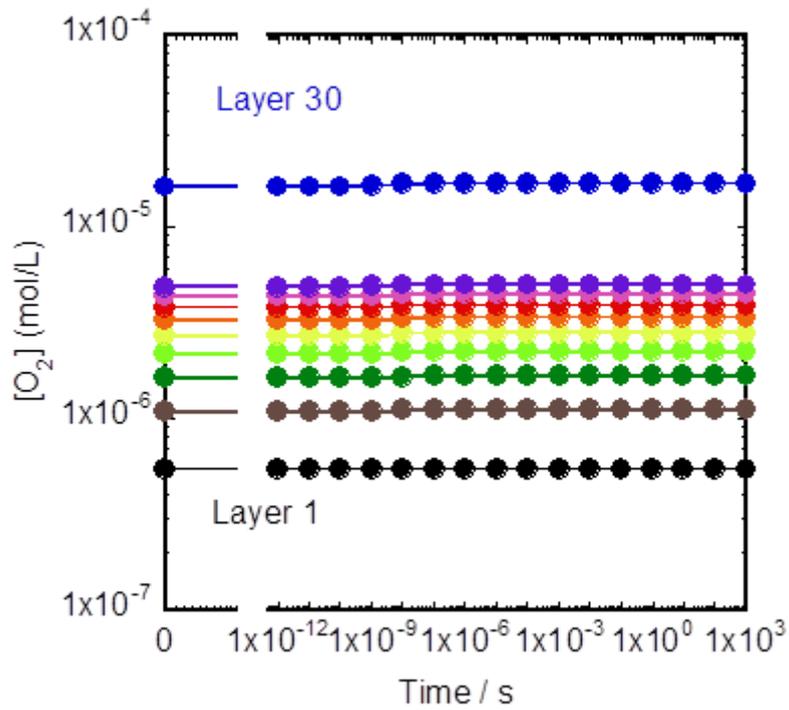


図 3.3-6 炭素鋼上に $RH = 95\%$ 、 $W_s = 1 \text{ g/m}^2$ の条件で形成された水膜中の 360 Gy/h のガンマ線照射下における酸素濃度の時間変化

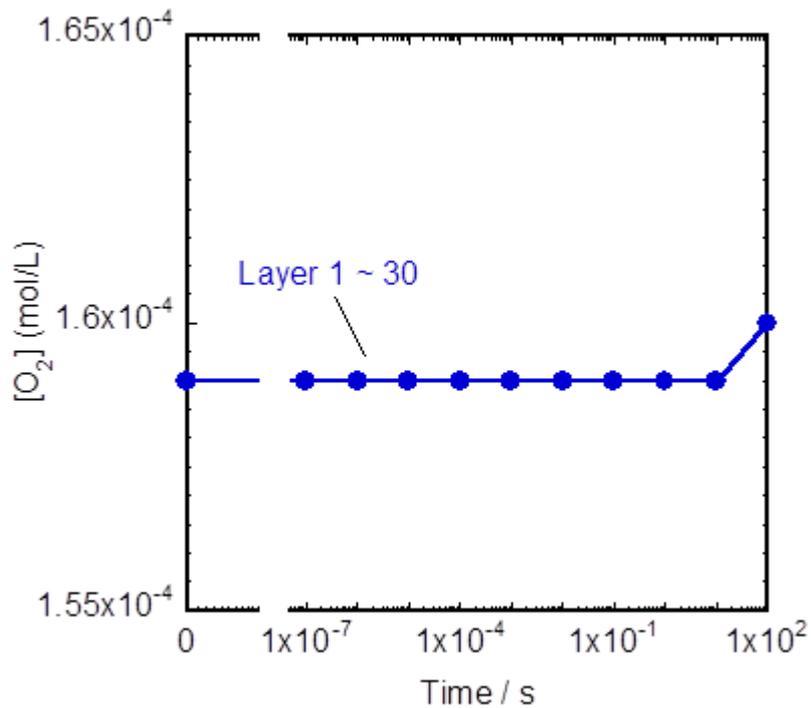


図 3.3-7 ステンレス鋼上に $RH = 95\%$ 、 $W_s = 1 \text{ g/m}^2$ の条件で形成された水膜中の 360 Gy/h のガンマ線照射下における酸素濃度の時間変化

第3章 参考文献

- (1) ISO, Corrosion of metals and alloys -Accelerated cyclic corrosion tests with exposure to synthetic ocean water salt deposition process -“Dry” and “wet” conditions at constant absolute humidity, ISO 16539, (2013).
- (2) (財)日本規格協会, JIS G 0580 ステンレス鋼の電気化学的再活性化率の測定方法, (2003)
- (3) (財)日本規格協会, JIS G 0551 鋼-結晶粒度の顕微鏡試験方法, (2013).
- (4) (財)日本規格協会, JIS G 0553 鋼のマクロ組織試験方法, (2012).
- (5) (財)日本規格協会, JIS G 0571 ステンレス鋼のしゅう酸エッチング試験方法, (2003).
- (6) (財)電力中央研究所, コンクリートキャスク貯蔵技術－経済的な中間貯蔵実用化への挑戦－, 電中研レビュー No.52, (2006).
- (7) ASTM G39-99, Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens. ASTM Int., West Conshohocken, PA, USA (2011).
- (8) 白井孝治, 谷純一, 三枝利有, コンクリートキャスク方式による使用済燃料貯蔵の実用化研究－304L ステンレス鋼キャニスタの塩化物応力腐食割れ防止に対する成立性評価－, 電力中央研究所報告, N10035, (2011)
- (9) (財)日本規格協会, JIS G 4304 熱間圧延ステンレス鋼板及び鋼帯, (2005).
- (10) (財)日本規格協会, JIS G 4305 冷間圧延ステンレス鋼板及び鋼帯, (2005).
- (11) (財)電力中央研究所, 平成20年度リサイクル燃料資源貯蔵技術調査等(中間貯蔵設備等長期健全性等試験のうち貯蔵設備長期健全性等調査)報告書, (2009).
- (12) 林原仁志, 黛正己, 水谷義弘, 谷純一, SUS304 ステンレス鋼の大気中塩化物応力腐食割れに及ぼす負荷応力の影響, 日本金属学会誌 Vol.70, No.12, 1012-1015 (2006).
- (13) 後藤将徳, 谷純一, 白井孝治, コンクリートキャスク方式による使用済燃料貯蔵の実用化研究－304L, 316L ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ感受性評価－, 電力中央研究所報告: N12023 (2013).
- (14) 中田潮雄, 森田 大, 辻川茂男, 建築物の付着海塩量と SUS304 の耐食性, 第47回材料と環境討論会講演集, pp.17-20 (2000).
- (15) T. Prosek, A. Le Gac, S. Le Manchet, E. Johansson, C. Lojewski, A. Fanica, C. Canderyd, F. Dupouiron, T. Snauwaert, F. Maas, B. Droesbeke, D. Thierry, Application limits of austenitic and duplex stainless steels under chloride deposits in atmospheric conditions, 19th International Corrosion Congress, November 2-6, 2014, Jeju, Korea (2014).
- (16) (財)日本規格協会, JIS Z 2343-1 非破壊試験－浸透探傷試験－第一部：一般通則, (2001).
- (17) R. Wittman, Radiolysis model sensitivity analysis for a used fuel storage canister, FCRD-UFD-2013-000357 PNNL-22773.
- (18) E. C. Buck, R. S. Wittman, F. N. Skomurski, K. J. Catrell, B. K. MacNamara, C. Z. Soderquist, Radiolysis process modeling results for scenarios, FCRD-UFD-2012-000199 PNNL-21554.
- (19) http://www.taka.jaea.go.jp/tiara/665/index_Co.html
- (20) T. Yamazaki, A. Nishikata, T. Tsuru, Zairyo-to-Kankyo, 50, 30-33 (2001).
- (21) W. Oshikawa, T. Shinohara, S. Motoda, Zairyo-to-Kankyo, 52, 293-298 (2003).
- (22) Y. Hosoya, T. Shinohara, W. Oshikawa, S. Motoda, Zairyo-to-Kankyo, 54, 391-395 (2005).
- (23) A. J. Elliot, D. M. Bartels, The Reaction Set, Rate Constants and G-values for the Simulation of Radiolysis of Light Water over the Range 20° to 350°C Based on Information Available in 2008, 153-127160-450-001, Atomic Energy of Canada (2009).

- (24) M. Kelm, E. Bohnert, A Kinetic Model for the Radiolysis of Chloride Brine, Its Sensitivity Against Model Parameters and a Comparison with Experiments, FZKA 6977, Forschungszentrum Karlsruhe (2004).

4. 実環境下における気中塩分モニタリング

4.1 はじめに

コンクリートキャスクを用いる使用済燃料貯蔵施設（中間貯蔵施設）に係る技術検討報告書⁽¹⁾においては、コンクリートキャスクの基本的安全機能として、密封機能を要件として規定している。この機能に影響を与えるメカニズムのうちの一つとして、「外面からの腐食（応力腐食割れを含む）」が挙げられており、「特に、冷却空気によって持ち込まれる塩分付着により応力腐食割れが発生するおそれ」があることを指摘し、それへの対策として「塩分付着環境の改善」等を指摘している。

キャニスタの表面は外気により直接冷却されるので、空気中に塩分（特に、応力腐食割れにつながる海水起源の塩分）が存在する環境においては、キャニスタ表面に塩分が付着することを想定する必要がある。付着した塩分が、ある一定量に達し潮解する条件が持続すると、局部腐食が発生し、応力腐食割れ（以下、SCC と略称）に至る可能性が高くなる。したがって、キャニスタの長期貯蔵の安全性の確保の観点において、空気中に含まれる塩分量は、把握すべき重要な環境因子のひとつであると言え、実用化への重要なシナリオとして採りあげられている⁽²⁾。

本章では、重要な環境因子である気中塩分量について、平成 25 年度に購入した気中塩分モニタリング測定装置（株式会社 電力テクノシステムズ製）を用いて、大気中に含まれる塩分濃度を連続的に測定することを通じ、貯蔵環境におけるキャニスタの腐食につながる気中塩分濃度を正確に評価するための基礎的なデータを得るための検討を行う。また、これらの検討を踏まえて、更なる機器の必要性を検討する。これらの内容について以下に記述する。

4.2 空気中に含まれる塩分の測定方法

2.1 節で説明したように空気中の塩分量を測定する方法には、本事業で使用する気中塩分モニタリング装置で用いられているエジェクター法⁽³⁾以外にも、JIS Z2382 で規定されているドライガーゼ法⁽⁴⁾、ウェットキャンドル法⁽⁴⁾、旧建設省土木研究所が開発した土研式捕集器（土研法）⁽⁵⁾、ACM（Atmospheric Corrosion Monitor）法⁽⁶⁾などが知られている。以下、これらの測定法を、「貯蔵環境におけるキャニスタの腐食につながる気中塩分濃度を正確に評価する」という観点で検討する。

4.2.1 貯蔵環境における塩分の把握

エジェクター法に対する、上述したそれ以外の塩分の 4 種類の測定法には、原理的な相違に基づいた測定対象及び測定環境に対する適性が存在すると考えられる。

原理的に最も大きな相違は、エジェクター法は、空気を強制的に一定の流量で吸引し、吸引した空気中に含まれる塩成分を捕集液（超純水）に溶解する方式であることである。これに対し、その他の方法は、空気を強制的に吸引することはなく、自然環境下における風が捕集の駆動力になっている。特に、ウェットキャンドル法以外の捕集面（捕集用解放面）が平面であるドライガーゼ法、土研法、ACM 法には、捕集面に対する風の当たる角度が重要な測定条件のパラメータになる。つまり、捕集面に直角に当たる風の場合と、平行に当たる風の場合で、気中塩分が捕集される効率に差が存在することである。

これらの平面形状の測定面を有する測定方法は、自然環境下に置かれた構造物（橋脚、鉄塔、建築物など）に、自然環境下の風、降雨、降雪による気中塩分の付着、あるいは流出による塩

分付着量の増加、減少の把握に適した測定方法であると言える。しかしながら、コンクリートキャスクに限らず、キャニスタ形式での使用済燃料等の貯蔵においては、腐食の対象物は、屋内あるいは屋外に置かれた状態に拘わらず、遮蔽を兼ねたキャスク内に保管されており、気中塩分は、自然環境下の風、降雨、降雪によらず、除熱による熱対流を主な駆動力としたキャニスターキャスク間の空気の流れに伴ってキャニスタ表面に付着する挙動となる。キャニスターキャスク間は、廃棄体による高温、高線量の環境であり、また、隙間は約十数 cm と狭いため、隙間内で付着塩分量をドライガーゼ法等の方法により直接測定することには多くの技術的課題を克服する必要があると考えられる。

これらのことから、貯蔵環境における塩分の把握方法としては、間接的な方法であるが、キャスク内に流入する空気中に含まれる気中塩分濃度を測定し、2.2 節で示した塩分付着速度に対する比例定数 (A_3) を用いて、キャニスタ表面への付着量を推定する方法が合理的と考えられる。

4.2.2 気中塩分モニタリング装置の概要

気中塩分モニタリング装置は、(株)電力テクノシステムズと(財)電力中央研究所(以下、電中研と略称)の共同開発によるエジェクター式の気中塩分濃度を測定する装置である。測定主要部に特許(登録日2013年11月15日 特許第5409185号)の方法を用いており、大気中の塩分を捕集液(超純水)に溶解し、捕集液の電気伝導率変化を連続測定するとともに、測定データや運転状況をデータ通信により遠方で監視することで、長期間の無人運転が可能な測定装置である。

装置の概要を図 4.2-1 に示す。測定原理は、

- ①大気中の塩分をミキシング部で捕集液に溶解。
 - ②捕集液の電気伝導率の時間変化から気中塩分(等価塩分)濃度を算出。
 - ③自動サンプリングされる捕集液を別途分析することにより溶解しているイオンの詳細を明らかにする。
- である。

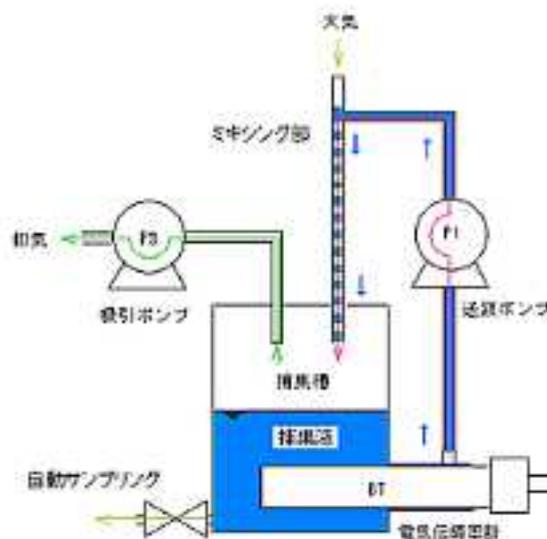


図 4.2-1 気中塩分モニタリング装置の概要 (電力テクノシステムズ社 HP http://www.dentec.co.jp/business_contents/product_sale/salimeter.html より)

装置の仕様の一部を表 4.2-1 に示す。

表 4.2-1 気中塩分モニタリング装置の仕様（電力テクノシステムズ社 HP http://www.dentec.co.jp/business_contents/product_sale/salimeter.html より）

測定項目	電気伝導率、吸引空気量(気象データのオプション追加可能)
測定範囲	電気伝導率(0~20 μ S/cmまたは0~200 μ S/cm) 吸引空気量(1.5~15l/min)
測定条件	2分間隔で連続測定
動作監視	通信(1回/日)によるデータ収集、運転状況の遠方監視
サンプリング	等間隔で捕集液を6回分自動サンプリング 捕集液自動交換および自動洗浄機能
電源	電源AC100V、5A コンセントから供給
装置寸法、重量	700W×400D×700H(単位mm)突起部を除く、60kg
通信	携帯電話回線(データ転送数4ch)

4.3 長期の気中塩分モニタリング

貯蔵環境におけるキャニスタの腐食につながる気中塩分濃度を正確に評価するための基礎的なデータを得るための検討に資するため、東日本の太平洋沿岸における長期にわたる気中塩分濃度のモニタリング測定を実施した。測定に使用する装置は、4.2.2 で記載の気中塩分モニタリング装置で、「平成 25 年度リサイクル燃料資源貯蔵技術調査等（中間貯蔵設備長期健全性等試験のうち実環境下でのキャニスタの腐食試験等）事業」により納入されたものである。今回の測定では、オプションとして、風向風速計、温度湿度計、雨量計も設置した。

4.3.1 測定場所及び設置状況

平成 26 年 6 月 20 日に、独立行政法人 日本原子力研究開発機構（以下 JAEA と略称）の原子力科学研究所（茨城県那珂郡東海村）（以下、原科研と略称）の敷地内の環境シミュレーション試験棟（facility of Simulation Test for Environmental radionuclide Migration、以下、STEM と略称）の建屋玄関東側の芝生上の消火栓脇に、気中塩分モニタリング装置を設置した。設置の状況を図 4.3-1 に示す。



図 4.3-1 気中塩分モニタリング装置の設置状況

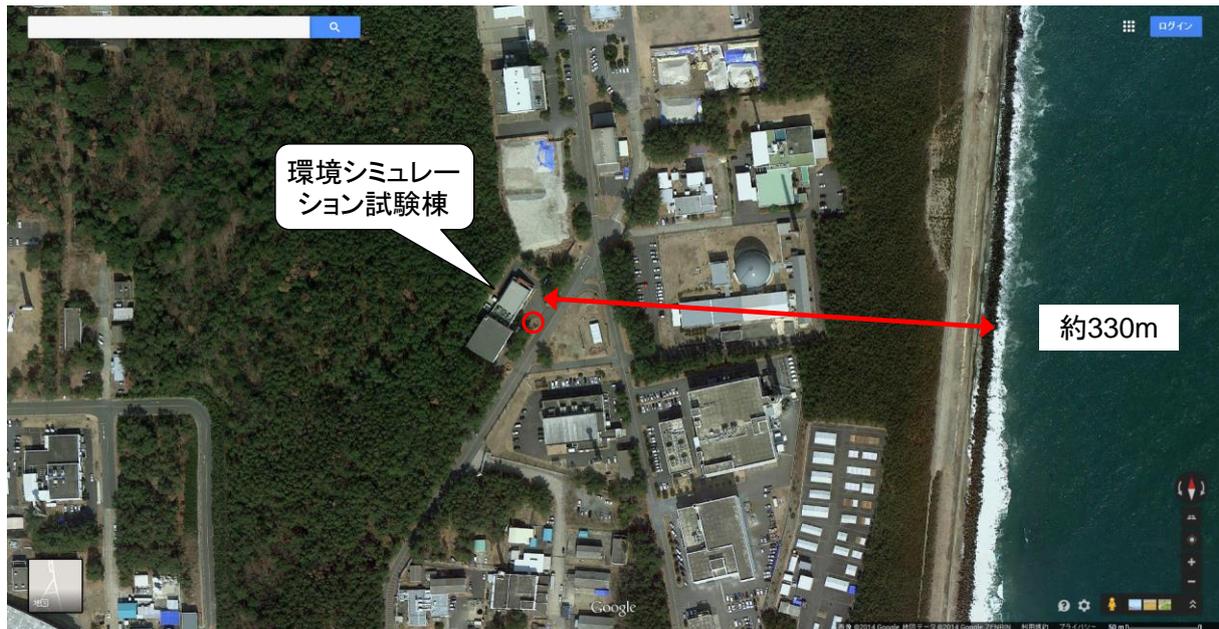


図 4.3-2 気中塩分モニタリング装置の設置位置 (Google)

設置位置は、太平洋から西側内陸に約 330m の位置で (図 4.3-2 参照)、標高は約 12.4m である。電源は、STEM 建屋内の分電盤より、既設の共同溝を利用し、消火栓脇に設置した気中塩分モニタリング装置専用の電源ボックスから供給している。データの送信は気中塩分モニタリング装置に取り付けられている DoCoMo 用モデムにより、一般公衆携帯電話回線により装置製作メーカーのサーバに 1 日 1 回、9:00 に送信される。携帯回線で送信されるデータは、電気伝導度、空気吸入量、風向、風速を電流、電圧出力したもので、データを所定の変換式で計算することで、実際の測定値が得られる。これら 4 つの項目以外の、温度、湿度、雨量のデータは、気中塩分モニタリング装置内に設置したデータロガーに収録され、およそ 2 ヶ月に 1 回の頻度で実施される捕集液の回収時に、装置製作メーカーのパソコンに直接接続し、交信することにより回収する。なお、LAN ケーブルも電源ケーブルと同時に配線し、STEM 内のデータ収録装置にもデータを収録できるようにした。データ収録装置により、装置製作メーカーのサーバにアクセスすることで、データを収録することができる。

STEM 消火栓脇に装置を設置した後、平成 26 年 7 月 16 日 12 時 16 分から測定を開始した。測定項目及び測定間隔は、電気伝導度、空気吸入量、風向、風速については 2 分間隔、気温、湿度、降水量については 20 分間隔である。なお、気温、湿度、降水量が 20 分間隔なのは、装置内に設置したデータロガーのメモリ容量に制限があるためで、およそ 2 が月に 1 回の頻度で捕集液を回収する間隔に十分な余裕を持って保持できるデータ数としたためである。

7/16 の測定開始以降、7/26、8/5、8/15、8/25 に気中塩分捕集液の自動採取・洗浄を実施した。自動採取の間隔は、これまでに電中研や各電力会社等で、同装置を用いて実施されてきた運用に倣ったものであり、間隔を変更することは技術的に可能である。8/26 には、捕集液が回収され、電気伝導度 (以下、EC と略称)、pH、イオン濃度が測定された。なお回収のため 26 日にも採取・洗浄操作を実施したが、測定期間が短かったため、試料としての取扱はしていない。

回収した捕集液を取り扱う試料採取ビンは、純水で超音波洗浄し、洗液の EC を測定することで清浄度を確認し、乾燥させたものを使用した。試料を採取ビンに移す際は、ろ過 (クロマ

トディスク 0.45 μm) し、pH (堀場製作所社製 B-173) 及び EC (堀場製作所社製 B-212) の測定を行った。さらに、0.45 μm のフィルタでろ過した後、イオンクロマトグラフィー (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 ICS-1500) によりイオン濃度分析を行った。

以後、9/5、9/15、9/25、10/5 に自動採取・洗浄を実施した。10/10 に捕集液を回収し、イオン濃度等を測定した。その際、回収のため採取・洗浄操作を実施したが、今回は、約 5 日間の測定期間の試料が採取できたため、試料として取り扱うこととした。

以降、10/20、10/30、11/9、11/19、11/29、12/9 に自動採取・洗浄を実施し、12/12 に捕集液を回収してイオン濃度等を測定した。その後、2015/1/4、1/14、1/24、2/3、2/13、2/23 に自動採取・洗浄を実施し、平成 27 年 2 月 24 日に捕集液を回収してイオン濃度等を測定中となっている。なお、次の試料採取は、4.5 に述べる 2 台目の気中塩分モニタリング装置の運用と同期させるため、平成 27 年 4 月初旬を予定している。

測定を実施した際に、以下のような欠測が発生した。

- ①7/16～8/25 は北西～北北西が感知不能で欠測。
- ②8/26～10/23 は温度、湿度欠測。
- ③10/8 は STEM 停電 (電気保安法による計画停電) のため約 6 時間欠測。
- ④12/10～12/25 は EC 欠測。

ここで、①については、風向計のアナログ出力装置に取り付けた乾電池 4 本のうち 1 本が電圧不足のため、出力されない方位が生じた。風向計の出力は、0 V=北、0.25 V=東、0.5 V=南、0.75 V=西、1 V=北となっているが、各乾電池はそれぞれ 0.25 V ずつ割り当てられており、これらのうちの 1 部分を割り当てられていた乾電池が電圧不足だったことが原因と考えられる。以前は動作確認を 4 方位の出力で行っており、出力がない方位を見落とし易い方法であったため、再発防止策として、10 方向で出力確認を行う方法に改めることとした。

②については、現場で温度、湿度のデータの吸い上げができなかったため、計測した温湿度計のデータロガーの代わりに、予備の温度湿度計のデータロガーを取り付けたものの、取り付けた予備の温度湿度計のデータロガー自体に不具合があり、正常な計測が行われなかったためである。現場でデータの吸い上げができなかった原因は、通信ケーブルの不具合によるものであった。これまで、本機器は安定して計測できていたことから、記録間隔や記録状態を中心として確認していたため、本来確認しなくてはならない重要な項目である計測値自体を見落としていたことが原因と考えられる。このため、再発防止策として、計測値に問題がないかを確認した上で計測を続けることとした。

④については、凍結防止用ヒータコントローラを交換した際に、流量調節器保護用フィルタのチューブ取付け状態が不十分だったと考えられたため、結束バンドでチューブを締め込む操作を行ったが、この操作を行うことでチューブがひずみ、リークの原因となり、測定に不具合が生じたものと考えられた。再発防止策として、接続部をワンタッチコネクタ型のフィルタに交換し、チューブ接続部のリークの発生問題を改善した。

なお、全てのデータを携帯回線に載せる方策は、不具合をできるだけ早く検知するには良い方法であり、携帯回線により多くのデータを送信することは技術的には可能ではあるものの、各部のセンサの追加や、高機能データロガーの搭載などが必要になり、装置が複雑化することでのトラブルが懸念されるため、本装置では、EC、空気吸引量、風向、風速、ならびに給水タンクの水量不足を e-mail で知らせる機能により、計測を行う上で必要なデータのみを送信することで運用している。

平成 27 年 2 月末現在で、採取・回収・分析された試料は下記の 15 試料である。

- | | | |
|-------------------|-------------------|------------------|
| ①2014/7/16～7/26 | ②2014/7/26～8/5 | ③2014/8/5～8/15 |
| ④2014/8/15～8/25 | ⑤2014/8/26～9/5 | ⑥2014/9/5～9/15 |
| ⑦2014/9/15～9/25 | ⑧2014/9/25～10/5 | ⑨2014/10/5～10/10 |
| ⑩2014/10/10～10/20 | ⑪2014/10/20～10/30 | ⑫2014/10/30～11/9 |
| ⑬2014/11/9～11/19 | ⑭2014/11/19～11/29 | ⑮2014/11/29～12/9 |

なお、以下、試料名は測定期間の最終日（試料採取日）で表すものとする。

これらの試料の内、前述のように、10/10 の試料は、測定期間が他の試料の 10 日間よりも短い 5 日間だった上、この期間内に、STEM の計画停電のため約 6 時間の欠測期間が含まれる試料となっている。

4.3.2 電気伝導度モニタによる吸引塩分量

吸引塩分量は、データロガーの EC モニタ電流値 A [mA] 値から、

$$EC = 12.518 \times A - 50.272 \quad (4.3-1)$$

$$S = 0.5446 \times EC \times 0.15 \quad (4.3-2)$$

により吸入塩分量 S [mg] に変換される。ここで、 EC は電気伝導度 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] である。式 4.3-2 の 0.15 は、捕集容器タンク内の捕集液の体積 (0.15L) を表している。

S は 2 分間隔で測定されているため、これをある期間積算（例えば 4 時間であれば 120 データ分）し、相当するデータ数で除することで、時間あたりの平均吸入塩分量を求めることができる。また、2 分毎の S を 10 日間隔の各測定期間の最初のデータから積算することで、累積塩分量を求めることができる。

なお、電気伝導度から塩分量を求めるための係数 (0.5446) は、NaCl 濃度と EC との相関係数を基に設定された値であり、従前より電力事業者が「NaCl 相当塩分量」としてデータを整理し現場で適用してきた方法に則ったものである。

さらに、気中塩分濃度は、データロガーの空気吸引量モニタ電流値 B [mA] から、

$$q = 3.1172 \times B - 12.469 \quad (4.3-3)$$

$$C = (S \times 1000) \div (q \times T / 1000) \quad (4.3-4)$$

により気中塩分濃度 C [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] に変換される。ここで、 q は空気吸引量（流量）[L/min]、 T は測定時間 [min] である。2 分毎のデータを用いる際には B はデータロガーの生データの値、 T には 2 を入力することで C が得られるが、それよりも長い期間の値を求める場合には、 S 、 q には T の期間についての平均値を入力することに留意する必要がある。

実際の測定値として 2014/7/20～23 の期間のデータを一例として図 4.3-3 に示す。気中塩分量の測定値を詳細に観察すると、ある分解量でプラスマイナスの繰り返しが測定されていることがわかる。EC モニタ電流値 A の分解能は 0.0142 mA であり、2 分間の空気吸引量は約 20L で

あるので、2分間測定における気中塩分濃度の最小分解量は約 $726 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となっている。この値は前述のプラスマイナスの値と等しい値になっていることから、チャタリングにも似たこの現象は、電流をデジタル処理する過程で、あるしきい値に対し非常に微妙な大小関係を判定することから発生するものと考えられる。これを裏付けるように、図 4.3-3 では、マイナスの数値が出現する頻度が高くなっている時間帯は、吸入塩分量の積算値の時間変化が小さい（勾配が小さい）時間帯と合致していることが見てとれる。このような機構で発生しているチャタリング状のプラスマイナス値を相殺する表計算ソフト Microsoft Excel のマクロを作成し、2分より長い期間の平均を計算する際の前処理に適用することとした。また、自動採取・洗浄時に吸引空気量が所定の値から外れることを利用し、自動採取・洗浄時における EC モニタ電流とデータを、平均値算出等の計算から除外し、積算及び平均を算出する際の誤差を低減させる機能も組み込んだ。この機能は、メンテナンス時の無効なデータを計算から排除することにも有効である。

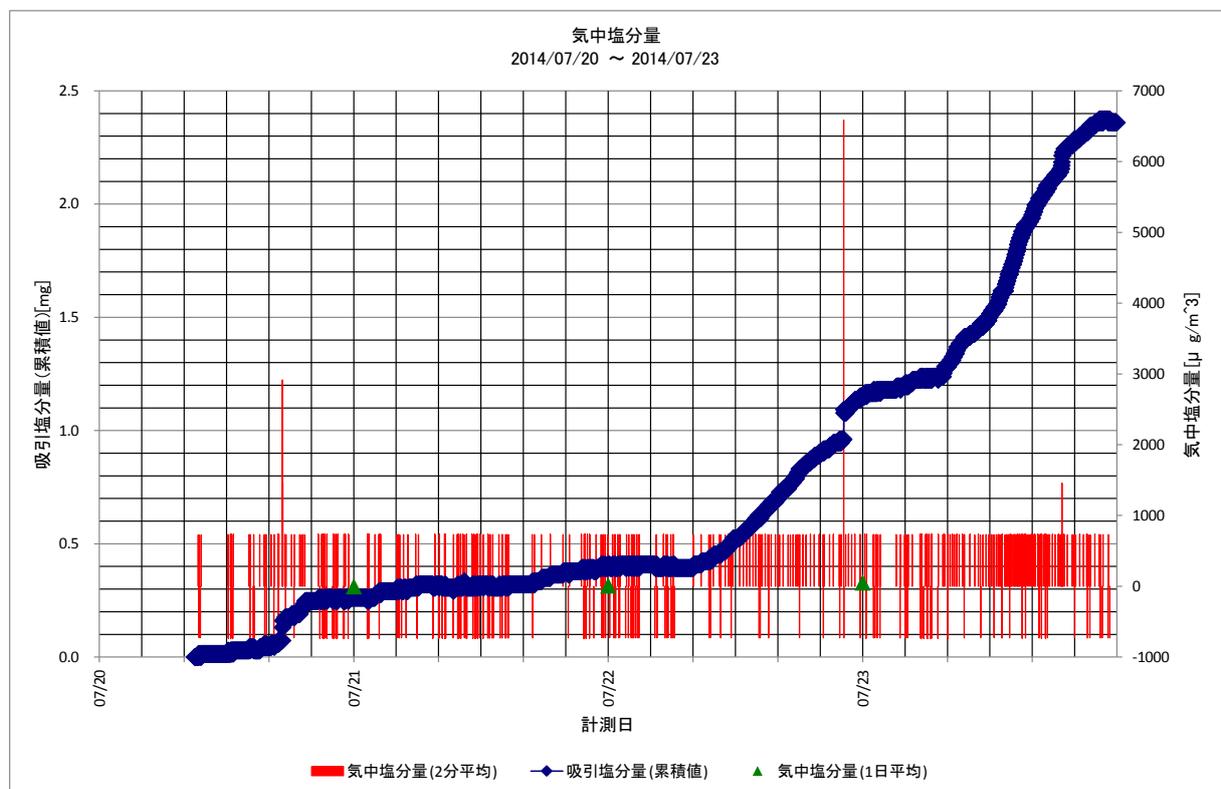


図 4.3-3 気中塩分量の測定結果（2014/7/21～23、2分間値）

上述した2分毎のデータ（生データ）に対する留意点を踏まえた上で、平均処理を実施した。平均時間には、1日周期の変化を十分に把握できる詳細さと、データ量の低減化のバランスを考慮し、4時間に設定した。

図 4.3-4～図 4.3-8 に測定開始から平成 26 年 12 月末現在までに測定された気中塩分量（2分間値を4時間平均値に変換）、吸引塩分量（累積値）及び気中塩分量の1日平均値を示す。ここで、累積吸引塩分量が時間とともに下降している時期がいくつか観測されているが、この原因として、気温の急上昇及び急下降、湿度の急上昇及び急下降などが考えられる。また、このよ

うな現象は、他の地域でこれまでこの装置により測定されたデータにも見られている。例えば、北九州港内で2014/2/4～2/14に測定されたECデータでは、およそ $6\ \mu\text{S}/\text{cm}$ の下降が観察されており、STEMにおける10/30～11/9のおよそ $4\ \mu\text{S}/\text{cm}$ の下降を上回るデータとなっている。したがって、このような現象は測定場所を問わず、何らかの条件が整うと現れると思われるため、STEMでの計測結果のみから、直ちに異常なデータとは断定できないと思われる。

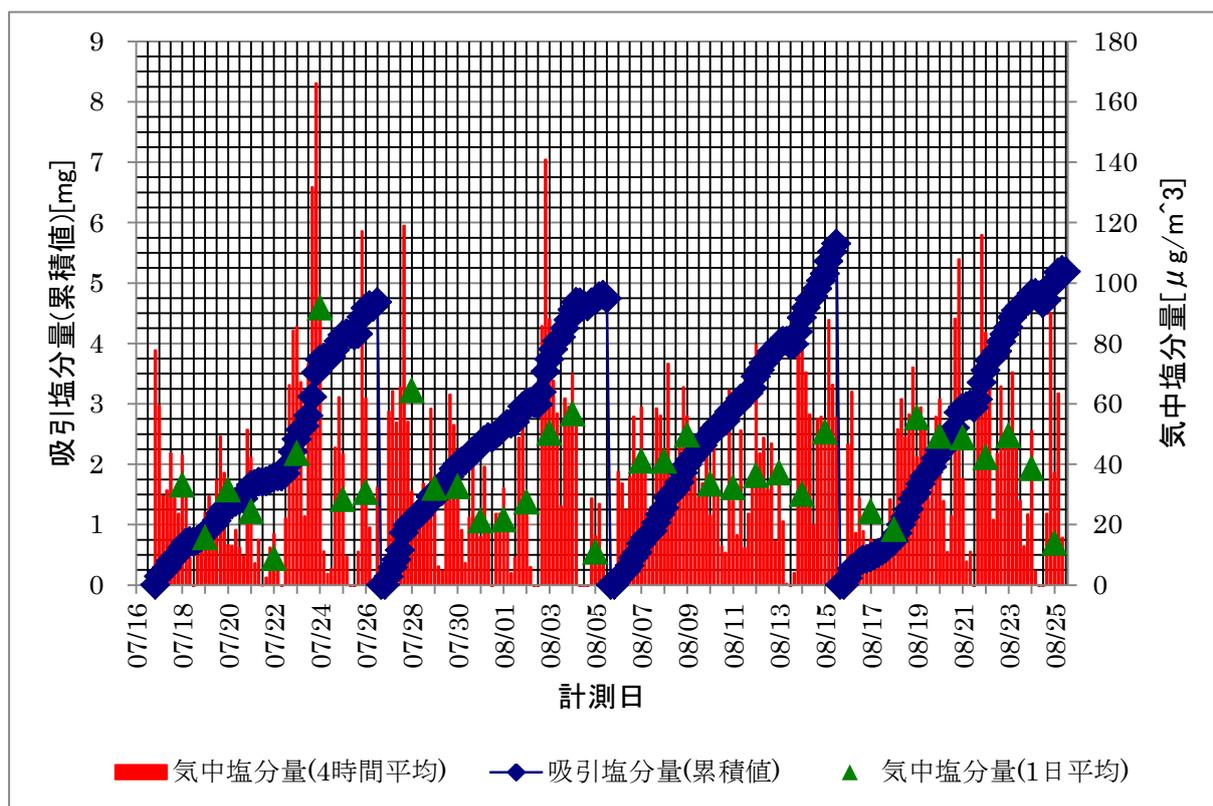


図 4.3-4 気中塩分量の測定結果 (2014/7/16～8/25、2 分間値を 4 時間平均値に変換)

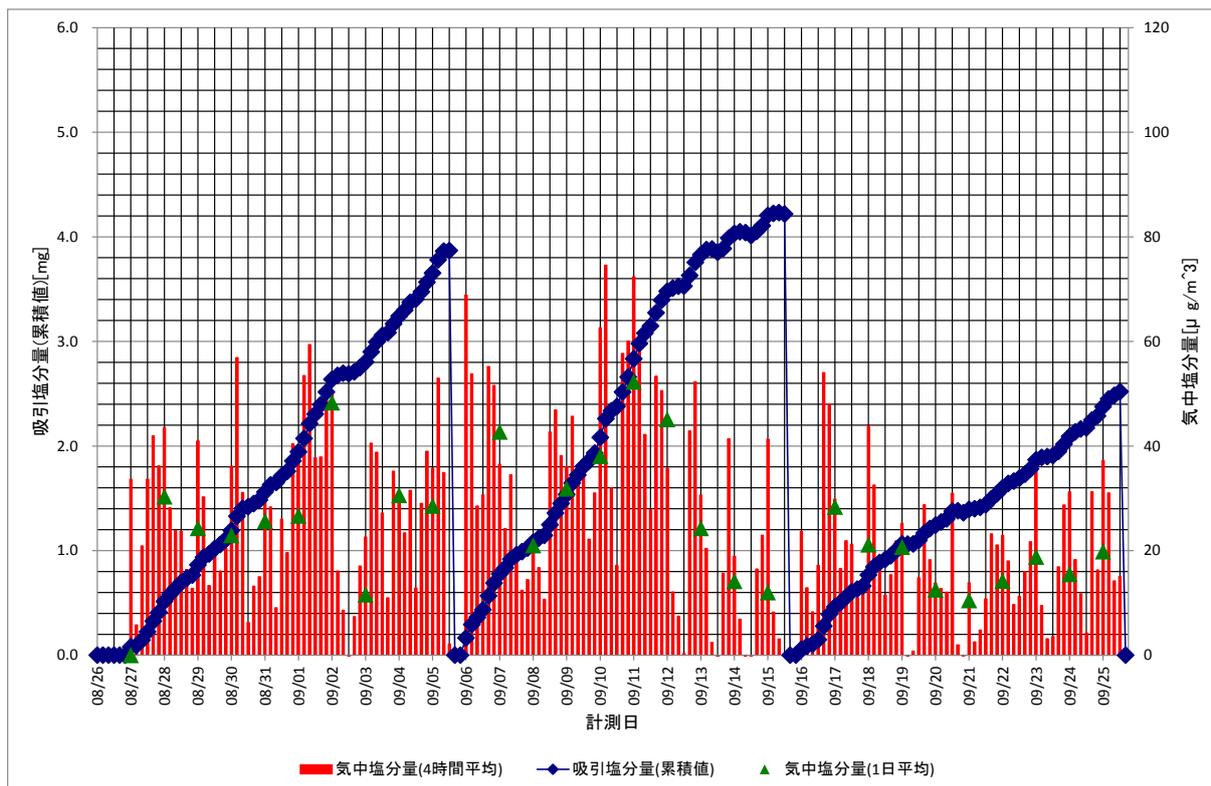


図 4.3-5 気中塩分量の測定結果（2014/8/25～9/25、2分間値を4時間平均値に変換）

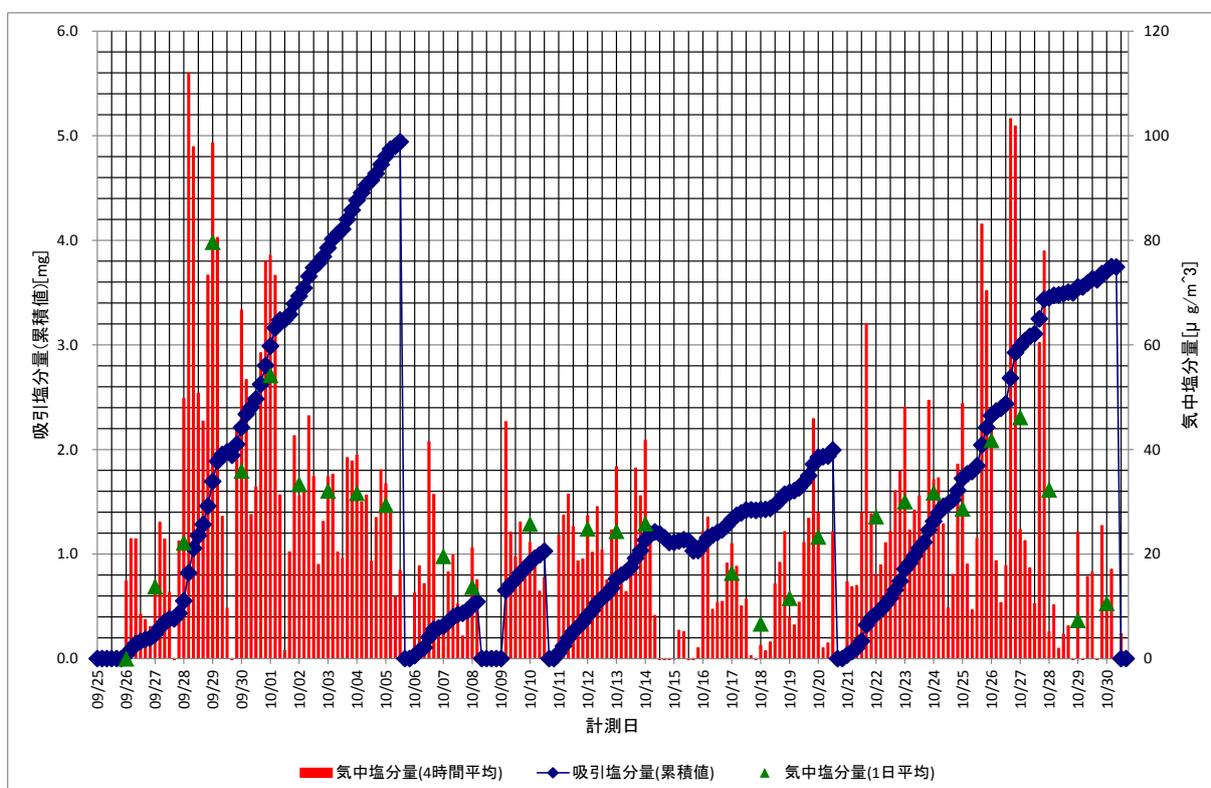


図 4.3-6 気中塩分量の測定結果（2014/9/25～10/30、2分間値を4時間平均値に変換）

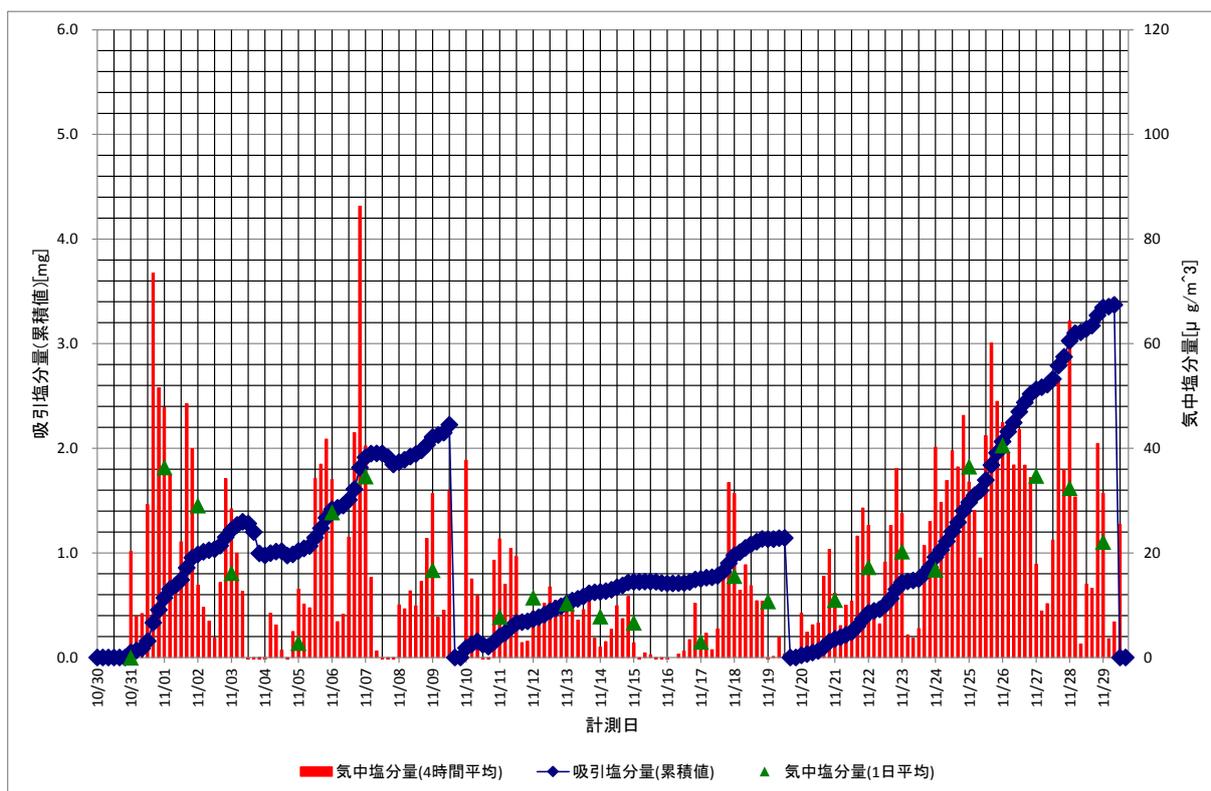


図 4.3-7 気中塩分量の測定結果（2014/10/30～11/29、2分間値を4時間平均値に変換）

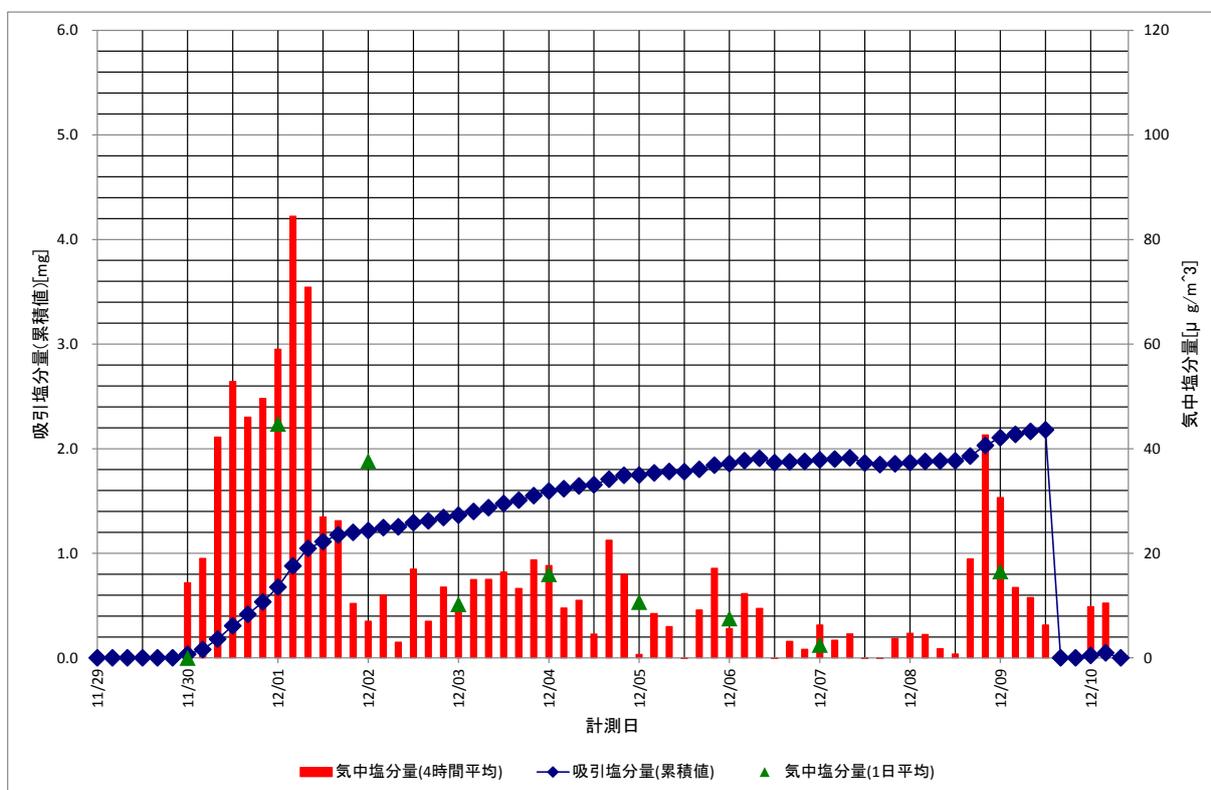


図 4.3-8 気中塩分量の測定結果（2014/11/30～12/9、2分間値を4時間平均値に変換）

これまでに採取・回収された 15 試料の測定期間に累積された吸引塩分量の経時変化を図 4.3-9 に示す。

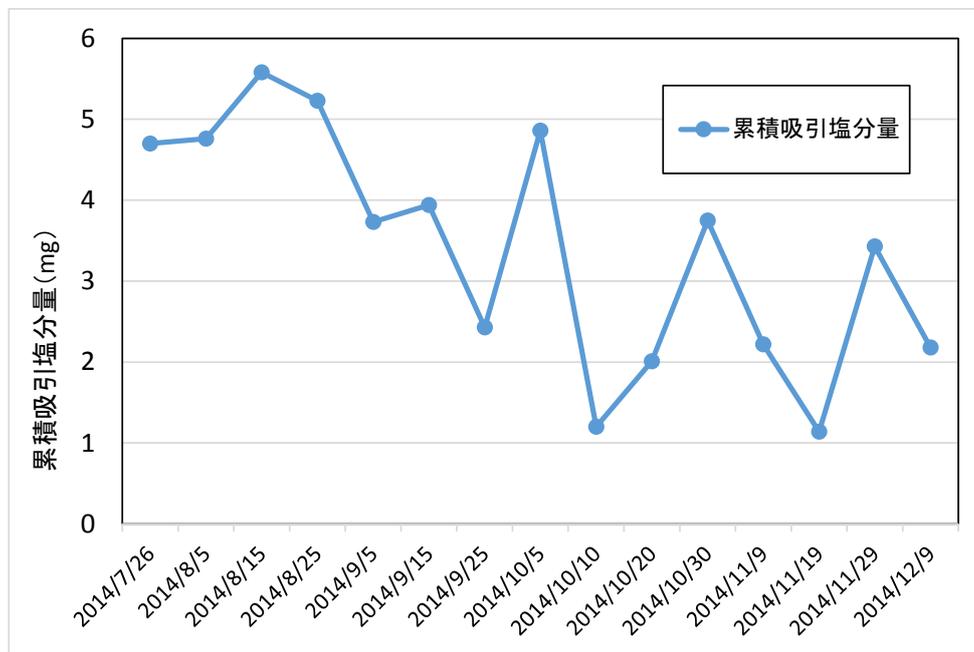


図 4.3-9 累積吸引塩分量の推移 (2014/7/21~12/9)

測定期間により高低の変動はあるものの、全体的な傾向としては、夏期から冬期にかけて減少してゆく傾向が見受けられた。なお、10/10 の値については前述のとおり、5 日間弱の測定期間であり、他の 10 日間とは異なるため比較には注意が必要である。

4.3.3 気中塩分量の累積発生率分布

気中塩分量の 4 時間平均値がどのような頻度で発生しているのかを調べる方法として、それぞれの測定期間内で観測された全 4 時間平均値を大きい順にソート（並べ替え）し、その順番で発生個数を加算してゆく操作を実行する方法がある。全てのデータの個数で、加算した値を除することで、ある値以上の 4 時間平均値が発生する割合（発生率）を求めることができる。一例として、7/16~8/25 の約 1 ヶ月間の 3 測定期間分のデータを使用した結果を図 4.3-10 に示す。

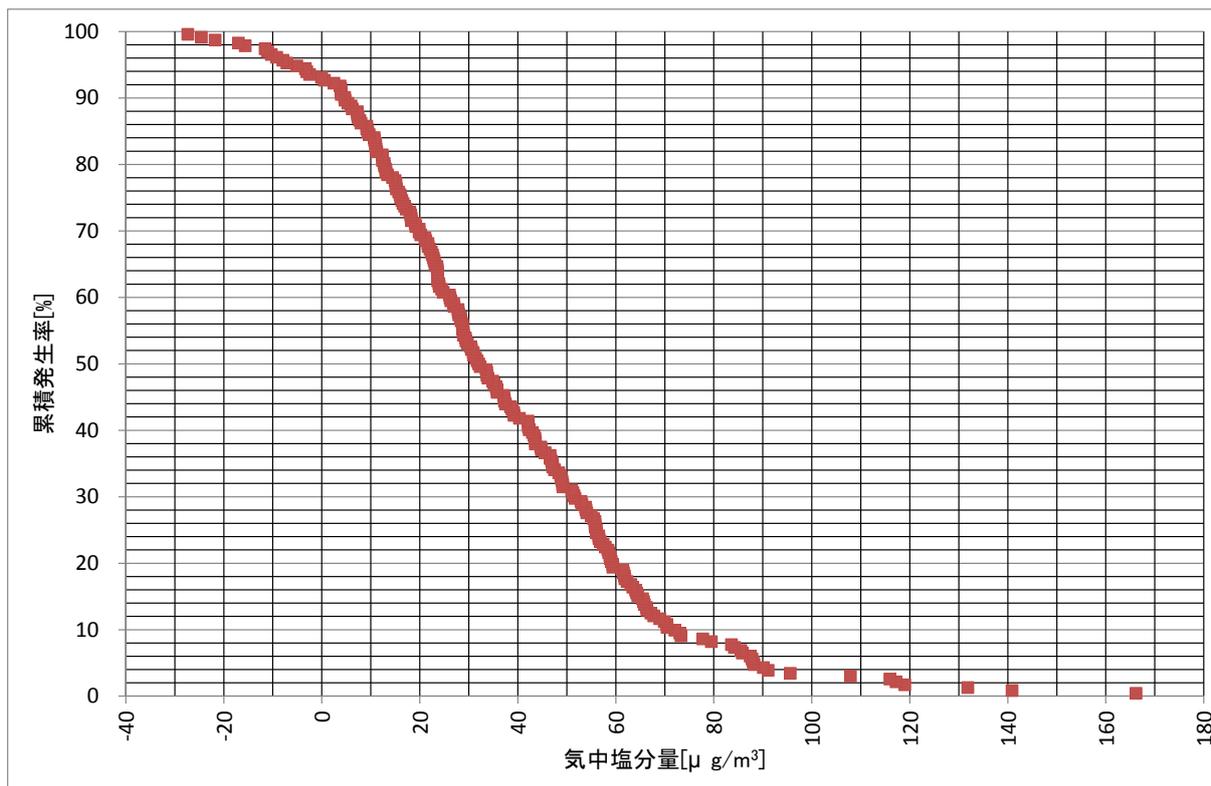


図 4.3-10 気中塩分量（4 時間平均値）の累積発生率分布（2014/7/16～8/25）

図から、発生率が 50% の気中塩分量（発生中央値）は約 $32\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったこと、この期間の最大値が約 $166\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったこと、測定値がゼロあるいはマイナスであった割合がおよそ 10% であったことなどが読み取れる。また、気中塩分量が約 $10\sim 60\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で、累積発生率がほぼ直線的に減少していることから、この領域の発生率に影響を与えるかく乱的な事象や現象が発生していない、あるいは、発生していたとしても発生率に影響を与えていないことが推察できる。また、この直線の領域のほぼ中央が、発生率 50% の値に相当していることも分かる。

他の地域で測定されたデータについて、同様な操作を実施し、STEM におけるデータと比較した結果を図 4.3-11 に示す。

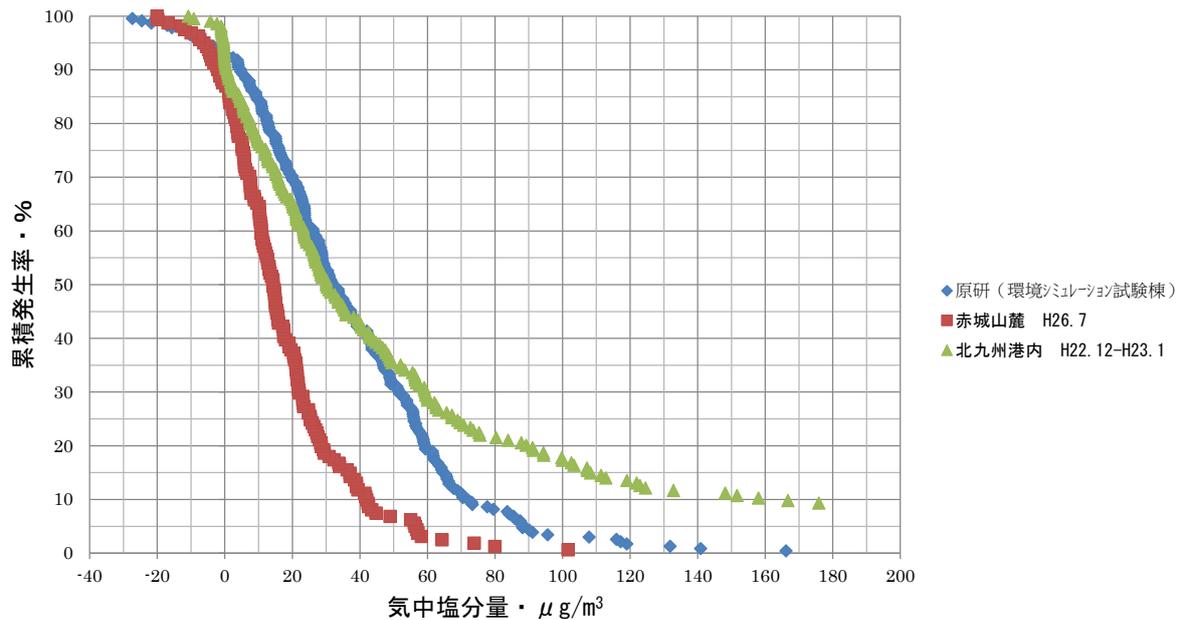


図 4.3-11 地域別の気中塩分量の累積発生率分布（電力テクノシステムズ社提供）

なお、北九州港内の測定データはグラフの右端のスロープから緩やかに最大値の $1650 \mu\text{g}/\text{m}^3$ まで続く分布となっている。STEM のデータと比較した場合、内陸の赤城山麓で取得されたデータは、値が全体的に $1/2$ となっているような分布であるのに対し、北九州港内で取得されたデータは、かなり傾向が異なることが分かる。特に、発生率 50% の気中塩分量が STEM より小さいにも拘わらず、 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の発生率では上回っていること、また、最大値が STEM の約 10 倍の値に達していることを大きな相違点として指摘できる。これは、北九州港内での測定期間において発生した暴風の影響もあるが、港内という立地の影響も大きいと思われる。このように、累積発生率分布からは、測定地点における気中塩分量の発生について、特異的な影響を与える事象や現象についての反映度を推察することができるものと考えられる。

図 4.3-11 について、発生率ごとの気中塩分量を求め、さらに赤城山麓の春期のデータを加えてまとめた結果を表 4.3-1 に示す。赤城山麓の中央値は夏期と春期とで大きな違いは見られなかった。

表 4.3-1 地域別の発生率ごとの気中塩分量

発生率 →	気中塩分量・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$				データ数
	50%値	20%値	10%値	最大値	
測定場所 ↓					
原研(環境シミュレーション試験棟) (H26.7~8)	32	59	72	166	232
(参考)赤城山麓 屋外 (H26.7~8)	14	29	43	104	324
(参考)赤城山麓 屋外 (H23.3~4)	12	25	31	75	238
(参考)北九州港内 屋外 (H22.12~H23.1)	38	92	160	1650	199

表 4.3-2 月単位でまとめた STEM の発生率ごとの気中塩分量

発生率 →	気中塩分量・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$				データ数
	50%値	20%値	10%値	最大値	
測定時期 ↓					
H26.7-8 (7/16-8/25)	32	59	72	166	232
H26.9 (8/26-9/25)	23	39	51	75	174
H26.10 (9/25-10/30)	21	36	50	112	197
H26.11 (10/30-11/29)	12	34	40	86	174
H26.12 (11/29-12/10)	11	23	46	84	60

STEMにおける発生率ごとの気中塩分量をほぼ月単位でまとめた結果を表 4.3-2 に示す。発生率50%の中央値は、夏期の $32\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ～冬期の $11\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ と約1/3と減少する傾向であり、図 4.3-9 で示した傾向と調和的であることが分かる。その一方で、10%値や最大値については、中央値よりもそれぞれの期間において発生した事象を反映している可能性が高く、中央値よりも減少傾向が小さかったり、ある期間で夏期に次ぐ最大値が測定されたりするなどの特徴があることが分かる。

4.3.4 捕集液の化学組成

試料を採取した15の期間について、それぞれの試料のイオン濃度組成をイオンクロマトグラフィーで測定した結果を図 4.3-12 に示す。なお、「JAxx」の標記はサーバ内での試料取扱番号である。なお、前述のとおり、各試料は10日間の空気吸引であるが、10/10のみ5日弱の吸引

時間となっている。

図から、吸引空気量 1 m^3 あたりの最大濃度を比較すると、Cl イオンが $\sim 11 \mu\text{g}$ (ピーク値、この値を除くと $\sim 7 \mu\text{g}$)、 SO_4 イオンが $\sim 9 \mu\text{g}$ 、Na イオンが $\sim 6 \mu\text{g}$ 、 NO_3 イオンが $\sim 4 \mu\text{g}$ の順であった。特徴的な傾向としては、一部の期間を除いて SO_4 イオン濃度が最大となっていること、その一部の期間においては Cl イオンが最大値になっていることが挙げられる。また、海水起源以外の社会的環境からの寄与が少ないと考えられる Mg イオンは $0.06 \sim 0.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

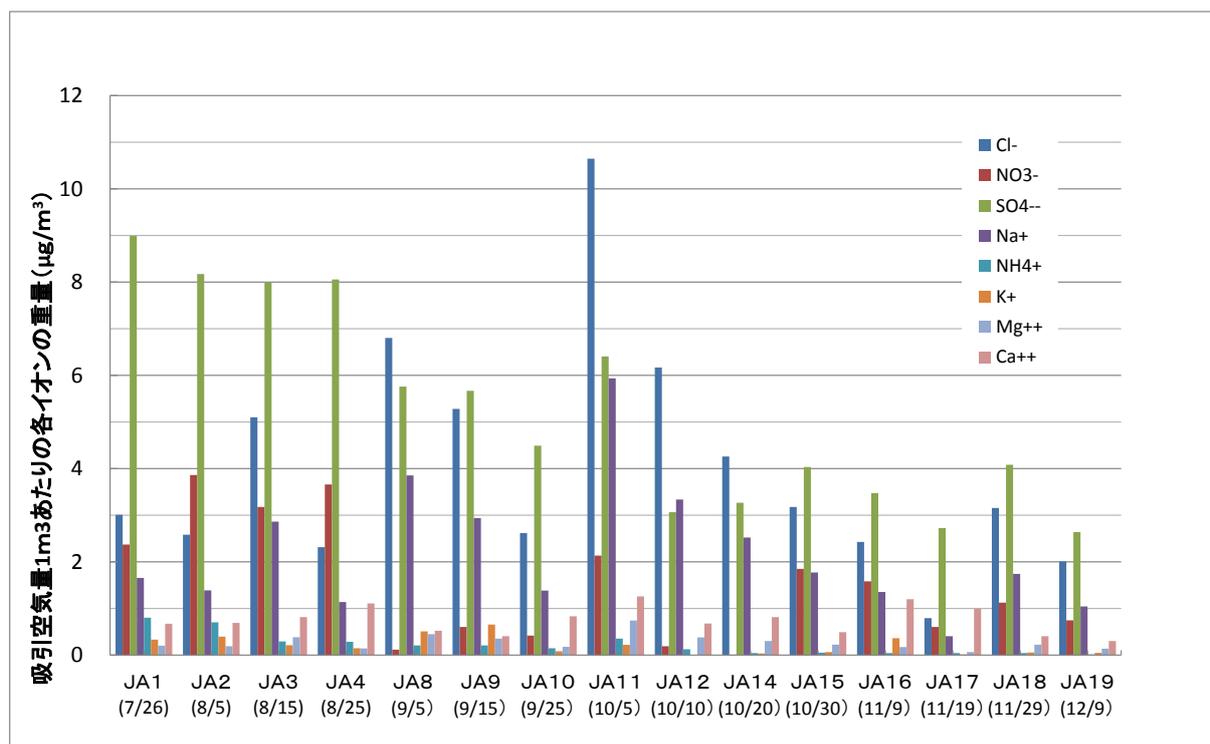


図 4.3-12 化学イオン濃度組成

これらの試料について測定された pH は $3.9 \sim 5.3$ であり、二酸化炭素平衡水の pH5.6 よりも酸性側であった。この原因として、イオン濃度組成で測定された相対的に大きい SO_4 イオン、 NO_3 イオンの影響によるものと考えられる。

試料について測定された EC を含む上記データをまとめたものを表 4.3-3 に示す。

表 4.3-3 測定試料に対する化学組成等の分析結果

試料番号	測定場所	測定期間 測定開始日	採取日	積算流量 m ³	試料水量 cc	電導度 μ S/cm	pH	陰イオン			陽イオン					H27.1.23
								Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	
								μ g/m ³	μ g/m ³	μ g/m ³	μ g/m ³	μ g/m ³	μ g/m ³	μ g/m ³	μ g/m ³	
JA1(7/26)	原研・環境汚染試験棟	H26.7.16	H26.7.26	144	150	64	4.1	3.01	2.37	8.99	1.66	0.80	0.33	0.20	0.67	
JA2(8/5)	原研・環境汚染試験棟	H26.7.26	H26.8.5	144	150	66	4.1	2.58	3.86	8.17	1.39	0.70	0.40	0.19	0.69	
JA3(8/15)	原研・環境汚染試験棟	H26.8.5	H26.8.15	144	150	75	4.0	5.10	3.18	7.99	2.86	0.29	0.21	0.38	0.82	
JA4(8/25)	原研・環境汚染試験棟	H26.8.15	H26.8.25	144	150	70	3.9	2.31	3.66	8.06	1.14	0.29	0.15	0.14	1.11	
JA8(9/5)	原研・環境汚染試験棟	H26.8.26	H26.9.5	144	150	48	4.4	6.80	0.11	5.76	3.85	0.21	0.51	0.45	0.52	
JA9(9/15)	原研・環境汚染試験棟	H26.9.5	H26.9.15	144	150	51	4.2	5.28	0.60	5.67	2.94	0.21	0.66	0.35	0.41	
JA10(9/25)	原研・環境汚染試験棟	H26.9.15	H26.9.25	144	150	29	4.6	2.61	0.42	4.49	1.39	0.15	0.08	0.18	0.83	
JA11(10/5)	原研・環境汚染試験棟	H26.9.25	H26.10.5	144	150	63	4.6	10.65	2.14	6.41	5.94	0.35	0.22	0.74	1.26	
JA12(10/10)	原研・環境汚染試験棟	H26.10.5	H26.10.10	67	150	19	4.8	6.54	0.20	3.25	3.54	0.13	0.00	0.40	0.72	
JA14(10/20)	原研・環境汚染試験棟	H26.10.10	H26.10.20	144	150	26	5.3	4.26	0.01	3.27	2.52	0.04	0.03	0.30	0.81	
JA15(10/30)	原研・環境汚染試験棟	H26.10.20	H26.10.30	144	150	46	4.1	3.18	1.85	4.03	1.77	0.05	0.06	0.22	0.49	
JA16(11/9)	原研・環境汚染試験棟	H26.10.30	H26.11.9	144	150	27	4.8	2.43	1.58	3.47	1.35	0.04	0.36	0.17	1.20	
JA17(11/19)	原研・環境汚染試験棟	H26.11.9	H26.11.19	144	150	14	5.3	0.79	0.60	2.72	0.41	0.04	0.01	0.06	0.99	
JA18(11/29)	原研・環境汚染試験棟	H26.11.19	H26.11.29	144	150	41	4.2	3.16	1.13	4.08	1.74	0.04	0.06	0.22	0.41	
JA19(12/9)	原研・環境汚染試験棟	H26.11.29	H26.12.9	144	150	28	4.3	2.01	0.75	2.64	1.04	0.01	0.05	0.14	0.30	

4.3.5 風向、風速、温度、湿度、降水量について

7～8月の風向、風速の経時変化について図 4.3-13 に、9月の風向、風速の経時変化について図 4.3-14 にそれぞれ示す。

4.3.1 風向計のアナログ出力装置に取り付けた乾電池の不具合によって、7/16～8/25 は北西～北北西が感知不能であったため、図 4.3-13 で示すとおり、この期間は 0.85 V 以上の電圧出力が観測されていないことが分かる。一方、不具合が修正された図 4.3-14 の期間においては、所期の性能どおり、0～1 V の電圧が出力されていることが分かる。

風向と出力電圧の関係は、0 V が北方向を示し、時計回りに方位と電圧が比例し、1 V で再び北方向に戻る関係となっている。なお、風向計の構造上、1 V 近傍の極僅かな領域では方位を電圧に変換できない不感領域が存在する。

図 4.3-13 及び図 4.3-14 で示した該当期間に観測された風向、風速のデータから、特に7～8月の期間について、明確な風速の日周期変化が観測されていることが分かる。一部、低気圧の通過等により、夜間においても風が観測されている期間があるが、一般的に、昼において風が吹き、夜間にはなぎ状態でほとんど無風状態になる傾向となっている。なお、風向分布等に関する検討については後述する。

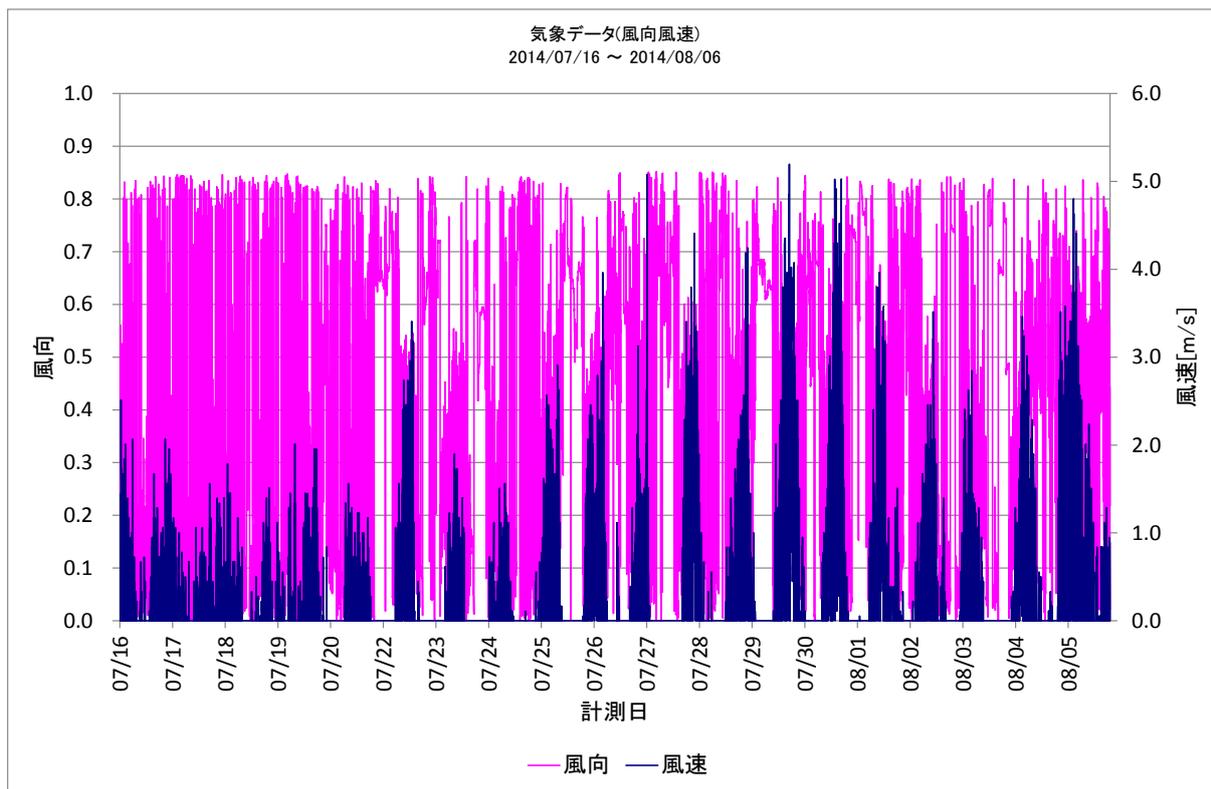


図 4.3-13 風向、風速の経時変化 (2014/7/16~8/5、2分毎の値、風向は、0=北、0.25=東、0.5=南、0.75=西、1=北となっている)

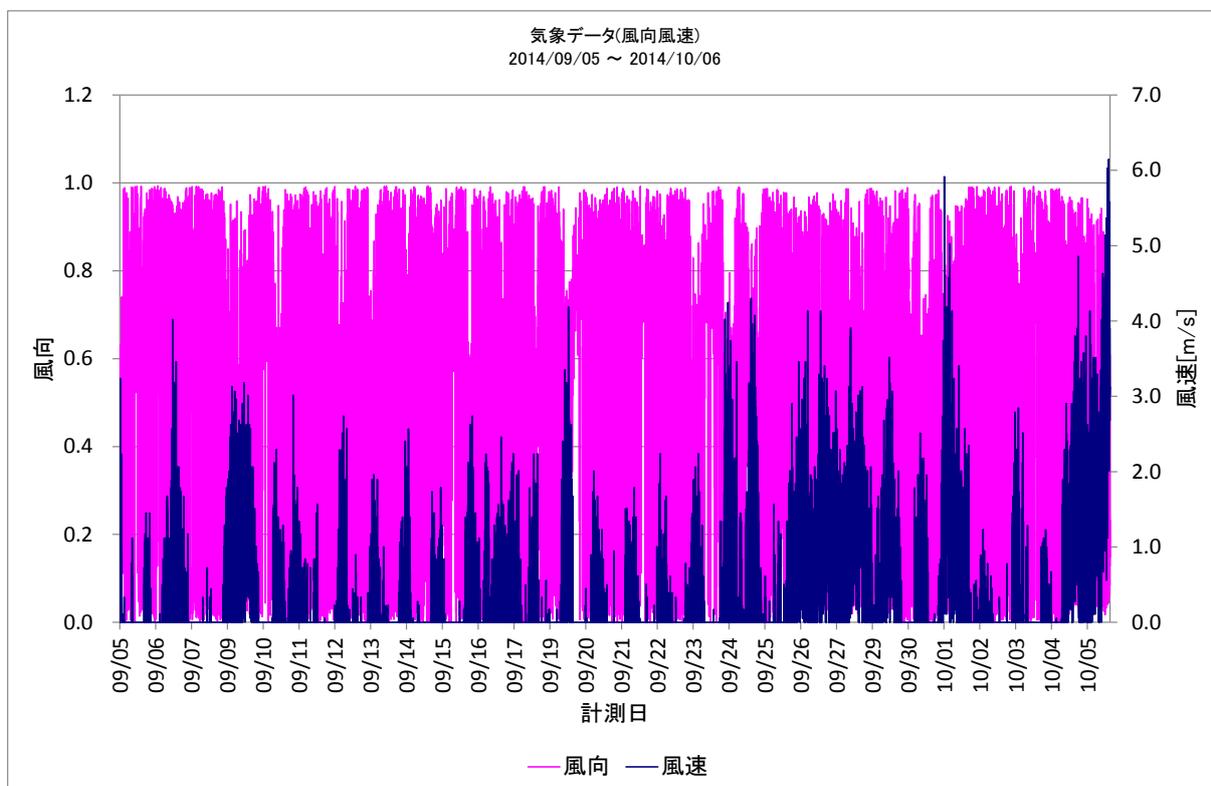


図 4.3-14 風向、風速の経時変化 (2014/9/5~10/5、2分毎の値、風向は、0=北、0.25=東、0.5=南、0.75=西、1=北となっている)

風向、風速と EC との関係について、図 4.3-3 に示した期間について、プラスマイナスの相殺を行った後の結果を図 4.3-16 に示す（なお、図中凡例のとおり、▲マーク、+マーク、黒線は左軸目盛、赤い縦線は右軸目盛の数値を参照のこと）。なお、関係を容易にするため、あえて風速ゼロのデータを非表示とし、合わせて風速ゼロ時の風向も非表示とした。

相殺を実施したことで、ほとんどの気中塩分濃度は最小分解量（一部はその整数倍の値）が測定されていること、また、風がない時（夕方～夜間）でも気中塩分が測定されていることが示されている。また、4 時間平均値で最大の塩分量が測定された表 4.3-2 における $166 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の値は図中の 7/22 のひととき高いピークを含む平均値であり、この期間はほぼ無風状態であったことがわかる。このことは、表 4.3-1 における北九州港内での最大値が発生した時期が暴風下であったことと比較して特記すべき事項と考えられる。一方で、7/22 や 7/23 の昼のように、風が吹いている期間では、やはり気中塩分量が高くなっている。また、特に強風だった 7/22 については、風が吹き止んだ後、内陸に運搬された気中塩分が継続して観察されていたと解釈でき、この傾向は 7/22 よりも明瞭ではないが、7/23 にも観察されている。

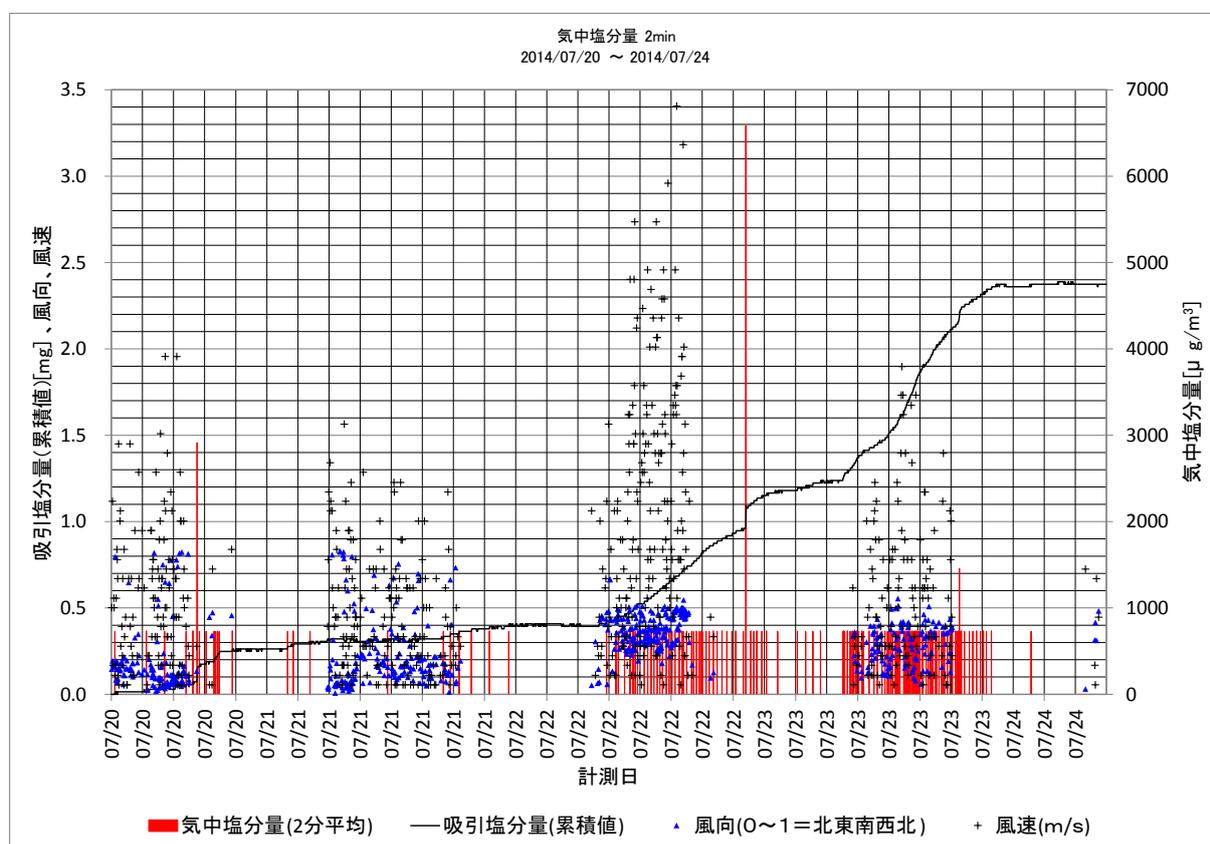


図 4.3-15 風向、風速 (m/s) の経時変化と気中塩分量 (2014/7/21~23、2 分間値、風向は、0 = 北、0.25=東、0.5=南、0.75=西、1=北となっている)

測定期間ごとの平均温度、湿度、総雨量と EC との経時変化との関係について図 4.3-16 に示す。4.3.1 で記述したように、データロガー及び接続ケーブルの不具合により、8/26~10/23 の期間は温度、湿度が欠測となった。このため、この期間を含む測定期間のデータについては図

示できていない。なお、その他の期間について、水戸気象台において測定された温度、湿度より平均値を求めた結果について、参考のためにプロットした。夏期における平均湿度については、STEMの観測値と水戸気象台の観測値との間に10%弱の相違（STEMにおける値の方が高い）が観測されているものの、温度や、前述の期間以外の湿度に関しては、期間ごとの平均値で比較する限りにおいては、大きな違いはないものと考えられる。

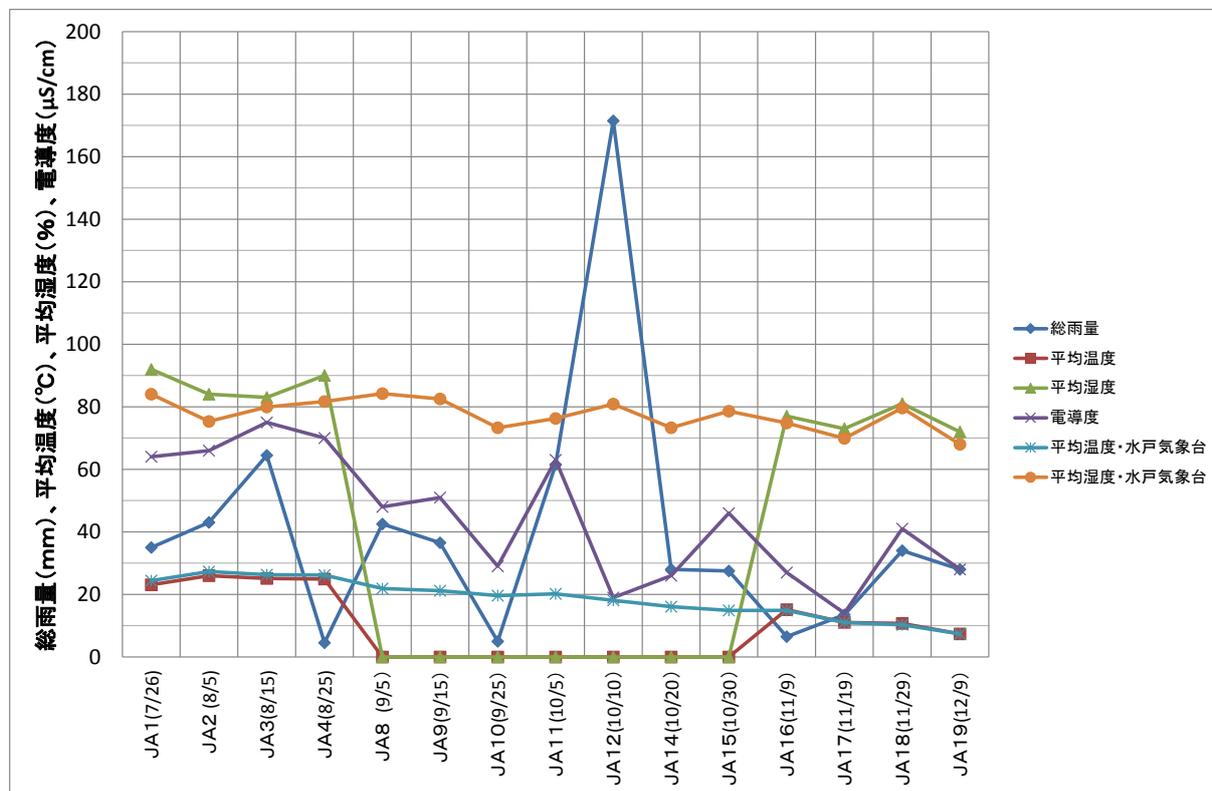


図 4.3-16 測定期間ごとの平均温度、湿度、総雨量の経時変化

前述したとおり、ECは変動しつつも夏期から冬期に向かって漸減する傾向にある。図に示すとおり、平均気温も平均湿度も冬期に向かって減少しているものの、両者を比較した場合、湿度に関してはそれほど大きく減少していないことが読み取れる。また、降水量に関しても、突出して降水量が多かった10/10と、非常に降水量が少なかった9/25を比較しても、降水量がECの値に大きな影響を与えているとは言えない結果となっていた。

4.4 海塩濃度に影響するパラメータ

4.3.4 に示したように、捕集された空気中の塩分濃度は、時期により変動が観察された。コンクリートキャスクによる貯蔵期間中に懸念されるキャニスタの SCC（及びその前駆段階である局部腐食）は、キャニスタ表面に空気中の海水起源の塩分が付着することで発生すると考えられている。したがって、キャニスタの長期貯蔵の安全性の確保の観点において、空気中に含まれる塩分量のうちの海塩成分の把握が重要であると言える。

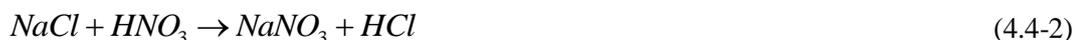
4.4.1 気中塩分に含まれる海塩の割合

海水の主成分は Cl、Na、S (SO₄²⁻)、Mg、Ca、K の 6 元素で 99.8% が占められる。主成分の濃度は河川水の流入、蒸発などによって変動するが、主成分間の濃度比は海洋のどの場所でも一定である。主成分組成はここ 20 億年変化していない⁽⁷⁾。海水の主な成分を表 4.4-1 に示す。

表 4.4-1 海水の主な成分⁽⁷⁾

成分	mg/kg	成分	mg/kg
Na	10,766	Cl	19,353
Mg	1,293	SO ₄	2,708
Ca	413	CO ₃	142
K	403	Br	67.4
Si	7.8	Br	4.4
		F	1.4
(塩分35‰の海水として)			

海塩粒子の起源は、海岸付近で波頭に発生する泡であり、泡が破裂して海塩粒子が形成される生成機構、輸送機構などについての報告がある⁽⁸⁾⁽⁹⁾。生成された海塩粒子の化学組成は、海水成分とほとんど同じであるが、海塩粒子中の NaCl は、大気中を漂う硫黄酸化物や窒素酸化物と反応し。塩素損失が起こる⁽⁸⁾。SCC の発生要因として、塩化物イオンが重要であるため、変質による塩素損失も重要な要因となる。



そこで、4.3.4 図 4.4-1 は、海水の主要成分である Na、Mg、Cl について、Na で規格化した組成比の試料ごとの値（経時変化）を示したものである。

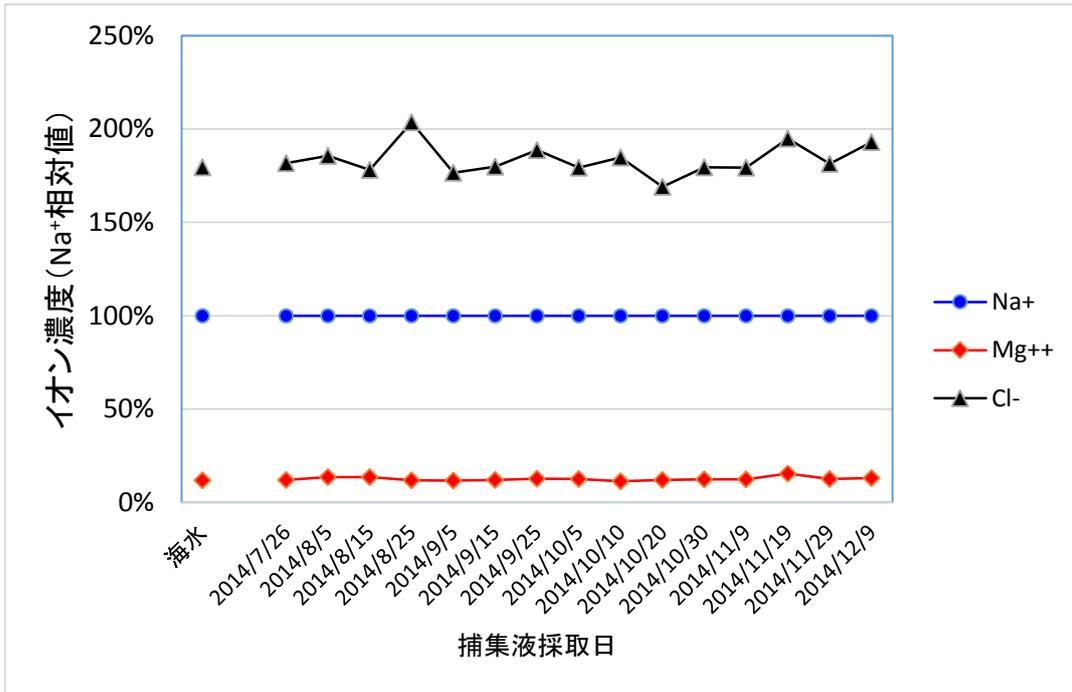


図 4.4-1 捕集液中 Na、Mg、Cl イオン濃度 (Na 相対値)

Na : Mg : Cl 比は、図中左端に示した海水成分組成 (1 : 0.12 : 1.8) にほぼ等しい値で推移しており、Cl 濃度比からも変質はほとんど無いことがわかる。このことから、測定されたこれらのイオン成分は海塩粒子起源であることが明らかとなった。

一方、他のイオンについても、同様に Na で規格化した値を、試料ごとに求めた (図 4.4-2 及び図 4.4-3 参照)。

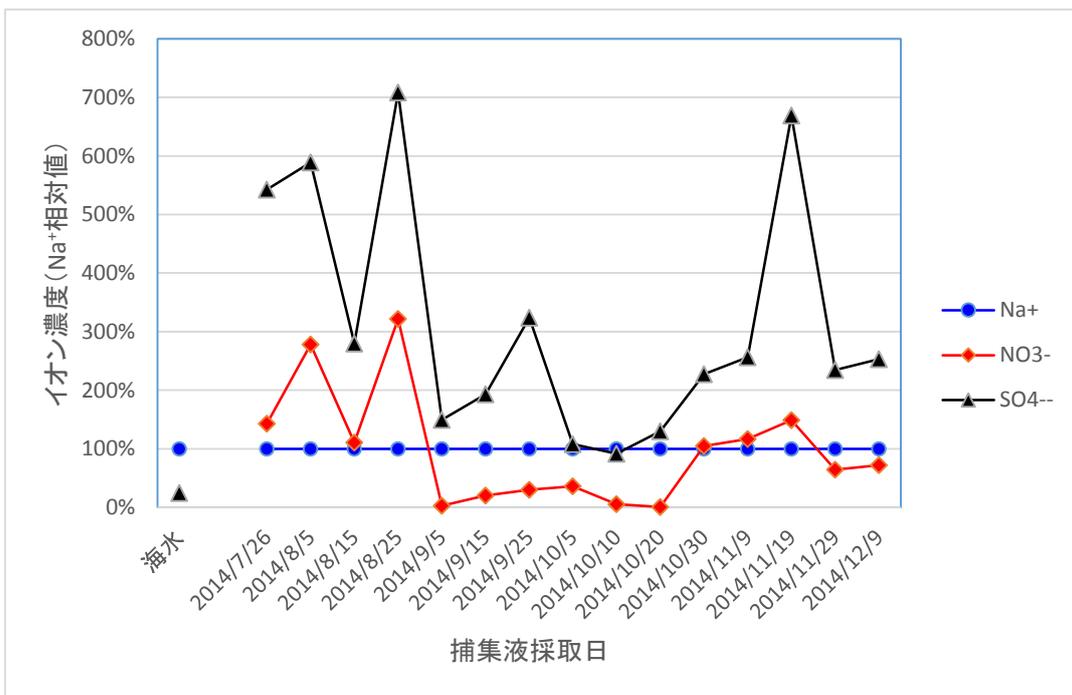


図 4.4-2 捕集液中 Na、NO₃、SO₄ イオン濃度 (Na 相対値)

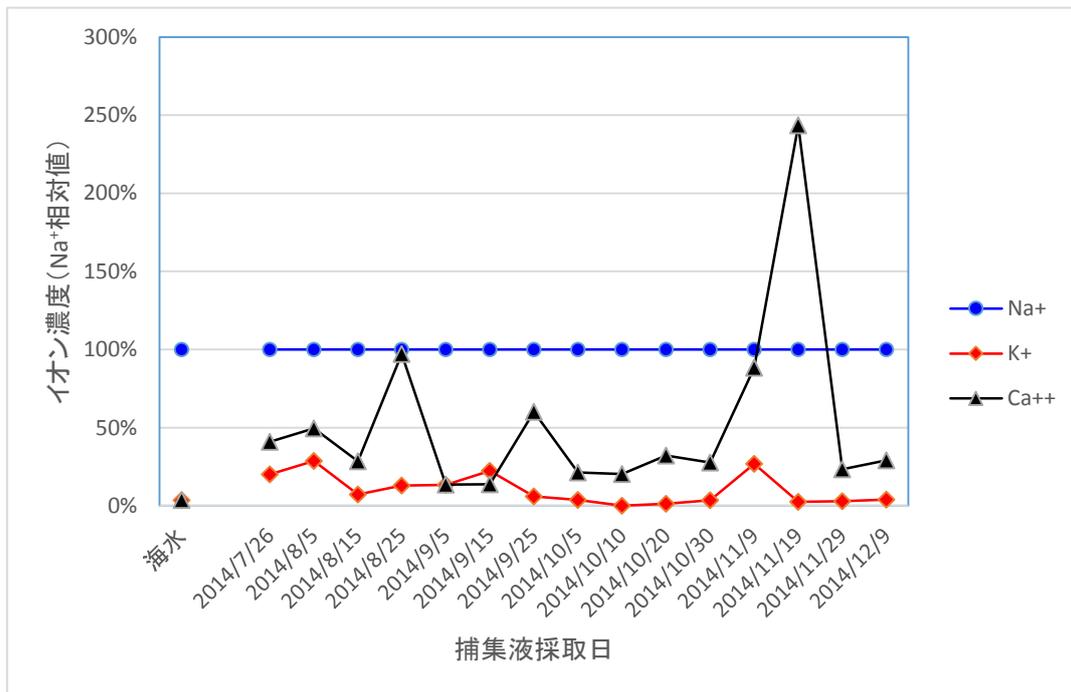


図 4.4-3 捕集液中 Na、K、Ca イオン濃度 (Na 相対値)

これらの結果から、 SO_4 、 NO_3 、Ca は海塩起源ではなく人工起源の寄与が大きいことが分かる。これらの人工起源のイオンの Na 相対値 (海塩起源で規格化) は、大きな変動しながら推移しつつも、 SO_4 、 NO_3 、Ca イオン間には比較的似た傾向が観察された。Ca イオンは内陸や中国で多く測定され、岩石由来の可能性が高い。なお、空気中の硫酸イオン濃度及び硝酸イオン濃度は、それぞれ $\text{SO}_4=8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が SO_2 換算で 2.1ppb、 $\text{NO}_3=3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が NO_2 換算で 1.6ppb に相当する。

茨城県那珂郡東海村の環境基準によると、 SO_2 の基準は「1 時間値の 1 日平均値が 0.04 ppm 以下であり、かつ、1 時間値が 0.1 ppm 以下であること」、 NO_2 の基準は「1 時間値の 1 日平均値が 0.04 ppm から 0.06 ppm までのゾーン内又はそれ以下であること」と定められている。したがって、この濃度は、10 日間平均値ではあるため 1 時間値、1 日平均と直接比較はできないものの、環境基準を十分満たしていても測定されるような濃度であると言える。その一方で、水戸、土浦、守谷、古河などの中心市街地、あるいは、神栖、鹿島などの工業地域においては数十 ppb を超える値が観測されることがあるため、日射、気圧配置、風向、風速などの大気の状態によっては、STEM においても、短時間には高い濃度のこれら大気汚染物質が移行してきて、観測される可能性はある。

図 4.4-4 に、海塩起源の代表として Na、人工起源の代表として SO_4 、また pH 及び EC についての経時変化を示す。これらの経時変化から、

- EC の変化傾向と SO_4 の変化傾向とは相関が見られ、EC の高低への寄与が大きいこと
- pH の変化傾向は SO_4 濃度の減少により僅かにアルカリ側に変化していること
- pH は対数値なので変化は小さいが、 SO_4 濃度変化と負の相関が見られること

・Na の変化傾向と、他の値の変化傾向とは、顕著な相関は見出しにくいことなどが挙げられる。

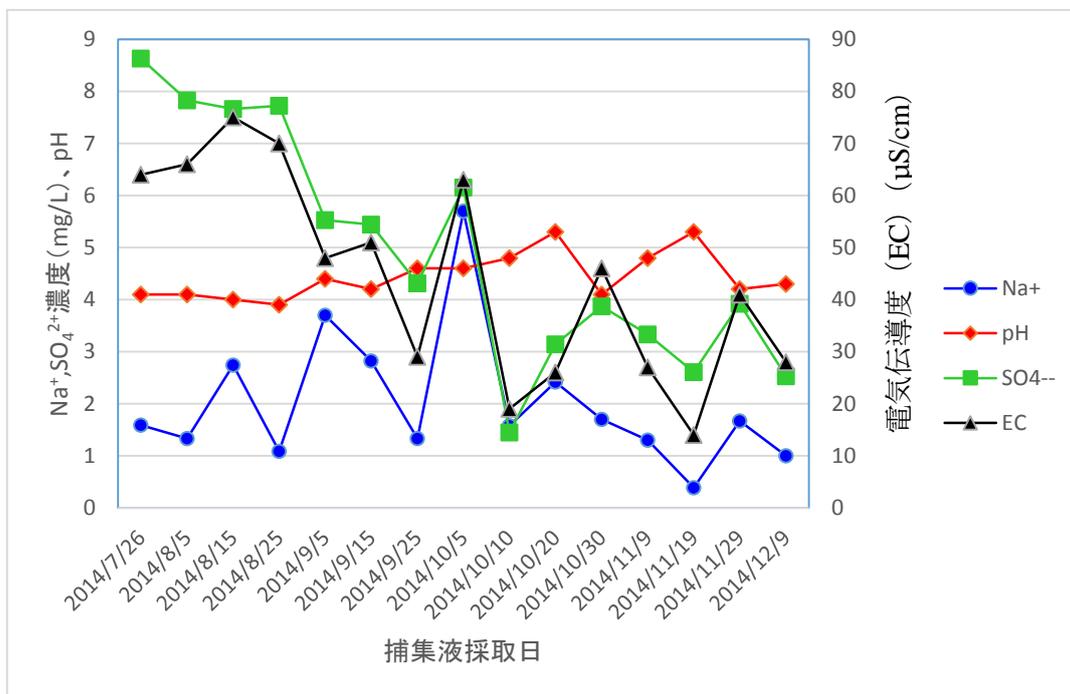


図 4.4-4 捕集液の Na、SO₄ 濃度、pH、EC の経時変化

4.4.2 電気伝導度 (EC) と気中塩化物イオン濃度との関係

SCC の発生要因として、塩化物イオンが重要であるが、気中塩分モニタリング装置でモニタリングあるいは捕集液の回収により測定されるのは EC である。これらの関係を調べるため、捕集液について、EC とイオン濃度による気中塩化物イオン濃度とを比較した (図 4.4-5)。EC は捕集液を濾過して測定した値であり、気中塩化物イオン濃度は捕集液中に含まれる Cl イオン濃度と空気吸引量より求めた値である。

EC の最大値が測定されたのは 8/15 の試料 (75 μS/cm) であり、最小値が測定されたのは 11/19 の試料 (14 μS/cm) であった。EC の最大値は最小値の 5.4 倍であった。一方、気中塩化物イオン濃度の最大値が測定されたのは 10/5 の試料 (10.22 mg/L) であり、最小値が測定されたのは EC と同じ 11/19 の試料 (0.76 mg/L) であった。気中塩化物イオン濃度の最大値は最小値の 13.4 倍であり、EC の変動よりも大きく変動していることが分かった。

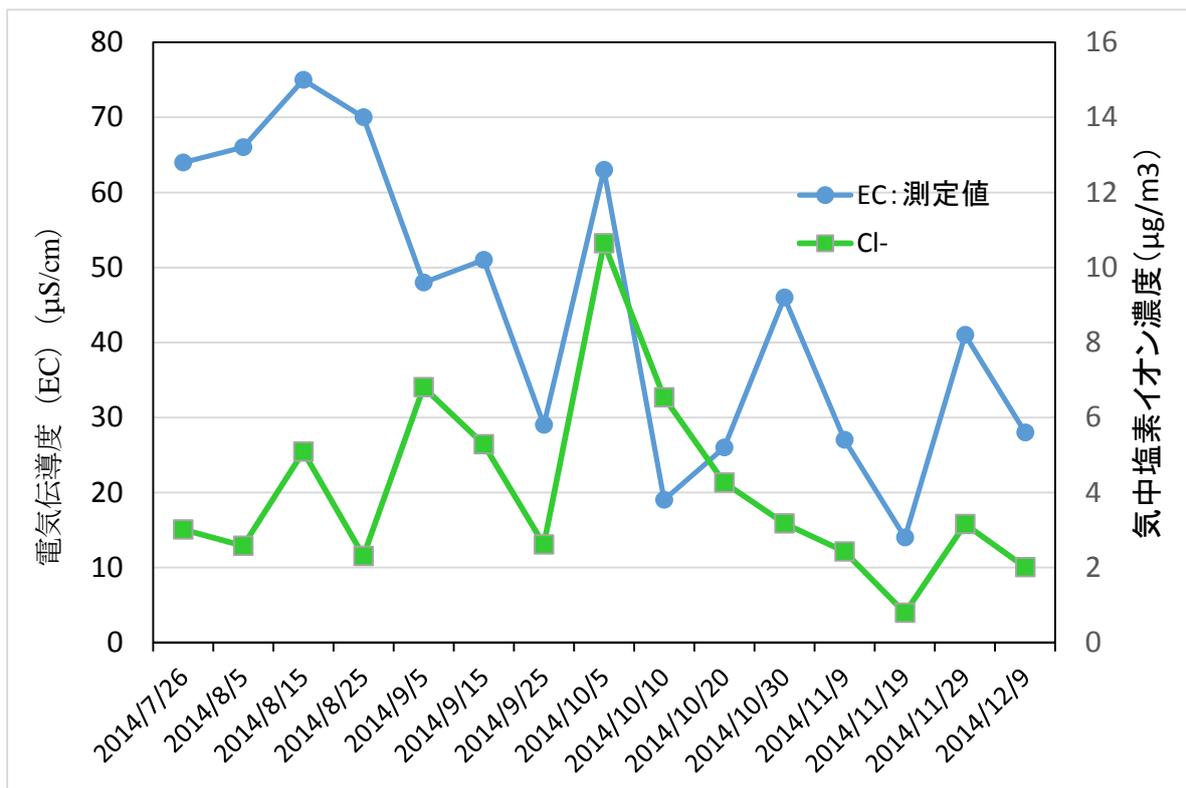


図 4.4-5 捕集液電気伝導度とイオン濃度による気中塩化物イオン濃度

最小値が観測されたのは、EC 及び気中塩化物イオン濃度ともに 11/19 で一致していたが、最大値が観測されたのは、EC は 8/15 で気中塩化物イオン濃度の 10/5 とは異なっていた。

このように、EC と比較して変動も大きく、最大値の出現時期も異なる気中塩化物イオン濃度を EC から求めるためには、測定された EC が、実際に捕集された他のイオンも含めた気中物質の量を適切に反映したものになっているのかについて把握しておく必要がある。他のイオンも含め、吸引された物質に基づく EC であることが確認できて、初めて EC から気中塩化物イオン濃度の割合についての検討を開始することができるとも言える。

上記の検討のため、各イオンの濃度及び pH (水素イオン濃度を算出して使用) から、極限当量伝導率 (無限希釈度での各イオンの当量あたりの伝導度) を用いて計算し、各試料の EC を推定した。推定値と実測値との比較を図 4.4-6 に示す。図からは、夏期 (7/26~8/15) で推定値と実測値とに開きがあるように見られるが、「推定値/実測値」の割合で比較すると、上記期間であっても 0.8 以上の高い割合で実測値を推定できていることが分かる。むしろ、測定値の値自体の小さい 11/19 の試料については、0.63 と最も低い値となっていた。これらのことから、11/19 を除いて、約 0.8~0.99% の高い割合で、測定値は実測値を再現できていることがわかり、EC に基づく気中塩化物イオン濃度を含めたイオンの構成成分割合に関する検討が可能であることが示された。

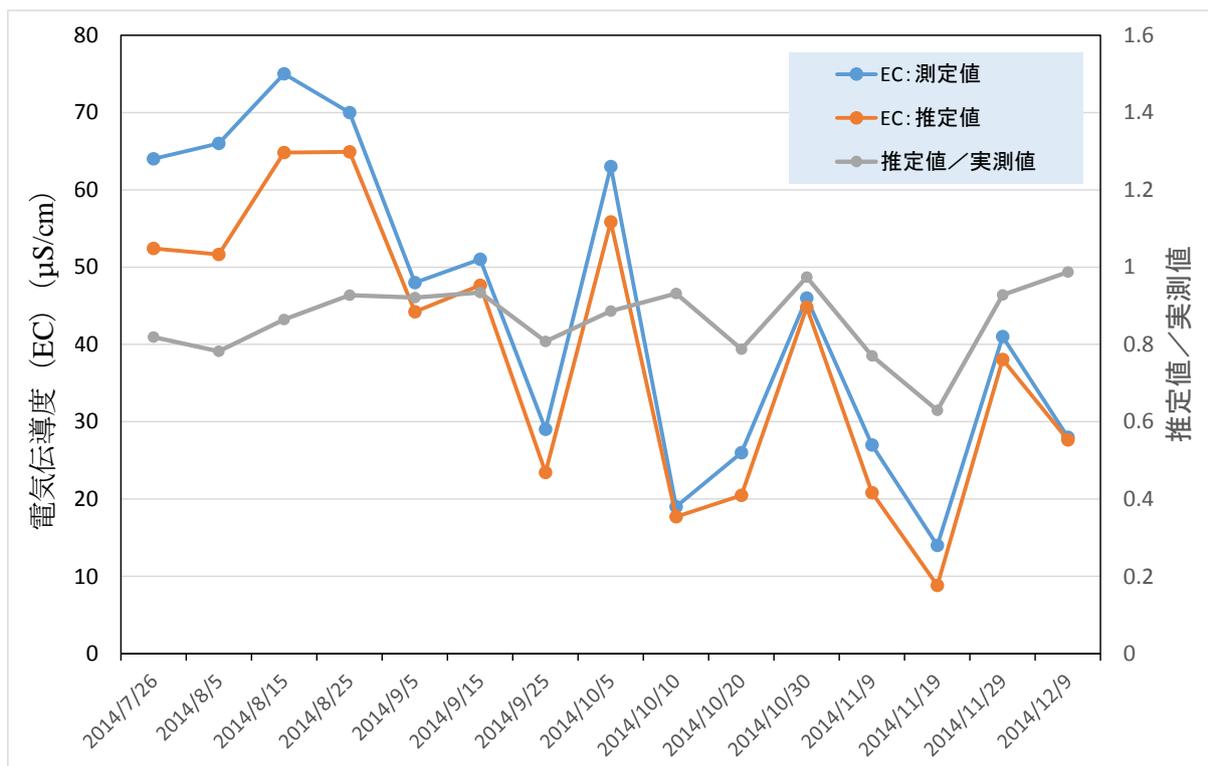


図 4.4-6 捕集液化学組成から推定した電気伝導度と実測値との比較

次に、捕集液の EC を発現させている上記で検討した H^+ イオンを含む各イオンの合計量に対する、Cl イオン及び海塩量 (Na+Mg+Cl) の割合を図 4.4-7 に示す。イオン合計量に対する海塩量 (Na+Mg+Cl) の割合の最も高かったのは 10/20 の試料で、その値は 0.72 であった。この値は pH から求めた H^+ イオンを含めた値であるので、イオンクロマトグラフィー分析の対象イオンのみとの割合になるとさらに高い比率となる。一方、イオン合計量に対する塩化物イオン量の割合は、0.074~0.43 間で変動していた。塩化物イオン量割合の最大値が測定されたのは 10/20 であり、最小値が測定されたのは 8/25 であった。おおむね、9 月~10 月の期間の値が、その前後の期間の値と比べて高くなっている傾向が見受けられた。

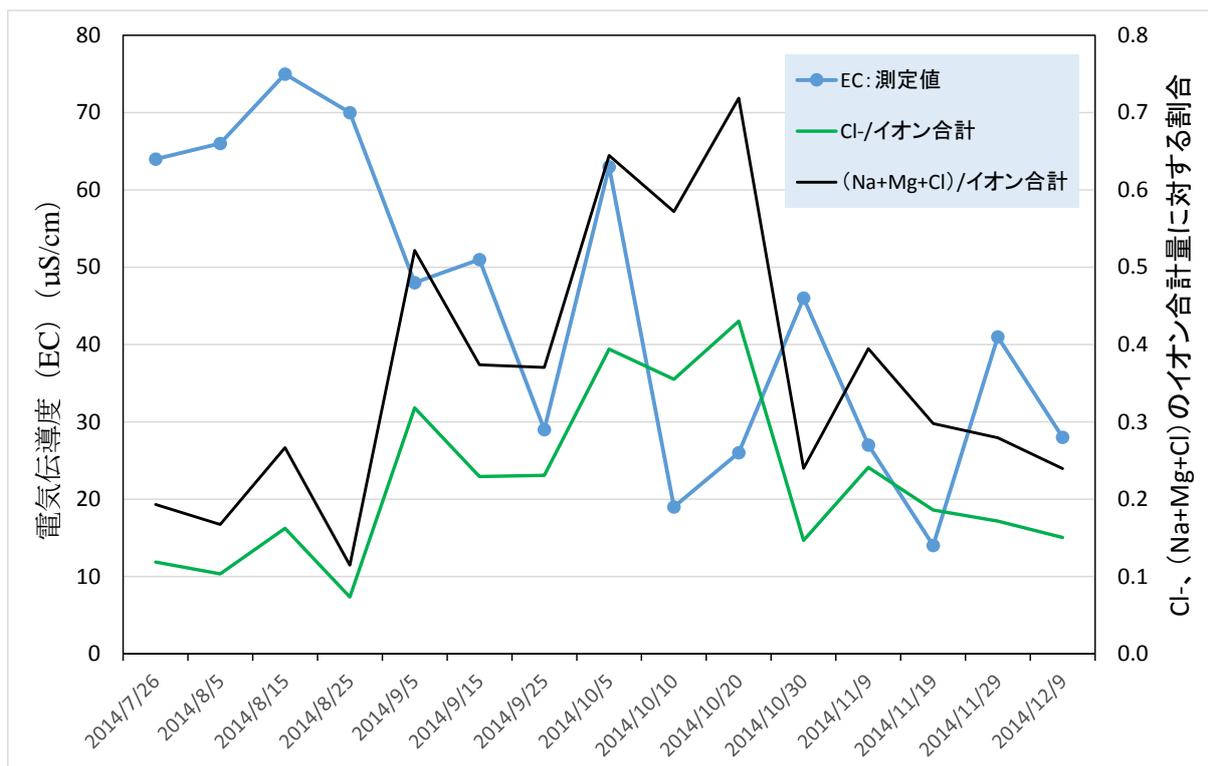


図 4.4-7 電気伝導度 (EC) を形成するイオンの合計量に対する Cl イオン及び海塩成分量の割合

捕集液の EC はモニタ値とほぼ同じであることから、モニタ値の EC や回収した捕集液の EC の値から気中塩化物イオン濃度を算出する係数 ($\mu\text{S}/\text{cm} \rightarrow \mu\text{g}/\text{m}^3$) の推移を図 4.4-8 に示す。全体的な傾向は、図 4.4-7 の海塩量 (Na+Mg+Cl) に似ているが、詳細に観察すると微妙に異なる傾向が存在することが分かる。この係数 (以下、 f_{EC} と表記) は 0.07~0.35 の範囲で変動しており、最大値と最小値との間には 5 倍の開きがあった。

f_{EC} は 10 日間の累積 EC 値に対する係数であるため、もし 10 日間の内のある特定の日に、気中塩化物イオン濃度が高くなったとしても、その事象は平均化されて係数値に反映される。したがって、 f_{EC} の値の大小だけから、平均的に 10 日間の気中塩化物イオン濃度が高かったのか、ある特定の日の非常に高い気中塩化物イオン濃度の影響なのかを区別することは困難である。ただし、季節変動や 10 日周期より長い事象の有無の区別は付く可能性はあると思われる。

キャニスタの腐食に影響するのは気中塩化物イオン濃度なので、気中塩化物イオン濃度を気中塩分モニタリング装置による測定結果から算出する係数 f_{EC} の変動に影響する因子についての知見を得ることは、測定初年度の捕集液を回収する測定方法から、例えば捕集液の回収頻度を低くしたオプションや捕集液を回収しないオプションに順次簡略化する測定方針が採られた場合などでは、評価等に適用する際の気中塩化物イオン濃度の値が信頼性を有しているかを判断する重要な観点となると考えられる。

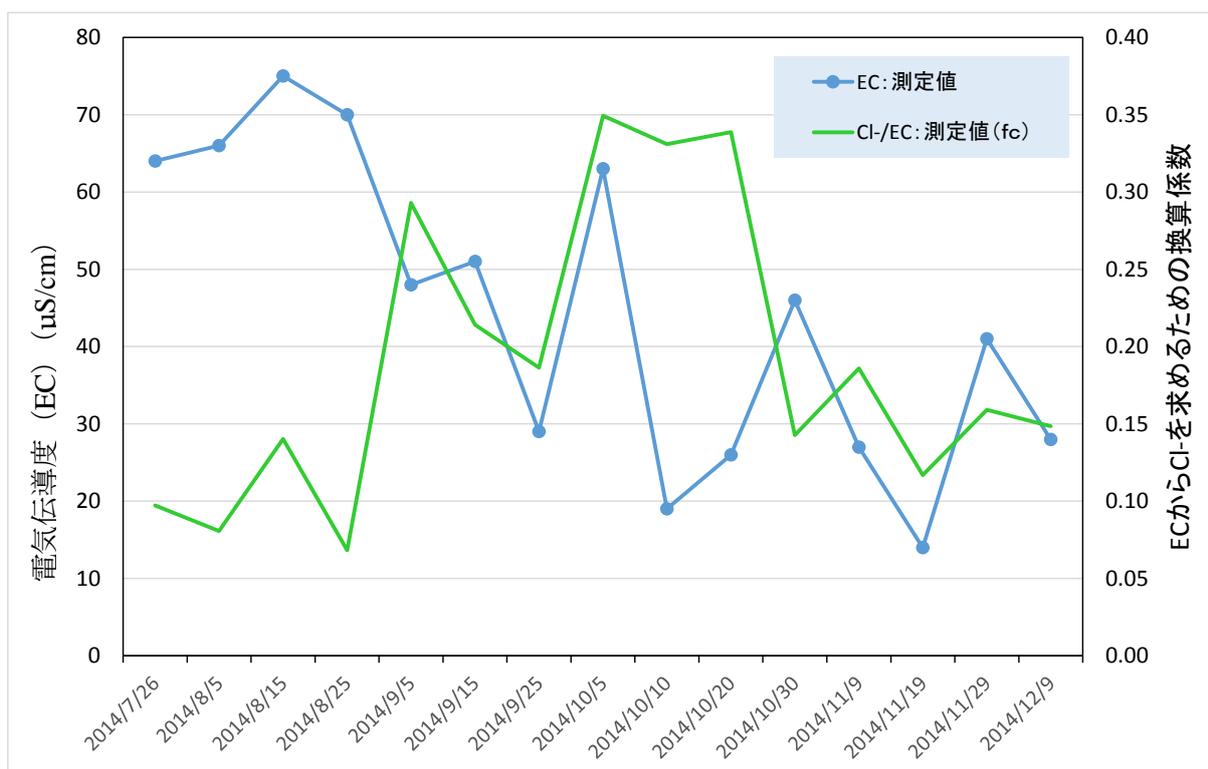


図 4.4-8 電気伝導度 (EC) の値から気中塩化物イオン濃度を算出する係数の推移

f_{EC} の変動に影響する因子には、原位置での風向・風速、温度・湿度、降水量、また、より大きなスケールの風の流れの状態などが考えられる。これらのうち、温度、湿度については、全体的な傾向として 4.3.5 で述べたように、10 日程度のスケールでの変動には大きな特徴がないこと、また降水量についても 10/10 の試料の測定期間のみ突出した降水量であった特徴との相関が見えにくいことから、以下では、原位置での風向・風速との関係について検討することとした。なお、より大きなスケールの風の流れの観測のための風向風速計の増設については 4.4.4 で述べる。

4.4.3 風向、風速と気中塩化物イオン濃度割合との関係

風向、風速と気中塩化物イオン濃度割合との関係を検討する前に、気中塩分モニタリング装置のオプション備品の風向風速計による測定値の取扱方法について検討した。気中塩分モニタリング装置で使用している風速計の最小感度は、風速計製作会社の株式会社 牧野応用測器研究所による風洞試験成績書（風洞風速 m/s に対する出力電圧 mV の関係データ）から、風速約 0.5 m/s である。このことは、無風状態から約 0.5 m/s までの風に対して、風速計は電圧を出力しないことを意味する。一方で、風速計と風向計の動作を目視にて観察した結果から、風向計は 0.5 m/s 以下の風速環境下でも動作していることを確認できた。ただし最小感度となる風速までは確認できなかった。

これらのことから、無風～約 0.5m/s の間は測定できない領域として風速 0 として処理することとした。そして、風速が測定できないこの領域内で観測された風向のデータについては、有

効と判断し、データとして採用することとした。

上記の風向、風速の取扱方法に基づき、各試料の捕集期間に対し、風向率、平均風速、総風速を 16 方位に対して算出し、分布を求めた。ここで、風向率は、2 分間隔で測定された方位ごとの回数を総数で除した頻度、平均風速は、2 分間隔で測定された風速データの風速 0 を含めて方位別に計算した平均、総風速は、2 分間隔で測定された風速の単純積算値である。総風速を総風量とできない理由は、2 分間隔で測定された風速が 2 分間の平均風速ではなく、2 分毎の瞬間値だからである。もし風速計の測定値が 2 分平均値である場合は、総風量は風が吹いていた時間を考慮して[m]に変換できるが、単純な積算値である総風速では[m/s]のままとなる。

風向率と同様の考え方を EC に適用した EC 頻度についても 16 方位分布を算出した。EC 頻度とは、EC の増分が観測された時の風向の頻度であり、EC の増分がもたらされた風の方位の割合を示すと考えられる。ただし、EC の増分量は無視し、増分の大小に依らず 1 カウントとしている。一方、EC の増分量を含めた 16 方位分布として総 EC についても算出した。総 EC とは、ある方位の風によりもたらされた EC の総和であり、増分量を反映した値となる。

風向率、EC 頻度、総 EC を図 4.4-9 に、平均風速を図 4.4-10 に、総風速を図 4.4-11 に、16 方位分布として 10/5 について求めた結果をそれぞれ示す。10/5 は、最大の塩化物イオン濃度が測定された試料が採取されるとともに、EC も $60 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上と高い値が測定された期間に相当している。さらに、 f_{EC} も 0.35 という最大値が測定された期間となっている。

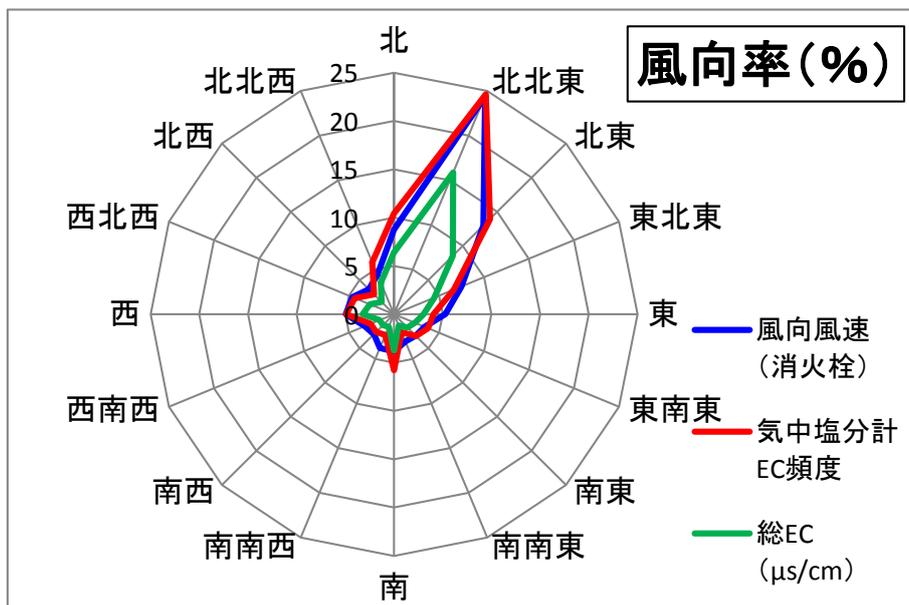


図 4.4-9 風向率、EC 頻度、総 EC の 16 方位分布 (2014/9/25~10/5)

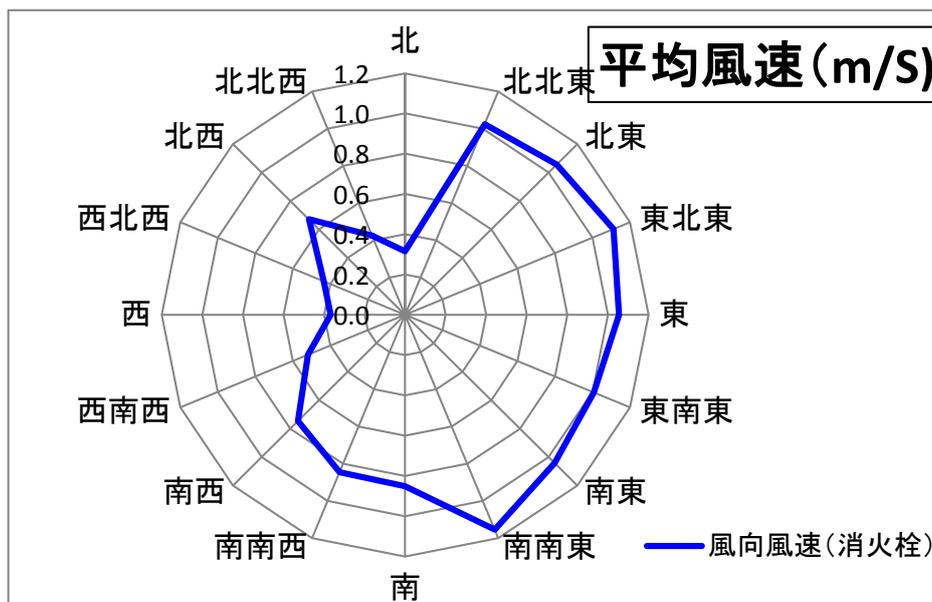


図 4.4-10 平均風速の 16 方位分布 (2014/9/25~10/5)

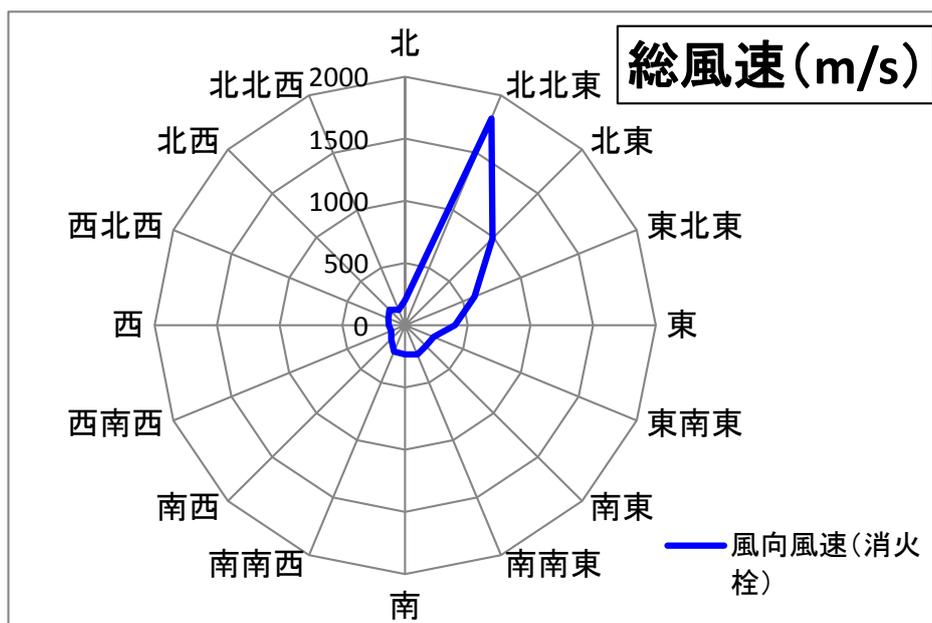


図 4.4-11 総風速の 16 方位分布 (2014/9/25~10/5)

これらの結果より、

- ・ 風向率は北北東が卓越していること
- ・ 風向率と EC 頻度 (総 EC も) は相関が非常に高いこと
- ・ 平均風速では北北東~南南東の広い方位で 1.0 m/s 以上の値であったこと
- ・ 総風速も北北東が卓越しており、分布には風向率と相似性があること
- ・ 総風速 1800 m/s の値は全 15 の測定期間について比較し、最大の数値であったことなどが分かった。

風向率と EC 頻度及び総 EC の相関が非常に高かったことは、EC の上昇をもたらす物質を運搬してくる風（空気）には、方位に依らずほとんど均等にそのような物質が含まれていることを示している。もし、東（現地海側）からの風に非常に多くの EC の上昇をもたらす物質が含まれているとしたら、風向率の分布と EC 頻度、特に総 EC との間で、東方向の分布について大きな相違が生じるはずであると考えられる。しかしながら、そのようには成っていないことを考えると、前述の考察はあながち間違いではないと思われる。ただし、注意しなければならないこととして、風向率と EC 頻度及び総 EC の相関を全体的に捉えると、確かに相関性が高いと言えるものの、一部の方位については、北北東の頻度と比較すると値は相対的に低いものの、傾向が一致していない方位があることである。典型的な例としては、南については、風向率と EC 頻度、総 EC の傾向が異なっており、風向率よりも高い頻度で EC の上昇が生じている結果が観測されている。

また、総風速が大きい数値であるにもかかわらず、平均風速が南南東にかけての風速と同程度なのは、北北東の風向率が高いことから、それほど大きくない風速の風が非常に高い頻度で吹いていたことが理由として考えられる。また、総風速が低いにもかかわらず、北北東以南から南南東の平均風速が高い理由として、頻度は高くはなくても、強い風が吹いた時期があったことが考えられる。実際に、この測定期間の前半には台風が関東地方を通過しており、15 期間中での最大の総風速となった要因の可能性が高い。

これまで検討した風向、風速と EC 頻度、総 EC との相関は、あくまでも「EC の上昇をもたらす物質を運搬してくる風」に対する相関であることに留意すべきであるが、前述のとおりこの測定期間は、最大の塩化物イオン濃度、60 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上と高い EC、0.35 という最大の f_{EC} 値が測定された期間となっていることにも注目すべきと考える。つまり、このような高い気中塩化物イオンをもたらす要因として、台風との相関が示唆されることは重要である。

以上のことから、EC と風向率の相関性、風向率と総風速との相似性、総風速の値と EC、塩化物イオン濃度、 f_{EC} の大きさとの関係などから、EC、気中塩化物イオン濃度、 f_{EC} の値などへの風向・風速の影響が示唆された。これまで、屋外建築物への付着塩分量と気象条件、特に風向、風速条件との関係については多くの調査、研究事例が報告されている。例えば、幕張メッセ国際展示場の軒天パネルへの付着塩分量を ACM センサにより測定し、気象庁データに基づき算出した風程や風力エネルギー比例係数との関係について報告した事例⁽¹⁰⁾、橋梁桁下における飛来塩分量の予測を気象庁の風向、風速データから風力エネルギー係数を用いて推定した結果の報告⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、そして、その手法を他の橋脚について適用した研究⁽¹³⁾などがあり、一定の相関が見出されつつある。しかしながら、これらの研究例は、風向や風速との相関が内包されているドライガーゼや建築物表面への付着塩分を基にしたものであるところが、本報告で取り扱っている気中塩分濃度と異なる点である。気中塩分濃度及びそれに含まれる気中塩化物イオンの濃度と自然環境、気象条件との相関については、調査された事例が少ないことから、今後の課題として、年間を通じたこれらの相関を検討することで、季節間による違い、台風や低気圧事例の蓄積などに基づく平常時（平穏時）との違い、より詳細な関係を求めてゆく必要があると考えられる。

4.4.4 増設風向風速計による地表の風向、風速との比較

STEM 玄関東外の消火栓脇芝生上に設置した気中塩分モニタリング装置で測定している風向風速は、地表よりおよそ 2.7 m の高さにおける風の流れであり、付近の樹木、植生、建屋、ならびに周辺の植生、より高い建築物などの影響を受けたものとなっていることが考えられる（図 4.4-12 参照）。



図 4.4-12 気中塩分モニタリング装置設置位置における風環境

消火栓脇の周囲は比較的開けてはいるものの、STEM との距離が近く、局所的な風向風速を観測している可能性がある。より大きなスケールの風の流れ（高い位置の流れ）の観測データと地上付近との風向風速の比較を行うために、測定位置に近い STEM 建屋に風向風速計を増設し、風向風速の同時測定を行うこととした。STEM には 1 階屋上にプレハブの居室が増築されているため、できるだけこの影響を受けないように、1 階屋上の東北端の手摺りに高さ 5 m のポールを立て、その上端に増設風向風速計を設置した。風向風速計の地上からの高さは約 11 m である。

設置工事は、平成 26 年 10 月 10 日実施し、同日の 16:34 から屋上の風向風速データの取得を開始した。設置状況を図 4.4-13 に示す。



図 4.4-13 環境シミュレーション試験棟屋上に設置した増設風向風速計

測定間隔は、気中塩分モニタリング装置による風向風速の測定間隔と同じ2分間隔とした。データロガーには、各チャンネル8000のデータを収録できる。8000を超える場合には、古いデータから順番に上書きされてしまうため、一定期間間隔でデータをパソコンに回収する必要がある。回収の頻度は、2分間隔でデータ数が8000となる11日2時間40分以内となるため、土日祝日等を勘案し、7～11日間隔で調整した。なお、データ回収の遅れのため、10/21 19:14～10/23 14:08の期間のデータが上書きされたため回収ができず、欠測が発生した。

10/20について、地表（消火栓脇）と屋上における風向率を図4.4-14に、平均風速を図4.4-15に、総風速を図4.4-16に16方位分布としてそれぞれ求めた結果を示す。なお、図4.4-14には、気中塩分モニタリング装置で測定された結果に基づくEC頻度も合わせてプロットした。

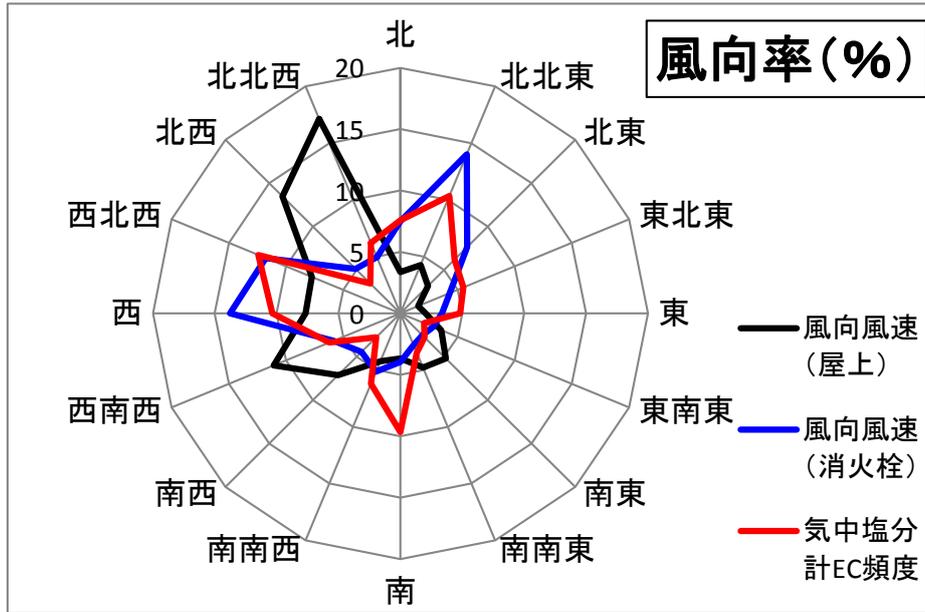


図 4.4-14 地上と屋上の風向率 (EC 頻度) の 16 方位分布 (2014/10/10~10/20)

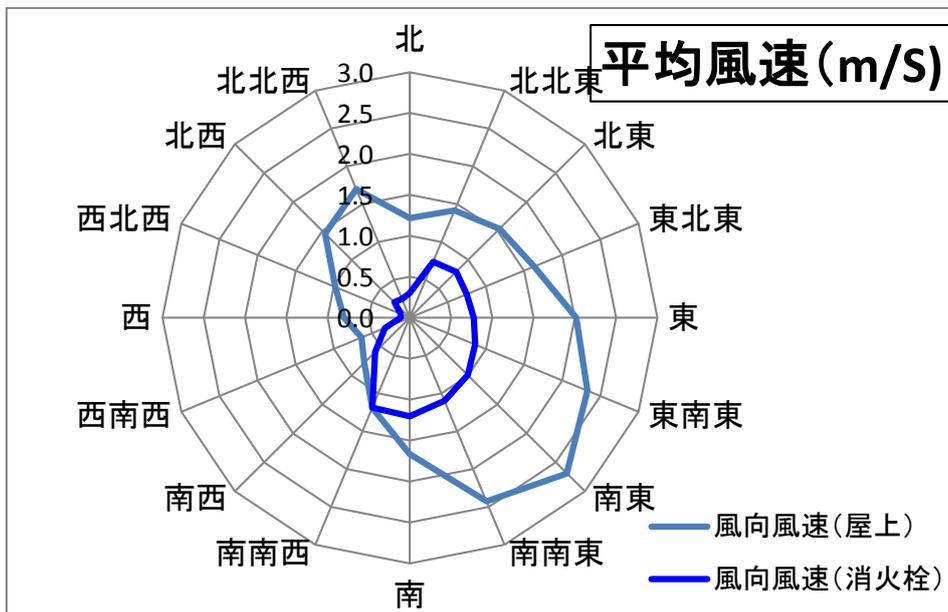


図 4.4-15 地上と屋上の平均風速の 16 方位分布 (2014/10/10~10/20)

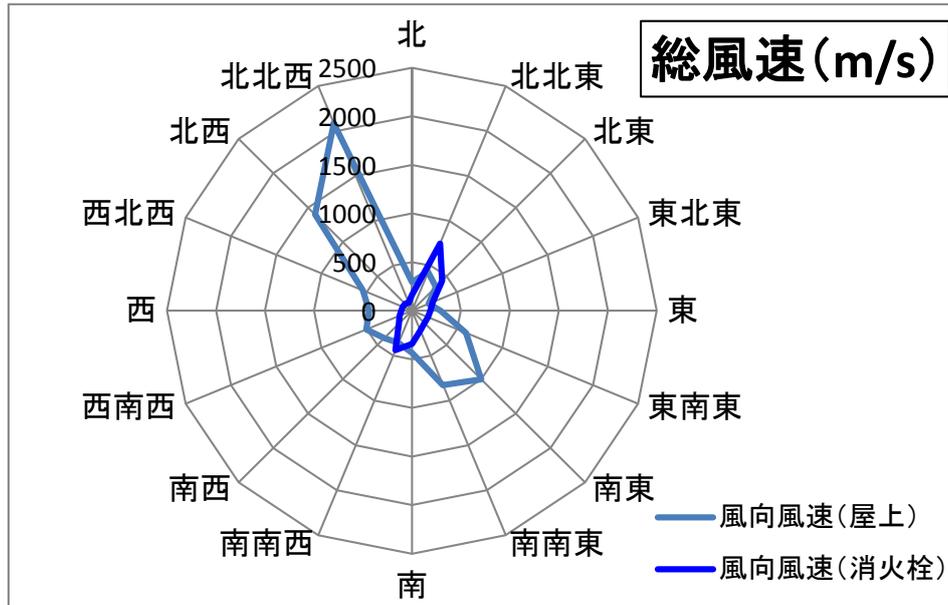


図 4.4-16 地上と屋上の総風速の 16 方位分布 (2014/10/10~10/20)

地上と屋上の風向風速の比較の前に、4.4.3 EC と地上の風向率の相関を検討した。その結果、図 4.4-9 ほどの高い相関ではないものの、地上の風向率と EC 頻度との間には、良好な相関を見いだすことができた。特徴的なポイントとしては、北北東及び西方向の風については、風向率よりも EC 頻度が下回っているのに対し、南及び東方向の風については、風向率よりも EC 頻度が上回っていることである。

一方、地上と屋上の風向、風速の比較については、地上の風向率の傾向と、屋上の風向率の傾向に、時計回りに 45 度以上異なる傾向を示した。これは、総風速の傾向についても同様であった。平均風速に関しては、地上の平均風速分布では北北西-南南西を結ぶラインの東側と西側の値が大きく異なっているのに対し、屋上の増設風向風速計ではそのような極端な傾向は見られなかった。さらに、総風速の絶対値は、屋上は地上の約 3 倍大きくなる結果となった。

これらのことは、STEM 建屋の存在が地上における風速及び風向へ同時に影響していることを示唆しているものと考えられ、気中塩分モニタリング装置を増設して設置する際の 1 つの観点を示すものと考えられた。

4.5 新たな機器の必要性と設置場所の検討

ここでは気中塩分モニタリング装置を2台運用し、同時測定を行うこととし、設置場所として4つの場所を想定した検討を実施した。その結果、4つの設置候補の場所に応じ、それぞれ下記のような科学的メリット、意義があるものと考えられた。

①STEM よりも海岸線に近い場所に設置した場合

→元々の海塩発生量のうちで、空气中に浮遊する成分の量がどの程度かが明らかになり、初期値及び距離による濃度減衰の効果を検証するためのデータが取得できる可能性がある。なお、粒径が大きく沈降速度が速い粒子は空気吸入孔上の傘で測定器に取り込まれないと想定する。

②海岸線からの距離がSTEMと同程度（または200 m以遠）で、高度、設置周辺環境、海岸線までの間の環境（林地の有無、建物の有無など）が異なる場所に設置した場合

→距離に次ぐ影響の大きなパラメータにどのようなものがあるかについての検討ができる可能性がある。

③海岸線から大きく離れ、標高20～30 mの松林を超えた場所（原子炉特研付近など）に設置した場合

→同様な中間貯蔵施設の設置場所における気中塩分濃度データ、距離及び丘陵林地による気中塩分濃度の低減程度についての知見を得られる可能性がある。

④2台目を1台目と接近させて設置した場合

→気中塩分濃度の測定値、また安全評価に使用するデータ入力値の不確実性に関する知見を得られる可能性がある。

これらのうち、①③に関する海岸からの距離による「飛来塩分量」の減少については、各地の実測データが存在する。例えば、沼尾らによる茨城県沿岸部における飛来塩分量の調査⁽¹⁴⁾においては、JIS Z 2382のドライガーゼ法により、茨城県県北、県央域における2007.7～2008.6の1年間の飛来塩分量を調査し、久慈川沿いと那珂川沿いの海岸からの距離と飛来塩分量の関係を求めている（図4.5-1）。そして、久慈川沿いは構造物や植生などが無い非常に開けた場所であるため、内陸まで飛来塩分量が計測されたのに対し、那珂川沿いでは500 m付近に植生があることから、海岸から500 m付近で飛来塩分量が急激に減少していることを示している。海岸からの距離との関係においては、指数関数的な現象が観測されており、既存の知見と調和的であるものの、植生などの周辺環境の違いによる減衰特性の違いの重要性が指摘されている。また、④については、装置のメーカーによる検証が既に行われており、その結果によれば、短時間的には相違は存在するものの長期的には同様の値になることである。

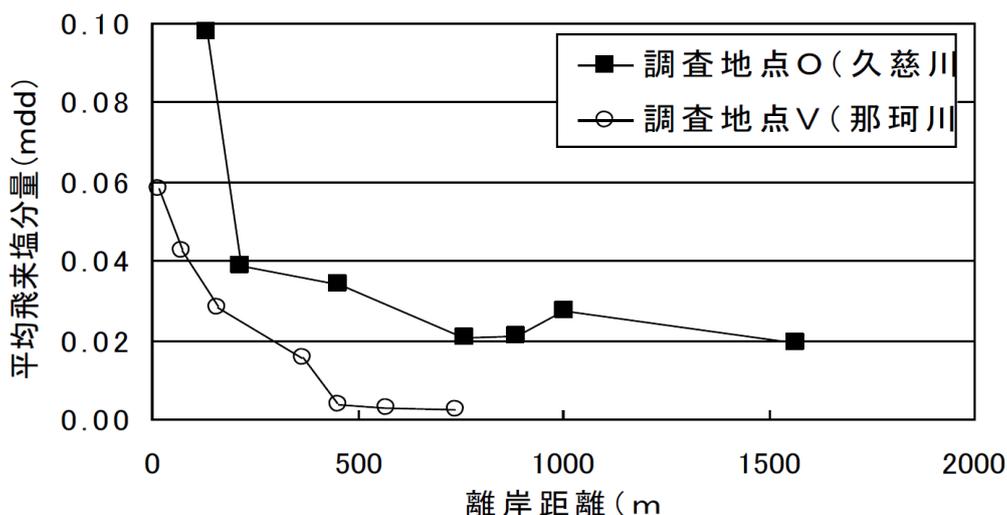


図 4.5-1 海岸からの距離と飛来塩分量の関係 (沼尾ら⁽¹⁴⁾)

以上のことから、局所的な風向き、植生による減衰効果の影響は、海岸からの距離による影響に匹敵する大きな要因であると考えられることから②の方針が適切であると判断し、設置場所の検討を進めることにした。

JAEA 原科研構内において、上記の条件に適う設置場所を検討するため、航空写真による植生や建築物の状態を図 4.5-2 及び図 4.5-3 に示す。図 4.5-2 によると、STEM 以南は、概ね海岸近くの松林と建物との混在環境であることが分かる。STEM 位置に関しては、南東風に対しては、松林は少ないものの大型の建物が存在、また、東及び北東については、直前に、幅が狭いながらも松林が存在している。より南の NUCEF (写真中央より少し右上の逆三角形の建築物のさらに右上の建物) 付近以南では、松林の幅が広うなっており、J-PARC (写真中央より下のリング状に建築物が並ぶ施設) 以南では海岸が砂浜へと変化している。

図 4.5-3 によると、STEM 以北では、北に向かうにつれて、松林の幅が徐々に広がる傾向が続いている。一方、日本原子力発電東海発電所では、松林は存在せず、海岸まで建物が続く環境となっているとともに、運搬用のドックや防波堤が設置されている。図中青丸で示した安全工学研究棟 (以下、安工棟と略称) は、STEM とほぼ同じ海岸からの距離に位置し、6階建と高く、林地の影響を受けにくいことから、設置場所の有力候補としてさらに検討することとした。

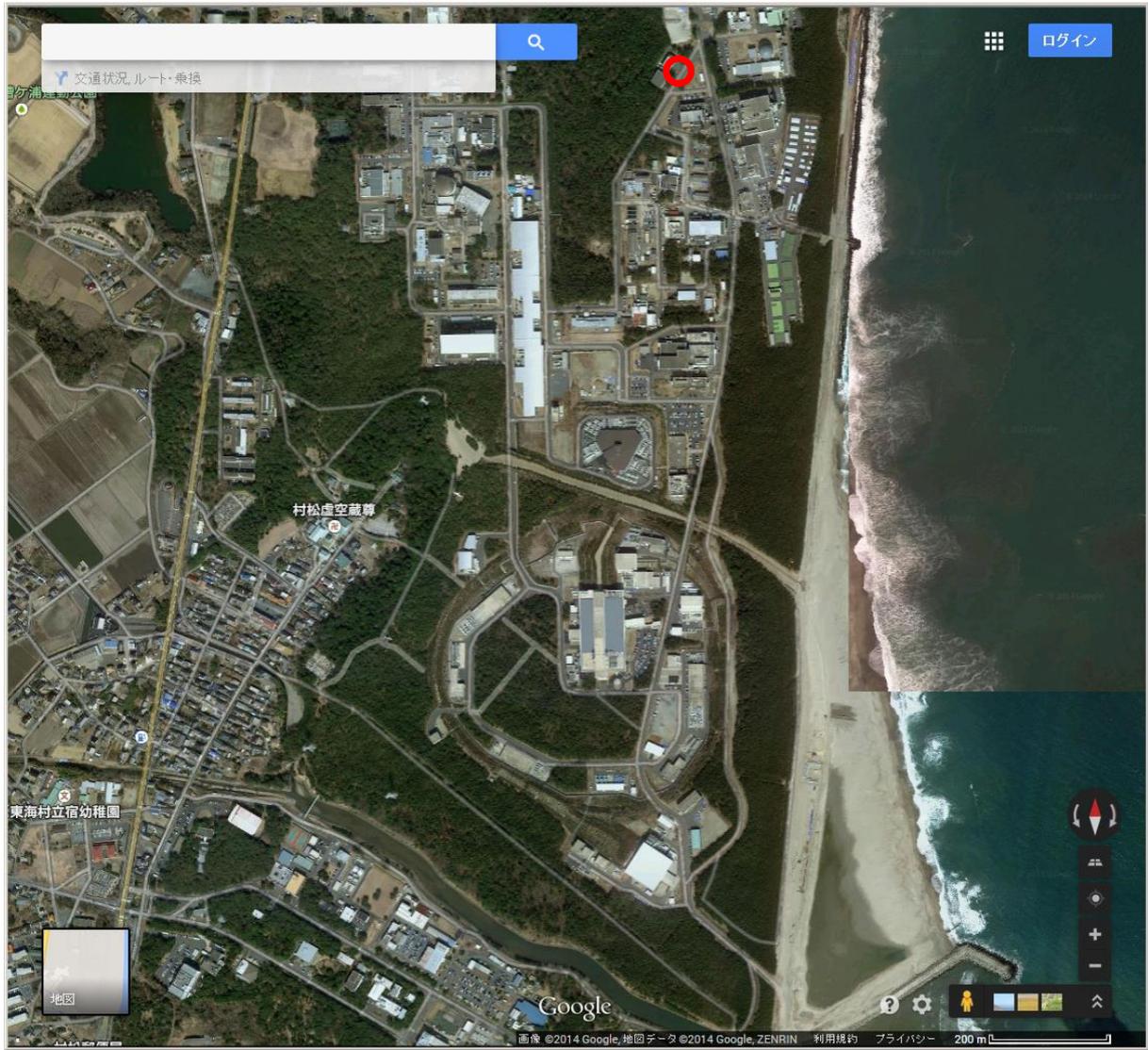


図 4.5-2 STEM (赤丸) 以南の原子力科学研究所構内 (Google)

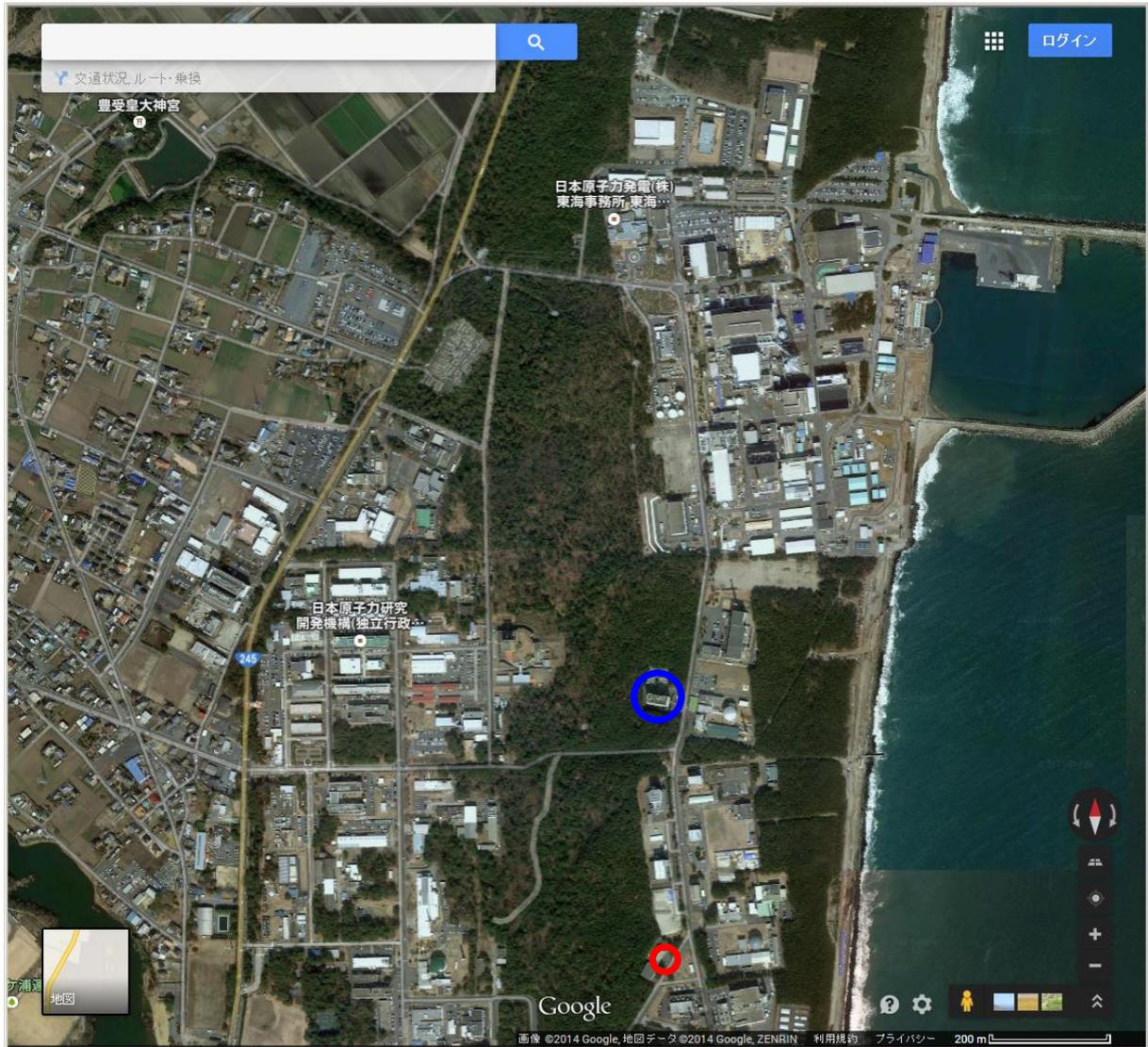


図 4.5-3 STEM (赤丸) 以北の原子力科学研究所構内及び原電東海発電所 (Google)

海塩粒子は海岸線において発生し、その濃度は粒径により異なっている。図 4.5-4 は鳥羽⁽¹⁵⁾、加藤ら⁽¹⁶⁾により報告された式を用いて計算した海面上の海塩粒子の相対濃度である。粒径が大きい(重い)粒子ほど、高度に伴って急速に相対濃度が減少してゆくことが分かる。図 4.5-5 は、粒径の大小を含め、海塩粒子が内陸に運搬されてゆく機構を概念的に表したものである。粒径の大きな海塩粒子は海岸から 150~200 m 程度で重力による沈降などにより 80%程度落下するのに対し、より小さな粒径の海塩粒子は、もともと海面上でもそれほど高度による変化がなく、主に地表との摩擦による風速の高度分布により生じる渦拡散により、地表に降下してゆくと考えられる。

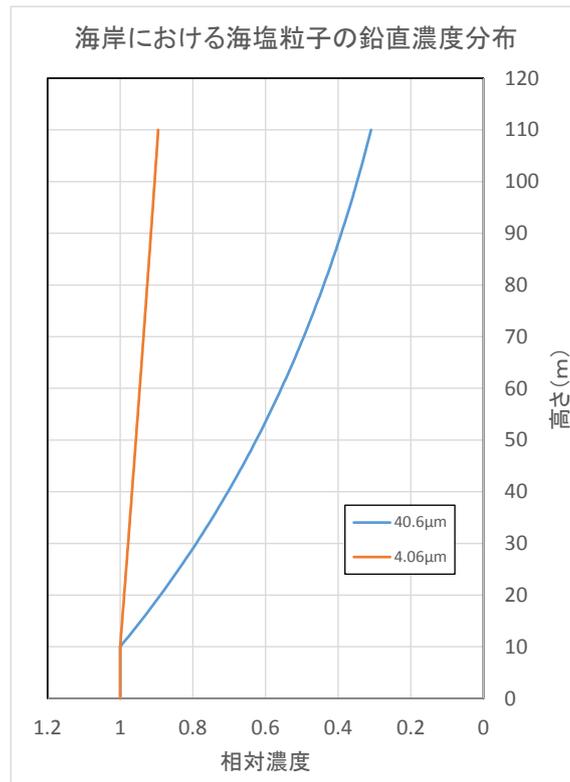


図 4.5-4 海岸における海塩粒子の鉛直濃度分布

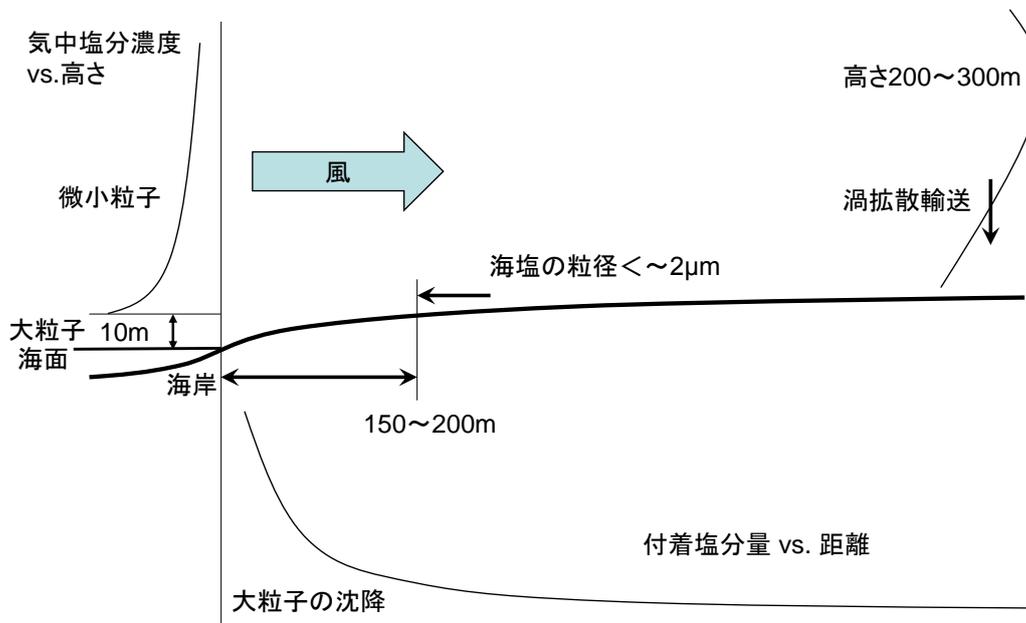


図 4.5-5 海塩粒子の内陸への移送機構の概念図

これらを踏まえて、STEM と安工棟の立地を比較すると、図 4.5-6 に示すようになるものと考えられる。安工棟の屋上に気中塩分モニタリング装置を設置することで、海岸付近の植生の影響を受けにくく、境界層上の海塩粒子がダイレクトに到達する環境を模擬することができる。このため、STEM と海岸からの距離が同程度で高度が違うという比較と共に、植生などの影響の少ない測定データが取得でき、これら要因の影響を検討することが可能となると思われる。また、このような設置環境は、コンクリートキャスクによる中間貯蔵施設の立地環境として、内陸の、例えば標高 30~40 m の段丘上の立地が想定でき、津波回避の観点で重要であることも指摘できる。

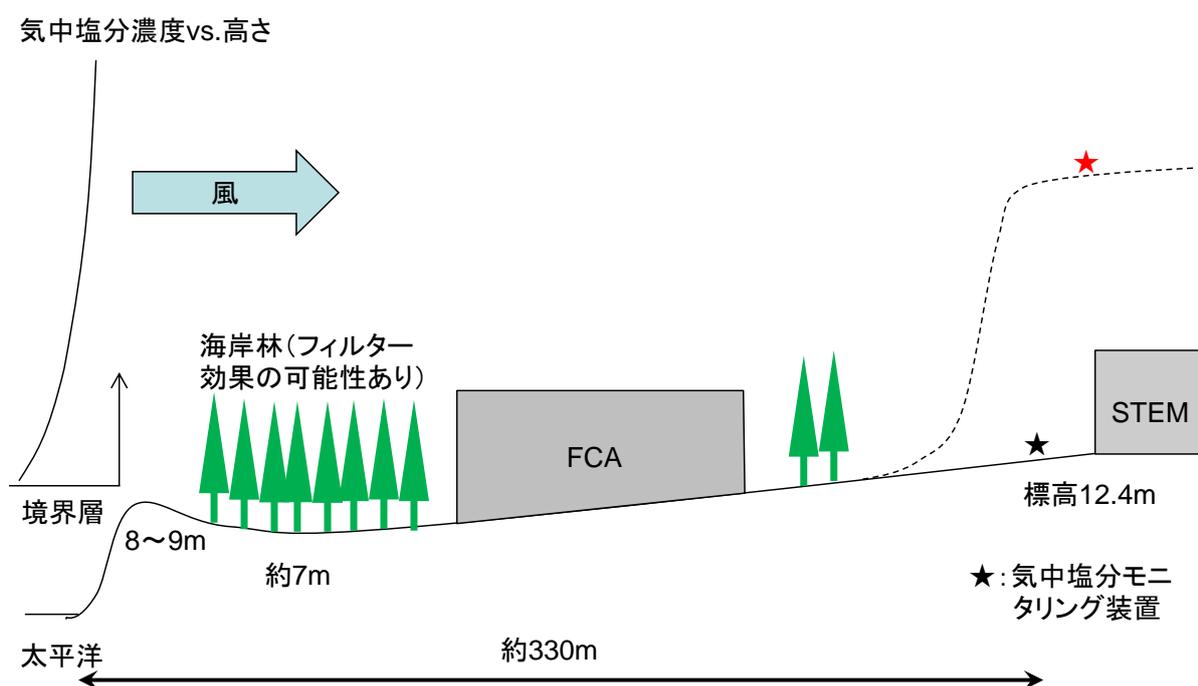


図 4.5-6 STEM 及び安工棟の海岸から内陸への縦断面 (★は STEM、★は安工棟)

以上のことから、安工棟の屋上に気中塩分モニタリング装置を増設することは、科学的にメリットが大きいと判断できる。具体的な設置場所の状況を図 4.5-7 に示す。安工棟屋上からは、図のとおり、海面が見渡せ、海面上の海塩粒子がダイレクトに移送されるものと考えられる。また、既設の防災用スピーカー (図中、4 方向に向かうスピーカーが付いた 4 本のポール) については、気中塩分の吸入口をできるだけ高い位置に設置することで、影響を回避できるものと考えた。装置へ給電するための電源工事は平成 26 年 11 月末に完了し、平成 27 年 2 月 24 日に納入された装置を、3 月 5~6 日に設置し、STEM 消火栓脇に設置した装置と同期させ、3/6 12:40 から測定を開始した。



図 4.5-7 安工棟屋上の増設気中塩分モニタリング装置設置環境



図 4.5-8 安工棟屋上に設置した増設気中塩分モニタリング装置

4.6 気中塩分濃度と付着塩分量との関係

4.6.1 気中塩分濃度と付着塩分量との次元関係及び係数

気中塩分濃度 C [mg/m^3] は、単位空気体積あたりに含まれる塩分量を表す指標である。一方、4.2.1 において記述したドライガーゼ法、ウエットキャンドル法、土研法、ACM 法、拭き取り法により測定される付着塩分量（飛来塩分量） r [$\text{mg}/100\text{cm}^2/\text{day}$] (mdd) は、単位時間に単位面積あたりに付着する塩分量（通例では 1 日あたりの $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ の面積あたり）を表す指標である。付着塩分量は、ディメンションとしては単位時間あたりなので、正確には塩分付着速度 (rate) に相当する指標となっている。

ここで、塩分付着速度と気中塩分濃度との比例係数を D （付着の比例定数）とすると、 $[\text{mg}/\text{m}^2/\text{h}] = [\text{mg}/\text{m}^3] \times D$ より、 $D = [\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}] = [\text{m}/\text{h}]$ であるため、風速に相当する次元となることが分かる。実際、気中塩分が物体に付着するためには何らかの動き（風、重力）が必要であるため、移動速度が係数になることは合理的と言える。

Leygraf ら⁽¹⁷⁾は、屋内大気環境における環境の特徴、腐食性物質の影響、腐食生成物、腐食速度、電子材料・文化財への腐食の影響を解説している。その中で、屋内大気環境は屋外に比べて環境条件が大きく異なることが特徴であり、大気から腐食性ガス・浮遊粒子が金属表面に到達する速度（降下速度：deposition velocity）が重要であることを指摘している。この降下速度（距離／時間）は、表面に隣接する濃度境界層を横切る輸送に関する伝達係数であり、表面蓄積速度と大気中濃度の比として定義されると考えられる⁽¹⁸⁾。

この降下速度は、前述した付着速度 D と同じディメンジョンであり、室内環境のような自然風環境ではないキャスク・キャニスタ間、あるいは、コンクリートキャスク中間貯蔵施設内における塩分の付着を検討する上で重要な観点を示していると言える。なお、典型的な屋内での降下速度として、腐食性ガスでは $10^{-3}\sim 10^{-1}\text{cm}/\text{s}$ 、微粒子では $5\times 10^{-3}\text{cm}/\text{s}$ 、粗粒子では $7\times 10^{-1}\text{cm}/\text{s}$ になるとしている⁽¹⁸⁾。なお、同著者の以前の報告⁽¹⁹⁾では、粗粒子の降下速度として、 $0.7\text{cm}/\text{s}$ 、微粒子の降下速度として $0.05\sim 0.04\text{cm}/\text{s}$ が得られている。

屋内大気腐食が問題となる代表的な対象物は電子機器、文化財であることから、この分野では機器の設置環境、美術館・博物館環境での腐食発生・防食に関する研究が数多く実施されている。これらについては米国ベル研究所 Sinclair が詳しく解説している⁽²⁰⁾。腐食には、屋内濃度よりも、表面への到達速度と付着確率がより重要として、前述した伝達係数である降下速度による取扱いを推奨している。そして降下速度は空気流速、表面温度、表面電荷、表面と粒子の結合強度に依存することを指摘している。電子機器の集積度が高くなり、強制空冷を行うと、粒子の表面への到達速度は $20\sim 200$ 倍にもなるとしている。したがって、一般的に腐食性物質（ガス・浮遊粒子）の屋内濃度はフィルタの性能と部屋の空気交換速度に依存することから、浮遊粒子にはある屋内許容濃度を満たすような設計ガイドラインが設けられている。

また、イオン性の物質の挙動ではあるが、屋外濃度から表面蓄積速度を予測するスキームとして図 4.6-1 が提案されている⁽²⁰⁾。

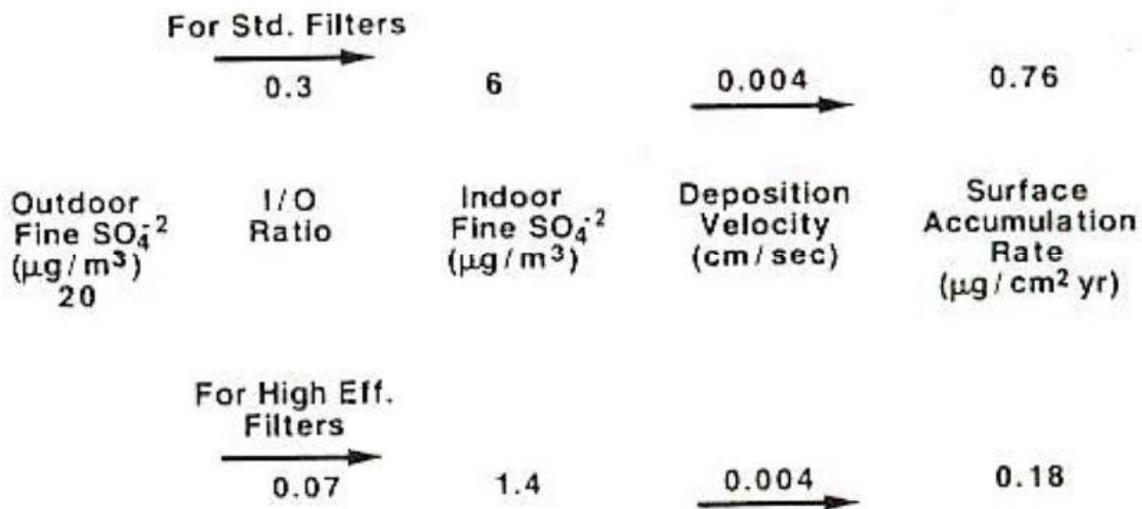


図 4.6-1 屋外濃度から表面蓄積速度を予測するスキーム⁽²⁰⁾

大気汚染物質の屋内表面への蓄積の物質輸送律速速度を検討した論文⁽²¹⁾では、粒子及びガスの表面境界層を通しての輸送過程を3つの気流状況（自然対流、強制層流対流（Laminar Forced Convection または Forced laminar convection：面加熱された空気は強制的な対流により加熱面から離れるように移動するが、もしこの流速が加熱面の長さとは十分遅い時には面上の境界層における流れを層流と見なせる）、乱流）で解析している。輸送メカニズムとしては、対流拡散、熱浸透、重力沈降を考慮している。得られた物質輸送支配の降下速度は汚染物質の拡散速度、粒径に応じて、 $10^4 \sim 100$ cm/s と大きく変動した。得られた教訓として、建物の気流状況を自然対流、または強制層流対流が主となるよう、また表面温度が室内温度より数℃高くなるよう設計し、かつ運転すれば、粒径 $0.1 \sim 1$ µm の煤による垂直面の汚染は著しく減少できることが挙げられた。

4.6.2 実環境における付着塩分量の測定例

実環境における付着塩分量の測定例は、土研法とドライガーゼ法の比較を行った例⁽²²⁾や、ドライガーゼ法、ウェットキャンドル法、土研法による海塩粒子量測定を沖縄で比較した報告⁽²³⁾⁽²⁴⁾、ACM センサを用いた実橋梁における腐食環境評価⁽²⁵⁾など、4.2.1 で示した各種測定法を適用した結果や方法間の比較など数多く報告されている。しかしながら、実環境における付着塩分量の測定結果と気中塩分濃度との比較や相関について検討された事例は少ないのが現状である。

例えば、実環境における付着塩分量の測定を気中塩分量との関係について検討した既存の報告には、コンクリートキャスクの研究開発を実施している電中研により、日本ウエザリングテストセンターの銚子暴露試験場で行われた例がある⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。

日本ウエザリングテストセンターの銚子暴露試験場は海拔 53.6 m、南側海岸線から約 4 km に位置している。試験施設内には、断面 20 cm×20 cm、高さ 250 cm の風洞を設置し、周囲の空気を排気ブローで取り込む構造となっている。金属試験片の大きさは 75 mm×75 mm、厚さ 2 mm であり、試料の温度は調整可能である。ここに、風速 0.85 m/s、1.4 m/s、温度 30℃、100℃ の条件で空気を吸引し、付着塩分量の測定が実施された。

別途、エジェクター式気中塩分計により、屋内における気中塩分濃度は $0.8\sim 2.4\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ as Clで、屋外の $1/2\sim 1/6$ の値であることが測定されている。この条件での測定結果から、塩分付着量は、最大で $3\ \text{mg}/\text{m}^2$ as Clであること、風速、試験片温度による差が見られないこと、時間とともに付着量が増加する傾向が見られないこと、などが指摘された。ただし、これらは付着量の絶対量が少ないこと、一旦付着した塩分が剥がれたことなどが原因との指摘も報告されており、今後の展開において、「過去の研究で得られている付着量データを見ると、条件は異なるが今回得られている $3\ \text{mg}/\text{m}^2$ が付着量の最大値とは考えにくく、より気中塩分量が大きい地点において、付着量は今回の値よりも、大きくなることが予想される。」とまとめられている。

また、電中研による銚子におけるドライガーゼ法とエジェクター式気中塩分計のデータ測定結果がある⁽²⁶⁾。風速を測定してガーゼを通過するフラックスの積分とエジェクター法による気中塩分濃度を比較した結果、ガーゼに100%の効率で付着すると両者の値は一致するはずであるが、実際には0.5~18%程度の効率であり、しかも、かなりバラツキがあった。このため、両者の定性的な比較は不可能ではないものの、風の状態でドライガーゼへの付着や脱離が生じることを考慮すると、ドライガーゼ法での気中塩分濃度の定量化は難しいとされた。

さらに、大気中の塩分濃度と鋼板表面の付着塩分量の関係を調べた報告がある⁽²⁸⁾。気中塩分濃度は簡易型気中塩分モニタリング装置を用いて測定したもので、付着塩分量はステンレス鋼材表面に付着した塩分をガーゼで拭き取り採取し、イオン交換水に溶解しイオンクロマトグラフィーで求めた。その結果、図 4.6-2 に示すように、大気中の塩分濃度と付着塩分量とはばらつきは大きいものの、ある程度の相関を示した。ばらつきの原因としては風向、風速の影響が考えられている。

以上のように、実環境における付着塩分量の測定結果は非常に多く報告されているものの、気中塩分濃度との比較や相関について検討された例は、エジェクター法の測定装置が開発され、装置として改良されつつあるのが現状であることを考慮すると、未だに事例は少ないと言える。

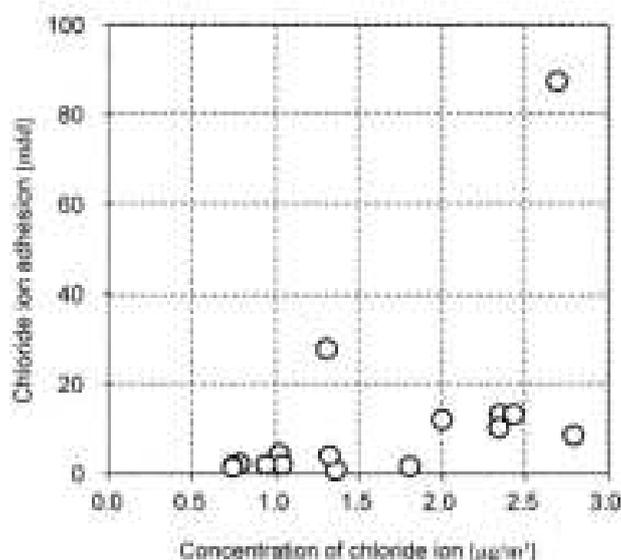


図 4.6-2 大気中塩分濃度と付着塩分量の関係⁽²⁸⁾

4.6.3 環境シミュレーション試験棟における塩分付着試験計画の提示

STEMにおける気中塩分濃度は、ウエザリングセンターより数倍高いことから、気流状態が定常的で降雨が当たらない場所を選定することで実環境における付着塩分量測定を行える可能性がある。そのような場所を調査した結果「建屋OA吸気ダクト」が抽出できた。図4.6-3に「建屋OA吸気ダクト」の位置、外観及び内部の様子を示す。

「建屋OA吸気ダクト」を塩分付着試験に適用する際には、STEM建屋周辺においては、月単位以上の長期的な観点では、建屋東側に設置した気中塩分モニタリング装置の測定値に代表性があり、OA吸気ダクトと比較して大きな違いがないという仮定ができること、付着塩分量測定試験への既存のダクトの適用性が十分であること、が必要となる。また、本試験計画は、電中研による実施例と異なり、温度、湿度をコントロールしない外気と全く同じ自然の状態での塩分付着量になる。したがって、上記を考慮すると、本測定の位置付けは、あくまでも参考知見の取得となると考えられる。

しかしながら、気中塩分モニタリング装置で周囲の環境の気中塩分量を測定しつつ付着塩分量の試験を行った事例はまだ小数であり、参考知見ながら、下記についての情報が得られるものと考えられる。

- ①ウエザリングセンターより数倍高い気中塩分量環境での付着状況（変わらない可能性も）
（例えば）1ヶ月で実際に付着する塩分量、季節による変化、気中塩分濃度との相関性
- ②付着塩分量の時間による増加継続性、最大値の有無
- ③付着した塩分の化学組成と気中塩分組成との比較

- STEM建屋を挟みモニタリング位置の反対側
- STEM建屋吸気ダクト
建屋西側1階
外面ルーバー部 縦3.6m×横2.5m
降雨の影響が少ない可能性



図 4.6-3 環境シミュレーション試験棟の「建屋 OA 吸気ダクト」

図 4.6-4 に「建屋 OA 吸気ダクト」の断面と風の流れ及び吸気口の様子を示す。建屋の外から吸引された空気は側面図に示したルーバー（雨避け）を通過した後、地下機械室に吸気口を通じ送風される。ルーバーと吸気口の断面積の違いから、OA ダクト内部では、0.5～7.4m/s（昼モードと夜モードの運転切り替えを含む）の範囲の風速が生じているものと推測される。したがって、OA ダクト内の風速をポータブル風速計等により測定することで、キャニスターコンクリートキャスク間の隙間に生じる風速⁽²⁹⁾に近似した条件を設定できるものと考えられる。試みに、日本カノマックス製アネモマスター風速計により、ダクト内の風速を測定したところ、1 m/s 前後の風速域が存在することが確認できた。

このような場所を抽出し、ステンレス板などを取り付けることにより、ある期間に付着する塩分量を、コンクリートキャスクーキャニスタ間の風速を模擬した状態で測定できるものと考えられる。なお、付着した塩分による EC の測定には、ポータブル表面塩分計（東亜ディーケーケー株式会社製 SSM-21P）が適用できることが確認できた。この表面塩分計は、EC 値を NaCl 換算濃度として測定することができ、気中塩分モニタリング装置による EC モニタ値を気中塩分濃度へ換算する方法と同じため、容易に比較が可能である。

なお、STEM 玄関（図 4.3-1）上部のガラス内外を SSM-21P により測定した結果、外側ガラス部が 136.2 mg/m² as NaCl だったのに対し、内側ガラス部は 6.5～31.8 mg/m² as NaCl であった。また、ドア外枠の内側アルミ上部では 200 mg/m² as NaCl と非常に高い値を示していた。玄関部分は、ドアにより外気の吸引が制限されていること、外側ガラス部及びドア外枠の内側アルミ上部は、強風雨時には降雨による洗い流しの影響を受けている可能性が高いことから考えると、「建屋 OA 吸気ダクト」において十分な塩分の付着量が得られる可能性があると考えられる。

- STEM建屋風量は昼(8:55～17:25)30,000m³/h、夜(と休日)15,000m³/hに設定されている。
- 単純計算による吸気口の平均風速は、平日昼(8h30m)7.44m/s、夜(と休日)3.72m/s。

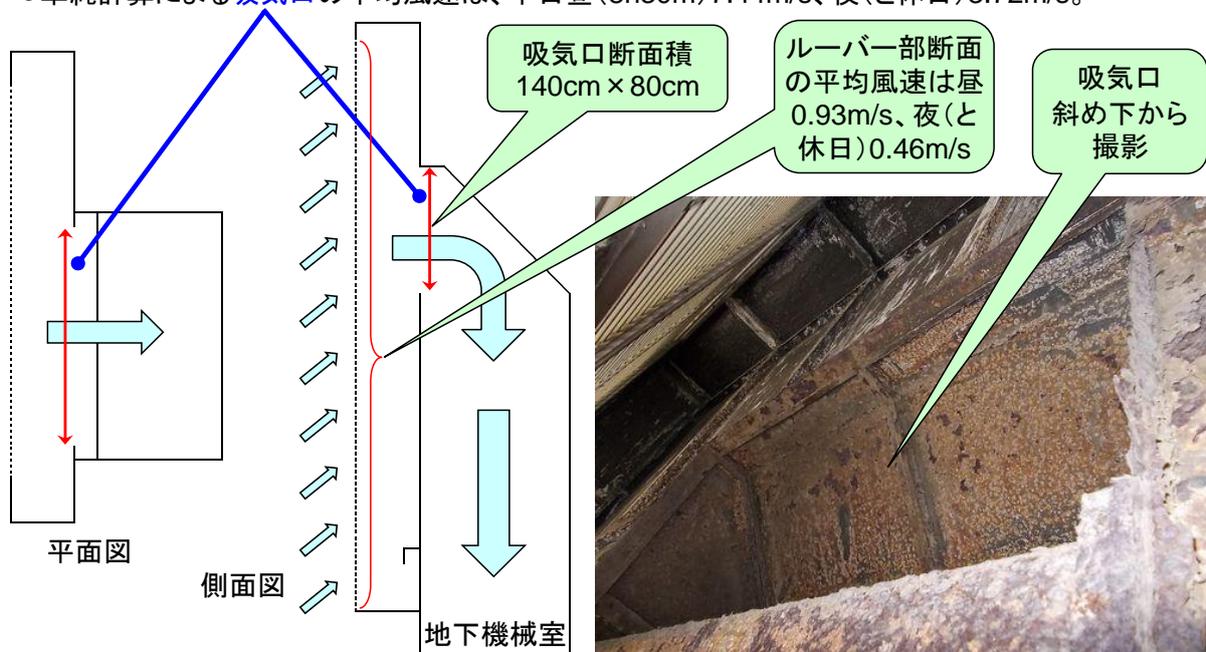


図 4.6-4 「建屋 OA 吸気ダクト」の断面及び吸入空気の流れ

4.7 まとめ ―規制上の観点及び今後の課題―

コンクリートキャスクを用いる使用済燃料貯蔵施設（中間貯蔵施設）において、コンクリートキャスクの基本的安全機能のひとつである密封機能への影響が懸念される応力腐食割れの要因とされる気中塩分について、貯蔵環境における気中塩分を正確に評価するための基礎的なデータを得る、という観点で検討し、下記の事項を得た。

- ・コンクリートキャスク内のキャニスタ表面への塩分付着を評価するために適切と考えられる測定手法として、エジェクター法による気中塩分濃度の測定法をその理由とともに合理的として抽出した。
- ・東日本の太平洋沿岸（海岸から約 330m 内陸、JAEA 原科研内）において、エジェクター式の気中塩分モニタリング装置を使用し、電気伝導度、空気吸入量、風向、風速、温度、湿度、雨量の連続測定を実施し、2014 年の夏期～冬期の約 8 ヶ月間のデータを取得し、整理、分析を実施した。
- ・気中塩分を捕集した溶液の電気伝導度のモニタリング結果から、生データとして 2 分間の気中塩分量（平均化することで例えば 4 時間平均値）及び吸引した期間積算することで累積吸引塩分量を求めることができた。
- ・10 日間の空気吸引期間の累積吸引塩分量は、2014 年 7～12 月における 15 の測定期間の値から、夏期から冬期にかけ上昇下降を繰り返しつつ、およそ 3 分の 1 まで減少した。
- ・気中塩分濃度の 4 時間平均値の累積発生率分布からは、測定地点における気中塩分量の発生に特異的な影響を与える事象や現象についての反映度を推察できることが示唆された。
- ・10 日間吸引して気中の塩分を捕集した溶液のイオン濃度分析により、塩化物イオンの起源（海塩粒子起源であるか否か）及び変質（塩素損失）、大気汚染物質や岩石由来の影響などの情報が得られることが分かった。
- ・電気伝導度とキャニスタの応力腐食割れに重要な影響を及ぼす気中塩化物イオン濃度との経時変化には明確な相関性は認められない。
- ・捕集液の電気伝導度は、測定された pH 及び 8 種のイオン濃度から極限量伝導率を用いることで再現でき、電気伝導度を基に塩化物イオン濃度の割合の検討ができることを示した。
- ・電気伝導度から気中塩化物イオン濃度を算出する係数（ $\mu\text{S}/\text{cm} \rightarrow \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）には、2014 年 7～12 月における 15 の測定期間間で、約 5 倍の変動があった。
- ・この係数の変動に影響する因子には、原位置での風向・風速、温度・湿度、降水量、また、より大きなスケールの風の流れの状態などが考えられ、現時点での検討から、総風速との関係、ならびにそれを大きくさせる台風などの事象との関係が示唆された。
- ・地上の風向、風速には近接する建屋、周囲の植生、建物の影響が現れる。このため、これらの気中塩分への影響について検討するためには、海岸からの距離が等しく、高度が異なる位置での気中塩分モニタリング装置による同時測定は科学的メリットがあることを示し、具体的設置場所として JAEA 原子力科学研究所内の安全工学研究棟の屋上を提示した。
- ・「平成 26 年度第 2 回「実環境下でのキャニスタの腐食試験等」専門部会」において提示案の審議を経て、原子力規制庁の了承に基づき、装置を提示場所に設置した。
- ・付着塩分量（速度）と気中塩分濃度とを関係付ける係数は「速度」の次元を有し、表面に隣接する濃度境界層を横切る輸送に関する伝達係数、あるいは降下速度として報告されてきた係数と同じ次元であることを示した。
- ・気中塩分濃度と付着塩分量を実環境下で測定された事例はまだ少ないため、JAEA 原子力科学研究所内の環境シミュレーション試験棟の「建屋 OA 吸気ダクト」を利用した試験を

計画案として提示した。

これらのことから、規制上の評価のための使用済燃料キャニスタの中間貯蔵の SCC にかかる技術的観点として、下記が挙げられると考える。

①塩分の捕集効率の高い方式により気中塩分濃度の測定が行われること

なお、気中塩分濃度の測定においては、下記に留意して実施することが望ましい。

- ①捕集した塩分の組成は少なくともある期間はある程度の頻度で明らかにすること
- ②塩化ナトリウム、塩化マグネシウムなどの塩素化合物量を把握すること
- ③電気伝導度に未知の物質の寄与がないことを確認すること
- ④電気伝導度と気中塩化物イオン濃度との関係には変動が伴うことを理解しておくこと
- ⑤風向、風速の同位置での同時測定が推奨されること

また、今後の気中塩分モニタリングにおける課題として、下記を研究することが望ましい。

- ①同一地点における 1 年周期データの取得と季節変動の把握
- ②同一地点 2 年目となるデータの前年との再現性、相似性の把握
- ③高度の異なる 2 地点における測定データの比較

キャニスタへの塩分付着における課題として、下記を研究することが望ましい。

- ①実環境下における付着速度（伝達係数、降下速度）の測定

第4章 参考文献

- (1) 資源エネルギー調査会 原子力安全・保安部会 核燃料サイクル安全小委員会、コンクリートキャスクを用いる使用済燃料貯蔵施設（中間貯蔵施設）に係る技術検討報告書、2004.
- (2) 電力中央研究所、コンクリートキャスク貯蔵技術 ―経済的な中間貯蔵実用化への挑戦―、電中研レビュー、No.52、7章、2006.
- (3) 亘真澄・加藤央之・工藤聡・大島直子・和田耕治・高橋毅、コンクリートキャスク貯蔵実用化のための気中塩分量評価―既存の金属キャスク貯蔵設備での気中塩分計測―、電力中央研究所研究報告、N06022、2007.
- (4) 財団法人 日本規格協会、大気環境の腐食性を評価するための環境汚染因子の測定、JIS Z 2382、2008.
- (5) 片脇清士・守屋進・箕作光一、飛来塩分量の特性と測定方法、プレストレストコンクリート、27(1)、p.68、1985.
- (6) 元田慎一・他8名、海洋性大気環境の腐食性評価のためのACM型腐食センサ、材料と環境、43、pp.550-556、1994.
- (7) 多賀光彦・那須淑子、地球の化学と環境、三共出版、pp.121-124、1994.
- (8) 三浦和彦、海塩粒子の生成と化学・物理的性質、日本海水学会誌、61、pp.102-109、2007.
- (9) 篠原正、海塩の発生、輸送機構、第144回腐食防食シンポジウム「大気腐食評価法の現状と問題点」、腐食防食学会、pp.11-18、2004.
- (10) 篠原正・元田慎一・鍋島宏司・鈴木揚之助・辻川茂男、ステンレス鋼発錆条件の気象データからの考察、材料と環境、48、pp.796-806、1999.
- (11) 大屋誠・武邊勝道・広瀬望、飛来塩分量と風向風速の関係、土木学会第65回年次学術講演会、I-581、2011.
- (12) 大屋誠・武邊勝道・広瀬望・松浦葉月・今井篤実、風向風速データを用いた飛来塩分予測、材料と環境、62、pp.430-433、2013.
- (13) 大屋誠・武邊勝道・広瀬望・安食正太、松崎靖彦、麻生稔彦、風向風速データを用いた山陰地区の飛来塩分予測、材料と環境、63、pp.566-569、2014.
- (14) 沼尾達弥、中村亨、茨城県沿岸部における飛来塩分量の調査、土木学会第65回年次学術講演会、VII-107、2010.
- (15) 鳥羽良明・田中正昭、塩害に関する基礎的研究（第1報）、京大防災研究所年報、10B、pp.331-342、1967.
- (16) 加藤央之・赤井幸夫、簡易型塩分飛散予測モデルの構築と評価、農業気象、7、pp.79-92、2001.
- (17) C. Leygraf, T. E. Graedel, Corrosion in indoor exposure, "Atmospheric corrosion", John Wiley & Sons, Inc., pp.109-127, 2000.
- (18) J. D. Sinclair, Indoor atmospheres, "Corrosion tests and standards, application and interpretation", 2nd Ed., R. Baboian ed., ASTM International, pp.349-361, 2005.
- (19) J. D. Sinclair, L. A. Psota-Kelty, C. J. Weschler, H. C. Shields, Measurement and modeling of airborne concentrations and indoor surface accumulations of ionic substances at Neenah, Wisconsin, Atmospheric Environment, 24A, pp.627-638, 1990.
- (20) J. D. Sinclair, Corrosion of electronics, The role of ionic substances, J. Electrochem. Soc., 135, 89C-95C, 1988.
- (21) W. W. Nazaroff, L. G. R. Cass, Mass-transport aspects of pollutant removal at indoor surfaces, Environment International, 15, 567- 584. 1989.
- (22) 武邊勝道・大屋誠・安達良・大田隼也・落部圭史、土研式タンク法とドライガーゼ法で得られる飛来塩分量の比較、材料と環境、57、pp.500-505、2008.
- (23) 中村英二郎・安里昌樹・仲松庸一郎・押川渡、沖縄における大気腐食環境評価① ―環境因子（飛来塩分、SO₂）測定法の比較―、第54回材料と環境討論会、腐食防食学会、pp.479-480、2007.

- (24) 中村英二郎、安里昌樹、羽地龍志、環境に適した製品創造のための腐食環境予測・評価システムの開発（その1）—腐食環境因子測定について—、沖縄県工業技術センター研究報告書、第9号、2007.
- (25) 押川渡・長山雅・篠原正、ACM センサを用いた実橋梁における腐食環境評価、第55回材料と環境討論会、腐食防食学会、pp.335-338、2008.
- (26) 亘真澄、三枝利有、コンクリートキャスクのキャニスタ表面付着塩分量評価—室内及び実環境での付着塩分量測定試験—、電力中央研究所報告、N09023、2010.
- (27) 亘真澄、コンクリートキャスクのキャニスタ表面付着塩分量評価（その2）—実環境での気中塩分量及び付着塩分量測定試験—、電力中央研究所報告、N11028、2012.
- (28) 広瀬望・武邊勝道・大屋誠・佐藤誠、観測結果に基づく大気中の Cl^- 濃度と鋼材表面に付着した Cl^- 量との関係、材料と環境、60、pp.524-527、2011.
- (29) 電力中央研究所、コンクリートキャスク貯蔵技術—経済的な中間貯蔵実用化への挑戦—、電中研レビュー、No.52、p.81、2006.

5. 有識者の意見の聴取

5.1 実施委員会（実環境下でのキャニスタ腐食試験等専門部会）

5.1.1 第1回専門部会

（1）委員 3名

大阪大学名誉教授 柴田俊夫 委員長

大阪府立大学講師 井上博之 委員

物質・材料研究機構 腐食研究グループリーダー 篠原 正 委員

（2）オブザーバー

原子力規制庁、電力中央研究所、電力テクノシステムズ

（3）日時 平成26年6月26日（木）13:30～15:30

（4）場所 アットビジネスセンター東京駅 201号室

（5）ご意見等

日本とアメリカの試験結果での相違点は、溶体化熱処理と鋭敏化材を使っているという部分がかかなり大きいと思われる。またUバンド試験片と4点曲げ、引張試験片では供試材に付与される加工硬化が異なる。電中研の研究での供試材は溶体化熱処理材だったが、本事業の対象は鋭敏化材のみか。キャニスタの評価対象は胴体なのか溶接部なのか。これらの点を明確化し、試験計画を検討する必要がある。

ACTE法のB法をアルミの発錆評価に適用した例があり、アルミの不働態化挙動等を考慮して、鉄の発錆評価と異なる試験条件を検討するなどの工夫がなされている。同様にステンレスでも湿度と温度の試験条件をうまく設定すれば、発錆とSCCを考慮したデータが取れる可能性がある。期待している。

海塩成分環境でのSCC評価においてγ線照射の影響については系統的なデータが十分ではない。例えば水の放射線分解でH₂O₂が生成し、環境条件としてどう影響しているか等の評価に使えるデータが少ない。系統的な調査も含めて期待している。具体的な試験条件は決まっていないのか。

気中塩分濃度を海岸からの距離で決めている。しかし、地形が変わると距離だけでは難しい。アメリカのデータを使用しているが、なぜ日本のデータを使用しないのか。大陸のアメリカと海に囲まれた日本では環境が違う。材料と環境で島根の先生が、風速では無く風力エネルギーで表していた。運ばれる塩分に地形が関与する。距離ということだと日本のデータでないと説得力がないのではないのか。

5.1.2 第2回専門部会

(1) 委員 2名

大阪大学名誉教授 柴田俊夫 委員長

物質・材料研究機構 腐食研究グループリーダー 篠原 正 委員

(2) オブザーバー

原子力規制庁、電力中央研究所、電力テクノシステムズ

(3) 日時 平成26年10月27日(木) 13:30~17:30

(4) 場所 アットビジネスセンター東京駅 201号室

(5) ご意見等

海岸からの距離については、これまでたくさんのデータが蓄積されているのでデータを集めれば良いと思うが、放射線影響は重要な因子なのにもかかわらずデータがない。取得すべきである。

温度影響も、塩のドライアップに効くのか腐食を加速するのか、複雑に効くはず。一般には、温度が上がれば腐食反応は加速すると思う。

ラジオリシスのデータは、純水系ではあるが海水系ではほとんどない。データが出るのか。

水素と酸素が同時に発生する場合に電位はどうなるか。また H_2O_2 の電極反応は難しい。ステンレス表面での反応がどうなっているのかについて、明快な答えがない。実測して欲しいと思っている。

表面で酸素の消費がないとすれば、表面とバルクの濃度が変わらないのではないか。そのような場合に腐食電位がどうなるか。ケルビンプローブで測ると、臨界孔食電位が塩化物濃度に応じて下がり、一方水の放射線分解で腐食電位が上がると、孔食電位と腐食電位がクロスするところが出てくる可能性がある。このような事象の重なりで放射線照射効果が現れてくるのではないかと思われる。

気中塩分濃度モニタリングの2台目の設置場所は海面上だと、海面ぎりぎりの濃度が高く、陸内に入ると、地面に近いところでトラップされてしまうので高さ40mというのは良いところを選んだと思う。

実際にキャニスタを設置するのはどの辺になるのか。もし、海岸から100~200m以内であるなら、大きな粒子の影響が重要になるであろうし、それより遠いところとメカニズムが変わるのでは。

大きい粒子が入って来るのは150~500m程度。500mを越えると2 μm 以下の風で運ばれる粒子が支配的になる。

5.1.3 第3回専門部会

(1) 委員 3名

大阪大学名誉教授 柴田俊夫 委員長

大阪府立大学講師 井上博之 委員

物質・材料研究機構 腐食研究グループリーダー 篠原 正 委員

(2) オブザーバー

原子力規制庁、電力中央研究所、電力テクノシステムズ

(3) 日時 平成27年3月4日(木) 13:30~16:30

(4) 場所 航空会館 901 会議室

(5) ご意見等

下限応力について、水溶液中であれば0.2%耐力(200~300 MPa)でSCCが進展するということがわかっている。しかし、大気下でも同様であるかどうかは不明であり、確認が必要である。

割れが縞状の組織に沿って横に広がっているのはなぜか。観測された割れの形態についてはどのように解釈できるか。他の割れも同様な形になっているか。

人工海水塗布の方法では塩濃度分布が生じるのではないかと。乾燥するときに塩濃度の分布が出てくる可能性があるので注意して試験すべきである。塗布時の写真と試験後の外観写真を撮っておくべき。

試験では人工海水を塗り付けているということだが、噴霧では行っていないのか。4点曲げで噴霧をコントロールして試験すればより有意義なデータになる可能性があると思う。

304Lでは低濃度で早い時間から孔食が現れたが、304では見られなかった。一般的な理解とは逆転しているような印象を受けるがどのように解釈できるか。

ラジオリシス計算の温度は何度。温度によって酸素の溶解度も変わってくると思われる。

海塩の潮解条件は $MgCl_2$ の影響で35%である。高温でも湿度35%であれば潮解すると考えられる。 $MgCl_2$ の沸騰点である135°Cまでは潮解が起こるのではないかと。

電気伝導度から気中塩化物イオン濃度を求める係数 f_{EC} は、場所によって異なると考えているのか。

現状では、海塩起源の粒子が空気中にある濃度で含まれていて、それがある比率でキャニスタなどの表面に付着して行く、ということと理解した。

本事業のこの後の展開はどうなっているか。

5.2 学会参加

5.2.1 腐食防食学会 2014 年度春期講演大会 材料と環境討論会 2014

- (1) 日時 平成 26 年 5 月 18 日 (日) ~ 20 日 (火)
- (2) 場所 一橋記念講堂
- (3) 概要

海からの飛来塩分に由来する鉄鋼材料の大気中腐食、SCC に関連し、材料腐食試験データや、実環境データ(飛来塩分と気候の関係)と実験室の相関に着目した評価に関する最新知見の収集を行った。

5.2.2 INMM 55th Annual Meeting (核物質管理学会年次大会)

- (1) 日時 平成 26 年 7 月 21 日(月)~25 日(金)
- (2) 場所 アトランタ(「容器・輸送・処分」のセッションで情報収集)
- (3) 概要

米国アルゴンヌ研究所が 2013 年にとりまとめた「Managing Aging Effects on Dry Cask Storage Systems for Extended Long-Term Storage and Transportation of Used Fuel, Rev. 1.」と題するレポートについて一連のシリーズ発表があり、その中でキャスクの貯蔵(HI-STORM 100 Cask System) およびステンレスキャニスタの SCC についての報告があった。キャスクの貯蔵に悪影響を及ぼす環境条件、SCC が発生する環境、環境中の塩化物濃度の特性、溶接部の SCC、塩の潮解現象、SCC 発生を避けるためのモニタリング等が報告された。30°Cあるいは 43°Cのような低い温度でも亀裂が発生することは注目に値する。

5.2.3 日本原子力学会 2014 年秋の大会

- (1) 日時 平成 26 年 9 月 8 日(月)~10 日(水)
- (2) 場所 京都大学吉田キャンパス
- (3) 概要

主に腐食に対する放射線の影響について情報収集を行った。本事業で対象とする、塩分を含む湿潤大気下でのステンレス鋼の SCC に、直接役立つ情報と、そうでない情報とに注意して情報収集した。試験片の作成方法(表面仕上げを含む)、亀裂の計測方法、試験結果の整理の方法、酸素濃度を制御した試験方法等について、最新の研究における情報が得られた。

5.2.4 腐食防食学会 2014 年度秋期講演大会 第 61 回材料と環境討論会

- (1) 日時 平成 26 年 11 月 26 日 (水) ~ 28 日 (金)
- (2) 場所 米子市ビッグシップ
- (3) 概要

本事業に関連する研究の最新動向を把握するため、当該討論会に参加した。特に、鉄鋼材料(主に SUS304、SUS316L 等)の塩分を含む大気中および溶液中での孔食、隙間腐食、SCC に着目し、材料腐食試験データ、実環境データ(飛来塩分と気候の関係)、実験室の相関に着目した評価等についての情報収集を行った。

6. 技術要件に改訂・追加を検討すべき事項の抽出・整理

コンクリートキャスク方式を用いた使用済燃料貯蔵施設に係る安全規制に必要とされる技術要件整備のために着目すべき重要事項として考慮すべき項目は第2.2章及び第4章より

- ・信頼性の高い方法による気中塩分濃度の把握
- ・キャニスタ表面に液体の水が存在できるか否かを判断するための、現実的なキャニスタ表面温度の把握
- ・信頼性の高い限界塩分濃度データの選定
- ・上記のデータを用いた信頼性の高い SCC 寿命評価を抽出した。

7. まとめ

本事業では、コンクリートキャスク方式を用いた使用済燃料貯蔵施設に係る安全規制に必要なとされる技術要件整備のために着目すべき重要事項を抽出することを目的とした。

第 2.1 章ではステンレス鋼の SCC に関する研究成果・知見の整理を行った。文献調査により、

- ・ SCC のしきい値となる付着塩分量と気中塩分量の相関関係
- ・ 塩分以外の SCC への影響因子の調査
- ・ SCC の防止技術の調査
- ・ 塩分の蓄積を監視するための技術
- ・ SCC (その前駆現象を含む。) の発生を監視するための技術の調査
- ・ キャニスタの実貯蔵環境 (環境温度及び雰囲気、照射 (中性子、ガンマ線)、残留応力、荷重) に関する調査の項目について調査した。

第 2.2 章では実環境下でキャニスタに SCC が発生するまでの期間を評価するコードを作成した。入力パラメータの一部についてはその不確かさを与え、その不確かさが SCC 発生までの期間に与える影響を解析し、SCC 発生までの期間がどの入力パラメータに感度を有するかを明らかにすることができるコードとした。第 2.2 章及び第 4 章の検討をふまえ、コンクリートキャスク方式を用いた使用済燃料貯蔵施設に係る安全規制に必要なとされる技術要件整備のために着目すべき重要事項として

- ・ 信頼性の高い方法による気中塩分濃度の把握
 - ・ キャニスタ表面に液体の水が存在できるか否かを判断するための、現実的なキャニスタ表面温度の把握
 - ・ 信頼性の高い限界塩分濃度データの選定
 - ・ 上記のデータを用いた信頼性の高い SCC 寿命評価
- を抽出した。

第 3.1 章では、限界塩分濃度を合理的に決定するために必要な調査の一環として、既往研究の試験方法を参考に、試験片、塩分付与方法、腐食試験を行った環境条件などを揃えた試験を実施し、既往知見の確認と相違が生じた要因の考察を行った。

第 3.2 章では、既往の知見、及び予備試験結果を踏まえ、平成 25 年度に提示した実環境下におけるキャニスタの腐食試験計画の見直しを行った。平成 25 年度より見直しを行った項目について、その内容、及び選定理由を示した。また、上記見直しを踏まえた詳細試験計画を記した。

第 3.3 章では、実環境を考慮した腐食試験を実施するためには、試験期間にわたり試験条件 (温度、湿度、応力、付着塩分量) を適切に維持するための装置が必要となる。そのため、3.2 項で提示した当該試験計画、予備試験結果等を踏まえ、非照射下及び照射下において当該試験を実施するための装置の具体的な検討を行った。

第 4 章では、重要な環境因子である気中塩分量について、平成 25 年度に購入した気中塩分モニタリング測定装置を用いて大気中に含まれる塩分濃度を測定することを通じ、貯蔵環境におけるキャニスタの腐食に繋がる気中塩分濃度を正確に評価するための基礎的なデータを得るための検討を行った。また、これらの検討を踏まえて、更なる機器の必要性を検討した内容について記述した。

事業の実施に当たっては、有識者からなる実施委員会 (委員 3 名、3 回) を設置し、事業計画、中間成果及び事業成果について意見を聴取した (実環境下でのキャニスタの腐食試験等専門部会)。また、SCC に関する最新の動向を把握するために、学会等 (4 回) に参加するとともに、その結果について実施委員会において有識者との意見交換を行った。

付録

「コンクリートキャスト」方式貯蔵に係るステンレス
スキャニスタの応力割れ（SCC）に関する調査
報告書

「コンクリートキャスク方式乾式貯蔵に係るステンレスキャニスタの
応力腐食割れ(SCC)に関する調査」
報告書目次

1. はじめに	1
2. 海塩粒子の表面蓄積とステンレス鋼の発錆・孔食発生	2
2.1 海塩粒子の落下量と表面蓄積	2
2.1.1 海塩粒子の輸送機構	2
2.1.2 海塩粒子測定法の比較	4
2.1.3 海塩粒子の屋内への侵入	9
2.1.4 屋内表面での海塩粒子蓄積のモニタリング	13
2.1.5 表面に付着した海塩粒子の挙動	16
2.2 ステンレス鋼発錆・孔食発生の限界塩分量	18
2.2.1 大気中でのステンレス鋼の発錆・孔食発生・進展過程	18
2.2.2 発錆・孔食発生の限界塩分量	22
引用文献	24
3. 中性塩化物環境における応力腐食割れ	33
3.1 中性塩化物環境における孔食、すきま腐食を起点とするSCC成長機構	33
3.1.1 コンクリートキャスク環境におかれたステンレス鋼に発生する局部腐食	33
3.1.2 SCCの起点となる孔食、隙間腐食の成長	33
3.1.3 SCCの発生・成長	36
3.1.4 SCC試験法	38
3.1.5 SCC進展に及ぼす応力の効果	42
引用文献	46
3.2 大気側からのオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの発生条件	50
3.2.1 実機における外面応力腐食割れ(ESCCと略す)の発生温度範囲	50

3. 2. 2	実験室での ESCC の発生条件検討	53
3. 2. 3	実際の気候条件でキャニスタ表面に SCC 発生条件が生じ得るか	59
	引用文献	62
4.	アコースティック・エミッション(acoustic emission, AE)	63
4. 1	AE システムと AE で検出できる損傷 -歴史的変遷	63
4. 2	1985 年以降のオーステナイトステンレス鋼の塩化物 SCC による AE 計測	69
4. 3	外面 SCC (ESCC) の AE モニタリング	77
4. 4	局部腐食(孔食, 隙間腐食)による AE	79
4. 5	錆破壊による AE (炭素鋼)	81
4. 6	外円筒タンク底板腐食による AE モニタリング	82
4. 7	キャニスタの ESCC 発生モニタリングの可能性	83
	引用文献	85
5.	溶接の応力腐食割れ感受性に及ぼす影響	91
5. 1	溶接部に生成する残留応力	91
5. 1. 1	残留応力測定方法	91
5. 1. 2	溶接継手残留応力の評価	95
5. 1. 2(1)	残留応力測定例	95
5. 1. 2(2)	残留応力の改善	100
5. 1. 2(3)	残留応力の推定・解析	104
5. 1. 2(4)	その他	106
	引用文献	107
5. 2	溶接による耐食性劣化機構	115
5. 2. 1	凝固組織の高温欠陥	115
5. 2. 2	溶接組織の耐食性	116
5. 2. 3	溶接部母材の鋭敏化	119
5. 2. 4	IGSCC の形成条件	121

引用文献	122
6. オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物 SCC に及ぼす冷間加工の影響	124
6.1 軽水炉炉水環境	124
引用文献	133
6.2 塩化物等を含む環境	134
6.2.1 事例からの知見	134
6.2.2 研究例からの知見	135
引用文献	140
7. オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物 SCC に及ぼす放射線の影響	141
7.1 SCC の発生-成長に及ぼす放射線の影響	141
7.1.1 ラディオリシスの評価法	141
7.1.2 キャニスタ外表面で想定される γ 線量率	141
7.1.3 実機事例からの知見	142
7.1.4 研究例からの知見	144
引用文献	149
7.2 照射により誘起されるSCC	151
引用文献	158
8. 液膜環境における腐食形態	160
引用文献	165

9. まとめ	166
9.1 液膜環境における腐食機構評価の設計・設定と腐食発生の過剰評価	166
9.2 キャニスタ構造材料としての高合金材の評価	168
9.3 キャスクの長期間稼働のためのインスペクションとモニタリングの問題	169
9.4 その他	170
引用文献	171

1. はじめに

本報告書は「コンクリートキャスク方式乾式貯蔵に係るステンレスキャニスタの応力腐食割れ(SCC)に関する調査」と規定された主題に基づく文献調査報告書である。

平成25年度に、主題を同じくする文献調査が行われ、「コンクリートキャスク方式乾式貯蔵に係るステンレスキャニスタの応力腐食割れ(SCC)に関する調査」報告書として、平成26年3月に、独立法人 日本原子力研究開発機構殿に提出されている。平成25年度報告書に採用した資料は全て公開文献である。今年度報告書においても採取資料は全て公開文献である。

平成25年度は、以下の主テーマに関する文献調査を行った。

- (1) コンクリートキャスクの認可審査において要求される技術要件とそれに対応する技術情報の間に現時点で存在するgapの解析。
- (2) コンクリートキャスクの長期使用時に要求される主要技術要件として、キャニスタに誘起される局部腐食の形成機構。
- (3) 局部腐食を発生する起因物質である海塩粒子のキャニスタ表面への蓄積機構。

コンクリートキャスクが設置されると想定される海岸近傍の立地において、コンクリートキャスク内部のキャニスタは中性の大気環境に置かれているのであるから、キャニスタにfatal damageを与える応力腐食割れ(stress corrosion cracking, SCC)が、キャニスタ構成材料であるType 304、Type316ステンレス鋼に1次腐食形態として誘起されることはなく、蓄積した海塩粒子によって1次腐食形態として発生する孔食、隙間腐食を起点として、2次腐食形態として誘起される。

平成25年度は、前駆腐食形態である孔食、隙間腐食が誘起される機構に関して、キャニスタ表面に蓄積した海塩粒子が潮解して塩化物溶液(brine)を形成し、孔食、隙間腐食を発生する条件に関する研究論文を中心として文献抽出を行った

今年度の文献調査は、規定された調査内容に対応して、以下の主要テーマを中心とする文献調査を行った。

- (1) 海塩粒子の蓄積機構について、部分的に前年度の調査に重複する領域もあるが、対象範囲を拡大したより詳細な機構解析に関する文献調査。
- (2) 前年度の調査結果を基に、前駆腐食形態からSCCが誘起される条件に関する、照射効果(irradiation effect)による加速の有無および冷間加工の影響をも含むSCC機構解析。
- (3) キャニスタに形成されるSCCのon-line monitoring法として、キャニスタ環境において実用性が期待される、AE(Acoustic Emission)によるSCC発生の検出可能性。
- (4) SCC誘起の主要要因である応力が、キャニスタ製造時の溶接において形成される溶接部の残留応力であることに対応する溶接残留応力の形成機構。
- (5) ステンレス鋼製キャニスタの劣化評価に関連する実環境を想定する際の問題点の提起。

調査において、平成25年度の調査文献、または、異なった視点に基づいて設定された調査領域の重なり合いから、文献の重複引用が行われていることを注記しておく。

2. 海塩粒子の表面蓄積とステンレス鋼の発錆・孔食発生

2.1 海塩粒子の落下量と表面蓄積

2.1.1 海塩粒子の輸送機構

平成 25 年度報告書で述べたように、海塩粒子の起源は海岸付近で波頭に発生する泡が破裂して形成される。その生成と輸送機構については篠原の解説¹⁾に詳しく述べられている。大気腐食に関連した大気中浮遊粒子が蓄積モードの微粒子と落下モードの粗粒子に分類される中で(図 2-1)、海塩粒子は落下モードに分類され、その粒径は 5~20 μm が主体である²⁾。そして乾式付着の屋外降下速度(deposition velocity)は図 2-2 に示すように、粗粒子が微粒子に比べて 100 倍以上大きく、表面のみに付着することが知られている²⁾。

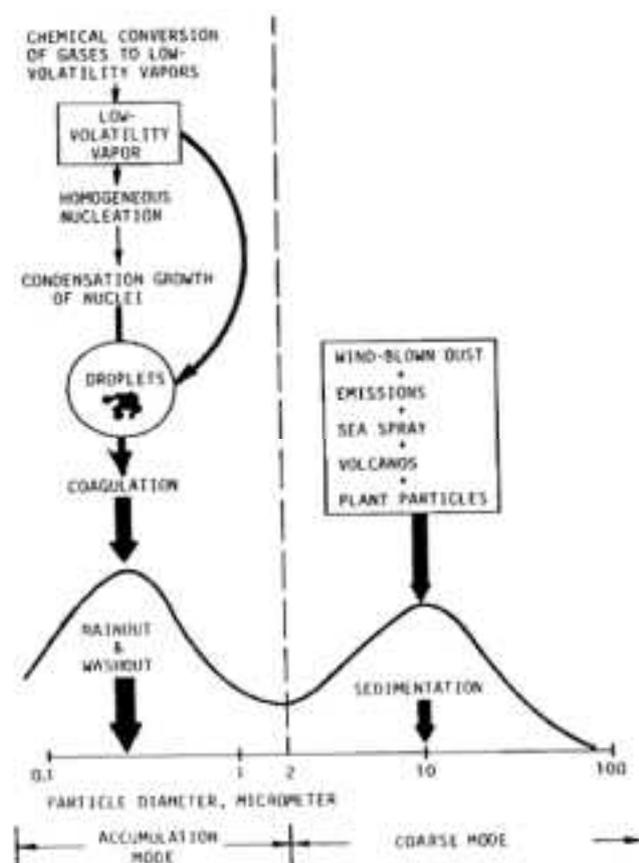


図 2-1 大気中浮遊粒子の分類

図 2-3 は海塩粒子の陸上への輸送を模式的に表したもので¹⁾、その発生と輸送は気象条件、海象条件、海岸線からの距離、海面からの高さ、海岸線との間の障害物の有無とその程度、海岸の地形等多くの要因によって影響を受ける³⁾。発生した海塩粒子のほとんどが風に乗って運ばれることから、風向、風力、海岸線からの距離、海面からの高さ、障害物の有無によってある地点に飛来する量が決定される。

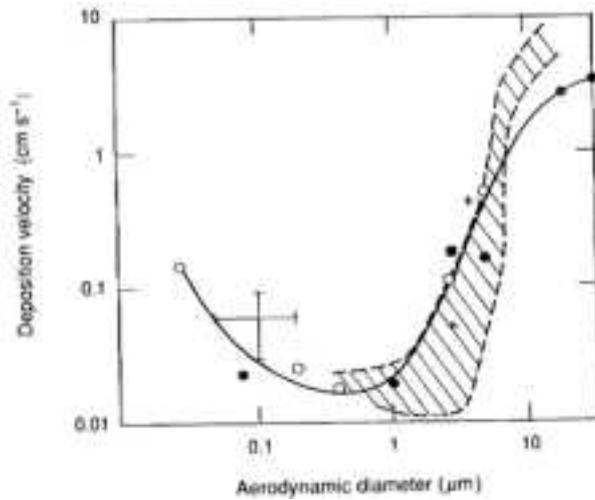


図 2-2 屋外浮遊粒子の降下速度
(データ点は異なる研究者による. 実線とハッチングはデータ点のフィッティング.)

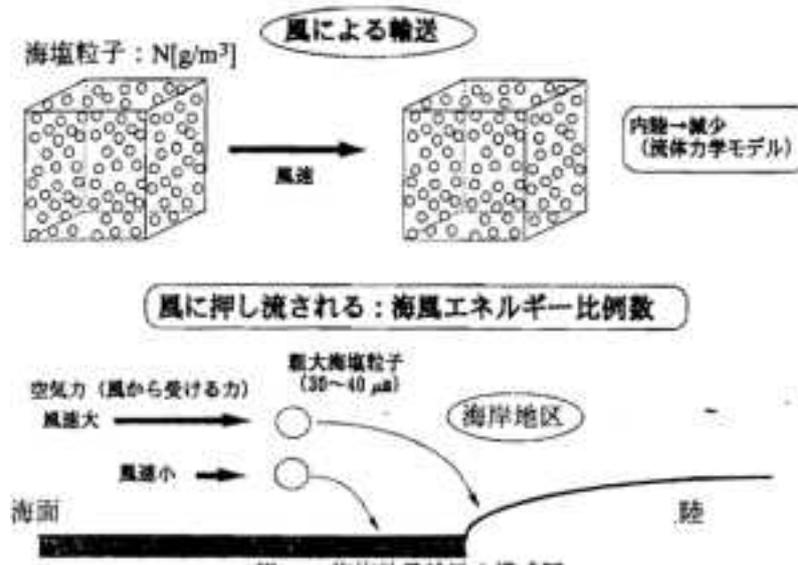


図 2-3 海塩粒子の輸送模式図

海岸から内陸にかけての海塩粒子の分布(大気中塩濃度)は風速、粒子の降下速度に基づいた流体力学的計算から推定が可能である。篠原¹⁾はアメダスの気象データに基づき、有効風程(ROW*)に相当する空気柱の中に含有する海塩全量を飛来海塩量(S_c)とする推定式を用いて、その値をドライガーゼ法による実測値(S_g)と比較した。そしてドライガーゼ法による捕捉率(S_g/S_c)を5%として、日本海沿岸数カ所での気象データからの飛来海塩量計算値とドライガーゼ法による測定値を比較した結果を表 2-1 に示す。

表 2-1 飛来海塩量の計算値と測定値(ドライガーゼ法)の比較

		11月	12月	1月	2月	1年
伏木	計算値	0.167 (2001.11)	0.127 (2001.12)	0.160 (2001.1)	0.211 (2001.2)	0.268 (2001)
	ガーゼ法 (高岡)	0.172 (2001.11)	0.099 (2001.12)	0.173 (2002.1)	0.079 (2002.2)	0.112 (2001.10- 2002.9)
新潟	計算	0.428 (2001.11)	1.25 (2001.12)	1.40 (2001.1)	0.990 (2001.2)	0.561 (2001)
	ガーゼ法 (直江津)	0.0834 (2000.11)	0.585 (2000.12)	0.477 (2000.1)	0.738 (2000.2)	0.496 (2000)
	ガーゼ法 (米山大橋)		0.90 (1983.12.10- 1984.1.10)		0.59 (1984.2.10- 1984.3.10)	0.68
秋田	計算値	0.167 (2001.11)	1.13 (2001.12)	1.16 (2001.1)	1.21 (2001.2)	1.27 (2001)
留萌	計算値	2.53 (2001.11)	4.73 (2001.12)	1.74 (2001.1)	4.56 (2001.2)	1.57 (2001)
	ガーゼ法					0.850

(単位 mg/dm²/day)

風の条件が月ごとに異なるが、多少のばらつきはあるものの1年を通じて、計算値と測定値はおおよそ一致している。さらに風が非常に強いときの海塩量についても、風速の2乗に比例する海風エネルギー比例数を用いて、大きな海塩粒子の飛来に伴う海塩粒子量の増大を推定している⁴⁾。

平成25年度報告書でも大気中に含有される塩分量は風速依存性が強いことを指摘したが、同様な風速/風力の影響を捕集効率の観点からの詳細な議論が九州⁵⁾、スウェーデン沿岸⁶⁾、オーストラリア沿岸^{7), 8)}、ならびにハワイ⁹⁾での海塩粒子輸送・付着についてなされている。

さらに篠原の解析を踏まえて、最近気象データ(風力エネルギー係数)から橋梁の内外桁への飛来塩分量を推定する方法が松江地区を対象に検討されている^{10), 11)}。大気プロセスを組み込んだ領域気候モデル(WRF/Chem)が有効であることが指摘され、大気中塩分濃度、ドライガーゼ法で観測される飛来塩分、鋼材表面に付着する付着塩分量の実測結果の三つの関係を明確化することが望まれている¹²⁾。

また風の観点から、季節風¹³⁾、台風^{14), 15)}の影響についても検討されている。いずれも塩分付着に強い影響があることが指摘されている。

海岸線との距離の関係では、平成25年度報告書で紹介したデータ(pp.32-33)以外にも飛来塩分と到達距離の例がニュージーランド¹⁶⁾、ナイジェリア/英国¹⁷⁾、メキシコ・キューバ沿岸¹⁸⁾、そして世界各地¹⁹⁾でまとめられている。

2.1.2 海塩粒子測定法の比較

平成25年度報告書で紹介したドライガーゼ法、ウェットキャンドル法、土研法による海塩粒子

量測定を沖縄で1年間比較した報告²⁰⁾では、土研法はガーゼ法より、またウェットキャンドル法は台風接近時の捕集率が高いことが指摘されている。一方島根県で3ヶ月間、ドライガーゼ法、ウェットキャンドル法を比較した結果²¹⁾では、整風の有無に拘わらず捕集能力に明確な差は見られなかった。

またキューバで3年間、ドライガーゼ法、ウェットキャンドル法、アルカリろ紙法による海塩粒子量測定結果を比較した報告²²⁾では、アルカリろ紙法の捕集率が優れていることが指摘されている。アルカリろ紙法はISO 9225にSO₂測定法として規定されているアルカリろ紙と同一のアルカリ含浸ろ紙を飛来塩分の捕集に適用したもので、SO₂と塩分が同時に測定できることが特徴である。

なおドライガーゼ法とウェットキャンドル法により国内で数多く測定し、比較した結果を図2-4に示す²³⁾。この結果からISO 9225ではウェットキャンドル法の捕集率はドライガーゼ法の約2.4倍あることが記載されている。

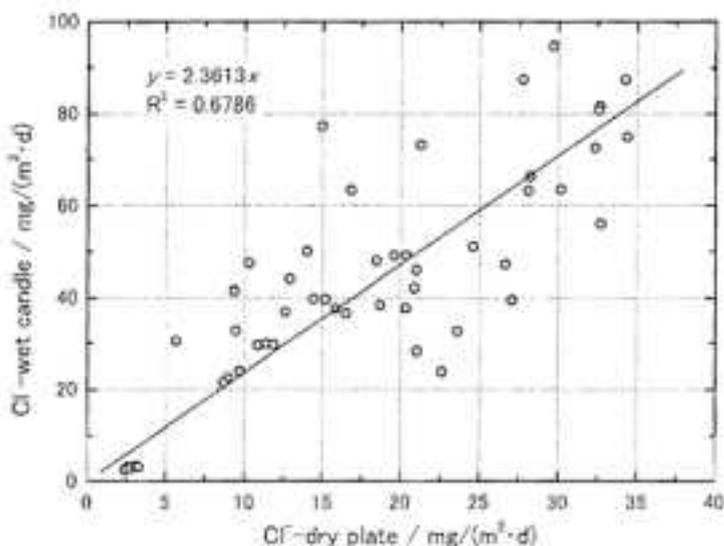


図2-4 ドライガーゼ法とウェットキャンドル法の飛来塩分捕捉量の関係

エジェクタ式気中塩分計の測定結果(気中塩分濃度)とドライガーゼ法による付着塩分量測定結果の比較解析によると、ドライガーゼ法ではガーゼを透過する海塩粒子の0.5~18%を捕捉しているという電力中央研究所の報告²⁴⁾もある。

次に橋梁などの部位による付着塩分量評価に適用されている鋼材表面の付着塩分測定法を紹介する。市販表面塩分計は塗膜鋼材表面に付着した塩分を測定する計器で、鋼材表面に付着した塩分を蒸留水に溶出させ、電気伝導度の変化から塩分量を算出する。試験鋼材をJWTC 銚子試験場の遮蔽暴露架台上に水平および垂直に設置し、1ヶ月間捕集し、ドライガーゼ法と比較した結果を表2-2に示す²³⁾。飛来塩分の多い月には鋼材表面に付着する塩分量も多く、鋼材の暴露面の違いにより付着塩分量の大きな相違が観察されている。風向の影響、また水平設置は垂直設置に比べて塩分が付着しやすいことがわかる。

表 2-2 表面塩分計による付着塩分測定例
(JWTC 銚子 2006 年 8 月 1 日～31 日)

測定方法		塩分量	測定単位
表面塩分計	垂直 (北面)	1.7	(mg/m ²)
	垂直 (南面)	0.1	
	水平 (天側)	49.1	
	水平 (地側)	3.2	
ドライガーゼ法	鉛直 (捕集面: 南北方向)	3.0	mg NaCl/(m ² ・day)

異種金属対からなるセンサ表面に付着した塩分に吸着する水分による異種金属対の導通を検知して、その際の相対湿度 RH と出力電流の関係から付着した塩分量を推定できる ACM センサ (Atmospheric Corrosion Monitor) が開発・実用化されている²⁵⁾。ACM センサは東京大学辻川研究室で開発されたセンサで、基板の Fe とそれと絶縁されている導体 Ag 間が水膜の形成により電氣的につながると異種金属接触腐食の原理により流れる電流を無抵抗電流計で測定する。一定量の海塩粒子を付着させた ACM センサを一定 RH において測定した出力からなる出力-RH 曲線を較正曲線として、一定期間暴露したセンサの出力-RH 曲線を求め、較正曲線と比較して付着海塩量を推定することが可能である。ACM センサの模式図を図 2-5 に、センサで推定した海塩付着量と鋼試験片表面に付着した海塩粒子を純水に溶解し、原子吸光分析で求めた値と比較し、表 2-3 に示す²⁵⁾。

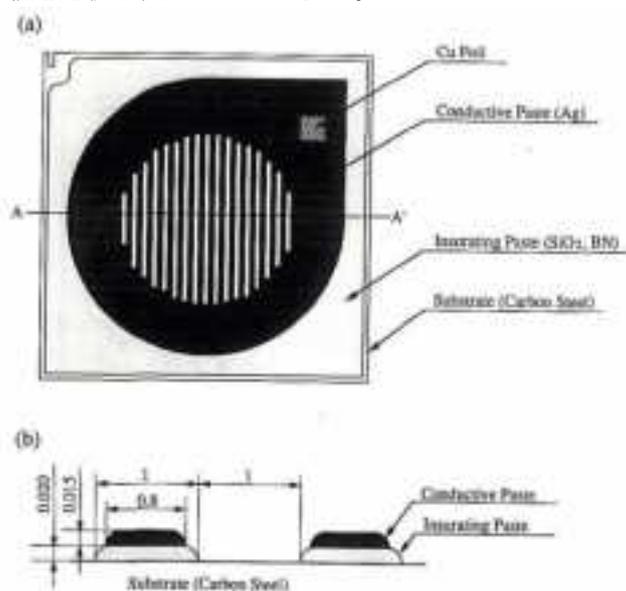


図 1-5 ACM センサの模式図 (a) 平面図、(b) 断面図

表 2-3 ACM センサで推定した海塩粒子付着量と
化学分析で決定した海塩粒子付着量の比較

Test period	Amount of deposited sea salt (mg/cm ²)	
	ACM	Chemical Analysis
1993.3.4 - 4.2	2.5×10^{-3}	2.6×10^{-3}
1993.4.2 - 5.8	2.1×10^{-3}	2.8×10^{-3}
1993.5.8 - 6.5	5.8×10^{-3}	5.2×10^{-3}
1993.6.5 - 7.6	7.0×10^{-3}	8.5×10^{-3}

一方、篠原は文献値をもとに ACM センサにより推定した海塩付着量 W_s とドライガーゼ法で求めた飛来海塩量 S との関係を図 2-6 に示すように求めている²⁶⁾。 $S > 0.2\text{mdd}$ では W_s と S による相関が見られるが、 $S < 0.2\text{mdd}$ では W_s の S 依存性が小さく、またばらつきが多い。なお ACM センサの原理ならびに開発の歴史については、辻川の解説²⁷⁾が詳しい。

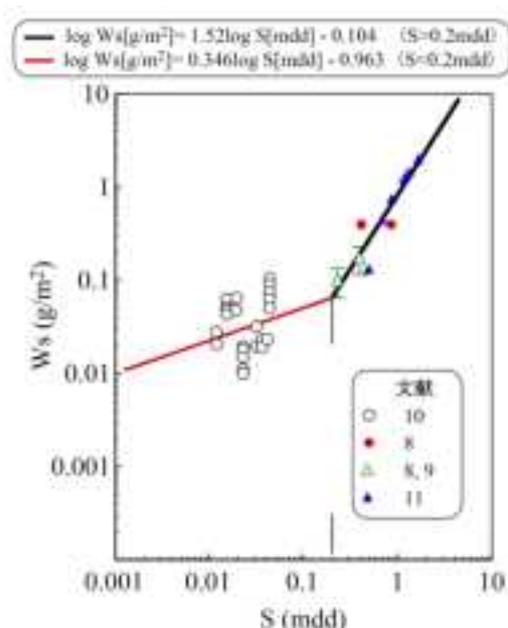


図 2-6 ACM センサで推定した海塩付着量 W_s とドライガーゼ法で
測定した飛来海塩量 S の関係

平成 25 年度報告書にも述べたように(p.18)、本 ACM センサは各種ステンレス鋼の発錆をもたらす海塩付着量と相対湿度の関係を基に発錆の臨界海塩付着量/臨界 RH の導出に用いられている²⁸⁾。また篠原らは幕張メッセ国際展示場軒天部に ACM センサとステンレス鋼試験片(22Cr-0.8Mo)を2年間暴露し、付着海塩量 W_s および鋼試験片の発錆状況を調査した⁴⁾。ステンレス鋼試験片が発錆した地点は、 W_s が 2.4 g/m^2 および 2.2 g/m^2 に達した2ヶ所のみで、 W_s が 0.8 g/m^2 の地点では発錆していない。

次に大気中の塩分濃度と鋼板表面の付着塩分量の関係を調べた報告がある²⁹⁾。気中塩分

濃度は簡易型気中塩分モニタリング装置を用いて測定したもので、捕集した空気にイオン交換水を噴霧し浮遊物質を水に溶かす。その水を回収し、イオンクロマトグラフで分析する。その結果は図 2-7 に示すように、EANET(東アジア酸性雨ネットワーク)が公開している大気中塩分濃度と比較し、傾向がよく一致しているとしている。一方付着塩分量はステンレス鋼材表面に付着した塩分をガーゼで拭き取り採取し、イオン交換水に溶解しイオンクロマトグラフで求めた。図 2-8 に示すように、大気中の塩分濃度と付着塩分量とはばらつきは大きいものの、ある程度の相関を示す。ばらつきの原因としては風向、風速の影響が考えられている。

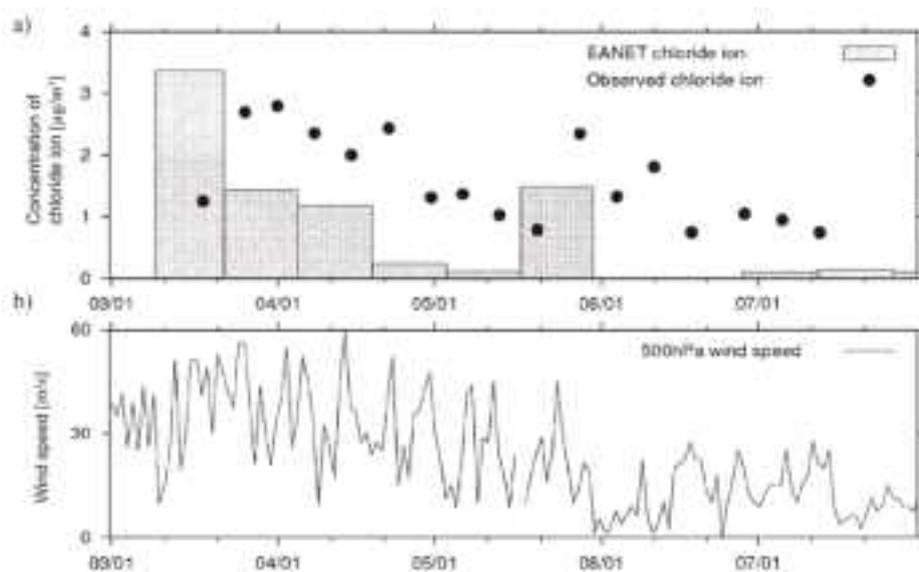


図 2-7 大気中塩分濃度の経時変化(a)と風速変化(b)

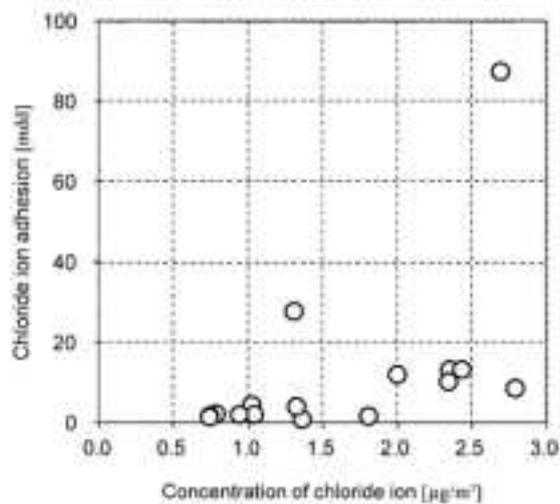


図 2-8 大気中塩分濃度と付着塩分量の関係

屋内での塩化物を含むイオン性腐食物質の付着量は、金属試験片(亜鉛およびアルミニウム)表面に蓄積したイオン性腐食物質に湿ったろ紙を押しつけ、採取し、純水抽出、イオンクロマトグラフで定量分析する³⁰⁾。この論文では、サンプリング、サンプル取扱い、サンプル分析について詳述されている。またイオン性腐食物質の蓄積速度は、それらの大気中濃度、空気取扱いシステムの設計、気流パターン、建物の密封度、機材など多数の因子に影響されることが指摘されている。

この他に送電線の碍子への海塩付着問題が電力業界を中心に、付着塩分量と離岸特性、地形、障害物および気象条件などとの関係が検討されている^{5),7),8),31)}。ここでは円筒形状(碍子の形状)での海塩粒子の捕集が議論されており、その捕集効率を円筒直径および風速の関数として図 2-9 に示す^{7),8)}。円筒の直径が大きくなるにつれて捕集効率 E は低下する。ちなみにウェットキャンドルの直径は 25mm である。

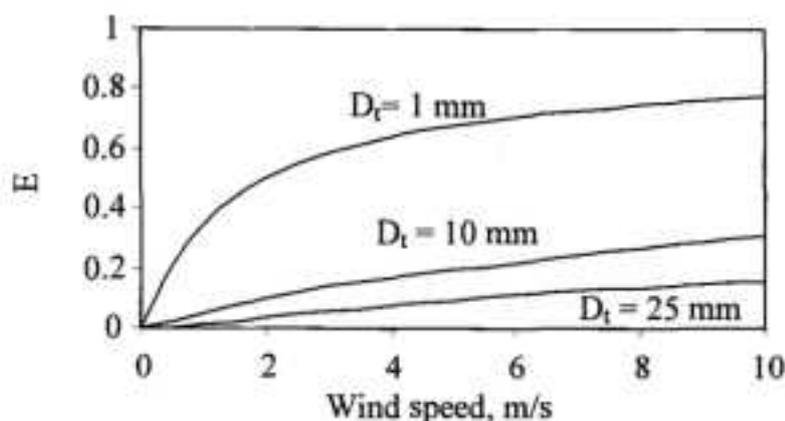


図 2-9 海塩粒子捕捉率の風速および円筒直径依存性

2.1.3 海塩粒子の屋内への侵入

ここでは腐食性ガス・浮遊粒子の屋内への侵入防止技術が進展している半導体、電子・電気機器分野での屋内へのガス・浮遊粒子侵入過程の検討を中心に調査した。

最近刊行された大気腐食の成書³²⁾では 1 章を屋内腐食に割いて、環境の特徴、腐食性物質の影響、腐食生成物、腐食速度、電子材料・文化財への腐食の影響が解説されている。屋内腐食は屋外大気腐食と同様に金属表面に形成した水膜下で起きる電気化学的プロセスにより進展する。屋内大気環境は屋外に比べて、環境条件が大きく異なることが特徴であり、大気から腐食性ガス・浮遊粒子が金属表面に到達する速度(降下速度: deposition velocity)が重要である。降下速度(距離/時間)は表面に隣接する濃度境界層を横切る輸送に関する伝達係数であり、表面蓄積速度と大気中濃度の比として定義される³³⁾。典型的な屋内での降下速度としては、腐食性ガスが $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{cm/s}$ 、微粒子が $5 \times 10^{-3} \text{cm/s}$ 、粗粒子が $7 \times 10^{-1} \text{cm/s}$ である。

屋内大気腐食が問題となる機器が電子機器、文化財であることから、この分野では機器の設置環境、美術館・博物館環境での腐食発生・防食に関する研究が数多く実施されている。こ

れらについては米国ベル研究所 Sinclair が詳しく解説している³³⁾。

一般に腐食性物質(ガス・浮遊粒子)の屋内濃度はフィルタの性能と部屋の空気交換速度に依存することが知られており、浮遊粒子にはある屋内許容濃度を満たすよう設計ガイドラインが設けられている

腐食には、屋内濃度よりも、表面への到達速度と付着確率がより重要として、前述した伝達係数である降下速度による取扱いを推奨している。そして降下速度は空気流速、表面温度、表面電荷、表面と粒子の結合強度に依存することが指摘されている。電子機器の集積度が高くなり、強制空冷を行うと、粒子の表面への到達速度は20～200倍にもなる。

またイオン性物質の電子機器の腐食に及ぼす影響についての解説では³⁴⁾、屋外濃度から表面蓄積速度を予測する図2-10に示すスキームを提案している。

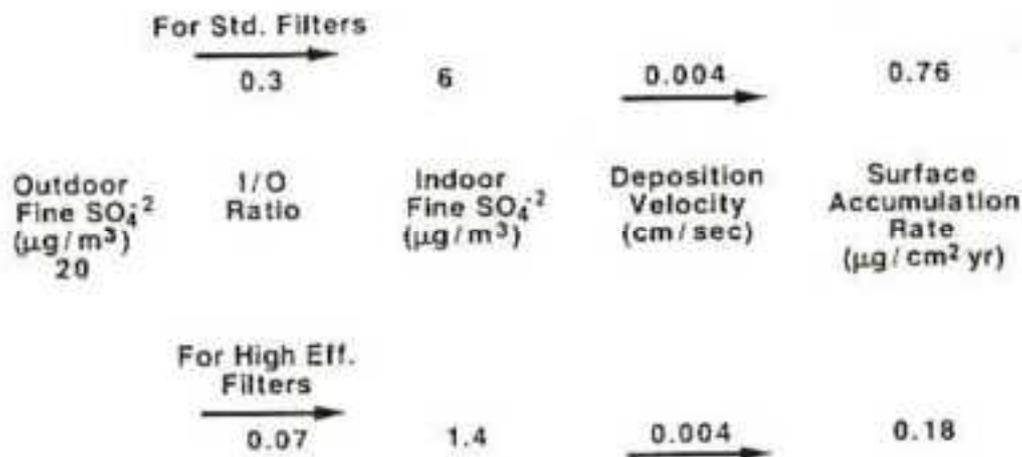


図2-10 屋外濃度から表面蓄積速度を予測するスキーム

大気汚染物質の屋内表面への蓄積の物質輸送律速速度を検討した論文では³⁵⁾、粒子およびガスの表面境界層を通しての輸送過程を3つの気流状況(自然対流、強制的層流、乱流)で解析している。輸送メカニズムとしては、対流拡散、熱浸透、重力沈降を考慮している。得られた物質輸送支配の降下速度は汚染物質の拡散速度、粒径に応じて、 $10^{-4} \sim 10^0$ cm/sと大きく変動する。ここで得られた教訓は、建物の気流状況を自然対流、または強制層流が主となるよう、また表面温度が室内温度より数℃高くなるよう設計し、かつ運転すれば、粒径0.1～1µmのすすによる垂直面の汚染は著しく減少できることである。

次に米国ベル研究所による電話局電子交換機室の屋内腐食防止に関する論文を紹介する。その研究開発の端緒は米国18都市屋内での塩化物イオン/硫酸イオンの亜鉛ならびにアルミニウム試験片表面への蓄積を腐食反応と粒子付着に分けての測定である³⁶⁾。亜鉛ならびにアルミニウム試験片表面付着物を前述した方法³⁰⁾で採取し、イオンクロマトグラフで定量分析を行った。そして塩化物イオンは腐食反応と粒子付着が両方起こり、硫酸イオンは粒子付着のみ起こることを指摘した。また長期にわたる両イオンの蓄積速度測定では³⁷⁾、腐食による蓄積は反応

性塩素との反応によるものであり、粗大塩化物粒子は水平表面には急速に降下するが、垂直表面にはゆっくり降下することを示した。

実際の電話交換機室での屋内外イオン性物質濃度、蓄積速度の測定は、Wichita と Lubbock³⁸⁾,そして Newark³⁹⁾で実施した。表 2-4 に示すように、微粒子の降下速度は微粒子の寸法分布の変動によりある幅でばらつくこと、また粗粒子の降下速度は重力による降下速度の範囲内にあることが指摘されている。

表 2-4 重力沈降による降下速度計算値と実測値の比較

	Calculated gravitational settling velocity	Experimental deposition velocities	
		Wichita	Lubbock
Sulfate ions in fine particles (0.5 μm)	0.002	0.003	0.005
Calcium ions in coarse particles (10 μm)	0.6	1	0.2

さらに電子機器表面への腐食性物質の蓄積速度を予測する手法を確立するための研究⁴⁰⁾では、測定した降下速度をマスバランスモデルに組み入れ、屋内濃度から表面蓄積速度を予測する手法を提案している。粗粒子の降下速度として、0.7cm/s,そして微粒子の降下速度 0.05～0.04cm/s が得られている。

なお電子機器設置室内の多数の場所における浮遊粒子の濃度のエアサンプリングポンプを用いた測定では⁴¹⁾、室内を横断しての浮遊粒子濃度の変動は15%以内であり、室内濃度は十分一定と考えられ、一点測定で代表させられるとしている。表面蓄積速度の変動は浮遊粒子濃度の変動によるものでなく、気流に関連したもので、表面での流れの乱れを最小限にするよう機器および気流分布を設計することで腐食劣化を2～5分の1に低減することが可能である。

これらの研究を踏まえて電子機器室と製造工場における屋内での粒子の表面蓄積速度を決定した論文がある⁴²⁾。ここでは電子機器室と製造工場での屋内外の浮遊粒子濃度は大きく異なること、そして表 2-5 に示すように屋内降下速度が推定でき、その結果実測した浮遊粒子濃度から各イオン性物質の表面蓄積速度が、水平／垂直配置についてそれぞれ予測できる。

また個別の要因の影響について、電話交換機室でのファン操作による浮遊粒子の屋内外濃度比への影響⁴³⁾、プロセス制御室における加圧式と内部循環式の比較がなされ⁴⁴⁾、それぞれ連続運転ならびに加圧式が優れていることが示された。

表 2-5 屋内降下速度推定値と表面蓄積速度

Species	Estimated indoor deposition velocities (cm s ⁻¹)		Surface accumulation rates (µg cm ⁻² h ⁻¹)	
	Fine particles	Coarse particles	Top side horizontal	Vertical
Chloride	0.005*	0.7	109	0.27
Sulfate	0.005	0.7	313	51
Sodium	0.07	0.7	98	9.8
Ammonium	0.005		48	15
Potassium	0.005*	0.7	61	0.65
Magnesium	0.04	0.7	13	0.58
Calcium	0.04	0.7	257	2.4
Mass	0.006	0.7	8201	263

* Very rough estimate; the available data spans a range of more than an order of magnitude.

その他国内の倉庫の屋内外において、ステンレス鋼を含む 7 種の金属試験片を暴露した試験結果と海塩粒子量の測定データがある⁴⁵⁾。海塩粒子量は倉庫内では屋外の約 1/10 となっている。

キューバの倉庫内外での炭素鋼の腐食においては窓、エアコン、通気の有無、そして試験片の配置(水平/垂直)、ドアからの距離、さらに塵埃付着が影響することが指摘されている⁴⁶⁾。また屋内大気汚染物質の蓄積速度測定法を検討した論文では⁴⁷⁾、建物の居室や実験室での塩化物量は屋外百葉箱でのデータに比べて、約 1/10 以下となっている。

住宅の屋内(床下、小屋裏)と屋外でのイオン付着物を比較した結果⁴⁸⁾、および ACM センサを用いて推定した海塩付着量では床下で屋外よりやや大きい海塩付着量 0.001~0.01g/m²(年間)が報告されている⁴⁹⁾。これは床下の換気口からの外気侵入によるものと考えられる。同様な住宅内での長期間付着物測定結果もある⁵⁰⁾。

この他に屋内外での大気腐食挙動の比較を熱帯地域で行った結果がある。キューバの田園、都市、ならびに海岸地域において屋外、遮蔽下、通気のある小屋、そして閉鎖空間での炭素鋼の腐食速度を決定するとともに、塩化物量、亜硫酸ガス量、気象条件を測定している⁵¹⁾。ぬれ時間と大気汚染物質の相互作用、そして降雨の洗浄作用の重要性が指摘されている。さらにキューバの屋内外での腐食に及ぼすぬれ時間の影響の検討では⁵²⁾、降雨による洗浄効果の考慮が必要なこと、暴露条件(遮蔽・通気の有無)により塩化物の付着量が大きく異なる。

またコロンビア各地での 5 種類の金属試験片の腐食と付着物量を屋外と金属箱内で比較した結果では、箱内の付着物量は屋外の 1/7 であった⁵³⁾。

電力中央研究所の付着海塩粒子量の報告²⁴⁾でも、試験片の配置、試験片温度、空気流速の影響が調査されている。その調査結果は上記結果と矛盾していない。

2.1.4 屋内表面での海塩粒子蓄積のモニタリング

大気腐食の腐食挙動ならびに環境因子のモニタリングについて、篠原が最近解説している⁵⁴⁾。表 2-6 に紹介された大気腐食の測定法・評価法を示す。付着物の測定については、ガーゼによる拭き取りと QCM(水晶マイクロバランス)、そして ACM センサによる測定が採り上げられている。

表 2-6 大気腐食の測定法・評価法

測定対象	手法	測定・評価法	測定・評価項目	
腐食挙動	電気化学的モニタリング	ACM 型腐食センサ	腐食速度、濡れ時間、 時雨時間、攻撃性ガス濃度、付着物量	
		インピーダンス	腐食速度、濡れ時間	
		ケルビンプローブ	電極電位 (非接触型電極)	
	電気・機械的モニタリング	電位差法	断面減少	
		QCM	重量変化 (検出限界 1~10ng/cm ²)	
		ひずみ測定法	断面減少	
環境因子	気象因子	機器測定	気象観測機器	温度、湿度、降水量、風向、風速
		化学分析	電積回収法・定量回収法	大気汚染物質、雨水の pH
		電気化学的モニタリング	ACM 型腐食センサ	時雨時間、雨水の pH
			ガラス電極 pH 計	雨水の pH
	付着物	化学分析	ガーゼ法 (JIS 法)	積集海塩粒子量
			ロッキンゲル法 (ISO 法)	
			拭き取り法	付着物量・組成
		電気化学的モニタリング	ACM 型腐食センサ	「海塩」相当付着量
電気・機械的モニタリング	QCM	「海塩」相当付着量		

ここで拭き取り法はある一定時間後実際の各部位や試験片表面に蓄積した付着物をガーゼまたはろ紙によって採取し、化学分析・イオンクロマトグラフ分析を行い、付着物量、イオン種を決定する。一方 QCM と ACM センサは付着物量を連続的に実時間測定できる特徴がある。QCM は水晶の共振周波数が表面での質量変化によって変化することを利用したもので、1~10ng/cm² の検出感度を有する。微量の付着物を検出できるので、半導体のクリーン化分野などで適用されている⁵⁵⁾。

ACM センサは予め所定の量の海塩を付着させて求めておいたセンサ出力 I と相対湿度 RH の関係(校正曲線)をベースに、実測定時の RH と I の値からそのセンサに付着している海塩付着量 W_s を求める。海塩付着量の定常値 W_s を暴露地ごとに求めた結果を図 2-11 にまとめて示す⁵⁶⁾。以下に ACM センサを適用した屋外・屋内大気環境での海塩付着量モニタリング結果を紹介する。

2.1.2 項で紹介した幕張メッセ国際展示場軒天部 3ヶ所での RH と ACM センサ出力から求めた海塩付着量の 3ヶ月間における 1日ごとの変化を図 2-12 に示す⁴⁾。図中の破線は ACM センサを更新した日を示す。海側の Site 1 では 6月までの暴露期間での W_s が多い。特に 4/23 および 4/24 は 2.1, 2.4g/m² に達していることがわかる。

センサ出力と相対湿度の関係から表面に付着した塩分量を推定できること、そして日平均電

気量から炭素鋼ならびに亜鉛めっき鋼の腐食速度が求められることから、ACM センサを住宅内部での環境腐食性調査に利用した事例は辻川によりまとめられ、ウェブに公開されている⁵⁷⁾。

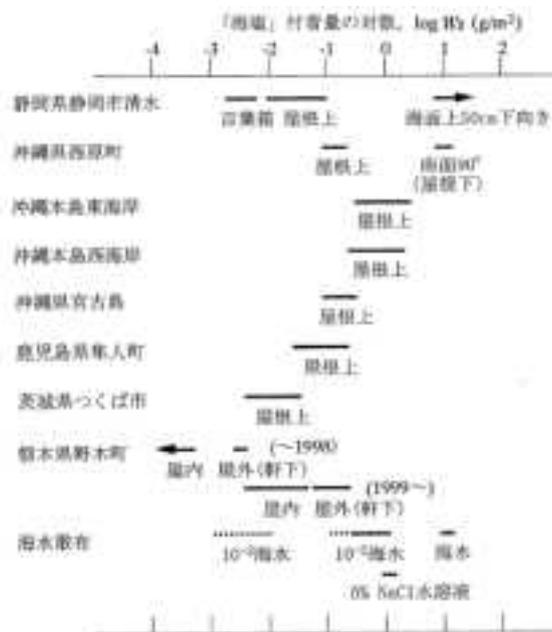


図 2-11 種々の環境での海塩付着量

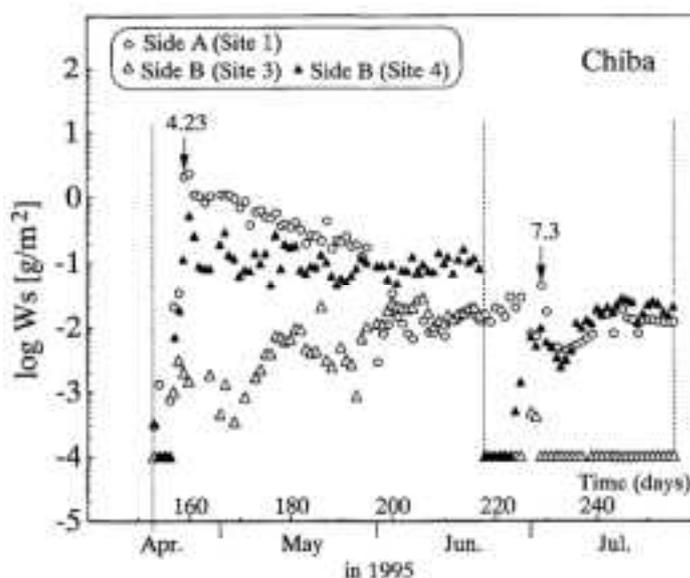


図 2-12 軒天部での海塩付着量経時変化

元田らは栃木県野木でプレハブ住宅内諸部位 10ヶ所に ACM センサを設置して 3 年間モニタリングした⁵⁸⁾。図 2-13 にいくつかの部位でのセンサ出力 I と RH の関係を示す。図中の実線は $10^{-4} \sim 10^0 \text{g/m}^2$ の海塩を付着させたセンサにおける I-RH の関係(校正曲線)である。これらとモ

ニタリングデータを照合して推定される Site 1, 5, 7 の海塩付着量は $3.4 \times 10^{-4} \text{g/m}^2$ であり、一方屋外の Site 10 では $3 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ となる。また Site 4 と 6 については、 $10^{-4} \mu\text{A}$ 以上の出力を検出せず、この場合の付着量は $1 \times 10^{-4} \text{g/m}^2$ 未満と決定できる。また 3 年間にわたる海塩付着量の経時変化を図 2-14 に示す。もともとセンサは垂直に設置したものであるが、ここでは Site 1 に水平に設置したセンサのデータも S_1^* として示してある。垂直の設置に比べて約 2 倍の $6 \times 10^{-4} \text{g/m}^2$ が得られている。なお住宅内での海塩粒子以外の付着物を想定して求めたセンサ出力 I と RH の関係は元田がまとめている⁵⁹⁾。

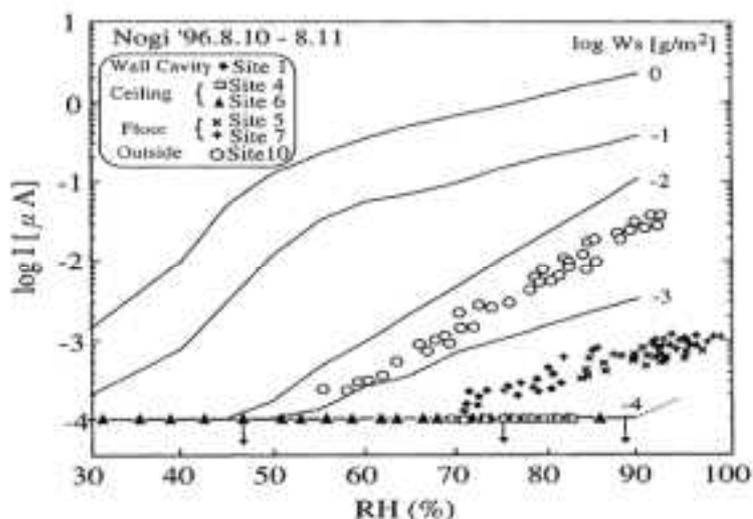


図 2-13 住宅内諸部位での海塩付着量の決定

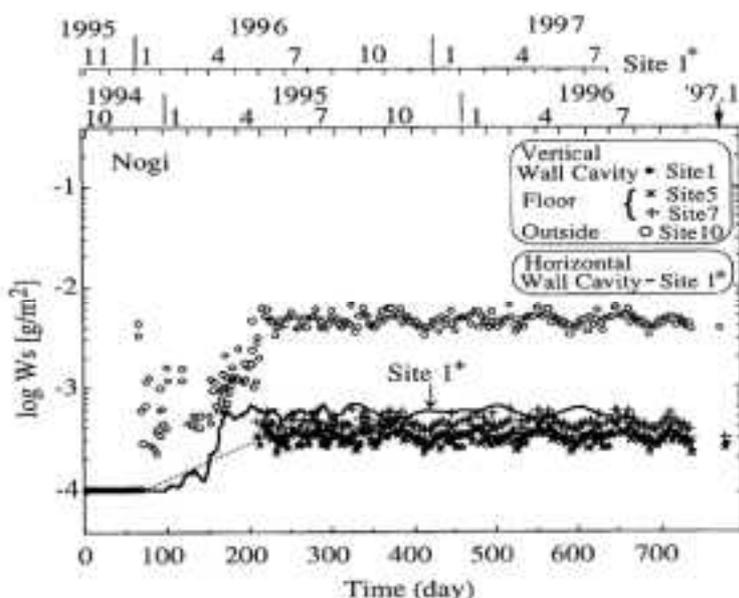


図 2-14 住宅内諸部位での海塩付着量の経時変化

また渡邊らは自動車の各部位に ACM センサを組み付け、実車走行(融雪剤散布)を模擬したサイクル試験におけるモニタリング結果を報告している⁶⁰⁾。エンジンルーム内ではセンサ出力はほとんどなく、塩が付着しないことが示唆されている。

さらに押川らは那覇市の国道橋梁の箱桁に ACM センサを設置してモニタリングを行っている¹⁵⁾。内桁の付着量は小さく(20mg/m²/月)、フランジ上桁は大きい(>100mg/m²/月)。Liao らも那覇市国道の橋梁の箱桁内部に ACM センサを設置して 2 年間近くモニタリングを行い、飛来不純物は入り口近傍以外ほとんど侵入しないことを報告している⁶¹⁾。後藤らは、松江市に架設された橋軸方向が南北の橋梁について、朝日を浴びる東桁と日射を浴びない中央桁に ACM センサを設置し、ぬれ時間を比較した⁶²⁾。東桁は中央桁に比べてぬれ時間が短く 1/3 であった。これは東桁は日射により鋼板面温度が上昇し、露点温度との差が大きくなり、濡れが生じにくいためと考えられる。

内村ら⁶³⁾ならびに龍岡ら⁶⁴⁾は、送電鉄塔の内部に ACM センサを設置して、付着物の堆積ならびに腐食挙動を求めている。また ACM センサに付着した水溶性イオン物質をイオンクロマトグラフで分析している⁶⁴⁾。

また中津らは実際に海塩が自然付着したセンサの出力-RH 曲線を測定して、従来の較正曲線と比較し、自然付着したセンサは RH30-65%付近で従来の較正曲線より高出力側にあることを指摘している⁶⁵⁾。

なお ACM センサのアノード基板を Fe からステンレス鋼(SUS430)に替えたセンサを用いてステンレス鋼の孔食発生・進展挙動に及ぼす相対湿度ならびに食孔の成長程度の影響が調べられている⁶⁶⁾。

2.1.5 表面に付着した海塩粒子の挙動

表面に付着した粒子は吸湿して、濃厚な水溶液膜を形成する。水溶性と不溶性化合物の混合物である粒子は大気中の相対湿度の上昇とともに、図 2-15 に示すような過程で水溶性化合物(海塩粒子など)は潮解し、周囲の大気から水分を吸収し、溶解、水膜を形成する²⁾。

海塩粒子が付着した場合、水膜は強電解質水膜となる。その際大気の相対湿度 RH と平衡する形成する水膜の組成や水膜の厚さは、押川らが熱力学的データをもとに計算している⁶⁷⁾。海塩粒子の組成を NaCl-MgCl₂ 系とした場合について、吸湿して形成する水膜における各イオンの濃度(m)および水膜厚さ(d)に及ぼす RH の影響を図 2-16 に示す⁵⁴⁾。また組成ならびに水膜厚さの温度依存性が小さいことが指摘されている。海塩付着量 $W_s \geq 10^{-2} \text{g/m}^2$ の場合、水膜の組成は付着量に依存せず、RH に決定され、水膜厚さは W_s に比例して増加し、RH75%で急変する⁶⁸⁾。

さらに細矢らは模擬海塩として NaCl-MgCl₂ 水溶液を QCM と鋼板表面に $W_s = 10^{-4} \sim 10 \text{g/m}^2$ 付着し、RH を変化させ、吸水量 W_{ad} を測定した⁶⁹⁾。図 2-17 に示すように、 W_{ad}/W_s は $W_s \geq 10^{-2} \text{g/m}^2$ で W_s に依存しなくなり、形成された水膜の濃度の熱力学的計算値は実測吸水量から求めた値と一致する。

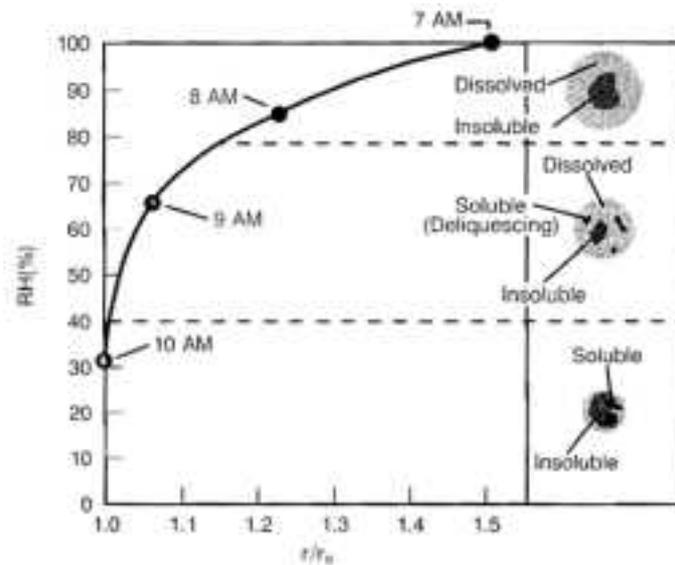


図 2-15 粒子の潮解過程

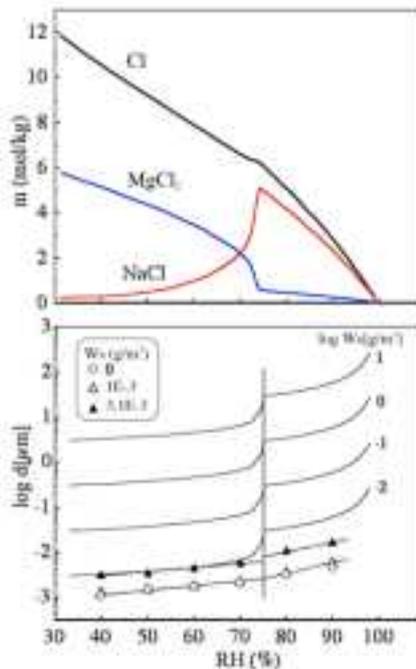


図 2-16 海塩が吸湿してできる水膜の組成と水膜厚さの相対湿度依存性

実際に SUS304 ステンレス鋼、グラファイト、マイカ表面に水滴が付着した状況を原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope:AFM)で升田は観察している⁷⁰⁾。またグラファイトと金を蒸着した QCM 表面を JWTC 銚子暴露試験場に数日間暴露し、海塩粒子を付着させ、RH40%,24°C において AFM で観察している⁷¹⁾。相対湿度を RH80%にすると、形状が大きくなり、その後乾燥

すると結晶化する状況も観察し、潮解—乾燥により海塩粒子の形状が変化することを示している。そして RH40%でも海塩粒子の周囲に高さ 10nm 程度の液膜(MgCl₂)が存在することも示している。

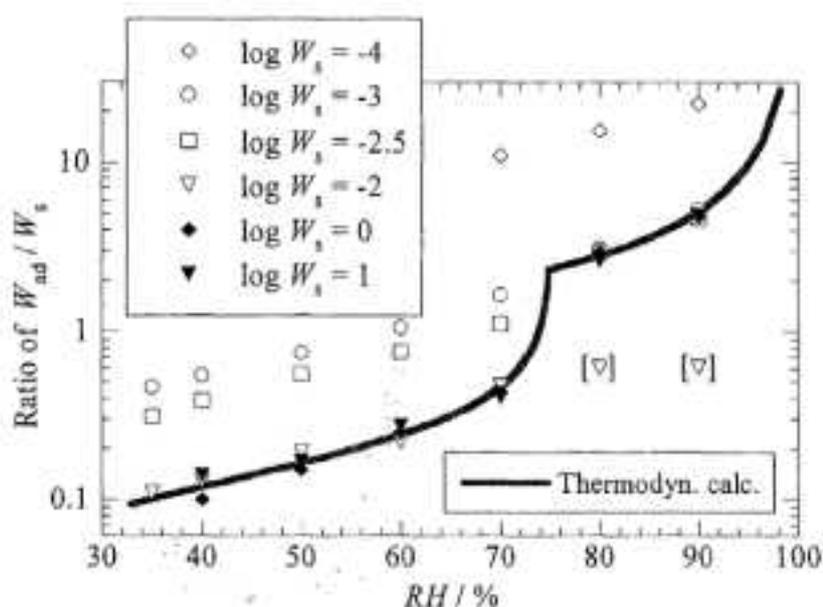


図 2-17 吸水量/海塩付着量 W_{ad}/W_s 比と RH の関係

このように表面に付着した海塩粒子は屋外の場合、雨により洗い流されることが知られている。屋内ではどのような挙動を示すであろうか。橋梁桁内での付着イオンの挙動を調べた一連の研究がある。武邊らは¹³⁾付着イオンの量は蓄積期間の長さには比例せず、飛来イオンの蓄積のみでは説明できないことを指摘し、溶解度の高い NaCl が鋼板面結露により洗い流しを受けることを示唆している。そして橋梁桁内の飛来塩分量、付着分、ウェブ面から流れ落ちる結露水に含まれる塩分量を測定し、鋼板面への塩分付着率および滞留期間について検討した^{72), 73)}。その結果、平均滞留期間が 19~700 日で冬~春期に長く、夏~秋期に短いことが示された。また 1 年間暴露した鋼板面からは 250 日の平均滞留期間が算出され、鋼板面の塩分が 1 年以内に置き換わることが示唆されている。

2.2 ステンレス鋼発錆・孔食発生の限界塩分量

2.2.1 大気中でのステンレス鋼の発錆・孔食発生・進展過程

ステンレス鋼 14 鋼種を 19 年間沖ノ鳥島に海上暴露した調査結果が報告されている⁷⁴⁾。サンゴ礁内作業基地に設置された海面から 15m 高さの暴露架台上にほぼ水平に暴露した。孔食とすきま腐食(試験片固定部のボルト締め付け部の絶縁材とのすきま)が全般的に認められているが、最大孔食深さの時間変化は、ほとんど認められず、鋼種によりある程度の深さに達してからは成長していないように見える。最大孔食深さおよび最大すきま腐食深さをそれぞれのステンレス鋼の耐孔食指数 $PREN = Cr + 3Mo + 16N$ で整理した結果では、最大孔食深さは指数 30 以

上では 0.06mm 以下、また最大すきま腐食深さは指数 40 以上で 0.1mm 以下に減少する。

フェライト系ステンレス鋼 3 鋼種の腐食挙動に及ぼす付着塩分量(0.1, 1g/m²)の影響をサイクル腐食試験 (ISO16539 に類似のサイクル試験) で調査した結果では⁷⁵⁾、SUS444 鋼では何れの付着塩分量でも孔食が進展せず、400 サイクルで 0.02mm 以下の浅い食孔しか認められなかった。

また升田は SUS304 鋼表面に直径 0.1~0.5mm の濃度の異なる MgCl₂ 水溶液を付着させ、24°C、RH35~45%の雰囲気でスーパーケルビンフォース顕微鏡 (SKFM、原子間力顕微鏡の 1 種) により観察を行った⁷⁶⁾。0.025%MgCl₂(等価塩分量 0.08mg/dm²)では腐食は発生するが、6h 後に停止し、また 20h 後に新たな場所に腐食が発生するが、肉眼では発錆は観察できなかった。一方 0.1% MgCl₂(等価塩分量 0.4mg/dm²)付着させると、14h 後に腐食が発生、目視でさび発生を観察している。この発錆限界の付着塩分量は大気暴露試験で元田らが求めた値²⁸⁾と一致している。また発錆の臨界湿度 RH43%も升田の実験条件の範囲内である。

元田らが求めた図 2-18 に示す発錆条件(付着塩分量)は、篠原ら⁴⁾が軒天部の長期間大気暴露試験で求めた 22Cr-0.8Mo 鋼が付着塩分量 0.8g/m² 以下で発錆せず、2g/m² 以上で発錆するという結果と矛盾しない。ステンレス鋼は比較的低い RH 範囲で発錆するが、低湿度ほど表面に形成する水膜が薄くなって、塩化物イオン濃度が上昇し、電位が高くなるためと考えられる⁵⁴⁾。これは Cruz らが⁷⁷⁾乾湿サイクル試験において、ステンレス鋼(SUS430 鋼、SUS304 鋼)の孔食が乾燥していく過程で優先的に発生することを AC インピーダンス測定と電位測定で確認していることから肯ける。

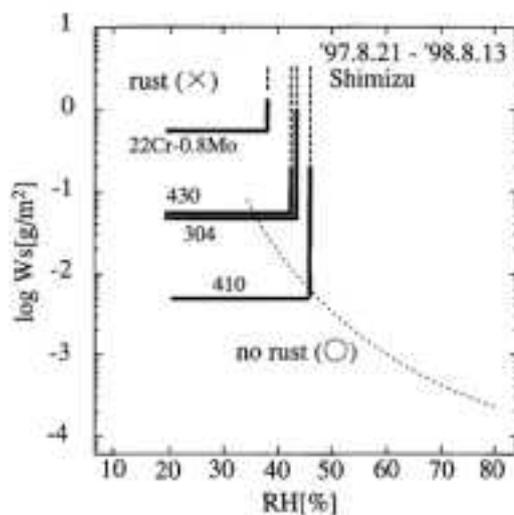


図 2-18 ステンレス鋼の発錆条件の海塩付着量 Ws と RH による整理

なお発錆条件は鋼種ごとに異なり、それぞれ付着塩分量の下限界値が存在するので、篠原が指摘しているように⁵⁴⁾、付着塩分量が多くなった時点で表面を洗浄するか、より下限界値が高い鋼種を用いることも発錆防止対策として考えられる。

また Tsusumi らも⁷⁸⁾ 海岸地域 2 ヶ所(海岸線から 0.1km および 0.5km の地点、それぞれ飛来海塩量 0.6, 0.1mg/m²/day) および田園地域(飛来海塩量 0.03 mg/m²/day)に遮蔽暴露した SUS430 鋼、SUS304 鋼の孔食発生による発錆過程を AC インピーダンス法でモニタリングしている。1.5 から2年間の暴露で、飛来海塩量 0.6 mg/m²/day の海岸地域でいずれのステンレス鋼も大量に発錆し、一方田園地帯ではいずれのステンレス鋼も発錆はみられなかった。なお飛来海塩量 0.1 mg/m²/day の海岸地域では少量の発錆がみられている。そして AC インピーダンス測定における溶液抵抗の逆数 R_s^{-1} (10kHz でのインピーダンス) の値およびその変動は表面での付着塩分量およびぬれ時間が、また分極抵抗の逆数 R_p^{-1} (10mHz でのインピーダンス) はステンレス鋼の孔食発生による発錆を示すことを明らかにした。その解析結果から SUS430 鋼は RH35%以上で孔食が発生し、一方 SUS304 鋼は RH35%~75%で孔食が発生することを示した。

東京工業大学の水流研究グループは塩水溶液液滴下でのステンレス鋼の孔食発生・進展過程の液滴の塩水溶液濃度、水膜厚さ、サイズの影響に関する一連の研究から、発生過程における水膜厚さの影響をカソード反応の観点から図 2-19 に示す Evans 図で説明している⁷⁹⁾。すなわちアノード反応があまり水膜厚さの影響を受けないのに比べ、カソード反応は水膜厚さの減少とともに IR 損失が大きくなり、5 μ m 以下の薄い水膜では孔食発生に必要な酸素還元反応を起こすのに不十分であるとしている。また液滴下の孔食メカニズムとして、図 2-20 に示す模式図⁸⁰⁾のように、MnS 介在物を起点として発生し、金属イオンの拡散、水酸化物、酸化物としての沈殿を伴い進展する。アノード部での溶液は液量の制限から金属イオンで容易に飽和し、溶解速度が低下する。そして腐食は周辺部に水平に拡がり浅い皿状の食孔を形成するとしている。オハイオ州立大学の Frenkel らも⁸¹⁾、同様な実験によりカソード支配の孔食進展挙動を観察している。

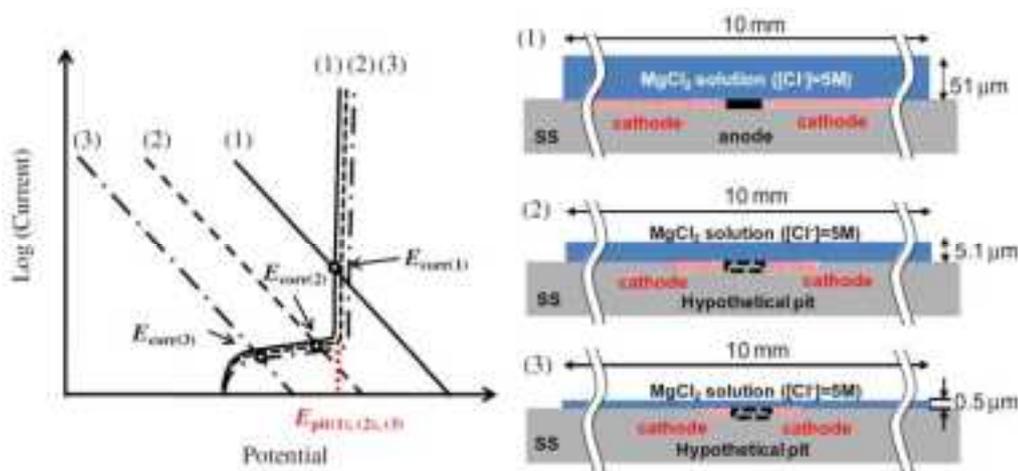


図 2-19 SUS430 鋼の孔食発生に及ぼす水膜厚さの影響を説明する Evans 図

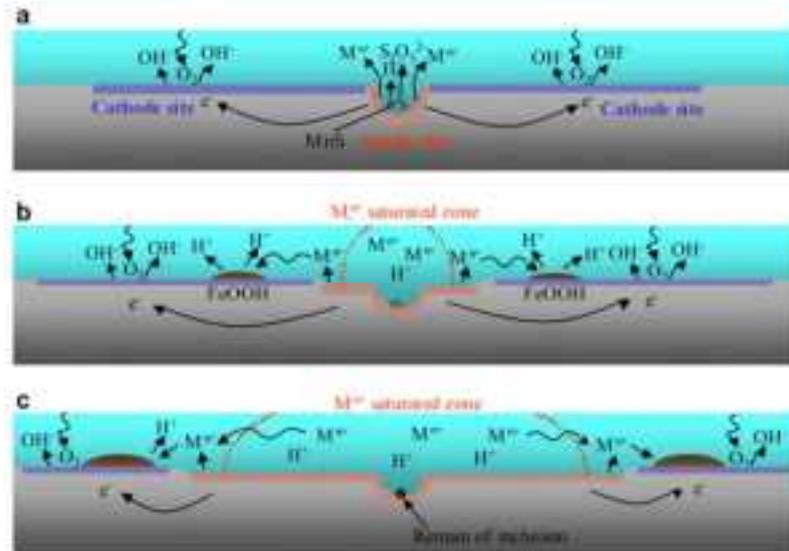


図 2-20 水膜下での孔食発生・進展メカニズムの模式図

孔食およびすきま腐食を進展させるためには、アノード反応を維持する働きを有する有効カソード面積を広げることが必要であることは水溶液中ではよく知られている事実である。大気腐食においても、付着塩分量 W_s の増加は水膜の厚さ、拡がりを増加させ、この有効カソード面積を増加させる作用がある。バージニア大学の Kelly のグループは大気腐食における孔食・すきま腐食の進展に水膜のカソード電流供給能力の観点から議論している^{82), 83), 84)}。そして実験室試験と数値シミュレーションから水膜の厚さとカソード反応能力を関係づけている。

一方英国の ILW 研究グループは、シンクロトロン X 線トモグラフィおよび電気化学実験とシミュレーション解析から、塩化物付着下でのステンレス鋼の大気腐食においては lacy-cover と呼ぶ蓋をかぶった食孔内部でのアノード反応が重要であることを指摘している^{85), 86), 87)}。なお一定のカソード反応の維持は必要であるものの、液滴内のアノード反応の重要性を種々の濃度と大きさの $MgCl_2$ 水溶液液滴をステンレス鋼表面に置いた試験で武藤らが指摘している⁸⁸⁾。

2.2.2 発錆・孔食発生の限界塩分量

大気暴露試験結果からステンレス鋼の発錆・孔食発生の限界塩分量を導出しているのは、元田ら²⁸⁾のみである。図 2-18 に示したように、SUS304 鋼の発錆・孔食発生の限界塩分量として $0.04g/m^2$ を与えている。前述した 1.5~2 年間の SUS304 鋼および SUS430 鋼の海岸地域ならびに田園地域での大気暴露試験を AC インピーダンス測定でモニタリングした Tsutsumi らは⁷⁸⁾、飛来塩分量 $0.1 \sim 0.6mg/dm^2/day$ の海岸地域で両鋼とも発錆し、飛来塩分量 $0.03mg/dm^2/day$ の田園地域で発錆しなかったことを報告している。この飛来塩分量から図 2-11 にある種々の地域での海塩付着量 W_s を類推すると、海岸地域は沖縄宮古島に相当し、海塩付着量として約 $0.1 \sim 0.2 g/m^2$ と、そして田園地域は栃木県野木に相当し、約 $0.001 g/m^2$ と推定できる。

以上の 2 件は長期間の大気暴露試験でないが、米国の田園地域ペンシルバニア州 State College で SUS304 鋼を 29 年間大気暴露した結果では⁸⁹⁾、腐食はほとんど起こらず 100%の反射率を維持している。State College での飛来海塩量は報告されていないが、炭素鋼に対しても非常に腐食性が低いことが知られており、Allegheny 山中にある学園都市であるから、野木より多いとは考えられず、0.001 g/m² 以下と考えるのが妥当である。

次に塩水溶液の液滴による実験室試験からの発錆・孔食発生塩分量について考えてみる。表 2-7 に SUS304/316 鋼のデータを MgCl₂ 濃度、液量、液滴直径、そして濃度・液量/面積から算出した発錆・孔食発生塩分量をまとめる^{76), 81), 88), 90), 91), 92), 93)}。なお参考として、下欄に上述した大気暴露試験で導出される発錆・孔食発生塩分量も示す^{28), 78), 89)}。

表 2-7 SUS304 鋼の発錆・孔食発生塩分量

研究グループ	溶液濃度 MgCl ₂	液量	液滴直径	液滴面積	発錆・孔食 発生塩分量	備考	文献番号
武藤	3.5M	0.4μl	14mm	1.54cm ²	650g/m ²		S39-2
柳川	0.25M	5μl	3mm	0.07 cm ²	12.7 g/m ²		S39-9
水波	6M	5.4 μl	6x6mm	0.36 cm ²	63.9 g/m ²		S39a-1
水波	1M	0.5 μl	6x6mm	0.36 cm ²	1.78 g/m ²		S39a-2
Padovani		50 μl			2.5 g/m ²	SUS316L	S39a-9
Frankel	0.44M	2 μl	3~4mm	0.07 cm ²	17.6 g/m ²		S39-5
升田	約0.01M	0.1 μl	0.1~0.5mm	0.007 cm ²	0.04 g/m ²		S30-1
大気暴露試験							
研究グループ	暴露地点	期間	飛来海塩量		発錆・孔食 発生塩分量		
元田	静岡市清水	1年			0.04 g/m ²		S34-1
水波	田園	1.5~ 2年	0.03mg/dm ² /day		0.001 g/m ²	発錆なし	S38-5
Kirk	State College, Pa, USA	29年			≤0.001 g/m ²	発錆なし	S39-7

いずれの試験データも升田を除いては多量の塩分量を小さな面積に集中して付着させており、単位面積当たり換算すると、非常に大きい値となっている。海塩粒子が試験片全面に分散し付着する大気暴露試験において 1 ヶ所に集中して付着する状態を模擬していることになる。したがって液滴試験からは発錆・孔食発生塩分量を導出するのは非常に困難である。

升田⁷⁶⁾の実験は 0.1~1μl と非常に少量の液滴を付着させ、さらに観察に SKFM という分解

能の高い顕微鏡を用いている。ただ24hの試験で発生した孔食が継続的に進展するか否かについて疑問が残る。たとえば、小林らはSUS304鋼の人工海水スプレー噴霧の発錆試験において発錆には約1.3～2.9mm以上の直径の液滴が必要であることを指摘している⁹⁴⁾。発錆に一定量以上の酸素還元反応が起こり、液滴内の電位が孔食電位を超える必要があることから考えても、液滴にある程度の大きさは必要であろう。

液滴でなく、海水または人工海水を試験片に一定量噴霧し、乾湿サイクル試験、恒湿試験に供することも検討されている^{75), 95), 96)}。またインクジェットプリンタのインクカートリッジにMgCl₂飽和水溶液を入れ、試験片上に塩のパターンを印刷し、恒温・恒湿発錆試験を実施した報告もある⁹⁷⁾。0.1g/m²以下の少量の付着量を正確に制御することは容易でないが、今後の進展に期待したい。

以上の検討から考えると、SUS304鋼の発錆・孔食発生の限界塩分量は0.001～0.04g/m²の範囲にあると考えるのが妥当である。なおSCC発生の限界塩分量として大中は0.001g/m²前後を示唆している⁹⁸⁾。

引用文献

- (1) 篠原正, 海塩の発生、輸送機構, 第144回腐食防食シンポジウム、「大気腐食評価法の現状と問題点」腐食防食学会 (2004), pp.11 - 18.
- (2) C. Leygraf, T. E. Graedel, Atmospheric particles and their involvement in corrosion, “Atmospheric corrosion”, John Wiley & Sons, Inc. (2000), pp. 55-67.
- (3) 片脇清士、守屋誠、箕作光一, 飛来塩分量の特性と測定方法, プレストレストコンクリート, 27 (1985),68-73.
- (4) 篠原正他 4 名, ステンレス鋼発錆条件の気象データからの考察, 材料と環境, 48 (1999), 796-806.
- (5) R. Ohba, K. Okabayashi, M. Yamamoto, M. Tsuru, A method for predicting the content of sea salt particles in the atmosphere, Atmospheric Environment, 24A (1990) 925 - 935.
- (6) M.E.R. Gustafsson, L. G. Franzen, Dry deposition and concentration of marine aerosol in a coastal area, SW Sweden, Atmospheric Environment, 30 (1996) 977 - 989.
- (7) R. Klassen, B. Hinton, P. Roberge, Aerosol model aids interpretation of corrosivity measurements in a tropical region of Australia, “Marine Corrosion in Tropical Environments”, ASTM STP 1399, S. W. Dean, G. H-D. Delgadillo, J. B. Bushman, Eds., American Society for Testing and Materials (2000) 48 - 59.
- (8) R. D. Klassen, P. R. Roberge, M. A. Tullmin, Modeling of aerosol transport as an aid to corrosivity assessment, CORROSION/1999, Paper No.00489, (1999), NACE.
- (9) S. Li, L. H. Hihara, Aerosol salt particle deposition on metals exposed to marine environments: A study related to marine atmospheric corrosion, J. Electrochem. Soc., 161 (2014), C268- C275.
- (10) 大屋誠他 4 名, 風向風速データを用いた飛来塩分子予測, 材料と環境, 62 (2013),430-433.
- (11) 大屋誠他5名, 風向風速データを用いた山陰地区の飛来塩分子予測, 材料と環境 2014,腐食防食学会 (2014), pp.157 -160.

- (12) 広瀬望、武邊勝道、大屋誠、橋梁内部における大気腐食環境評価手法の検討, 材料と環境 2014, 腐食防食学会 (2014), pp.155 -156.
- (13) 武邊勝道他 9 名, 橋梁桁内の付着イオンの露による洗い流し効果について, 材料と環境, 57 (2008),188-193.
- (14) 中野敦、押川渡, 沖縄における大気腐食に及ぼす台風の影響, 材料と環境, 60 (2011),135-137.
- (15) 押川渡、長山雅、篠原正, ACM センサを用いた実橋梁における腐食環境評価, 第 55 回材料と環境討論会, 腐食防食学会 (2008), pp.335-338.
- (16) J. R. Duncan, J. A. Ballance, Marine salts contribution to atmospheric corrosion, “Degradation of Metals in the Atmosphere”, ASTM STP 965, S. W. Dean, T. S. Lee, Eds., American Society for Testing and Materials (1988) 316 - 326.
- (17) H. R. Ambler, Atmospheric salinity and metal corrosion at various places in Great Britain, J. appl. Chem., 10 (1960) 213 - 225.
- (18) F. Corvo 他 6 名, Outdoor-indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres, Corrosion Science, 50(2008) 220-230.
- (19) M. Morcillo, B. Chico, E. Otero, L. Mariaca, Effect of marine aerosol on atmospheric corrosion, Materials Performance, April (No.4), p.72, (1999).
- (20) 中村英二郎、安里昌樹、仲松庸一郎、押川渡, 沖縄における大気腐食環境評価①-環境因子(飛来塩分、SO₂)測定法の比較-, 第 54 回材料と環境討論会, 腐食防食学会 (2007), pp.479 - 480.
- (21) 安食正太、武邊勝道、大屋誠、糸賀司宣, ドライガーゼ法とウェットキャンドル法の飛来塩分捕集能力の比較検討, 材料と環境 2014, 腐食防食学会 (2014), pp.333 -334.
- (22) M. E. Boan, A. Rodriguez, C. M. Abreu, C. A. Echeverria, Unraveling the impact of chloride and sulfate ions collection on atmospheric corrosion of steel, Corrosion, 69 (2013), 1217-1224.

- (23) 田原晃、篠原正, 防食性能照査へ向けた大気腐食性評価とデータベース, 第 160 回腐食防食シンポジウム、腐食防食学会 (2007), pp.73-82.
- (24) 亘真澄, 三枝利有, コンクリートキャスクのキャニスター表面付着塩分量評価—室内および実環境での付着塩分量測定試験—, 電力中央研究所研究報告 No.9023 (2010 年 5 月).
- (25) 元田慎一他 8 名, 海洋性大気環境の腐食性評価のための ACM 型腐食センサ, 材料と環境, 43 (1994), 550-556.
- (26) 篠原正, 第 VI 編 腐食試験法, 2.8 大気環境腐食試験, 2.8.1 屋外大気, 腐食防食協会編, 「腐食防食ハンドブック」, 丸善, 第 2 版, CD-ROM 版 (2005).
- (27) 辻川茂男, 大気・室内環境での腐食測定に用いる ACM 型センサ, 腐食センターニュース、腐食防食学会 (2010), No. 055, pp.14 -20.
- (28) 元田慎一、篠原正、鈴木揚之助、辻川茂男, 海洋性大気に暴露したステンレス鋼の発錆におよぼす付着海塩量と相対湿度の影響, 材料と環境, 50 (2001),162-169.
- (29) 広瀬望, 武邊勝道、大屋誠、佐藤誠, 観測結果に基づく大気中の Cl⁻濃度と鋼板表面に付着した Cl⁻量との関係, 材料と環境, 60 (2011), 524-527.
- (30) G. B. Munier, L. A. Psota-Kelty, J. D. Sinclair, Ion chromatographic analysis of contaminants on zinc and aluminum surfaces exposed to a range of urban indoor environments, “Atmospheric corrosion”, 2nd Ed., W. H. Ailor ed., John Wiley & Sons, Inc. (1982), pp. 275-283.
- (31) 千秋鋭夫他 7 名, 碍子汚損に関連する環境条件の解析—碍子付着塩分量の離岸特性及びこれと気象条件の関係について—, 電力中央研究所研究報告 No.73020 (1973 年 9 月).
- (32) C. Leygraf, T. E. Graedel, Corrosion in indoor exposure, “Atmospheric corrosion”, John Wiley & Sons, Inc. (2000), pp. 109-127.
- (33) J. D. Sinclair, Indoor atmospheres, “Corrosion tests and standards, application and interpretation”, 2nd Ed., R. Baboian ed., ASTM International, (2005), pp. 349-361.

- (34) J. D. Sinclair, Corrosion of electronics, The role of ionic substances, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 89C– 95C.
- (35) W. W. Nazaroff, L. G. R. Cass, Mass-transport aspects of pollutant removal at indoor surfaces, *Environment International*, 15 (1989), 567– 584.
- (36) J. D. Sinclair, L. A. Psota-Kelty, Ionic substances on electronic equipment: amounts, sources and effects, *Proc. 9th ICMC*, (1984), Vol. 2, 296–303.
- (37) G. B. Munier, L. A. Psota-Kelty, J. D. Sinclair, Chloride accumulation on indoor zinc and aluminum surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 1983– 1987.
- (38) J. D. Sinclair, L. A. Psota-Kelty, Indoor/outdoor concentrations and indoor surface accumulations of ionic substances, *Atmospheric Environment*, 19 (1985) 315– 323.
- (39) J. D. Sinclair, L. A. Psota-Kelty, Indoor/outdoor ratios and indoor surface accumulations of ionic substances at Newark, New Jersey, *Atmospheric Environment*, 22 (1988) 461– 469.
- (40) J. D. Sinclair, L. A. Psota-Kelty, C. J. Weschler, H. C. Shields, Measurement and modeling of airborne concentrations and indoor surface accumulations of ionic substances at Neenah, Wisconsin, *Atmospheric Environment*, 24A (1990) 627– 638.
- (41) J. D. Sinclair, L. A. Psota-Kelty, C. J. Weschler, H. C. Shields, Deposition of airborne sulfate, nitrate, and chloride salts as it relates to corrosion of electronics, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1200– 1206.
- (42) J. D. Sinclair, L. A. Psota-Kelty, G. A. Peins, A. O. Ibidunni, Indoor/outdoor relationships of airborne ionic substances: Comparison of electronic equipment room and factory environments, *Atmospheric Environment*, 26A (1992), 871– 882.
- (43) C. J. Weschler, S. P. Kelty, J. E. Lingousky, The effect of building fan operation on indoor-outdoor dust relationship, *J. Air Pollution Assoc.*, 33 (1983), 624–628.
- (44) S. Sharp, Protection of control equipment from atmospheric corrosion, *Materials Performance*, December (1990), pp. 43–48.

- (45) 長沼仁、大黒紘，倉庫環境における金属片の曝露試験，防錆防食技術発表大会講演予稿集，日本防錆技術協会（1986），pp. 13-16.
- (46) F. Corvo 他 4 名，Indoor atmospheric corrosion in Cuba, A report about indoor localized corrosion, Corrosion Science, 49(2007) 418-435.
- (47) 福田芳雄他 4 名，屋内汚染物質の測定法の検討，表面技術，41（1990），1059- 1064.
- (48) 池田法民，実環境曝露試験結果および考察，第 161 回腐食防食シンポジウム、「塩付着法を用いた住宅内環境における表面処理鋼板の耐食性試験法の現状」腐食防食学会（2008），pp.17 -45.
- (49) 松本雅充，実環境での大気腐食評価-住宅環境の腐食性評価-，第 144 回腐食防食シンポジウム、「大気腐食評価法の現状と問題点」腐食防食学会（2004），pp.57 -66.
- (50) 友浦誠一郎、横山伸一，3 棟の鉄鋼系工業住宅各部における 5 年間の環境測定と曝露試験および ACM モニタリング結果，材料と環境 2007 予稿集、腐食防食学会（2007），C312.
- (51) A. Mendoza, F. Corvo, Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel, Corrosion Science, 41(1999) 75-86.
- (52) F. Corvo 他 6 名，Time of wetness in tropical climate: Considerations on the estimation of TOW according to ISO 9223 standard, Corrosion Science, 50(2008) 206-219.
- (53) H. Gill 他 4 名，Indoor atmospheric corrosion of electronic materials in tropical-mountain environments, Corrosion Science, 52 (2010) 327-337.
- (54) 篠原正，大気腐食の評価とモニタリング技術，材料と環境 2014，腐食防食学会（2014），pp. 1-10.
- (55) S. Ito 他 6 名，Real time detection of chemical contaminant from equipment using QCM monitoring technique, Proceedings of International Symposium on Semiconductor Manufacturing 2002, pp. 49-52 (2002).
- (56) 篠原正、押川渡、元田慎一，ACM センサによる環境腐食性評価，材料と環境，54（2005），375-382.

- (57) 辻川茂男, ACM センサの利用例, 腐食センターニュース、腐食防食学会 (2011), No. 056, pp.36 -41.
- (58) 元田慎一、鈴木揚之助、篠原正、辻川茂男, 工業化住宅内各部位の環境腐食性, 材料と環境, 47 (1998),651-660.
- (59) 元田慎一, ACM センサによる大気腐食評価法, 第 144 回腐食防食シンポジウム、「大気腐食評価法の現状と問題点」腐食防食学会 (2004), pp.19 -25.
- (60) 渡邊弘和、植木光彦、斎藤康介, ACM 型センサを用いた自動車の腐食環境評価, 第 165 回腐食防食シンポジウム、「大気腐食評価法の現状と問題点」、腐植防食学会 (2008), pp.80-83.
- (61) Jinsun Liao 他 4 名, 準密閉環境における一般構造用鋼の大気腐食 - 橋梁鋼製箱桁内部環境の腐食性評価一, 材料と環境, 54 (2005), 383-390.
- (62) 後藤和也、武邊勝道、大屋誠、広瀬望, 日射の有無が鋼板面温度と橋梁桁内の濡れに与える影響, 材料と環境, 62 (2012),483-487.
- (63) 内村貴博他 4 名, ACM センサによる鋼管鉄塔内外面の環境モニタリング, 材料と環境 2014,腐食防食学会 (2014), pp.153 -154.
- (64) 龍岡照久他5名, 鋼管鉄塔内面の垂鉛めつき腐食速度マップ, 材料と環境 2014,腐食防食学会 (2014), pp.165 -168.
- (65) 中津美智代、笠原一起, 実付着海塩から作成した ACM センサの校正曲線, 第 60 回材料と環境討論会、腐食防食学会 (2013), pp.209 -210.
- (66) 押川渡、糸村昌祐辻川茂男、篠原正, SUS430-Ag 対 ACM 型腐食センサにおけるステンレス鋼の腐食挙動, 第 42 回腐食防食討論会, 腐食防食協会(1995), pp. 437-440.
- (67) 押川渡、篠原正、元田慎一, 強電解質が吸水してできる水膜組成と水膜厚さの推定, 材料と環境, 52 (2003), 293-298.
- (68) 押川渡、篠原正, 水膜の組成および厚さにおよぼす湿度の影響, 第 144 回腐食防食シンポジウム、「大気腐食評価法の現状と問題点」腐食防食学会 (2004), pp.1 - 9.

- (69) 細矢雄司、篠原正、押川渡、元田慎一、炭素鋼の腐食速度と海塩を含む水膜の厚さの関係, 材料と環境, 54 (2005), 391-395.
- (70) 升田博之, 非接触 AFM による各種材料上の水滴の観察, 日本金属学会誌, 62 (1998) 173-180.
- (71) 升田博之、山本正弘, AFM による海塩粒子観察, 材料と環境, 48 (1999) 307- 310.
- (72) 武邊勝道他 4 名, 橋梁桁内鋼板表面上の付着塩分の滞留時間, 材料と環境, 61 (2012), 397-401.
- (73) 武邊勝道、後藤和也、大屋誠、広瀬望, 塩化物イオンの橋梁桁内への供給量と洗い流し量から算出した平均滞留時間, 材料と環境, 62 (2013),420-425.
- (74) 西崎到、守屋進、佐々木巖, 沖ノ鳥島における建設材料の長期曝露試験による耐久性評価, 材料と環境 2014,腐食防食学会 (2014), pp.329-332.
- (75) 溝口太郎、汐月勝幸、田井善一、原田和加大, 大気環境におけるフェライト系ステンレス鋼の腐食に及ぼす付着塩分量の影響, 第 60 回材料と環境討論会、腐食防食学会 (2013), pp.191 -194.
- (76) 升田博之, 鉄・ステンレス鋼表面の大気腐食, J. Vac. Soc., Jpn. (真空), 44 (2001) 868-874.
- (77) R. P. Vera Cruz, A. Nishikata, T. Tsuru, Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments, Corrosion Science 40 (1998) 125-139.
- (78) Y. Tsutsumi, A. Nishikata, T. Tsuru, Monitoring of rusting of stainless steels in marine atmospheres using electrochemical impedance technique, J. Electrochemical. Soc., 153 (2006), B278-B282.
- (79) S. Hastuty, A. Nishikata, T. Tsuru, Pitting corrosion of type 430 stainless steel under thin chloride solution droplet, Corrosion Science, 52 (2010), 2035-2043.

- (80) Y. Tsutsumi, A. Nishikata, T. Tsuru, Pitting corrosion mechanism of type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions, *Corrosion Science*, 49 (2007), 1394–1407.
- (81) B. Maier, G. S. Frankel, Pitting corrosion of bare stainless steel 304 under chloride solution droplets, *J. Electrochemical. Soc.*, 157 (2010), C302–C310.
- (82) F. Cui, F. J. Presuel–Moreno, R. G. Kelly, Computational modeling of cathodic limitations on localized corrosion of wetted SS316L at room temperature, *Corrosion Science*, 47 (2005), 2987–3005.
- (83) Z. Y. Chen, F. Cui, R. G. Kelly, Calculation of the cathodic current delivery capacity and stability of crevice corrosion under atmospheric environments, *J. Electrochemical. Soc.*, 155 (2008), C360–C368.
- (84) Z. Y. Chen, R. G. Kelly, Computational modeling of bounding conditions for pit size on stainless steel in atmospheric condition, *J. Electrochemical. Soc.*, 157 (2010), C69–C78.
- (85) D. Krouse, N. Laycock, C. Padvani, Modeling pitting corrosion of stainless steel in atmospheric exposure to chloride containing environments, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49 (2014) 521–528.
- (86) A. J. Davenport, 他 10 名, Mechanistic studies of atmospheric pitting corrosion of stainless steel for ILW, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49 (2014) 514–520.
- (87) S. M. Ghahari 他 10 名, Pitting corrosion of stainless steel: measuring and modeling pit propagation in support of damage prediction for radioactive waste containers, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46 (2011), 205–211.
- (88) 武藤泉、紀平寛, 塩化物イオンを含む液滴下でのステンレス鋼の孔食成長機構, *材料と環境*, 44 (1995), 505–512.
- (89) E. A. Baker, W. W. Kirk, Long-term atmospheric corrosion behavior of various grades of stainless steel in rural, industrial, and marine environments, “Corrosion Testing and Evaluation: Silver Anniversary Volume”, ASTM STP 1000, R. Baboian, S. W. Dean, Eds., American Society for Testing and Materials (1990) 177 – 190.

- (90) 押川渡、糸村昌祐篠原正、辻川茂男, NaCl, MgCl₂ または海塩を付着させたステンレス鋼における恒湿大気中での侵食深さ, 材料と環境, 49 (2000), 690-695.
- (91) 松海光帆子, 西方篤, 水流徹, ステンレス鋼の孔食特性に及ぼす塩化物イオン濃度と液滴厚さの影響, 材料と環境'99 予稿集, 腐食防食協会 (1999), pp. 13-16.
- (92) Y. Tsutsumi, A. Nishikata, T. Tsuru, Initial stage of pitting corrosion of type 304 stainless steel under thin electrolyte layers containing chloride ions, J. Electrochemical. Soc., 152 (2005), B358-B363.
- (93) O. E. Albores-Silva, E. A. Charles, C. Padvani, Effect of chloride deposition on stress corrosion cracking of 316L stainless steel used for intermediate level radioactive waste containers, Corrosion Engineering, Science and Technology, 46 (2011), 124-128.
- (94) 小林未子夫、他 4 名, ステンレス鋼の新しい迅速発錆試験法—試験条件の検討, 腐食防食'85 講演予稿集、腐食防食協会(1985)、pp. 135-138.
- (95) T. S. Mintz, D. S. Dunn, Atmospheric chamber testing to evaluate chloride induced stress corrosion cracking of Type 304, 304L, and 316L stainless steel, CORROSION/2009, Paper No.09295 (2009), NACE.
- (96) 白井幸治、谷純一、三枝利有, コンクリートキャスク方式による使用済燃料貯蔵の実用化研究—304L ステンレス鋼キャニスターの塩化物応力腐食割れ防止に対する成立評価—, 電力中央研究所 研究報告 N10035, 平成 23 年 5 月.
- (97) Na Mi, M. Ghahari, T. Rayment, A. Davenport, Use of inkjet printing to deposit magnesium chloride salt patterns for investigation of atmospheric corrosion of 304 stainless steel, Corrosion Science, 53 (2011), 3114-3121.
- (98) 大中紀之, Q&A ステンレス鋼の大気腐食割れ, 材料と環境, 42 (1993), 604-605.

3. 中性塩化物環境における応力腐食割れ

3. 1. 中性塩化物環境における孔食、すきま腐食を起点とするSCC成長機構

3. 1. 1 コンクリートキャスク環境におかれたステンレス鋼に発生する局部腐食

ステンレス鋼は通常の中性の溶液環境においては、安定な不動態皮膜を形成し、腐食の発生が抑制されるが、環境中に塩化物イオン等の攻撃的物質が存在する場合、皮膜が局部的に破壊され、皮膜破壊個所に局部腐食を発生する。

ステンレス鋼の不動態皮膜は、中性環境では安定であるが、図3. 1-1¹⁾に示すように、酸性環境では皮膜が消失して活性態に移る限界のpH値(depassivation pH, pHd)が存在する。

また、pHdは当該ステンレス鋼が含有する合金成分に依存する(図3. 1-2)¹⁾。塩化物イオンの影響は小さい¹⁾²⁾。pHdは、測定溶液が大気飽和状態と脱気状態とでは異なった値を示す¹⁾。孔食、すきま腐食のアノード部位におけるpHdは、脱気状態における値を採用する。

pHdの決定方法に関連して種々の測定方法と対応する測定値が提起されている³⁾。

海塩粒子を含む大気環境に設置されるステンレス鋼キャニ

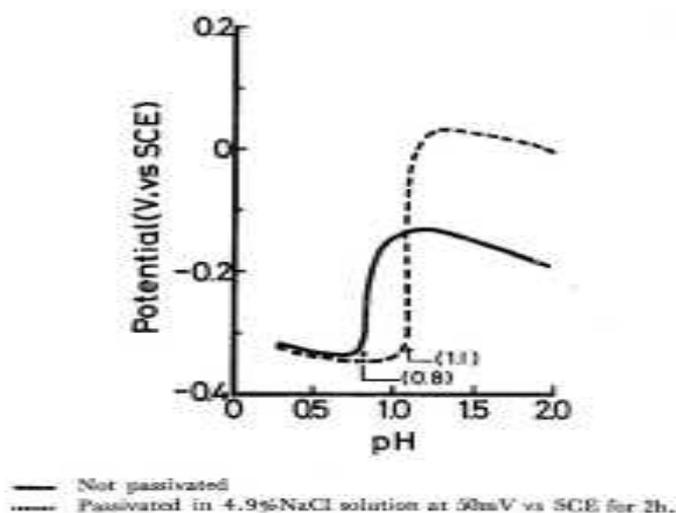


図3. 1-1 pHdに及ぼす前処理の影響

スタに発生する腐食は、中性の大気中の塩化物環境において発生する局部腐食—孔食、すきま腐食、SCC—に限定される。中性の大気環境に設置された機器に使用されるステンレス鋼が、1次腐食形態としてSCCを発生することはない⁴⁾⁻⁶⁾。前駆腐食形態(precursor)として、孔食、すきま腐食が存在し、さらに、SCCを誘起する環境条件が加わる場合に、2次腐食形態として形成される⁴⁾。

1次腐食形態として大気環境において形成される粒界腐食は、機構的に孔食に分類される⁴⁾ので、当該環境において、SCCの前駆腐食形態は、孔食およびすきま腐食である。

3. 1. 2 SCCの起点となる孔食、隙間腐食の成長

ステンレス鋼は通常の中性の溶液環境においては、安定な不動態皮膜を形成し、腐食の発生が抑制されるが、環境中に塩化物イオン等の攻撃的物質が存在する場合、皮膜が局部的に破壊され、皮膜破壊個所に局部腐食(孔食、すきま腐食)を発生する。

孔食、すきま腐食において、アノードとして成長する(溶解する)部位も、初期状態では不動態である。ステンレス鋼が中性の塩化物イオンを含有する溶液環境におかれると、孔食、すきま腐食

のアノードを形成する条件を有する部位(凹み、介在物、すきま等)において、不動態保持電流として溶出した金属イオンは、加水分解して水素イオンを生成する¹⁾⁷⁾⁻⁹⁾。

pHの定義式は、

$$\text{pH} = -\log(\gamma_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+})$$

γ_{H^+} :水素イオンの活量係数、 C_{H^+} :水素イオン濃度

である。

人工すきま腐食試験片¹⁾を用いて、溶出した金属量(溶出した金属イオンの電荷の量に相当する電荷量:Qで表す)に対応するすきま内溶液のpHの測定結果を図3. 1-3⁷⁾に示すが、同じ溶出金属量に対して、すきま外部の溶液中の塩化物イオン濃度が高いほどより低い値を示している。

定義式において、 $\gamma_{\text{H}^+} \approx 1$ であれば、pHは溶出した金属イオンが加水分解反応により生成した水素イオンの量(濃度)に対応して決まることになる。従って、同一のQの値に対しては、同一のpHが対応すべきである。

図3. 1-3の結果をpHの定義式と照合すれば、塩化物イオンによって、活量係数が影響されていることが推定される。

濃厚塩化物溶液において、塩化物イオンが水素イオンの活量係数に作用する機構は、塩化物イオンに配位する水が増加し、「自由な水」が減少して、単位水体积当たりの水素イオン濃度(単位の水に溶解している水素イオンの量)が上昇することに起因する⁸⁾。

人工すきま内に溶出した金属イオンの電荷に対する電気的中性条件を満たすために、すきま外部に存在する塩化物イオンは、すきま内の溶液に濃縮する。溶出した金属イオンが塩化物イオンとともに、以下のようにヒドロキシクロライドが生成することを仮定する⁷⁾。



上式で規定される濃縮度:zを取り込んで、すきま外の溶液の塩化物イオン濃度に対応し、溶出した金属イオン量(電荷量)に基づいて観測されるすきま内溶液のpHを次式により規定することができる⁷⁾。

$$\text{pH} = a - bz - \log Q \quad a, b: \text{定数}$$

図3. 1-3⁷⁾が上式の関係を示している。一個の金属イオンにz個の塩化物イオンとm個の水分子が配位する。

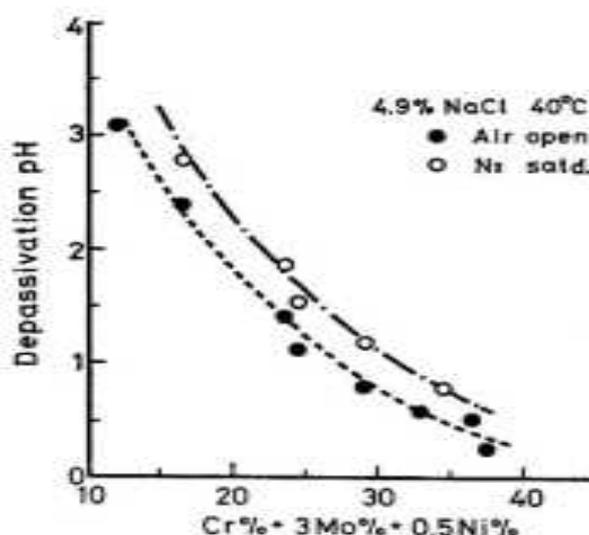


図3. 1-2 pH d に及ぼす合金成分の影響

塩化物イオンの濃縮度(配位数)に対応して、水分子の配位数が増加すると、すきま内溶液における「自由な水」は減少する。その結果、水素イオンの活量係数は増加するので、それに対応してpHは低下する⁷⁸⁾。

塩化物イオンの濃縮度: z とすきま外の溶液中の塩化物イオン濃度: $[Cl^-]_{out}$ との間には、次式が成立する⁷⁾。

$$\log z = c + d \log [Cl^-]_{out} \quad c, d: \text{定数}$$

溶出した電荷量(Q)に基づいてpHを計算すると、実測値に比較して計算値が低い値になる⁷⁾。これはすきま内部でカソード反応として水素イオン還元反応が形成されることによっている。

Cr^{3+} の塩化物イオンとの錯化合物生成を仮定し、反応の平衡定数に基づいて溶液のpHを算出する場合、イオン強度の高いすきま内溶液に相当するような組成の溶液では、水素イオンの活量係数の効果をくり入れないと、低いpH値において計算値は測定値との間にずれを生ずる(図3. 1-4⁹⁾)。

先に述べた孔食、すきま腐食が形成される条件をそなえた部位において、上記のpH低下機構により、液性が酸性に転化すると、初期状態では不動態であった部位が活性態としてアノードを形成する。アノード部位の外部はカソードを構成する。アノードと仮定される

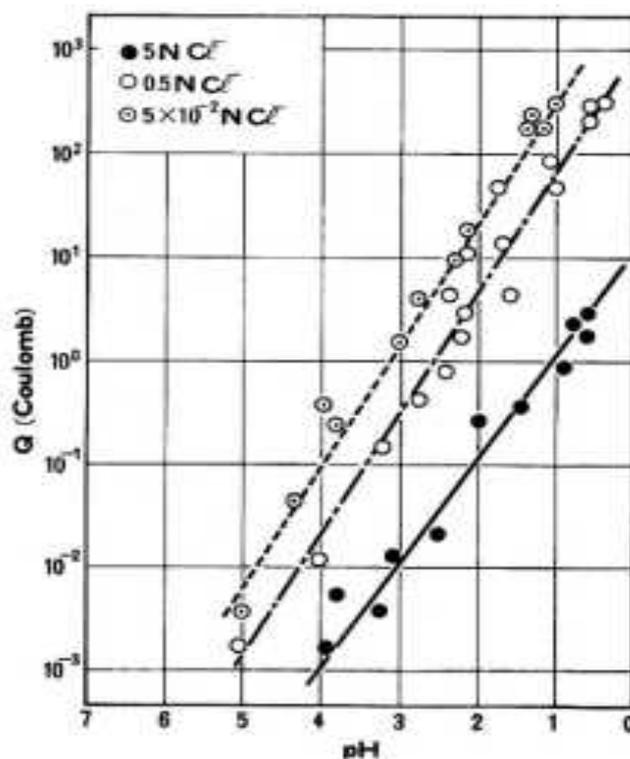


図3. 1-3 すきま内溶液のpHと電荷量の間

部位の溶液のpHが pH_d より低い値に到達すると、孔食、すきま腐食として成長を開始する。流れた電流値からpit深さを計算することができる²⁾。

人工海水液滴を滴下した単軸引張り試験片を用いたType304のSCC試験において、割れ先端の溶液のpHは1.3と推定されている¹⁰⁾。

環境のpHが当該ステンレス鋼の pH_d より低い(または低くなった)場合は、孔食、すきま腐食は成長せず、全面腐食になり、前駆腐食形態が存在しないためにSCCは誘起されない⁶⁾。

Type304とType316Lの塩化物イオン濃度—pHダイアグラム上に示した腐食形態(図3. 1-5)⁶⁾は、低pH環境では、SCCが発生する領域は狭いことが判る⁶⁾¹¹⁾。

Type304試験材表面にスクラッチを入れて再不動態化挙動を解析した。

< -210 (mV vs SCE) では完全に再不動態化した、-110 (mV vs SCE) では、孔食を発生し、-10 (mV vs SCE) では孔食から微細割れが発生した。孔食、すきま腐食がSCCを誘起する限界腐食深さは、< 1 mmである⁵⁾。

(孔食、すきま腐食を発生する電気化学的機構は、平成25年度報告書に詳述されている)

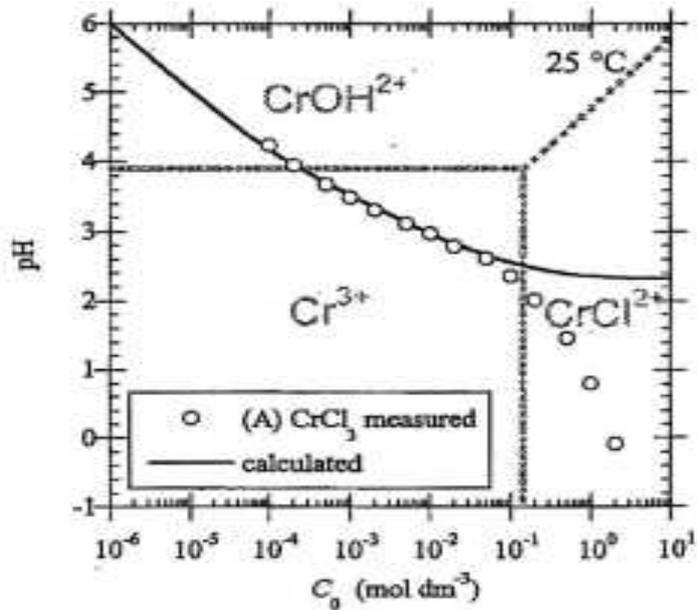


図3. 1-4 CrCl₃溶液の平衡状態図とpHの計算

3. 1. 3 SCCの発生・成長

中性塩化物環境において発生するSCCは、図3. 1-6¹²⁾に示す不動態皮膜破壊から孔食(またはすきま腐食)発生過程を経て最終的に割れ形態を示す腐食である。

SCCとして形成される腐食形態は割れがマトリックスの粒内を伝播するTGSCC (transgranular stress corrosion cracking)と粒界を伝播するIGSCC

(intergranular stress corrosion cracking)に大別され、さらに、これらが混合する場合がある。図3. 1-7は典型的なTGSCCとIGSCCの割れ形態である¹³⁾。

塩化物イオン環境で発生するSCCは、割れ先端をアノードとする活性溶解により割れが成長する活性溶解割れ(active path corrosion, APC)である。この意味で、APC型SCCにおける応力は、割れの伝播を助成する効果を負っているのみであるから、水素脆性割れのように、応力主

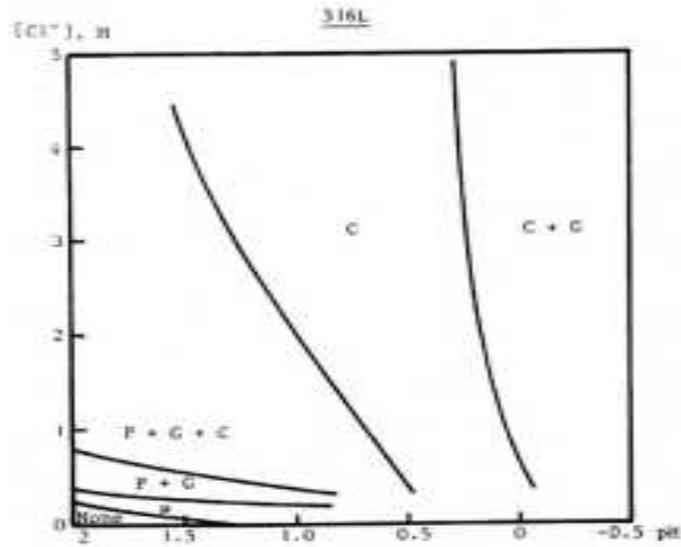


図3. 1-5 Cl⁻イオン-pHダイアグラム上の腐食形態

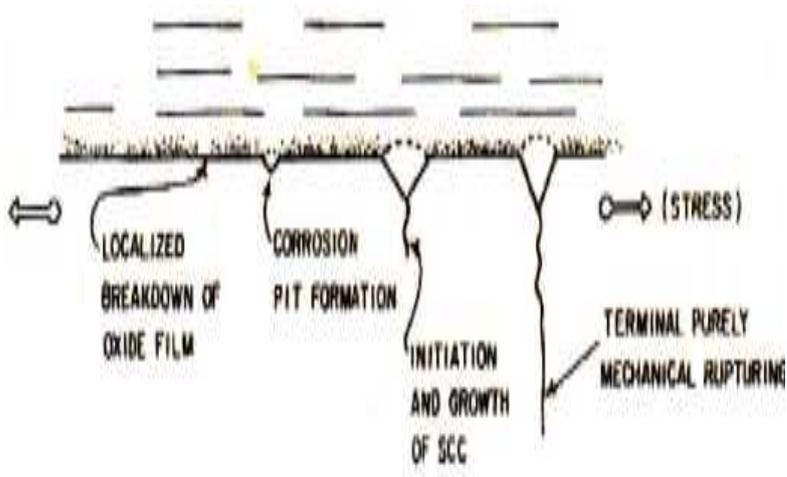
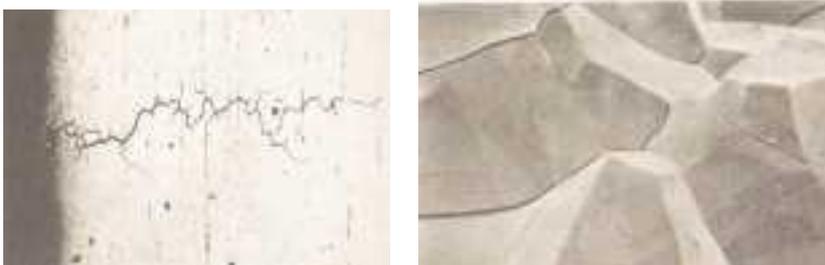


図3. 1-6 孔食発生からSCCの形成に至る過程



(a)



(b)

図3. 1-7 SCCの破面形状

(a)粒内割れ(TGSCC) (b)粒界割れ(IGSCC)

導型の割れに対比して、本質的な機構は割れではない¹⁴⁾¹⁵⁾。

SCCは、発生する電位域が存在する(図3. 1-8)⁶⁾。粒界割れは、粒界腐食におけるCr欠乏層機構に対応する⁴⁾¹⁶⁾。

キャニスタ環境で生成するCr欠乏層は溶接部位(熱影響組織、溶着組織)において形成される機構と可能性は低い

が中性子または γ 線により形成される機構がある。図3. 1-8のSCC発生電位域に対応して、Cr欠乏層起因の割れ領域はFlade電位近傍の電位域が相当する。貴の電位を形成する過氧化物(例えば、スイミングプールの天井支持材に発生したSCCの場合、HOClが結露に含有されていた)が存在するような場合⁶⁾¹⁷⁾を除き、キャニスタ環境では貴の電位域に相当

する環境条件は形成されない。

原子力発電関連施設において観察された最も多数の割れ形態はオーステナイトステンレス鋼の溶接部近傍におけるIGSCCである¹⁸⁾。

3.1.4 SCC試験法

SCC試験は、

- (1) 試験環境の設定
- (2) 試験応力の設定

が必要であるが、通常は、試験応力を負荷するまたは試験応力を規定するための試験片形状または応力負荷法を選択し、試験目的に適合する環境において試験を行う。応力負荷法と試験環境がJIS G 0576に規定されている42%MgCl₂溶液を用いる試験は、SCC試験において例外的な試験法である。同試験法を用いた試験の評価結果は実環境におけるSCC感受性との対応関係が認められない⁴⁾。

また、42%MgCl₂沸騰溶液を用いた試験結果では、割れ起点において孔食の先行が認められないとされている¹³⁾¹⁹⁾。

応力負荷法には、基本的に3種類の試験片形状および試験法がある¹²⁾。

- (1) 平滑試験片(図3.1-9)
- (2) 破壊力学試験片(図3.1-10)
- (3) 定歪試験法 : CSRT(constant strain rate test)またはSSRT(slow strain rate test)

これらの試験片または試験法を選択し、試験目的に適合する環境を設定してSCC試験は行われる。試験環境は、

- (1) JIS G 0576の規定のように、フラスコ内の溶液、またはオートクレーブを用いて高温高圧水または溶液中に試験片を浸漬する、
- (2) JIS Z 2371 に規定する塩水噴霧試験に類似して、試験片に試験液を噴霧する、
- (3) 試験片表面に、液滴を滴下または液滴を形成するために塩化物等をデポジットする(図3.1-11)²⁰⁾²¹⁾、
- (4) 試験片表面に試験溶液を吸い上げ(wick), 溶液成分の析出層を形成するウイックテスト法(wick test)(図3.1-12)²²⁾、

等の方法で設定する。

通常、SCC試験は(1)の方法で行われている。

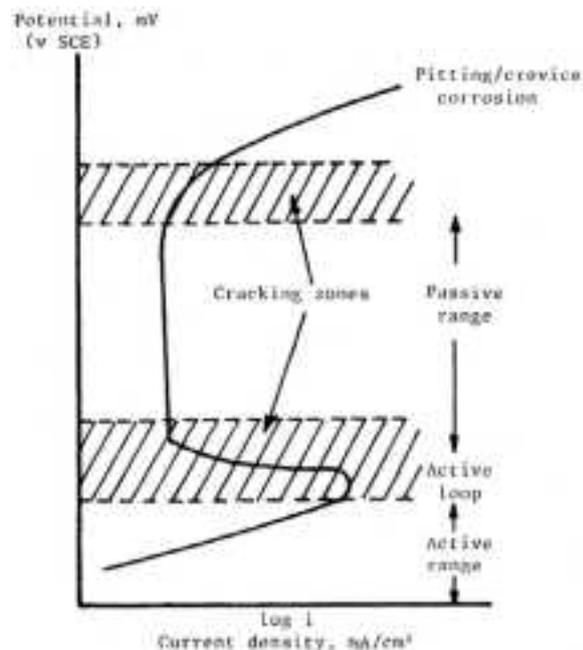


図3.1-8 SCC発生電位域(斜線部分)

試験方法(3)及び(4)は試験片表面に塩化物の殻(crust)を形成することにおいて、試験環境の苛酷度は同等である。

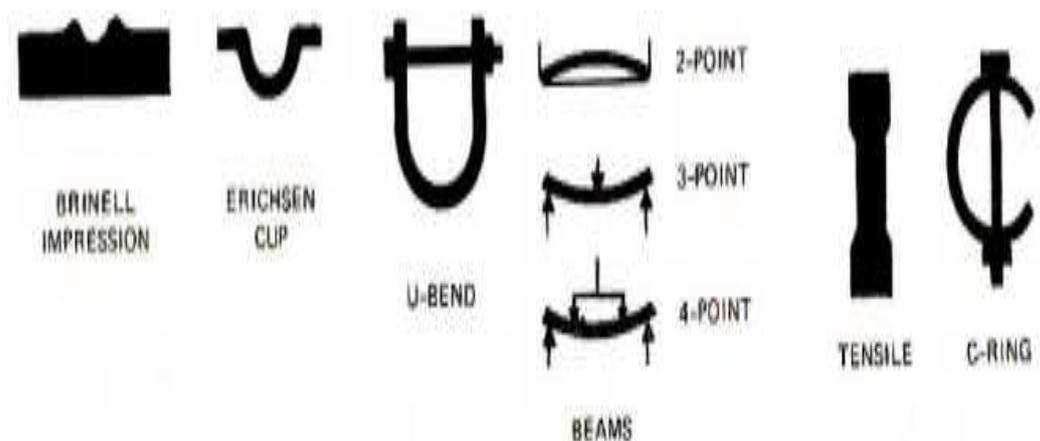


図3.1-9 SCC試験片(平滑試験)

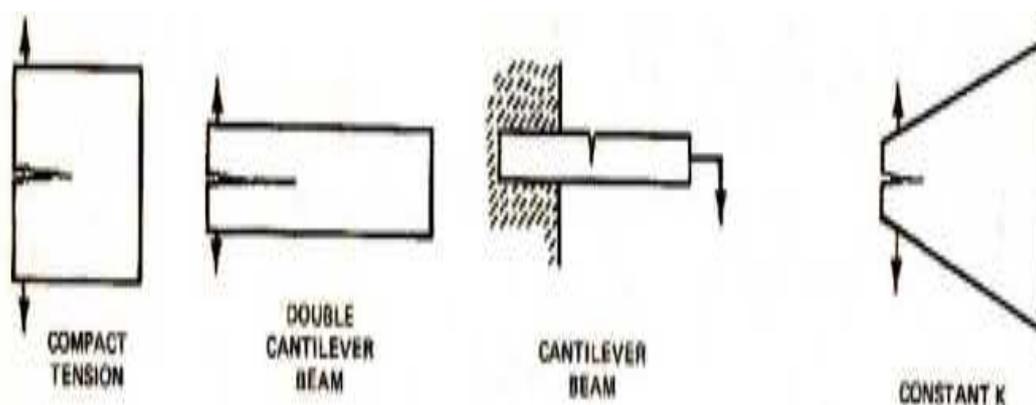


図3.1-10 SCC試験片(破壊力学試験)

3種類(オートクレーブ試験、液滴滴下法、ウイックテスト法)のSCC試験方法では、液滴滴下法において、塩化物の殻が形成される場合は最も厳しい試験環境を形成する²¹⁾。

C-リング試験片¹²⁾を用いて、液滴滴下試験法で行った結果では、Type316の割れ発生限界温度は30℃であった²¹⁾。また、UNS S31260およびUNS 32654を試験した結果では、定荷重試験では割れを発生しなかったが、CT(compact tension)試験片(図3.1-11)を用いた場合¹²⁾²³⁾は、割れを発生した²⁴⁾。

JIS G 0576によるSCC試験結果は実環境におけるSCC事例に対応していない。JIS G 0576の試験結果では、割れ発生時間が、Type304=Type316であるが、ウイックテストでは、Type304<Type316で、実環境におけるSCC感受性に対応している。

U-曲げ(U-bend)試験片を用いて、Type304、304L、316Lおよびこれらの溶接材のSCC試験を行った。人工海水を散布して、人工海水塩をデポジットさせ、40、85、120℃に保持した。SCCは40℃においてのみ発生した²⁵⁾。

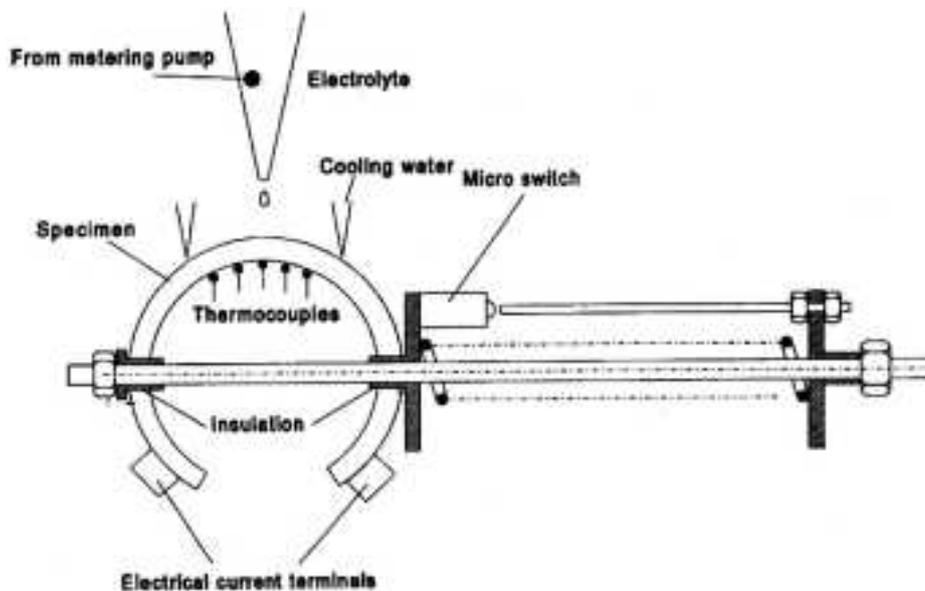


図3.1-11 液滴滴下・蒸発試験法

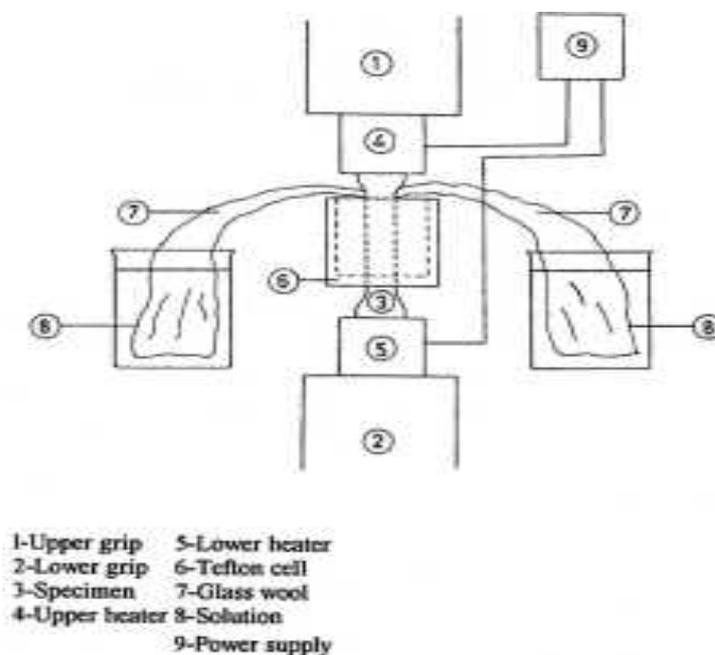


図3.1-12 ウィック テスト(wick test)法

3種類の塩化物溶液(MgCl₂, CaCl₂, LiCl)中で、Type304のSCC試験を行った。溶液のpHの影響は、MgCl₂溶液のみ認められた。カチオンの影響は大きく、Li⁺、Ca²⁺、Mg²⁺の順でSCC感受性は高くなる²⁶⁾²⁷⁾。

20%NaCl溶液に少量のFeCl₃・6H₂Oが添加されると、Type304のTGSCC感受性が高くなる²⁸⁾。

中性の塩化物環境において、粒界に形成されたCr欠乏層に起因するIGSCCは、発生起因機構が粒界腐食と共通である。

Cr欠乏層を検出する、JIS G 0580、「ステンレス鋼の電気化学的再活性化率の測定方法」、通称EPR法はIGSCC感受性評価法として適用できる⁴⁾。

EPR法は、原理的には、粒界および粒界近傍のCr欠乏層を検出する動電位法であるが、貴電位まで拡張した分極曲線測定を行うと、析出物の溶解電流が混入する可能性がある¹⁶⁾²⁹⁾。

Type304(C含有量:0.08%)の鋭敏化評価とIGSCCの相関関係を解析した。広い鋭敏化条件において、EPR法による

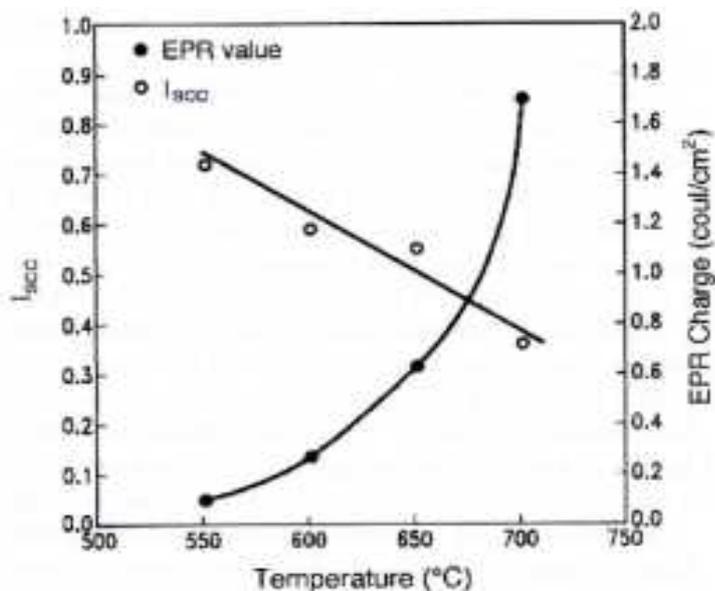


図3. 1-13 EPR電荷量とIGSCC感受性(I_{SCC})の関係

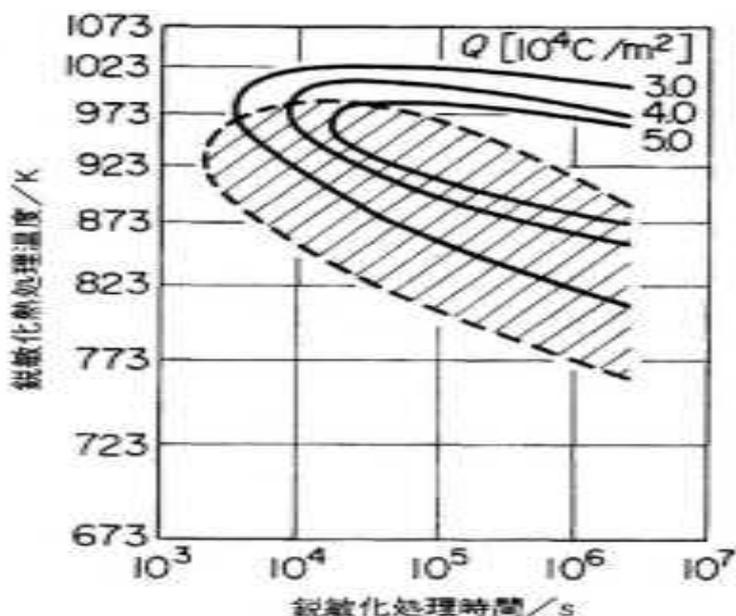


図3. 1-14 硫酸-硫酸銅試験(斜線)とEPR法(Q)による粒界腐食感受性の評価結果の比較

鋭敏化評価とIGSCC感受性には対応関係が認められないことが判る(図3. 1-13)³⁰⁾。高温の鋭敏化では、粒界の欠乏層の幅は大きくなるが、欠乏層におけるCr含有量は相対的に低くならない。逆に、低温の鋭敏化では、Cr欠乏層の幅は小さくなるが、Cr含有量は低くなる。IGSCC感受性は、Cr欠乏層におけるCr含有量が低いほど、高くなる(IGSCCを発生しやすい)ので、低温の鋭敏化はIGSCC感受性を高める³⁰⁾。

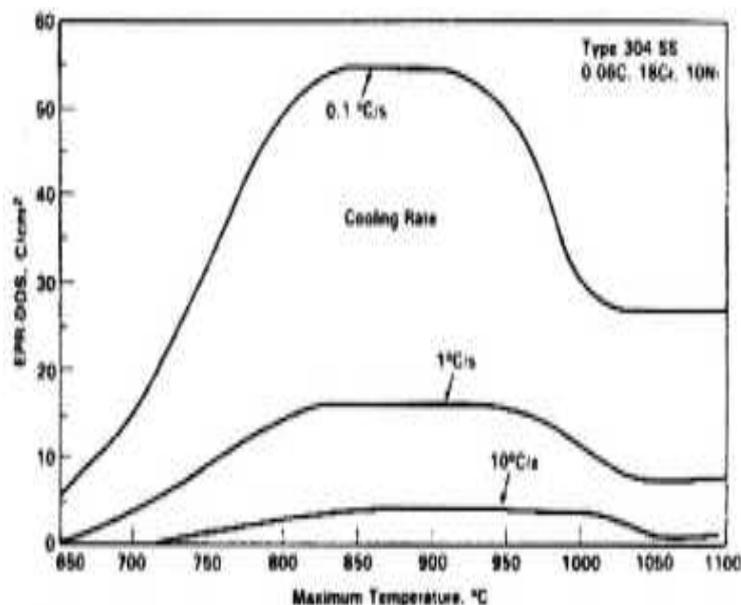


図3. 1-15 粒界腐食感受性に及ぼす加熱温度と冷却速度の影響

鋭敏化したType304のEPR法とCr欠乏層を検出するJIS G 0575(硫酸一硫酸銅試験)の比較試験を行った結果では対応関係は良好ではなかった(図3. 1-14)²⁹⁾。

Type304, Type316の加熱による鋭敏化効果をEPR法を用いて評価した。650-1100°Cの間に加熱された場合、冷却速度が10°C/secであればほぼ鋭敏化しない(図3. 1-15)³¹⁾。

核廃棄物の地中埋設時における格納容器の寿命予測を再不動化電位(Erp)を用いて評価することの可能性を調査した。Erpより数mV貴である電位では孔食、すきま腐食が成長するが、Erpより卑の電位では成長が停止する。このことから、Erpは候補材の寿命予測の指標として用いることができる³²⁾。

1970年代にはSCC感受性を濃厚MgCl₂溶液を用いて評価し、耐応力腐食割れ鋼の開発が行われた。現在、開発された高Si含有鋼は実環境では耐SCC性が低いことが判っている。文献33(1974年)と文献4(2000年)、文献14(1999年)を比較すると、特に、中性塩化物溶液環境のSCC感受性評価を含めたSCC機構研究の進展が理解できる。

3. 1. 5 SCC進展に及ぼす応力の効果

SCCの律速機構はAPCであるが、APCを加速する(割れを進展させる)要因は、負荷応力である¹⁴⁾。SCCにおける負荷応力の作用は、破壊力学(成書³⁴⁾を参照)に基づいて定量的に表示することができる¹²⁾²³⁾。

破壊力学試験片を導入すると、応力拡大係数、K(モード I の K_I) (図3. 1-16)²³⁾を用いて、割れを進展させる下限界 K_I 値である K_{Isc} を定義できる¹²⁾²³⁾³⁴⁾。

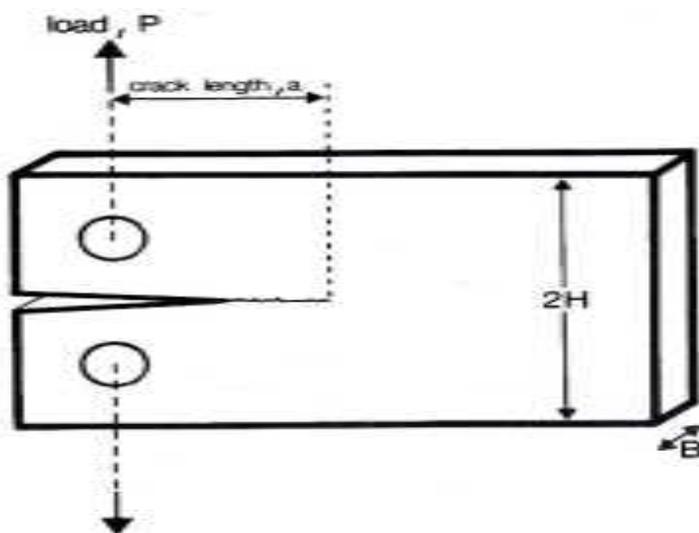
K_{Isc} を基に割れの成長を考えると、孔食、すきま腐食が成長して先行ノッチに対応する形状に到達し、負荷されている応力により形成される応力拡大係数(K_I)が、SCCの成長を開始するための限界値(K_{Isc})を超えると、SCCは成長を開始する(図3. 1-17)¹²⁾²³⁾。

図4-6¹²⁾における孔食(またはすきま腐食)が形成する腐食深さ(図3. 1-16における a に相当する)²³⁾が、与えられた負荷応力の下で、試験材の K_{Isc} を超えるための限界腐食深さに到達しているかがクリテカルな問題になる。

Type304Lの K_{Isc} 値は、 $MgCl_2$ 溶液(130℃)と $NaCl$ 溶液(105℃)を比較すると、前者のほうが低い(図3. 1-18)³⁵⁾。 K_{Isc} は試験環境に影響される。

割れ成長速度(Crack Growth Rate, CGR) (図3. 1-17のStage I の勾配)は温度依存性がある(図3. 1-19)³⁵⁾。

U. S. NRCのパイプ溶接に関するマニュアル³⁶⁾に K 値の計算方法と標準CGRが述べられている。CGRと K の関係を割れ先端の応力



$$K_I = \frac{P \cdot a}{B \cdot H \sqrt{W}} \left(3.46 + 2.38 \frac{H}{a} \right)$$

図3. 1-16 試験片形状と応力拡大係数(K_I)の計算式

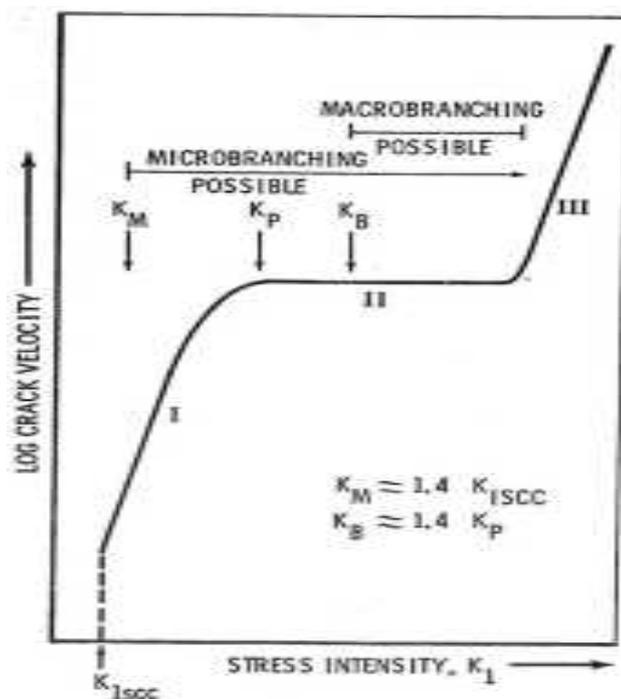


図3. 1-17 CGRに及ぼす K_I 値の効果

場の近似式と割れ先端における金属イオンの溶出を高温の酸化則で近似した式を用いて定式化した結果は、予測結果が実験値にほぼ一致している(図3.1-20)³⁷⁾.

定荷重SCC試験においても、記録される歪量(strain)から割れ進展の状況を解析することができる。

図3.1-21³⁸⁾は、50%CaCl₂溶液(100°C)において行ったType316Lの定荷重SCC試験における歪量の変化を示しており、第1段階はクリープ(creep)による変形、第2段階は割れが生成し、伝播する過程、第3段階は歪速度が増加(断面減少により単位面積当たりの負荷荷重が増加)して、破断に至る過程である。割れ形態が、初期はTGSCC、割れの進展後にIGSCCに変化した。

SCCを誘起する孔食の限界サイズと K_{ISCC} 値が文献(39)にある。

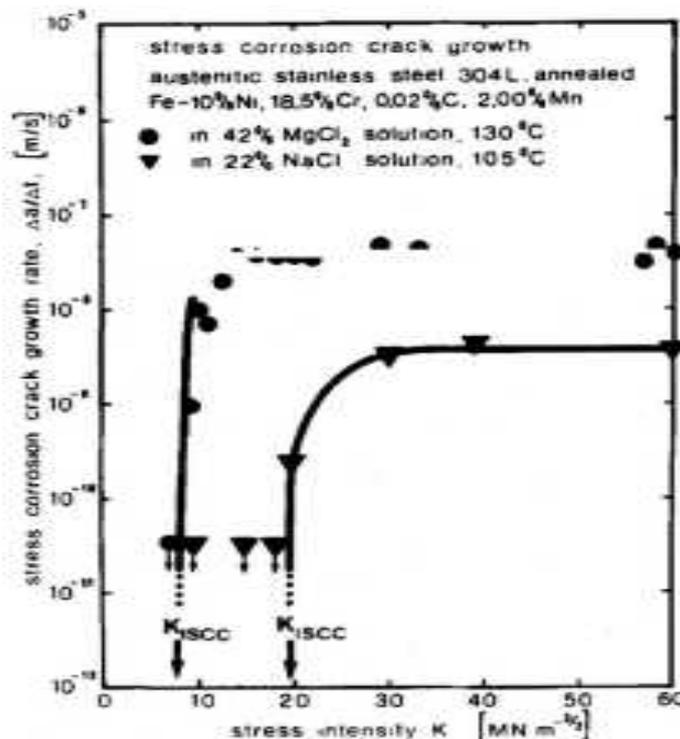


図3.1-18 2種の溶液環境におけるSCC試験結果

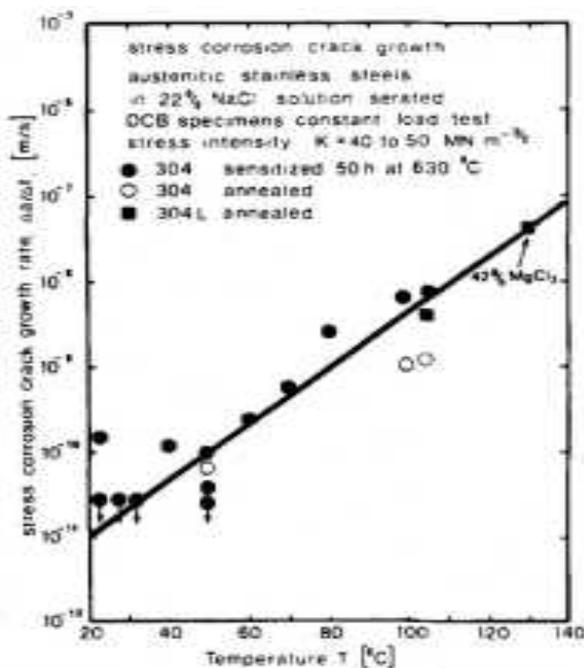


図3.1-19 CGRの温度依存性

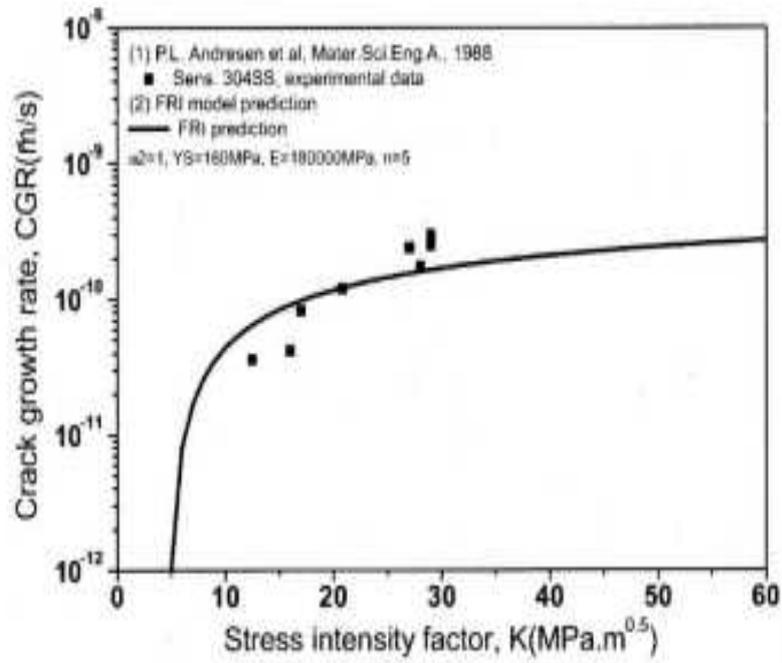


図3. 1-20 CGRと応力拡大係数の関係の計算値と実験値の比較

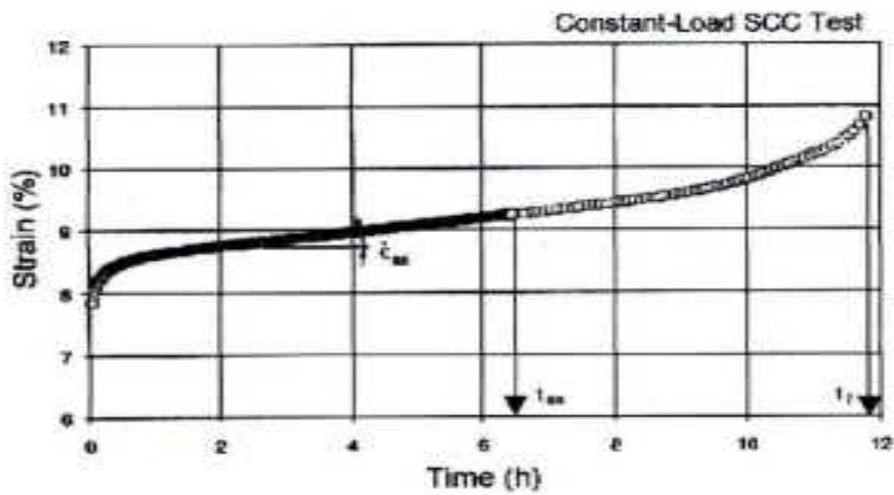


図3. 1-21 定荷重試験における試験片の変形過

引用文献

- (1)小川洋之、伊藤功、中田潮雄、細井祐三、岡田秀弥、ステンレス鋼の隙間腐食の定量的解析、鉄と鋼、Vol. 63、5(1977)、p45.
- (2)N.Sridhar, G.A.Cragolino、Applicability of repassivation potential for long-term prediction of localized corrosion of Alloy 805 and Type 316L stainless steel、CORROSION, 49, 1(1993), p885.
- (3) J.L.Crolet, Discussion of “Numerical simulation of crevice corrosion of stainless steels and nickel alloys in chloride solutions”, CORROSION, 47, 8(1991), p590.
- (4) 腐食防食協会編, 第7章 環境助長割れ, 腐食・防食ハンドブック、p101(2000)、丸善.
- (5) R.Parrott, H.Pitts, Chloride stress corrosion cracking in austenitic stainless steel Assessing susceptibility and structural integrity, BR902, Research Report, Health and Safety Executive2011.
- (6) J.W.Fielder, B.A.Hobson, M.L.Pickett, The stress corrosion cracking behaviour of stainless steel at temperatures below 50°C, European Commission, technical steel research 1998, EUR 18001 CGNA18001ENS_001(1) .
- (7) 小川洋之、伊藤功、中田潮雄、細井祐三、岡田秀弥、ステンレス鋼のすきま腐食におけるすきま内溶液の解析、鉄と鋼、Vol. 66、9(1977)、p109.
- (8) 高橋正雄、濃厚水溶液の熱力学的性質と腐食反応、防食技術、23、12(1974)、p625.
- (9) 深谷祐一、篠原正、ステンレス鋼のすきま内模擬液の溶液特性、材料と環境2007、C306.
- (10) H.Hayashibara, M.Mayuzumi,Y.Mizutani, J.Tani, Effect of temperature and humidity on atmospheric stress corrosion cracking of 304 stainless steel, CORROSION 2008, Paper No.08492.
- (11) S.Torchio, Stress corrosion cracking of Type AISI 304 stainless steel at room temperature ; influence of chloride content and acidity, Corrosion Science, Vol.20, (1980), p555.

- (12) B. F. Brown, Chapter 2 : Test methods and interpretation of test data, NBS Monograph 156 Stress Corrosion Cracking Control Measures, National Bureau of Standard, (1977)、p5.
- (13) 小若正倫, 第6章、6. 1節, 高濃度塩化物溶液中における応力腐食割れ, 金属の腐食損傷と防食技術、アグネ、(1983)、p319.
- (14) J.R.Galvele, 1999 W.R.Whitney Award Lecture : Past, present, and future of stress corrosion cracking, CORROSION, 55,8(1999), p723.
- (15) 篠原正、新谷嘉弘、辻川茂男, 溶解・割れ両速度の競合概念に基づく304鋼塩化物応力腐食割れ臨界温度の解釈, 材料と環境、46、11(1997)、p695.
- (16) 久松敬弘、小川洋之, ステンレス鋼の局部腐食—第2部 粒界腐食, 鉄と鋼、63、5(1977)、p585.
- (17) 森田茂, 各種熱処理を施したオーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れ, 日本金属学会誌、25、(1961)、p675.
- (18) J.Wale, Crack characterization for in-service inspection planning—An update, SKI Report 2006:24, May 2006.
- (19) H.H.Uhlig and J.Lincoln,Jr, Chemical factors affecting stress corrosion cracking of 18-8 stainless steels, J.Electrochem.Soc.,105, 6(1958), p325.
- (20) Unni Steinsmo,J.M.Drugli, Assessment of susceptibility to chloride stress corrosion cracking of highly alloyed stainless steels. Part I : Drop evaporation test method, CORROSION97,Paper No.193.
- (21) H.Andersen, P-E.Arnvig, W.Wasieleska, L.Wegrelius,C.Wolfe, SCC of stainless steel under evaporative conditions,CORROSION98 Paper No.251.
- (22) N.Cansever, A.F.Cakir,M.Urgen, New Accelerated test for studying the susceptibility of stainless steels to chloride stress corrosion cracking under salt crust, Corrosion Science,01/1996, 38(11), p2043.

- (23) M.O.Speidel, Stress corrosion crack growth in austenitic stainless steel, CORROSION, 33, No.6,(1977), p199.
- (24) J.Tani, M.Mayuzumi, T.Arai, N.Hara, Stress corrosion cracking growth rates of candidate canister materials for spent nuclear fuel storage in chloride-containing atmosphere, Materials Transaction, Vol.48, No.6(2007), P1431.
- (25) M.Bayssie, D.Dunn, A.Csontos, Evaluation of austenitic stainless steel dry storage cask stress corrosion cracking susceptibility, U.S.NRC, Package ML092330013.
- (26) K.C.Thomas, H.M.Ferrari, R.J.Allio, Stress corrosion cracking of Type 304 stainless steel in chloride environments, Corrosion, 20, 3(1964), p89t.
- (27) T.E.Truman, The influence of chloride content, pH and temperature of test solution on the occurrence of stress corrosion cracking with austenitic stainless steel, Corrosion Science, Vol.17, (1977), p737.
- (28) C.Edeleanu, Transgranular stress corrosion in chromium-nickel stainless steels, Journal of the Iron and Steel Institute, 173, 2(1953), p140
- (29) 梅村文夫、川本輝明、電気化学的再活性化法(EPR法)による鋭敏化度の評価、日本金属学会報、22、10(1983)、p895.
- (30) P.Muraleedharan, J.B.Gnanamoorthy, P.Rodriguez, Comparative study : Degree of sensitization and intergranular stress corrosion cracking susceptibility of Type304 stainless steel, CORROSION, 52,10(1996), p790.
- (31) S.M. Bruemmer, L.A. Charlot, D.G. Atteridge, Sensitization development in austenitic stainless steel –Measurement and prediction of thermomechanical history effects, CORROSION, 44, 7(1988), p427.
- (32) D.S.Dunn, G.A.Cragolino, N.Sridhar, An electrochemical approach to predicting long-term localized corrosion of corrosion-resistant high-level waste container materials, CORROSION, 56,1(2000), p90.
- (33) 小若正倫, ステンレス鋼および高ニッケル合金の応力腐食割れに関する最近の発展, 鉄と

鋼、60, 3(1974), p105.

- (34) 國尾武、中澤一、林郁彦、岡村弘之, 破壊力学実験法, 朝倉書店、1984年6月.
- (35) M.O.Speidel, Stress corrosion cracking of stainless steels in NaCl solutions, Metallurgical Transaction A, Vol.12A, 5(1981), p779.
- (36) W.S.Hazelton, W.H.Koo, Technical Report on Material selection and Processing Guidelines for BWR Coolant Pressure Piping Final Report, U.S.NRC NUREG-0313 Rev.2 U.S.NRC,(1988).
- (37) T.Shoji, Z.Lu, H.Murakami, Formulating stress corrosion cracking growth rates by combination of crack tip mechanisms and crack tip Mechanics and crack tip oxidation kinetics, Corrosion Science, 52(2010), p769.
- (38) H.Leinonen, Stress corrosion cracking and life prediction evaluation of austenitic stainless steels in calcium chloride solution, CORROSION, 52, 5(1996), p337.
- (39) T.Ahn, S.Depula, J.Solis, T.Mintz, H.Jung, R.Pabalan, K.Lee, R.Einzigler, An evaluation of stress corrosion cracking(SCC) of stainless steel canister in marine environment for long-term dry storage of spent nuclear fuel, Exrtended Storage Collaboration Program(ESCP) Meeting, 2011.

3.2 大気側からのオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの発生条件

3.2.1 実機における外面応力腐食割れ(ESCC と略す)の発生温度範囲

SUS304 や SUS316 およびこれらの L グレードの汎用オーステナイト系ステンレス鋼製の機器や配管が、ESCC の発生することは、1980 年代より知られており、実機での事例調査が幾つか行われている。中原¹⁾は、この種の事例を収集、解析しステンレス鋼の ESCC は、表 3.2-1 に示す 2 つのタイプのあることを指摘した。

表 3.2-1. ステンレス鋼の外面応力腐食割れの分類とその特徴¹⁾

タイプ	名称	形態	温度	発生部の特徴	鋭敏化
I	塩化物イオン濃縮型	すきま腐食を起点とする粒内型応力腐食割れ	70℃～130℃程度(内面側温度)	構造的なすきま部(保温材や当て板下部)	なし
II	鋭敏化型	粒界型応力腐食割れ	常温(50℃以下)	開放面(非すきま部)で鏡板や溶接部に多い	あり(10%シュウ酸エッチで溝状組織、EPR 試験で5%以上)

この検討では、装置の内部温度が 70℃以上で上限は 130℃で、塩化物イオンに起因する粒内型応力腐食割れが発生するとしている。

鋭敏化型の SCC に関しては、大気中での事例を含めて収集し、電気化学的再活性化法(EPR 法)による検討を行った。その結果を編集して図 3.2-1 に示す²⁾。これより、鋭敏化に起因する再活性化率は 5%以上で発生の可能性のあること、およびその値が 15%程度になると、ばらつきはあるが粒界割れの発生がほぼ 100%になることが明らかとなった。

キャニスタにおいても、製作後確認のために鋭敏化を EPR 試験で評価して、大気環境中からの粒界型応力腐食割れ感受性のないことを確認することが必要ではないかと考える。

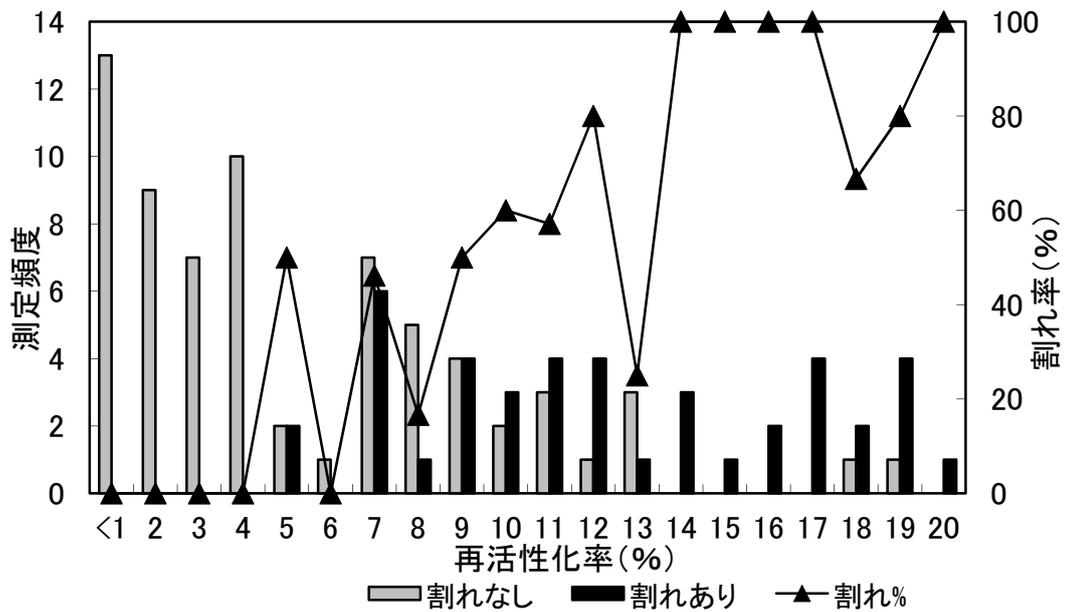


図 3.2-1. オーステナイト系ステンレス鋼の粒界割れ事例での EPR 法による再活性化率測定結果²⁾

その後、川本らの調査³⁾では、国内各社での ESCC 事例を収集し、その発生条件をより広範囲で検討した。その代表的な結果を編集して図 3.2-2 に示す。

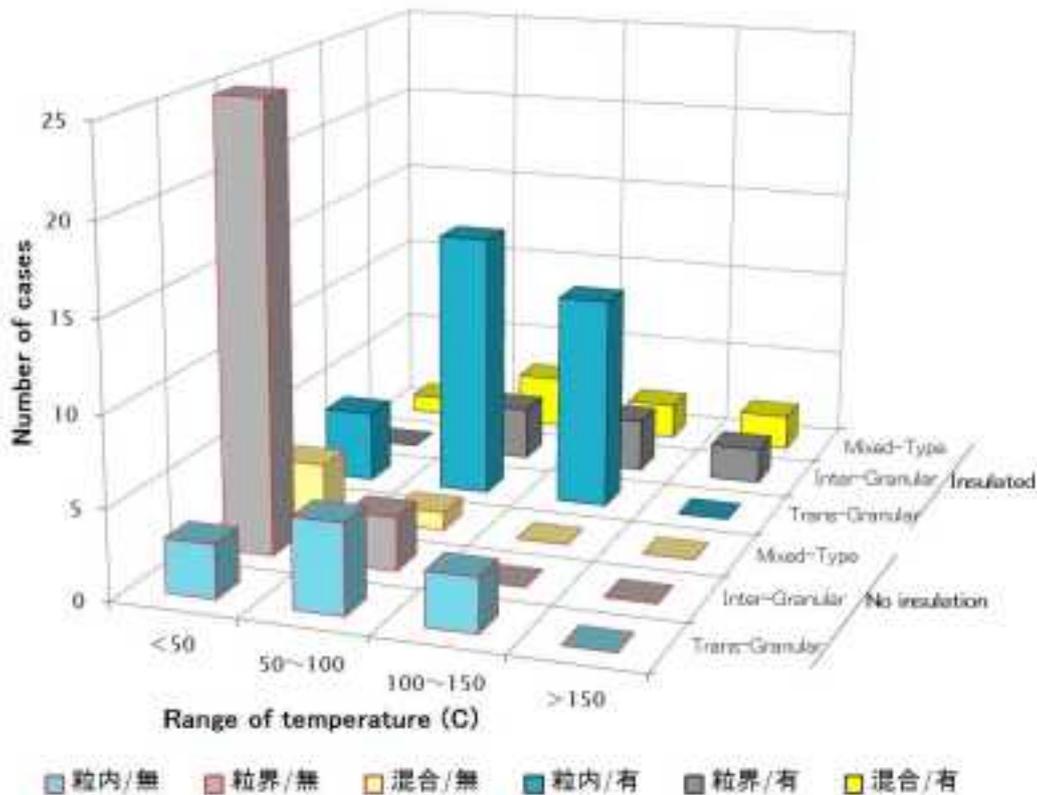


図 3.2-2. ステンレス鋼の外面応力腐食割れの事例収集結果³⁾

この結果では、保温材下で粒内型応力腐食割れが、内部流体温度 50℃以上 150℃以下の範囲で主に発生していることが明らかである。また、保温材のない状態で粒界型応力腐食割れが内部流体温度 50℃以下で主に発生することも明らかである。以上の傾向は、表 3.2-1 の結果と整合性がある。

ただし、図 3.2-2 の結果では、保温材下で 50℃以下でも、粒内型応力腐食割れの発生する事例の、件数は少ないが存在することや、保温材が存在しない状態でも、主に 50℃以上 150℃以下の範囲で、粒内型応力腐食割れの発生する場合のあることが知られる。

保温材下腐食ではないが、冷却水環境中でステンレス鋼の SCC の発生条件を主に大久保が検討している⁴⁾。この結果では、SCC の発生下限界温度は、内部流体温度で約 70℃とされている。また、冷却水の沖合の塩化物濃度は低い場合でも、SCC 周辺の付着物は、最低でも 100ppm の塩化物イオンを含んでいたことが明らかにされている。

保温材下の ESCC に関しては、図 3.2-3 に例を示すウィック (Wick) 試験⁴⁾で、保温材の種類による SCC 発生の感受性を評価する試験が行われ、図 3.2-4 に示す保温材成分の基準⁴⁾が定められている。

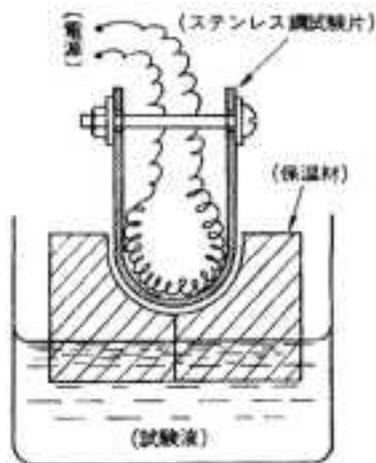


図 3.2-3. ウィック試験の例 4)

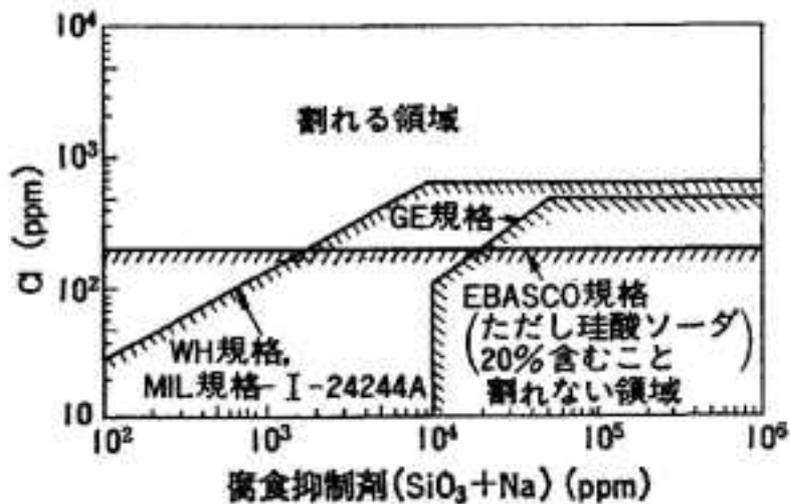


図 3.2-4. 保温材下 ESCC を防止するための保温材中の塩化物イオン濃度と Na、SiO₃ 量の関係 4)

保温材下 ESCC に関しては、塩化物イオンが加速因子となり、ケイ酸やナトリウムが抑制成分となることが明らかにされている。

以上の種々の検討結果より、塩化物イオンに起因する粒内型応力腐食割れは、実際の機器では 50℃から 150℃の範囲で生じていることが明らかである。ただし、例外的に 50℃以下でも粒内型応力腐食割れの発生する場合のあることも明らかである。また、ステンレス鋼が鋭敏化した状態では、高温より常温で割れ事例の多いことも明らかである。

3.2.2 実験室での ESCC の発生条件検討

汎用のオーステナイト系ステンレス鋼の ESCC に及ぼす塩の種類、温度、相対湿度の影響を庄司ら 5)6)が検討している。試験は、U ベンド試験片の曲げ部に、種々の塩の溶液を 6 点滴下し、乾かした後に所定の温度、相対湿度の環境に保持し、所定期間後に SCC

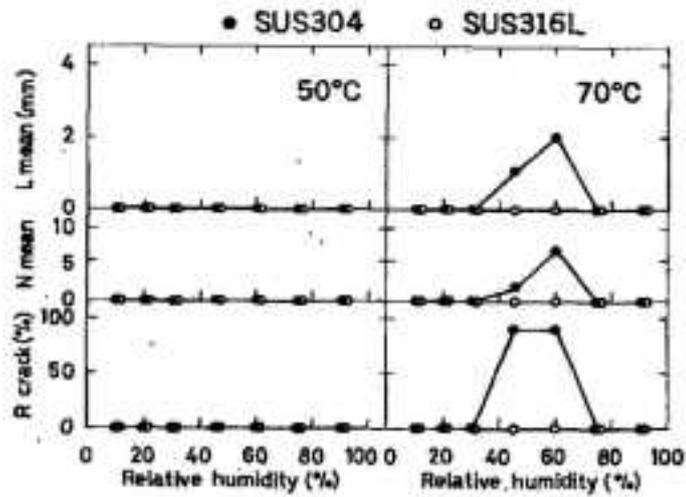


図 3.2- 5 . NaCl 溶液を滴下した条件での ESCC に及ぼす相対湿度と温度の影響
(Rcrack : SCC の生じたスポットの割合、Nmean : スポットの SCC の数の平均、
Lmean : SCC 長さの平均) ⁵⁾

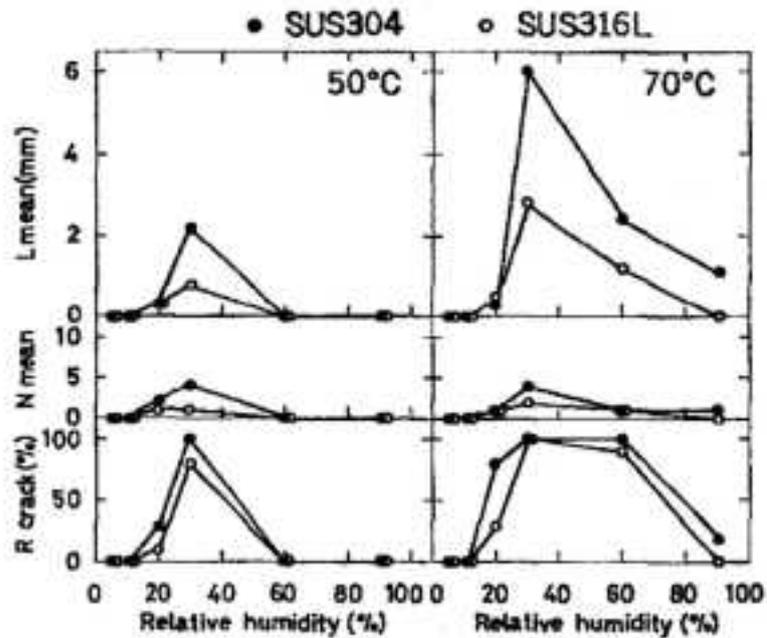


図 3.2- 6 . MgCl₂ 溶液を滴下した条件での ESCC に及ぼす相対湿度と温度の影響 ⁵⁾

を含む割れの程度を評価した。その結果の代表例を図 3.2- 5、図 3.2- 6 および図 3.2- 7 に示す。

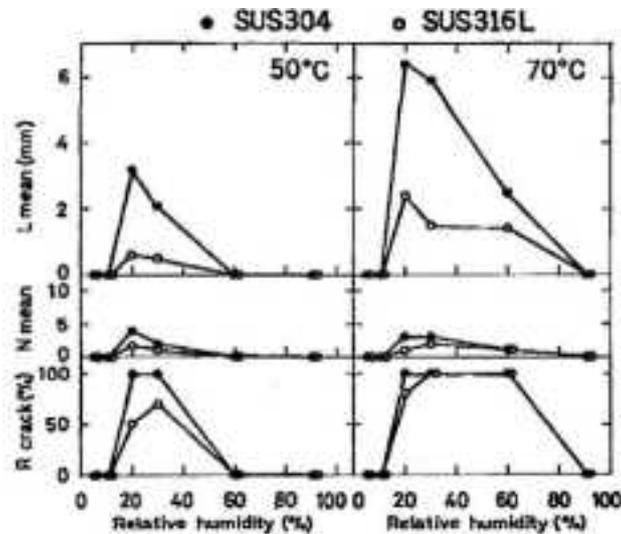


図 3.2-7. 人工海水溶液を滴下した条件での ESCC に及ぼす相対湿度と温度の影響⁵⁾

これらの結果より、塩化物イオンもそのカチオンの種類により SCC の発生する相対湿度や温度の範囲が大きく異なること、SCC は NaCl に比較して MgCl₂ の方が、発生範囲が広く低い相対湿度の範囲で SCC の発生しその発生程度も著しいこと、および人工海水を滴下した場合の割れ挙動は MgCl₂ の特徴に類似していることが明らかである。これらの特徴は、各塩の水分との平衡（潮解の生ずる）相対湿度によっていると考えられている⁵⁾。

庄司らは、以上の手法で常温を含め、SCC 発生への塩の種類や相対湿度の影響を検討した⁶⁾。

この結果より、常温でも塩の種類により結露する相対湿度以上で SCC が発生するが、相対湿度の上限があり、それ以上では SCC が発生しなくなること、SCC 発生範囲は ZnCl₂、CaCl₂、MgCl₂ の順に広く NaCl は常温では SCC は発生しないこと、および人工海水の SCC 発生傾向は MgCl₂ と類似していることが明らかである。

これらの結果は、表 3.2-2 に示す各塩の SCC 発生範囲は平衡相対湿度と一致している。これらの条件での飽和塩化物イオン濃度が算出され同表に示されている。結露が生ずる条件では最も塩の濃度が高く、それより相対湿度が上昇すると、結露水の量が増え、塩の濃度は低下する。このため、相対湿度の上昇に伴い、SCC の発生程度が軽度となり、やがて SCC が発生しなくなる。この事実、SCC 発生に必要な塩の濃度の存在を示唆している。

表 3.2-2. 各塩の常温における平衡相対湿度 (Psat)、飽和塩 (Cl) 濃度および液膜厚さ⁶⁾

Chloride	Equilibrium relative humidity (Psat, %)	Saturated concentration (wt% as Cl)	Liquid film thickness (μm) ※
NaCl	75	16	66
MgCl ₂	33	27	35
CaCl ₂	31	29	30
ZnCl ₂	10	42	14
LiCl	11	38	25

※ Chloride deposit amount is 13 μg/mm² as Cl

この結果を受け、屋内プールでの常温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の SCC 現象の解明を目的に、Prosek らが検討を行った⁷⁸⁾。

試験方法は、庄司らの方法と同じである。滴下した塩の種類と金属表面の濃度は、表 3.2-3⁷⁾の通りである。試験したステンレス鋼は、SUS304、SUS316 および、高 Cr 高 Ni ステンレス鋼 2 種類と 2 相ステンレス鋼 4 種類である。試験期間は、最大 10 週間である。

表 3.2-3. 滴下した飽和塩溶液⁷⁾

Salt	Chloride concentration in saturated solution [g/L]	Metal surface	
		Applied chloride [mg]	Chloride concentration [g/m ²]
MgCl ₂	350	23	260
CaCl ₂	400	26	290
NaCl	190	13	140
FeCl ₂	480	16*	NA

* Only 50 %, i.e. 33 μl of the solution was applied

表 3.2-4. 試験に供したステンレス鋼の組成、板厚等⁷⁾

Stainless steel grade		Microstructure (PRE)	Typical chemical composition [wt. %]					Thickness [mm]	Total strain
EN	UNS		Cr	Ni	Mo	N	Other		
1.4301	S30400	Austenite (20)	18	8.4	0.1	0.04		2.9	0.15
1.4404	S31603	Austenite (26)	18	11.4	2.1	0.04		2.9	0.15
1.4539	N08904 ⁽¹⁾	Austenite (36)	20	24.7	4.5	0.04	Cu (1.5)	1.9	0.10
1.4547	S31254	Austenite (46)	20	18.0	6.1	0.20	Cu	2.0	0.10
1.4162	S32101 ⁽²⁾	Duplex (29)	22	1.5	0.3	0.23	Mn (5)	1.4	0.07
1.4362	S32304 ⁽³⁾	Duplex (27)	22	4.8	0.3	0.09		2.0	0.10
1.4462	S32205	Duplex (36)	22	5.5	3.0	0.12		2.0	0.10
1.4410	S32750 ⁽⁴⁾	Duplex (47)	25	7.7	4.0	0.29		3.0	0.15

⁽¹⁾ 904L; ⁽²⁾ LDX 2101; ⁽³⁾ SAF 2304; ⁽⁴⁾ SAF 2507

試験結果の一部を図 3.2-8 に示す。これより、SUS304 は MgCl₂ でも CaCl₂ でも相対湿度 30%以上、30℃以上で SCC の発生すること、これらの条件で湿度を上げると SCC は発生しなくなるが、温度を上げると SCC 発生は継続すること、および SUS316 は、同条件で MgCl₂ では SCC は発生しないが CaCl₂ では SCC の発生することが明らかである。この様に SCC 発生条件に差の生ずる原因については、各塩の相対湿度の条件で、結露状態での飽和塩濃度が異なるためと考えられている。SCC の発生条件は、この飽和塩濃度が SCC 発生に十分である場合に限られているとすると、SCC 発生に必要な塩濃度が推定される。それをまとめて、表 3.2-5 に示す⁸⁾。

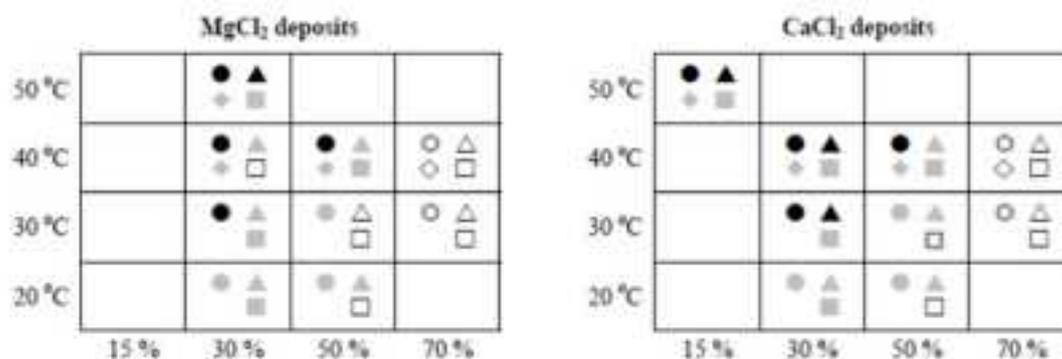


図 3.2-8. オーステナイト系ステンレス鋼に塩化物を付着させた試験の腐食状況の温度、相対湿度におけるまとめ (○ : S30400、△ : S31603、◇ : N08904、□ : S31254. 黒塗 : SCC、灰色塗 : 孔食状腐食、白太枠 : エッチング状腐食、白細枠 : 腐食なし) ⁷⁾

表 3.2-5. SUS304 と SUS316 の表面に塩が存在した場合に SCC の発生する相対湿度範囲と限界塩濃度の関係 (温度が 20、30 および 40°Cにおいて) ⁸⁾

Salt deposits	S30400			S31603		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
MgCl ₂	-	22-44	20-67	-	-	-
CaCl ₂	-	12-49	7-60	-	12-40	7-39
Threshold limit [mol Cl ⁻ / kg H ₂ O]	>14	>10	>7	>14	>12	>12

- ... No danger of SCC

これらの検討は、十分な量の塩が金属表面に存在した状態を仮定している。では、どの程度の塩が金属表面に存在した場合に、SCC が発生し得るかに関しては、白井らの検討がある⁹⁾。試験は、図 3.2-9 に示す定荷重の SUS304 L 製のダンベル型試験片に、人工海水を噴霧し 50°C、相対湿度 35% の恒温恒湿槽に、2000 時間保持する方法で行われた。この際、降伏応力に対する応力レベルをパラメータとした。試験結果を図 3.2-10 に示す。この結果より、応力レベルに関係なく限界塩分濃度は 0.8g/m² (Cl として) であることが明らかになった。

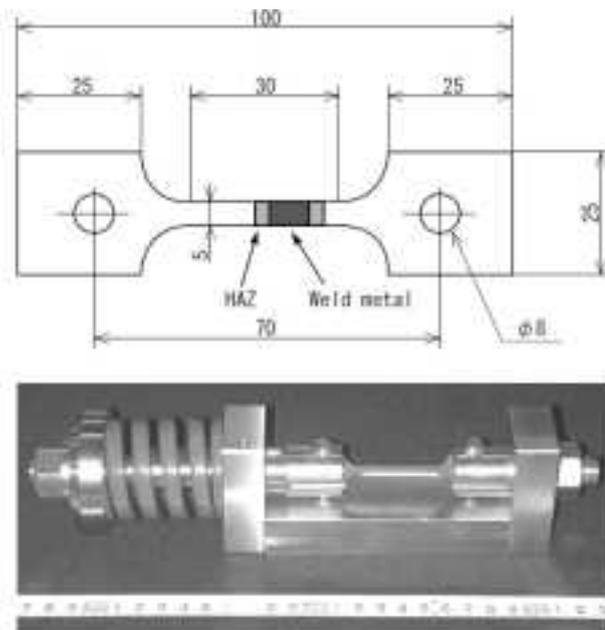


図 3.2-9. 定荷重 SCC 試験用試験片と限界塩分量試験治具の外観 ⁹⁾

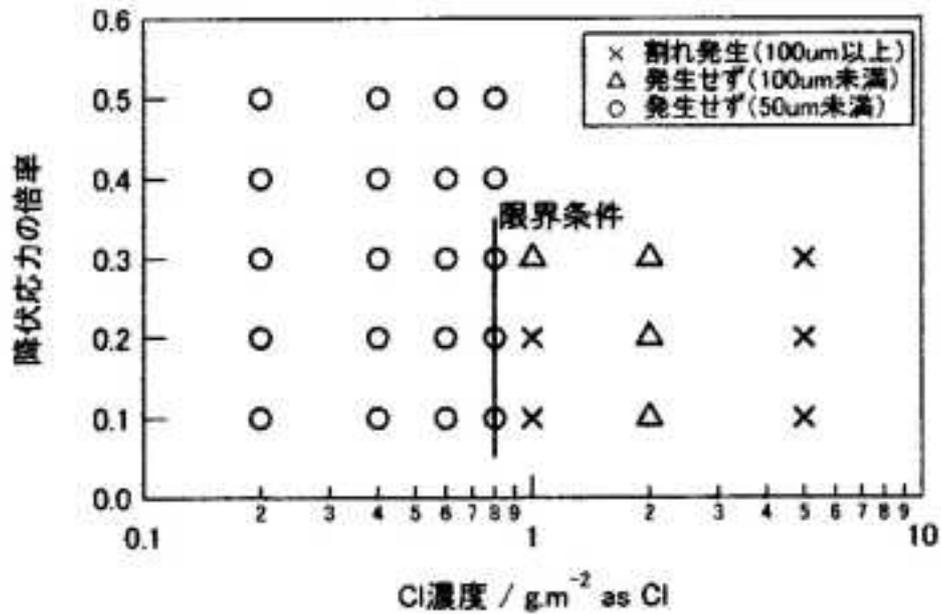


図 3.2-10. 応力と付着塩分量を変化させた試験での SCC 発生の有無
(試験時間：2000 時間)⁹⁾

3.2.3 実際の気候条件でキャニスタ表面に SCC 発生条件が生じ得るか

これに関しては、Mintz らの検討¹⁰⁾がある。この検討では、SUS304、SUS304L および SUS316L の U ベンド試験片の表面に定期的に人工海水等を常温で噴霧し、温度を試験片のみを所定の温度（27℃、93℃および 176℃）に加熱し、35℃で相対湿度 95%の恒温恒湿槽槽に保持する実験を行った。その結果、27℃の条件では、SCC は生じなかったが、93℃および 176℃の条件では SCC が生じた。この原因は、サイクリック温度の変動のある条件で塩水を噴霧したため、低温の温度域で濡れ期間が存在したためと考察されている。

この検討の過程で、図 3.2-11 にて SCC 発生条件を検討結果を考察している。塩化マグネシウムでは、ESCC の限界温度とされる 50℃で潮解した条件となるためには、米国の気象条件では最高の絶対湿度 25g/m³の条件が必要であること、塩化ナトリウムのみでは 60g/m³の絶対湿度が必要であり、米国の気象条件（灰色の○で示した）では現実的でないことが考えられる。

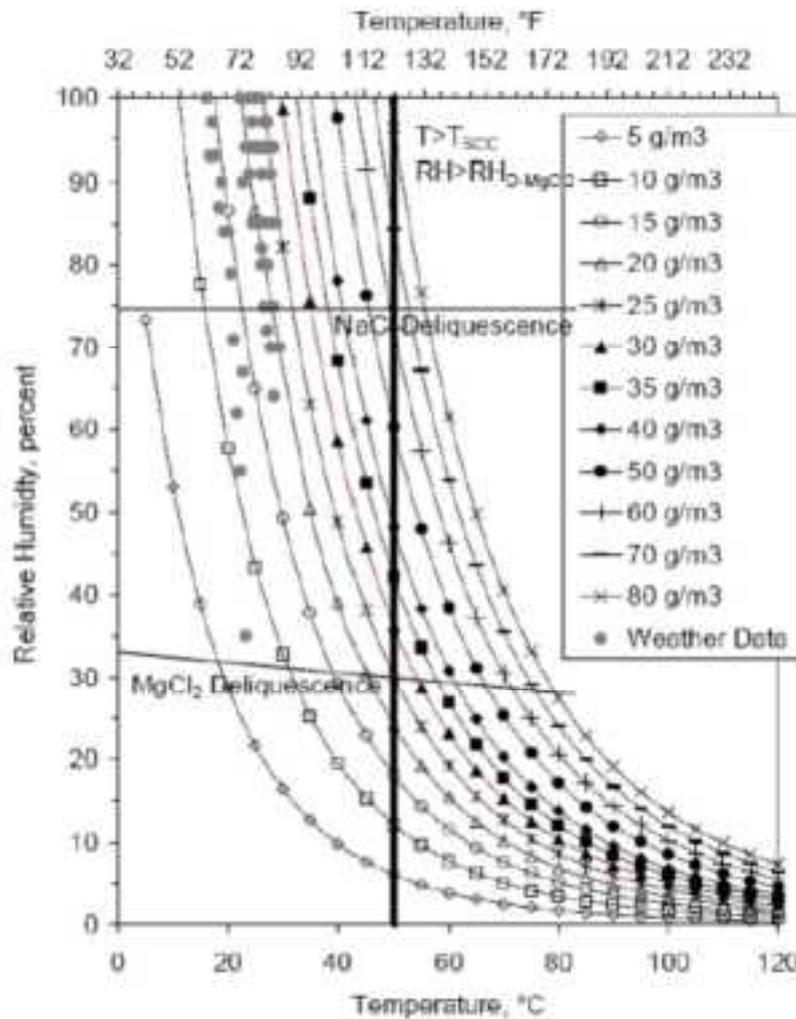


図 3.2-11. 温度、相対湿度および絶対湿度の関係(図中には、ESCC 発生の限界温度 50°C、MgCl₂ および NaCl の潮解限界線、および米国各地の気象データを示した) ¹⁰⁾

これに比較するため、日本の代表的な気象データを図 3.2-12⁹⁾に示す。これより、日本においても絶対湿度は最高でも 25g/m³であることが明らかである。このため、50°Cでは MgCl₂ の潮解が生ずる限界の条件であることが明らかとなった。

室内に設置された高温の垂直壁であるキャニスタ条件での塩分付着量に関しては、亘らの検討が行われている。その結果を図 3.2-13¹¹⁾に示す。これより、キャニスタ条件では 19 カ月の試験で約 3mg/m²の塩分付着量であり、経時的にも増加していない結果が得られた。これは、既述の SUS304L の限界塩分付着濃度 800mg/m²に比較して著しく小さな値である。現状でキャニスタ構造部での塩分付着に関するデータが少ない。このため今後この種のデータが蓄積されることが必要である。

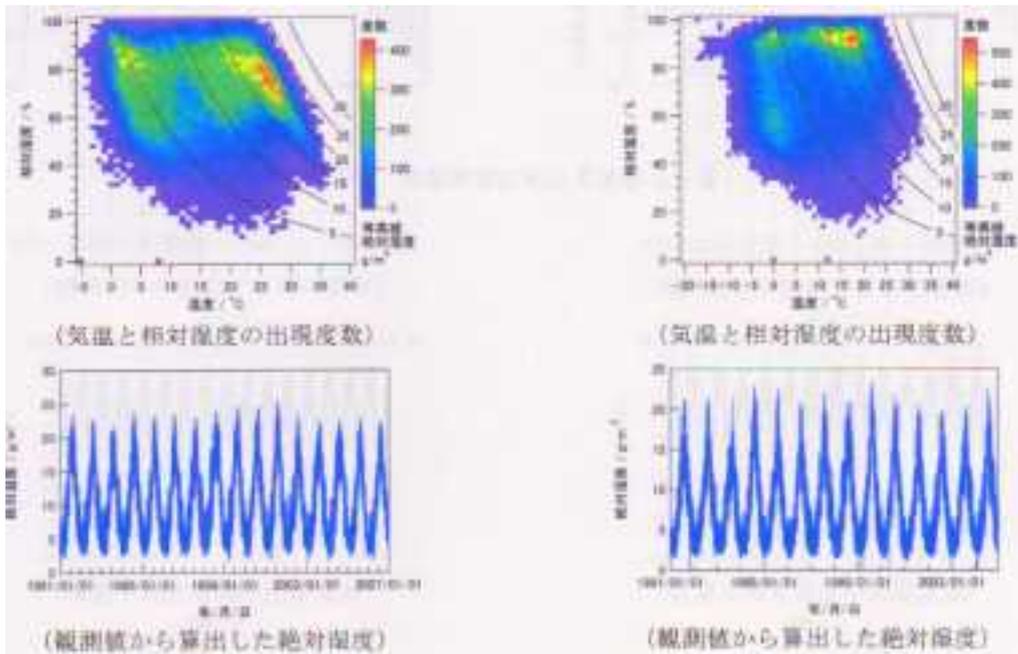


図 3.2-12. 日本の代表地点における気象データ⁹⁾

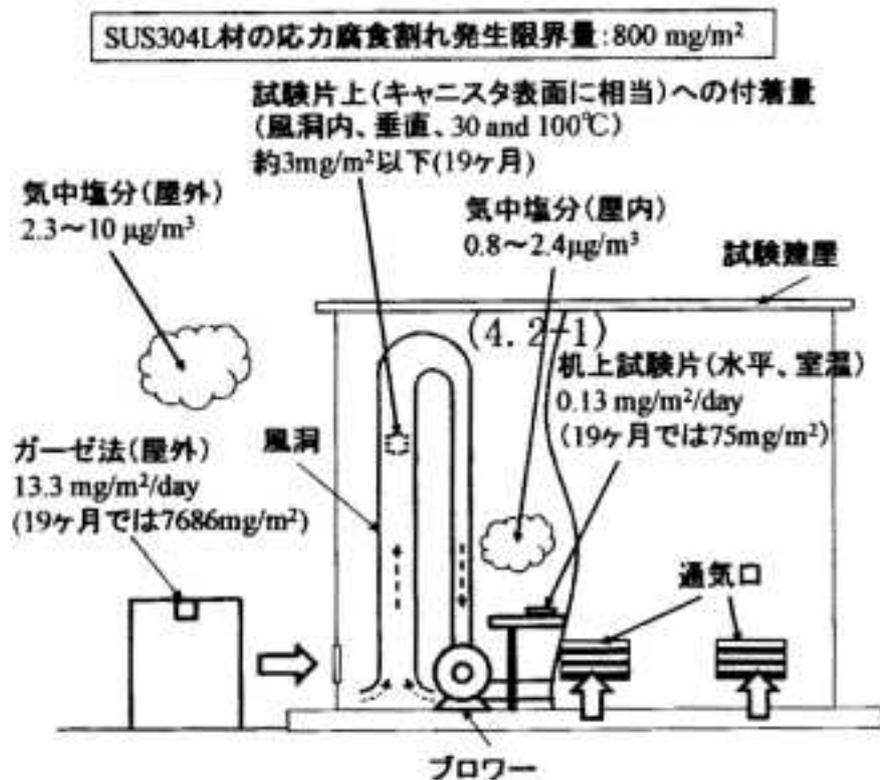


図 3.2-13. 銚子暴露試験場での空中塩分量および着塩分量測定結果¹¹⁾

引用文献

- (1) 中原正大、高橋克、化学工場における ESCC 事例、腐食防食'85、p.217(1985)
- (2) 中原正大、高橋克、化学工場におけるオーステナイト系ステンレス鋼応力腐食割れ事例の研究、腐食防食'86、p.213(1986)
- (3) 川本輝明、オーステナイト系ステンレス鋼の外表面応力腐食割れに関する実態調査、防食技術、37、30(1988)
- (4) 大久保勝夫、保温断熱材による応力腐食割れ、防食技術、30、705(1981)
- (5) 庄司三郎、大中紀之、古谷保正、斉藤隆、ステンレス鋼の大気腐食割れに及ぼす湿度の影響、防食技術、35、559(1986)
- (5) 庄司三郎、大中紀之、室温におけるステンレス鋼の大気腐食割れに及ぼす湿度および塩化物の種類の影響、防食技術、38、92(1989)
- (7) T. Prosek, A. Iversen, C. Taxen, Low temperature stress corrosion cracking of stainless steel in the atmosphere in presence of chloride deposits, No. 08484, NACE CORROSION 2008 (2008)
- (8) T. Prosek, A. Iversen, C. Taxen, D. Thierry, Low-temperature stress corrosion cracking of stainless steels in the atmosphere in the presence of chloride deposits, Corrosion, Vol.65, 105(2009)
- (9) 白井孝治、谷純一、三枝利有、コンクリートキャスク方式による使用済燃料貯蔵の実用化研究－304L ステンレス鋼キャニスタの塩化物応力腐食割れ防止に対する成立性評価－、電力中央研究所報告、N10035(2011)
- (10) T. S. Mintz, D. S. Dunn, Atmospheric chamber testing to evaluate chloride induced stress corrosion cracking of type 304, 304L, and 316L stainless steel, Paper No. 09295, NACE CORROSION 2009(2009)
- (11) 亘真澄、コンクリートキャスクのキャニスタ表面付着塩分量評価(その2)－実環境での気中塩分量および付着塩分量測定試験－、電力中央研究所報告、N11028(2012)

4. アコースティック・エミッション(acoustic emission, AE)

4.1 AEシステムとAEで検出できる損傷 -歴史的変遷-

アコースティック・エミッション(AE)で検出できる損傷には色々なタイプのものがあるが、本章で扱う“損傷”についてはじめに定義しておく必要がある。オーステナイトステンレス鋼製キャニスタでモニターしなければならない損傷は、飛来海塩粒子による応力腐食割れ(以後 SCC という)である。塩化物 SCC は、活性経路溶解型(APC)型の SCC で、多くの場合粒内型である。すなわち、“あたかもき裂の様に見える繊細な損傷”は、そのほとんどがアノード溶解によって作られた損傷であって、機械的な割れで作られたものではない。最近、SCC を“SCC き裂”と呼んでいて、あたかも機械的な割れが関与しているかという印象を与えているが、APC-SCC は機械的な割れではない。なお本章で扱う“SCC”には、低合金鋼の遅れ破壊(HE)や、ひずみ誘起マルテンサイトをもつ準安定オーステナイトステンレス鋼の水素が関与した割れ(機械的割れ)は含まない。またその他の合金、例えば二元合金の脱成分腐食を伴う SCC も含めない。

Acoustic Emission(以後 AE という)は、転位の移動(gliding)や微細な機械的割れ、破面の接触やすべり、水素ガスの生成や崩壊などによって放出される超音波で、一般的な測定条件では金属のアノード溶解や酸素の復極反応によるAEは検出されないことが確認されている。一方、オーステナイトステンレス鋼の塩化物 SCC 萌芽期に観察される酸化物の割れや剥離、粒界型 SCC における粒界の剥離(Grain Boundary Separation)、破面のずり(摩擦)などは、検出可能なAEを放出する。これらのAEは2次AEと呼ばれているが、塩化物 SCC や隙間腐食の萌芽を検出することには有効に使用できる。

AEは1940年ころから損傷モニタリング法として使われているが、本節では1985年までに“どのようなモニタリングシステムを使ってどのような損傷が検出できたのか”を概説する。強力(十分な振幅をもった)AEが検出される損傷と、ほとんど検出できない損傷があるからである。

金属腐食のAEを最初にモニタリングした研究者は、“カイザー効果”で有名な、ミュンヘン工科大学の Joseph Kaiser で、1945年ころである。Kaiser 博士のオリジナル論文は検索できなかったが、愛弟子であった Dr.Tensi の2005年の記念講演論文(アメリカ AE ワーキンググループからミュンヘン工科大学に award が贈呈されたときの記念講演)には、SCC の AE について次のような記述がある。なお、Scheil が、塩化物 SCC の再現溶液として沸騰 42%MgCl₂ 溶液を提唱したのが1945年であるし、また AE センサーとして多用されている圧電素子(PZT, チタンジルコンサン鉛)が開発されたのも1940年ころである。

以下の文章は、Dr.Tensi の記念講演論文からの SCC に関する部分の引用である。なお、この当時に研究対象となった SCC が、オーステナイトステンレス鋼の塩化物 SCC であるかどうかはわからない。

Additionally they have a very weak connection to the interface of the lattice such that they behave like a crack. All mechanisms of ASE triggering described above can be applied here. The refractory IPs may break and cause cracks or additional sharp edges which multiply those effects.

At position 4 there is an external crack. This may be caused by leaking dislocations (so called extrusions) often in combination with corrosion. This is the dangerous 'stress-corrosion', where crack graving is exponential. The tensile test for such a specimen also shows only a blurred step in the ASE-function and thus only an indistinct KAISER-EFFECT.

A simplistic interpretation of the KAISER-EFFECT is not appropriate here, because when you ignore the stress-corrosion before you would expect a distinctive KAISER-EFFECT. Hence whenever you find this behaviour of ASE it may be an indication of stress-corrosion!

The theory presented above has been proven correct in many situations from practice.

最後の部分は、“Stress corrosion では明瞭な AE の放出はみられず、またカイザー効果も観察されない。Kaiser 効果が見られない場合は、stress corrosion の前兆であろう”である。この文章中でカイザー博士は、stress corrosion (応力腐食)とっており、stress corrosion cracking (応力腐食割れ)とはしていない。・・behave like a crack・・(割れのように振舞う)と言っている。この時代にかなり正確に現象を把握していることは特筆すべきであろう。

AE を用いた SCC のメカニズムに関する最初の研究は、日本で 1970 年代前半に行われた。新日本製鐵・研究所^{1,2)}と青山学院大学³⁾である。当時の AE 計測技術には、それ相当の問題はあったが、メカニズムについていくつかの大事な情報も与えた。

文献(1, 2)では、色々な材料(オーステナイトステンレス鋼, マルテンサイト系ステンレス鋼, 低合金鋼)と環境(3%NaCl, 沸騰(143°C)MgCl₂, 5NH₂SO₄+5MNaCl, 60%Ca(NO₃)₂+3%NH₄NO₃)の組合せにおける AE をモニターし、SUS304 は沸騰 MgCl₂ 溶液中や(硫酸+食塩)溶液, 熱硝酸溶液中では、AE は放出しなかったと報告している。AE は検出されないので作図ができず、本報告書に引用できる図はない。彼らの結論は、APC-SCC では AE は検出されないが、遅れ破壊(HE)では AE が検出されることである。そのデータの一例を図4.1 と図4. 2 に示した。

図4.1 は、強度レベルを変えた三種類の低合金鋼(A,B,C)の熱硝酸塩溶液(110°C, 60%Ca(NO₃)₂+3%NH₄NO₃)による環境劣化割れ試験結果, 図4.2 はそれらの断面写真である。低強度(A, 引張り強さ:142kgf/mm²)では APC-SCC のため、AE は最終破断時にのみに塑性変形によって検出されるが、高強度鋼(C, 181kgf/mm²)では遅れ破壊のため AE が早いうちから検出されている。一方、中強度鋼(B, 162kgf/mm²)では初期(APC-SCC)のうちには AE は検出されないが、終期(遅れ破壊, HE)には AE が検出されている。

熱硝酸塩溶液中におけるフェライト鋼の SCC では、厚いマグネタイト皮膜が生成するので、皮膜破壊による AE も検出され結構面倒な実験系である。しかし論文^{1,2)}では 1-2MHz

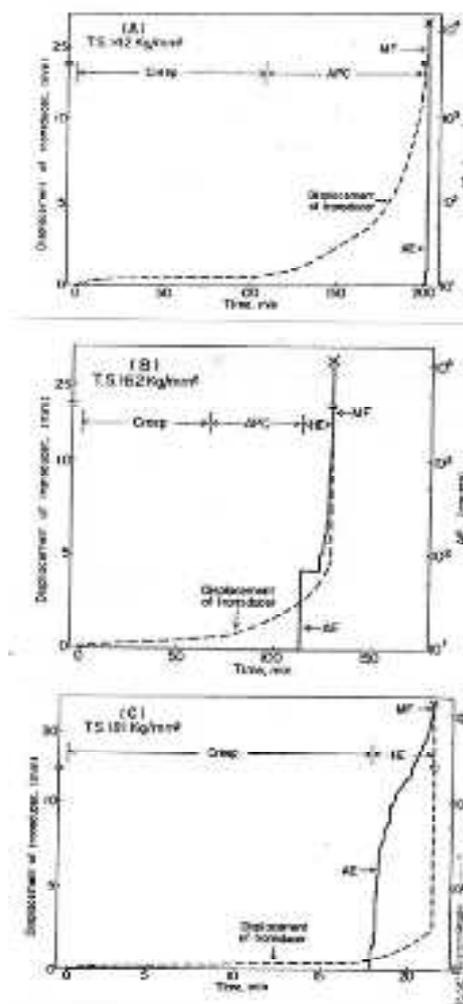


図 4.1 強度レベルの異なる低合金鋼(A,B,C)の熱硝酸塩溶液による環境劣化割れにおける伸び（破線）と累積 AE 数の経時変化

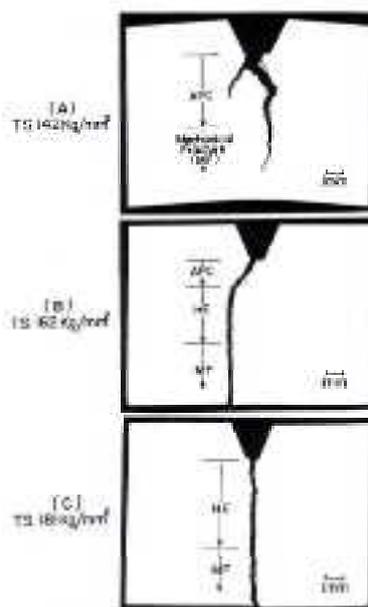


図 4.2 強度レベルの異なる低合金鋼の熱硝酸塩溶液による割れの断面組織。屈曲割れは APC-SCC を、直線割れは HE を意味する

帯域のセンサーを使って AE を測定しているので、皮膜破壊による AE は検出されていないものと考えられる。現在では、このような高周波数帯域の AE センサーを SCC のモニタリングに使うことはない。

低合金鋼の熱硝酸塩溶液中では APC-SCC と水素脆性割れ(HE)の両方が起こり、図4.1(B)に示す様に、初期に起こる APC-SCC では AE は計測されないが、後期に発生する水素脆性割れ(HE)では AE が検出されると報告²⁾している。

1970年代は、オーステナイト系ステンレス鋼の APC-SCC 試験に沸騰 42%MgCl₂ 溶液を使用していた時代であったので、沸騰によるノイズを避けるため 1~2MHz 帯域の AE センサーを用いていた。一般にはこのような高周波のセンサーは、遅れ破壊による AE は検出できても、水素ガスや膜破壊による AE は検出しにくいという問題がある。しかしこのことがわかるようになったのは、1990 年代になってからである。

1970 年当初には国内の大学でも塩化物 SCC の AE モニタリングが行われた。図4.3 は、文献³⁾で使用された AE 計測装置である。板状試験片に共振周波数が、1,2,3 MHz の PZT 素子を接着し、60dB 増幅して検出している。FM 変調ビデオを用いて周波数解析を行い、AE の周波数帯域

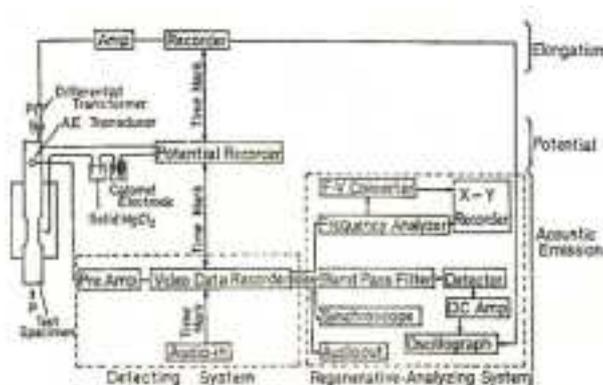


図4.3 1970 年当初に用いられた AE 計測法と電位、伸び計測法

についての知見が得られる様になっている。モニタリングシステムの構成は、センサー→前置増幅器→主増幅器→信号蓄積→信号処理器で、今でもほとんど図4.3 と変わらないが、1980 年代以降にはアナログ式からデジタル式に変わり、波形解析技術は一段と進歩した

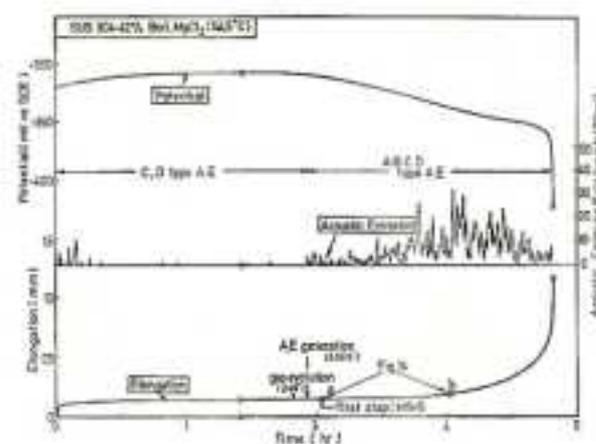


図4.4 沸騰 42%MgCl₂ 溶液中の SUS304 鋼の SCC 試験中の伸び、電位と AE 発生の経時変化

図4.4 は、SUS304 の沸騰 42%塩化マグネシウム溶液による定荷重 SCC 試験の伸びと電位、発生頻度³⁾である。電位が単方向にシフトし始めるころから

AE が検出され、AE には4種類があると報告されている。波形分類は、計測装置の応答関数で歪められた波についてなされたものであり、どのタイプの波が沸騰ノイズで、どのタイプの波が水素ガスや錆の破壊、破面摩擦、塑性変形(転位のグライディング)などによる AE であるか区別ができていない。このため、結論はやや曖昧で、今後の研究に待つところが多い・・・となっている。しかし、どのタイプの AE が、どんな現象によって放出されたかを特定することは現在の装置を用いても非常に難しい。

1982年には、腐食や隙間、SCCに関する実験⁴⁾が国内研究機関によってなされた。

例えば図4.5は、SUS304の0.5kmolH₂SO₄+0.5kmol/m³NaCl溶液中の分極曲線とAEヒット率の関係であるが、還元反応で水素が発生するときにはAEが検出できるが、不働態皮膜の破壊や孔食の発生過程では検出されないことが示されている。SCCの萌芽期に生成する孔食形状は溶液によって異なり、開口型の孔食ではAEは検出できないが、薄い酸化物や金属箔で閉鎖されている閉口型食孔からはAEが検出されることがある。

図4.6は、人工隙間付きSUS304のDCB試験片に、隙間腐食を起こさせた後、K値を段階的に増加させるSCC試験を行った時の腐食電位、カウント、AEエネルギーの変化を示したものであ

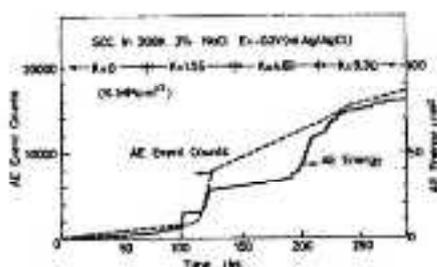


図4.6 隙間腐食を発生させたDCB試験片の電位を-0.2V Ag/AgClに保持し、K値を増大させたときのAE発生挙動

る。AEは80dB(10,000倍)の増幅をかけて検出している。AEが検出できるか否かは、増幅率に大きく依存するが、増幅率が大きいとノイズ(計測周囲環境ノイズ、電気、電磁波など)も検出するので、ノイズを分別する事が大事になる。定量的な分別作業が出来るようになったのも、デジタルデータに対して高度の信号処理(高速フーリエ変換、ウェーブレット解析など)ができる様になった1990年以降である。

図4.6では、10ksまでのAEは隙間内の水素の還元反応による水素ガスによるものであるが、SCC進展中のAEカウント数(勾配)は少なくなっている。35ksでAEエネルギーが増大しているが、これは3軸応力下で水素に誘起された脆性的なものである可能性が高い・・・となっている。要するにAPC-SCCの進展によるAEはほとんど検出され

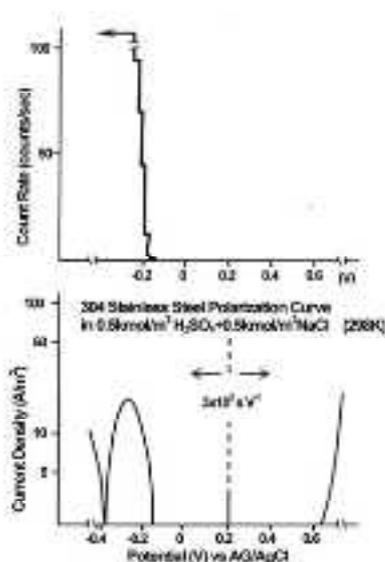


図4.5 SUS304 ステンレスの硫酸+NaCl溶液における分極曲線とAE発生挙動

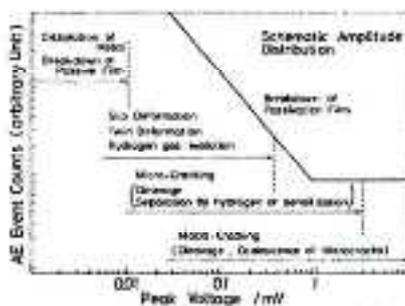


図4.7 腐食およびSCCで考えられる現象とAE事象の出力とカウント数の関係

ず、検出された AE は水素の還元反応や水素の関与する脆性割れによるものであろうという結論になっている。

図4.7 は、腐食および SCC で考えられる現象とAE事象の出力とカウント数の関係を示したものである⁵⁾。壁開破壊や微小き裂の合体がもっとも大きな出力を示す。オーステナイトステンレス鋼の不働態皮膜の破壊は非常に弱い AE を放出するだろうが、通常の測定条件では検出できない。水素ガスの発生や消滅、水素による壁開型破壊は、かなり大きな出力を持ち検出可能な範囲にある。

1975 年から 1985 年にかけては、二元合金のSCCに高速機械的破壊 (FIC:Film Induced Cracking)が関与しているか否かを AE で計測した海外の研究があるが、計測装置や計測技術が未完成で、オーステナイトステンレス鋼の APC-SCC にとって役に立つ研究ではない。ただし、Newman ら⁶⁾が、1985 年に電位揺動と AE との関係について報告した論文は、その後の EN (Electrochemical noise, 電気化学ノイズ解析または電位揺動)と AE の関係を調べる研究にとって重要な情報を提供した。

1975 年には、表4.1 に示すように、UCLA の Johnson が第2種グリーン関数(媒体の応答関数)の数値解を求め、NBS の Breckenridge らがキャパシティブセンサ(容量型センサー)を用いてシャープペンシルの芯の圧折による AE の面外変位を検出し、標準 AE 源としての有効性を明らかにした。これらの先駆的研究は、地震学や地球物理の研究者によるものであるが、やがて UCLA の Ohtsu らによってデジタル AE の分野に取り込まれ、原波形解析やモーメントテンサー解析、モニ

表4.1 1970-1980 年代における AE の革新的研究

年	著者	研究機関	論文タイトル	掲載雑誌
1974	H.M.Mooney	Univ. Minesota	Some Numerical Solutions for Lamb Problems	Bulletin of the Seismological Soc. Am.
1974	L.R.Johnson	Univ. California	Green`s Function for the Lambs Problem	Geophys. J. Astr. Soc
1975	F.R.Breckenridge	N.B.S	エアギャップセンサーの開発. モノポール音源の物理量の解明	
1981	H.N. Wadely	AERE Harwell	Quantitative Acoustic Emission Source Characterization During Low Temperature Cleavage and Intergranular	Acta Metallurgical
1981	丹羽, 大津ら	京都大学	AEの発生機構に関する考察	土木学会誌
1982	大平, 岸	東京大学	AE原波形解析による破壊の動的素過程に関する	金属学会誌
1984	M. Ohtsu & K.Ono	UCLA	A Generalized Theory of AE and Green's Function in	J.Acoustic Emission
1986	T.Ohira & Y.H.Pao	Cornel Univ.	Microcrack Intiation and AE during Fracture Toughness Test of A533B Steel	Metallurgical Trans.

タリング装置の応答関数の決定など、新しい進歩を遂げるようになるが、それは 1985 年以降である。なお、表4.1 に挙げた論文は、専門的過ぎて SCC の AE に直接関係する論文ではないので、論文は収録していない。

4.2 1985年以降のオーステナイトステンレス鋼の塩化物 SCC によるAE計測

高速のデジタルモニタリング装置や信号処理装置が市販され、原波形解析やモーメントテンサー解析がなされ、AE源のダイナミック(kinetics と kinematics)が可能になったが、これらの解析は、十分な振幅を持つ AE が検出される低温脆性破壊や水素脆性割れに適用された。AE がほとんど検出されない APC-SCC には応用されなかった(応用できなかった)。どのような解析ができ、何が判る様になったかは水素脆性割れの AE に関する文献⁷⁾に詳しい。微小き裂の体積(COD がわかればき裂面積)、その生成速度、音源の位置、破面と開口ベクトルなどが明らかにされた。原波形解析やモーメントテンサー解析は、2005年ころまで日本で非常に活発に行われたが、この手法を応用した金属の損傷に関する AE 論文は2010年以降にはほとんど見られなくなった。

1990年ころから、波動理論に基づいた実体波、ラム波、円筒波 AE の解析技術が国内で進み、検出 AE 波形はどのような特徴を持つかが議論されるようになった。とくに分散性波動である、板波(Lamb wave)や円筒波(Cylinder wave)の解析が進んだことは、大型装置や配管の AE モニタリングに大きな貢献をした。これらの知見は、タンク底板腐食の AE モニタリング(鏽破壊による AE の検出)や複合材料(異方性薄板)の AE モニタリングに新しい計測法を提唱し、実践することにつながる。

2000年以降は、新興国もデジタルAE計測装置を購入できる様になって、新興国からの局部腐食や SCC に関する論文^{9-17, 19, 23)}が多くなりつつあるが、問題のある論文や、AE 解析では詳しいことはわからない・・・という結論の論文が多い。

国内では ENA(電気化学ノイズ, 電位揺動)の解析技術が進歩し、青学が APC-SCC の AE と EN の同時解析を行った。

表 4.2 SUS304 鋼の粒界および粒内塩化物 SCC と AE 検出の可否 (90°C, 35%塩化マグネシウム)

specimen	heat treatment	test method	sensor & amplification	crack type	AE
0.8mm plate with notch	as received	Type A σ ≤ 147MPa	PAC PICO 45dB	TG	No
0.8mm plate with hole	1050°Cx15min furnace cool	Type A σ ≤ 147MPa	M204: 80dB	TG	No
0.25mm plate with hole	1050°Cx1h furnace cool	Type A σ ≤ 147MPa	M204: 80dB	TG	No
0.25mm plate with notch	1050°Cx1h furnace cool	Type A σ ≤ 147MPa	M204: 80dB	TG	No
0.8mm plate	as received	Type A σ ≥ 147MPa	PAC PICO 45dB	TG	No
0.8mm plate	1050°Cx15min furnace cool	Type A σ ≤ 117.8MPa	PAC PICO 45dB	TG	No
0.8mm plate with hole	1050°Cx15min furnace cool	Type B 147MPa ≤ σ ≤ 205.8	PAC PICO 45dB	IG	Yes
0.8mm plate with hole	as received	Type B 147MPa ≤ σ ≤ 205.8	PAC PICO 45dB	IG	Yes
0.25mm plate with hole	1050°Cx1h furnace cool	Type B 147MPa ≤ σ ≤ 205.8	PAC PICO 45dB	IG	Yes
0.5mm plate with hole	1050°Cx1h furnace cool	Type B σ ≥ 205.8MPa	PAC PICO 45dB	IG	Yes

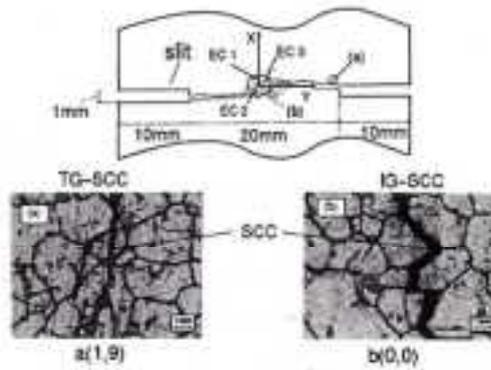


図 4.8 切欠きをもつ SUS304 鋼板の 90°C, 35%塩化マグネシウム溶液による TG-SCC と IG-SCC

デジタルAE計測装置を用いたSCCの研究室におけるモニタリングは、1990年ころからなされるようになった。このころ30%程度の非沸騰MgCl₂溶液を用いたAE計測が行われ、表2.2に示すように、濃厚塩化マグネシウム溶液を用いるオーステナイトステンレス鋼のAPC-SCCは粒内型で、80dBの増幅をかけてもAEはほとんど検出されないことが報告された⁸⁾。

一方、テトラチオン酸カリ(K₂S₄O₆)やフッ化物イオンによる鋭敏化SUS304の粒界型SCCではAEが検出されることが示された¹⁸⁾。そこで中濃度の塩化物溶液で粒界SCCを再現する実験とAEモニタリングがなされた⁸⁾。表4.2下の4例では、円孔を持つ試験片ではIG-SCCが末期に発生し、このときAEが検出されることが明らかにされた。図4.8に示すように、両サイドのスリットから成長した2本のSCCが末期に円孔で交差するときIG-SCCが発生しAEが検出されている²⁰⁾。このAEは、40dBの増幅で検出できている。しかし、IG-SCCで何故AEが検出されるかが議論¹⁸⁾されたのは2010年ころで、grain boundary separation というメカニズム³²⁾が提唱された。

1995年には、正の熱流束をもつ引張り試験片のAEとCPFの同時計測がおこなわれた^{22,14)}。熱応力と引張り応力の2軸応力を与えて粒界型SCCを誘発し、ラム波AE(増幅率40dB)を計測した。図4.10には、電位揺動(CPF)とAE累積数の経

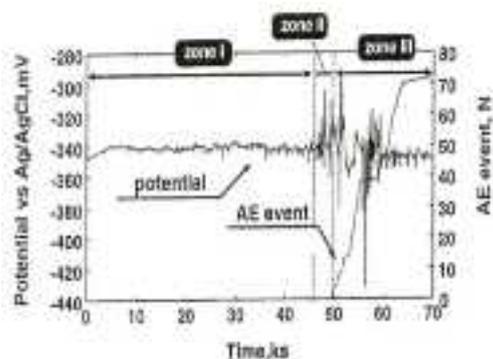


図4.10 図4.9の試験装置を用いたSUS304鋼薄板試験片のMgCl₂溶液によるSCC試験中の電位揺動とAE

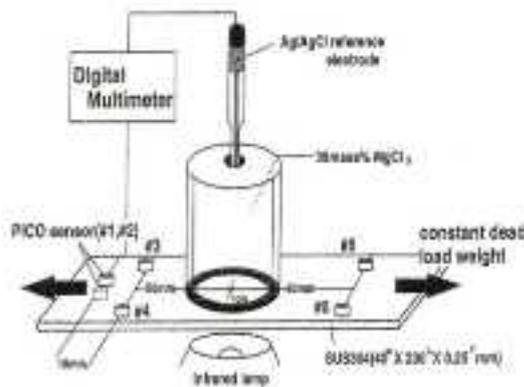


図4.9 正の熱流束をもつSUS304鋼薄板試験片を用いたSCC(38%MgCl₂, 100°C)のAEと電位揺動の同時計測

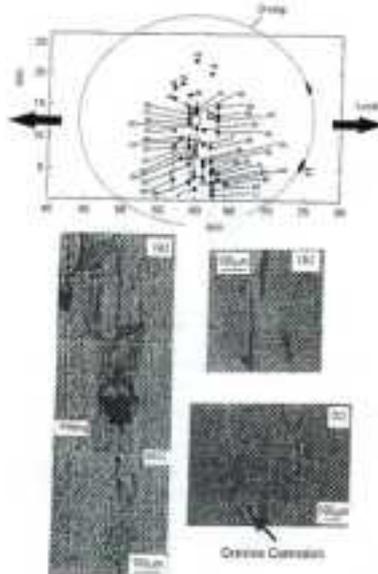


図4.11 孔食を伴う塩化物SCCのAE音源位置

時変化を示した. AE は, 大きな振幅の RD 型 CPF が検出される zone-III で急増している. このときの AE 信号(So ラム波)の音源は, 図4.11 に示すように SCC の近傍に評定されている. なお, 隙間(腐食セルを取り付けるための O-リング下)で発生した隙間腐食のため zone-II では RR 型 CPF が検出されることも明らかにされた. 振幅の小さな So 波(ラム波の 0 次対称モード波)が明瞭に検出できている.

RD 型 CPF と AE 発生タイミングについても日本で詳しく調べられた. RD 型電位シフトの起こる時に AE が検出されるという報告²²⁾がなされているが, CPF の音源位置が評定されていない(できない)ので, AE と CPF が同じ場所ではないということが見逃されている.

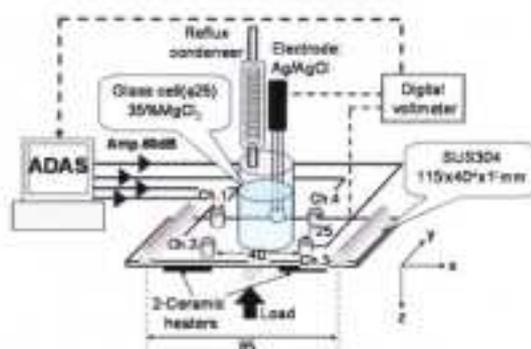


図4.12 熱流束と曲げを受ける SUS304 板の塩化物 SCC の AE と CPF の同時測定

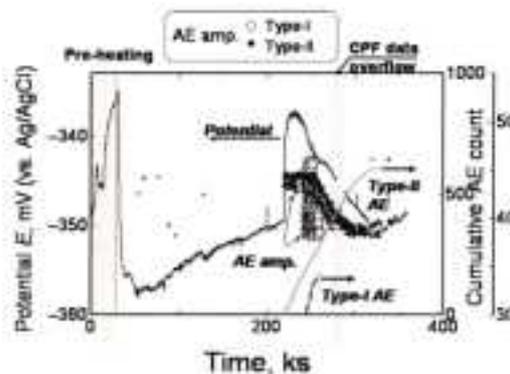


図 4.13 溶体化処理 SUS304 鋼の 35%, 90°C MgCl₂ 溶液中における腐食電位変化と Type-I および Type-II AE の累積総数. ○と●は AE の振幅

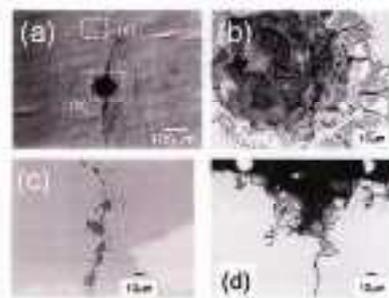


図 4.14 鋭敏化 SUS304 鋼の孔食経路型 SCC に見られる粒内・粒界混在型 SCC.

塩化物濃度を 30%, 温度を 90°C 程度まで下げて SUS304 鋼の AE と CPF についての実験^{24,25)}も行われた. この溶液では pH は 3.5 近くになるので, SCC や孔食内には錆が発生し, この破壊による AE が放出されること, 水素ガスによる AE が検出されることが示された.

図4.12 に示すような3点曲げ試験装置を用いて, SUS304 鋼板(1 mm 厚)の SCC 試験中のラム波 AE と CPF が同時計測されている²⁴⁾. 溶液温度は 50°C, 試験片表面温度は 90°C である. 図4.13 に示すように, 溶体化熱処理 SUS304 鋼では, 水素ガスの発生(Type-I)と水素ガスによる錆剥離の AE (Type-II)を検出している. SCC は図4.14 に示すように, 孔食底から粒内型として進展している. 水素ガスによる AE は, 単一周波数をもつ AE になるという特徴も見出された. 単一周

波数になるのは、ガス気泡内を多重反射する縦波に由来している。周波数は気泡の直径によって変化する。SCC は、図4.14 に示すように、孔食から粒内型として伝播しており、孔食内に生成した錆は水素ガスによって押し出されるが、これによる AE が検出されている。

一方鋭敏化 SUS304 鋼では、孔食經由型の粒界・粒内混在型 SCC になるが、孔食の縁に見られる脱粒が観察された。このときには図4.15 に示す様に、3タイプ(Type-a,-b,-c)の AE が検出されている。Type-a は水素ガス発生、Type-b は錆破壊による AE, Type-c は脱粒による AE である。脱粒による AE が圧倒的に多い。

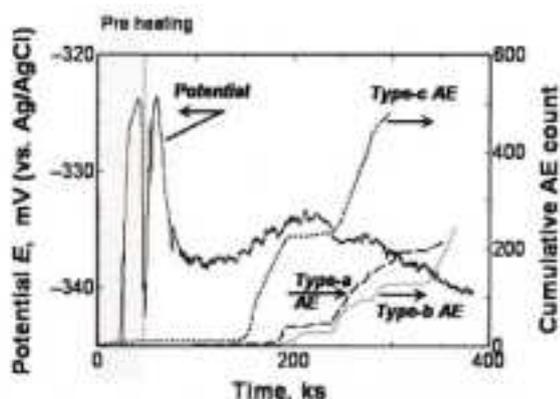


図4.15 鋭敏化 SUS304 鋼の 90°C,35%,MgCl₂ 溶液中における電位揺動と3タイプの AE の累積数変化

突合せ溶接 SUS304 鋼管の残留応力による SCC 萌芽期の AE と CPF についての結果が報告²⁵⁾されている。

図4.16 の左図は恒温浸漬型 SCC 試験、右は正の熱流束をもつ SCC 試験法で、試験片は 3/4 インチ SUS304 管で、TIG で突合せ溶接されている。この場合の AE は、分散性の円筒波として検出される。

恒温試験では、図4.17のような脱粒が見られ、SCC は(d)に示すように表面と平行方向に進展するやや特殊な挙動を示している。

初期に起こる多くの脱粒は、広帯域周波数成分をもつ AE 数を放出している。

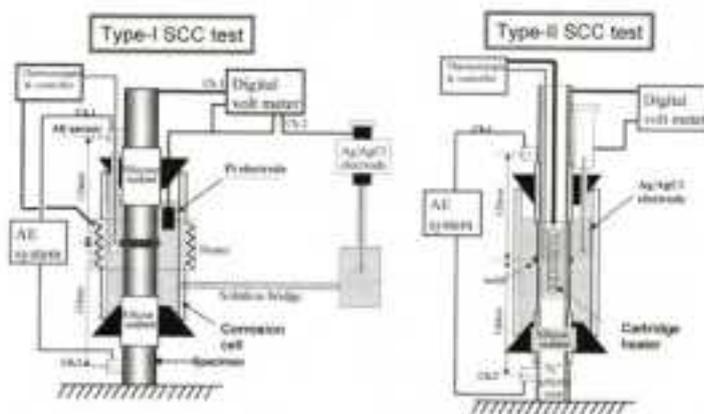


図4.16 熱流束のない恒温 115° C(左)および正の熱流束(管内温度:145°C, 溶液温度:80°C)を持つ突合せ SUS304 溶接管の 35%MgCl₂ 溶液による SCC 試験法。

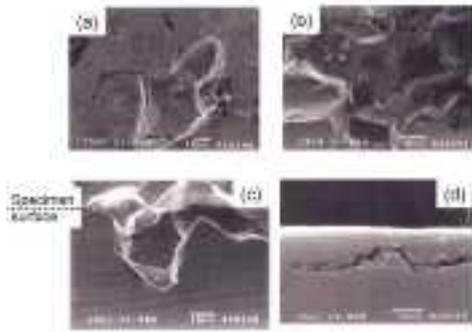


図4.17 突合せ溶接 SUS304 鋼管の恒温 SCC 試験で観察された表面の脱粒(a,b)と断面 SEM 写真

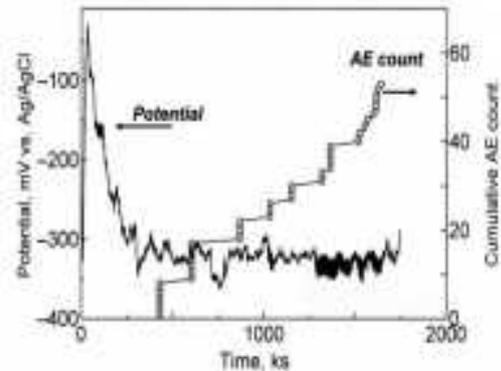


図4.18 恒温 SCC 試験における電位揺動と累積 AE 数の経時変化

溶接管の外面 SCC の AE による検出を後で紹介するが、この場合でも脱粒による AE が検出されている。SCC 萌芽期において、HAZ 域で粒界腐食によって脱粒 (grain boundary separation) が発生するならば、これを AE で検出することが出来る。

突合せ溶接 SUS304 鋼管に正の熱流束のある場合の結果を、図4.19と図4.20に示した²⁵⁾。RD型 CPF は 250 ks から 260 ks の間に急増している。このあと電位が再び卑方向に大きくシフトしたとき (330 ks), AE が急増している。粒界腐食が進展すると、内部で水素の還元反応が起こるため、RD-CPF は検出されなくなる。このとき検出された AE は、図4.20に示すような脱粒によるものである。

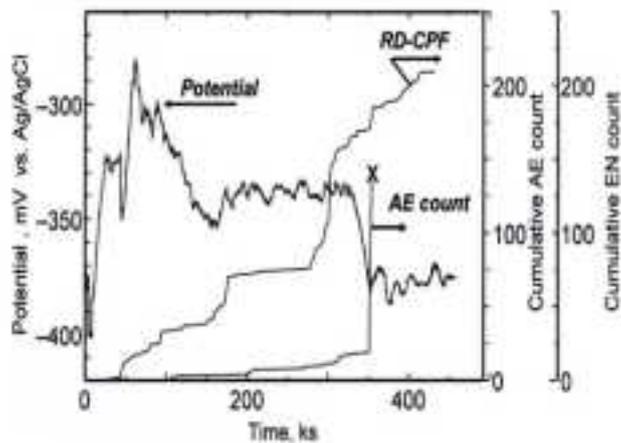


図4.19 熱流束をもつ突合せ溶接 SUS304 管の SCC 萌芽期の電位揺動と AE 累積総数の経時変化

塩化物濃度を下げ、かつ熱流束を伴う溶接 HAZ 域の塩化物 SCC では、濃厚恒温条件では見られないような複雑な SCC の発生・伝播形態を示すので、それらが AE を放出することが明らかにされた。水素ガスの発生・崩壊、ガスによる酸化物の剥離、酸化物の割れ、脱粒が AE 源となる。

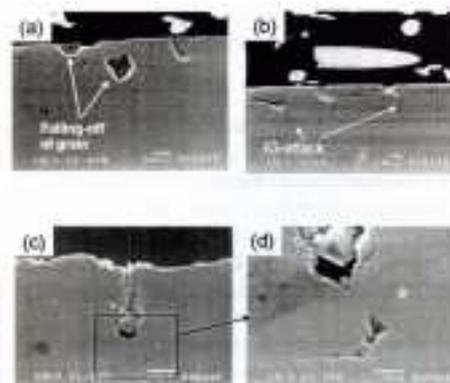


図4.20 正の熱流束を受けるSUS304溶接管 HAZ 域の脱粒を伴う粒界腐食割れ

最近、ケルビンフォース顕微鏡を用いた SUS316 箔 (0.2mm 厚の加工硬化材に曲げ変形をあたえ、1030MPa を付与) の 25%塩化マグネシウム液滴による SCC のその場観察から、APC-SCC の成長・進展に水素が関与しているのではないかという報告²⁶⁾がなされた。この説では、次のような機構を考えている。

水素化物の形成により圧縮応力が発生し、ある一定値を超えるとすべり変形が起こる。そして、変形部に水素が移動する。水素が移動すると水素化物相はもとのオーステナイト相に変化する。この変化により引張り応力が発生し、ある一定値を超えるき裂が発生する。一方、水素の移動により新たに水素化物が形成され、圧縮応力が発生するふたたびすべり変形を引き起こす。このように準安定な水素化物の形成と消滅によりき裂が進展する機構が推定される(以上文献²⁶⁾から原文をそのまま引用)。この仮説では、どのような準安定水素化物が生成・消滅しているのか など不明な点が多い。提案者の液滴塩化マグネシウムによるSCCからの AE が、共同研究者によってモニターされた²⁷⁻³¹⁾。図4.21 は、試験片と AE センサーである。AEは、図4.22 に示すような連続モニタリング装置で検出され、すべてのイベント(ノイズも含む)を並列 HDDs に収録し、あとで信号処理を行っている²⁷⁾。



図 4.21 曲げ薄板の塩化マグネシウム液滴による SCC からの連続 AE 検出法。

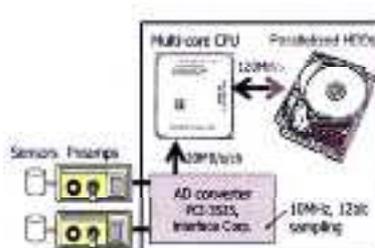


図 4.22 連続 AE モニタリング装置

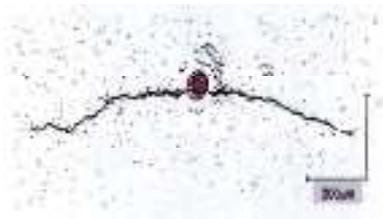


図 4.23 液滴塩化マグネシウム溶液で発生した高強度 SUS304 箔の孔食経由型粒内 SCC

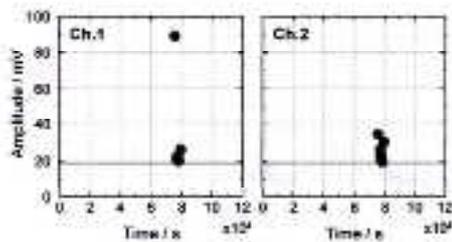


図 4.24 液滴塩化マグネシウム溶液による SUS304 箔の粒内型 SCC による AE ヒット数. スレッシュホールド: 20mV

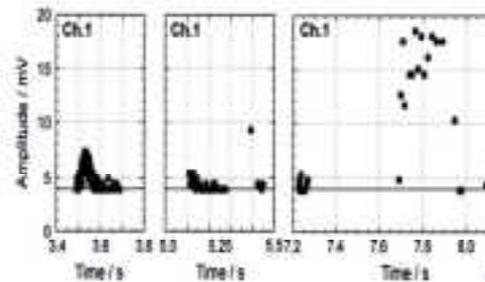


図 4.25 液滴塩化マグネシウム溶液による SUS304 箔の粒内型 SCC による AE ヒット数. スレッシュホールド: 4 mV

信号を抽出すると図4.24と図4.25のようになる。

図4.24 は、スレッシュホールドレベルを 20mV としたときの AE 数, 図4.25 はスレッシュホールドレベルを4mV(プリアンプ入力換算で $8\mu V$)としたときの AE数である. 後者では 200 個の AE を検出したとしている. AE源については、水素や酸素の移動、き裂先端の塑性変形が考えられるが、従来の計測法では検出されなかった数ミクロン程度の粒内型SCCの進展・停止をモニターしたとしている。

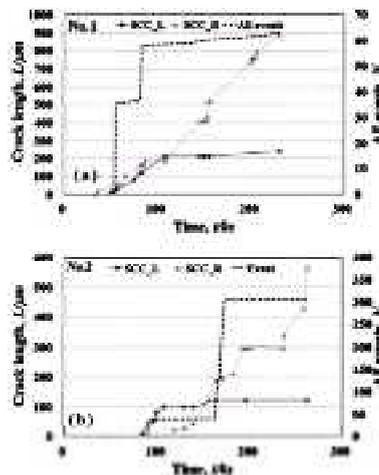


図 4.26 1GPa の応力を負荷した薄板 SUS304 の 25%塩化マグネシウムによる粒内型 SCC の割れ長さと 60dB 利得による AE 検出数. しきい

同じグループの他の研究者²⁸⁾は、180kHz センサーを用いて 80dB の増幅率でAEを計測し、次の結果を得ている. き裂の発生時に検出されたAE(図4.26 の上図の50ks)はピット内の酸化物の割れが関与している可能性が高い. き裂進展時の AE(下

図の 150ks)は、き裂進展経路に新たに発生したピット内の酸化物の割れや、割れのジグザグに伴うき裂停留と進展に関係するものと考えられるとしている。

図4.27 は、この実験で見られた、ピット内酸化物の割れと表面結晶粒の脱落で、これらが、AE 源と考えられている。文献(29,30,31)も同じ研究グループによる液滴塩化マグネシウムによる SCC の AE モニタリングに関する報告であるが、文献²⁶⁾で示唆された水素化物の生成・消滅による AE についてはいずれの研究者も何も言及していない。

SCC と AE の関係については、解説^{18,34,35)}が行われている。この解説では、塩化物による IG-SCC に関する古典的なメカニズムの紹介、AE に関する歴史的変遷、粒界 SCC における grain boundary separation 等を解説している。

Grain Boundary Separation という用語は、ひずみ誘起マルテンサイトをもつ SUS304 に水素をチャージしたときに観察される粒界割れからの AE 源として S.H.Carpenterら³²⁾が始めて提唱したものである。文献³³⁾でもこのメカニズムで AE が放出されるであろうとしている。また脱粒をとこなう粒界型 APC-SCC で観察される AE も grain boundary separation によって放出されると解釈³⁵⁾されている。

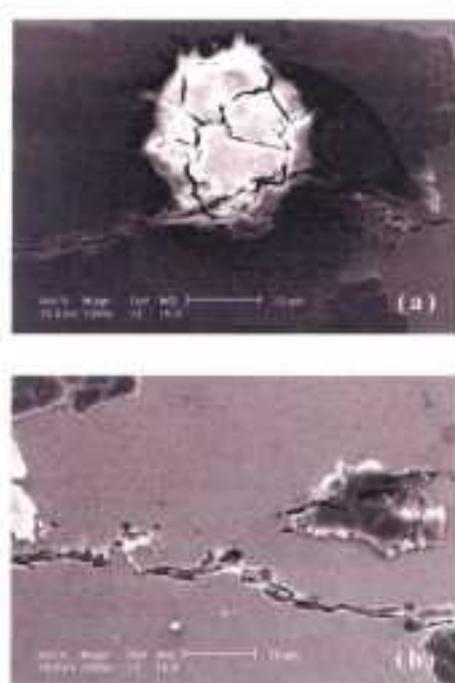


図 4.27 25%塩化マグネシウム液滴で発生・伝播させた SUS304 薄板の SCC 形態

4.3 外面SCC (ESCC) のAEモニタリング

突合せ溶接 SUS304 鋼管(4Bsch.20)の外面応力腐食割れ(ESCC)からの AE モニタリングが文献³⁶⁾に報告されている. この実験は, 配管に ESCC があるか否かを調べる目的で行われた実験で, 管内ガス圧を昇降させて AE の放出状況を測定するとともに, AE 源について言及している. 海塩粒子等による ESCC は錆を生成するので, 長時間にわたって AE をモニターすれば錆破壊による AE が検出できるが,

ESCC がどこにあるのか, それらの ESCC は危険な状態にあるのかを短時間に調べるためには管内圧力を変動させて調べるのが便利である. この場合 AE は, 分散性の誘導波(円筒波)として伝播するので,

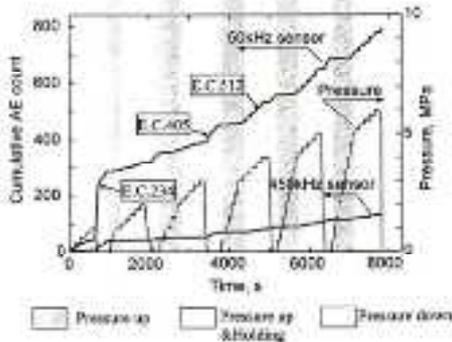


図 4.28 ESCC を持つ SUS304-4B 管の大気中昇圧試験における圧力と累積 AE 数の関係

音源位置評定位置手法は, 実体波のそれに比べてはるかに面倒になる. この論文では, 長距離AEの音源位置評定は行っておらず, ESCC から検出可能な AE が放出されるか否かを調べている. 試験体には引張り残留応力と濃厚塩化マグネシウムで発生させた ESCC を洗浄・乾燥させて密封して内圧を負荷している.

図4.28 のような内圧履歴によって, 膨大な数の AE が検出され, カイザー効果が観察されている. 圧力を低下させるときにも AE が検出されていることに注目すべきであろう. 試験体には3本の ESCC (Crack-A,-B,-C)があるが, Crack-A と Crack-B の断面を調べた結果, 図4.29 と図4.30 に示すように, AE 源は粒界割れ (grain boundary separation), 錆の破壊, 脱粒, SCC 面の摩擦

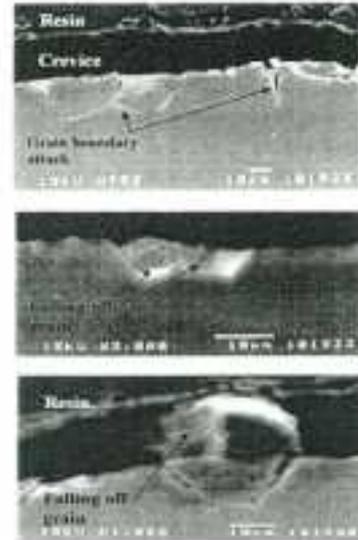


図 4.29 ESCC を持つ SUS304-4B 管の大気中昇圧試験で観察された HAZ 域の crack-A 近傍の粒界割れ (Grain Boundary Separation) と脱粒.

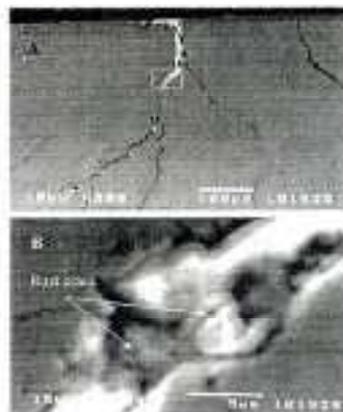


図 4.30 ESCC を持つ SUS304-4B 管の大気中昇圧試験で観察された HAZ 域の crack-B 内の錆の破壊

4.4 局部腐食(孔食, 隙間腐食)によるAE

1980年代の隙間腐食からのAE⁴⁾については前に述べた。2000年代にはデジタルAE装置と信号処理技術が進歩していたし、AEを実装置の健全性診断技術として使いたいという工業会からの要望もあって、研究室での実験もその基礎的データを蓄積しはじめた。文献³⁸⁾には隙間腐食からのAEモニタリングが紹介されている。2000年代には、海外の局部腐食に関する論文^{11,13,14,23)}も散見されるようになってきている。AE源については、水素ガスの発生、錆の破壊によるものとされているが、AEは局部腐食のモニタリングに有効であるという結論に達している。ただ多くの論文は、腐食の研究者が行ったAE実験であるので、AEの計測と解釈については問題のある論文も多い。ほとんどの論文は、AEヒット数や、計測装置で歪められたAE波形の分類を行っているだけである。文献¹⁹⁾では、酸素の復極反応によるAEを議論しているが、この可能性はないといっても良いだろう。

文献³⁸⁾による国内の研究報告を紹介する。

図4.33に示すような、スポット溶接 SUS304 の 3.5%NaCl 溶液中におけるAEとENAを同時測定している。実験では、段階的に温度を上昇させたときのENAとAEを測定して、図4.34の結果を得ている。AEは75°Cに昇温したとき急速に発生し、その後温度を53°Cまで低下させてもRR型の電位揺動が観察されるがAEは放出されていない。すなわち、隙間腐食の場合、ENAとAEの間には相関はない。

図4.35は、検出AE波であるが、128kHzの単一周波数のType-Bが水素ガスによるAEで、Type-Aは錆破壊によるAEである。腐食電位を制御したときのAEと電流との関係も図2.36のように調べられている。電流密度が $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (電位522mV vs. Ag/AgCl)では、一時間あたり400個ものAEを60dBで検出している。

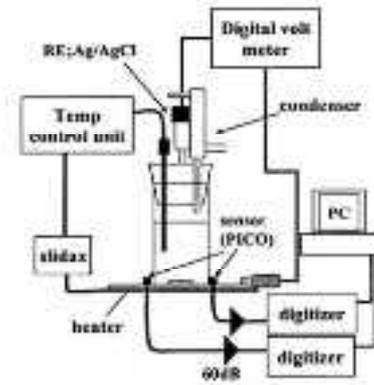


図4.33 スポット溶接 SUS304 鋼板下の隙間腐食からのAEモニタリング

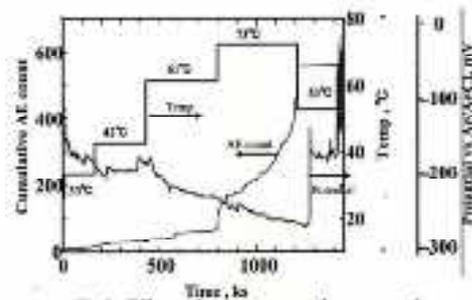


図4-34 スポット溶接板下の隙間腐食によるAEと温度、電位の関係

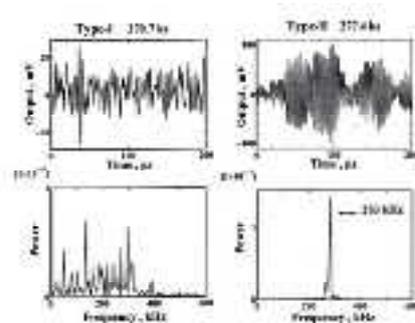


図4.35 スポット溶接 SUS304 隙間腐食で検出された2種類のラム波AE

図4.37 の装置を使って、テフロンガスケット /SUS304 フランジ隙間腐食における AE を測定した結果³⁸⁾もある。温度を 40℃から 80℃まで昇温してモニターしているが、80℃に昇温したとき AE の急速な発生が見られ、総数は 3000 個に達している。

図4.38 は、温度を 80℃にしたときの累積 AE 数であるが、10ks の間に Type-I, Type-II とともに 1500 個検出している。なお Type-II が水素ガスによる AE(図4.35 の B)である。

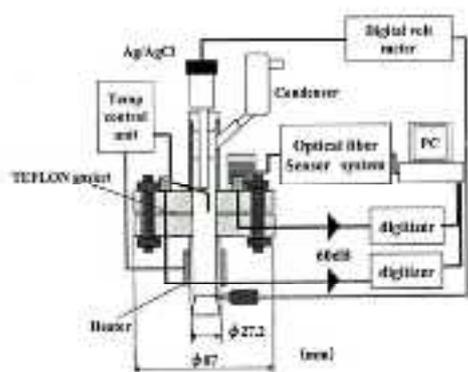


図 4.37 ガスケット下隙間腐食による AE モニタリング法

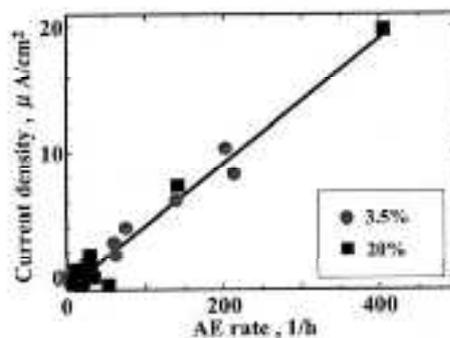


図 4.36 スポット溶接鋼板下の隙間腐食による AE 放出速度と電流密度の関係

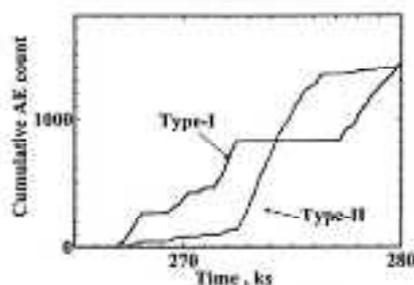


図 4.38 温度を 80℃としたときのガスケット下隙間腐食による累積 AE 数の変化

4.5 錆破壊によるAE(炭素鋼)

微酸性から中性の塩化物溶液によるSCC萌芽期の重要な AE 源は、酸化物の破壊である。炭素鋼で生成する錆の破壊も AE を発生する。この AE は、炭素鋼製タンク底板の外面腐食のモニタリングに使われているので、本節で紹介する。一連の研究は AE によるタンク底板の健全性診断に着目している。なお、屋外タンクの底板腐食を AE でモニタリングする方法は、2000 年ころから本格化し、現在では HPI 法⁴⁵⁾や JPEC 法⁴⁷⁾としてモニタリング法が定められている。

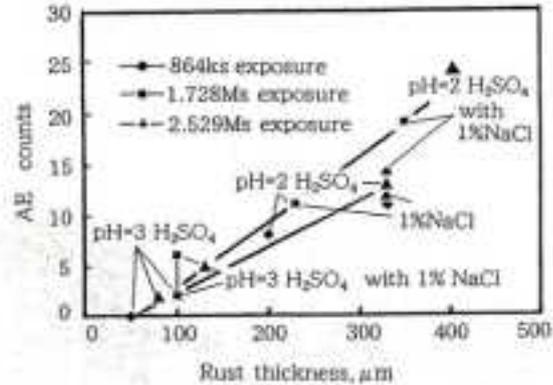


図 4.39 人工錆の厚さと成長中の AE 発生挙動

錆破壊による AE は、どのような錆が壊れるのかによって AE 放出頻度は異なる。硬くて厚い錆は多くの大出力の AE を放出する。論文⁴⁰⁾では、低炭素鋼に人工的に発生させた錆の AE にひずみを負荷して AE 発生挙動を調べている。図4.39 は、0.1%の曲げひずみを与えたときの総 AE 数と

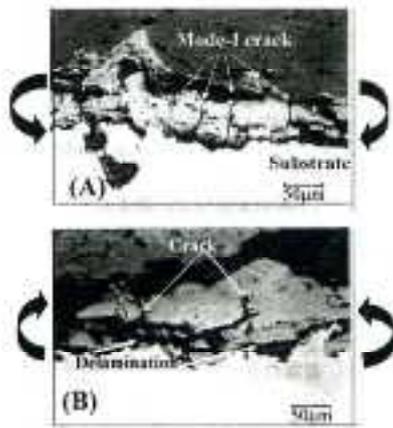


図 4.40 大気錆をもつ低炭素鋼板の引張り(A)および圧縮曲げ(B)による錆破壊

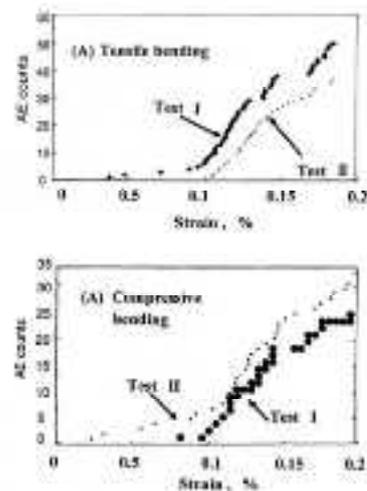


図 4.41 大気錆をもつ低炭素鋼板の引張り(A)および圧縮曲げ(B)による負荷ひずみと累積 AE 数

人工錆の関係である。酸性溶液に NaCl を加えた人工錆からの AE が多い。

500 日間の大気暴露試験で発生させた自然錆の引張り・圧縮曲げによる AE 発生は図4.40 と図4.41 にまとめてある⁴⁰⁾。

AE(40dB 利得)は、負荷ひずみ 0.1%程度から発生する. 40dB 増幅率でも測定レンジをオーバーする AE が検出されるので、比較的低い増幅率でモニターできるとしている. AE 源は、図 2.40 に示すように、モード I 型破壊(引張り曲げ)と開口ベクトルが板法線方向の剥離(圧縮曲げ)であるとしている. 原波形解析を行っているが、割れや剥離の生成時間は $1\mu\text{s}$ 程度としている. この研究グループは 900mm 直径のモデルタンクの暴露試験中の AE を計測している. 海外で一般的に使われている液中を伝播する AE(縦波)を使用した音源位置評定精度は良くないので、底板を伝播するラム波を使用することを薦めている.

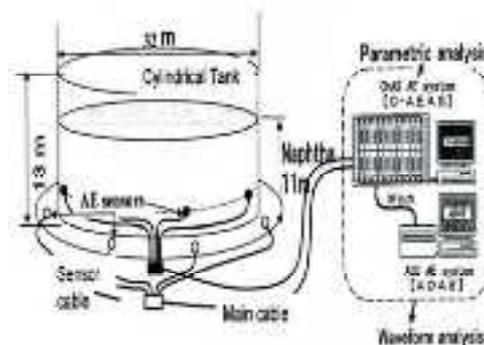


図 4.42 直径 32m の円筒タンク底板腐食の AE モニタリング法

4.6 外円筒タンク底板腐食による AE モニタリング

2000 年前半から屋外円筒タンクの底板腐食が AE でモニター出来ないかというニーズが高くなり、実タンクの AE モニタリング⁴¹⁻⁴⁴⁾が試みられた. この AE は、鋼板の錆破壊による AE で、キャニスタの塩化物 SCC とは直接関係ないように思われるが、SCC 萌芽期の大事な AE 源は錆破壊による AE であること、キャニスタは中型薄肉容器で Lamb 波を検出しなければならないことから、本節で簡単に測定法を紹介しておく. 海外では、側板に設置した AE センサーを用いて、液中を伝播する縦波を計測する方法⁴⁵⁾が主流で HPIS (Institute of Japan High Pressure)の recommended practice となっているが、日本では Lamb 波を用いる方法が使われている. 後者の方法⁴⁷⁾は、JPEC の推奨法として大型屋外タンク底板の腐食モニタリングに使われている. 大型タンクでは腐食の大きい場所(AE 源位置)を特定することがとくに大事であるからである.

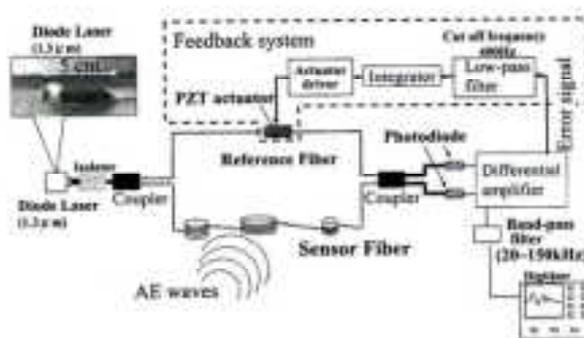


図 4.43 直列マルセンサーを持つヘテロダイン型光ファイバー AE モニタリング方法

直径 30m の屋外タンク底板の腐食 AE をモニターした方法⁴²⁾が図 4.42 に示されている.

一般には、30kHz から 60kHz の AE センサーを用いて 60dB 程度の増幅率で計測されている. 大型タンクでは多数のシールドケーブルをモニターステーションまで接続しなければならないが、

この設置と回収が大変な作業になっている。一般には、風や雨のない日の限られた時間に AE をモニターし、ヒット数から腐食速度を推定する方法が使われている。

2010 年ころから、PZT センサーに変わる新しい AE 計測法として光ファイバーを使う方法⁴⁸⁻⁵⁰⁾が開発されている。PZT のキューリー温度が低くて高温では使用できないこと、重いケーブルの設置問題を解消することなどが目的となっている。図4.43 は、光ファイバーAE モニタリング装置の一例である⁴⁸⁾。この方法では共振周波数の異なる異径金属円筒に巻きつけた光ファイバーをセンサーとして直列につないでいる。音源位置評定は、検出波にウェーブレット変換をかけて、各円筒センサーの共振型周波数での到達時間をもとめて評定できる。この方法は、オートクレーブを使ったBWR 模擬温度(180°C)における炭素鋼の SCC 発生のモニタリングに使用された実績⁵¹⁾がある。しかし、大型構造物の AE モニタリングに使用されたという情報はまだない。

4.7 キャニスタの ESCC 発生モニタリングの可能性

オーステナイトステンレス鋼の塩化物 SCC では、微小酸化物の破壊、grain boundary separation、水素ガスの発生と崩壊、破面接触によるAE(板波)が検出可能であるが、ノイズの少ない環境での 60dB 以上の増幅が必要であろう。

キャニスタの海塩粒子による塩化物 SCC の AE モニタリングは、容器の外表面が 100°C 以下になる時期から行うことになるだろうが、それまでに生成する NaCl crust の破壊による AE も発生する。市販 PZT センサーやシールドケーブルを高温 (>150°C) で長期間使用することは難しいので、耐熱光ファイバー計測システムなど新しい計測装置を用いる必要がある。検出されるAEは、色々なモードをもつ分散性のラム波(板波)であるので、解析が難しくなる。AE 計測では、音源の位置評定は危険個所の絞り込みに不可欠であるが、キャニスタは薄肉容器とみなせるのでラム波 AE を検出して音源位置評定を行う必要がある。

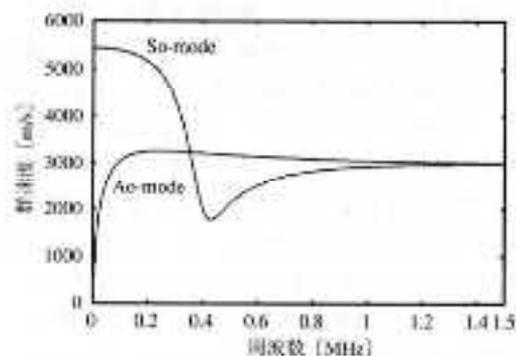


図 4.44 6mm 厚の鋼板を伝播するラム波ゼロ次の対照モード(So)と非対称モード(Ao)の速度分散

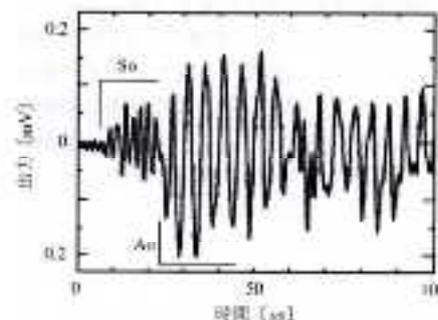


図 4.45 鋼板で検出されるラム波の一例

Lmab 波 AE について少々解説する

図4.44 は、6mm 厚の鋼板を伝播するゼロ次の対照モード(So)と非対称モード(Ao)の速度分散である⁴⁴⁾。AE は、30kHz から 60kHz の共振型センサーでモニターされるので、図の左端部分の伝播速度を使うことになる。この場合、振幅の大きな Ao モードの速度は周波数によって大きく変化しているので、Ao モード波を検出した場合には、ウェーブレット変換によって特定周波数の到達時間を決定する必要がある。So モード波が検出できれば、速度は一定とみなせるので位置評定はやりやすいが、振幅が小さい。例えば図4.45 は、鋼板で検出されるラム波 AE の一例であるが、Ao の振幅に比べて So の振幅は小さい。

屋外円筒タンク(直径 32m, ナフサタンク)の底板腐食(錆破壊)による AE をモニターした結果を図4.46 に示す⁴⁵⁾。図中の A は 30kHz センサー、B は 50kHz センサーによる検出波である。この

ケースでは、So モード波が検出されており、各センサーへの到達時間が破線で示されている。音源位置は 225° 方向から 270° 方向の間にあることがわかる。ノイズが少ない環境で、So モード波が検出できたケースであるが、振幅の小さな So モード波を検出することは容易ではない。屋外大型タンクの腐食進展(錆破壊)は、60dB の増幅によるモニタリングが行われているが、タンク底板下で破壊する錆の体積は、キャニスタの SCC 萌芽期の微小錆の

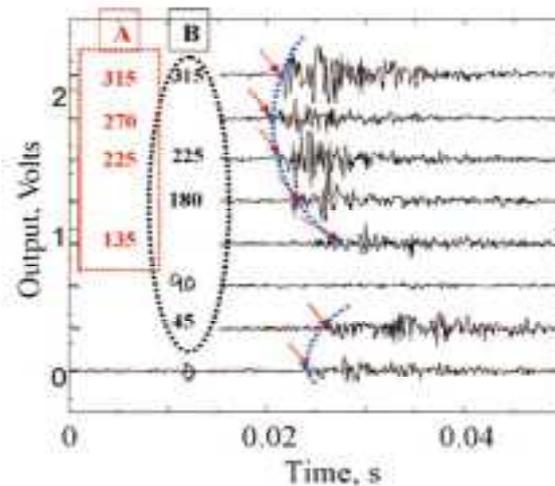


図 4.46 屋外円筒タンク (直径 32m, ナフサタンク) の底板腐食 (錆破壊) による AE モニタリング例

破壊体積に比べて数万倍から数十万倍にもなるので、キャニスタの AE モニタリングにどの程度の増幅が必要になるのかは判らない。増幅率を高くすればそれだけノイズも多くなるので、連続モニタリング²⁷⁾は不可能で、どのような時間間隔で行うかも問題になる。基本的には、モニター用のキャニスタを決めて、間欠的にモニターすることになるが、SCC 萌芽を AE でモニターすることは相当の難しさがあるといえよう。なお現在、ラム波 AE の解析と音源位置評定ができる AE 計測専業社は日本に一社だけである。

引用文献

- (1) Hideya Okada, Ken-ichi Yukawa and Hideo Tamura, Transition of Cracking Mechanism from Active Path Corrosion to Hydrogen Embrittlement in High Strength Steels in a Boiling Nitrate Solution, *Corrosion*, 32-5(1976)pp. 201-203
- (2) Hideya Okada, Ken-ichi Yukawa and Hideo Tamura, Application of Acoustic Emission Technique to Study of Stress Corrosion Cracking in Distinguishing Between Active Path Corrosion and Hydrogen Embrittlement, *Corrosion*, 30-7(1974)pp. 253-255
- (3) 末澤慶忠, 竹本幹男, 田中豊一, 新しい定荷重方式応力腐食割れ試験装置の開発と 18-8 不銹鋼への適用, *防食技術*, 24, (1975)pp.239-248
- (4) 湯山茂徳, 岸輝雄, 久松敬弘, すきま腐食-SCC 発生の AE 法による検出, *鉄と鋼* 14,(1982) pp.155-164
- (5) 湯山茂徳, 腐食の AE(基礎研究から実構造物における応用へ), 日本材料学会第 299 回例会“設備・構造物の劣化診断・モニタリング”, (2014)pp.18-31
- (6) K.Sieradzki and R.N.Newman, Brittle Behaviour of Ductile Metals During Stress Corrosion Cracking, *Philosophical Magazine A*, 51-1(1985)pp.95-132
- (7) 竹本誠, 林康久, 竹本幹男, AE 原波形解析とモーメントテンソル解析による低合金鋼の水素脆性割れのダイナミックス, *非破壊検査*, 43-10(1995)pp.637-644
- (8) Shinya Fujimoto, Mikio Takemoto and Kanji Ono, Acoustic Emission Monitoring of Chloride Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel, *J. Acoustic Emission*, 19(2001)pp.63-74
- (9) H.Shaikh, R.Amirthalingam, T.Anita, N.Sivaibharasi, T.Jaykumar, P.Manohar and H.S.Khatak, Evaluation of Stress Corrosion Cracking Phenomenon in an AISI Type 316L Stainless Steel Using Acoustic Emission Technique, *Corrosion Science*, 49(2007)pp.740-765
- (10) J.Kovac, C.Alaux, T.J.marrow, E.Govekar and A.Legat, Correlation of Electrochemical

Noise , Acoustic Emission and Complementary Monitoring Technique During Intergranular Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel, Corrosion Science, 52(2010)pp.2015-2025

- (11) C.Jirarungsatain and A.Prateepasen, Pitting and Uniform Corrosion Source Recognition Using Acoustic Emission Parameters, Corrosion Science, 52(2010)pp.187-197
- (12) Y.P.Kim, M.Fregonese, H.Mazille, D.Feron and G.Santarini, Study of Respective Roles of Anodic and Cathodic Reaction in Acoustic Emission Recorded During Crevice Corrosion of 304L Austenitic Steel, Corrosion Engineering, Science and Technology, 40-4(2005)pp.301-312
- (13) M.Fregonese, H.Idrissi, H.Mazille, L.Renaud and Y.Cetre, Initiation and Propagation Steps in Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steel :Monitoring by Acoustic Emission, Corrosion Science, 43(2001)pp.627-641
- (14) M.Fregonese, H.Idrissi and H.Mazille, Monitoring Pitting Corrosion of AISI316L Austenitic Stainless Steel by Acoustic Emission Technique-Choice of Representative Acoustic Parameters, J. of Materials Science, 36(2001)pp.557-563
- (15) G. Du, J. Li, W.K. Wang, C. Jiang, S.Z. Song, Detection and Characterization of Stress-Corrosion Cracking on 304 Stainless Steel by Electrochemical Noise and Acoustic Emission Techniques, Corrosion Science, 53-9, (2011) pp. 2918-2926,
- (16) Gregory Muravin, Boris Muravin and Luidmila Lezvinisky, Acoustic Emission Revealing and Danger Level Evaluation of Stress Corrosion Cracking in Stainless Steel Pipes, Proceedings of the 15th International Acoustic Emission Symposium (Progress in Acoustic Emission X), Published by JSNDI, (2000)pp.135-140
- (17) J.Xu, X.Wu and E.Han, Acoustic Emission During Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel, Corrosion Science, 53(2011)pp.1527-1546
- (18) 竹本幹男, AE は腐食研究に対して役立つ技術か? -原波形解析による損傷劣化のダイナミックス-, 材料と環境, 53-11, (2004)pp.511-519
- (19) Y.P.Kim, M.Fregonese, H. Mazille, D.Feron and G.Santarini, Study of Oxygen Reduction

on Stainless Steel Surface and Its Contribution to Acoustic Emission Recorded During Corrosion Process, Corrosion Science, 48(2006)pp. 3945-3959

(20) 藤本信也, 西野秀郎, 竹本幹男, AISI304 ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れの AE によるメカニズム, 第 12 回アコースティック・エミッション総合コンファレンス論文集, 日本非破壊検査協会, p. 267-272(1999)

(21) 藤本信也, 竹本幹男, SUS304 鋼板の応力腐食割れの電位ノイズおよびアコースティック・エミッション解析, 材料と環境, 53-6,(2004)pp.309-316

(22) 米津明夫, 長秀雄, 池田隆二, 小川武史, 竹本幹男, AE と腐食 電位揺動解析における SUS304 鋼の塩化物応力腐食割れプロセスの観察, 非破壊検査, 56-1,(2007)pp.34-40

(23) Y.P.Kim, M.Fregonose, H. Mazille, D.Feron and G.Santarini, Ability of Acoustic Emission Technique for Detection and Monitoring of Crevice Corrosion on 304L Austenitic Stainless steel, NDT and E, 36(2003)pp.553-562

(24) 米津明夫, 谷山嘉啓, 長秀雄, 米津明夫, 小川武史, 竹本幹男, 酸化物を生成する塩化物 SCC における AE と電位揺動, 材料, 55-2, (2006)pp.211-217

(25) 米津明夫, 長秀雄, 小川武史, 竹本幹男, 塩化物応力腐食割れによるアコースティック・エミッションと電位振動同時計測, 材料試験技術, 50-3(2005)pp.133-13

(26) 升田博之 スーパーケルビンフォース顕微鏡の腐食への応用, 日本材料学会第 281 回例会資料, 50-281(2011)pp. 30-37

(27) 伊藤海太, 山脇寿, 升田博之, 志波光晴, 榎学, 連続計測 AE 波形の解析による SUS304 薄板試験片の塩化物液滴 SCC モニタリング, 非破壊検査, 58-1,(2010)pp.25-29

(28) 志波光晴, 升田博之, 山脇寿, 伊藤海太, 榎学, SUS304 の $MgCl_2$ 溶液中における SCC 過程のその場観察と AE 源の検討, 日本金属学会誌, 76-9,(2012)pp.535-540

(29) Kaita Ito, Hisashi Yamawaki, Hiroyuki Masuda, Mitsuharu Shiwa and Manabu Enoki, SCC Monitoring of Chloride Droplets on Thin SUS304 Plate Specimens by Analysis of Continuous Recorded AE Waveform, Materials Transaction, 51-8,(12010)pp.1409-1413

- (30) M. Shiwa, H. Yamawaki, H. Matsuda, K. Ito and M. Enoki, Continuous And Burst AE Signal Analyses During Chloride Droplet SCC on Thin Plate of SUS304 Progress in Acoustic Emission XIV, 2008, pp.129-134
- (31) 志波光晴, 伊藤海太, 升田博之, 山脇寿, 足立吉隆, 小島真由美, 榎学, 塩化マグネシウム液滴腐食試験時に発生した SUS304 腐食ピットの AE 特性, 日本金属学会誌, 74-9(2010)p p. 559-56
- (32) S.H. Carpenter, K. Ono and D. Armentrout, Acoustic Emission of Sensitized 304 Stainless Steel with Simultaneous Hydrogen Charging, Progress in Acoustic Emission XIII, 2006, pp.55-60
- (33) Hideo Cho and Mikio Takemoto, Hydrogen Related Brittle Cracking of Metastable Type-304 Stainless Steel, JSNDI, Advances in Acoustic Emission, (2007)pp.360-365
- (34) 竹本幹男, 長秀雄, 米津明夫, 応力腐食割れ(SCC)とアコースティック・エミッション(AE), 材料試験技術, No.3, (2005)p. 112
- (35) Mikio Takemoto, Contribution of Acoustic Emission to Stress Corrosion Cracking Research, Advances in Acoustic Emission,(2007)pp.414-424
- (36) 米津明夫, 伊藤進一, 諸藤浩一, 佐藤昌一, 長秀雄, 竹本幹男, アコースティック・エミッション(AE)を用いた外面応力腐食割れ(ESCC)の検出. 材料と環境, 54-7(2005)pp.329-336
- (37) H. Cho, M. Takemoto, Acoustic Emission from Rust in Stress Corrosion Cracking, Duetsche Gesellschaft fur Zerstorungsfreie Prufung, 26th European Conference on Acoustic Emission Testing, (2004)pp. 605-615
- (38) Misako Kondo, Takuma Matsuo, Akio Yonezu, Hideo Cho, Mikio Takemoto, Acoustic Emission for Crevice Corrosion of Stainless Steel, Progress in Acoustic Emission XIII, (2006)pp.287-294
- (39) 竹本幹男, 大気さびの成長・破壊によるアコースティック・エミッション, 材料と環境, 51-6,(2002)pp.256-261

- (40) 神澤正洋, 長秀雄, 竹本幹男, 大気さび破壊のダイナミックスとタンク底板腐食位置評定, 材料と環境, 53-10,(2004)pp.489-494
- (41) H.Cho, T.Matsuo, H.Suzuki and M.Takemoto, AE Analysis For Bottom Plate Corrosion of Oil Tank, Progress in Acoustic Emission XIII, 2006,pp.389-396
- (42) 長秀雄, 渡邊剛, 米津明夫, 鈴木裕晶, 竹本幹男, アコースティック・エミッションによるタンク底板の腐食診断, 材料と環境, 55-9,(2006)pp.406-412
- (43) 長秀雄, 米津明夫, 渡邊剛, 竹本幹男, 鈴木裕晶, AE を用いた円筒タンク底板腐食位置の評定, 非破壊検査, 56-11,(2007)pp.582-588
- (44) 竹本幹男, 長秀雄, 老朽化設備の健全性診断-AE による実タンク底板腐食診断を例に-, 検査技術, (2007)pp.7-15
- (45) S.Yuyama, M.Yamada, K.Sekine, S.Yuyama, HPIS Recommended Practice for Acoustic Emission Evaluation of Corrosion Damages in Bottom Plate of Above Ground Tanks, Progress in Acoustic Emission XIII, 2006,pp.397-404
- (46) Mikio Takemoto, Hideo Cho and Hiroaki Suzuki, Lamb Wave Acoustic Emission for Condition Monitoring of Tank Bottom Plates, J. Acoustic Emission, 24(2006)pp.12-21
- (47) 鈴木裕晶, AE による屋外貯蔵タンクの底板裏面腐食損傷評価と AE 技術者に求められる技量, 非破壊検査, 62-1(2013)pp.11-16
- (48) 長秀雄, 成瀬孝司, 松尾卓磨, 竹本幹男, 多チャンネル光ファイバー AE システムの開発と音源位置評定, 非破壊検査, 44-6(2006)pp.295-300
- (49) 松尾卓磨, 長秀雄, 竹本幹男, AE 音源位置のダイナミックスと位置評定のための直列マルチ光ファイバーAE システム, 日本機械学会論文集, 72-724(2006)pp.1895-1903
- (50) H.Cho, R.Arai and M.Takemoto, Development of Stabilized and High Sensitive Optical Fiber Acoustic Emission System and Its Application, J. Acoustic Emission, 23(2005)pp.72-80

(51)松尾卓磨, 金野貴也, 長秀雄, 榊原洋平, くり林光一, 中山元, 光ファイバーAE 計測システムを用いた CBB 試験中に発生する応力腐食割れの検出, 材料と環境, 62,(2013)pp.449-453

5. 溶接の応力腐食割れ感受性に及ぼす影響

5.1 溶接部に生成する残留応力

溶接部には、溶接アークの集中熱源により、きわめて不均一な温度分布となっている。そのため、溶接部には残留応力が生成し、これが応力腐食割れ特性に影響を与える。そのため、溶接部に生じている残留応力を正しく評価することは極めて重要である。溶接部の残留応力に関する文献としては、残留応力の測定方法に関するものから、溶接施工における条件(補修溶接の有無、溶接条件の違い、など)の影響や、残留応力の改善(引張り残留応力の除去や低減など)、残留応力解析や推定に関する報告に分類できる。ここでは、大きく残留応力測定方法に関する文献と残留応力評価に関する文献に分けてまとめる。

5.1.1 残留応力測定方法

残留応力を測定する方法として、一般的には、ひずみゲージを表面に貼付けた後、機械加工で残留応力を解放させ、ひずみゲージの差から残留応力を決定する方法や、X線を表面に当て、格子定数を測定し、応力0における格子定数と比較することで残留応力を決定する方法がある。これら方法は、現在でも盛んに用いられている方法である。これらの方法は、測定原理から理解できるように、溶接継手の表面の残留応力を測定する方法で、継手内部の残留応力を測定する方法ではない。ひずみゲージを用いる方法では、残留応力緩和前では、継手表面にしかひずみゲージを貼り付けることはできない。X線は、侵入深さはせいぜい数 μm 程度といわれているので、やはり継手表面の残留応力しか測定することが出来ない。継手内部の残留応力を測定する方法としては、中性子線回折法があるが¹⁾、装置が大掛かりになる点が問題である。

このような背景から、より簡便な方法で溶接継手内部の残留応力を測定する方法の確立が望まれていた。

継手内部の残留応力を測定する方法としては、まず上田らの方法^{2), 3)}がある。この方法は、残留応力分布は複雑になる場合が多いが、残留応力生成源である固有ひずみの分布は比較的単純である点に着目した方法である。すなわち、固有ひずみの分布関数を仮定した上で、少ない計測点からその分布関数を決定し、これを用いて詳細な残留応力分布を計算する、という方法である。残留応力の計算には有限要素法(Finite Element Method、以降、FEM)を用いた解析が用いられる。図5.1-1は隅肉溶接部の直接測定した値と、固有ひずみを用いた値との比較で、この方法の有効性を検証している。

上田らの方法は、必ずしも残留応力の直接測定とはいえない。最近、より直接的な継手内部の残留応力を測定する方法として、DHD法とカウンタ法の適用例の報告がされている。

DHD法(Deep Hole Drilling法)とは⁴⁾、図5.1-2に示す手順で継手内部の残留応力を測定する方法である。すなわち、まず、直径2~3mmのドリル穴を形成させ、そのドリル穴の径を測定する。その後、ドリル穴を中心として円形状に放電加工で溝を掘り、残留応力を解放させる。残留応力解放後、再びドリル穴の直径を測定し、ドリル穴の直径の変化から残留応力を決定する方

法である。

カウンタ法⁵⁾とは、残留応力を測定したい面を決め、その面を放電加工などで切断し、切断面に発生する凸凹を計測することで、その面における残留応力分布を決定する方法である。表面の凸凹は、残留応力が解放されたことにより生じたもので、この凸凹が発生した切断面を切断前の元の状態に戻す計算をFEMで実施すると、切断前に存在していた残留応力を決定することが出来る。図5. 1-3 は、切断面のマクロ写真と残留応力測定結果を1 つにした図である。

カウンタ法もDHD法も、残留応力を決定するための実測データ(カウンタ法では表面の凸凹、DHD法ではドリル径)が残留応力を決定できる程度に精度よく得られるかが、問題となるものと考えられる。しかし、継手内部の残留応力を直接測定する方法としては、中性子線を用いる方法よりも明らかに手軽である。そのため、これら測定方法を用いて残留応力を計測するラウンドロビン試験がヨーロッパを中心に行われた。NET TG1 と呼ばれるこの国際ラウンドロビン試験は、中性子を利用するプロジェクトであるが、そのうちの1つに残留応力測定に関するものがある。ラウンドロビン試験では、新たな装置「STRESS-SPEC」の有効性⁶⁾を調べたものや、ビードオンプレート溶接の残留応力を計測し他の方法と比較したもの⁴⁾⁵⁾⁷⁾、中性子での測定結果とFEM計算結果を比較したもの⁸⁾、がある。図5. 1-4 は、国際ラウンドロビン試験での比較結果例を図示したものである。著者らの結果に加え、他研究所の結果も追加されている。また、ラウンドロビン試験ではないが、中性子を用いた配管周溶接部の残留応力測定例⁴⁾⁹⁾、インコネル 625 の溶接部を中性子とDHD法で計測した例¹⁰⁾、パイプ周溶接部に補修溶接を施したときの残留応力を、中性子、DHD法、および従来法で計測した例(文献11)、少入熱多層溶接継手と大入熱エレクトロガス溶接継手に対し、中性子、カウンタ法、DHD法で残留応力を測定した例¹²⁾、電子ビーム溶接継手の残留応力をDHD法で測定したもの¹³⁾、などがある。

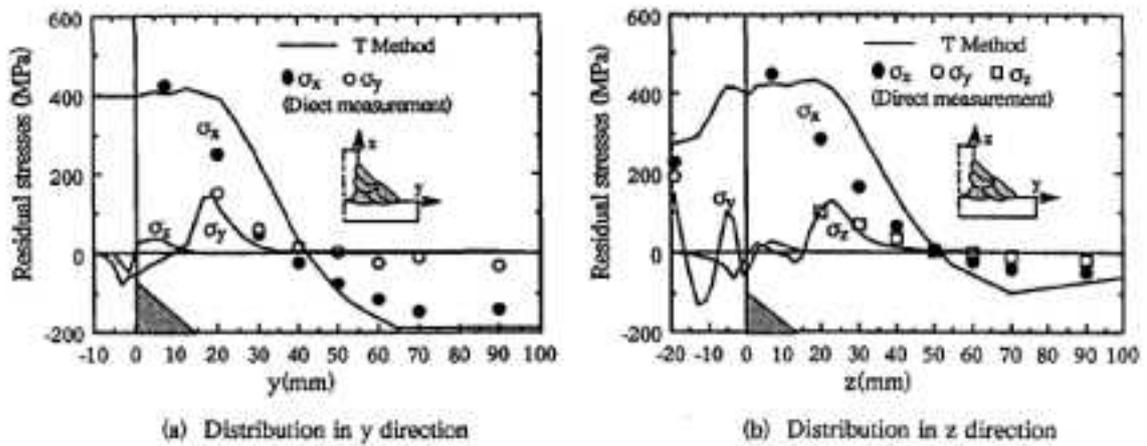


Fig. 16 Measured 3-dimensional residual stress distributions in multipass T-type fillet weld by T-method.

図5. 1-1 固有ひずみ法を用いた残留応力推定(●、○:測定値、実線:推定値)²⁾

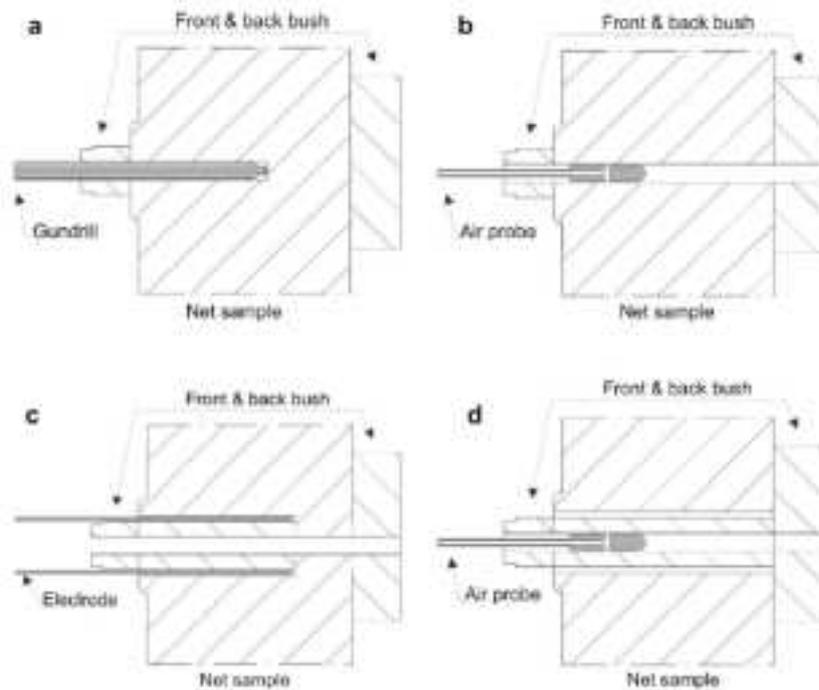


Fig. 2. Schematic diagram illustrating the application of the BMD procedure on the NET head-on-gate specimen.

図5. 1-2 DHD法による残留応力測定手順説明図⁴⁾

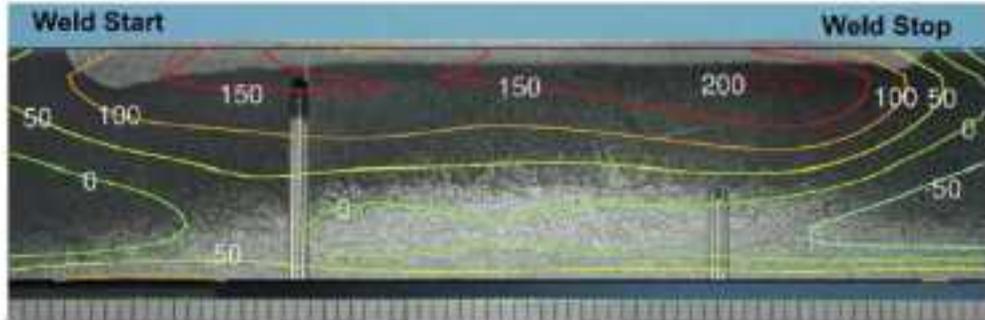
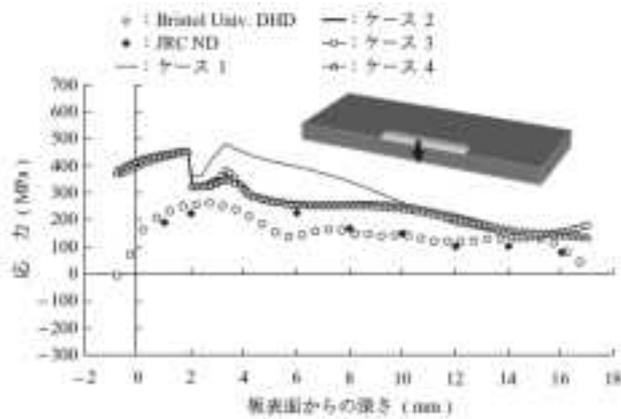


Fig. 9. Contour method transverse residual stress map overlaid on a macrograph of the bead-on-plate specimen (units of stress: MPa)

図5. 1-3 カウンタ法による残留応力測定例(マクロ写真と一緒にしている)⁵⁾



第9図 溶接線方向残留応力解析結果(板厚内部)

Fig. 9 Predicted longitudinal residual stresses on mid-length through-wall line

図5. 1-4 ビードオンプレート溶接継手における国際ラウンドロビン試験

5.1.2 溶接継手残留応力の評価

ここでは、溶接継手残留応力の評価に関する文献調査結果をまとめる。これら文献調査は大きく以下のように分類することができる。

- 1) 残留応力を測定することが目的のもの。この場合は、補修溶接の影響、パルス条件の影響など、施工条件の影響を検討したものや、13Cr 鋳鋼材料などのような残量が少し特殊なもの、などがある。
- 2) 残留応力の改善に関するもの。ショットピーニングや、フリージング法、後熱法など、残留応力を除去して特性を改善させようとするもの、などがある。
- 3) 残留応力の推定に関するもの。FEM計算と実験値を比較して、残留応力推定計算の妥当性などをチェックするものや、FEM計算方法を工夫し、計算時間を短縮する方法、などがある。
- 4) その他。

以降、それぞれに対する文献調査結果をまとめる。

5.1.2.(1) 残留応力測定例

残留応力測定結果を報告したものでは、溶接施工条件などの影響を調査したもの、特性改善(SCC など)を目的に残留応力を測定したもの、13Cr 鋳鋼などのように材質に着目したもの、などに分類される。

まず、溶接施工条件などの影響を見たものとしては、ステンレス鋼をパルスティグ溶接(Tungsten Inert Gas 溶接、以降、TIG溶接)したときのパルス条件の影響を調べたもの¹⁴⁾、ステンレスパイプの溶接部に補修溶接を行ったときの残留応力測定¹⁵⁾、補修溶接の形状が狭く深い場合の板厚方向の残留応力¹⁶⁾、開先形状と溶接パス数が残留応力に与える影響¹⁷⁾、多パス溶接部においてわざと途中のパスを中断させたときの残留応力測定¹⁸⁾、などがある。図5.1-5は、わざと作製された補修溶接部分の形状を示し、図5.1-6は補修溶接により残留応力の変化を調べた結果を示している(左が補修溶接前、右は補修溶接後)。これらに加え、狭開先において、レーザー溶接とTIG溶接で残留応力の影響を調べたもの¹⁹⁾、溶接トーチと平行にバーナー加熱した時の残留応力への影響²⁰⁾、溶接後熱処理の影響²¹⁾、SCC 亀裂進展や補修溶接が残留応力に及ぼす影響を中性子で測定したもの²²⁾、多パス溶接継手において、板厚の半分まで盛り上げた時に一度残留応力を中性子で測定し、その後残りを盛り上げ再び中性子で残留応力を測定することで、残留応力の経時変化を調べたもの²³⁾、などがある。図5.1-7は、レーザー溶接継手とTIG(溶接継手のマクロ写真であり、それらに対する残留応力測定結果が図5.1-8に示している。

残留応力測定結果の報告として、継手特性の改善を目的に実施したものがある。応力腐食割れ対策のために実施されるTIGスリーブ溶接を施工した時の残留応力²⁴⁾、二相ステンレスの水素脆化型応力腐食割れ(Hydrogen embrittlement type stress corrosion cracking、以降、HESCC)感受性を評価するために残留応力を測定した報告²⁵⁾、亀裂が発生した後の残留応力を測定した報告²⁶⁾、ステンレス鋼のオーバーレイ溶接した時のはく離抵抗を改善するために残留応力測定

値の報告²⁷⁾、フランジへり溶接継手における溶接残留応力と疲労強度の関係を調べた報告(文献28)、海浜環境下におけるステンレス鋼製キャニスタの腐食寿命を評価するために残留応力を測定した報告²⁹⁾、などがある。図5. 1-9 はHESCC感受性を評価することを目的として2相ステンレス鋼の溶接継手の残留応力測定結果である。

残留応力分布そのものに着目した報告としては、円柱・円筒の溶接部残留応力分布³⁰⁾、304 ステンレス鋼と低炭素鋼の多パス溶接部の残留応力を比較し材質の影響を調査した報告³¹⁾、オーステナイト-フェライト系ステンレス鋼パイプのTIG溶接継手の残留応力測定の報告³²⁾、がある。これらの報告に加え、最近の測定法であるDHD法を用いてパイプ溶接継手の残留応力分布を調査した報告³³⁾もある。

13Cr系マルテンサイトステンレス鋼などの材質に着目し残留応力を測定している報告もいくつかある。これは、溶接時の冷却時間に関わらず硬いマルテンサイト組織となるため、延性・靱性の回復のために、溶接後熱処理を実施するが、それにより残留応力が影響を受ける、などの背景がある。具体的には、13Cr 鋳鋼溶接部の熱応力と残留応力に関するもの³⁴⁾、13Cr 鋳鋼の溶接にオーステナイト溶接棒を用いた時の残留応力³⁵⁾、さらには局部熱処理した時の残留応力への影響³⁶⁾、などの報告がある。熱処理した場合については、最近の測定法であるカウンタ法を用いた測定報告³⁷⁾もある。これら報告に加え、13Cr系ではないが、8Cr-10Ni系の溶接材料を用いると、溶接金属のマルテンサイト変態膨張により引張り残留応力が圧縮にすることができるという報告³⁸⁾もある。図5. 1-10 は、8Cr-10Ni系溶接材料を用いた継手の残留応力分布を測定した例で、融合線近傍で圧縮残留応力が測定されている。

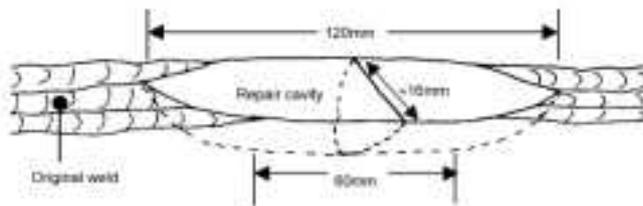


Fig. 2 Sketch showing geometry of repair weld cavity

図5. 1-5 パイプ円周溶接部に作製された補修溶接部¹⁵⁾

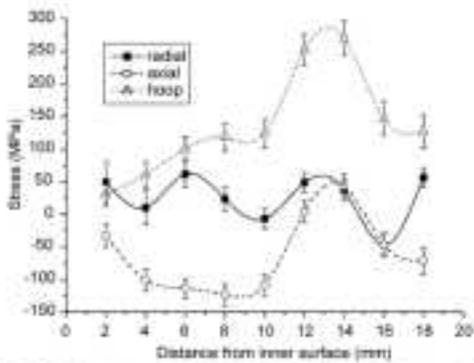


Fig. 7. Residual stresses in original weld HAZ (10.5 mm from weld center-line)

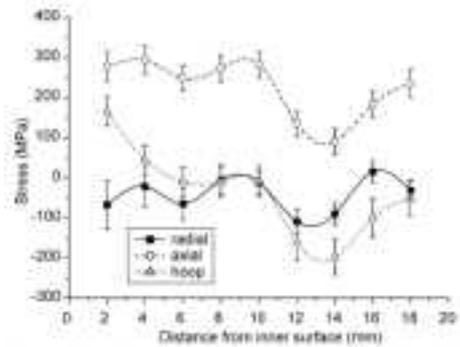


Fig. 11. Change in residual stress on repair (10.5 mm from weld center-line)

図5. 1-6 補修溶接による残留応力変化(左:補修溶接前、右:補修溶接後)

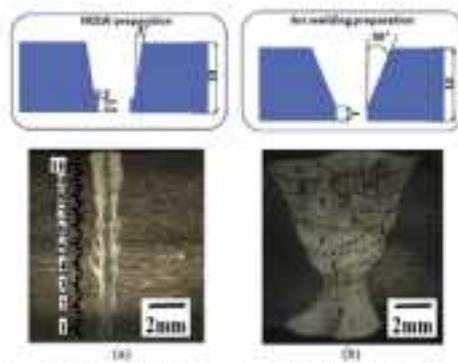


Fig. 8. Joint preparation and weld bead profile for laser and TIG welding. (A) Laser and (B) TIG welding. All dimensions in mm.

図5. 1-7 レーザ溶接継手(左)とTIG溶接継手(右)¹⁹⁾

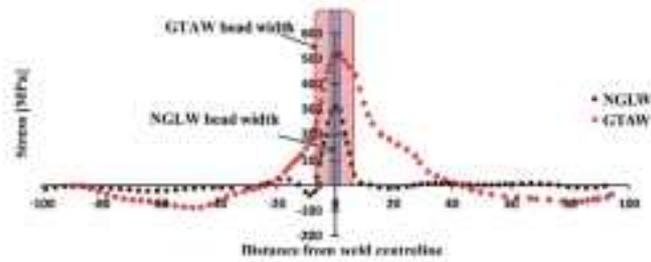


Fig. 8. Residual stress distributions 1.5 mm below the top surface of the 30 mm thick specimen for the TIG and GTAW welding processes, measured with the contour method.

図5. 1-8 レーザ溶接継手とTIG溶接継手の残留応力の比較¹⁹⁾

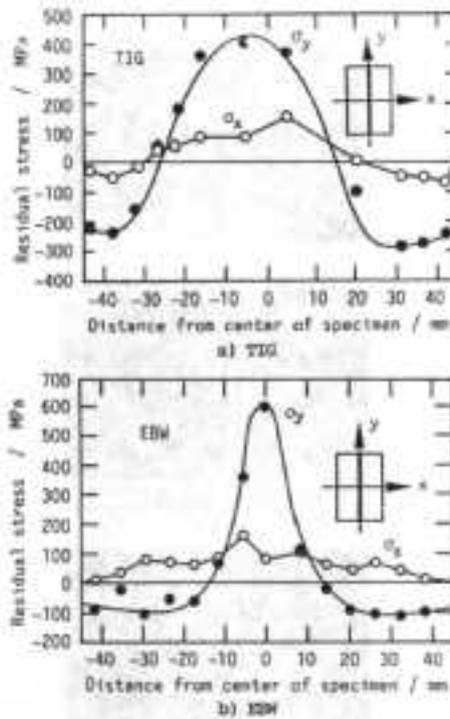


Fig. 12. Distributions of residual stress in TIG and EBW welded joints.

図5. 1-9 2相ステンレス鋼溶接継手の残留応力測定結果²⁵⁾
(HESCC評価のために実施)

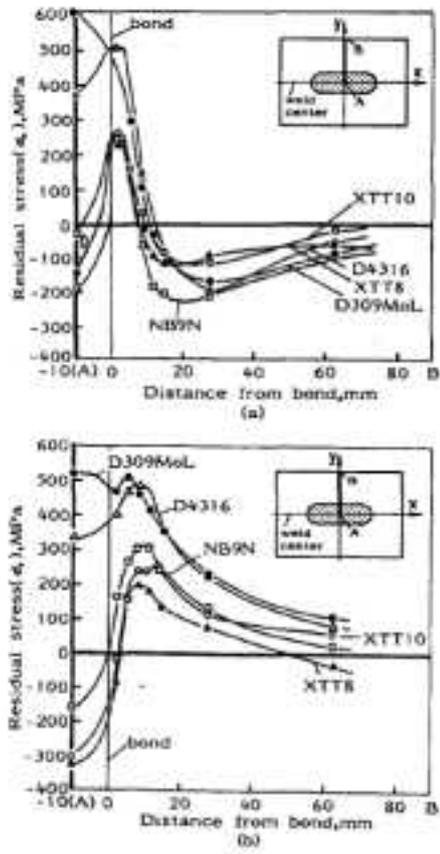


Fig. 2 Residual stress distribution (σ_x , σ_y) of each welding electrode with different temperature of transformation.

図5. 1-10 8Cr-10Ni 系溶接材料による残留応力圧縮化技術³⁸⁾

5.1.2.(2) 残留応力の改善

残留応力の改善、特に引張り残留応力の除去に着目した報告もある。

引張り残留応力を除去する方法としては、溶接後にピーニングなどで塑性ひずみを導入させる方法、溶接後に継手を熱処理して引張り残留応力を除去する、圧縮残留応力を形成させるような熱処理を行う方法、などがある。これらに加え、ピーニングと異なる方法で機械的に塑性ひずみを導入させる方法、溶接部に溶接熱とは別の熱源を用いて継手に生成する引張り残留応力そのものを抑える方法などがある。

ピーニングなどにより残留応力を除去する試みは、高温疲労強度向上を目的として SUS316 鋼の疲労特性を調査した報告³⁹⁾がある。但し、ショットピーニングの効果を調べることが目的なので、この場合は継手ではなく母材にて試験を実施している。また、コンクリートキャスト方式の実用化を目的に、レーザ溶接継手に対して、ジルコニアでショットピーニングをしたものとそうでないものを比較し、耐塩化物応力腐食割れ性への有効性を確認したもの⁴⁰⁾、ピーニング方法として、レーザショットピーニング、ジルコニアショットピーニング、バーニシングを選択し、レーザ溶接部に適用して応力腐食割れ性を調査した報告⁴¹⁾、レーザショットピーニングにおいて、レーザ入力やショット数の影響を調査した報告⁴²⁾⁴³⁾、などがある。その他、ショットピーニング法として超音波照射を用いて SCC 寿命の改善を調査した報告⁴⁴⁾もある。図5.1-11 は、レーザショットピーニング (LSP)、ジルコニアショットピーニング (ZSP)、バーニシング (LPB) を施した時の残留応力と塑性ひずみの測定結果である。

溶接後に熱処理をすることで残留応力を除去する効果を調査したものに、AISI410 鋼の TIG 溶接部で調査した報告⁴⁵⁾がある。加熱速度や冷却速度などの影響を調査している。また、熱処理温度の影響を調査した報告⁴⁶⁾もある。また、溶接後熱処理の範疇ではあるが、わざと加熱場所を変えることで残留応力除去を試みた報告がある。例えば、パイプの突き合わせ溶接継手に対して、継手の両側部分のみを加熱することで残留応力除去の効果を調査した報告⁴⁷⁾や、その管理方法を調査した報告⁴⁸⁾がある。図5.1-12 は、継手の両側を加熱した時の温度分布を示しており、図5.1-13 は、加熱による残留応力分布の変化を示している。継手近傍の残留応力が低減されていることが分かる。また、サーマルスリーブ付きノズルなど形状がパイプより複雑な場合に対する高周波加熱を用いた応力改善に関する報告⁴⁹⁾もある。熱処理における加熱方法として、高周波加熱などの方法ではなく、パイプの溶接継手に対しレーザを外面に照射し、内面との温度差を形成させ残留応力を改善する方法⁵⁰⁾⁵¹⁾がある。一方、この方法ではない外面の温度差を形成するために板厚に制限があることから、外面を加熱し、パイプ内に冷却水を流す方法⁵²⁾も検討されている。

これら溶接後に熱処理する方法は、熱処理による新たな固有ひずみ (塑性ひずみ) を導入することで残留応力を除去する方法である。しかし、固有ひずみの導入は熱処理だけでなくピーニングなどの機械的処理でも可能である。例えば、パイプ構造の特徴を生かした方法として、フリージング工法 (またはアイスプラグ法)⁵³⁾⁵⁴⁾がある。これは、図5.1-14 にあるように、まずパイプ内部に水を満たし、継手を挟んで両側を冷却しパイプ内の水を凍らせる。これにより、溶接継手部のま

だ凍っていない水が密閉されることになる。次に、密閉されている内側の水を冷却しパイプ内の水を凍らせることで体積膨張させる。既に、継手の両側の水は凍っているので、パイプには氷の体積膨張により塑性ひずみが導入される。これにより残留応力を除去する方法である。

以上の方法は、溶接後に何らかの処理をする方法であるが、溶接中に溶接熱とは別の熱源で加熱し、継手部に生じる残留応力を低減させる方法も検討されている。例えば、溶接ビードに平行にビード両側をバーナーであぶる方法が提案され、残留応力低減が確認されている⁵⁵⁾。

残留応力低減法の説明は詳しくはないが、残留応力低減は熱疲労特性に与える影響を調査した報告⁵⁶⁾もある。

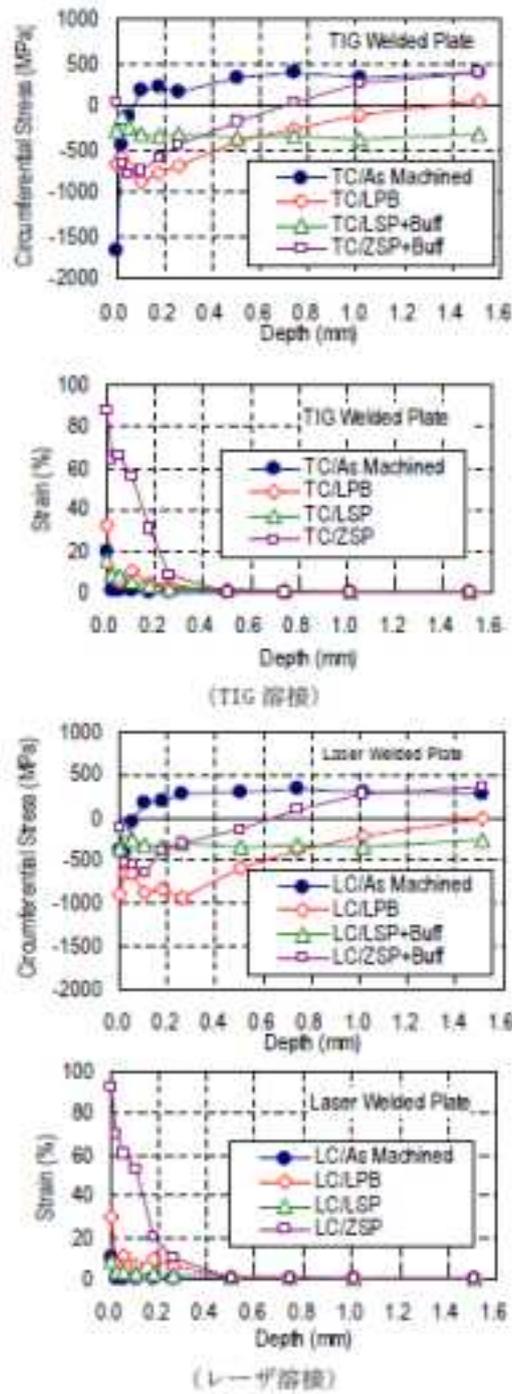


図 4-3 溶接残留応力と塑性ひずみの深さ方向分布

図5. 1-11 レーザショットピーニング(LSP)、ジルコニアショットピーニング(ZSP)、バーニング(LPB)を用いた残留応力低減効果⁴¹⁾

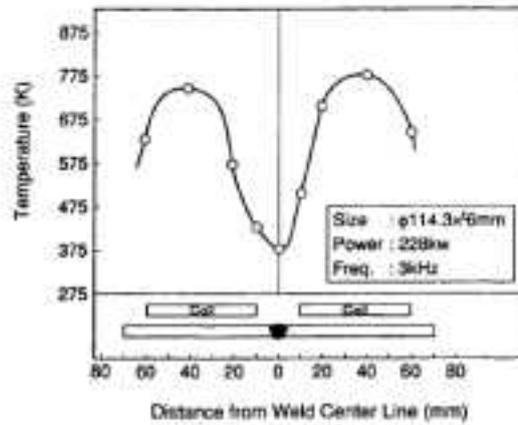


Fig. 8 Measured temperature distribution at completion of heating (4B Sch40).

図5. 1-12 両側加熱時の温度分布⁴⁷⁾

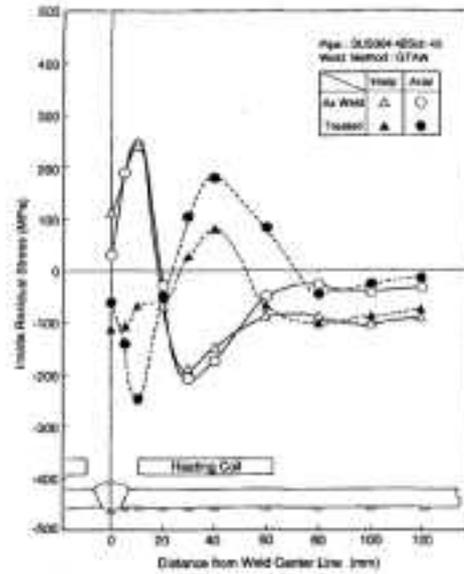


Fig. 9 Measured residual stress distribution on inner surface (4B Sch40).

図5. 1-13 両側加熱による残留応力変化⁴⁷⁾

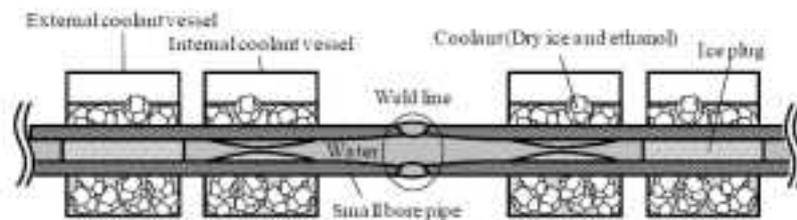


Fig. 1 Schematic of freezing process for residual stress improvement

図5. 1-14 フリージング法の手順⁵³⁾

5. 1. 2. (3) 残留応力の推定・解析

残留応力の詳細な測定は実験上困難な場合もあり、FEMによる数値計算を用いた残留応力の推定も多く報告されている。

FEM解析結果と実測値の比較を行い、数値計算の有効性を検証したものとして、補修溶接部に発生した残留応力を比較した報告がある。実測値としては、最近適用されつつあるDHD法を用いて、板内部の残留応力測定値と比較し両者の一致を確認した報告⁵⁷⁾、開先を変化させ、TIG溶接パス数が異なる時の残留応力について実測値と計算値を比較した報告⁵⁸⁾、溶接まま及び溶接後熱処理した時の実測値と計算値を比較した報告⁵⁹⁾、中性子を用いてパイプ溶接継手の残留応力を測定し数値解析と比較した報告⁶⁰⁾、などがある。図5. 1-15 は、TIG溶接のパス数を変化させた時の残留応力の実測値と計算値を比較したもので、両者は一致している。

FEM解析では、材料強度の入力データを変えることで、残留応力に与える影響を調査することができ、この点に着目した報告もある。パイプの円周溶接部に発生する残留応力について、実測値と比較することでFEM解析の妥当性を確認したのち、降伏強度を変化させその影響を調査した報告⁶¹⁾、パイプの多パス溶接継手のFEM解析を実施し、溶接前に実施されるパイプの熱処理によってパイプに残留応力が導入され、溶接後の残留応力解析にはこの影響を考慮すべきであるとした報告⁶²⁾⁶³⁾、などがある。

このように、FEM解析による数値計算はきわめて強力な手段であるが、溶接特有の熱履歴も考慮しなければならないため、計算時間が非常に長くなるのが欠点である。そこで、より簡便な方法による残留応力の推定方法の検討をされている。厚板を貫通するパイプの溶接部を例にとり、固有ひずみ法を用いた簡易残性解析で残留応力を推定する方法⁶⁴⁾、パイプの円周溶接部に対し、2次元モデルと3次元モデルで残留応力を解析し、実測データと比較することで2次元モデルでも一致させることができ計算時間を大幅に短縮できるとした報告⁶⁵⁾、などがある。さらに、FEMの計算方法として、従来法に比べ反復サブストラクチャ法という新方法を開発し、これにより系残時間を大幅に短縮できるとした報告⁶⁶⁾⁶⁷⁾がある。図5. 1-16 は、FEMにおける2次元モデルと3次元モデルの計算結果と実測値を比較したもので、2次元モデルでも一致していることを示したものである。

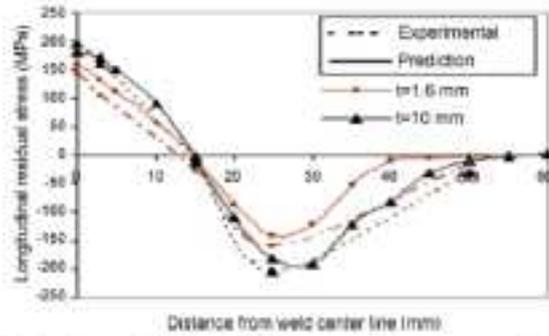


Fig. 6 - Longitudinal residual stress at distances away from the mid-length of weld centerline of plates 1 and 5 (see Table 4).

図5. 1-15 TIG溶接パス数を変化させた時の残留応力の実測値と計算値の比較⁵⁸⁾

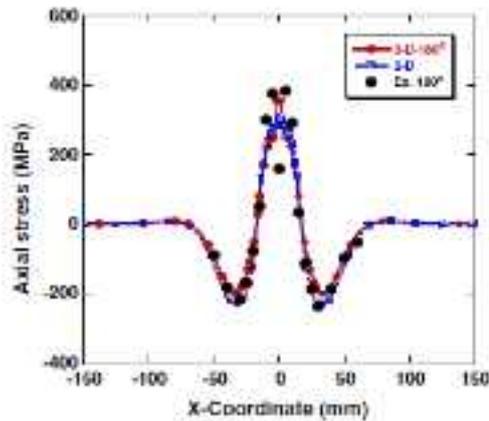


Fig. 14. Axial stress distribution on the inside surface.

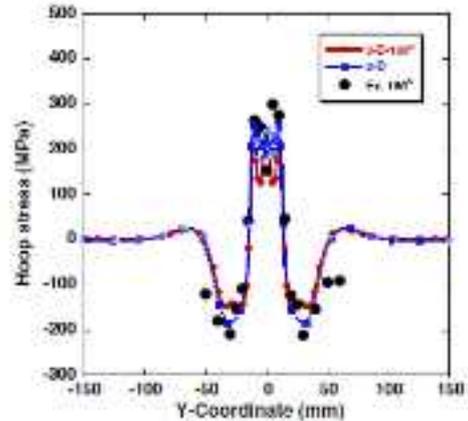


Fig. 15. Hoop stress distribution on the inside surface.

図5. 1-16 2次元モデル、3次元モデルによるFEM解析結果と実測データの比較⁶⁵⁾

5.1.2.(4) その他

これら残留応力に関する報告に加え、溶接条件などがばらついた時の残留応力をFEM開先などで計算し、残留応力の不確かさを評価し、これに基づいて構造健全性を確率論的に評価する方法⁶⁸⁾、残留応力測定誤差を解析し、ベイズ統計で平均値を出す方法がより公平である、とした報告⁶⁹⁾、パイプの円周溶接において、破壊評価のための現実的な残留応力分布の決め方についての報告⁷⁰⁾、もある。

必ずしも残留応力の詳しい報告ではないが、残留応力の一般的傾向を説明したもの⁷¹⁾や、残留応力測定結果はないが、使用済燃料貯蔵キャニスタの溶接性改良を検討し、将来は電子ビーム溶接も検討すべと提案している報告⁷²⁾、キャニスタにはステンレス鋼だけではなく銅の適用も考えられ、銅がアーク溶接できないことから、摩擦攪拌接合について検討した報告⁷³⁾⁷⁴⁾などもある。

引用文献

- (1) 林眞琴, 中性子回折による構造物内部の残留応力測定, 日本機械学会論文集(A 編)Vol.67、No.655、p363-369、2001.
- (2) 上田幸雄、麻寧緒、王雅生、古木良一, 単層および多層すみ肉溶接残留応力の測定, 溶接学会論文集、Vol.13、No.3、p470-478、1995.
- (3) 中長啓治、太田高裕、小川直輝、與田俊介、曾我部道弘、小川和夫, 固有ひずみ法による溶接残留応力の測定, 溶接学会論文集、Vol.27、No.1、p104-113、2009.
- (4) X. Ficquet, D.J. Smith, C.E. Truman, E.J. Kingston, R.J. Dennis, Measurement and prediction of residual stress in a bead-on-plate weld benchmark specimen, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.86, pp20-30, 2009.
- (5) M. Turski, L. Edwards, Residual stress measurement of a 316L stainless steel bead-on-plate specimen utilising the contour method, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.86, pp126-131, 2009.
- (6) M. Hofmann, R.C. Wimpory, NET TG1: Residual stress analysis on a single bead weld on a steel plate using neutron diffraction at the new engineering instrument 'STRESS-SPEC', International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.86, pp122-125, 2009
- (7) 津乗充良、高倉大典, ビードオンプレート溶接の溶接残留応力解析ー 国際ラウンドロビンプロジェクト NeT Task Group1 による検証 ー, IHI 技報、Vol.51、No.3、pp62-67、2011.
- (8) C. Ohms, R.C. Wimpory, D.E. Katsareas, A.G. Youtsos, NET TG1: Residual stress assessment by neutron diffraction and finite element modeling on a single bead weld on a steel plate, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.86, pp63-72, 2009.
- (9) 水野亮二 小川和夫, 中性子回折によるステンレス鋼配管周溶接部の残留応力測定, 溶接・非破壊検査技術センター 技術レビュー Vol.5、pp44-47、2009.
- (10) A. Skouras, A. Paradowska, M.J. Peel, P.E.J. Flewitt, M.J. Pavier, Residual stress measurements in a ferritic steel/In625 superalloy dissimilar metal weldment using neutron diffraction and deep-hole drilling, International Journal of Pressure Vessels and Piping,

- Vol.101, pp143–153, 2013.
- (11) P.J. Bouchard, D. George, J.R. Santisteban, G. Bruno, M. Dutta, L. Edwards, E. Kingston, D.J. Smith, Measurement of the residual stresses in a stainless steel pipe girth weld containing long and short repairs, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol.82, pp299–310, 2005.
- (12) W. Woo, G.B. An, E.J. Kingston, A.T. DeWald, D.J. Smith, M.R. Hill, Through-thickness distributions of residual stresses in two extreme heat-input thick welds: A neutron diffraction, contour method and deep hole drilling study, *Acta Materialia* Vol.61, pp3564–3574, 2013.
- (13) D.J. Smith, G. Zheng, P.R. Hurrell, C.M. Gill, B.M.E. Pellereau, K. Ayres, D. Goudar, E. Kingston, Measured and predicted residual stresses in thick section electron beam welded steels, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol.120–121, pp66–79, 2014.
- (14) K.H.Tseng, C.P.Chou, The effect of pulsed GTA welding on the residual stress of a stainless steel weldment, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.123, p346–353, 2002.
- (15) L. Edwards, P.J. Bouchard, M. Dutta, D.Q. Wang, J.R. Santisteban, S. Hiller, M.E. Fitzpatrick, Direct measurement of the residual stresses near a ‘boat-shaped’ repair in a 20 mm thick stainless steel tube butt weld, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol.82, pp288–298, 2005.
- (16) D. George, D.J. Smith, Through thickness measurement of residual stresses in a stainless steel cylinder containing shallow and deep weld repairs, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol.82, pp279–287, 2005.
- (17) I. Sattari-Far, M.R. Farahani, Effect of the weld groove shape and pass number on residual stresses in butt-welded pipes, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol.86, pp723–731, 2009.
- (18) M. Turski, J.A. Francis, P.R. Hurrell, S.K. Bate, S. Hiller, P.J. Withers, Effects of stop-start features on residual stresses in a multipass austenitic stainless steel weld, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol.89, pp9–18, 2012.
- (19) Ahmed Elmesalamy, J.A. Francis, L. Li, A comparison of residual stresses in multi pass

narrow gap laser welds and gas-tungsten arc welds in AISI 316L stainless steel, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.113, pp49-59, 2014.

(20) Y. C. Lin , K. H. Lee, Effect of welding parameters on the residual stress by the parallel heat welding, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.71, pp197-202, 1997.

(21) A.Mirzaee-Sisan, A.J. Fookes, C.E. Truman, D.J. Smith, T.B. Brown, T.A. Dauda, Residual stress measurement in a repair welded header in the as-welded condition and after advanced post weld treatment, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.84, pp265-273, 2007.

(22) 鈴木裕士、勝山仁哉、飛田徹、森井幸生、中性子回折法による大口径配管溶接部の残留応力測定、溶接学会論文集、Vol.29、No.4、p294-304、2011.

(23) R.D. Haigh, M.T. Hutchings, J.A. James, S. Ganguly, R. Mizuno, K. Ogawa, S. Okido, A.M. Paradowska, M.E. Fitzpatrick, Neutron diffraction residual stress measurements on girth-welded 304 stainless steel pipes with weld metal deposited up to half and full pipe wall thickness, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.101, pp1-11, 2013.

(24) 望月正人、榎本邦夫、岡本紀明、斉藤英世、林英策、厚板を貫通する配管の溶接による残留応力発生機構の検討、溶接学会論文集、Vol.12、No.4、p516-567、1994.

(25) 向井喜彦、村田雅人、王静波、二相ステンレス鋼溶接継手部の HESSC 感受性とその評価、溶接学会論文集、Vol.9、No.3、p379-385、1991.

(26) 小田勇、土井猛志、赤外線映像法を用いたき裂を有する溶接材の塑性変形評価、溶接学会論文集、Vol.15、No.1、p129-134、1997.

(27) 富士明良、工藤悦男、高橋智之、真野和章、ステンレス鋼はく離防止オーバーレイ溶接部の機械的性質、溶接学会論文集、Vol.3、No.4、p722-729、1985.

(28) 貝沼重信、中根竜二、細見直史、フェライト系ステンレス鋼のフランジへり溶接継手の溶接残留応力と疲労強度、溶接学会論文集、Vol.22、No.1、p117-124、2004.

(29) Akio Kosaki, Evaluation method of corrosion lifetime of conventional stainless steel canister under oceanic air environment, Nuclear Engineering and design, Vol.238, pp1233-1240, 2008.

- (30) 寺崎俊夫、秋山哲也、石原明、円柱・円筒の溶接残留応力分布について、溶接学会論文集、Vol.1、No.2、p255-260、1983.
- (31) S.Murugan, S.K.Rai, P.Y.Kumar, T.Jayakumar, B.Raj, M.S.C.Bose, Temperature distribution and residual stresses due to multipass welding in type 304 stainless steel and low carbon steel weld pads, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.78, pp307-317, 2001.
- (32) F.Faure, R.H.Leggatt, Residual stresses in austenitic stainless steel primary coolant pipes and welds of pressurized water reactors, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.65, pp265-275, 1996.
- (33) G. Hilson, S. Simandjuntak, P.E.J. Flewitt, K.R. Hallam, M.J. Pavier, D.J. Smith, Spatial variation of residual stresses in a welded pipe for high temperature applications, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.86, pp748-756, 2009.
- (34) 伊藤義康、永田晃則、矢貫徹、森忠夫、13Cr 鋳鋼溶接部の過渡的熱応力と残留応力特性、溶接学会論文集、Vol.2、No.2、p348-354、1984.
- (35) 伊藤義康、田中清貴、オーステナイト系溶接棒を用いた 13Cr 鋳鋼溶接部残留応力特性、溶接学会論文集、Vol.3、No.3、p604-611、1985.
- (36) 伊藤義康、永田晃則、深倉寿一、森忠夫、13Cr 鋳鋼溶接部の過渡的熱応力と溶接残留応力に及ぼす局部熱処理の影響、溶接学会論文集、Vol.2、No.1、p83-88、1984.
- (37) Denis Thibault, Philippe Bocher, Marc Thomas, Residual stress and microstructure in welds of 13%Cr-4%Ni martensitic stainless steel, Journal of Materials Processing Technology, Vol.209,p2195-2202, 2009.
- (38) 村田博隆、加藤昇、田村博、相変態が溶接残留応力に及ぼす影響、溶接学会論文集、Vol.11、No.4、p545-550、1993.
- (39) 高橋由紀夫、ショットピーニングによる高速炉構造用 SUS316 鋼の高温疲労強度の向上、電力中央研究所報告、研究報告:T99015、平成 12 年 3 月.
- (40) 後藤将徳、谷純一、白井孝治、コンクリートキャスク方式による使用済燃料貯蔵の実用化研

- 究－304L、316L ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ感受性評価－電力中央研究所報告、研究報告:N12023、平成 25 年 5 月。
- (41) 白井孝治、谷純一、三枝利有、コンクリートキャスク方式による使用済燃料貯蔵の実用化研究－304L ステンレス鋼キャニスタの塩化物応力腐食割れ防止に対する成立性評価－、電力中央研究所報告、研究報告:N10035、平成 25 年 5 月。
- (42) Shuzo Eto, Yasufumi Miura, Junichi Tani, Takashi Fujii, Effect of residual stress induced by pulsed-laser irradiation on initiation of chloride stress corrosion cracking in stainless steel, Materials science & engineering A, Vol.590, pp433-439, 2014.
- (43) 江藤修三、三浦靖史、谷純一、藤井隆、レーザーを用いたキャニスタ付着塩分計測技術の開発－SCC 発生に及ぼすパルスレーザー照射の影響－、電力中央研究所報告、研究報告:H12003、平成 25 年 4 月。
- (44) 常磐井守泰、木村英夫、超音波照射による SUS304 ステンレス鋼の SCC 寿命の改善、電力中央研究所報告、研究報告 284019、昭和 60 年 1 月。
- (45) A.G. Olabi, M.S.J. Hashmi, Effects of the stress-relief conditions on a martensite stainless-steel welded component, Journal of Materials Processing Technology, Vol.77, p216-225, 1998.
- (46) A.G. Olabi and M.S.J. Hashmi, Effects of post-weld heat-treatment soaking temperature on the mechanical properties and residual stresses of a martensite stainless-steel welded component, Journal of Materials Processing Technology, Vol.38, p387-398, 1993.
- (47) 名山理介、秋友典夫、坂本成夫、高野元太、村瀬一紀、両側加熱法の効果とその支配パラメータ、溶接学会論文集、Vol.14、No.1、p398-405、1996.
- (48) 名山理介、秋友典夫、坂本成夫、高野元太、両側加熱法の施工条件とその管理方法、溶接学会論文集、Vol.14、No.3、p570-577、1996.
- (49) 坂田信二、榎本邦夫、清水翼、佐川渉、サーマルスリーブ付ノズルの高周波加熱応力改善法の開発、溶接学会論文集、Vol.6、No.1、p64-70、1988.
- (50) 太田高裕、鴨利彦、室谷格、朝田誠治、中村康夫、レーザーで外面照射加熱されたステンレ

ス鋼管溶接継手の残留応力改善, 溶接学会論文集、Vol.27、No.4、p325-332、2009.

(51) 太田高裕、鴨利彦、室谷格、朝田誠治、中村康夫, レーザ外面加熱残留応力改善法(L-SIP)の施工管理範囲の検討, 溶接学会論文集、Vol.27、No.4、p343-351、2009.

(52) 鶴来昌樹, 青池聡, 大城戸忍, 福田ゆか, 折谷尚彦, 小口径配管の残留応力改善工法デルタT工法の解析的検討, 日本機械学会論文集(A編)、Vol.78、No.791、p976-988、2012.

(53) 岩松 史則, 青池 聡, 福田 ゆか, 望月 正人, フリージング工法による小口径配管の突合せ溶接部の残留応力改善効果の解析的検討, 日本機械学会論文集(A編)、Vol.79、No.798、p130-141、2012.

(54) 名山理介、秋友典男, アイスプラグを利用した配管残留応力除去方法, 溶接学会論文集、Vol.12、No.1、p132-136、1994.

(55) Y. C. Lin , C. P. Chou, A new technique for reducing the residual stress induced by welding in type 304 stainless steel, Journal of Materials Processing Technology, Vol.48, p693-698, 1995.

(56) Y.C. Lin, S.C. Chen, Effect of residual stress on thermal fatigue in a type 420 martensitic stainless steel weldment, Journal of Materials Processing Technology, Vol.138, p22-27, 2003.

(57) T.B. Brown, T.A. Dauda C.E. Truman, D.J. Smith, D. Memhard, W. Pfeiffe, Predictions and measurements of residual stress in repair welds in plates, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.83, pp809-818, 2006.

(58) S.A.A. Akbari Mousavi, R. Miresmaeili, Experimental and numerical analyses of residual stress distributions in TIG welding process for 304L stainless steel, Journal of Materials Processing Technology, Vol.208, p383-394, 2008.

(59) 宇田川誠、勝山仁哉、西川弘之、鬼沢邦雄, 原子炉圧力容器肉盛溶接部における溶接及び溶接後熱処理による残留応力分布評価, 溶接学会論文集、Vol.28、No.3、p261-271、2010.

(60) 大厩徹, 前川晃, 野田満靖, 高橋茂, 芹澤久, 村川英一, 中性子回折による SUS316 配管の溶接継手の残留応力測定結果と数値解析結果の比較, M&M2009 カンファレンス 2009 年

7月24～26日、OS1212、日本機械学会.

- (61) Dean Deng , Hidekazu Murakawa, Wei Liang, Numerical and experimental investigations on welding residual stress in multi-pass butt-welded austenitic stainless steel pipe, Computational materials science, Vol.42, pp234-244, 2008.
- (62) Dean Deng , Hidekazu Murakawa , Wei Liang, Numerical and experimental investigations on welding residual stress in multi-pass butt-welded austenitic stainless steel, Computational Materials Science, Vol.42, p234-244, 2008.
- (63) Dean Deng , Hidekazu Murakawa, Numerical simulation of temperature field and residual stress in multi-pass welds in stainless steel pipe and comparison with experimental measurements, Computational Materials Science, Vol.37, p269-277, 2006.
- (64) 望月正人、林眞琴、中川正紀、多田伸雄、清水禎人, 厚板を貫通する配管溶接部における残留応力の簡易弾性解析法の検討, 日本機械学会論文集(A編)、Vol.62、No.597、p1250-1255、1996.
- (65) Dean Deng , Hidekazu Murakawa, Numerical simulation of temperature field and residual stress in multi-pass welds in stainless steel pipe and comparison with experimental measurements, Computational materials science, Vol.37, pp269-277, 2006.
- (66) 前川 晃, 河原 充, 芹澤 久, 村川 英一, 反復サブストラクチャー法を用いた配管継手の多層溶接シミュレーションの高速化, 日本機械学会論文集(A編)、Vol.79、No.808、p1852-1856、2013.
- (67) 前川 晃、芹澤 久、中長 啓治、村川 英一, 大口径厚肉ステンレス鋼配管継手の溶接シミュレーション— 残留応力解析の高速化と熱源モデルの影響 —, Journal of the institute of nuclear safety system, Vol.18, pp69-83, 2011.
- (68) 勝山仁哉、伊藤裕人、飛田徹、鬼沢邦雄, 原子炉配管溶接部における残留応力の不確かさ評価に基づく確率論的構造健全性評価, 溶接学会論文集、Vol.28、No.2、p193-202、2010.
- (69) R.C. Wimpory, C. Ohms, M. Hofmann, R. Schneider, A.G. Youtsos, Statistical analysis of residual stress determinations using neutron diffraction, International Journal of Pressure

Vessels and Piping, Vol.86, pp48-62, 2009.

(70) P.J. Bouchard, Validated residual stress profiles for fracture assessments of stainless steel pipe girth welds, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.84, pp195-222, 2007.

(71) R.H. Leggatt, Residual stresses in welded structures, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.85, pp144-151, 2008.

(72) 伊東暉, 重隆司. (故) 毛利純雄, 松永健一, 村上和夫, 梶村治彦, 柘植信二, 松田隆明, 使用済み燃料貯蔵キャニスタ用広幅厚板 SUS329J4L の耐食性, 靱性および溶接性の改良, 鉄と鋼, Vol.92, No.8, p507-515, 2006.

(73) I. Galvão, R.M. Leal, D.M. Rodrigues, A. Loureiro, Influence of tool shoulder geometry on properties of friction stir welds in thin copper sheets, Journal of Materials Processing Technology, Vol.213, p129-135, 2013.

(74) D.G. Bennett, R. Gens, Overview of European concepts for high-level waste and spent fuel disposal with special reference waste container corrosion, Journal of Nuclear Materials, Vol.379, p1-8, 2008.

5.2 溶接による耐食性劣化機構

5.2.1 凝固組織の高温欠陥

溶接時に形成される凝固組織には凝固時に図5.2-1に示す欠陥が発生する¹⁾。凝固時に形成される高温割れは大気中では、降伏応力以上の応力負荷が行われると割れの起点となる可能性があるが、溶液環境に置かれるとすきま腐食の起点になる。

図5.2-2²⁾と図5.2-3³⁾は、凝固時に形成される割れの形状を示している。図5.2-2は凝固時のフェライト凝固組織とオーステナイト凝固組織の間に形成された凝固割れである。図5.2-3のように凝固終端部に形成されている凝固割れの先端は鈍化していて、割れが進展していないことを示している。

PとSはオーステナイト相の初期凝固組織に低融点の液膜を形成し、液膜割れを誘起する¹⁾²⁾⁴⁾。図5.2-4¹⁾は、割れ発生限界を示した1例である。

図5.2-5⁴⁾に凝固時の初相と凝固速度の関係を示した。オーステナイトステンレス鋼の初相凝固組織(フェライト凝固またはオーステナイト凝固)は、凝固速度によって決定されるので、凝固割れの発生は、凝固速度に影響される¹⁾²⁾⁴⁾。さらに、凝固組織の相によって、含有する合金成分量が異なるので、溶接組織の耐食性にも影響する。



図5.2-1 溶接凝固時に形成される高温割れ



図5.2-2 凝固組織間の凝固割れ

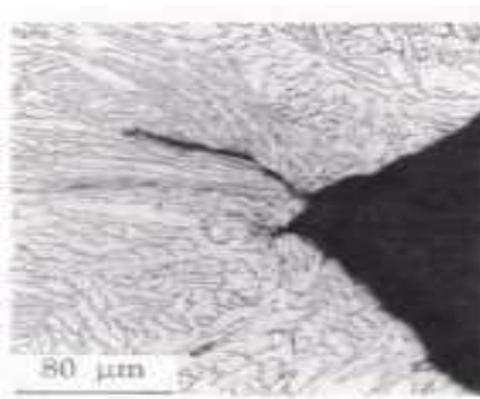


図5.2-3 管溶接部の凝固割れの形状

5. 2. 2 溶接組織の耐食性

図5. 2-6²⁾に、オーステナイトステンレス鋼の凝固組織の初相内におけるCrとNiの分布の模式図を示した。初相フェライト凝固組織では、Crが偏析し、Niが欠乏する。逆に、初相オーステナイト凝固組織では、Crが欠乏し、Niが偏析する。

図5. 2-7⁵⁾は母材-溶接部を含む溶接組織を示している。溶接部では、母材(マトリックス)と溶着金属とが連結されているので、連結された組織の中で最も耐食性の低い部位(Type304はCr含有量の低い部位、Type316はCrおよびMo含有量の低い部位)が選択的に腐食される。上記2鋼種の場合は、熱影響部(heat affected zone, HAZ)または溶着金属が腐食される。

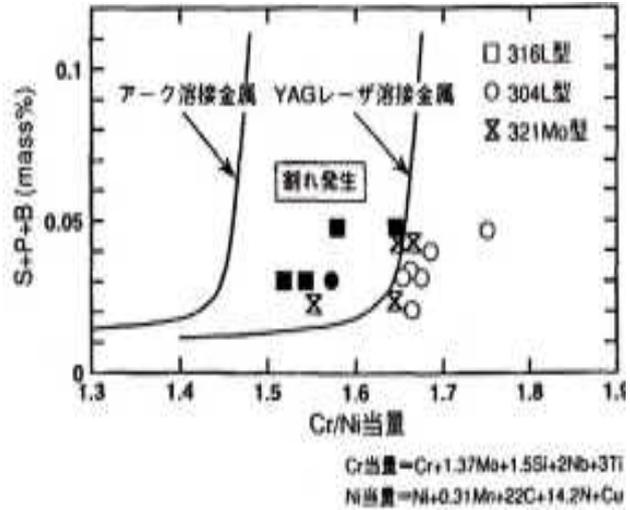


図5. 2-4 凝固割れに及ぼす不純物元素(S, P, B)の影響

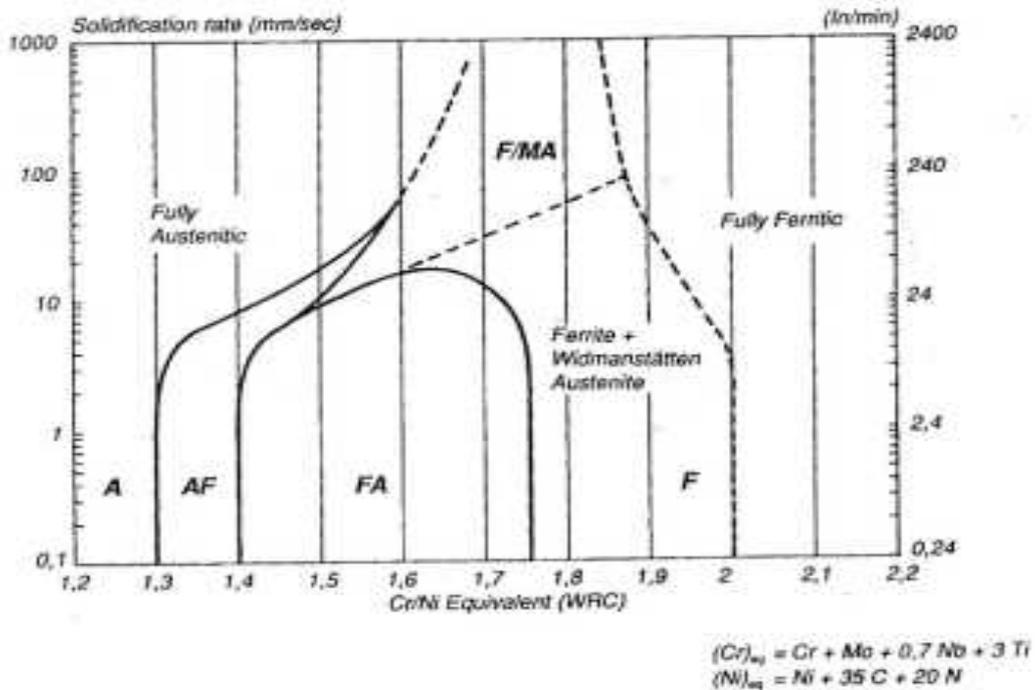


図5. 2-5 凝固時の初相と凝固速度の関係

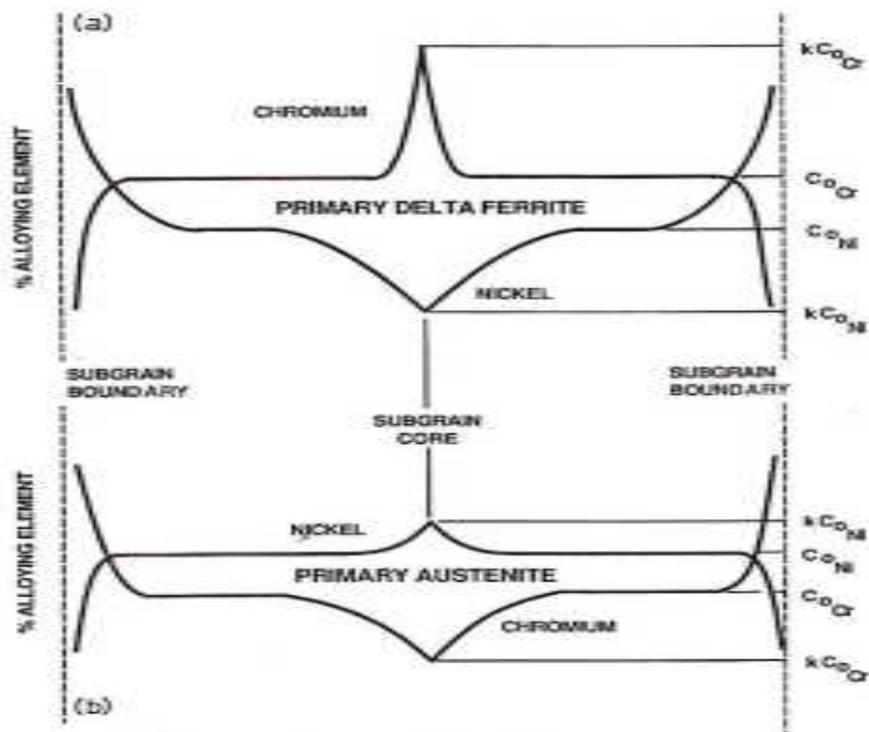


図5. 2-6 凝固組織の成分分布の模式図
 (a)フェライト初相(δ相) (b)オーステナイト初相(γ相)

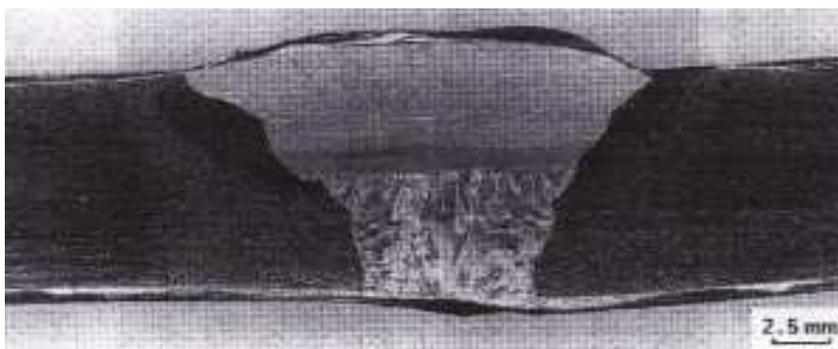


図5. 2-7 Type304の溶接継ぎ手組織
 右から, 母材—母材熱影響部—溶融線—溶着金属

Type304 (溶接棒:Type308)の場合、溶接金属よりHAZが選択的に腐食される場合がある⁶⁾。溶接金属の凝固相は図5. 2-5に示す通り、オーステナイト相(γ相)の中にフェライト相(δ相)が共存する二相組織である⁴⁾。溶接金属において、Cr炭化物は、γ/γ粒界より、γ/δ粒

界に優先的に析出する。析出したCr炭化物の形成するCr欠乏層は δ 相中のCr拡散で律速されて消失する。 δ 相中におけるCrの拡散速度は γ 相中より早い。HAZは γ/γ 粒界のみで構成されているので、形成されたCr欠乏層の消失が溶接金属より遅く、その結果、HAZが選択的に腐食される。ただし、この結果は、初相凝固した δ 相がCrを供給できる相対的に大きいデンドライト（樹枝状晶）を形成している場合に限られる²⁾⁶⁾⁷⁾。図5. 2-6に示したように、溶着金属中の γ 相はCr含有量が低いので、HAZに形成されるCr欠乏層よりCr含有量が低い場合は、溶着金属が選択的に腐食される。溶着金属の成分分布は、溶接方法、溶接速度（凝固速度）によって変動するために、対応して腐食挙動も変化する⁶⁾⁸⁾。

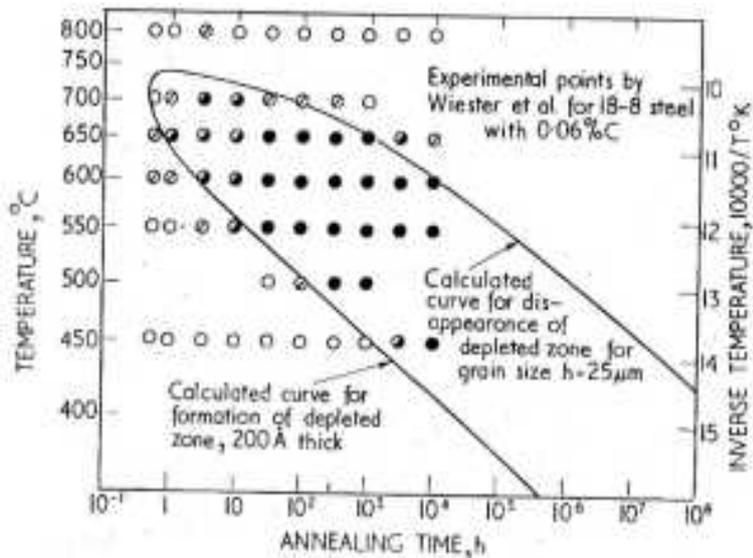


図5. 2-8 予測したTTS曲線と実験データの比較

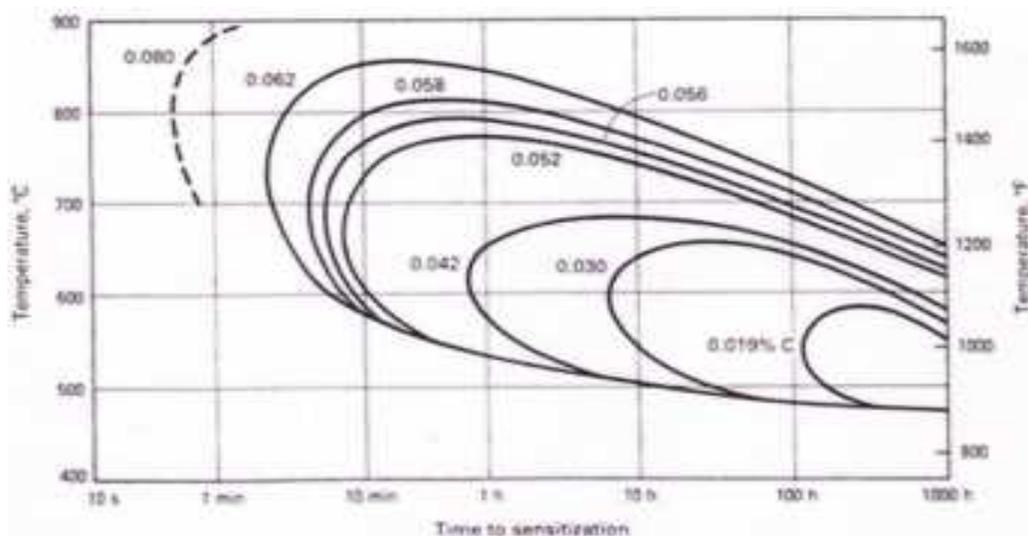


図5. 2-9 オーステナイトステンレス鋼のTTT曲線の一例

凝固組織の凝固初相、母相における析出相および析出物の計算予測は実測値とよい一致を示す²⁾⁹⁾¹⁰⁾。

5.2.3 溶接部母材の 鋭敏化

溶融線(ボンド部)近傍の母材は溶接時に繰り返し加熱され、Cr炭化物を析出(Type316では σ 相等の金属間化合物を析出する可能性もある)することにより、Cr欠乏層(Type316ではMo欠乏層も形成される)が形成されて鋭敏化する。Cr炭化物

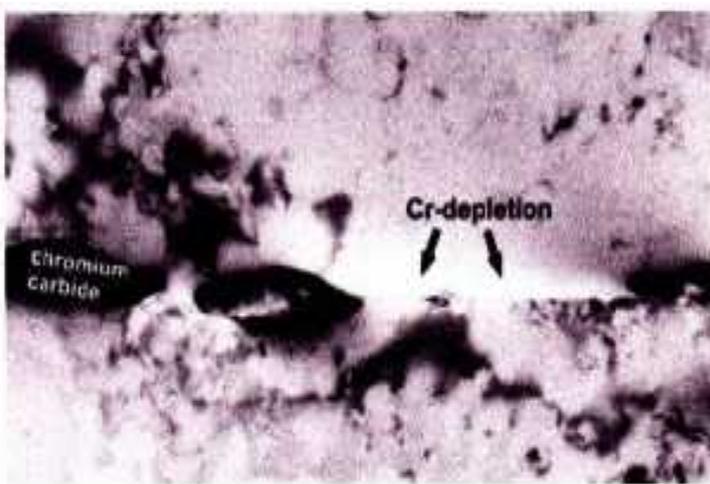


図5. 2-10 粒界に形成されたCr欠乏層の一例

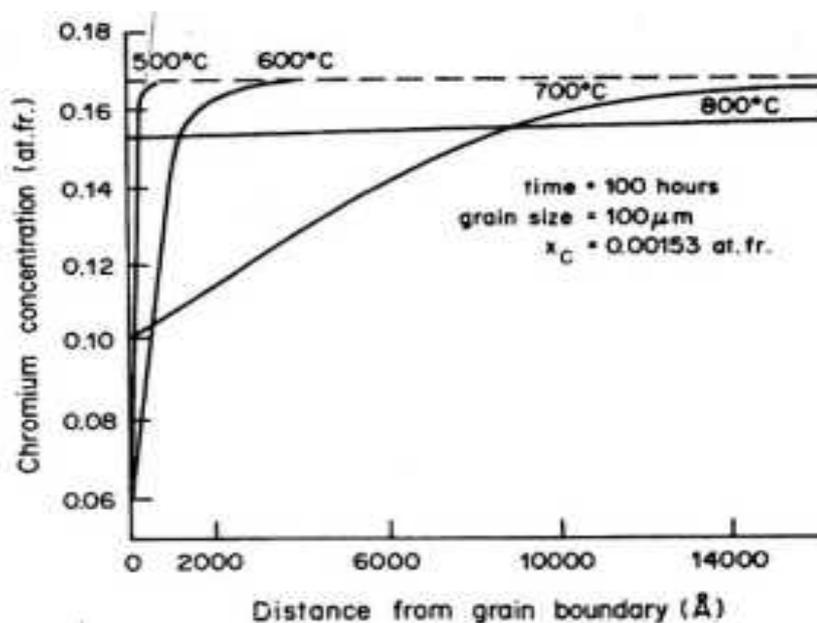


図5. 2-11 粒界面におけるCr濃度と時効温度の関係

は粒界に優先的に析出するので、オーステナイト系ステンレス鋼ではCr欠乏層は、粒界に形成される(フェライト系ステンレス鋼は、C含有量が高い場合には粒界を挟んで粒界近傍にCr欠乏層を形成する)¹⁾⁶⁾⁹⁻¹²⁾。

文献(12)は、Cr欠乏層生成の定式化に関する古典的な論文である。導出されたTTS (Time

-Temperature-Sensitization) 曲線は、実験結果とよい一致を示している(図5. 2-8)。

Cr炭化物の析出を測定して作成したTTT(Time-Temperature-Transformation) 曲線を図5. 2-9¹³⁾に示した。また、生成したCr欠乏層の電顕写真を図5. 2-10¹³⁾に示した。

図5. 2-11¹⁰⁾は計算値である。TTS曲線内の鋭敏化温度域において、界面におけるCr濃度は、時効温度が低いほど低くなり、Cr欠乏層の幅は狭くなる⁹⁾¹⁰⁾。

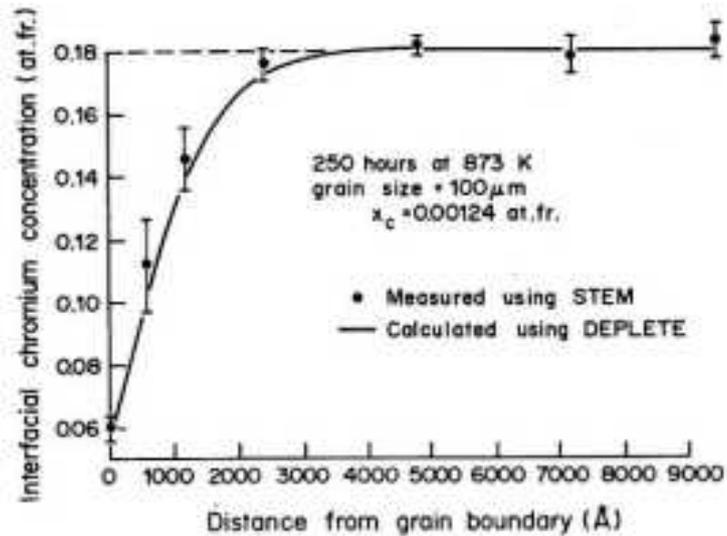


図5. 2-12 粒界界面におけるCr量の計算値と実測値の比較
図11における600°C
の計算値と実測値を比較した結果で、両者がよい一致を示している。

鋼中に含有される元素の中には、Cの化学ポテンシャルに影響して炭化物の析出を加速するも

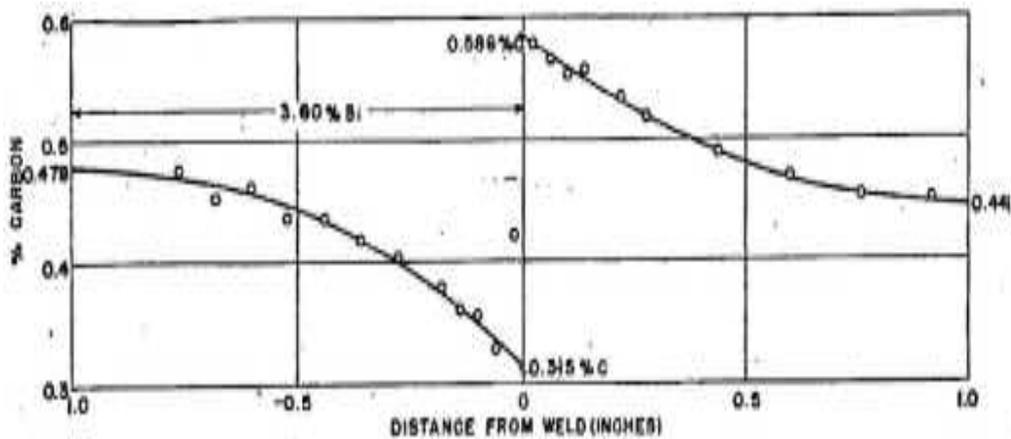


図5. 2-13 拡散対におけるCの拡散に及ぼすSi含有量の影響

のがある。Si、Mn、Moがそれらで、特にSiの効果は大きい¹⁴⁾。図5. 2-13¹⁴⁾は溶接により作成した拡散対の接合面におけるCの拡散挙動を示している。Si含有量(3.8%)が高く、C含有量が低い領域から、Si含有量が低く(0.05%)、C含有量が高い領域にCが拡散するUp-Hill Diffusionが観察されている。

5. 2. 4. IGSCCの形成条件

鋭敏化したHAZにIGSCCが発生するためには、Cr欠乏層の存在のみでは十分条件ではない。粒界に連続的に生成した炭化物とCr欠乏層とともに一定以上の幅が必要である⁹⁾¹⁶⁾。

図14および図15に示すように粒界におけるCr濃度とともに、Cr欠乏層の幅が形成条件として必要で、Cr炭化物の幅がほぼ15nmを超えるとIGSCCを誘起する¹⁶⁾。

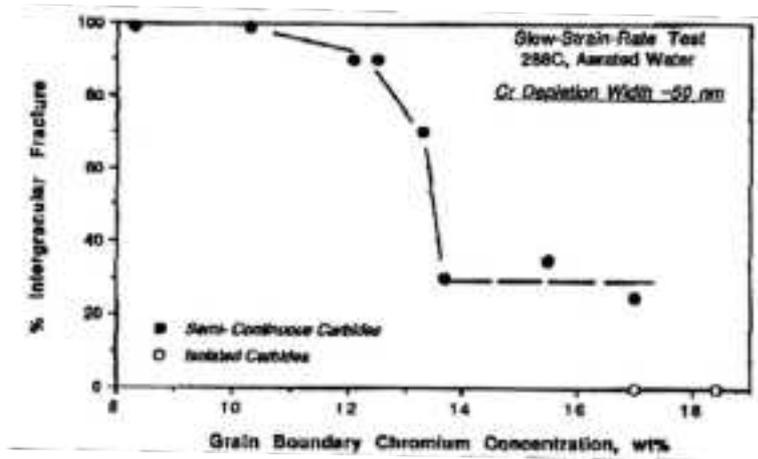


図5. 2-14 IGSCCの発生に及ぼす粒界におけるCr量の影響

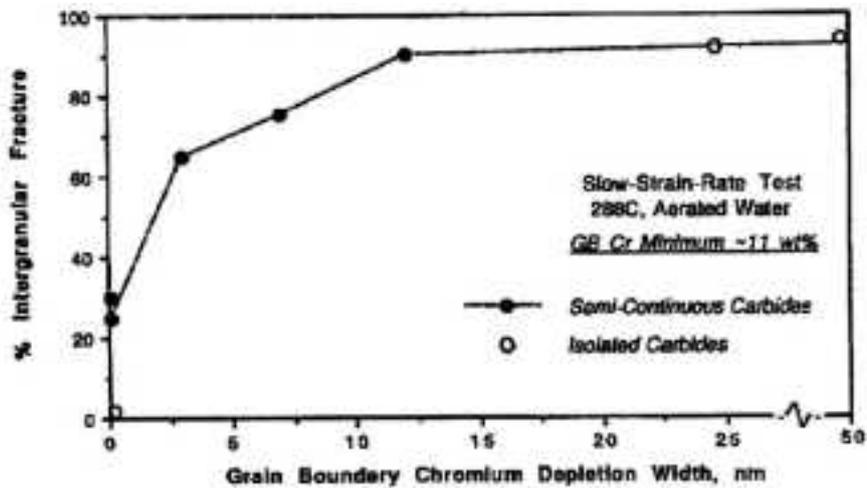


図5. 2-15 IGSCCの発生に及ぼす粒界におけるCr欠乏層の幅の影響

引用文献

- (1) 西本和俊, ステンレス鋼の溶接, 溶接学会誌、66、3(1997)、p24.
- (2) J.A.Brooks,A.W.Thompson, Microstructural development and solidification cracking susceptibility of austenitic stainless steel weld, International Materials Reviews, Vol.36, Issue1, 01January(1991), p16.
- (3)D.E.Rawl,Jr., S.L.West,D.A.Wheeler, M.R.Louthan,Jr, Defect characterization in pipe-to-pipe welds in large-diameter stainless-steel piping, Materials Characterization,33:p155, (1994).
- (4)J.C.Lippold, Solidification behavior and cracking susceptibility of pulsed-laser welds in austenitic stainless steels, Welding Journal, 6(1994), p129-s.
- (5)H.Hanninen,P.Aaltonen,P.Nenonen,R.Jargelius,B.Lehtinen, Characterization of austenitic stainless steel pipe welds after prolonged power plant exposure, CORROSION, 48,2(1992), p114.
- (6)西本和俊、小川和博, ステンレス鋼溶接部の耐食性(I)—耐食性に及ぼす冶金的要因— 溶接学会誌、68、3(1999)、p6.
- (7)M.G.Pujar,U.K.Mudali,R.K.Dayal,T.P.S. Gill, Susceptibility of as-welded and thermally aged Type 316LN weldments toward pitting and intergranular corrosion, CORROSION, 48,7(1992), p579.
- (8)J.M.Drugli,Unni Steinsmo, Assessment of susceptibility to chloride stress corrosion cracking of highly alloyed stainless steels. Part II: A new immersion test method, CORROSION97,Paper No.194.
- (9)S.M.Bruegger, L.A.Charlot, Development of grain boundary chromium depletion in Type 304 and 316 stainless steels, Scrip. Metal., 20(1986),P1019.
- (10)G.S.Was,R.M.Kruger, A thermodynamic and kinetic basis for understanding chromium depletion in Ni-Cr-Fe alloys, Acta Metall., 33, 5(1985), p841.

- (11)久松敬弘、小川洋之、ステンレス鋼の局部腐食—第2部 粒界腐食、鉄と鋼、63、5(1977)、p585.
- (12)G.Stawstrom,M.Hillert, An improved depleted-zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel, Journal of the Iron and Steel Institute, 1(1969), p77.
- (13) Stress Corrosion Cracking in Light Water Reactors : Good Practices and Lessons Learned, IAEA Technical Report NP-T-3.31.
- (14)L.S.Darken, Diffusion of carbon in austenite with a discontinuity in composition, Trans. AIME, Vol.180(1949), p430.
- (15)A.R.Perrin, K.T.Aust, Intergranular corrosion of high purity austenitic stainless steel containing silicon addition, Materials Science and Engineering, Vol.51, (1981), p165.
- (16)S.M.Brueemmer,B.W.Arey, L.A.Charlot, Influence of chromium depletion on intergranular stress corrosion cracking of 304 stainelss steel, CORROSION, 48,1(1992), p42.

6. オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物 SCC に及ぼす冷間加工の影響

鋼材を用いた機器や構造物の製作過程では、ほぼ不可避免的に材料に塑性変形が加えられる。オーステナイト系ステンレス鋼の高温加工では、熱間鍛造・圧延、プレス等による塑性ひずみは冷却過程あるいは焼きなまし処理で概ね除去される。これに対して冷間加工や温間加工による成形、機械加工、研削、表面仕上げ等では肉厚全体に及ぶものから極表面に残留するものに至るまで、完成段階で多様な塑性ひずみが残されることが多い。また製造プロセスでは多くの場合、溶接が含まれ、その熱サイクルによって溶接金属とその周辺には肉厚内にも多様に分布する弾塑性ひずみがあり、溶接方法、条件、肉厚、形状に応じて複雑な応力が残留する。

コンクリートキャスクのステンレス鋼キャニスタの製作方法は必ずしも確定していないが、上述のようなプロセスで何らかの冷間加工、塑性加工が加えられる可能性が高い。ここでは軽水炉環境での SCC 及び塩化物 SCC に対する冷間加工の影響についての知見を概観する。

6.1 軽水炉炉水環境

BWR では冷間加工が関与していると考えられる、オーステナイト系ステンレス鋼の SCC が報告されている。溶接熱影響で鋭敏化した 304 鋼、316 鋼等での粒界型 SCC (IGSCC) への対策材である低炭素 (L グレード) の非鋭敏化ステンレス鋼に SCC が生じて大きい問題となった。¹⁾ 材料側要因としては、L グレード鋼製の炉心シュラウド、再循環系配管のいずれにおいても表面仕上げの際に形成された極表面の強加工層の関与が明らかにされている。図 6.1-1 は 316L 製炉心シュラウドの形状と周溶接線の位置を示す。図 6.1-2 (a) は表面の強加工層 (加工硬化層) での TGSCC とみられる割れの発生と、その後、溶接残留応力の作用下で IGSCC として進展した割れ形状 (本図 a は文献 (4) より引用)、(b) は表面から深さ方向への硬さ分布を示す。TGSCC 状の割れ深さ (約 200 μm) は概ね HV250 以上の硬化層に対応している。

また、図 6.1-3 は原子力仕様 316 鋼製再循環系配管の溶接継ぎ手部の位置と SCC が検出された継ぎ手、プラント名 (略号) を示す。図 6.1-4 は、(a) 溶接金属近傍の管内表面から生じた割れ形状の典型例と、(b) 溶接部断面での硬さ分布を対比して示す。この場合も TGSCC 状の割れが管内表面の硬化層で発生し、その先は IGSCC として進展していることが分る。

以上のように、鋭敏化していない低炭素 316 鋼であっても、表面仕上げや溶接施工に伴う強冷間加工、塑性変形によって高硬度になると、SCC を生じ得ることが、実機での損傷事例から明らかになった。

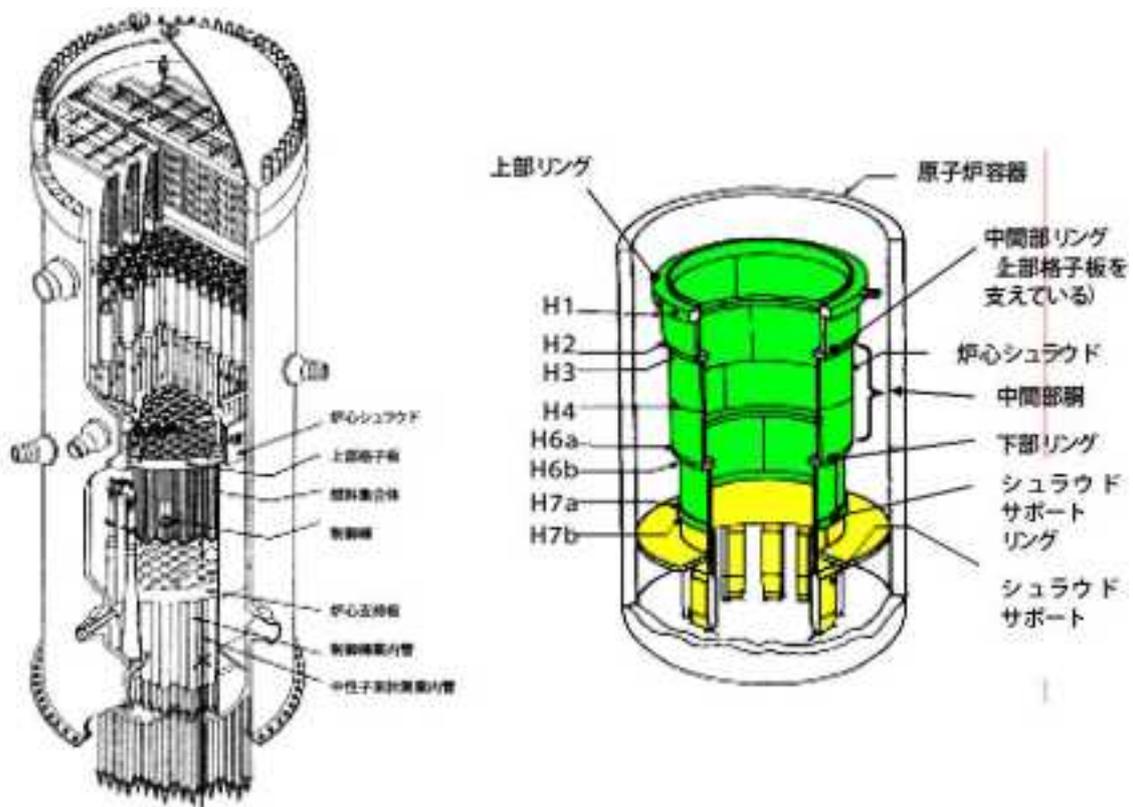
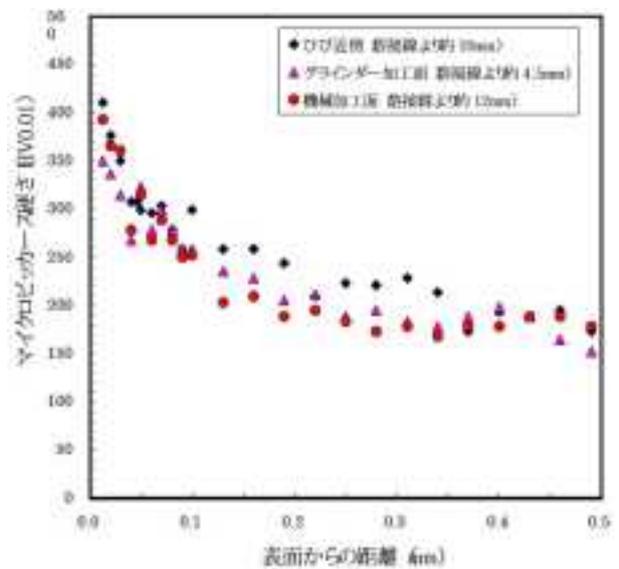


図 6.1-1 BWR の炉心シュラウド周溶接線の位置



(a) シュラウドに生じた SCC の断面観



(b) シュラウド表面から深さ方向の硬さ分布

図 6.1-2 炉心シュラウド(316L 鋼)に生じた SCC の形状と硬さ分布の対比

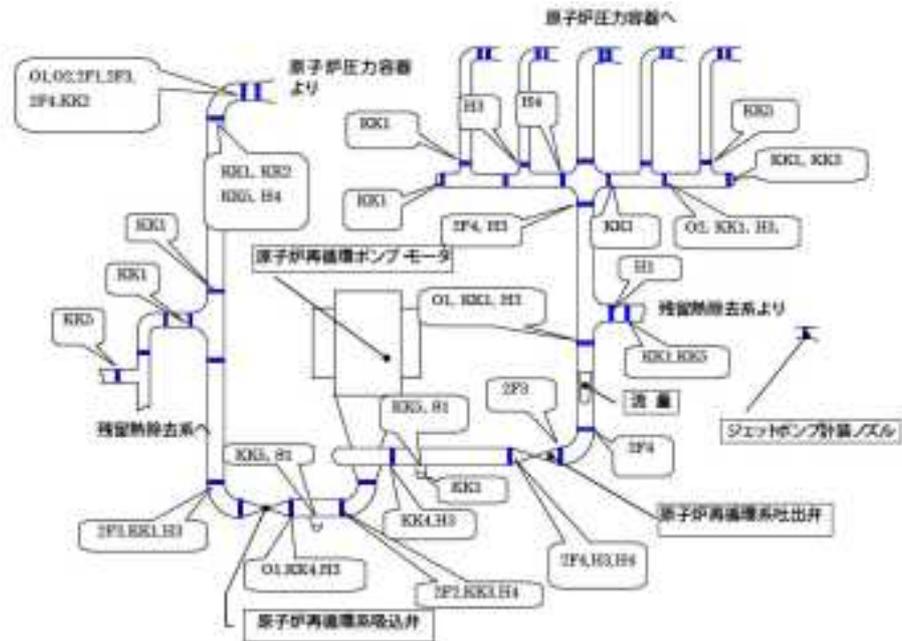
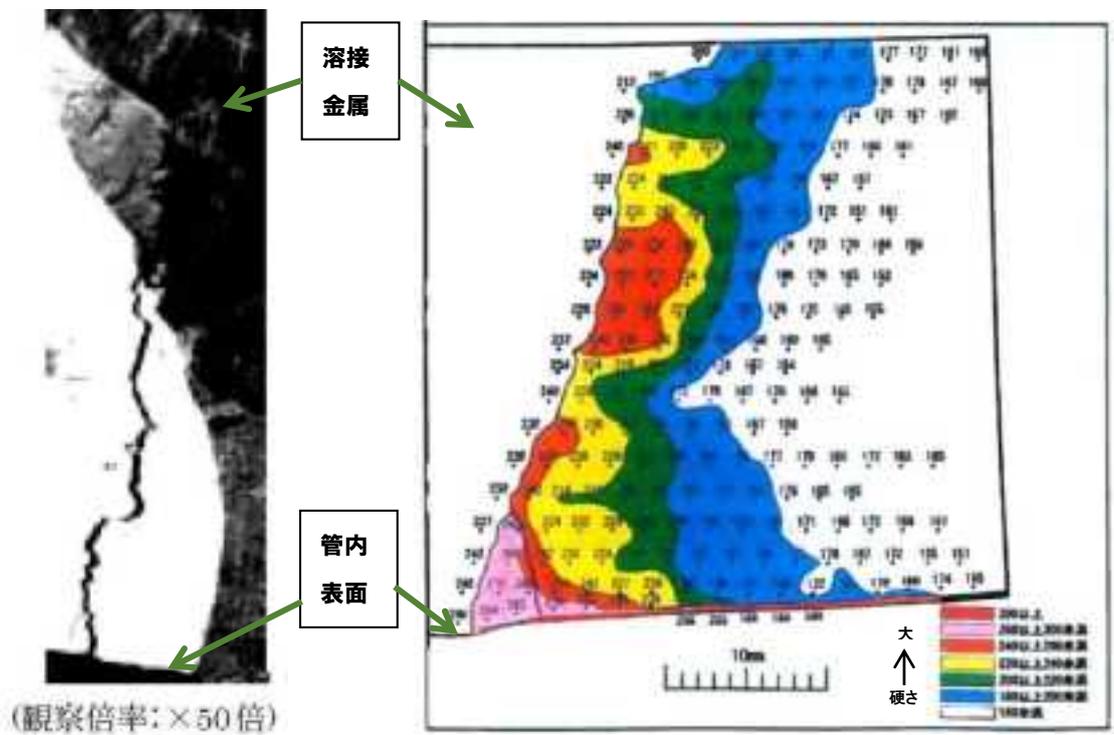


図 6.1-3 原子力仕様 316 鋼の SCC を生じた再循環系配管溶接部
(吹出し内は発生プラント略称)



溶接金属近傍のSCCの断面形状

(b) 溶接部近傍の断面硬さ分布

図 6.1-4 原子力仕様316 鋼製の再循環系配管溶接部に生じた SCC の形状と硬さ分布の対応

上記の事例に関連するこれまでの研究例を示す。国谷ら²⁾は各種のオーステナイト系ステンレス鋼の固溶化処理材に冷間加工を施し、加工度とSCC感受性との関係をCBB (Crevice bent beam) 試験で調べた。図 6.1-5 は冷間加工度と SCC 深さの関係、また図 6.1-6 は加工による硬さ及びマルテンサイト生成量の変化をそれぞれ示す。20%程度以上の冷間加工により、加工誘起マルテンサイト変態を伴って硬化が著しい 304 鋼や 347 鋼は加工度の増大によって SCC 感受性が顕著に高くなること、またマルテンサイト変態を生じにくい 316L 鋼でも、その程度が低いものの、やはり 20%程度以上の加工材は SCC 感受性を有することが示されている。

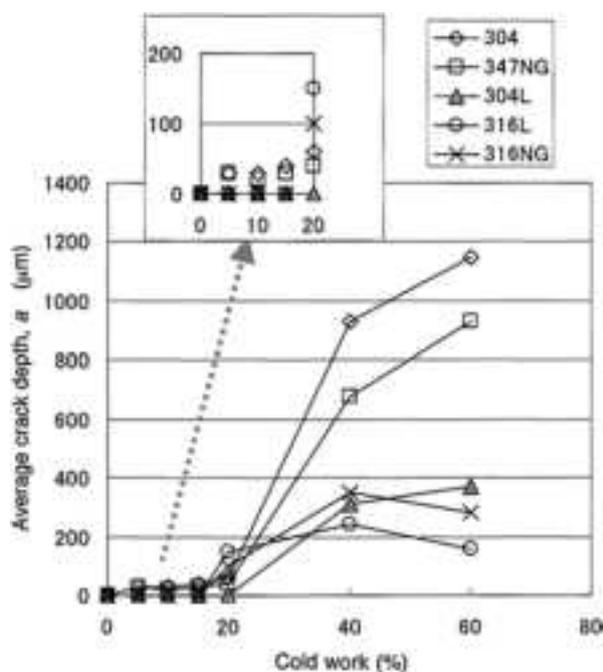
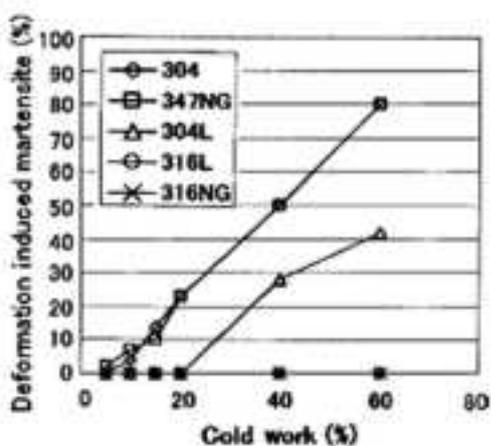
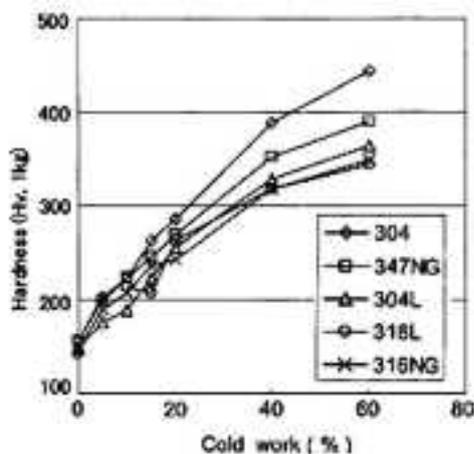


図 6.1-5 各種オーステナイト系ステンレス鋼の BWR 炉水模擬環境中 CBB 試験による SCC 深さに及ぼす冷間加工度の影響



(a) 硬さの変化



(b) マルテンサイトの生成

図 6.1-6 各種オーステナイト系ステンレス鋼の冷間加工による硬化及びマルテンサイト生成

一方、小若ら³⁾は、圧延による冷間加工(5、10、20、30%)の後に各種加熱条件の鋭敏化処理を施した 304 鋼、304L 鋼について、250°C、溶存酸素 8ppmO₂ の純水中でのダブル U ベンド試験と粒界腐食試験 (Strauss 試験、JIS G 0575) を行い、鋭敏化と IGSCC に及ぼす加工の影響を検討している。304L 鋼では一部の条件で微小な割れを生じたが、冷間加工の影響を示すものではな

かった。それに対して、304 鋼では図 6.1-7 に一例を示す通り、冷間加工の影響は、相対的な評価として、5、10%が大きく、20、30%は小さかった。SCC 形態はIGSCCで、IGSCCと粒界腐食の対応関係は認められなかった。

上記 2 件の研究例は、溶接等による加熱の前であっても後であっても、冷間加工が SCC 感受性を高める場合があるという重要な留意点を示している。

高守ら⁴⁾は、実機での割れの再現と、対策となる表面仕上げ法の確証を目的に、炉心シュラウド周溶接部を含む実寸大の部分モックアップ試験体を表面仕上げ条件を変化させて製作し、それから試験片を採取して CBB 試験を実施した。

表 6.1-1 は 2 種の開先形状の異なる周溶接線付近での CBB 試験結果を、表面仕上げ条件ごとに比較してまとめて示す。最終施工がグラインダまたは機械加工の場合、全ての試験片に SCC を生じたのに対して、エメリ紙やスコッチブライトで研磨仕上げしたもの、並びにレーザピーニング(LP)やウォータージェットピーニング(WJP)といった、残留応力の圧縮化技術を適用したものは全く割れていない。特に H4 溶接線のケースは、試験時間を長く、導電率を高くし、また試験片への付与ひずみが 10%と極めて苛酷な試験条件であるが、やはりグラインダ仕上げのみでは全数が割れ、エメリ仕上げ材も 1 個が割れたのに対して、スコッチブライト研磨及び WJP 施工材は割れていない。グラインダ仕上げ材での代表的な割れ形態を図 6.1-8 に、また表面から深さ方向への硬さ分布の例を図 6.1-9 に示す。図 6.1-2 の実機シュラウドの場合と同様に、硬さが高くなっている極表面層で TGSCC と見られる割れが生じ、その先は IGSCC として進展している。

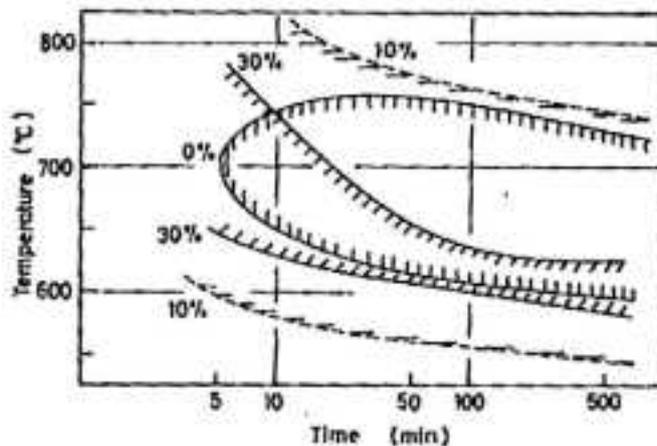


図 6.1-7 304 鋼の冷間加工後の時間-温度-SCC 線図

表 6.1-1 シュラウドのモックアップ試験体を用いた各種表面加工状態の 316L 鋼溶接部近傍の SCC 感受性比較 (CBB 試験結果)

モックアップ	試験時間(h), 導電率(μS/cm)	付与歪み (%)	表面処理	割れ発生数 /試験数	
H3	500	1	溶接まま	0/5	
			機械加工	5/5	
	0.2		機械加工+ エメリ(比較材)	0/5	
			機械加工+ LP	0/5	
H4	2000	1	グラインダ	4/4	
			グラインダ+ スコッチブライト	0/5	
			グラインダ+ WJP	0/4	
			エメリ(比較材)	0/4	
	1.4		10	グラインダ	4/4
				グラインダ+ スコッチブライト	0/4
				グラインダ+ WJP	0/4
				エメリ(比較材)	1/4

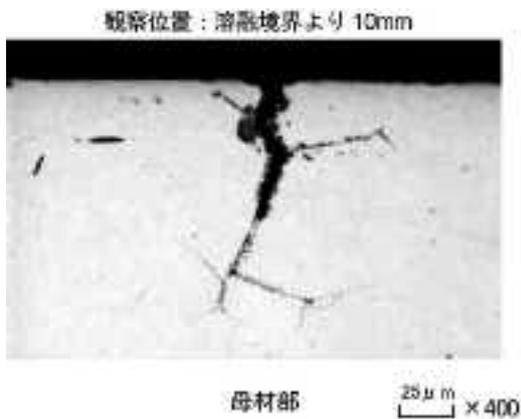


図 6.1-8 316製シュラウドモックアップの試験体のグラインダ仕上げした溶接部近傍に生じたSCCの形状

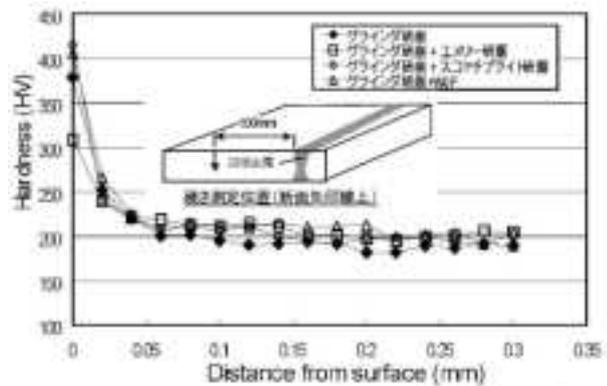


図 6.1-9 316製シュラウドモックアップ試験体各種表面仕上げを施した母材部位の深さ方向硬さ分布

森ら⁵⁾は、316 鋼を試験材として、表面切削加工と冷間圧延を行って硬度分布を測定した。表面切削加工により表面の硬度は受け入れ材の初期硬度、HV 160 から大きく上昇した(図 6.1-10)が、冷間圧延による表面の硬度変化は圧延量に比例して上昇した(図 6.1-11)。

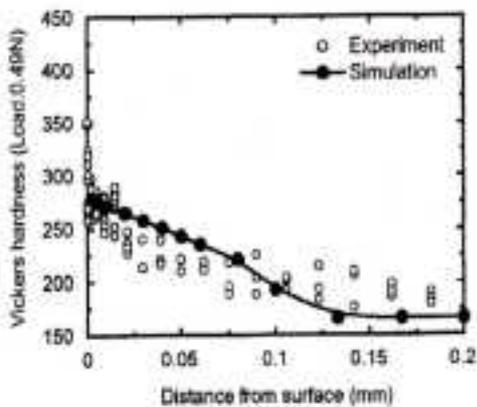


図 6.1-10 表面研削材の表面近傍の硬度分布

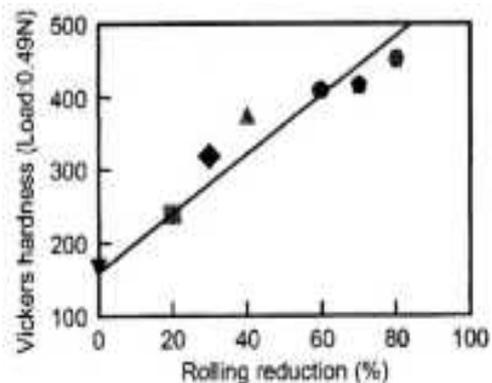


図 6.1-11 冷間圧延材の圧延量と表面硬度の関係

さらに、升岡ら⁶⁾は、圧下率が 10、20、40%の圧延加工を施した 316L 鋼について、K 値を 20 および 30 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ とした CT 試験により、SCC の進展挙動を検討した。図 6.1-12 は圧延によって表面近傍の硬さは増加するが、表面から 6-8mm で一定値になることを示している。SCC 破面は、圧延率 10% で IGSCC、20% で TGSCC/IGSCC、40% では TGSCC であった。SCC の破面形態に、K 値の影響は認められなかった。

以上の実機事例の検討や研究での知見から、オーステナイト系ステンレス鋼は強い冷間加工によって硬化した場合に、BWR 炉水環境中での SCC 感受性が高くなることが理解される。

一方、PWR の炉水は水素で加圧しているため水の放射線分解(ラジオリシス)による O_2 、 H_2O_2 等の酸化剤の生成が抑制されており、SCC は生じないと考えられていたが、近年、国内外でオーステナイト系ステンレス鋼の冷間加工材に SCC の発生が報告され

ている^{7,8)}。図 6.1-13 は Couvart らの報告⁷⁾ による加圧器の 316L 鋼製ヒータ外筒管での一例を示す。この場合も SCC は強成形加工を受けて硬さが HV280~411 と高い部位に IGSCC が生じたとしており、貫通割れのために一次系冷却水がリークし、溶質のホウ酸がヒータの下部に乾固している。

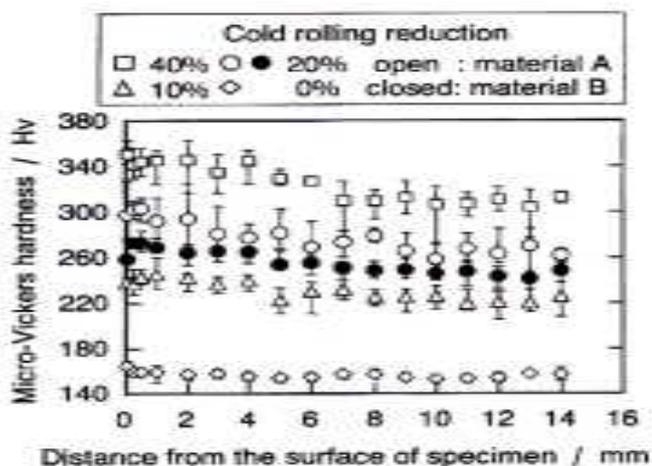
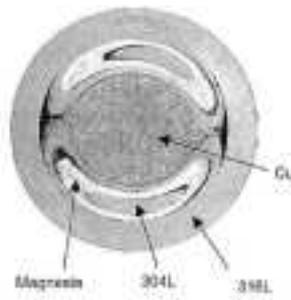


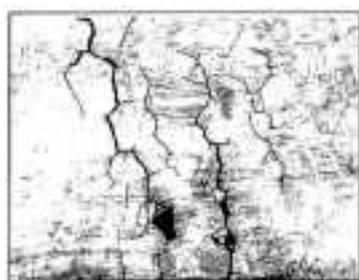
図 6.1-12 冷間圧延による表面近傍の硬度分布



ヒータ下部に浸み出したホウ酸



ヒータ上部の断面構造



IGSCC の光学顕微鏡観察



IGSCC の走査型電顕観察

図 6.1-13 PWR 加圧器の強加工 316L 鋼製ヒータ外筒管に生じた IGSCC

Raquet ら⁹⁾ は 304L 鋼、316L 鋼に疲労またはショットピーニングによる冷間加工を与え、PWR 一次系水質模擬環境下での SCC の発生と進展挙動を検討した。表 6.1-2 は 304L 鋼の SCC 試

験結果をまとめて示す。冷間加工無しの 304L 鋼がノッチ付きの CERT (Constant extension rate test) で IGSCC を生じた以外、冷間加工材は CERT 及び定荷重(CL: Constant load) 試験のいずれでも TGSCC を生じた。但し CL 試験では SCC の発生のみで進展は認められず、この環境中での SCC は動的荷重下でのみ進展するとしている。図 6.1-14 はピーニングで表面強加工を受けた 304L 鋼の CERT 後の破断部付近表面に多数生じている SCC の例を示す。

表 6.1-2 ショットピーニングまたは疲労で塑性加工を加えた 304L 鋼の SCC 試験結果

Test	CW state	Material	T (°C)	Results
CERT	V-notch, annealed after machining	304L	360	IGSCC
CERT	Shot-peening	304L	320, 360	TGSCC
CERT	Fatigue	304L	360	TGSCC
CL	Shot-peening	304L	360	TGSCC initiation
CL	Fatigue + notch	304L	360	TGSCC initiation

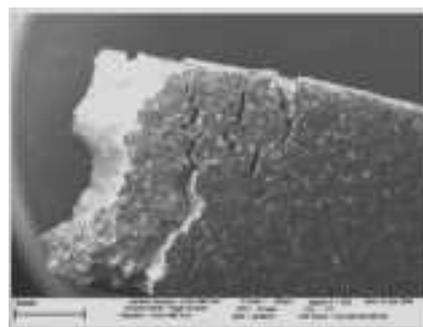


図 6.1-14 ピーニングを受けた 304L 鋼の破断部付近に生じた割れの例を示す。

また金島ら¹⁰⁾は、塑性加工度を加工硬化に着目して硬さで代表し、温間加工と冷間プレスを受けた 316 鋼の PWR 一次系水質模擬環境での SCC と硬さの関係を検討した。ここでは図 6.1-15 のように SSRT (Slow strain rate test) 試験片のゲージ部に冷間プレスで種々な屈曲を加えることで硬さ分布を変化させ、促進 SSRT と称して実施している。図 6.1-16 は SCC 破面率(最終破断面での SCC の面積率)と試験時間から算出した見かけのき裂進展速度 (CGR: Crack growth rate) とビッカース硬さとの関係を示す。全体的に硬さが HV300 レベル以上で CGR の急激な増大が見られ、加工硬化が SCC を促進していると言える。しかし、温間圧延で硬さが高くても冷間プレスによる屈曲がないものは CGR の増大がない。

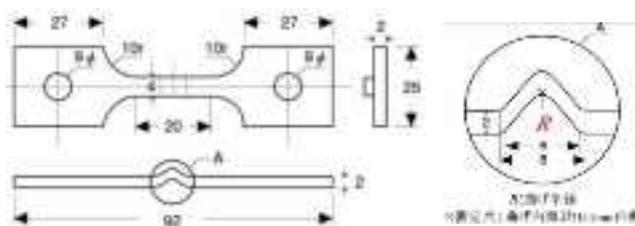


図 6.1-15 促進 SSRT 試験片の形状

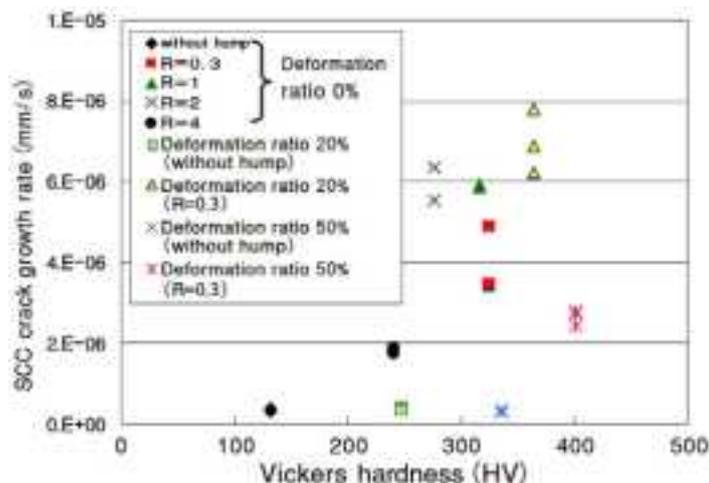


図 6.1-16 促進 SSRT による 316 鋼の見かけの SCC 進展速度と硬さとの関係

(50%圧延+屈曲の場合の CGR が低い点は今後の課題としている。)

以上のように、BWR、PWR のいずれの場合も、冷間加工が SCC の発生要因となっていることが明らかにされている。そのメカニズムについては諸説が提唱されており、解明されていないが、事実として重要な知見である。

引用文献

- (1) 原子力安全・保安院: 炉心シュラウド及び原子炉再循環系配管の健全性評価について
－検討結果の整理－、平成16年10月22日
- (2) 国谷治郎, 笠原茂樹, 安齋英哉, 藤森治男: 高温水中各種溶体化鋼のSCC 感受性、Zairyo-to-Kankyo, 56, 22-28 (2007)
†
- (3) 小若正倫、長野博夫、工藤赳夫, 高温純水中におけるSUS304およびSUS304Lの粒界応力腐食割れに及ぼす冷間加工の影響, 防食技術、28、12(1979)、p631
- (4) 高守謙郎、鈴木俊一、大木俊、山下裕宣、二見常夫、安齋英哉、加藤隆彦、斉藤善章、坪田基司: 高温純水中における低炭素ステンレス鋼の SCC 発生感受性に及ぼす表面加工の影響評価: 圧力技術、第44巻第3号、p.130 (2006)
- (5) 森裕章、勝山仁哉、望月正人、西本和俊、豊田政男, 表面加工を受けた低炭素ステンレス鋼溶接部における残留応力と加工硬化の解析と粒界応力腐食割れ発生機構に関する研究, 材料と環境、56、12(2007)、p568
- (6) 升岡正、黛正巳、新井拓、谷純一、SUS316L ステンレス鋼の SCC き裂進展に及ぼす加工硬化の影響、Zairyo-to-Kankyo, 56, 93-98 (2007)
- (7) Couvant, T., et al., “PWSCC of austenitic stainless steels of heaters of pressurizers”, 6th International Symposium: Contribution of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs, FONTEVRAUD 6, Vol. 1, Session A, September 18-22, 2006
- (8) 青木政徳、寺地巧、山田卓陽、有岡孝司: ステンレス鋼の溶接熱影響部での応力腐食割れ (SCC) 挙動の検討－溶接線からの距離による影響－、Journal of the Institute of Nuclear Safety System, Vol. 19, p.118 (2012)
- (9) O. Raquet, E. Herms, F. Vaillant, T. Couvant, SCC OF COLD-WORKED AUSTENITIC STAINLESS STEELS IN PWR CONDITIONS, ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE, Vol. 7, No. 1 (11), 2007
- (10) 金島慶在、戸塚信夫、有岡孝司: 塑性加工を受けたオーステナイト系ステンレス鋼の SCC 感受性評価、Journal of the Institute of Nuclear Safety System, Vol.9, p.109 (2002)

6.2 塩化物等を含む環境

塩化物環境下でのオーステナイト系ステンレス鋼の SCC に及ぼす冷間加工の影響については、古くから(例えば Hoar ら¹⁾)多くの研究が行われている。しかし、割れを促進するとする結果が多い一方で、加工度や試験方法によって傾向が異なるとするといった議論が現在も続けられている。ここでは塩化物の種類や濃度、温度等の異なる環境も含めて、SCC 挙動に及ぼす冷間加工/塑性ひずみの影響についての研究をサーベイする。

6.2.1 事例からの知見

塩化物を含む環境下でのオーステナイト系ステンレス鋼の SCC は化学プラントの機器や熱交換器等で数多く経験されているが、冷間加工が要因と確認した例は限られていると思われる。

梶川ら²⁾は沿岸地帯の海塩粒子や冬季の融雪剤に由来する、自動車のステンレス鋼部品の腐食割れについて報告している。対象部品は 304 鋼を深絞り等の強加工で製造された薄肉(1.5 mm)のパイプで、図 6.2-1 に示すモックアップ試験体のようにオリフィスを内蔵し外面には隙間部がある。図 6.2-2 は肉厚方向の硬さ分布を示すが、圧縮応力を付与するためにショットピーニングを施した外表面から肉厚中心部まで HV450 前後でほぼ均一に硬化していた。またパイプ材は強加工で 85.5%がマルテンサイト変態していた。春から夏にかけての 4 か月の沖縄沿岸地帯での走行試験で生じた腐食の状況を図 6.2-3 に示す。外表面の隙間部に生じた孔食を起点とする割れが発生していた。著者らは、湿潤環境での海塩粒子付着と乾燥の繰り返しによって発生した隙間腐食孔が、ピーニングによる圧縮応力層より深くなったところで、水素脆化型の SCC を生じたと考察している。

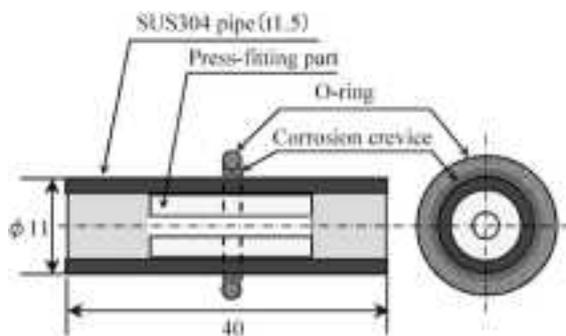


図 6.2-1 モックアップ試験体の形状

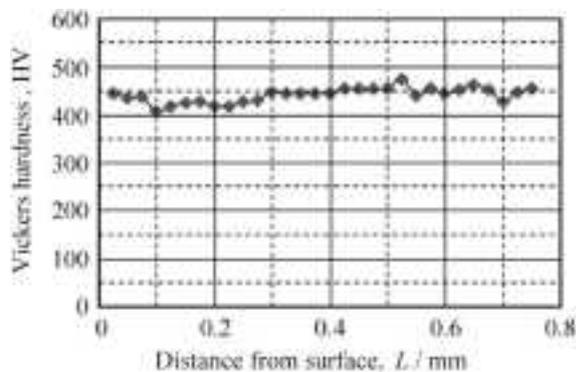


図 6.2-2 板厚方向の硬さ分布

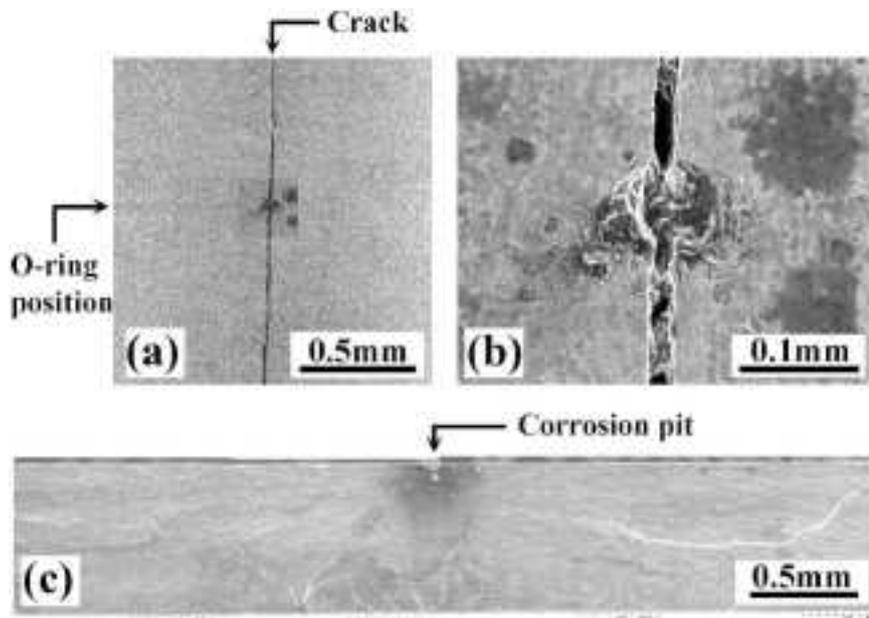


図 6.2-3 走行試験後のモックアップ試験体(304 鋼パイプ)の腐食状況

- (a) Oリング位置に生じた孔食と割れ
- (b) 孔食と割れのSEM観察
- (c) 破面のSEM観察(孔食を起点とした水素脆化型SCC)

6.2.2 研究例からの知見

先にも述べたように、塩化物 SCC は古くから種々な産業分野での技術課題であり、世界的に多くの研究がなされてきているが、未だ十分定量的に把握されているとは言えず、古くて新しい問題ともいえる。ここでは塩化物 SCC に及ぼす冷間加工の影響に関する特徴的な研究例を取り上げて著者らの見解の一致点と食い違うところを吟味してみる。

大野ら³⁾は、各種塩化物の沸騰溶液環境での 304 鋼冷間加工材の SCC 挙動を U ベンド試験で調べている。加工は引張り試験機による永久伸びで付与している。表 6.2-1 は 72 時間試験後の SCC または孔食の発生状態をまとめて示す。これから分るとおり、CaCl₂ と LiCl では 40% 以上の高濃度溶液中で全ての試験片が SCC を生じており、MgCl₂ では中程度の濃度でも冷間加工材、固溶化処理 (SHT) 材ともに割れ、低濃度側では孔食と SCC を生じている。これらに

表 6.2-1 各種塩化物溶液中での U ベンド試験結果

chloride	concentration (wt%)	chloride												
		11	22	33	44	55	66	77	88	99	10	11	12	
CaCl ₂	A						C	C	C	C			C	C
	B						C	C	C	C			C	C
	C						C	C	C	C			C	C
LiCl	A						C			C	C	C		
	B						C			C	C	C		
	C						C			C	C	C		
MgCl ₂	A				P+O	C			C					
	B				P+O	C			C					
	C				P+O	C			C					
NaCl	A				P									
	B	NC	NC	NC	NC									
	C	NC	NC	NC	NC									
NH ₄ Cl	A				P	P			P+O					
	B				NC	P			P					
	C				NC	NC			P					

C : cracked
 P : Pitting corroded
 NC : not cracked

A : 15% cold worked
 B : 10% cold worked
 C : solution treated

対して、NaCl、NH₄Cl の場合は試験条件範囲で SCC 感受性が低く、全体的な傾向としては、

NaCl < NH₄Cl < LiCl < CaCl₂ < MgCl₂ の順で SCC を生じ易い。図 6.2-4 は割れが多かった CaCl₂ 溶液について濃度と SCC 破断時間の関連を示す。全体的に SHT 材に比べて冷間加工材は SCC 感受性が高く、また加工度の高い方がより割れ易い傾向である。塩化物濃度については SCC 破断時間の極小値があることを示している。

同じ著者らは続報⁴⁾で、304 鋼冷間加工材の SCC の応力依存性を沸騰 42% MgCl₂ 溶液中の 25kg/mm² の定荷重試験で検討している。図 6.2-5 は予ひずみ(加工度)による破断時間の変化を加工温度ごとの曲線で示す。60℃以上で加工したものは加工度によらず短時間で破断しているのに対して、40℃以下では加工温度が低いほど、また加工度が大きいほど寿命が長く

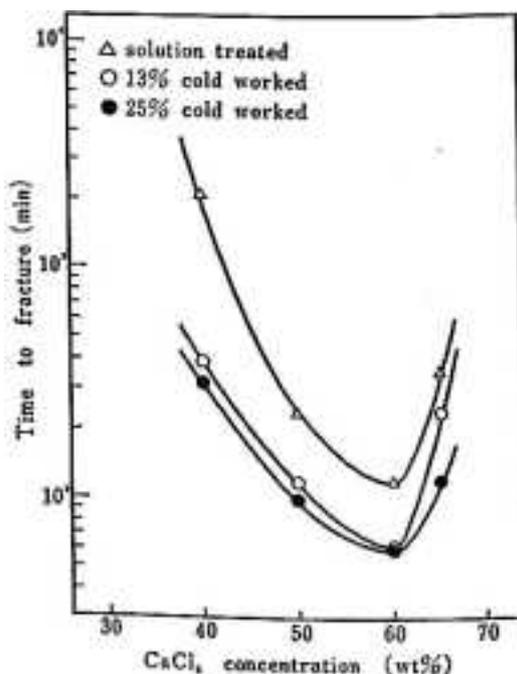


図 6.2-4 加工度の異なる 304 鋼の SCC 寿命の CaCl₂ 溶液濃度依存性

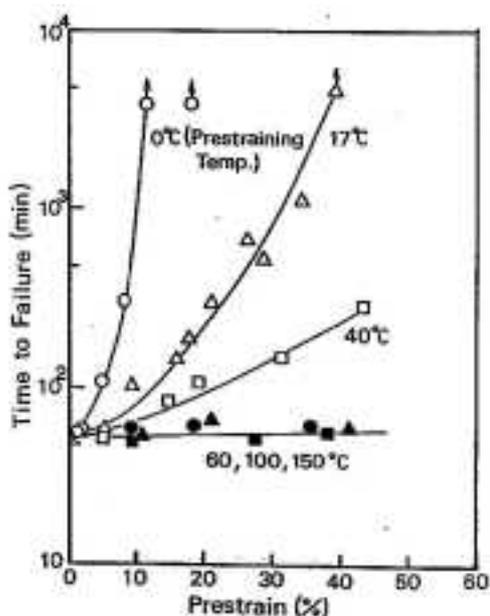


図 6.2-5 304 鋼の SCC 寿命に及ぼす予ひずみ 影響(予ひずみ付与温度による比較)

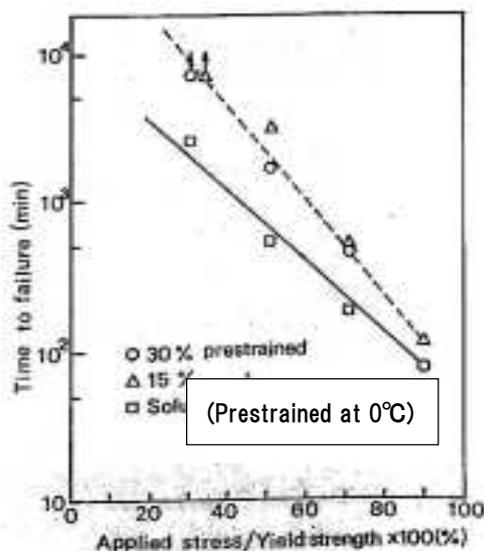


図 6.2-6 SCC 寿命の[負荷応力 / 耐力] の 比依存性(予ひずみでの比較)

なっている。これは 40~60℃の間に Md 点があり、それ以上では加工誘起マルテンサイトが生成しないこと、Md 点以下では低温で加工度が高いほどマルテンサイトの生成が多いことと関連しているとみられる。つまり、マルテンサイト変態で強度が高いほど一定負荷での耐 SCC 寿命が長くなるこ

とを意味している。図 6.2-6 は SHT まま材及び 0°Cでの加工材それぞれの、負荷応力 / 耐力の比と破断時間との関係を示す。SHT のままに比べて加工材の方が全体に長寿命となっており、この点では前図と同様な傾向を示している。破断時間の負荷応力依存性はいずれも応力にほぼ反比例しているが、加工度 15%と 30%とでの差異は見られない。

Hawkes ら⁵⁾ は、42%MgCl₂溶液を用いて冷間で伸線加工した304、309、316各鋼種の SCC 試験を行った。割れ形態には負荷応力の影響が大きい。図 6.2-7 に代表例を示す。負荷応力が小さいと、割れの数少なく、割れ深さは大きい(a)。負荷応力が大きいと、割れの数多く、割れ深さは小さい(b)。割れが成長を開始するまでに誘導時間(incubation time)が存在する。割れの成長速度は、ほぼ 0.1mm/h であった。



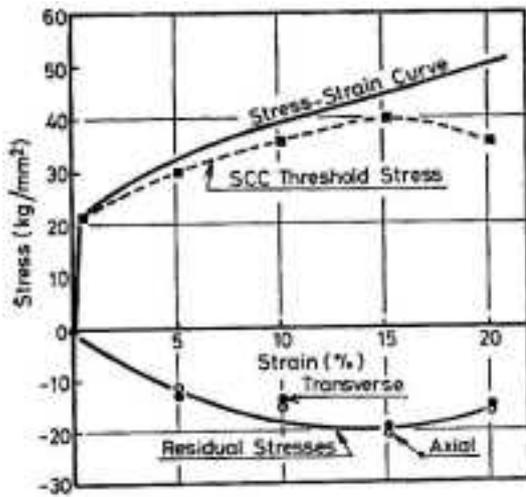
(a) 負荷応力:15,000 psi



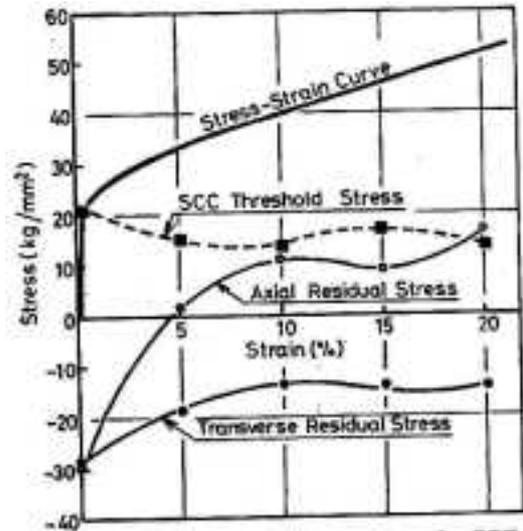
(b) 負荷応力:65,000 psi

図 6.2-7 負荷応力と割れ形態の関係

竹本⁶⁾ は、引張り予ひずみを付与した 304 鋼の沸騰 35%MgCl₂ 中での定荷重試験で、予ひずみ、表面仕上げによる残留応力、外部負荷の重畳が SCC に及ぼす影響を検討している。表面応力は X 線応力測定装置で精密に測定した。著者は多くの先行研究の間で、予ひずみ・冷間加工の影響や SCC 発生の下限界応力などに関する見解が相違していることへの対応として、表面応力と表面仕上げの関連を明確にすることの重要性を強調している。図 6.2-8 (a)及び(b)は、それぞれ電解研磨材、エメリ研磨材の単軸引張りでの応力-ひずみ曲線、予ひずみ材の残留応力と SCC 発生下限界応力を示す。応力-ひずみ曲線は極表面層が異なるだけなので同様であるが、予ひずみ材の残留応力と SCC 発生下限界応力は全く異なっている。電解研磨の場合(a)の残留応力は軸方向、直交方向が予ひずみ無しでの 0 から予ひずみの増大とともに圧縮側で推移し、引張り側にある SCC 下限界応力と大きく離れている。それに対してエメリ研磨(b)では、残留応力が予ひずみ無しでの -30kg/mm² から研磨方向が予ひずみ 5%付近で引張りに転じ、予ひずみとともに増大を続ける。また SCC 下限界応力は予ひずみ無しでの約 20kg/mm² からやや低下したまま推移しており、残留応力の変化曲線と接近して SCC 発生のリスクが高くなる。このように同じ予ひずみ(冷間加工度)でも表面仕上げが電解研磨かエメリ研磨かで SCC への影響度が著しく異なるという指摘は重要と考えられる。



(a) 電解研磨材



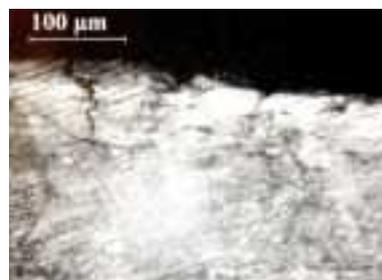
(b) エメリ研磨材、

図 6.2-8 304 鋼研磨材の応力-ひずみ線図中に示した予ひずみ付与後の SCC 発生下限応力及び軸方向、直交方向の残留応力の変化

Ghosh ら⁷⁾ は、304L 鋼の塩化物 SCC に及ぼす、表面機械切削や冷間加工に起因する残留応力・ひずみの影響を室温の 1M HCl 中 U ベンド試験で検討した。この研究の主目的は 5.1 節で示した BWR での非鋭敏化ステンレス鋼の SCC 発生要因を材料のマイクロ観察から検討することとしている。試料の処理条件は、(a) 1025℃での SHT のまま、(b) SHT 後に 10%冷間圧延した冷間加工、(c) 受け入れ材の表面から 0.5mm をグラインダ研削した表面加工である。表面の硬さは(a)が HV180、(b)が HV250、(c)が HV320 であった。U ベンド試験での割れ発生最短時間は、SHT 材で 170h、冷間加工材で 96h、表面加工材で 48h であった。図 6.2-9 は各条件で生じた SCC の断面観察例を示す。SHT 材では多数の深い TGSCC がほぼ平行に発生・進展し、分岐や合体して深く成長した割れもある。表面加工材では極表面の十数 μm の加工変質層に割れが入り、それ以上は進展していなかった。



(a) 固溶化処理材



(b) 10%冷間圧延材



(c) グラインダ研削材

図 6.2-9 各種表面条件の 304L 鋼の室温 1M HCl 中 U ベンド試験による SCC 観察

また、冷間加工材ではすべり帯と孔食の相互作用で SCC が発生している。

以上の試験と割れの観察は BWR での非鋭敏化ステンレス鋼の SCC で観察された特徴と類似点があり、簡便な試験法と言えるが、SHT 材で深い多数の SCC を生じていること、表面加工材の割れが浅い加工硬化層より先へ進展していないことなど、実機での割れ挙動との乖離が大きい。但し、ステンレス鋼キャニスタの製作での留意点としての意義はあると思われる。

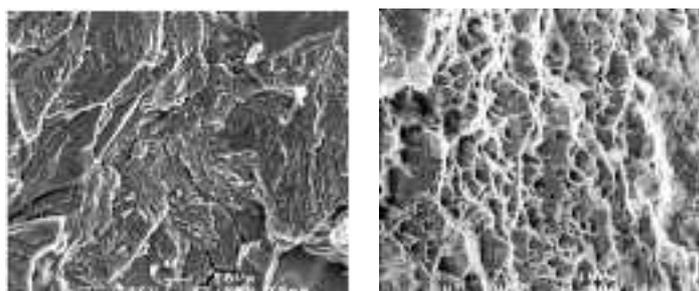
Sutthiprapa ら⁸⁾ は 304 鋼の SCC に及ぼす強加工の影響を沸騰 42% $MgCl_2$ 溶液中の U ベンド試験で検討している。供試材は SHT 後、冷間圧延で板厚減少率 60%と 90%の強加工を施した



(a) 固溶化処理材 (b) 60%冷間加工材 (c) 90%冷間加工材

図 6.2-10 各供試材の金属組織(光学顕微鏡)

304 鋼である。図 6.2-10 は各供試材の金属組織を示す。SHT 材が通常のオーステナイト結晶粒組織であるのに対して、60%加工材では双晶帯と針状マルテンサイト、また 90%加工材ではオーステナイトとマルテンサイトが圧延方向に引き伸ばされて絡み合った組織が認められる。SCC 発生



(a) 60%冷間加工材 (b) 90%冷間加工材

図 6.2-11 冷間加工材の SCC 破面 SEM 観察

時間は 60%加工材が 257 分、90%加工材が 42 分と、いずれも短時間であり、加工度が高い 90%加工材は特に早く割れた。これらの破面の SEM 観察例を図 6.2-11 に示す。60%加工材は脆性割れのような TGSCC 破面、90%加工材はディンプルを伴った粒界割れ破面で、通常の塩化物 SCC の特徴である扇状パターンとは異なっていた。

Fainweather ら⁹⁾ は塩化物を含む大気環境での、304鋼の SCC 発生への影響因子の一つとして、表面加工の影響を検討している。304の場合、表面の研削強度を上げるに従って SCC 感受性は増加する。

引用文献

- (1) Hoar, T P and Hines, J G : The Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Aqueous Chloride Solution. : Symposium on Production, Properties and Applications of Alloy and Special Steels, Feb. 1-4, 1956, NML
- (2) 梶川俊二、磯部保明、興戸正純、塩害環境における加工硬化SUS304ステンレス鋼のすきま腐食割れ挙動、日本金属学会誌、第73巻、第5号 (2009) 362-367
- (3) 大野隆、木村啓造、熱田友二:冷間加工を施したSUS304鋼の各種塩化物溶液中での腐食について、工学院大学研究報告、50号、昭和56年5月
- (4) 大野隆、木村啓造、熱田友二:冷間加工を施した SUS304 鋼の応力腐食割れに及ぼす負荷応力の影響、工学院大学研究報告、52号、昭和57年4月
- (5) H.P.Hawkes, F.H.Beck, M.G.Fontana, Effect of applied stress and cold work on stress corrosion cracking of austenitic steel by boiling 42 percent magnesium chloride, Corrosion, 19, 7 (1963), p247t
- (6) 竹本幹男:予ひずみを受けたステンレス鋼SUS304の塩化物応力腐食割れ感受性に関する一考察、防食技術, 32, 76-82 (1983)
- (7) Swati Ghosh, Vivekanand Kain, "Effect of surface machining and cold working on the ambient temperature chloride stress corrosion cracking susceptibility of AISI 304L stainless steel", Materials Science and Engineering: A , 527 (2010) pp. 679-693
- (8) Kitikhun SUTTHIPRAPA, Nathapon JUMAO, Weerawat SRICHANCHAENG, Jirawat CHATDUMRONGSAKUL and Pornwasa WONGPANYA, Stress Corrosion Cracking Behavior of Austenitic Stainless Steel AISI 304 with Cold Work Severities of 60 and 90 Percent Reduction in Thickness, Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.20 No.3 pp.25-29, 2010
- (9) N.D.Fainweather, N.Platts, D.R.Tice, Stress-corrosion crack initiation of Type 304 stainless steel in atmospheric environments containing chloride : Influence of surface condition, relative humidity, temperature and thermal sensitization, CORROSION 2008, Paper No.08485r

7. オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物 SCC に及ぼす放射線の影響

7.1 SCC の発生-成長に及ぼす放射線の影響

ステンレス鋼キャニスタの運用中の環境因子として検討が必要なものの一つにキャニスタ内部の使用済み燃料から放出される放射線、主として γ 線による水の放射線分解(ラディオリシス)が考えられる。国内で実際に運用されるキャニスタ外表面での γ 線量率についての情報は想定域を出ないが、定性的であってもこれまでの研究例をサーベイしておくことは有効と考えられる。

7.1.1 ラディオリシスの評価法

ラディオリシスによる生成物(ラディカル種)は無数にあると想定されるが、通常そのほとんどは極めて短寿命で、純水の場合、最終的には安定な O_2 と H_2 及び分解までの寿命が比較的長い H_2O_2 が残る。本調査では高濃度の海水成分、特に塩化物イオンを含む液体が腐食環境として考えられるので、実際には水だけでなく、このような海水成分のラディオリシスをも考慮する必要がある。

水についてはすでに多くの研究機関で確立された解析コードが実用に供されている。しかし、例えば海塩粒子の蓄積、乾固の後、潮解状態にある液体等のラディオリシス解析を行うのはかなり困難と思われる。ここではラディオリシス解析方法自体に踏み込むことは避け、重要な検討事項として強調するにとどめる。

なお、水のラディオリシス解析も含めて、塩水や熔融塩等に対する解析が米国 Los Alamos 研究所¹⁾で進められている。

7.1.2 キャニスタ外表面で想定される γ 線量率

ラディオリシス解析により環境の腐食性を特定するには、キャニスタ外表面での γ 線量率を知る必要がある。しかし国内に使用済み燃料を格納したコンクリート・キャスクが現存しない以上、実測を含めて γ 線量率を推定することも困難と思われる。表 7.1-1 は 2012 年時点の米国におけるこの問題へのアプローチの状況をまとめたものである²⁾。米国ではすでにコンクリート・キャスクが実用されており、1980 年代から実測を含めて、ある程度の基本データが得られている^{2,3)}ことから、現実的な解析評価の着手段階にあると考えられる。我が国でも情報、データの入手を図り早急に評価に着手する必要がある。上記資料²⁾に提示された次の文献は有用と考えられる。

(a) Radulescu, G., "Radiation Transport Evaluations for Repository Science,"

ORNL/LTR-2011/294, Oak Ridge National Laboratory, 2011; dose rate values for a cross section through the center of the cask

(b) Arkhipov, O. P., A. O. Verkhovskaya, S. A. Kabakchi and A. N. Ermakov, "Development and Verification of a Mathematical Model of the Radiolysis of Water Vapor," Atomic Energy, Vol.103, No. 5, pp. 870 - 874, 2007

表7.1-1 米国 NRC のガンマ線ラジオリシス評価に関する課題提起 (2012 年)



U.S. NRC
Nuclear Regulatory Commission
Protecting People and the Environment

Gamma Radiolysis

- A gamma radiation field may cause decomposition of water by radiolysis and nitric acid formation in air.
- Radiolysis rates are calculated, using data on gamma ray strength, amount of adsorbed water, and number of water molecules dissociated per 100 eV.
- Water evaporation rates are obtained from the measured rates in the pool.
- Evaporation rate and air flow rate appear to be faster than radiolysis rate: vapor replenishment on the salts will not allow accumulation of radiolysis products.

7.1.3 実機事例からの知見

Brown ら⁴⁾ は BWR の炉内機器に生じた隙間部での IGSCC 事例を調査し、その発生-成長挙動を炉水の水質パラメータで整理した。図 7.1-1 に示す炉内中性子モニターのドライチューブのスプリング・ハウジング溶接隙間部に割れ発生事例が多い。この割れ発生頻度と運転期間中の平均炉水導電率との関係は図 7.1-2 のようになり、導電率 $0.2 \mu\text{S/cm}$ 以上でその上昇とともに SCC の発生頻度が增大している。図 7.1-3 は隙間腐食状態 (a) 及び割れの発生・進展状態 (b) を示す。

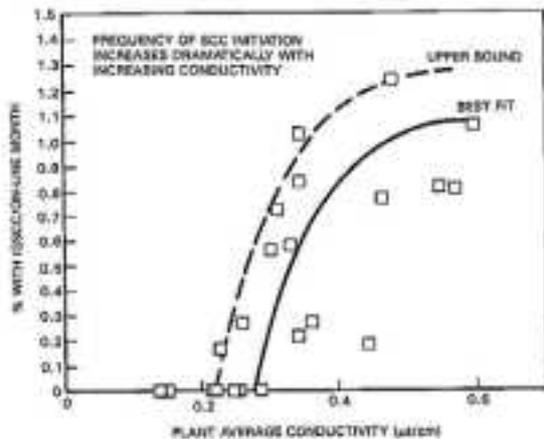


図 7.1-2 ドライ・チューブの SCC 発生頻度に及ぼす炉水導電率の影響

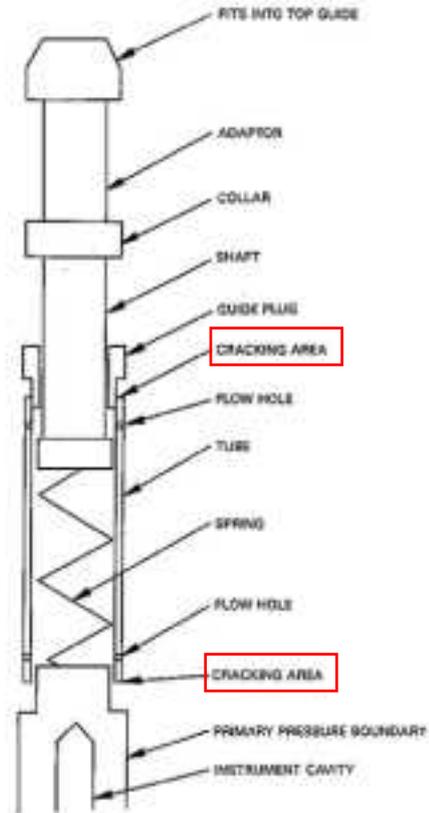
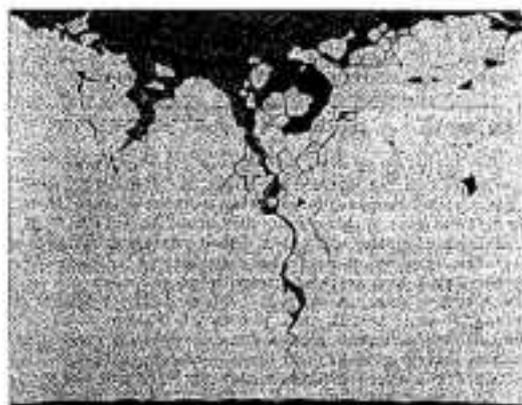
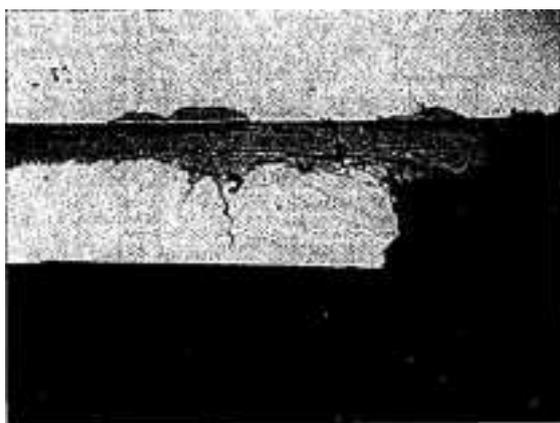


図 7.1-1 ドライ・チューブの構造と SCC 発生部位

SCC を生じた隙間部には厚い酸化層が形成されており、通常的环境下のオーステナイト系ステンレス鋼では考えられない厚さとなっている(a)。その酸化層の下には粒界腐食が生じ、一部がIGSCC として肉厚方向に深く進展している(b)。ここはハウジングとプラグの溶接部に近いが、ハウジングが薄肉のため鋭敏化していない。粒界が優先的な割れ経路になった点では、中性子照射による組織変化の関与が考えられる。力学要因としては、厚く生成した酸化層の Oxide wedging 作用(酸化物の体積膨張でハウジングに引張り応力が作用する。)が考えられ、このように厚い酸化層生成には水の放射線分解(ラディオリシス)の影響が大きいとしている。

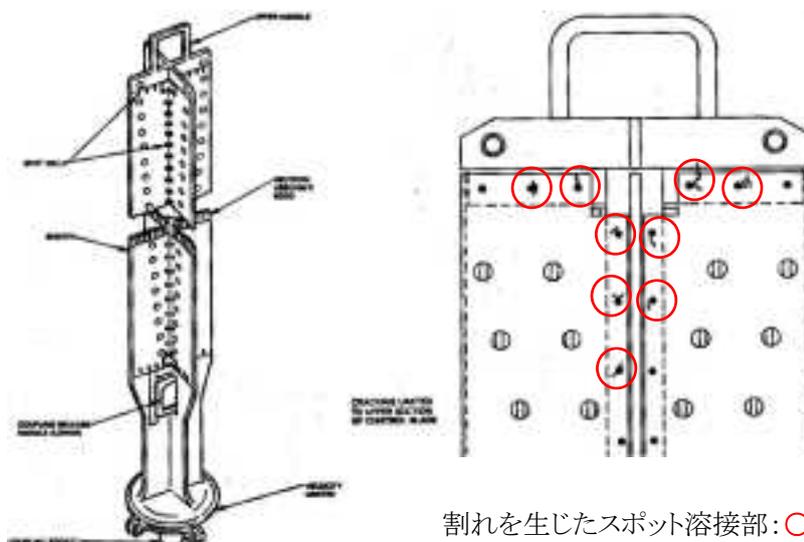


(a) 隙間部の酸化と割れ発生

(b) 粒界腐食から発生・進展した SCC。

図 7.1-3 ドライ・チューブ隙間部の腐食状態と IGSCC の発生・進展

また Gordon ら⁵⁾ は上記の研究⁴⁾と同様に BWR 炉内機器の SCC と水質要因の関連を整理、検討している。図7.1-4 に示す BWR 用制御棒の中性子吸収管を包み込んでブレードを形成するステンレス鋼薄板(シース)の、センターポール(十字型の支柱)及びハンドルへのスポット溶接部に割れが多数確認された。この事例と水質(導電率、ECP)の関連を検討している。炉水の平均導電率が重要な要因の一つであることは上記の研究⁴⁾と同様で、図7.1-5 に示すとおり、 $0.4 \mu\text{S/cm}$ を境に割れ



制御棒全体

割れを生じたスポット溶接部:○部

図 7.1-4 BWR 制御棒の構造と割れ発生箇所例

発生傾向が明確に異なっている。0.4 μ S/cm 以下でも高導電率での運転を2年以上経験している場合は、割れているものがある。図 7.1-6 はハンドルとシースのスポット溶接部付近に生じた割れの観察例を示す。溶接部周辺の隙間内には酸化物が充満しており、その体積膨張が引張り応力を発生させたと推定している。制御棒シースの SCC には炉水の導電率と ECP が深く関与しており、特に ECP は隙間内などの微量の水のデイオリシスによって著しく高められること、またその影響によって隙間内での酸化が顕著となるために、Oxide wedging 効果で生ずる引張り応力が SCC 発生の力学要因と考えている。

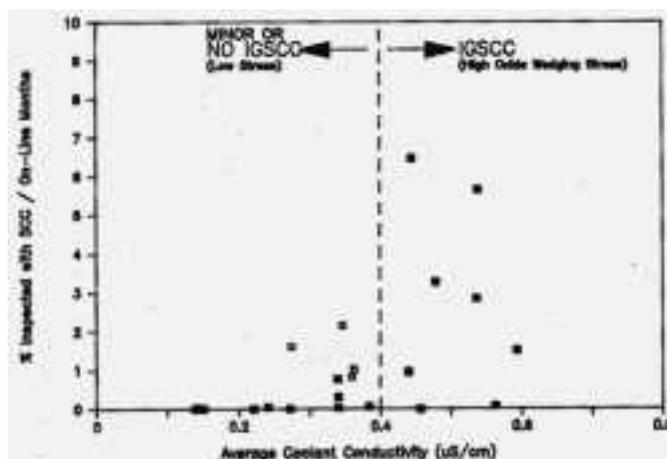
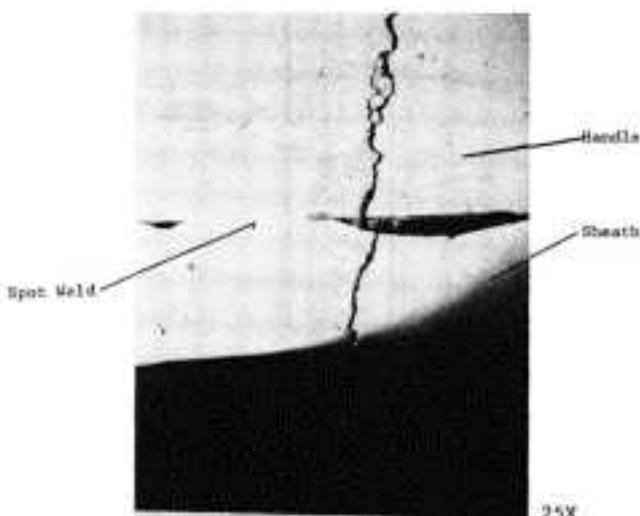


図 7.1-5 制御棒の SCC 発生頻度に及ぼす炉水導電率の影響



(a) シースとハンドルの割れ



(b) 隙間内酸化物の膨張による応力で割れ発生

図 7.1-6 スポット溶接近傍の隙間での Oxide wedging 応力で生じた SCC

7.1.4 研究例からの知見

鋭敏化 304 鋼 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、島貫ら⁶⁾ はそれまでの研究が線量率 10 C/kg 程度の照射条件で研究されていたのに対して、より高い線量率での影響を 2.6×10^3 C/kg の照射下で検討した。図 7.1-7 はこれに用いた純水ループで、BWR の炉水水質を通常運転から水素注入運転の条件までを模擬した。SCC 感受性評価には高い線量率を得るために図 7.1-8 に示す特殊な SSRT 試験装置を製作して用いた。

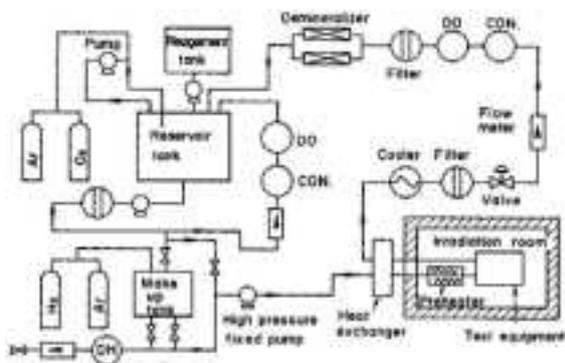


図 7.1-7 高温純水ループの構成

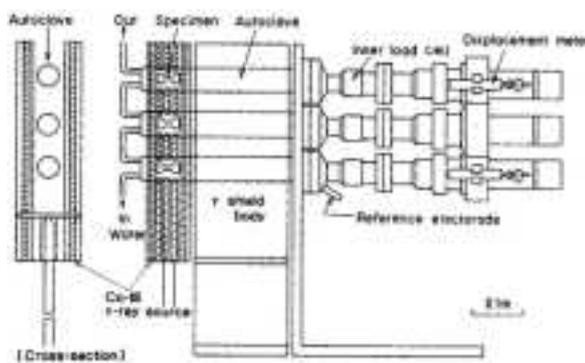


図 7.1-8 高 γ 線照射下 SSRT 試験装置

図 7.1-9 は、SSRT 試験ではひずみ速度が大きくないと SCC を生じにくくなるという従来の知見を再現している。しかし γ 線照射下では比較的高いひずみ速度 $10^{-4}/s$ のオーダにおいても数十%以上の粒界破面率が認められ、照射によって IGSCC の発生・進展が促進されることを示している。図 7.1-10 は試験後の破面比較の一例を示す。非照射では試験片の塑性変形が大きく粒界破面以外に粒内割れとみられる部分や延性破面のデンプルも認められる。それに対して γ 線照射下での破面は塑性変形がほとんどなく、ほぼ 100%の粒界破面率となっている。

図 7.1-11 は給水の溶存酸素(DO)による γ 線照射の影響の差異を示す。通常運転中の炉水は 0.2

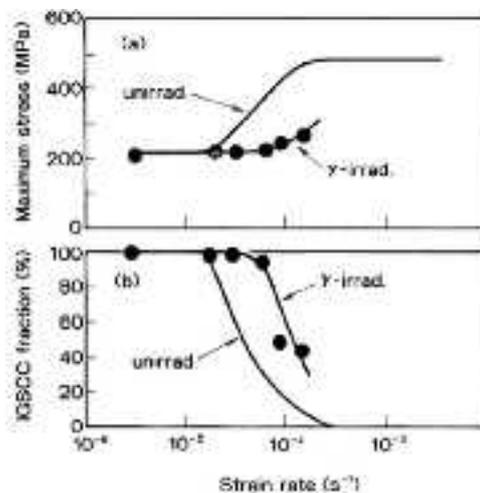


図 7.1-9 SSRT での IGSCC 破面率のひずみ速度依存性への γ 線照射の影響

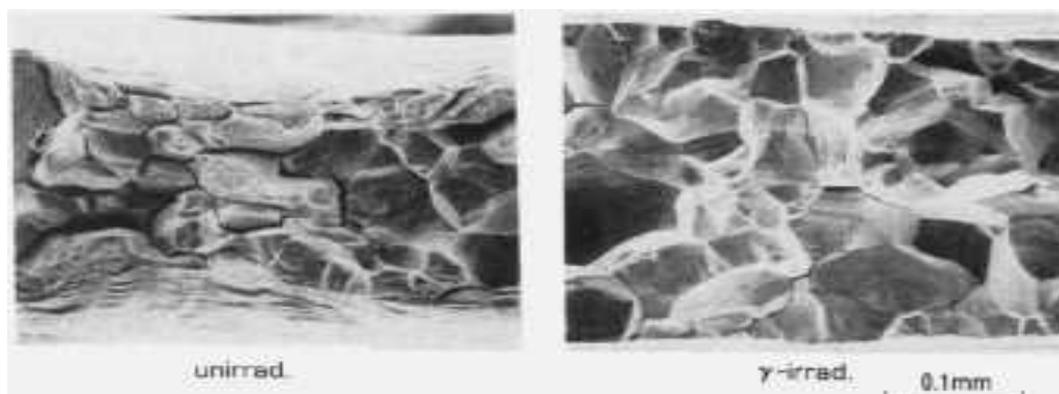


図 7.1-10 DO 8 ppm, ひずみ速度 $3 \times 10^{-5}/s$ での γ 線照射有無による破面の比較

ppm DO 程度で、100%粒界破面となった。脱気状態(DO<1 ppb)の場合、照射なしでは粒界破面が認められなかったが、照射下では約 20%の粒界破面率となり、 γ 線照射による IGSCC の促進が示された。一方、水素注入運転を模擬した場合は IGSCC が認められなかった。

Wyllie IIら⁷⁾は、ITER 計画での材料評価の一環として、 γ 線によるラディオリシスを考慮した 50、90°Cの脱気 0.5mM K₂SO₄ 溶液中(定電位試験

での導電率:約 180 μ S/cm を与えるため微量の K₂SO₄を添加)での 316 鋼の SCC を検討した。10²⁴ eV/l/s の照射条件でのラディオリシスのシミュレーション評価を行った結果、純水中の残留ラディカル種は 0.2ppm H₂, 1.0ppm O₂ 及び 1~1.2 ppm H₂O₂ となった。316 鋼の自然電位は 50°Cで上記ラディカルを順次加えていくと図 7.1-12 のように

最終的には約 0.8 V 貴側にシフトした。SHT 処理後、軽い鋭敏化処理を施した 316 鋼は 50°C、脱気環境中の自然電位での SSRT 試験で SCC 感受性を示さなかった。活性態-不動態遷移領域の 0.34 V_{SHE} 及び上記ラディオリシス環境模擬の 0.46 V_{SHE} での定電位 SSRT 試験でも、鋭敏化 316 鋼は SCC 感受性を示さなかった。さらに、90°Cの SSRT 試験でも、鋭敏化 316 鋼は Ar 脱気環境中の自然電位あるいは活性態-不動態遷移領域の 0.54 V_{SHE} で SCC 感受性を示さなかった。結局、本研究の 0.5mM K₂SO₄を添加した脱気純水中において SCC の発生を見なかった。【但し、

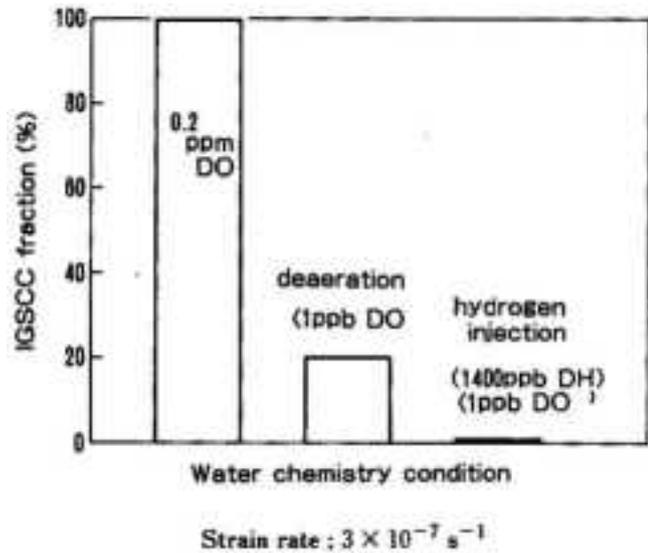


図 7.1-11 照射下 IGSCC 破面率への DO の影響

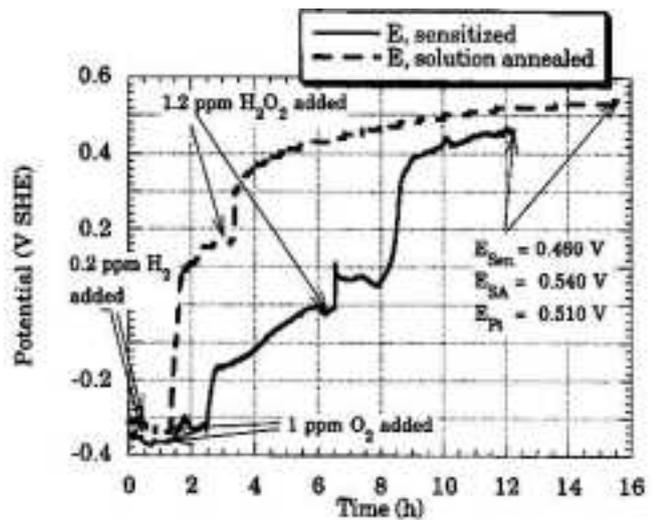


図 7.1-12 H₂、O₂、H₂O₂の順次添加による自然電位の経時変化

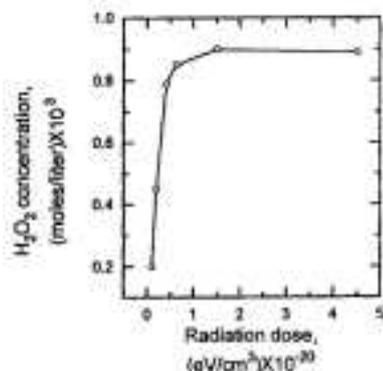


a: 固溶化処理材 b; 650°C, 26h 熱処理材

図 7.1-13 316 鋼の 10%シュウ酸電解エッチ組織

図 7.1-13 の 10%シュウ酸電解エッチ組織からも分るように、ここで言う「軽い鋭敏化処理」で実際はほとんど鋭敏化していなかったことが、その一因と思われる。：抄訳者]

高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリア材料には 300~1000 年の耐環境安定性が求められる。これへの対応として、Song ら⁸⁾ は 304L 鋼の腐食特性、特に SCC 発生に關与する孔食挙動に及ぼすラディオリス生成物である H_2O_2 の影響を電気化学的測定により検討した。ラディオリス生成物は多種あるが、殆どは短寿命で実質上炉水中に残留するのは H_2 、 O_2 と H_2O_2 である。 O_2 飽和水への照射量による H_2O_2 生成量の変化を図 7.1-14 に示す。0.02M NaCl 溶液中での自然電位 (ECP) は図 7.1-15 に示すように、 $0 \sim 6.4 \times 10^{-4} M$ H_2O_2 の共存で浸漬時間とともに上昇し、数千秒以上で飽和する傾向であるが、全体に H_2O_2 濃度の増大とともに高くなる。図 7.1-16 は耐孔食性に及ぼす H_2O_2 の影響を示す。 H_2O_2 の増加とともに孔食発生電位は低下し、再不動態化電位は高くなることで、不動態域はせまくなる。しかしそれでもなお ECP は再不動態化電位より高いので、一旦孔食が発生すれば ECP において成長を続ける。これは耐孔食性の低下を意味する。また、再不動態化電位は SCC 発生の際の臨界電位であり、 H_2O_2 の共存環境では SCC 臨界電位は高くなると考察している。



[After V.D.Val'kov, et al.]

図 7.1-14 γ 線照射量による H_2O_2 生成量の変化

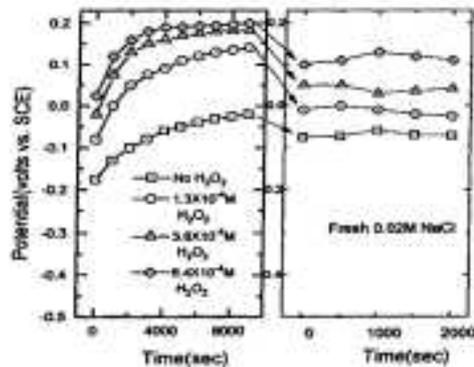
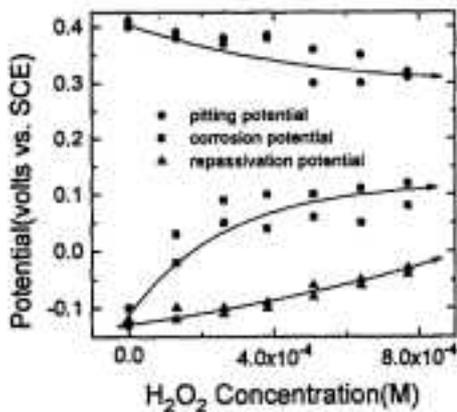
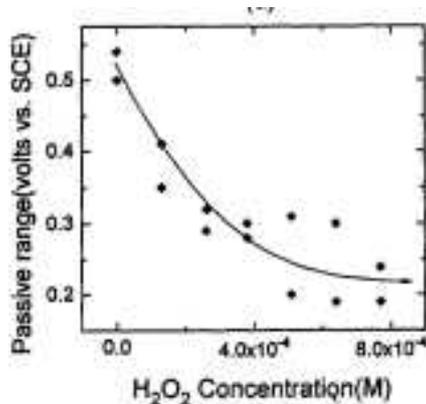


図 7.1-15 H_2O_2 量による EC 経時変化の違い



(a) 孔食に關連する電位



(b) 不動態電位域

図 7.1-16 H_2O_2 量による孔食に關連する電位と不動態電位域の変化

Hata ら⁹⁾ は、東電の福島原発事故対応での海水注入に着目し、その後希釈された海水成分を含む冷却水のラディオリス解析を行い、構造材料の腐食に関与する酸化剤の生成等を検討した。一連の先行研究で、塩化物以外で酸化剤生成に主に関与するのは臭化物と重炭酸塩であると特定している¹⁰⁾ ので、ここでは表 7.1-2 の模擬水を解析に用いた。用いた解析コードは FACSIMILE V4.2.50 である。図 7.1-17 は上記模擬水を各種に希釈した条件での、 H_2O_2 及び O_2 生成濃度の γ 線照射速度による変化をラディオリス解析した結果を示す。 H_2O_2 生成(a)及び O_2 生成(b)のいずれも、照射速度での変化は小さいが希釈率の影響は大きく、1%程度以下の希釈で材料腐食

表 7.1-2 解析対象とした模擬海水の成分

Ions	Concentration
NaCl	2.9%
NaHCO ₃	193ppm
NaBr	82ppm

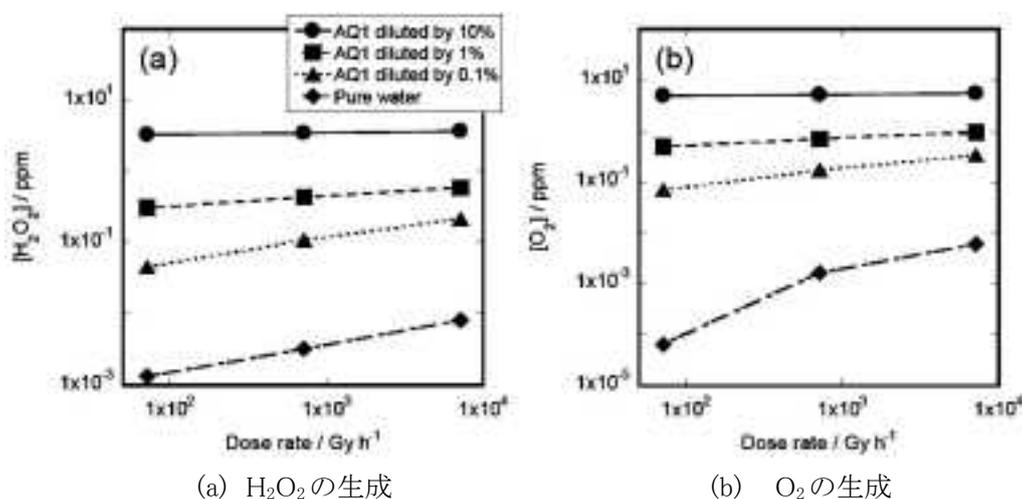


図 7.1-17 各種希釈率の模擬海水の γ 線照射によるラディオリス解析結果

への影響はほとんどない、としている。『本研究は原発事故との関連で希釈海水を扱っているが、本調査では逆に高濃度となり得る海水由来の塩化物溶液環境での SCC が対象なので、あくまでもラディオリス解析の適用例として紹介した。:抄訳者』

引用文献

- (1)L. Tandon, Radiolysis of Salts and Long-Term Storage Issues for Both Pure and Impure PuO₂ Materials in Plutonium Storage Containers Los Alamos National Laboratory, LA-13725-MS (2000)
- (2)T. Ahn, G. Oberson and S. DePaula, Chloride-Induced Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel for Dry Storage of Spent Nuclear Fuel, Corrosion, Passivity, and Energy: A Symposium in Honor of Digby Macdonald PRiME 2012, The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, October 7 - 12, 2012
- (3)C. E. Willingham, RADIATION DOSE RATES FROM COMMERCIAL PWR AND BWR SPENT FUEL ELEMENTS, Prepared for The U.S. Department of Energy under Contract DE-AC06-76RLO 1830, October 1981
- (4)K. S. Brown, G. M. Gordon, Effects of BWR Coolant Chemistry on The Propensity for IGSCC Initiation and Growth in Creviced Reactor Internals Components, Proceedings of the 3rd Int'l. Symposium. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, NACE (1987), p. 243
- (5)G. M. Gordon, K. S. Brown, Dependence of Creviced BWR Component IGSCC Behavior on Coolant Chemistry, Proceedings of the 4th Int'l. Symposium. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, NACE (1989), p. 14-46
- (6)島貫静、仲田清智、安斎英哉, 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、鉄と鋼、第 78 年 (1992) 第 12 号 p. 79
- (7)W. E. Wyllie II, D. Steiner, D. J. Duquette, The effect of water radiolysis on the stress corrosion behavior of UNSS31600 stainless steel at 50 and 90°C, Journal of Nuclear Materials, 233-237 (1996) p. 1372
- (8)T. H. Song, I. S. Kim, Effect of H₂O₂ on the corrosion Behavior of 304L Stainless Steel, Journal of the Korean Nuclear Society, Vol. 27, No. 4 (1995) p. 453
- (9)K. Hata, S. Hanawa, S. Kasahara, T. Motooka, T. Tsukada, Y. Muroya, S. Yamashita, Y. Katsumura, Effects of Dissolved Species on Radiolysis of Diluted Seawater, Nuclear Plant

Chemistry Conference 2014 SAPPORO, Presentation No. 10107

- (10)K. Hata, S. Hanawa, S. Kasahara, T. Motooka, T. Tsukada, Y. Muroya, S. Yamashita, Y. Katsumura, Radiation-induced reactions of Cl, CO_3^{2-} and Br in seawater; Model calculation of γ radiolysis of seawater, Proceedings of 2012 Nuclear Plant Chemistry Conference (NPC 2012) (CD-ROM), 2012

7. 2. 照射により誘起されるSCC

BWR、PWRにおいて発生するIGSCCは、溶接時の熱影響等によりCr炭化物が析出することによるCr欠乏層の形成に起因する場合と、中性子照射により粒界において、Cr、Moが欠乏し、Ni、Si、S、P、Cが富化することにより誘起されるIASCC (Irradiation-assisted stress corrosion cracking) に分けられる¹⁾⁻⁶⁾。

後者を誘起する中性子照射量は、BWRの場合は1dpa (displacement per atom, はじき出

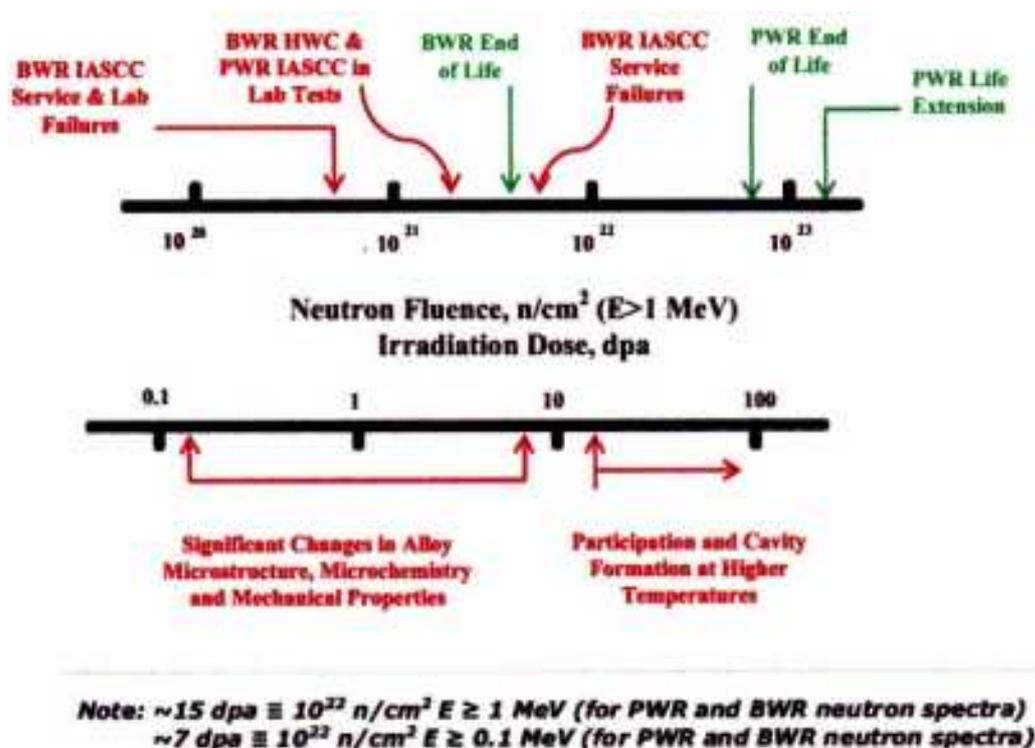


図7. 2-1 中性子照射量と照射損傷の関係

し損傷量)、PWRの場合は3dpaと見積もられている¹⁾。図7. 2-1¹⁾に中性子照射蓄積照射量と発生する照射損傷との関係を示した。

中性子照射により降伏応力が上昇し、延性が低下する²⁾⁵⁾⁷⁾。図7. 2-2⁵⁾に照射量と降伏応力との関係を示した。降伏応力の変化は10dpaで飽和するが、IASCC感受性の上昇は60dpaまで飽和しない²⁾。降伏応力が500-700MPaに上昇するとIASCC感受性が上昇する²⁾。

Type304, Type304Lおよびこれらの溶接熱影響部(HAZ)の照射試験では、IGSCC型のIASCCが増加する限界照射量は、実験室データでは0.3dpa, BWR内では0.7dpaである。

中性子照射による粒界における成分量の欠乏および偏析の挙動を、図7. 2-3⁵⁾、図7. 2-4²⁾、図7. 2-5³⁾に示した。粒界にCrとMoが欠乏することは、熱鋭敏化でも、照射でも同様であるが、照射の場合は、Si、Pが偏析する²⁾³⁾。

照射により誘起されるIASCCの破面形態は、Type304HAZはIGSCCであるが、Type304LはTGSCCであった⁸⁾。

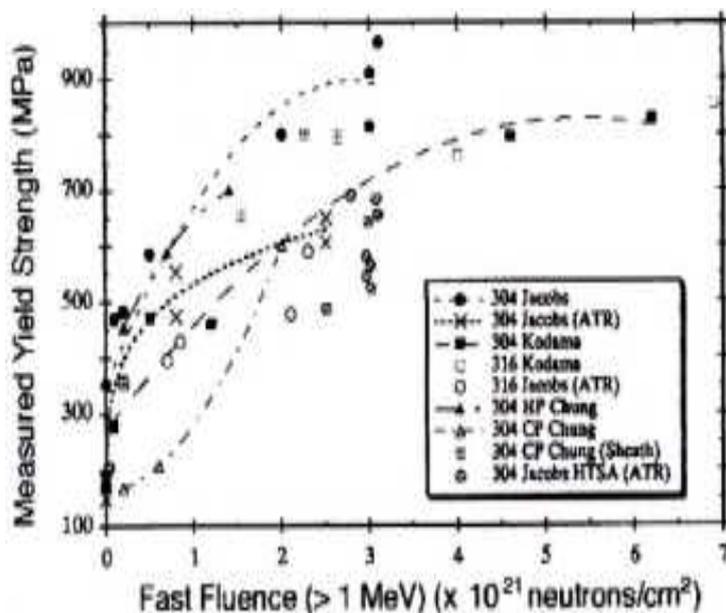


図7. 2-2 降伏応力に及ぼす照射量の影響

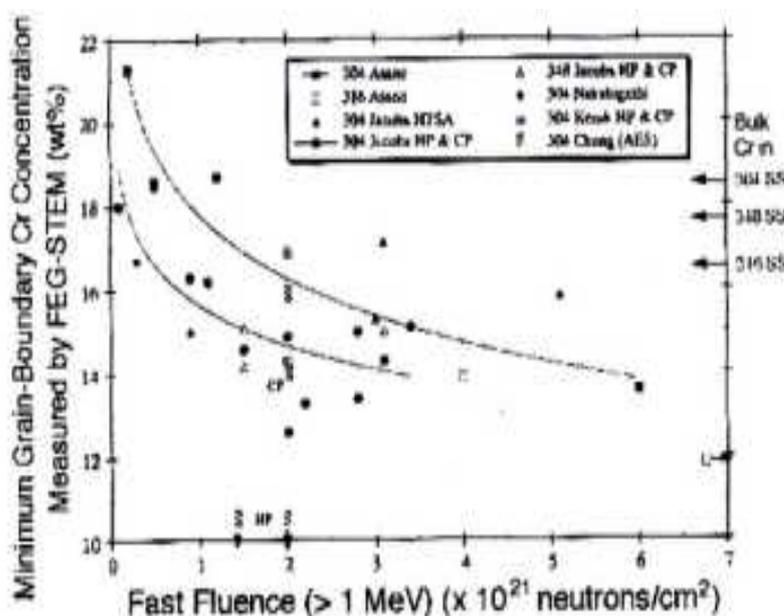


図7. 2-3 粒界のCr濃度に及ぼす照射量の影響

IASCCとして発生するIGSCCも炭化物の粒界における析出形態に影響される。炭素含有量の低いType316(C: 0.024%)の場合、粒界へのCr炭化物の析出は認められないが、非照射であっても、IGSCC(IGSCCとTGSCCの混合)を発生する。粒界へのS、Pの偏析がIGSCCを誘起していると推定されている⁹⁾。

未照射の場合、Cr欠乏層の形成とIGSCCの誘起は対応関係が成立するが、照射によりCr欠乏層が形成された場合にも、IGSCCとの対応関係が成立している⁵⁾¹⁰⁾。

P、Sの粒界偏析による粒界腐食の誘起(従って、IGSCCの誘起)は、非照射環境でも提起されていた¹¹⁾。

Pを0.026%以下、Siを0.47%以下含有するType304およびType316の、非照射または中性子照射(0.0015dpa)した試験材を、過不動電位

(1050mV vs SCE)に保持して溶解量を測定した。(Si+10P)wt%が0.5%以上で過不動電位溶解量が増加する。非照射、照射で溶解量に大差は認められなかった⁶⁾。

照射を受けていない高純オーステナイトステンレス鋼の場合、Siを添加すると0.5%近傍の含有

量で、貴の電位域で粒界腐食感受性を示す¹²⁾。

BWR, PWRで発生したIGSCC型のIASCCは、0.7dpa以上の中性子照射蓄積を受けている部材に発生している。粒界には、SとCが偏析していることが確認されている(図7.2-6)⁷⁾。

図7.2-6は、BWRで使用されていた管材(中性子照射を受けている)から採取した試験片の粒界における成分分布をオージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy, AES)を用いた、深さ方向の分析(depth profile analysis)の測定結果である。粒界面にCとSが偏析していることが観察される。

IASCCの誘起には以下のような機構が推定されている⁷⁾。Sは粒界面において、Niと硫化物(Ni_xS_y)のフィルムを生成して粒界強度を低下することによりIASCCを誘起する。Cは、NiSフィルムに富化することにより、NiSフィルムの形成を抑制することによってIASCC感受性を低下させる。

図7.2-7⁷⁾に示すCのIASCC抑制効果は、マトリックスのS含有量が低い場合に限られる。また、IASCC感受性の抑制に低S含有量は有効であるが、C含有量が、C>0.04%が必要であること、また、P、SiがIASCC感受性を増加させること等は、明確には確認できないことが判ってきた¹³⁾¹⁴⁾。

照射によりIGSCC型のIASCCを誘起するマイクロ機構が提起されている¹²⁾。照射により導入された転位が転位チャンネルを形成する(図7.2-8)。粒界と転位チャ

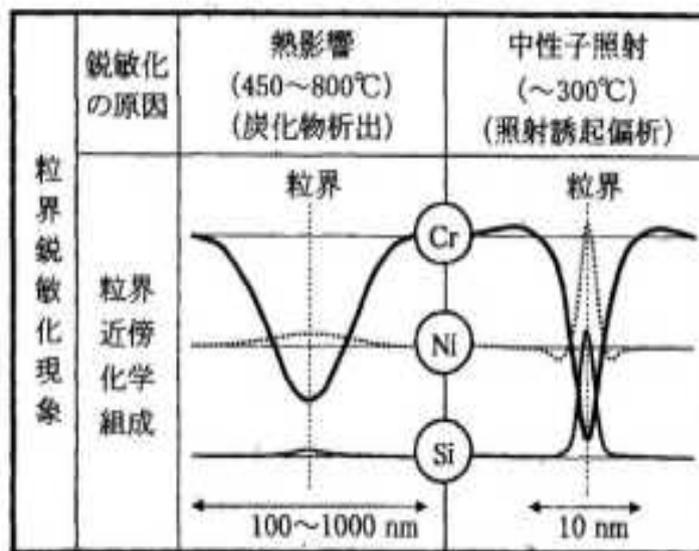


図7.2-4 熱鋭敏化と中性子照射による粒界の成分分布

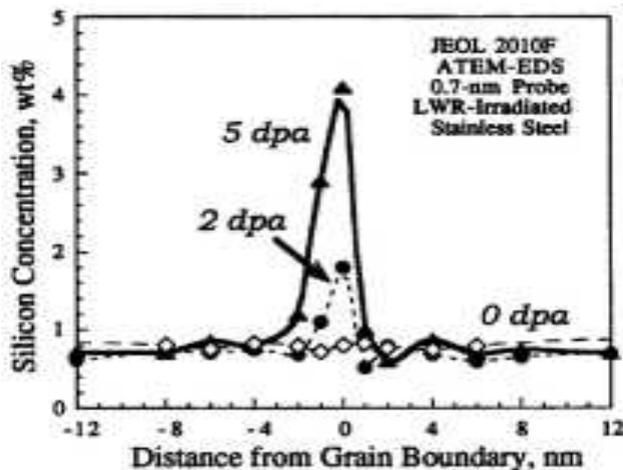


図7.2-5 中性子照射による粒界のSi偏析

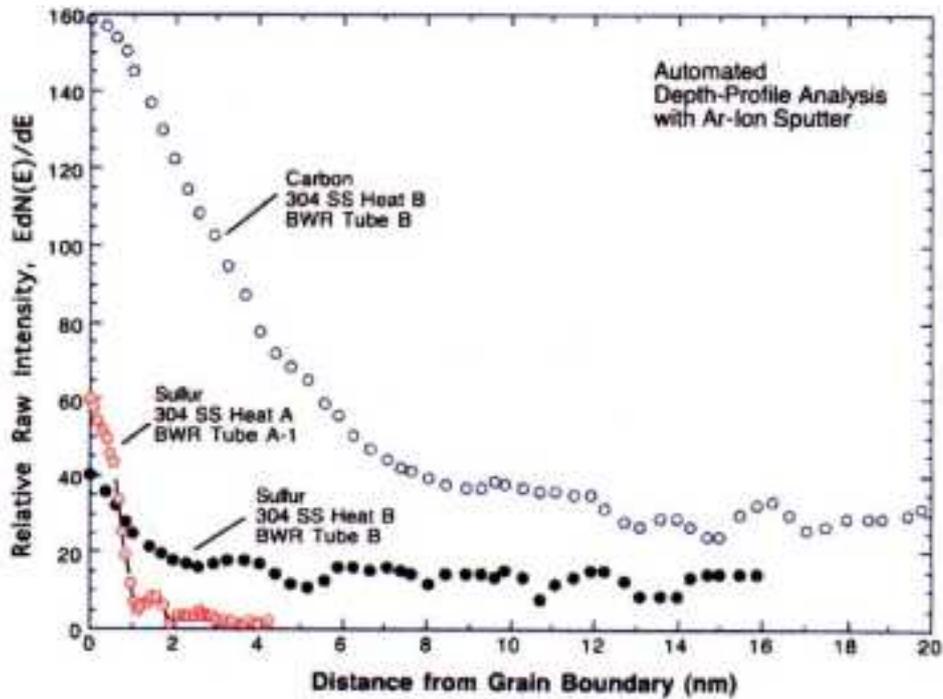


図7. 2-6 AESによる粒界面の深さ方向の元素分布解析

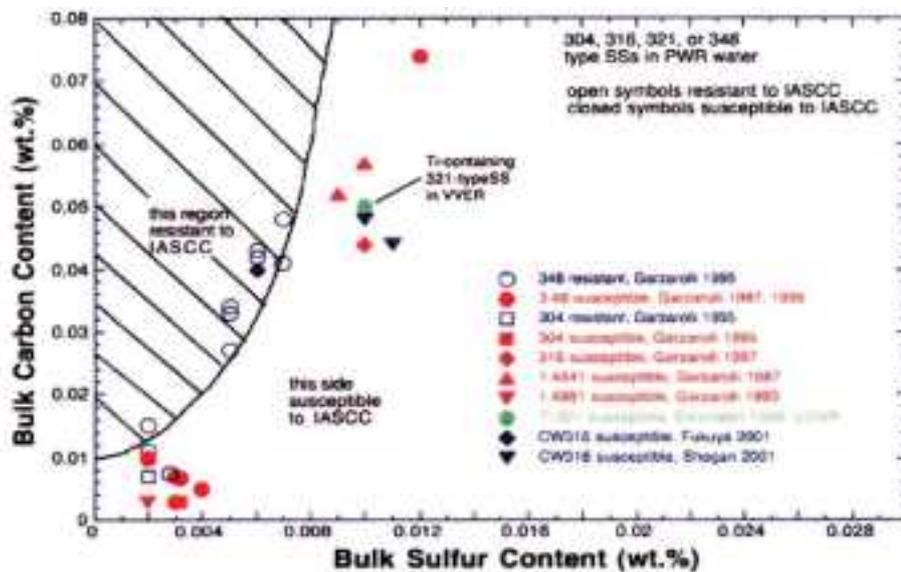


図7. 2-7 IASCC感受性に及ぼすSおよびC含有量の影響

ンネルの交差によって形成されるステップにマイクロボイドが発生する(図7. 2-9)。ステップの高さが高いほどマイクロボイドは形成されやすい。マイクロボイドにより不動態皮膜が破断されマイクロクラックが導入され、IGSCCに成長する(図7. 2-10)。

使用済核燃料を装着したキャニスタの表面(図7. 2-11)¹⁵⁾における10万年後の中性子およびγ線による蓄積照射量によって受ける照射損傷および粒界への拡散を計算した。蓄積照射量は 10^{-6} — 10^{-7} dpaで、材料特性には全く影響しないことが判った¹⁵⁾。

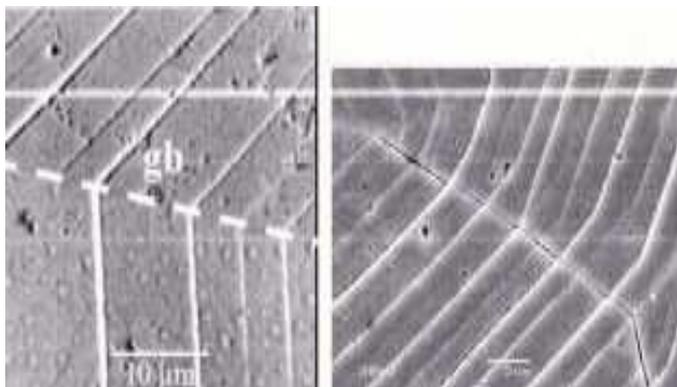


図7. 2-8 転位チャンネルと粒界の交差

IASCCが発生する蓄積照射量は 10^{20} n/cm²(≈ 0.15 dpa)である。このような高い照射量に

キャニスタ環境において到達することは想定され得ないが、このことを基に、キャニスタ環境ではIASCC発生リスクはないと結論することには慎重であるべきであるという提起もある¹⁶⁾。

さらに、キャニスタ環境においては、腐食を活性化する要因がある¹⁷⁾。γ線照射による水の分解



図7. 2-9 粒界と転位チャンネルの交差により形成されたマイクロボイド

により過酸化水素(H₂O₂)が液膜に生成することにより、カソード反応が活性化され、腐食速度が増加する可能性である。

図7. 2-12は、キャニスタの内表面および外表面における照射量(rate)を示している。図7. 2-13は、図7. 2-12のデータを基に、H₂O₂の生成量を計算した結果である¹⁷⁾¹⁸⁾。キャニスタ表面におけるH₂O₂の生成量は0.2mMと見積もられているので¹⁷⁾、O₂に換算してほぼ2ppmの濃度に相当する。腐食速度にはわずかながら影響する値である。

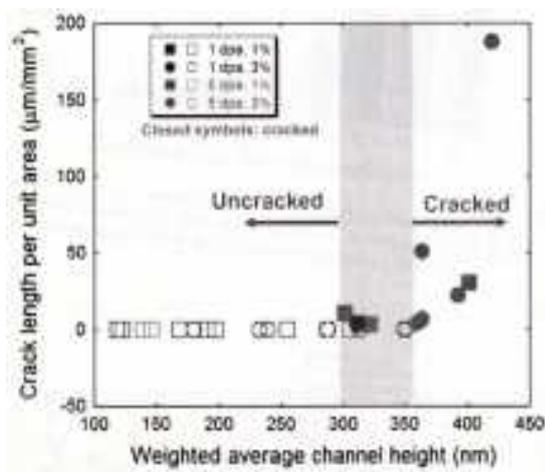


図7. 2-10 転位チャンネルの高さとマイクロ割れ長さの関係

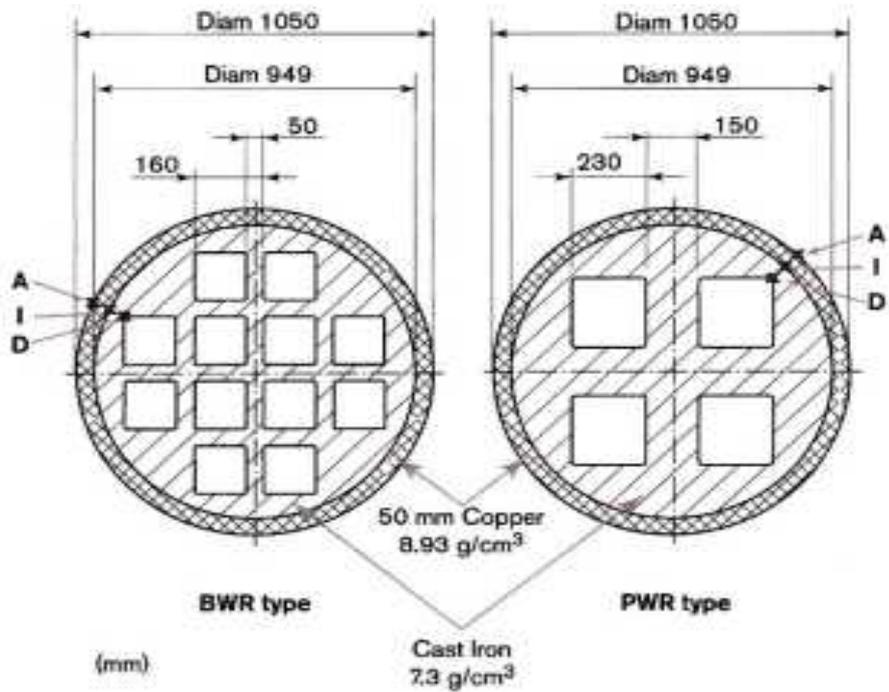


図7. 2-11 照射量計算において設定したキャニスタの内外表面における測定位置

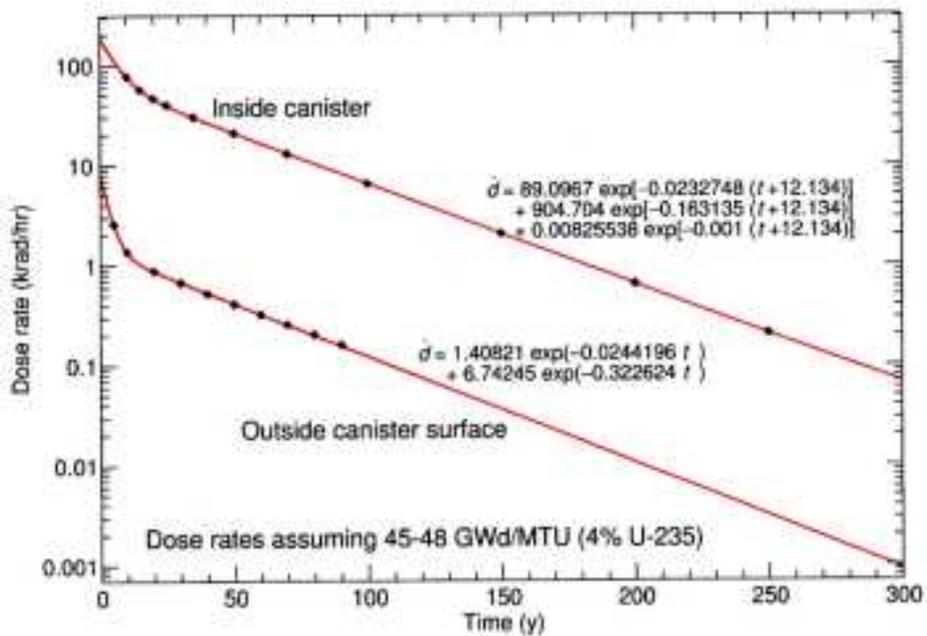


図7. 2-12 キャニスタの内外表面における γ 線照射量

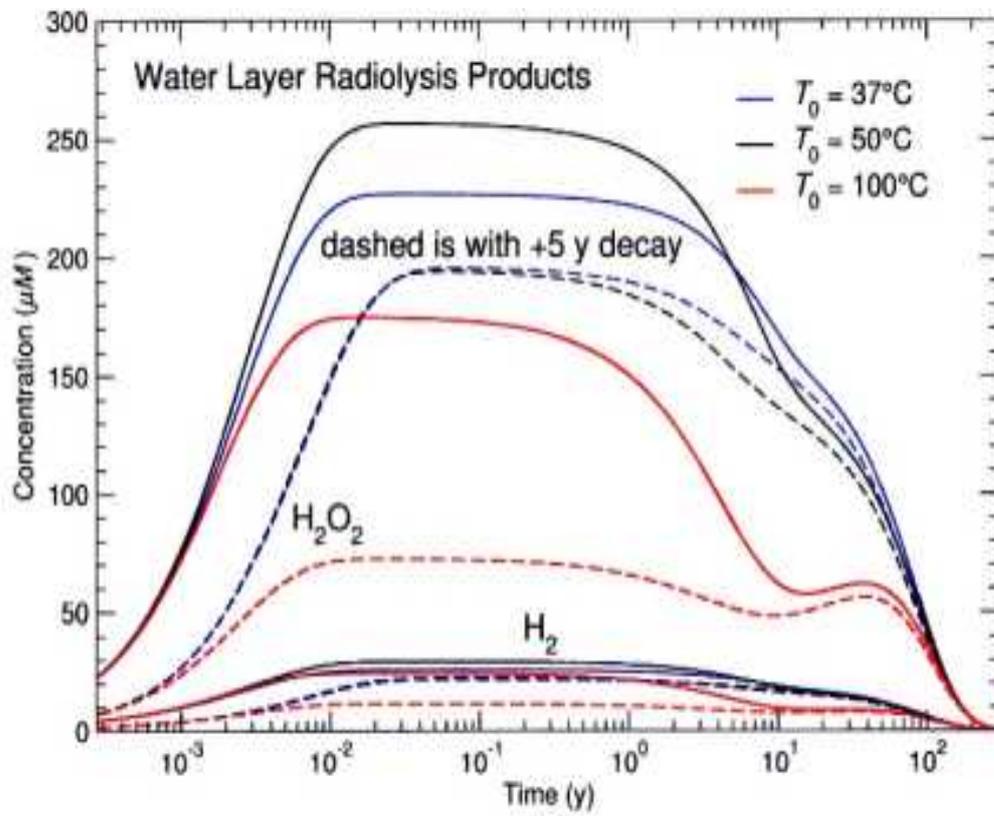


図7. 2-13 γ 線照射により水の分解で液膜に生成する H_2O_2 の時間変

引用文献

- (1) Stress Corrosion Cracking in Light Water Reactors : Good Practices and Lessons Learned, IAEA Technical Report NP-T-3.31.
- (2) 塚田隆, 照射誘起応力腐食割れ (IASCC) と研究の動向, 材料と環境、52、2 (2003)、p66.
- (3) P.L.Andresen, M.M.Morra, Effect of Si on SCC of irradiated and unirradiated stainless steels and nickel alloys, CORROSION2005, Paper No.05591.
- (4) Y.Ashida, P.L.Andresen, G.S.Was, Crack growth behavior of neutron -irradiated stainless steel in simulated LWR environments, CORROSION 2012, Paper No.1249.
- (5) S.M.Bruegger, E.P.Simonen, Radiation hardening and radiation-induced chromium depletion effects on intergranular stress corrosion cracking in austenitic stainless steels, CORROSION, 50,12(1994), p940.
- (6) Y.Watanabe, R.Ballinger, O.K.Harling, G.E.Kohse, Effects of neutron irradiation on transpassive corrosion behavior of austenitic stainless steels, CORROSION, 51,9(1995), p651.
- (7) B.Alexandreau, O.K.Chopra, H.M.Chung, E.E.Gruber, W.K.Soppet, R.W.Strain, W.J.Shack, Environmentally assisted cracking in light water reactors, NUREG/CR-4667, Vol.34, ANL-05/17, U.S.NRC, (2003).
- (8) O.K.Chopra, B.Alexandreau, E.E.Gruber, R.S.Daum, W.J.Shack, Crack growth rates of irradiated austenitic stainless steel weld heat affected zone in BWR environments, NUREG/CR-6891, ANL-04/20, (2007).
- (9) P.L.Andresen, Environmentally assisted growth rate response of nonsensitized AISI 316 grade stainless steels in high temperature water, CORROSION, 44,7(1988), p450.
- (10) A.J.Jacobs, G.P.Wozadlo, S.A.Wilson, Stress corrosion testing of irradiated Type 304 SS under constant load, CORROSION, 49,2(1993), p145.
- (11) 久松敬弘、小川洋之、ステンレス鋼の局部腐食—第2部 粒界腐食、鉄と鋼、63、5 (1977)、p585.

- (12) G.S.Was, D.Farkas, I.M.Robertson, Micromechanics of dislocation channeling in intergranular stress corrosion crack nucleation, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16(2012), p134.
- (13) A.Alexandrea, Y.Chen, O.K.Chopra, H.M.Chung, E.E.Gubner, W.J.Shank, W.K.Soppet, Environmentally assisted cracking in light water reactors, NUREG/CR-4667, Vol.36, ANL-06/33, U.S.NRC, (2007).
- (14) Y.Chen, O.K.Chopra, W.K.Soppet, N.L.Die Rago, W.J.Shack, Irradiation-assisted stress corrosion cracking of austenitic stainless steels and Alloy 690 from Halden Phase- II irradiation, NUREG/ CR-6965, ANL-07/11.
- (15) M.W.Guinan, Radiation effects in spent nuclear fuel canisters, Technical Report TR-01-32 Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.(SKB).
- (16) J.A.TenCate, T.J.Ulrich, N.R.Brown, Corrosion and stress corrosion cracking : Recommendation for mitigation and advanced detection Fuel Cycle Research & Development, LA-UR-12-26380, Los Alamos National Lab. , 10 August, 2012.
- (17) R.Wittman, Radiolysis model sensitivity analysis for a used fuel storage canister, FCRD-UFD-2013-000357 PNNL-22773.
- (18) E.C.Buck, R.S.Wittman, F.N.Skomurski, K.J.Catrell, B.K.MacNamara, C.Z.Soderquist, Radiolysis process modeling results for scenarios, FCRD-UFD-2012-000199 PNNL-21554.

8. 液膜環境における腐食形態

塩化物溶液の液膜を実験的に形成する方法は、2種類に大別される。

- (1) 塩化物を散布し、潮解する条件を設定して液膜を形成する。
- (2) 塩化物溶液の液滴を滴下し、液滴が形成する液膜を乾燥または希薄化しない条件を設定して維持する。

(1)および(2)を用いた研究結果は、平成 25 年度報告書に詳述しているが、同報告書の補足事項とともに実環境においてキャニスタ表面に形成される液膜の腐食環境としての性状に関連する研究を収録した。

(1)に関連する研究成果は、2013年に提出されたU. S. NRC NUREG/CR-7170¹⁾である。報告書の概要は、以下である。

・U-曲げ試験片を用いて、人工海水塩を散布してSCC試験を行うための標準化条件として、試験表面への人工海水塩のデポジット速度を定量化した。90°Cの槽内で人工海水の霧を15分間隔で5分間散布する。0.1、1、10(g/m²)のデポジット量を、散布時間で制御できる(図8-1)。

・U-曲げ試験片表面に潮解によって形成される液膜中の30°Cにおける塩化物イオン濃度を熱力学的データを基に計算した。形成される液膜中の塩化物イオン濃度はほぼMgCl₂溶液に等しい(図8-2)。

・人工海水塩の潮解線はCaCl₂とMgCl₂の間に位置する(図8-3)。

・人工海水塩を10g/m²デポジットしたU-曲げ試験片を、30°C、90%RHの試験槽内に設置して行った

SCC試験では割れを発生しなかったが、30°C、90%RHに平衡する図8-4に示す溶液

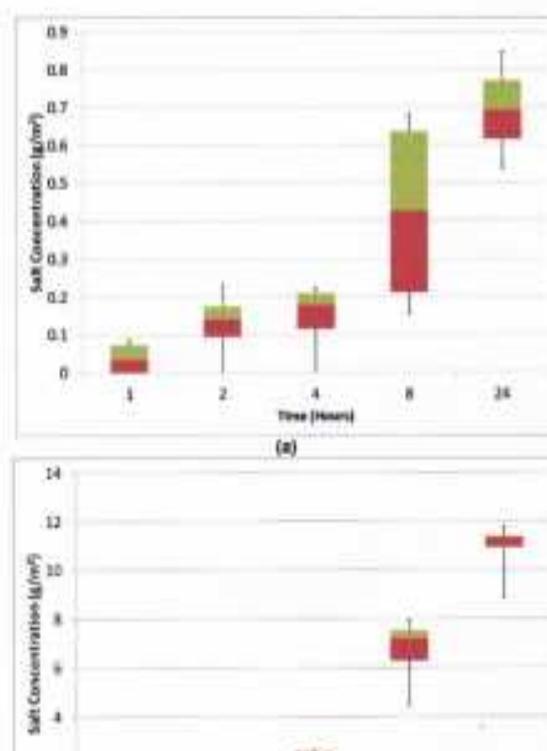


図8-1 塩化物溶液の散布時間管理によるデポジット量の定量化

(a)24 時間以下 (b)144 時間以下

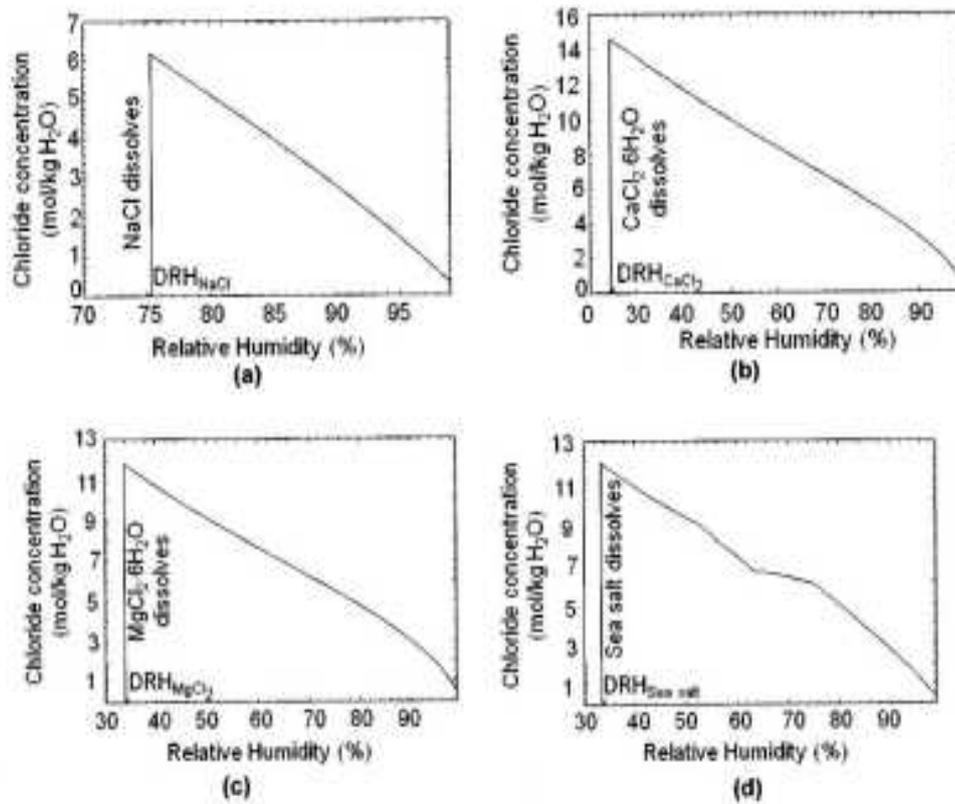


図8-2 30°Cにおける相対湿度と塩化物イオン量の熱力学的計算結果

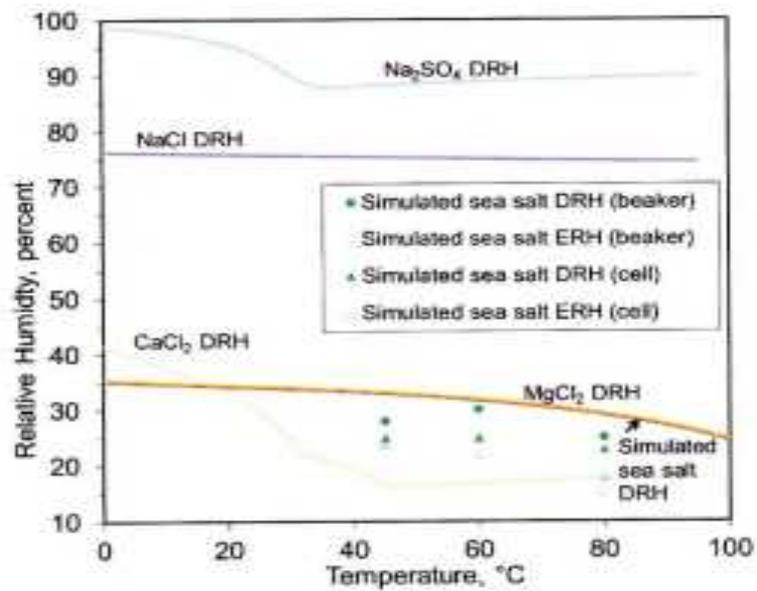


図8-3 人工海水塩の潮解線および風解線

に浸漬した試験片すべてに割れを発生した。高いRH、低い温度の環境では、環境温度と露点温度が接近しているので、試験片が結露し、液膜溶液の希薄化が起こる可能性がある。

海塩粒子がデポジットして潮解して、液膜を形成する。デポジットした海塩粒子の量に対応して、

Salt	Before Test		After Test	
	Calculated Cl ⁻ Concentration at 30 °C [86 °F] and 90 Percent Relative Humidity (mol/kg H ₂ O)	Measured pH (-20 °C) [68 °F]	Measured Cl ⁻ Concentration From Ion Selective Probe (mol/kg H ₂ O)	Measured pH (-20 °C) [68 °F]
NaCl	2.79	6.38	4.30 ± 0.20	6.52
CaCl ₂	3.16	6.21	3.16 ± 0.09	6.08
MgCl ₂	3.01	5.09	2.91 ± 0.07	6.24
Sea Salt	2.71	7.93	2.80 ± 0.08	7.55

図8-4 SCC試験に用いた試験溶液

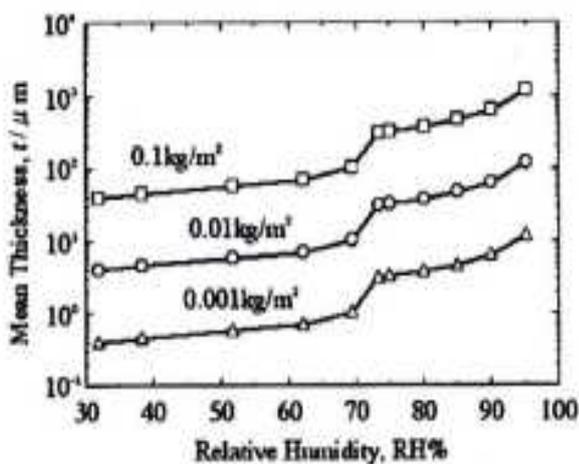


図8-5 人工海水塩のデポジット量と液膜厚さの関係の熱力学的計算結果

熱力学的モデルに基づいて、潮解して吸収する水の平衡量を基に求めた液膜厚さの計算値が報告されている(図8-5)²⁾⁻⁴⁾。

海塩粒子のデポジット量を、30mg/cm²と仮定して見積もった結果では、液膜厚は30 μmを超えることはない⁵⁾⁶⁾。

実験的に液滴の滴下によってごく薄いMgCl₂液膜をFe表面に作成し、KFM(Kelvin Force Probe Micrograph)と

EDX(energy dispersive X-ray spectrometry, エネルギー分散X線分光法)を用いて、腐食挙動を解析した報告がある⁷⁾。図8-6⁷⁾は、0.25%MgCl₂溶液を滴下して、16hr後の腐食状態のKFMによる観察結果である。滴下した液滴の中心部分にアノードが形成されていることが観察される

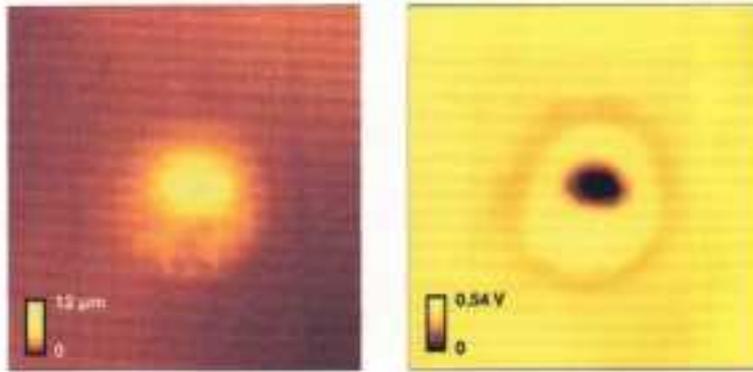


図8-6 KFMによる液膜内の腐食形態の測定結果
液膜:0.25% MgCl_2 溶液 腐食時間:16hr

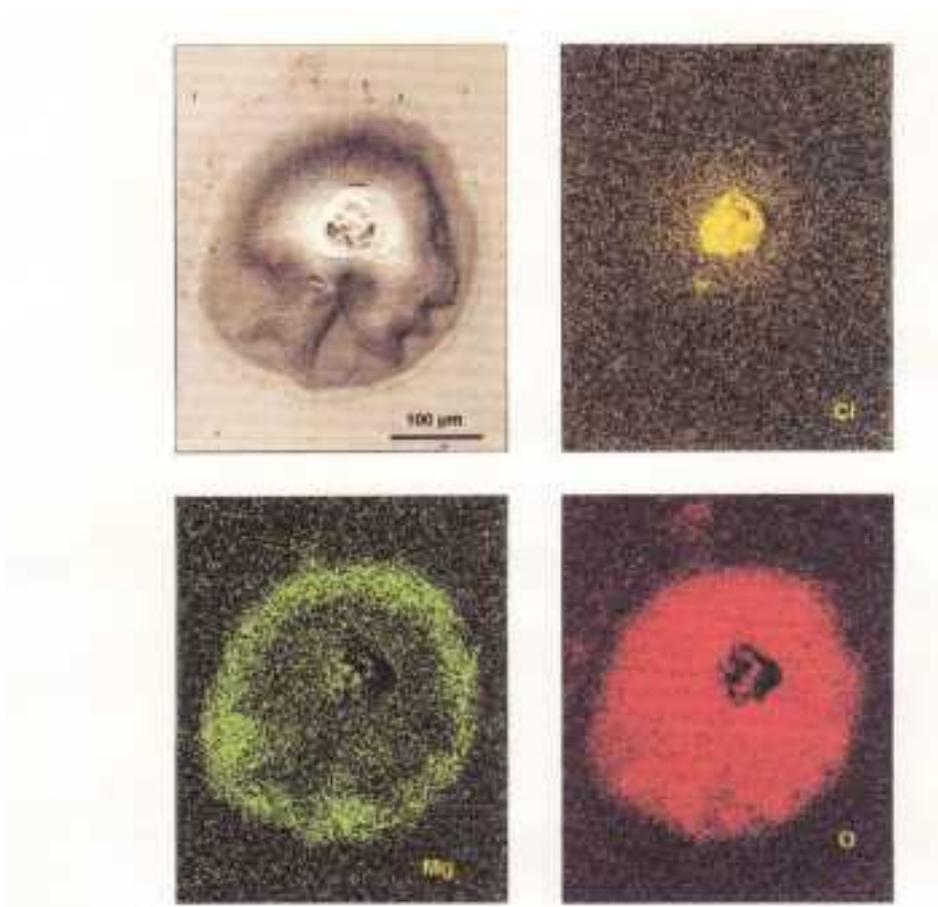


図8-7 EDXによる腐食形態と成分分布の解析結果

図8-7⁷⁾は、図8-6⁷⁾の26hr後の腐食形態のEDXを用いて観察した結果である。中心部のアノードには腐食生成物が観察され、Clの集積が認められる。Clに対応する腐食生成物はFeCl₃であると報告されている。

このような液膜に生成する腐食生成物として、3章3.1節で述べたヒドロキシクロライドと同様の塩化物イオンを構造に含む層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide, LDH)が腐食生成物として想定されている⁵⁾。LDHの一般的な構造式は、2価と3価の金属イオンを含有して構成されるM(II)_{1-x}M(III)_x(OH)₂Y_{x/n}、M:2価または3価の金属イオン、Y:Cl⁻イオン、である⁵⁾。

LDHは、水と塩化物イオンを取り込んで(固定して)形成される複合化合物であるから、液膜に腐食生成物としてLDHが生成することにより、塩化物イオンとともに水が消費されることが報告されている⁵⁾。

腐食生成物の形成とともに液膜中の水と塩化物イオン濃度が減少することは、3章3.1節で述べたヒドロキシクロライドを腐食生成物として仮定する場合でも同様である。

図8-6において、Mgはカソードを形成している液膜周辺部に偏析して、アノード部位の濃度は低下しているが、Mgの偏析部位がカソード部位に対応している。アノード部位では、腐食の進行とともに水は消費され、その結果、塩化物イオン濃度が上昇してFeの塩化物(FeCl₃)を形成する。

MgCl₂から解離したMg²⁺イオンはカソード(外延部)に拡散するので、MgCl₂に代わって、析出したFeCl₃が潮解することによって、水が補給され、液膜が維持される⁷⁾。

上記のように、液膜内部でアノードとカソードが分離して腐食が進行するためには、

- (1) アノードとカソードつなぐ液間抵抗が小さく、
- (2) アノード部位の活性を維持する(酸性度を維持する)金属イオンの溶出、
- (3) カソード部位において、アノードの金属イオンの溶出を維持するより大きいカソード電流(カソード反応)の存在、

が必要である⁸⁾。腐食生成物の形成に伴う、自由な水の減少の結果、アノードーカソード間の液間抵抗が上昇し、液膜下における腐食の進行が抑制される。

KFMと同じ測定機構であるケルビンプローブ(Kelvin Probe)を用いて、薄い液膜の液膜厚と液間抵抗の関係を測定できる⁹⁾。

通常、プラント等で発生する孔食、すきま腐食の腐食機構においては、3章3.1節において述べた通り、ヒドロキシクロライドの生成によって、アノード近傍の局所的な部位における自由な水は減少するが、アノードーカソード間に存在する水は枯渇することはない。このような観点から、キャニスタに塩化物の潮解によって形成される非常に薄い液膜における腐食機構には特異性がある。

引用文献

- (1) X.He, T.S.Mintz, R.Pabalan, L.Miller, G.Oberson, Assessment of stress corrosion cracking susceptibility for austenitic stainless steels exposed to atmospheric chloride and non-chloride salts, U.S.NRC, NUREG/CR-7170.
- (2) 片山英樹、野田和彦、山本正弘、小玉俊明, 人工海水液膜下での鋼の腐食速度と水膜厚さの関係, 日本金属学会誌、Vol. 65, 4(2001)、p298.
- (3) 押川渡、篠原正、元田慎一, 強電解質が吸水してできる水膜組成と水膜厚さの推定, Zairyo-to-Kankyo, 52, 6(2003)、p293.
- (4) 細矢雄司、篠原正、押川渡、元田慎一, 炭素鋼の腐食速度と海塩を含む水膜の厚さの関係, Zairyo-to-Kankyo, 54, 8(2005)、p391.
- (5) Analysis of dust deliquescence for FEP screening, ANL-EBS-MD-000074 Rev 01, August 2005, Bechtel SAIC Company.
- (6) Sandia National Laboratories, In-Drift Precipitates/Salts Model, ANL-EBS-MD-000045 Rev 03 March 2007.
- (7) H.Masuda, Effect of magnesium chloride liquid thickness on atmospheric corrosion of pure iron, CORROSION. 57,2(2001), p99.
- (8) J.H.Payer, X.Shan, A.S.Agarwal, U.Landau, Crevice corrosion processes in thin films of electrolyte, CORROSION 2008, Paper No.08266.
- (9) 田原晃、小玉俊明、ケルビンプローブによる金属電極の電位分布測定、Zairyo-to-Kankyo, 46, 11(1997)、p717.

9. まとめ

今年度の調査の主題は、コンクリートキャスク内に設置されたステンレス鋼キャニスタ(使用想定材:Type304、Type316)に形成されると想定されるSCC(応力腐食割れ)が、前年度に調査した前駆腐食形態である孔食、すきま腐食から成長するための条件(腐食環境、材料組織、応力)に関連する文献を収集することである。さらに、今年度は、SCCがキャニスタ表面に形成され、成長すると想定される場合に適用が可能なモニタリングの方法に関連する文献も対象としている。

化学プラント等において適用されており、現状では最も適用可能性の高い¹⁾アコースティックエミッション(acoustic emission, AE)を中心に文献収集を行った。

今年度の調査結果に基づいて、コンクリートキャスクの経年劣化の評価および/または使用性能評価に関連する研究目標の設計・設定および研究成果の評価において提起すべき以下の問題がある。

- ・液膜環境における腐食機構評価の設計・設定と腐食発生の過剰評価
- ・キャニスタ構造材料としての高合金材の評価
- ・モニタリングと実環境の長期間分析を包括するインスペクションの問題

9.1 液膜環境における腐食機構評価の設計・設定と腐食発生の過剰評価

海岸近傍の自然環境において、構造物の金属表面に形成される液膜は、海塩粒子(液滴の場合とほぼ乾燥した海水塩の場合がある)がデポジットして、湿度に平衡する濃度のブラインが生成することによって形成される。形成される液膜は以下に述べるように体積は小さく、液膜厚は非常に薄いので、腐食の進行を維持するためには困難な条件が存在する²⁾。

デポジットした海塩粒子が潮解して形成する液膜の体積³⁾は、測定された海塩粒子の半径最大値:50 μ m(25年度報告書、p31、図3-5)を用いて、算出すると $2.4 \times 10^{-4} \text{mm}^3$ 、文献(4)の初期値:0.5mm径を用いると、 $1.4 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ である。キャニスタ表面に形成される液膜は、単位液膜当たりの体積および専有面積が極めて小さい。液膜内部で腐食が進行するためには、アノードとカソードが分離され、その間の液間抵抗が小さく、かつ、カソードに O_2 の供給が行われることが必要である³⁾⁵⁾。薄い液膜はこのような条件の形成を妨げる。

液膜に含有される水は蒸発によって減少するとともに、先に述べた反応生成物であるヒドロキソクロライドまたはLDHまたは腐食生成物である $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等に取り込まれて減少する。塩化物イオンも同時に消費され、液膜溶液から減少する。

液膜のブラインのpHは溶出した金属イオンの加水分解によって生成した水素イオンに依存している。形成されたブラインの緩衝能は小さく、また、アノード部位において水素還元反応により水素イオンが消費される可能性があるため、pHの変動が大きい。

海塩粒子のデポジットが潮解によって形成するブラインを近似した試験環境においては、溶液の設定が行われているのみで、実環境で発生する溶液への砂等の微細固形物の混入を考慮した試験環境設定は行われていない。砂が液膜に混入することにより、砂粒子間に形成される界面の

キャピラリー効果によって水が吸い上げ、固定されて、金属表面と接触する水の量が相対的に減少するために、アノードにおける金属の溶出が抑制される³⁾。さらに、液膜の水が減少するとアノード-カソード間の腐食セルの維持が困難になり、腐食が停止する可能性がある³⁾⁵⁾。

キャニスタに発生する腐食の評価は、化学プラント等の寿命評価と比較して、超長期間の腐食評価が必要になる⁶⁾。その際、単純に、海塩粒子がデポジットして潮解して形成する塩化物溶液環境のみを想定するだけでなく⁷⁾、デポジットした物質がγ線放射化分解により定常的に長期にわたり生成する化合物を取り込んだ試験環境を設定することが必要になるが、「そのような試験環境を長期にわたって維持することは可能であろうか」という提起が出されている⁶⁾。

現在、キャニスタ表面で海塩粒子の潮解により形成されると仮定される液膜環境を近似してSCC

Decision Tree Item	Data Sources Considered
1. Can multiple-salt deliquescent brines form at elevated temperature? Yes	<ul style="list-style-type: none"> • Tunnel dust and atmospheric aerosol compositions • NH₄ salt decomposition • Experimental data on salt dryout
2. If brines form at elevated temperature, will they persist? Sometimes	<ul style="list-style-type: none"> • Tunnel dust and atmospheric aerosol composition • NH₄ salt decomposition • Experimental data on salt dryout • Brines degas acid-gas species and react with CO₂ • Brine reacts with minerals in dust
3. If deliquescent brines persist, will they be corrosive? No	<ul style="list-style-type: none"> • Tunnel dust and atmospheric aerosol composition • NH₄ salt decomposition • Experimental data on salt dryout • Brines degas acid-gas species and react with CO₂ • Brine reacts with minerals in dust • Nitrate inhibition of localized corrosion (nitrate-chloride ratio)
4. If deliquescent brines are potentially corrosive, will they initiate localized corrosion? No	<ul style="list-style-type: none"> • Small quantity of dust and brine volume • Limited grain-grain contact and brine film thickness • Capillary retention of brine in dust • O₂ diffusion and scale limits • Nitrate inhibition of localized corrosion (nitrate-chloride ratio)
5. Once initiated, will localized corrosion penetrate the waste package outer barrier? No	<ul style="list-style-type: none"> • Small brine volume insufficient to support penetration • Power-law stifling of localized corrosion • Brine sequestration by corrosion products

図9-1 Yucca Mountainのトンネル内において液膜に局部腐食が発生する可能性の解析結果

評価試験が設計され、実行されている。液膜を形成する方法として、濃厚塩化物溶液を滴下する方法と、塩化物をデポジットして潮解するまたは塩化物溶液を散布して、試験片表面に塩化物の殻(crust)を形成する場合は、ウィックテスト⁸⁾⁹⁾と同様で、非常に厳しいSCCの評価試験環境が設定されることになる。これらの評価法を用いた評価結果に対して、評価結果がキャニスタの実環境に対して厳しすぎる(conservative)¹⁰⁾¹¹⁾という問題提起がある。また、実験結果に基づいて、キャニスタにSCCが発生し、成長する時間を評価するためにはあまりに多くの仮定が必要であり過ぎる

という批判がある¹¹⁾。

また、Yucca Mountainは内陸に位置しているので、塩化物のデポジットが相対的に少なくなる地理的条件があるが、Chesapeake湾に面するCalvert Cliffs原子力発電所内に設置された横置きキャニスタ(30年保持)(注:Calvert Cliffsに設置されたキャニスタの詳細は文献(12)および文献(13)にある)の表面から採取されたダスト(dust)の分析結果でも、塩化物の含有量はわずかであったことが報告されている¹⁴⁾。因みに、Type304製のキャニスタ表面には局部腐食(孔食、すきま腐食、SCC)は確認されていない¹⁵⁾。

キャニスタ(Dry Cask内に設置された)表面に、海塩粒子のデポジットに基づいて形成される塩化物溶液液膜において発生する腐食に関して、種々の試験法、種々の機構について考察が行われたとしても、たかだか厚さ:30 μ m以下で、体積:1.4 $\times 10^{-3}$ mm³以下の液膜下において、SCCが進展する腐食反応が維持され得るのかという焦点に帰結する。回答となるべき研究成果は報告されていない。

Yucca Mountainのトンネル内の環境条件を前提として、Alloy22製のコンテナ外装に局部腐食(localized corrosion)が発生する可能性を解析した結果では、図9-1に示す通り、腐食の発生は否定されている。提起されている解析結果は、高合金材であるAlloy22の高耐食性のために腐食が発生しないということではなく、腐食が発生する環境が液膜に形成されないことを結論していることに注意する。

9.2 キャニスタ構造材料としての高合金材の評価

先に述べた通り、キャニスタにSCCが発生することを前提にキャニスタの寿命評価を行う評価環境の設定が過剰に苛酷(conservative)な条件設定が行われている。この場合、構造用候補材はType304、Type316で、これらの鋼種を試験材として評価研究が行われている。

一方、Yucca Mountainの横坑環境を前提として設計されたoverpackは下表にあるAlloy22が採用されているが、先に述べた通り、overpackの表面に形成される液膜は腐食を誘起する腐食

合金名	Cr	Ni	Mo	Fe
S31254	20	18	7	Bal
Alloy22	20	Bal	13	2

環境は形成されないことが解析結果として示されている。そのような環境を前提としてoverpack用材として上の表のAlloy22が採用されていることに対して、設置位置が海岸立地の可能性の高いコンクリートキャスクの場合も、キャニスタ構成材料の候補材として高合金材の使用性能評価の研究が期待される。先に述べた塩化物のデポジットによるSCC試験のような厳しい(conservative)試験環境において、キャニスタ候補材の評価試験が行われているが¹⁶⁾⁻²⁰⁾、対象とされている最も耐食性が高い高合金材は上記の表に示したS31254である。総合資源エネルギー調査会による「コンクリートキャスクを用いる使用済燃料貯蔵施設(中間貯蔵施設)に係る技術検討報告書」²¹⁾において構造材料として提起され、「日本機械学会使用済燃料貯蔵施設規格 コンクリートキャスク、キャニスタ詰替装置およびキャニスタ輸送キャスク構造規格」²²⁾に構造材料として規定されている

が、現在採用されている試験環境においてSCC発生のゼロリスクを前提として材料選択を行うのであれば、Alloy 22等のより高耐食材を評価対象とすることが必要である。塩化物液膜を想定した環境において、評価研究は行われているが²³⁾、U. S. NRCを含め、ドライキャスク(dry cask)のキャニスタ構造材の候補材料として高耐食合金を研究課題として設定する計画は提起されていない。

9.3 キャスクの長期間稼働のためのインスペクションとモニタリングの問題

U. S. NRCはYucca Mountain Projectの代替案として、キャスクによる使用済核燃料の超長期間(300年を目標)の保存の必要性が提起されている¹⁰⁾。キャスクにおいて長期の保存を行う

Method	Potential Application	Comments
Bulk Ultrasonics	characterization	Significant experience in nuclear power industry; Challenging inspection scenarios should be investigated to determine basic capability, effectiveness, and reliability
Acoustic Emission	global screening, local monitoring	Sensitivity to atmospheric SCC is uncertain – depends on contribution of brittle fracture to flow growth; Potential for global monitoring; Reduced noise due to lack of water coolant flow; Cumulative radiation exposure could be issue due to continuous deployment
Visual	screening	May not be reliable for detection of atmospheric SCC
Eddy Current	screening, characterization of shallow flaws	Small probe designs and ruggedness and lack of couplant are suitable for DCSS canister examinations; Investigations should focus on optimization of coil parameters, capability, effectiveness, and reliability for atmospheric SCC detection; The conditions for which eddy current can accurately characterize atmospheric SCC flaws should be enumerated

図9-2 Dry Caskに適用が想定されている非破壊検査法の問題点

ために、キャスクの許認可審査とそれに関わる使用性能評価において、必要とされる審査と研究内容について、U. S. NRCは指針を提起している^{24)–26)}。また、キャスクの長期稼働期間におけるキャニスタの健全性を保障するために必要な技術要件として、施工時における溶接部の検査と長期間のキャニスタ表面の常時監視がある。

溶接方法および溶接部の検査方法は、文献(21)および文献(22)に規定されている。U. S. NRCも溶接方法、検査法に関して、審査の基準および方法、ガイダンスを規定している^{27)–30)}。

キャニスタの溶接施工に関して、日本国内の標準溶接施工法および検査方法が規定されているが²¹⁾²²⁾、超音波探傷(ultra-sonic test, UT)の新たな手法(フェーズドアレイ画像解析等)の開発^{31)–33)}、オンラインモニタリング(on-line monitoring)またはインサービスインスペクション(in-service inspection)として、UT³⁴⁾、AE³⁵⁾、視覚検査³⁶⁾等の研究・開発が行われている。

第4章において、AEによるSCC発生のモニタリングの現状を詳述しているが、オンラインモニタリングに適用することは難しい問題があることが提起されている。現在、採用されている非破壊検査法の中では、AEおよびその派生法が実用化される可能性が最も高いとされているが¹⁾、実験室における計測では、適用可能としても³⁷⁾、図9-2³⁸⁾に総括されている通り、現状では、AEを含めて、非破壊検査法がオンラインモニタリングの技術として採用される可能性は低い。

Calvert Cliffsの試験キャスクにおいても、キャニスタ表面に、水の吹き込みの痕跡があり、金属腐食生成物のデポジット、溶接線の発錆が認められる等の常時監視が必要である問題点が指摘されているので¹⁵⁾、オンラインモニタリングに適用可能である非破壊検査法の開発が必要であることが提起されている³⁸⁾。

9.4 その他

旧(独法)原子力安全基盤機構から、平成23年に提出された文献(39)および文献(40)に引用した報告書がある。コンクリートキャスクに関連する事項では、本報告書で調査した文献に追加または調査を必要とする情報はないが、文献(39)では、各国の使用済燃料の貯蔵の現状等が、文献(40)では、アメリカ国内の使用済燃料の長期貯蔵に関する・認可規制等、国内の溶接検査法等について、報告されている。

引用文献

- (1) J.A.TenCate, T.J.Ulrich, N.R.Brown, Corrosion and stress corrosion cracking :
Recommendation for mitigation and advanced detection Fuel Cycle Research & Development,
LA-UR-12-26380, Los Alamos National Lab., 10 August, 2012.
- (2) コンクリートキャスクを用いる使用済燃料貯蔵施設(中間貯蔵施設)に係る技術検討報告書,
総合資源エネルギー調査会 原子力安全・保安部会 核燃料サイクル安全小委員会.
- (3) Analysis of dust deliquescence for FEP screening, ANL-EBS-MD-000074 Rev 01,
August 2005, Bechtel SAIC Company.
- (4) H.Masuda, Effect of magnesium chloride liquid thickness on atmospheric corrosion of pure iron,
CORROSION, 57,2(2001), p99.
- (5) J.H.Payer, X.Shan, A.S.Agarwal, U.Landau, Crevice corrosion processes in thin films of
Electrolyte, CORROSION 2008 Paper No.08266.
- (6) B.E.Kirstein, C.W.DiBella, Atmospheric chemistry impacts on the corrosion environments of
waste packages, 13th International High-level Radioactive Waste Management Conference
2011, Vol.1, p687.
- (7) Sandia National Laboratories, In-Drift Precipitates/Salts Model, ANL-EBS-MD-000045
Rev 03, March 2007.
- (8) N.Cansever, A.F.Cakir, M.Urgen, New Accelerated test for studying the susceptibility of
stainless steels to chloride stress corrosion cracking under salt crust, Corrosion Science,
01/1996, 38(11), 2043-2048.
- (9) H.Andersen, P-E.Arnvig, W.Wasieleska, L.Wegrelius, C.Wolfe, SCC of stainless steel under
evaporative conditions, CORROSION98, Paper No.251.
- (10) R.Einziger, K.Compton, M.Gordon, T.Ahn, H.Gonzales, Y.Pan, NRC Technical Research
Program to Evaluate Extended Storage and Transportation of Spent Nuclear Fuel-12547,
WM2012 Conference, Feb.26-Mar.1, 2012, Phoenix, Arizona, USA.

- (11) L.Caseres, T.S.Mintz, M.M.Bassie, Atmospheric stress corrosion cracking susceptibility of welded and unwelded 304,304L,and 316L austenitic stainless steels commonly used for dry cask storage containers exposed to marine environments, U.S.NRC, NUREG/CR-7030.
- (12) Environment assessment for the proposed renewal of U.S. Nuclear Regulatory Commission License No.SNM-2505 for Calvert Cliffs nuclear power plant, LLC'S independent spent fuel storage installation, U.S.NRC, Docket No.72-08 April 2012.
- (13) Calvert Cliffs, Independent Spent Fuel Storage Installation-Updated Safety Analysis Report(USAR).Revision 20, U.S.NRC, September 2011, ML112690208.
- (14) D.G.Enos, C.R.Bryan, K.M.Norman, Data report on corrosion testing of stainless steel SNF storage canisters Fuel Cycle Research & Development, U.S.DOE,FCRD-UFD-2013-000324.
- (15)G.H.Gellrich, Response to request for supplemental information, Calvert Cliffs Independent Spent Fuel Storage Installation License Renewal Application (TAC No.L24475), Calvert Cliffs Nuclear Power Plant.
- (16)谷純一、竹田浩文、黛正己、使用済燃料コンクリートキャスク貯蔵用キャニスタ候補材の塩化物応力腐食割れ特性(その5)－SCC評価および塩分流入低減技術の考案－ 研究報告 : Q06014、電力中央研究所報告、平成19年6月、(財)電力中央研究所。
- (17) 谷純一、黛正己、新井拓、使用済燃料コンクリートキャスク貯蔵用キャニスタ候補材の塩化物応力腐食割れ特性(その4)－長期試験によるSCC寿命評価およびSCC発生感受性の電気化学的検討－ 研究報告:Q06001, 電力中央研究所報告、平成18年9月、(財)電力中央研究所
- (18) 谷純一、黛正己、キャニスタ系貯蔵施設におけるSCC対策に関する研究(その2)－SCC評価のとりまとめ－研究報告:Q08007, 電力中央研究所報告、平成21年6月、(財)電力中央研究所
- (19) 三枝利有、白井孝治、武田浩文、亘真澄、松村卓郎、古賀智成、廣永道彦、小崎明郎、新井拓、谷純一、笹原昭博、松村哲夫、長野浩司、使用済燃料のコンクリートキャスク貯蔵技術の開発・評価 総合報告:NO9, 電力中央研究所報告、平成22年5月、(財)電力中央研究所。

- (20) K.Shirai, J.Tani, T.Arai, M.Wataru, H.Takeda, T.Saegusa, P.L.Winston, Research on Spent Fuel Storage and Transportation in CRIEPI, 16th Pacific Basin Nuclear Conference, October 2008, PaperID P16P1215, Idaho National Laboratory, INL/CON-08-14592.
- (21) コンクリートキャスクを用いる使用済燃料貯蔵施設(中間貯蔵施設)に係る技術検討報告書, 総合資源エネルギー調査会 原子力安全・保安部会 核燃料サイクル安全小委員会.
- (22) 日本機械学会 使用済燃料貯蔵施設規格 コンクリートキャスク、キャニスタ詰替装置及びキャニスタ輸送キャスク構造規格, 日本機械学会 JSME S FB1-2003.
- (23) D.G.Enos, Impact of atmospherically deposited solid contaminants on materials of interest for the interim and long term storage of high level nuclear waste, CORROSION 2012, Cw2012-0001525.
- (24) M.Sampson, Improving the spent fuel storage and transportation regulatory framework : Storage and transportation compatibility, X X I X Spent Fuel Management Seminar January 14, 2014, U.S.NRC.
- (25) C.Haney, Plan for the long-term update to the waste confidence rule and integration with the extended storage and transportation initiative, U.S.NRC, Policy Issue Information, SECY-11-0029.
- (26) R.W.Borchardt, Project plan for the regulatory program review to support extended storage and transportation of spent nuclear fuel, U.S.NRC, COMSecy-10-0007.
- (27) The design and testing of Lid welds on austenitic stainless steel canisters as the confinement boundary for spent fuel storage, Division of Spent Fuel Storage and Transportation Interim Staff Guidance-ISG-18, Rev.1.
- (28) Cask closure weld inspection, Spent Fuel Project Office Interim Staff Guidance-4, Revision1.
- (29) Confinement Evaluation, Spent Fuel Project Office Interim Staff Guidance-5, Revision1.
- (30) Pressure and Helium leakage testing of the confinement boundary of spent fuel dry storage Systems, Division of Spent Fuel Storage and Transportation Interim Staff Guidance-25.

- (31) 平澤泰治、福富広幸, ニッケル基合金溶接部の欠陥深さサイジングに対する超音波探傷法の適用性評価—第1報:フェーズドアレイUTによるEDMノッチ深さサイジング評価—
研究評価:Q09025, 電力中央研究所報告、平成22年5月、(財)電力中央研究所.
- (32) 笹原利彦, 超音波探傷画像によるSCCの検出及び深さ測定法—フェーズドアレイ画像解析法— 研究報告:Q09020, 電力中央研究所報告、平成22年5月、(財)電力中央研究所.
- (33) 後藤将徳、東海林一、白井孝治, コンクリートキャスク方式による使用済燃料貯蔵の実用化研究—304Lステンレス鋼キャニスタ蓋溶接部における画像化による超音波探傷試験の適用性評価— 研究報告:N11057, 電力中央研究所報告、平成24年4月、(財)電力中央研究所.
- (34) G.J.Schuster, S.L.Crawford, A.A.Diaz,D.A.Jackson, W.E.Norris, Reliability of ultrasonic in-service inspection of weld in reactor internals of boiling water reactors, U.S.NRC, NUREG/CR-7159, PNNL-14561
- (35) R.M.Meyer,B.G.Braatz,P.Ramuhalli,S.R.Doctor, Application of acoustic emission and other online monitoring technologies to high temperature gas reactors, PNNL-20606, Pacific Northwest National Laboratory.
- (36) S.E.Cumblidge,T.M.Anderson, S.R.Doctor,F.A.Simonen, A.J.Elliott, A study of remote visual methods to detect cracking in reactor components, NUREG/CR-6943, PNNL-16472.
- (37) R.H.Jones,M.A.Friesel, Acoustic emission for detecting crack initiation in stainless steel, NP-6844, Research Project 2812-7,May 1990, Battelle Pacific Northwest Laboratories, EPRI.
- (38) R.M.Meyer, K.Sorensen, B.Hanson, A review of NDE methods for detecting and monitoring of atmospheric SCC in dry cask storage canisters for used nuclear fuel, CORROSION 2013 Paper No.2541.
- (39)平成22年度 中間貯蔵施設に係る最新動向調査に関する報告書、平成23年8月、
(独法)原子力安全基盤機構.
- (40)平成22年度 中間貯蔵施設基準体系整備事業報告書(中間貯蔵施設基準体系整備)、
平成23年12月、(独法)原子力安全基盤機構.