

JAERI-Research

2002-008



JP0250189



高性能燃料被覆管材質の研究
— 平成11～12年度(フェーズ1)報告書 —
(共同研究)

2002年3月

木内 清・井岡 郁夫・橘 勝美・鈴木 富男・深谷 清
猪原 康人・神原 正三・黒田 雄二*・宮本 智司*・小倉 一知*

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

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2002

編集兼発行 日本原子力研究所

高性能燃料被覆管材質の研究
－ 平成 11～12 年度（フェーズ 1）報告書 －
(共同研究)

日本原子力研究所東海研究所エネルギー・システム研究部
木内 清・井岡 郁夫・橘 勝美・鈴木 富男・深谷 清・猪原 康人
神原 正三・黒田 雄二*・宮本 智司*・小倉 一知*

(2002年 2月 14 日受理)

本報告は、発電炉の経済性向上及び廃棄物低減を目的とした平均燃焼度 100GWd/t 級の超高燃焼度 MOX 燃料に対応した高性能被覆管材料の開発として、平成 11 年度と平成 12 年度の 2 年間に実施したフェーズ 1 の研究成果を纏めたものである。フェーズ 1 では、現用のジルカロイ及び過去のステンレス鋼等の実用被覆管の使用経験データの基礎的解析を基に、長期耐久性の支配要因及び超高燃焼度被覆管の要求仕様を総合的に検討して、主要耐食合金間の特性比較を行い、有望な候補材料を選定した。

冷却材中の重照射・温度傾斜場におけるジルカロイ被覆管特有の時間漸増型の酸化膜成長や水素・酸素の吸収及び放射線源の対向面腐食等のステンレス鋼と大きく異なる腐食現象は、低温プラズマ型の電子励起効果の新原理に基づいた解釈が可能である。中性子経済性、耐照射性、機械的性質、放射化等の総合的観点から、実用耐食合金間の特性比較を行い、要求仕様が満足できる可能性の高い候補材にステンレス鋼を選定した。過去の当該被覆材の課題である環境割れや延性低下の抑制法として、主要合金成分調整による照射温度でのオーステナイト相安定性の大幅な改善、超高純度材溶製法による粒界偏析抑制、及び歪時効-中高温再結晶の加工熱処理による微細粒化処理等を組み合わせた安定オーステナイトステンレス鋼の製造技術を開発した。試作材は、ジルカロイと比較して優れた耐食性、機械的性質を示した。さらに、その技術を実用被覆管の製造工程に組み入れた製管試験を実施して、ジルコニウムと同等以上の製品性能が得られることを確認した。また、従来のステンレス鋼製被覆管の課題であるトリチウム透過に関しては、ニオブ合金薄膜のライナー化により抑制可能なことを見出した。

Study on High-performance Fuel Cladding Materials
— Joint Research Report in FY 1999-2000 (Phase 1) —
(Joint Research)

Kiyoshi KIUCHI, Ikuo IOKA, Katsumi TACHIBANA, Tomio SUZUKI, Kiyoshi FUKAYA,
Yasuto INOHARA, Shouzo KANBARA, Yuji KURODA*, Satoshi MIYAMOTO*
and Kazutomo OGURA*

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

(Received February 14, 2002)

The objective on this research is to develop the advanced cladding materials applied to the ultra high burn-up MOX fuels higher than 100GWd/t for reducing the electric power cost and radioactive wastes on ABWRs. The Phase 1 on this research during 2 years from FY1999 to FY2000 was carried out two kinds of study. One is to clarify the controlling factors on the reliability of commercial cladding tubes made of stainless steels and Zircaloys. The other is to select the candidate materials with properties required for the advanced cladding tubes. Comparing with stainless steel claddings, it made of Zircaloys shows the accelerated water side corrosion seen in the oxide growth, hydrogen uptake and shadow effects. It is possible to explain with respect to the new surface reaction mechanism similar to the low energy plasma excitation induced by low energy electrons. The candidate material was selected by evaluating the fundamental properties such as the neutron economy, radioactive waste, mechanical properties. Austenitic stainless steel was selected as the candidate material. The problems concerning IASCC and ductility loss were improved by the chemical composition adjustment for obtaining austenitic phase stability, ultra-high purity melting for eliminating impurities and metallurgical structure control by the thermo-mechanical treatment. The process was realized in the practical cladding tube making process. Comparing with Zircaloys, the candidate showed the excellent corrosion resistance and mechanical properties. The permeation of tritium from cladding tubes made of stainless steel is able to inhibit by lining niobium alloys with the high hydrogen solubility at low temperature.

Keywords: Fuel Cladding Tube, Stable Austenitic Stainless Steel, Niobium Alloy, Ultra High Burnup, Advanced Boiling Water Reactor (ABWR), MOX, Electron Beam Melting

* Japan Atomic Power Company

Method, High Temperature and High Pressure Water, Corrosion Resistance,
Irradiation

This is a blank page.

目 次

1. はじめに	1
2. 被覆管の長期健全性支配因子と現用ジルカロイの適応性評価.....	5
2. 1 高温水側の支配因子.....	5
2.1.1 高温水腐食	5
2.1.2 放射線作用	5
2.1.3 材質変化.....	6
2. 2 燃料側の支配因子.....	7
2.2.1 燃料特性に及ぼす重元素希ガスの影響	7
2.2.2 高燃焼度化が反応度事故の安全性に及ぼす影響	7
3. 発電炉の高度化に対応した高性能燃料用被覆管材質の基礎検討.....	18
3. 1 要求特性の比較	18
3.1.1 中性子経済性.....	18
3.1.2 核的性質	18
3.1.3 機械的性質、耐食性、耐久性.....	18
3.1.4 安全性	19
3.1.5 製造性・経済性	20
3.1.6 放射化廃棄物及び使用済み燃料の輸送安全性.....	20
3. 2 候補材の選定・開発及び特性評価状況.....	21
3.2.1 安定オーステナイトステンレス鋼系 Fe-Cr-Ni 新合金	21
3.2.2 ニオブ合金.....	22
3.2.3 試作材の特性評価	23
3. 3 今後の検討課題	26
4. まとめ.....	62
参考文献 (フェーズ1の研究成果に関連するもの)	63

Contents

1 . Introduction	1
2 . Controlling Factor in Long-term Integrity of Cladding Tube and Evaluation of Adaptability in Zircaloy Cladding Tube	5
2 . 1 Controlling Factor at High Temperature Water Side	5
2 . 1 . 1 Corrosion Behavior	5
2 . 1 . 2 Radiation Effect.....	5
2 . 1 . 3 Change in Macro- and Micro-structure	6
2 . 2 Controlling Factor at Fuel Side.....	7
2 . 2 . 1 Effect of Xe Gas on the Fuel Characteristic	7
2 . 2 . 2 Effect of Reactivity Initiated Accident on Safety Margin at High Burnup	7
3 . Basic Study of High Performance Cladding Material with Upgrading of Power Reactor	18
3 . 1 Comparison of Required Characteristics.....	18
3 . 1 . 1 Neutron Economy	18
3 . 1 . 2 Nuclear Properties	18
3 . 1 . 3 Mechanical Property, Corrosion Resistance and Durability	18
3 . 1 . 4 Safety	19
3 . 1 . 5 Manufacturability and Economical Efficiency	20
3 . 1 . 6 Safety of Radioactive Waste and Spent Fuel in Transportation.....	20
3 . 2 Selection of Candidate Materials and the Characteristic Evaluation.....	21
3 . 2 . 1 New Stable Austenitic Stainless Steel (Fe-Cr-Ni)	21
3 . 2 . 2 Niobium Alloys	22
3 . 2 . 3 Characteristic Evaluation of Candidate Materials.....	23
3 . 3 Phase 2 Research Planning	26
4 . Summary	62
Reference (Research Results from Phase 1)	63

表一覧

- 表 1.1 高性能燃料被覆管材質の研究の年次計画表
 表 2.1 Gd の中性子捕獲で発生する γ 線により生成する電子により被覆管表面に生じる電流密度の増加量と腐食速度の実測データ
 表 2.2 高燃焼度化に係わる燃料安全性評価パラメータと要因の構成図
 表 3.1 主要な耐食合金の材料特性の比較
 表 3.2 主要候補材料の被覆管条件での照射効果の違い (ABWR 及び HCPWR を想定した数値解析)
 表 3.3 過去のステンレス鋼被覆管における課題の概略
 表 3.4 ステンレス鋼候補材で考慮している防食材料対策
 表 3.5 高純度ステンレス鋼被覆管試作要領 (被覆管製造工程)
 表 3.6 試作評価試験に用いた試験材の合金組成
 表 3.7 イオン照射試験材の照射条件

図一覧

- 図 1.1 超高燃焼度被覆管開発の目標
 図 1.2 被覆管の長期耐久性支配因子
 図 2.1 候補材料に係わる材質変化の促進要因の模式図
 図 2.2 被覆管の酸化皮膜厚さの経時変化傾向と腐食機構の模式図
 図 2.3 (a)PWR 被覆管の腐食速度の表面温度依存性と(b)低温プラズマ励起の水素透過反応のアレニウス依存性の加速例
 図 2.4 被覆管の重照射場伝熱面特有の腐食機構のモデル図
 図 2.5 酸化皮膜の厚さの燃焼度依存性を高速中性子照射量に対してプロットした結果
 図 2.6 核分裂生成物の解析結果
 図 2.7 1Pa の希ガス間の R F プラズマ励起による電離のし易さの違い
 図 2.8 希ガス Xe—酸素系における XeO ガス生成反応
 図 2.9 RIA における燃料安全性に係わる高燃焼度関連パラメータの評価結果
 図 3.1 超高燃焼度化に係わる諸要因と候補材料の選定条件
 図 3.2 候補材料間の特性の違いの比較図
 図 3.3 中性子経済性に係わる諸要因
 図 3.4 無限増倍係数 1.0 以上を満足する MOX 燃料中の Pu 富化度と燃焼度の関係
 図 3.5 LOCA を模擬した水蒸気中 1200°C での腐食試験結果
 図 3.6 RIA 時の被覆管内表面温度の被覆管材料及び被覆管肉厚依存性
 図 3.7 LOCA 時の酸化膜形成の被覆管材料依存性
 図 3.8 ステンレス鋼、ジルカロイ被覆管装苛性水炉におけるトリチウム放出量
 図 3.9 Nb ゲッターの有無によるステンレス被覆管中の水素吸蔵量の違い
 図 3.10 Fe-Cr-Ni 三元系合金における最適組成の支配因子
 図 3.11 ステンレス鋼の IASCC に係わる諸要因
 図 3.12 溶製試験における不純物濃度 (C, O, N, S, P) の推移
 図 3.13 電子ビーム入力に対する Nb 系合金の蒸発速度
 図 3.14 (a)Nb-Cr 二元系状態図と(b)EB ボタン溶解後の Nb 二元系合金中の不純物(C,N,O) の蒸発率
 図 3.15 (a) ジルコニアにおける溶解時間に対する不純物(C,N,O) の蒸発量と(b)EB ボタン溶解後のジルコニア中不純物(C,N,O) の蒸発率
 図 3.16 ステンレス鋼開発材に採用している改良原理の模式図
 図 3.17 試作被覆管(Fe-25Cr-35Ni-Ti)の引張強度
 図 3.18 試作被覆管(Fe-25Cr-35Ni-Ti)の内圧クリープ破断強度
 図 3.19 開発材と比較材のストラウス試験結果

- 図 3.20 ストラウス試験で評価した時効材の腐食速度と低温でのオーステナイト相安定性の指標である (Ni+Cr) 当量の関係
- 図 3.21 H12 年度試作材(F5TE)の時効処理後のピッカース硬さ変化
- 図 3.22 各試験片の高温水環境中での腐食量の温度依存性
- 図 3.23 SSRT 試験による荷重-伸び曲線(a)316F、(b)F5TA
(SSRT 試験条件 : 280°C, $1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, DO=8ppm)
- 図 3.24 高温水中腐食試験結果の比較図
- 図 3.25 Nb 系合金のピッカース硬さに及ぼす添加元素の影響
- 図 3.26 高温水中のジルコニウム系合金の腐食增量
(420°C, 23MPa, DO=1ppm, 100 時間)
- 図 3.27 超高燃焼度化を念頭にした場合のステンレス鋼の健全性に係わる諸要因と材料対策の推移
- 図 3.28 高性能燃料被覆管材質の研究の今後の計画

写真一覧

- 写真 3.1 被覆管製管工程時の外観
- 写真 3.2 被覆管の断面組織
- 写真 3.3 SSRT 試験後の破面 (280°C, $1.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, DO=8ppm)
- 写真 3.4 316F で観察された照射前の微細組織(a)転位組織と(b)双晶
- 写真 3.5 F3TA で観察された照射前の微細組織(a)粒内の微細析出物と(b)小さな結晶粒
- 写真 3.6 トリプルビーム ($\text{Ni}^{3+} + \text{He}^+ + \text{H}^+$) 照射した 316F および F3TA における照射損傷組織の深さ分布(暗視野像); (a)316F, (b)F3TA (照射温度 : 300°C, 照射量 : ~10dpa)
- 写真 3.7 トリプルビーム ($\text{Ni}^{3+} + \text{He}^+ + \text{H}^+$) 照射された領域における損傷組織(転位ループ: 矢印) : (a)316F, (b)F3TA (照射温度 : 300°C, 照射量 : ~10dpa)

1. はじめに

発電炉の高度化では、経済性向上、廃棄物低減及びエネルギー資源確保の観点から、高燃焼度化や低減速スペクトル化が有望と考えられている。それらの成立性は、高性能被覆管開発の成否に依存している。また、MOX 燃料では、ウラン燃料のような濃縮度 5 % の核不拡散上の制約がないので、核分裂性 Pu を FBR 相当の 20% 近く迄高めることが可能である。これは、燃焼度の点から発電炉の十分な経済効果の見込まれる 100GWd/t 級(図 1.1) の超高燃焼度化を可能にする。本研究は、「高性能燃料被覆管材質の研究」(原電共研) のフェーズ 1 として、平成 10 年度に実施した被覆管に関する基礎調査結果に基づいて、長期耐久性に係わる諸要因(図 1.2) を考慮して、耐照射性・安全性に優れた高性能被覆管材の開発研究を平成 11 年度から開始した(表 1.1)。

従来の高性能 Zr 系合金の開発経験では、酸化や水素吸蔵等の材質劣化が、コールド模擬ループ試験(炉外浸漬試験)、中性子源位置照射試験(重照射場浸漬試験) 及び BWR 被覆管照射条件(重照射場伝熱面の実条件) の各条件や、原子炉間で大きく異なることが見出されている。また、Nb の添加効果やノジュラー腐食やシャドウ腐食の発生原因も十分には解明されていない。本研究では、長期耐久性を支配する燃料被覆管の材質変化として、重照射とともに高温水と燃料に挟まれた温度傾斜場の伝熱面条件であることの環境効果の特異性を考慮した基礎検討を進めている。超高燃焼度化と長サイクル運転を行う被覆管材には、反応度事故(RIA: Reactivity initiated accident)、冷却材喪失事故(LOCA: Loss of coolant accident) 等の過渡時に対する十分な安全裕度、寸法安定性及び熱流動特性の低下しないこと等が一層要求される。Zr 系合金は、低熱伝導性の酸化皮膜成長、結晶学的異方性に起因した稠密六方晶特有の材質変化及び高温水蒸気との高い反応性等の Zr 金属自体の物性を持つことで、微量元素の合金化による大幅な改良が困難と考えられる。このために、従来の被覆管の選定要因の一つである中性子経済性の他に、耐食性、クリープ強度等の機械的性質、耐照射性及び放射化や誘導放射能等の総合的観点から、Zr 系合金以外の面心立方晶の Fe 基、Ni 基の耐食合金及び稠密六方晶や体心立方晶のリフラクトリー金属材料等の材料特性の大きく異なる耐食合金を含めて、候補材の選定・開発を進めた。超高燃焼度燃料用被覆管としての成立性を得るには、現用被覆管の材質変化の本質的な機構解明に立脚して、候補材特有の耐久性支配要因を解析し、新しい防食原理や材質改善手法を用いた最適化と、実環境適応性に係わる諸要因の定量的評価が不可欠と考えられる。

本共同研究(フェーズ 1) で実施した内容を以下に示す。

(1) 被覆管の長期健全性支配因子と現用ジルカロイの適応性評価

- 1) 高温水中における被覆管の両立性評価試験として、被覆管の表面温度相当として超臨界迄の高温における腐食挙動の模擬評価が可能な小型浸漬腐食試験装置の製作。伝熱面の腐食挙動の予備評価。
- 2) 重照射場での被覆管の材質変化について、高燃焼度被覆管の要求仕様や使用条件、被覆管の使用実績や高度化手法の調査、及び、イオン照射試験、使用済燃料の特性解析、計算機ミュレーション解析等による基礎的検討。

(2) 発電炉の高度化に対応した高性能燃料用被覆管材質の基礎的検討

- 1) 耐高温水性や耐照射性に優れた候補素材を溶製して、被覆管の素材として要求される基礎特性の評価試験。高性能化の可能性を含めた候補素材間の得失を、経済効果を含

めた総合的観点からの比較検討。

- 2) 燃料側との両立性の観点から、被覆管の高性能化に必要な複合化技術（ライナー材等）について、実験的、計算科学的な解析・評価手法による、実環境条件を想定した技術的検討。

表 1.1 高性能燃料被覆管材質の研究の年次計画表

項目／年度	10	11	12	13	14	15	16	17	18 以降
調査	・現用材 課題評価 ・新材料 基礎検討	▲ C & R						▲ C & R	
フェーズ 1		・スクリーニング試験 高温水中での耐食性 耐照射性 燃料側での両立性 ・候補材料の適合性評 価及び絞り込み							
フェーズ 2				・組成、製造工程、複合化等の被覆管製造技術の最適化 1. 耐 IASCC 性の基礎評価 基礎照射 (JRR3 照射、<10dpa) → 照射後試験 2. 照射効果及び両立性に伴う材料変化要因の評価試験 3. 100GWd/t 相当照射試験検討					被覆管 & 燃料集合体とし ての被覆材の要求特性デ ータ整備
フェーズ 3									100GWd/t 実炉照射試験 (>10dpa) 耐 IASCC 性評価

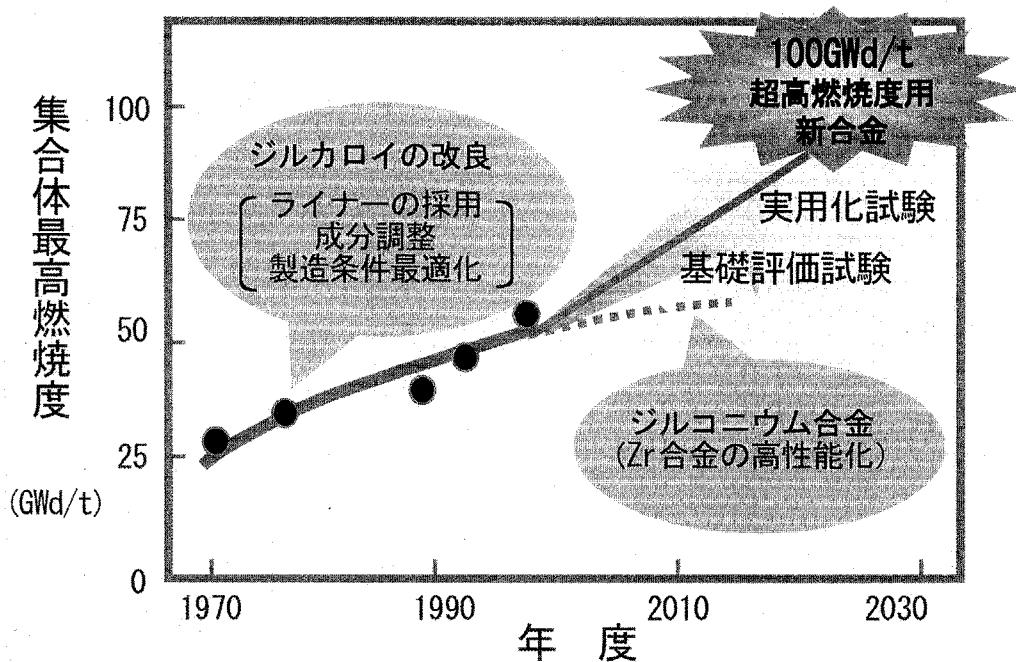


図 1.1 超高燃焼度被覆管開発の目標

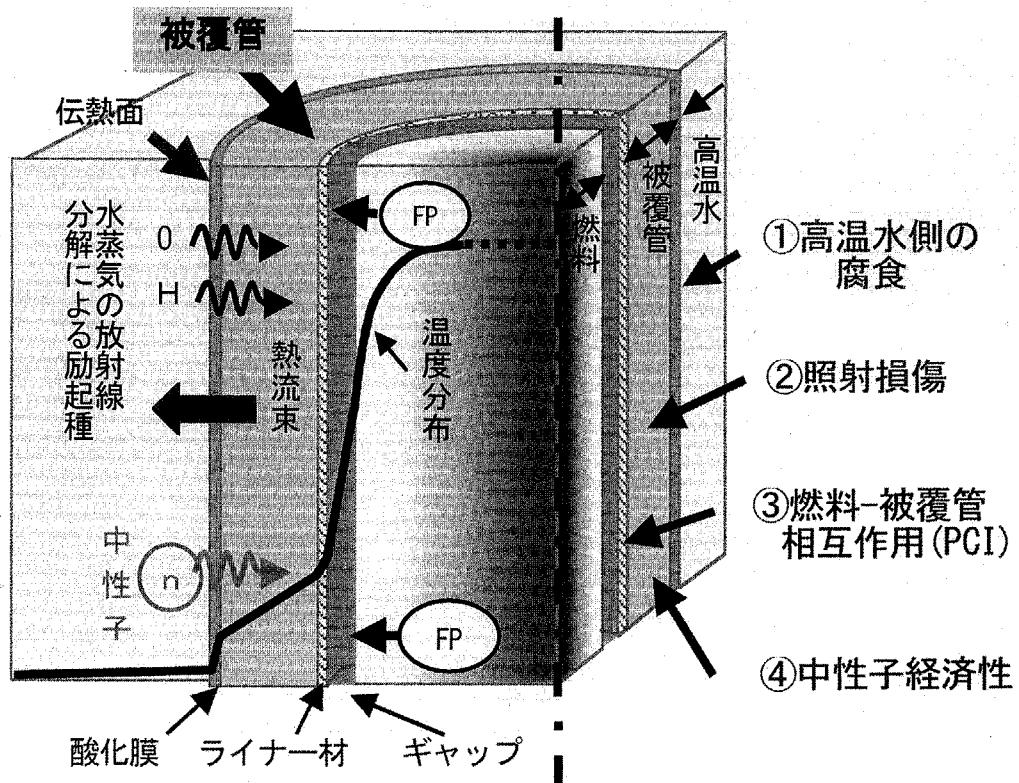


図 1.2 被覆管の長期耐久性支配因子

2. 被覆管の長期健全性支配因子と現用ジルカロイの適応性評価

2.1 高温水側の支配因子

2.1.1 高温水腐食

重照射場の伝熱面となる被覆管特有の材質変化の支配要因を、図 2.1 にまとめた。PWR 用ジルカロイ-4 被覆管腐食の文献データ例の多くは、実管の腐食速度が早期に直線則へ移行し、3 サイクル (30~45GWd/t) を境に支配機構の異なる二段の腐食過程を示す（図 2.2）。被覆管の腐食速度は、照射効果により、低温・高燃焼度側でもコールド試験結果に比較して、一桁程度高い値を示す。PWR を想定した長尺被覆管の熱流動解析から、酸化速度が酸化皮膜直下の金属表面温度に対して明瞭なアレニウス依存性を持ち、高燃焼度側では、低熱伝導性の酸化皮膜成長に伴い、皮膜成長速度がコールドのそれの 1/3 程度と低い（図 2.3(a)）。

一方 BWR では PWR との水質や使用温度の違いから、初期の問題としてノジュラー腐食が重要な課題となった。Zr 系新合金の開発とジルカロイ-2 の改良が併行して実施されたが、成分調整と金属間化合物の微細分散化等の金属組織制御を図った改良ジルカロイ-2 が最も良好な耐食性を示した。また、Nb 添加材等の耐食性の大幅改善をねらった新合金では、コールド試験で良好な特性を示していたにもかかわらず実機使用条件では良好なものが得られなかつた。図 2.3(a)のアレニウス依存性から、PWR の結果を低温側に外挿した場合の腐食速度は BWR 被覆管の腐食速度の変動範囲にあり、金属表面温度と放射線誘起の腐食反応促進効果の観点では、同様な腐食の加速機構と考えられる。改良ジルカロイ-2 が腐食機構の観点からの十分な防食対策を施している訳ではないことは、低照射量側でも比較的腐食量が大きい点に見られる。高燃焼度側の適用限界を考える上では、現在迄の腐食量の公表データが 60GWd/t 程度迄なので、金属表面温度支配の腐食に移行する遷移条件の評価が重要となる。この遷移条件は、酸化皮膜の保護性が低下して酸化膜成長の支配機構の変化を示唆している。従来の知見では、ブレークアウェイのような酸化皮膜の割れが想定されてきているが、均一皮膜の成長挙動の観点では、Zr 金属自体が酸素を多量に吸蔵しやすい性質を考慮することが必要である。同種の性質を有する Ti 合金では、硝酸中の沸騰伝熱面のような高酸素ポテンシャル条件では、100°C 程度の低温でも、金属中への酸素の拡散・浸透が起こり保護性の高い酸化皮膜が成長出来なくなり、酸化反応が異常に加速される傾向が実測されている。これは、機構的には、N 型酸化皮膜が金属-酸化膜の界面で成長することから、酸素の吸蔵により格子間隔が伸ばされた界面では密着性の良い酸化皮膜が成長しにくいことと考えられる。ジルカロイでも、高温になると酸化膜の保護性が低下し、酸化反応が金属中への酸素の拡散に支配されることが見出されている。重照射場では、照射効果により低温でも酸化皮膜の破壊や金属中の酸素の拡散が加速され、その吸蔵酸素が限界濃度以上になると、保護性の高い酸化膜成長が困難となり、金属表面温度支配の界面反応支配へ移行するものと想定される。

2.1.2 放射線作用

ジルカロイの重照射場の酸化速度は、中性子照射量に依存し、予測モデル化も出されているが、このほかに、シャドウ腐食やノジュラー腐食のように、高エネルギーの β 、 γ 放射線源に対向する部位でも酸化速度が大きく増大する傾向が見出されている。また、被覆管に見られる、酸化と水素吸蔵の両反応が同時進行する腐食機構は、通常の熱力学的平衡反応からは解釈することが困難である。しかし、重放射線場の伝熱面直上の水蒸気層中で低温プラズマ励起相当の酸素、水素が生成して透過反応が起こると考えると、熱力学的平衡反応に支配

されない動力学的平衡反応支配となるので、上記の一桁以上の酸化速度の増大や水素吸蔵が理解できる(図2.3(b))。低温プラズマ励起により水素の透過が加速する傾向は、実験的に確認されており、酸化反応も加速されることも明らかになってきている。Zr表面皮膜がN型半導体の ZrO_2 单一皮膜であるとすれば、励起原子の透過が低温で容易に生じる可能性が高い。近年では、Nb添加合金等の開発材において酸化速度が低減されるとするデータが出ている。酸化力の高い硝酸環境用のTiでは、Ta、Nb添加による防食効果が得られているので、Nb添加材の腐食抑制効果は Nb_2O_5 のような拡散のバリアとなる内層皮膜の生成に起因している可能性がある。高酸素ポテンシャルの硝酸環境に用いられているTi-5Ta合金は、この原理によるものである。すなわち、重照射線場で十分な耐酸化性を得るには、N型半導体の单一皮膜では酸化機構的に困難と考えられる。

上記の観点から放射線作用の評価では、高エネルギーの β 、 γ 放射線源に対向する部位における酸化速度の増大効果に関して、図2.4のモデル図を想定した解析を実施した。N型半導体皮膜の成長は、酸素の内方拡散と電子の外方拡散に支配されることから、放射線場における腐食促進効果では、水蒸気の放射線分解に伴う励起酸素の生成効果と放射線作用により生成した電子による酸化膜のバイアス効果の二つが想定される。前者に関しては平成12年度に実施した数値解析により、広いエネルギー分布を持つ電子による水蒸気の放射線分解が沸騰伝熱面で起こるとすると、水溶液の放射線分解では起こらない励起酸素の生成が可能となりその生成量に依存した酸化膜の成長速度を示す可能性が見出された。一方、 β 、 γ 放射線源の対向面における励起反応では、酸化皮膜の成長が皮膜を貫通する電子の流れ、即ち、電流に対応した電子の供給により促進される可能性が大きい。電子の供給量は線源のエネルギーの大きさに依存することから、その傾向を調査した。この結果から、中性子毒物として使用しているガドリニウム(Gd)及び構造材中のMn等の放射性核種が最も重要なことが分かった。この中から最も重要性の高いGdについて、GEの実測データの解析を行った。原子炉の構成では、BWR燃料棒配列を模擬した数値解析を行い、中心の酸化ガドリニウム入燃料棒の被覆材で生じる腐食速度の増加の相関性を評価した。Gdがある場合と無い場合を想定して、放射線源による電子の生成に関してGEでは電子対生成のみを考えて過小評価していた。そこで、中性子と光子・電子の電磁力スケード過程を含めたモンテカルロ法による解析を行い、Gdの中性子捕獲で発生する γ 線により生成する電子により被覆管表面に生じる電流密度の増加量を評価した。その結果は、表2.1に示すように、評価した電流量と腐食速度の実測データが良い対応関係を示した。

一方、ステンレス鋼の対向面やジルカロイのノジュラー腐食に関しては、Mnの効果では十分な説明が出来なかった。本計算では電子の励起効果の観点から吸収を考えて10keV以上のエネルギーの内核からの電子励起反応のみを扱っている。このために、電磁波のより低エネルギーによる光電子励起反応を評価していない。高温水側表面層における励起反応が支配的となる条件では、低エネルギーの電磁波による励起反応の考慮が必要となる。

上記の観点から、酸化膜厚さの燃焼度依存性を中性子照射量に対してプロットすると(図2.5)、水質や温度等がBWR、PWRで異なるにも拘わらず、両者の結果は一本の曲線に集約されることから、腐食機構的には大きな差がないことが推察される。

2.1.3 材質変化

Zr系合金では、高燃焼度化の課題の一つに、水素吸蔵による水素化物の生成が重要視さ

れている。吸蔵水素量と酸化量との対応関係が見出されているが、材料や炉条件により同一の傾向を示す訳ではない。さらに、水素量と破損の因果関係は、水素化物の生成が結晶配向性に大きく依存するために、単純ではない。Zrは、切り欠き感受性が高く、応力集中部位では、水素が転位と強い相互作用をもつので、水素吸蔵量が少なくかつ、水素化物が割れ先端に無くとも、割れが生じる場合も経験されている。燃焼度の上昇に伴う被覆管の延性等の機械的性質の低下は照射効果と水素化物の生成に関係付けられているが、前項に示したように水素と同時に酸素が吸蔵される可能性がある。被覆管内部で化学的親和力の大きい水素と酸素が同じような濃度分布を有しているとの報告もあるので、今後、高燃焼度被覆管の精査を行い、材質劣化機構を基礎的に解明することが必要である。

2. 2 燃料側の支配因子

2.2.1 燃料特性に及ぼす重元素希ガスの影響

燃料安全性に関する諸要因には、燃焼度に伴う燃料自体の特性変化の他に、高温水との両立性が密接に関係している(図2.1)。Zr系合金の高燃焼度側における被覆管の健全性では、低熱伝導性 ZrO₂酸化皮膜の成長が伝熱阻害を招くので、燃料温度の上昇をもたらし、PCIを含む燃料健全性の低下を促進する可能性が大きい。酸化皮膜成長に伴う燃料温度の上昇は低熱伝導性の重元素希ガスであるXeやKrの放出を促進し、ギャップ熱伝達が一層低下する。原研の基礎試験では、重照射場を想定したRFプラズマ試験装置を用いて希ガスの低温プラズマ励起反応試験を行っている。使用済み燃料中の希ガスFPの主要元素であるXe等(図2.6)の重元素希ガスは、希ガスではあっても外殻電子の励起エネルギーが低いので、重照射場のような電子や光励起が容易な条件では、化学的反応性を持ち、化合物を生成し易いことが見出された(図2.7)。図2.8のように常温でも、希ガスXeと酸素ガスの反応により十分に質量分析計に捉えられるXeOが生成する。この反応は、Xe自体の励起効果と酸素分圧の双方に依存する。生成量は酸素分圧の1/2乗に比例しており、XeOの生成反応が生じていることが明らかである。また、Xe酸化物の生成には、熱励起と放射線励起によるXe自体の励起効果が関係し、基本的には高温側ほど容易と考えられる。一方、酸化反応はエンタルピー的には低温側の方が生成しやすい。この機構の詳細に関しては、今後の詳細な検討が必要である。照射場でのXeの反応性、即ち、不活性ではない可能性は、リム層を含めた酸化物内のXeの固定や放出機構に関して極めて重要である。励起されたXeと酸素との化学反応を考慮した場合には、燃料のふるまいに関して新しいモデル化が必要であり、プレナムの有効性を含めて超高燃焼度化に係わる燃料健全性として新たな検討が必要と言える。

2.2.2 高燃焼度化が反応度事故の安全性に及ぼす影響

上記の観点から、高燃焼度化に伴う燃料安全性の数値解析では、燃焼度依存性を持つ物性値や状態変化を感度パラメータとして、PCMI、被覆管の温度上昇に伴う機械的強度の低下、及び被覆管の部分溶融による被覆管破損について、①ペレット熱伝導率低下、②ギャップ部FPガス放出、③ペレットスウェリング、および④被覆管酸化膜成長が反応度事故(RIA)時破損に及ぼす影響を伝熱解析により検討した(表2.2)。PCMIが被覆管破損の原因となるRIA初期(モード1)においては、①②の経年変化は、ペレット温度を上昇させ、ペレットの大きな熱膨張を引き起こす方向に作用し、これが被覆管破損の支配因子となり得る(図2.9(a), (b))。

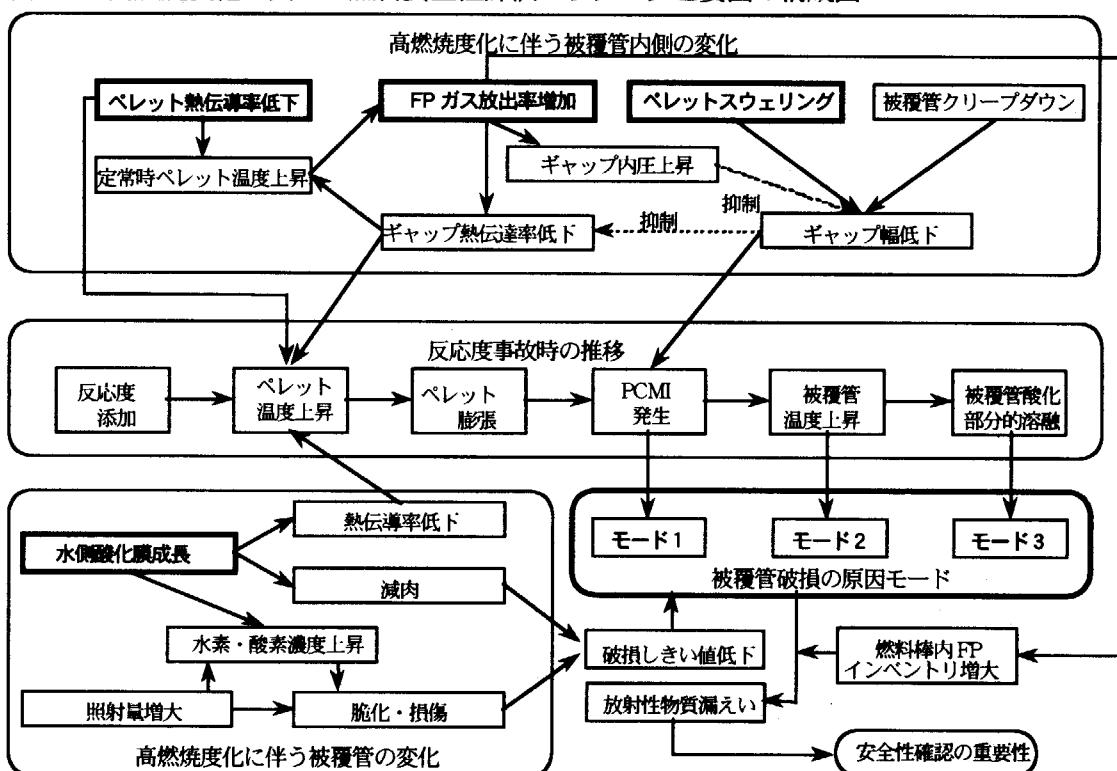
③の変化はペレット中心温度を低下させる方向に作用する(図 2.9(c))。しかし、初期ギャップ幅が狭くなること自体が厳しい PCMI を引き起こすといえる。④の変化は、ペレット温度上昇を引き起こす(図 2.9(d))。被覆管の温度上昇に伴う機械的強度の低下や高温酸化反応・部分溶融が被覆管破損の原因となる RIA 中期以降(モード 2, 3)においては、①②の変化は、大きな被覆管温度上昇を引き起こし、被覆管破損の支配因子となり得る(図 2.9(e),(f))。③の変化については、モード 1 で大きな被覆管変形となることから、これがモード 2 以降の被覆管破損のしきい値を支配するといえる。④の変化は、モード 1 と同様、被覆管の機械的強度を低下させ、これが被覆管破損因子となり得る。

表 2.1 Gd の中性子捕獲で発生する γ 線により生成する電子により被覆管表面に生じる電流密度の増加量と腐食速度の実測データ

	電流による腐食成長速度* [$\mu\text{m/year}$]	酸化膜成長実測値 [$\mu\text{m}/(14\text{GWd/t})$]
① UO_2 燃料	11.8	~22
② $\text{UO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ 燃料	18.2	~33
②/①	1.54	1.5

* $1.6 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ の電流密度当たりの腐食成長速度を $0.25 \mu\text{m/y}$ として評価

表 2.2 高燃焼度化に関わる燃料安全性評価パラメータと要因の構成図



モード1：ペレットの熱膨張に伴うペレットと被覆管との機械的相互作用(PCMI)が被覆管破損の支配因子となる状況

モード2：被覆管の温度上昇に伴う機械的強度低下が被覆管破損の支配因子となる状況

モード3：被覆管の温度上昇に起因した被覆管材料の軟化の進行や部分的溶融が被覆管破損の支配因子となる状況

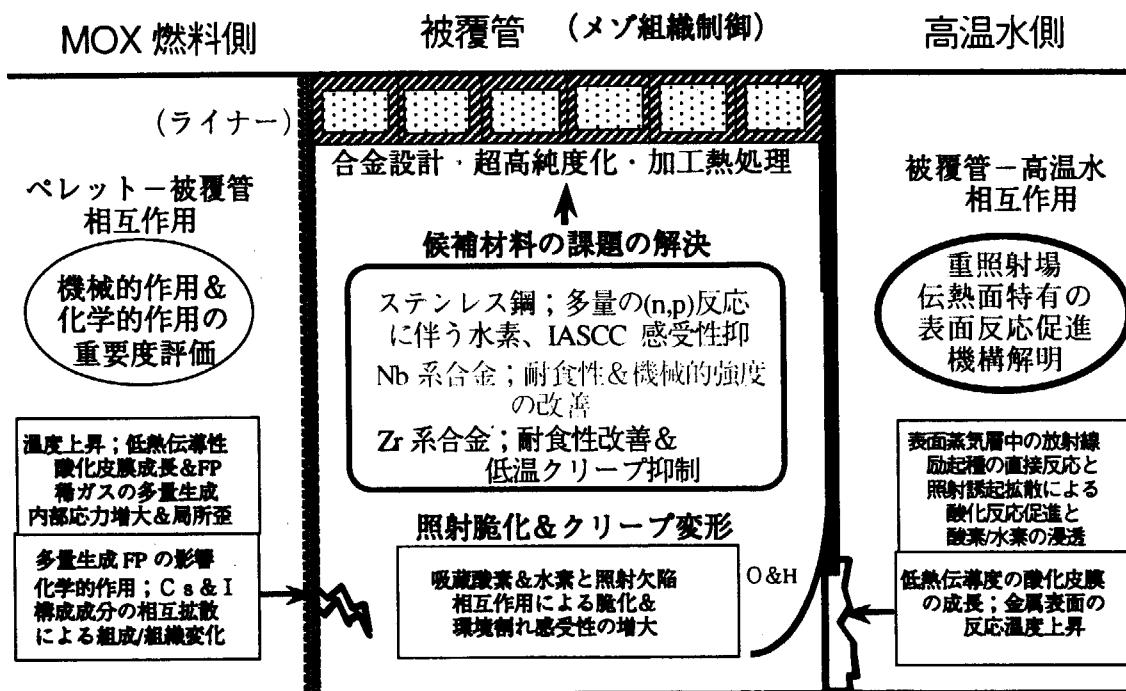
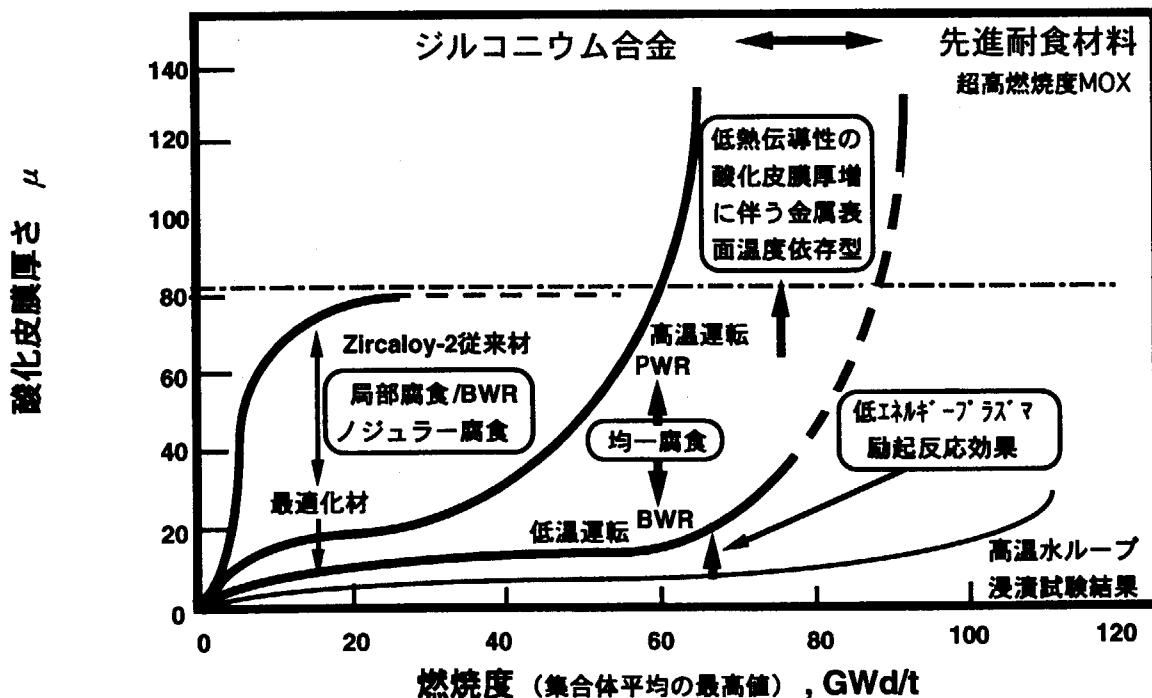


図 2.1 候補材料に係わる材質変化の促進要因の模式図

図 2.2 被覆管の酸化皮膜厚さの経時変化傾向と腐食機構の模式図
均一腐食は二段の機構の異なる酸化膜成長の加速傾向を持つ

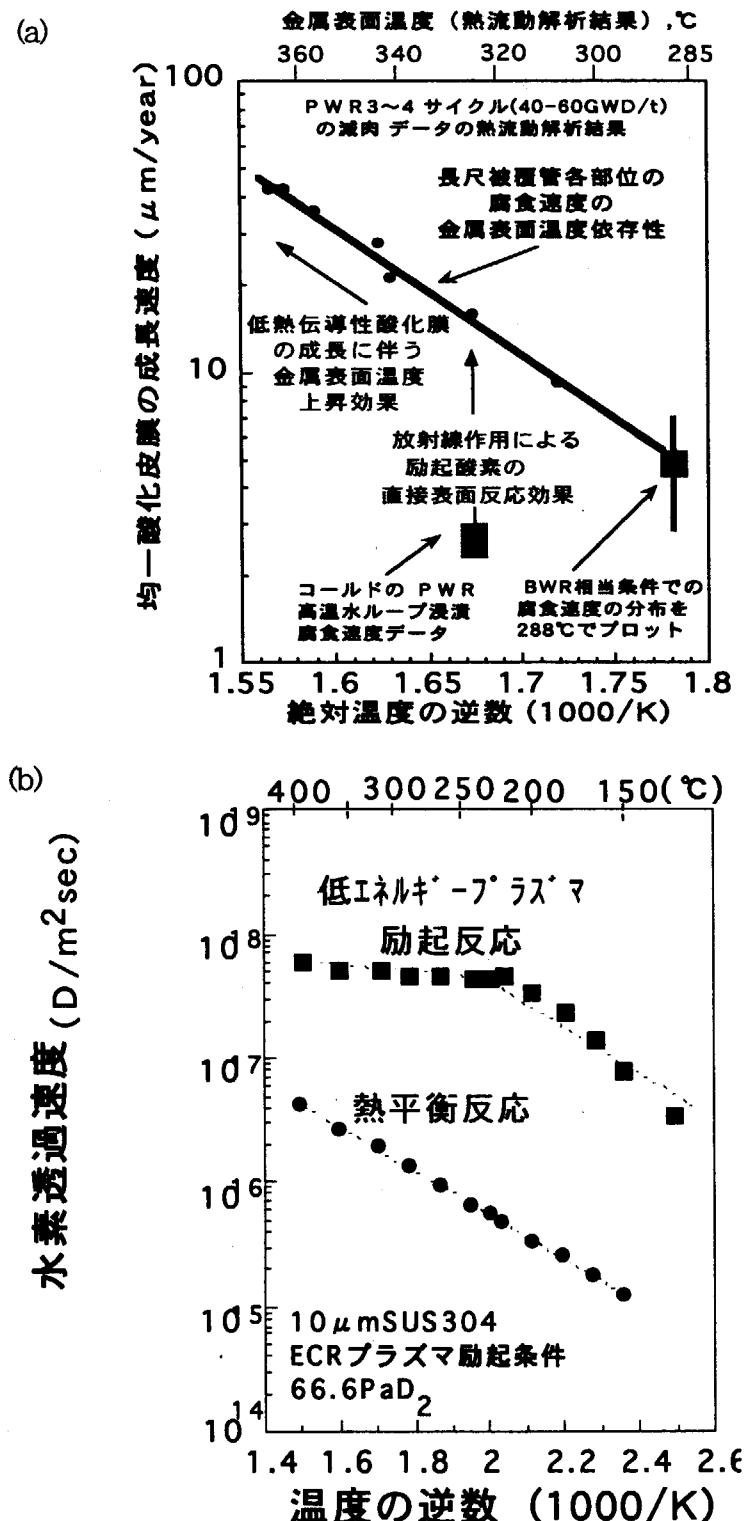


図 2.3 (a)PWR 被覆管の腐食速度の表面温度依存性と(b)低温プラズマ励起の水素透過反応のアレニウス依存性の加速例*

*M.Takizawa, K.Kiuchi et.al ; J. of Plasma and Fusion Research,
vol75,(1999)432.

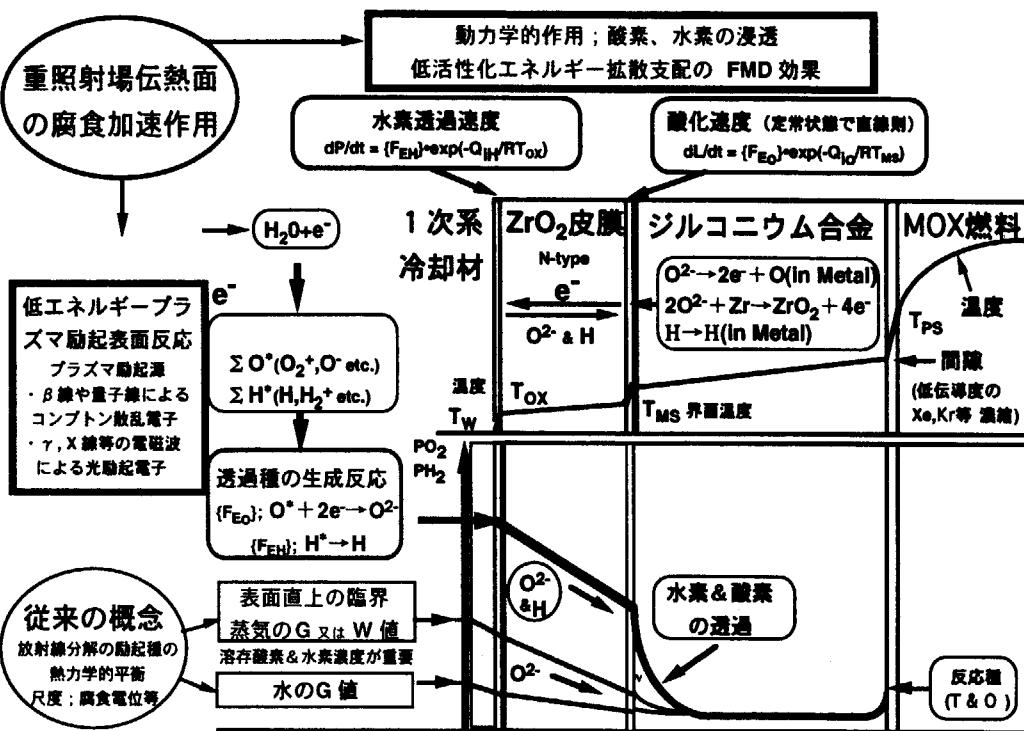


図 2.4 被覆管の重照射場伝熱面特有の腐食機構のモデル図

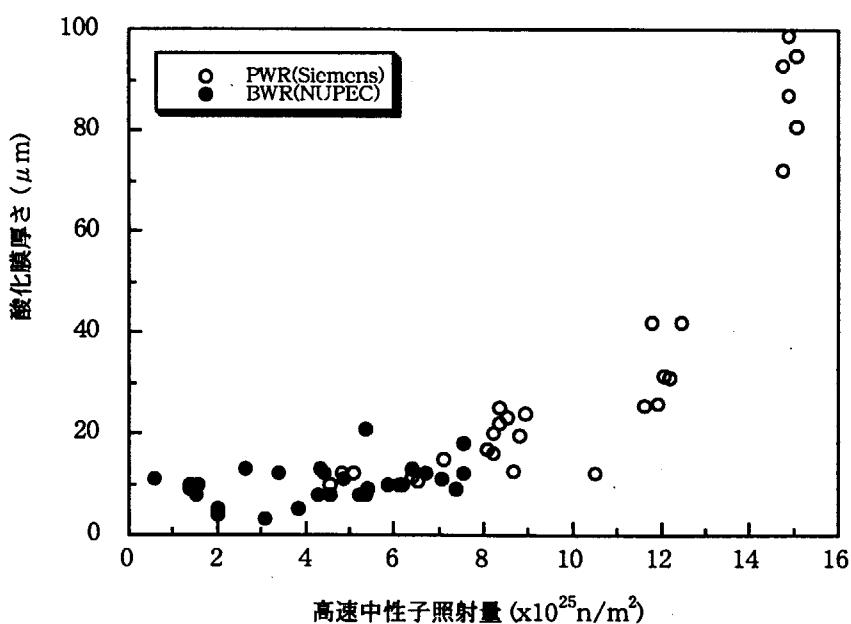
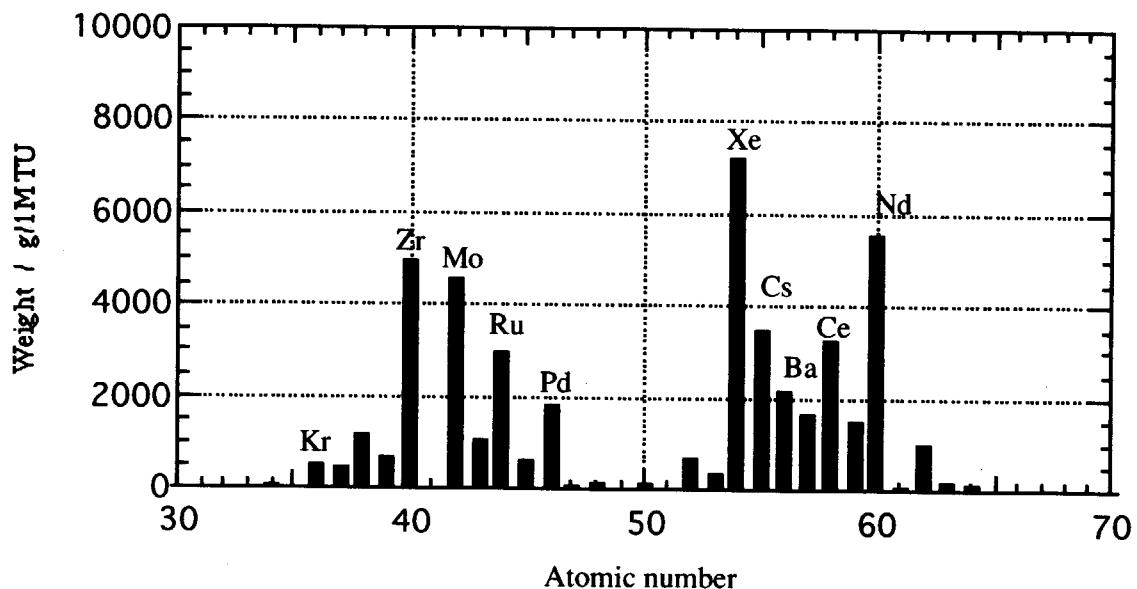


図 2.5 酸化皮膜の厚さの燃焼度依存性を高速中性子照射量に対してプロットした結果

BWR 腐食データは照射量依存性でみると、60GWd/t でも PWR の立ち上がりの部分にあり、PWR と同様の推移傾向にある。



Condition for calculation

Fuel name	PWR fuel
Fuel type	PWR
Primary concentration	4.5wt%
Burn-up	45GWd/t
Power ratio	38MW/t
Cooling term	4 years

図2.6 核分裂生成物の解析結果

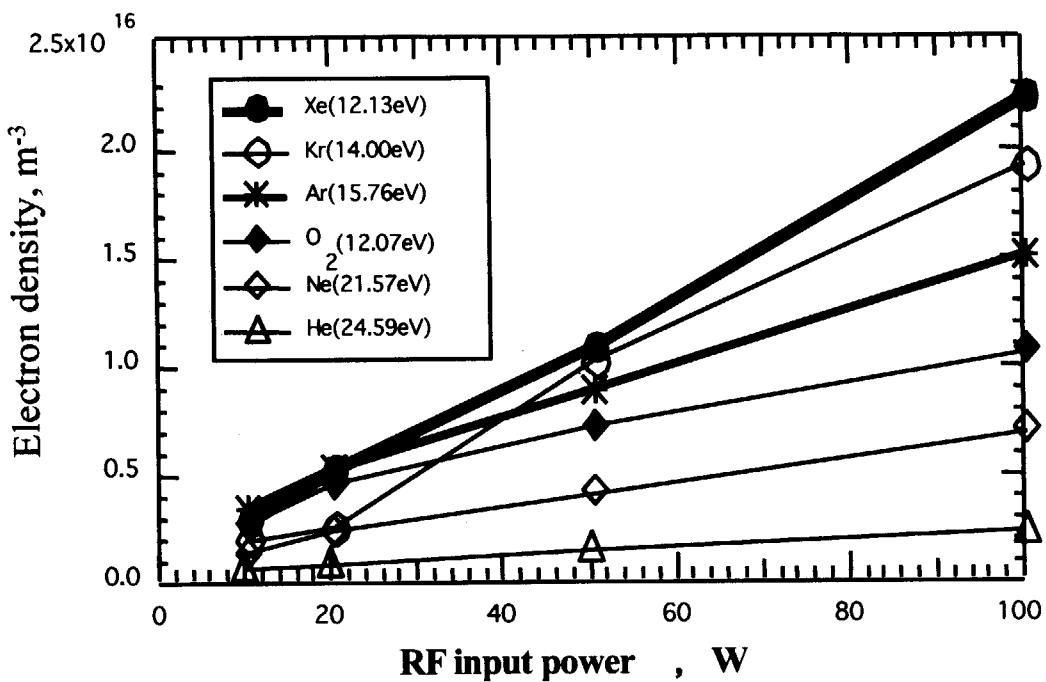


図 2.7 1Pa の希ガス間のRF プラズマ励起による電離のし易さの違い
(RF 出力に対する電子密度の値で表示)

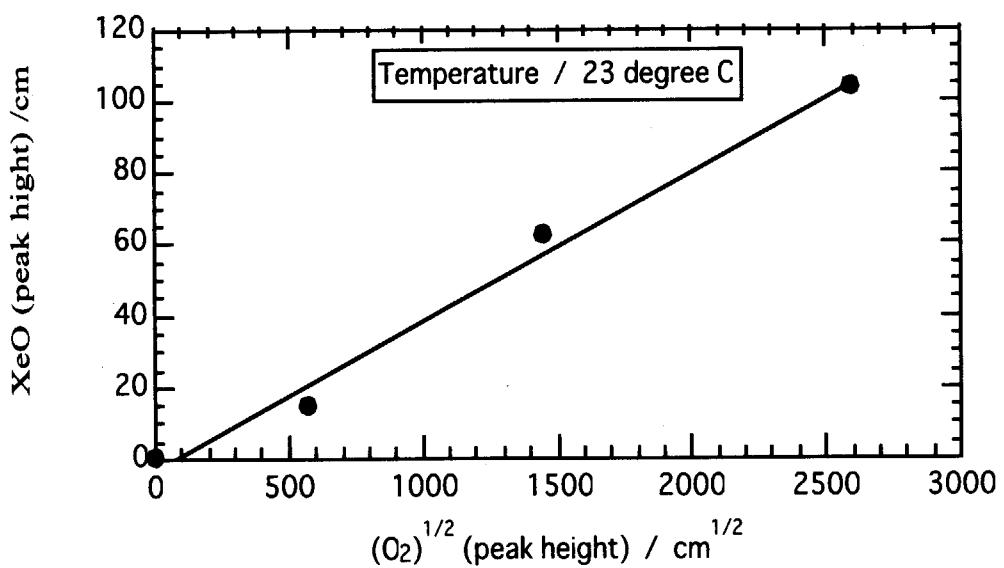
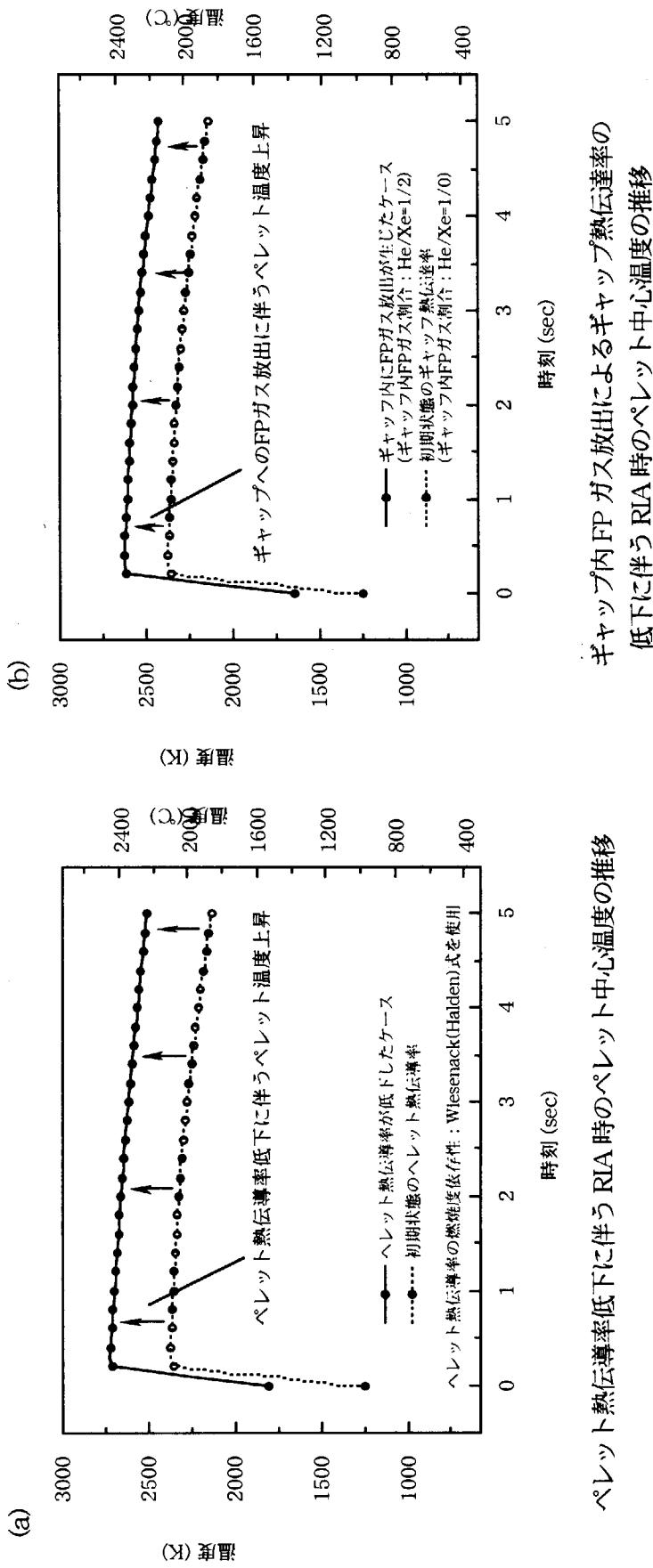
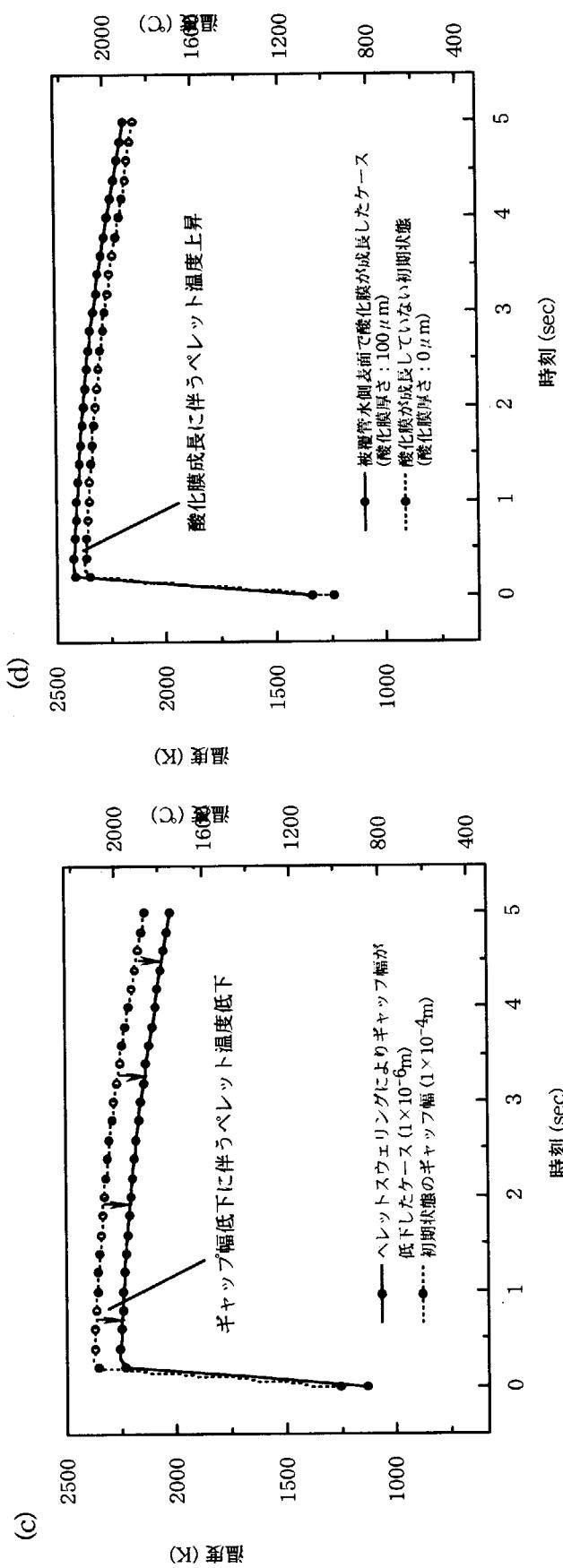


図 2.8 希ガス Xe-酸素系における XeO ガス生成反応
(生成量が酸素分圧の $1/2$ 乗に対して直線関係を示す一次反応)



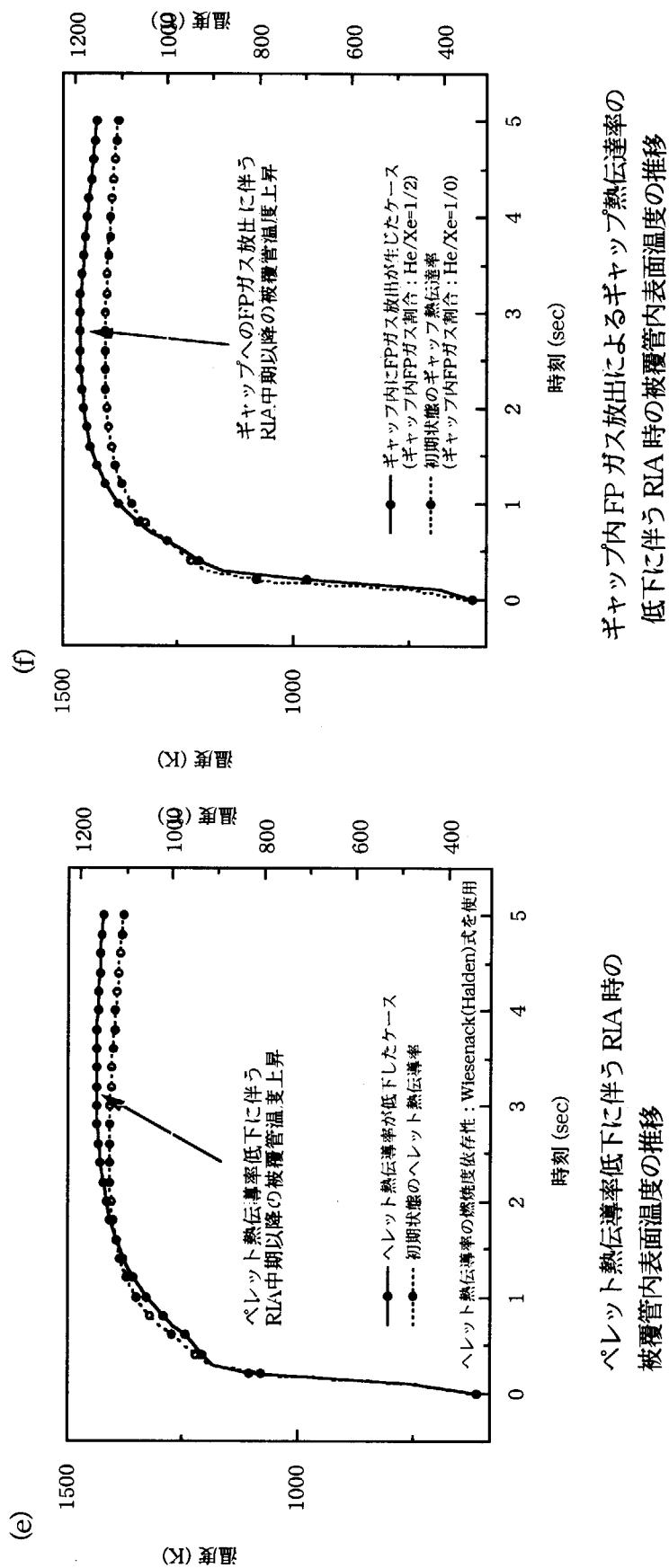
ギャップ内FPガス放出によるギャップ熱伝導率の低下に伴うRIA時のペレット中心温度の推移
ペレット熱伝導率低下に伴うRIA時のペレット中心温度の推移

図 2.9 RIAにおける燃料安全性に関する高燃焼度関連パラメータの評価結果 (1)



被覆管水側表面の酸化膜成長に伴う RIA 時
のペレット中心温度の推移
ペレットのスウェーリングによるギャップ幅の
低下に伴う RIA 時のペレット中心温度の推移

図 2.9 RIA における燃料安全性に関する高燃焼度鋼連パラメータの評価結果 (2)



ギヤップ内 FP ガス放出によるギヤップ熱伝導率の
低下に伴う RIA 時の被覆管内表面温度の推移

図 2.9 RIA における燃料安全性に関する高燃焼度関連パラメータの評価結果 (3)

3. 発電炉の高度化に対応した高性能燃料用被覆管材質の基礎検討

3. 1 要求特性の比較

超高燃焼度化の成立性には、図 3.1 に示す諸要因を満足することが必要である。Zr 系合金以外の実用性の高い耐食金属材料について、国内外の調査や情報収集及び原研での材料開発・評価試験による知見を基に、材料間の総合的な比較検討（表 3.1、図 3.2）を行い、超高燃焼度燃料用被覆管材料として有望な開発対象材料の選定を進めた。この結果として、現在の材料製造の技術レベルにおける改良の可能性を考慮して、オーステナイトステンレス鋼系の Fe-Cr-Ni 系新合金とニオブ合金を候補材に選定した。さらに、これらの候補材料の試作評価試験を実施して、実用被覆管材料としての製造性を評価した。併せて、ジルカロイと機械的性質、耐食性や耐照射性等を比較評価して、以下のような結果を得た。

3. 1. 1 中性子経済性

物性値としての中性子吸収断面積は材料の構成核種の組成に依存する。基本的にはジルカロイが最も有利であり、ステンレス鋼、ニオブ合金の順となる。しかし、中性子経済性には中性子スペクトルを含めて多くの要因が関係している（図 3.3）。特に、高強度の安定オーステナイトステンレス鋼やニオブ合金は、現用 0.7mm のジルカロイの 2/3 以下の 0.4mm の肉厚にすることが可能である。ABWR 燃料被覆管を想定して、安定オーステナイトステンレス鋼（0.4mm）やニオブ合金（0.4mm）とジルカロイ（0.7mm）の被覆管を用いた場合、無限増倍率を 1 以上にするのに必要な Pu 富化度で比較した結果は、図 3.4 に示すように、100GWd/t 級で考えると材料間の有意差が非常に小さい。

3. 1. 2 核的性質

ABWR 被覆管の 100GWd/t 相当の照射条件では、弾き出し損傷が同程度でも、核変換生成物の水素、ヘリウム量が材料間で大きく異なり、Nb が最も少なく、反応断面積の大きいステンレス鋼が最も大きい（表 3.2）。ウラン燃料に対する MOX 燃料の特長は、余剰反応度が低く、同一燃焼度での弾き出し損傷量が約 6 割小さいことである。この点から Gd のような可燃性毒物添加の必要がなく、燃料コストの削減が図れる可能性もある。

3. 1. 3 機械的性質、耐食性、耐久性

基本的に、耐照射性やクリープ強度が高いステンレス鋼、ニオブ合金は、現用のジルカロイ以上の高い耐久性が期待できる。さらに、LOCA, RIA 等の安全性の観点から、酸化速度が大きく、水素化物を生成し易い Zr 系合金と比較してステンレス鋼の方が有利であることが、過去の原子炉事故解析でも明らかにされている。図 3.5 は LOCA を模擬した高温水蒸気の腐食試験結果の例であり、ステンレス鋼の優位性が明らかである。特に合金中の Cr 濃度の重要性が顕著に出ている。新素材のニオブ合金に関しては、最新の合金化技術により、耐食性が一層優れた新しい合金を開発できる可能性が残されている。照射効果に関しては Zr 系合金よりステンレス鋼の方が重照射場伝熱面腐食の抵抗性が高い点は、酸化速度を支配する格子欠陥の異なるバリアー効果を有する p/n 型半導体 (M_3O_4/Cr_2O_3 等) の多層膜形成が重要な鍵を握っている可能性が高い。長期的な材質変化では、従来の酸化膜厚の評価以上に、輸

率の大きい酸素や水素の金属中への吸蔵脆化に関する動力学的検討が不可欠である。照射効果は、金属-酸化皮膜の界面反応や金属内部の照射誘起拡散に大きく係わっている可能性が大きい。

3.1.4 安全性

1) 材料物性に基づく安全裕度の基礎評価

(a) 水素吸蔵と材質変化に関する検討

金属の結晶構造に起因した熱力学的特性の観点から、水素溶解度、拡散速度、格子欠陥や不純物との相互作用の温度依存性の材料物性に基づき、最密六方晶系(hcp)、体心立方晶系(bcc)、及び面心立方晶系(fcc)の結晶構造金属材料に対して、水素脆化や水素化物生成等の材質変化に関する課題を抽出した。低温では、水素化物生成傾向の低い金属材料でも、水素と転位の相互作用が、水素脆性の大きな要因となる。水素化物の形成能が高く水素固溶度の低いTiやZr等のhcp金属は、V、Nb、Ta等のbccより水素脆性に対して不利である。オーステナイトステンレス鋼のfcc金属で生じる水素脆性は、水素と親和力のある酸素や炭素等との化学的相互作用に影響を受けるため、高純度溶解技術などの不純物除去が有効である。格子欠陥の発生とそこでのトラッピングによる水素安定化は発熱反応であるが、高い応力場で生じる現象で、fcc金属は耐水素脆性が高いといえる。

(b) 酸素吸蔵と材質変化に関する検討

現行被覆材のジルカロイでは、粒界に沿って酸素が被覆管中に浸透し、また酸素濃度の過度な上昇により機械的強度の低下が生じるため、燃焼の進行に伴う酸素吸収量の増大は高燃焼度化を図るまでの課題である。非ジルカロイ材の採用を検討するに当たっては、酸素が金属の材質変化に及ぼす影響の理論的評価と実測データの取得が必要となる。

(c) 事故時の安全性に関する検討

燃料ペレット側における機械的相互作用及び化学的相互作用に伴うSCCやUO₂との反応等を念頭に入れると、ジルカロイと比較してステンレス鋼とニオブ合金は有利である。酸化膜成長は、超高燃焼度化に伴うジルカロイ被覆管の長期炉心装荷で顕著に生じる問題であり、重照射場伝熱面の耐食性の観点からはステンレス鋼、ニオブ合金が優位と考えられる。被覆管材料の違いがRIA時及びLOCA時における安全性に与える影響を、ジルカロイとステンレス鋼とで相対比較した。RIA時は、0.4mmのステンレス鋼被覆管と0.7mmのジルカロイ被覆管の内表面温度低下の推移は同程度であり、両者の被覆管の熱容量はほぼ等しい(図3.6)。ステンレス鋼被覆管は、被覆管の熱容量を同じ大きさに確保した状態で薄肉化でき、定常時におけるペレット中心温度を下げることが可能となる。したがってペレット初期保有エンタルピーの観点で、RIA時の安全性に対してステンレス鋼は有利である。LOCA時は、事故発生後ジルカロイ被覆管はステンレス鋼より大きな酸化層を形成する。被覆管破裂後、内側で金属-水反応が生じて酸化層厚さが増大し、ジルカロイで顕著となる(図3.7)。金属-水反応の観点で、LOCA時全般に渡る被覆管の酸化層形成の反応量、再冠水時の被覆管温度上昇に伴う酸化量急昇のしきい条件(温度、時間)、さらに被覆管破損後の大きな反応熱に起因した被覆管温度の上昇に対して、ステンレス鋼は物的に有利である。

以上の観点から、比熱の大きいステンレス鋼は、LOCA 後半のヒートアップが早く、ジルカロイより不利である。また、熱膨張率と弾性定数の大きなステンレス鋼は、LOCA 初期において被覆管熱膨張に伴いギャップ熱伝達率が低下して蓄熱エネルギーが高くなる点でジルカロイより不利である。ただし、ジルカロイ被覆管は、冷却材側表面での酸化膜成長に伴うペレット保有エンタルピーの上昇と被覆管の機械的強度の低下、大きな金属一水反応熱が生じるため、耐食性に優れたステンレス鋼とニオブ合金が基本的に優位となる。

(d) トリチウム放出に関する検討

ステンレス鋼被覆管装荷軽水炉において、ペレット生成トリチウムの冷却材側放出量が増大する可能性がある(図 3.8)。このため、ペレット側被覆管表面への水素ゲッター材の水素保持効果を評価した。ペレット側表面に 0.01mm のニオブゲッター材を装着した 0.07mm ステンレス鋼被覆管について、10 年間炉心装荷を想定した。ペレット側から浸透するトリチウムと共に、ステンレス鋼被覆管中で生成する核変換水素に対してもニオブのゲッター材が大きな吸収効果を果たす可能性がある。ステンレス鋼中の水素濃度に対する低減効果が期待される(図 3.9)。

3.1.5 製造性・経済性

素材のコストと製管を含めた製造工程の諸因子が関係している。さらに、ライナーの有無や、その製造技術にも依存する。ジルカロイの場合、素材費や結晶学的異方性の大きい緻密六方晶に伴う金属組織制御や合金化上の制約、化学的活性等、他の材料と比較して製造技術が限定されている。これらの観点から、ニオブ合金では素材のコストが高い短所を持つが、両候補材共に総合的に見て、Zr 系合金よりも優れているといえる。

3.1.6 放射化廃棄物及び使用済み燃料の輸送安全性

原子炉の維持管理上重要となる腐食溶出による放射性クラッド生成の観点では、各材料中の不純物の Co が最も重要となる。構造材料と比較して中間製造工程のコストの高い被覆管では、ステンレス鋼の場合、Co 濃度の少ない原料選定や中間精製工程での分離等による Co 濃度の低減化が可能である。一方、母材の放射化では、ニオブ系合金が最も不利であり、耐食性の大幅な改善の可否が実用性の大きな鍵を握る。燃焼度 100GWd/t (初期濃縮度 5%) の BWR 燃料 8×8 燃料集合体を 12 体収納する輸送容器表面での放射化 γ 線による線量当量率は、ステンレス被覆材を用いるとジルカロイ被覆材に較べて、数 $\mu\text{Sv}/\text{h}$ 程度増加するが、これは FP からの線量当量率の 5 %程度である。 ^{59}Co の含有率を数十 ppm 以下に低減すれば、ステンレス被覆材を用いた場合の輸送時における放射線防護上の損失は無視できる。

現在までの知見を基にして、上記の材料間の項目別の優劣は、図 3.2 に示したとおりである。

3. 2 候補材の選定・開発及び特性評価状況

3.2.1 安定オーステナイトステンレス鋼系 Fe-Cr-Ni 新合金

1) 合金仕様の選定

Fe-Cr-Ni 系の三元合金の基本構成の中から要求仕様上最適な組成域を検討した(図 3.10)。従来のステンレス鋼被覆管の課題と炉心構造材料の IASCC の知見からの防食対策を、表 3.3、3.4 に示した。IASCC 抑制や高温水蒸気における耐食性では、25%Cr 程度の高 Cr 化が有効である。併せて、実用温度におけるオーステナイト相安定化に最適な Ni 量の選択が重要となる。照射に伴う粒界腐食抵抗性の低下機構は、通常の熱鋸敏化や低温鋸敏化と同様に、Cr 欠乏層の形成であり、照射誘起 Cr 扩散支配である(図 3.11(a), (b))。文献データから、IASCC の原因とされる照射誘起偏析(RIS) に伴う結晶粒界の Cr 濃度の減少は、照射量に対して、ほぼ 10%以内で飽和する。このことから、母材中に 25%程度の Cr 濃度があれば、RIS が生じても不働態被膜の保持に必要な 12%以上の Cr 濃度が確保されるので、IASCC が抑制出来ることになる。その傾向は Fe-Cr-Ni 系の IASCC 発生分布を評価した文献データとも対応する(図 3.11(c))。500°C以下では、オーステナイト相安定性の低下に伴い、延性低下と耐食性の低下が同時に起こる低温鋸敏化の温度域が存在する。歪時効による耐食性の低下傾向を評価した試験結果(図 3.11(b))から、高 Cr、Ni 化によりオーステナイト相安定性を高めれば、この材質変化を防止できる。後述のように、低温側における材質変化では水素-転位相互作用が重要となる。水素-転位相互作用が重要となる温度域は、より低温側であり、その温度域は純鉄の場合(図 3.11(d))とあまり変わらないと考えられる。被覆管の表面温度はそれの丁度境界温度域に当たる。

2) 試作評価試験

上記に適合した高性能素材の供給を目標として、電子ビーム溶解法(EB 溶解法)に関する試作評価試験を行った。最終的な目標は、酸素、炭素、窒素を 30ppm 以下に制御することであるが、加工熱処理(SAR 処理)の観点からスカベンジャー元素の添加が必要となるので、安価な原料を用いた溶解技術を検討した。平成 11 年度は、超高純度グレード(ULC グレード)の原料を用いた溶製試験、平成 12 年度は、SUS304L や SUS310S 等の安価な市販鋼と Cr, Ni 濃度調製用のフェロクロム、電解ニッケルを原料として、電子ビーム溶解法における不純物ガス成分(O, N, C)の推移を評価した。一次溶解はスキマー機構付きのコールドハース溶解(EB-CHR)、二次溶解は垂直ドリップ溶解(EB-VDM)である。溶製試験における不純物濃度(C, O, N, S, P)の推移をまとめて図 3.12 に示す。この結果から、溶解中にクロムの蒸発ロスがあるものの、原料の配合比率および原料電極の作製方法を適正化することにより主要成分であるクロムおよびニッケルの組成を、各々目標値である Cr : ±3%、Ni : <±3%に制御することが可能である。チタン無添加、および原料からの持込み炭素量低減に配慮して溶製試験を実施した結果から、Ti 等の不純物元素との化学的親和力の大きな金属元素が最初の原料に存在すると、電子ビーム溶解を行っても、酸素濃度は低下するが、炭素や窒素は低下しにくいことが分かった。原料の選定とスカベンジャー元素の添加時期を含めた溶解法を適切に選定すれば、高純度材を効率的に溶製することが可能である。

製管試験では、高純度材を真空二重溶解(VIM&CCIM)で溶製したものを原材料として、実際の被覆管の製造工程に上述の SAR 処理等を組込、被覆管の試作評価試験を実施した。製造

工程のフローチャートを表 3.5 に示す。製造工程では、予め熱間及び冷間の成形加工性能を板材の試験片を用いて評価し、各工程における課題の有無を評価し、また、管の矯正に必要な最終加工条件等を含めて、最適条件を選定した。写真 3.1、3.2 は、各工程における外観写真と試作した被覆管断面組織である。出来上がった被覆管に関しては、現用被覆管と同様の製品検査を実施して、現用のジルカロイや FBR 被覆管と同等以上の健全性を有することが確認できた。特に、中間製造工程として 60%以上の冷間加工や 2 段の熱処理の導入による欠陥生成や汚染が製造上の重要なポイントであったが、高純度材であることから実用面での技術的問題のないことが分かった。

3.2.2 ニオブ合金

1) 合金仕様の選定

従来の知見が希薄な耐食合金であり、高温水への使用経験がない。これは、従来の溶製技術では高純度化が困難であり、硬く脆い材料しか得られなかつたことや合金化が困難であつた事による。一方、体心立方晶金属の特長として、高融点で、熱伝導率が高く、機械的強度に優れた合金開発が可能であり、核的性質にも優れる。現時点の大きな課題は、前述のように放射化し易く、放射性クラッドの蓄積による維持管理上の問題であり、ステンレス鋼以上に高耐食性・高強度の耐食合金の開発ができれば、実用性が高まる。また、上記のステンレス鋼には、IASCC の課題があり、万が一の場合の選択肢としての開発研究の位置づけも大きい。被覆管では、金属表面温度が 400°C 以下の実用温度において、高温水側では酸化皮膜を介して励起水素があり、燃料側では核分裂トリチウムが生成している。水素化物生成を示さず熱平衡反応の水素吸収を示す金属でも、350°C 以下の低温では発熱吸蔵型の転位-水素相互作用が起り、多量の水素がトラップされる。ステンレス鋼では、核変換反応により多量の水素が発生するが、高温水や燃料界面から逃散されずに材料内に留まる可能性も大きい。そのような観点では、中低温においても水素化物を生成せずに安定に固溶できる水素濃度範囲が非常に大きいニオブ合金は、ステンレス鋼のライナー材として有用性が高い。この金属は、PCI 防止用のライナーと共に、図 3.9 に示したように、核変換反応生成水素やトリチウムのゲッタリング効果としての機能を發揮出来る可能性がある。

2) 試作評価試験

平成 11 年度は、従来の知見を基にして、高温水耐食性の改善効果が見出されており、融点も Nb に比較的近い Mo 添加の二元合金を電子ビーム溶解により溶製した。平成 12 年度は、高温水耐食性の最も優れた合金を開発する目的から、同じ結晶構造を持つ V, Cr, W 等を添加した二元合金の小規模溶解試験を実施した。主要な目的は、融点や蒸発速度が大きく異なる事から、仕込み原料組成や溶解時間や電子ビーム溶解に必要なパラメータを評価して、高純度の目的組成を持つ合金を溶製することにある。溶解試験の結果から、Nb 二元系合金での各組成に対応した融点における蒸発速度を予め考慮した合金組成を選定すれば、目標組成材を溶製出来ることが分かった（図 3.13, 3.14）。また、併せて、試験用の比較材として溶製した Zr 合金の溶製試験から、酸素、炭素、窒素の不純物の変動傾向の依存性が見出された（図 3.15）。溶解時間の短い溶解法や原料の蒸発速度を考慮した適切な真空度の管理等により、健全性上問題となる酸素や窒素を低減させた高純度 Nb 二元合金の溶製が可能なことが分かった。

3.2.3 試作材の特性評価

1) 安定オーステナイトステンレス鋼 Fe-Cr-Ni 系新合金

材料改善対策を模式的に図 3.16 に示した。表 3.6 に比較材を含めた評価試験材の一覧表を示す。超高純度化で課題となる機械的強度（引張強さ、内圧クリープ破断強度）は、SAR 処理による微細粒化により、実用温度においてジルカロイより優れていることが分かる（図 3.17、3.18）。また、25Ni の F3、35Ni の F5 等の開発材は、オーステナイト相の安定化により、中低温度域の延性低下が抑制されている。H11 年度試作材について、時効-銳敏化が生じないことを確認するために、炭化物の析出域の 600~700°C、15~1000 時間の熱時効と、オーステナイト相安定性低下により低温銳敏化を生じる 400~500°C で 15~1000 時間の歪時効を行い、ストラウス試験により、時間当たりの腐食減量を評価した。図 3.19 に示すように比較材の 316F 鋼を除いて、全ての条件で、粒界腐食が殆ど認められなかった。また、H12 年度の被覆管と同じ SAR 処理を施した試作材に、さらに 7% の冷間加工を施した歪時効材のストラウス試験を実施して、耐食性が低下しないことを確認した。図 3.20 に 650°C x 15 時間の熱時効処理と 450°C x 100 時間の歪時効処理を施した各材料の腐食減量を Ni+Cr 当量をパラメータとして示す。H12 年度材(F5TE)も H11 年度と同様良好な耐食性を有している。

また、試験後の光学顕微鏡による表面観察でも大きな変化は認められなかった。

また、熱時効処理による材料の組織変化を把握するための手段の 1 つとして、熱時効処理後の試験片の硬さ測定を実施した。硬さ試験は、ビックアース試験機を用い、負荷荷重 5kg で 15 秒間保持後測定した。H12 年度材の試験結果を図 3.21 に示す。図中には、熱時効処理前の各試験片の硬さも示してある。いずれの熱履歴においても硬さ変化が認められず、熱時効処理に伴う析出物生成等の金属組織変化を生じていないことが窺える。少なくとも、候補材に適用した高いオーステナイト相安定性を持つ合金組成、高純度化と SAR 処理による不純物の固定化等の手段により、通常の熱時効や歪時効による照射効果を模擬したコールド試験では十分な相安定性を有すると考えられる。

高温水中耐食性の評価試験では、高温蒸気中浸漬試験 (420°C、23MPa、DO=1ppm、100 時間) を実施した。これは、H11 溶製材 (25Cr-35Ni、25Cr-20Ni) において実施した腐食試験条件である。図 3.22 に、腐食增量の結果を示す。ステンレス系の材料は、いずれも表面に薄色の酸化皮膜を形成しており、良好な耐食性を示した。

図 3.23 は、高温水中の低歪速度引張試験 (SSRT) 結果である。通常のステンレス鋼では銳敏化により粒界応力腐食割れを生じて、破断伸びが低下するが、試作合金にはこの傾向が見られない。写真 3.3 は、SSRT 試験後の 316F と F5TA 材の破面である。時効処理にも拘わらず F5TA の破面には大きな相違が認められないが、316F では時効処理により粒界割れが認められた。これより求めた粒界破面率は約 20% であった。フェーズ 2 では、照射材について詳細な評価試験を実施する計画である。

2) ニオブ系合金

高融点金属のニオブは、溶融ウランに 900°C で 6 週間浸漬しても拡散の形跡を示さないほどウランとの反応性が低く、水素に対する溶解度がステンレス鋼に比べて大きく、また、耐照射性に優れた体心立方晶を持つ等の長所が多く、ステンレス鋼とも金属間化合物の形成能が低い等の多く長所があり、PCI と水素のゲッター効果を兼ね備えた被覆管用ライナー材と

して有用なことが分かってきた。そこで、金属ニオブの機械的強度や高温水に対する耐食性向上の観点から、高純度化及び適切な合金元素添加による二元合金の試作評価を H11 年度より実施している。今年度溶製したニオブ系合金の特性を高温水中の耐食性、組織、硬さ（加工性、強度特性の目安として）の観点から評価した。用いた材料は、前節で述べた Nb-10W、Nb-35V、Nb-30Cr、Nb-70Cr、Nb-15W、Nb-15V の 6 種類のニオブ合金である。試作材の耐食性を、420°C、23MPa、DO=1ppm の高温水中で 100 時間の浸漬試験により比較評価した。図 3.24 に、腐食試験結果を H11 年度の試作材 (Nb、Nb-5W、Nb-10Mo) とともに示す。Nb-W 系合金は、試験片表面に白色の腐食生成物の、それらが剥離してオートクレーブの底に落ちていた。そのため、Nb-15W では腐食により重量減少を示した。他の合金系は、良好な耐食性を示した。添加元素量、データのはらつきはあるが、添加元素により耐食性の向上が認められる。その効果は、V>Cr>Mo の順で大きくなつた。なお、W 系以外の表面は着色しており、酸化皮膜が形成されていたが、非常に薄いものと考えられる。皮膜特性に関しては、今後解析を行う予定であるが、前年度の結果よりニオブ酸化物と考えられる。

硬さ試験の結果を図 3.25 に示す。硬さ試験は、ビッカース硬度計により負荷荷重 10kg、保持時間 15 秒の条件で行った。添加元素により、硬さの増加（強度増加）が確認でき、硬さを増加させる効果は、V>W>Cr, Mo の順であった。Cr と Mo については添加元素量が違うので同程度の効果と思われる。なお、Nb-Cr 系合金では、硬さ試験後の圧痕の観察で圧痕回りにクラックが発生した。加工性の問題も考慮すると、Nb-Cr 系合金は問題がある。

以上の結果より、Nb-V、Nb-Mo 系合金がライナー材として有望なものと判断される。

3) Zr 系合金比較材

ジルコニウムの腐食に及ぼす酸素の効果を調べるために、Zr-560appmO、Zr-1000appmO、Zr-1100appmO の 3 種類の試料を作製した。他の材料と同様に、高温水中の腐食特性を調べるため腐食試験 (420°C、23MPa、DO=1ppm、100 時間) を実施した。図 3.26 に、腐食增量を示す。比較のため、Zry-2、Zry-4 の値も示した。腐食增量は 3 種類ともジルカロイに比べ 2 枠以上大きかった。今回の結果からは、腐食量に対する酸素量依存性は認められなかった。表面には、剥離しやすい白色の酸化皮膜が形成されていた。今までに報告されている傾向と同様に、ビッカース硬さは酸素量とともに増加した。また、Nb 添加効果を確認するために、Zr-1Nb、Zr-2.5Nb、Zr-5Nb、Zr-7.5Nb、Zr-10Nb、Zr-15Nb の 6 種類の Zr-Nb 系合金を作製した。ビッカース硬さは、10%Nb 添加までは Nb 量とともに増大した。

4) 耐照射性

被覆管は、炉心において強い放射線環境下に長期間置かれるため、中性子による原子のはじき出し損傷や核変換反応によって生じる水素、ヘリウム、さらには γ 線による損傷を受けるばかりではなく、冷却水の放射線分解によって生じる水素や酸素による損傷も受ける。将来的には軽水炉燃料の目標燃焼度が現在の約 2 倍に相当する 100GWd/t まで使用することが予想される超高燃焼度用の被覆管では、このような損傷が被覆管材料特性に大きな影響は及ぼすことが予想される。ステンレス鋼被覆管において現在大きな課題となっている IASCC 感受性については、十分な評価が必要である。先ず、イオン照射実験により、開発したステン

レス鋼の耐照射性を調べた。

実験材は、IASCC 発生の要因の一つである不純物元素の C や P の含有量を電子ビーム溶解法により低く抑え、結晶粒界での照射誘起偏析による Cr 低下を視野に入れた高 Cr 改良ステンレス鋼 F3TA (25Cr-23Ni-Fe) である。また、比較材として 316F 鋼 (17Cr-14Ni-2Mo-Fe) を用いた（表 3.6）。イオン照射試験用試料は、照射面が圧延方向と平行になるように切り出した、直径 3mm、厚さ 0.2mm の薄肉円板（TEM 試料形状）である。試料は切り出し後、 $3\text{ }\mu\text{m}$ の研磨剤により照射面をバフ研磨した後、研磨による表面加工層を除去するために電解研磨仕上げを施した。イオン照射試験は、原子のはじき出し損傷、ヘリウムおよび水素の同時照射効果を調べるために、Ni イオン、ヘリウムイオンおよび水素イオンを同時に照射するトリプルビーム照射を行った。照射は TIARA にある加速器を利用し、はじき出し損傷を与えるためにタンデム加速器を用いて Ni³⁺イオン、核変換反応により生成する水素およびヘリウムを模擬するためにイオン注入装置およびシングルエンドを用いて水素イオンおよびヘリウムイオンの計 3 種のイオンを同時に照射した。照射に用いたイオンのエネルギーはそれぞれ 12MeV、380keV および 1.2MeV である。照射温度は 300°C である。照射試料における水素イオンおよびヘリウムイオンの注入領域は Ni³⁺によるはじき出し損傷領域に比べ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ と非常に狭いので、注入領域を広げるためにディグレーダーを介して注入した。表 3.7 に照射条件を示す。超高燃焼被覆管におけるはじき出し損傷量は、計算によれば約 50dpa となる。F3TA において、はじき出し損傷量は小さいが、H/dpa および He/dpa はそれぞれ 10~20 および 1~2 となり、本イオン照射条件とほぼ一致する。

写真 3.4 および写真 3.5 に、それぞれ 316F および F3TA で観察されたイオン照射前の微細組織を示した。F3TA における微細組織の特徴は低密度の転位網と部分的に観察される双晶である。また、F3TA においては粒内に細かい析出物（数十~200nm）が均一に分布した結晶粒が点在し、結晶粒は非常に小さい ($\text{sub }\mu\text{m}$ ~数十 μm) ことが特徴である。次に写真 3.6 にトリプルビーム照射した 316F と F3TA で観察された照射損傷組織の入射面からの深さ分布を示した。イオンの入射方向はこれらの写真の左側である。両方の試料において 12MeVNi イオンの飛程に相当する入射面から約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の深さまで Ni イオンによるはじき出し損傷組織が認められる（白い細かい点）。入射面からの深さが $2\text{ }\mu\text{m}$ よりも深い領域は 12MeVNi イオンの飛程を超えた領域であり、照射による損傷は観察されない。F3TA で観察される黒く見える島状のものは、方位解析により観察結晶粒とは方位の異なる結晶粒であることが確認された。両図において入射面からの深さが約 1.0~1.5 μm の範囲が水素およびヘリウムが同時に注入された領域における照射損傷組織をより詳細に観察した結果を写真 3.7 に示した。316F ではブラックドット（小さな黒い点）、八面体空洞や大きなフランクループ（矢印の部分）などの損傷組織が観察された。F3TA でもブラックドットや小さな転位ループは観察されるが、316F で観察されたような大きなフランクループは認められなかった。このことは F3TA では小さな照射欠陥が生成するが、その成長が抑えられていることを示している。すなわちトリプルビーム照射条件下においては F3TA は 316F に比べて照射損傷に対する抵抗性が大きいことが分かった。F3TA においては照射により生成した転位ループの成長が抑制されること、結晶粒界への Cr などの溶質原子が照射誘起偏析しにくいことを示唆しており、照射誘起応力腐食割れに対する感受性が小さくなっていることが期待できる。また、キャビティはどちら

の試料にも観察されなかった。これは、照射温度の低いことが原因と考えられる。

3. 3 今後の検討課題

Fe-Cr-Ni 系新合金には、今までの知見を基にして平均燃焼度 100GWd/t 迄の想定される課題に対応した材料対策を総合的に講じており、前述のように、これまでの基礎評価結果でも、その改良効果を十分に持つことが確認されてきている。コールドの模擬試験では、照射効果を模擬した歪時効を与えても低温鋭敏化に伴う耐食性の低下が生じず、JIS 規格のヒューアイやコリオ等の腐食試験や低速速度引張試験(SSRT)でも、粒界腐食、寿命低下や粒界腐食割れの発生が見られない。イオン照射試験からも、材質変化が非常に生じにくいことや照射効果が生じにくいことを確認している。今後は、被覆管特有の耐久性支配因子の基礎的解明を進めながら、被覆管相当の模擬条件における開発材の成立性を、中性子照射試験を含めて段階的に評価することが必要である。図 3.27 は、ステンレス鋼に関して、100GWd/t クラスの超高燃焼度化に係わる課題を燃焼度との推移関係として、材料対策を模式的に示したものである。このような観点から、今後のフェーズ 2 以降の試験計画では、図 3.28 に示すように、中性子照射試験を中心として、環境適応性の基礎評価データの蓄積を図り実炉を用いたフェーズ 3 の基礎工学試験に必要な基盤データを整備する計画である。

表 3.1 主要な耐食合金の材料特性の比較

材料	高温水耐食性	耐照射性	PCI 抵抗性	LOCA 抵抗性
ジルコニウム合金	○**	○	ライ-(Zr)	△
ステンレス鋼	◎*	◎	ライ-(Nb,Ti,Cu)	○
ニッケル基合金	◎**	◎	ライ-(Nb,Ti,Cu)	○
チタン合金	○**	○	◎	△
バナジウム合金	△	◎	○	△
ニオブ合金	○	◎	○	○

*IASCC **水素化物脆化

優性○ > ◎ > △ 劣性

新素材に関しては、被覆管の実使用経験がないので、PCI ライナーの必要性自体の検討が必要。

表 3.2 主要候補材料の被覆管条件での照射効果の違い
(ABWR 及び HCPWR を想定した数値解析)

材料	照射効果(100GWd/TU,最大濃縮度.20% PuO ₂ ,:ポイド比: 0.40.70 %)		
	弾き出し損傷量 dpa ABWR(HC-PWR)	核変換反応生成 He, appm ABWR(HC-PWR)	核変換反応生成 H, appm ABWR(HC-PWR)
ジルカロイ-2	52.7(MOX) 81.6(UO ₂)	1.3(MOX) 1.5(UO ₂)	11(MOX) 13(UO ₂)
ステンレス鋼 (25Cr- 35Ni- 2.5Mo)	48 - 50 (107 - 112)	59 - 128 (105 - 228)	593 - 1162 (1045 - 2022)
ニオブ合金 (0-10%Mo-Nb)	52 - 54 (120 - 123)	1.2 - 1.4 (2.0 - 2.3)	9 - 12 (16 - 19)

* 中性子毒物無添加想定、中性子スペクトル；LANL,MCNP、核反応；ANL,SPECTER)、熱流動解析；RELAP5/MOD2 を使用。

Zircaloy-2 のみ ABWR の MOX と UO₂ の場合を比較、ステンレス鋼及びニオブ合金は ABWR と HC-PWR (())内) の比較。

MOX と UO₂ では同一燃焼度を得る上での弾き出し損傷量が異なる。UO₂ では余剰反応度大である影響が大きい。

中性子スペクトルの硬い HC-PWR では、同一燃焼度の ABWR と比較して弾出し損傷及び核変換反応生成物共に約 2 倍。

表 3.3 過去のステンレス鋼被覆管における課題の概略

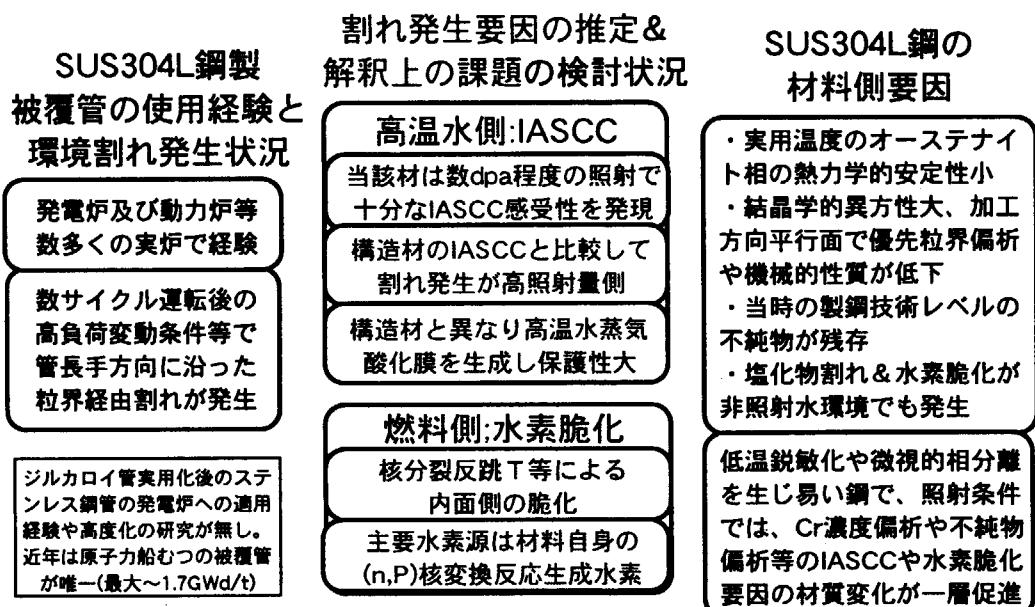


表 3.4 ステンレス鋼候補材で考慮している防食材料対策

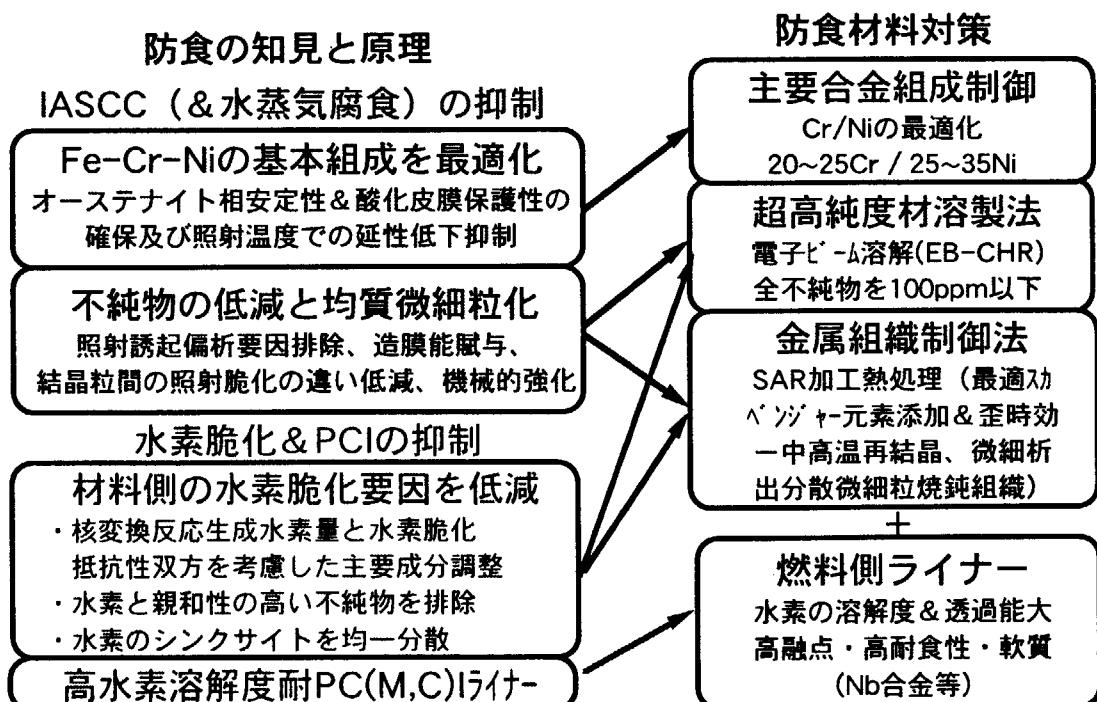


表 3.5 高純度ステンレス鋼被覆管試作要領（被覆管製造工程）

目標寸法：外径11.30×肉厚0.40×長さ1,000mm

工程	製造要領
素管サイズ	外径18.0×肉厚3.0×長さ350mm
洗浄	脱脂→水洗→酸洗→水洗→中和→水洗→内面ブラシ洗净→乾燥
1回目冷間圧延	外径14.0×内径11.4×肉厚1.3×長さ940mm：加工率63% 3ロール圧延
脱脂	
内外面研磨	
光輝焼鈍	1100°C × 2min；2本通し 水素雰囲気連続炉
ロール矯正	
2回目冷間圧延	外径11.9×内径10.9×肉厚0.5×長さ2550mm：加工率65% 3ロール圧延
切断	2500mmに切り揃え
脱脂	
内外面研磨	
SAR処理	析出処理：600°C × 15h 再結晶処理：775°C × 10h 真空熱処理炉
ロール矯正	
湿式研磨	外径0.07mm研磨
脱脂	
口付け	
研磨	
最終引抜加工	外径11.4×内径10.5×肉厚0.45×長さ2580mm：加工率7%
口切り	
脱脂	
ロール矯正	
湿式研磨	外径0.10mm研磨
定尺切断	
最終洗浄	
製品検査	寸法検査：外径、肉厚、長さ、外観目視検査 超音波探傷(UT)検査： 標準欠陥深さ0.04mm、幅0.3mm、長さ10mm以下

表 3.6 試作評価試験に用いた試験材の合金組成

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	O
Type304	0.047	0.54	0.78	0.024	0.003	18.52	9.08		0.034	<0.001
Type316F	0.038	0.04	0.23	0.003	0.002	16.8	14.0	2.3	0.0011	
F3	0.0012	0.08	0.02	0.002	0.0025	16.8	25.1	2.19	0.0066	
F5	0.0016	0.038	0.016	0.002	0.0008	17.7	35.1	2.26	0.0022	
F3TA(H11)	0.011	0.26	0.02	<0.001	0.001	24.42	22.60	0.01	0.0036	0.0004
F5TA(H11)	0.006	0.26	0.02	<0.001	0.002	25.05	35.95	<0.01	0.0040	0.0006
F5TE(H12)	0.0013	0.005	0.001	0.001	0.0009	24.55	34.99		0.0014	0.0011
	C	Zr	Nb	Fe	Sn	Cr	Ni		N	O
Zircaloy-2		bal.		0.18	1.33	0.10	0.07		0.0037	0.12
Zircaloy-4	0.1	bal.		0.2	1.44	0.1	0.0028			0.103
Zr-O(A)	0.003	bal.							0.023	0.056
Zr-O(B)	0.002	bal.							0.054	0.1
Zr-O(C)	0.003	bal.							0.088	0.11
Zr-1Nb	0.003	bal.	1.3						0.011	0.057
Zr-2.5Nb	0.002	bal.	2.6						0.045	0.09
Zr-5Nb	0.003	bal.	4.5						0.05	0.1
Zr-7.5Nb	0.002	bal.	6.4						0.037	0.088
Zr-10Nb	0.004	bal.	9.5						0.024	0.071
Zr-15Nb	0.003	bal.	14.5						0.075	0.12
	C	Nb	W	V	Cr	Ni	Mo		N	O
Nb	<0.001	bal.	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		0.003	0.006
Nb-5W	<0.001	bal.	5.2						0.003	<0.001
Nb-10W	0.0025	bal.	9.9						0.0019	0.0335
Nb-15W	0.001	bal.	15.2						0.0011	0.0125
Nb-10Mo	0.0005	bal.					9.53	<0.001	0.001	
Nb-15V	0.002	bal.		14.4					0.004	0.019
Nb-35V	0.0025	bal.		34.4					0.0425	0.093
Nb-30Cr	0.001	bal.							0.11	0.185
Nb-70Cr	0.0015	bal.							0.105	0.16

表 3.7 イオン照射試験材の照射条件

注入位置 (μm)	はじき出し損傷量 (dpa)	He注入量 (at.ppm)	H注入量 (at.ppm)	He/dpa	H/dpa
1.0~1.5	10~18	28	160	1~3	9~16

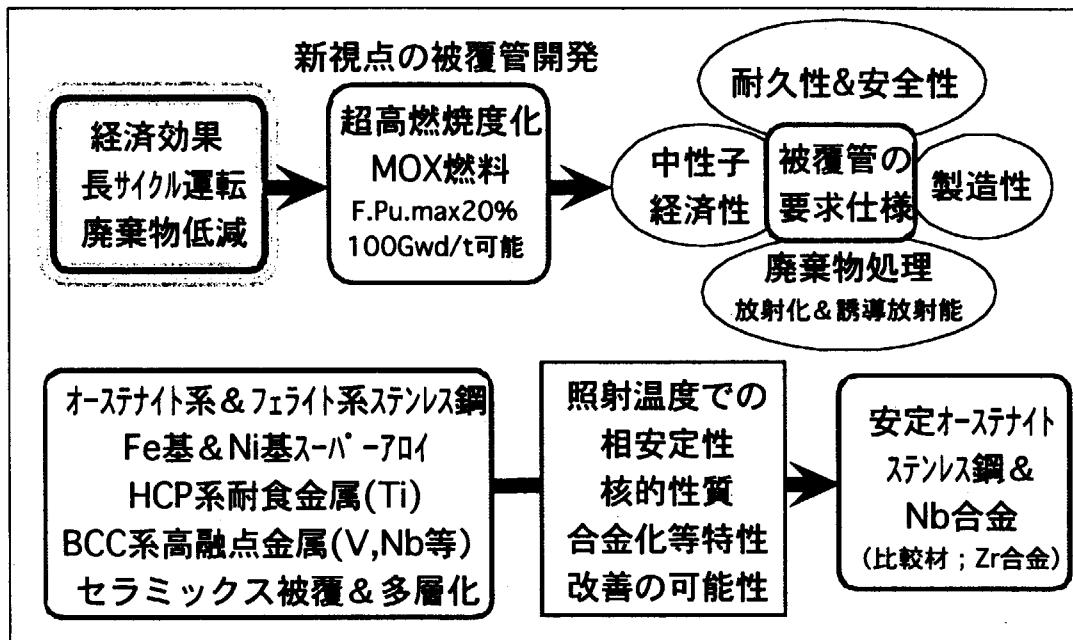
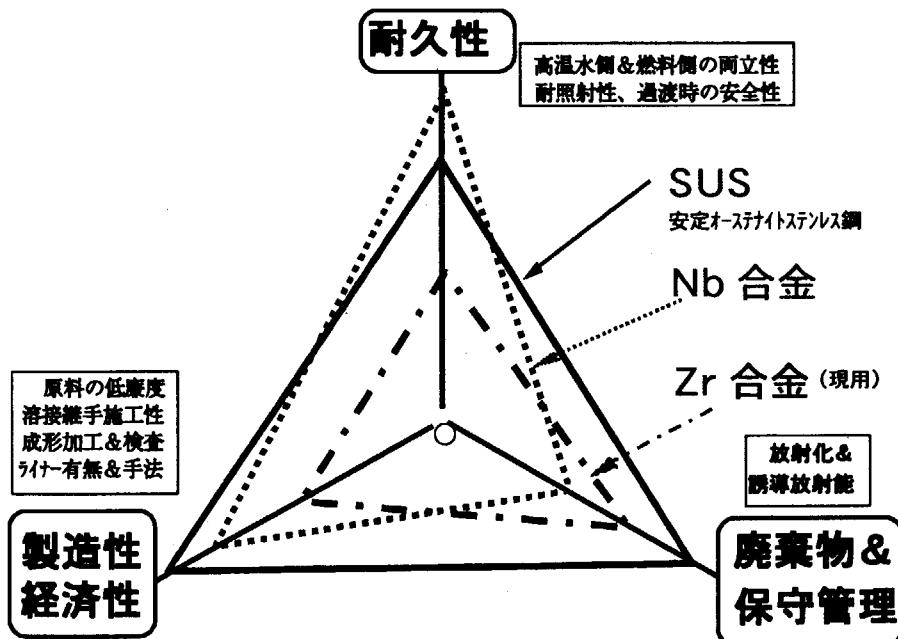


図 3.1 超高燃焼度化に係わる諸要因と候補材料の選定条件

図 3.2 候補材料間の特性の違いの比較図。
ステンレス鋼 (SUS) が総合的に有利

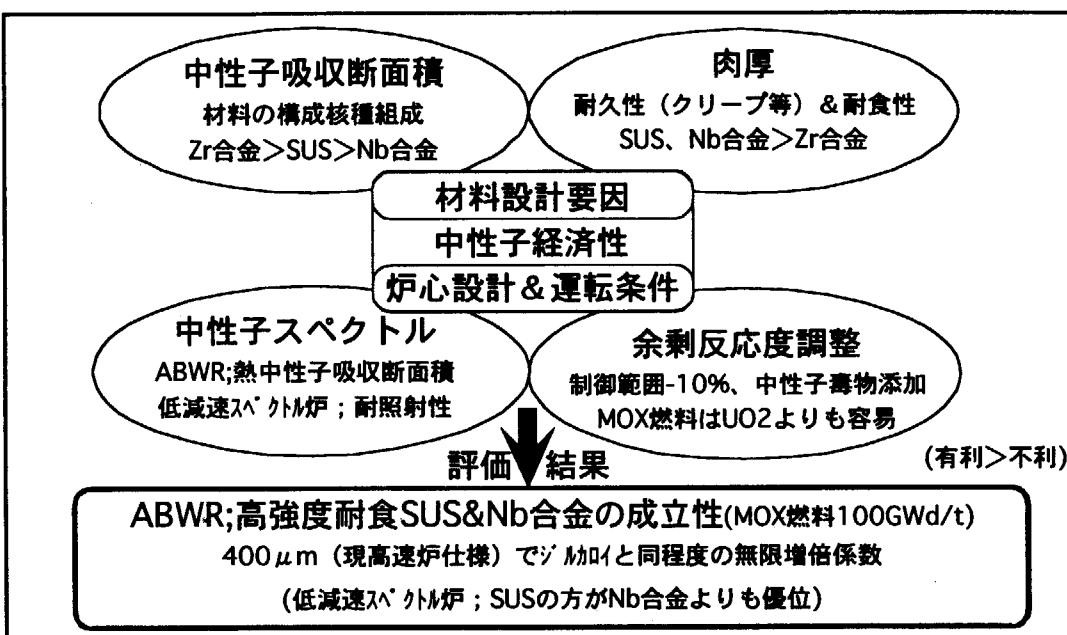


図 3.3 中性子経済性に係わる諸要因

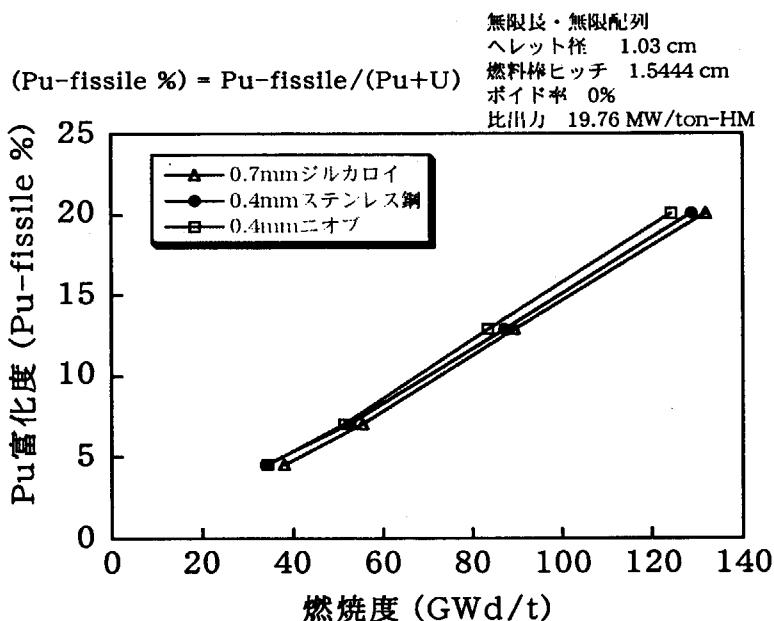


図 3.4 無限増倍係数 1.0 以上を満足する MOX 燃料中の Pu 富化度と燃焼度の関係
(中性子経済性の観点からの候補材の比較)

同一強度が達成できる肉厚で比較するとジルカロイと高強度のステンレス鋼やニオブ合金との優位差は小

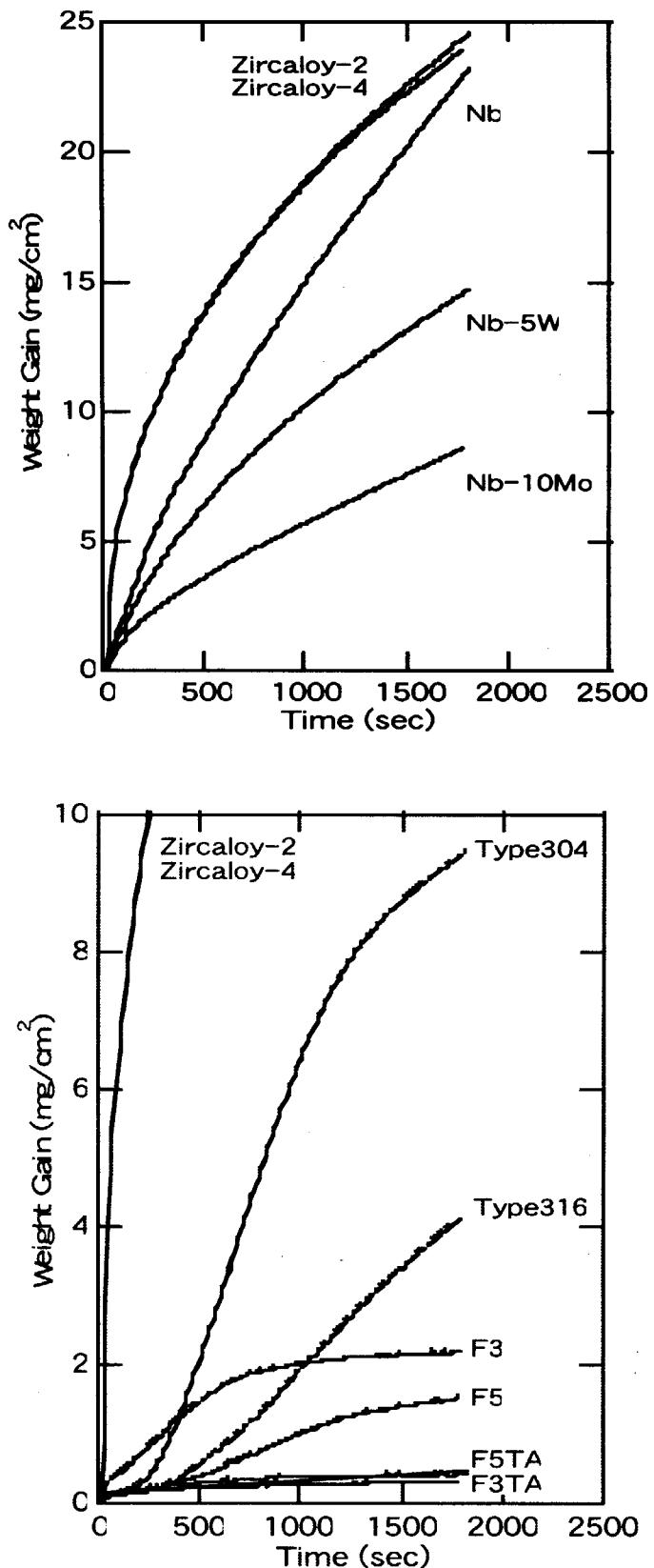


図3.5 LOCAを模擬した水蒸気中 1200°Cでの腐食試験結果

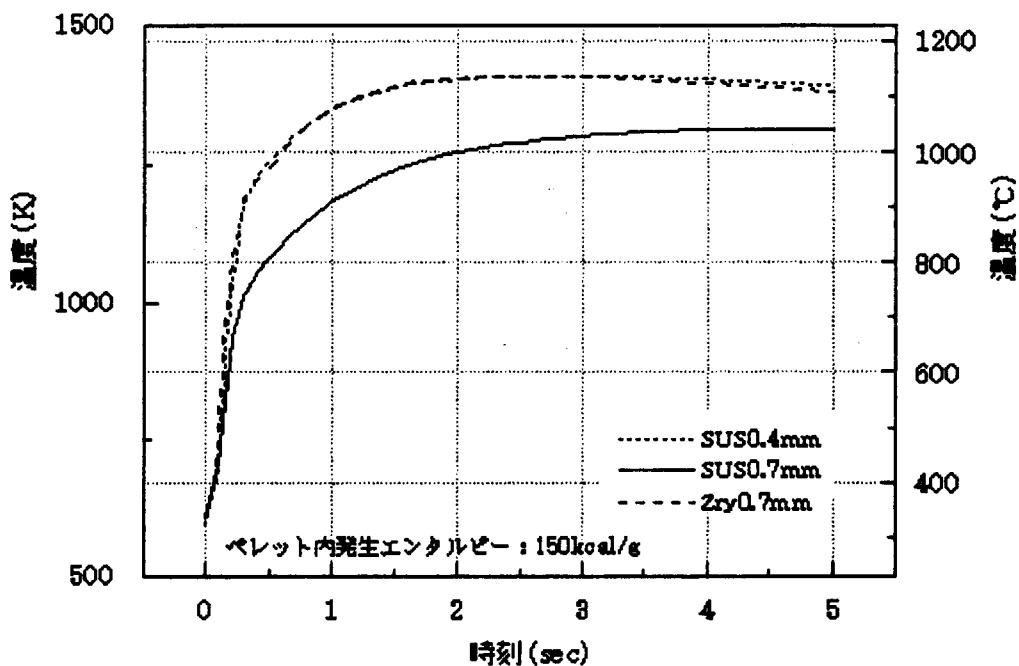


図 3.6 RIA 時の被覆管内表面温度の被覆管材料及び被覆管肉厚依存性

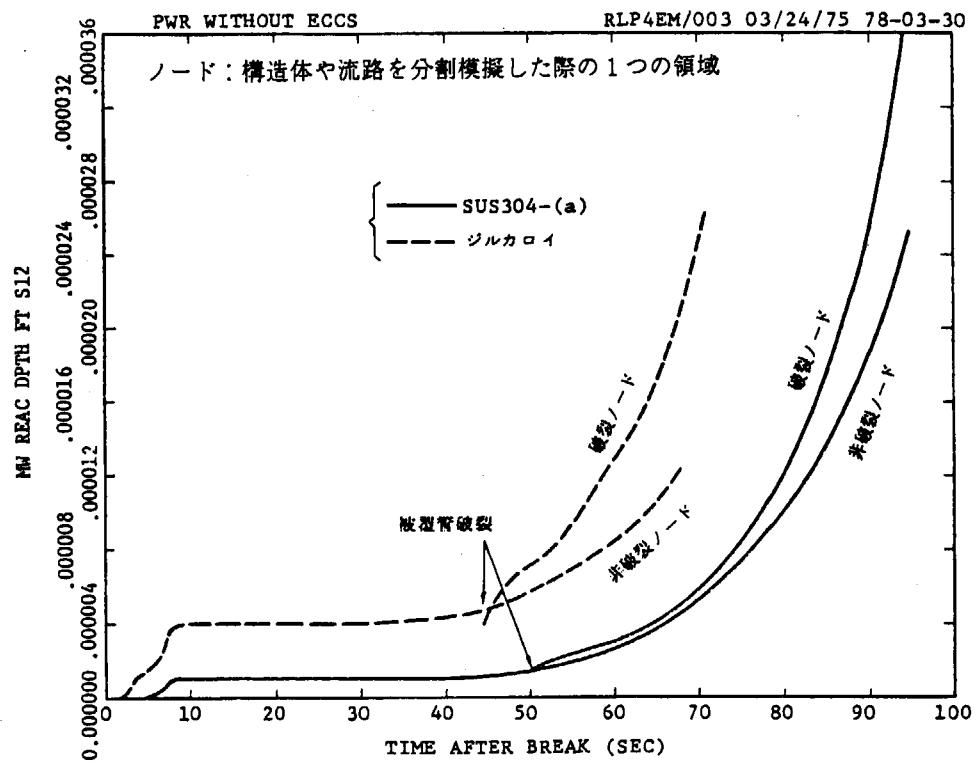


図 3.7 LOCA 時の酸化膜形成の被覆管材料依存性

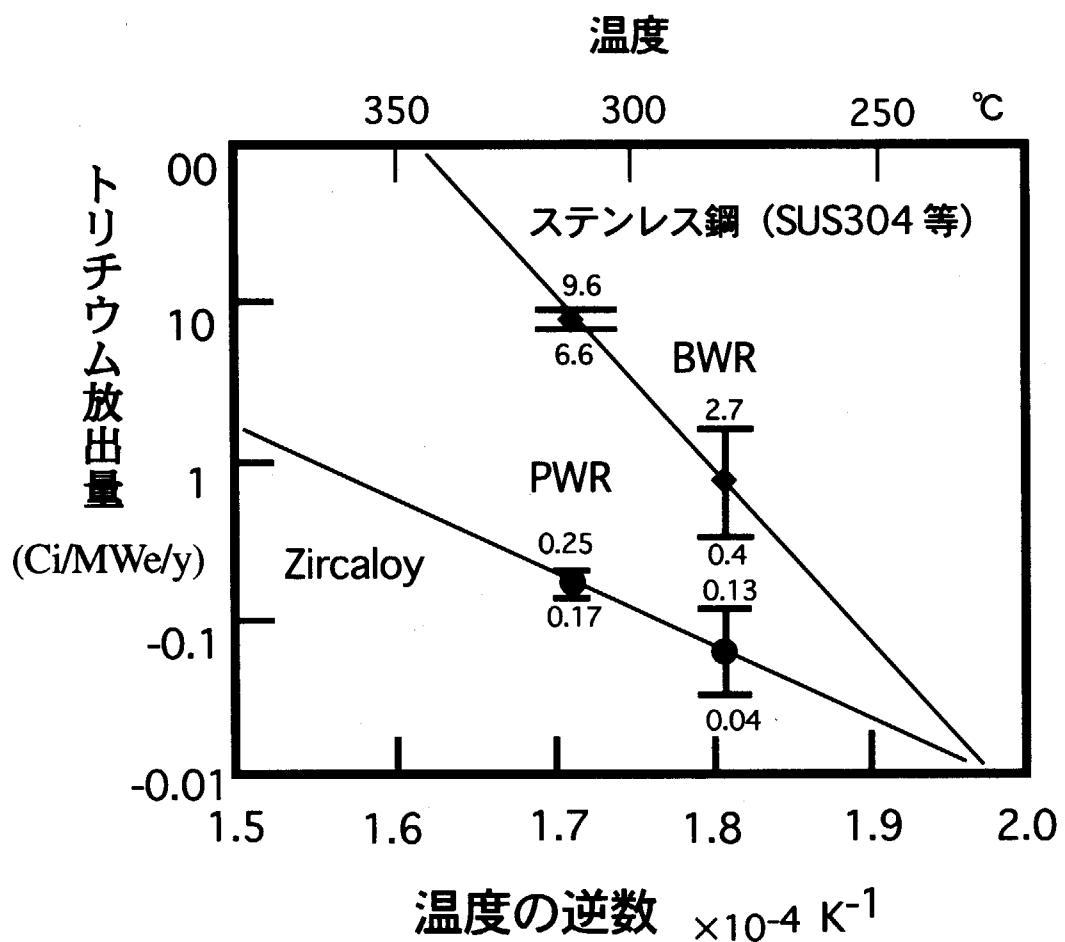


図3.8 ステンレス鋼、ジルカロイ被覆管装苛軽水炉におけるトリチウム放出量

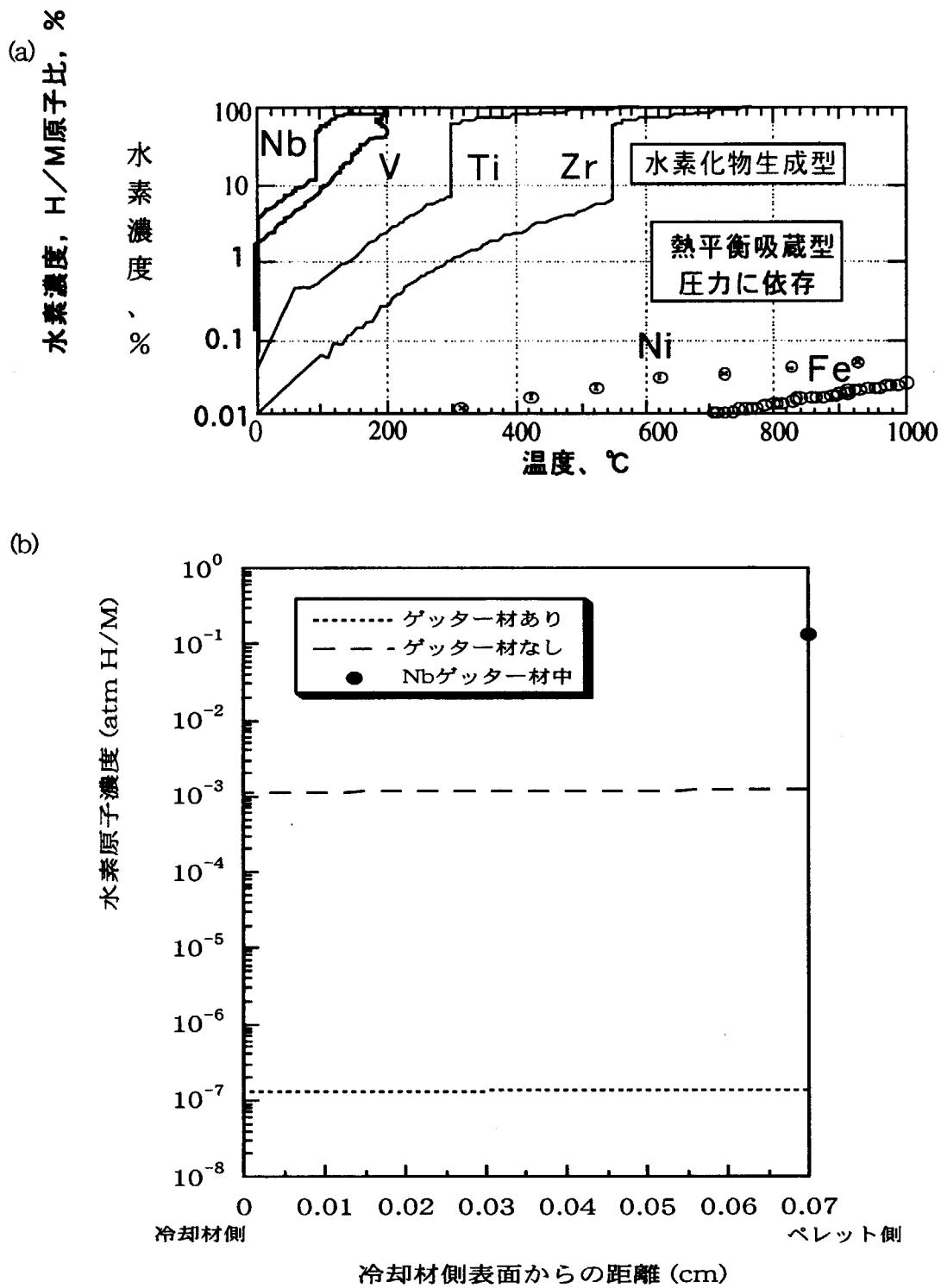


図 3.9 Nb のゲッターの有無によるステンレス被覆管中の水素吸蔵量の違い
10 μm の Nb のバリアーにより十分なゲッター効果が得られる。

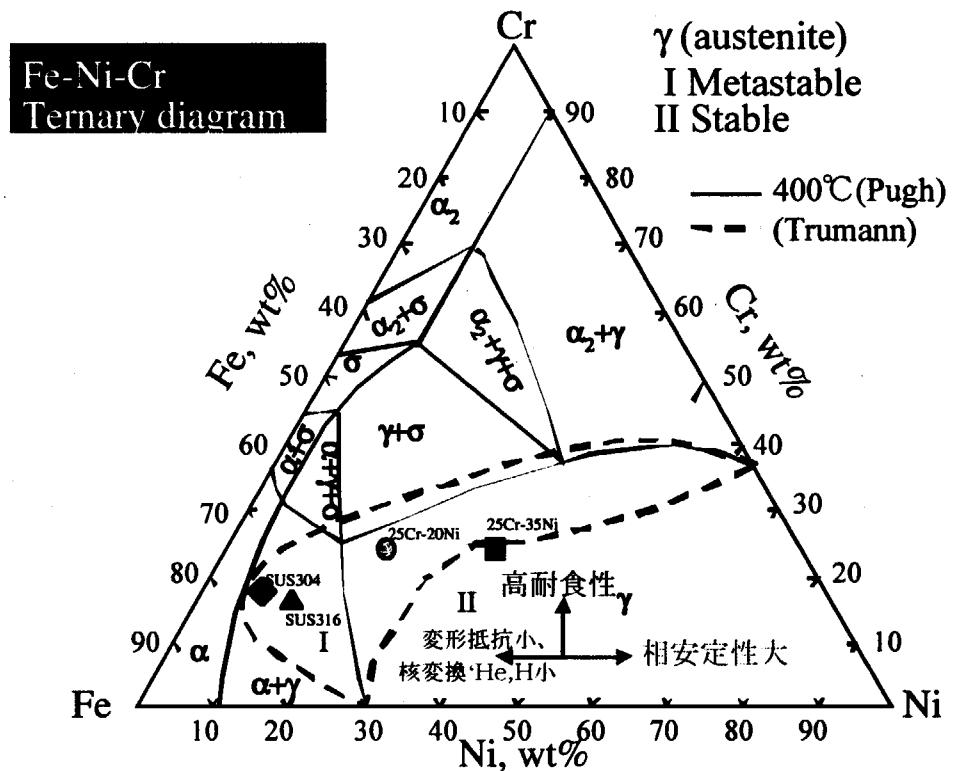
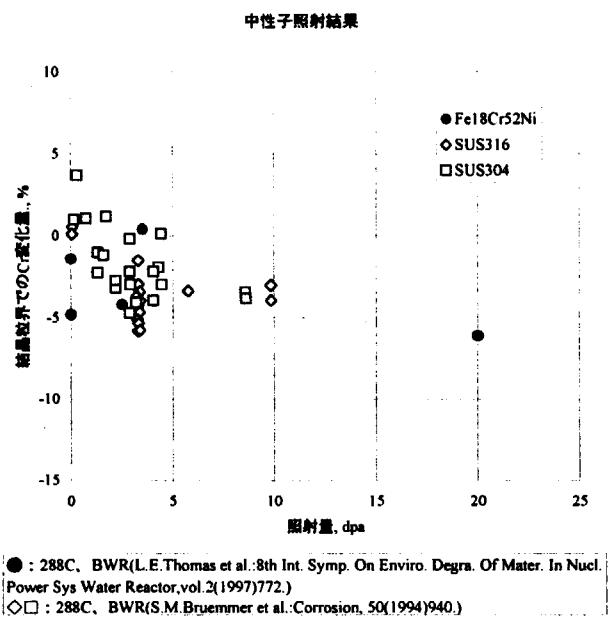


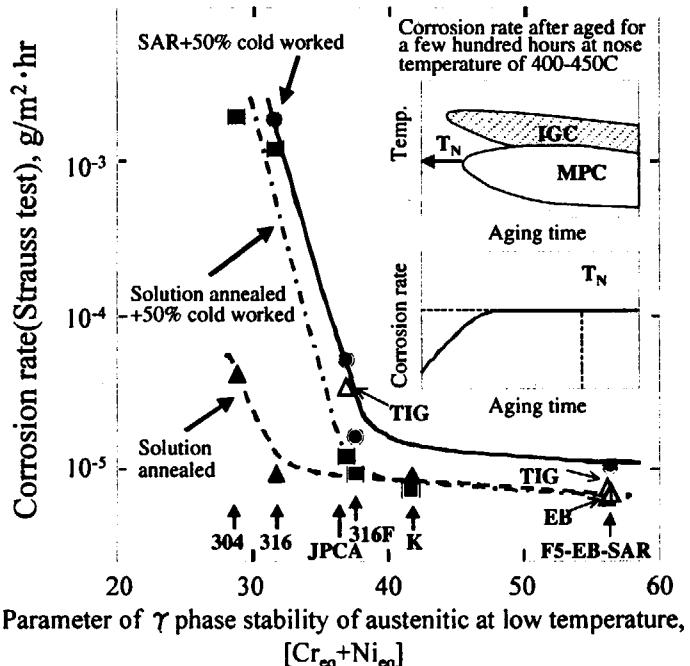
図 3.10 Fe-Cr-Ni 三元系合金における最適組成の支配因子

(a)



ステンレス鋼の中性子照射材に見られる結晶粒界の Cr 濃度低下傾向の照射量依存性（文献データ）。結晶粒界 Cr の欠乏度は数 dpa 程度で 10%以内の値に収斂する。

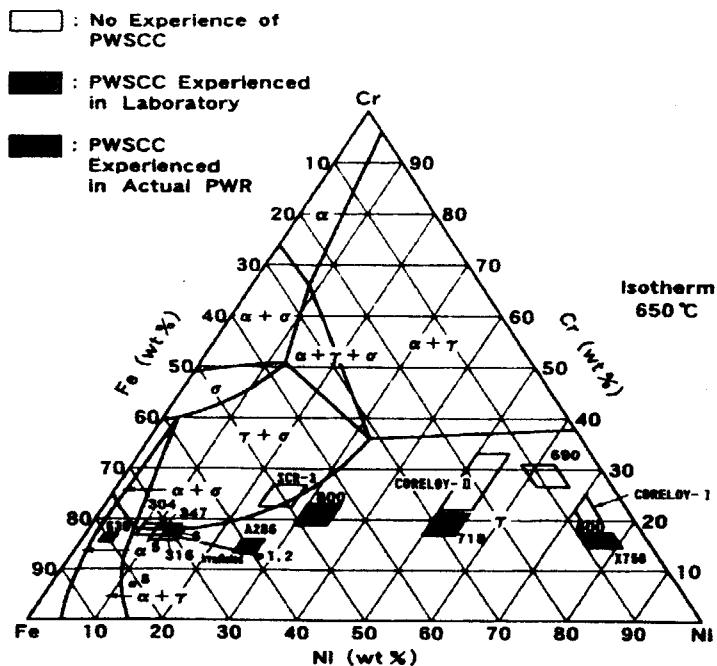
(b)



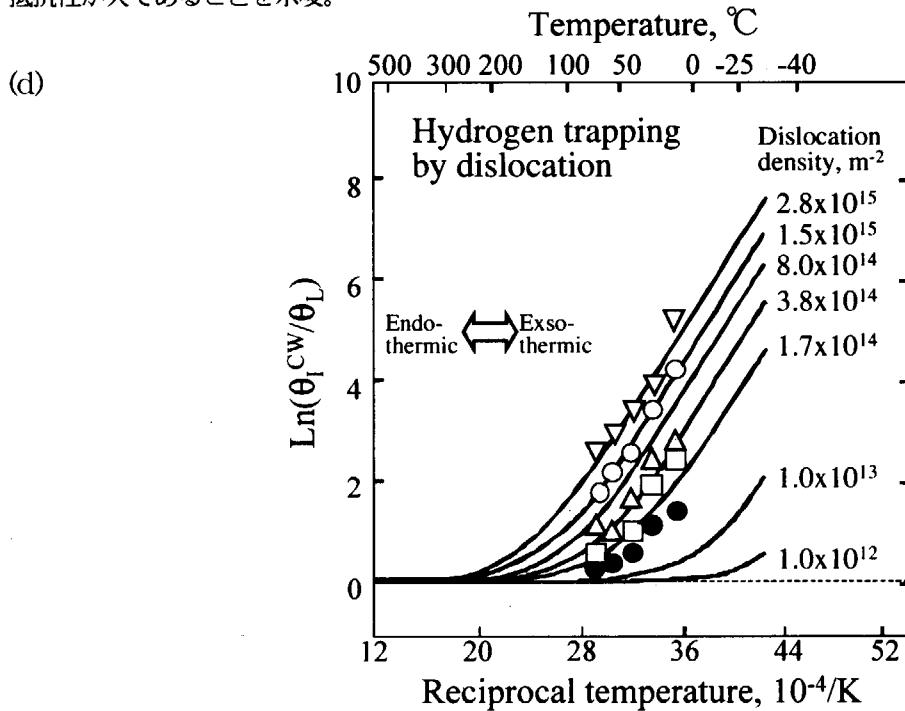
ステンレス鋼の低温鋭敏化に伴う耐食性の低下傾向とオーステナイト相安定性の指標である Cr 当量 + Ni 当量の関係。指標の値が F5 のように 50 以上あれば低温鋭敏化(MPC)が起こらない。

図 3.11 ステンレス鋼の IASCC に関する諸要因 (1)

(c)



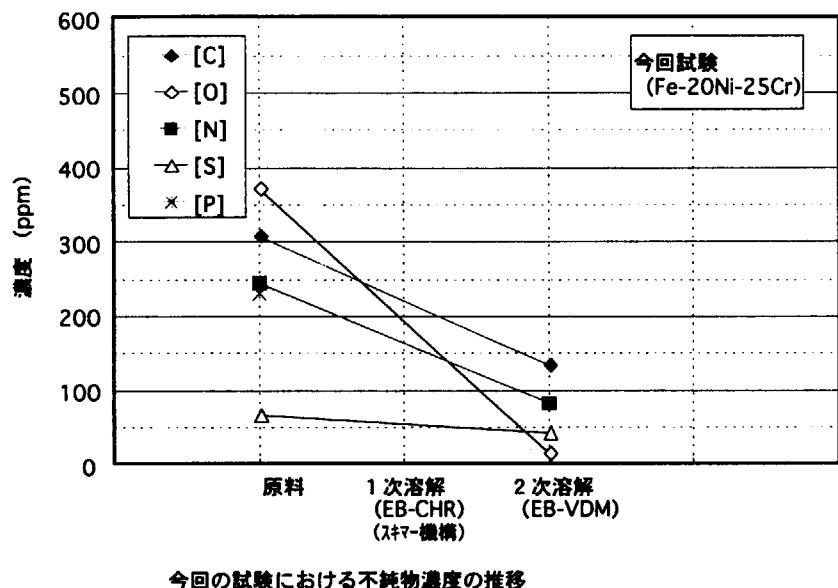
(文献データ;米沢ほか;環境と材料、49(2000)437)。Fe-Cr-Ni三元系合金におけるPWSCCの発生領域と割れ感受性の低い領域の関係。オーステナイト γ 相が安定でCr濃度の高い合金の環境割れ抵抗性が大であることを示唆。



純鉄に見られる低温での水素-転位相互作用の発熱反応に伴う常圧平衡水素濃度の増大例。完全結晶に対して加工材では転位密度に依存して水素の溶解度が増大(縦軸は完全結晶に対する加工材の水素濃度の相対比)。水素脆性は吸蔵水素濃度と相互作用の大きさに依存。

図3.11 ステンレス鋼のLASCCに関する諸要因(2)

(a)



(b)

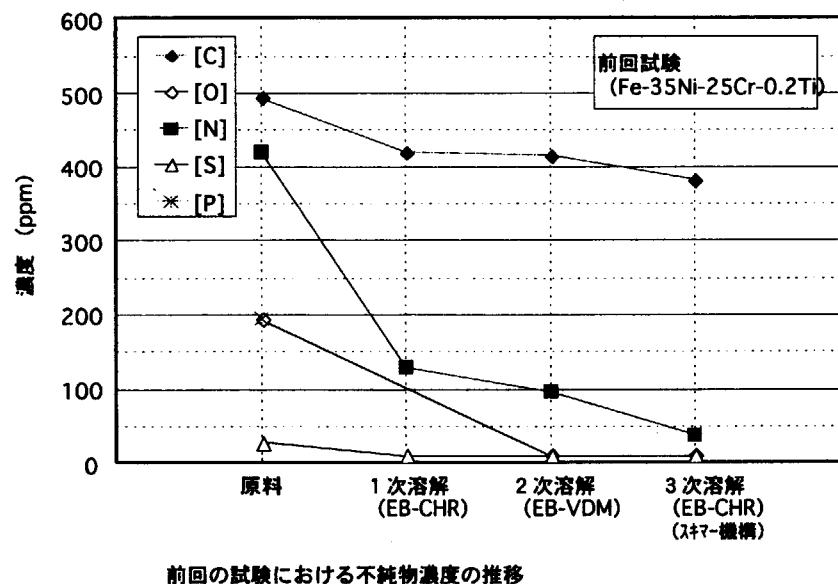


図 3.12 溶製試験における不純物濃度 (C, O, N, S, P) の推移

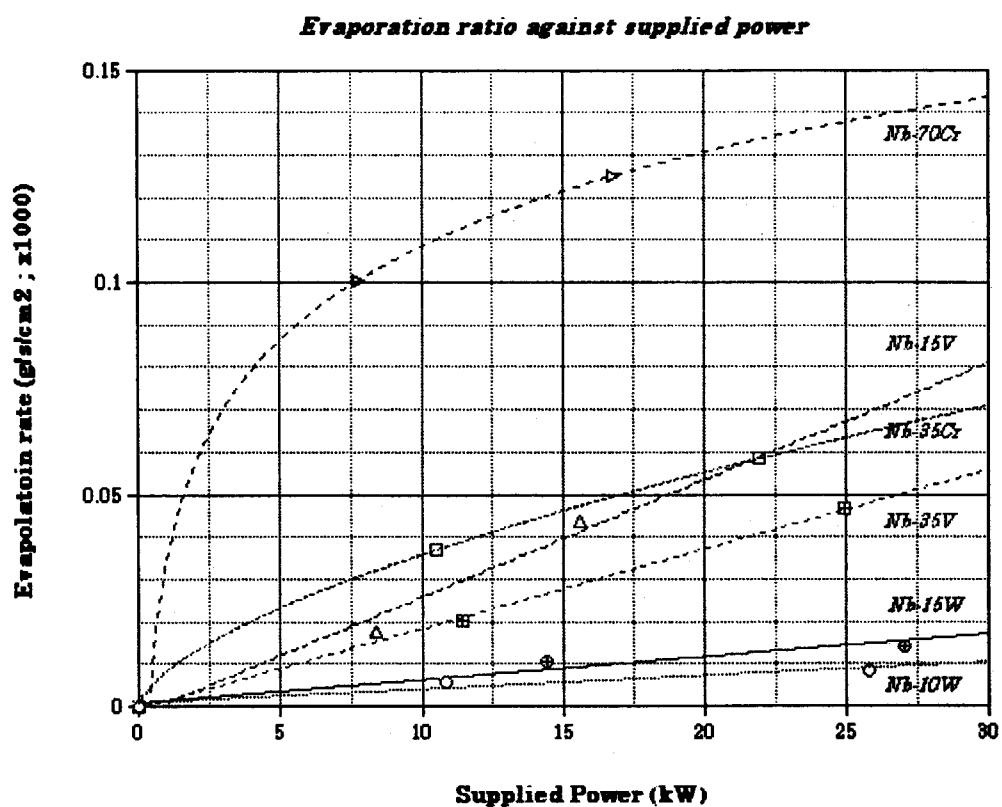
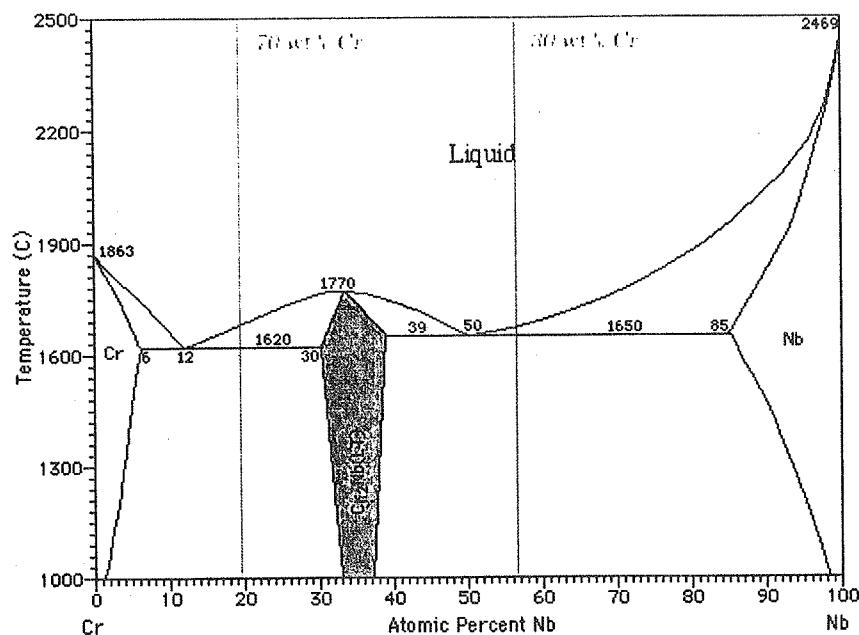


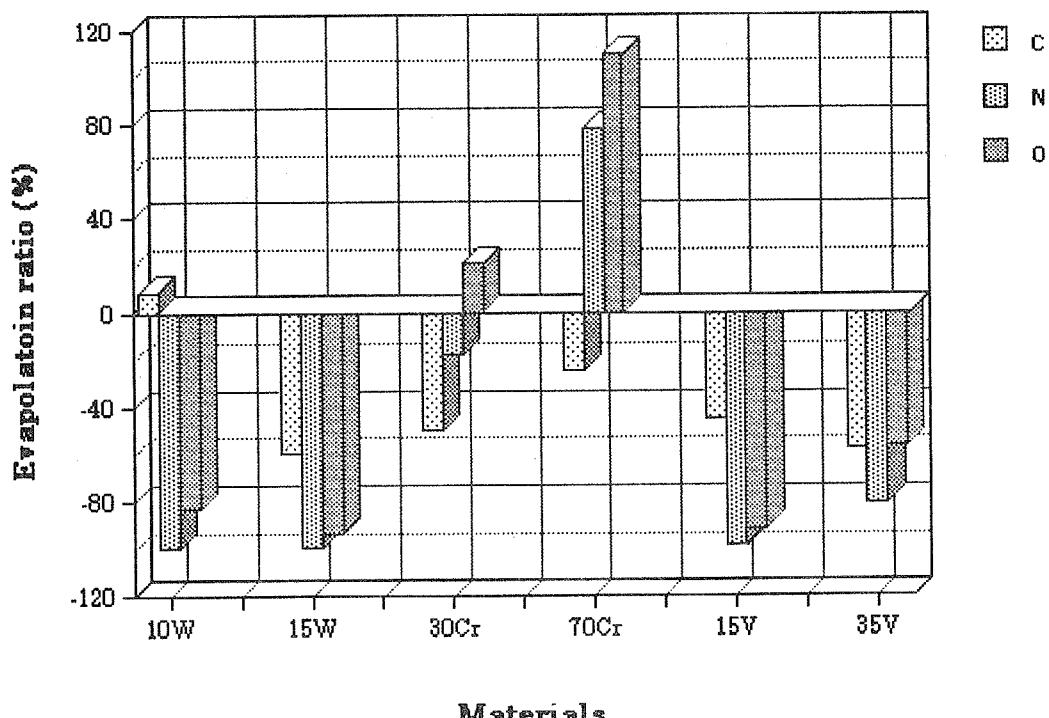
図 3.13 電子ビーム入力に対する Nb 系合金の蒸発速度

(a)



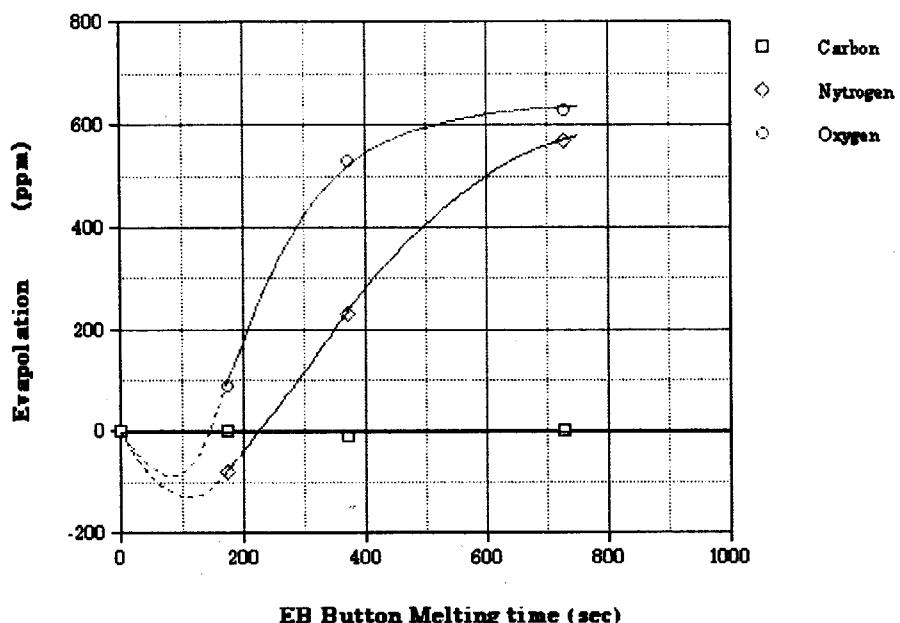
(b)

*Evaporation analysis for Nb-M binary system alloys
after EB Button melting*



Materials

図 3.14 (a)Nb-Cr二元系状態図と(b)EBボタン溶解後のNb二元系合金中の不純物(C,N,O)の蒸発率

Evaporation ratio against melting time

(a)

(b)

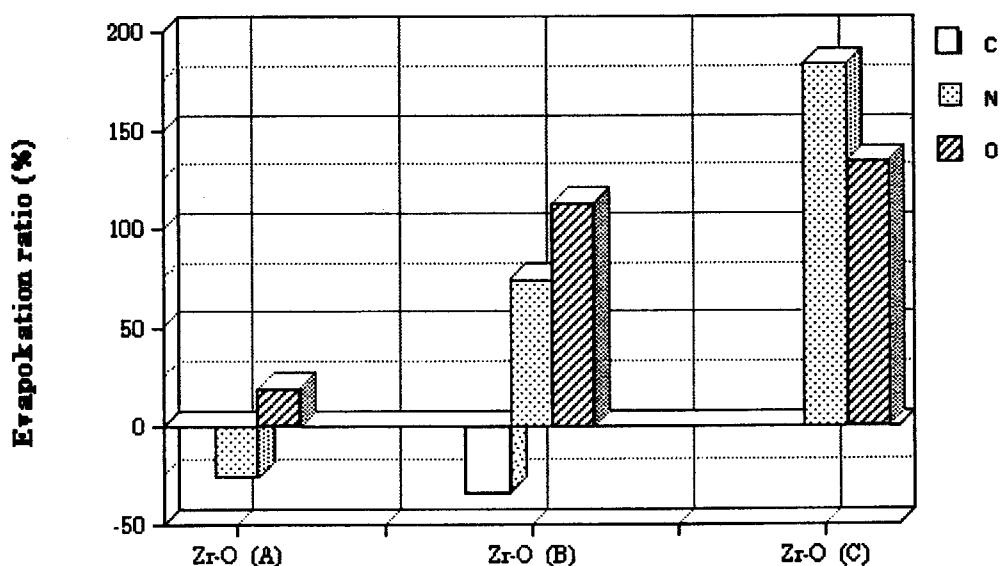
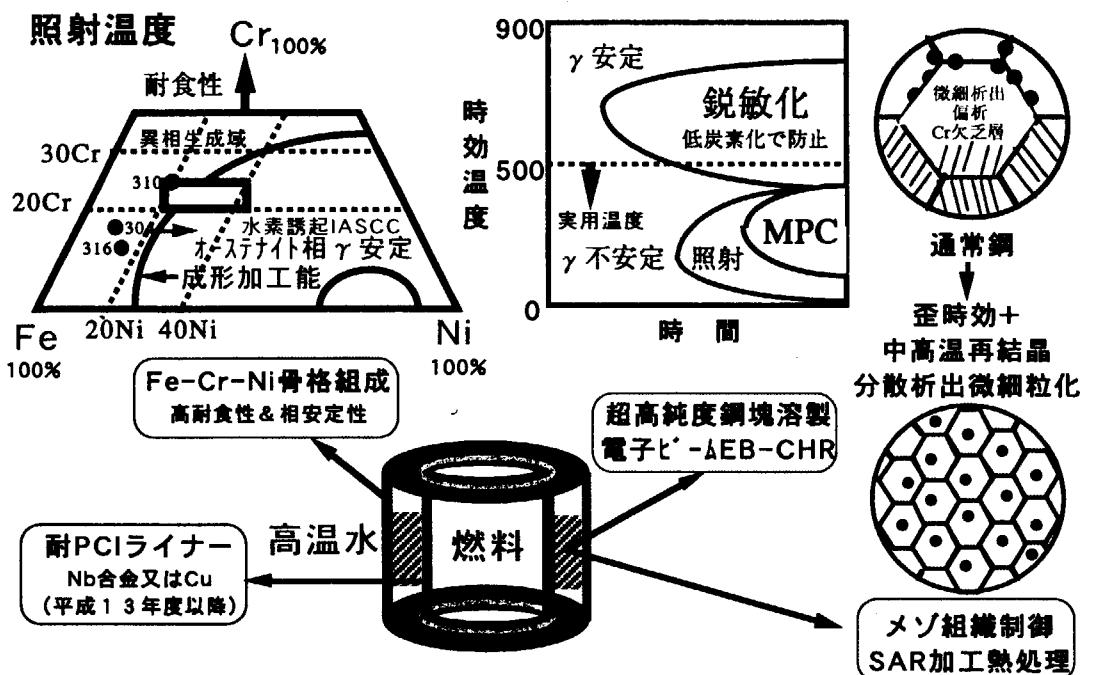
Evaporation analysis for Zr-O binary system alloys after EB Button melting**Materials**

図 3.15 (a) ジルコニウムにおける溶解時間に対する不純物(C,N,O)の蒸発量と(b)EB ボタン溶解後のジルコニウム中不純物(C,N,O)の蒸発率



上図中の低温鋭敏化防止には、高 Cr・高 Ni 化による基本三元系のオーステナイト相の安定化が重要。さらに、超高純度化と歪時効+中高温再結晶の SAR 加工熱処理（スカベンジャー元素添加）により母相内不純物濃度を全粒界吸着濃度の 10ppm 以下迄に抑制し、かつ μm レベルの微細粒焼鈍組織として中低温の機械的強度を確保。

図 3.16 ステンレス鋼開発材に採用している改良原理の模式図

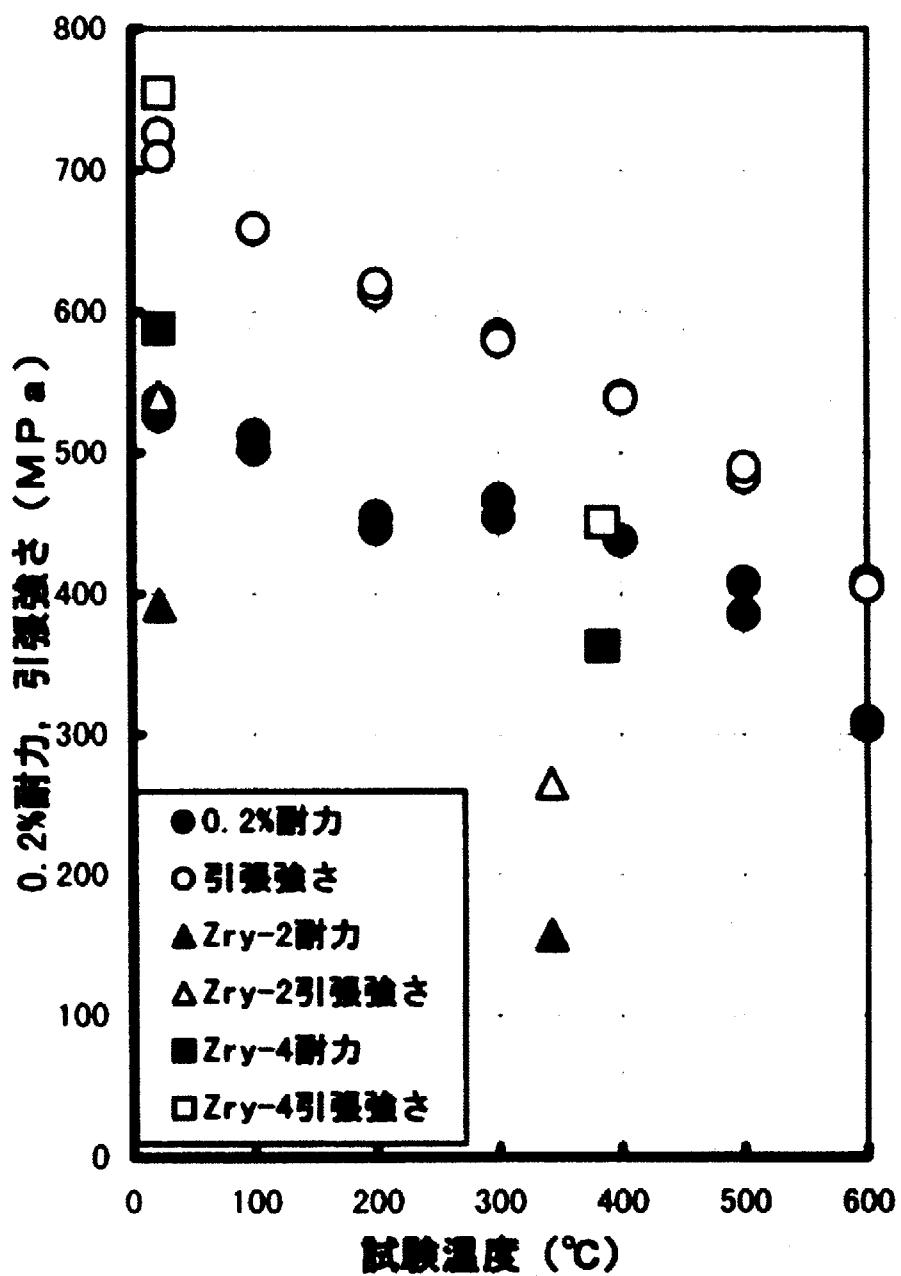


図 3.17 試作被覆管(Fe-25Cr-35Ni-Ti)の引張強度

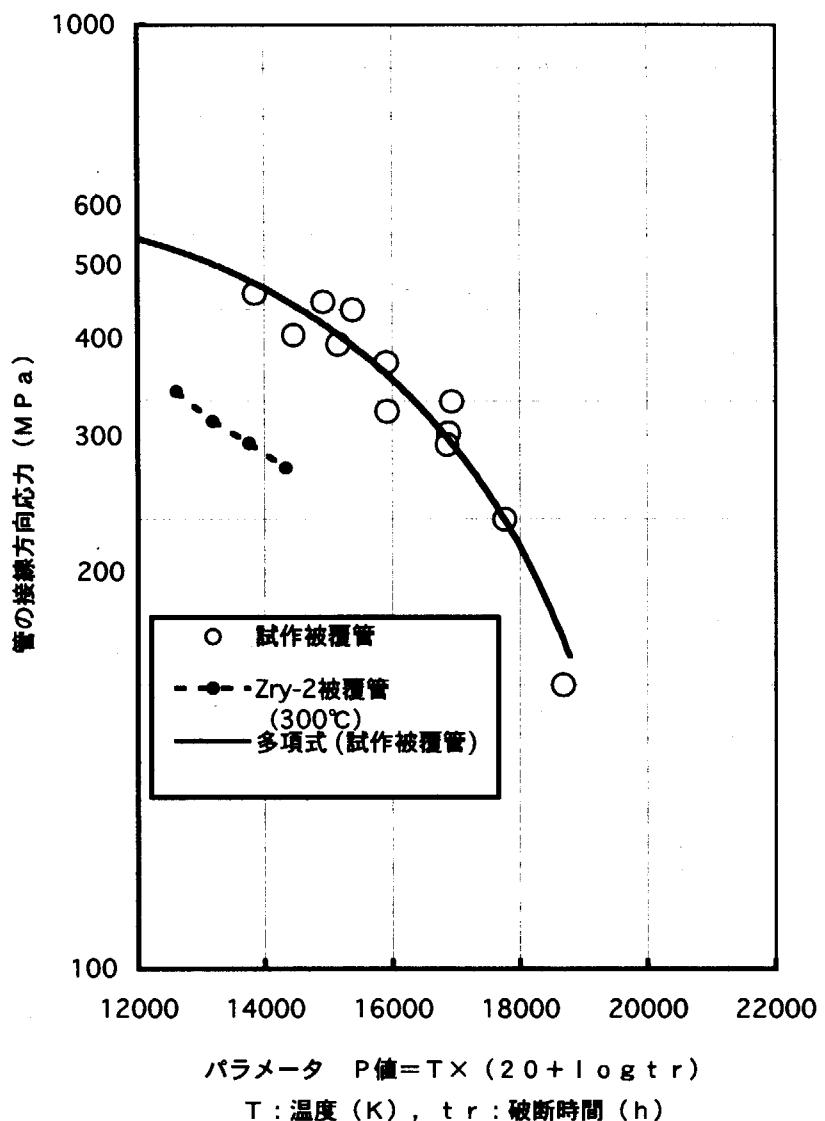


図 3.18 試作被覆管(Fe-25Cr-35Ni-Ti)の内圧クリープ破断強度

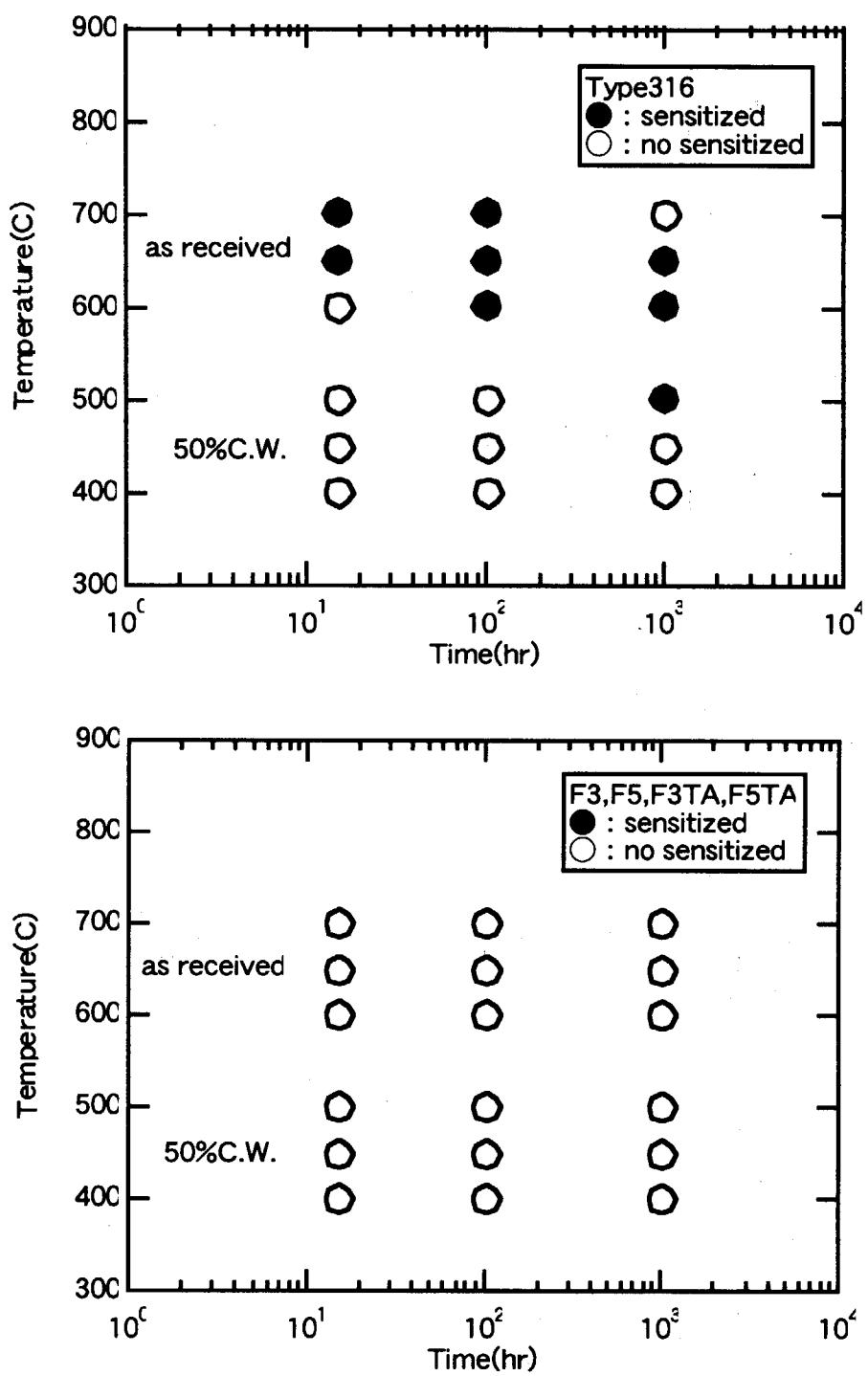


図 3.19 開発材と比較材のストラウス試験結果

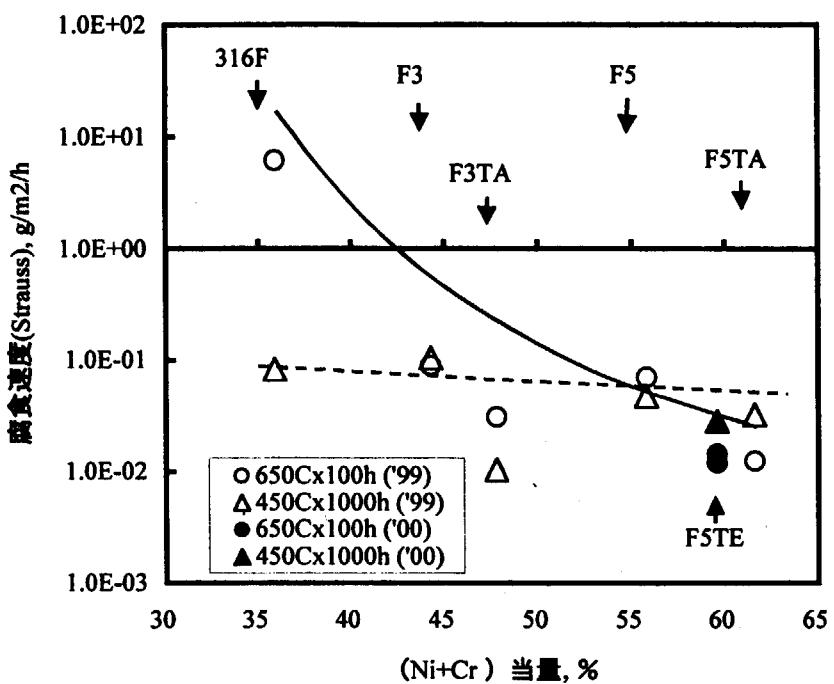


図 3.20 ストラウス試験で評価した時効材の腐食速度と低温でのオーステナイト相安定性の指標である (Ni+Cr) 当量の関係

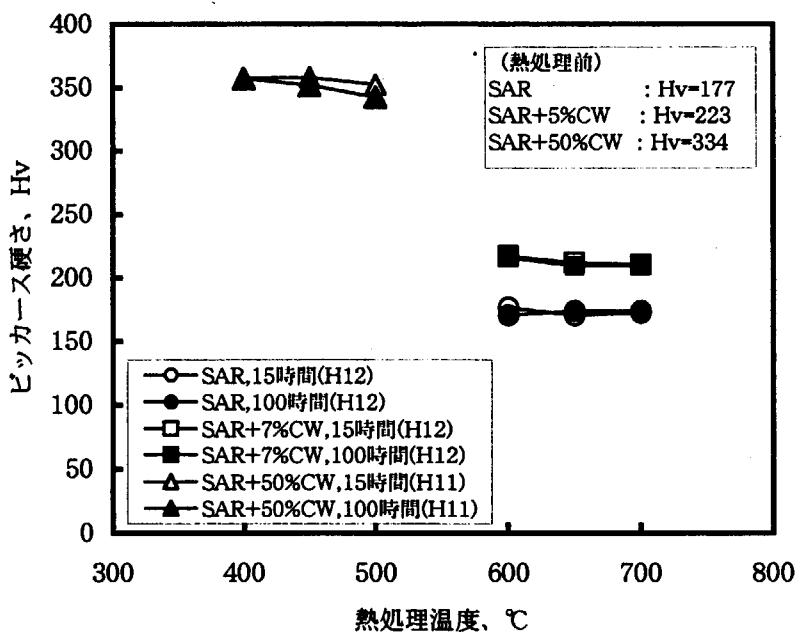


図 3.21 H12 年度試作材(F5TE)の時効処理後のピッカース硬さ変化

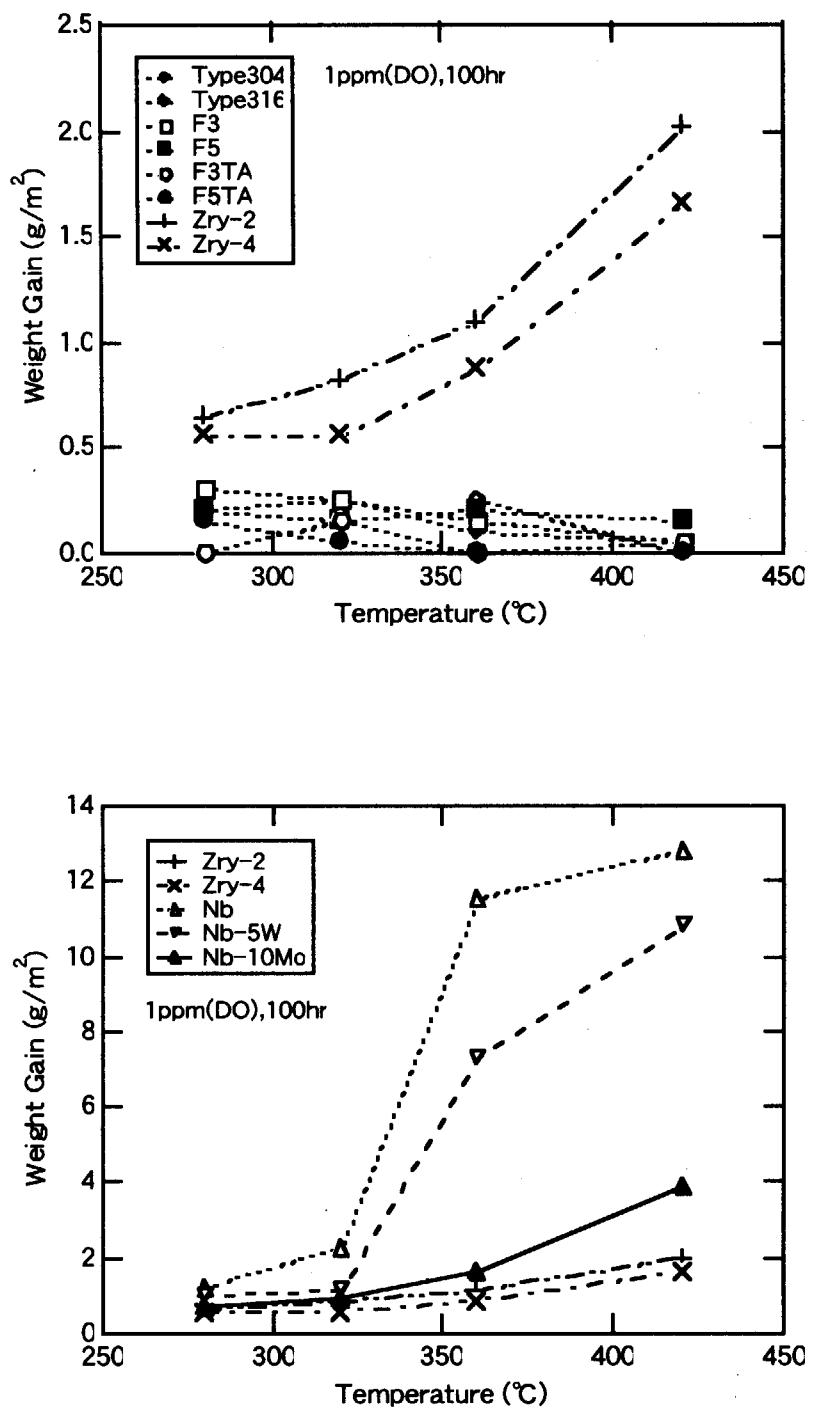
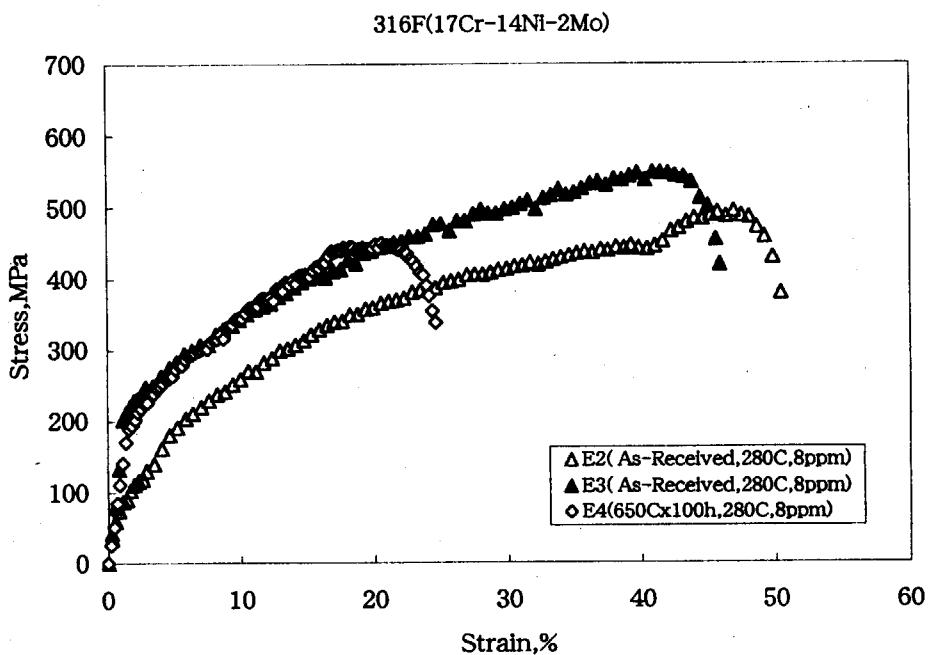


図 3.22 各試験片の高温水環境中での腐食量の温度依存性

(a)



(b)

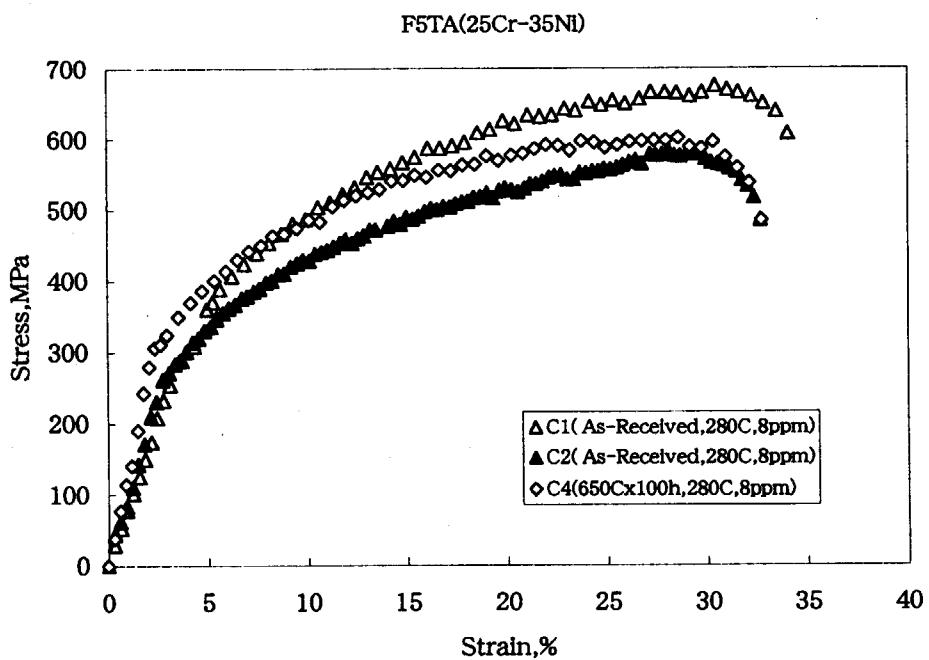
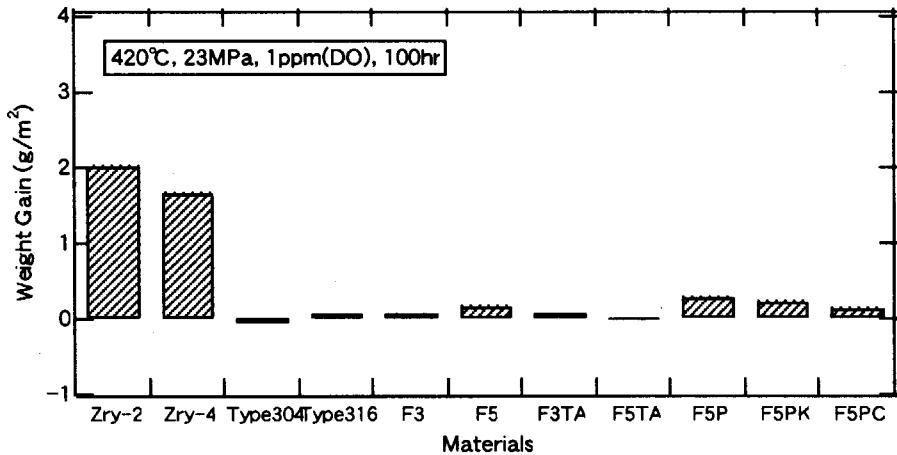
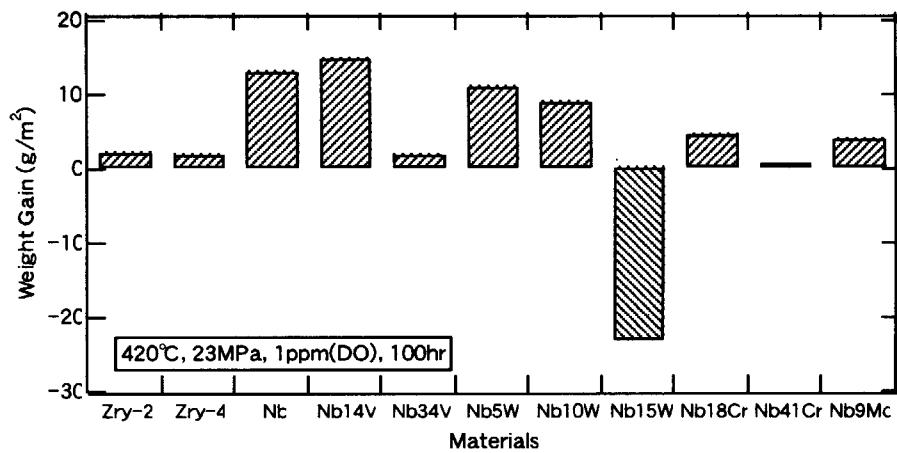


図 3.23 SSRT 試験による荷重－伸び曲線(a)316F、(b)F5TA
(SSRT 試験条件 : 280°C, 1.6×10^{-6} s⁻¹, DO=8ppm)

(a) ステンレス系



(b) Nb 系合金



(c) Zr-O 系合金

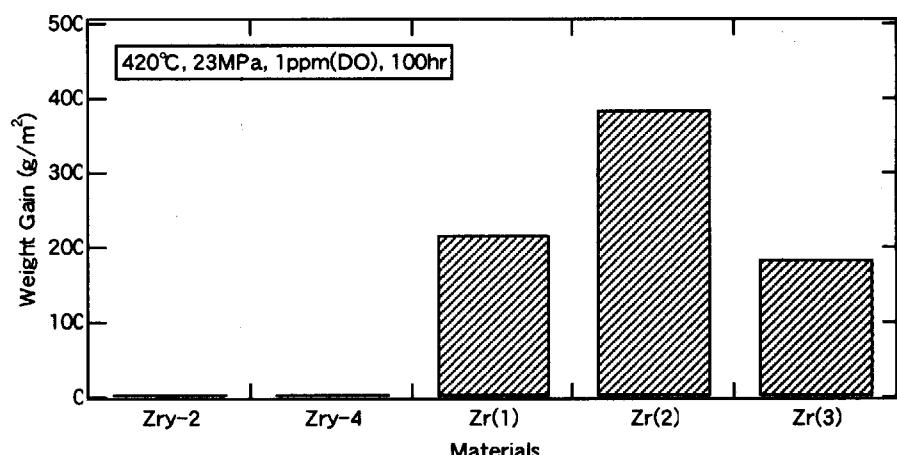


図 3.24 高温水中腐食試験結果の比較図

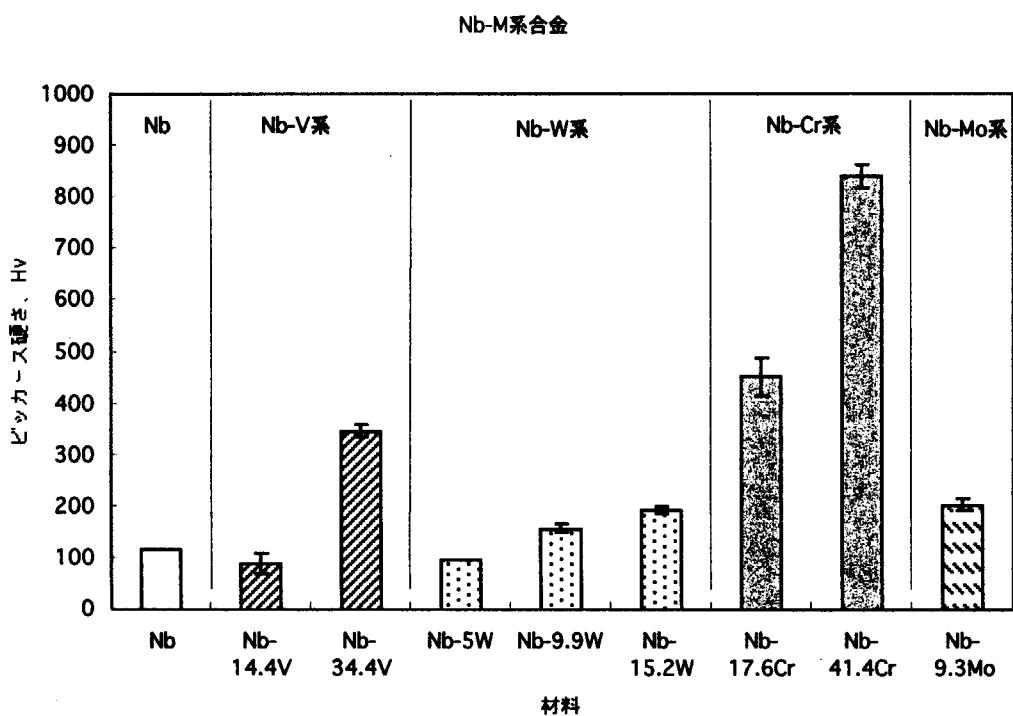
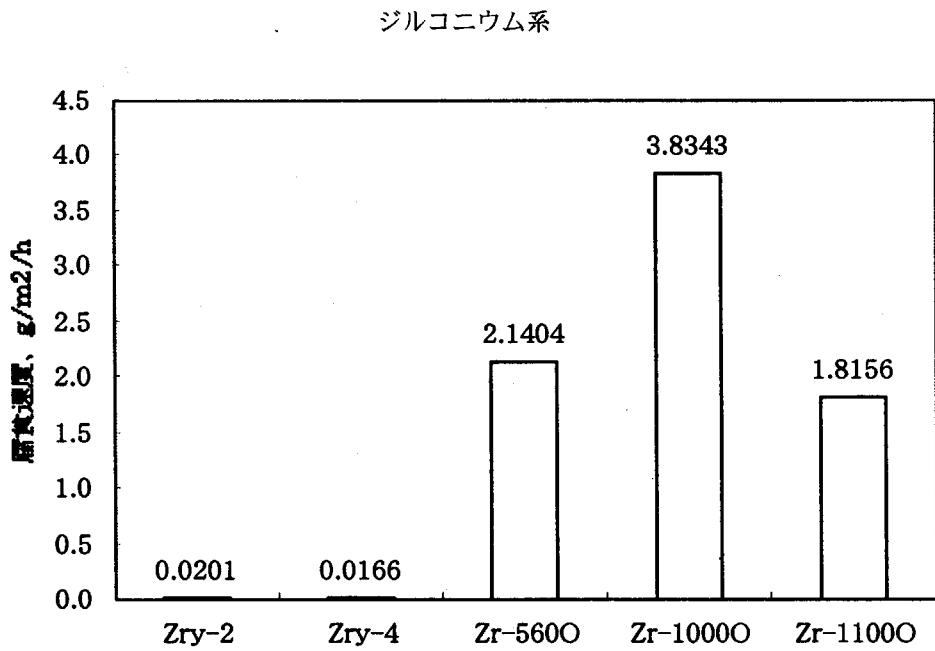


図 3.25 Nb 系合金のピッカース硬さに及ぼす添加元素の影響

図 3.26 高温水中のジルコニウム系合金の腐食増量
(420°C, 23MPa, DO=1ppm, 100 時間)

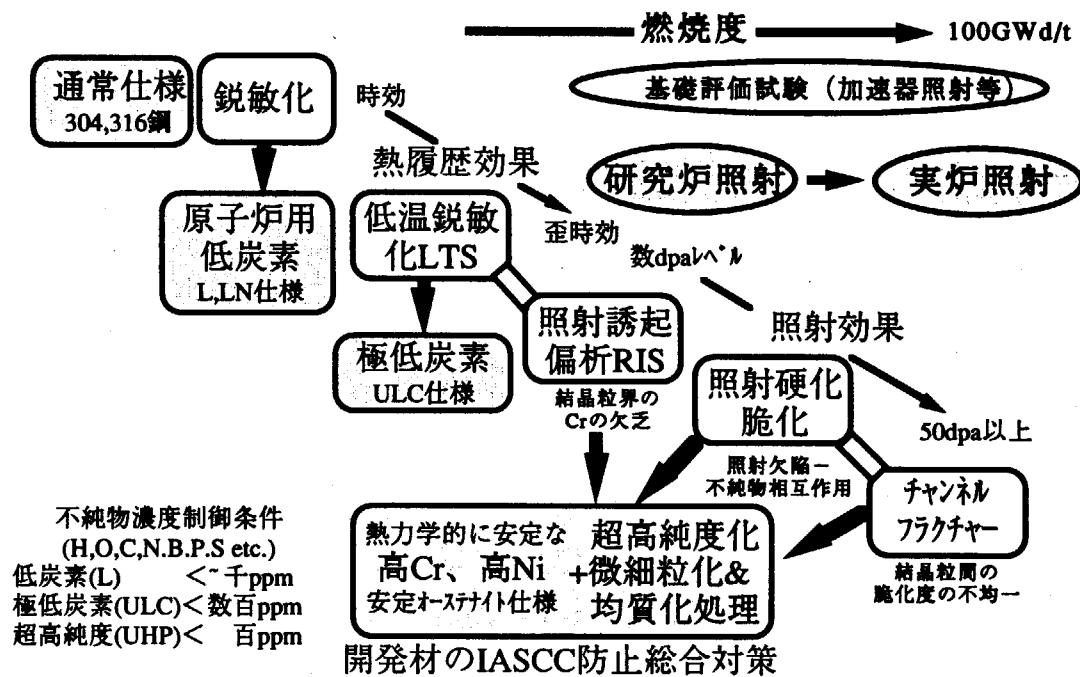
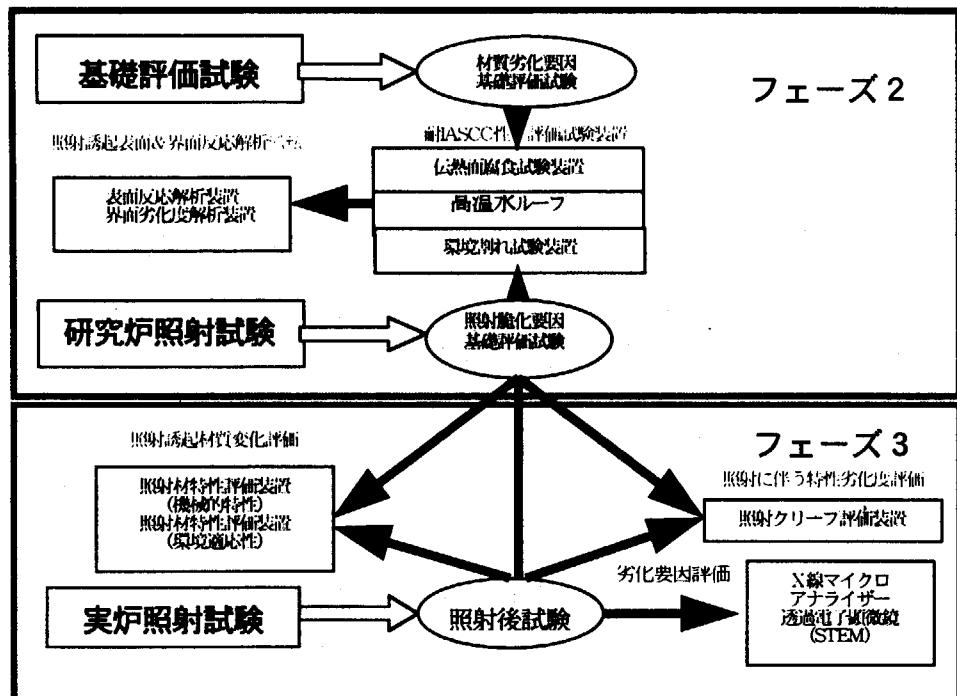


図 3.27 超高燃焼度化を念頭にした場合のステンレス鋼の健全性に係わる諸要因と材料対策の推移

(a)



(b)

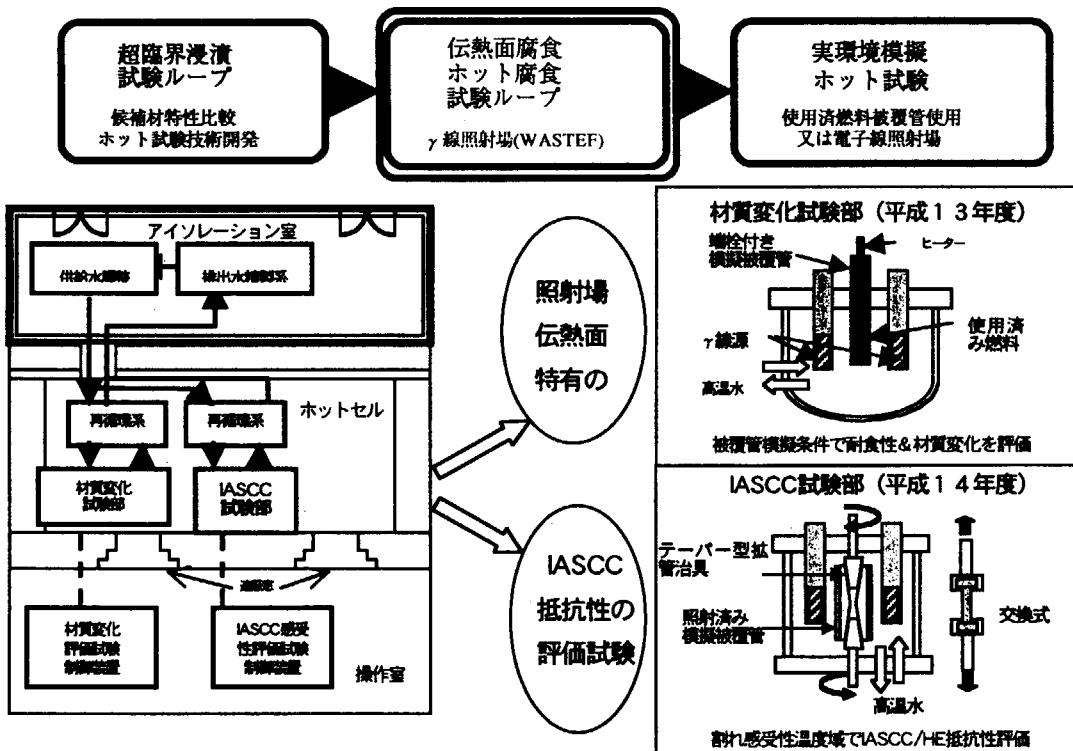
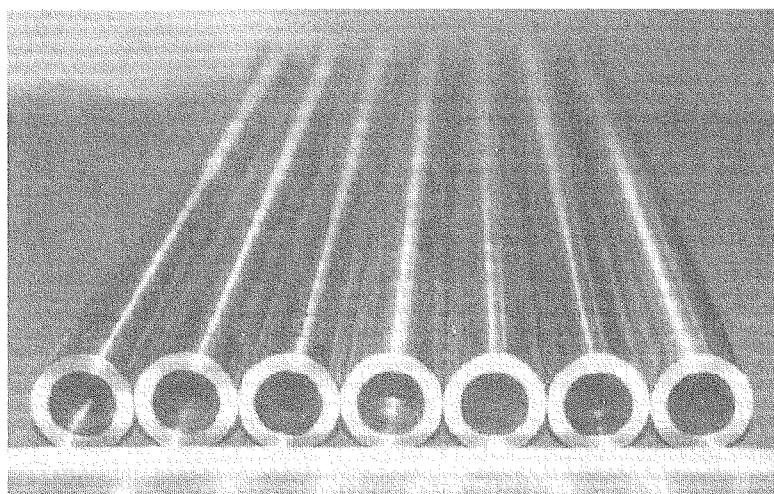
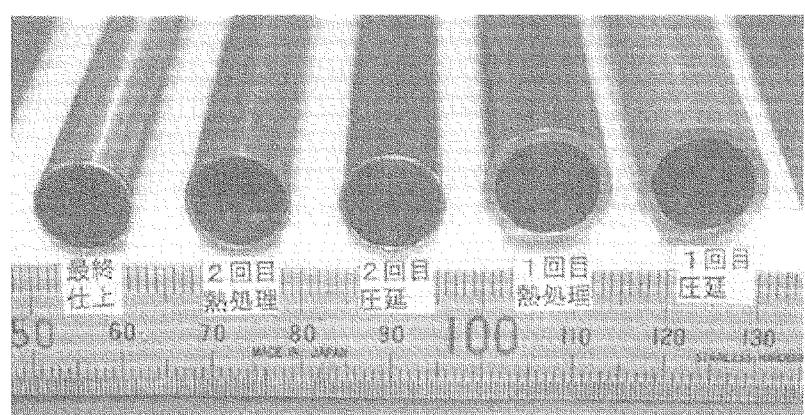


図 3.28 高性能燃料被覆管材質の研究の今後の計画



(a) 素管の外観



(b) 途中工程管の外観

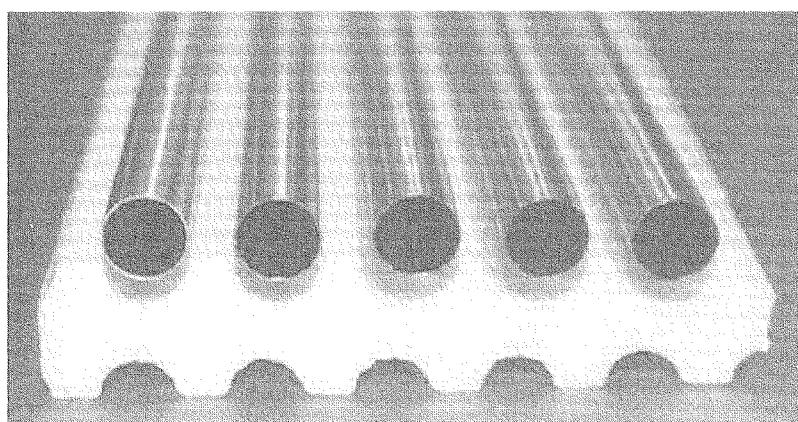


写真 3.1 被覆管製管工程時の外観

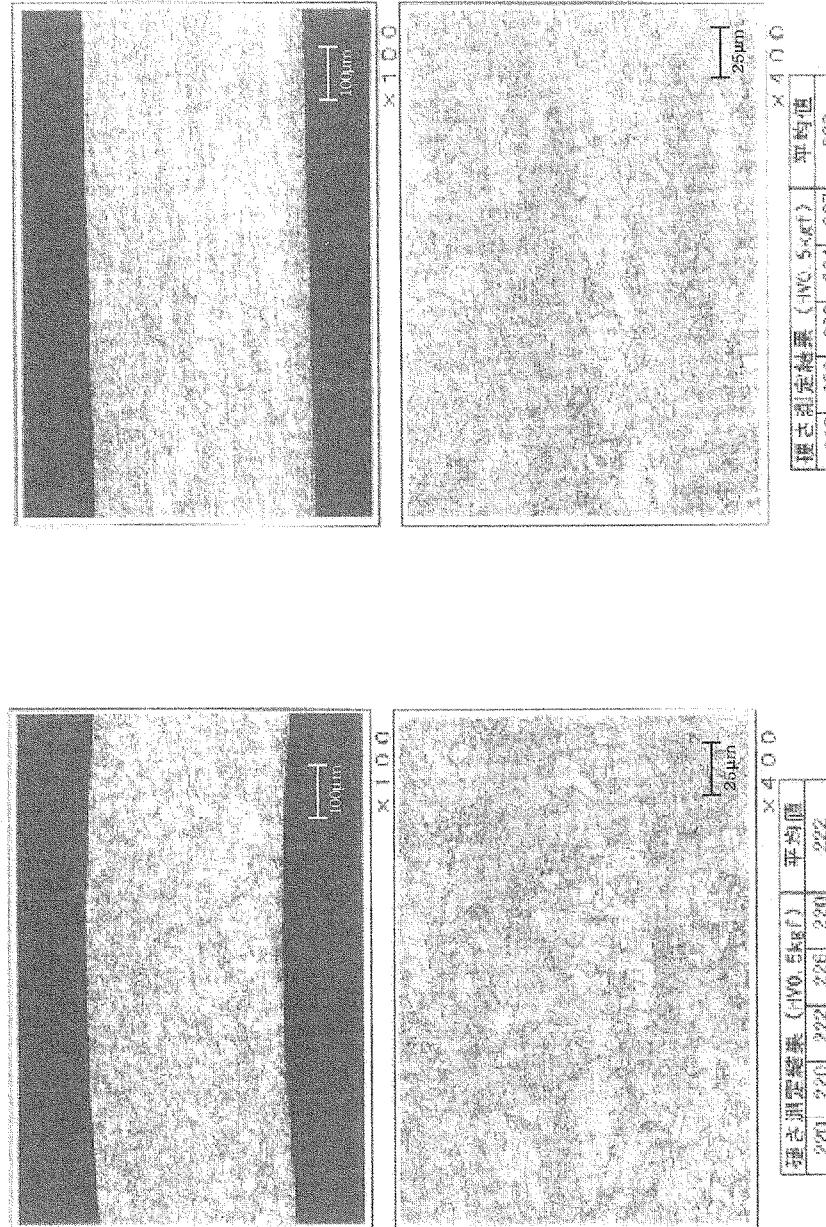


写真 3.2 被覆管の断面組織

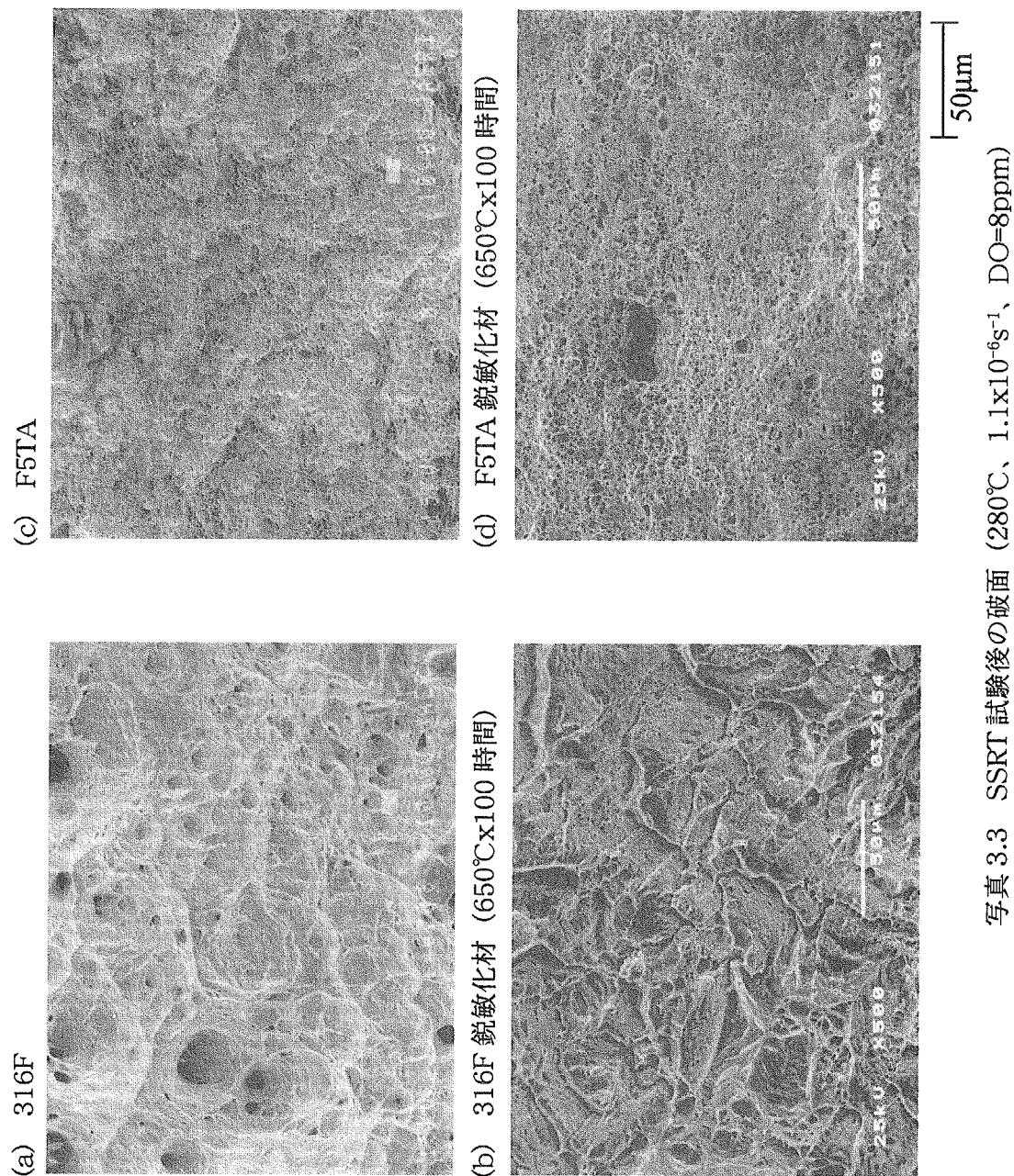


写真 3.3 SSRT 試験後の破面 (280°C、 1.1×10^{-6} s⁻¹、DO=8ppm)

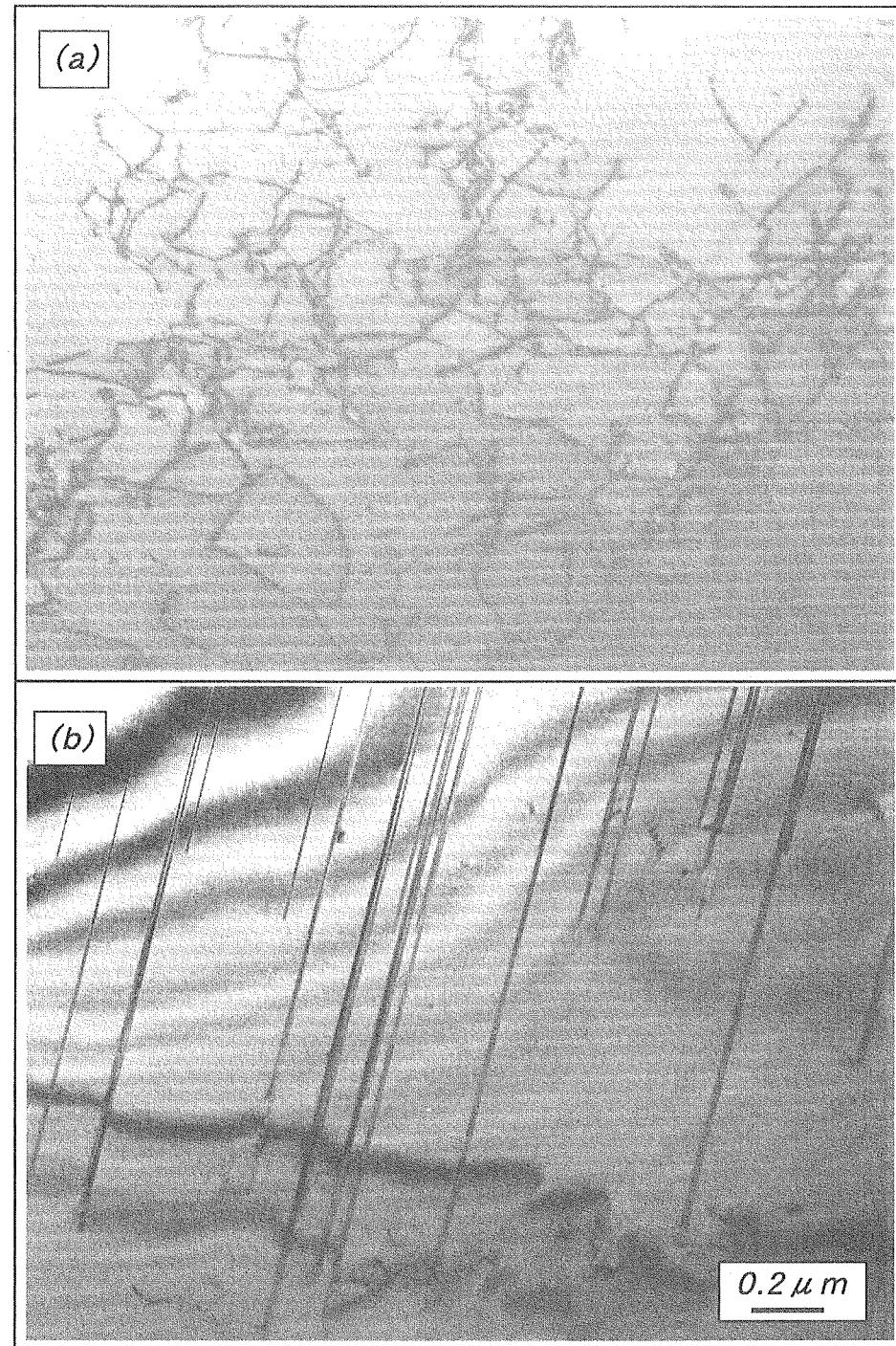


写真3.4 316Fで観察された照射前の微細組織
(a) 転位組織と (b) 双晶

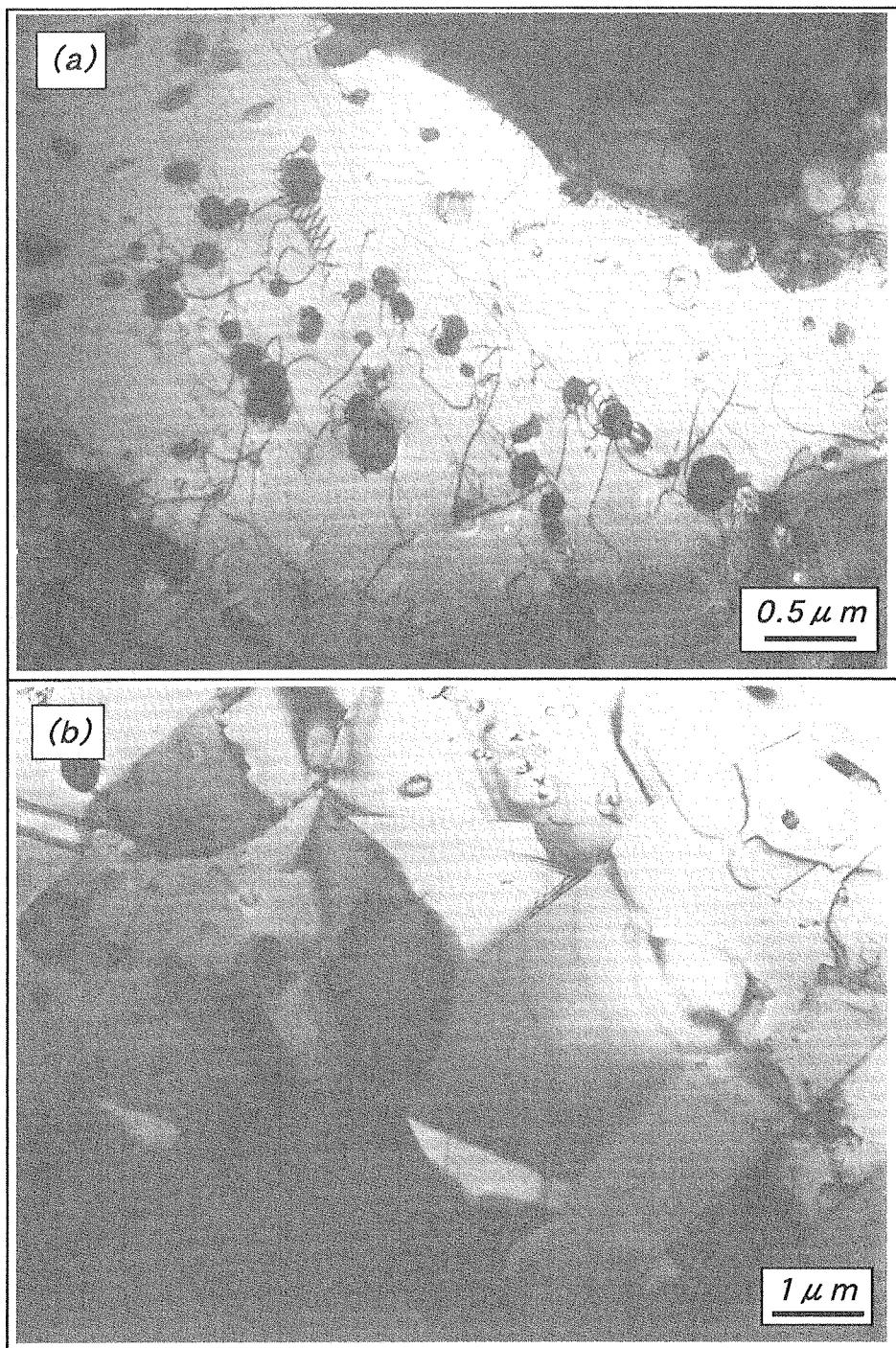


写真3.5 F3TAで観察された照射前の微細組織
(a) 粒内の微細析出物と (b) 小さな結晶粒

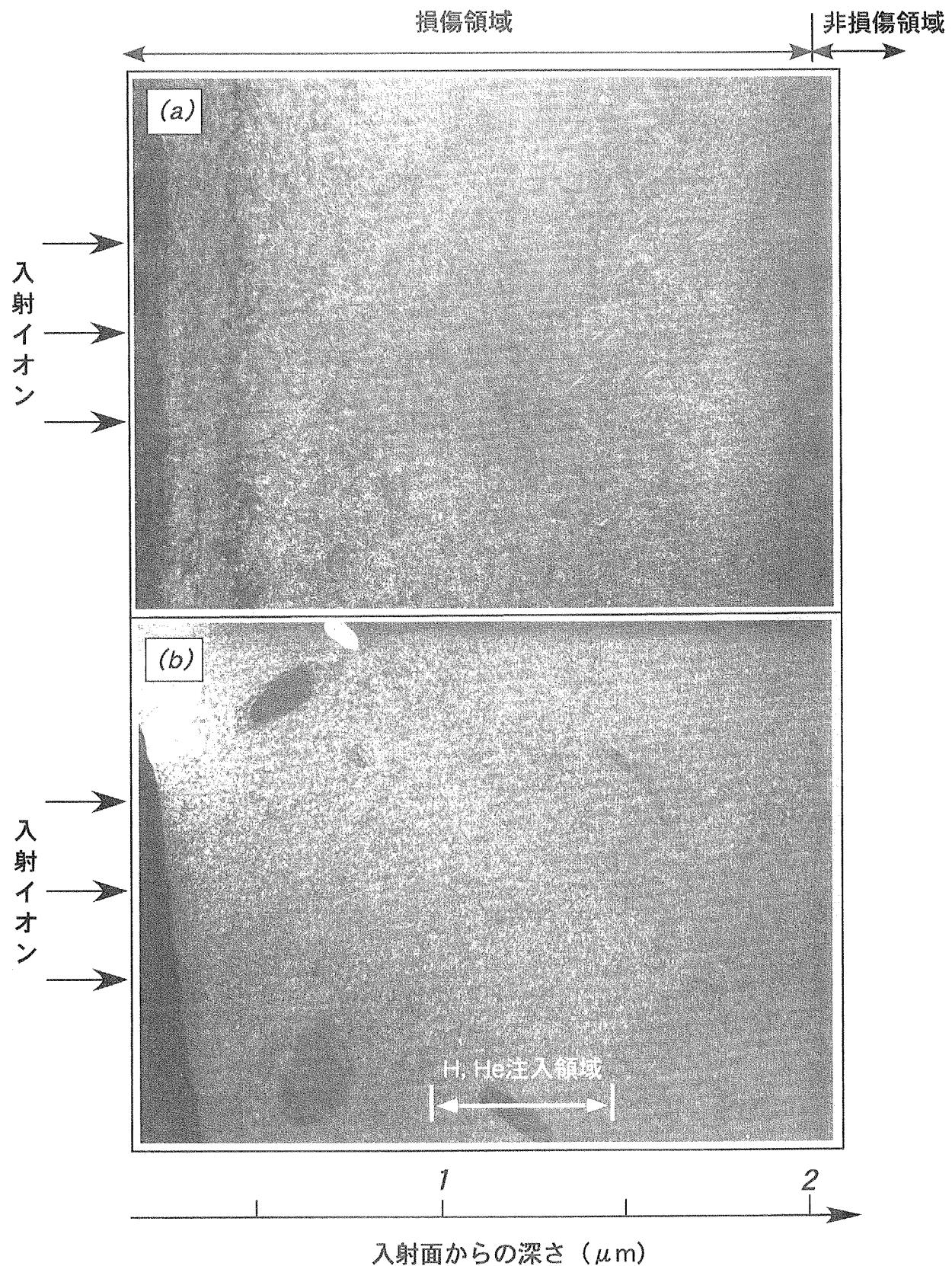


写真3.6 トリプルビーム($\text{Ni}^{3+} + \text{He}^+ + \text{H}^+$)照射した316FおよびF3TAにおける照射損傷組織の深さ分布(暗視野像); (a)316F, (b)F3TA
照射温度: 300°C、照射量: ~10dpa

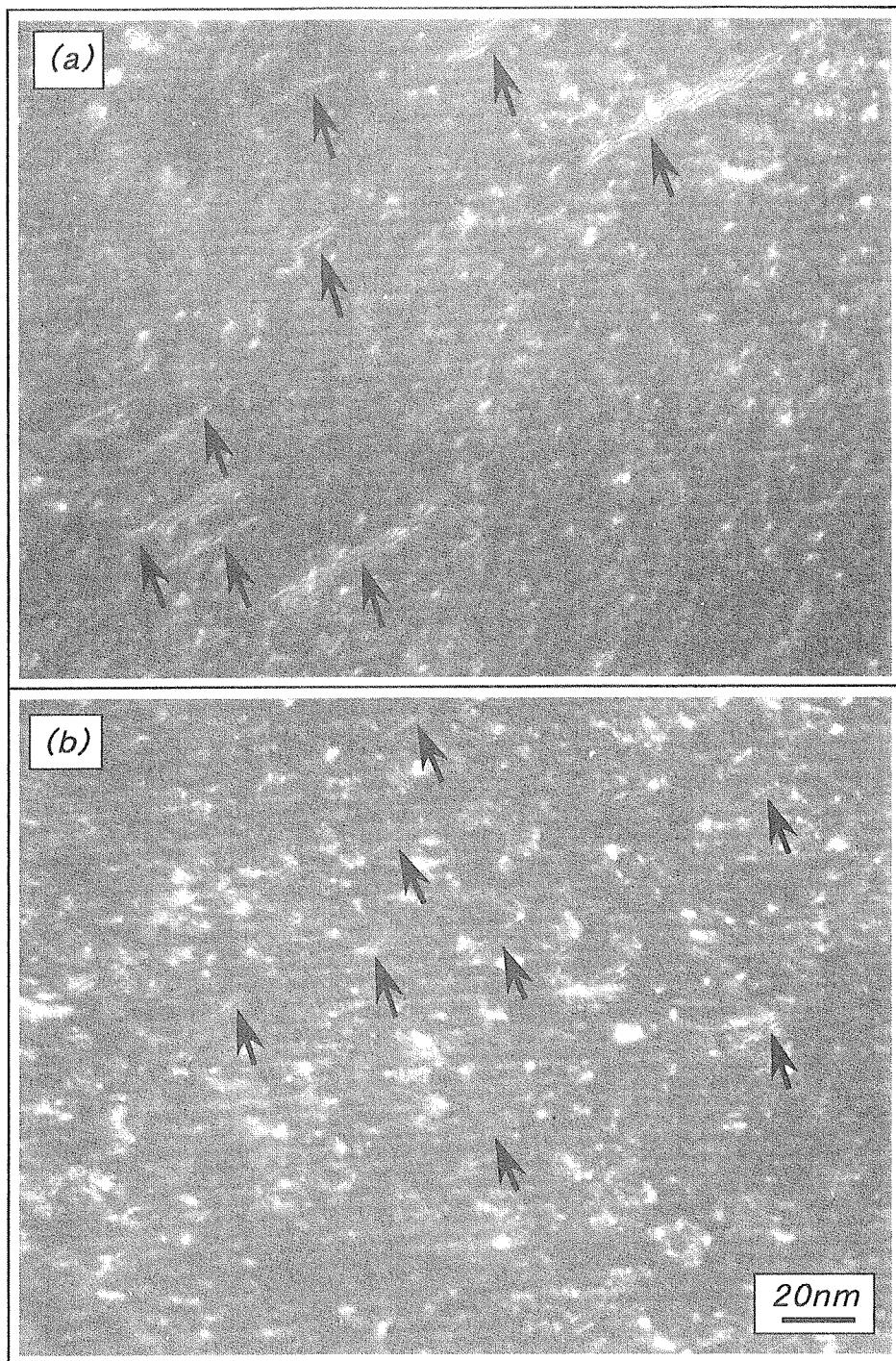


写真3.7 トリプルビーム($\text{Ni}^{3+} + \text{He}^+ + \text{H}^+$)照射された領域における
損傷組織（転位ループ：矢印）：(a)316F, (b)F3TA
照射温度：300°C, 照射量： $\sim 10\text{dpa}$

4. まとめ

本研究は、 UO_2 のような核不拡散上の濃縮度 5 % の制約のない MOX 燃料を使用することにより、発電炉 ABWR の十分な経済性が期待できる 100GWd/t 以上の超高燃焼度化を目的とした高性能燃料被覆管材質の研究のフェーズ 1 として、平成 11 年度及び平成 12 年度の 2 年間にわたり実施したものである。超高燃焼度化に伴う長期耐久性の課題を、高温水腐食、燃料側 PCI 及び材料内部の照射効果の観点から、数値解析を含めた基礎的な解析・評価を実施した。併せて、100GWd/t 級超高燃焼度燃料用被覆管の要求仕様の観点から、改良ステンレス鋼やニオブ合金の候補材を選定して、予備評価試験を実施した。

1) 高温水と燃料間の重照射場・温度傾斜場における伝熱面では、従来の熱力学的平衡反応からの想定以上に腐食や材質変化が加速する。高温水〔臨界蒸気〕/被覆管及び被覆管/（ギャップシールガス）燃料の各界面反応機構の解析を行い、低温プラズマ励起反応モデルを提案して、その機構が材質変化の重要な要因であることを、実験的・数値解析的に明らかにした。

2) RIA や LOCA を想定した燃料安全性では、ジルカロイに対するステンレス鋼の優位性が明らかとなった。中性子経済性の相対的重要性が低い超高燃焼度化を目指した発電炉では、上記の放射線励起効果による酸化皮膜成長や酸素・水素の吸収が起こり、緻密六方晶の ABAB 積層構造のために合金化上の制約が大きい Zr 系合金よりも、大幅な特性改善の可能性を有するステンレス鋼系新合金の成立性が高い。

3) 安定オーステナイトステンレス鋼系の高純度 Fe-Cr-Ni 新合金に関しては、IASCC(被覆管では SAIA)を防止するために、高 Cr 高 Ni 化の合金成分調整、現用の極低炭素仕様 ULC 以上の高純度及び SAR 处理（歪時効と再結晶による微細析出物分散・細粒化処理）により、粒界偏析の原因となる不純物濃度を 10ppm 以下にする仕様とした。電子ビーム溶解試験により、安価な原料を用いて効率的に不純物を除去する方法を検討し、スカベンジャー元素の Ti、Ta 等と O,N,C 等の不純物の相互作用を明らかにし、最適な溶解方法を選定した。

4) 高純度 Fe-25Cr-35Ni-0.2Ti 合金の 2 段真空炉(VIM,CCIM)溶製材を用いて、実際の被覆管の製造性評価試験を実施した。SAR 处理を施しても健全性に優れた製造ができ、候補材の製造技術上の問題は無かった。十分なオーステナイト相安定性を有する開発材は、ジルカロイ-2 被覆管より機械的強度及び耐食性に優れ、イオン加速器照射試験から材質劣化を招く 2 次格子欠陥の成長が遅く、耐照射性の高いことが確認された。

5) ニオブ合金に関しては、高融点金属で燃料との相互作用が小さく、低温でも水素の溶解度が大きいので、ステンレス鋼被覆管の課題の一つであるトリチウム透過防止の障壁用ライナー材として有用なことが分かった。耐食性改善のための融点差の大きな金属元素間の合金化は、電子ビームによる高純度化が不可欠である。高温静水圧加工(HIP)による溶解原料の調製法により可能とし、蒸発速度や溶解時間をパラメータとして適切な溶解条件を評価した。

なお、本研究における超高燃焼度被覆管用安定オーステナイト Fe-Cr-Ni 系合金の開発研究の妥当性に関しては、平成 11 年度に欧州の専門家が出席した IAEA の専門家会議において提言として採択されたほか、平成 12 年度に米国の GENE 及び ORNL を訪問して、専門家との討論によっても示唆されたほか、学術振興会の原子炉材料委員会等に報告した。

平成 13 年度からは、開発材について、研究炉を用いた中性子照射データの取得試験を中心に、照射場の高温水中耐食性の評価試験等を行い、PCI ライナーを含めた被覆管材料の仕様及び製造技術の最適化を進める計画である。

参考文献（フェーズ1の研究成果に関するもの）

共同研究報告

- (1) 共同研究報告書「高性能燃料被覆管材質に関する研究」(2000)
- (2) K.Kiuchi, I.Ioka, M.Takizawa and S.Wada; Development of Advanced Cladding Material for Burnup Extension, IAEA Technical Meeting, Argentina, Nov. 25-29(1999).
- (3) 木内、井岡、猪原、小河、宮本、黒田；超高燃焼度燃料被覆材の開発、学振 122 委員会、p260(2000).
- (4) 猪原、井岡、深谷、木内、黒田、宮本；高清浄度化した Nb 合金及びオーステナイトステンレス鋼の高温高圧水中における腐食挙動、第 47 回材料と環境討論会、H11.1、山口(2000).
- (5) 井岡、須賀、永瀬、二川、木内；高性能被覆管用材料の調査と基礎評価、JAERI-Tech 2001-013(2001).
- (6) 猪原、井岡、深谷、橘、鈴木、木内、黒田、宮本；被覆管特性評価用高温水中腐食試験装置の開発 (I)、JAERI-Tech 2001-021(2001).

関連する原研の基礎研究報告

- (1) 小河、佐分利、木内；水素脆化の観点からの被覆管材料の基礎検討、2000 年春原子力学会年会、H12.10、松山(2000).
- (2) 佐分利、小河、上田、木内；低温プラズマ励起表面反応の評価試験装置の開発、JAERI-Tech 2000-057(2000).
- (3) 小河、佐分利、木内；高性能被覆管材料選定のための金属－水素相互作用の基礎的検討水素脆化の観点からの被覆管材料の基礎検討、JAERI-Tech 2000-055(2000).
- (4) 小河、木内、佐分利、深谷；希ガス－酸素系低温プラズマ励起反応に関する研究、JAERI-Tech 2001-023(2001).

This is a blank page.

高性能燃料被覆管材質の研究
—平成11・12年度(フェーズ1)報告書—(共同研究)

R100
古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています