

JAERI - M

86-045

処分環境下におけるステンレス鋼の耐食性に及ぼす
 γ 線照射の影響

1986年3月

熊田 政弘・村岡 進・柳田 剛^{*}
降矢 喬^{**}・泊里 治夫・藤原 和雄^{**}

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1986

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 (株)原子力資料サービス

処分環境下におけるステンレス鋼の耐食性に及ぼす
 γ 線照射の影響

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

熊田 政弘・村岡 進・柳田 剛^{*}
降矢 喬^{**}・泊里 治夫^{**}・藤原 和雄^{**}

(1986年2月5日受理)

高レベル放射性廃棄物地層処分の安全性評価研究の一環として廃棄物固化体容器用金属材料として候補に挙げられているSUS304, SUS309Sステンレス鋼の2鋼種について鋭敏化処理した試料を用い、模擬処分環境下での応力腐食割れに及ぼす γ 線照射の影響に関する試験を行った。 γ 線照射にはWASTEFの¹³⁷Cs線源とJMTRの使用済燃料を用いた。その結果、模擬処分環境とした花コウ岩小塊を含む模擬地下水中および湿润ベントナイト中においてSUS304ステンレス鋼には応力腐食割れ感受性が認められたがSUS309Sステンレス鋼には認められなかった。一方、比較のために行なった純水中での応力腐食割れ試験では2鋼種とも応力腐食割れ感受性を示さなかった。

本研究は、日本原子力研究所と(株)神戸製鋼所において共同にて実施されたものである。

東海研究所：茨城県那珂郡東海村白方字白根2の4

*) 現在、三井建設株式会社

**) (株)神戸製鋼所

Study on gamma-ray irradiation effects on corrosion
resistance of canister material under the
simulated disposal conditions

Masahiro KUMATA, Susumu MURAOKA, Takeshi YANAGIDA*,
Takashi FURUYA**, Haruo TOMARI**
and Kazuo FUJIWARA**

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 5, 1986)

The effects of gamma-ray irradiation on corrosion resistance have been studied about austenitic stainless steel as one of the candidate alloys for high-level radioactive waste canisters. The double U-bend specimens were used for the purpose of stress corrosion cracking (SCC) test on Type 304 ss and Type 309S ss. Sensitized Type 304 ss and Type 309S ss specimens were encapsulated respectively in capsules with a cubic granite and simulated groundwater. Test specimens were also encapsulated in a capsule with only humid bentonite in order to simulate the disposal environments. Capsules were irradiated with ^{137}Cs source at WASTEF and with spent fuel in JMTR.

The results showed that sensitized Type 304 ss have susceptibilities to SCC and sensitized 309S ss have not susceptibilities in the simulated disposal condition. On the other hand, no specimen was susceptible to SCC in deionized water even with gamma-ray irradiation.

This study was carried out in corporation at JAERI and Kobe Steel Ltd.

* Present address: Mitui construction Co., Ltd.

**Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd.

Keywords: High-level Radioactive Waste, Canister, Stress Corrosion
Cracking, Austenitic Stainless Steel, Gamma-ray Irradiation,
Bentonite, Granite, Simulated Groundwater, Disposal Condition

目 次

| | |
|---------------------------------------|---|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. 試験方法 | 1 |
| 2.1 材 料 | 1 |
| 2.2 γ 線照射試験装置 | 2 |
| 2.2.1 ^{137}Cs 線源による試験 | 2 |
| 2.2.2 使用済燃料による試験 | 2 |
| 2.3 応力腐食割れ試験 | 3 |
| 2.3.1 模擬地下水中における試験 | 3 |
| 2.3.2 ベントナイト共存下での試験 | 3 |
| 2.4 割れの評価 | 3 |
| 2.4.1 金相観察 | 3 |
| 2.4.2 鋭敏化度測定試験 | 3 |
| 2.4.3 溶液の分析 | 3 |
| 3. 試験結果および考察 | 4 |
| 3.1 模擬地下水中における試験 | 4 |
| 3.2 ベントナイト共存下での試験 | 5 |
| 3.3 鋭敏化度測定試験 | 6 |
| 4. まとめ | 7 |
| 謝 辞 | 7 |
| 参考文献 | 7 |

CONTENTS

| | |
|--|---|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Experimental | 1 |
| 2.1 Materials | 1 |
| 2.2 Gamma-ray irradiation | 2 |
| 2.2.1 ^{137}Cs source | 2 |
| 2.2.2 Spent fuel source | 2 |
| 2.3 Environments | 3 |
| 2.3.1 Simulated ground water | 3 |
| 2.3.2 Bentonite | 3 |
| 2.4 Analyses of failures | 3 |
| 2.4.1 Evaluation of susceptibility to SCC | 3 |
| 2.4.2 Electrochemical potentiokinetic reactivation | 3 |
| 2.4.3 Solution analyses | 3 |
| 3. Results and Discussion | 4 |
| 3.1 SCC test in the simulated ground water with a cubic granite | 4 |
| 3.2 SCC test in the humid bentonite | 5 |
| 3.3 Electrochemical potentiokinetic reactivation | 6 |
| 4. Conclusion | 7 |
| Acknowledgement | 7 |
| References | 7 |

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性評価において、キャニスターおよびオーバーパック材による高レベル廃棄物の閉じ込め性は、重要な評価項目の一つである。キャニスター材などの選定に関しては、各国で検討されており、オーステナイト系ステンレス鋼やTi, Ti合金、銅などがあるが有望視されている^{1) 2) 3)}。米国では、廃棄物容器性能評価プロジェクトが1981年からスタートしており、いくつかの人工バリアの組み合わせによる容器性能について検討を始めおり⁴⁾、岩塩層および玄武岩層への処分に際してSUS304Lステンレス鋼が候補に挙げられている⁵⁾。また、1990年に予定されている、フランス及び英国からの返還廃棄物固化体用キャニスター材としては、SUS309Sステンレス鋼相当品が候補にあげられている。高レベル放射性廃棄物が地層処分された後、キャニスター外面は、地下水との接触により腐食が起こりうる。一方、廃棄物固化体に含まれている多量の核分裂生成物により、キャニスター材は内部から γ 線などの放射線に長時間さらされる⁶⁾。このような環境下でのキャニスター材の耐食性、特に耐応力腐食割れ性は、水冷貯蔵時や地層への処分時の閉じ込め性の評価においては重要な問題である⁷⁾。

筆者らは、1981年からオーステナイト系ステンレス鋼、ニッケルベース合金およびTiなどの応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking : SCC)について実験的研究を進めてきており、すでに、沸騰した純水中において、SUS304ステンレス鋼などの応力腐食割れに及ぼす γ 線照射の効果を検討し、 γ 線照射下では水の放射線分解によって生じるO₂やO₂⁻等の酸化剤により、SCCが促進されることを明らかにした⁸⁾。今回、溶液環境を、より処分環境に近づけるため、模擬地下水を作成し、その中でオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ試験を行い、 γ 線照射の影響を調べると共に、充填材の候補に挙げられているベントナイトとステンレス鋼試験片とを共存させ、 γ 線照射下で、応力腐食割れ試験を行ったのでこれを報告する。

2. 試験方法

2.1 材 料

供試材料は、SUS304およびSUS309Sの2種類のステンレス鋼である。材料の化学組成及び熱処理条件をTable 1に示す。2種の供試鋼板は、前歴をなくすために、それぞれ溶体化処理を施し、さらに、溶接の熱影響による材料の鋭敏化を生じさせるために700°Cおよび500°Cの2段階の熱処理を行った。応力腐食割れ試験には、Fig. 1に示した様な定歪み応力付加法によるダブルUベント試験片を用いた。

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性評価において、キャニスターおよびオーバーパック材による高レベル廃棄物の閉じ込め性は、重要な評価項目の一つである。キャニスター材などの選定に関しては、各国で検討されており、オーステナイト系ステンレス鋼やTi, Ti合金、銅などがある有希望視されている^{1) 2) 3)}。米国では、廃棄物容器性能評価プロジェクトが1981年からスタートしており、いくつかの人工バリアの組み合わせによる容器性能について検討を始めており⁴⁾、岩塩層および玄武岩層への処分に際してSUS304Lステンレス鋼が候補に挙げられている⁵⁾。また、1990年に予定されている、フランス及び英国からの返還廃棄物固化体用キャニスター材としては、SUS309Sステンレス鋼相当品が候補にあげられている。高レベル放射性廃棄物が地層処分された後、キャニスター外面は、地下水との接触により腐食が起こりうる。一方、廃棄物固化体に含まれている多量の核分裂生成物により、キャニスター材は内部から γ 線などの放射線に長時間さらされる⁶⁾。このような環境下でのキャニスター材の耐食性、特に耐応力腐食割れ性は、水冷貯蔵時や地層への処分時の閉じ込め性の評価においては重要な問題である⁷⁾。

筆者らは、1981年からオーステナイト系ステンレス鋼、ニッケルベース合金およびTiなどの応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking : SCC)について実験的研究を進めてきており、すでに、沸騰した純水中において、SUS304ステンレス鋼などの応力腐食割れに及ぼす γ 線照射の効果を検討し、 γ 線照射下では水の放射線分解によって生じるO₂やO₂⁻等の酸化剤により、SCCが促進されることを明らかにした⁸⁾。今回、溶液環境を、より処分環境に近づけるため、模擬地下水を作成し、その上でオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ試験を行い、 γ 線照射の影響を調べると共に、充填材の候補に挙げられているベントナイトとステンレス鋼試験片とを共存させ、 γ 線照射下で、応力腐食割れ試験を行ったのでこれを報告する。

2. 試験方法

2.1 材 料

供試材料は、SUS304およびSUS309Sの2種類のステンレス鋼である。材料の化学組成及び熱処理条件をTable 1に示す。2種の供試鋼板は、前歴をなくすために、それぞれ溶体化処理を施し、さらに、溶接の熱影響による材料の鋭敏化を生じさせるために700°Cおよび500°Cの2段階の熱処理を行った。応力腐食割れ試験には、Fig. 1に示した様な定歪み応力付加法によるダブルUベント試験片を用いた。

2.2 γ 線照射試験装置

2.2.1 ^{137}Cs 線源による試験

直径51 mm, 厚さ50 mmの1310 Ciと1350 Ciの2個の ^{137}Cs 線源（合計2660 Ci (9.84 $\times 10^4 \text{ GBq}$) 1982年11月24日現在）を重ねたものを線源として用いた。これらをステンレス鋼製の内筒管に入れ、直径25 cm, 高さ35 cm, 厚さ5 cmの花コウ岩製円筒形容器の中央に配置し、内筒管と花コウ岩との間にベントナイトを充填し、充填したベントナイト中に、試験片と溶液および試験片とベントナイトを封入した試料カプセルを並べた(Fig. 2)。線源から試料カプセル中心までの距離はおよそ1 cmである。この花コウ岩製容器を廃棄物安全試験施設(WAS TEF)のNo.1セルの貯蔵ピット内に収納し、所定の期間保持することにより照射試験を行った。試料部分の照射線量率は、No.1セル内に設けられたインセルモニター(固体電離箱)による測定と計算から算定し、約 $3 \times 10^5 \text{ R/h}$ であった。照射期間中の試料部分の温度は線源の崩壊熱により、ほぼ48°Cに保たれていた。

2.2.2 使用済核燃料による試験

材料試験炉(JMTR)のNo.2カナルの使用済燃料ラック中に保管されているJMTR使用済燃料を照射線源として用いた。試料カプセルを、Fig. 3に示した照射容器に入れ、この容器を燃料用ラック内の使用済燃料で囲まれた照射孔に挿入して照射した。JMTRは、28日を1サイクルとして運転を行っており、運転終了後2～3日で使用済核燃料がNo.2カナル内の燃料用ラックに移送される。運転終了直後の燃料の燃焼度は、サイクル毎に異なるが、およそ $1.8 \times 10^2 \text{ MWD/T.U.}$ で、一本当たりの放射能は、約 $5 \times 10^5 \text{ Ci}$ 程度である。試料を照射する γ 線強度と崩壊熱による試料温度は、時間と共に減衰するので照射試験中の γ 線線量率と温度を適宜測定した。 γ 線線量率の測定は、応用技研製の耐放射線性シリコン接合N/P型素子を用いた電離箱により行った。電離箱の有効測定範囲は、 $10^4 \sim 10^7 \text{ R/h}$ である。この固体電離箱をガイドチューブの先端に取り付け、燃料ラックの照射孔の底から10 cmづつ引き上げ、縦方向の γ 線線量率の分布を測定した。固体電離箱は、原研高崎研究所のCo照射施設で校正試験を行って補正した。燃料用ラック内の照射孔内の γ 線線量率の分布は、使用済燃料の燃焼度が炉心の軸方向の中性子分布を反映しているため、縦方向の中央付近にピークを持つcosine分布をしている(Fig. 4)。試料は、容器底部からの高さ35 cmから80 cmまでの長さ45 cmの区間に設置したので、試料位置により γ 線線量率が異なるため、照射量の計算は各試料毎に行った。また、底部から2 cmの高さで短期間($6.5 \times 10^2 \text{ hr}$)低線量($1.2 \times 10^8 \text{ R}$)の実験も合わせて行った。照射試験は、JMTRの運転に従って新しい使用済燃料がカナルのラックに移送される毎に、それらを用いて照射することにより、高線量率下での試験を継続した。使用済燃料の崩壊熱による試料温度は、試料カプセルを収納したものと同型の容器中にクロメルーアルメル熱電対を挿入し、これをラック内の照射孔に挿入し、 γ 線線量率の測定と同じ要領で、熱電対を10 cmづつ引き上げて測定した。

2.3 応力腐食割れ試験

2.3.1 模擬地下水水中における試験

稻田花コウ岩約40 g を32メッシュ以下に粉碎し、イオン交換水400 mlと共に、約50時間沸騰させ、冷却後遠心分離した上澄みを模擬地下水溶液とした。ステンレス鋼のダブルUベント試験片を、この模擬地下水3.5 mlと1 cm立方に加工した稻田花コウ岩と一緒に内径1.8 cm、高さ4 cmのSUS304ステンレス鋼製の試料カプセルに入れ、カプセル上端をアーク溶接して密封した。カプセル中で岩石と試験片との接触を避けるために両者の間には、同じくSUS304ステンレス鋼製のメッシュ(10×10×0.05 mm)を置いた(Fig. 5)。Table 2に模擬地下水の組成を示す。 γ 線照射下での応力腐食割れ試験に及ぼす溶液組成の影響を調べるために純水中においても同様の試験を行った。また、 γ 線照射の影響を検討するために、非照射の実験を同時に行った。模擬地下水および純水中における γ 線照射下での実験条件をTable 3に示す。

2.3.2 ベントナイト共存下での試験

Na型モンモリロナイトを主成分とし、少量の石英および長石を含有するベントナイト17 gと水道水153 mlとをよく手で練り、この柔らかい状態の含水ベントナイト4.5 ccとダブルUベント試験片を、模擬地下水水中での試験に用いたものと同様の試料カプセルに入れ、アーク溶接により密封した。使用したベントナイトの化学組成と物性値をTable 4に示す。

2.4 割れの評価

2.4.1 金相観察

供試材料の応力腐食割れ感受性の評価は、 γ 線照射試験後のダブルUベント試験片と非照射のものを肉眼観察するとともに、試料断面を光学顕微鏡で観察することにより行った。さらに、割れ破面の形態を走査型電子顕微鏡により観察した。顕微鏡による金相観察のためのエッチング液には王水を用いた。

2.4.2 鋭敏化度測定試験

照射および非照射のステンレス鋼試験片について、ステンレス鋼協会の資料⁹⁾に基づいて鋭敏化度測定試験を行った。すなわち、30°Cの、0.5 M H₂SO₄+0.01 M KSCN溶液中で、自然電位から貴な方向(酸化側)に分極させて活性化電流($i(r)$)を測定し、さらに不動態化域まで分極させ、一定電位(0.2 V vs Ag/AgCl)まで分極させた後、卑な方向(還元側)に反転させて再活性化電流($i(a)$)を測り、両電流の比、 $i(r)/i(a) \times 100\%$ 、を求ることにより供試材の鋭敏化度を測定した。

2.4.3 溶液の分析

模擬地下水および純水の試験溶液については、試験後カプセルの開封直後にpHを測定した。pHの測定は、ショット社製pH計と微小ガラス複合電極とを組み合わせて行った。

3. 試験結果および考察

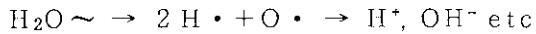
3.1 模擬地下水における試験

模擬地下水および純水中における γ 線照射下での応力腐食割れ試験の結果を、Table 5に示す。模擬地下水では、約 5×10^9 Radまでの照射では、応力腐食割れ(SCC)の発生は認められず、 7×10^9 Rad以上の照射によりダブルUベントステンレス鋼試験片の内側試験片に、SCCの発生が認められた。SCCの発生が認められた試験片では、割れは、ダブルUベント試験片の内側試験片の肉厚1 mmを貫通していた。走査型電子顕微鏡による割れ断面および割れ破面の観察の結果、割れは典型的な粒界型応力腐食割れ(Fig. 6)であった¹⁰⁾。SCCが発生した試験片は、いずれもSUS304ステンレス鋼に限られ、SUS309Sステンレス鋼には、隙間腐食は認められたもののSCCの発生は認められなかった。一方、純水中においては、 ^{137}Cs 線源を用いて 1.3×10^9 Rad照射した試験片にSCCの発生が認められたが、この試験溶液には不純物が混入した可能性があり、この試料を除くと 2.6×10^{10} Radまでの照射量では、SCCの発生は認められなかった。

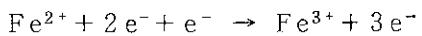
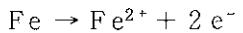
模擬地下水で、 2.4×10^{10} Rad以上の照射を行ったSUS304ステンレス鋼試験片では、著しい隙間腐食とSCCが認められた他、外側試験片の外側、および内側試験片の内側の表面に緑色を帯びた薄い皮膜の形成が認められた。この試験片の表面を走査型分析電顕により観察し、エネルギー分散型X線検出器を用いて調べたところ、地金の上に微小な結晶の集合が形成されており、鉄、ニッケル、コバルトなどのステンレス鋼を構成している元素のほか、シリカ、アルミナおよびカルシウムなどの元素が検出された(Fig. 7)。これらの元素は、初期的に模擬地下水中に含まれていた、あるいは共存する花崗岩から溶出したものと考えられる。同じく、SUS309Sステンレス鋼試験片の表面にも、青みがかった皮膜が、肉眼で認められた。これに対し、純水中で 2.4×10^{10} Rad以上の照射を行ったSUS304およびSUS309Sステンレス鋼試験片では、試験片の表面に茶褐色の腐食生成物が認められたにすぎない。

ステンレス鋼試験片と共に存在する溶液のpHと γ 線照射量との関係を、Fig. 8, 9に示す。模擬地下水のpHは、 γ 線照射すると直ちに酸性側に変化し、その後見掛け上一定値になっており、花崗岩と共に存在する模擬地下水では、 γ 線照射中溶液の酸化還元電位は緩衝されているようである(Fig. 8)。純水のpHは、 γ 線照射と共に徐々に酸性側に変化し、 2.6×10^{10} Radの照射でpH 2になるまで変化している(Fig. 9)。

純水中においては、水の放射線分解により



一方、腐食反応は



と進み、



となり、 Fe^{3+} が増すほど OH^- を消費してpHは低下する。pHの低下により益々腐食が促進されると考えられる。しかしながら、 $2.6 \times 10^{10} \text{ Rad}$ の照射後の純水のpHは、かなり酸性側(pH = 2)にあったがステンレス鋼試験片にSCCの発生は認められず、これに対して中性近いpHであったと思われる模擬地下水中の試験片にSCCの発生が認められており、模擬地下水中では他の溶存イオンとの複合的な反応が生じていると思われる。また、SCCを起こした試験片と共に存していた溶液のpHが、同一照射量でSCCを起こさなかった試料と共に存していた溶液のpHよりもアルカリ性側にあるが、これは、放射線分解により生成した酸化性ガスがSCCの発生により新たに露出した金属表面と反応した結果、見掛けの OH^- が増加することによりpHが上昇したものと考えられる。

γ 線照射下では、模擬地下水中の試験片の照射後における表面状態や照射に伴う溶液のpHの変化など、純水中におけるものとは様相を異にしている。これは、模擬地下水中に初期濃度として溶存していた元素の影響に加えて、一緒に封入した花崗岩から試験中に溶出した元素および花崗岩小片の表面での鉱物相と溶液との反応が影響しているためと考えられる。

一方、 $2.6 \times 10^{10} \text{ Rad}$ の照射に要したと同程度の期間非照射のまま約50°Cに保った試料カプセル中のダブルUベントステンレス鋼試験片には、どの試料にもSCCの発生が認められなかった。特に、模擬地下水と共に存していたものには、初期値として約5.5 ppmの塩素イオンが含まれていたが、SCCの発生は認められなかった。塩素を含む溶液環境下でSCCが発生する^{11), 12)}ことはよく知られているが、試料温度が50°Cと低温であったことと試験溶液の初期pHが中性近かったためSCCの発生には至らなかったのではないかと考えられる。しかしながら、純水と共に存していたSUS304ステンレス鋼試験片には、SCCの発生が認められたものがあり、この試験片の内側試験片にはおよそ0.3から0.7 mmに達する割れが認められた。

γ 線照射下では、模擬地下水中においてSUS304ステンレス鋼に応力腐食割れ感受性が認められ、模擬地下水中の方が純水中に比較して応力腐食割れが加速されることが明らかとなった。沸騰した純水中における応力腐食割れ試験では、 γ 線照射により応力腐食割れが加速され⁷⁾、炭素鋼の高温水中の腐食試験では、 γ 線の照射により非照射では見られない未知の酸素化合物が皮膜表面に生じている¹³⁾という報告があることからも、 γ 線照射下では水の放射線分解にともなう溶液環境の変化とともに金属表面における腐食機構についても合わせて検討する必要がある。

3.2 ベントナイト共存下での実験

γ 線照射下でベントナイトと共に存させた場合の応力腐食割れ試験の結果をTable 6に示す。使用済燃料を用いて $1 \times 10^{10} \text{ Rad}$ の照射を行ったSUS304ダブルUベントステンレス鋼試験片5試料のうち3試料にSCCの発生が認められた。使用済燃料を用いた試験では、 $5.4 \times 10^8 \text{ Rad}$ の照射ですでにSUS304ステンレス鋼試験片にSCCの発生が認められている。しかしながら、¹³⁷Cs線源による照射では、 $2.8 \times 10^9 \text{ Rad}$ の照射でもSCCの発生は、認められなかった。 $5.4 \times 10^8 \text{ Rad}$ の照射でSCCの発生が認められたSUS304ステンレス鋼試験片は、最大 $8.45 \times 10^6 \text{ R/hr}$ 、最小でも $6.56 \times 10^6 \text{ R/hr}$ の線量率で照射されている。キャニスター材の腐食に

及ぼす γ 線照射の効果について、Lesterら(1983)⁶⁾は γ 線線量率の違いにより腐食率に係数を掛けるなど、線量率効果を考慮しているが、線源が違うことによりSCCの試験結果が異なったのは、ひとつには線源の γ 線線量率の違いによるものではないかと考えられる。SUS309Sステンレス鋼については、使用済燃料による照射のみで、かつ試料数が2個しかないが、その両者ともSCCの発生は、認められなかった。

一方、 1×10^{10} Radの照射に要したと同じ時間(8.3×10^3 時間) 50°Cに保持した非照射の試験では、すべての試験片にSCCの発生が認められなかつばかりでなく、隙間腐食さえも認められなかつた。これは、湿潤ペントナイトと共に存した場合、 γ 線照射下ではステンレス鋼の応力腐食割れが促進されたことを示している。このことは、その約2倍の時間(1.7×10^4 時間)の非照射の試験でSUS304ステンレス鋼試験片の2試料とともに内側試験片のみならず外側試験片をも貫通する割れが認められ、SCC感受性を示したことからも明らかである。

ペントナイト試料の γ 線照射による影響を調べるため、使用済燃料により 1×10^{10} Radの照射をしたペントナイト試料についてCuK α 線による粉末X線回折図形を求めた。試験に用いたペントナイト試料の主な構成鉱物であるモンモリロナイトは、(001)面からの底面反射ピークが $d = 12.6 \text{ \AA}$ を示すNa型であるが照射後もこの値には変化がなく、エチレングリコール処理による底面反射ピークの $d = 17 \text{ \AA}$ への移動も変わっておらず、膨潤性に変化は見られなかつた。また、照射前後でのペントナイトのX線回折図形を比較しても全体的に著しい変化は認められない(Fig. 10)。従って、ペントナイトと共に存したステンレス鋼試験片が γ 線照射下でSCCを起こしたのは、試験片近傍のペントナイト中に含まれていた水分が自由に動き難く、水の放射線分解に伴う反応が局所的に生じた結果と考えられる。

3.3 鋭敏化度測定試験

γ 線照射によりステンレス鋼の鋭敏化度に変化が生じたか否かを調べるために行った、鋭敏化度測定試験の結果をTable 7に示す。使用済燃料による 2.4×10^{10} Rad以上の γ 線照射でSCCを起こしたSUS304ステンレス鋼試験片の鋭敏化度と、非照射下のそれとは大差なかつた。また、非照射のSUS304ステンレス鋼とSUS309Sステンレス鋼では、後者の方が、値のばらつきは大きいが、全体的に大きな値を示している。非照射下の試料と比較すると、 γ 線照射により、ステンレス鋼の鋭敏化度が大きくなっていることはなく、応力腐食割れが発生したのは、 γ 線照射により、試験片の周辺環境が変化した結果と考えられる。また、SUS304ステンレス鋼とSUS309Sステンレス鋼とで応力腐食割れ感受性の違いが現れた原因是、鋭敏化度の違いよりも、その組成の違いに起因するものと考えられる。一般に、熱処理したステンレス鋼の粒界腐食割れは、Cr炭化物が粒界折出することにより粒界隣接部にCr欠乏領域が生じ、その箇所が優先的に侵されることによるので、Cr量を減少させれば粒界腐食を起こしにくくなる¹⁴⁾事が知られている。しかしながら、SUS304とSUS309Sステンレス鋼とでは、Cr含有量ばかりでなく炭素の含有量も後者の方に多いにもかかわらずSCC感受性は前者のみに認められていることから、今回の実験の結果に見られたような両者の応力腐食割れに対する感受性の違いを単に安定的にCr欠乏領域の生成に帰結することはできず今後他の要因についての詳細な検討が必要である。

4. ま　と　め

本報で、処分環境として想定した花コウ岩飽和溶液および湿潤ベントナイトとの共存状態では、オーステナイト系ステンレス鋼にとって、 γ 線照射により応力腐食割れが加速され得ることが明らかとなり、キャニスター材の材料選択にあたっては、単に腐食率だけを選択の基準とせず、耐応力腐食割れ性に富む材質の選定が必要と思われる。今回の実験条件下では、SUS309Sステンレス鋼がSUS304ステンレス鋼に比較して耐応力腐食割れ性に富むという結果が得られ、その原因として材料の化学組成が考えられたが、今後この原因を究明していくことにより、耐応力腐食割れ性に富む材料選択に一つの示唆が与えられるものと考える。

謝　　辞

本研究をまとめるにあたり有益な御助言をいただいた高レベル廃棄物処理研究室中村治人室長に感謝致します。 γ 線照射にあたり御助力をいただいたWASTEF管理室田代晋吾室長、松本征一郎係長、吉川静雄係長および材料試験炉部計画課佐藤 均係長、大島邦男主査、原子炉一課兼川 博氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Westerman, R. E. (1980) ; PNL-3484
- 2) Benjamin, L. A., et al. (1983) ; SKBF/KBS TR83-06
- 3) McCoy, H. E. (1983) ; ORNL/TM-8491
- 4) Stahl, D. and Miller, N. E. (Compiled) (1984) ; NUREG/CR-3427, BMI-2113, vol. 4
- 5) Braithwaite, J. W. and Molecke, M. A. (1980) ; Nuclear and Chemical Waste Management 1, 37~50
- 6) Lester, D. H., et al. (1983) ; ONWI-302
- 7) 降矢 喬 他, (1982) ; JAERI-M 82-007
- 8) Furuya, T., et al. (1984) ; Proc. Fuel Reprocessing and Waste Management 1, 1-493~1-502
- 9) ステンレス鋼協会資料
- 10) 村岡 進 他, (1984) ; 日本原子力学会, 「昭和59年会」, G 65

- 11) Rhodes, P. R. (1969); Corrosion, 25, No.11, 462~472
- 12) 上田全紀 他, (1971); 防食技術, 20, 7~14
- 13) 作本彰久 他, (1982); 防食技術, 31, 245~260
- 14) 遠沢浩一郎 (1973); 防食技術, 22, No.7, 267~316, No.8, 317~366

Table 1 Chemical composition and heat treatment of test materials

| Alloy | Composition (%) | | | | | | Heat treatment |
|--------------|-----------------|------|------|-------|--------|-------|---|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | |
| Type 304 ss | 0.075 | 0.52 | 0.95 | 0.010 | 0.0024 | 9.2 | 18.22 700°C x 100 min. → 500°C x 24 hr. Air cooling |
| Type 309S ss | 0.14 | 0.56 | 1.53 | 0.023 | <0.005 | 14.30 | 23.76 1050°C x 30 min → 700°C x 100 min → 500°C x 24 hr → Air cooling |

+ Balance : Fe

Table 2 Chemical composition of simulated ground water

| Rock | Composition (ppm) | | | | | | | |
|---------|-------------------|-----|----|-------|-------|-------|------|-----|
| | Si | B | Cs | Sr | Mo | Ba | Fe | K |
| Granite | 32.5 | 0.5 | — | 0.013 | <0.16 | 0.057 | 7.19 | 9.0 |

Table 3 Experimental condition

| Run No. | Radiation source | Temp. (°C) | Dose Rate (x10 ⁶ R/h) | Time (hr) | Dose (x10 ⁹ R) |
|---------|-------------------|------------|----------------------------------|---------------------|---------------------------|
| 1 | S. F. | 18 | 0.19~0.44 | 6.7x10 ² | 0. 15 |
| 2 | ¹³⁷ Cs | 48 | 0.3 | 2.2x10 ³ | 0. 66 |
| 3 | S. F. | 19~37 | 0.85~3.44 | 6.7x10 ² | 1. 0 |
| 4 | ¹³⁷ Cs | 48 | 0.3 | 4.4x10 ³ | 1. 3 |
| 5 | ¹³⁷ Cs | 48 | 0.3 | 9.3x10 ³ | 2. 8 |
| 6 | ¹³⁷ Cs | 48 | 0.3 | 1.6x10 ⁴ | 4. 9 |
| 7 | S. F. | 20~50 | 0.3~5.9 | 6.2x10 ³ | 7. 0 |
| 8 | S. F. | 20~79 | 0.3~9.5 | 1.7x10 ⁴ | 24. 0 |

Table 4 ペントナイトの化学分析値および物理特性

| 化 学 分 析 值 (%) | | 物 理 特 性 | |
|--------------------------------|-----------|------------|-------------|
| SiO ₂ | 65 ~ 75 | 真 比 重 | 2.4 |
| Al ₂ O ₃ | 14 ~ 17 | 粒 度 (mesh) | 300 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.9 ~ 2.4 | 見 掛 比 重 | 0.50 ~ 0.65 |
| CaO | 1.2 ~ 1.9 | pH | 9.2 ~ 10.5 |
| MgO | 1.8 ~ 3.0 | 水 分 % | 8 以下 |
| Na ₂ O | 1.8 ~ 2.5 | 膨潤力 cc/g | 20 以上 |
| K ₂ O | 0.5 ~ 1.0 | | |
| I g - l o s s | 4.5 ~ 5.0 | | |

Table 5 Experimental results of SCC test on the sensitized stainless steel in the simulated groundwater and pure water with γ -ray irradiation

| solution | radiation source | Dose ($\times 10^3$ R) | Failure | |
|------------------------------|---------------------|----------------------------|---------|---------|
| | | | 304 ss | 309S ss |
| simulated ground water | S.F. | 0.15 | 0/1* | |
| | ^{137}Cs | 0.66 | 0/2 | 0/2 |
| | S.F. | 1.1 | 0/2 | |
| | ^{137}Cs | 1.3 | 0/2 | 0/2 |
| | ^{137}Cs | 2.7 | 0/1 | 0/1 |
| | ^{137}Cs | 4.86 | 0/2 | 0/2 |
| | S.F. | 7.1 | 1/2 | 0/2 |
| | S.F. | 24.5 | 2/2 | 0/2 |
| nonirradiation | | | 0/3 | 0/3 |
| pure water | S.F. | 0.15 | 0/1 | |
| | ^{137}Cs | 0.66 | 0/2 | 0/2 |
| | S.F. | 1.1 | 0/2 | |
| | ^{137}Cs | 1.3 | 1/2 | 0/2 |
| | ^{137}Cs | 2.7 | 0/1 | 0/1 |
| | ^{137}Cs | 4.86 | 0/2 | 0/2 |
| | S.F. | 7.0 | 0/2 | 0/1 |
| | S.F. | 24.0 | 0/2 | 0/1 |
| nonirradiation | | | 1/3 | 0/3 |

* number of failed specimen/number of total specimen

Table 6 Experimental results of SCC test on the sensitized stainless steel in the humid bentonite

| Radiation source | Time (hr) | Dose Rate ($\times 10^6$ R/h) | Dose ($\times 10^9$ R) | Failure 304 ss | Failure 309S ss |
|-------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------|-----------------|
| S.F. | 7.2×10^1 | 6.6~8.5 | 0.55 | 1/1* | 0/1 |
| ^{137}Cs | 9.4×10^3 | 0.3 | 2.8 | 0/1 | |
| S.F. | 8.6×10^3 | 0.12~8.5 | 10.0 | 3/5 | 0/1 |
| nonirradiation | 8.3×10^3 | | | 0/2 | 0/4 |
| | 1.7×10^4 | | | 2/2 | |

* number of failed specimen/number of total specimen

Table 7 Results of EPR* for the sensitized stainless steels

| Sample No. | Type | Environment | Dose ($\times 10^{10}$ R) | i(r)/i(a) x100% | SCC |
|------------|------|---------------|----------------------------|-----------------|-----|
| 4-1 | 304 | pure water | 2 | 52.1 | ○ |
| 4-5 | | granite water | 2.6 | 50.9 | ○ |
| 4-46 | | bentonite | 0.28 | 58.7 | ○ |
| 4-23 | | pure water | | 51.6 | ○ |
| 4-44 | | air | | 51.8 | |
| A-11 | | bentonite | 1.0 | 46.1 | ○ |
| A-3 | | air | | 44.5 | |
| 9-1 | 309S | pure water | 2.6 | 75.8 | |
| 9-4 | | granite water | 2.3 | 66.8 | |
| 9-40 | | bentonite | 1.3 | 88.0 | |
| 9-47 | | air | | 85.0 | |

* Electrochemical Potentiokinetic Reactivation

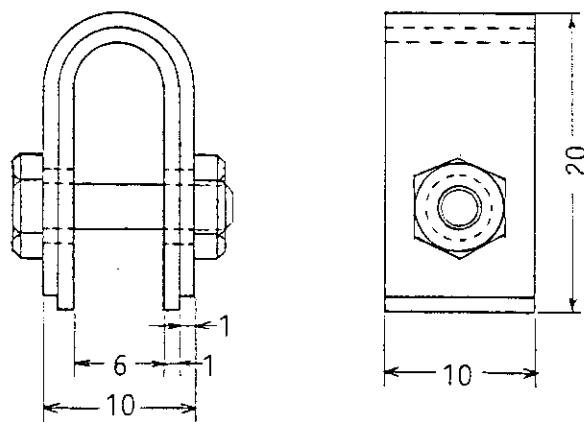


Fig.1 Double U-bend specimen (unit; mm)

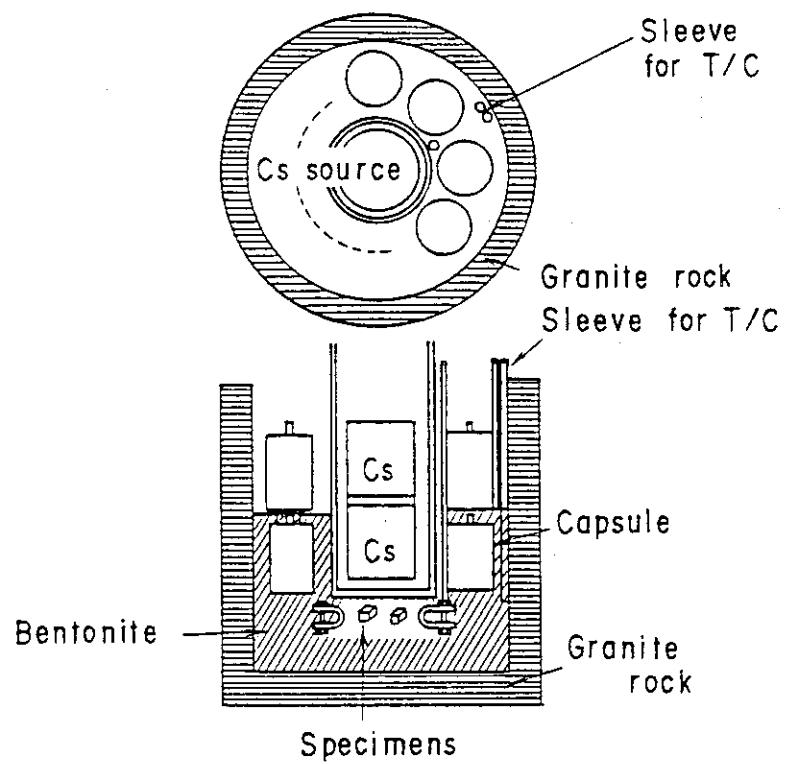


Fig.2 Arrangement of the specimen around the ^{137}Cs source

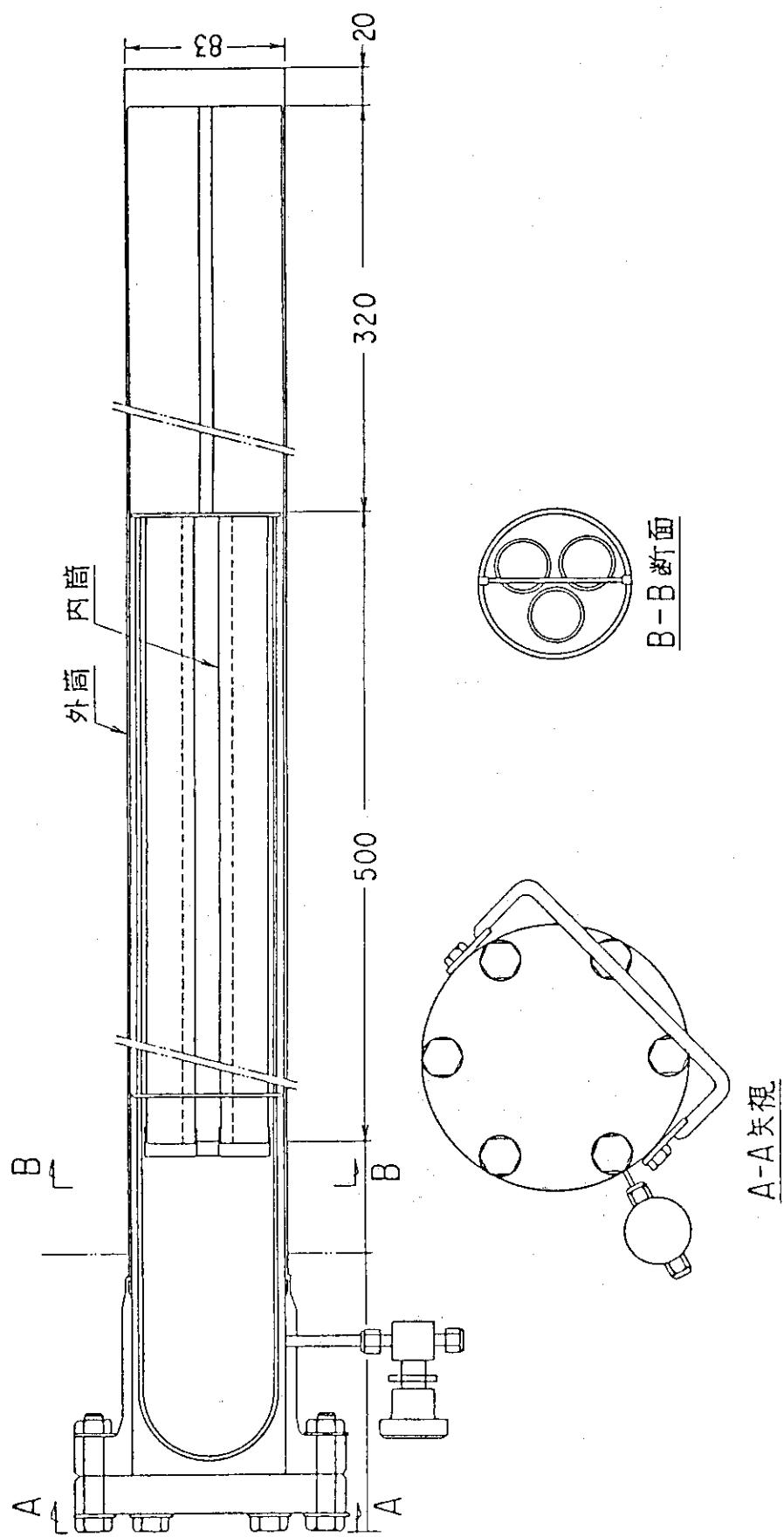


Fig. 3 Container for irradiation test

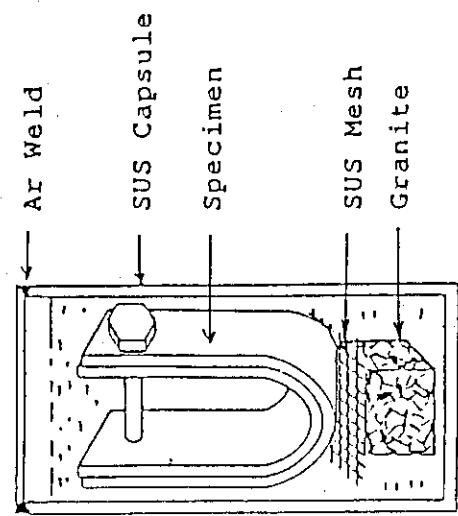


Fig. 5 Schematic diagram of a irradiated capsule with a stainless steel specimen, granite and simulated groundwater

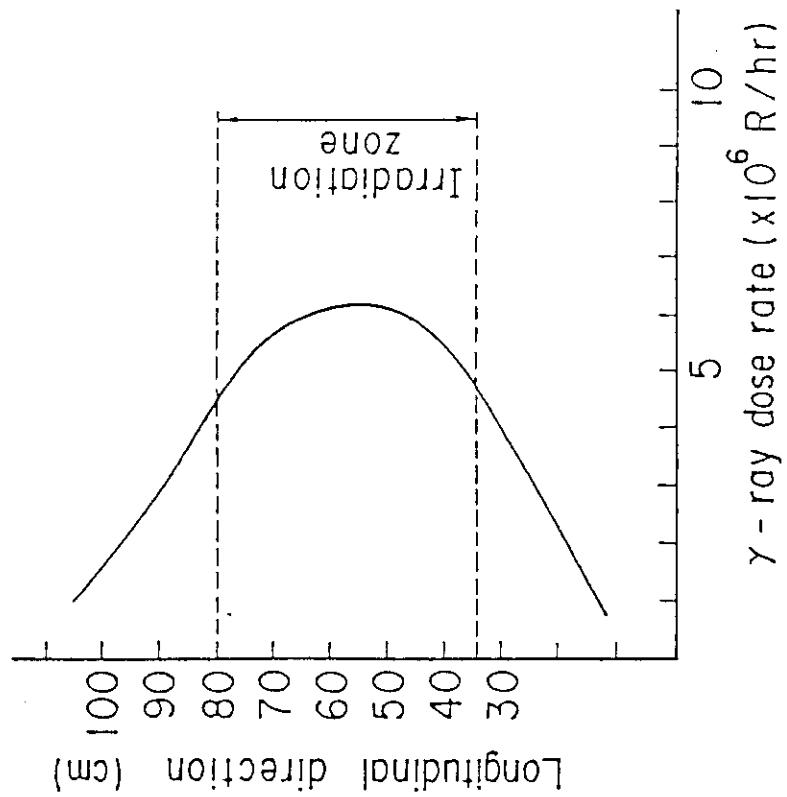


Fig. 4 γ -ray distribution in the spent fuel rack

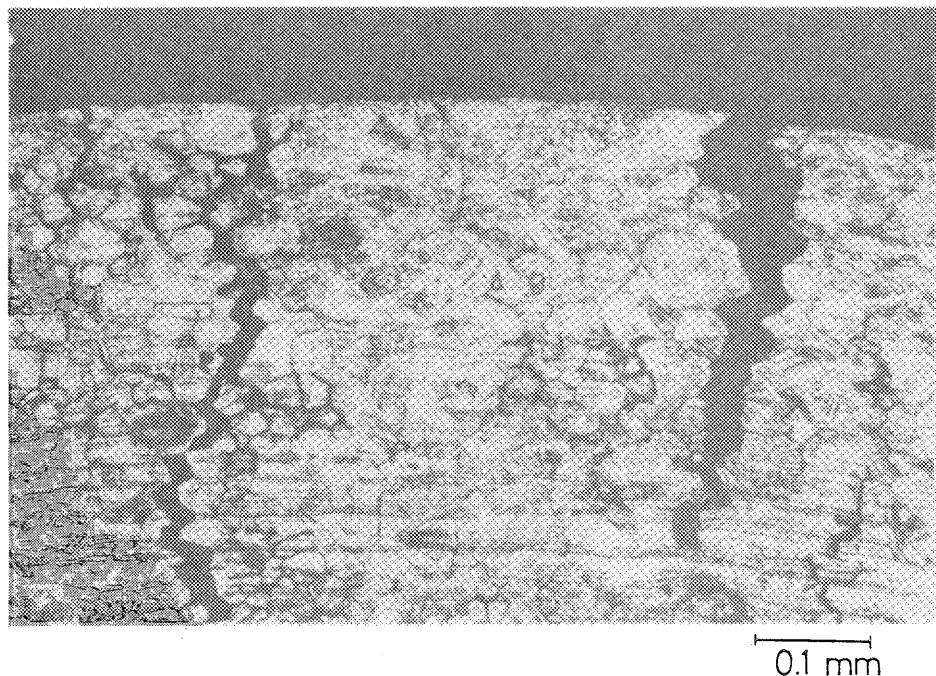


Fig. 6 SCC modes in Type 304 ss specimen

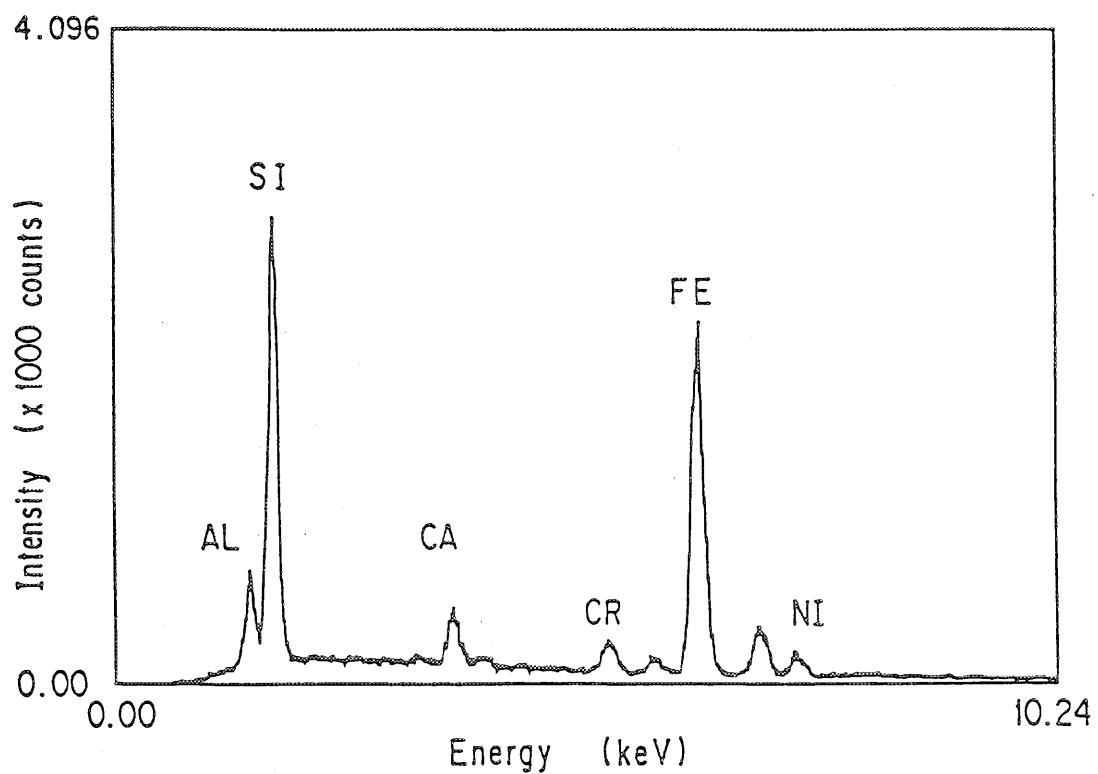


Fig. 7 Energy spectrum with energy dispersive X-ray analysis for the thin layer on the surface of the Type 304 ss specimen with γ -ray irradiation (2.6×10^{10} Rad)

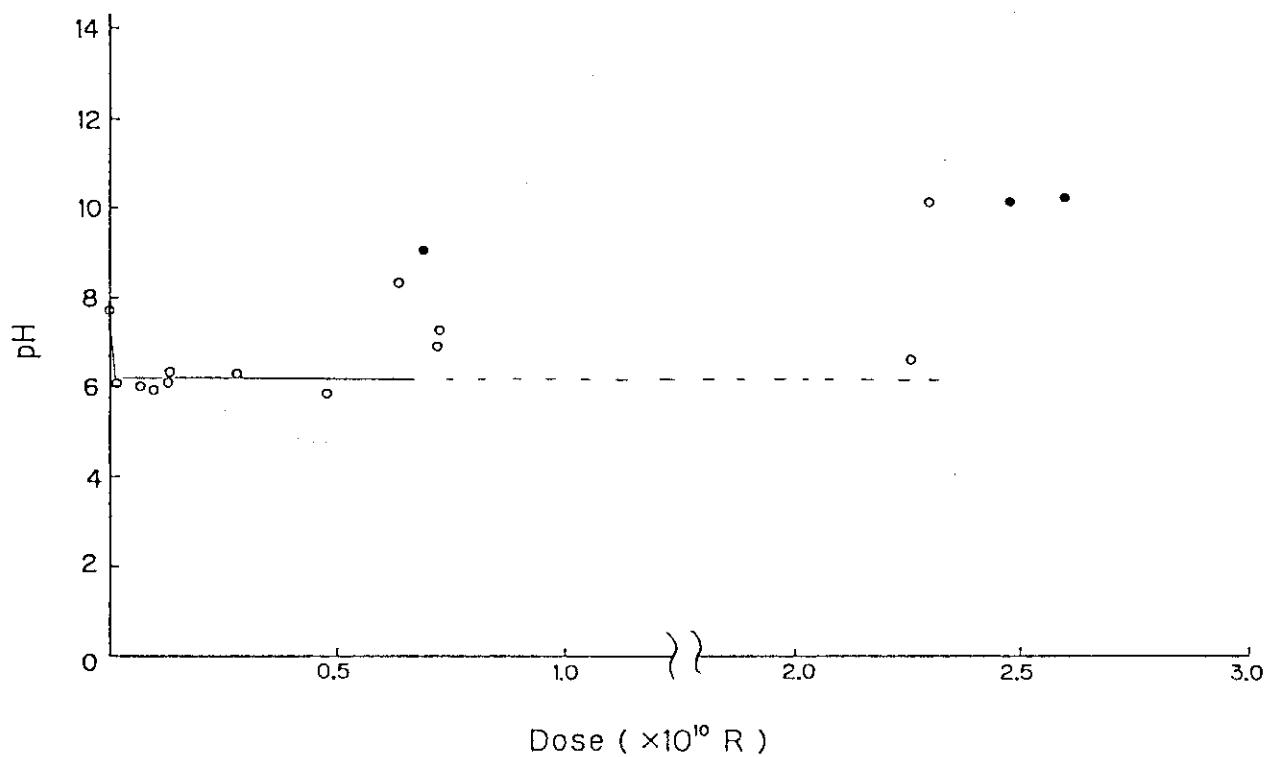


Fig. 8 Solution pH data for the simulated groundwater with a stainless steel specimen under γ -ray irradiation (● ; with SCC specimen)

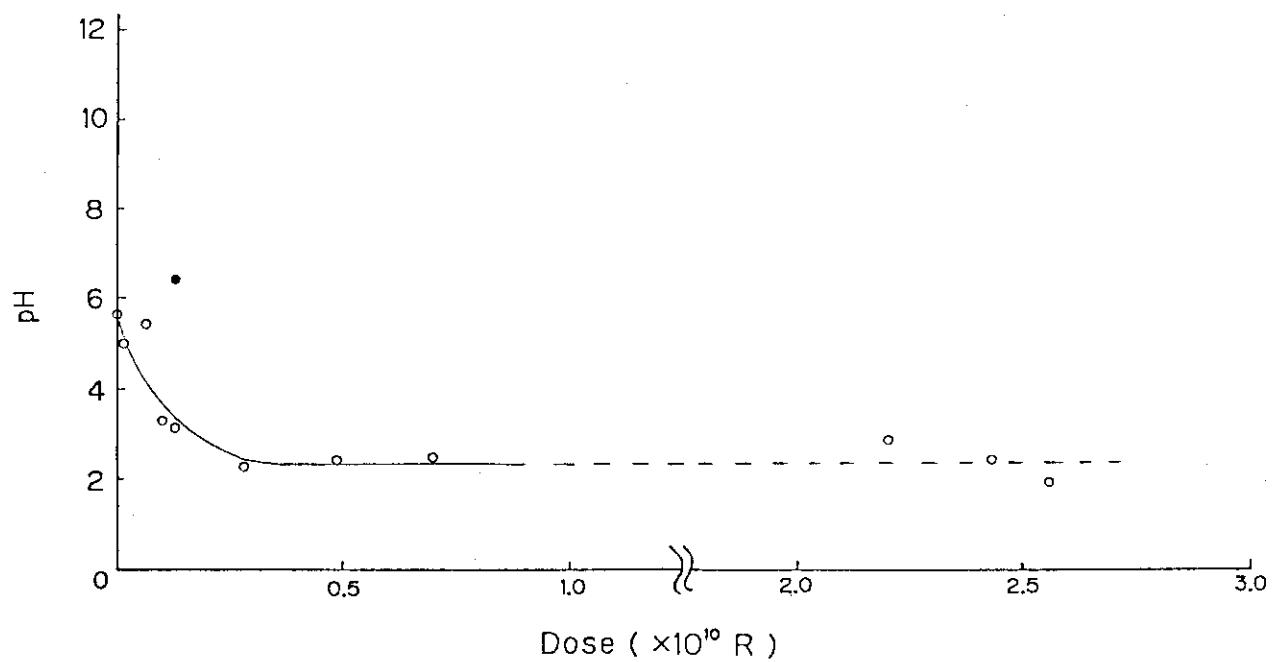


Fig. 9 Solution pH data for the pure water with a stainless steel specimen under γ -ray irradiation (● ; with SCC specimen)

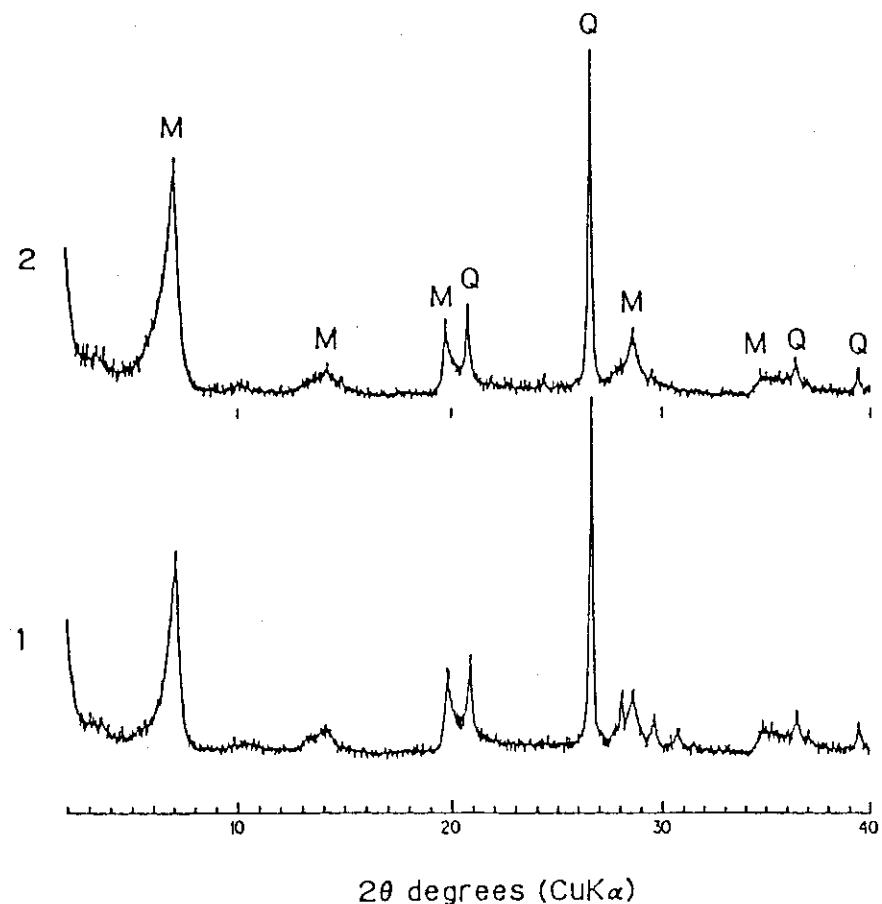


Fig. 10 X-ray diffraction patterns for bentonite;
1) nonirradiation and 2) with γ -ray irradiation
(1×10^{10} Rad) by using S.F. as a radiation source