

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。

01.11.30

[技術情報室]

分置

高速炉用燃料被覆管SUS316相当鋼のクリープ特性評価

—— 第1次試験から第12次試験までの総括 ——

1986年2月

動力炉・核燃料開発事業団
FBR燃材専門委員会
クリープサブグループ

この資料は動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布する

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

本報告書の編集担当

主査 田中千秋（金属材料技術研究所）

大場敏夫（金属材料技術研究所）

藤原優行（神戸製鋼所）

内田博行（神戸製鋼所）

吉川洲彦（住友金属工業）

寺西洋志（住友金属工業）

湯谷順明（日立製作所）

八木隆雄（動燃事業団）

池永慶章（動燃事業団）

梶谷幹男（動燃事業団）

柚原俊一（動燃事業団）

野村茂雄（動燃事業団）

佐藤義則（動燃事業団）

吉田英一（動燃事業団）

小幡真一（動燃事業団）

第1次試験から第12次試験までの委員

主査	吉田進	(金属材料技術研究所)……第1～5次試験
主査	田中千秋	(金属材料技術研究所)……第6～12次試験
委員	田中千秋	(金属材料技術研究所)……第1～5次試験
	八木晃一	(金属材料技術研究所)……第4～12次試験
	久保清	(金属材料技術研究所)……第9～11次試験
	大場敏夫	(金属材料技術研究所)……第11, 12次試験
	太田定雄	(神戸製鋼所)……第1～12次試験
	石山勇	(神戸製鋼所)……第5～10次試験
	藤原優行	(神戸製鋼所)……第1～8次試験
	猪狩哲	(神戸製鋼所)……第11次試験
	内田博行	(神戸製鋼所)……第5～12次試験
	行俊照夫	(住友金属工業)……第1～6次試験
	吉川洲彦	(住友金属工業)……第1, 3～10次試験
	阿部隆	(住友金属工業)……第2次試験
	寺西洋志	(住友金属工業)……第9～12次試験
	岡本隆義	(住友金属工業)……第6～8, 11次試験
	上野憲市郎	(住友金属工業)……第5～12次試験
	牧英夫	(日立製作所)……第1～5次試験
	藤江秀夫	(日立製作所)……第6, 7次試験
	兵頭宏通	(日立製作所)……第9～11次試験
	原照雄	(日立製作所)……第1～12次試験
	森山岳洋	(日立製作所)……第5～7次試験
	土肥英司	(日立製作所)……第9～12次試験
	渡辺一恒	(日立製作所)……第2次試験
	青木利昌	(動燃事業団)……第1, 2次試験
	小原勝昭	(動燃事業団)……第1～5次試験
	三浦信	(動燃事業団)……第3～8次試験
	西川富雄	(動燃事業団)……第4次試験
	小玉強	(動燃事業団)……第4, 5次試験
	岩永寛	(動燃事業団)……第6～8次試験
	神谷和明	(動燃事業団)……第6～12次試験
	小林大機	(動燃事業団)……第7～10次試験

石田 泰一 (動燃事業団)……第 9, 10 次試験
藤原 優行 (動燃事業団)……第 9 ~12 次試験
立石 嘉徳 (動燃事業団)……第 9 ~11 次試験
小山 真弘 (動燃事業団)……第 11 次試験
池永 慶章 (動燃事業団)……第 11, 12 次試験
八木 隆雄 (動燃事業団)……第 12 次試験
小幡 真一 (動燃事業団)……第 12 次試験
吉田 英一 (動燃事業団)……第 12 次試験

とりまとめ担当

主査 田中 千秋 (金属材料技術研究所)
鈴木 和久 (動燃事業団)……第 4 ~ 8 次試験
西田 隆 (動燃事業団)……第 4 次試験
佐々木 澄男 (動燃事業団)……第 4 次試験
小山 真弘 (動燃事業団)……第 5 ~ 8, 12 次試験
新谷 聖法 (動燃事業団)……第 5, 6 次試験
浅賀 健男 (動燃事業団)……第 7 次試験
多田 薫 (動燃事業団)……第 8 ~10 次試験
一海 俊景 (動燃事業団)……第 9 ~11 次試験
谷 賢 (動燃事業団)……第 9 ~11 次試験
佐藤 義則 (動燃事業団)……第 11, 12 次試験
袖原 俊一 (動燃事業団)……第 12 次試験

要 旨

動燃事業団は、高速炉々心材料開発に関し、FBR材料専門委員会を通して、具体的なR&Dを実施してきた。

この専門委員会のワーキンググループの一つであるクリープサブグループでは開発材料の炉外評価を目的として、炉外クリープ試験を中心とした高温強度試験を昭和44年度から56年度まで通算12次に亘って実施し、原型炉「もんじゅ」初装荷用材料であるSUS316相当鋼について、「もんじゅ」燃料設計で必要とされる開発目標を超えるクリープ破断強度を得ることができた。

これは、開発当初に比べ、クリープ強度に影響を及ぼす化学成分（特にJIS規格では不純物元素と考えられているB, P, Ti, Nb）の影響や、冷間加工率の影響、熱処理条件（結晶粒度）の影響について、評価改良を加えた結果であり、「もんじゅ」設計条件（675℃×17,760時間での設計応力）を十分満し、昭和43年度に試作した初期被覆管に比べて、約1.4倍の高いクリープ破断強度を得ることができた。この材料は、高速炉用被覆管材として世界に誇るSuper 316ステンレス鋼と呼びうるものである。

この機会に、1次から12次まで得られた知見をとりまとめ、今後の炉心材料開発の参考に供したいと考える。

目 次

1. 緒 言	1
2. クリープ試験の経緯	3
3. 供試材及び試験片形状	5
4. 試験結果	8
5. 考 察	10
6. 結 言	22
7. あとがき	25
8. 成果報告書	26
9. 付 録	28

1. 緒 言

高速炉の炉心材料は、軽水炉よりはるかに高い中性子照射を受け、かつ高温下で使用されるため、動燃事業団では、FBR材料専門委員会を通して材料開発を推進してきた。その開発すべき材料の目標特性値として、原型炉「もんじゅ」用炉心材料では、

スエリング： 1×10^{23} n/cm² で $\Delta V/V < 3\%$

2×10^{23} n/cm² で $\Delta V/V < 10\%$

クリープ強度： $675^\circ\text{C} \times 10^4$ h 大気中で $\sigma > 10 \text{ kgf/mm}^2$

クリープひずみ： $600^\circ\text{C} \cdot 2 \times 10^{23}$ n/cm² $\cdot 6 \text{ kgf/mm}^2$ で $\epsilon < 0.7\%$

$675^\circ\text{C} \cdot 1 \times 10^{23}$ n/cm² $\cdot 6 \text{ kgf/mm}^2$ で $\epsilon < 0.7\%$

と定めている。

クリープサブグループでは、これらの試験評価を以下のような方法で実施し、原型炉「もんじゅ」初装荷用材料 SUS 316 相当鋼を評価した。

1.1 試験機関

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所（プルトニウム燃料部設計開発課）

大洗工学センター（機器構造開発部材料開発室）

金属材料技術研究所

神戸製鋼所

住友金属工業

日立製作所（日本核燃料開発）

1.2 試験項目

(1) クリープ試験

内 圧 { クリープ破断試験
クリープ試験

単 軸 { クリープ破断試験
クリープ試験

(2) 引張試験（含高温）

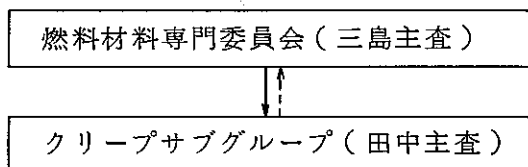
(3) 金属組織，粒度，硬さ

1.3 実施年

昭和44年度よりほぼ毎年

〔 47年度（第3次試験）で「常陽」MK-I材の評価完了
57年度（第12次試験）で「もんじゅ」初装荷材（SUS316相当鋼）
の評価完了 〕

1.4 評価体制



〔 メンバー ： 動燃，金材技研，神鋼，住金，日立
開催頻度 ： 3～4回／年 〕

2. クリープ試験の経緯

2.1 開発の考え方

〔昭和43年度から46年度製被覆管について〕

動燃事業団は、昭和42年（1967年）に発足したばかりで高速炉用燃料被覆管については、全く未知の分野であった。したがって、製管技術、検査技術の開発が急務であり、国内外の関連情報を参考にして、高温での強度、耐食性に優れ、かつ加工性、溶接性にも優れた材料で、しかも海外炉において、現用材として実績のあるSUS316鋼で着手することとなった。対象としては、高速実験炉「常陽」MK-1に装荷する被覆管であり、真空二重溶解（真空誘導加熱溶解+真空アーク再溶解）にて、清浄度の改善、ガス成分の減少等をはかり、結晶粒度に留意しながら、溶体化処理を施工後、冷間加工で寸法を仕上げることとなった。

〔昭和47年度から49年度製被覆管について〕

「常陽」MK-I装荷用被覆管製作の実績を踏まえて、原型炉「もんじゅ」用被覆管の試作に移った。当初微量ではあるがP、Bの添加を行うと、ガス原子（H、He）が核反応で発生してホイドスエリング、He脆化を起こすことが懸念され、極力添加を押えた鋼を溶製した。しかし、クリープ試験や模擬照射等の結果から、高P、B材に比べてクリープ強度は著しい低下をきたすことが徐々に判明し、以後はP、Bの添加について再検討していくこととなった。

結晶粒度については、「常陽」被覆管製作の知見より、粒径を大きく狙うことでクリープ強度を向上させることが試みられた。しかし、被覆管の微小欠陥検査（欠陥深さ $32\mu\text{m}$ 以下）として超音波探傷を実施することから制限をうけ、試作規格の粒度ASTM No.6~9のなかでも、フルレンジを使用できず粒度No.7.5以上の粗粒は採用できない結果となった。冷間加工についても、最適値を見い出すべく、これまでの10%冷間加工から20%冷間加工へ仕様変更を行ったが、クリープ強度上は明確な結論を得ることができなかった。しかし、高温引張強度で20%冷間加工の方に有利さを見い出し、以後、20%冷間加工を採用していくこととなった。

〔昭和50年度から52年度製被覆管について〕

この間は、特にP、Bの添加量の最適化をはかった。P、Bが耐スエリング性に有害という考え方も、その後の模擬照射や、海外炉での照射結果から否定され、P、Bはクリープ試験中に出る M_{23}C_6 等の析出物の粗大成長化を抑制し、微細分散をさせるのに効果があるという考

えにかわり、積極的に最適化を狙った。さらに、他の元素としてTiにも注目して以後開発する方向となった。

〔昭和53年度から56年度製被覆管について〕

Ti添加を行うと、 $M_{23}O_6$ 析出物からMO, MNといった更に細かい析出物となる効果があり、これらMO, MNがクリープ強度を高めるという考え方を採用してJIS規格範囲を超えぬと判断される量、すなわちmax. 0.1%までで溶製していくこととなった。

また、Nbについては、結晶粒の粗大化をまねくことなく、溶体化処理温度を上げることができ、クリープ強度に効果のある未固溶のP, B, Ti等の元素を十分固溶させることができると考え、Nbもmax. 0.1%まで添加していくこととなった。

2.2 クリープ試験の経緯

管試作とクリープ試験及び炉内照射の関係を図1に示す。

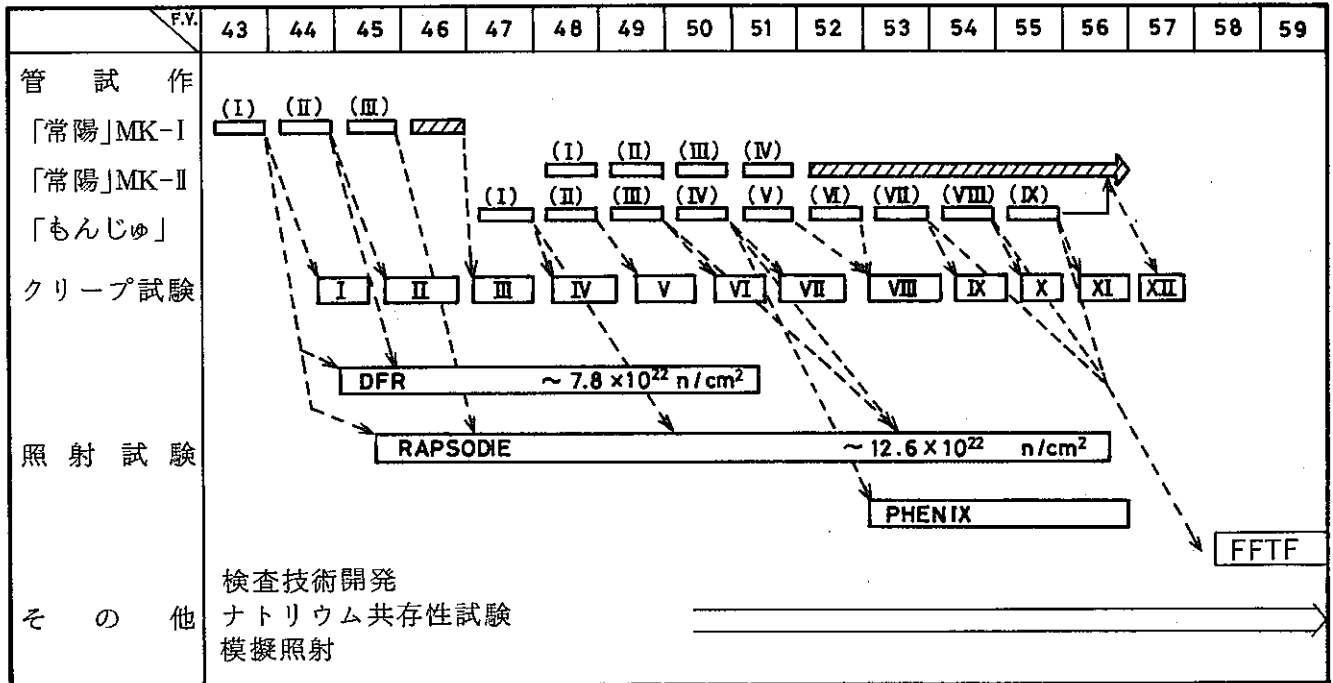


図1 管試作とクリープ試験及び炉内照射の関係

3. 供試材及び試験片形状

3.1 供試材

成分系，冷間加工率，溶体化処理温度等の詳細は，各次報告書に譲るが，そのおもなものを図2及び表1に示す。なお，Jは「常陽」，Mは「もんじゅ」，及びK，Sは製造者を表す。

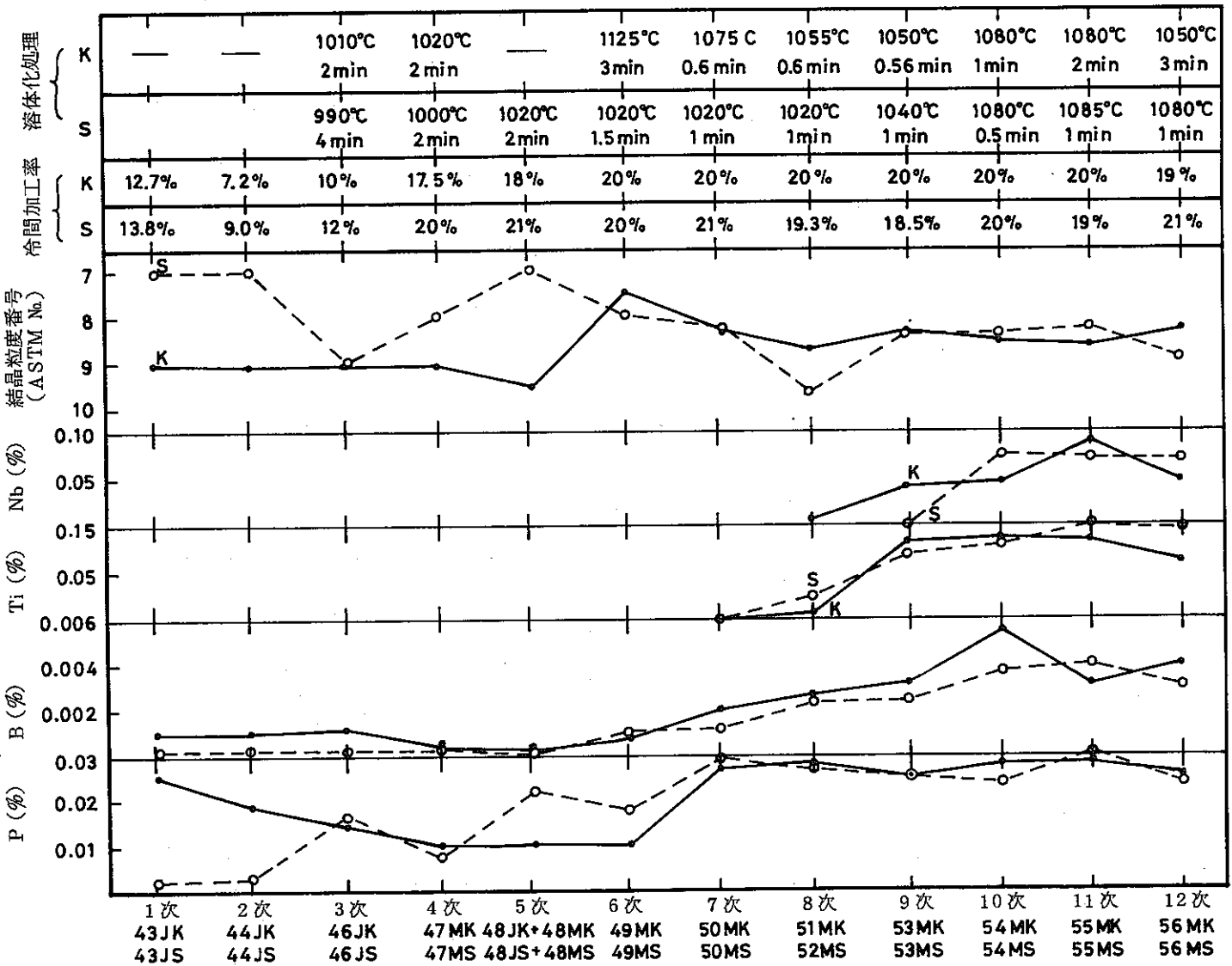


図2 高速炉用被覆管の諸特性の改善

表1 被覆管の仕様

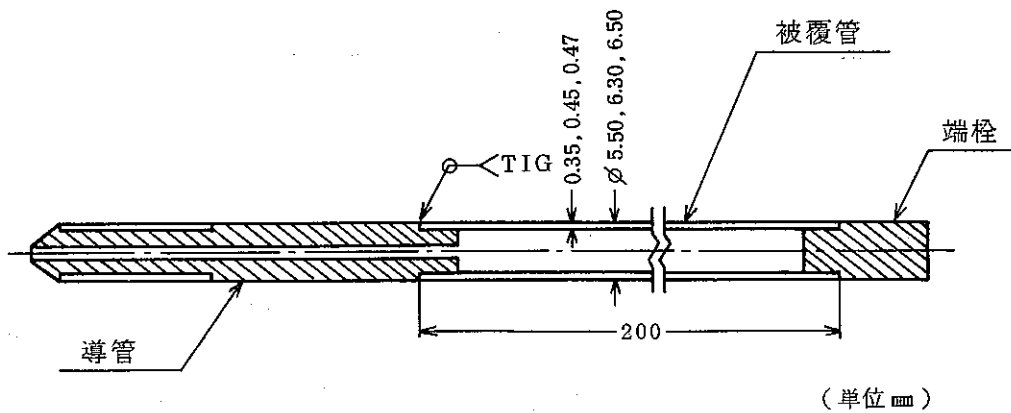
仕 様		JIS G3463 SUS 316	「常陽」MK-I	「もんじゅ」初装荷
化 学 成 分 (%)	C	≦ 0.10	0.04 ~ 0.08	0.040 ~ 0.080
	Si	≦ 1.00	≦ 0.75	≦ 1.00*
	Mn	≦ 2.00	1.50 ~ 2.00	≦ 2.00
	P	≦ 0.040	≦ 0.030	≦ 0.040*
	S	≦ 0.030	≦ 0.030	≦ 0.010**
	Ni	10.00 ~ 14.00	11.00 ~ 14.00	13.00 ~ 14.00*
	Cr	16.00 ~ 18.00	16.00 ~ 18.00	16.00 ~ 18.00**
	Mo	2.00 ~ 3.00	2.00 ~ 3.00	2.00 ~ 3.00
	Co	—	≦ 0.10	≦ 0.10**
	B	—	≦ 0.001	≦ 0.01(0.004)
	N	—	≦ 0.035	≦ 0.010
Ti	—	—	≦ 0.10*	
Nb	—	—	≦ 0.10*	

* 高め狙い ** 低め狙い

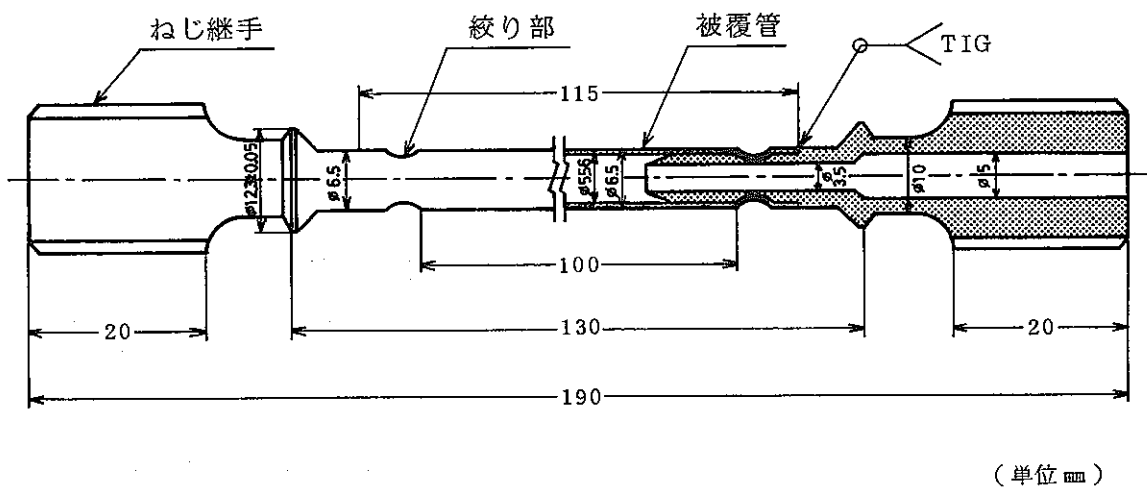
	「常陽」MK-I (50,75 MWt)	「常陽」MK-II (100 MWt)	「もんじゅ」 (714 MWt)	
材 料	Type 316SS	Type 316SS	Type 316SS	
冷間加工率(%)	8 ~ 15	20 ± 3	20 ± 3	
結晶粒度番号	A S T M No 6 ~ 9			
外 径 (mm)	6.300 ± 0.030	5.500 ± 0.030	6.500 ± 0.030	
内 径 (mm)	5.600 ± 0.025	4.800 ± 0.025	52年以前 5.600 ± 0.025	53年以後 5.560 ± 0.025
肉 厚 (mm)	0.350 ± 0.030	0.350 ± 0.030	0.450 ± 0.030	0.470 ± 0.030
長 さ (mm)	1,900	1,500	3,000	

3.2 試験片形状

各試験機関での試験条件は、各次報告書を参照することとして、試験片形状を図3に示す。



(a) 内圧クリープ試験片



(b) 単軸引張クリープ試験片 (外径 6.50 mm, 肉厚 0.47 mm の場合)

図3 試験片形状

4. 試験結果

4.1 高温引張特性

図4に示すように、昭和43年度製に比べて昭和56年度製では、600℃及び650℃での引張強さはそれぞれ約1.2及び約1.4倍（57 kgf/mm²）となるまで改善された。

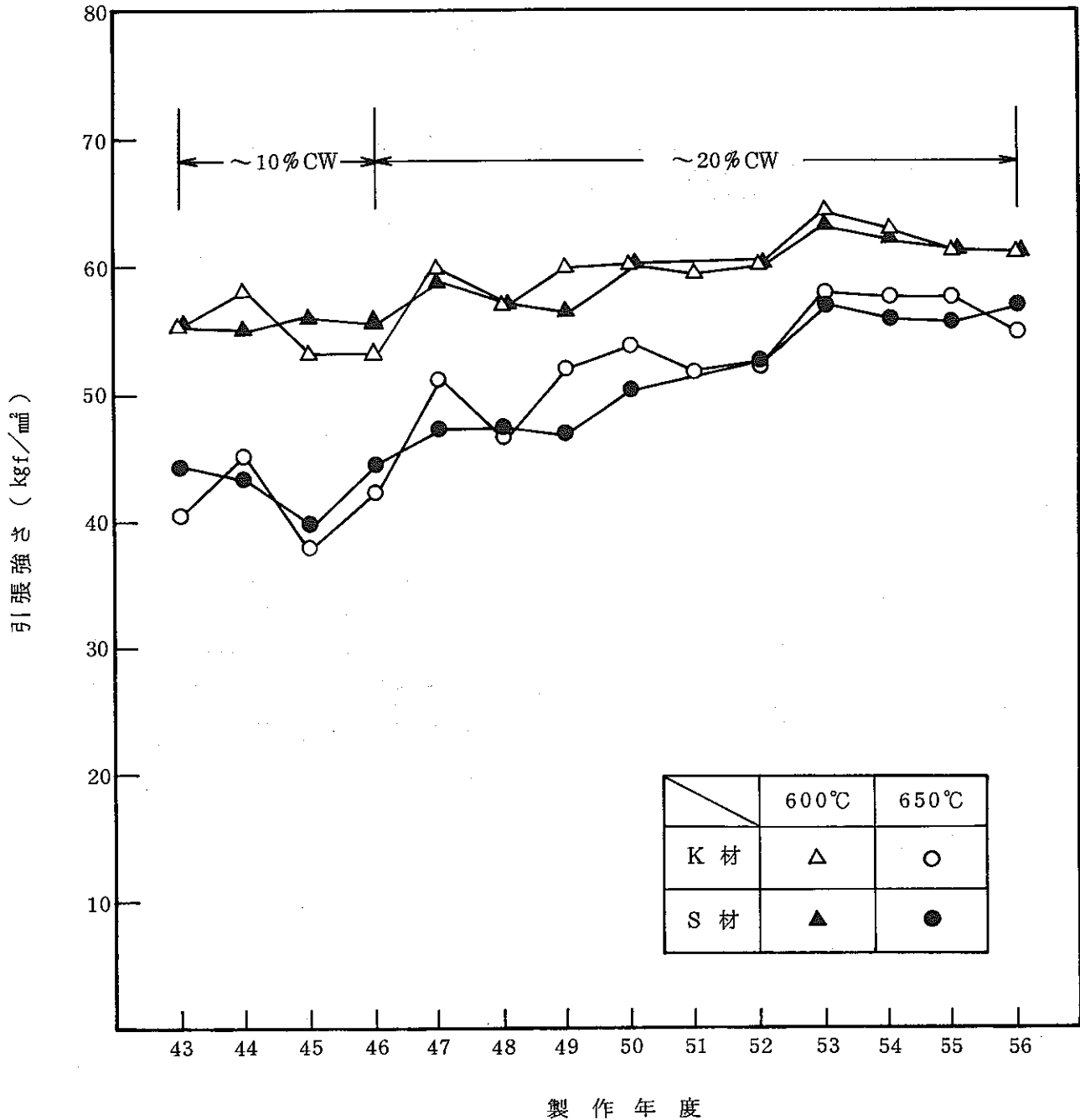


図4 「常陽」及び「もんじゅ」用被覆管の600℃及び650℃における引張強さ

4.2 クリープ破断特性

650°C, 17,760時間でのクリープ破断強度を図5に示す。「もんじゅ」初装荷用としての仕様で製作した昭和53~56年度製被覆管のクリープ破断強度は、昭和43年度製に比べて、約1.4倍(13~14 kgf/mm²)まで改善された。

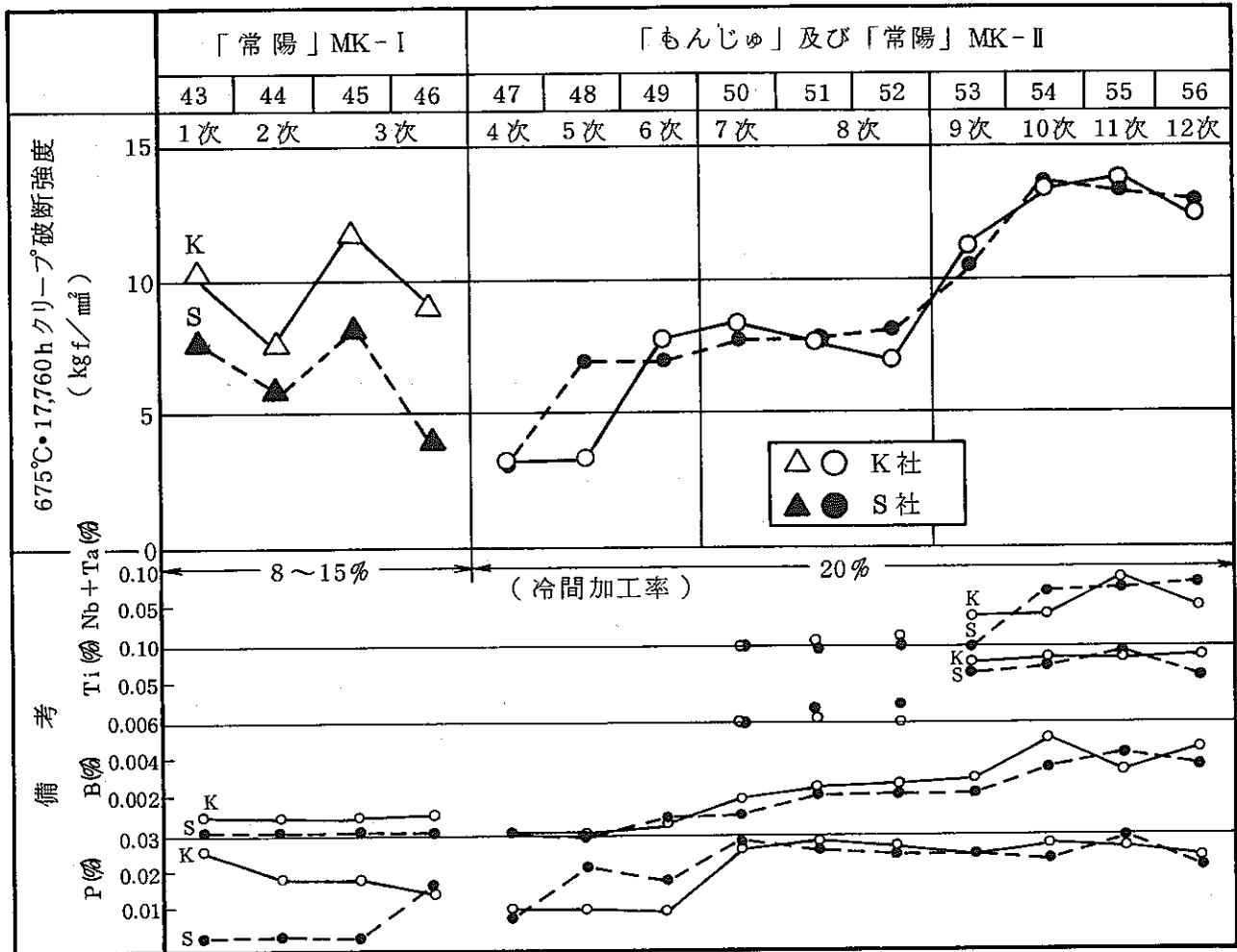


図5 燃料被覆管のクリープ破断強度の推移

5. 考 察

クリープ強度を向上させるために実施された対策について考察を加える。

そのおもな項目は、図6に示すように冷間加工率，結晶粒度，化学成分に集約される。

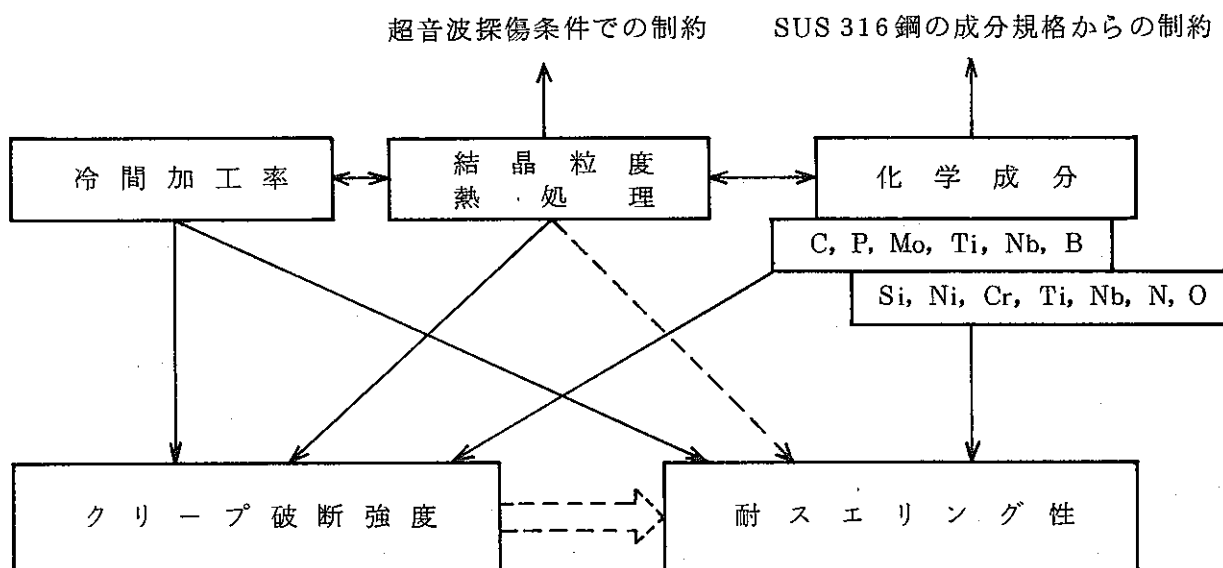


図6 被覆管 (SUS 316相当鋼) の要目

これらの背景については、動燃のFBR材料専門委員会のもとでの炉心材料開発において、製造面を担当した藤原氏（神鋼），寺西氏（住金）の詳細な考察資料を付録に添付するので、ここでは概要を記述する。なお、これに関連する高温ナトリウム中試験についても付録に添付して参考に供する。

5.1 冷間加工の影響

高速炉燃料被覆管は薄肉小径の継目無管で、きわめて厳しい寸法精度が要求される。このため製管工程の最終熱処理後、冷間加工が施される。冷間加工によって導入された高密度の転位は、高速中性子照射によって生成される空格子点の有力な消滅源となるので、図7に示すごとく、SUS316ステンレス鋼のスエリングの軽減には、冷間加工率が高いほど有利になる。一方、クリープ破断強度は、図8に示すごとく、冷間加工率の増加とともに上昇するが、ある値以上の加工率では逆に低下する。強度最大を示す加工率は高温になるほど低い方へ移行する。加工率が高くなるほど転位密度も高くなり、また加工によって誘起された欠陥の数も多くなっている。

高温クリープ中の組織変化を調べた結果、SUS316ステンレス鋼冷間加工材のクリープ挙動は、炭化物の析出と転位密度の変化によって次のように説明される。冷間加工のままでは、転位密度が高く、転位間相互作用によって変形しにくい。高温、応力下では、回復によって転位密度が低下してゆくが、この段階では炭化物の析出が起こり、この微細な析出が起こっている間は、転位の運動が妨げられ、転位密度の減少がゆるやかで、急速な変形が抑えられる。長時間で炭化物の微細析出が終り、粗大化すると、転位の運動が容易になるので、回復が進み急速な変形が起こって破断に至る。ある加工率まで強度が上昇するのは、転位上に炭化物の微細析出が起こり、高い転位密度が長時間まで維持されるためであり、また高加工率で強度が低下するのは、欠陥上に多量の炭化物が析出し、粒内の転位上への析出が減少し、その結果、回復、再結晶が早められることによると考えられる。

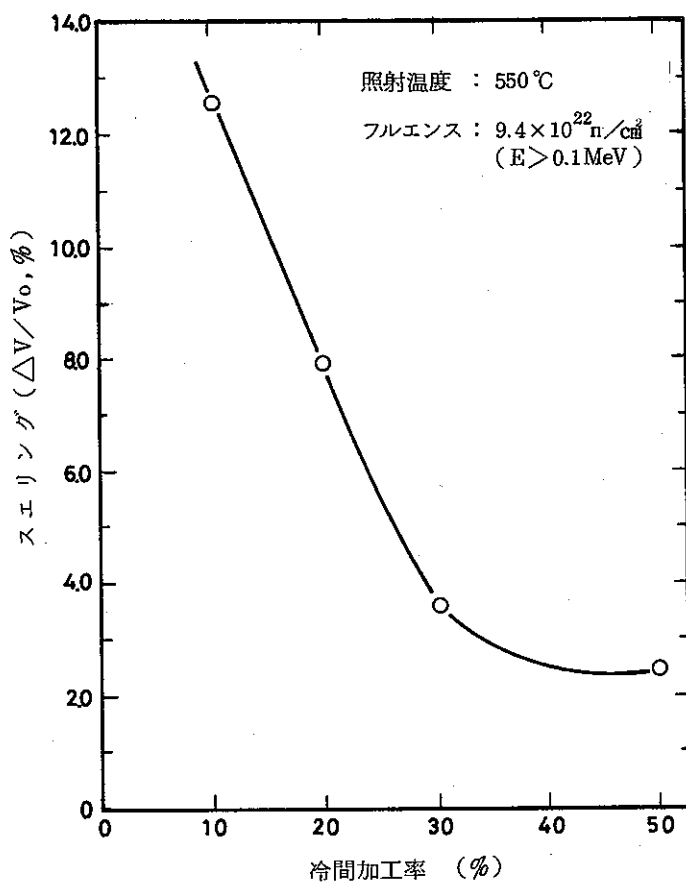


図7 スエリングに及ぼす
冷間加工率の影響

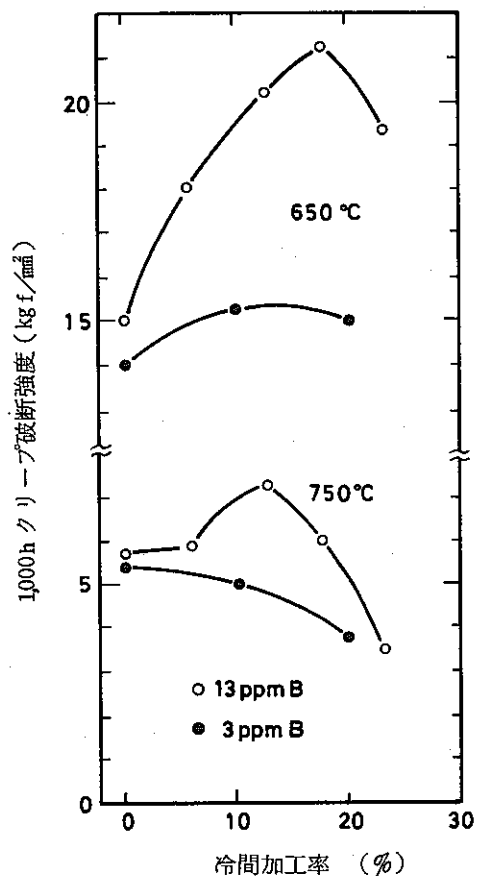


図8 クリープ破断強度に及ぼす
冷間加工率の影響

出典 K.Uematsu, et al., Proc. Inter. Conf. Radiation Effects in Breeder
Reactor Structural Materials, Scottsdale, (1977).

5.2 結晶粒度の影響

薄肉の被覆管では、微小欠陥検出のための超音波探傷性から結晶粒はある程度細粒であることが要求されている。また、照射脆化、スエリングに対しては結晶粒が細かいほど有利であることが報告されている。結晶粒径を約7~100 μm (ASTM No 11~4)に変化させたSUS316ステンレス鋼のクリープ破断強度を図9に示す。650 $^{\circ}\text{C}$ では、結晶粒度No 9程度より細粒になると、強度は著しく低下する。20%冷間加工材の750 $^{\circ}\text{C}$ のクリープ破断強度は、ASTM No 8程度から低下がみられる。強度低下の始まる粒径は、高温になるほど、また冷間加工率が高くなるほど大きい方へ移行する。これは、細粒材では結晶粒界に優先析出する炭化物量が多く、相対的に粒内の転位上に析出する炭化物量が減少し、クリープ中の回復、再結晶が早く起こるためと考えられる。高温使用中に回復、再結晶が早く起こるとスエリング抑制に対する冷間加工の効果が失われるので、クリープ強度と耐スエリング性及び、超音波探傷性の面を考慮すると結晶粒はASTM No 7.5程度より細粒にしておく方が有利である。

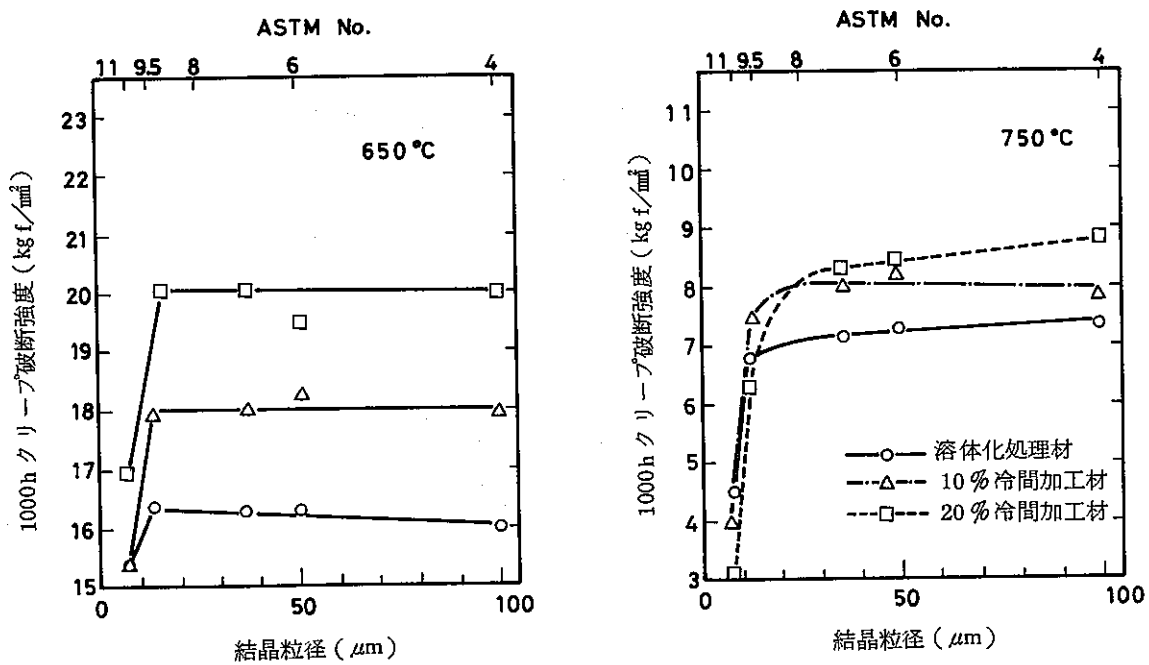


図9 316ステンレス鋼のクリープ破断強度に及ぼす結晶粒度の影響

(出典 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 15(1974)3,243.)

5.3 化学成分の影響

これまでの開発では、主要元素、微量添加元素について、高温強度向上に対するそれぞれの効果が期待されるが、ここでは、特に効果が大きかったC, Ni, P, B, Ti, Nbについて記述する。

(1) Cの影響

SUS 316ステンレス鋼の650℃及び750℃における1000hクリープ破断強度とC量との関係を図10に示す。溶体化処理材、20%冷間加工材ともC量が増すと強度も上昇する。溶体化処理温度における固溶限度内では、C量は、高目をねらうのがよいと考えられる。SUS 316相当ステンレス鋼での溶体化処理温度ではC量は0.05~0.06%が限度である。

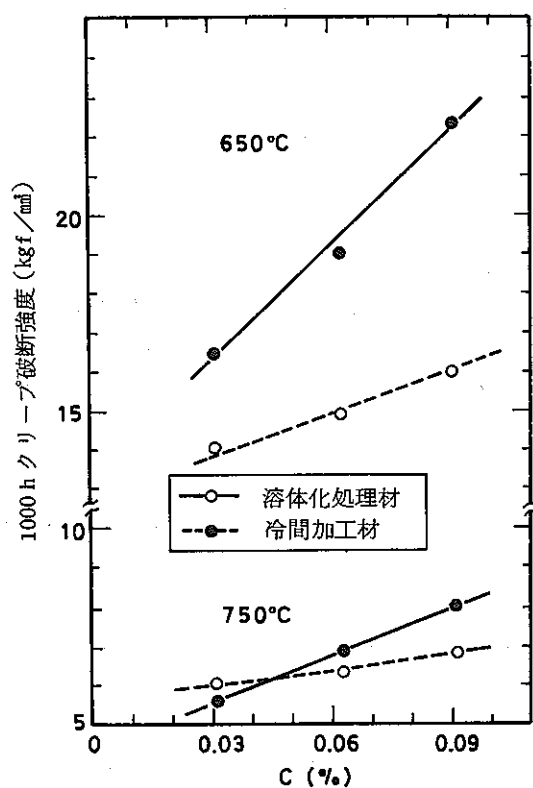


図10 SUS 316 ステンレス鋼の650, 750℃, 1000h
クリープ破断強度に及ぼすC量の影響

(出典 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 17(1976)2,147.)

(2) Ni の影響

15Cr-Ni-2.5Mo-Ti ステンレス鋼 20% 冷間加工材の 700°C でのクリープ破断強度に及ぼす Ni 量の影響を図 11 に示す。Ni の増量はスエリングの抑制に有効であるとされているが、クリープ破断強度は Ni 量 20~25% で最大になる。Ni の増量によって強度が上昇するのは、冷間加工による欠陥（変形双晶）の生成量が減少し、クリープ中にこの欠陥上に優先析出する炭化物量が減り、相対的に他の転位上に析出する炭化物量が増し、この結果回復が抑制されるためと考えられる。

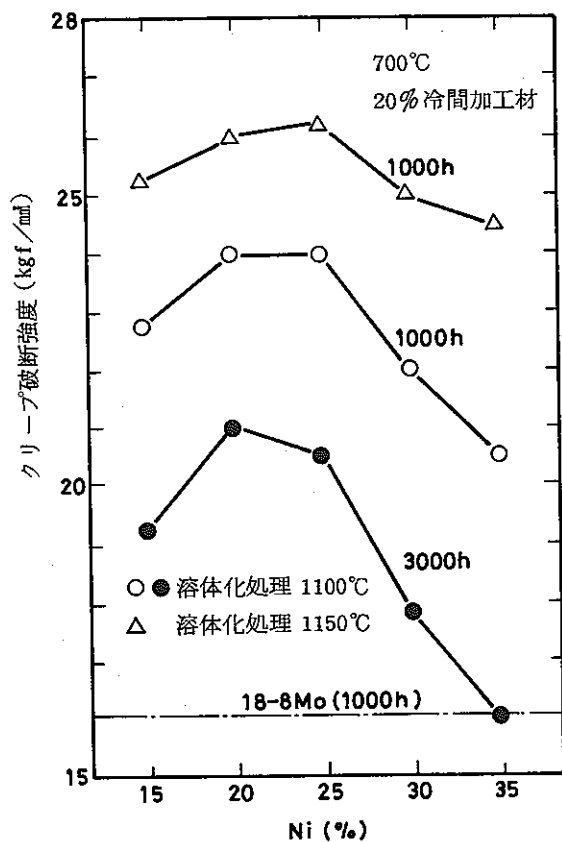


図 11 15Cr-Ni-2.5Mo-Ti 鋼 20% 冷間加工材の 700°C クリープ破断強度に及ぼす Ni 量の影響

(出典 太田ほか, 鉄と鋼, 67 (1981) 13, S 1242.)

(3) Pの影響

図12に内圧クリープ破断強度と溶体化処理温度との関係をP量をパラメータとして示す。20%冷間加工材ではPの影響は顕著であり、Pが多い鋼のクリープ破断強度が著しく高くなっている。クリープ破断強度向上の原因は、 $M_{23}C_6$ 炭化物がP添加($M_{23}C_6$ 析出の核になっていると思われる)により著しく微細均一分散し、粒内変形を抑えるとともに、粒界での塊状析出物を抑制して、粒界破断が抑制されることによるものである。

したがって、P量は溶接性靱性などほかの性質を劣化させない範囲内でSUS316オーステナイト鋼仕様の高目をねらう方が有利である。

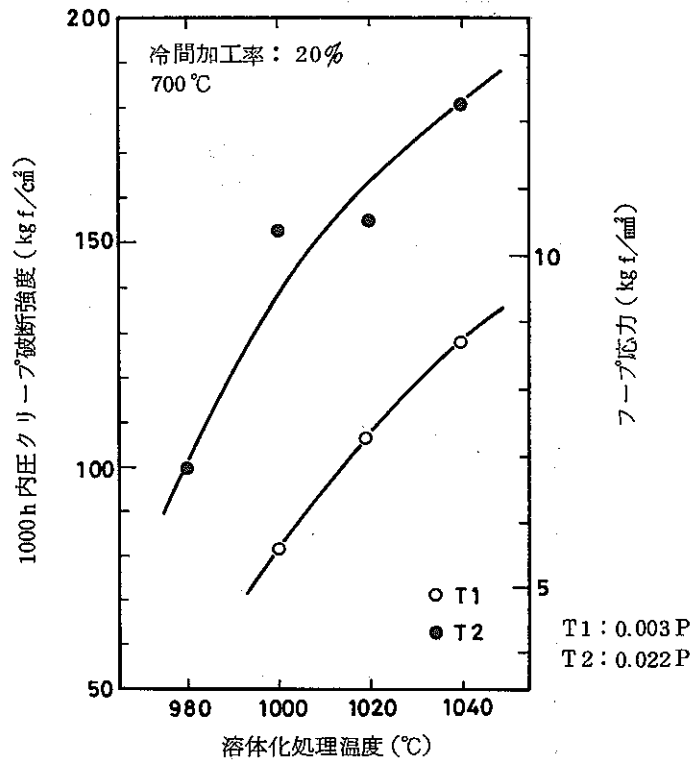


図12 内圧クリープ破断強度に及ぼすPの影響

(出典 T. Kondo, et al., Proc. Inter. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale, (1977), 253.)

(4) Bの影響

SUS316 ステンレス鋼の700℃、1000hクリープ破断強度に及ぼすB量の影響を図13に示す。Bは炭化物の成長、粗大化を抑制し、回復、再結晶を遅らせる作用があり、高温、長時間側ほど、また冷間加工率が高くなるほど、クリープ強度の改善に大きな効果がある。このため、B量が多いほど、強度最大を示す加工率は高い方へ移行し(図14)、また強度の著しい低下の起こる遷移点は細粒側へ移行する傾向がみられる(図15)。したがって、スエリング低減のため冷間加工が施され、また非破壊検査から細かい結晶粒が必要とされる燃料被覆管用SUS316 ステンレス鋼には、特にBの微量添加がクリープ強度の改善に有効である。

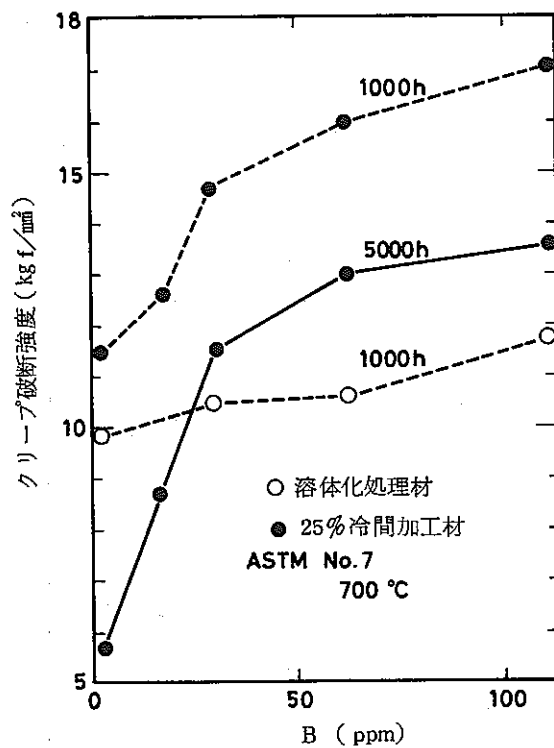


図13 316 ステンレス鋼の700℃におけるクリープ破断強度に及ぼすB量の影響

(出典 太田ほか, 鉄と鋼, 66(1980)4, S459.)

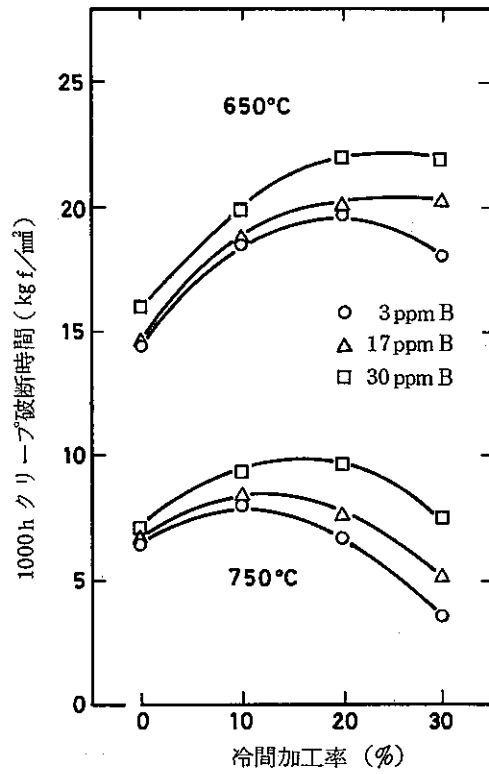


図 14 316 ステンレス鋼の 650, 750°C・1000 h クリープ破断強度に及ぼす冷間加工と B 量の影響

(出典 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 17 (1976) 2,147.)

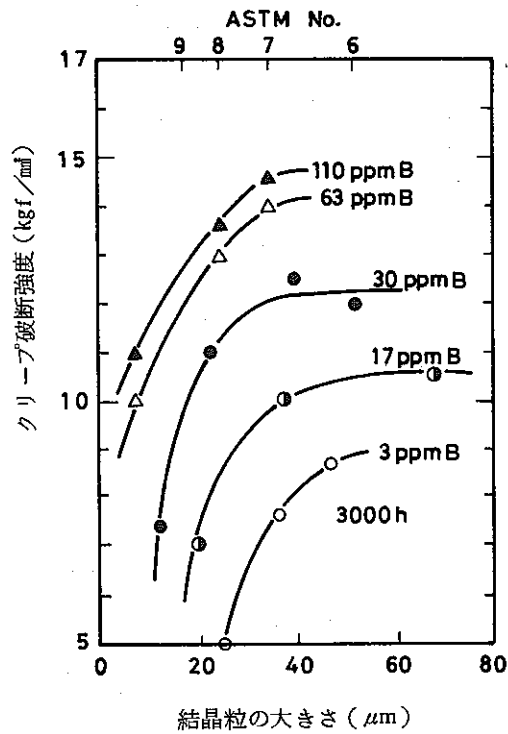


図 15 25% 冷間加工を施した 316 ステンレス鋼の 700°C のクリープ破断強度に及ぼす結晶粒度と B 量の影響

(出典 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 17 (1976) 2,147.)

(5) Ti の影響

15Cr-15Ni-2.5Mo ステンレス鋼の 700°C、1000 h クリープ破断強度に及ぼすTi量の影響を図 16 に示す。Ti 添加によりクリープ破断強度は著しく上昇する。これはTi添加によりクリープ中に析出する炭化物が、 $M_{23}C_6$ から転位上に析出し易く、かつ粗大化の遅いTiCに変わってゆくためと考えられる。Ti量は0.2~0.3% (Ti/C=3~5)で最高の強度を示す。この例からわかるようにSUS316 ステンレス鋼のクリープ強度改善のため、不純物範囲内で微量なTiの添加が有効であることがわかる。

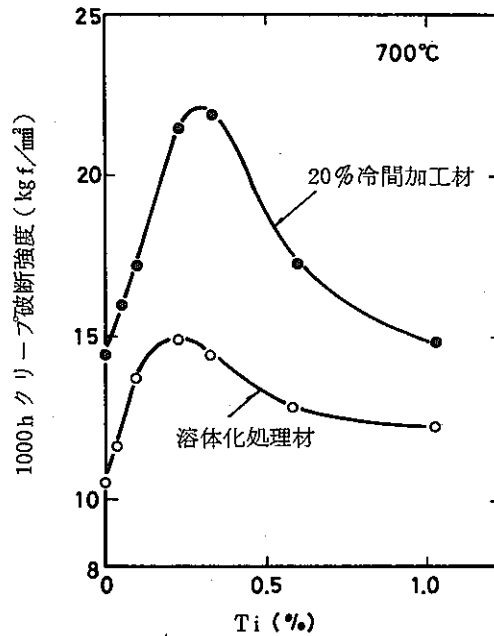


図 16 15Cr-15Ni-2.5Mo ステンレス鋼の 700°C・1000 h クリープ破断強度に及ぼすTi量の影響

(出典 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 24 (1983) 1,35.)

(6) Nb の影響

15Cr-15Ni-2.5Mo ステンレス鋼 20%冷間加工材の 700°C のクリープ破断強度に及ぼす Nb 量の影響を図 17 に示す。Nb の添加によりクリープ破断強度は上昇するが、溶体化処理温度 1100°C の場合、Nb/C = 1 程度で強度の上昇は飽和してしまい、それ以上の Nb 量では強度はやや低くなる。Nb 添加によって強度が上昇するのは、クリープ中に析出する炭化物が $M_{23}C_6$ から微細な NbC に変わり、Nb 量の増加とともにその析出量が増すためと考えられる。それ以上の Nb 量では、Nb 量が増すにつれて、未固溶の NbC が増加し、それにとまって結晶粒が細かくなり、クリープ強度が低下する。Nb の添加により、Nb を添加しないものと同じ結晶粒度を得るのに、高い溶体化処理温度を適用することが可能になる。

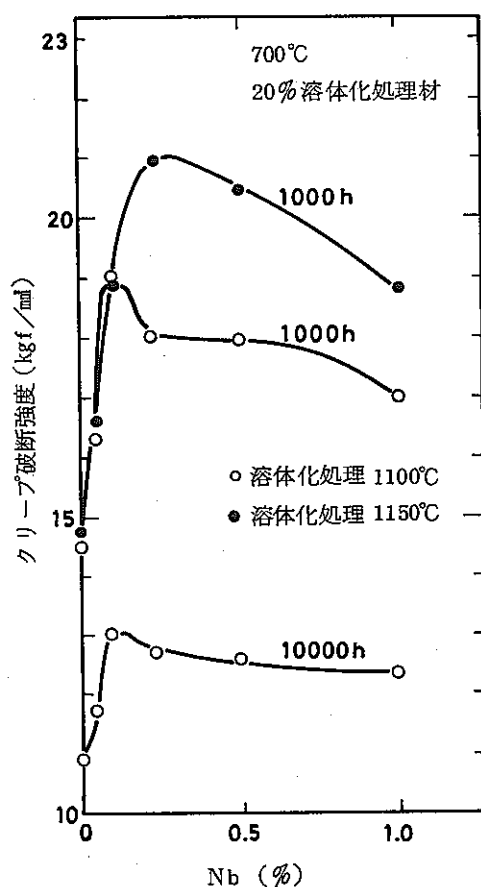


図 17 15Cr-15Ni-2.5Mo 鋼 20%冷間加工材の 700°C のクリープ破断強度に及ぼす Nb 量の影響

(出典 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 25 (1984) 2,207.)

(7) Ti, Nb 複合添加の影響

Ti 単独添加鋼と Ti, Nb 複合添加鋼のクリープ破断強度と結晶強度との関係を図 18 に示す。微量の Ti と Nb を複合したものでは, Ti 単独添加したもの比べ, 同一結晶粒度を得る溶体化処理温度を 25°C 以上高めることが可能であり, このためクリープ破断強度は Ti 単独添加鋼より優れている。被覆管は, 微小欠陥検出のため超音波探傷性から結晶粒度が ASTM No. 8 程度の細粒が要求され, このような場合には Ti 単独添加鋼より Ti, Nb 複合添加鋼の方がクリープ強度が高くなり, 有利である。

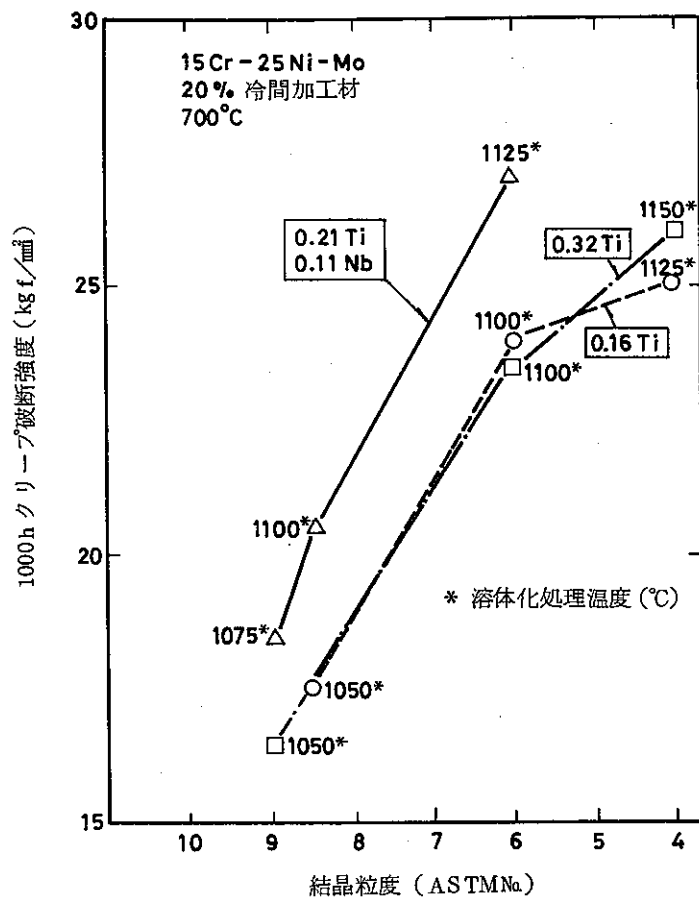


図 18 Ti, Nb を複合添加した 15Cr-25Ni-2.5Mo ステンレス鋼 20% 冷間加工材のクリープ破断強度と結晶粒度の関係

(出典 神戸製鋼所, 未発表)

6. 結 言

開発経緯に沿って、クリープ破断についての Larson-Miller パラメータに関する回帰式を整理すると以下の通りであり、これらの式に関する上下限值（95%信頼限界）を図19に示す。

〔昭和43年度から昭和46年度製被覆管〕

$$T (13.220 + \log t_R) \times 10^{-3} = 17.412 - 0.386 \log \sigma - 1.409 (\log \sigma)^2$$

〔昭和47年度から昭和49年度製被覆管〕

$$T (13.510 + \log t_R) \times 10^{-3} = 19.648 - 3.394 \log \sigma$$

〔昭和50年度から昭和52年度製被覆管〕

$$T (18.960 + \log t_R) \times 10^{-3} = 32.831 - 25.970 \log \sigma + 21.610 (\log \sigma)^2 \\ - 6.817 (\log \sigma)^3$$

〔昭和53年度から昭和56年度製被覆管〕

$$T (17.670 + \log t_R) \times 10^{-3} = 45.896 - 56.558 \log \sigma + 44.469 (\log \sigma)^2 \\ - 12.446 (\log \sigma)^3$$

ここで

T : 試験温度 (K)

t_R : 破断時間 (h)

σ : フープ応力 (kgf/mm²)

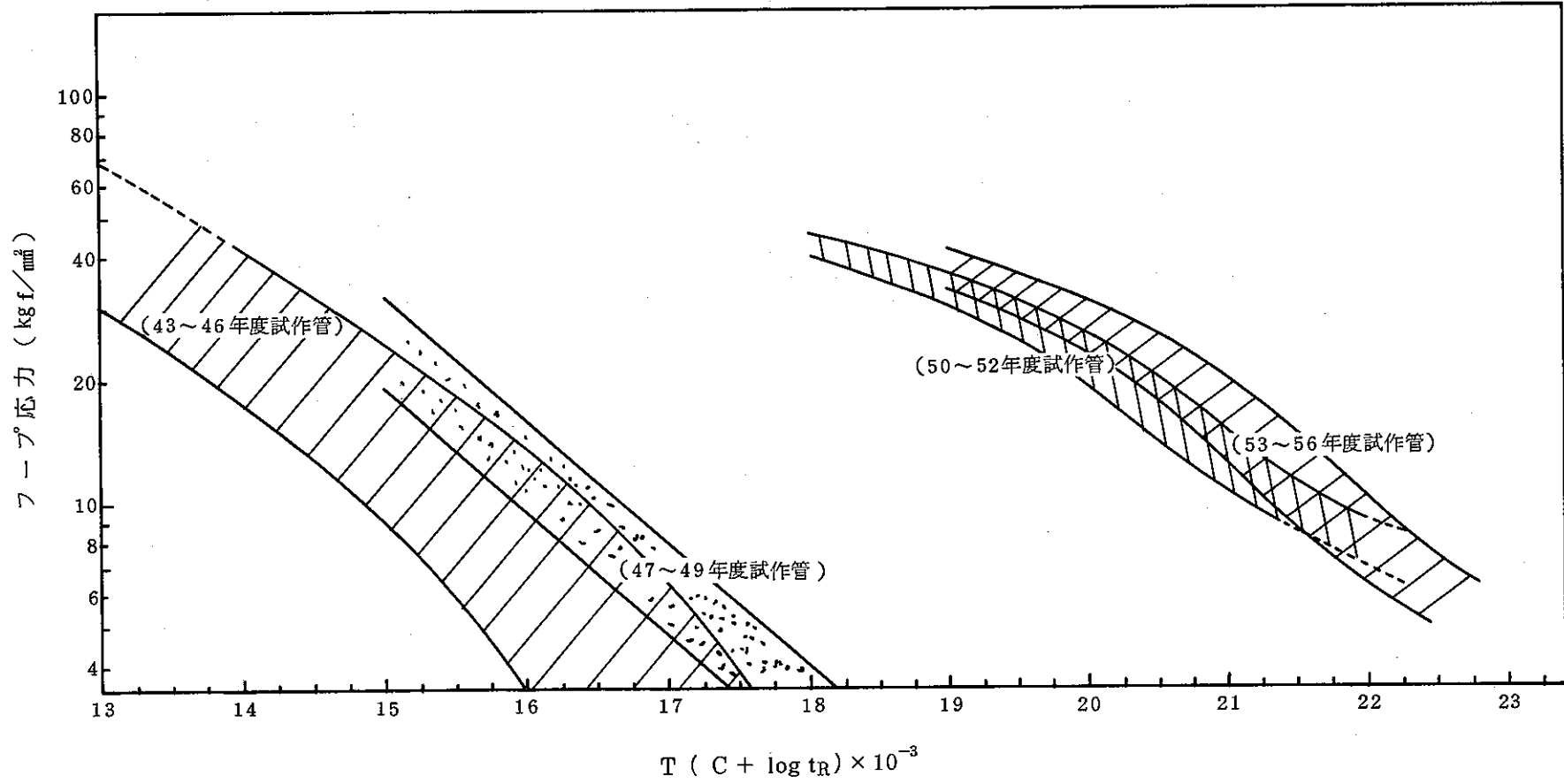


図 19 各開発段階におけるマスター曲線の比較

クリープサブグループが第1次から第12次までの内圧クリープ破断強度について Larson
- Millerパラメータで整理した式は以下の通りである。

$$T (C + \log t_R) \times 10^{-3}$$

$$= C_0 + C_1 \log \sigma + C_2 (\log \sigma)^2 + C_3 (\log \sigma)^3$$

T : 試験温度 (K)

t_R : 破断時間 (h)

σ : フープ応力
(kgf/mm²)

	C	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃
第1次試験 K	+ 16.93	+ 20.455	+ 3.432	- 3.767	0
S	+ 13.01	+ 23.310	- 14.912	+ 11.560	- 4.072
2 " K	+ 19.40	+ 28.067	- 15.112	+ 15.362	- 6.252
S	+ 13.36	+ 21.226	- 10.724	+ 10.041	- 4.280
3 " K	+ 20.12	+ 23.993	+ 2.312	- 3.415	0
S	+ 15.94	+ 19.786	+ 0.075	- 1.859	0
4 " K	+ 10.80	+ 15.720	- 2.631	0	0
S	+ 10.44	+ 16.320	- 7.582	+ 6.778	- 2.799
5 " K	+ 10.65	+ 15.639	- 2.749	0	0
S	+ 13.35	+ 18.062	- 0.291	- 1.583	0
6 " K	+ 14.74	+ 21.324	- 3.715	0	0
S	+ 14.02	+ 19.376	- 1.586	- 0.962	0
7 " K	+ 15.610	+ 20.550	- 0.618	- 1.318	0
S	+ 15.390	+ 20.968	- 0.822	- 1.354	0
8 " K	+ 18.640	+ 31.610	- 23.197	+ 18.848	- 5.937
S	+ 20.480	+ 37.029	- 33.864	+ 29.302	- 9.276
9 " K	+ 16.180	+ 45.713	- 57.273	+ 42.602	- 11.326
S	+ 15.500	+ 45.586	- 61.634	+ 48.416	- 13.390
10 " K	+ 14.910	+ 28.095	- 22.088	+ 18.488	- 5.945
S	+ 16.380	+ 28.588	- 18.565	+ 14.703	- 4.740
11 " K	+ 18.360	+ 46.868	- 57.265	+ 45.135	- 12.675
S	+ 16.880	+ 44.993	- 56.248	+ 44.093	- 12.281
12 " K	+ 15.86	+ 51.039	- 71.392	+ 54.673	- 14.710
S	+ 17.41	+ 42.280	- 46.963	+ 35.557	- 98.141

7. あとがき

高速炉の燃料被覆管の候補材料として、当初、高温強度の優れた316ステンレス鋼冷間加工材（耐スエリング性改善と強度，寸法精度の確保のため，最終熱処理後，冷間加工を施した状態で使用する）が，海外高速炉での選定例にもならい，わが国でも選定された。動燃事業団では，昭和43年度より高速実験炉「常陽」および高速原型炉「もんじゅ」への適用を目ざし，SUS316ステンレス鋼燃料被覆管の開発を，図1の経過概略に示すごとく，被覆管の試作とそれに対するクリープを中心とした高温強度試験，炉内照射試験等の評価試験を行い，その成果を次期試作の仕様に反映させることにより進めてきた。

FBR材料専門委員会クリープサブグループでは，試作された被覆管についてクリープを中心とした高温強度試験を実施し，高温強度特性の評価ならびに設計に必要なデータ収集を行ってきた。これまで，高速実験炉「常陽」増殖炉心用，照射炉心用及び高速原型炉「もんじゅ」用のSUS316相当鋼燃料被覆管について，クリープ強度に及ぼす冷間加工率の影響，熱処理条件（結晶粒度）の影響及び化学成分（特に，JIS規格では不純物元素と考えられているB，P，Ti，Nb）の影響を評価し，その成果が仕様に反映された結果，図5に示すごとく，最終的に「もんじゅ」燃料設計で必要とされる目標値を超える優れたクリープ破断強度を有する被覆管を得ることができた。開発当初の20%冷間加工SUS316鋼に比べ，「もんじゅ」設計条件（675℃×17,760h）で約1.4倍以上の高いクリープ破断強度を有しており，世界に誇り得るSuper 316ステンレス鋼といっても過言ではない。また，本報告書で明らかにしたごとく，量産化された場合にも，この強度が確保できる見通しを得た。この被覆管は，原型炉「もんじゅ」の初期炉心に適用される予定である。

この他，クリープサブグループでは，被覆管のような薄肉細径管の高温引張試験，バースト試験，内圧クリープ及びクリープ破断試験，単軸引張クリープ試験の方法，ならびに内圧クリープと単軸引張クリープの関連を検討し，それらの技術を確立した。

本報告の第12次クリープ試験で，SUS316相当鋼を中心とした試験は終了し，今後は，原型炉，実証炉で更に高性能が要求される場合に備え，SUS316相当鋼より更に強度ならびに耐スエリング性の向上が期待できる新材料被覆管の開発のためのクリープ試験に移行する。

本報告書は，これまでのクリープサブグループの活動の，一つの区切りとなるものである。

8. 成果報告書

- 1) 吉田ほか, “Creep and Creep-Rupture Test on Fuel Cladding Tubes”, 第2回日米高速炉専門家会議議事録, SN241 71-43, P.158, 動力炉・核燃料開発事業団, 昭和46年8月.
- 2) 吉田ほか, “高速実験炉用燃料被覆管のクリープ試験(第1次試験)”, SN241 71-55, 動力炉・核燃料開発事業団, FBR材料専門委員会, 構造設計委員会, クリープサブグループ, 昭和46年11月.
- 3) 吉田ほか, “高速実験炉用燃料被覆管のクリープ試験(第2次試験)”, SN241 72-43, 動力炉・核燃料開発事業団, FBR材料専門委員会, 構造設計委員会, クリープサブグループ, 昭和47年11月.
- 4) 吉田ほか, “高速実験炉用燃料被覆管のクリープ試験(第3次試験)”, SN241 74-22, 動力炉・核燃料開発事業団, FBR核燃料・材料合同専門委員会, クリープサブグループ, 昭和49年5月.
- 5) 吉田ほか, “高速炉用燃料被覆管のクリープ試験(第4次試験)”, SN241 75-10, 昭和50年4月.
- 6) 吉田ほか, “高速炉用燃料被覆管のクリープ試験(第5次試験)”, SN241 77-23, 動力炉・核燃料開発事業団, FBR核燃料・材料合同専門委員会, クリープサブグループ, 昭和52年8月.
- 7) 田中ほか, “高速炉用燃料被覆管のクリープ試験(第6次試験)”, SN241 78-13, 動力炉・核燃料開発事業団, FBR核燃料・材料合同専門委員会, クリープサブグループ, 昭和53年1月.
- 8) 田中ほか, “高速炉用燃料被覆管のクリープ試験(第7次試験)”, SN241 79-29, 動力炉・核燃料開発事業団, FBR核燃料・材料合同専門委員会, クリープサブグループ, 昭和54年9月.
- 9) 田中ほか, “高速炉用燃料被覆管のクリープ試験(第8次試験)”, SN241 80-07, 動力炉・核燃料開発事業団, FBR核燃料・材料合同専門委員会, クリープサブグループ, 昭和55年6月.
- 10) 石田ほか, “高速炉燃料被覆管の内圧クリープ破断試験要領(付:内圧クリープ試験機検定要領)”, N252 80-02, 動力炉・核燃料開発事業団・高速増殖炉開発本部, 昭和55年8月.

- 11) 田中ほか, “高速炉用燃料被覆管のクリープ試験(第9次試験)(1)”, SN241 81-08,
動力炉・核燃料開発事業団, FBR材料専門委員会, クリープサブグループ, 昭和56年2月.
- 12) 田中ほか, “高速炉用燃料被覆管のクリープ試験(第9次試験)(2)-冷間加工度の影響-”,
SN241 81-15, 動力炉・核燃料開発事業団, FBR材料専門委員会, クリープサブグループ,
昭和56年5月.
- 13) 田中ほか, “高速炉用燃料被覆管の硬さ及び内圧クリープ破断データのばらつきに関する
調査”, SN241 81-14, 動力炉・核燃料開発事業団, FBR材料専門委員会, クリープサブ
グループ, 昭和56年5月.
- 14) 石田ほか, “断続内圧クリープ試験による高速炉燃料被覆管外径寸法の測定要領”, N252
81-01, 動力炉・核燃料開発事業団・高速増殖炉開発本部, 昭和56年6月.
- 15) 田中ほか, “高速炉用燃料被覆管のクリープ試験,(第10次試験)”, SN241 81-31,
動力炉・核燃料開発事業団, FBR材料専門委員会, クリープサブグループ, 昭和56年12月.
- 16) 田中ほか, “高速炉用燃料被覆管のクリープ試験,(第11次試験)”, SN241 82-24,
動力炉・核燃料開発事業団, FBR材料専門委員会, クリープサブグループ, 昭和57年12月.
- 17) 田中ほか, “高速炉用燃料被覆管のクリープ試験,(第12次試験)”, SN241 83-19,
動力炉・核燃料開発事業団, FBR材料専門委員会, クリープサブグループ, 昭和58年12月.

9. 付 録

- (I) 316 ステンレス鋼燃料被覆管の高温強度特性
- (II) 高速炉燃料被覆管用 316 ステンレス鋼の開発
- (III) 高温ナトリウム中における高速炉燃料被覆管の材料強度試験の概要

(I) SUS316鋼燃料被覆管の高温強度特性

藤原 優行（神戸製鋼所）

目 次

1. 緒 言	31
2. 高温強度に及ぼす製造条件の影響	31
2.1 冷間加工の影響	31
2.2 結晶粒度の影響	34
2.3 化学成分の影響	36
3. SUS 316 鋼燃料被覆管の最適製造条件	55
4. 結 言	57
参 考 文 献	58

1. 緒 言

高速炉の燃料被覆管は、高速中性子照射下、650℃前後の高温で核分裂生成ガスによる内圧に耐え、内部の核燃料を保護する役目を持っており、このため優れた耐照射性と高温強度が要求される。特に、耐スエリング性とクリープ強度が燃料被覆管の寿命を決める重要な因子となり、これらの特性の優れた材料を開発することが、高速炉燃料の信頼性、経済性向上のために必要である。

高速炉の燃料被覆管材料として、各国の実験炉、原型炉の多くでは、主に高温強度の観点から使用実績の豊富な SUS316 鋼が選定され、スエリング軽減のためその冷間加工材が使用されている。¹⁾ わが国の高速実験炉、原型炉の被覆管材料にも、SUS316 鋼冷間加工材が選定され、動力炉・核燃料開発事業団を中心にその開発が進められてきた^{2,3)}。神戸製鋼所も、動燃事業団の開発計画を支援するため、また、被覆管製造メーカーとして製造条件の最適化を図るため、被覆管の試作ならびに高温強度特性と製造条件の関連を検討してきた。これまで得られた成果の概要を報告する。

2. 高温強度に及ぼす製造条件の影響

被覆管の製造工程のうち、高温強度には最終の仕上冷間加工、熱処理条件（結晶粒度）及び化学成分の影響が大である。このため、これらの影響について検討を行った。

2.1 冷間加工の影響

高速炉燃料被覆管は薄肉小径の継目無管で、きわめて厳しい寸法精度が要求される。⁴⁾ このため製管工程の最終熱処理後、冷間加工が施される。冷間加工によって導入された高密度の転位は、高速中性子照射によって生成される空格子点の有力な消滅源となるので図1に示すごとく、SUS316 鋼のスエリングの軽減には、冷間加工率が高いほど有利になる。⁵⁾ 一方、クリープ破断強度は図2に示すごとく、加工率の増加とともに上昇するが、ある値以上の加工率では逆に低下する。⁶⁾ 強度最大を示す加工率は高温になるほど低い方へ移行する。加工率の異なる SUS316 鋼燃料被覆管の電顕直接観察による組織を写真1に示す。加工率が高くなるほど転位密度も高くなり、また加工によって誘起された欠陥の数も多くなっている。高温クリープ中の組織変化を調べた結果、SUS316 鋼冷間加工材のクリープ挙動は、炭化物の析出と転位密度の変化によって次のように説明される。^{7,8)} 冷間加工のままでは、転位密度が高く、転位間相互作用によって変形しにくい。高温、応力下では、回復によって転位密度が

低下してゆくが、この段階では炭化物の析出が起こり、この微細な析出が起こっている間は、転位の運動が妨げられ、転位密度の減少がゆるやかで、急速な変形が抑えられる。長時間で炭化物の微細析出が終り、粗大化すると、転位の運動が容易になるので、回復が進み急速な変形が起こって破断に至る。ある加工率まで強度が上昇するのは、転位上に炭化物の微細析出が起こり、高い転位密度が長時間まで維持されるためであり、また高加工率で強度が低下するのは、写真1 でみられた欠陥上に多量の炭化物が析出し（写真2）、粒内の転位上への析出が減少し、その結果、回復、再結晶が早められることによると考えられる。

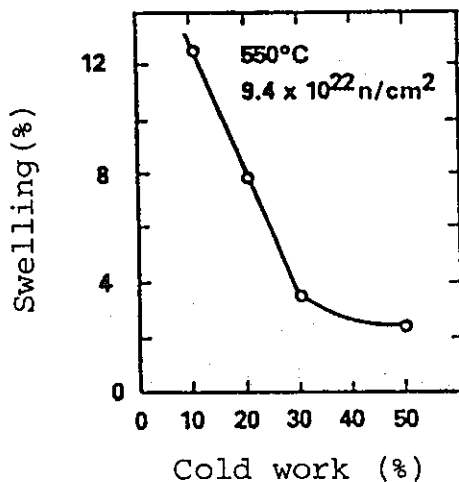


図1 SUS 316 鋼のスエリングに及ぼす冷間加工の影響⁵⁾

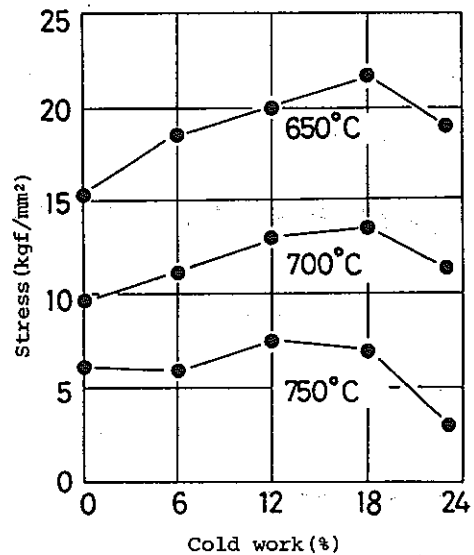


図2 SUS 316 鋼燃料被覆管の 650~750°C, 1000hクリープ破断強度に及ぼす冷間加工率の影響⁶⁾

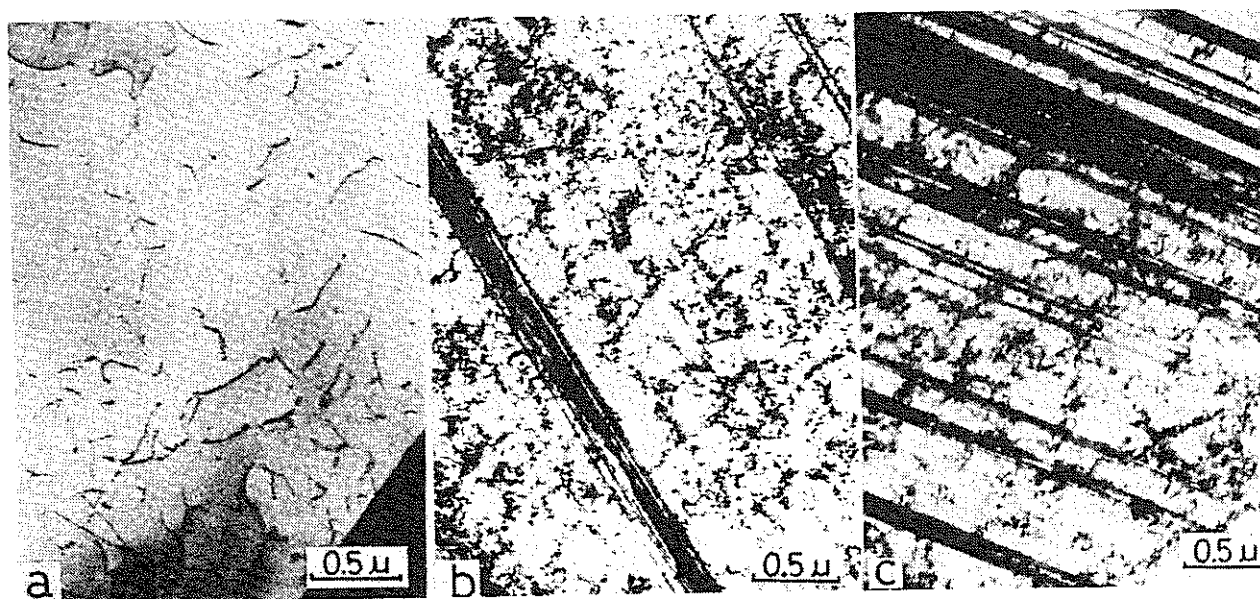


写真1 冷間加工率の異なる SUS 316 鋼燃料被覆管の組織

a : 溶体化処理材, b : 12%冷間加工材, c : 23%冷間加工材

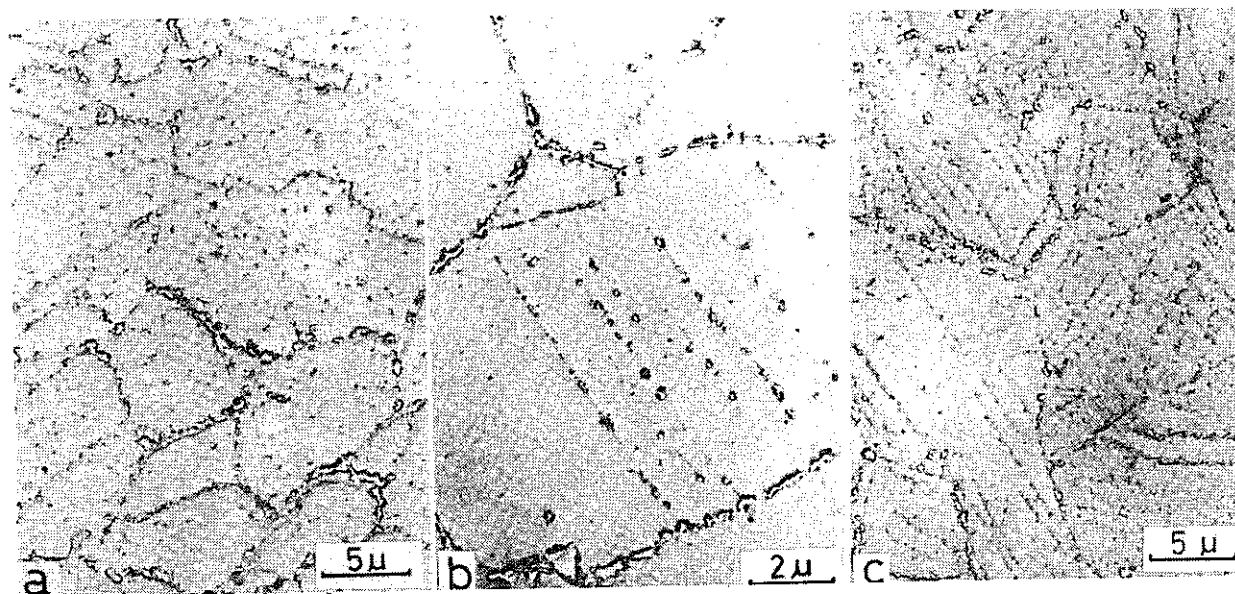


写真2 冷間加工率の異なる SUS 316 鋼燃料被覆管の 650℃,
1000hクリープ後の析出物の分布

a : 溶体化処理材, b : 12%冷間加工材, c : 23%冷間加工材

クリープ強度の異なる2種類の20%冷間加工SUS 316鋼燃料被覆管の650°Cクリープ中における転位密度および析出物体積率の変化を図3に示す。クリープ強度の低い被覆管では、炭化物の析出がはやく、平衡相である σ 相の生成も早期にみられ、これにともなって転位密度の低下がクリープ強度の高い被覆管より大きくなっている。⁸⁾

図1に示したようにスエリングの観点からは加工率が高い方が有利のようにみえるが、高温、長時間使用中に回復、再結晶によって転位密度が低下してしまうと冷間加工の効果は失われてしまう。したがって、使用条件によって最適な冷間加工率を選定する必要があり、また加工によって導入された高密度の転位を高温、長時間まで維持することが、耐スエリング性ならびにクリープ強度の改善に有効と考えられる。

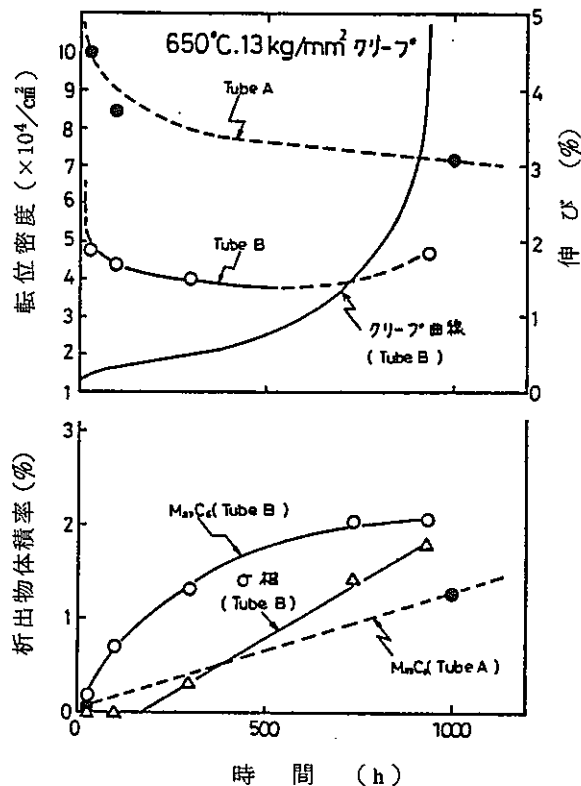


図3 クリープ強度の異なるSUS 316鋼燃料被覆管の650°Cクリープ中における転位密度および炭化物体積率の変化⁸⁾

2.2 結晶粒度の影響

薄肉の被覆管では、微小欠陥検出のための超音波探傷性から結晶粒はある程度細粒であることが要求されている。また、照射脆化、スエリングに対しては結晶粒が細かいほど有利で

あることが報告されている。⁹⁾ 結晶粒径を約7~100 μm (ASTM No. 11~4) に変化させた SUS316 鋼のクリープ破断強度を図4に示す。¹⁰⁾ 650°Cでは、結晶粒度 No. 9 程度より細粒になると、強度は著しく低下する。20%冷間加工材の750°Cのクリープ破断強度は、ASTM No. 8 程度から低下がみられる。強度低下の始まる粒径は、高温になるほど、また冷間加工率が高くなるほど大きい方へ移行する。これは、細粒材では結晶粒界に優先析出する炭化物量が多く(写真3)、相対的に粒内の転位上に析出する炭化物量が減少し、クリープ中の回復、再結晶が早く起こるためと考えられる。高温使用中に回復、再結晶が早く起こるとスエリング抑制に対する冷間加工の効果が失われるので、クリープ強度と耐スエリング性の両方を考慮すると結晶粒はASTM No. 8 程度より細粒にしておく方が有利と考えられる。

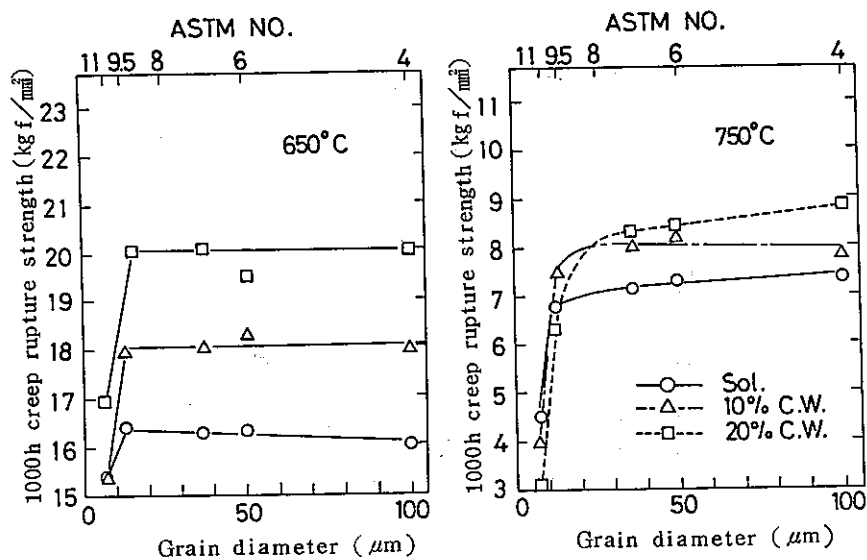
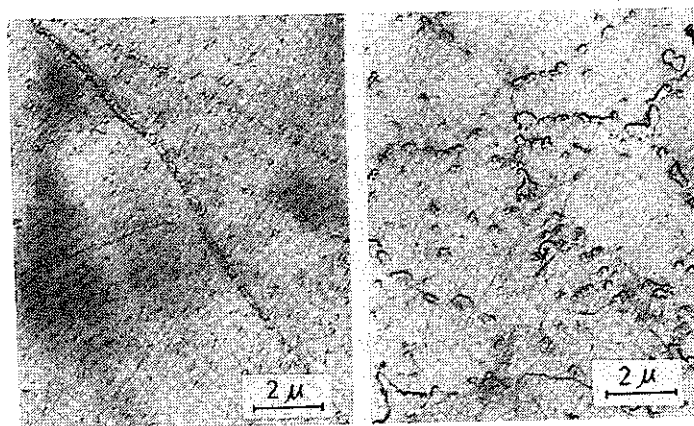


図4 SUS316 鋼のクリープ破断強度に及ぼす結晶粒度の影響¹⁰⁾



結晶粒径 50 μm

結晶粒径 7 μm

写真3 結晶粒大きさの異なる SUS316 鋼の 650°C クリープ後における析出物の分布¹⁰⁾

2.3 化学成分の影響

使用性能、健全性の高度な品質が要求される燃料被覆管材料は、不純物の少ない原料を用い、真空二重溶解によって製造されている。これは、不純物の制御、ヒート間の使用性能差の最小化、非金属介在物やガス含有量の低減及び偏析の軽減等を目的としているためである。これによって、純度の高い材料が得られるが、合金成分及び不純物として含まれる各種元素のうち、使用性能に影響すると考えられるものについては性能改善のため目標を設定する必要がある。このため、クリープ強度に及ぼすC, Si, P, Ni, Mo, N, B, Ti, Nbの影響を検討した。

(1) Cの影響¹¹⁾

SUS 316鋼の650℃及び750℃における1000hクリープ破断強度とC量の関係を図5に示す。容体化处理材、20%冷間加工材ともC量が増すと強度も上昇する。容体化处理温度における固溶限度内では、C量は、高目をねらうのがよいと考えられる。

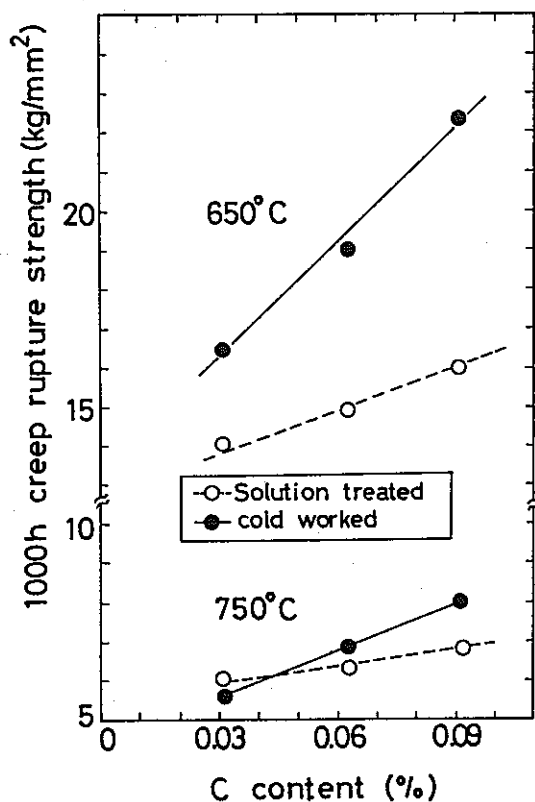


図5 SUS 316鋼の650, 750℃, 1000hクリープ破断強度に及ぼすC量の影響¹¹⁾

(2) P の影響¹¹⁾

SUS 316 鋼容体化処理材, 20%冷間加工材の 650℃, 750℃におけるクリープ破断強度と P 量の関係を図 6 に示す。650℃においては, C の場合と同様に, P 量が増すほどクリープ破断強度は上昇するが, 750℃では P 量の効果はほとんどみられない。写真 4 に示すごとく, P は炭化物を粒内に均一, 微細に析出させる作用があり, これによってクリープ強度が改善されると考えられる。750℃では, 粒界, 双晶境界に粗大化した析出物がみられ, 650℃の場合のような均一微細な炭化物の析出はほとんど認められない。750℃では 650℃よりも炭化物の凝集, 粗大化が早く起こるが, P は炭化物の粗大化を妨げる作用がなく, このため 750℃ではクリープ強度に及ぼす P の影響が認められないものと考えられる。

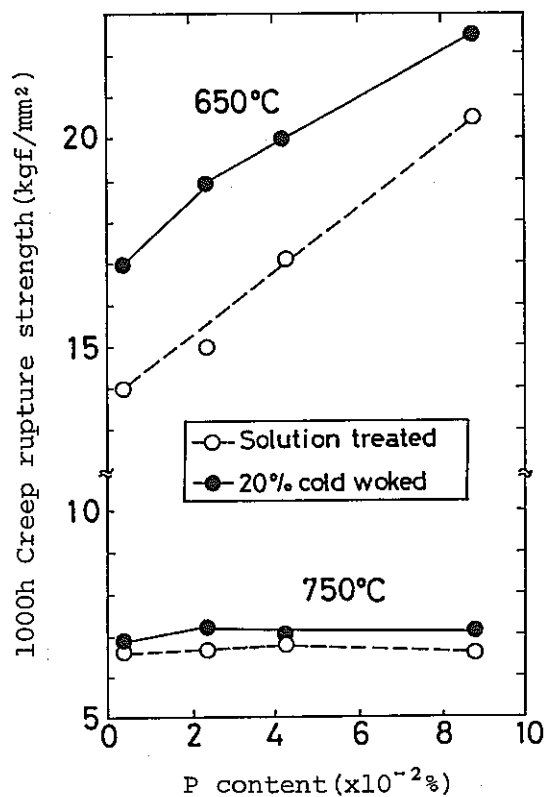


図 6 SUS 316 鋼の 650, 750℃, 1000h クリープ破断強度に及ぼす P 量の影響¹¹⁾

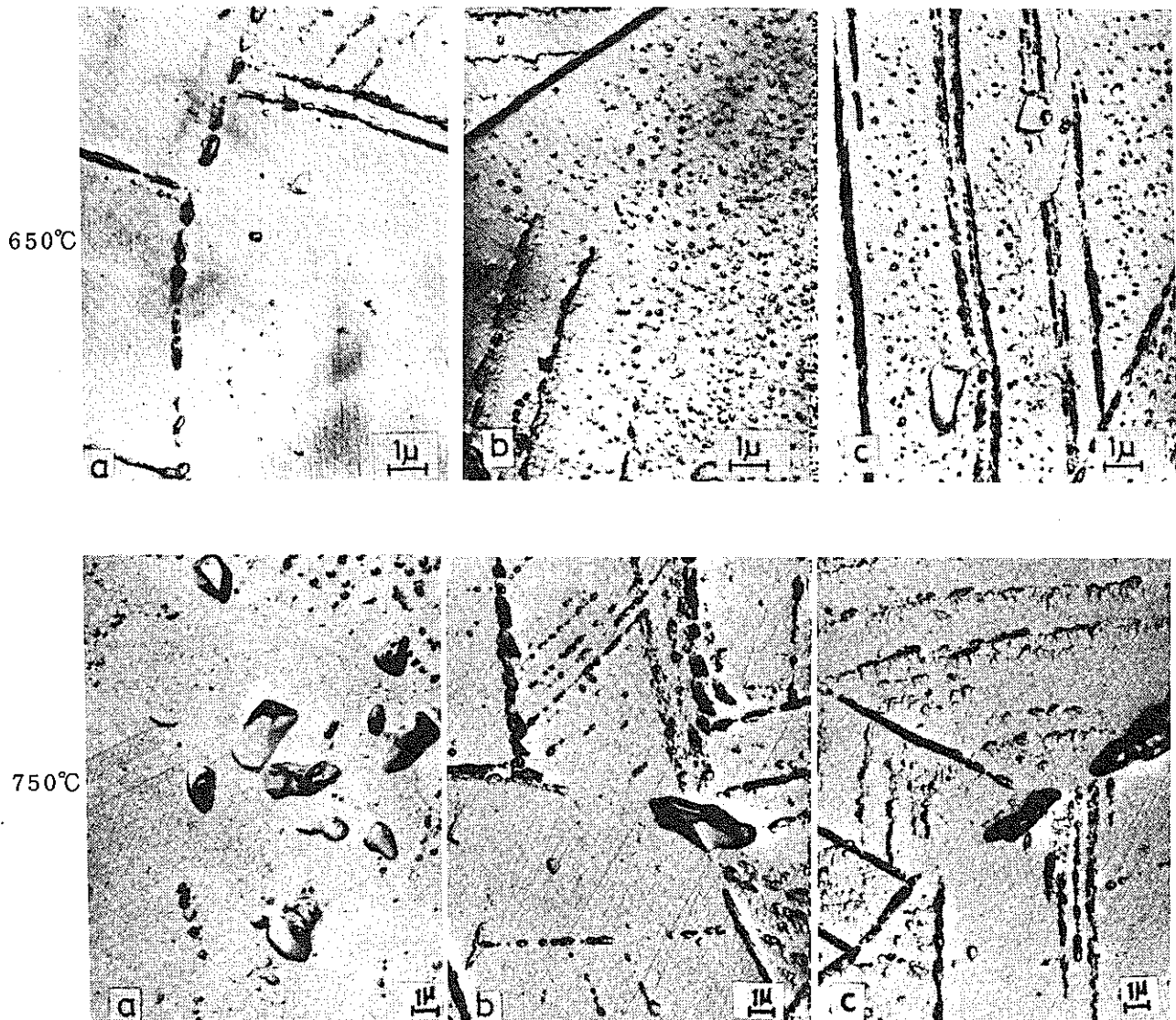


写真4 P量の異なる SUS 316 鋼 20% 冷間加工材の 650, 750℃ クリープ後における析出物の分布¹¹⁾
 a) 0.004% P, b) 0.024% P, c) 0.088% P

このように P は高温、長時間側では、効果が小さくなるが、低温側の強度を著しく高める。また、P の添加はステンレス鋼のスエリングを抑制することが報告されている。¹²⁾ したがって、P 量は溶接性などほかの性質を劣化させない範囲内で高目をねらう方が有利と考えられる。

(3) Moの影響¹¹⁾

SUS 316 鋼溶体化処理材, 20%冷間加工材の650℃, 750℃の1000 h クリープ破断強度に及ぼすMo量の影響を図7に示す。Mo量が増加するとクリープ破断強度も上昇するが, 約2%以上では強度の上昇が飽和する傾向が認められる。Mo量が約1%より少ない場合には, 冷間加工による強度の上昇がほとんど認められないのに対し, Mo量が約2%以上含むものでは冷間加工による強度の上昇が大きくなっている。このことから, 冷間加工を施した状態で使用されるステンレス鋼のクリープ強度改善にはMoの添加が必要であり, またその添加量はSUS 316 鋼の通常の成分範囲内である2~3%程度であれば十分と考えられる。

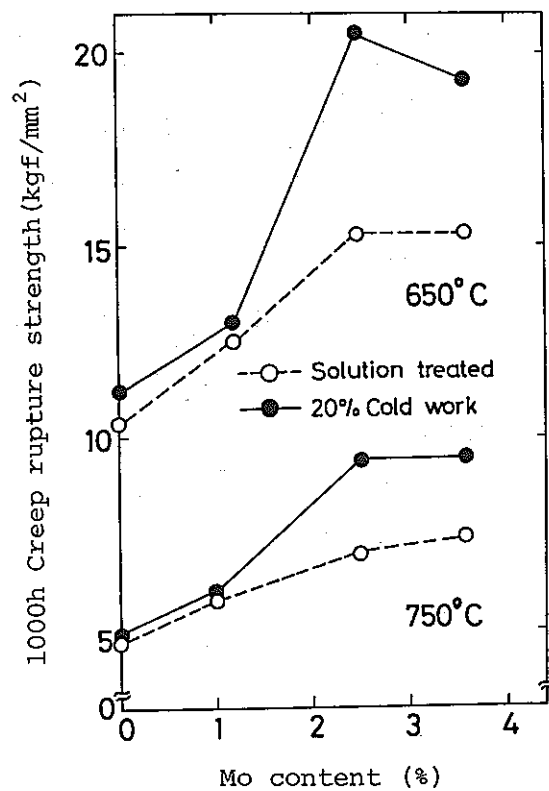


図7 SUS 316 鋼の 650, 750℃, 1000 h クリープ破断強度に及ぼす Mo 量の影響¹¹⁾

(4) N の影響¹¹⁾

通常の大気中溶解に含まれるN量0.025%と真空中溶解で得られたN量0.0067%をそれぞれ含有するSUS 316鋼のクリープ破断強度の比較を図8に示す。溶体化処理材, 20%冷間加工材ともN量の多い方が破断強度は高いが, その差はわずかである。高速中性子照射下では, NはHeの有力な生成源になり¹³⁾Nの増量はスエリングの増大をもたらす。¹⁴⁾このため, 被覆管材料ではN量は0.01%程度以下に低く抑えられており, この程度のN量の範囲ではクリープ強度にはほとんど影響がないものと考えられる。

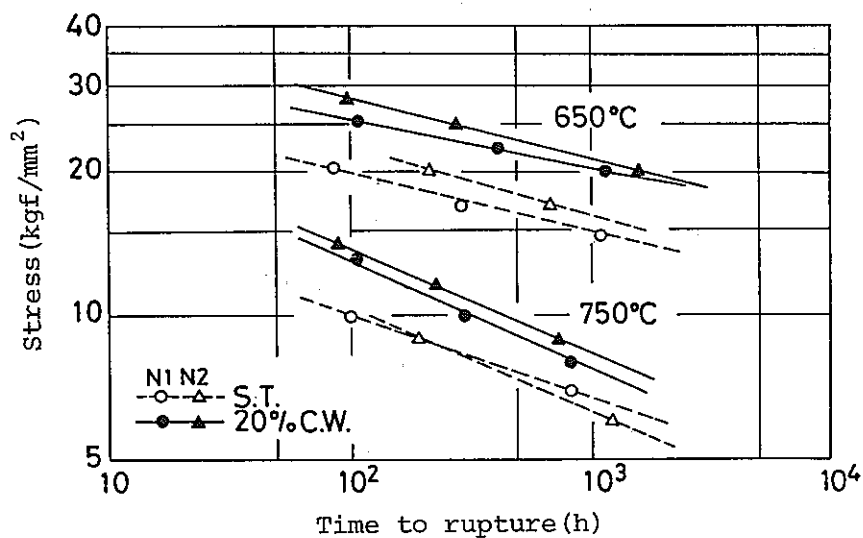


図8 SUS 316鋼のクリープ破断強度に及ぼすN量の影響 (N量, N1: 0.0067%, N2: 0.025%)¹¹⁾

(5) B の影響^{11,15)}

SUS316鋼の700℃、1000hクリープ破断強度に及ぼすB量の影響を図9に示す。Bは炭化物の成長、粗大化を抑制し、回復、再結晶を遅らせる作用があり、高温、長時間側ほど、また冷間加工率が高くなるほど、クリープ強度の改善に大きな効果がある。このため、B量が多いほど強度最大を示す加工率は高い方へ移行し(図10)、また強度の著しい低下の起こる結晶粒は細粒側へ移行する傾向がみられる(図11)。したがって、スエリング低減のため冷間加工が施され、また非破壊検査から細かい結晶粒が必要とされる燃料被覆管用SUS316鋼には、特にBの微量添加がクリープ強度の改善に有効と考えられる。Bの添加は、Cの固溶量を減少させ(図12)、未固溶の炭化物が増加するとクリープ強度は低下するので(図13)、Bを添加する際には、溶体化処理温度に注意する必要がある。

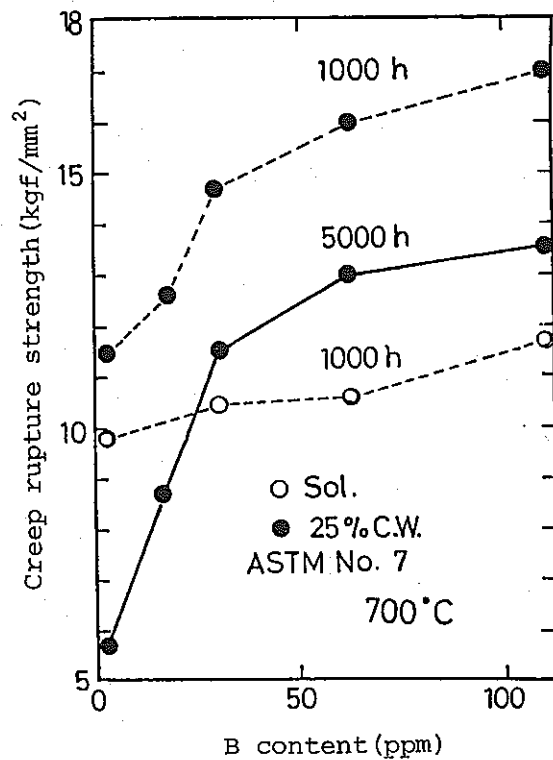


図9 SUS 316 鋼の 700℃におけるクリープ破断強度に及ぼすB量の影響¹⁵⁾

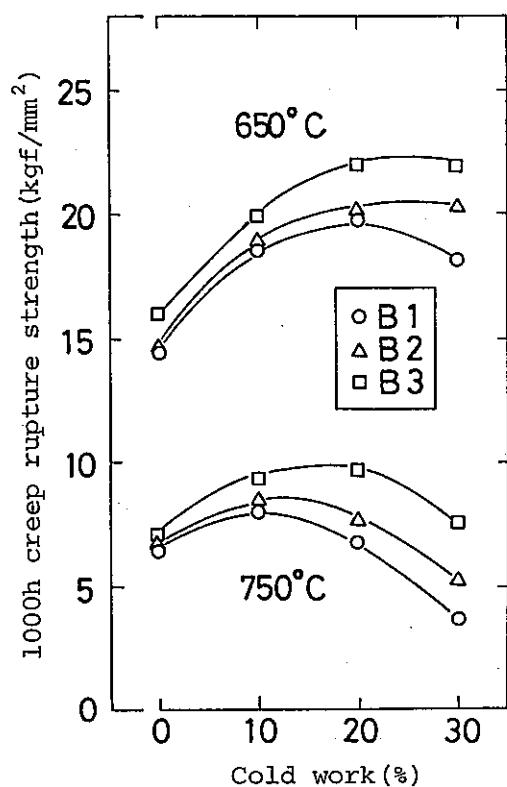


図 10 SUS 316 鋼の 650, 750 °C, 1000h クリープ
破断強度に及ぼす冷間加工と B 量の影響¹¹⁾
(B 量, B 1 : 3 ppm, B 2 : 17 ppm, B 3 : 30 ppm)

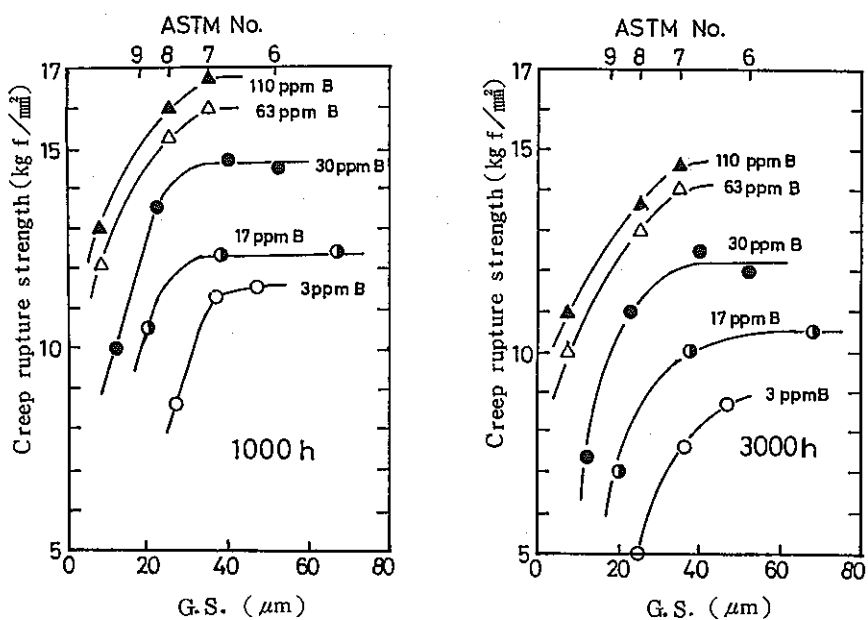


図 11 25% 冷間加工を施した SUS 316 鋼の 700°C のクリープ
破断強度に及ぼす結晶粒度と B 量の影響¹⁵⁾

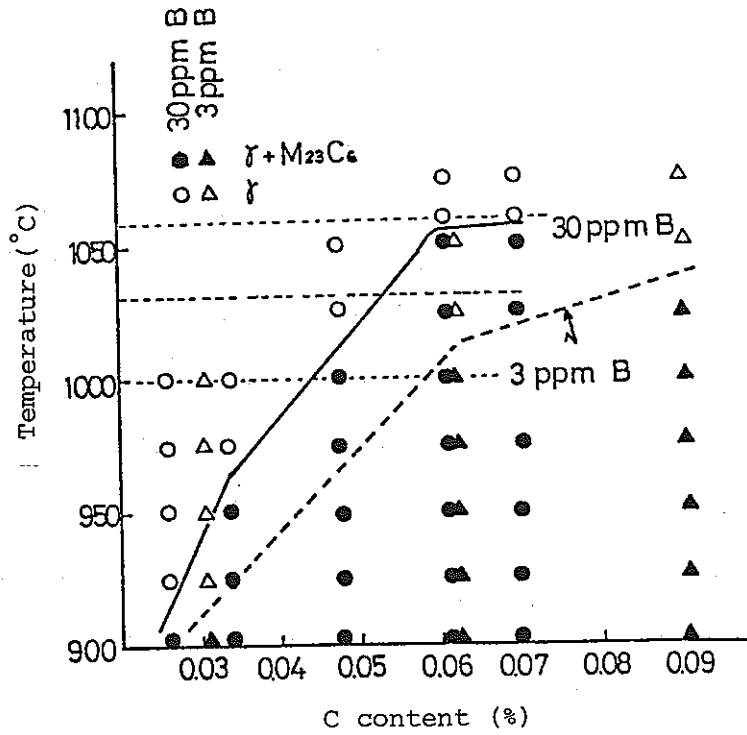


図 12 SUS 316 鋼の C 固溶限に及ぼす B の影響¹⁵⁾

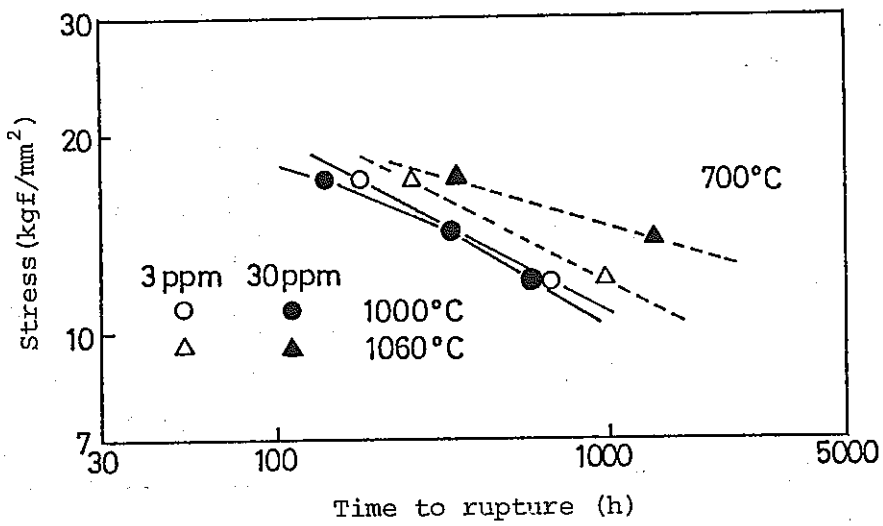


図 13 SUS 316 鋼 20% 冷間加工材のクリープ破断強度に及ぼす B 量, 溶体化処理温度の影響¹⁵⁾

(6) Ti の影響¹⁶⁾

オーステナイト相の安定のため、Cr, Ni 量をそれぞれ約15%とした15Cr-15Ni-2.5 Mo ステンレス鋼の700°C, 1000h クリープ破断強度に及ぼすTi 量の影響を図14に示す。Ti 添加によりクリープ破断強度は著しく上昇する。これはTi 添加によりクリープ中に析出する炭化物が $M_{23}C_6$ から、転位上に析出し易く、かつ粗大化の遅いTiC によってゆくと考えられる(写真5)。Ti 量0.2~0.3% (Ti/O=3~5) で最高の強度を示す。これは、このTi 量で溶体化処理時に固溶し得るTiC 量が最大になるためと考えられる(図15)。それより過剰のTi を添加すると、溶体化処理時のTiC の固溶量が減少し、クリープ中に析出するTiC 量が少なくなるため、強度は低下する。クリープ強度は、固溶TiC とよい相関がみられる(図16)。Ti の添加はスエリングの抑制にも有効であることが報告されている。¹⁷⁾ これらのことから、SUS 316 鋼のクリープ強度ならびに耐スエリング性改善のため、不純物範囲内で微量のTi の添加が有効であり、またSUS 316 鋼の性能をさらに改良したステンレス鋼として、C 量の3~5 倍程度のTi を添加したものが有望と考えられる。

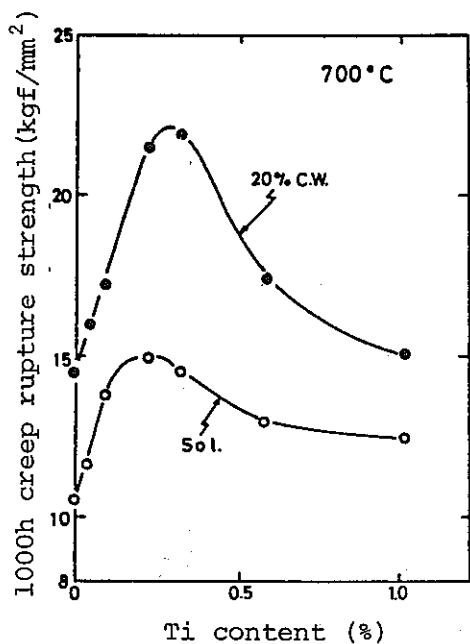


図14 15Cr-15Ni-2.5Mo ステンレス鋼の700°C・1000h クリープ破断強度に及ぼすTi 量の影響¹⁶⁾

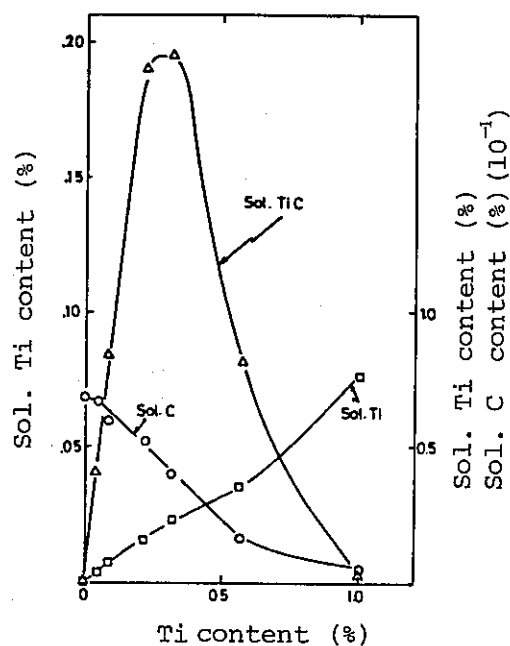
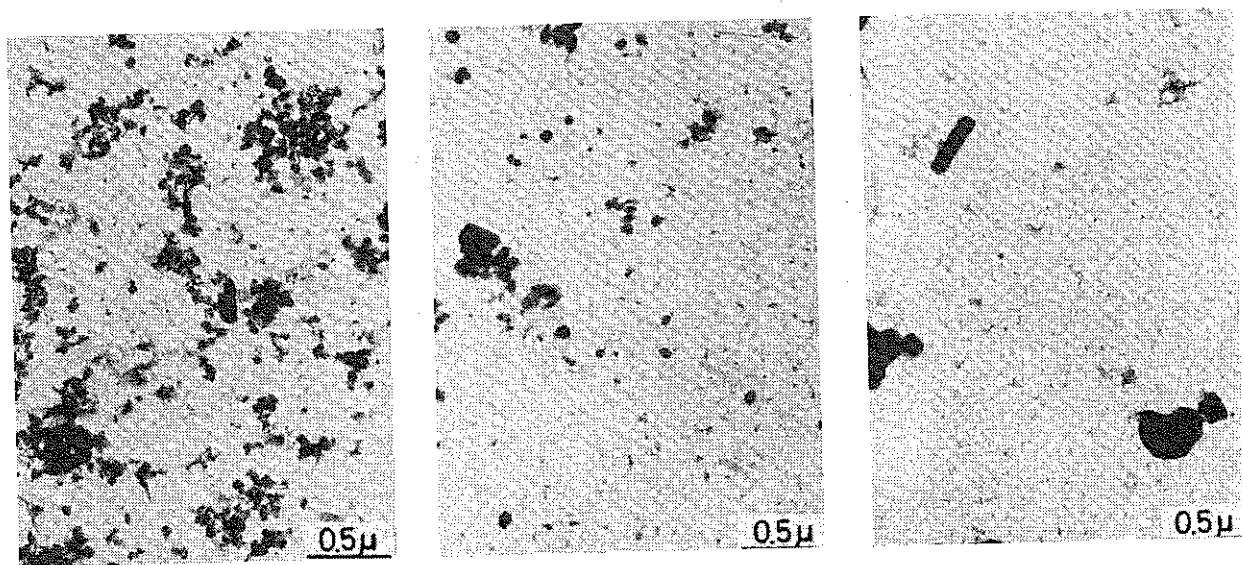


図15 15Cr-15Ni-2.5Mo-Ti ステンレス鋼の固溶Ti, C 量及び固溶TiC 量と全Ti 量との関係¹⁶⁾



0% Ti

0.09% Ti

0.22% Ti

写真5 Ti量の異なる15Cr-15Ni-2.5Mo鋼の700°Cクリープ後における析出物¹⁶⁾

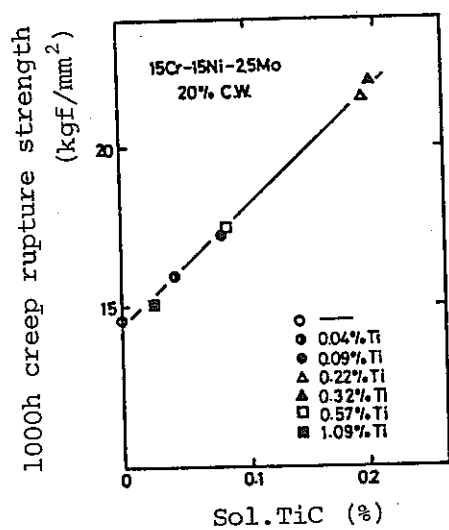


図16 15Cr-15Ni-2.5Mo-Tiステンレス鋼
20%冷間加工材の700°C・1000hク
リープ破断強度と固溶TiC量との関
係¹⁶⁾

(7) Nb の影響¹⁸⁾

15Cr-15Ni-2.5Mo ステンレス鋼 20% 冷間加工材の 700°C のクリープ破断強度に及ぼす Nb 量の影響を図 17 に示す。Nb の添加によりクリープ破断強度は上昇するが、溶体化処理温度 1100°C の場合、Nb/C=1 程度で強度の上昇は飽和してしまい、それ以上の Nb 量では強度はやや低くなる。Nb 添加によって強度が上昇するのは、クリープ中に析出する炭化物が $M_{23}C_6$ から微細な NbC に変わり、Nb 量の増加とともにその析出量が増すためと考えられる。それ以上の Nb 量では、溶体化処理時の固溶 NbC 量が増すにもかかわらず強度が低下する。溶体化処理温度 1100°C の場合のクリープ破断強度、固溶 Nb 量、結晶粒度と Nb 量との関係を対比させて、図 18 に示す。Nb 量が増すことによるクリープ強度の低下は、結晶粒の変化とほぼ対応している。Nb 量が増すにつれて、未固溶の NbC が増加し、それとともに結晶粒が細くなり、クリープ強度が低下する。溶体化処理温度を 1150°C に高めた場合にも同様の傾向が認められる (図 19)。この場合、強度最大を示す Nb/C=2.5 程度と、1100°C の場合より高い方へ移行し、また破断強度も高くなる。

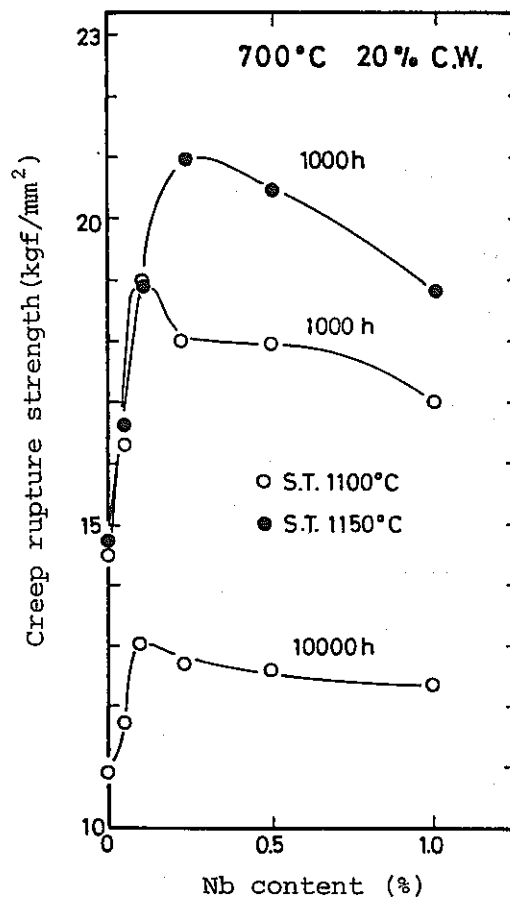


図 17 15Cr-15Ni-2.5Mo 鋼 20% 冷間加工材の 700°C のクリープ破断強度に及ぼす Nb 量の影響¹⁸⁾

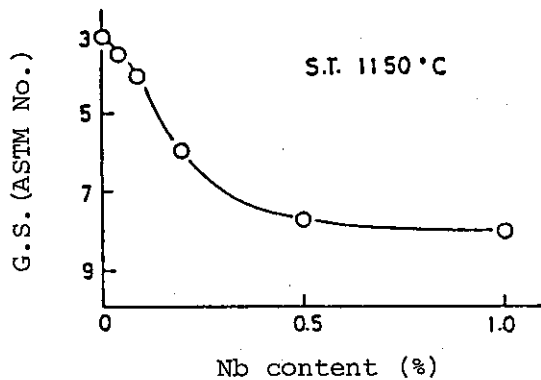
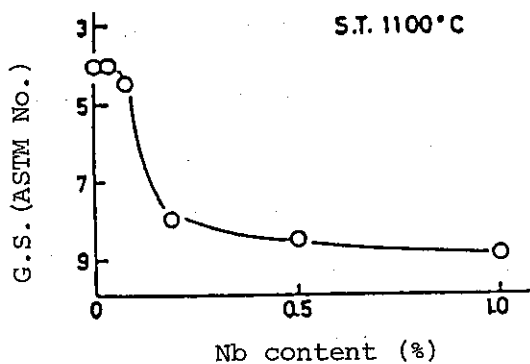
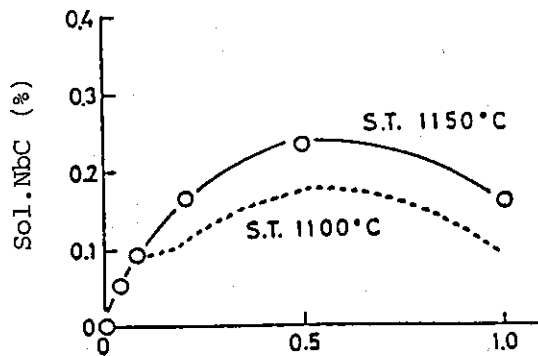
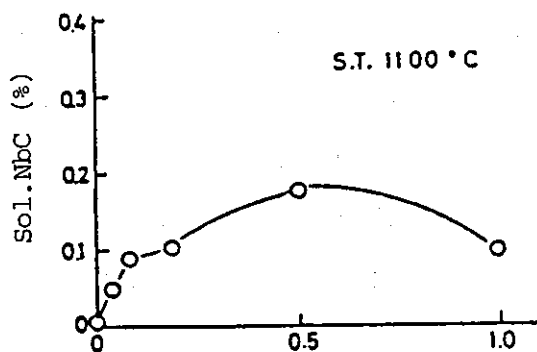
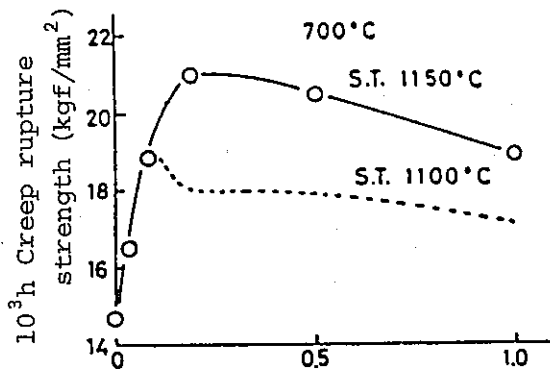
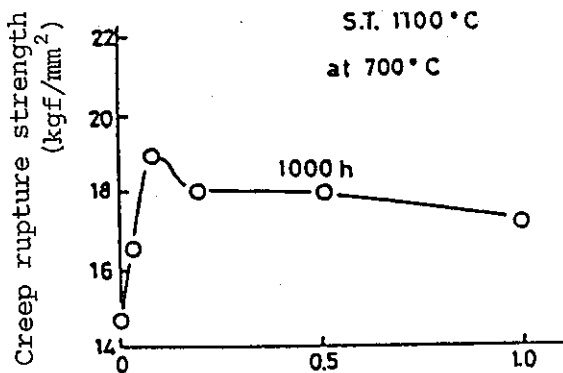


図 18 15Cr-15Ni-2.5Mo-Nbステンレス鋼20%冷間加工材のクリープ破断強度, 固溶NbC量, 及び結晶粒度とNb量との関係(溶体化処理温度1100°Cの場合)¹⁸⁾

図 19 15Cr-15Ni-2.5Mo-Nbステンレス鋼20%冷間加工材のクリープ破断強度, 固溶NbC量, 及び結晶粒度とNb量との関係(溶体化処理温度1150°Cの場合)¹⁸⁾

このようにNb添加によるクリープ強度の改善効果は、未固溶NbO量が増えると結晶粒の微細化によって減少するため、見かけ上はTiの場合より小さい。しかし、細かい結晶粒が要求される被覆管材料では、Nbの添加によりNbを添加しないものと同じ結晶粒度を得るのに高い溶体化処理温度を適用することが可能になる。したがって、Nbとともに他の炭化物生成元素、例えばTiと複合添加した場合、Nb自身のクリープ強度改善効果と溶体化処理温度を高める作用によりTiOの固容量を増大させることにより、Ti、Nbそれぞれの単独添加の場合より、同じ結晶粒度で大きな強度改善効果が期待できる。

(8) Ti、Nb複合添加の影響¹⁹⁾

15Cr-25Ni-2.5Moステンレス鋼20%冷間加工材の700℃、1000hクリープ破断強度に及ぼすTi、Nb複合添加の影響を図20に示す。Nb量が0.11%の場合、クリープ破断強度はTi量が増すにつれて上昇するが、Ti量が0.16%を超えると、飽和する傾向が認められる。一方、Nb量が0.16%の場合にはTi量が増すにつれ強度は低下する。最大の強度はTi量0.2%、Nb量0.1%程度で得られ、この組合せがTi、Nbの最適複合添加量と考えられる。Ti単独添加鋼とTi、Nb複合添加鋼のクリープ破断強度と結晶粒度との関係を図21に示す。微量のTiとNbを複合添加したものでは、Ti単独添加に比べ、同一結晶粒度を得る溶体化処理温度を25℃以上高めることが可能であり、このためクリープ破断強度はTi単独添加鋼より優れている。被覆管は、微小欠陥検出のため超音波探傷性から結晶粒度がASTM No.8程度の細粒が要求され、このような場合にはTi単独添加鋼よりもTi、Nb複合添加鋼の方がクリープ強度が高くなり、有利である。図22にTi、Nb、及びTi+Nbを添加した15Cr-(15~25)Ni-2.5Moステンレス鋼のクリープ破断強度と溶体化処理温度1100~1125℃における固溶Ti、Nb量との関係を示す。クリープ強度の上昇は、固溶Ti+Nb/2量の増加とよい相関がみられる。Ti、Nb複合添加鋼とTi単独添加鋼における未固溶炭化物のEDXによる組成分析結果を図23に示す。複合添加鋼では、Ti、Nbを主体としたMC炭化物になっており、クリープ中にもこの複合炭化物の析出が起こり、強度に寄与するので、図22に示したごとく、クリープ強度が固溶Ti、Nb量に依存すると考えられる。

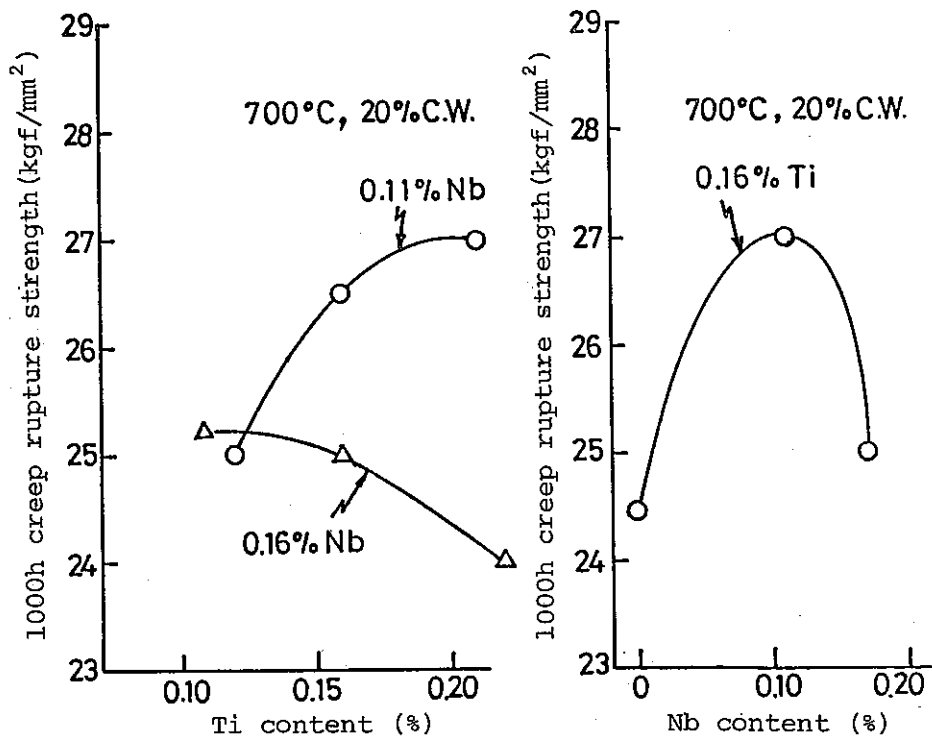


図 20 15Cr-25Ni-2.5Mo ステンレス鋼 20%冷間加工材の 700°C・1000h クリープ破断強度に及ぼす Ti, Nb 複合添加量の影響¹⁹⁾

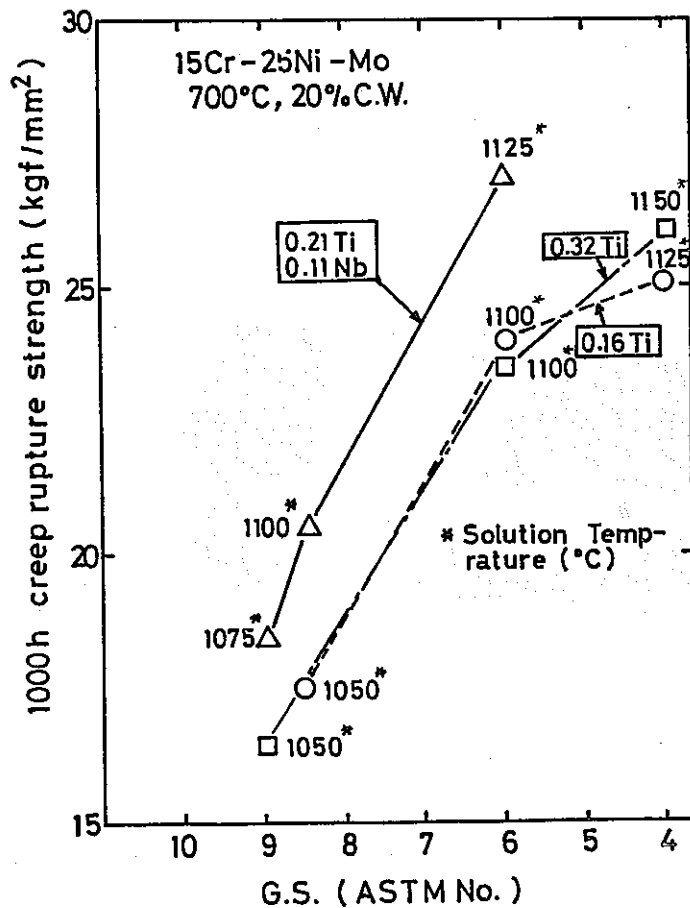


図 21 Ti, Nb を添加した 15Cr-25Ni-2.5Mo ステンレス鋼 20%冷間加工材のクリープ破断強度と結晶粒度との関係¹⁹⁾

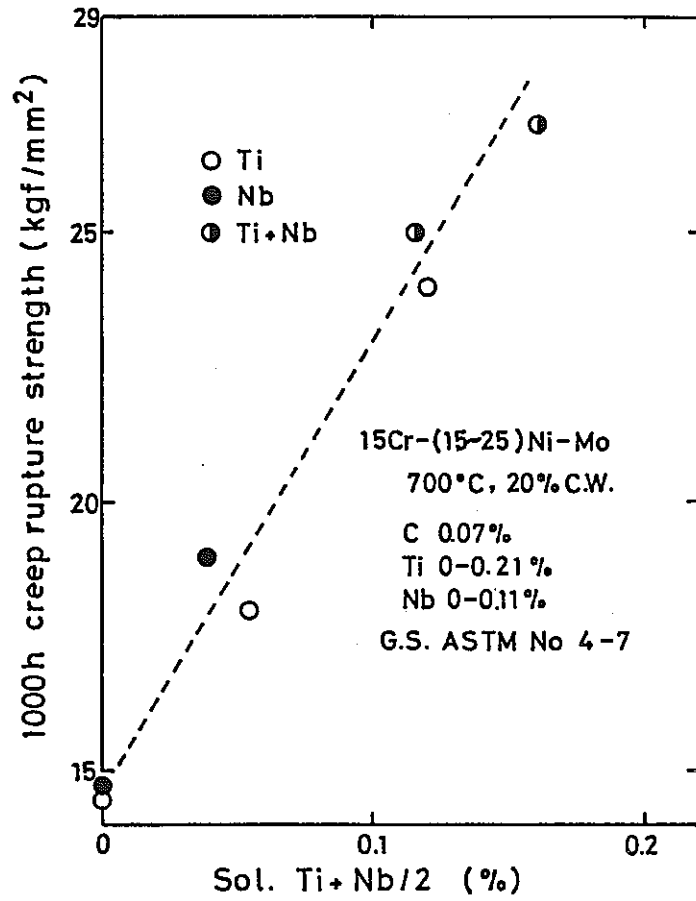


図22 Ti, Nbを添加した15Cr-(15~25)Ni-2.5Moステンレス鋼20%冷間加工材のクリープ破断強度と固溶Ti, Nb量との関係¹⁹⁾

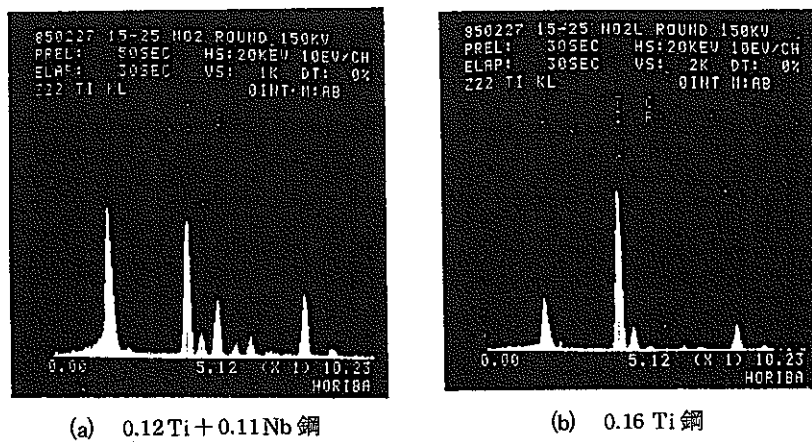


図23 Ti, Nbを添加した15Cr-25Ni-2.5Moステンレス鋼の未固溶炭化物のEDXによる組成分析結果¹⁹⁾

(9) Si の影響²⁰⁾

15Cr-25Ni-2.5Mo-Ti ステンレス鋼の700°C, 1000h クリープ破断強度に及ぼす Si 量の影響を図24に示す。Si量の増加は、未固溶炭化物を増加させ(図25), クリープ中の炭化物, 金属間化合物の析出, 粗大化を促進させるため, クリープ破断強度を低下させる。耐スエリング性に対しても, Si量は0.5%程度がよいとされている。²¹⁾

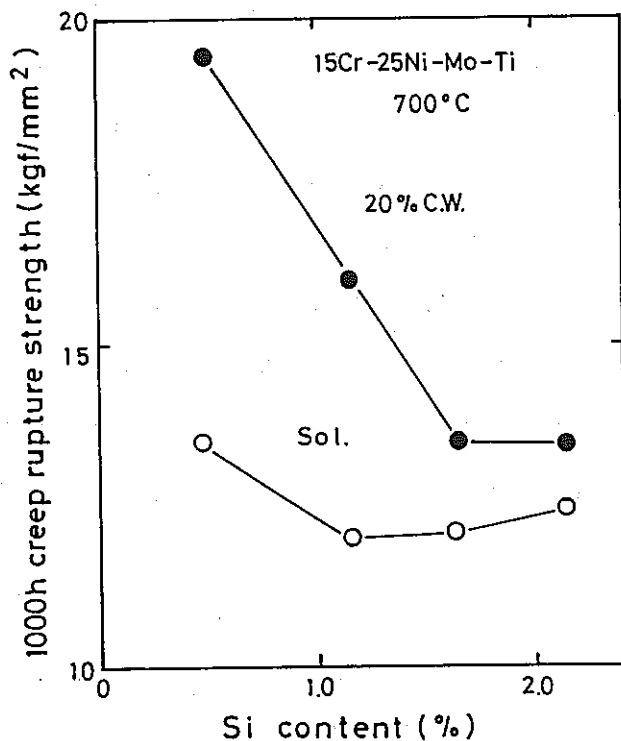


図24 15Cr-25Ni-2.5Mo-Ti鋼の700°C, 1000h クリープ破断強度に及ぼすSi量の影響²⁰⁾

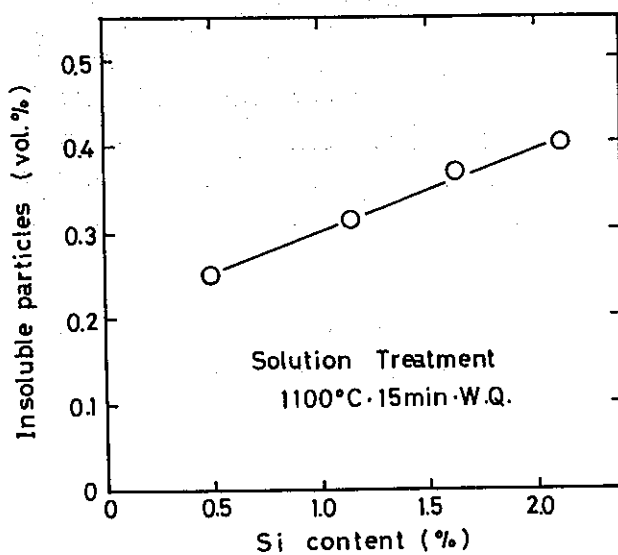


図25 15Cr-25Ni-2.5Mo-Tiステンレス鋼の未固溶炭化物量とSi量との関係²⁰⁾

(10) Ni の影響^{22, 23)}

Niの増量はスエリングの抑制に有効である(図26)。²⁴⁾ 15Cr-Ni-2.5Mo-Ti ステンレス鋼20%冷間加工材の700℃のクリープ破断強度に及ぼすNi量の影響を図27に示す。Ni量20~25%で強度は最大になる。Niの増量によって強度が上昇するのは、冷間加工による欠陥(写真6の15%Ni鋼の組織で線状もしくは帯状にみえるもので、変形双晶という説が有力である。²⁵⁾)の生成量がNi量の増加によって減少し、クリープ中にこの欠陥上に優先析出する炭化物量が減り、相対的に他の転位上に析出する炭化物量が增大し、この結果、回復が抑制されるためと考えられる(写真7)。また、30%以上のNi量で強度が低下するのは、Niの増量にともない炭化物の固溶量が減少するためと考えられる(図28)。したがって、SUS316鋼のクリープ強度と耐スエリング性を考慮した場合、Ni量は成分範囲内で高目をねらうのが有利であり、またSUS316鋼よりさらに性能を改良した炭化物析出型ステンレス鋼としては、Ni量を20~25%としたものが有望と考えられる。30%以上のNi量でスエリングの低減を期待する場合には、クリープ強度の観点から炭化物以外の強化機構、例えば γ' 相のような金属間化合物析出強化型合金の適用が必要と考えられる。

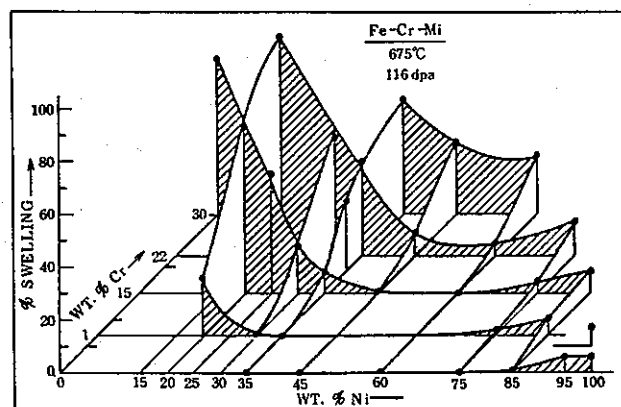


図26 Fe-Cr-Ni 三元合金のスエリング²⁴⁾
(675℃, 116dpa, 5MeV Ni イオン照射)

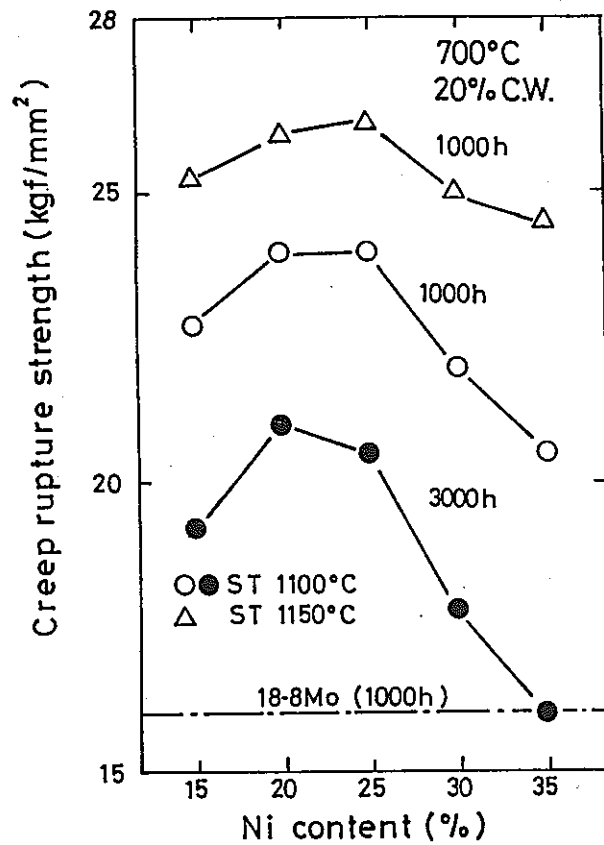
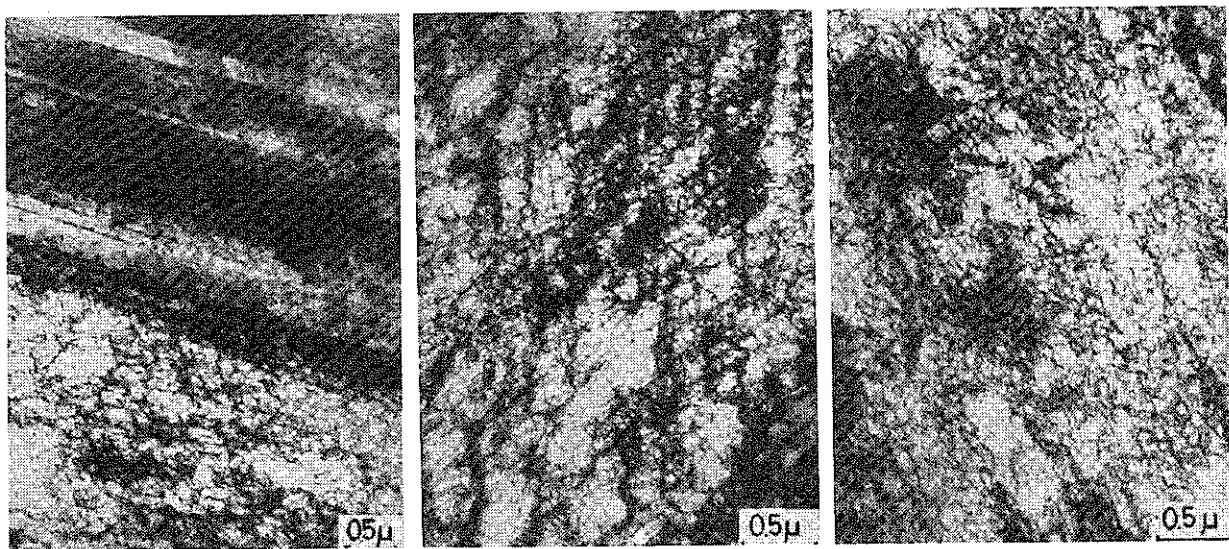


図 27 15Cr-Ni-2.5Mo-Ti 鋼 20%冷間加工材の700°C クリープ破断強度に及ぼすNi量の影響²³⁾

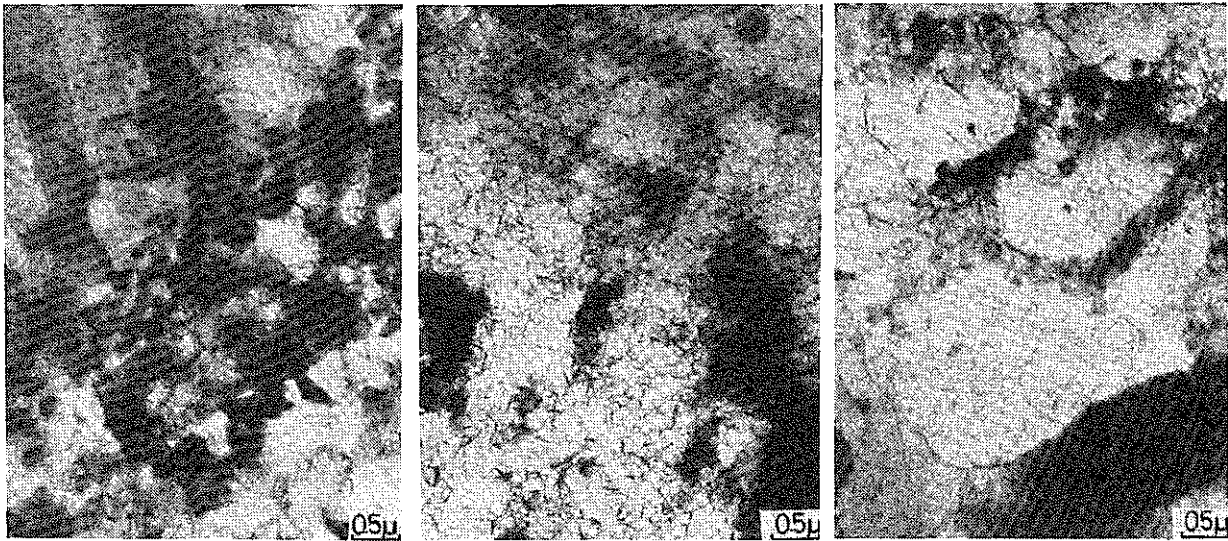


15 Ni

20 Ni

35 Ni

写真 6 15Cr-(15~35)Ni-2.5Mo-Ti 鋼の 20%冷間加工ままの組織²³⁾



Crept for 2530h at 700°C,
20kgf/mm² (15Ni)

Crept for 4050h at 700°C,
20kgf/mm² (20Ni)

Crept for 1840h at 700°C,
20kgf/mm² (30Ni)

写真7 15Cr-(15~35)Ni-2.5Mo-Ti 鋼 20% 冷間加工材の 700°C クリープ後の組織²³⁾

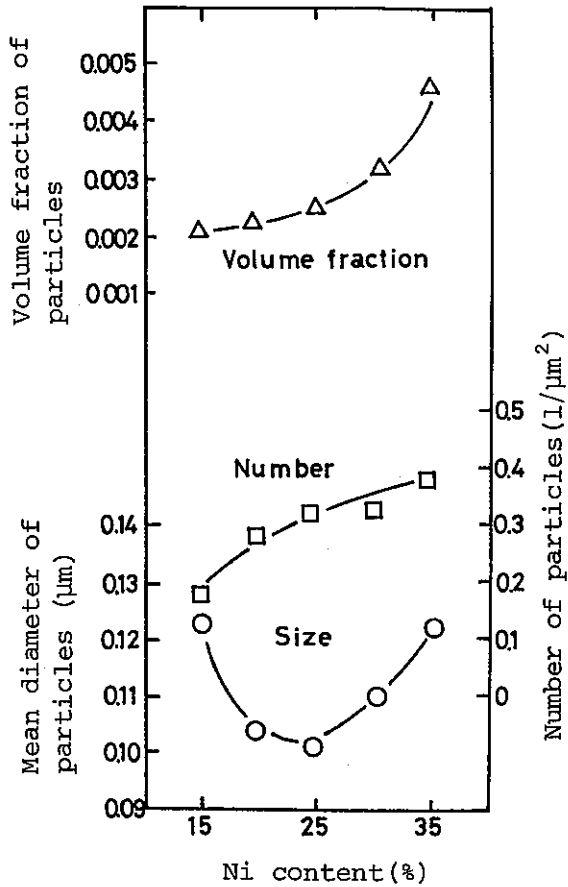


図28 15Cr-Ni-2.5Mo-Ti ステンレス鋼の未固溶炭化物量とNi量との関係²³⁾

3. SUS316 鋼燃料被覆管の最適製造条件

クリープ強度の優れた316ステンレス鋼燃料被覆管を製造するためには、化学成分のうちC, Si, P, Ni, Mo, B, Ti, Nb量の調整が有効である。結晶粒度は、超音波探傷で許容できる範囲で、ASTM No. 8程度より粗粒にしておくのがよく、また結晶粒調整の際の溶体化処理温度は、炭化物の固溶量が増大するようにできるだけ高くするのが有利である。冷間加工率は、使用条件に応じて最適の値を選定するのが望ましい。SUS 316 鋼燃料被覆管の製造条件とクリープ強度、耐スエリング性の使用性能との関連を図29に示す。SUS 316 鋼冷間加工材のクリープ強度を高めるために選定した条件は、いずれも高温で長時間にわたって炭化物が微細に保たれ、転位密度が高く保持される条件と一致することが確認されており、このような条件は高速中性子照射下でのボイドの生成を抑制し、スエリングの点からも良好な特性を示すことが期待される。これまで得られたSUS 316 鋼燃料被覆管の照射試験結果でも、図30⁵⁾及び図31⁵⁾に示されるごとく、クリープ強度の高い被覆管が優れた耐スエリング性を有している。

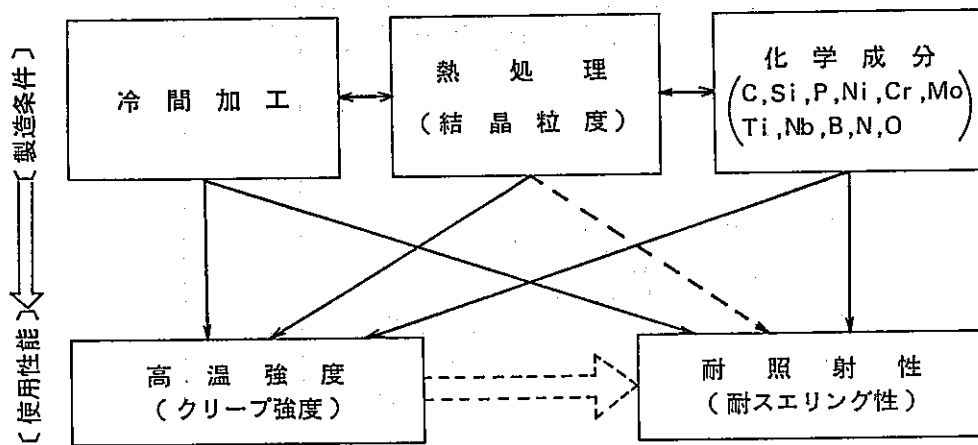


図29 SUS 316 鋼燃料被覆管の製造条件と使用性能との関連

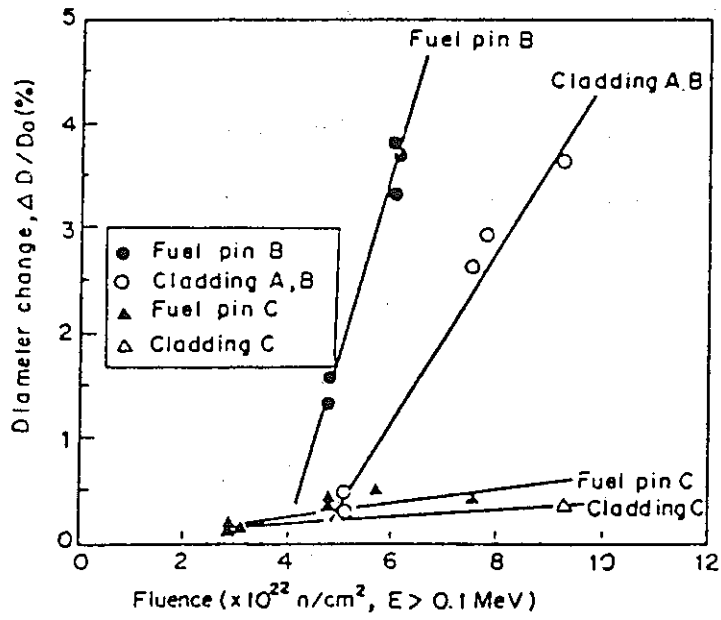


図 30 SUS 316 鋼燃料被覆管 (10% 冷間加工) のスエリング⁵⁾

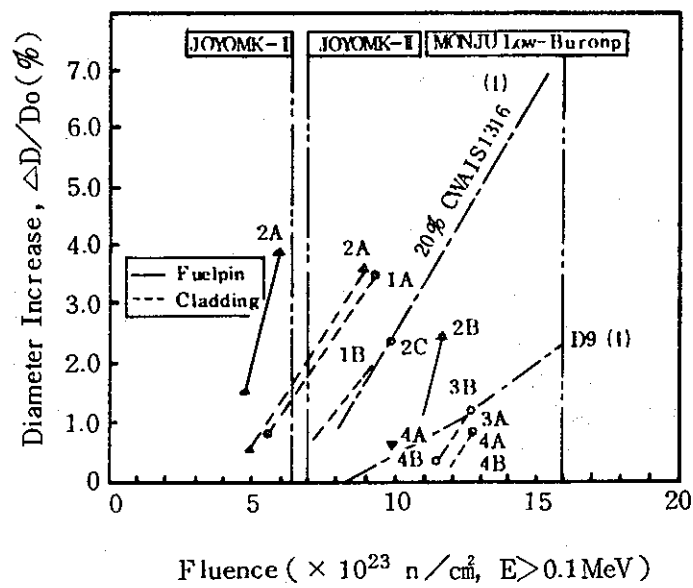


図 31 種々の SUS 316 鋼燃料被覆管のスエリング³⁾

4. 結 言

SUS 316 鋼燃料被覆管のクリープ強度に及ぼす冷間加工、結晶粒度及び化学成分の影響を調べ、耐スエリング性についてもある程度考慮した最適製造条件を策定した。また、化学成分の検討結果から、SUS 316 鋼より、さらに高温強度、耐スエリング性の優れた改良ステンレス鋼として、Ni の増量、Ti, Nb の最適量を添加したものが有望であることが見いだされた。

参 考 文 献

- 1) W.G. Johnston, et al., J., Metals, 28 (1976) 6, 19.
- 2) 石田ほか, 日本原子力学会昭和57年年会要旨集(1982), H11.
- 3) 小山ほか, 日本原子力学会昭和58年分科会予稿集(1983), H3.
- 4) 岡田, FAPIG, 53 (1969), 43.
- 5) K. Uematsu, et al., Proc. Inter. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale, (1977).
- 6) 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 14 (1973) 1, 7.
- 7) 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 17 (1976) 1, 15.
- 8) 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 18 (1977) 2, 131.
- 9) W.R. Martin, et al., J. Nucl. Mat., 18 (1966), 108.
- 10) 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 15 (1974) 3, 243.
- 11) 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 17 (1976) 2, 147.
- 12) F. A. Garner, et al., HEDL-SA-3153. ICFRM, Tokyo, (1984).
- 13) A. De Pino, Jr., Nucl. Appl., 3 (1967), 620.
- 14) J. F. Bates, et al., Nucl. Tech., 48 (1980) 3, 303.
- 15) 太田ほか, 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S 459.
- 16) 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 24 (1983) 1, 35.
- 17) E. Bloom, et al., Nucl, Tech., 31 (1976), 232.
- 18) 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 25 (1984) 2, 207.
- 19) 未 発 表
- 20) 太田ほか, 鉄と鋼, 70 (1984) 5, S 602.
- 21) H. R. Brager, HEDL-SA-1412, (1978).
- 22) 太田ほか, 学振第123委員会研究報告, 21 (1980) 2, 127.
- 23) 太田ほか, 鉄と鋼, 67 (1981) 13, S 1242.
- 24) J. F. Bates, et al., Proc. Inter. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale, (1977), 625.
- 25) M. W. Bowkett, et al., Met. Sci. 16 (1982), 499.

(Ⅱ) 高速炉燃料被覆管用 SUS 316 鋼の開発

寺西洋志 (住友金属工業)

目 次

1. 緒 言	61
2. SUS 316 鋼燃料被覆管の要求性能と冶金的因子	61
3. SUS 316 鋼燃料被覆管の開発	62
3.1 P 及び B などの微量元素, 溶体化温度, 加工度の研究	62
3.2 Ti 及び Nb などの安定化元素の微量添加	74
3.3 今後の展開	90
参 考 文 献	94

1. 緒 言

昭和43年度より住友金属工業は高速炉燃料被覆管用 SUS 316 鋼管の研究開発及び製造を行ってきた。高温強度及び耐照射特性の評価を動燃事業団を中心に繰返し、動燃事業団の要請に基づいて、その都度成分調整及び製造条件の改良を試み、これらの成果は 316 系ステンレス鋼としてもっとも高性能の被覆管の開発に結実したと確信している。

本報告では、これまでの開発経緯を振り返り、SUS 316 鋼被覆管の開発上特記すべき項目の概括を行い、今後の材料開発に資したい。

2. SUS 316 鋼燃料被覆管の要求性能と冶金的因子

図 1 に SUS 316 鋼燃料被覆管の要求性能と冶金的因子との関連¹⁾を示す。被覆管にとっては性能上高温強度とスエリングが最も重要であり、健全性からは厳密な超音波検査に耐えるものであることが要求されている。性能に対する冶金的因子（組成、微量元素、溶体化処理温度、仕上げ加工度）は多くの選択肢があるが、健全性と矛盾する場合が多く、性能と健全性の妥協を図りながら冶金的因子を調整してきたし、現在も調整しているのが現状である。

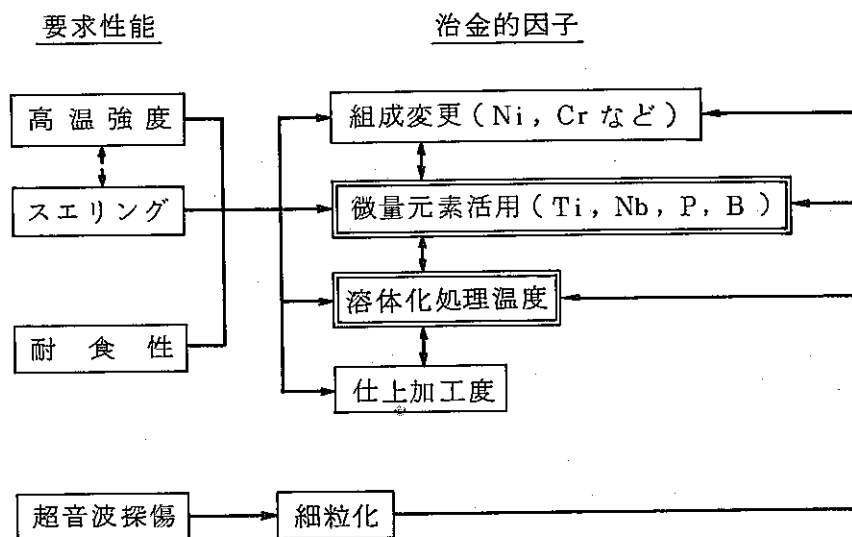


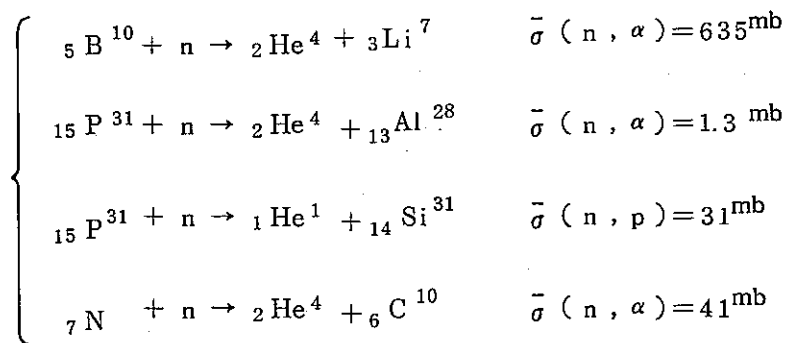
図 1 SUS 316 鋼燃料被覆管の要求性能と冶金的因子¹⁾

3. SUS 316 鋼燃料被覆管の開発

昭和43年の時点では、SUS 316鋼について判明していたことは、耐スエリング性に対して冷間加工が効力があるということくらいであった。すなわち、ボイラ用鋼管としての経験と知見以外には、FBR環境での好ましい性能を得るための知見が十分とは言えない状態であった。

3.1 P及びBなどの微量元素，溶体化温度，加工度の研究

研究をスタートした時点では、P及びBは耐スエリング性に有害な元素であると判断し、P、Bの極端に低い被覆管を製作した。P、Bが有害と判断した理由は、下記の核反応によりガス原子(H, He)が生成し、²⁾ボイドスエリング及びHe脆化が懸念されたためである。



また、米国製SUS 316被覆管の化学成分も、表1に示すように、不純物元素が極めて低く抑えられていて、上記の考え方を裏付けているように判断された。

表1 米国FFTF用316燃料被覆管の化学成分³⁾

Maker	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	B	N	Al
Cartec	0.054	0.52	1.53	<0.005	0.003	17.66	13.75	2.78	<0.0005	0.003	0.01
Superior	0.056	0.59	1.58	0.002	0.004	17.81	13.72	2.26	<0.001	0.0043	<0.01

しかしながら、低P、B材のクリープ破断強度は、図2に示すごとく、高P、B材にくらべて明らかに低く⁴⁾、また図3に示すごとく、耐スエリング性も劣る⁵⁾ことが明瞭になった。

この事実が示唆することは、“核反応断面積の計算値によるガス元素の発生の大小で材料成分の規制をすることは、かえって誤った結果を招く”、“P、Bなどの微量元素は組織を改善することにより、ガス元素生成の不利を克服できる”ことである。このことは、計算上耐スエリ

ング性の点で好ましくないと考えられる元素でも組織の改善に寄与の大きいものは検討に値し、簡単に切捨てるべきではないことを意味している。Nのような元素もこのような元素の一つであると考えられる。

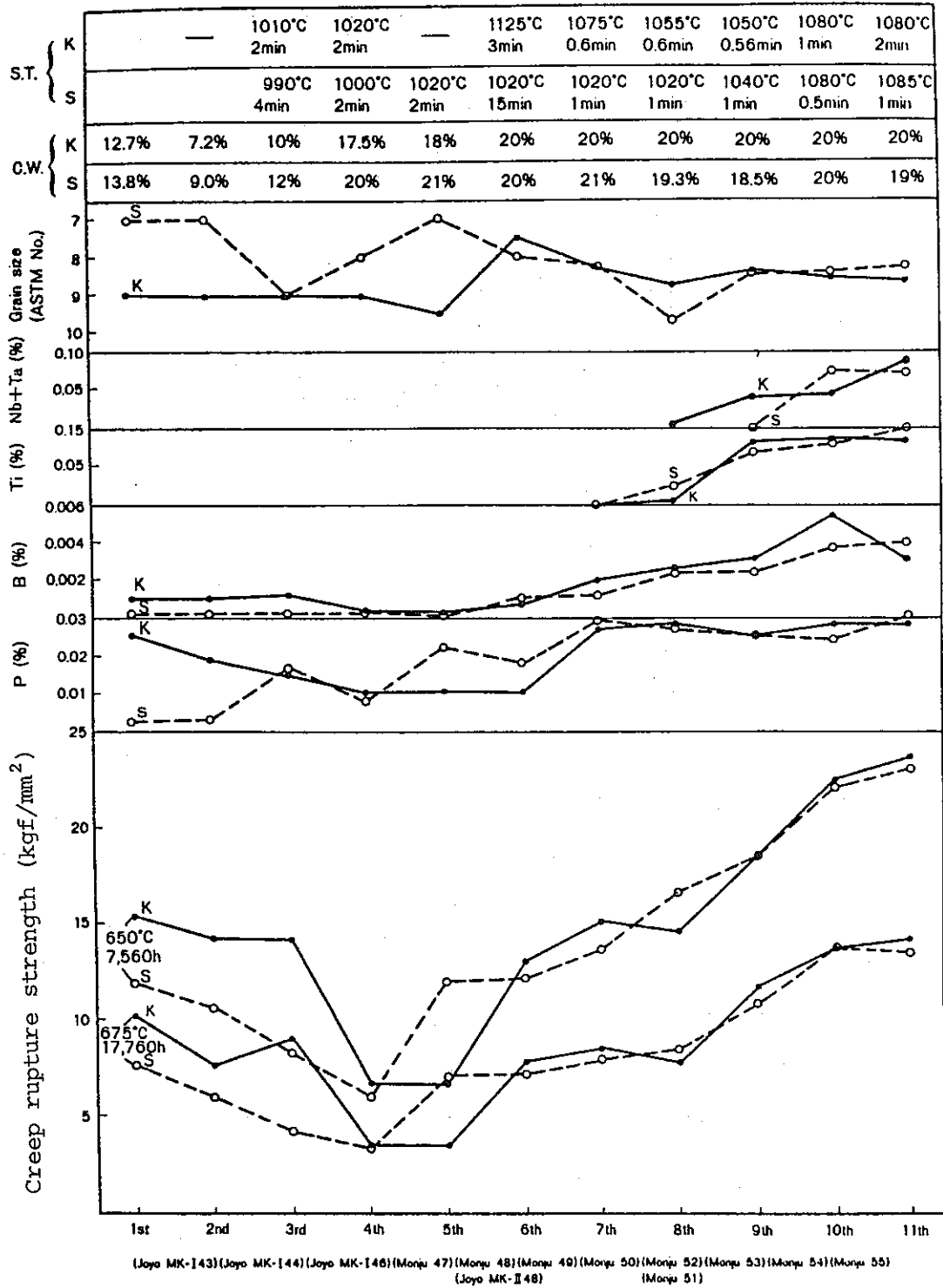


図2 「常陽」及び「もんじゅ」用燃料被覆管のクリープ破断特性及び冶金的因子の推移⁴⁾

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Co	B	N	O	Ti
Cladding A	0.06	0.57	1.57	0.003	0.012	0.23	13.15	16.95	2.37	0.02	0.0002	0.0258	0.0099	-
Cladding B	0.07	0.57	1.58	0.003	0.014	-	13.22	16.85	2.43	0.02	0.0003	0.0295	0.0091	-
Cladding C	0.05	0.50	1.56	0.02	0.01	-	13.0	16.4	2.3	0.02	0.0010	0.0170	0.0012	-

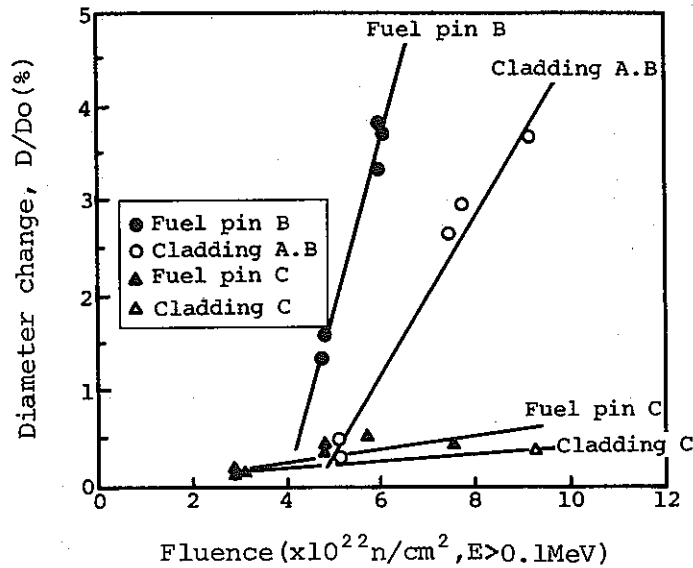


図3 SUS 316鋼 10%冷間加工材の照射によるスエリング⁵⁾

(1) P 添加効果

図4に内圧クリープ破断強度と溶体化処理温度との関係をP量をパラメータとして示す。20%冷間加工材ではP量の影響は顕著であり、P量が多い鋼のクリープ破断強度が著しく高くなっている⁶⁾。クリープ破断強度向上の原因は、写真1⁷⁾に示すごとく、 $M_{23}C_6$ 炭化物がP添加により著しく微細均一分散して粒内変形を抑えるとともに、粒界での塊状析出物を抑制して粒界破壊が抑制されることによるものである。写真2⁷⁾に示すごとく、高P材では粒界クラックの数が低P材よりも少ないことがこれを裏付けている。

Pがこのように $M_{23}C_6$ の微細分散析出に寄与する理由は明瞭ではないが、図5に示すように、 $M_{23}C_6$ 炭化物中のP量が高くなっていることから⁷⁾、Pが $M_{23}C_6$ の析出の核になって微細分散に寄与しているものと推定される。

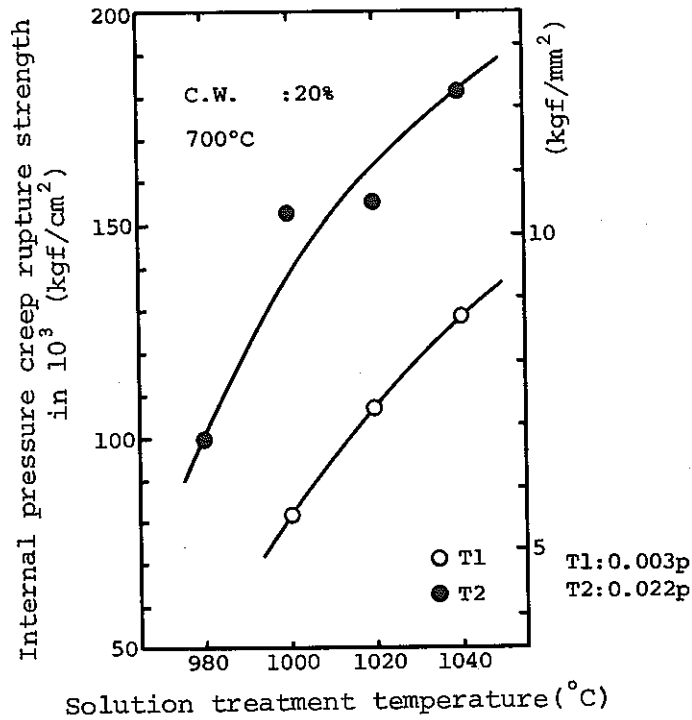
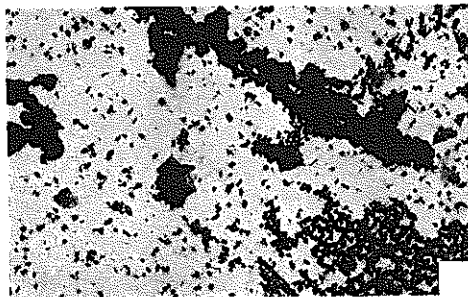


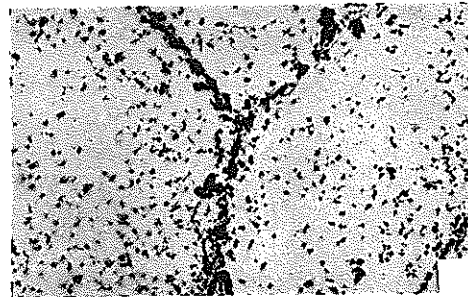
図4 内圧クリープ破断強度に及ぼすP量の影響⁶⁾

Mark	Form and size of test material	Melting process	Chemical composition (%)								
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	B
B1	Bar (18 mm ϕ)	VIM	0.07	0.60	1.70	0.004	0.012	12.80	16.75	2.29	<0.0001
B2			0.07	0.64	1.80	0.030	0.012	13.05	16.76	2.32	<0.0001

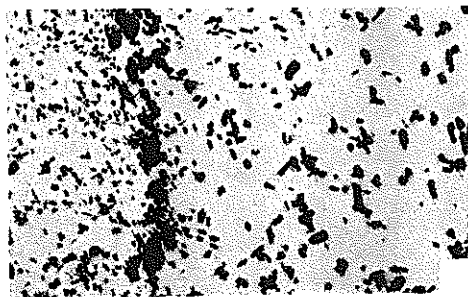
VIM: Vacuum induction melting



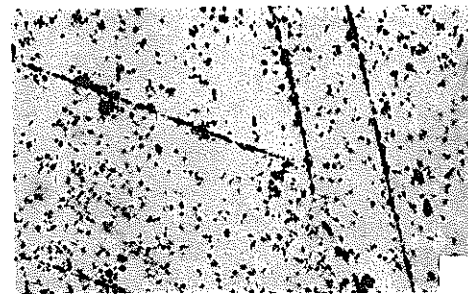
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) B1, 650°C x 232.0 h

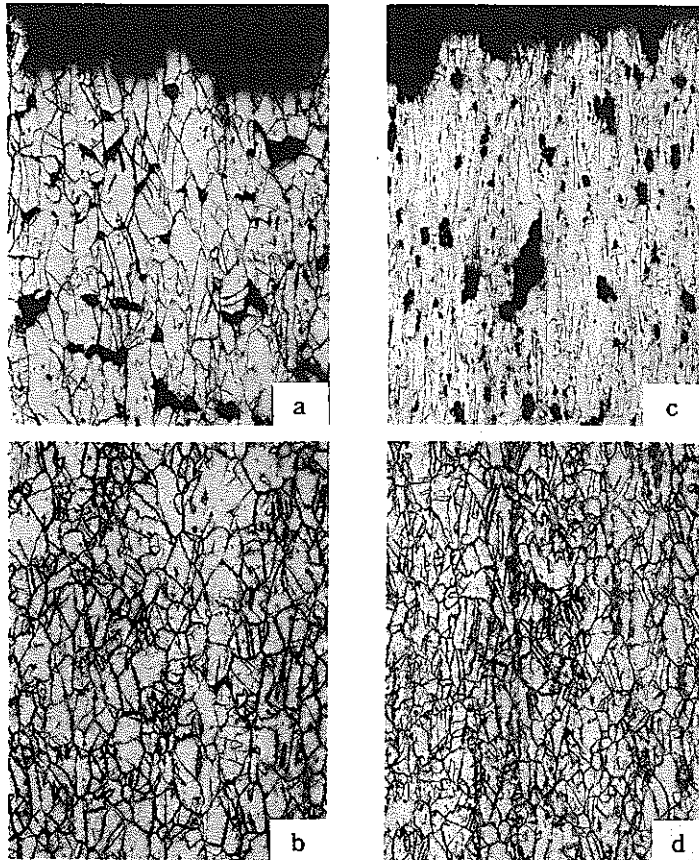
(b) B2, 650°C x 245.5 h

(c) B1, 650°C x 845.0 h

(d) B2, 650°C x 749.0 h

写真1 SUS 316鋼 10%冷間加工材のクリープ破断後の抽出レプリカ法による電子顕微鏡組織⁷⁾

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
A	0.07	0.60	1.70	0.004	0.012	16.75	12.80	2.29
B	0.07	0.64	1.80	0.030	0.012	16.76	13.05	2.32



- a. Steel A 650°C 17kgf/mm² 845.0h (破断部)
 b. " " " " " (破面より4mm)
 c. Steel B 650°C 20kgf/mm² 749.0h (破断部)
 d. " " " " " (破面より4mm)

写真2 SUS 316鋼10%冷間加工材のクリープ破断後の光学顕微鏡組織⁷⁾

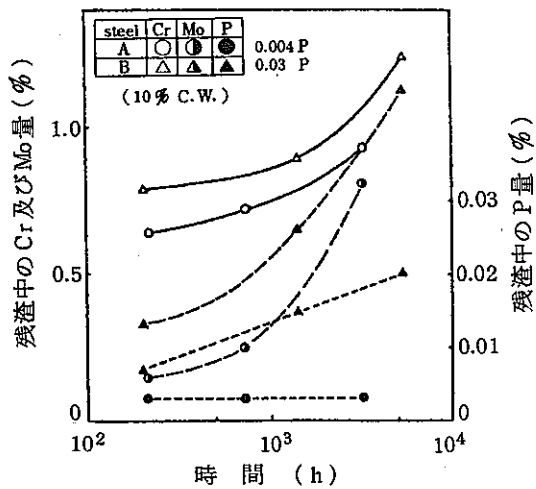


図5 SUS 316鋼10%冷間加工材の750°Cクリープ破断後の試験片の電解抽出残渣分析結果⁷⁾

Pが耐スエリング性に対しても有効であることの理由として、高P材では(1)M₂₃C₆炭化物が微細析出しているためにボイドのトラップサイトが多い、(2)転位密度も維持されるために転位によるボイドのトラップも期待できるとの解釈がなされてきた⁸⁾。しかし、最近Pの照射下での挙動と耐スエリング、照射クリープへの影響が明らかにされてきた。すなわち、Pは空孔生成エネルギーを下げるために、(1)平衡空孔原子濃度が大きくなる。このためボイドとして生成する確率が減少する。(2)拡散が促進され、照射による空孔流 $D_V^{eff} C_V$ (一定)のうち C_V (照射により生ずる空孔濃度) を減少させる。さらに過剰P添加(0.08%P)では照射中に生ずるG相、η相などのNi富化金属間化合物が抑制され、マトリックスNi濃度の減少を抑えることが判明した。

P添加による空孔生成エネルギーは、0.005%Pで1.64 eV、0.05%Pで1.20 eVに減少し、このことによるボイド生成速度は図6に示すように大きく低下する⁸⁾。また、過剰P添加による照射後組織への影響を写真3⁸⁾に示す。照射クリープへの元素の影響について図7に示すが、Pがもっとも顕著な効果を有し、次いでN、Si、Moと続き、軽元素、格子間元素がより効果大きい⁸⁾ことがわかる。しかし、図8に示すように、Pの効果もスエリングの incubation time に効果があるだけであり、これをすぎると $\Delta V/V \cong 1\%/dpa$ でスエリングを生じ、 $1 \times 10^{23} n/cm^2 \sim 2 \times 10^{23} n/cm^2$ (100~150 dpa) では20%以上のスエリングを生ずる恐れがあり、オーステナイト系鋼の限界を物語っている。

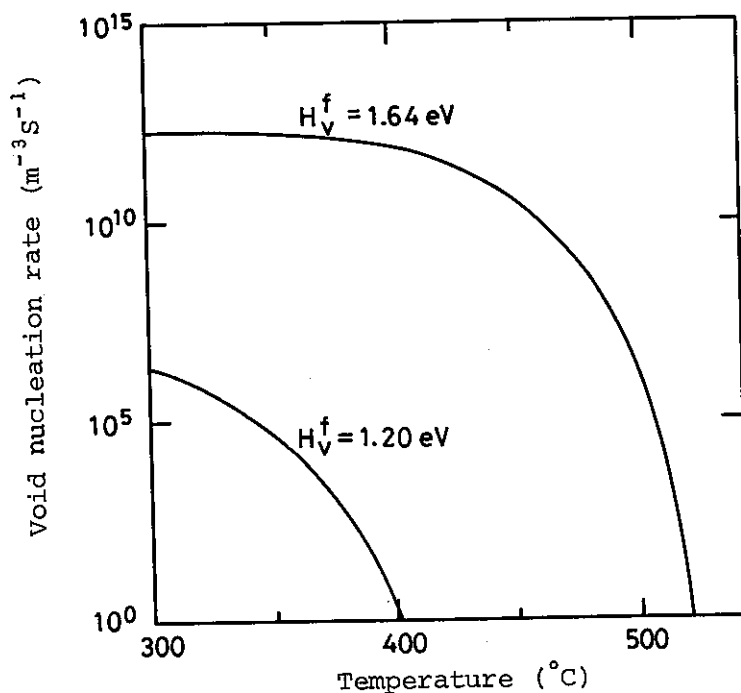
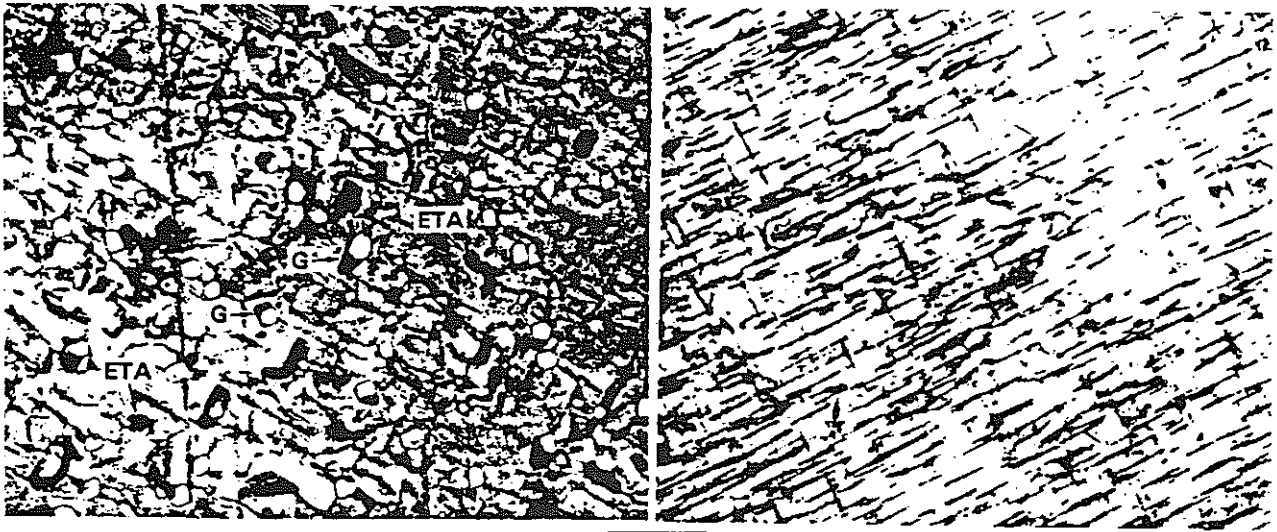


図6 15Cr-20Ni鋼の定常ボイド生成速度に及ぼす空孔生成エネルギーの減少の影響⁸⁾ (計算値, $1.0 \times 10^{-6} dpa/sec$)



(a)

(b)

(a) 0.04% Pでは、G相粒子近傍にη相、P化物及びボイドの生成がみられる。
 (b) 0.08% Pでは、ボイドはみられず、細かいネットワーク状のP化物が生成している。

写真3 EBR-II用焼なまし316鋼の組織に及ぼすP量の影響⁸⁾

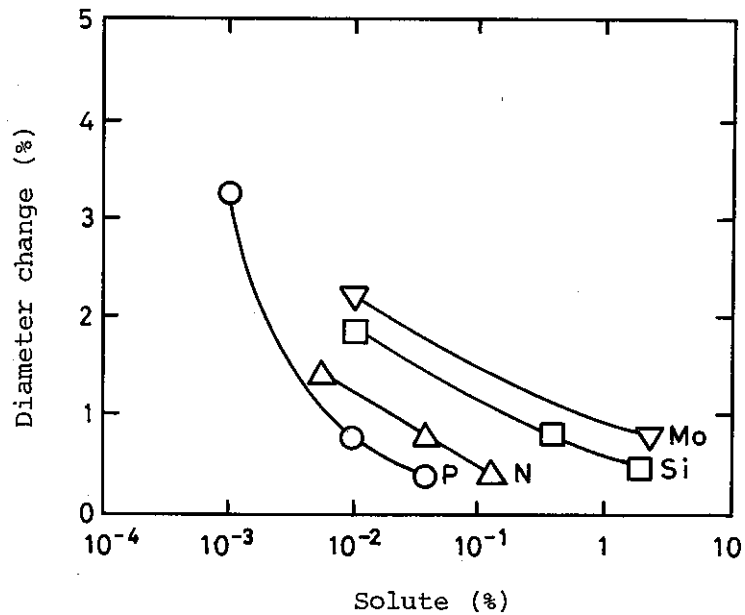


図7 EBR-IIで照射された316鋼20%冷間加工内圧管の照射クリープに及ぼす各種元素の固溶量の影響⁸⁾ [照射条件: 450°C, 4.6×10^{22} n/cm² ($E > 0.1$ MeV), 23 dpa, 172 MPa フープ応力]

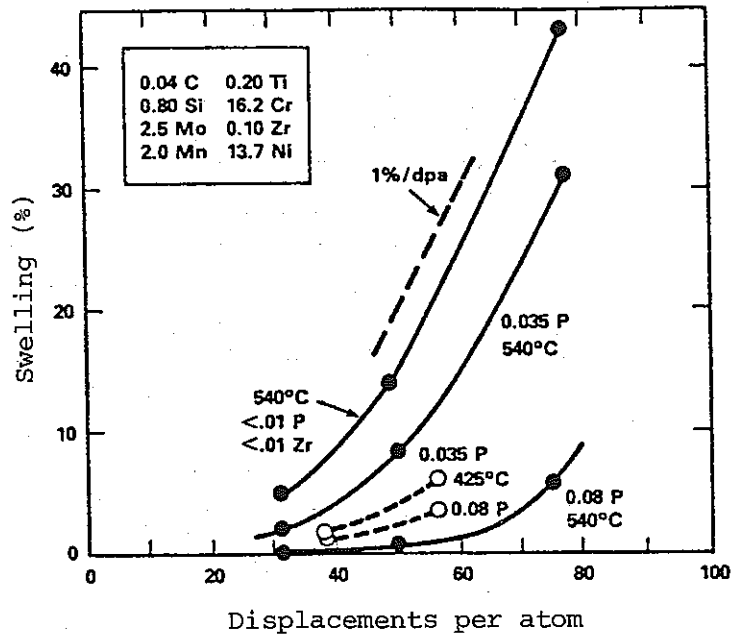


図8 焼なまし改良316鋼の中性子誘起によるスエリングに及ぼすP添加と照射温度の影響⁸⁾

(2) P, B 複合効果

Bは316ステンレス鋼に対し、クリープ強度、延性に良好な影響を及ぼすことで知られている。しかし、前述のごとく耐照射性からみて有害な元素であると懸念されたこともあり、初期の材料では意識的に除去した。組織改善効果が著しい元素は耐照射性からの有害性を克服できることが明確になるとともに、高Pベースの316鋼でB添加の検討を行ってきた。

各種成分系の316鋼について内圧クリープ破断試験を行った結果を図9⁹⁾に示す。B添加により強度及び延性が向上することが認められる。B添加によるクリープ強度向上の理由はP添加の場合と同様に $M_{23}C_6$ 微細分散析出効果に基づくものである。以上のように、P, B複合添加を施した被覆管のクリープ強度は図2(7th)に示すように4th~6thの鋼管にくらべて大きく改善された。

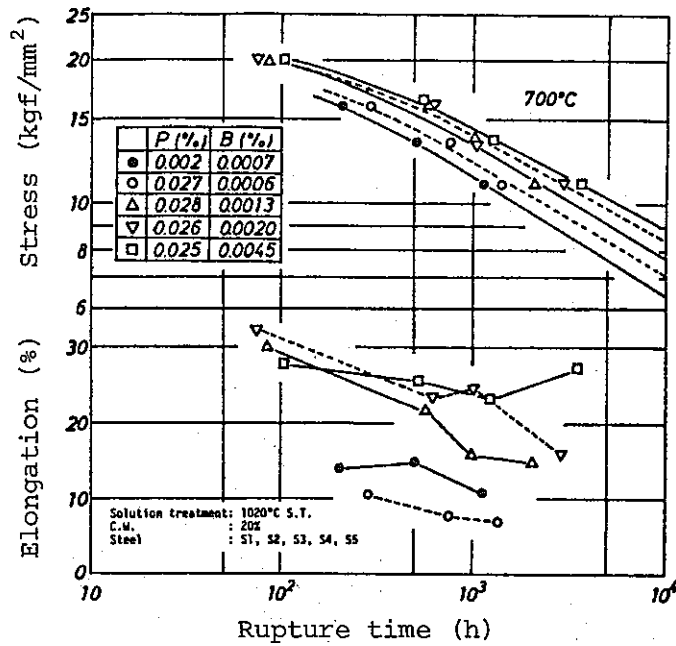


図9 316鋼のクリープ破断強度に及ぼすP, B複合添加の影響

(3) 溶体化温度, 加工度などの製造プロセス

2章で述べたごとく, 要求性能と健全性とは矛盾する場合があります, 両者を可能な限り両立せしめることを目的として製造プロセスの研究を行った。

図10¹⁰⁾に製造プロセスを示すが, 溶解方法(シングルメルト, ダブルメルト), 冷間加工方法(抽伸, 圧延), 溶体化処理温度, 最終冷間加工率などの膨大なパラメータを変えて性能と品質の検討を実施した。

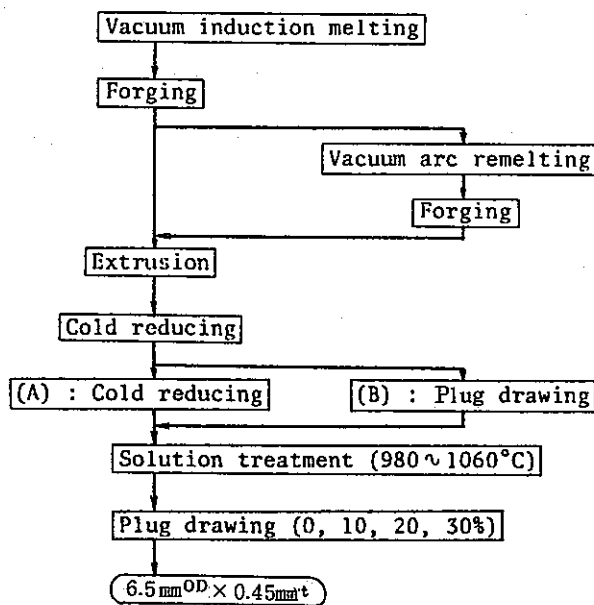


図10 燃料被覆管の製造工程¹⁰⁾

試験結果を図11～18¹⁰⁾に示すが、結晶粒径は抽伸材（プロセスB）の方が大きく（図11），かつ粒度分布も広がっており（図12），超音波探傷性からみると冷間圧延材（プロセスA）の方が有利である。引張性質には抽伸材，圧延材の相違はみとめられない（図13, 14）。また探傷性及び機械的性質に対する溶解方法の相違はみられなかった。プロセスA材のクリープ破断強度に及ぼす溶体化処理温度，冷間加工率の影響を図15, 16及び17に示すが，破断強度は溶体化温度とともに向上し，検査から要求される結晶粒度の限度内で最高の溶体化処理温度を採用することが望ましい（図15）。

冷間加工率は10～20%であれば適正であることがわかった（図16）。

図17に示すように，冷間加工は，クリープ中に再結晶を生じさせるために急激に強度を低下させるが，再結晶開始に対しては溶体化処理温度の影響が認められる。溶解法の破断強度への影響はみられなかった（図18）。

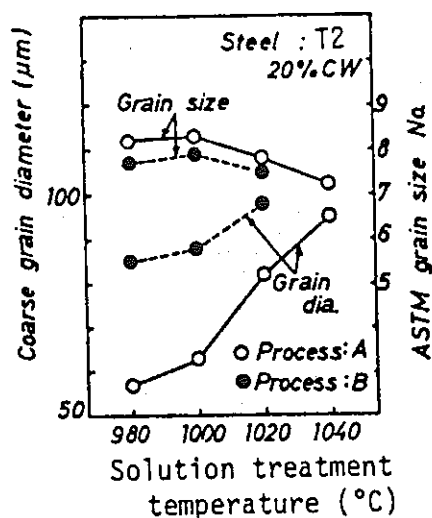


図11 結晶粒径に及ぼす製造プロセスの効果¹⁰⁾

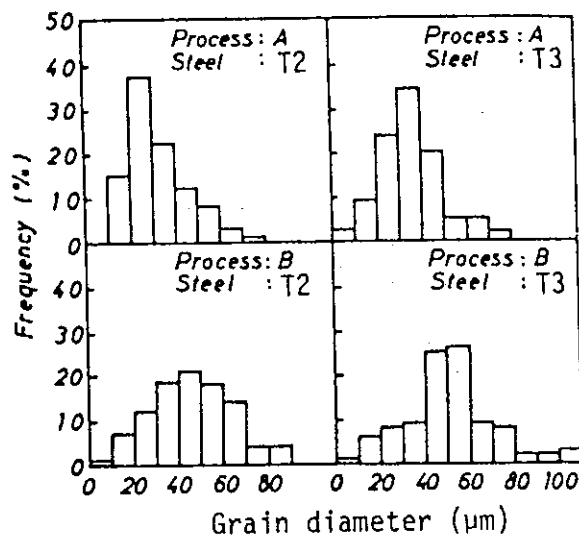


図12 結晶粒径の度数分布¹⁰⁾

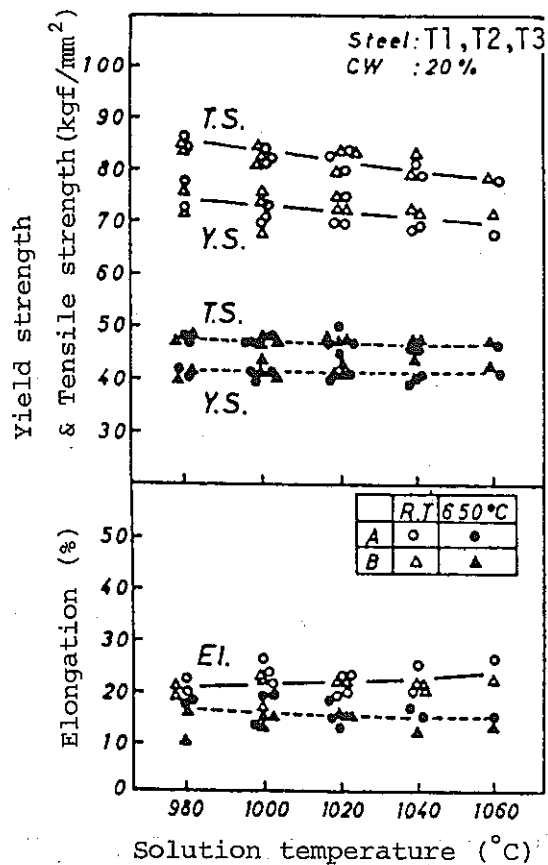


図 13 引張性質に及ぼす溶体化処理温度の影響¹⁰⁾

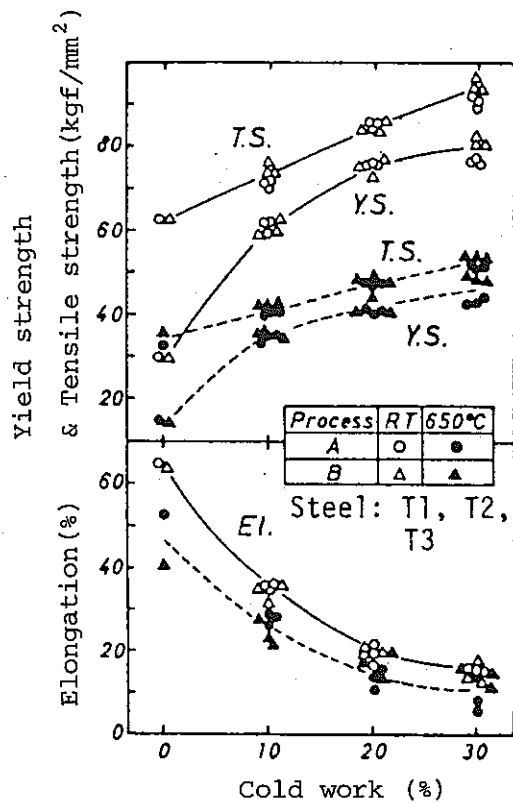


図 14 引張性質に及ぼす冷間加工率の影響¹⁰⁾

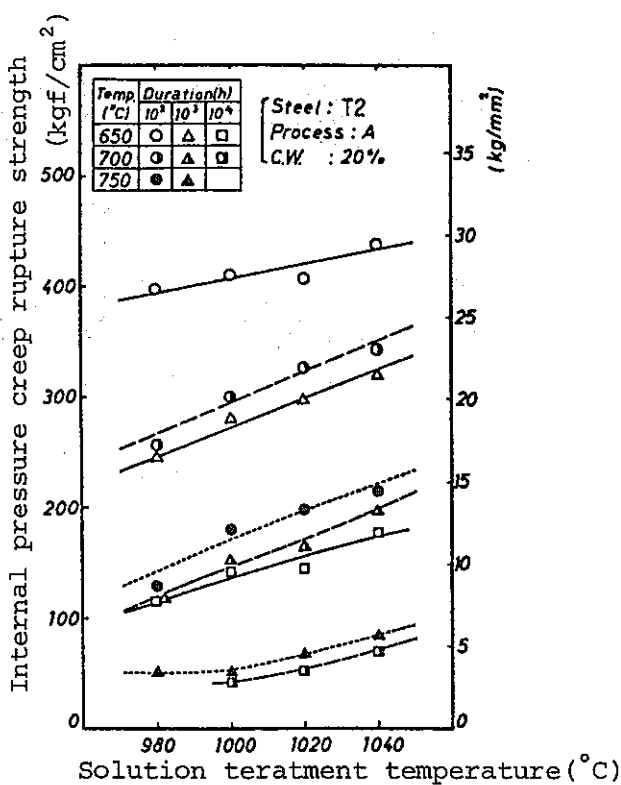


図 15 内圧クリープ破断強度に及ぼす溶体化処理温度の影響¹⁰⁾

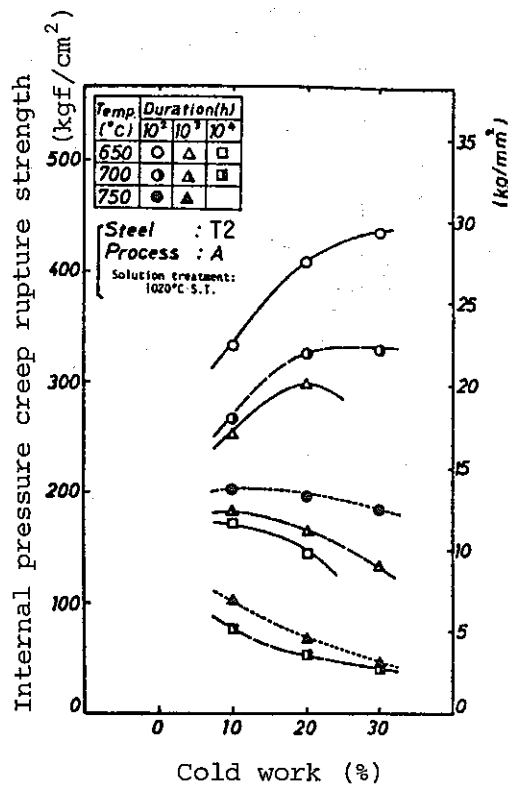


図 16 内圧クリープ破断強度に及ぼす冷間加工率の影響¹⁰⁾

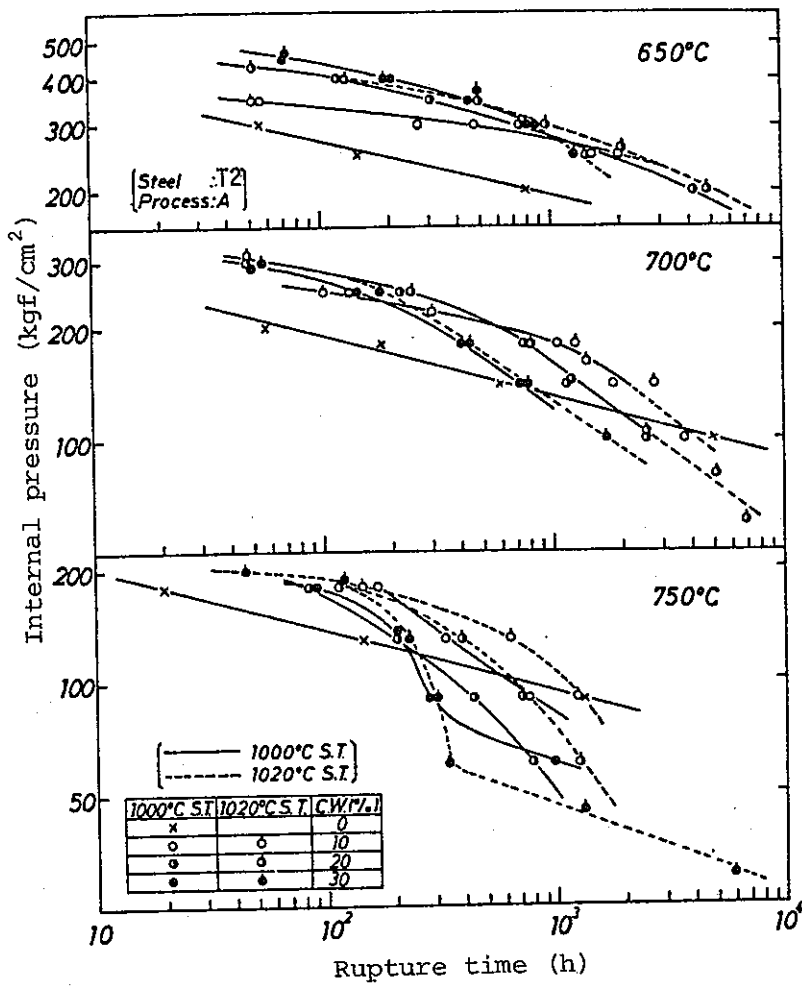


図17 内圧クリープ破断特性に及ぼす冷間加工率の影響¹⁰⁾

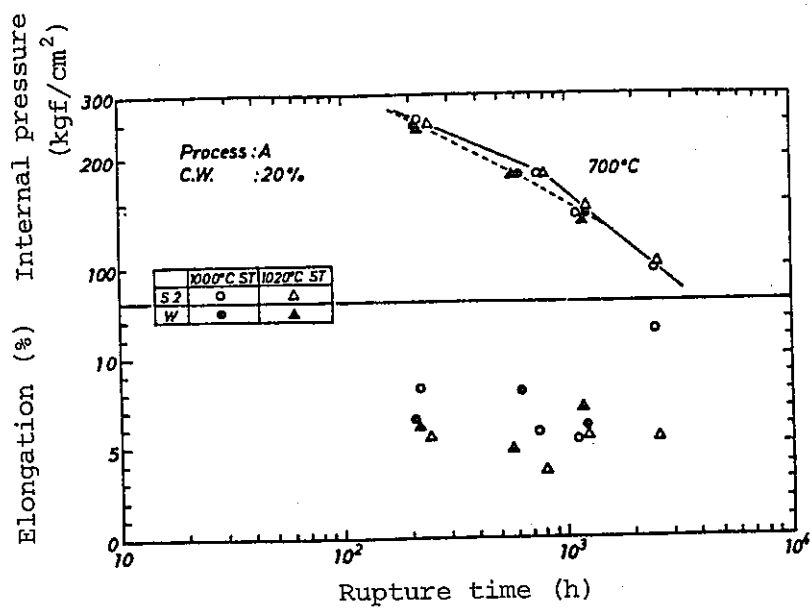


図18 内圧クリープ破断特性に及ぼす溶解法の影響¹⁰⁾

以上の検討結果から、製造方法としては、冷間圧延法が結晶粒の微細化と粒度分布から望ましく、クリープ強度からは溶体化温度を可能なかぎり高め、最終冷間加工率は10～20%が良好との結論を得た。ただ、溶解法（シングルメルト、ダブルメルト）については有意差が認められず、米国仕様のダブルメルトに合わせるようになった。しかし、P、B複合添加の316ステンレス鋼では、超音波探傷が安定にできる結晶粒度ASTM No.8は溶体化処理温度がせいぜい1020℃どまりであり（図11）、溶体化処理時の粒成長の容易さが本材料の高性能化へのネックとなることが明らかになった。

3.2 Ti, Nbなどの安定化元素の微量添加

昭和53年頃よりSUS 316鋼の高性能化を目的に合金開発WG、照射WGでの活動が開始され、成分を変えた多数の316系ステンレス鋼の評価試験を開始した。本試験計画と結果の詳細は、PNC報告書に詳述されているので割愛するが、SUS 316鋼の規格成分範囲内で有望と考えられる元素としてはTi, Nbであることが明らかになった。すなわち、図19¹⁾に示すようにこれまでのP, B系の316鋼の限界とTi, Nb単独又は複合系で期待しうる効果と課題を明らかにするべく研究を実施した。

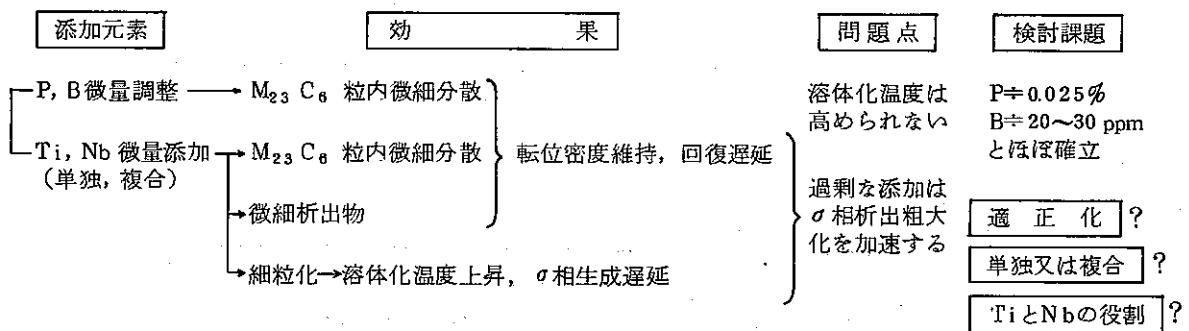


図19 P, B添加316鋼の限界とTi, Nb添加316鋼の検討課題¹⁾

(1) 微量Ti添加

表2に示す微量なTiを変化をさせた被覆管のクリープ破断強度及び組織の調査を行った。図20に示すように、この鋼のクリープ破断強度はP, B複合添加材にくらべて著しく向上することが認められる。¹¹⁾ 図20の結果から溶体化処理温度と700℃×10³hクリープ破断強度との関係をTi量をパラメータとして示したものが図21である。同一の溶体化処理温度でもTi量の増加とともにクリープ破断強度が向上している。さらに冷間加工率のクリープ破断強度に及ぼす影響も、図22に示すように、P, B系では10%冷間加工でクリープ破断強度が

最大となり、それ以上ではかえって再結晶軟化するのに対し、0.06%Ti含有鋼では20%冷間加工でも軟化を生じておらず、冷間加工に対しても、より安定な組織となっていることが明らかになった。

表2 微量なTiを変化させた供試鋼の化学成分¹¹⁾

Mark	C	Si	Mn	p	S	Cr	Ni	Mo	Ti	B	N
A	0.056	0.55	1.89	0.027	0.008	17.45	13.05	2.51	0.002	0.0020	0.0072
B	0.057	0.66	1.92	0.026	0.003	16.35	13.70	2.56	0.026	0.0026	0.0069
C	0.055	0.90	1.73	0.025	0.002	16.35	13.83	2.53	0.057	0.0030	0.0024

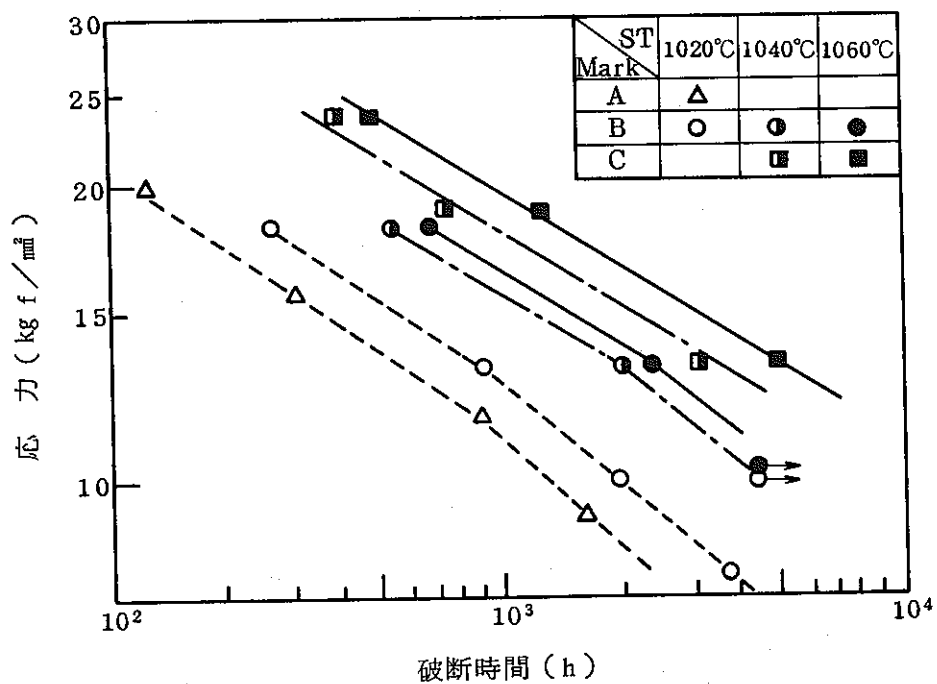


図20 700°C内圧クリープ破断試験¹¹⁾

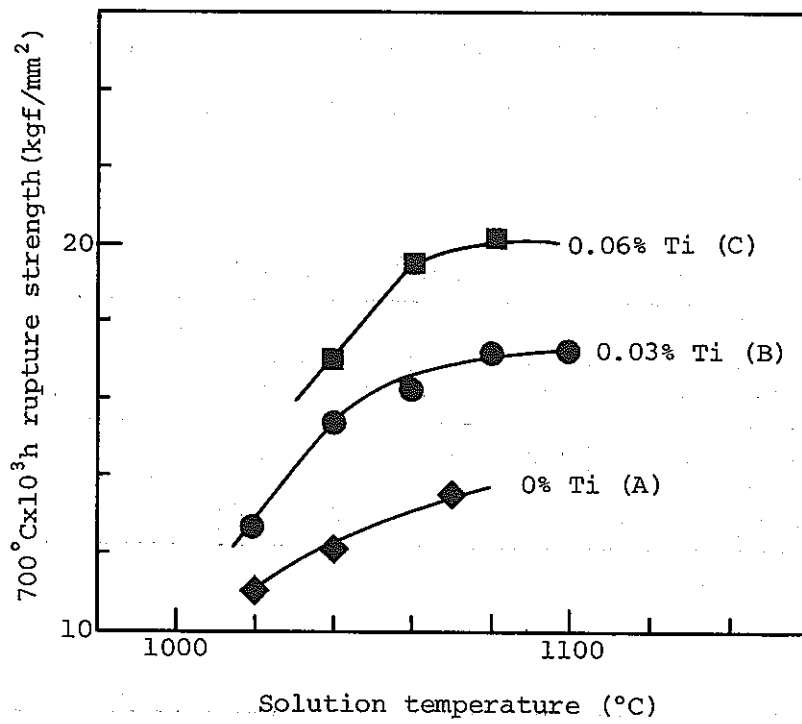


図 21 クリープ破断強度に及ぼす溶体化処理温度及び Ti 量の効果¹¹⁾

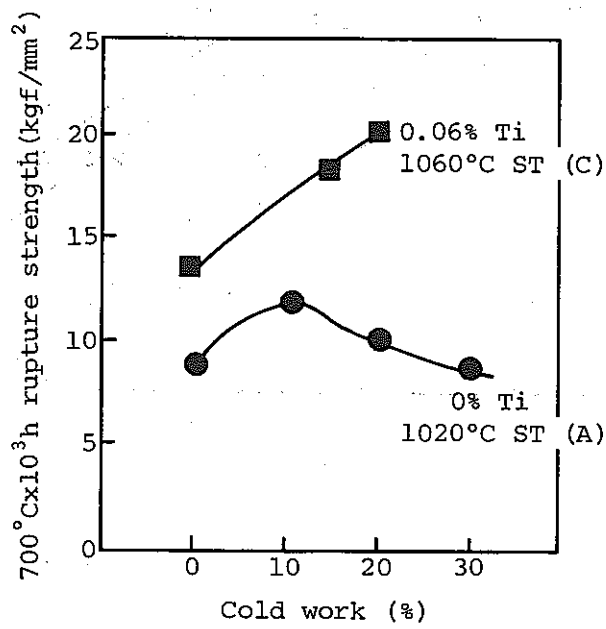


図 22 Ti 添加 316 鋼に及ぼす冷間加工の影響¹¹⁾

このようなクリープ破断強度の向上の理由は $M_{23}C_6$ 炭化物の均一分散だけからは説明が困難であり、TiC、TiNなどのMX析出物による強化機構が働いていることを強く示唆するものである。B鋼(0.03%Ti)・C鋼(0.06%Ti)の溶体化処理温度とTi as Carbonitrideとの関係を図23¹¹⁾に示すが、B鋼、C鋼ともにTi抽出量は溶体化処理温度に依存せず1020℃~1120℃で一定である。B鋼ではN量が多く、Tiとはほぼ当量をなしているためにほとんどTiNとして析出しているものと考えられる。一方、C鋼ではTiN+Ti₄C₂S₂まで考えないと説明がつかないが、添加量から抽出量を差引きすればほぼ0.03%ほどのTiが析出可能であり、クリープ中にTiCとして析出する可能性がある。B鋼の場合には溶体化処理までTiがほとんど固定されており、クリープ中にTiCが析出する可能性はないが、写真4¹¹⁾に示すように1060℃溶体化処理ままでもTiNと同定される微細析出物が観察され、これが強化に関連しているものと考えられる。

このように、Ti微量添加によりクリープ破断強度を著しく向上しうる見通しが得られたが、図24¹¹⁾に示すようにTi単独添加系では結晶粒度からの制約上、溶体化処理温度はmax 1040℃と、Ti無添加の1020℃溶体化処理温度にくらべ20℃の上昇をみることはできたが、本来のポテンシャルを十分に活かし切れない溶体化処理温度にとどまざるを得ない状況である。

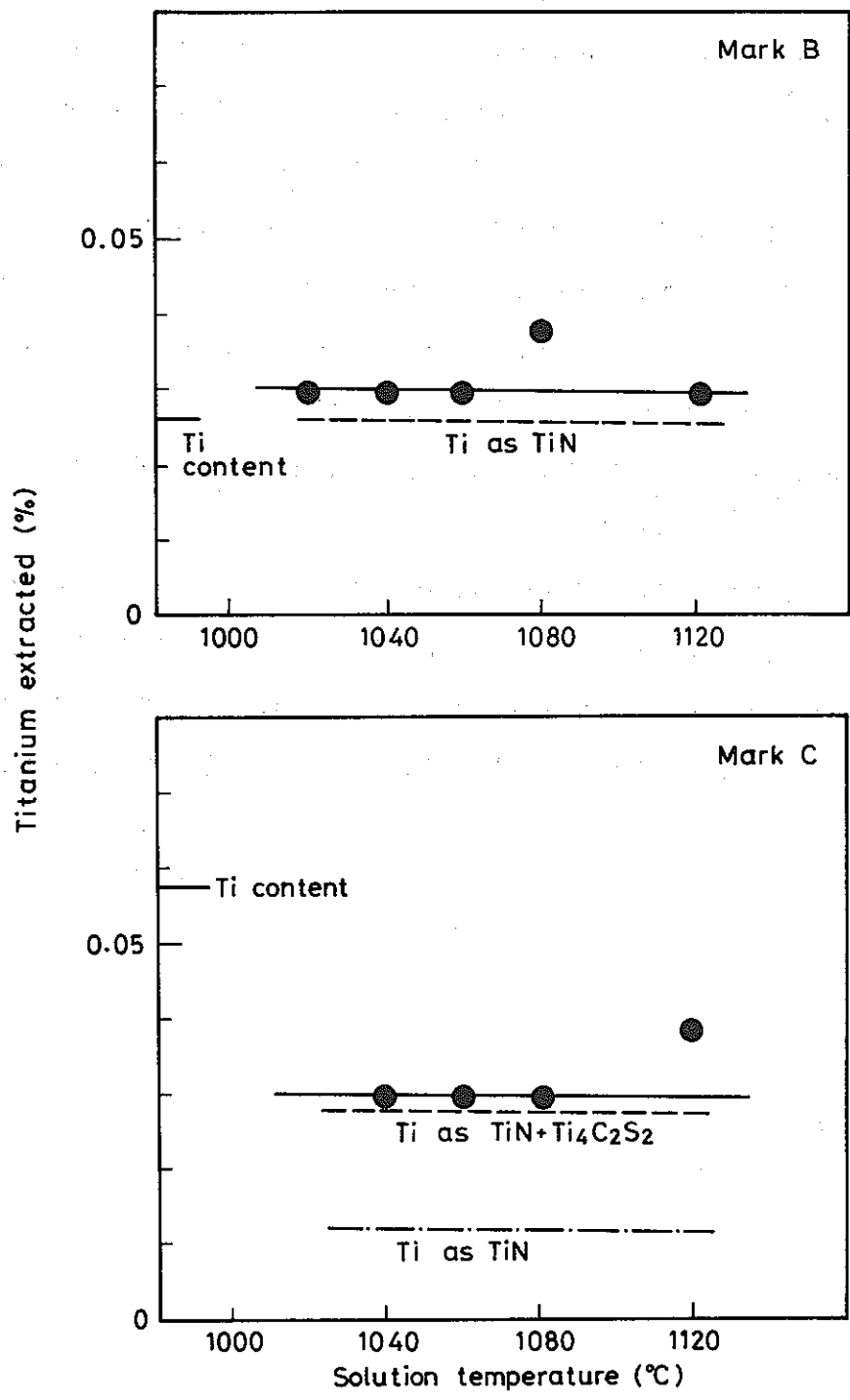
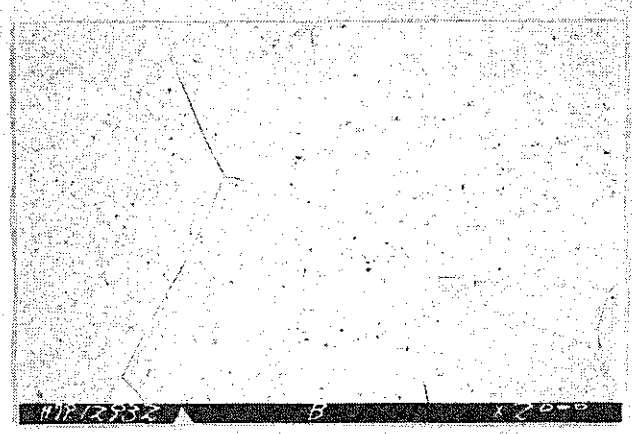
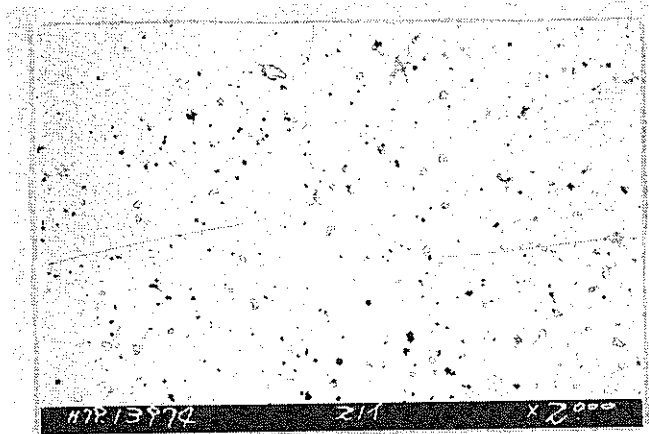


図 23 Ti 抽出残渣量と溶体化処理温度との関係¹¹⁾



0.03% Ti
MK II サイズ (5.5φ × 0.35 t)

0.06% Ti
MONJU サイズ (6.5φ × 0.47 t)

写真4 0.03%及び0.06% Ti含有材の組織 (1060°C × 1' ST)¹¹⁾

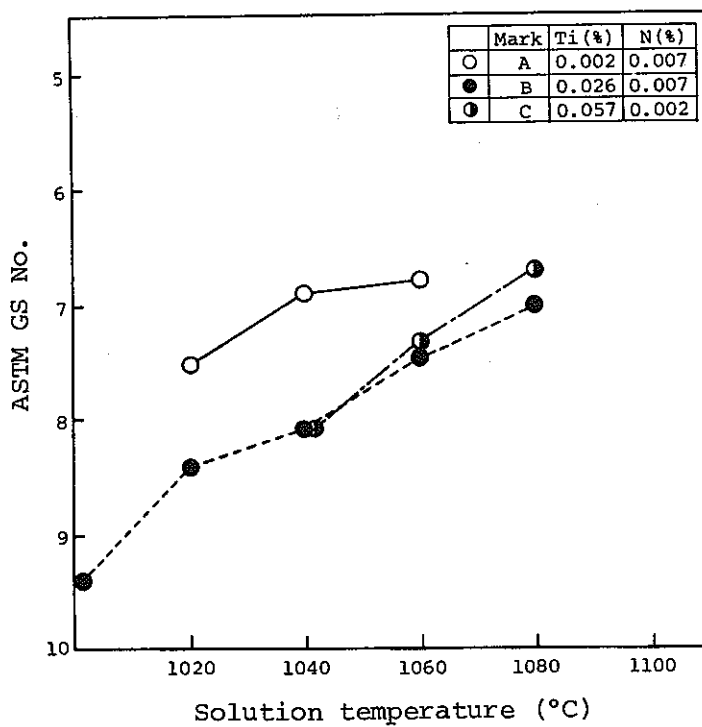


図24 SUS 316 鋼の結晶粒径に及ぼす Ti 添加の影響¹¹⁾

(2) 微量Nbの複合添加

表3¹⁾に示す化学成分の被覆管を用い、クリープ破断強度及び組織の検討を行った。図25にクリープ破断強度と溶体化処理温度との関係を示すが、Ti単独添加鋼にくらべNbの複合添加による著しい効果はみとめられず、Tiが強化に対して有効に働いていることがわかる。

表3 Nb添加の効果を調べるための供試被覆管の化学成分¹⁾

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Zr	B
A	0.056	0.55	1.89	0.027	0.008	17.45	13.05	2.51	0.002	—	—	0.0020
B	0.057	0.66	1.92	0.026	0.003	16.35	13.70	2.56	0.026	—	—	0.0026
C	0.055	0.90	1.73	0.025	0.002	16.35	13.83	2.53	0.057	—	—	0.0030
D	0.050	0.91	1.70	0.021	0.003	16.55	13.69	2.48	0.070	0.067	—	0.0037

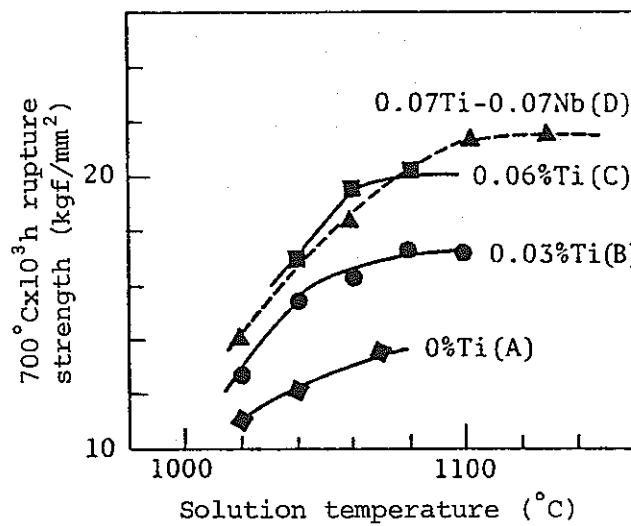


図25 破断強度に及ぼすTi, Nbの影響¹⁾

また、応力-破断時間曲線も図26に示すようにC鋼(0.06Ti)とD鋼(0.07Ti-0.07Nb)とはほとんど同一であり、Nb添加の強度に対する積極的な効果は認められない。¹⁾A鋼(P, B添加材)にくらべてC, D鋼の強度が著しく高いこと、 σ 相生成が時間で5~10倍程度抑制されること、再結晶が試験条件範囲では生じていないことが特徴的である。これらの鋼のクリープに伴う組織変化を写真5及び6¹⁾に示すが、A鋼に対するC, D鋼の組織安定性が良好なことが明白である。

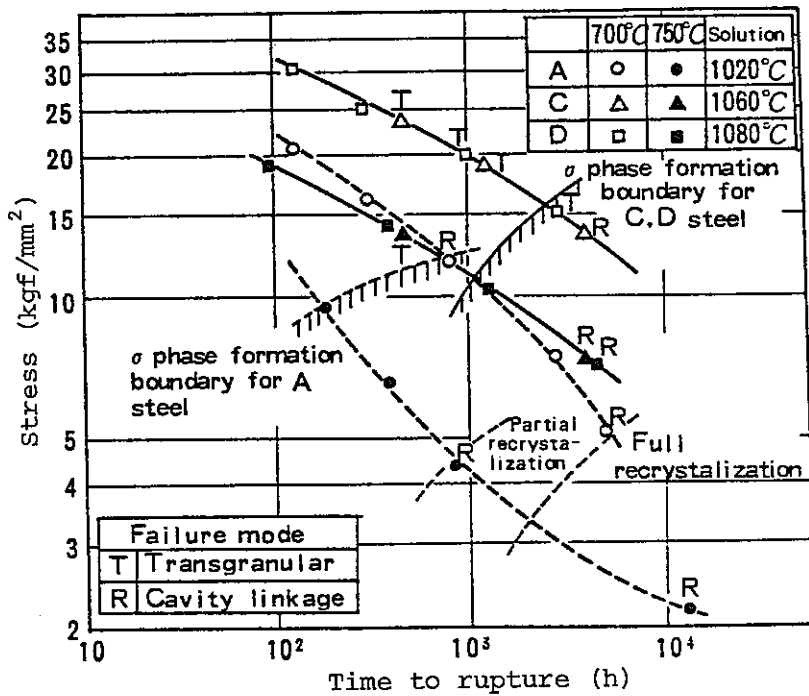


図26 SUS 316 鋼被覆管のクリープ破断挙動と組織変化¹⁾

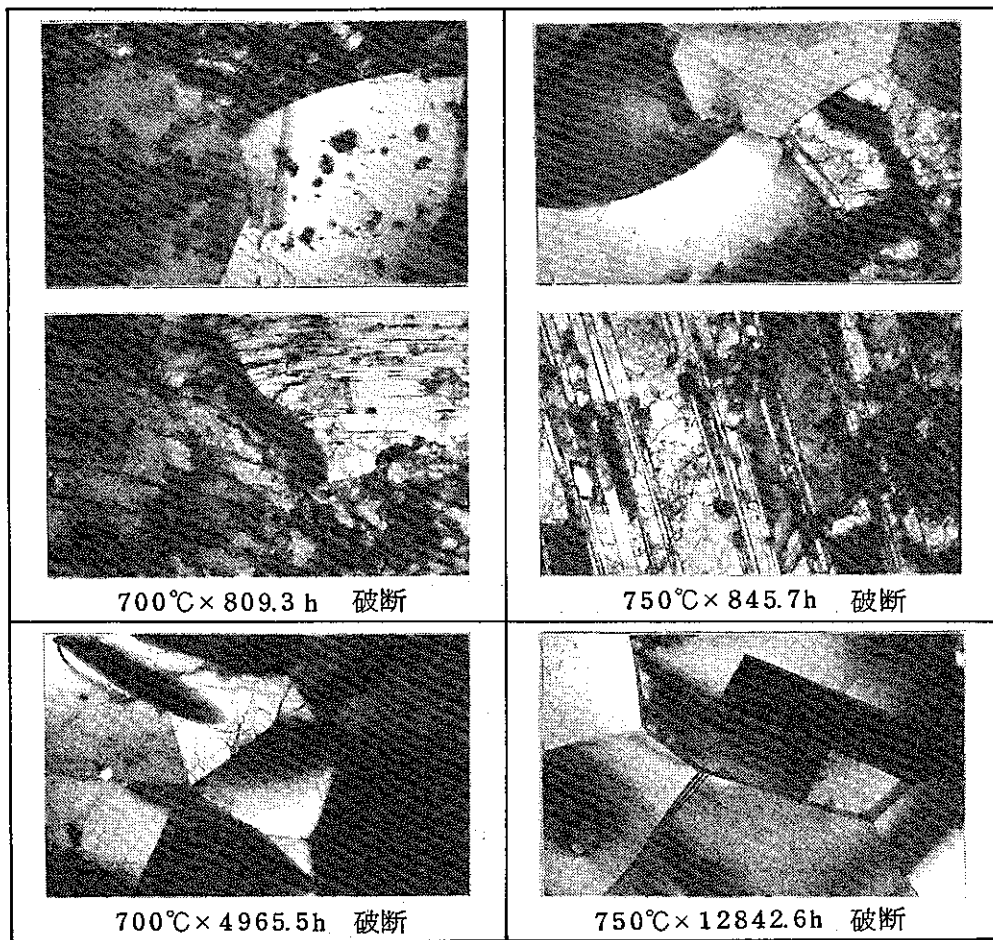


写真5 A鋼のクリープによる組織変化(TEM)¹⁾

1 μm

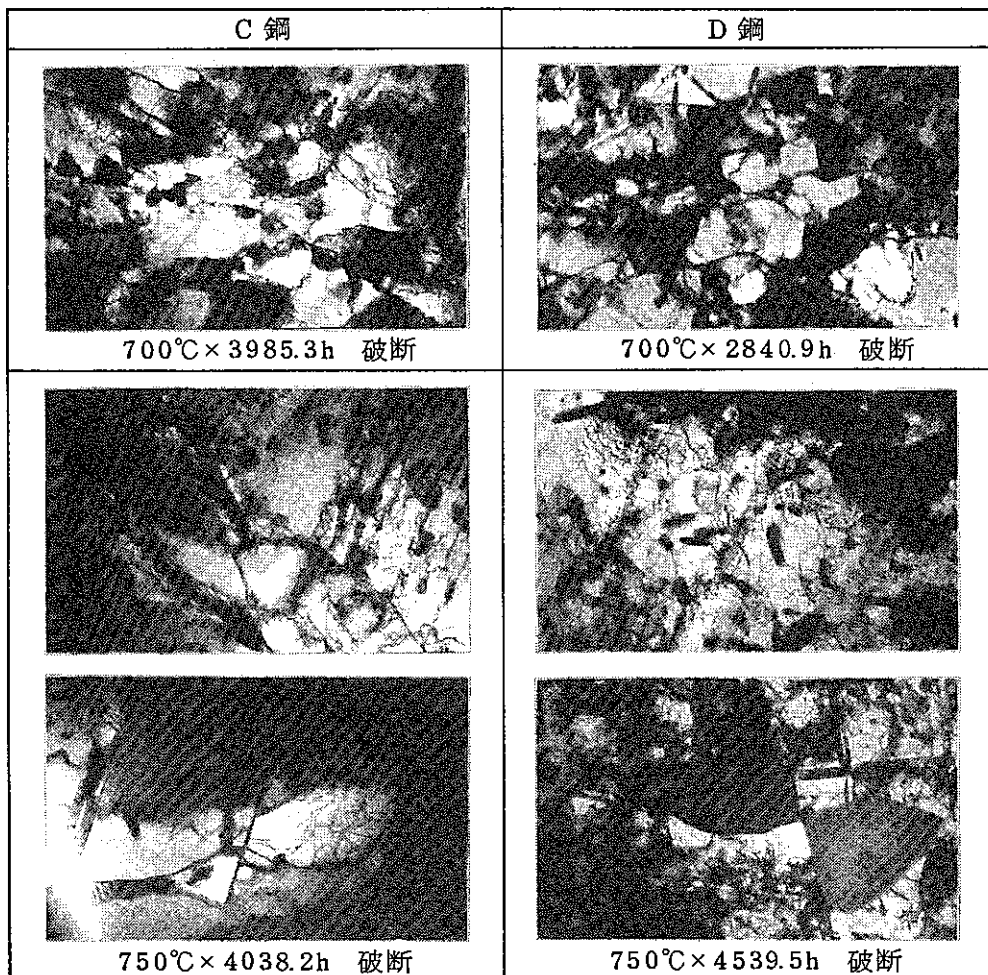


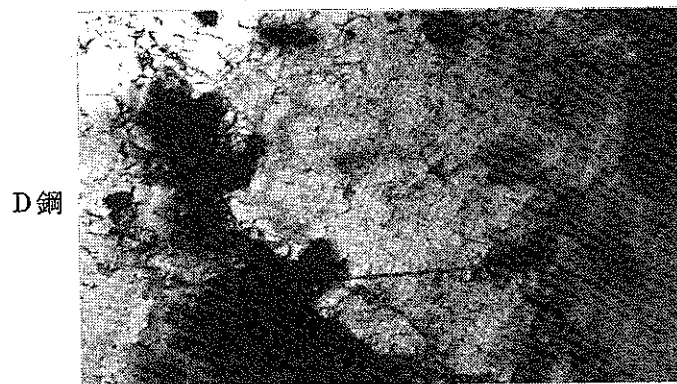
写真6 C及びD鋼のクリープによる組織変化¹⁾

1 μm

C及びD鋼のクリープ破断材を詳細に透過電顕観察すると、写真7に示すように $M_{23}C_6$ 炭化物にくらべて極めて微細な析出物が、マトリックスに均一に析出している¹²⁾のが認められる。この析出物は ~ 5 nmと極微細であり、転位線上にも多数析出して上昇運動を抑制している。本析出物は電子線回析には微細すぎて固定できなかったもので、写真8¹²⁾に示すモアレ干渉縞から同定した結果、TiCに近い析出物であることが判明した。



700°C×1233.5h 破断



750°C×4539.5h 破断

0.5 μ m
|-----|

写真7 C及びD鋼のクリープ材にみられる
微細析出物(~ 5 nm)¹²⁾

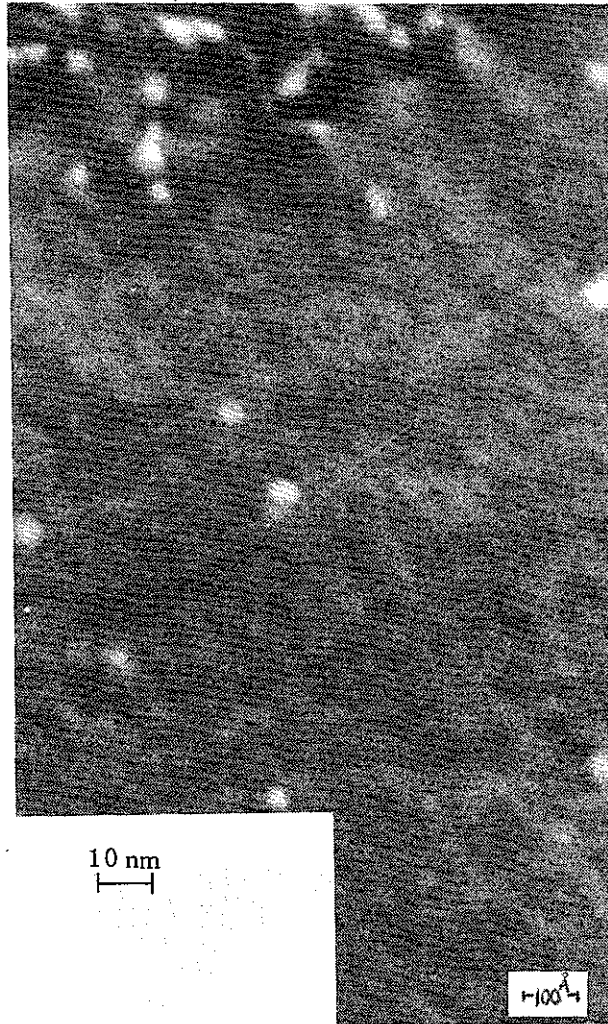


写真8 微細析出物のモアレ模様¹²⁾

以上の実験結果から、極微量のTi添加によっても極微細なTiCが析出し、クリープによって冷間加工組織の回復を抑制し、クリープ強度の向上に大きく寄与することが明らかになり、図27¹²⁾に示すように、0.1%以下のTi量でもTiCの効果は $M_{23}C_6$ による効果と同等以上に期待できることがわかった。

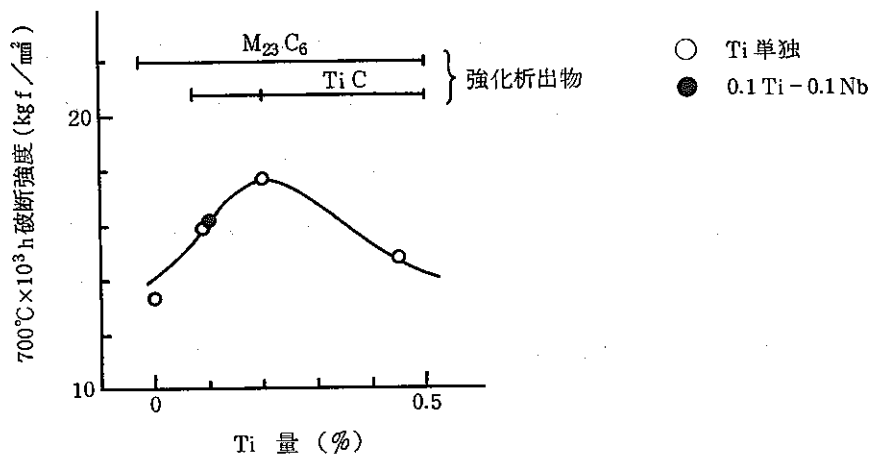


図 27 クリープ破断強度におよぼすTi, Nb 添加の影響¹²⁾

0.07% 程度の Nb 添加は強度にほとんど効果がないことが判明したが、Nb の効果がどこにあるかを明らかにしておく必要がある。図 28¹³⁾ に、Nb 含有鋼の結晶粒度と溶体化処理温度との関係を Nb を含まない鋼との比較で示すが、Nb 含有鋼では著しい結晶粒微細化がみとめられる。

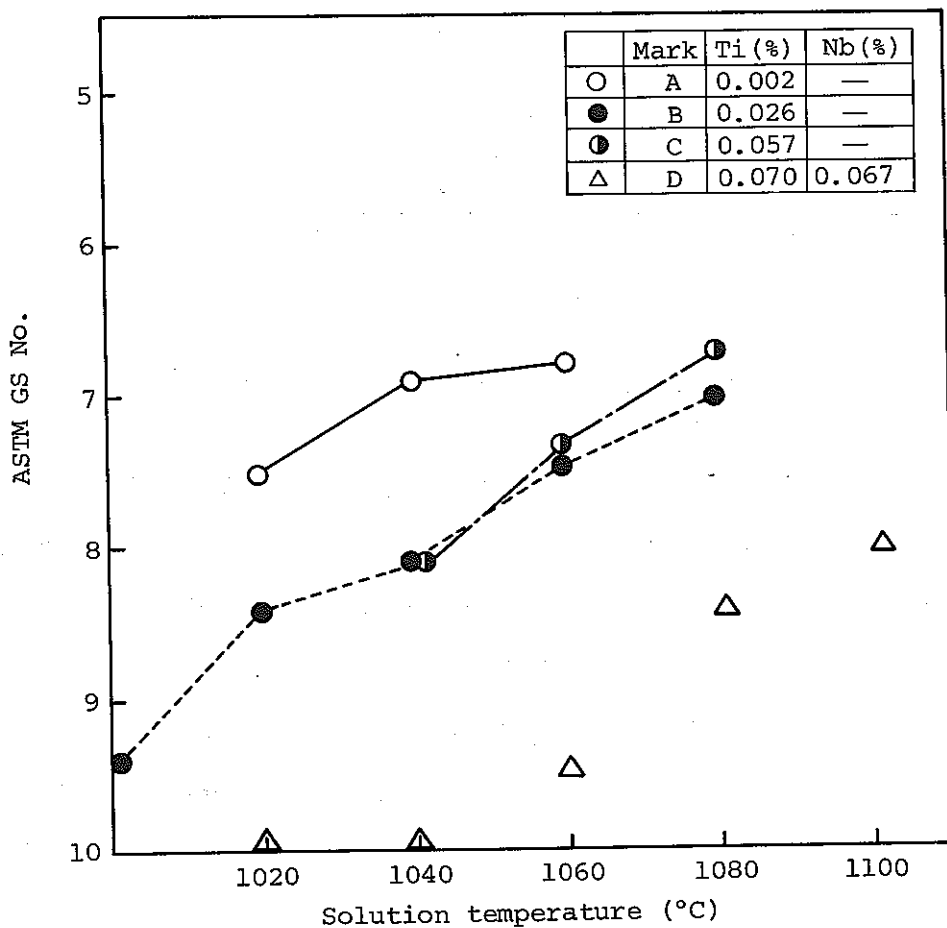


図 28 SUS 316 鋼の結晶粒径に及ぼすTi 添加の影響¹³⁾

すなわち、Nbは微量でも細粒効果が著しく、Ti単独添加では結晶粒度ASTM No. 8の制限条件ではmax. 1060℃程度であるが、Nb添加により1100℃程度まで溶体化処理温度を高めることができる。この点がNb添加の最大の効果であると考えられる。Ti及びNbの抽出残渣量を図23の場合と同様に溶体化処理温度に対して求めた結果を図29¹³⁾に示すが、Ti抽出量はTiNその他により未固溶となった分以外は1020～1130℃までの間でほとんど固溶しているが、Nbは溶体化処理温度が高くなるに伴い減少し、図28の結晶粒度の挙動とよい相関を示している。

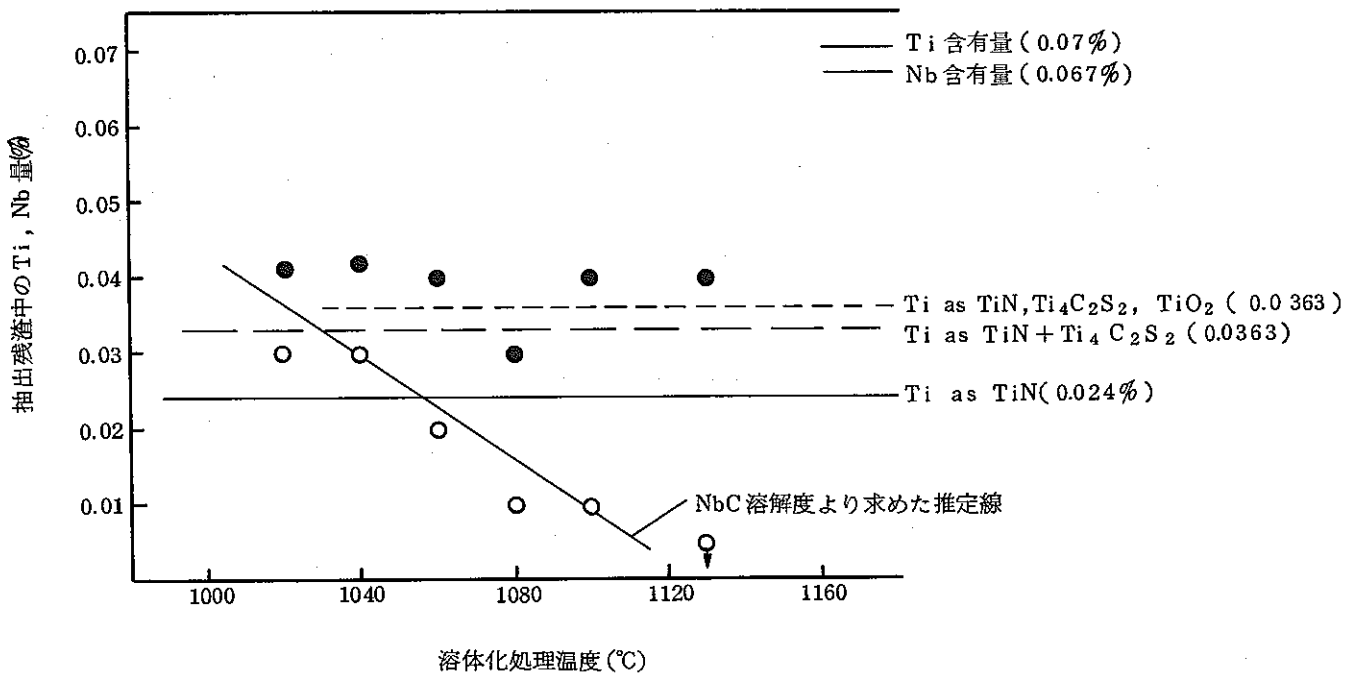


図29 抽出Ti, Nbの溶体化処理温度による変化¹³⁾ (0.1Ti-0.1Nb)

これらから求めたTi, Nb含有量と溶体化処理温度との関係を図30¹³⁾に示すと、Nbを完全固溶させるためには1100℃以上の溶体化処理温度が必要で、それ以下の温度では未固溶NbCとして残り、それが結晶粒をピンニングし、粒の微細化に効果をもたらしている。Tiはこの添加量では1000℃溶体化処理温度でも固溶することがわかる。したがって、Nbは溶体化処理温度を高めることにより、Tiと $M_{23}C_6$ を溶体化処理中に十分固溶せしめ、クリープ中での微細TiC, $M_{23}C_6$ の析出を生ぜしめ、クリープ強度を向上させる働を有する。また溶体化処理温度を高めることにより、 σ 相の生成も抑制し、クリープ中での σ 相生成によるポイド生成も抑える働を有している(写真9)。

$x: \log C^{0.87} Nb = 3.11 - 7520/T$
 その他: $\log NbC = 2.96 - 7510/T$

● 含有成分

○ TiNを差引

$\log TiC = -6780/T + 2.97$

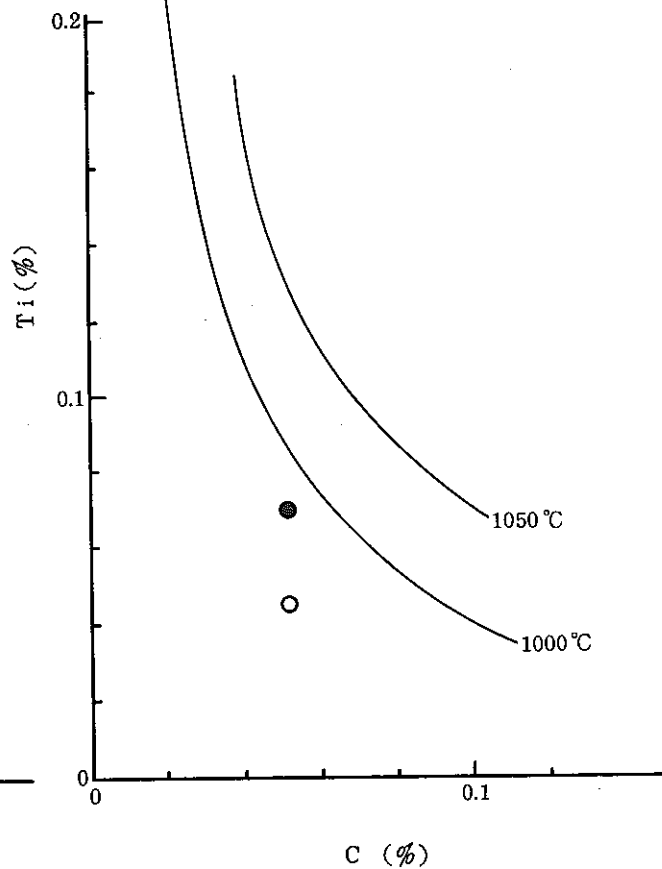
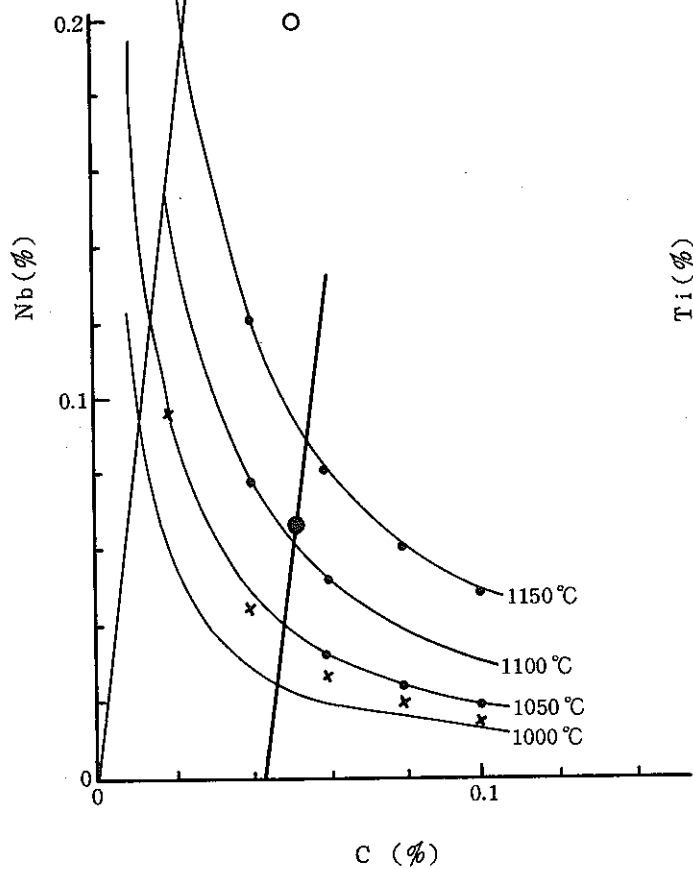


図30 Nb及びTiの溶解曲線¹³⁾

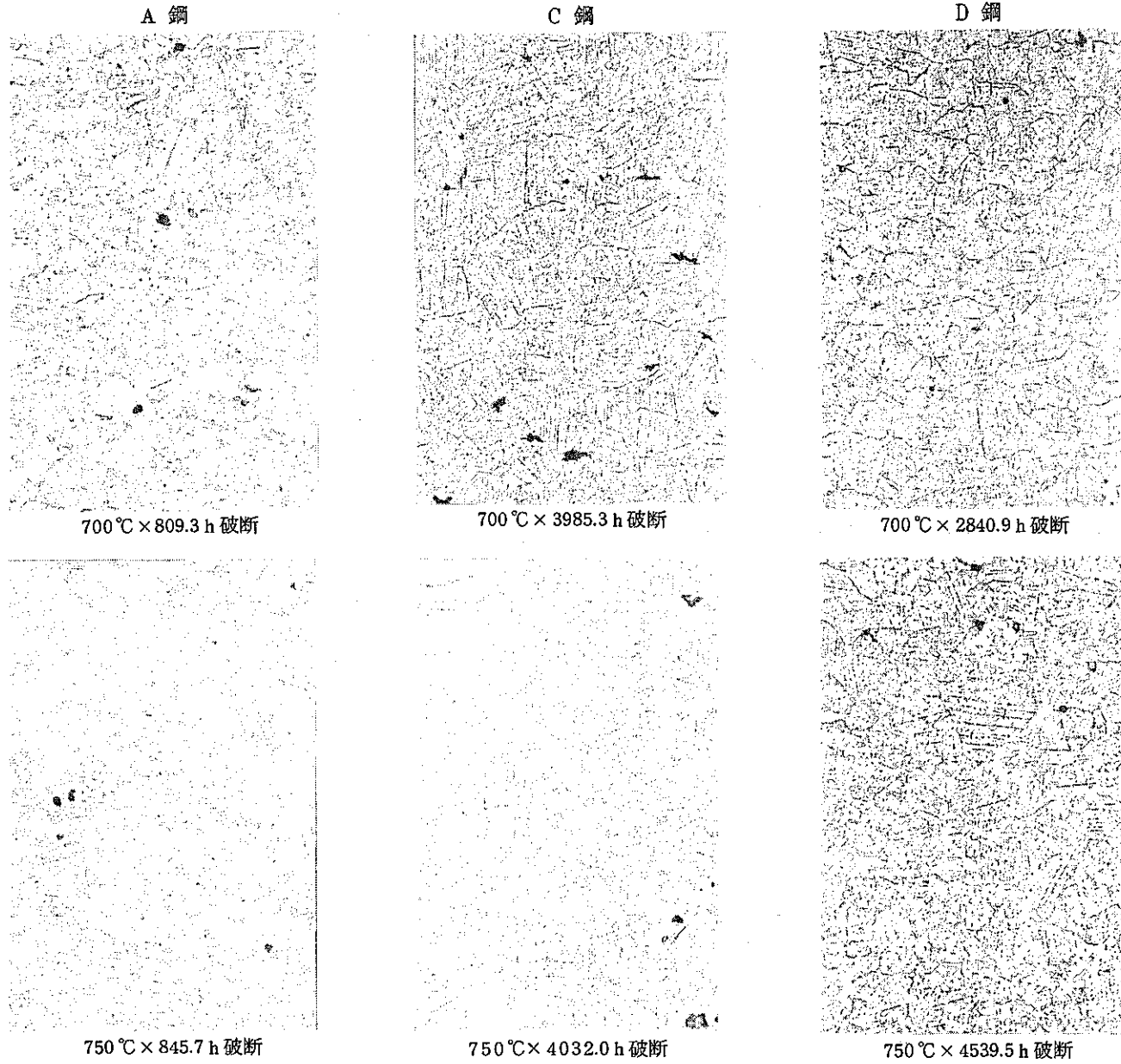
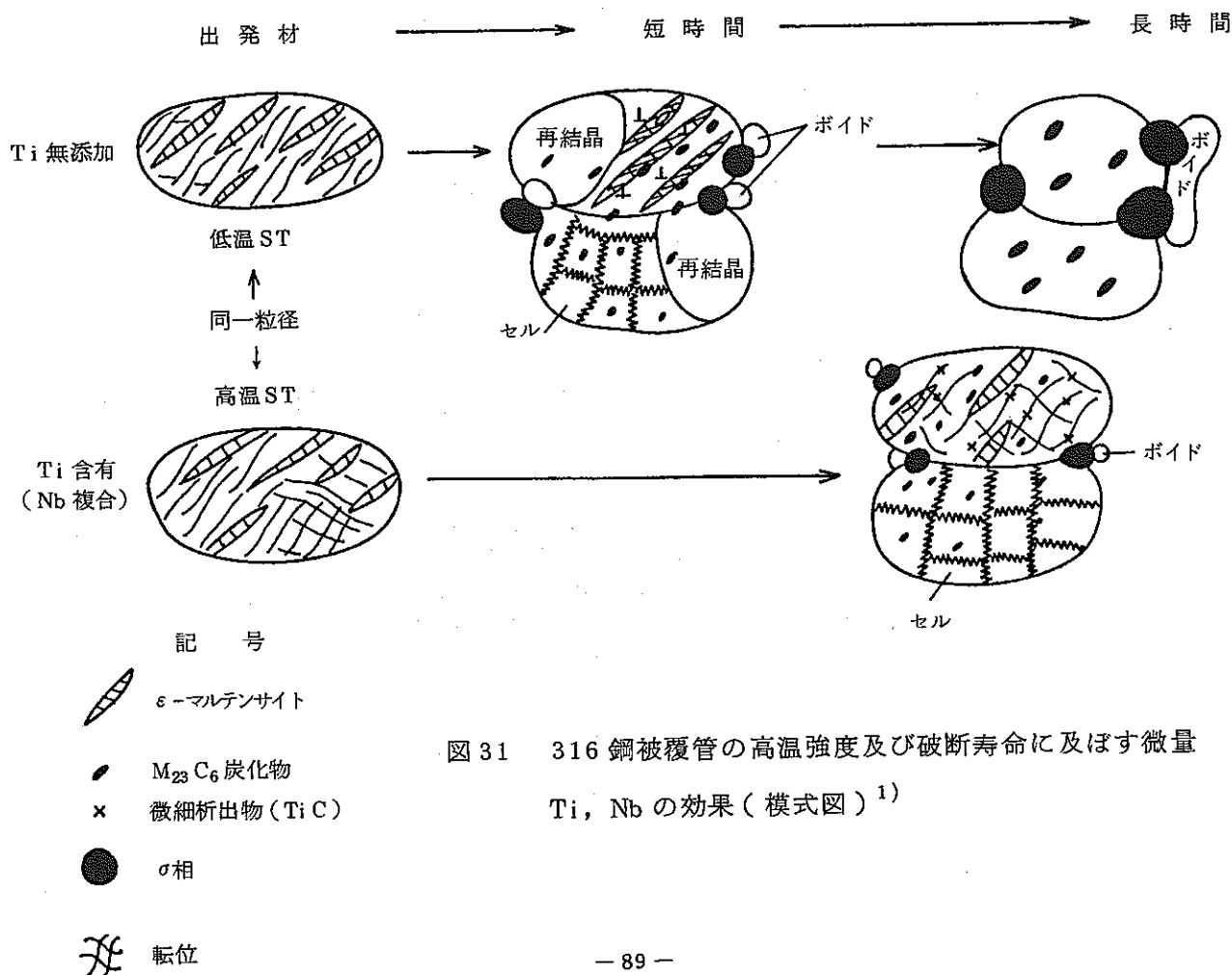
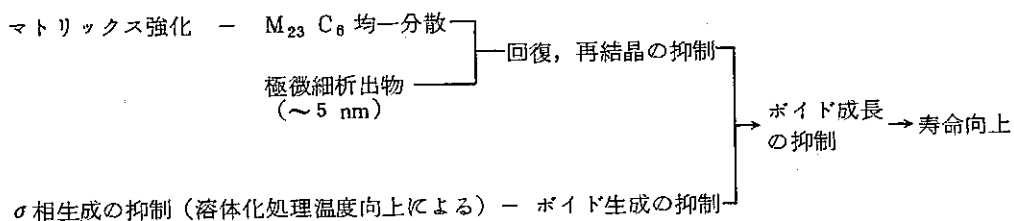


写真9 A, C 及びD 鋼 (表 3 を参照) のポイド成長の比較¹⁾

以上の結果を模式的に図31¹⁾に示し、Ti, Nb 複合添加鋼で得られた結果を下記にまとめた。

- (a) 冷間加工仕上の SUS 316 鋼に 0.1 % 程度の微量 Ti 添加を行うと、クリープ破断強度は大きく向上する。
- (b) 微量 Nb の複合添加は細粒効果が大きく、溶体化処理温度を高めることが可能であり、若干の強度向上がみられる。
- (c) 過剰な Ti の添加は強度を低め、また σ 相の生成を加速する。
- (d) 微量の Ti 添加あるいは Ti, Nb の複合添加により強度が向上する原因として考えられることは、下記のとおりである。



3.3 今後の展開

結晶粒度については、被覆管の開発にあたり、超音波探傷の難易の点から細粒が望まれ、クリープ強度からは粗粒が望まれ、両者の兼合いでASTM No.6~9の仕様が決められている。しかし、クリープ強度を損なうことなく微細結晶粒が得られるならば、(1)中性子照射による延性低下の防止^{14,15)}、(2)ボイドスエリングの抑制にも効果が期待される。実際これを期待して超微細粒316ステンレス鋼の研究が15年前になされた。¹⁶⁾ もっとも溶体化処理温度が低いために強度的な問題があった。

しかし、近年溶体化処理中でのNbC析出を利用して結晶粒を微細化する技術が開発され、耐食性と高温強度を具備したボイラ用鋼管が実用化した(図32, 33)¹⁷⁾。このような細粒鋼は疲労特性及びクリープ疲労特性も良好であり、また800℃までクリープ破断強度は粗粒鋼と同等で結晶粒度効果はみられないことがわかった(図34,¹⁸⁾ 35¹⁹⁾)。このような技術をTi, Nb含有の316鋼に適用し、細粒とすれば、上記(1), (2)に対する効果も期待される。

以上の考え方を図36にまとめて示す。

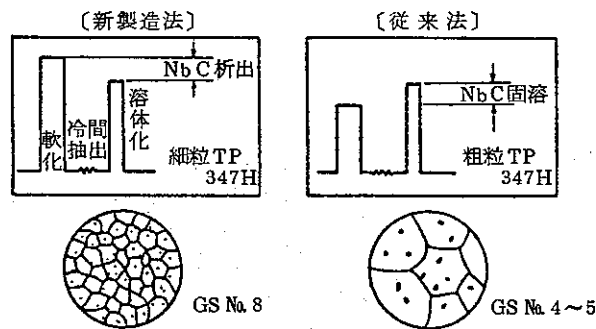


図32 347H鋼の細粒化熱処理条件¹⁷⁾

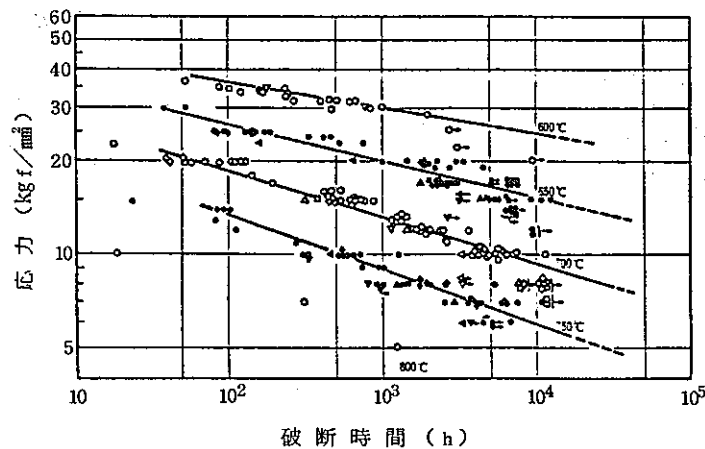


図33 細粒TP 347H鋼のクリープ破断曲線¹⁷⁾

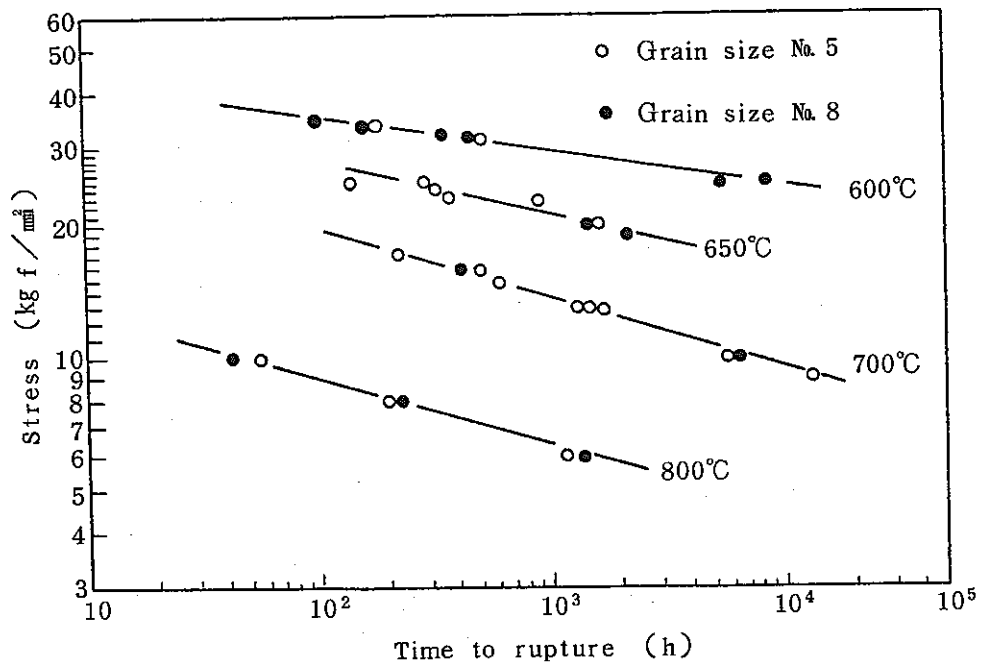


図 34 細粒及び粗粒 TP 347H 鋼のクリープ破断曲線¹⁸⁾

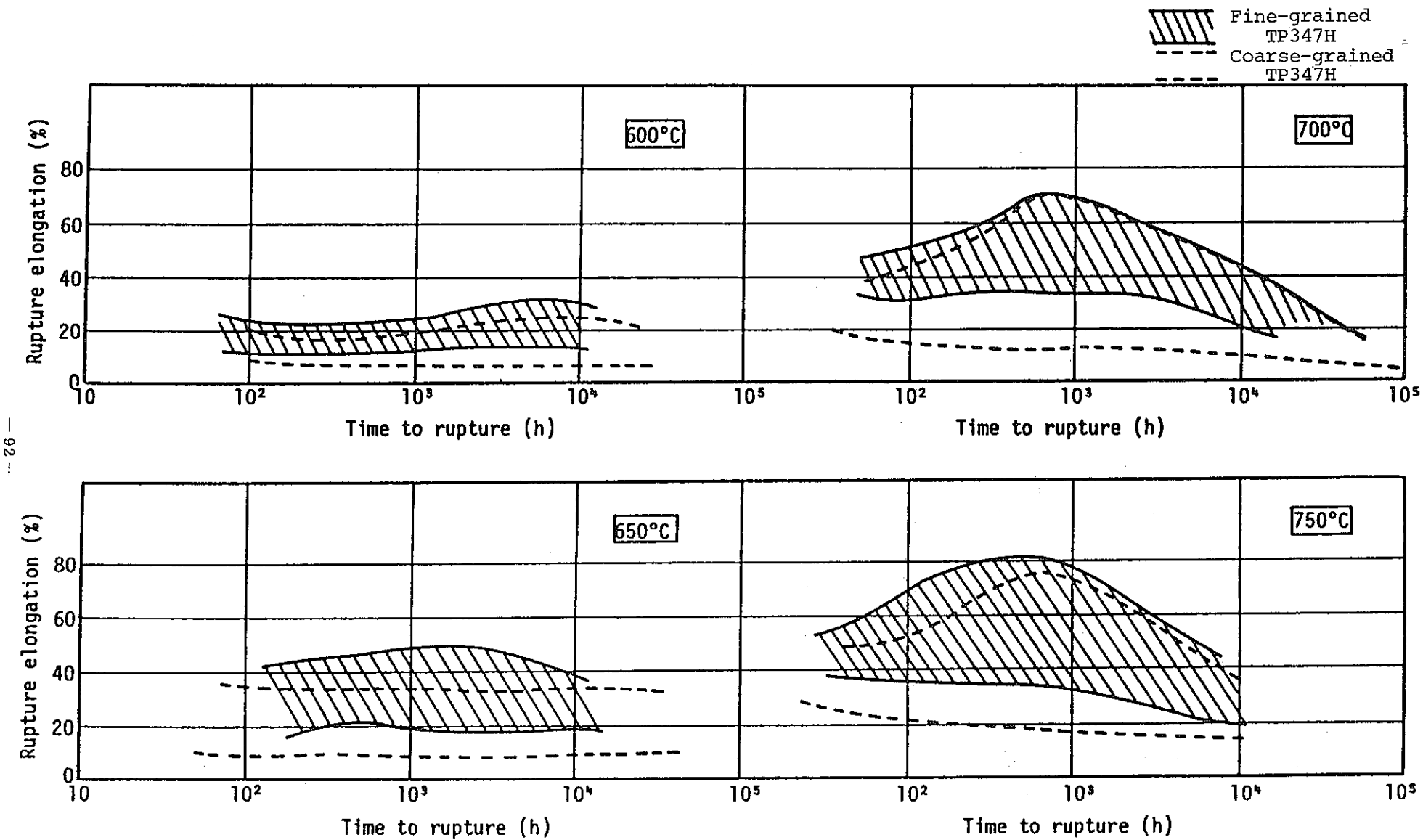


図 35 細粒及び粗粒 TP347H 鋼のクリープ破断伸び及び絞り¹⁹⁾

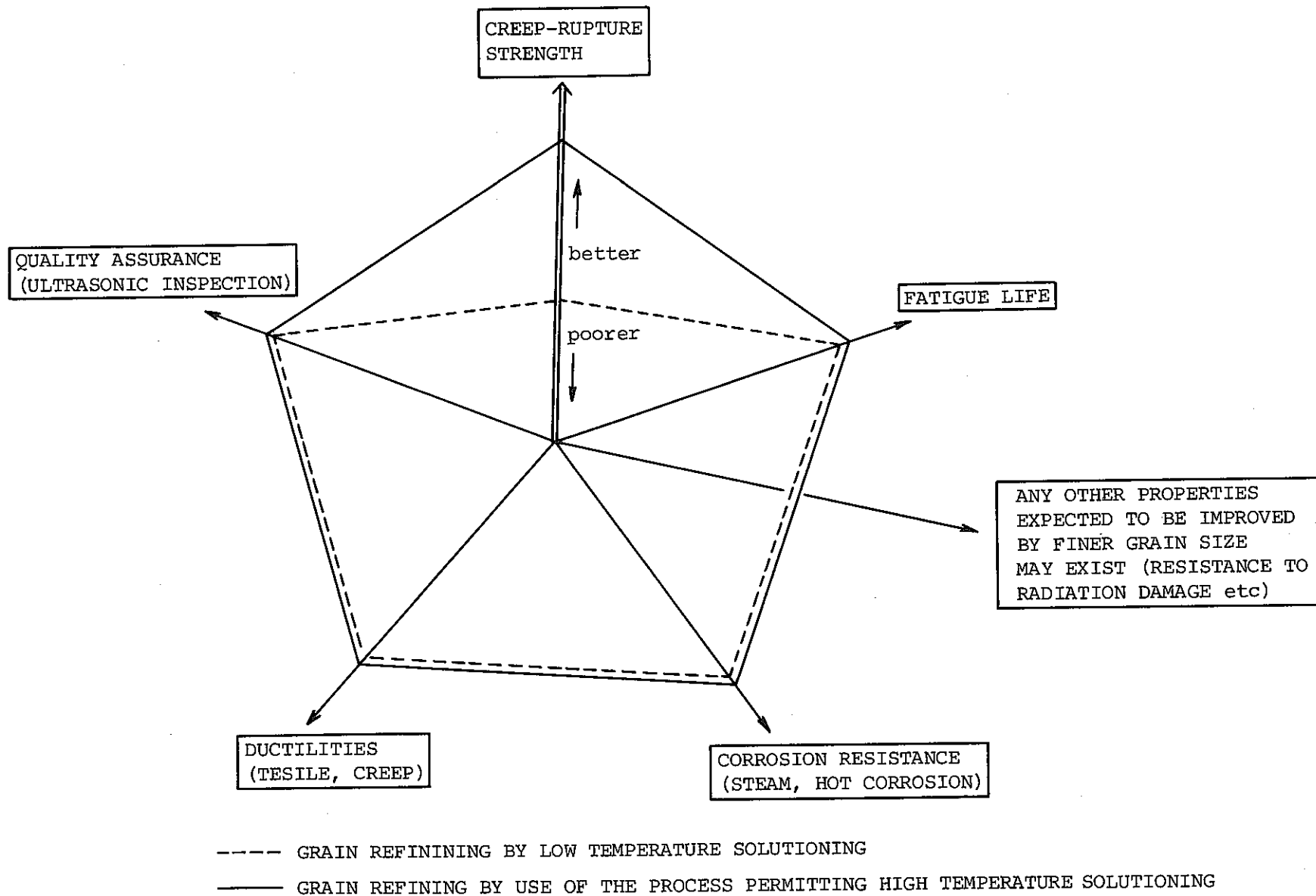


図 36 細粒ステンレス鋼の高温における諸性質の改善方策

参 考 文 献

- 1) 寺西, 吉川, 行俊, 鉄と鋼, 68 (1982), S 529.
- 2) H. Alter and G. E. Weber, J. Nucl. Mater., 16 (1965), 68.
- 3) 寺沢ほか, 動燃事業団研究報告書, SJ 201 78-29, (1978).
- 4) 田中ほか, 動燃事業団研究報告書, SN 241 82-24, (1982).
- 5) K. Uematsu, T. Kodama, Y. Ishida, K. Suzuki and M. Koyoma, Proc. Inter. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale, (1977) 571.
- 6) Y. Kondo, et al. *ibid*, 253.
- 7) 行俊, 吉川, 学振第123委員会研究報告, 14 (1973) 1, 19.
- 8) F. A. Garner and H. R. Brager, HEDL-SA-3153, (1984).
- 9) 行俊, 吉川, 上野, 押山, 日本原子力学会昭和50年秋の分科会, G 29 (1975).
- 10) 鈴木, 押山, 太田, 行俊, 小西, 小玉, 吉川, *ibid*, G 28, (1975).
- 11) 行俊, 吉川, 寺西, 日本原子力学会昭和56年春の分科会, (1981).
- 12) 寺西, 吉川, 鉄と鋼, 68 (1982) S1341.
- 13) 住友金属工業社内技術資料.
- 14) 長崎, 白石, 川崎, 近藤, 日本原子力学会誌, 12 (1970), 23.
- 15) W. R. Martih and J. R. Weir, ORNL-TM-1043, (1965).
- 16) G. A. Reinmann, ORNL-TM-2937, (1970).
- 17) 寺西, 吉川, 行俊, 鉄と鋼, 70 (1984) 15, 172.
- 18) 寺西, 吉川, 鉄と鋼, 70 (1984) 13, S1414.
- 19) H. Teranishi, K. Yoshikawa, H. Fujikawa, M. Miura, and M. Kubota, Proc. Inter. Conf. Coatings and Bimetallics for Energy Systems and Chemical Process Environments,

(Ⅲ) 高速炉用燃料被覆管の高温ナトリウム中試験の概要と成果

吉 田 英 一 (動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター)

目 次

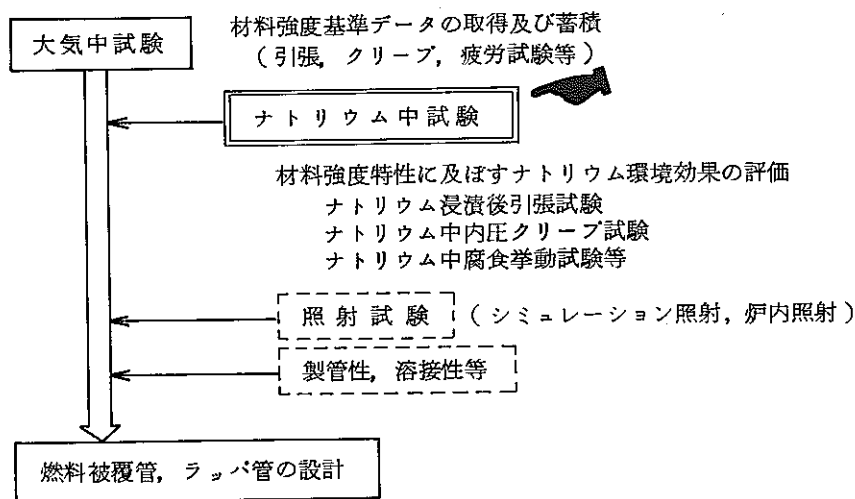
1. 緒 言	97
2. 材料強度に関する R & D	99
2.1 ナトリウム中強度特性	99
2.2 鋼中の化学成分の変化	103
2.3 組織変化	109
2.4 クリープ破断形態	110
3. 原型炉「もんじゅ」への反映	112
4. 結 言	112
参考文献	114
追 補	115

1. 緒 言

燃料被覆管は原子炉施設における放射性物質封じ込めの第一次障壁を成すため、運転時の過渡変化を含む全使用期間にわたって核燃料物質及び核分裂生成物の格納機能を保つことが要求される。

炉心材料の中でも燃料被覆管は他の構造材料と異なり、薄肉材、かつ使用温度が通常運転時でも675℃（「もんじゅ」肉厚中心）と高く、またナトリウム流速も最高約7m/secと大きいため、構造材料よりも厳しいナトリウム環境下におかれる。したがって、炉内使用期間中約2.5年の間に燃料被覆管の材料特性が変化することが考えられ、ナトリウム中における腐食挙動及び高温強度試験等を行い、ナトリウム環境効果の評価結果を設計へ反映させることが重要となる（表1）。

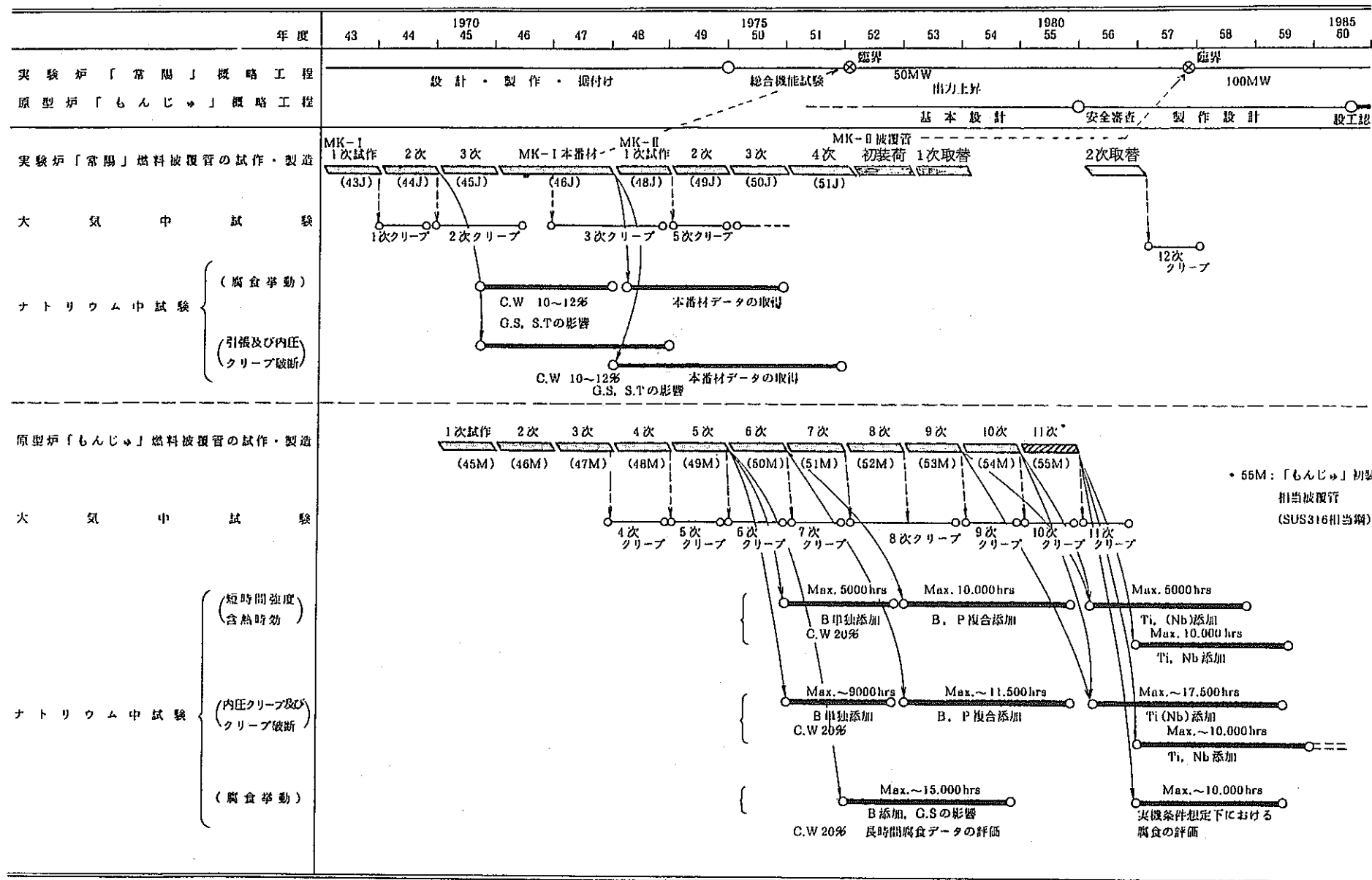
表1 FBR燃料被覆管及びラップ管材の評価試験



これまでに実施された燃料被覆管のR&Dの概要を表2に示す。ナトリウム中試験は、昭和45年度から実施され、初期には実験炉「常陽」用燃料被覆管を、昭和51年度頃からは原型炉「もんじゅ」用燃料被覆管を対象に行われてきた。ナトリウム中試験は、大気中試験と比較検討しながら、ナトリウム中における燃料被覆管の微量元素の挙動と高温強度特性の関係等に着目して行われた。

本報告では、これまでに実施された高速炉用燃料被覆管（冷間加工SUS316及び316相当鋼）のナトリウム中試験結果のうち、特に高温強度特性についての概要を紹介する。

表2 FBR 燃料被覆管の研究開発試験概要 (除照射試験)



2. 材料強度に関するR&D

燃料被覆管は燃料の燃焼とともにFPガス (Fission product gas) による内圧応力が加わりながら、しかも高速中性子照射及び高温ナトリウム環境下で使用されるため、クリープを主体とした強度特性を評価することが重要である。ここでは、特にナトリウム中におけるクリープ破断試験結果の概要を中心に述べる。

2.1 ナトリウム中強度特性

燃料被覆管のクリープ破断強度は、冷間加工率、結晶粒度、溶体化処理温度及びB, P, Ti等の微量元素によって改善されることが大気中試験によって判明している。^{1~4)} 当然のことながら、これらの効果はナトリウム中においても認められ、クリープ破断強度が向上しているのが明らかである (図1)。

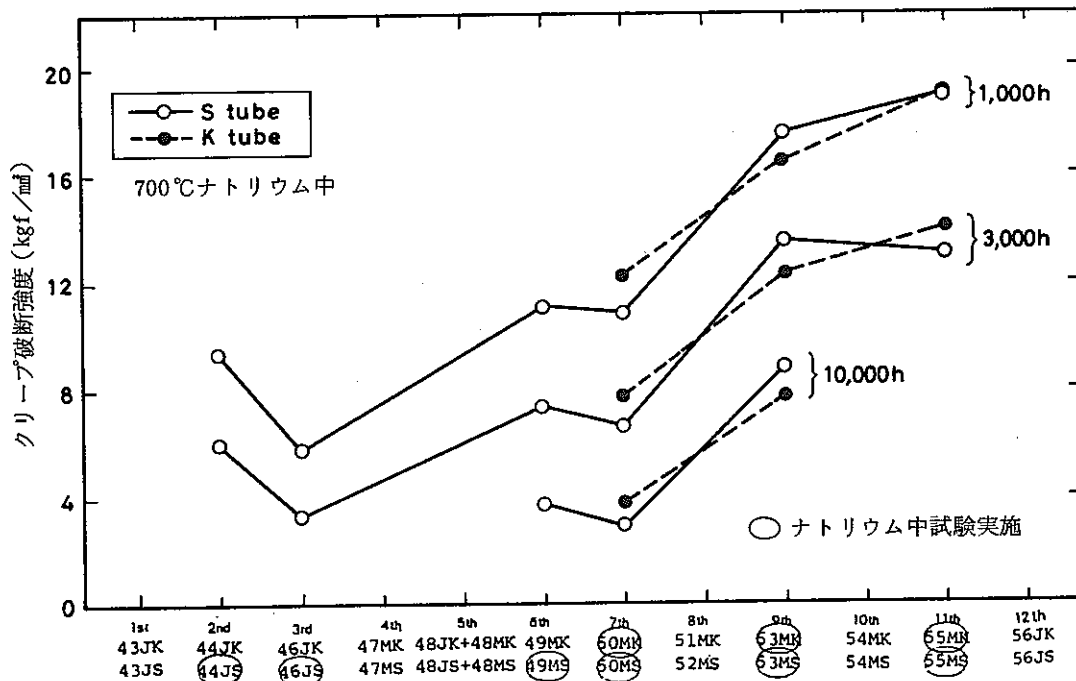


図1 被覆管の試作年度ごとにおけるナトリウム中内圧クリープ破断強度の比較

強度に及ぼすナトリウムの影響は、試作年度あるいは引張強さとクリープ破断強度で若干の相異があるものの、ナトリウム中強度の低下が高温側 (約650°C以上) で認められている。これまでに得られたナトリウム中クリープ破断試験結果^{5,6)}の代表例を大気中と比較して、図2及び図3に示す。また、これらのデータをLarson-Millerパラメータ法により整理した結果を図4及び図5に示す。

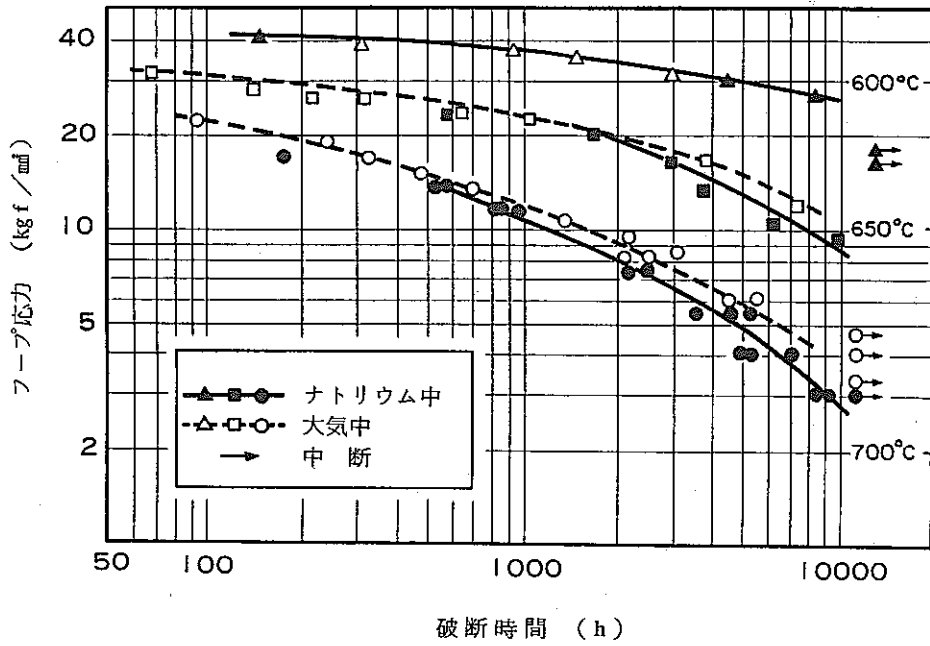


図2 ナトリウム中と大気中における内圧クリープ破断強度の比較 (50年度試作管)⁵⁾

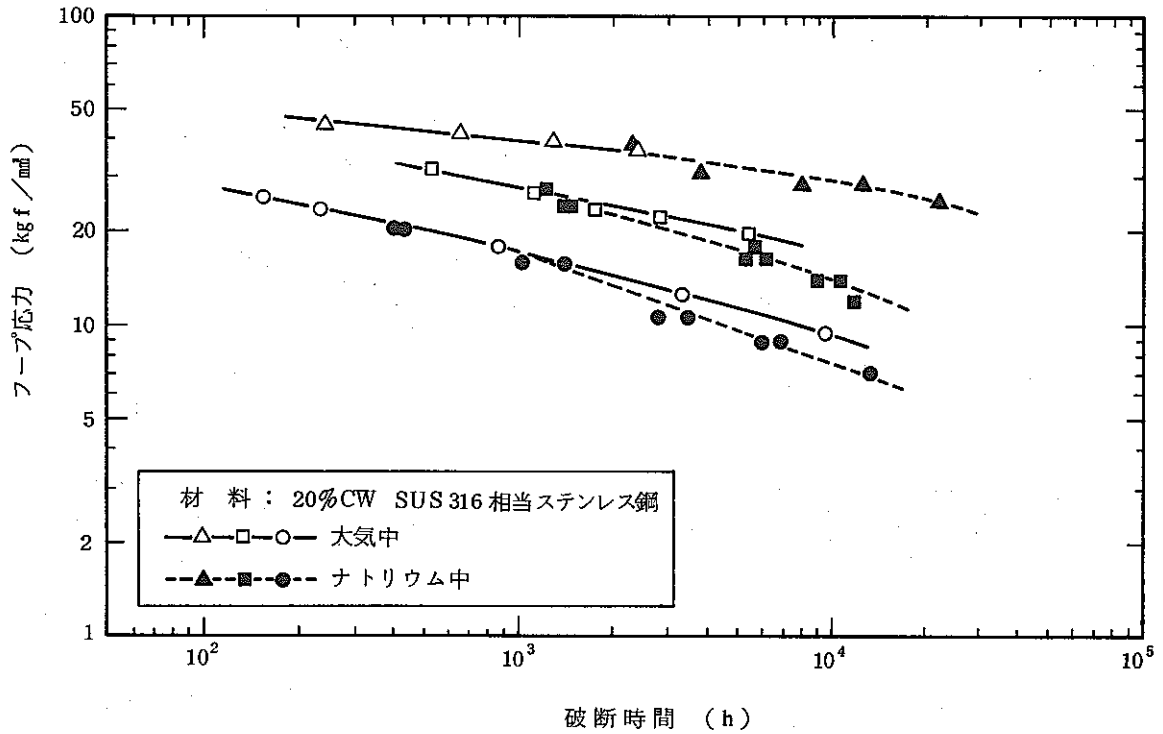


図3 ナトリウム中と大気中における内圧クリープ破断強度の比較 (53年度試作管)⁶⁾

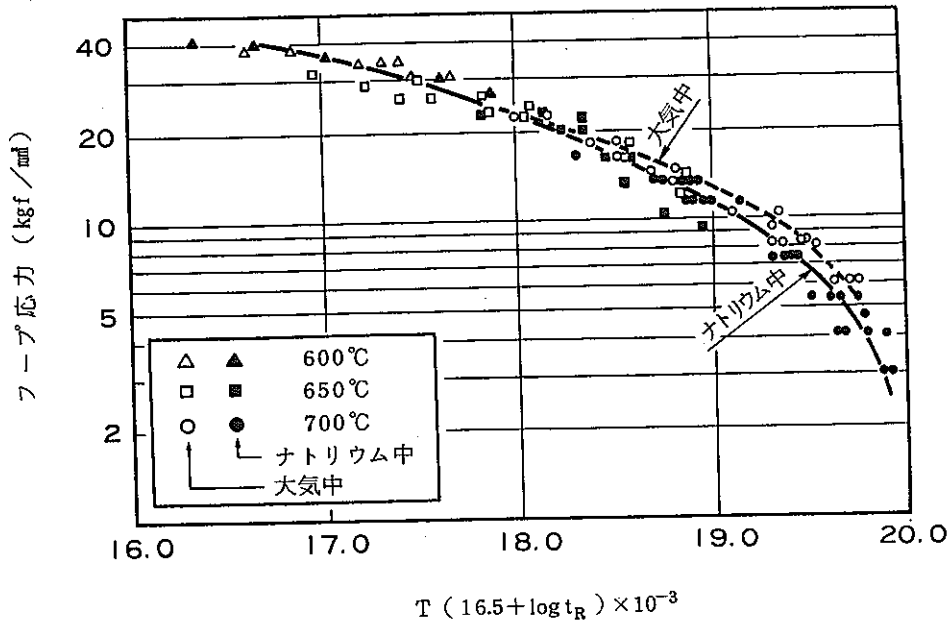


図4 SUS316 ステンレス鋼燃料被覆管の内圧クリープ破断データの Larson-Miller パラメータ法による整理 (50年度試作管)⁵⁾

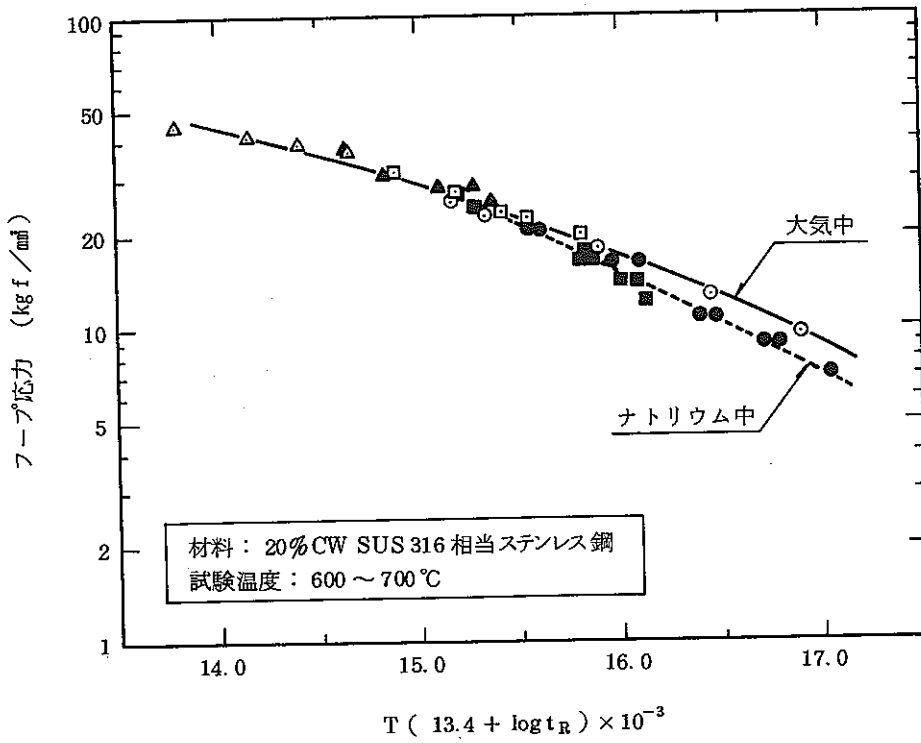


図5 SUS316 相当ステンレス鋼燃料被覆管の内圧クリープ破断データの Larson-Miller パラメータ法による整理 (53年度試作管)⁶⁾

全体的な傾向をみると、ナトリウム中におけるクリープ破断強度は、600℃では大気中の強度と同等であるが、650℃になると数千時間を超える長時間側で大気中の強度よりも低下する傾向が認められる。さらに700℃になると、このナトリウム中のクリープ破断強度の低下傾向が顕著となる。ナトリウムの影響はナトリウム浸漬後の高温引張試験においても認められる。ナトリウム浸漬材と熱時効材（ナトリウム浸漬材と同一温度・時間の熱履歴を与えたもの）の引張強さ及び0.2%耐力の比較⁶⁾を図6に示す。700℃になると、ナトリウム浸漬材の強度は熱時効材の強度よりも低下していることがわかる。

このようなナトリウム中強度の低下の主因は、鋼中からナトリウム中への合金元素の溶出によるものと考えられる。特にCの溶出（脱炭）が挙げられ、これに加えてBやPなどの溶出も強度の低下に関与していることが考えられる。これら元素の溶出挙動については次項2.2で述べる。なお、強度に及ぼす酸素濃度の影響は、ほとんどナトリウム流速をもたない条件下（ $\sim 0\text{m/sec}$ ）では認められていない⁷⁾ことが確認されている（図7）。

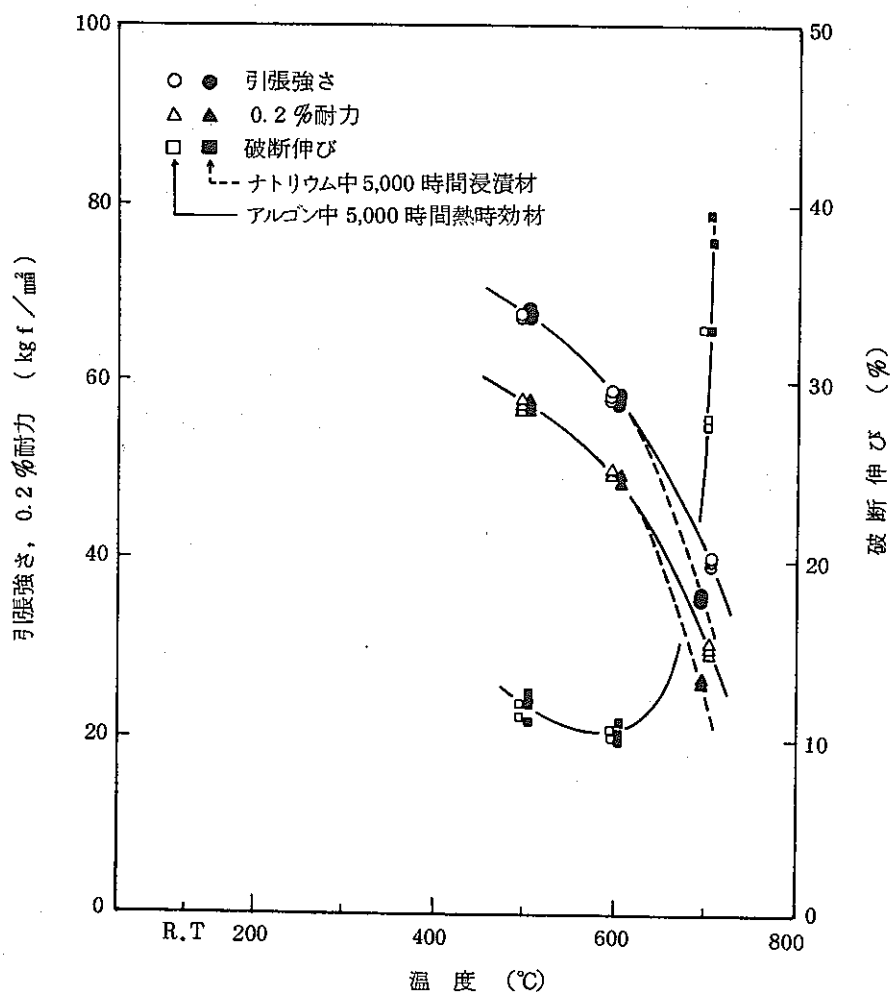


図6 被覆管の高温引張特性に及ぼすナトリウムの影響(55年度試作管)⁶⁾

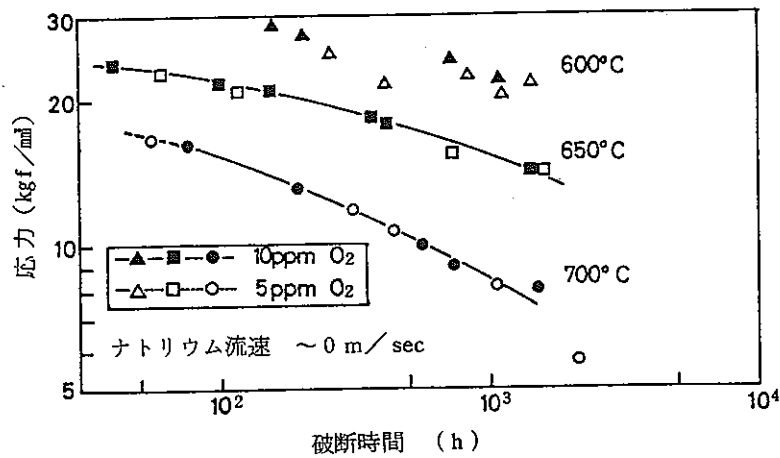


図7 被覆管のクリープ破断強度に及ぼす酸素濃度の影響⁷⁾

2.2 鋼中の化学成分の変化

前述したように、ナトリウム中における強度低下の主因としては、合金元素の溶出が考えられる。ここでは強度に影響を及ぼすと考えられるC, B, P, Ti及びNbについて以下に述べる。

(1) 炭素(C)

SUS 316鋼の強度はC濃度を増加させることにより向上することが知られて^{1),8)}いる。しかし、鋼中のCはその活量がナトリウム中の活量よりも大きい場合はナトリウム中へ溶出し、材料の強度が低下することが考えられる。これまでの国産燃料被覆管を用いたナトリウム中試験結果によると、図8に示すごとく、700°Cにおける炭素損失量は時間が長くなるにつれて増大している⁹⁾。しかし、照射によるスエリング及び高温強度の改善のためにTi, Nbが添加調整されたSUS 316相当鋼燃料被覆管は脱炭が顕著に認められない。その一例として、700°Cのナトリウム中に浸漬したTi (660~1000 ppm), Nb (400~800 ppm) 添加燃料被覆管(53, 55年度試作管)とこれらの元素をほとんど含有していない燃料被覆管(49, 50年度試作管)のバルク炭素分析結果¹⁰⁾の比較を図9に示す。これらの脱炭挙動の相異の理由としては、Ti及びNbはCと親和性が強く、これらが熱的に安定な炭化物TiCやNbCを形成し、このため鋼中の炭素活量が低下してナトリウム中のCを吸収し易くなり、脱炭を抑制しているものと考えられる。

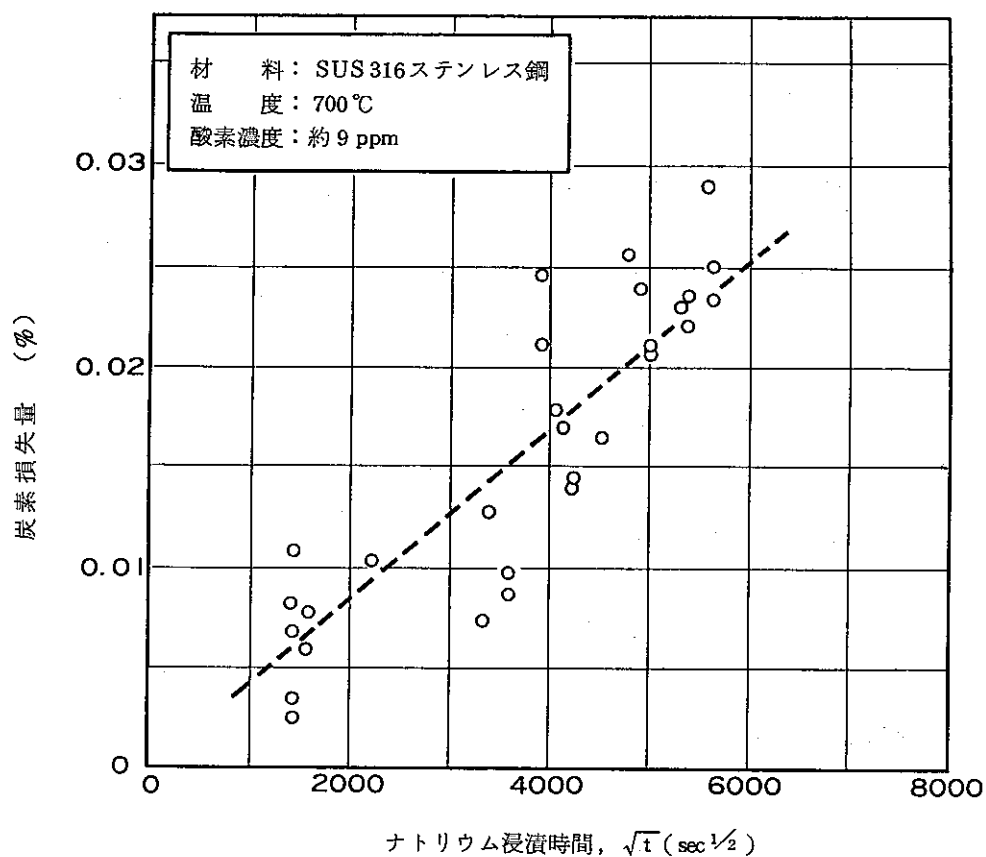


図8 被覆管の炭素損失量とナトリウム浸漬時間の関係⁹⁾

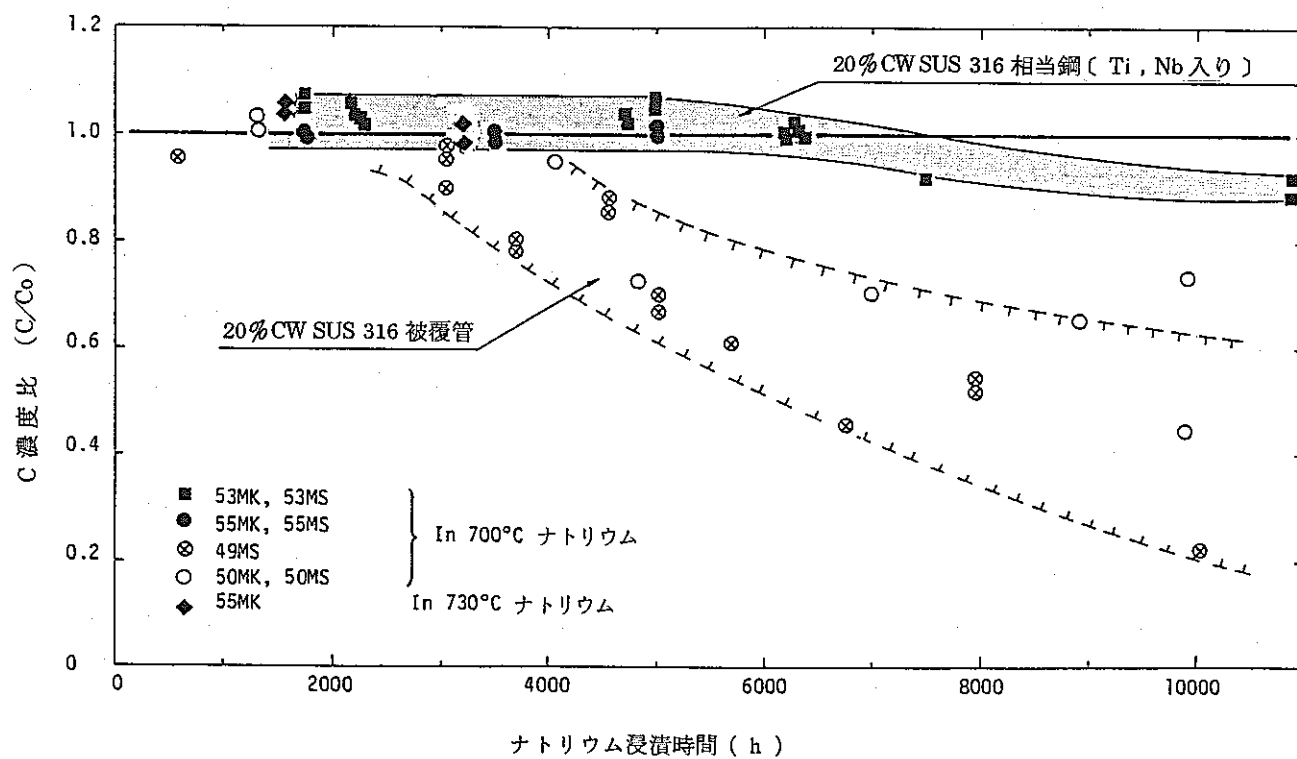
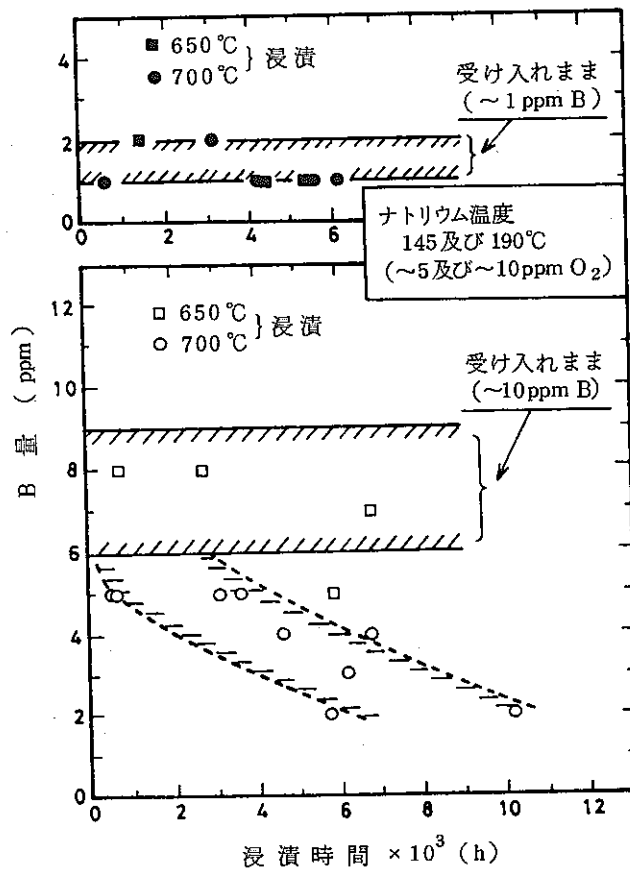


図9 被覆管のナトリウム浸漬時間に対する炭素濃度の変化(Ti, Nb添加による脱炭への影響)¹⁰⁾

(2) ほう素 (B)

^{10}B は熱中性子によって (n, α) 反応を起こし、鋼中にヘリウム原子を生じる、いわゆる「ヘリウム損傷」の原因となるが、高速中性子に対してはそれほど問題とならず、高温強度やスエリング特性の改善に有力な合金元素であると言われている。^{1,2,11)} このため、近年においては SUS316 ステンレス鋼燃料被覆管には B が高目に添加調整されている。しかし、B は図 10¹²⁾、図 11⁹⁾ に示すごとく、約 650°C を超える高温ナトリウム中においては溶出現象が認められている。溶出量は浸漬時間及び温度の増加にともなってより増大する。また、同一時間・温度で比較した場合、B の溶出量は初期濃度が高いほど多くなる傾向が認められる。



供試材：燃料被覆管（冷間加工率 20%，
 外径 6.5 mm，肉厚 0.45 mm）
 浸漬条件：650, 700°C，~5, ~10 ppm O₂
 （CT温度 145, 190°C），循環

図 10 ナトリウム浸漬による 316 鋼
 のバルクほう素量の変化¹²⁾

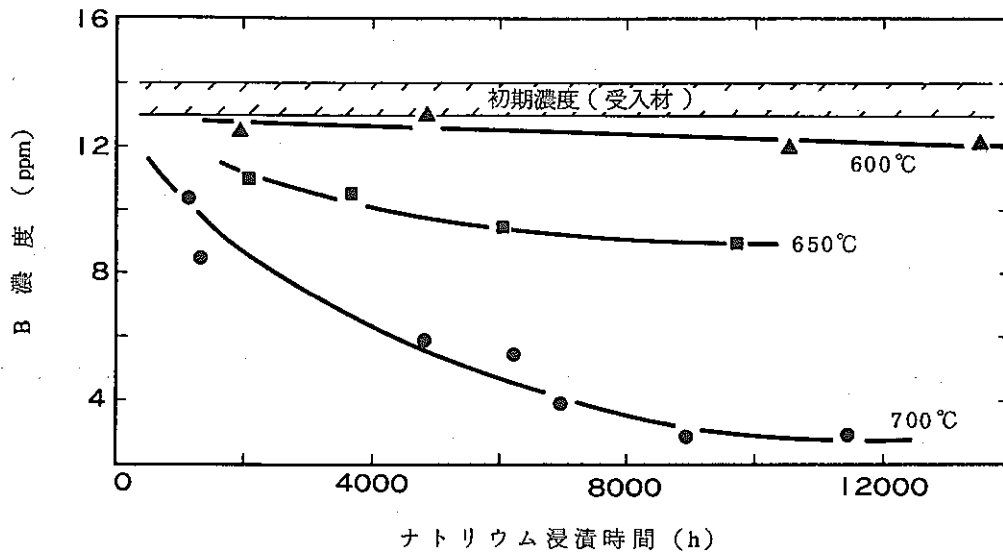


図11 ほう素濃度とナトリウム浸漬時間との関係⁹⁾

(3) リン (P)

従来、Pは偏析を起し易く、熱間割れ性を高め、溶接部のき裂感受性助長するなどの有害な作用を示すことが多く、有害不純物とみなされていたが、近年ではBと同様に高温強度やスエリング特性を改善する作用が注目され始め、有力な添加元素となってきている。しかし、Pは図12に示すごとく、高温ナトリウム中に溶出し易い元素であり、その溶出量はBと同様に高温・長時間側になるほど増大する傾向が認められている。⁹⁾

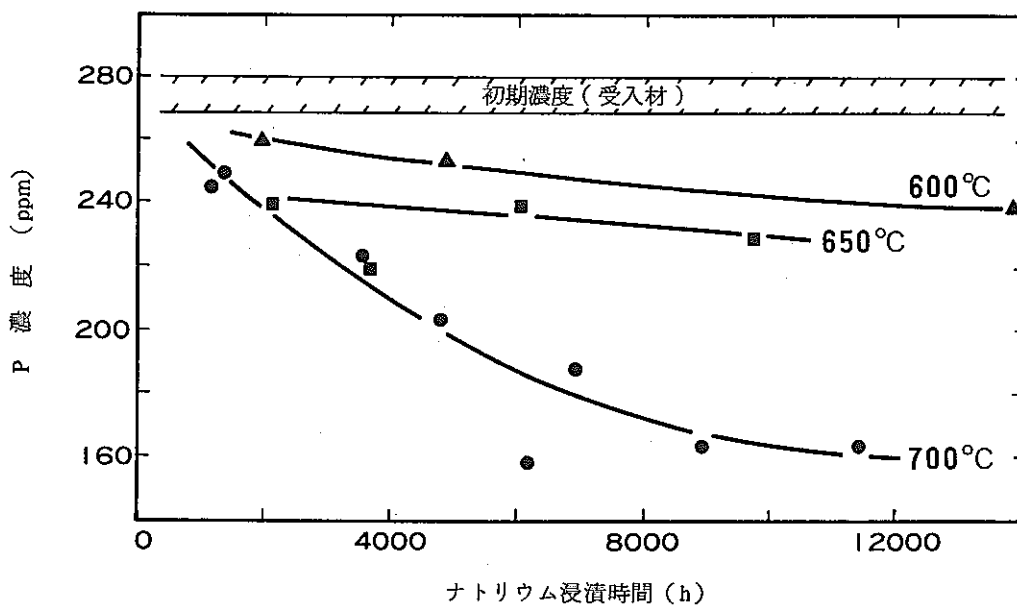


図12 リン濃度とナトリウム浸漬時間との関係⁹⁾

(4) チ タ ン (Ti)

一般に、Tiは炭化物の微細化及び凝集速度の抑制に効果があり、高温強度やスエリング特性の改善に有効であることが明らかになっている。^{2,14,15)}この場合、C量との比(Ti/C)は3~5の範囲が良いと判断されている。²⁾

高温ナトリウム中における浸漬時間とバルクTi量の関係を図13に示す。650℃以上の温度においてTi溶出が認められるが、溶出量には温度及び時間に対する依存性が認められない。⁶⁾この原因については現在のところ調査中である。また、溶出量は初期濃度に対して約1割程度であり、比率で比較するとB及びPよりも小さい。

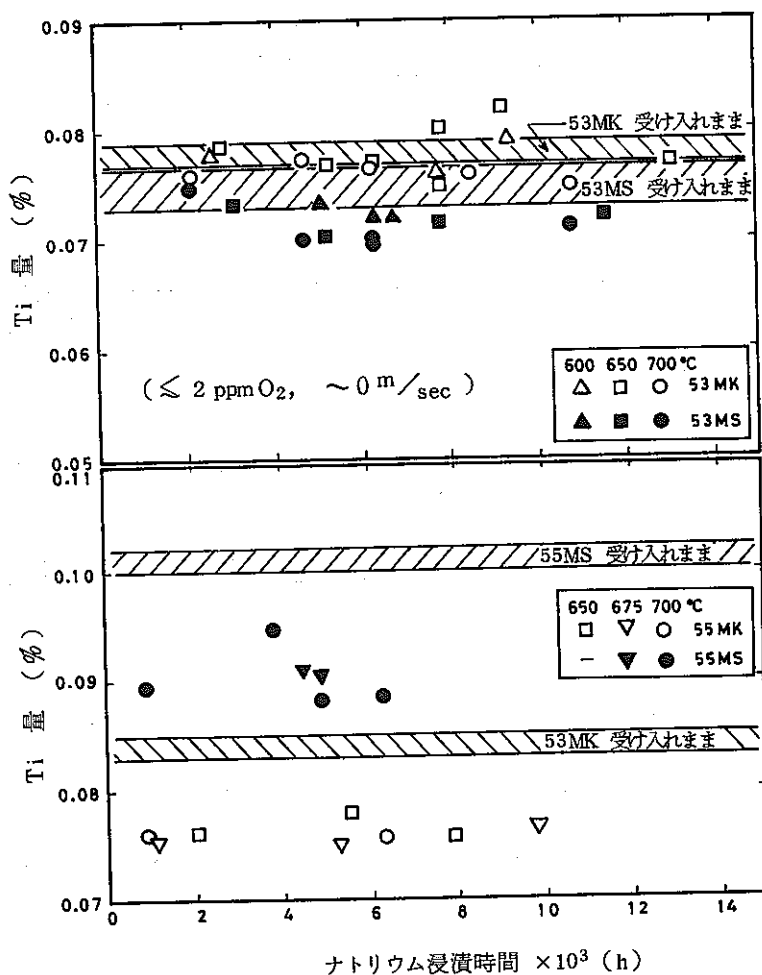


図13 ナトリウム浸漬時間とチタン濃度との関係⁶⁾

(5) ニオブ (Nb)

NbはTiと同様な作用から高温強度及びスエリング特性の改善に有効であることが明らかになっている。

高温ナトリウム中における浸漬時間とバルクNb量との関係を図14に示す。Nbの溶出は認められず、ナトリウムとの共存性は良い結果を示している。⁶⁾

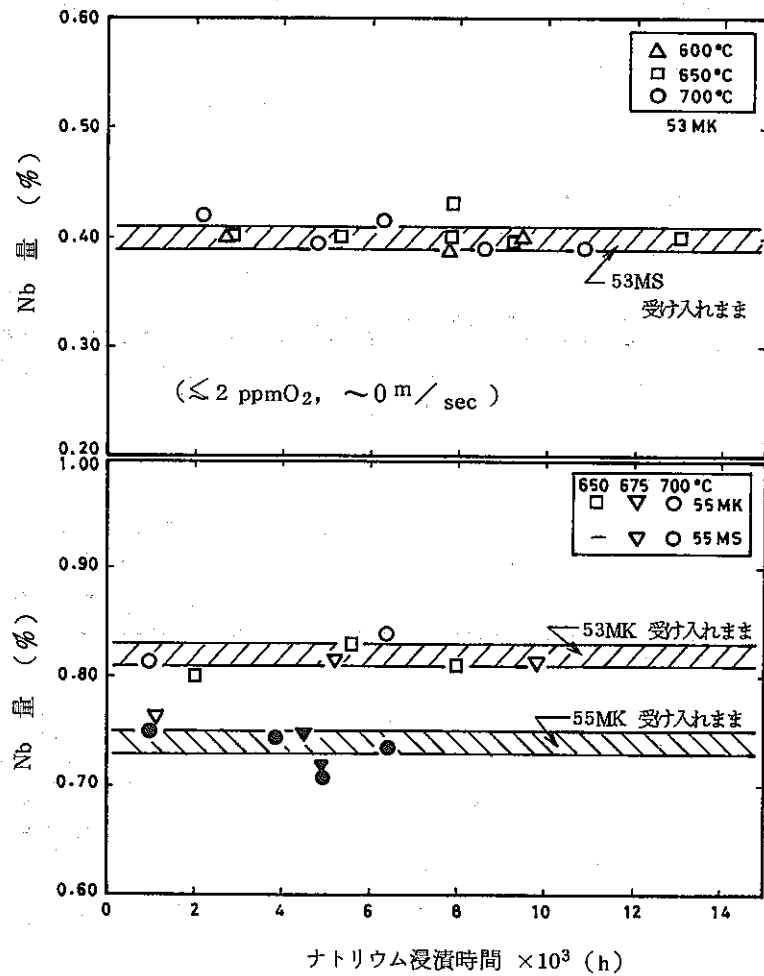


図14 ナトリウム浸漬時間とニオブ濃度との関係⁶⁾

以上のようなことから、ナトリウム中強度特性に関しては次のようなことが明らかになった。

- (a) 従来の SUS 316 鋼燃料被覆管は、700℃において明らかな脱炭現象が認められ、これはナトリウム中強度の低下をもたらすことが判った。
- (b) B, P, Ti 及び Nb 等を添加調整した SUS 316 相当鋼燃料被覆管は、これらの元素によって高温強度特性の改善効果が大気中と同様に認められた。しかし、B, P は高温・長時間側において比較的容易にナトリウム中へ溶出する現象が認められ、これらの元素による改善の効果は高温・長時間側になると大気中よりも小さくなることが確認された。ナトリウム中における強度低下は、B, P のナトリウム中への溶出によることが一因として考えられる。なお、Ti, Nb はナトリウム中との共存性が B や P よりも比較的良好、これら元素の添加はナトリウム中においても有効であると判断される。
- (c) 650℃を超える高温側ではこれら元素の溶出の他、脱炭による強度低下が生じるものと考えられる。

2.3 組織変化

ナトリウム中でクリープ破断した SUS 316 ステンレス鋼燃料被覆管の断面組織写真の一例⁹⁾を写真 1 に示す。700℃では σ 相が粒界に沿って析出し、高温になるほどその形状が粗大化し、析出密度が増加する傾向が認められる。また、700℃ナトリウムの接液近傍には微細な炭化物や σ 相の析出が少ない層が観察される。これは、主に脱炭等による組織変化と考えられる。

ナトリウム接液表面

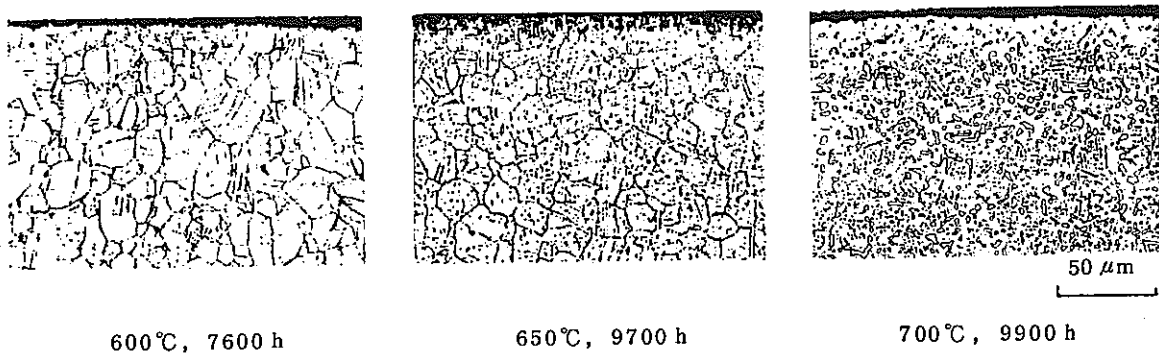


写真 1. ナトリウム中内圧クリープ破断後の組織写真の一例⁹⁾

2.4 クリープ破断形態

炉内における冷却材流路の閉塞等の問題から、燃料被覆管の内圧による破断形態を把握することが重要である。

ナトリウム中における内圧クリープ破断形態は、図15⁹⁾に示すように、a) 燃料被覆管外径の1～2倍程度の開口を示す破断 (Violent Type)、b) 燃料被覆管の軸方向に沿って生じる微細な割れによる破断 (Fissure Type)、及び c) ピンホール状の破断 (Pinhole Type) の3つの形態に大別される。一例として、Fissure Typeによる破断部近傍の表面写真を写真2⁹⁾に示す。表面には微細な浅い割れが数多く認められる。

これまでにナトリウム中において得られた内圧クリープ破断形態の結果をまとめて図16¹⁰⁾に示す。600℃及び650℃では壊断時間が数千時間までViolent Typeが多く認められるが、これ以上の長時間破断及び700℃の数百時間以上になるとFissure Typeが支配的になる。これらナトリウム中における破断形態は大気中の場合とほぼ同様の傾向であり、破断形態に及ぼすナトリウムの影響は認められないと判断される。

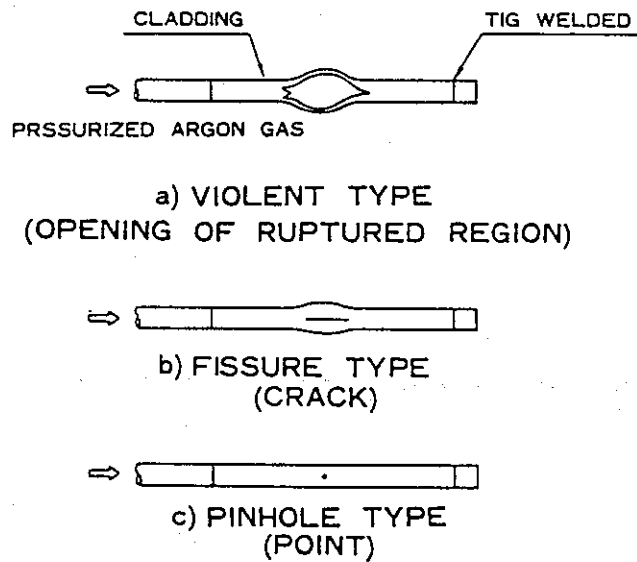
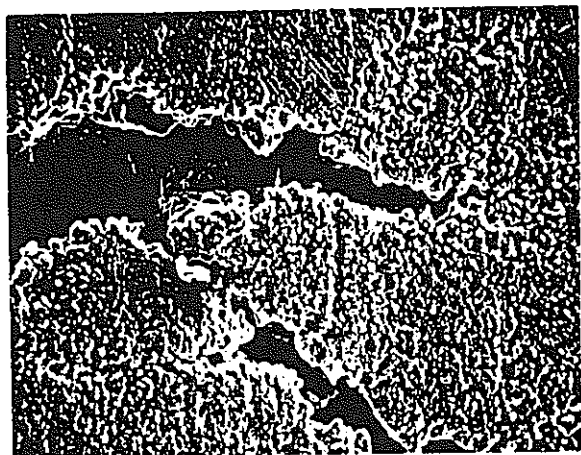


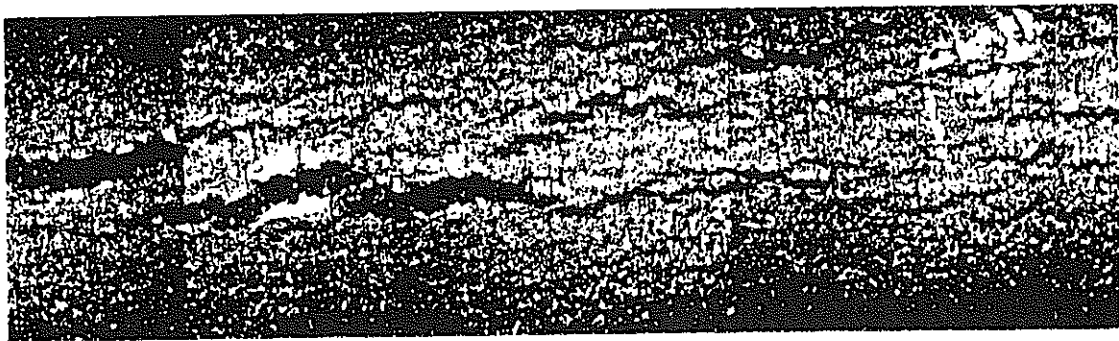
図15 主な内圧クリープ破断形態⁹⁾



(A) 破断部 2 mm

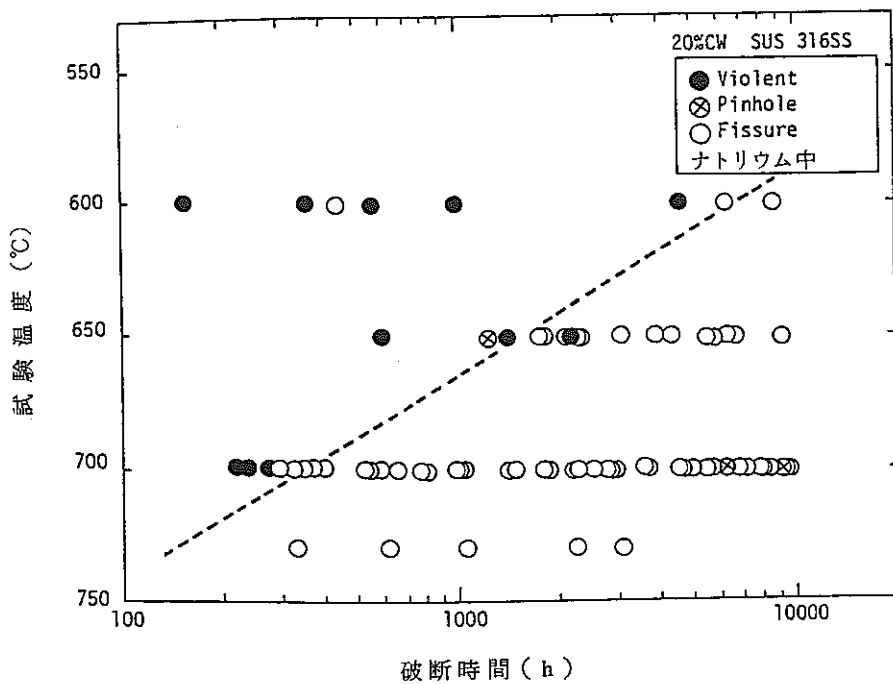


(B) 破断部の走査型電子顕微写真 50 μm



(C) 破断部近傍の表面写真 0.5 mm

写真2 ナトリウム中内圧クリープ破断後の表面写真 (Fissure type)⁹⁾



3. 原型炉「もんじゅ」への反映

原型炉「もんじゅ」用初装荷燃料被覆管及びラップ管等の燃料集合体の構造材料には、これまでの成果から、B, P, Ti, Nb が添加調整された20%冷間加工SUS316相当鋼が適用される予定である。

高速原型炉燃料集合体の構造設計方針並びに材料強度基準の作成・整備は、昭和57年度から本格的に始められ、その案が作成されている。^{16), 17)} ナトリウム中試験の成果は、前述材料強度基準値の策定及びナトリウム環境効果の腐食量評価、強度補正係数として導入された。

材料開発室で実施されてきた前述材料のR & Dの概要は表3に示すとおりである。

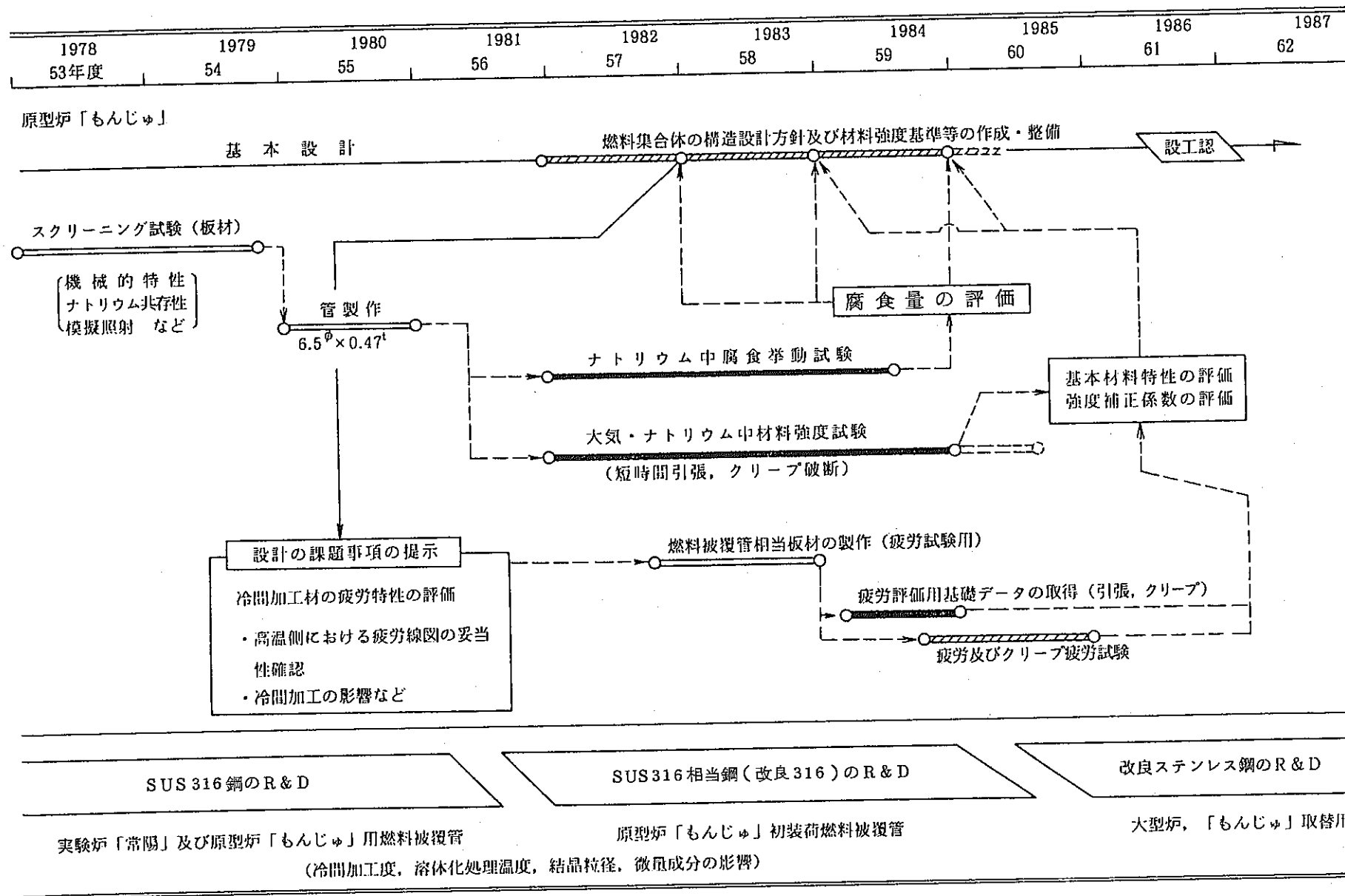
4. 結 言

材料の開発は長いリード・タイムが必要であるが、燃料は数年ごとにとり替えることができるいわゆる消耗品的な扱いであるため、継続的に開発し、その成果を逐次実機に反映することが可能である。

ナトリウム中における原型炉「もんじゅ」用初装荷材(SUS316相当鋼)のR & Dは大部分終了し、これらの成果を高速原型炉燃料集合体の構造設計方針の策定に反映するため、ナトリウム環境効果を評価した。

今後は、原型炉「もんじゅ」取替用及び実証炉等を目指して新しく開発された改良ステンレス鋼等の試験へ移行する。

表3 材料室における原型炉「もんじゅ」初装荷材(20%冷間加工SUS316相当鋼)のR&D



参考文献

- 1) 太田ほか, 学振第123委員会研究報告 17 (1976) 2, 147.
- 2) 藤原ほか, FAPIG, 109 (1985), 27.
- 3) 行俊ほか, 学振第123委員会研究報告, 14 (1973) 1, 19.
- 4) 田中ほか, 動燃事業団研究報告書, SN 241 83-19, (1983).
- 5) 吉田ほか, *ibid*, SN 941 81-154, (1981).
- 6) 動燃事業団内部資料, 材料開発室技術報告 6000007-M007
- 7) 柚原ほか, *ibid*, N 941 75-46, (1975).
- 8) 吉田ほか, 鉄と鋼, 56 (1969) 2, 167.
- 9) E. Yoshida, et al., Proc. Conf. Liquid Metal Engineering and Technology, BNES, London, (1984).
- 10) 吉田ほか, 動燃事業団研究報告書, SN 941 85-04, (1985).
- 11) T. Kondo, et al., Proc. Inter. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale, (1977).
- 12) 柚原, 日本原子力学会誌, 23 (1981) 5, 324.
- 13) 長谷川正義著, ステンレス鋼便覧, (1973) [日刊工業新聞社].
- 14) 太田ほか, 日本原子力学会予稿集 (H9), (1982).
- 15) 高野ほか, 動燃事業団研究報告書, SJ 201 80-42, (1980).
- 16) 動燃事業団, SN 241 85-21 (1), (1985).
- 17) 動燃事業団, SN 241 85-22 (1), (1985).

追 補

材料開発室における原型炉対象燃料被覆管の試験内容

表 4-1 これまでに材料開発室で実施された原型炉「もんじゅ」対象燃料被覆管の高温引張試験の内容

	寸法 (mm)	試験温度 (°C)	受入材	熱時効材		ナトリウム浸漬材		実施年度	備考
			データ点数	データ点数	時効条件	データ点数	浸漬条件		
昭和49年度試作管 49MS1 49MS3	6.5φ×0.45t	R T	4 (4)	6	500°C 600°C 700°C 各々 5,000h	10	500°C 600°C 700°C 各々 5,000h	51, 52	• B 単独添加の影響 *1 試験温度 300°C
		400	4*1(5)	6*1		9*1			
		500	4 (5)	6		11			
		600	4 (5)	6		7			
		650	(4)						
		700	4 (5)	6		7			
		750	(5)						
		800	(5)						
昭和50年度試作管 50MS 50MK	6.5φ×0.45t	R T	4 (10)	3	500°C 600°C 700°C 各々 10,000h	3	500°C 600°C 700°C 各々 10,000h	53 ~ 55	• B, P 複合添加の影響 *1 試験温度 300°C
		400	4*1(4)	3*1		3*1			
		500	4 (6)	3		3			
		600	4 (6)	3		3			
		650	(6)						
		700	3 (6)	3		3			
		750	(6)						
		800	(6)						
昭和53年度試作管 53MS 53MK	6.5φ×0.47t	R T	2 (10)		500°C 600°C 700°C 各々 2,000h 5,000h		500°C 600°C 700°C 各々 2,000h 5,000h	56 ~ 58	• Ti 添加の影響(含B, P)
		400	(4)						
		500	2 (10)	8		8			
		600	2 (10)	8		8			
		650	(10)						
		700	2 (10)	8		8			
		750	(10)						
		800	(10)						

()内はFBR材料専門委員会、クリープサブグループのデータ点数を示す。

表 4-2 これまでに材料開発室で実施された原型炉「もんじゅ」対象燃料被覆管の高温引張試験の内容(つづき)

供 試 体	寸 法 (mm)	試験温度 (°C)	受入材		熱 時 効 材		ナトリウム浸漬材		実施年度	備 考
			データ点数	データ点数	時効条件	データ点数	浸漬条件			
昭和 54 年度試作管 54 MS 54 MK	6.5φ×0.47t	R T	2 (10)		500 °C 600 °C 700 °C 各々 2,000h 5,000h	8	500 °C 600 °C 700 °C 各々 2,000h 5,000h	56 ~ 58	• Ti, Nb 添加の影響 (含 B, P)	
		400	(4)			8				
		500	2 (10)	8						
		600	2 (10)	8		8				
		650	(10)							
		700	2 (10)	8						
		750	(10)							
		800	(10)							
昭和 55 年度試作管 55 MS 55 MK	6.5φ×0.47t	R T	4 (10)		500 °C		500 °C	57 ~ 59	• Ti, Nb 添加の影響 (含 B, P) • 原型炉「もんじゅ」初装荷相当材 *2 Transient 温度の試験本数 10,000 h 時効 (浸漬) 材 △T 50~100°C, 1, 10, 30, 100h *3 試験継続中	
		400	4 (4)		600 °C		600 °C			
		500	4 (10)	28	700 °C	28	700 °C			
		600	4 (10)	28 (8)*2	各々 2,000h	28 (4)*2	各々 2,000h			
		650	(10)		3,500h		3,500h			
		700	4 (10)	28 (8)*2	5,000h	28 (4)*2	5,000h			
		750	(10)	(8)*2	10,000h		10,000h			
		800	4 (10)	(8)*2	18,000h*3	(4)*2	18,000h			
米国燃料被覆管 Carpenter tube Superior tube	5.84φ×0.38t	R T	4	2	500 °C	2	500 °C	53 ~ 55	• 日米交換材料, FFTF	
		300	4	2	600 °C	2	600 °C			
		500	4	2	700 °C	2	700 °C			
		600	4	2	各々 10,000h	2	各々 10,000h			
		700	4	2		2				

()内はFBR材料専門委員会, クリープサブグループのデータ点数を示す。

表5 これまでに材料開発室で実施された原型炉「もんじゅ」対象燃料被覆管の内圧クリープ破断試験の内容

供 試 体	寸 法 (mm)	試験温度 (℃)	大 気 中 試 験 *2		ナトリウム中試験		実 施 年 度	備 考
			データ数	試験時間 (h)	データ数	試験時間 (h)		
昭和49年度試作管 49MS1 49MS3	6.5φ×0.45t	600		500~4,000 (80~2,500)		100~9,000	51, 52	・ B 単独添加の影響
		650	3 (4)		12			
		700	8 (9)		37			
昭和50年度試作管 50MS 50MK	6.5φ×0.45t	600	(6)	200~11,500 (70~8,500)	8	150~11,500	53~55	・ B, P 複合添加の影響 ・ データ点数は,1万時間を超える未破断データを一部含む
		650	2 (11)		10			
		700	16 (10)		27			
昭和53年度試作管 53MS 53MK	6.5φ×0.47t	600	(8)	3,000~9,500 (60~2,500)	10	300~17,500	56~58	・ Ti 添加の影響 (含B, P)
		650	3 (6)		15			
		700	3 (6)		17			
昭和55年度試作管 55MS 55MK	6.5φ×0.47t	600	(10)	1,000~10,000 (150~5,000)		200~10,000	57~59	・ Ti, Nb 添加の影響 (含B, P) ・ 原型炉「もんじゅ」初装荷相当材 ・ 長時間側試験については一部継続中 *1 試験中データ含む
		650	5 (14)		14 *1			
		675	6		28 *1			
		700	8 (16)		20 *1			
米国燃料被覆管 Carpenter tube Superior tube	5.84φ×0.38t	600		3,000~11,500	3	300~9,000	53~55	・ 日米交換材料, FFTF
		650			2			
		700	6		12			

()内はFBR材料専門委員会, クリープサブグループデータ (除750℃データ)

*2 大気中試験の中には一部クリープひずみ挙動試験を含む。

表6 これまでに材料開発室で実施された原型炉「もんじゅ」対象燃料被覆管の腐食挙動試験の内容

供 試 体	寸 法 (mm)	試験温度 (°C)	試 験 点 数			ナトリウム条件	実 施 年 度	備 考
			浸漬時間 (h)		合 計			
			0~5,000	≥5000				
昭和49年度試作管 49 MS 49 MK	6.5φ×0.45 t	650	18	56	84	~2.5 ppmO ₂ 385 cm/sec	52 ~ 54 max. ~15,000h • B添加の影響 • 粒径の影響	
650		17	16	33	~9 ppmO ₂ 117 cm/sec			
650		—	16	16	~9 ppmO ₂ 488 cm/sec			
昭和55年度試作管 55 MS 55 MK	6.5φ×0.47 t	675 ^{*1}	63	55	118	~1 ppmO ₂ 660 cm/sec ^{*1}	57 ~ 59 *1 実機想定条件 • max. ~11,000h • 一部53 M, 54Mを含む	
650		11	10	21	~1 ppmO ₂ 148 cm/sec			
600		40	32	72				
550		29	22	51				
500		29	32	61				