

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

平成 26 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
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
2.1 ステンレス鋼の SCC に関する既往の研究成果・知見の整理	2
2.2 キャニスタ溶接部の SCC に関して、新たな視点による課題の抽出	6
3. 実環境下でのキャニスタの腐食試験の計画立案及び試験機器の調達	15
3.1 試験装置	15
3.2 測定・分析項目	16
3.3 供試体	16
3.4 ガンマ線照射下での試験の方法手順	17
3.5 腐食試験の計画立案	18
3.6 気中塩分モニタリング装置	19
4. 有識者の意見の聴取	21
4.1 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）	21
4.2 学会参加（日本原子力学会 2014 春の年会）	23
5. まとめ	24
参考文献	25
付録	

図目次

		頁
図 1	(a) 304 鋼の臨界孔食電位および臨界すきま腐食電位の塩化物濃度依存性。(b) 3.5 %NaCl 水溶液環境における各種ステンレス鋼の孔食臨界電位 $V_{C, PIT}$ およびすきま腐食臨界電位 $E_{R, CREV}$ の温度依存性	2
図 2	(a) 東京商船大学清水海実験実習所における海塩付着量 W_s の月別変化。(b) 静岡、沖縄、鹿児島における W_s 値。	4
図 3	沿岸別の海岸からの距離と建築物への付着海塩量	4
図 4	地上 2 m における軒裏部の飛来海塩量と付着海塩量の関係 (沖縄)	4
図 5	4 種のステンレス鋼における W_s と RH の発錆条件。	5
図 6	SCC 発生評価のロジック	5
図 7	(a) 貯蔵建屋内外での気中塩分濃度の測定結果。(b) 貯蔵年数とキャニスタ表面に付着する塩分量との関係	6
図 8	キャスク表面とアニュラス内部のガンマ線および中性子の線量分布の再測定結果	7
図 9	解析に用いられた線量率。キャニスタ内は使用済燃料の表面線量率 (MCNP コードによる評価値) を使用 (~2000 Gy/h)。キャニスタ外表面は (~100 Gy/h)	8
図 10	解析結果の一例。キャニスタ表面水中の H_2O_2 濃度に対する、温度及び 5 年冷却の効果	8
図 11	EVEREST VIT 製 XLPro ファイバースコープカメラによる撮影結果	9
図 12	コンクリート製貯蔵容器の機能低下に関わる現象	9
図 13	コンクリート製貯蔵容器の構造設計について	10
図 14	コンクリート製貯蔵容器の例。(a) 鉄筋コンクリート型。(b) 鋼板コンクリート型	10
図 15	電力中央研究所 赤城試験センターでのコンクリートキャスク (内部にコンクリートを打設する前の鉄製部分のみ) 輸送・設置状況の例	11
図 16	不動態皮膜自己修復のメカニズム	12
図 17	(a) 限界塩分量評価試験装置。(b) き裂進展試験装置	15
図 18	限界塩分量評価試験用平板試験片	16
図 19	(a) 電力中央研究所が実施した四点曲げ試験。(b), (c) 四点曲げ試験サンプルの亀裂成長試験結果	17
図 20	電力中央研究所による試験で用いられた溶接部及び熱影響領域の負荷試験片	17
図 21	4 点曲げ試験治具	19

表目次

	頁
表 1 δ -フェライト生成による耐孔食性の低下	3
表 2 W_s と RH の発錆条件。 W_s が W_s^* より高く、RH が RH^* より低い条件で 発錆が起きる。	5
表 3 製造実績のあるコンクリートキャスクの概要	12
表 4 ニッケルの水中における反応の平衡定数	13
表 5 腐食試験計画	19

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限定した規制基準を平成 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」と言う。）発生の可能性について問題となっている。

そこで、本事業では実環境下でキャニスタの腐食試験を実施し、SCC に関するデータの取得および試験データ等の分析・評価を行うとともに、キャニスタの SCC に関する技術的知見を取得し、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必要とされる技術要件を抽出・整理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および整理

2.1 ステンレス鋼の SCC に関する既往の研究成果・知見の整理

SCCに影響する因子のそれぞれがSCCに与える影響のメカニズムに関する知見並びに影響因子間の重要度、影響因子間の相互作用・相互関係に関する知見を以下に取りまとめた。

(1) 水溶液中での孔食・すきま腐食の限界塩化物濃度

図1に示すように、塩化物が含まれた中性水溶液中でのステンレス鋼の孔食およびすきま腐食の限界電位 $V_{C, PIT}$ (これ以下の電位域で材料を使用すれば孔食の可能性がない電位) および $E_{R, CREV}$ (これ以下の電位域で材料を使用すればすきま腐食の可能性がない電位) は、塩化物イオン濃度につれて低下することが知られている⁽¹⁾。海水相応の3.5%NaCl水溶液中でのステンレス鋼の $V_{C, PIT}$ は温度に強く依存し、 $E_{R, CREV}$ は $V_{C, PIT}$ に比べてはるかに低い⁽¹⁾。キャニスタの候補材である316L鋼とアロイ825の孔食、すきま腐食発生に及ぼす塩化物限界量を塩化物水溶液中で動電位法を用いて測定した結果、孔食発生限界量は0.1 g/Lと推定されている⁽²⁾。塩化物水溶液を用いたSUS304の乾湿サイクル試験中のACインピーダンスと腐食電位のモニタリングにより孔食メカニズムを検討した結果、孔食は乾燥サイクルで優先的に発生し、限界塩化物濃度は5 M NaClであることが報告されている⁽³⁾。このような水溶液系における知見は、湿潤大気SCCに対しても基礎情報として参考になるものである。ただし湿潤大気SCCの評価に直接つなげる方法は未確立である。

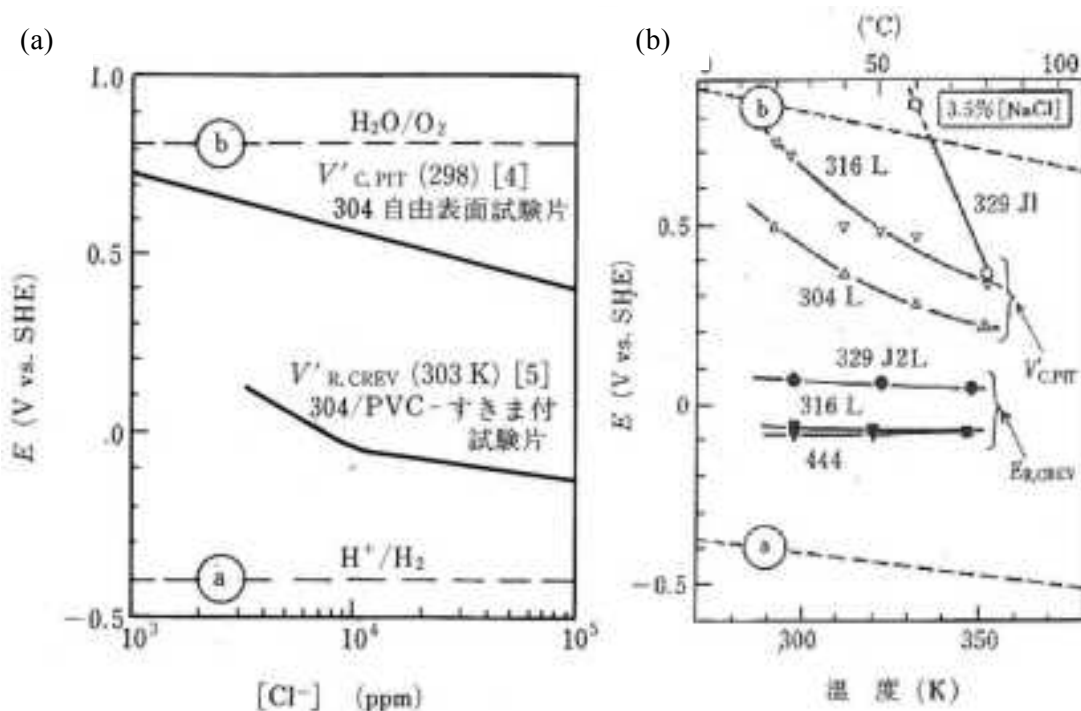


図1 (a) SUS304の限界孔食電位および限界すきま腐食電位の塩化物濃度依存性。
(b) 3.5%NaCl水溶液環境における各種ステンレス鋼の孔食限界電位 $V_{C, PIT}$ およびすきま腐食限界電位 $E_{R, CREV}$ の温度依存性⁽¹⁾

(2) 溶接、表面状態の影響

溶接部に形成する δ -フェライト（鉄の相の一つで、体心立方格子構造をとる）は耐孔食性に影響することが表 1 に示すように知られている⁽⁴⁾。 δ -フェライト中に Mo が偏析し、オーステナイト中の Mo が減少するので、溶着金属は母材に比較して耐食性が低下し、孔食の起点となり得る。炭化物の析出に起因して形成する Cr 欠乏層、いわゆる鋭敏化も耐孔食性に影響するとともに⁽⁴⁾、大気中での応力腐食割れの主因となっていることも知られている⁽⁵⁾。ただし、 δ -フェライト量をパラメータとしてモデル化したり、供試体を準備して検証することは難しい。また SUS304L ではモリブデンが海塩成分起因の SCC に及ぼす影響が見えてこないため、 δ -フェライト周辺のクロムの濃縮と母材側の欠乏の影響等を見ることになると考えられる。

表 1 δ -フェライト生成による耐孔食性の低下⁽⁴⁾

Heat Treatment	Volume % Ferrite	Pitting Potential ^a (Volts vs. S.C.E.)	Corrosion Rates ^b (mdd)
1120°C/1 h	0	0.30	7.6
1345°C/0.5 h	0.55	0.19	154.0
1345°C/0.5 h + 1120°C/6 h	0	0.29	4.0

^a1 M NaCl solution purged with nitrogen at 45°C.

^b10% FeCl₃ · 6H₂O + 0.1N HCl at 25°C.

溶接時に表面に形成する酸化物皮膜（溶接スケール）も孔食電位を低下することが知られており⁽⁶⁾、酸洗による除去が有効であることが報告されている⁽⁷⁾。ステンレス鋼の表面状態も耐孔食性に強く影響する。溶接スケールと同様に熱処理時に形成するスケールも悪影響を及ぼすので除去する必要がある⁽⁴⁾。酸洗や研磨の臨界孔食電位への影響をまとめた報告⁽⁷⁾や、SUS316 LN について表面粗さを変化させて臨界孔食電位を測定した報告⁽⁸⁾があり、表面仕上げ精度がよくなるにつれて不動態化処理の効果が向上する。

(3) 海洋性大気中でのステンレス鋼の腐食環境

東京商船大学清水海実験実習所において、'92.3.31 から 1 年間、気温・相対湿度 RH・海塩付着量 W_s を 10 分毎に測定した。曝露台は内海（折戸湾）に面した海岸（西北西）から距離 8 m、高さ 2 m に海方向上向き 30 度に傾けて設置した。海塩付着量 W_s は Fe/Ag 対 ACM 型腐食センサ出力 I と RH とを校正表に照合して求めた。

'92.10 月を除いて W_s 値は 10^{-2} ~ 10^{-1} g/m² (5×10^{-3} ~ 5×10^{-2} g/m² as Cl⁻) にある（図 2 参照）。同様の手続きで求めた'93.2 月と'93.7 月の定常的 W_s 値は、沖縄の 2 ヶ所と鹿児島島の 1 ヶ所と比べて清水での値はさほど低い値ではない⁽⁹⁾。相対湿度 RH を調べた結果、常温で SUS304 が発錆しうる RH が 30~40% である期間は短いことが分かった。

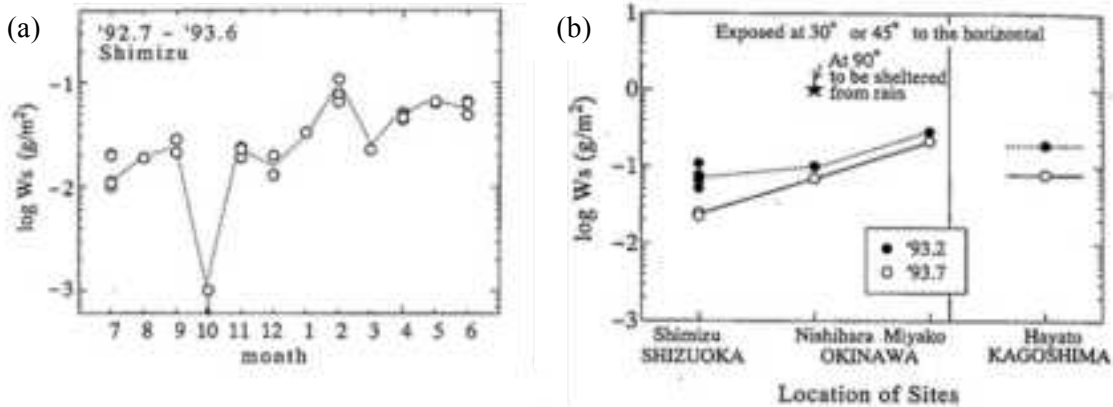


図2 (a) 東京商船大学清水海実験実習所における海塩付着量 W_s の月別変化。
(b) 静岡、沖縄、鹿児島における W_s 値⁽⁹⁾。

雨水の当たらない部位で海岸からの距離 10 m の地点では瀬戸内を除くわが国の沿岸で W_s は 100 mg/dm² (10 g/m²) である (図3 参照)。また沖縄の地上 2 m における同様の部位における W_s と飛来量との関係は W_s (g/m²) = -0.65 + 1.53 [飛来量(mdd)] で表されている (図4 参照)⁽¹⁰⁾。

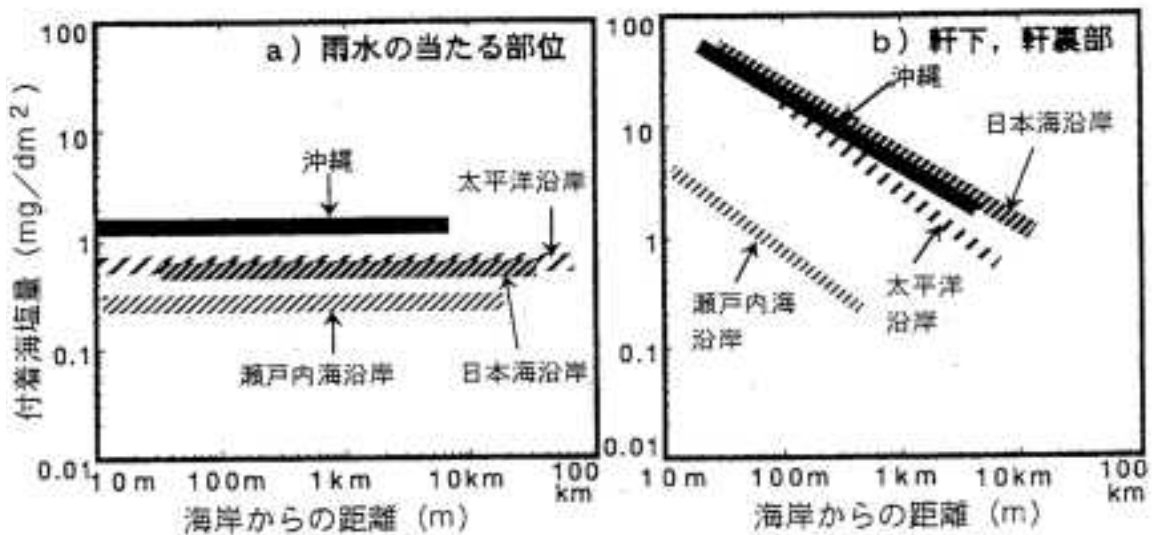


図3 沿岸別の海岸からの距離と建築物への付着海塩量⁽¹⁰⁾

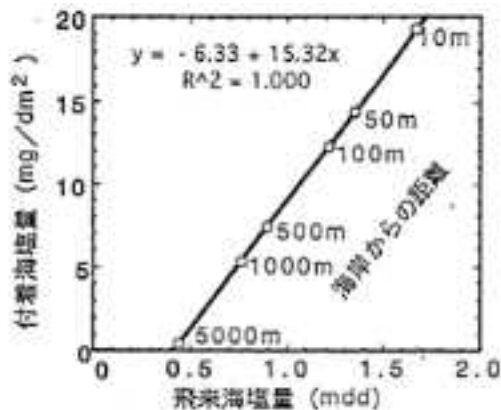


図4 地上 2 m における軒裏部の飛来海塩量と付着海塩量の関係 (沖縄)⁽¹⁰⁾

(4) 海洋性環境での発錆

東京商船大学清水臨海実験実習所内の6地点で、RHと W_s とを10分間毎に測定しつつ、1~2ヶ月経過後の発錆の有無を調べ、同様の調査を7期間実施した。これらを総合して、SUS304の発錆はRH43%以下かつ W_s が $4 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ 以上でおこることがわかった(表2, 図5参照)⁽¹¹⁾。また大気中でのステンレス鋼発錆の促進試験法として、人工海水を試験片上に一定量散布し、その後絶対湿度一定で乾湿繰り返し試験を行う方法⁽¹²⁾がISO規格として発行されている⁽¹³⁾。またインパクトを使ってサイズの小さな液滴形成法(50nm~2mm直径)を提案している報告もある⁽¹⁴⁾。

表2 W_s とRHの発錆条件。 W_s が W_s^* より高く、RHがRH*より低い条件で発錆が起きる⁽¹¹⁾。

Type of steels	$W_s^*(\text{g/m}^2)$	RH*(%)
410	5×10^3	45
22Cr-0.8Mo	5×10^1	38
430	4×10^2	43
304	4×10^2	43

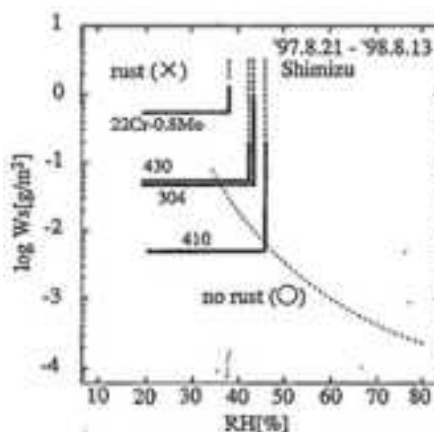


図5 4種のステンレス鋼における W_s とRHの発錆条件⁽¹¹⁾。

(5) 海洋性大気環境での孔食

パナマ運河での410鋼、430鋼、301鋼、321鋼、316鋼の16年間の暴露では、いずれの鋼種でも127 μm 以下の食孔のみ観察されている⁽¹⁵⁾。これは米国ノースカロライナ州Kure Beach暴露場での300番台ステンレス鋼の15年間暴露試験結果でも同様である⁽¹⁶⁾。同試験場での29年間の大気暴露試験では、25m地点でスポット溶接したほとんどの200~400番シリーズのステンレス鋼に100 μm 以上の深さの食孔が発生している⁽¹⁷⁾。同様に同試験場での15年間および26年間の暴露試験ではスポット溶接で著しい孔食と粒界腐食の発生がみられている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。またアーク溶接では溶接部とHAZにさび/変色が著しかった。しかしエリクセンカップで変形させた試験片ではSCC破損はみられなかった⁽¹⁹⁾。ただし、200シリーズや400シリーズのようなSUS304よりも耐孔食性の低い材料についての知見は、本事業での検討において重視する必要はないと考えられる。

(6) SCC発生評価

電力中央研究所による報告書⁽²⁰⁾に示されているSCC発生評価のロジックは図6の通りである。

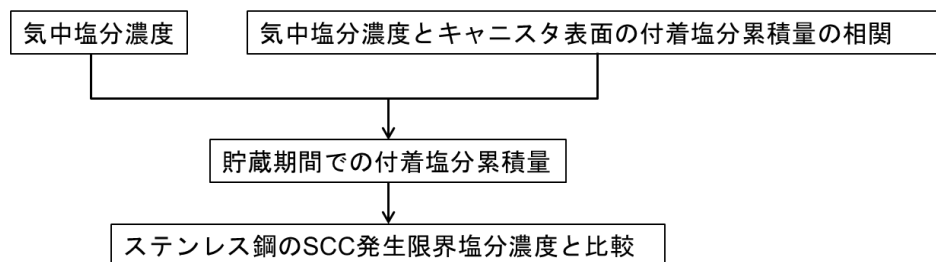


図6 SCC発生評価のロジック⁽²⁰⁾

SUS304L 材の SCC 発生限界塩分濃度は $0.8 \text{ g/m}^2 \text{ as Cl}$ で与えられることから、気中塩分濃度が $500 \mu\text{g/m}^3$ を下回る環境であれば、貯蔵期間 60 年に SCC は発生しないと期待される、というように評価のイメージが示されている（図 7 参照）。また気中塩分濃度の $40 \mu\text{g/m}^3$ の環境では貯蔵期間 60 年での付着塩分累積量は SUS304L 材の SCC 発生限界塩分濃度の約 1/4 となり、コンクリートキャスク貯蔵の成立性が期待できる、とされている。有力な評価方法と考えられる一方で、付着塩分量は時間 t に比例ではなく \sqrt{t} に比例すると仮定されていることや、気中塩分濃度に対しても非線形の相関を仮定していることを考えると、評価モデルの信頼性の確保が必要であると考えられる。

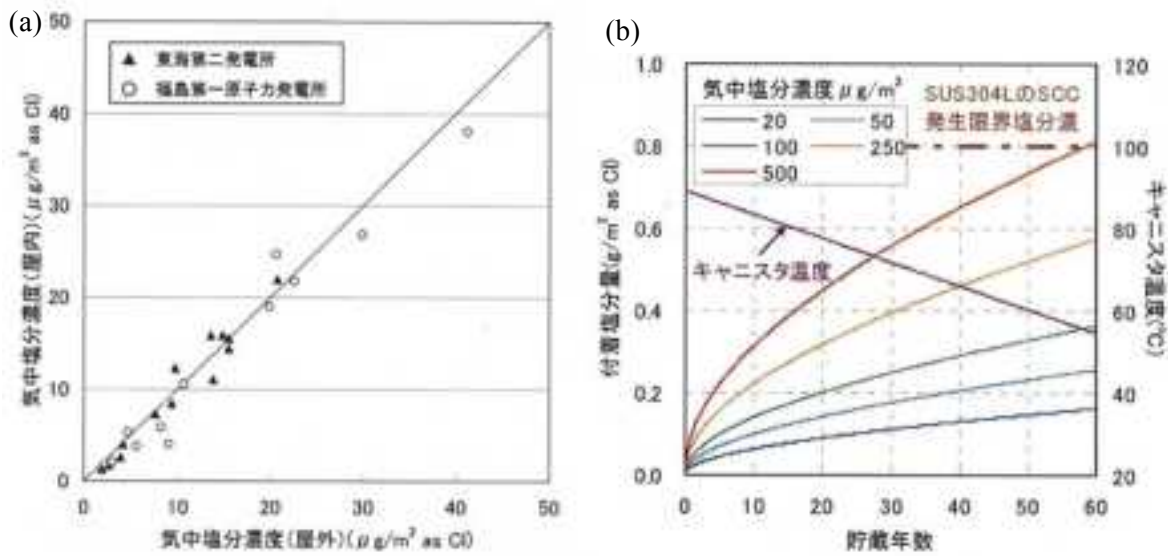


図 7 (a) 貯蔵建屋内外での気中塩分濃度の測定結果⁽²⁰⁾。(b) 貯蔵年数とキャニスタ表面に付着する塩分量との関係⁽²⁰⁾

2.2 キャニスタ溶接部の SCC に関して、新たな視点による課題の抽出

(1) 新たな視点：ガンマ線

キャニスタ表面に析出した塩が水分で潮解し、内部からの放射線 (γ 線) を受けることにより、水の放射線分解で生成するラジカルと、海水成分（塩化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、臭化物イオン等）の相互作用によって腐食および応力腐食割れの加速因子を誘発する可能性について検討した。

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内部で 2300 R/h (約 20 Gy/h) のデータが存在する。PWR の使用済燃料の燃焼度は約 30 GWd/t で 9~15 年冷却させた後、稠密化する。34 体分を 1990 年に収納、1991 年屋外貯蔵が開始されたものである。2004 年のフェーズ II 調査ではキャニスタ表面の線量はレンジオーバー（検出上限 1000 R/h の GM 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 $10,000 \text{ R/h}$ の GM 検出器を用いて測定されたのが図 8 の 2300 R/h である。15 年遡ると、Co-60 の放射能は約 8 倍（13 年間でストリーミングのガンマ線量が約 1/8 に低減したという結果もある）であり、貯蔵を始めたころは $20 \text{ Gy/h} \times 8 = 160 \text{ Gy/h}$ 程度であったと考えられる。

米国においてガンマ線の影響を解析するモデル開発の報告⁽²²⁾があるが、海水成分は考慮されていない。海水成分のイオン種が水の放射線分解プロセス（または生成物）に及ぼす

メカニズムや、それらがステンレス鋼の腐食や応力腐食割れへ及ぼす影響を検討し、水の放射線分解を計算コードで解析する場合に考慮すべきプロセス（素過程）を抽出することが有用である。放射線のない場合にはひびの進展が止まるとされるようなケースであっても、水の放射線分解と海水成分の複合影響によって止まらなくなるようなことがありうるかどうかの検討も、放射線による促進メカニズム検討の要否の検討に資する意味で有用である。

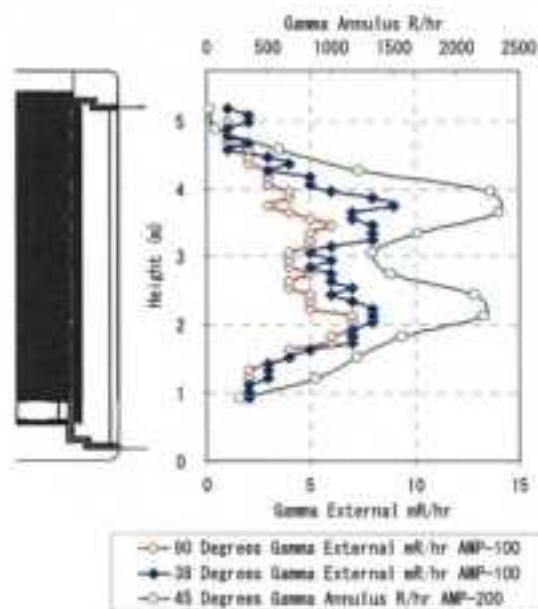


図8 キャスク表面とアニュラス内部のガンマ線および中性子の線量分布の再測定結果⁽²¹⁾

Rick Wittman ら⁽²²⁾はキャニスタの外表面とキャニスタ内で起こる放射線分解を潜在的な寿命（300年間）にわたってモデル解析を行った（図9参照）。放射線分解収率（G値）に基づく評価を行うだけでなく、40種の気相種の111種の反応の速度を加味したモデル計算によって、水の再結合や空気との反応を評価した（図10参照）。キャニスタ内では、1Lの水が除去しきれずに存在すると、300年間で H_2 、 O_2 、 HNO_3 の濃度が数%程度まで減少する（最初の16年で最大値の1/2に到達）。水素の爆発限界濃度に達する条件や、空気混入量の影響等が議論されているキャニスタの外表面については、 HNO_3 、 N_2O 、 NO_2 、 CO および少量の O_3 が生成した。濃度としては、空気の流れが極端に遅い条件で50 ppm、通常考えられる流れ条件では1 ppm未満であった。乾燥空気だと、 NO_2 濃度が高めとなり、 HNO_3 は生成しなかった。キャニスタ内外ともに、気相中の H_2O_2 濃度は10 ppm未満であるが、キャニスタ表面のわずかに存在する水の分解に対しては有意な濃度（10-200 μM ）になり得る。海水成分の影響については考慮されていない。

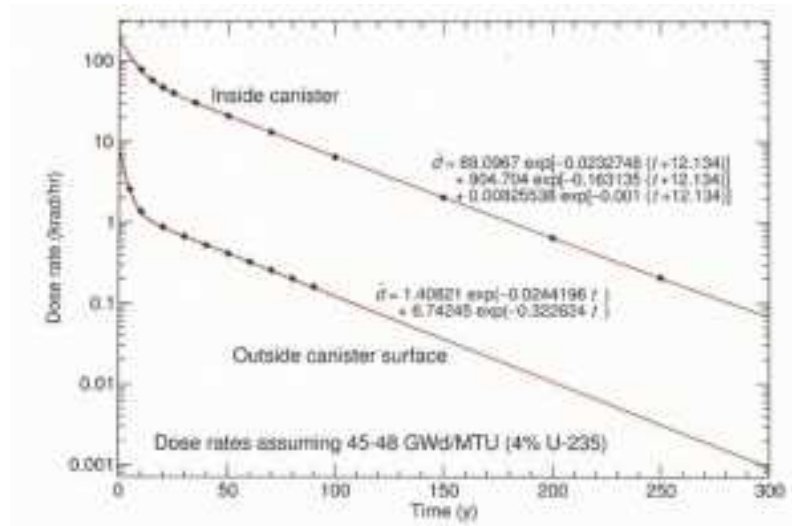


図9 解析に用いられた線量率。キャニスタ内は使用済燃料の表面線量率（MCNPコードによる評価値）を使用（～2000 Gy/h）。キャニスタ外表面は（～100 Gy/h）⁽²²⁾

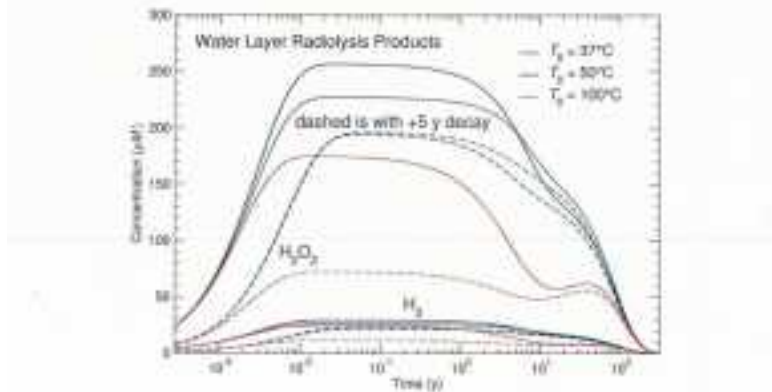


図10 解析結果の一例。キャニスタ表面水中のH₂O₂濃度に対する、温度および5年冷却の効果⁽²²⁾

(2) 新たな視点：ライナ

キャスクと炭素鋼ライナがキャニスタに直接接触、あるいは炭素鋼ライナの劣化・腐食生成物がキャニスタに付着することによる腐食進展の可能性について検討した。これらの現象により炭素鋼ライナの腐食が加速され、腐食生成物の堆積により冷却空気の流路が狭隘化した場合のキャスクの腐食への影響を検討した。

電力中央研究所⁽²³⁾によれば、キャニスタと炭素鋼ライナが絶縁されていれば、直接接触による腐食は考慮する必要はない。また大気中の発錆または SCC 発生については、もらい錆を考慮した研究例はない。

大気中で水膜が薄い場合、鉄はFeOOHを生成して腐食速度は極めて低い（0.01 mm/y）と言われている。50年で0.5 mm。体積が約2.5倍に増加しても、1.25 mmに過ぎず、冷却空気の流路（約3 inch = 約76 mm）を狭隘化しない。ただし、厚さ1.25 mmのさびの半分が、高さ4 mの範囲からはがれ落ちると、幅76 mmの空気の流路で高さ32 mm（1.25/2 × 4000/76 = 32）を埋めることになる。

米国で15年貯蔵したコンクリートキャスクのアニュラス底部にはさびの堆積は見られていない（図11参照）が、湿分、塩分のある日本では大丈夫かどうかは自明ではない。

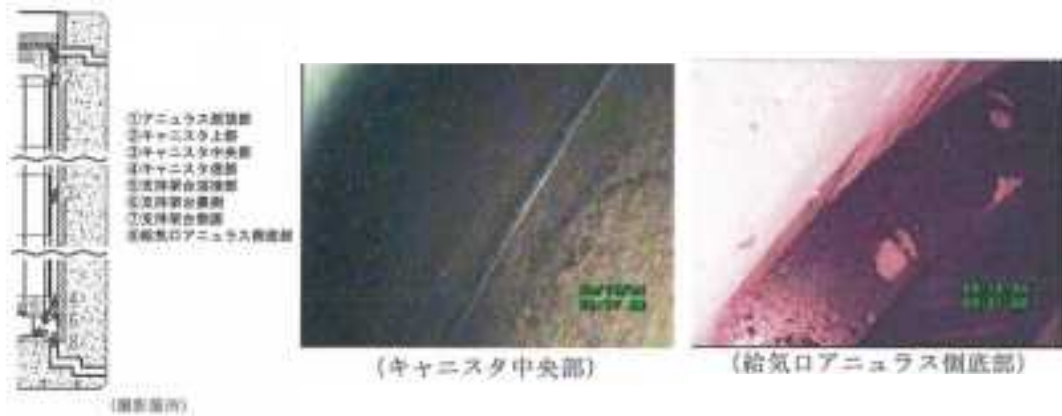


図 11 EVEREST VIT 製 XLPro ファイバースコープカメラによる撮影結果⁽²¹⁾

原子力安全・保安院が 2006 年に定めた技術要件では、酸化膜の剥離→空気流路閉塞については機能低下に関わる現象として記載されている。炭素鋼ライナとキャニスタの絶縁について記載はない（図 12-14 参照）⁽²⁴⁾。

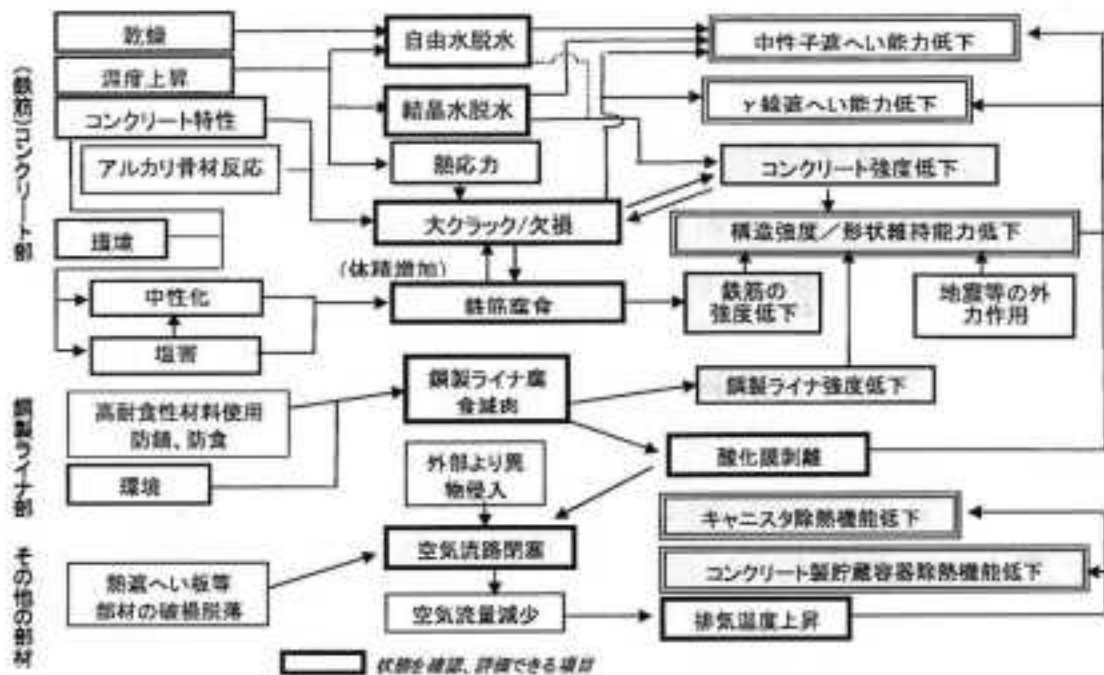


図 12 コンクリート製貯蔵容器の機能低下に関わる現象⁽²⁴⁾

(3) 新たな視点：高 pH, 高炭酸



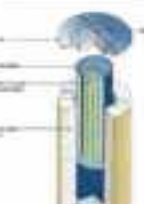



コンクリート溶出成分である炭酸、高 pH 成分等がステンレス鋼の腐食進展を促進させる可能性について検討した。コンクリートからの高 pH 成分 (NaOH, KOH) が影響した場合には、塩分に加えて、高 pH の潮解水に空気中の炭酸ガスが溶解するため、炭酸イオンの影響を考慮する必要がある。

コンクリートが炭素鋼容器の中に打設される鋼板コンクリート型 (図 15) であれば、コンクリート溶出成分がキャニスタに触れることはない (表 3 の Holtec HI-STORM および三菱重工仕様)。また、鉄筋コンクリート型 (表 3 の NAC-UMS, NAC MAGMASTER, Fuel Solutions/VSC-24) においても、コンクリートの内側はライナがあるため、コンクリート溶出成分がキャニスタにふれるのは、屋外に置かれていて、コンクリート外面に雨があたり、ひび割れのすき間を水が浸透したような場合に限られる。



図 15 電力中央研究所 赤城試験センターでのコンクリートキャスク (内部にコンクリートを打設する前の鉄製部分のみ) 輸送・設置状況の例⁽²⁵⁾

表3 製造実績のあるコンクリートキャスクの概要⁽²⁵⁾

NAC-UMS	NAC MAGNASTOR	Heltec HI-STORM	Fuel Solutions VSC-24	Transnuclear NUHOMS	三菱重工業 電中研試験向け
					
貯蔵容器の外形寸法					
全長：5.31-5.7m 外径：3.45m	全長：5.34-5.7m 外径：3.45m	全長：5.87-6.17m 外径：3.27m	全長：5-5.72m 外径：3.27m	全長：5.8-6.04m 幅：2.96m 高さ：4.57m	全長：6.12m 外径：3.8m
キャスクの外形寸法					
全長：4.45-4.854m 外径：1.7m 胴部板厚：mm	全長：4.69-4.87m 外径：1.83m 胴部板厚：12.7mm	全長：4.83m 外径：1.74m 胴部板厚：12.7mm	全長：4.2-4.8m 外径：1.6165m 胴部板厚：25.4mm	全長：4.7-5.04m 外径：1.58-1.77m 胴部板厚：12.7mm	全長：4.47m 外径：1.64m 胴部板厚：19mm
使用済燃料の放射能値と発熱量					
PWR24体 発熱量：23kW BWR26体 発熱量：23kW	PWR27体 発熱量：31.5kW BWR27体 発熱量：33kW	PWR24体 発熱量：27kW PWR32体 発熱量：36.9kW BWR68体 発熱量：36.9kW	PWR24体 発熱量：24kW	PWR24,32体 発熱量：14-40.8kW BWR61体 発熱量：18.3-31.2kW	PWR21体 発熱量：22.6kW

(4) 新たな視点：熱力学データ

クロム皮膜がアルカリに HCrO_4^- や CrO_4^{2-} になって溶ける等、熱力学的な観点から腐食進展の可能性について検討した。アルカリ影響のように、単独では SCC に重大な影響はないとされている要因についても、理論的に考えると塩分影響と相乗効果をもつ可能性があるため、その影響を検討した。

クロム皮膜が塩化物イオンに弱いのは、クロムが錯イオンを形成して溶解するようになるためである。鉄のクロム酸化合物はアルカリに溶ける可能性があるが、ステンレス鋼ではニッケルのクロム酸化合物を形成し、アルカリにも安定である。ニッケルを易溶にするためには、水酸化物イオン(OH⁻)であれば pH 9.5 以上、塩化物イオン(Cl⁻)であれば 1 mol/L 以上、硝酸イオン(NO₃⁻)であれば 0.3 mol/L のような高濃度が必要であり、大気下でこのような高濃度になることは考えにくいので、これらの要因では易溶化されない。表 4 に示すように、アンモニアが比較的大きい錯生成定数を持つことおよびニッケル炭酸塩は安定であることが知られている。表 4 のデータは、アンモニア濃度 0.01 mol/L 以上で Ni²⁺ がアンミン錯体として安定化されることおよび pH 7 以上で炭酸塩を生成しうることを示している。

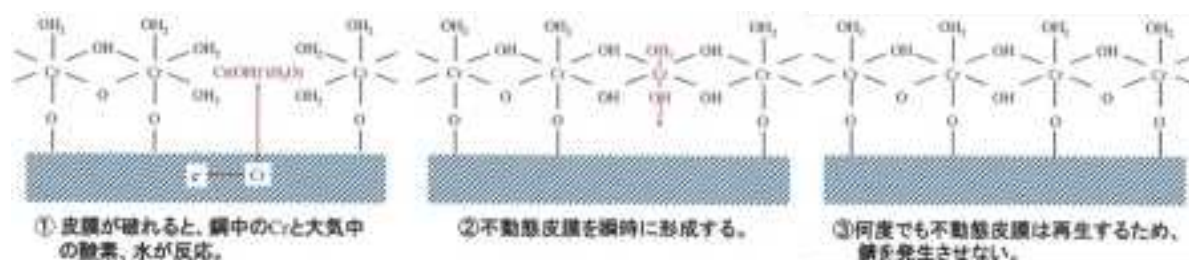


図16 不動態皮膜自己修復のメカニズム⁽²⁶⁾

表4 ニッケルの水中における反応の平衡定数⁽²⁷⁾

Reaction	Equilibrium constant	Conditions	References
$\text{Ni(OH)}_2 = \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$K = 1.6 \times 10^{-16}$	Calcd.	4
	4.5×10^{-18}	Exptl. measurement	18
	1.0×10^{-14}	Equil. measurement	19
	4.2×10^{-16}	Exptl. measurement	20
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{NiOH}^+ + \text{H}^+$	$K = 2.3 \times 10^{-11}$	$I = 0$ (corr.)	22,27
	1.2×10^{-9}	$I = 0$ (corr.)	22,26
	5.0×10^{-9}	NiSO_4 var.	22,23
	2.2×10^{-10}	NiSO_4	25
	3.2×10^{-7}	NiCl_2	22,22
	5.1×10^{-10}	NiCl_2	25
	2.5×10^{-9}	NiCl_2 dil.	22,28
	4.0×10^{-10}	30°C , $I = 0.1$ (KCl)	22,24
	5.95×10^{-10}	$\text{Ni(NO}_3)_2$	23
	5.92×10^{-10}	$\text{Ni(ClO}_4)_2$	23
	1.7×10^{-10}	$0.25 = I = 1$ (NaClO_4)	21
$\text{Ni(OH)}_2 = \text{H}^+ + \text{HSiO}_2^-$	$K = 4 \times 10^{-19}$	Exptl. measurement	18
$\text{NiOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni(OH)}_2 + \text{H}^+$	$K = 1.7 \times 10^{-5}$ to 8.9×10^{-2}	Calcd.	20
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{NiO} + 2\text{H}^+$	—	$\log(\text{Ni}^{2+}) = 12.18 - 2\text{pH}$ (hydrated oxide)	7
	—	$\log(\text{Ni}^{2+}) = 12.41 - 2\text{pH}$ (unhydrated oxide)	7
$\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HSiO}_3^- + \text{H}^+$	—	$\log(\text{HSiO}_3^-) = -18.22 + \text{pH}$ (hydrated oxide)	7
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3(\text{aq})$	$K = 1 \times 10^{-9}$	—	4
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3(\text{aq})$	$K = 1.8 \times 10^{-9}$	—	4
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} = \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$K = 10^{-22}$	—	20
$\text{NiCO}_3 = \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K = 1.30 \times 10^{-7}$	—	20
$\text{NiS}(\text{s}) = \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$K = 3 \times 10^{-21}$	—	21
$\text{NiS}(\text{s}) = \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$K = 1 \times 10^{-26}$	—	21
$\text{NiS}(\text{s}) = \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$K = 2 \times 10^{-28}$	—	21

(5) 新たな視点：津波等の外的要因

津波により海水中に漬かる条件等の外的要因に関する包含性を検討した（外的事象に関するシナリオ）。海水に漬かること自身はキャニスタ表面に付着した塩を溶解し、影響を軽減すると考えられるが、海水が引く際にどのような塩の濃集が起こり得るかについて検討した。

電力中央研究所による平成20年度の報告書⁽²³⁾中には「ホットプレート上で80°C前後に加熱した試験片表面に、pH 8.2に調整した人工海水を散布する事によって塩を付着させた。

散布は間欠的に行い、試料表面に付着した塩水滴が合体成長しないようにした。昨年度の試験結果を元に、 $0.1-10 \text{ g/m}^2 \text{ as Cl}$ の範囲で塩分を付与した。」と書かれているように、試験では塩分を均一に与えるように細心の注意が払われている。塩水滴が合体成長してしまうと、その縁に塩分が集まり、そこから SCC が起こりやすくなってしまう。すなわち、津波により海水に漬かった場合、海水が引いて乾燥する過程で塩が濃集するような現象が起こり得るが、そのような現象は通常条件の SCC 発生評価に包含されて研究されているわけではない。

3. 実環境下でのキャニスタの腐食試験の計画立案および試験機器の調達

実環境下での水分および塩分による影響、使用済み燃料に起因する放射線量の影響を考慮したキャニスタの腐食試験について、試験装置の要件の提案、必要な測定、分析項目の検討、供試体の仕様に関する検討、試験の実施手順等を踏まえた試験の計画立案を行った。

3.1 試験装置

腐食試験においては、試験期間にわたり試験条件を適切に維持する必要がある。維持すべき条件として、温度、湿度、応力、塩分があり、放射線の影響を調べる場合にはこれらに加えて照射条件を維持する必要がある。温度、湿度については、50 °C、35 %RH という条件が発錆に最も厳しい条件と考えられており、この条件またはこれに近い条件を維持できる恒温・恒湿器が必要となる。試験片に応力を与える方法として、バネ負荷方式がある。バネ負荷方式では図 17 に示すように 20~30 cm の治具となるため、それが収納できるサイズの恒温恒湿器が必要となる。限界塩分濃度を知るための試験では、塩分濃度をパラメータとすることが必要となり、ひとつの温度-湿度条件について、試験片の個数として最低 10 試料程度必要となる。なお、バネ負荷方式に代えて、U ベンドあるいは 4 点曲げ方式を選択すれば、1 台の恒温恒湿器で数多くの試験片を試験に供することができる。



図 17 (a) 限界塩分量評価試験装置。(b) き裂進展試験装置⁽²³⁾。

3.2 測定・分析項目

通常、大気が含有する海塩粒子(約 100 μm 以下)が付着したステンレス鋼表面において、直接 SCC が形成されることはなく、孔食または隙間腐食を発生し、その食孔の形状および応力状態を含む局部環境条件が SCC に進展する条件を満たす場合に腐食形態が SCC に転移して成長する。キャニスタ表面ではこの転移が起こる可能性は高いので、SCC 形成の抑制と、孔食および隙間腐食の発生抑制はほぼ同義である。したがって、着手すべき研究はキャニスタに孔食および隙間腐食を発生させる限界条件を解明することである。供試体が割れるところまで試験をすることは必須ではなく、発錆させた供試体表面を顕微鏡で観察して孔食または隙間腐食の発生を調べることが有用と考えられる。

画像処理で 100 μm 以上の点が錆として識別されている⁽²³⁾。これは高温水中におけるステンレス鋼の SCC き裂発生・進展プロセスに関する研究において、深さ 50 μm 、半楕円形状のき裂として表面長さ 100 μm 以下のものは非進展性き裂として分類されていること⁽²⁸⁾に基づいている。き裂の観察には、SEM (走査型電子顕微鏡) を用いた方法が有効であると考えられる。

3.3 供試体

電力中央研究所による H20 年度報告書⁽²³⁾には、Macdonald らの文献⁽²⁹⁾を引用して、SUS329J4L および YUS270 (S31254 相当材) の溶接継ぎ手を定荷重 SCC 試験に供したところ、溶着金属、熱影響部、母材で腐食挙動の差異は認められなかったと報告されている。また、応力は発錆の限界塩分量を低下させないと報告している⁽²³⁾。これらの知見に基づき、発錆の限界塩分量を評価するための試験には図 18 に示す平板試験片を主に用いられてきた。図 19 に示す亀裂成長を観察するための 4 点曲げ試験片や図 20 に示す溶接部および熱影響領域の負荷試験片も用いられてきた。発錆限界およびき裂発生限界の評価試験には、試験片を湿式 600 番の研磨仕上げで用いている⁽²³⁾。上記の電力中央研究所の方法に対し、小規模の試験片で数多く試験することも考えられる。



図 18 限界塩分量評価試験用平板試験片⁽²³⁾

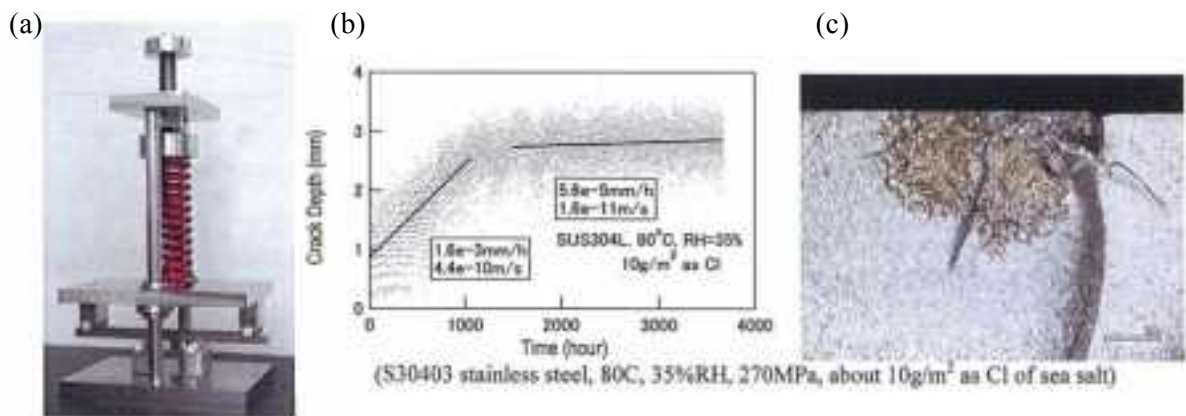


図 19 (a) 電力中央研究所が実施した四点曲げ試験。(b), (c) 四点曲げ試験サンプルの亀裂成長試験結果⁽³⁰⁾。

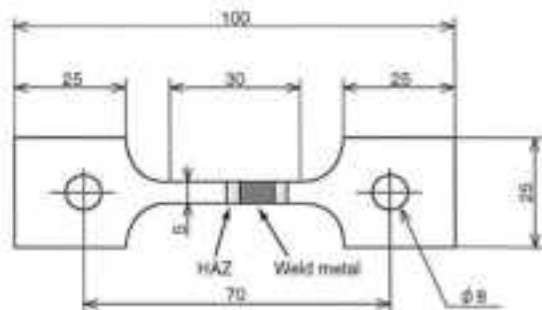


図 20 電力中央研究所による試験で用いられた溶接部および熱影響領域の負荷試験片⁽³¹⁾

3.4 ガンマ線照射下での試験の方法手順

γ 線の影響を調べる試験については、塩水等を噴霧しながら γ 線を照射する方法と、一定の表面塩分濃度を与えた供試体を恒温・恒湿条件で γ 線照射する方法が考えられる。また、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表面に付着（落下、dry deposit）する海塩粒子の液滴は、実験室試験では以下の方法で近似し、温度、湿度が評価条件として設定された試験槽内に保持して腐食発生を評価する。

- (a) 塩化物を試験片表面に付着（deposit）させるために塩化物溶液を散布する。
- (b) 塩化物濃度を調整した液滴を試験片に滴下する。

(a) 塩化物を試験片に付着させる場合の限界付着量は、SUS 304 は 0.8 g/m^2 ⁽²⁰⁾⁽³²⁾、または 0.1 g/m^2 （NRC 実施）⁽³³⁾⁽³⁴⁾である。(b) 液滴を試験片に滴下して腐食試験を行う場合、腐食を発生する brine の含有する限界 Cl⁻イオン濃度は、実験手法、環境設定により広い幅が報告されており、SUS 304 については $3\text{-}10 \text{ mol/L}$ の範囲にある^{(3), (35)-(38)}。限界 Cl⁻イオン濃度 10 mol/L は付着量に換算¹すると約 260 g/m^2 となり⁽³⁵⁾、手法によって限界付着量に大きな隔たりがある。

照射条件としては、2.2 (1)に記載した調査結果をもとに、 160 Gy/h の線量率をめやすとする。試験の実施には照射室内に設置できる恒温・恒湿器、応力を与える治具が必要である。

¹ (濃度 10 mol/L) \times (液量 $66 \mu\text{L}$) \times (Cl の原子量 35.5 g/mol) \div (滴下面積 90 mm^2)

3.5 腐食試験の計画立案

3.1～3.4 節の検討をうけて、表 5 に示すとおり腐食試験の計画を立案した。試験の目的は限界塩分濃度(SCC 評価のために必要であるにもかかわらず広い幅に値が分布している)を確認すること、および、データがなく影響が懸念されるガンマ線影響を解明することとした。対象材としては、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、329J4L および YUS270 (S31254 相当材) では母材との差異は見られなかったとの報告がある一方で、加工硬化の影響が無視できない可能性もあることから、代替案として SUS304L 溶接継ぎ手を挙げた。応力付与方法については、小規模の試験片 (8 cm 程度) で試験が可能であり、力学条件が明確になるという長所を有する 4 点曲げ試験 (図 21) を提案した。U ベンド試験及び引張試験も有力な手法であるが、それぞれ力学条件が不明、負荷を与える治具がかさばるため試験数が限定されるという問題があるため、これらは代替案とした。塩分付与方法は、塩化物溶液を試験片に噴霧して均一に付与方法が推奨される。この方法では、噴霧の水滴の分布を揃えることが、再現性のある試験結果を得るために重要である。塩化物溶液を滴下する方法は、噴霧する方法で得られる限界塩分濃度とは大きく異なる値が報告されているため、その不整合の理由を明らかにするためには試験が必要になることを考慮して代替案として挙げた。試験期間については、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⁽³⁹⁾を提案した。試験条件としては電力中央研究所に置いて行われてきた恒温恒湿を提案し、ごく最近 ISO で規格化された実使用環境下での耐久性評価試験方法 (ISO16539 Method A および Method B⁽¹³⁾) もあるが、それは代替案とした。ISO の方法は絶対湿度一定で温度を繰り返し変化させることにより、実使用環境の日変化を模擬できる加速試験である。コンクリートキャスクの場合には、使用済燃料の崩壊熱により常温よりも温度が高くなっており、ISO の方法で温度を繰り返し変化させるのが適切な貯蔵環境の模擬にならない可能性もあるためである。検出方法は SEM による発錆確認であるが、4 点曲げ試験では割れ発生確認も行うことができるという利点がある。なお、試験の実施手順として、まず、非照射下における試験を実施し、試験方法の確認を行うとともに、その結果を考慮して照射下試験のパラメータ等の設定を実施した上で照射下試験を実施する事が適切である。

表 5 腐食試験計画

項目	計画案 【代替案】
目的	限界塩分濃度の確認、ガンマ線影響解明
対象材	SUS 304L 【SUS 304L 溶接継ぎ手】
試験片（応力付与方法）	4点曲げ試験片 【U ベンド試験片、引張試験片】
塩分付与方法	塩化物溶液噴霧*1 【塩化物溶液滴下】
試験期間	2000 時間（約 84 日）
試験条件	恒温恒湿 【温度サイクル*2】
検出方法	顕微鏡観察、割れ発生確認

*1 噴霧の水滴の分布を揃えることが重要

*2 ISO16539 Method A および Method B⁽¹³⁾等



図 21 4点曲げ試験治具

3.6 気中塩分モニタリング装置

(1) 気中塩分モニタリング装置の利用

次年度以降の試験に備え、試験機器（気中塩分モニタリング装置）を購入した。数分間隔での連続測定が可能であり、測定データや運転状況はデータ通信により遠隔監視できるものとした。

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所は、茨城県東海村の太平洋に面して立地しており、海岸線から約 300 メートルの場所に実験施設・居室を有しており、気中塩分濃度モニタリング装置を活用することにより、有意義なデータが得られる可能性がある。気中塩分モニタリング装置の調達においては、気中塩分濃度の時間変化や、天候条件による変化、季節による変化、地形（場所）による差などを把握できるような設置場所、運用方法を併せて検討した。

気中塩分計は、外気を吸気ノズルで吸引し、ガラス容器の球面に吹きつけて付着した海塩粒子を水中に捕捉する。捕捉した海塩粒子成分はイオンクロマトグラフで分析するが、電気伝導率計でリアルタイムのデータ取得も可能である。気中塩分計は気中の塩分濃度を測定することができる数少ない機器（通常は沈着した塩分量を測定する）である。キャニ

スタの SCC はキャニスタ表面に蓄積した塩分が限界塩分濃度を越えたときに発生すると考えられ、SCC 発生評価のためには限界塩分濃度とともに、蓄積塩分濃度の評価が重要となる。気中の塩分濃度を知ることができれば、蓄積塩分濃度評価の有力な根拠となるため、SCC 発生評価の信頼性を向上させることができる。

平成 26 年度には、まずはモニタリングを行って、その特性を把握する必要がある。次に、十年～数十年後のキャニスタの塩分付着量に影響する因子を明らかにするため、海岸線からの距離の影響、風向の影響、高さの影響等に注目してモニタリングを行うことが有用であると考えられる。また 2 台の気中塩分計を別の場所で同時に使用することで、場所による塩分濃度の差を明らかにすることができる。

(2) その他の測定方法

従来行われていた方法として、枠に張ったガーゼを大気の流れする屋根の下に設置して海塩粒子を捕集するドライガーゼ法がある。ドライガーゼ法は捕集能力が低く、気中塩分計を基準とすると、大気中塩化物量の 0.5-18 % を捕集していると電力中央研究所によって評価されている⁽⁴⁰⁾。また、タンクの水を吸い上げるさせることにより湿潤状態を保持したガーゼで大気中の海塩粒子を捕捉する、ウェットキャンドル法も汎用されている。ウェットキャンドル法はドライガーゼ法の 1.6 倍の捕捉効率がある⁽⁴¹⁾とされている。

(3) 海塩粒子の起源と落下

海塩粒子 (air-borne chloride) の起源は海上 (特に海岸付近) で波頭に発生する泡が破裂して形成される海水の液滴で、海岸線近傍の海岸の形状の影響が大きい⁽⁴²⁾。液滴の粒径は、ほぼ 1-50 μm (高々 < 100 μm) に分布する⁽⁴³⁾⁻⁽⁴⁸⁾。液滴に働く力 (重力と摩擦力の相互作用) によって、大気中の含有する海塩粒子 (> 2 μm) は海岸線から 150-200 m の範囲でほぼ 80 % が地上に落下 (dry deposit) する⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁹⁾。微細な液滴 (< 2 μm) は、大気中に保持され、または雲、霧として内陸に移動する⁽⁵⁰⁾。その結果、気中に含有される塩化物の落下量 (deposit 量) は海岸線からほぼ 200 m までで急減し、500-1000 m 以遠では落下量がほぼ一定値になる⁽⁴²⁾⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾⁽⁵¹⁾。

電力中央研究所が行った、横須賀海岸において測定された最大値 (59 $\mu\text{g Cl}^-/\text{m}^3$ 、海岸からの距離 : 500 m)、および銚子ウェザリングセンターにおいて測定された最大値 (10 $\mu\text{g Cl}^-/\text{m}^3$ 、海岸からの距離 : 4,000 m)⁽⁵²⁾ も同様の関係が成立していることが判る。要因解析に基づく解析結果では、落下量を決定する要因の 70 % が海岸からの距離、海岸付近の地形の影響が 15 % であることが判った⁽⁵³⁾。

4. 有識者の意見の聴取

4.1 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）

（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、JNES、電中研、三菱総研、小川様（腐食防食学会）

（3）日時 平成26年2月20日（木）13:30-15:30

（4）場所 航空会館202会議室

（5）ご意見等

本事業のポイントは、コンクリートキャスク用ステンレス鋼製キャニスタの健全性評価において、塩水成分を含む大気中に置いた時の応力腐食割れ（SCC）に着目し、キャニスタの健全性に及ぼす限界塩化物濃度（表面付着量）をどう設定するかとの合理的根拠を与えるということ。限界塩化物濃度は水溶液系においては自然電極電位との相対的な関係によって評価されている。基礎的な知見として、まず水溶液中における腐食電位の評価データの整理が必要だと思われる。またこれまでに、多くの研究者がいろいろな限界塩化物濃度を示しているが、全体をみてどういう値を選ぶかというロジックが必要。γ線影響についても、統一的な電位に関するデータが存在しないので、基本を理解するためのデータの整備が必要である。

ステンレス鋼のSCC発生について、ISOの試験法でラウンドロビンをやっているが、1日1サイクルで13サイクル、約2週間の試験で沖縄の1.5年分のデータと同じ程度になるだろうとの評価が得られている。このような知見も活用できるかもしれない。

これまでにSUS304を使った試験の経験があるが、加工硬化の影響によって割れスピードが2~3倍位違う。溶体化処理材を使った結果は、実際のキャニスタに対して非保守的な評価を与える可能性がある。Uバンド試験等においても、加工組織付与による加速効果が入るような条件で試験しないといけないし、実際の状態をふまえて供試材を選定し、試験条件を設定する必要がある。

計画において、短時間の定荷重試験でき裂が発生しなかったとして、その結果をもって数十年単位の長期においても影響ないと言えるのか。SSRTなどの割れ感受性を相対的に評価する試験も必要ではないか。

日本で検討が進められているコンクリートキャスクは、縦置き型で、キャニスタとライナとの離隔が10cmほどあり、ライナからのもらい錆の可能性は低いと考える。付着塩分量に関する空気流量の影響は、流速が大きいほど、乱れが強くなるため、付着量は多くなる。流路の形状は、コンクリートキャスクの設計毎に異なるが、流量は、発熱量を除去するために必要な流量として決まるため、発熱量が同じであれば、流量にそれほど大きな違

いはない。付着量の評価式は、流路内で想定される最大流速での結果を基に作成しているため、保守的な評価になると考えている。但し、実際の流路には、給気口部分に屈曲があり、その部分では、流れが乱れるため、塩分は付着しやすくなる。付着量の評価式には、この効果は含まれていない。付着面の温度の影響については、温度が高くなるほど、付着量は小さくなる。

数多くのコンクリートキャスクが並ぶ貯蔵施設で、キャニスタを水洗することは、作業の手間や作業員被ばく等の観点から現実的ではないと考える。金属キャスクの貯蔵施設では、人が近づいて作業ができるイメージを持つが、キャニスタは表面線量率が高いため、作業は困難である。また、コンクリートキャスクに対する津波の影響について、福島第一原発の貯蔵施設の例は直接参考にならない。金属キャスクでは塩分による腐食で構造健全性が損なわれることは考えにくいいため、津波の後で、塩分の測定を行ったとは聞いていない。海水による影響として、二次蓋と胴部フランジ面のすき間に海水が浸入して、金属ガスケットの外側が腐食したが、コンクリートキャスクでは金属ガスケットを使用していないため、参考にはならない。金属キャスクでは、塩分による腐食は大きな問題にはならないのに対し、コンクリートキャスクでは海塩成分が着かないことや限界値以下なのを確かめることが非常に重要である。

今回の技術調査と議論より、大気中海塩成分付着に起因するステンレス鋼の SCC 評価において、限界塩化物濃度を厳密に求めることには多くの課題があることが判ってきた。一方本事業においては、SCC に及ぼす様々な影響因子の評価（感度解析）を実施し、キャニスタの健全性評価において、SCC に及ぼす限界塩化物濃度を合理的に判断するための基準を設定するシナリオをまとめられれば、事業の目的達成は可能であると思われる。

4.2 学会参加（日本原子力学会 2014 春の年会）

- (1) 日程 平成 26 年 3 月 26 日（水）～28 日（金）
- (2) 場所 東京都市大学 世田谷キャンパス
- (3) 概要 下記の発表内容について情報収集・発表者との意見交換を行い、本事業に関連する研究の最新の動向を把握した。

G04 高温高圧水中におけるステンレス鋼の隙間腐食挙動に及ぼす海水成分の影響

（日立）○橘正彦，石田一成，和田陽一，（日立GE）清水亮介，太田信之，会沢元浩，茂中尚登

G10 希釈人工海水での照射済燃料被覆管の孔食電位測定；孔食電位への塩化物イオン濃度と溶液温度の影響

（JAEA）○小松篤史，本岡隆文，鈴木和博，寺川友斗，沼田正美，菊池博之，塚田隆

G14 ガンマ線照射下希釈海水中における原子炉容器用鋼の腐食試験

(2) ；50 °Cでの窒素雰囲気の影響

（JAEA）○中野純一，塚田隆，山縣諒平

G17 高温での水の放射線分解に及ぼす海水成分の影響

（日立）○和田陽一，石田一成，橘正彦，（日立GE）太田信之，茂中尚登，（中部電力）野田宏，稲垣博光

G18 水の放射線分解による水素発生の液深効果に対する塩濃度および温度依存性

（JAEA）永石隆二，○井上将男，日野竜太郎，（長岡技科大）小川徹

5. 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必要とされる技術要件を抽出・整理することを目的に調査を行った。平成25年度は、本報告書第2章1節に記載したとおり、SCCに影響する因子のそれぞれがSCCに与える影響のメカニズムに関する知見並びに影響因子間の重要度、影響因子間の相互作用・相互関係に関する知見を取りまとめた。第2章2節ではキャニスタ溶接部のSCCに関して、新たな視点による課題の抽出を実施した。塩分以外の因子のステンレス鋼のSCCへの影響に関して、(i) キャニスタ表面に付着した塩が水分で潮解し、内部からの放射線(γ 線)を受けることにより、水の放射線分解で生成するラジカルと、海水成分(塩化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、臭化物イオン等)の相互作用によって腐食およびSCCの加速因子を誘発する可能性、(ii) キャスクと炭素鋼ライナがキャニスタに直接接触、あるいは炭素鋼ライナの劣化・腐食生成物がキャニスタに付着することによる腐食進展の可能性、(iii) コンクリート溶出成分である炭酸、高pH成分等がステンレス鋼の腐食進展を促進させる可能性、(iv) クロム皮膜がアルカリに HCrO_4^- や CrO_4^{2-} になって溶ける等、熱力学的な観点からの腐食進展の可能性、(v) 津波により海水中に漬かる条件等の外的要因に関する包含性について検討した。

第3章では実環境下でのキャニスタの腐食試験について、試験装置の要件の提案、必要な測定、分析項目の検討、供試体の仕様に関する検討、試験の実施手順等を踏まえた試験の計画立案を行った。また、気中塩分モニタリング装置の購入に関して適当な設置場所、運用方法、その他の測定方法との比較、および海塩粒子の起源と落下について検討した。

事業の実施に当たっては、有識者からなる実施委員会(3人、1回)を設置し、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、学会等に参加(1回)するとともに、学会等の結果等について有識者と意見交換を行った。

限界塩分量(限界塩化物量)に関連して多くの既往の研究があり必ずしも一致していないこと、ガンマ線の影響について海水成分の影響のデータがないことは、今後の研究の必要性を示している。また、ライナとステンレス鋼の絶縁、津波の後の洗浄などは技術要件に追加する項目の候補である。気中塩分のモニタリングについては、限界塩分量の知見をSCC発生を評価につなげる際に有用なデータが取得できることが期待される。

参考文献

- (1) 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.
- (2) D.S. Dunn, G.A. Cragnolino and N.Sridhar, Localized corrosion initiation, propagation and repassivation of corrosion resistant high-level nuclear waste container materials, conference paper, NACE-96097, (1996).
- (3) R.P. Vera Cruz, A. Nishikata and T. Tsuru, Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments, *Corrosion Science*, 40, 1, (1998), pp. 125.
- (4) A.J. Sedriks, 4. pitting 4.3 Effects of microstructure, Corrosion of stainless steels, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., (1996), pp. 125-146.
- (5) 中原正大, 尾崎敏範, Q&A オーステナイトステンレス鋼の大気側からの SCC 発生の特徴と原因, 材料と環境, 40, 363-364, (1991).
- (6) 東茂樹, 幸英昭, 村山順一郎, 工藤赴夫, ステンレス鋼の耐食性に及ぼす溶接スケールの影響, 材料と環境, 39, (1990), pp. 603-609.
- (7) 塩原国雄, ステンレス鋼の前処理表面と腐食試験, 腐食防食協会, (1979).
- (8) S. Girija, K. Mudali, R.K. Dayal and B. Raj, Surface protection of Type 316LN in neutral chloride solution, *Materials Performance*, (2009), pp. 70-74.
- (9) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原正, 辻川茂男, 押川渡, 糸村昌祐, 福島敏郎, 出雲茂人, ACM 型腐食センサで測定した海洋性大気腐食環境条件の年変化, 材料と環境, 44, (1995), pp. 218-225.
- (10) 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, (2000), pp.17-20.
- (11) 元田慎一, 篠原 正, 鈴木揚之助, 辻川茂男, 海洋性大気に曝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), pp. 162-169.
- (12) 武藤泉, 杉本克久, 屋外大気腐食環境のモデリングとそれに基づく定露点型サイクル腐食試験法の開発, 材料と環境, 47, (1998), pp. 519-527.
- (13) 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).
- (14) D. de la Fuente, M. Bohm, C. Houyoux, M. Morcillo and M. Rohwerder, Methods for salt contamination of steel corrosion products: A characterization study, *Materials and Corrosion*, 58, 10, (2007), pp. 781-787.
- (15) C.R. Southwell, J.D. Bultman and A.L. Alexander, Corrosion of Metals in Tropical Environments -Final Report of 16-Year Exposures-, *Materials Performance*, 15, 7, (1976), pp. 9-25.
- (16) R.M. Kain, B.S. Phull and S.J. Pikul, 1940 till now - long term atmospheric corrosion resistance of stainless steel and other nickel containing alloys, Outdoor Atmospheric Corrosion, American Society for Testing and Materials, ASTM STP 1421, (2002), pp. 343-357.
- (17) E.A. Baker and 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, American Society for Testing and Materials, ASTM

- STP 1000, (1990), pp. 177-190.
- (18) J.R. Kearns, M.J. Johnson and P.J. Pavilk, The corrosion of stainless steels in the atmosphere, *Degradation of Metals in the Atmosphere*, American Society for Testing and Materials, ASTM STP 965, (1988), pp. 35-51.
 - (19) E.A. Baker, T.S. Lee, Long-term atmospheric corrosion behavior of various grades of stainless steel, *Degradation of Metals in the Atmosphere*, American Society for Testing and Materials, ASTM STP 965, (1990), pp. 52-67.
 - (20) 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—, 電力中央研究所研究報告: N10035, (2011).
 - (21) 白井孝治, 三枝利有, 笹原昭博, 服部隆利, 松村卓郎, S.L. Morton, 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: N08057, (2009).
 - (22) R. Wittman, Radiolysis Model Sensitivity Analysis for a Used Fuel Storage Canister, FCRD-UFD-2013-000357, PNNL-22773, (2013).
 - (23) (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).
 - (24) 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, コンクリートキャスクを用いる使用済燃料施設(中間貯蔵施設)に係る技術検討報告書, (2004).
 - (25) (財)電力中央研究所, 平成24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)報告書, (2013).
 - (26) G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, *Corrosion Science*, 13, (1973), 471.
 - (27) A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, Standard potentials in aqueous solution, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, (1985).
 - (28) M. Akashi and G. Nakayama, A process model for the initiation of stress-corrosion crack growth in BWR plant materials, American Society for Testing and Materials, ASTM STP 1281, (1997), pp. 150-164.
 - (29) D.D. Macdonald, and M. Urquidi-Macdonald, Thin-layer mixed-potential model for the corrosion of high-level nuclear waste canisters, *Corrosion*, 46, 5, (1990), pp. 380-390.
 - (30) K. Shirai, J. Tani, M. Gotoh and M. Wataru, SCC evaluation method of multi-purpose canister in long term storage, 11th International Probabilistic Safety Assessment and Management Conference and the Annual European Safety and Reliability Conference 2012, proceedings, 4, (2012), pp. 3161-3170.
 - (31) J.I. Tani, M. Mayuzumi and N. Hara, Initiation and propagation of stress corrosion cracking of stainless steel canister for concrete cask storage of spent nuclear fuel (reprinted from proceedings of the Corrosion/2008 research topical symposium), *Corrosion*, 65, (2009), pp. 187.
 - (32) 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, (1989), pp. 92.
 - (33) T.S. Mintz, X.He, L.Miller, R. Pabalan, Y-M. Pan, L. Caseres, G. Oberson and D. Dunn, Coastal salt effects on the stress corrosion cracking of type 304 stainless steel, conference

- paper, NACE-02494, (2013).
- (34) G. Oberson, D. Dunn, T. Mintz, X. He, R. Pabalan and L. Miller, US NRC-Sponsored Research on stress corrosion cracking susceptibility of dry storage canister materials in marine environments-13344, WM2013 Conference, (2013).
 - (35) T. Prosek, A. Iverson and C. Taxen, Low temperature stress corrosion cracking of stainless steels in the atmosphere in presence of chloride deposits, conference paper, NACE-08484, (2008).
 - (36) B. Maier and G.S. Frankel, Pitting corrosion of bare stainless steel 304 under chloride solution droplet, *Nuclear engineering and Design*, 238, 5, (2008), pp.1227.
 - (37) 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), pp. 505.
 - (38) Y. Tsutsumi, A. Nishikata and T. Tsuru, Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions, *Corrosion Science*, 49, (2007), pp.1394.
 - (39) 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).
 - (40) 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-, 電力中央研究所研究報告: N06022, (2007).
 - (41) F. Corvo, T. Perez, L.R. Dzib, Y. Martin and A. Castaneda, Outdoor-indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres, *Corrosion Science*, 50, 1, (2008), pp. 220.
 - (42) 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, (1985), pp. 68.
 - (43) K.M.A. Hossain and S.M. Easa, Spatial distribution of marine salts in coastal region using wet candle sensors, *IJRRAS*, 7(3), (2011), pp. 228.
 - (44) E.A.L. Costa, V.P. Campos, L.C.P. da Silva Filho and H.A. Greven, Evaluation of the aggressive potential of marine chloride and sulfate salts on mortars applied as renders in the Metropolitan Region of Salvador-Bahia, Brazil, *Journal of Environmental Management*, 90, (2009), pp.1060.
 - (45) W.A. McKay, J.A. Garland, D. Liversley, C.M. Halliwell and W.I. Walker, The characteristics of the shore-line sea spray aerosol and the landward transfer of radionuclides discharged to coastal sea water, *Atmospheric Environment*, 28, 20, (1994), pp. 3299.
 - (46) S. Feliu, M. Morcillo and B. Chico, Effect of distance from sea on atmospheric corrosion rate, *Corrosion*, 55, 9, (1999), pp. 883.
 - (47) R.D. Klassen, P.R. Roberge and M.A. Tullmin, Modeling of aerosol transport as an aid to corrosivity assessment, conference paper, NACE-00489, (1999).
 - (48) M.J. Ten Harkel, The effect of particle-size distribution and chloride depletion of sea-salt aerosols on estimating atmospheric deposition at a coastal site, *Atmospheric Environment*, 31, 3, (1997), pp. 417.
 - (49) Y-S. Chen, H-J. Chiu, Y-W. Chan, Y-C. Chang and C-C. Yang, The correlation between air-borne salt and chlorides cumulated on concrete surface in the marine atmosphere zone in north Taiwan, *Journal of Marine Science and Technology*, 21, 1, (2013), pp. 24-34.
 - (50) S. Benassai, S. Becagli, R. Gragnani, O. Magand, M. Proposito, I. Fattori, R. Traversi and R.

- Udisti, Sea-spray deposition in Antarctic coastal and plateau areas from ITSE traverse, *Journal of Environmental Management*, 90, (2009), pp. 1060.
- (51) K. Suzuki and I.N. Robertson, Atmospheric chloride deposition rate for corrosion prediction on OAHU, Research Report UHM/CEE/11-02, (2011).
- (52) 亘真澄, 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 (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-, 電力中央研究所研究報告:N11028, (2012).
- (53) H. Guan, A.J. Love, C.T. Simmons, O. Makhnin, A.S. Kayaalp, Factors influencing chloride deposition in a coastal hilly area and application to chloride deposition mapping, *Hydrology and Earth System Sciences*, 14, (2010), pp. 801.

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
1.1 本報告書の主題と範囲	1
1.2 コンクリートキャスクの経年劣化に対する技術要件の背景	2
1.2.1 米国における乾式貯蔵の長期化問題と技術要件	2
1.2.2 海塩粒子 (Air-borne chloride) が誘起するキャスクの経年劣化 引用文献 (1章)	3
2. 腐食 (孔食・SCC) 発生の環境と条件	5
2.1 局部腐食発生のための環境条件	5
2.1.1 孔食・すき間腐食	5
2.1.2 局部腐食機構	7
2.1.3 孔食・すき間腐食の水溶液中での限界塩化物濃度	9
2.1.4 材料因子と孔食・すき間腐食発生点	11
2.1.5 SCC	14
2.2 海洋性大気中で塩化物を付着させたステンレス鋼の腐食環境条件	16
2.2.1 海洋性大気腐食環境条件の年変化	16
2.2.2 海洋性大気環境での発錆	18
2.2.3 海洋性大気環境での孔食	19
2.2.4 発錆・孔食発生に必要な海塩付着量および臨界濃度	20
2.2.5 低湿度でのピット成長度合と高湿度切替え後の成長継続	20
2.2.6 大気環境でのSCC事例	22
2.3 日本国内におけるこれまでの試験・評価	24
2.4 米国内におけるこれまでの試験・評価 引用文献 (2章)	27
3. 海塩粒子の落下と付着	29
3.1 海塩粒子の測定方法	29
3.2 海塩粒子の起源と落下 (deposit)	30
3.3 海塩粒子の落下量 引用文献 (3章)	33
4. まとめ	36
引用文献 (4章)	

1. はじめに

1.1 本報告書の主題と範囲

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である。

使用済み核燃料の中間保管方式として乾式貯蔵（Dry Storage）の研究が使用済み核燃料を保有する各国（例：米国、日本、英国、ドイツ）において行われており、わが国においても１９８０年代初頭から研究が開始された。各国において採用されている乾式貯蔵方式は、金属キャスクまたはコンクリートキャスクを用いている。

金属キャスクは、日本国内においても、既に onsite（原子力発電所敷地内）での使用が行われ、実用化の段階に到達している。一方、コンクリートキャスクは、国内では未だ実用化の段階にはないが、構造体としての評価研究が行われている。

コンクリートキャスクは内部に設置されるキャニスタの構造材料としてステンレス鋼が使用されている。キャニスタは外部環境から導入する大気を用いて冷却する構造が一般的である。コンクリートキャスクが海岸付近に設置される可能性が高いわが国においては、キャスク内部において流入した大気中に相対的に多量に含有される海塩粒子（Air-borne chloride）が、キャニスタ表面に付着することが想定される。付着した海塩粒子（約 100 μm 径以下）が潮解することによって形成される微小な体積（従って、微小な面積の付着面）の濃厚塩化物溶液（brine）環境において、孔食（pitting）またはすき間腐食（crevice corrosion）を発生する可能性が高い。さらに、応力が負荷されている条件下では、孔食またはすき間腐食が形成する食孔を起点として応力腐食割れ（stress corrosion cracking、ＳＣＣ）を生成する可能性が高く、成長したＳＣＣの割れは、長期にわたる貯蔵期間において、キャニスタ外面から内面に貫通する可能性がある。

通常、大気が含有する海塩粒子が付着したステンレス鋼表面において、直接ＳＣＣが形成されることはなく、先に述べた通り、前駆腐食形態として孔食またはすき間腐食を発生し、その食孔の形状および応力状態を含む局部環境条件がＳＣＣに進展する条件を満たす場合に腐食形態がＳＣＣに転移し成長する。キャニスタ表面は、それらのＳＣＣに進展する条件は満たされているので、時間の経過にともなって、腐食形態が孔食またはすき間腐食からＳＣＣに進展する可能性は高い。

使用済み核燃料等を長期間安全に貯蔵するために、キャニスタの経年劣化としてのＳＣＣ形成の抑制は、最も要求度の高い技術要件であるが、先に述べた通り、ＳＣＣの前駆腐食形態である孔食およびすき間腐食の発生を抑制することがＳＣＣを抑制するための必要十分条件（ＳＣＣが前駆腐食形態に継続する腐食形態であるから）である。従って、要求される技術要件を満足するために行うべき研究の初期課題はキャニスタに孔食およびすき間腐食を発生する限界条件を解明することである。

孔食およびすき間腐食の発生は、キャスクが設置される個所の外気環境から取り込まれる付着塩化物に対応するために、本報告書の主題と調査範囲は、

- （１）設置環境の大気中に含有される塩化物とキャニスタ表面付着塩化物量の関係、
- （２）キャニスタ構造用候補材であるステンレス鋼に、孔食およびすき間腐食を発生する塩化物の限界付着量と局部腐食環境の形成条件に関連する文献を抽出・調査することにある。

調査対象とされる文献において、腐食発生の判定を、孔食、すき間腐食とＳＣＣの発生の時系列的変化を区別して行っている例は少なく、ＳＣＣの発生に基づいて腐食発生を判定していることが多い。このため、

本報告書の文献調査においては、上記の主題において、SCCの発生（成長・伝播機構は除く）を孔食、すき間腐食の発生に含めて腐食発生の基準としている。

1.2 コンクリートキャスクの経年劣化に対する技術要件の背景

1.2.1 米国における乾式貯蔵の長期間化問題と技術要件

米国国内の使用済み核燃料処理に関する政策上の問題（米国エネルギー省の Yucca Mountain における地層処理の許認可申請取り下げ）に基づいて、米国では中間貯蔵施設の超長期使用が必要になったことから、当初 10 CFR 72 (Title 10, Code of Federal Regulations Part 72) において規定されていた 20 年の使用認可期間が 40 年に延長され、さらに 60 年以上の使用認可期間が想定されているために、米国原子力規制委員会 (U. S. NRC) は、設備使用の許認可において、キャスク、キャニスタの構造体の長期劣化対策および劣化の検査方法等に関して、種々の提起を行っている^{(1) (2) (3)}。引用文献 (2) および (3) に最近の動向が要約されている。

使用認可期間延長要求に対して、認可審査に必要とされる技術基準の設定が提起されており⁽⁴⁾、安全審査方法に関する審査の公平性を担保するために、審査の基礎的視点と規制の要点と審査基準のガイダンスが設定されている^{(5) (6)}。

コンクリートキャスクに設置されるキャニスタは外部環境から導入する大気を用いて冷却するために大気中に含有される海塩粒子が落下 (dry deposit) してキャニスタ表面に付着する。国内のキャスク設置の立地環境は、海岸付近が想定される（米国においても海岸立地は多数ある⁽⁷⁾）ために、相対的に多量の高塩粒子が付着する可能性がある。使用期間が延長された場合、相対的に海塩粒子の蓄積量は増加することが予想される。

キャニスタには構造材料としてステンレス鋼が使用されまたは使用される可能性が高いが⁽⁸⁾、付着した海塩粒子により、孔食 (pitting)、すき間腐食 (crevice corrosion) を発生する可能性は容易に推定される。さらに、孔食、すき間腐食の形成する食孔を起点として応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) を発生する可能性が高い^{(9) (10)}。従って、環境条件を一定とした場合、腐食判定の結果は試験時間の経過とともに腐食形態が孔食から SCC に変化することが観察される⁽¹¹⁾。

SCC はキャニスタの使用性能に fatal damage を与える可能性が高く、長期間の貯蔵にキャニスタの構造が耐えるために、各国は安全審査に関わる技術要件として、これらの腐食劣化の抑制を最重要課題として規定している^{(12) (13)}。NRC は長期貯蔵の認可審査を行うに際して、必要とする技術要件を満たす技術情報の獲得を提起しているが⁽¹³⁾、孔食、すき間腐食、SCC の腐食発生機構と成長過程の解析およびそれらの腐食発生を検出するプラント内での検査方法を最優先度の研究課題と提示している⁽¹⁴⁾。日本国内においても、コンクリートキャスクの安全審査に係る技術要件として、SCC の発生抑制のための材料選択、設計技術の設定等が規定されている^{(12) (15)}。

日本国内において金属キャスクおよびコンクリートキャスクを用いた使用済み核燃料貯蔵技術に関する研究の総括と今後の研究課題が引用文献 (15) に提起されている。

1.2.2 海塩粒子 (Air-borne chloride) が誘起するキャスクの経年劣化

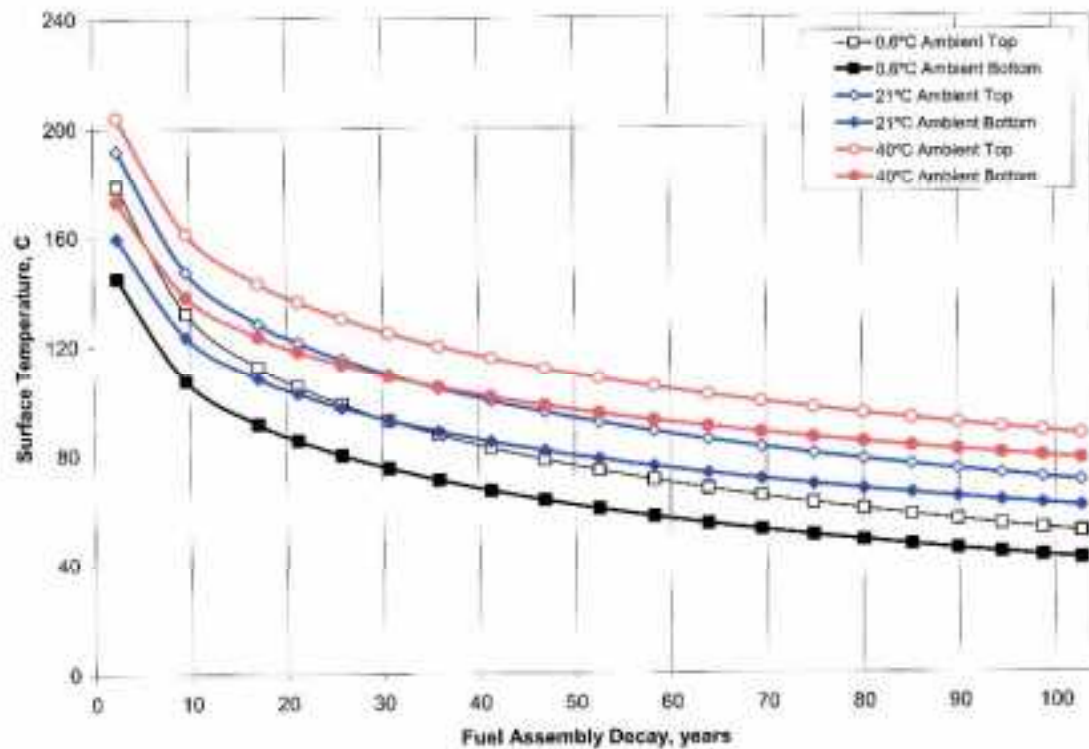


図1-1 キャニスタ表面温度と経過時間の関係 (7)

コンクリートキャスクは使用済み核燃料を収容するキャニスタを内部に設置している。キャニスタはステンレス鋼 (SUS 304 系、SUS 316 系) で構成されるために、環境由来の塩化物 (Cl⁻イオン) に起因する局部腐食を発生することが想定される。コンクリートキャスクはキャニスタの収容物の放射熱を環境から導入する大気によって冷却する構造であるから、大気中に含有される塩化物 (Air-borne chloride) が腐食劣化の原因物質となる。海岸立地のキャニスタに蓄積する塩化物は、海水由来であるから、付着する塩化物は海水に含有される成分と同等であり (雲、霧、雨に含有される分析値の測定例は引用文献⁽⁷⁾にある)、付着した海塩粒子は大気の湿度を吸収して潮解し、NaCl、MgCl₂、CaCl₂等を含有する brine (これらの塩を含有する濃厚溶液) の液滴がキャニスタ表面に形成されることになる⁽¹⁶⁾。

キャニスタ表面に蓄積する塩化物量は、キャニスタの表面温度に影響され、表面温度が低いほど付着量は大きくなる⁽¹⁷⁾。キャニスタの表面温度の変化 (冷却) は、図 1-1⁽⁷⁾ に示すように、外気温度に影響されることが判っている⁽¹⁸⁾。先に述べたように、キャニスタ表面に付着した海塩粒子が、潮解して brine を形成し、その環境で、ステンレス鋼が最初に孔食を発生し (海塩粒子が微細な砂等の塵を伴う場合すき間腐食を形成する可能性がある)、最終的に SCC を形成する機構は、図 1-2 に示した過程に関わる⁽⁹⁾⁽¹⁹⁾。

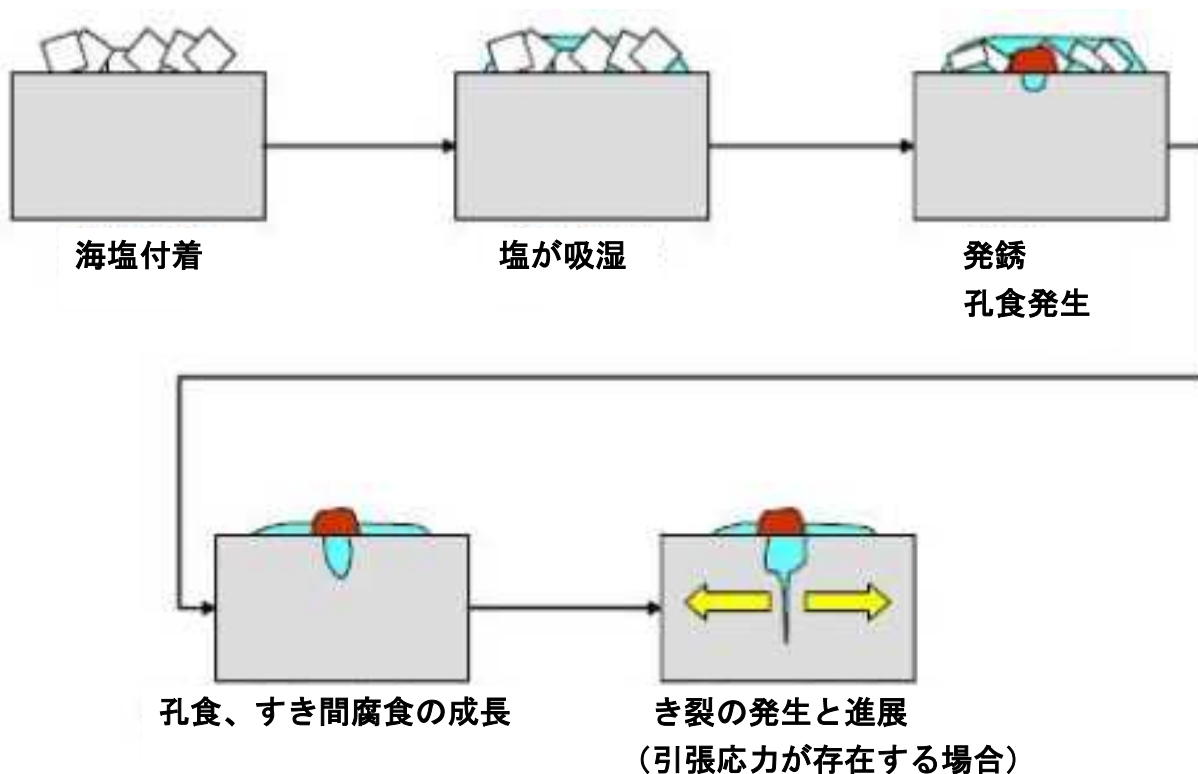


図 1-2 キャニスタ表面に付着した海塩粒子がSCCを形成する過程⁹⁾

図 1-2 を構成する過程において、

- (1) 海塩粒子の付着量に関わるキャスク・キャニスタおよび環境の条件、
- (2) 海塩粒子が潮解して brine を形成する塩の成分とキャスク内部の湿度と温度の条件、
- (3) 孔食（およびすき間腐食）を生成・成長させる海塩粒子の限界付着量（brine の限界量）、

を定量的に提示することができれば、先に述べた長期貯蔵の認可審査を行う際に要求される技術要件と技術情報の gap を満たすことができる⁽¹⁷⁾。(1)、(2) および (3)に関する技術情報の詳細は 2. および 3. に詳述する。

さらに、Zr 被覆の劣化を含む長期保存におけるキャスク（金属キャスクおよびコンクリートキャスク）の劣化評価に関する総合的な見解が文献(20)に、放射劣化を含むキャスクの劣化機構が文献(21)に詳述されている。

引用文献(1章)

- (1) R.M.Meyer, K.Sorensen and B.Hanson, A review of NDE methods for detecting and monitoring of atmospheric scc in dry cask storage canister for used nuclear fuel, CORROSION/2013, Paper No.02541,(2013), NACE.
- (2) 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, 独立法人 原子力安全基盤機構, 平成23年8月.
- (3) 平成23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)報告書, 財団法人 電力中央研究所, 平成24年3月.
- (4) C. Haney, Policy Issue Information : Plan for the long-term update to the waste confidence rule and integration with the extended storage and transportation initiative, Office of Nuclear Material Safety and Safeguards, SECY-11-0029, Feb.(2011).
- (5) Standard review plan for dry cask storage systems, United States Nuclear Regulatory Commission, U.S.NRC NUREG-1536 Jan.(1997).
- (6) Standard review plan for renewal of spent fuel dry cask storage system Licenses and Certificates of compliance Final Report, U.S.NRC NUREG-1927, Mar.(2011).
- (7) A.Machiels, Climatic corrosion considerations for independent spent fuel storage installations in marine environments, EPRI 1013524, June(2006).
- (8) F.King, Container materials for the storage and disposal of nuclear waste, CORROSION, Oct.(No.10), Vol.69, P986(2013).
- (9) 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, 財団法人 電力中央研究所, 平成21年3月.
- (10) A.Turnbull, K.Mingard,J.D.Lord, B.Roebuck, D.R.Tice, K.J.Mottershead, N.D.Fairweather and A.K.Bradbury, Sensitivity of stress corrosion cracking of stainless steel to surface machining and grinding, Corrosion Science, Vol.53, Issue10, p3398, (2011).
- (11) A.Kosaki, Evaluation method of corrosion of conventional stainless canister under oceanic air environment, Nuclear engineering and Design, Vol.238, No.5, p1233, (2008).
- (12) 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、原子力安全保安院, 平成16年6月.
- (13) NRC Information Notice 2012-20 : Potential chloride-induced stress corrosion cracking of austenitic stainless steel and maintenance of dry cask storage system canisters, NRC Information Notice 2012-20 (November, 2012).
- (14) Identification and prioritization of the technical information needs affecting potential regulation of extended storage and transportation of spent nuclear fuel, United States Nuclear Regulatory Commission, U.S.NRC Draft Report for Comment, May 2012.
- (15) T.Saegusa, K.Shirai, T.Arai, J.Tani, H.Takeda, M.Wataru, A.Sasahara and P.L.Wilson, Review and future issues on spent nuclear fuel storage, Nuclear Engineering Technology, Vol.42, No.3, p237, June(2010).
- (16) R.L.Sindelar, A.J.Duncan, M.E.Dupont, P.-S.Lam, M.R.Louthan,Jr. and T.E.Skidmore, Materials aging issue and aging management for extended storage and transportation of spent nuclear fuel, U.S.NRC NUREG/CR-7116, Nov.(2011).
- (17) 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 研究報告 : N10035, 平成23年5月.
- (18) 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, 原子力会和文論文誌, Vol.2, No.2, p158, (2003).
- (19) O.E.Albores-Silva, E.A.Charles and C.Podovani, Effect of chloride deposition on stress corrosion cracking of 316L stainless steel used for intermediate level radioactive waste containers, Corrosion Engineering, Science, and Technology, Vol.46, No.2, p124(2011).
- (20) D.B.Rigby, Evaluation of the technical basis for extended dry storage and transportation of used nuclear fuel, U.S. Nuclear Waste Technical Review Report December 2010.
- (21) O.K.Chopra, D.Diercks, D.Ma, V.N.Shah, S-W Tam, R.R.Fabian, Z.Han, Y.Y.Liu, Managing aging effects on dry cask storage systems for extended long-term storage and transportation of used fuel Rev.1, Argonne National Laboratory, September 30, 2013.

2. 腐食（孔食・SCC）発生の環境と条件

2.1 局部腐食発生のための環境条件

2.1.1 孔食・すきま腐食

ステンレス鋼が中性の塩化物水溶液中に浸漬されている没水条件下での局部腐食のうち孔食・すきま腐食についての従来の知見は(1)にまとめられている。

局部腐食をおこしていない不動態化鋼の自然電位 E_{sp} は図 2-1 のように示され、 Cl^- 濃度には依存せず温度の影響も小さい。この電位はアノード反応電流 $I_a = i_a \cdot S$ とカソード反応電流 $I_c = i_c \cdot S$ —— $i_a = i_p$ は不動態保持電流密度、 i_c は溶存酸素など酸化剤の還元電流密度、 S は鋼表面積 —— とが相等しいときに示される。

鋼表面の一部（局部アノード）で脱不動態化して鋼の溶解が始まると、アノード反応電流は $I_a = i_a \cdot S_a$ 、カソード反応電流は $I_c = i_c(S - S_a) \approx I_c \cdot S$ 、となり、 $i_a = i_w$ は局部アノード内壁溶解電流密度とする。

孔食は鋼の自由表面でおこる局部腐食であり、その発展の電極電位との関係は図 2-2 のように示される。 E_{sp} のような鋼電位が孔食電位 $V_{C,PIT}$ より高ければ半球形状のピット深さは臨界サイズ（深さ） r^* をこえて

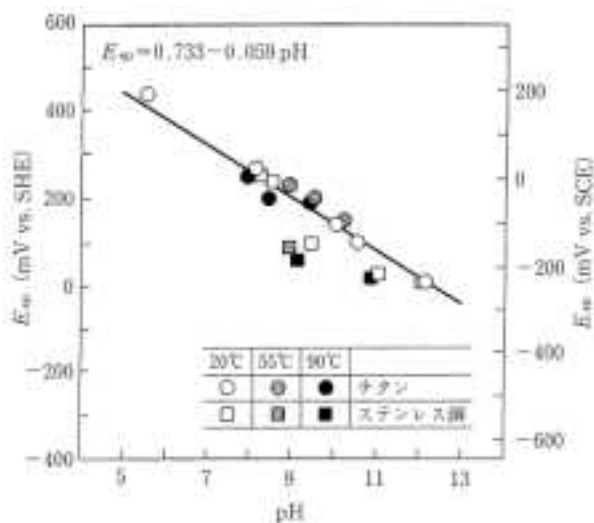


図 2-1
ステンレス鋼などの E_{sp} の pH 依存性

成長してゆく (b)。皮膜破壊電位 $E_{Z,PIT} \sim V_{C,PIT}$ 間の電位域では小さな凹み状の侵食はおこるが r^* をこえることはできず、いずれは再不動態化してしまう (a)。 r^* は数 $10 \mu m$ であり、 $V_{C,PIT}$ は表面積 $1cm^2$ ほどの試験電極で $100 \mu A$ をこえる電位として求められる。

すきま腐食がおこりうるすきまは表 2.1 のように多様であり、二枚の鋼板の単純重ね合わせにおいても‘密着’でなく数 $10 \mu m$ の間隙があってもすきま腐食をおこす (図 2-3)。

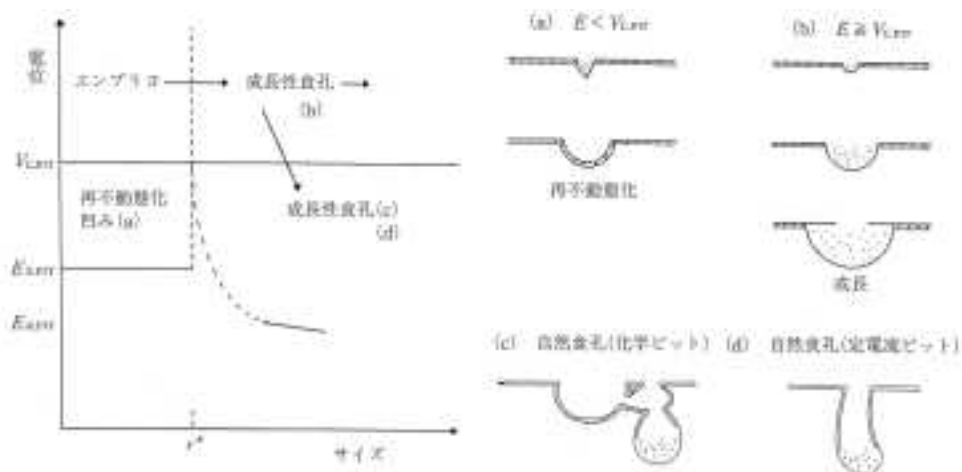


図 2.3 食孔の発生・成長の模式的表現

表 2-1 腐食すきま

分類	例	文献	分類	例	文献
金属/金属	単純重ね合わせ はめあい ねじ部 ストランド (撚線) 溶接形成すきま	伝熱管/支持板 ¹²⁾ 13) スポット溶接部 ¹⁴⁻¹⁷⁾ 残留溶接フラックス ¹⁸⁾ Ti/316 ¹⁹⁾	金属/ 非金属	(非金属すきま構成材) デボジット (付着物) 酸化スケール 非金属介在物 ガスケット、Oリング 土壌 無機・有機被覆 生体 海洋生物 (ふじつば)	カーボン ^{21,22)} 23) 24,25) 2,26-30) 31) 32) 33,34)
	異種不動態金属間 選択溶解粒界 き裂	応力腐食割れ ²¹⁾			

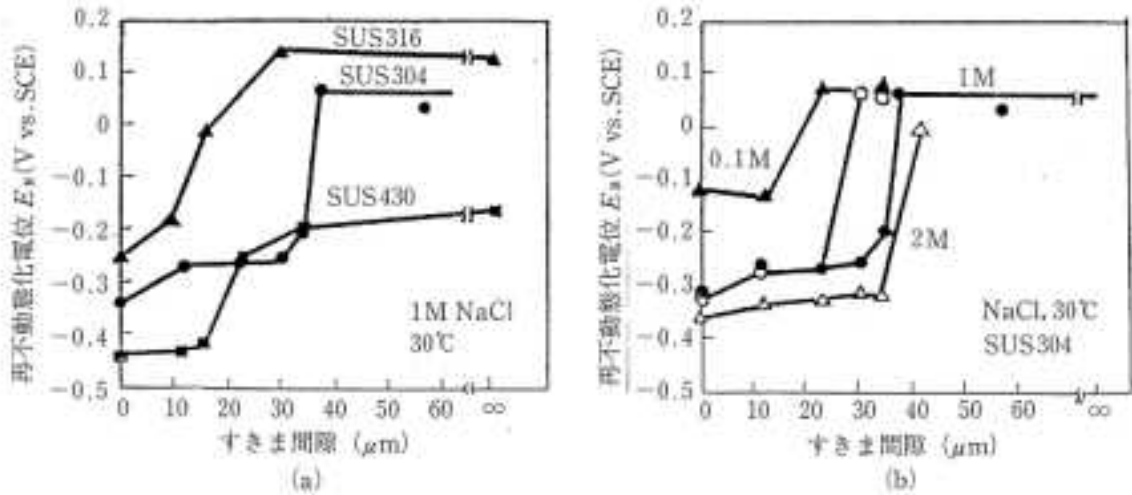


図 2-3 ステンレス鋼/PVC版 (20×20mm²)-すきまの再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ とすきま間隙との関係¹⁶⁾ (40 μm 以上離れるとすきまでなくなる)
(a) ステンレス鋼種による違い, (b) 沖合液中NaCl濃度の影響

最も一般的なこの‘密着’金属/金属-すきまの発展の電極電位との関係を図 2-4 に示す。 $V_{C,PIT}$ に相当する $V_{C,CREV}$ 、 $E_{Z,PIT}$ に相当する $E_{Z,CREV}$ 、はいずれも存在し (a)、 r^* に相当する約 40 μm も読みとることができる (b)。このすきまでの侵食は 口から 1 mm ほど入った合わせ部に出やすく、(図 2-5)、侵食深さ 40 μm に成長したすきま腐食で求められる再不動態化電位 E_R (図 b では E_{R2}) は $V_{C,CREV}$ と数値的に等しく求められる。

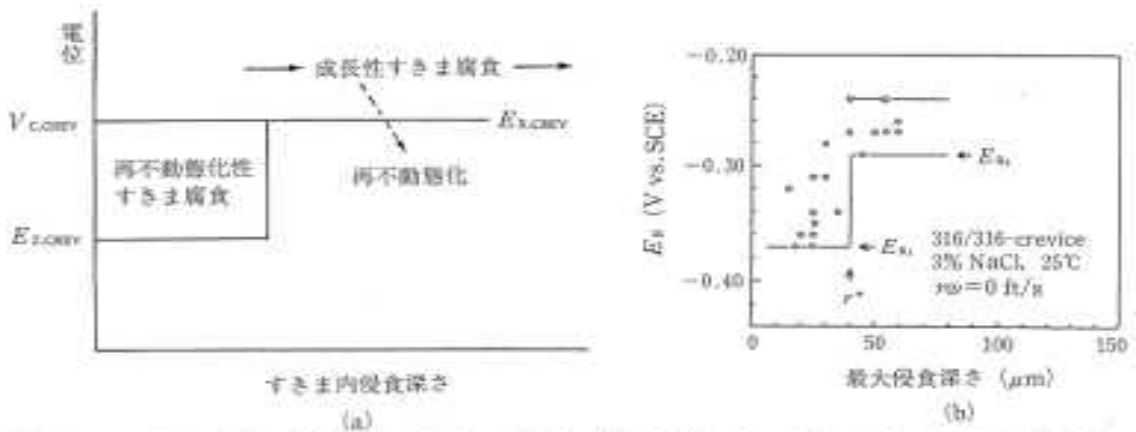


図 2-4 (a) すきま腐食の発生・成長の模式的表現 (その 1), (b) 測定例

2.1.2 局部腐食機構

局部腐食の局部アノードに存在する液性を分析しやすい pH からみた結果が 表 2-2 に示されている。海水中 304 鋼のすきまで pH 1.2~2.0、0.5N NaCl・20℃ の 304L 鋼人工すきまで 0.60~0.80、などが挙げられている。これらは 304 鋼の脱不動態化 pH、 pH_d の約 2 (図 2.6) 以下と理解されている。

表 2-2 局部腐食箇所における pH の低下 (ステンレス鋼データを抜粋)

材 料	沖合溶液	沖合溶液の pH	局部箇所	局部 pH
304 鋼	154℃ MgCl ₂	4.5	活性 SCC 割れ先端	≤1.0
304 鋼	125℃ MgCl ₂	6.5~6.7	割れ	1.4~1.6
304 鋼	海水 (393 日後)	8.2	すきま	1.2~2.0
ステンレス鋼	海水	8.3	すきま	2.3
304L 鋼	0.5 N NaCl, 70℃	5.4	人工すきま	0.60~0.80
316L 鋼	0.5 N NaCl, 70℃	5.4	人工すきま	0.06~0.17
18Cr-16Ni-5Mo	0.5 N NaCl, 70℃	5.4	人工すきま	-0.13~0.08

すきま内外の腐食反応・物質移動を説明する図 2-5 によると、すきま内の鋼アノード溶解で溶出した金属イオン Cr^{3+} などは一部 加水分解反応によって H^+ にかわりながら沖合への逸出は幾何学的閉塞性に抑制され すきま内に蓄積してゆく、この正イオンとの電気的中性を満たすため沖合から負イオン Cl^- が泳動して すきま内に入る。少し大きめの人工的モデルにより Cl^- による pH の低下を求めたものが図 2-7 である。

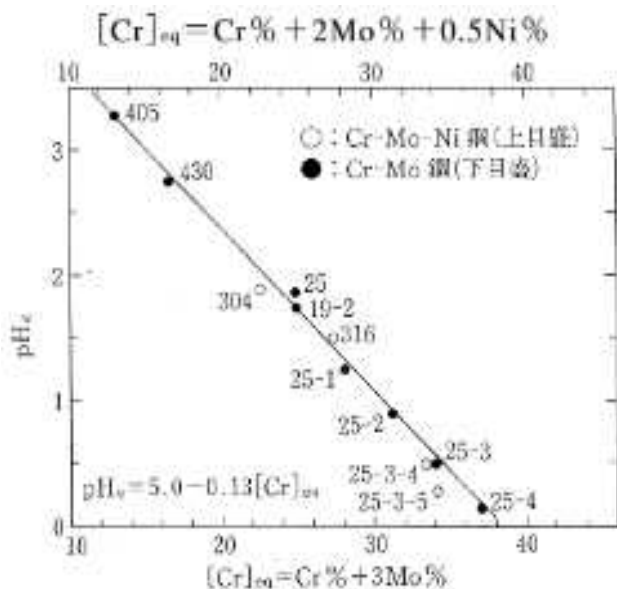


図 2-6 ステンレス鋼の脱不動態化 pH(pH_d) に対する合金元素の影響 (脱気塩化物水溶液中)

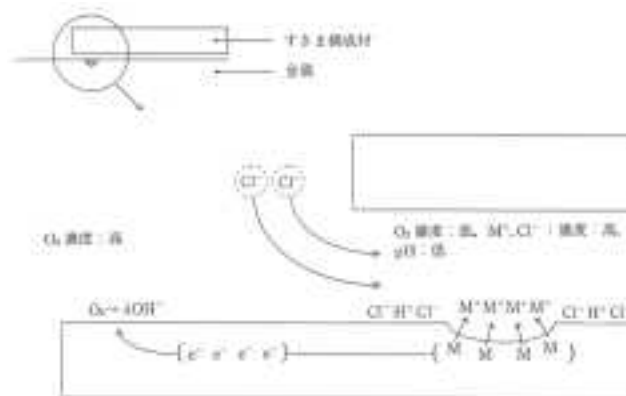


図 2-5 すきま内外での腐食反応の概念

電極電位 E 、局所アノード内壁溶解電流密度 i_w 、とすきま内 Cl^- 濃度 $[Cl^-]$ 、pH との相互関係を図 2-8 に示した。 i_w は孔食・すきま腐食に共通して 一本の対 E 関係をもつ (a) が、 i_w による Cl^- 生成速度は上記閉

塞性の低い孔食1で小さく、閉塞性の高いすきま腐食3ではより大きい。(c)の $[Cl^-]$ vs pH 関係は共通であるから、 $pH_d \leq 2$ を達成する $i_w \cdot E$ は $V_{C,PIT}$ で大きく・高く、 $V_{C,CREV}$ ($E_{R,CREV}$)で小さく・低い、と説明している。沖合液の Cl^- 濃度が高いほど(c)図における i_w による $[Cl^-]$ は少なくてすむから、より小さい i_w で $pH_d \leq 2$ を達成できる。

後述のように局所アノードからのSCCき裂の発生のために競合則 $i_w < \dot{C}$ を満たす必要があるのに対して、低 Cl^- 水溶液中では i_w の大きい孔食部より i_w の小さいすきま部が満たしやすかった。孔食部からであっても沖合液の Cl^- 濃度を高くすることによって同様にSCC発生の可能性を高めることができる。

なお最近の研究(2)によれば、図2-9に示すように304鋼すきまにおいてpH2を達成する液組成は反応 $CrOH^{2+} + H^+ + Cl^- = CrCl^{2+} + H_2O$ 、により支配され、

$$[CrOH^{2+}] = [CrCl^{2+}] = C_0 / 2, [Cl^-] = 5C_0 / 2 \div 0.5 \text{ mol/dm}^3, \text{ここに} C_0 \text{ (CrCl}_3\text{濃度)} = 0.2 \text{ mol/dm}^3 \text{ である。}$$

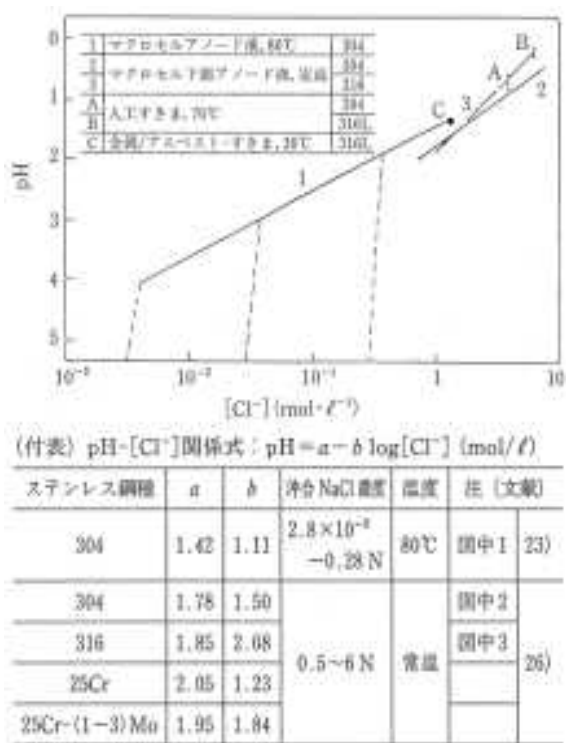


図 2-7 マクロセル電解アノード室液における pH- $[Cl^-]$ 関係

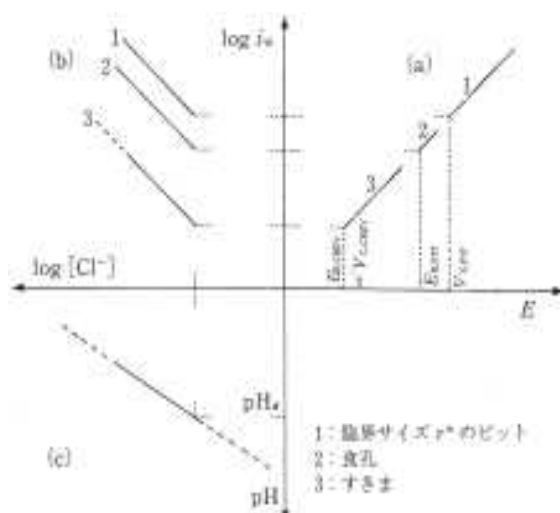


図 2-8 局部腐食維持に関する、電極電位 (E)、内壁溶解電流密度 (i_w)、内部液中塩化物イオン濃度 ($[Cl^-]$) および pH の相互関係

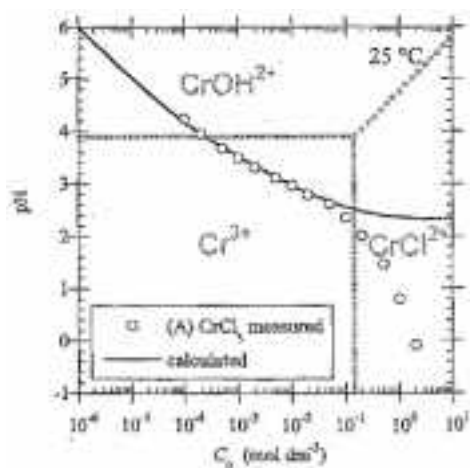


図 2-9 Cl^- との錯イオン形成を含む $CrCl_3$ 溶液の平衡状態図と沖合 pH の計算

2.1.3 孔食・すきま腐食の水溶液中での限界塩化物濃度

ステンレス鋼のように、通常不動態域にある材料が塩化物イオンに代表される環境側の有害イオンに攻撃されることによる孔食・すきま腐食発生過程は成書(3)にわかりやすくまとめられている。

特定の環境／材料の組み合わせごとに、孔食、すきま腐食、また応力腐食割れなどの局部腐食の生起に対する臨界電位が存在する。これ以下の電位域で材料を使用すれば、局部腐食の可能性はない。図 2-10 に局部腐食の生起がない免疫域と生起が可能である領域を塩化物イオン濃度と定常電極電位 E_{SP} に対して示す。材料の当該環境での E_{SP} と局部腐食臨界電位 V_C (孔食ならば臨界孔食電位 $V_{C, PIT}$ 、すきま腐食ならばすきま腐食臨界電位 $E_{R, CREV}$) と比較することで、材料の当該環境の可使用条件が明らかになる。

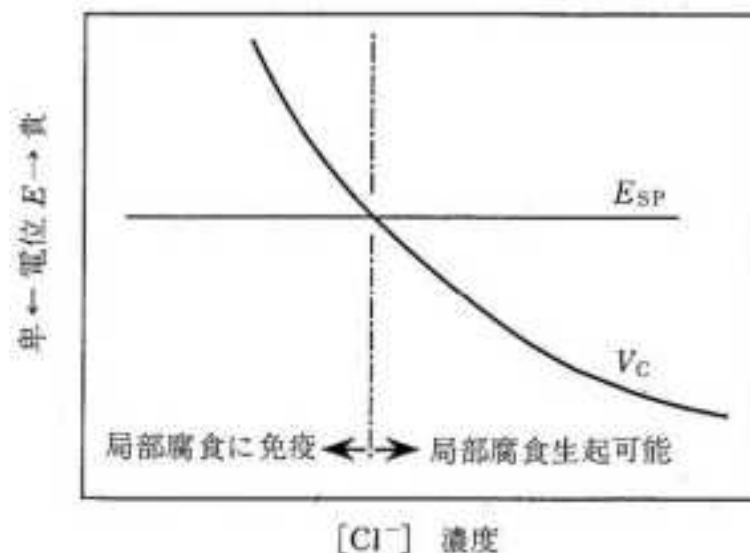


図 2-10 局部腐食臨界電位と当該材料/環境系における E_{SP} との比較による可使用条件の評価 (模式図)

塩化物が含まれた中性水溶液中でのステンレス鋼の孔食およびすきま腐食の臨界電位 $V_{C, PIT}$ および $E_{R, CREV}$ は図 2-11 に示すように、塩化物イオン濃度につれて低下する。また海水相対応の 3.5%NaCl 水溶液中でのステンレス鋼の $V_{C, PIT}$ および $E_{R, CREV}$ の温度依存性を図 2-12 に示す (4)。 $V_{C, PIT}$ が温度に強く依存し、また $E_{R, CREV}$ は $V_{C, PIT}$ に比べてはるかに低い。実際の構造物には構造上の、あるいは付着物下のすきま構造の存在は不可避であることから、常温でもすきま腐食が問題になることが多い。

また石原等は (5) 自然海水中で測定したステンレス鋼の電極電位 E_{corr} を表 2-3 のようにまとめている。微生物の影響がない環境では、図 2.13 のように自然海水 (pH 8.1) では 0.255 V vs. SHE であるのに対し、表 2-3 の No. 6 のように環境によっては、バイオフィーム、微生物の影響によって 0.40 V vs. SCE に達することもある。また他文献 (6) によれば、pH 8.1 で H_2O/O_2 の平衡電位に近い 0.70 V vs. SCE に近い E_{SP} が測定されている。

同様な 304 鋼の孔食電位と温度、塩化物イオン濃度の関係については、他の成書 (7) にもまとめられている。

さらに多目的キャニスターの候補材である 316L 鋼とアロイ 825 の孔食、すきま腐食発生に及ぼす塩化物限界量を塩化物水溶液中で動電位法を用いて測定した文献 (8) もある。本結果からは孔食発生の塩化物限界量は 0.1 g/l と推定されている。

次に塩化物水溶液を用いた 304 鋼の乾湿サイクル試験中の AC インピーダンスと腐食電位のモニタリングにより孔食メカニズムを検討した文献 (9) では孔食は乾燥サイクルで優先的に発生し、限界塩化物濃度は 5 M NaCl であることが報告されている。また薄い水膜の存在が孔食の発生・成長に寄与していることも指摘されている。さらに孔食発生時に腐食電位 E_{corr} が急激に低下することも示されている。

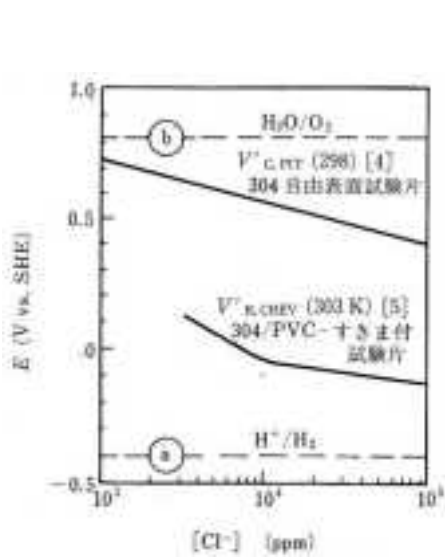


図 2-11 304 鋼の臨界孔食電位および臨界すきま腐食電位の塩化物濃度依存性

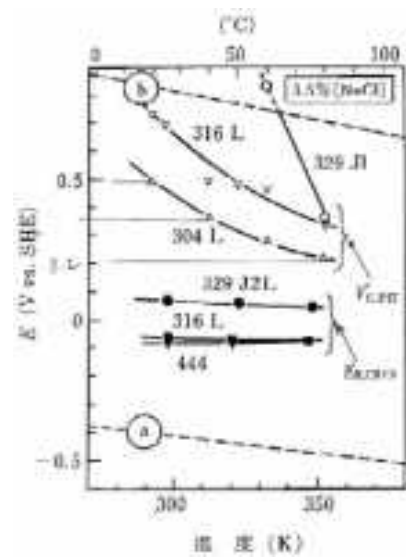


図 2-12 3.5%NaCl 水溶液環境における各種ステンレス鋼の臨界孔食電位および臨界すきま腐食電位の温度依存性

表 2-3 天然海中でのステンレス鋼が到達した電極電位のまとめ

No.	Location	Exp. sites (mV vs. SCE or Ag/AgCl*)	Steels	References
1	Kure (JAPAN), Semisub	>300	Type 316L	6 (1973)
2	Key West (USA), Gulf of Mexico	300*	2476-210Cr-6.5Mo	7 (1974)
3	Genoa (ITALY), Mediterranean Sea	400	21Cr-3Mo	8 (1985)
4	Malin (UK), Irish Sea	300	18Cr-18Ni-0.05Mo-0.2N	9 (1988)
5	Delaware (USA), Delaware Bay	195	Type 316	3 (1988)
6	Saitama (JAPAN), Otsu Bay	400	25Cr-7Ni-3Mo	4 (1990)
7	Tvedestrand (NORWAY), Tvedestrand Fjord	350*	20Cr-18Ni-0.05Mo-0.2N	10 (1991)
8	Port Hangeron (USA), Pacific Ocean	25	Type 316	11 (1992)
9	Taticum (INDIA), Tuticorin Harbor	140	Type 304	2 (1993)
10	The Italian Base (ANTARCTICA), Terra Nova Bay	100	21Cr-18Ni-6Mo	5 (1993)

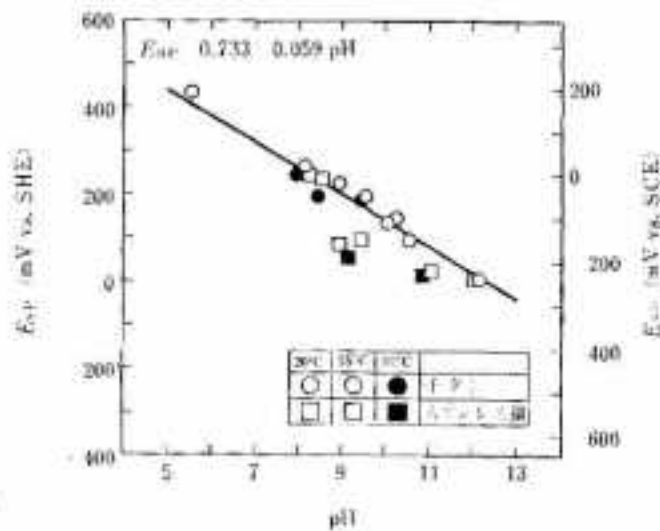


図 2-13 ステンレス鋼とチタンの Esp の温度および pH 依存性

2.1.4 材料因子と孔食・すきま腐食発生点

孔食・すきま腐食に影響する材料因子としては、合金元素、不純物元素が古くから検討されており、その効果は成書(10)にまとめられている。合金元素の耐食性への影響は耐孔食性指数 PREN(Pitting Resistance Equivalent Number)として次式で表される。

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3(\% \text{Mo}) + 16(\% \text{N})$$

耐孔食性指数の孔食およびすきま腐食臨界温度への影響は図 2-14 にまとめられている。

また組成のみでなく、ミクロ組織(この場合溶接によるミクロ組織変化)、介在物、表面状態も臨界温度、臨界電位に影響することも知られている。

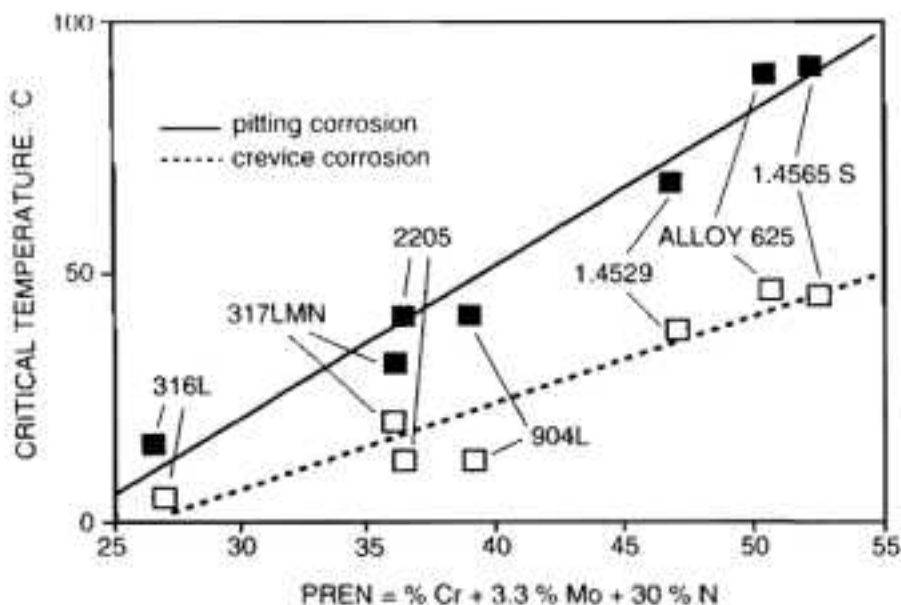


図 2-14 臨界孔食温度および臨界すきま腐食温度と耐孔食指数 PREN の関係

耐孔食性低下の原因として、孔食発生点としての硫化物介在物の存在、また溶接部に形成される δ -フェライト、そして鋭敏化による Cr 欠乏域の形成が検討されている。

1) 介在物

孔食発生における硫化物の役割は、特に MnS が検討されており、その成果は前出の Sedriks の成書(11)にまとめられている。MnS は表面における活性アノードサイトになりステンレス鋼の不動態域にある電位域(0~200mV vs. SHE)で溶解する。

したがって海水などの中性塩化物水溶液中におけるステンレス鋼の孔食はこうした Mn 介在物を起点として生じやすいことが知られている。MnS が孔食発生点として働くことは図 2-15 に示す MnS-H₂O-Cl の電位-pH 図で説明できる。MnS は pH 4.8 から 13.8 の範囲で熱力学的に存在可能であるが、電位的に見ると存在可能な最大電位は pH 8 では -0.22 V vs SHE (-0.46 V vs SCE) である。電位がこれ以上高くなると、MnS は熱力学的に不安定で溶解する。

実験的にもマイクロ電気化学プローブの発展により MnS の溶解開始電位の測定が可能となるとともに溶解に伴う食孔ならびにマイクロすきまの形成、そしてそれら内部での液質の変化が明らかとなっている。電位としては MnS の錠剤や粉末電極を用いた測定では -0.24 ~ -0.26 V vs SCE (12)、また実際のステンレス鋼中の MnS 介在物では 0.17 ~ 0.4 V vs SCE の値が報告されている(12, 13)。このステンレス鋼での溶解開始電位のばらつきには硫化物中に含まれる Cr 濃度が Mn 濃度の増加とともに低下することが影響していることが指摘されている(14)。

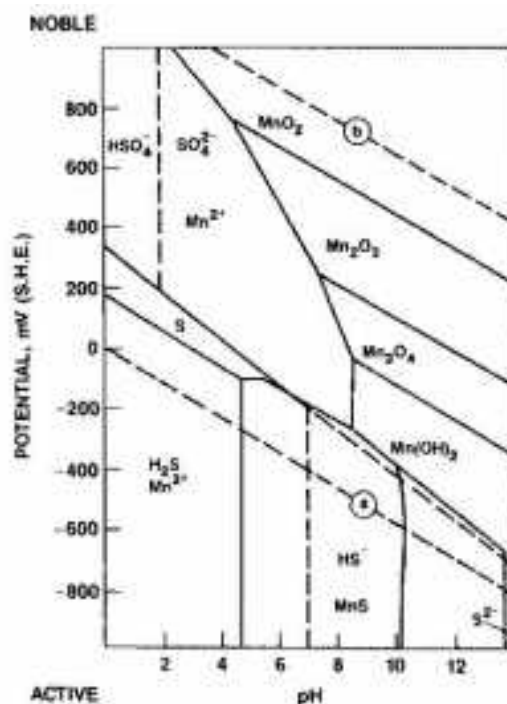


図 2-15 MnS-H₂O-Cl⁻系の電位-pH 図 (SO₄²⁻, Cl⁻, Mn²⁺の濃度は 0.1M として計算)

MnS が溶解し始めると、図 2-16 に模式的に示すように溶解した MnS とステンレス鋼母材との間にミクロすきまが形成され、今度はすきま腐食により母材の脱不動態化が起こり食孔形成に至る。このすきま腐食が安定した食孔の進展につながる臨界 MnS サイズが 1 μ m 以上であることが提唱されている(15)。通常母材表面でも MnS 介在物が起点となった食孔が見られるが、これらは成長性の食孔に成長しない。このような MnS 介在物を起点とする食孔の成長には介在物自体のサイズ、形状、分布が強く影響し、ボルトのように強加工を受ける部材では Mn および S 濃度が高く、また延伸された長い MnS が存在し、それらがたまたま頭部に露出したことで深い侵食に至ることが多い。図 2-17 に MnS の形状と応力の影響により、食孔が成長するか否かについて例解した模式図を示す。MnS が表面に縦長に深く存在する場合(図左下)は応力の有無に関わらず成長性の食孔が起こることを示している。一方 MnS が表面に横長に浅く存在する場合(図右上)MnS は溶解するものの、応力負荷がない場合には再不動態化し、非成長性食孔にとどまる。

そして MnS の溶解に伴う液質の変化 (pH 低下、チオ硫酸の形成、硫化物イオン生成など) (15, 16)、また塩化物イオンと S 含有イオン種との相互作用についても検討が行われている(14, 17)。塩化物濃度の増加による臨界孔食電位の低下が実験およびモデル計算により示されている(18, 19)。

さらに孔食発生初期過程において介在物近傍に形成する Cr 欠乏層と介在物自体の役割についての議論があったが、一般的には介在物近傍での Cr 欠乏層の存在は安定した孔食発生の起因にはなりえないと結論されている(20, 21)。

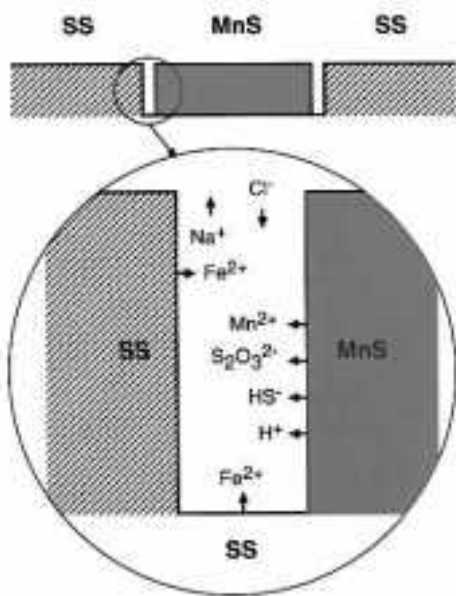


図 2-16 MnS とステンレス鋼母材間に形成するマイクロすきま

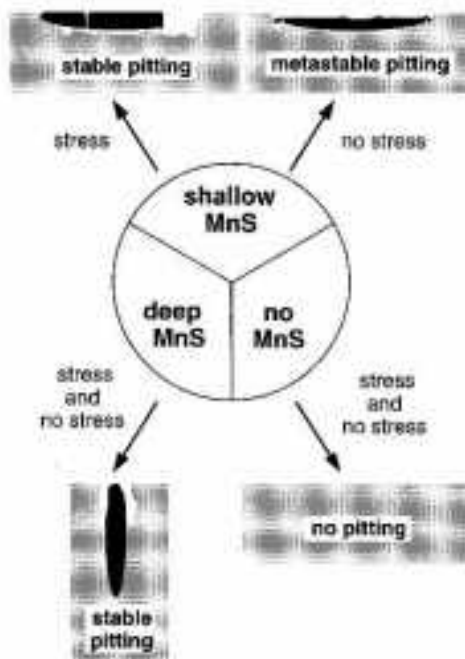


図 2-17 発生する孔食に及ぼす MnS の形状と応力の影響

2) 溶接に伴うマイクロ組織および表面状態の変化

溶接部に形成する δ -フェライトは耐孔食性に影響することが表 2-4 に示すように知られている(11)。 δ -フェライト中に Mo が偏析し、オーステナイト中の Mo が減少するので、溶着金属は母材に比較して耐食性が低下し、孔食の起点となり得る。なお溶接金属のマイクロ組織変化による耐孔食性の変化については井上の解説が詳しい(22)。また炭化物の析出に起因して形成する Cr 欠乏層、いわゆる鋭敏化も耐孔食性に影響するとともに(11)、大気中での応力腐食割れの主因となっていることも知られている(23)。

表 2-4 δ -フェライト生成による耐孔食性の低下

Heat Treatment	Volume % Ferrite	Pitting Potential* (Volts vs. S.C.E.)	Corrosion Rates ^b (mdd)
1120°C/1 h	0	0.30	7.6
1345°C/0.5 h	0.55	0.19	154.0
1345°C/0.5 h + 1120°C/6 h	0	0.29	4.0

*1 M NaCl solution purged with nitrogen at 45°C.

^b10% FeCl₃ · 6H₂O + 0.1N HCl at 25°C.

そして溶接時に表面に形成する酸化物皮膜(溶接スケール)も孔食電位を低下することが知られており(24)、酸洗による除去が有効であることが報告されている(25)。マイクロ電気化学プローブを用いて 304 鋼と 316 L 鋼の溶接部を 4 つの部分 (HAZ、溶接線、溶着金属、母材) に区分して腐食挙動を検討し、マイクロ組織変化との関連を調べた報告もある(26)。

3) 表面状態

ステンレス鋼の表面状態も耐孔食性に強く影響する。前述した溶接スケールと同様に熱処理時に形成するスケールも悪影響を及ぼすので除去する必要がある(11)。酸洗や研磨が用いられるが、それらの臨界孔食電位への影響がまとめられている(25)。316 LN 鋼について表面粗さを変化させて臨界孔食電位を測定した報告もある(27)。表面仕上げ精度がよくなるにつれて不動態化処理の効果が向上する。

2.1.5 SCC 文献(28)

304 鋼組成範囲での Cl^- SCC 感受性改善の検討は、当初酸性の高温・高濃度 MgCl_2 水溶液を試験液として開始された。この成果によって開発された鋼が中性の実環境では必ずしも期待通りの成績を示さなかったことを契機として、中性環境中でのき裂発生形態・条件の解明が必要になった。

中性液中での SCC は、不動態化表面からは発生せず食孔・すきまなどの局部アノードの内壁からのみ発生する。すなわち SCC き裂の発生には

- i) 成長性局部アノードであって、再不動態化電位 E_R より高い電位において成長を継続している局部アノードが必要である。
- ii) 局部アノードの内壁では鋼のアノード溶解反応が i_w の速度で進行している。発生するき裂は i_w より大きいき裂進展速度 \dot{C} をもたねばならない。すなわち競合則 $i_w < \dot{C}$ を満たす必要がある。SCC 電位域の上限はこの競合則が決めている (図 2-18、図 2-19、図 2-20)。

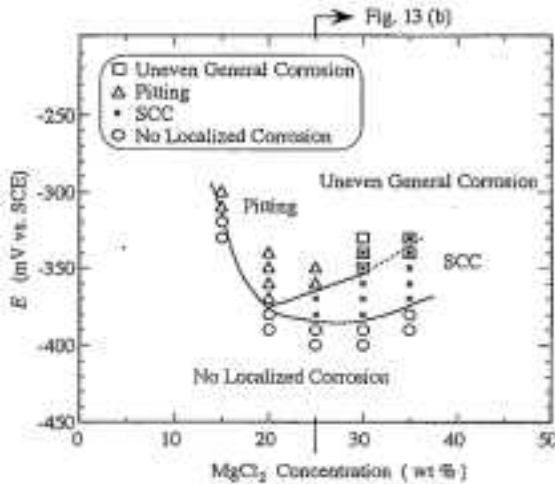


図 2-18 (a) Relation between SCC and pitting corrosion of SUS 304 stainless steel in aerated MgCl_2 solutions at 80°C (25 kg/mm^2)²⁰.

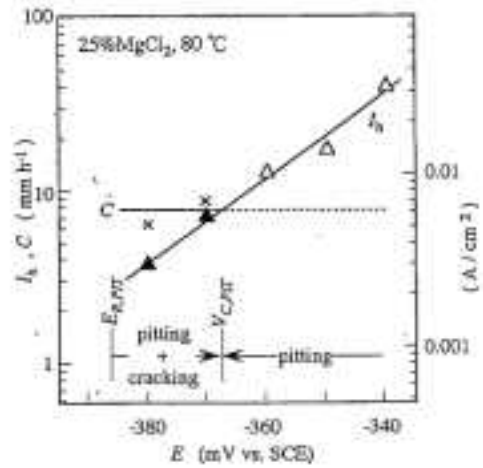


図 2-18 (b) Comparison of dissolution rate at pit-bottom, I_b , with crack growth rate, \dot{C} , against electrode potential, E .

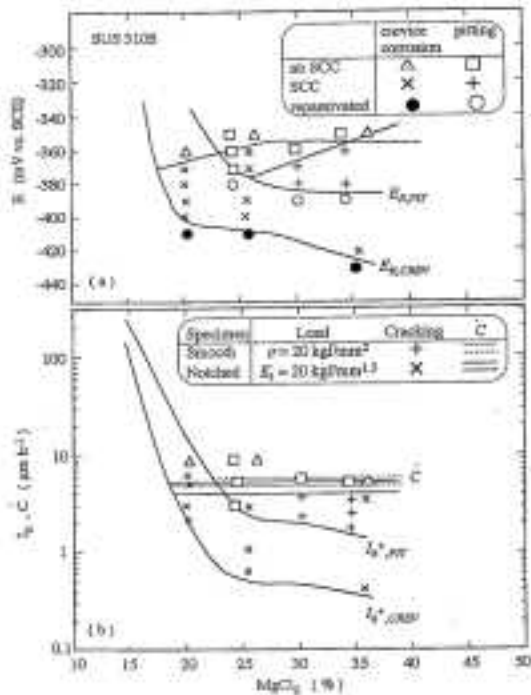


図 2-19 Comparison of SCC region for the smooth specimen with that for the notched specimen in terms of (a) electrode potential, E , and (b) rates of dissolution (I_b) or cracking (C) against MgCl_2 concentration of the solution at 80°C .

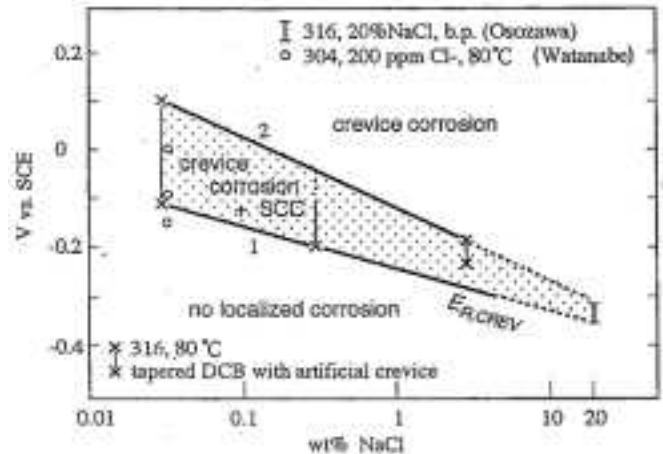


図 2-20 Localized corrosion morphology against external potential in 3, 0.3, and 0.03% NaCl solution at 80°C . SCC occurred only in the range between Lines 1 and 2 in the figure. Line 1 designates repassivation potential ($E_{R,CRIV}$) in each solution, and Line 2 designates the potential at which crack growth rate is equal to dissolution rate at the crevice bottom, which is determined by means of a nut/nut crevice.

図 2-19 の SCC 電位域 (+) $E_{R,PIT}$) の下限を決めている孔食内壁面の溶解速度 i_w の $MgCl_2$ 濃度との関係を表 2-5 に抽出した。

表 2-5 SUS 310S 鋼の局部アノード溶解速度 i_w 、80°C

$MgCl_2$ wt %	15	20	25	30	25
$i_{w,PIT}^+$ $\mu\text{m}/\text{h}$ ($i_{h,PIT}^+$)	200	20	5	2	1.6

80°Cの $MgCl_2$ 水溶液中の 310S 鋼の食孔再不動態化電位直上での局部アノード溶解速度 $i_{w,PIT}^+$ ($i_{h,PIT}^+$) は $MgCl_2$ 濃度の上昇につれ劇的に減少し、き裂進展速度 $\dot{C} \approx 5\mu\text{m}/\text{h}$ 未満となった 30、35 % 濃度で SCC き裂を発生した (図 2-19 (a) 中の「+」印)。

2.2 海洋性大気中で塩化物を付着させたステンレス鋼の腐食環境条件

2.2.1 海洋性大気の腐食環境条件の年変化 (29)

東京商船大学清水海実験実習所において、'92.3.31 から 1 年間、気温・相対湿度 RH・海塩付着量 W_s を 10 分毎に測定した。曝露台は内海（折戸湾）に面した海岸（西北西）から距離 8 m、高さ 2 m に海方向上向き 30 度に傾けて設置した。海塩付着量 W_s は Fe/Ag 対 ACM 型腐食センサ出力 I と RH とを校正表に照合して求めた。

はじめに降雨期間を算出し、I が 10 nA を超える期間を結露 (dew) 期間、残りを乾燥 (dry) 期間とした。dry 期間は I が 10 nA 未満 (Fe の腐食速度が 1.61×10^{-2} mm/y 未満) に相当する。

RH ヒストグラム (histogram、頻度または度数分布) は RH データを 5 % 間隔で区切り、その範囲内での時間 (左縦軸) または降雨期間を除いた全時間に対する割合としての頻度 (右縦軸) として表す。

図 2-21 (a) は W_s が比較的少ない '92.10 月、(b) は '92.7 月~'93.6 月の 1 年間、の結果である。(a) では RH 40 % 以下の期間はゼロ、(b) では RH 20 % 以下はゼロ、RH 20~30 %、30~40 % はともに 100 h 程度と少ない。この常温のままでは 304 鋼が発錆しない RH 20~30 %、発錆する 30~40 %、ともに非常に短い。1 年間の月毎のヒストグラムは図 2-22 に示している。

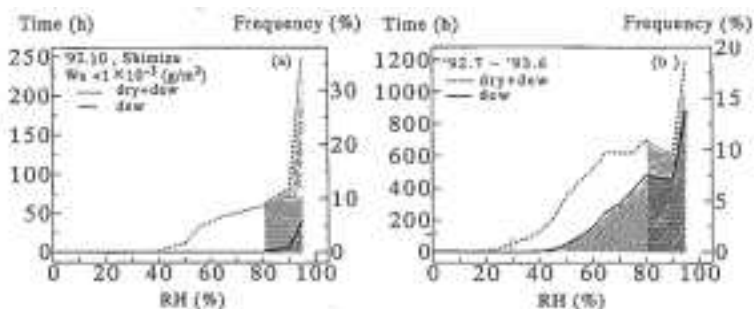


図 2-21 Time duration and frequency of dew and dry+dew against RH for a month of (a) '92.10 when the W_s was relatively small and those of one year (b) from '92.7 to '93.6. $T_{dew}(ACM)$ corresponds to the shaded area with the slanting stripes and $T_{dew}(ISO)$ corresponds to the one with the horizontal stripes.

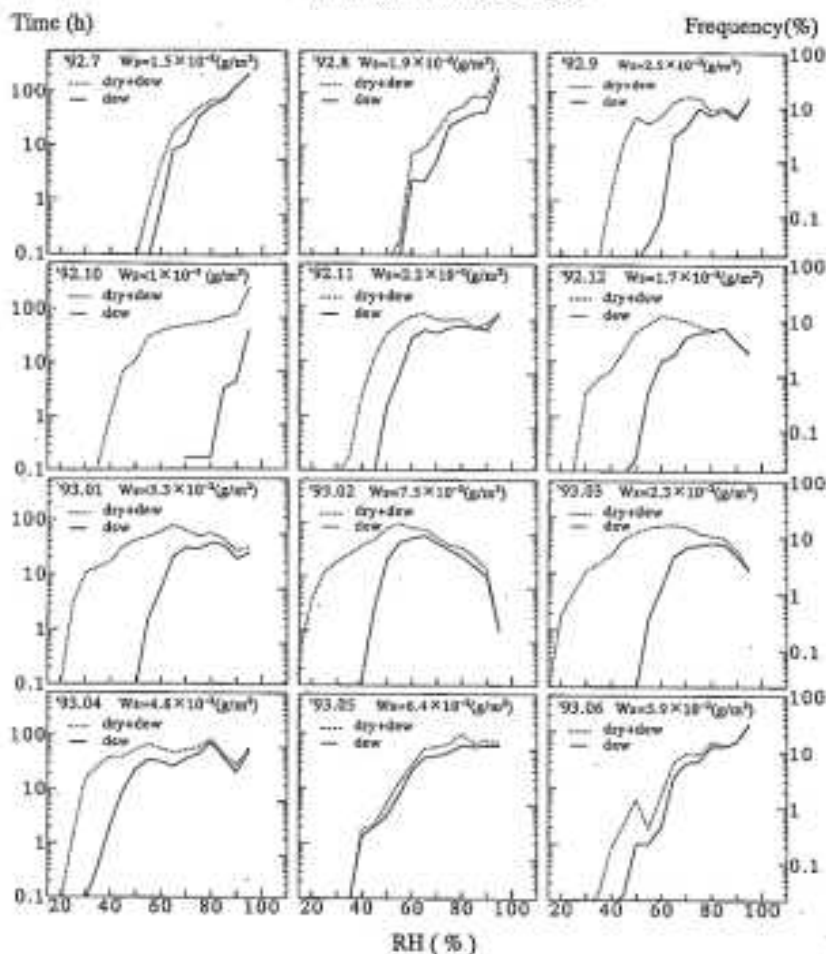


図 2-22 Monthly frequencies of dew period and of dry+dew period against RH at Shimizu from '92.7 to '93.6.

定常的な W_s データを図 2-23 に示す。清水では付着海塩が降雨により流されてもおおよそ 3 日で定常的付着量に回復する。そこで 3 日以上雨が降らない期間を検出し、その 3 日目に降の日での W_s を求めたものである。'92.10 月を除いて W_s 値は $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ g/m}^2$ ($5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ as Cl^-) にある。同様の手続きで求めた '93.2 月と '93.7 月の定常的 W_s 値を図 2-24 に示した。沖縄の 2 ヶ所と鹿児島島の 1 ヶ所と比べて清水での値はさほど低い値ではない。

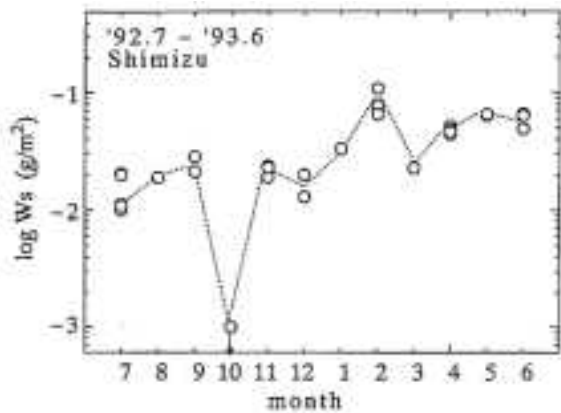


図 2-23 Monthly variation of stationary amount of sea salt, W_s , deposited on ACM sensor exposed at Shimizu.

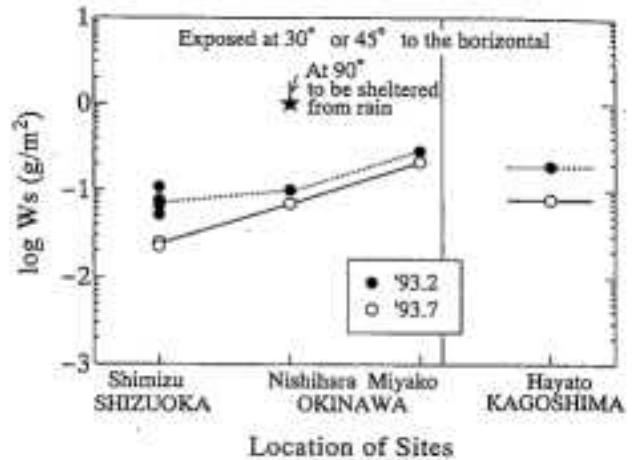


図 2-24 Stationary amount of sea salt deposited on ACM sensor exposed at various sites.

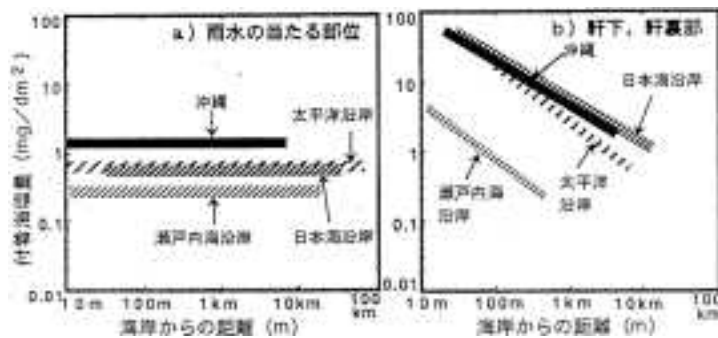


図 2-25 沿岸別の海岸からの距離と建築物への付着海塩量

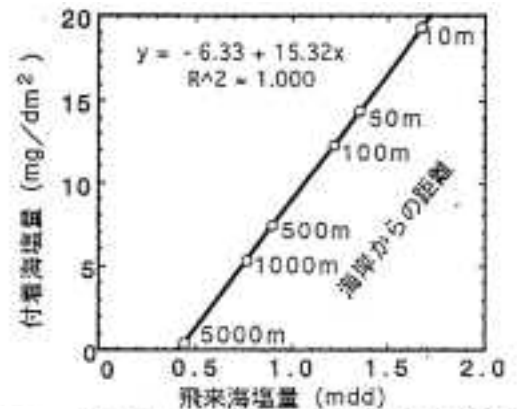


図 2-26 地上 2 m における軒裏部の飛来海塩量と付着海塩量の関係 (沖縄)

さらに広い地域での海塩付着量 W_s データがある (30)。

図 2-25 (b) によれば雨水の当たらない部位で海岸からの距離 10m の地点では瀬戸内を除くわが国の沿岸で W_s は 100 mg/dm^2 (10 g/m^2) である。また沖縄の地上 2 m における同様の部位における W_s の飛来量との関係は $W_s \text{ (g/m}^2\text{)} = -0.65 + 1.53 \text{ [飛来量 (mdd)]}$ で表され、海岸から 10 m の距離にある地点では飛来量 1.7 mdd ($\text{mg/dm}^2/\text{day}$) で W_s は 19 mg/dm^2 (1.9 g/m^2) になる (図 2-26)。

また日本ウエザリングテストセンターでは銚子暴露試験場および宮古島試験場での環境条件データ、月平均ならびに年平均値を長期間にわたり測定・報告している(31)。最近では全国 25 個所の暴露地点での 2~5 年間のデータがある。

世界的にみると、ISO の TC156 委員会 WG4 (大気腐食試験) 世界 14 カ国、52 地点での 1986 年から 8 年間に及ぶ国際共同暴露試験(ISO CORRAG Program)が最も大規模であり、4 種類の標準金属試験片の暴露とともに環境因子として気温、相対湿度、降水量、ぬれ時間、 SO_2 濃度または付着量、海塩粒子付着量の月ごとの測定を報告している(32)。日本も本プログラムに参加し、国内 4 ヶ所、銚子、東京新宿、大井川沖、沖縄の暴露地点を提供した。

この他にも米国ノースカロライナ州 Kure Beach 暴露場の 2 ヶ所 (海辺から 25 m と 250 m 地点) で 38 年間飛来海塩粒子と他の環境因子をモニタリングした報告がある(33)。

2.2.2 海洋性大気環境での発錆 (34)

東京商船大学清水臨海実験実習所内の6地点で、RHと W_s とを10分間毎に測定しつつ、1~2ヶ月経過後の発錆の有無を調べ、同様の調査を7期間実施した。これらを総合して、304鋼の発錆はRH43%以下かつ W_s 4×10^{-2} g/m²以上で起こることがわかった(図2-27、表2-6)。

表2-6 Determined rusting conditions in terms of W_s and RH. A steel rusted under W_s above W_s^* and RH below RH^* .

Type of steels	$W_s^*(g/m^2)$	RH*(%)
410	5×10^{-3}	45
22Cr-0.8Mo	5×10^{-4}	38
430	4×10^{-2}	43
304	4×10^{-2}	43

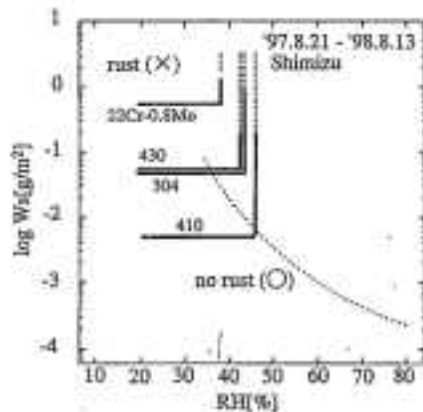


図2-27 Rusting conditions for the four type of stainless steels in terms of W_s and RH. The dashed curve shows the critical RH above which the ACM sensor has a output larger than 0.1 nA.

電気化学インピーダンス測定を用いて、同様な304鋼と430鋼が発錆する臨界相対湿度および臨界MgCl₂濃度を調べた報告もある(35)。

ステンレス鋼の1980年以前の国内外の大気暴露による発錆および食孔の深さについては、遅沢の解説にまとめられている(36)。前出の米国ノースカロライナ州Kure Beach暴露場での各種ステンレス鋼の60年に及ぶ暴露試験継続結果の報告では光沢と表面粗さ測定が腐食による影響を評価するよい手段であることが指摘されている(37)。また最近ではスウェーデンの2都市での304L鋼を7ヶ月暴露して表面状態の変化に関する報告がある(38)。

大気中でのステンレス鋼発錆の促進試験法として、人工海水を試験片上に一定量散布し、その後絶対湿度一定で乾湿繰り返し試験を行う文献(39)に関連した試験法がISO規格として発行されている(40)。またインパクトを使ってサイズの小さな液滴形成法(50nm~2mm直径)を提案している報告もある(41)。

2.2.3 海洋性大気環境での孔食 (42)。

兵庫県赤穂市の海から約 150 m の距離にある地点で 1978 年～1988 年に実施された。曝露試片は 100 mm×150 mm で、これを 25 mm×20 mm の 20 ケの単独区画に分割し、単位区画ごとの最大孔食深さを測定してゲンベル分布で整理し、再帰期間を 30 として求めた、試験片上に発生する可能性のある最も深い食孔深さ D_1 を推定した。この深さの t_1 年後の値は図 2-28 に示され、次のようにまとめられた。

$$D_1 = 10^a t_1^{0.6} \quad \text{ここに } a = 2.24 - 0.056 Y_1$$

$$Y_1 = [\text{Cr}] + 0.16 [\text{Ni}] + 1.81 [\text{Mo}]$$

$$\div [\text{Cr}] + 2 [\text{Mo}]$$

304 鋼 ($Y_1 = 19.3$) では $t_1 = 10, 50$ 年後に D_1 はそれぞれ 58、150 μm となる。

(43) ではさらに多くの地域に本式が適用しうるようにしている。

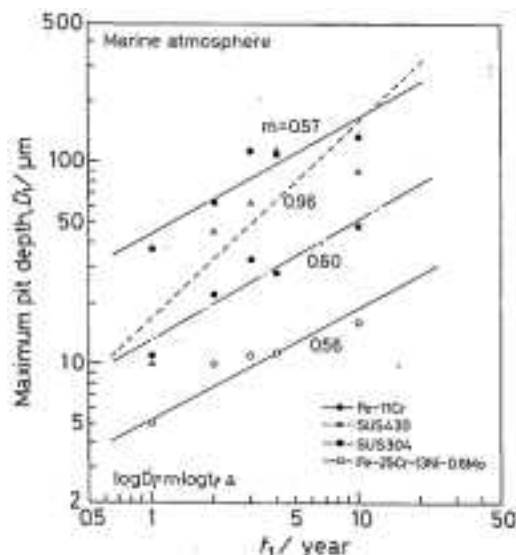


図 2-28 Dependence of the exposure time on the maximum pitting depth of the stainless steels exposed to the marine environment.

日本各地 10 ケ所での 10 年間大気暴露試験における 316L 鋼、304 鋼、434 鋼、430 鋼の孔食深さデータでは工業地帯の方が海岸地帯より最大孔食深さが大きいという報告がある。ここでは鋼種よりも腐食環境の影響の方が強く、表面仕上げの影響は小さいとされている(44)。

パナマ運河での 410 鋼、430 鋼、301 鋼、321 鋼、316 鋼の 16 年間の暴露では、いずれの鋼種でも 127 μm 以下の食孔のみしか観察されていない(45)。これは米国ノースカロライナ州 Kure Beach 暴露場での 300 番台ステンレス鋼の 15 年間暴露試験結果でも同様である(37)。同試験場での 29 年間の大気暴露試験では、25 m 地点でスポット溶接したほとんどの 200~400 番シリーズのステンレス鋼に 100 μm 以上の深さの食孔が発生している(46)。同様に同試験場での 15 年間および 26 年間の暴露試験ではスポット溶接で著しい孔食と粒界腐食の発生がみられている(47, 48)。またアーク溶接では溶接部と HAZ にさび/変色が著しかった。しかしエリクセンカップで変形させた試験片では SCC 破損はみられなかった(48)。

2.2.4 発錆・孔食発生に必要な海塩付着量および臨界湿度 (49)

武藤らは標記について図 2-29 の関係を与えている。この図の縦軸は Cl^- の質量モル濃度 (molality, mol Cl^- /kg H_2O)、 $m(\text{Cl}^-)$ であり、飽和溶解度 (飽和溶液 100 g 中に含まれる無水塩化物の質量 M/g) との関係は次式で与えられる。

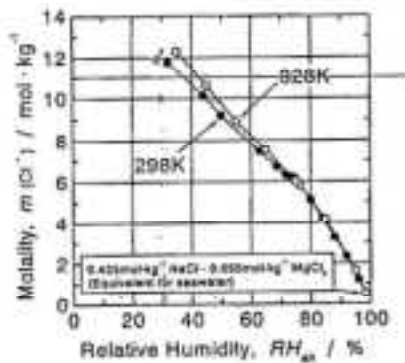


図 2-29 Relationships between equilibrium of Cl^- ions and relative humidity at 298 K (a) and 328 K (b).

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{M}{100-M} \times \frac{2000}{95.21}$$

ここに 95.21 g/mol は MgCl_2 の式量。

$$M(\%) = 100 \left[\frac{2000}{95.21} \cdot \frac{1}{m(\text{Cl}^-)} + 2 \right]$$

図 2-29 で RH が 32 % を下まわると、データプロットがなくなるがこれはそれまで溶解していた (実際には付着物としての) MgCl_2 が析出しきり乾ききってしまうことを意味する。この RH での $m(\text{Cl}^-) = 12 \text{ mol/kg}$ は上式によって $M = 36.4\%$ に換算されるが、化学便覧では 35.5 % である。

また (34) で求められた 304 鋼発錆の上限 RH 43 % に対応する $m(\text{Cl}^-) = 10 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ は同様に $M = 32.2\%$ に相当する。これ以上の RH では Cl^- 濃度が低下して発錆をおこさないであろう。22Cr-0.8Mo 鋼の RH 38 % は 11 mol/kg H_2O とすると 34.4 % で 304 鋼より高い^{注)}。より高温での M データ (化学便覧 1993 年版) は下記のように図 2-29 に照合した $m(\text{Cl}^-) \cdot \text{RH}$ を示す。

M と m との関係

温度 (°C)	25	30	40	50	60	70	80
M (%)	35.5	35.8	36.5	37.2	37.9	39.8	42.3
m (Cl^-)	11.6	11.7	12.1	12.4	12.8	13.8	15.4

水溶液中に浸漬した条件下で 304 鋼は 80°C・25 % 以上の MgCl_2 液で SCC をおこしたが、310S 鋼の SCC には 80°C で 30 % 以上の MgCl_2 液が必要であった (28)。溶解度限付近の MgCl_2 液は SCC 発生のための濃度条件を備えているといえることができる。

注) 発錆に必要な下限海塩付着量 W_s^* も 22Cr-0.8Mo 鋼は 304 鋼より高い。 W_s の増加は水膜の厚さ・拡がりの増加、溶液の導電率の上昇を通じて有効カソード面積を広げ アノード反応を大きくする働きをもつと想われる。

2.2.5 低湿度でのピット成長度合と高湿度切替え後の成長継続

Fe-Ag 対 ACM 型腐食センサの基板を Fe から 430 ステンレス鋼に替えた 430-Ag 対センサを用いて、 MgCl_2 液滴 ($1.25 \times 10 \text{ g/m}^2 \text{ Cl}^-$) を付着させ RH 30~90 % でのセンサ出力を調べた (50)。

一定の RH に保つ場合は 30、50 と 70 % では 10 nA 以上の出力を 700 min 以上保ったが、RH 80 と 90 % では測定下限界以下の出力しかえられなかった (図 2-30)。この結果をピット深さを加えて整理した図 2-31 によると、センサ出力の増大は深いピットに対応して RH 70 % では 55 μm 深さのピットがえられたが、RH 80 % では微小 ($\sim 5 \mu\text{m}$) であった。

図 2-32 の (a) では MgCl_2 液滴を付着させて RH を 40 % から段階的に上げてゆくと出力も増大したが、80 % 以降 RH を低下させると出力は急にゼロになってしまい、もう一度 RH の上昇と低下を繰り返しても出力はゼロのままであった。同 (b) で海水液滴を付着させて RH をはじめ 50 % に上げたときは有意な出力をえたが つぎに 90 % に上げると、直ちにゼロ出力になり、以降 50 % → 90 % を繰り返しても出力はゼロのままであった。

ところがRH 90% 下にもちきたしたとしてもピット成長が継続する場合もあり、それはあらかじめより大きく成長させたピットにとって可能になる (図 2-33 a、図 2-33 b)。継続的検討が必要な研究課題であろう。

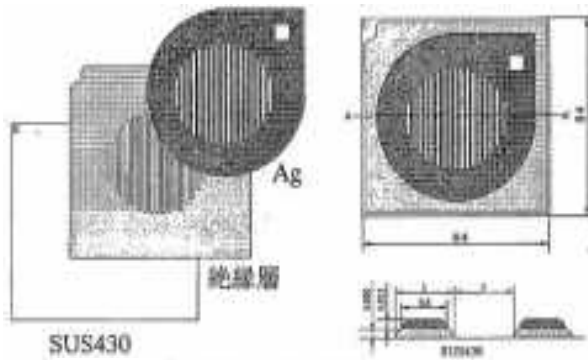


図 2-30 SUS430-Ag/ACM型腐食センサの概略図

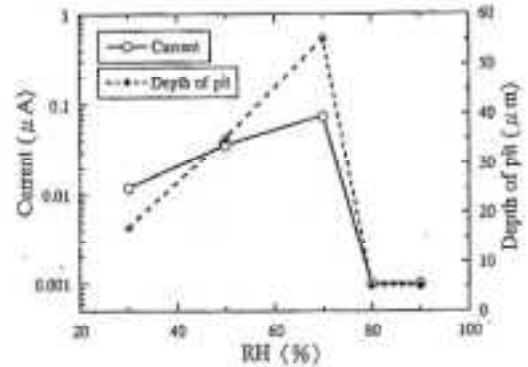


図 2-31 相対湿度と腐食電流および孔食深さの関係

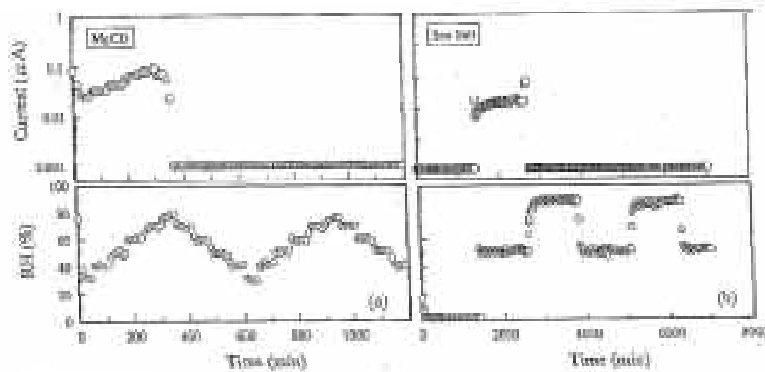


図 2-32 (a) MgCl₂の溶液 (b) 高湿度の場合

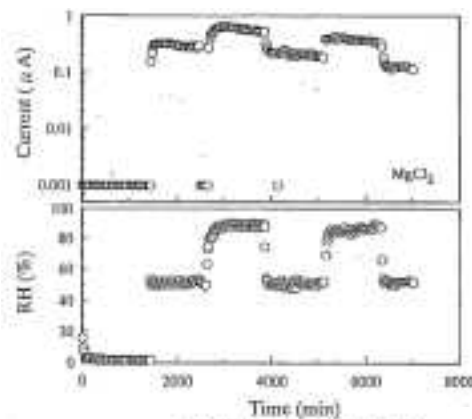


図 2-33 a センサ出力が継続する場合

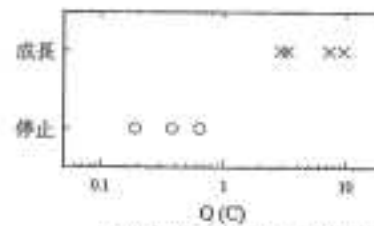


図 2-33 b 高湿度における成長可能条件

ステンレス鋼表面に塩化物水溶液液滴を形成し、温度や湿度を変化させて発錆・孔食発生・成長過程を検討した研究が数多く行われている。武藤等は0.4 mlの0.87 mol/kg~5.79 mol/kgのMgCl₂水溶液の液滴を430, 444, 304, 316鋼表面に形成し、相対湿度の変化により液滴の濃度が変化することを利用して孔食の発生と液滴濃度（相対湿度）の関係を調べた(51)。そして耐食性の高いステンレス鋼ほど孔食が発生する液滴濃度が高いことを示した。すなわち304鋼では濃度が3.53 mol/kg (RH65%以下)でないと孔食は発生しない。同様な孔食発生臨界濃度または臨界相対湿度は押川等(53)により各種ステンレス鋼で、また松海等(53, 54)やTsutsumiら(55)により304鋼で、またHastutyら(56)により430鋼で確認されている。

またTsutsumiら(57)は液滴下での304ステンレス鋼を0.5~50mM MgCl₂水溶液と液滴容積を変化させて、一定RH環境に暴露し、孔食発生過程を電気化学的にモニターした。液滴の直径と厚さが有効カソード面積およびアノード/カソード間距離に強く影響し、孔食発生確率および食孔のサイズを決定することを指摘している。

さらにケルビンプローブを用いたうすい水膜下での304L鋼の臨界孔食電位の測定では、臨界孔食電位が水膜の厚みに応じて変化しないことが報告されている(58)。そして孔食発生時間と乾燥時の液滴サイズの変化から孔食発生時の塩化物濃度を決定している(59)。その他ワイヤビーム電極を用いた1M NaCl水滴下の304鋼の電流分布を調べた報告もある(60)。

2.2.6 大気環境でのSCC事例

海岸付近の大気環境に設置されていたステンレス鋼製配管、塔槽類が大気側からの応力腐食割れ(Atmospheric Stress Corrosion Cracking: ASCC)を生じる事例が数多く報告されている(61, 62, 63, 64, 65, 66)。ステンレス鋼表面に形成されたうすい水膜で進行し、中性塩化物水溶液環境における粒界応力腐食割れ(Intergranular Stress Corrosion Cracking: IGSCC)と本質的に同等な機構による(67)。

保温断熱材被覆の場合には、塩化物の供給源は海塩粒子のみでなく保温材中に含有されている塩化物も供給源として問題になる。そして鋼表面での塩化物濃度と温度の関係において明確なSCC発生限界値が図2-34のように示されている(61)。

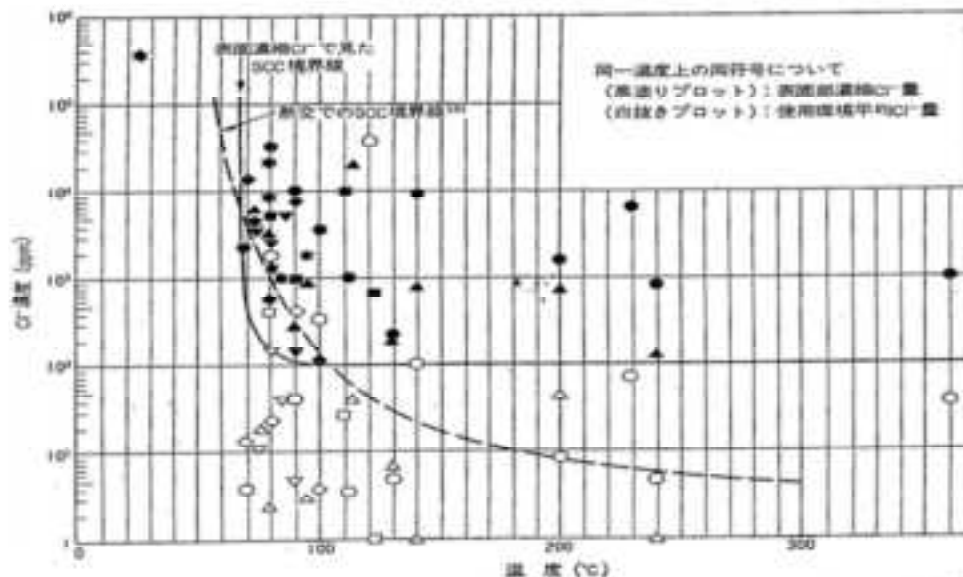


図 2-34 オーステナイト系ステンレス鋼のSCCとCl⁻濃縮度、温度の関係
(対象鋼種；SUS 304、304L、316L)

一般に鋭敏化材に発生が多くみられ、損傷解析から鋭敏化度を再活性化率で表して5%以上で実機割れが起きている(62)。しかし暴露試験結果から下限値は1%とされている(67)。

活性経路腐食機構(Active Path Corrosion: APC)によるものと考えられ、き裂発生下限界応力(σ_{th})は材料の降伏応力(σ_y)に比してきわめて低い。Takemotoらは鋭敏化304鋼の例として $\sigma_{th}=49\text{MPa}$ を報告している(68)。

しかし非鋭敏化材でもIGSCCでなく、孔食を起点としたTGSCCを生じることが報告されている(63, 64)。また鋭敏化材ではIGSCCが常温付近でも発生し、下限界塩化物濃度は100 ppmに近いことが指摘されている(64)。これに対し、非鋭敏化材ではTGSCCが主に50~150°Cで起こるとされている。

一方海洋大気暴露試験では前述にあるようにエリクセンカップ変形で非鋭敏化材は 26 年間 SCC 破損していないように(48)、そして Kure Beach 暴露場 (25m および 250m 地点)での 12 種類のステンレス鋼の 5 年間の U ベンド、3 点曲げ、方持梁 SCC 試験でも非鋭敏化ステンレス鋼の SCC は報告されていない(69)。

また同暴露場では暴露試験片でなく、暴露架台に試験片を取り付けるねじ/ナット部 (303 鋼)そして締結バンド(301 鋼)に SCC き裂発生(70)、また海水スプレー用高圧ホースコネクタ(302 または 303 鋼)の TGSCC 破損を報告している(71)。

このようにステンレス鋼を実際に大気中で使用または保存している際に ASCC を起こした事例は他にもいくつか報告されている。例えば Shah はインド沿岸で、304 鋼熱交換器シェル (冷間加工/溶接)の常温での HAZ 部の SCC の他に、非鋭敏化材と考えられる 304 L 鋼製チューブヘッドの TGSCC、そして 304 L 鋼プレートの TGSCC がいずれも 2 年間で起きていることを報告している(72)。鋼表面は日射を受けており、表面温度は 50°C 以上になっている可能性はある。

同様にインド沿岸での 3 つの非鋭敏化材の常温での ASCC 事例として、加工硬化された 304L 鋼と 304 鋼の TGSCC が報告されている(73)。気温は 25~32°C で、飛来海塩は 8~45 mgNaCl/m²/day であるが、き裂発生部はいずれも鉄粉が付着した部位であった。

この他に 304 鋼と 302 鋼温水配管の外表面からの SCC が報告されている(74)。この場合外表面に残留したはんだフラックスの存在が確認されている。種々の塩化物ならびにフラックスで表面を汚染した常温から 80°C での SCC 再現試験が実施されている。

さらに核廃棄物貯蔵用オーステナイト系ステンレス鋼容器における非鋭敏化オーステナイト系ステンレス鋼 (316L 鋼と 304L 鋼)の 50°C 以下の温度での ASCC 発生の可能性を検討した文献調査報告がある(75)。ここでは前述した文献に加えて、融雪塩による道路トンネル内の 302 鋼 (高 S グレード) 構造物の TGSCC 破損 (高塩化物濃度、大気汚染による低 pH 化)とヨーロッパでの水泳プール屋根のステンレス鋼製支持構造物の ASCC 破損 (高塩化物濃度、低 pH 化) がいずれも 50°C 以下で起きていることがまとめられている。

2.3 日本国内におけるこれまでの試験・評価

文献(76)(50°C、70°C、2週間)のSCC試験結果(表2-7)では、0.5N濃度のMgCl₂液・人工海水液滴5μlの付着下、50°C-30%RH、70°C-30と60%RH、の条件下で304鋼はSCCをおこした。同じ条件で316L鋼がSCCをおこさなかったのは人工海水70°C-60%RHのみであった。

表 2-7 U曲げ液滴付着下の試験(2週間)

	液	温度(°C)	RH(%)	304	316L
Fig. 3	NaCl	50		○	○
		70	45, 60	×(?)	○
Fig. 4	MgCl ₂	50	30	×	×
		70	30	×	×
		70	60	×	×
Fig. 7	人工海水	50	30	×	×
		70	30	×	×
		70	60	×	○

× : SCC ○ : no SCC

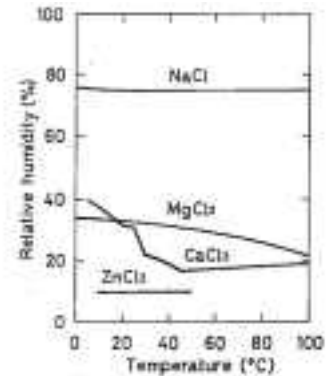


図 2-35 Equilibrium relative humidity (F_{sat})-temperature relationships of saturated chloride solutions.

NaCl液の場合、50°CではどのRHにおいても304鋼・316L鋼ともno SCCであるが。加えて70°C-45%と60%RHでも304鋼がSCCをおこしたとしているが、この温度においても飽和溶液の平衡湿度がRH76%であるとすると、それより低いRHでは乾いており水分を欠いているはずである(図2-35)。

文献(77)(RT、2年間)のSCC試験結果(図2-36)では、同上のNaCl液滴付着下にはいずれのRH下にもno SCCである。304鋼はMgCl₂液・人工海水のいずれの液滴を付着させた場合もRH30%と40%との双方でSCCをおこした。316L鋼ではRH40%でSCCをおこさなかった。

下左表：図2-36の実験結果(RT、2年間)

右表：塩種による溶解度の違い

	MgCl ₂		人工海水	
RH(%)	30	40	30	40
304	×	×	×	×
316L	×	○	○	○

温度	溶解度				
	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	ZnCl ₂	KCl
25	26.43	35.5	45.3	77.0	26.4
50	26.83	37.2	56.6	-	30.0
60	27.05	37.9	57.8	-	31.4
70*	27.3	38.8	58.6	-	32.6
80	27.54	39.8	59.5	-	33.9
RH** (25°C)	76	32	30	10	86

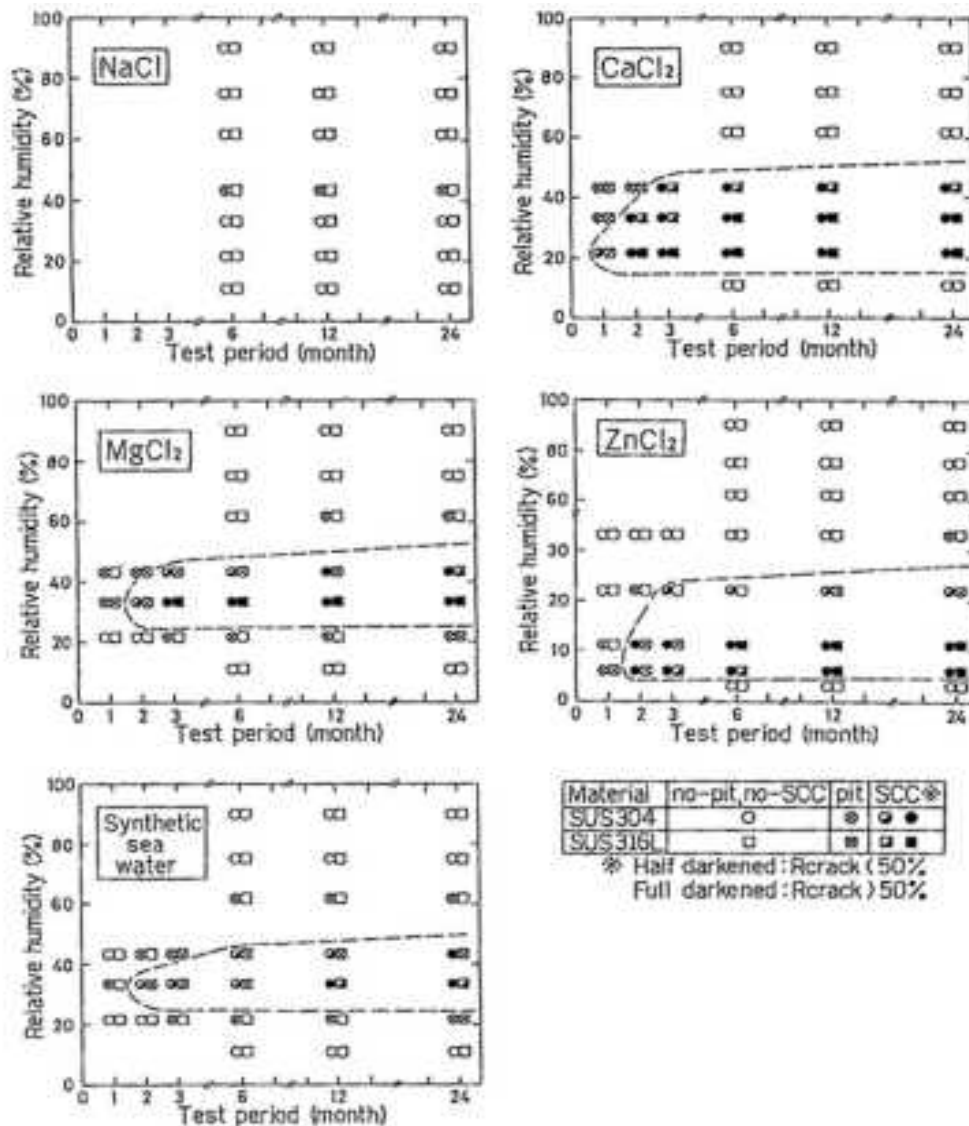


図 2-36 相対湿度が室温で各種塩化物溶液に接触したステンレス鋼の大気 SCC に及ぼす影響。

(78) (60°C、35% RH 1 ヶ月間) で開始する SCC 試験では苦汁 (4.5% NaCl + 5.2% CaCl₂ + 16.2% MgCl₂ + 8.6% KCl) の液滴を U 曲げ試片に付着させる。その結果は (79) の表 2-8 に示され 304 鋼・316 鋼とも SCC をおこした。これらの試験評価では比較材として的高级鋼を併用しながら試験片を液中に浸漬した対象に従来適用されてきた $E_{sp} - V_{C,PIT}$ 等の電位法を海洋性大気中の孔食・SCC に応用しようとしている。

表 2-8 合金種、苦汁中の孔食測定結果、および苦汁塩液試験結果

合金種	代表組成	Cr+3.36Mo	V _{c,pit} (V vs. SHE)	60°C、RH35% 苦汁塩液試験			
				発錆	孔食	SCC	電位計測
SUS304	18Cr-8Ni	18.0	0.0901	●●	●●	●●	○
耐敏化-SUS304	18Cr-8Ni	18.0	-	●●	●●	●●	○
SUS316	16Cr-12Ni-2.5Mo	34.3	0.048	●●	●●	●●	○
Alloy625	22Cr-42Ni-9Mo	31.9	0.215	●	○	○	
SUS329J4L	25Cr-8Ni-9Mo	34.9	0.807	●	●	○	
YUS270	20Cr-18Ni-6Mo	39.8	0.401	○●	○●	○○	○
YUS270 溶接継手	(溶材: Alloy625)	-	-	○	○	○	
SUS836L	23.5Cr-26Ni-6.5Mo	41.7	0.768	○	○	○	
Alloy625	22Cr-58Ni-9Mo	51.7	0.790	○	○	○	
Hastelloy-C22	22Cr-66Ni-14Mo	68.2	0.910	○	○	○	

以上の(76)～(79)は、恒温・恒湿条件下にある環境中に試験片をおくという方法でなされてきた。これらと異って(80)では恒温・恒湿条件の環境中により高温の試験片を入れてその温度を保っていく(図2-37)。

すなわち、a) 60°C・35% RHの環境(A)に液滴を付着した試験片をおく、という従来法に加えて、b) 30°C・90% RHの恒温・恒湿槽(B)中に60°Cに保った試験片(b)を入れて保持した。500h後の結果としてa)の316鋼にはSCCがおこったが、b)では発錆・SCCともおこっていなかった。

上記試験において

a)では試験片が試験開始から直ちにaAの環境条件に取り囲まれるのであるが、b)ではBの環境条件の大気が入ってきて60°C(b)に保たれている試験片表面へも近づいてゆく、加熱されつつ水蒸気圧 P_{H_2O} は一定のまま、図中ではB点から水平に右方向へ動く、の環境条件になっていく。Bの条件30°C・RH90%を30°C・RH \leq 90%の大気とした場合はより実際条件に近いと思われる、このときB、b線で囲んだ「網掛け部」左下部の大気が試験片へ接近していくと考えてよい。

(×印:(76))、(+印:(77))と(I:(81))のSCCあるいは発錆条件を図2-38に記入した。これら試験片条件へB(30°C, RH \leq 90%)の大気が接近してゆくとする。これら大気は60°C以上の記入条件にはほとんどかからないが、30、40と50°Cの記入条件にはかかる——SCCなどの可能性があることになる。

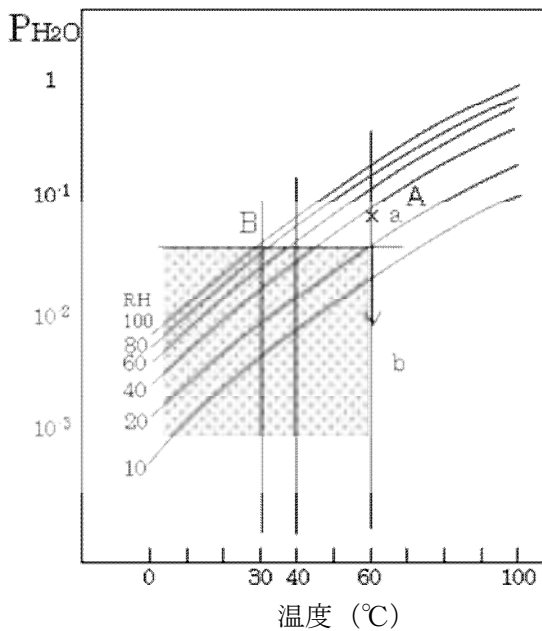


図 2-37

文献(80)の実験の特長(60°Cに保持した試片をBの環境条件においた)。

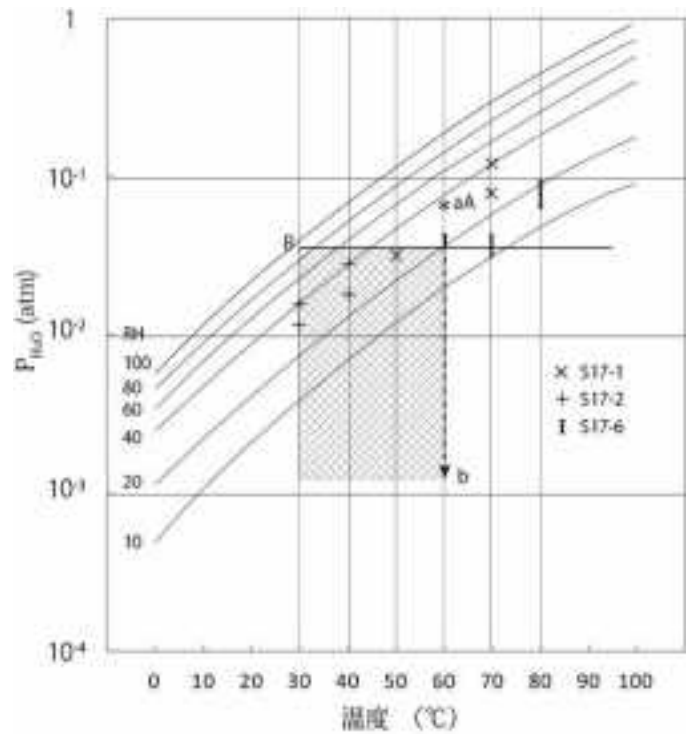


図 2-38

図2-37に、文献(76)(77)(81)の試験の置かれた環境条件を重ねて示す。

2.4 米国内におけるこれまでの試験・評価

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表面に付着（落下、dry deposit）した海塩粒子の液滴が腐食環境を形成する。

実験室試験では、海塩粒子の液滴を以下の方法で近似して付着させ形成している。

- (1) 塩化物濃度を調整した液滴を試験片に滴下する。
- (2) 塩化物を試験片表面に付着（deposit）させるために塩化物溶液を散布する。

塩化物が付着した試験片は、温度、湿度が評価条件として設定された試験槽内に保持して腐食発生を評価する。

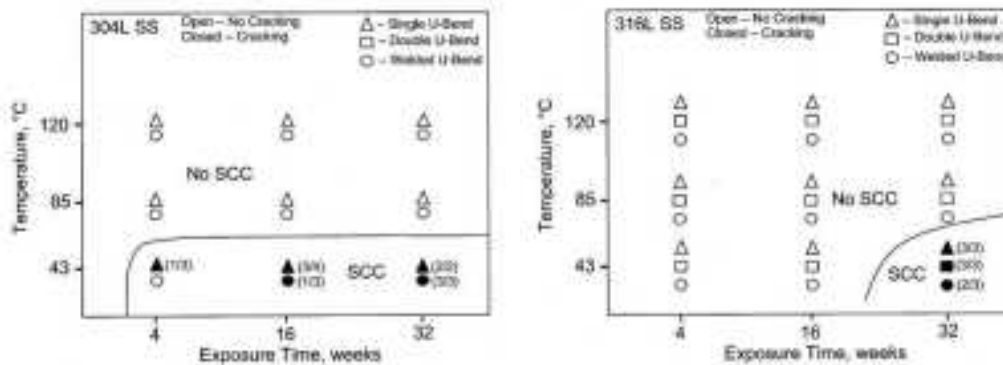


図 2-39 Type 304L および Type 316L の塩化物噴霧環における SCC 発生温度域 (82)

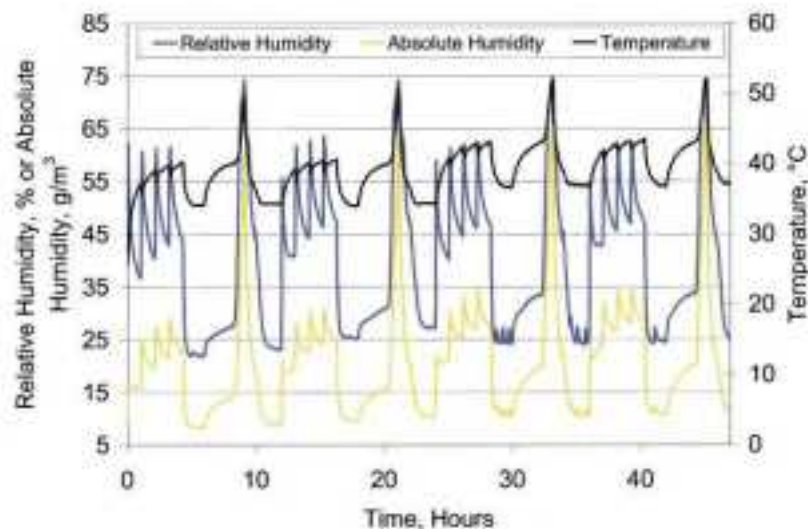


図 2-40 試験片に塩化物散布を行った後に設置した試験槽の温度および湿度の変動幅 (82)

2.2 および 2.3 に詳述した通り、実験室評価試験は国内の先行研究例が数多くあるが、米国でも同様の研究が行われてきた。米国における実験室評価試験の研究結果は、

- ・ 腐食の発生が日本国内の研究結果 (77) と同様に低温であること (図 2-39) (82)、
- ・ 相対湿度 (RH) を固定せずに、25-75% の範囲で変動する (図 2-40) (83) と腐食を発生すること、を示しており、腐食の発生が RH と温度に関連することが判った。

この結果に基づいて機構解析が行われ、塩化物の潮解によって形成される brine と含有される Cl^- イオン濃度が腐食発生を制御していることから、腐食発生は図 2-41 (84) に示す範囲にあり (82) (83) (84) (85)、腐食発生の限界温度 - 限界湿度は、ほぼ MgCl_2 の潮解点とみなせることが判った。

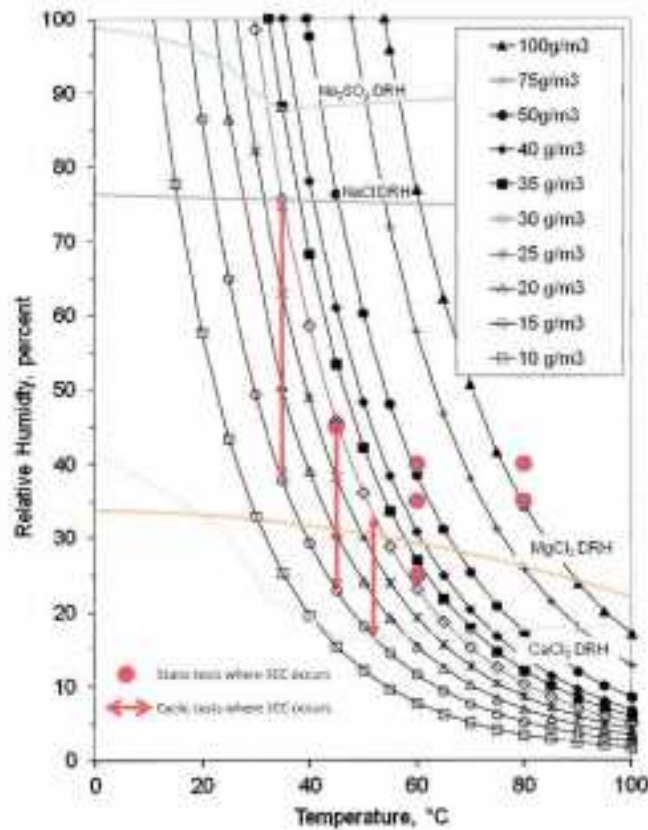


図 2-41 相対湿度—温度ダイヤグラムにおけるType 304のSCC発生域と塩化物の潮解点の関係 (84)

CaCl₂の潮解点はMgCl₂より低湿度に位置するが、海水中の含有量が低いので、実環境における腐食発生を考える場合には除外される。

図 2-42 に、塩化物溶液 (brine と想定できる) 中の Cl⁻ イオン濃度と RH、温度の関係を示した (86)。RH の上昇に伴って brine の Cl⁻ イオン濃度は減少する。

図 2-41 および 図 2-42 に基づいて、以下を提起することができる。

- ・ 温度上昇と低いRHによる brine の濃縮により腐食を誘起する Cl⁻ イオン濃度が確保される。
- ・ 限界温度を越えて、限界RHより低い状況が継続すると brine は乾燥・固化して腐食が誘起されないかまたは停止する。
- ・ RHの上昇は brine の dilution を誘導して腐食は発生しないかまたは停止する。

液滴を試験片に滴下して腐食試験を行う場合、腐食を発生する brine の含有する限界 Cl⁻ イオン濃度は、実験手法、環境設定により広い幅が報告されており、Type 304 は、3-10 mol/L 範囲にある (9) (51) (57) (59) (86)。Type 316 は、ほぼ 12 mol/L である (86)。塩化物を試験片に付着させる場合の限界付着量は、Type 304 は 0.8 g/m² (日本) (77) (87)、または 0.1 g/m² (米国) (84) (88) である。先に述べた brine の含有する限界 Cl⁻ イオン濃度：10 mol/L を腐食面の面積：90 mm² に均一に付着したとすると、付着量は約 360 g/m² となり (86)、上記の限界付着量：0.8 g/m² とは大きな隔たりがある。

塩を付着させて潮解により brine を形成し、腐食環境を形成する場合と、液滴を滴下して腐食を発生する場合との限界塩化物量の大きな差異をどのように説明すべきであろうか。

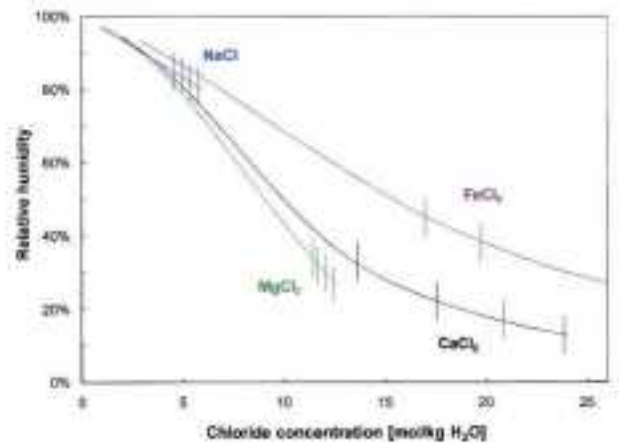


図 2-42 種々の塩化物の相対湿度と平衡する溶液中の Cl⁻ イオン濃度 の関係(85)、図中の縦軸は溶解限を示し、左から、20, 30, 40, 50°C

引用文献(2章)

- (1) 第2章局部腐食、(社)腐食防食協会編 腐食防食ハンドブック、p.57-68 (2000)
- (2) 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講演集 p.311-314 (2007)
- (3) 腐食防食協会編、3.2 孔食、すきま腐食、「材料環境学入門」、丸善(1993) , pp.29-36.
- (4) 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.
- (5) 石原靖子、元田慎一、鈴木揚之助、辻川茂男、自然海水中で貴化したステンレス鋼自然電位に及ぼす環境条件の影響、材料と環境, 44(1995) 355 - 363.
- (6) 明石正恒、ステンレス鋼のMICについて、第114回腐食防食シンポジウム資料、腐食防食協会(1997) pp.109-118.
- (7) A. J. Sedriks、4. pitting 4.5 Effects of the environment、“Corrosion of stainless steels”, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc. (1996), pp. 147-162.”
- (8) D.S. Dunn, G.A. Cragnolino, N.Sridhar, Localized corrosion initiation, propagation and repassivation of corrosion resistant high-level nuclear waste container materials, Corrosion/1996, Paper No.97 (1996), NACE
- (9) R.P.Vera Cruz, A.Nishikata, T.Tsuru、Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments、Corrosion Science.Vol.40. Issue1. p125. (1998)
- (10) A. J. Sedriks、4. pitting 4.3 Effects of composition、“Corrosion of stainless steels”, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc. (1996), pp. 112-125.
- (11) A. J.Sedriks、4. pitting 4.3 Effects of microstructure、“Corrosion of stainless steels”, 2nd ed., John Wiley & Sons. Inc. (1996), pp. 125-146.
- (12) E. G. Webb, R. C. Alkire、Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel I.electrochemical microcell measurements、J. Electrochem. Soc., 149 (2002), B272-B279.
- (13) I. Muto, Y. Izumiyama, N. Hara、Microelectrochemical measurements of dissolution of MnS inclusions and morphological observation of metastable and stable pitting on stainless steel、J. Electrochem. Soc.. 154 (2007). C439-C444.
- (14) I. Muto, D. Ito, N. Hara、Microelectrochemical investigation on pit initiation at sulfide and oxide inclusions in Type 304 stainless steel、J. Electrochem. Soc., 156 (2009), C55-C61.
- (15) T. Sutter, E. G. Webb, H. Boehni, R. C. Alkire、Pit initiation on stainless steels in 1 M NaCl with and without mechanical stress 、J. Electrochem. Soc., 148 (2001), B174-B185.
- (16) E. G. Webb, R. C. Alkire、Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel II. Detection of local pH, sulfide, and thiosulfate、J. Electrochem. Soc., 149 (2002). B280-B285.
- (17) J. O. Park, S. Marsh, H. Boehni、Effects of temperature and chloride concentration on pit initiation and early pit growth of stainless steel、J. Electrochem. Soc., 149 (2002), B34-B39.
- (18) E. G. Webb, T. Sutter,R. C. Alkire、Microelectrochemical measurements of the dissolution of single MnS inclusions, and the prediction of the conditions for pit initiation on stainless steel、J. Electrochem. Soc.. 148 (2001). B186-B195.
- (19) E. G. Webb, R. C. Alkire、Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel III. Mathematical model、J. Electrochem. Soc., 149 (2002), B286-B298.
- (20) P.Schmuki, H.Hildebrand, A.Friedrich, S.Virtanen, The composition of the boundary region of MnS inclusion in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion, Corrosion Science, Vol.47. Issue5. p1239. (2005)

- (21) D.E.Williams, M.R.Kilburn, J.Cliff, G.I.N.Waterhouse, Compositional changes around sulfide inclusion in stainless steels, and implication for initiation of pitting corrosion, *Corrosion Science*, Vol.52, Issue11, p3702. (2010)
- (22) 井上裕滋、海水中でのステンレス鋼溶接金属の選択腐食、*材料と環境*, 41 (1992) 833-835.
- (23) 中原正大、尾崎敏範、Q & A オーステナイトステンレス鋼の大気側からのSCC発生の特徴と原因、*Zairyou-to-Kankyo*, 40, 363-364 (1991)
- (24) 東茂樹、幸英昭、村山順一郎、工藤起夫、ステンレス鋼の耐食性に及ぼす溶接スケールの影響、*材料と環境*, 39 (1990) 603-609.
- (25) 塩原国雄、ステンレス鋼の前処理表面と腐食試験、*腐食防食協会*(1979)
- (26) C.Garcia, F.Martin, P.de Tiedra, Y.Blanco, M.Lopez, Pitting corrosion of welded points of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell, *Corrosion Science*, Vol.50, Issue1,
- (27) S. Girija, K. Mudali, R. K. Dayal, B. Raj, Surface protection of Type 316LN in neutral chloride solution, *Materials Performance*, January (2009), 70-74.
- (28) 辻川茂男、オーステナイトステンレス鋼の塩化物応力腐食割れにおけるすきま腐食の役割、*材料と環境*, 47, 2~14 (1998)
- (29) 元田慎一、ほか7名、ACM型腐食センサで測定した海洋性大気腐食環境条件の年変化、*材料と環境*, 44, 218-225 (1995)
- (30) 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*, p.17-20 (2000)
- (31) (財)日本ウエザリングテストセンター調査研究委員会、[VI] 環境因子、「材料の耐候性データ集 CD-ROM版」、(財)日本ウエザリングテストセンター (2007).
- (32) D. Knotkova, K. Kreislova, S. Dean, Eds., 3. Results 3.1 Environmental data, "ISOCORRAG International atmospheric exposure program: Summary of results", *ASTM Data Series 71*, ASTM International (2010), pp.10-15.
- (33) B. S. Phull, S. J. Pikul, R. M. Kain, "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
- (34) 元田慎一、篠原正、鈴木揚之助、辻川茂男、海洋性大気に曝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, 162-169 (2001)
- (35) 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.
- (36) 遅沢浩一郎、ステンレス鋼の耐候性、*防食技術*, 29 (1980), 403-409.
- (37) R.M.Kain, B.S. Phull, S.J. Pikul, 1940 'till now - long term atmospheric corrosion resistance of stainless steel and other nickel containing alloys, "Outdoor Atmospheric Corrosion", *ASTM STP 1421*. H.E. Townsend. Ed. American Society for Testing and Materials International (2002) 343
- (38) D.Wallinder, I.Odenevall Wallinder, C.Leygraf, Influence of surface treatment of Type 304L stainless steel on atmospheric corrosion resistance in urban and marine environments, *CORROSION*, Mar.(No.3). Vol.59. p220 (2003)
- (39) 武藤泉、杉本克久、屋外大気腐食環境のモデリングとそれに基づく定露点型サイクル腐食試験法の開発、
- (40) 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
- (41) D. de la Fuente, 他4名, Methods for salt contamination of steel corrosion products: A characterization study, *Materials and Corrosion*, 58 (2007) 781 - 787.

- (42) 武藤 泉、佐藤栄、伊藤 叡、海浜環境におけるステンレス鋼の孔食進展挙動と耐穴あき性評価法、*材料と環境*、42、714-720 (1993)
- (43) 住宅の腐食・防食 Q&A、丸善、p.223-224 (2004) (社)腐食防食協会編
- (44) 腐食防食協会編、5章 環境 5.2 大気腐食、「材料環境学入門」、丸善(1993) , pp.161 - 164.
- (45) Charles R. Southwell, J.D. Bultman, Allen L. Alexander , *Corrosion of Metals in Tropical Environments - Final Report of 16-Year Exposures*, *Materials Performance*, July (No.7), p9, (1976)
- (46) 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
- (47) J. R. Kearns, M. J. Johnson, P. J. Pavilk, J. R. Kearns, M. J. Johnson, P. J. Pavilk, "Degradation of Metals in the Atmosphere", ASTM STP 965, S. W. Dean, T. S. Lee, Eds., American Society for Testing and Materials (1988) 35 - 51.
- (48) E. A. Baker, T. S. Lee, Long-term atmospheric corrosion behavior of various grades of stainless steel, "Degradation of Metals in the Atmosphere", ASTM STP 965, S. W. Dean, T. S. Lee, Eds., American Society for Testing and Materials (1988) 52 - 67.
- (49) 武藤 泉、杉本克久、屋外大気腐食環境のモデリングとそれに基づく定露点型サイクル腐食試験法の開発、
- (50) 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回腐食防食討論会講演集 p.437-440 (1995)
- (51) 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.
- (52) 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.
- (53) 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、
- (54) 松海光帆子、西方篤、水流徹、乾燥過程におけるステンレス鋼の孔食発生の限界塩化物イオン濃度と水膜厚さのモニタリング、第47回材料と環境討論会予稿集、A-112 (2000)、37-38.
- (55) 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.
- (56) S. Hastuty, A. Nishikata, T. Tsuru, Pitting corrosion of type 430 stainless steel under thin chloride solution droplet, *Corrosion Science*, 52 (2010), 2035-2043.
- (57) 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.
- (58) G. S. Frankel, 他6名、Potential control under thin aqueous layers using a Kelvin probe, *Corrosion Science*, 49 (2007), 2021-2036.
- (59) B. Maier, G. S. Frankel, Pitting corrosion of bare stainless steel 304 under chloride solution droplet, *J. Electrochemical Soc.*, Vol.157, Issue 10, c302 (2010)
- (60) Y. Wang, W. Wang, Y. Liu, L. Zhong, J. Wang, Study of localized corrosion of 304 stainless steel under chloride solution droplets using the wire beam, *Corrosion Science*, Vol.53, Issue9, p2963, (2011)
- (61) 大久保勝夫、保温断熱材による応力腐食割れ、*防食技術*, 30, 705-715 (1981)
- (62) 中村寿和、山本勝美、賀川直彦、海塩粒子を含む大気中でのオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ、
- (63) 梅村文夫、松倉伸二、中村英之、川本輝明、ステンレス鋼の常温大気中応力腐食割れに関する暴露試験結果と実験室的検討、*Boshoku Gijutsu*, 36, 571-577 (1987)

- (64) 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、Boshoku Gijutsu,37, 30-33
- (65) 笠原晃明、小向茂、オーステナイト系ステンレス鋼の海塩粒子応力腐食割れの表面処理による防止法の実験室的評価、防食技術、34 (1985), 355-357.
- (66) 中原正大、高橋克、ステンレス鋼の外表面応力腐食割れ事例、防食技術、35 (1986), 467-470.
- (67) 湿潤大気応力腐食割れ(ASCC)、腐食・防食ハンドブック 腐食防食協会編,p 105 善株式会社
- (68) M. Takemoto,T. Shinohara,M. Shirai,T. Shinogaya、External stress corrosion cracking (ESCC) of austenitic stainless steel、Materials Performance, June (1985), 26.
- (69) K.L.Money, W.W.Kirk、Stress corrosion cracking behavior of wrought Fe-Cr-Ni alloys in marine atmosphere、Materials Performance,July(No.7), p28 (1978)
- (70) R.M.Kain、Marine atmospheric stress corrosion cracking of austenitic stainless steels、Materials Performance,Dec.(No.12), p60,(1990)
- (71) R. M. Kain、Ambient temperature SCC of stainless steel in high-pressure hose connectors、Materials Performance, March (2000), 96.
- (72) B. K. Shah, P. K. Rastogi, A. K. Sinha,P. G. Kulkarni、Failures of austenitic stainless steel components during storage、Materials Performance, April (1993), 65-67.
- (73) J.B.Gnanamoorthy、Stress corrosion cracking of unsensitized stainless steels in ambient-temperature coastal atmosphere、Materials Performance,Dec.(No.12), p63,(1990)
- (74) J.E.Truman, K.R.Pirt、A note on the corrosion produced under deposit of chlorides on austenitic stainless steel、Corrosion Science, Vol.17, Issue1, p71 (1977)
- (75) R. Smart,C. C. Naish,A. M. Pritchard、Corrosion principles for the assessment of stainless steel radioactive waste containers、SA/EIG 14924/C010 (2006).
- (76) 庄司三郎、大中紀之、古谷保正、齊藤 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)
- (77) 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、92-97 (1989)
- (78) 中山 元、平野 隆、小林俊二、酒井忠嗣、加熱を受ける海塩粒子付着環境下の密封容器用金属材料の耐食性におよぼす合金種依存性の検討、第48回材料と環境討論会講演集、p.143-146 (2001)
- (79) 中山 元、平野 隆、小林俊二、酒井忠嗣、海塩粒子環境下の加熱を受けるステンレス合金の耐SCC感受性におよぼす合金種依存性、および溶接の影響、第49回材料と環境討論会講演集、
- (80) 中山 元、藤原寛明、加熱を受ける金属容器の温度勾配環境下での湿潤大気応力腐食割れ感受性、第51回材料と環境討論会講演集、p.195-196 (2004)
- (81) 谷 純一、新井 拓、黛 正巳、中間貯蔵用ステンレス鋼の大気中塩化物SCC評価、第51回材料と環境討論会講演集、p.191-194 (2004)
- (82) L.Casares, T.S.mintz, M.M.Bayssie、Atmospheric stress corrosion cracking susceptibility of welded and unwelded 304, 304L, and 316L austenitic stainless steels commonly used for dry storage containers exposed to marine environments. U.S.NRC NUREG/CR-7030 (October. 2010)
- (83) T.S.Mintz, L.Casares,D.S.Dunn, M.Bayssie、Atmospheric salt fog testing to evaluate chloride induced stress corrosion cracking of Type 304, 304L, and 316L stainless steel、CORROSION/2010.Paper No.10232. (2010). NACE.
- (84) T.S.Mintz, X.He,L.Miller, R.Pabalan, Y-M.Pan, L.Casares, G.Oberson, D.Dunn、Coastal salt effects on the stress corrosion cracking of type 304 stainless steel、CORROSION/2013, Paper No.02494,

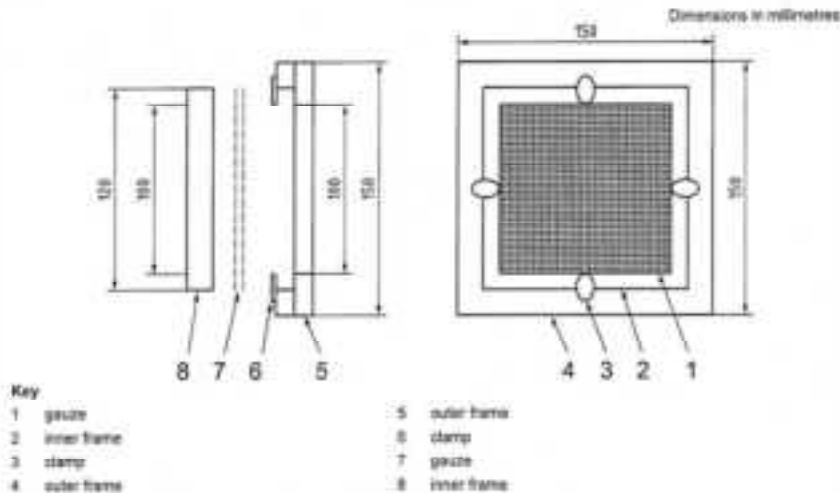
- (85) T.S.Mintz, D.S.Dunn, 、 Atmospheric chamber testing to evaluate chloride induced stress corrosion cracking of Type 304, 304L, and 316L stainless steel, 、 CORROSION/2010, Paper No.10232, (2010),
- (86) T.Prosek, A.Iverson, C.Taxen, 、 Low temperature stress corrosion cracking of stainless steels in the atmosphere in presence of chloride deposits, 、 CORROSION/2008. Paper No.08484. (2008).
- (87) 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—、
電力中央研究所研究報告 : N10035. 平成23年5月.
- (88) G.Oberson, D.Dunn, T.Mintz, X.He, R.Pabalan, L.Miller, 、 US NRC-Sponsored Research on stress corrosion cracking susceptibility of dry storage canister materials in marine environments-13344, WM2013 Conference, February 24-28, Phoenix, Arizona, USA. 、

3 海塩粒子の落下と付着

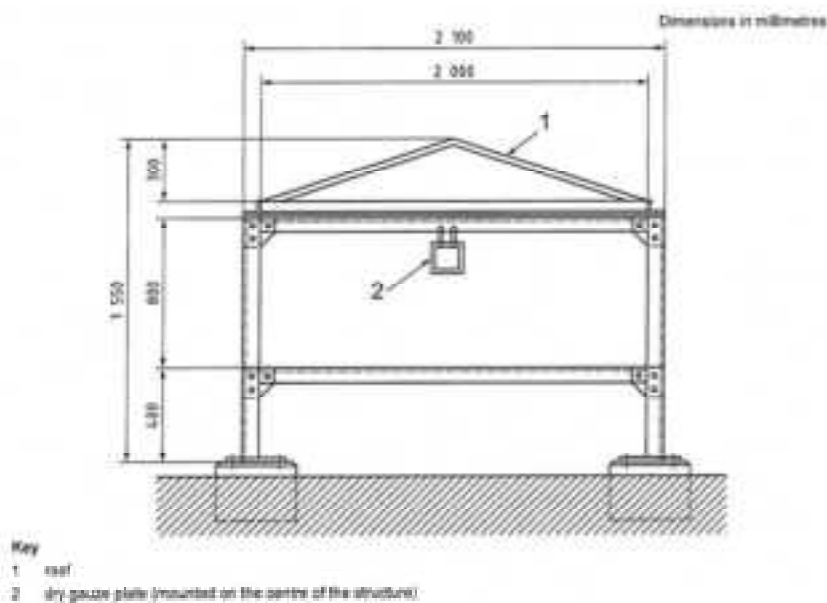
3.1 海塩粒子の測定方法

大気中に含有される塩化物の測定方法は、従来、ISO 9225⁽¹⁾ および JIS Z 2382⁽²⁾ に規定されているドライガーゼ (dry gauze) 法が用いられてきた。

現在、汎用されている捕集法は ISO 9225 および JIS Z 2382 に規定されているウェットキャンドル (wet candle) 法である⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。



(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

図 3-1 海塩粒子を捕集するドライガーゼ法の装置⁽¹⁾

図 3-1 (a) および図 3-1 (b) はドライガーゼ法の概要で⁽¹⁾、枠に張った規定の寸法のガーゼを大気の流れを遮る屋根 (shelter) の下に設置して海塩粒子を捕集する。図 3-2⁽¹⁾ はウェットキャンドル法の装置を示している。円筒状に巻かれたガーゼは下部に設置されたタンクの水溶液を吸い上げ (wick)、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。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または化学分析によって定量する。

最近、捕集効率の向上を目的として、種々の捕集装置が用いられている。図 3-3⁽⁸⁾ は旧建設省土木研究所が開発した土研式捕集器（土研法）の概要である。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。土研法は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⁽⁹⁾。

土研法を改良して捕集能力を改善した装置が使用されている⁽¹⁰⁾。

図 3-4⁽¹¹⁾ は、電力中央研究所が開発したエジェクター式気中塩分計である。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する。捕捉した海塩粒子成分はイオンクロマトグラフで分析する。屋外における捕集効率は 80 - 90 % である⁽¹¹⁾。

また、大気単位体積当たりの海塩粒子含有量を分析することができる。この場合、含有量は単位体積中の重量で表示される（例： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。

ドライガーゼ法およ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 deposit 量（付着量）は計測できるが、捕集した海塩粒子が含有されていた大気量は計測できない。

従って、通常、大気中の海塩粒子含有量は、付着量（deposit 量、単位面積および単位時間当たりの付着重量。例： $\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ ）で表示される。

降雨（precipitation run-off）から、大気中に含有される海塩粒子濃度を測定する場合は、特定面積に降った雨量を収集してイオンクロマトグラフまたは化学分析により分析する⁽¹²⁾。積雪を試料として、大気中の海塩粒子の成分分析を行う場合も同様の方法で行う⁽¹³⁾。

ドライガーゼ法は捕集能力が低く、エジェクター式気中塩分計を基準とすると、大気中塩化物量の 0.5 - 18 % を捕集していると評価されている⁽¹¹⁾。また、ウェットキャンドル法はドライガーゼ法の 1.6 倍の捕捉効率がある⁽¹⁴⁾。

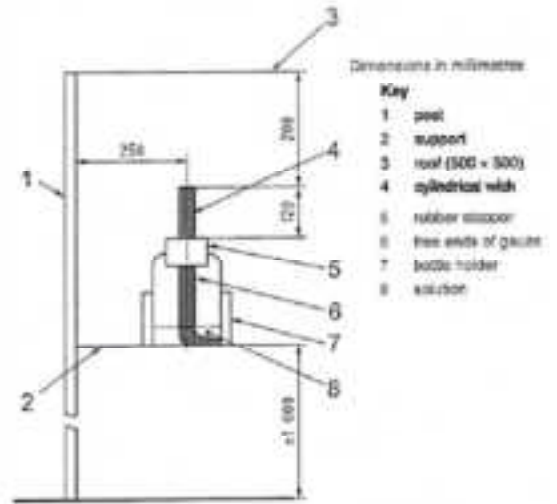


図 3-2 ウェットキャンドル法のキャンドル組立および暴露架台の一例⁽¹⁾

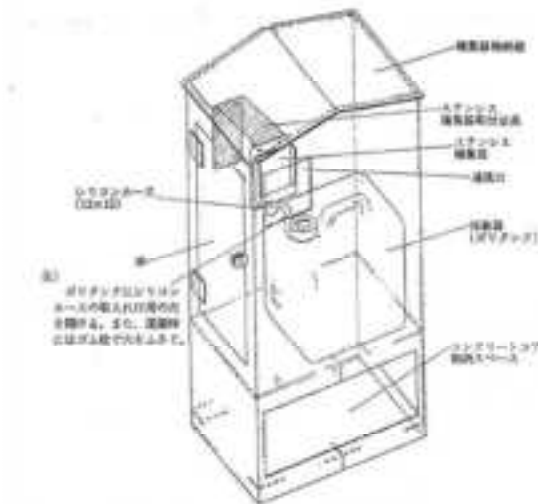


図 3-3 土研法捕集装置の概要図⁽⁸⁾

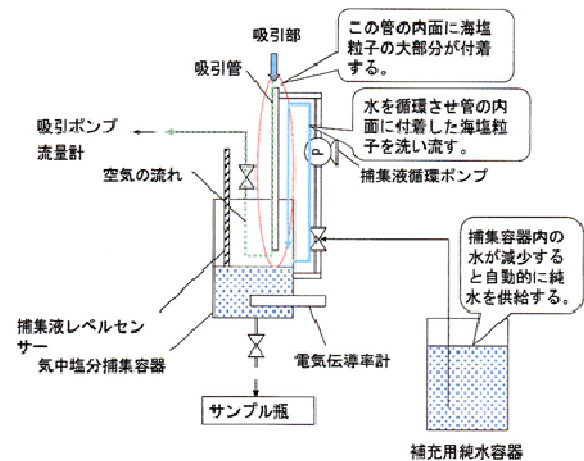


図 3-4 エジェクター式気中塩分計の概念図⁽¹¹⁾

3.2 海塩粒子の起源と落下 (deposit)

海塩粒子 (air-borne chloride) の起源は海上（特に海岸付近）で波頭に発生する泡が破裂して形成される海水の液滴で、従って、海岸線近傍の海岸の形状の影響が大きい⁽⁸⁾。液滴の粒径は、図 3-5⁽¹⁵⁾ の測定例に示す通り、ほぼ 1 - 50 μm から、たかだか < 100 μm に分布する⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。液滴に働く力（重力と摩擦力の相互作用）によって、大気の含有する海塩粒子 (> 2 μm) は海岸線から 150 - 200 m の範囲でほぼ 80 % が地上に落下 (dry deposit) する⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾。微細な液滴 (< 2 μm) は、大気中に保持され、または雲、霧として内陸に移動する⁽¹³⁾。その結果、表 3-1⁽⁶⁾、図 3-6⁽⁷⁾ の測定例に示すように、気中に含有される塩化物の落下量 (deposit 量) は海岸線からほぼ 200 m までで急減し、500 - 1000 m 以遠では落下量がほぼ一定値になる⁽³⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

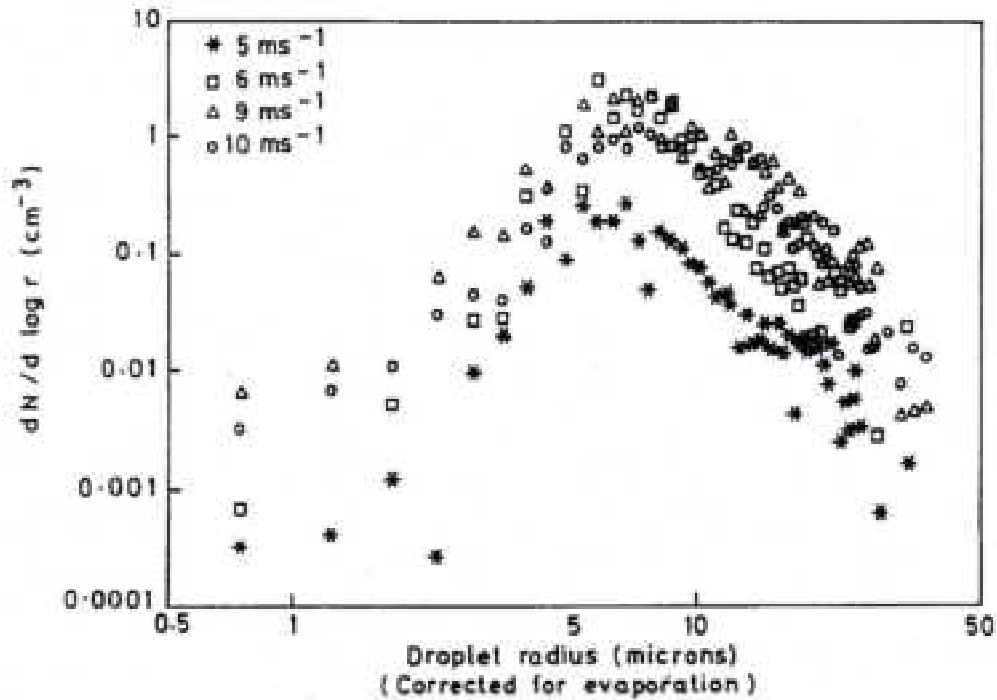


図 3-5 海塩粒子径の分布と風速の関係の測定例⁽¹⁵⁾

表 3-1 海塩粒子の落下量および成分と海岸線からの距離の関係⁽⁶⁾

Sampling Station No.	Distance from the Sea (l.) (m)	Time Weighted Mean Dry Deposition						
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ (total)	SO ₄ ²⁻ (sea)	SO ₄ ²⁻ (other)		
		mg m ⁻² d ⁻¹	mg m ⁻² d ⁻¹	mg m ⁻² d ⁻¹	mg m ⁻² d ⁻¹	% of Total	mg m ⁻² d ⁻¹	% of Total
1	93	54.02	0.90	10.90	8.20	75.2	2.70	24.8
2	152	16.10	0.89	3.90	2.40	61.5	1.50	38.5
3	207	13.22	1.20	3.50	2.10	60.0	1.40	40.0
4	452	4.71	1.10	4.22	1.32	31.3	2.90	68.7
5	811	3.93	1.00	4.12	0.92	22.3	3.20	77.7
6	1222	3.11	0.90	4.25	0.85	20.0	3.40	80.0
7	2105	2.62	1.00	4.30	0.80	18.6	3.50	81.4
8	3216	2.10	0.90	2.48	0.68	27.4	1.80	72.6
9	4019	1.71	1.10	4.81	0.51	10.6	4.30	89.4
10	5013	1.42	1.10	4.86	0.46	9.5	4.40	90.5
11	6105	1.31	1.20	4.65	0.45	9.7	4.20	90.3
12	7012	1.32	1.10	4.89	0.39	8.0	4.50	92.0
Deposition up to 207 m (%) [*]		79.0	24.1	32.2	66.6	-	14.8	-

SO₄²⁻ (total) = Total sulfate deposition = SO₄²⁻ (sea) + SO₄²⁻ (other)
SO₄²⁻ (sea) = sulfate deposition from sea source (sea); SO₄²⁻ (other) = sulfate deposition from other sources.

海塩粒子の降下速度は、重力と大気との摩擦（ストークスの法則）が作用して決まる。海塩粒子の大気中濃度をSとすると、Sの大気中の変化量（減少量）が降下量とみなせるので、Sと海岸線からの距離：xとの関係は、

$$\ln S = A - Bx \quad A, B: \text{定数} \quad (3-1)$$

と定式化できる⁽¹⁶⁾。図 3-6⁽⁷⁾はこの関係を示している。

大気中に含有される塩分量（気中に含有される液滴量）は風速依存性が高く⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、風速が3 m/secを超えると塩分量が増加する（大気単位体積当たりの液滴含有量が増加する）⁽¹⁹⁾。また、波高は風速に関係するので、図 3-7⁽⁴⁾に示すように平均気中塩分量は平均波高と相関関係がある⁽⁴⁾。

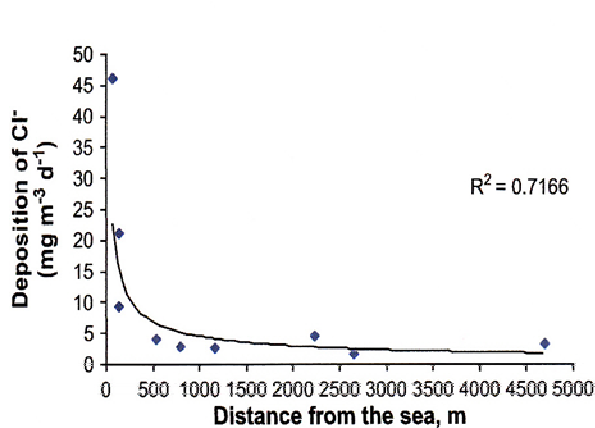


図 3-6 海塩粒子の落下量と海岸線からの距離の関係⁽⁷⁾

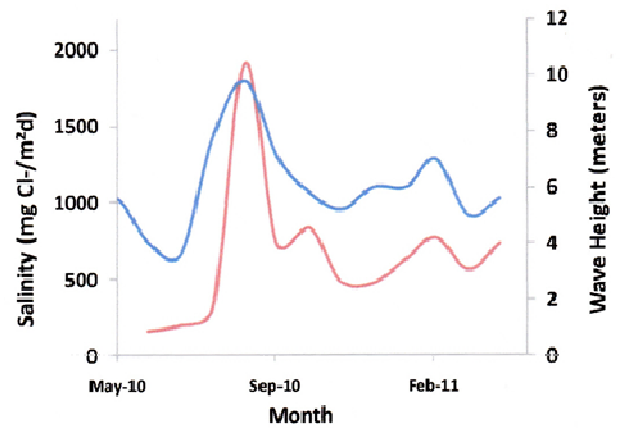


図3-7 海塩粒子の落下量と波高の関係⁽⁴⁾

電力中央研究所は、一見これらと反する気中塩化物濃度の測定結果を提出している。電中研の測定結果では、東海第二原子力発電所（測定位置：海岸線から 450 m、平均風速：8 m/sec）において、測定最大値は $35 \mu\text{g} (\text{Cl}^-) / \text{m}^3$ 、福島第一原子力発電所（測定位置：海岸線から 80 m、平均風速：2.5 m/sec）において測定最大値は $64 \mu\text{g} (\text{Cl}^-) / \text{m}^3$ で、風速と気中塩化物量の関係は上記の測定結果に相反する。

この結果は、大気中塩化物含有量は風速より海岸線からの距離の影響が大きい（先に述べた通り、海岸線近傍で径の大きい液滴は落下する）ことを示している。

上記の結果に、電力中央研究所が行った他の 2 ヶ所の測定値、横須賀海岸において測定された最大値 ($59 \mu\text{g} (\text{Cl}^-) / \text{m}^3$ 海岸からの距離：500 m)⁽²⁰⁾、および銚子ウェザリングセンターにおいて測定された最大値 ($10 \mu\text{g} (\text{Cl}^-) / \text{m}^3$ 海岸からの距離：4,000 m)⁽²⁰⁾ を加えて、大気中濃度—海岸線からの距離の関係を図示すると、図 3-8 に示すように、図 3-6 と同様の関係が成立していることが判る。

要因解析に基づく解析結果では、落下量を決定する要因の 70% が海岸からの距離、海岸付近の地形の影響が 15% であることが判った⁽¹²⁾。

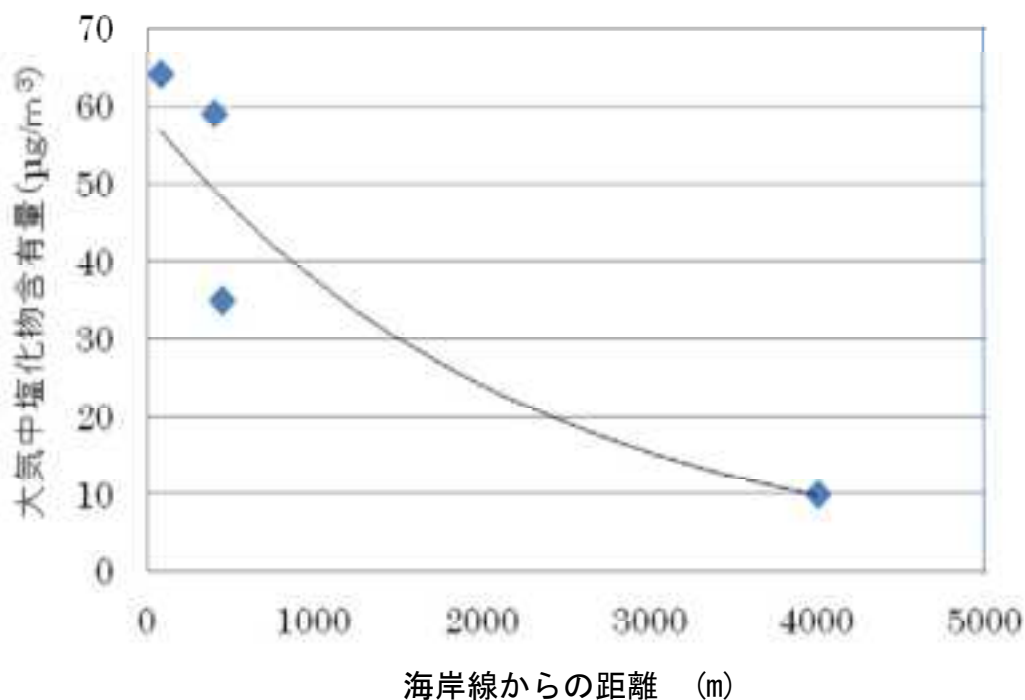


図3-8 大気中の塩化物濃度と海岸線からの距離

3.3 海塩粒子の落下量

大気中の海塩粒子含有量は、先に述べた通り、風速に影響されるので、季節風の影響が大きい。その結果、付着量も風速の影響を受ける。図 3-9 の場合（台湾北西海岸）⁽¹⁰⁾、秋季の台風シーズンと冬季の北西方向からの貿易風（モンスーン）の影響が大きいことが判る。

コンクリートキャスク内に設置されたキャニスタに発生する腐食問題は、既に述べた通り、冷却媒体として外部から導入された大気含有する塩化物がキャニスタ表面に付着して誘起される。

建物の外部（コンクリートキャスクの外部と想定される）の大気と内部に導入された大気含有される塩化物濃度を同時に同じ形式の測定機器（エジェクター式気中塩分計）を用いて測定した結果を図 3-10⁽¹¹⁾ に示す。この結果は屋外/屋内において大気中塩化物濃度は同レベルあるとしているが、このデータは短時間の測定結果で信頼性が低い⁽²⁰⁾。銚子ウェザリングセンターにおける測定結果では⁽⁶⁾、屋外濃度：2.3 - 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (as Cl) 屋内濃度：0.8 - 2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (as Cl) で、屋外/屋内比はほぼ 6 であった。落下量（wet candle 法で測定）で比較した結果では、屋外/屋内比はほぼ 40 であった例もある⁽⁵⁾。

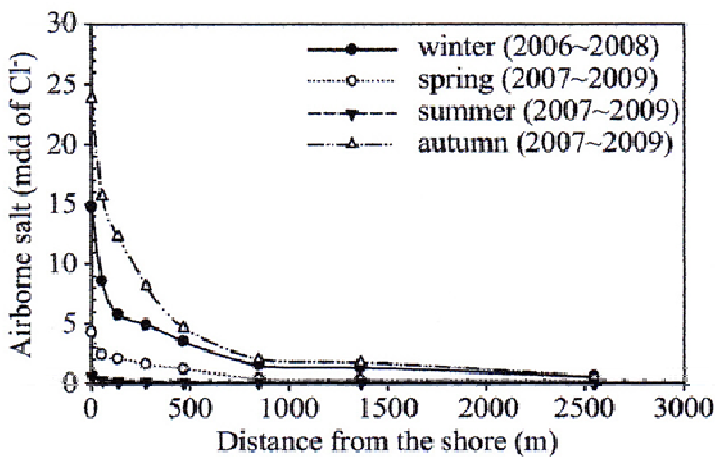


図 3-9 海塩粒子の落下量に及ぼす季節風の影響⁽¹⁰⁾

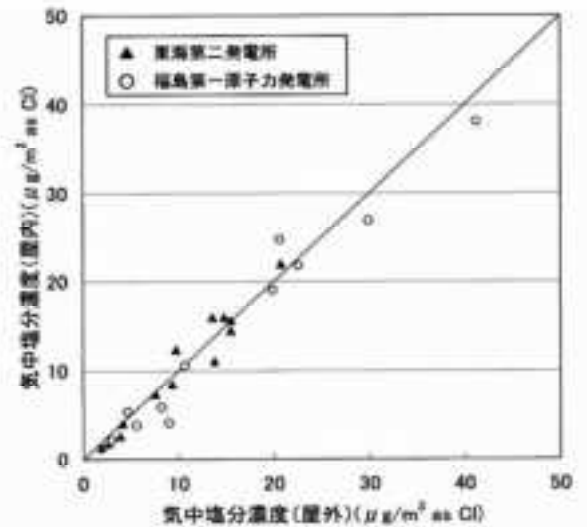


図 3-10 屋外及び屋内の気中塩分濃度の関係⁽¹¹⁾

先に述べた通り、相対的に径の大きい海塩粒子は海岸線近傍で落下するので、海岸線から遠い大気中の海塩粒子は径が小さく、従って、気中塩化物濃度は相対的に低くなり⁽⁸⁾⁽²²⁾、その結果落下量も少なくなる。

屋内ではなく、屋根 (shelter) の下に捕集器 (wet candle) を設置した場合においても、図 3-11⁽²¹⁾ に示す通り、海岸線が近い場合には、屋根の内外で大きな差が認められる。海塩粒子の生成位置に近い海岸線付近では、落下する海塩粒子径が大きいために、垂直落下する。しかし、海岸線から離れた位置では、大気中の塩化物は、空中を運搬された小径の海塩粒子が構成するために、屋根の内外では差が認められなくなる。

図 3-12⁽²²⁾ も同様の海塩粒子の落下機構を示している。海岸付近 (Newport / Oregon) では、液滴として落下する (wet candle 法で測定した dry deposit) 量と降雨に取り込まれた落下量 (runoff) との間に差が認められないが、海岸線から離れた位置 (Albany / Oregon) では、海塩粒子径が小さいために大部分が降雨に取り込まれて落下する。

このように、大気中の海塩粒子の形態および落下量が、海岸線からの距離によって異なるので、キャスク表面に付着する塩化物量を評価する場合、キャスク設置予定位置と海岸線からの距離および海風が同等である場所で測定されたデータを採用すべきで、地理的条件が異なった地域のデータは参照できないことに注意すべきである。

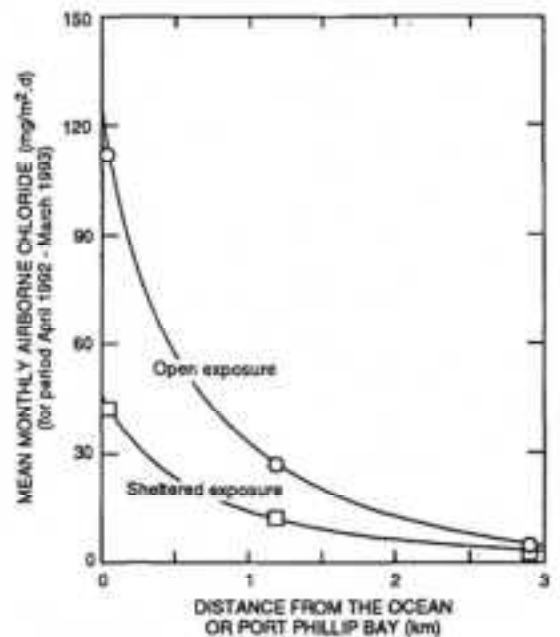


図 3-11 屋根の内外における海塩粒子の落下量と海岸線からの距離の関係⁽²¹⁾

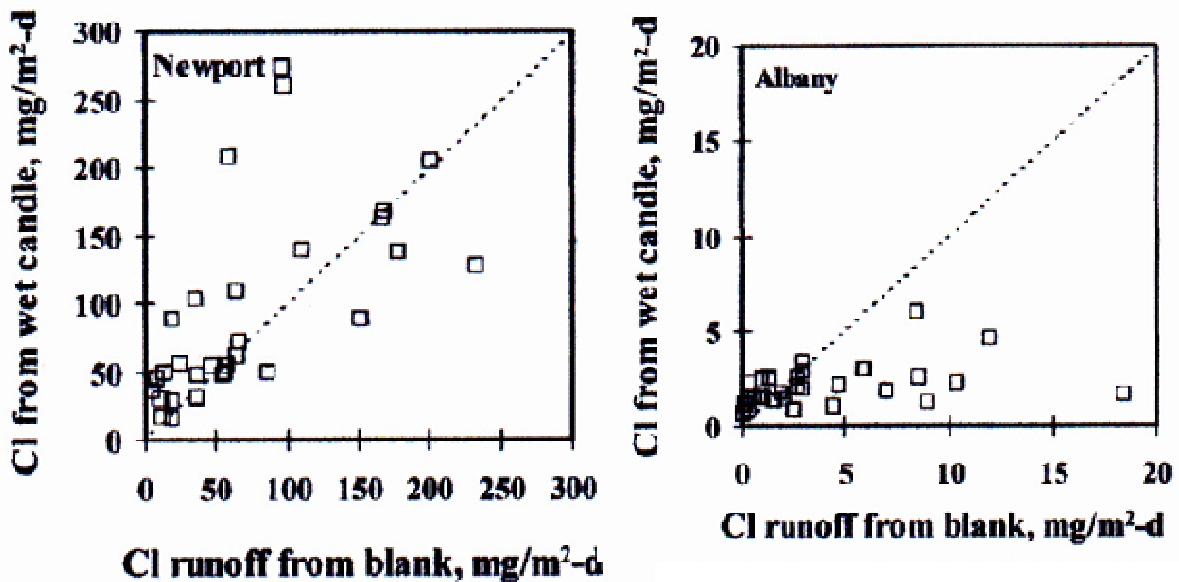


図3-12 海岸線からの距離が異なる地域における dry deposit と runoff の関係⁽²²⁾

当面、国内におけるコンクリートキャスクの設置立地は、onsite（原子力発電所敷地内）で海岸線に接近した地域と推定されるので、海岸線から遠い地域（例えば、海岸線から数 10 km）のデータは参照すべきではない。

海塩粒子は海水の液滴であるが、海塩粒子を含む数十年にわたる積雪試料の成分分析を行った結果では、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、および Cl^- の成分比は海水と同じで、また経年変化していないことが示されている⁽¹³⁾。

先に述べた屋内における気中塩分量の測定結果に対応する、屋内における海塩粒子の蓄積量を測定した結果が図 3-13⁽²⁰⁾ である。図 3-13 は、気中塩分量が $0.8\text{--}2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (as Cl) である大気が流入する屋内で、導入した大気を風洞に取り込み加速して大気中の塩化物を付着させた場合と風洞外で流通する大気中（流入ままで風速を加速していない）で付着させた場合を示している。いずれの場合でも大気の流れが試験片に並行である場合には塩化物の付着が認められなかった。

図 3-13 には、水平に設置された試験片（ステンレス鋼板）に蓄積した塩化物の時間変化も示されているが、付着速度は $0.13 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{day}$ (as Cl) であることが読み取れる。

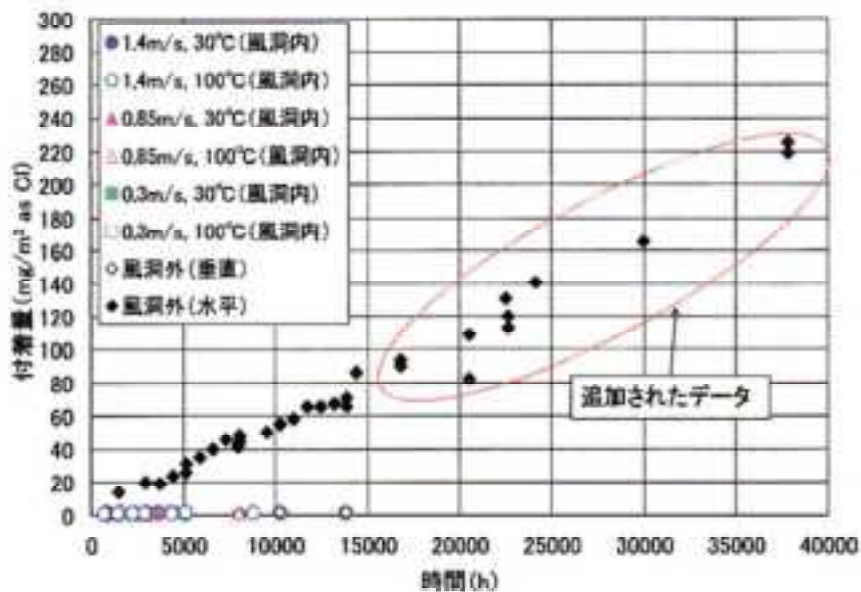


図3-13 屋内に導入した大気中に含有される塩化物の付着量の時間変化⁽²⁰⁾

導入した外気の流速を変化させて（風洞実験）行ったシミュレーション試験等のデータを基に、気中塩分濃度とキャニスタ表面への海塩粒子付着量の関係式（実験式）が以下のように提起されている⁽²³⁾。

$$Q = \{ 5.07 - 0.022(T - 30) \} (1.55 t C / 10000)^{1/2} \quad (3-2)$$

Q : 時間 : t における付着塩化物量 (mg/m² (as Cl))
 T : キャニスタ表面の最低温度 (°C)
 t : 経過時間 (hr)
 C : 気中塩分濃度 (µg/m³ (as Cl))

キャニスタ表面の最低温度 : T の推定値は、

$$T = 0.575 y \quad (3-3)$$

y : 貯蔵時間 (year)

(3-2) 式および (3-3) 式を用いて付着塩化物量を気中塩分量に対応して計算し、貯蔵年数の経過に対応した付着塩化物量を示した結果が図 3-14⁽²³⁾ である。

図 3-14 の結果は (3-2) 式に基づく計算結果であるから、(3-2) 式の導出の詳細が報告されていないので、そ

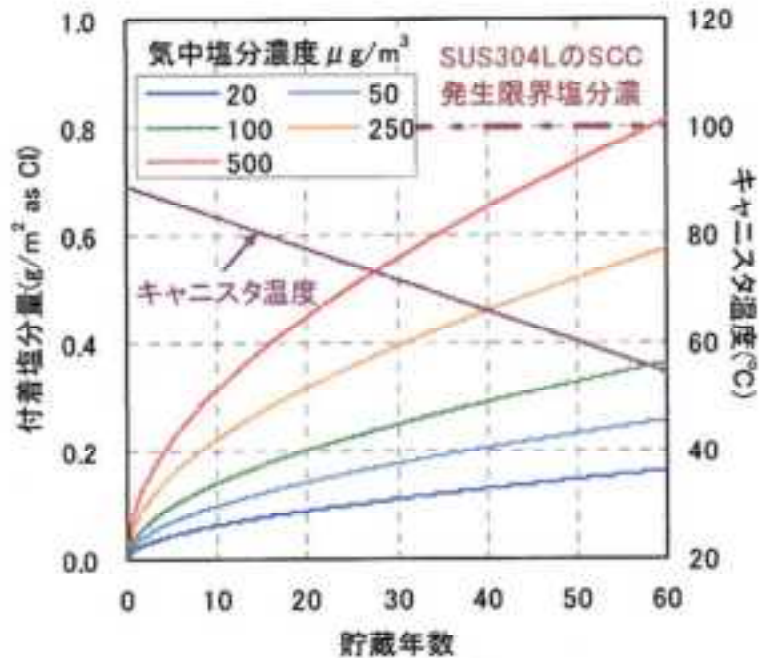


図 3-14 使用済燃料のキャスク貯蔵年数に対応するキャニスタ表面への塩化物付着量⁽²³⁾

の正当性の評価は行えない。

このような付着量の定量的な導出を行うためには、気中塩分量と付着量との多数の測定値が必要であるから、報告書に述べられているような楽観的な結論の導出には疑問がある。

引用文献(3章)

- (1) ISO 9225:2012, Corrosion of metals and alloys–Corrosivity of atmospheres –Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres, ISO.
- (2) JIS Z 2382:1998、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、日本工業標準調査会。
- (3) K.Suzuki, I.N.Robertson、Atmospheric chloride deposition rate for corrosion prediction on OAHU, Research Report UHM/GEE/11-02, (May, 2011).
- (4) E.L.Montgomery, J.C.Curran, M.L.Calle, M.R.Kolody, Timescale correlation between marine atmospheric exposure and accelerated corrosion testing–Part2, CORROSION/2012, Paper No.0001730, (2012), NACE.
- (5) N.Drew, Analysis of chloride deposition rates relevant to ILW stores, NSTS/GEN/REP/0023/05, (March, 2005).
- (6) K.M.A.Hossain, S.M.Easa, Spatial distribution of marine salts in coastal region using wet candle sensors, JRRAS, 7(3), p228, June 2011.
- (7) E.A.L.Costa, V.P.Campos, L.C.P. da Silva Filho, H.A.Greven, Evaluation of the aggressive potential of marine chloride and sulfate salts on mortars applied as renders in the Metropolitan Region of Salvador–Bahia, Brazil, J. of Environmental Management, p1060, 90(2009)
- (8) 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., p68, (1985).
- (9) M.Takebe, M.Ohya, N.Hirose, R.Adchi, Y-S.Ago, K.Doi, Y.Iwatani, Difference in precipitation rates of air-borne salts collected by the dry gauze method and the Doken tank method, Corrosion Science, Vol.52, Issue9, p2928, (2010).
- (10) Y-S Chen, H-J Chiu, Y-W Chan, Y-H Chang, C-C Yang, The correlation between air-borne salt and chloride cumulated on concrete surface in the marine atmosphere zone in north Taiwan, J. of Marine Science and Technology, Vol.21, No.1, p24, (2013).
- (11) 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 : NO6022, 平成19年5月.
- (12) H.Guan, A.J.Love, C.T.Simmons, O.Makhnin, A.S.Kayaalp, Factors influencing chloride deposition in a coastal hilly area and application to chloride deposition mapping, Hydrology and Earth System Science, 14, p801, (2010)
- (13) S.Benassai, S.Becagli, R.Gragnani, O.Magand, M.Proposito, I.Fattori, R.Traversi, R.Udisti, Sea-spray deposition in Antarctic coastal and plateau areas from ITSE traverse, J. of Environmental Management, p1060, 90(2009).
- (14) F.Corvo, T.Perez, L.R.Dzib, Y.Martin, A.Castaneda, Outdoor–indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres, Corrosion Science, Vol.50, Issue1, p220, (2008).
- (15) W.A.McKay, J.A.Garland, D.Liversley, C.M.Halliwell, W.I.Walker, The characteristics of the shore–line sea spray aerosol and the landward transfer of radionuclides discharged to coastal sea water, Atmospheric Environment, vol.28, No.20, p3299, 1994.
- (16) S.Feliu, M.Morcillo, B.Chico, Effect of distance from sea on atmospheric corrosion rate, CORROSION, Vol.55, No.9, p883, (1999).
- (17) 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.
- (18) M.J.Ten Harkel, The effect of particle–size distribution and chloride depletion of sea–salt aerosols on estimating atmospheric deposition at a coastal site, Atmospheric Environment, Vol.31, No.3, p417, 1997.
- (19) M.Morcillo, B.Chico, L.Mariaca, E.Otero, Salinity in marine atmospheric corrosion : its dependence on the wind regime existing in the site, Corrosion Science, Vol.42, Issue1, p91, (2000).
- (20) 亘真澄, 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(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—, 電力中央研究所研究報告 : N11028, 平成24年4月.
- (21) G.A.King, D.J.O'Brien, The influence of marine environments on metals and fabricated coated metal products, freely exposed and partially sheltered, "Atmospheric Corrosion", ASTM STP 1239, W.W.Kirk, H.H.Lawson, Eds., American Society for Testing and Materials, (1995) p167.

- (22) S.T.Matthes, G.R.Holcomb, S.D.Cramer, B.C.Covino, S.J.Bullard, Atmospheric corrosion and chloride deposition to metal surfaces, CORROSION/2004, Paper No.04306, (2004), NACE.
- (23) A.Machiels, Effect of marine environments on stress corrosion cracking of austenitic stainless steels, EPRI 1011820 June(2006).

4. まとめ

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いて、1.、2. および3. において関連文献の収録と解説を行った。

コンクリートキャスクは、その内部にステンレス鋼キャニスタが装入されているが、使用済核燃料が放出する熱を外部から導入する大気により冷却する機構が採用されていること、また、コンクリートキャスクが設置される立地条件が海岸付近であることが予想されることにより、キャニスタ表面には相対的に多量の塩化物が沈着(deposit)することが想定される。その結果として、ステンレス鋼製キャニスタの寿命を決定づける腐食(特に、応力腐食割れ:SCC)対応が、中心的な技術要件として提起されている。

本報告書に収集された文献は、応力腐食割れが、大気に含有される海塩粒子の蓄積から前駆腐食形態(孔食、すきま腐食)を経由して発生する過程の研究成果を包括している。

日本、米国を中心とする研究者による、研究成果の交換を目的とする国際会議が度々開催されており、提出される研究報告(presentation として報告されたデータ)は、その時点におけるup-to-dateの研究成果が包括されているので、本報告書に収録された主題に関連する使用済み核燃料の貯蔵技術に関する技術要件と技術情報の進捗の現状について知ることができる。

それらの会議において報告された最近の研究成果の slide document を、本報告書のまとめとして以下に引用する。

(1) B.Hanson, “Gap analysis to support extended storage of used nuclear fuel”

貯蔵期間が延長されることに対応する、キャスクの新たな licence 認定の技術基準設定に必要とされる技術要件と現状における技術情報のgapを解説している。

(2) S.DePaula, G.Oberson, “Regulatory issue resolution protocol(RIRP) pilot : Marine atmosphere stress corrosion cracking(SCC)”

上記(1)に対応するNRCの規制基準と政府の規制を解説し、SCCに関する研究の現況を総括して、現時点における研究課題を提起している。

(3) T.Ahn, G.Oberson, S.DePaula, “Chloride-induced stress corrosion cracking of austenitic stainless steel for dry storage of spent nuclear fuel”

米国および日本の最近のSCC研究に関するU. S. NRCの評価報告。データの引用元は日本の研究機関の報告が多い。

(4) M.Wataru, “Spent fuel management in Japan and key issues on R&D activities”

日本のSCC研究の総合報告。問題があると自ら認めたデータを引用していることは疑問。

引用文献(4章)

- (1) B.Hanson, Gap analysis to support extended storage of used nuclear fuel, Nuclear Waste Technical Review Board, Fall 2011 Board Meeting, Salt Lake City, Utah, U.S.Department of Energy, September 13, 2011.
- (2) S.DePaula, G.Oberson, Regulatory issue resolution protocol(RIRP) pilot:Marine atmosphere stress corrosion cracking(SCC), U.S.NRC, April 12, 2012.
- (3) T.Ahn, G.Oberson, 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 Degby Macdonald PRIME 2012, The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, U.S.NRC, October 7-12, 2012.
- (4) M.Wataru, Spent fuel management in Japan and key issues on R&D activities, INMM Spent Fuel Management Seminar, CRIEPI, Arlington, Virginia, U.S.A., 14-16 January, 2013.