



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201703\_31(1).0002

## 用過核子燃料乾貯筒材料在含氯環境中的腐蝕行為研究 Corrosion Behavior of Candidate Materials Used in Dry Cask Storage Systems in Chloride-rich Environments

李郁萱<sup>1</sup>、王美雅<sup>2</sup>、葉宗光<sup>3</sup>、鄭雅云<sup>3</sup>

Yu-Hsuan Li<sup>1</sup>, Mei-Ya Wang<sup>2</sup>, Tsung-Kuang Yeh<sup>3</sup>, Ya-Yun Cheng<sup>3\*</sup>

### 中文摘要

使用過的核燃料先經過濕式燃料池冷卻貯存之後，再移至乾式貯存筒存放。本文之目的為探討乾式貯存筒之應力腐蝕龜裂。以 U-bend 試片進行實驗，使用固溶及敏化熱處理之 304、304L、316L 不銹鋼，經過氯化鈉沉積後，於不同溫度下、進行長時間的測試，以電子顯微鏡及光學顯微鏡進行表面分析及裂縫觀察。研究顯示，在高溫的實驗環境與敏化熱處理的條件下，產生較多的裂縫，但，測試時間對不銹鋼裂縫成長的影響並不顯著，而溫度及敏化則有讓裂縫數目增加且氧化情形加劇的效果。

關鍵詞：氯離子誘發應力腐蝕龜裂；乾式貯存；不銹鋼；U-bend；氯鹽沉積。

### Abstract

The dry cask storage of spent nuclear fuel is suitable as an interim safer solution than spent fuel pool storage. Most canisters used in dry storage system for spent fuel are fabricated from austenitic stainless steel. Austenitic stainless steels are susceptible to chloride-induced stress corrosion cracking (SCC). The purpose of this study is to evaluate the susceptibility to chloride induced stress corrosion cracking (CISCC) of candidate canister materials (304, 304L, 316L stainless steels) by U-bend tests in a chloride-rich environment. A detailed characterization on the microstructure of the samples was analyzed by using the scanning electron microscope (SEM). The number and length of cracks in selected area were also measured. More cracks were found in higher environment

收到日期：107 年 08 月 06 日

修訂日期：107 年 10 月 19 日

接受日期：107 年 11 月 14 日

<sup>1</sup> 國立清華大學核子工程學系

<sup>1</sup> Institute of Nuclear Engineering and Science, National Tsing Hua University

<sup>2</sup> 國立清華大學原子科學技術發展中心

<sup>2</sup> Nuclear Science and Technology Development Center, National Tsing Hua University

<sup>3</sup> 國立清華大學工程與系統科學系

<sup>3</sup> Dept. of Engineering and System Science, National Tsing Hua University

\*聯絡作者：skythelimit0624@gmail.com

temperature and also on the sensitized specimens. The influence of testing time did not show in these test conditions.

Keywords: CISCC; Dry cask storage; Stainless steel; U-bend; Salt deposition.

## 1. 前言

核能發電為乾淨、有效率之能源，然而高放射性的核子燃料的處置問題一直深受各方矚目及擔憂。核子燃料的營運係參照歐美先進國家的做法，採用三階段的營運策略，即水池貯存、中期貯存及最終處置，是目前國際間普遍施行的做法，其技術也相當純熟<sup>[1]</sup>。

乾式貯存設施主要可分為室外及室內貯存設施，室外貯存分為混凝土式模組及護箱式模組，護箱式模組又分為金屬護箱及混凝土護箱，以台灣核一廠即將採用的 NAC-UMS 系統，核研所技轉轉移之 INER-HPS 護箱為例，將燃料放置於金屬容器後，再置於混凝土護箱之儲存，由外部護箱提供輻射屏蔽、冷卻及安全防護，其維護容易、操作成本低、燃料不易腐蝕，也不會產生二次廢棄物，且發生輻射洩漏的機率低；室內貯存，以德國 GNB 所生產之 CASTOR-V 為例，將燃料放置在金屬桶之中，再放入球墨鑄鐵筒中，並集中放置於室內貯存廠房內，與外界隔絕，兩者各有其優缺點。

然而為了方便取得冷卻水，多數的核電廠選擇建置於海岸邊，該氯含量充沛(chloride-rich)的環境，容易在容器表面上產生氯鹽類的沉澱物。許多的室外乾式貯存容器為不銹鋼材料所製成，對氯離子誘發的應力腐蝕龜裂(chloride-induced stress corrosion cracking)相對地敏感。由於貯存的是具有放射性的用過核子燃料，外裝的容器如果出現破損會使洩漏的風險增加。對於沃斯田鐵系不銹鋼的氯誘發應力腐蝕龜裂研究多半著墨於弱化機制(degradation mechanism)與材料表現的現象，

較少有文獻是針對環境因子探討。因此本實驗測試沃斯田鐵系不銹鋼乾貯筒於氯鹽沉積環境下之腐蝕情形的研究，以 U-bend 試片模擬其銲接時之殘留應力，此為非常重要的課題，亦為乾式貯存安全性之重大參考環節之一。

## 2. 實驗方法

將試片 304、304L、316L 不銹鋼依照 ASTM G30-97<sup>[2]</sup> 設計基準，自板材加工為 80<sup>L</sup>×20<sup>W</sup>×2.5<sup>T</sup>mm 之平板試片，設計如圖 1，固定之孔洞直徑為 10mm，兩者距離 50mm 且中心對稱，並以螺絲固定提供試片固定張應力，如圖 2，此外，為模擬銲接時造成的材料敏化，使用固溶及敏化熱處理兩種不銹鋼試片。試片經過 3.5% 氯化鈉水溶液噴灑之後，放入設計之濕度及溫度條件的玻璃容器內，並且以四天為週期，噴灑 1ml 之氯化鈉水溶液，並於間隔 500、1000 和 1500 小時取出部分試片，以去離子水及丙酮進行超音波震盪清洗，接著以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)進行表面分析，其實驗設置如下圖 3，除此之外，試片材料在實驗之前以輝光放電儀(Glow Discharge Spectrum, GDS)、碳硫分析儀進行成分分析以及雙環電位再活化法(Double Loop EPR, DLEPR)的敏化程度測試。

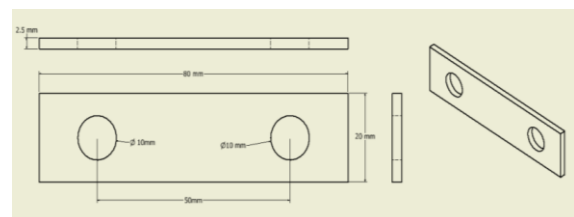


圖 1 試片規格圖。  
Figure 1 Dimension of specimen.

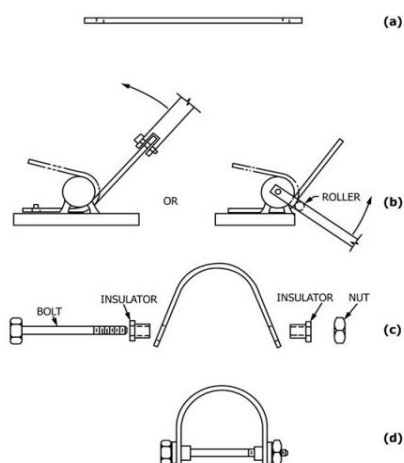


圖 2 試片彎曲示意圖。  
Figure 2 Specimen bending schematic.

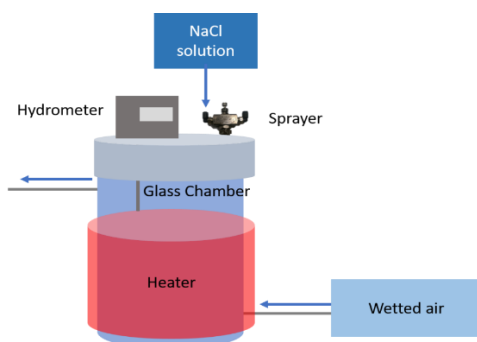


圖 3 實驗設置圖。  
Figure 3 Experimental setup.

SEM 影像分析圖片使用日本 JOEL 公司之 JSM-7610F 熱場發射電子顯微鏡，其最小觀察尺寸可達 1nm。由於本實驗需要使用的倍率介於 x100-5000 之間，適合採用 LM 模式 (Low Magnification mode)，得到的影像較為立體且清晰。除了定性的表面觀察之外，為了量化各材料試片表面上的裂縫，試片在進行 SEM 拍攝時，同時使用 Aztec 軟體進行連圖影像的拍攝；以試片中心出發，選定一特定區域，以 X500、重疊(overlay) 10% 的形式拍攝，如以 U-bend 試片正上方來看，由於每次移動的距離沒有辦法精準的固定，連圖總拍攝區域介於 5.6 -7.2 mm<sup>2</sup>，取得連圖影像後，使用 Adobe Photoshop CS6 修圖軟體，進行裂縫的長度及數目的計算，並使用長度區間裂縫數量來進行試片腐蝕情形的量化。

### 3. 結果與討論

#### 3.1 氯鹽沉積量記錄

為模擬沿海環境之鹽沉積狀況，本次實驗所有的試片皆使用 1ml 的氯化鈉水溶液以噴頭噴灑，以使氯鹽沉積在金屬表面目的。放置 20x20mm 平板試片進行沉積鹽重量變化的量測，四天為週期重新噴灑氯化鈉水溶液時，同時將平板試片取出，以五位數精密天平進行重量變化的量測，其數據結果如圖 4。得知各試片經沉積後有一飽和鹽沉

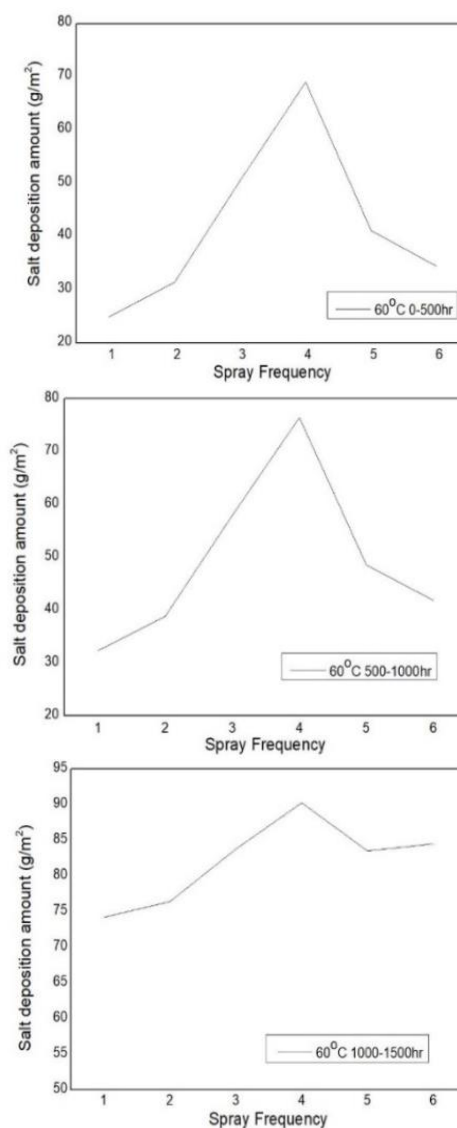


圖 4 60°C 實驗 500、1000、1500 小時實驗條件下鹽沉積變化圖。  
Figure 4 Salt deposition amount for 500、1000、1500 hours at 60°C.

積量，並不會隨噴灑鹽霧之次數增加，而持續增加其沉積量，根據 NRC 資料顯示<sup>[3]</sup>，鹽沉積量的減少源自後期之鹽霧測試的水滴，移除了先前試片上之鹽沉積，故推測鄰近海岸之乾式貯存筒不會發生鹽沉積量持續積累之情形。本實驗所紀錄之鹽沉積量於圖 5，皆大於過去文獻之紀錄<sup>0</sup>。

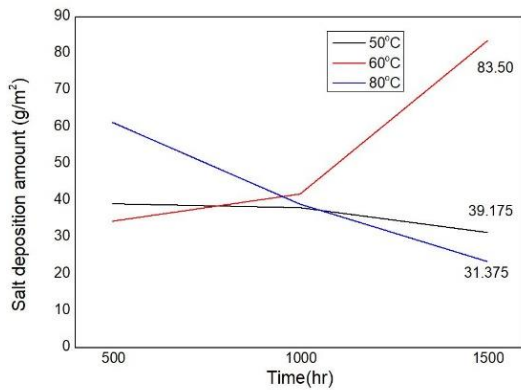


圖 5 各溫度條件鹽沉積變化圖。  
Figure 5 Salt deposition amount at different temperature and duration.

### 3.2 敏化程度分析

為模擬乾式貯存筒銲接過程所造成的沃斯田鐵系不銹鋼金屬敏化現象，在本次實驗中設置了固溶和敏化熱處理兩種條件，所有的試片先經過 1050°C 之固溶熱處理、30 分鐘的固溶熱處理，接著為了所有不銹鋼都能達到重度敏化，304、304L、316L 不銹鋼在 650°C 分別持溫 24、48、100 小時，接著進行 DLEPR 量測，其極化掃描結果如圖 6，同一種試片會進行兩次的極化掃描，並將取得之 DOS 取平均，整理之敏化程度(DOS)如表 1，三種試片皆達到重度敏化，本文試片以 SA-固溶熱處理及 SEN-敏化熱處理進行標示。

### 3.3 熱處理對裂縫形貌及數目的影響

圖 7 為 316L 不銹鋼 SA 和 SEN 試片在 50°C

環境下 1000 小時實驗後與 304L 不銹鋼 SA 和 SEN 試片在 80°C 環境下 1500 小時實驗後的表面分析結果，可以發現 316L 不銹鋼敏化後的試片除了圓形的孔洞缺陷之外，有較長、較多垂直於應力方向的裂紋，如圖 7 (a)之孔洞的直徑介於 10-12.5µm，圖 7 (b)之裂縫介於 24.0 至 68.0µm，而圖 7 (c)與(d)為 304L 不銹鋼之結果，可以觀察到 SEN 試片較 SA 試片多了不少圓洞狀的缺陷。

另外，比較三種不銹鋼 SA 與 SEN 之試片固定面積裂縫數量，圖 8 和圖 9 為 50°C、80°C 於 1500 小時實驗後之比較圖，對於所有的材料，敏化過後的試片，裂縫數目皆增加，且以尺寸介於 0-20µm 的小裂縫為主。

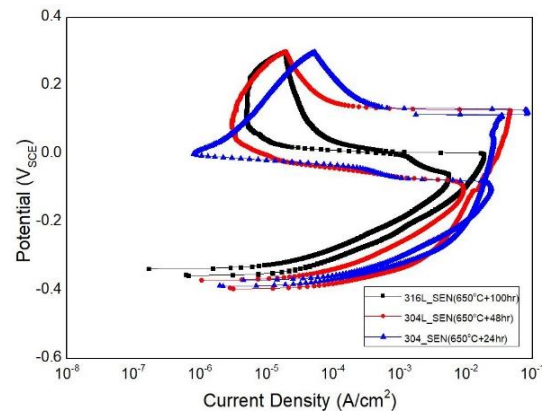


圖 6 304、304L、316L 不銹鋼試片 DLEPR 結果。  
Figure 6 DLEPR results for 304、304L、316L stainless steels.

表 1 304、304L、316L 不銹鋼試片敏化程度。  
Table 1 Degree of sensitization(DOS) of SEN specimens.

| 材料       | 敏化程度(DOS) |
|----------|-----------|
| 304 不銹鋼  | 26.9%     |
| 304L 不銹鋼 | 17.5%     |
| 316L 不銹鋼 | 23.5%     |

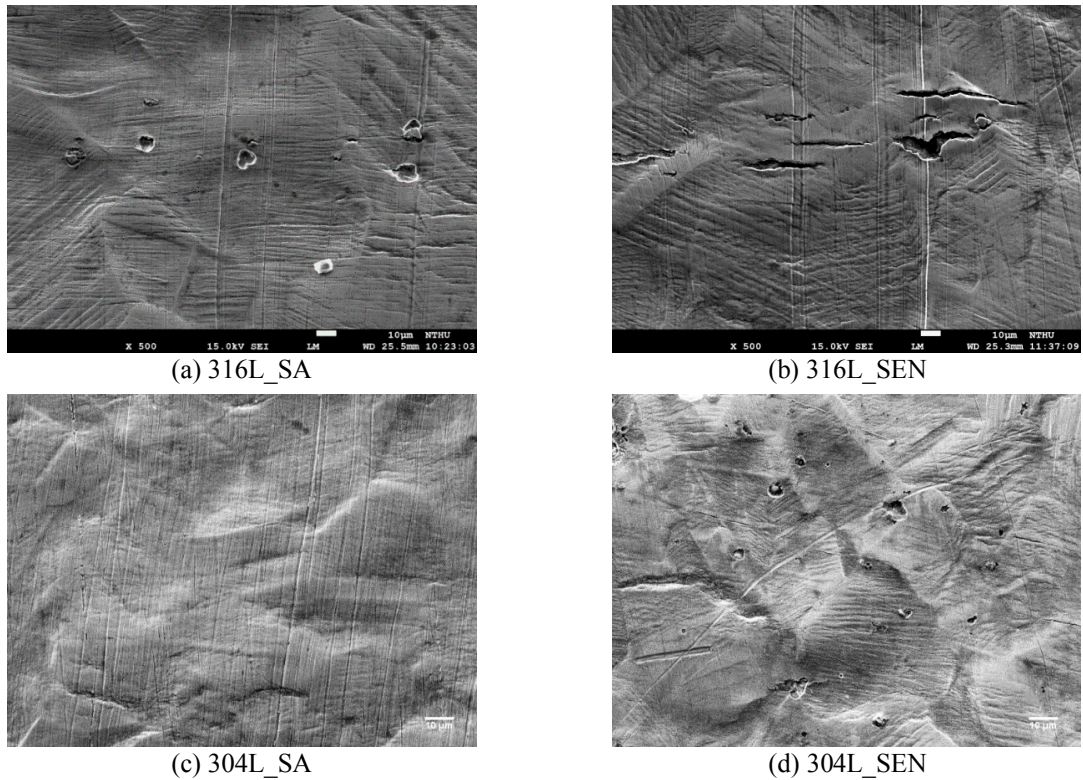


圖 7 316L\_SA 和 SEN 於 50°C 環境下，1000 小時實驗與 304L\_SA 和 SEN 於 80°C 環境下，1500 小時實驗後 SEM 表面分析結果。(a)-(d)500X。  
 Figure 7 SEM images of 316L\_SA & SEN at 50°C after 1000 hours, and 304L\_SA & SEN at 80°C after 1500 hours. (a)-(d)500X.

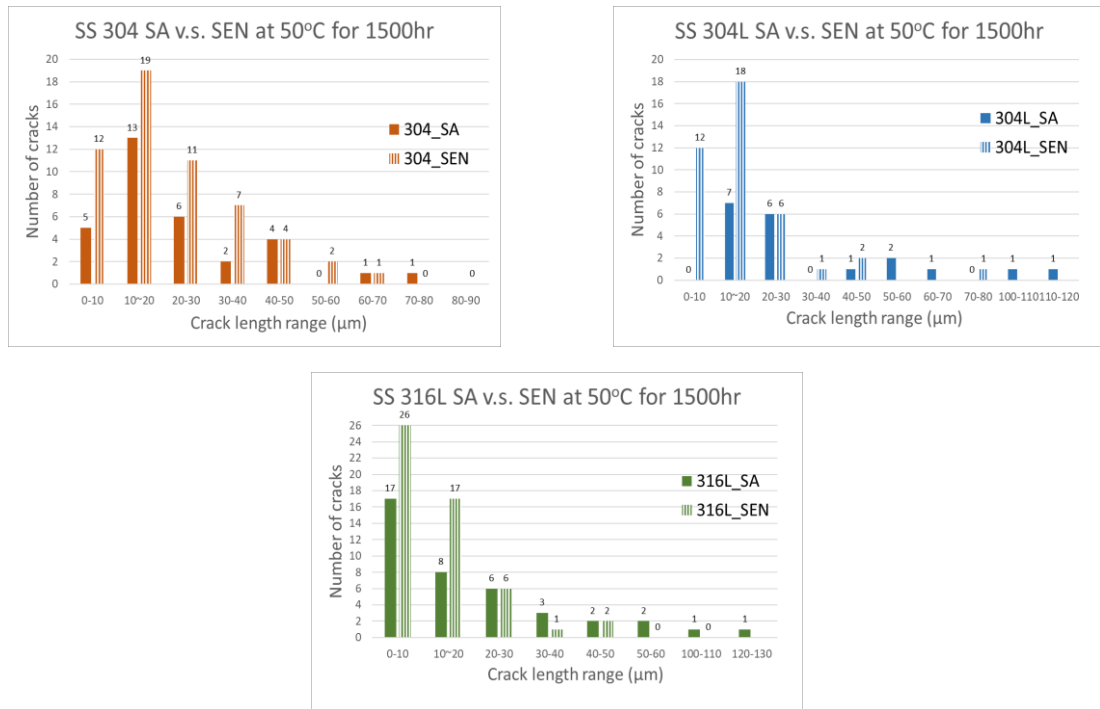


圖 8 50°C、1500 小時實驗後，固溶熱處理及敏化之不銹鋼試片裂縫數目比較圖。  
 Figure 8 Number of cracks of SA & SEN at 50 °C after 1500 hours.

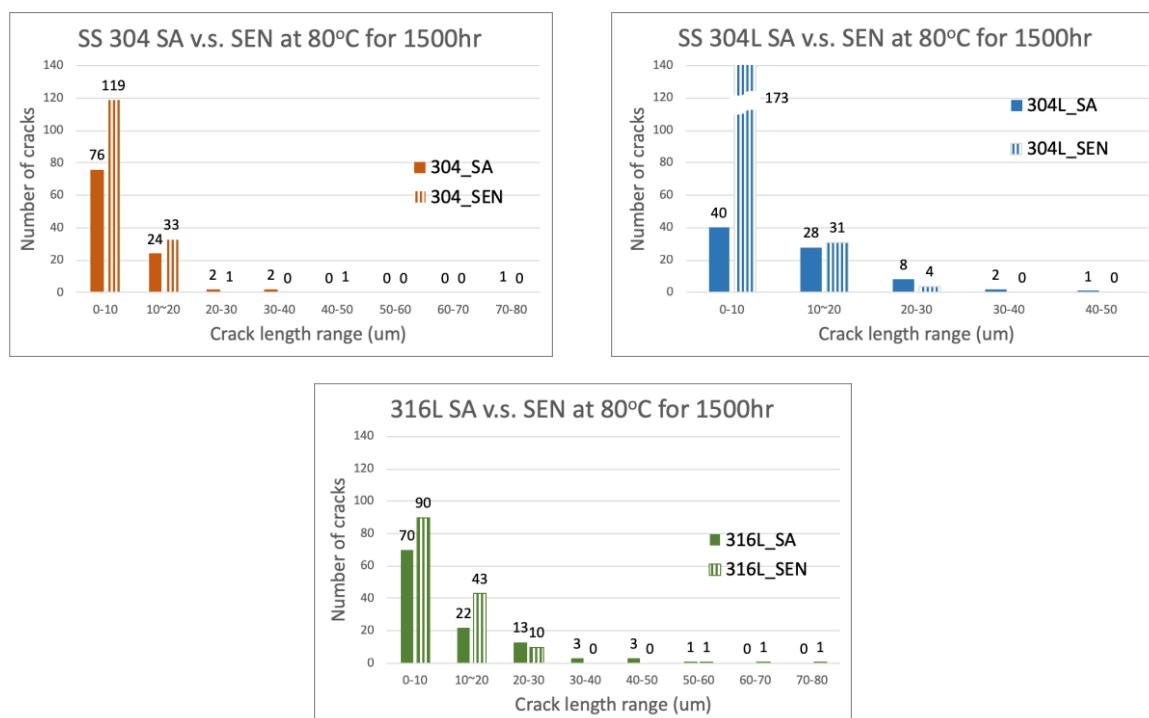


圖 9 80°C、1500 小時實驗後，固溶熱處理及敏化之不銹鋼試片裂縫數目比較圖。  
Figure 9 Number of cracks of SA & SEN at 80 °C after 1500 hours.

### 3.4 時間對裂縫形貌及數目的影響

為了解測試時間對材料的影響，將實驗時間設定為 500、1000、1500 小時，每 500 小時取出試片進行 SEM 表面分析，確認裂縫的形貌及長度是否改變。由圖 10 可以得知，500 至 1500 小時的實驗，對於特定裂縫的形貌及長度並沒有顯著的影響，圖 10 (a)與(b)為固溶熱處理之 304 不銹鋼於 80°C 之 SEM 影像結果，長度分別為 62.5μm 及 62.7μm；圖 10 (c)至(f)為固溶熱處理之 316L 不銹鋼於 50°C 之 SEM 影像結果，圖 10 (c)從最左端的裂縫開始，長度為 28.8μm、65.6μm、59.3μm，圖 10 (d)則為 30μm、65.6μm、61.9μm；圖 10 (e)由上而下，長度為 19.2μm、18μm、25.6μm，圖 10 (f)則為 19μm、18.6μm、29.4μm，此外，裂縫的形貌也幾乎沒有變化，估計是測試時間太短，不足以讓裂縫有明顯的成長或是延展。

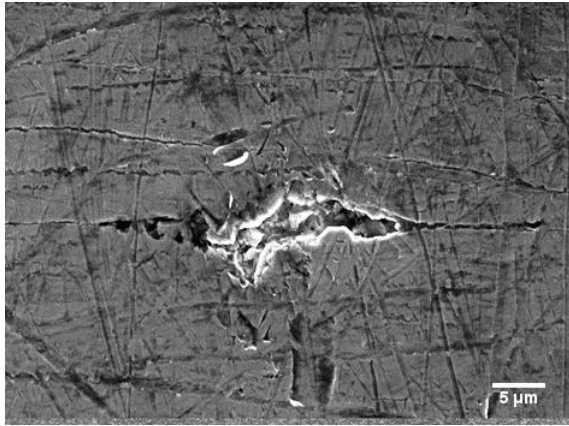
依據 SEM 圖所呈現的特定裂縫形貌，可以得

知時間對單一裂縫形貌及長度幾乎沒有影響。下圖 11、12 為三種不銹鋼經過不同熱處理後於 80°C，經歷 500、1000、1500 小時後，固定區域的裂縫數目比較，可以得知，無論是固溶或是敏化熱處理的試片，隨著時間的延長，裂縫數目並沒有明顯的增加，然而值得注意的是，較長的實驗時間條件下，可以測得較長的裂縫，推測為小裂縫的結合所形成，然而，如果從裂縫總數的統計數據來看，所有敏化熱處理的試片皆可以發現時間加長，裂縫總數增加的趨勢，如圖 13 所示。

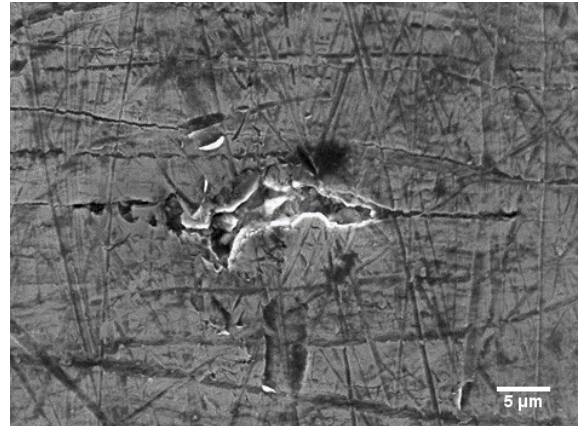
當實驗溫度提升至 80°C 時，試片表面的鹽分所需的乾燥時間更短，同時溫度的提高也讓鹽分潮解所需的相對濕度提高，使得氯離子的濃度下降，讓氯離子引發之應力腐蝕龜裂發生的機率下降。然而本實驗於環境溫度提高至 80°C 的狀況下敏化熱處理之 304L 不銹鋼試片表面發現了近似於均勻腐蝕的情形，如圖 14 所示，表面有明顯的

氧化情形，經 EDS 分析可以得知，裂口邊緣為氧

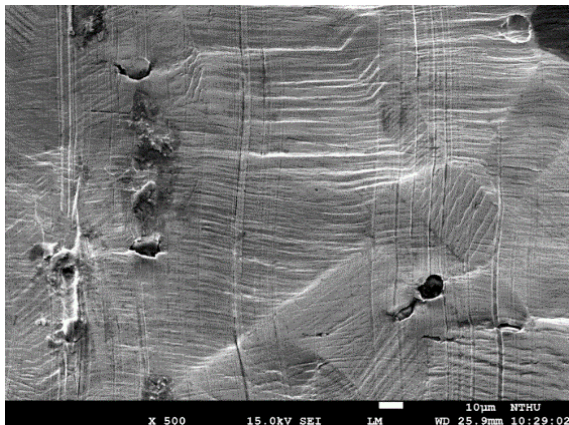
及鉻的訊號，可證明氧化物之形成。



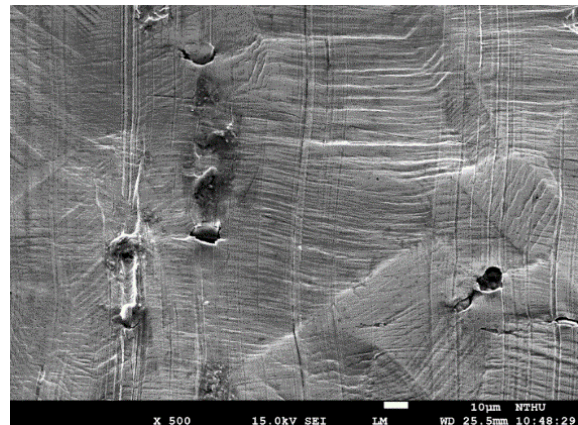
(a) 304\_SA\_80°C\_500hr



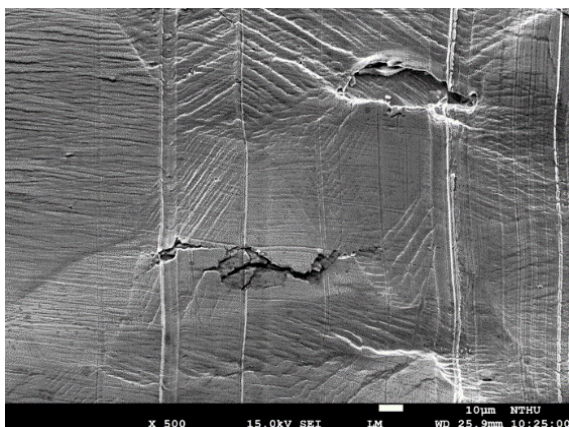
(b) 304\_SA\_80°C\_1500hr



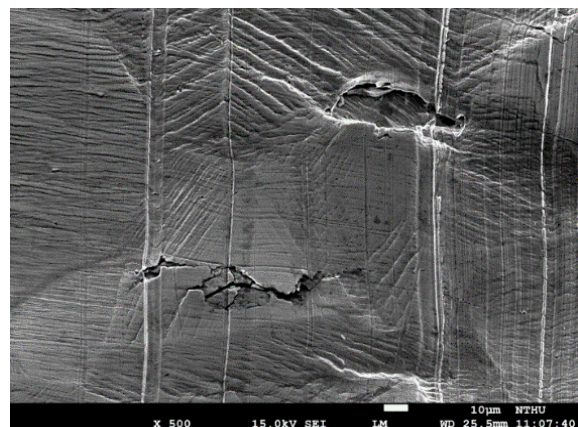
(c) 316L\_SA\_50°C\_500hr



(d) 316L\_SA\_50°C\_1000hr



(e) 316L\_SA\_50°C\_500hr



(f) 316L\_SA\_50°C\_1000hr

圖 10 觀察時間對裂縫形貌的影響之 SEM 結果。(a)&(b) 1500X，(c)-(f) 500X。  
Figure 10 SEM Images with different test duration. (a)&(b) 1500X, (c)-(f) 500X.

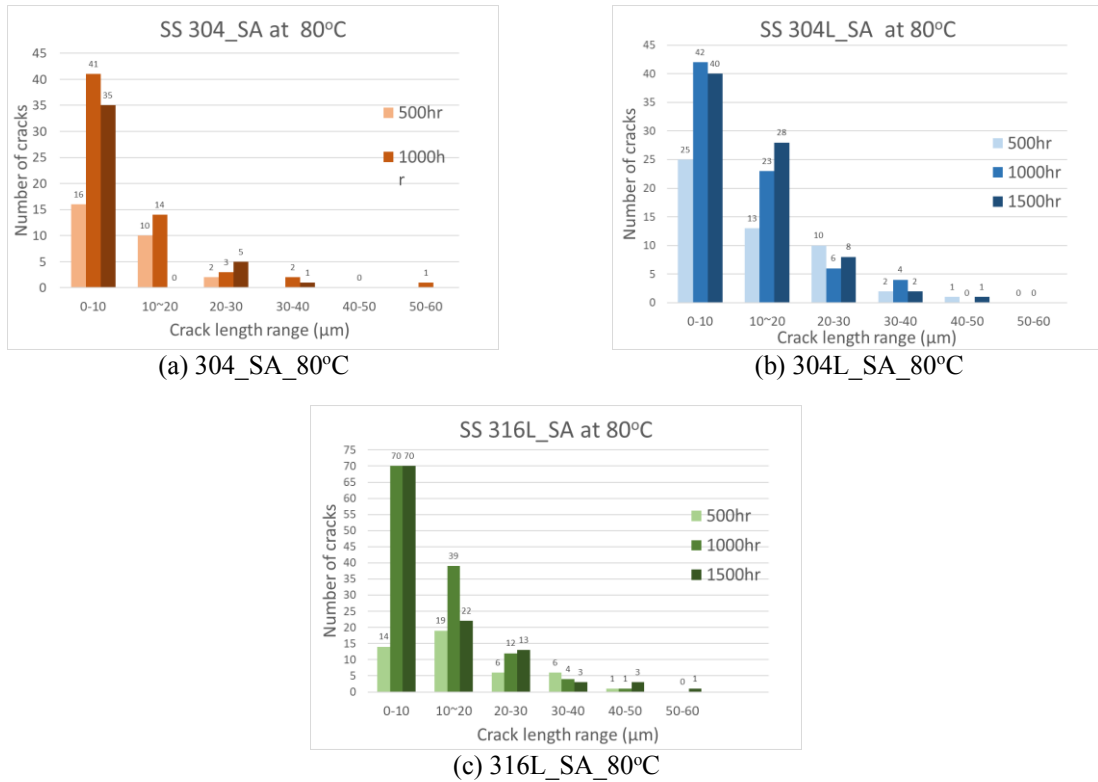


圖 11 不銹鋼 SA 試片於 80°C，500、1000、1500 小時實驗後裂縫數目變化。  
Figure 11 Number of cracks of SA at 80°C after 500、1000、1500 hours.

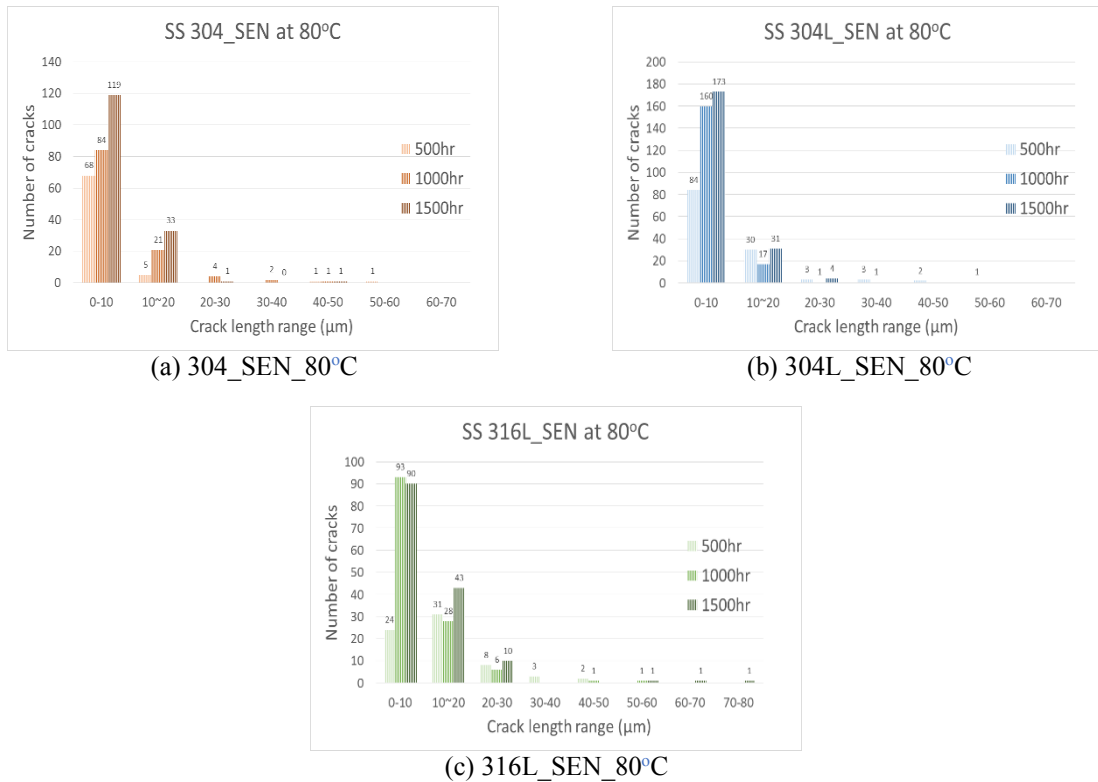


圖 12 不銹鋼 SEN 試片於 80°C，500、1000、1500 小時實驗後裂縫數目變化。  
Figure 12 Number of cracks of SEN specimens at 80°C after 500、1000、1500 hours.



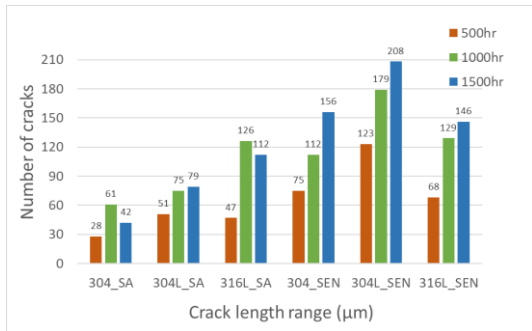
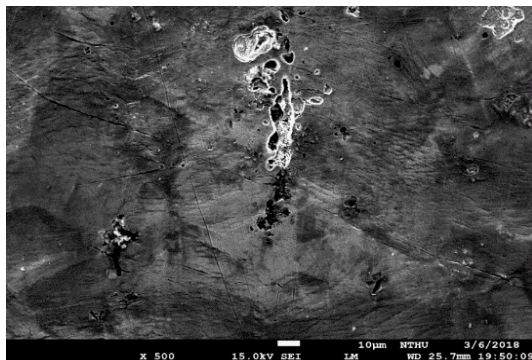
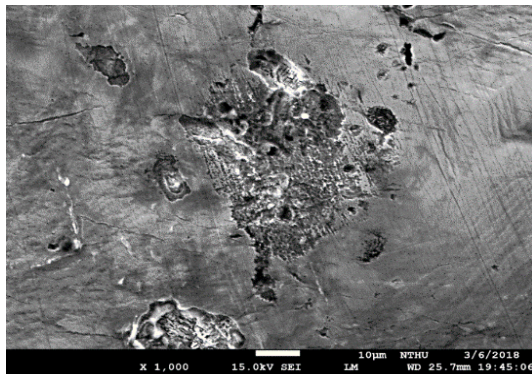


圖 13 所有不銹鋼試片於 80°C，500、1000、1500 小時實驗後裂縫總數比較。  
Figure 13 Total number of cracks of all stainless steels at 80°C after 500 -1000 -1500 hours.

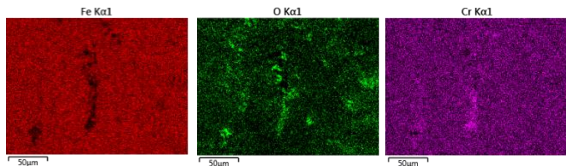
由圖 15 不銹鋼 SA 和 SEN 試片於 50°C、80°C，經過 1000 小時的實驗結果可以得知，在 80°C 實驗條件下，裂縫數目明顯的多於 50°C 的狀況，尤其長度介於 0-20μm 的小裂縫增加的更為明顯，且無論固溶熱處理或是敏化熱處理的試片，都能觀察到此現象，與先前所觀察的試片表面狀況一致，試片表面的氧化情形更加嚴重、裂縫數目也相對增加。溫度提高，使得孔蝕及應力腐蝕龜裂更容易進行。



(a) SEM

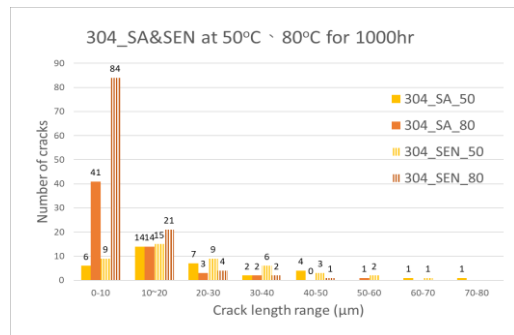


(b) SEM

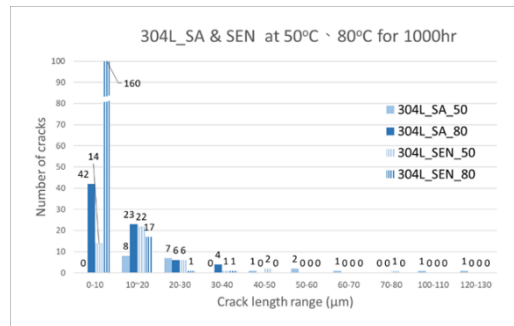


(c) 圖(a) EDS 成分分析結果

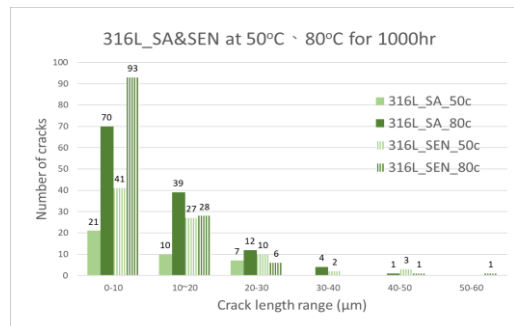
圖 14 304L\_SEN 不銹鋼試片於 80°C，500 小時實驗後試片之 SEM 與 EDS 成分分析結果。  
Figure 14 SEM image and EDS results of 304L\_SEN at 80°C after 500 hours.



(a) 304\_SA/SEN\_50°C/80°C



(b) 304L\_SA/SEN\_50°C/80°C



(c) 316L\_SA/SEN\_50°C/80°C

圖 15 不銹鋼 SA 和 SEN 試片於 50°C、80°C，經過 1000 小時實驗後裂縫數目統計。  
Figure 15 Number of cracks of all stainless steels SA&SEN at 50°C、80°C after 1000 hours.

### 3.5 孔蝕與裂縫關係

孔蝕經常為裂縫之起始，當孔蝕速率達到一定程度之後，變換轉為應力腐蝕龜裂的腐蝕型態，由圖 16 及圖 17 試片於 80°C、1000 小時實驗後的結果，可以觀察到兩個明顯的孔蝕中間有一條裂縫連接，其長度達 315 $\mu\text{m}$ ，為此理論之最佳證明。

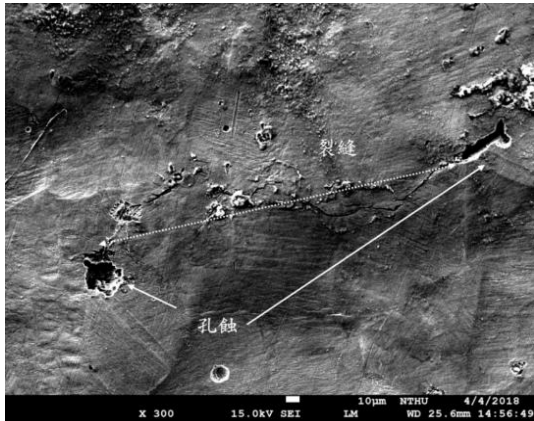


圖 16 304\_SEN 於 80°C、1000 小時實驗後，孔蝕與裂縫之 SEM 觀察結果(300X)。  
Figure 16 SEM image of 304\_SEN at 80°C after 1000 hours (300X).



圖 17 304\_SEN 於 80°C、1000 小時實驗後，孔蝕與裂縫之 SEM 觀察結果(1000X)。  
Figure 17 SEM image of 304\_SEN at 80°C after 1000 hours (1000X).

## 4. 結論

本實驗目的為研究乾式貯存筒於含氯離子環境之應力腐蝕龜裂現象，針對乾式貯存候選材料 304、304L、316L 的裂縫形貌及長度進行分析，所得結論如下：

1. 從裂縫形貌的影像分析，可以得知縱使實驗時間拉長，裂縫長度未明顯增加，推測實驗

時間不足以讓裂縫的成長變化，足以被觀察，但若是從裂縫總數目的統計來看，測試時間拉長後，敏化熱處理過後的試片上裂縫的總數目有增加的趨勢。

2. 固溶及敏化熱處理試片的抗應力腐蝕龜裂的能力差異非常明顯，敏化試片的裂縫數目明顯較多，且以尺寸較小之裂縫及孔洞為主。
3. 當實驗環境溫度提高時，試片表面會發現較多的聚集氧化現象，從肉眼的觀察到 SEM 的表面分析，皆可以發現這樣的情況。
4. 所有不銹鋼金屬在 1500 小時實驗後，皆未產生肉眼可見之裂紋，經 SEM 觀察之後，多數裂縫都在 120 $\mu\text{m}$  以下，再加上 U-bend 試片的應變大於乾式貯存筒的真實應變，證實目前不銹鋼材料使用在沿海環境應用之可行性。

## 致謝

特別感謝科技部計畫對於實驗之支持 (MOST 106-2221-E-007-075-MY3、氯離子對於用於乾貯系統之不銹鋼材料的應力腐蝕龜裂行為研究)。

## 參考文獻

- [1] 財團法人核能資訊中心，美國乾式貯存設施，取自 [http://www.nicenter.org.tw/modules/tadbook2/view.php?book\\_sn=&bdsn=1397](http://www.nicenter.org.tw/modules/tadbook2/view.php?book_sn=&bdsn=1397)
- [2] ASTM G30-97: Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens, 2016.
- [3] Caseres, L., and Todd S. Mintz, "Atmospheric Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Welded and Unwelded 304, 304L, and 316L Austenitic Stainless Steels Commonly Used for Dry Cask Storage Containers Exposed to Marine Environments", NUREG/CR-7030,

2010. Candidate Canister Materials for Dry Storage of Spent Fuel”, Nuclear Engineering and Design, 238.5 (2008) pp. 1227-1232.
- [4] Mayuzumi, M., J. Tani, and T. Arai, “Chloride Induced Stress Corrosion Cracking of