KEVIEN

JAEA-Review 2017-035 DOI:10.11484/jaea-review-2017-035



原子炉材料の炉内における劣化現象に関する研究 (学位論文)

Study on Degradation Phenomenon of Nuclear Reactor Materials (Thesis)

柴田 晃

Akira SHIBATA

原子力科学研究部門 大洗研究開発センター 材料試験炉部

Department of JMTR Oarai Research and Development Center Sector of Nuclear Science Research

March 2018

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地4 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Institutional Repository Section,

Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2018

原子炉材料の炉内における劣化現象に関する研究 (学位論文)

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 大洗研究開発センター 材料試験炉部

柴田 晃

(2017年12月18日受理)

原子炉の利用を考える上で炉内の高温高圧の水環境や中性子を含む放射線の重照射などに由来 する材料の劣化は避けて通れない重要な問題である。本研究では燃料被覆管材料に使用される、 Zr-Nb 系合金の良好な耐食性の根源を明らかにするため、模擬 PWR 環境下で M5 とジルカロイ 4 の腐食試験を行い、酸化皮膜の形成について電気化学インピーダンス観察により比較した。M5 とジルカロイ 4 の結果には有意な差があり、これは M5 の腐食では酸化皮膜がジルカロイ 4 に比 ベ腐食初期に多層化しているとすることで説明が可能であることを示した。さらに、腐食後期に おいて酸化皮膜の機械的性質がき裂の進展速度に影響を与えうると考え、腐食試験後のジルカロ イ 4 と M5 について、その酸化皮膜の機械的特性の解析を行った。微小硬さ試験機を用いた球状 圧子による押込み試験を行い、荷重 – 深さ曲線に対して、有限要素解析を援用しカルマンフィル タを用いた逆解析により構成式中の材料定数を同定する手法を用いてジルカロイ 4 と M5 の酸化 皮膜の材料定数を同定し比較した。

また、原子炉内で放射線の重照射を受けたステンレス鋼に関する研究を行った。JMTR 炉内で 1.0×10²⁶-3.9×10²⁶ n/m²(E>1 MeV, 最大 56 dpa)の中性子照射を受けた材料より試験片を製作し、引 張試験及び低ひずみ速度引張試験(SSRT)を行い、ステンレス鋼製の炉内照射キャプセルの長期照 射における IASCC 感受性を含む材料健全性の評価を行った。また、ステンレス鋼の照射材-未照 射材溶接の健全性について研究を行った。JMTR 炉内で 1×10²⁶ n/m² (E>1 MeV)の中性子照射が行 われたキャプセルの構造部材から試験片を製作し、溶接入熱量と照射材-未照射材溶接健全性の 関係を評価した。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の施設等を利用して得られた成果を基に筆者が学位論文(工学)として取りまとめ、2017 年3 月に茨城大学により認定されたものである。

大洗研究開発センター:〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4002

i

Study on Degradation Phenomenon of Nuclear Reactor Materials (Thesis)

Akira SHIBATA

Department of JMTR Oarai Research and Development Center Sector of Nuclear Science Research Japan Atomic Energy Agency Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received December 18, 2017)

The degradation of materials, the exposing to high-dose neutron and gamma irradiation, the high temperature and the high pressure water environment are important issues for nuclear reactors. The major objective of the thesis is to understand the degradation phenomenon of reactor materials. Zirconium alloys have been used as fuel cladding material. To understand cause of the good corrosion resistance property of Zr-Nb alloy M5 compared to Zircaloy-4, the corrosion tests under simulated PWR water conditions were conducted and the formation of oxide layers was studied via electrochemical impedance spectroscopy. The results suggested that the oxide layer of M5 was multi-layered compared to that of Zircaloy-4 at an early stage of corrosion. Then, mechanical properties of oxide layers on Zircaloy-4 and M5 were evaluated by Nano indentation with FEM analysis.

Stainless steel is widely used as structure material of nuclear reactors. Specimens were made from stainless steels that had been irradiated up to $1.0 \times 10^{26} - 3.9 \times 10^{26}$ n/m² (E >1 MeV, max. 56 dpa) in the Japan Materials Testing Reactor. Tensile tests and Slow Strain Rate Tests (SSRTs) were conducted on specimens to evaluate the material integrity and the IASCC susceptibility. A study on the integrity of welding of irradiated and un-irradiated stainless steels was conducted. The relation between the integrity of the welding of irradiated and un-irradiated and un-irradiated materials and the heat input of the welding was evaluated.

Keywords : JMTR, Reflector Element, Beryllium, Non-destructive Measurement

This report was accepted as a doctoral thesis by Ibaraki University.

目次

第1章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 構成	3
参考文献	6
第2章 PWR 環境下におけるジルカロイ合金の腐食	7
2.1 前言	7
2.2 模擬 PWR 水環境下におけるジルカロイ 4 と M5 の腐食特性	10
2.2.1 緒言	10
2.2.2 実験方法	11
2.2.3 結果	15
2.2.4 考察	
2.2.5 結論	
参考文献	35
第3章 球状圧子を用いた微小硬さ試験によるジルカロイ合金の酸化皮膜の特	性比較38
3.1 緒言	
3.2 供試材及び実験方法	
3.3 結果及び考察	46
3.4 結論	60
3.5 まとめ	60
参考文献	61
第4章 ステンレス鋼の炉内での劣化現象	62
4.1 前言	62
4.2 ステンレス鋼製キャプセルの長期照射における健全性評価	76
4.2.1 緒言	76
4.2.2 実験方法	76
4.2.3 結果	77
4.2.4 結論	78
4.3 SUS316 ステンレス鋼の照射材-未照射材溶接における健全性評価	
4.3.1 緒言	85
4.3.2 実験	85
4.3.3 結果および考察	88
4.3.4 結論	97

4.4 まとめ	
参考文献	
第5章 総括	
付録	
付録 A 炉内材料試験技術高度化	
A.1 概要	
A.2 自己出力型γ線検出器の開発	
A.2.1 緒言	
A.2.2 方法	
A.2.3 実験	
A.2.4 結果及び考察	
A.2.5 結言	
A.3 炉内 IASCC 試験のための技術開発	
A.3.1 緒言	
A.3.2 試験技術開発	
A.3.3 結果と考察	
A.3.4 結論	
A.4 まとめ	
参考文献	

付録 B 原子炉施設の経年劣化事例 [材料試験炉ホットラボ排気筒におけるアンカー	ボル
ト減肉及びフランジプレートとアンカーボルトナット間の隙間に関する原因調査]	140
B.1 緒言	140
B.2 概要	141
B.3 調查方法	141
B.4 結果	143
B.5 結言	145
参考文献	160
付録 C SUS316 鋼の照射後試験データ	161
参考文献	180
本論文に関連した論文、発表等	181
謝辞	183

Contents

1.	Introduction	1
	1.1 Background	1
	1.2 Outline	3
Re	feremces	6
2.	Corrosion of zirconium alloy under PWR conditions	7
	2.1 Preface	7
	2.2 Corrosion properties of Zircalloy-4 and M5 under simulated PWR water condition	10
	2.2.1 Introduction	10
	2.2.2 Experiments	11
	2.2.3 Results	15
	2.2.4 Discussion	33
	2.2.5 Conclusion	33
Re	ferences	35
3.	Evaluation of mechanical properties of oxide layers of Zirconium alloys by Nano indentation	on
wi	th spherical indenter	38
	3.1 Introduction	38
	3.2 Materials and experimental methods	39
	3.3 Results and discussion	46
	3.4 Conclusion	60
	3.5 Summary	60
Re	ferences	61
4.	Degradation phenomenon of stainless steel in nuclear reactor	62
	4.1 Preface	62
	4.2 Evaluation of material integrity on stainless steel capsule for long term irradiation	76
	4.2.1 Intrtoduction	76
	4.2.2 Experimental method	76
	4.2.3 Results	77
	4.2.4 Conclusion	78
	4.3 Integrity evaluation for welding of irradiated and un-irradiated type 316 stainless steels	85
	4.3.1 Introduction	85
	4.3.2 Experimets	85
	4.3.3 Results and discussion	88

4.3.4 Conclusion	97
4.4 Summary	98
References	99
5. Summary	102
Appendix	104
Appendix A Improvement of test tecniques for reactor materials	104
A.1 Outline	104
A.2 Development of self powered γ detector	106
A.2.1 Introduction	106
A.2.2 Method	107
A.2.3 Experiment	112
A.2.4 Results and discussion	118
A.2.5 Conclusions	124
A.3 Technical Development for in-situ IASCC test	125
A.3.1 Introduction	125
A.3.2 Development of test tecniques	126
A.3.3 Results and discussion	129
A.3.4 Conclusion	130
A.4 Summary	137
References	138

Appendix C	Post irradiation examination data of Type 316 stainless steels	161
References		180
List of related	publications	181
Acknowledge	ments	184

第1章 序論

1.1 背景

世界的なエネルギー消費は増加を続けており、世界の最終エネルギー消費は、 1971年から2013年までの42年間で約2倍に増加している[1]。また、国際エネ ルギー機関(IEA)の見通しでは、世界の発電電力量は2011年の22兆1130億kWh から2035年には37兆87億kWhに増加すると考えられている。このうち原子 力発電については、東電福島第一原子力発電所における事故をうけて鈍化して いるが、2011年の2兆5840億kWhから、2035年には4兆2940億kWhに増 加すると考えられている[2]。我が国のエネルギー政策においても、2030年度の 電源構成比に占める原発比率は20~22%という見通しが示されており[1]、東電 福島第一原子力発電所における事故を経ても、原子力発電は将来における主要 な電力源の一つとして存在し続ける事は明らかである。

原子炉の利用を考える上で、原子炉内の高温高圧の水環境や中性子を含む放 射線の重照射などに由来する材料の劣化は避けて通れない重要な問題である。 また、現在の社会情勢を鑑みるに新規に原子力プラントの建設を行う事は容易 な事ではなく、必然的に一度建設したプラントを長期に使用する事となり、そ れに伴いプラントを構成する材料の経年劣化という問題も生じてくる。経年劣 化とは、各種機器・材料の時間に依存する劣化を意味し、それはプラント構造 物の信頼性・安全性及び使用寿命を決定する主要因である。わが国でも既に運 転開始後40年を越える軽水発電プラントが出てきていることから、軽水炉プラ ントの高経年化に伴う保全技術開発及びその基礎となる材料の劣化機構の研究 が重視されており、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(JAEA)では、こ れらの原子力材料の基礎研究および研究の為の試験技術開発を行っている。軽 水炉本体を構成する材料は、高温高圧水と中性子・y線照射という、ほかの工 業プラントにはない特殊な環境で使用される。軽水炉における材料の劣化は、 主にこの特殊な環境の影響が材料に蓄積されることにより生じる。炉内におい て金属構造材料が照射を受ける時生じる中性子により照射損傷(原子のはじき出 し及び核変換)、合金内部に各種の欠陥や水素(H)及びヘリウム(He)の生成、合金 元素の偏析、析出等の組織変化など材料に直接作用する劣化現象に加え、放射 線は周囲の水に作用し、放射線分解により活性なラジカルやイオン種を生成し、

その腐食作用を促進する。また、応力、腐食環境、照射下という要素が複合的 に作用して材料の微小構造と性質の変化することにより照射誘起応力腐食割れ (IASCC: Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking) が引き起こされる事が知ら れており、高経年化軽水炉の炉心構造材の寿命管理を考える上で留意すべき主 要な問題となっている。

また、近年では、原子力発電の経済性向上の観点から、加圧水型原子炉 (PWR: Pressurized Water Reactors)も沸騰水型原子炉(BWR: Boiling Water Reactors) も核燃料のウラン濃縮度を高めて燃料取り出し時における燃焼度を高くする、 いわゆる高燃焼度化が進められている。核燃料の濃縮度を増加し、高燃焼度化 することにより原子炉の運転サイクルの長期化が可能となり、また、高燃焼度 化によって燃料集合体 1 体あたり発生するエネルギー量が増加すれば、発生す る使用済燃料数を減らせるため、核燃料費の再処理コスト等を低減化すること も可能になる。発電コストは高燃焼度化にともない低下し、運転サイクルの長 期化により発電所設備利用率が高まり固定費が大きく節減される。運転サイク ルの長期化による発電コストの低下幅は一般に高燃焼度化するほど大きくなる。 初期の軽水炉においては9ヵ月のサイクルが用いられていたが1980年代半ば頃 より13ヵ月運転が行われており、将来的には18ヵ月運転等の更なる運転期間 の長期化が検討されている[3]。取出燃焼度 30,000 MWd/t、運転サイクル 9ヵ月 の場合に比べ、取出燃焼度を 60,000 MWd/t、運転サイクル 18 ヵ月と長期化する ことで、発電コストは 10%以上低下するとされている[4]。しかしながら、これ ら高燃焼度化のための措置は原子炉内の材料に対する負担をさらに過酷なもの とする。高燃焼度化は核燃料の炉内滞在期間が長くなるため、燃料被覆管ジル カロイの腐食量の増加、核分裂生成ガス(FP ガス)放出による燃料棒内圧の増加 等の問題を引き起こす。ジルカロイ被覆管の表面は高温の原子炉冷却材との化 学反応により腐食して酸化膜が生成する。高燃焼度化に伴い原子炉内滞在が長 期化するため、被覆管の腐食量が増加して酸化膜が厚くなる可能性がある。特 に PWR は原子炉冷却材温度が比較的高く、被覆管の腐食が厳しくなる可能性が 考えられるとして広範な研究が進められており、従来のジルカロイ 4 の規格に とらわれずに添加元素量を最適化した新合金としてニオブを添加した M5、 ZIRLO 等の Zr-Nb 系ジルカロイ合金が開発され実用化されている[3]。Zr-Nb 系 ジルコニウム合金の優れた耐食性は様々な炉外あるいは炉内試験にて示されて

きたが、その耐食性の高さが何に由来するものであるかは完全には明らかになっていない[5], [6]。

これら原子力発電を続けて行く上で重要な原子炉内で使用される材料の劣化現象及びその為の試験技術の高度化に関する研究を行う必要がある。

1.2 構成

本学位論文は、第1章において序論として、本研究の背景と目的、構成について述べている。

第2章では、原子炉燃料被覆材ジルカロイ合金が過酷な炉内環境に曝され生 ずる腐食現象について述べている。ジルコニウム合金は中性子吸収断面積が小 さく、耐食性が良いことから、原子炉燃料被覆管の材料として広く用いられて いる。スズ、鉄、クロムを含むジルコニウム合金であるジルカロイ4が燃料被 覆材として使用されてきたが、現在、より耐食性の高いZr-Nb系ジルコニウム 合金への置き換えが進んでいる。しかしながら、Zr-Nb系の耐食性の高さが何に 由来するものであるかは明らかになっていない。本研究では、Zr-Nb系の耐食性 の根源を明らかにするためにベルギー原子力研究センター(SCK・CEN)の有する 高温高圧水ループCorteliniを用いてZr-Nb系合金であるM5とジルカロイ4に対 しPWRの炉心を模擬した環境下で腐食試験を行い、腐食試験中の酸化皮膜の形 成を電気化学インピーダンス観察の手法を用いて比較し、評価している。

第3章では、第2章を引き継ぎジルカロイ合金の腐食について述べている。 第2章では、腐食機構について電気化学的観点から評価したが、第3章におい ては腐食試験後のジルカロイ4とM5について、その酸化皮膜の機械的特性の解 析を行っている。ジルカロイ合金の腐食速度は大きく分けて2つの段階に分け られる。初期の腐食速度は三乗則に従い、その後酸化被膜厚さがあるしきい値 を越えると、酸化皮膜の破壊や剥離を伴い加速度的に進行するブレイクアウェ イ酸化へと遷移する事が知られている[7]-[9]。遷移前のジルカロイ合金の酸化皮 膜の成長については、酸化皮膜における電子や酸素の拡散速度など電気化学的 要因が酸化皮膜成長速度を律速すると考えられるが、遷移後のジルカロイ合金 の腐食は、酸化皮膜の破壊を繰り返すことで、腐食が加速度的に進行する事か ら、酸化皮膜の破壊に対する耐性が腐食速度に影響を与えると考えられる。す なわち、ブレイクアウェイは母材の酸化に伴う体積膨張により発生する酸化膜 中の応力より引き起こされる事を鑑みるに、酸化皮膜の破壊じん性や酸化皮膜 と基材間の密着強度などの酸化皮膜の機械的特性が耐食性に影響を与え得ると 考えられる。そこで、第3章ではジルカロイ4とM5の酸化皮膜の機械的特性を 比較するために、腐食試験後のそれぞれの酸化皮膜に対し、微小硬さ試験機を 用いた球状圧子による押込み試験を実施した。得られた荷重-深さ曲線に対して 有限要素解析を援用しカルマンフィルタを用いた逆解析により構成式中の材料 定数を同定する手法を用いてジルカロイ4とM5の酸化皮膜の機械的特性の差を 明らかにしている。

第4章では、原子力機器の代表的材料でありながら原子炉内の高い放射線の 影響を受け劣化するオーステナイト系ステンレス鋼の代表的劣化現象に関する 研究について述べている。

IASCC は原子炉の寿命を評価する上で避けては通れない問題であり、JAEA では材料試験炉を用いた IASCC 研究が進められている。当該研究の為に、IASCC の閾値以上に照射した試験片を使用した炉内 IASCC 試験が計画されているが、 その実現には様々な課題がある。IASCC 試験の実施にあたり、試験片を内包し たステンレス鋼製照射キャプセルは炉内に長期間滞在する事となり、照射キャ プセル自身が IASCC を起こす可能性が指摘された為、キャプセル材料劣化の評 価が必要となった。そのため、材料試験炉において 29 年間炉内に滞在し、IASCC の閾値を上回る 1.0×10²⁶-3.9×10²⁶ n/m² (E >1MeV)の中性子照射を受けたステ ンレス鋼材料より試験片を製作して材料試験を行っている。試験結果と破面観 察結果及びキャプセル内温度分布の FEM 解析結果よりステンレス製キャプセル 外筒管の長期照射下における IASCC 感受性の評価を含む健全性評価を行ってい る。

また、炉内 IASCC 試験実施の為には、重照射を行ったステンレス鋼と未照射 材の溶接を行う必要がある。原子炉の炉心において金属構造材料が照射を受け ると、中性子により照射損傷(原紙のはじき出し及び核変換)を生じ、合金内部に 各種の欠陥や水素(H)及びヘリウム(He)の生成、合金元素の偏析、析出等の組織 変化などか生じる劣化現象が問題となる。ステンレス鋼の照射材-未照射材溶 接の健全性を確認するために試験片の材料である SUS316 鋼材の照射材と未照 射材を溶接し、健全性確認を行っている。照射材は材料試験炉(JMTR)炉内にて 4 年間照射し、1×10²⁶ n/m² の中性子照射を受けたキャプセルの部材(スペーサ) から試験片を製作し、照射材と未照射材について入熱量をパラメータとした溶 接試験を実施してその健全性評価を行っている。

第5章では総括として本研究の成果をまとめ、その工学的意義を示している。

参考文献

- [1] 資源エネルギー庁, "平成27年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー 白書2016)," 2016.
- [2] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2013*. 2013.
- [3] 原子力安全研究協会(編), 軽水炉燃料のふるまい 第4版. 2003.
- [4] 山地憲治, 松村哲夫, "軽水炉燃料高燃焼度化の経済性評価,"電力経済研究, vol. 18, no. 1, pp. 107–116, 1985.
- [5] J. Y. Park, S. J. Yoo, B. K. Choi, and Y. H. Jeong, "Oxide microstructures of advanced Zr alloys corroded in 360 °C water loop," *J. Alloys Compd.*, vol. 437, no. 1–2, pp. 274–279, 2007.
- [6] A. Yilmazbayhan, M. Gomes, A. Motta, H. G. Kim, Y. H. Jeong, J. Y. Park, R. Comstock, B. Lai, and Z. Cai, "Characterisation of oxides formed on model zirconium alloys in 360 °C water using micro-beam synchrotron radiation," *Proc. 12th Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. Water React.*, pp. 201–212, 2005.
- [7] T. R. Allen, R. J. M. Konings, and A. T. Motta, *Corrosion of Zirconium Alloys*, 1st ed., vol. 5. Elsevier Inc., 2012.
- [8] O. Gebhardt, "Investigation of in-Pile Formed Corrosion Films on Zircaloy Fuel-Rod Claddings By Impedance Spectroscopy and Galvanostatic Anodization," *J. Nucl. Mater.*, vol. 203, no. 1, pp. 17–26, 1993.
- [9] B. Cox, "Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 336, no. 2–3, pp. 331–368, Feb. 2005.

第2章 PWR 環境下におけるジルカロイ合金の腐食

2.1 前言

ジルコニウムは中性子吸収断面積が小さく耐食性が良いことから、ジルコニ ウムを主成分とするジルコニウム合金は原子炉燃料被覆管の材料として広く用 いられている[1][2]。PWR においては、スズ、鉄、クロムを含むジルコニウム合 金であるジルカロイ 4 (Zr-1.5%Sn-0.2%Fe-0.1%Cr)が燃料被覆材として使用され てきたが[3]、経済性向上と使用済み燃料低減化を目的とした燃料の高燃焼度化 が進められており、高燃焼度化に伴い燃料の炉内滞在時間が増加するため、よ り耐食性のある Zr-Nb 系ジルコニウム合金の導入が検討されている[4]。ベルギ ー等ヨーロッパの原子炉においてはすでに長寿命化が期待できる Zr-Nb 系ジル コニウム合金である M5 (Zr-1%Nb)やジルコニウム合金である Zirlo (Zr-1%Nb-1%Sn-0.1%Fe) への段階的な置き換えが進められており、また、日本 においても MDA (Zr-0.5%Nb-0.5%Sn-0.3%Fe-0.4%Cr)等の Zr-Nb 系ジルコニウム 合金への置き換えのための研究が進められている[4]--[8]。Zr-Nb 系ジルコニウム 合金の優れた耐食性は炉外あるいは炉内試験にて示されてきたが、その耐食性 の高さが何に由来するものであるかは未だ完全には明らかになっていない[9]、 [10]。Fig. 2.1.1 に示すようにジルカロイ合金の腐食速度は大きく分けて二つの段 階に分けられ、酸化皮膜が薄い初期には腐食速度は 1/3 乗則に従い、その後、酸 化被膜の厚さがあるしきい値を越えると酸化皮膜の破壊を伴うブレイクアウェ イ酸化と呼ばれる線形に近い急速な腐食へと遷移する事が知られている [4][11][12]。ブレイクアウェイが生じる前のジルカロイ合金の酸化皮膜の成長に ついては、酸化皮膜における電子や酸素の拡散速度など電気化学的要因が酸化 皮膜成長速度を律速する要因となると考えられており、酸化皮膜中の物質移動 のうち、電子移動が腐食を律速するとする説と、逆に酸素イオンの拡散律速の 説がある。

Nbの存在による耐食性の向上について Yamana 他は以下の説を唱えている。 酸化皮膜の成長には酸素供給が必要であり、酸化は酸化物/金属界面で生じる。 したがって、ZrO₂を主とする酸化皮膜の成長速度は、物質移動速度に依存する。 酸化皮膜に対応する化学量論的ジルカロイ合金では、物質移動はカチオン(主に Zr イオン)、アニオン(酸素イオン)および電子に起因すると考えられている。カ チオンはジルカロイ合金中で不動であるが、アニオンと電子の拡散挙動に影響 を及ぼす。このように、陰イオンと電子のいずれか、またはその両方が酸化被 膜の成長速度を制御する。ここで、一般に、Nb イオンの原子価状態は、2+(NbO 中)から 5+(Nb₂O₅中)まで変化することが知られている。Nb イオンは、Zr イオン より低い原子価状態を有するので、より低い原子価状態 2+または 4+を有するこ とができる。Nb₂O₅含有量が増加するとバルク伝導率および結晶粒界(GB)伝導率 が減少し、バルク伝導率は GB よりも Nb₂O₅含有量に敏感である。後者は、活性 化エネルギーの Nb₂O₅含有量依存性によって確認された。これは、+5 価 Nb と V₀(酸素空孔)との間のクーロン反発相互作用の結果であるとすれば、その結果、 空孔拡散に関連する酸素移動度(易動度)が減少すると考える事が出来る[13]。

空孔の拡散については、上記の易動度以外に、空孔の数、濃度も酸化速度を 律する条件となり得る。添加元素の原子価はイオン結晶における電気的中性の 条件を通じて空孔濃度を増減せしめる。すなわち、ZrO2の陽イオンの原子価(4 価)よりも小さい原子価を持つ陽イオンが置換すれば電気的中性を保つために酸 素イオン空孔濃度は増大し酸化速度が増大すると考えられる。逆に大きい原子 価を持つ陽イオンが置換すれば空孔濃度は減少し酸化速度は低下すると考えら れる。したがってこの点では 5 族、6 族、7 族の元素の添加が Zr のブレイクア ウェイ前の耐酸化性向上には望ましいとされている[14]。Nb は主に 5 価の原子 価を持つ陽イオンとして置換される。また、Otgonbaatar 他は以下の様に述べて いる。Nb は Zr 副格子上の置換型欠陥として主に酸化状態+5 で溶解し、電荷の 補償は負の電荷を持つ Zr 空孔によってなされる。 さらに、 Nb の溶解は酸素富化 条件、すなわち酸化環境に面する酸化物表面に限定される。 正方晶 ZrOゥ 中の Nb の導入は、Zr 空孔および自由電子の濃度を減少させ、酸素空孔の濃度を減少さ せる。律速プロセスが酸素輸送であるとすれば、Zr 合金の腐食速度論に対する Nb の効果が有利であり、電子輸送が酸化速度を律速するならば Nb は有害であ る[15]。

以上のように、ブレイクアウェイの前の酸化については、このようなミクロ 的視点における原子、電子および酸素空孔の拡散という観点からの酸化皮膜成 長速度の支配という観点で論ずることが出来る。しかしながら、ジルカロイ合 金の腐食速度には巨視的影響であるブレイクアウェイに対する耐性の影響や、 水素吸収の影響など様々な要因が存在するため、諸説あるその腐食速度を決定 する機構の確定まで至っていない。本研究においては、まず、本章において Zr-Nb 系の耐食性の根源を明らかにすることを目的として、PWR 条件下における Zr-Nb 系ジルコニウム合金 M5 とジルカロイ 4 の模擬 PWR 水環境下における腐食特性 の差を比較する試験を行った。

ジルカロイ合金の腐食において、溶存酸素および溶存水素が主要な役割を果たす事は明らかである[4], [16]。水環境下におけるジルカロイ合金の腐食は原則として、冷却水中の溶存酸素や水の放射線分解により生成する酸素に依存する [4]。冷却材である水は、放射線を受けることで分解し、最終的に過酸化水素や酸素などの金属を腐食させる酸化種が生成される。ジルカロイ合金の腐食は、酸化種の酸化皮膜/金属界面の拡散に支配されるが、腐食速度は酸化皮膜の成長に伴い低下する。これは、酸化初期の酸化速度が1/3 乗則に従っている遷移前の領域では明らかである[17], [18]。本研究では、ジルカロイ4とZr-Nb系ジルカロイ合金 M5 の腐食挙動の差を比較するために、模擬 PWR 水環境下において溶存水素濃度をパラメータとして腐食試験を行い、電気化学インピーダンス観察及び重量増加観察を行った。



Fig. 2.1.1 Schematic representation of the zirconium alloy corrosion showing the pretransition, transitory, and posttransition regions. The dashed lines indicate early models that recognized only the pre- and posttransition regimes. Reproduced from Hillner, E.; Franklin, D. G.; Smee, J. D. J. Nucl. Mater. 2000, 278, 334.[4]

2.2 模擬 PWR 水環境下におけるジルカロイ 4 と M5 の腐食特性

2.2.1 緒言

ジルカロイ4とM5の比較についてASMEの標準規格や模擬LOCA 温度環境 で調査した腐食試験のデータは存在するが[19], [20]、PWRの運転環境に近い水 環境条件でM5とジルカロイ4を比較調査した例は多くはない。本試験ではベル ギー原子力研究センター(SCK・CEN)の有するPWR 環境を模擬する高温高圧水 試験ループ Corteliniを使用しPWR における薬液注入を含めて模擬した、模擬 PWR 水環境下におけるジルカロイ4とM5の腐食試験を行った。

PWR 一次系の水環境は炉心で沸騰が生じないように加圧されており、炉の反応度制御の手段として制御棒とケミカルシムと呼ばれる方式が使用されている。 ケミカルシムは1次冷却材中にホウ酸(H₃BO₃)を溶解させ、ホウ酸中のホウ素濃度により出力制御を行う方式であり、ホウ酸は一次冷却材を酸性にするので、 pH 調整剤として水酸化リチウム(LiOH)が添加されている。また、放射線分解による酸素の生成を抑制し溶存酸素を低濃度に維持するために水素が添加されている[21]-[23]。

これを踏まえ、腐食試験用循環水ループを用いて PWR 水条件を模擬した環境 下でジルカロイ4とM5の腐食試験を行った。PWRの水環境に近づける為、循 環水のオートクレーブ内での温度は325 ℃、水圧は約15 MPaに制御した。また、 ホウ素濃度1000 ppm、リチウム濃度2 ppmとした。これは PWR 運転における サイクル初期の化学成分に相当する[23]。ジルカロイ4とM5の腐食特性の差を 調べるため上記の PWR 環境を模擬した高温高圧水環境下で、溶存水素濃度を変 化させ、各水素条件につき四週間の腐食試験を行った。各条件における酸化に よる重量増加の測定および皮膜の顕微鏡観察を行うと共に、実炉に近い溶存水 素濃度にてジルカロイ4とM5の腐食試験中の電気化学インピーダンス測定観察 を実施し結果を比較した。一般に、水や有機溶媒などの液相中での腐食は電気 化学反応という性格をもっており、電気化学インピーダンス測定は腐食のリア ルタイム、in-situ の計測においてきわめて強力な計測手段である[24]。例えば、 鈴木らはジルカロイ4 について腐食速度のリアルタイム計測を目的として電気 化学インピーダンス測定を実施している[25]。この方法の特徴として、腐食速度 の絶対値については求められず、測定により得られた傾向を他の方法によるデ ータに基づいて校正する必要があること、さらに電気的ノイズが測定誤差の大きな要因となるという短所があるが、一方、リアルタイム、in-situな計測が可能、酸化膜の多層構造に関する情報が得られるという長所があり定性的なその場計 測手法として有効である[25]。

2.2.2 実験方法

2.2.2.1 腐食試験条件

SCK・CEN の有する高温高圧水試験ループ Cortelini を使用し、ジルカロイ4 と M5 の腐食特性試験を行った。装置の外観写真を Fig. 2.2.1(a)に概念図を Fig. 2.2.1(b)に示す。本装置は、主に圧力容器、高圧ポンプ、水質調整装置から 構成され、PWR の一次冷却水条件で試験が行えるように整備されている。試験 材ジルカロイ 4 と M5 の組成及び実施した試験条件のマトリクスをそれぞれ Table 2.2.1 及び 2.2.2 に示す。PWR の水環境条件に近づける為、試験中の循環水 のオートクレーブ内での温度は 325 ℃、水圧は約 15 MPa に制御した。また、PWR の炉心水環境条件を模擬するために、ボロン濃度 1000 ppm 及びリチウム濃度 2 ppm とした。これは PWR 運転におけるサイクル初期の化学成分に近づけるこ とを目的として調整した[21]-[23]。また PWR は水素添加も行って冷却材中の溶 存酸素を低減する。ここで、試験中の溶存水素条件について、ジルカロイ 4 と M5の比較試験を溶存水素濃度 2 cm³/kg (STP)、25 cm³/kg (STP)及び 50 cm³/kg (STP)の環境で行った。溶存水素は水化学調整槽における水素分圧によりコント ロールし、水素濃度計の値より微調整した。通常、PWR における水素濃度は 25 cm³/kg (STP)程度に管理されることからそれを基準に濃度が大きい場合と小 さい場合として試験条件を決定した。各試験条件について試験期間は29日とし た。腐食試験後の重量増加と表面積より酸化層の厚みを計算するためにジルカ ロイ4及びM5の試験片に対して、腐食試験前及び腐食試験後の重量増加を誤差 ±0.0001gの精度で測定した。重量増加の測定には長さ3 cmの管状試験片を用 いた。腐食前の試験片の重量はジルカロイ4で約4.5g、M5で約3.9gである。 また、表面を鏡面上に仕上げた1cmの管状試験片を表面観察用試験片として用 いた。

Table 2.2.1 Chemical compositions

[wt%]

Material	Zr	Sn	Fe	Cr	Nb	0
Zircaloy-4	Balance	1.45	0.2	0.1	-	-
M5	Balance	-	-	-	1.0	0.13

Table 2.2.2 Test matrix

Run No.	Number of specimens	H ₂ (cm ³ /kg (STP))
Run 1	6 (M5 \times 3, Zircaloy-4 \times 3)	2
Run 2	6 (M5 \times 3, Zircaloy-4 \times 3)	25
Run 3	6 (M5 \times 3, Zircaloy-4 \times 3)	50
Run 4	1 (Zircaloy-4)[for EIS]	0
Run 5	2 (M5×1, Zircaloy-4×1) [for EIS]	25

[Water condition: 325 °C, 15 MPa, Boron 1000 ppm, Lithium 2 ppm]



Fig. 2.2.1(a) Photo of corrosion test loop in SCK•CEN



Fig. 2.2.1(b) Schematic drawing of corrosion test loop

2.2.2.2 電気化学インピーダンス法

電気化学インピーダンス測定(EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)は 電極および溶媒の電気的特性を評価する手法として有力である[24],[25]。 EIS を 行うにあたり、腐食試験の SEM および WDS 観察結果より、当該試験中の試験 片は酸化皮膜を有する金属であり、一般的な皮膜を有する金属の等価回路モデ ル[26]-[28]から Fig. 2.2.2 に示すモデルとその等価回路を想定した。ここで、W はワーブルグインピーダンス、R は分極抵抗、C は電解二重層容量である。酸化 皮膜表面の不均一性を考慮して CPE(constant phase element)を採用している[28]。

ジルカロイ4試験片をオートクレーブ内に設置し溶存水素濃度0cm³/kg(STP) の条件でEISを行いながら29日間の腐食試験を行った。試験装置は、周波数応 答装置及びポテンシオ・ガルバノスタットから構成され、試験片に(100,000~ 0.01 Hz,振幅±10 mV)の周波数の電圧を印加し、電圧と電流を測定して電圧入 力に対する電流と電圧に対する周波数ごとの位相変化を測定し、試験片の表面 の応答解析を行った。また、ジルカロイ4及びM5を同一のオートクレーブ内に 設置し、25 cm³/kg(STP)の条件でEISを行いながら29日間の腐食試験を行った。 試験装置はGamry 社製ポテンシオスタット・ガルバノスタット・周波数応答解 析一体型システム(PC4-300)を用いた。試験片をワーキングエレクトロードとし、 対極にはオートクレーブ自身を用いた。また、照合電極にはイットリア安定化 ジルコニウム中に Ni/NiO 粉末を封じた腐食電位(ECP)センサーを用いた。





Fig. 2.2.2 Assumed Zircaloy-4 model and equivalent circuit

2.2.3 結果

2.2.3.1 腐食試験結果

Fig. 2.2.3 に試験前及び試験後のジルカロイ4 試験片の写真を示す。試験片は強い腐食の効果により黒く変色していた。試験片は重量測定後、カーボン埋め込みを行い、研磨し、断面の SEM 観察を行った(Fig. 2.2.4)。また、Fig. 2.2.5 に示す WDS による組成分析から円管外側の変色部位が酸化皮膜であることを確認した。SEM 観察には JEOL 社製 JXA-8530F を用いた。

試験片の腐食試験前、腐食試験後の重量増加より酸化皮膜厚さを次式より求 めた。

$$T = \frac{W_2 - W_1}{A \times M_{O_2}} \times M_{ZrO_2} \div D_{ZrO_2}$$
(2.2.1)

ここで、 T は酸化皮膜厚さ、W1 は腐食試験前の重量、W2 は腐食試験後の重量、A は試験片表面積、M₀₂は O₂ の質量数[32.00]、 M_{ZrO2}は ZrO₂ の質量数

[123.22]、*D*_{Zro2}は ZrO2 密度[6.0 g/cm³]である。ここで、全ての重量増加は ZrO2 によるものとする。Fig. 2.2.6 に重量増加より求めた酸化皮膜厚さと溶存水素および溶存酸素の関係を示す。溶存水素濃度が2、25、50 cm³/kg (STP)である時、溶存酸素濃度はそれぞれ 13.1 ppb、9.9 ppb、8.3 ppb であった。ジルカロイ4は水素濃度の低い(すなわち溶存酸素の高い)領域では酸化皮膜の成長が大きく、水素濃度の高い(すなわち溶存酸素の低い)領域では酸化皮膜の成長が小さい。一方、M5 は水素濃度に係わらず皮膜の成長が少なく良好な耐食性を示した。これらの傾向は先行する研究に一致する[29], [30]。また、重量増加に求めた酸化皮膜厚さはおおよそ SEM 及び WDS 観察と一致していた。

Fig. 2.2.7 に腐食試験前の試験片表面と溶存水素条件 2 cm³/kg (STP)及び 25 cm³/kg (STP)において腐食させた試験片表面の SEM 写真を示す。ジルカロイ 4 の試験片表面は水素濃度の低い領域では、酸化皮膜成長が大きく多孔質となる 特徴があらわれるが、水素濃度の高い領域では皮膜成長が少なく良い耐食性を 示し、水素濃度に対する依存性が認められた。一方、M5 は水素濃度に係わらず 皮膜の成長が少なく良好な耐食性を示した。



Fig. 2.2.3 Zircaloy-4 specimens



Fig. 2.2.4 Oxide layer imaging (Images a–d are secondary electron images and image a' is a compositional image.)

[Zircaloy-4, Water conditions: 325 °C, 15 MPa, H₂: 2 cm³/kg]



c) SEM photo

 $1\,\mu$ m

Fig. 2.2.5 WDS analysis and SEM image (M5) [M5, Water conditions: 325 °C, 15 MPa, H₂: 2 cm³/kg]



Fig. 2.2.6 Dependence of oxide layer thickness on the concentrations of dissolved hydrogen and oxygen [Water conditions: 325 °C, 15 MPa] (Calculated by weight gain)

Before Exposure



Fig. 2.2.7 Corrosion of Zircaloy-4 and M5 surfaces [Water conditions: 325 °C, 15 MPa] Zircaloy-4 shows a porous and rough surface for a low concentration of dissolved H_2 (2 cm³/kg). M5 shows a smooth surface for both concentrations of dissolved H_2 (low (2 cm³/kg) and high (25 cm³/kg)).

2.2.3.2 電気化学インピーダンス観察結果

2.2.3.2.1 ジルカロイ4腐食

溶存水素濃度 0 cm³/kg (STP)におけるジルカロイ 4 腐食試験時の EIS 特性の時 間変化を Fig. 2.2.8 ナイキスト線図で示す。Fig. 2.2.8b は Fig. 2.2.8a 中の低インピ ーダンス部分を拡大したものである。得られたナイキスト線図では、低周波数 側から高周波数側に、極く小さな半円 (Semicircle No. 1)と大きな半円 (Semicircle No. 2)の 2 円が存在し、典型的な 2 層を有するジルカロイの酸化皮膜 のものとして先行する研究例と一致する[29][31]-[33]。当試験の EIS 測定系に問 題が無い事が確認された。Fig. 2.2.8 中の Semicircle No. 2 はジルカロイ 4 と酸化 皮膜の境界を表すが、これは実数軸方向に潰れていた。理想状態では、ナイキ スト線図の容量性半円は X 軸に中心を置く正しい半円となるが、実際の測定に おいては、境界面の不均一性や表面の粗さ等様々な要因のため、しばしば潰れ た半円がプロットされる[34]-[36]。本試験においては、試験結果に基づいて Fig. 2.2.9 に示すように、Fig. 2.2.2 の電解二重層容量 C を CPE に置き換えてフィッテ ィングと計算を行った。EIS データの解析により、電解二重層容量 C_{et} と分極抵 抗 R_{et} が Fig. 2.2.8 の半円 No. 2 から計算した。

インピーダンス Z_c,は CPE から以下の等式を用いて計算した。

$$Z_c = \frac{1}{(i\omega)^{\mathrm{P}}T},\tag{2.2.2}$$

ここで、 i は虚数単位、 ω は角周波数、T は CPE 定数、P は CPE 指数であ る。P は無次元量であり、T の単位は Fs^{P-1}である。すなわち、P=1 であれば、 式(2.2.2)は電解二重層容量 C によるインピーダンスとなり、T は電解二重層容量 C と等価となる。ナイキストプロットのフィッティングと評価については ZSimpWin v3.21 ソフトウェアを用いた[37]。実験において、半円の終端が観察さ れなかった場合には、半円開始時の角度から推定して半円終端を外挿した。ジ ルカロイ 4 の酸化皮膜についてフィッティング及び式により算出した電解二重 層容量 C_{dl}及び分極抵抗 R_{ct}の時間変化を Fig. 2.2.10 及び Fig. 2.2.11 に示す。 ここで腐食反応速度に対応する腐食電流を Ic とすると、単位面積あたりの金属の酸化速度に対応し、

$$I_c = 1/(mR_{ct}\Phi),$$
 (2.2.3)

と表される[25]。ここでmは反応の種類によって決まる定数、Фは

である[25]。よって、反応の種類に変化がなければ m は定数であり、反応速度 を反映した値は R_{ct}のみとなる[25]。Fig. 2.2.11 より試験時間とともに R_{ct}が増加 しつづけていることから、酸化皮膜が安定して成長し、腐食電流が流れにくく なっていった、すなわち酸化速度が低下していったと推測される。

2.2.3.2.2 ジルカロイ4とM5腐食のEISによる比較

実際の PWR 運転時に近い溶存水素濃度 25 cm³/kg (STP)において、ジルカロイ 4 および M5 の腐食試験を行い、EIS を測定した。ジルカロイ 4 及び M5 の腐食 試験時の EIS 特性の時間変化を示すために、ナイキスト線図の代表的なものを Fig. 2.2.12 及び Fig. 2.2.13 に示す。

Fig. 2.2.12 のジルカロイ4のナイキスト線図は水素濃度0 cm³/kg (STP)の時と 同様、高周波数側に極く小さな半円(Semicircle No. 1)および低周波数側に大きな 半円(Semicircle No. 2)の二つを示す。よって、この EIS データを解釈には Fig. 2.2.9 に示す等価回路モデルを用いて解釈する。金属は緻密な酸化被膜と多孔質な酸 化皮膜に覆われる二層構造となっており、Semicircle No. 2 は、皮膜の成長とと もに大きくなる。5 days までは半円が比較的明瞭に判別でき Fig. 2.2.9 の電極反 応モデルによって腐食挙動を近似することが出来るが、Fig. 2.2.8 と比較すると 時間とともにワーブルグインピーダンスの影響により乱され円弧形状は崩れて いる。 Fig. 2.2.13 に示すように、M5 では初期には高周波側より、極く小さな半円 (Semicircle No. 1) および小さな半円 (Semicircle No. 2) および大きな半円 (Semicircle No. 3)の三つが存在するが次第にジルカロイ4と同じような二つの半 円からなる形状へと変化していく。これはM5 の皮膜は 2 days 以前の初期にお いて複層化しているが、これが次第に単純な構造に変化していくと考えられる。 Semicircle No. 2 について前章のジルカロイ 4 の時と同様にフィッティングを行 い解析した。Semicircle No. 3 については測定時間の関係上円弧の終端は測定時 間外であったため、円弧の前半より推定した。Fig. 2.2.13 の M5 のグラフは初期 には第 2 半円、第 3 半円が円弧として明確ではあるが、5 days 以降はむしろ Semicircle No. 3 においてワーブルグインピーダンスの影響が目立つようになる。

先行する研究よりジルカロイ合金酸化の研究より酸化皮膜の層の数についての情報は EIS 測定により得る事が出来ることが判明している[32]。ここで、M5の初期腐食に置いては、Fig. 2.2.9 に示す典型的な金属条の酸化皮膜の等価回路と異なるモデルが必要となる。この多層化した M5の酸化皮膜形成を表すために、Fig. 2.2.14 に示す等価回路モデルを使用する。5 days 以降、腐食は Fig. 2.2.9 に示すモデルへと変化すると推測される。

電解二重層容量と分極抵抗について、EIS と等価回路モデルに基づいて計算を 行った。ジルカロイ4について、電解二重層容量の時間変化をFig. 2.2.15 に、ま た分極抵抗の時間変化をFig. 2.2.16 に示す。ジルカロイ4については時間ととも に電解二重層容量が0 cm³/kg の時と同様に皮膜の成長とともに大きくなること を示す。Fig. 2.2.16 では、15 days から 20 days 間でデータに大きな低下が見られ る。これは測定誤差に起因すると思われる。なお、15 days 以降の計算において、 Semicircle No. 2 が大きく、測定時間の関係上円弧の終端が測定範囲外であった。 よって、円弧の後半については円弧の前半より推定した。

M5 についてナイキスト線図中、Semicircle No. 2 について電解二重層容量の時 間変化と分極抵抗の時間変化を Fig. 2.2.17 および Fig. 2.2.18 に示す。 Semicircle No. 3 についてのプロットは測定誤差が大きく意味のあるデータには ならなかった。

M5の腐食の初期と後半でナイキスト線図の形状が異なることから、試験中の 腐食の律速過程に変化があることが示唆された。

ジルカロイ合金の腐食は、Fig. 2.1.1 に示したように二つのステージに分けら

れることが知られている。酸化皮膜が薄い(<2 μm)間は酸化皮膜の成長速度は 1/3 乗則に従い、より酸化皮膜が厚くなった後は酸化皮膜のブレイクアウェイを伴 う線形に近い急速な成長に遷移する[4], [11], [12]。この遷移は酸化皮膜のき裂を 伴って成長するが、M5のような Zr-Nb 系合金はジルカロイ4に比べ高いブレイ クアウェイに対する抵抗を持つことが知られている[5][10]。Fig. 2.2.6 のデータよ り、当該試験における酸化皮膜厚さは 2 μm 以下であり、当試験はジルカロイ合 金腐食過程における遷移点前にあたる。酸化速度を律速する過程は、金属表面 に密着した最初に生成される緻密な内層であるが、この層は保護性が大きく、 その両面に電気二重層が形成され、その層を通じての電荷およびイオンの拡散 が律速となる。時間経過とともに酸化膜が成長するにつれ、この内層の保護性 は低下していき、内層を通じての拡散に対する抵抗性(律速性)は、次第にその外 側の層に移行する。これにより、低周波側の円弧形状が時間とともに崩れてい く。



Fig. 2.2.8 Nyquist diagram for Zircaloy-4 [H₂: 0 cm³/kg: Water conditions: 325 °C, 15 MPa]

(Fig. 2.2.8a is a Nyquist diagram and Fig. 2.2.8b shows a magnified view of a portion of Fig. 2.2.8a.)





Fig. 2.2.9 Simplified model of Zircaloy-4 oxidation



Fig. 2.2.10 Electrochemical double-layer capacity calculated using the second semicircle of the Nyquist diagram

(Zircaloy-4, H₂: 0 cm³/kg [Water conditions: 325 °C, 15 MPa])



Fig. 2.2.11 Polarization resistance calculated using the second semicircle of the Nyquist diagram



Fig. 2.2.12 Nyquist diagram of Zircalloy-4 [H₂:25 cm³/kg : Water conditions: 325 °C, 15 MPa]

(Fig. 2.2.12a is Nyquist diagram and Fig. 2.2.12b shows a magnified view of a portion of Fig. 2.2.12a.)


Fig. 2.2.13 Nyquist diagram for M5 [H₂: 25 cm³/kg : Water conditions: 325 °C, 15 MPa] (Fig. 2.2.13a is Nyquist diagram and Fig. 2.2.13b shows a magnified view of a portion of Fig. 2.2.13a.)



Fig. 2.2.14 Assumed M5 model and equivalent circuit in initial period



Fig. 2.2.15 Electrochemical double-layer capacity (Zircaloy-4, second semicircle, H₂: 25 cm³/kg [Water conditions: 325 °C, 15 MPa])



Fig. 2.2.16 Polarization resistance

(Zircaloy-4, second semicircle, H₂: 25 cm³/kg [Water conditions: 325 °C, 15 MPa])



Fig. 2.2.17 Electrochemical double-layer capacity (M5, second semicircle, H₂: 25 cm³/kg [Water conditions: 325 °C, 15 MPa])





(M5, second semicircle, H₂: 25 cm³/kg [Water conditions: 325 °C, 15 MPa])

2.2.4 考察

EISの試験結果はジルカロイ4とM5どちらの試料においても酸化膜の成長速 度を律速する層が内層から次第に外側の拡散層に移行していく様子を示してい る。酸化反応の初期では酸化膜を通した電荷の移動やイオンの移動が酸化速度 を決定し、酸化膜が厚みを増すにつれ次第に外側の層における拡散速度が酸化 反応の進行にとって支配的となり、酸化速度は低下し、反応抵抗は増加すると ともにワーブルグインピーダンスが支配的となる。

EIS のプロット Fig. 2.2.13 の M5 のグラフにおいて見られる円の直径は、酸化皮 膜の緻密な内層の抵抗に相当し、この円が小さいことは内層における酸化速度 がジルカロイ 4 と比べて大きいことを示している。そして、5 days 以降、次第に Semicircle No. 3 はワーブルグインピーダンスによる直線的な傾向に替わってい く。一方、Fig. 2.2.6 に示されるように 29 days の反応後の酸化膜の厚みは M5 の 方がジルカロイ 4 より明らかに薄い。

したがって、M5 では初期には酸化反応の速度が高くて比較的早期に酸化膜厚 みが増加するが、その酸化膜の緻密さがジルカロイ 4 より高く、その層を通過 する拡散が抵抗を受けるようになり、ワーブルグインピーダンスが全体の反応 の進行にとって支配的となる傾向を示していると考えられる。言い替えれば、 M5 の反応系においては、初期はジルカロイ 4 とほぼ同じであるが、その後、 M5 は複層化した拡散層の抵抗が酸化速度を抑制すると考えることで説明が可 能である。もし PWR 環境中で今回想定した特性が発揮されているならば、これ が M5 の耐食性の向上に寄与すると考え得る。

本研究により提案された多層化モデルは、従来モデルでは説明出来ない本試 験の試験結果を説明することが可能である。

2.2.5 結論

ジルカロイ4とM5腐食特性の差を比較するために、模擬PWR水環境下における腐食試験を実施した。本試験の腐食はジルカロイ合金酸化被膜成長における遷移前領域であった。PWR環境水中において、ジルカロイ4はM5に比べて溶存酸素量及び溶存水素量の影響を受ける事が確認された。本研究のEIS測定において、M5腐食の電気化学的挙動は、酸化初期の段階において、ジルカロイ

4 と有意に異なっていた。測定された EIS の結果は多層化モデル、すなわち、 M5 酸化初期において多層化した酸化皮膜を通過する拡散において酸化速度が 制限されるとして説明が可能であった。この酸化皮膜の多層化が PWR 水環境下 における M5 の良好な耐食性に寄与していると考えられる。

参考文献

- R. Krishnan and M. K. Asundi, "Zirconium alloys in nuclear technology," *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. C Eng. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 41–56, 1981.
- [2] M. Steinbrück and M. Böttcher, "Air oxidation of Zircaloy-4, M5[®] and ZIRLOTM cladding alloys at high temperatures," *J. Nucl. Mater.*, vol. 414, no. 2, pp. 276–285, 2011.
- [3] 日本機械学会, ジルコニウム合金ハンドブック. 1997.
- [4] T. R. Allen, R. J. M. Konings and A. T. Motta, *Corrosion of Zirconium Alloys*, 1st ed., vol. 5. Elsevier Inc., 2012.
- [5] J.-Y. Park, B.-K. Choi, S. J. Yoo and Y. H. Jeong, "Corrosion and Oxide Properties of HANA Alloys," *ASTM Int*, vol. 5, no. 5, pp. 471–485, 2008.
- [6] M. Mcgrath, "Summary of Country Reports Water Chemistry," *TWGFPT Plenary Meet. Vienna*, 2013.
- [7] Y. H. Jeong, K. O. Lee and H. G. Kim, "Correlation between microstructure and corrosion behavior of Zr-Nb binary alloy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 302, no. 1, pp. 9– 19, 2002.
- [8] H. H. Kim, J. J. J. H. Kim, J. Y. Moon, H. S. Lee, J. J. J. H. Kim and Y. S. Chai, "High-temperature oxidation behavior of Zircaloy-4 and Zirlo in steam ambient," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 9, pp. 827–832, 2010.
- [9] J. Y. Park, S. J. Yoo, B. K. Choi and Y. H. Jeong, "Oxide microstructures of advanced Zr alloys corroded in 360 °C water loop," *J. Alloys Compd.*, vol. 437, no. 1–2, pp. 274–279, 2007.
- [10] A. Yilmazbayhan, M. Gomes, A. Motta, H. G. Kim, Y. H. Jeong, J. Y. Park, R. Comstock, B. Lai and Z. Cai, "Characterisation of oxides formed on model zirconium alloys in 360 °C water using micro-beam synchrotron radiation," *Proc. 12th Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. Water React.*, pp. 201–212, 2005.
- [11] O. Gebhardt, "Investigation of in-Pile Formed Corrosion Films on Zircaloy Fuel-Rod Claddings By Impedance Spectroscopy and Galvanostatic Anodization," *J. Nucl. Mater.*, vol. 203, no. 1, pp. 17–26, 1993.
- [12] B. Cox, "Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys," J. Nucl. Mater., vol. 336, no. 2–3, pp. 331–368, Feb. 2005.
- [13] T. Yamana, T. Arima, T. Yoshihara, Y. Inagaki and K. Idemitsu, "Oxygen diffusion in niobia-doped zirconia as surrogate for oxide film on Zr–Nb alloy: AC impedance analysis," *J. Nucl. Mater.*, vol. 443, no. 1–3, pp. 608–613, Nov.

2013.

- [14] 佐野忠雄, 井本正介, 姜文圭 and 橋本康男, "Zr合金の耐酸化性に及ぼす Teの影響,"日本金属学会誌, vol. 23, no. 8, pp. 486–489, 1959.
- [15] U. Otgonbaatar, W. Ma, M. Youssef and B. Yildiz, "Effect of Niobium on the Defect Chemistry and Oxidation Kinetics of Tetragonal ZrO2," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 35, pp. 20122–20131, 2014.
- [16] M. Oskarsson, E. Ahlberg, U. Andersson and K. Pettersson, "Characterisation of pre-transition oxides on Zircaloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 297, no. 1, pp. 77–88, 2001.
- [17] J.-Y. Y. Park, S. J. Yoo, B.-K. K. Choi and Y. H. Jeong, "Oxide microstructures of advanced Zr alloys corroded in 360 °C water loop," *J. Alloys Compd.*, vol. 437, no. 1–2, pp. 274–279, 2007.
- [18] E. Hillner, "Corrosion of Zirconium-Base Alloys—An Overview," ASTM STP, vol. 663, p. 211, 1977.
- [19] 中頭利則, 永瀬文久, 更田豊志, "M5被覆管の高温酸化におよぼす水素の 影響," *原子力学会 2008年 春の年会 予稿集*, 2008.
- [20] N. Fumihisa, O. Takashi and U. Hiroshi, "Oxidation Kinetics of Low-Sn Zircaloy-4 at the Temperature Range from 773 to 1,573 K," J. Nucl. Sci. Technol., vol. 40, no. 4, pp. 213–219, 2003.
- [21] J. D. Hong, J. Lee, C. Jang and T. S. Kim, "Low cycle fatigue behavior of alloy 690 in simulated PWR water-Effects of dynamic strain aging and hydrogen," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 611, pp. 37–44, 2014.
- [22] C. De Araújo Figueiredo, R. W. Bosch and M. Vankeerberghen, "Electrochemical investigation of oxide films formed on nickel alloys 182, 600 and 52 in high temperature water," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 23, pp. 7871– 7879, 2011.
- [23] 原子力安全研究協会(編), 軽水炉燃料のふるまい 第4版. 2003.
- [24] M. Suzuki, "Application of AC-Impedance Method on Determination of Corrosion Rate of Metals (in Japanese)." JAERI-M-87-095, 1987, 34p.
- [25] 鈴木元衛, "ジルカロイの高温高圧水中での腐食速度のin-situ測定," JAERI-Research, vol. 22, 1994, 36p.
- [26] P. Bossis, G. Lelievre, P. Barberis, X. Iltis and F. Lefebvre, "Multi-scale characterisation of the metal-oxide interface of zirconium alloys," *12th Int. Symp. Zr Nucl. Ind.*, pp. 918–940, 2000.
- [27] R. W. Bosch, M. Wéber and M. Vankeerberghen, "In-pile electrochemical measurements on AISI 304 and AISI 306 in PWR conditions Experimental

results," J. Nucl. Mater., vol. 360, no. 3, pp. 304-314, 2007.

- [28] J. Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems. New York, 1987.
- [29] M. Kiran Kumar, S. Aggarwal, V. Kain, T. Saario and M. Bojinov, "Effect of dissolved oxygen on oxidation and hydrogen pick up behaviour-Zircaloy vs Zr-Nb alloys," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 240, no. 5, pp. 985–994, 2010.
- [30] P. Bossis, D. Pêcheur, K. Hanifi, J. Thomazet, M. Blat and S. Yagnik, "Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin zircaloy-4," *ASTM Spec. Tech. Publ.*, vol. 3, no. 1467, pp. 494–525, 2005.
- [31] J. Ai, Y. Chen, M. Urquidi-Macdonald and D. D. Macdonald, "Electrochemical impedance spectroscopic study of passive zirconium," *J. Nucl. Mater.*, vol. 379, no. 1–3, pp. 162–168, 2008.
- [32] S. Forsberg, E. Ahlberg, M. Limbäch, B. Kammenzind and S. W. Dean, "Studies of Corrosion of Cladding Materials in Simulated BWR Environment using Impedance Measurements," *J. ASTM Int.*, vol. 4, no. 9, p. 303, 2007.
- [33] P. Barberis and A. Frichet, "Characterization of Zircaloy-4 oxide layers by impedance spectroscopy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 273, no. 2, pp. 182–191, 1999.
- [34] N. Mahato and M. M. Singh, "Investigation of Passive Film Properties and Pitting Resistance of AISI 316 in Aqueous Ethanoic Acid Containing Chloride Ions using Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)," *Port. Electrochim. Acta*, vol. 29, no. 4, pp. 233–251, 2011.
- [35] B. Cox and Y.-M. Wong, "Simulating porous oxide films on zirconium alloys," J. Nucl. Mater., vol. 218, no. 3, pp. 324–334, 1995.
- [36] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, 2005.
- [37] V. Jovic, "Determination of the correct value of Cdl from the impedance results fitted by the commercially available software," *Gamry Instruments Inc*, no. 5, pp. 9–11, 2003.

第3章 球状圧子を用いた微小硬さ試験によるジルカロイ合金の酸

化皮膜の特性比較

3.1 緒言

本章では第2章に引き続き燃料被覆管として使用されるジルコニウム合金の 腐食について記述する。第2章においては、ジルカロイ4とM5について電気化 学インピーダンス観察を用いて腐食時における特性の差異について論じた。

ジルカロイ合金の腐食速度は大きく分けて 2 つの段階に分けられる。ジルカ ロイ合金の腐食は、初期の腐食速度は三乗則に従い、その後被膜厚さがあるし きい値を越えると皮膜が破壊し多孔質な構造に立体的に変化することによって 急速に腐食が進行するブレイクアウェイ酸化へ遷移していく事が知られている [1]-[3]。ブレイクアウェイが生じる前のジルカロイ合金の酸化皮膜の成長につい ては、酸化皮膜における電子や酸素の拡散速度など電気化学的要因が酸化皮膜 成長速度の大きな要因と考えられているが、ブレイクアウェイの後はジルカロ イ合金の腐食において酸化皮膜の破壊とともに腐食が加速的に進行する事から、 酸化皮膜の破壊に対する抵抗、ブレイクアウェイ耐性の差も腐食の進行速度、 すなわち耐食性に影響を与えると考えられる。ブレイクアウェイは、母材の酸 化に伴う体積膨張により発生する酸化膜中の応力より引き起こされる。この事 は、酸化皮膜の破壊じん性や酸化皮膜と基材間の密着強度などの酸化皮膜の機 械的特性が耐食性に影響を与え得る事を意味する。

しかしながら、酸化皮膜の機械的性質について直接調べた例は少ない。本研 究では、ジルカロイ4とM5の耐食性研究の一助とすべく、ジルカロイ4とM5 の酸化皮膜の機械的特性について、可能な限り物性値を明らかにすることを目 的として実験と解析を行った。

第2章において実施した、高温高圧水ループを用いて模擬した PWR の水環境 における腐食試験[4]により酸化し、表面が酸化皮膜に覆われた M5 とジルカロ イ 4 の試験片に対して、球状圧子を用いた微小硬さ試験を実施し、その酸化皮 膜の性質の差異を評価した。球状圧子による押込み試験から得た荷重-深さ曲線 に対して、有限要素解析を援用し、カルマンフィルタを用いた逆解析から、構 成式中の材料定数を同定する手法より材料の力学的特性を求め、電気化学イン ピーダンス法による観察結果[4]、酸化皮膜の TEM 観察結果および X 線回折試 験結果との比較を行った。

3.2 供試材及び実験方法

供試材は、原子炉燃料被覆管として用いられるジルカロイ4とM5である。供試 材の組成は第2章のTable 2.2.1に示した。第2章において、PWR条件下におけるジ ルカロイ4とM5の電気化学的差異を明らかにするため加圧水型原子炉(PWR)の 水環境を模擬した高温高圧水ループにて腐食試験を実施した[4]。当該腐食試験 より生じた、表面が酸化したM5及びジルカロイ4試験片を本実験の試験片として 用いた。Fig. 2.2.1に示したように高温高圧水ループは、主に圧力容器(オートク レーブ)、高圧ポンプ、水質調整装置から構成される。PWR運転におけるサイク ル初期の水環境に近づける為、試験中の循環水のオートクレーブ内での温度は 325 ℃、水圧は約15 MPaと制御した。また、ボロン濃度1000 ppm及びリチウム 濃度2 ppmとした。試験中の溶存水素濃度条件についてジルカロイ4とM5の酸化 重量増加比較試験を溶存水素濃度2、25、50 (STP) cm³/kgの環境で行った。本試 験で微小硬さ試験に供したのはPWRにおける運転初期の溶存水素濃度に相当す る溶存水素濃度25 (STP) cm³/kgの環境で腐食させたジルカロイ4及びM5の試験 片である。腐食試験時間は29日間である。腐食試験終了後、試験片の表面観察、 重量増加の測定を行った。重量増加の測定には長さ3 cmの管状試験片を用いた。 腐食前の試験片の重量はジルカロイ4で約4.5g、M5で約3.9gである。試験前及び 試験後の重量を誤差±0.0001 gの精度で測定し、測定された重量増加と試験片の 表面積より酸化皮膜の厚みを計算した。試験片について断面研磨を行い、酸化 皮膜観察を目的として、SEM観察及びWDS分析を行った[4]。本章においては、 酸化皮膜の詳細な観察を行う為に集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)装置 を用いて酸化皮膜の縦断面試料を作成し、透過型顕微鏡(TEM)による観察を行っ た。FIB装置は、JEOL社製FIB-4501を、TEM観察にはJEOL社製JEM-2800を使用 した。また、全ての腐食条件のジルカロイ4とM5試験片の酸化皮膜に対してX線 回折 (XRD:X-Ray Diffraction)測定を行った。XRD試験にはRigaku社製UltimaIV X-RAY DIFFRACTOMETERを用いた。Table 3.1にXRD試験条件を示す。各溶存 水素濃度条件におけるジルカロイ4及びM5のXRD試験後、得られたピークより 酸化皮膜の組成を評価した。

次に、酸化皮膜に対して島津製作所製超微小硬度計 DUH-W201S を用いた微 小硬さ試験を行った。圧子には先端半径 1 µm の球状圧子を用いた。球状圧子を 用いた微小硬さ試験より得られた荷重-深さ曲線に対する逆値問題として有限要 素解析を援用し、材料構成式を推定可能であることが示されている[5]。通常の 円錐圧子、角錐圧子を使用した FEM 解析による仮想実験において、圧子直下に 発達した弾塑性応力分布が押込み深さと共に相似的に増大するため、材料構成 式を規定するための情報、すなわち構成式の差異が試験力-深さ曲線に十分に反 映されない[6]。それに対しこの手法では、圧子直下の弾塑性応力分布の形態が 押込み深さと共に変化する球状圧子から得た試験力-深さ曲線に関してカルマン フィルタを適用した逆解析を行い材料構成式中の定数を同定することで、より 高精度に材料構成式を推定することが出来る。微小硬さ試験において、押し込 み深さは球状圧子の半径(1 µm)の半分以下の範囲で、できるだけ押込み深さが多 くなるように設定した。本手法における FEM 解析は、球状圧子の押し込みによ る基材の変形を含んだ被膜の変形を解析し、基材の機械的特性を考慮して、被 膜の材料構成式を求めた。

カルマンフィルタを用い、逆値問題として解析するフローチャートを Fig. 3.1 に示す。FEM 解析モデルを Fig. 3.2 に示す。モデルは球状圧子、酸化皮膜、母材 を示す。使用した FEM コードは LS-DYNA である。本逆解析において、評価対 象材料は均質であり、その塑性変形挙動は指数関数型材料構成式である Swift 型 で表されるとする。

σ	=	Εε	$\sigma \leq \sigma_Y$	(3.1)
σ	=	$A(\epsilon_0{+}\epsilon)^n$	$\sigma \geq \sigma_Y$	(3.2)
		1		

 $\varepsilon_0 = (\sigma_Y / A)^{1-n} - (\sigma_Y / E)$ (3.3)

ここで、 σ 及び ϵ は真応力と真ひずみ、E、 σ_{Y} 、A及び n はヤング率、降伏応 力、加工硬化係数、加工硬化指数である。従って、上式に含まれる材料定数を 同定するためのカルマンフィルタを用いた荷重-深さ曲線に対する逆値問題を Fig. 3.1 の手順に従って解くことになる。図中の C は同定すべき M5 及びジルカ ロイ4の酸化皮膜の材料定数であり、また Er は材料定数の推定誤差に関する行 列である。Z は実測値及び R は測定系の誤差である。Y は FEM による解析値、 H は C に対する Y の変化率である。 $\Delta \sigma_y$ 、 ΔA 、 Δn はそれぞれの定数に対する 推定誤差である。L 及び K は押込み試験力及びその変化率、 ΔL 及び ΔK はそれ ぞれの測定系の誤差である。添字の*i* はステップ数、添字*fi* は解析値を示す。各 行列式は以下のようになる。

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \sigma_y \\ A \\ n \end{pmatrix} , \quad \mathbf{E}r = \begin{pmatrix} \Delta \sigma_y & 0 & 0 \\ 0 & \Delta A & 0 \\ 0 & 0 & \Delta n \end{pmatrix}$$
(3.4)

$$\mathbf{Z}_{i} = \begin{pmatrix} L_{i} & 0\\ 0 & K_{i} \end{pmatrix} , \quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} \Delta L & 0\\ 0 & \Delta K \end{pmatrix}$$
(3.5)

$$\mathbf{Y}_{i} = \begin{pmatrix} L_{fi} & 0\\ 0 & K_{fi} \end{pmatrix}$$
(3.6)

$$\mathbf{H}_{i} = \frac{\partial \mathbf{Y}_{i}}{\partial \mathbf{C}_{i}} = \begin{pmatrix} dL_{fi} / d\sigma_{y} & dL_{fi} / dA & dL_{fi} / dn \\ dK_{fi} / d\sigma_{y} & dK_{fi} / dA & dK_{fi} / dn \end{pmatrix}$$
(3.7)

$$\mathbf{C}_{i} = \mathbf{C}_{i-1} + \mathbf{E}r_{i}\mathbf{H}_{i}^{T}\mathbf{R}^{-1}(\mathbf{Z}_{i} - \mathbf{Y}_{i})$$
(3.8)

$$\mathbf{E}\boldsymbol{r}_{i} = \left(\mathbf{E}\boldsymbol{r}_{i-1}^{-1} + \mathbf{H}_{i}^{T}\mathbf{R}^{-1}\mathbf{H}_{i}\right)^{-1}$$
(3.9)

以下に Fig. 3.1 に従った解析手順を示す。

C₀, Er₀及び R, *i*_{max} を入力する。ここで、R はステップ数によらず一定とし、*i*_{max} は負荷過程における荷重-深さ曲線の最大分割数である。

- (2) 荷重-深さに関する状態量である Z をステップ *i* で観測する。実測値 Z_iを入力する。
- (3) FEM 解析により, 解析値 Y_iと変化率 H_iを算出する。
- (4) ステップ*i*における各値(C_i, Er_i及び R)と FEM 解析値(Y_i及び H_i)に対して, 式(3.8), (3.9)で示すカルマンフィルタによりステップ*i*における材料定数の 推定値 C_iを算出する。
- (5) 再び手順(3)に戻り, 推定された材料定数を用いて, ステップ *i*+1 まで解析 を行う。この手順をステップ *i*max まで行い, 最適な推定値 C_{fin} を同定する。

Goniometer	Ultima IV	
Scanning Mode	20/0	
Scanning Type	Continuous-scan	
Detector	Scintillation counter	
Tube voltage	40 kV	
Tube current	40 mA	
Divergence slit	2/3°	
Soller slit	10 mm	
Scattering slit	8.0 mm	
Receiving slit	open	
Scanning range	10-100°	
Minimum step width	0.02°	

Table 3.1 XRD Test condition



Fig. 3.1 Flow chart for inverse analysis



Image of micro indentation

FEM Model

FEM CODE: LS-DYNA Micro indentation model 2D axis model Minimum element size: 0.03×0.03 mm² Number of node :4052 Number of elements: 3889

Fig. 3.2 FEM model and schematic of for indentation tests

3.3 結果及び考察

第2章において試験片の断面を研磨し SEM 観察を行っている。WDS 分析との比較より、SEM 像の円管外側の変色部位が酸化皮膜である。本章ではジルカロイ4と M5 の円管外側の酸化皮膜に違いについて詳細に観察するために、Fig. 3.3 に示すように、FIB 装置を用いて TEM 観察用の縦断面観察用のサンプルを制作した。Fig. 3.4 にジルカロイ4と M5 の酸化皮膜縦断面の TEM 観察像を示す。実施した TEM 観察では、形成された酸化皮膜について視覚的に構造の差異を認識することは出来なかった。

腐食後の重量増加より ZrO2の密度及び試験片の表面積から計算した酸化皮膜 厚さを Fig. 3.5[4]に示す。TEM 観察より確認できる酸化皮膜厚さとおおよそ一致 しており、計算結果は妥当である。ジルカロイ合金の酸化皮膜は Fig. 3.6 に示す ように遷移点まで 1/3 乗則に従って増加し、遷移点以降皮膜が破壊し多孔質な構 造に立体的に変化することによって増加していくこと(ブレイクアウェイ)が知 られている[1]-[3]。よって、純粋に酸化皮膜の性質を比較する場合、遷移点以前 の酸化皮膜を比較した方が、構造的な差異を含まず、M5の酸化皮膜とジルカロ イ 4 の酸化皮膜の機械的性質の差を比較するには適していると考えられる。ジ ルカロイの酸化における遷移点は酸化皮膜厚さが 2~3 μm 程度とされており [1][3]、本研究において作成した試験片の酸化皮膜は Fig. 3.5 に示す通り遷移より 前の状態である。第2章で述べた通り、溶存水素25 cm³/kgの条件において、 M5 とジルカロイ4の EIS を行っている。EIS は酸化膜の多層構造に関する情報 が得られるという長所があり定性的なその場計測手法として有効である[7][8]。 溶存水素 25 cm³/kg の条件における、M5 とジルカロイ 4 の EIS の結果は第 2 章 において Fig. 2.2.12 及び Fig. 2.2.13 に示した通りであり、M5 とジルカロイ4の 酸化皮膜の形成において、特に初期段階における EIS に差異があり、M5 はジル カロイ 4 と異なり、腐食初期に多層構造を経て酸化皮膜が形成されると考えら れる[4]。しかしながら、前述の通り Fig. 3.4 形成された皮膜の縦断面の TEM 観 察において視覚的に構造差を認識することは出来なかったことから、次に、ジ ルカロイ4およびM5試験片表面のXRD試験の結果をFig. 3.7~Fig. 3.9に示す。 これらのピークは主に正方晶酸化ジルコニウム(t-ZrO₂: Tetragonal ZrO₂)、単斜晶 酸化ジルコニウム(m-ZrO₂: Monoclinic ZrO₂)、六方最密充填構造ジルコニウム(a -Zr)で構成されている。t-ZrO2は 30、35°付近に、m-ZrO2は 28、31、35°付近 に、α-Zrは35、37°付近にピークが出現する。そのため35°付近のピークは 重なってしまい、他のピークと比較して高くなる。3条件の溶存水素濃度で腐食 させたジルカロイ4の結果を比較した結果、ほぼ同形のスペクトルであること が分かった。これはM5の比較でも同様であり、ジルコニウム合金の腐食様相は 溶存本試験の範囲において水素濃度の差異に依らなかった。また、3条件の溶存 水素濃度におけるジルカロイ4およびM5のXRD試験結果を比較すると、M5 における37°付近のピークがジルカロイ4のピークより高いことが分かる。こ のピークはα-Zrに由来するものであり、M5の方がα-Zrの割合が大きい。また、 28°付近のピークはm-ZrO2に由来し、M5ではジルカロイ4よりピークが低い ため、m-ZrO2の割合が小さい。よって同条件の腐食試験においてM5の方がジ ルカロイ4より腐食が進行していない事が確認された。これはFig.3.5に示す酸 化皮膜厚さの計算結果に一致する。

各溶存水素濃度条件毎の M5 とジルカロイ4を比較すると、57°付近などのい くつかのピークで差が見受けられる。そこでピークとデータベースの比較を行 った。Fig. 3.10~Fig. 3.12 に示す。M5 とジルカロイ4 について主要なピーク位 置が合うように横軸はオフセットしている。金属 Zr のピークバーを強調色(黄緑) で示す。いずれの腐食条件における試料もデータベースと相対強度が一致しな いことから、配向があり、その配向軸も試料間で異なると考えられる。つまり Fig. 3.7~Fig. 3.9 において、M5 とジルカロイ4 の強度が違うとされるピークは、 金属 Zr に由来し、基材あるいは酸化皮膜中に残留する金属 Zr の配向などによる ものと考えられる。ジルコニウム酸化物中において正方晶 ZrO2に比べて単斜晶 ZrO2 中では酸素イオンが高速に拡散される経路が生成され母材の腐食が急速に 進み、逆に、正方晶のバンドが存在するとバンド幅が大きいものほど耐食性が 良くなると考えられている[9]。よって、M5 とジルカロイ4 における正方晶 ZrO2 と単斜晶 ZrO2の割合に差異が存在すれば、腐食速度の差に寄与すると考えられ る。しかしながら、本試験におけるジルカロイ4 と M5 の酸化皮膜の XRD 測定 では、スペクトルに大きな差は観察出来なかった。

次に、酸化皮膜の機械的性質の差を比較するために行った微小硬さ試験における結果を示す。球状圧子を用いた微小押込み試験結果を Fig. 3.13 及び Fig. 3.14 に示す。なお、10 回の計測データ(押込み荷重-深さ曲線)に対して、加算平均を行った。M5 及びジルカロイ4 ともに、腐食により表面に酸化皮膜が形成された

事で押込み荷重の増加が見られ、また、最大押込み深さは、それぞれ約 17%及び14%減少している。各試料の酸化皮膜の構成式パラメータの同定するために、 微小押込み試験結果課から、まず初めに、各母材の構成式パラメータの同定を 行った。M5 及びジルカロイ4の弾性係数及びポアソン比は、それぞれ、Table 3.2 に示す文献値[10]を用いた。

同定に必要なパラメータの初期値は、ジルカロイ 4 については Hsiao-Ming Tung らの引張試験結果[11]を、M5 については C. A. Vazquez らの引張試験結果 [12]を用いることとした。ただし、試験結果は、公称応力-公称ひずみ曲線であ るため、次式を用いて、真応力 σ_t 及び真ひずみ ϵ_t を求めた。

$$\sigma_t = \sigma_n(\varepsilon_n + 1) \tag{3.10}$$

$$\varepsilon_t = \ln(\varepsilon_n + 1) \tag{3.11}$$

ここで、σ_n及びε_nは、それぞれ、試験結果の公称応力及び公称ひずみである。 また、引張試験結果の弾性領域において、傾きから算出される弾性係数が、Table 3.2 の値より低いことから、試験装置の剛性等の影響が含まれていることが考え られる。そこで、試験片の伸び以外の変位が、荷重に比例すると仮定し、弾性 領域の傾きが Table 3.2 に示す弾性係数と同等になるようにひずみを補正した。 得られた真応力-真ひずみ曲線を Fig. 3.15 に示す。真応力-真ひずみ曲線から、逆 解析に用いる各パラメータの初期値は、次のように決定した。降伏応力σyは、 応力とひずみ関係において、線形性が失われ始めるときの応力とし、加工硬化 指数 n は、均一伸びとした。加工硬化係数は、Fig. 3.15 に示す曲線とほぼ同等な 傾向を示す値を求めた。各パラメータの初期値を Table 3.3 に示す。逆解析には、 母材および酸化皮膜について押込み深さがそれぞれ 0.38 μm 及び 0.31 μm までの 押込み荷重-押込み深さ曲線のデータを用いた。

ここで、Fig. 3.13 及び Fig. 3.14 に示す母材の微小押込み試験結果に合うように、 母材の構成式パラメータを同定した。同定された母材のパラメータを Table 3.4 に示す。同定されたパラメータは、引張試験から決定した初期パラメータに近 い値を示した。しかしながら、M5 の降伏応力については 100 MPa 程度の乖離が あった。試験に用いた材料と文献の材料とは、許容範囲内で化学成分や作成条 件等が異なることや、硬さ計測用試験片の表面状態(加工層の有無など)及び解析 評価方法の精度から、文献値と試験材の降伏応力に差が生じたと考えられる。 同定されたパラメータを用いた真応力-真ひずみ曲線の解析値と文献の実験結 果の比較を Fig. 3.15 に示す。ほぼ、同様な傾向を示しており、適用した同定方 法の妥当性が確認できた。

続いて、各試料の酸化皮膜の構成式パラメータを同定するために、酸化皮膜 を考慮した2層モデルで逆解析を行った。Fig. 3.5 に示した H2:25 cm³環境で腐食 した試験片の酸化皮膜厚さの評価より、M5及びジルカロイ4の酸化皮膜厚さを、 それぞれ、0.72 μm 及び 1.02 μm とする。母材部の材料定数は、Table 3.4 に示し た処理前の試料に対する評価結果を用いた。Fig. 3.13 及び Fig. 3.14 に示す微小押 込み試験結果に合うように、酸化皮膜の構成式パラメータを同定した。同定さ れた酸化皮膜のパラメータを Table 3.5 に示す。また、同定されたパラメータを 用いた真応力-真ひずみ曲線を母材の結果とともに Fig. 3.16 に示す。また、こ れを元に試験片断面 1.6 mm×6 mm、標点間距離 32 mm とした引張試験のシミュ レーションを FEM により行った。シミュレーション結果を Fig. 3.17 に示す。な お、シミュレーションでは破断ひずみは評価できないため、引張応力が、引張 強さの 80%まで低下したところまでのデータをプロットした。酸化皮膜の降伏 応力は、母材の値よりも小さい結果であるが、真応力-真ひずみ曲線の0.5%ひず みの応力で比較すると、母材に比べ、M5及びジルカロイ4は、約1.2倍となっ ている。酸化皮膜の真応力-真ひずみ曲線を比較すると、約50%ひずみまでは、 M5 に比べ、ジルカロイ4の応力は大きいが、それ以上では、M5の応力の方が わずかに大きい。酸化皮膜の加工硬化指数は、M5の母材の値より小さく、ジル カロイ 4 の酸化皮膜はさらに小さい値である。ここで、酸化皮膜に対する物性 値については、セラミックスに対する一般的な微小硬さ試験において、圧痕が 形成されることから、圧子直下では局所的に塑性変形も生じていると考えられ る。よって本評価方法に微小硬さ試験を採用していることから、評価結果に塑 性特性も含まれる。加工硬化指数は、引張試験における均一伸びと同等である ことから[13]、ジルカロイ4の酸化皮膜の均一伸びは、M5の酸化皮膜より小さ く、M5の酸化皮膜はジルカロイ4の酸化皮膜と比較すれば延性的に振る舞うと 考えられる。一般に酸化皮膜は母材の変形などで物理的に破壊され新生面が形 成されることを考慮すると、酸化皮膜下の母材の変形への追従という観点から、 M5の酸化皮膜がジルカロイ4の酸化皮膜に比べて破損しにくい要因となり得る。

10010 5.2	Toung 5 modulus und 1 0155	011514010
	M5	Zircaloy-4
Young's modulus E, (GPa)	94.3475	96.1875
Poisson's ratio v	0.341	0.296

Table 3.2 Young's modulus and Poisson's ratio

 Table 3.3
 Initial parameters

	M5	Zircaloy-4
Yield stress σ_y (MPa)	400	430
Work-hardening coefficient A (MPa)	630	700
work-hardening exponent n	0.06	0.14

 Table 3.4
 Parameters of base materials

	M5	Zircaloy-4
Yield stress σ_y (MPa)	504	460
Work-hardening coefficient A (MPa)	591	691
work-hardening exponent n	0.07	0.21

Table 3.5Parameters of oxide layers

	M5	Zircaloy-4
Yield stress σ_y (MPa)	315	440
Work-hardening coefficient A (MPa)	815	795
work-hardening exponent n	0.054	0.021



10 µm



0.5 µm







FIB apparatus





M5 oxide layer (H₂:25 cm³/kg)



Fig. 3.4 TEM Observation of oxide layer





[Water conditions: 325 °C, 15 MPa] (Calculated by weight gain)



Fig. 3.6 Schematic representation of the zirconium alloy corrosion showing the pretransition, transitory, and posttransition regions. The dashed lines indicate early models that recognized only the pre- and posttransition regimes. Reproduced from Hillner, E.; Franklin, D. G.; Smee, J. D. J. Nucl. Mater. 2000, 278, 334. [1]



Fig. 3.7 Result of XRD test (H₂: 2 cm³/kg)



Fig. 3.8 Result of XRD test (H₂:25 cm³/kg)







Fig. 3.10 Comparison between XRD result and database (H₂:2 cm³/kg)



Fig. 3.11 Comparison between XRD result and database (H₂:25 cm³/kg)



Fig. 3.12 Comparison between XRD result and database (H₂:50 cm³/kg)



Fig. 3.13 Results of Nano indentation test of M5



Fig. 3.14 Results of Nano indentation test of Zircaloy-4



Fig. 3.15 True stress - True strain curve [11][12]



Fig. 3.16 True stress - true strain curve evaluated from Nano indentation test



Fig. 3.17 Nominal stress – Nominal strain curve (Simulation)

3.4 結論

ジルカロイ4とM5の試験片に対し、PWRの水環境を模擬した高温高圧水ル ープにて腐食試験を実施し、生成した酸化皮膜付き試験片に対して球状圧子を 用いた微小硬さ試験を実施した。微小硬さ試験の結果に対してカルマンフィル タを用いた逆解析を行い、M5及びジルカロイ4の酸化皮膜の機械的性質を求め た。解析結果より、M5の酸化皮膜の加工硬化指数はジルカロイ4の酸化皮膜に 比較して小さい値となった。加工硬化指数は、引張試験における均一伸びと同 等であることから、ジルカロイ4の酸化皮膜の均一伸びは、M5の酸化皮膜より 小さく、M5の酸化皮膜はジルカロイ4の酸化皮膜と比較すれば延性的であると 考えられる。この事は、ジルカロイ腐食後期の酸化皮膜が破壊と形成を繰り返 すブレイクアウェイ酸化において腐食速度に影響を与えると考えられる。すな わち、一般に酸化皮膜は母材の変形などで物理的に破壊され新生面が形成され ることを考慮すると、酸化皮膜下の母材の変形への追従という観点から、M5の 耐食性に有利に働いていると考えられる。

3.5 まとめ

第2章及び第3章において、原子炉被覆材料として用いられているジルコニウ ム合金についての研究を行った。現在広く用いられているジルカロイ4と将来 的な置き換えが計画されている耐食性に優れたZr-Nb系合金M5について、M5 の耐食性の根源を明らかにする事を目的として、高温高圧水ループを用いた模 擬PWR環境下での腐食試験を実施した。2章においては、腐食試験中のEIS測 定及び試験後のSEM観察、重量増加測定より酸化皮膜の分析を行い、その結果、 腐食初期におけるジルカロイ4とM5のEISの測定結果の違いは、M5の酸化皮 膜はジルカロイ4に比べて腐食初期に多層化している多層化モデルで説明出来 ることを示した。3章においては、腐食試験にて生成したジルカロイ4の酸化皮 膜とM5の酸化皮膜について、球状圧子を用いた微小硬さ試験を実施した。球状 圧子による押込み試験から得た荷重-深さ曲線に対して、有限要素解析を援用し、 カルマンフィルタを用いた逆解析を行い、構成式中の材料定数を同定する手法 よりM5とジルカロイ4の酸化皮膜の機械的特性の差を明らかにした。これらは、 M5の耐食性の研究に対して新たな知見を与えるものである。

参考文献

- [1] T. R. Allen, R. J. M. Konings and A. T. Motta, *Corrosion of Zirconium Alloys*, 1st ed., vol. 5. Elsevier Inc., 2012.
- [2] O. Gebhardt, "Investigation of in-Pile Formed Corrosion Films on Zircaloy Fuel-Rod Claddings By Impedance Spectroscopy and Galvanostatic Anodization," *J. Nucl. Mater.*, vol. 203, no. 1, pp. 17–26, 1993.
- [3] B. Cox, "Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 336, no. 2–3, pp. 331–368, Feb. 2005.
- [4] A. Shibata, Y. Kato, T. Taguchi, M. Futakaw and K. Maekawa, "Corrosion Properties of Zircaloy-4 and M5 under Simulated PWR Water Conditions," *Nucl. Technol.*, vol. 196, no. 1, pp. 89–99, 2016.
- [5] 二川正敏, 涌井隆, 直江崇, 井岡郁夫, "押込み荷重—深さ曲線の逆値問題 —球状圧子による材料定数の同定—,"実験力学, vol. 4, no. 3, pp. 222–227, 2004.
- Y.-T. Cheng and C.-M. Cheng, "Can stress-strain relationships be obtained from indentation curves using conical and pyramidal indenters?," *J. Mater. Res.*, vol. 14, no. 9, pp. 3493–3496, 1999.
- [7] 鈴木元衛, "ジルカロイの高温高圧水中での腐食速度のin-situ測定," *JAERI-Research*, vol. 22, 1994, 36p.
- [8] S. Forsberg, E. Ahlberg, M. Limbäch, B. Kammenzind and S. W. Dean, "Studies of Corrosion of Cladding Materials in Simulated BWR Environment using Impedance Measurements," *J. ASTM Int.*, vol. 4, no. 9, p. 303, 2007.
- [9] 竹田貴代子, 穴田博之, 梶村治彦, "ジルカロイ4の一様腐食に及ぼす酸化 皮膜構造の影響,"日本金属学会誌, vol. 60, no. 9, pp. 848–852, 1996.
- [10] 日本機械学会、ジルコニウム合金ハンドブック、1997.
- [11] H. M. Tung, T. C. Chen and C. C. Tseng, "Effects of hydrogen contents on the mechanical properties of Zircaloy-4 sheets," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 659, pp. 172–178, 2016.
- [12] C. A. Vazquez and A. M. Fortis, "Mechanical Tests and Microstructural Characterization of Hydrided Zr-1 wt% Nb," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 1, pp. 520–527, 2012.
- [13] 砂田久吉,"演習·材料試験入門."大河出版, p. 36, 1987.

第4章 ステンレス鋼の炉内での劣化現象

4.1 前言

ステンレス鋼はさびにくく、一般に建築用素材、工業用材料として広く使用 されている。金属組織的には、マルテンサイト、フェライト、オーステナイト、 二相(オーステナイト+フェライト)などがあり、そのタイプによって耐食性に差 が見られる。オーステナイト系ステンレス鋼は、ステンレス鋼の中でも溶接性 が良好な事もあり、最も多く使用されている。その中でも 304、304L、316、316L が原子力を含むあらゆる分野で使用されている。

原子炉の炉心において金属構造材料が照射を受けると、中性子により照射損 傷(原子のはじき出し及び核変換)を生じ、合金内部に各種の欠陥や水素(H)及び ヘリウム(He)の生成、合金元素の偏析、析出等の組織変化などか生じる。核変換 は、中性子照射環境下で使用される材料で起こる特徴的な現象であり、中性子 に関わる核反応を式として表すと、

${}^{A_1}_{Z_1} M_1(n, x) {}^{A_2}_{Z_2} M_2 \tag{4.1.1}$

ここで、中性子をnとし最初の核種を M_1 (原子番号 Z_1 ,質量 A_1 [u])、核反応の結 果できた核種を M_2 (原子番号 Z_2 ,質量 A_2)、中性子を吸収した結果放出される二 次粒子をxとする。(n,p)、(n,x)反応の場合、二次粒子はそれぞれ水素やヘリ ウムとなって材料中に導入される。これらはいわゆる「気体核変換元素」と呼 ばれる。一方、生成核種である M_2 が「固体核変換元素」であり、これが不安定 同位体である場合、崩壊などにより安定同位体になるまで崩壊を続ける。これ が中性子照射による核変換と放射化の原因である。これらの反応の起こりやす さは反応の断面積(中性子捕獲断面積)で示される[1]。ステンレス鋼の場合、中性 子照射下に置かれると、ステンレス鋼に10%程度含まれるニッケル(Ni)が ⁵⁸Ni(n, γ)⁵⁹Ni(n, α)⁵⁶Fe という二段反応を起こす事により、ヘリウムが生成する。また、 ステンレス鋼に不純物として微量に含有されボロン(B)も ¹⁰B(n, α)⁷Li 反応から ヘリウムを生成する。生成したヘリウムは、Fig. 4.1.1 に示すように材料中に入 り込むが、ヘリウムは希ガスであることから固体材料中への固溶度はほとんど ゼロであり、温度が上がって He の易動度が高くなると He 気泡(バブル)として 粒界や転位、析出物界面などに析出する[1]。 また、原子炉内の中性子及びγ線は材料のみならず環境側へも作用し、水を 例に取れば放射線分解により活性なラジカルやイオン種を生成し、その腐食作 用を促進することが知られている。このような過酷な原子炉の炉心で中性子照 射を受けたステンレス鋼等の構造材料は、水中において、応力腐食割れ(SCC: Stress Corrosion Cracking)感受性を持つようになることが知られている。

応力腐食割れは、腐食性の環境におかれた金属材料に引張応力あるいは材料 中の引張残留応力が作用して生ずる割れ現象であり、破面形態から粒界型 (IG: Intergranular) SCC と粒内型(TG: Transgranular) SCC に大別できる[2][3]。 Fig. 4.1.2 に低速度ひずみ試験(SSRT: Slow Strain Rate Testing)における SCC 破面 の例を示す[4]。この例で破面は IGSCC より結晶粒界によってき裂が発生進行し、 面積が減少しより大きな応力のかかることで、粒界によらず結晶粒内部を進展 する TGSCC 変わり、最終段階で延性破面を示して破断している。SSRT 試験で は試験後の破面観察により、破壊モードを分類し、断面積に占める SCC の割合 から SCC の感受性が評価される[4]。

原子力プラントにおけるステンレス鋼の SCC は、1966 年に米国において Dresden-1 号機の一次冷循環系配管において初めて発見された[5][6]。それ以降、 1970 年から 1990 年にかけて、PWR および BWR プラントにおいて次々と SCC が発見された。SCC に関する研究が精力的に行われ、その結果、ステンレス鋼 における SCC は、材料、応力および環境の三因子が重畳することで生じる劣化 現象であることが判明した。Fig. 4.1.3 に概念図を示す。その典型的な例として、 Fig. 4.1.4 に示すように炭素含有量が約 0.03%以上のオーステナイトステンレス 鋼の溶接部において溶接時の入熱により、熱影響部(HAZ: Heat Affected Zone)の 結晶粒界に Cr23C6 等の Cr 炭化物が析出することで結晶粒界近傍に Cr 欠乏層 が形成し、さらに溶接による残留引張応力と高温高圧水といった腐食環境が作 用することで割れが生じることが判明している[7]。これを解決するために各因 子の影響を小さくする試みがなされた。材料の因子については Fig. 4.1.5 に示す ように、Mo 添加、低炭素鋼の開発等改善が図られた。環境の因子について起動 時脱気運転、水素注入等が行われた。また、応力の因子については水冷溶接や ピーニング等による残留応力への改善が図られた。各因子の影響が小さくなれ ば、Fig. 4.1.6の概念図に示すように SCC は発生しない。

しかしながら、原子力プラントにおいて、純度管理された高温水中では熱鋭

敏化された場合を除き SCC 感受性を示さないとされたオーステナイト系ステン レス鋼が、原子炉中性子照射環境下では熱鋭敏化を経ることなく応力腐食割れ 感受性を示す現象が確認された。SCC が発生しないと見られていた熱鋭敏化部 でない場所、極めて小さい応力負荷部や溶存水素を含む還元性水環境でも SCC と同様な割れが発生する[8]。これは中性子を含む放射線の照射に起因するとさ れ、IASCC と呼ばれている。IASCC の発生例を Table 4.1.1 に示す[8]。IASCC の 機構は未だ解明されてはいない。IASCC は原子炉内の中性子を含む放射線の照 射により SCC の 3 つの要因である材料、環境、応力の因子が影響され複合的に 作用して発生すると考えられている[8]。Fig. 4.1.7 に概念図を示す。現在判明し ている IASCC を引き起こす重要な照射影響には照射誘起偏析(RIS)、照射による 硬化、局所的な変形モード、水へのγ線や中性子の照射により生じる過酸化水 素の発生による SCC 感受性の上昇などがある。特に RIS は照射により生じた欠 陥が材料内を移動する際に引き起こされる現象であり、照射によりステンレス 鋼の母材である Fe の原子径より大きい原子である Cr、Mn、Mo の濃度は粒界で 減少し、逆に小さい原子である Ni、Si、P は濃縮される。これは、放射線のはじ き出し損傷より生じた、格子間原子と空孔が移動する際、格子間原子が移動す る際には Fe より小さい原子が格子間原子と一体になって粒界等へ移動すること により粒界で Si、P が濃縮され、これに加え原子空孔が粒界へ移動する場合には 格子原子と位置交換しながら進むため、拡散速度の小さい Ni は粒界に濃縮し、 拡散速度が大きい Cr、Fe は粒界から遠ざかる事になる。このようにして粒界で Cr 濃度が低下することでステンレスの耐食性が低下し、Si や P の濃度増加に結 合力に変化が生じることとなる。

このように IASCC は放射線照射に伴う材料のミクロな構造と機械的性質およ び応力状態の変化が大きな影響をもつ。JAEA では、IASCC の研究の為に材料試 験炉 JMTR 内で従来より大きな試験片を使用した照射下 IASCC 試験の実施を計 画している。

当該試験では、JMTR を用いて、試験片に対して IASCC が発生するしきい値 以上の予備照射を行い、その後、試験片を試験片への荷重負荷を制御するテス トユニットを有する IASCC 試験キャプセルに組み込み、JMTR 炉内で照射下に おいて IASCC き裂進展試験を実施する。JMTR で実施する IASCC 試験の概念図 を Fig. 4.1.8 に示す。また、その中に装荷される IASCC 試験キャプセル概念図を
Fig. 4.1.9 に、キャプセルに組み込むテストユニットの概念図を Fig. 4.1.10 に示す。 なお、テストユニット等の技術開発について付録 A.3 に記載する。JMTR 炉内に 設置された試験キャプセルは高温高圧ループに接続され、キャプセル内を BWR 条件の水が循環する。テストユニットには IASCC しきい値以上に照射された試 験片が組み付けられ、ガス圧制御により試験片に荷重を負荷する事が出来る。 また、試験片のき裂長さは電位差法(Potential Drop Method: PDM)によりモニタリ ングされる。PDM は試験片に定電流を負荷し、測定される電圧の変化からき裂 進展量をモニタリングする手法である。この手法を行うために定電流線および 電圧測定用配線を接続した Wing を照射済み試験片に溶接する予定である。

JAEA が計画している大型の試験片を用いた炉内 IASCC 試験を実現するため には、いくつかの技術的課題を克服しなければならない。本章では、当該炉内 IASCC 試験を実現するために必要な、重照射を受けたステンレス鋼の評価につ いて述べる。

IASCC 試験では試験片への予備照射において、IASCC しきい値以上の照射が 行われる。この時、予備照射を行う為のステンレス鋼製炉内照射キャプセル材 料には試験片と同様に IASCC のしきい値以上の照射が行われる。このため、炉 内照射キャプセル構造材のステンレス鋼に IASCC が発生する可能性が指摘され た。本章 4.2 節では IASCC しきい値以上の高い中性子照射を受けるオーストナ イト系ステンレス鋼製炉内キャプセル材料の健全性評価について記述する。ま た、重照射を受けたステンレス鋼は、中性子により照射損傷を生じ合金内部に 各種の欠陥や水素(H)及びヘリウム(He)の生成、合金元素の偏析、析出等の組織 変化などを起こす事が知られており、重照射材の溶接において He 生成に起因す る問題が生じる可能性が指摘されている。本章 4.3 節では PDM 測定の為に行わ れるステンレス鋼製の照射済み試験片とステンレス製 wing の溶接健全性を評価 するため実施した、ステンレス鋼の照射材ー未照射材の溶接健全性評価につい て述べる。



Fig. 4.1.1 Nuclear transformation in Stainless steel





Intergranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC



 $\overline{20\,\mu\,m}$ Transgranular Stress Corrosion Cracking, TGSCC



 $30 \overline{\mu} m$

Ductile fracture

Fig. 4.1.2 IGSCC and TGSCC at SSRT fracture surface. [4]



Material

Sensitized austenitic stainless steel or Nickel based alloy

Stress

Remain stress of welding, Surface stress, tensile stress

Environment

High temperature, High Dissolved oxygen, Cl condition

Corrosion environment

Fig. 4.1.3 Conceptual diagram of the factor of Stress Corrosion Cracking (SCC)



Chromium carbide such as $Cr_{23}C_6$ is formed at the grain boundary and concentration of Cr in the grain boundary becomes remarkably lowered, and the corrosion resistance is decreased.

Fig. 4.1.4 Heat Affected Zone of welding and grain boundary of sensitized 18Cr-8Ni Stainless Steel



Fig. 4.1.5 Improvement of Austenite Stainless steels



Fig. 4.1.6 Conceptual diagram of improvement for SCC problem



Fig. 4.1.7 Conceptual diagram of the factor of Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking (IASCC)



Fig. 4.1.8 Schematic drawing of in-pile IASCC test



Fig. 4.1.9 Schematic drawing of IASCC test capsule



Fig. 4.1.10 Schematic drawing of test unit

Component	Material	Reactor type	Possible sources of stress
Fuel cladding	304SS	BWR	Fuel swelling
Fuel cladding	304SS	PWR	Fuel swelling
Fuel cladding ^a	20% Cr-25% Ni-Nb	AGR	Fuel swelling
Fuel cladding ferrules	20% Cr-25% Ni-Nb	SGHWR	Fabrication
Neutron source holders	304SS	BWR	Welding and Be swelling
Instrument dry tubes	304SS	BWR	Fabrication
Control rod absorber tubes	304/304L/316L SS	BWR	B ₄ C swelling
Fuel bundle cap screws	304SS	BWR	Fabrication
Control rod follower rivets	304SS	BWR	Fabrication
Control blade handle	304SS	BWR	Low stress
Control blade sheath	304SS	BWR	Low stress
Control blades	304SS	PWR	Low stress
Plate type control blade	304SS	BWR	Low stress
Various bolts ^b	A-286	PWR and BWR	Service
Steam separator dryer bolts ^b	A-286	BWR	Service
Shroud head bolts ^b	600	BWR	Service
Various bolts	X-750	BWR and PWR	Service
Guide tube support pins	X-750	PWR	Service
Jet pump beams	X-750	BWR	Service
Various springs	X-750	BWR and PWR	Service
Various springs	718	PWR	Service
Baffle former bolts	316SS cold work	PWR	Torque, differential swelling
Core shroud	304/316/347/L SS	BWR	Weld residual stress
Top guide	304SS	BWR	Low stress (bending)

Table 4.1.1 Examples of IASCC [8]

^aCracking in AGR fuel occurred during storage in spent fuel pond. ^bCracking of core internal occurs away from high neutron and gamma fluxes. AGR, Advanced gas-cooled reactor

4.2 ステンレス鋼製キャプセルの長期照射における健全性評価

4.2.1.緒言

軽水炉の炉心に使用される材料は、高温高圧水中環境下で高い放射線とγ線 にさらされる。γ線が水の分解による腐食環境の促進を引き起こす事に対し、 中性子照射は直接、材料への機械的化学的性質に変化を引き起こす[9][10]。 IASCC は応力、腐食環境、照射下という要素が複合的に作用して材料の微小構 造と性質の変化することにより引き起こされる材料の劣化現象である。これは 高経年化軽水炉の炉心構造材の寿命管理を考える上で留意すべき主要な問題と なる。IASCC 挙動に対する、応力、腐食電位、中性子照射の影響に対する評価 を行うために、JAEA では、炉内 IASCC 試験研究及びステンレス鋼の照射後試 験(PIE)のための中性子照射を JMTR にて行っている [11]-[13]。

IASCC における中性子照射下におけるき裂の成長および発生挙動の試験は、 予備照射キャプセルにて中性子照射を行った試験片を、IASCC 試験ユニットを 組み込んだ炉内試験キャプセルに入れ替えて実施する。なお、当該ユニットの 開発について付録 A.3 に記述する。

材料試験炉で実施するこの炉内 IASCC 試験では、試験に使用するステンレス 鋼の試験片に対して1 x 10²⁶ n/m² (E > 1 MeV)の中性子照射を行う。これは、 BWR の炉心シュラウドが 561K の温度下で 60 年間受ける中性子照射量に相当す る[14]。この照射量は、IASCC を引き起こすしきい値を超える物である。この時、 試験片のみならず試験片を内包する照射キャプセル自体も IASCC 感受性のしき い値以上の照射を受ける事となる。よって、キャプセルの長期にわたる照射に おいて、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 製のキャプセル外筒管が IASCC 発生や照射脆化を起こす可能性を考慮しなければならない。

そこで、キャプセル外筒管の長期照射における材料健全性を評価するために、 高照射ステンレス材料を試験片として使用し、引張試験と高温水環境下におけ る SSRT を行った。

4.2.2 実験方法

長期照射を受けたキャプセル材料の健全性を評価するために、空気中におけ

る引張試験と高温高圧水中下における SSRT を実施した。 引張試験の供される試験片は2種類である。

試験片 Type I は JMTR 冷却水中で、1973 年から 2001 年まで 104 サイクル間 にわたり炉内に設置され照射された耐圧バウンダリーを持たないリーキータイ プバスケットの外筒管から製作した。中性子照射量は 1.0-3.9 x 10²⁶ n/m² (E > 1 MeV)である。最大中性子照射量 3.9 x 10²⁶ n/m² ははじき出し損傷率 56 dpa に相 当する。試験片 TYPE I の化学組成は Fe-0.04 C-0.40 Si-1.72 Mn-0.30 P-9.15 Ni-19.04 Cr-0.23 Co (wt%) であり、これは SUS304 ステンレス鋼に相当する。試 験片 Type II は 1979 年から 1986 年まで冷却水中(323 K)で 28 サイクル間にわた りリーキータイプバスケット内に装荷されていたサーベランス試験片である。 中性子照射量は 0.5-1.0 x 10²⁶ n/m² (E > 1 MeV)である。最大中性子照射量 1.0 x 10^{26} n/m² ははじき出し損傷率 12 dpa に相当する。試験片 TYPE II の化学組成は Fe-0.05 C-0.63 Si-1.80 Mn-0.24 P-13.30 Ni-17.00 Cr-0.29 Co-2.16 Mo (wt%)であり、 これは SUS316 ステンレス鋼に相当する。

Type I 及び Type II 試験片に対し引張試験を実施した。また、TYPE II 試験片 に対して SSRT を実施した。Fig. 4.2.1 に試験片寸法を示す。引張試験は室温、 423 K、561 K の温度下で実施した。また、SSRT は酸素注入を行った純水中にて、 423 K、453 K、533 K の温度下で実施した。SSRT 試験中の溶存酸素濃度は 8 ppm に制御された。引張試験および SSRT のひずみ速度はそれぞれ 3 x 10^4 s⁻¹ および 1 x 10^{-7} s⁻¹ である。試験後 SEM を用いた破面観察を行った。

4.2.3 結果

4.2.3.1 引張試験

引張試験の結果を Table 4.2.1 に示す。降伏応力および伸びと照射損傷量 dpa との関係を Fig. 4.2.2 に示す。降伏応力は dpa の増加と共に増加し、全伸びは dpa の増加と共に減少する。降伏応力と全伸びと温度の関係を Fig. 4.2.3 に示す。降 伏応力と全伸びは試験温度と共に減少し、各温度において照射量によらず密接 に集まったプロットを示した。これは照射硬化による機械的性質の変化は既に 飽和していることを示す。Fig. 4.2.4 に有限要素法(FEM)を用いた照射下における 温度分布評価を示す。キャプセルは冷却水中に装荷されッ発熱するものとする。 原子炉内で照射中のキャプセルの外筒管および内筒管はそれぞれ 330 K および 423 K と評価された。

試験温度 423 K の引張試験において、重照射を受けた試験片の全伸びは 17% 以上を示し、破面にはディンプルパターンが観察された。これは、長期照射を 受けた外筒管が圧力バウンダリーとして十分な延性を有することを示す。

4.2.3.2. SSRT

SSRT の結果を Table 4.2.2 に示す。試験温度 533 K において破断した試験片の SEM 観察結果を Fig. 4.2.5 示す。IGSCC および TGSCC が破面に観察された。 SSRT 試験の破面観察より、 IGSCC および TGSCC の破面率と試験温度の関係 および文献値[15][16]との比較を Fig. 4.2.6 に示す。423 K および453 K において、 IGSCC および TGSCC は観察されなかった。Lorenzetto 他は SUS316LN 製の逆 U 曲げ試験片を用いて 363~633 K の温度で定歪み試験を行い、純水中これら試験 条件下では SCC が発生しないことを示した[17]。また、Ozawa 他により、423 K ~543 K の温度域における ⁶⁰Co の放出率が測定されているが、放出率が最大と なるのは 513 K 前後であると報告されている[18]。また、Jenssen 他は鋭敏化し た SUS304 ステンレス鋼の応力腐食割れき裂進展速度に対する温度の影響につ いて研究を行い、き裂速度は温度の低下と共に減少することを報告している[19]。 ステンレス鋼に対する環境の影響は水温がおおよそ 473K 以下になると減少し、 423 K~453 K の間で破断した試験片は IASCC 感受性を示さないと考えられる。

よって、1×10²⁶ n/m²の中性子照射量を受けたキャプセル外筒管は、照射下の 外筒管の推定温度域 423 K~432 K において、IASCC を引き起こさないと評価で きる。これは、これらの引張試験と SSRT の結果より、照射キャプセルの長期照 射における健全性を確認することが出来た事を意味する。

4.2.4 結論

JAEA は JMTR を用いた IASCC 研究を進めている。炉内 IASCC 試験を実施し ていく上で必要な、ステンレス鋼製照射キャプセルの長期照射における材料健 全性について、高照射材を試験片とした引張試験と、高濃度酸素水中における SSRT より評価した。試験には、0.5×10²⁶ - 3.9×10²⁶ n/m² (E> 1 MeV)まで照射さ れたバスケットから製作した試験片と、バスケットに装荷し 0.03-1.0×10²⁶ n/m² (E> 1 MeV)まで照射した試験片を用いた。照射下における IASCC 試験キャプセ ル外筒管の温度は FEM 解析より 423 K と評価された。試験温度 423 K の引張試 験において、全伸びが 17%以上であることが確認した。また、試験温度 423 K の SSRT においては、IGSCC 破面は生じなかった。

これらの結果より、照射キャプセルの長期照射におる健全性が確認され、 IASCC研究用試験片への高い中性子照射が可能となった。

Specimen ID	Specimen type	Neutron fluence $(n/m^2, E > 1 \text{ MeV})$	DPA	Test temperature (K)	Yield stress (MPa)	Maximum stress (MPa)	Total elongation (%)
TS65	II	0.53×10^{26}	7.6	293	674	715	38.3
TS66	II	0.53×10^{26}	7.6	293	680	717	38.8
TS69	II	0.55×10^{26}	7.9	293	692	723	36.8
TS70	II	0.55×10^{26}	7.9	293	685	719	37.0
TS71	II	0.55×10^{26}	7.9	293	696	725	39.8
TS68	II	0.62×10^{26}	8.9	293	693	727	39.3
TS81	II	0.88×10^{26}	13	293	725	735	38.8
TS82	II	0.88×10^{26}	13	293	715	733	37.0
TS83	II	$0.88 imes 10^{26}$	13	293	698	734	35.3
TS80	II	1.00×10^{26}	14	293	723	731	37.3
1-1	Ι	1.0×10^{26}	14	293	770	802	30.2
2.5-1	Ι	2.5×10^{26}	36	293	776	826	30.5
3.9-1	Ι	3.9×10^{26}	56	293	725	811	29.7
3.9-5	Ι	3.9×10^{26}	56	293	803	856	30.8
1-2	Ι	1.0×10^{26}	14	423	676	684	17.1
2.5-3	Ι	2.5×10^{26}	36	423	685	696	18.8
3.9-4	Ι	3.9×10^{26}	56	423	665	689	19.0
3.9-6	Ι	3.9×10^{26}	56	423	693	715	18.4
1-3	Ι	1.0×10^{26}	14	561	637	654	12.9
2.5-4	Ι	2.5×10^{26}	36	561	635	670	13.4
3.9-3	Ι	3.9×10^{26}	56	561	620	666	14.4
3.9-7	Ι	3.9×10^{26}	56	561	608	650	13.1

Table 4.2.1 Summary of tensile test in air at 285 to 561 K

Table 4.2.2 Summary of SSRT in oxygenated water at 423 to 533 K $\,$

Specimen ID	Specim en type	Neutron fluence (n/m ² , E > 1 MeV)	DPA	Test temperatu re (K)	Yield stress (MPa)	Maximum stress (MPa)	Total elongation (%)	Fraction of IGSCC (%)	Fraction of TGSCC (%)	Fraction of IGSCC+ TGSCC (%)
2.0-1	Ι	2.0×10^{26}	29	533	400	414	4.7	48.3	44.9	93.2
2.0-2	Ι	2.0×10^{26}	29	453	448	491	16.2	0	0	0
3.9-8	Ι	3.9×10^{26}	56	423	456	479	16.6	0	0	0



(Type I, Obtained from outer tube of irradiated capsule)



(Type II, Irradiated in leaky type capsule)

Fig. 4.2.1 Dimension of tensile specimen



Fig. 4.2.2 Yield stress and total elongation of tensile tests in air as a function of dpa irradiated in JMTR[20][21]



Fig. 4.2.3 Yield stress and total elongation of tensile tests in air as a function of temperature (Neutron fluence $\geq 1.0 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$)



Fig. 4.2.4 Temperature distribution of the outer tube of the capsule under irradiation



Fig. 4.2.5 Fracture surface of specimen failed in SSRT, (a) whole fracture surface, (b) detail of IGSCC and (c) schematic illustration of (a)



Fig. 4.2.6 Fraction of IGSCC and TGSCC as a function of SSRT temperature [15][16]

4.3 SUS316 ステンレス鋼の照射材-未照射材溶接における健全性評価

4.3.1 緒言

JAEAはIASCC研究の一環として、JMTR炉内におけるステンレス鋼のき裂進 展試験の実施を計画している。当該試験では原子炉内で試験片中のき裂長さの 測定をPotential Drop Method (PDM)法で行うため、IASCCのしきい値以上に予備 照射が行われた試験片とwingと呼ばれるPDM測定のユニットを溶接により接続 する必要がある[22][23]。しかしながら、照射材の溶接においては中性子照射に よる核変換により生成するヘリウムガスが問題となる可能性がある[24]。高照射 材の溶接についてヘリウムガスを添加した模擬材を使用した知見は多いが[25]、 実際に高照射材料と未照射材を小規模溶接したデータは少ない。ここでは、 IASCC試験において実施される照射材ー未照射材溶接の健全性を確認するため にIASCC試験に使用する試験片材料であるSUS316鋼の照射材と未照射材溶接に おける健全性評価を行った。照射材はJMTR炉内にて4年間照射し、IASCC 挙動 がほぼ飽和すると考えられるF4レベル相当(1×10²⁶ n/m²)[26]の中性子照射が行 われたキャプセルの部材(スペーサ)から試験片を製作した。照射材と未照射材の 溶接試験を入熱量をパラメータとして実施し、溶接ビード部の金相観察及び硬 さ試験を実施して比較した。

4.3.2 実験

4.3.2.1 供試材

材料試験炉内にて照射を行うキャプセルの部材(SUS316製スペーサ材)より照 射材試験片を製作した。当該材料は平成14年5月から平成18年8月まで4年間材料 試験炉内で照射された。スペーサ材への照射量は、Table 4.3.1に示す同一キャプ セル内の参照試験片の照射量と炉内の垂直方向照射量の分布(Fig. 4.3.1)より計 算した。スペーサ材の装荷位置は炉心中心から垂直方向に-303 mmであり、その 照射量は6×10²⁵ n/m² (>1 MeV)である。予定されている炉内IASCC試験で使用さ れる試験片の予備照射量は0.3~3.0×10²⁵ n/m²であることから、スペーサ材から製 作した当該試験片を使うことでIASCC試験に供する試験片に対して安全側の評 価が可能である。未照射材は照射材と同じSUS316材より製作した。

	Vertical distance from reactor center (mm)	Material	Neutron fluence (n/m ² , E> 1 MeV)	dpa	He Production amount (appm)
Reference 1	-127	SUS316L	7.98×10 ²⁵	13.37	26.77
Reference 2	-133	SUS316L	8.15 ×10 ²⁵	13.51	26.67
Reference 3	-139	SUS316L	7.98×10^{25}	13.32	26.03
Reference 4	-145	SUS316L	8.10×10^{25}	13.43	26.19
Reference 5	-151	SUS316L	7.99 ×10 ²⁵	13.31	26.41
Reference 6	-157	SUS316L	7.99×10^{25}	13.4	26.42

Table 4.3.1 Material values of reference specimens and position in the reactor



Fig. 4.3.1 Neutron irradiation ratio and position of materials in JMTR

4.3.2.2 試験方法

Fig. 4.3.2に溶接試験写真を示す。照射材を使用する溶接であり、試験はホット セル内にて行った。遠隔操作型TIG溶接試験機により、円筒形のキャプセルスペ ーサ材に、半円筒形の未照射材を点溶接した。溶接入熱量を変化させるため、 溶接時間は2秒、3秒、5秒、10秒、15秒の5種類とした。溶接後、溶接部を切断 し、樹脂埋め込み、研磨を行ってから、金相観察およびビッカース硬さ試験を 行った。照射材を使用する試験であり、全ての工程は遮へいされたホットセル の中でマニプレータを用いて実施した。硬さ試験には、遠隔操作型微小硬度計(ア カシ式 AAV-502(特)型)を用いた。圧子形状は四角錘圧子であり、試験荷重は 980.7 mN、負荷時間は15秒である。



Fig. 4.3.2 Photo of welding test

4.3.3 結果および考察

4.3.3.1 金相観察

金相観察の結果をFig. 4.3.3~Fig. 4.3.7に示す。金相観察より溶接ビード内の照 射材側に多数の気泡が見られた。この気泡は照射材側のみに見られたことから、 当該気泡は中性子の核変換により生じたガスに由来すると考えられる。主な生 成する核変換ガスとしては(n,α)反応によるヘリウムと(n,p)反応による水素があ るが水素は材料中にある程度は固溶し、また高温では拡散するのでヘリウムほ ど損傷の組織発達や機械的特性に影響しないと考えられている[27]。それに対し、 ヘリウムは希ガスであることから固体材料中への固溶度はほぼゼロであり、温 度が上がってヘリウムの易動度が高くなるとヘリウム気泡として粒界や転位、 析出物界面などに析出する。本試験片内に生成するヘリウムは約20 appm程度と 考えられたが、溶接前は組織内に均一に分布しており通常の光学顕微鏡観察で はヘリウムは確認出来ない。本試験は小規模溶接であり、実験前は、強度に影 響を与えるほどの大きな気泡が生成することは予想していなかった。しかしな がら、溶接のために大きな熱が加えられた状態では、溶接ビード部におけるへ リウムの易動度は非常に大きくなることから、極端に空洞状化が進行したこと で、Fig. 4.3.3~Fig. 4.3.7に見られる気泡を生成したと考えられる。石井らは、溶 接における気泡の欠陥の評価に、破断面に現われた気泡の断面積の和の全断面 に対する面積百分率を用いている[28]。本研究では、ビード中の気泡量の指標と して用いる為に、金相写真中のビード断面積及び溶接ビード中の気泡の断面積 の和を求め、ビード中の断面積における気泡の面積百分率を求める。Fig. 4.3.8 に示すように、溶接ビードおよび拡大した気泡の写真より、外周に引いた線の 内部面積をコンピュータ処理より計算し、溶接ビード及び拡大写真で視認でき る気泡全ての面積を測定した。Table 4.3.2に溶接により加えた入熱量、気泡の断 面積の和の溶接ビード断面積に対する百分率(ヘリウム気泡面積の割合)、最大気 泡の大きさを示す。ここで入熱量は溶接時の電流、電圧、溶接時間及び溶接ス ロープ時の電流、電圧、スロープ時間より下記の(4.3.1)式より計算した。

入熱量=(1/2×電流×電圧×スロープ時間)+(電流×電圧×溶接時間) (4.3.1)

溶接熱に対するビード断面積中における気泡面積の割合をFig. 4.3.9に示す。入 熱量の上昇に伴い、ヘリウム気泡の面積割合が増大した。また、ビード部にお けるヘリウム気泡面積の割合は本実験において入熱量4.67 kJ(溶接時間10秒)を しきい値として増大した。一般的な鋼の溶接について、ブローホール(気泡)が溶 接部に生じた時の破断面欠陥面積に対する気泡の面積百分率と強度の関係に対 する知見が存在するが1%以下では機械的強度に対して大きな影響はないとされている[28]。よって、当該IASCC試験の照射材-未照射材の溶接の入熱量は 4.67 kJ以下とすることが望ましい。



200 µm

Fig. 4.3.3 Metallography of welding point (15 s)



200 µm

Fig. 4.3.4 Metallography of welding point (10 s)

JAEA-Review 2017-035



200 µm

Fig. 4.3.5 Metallography of welding point (5 s)



200 µm

Fig. 4.3.6 Metallography of welding point (3 s)

JAEA-Review 2017-035



200 µm

Fig. 4.3.7 Metallography of welding point (2 s)



Fig. 4.3.8 Measurements of area

Welding time (s)	Heat input (kJ)	He bubble area ration (%)	Maximum bubble size (µm)	
2	1.41	0.26	29	
3	1.82	0.88	61	
5	2.63	0.43	46	
10	4.67	0.31	43	
15	6.53	2.55	149	

Table 4.3.2 Relation between Heat input and Helium bubble



Fig. 4.3.9 Heat input and He bubble area ratio

4.3.3.2 硬さ試験

溶接ビードおよび母材に対してビッカース硬さ試験を実施した。硬さ試験は 母材から溶接ビード横断するように3列に渡って行った。Fig. 4.3.10に溶接時間 15秒の試験片に対する硬さ試験例を示す。

硬さ試験の結果をFig. 4.3.11~Fig. 4.3.15及びTable 4.3.3~Table 4.3.7に示す。硬 さ試験の位置は写真上左側の未照射材側の最初の打刻位置を0とした。Table 4.3.3~Table 4.3.7上ハッチングの部分は溶接ビード内への打刻である。溶接ビー ド部については溶接熱影響により母材より硬度が高くなっている。しかしなが ら、ビード内で硬度が著しく低く測定される測定点も存在した。この硬度の低 下は測定用圧子をセットした測定点の金属表面下にヘリウム気泡が存在するこ とにより発生したと考えられる。また、母材部分については、照射材の母材は 未照射材の母材に比べて硬度が高くなる傾向にあった。これは、中性子照射に よるはじき出し損傷および核変換によって生成したヘリウムガスによる中性子 照射脆化の影響と考えられる。溶接ビード内に存在するヘリウム気泡の存在を 考慮すると、照射材側の溶接ビードの硬さを正確に求める場合、ナノインデン ターを使用した微小硬さ試験などで圧子の接地面積を減らし、確率的にヘリウ ム気泡上に打刻する可能性を減らすと共に、測定回数を増やし、統計的に処理 する必要がある。



Fig. 4.3.10 Example of hardness test (Welding time:15 s)



Table 4.3.3 Results of hardness test (15 s)





Table 4.3.5 Results of hardness test (5 s)



Position	0	285	563	841	1119	1391	1676	1947	(
1st line	144.0	155.6	174.6	172.9	216.6	130.7	160.3	176.1	
2nd line	143.1	158.8	170.7	187.6	211.4	159.8	162.2	182.4	
3rd line	136.2	133.6	162.6	207.9		158.8	166.2	180.6	(HV)
	Unirradia	ated						Ir	radiated
								:In weld	l bead
25	0.0]	
S ²⁰	0.0			1					
H) 150	0.0	-						-19	st line
of the	00							— 21	nd line
lar	0.0								d line
5	0.0								
	0.0								
	0 Ut	nirradia	500 ted	10 Positic	00 on (μm)	1500	20 Irradia	000 ate	

Table 4.3.7 Results of hardness test (2 s)

Fig. 4.3.15 Results of hardness test (2 s)

4.3.4 結論

炉内IASCC試験における照射材-未照射材溶接の健全性を確認するために実 照射材を用いて溶接試験を実施した。6×10²⁵ n/m²(E>1 MeV)の中性子照射を行っ たSUS316材から試験片を製作し、入熱量をパラメータとして小規模溶接を実施 し、照射材-未照射材溶接部の観察を行った。

SUS316材の照射材-未照射材溶接において、小規模溶接であっても易動度が 極端に高い溶接ビード内において照射材由来のヘリウムは空孔型集合体となり、 ヘリウム気泡を急速に成長させ、溶接ビード内照射材側に多数の気泡を形成す ることが確認された。

照射材-未照射材溶接ビードの硬さの測定においては、ランダムに存在する ヘリウム気泡の効果を考慮する必要がある。当該部位について正確に硬さを測 定するためには微小硬さ試験機を用いて圧子の接地面積を減らし、確率的にへ リウム気泡上に打刻する可能性を減らすと共に、測定回数を増やし統計的に処 理する等の処置が必要となる。

炉内IASCC試験実施に必要な照射材-未照射材溶接において、溶接時の入熱 量により集積するヘリウム気泡の大きさが変化する。これが溶接の強度に影響 を与える事が考えられる。気泡の成長は入熱量に対してしきい値を持ち急増し た事から、当該試験実施時の照射材-未照射材の溶接においては入熱量4.67 kJ 以下とする必要があると判明した。なお、溶接においては放熱も影響を与えう る。放熱の影響を考慮し、当該溶接機を使用した溶接において結果の再現性を 確かなものとするためには入熱量だけでなく溶接時間が同じである方が確実で ある。よって本章における動機であるIASCC試験の為の照射材-未照射材の溶 接には入熱量4.67 kJ以下の入熱条件を使用し、溶接時間は選択した入熱条件の試 験時の溶接時間を同様に適用して実施する事とした。

4.4 まとめ

本章では、ステンレス鋼への放射線の重照射による劣化現象の関わる研究に ついて述べた。

4.2節においてJAEAの有する材料試験炉JMTRにおいて29年間炉内に滞在し、 IASCCの閾値を上回る1.0-3.9×10²⁶ n/m² (E >1 Mev)の照射を受けた材料より試験 片を製作して引張試験及びSSRTを行い、IASCC感受性を含む材料健全性評価を 行った。本試験の結果より、照射キャプセルの長期照射におる健全性が確認さ れた。本研究の成果を受け、JMTRの照射キャプセルにおける許容中性子照射量 の上限は2.0×10²⁶ n/m²へと大幅に拡大された。これによりJAEAが実施する炉内 IASCC試験実施に必要な1×10²⁶ n/m² (E >1 MeV)の予備照射を行う事が可能とな った。

また、4.3節においては、炉内IASCC試験において必要な照射材-未照射材溶 接の健全性を確認するために実照射材を用いて溶接試験を実施した。6×10²⁵ n/m² (E >1 MeV)の中性子照射を行ったSUS316材と未照射材の小規模溶接を実施し、 入熱量をパラメータとした照射材-未照射材の溶接性を評価し、炉内IASCC試 験において実施される照射材-未照射材間の溶接条件を確立した。

これらの研究成果は、現在計画されている炉内IASCC試験実施の為に必要な 技術的課題を克服すると共に、材料試験炉で実施される照射キャプセルを用い た様々な照射試験に適用可能であり、材料試験炉の利用価値を向上せしめた。

参考文献

- [1] 長谷川晃, "照射損傷による材料特性変化 ~核変換によって生成する不純物原子の影響," J. Plasma Fusion Res., vol. 84, no. 8, pp. 541–545, 2008.
- [2] 日本材料学会, 材料強度学 第8版. 1993.
- [3] 中野純一, "原子力環境におけるオーステナイトステンレス鋼の照射誘起 応力腐食割れに関する研究," JAEA-Review 2008-064, 2009, 175p.
- [4] 中野純一, "応力腐食割れと照射誘起応力腐食割れ," 茨城大学講演資料. 2007.
- [5] S. H. Bush and R. L. Dillon, "Stress corrosion in nuclear systems," no. U.S. Atomic Energy Commission Advisory Committee on Reactor Safeguards Report., 1973.
- [6] S. H. Bush and A. D. Chockie, "An Overview of Stress Corrosion in Nuclear Reactors from the Late 1950s to the 1990s SKI Report 96 : 24 An Overview of Stress Corrosion in Nuclear Reactors from the Late 1950s to the 1990s," no. STATENS KARNKRAFTINSPEKTION Swedish Nuclear Power Inspectorate, pp. 2–12, 1996.
- [7] 日本原子力学会,原子炉水化学ハンドブック,2000.
- [8] P. L. Andresen and G. S. Was, "5.08 Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking," in *Comprehensive Nuclear Materials*, 2012, pp. 177–205.
- [9] S. M. Bruemmer, "No Title," Proc. 10th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors. NACE, 2002.
- [10] G. Was, "No Title," Proc. 11th Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst., pp. 965–985, 2003.
- [11] H. Ugachi, Y. Kaji, J. Nakano, Y. Matsui, K. Kawamata, T. Tsukada, N. Nagata, K. Dozaki and H. Takiguchi, "Development of test techniques for in-pile SCC initiation and growth tests and the current status of in-pile testing at JMTR," *Proc. 12th Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. React.*, pp. 319–325, 2005.
- [12] Y. Kaji, H. Ugachi, T. Tsukada, Y. Matsui, M. Omi, N. Nagata, K. Dozaki and H. Takiguchi, "In-pile SCC growth behavior of type 304 stainless steel in high temperature water at JMTR," *Proc. 14th Int. Conf. Nucl. Eng.*, pp. 483–489, 2006.
- [13] H. Ugachi, Y. Kaji, Y. Matsui, S. Endo, K. Kawamata, T. Tsukada, N. Nagata, K. Dozaki and H. Takiguchi, "Development of in-pile SCC test technique and crack

initiation behavior using pre-irradiated austenitic stainless steel at JMTR," *Proc. 15th Int. Conf. Nucl. Eng.*, 2007.

- [14] G. S. Was and P. L. Andresen, "Stress corrosion cracking behavior of alloys in aggressive nuclear reactor core environments," *Corrosion*, vol. 63, no. 1, pp. 19– 45, 2007.
- [15] M. Kodama, R. Katsura, J. Morisawa, S. Nishimura, S. Suzuki, K. Asano, K. Fukuya and K. Nakata, "No Title," *Proc. 6th Int. Sym.Environmental Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. React.*, pp. 583–589, 1993.
- [16] J. Nakano, Y. Miwa, T. Tsukada, S. Endo and K. Hide, "In situ SCC observation on neutron irradiated thermally-sensitized austenitic stainless steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370 B, no. SPEC. ISS., pp. 940–946, 2007.
- [17] P. Lorenzetto, M. Helie and A. Molander, "Stress corrosion cracking of AISI 316LN stainless steel in ITER primary water conditions," vol. 233–237, pp. 1387–1392, 1996.
- [18] Y. OZAWA, S. UCHIDA and M. KITAMURA, "Temperature Dependence of Cobalt Release Rate from Stainless Steel in Neutral Water," J. Nucl. Sci. Technol., vol. 20, no. 12, pp. 1039–1045, 1983.
- [19] A. JENSSEN and et al., "Assessment of cracking in dissimilar metal welds," *Proc. 10th Intl. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. - Water React.*, pp. 1–8, 2002.
- [20] S. Saito, K. Fukaya, S. Ishiyama, H. Amezawa, M. Yonekawa, F. Takada, Y. Kato, T. Takeda, H. Takahashi and K. Koizumi, "Mechanial properties of Type 316L Stainless Steel Welded Joint for Vacuum Vessel of ITER (2)," *JAERI-Tech 2001-035*, pp. 1–81, 2001.
- [21] M. Shimizu and N. Ito, "Surveillance Test of OWL-2 Inpile Tube," JAERI-M 6667, pp. 1–32, 1976.
- [22] Y. Chimi, S. Kasahara, A. Shibata, H. Ise, Y. Kawaguchi, J. Nakano, M. Ohmi and Y. Nishiyama, "In-pile IASCC Growth Tests of Irradiated Stainless Steels in JMTR," in *Proceedings of 4th International Symposium on Material Testing Reactors*, 2012, pp. 117–122.
- [23] A. Shibata, J. Nakamura, Y. Chimi, S. Hanawa, M. Ohmi and K. Tsuchiya, "Technical development for in-pile IASCC irradiation experiments," in *the Nuclear Materials conference (Poster session)*, 2012.
- [24] 仲田清智,小澤正義,鴨和彦,"中性子照射された原子炉(圧力)容器の低入 熱TIG及びYAGレーザテンパービード法による補修溶接,"溶接学会論文 集,vol. 24, no. 3, pp. 205–214, 2006.
- [25] 黒田敏雄, 菊池靖志, "ヘリウムイオン注入した原子炉ステンレス鋼溶接部 におけるヘリウムバブルの挙動," 溶接学会論文集, vol. 16, no. 4, pp. 503– 511, 1998.
- [26] 原子力安全基盤機構, "照射誘起応力腐食割れ(IASCC)評価技術に関する報告書," 2006.
- [27] 長谷川晃, "核融合炉候補材料の中性子照射効果に及ぼす核変換ヘリウムの影響," J. Plasma Fusion Res., vol. 81, no. 1, pp. 36–40, 2005.
- [28] 石井勇五郎, "鋼溶接部における気泡の強度に及ぼす影響,"溶接学会誌, vol. 41, no. 4, pp. 369–378, 1972.

第5章 総括

我が国の原子力事情を鑑みるに、原子力プラントの高経年化、高寿命化、燃料の高燃焼度化に対する対策は喫緊の課題である。本論文では、原子炉内の高 温高圧の水環境や中性子を含む放射線の重照射などに由来する材料の劣化現象 の研究として、燃料被覆管材料として使用されるジルカロイ合金及び炉心構造 材として多用されるステンレス鋼について、模擬 PWR ループを使用した実験や 原子炉内で長期間照射した材料を使用した実験を実施し、その結果の解析を行 った。本論文の内容を以下に要約する。

第1章では本研究の背景、目的、および構成について述べた。

第2章においては燃料被覆管材料として使用されるジルカロイ合金について 研究を行った。従来、燃料被覆管として広く使用されてきたジルカロイ4と現 在、世界的に置き換えが進められているZr-Nb系合金について、Zr-Nb系合金の 良好な耐食性の根源を明らかにするためにSCK・CENの有する高温高圧水ルー プCorteliniを用いて模擬PWR環境下でZr-Nb系合金一つであるM5とジルカロ イ4の腐食試験を行い、酸化皮膜の形成について電気化学インピーダンス観察 による比較を行った。本試験におけるM5とジルカロイ4の電気化学インピーダ ンス観察の結果は、PWR条件下のM5の腐食において、腐食初期に酸化皮膜が ジルカロイ4に比べて多層化しているとする事で説明が可能である事を示した。

第3章においては、腐食試験後のM5とジルカロイ4の酸化皮膜の機械的特性 について考察を進めた。微小硬さ試験機を用いた球状圧子による押込み試験か ら得た荷重-深さ曲線に対して、有限要素解析を援用しカルマンフィルタを用い た逆解析により構成式中の材料定数を同定する手法を用いてM5とジルカロイ4 の酸化皮膜の機械的特性の差を明らかにした。M5とジルカロイ4の酸化皮膜の 機械的性質の差はジルカロイ腐食後期の酸化皮膜が破壊と形成を繰り返すブレ イクアウェイ酸化において腐食速度に影響を与えると考えられる。

これらジルカロイ合金に対する本研究の成果は、腐食初期から後期まで Zr-Nb 系合金の腐食進展に対する新たな知見を提供し、Zr-Nb 系合金の耐食性の根源に 対する研究に資するものである。

第4章においては、原子炉内で中性子を含む放射線の重照射を受けたステンレス鋼に関する研究を行った。JAEAの有する JMTR において 29年間炉内に滞

在し、IASCCの閾値を上回る 1.0×10²⁶-3.9×10²⁶ n/m² (E>1 MeV)の照射を受けた材料より試験片を製作して引張試験及び SSRT を行い、IASCC 感受性を含む材料 健全性評価を行った。試験片の照射損傷量は最大 56 dpa 相当であり、長期に渡 り炉内に滞在し、この規模の大きな照射損傷を受けた材料に対する各種材料試 験のデータは極めて貴重である。また、当該研究の成果により、JMTR の照射キ ャプセルにおける許容中性子照射量の上限が 2.0×10²⁶ n/m² へと大幅に拡大され、 これにより、材料試験炉の利用価値が高まった。これはステンレス鋼を含む様々 な照射材料研究に資するものである。

また、ステンレス鋼の照射材・未照射材の溶接の健全性について研究を行った。 JMTR 炉内にて4年間照射し、1×10²⁶ n/m² (E>1 MeV)の中性子照射が行われたキ ャプセルの構造部材から試験片を製作し、溶接入熱量と照射材・未照射材の溶 接健全性の評価を行った。模擬材ではなく実際の照射材を用いて溶接評価を行 ったデータは貴重であり、この成果は、計画されている炉内 IASCC 試験の実現 に資するものである。

以上のように、本研究のこれらの成果は、原子炉材料の劣化に関する新たな 知見を与えると共に、今後の材料試験研究における実際的な手法の発展に大い に寄与するものである。

なお、第4章におけるステンレス鋼の炉内での劣化に関する研究は IASCC 研究の為に JAEA が予定している大型試験片を用いた炉内 IASCC 試験を実現するために必要な研究開発の一環という側面がある。炉内材料試験技術高度化の為に行った技術開発について巻末に付録 A として記載する。

付録

付録 A 炉内材料試験技術高度化

A.1 概要

第3章では炉内IASCC試験を実施する上で必要なステンレス鋼の材料劣化に 関する研究について述べた。付録Aでは、第3章で言及した炉内IASCC試験等の 材料試験技術の高度化技術開発ついて述べる。

BWRでは通常水質 (NWC:Normal Water Chemistry)で溶存酸素が存在する酸化 性雰囲気であるが、PWRでは水素添加により還元性雰囲気となっている。ただ し、BWRにおいても水素注入水質(HWC:Hydrogen Water Chemistry)の場合には、 炉底部などの溶存酸素濃度はPWR並みに低められる。しかしながら、炉内では 中性子とガンマ線による水の放射線分解(ラジオリシス)が起こり、各種の短寿命 のラジカルの他、過酸化水素のように酸化性の強い化学種が生成し、SCCを加速 する。また構造的な隙間の内部やSCCのき裂の内部では、放射線の影響が大きく 現れる。IASCC等原子炉内での材料の劣化現象を研究する上で、γ線による水 の分解は腐食環境状態のファクターとなるため、γ線強度の正確な評価は重要 である。A.2節では、原子炉内等過酷環境下でのγ線強度の正確な評価のために 必要な自己出力型γ線検出器の開発について述べる。

JAEAではFig. A.1.1に示すように、材料試験炉JMTRに設置したPWR及びBWR の水環境を模擬した水ループに炉内き裂進展ユニット等の荷重負荷装置を有す るキャプセルを装荷し、照射下におけるき裂進展試験やき裂発生試験等の炉内 IASCC試験の実施する予定である。IASCCにおいて重要な腐食は電気化学的現象 であり炉内IASCC試験を実施する際、試験片の腐食電位を測定する必要がある。 これを実施するためには高温高圧水条件下で長期にわたって標準起電力を示す 腐食電位(ECP)センサーが必要となる。また、炉内IASCC試験において、IASCC き裂進展を発生させるためにCT試験片に荷重を負荷する必要があり原子炉内の 試験片に与える荷重を制御する、き裂進展テストユニットが必要となる。A.3節 では、JAEAで計画されている炉内IASCC試験を実現するための試験技術開発の うち、炉内IASCCキャプセル内に装荷するECPセンサー開発、PDM法によるき 裂進展測定技術開発及び炉内キャプセル中の試験片にき裂進展の為の荷重を負 荷する試験ユニットの開発について述べる。



Fig. A.1.1 Schematic drawing of the in-situ IASCC test

A.2 自己出力型 y 線検出器の開発

A.2.1 緒言

JMTR 及び JMTR ホットラボ施設では蓄積した技術を有効活用し、JMTR 炉内計測 技術の開発が行われている。JMTR では、運転以来 40 年間、中性子照射下における 炉内計測に関する開発を継続して実施し、極限環境下での使用実績を有する計測機 器やリアルタイム計測技術を用いた照射試験実績を蓄積してきた[1]。測定データを 取得可能な計測機器として、水位を測定するためのヒータ付多点熱電対型水位計、 水素濃度センサー及び酸素濃度センサーなどのガス濃度センサーなどが開発されて いる[2]。特に、JMTR の再稼働にあたり、材料や試験環境への γ 線の照射効果に 関する研究など γ 線測定に対する要求があり、これに応えるため、自己出力型 γ 線検出器(SPGD)の開発を行った[3][4]。

開発に当たっては低温から高温まで低要可能な SPGD の開発を目指した。 γ 線を検出するためのエミッタ材の選定、SPGD の製作性を評価して、SPGD を製 作した後、Co 照射施設を用いた照射試験による性能評価を行った。また、性能 評価にあたっては、連続で計測可能な測定プログラムも開発した。エミッタ材 として、中性子放射化断面積が小さく、原子番号の大きな材質に着目し、鉛の 融点より低い温度環境で使用する低温用には高感度型と鉛(Pb)を選定し、低温 高温測定用にはタングステン(W)を選定した。

また、開発した SPGD は JMTR における IASCC 試験等の材料試験のみならず、東 日本大震災における東京電力株式会社福島第一原子力発電所(以降、東電福島第一原 発)の格納容器で使用することを検討している。東電福島第一原発の事故について、 現在、東電福島第一原発廃止措置終了までのスケジュールが政府により明示されて いるが、格納容器内は線量が高く、燃料が溶融したデブリの位置の把握が困難であ る事が、技術的障害となっている。これに対処するため SPGD を用いて東電福島第 一原発格納容器内の γ 線量率を計測することより、燃料デブリの位置等の炉内状況 を把握することが計画されている。

これらの要求より、狭隘部への挿入の為の小型化、測定するγ線強度の範囲、測 定環境の温度などの使用条件に応じた設計・製作を可能とするために Co 照射施設 を用いて、エミッタの形状等をパラメータとしたγ線照射試験による特性評価を行 った。 A.2.2 方法

A.2.2.1 検出方式の選択

JMTR 炉内や東電福島第一原発格納容器内におけるγ線線量率の計測が可能な 検出器の開発に向けて、既存のγ線検出器について調査し、以下に特徴を整理 する。

○電離箱式検出器

γ 電離箱は入射窓以外を遮蔽した箱内に高圧電極と集電極及び保護電極を配 し、高圧電極に約 100 V/cm の電界強度でおよそ 1~2 kV が印加する。集電極は 電離電荷測定のために電位計に接続され、保護電極は零電位に保たれている。 γ線が電離箱に入射すると、γ線自身及び電離箱壁から叩きだされた電子によ って電離箱内のガスが電離され、電極間に電流が生じることから、γ線量を測 定する[5][6]。

○ y 熱電計

物質に放射線が吸収されると、僅かながら温度上昇が起こる。複数のγ線吸 収物質の温度上昇の温度差を熱電対やサーミスタを用いて検出することにより γ線線量率を測定することができる[5][6]。

○半導体式検出器

整流作用を持つ半導体接合に電気が流れない方向に逆バイアス電圧をかける と、伝導体に空乏層が生じる。放射線が半導体検出器の空乏層を通過すると、 電離作用によって電子と正孔が作られる。これを逆バイアス電場によって各電 極に集める。こうして集められた電荷を増幅器を介して測定することにより、 γ線を測定することが出来る[5]。しかしながら、半導体は、原子炉内などの非 常に線量の高い領域では放射線による劣化を生じることが考えられる。

〇自己出力型 γ 線検出器(SPGD)

SPGD はエミッタ材として中性子放射化断面積が出来るだけ小さく、かつコレ クタ材に比べて原子番号の大きなものが用いられる。そして、エミッタから γ 線による光電子及びコンプトン電子がたたき出され、コレクタに集められて γ 線線量率に比例した出力電流(出力値)が得られる[6]。

これらの候補の中より、JMTR炉内や東電福島第一原発格納容器内で使用する γ 線検出器としてSPGDが有効であると判断した。SPGDが他の γ線検出器に対し て、以下の利点を有するためである。

Ⅰ.既存品でも 10Gy/h から 10⁴Gy/h の測定可能レンジを持ち、10Gy/h 以下の さらに低い線量また、より高い線量についても測定できる見込みがある。

Ⅱ. 大気中、水中いずれにおいても測定が可能である。

Ⅲ.比較的小型化が容易であり、配管内といった狭隘部に対して挿入・測定が可能である。

Fig. A.2.1 に SPGD の構造概念図を示す。SPGD はエミッタ及びそれを覆うように配置される構造部材でもあるコレクタ、絶縁材、電流出力を外部に出力する MI ケーブルより構成される。コレクタ内部は高純度 He ガスが封入される。

エミッタからの出力は、エミッタとコレクタ間に流れる電流を微少電流計で 測定することにより求める。微少電流計は MI ケーブルのコアワイヤーによりエ ミッタと接続される。コアワイヤーは MI ケーブル外側シースから絶縁されてい る。

また、MI ケーブル内において生ずる電流出力やノイズを観察・除去し、純粋 なエミッタ出力を得る事を目的として、エミッタに接続しない追加のコアワイ ヤーを補償線として同様に MI ケーブル内に配置し、コアワイヤーとコレクタ間 の電流出力を微少電流計にて測定する。

A.2.2.2 SPGD 材料の選定

(1)エミッタ材

エミッタ材は、中性子放射化断面積が小さく、コレクタ材に対して原子番号の大きな材料が求められる。主な金属材料の原子番号と熱中性子吸収断面積の関係を Fig. A.2.2 に、また、主な金属材料の原子番号と融点の関係を Fig. A.2.3 に示す。

原子番号の大きい元素であり、かつ、熱中性子捕獲断面積が小さい測定に有 利な材料であるという条件を満たし、実用可能な融点を有する金属として鉛(Pb) が挙げられる。鉛(Pb)の中性子捕獲断面積は 0.49mb[7]である。これは SPND の エミッタに用いられるコバルトが 37b の中性子捕獲断面積をもち、その時の SPND 電流出力が 2.5x10⁻²² A/cm/nv である[6]ことを考慮すると、鉛における中性 子の(n, γ)反応の影響による電流は 10⁶Gy/h において、3.3x10⁻¹¹A 程度と予想され る(JMTR $\phi_{\rm f}$: 10¹⁸n/m²/s, $\phi_{\rm th}$: 10¹⁸n/m²/s における γ 線量が最低 10⁶Gy/h[8])。これ は同条件において γ 線のコンプトン散乱により流れる SPGD の出力電流が γ 線 量 10⁴Gy/h 時の出力値が 10⁻⁹A であることから、熱中性子との反応により生ずる 出力(熱中性子束 10¹⁴n/cm²/s に対し、出力値は 10⁻¹²A)の影響は数パーセント以下 であり計測値に大きな影響はないと考えられる。エミッタ材として鉛は有用で ある。

しかしながら、鉛の融点は 327.5℃ と金属としては低く、PWR 水環境条件等 の高温環境において使用することが困難である。そこで高感度型として 300℃以 下の低温用には鉛をエミッタ材として使用し、低温-高温用としてはタングス テン(W)をエミッタ材に用いることとした。

タングステン(W)は、鉛には及ばないものの原子番号が大きいためγ線による +分なエミッション電流が確保できると考えられる元素である。さらに、鉛と 異なって融点は約3,400℃と非常に高く、高温条件で使用可能なSPGDとして期 待される。なお、タングステン(W)の中性子捕獲断面積はおよそ18b[7]であり、 (n,γ)反応に由来するノイズ電流が懸念される。このためγ線および中性子線遮 蔽容器内外での出力電流値の比較を行い、その影響評価を行う必要がある。

(2)コレクタ材

Table A.2.1 にコレクタ材料の候補である SUS316L と NCF600 の比較を示す。 コレクタ材は構造部材である。エミッタに鉛を用いる低温用 SPGD 用には、強 度及び製作性を考慮して、通常の SUS316 材を選定した。

エミッタにタングステンを使用する低温-高温用 SPGD ではコレクタ材に要求される特性は低温用 SPGD より、高温時の材料特性が優れている必要がある。 このため、Table A.2.1 に挙げる候補材のうち NCF600 を用いることとした。 (3) 絶縁材

Table A.2.2 に絶縁材である Al₂O₃ と MgO の特性比較を示す。製作性は Al₂O₃ が優れており、センサー内部用絶縁材としては MgO はコストを考慮すると使用 できない。しかしながら、Al₂O₃ は低純度のものは照射誘起伝導による漏れ電流 が大きいという欠点があり SPGD の微小出力電流の測定には不向きである。そ こでセンサー内部の絶縁材には照射誘起伝導特性にも優れた高純度 Al₂O₃ を絶 縁材として使用することとする。なお、MI ケーブル用絶縁材としては MgO を 用いる。

	SUS316L	NCF600
Maximus working	500°C	800°C
temperature		
Corrosion resistance	Good	Good
Oxidation	Good	Very good
characteristic		
Thermo-electromotive	Very good	Good
force		
Cost	Cheap	Expensive
Productivity	Very good	Good

Table A.2.1	Properties	of SUS316L	and NCF600	as collector	materials

Table A.2.2Properties of Alumina and Magnesia as Insulator materials.

	Al ₂ O ₃	High purity	MgO	
		Al_2O_3		
Radiation-induced	Uiah	Low	Low	
Conductivity	nigii	LOW	LOW	
Grade of insulating	Under 05%	00.7% (Massured)		
material	Under 95%	99.7%(wieasured)	-	
Productivity	Very good	Very good	Acceptable	

A.2.3 実験

A.2.3.1 特性試験

エミッタ形状が出力電流に及ぼす影響を調べる為、Table A.2.3 に示した全て の SPGD について、 γ線照射下において γ線線量率と SPGD 出力の関係を測定 する特性試験を実施した。特性試験は高崎量子応用研究所の⁶⁰Co 線源 γ線照射 施設コバルト 2 棟第 7 照射室にて行った。特性試験を行った計測システムの装 置設置概略を Fig. A.2.4 に示す。エミッタ出力及び補償線出力信号線は切替器(ケ ースレー社製 7001 スキャナフレームに挿入されたケースレー社製 7158 スキャ ナカード)に接続される。切替器からの出力は微少電流計(ケースレー社製ピコア ンメータ 6485)に接続される。複数の SPGD が切替器に接続され、そのチャンネ ルを切替る事により複数の SPGD の出力を微少電流計により測定することが可 能となる。なお、微少電流計、切替機、データ収集・制御用 PC は GPIB ケーブ ルにより接続され、切替器によるチャンネル切替及び微少電流計による電流測 定はデータ収集・制御用 PC により制御される。

特性試験は、照射室内に SPGD を配置し、 60 Co 線源より γ 線を SPGD に照射 して行った。SPGD に照射される γ 線線量率は、 60 Co 線源から SPGD の距離を 変化させることにより制御した。

A.2.3.2 照射場の評価

SPGD に照射される γ 線線量率はアラニン線量計(日立電線社製アミノグレイ) を用いて評価した。アラニン線量計は、アミノ酸の一種であるアラニンを主成 分とする線量計で、放射線の吸収によりその吸収線量に比例してアラニン結晶 中に生じるラジカル量を測定することで、吸収線量を測定出来る[9]。アラニン 線量計のラジカル量の測定は JEOL 社製電子スピン共鳴(ESR) スペクトロメー タ(JES-FR30)を用いた。測定を行う場合、測定日に標準試料を用いて ESR の校 正を行う。装置の校正には、0.1、0.2、0.5、0.7、1、2、5、7及び 10 kGy の γ 線を照射した標準試料を用いた。試験前に標準試料を用いて作成した検量線と SPGD 測定時に SPGD 近傍に配置されたアラニン線量計の示す ESR シグナルよ り SPGD 位置での線量を算出する。この線量を照射時間で除することで、SPGD に照射される γ 線線量率を求めた。検量線の例を Fig. A.2.5 に示す。横軸は標準 試料から得られた ESR シグナル、縦軸は吸収線量である。 本試験における SPGD とアラニン線量計の配置を Fig. A.2.6 に示す。3本のア ラニン線量計で測定された線量率に大きな差はなく、これらの平均を SPGD 位 置における線量率とした。本試験における典型的な照射時間は15 分であったが、 測定開始時及び終了時の前後に⁶⁰Co 線源の上昇下降する間にも1 分間に相当す る照射が存在するため、これを照射時間に足すことで正確な線量率計算を行っ た。また、アラニン線量計は、照射される線量がおよそ 100Gy 以下の低線量に なると線量評価の誤差が無視しえない。このことから低線量率位置での測定に ついては、アラニン線量計に照射される積算線量が十分に 100Gy を超えるよう に長時間の照射を行った。測定より求めた照射場のγ線線量率分布を Fig. A.2.7 に示す。

A.2.3.3 炉内計測

製作した SPGD が原子炉内で使用可能である事を確認するために、京都大学 原子炉実験所において原子炉内に挿入し、炉内計測を行う。



Fig. A.2.1 Schematic of the SPGD

Table A.2.3	Material,	dimensions	and	weight	of emitter
-------------	-----------	------------	-----	--------	------------

Emitter Material	Lead (Pb)						
Purity	99.9+%						
Emitter diameter (mm)	$\phi 2 \qquad \phi 3 \qquad \phi 3 \qquad \phi 3 \qquad \phi 5$						
Emitter length (mm)	100 50 100 150 100						
Emitter weight (g)	3.4 3.8 7.6 11.4 21.2						
Number of production	3 3 3 3 3						



Fig.A.2.2 Relationship between atomic number and thermal neutron absorption coefficient of metal materials



Fig.A.2.3 Relationship between atomic number and melting point of metal materials



Fig. A.2.4 Schematic of the setup for the gamma-ray irradiation experiments



Fig. A.2.5 Calibration curve made from reference sample



Fig. A.2.6 Photo showing the SPGDs, alanine dosimeters, and thermocouple in the irradiation experiment



Fig. A.2.7 Gamma dose evaluation of irradiation field

A.2.4 結果及び考察

エミッタの形状(直径及び長さ)を変えた SPGD に対しγ線線量率を変えて照射 を行い、γ線線量率に対する出力値を測定した。Fig. A.2.8 にγ線線量率 1.5kGy/h における SPGD 出力の測定例を示す。照射のない状態で測定を行い、その時の 出力値の平均をバックグラウンド値とした。エミッタ及び補償線の測定値から バックグラウンド値を引いた値をエミッタ出力値及び補償線出力値とし、エミ ッタ出力値を補償線出力値により補償した値を SPGD 出力値とした。

エミッタの直径が3mmで、長さが50、100及び150mmであるSPGDの、y 線線量率に対する出力値を Fig. A.2.9 に示す。また、エミッタ長さが 100 mm で、 直径が 2、3 及び 5 mm の SPGD における γ 線線量率に対する SPGD 出力値の関 係を Fig. A.2.10 に示す。Table A.2.4 に同一のエミッタ直径(3 mm)を有し、エミッ タ長さを 50、100 および 150 mm とした SPGD を照射したときの測定された出力 比、エミッタの重量及び体積比を示す。なお、この出力比及び体積比はエミッ タ直径 3 mm エミッタ長さ 100 mm を基準として計算した。Fig. A.2.9 から、エミ ッタ直径が同じ(3 mm)である時のエミッタ長さに対する SPGD 出力値の依存性 について、出力比は単純な比例とはならなかった。この出力比はエミッタ長さ がそれぞれ約30mm短いと仮定するとエミッタ長さに比例する。例えばy線線 量率が 4.3kGv/h の場合、出力電流値がそれぞれ約 8×10⁻¹¹A 高いと仮定するとエ ミッタ長さに比例した。このことは、当該 SPGD にはエミッタ長さに依存しな い一定の不感領域が存在するか、出力を打ち消す向きに一定の電流成分(逆電流) が存在することを示唆する。したがって、当該 SPGD 開発において、SPGD 出力 はエミッタ長さによって増加するが、エミッタ長さに対し比例せず、一定の出 力電流の減少分が存在することを考慮する必要がある。

次に、Table A.2.5 に同一のエミッタ長さ(100 mm)を有し、エミッタ直径を2、 3 及び 5 mm とした SPGD を照射したときの出力比、エミッタの重量及び体積比 を示す。

Fig. A.2.10 より、エミッタ直径に対する SPGD 出力値の依存性は、エミッタ直径が 2 mm と 3 mm の SPGD では、3 mm の出力値の方が大きくなるが、直径 5 mm の SPGD については、直径 3 mm の SPGD よりも出力値が小さく、直径 2 mm の出力値とほぼ同等である事が分かった。これは、エミッタによる、 γ 線および コンプトン散乱電子の自己遮蔽効果によるものと考えられる。⁶⁰Co線源からの

γ線の平均エネルギーは1.25 MeV であり、生じるコンプトン散乱電子の最大エ ネルギーはおよそ1 MeV である。この時、鉛中での電子の飛程は約0.35 mm で あり[10]、その散乱方向は入射するγ線の方向を0度としたときほぼ0~60度に 限られ[11]、SPGD の出力に寄与するのはγ線入射方向と反対側のエミッタ外縁 部分のみとなる。よって、直径5 mm のエミッタでは、エミッタに入射するγ線 が外縁部に到達する割合は低いことが分かる。さらに、エミッタ外縁部におけ るコンプトン電子の散乱方向を考えると、曲率半径の大きい直径5 mm のエミッ タでは、よりエミッタ表面に近い箇所で生じたコンプトン電子のみが出力に寄 与すると考えられる。これらの自己遮蔽効果により、エミッタ内に発生したコ ンプトン散乱電子のうち、エミッタ内で消滅して出力に寄与しないものの割合 は直径に応じて増加する。したがって当該 SPGD 開発において、SPGD 出力はエ ミッタ直径によって単調増加せず、エミッタ外縁に到達するγ線量とエミッタ の自己遮蔽効果のバランスにより決定されることを考慮する必要がある事が分 かった。

同様にエミッタ材にタングステンを使用した低温-高温用SPGDについても試験を行った。低温用SPGDと低高温用SPGDの特性比較をFig. A.2.11に示す。タン グステン(W)において低温用Pbエミッタ型SPGDより出力は30%に低下するもの の、γ線線量率に対する出力値のリニアリティを示した[12]。

また、製作したPbエミッタ型およびWエミッタ型のSPGDについて、京都大学 原子炉実験所において原子炉内に挿入し、炉内計測を行った結果、十分なエミ ッション電流が出力されることを確認した。Fig. A.2.12にWエミッタ型SPGDを 用いて測定した原子炉停止直後のγ線線量率の経時変化を示す。

Length (mm)	50	100	150
Diameter (mm)	φ3	φ3	φ3
Weight (g)	3.8	7.6	11.4
Volume ratio	0.5	1	1.5
Output ratio	0.26	1	17
(Dose rate: 4.3kGy/h)	0.20	1	1./

Table A.2.4 Output and emitter length

Table A.2.5 Output and emitter diameter

Diameter (mm)	φ2	φ3	φ5
Length (mm)	100	100	100
Weight (g)	3.4	7.6	21.2
Volume ratio	0.44	1	2.78
Output ratio (Dose rate: 4.3kGy/h)	0.70	1	0.69



Fig. A.2.8 The output current versus time at 1.5 kGy/h (Emitter with dimensions: $\phi 2 \times 100$ mm)



Fig. A.2.9 The output current versus gamma dose rate for SPDGs of 3 mm diameter, and three emitter lengths, 50, 100, and 150 mm obtained in the high dose rate cell.



Fig. A.2.10 The output current versus gamma dose rate for SPDGs of 100 mm length, and three emitter diameters, 2, 3, and 5 mm, obtained in the high dose rate cell.



Fig. A.2.11 Output properties of lead emitter and tangustain emitter



Fig. A.2.12 Measured gamma dose rate change over time after reactor stop

A.2.5 結言

鉛の融点(327.5℃)より低い環境で使用する低温用として鉛をエミッタ材とす る高感度な小型SPGDを、また低温-高温用としてタングステンをエミッタ材と する小型SPGDを開発した。開発したSPGDに対して⁶⁰Co照射施設を用いて照射 試験実施した。開発したSPGDの出力電流は、照射したγ線10Gy/h~5kGy/hの間 で良いリニアリティを示した。低温-高温用のWエミッタ型SPGDのγ線量によ る出力は、エミッタ材に鉛を用いた低温用SPGDと比較して低いものの、現状鑞 材の使用限界温度の600℃まで可能であり、高温時の照射試験で使用可能である。 製作したSPGDについて、京都大学原子炉実験所において原子炉内に装荷して測 定を行い、十分な感度が得られ原子炉内で運用可能なことを確認した。

炉内材料試験においては、炉内環境の正確な評価が必要とされる。IASCC を 評価する上でも、γ線による水の放射線分解が腐食環境を構成する大きな要因 となることを考慮すると、炉内環境中におけるγ線の計測は重要なファクター である。本研究において開発した SPGD は 2015 年に米国特許(US 9046611 B2) を取得した。当該研究の成果は JMTR における材料試験における環境測定のみ ならず、福島第一原発における高高放射線環境(1kGy/h以上)で使用可能なγ線測 定として、燃料位置探査やγ線測定等に対する使用が期待されている。

A.3 炉内 IASCC 試験のための技術開発

A.3.1 緒言

軽水炉の安全な長期寿命管理や運用方法の変更の為には、燃料や材料の照射 挙動の理解が重要となる。JAEA は JMTR において、様々な燃料及び材料に対す る研究を続けてきた。それらの中で応力腐食割れ(IASCC)に対する研究がある。 IASCC は原子炉内の高温高圧水と中性子照射の複合的な影響による材料劣化現 象である。照射済み試験片を用いた照射後試験(PIEs)により IASCC に関する様々 な有用な知見がもたらされてきたが、実際の商業炉においては、高温高圧水環 境かつ照射下という条件で IASCC の発生及び進展が起こる。よって、PIE で得 られた IASCC 挙動の知見と、原子炉の炉内で実施する IASCC 試験における挙動 との比較が必要不可欠である。JAEA は炉内 IASCC 試験と炉外における PIE で の SCC 試験の比較や、腐食電位(ECP)に対するき裂進展速度の影響を評価する事 を目的として、JMTR 内でステンレス鋼試験片を用いたき裂進展試験、すなわち、 炉内 IASCC 試験を計画している[13]。き裂進展試験は、試験片寸法が小さい場 合には破壊力学的に有効な応力拡大係数(K 値)の上限が低くなる。 K 値の有効範 囲は試験片寸法だけでなく、材料の降伏応力に依存するため、特に中性子照射 による降伏応力の上昇が少ない低照射量領域では試験片の大型化が必要である。 JAEA の炉内 IASCC 試験計画では、ハルデン炉やこれまでの JMTR で照射下き 裂進展試験に用いられてきた試験片より大型となる、12.7 mm 厚さの 0.5T-CT 試 験片を用いて K 値が約 30MPa√m までのき裂進展試験を行うことで、破壊力学 的に有効な照射下試験データを取得することを目的としている。このため、炉 内 IASCC 試験において 0.5T-CT 試験片に対して~7kN(K ~30MPa√m相当)の荷 重が負荷する能力が必要とされる。また、その間、き裂進展は電位差法(PDM: Potential Drop Method)にてモニタリングされることとなる。当該試験を実現する ために、てこ式の荷重負荷ユニットの開発を行った。このユニットにおいて、 荷重はベローズの内圧を周囲の水圧より低くしたときに収縮することを用いて 発生させる。高温高圧水ループを用いて、当該ユニットの性能試験を行った。 また、PDM によるき裂進展をモニタリングするための実証試験を行った。

また、ECP は IASCC のき裂進展速度に影響するため、炉内 IASCC き裂進展 試験のために、ECP の測定が要求されている。このため、高温高圧かつ照射下 における腐食電位を測定するために ECP センサーの開発を行った。本章では、 炉内 IASCC 試験の実現の為に行ったてこ式の荷重試験ユニット[14]と PDM 測定 及び ECP センサーの開発について述べる。

A.3.2 試験技術開発

A.3.2.1 炉内き裂進展用荷重ユニット

Fig. A.3.1 に異なったコンセプトのき裂進展用荷重ユニットを示す。JMTR で は以前に一軸の荷重ユニットにより厚さ 5.6 mm の 0.4T-CT 試験片(W=20 mm) に対して炉内荷重試験を実施した実績がある[15]。このユニットにおいて、試験 片に対する荷重はベローズ内のヘリウムガス圧力と外側の水圧との差により収 縮することで発生する。この方式では照射キャプセルの内径 (44 mm)の制限か ら、0.5T-CT の試験片に対して十分な荷重を負荷する事が出来ない。一方、ノル ウェーのハルデン炉プロジェクト においては、5 mm 厚さ 0.3T-CT (W=16 mm) という小さな CT 試験片に対してはさみタイプの荷重ユニットが採用されてい る[16]。このユニットはベローズ内に加圧したヘリウムガスの圧力をてこの作用 により拡大して大きな力を CT 試験片に書けることが出来る。しかしながら、こ の方式では、試験片に大きな荷重を負荷するために、ベローズの大きな断面積 あるいは大きなてこ比が必要となる。我々の試験でこの方式を用いた場合、ユ ニットのアームが JMTR の照射キャプセルの内壁に接触する恐れがある。

よって、以下の条件を満たす、新たな試験ユニット開発を行った。

- ・ ベローズを用いたてこ式で、てこ比は 1:6。ユニットは SUS630 にて製作。
- ベローズが膨張した時に圧縮荷重が試験片に掛かる事を避けるためベローズはユニットアームの片方に固定する。
- ・ き裂進展量を MI(mineral insulator)ケーブルを用いた PDM により測定する。
- またPDM測定の為のMIケーブルと照射済み試験片をホットセルで遠隔 操作により接続するための「ウイング」を有する。
- ・ 試験片のき裂のある領域への水の流れを確保するためのガイドホール を有する。
- · 一つのキャプセルにつき、二つの試験ユニットを配置可能であること。

本試験においては、12.7 mm 厚さの 0.5T-CT 試験片上のき裂に対して応力拡大 係数 K \sim 30MPa \sqrt{m} 相当の大きな荷重を負荷する事が要求されている。これを

達成するためには、0.5T-CT 試験片に対して 7kN の荷重を負荷しなければならない。また、試験ユニットは JMTR の炉内 IASCC 試験キャプセルに装荷可能な大きさでつくらなくてはならない。そこで、てこ式の荷重ユニットを採用することとした。

設計されたき裂進展ユニットは、荷重ユニットと PDM 測定のケーブルを有 するウイングに接続された CT 試験片より校正される。Fig. A.3.2 に JMTR 炉内 き裂進展試験キャプセルの概略図を示す。照射キャプセルは二つのき裂進展ユ ニットと一つの ECP センサーを内包する予定である。

Fig. A.3.3 にプロトタイプのき裂進展ユニットの写真と概略図を示す。このユ ニットでは、ベローズの収縮により発生する力がベローズ内のヘリウムガス圧 により制御される。試験片に掛かる荷重はベローズの内外の圧力差とベローズ の有効断面積及びてこ比により決定される。現在、計画されている IASCC 試験 において、0.5T-CT 試験片に対して~7kN(K ~30MPa√m 相当)の荷重が負荷し なければならない。開発した試験ユニットに対してベローズ位置での荷重と試 験片に掛かる荷重の関係を測定するために荷重測定試験を行った。室温にて機 械荷重がユニットのベローズ位置に負荷され、試験片への荷重がロードセルに て測定された。また、高温高圧水ループを用いて荷重測定試験を行った。ベロ ーズ内のガス圧が制御され、ベローズ内のガス圧とベローズ外の水圧との差に より荷重が発生する。試験片位置に発生する荷重をロードセルにより測定した。

A.3.2.2 電位差法を用いたき裂長さモニタリング

き裂長さ測定の有効性確認の為、PDM 測定を実施した。試験片形状は PDM 測定を考慮して決定された。Fig. A.3.4 は炉内き裂進展試験における PDM の為 の試験片、ウイング形状とリード線の位置を示す。CA から CB には定電流が流 され、V1A と V1B 間の電圧 V1 と V2A および V2B 間の電圧 V2 が測定される。 疲労試験機を用いて、PDM の信号と疲労き裂進展によるき裂長さの関係の測定 を実施した。試験後き裂長さを測定するために、き裂長さ成長約 0.5 mm ごとに、 荷重サイクルの周波数を変えてベンチマークを挿入した。疲労試験機を用いた き裂成長後、試験片は破断されき裂成長の速度は顕微鏡観察により確認された。

A.3.2.3 ECP センサーの開発

ECP は IASCC のき裂進展速度に影響するため、炉内 IASCC き裂進展試験の ために、ECP の測定が要求されている。しかし、炉内において ECP を測定する 方法は確立されていない。ECP センサーは炉内の高温高圧水化で使用に耐えね ばならず、一方、JAEA が従来使用していた ECP センサーは原子炉内で使用す るには耐久性の面で難があった[17]。

ECP センサーの主な構造物は安定化ジルコニア膜と 42 アロイ製の金属スリ ーブから構成されており、鉄/酸化鉄混合粉末が安定化ジルコニアに内包され ている。安定化ジルコニアと金属スリープは高温高圧水環境条件に耐えるよう に金合金を用いてろう付けで接続される。

従来の JAEA の ECP センサーでは、原子炉内で使用したところ、安定化ジル コニアと金属部の接続部において、安定化ジルコニアにひびが入り測定不能と なった。Fig. A.3.5 にろう付けした接続部付近のき裂を示す。組織観察により金 属部とろう付けした接続部において安定化ジルコニア中に多数のき裂が観察さ れた。これらの安定化ジルコニア中のき裂が発生する要因として、安定化ジル コニアと金属スリーブの接続部において、二つの物質の異なる熱膨張率に起因 する残留応力の発生が考えられる。安定化ジルコニア膜と 42 アロイ製スリーブ は金合金によりろう付けされているが、それぞれの材料の熱膨張率は異なる。

よって、これらの応力集中を緩和するように構造を最適化しなければならない。安定化ジルコニア部の応力集中を緩和するために、構造解析を実施した。4 タイプの形状を選択し、その細部の寸法を変更した。Fig. A.3.6 に解析結果を示 す。ろう付けした接続部近傍の応力分布は有限要素解析法により評価した。使 用したソフトウェアは ANSYS Workbench 11.OSP1 [Residual stress mode]である。 解析条件は、ジルコニア部と 42 アロイ製スリーブが応力の掛からない状態で 1000℃でろう付けされ、残留応力は室温と 300℃で発生するものとした。また、 使用条件である原子炉炉内を想定し、7MPa の外部圧力が掛かるものとした。

また、この解析結果を元に構造を最適化した新しい ECP センサーが製作し、 性能試験が実施した。性能試験は高温 (230-288℃) および高圧 (9MPa)条件で実 施し、耐久性の実証及びセンサー出力の温度依存性の確認を行った。

- 128 -

A.3.3 結果と考察

A.3.3.1 炉内き裂進展ユニット

てこ式荷重ユニットを開発し、高圧水環境下でベローズ内部のガス圧を制御 し、空気中にて荷重測定試験を行った。荷重測定試験の結果と、ベローズの反 力を考慮した荷重の計算値を Fig. A.3.7 に示す。試験片に負荷される荷重はベロ ーズのバネによる反力により減少する。よって、有効てこ比は 1:6 より小さくな る。Fig. A.3.7 の荷重測定試験の結果において、負荷される機械荷重はベローズ の有効直径より相当する差圧に換算されている。また、図中の実線はベローズ のバネによる反力を計算して、測定値を修正したものである。測定値より、荷 重は 7kN 以上を示し、開発したユニットは、K 値において 30MPa√m を試験片 に掛ける性能を有することを示した。しかしながら、測定された荷重は、荷重 過程と除荷過程により、ヒステリシスを示した。ヒステリシスは主に軸と周辺 の摩擦および軸のねじれや曲げに起因すると考えられる。

この試験結果は、ベローズに同じガス圧力を掛けても、試験片に掛かる荷重 が加重過程にあるか除荷過程にあるか、履歴により異なることを示している。 よって、試験において試験片に荷重を負荷するにあたっては荷重履歴を含むガ ス制御装置の厳密な制御が必要となる。照射試験中の試験キャプセル内の CT 試 験片に掛かる荷重を評価するめために、使用する全てのベローズのバネ常数の 測定、および、各荷重ユニットに対して基本的な負荷荷重と試験片掛かる荷重 の関係、様々なレンジでの加重-除荷曲線を求めておく必要がある。

A.3.3.2 電位差法によるき裂長さモニタリング

Fig. A.3.8 に PDM 信号と疲労き裂成長によるき裂長さの関係を示す。Fig. A.3.4 に示すように電圧 V1(V1A と V1B 間)と電圧 V2 (V2A と V2B 間)は電流経路の長さの違いから、異なった値(V2>V1)を示す。しかし、電圧変化ΔV1 と ΔV2 はほぼ同じ値を示した。これは、電圧変化ΔV1 と ΔV2 はき裂周囲の電気抵抗の増加のみによって生じていることを示している。この結果より、当該試験方法が、光学的に観察する事の出来ない炉内き裂進展のモニタリングの方法としい有効であることを示された。

A.3.3.3 ECP センサー

安定化ジルコニウム膜へ掛かる応力緩和を目的として構造解析を行った。Fig. A.3.9 に有限要素解析を用いた応力分布の例を示す。選択した構造案の内、有限

要素解析において安定化ジルコニウムと金属スリーブの接続部で安定化ジルコ ニウムへの応力集中が最も小さな形状は、テーパーを有するタイプ A(x=5.0,y=0.50)の寸法の構造であった。この結果を基に Fe/Fe₃O₄電極型のジルコ ニウム膜を使用した ECP センサーを製作した。Fig. A.3.10 に ECP センサーの概 略図を示す。Fig. A.3.11 に示すように高温高圧水ループを使用した性能確認試験 が行われた。製作した ECP センサーはオートクレーブ内に設置され、高温 (230 ~288℃) かつ高圧(9 MPa)水がオートクレーブを含む水ループを循環する。Fig. A.3.12 に ECP センサーの標準水素電極(SHE)に対する電位と水温の関係を示す。 測定された電位は文献値と良く一致していた[18]。当該 ECP センサーに対し高 温高圧水中下で 3000 時間以上の性能試験を実施し、ECP センサーが機能を失わ ず健全であることを確認した。

A.3.4 結論

JMTR の炉内 IASCC 進展試験のために、12.7 mm 厚さの 0.5T-CT 試験片に対 し、K~30 MPa√m を与える大きな荷重負荷が可能な、新しいてこ式荷重ユニッ トを開発した。また、室温において空気中及び高圧水中下で開発したユニット を用いた試験片への荷重評価試験を実施し、計画中の炉内 IASCC 試験への使用 に対し十分な性能を有することを示した。

炉内 IASCC 試験中のき裂進展測定に使用する PDM の有効性を示すために、 PDM 測定試験が実施された。疲労試験機を使用したき裂進展と PDM 測定の関 係の即位により、当該試験に用いる試験片のき裂進展がモックアップ試験で有 効に測定出来ることを示した。今後の過大として、高温域での実証試験を実施 する必要がある。

炉内 IASCC において試験片の腐食電位を測定する為に、シーリングにろう 付けを用いた安定化ジルコニウム膜タイプの ECP センサーを開発した。当該 ECP センサーの構造物である安定化ジルコニウムと金属部を接続する部分の形 状は応力集中を緩和するように最適化された。測定された ECP センサーの電位 は 9MP 水中、水温 230~288℃において、文献値と良く一致していた。また、3000 時間以上にわたる高温高圧水中下の測定において、ECP センサーは機能を失わ ず健全性が確認された。これらの炉内試験技術開発の成果は、炉内 IASCC 試験 の実現に大きく寄与するものである。



Fig. A.3.1 Types of loading units for in-pile crack growth tests



Fig. A.3.2 Schematic drawing of the in-pile test capsule which is under irradiation crack growth test.



Fig. A.3.3 Schematic drawing and photo of a prototype in-pile crack growth test unit



Fig. A.3.4 Shape of a CT specimen with non-separate "Wing" and positions of lead wire for PDM measurement



Fig. A.3.5 Observation of the crack in conventional ECP sensor



Fig. A.3.6 Detail dimensions of analyzed figures of ECP sensor



Fig. A.3.7 Result of the load measurement test



Fig.A.3.8 Relationship between PDM singnals and crack length during fatigue crack growth tests at room temperature



Fig. A.3.9 Stress distribution near the brazing juncture and maximum principal stress on stabilized zirconia



Fig. A.3.10 Schematic of the optimized figure of ECP sensor



Fig. A.3.11 High temperature and high pressure water test loop for ECP sensor performance tests



Fig. A.3.12 Potentials of ECP sensors versus SHE as a function of temperature
A.4 まとめ

本章では炉内IASCC試験等の材料試験に必要な技術開発の高度化について述 べた。

材料試験における正確なγ線量測定を目的として、自己出力型γ線検出器 (SPGD)の開発を行った。開発したSPGDに対して⁶⁰Co照射施設を用いて試験を行 い、その性能を確認した。また、開発したSPGDを京都大学原子炉実験所におい て炉内に装荷して測定を行い、十分な感度が得られること、原子炉炉内で運用 可能なことを示した。本研究により、炉内照射キャプセルに装荷可能、かつ、 高い中性子環境下においてγ線量の正確な測定、γ線検出器の開発し、低温環 境から高温環境で測定可能でSPGDの開発に成功した。開発したSPGDは2015年 に米国特許(US 9046611 B2)を取得した。当該研究の成果はJMTRにおける材料試 験における環境測定のみならず、福島第一原発における高放射線環境(1kGy/h以 上)で使用可能なγ線測定として、燃料位置探査やγ線測定等に対する使用が期 待されている。

また、IASCC 研究の為に必要な炉内 IASCC 試験の為の技術開発として、腐食 電位センサーの開発及び炉内試験ユニットの開発を行った。計画中の炉内 IASCC 試験に必要な、12.7 mm 厚さの 0.5T-CT 試験片上のき裂に対して K ~ 30MPa√m 相当の大きな荷重(7kN)を負荷する事が可能なてこ式のき裂進展ユニ ットの開発にし、当該試験ユニットに対して、実際にガス圧制御を行い、その 性能確認試験を実施した。また、当該き裂進展の測定に必要な、PDM によるき 裂進展測定の実証試験を行った。

また、当該試験に必要な高温高圧水中下で使用可能な ECP センサーの開発を 行った。有限要素解析を用いて、形状の最適化をおこない、また、高温高圧水 中下で 3000 時間以上の性能試験を実施し、開発した ECP センサーが機能を失わ ず健全であることを確認した。

本研究の成果により、炉内キャプセル内の試験片の腐食電位の測定、炉内キャプセル中の試験片への K ~30MPa√m 相当の大きな荷重負荷、炉内試験中のき裂進展長さの測定が可能となった。本研究は、JAEA における炉内 IASCC 試験研究実施等、材料試験技術高度化に資するものである。

参考文献

- [1] Y. Inaba, S. Inoue, H. Izumo, S. Kitagishi, K. Tsuchiya, T. Saito and E. Ishitsuka, 'STATUS OF IRRADIATION TECHNOLOGY DEVELOPMENT IN JMTR', Proceedings of 2008 KAERI / JAEA Joint Seminar on Advanced Irradiation and PIE Technologies, 2008, no. December, pp. 30–42.
- [2] T. Takeuchi, A. Shibata, H. Nagata, K. Miura, T. Sano, N. Kimura, N. Ohtsuka, T. Saito, J. Nakamura and K. Tsuchiya, 'DEVELOPMENT OF INSTRUMENTS FOR IMPROVED SAFETY MEASURE FOR LWRs', Proceedings of Fifth International Symposium on Materal Testing Ractor, 2012.
- [3] 柴田晃,武内伴照,大塚紀彰,斎藤隆,小野田忍,大島武,土谷邦彦, '鉛エ ミッタを用いた自己出力型γ線検出器(SPGD)の開発', JAEA-Technology 2013-043, 2014, 24p.
- [4] T. Takeuchi, N. Ohtsuka, A. Shibata and K. Tsuchiya, 'Development of a self-powered gamma detector', J. Nucl. Sci. Technol., vol. 51, no. 7–8, pp. 939– 943, 2014.
- [5] 川島勝弘,山田勝彦, '放射線測定技術', pp. 57-98, 1973.
- [6] 川口千代二, 荒克之, '原子炉の計測', pp. 10–258, 1978.
- [7] 村上悠紀雄, 団野皓文, 小林昌, '放射線データブック', pp. 194–196, 1982.
- [8] 中道ほか, 'JMTR反射体上部表面からのγ線量率および中性子束評価', JAERI-memo, vol. 04–360, 2004.
- [9] 春山保幸ほか, 'アラニン線量計の低線量率・長時間照射下の特性', Radioisotopes, no. 44, pp. 507-513, 1995.
- [10] L. Katz and A. S. Penfold, 'Range-energy relation for electrons and the determination of β-ray and endpoint energies by absorption', Rev. Mod. Phys., no. 24, p. 28, 1952.
- [11] 三枝健二, '放射線基礎計測学', 医療科学社, p. 23, 2001.
- [12] T. Takeuchi, H. Nagata, N. Ohtsuka, A. Shibata, K. Tsuchiya, K. Miura and H. Yamamoto, 'Self-powered gamma detector', (Patent) US 20140110578 A1, 2015.
- [13] Y. Chimi, S. Kasahara, I. Hideo, N. Yoshihiko, K. Junichi and Y. Nishiyama,

'In-Pile Tests for IASCC Growth Behavior of Irradiated 316L Stainless Steel under Simulated BWR Condition in JMTR', in Proceedings of 15th International Conference on ENVIRONMENTAL DEGRADATION of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 2011, pp. 1219–1228.

- [14] Y. Chimi, A. Shibata, H. Ise, S. Kasahara, Y. Kawaguchi, J. Nakano, M. Ohmi and Y. Nishiyama, 'Technical Development for In-pile IASCC Growth Tests by using a 0.5T-CT Specimen in JMTR', Proc. Enlarged Halden Programme Group Meeting, Sandefjord. HPR-374, Vol. 2, F5.4, 2011, Sandefjord, Norway, 2011.
- [15] Y. Kaji, H. Ugachi, T. Tsukada, J. Nakano, Y. Matsui, K. Kawamata, A. Shibata, M. Ohmi, N. Nagata, K. Dozaki and H. Takiguchi, 'In-Core SCC Growth Behavior of Type 304 Stainless Steel in BWR Simulated High-Temperature Water at JMTR', J. Nucl. Sci. Technol., vol. 45, no. 8, pp. 725–734, 2008.
- [16] T. M. Karlsen, P. Bennett and N. W. Høgberg, 'In-Core Crack Growth Rate Studies on Irradiated Austenitic Stainless Steels in BWR and PWR Conditions in the Halden Reactor', Proc. 12th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, 2005, pp. 337–348.
- [17] A. Shibata, S. Kitagishi, N. Kimura, T. Saito, J. Nakamura, M. Ohmi, H. Izumo and K. Tsuchiya, 'DEVELOPMENT OF IN-PILE INSTRUMENTS FOR FUEL AND MATERIAL IRRADIATION TESTS', Proc. 4th Int. Symp. Mater. Test. React., 2011.
- [18] P. Bennett, 'In-core ECP and conductivity measurements in IFAs 648, 657, 658 and 660'. HWR-730 (2003), 2003.

付録 B 原子炉施設の経年劣化事例 [材料試験炉ホットラボ排気筒にお けるアンカーボルト減肉及びフランジプレートとアンカーボルトナット 間の隙間に関する原因調査][1]

B.1 緒言

第1章で述べた通り、我が国の商業用原子炉は既に運転開始後40年を越える軽水発 電プラントが存在する。本研究において主要な役割を果たした材料試験炉 JMTR も 1968年に初臨界を迎え、既に40年以上が経過しており、高経年化という問題から逃 れることは出来ない。この為、重要度分類に従い様々な高経年化対策が行われており、 炉内における放射線によるダメージ等の評価も行われてきたが、比較的重要度の低い 建造物について、評価が不十分である事例も存在し、この事が施設全体の運用に影響 する事例が JMTR ホットラボで生じている。JMTR のホットラボは主に JMTR で照射 された試料に対する試験を実施する施設である。2015年に初頭に重要度分類 B に過ぎ ないホットラボ排気筒で生じたトラブルにより、ホットラボ施設の運用は現在に至る も停止しを続けており、本博士論文における研究計画で予定していた材料試験炉で照 射した材料を使用した試験の実施が不可能となった。ホットラボ排気筒の事例は原子 炉施設の経年劣化による事象ではあるが、本研究の主題である放射線や高温高圧水環 境による劣化ではない。よって、付録としてホットラボ排気筒に生じた不具合に対す る原因調査研究についてここに記す。

日本原子力研究開発機構(JAEA)大洗研究開発センターに設置されている材料試験 炉ホットラボの排気筒は、気体廃棄設備の一部として1970年に設置された高さ40 m (円筒鋼板部33 m、コンクリート基礎部7 m)の自立式排気筒である[2](Fig. B.1)。2015 年、ホットラボの建家屋根の補修中に排気筒基礎部アンカーボルトの1本に減肉が確 認されたため、排気筒の状況調査を実施した。その結果、排気筒のアンカーボルト(外 側16本、内側16本)のうち、外側アンカーボルトの5本、内側アンカーボルトの全数 に減肉が確認された。また、フランジプレートとアンカーボルトナット間に隙間が確 認された。これを受け、安全確保のため排気筒円筒鋼板部を撤去したところ、最終的 にアンカーボルト全数に減肉が確認された。JAEA は再発防止を図るため、当該事象 の原因調査を実施した。本書はアンカーボルト減肉及びフランジプレートとアンカー ボルトナット間の隙間の発生に関する原因調査結果について報告する。

B.2 概要

B.2.1 アンカーボルト減肉

JAEA では平成 27 年1月末より、排気筒外側に設置されたアンカーボルト周りのモ ルタルの補修及び防水塗装の工事を開始していた。平成 27 年 2 月 3 日ホットラボの建 家屋根の補修中、ひび割れたモルタル(Fig. B.2)を撤去したところ、排気筒基礎部アン カーボルトの1本に減肉が確認された(Fig. B.3)。また、同年 6 月 29 日から 7 月 2 日に かけて排気筒外側及び内側のアンカーボルトの状況調査を実施した。排気筒アンカー ボルトは、排気筒西側より反時計回りに No. 1~No. 16 まで、排気筒円筒鋼板部の内側 と外側に計 32 本存在し、そのうち、外側で 5 本、内側全数で減肉を確認した。内側ア ンカーボルト減肉の例を Fig. B.4 に示す。これを受け、排気筒円筒鋼板部を撤去し、 ベースプレート下部の調査を実施した。ベースプレート下部には礫状の砕屑物が広が っており(Fig. B.5)、これを除去したところ、アンカーボルト周りにはラッパ管状の埋 め込み跡(ラッパ管部)が存在し、このラッパ管部内において全数の減肉を確認した。 減肉の一例を Fig. B.6 に示す。アンカーボルトの公称外径は 25 mm であるが、減肉量 が最大のアンカーボルトでは残存直径が 6.75 mm であった。アンカーボルトの残存直 径を Table B.2 に示す。

B.2.2 フランジプレートとアンカーボルトナット間の隙間

アンカーボルトの減肉状況を調査する過程で、フランジプレートとアンカーボルト を固定する全てのナット(アンカーボルトナット)の間に隙間を確認した。隙間の一例 を Fig. B.7 に示す。フランジプレートとアンカーボルトナット間の隙間について、内 側を隙間ゲージ、外側を鋼尺で測定した。測定結果を Table B.2 に示す。フランジプレ ート上面とアンカーボルトナット間の隙間は 5~10 mm であった。

B.3 調查方法

原因調査は「アンカーボルト減肉の発生」と「フランジプレートとアンカーボルト ナット間の隙間の発生」について、それぞれ実施した。起こり得る様々な原因を推測 し、それに対する評価を行った。 B.3.1 アンカーボルト減肉に関する調査方法

アンカーボルト減肉について、起こり得る原因の主な候補として、

①気筒から放出される排気中への腐食性ガスの混入による腐食

②アンカーボルトの鉄鋼材料に規格外材料を使用したことによる不純物からの腐食 ③雨水の浸入による腐食の促進

④海塩による腐食の促進

が挙げられた。原因を特定するために、以下の方法で原因調査を実施した。

(1)アンカーボルトの設置されていた排気筒基礎部の構造調査。(2)雨天時等における 浸水の有無を確認するための排気筒基礎部に対する散水試験。(3)減肉した排気筒外側 及び内側のアンカーボルトについて、SEM エネルギー分散型 X 線分析法(SEM-EDX) による母材と腐食生成物の境界付近の断面の元素分布分析。(4)腐食生成物についての X 線回折による結晶構造解析(XRD)。(5)アンカーボルトの材料を確認するための硬さ 試験。(6)金属組織観察及び鋼材の溶鋼分析方法(JISG 0320)に従った化学成分分析。

B.3.2 フランジプレートとアンカーボルトナット間の隙間に関する調査

方法

フランジプレートとアンカーボルトナット間の隙間の発生について、起こり得る原 因の主な候補として、

①振動等によるアンカーボルトナットの緩み

②建設時のアンカーボルトナットの締め付け忘れ

③排気筒筒身の沈降

④アンカーボルトの伸び

が挙げられた。原因を特定するために、以下の方法で原因調査を実施した。(a)アンカ ーボルトナットの状況の経年変化を確認するためのアンカーボルトナット状況の写真 記録調査。(b)内側アンカーボルト No. 1 及び外側アンカーボルト No. 1、No. 10 につい て減肉部と荷重分担のないアンカーボルトナット上部の金属組織の比較。(c)ベース プレート及びベースプレート下面の状況調査。 B.4 結果

B.4.1 アンカーボルト減肉に関する調査結果

(1)、(2)の調査として、排気筒外側からの雨水の浸入の有無を確認するために排気筒 外側のベースプレート上面から散水試験(Fig. B.8)を実施した結果、排気筒外側から散 布された水は、ベースプレート下部を通り、遅滞なく排気筒内側に抜け、ベースプレ ートに沿って広がっていくことを確認した。浸水ルートの概念図を Fig. B.9 に示す。

(3)の排気筒外側アンカーボルト及び内側アンカーボルトの SEM-EDX の結果を Fig. B.10、Fig. B.11 に示す。酸素(O)は腐食生成物に分布していること、鉄(Fe)は母材及び 腐食生成物ともに分布していること、微量の塩素(Cl)が一部の試料上に形成された層 状の腐食生成物の境界面に存在することが確認された。この塩素(Cl)は雨水等ととも に海塩が浸入した外部由来(環境)のものと考えられる。また、(4)の腐食生成物の XRD による検出物の一覧を Table B.3 に示す。(3)、(4)より、内側アンカーボルトと外側ア ンカーボルトで腐食の性質に顕著な差がないことから、排気中に腐食性ガスが混入し ていた可能性は低い。また、ホットラボの使用実績に対する聞き取り調査では腐食性 ガスを取り扱う実験は無かったとの回答を得た。これらの結果より、アンカーボルト の減肉には腐食性ガスが関与していないと判断した。

(6)として外側アンカーボルト No. 11 の分析を行った。Table B.4 にアンカーボルト No.11 の成分分析の結果を示す。これらの成分は SS400 材の JIS の規格範囲内である ことを確認した。また、(5)としてビッカース硬さ試験法により、アンカーボルト健全 部分(外側アンカーボルト No. 11 上部)の硬度値を調査した。Table B.5 に硬さ試験の結 果を示す。硬度値(平均)は112.8 Hv であり、SS400 相当の硬度値(約 122.9 Hv)より低い 値であった。これは供試材が丸鋼材であり、かつ、測定点がアンカーボルトの中心寄 りであったためと考えられる(一般的に、丸鋼は成型時の圧延加工により外周部分は硬 くなるが、その内部は外周部分より軟らかい)。よって、硬度値は SS400 相当であると 言える。これらの成分分析及び硬さ試験の結果から、アンカーボルトの材質は、排気 筒と同一材料の SS400 相当であると判断した。

これらの結果より、アンカーボルトの減肉は雨水がベースプレート下へ浸入し易かった事、礫が存在したためベースプレート下部は雨水が溜まり易い環境であった事が 主たる原因であると結論づけた。ラッパ管部及び礫の存在により雨水の溜まり易い環 境を助長し、ラッパ管部内のアンカーボルトは、高湿潤環境を形成しやすい環境下に 曝されていた。このような高湿潤環境下においては、炭素鋼材の腐食が促進され、20℃、 100%湿度条件下では約 0.5 mm/年の腐食速度 に達する事が報告されている[3]。アン カーボルト周辺では、天候によって湿潤・乾燥条件を繰り返され、腐食が促進されて いたものと推察される。

B.4.2 フランジプレートとアンカーボルトナット間の隙間に関する調査

結果

内側アンカーボルトを取り外した直後のフランジプレートの写真をFig. B.12 に示す。 アンカーボルトナットの形状に塗装がなく地金が露出している部分が存在する事から、 建設当時に塗装を行った時点ではナットが締められていたと判断できる。また、(a)よ り、平成 21 年度に行われた補修時、平成 24 年の東北地方太平洋沖地震(3.11 地震)後 調査時及び平成 27 年の外側アンカーボルト No. 13 の写真を Fig. B.13、Fig. B.14 及び Fig. B.15 に示す。排気筒外側のフランジプレートとアンカーボルトナット間の隙間は、 外側アンカーボルト No.13 において平成 21 年には存在していない。Fig. B.14、Fig. B.15 の写真中の外側アンカーボルト No. 13 のナットの高さ(20 mm)より隙間の広さを比例 計算で求めた結果、平成 24 年には約 1 mm、平成 27 年では約 4 mm である事が確認さ れた。この事から、隙間は平成 24 年から平成 27 年の間に広がっていったことが明ら かになった。

排気筒のベースプレート下は礫が詰まっており、排気筒が礫を圧縮することにより 沈降する可能性について検討した。(c)の調査の結果、Fig. B.16 に示す位置で比重の高 いモルタルと金属の当て板による支持が存在していたことから、礫の圧縮による沈み 込みにより当該事象の様な大きな隙間が発生する事は無い事を確認した。

(b)より、アンカーボルトの伸びの可能性について検討した。伸びが発生する場合、 細くなった減肉部分に応力が集中する事から、伸びが発生する可能性のある減肉部分 と、荷重分担のないアンカーボルトの上端部(ナットより上部の部分)を切出し、縦断 面試料を作製して、当該試料の金属組織を現出させるために、ナイタールを用いてエ ッチング処理を実施してから、光学顕微鏡による観察を行い、金属組織中の結晶粒(フ ェライト)の軸方向及び径方向の粒径比の比較を行った。それぞれの金相写真から、フ ェライト結晶の粒径比(軸方向の長さ(縦長さ)と径方向の長さ(横長さ)の比)を 100 点無 作為に抽出し、計測した。内側アンカーボルト No.1 について、金相写真及びフェライ ト結晶の粒径比の正規分布を Fig. B.17 に示す。粒径比はアンカーボルトナット上部よ り減肉部の方が大きいことが分かった。この傾向は、外側アンカーボルト No.1、No.10 についても同様であった。この結果、アンカーボルト減肉部では、引張荷重を受け軸 方向に伸びが生じていたことが明らかになった。

また、煙突構造設計指針に準じて、排気筒に係る地震時水平方向加速度からアンカ ーボルトに発生する応力の評価を実施した。アンカーボルトの直径をパラメータとし て、地震時水平方向加速度とアンカーボルトに発生する引張応力の関係の評価の結果 を Fig. B.18 に示す。仮に 1.0 G の地震力(地震時水平方向加速度)が発生しても、アンカ ーボルトが公称外径の25 mm であれば炭素鋼の設計降伏点(235 MPa)[4]以下であることから弾性領域内であること、アンカーボルトが平均減肉外径(14.5 mm)まで減肉しているとして計算すると、0.5 G の地震力でも塑性領域となり、伸びが発生する結果となることを確認した。また、実際には地震荷重が発生しても19 mm 厚さのフランジプレート、6 mm 厚さのリブプレート、9 mm 厚さのベースプレート及び12 mm 厚さの排気筒筒身に挟まれて配置されている構造物であり複数のアンカーボルトに分散され、平均化されることなどを考慮すると、上記評価は今回の隙間の事象として妥当な範囲内である。

アンカーボルトに塑性変形が見られたことから、アンカーボルトナットとフランジ プレート間の隙間について、フランジプレートの塑性変形が寄与した可能性について 検討を行った。アンカーボルトの地震による塑性変形時のフランジプレート塑性変形 の発生について検討した。汎用構造解析コード「FINAS」による排気筒フランジプレ ート部の弾塑性解析を行った。炭素鋼の設計降伏点(235 MPa)の約1.5 倍に当たる 350 MPa の荷重をかけた場合、塑性変位量が約 -0.35 mm となった。この解析モデルを Fig. B.19 に、解析結果を Fig. B.20 に示す。フランジプレートの塑性変形の隙間発生に対す る寄与は、アンカーボルトに比べて遙かに小さいと考えられる。

B.5 結言

排気筒のアンカーボルトの減肉及びフランジプレートとアンカーボルトナット間の 隙間について調査した結果、以下のことが確認された。

アンカーボルトの減肉の原因は、雨水がベースプレート下の礫(ラッパ管部含む)に 染み込み 45 年以上に亘って高湿潤環境を形成したこと、及び排気の流れや天候により 乾湿が繰り返されて腐食が促進されたことが原因である。また、フランジプレートと アンカーボルトナット間の隙間は、腐食により減肉したアンカーボルトが、3.11 地震 で発生した引張応力により伸び、その隙間が 3.11 地震以降の余震等により進行したこ とが主な発生原因である。

このため、高湿潤・乾湿を繰り返さない環境にすることが重要であり、ベースプレ ート下部への雨水浸入を防止するための対策をとることでアンカーボルトの減肉及び フランジプレートとアンカーボルトナット間の隙間の発生を防ぐことが可能である。 また、排気筒を支える排気筒基礎部のアンカーボルトナット、ベースプレート、フラ ンジプレート等の健全性を維持するための適切な保全活動の実施も今後の再発防止対 策として重要である。

No.	Upper than base plate	In wrapper	Minimum
Outer 1	20.90	9 00	9 00
Outer 2	16.40	12 00	12 00
Outor 2	21 00	20.30	20.30
Outor 1	10 00	20.00	18 80
Outor 5	22 00	20.30	0.75
	25.00	9.75 21.20	9.75 21.20
Outer 0	25.00	21.30	21.30
	20.20		20.00
Outer 8	20.30	14 50	14 50
Outer 9	20.00		14.00
Outer 10	24.30	11.80	10.00
Outer II	25.30		13.00
Outer 12	25.10	21.50	21.50
Outer 13	21.30	18.50	18.50
Outer 14	24.60	21.00	21.00
Outer 15	24.80	20.00	20.00
Outer 16	24.40	20.30	20.30
Inner 1	9.46	21.80	9.46
Inner 2	12. 70	22.80	12.70
Inner 3	11.90	14.00	11.90
Inner 4	15.60	17.00	15.60
Inner 5	16.60	14.50	14.50
Inner 6	18.60	19.30	18.60
Inner 7	19.40	15.00	15.00
Inner 8	19.80	6.75	6.75
Inner 9	17.40	15.00	15.00
Inner 10	16.50	18.00	16.50
Inner 11	9. 79	19.00	9.79
Inner 12	15.70	18.50	15.70
Inner 13	9.85	20.00	9.85
Inner 14	10.00	21.00	10.00
Inner 15	13.00	19.00	13.00
Inner 16	10.60	20.50	10.60

Table B.1 Remaining diameter of anchor bolts

(mm)

	-		
No.	Gap (mm)	No.	Gap (mm)
Inner 1	8.35	Outer 1	10
Inner 2	7.85	Outer 2	10
Inner 3	8. 70	Outer 3	10
Inner 4	7.30	Outer 4	10
Inner 5	7.25	Outer 5	8
Inner 6	6.40	Outer 6	8
Inner 7	7.15	Outer 7	7
Inner 8	7.05	Outer 8	8
Inner 9	6.65	Outer 9	8
Inner 10	6. 25	Outer 10	8
Inner 11	6.30	Outer 11	7
Inner 12	6. 15	Outer 12	5
Inner 13	6.80	Outer 13	5
Inner 14	6.95	Outer 14	5
Inner 15	6.55	Outer 15	5
Inner 16	7.90	Outer 16	7

Table B.2 Gaps between flange plate and nuts

Table B.3 Result of XRD analysis

	Fe ₃ O ₄	FeO	FeOOH	SiO ₂	CaCO ₃	TiO ₂
Outer anchor bolt(No.2)	0		0	0	0	
Outer anchor bolt(No.11)	0				0	0
Inner anchor bolt(No.1)	0		0	0		
Inner anchor bolt (No.8)	0		0	0		

Table B.4 Results of chemical composition analysis

	C	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr
SS400 JIS G 3101	-	-	-	≦0.05	≦0.05	I	I
Anchor bolt	0. 21	0.06	0.49	0.011	0. 021	0. 02	0. 02

(wt%)

Table B.5 Results of Hardness test

No.	Hardness (Hv)	Remarks
1	113.0	
2	112.4	Hardness of SS400 is
3	112.9	equivalent to 122.9 Hv.
Ave.	112.8	

JAEA-Review 2017-035



Fig. B.1 Exhaust stack of JMTR Hot laboratory



Fig. B.2 Cracks of mortar around anchor bolts



Fig. B.3 Thinning of outer anchor bolt



Fig. B.4 Thinning of inner anchor bolt



Fig. B.5 Photo of under base plate condition



Fig. B.6 Thinning of anchor bolts in remain of wrapper tube



Fig. B.7 Gap between flange plate and nut



Outside stack

Inside stack

Fig. B.8 Water infiltration test



Fig. B.9 Schematic drawning of water path





Fig. B.11 Result of SEM-EDX (Outer anchor bolt [No. 11])



Fig. B.12 Photo of flange plate and anchor bolt hole



Fig. B.13 Photo of outer anchor bolts in 2009



Fig. B.14 Photo of the outer anchor bolt No. 13 in 2012



Fig. B.15 Photo of the outer anchor bolt No. 13 in 2015



Fig. B.16 Support of heavy mortar and metal plate



Fig. B.17 Comparison of the grain size ratio of ferrite crystal



Fig. B.18 Evaluation of stress applied on anchor bolt by horizontal acceleration



Fig.B.19 Elastic-Plastic analysis of the Stack cylinder flange plate (Analysis model)



Fig.B.20 Results of Elastic-Plastic analysis of the Stack cylinder flange plate (Plastic displacement)

参考文献

- [1] 柴田晃, 北岸茂, 渡士克己, 松井義典, 近江正男, 相沢静男, 那珂通裕, '材料試験 炉ホットラボ排気筒におけるアンカーボルト減肉 及びフランジプレートとア ンカーボルトナット間の隙間に 関する原因調査', 日本保全学会 第13回学術講 演会要旨集, pp. 290–297, 2016.
- [2] 日本原子力研究開発機構独立行政法人, '独立行政法人日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター(北地区)核燃料物質使用変更許可申請書', p. 42, 2009.
- [3] Bruce D. Craig et al., *Handbook of Corrosion Data*. ASM International., 1995.
- [4] 日本機械学会, 発電用原子力設備規格 材料規格, 2012.

付録 C SUS316 鋼の照射後試験データ[1][2]

第3章のステンレス鋼の炉内での劣化現象に関する研究において、重照射ステンレス鋼の材料試験を行った。本文中では、引張強度、伸び及び破面率を用いて論じ、その他行われたシャルピー試験結果、金相観察写真等は記載していない。しかしながら、 重照射を行った材料に対する各種試験結果は貴重であることから、本文中に使用しなかった照射後試験結果の一部をここに付録Cとして記載する。 Table C.1 Mill certification of OWL-2 in-pile tube material

	Article		: Seamless St	ainless Sto	eel Pipe (C	old drawn	~					
	Specification	_	: JIS G3459-37	(SUS 327	rP [SUS31	6TP])						
	Size		: (124.7) 117.8	mm p ^{O.D.}	× 4.8 mmt							
Hydrostatic test	Surface &	Description	of Tests	Remarks		Liquid Per	netrant Ex	aminatio :	good			
140 kg/cm ²	Dimensions	Flat	tening			Ultrasonic	: Test	: goo	p			
good	good	9	poo			Straightne	sss (1/150)	0) : goc	p			
	Tensile Prop	erties					Chen	nical Comp	ositions			
	Viold Daint	Tensile	Elemention									
	[MPa]	Strength [MPa]	[%] in 50mm	C	Si	Mn	Ч	s	N	ن	Mo	പ്
min.	206	510	304						10	16	2	
max.				0.08	1	2	0.04	0.03	14	18	3	
	275	559	579	0.05	£9'0	1.8	0.024	0.007	13.3	17	2.16	0.29 Check
	265	579	588	0.05	0.64	1.77	0.024	0.006	13.4	17	2.15	0.29 Ladle

Table C.2	Number	and type	of specimens
10010 0.2	1		or op o onnonio

Type of s	specimens	Number
Tangila gnaaiman	Irradiated	10
Tensne specimen	Un-irradiated	4
Charpy specimen	Irradiated	6

Table C.3 Irradiation condition

Capsule ID	Irradtion hole	Operation cycle	Irradiation period	Total irradiation period	Maximum neutron fluence (>1 MeV)
7614 121	J-9-2	No. 42cy.	1 cy.	$17 \exp(*1 * 2)$	$6.2 \times 10^{25} \text{ m/m}^2$
/01VI-12J	J-7-2	No. 47~63cy.	16 cy.	17 cy(1, 2)	0.2X10 11/111
76M-13J	J-9-4	No. 47~75cy.	28 cy.	28 cy. (*2)	$1.0 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$

*1 : No. 43 \sim 46 cy. : The capsule was loaded out of core center area.

*2 : Operation of No. 62 cy. was stopped a few hours later from the start of operation.

	Specimen ID	Neutron Fluence [n/m ²] (E > 1 MeV)	Test Temperature [°C]	Yield Stress [MPa]	Fracture strength [MPa]	Ultimate tensile strength [MPa]	Total Elongation [%]
a	141	-	20	-	-	581	62.8
Surveillance	142	-	20	-	-	583	62.3
OWL-2 [2]	143	-	20	-	-	586	65.2
0,1112[2]	144	-	20	-	-	583	65.3
	145	-	12	313	379	590	64.5
	146	-	12	342	371	597	62.0
	149	-	12	304	354	586	66.0
Additional	103	-	20	287	353	546	65.8
Surveillance	104	-	20	263	357	545	67.0
Tests of	93	-	20	257	345	536	65.3
OWL-2	94	-	20	256	345	535	67.3

Table C.4 Mechanical properties of unirradiated specimens

Strain rate : 2.00 mm/min, G.L. =40 mm

	Specimen ID	Neutron Fluence $[n/m^2]$ (E > 1 MeV)	Test Temperature [°C]	Yield Stress [MPa]	Fracture strength [MPa]	Ultimate tensile strength [MPa]	Total Elongation [%]
	141	0.03 x 10 ²⁶	12	645	457	724	41.2
	142	$0.06 \ge 10^{26}$	12	625	472	727	40.4
	146	$0.08 \ge 10^{26}$	12	686	476	738	40.5
	148	$0.08 \ge 10^{26}$	12	679	482	741	39.8
	151	0.09 x 10 ²⁶	12	674	478	735	40.4
	143	0.10 x 10 ²⁶	12	680	480	731	40.2
Surveillance	145	$0.11 \ge 10^{26}$	12	675	468	736	40.9
Tests of OWL -2	147	$0.11 \ge 10^{26}$	12	681	490	743	40.1
[2]	144	$0.12 \ge 10^{26}$	12	678	461	743	42.1
	152	$0.17 \ge 10^{26}$	12	684	488	736	40.4
	150	$0.22 \ge 10^{26}$	12	694	500	739	40.2
	156	$0.22 \ge 10^{26}$	12	700	484	743	37.9
	153	$0.28 \ge 10^{26}$	12	712	485	746	40.2
	149	$0.31 \ge 10^{26}$	12	720	510	751	39.6
	155	$0.31 \ge 10^{26}$	12	709	483	743	39.3
	154	$0.34 \ge 10^{26}$	12	698	486	739	38.6
	TS65	$0.53 \ge 10^{26}$	20	674	484	715	38.3
	TS66	$0.53 \ge 10^{26}$	20	680	485	717	38.8
	TS69	$0.55 \ge 10^{26}$	20	692	490	723	36.8
Additional	TS70	$0.55 \ge 10^{26}$	20	685	482	719	37.0
surveillance	TS71	$0.55 \ge 10^{26}$	20	696	490	725	39.8
Tests of	TS68	$0.62 \ge 10^{26}$	20	693	481	727	39.3
OWL-2	TS81	$0.88 \ge 10^{26}$	20	725	495	735	38.8
	TS82	$0.88 \ge 10^{26}$	20	715	483	733	37.0
	TS83	$0.88 \ge 10^{26}$	20	698	504	734	35.3
	TS80	$1.00 \ge 10^{26}$	20	723	510	731	37.3

TableC.5Mechanical properties of irradiated specimens

Strain rate : 2.00 mm/min, G.L. =40 mm

Table C.6Charpy impact value of unirradiated specimens

Specimen ID	Test Temperature (°C)	Neutron Fluence $(n/m^2, E > 1 MeV)$	Charpy impact value (J/mm ²)
9	19	-	2.02
10	19	-	2.02
11	19	-	2.15
12	19	-	2.12
17	19	-	2.24
18	19	-	2.08
19	19	-	2.12
20	19	-	2.27

	Specimen ID	Test Temperature [°C]	Neutron Fluence $[n/m^2]$ (E > 1 MeV)	Charpy impact value (J/mm ²)
	1	19	$0.10 \ge 10^{25}$	1.28
	2	19	$0.38 \ge 10^{25}$	1.41
	3	19	$0.52 \ge 10^{25}$	1.26
	13	19	$0.62 \ge 10^{25}$	1.41
	4	19	$0.67 \ge 10^{25}$	1.35
	12	19	$0.69 \ge 10^{25}$	1.31
	11	19	$0.87 \ge 10^{25}$	1.44
	5	19	$0.93 \ge 10^{25}$	1.41
	10	19	$1.02 \ge 10^{25}$	1.31
	6	19	$1.05 \ge 10^{25}$	1.35
Surveillance Tests of OWL-2 [2]	14	19	$1.05 \ge 10^{25}$	1.28
	9	19	1.13×10^{25}	1.28
	7	19	$1.14 \ge 10^{25}$	1.35
	8	19	$1.20 \ge 10^{25}$	1.41
	15	19	$1.45 \ge 10^{25}$	1.31
	16	19	$1.90 \ge 10^{25}$	1.28
	24	19	$1.95 \ge 10^{25}$	1.38
	23	19	$2.40 \ge 10^{25}$	1.26
	17	19	2.65×10^{25}	1.41
	22	19	2.85×10^{25}	1.23
	18	19	$3.00 \ge 10^{25}$	1.44
	21	19	$3.20 \ge 10^{25}$	1.23
	19	19	3.28×10^{25}	1.41
	20	19	$3.40 \ge 10^{25}$	1.26
Additional Surveillance Tests of OWL-2	CH5	25	5.33×10^{25}	1.23
	CH6	25	5.33×10^{25}	1.23
	CH9	25	5.46 x 10 ²⁵	1.28
	CH10	25	5.46 x 10 ²⁵	1.31
	CH7	25	6.21×10^{25}	1.23
	CH8	25	6.21×10^{25}	1.28

Table C.7Charpy impact value of irradiated specimens



(a) Specimen for tensile test



(b) Specimen for charpy impact test

Fig. C.1 Specimens for surveillance test



Material : SUS304

Fig.C.2 Leaky type capsule for irradiation tests at 4 holes reflector section in JMTR



Fig. C.3 Geometry of irradiation capsule (76M-12J)



Fig. C.4 Relationship with irradiation position and fast neutron fluence



 $Fast \ neutron \ fluence \ (n/m^2, >1 \ MeV)$ Fig. C.5 Effect of fast neutron fluence on ultimate tensile strength



Fig. C.6 Effect of fast neutron fluence on yield strength



Fig. C.7 Effect of fast neutron fluence on fracture strength







Fig. C.9 Effect of fast neutron fluence on Charpy impact value

衝撃試験後の破面観察写真



PHOTO No.30423 Sample No. 5



PHOTO No.30423 Sample No. 7



PHOTO No.30423 Sample No. 9



PHOTO No.30423 Sample No. 6



PHOTO No.30423 Sample No. 8



PHOTO No.30423 Sample No. 10







Photo 2 SEM image of impact specimen


Sample No.	C H 1 0
Image	SEI
Magnification	× 190
Photo No.	121025



Sample No.	C H 1 0
Image	SEI
Magnification	× 1450
Photo No.	121026

Photo 3 SEM image of impact specimen



Sample No.	C H 1 0
Image	SEI
Magnification	× 190
Photo No.	121027



Sample No.	C H 1 0
Image	SE I
Magnification	× 1450
Photo No.	121028

Photo 4 SEM image of impact specimen



Sample No.	C H 1 0
Image	SEI
Magnification	× 190
Photo No.	121029



Sample No.	C H 1 0
Image	SEI
Magnification	× 1450
Photo No.	121030

Photo 5 SEM image of impact specimen



Sample No.	C H 1 0
Image	SEI
Magnification	× 190
Photo No.	121031



Sample No.	C H 1 0
Image	S E 1
Magnification	× 1450
Photo No.	121032

Photo 6 SEM image of impact specimen



Sample No.	C H 1 0
Image	SEI
Magnification	× 190
Photo No.	121033



Sample No.	C H 1 0
Image	SEI
Magnification	× 1450
Photo No.	121034

Photo 7 SEM image of impact specimen



Sample No.	C H 1 0
Image	SEI
Magnification	× 190
Photo No.	121035



Sample No.	C H 1 0
Image	SEI
Magnification	× 1450
Photo No.	121036

Photo 8 SEM image of impact specimen



Sample No.	C H 1 0
Image	SEI
Magnification	× 190
Photo No.	121037



Sample No.	C H 1 0
Image	SE I
Magnification	× 1450
Photo No.	121038

Photo 9 SEM image of impact specimen

参考文献

- [1] H. Nakata, I. Tanaka, Y. ICHIHASHI, H. ITAMI and H. ITHO, 'Irradiation facilities in JMTR', *JAERI-M-82-119*, 1982, 87p.
- [2] 柴田晃, 近江正男, 木村正, 永田寛, 青山征司, 菅野勝, 'インパイル水ループ2号 (OWL-2)用SUS316鋼の照射後試験', *JAEA-Testing*, vol. 003, 2010, 22p.

本論文に関連した論文、発表等

- A. Shibata, Y. Kato, T. Taguchi, M. Futakaw and K. Maekawa, "Corrosion Properties of Zircaloy-4 and M5 under Simulated PWR Water Conditions," *Nuclear Technology*, vol. 196, no. 1, pp. 89–99, 2016.
- [2] A. Shibata, J. Nakano, M. Ohmi, K. Kawamata, T. Nakagawa and T. Tsukada, "Development of remote welding techniques for in-pile IASCC capsules and evaluation of material integrity on capsules for long irradiation period," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 422, no. 1–3, pp. 14–19, 2012.
- [3] 柴田晃, 涌井隆, 中村夏紀, 二川正敏, 前川克廣, 那珂通裕, "球状圧子を 用いた微小硬さ試験による 原子炉燃料被覆管材ジルカロイ4とM5の PWR環境下酸化皮膜の特性の比較,"材料試験技術, vol. 62, no. 1, pp. 41– 47, 2017.
- [4] 柴田晃,中村夏紀,二川正敏,前川克廣, "SUS316ステンレス鋼の照射材 未照射材溶接 における健全性評価,"材料試験技術, vol. 62, no. 1, pp. 35–40, 2017.
- [5] A. Shibata, T. Taguchi, T. Aoyagi, M. Ito, Y. Kato, M. Yonekawa and K. Kawamata, "Current status and developments of post irradiation examination techniques in JMTR Hot laboratory", *Proceedings of 7th International Symposium on Material Testing Reactors*, 2014, no. October, (Otwock-Świerk, Poland).
- [6] A. Shibata, S. Kitagishi, N. Kimura, T. Saito, J. Nakamura, M. Ohmi, H. Izumo and K. Tsuchiya, "DEVELOPMENT OF IN-PILE INSTRUMENTS FOR FUEL AND MATERIAL IRRADIATION TESTS," *Proceedings of 4th International Symposium on Material Testing Reactor*, 2011.
- [7] A. Shibata, J. Nakamura, Y. Chimi, S. Hanawa, M. Ohmi and K. Tsuchiya, "Technical development for in-pile IASCC irradiation experiments," in *the Nuclear Materials conference (Poster session)*, 2012.
- [8] 柴田晃, 武内伴照, 大塚紀彰, 斎藤隆, 小野田忍, 大島武, 土谷邦彦, "鉛エ ミッタを用いた自己出力型γ線検出器(SPGD)の開発," JAEA-Technology 2013-043, 2014, 24p.
- [9] T. Takeuchi, N. Ohtsuka, A. Shibata and K. Tsuchiya, "Development of

a self-powered gamma detector," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 51, no. 7–8, pp. 939–943, 2014.

[10] T. Takeuchi, H. Nagata, N. Ohtsuka, A. Shibata, K. Tsuchiya, K. Miura and H. Yamamoto, "Self-powered gamma detector," (Patent) US 20140110578 A1, 2015.

謝辞

終わりに鑑み、ご指導と温かいご鞭撻を賜りました茨城大学工学部 前川克廣 特任教授に深甚の謝意を表します。また、各分野に渡ってご指導、ご示唆を賜 りました日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 二川正敏副センター長に心 より感謝の意を表します。本論文の審査にあたり御助言をいただきました茨城 大学工学部 伊藤吾朗教授、堀辺忠志教授、車田亮准教授、山崎和彦准教授に深 く感謝致します。本研究の実験は主に日本原子力研究開発機構において行われ たものであり、本研究へのご理解とご協力を頂きました日本原子力研究開発機 構材料試験炉部ホットラボ課 那珂通裕課長並びにホットラボ課全てのメンバ ーに謝意を表します。本研究の一部に経済産業省原子力安全・保安院の委託事 業の一環として実施されたものを含みます。同事業において開発を主導した日 本原子力研究開発機構 知見康弘研究副主幹に謝意を表します。また、本論文に 貴重な御助言と御協力を下さいました日本原子力研究開発機構 J-PARC センタ ー 涌井隆氏にお礼申し上げます。

茨城大学博士課程に進むにあたり推薦して頂いた、日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター 石原正博副所長、並びに研究と執筆について様々なご指 導を頂いた中野純一氏、照射試験開発課 土谷邦彦課長に謹んでお礼申し上げま す。また、温かいご声援を頂いた武内伴照氏、中村仁一氏、塚田隆氏の友情に 感謝を表します。本研究の一部はベルギー国立原子力研究所 SCK・CEN の協力 の下行われました。SCK・CEN での研究の機会を下さいました Eric van Walle 所 長、並びに SCK・CEN にて研究のご指導を賜りました Marc Verwerft 氏、 Rik-Wouter Bosch 氏、また、公私に渡り温かい援助を賜りました Frédéric Jutier 氏、Niclolas Castin 氏、Alexander Bakaev 氏、Yevhen Zayachuk 氏以下 LHMA の メンバー、そして、父と母に心より感謝を表します。最後に、博士を志す動機 となった、フィンランド及びベルギーの博士論文公聴会に招待して下さいまし た Ville Jansson 氏、Giovani Bonny 氏、Marlies Lambrecht 氏に謹んでお礼申し上 げます。

Acknowledgements

I am deeply grateful to Professor Katsuhiro Maekawa of the Faculty of Engineering, Ibaraki University for his kind guidance and warm encouragements. In addition, I would like to express my sincere gratitude to Dr. Masatoshi Maekawa, deputy director of J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, for his guidance and suggestions in various fields. I greatly appreciated Prof. Goro Itoh, Prof. Tadashi Horibe, Associate Prof. Akira Kurumada and Associate Prof. Kazuhiko Yamazaki, of Ibaraki University Faculty of Engineering, for their valuable advice during the review of this thesis. Since parts of this research were implemented under a project funded by the Nuclear and Industrial Safety Agency of the Ministry of Economy, Trade and Industry, I would like to express my gratitude for supporting of the project. I also would like to express my appreciation to the research leader, Dr. Yasuhiro Chimi of Japan Atomic Energy Agency (JAEA), who led the development in this project. Experiments in this research were carried out mainly at the JAEA. I would also like to extend my special thanks to Mr. Michihiro Naka, the general manager and all of fellow members of the Hot Laboratory Section, Department of JMTR, JAEA. I also would like to thank Dr. Takashi Wakui of J-PARC Center of JAEA for his valuable advice and cooperation in this study.

I would like to express my sincere gratitude to Dr. Masahiro Ishihara, the deputy director general of Oarai Research and Development Center, for recommending me to study in the Doctoral Program at Ibaraki University, and Dr. Junichi Nakano and Dr. Kunihiko Tsuchiya for their guidance during my study. In addition, I would also like to extend my appreciation to Dr. Tomoaki Takeuchi, Dr. Jinichi Nakamura, and Dr. Takashi Tsukada for their warm friendship and encouragements. Furthermore, parts of this research were performed under a collaboration with the Belgian Nuclear Research Centre SCK·CEN. I would like to express my gratitude to the director of the institute, Prof. Eric van Walle, for giving me an opportunity to perform the research at the SCK·CEN, and to those who have provided research guidance during my staying, Dr. Marc Verwerft and Dr. Rik-Wouter Bosch. Furthermore, my sincere appreciation also goes to Dr. Frédéric Jutier, Dr. Niclolas Castin, Dr. Alexander Bakaev, Dr. Yevhen Zayachuk and all members of LHMA for their abundant kindness at work and in daily life. A special thanks to my family. Words cannot express how grateful I am to my parents. Last but not least, I would like to thank Dr. Ville Jansson, Dr. Giovani Bonny and Dr. Marlies Lambrecht for inviting me to their PhD defences in Finland and Belgium, which motivated me to start this PhD study.

_

表 1. SI 基本単位					
甘大昌	SI 基本ì	SI 基本単位			
本平里	名称	記号			
長さ	メートル	m			
質 量	キログラム	kg			
時 間	秒	s			
電 流	アンペア	Α			
熱力学温度	ケルビン	Κ			
物質量	モル	mol			
光度	カンデラ	cd			

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単	位の例
AI 立 是 SI 組 立 単位	
名称	記号
面 積 平方メートル	m ²
体 積 立方メートル	m ³
速 さ , 速 度 メートル毎秒	m/s
加 速 度メートル毎秒毎秒	m/s^2
波 数 毎メートル	m ⁻¹
密度,質量密度キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面 積 密 度 キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積 立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電 流 密 度 アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁 界 の 強 さ アンペア毎メートル	A/m
量 濃 度 ^(a) , 濃 度 モル毎立方メートル	mol/m ⁸
質量濃度 キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝 度 カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈 折 率 ^(b) (数字の) 1	1
比 透 磁 率 (b) (数字の) 1	1
(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では	t物質濃度

(substance concentration)ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

	SI祖立单位				
組立量	名称	記号	他のSI単位による 表し方	SI基本単位による 表し方	
平 面 角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m	
立体鱼	ステラジアン ^(b)	$sr^{(c)}$	1 (b)	m^2/m^2	
周 波 数	ヘルツ ^(d)	Hz	-	s ⁻¹	
力	ニュートン	Ν		m kg s ⁻²	
E 力 , 応 力	パスカル	Pa	N/m ²	$m^{-1} kg s^{-2}$	
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$	
仕 事 率 , 工 率 , 放 射 束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³	
電 荷 , 電 気 量	クーロン	С		s A	
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 1}$	
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$	
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$	
コンダクタンス	ジーメンス	s	A/V	$m^{2} kg^{1} s^{3} A^{2}$	
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^2 A^{-1}$	
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m ²	$kg s^{2} A^{1}$	
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^2 A^2$	
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K	
光東	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd	
照度	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd	
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹	
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2 s^2$	
線量当量,周辺線量当量, 方向性線量当量,個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	$m^2 s^{-2}$	
酸素活性	カタール	kat		s ⁻¹ mol	

酸素活性(1) ダール kat [s¹ mol]
 (w)SH接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや コヒーレントではない。
 (h)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明 示されない。
 (a)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d)へルツは周期現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。 セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。それシウス度とケルビンの
 (a)やレシウス度はケルビンの特別な名称で、温度器や温度開隔を表す整備はどもらの単位で表しても同じである。
 (b)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g)単位シーベルト(PV,2002,70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4.単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

	S	[組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
表 面 張 九	リニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	kg s ⁻³
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{2} K^{1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^{2} s^{2} K^{1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2 s^2$
熱伝導率	「ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
表面電荷	「クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
電東密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ² s A
誘 電 辛	コアラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透 磁 率	ペンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^{-2} K^{-1} mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
吸収線量率	ダレイ毎秒	Gy/s	$m^{2} s^{3}$
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	$m^{-3} s^{-1} mol$

表 5. SI 接頭語							
乗数	名称	記号	乗数	名称	記号		
10^{24}	э 9	Y	10 ⁻¹	デシ	d		
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	с		
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m		
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ		
10^{12}	テラ	Т	10^{-9}	ナノ	n		
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	р		
10^{6}	メガ	М	10^{-15}	フェムト	f		
10^3	+ 1	k	10^{-18}	アト	а		
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z		
10^{1}	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	v		

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位				
名称	記号	SI 単位による値		
分	min	1 min=60 s		
時	h	1 h =60 min=3600 s		
日	d	1 d=24 h=86 400 s		
度	۰	1°=(π/180) rad		
分	,	1'=(1/60)°=(π/10 800) rad		
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648 000) rad		
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²		
リットル	L, 1	1 L=1 l=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³		
トン	t	$1 t=10^3 kg$		

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で

表される数値が実験的に得られるもの					
名称			記号	SI 単位で表される数値	
電子	ボル	ŀ	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J	
ダル	- F	\sim	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg	
統一原	子質量単	単位	u	1 u=1 Da	
天 文	単	位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m	

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg≈133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海 里	Μ	1 M=1852m
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{-12} \text{ cm})^2=10^{-28} \text{ m}^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位しの粉結的な間径は
ベル	В	対数量の定義に依存。
デシベル	dB -	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値			
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J			
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N			
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s			
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{ m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$			
スチルブ	$^{\mathrm{sb}}$	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd cm}^{-2} = 10^4 \text{ cd m}^{-2}$			
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² =10 ⁴ lx			
ガ ル	Gal	1 Gal =1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²			
マクスウエル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{ G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$			
ガウス	G	1 G =1Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T			
エルステッド ^(a)	Oe	1 Oe ≙ (10 ³ /4 π)A m ⁻¹			
(a) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ▲ 」					

は対応関係を示すものである。

			表	10.	SIに 尾	属さないその他の単位の例
	-	名利	5		記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ		IJ	ſ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
$\scriptstyle u$	\sim	ŀ	ゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				K	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
$\scriptstyle u$				Д	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガ		$\boldsymbol{\mathcal{V}}$		7	γ	$1 \gamma = 1 \text{ nT} = 10^{-9} \text{T}$
フ	T.		N	"		1フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メー	ートル	/系	カラゞ	ット		1 メートル系カラット= 0.2 g = 2×10 ⁻⁴ kg
ŀ				ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
+1	ы		11	_		1 cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J
15	Ц		9		cal	(「IT」カロリー), 4.184J(「熱化学」カロリー)
3	ク			~	u	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$