

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

燃 料・被 覆 管 両 立 性 試 験 - 1

ヨウ素(セシウム, テルル) と被覆材の相互作用

Examination of Compatibility Between Fuel and Cladding-1

The Effect of F.P.'s (I, Cs, Te) on Fuel Clad Attacking

1973年9月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

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)
2001

1973年8月30日

燃 料 - 被 覆 管 両 立 性 試 験 - 1
ヨウ素（セシウム，テルル）と被覆管の相互作用



実施責任者 小泉益通(プルトニウム 燃料部開発課)

報 告 者 川 又 博(")

酒井克己(")

古屋広高(")

期 間 1972年11月1日～1973年1月30日

目 的 照射済燃料ピンの照射後試験で、被覆管との反応が確認されている核分裂元素（以後F・Pと略す）のうち、ヨウ素，セシウム，テルルの各元素と被覆管の両立性を，腐食状態の観察および機械的性質の変化の測定を通じ，検討した。

要 旨

UO₂とヨウ素（I₂O₅），セシウム（Cs₂O），テルル（Te）の各化合物を混合後，加圧成型し，作成した模擬F・P入りペレットとステンレス（SUS-316）引張試験片を，ステンレス（SUS-316L）カプセルに封入し，これを，700℃，1000時間均一加熱した。加熱後，金相試験，EMX走査，X線回折により試料の腐食状態を観察し，引張試験，硬度測定により，試料の機械的強度の変化を測定した。

F・P元素は，ステンレス試験片の全表面から観察できた。腐食による肉圧減少は，ヨウ素の場合が最も大きく，ステンレス試験片は両面から400μの領域で腐食が観察されたが，ヨウ素の析出は濃度が低く明確な評価ができなかった。また，脱クロム現象は，ヨウ素の場合粒界に顕著で他にも随所で観察された。

これらの試料を，引張試験機で，応力-歪曲線を測定したところ，引張特性は，ヨウ素，セシウム，テルルの順に劣化が烈しかった。また，硬度は，この順に高かった。

ま え が き

高速炉での照射において、被覆管と燃料および液体金属冷却材間の両立性（化学相互作用）は被覆管の肉厚減少に関わり合いを持ち、燃料設計での肉厚を決定する上で重要な問題となっている。また当然のことながらこれは燃焼度を定める上でも重要な課題となっている。

現在、被覆管の主力材料となっている 316 型 ステンレススチールの照射時における肉厚減少および機械的性質を定量的に把握することが急務な課題となっている。これは最終的には照射試験に依存しなければならないが、照射下における被覆管劣化の因子は多岐に及び、被覆管劣化の因子を分割してこれを解明することが必要とされる場合きわめて困難となる。この際照射試験に先行して、分割した因子を炉外で再現し各々の因子の被覆管におよぼす素状を可能な限り追究することは照射後の被覆管の解析するためにも、また、被覆材への対策のためにも有意義と考える。

我々は上記のために第 1 段階として、被覆材劣化に最も大きく影響すると考えられる核分裂生成物のうち、照射後試験で主に被覆材の結晶粒界から確認されているヨウ素、セシウム、テルルの各々の被覆材に与える影響を調べるために、炉外試験を行なった。またこの結果を基にして、第 2 段階の試験に奇与させるための照射試験データおよび文献と比較し討論した。

目 次

まえがき

I 試験方法	1
1 試 料	1
2 加熱試験	4
3 加熱後試験	5
II 結 果	6
III 討 論	30

I 試 験 方 法

試験方法、条件を設定する上でまず次の点を考慮に入れた。

- a ; F・Pの被覆材までの移動経路は燃料およびヘリウムガスとする。
- b ; F・Pと被覆材の反応雰囲気はヘリウムガスとする。
- c ; 被覆材は引張試験の行なえる形状とする。
- d ; F・P材はできるだけ照射時の化学形態で使用する。
- e ; 被覆材は原子炉級とする。

試験方法はカプセルの中に被覆材の引張試験片と個々のF・Pを混ぜた UO_2 ペレットをヘリウムガス雰囲気で密封しこれを恒温加熱装置で長時間均一加熱するという方法である。

1 試 料

核分裂生成物(F・P)は照射後試験で主に被覆管の結晶粒界から確認されている蒸発性F・Pのうちヨウ素、セシウム、テルルを選んだ。これらは下記の理由でヨウ素(I)- I_2O_5 (98.5%), セシウム(Cs)- Cs_2O (99.999%), テルル(Te)-T(Metal-99.95%)の状態で用いた。

- a ; 照射中に被覆材と反応時のF・Pの化学形態がよく知られていない。
- b ; 燃料と被覆管の相互作用は燃料のO/M比に依存するし、I, Csは一般的な化学的性質においてもきわめて活性で酸化しやすい(Iの場合は分解もしやすい。)などから酸化物であると推測されている。

- c ; I, Csの状態を実験過程で維持することは困難である。(またTeは比較的安定である。)

これらの I_2O_5 , Cs_2O , Te(M)を1g毎秤量し、あらかじめ真空乾燥した UO_2 粉末3gと混合して3tonの荷重で加圧成形した。なおF・P量は極度の腐食を期待し、実際より多目に使用した。これらのF・P材は500~600℃で分解または蒸発する心配があり焙焼、焼結は行わず、グリーンペレットの状態で模擬F・P入ペレットとした。

引張試験片は316型オーステナイト系ステンレススチールを用いた。この寸法は長さ22mm×巾5mm×厚さ0.5mmとし形状を図-1に示めすように標準型の引張試験片に加工して用いた。これは一般市販鋼材で冷間圧延後焼鈍したものであり加工度は1~2%である。試験片材の化学成分などの検査成績を表-1に示めす。

I_2O_5 (Cs_2O またはTe(M))を入れた模擬F・P入ペレットと引張試験片を寸法、内径10×肉厚0.75×長さ100mmの316L型オーステナイト系ステンレススチールのカプセルの中に装入しヘリウムガス中で溶接封入した。図-2に示めすようにペレットと試験片が直接コンタクトしないように2つの試料の間にスペーサーを置き試験片が均一にしかも蒸発物のみで腐食されることを配慮した。端栓溶接したカプセルはヘリウムリークテストを

行ない、 $2.94 \times 10^8 \text{ cc/sec}$ のリーク率のカプセルを使用した。

カプセル材の化学成分などの検査成績表を表-2に示めす。また試料の一覧を表-3に示めす。

表-1 引張試験片の検査結果

検 査			化 学 成 分 (%)	
鋼 種	NTK316		C	0.06
該当 J I S	SUS		Si	0.58
記 号	32CP		Mn	1.15
仕 上 げ の			P	0.023
種 類	2B		S	0.011
硬 さ	Hb 181		Ni	10.81
引 張 強 さ	54 kg/mm ²		Cr	17.38
伸 び	48% (5号)		Mo	2.26

表-2 SUS316Lカプセルの検査結果

該当 J I S	SUS28	化 学 成 分 (%)			
記 号	TP	C	0.029	S	0.019
仕 上 げ	スキンパス	Si	0.42	Ni	10.99
引 張 強 さ	60 kg/mm ²	Mn	1.62	Cr	19.43
伸 び	52%	P	0.032	Cu	0.23

表-3 試料の内容

試料 No	F・P	カ プ セ ル	試 験 片
1	I ₂ O ₅	SUS316L	SUS316
2	Cs ₂ O	"	"
3	Te (M)	"	"
4	-	"	"

* No.4はブランクテスト用で内部はヘリウムガス雰囲気

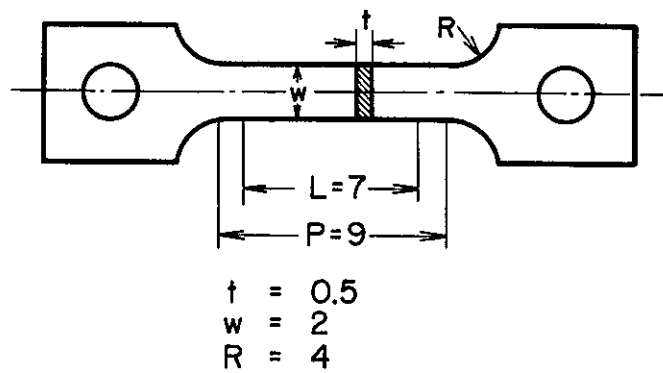


図-1 SUS316引張試験片

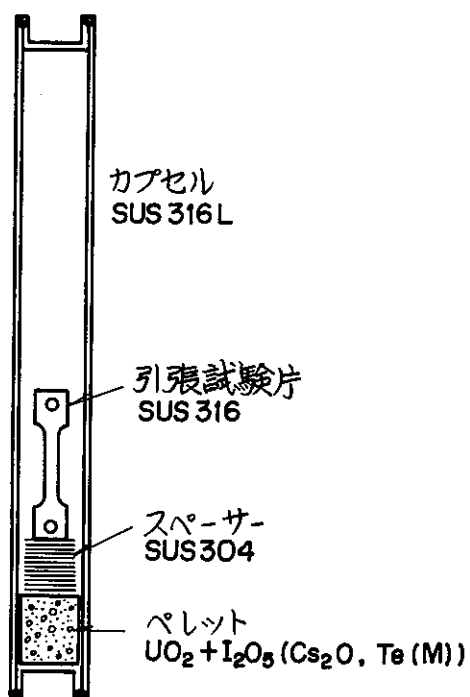


図-2 試験試料

2 加熱試験

F・P入ペレットと引張試験片を密封入したカプセルを恒温加熱装置で700℃, 1000時間で窒素ガス雰囲気中で均一加熱した。

恒温加熱装置は写真-1に示めすように電気炉, 熱交換器, 温度制御盤から構成されている。電気炉はプルトニウムを含む試料を扱えるようにグローブボックスの中に納められ, またこの炉内はカバーガスを導入されるようになっており, 炉心の均熱は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ である。カバーガスとして使用した窒素ガスの流量は 4 l/min である。

カプセルはペレット側を下部にし垂直に立てた状態で, I_2O_5 , Cs_2O , $\text{Te}(\text{M})$ の各々の模擬F・Pの入ったカプセルと引張試験片のみを密封入したブランクテスト用カプセル, 計4本を同時に加熱した。

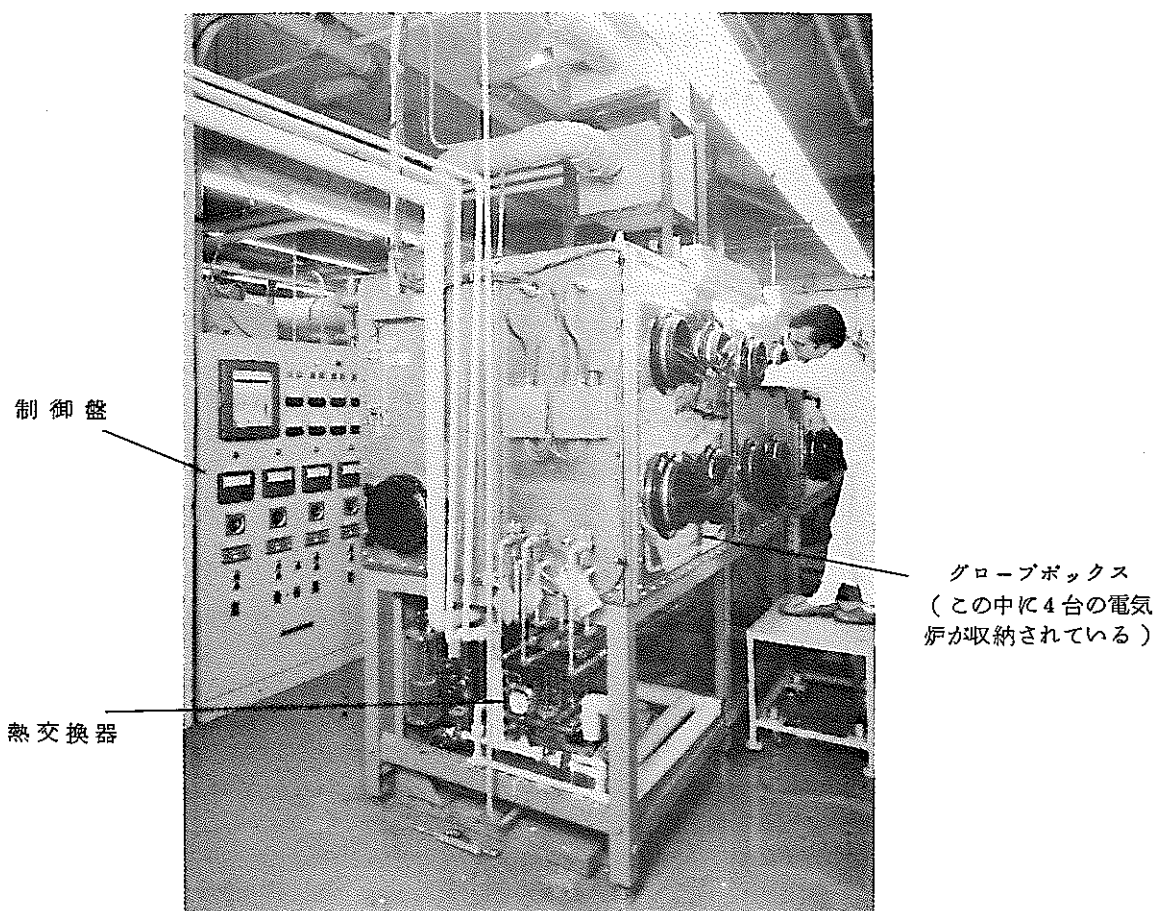


写真-1 恒温加熱装置

3 加熱後試験

加熱終了後カプセルは外面の腐食状態を観察し、また解体してカプセルの内面および引張試験片の腐食状態を観察した。

さらに解体したカプセルと引張試験片の一部を樹脂に埋込み、金相試験、EMXの試料とした。カプセルからの試料は引張試験片の長さ方向に対して中央に相当する位置から採取し、引張試験片は長さ方向の中央部とした。

金相試験用の試料は湿式研摩で行ない、腐食液に王水を用いた。またEMX用試料は使用したF・P材が水と反応するため、乾式研摩で行なった。

X線回折試料はカプセル内面の蒸着物を剝離し粉碎して用いた。

被覆材の試料の腐食および機械的性質と硬さを比較するため、常温で、荷重500 kg、加荷重時間30秒の条件で肉厚方向の硬さを痕跡間隔2 Dとしてマイクロビッカースを用いて硬さ試験を行なった。

引張試験はインストロン型万能試験機で圧縮応力を引張応力に変換する特殊な治具を使って、試料温度700℃、真空度 10^{-4} mm Hg、最大荷重100 kg、ひずみ速度7%/minの条件下で各々の引張試験片の応力-ひずみ曲線を得た。また引張試験を行なった試験片の破断部を金相試験による組織変化を観察した。

II 結 果

カプセルの外表面は写真-2に示めすように全般的に黒色を呈している。これはカバーガスの純度が悪いと考えられる。この中で $\#1$ の I_2O_5 入カプセルの外表面下部が赤褐色を呈した腐食領域がみられ、この部分は I_2O_5 入ペレットが位置している。またカプセルの内表面は全面に蒸着物があり、特にF・P入ペレットと接触している部分は UO_2 の付着もみられた。これらを写真-3に示めす。この時のペレットは原形を留めることなく完全に崩壊していた。

被覆材の試験片に対する腐食性は写真-4および表-4に示めすように I_2O_5 が最も著しい。引張試験片では両面から約 400μ 、カプセルでは全面で粒界腐食が発生しており、内面から約 240μ にわたって粒界から崩れ落ちがみられる。 Cs_2O 、Teによる粒界腐食はほとんどなく、 I_2O_5 に比較してわずかではあるが肉厚減少がみられるだけであった。カプセル、引張試験片のいずれにも割れの現象はみられなかった。

EMXでF・Pおよびクロム分布の測定を行なった。これを図-3と写真-5に示めす。これによると I_2O_5 との反応による引張試験片(SUS316)は結晶粒界近傍で脱クロムが起り、試験片の側面から約 50μ の深さに高濃度クロム領域がみられる。このような分布はカプセルにも一致する。試料 $\#1$ (I_2O_5)に関しては脱クロム領域にはFe、Niの濃度が高い。ヨウ素は全体に濃度が低く、特徴的な確認はされなかった。

試料 $\#2$ (Cs_2O)でも $\#1$ と同様、試料の側面近傍にクロムの移行がみられる。セシウムは全域にみられるが特に試料の側面および脱クロム域に高濃度でみられる。 $\#3$ (Te)の引張試験片ではクロムの移行は前述2者に比較してほとんどみられないがカプセルの内面近傍に脱クロムがみられる。両試料の側面の高濃度テルルと同領域にクロムの分布がみられる。これは後で述べる、CrTe(58.33 at% Te)と考えられる。

カプセル内面の蒸着物をX線回折の結果試料 $\#1$ から Fe_3O_4 、 $\#2$ から $(M)_2O_3$ 、 $\#3$ から Cr_7O_8 、CrTe(58.33 at% Te)が検出された。しかし期待したI、およびCsとの化合物やCrとの化合物は検出することができなかった。

引張試験の結果を公称応力-ひずみ曲線として図-4に示めすように試料 $\#1$ の引張試験片は応力、ひずみのいずれも他の値に比較して著しく低下している。また腐食量と機械的性質の比較を表-4に示めすが、引張強さ、および伸びは腐食の増大とともに低下する。しかし、一般には硬さと引張強さはある直線関係にあるとされているが、カプセルの硬さはほとんど変化していない。また引張試験片の硬さは引張強さ、伸びの値と逆になっている。これは写真-5で明らかなように $\#1$ は粒界から破断している。つまりこれらの機械的性質の低下は粒界腐食の効果に依存するものと考えられる。

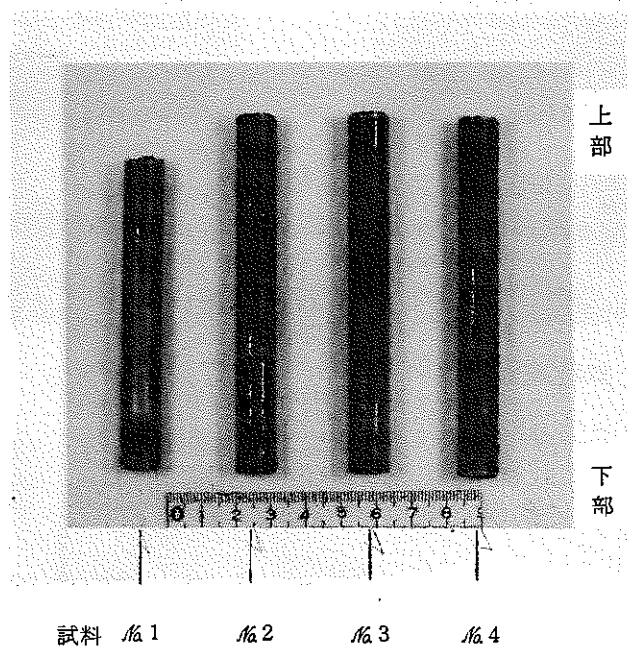


写真-2 加熱済カプセルの外観

下部

上部

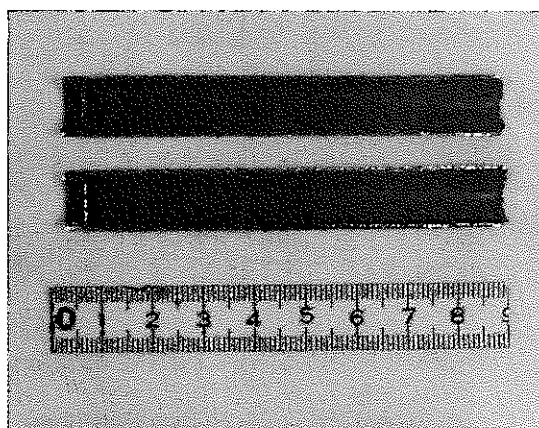


写真 3 - 1 試料 No. 1

下部

上部

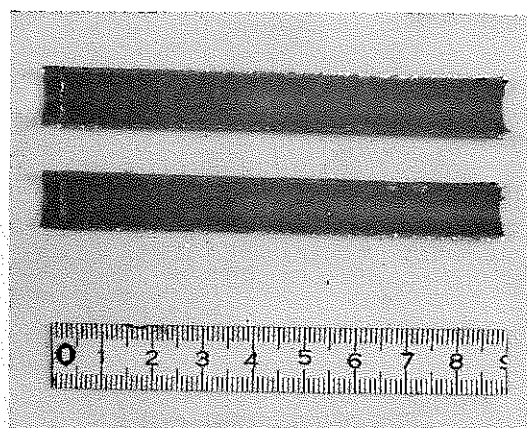


写真 3 - 2 試料 No. 2

下部

上部

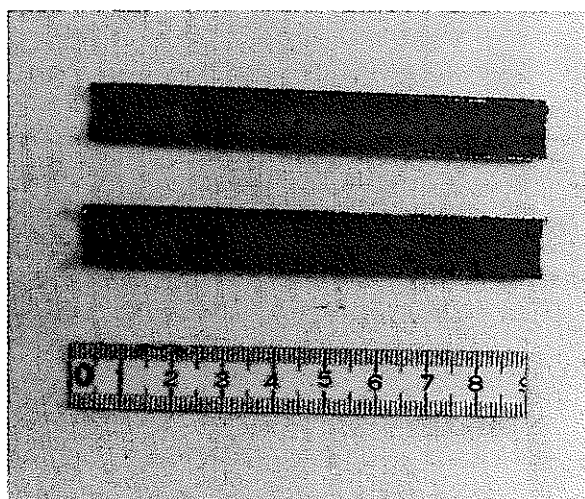


写真 3 - 3 試料 No. 3

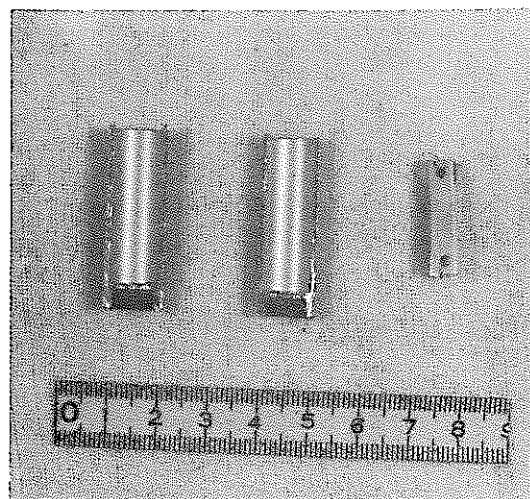
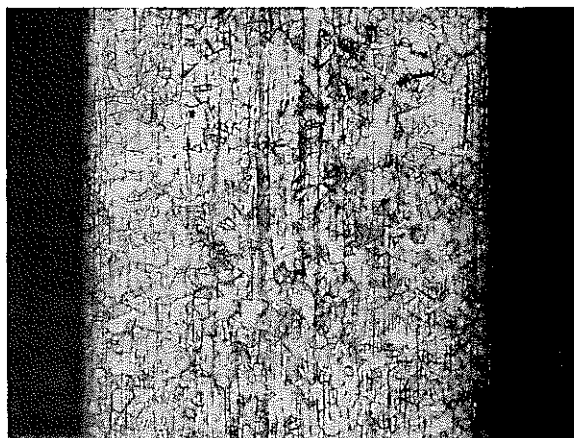
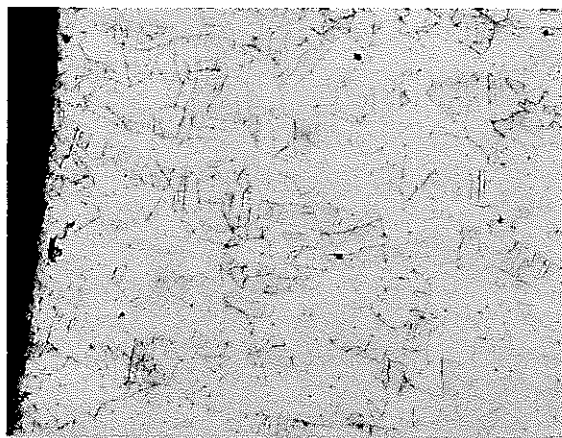


写真 3 - 4 試料 No. 4

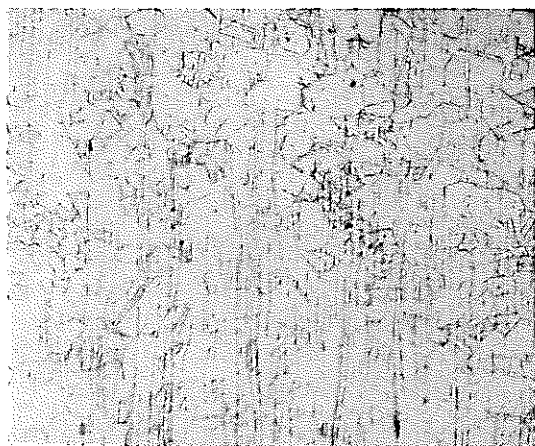
写真 - 3 加熱済カプセルの内面



100 μ



100 μ



50 μ



50 μ

写真 4 - 1

加熱前の引張試験片 (As Etched)

写真 4 - 2

加熱前のカプセル (As Etched)

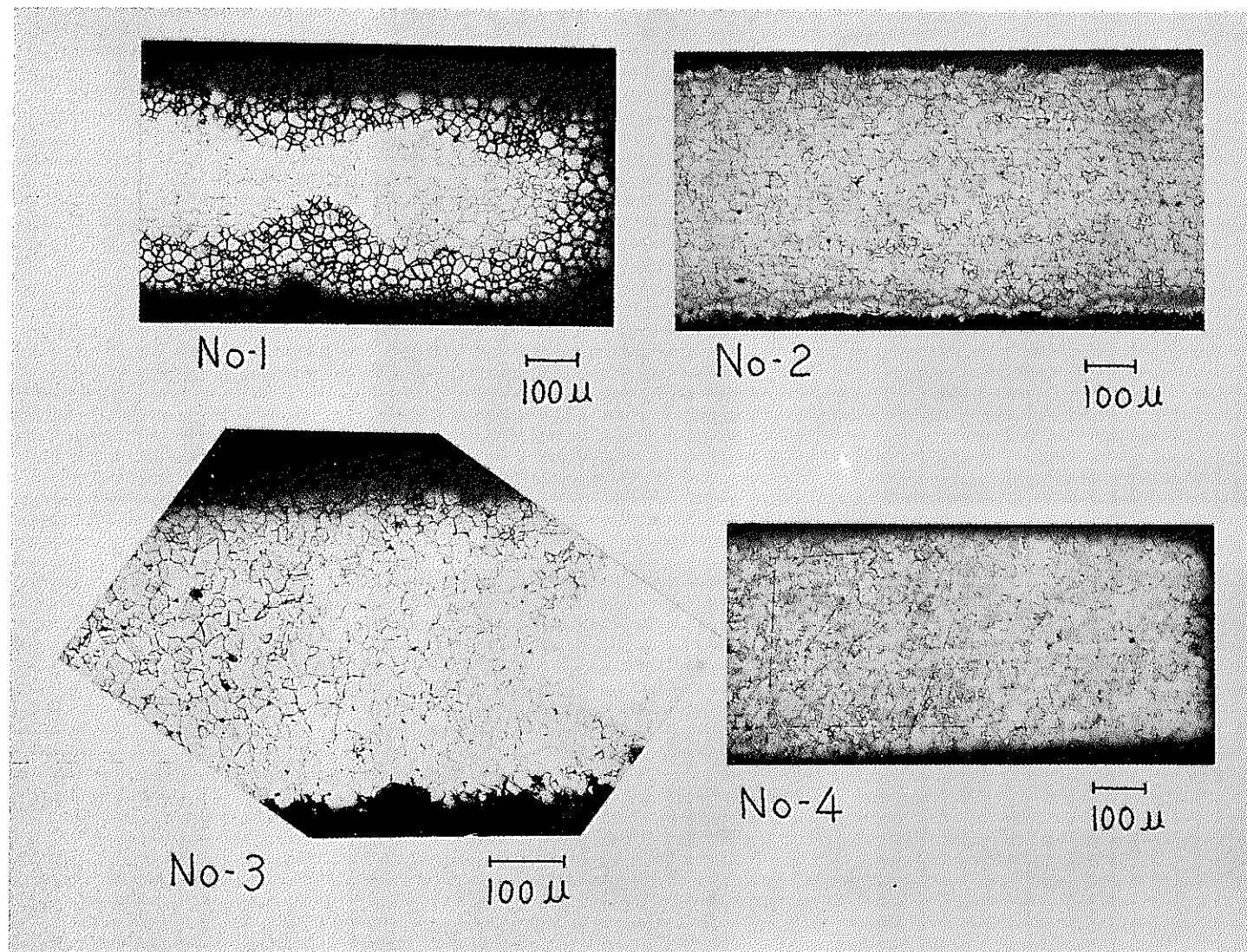


写真 4 - 3 SUS316 試験片の腐食状態 (As Etched)

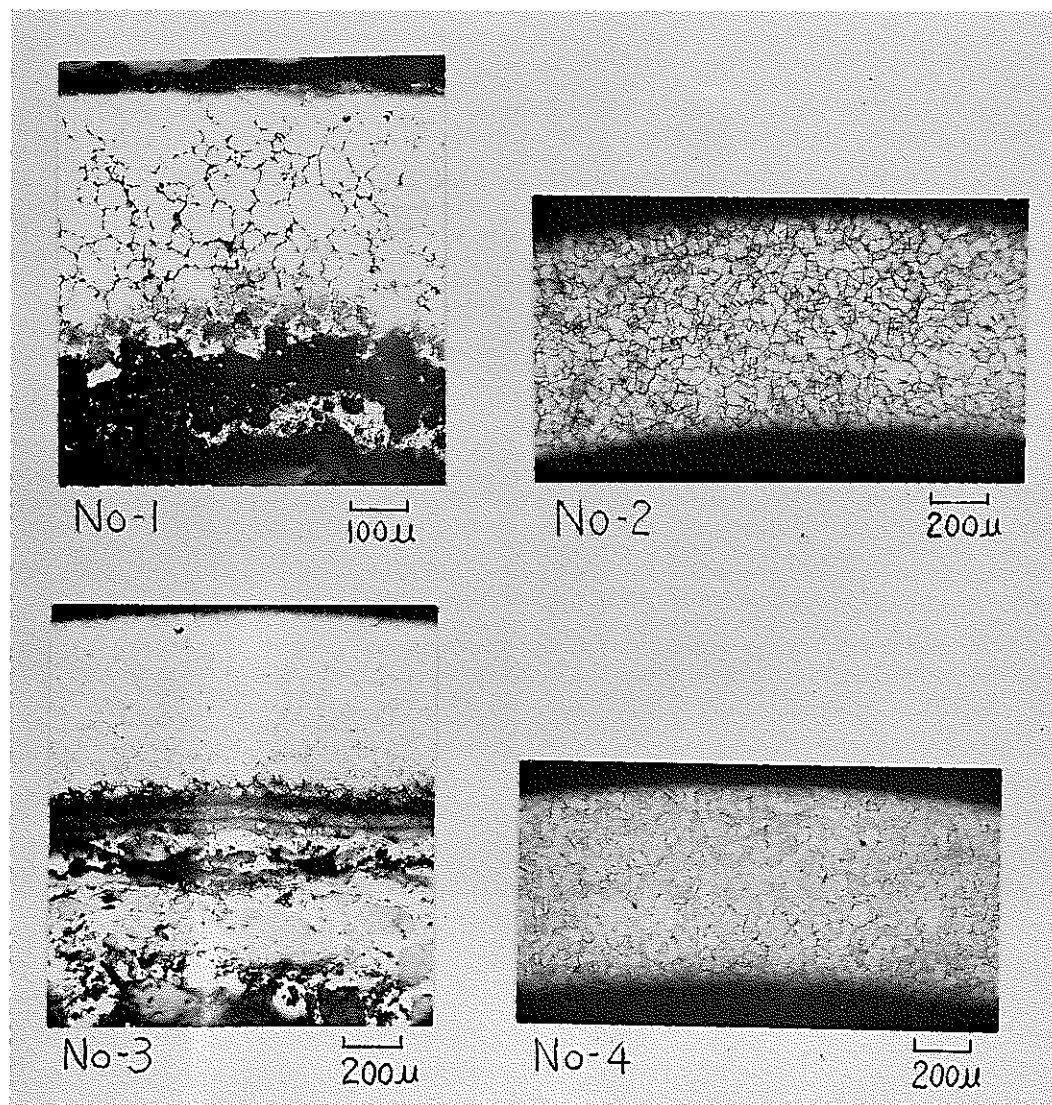


写真4-4 SUS316 カプセルLの腐食状態 (As Etched)

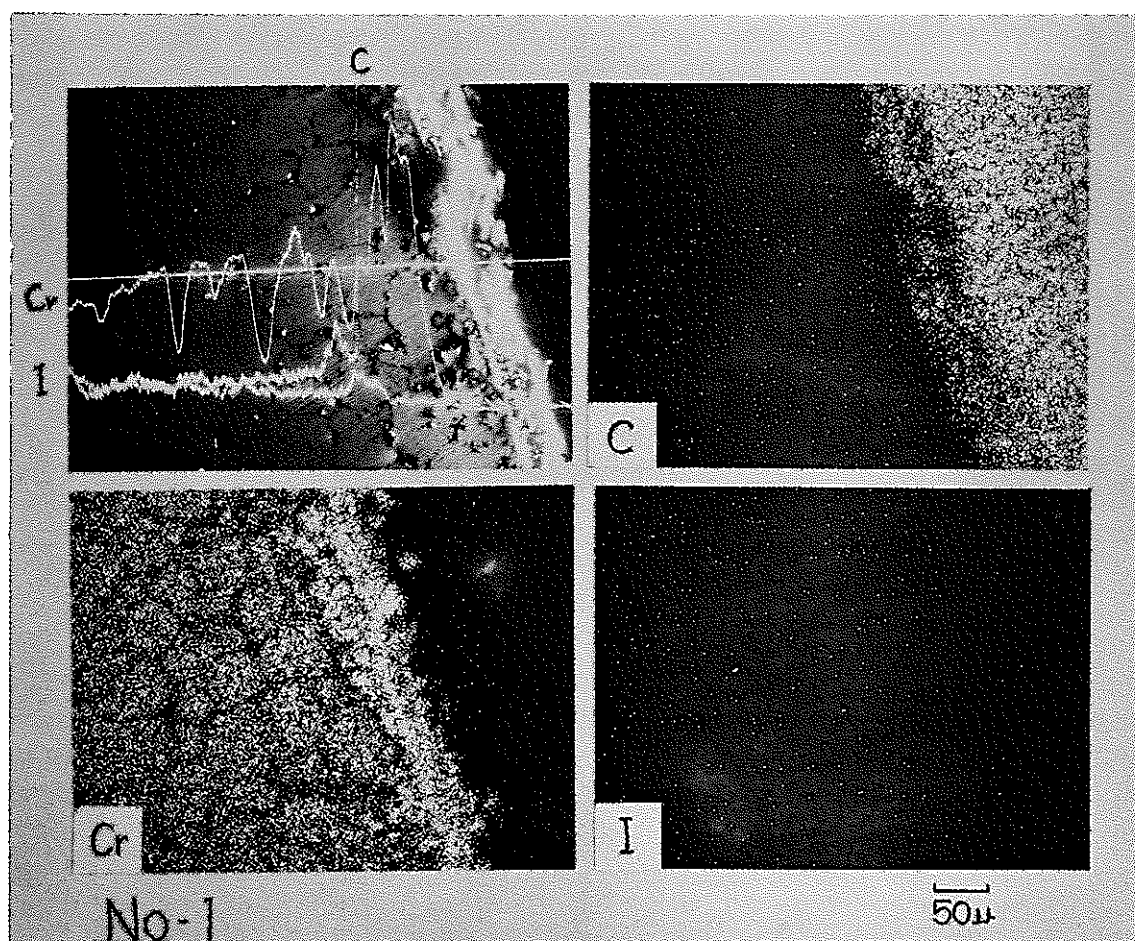
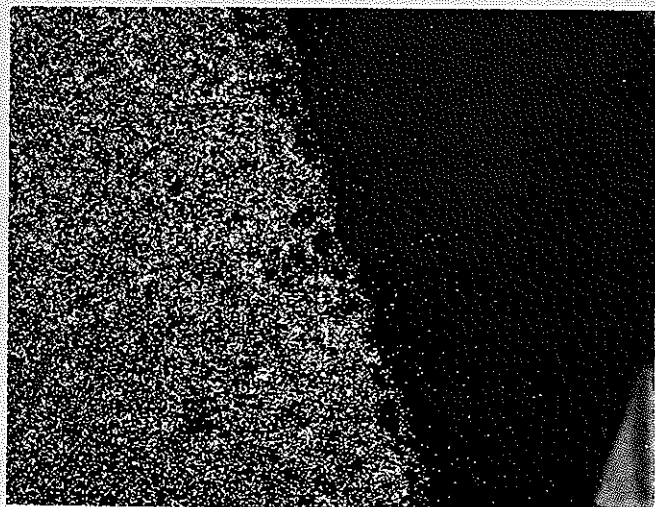
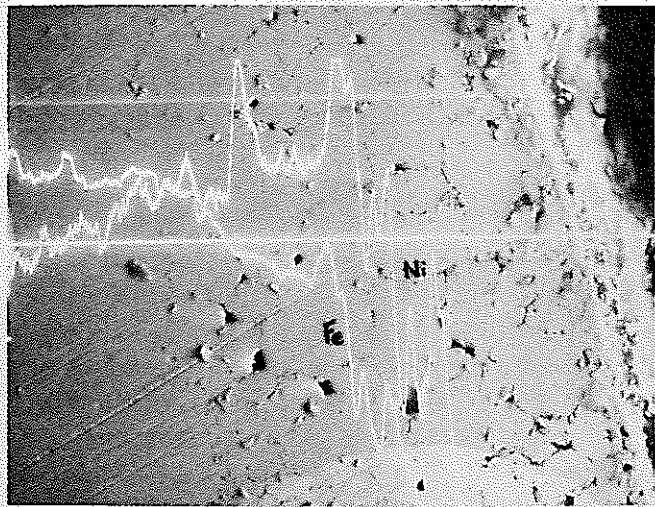


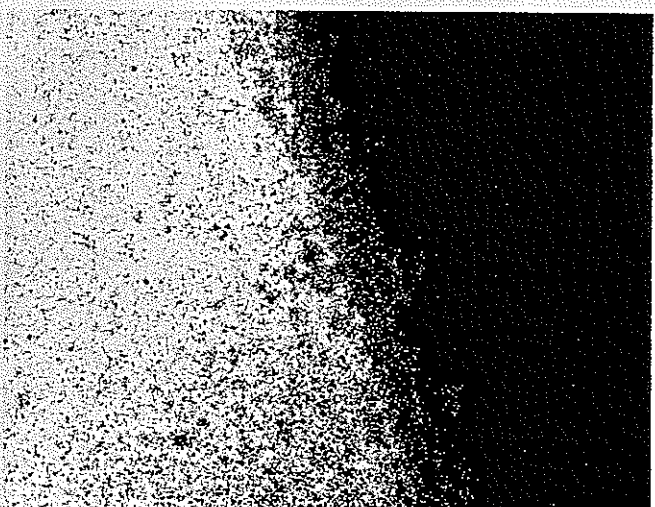
写真 5 - 1 SUS316試験片の EMX 分析

Fe

Ni



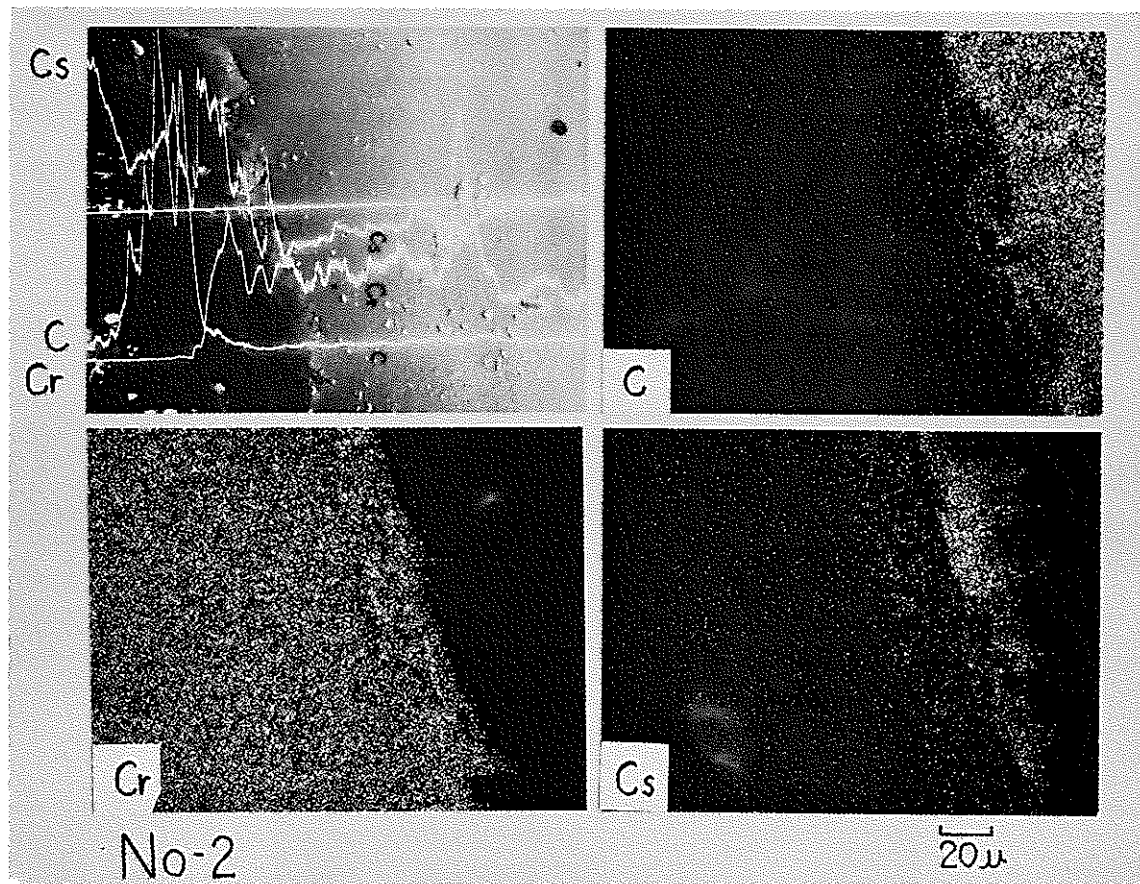
Ni



$\times 500$
 $\overline{20\mu}$

Fe

写真 5 - 2



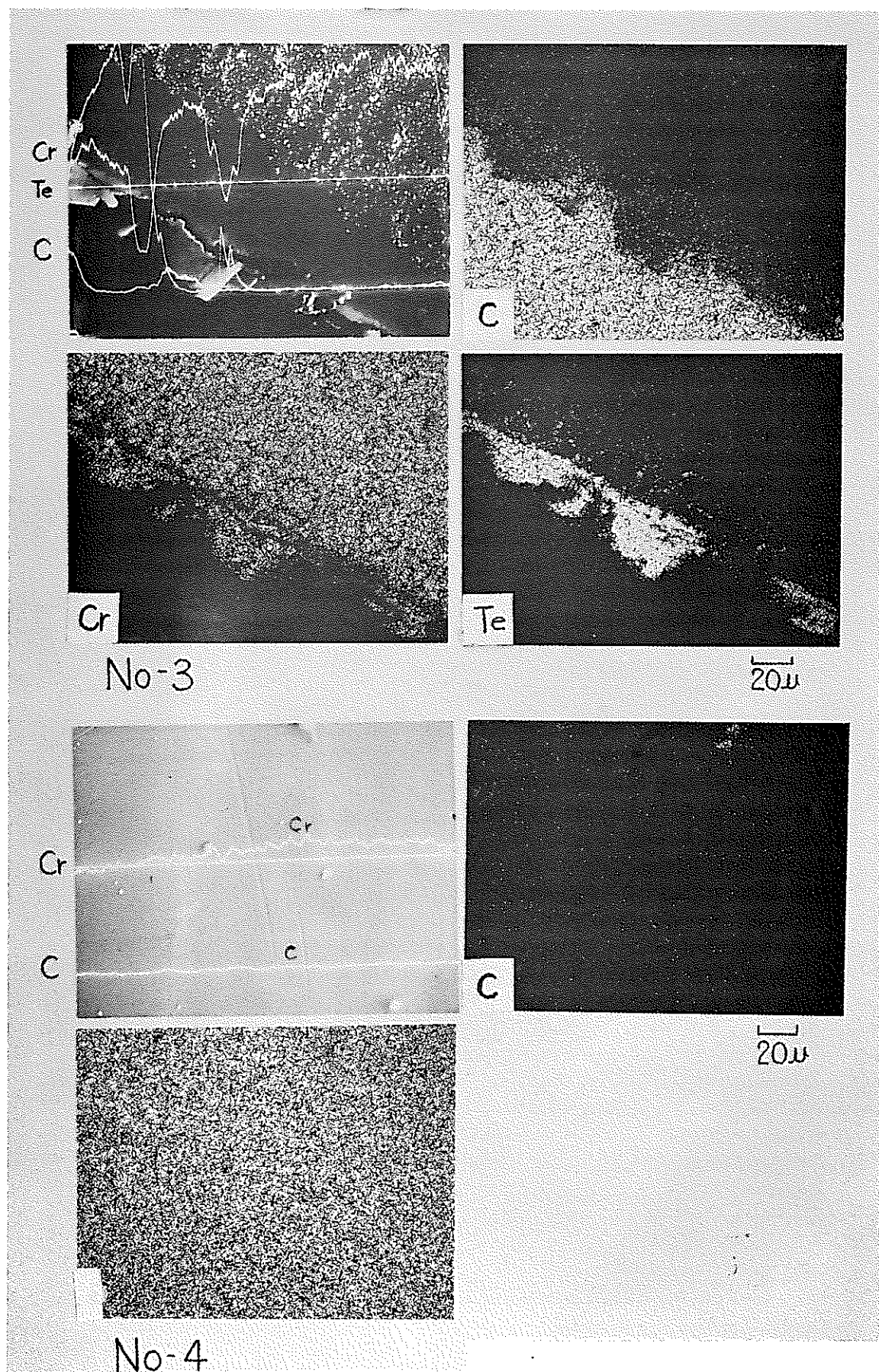


写真 5 - 3 SUS 316 試験片の EMX 分析

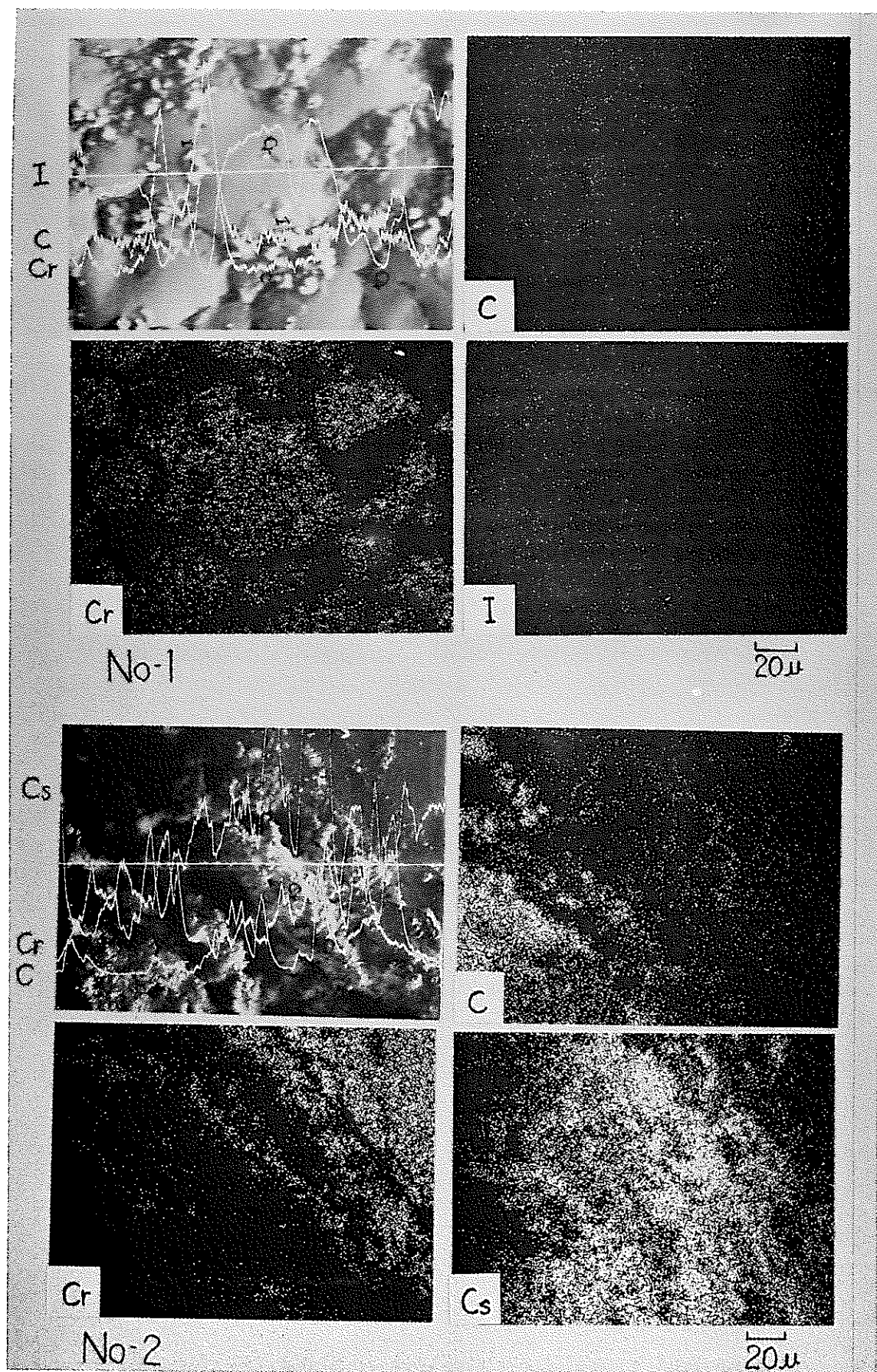


写真 5 - 4 SUS 316 L カプセルの EMX 分析

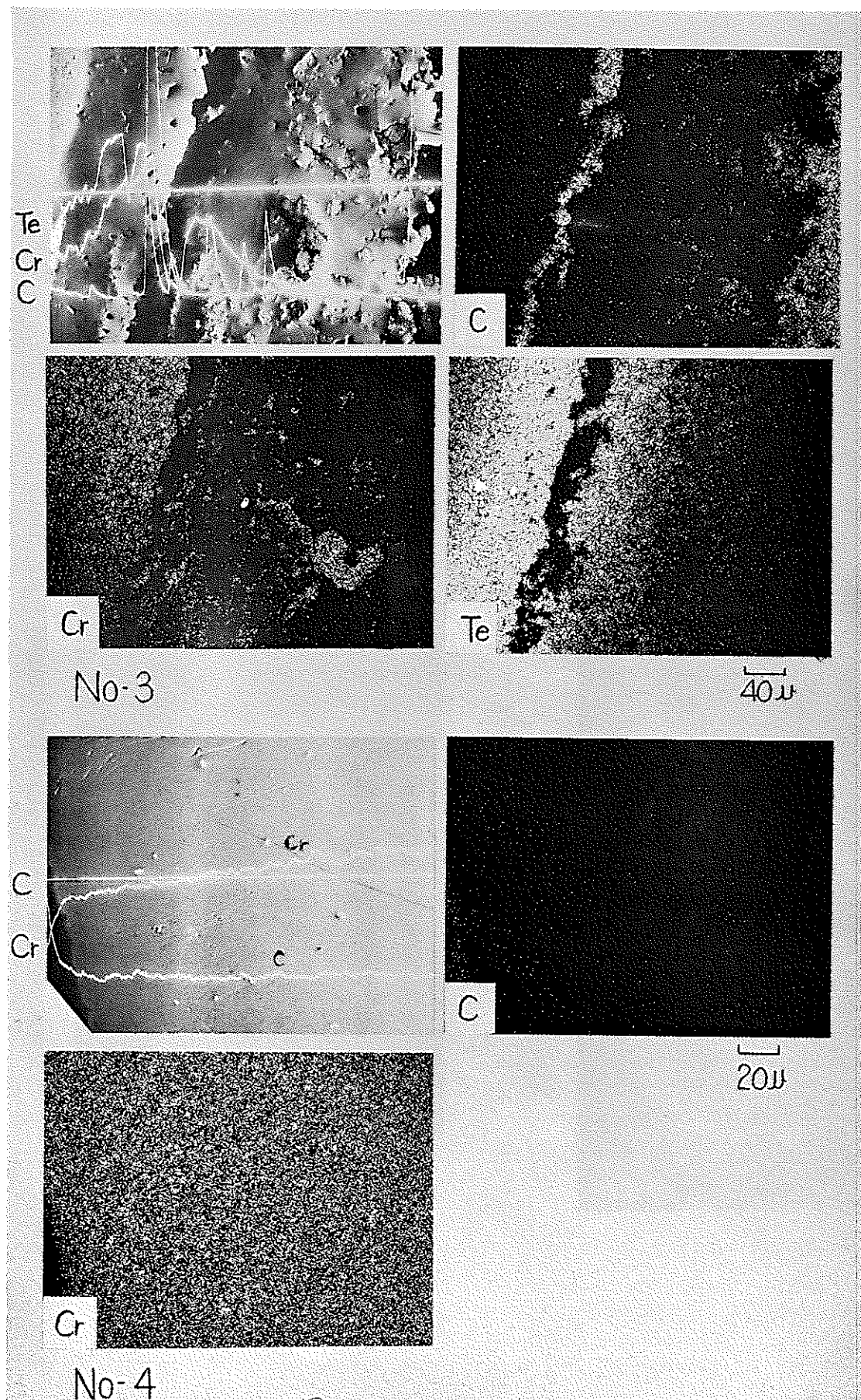
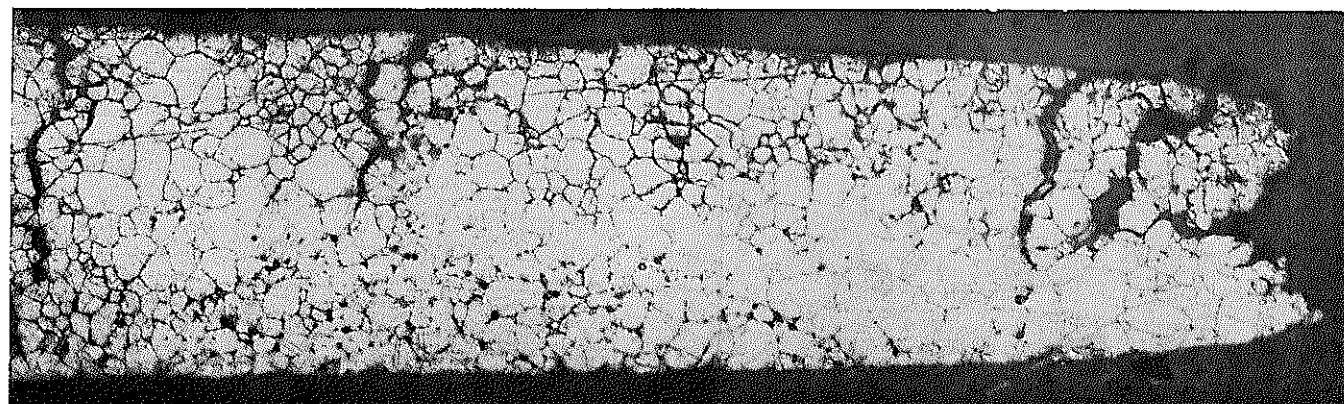


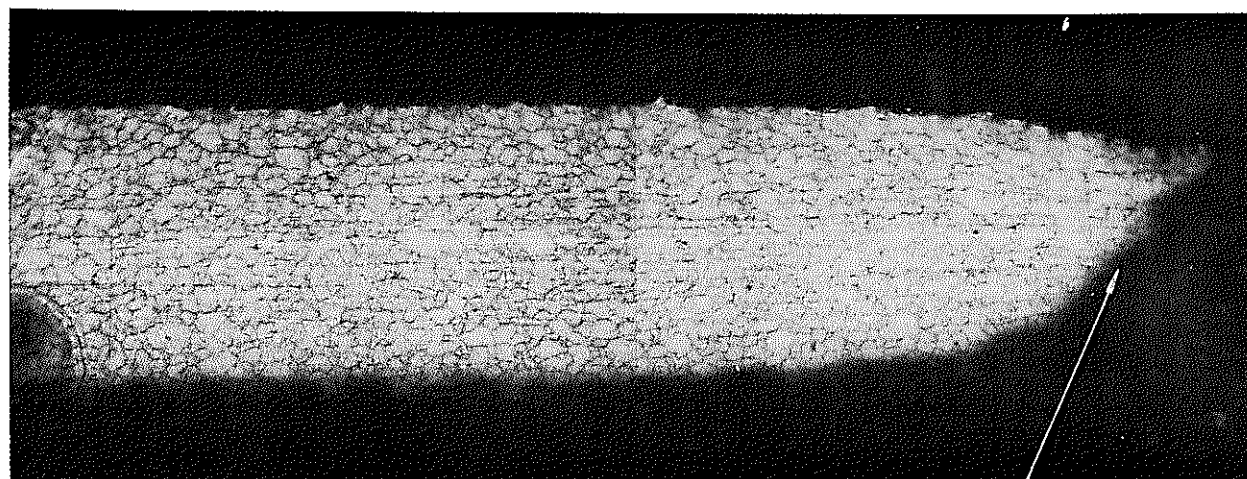
写真 5 - 5 SUS316 LカプセルのEMX分析



No 1

50μ

破断部



破断部

写真 6 - 1 引張試験後の試験片 (A s Etched)

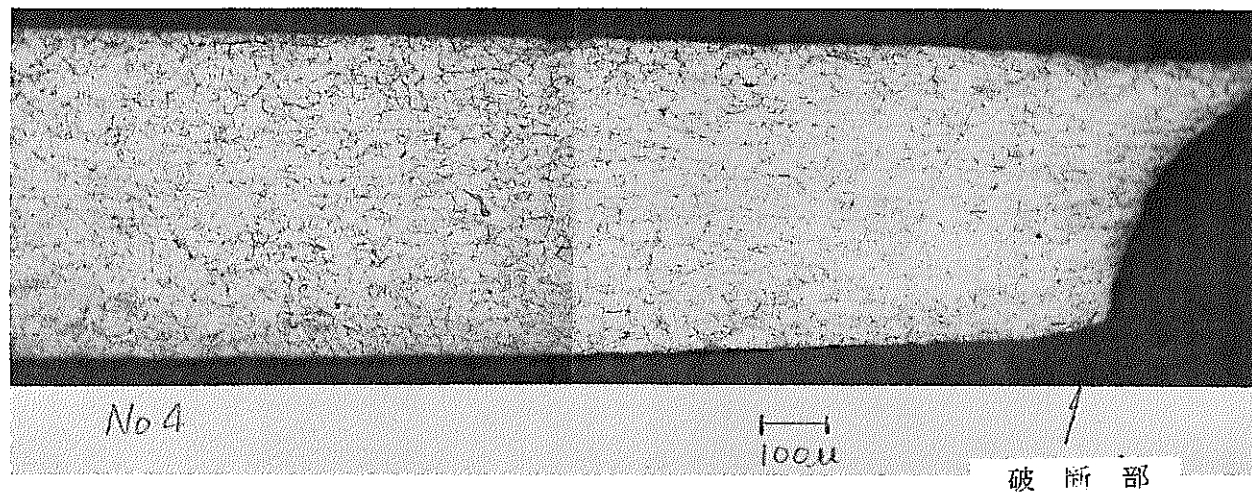
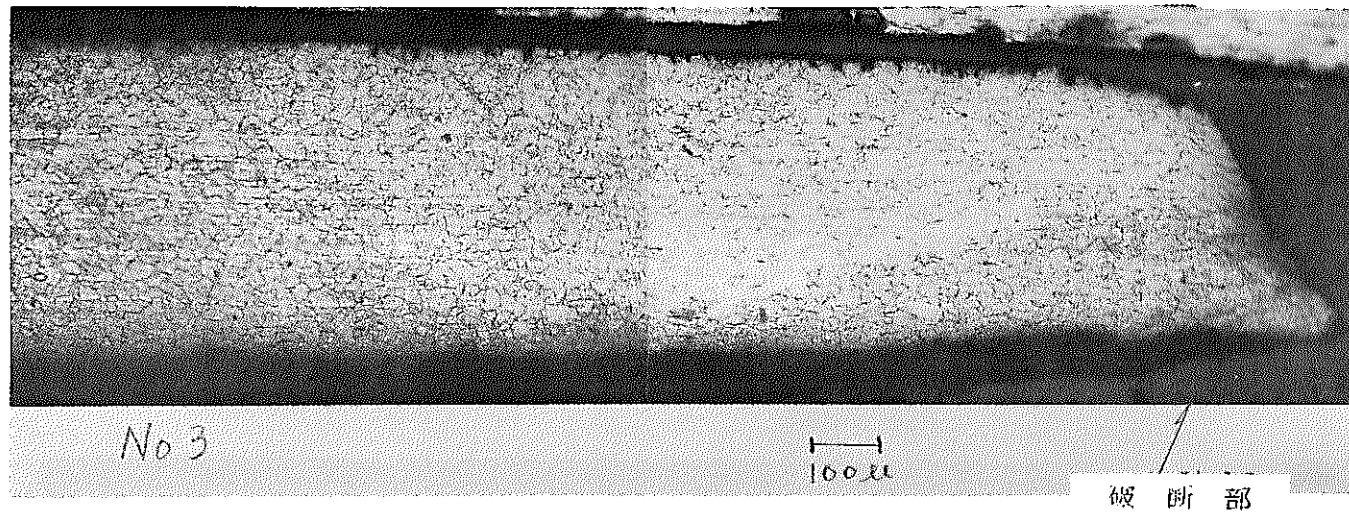
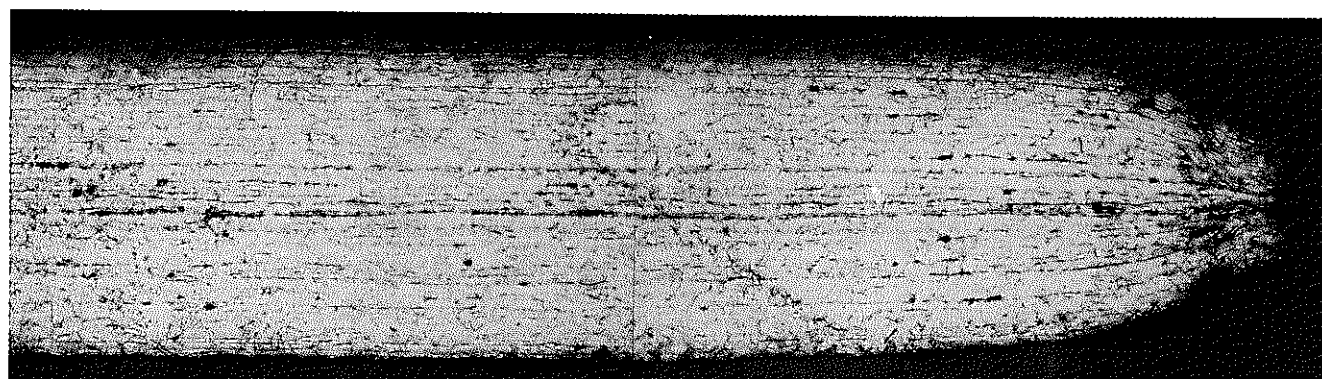
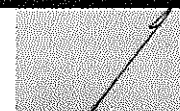
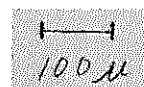


写真 6-2 引張試験後の試験片 (As Etched)



加熱前試験片



破断部

写真 6 - 3 引張試験後の試験片 (A s Etched)

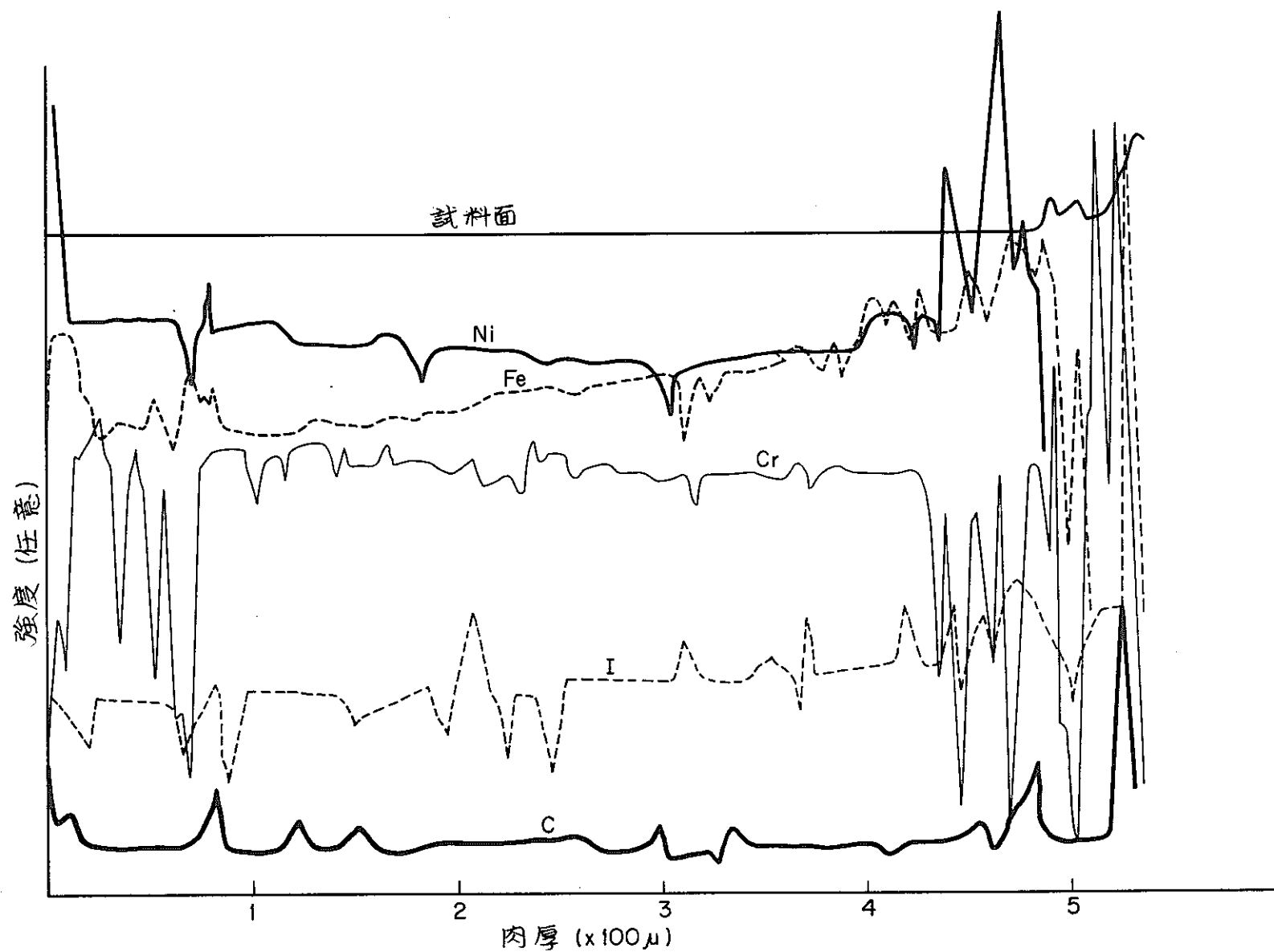


図3-1 No.1 引張試験片

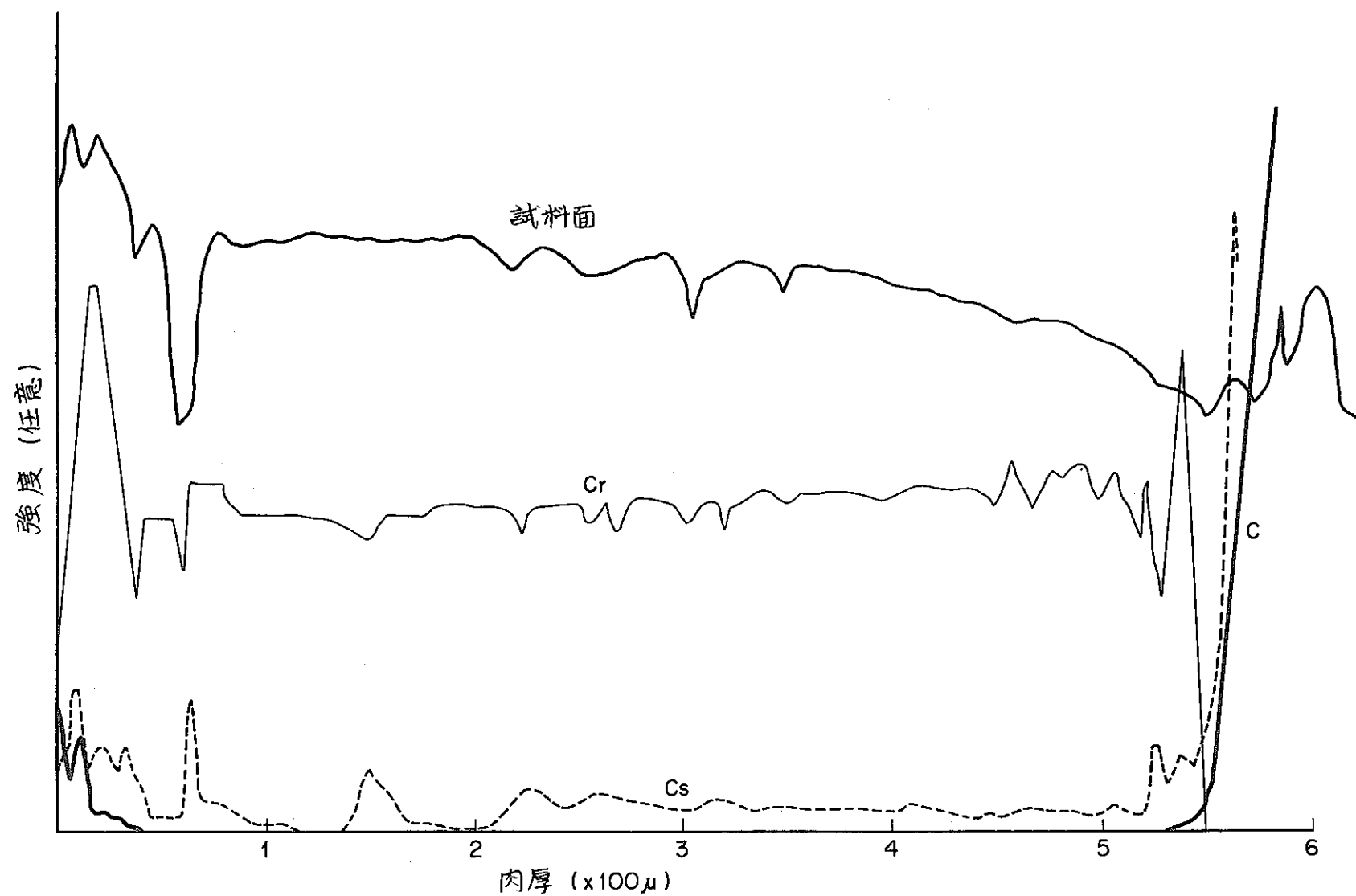


図 3 - 2 № 2 引 張 試 験 片

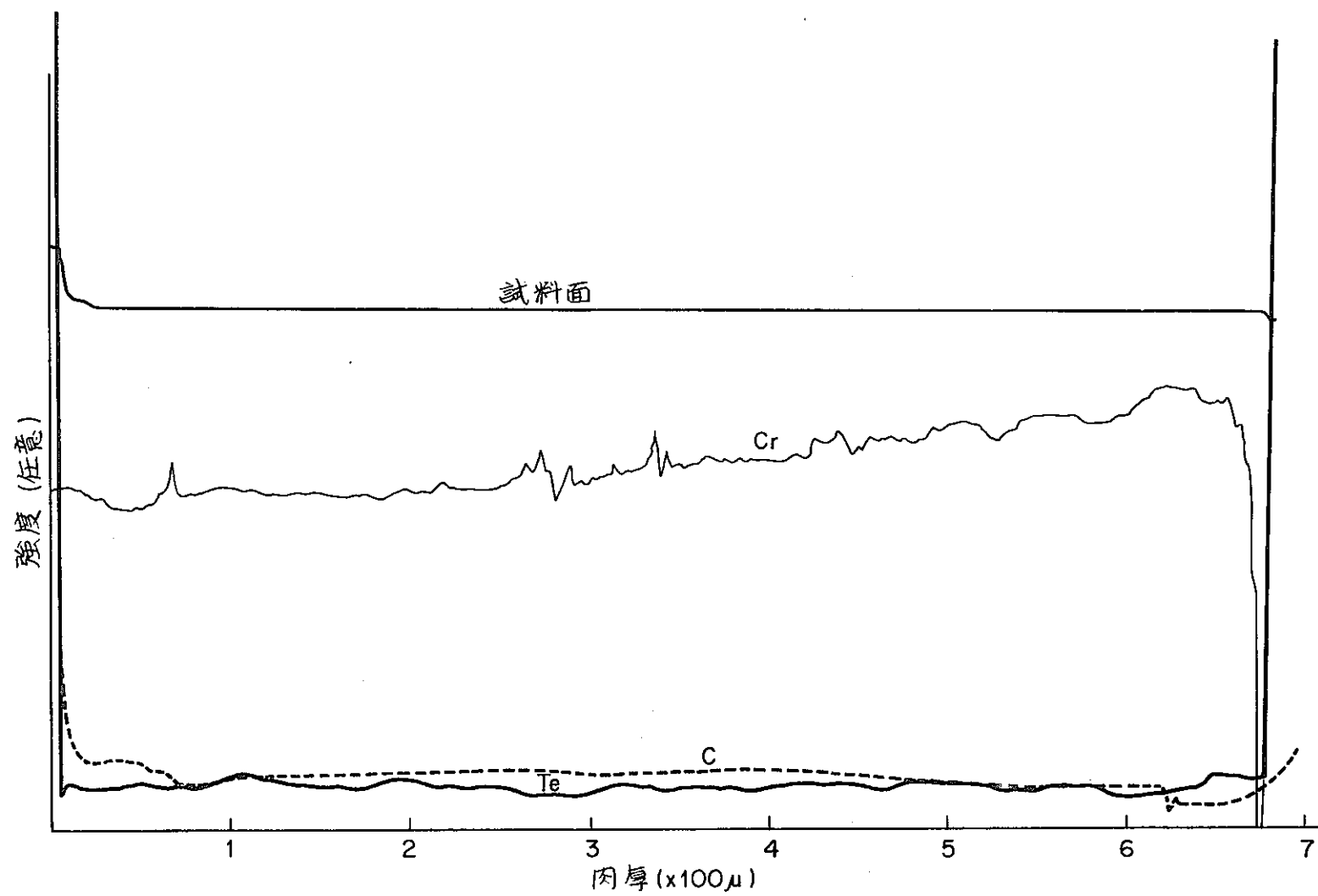


図3-3 №3 引張試験片

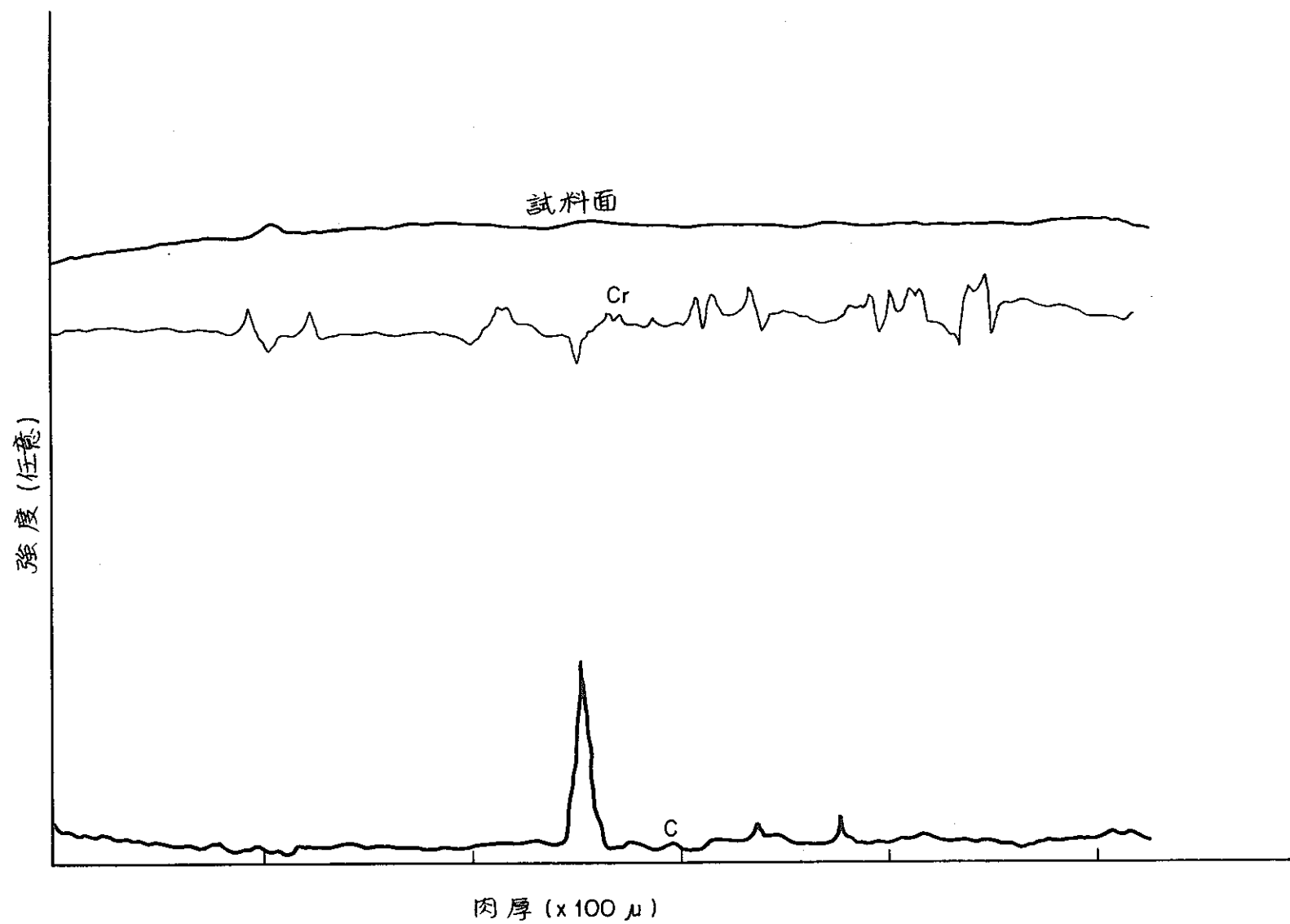


図 3 - 4 № 4 引 張 試 験 片

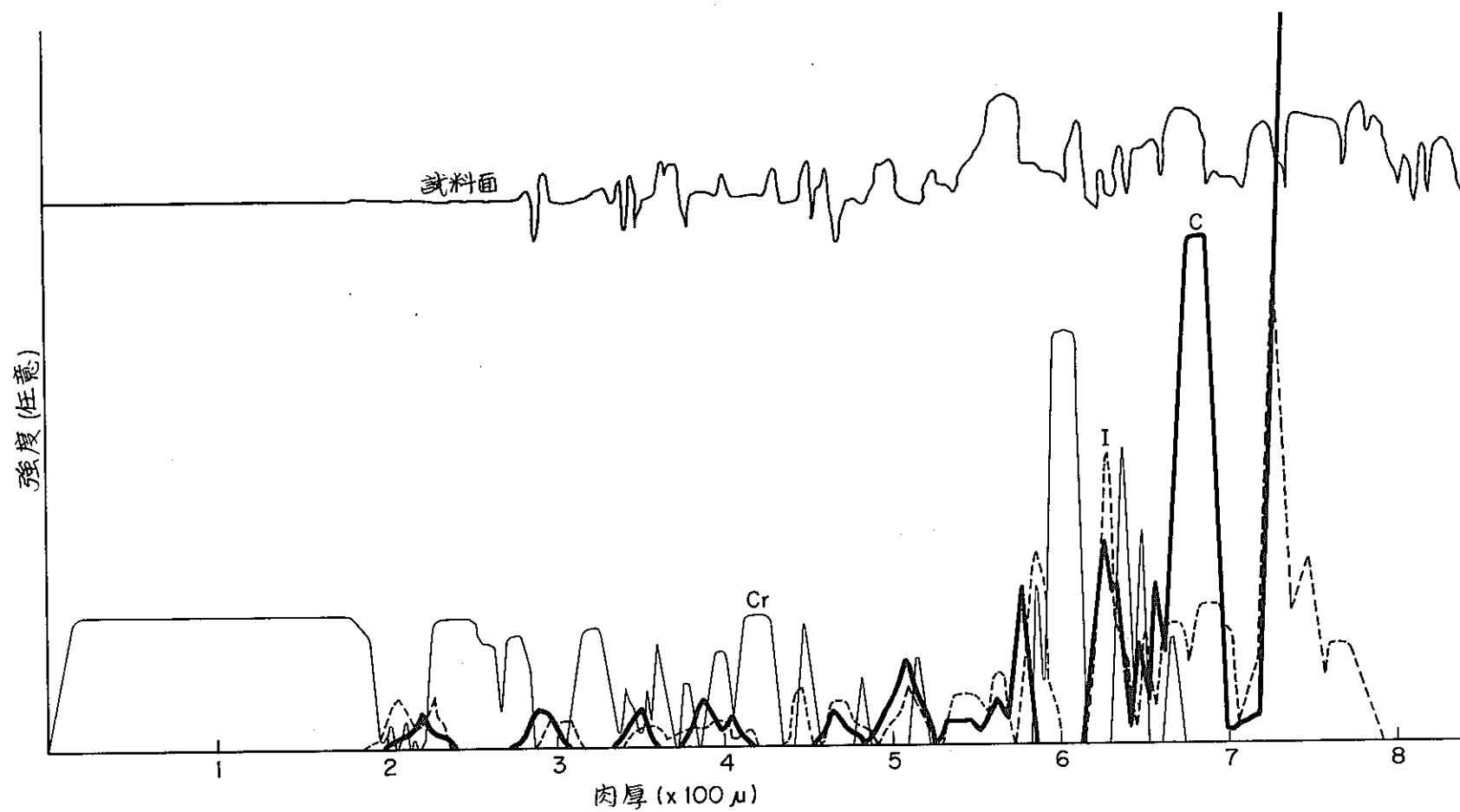


図 3 - 5 № 1 カ プ セ ル

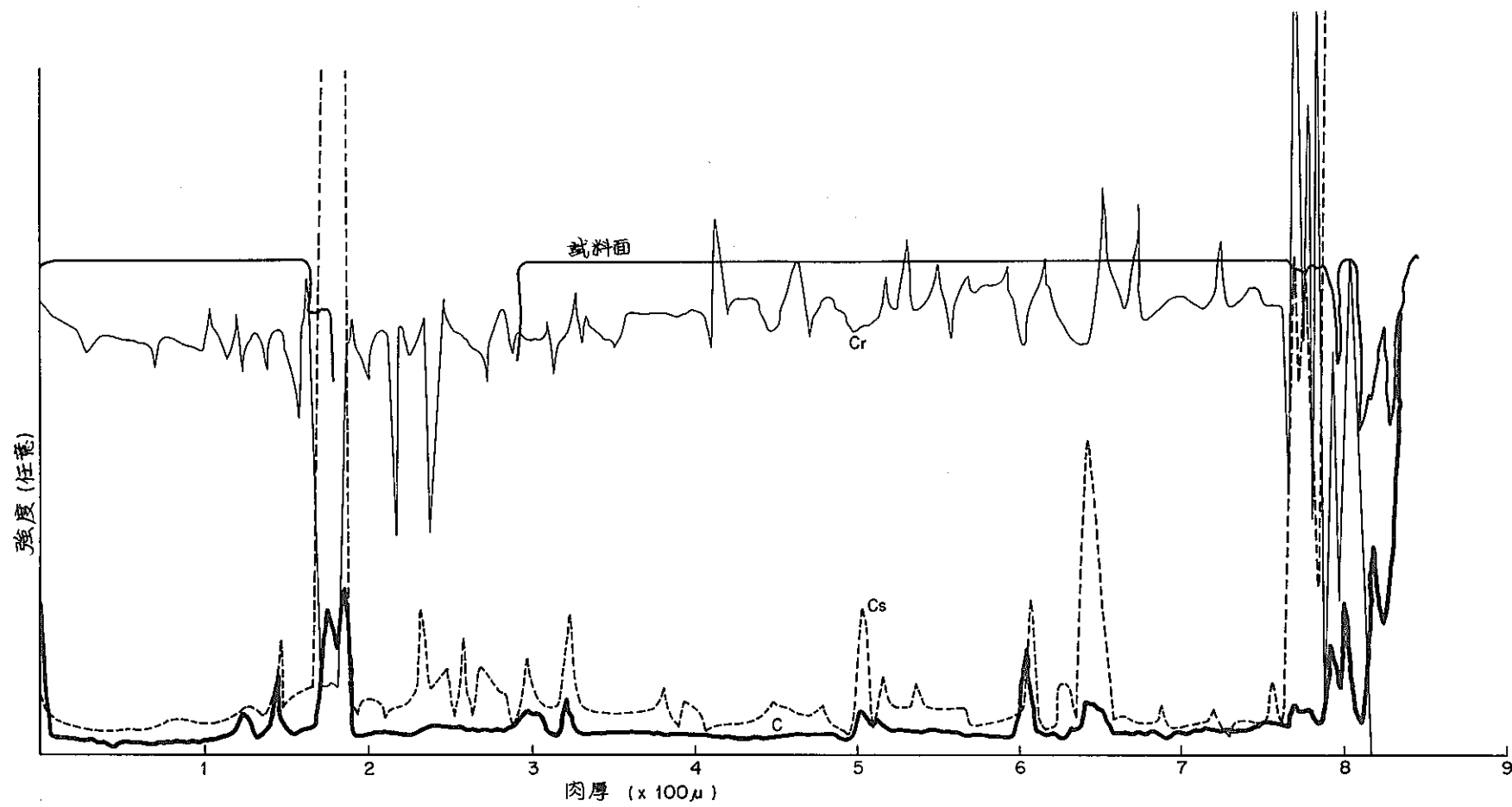


図 3 - 6 No. 2 カ プ セ ル

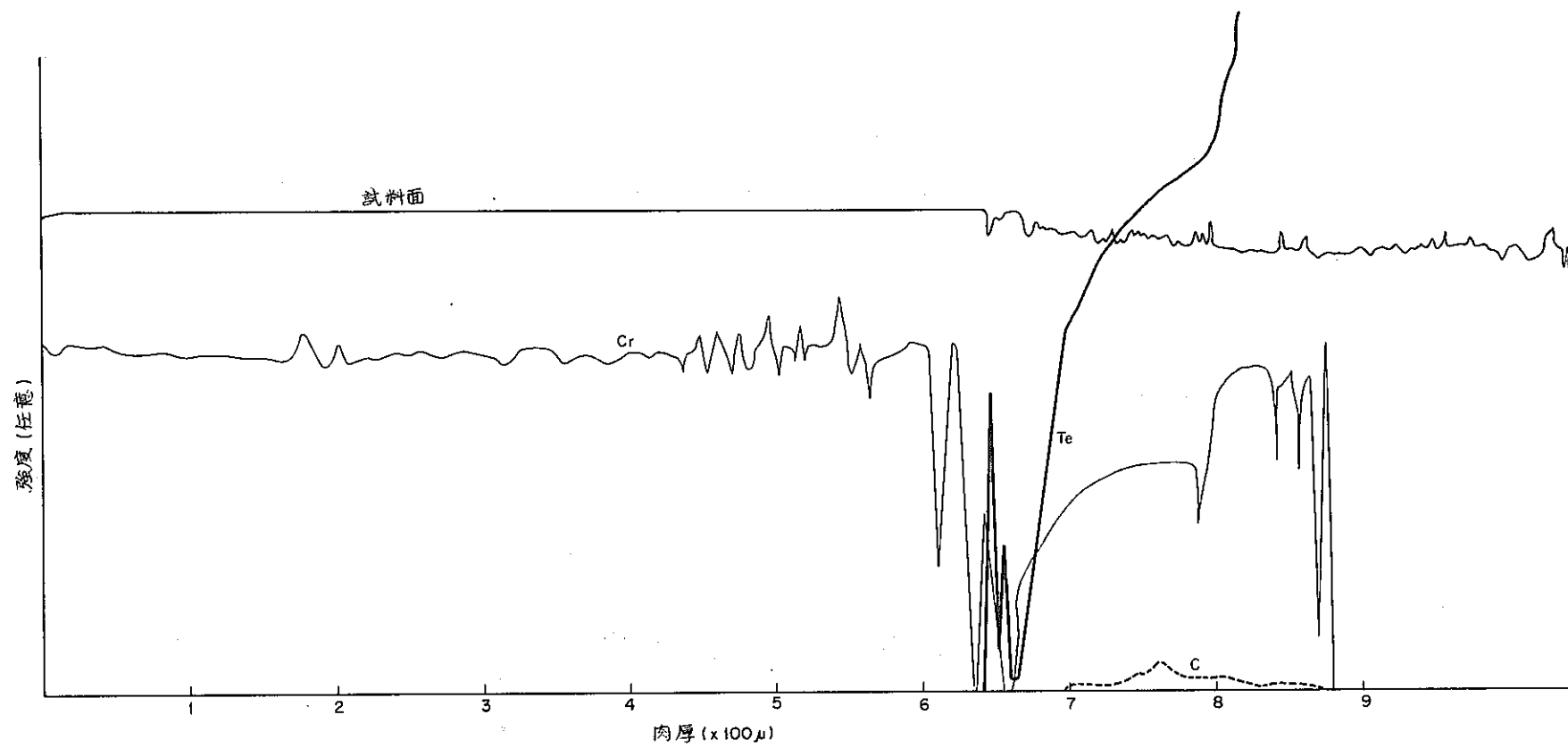


図 3 - 7 № 3 カ プ セ ル

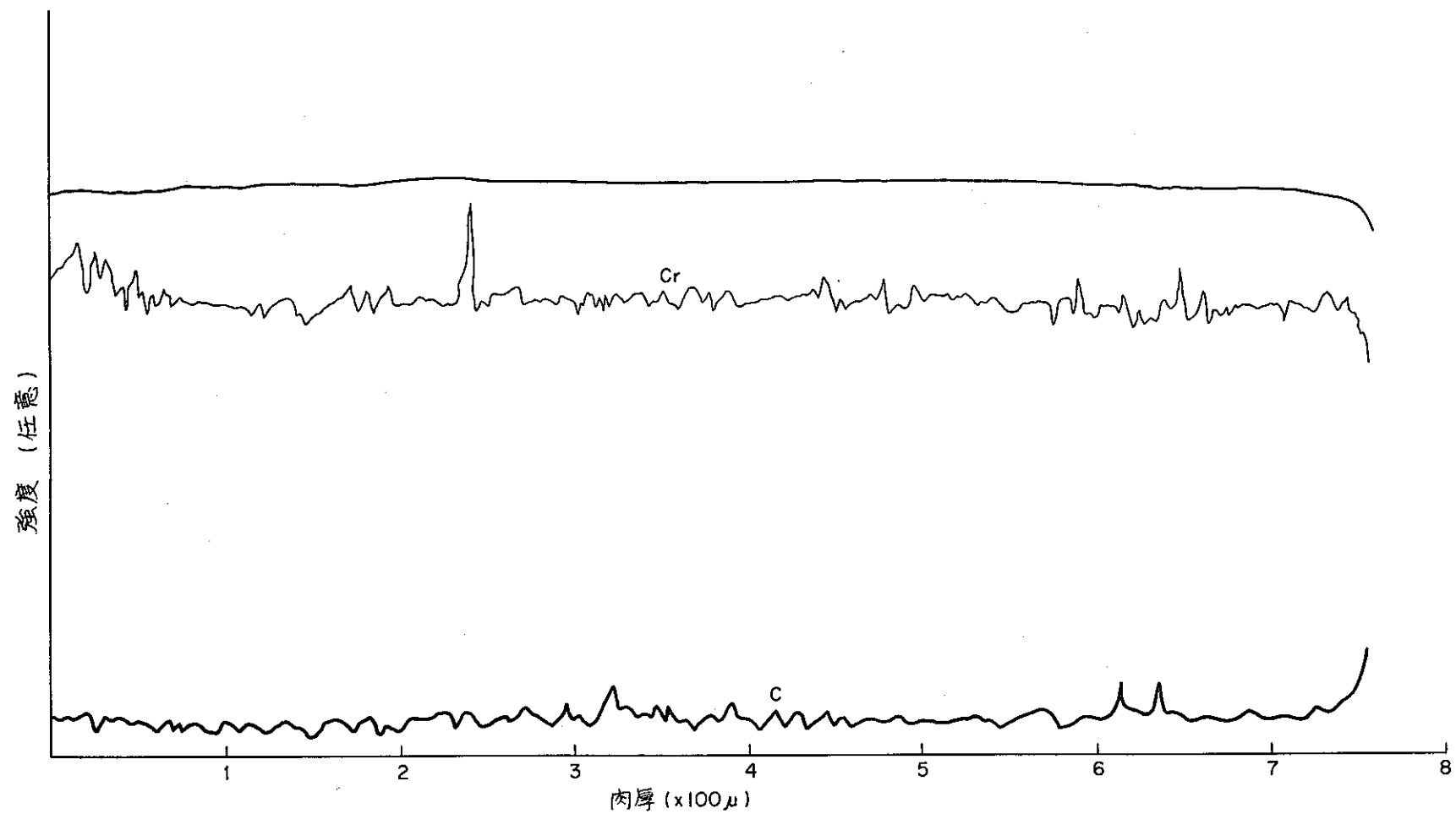


図 3 - 8 № 4 カ プ セ ル

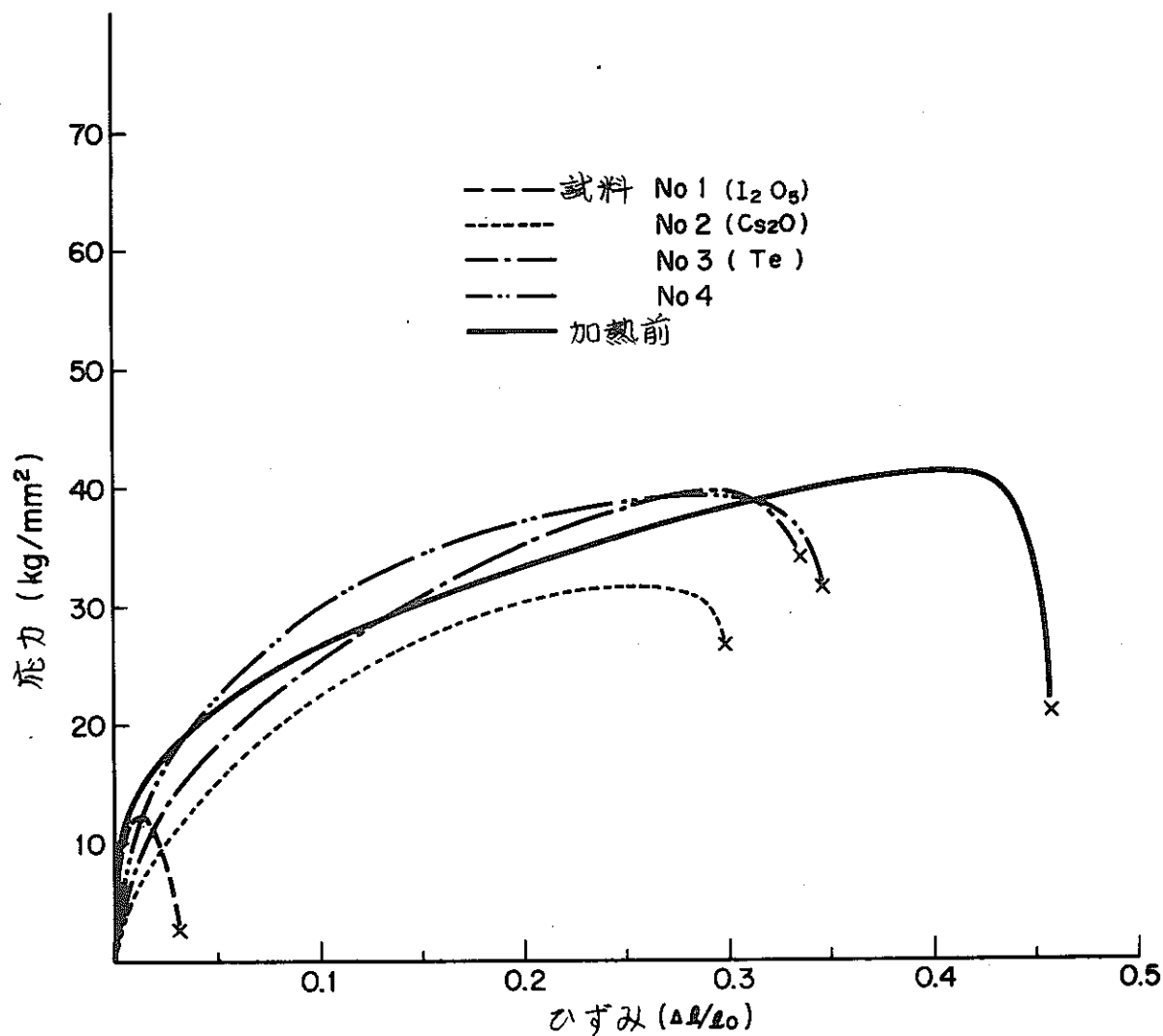


図-4 公称応力、ひずみ曲線

表-4 F・Pガスによる被覆材の腐食と機械的性質の変化

	試料No	試験材	腐食領域(μ)	引張強さ(kg/mm ²)	伸び(%)	硬さ(MV.H)
700℃ 1000hr加熱	1 (I ₂ O ₅)	試験片	400	12	3.1	330
		カプセル	750	—	—	223
	2 (Cs ₂ O)	試験片	78	32	29.7	199
		カプセル	12	—	—	222
	3 (Te)	試験片	20	40	33.4	184
		カプセル	150	—	—	215
—	4 (Heガス)	試験片	0	39	34.6	—
		カプセル	0	—	—	—
—	加熱前	試験片	—	42	45.7	157

硬さは平均値である

Ⅲ 討 論

以上述べた試験およびその結果をもとにした討論で次の問題が整理された。

- 1 ヨウ素を例にみるようにきわめて被覆材に対する腐食性が大であるが実際の照射では複雑な化合物で存在し、腐食性を緩和する方向に働くと考えられる。
従って被覆材に対する腐食性を持つ F・P の高温下での化学的挙動の解明が要求される。
- 2 I_2O_5 , Cs_2O は常温、空気中できわめて活性で特に I_2O_5 は 300℃ もしくは光で分解し、また水と反応して $I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3$ となり酸化性の強いヨウ素酸ができる。このため照射試験や炉外試験での解析試験に際し試料の取扱いには十分な考慮が要求される。
- 3 引張試験片は全面からの腐食であり実際と条件が異なるため、こゝでは F・P 元素の被覆材に対する腐食性の比較としてのみ扱った。