

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]

高速増殖炉用ステンレス スチール燃料棒の内面腐食

An evaluation of the fuel-cladding chemical interaction
for the fast breeder reactor fuel pins.

1974年10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

布す

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

高速増殖炉用ステンレススチール
燃料ピンの内面腐食量の評価実施責任者 小泉 益通
報告者 長井修一朗
古屋 広高

要 旨

ステンレススチール被覆管の内面腐食はそれに影響をおよぼす要因（装荷燃料のO/M, 被覆管内面温度, 燃焼度等）が数多く, かつ内面腐食の状態も不均一で, 部分であるため, 現在まで報告された値も測定者によって大きく異っている。本報告はそれらの過去の測定結果を可能な限り収集し, 種々の角度から検討し, モンジュの設計条件において発生すると考えられる被覆管内面腐食量の評価を行なった。

その結果, 安全度をパラメーターとして, 以下の程度の被覆管内面腐食量を考慮すべきであると云う結論が得られた。

内面腐食料	安全度及びコメント
160 μ m以上	大（この領域の腐食はほとんど起らない）
90~160 μ m	中（最高温度の部分でまれに発生）
50~90 μ m	小（最高温度の部分でしばしば発生）
50 μ m以下	危険

又腐食機構についても若干の紹介を行なった。

目 次

1. 序 論	1
2. 照射後解析における被覆管内面腐食量の決定方法	2
3. 被覆管内面腐食	2
4. 両立性に関する照射後解析の検討	5
5. 被覆材, O/M, 燃焼度, その他のパラメーターによる 被覆材による被覆管内面腐食量の変化	31
6. 被覆管内面腐食量の評価	36
——特に Monju の照射条件において——	
7. 被覆管の腐食機構	37
8. 今後の課題	44
9. 引用文献	45

被覆管内面腐食量の評価

1. 序 論

高速増殖炉用被覆管 (stainless steel) は照射中にその内面温度が高いため、核分裂生成物 (Cs, Mo, I, Te, その他), 及び燃料中の酸素との化学反応 — 粒内腐食 (matrix attack), 粒界腐食 (intergranular attack) — により肉厚の減少が起る。Bately⁽³⁾等によると約100本の燃料棒の照射後解析の結果、約1/3の燃料棒において腐食が発生し、又その腐食の状態も非常に不均一であると報告されている。その様な理由で、現在まで報告されている内面腐食量の測定結果は非常にばらつきが多い。さらに被覆管内面での化学反応も、それに関与する化学成分が数多く、かつ軸方向、動径方向に温度勾配があり、又、燃料のスエリングによる応力が被覆管に作用していること等、の理由により、非常に複雑であり、その反応機構に関しても現段階では未知な事が多いため、炉外実験によって被覆管の腐食量を推定するには致っていない。

本報告は以上の事実を考慮して、現在まで報告されている個々の照射後解析によって測定された被覆管内面腐食量を収集整理し、O/M, 燃焼度, 線出力その他被覆管内面腐食に影響をおよぼすと考えられる要因ごとに検討し、現時点において、最も信頼性の高い被覆管内面腐食量の決定を行った。

2. 照射後解析における被覆管内面腐食量の決定方法

照射された燃料ピンを切断し、切断面を研磨し、電解エッチング等の方法で腐食領域を明確にし、顕微鏡観察により、腐食量の決定を行う。

3. 被覆管内面腐食

被覆管内面において観察される腐食の形態として、1) 粒内腐食……図1-a、及び2) 粒界腐食……図1-bの2つがある。前者は一様に肉厚減少が起り、後者は粒界に沿って極部的に腐食が進行する。内面腐食は通常燃焼度の増加とともにU又はPuと結合していた酸素が過剰となり、その酸素が被覆管と反応することによって進行する。単位の燃焼度で過剰となった酸素によって両方の腐食が起る場合、粒界腐食は、粒内腐食と比較して一そう深く被覆管内部へ到達し、そのため、機械的強度におよぼす影響もはるかに深刻である。それ故現在内面腐食として問題になっているのは主として粒界腐食であるが、通常の内面腐食においては両者が共存しているため、内面腐食(肉厚減少)は両者の和として評価されている。

4. 両立性に関する照射後解析の検討

現在まで高速炉及び熱中性子炉において照射された燃料棒の内面腐食量に関する報告がいくつかなされている。本報告では、個々の測定結果について、内面腐食と関係があると考えられるパラメーターとの相関関係を表1-a~1-mにまとめた。また内面腐食量の温度依存性については図2-a~2-mに示す。個々の実験結果を直線又は曲線で示し、それらを一まとめにして図3に示す。

又、内面腐食量の測定値の信頼性を検討するためには、照射パラメーター、燃料及び被覆管に関する物性データ、被覆管内面温度その他の内面腐食におよぼす種々のパラメーターおよび内面腐食の測定方法等に関して、詳細な資料が必要と考えられるが、現在我々には、これらの資料の得られる照射後解析の報告は非常に限られているため、この様な面から各々の報告値の検討は行なえなかった。

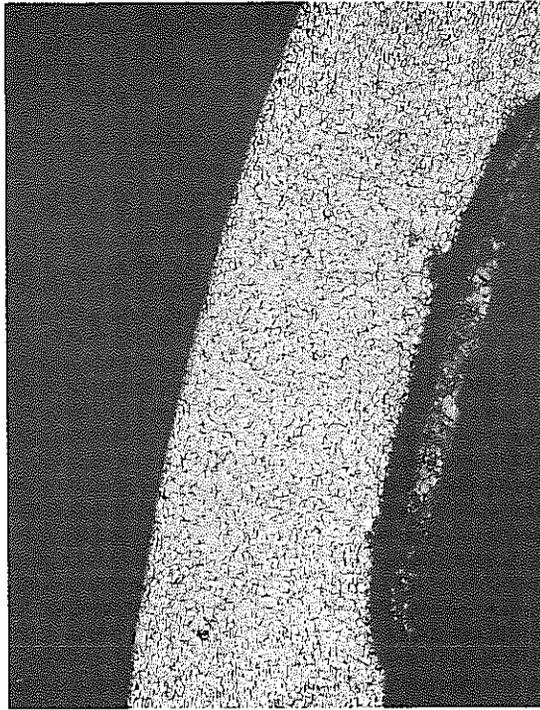


図 1 - a 粒内腐食

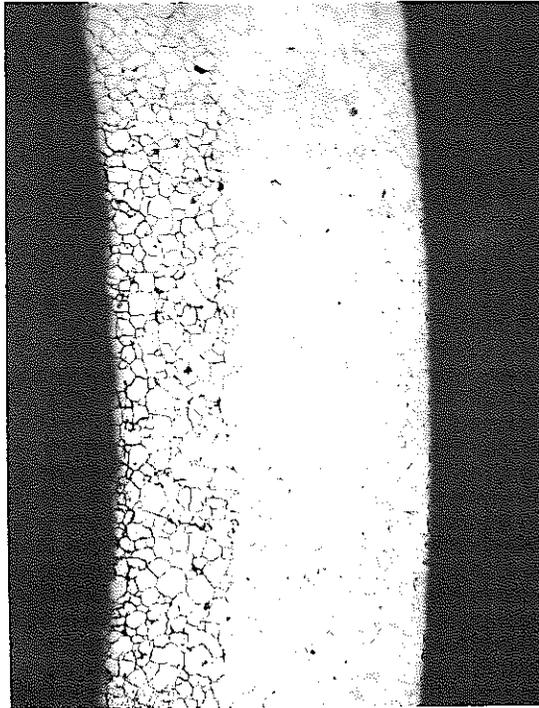


図 1 - b 粒界腐食

図 1. 被覆管の腐食の形態

(プルトニウム燃料部で行なわれた炉外実験の一例)

表 1 - a

報 告 者	W.H. Mc Carthy and C.N. Craig	
燃料, 被覆管 照射パラメーター		内面腐食量との相関
燃 料 Pu/(Pu+U)%	20~25%	なし
被覆管材料	304, 316, 347	なし
燃 料 形 態	不 明	
O / M	1.97~2.00	なし
線 出 力	5.2~24 KW / ft	
燃 焼 度	3~13 at% (3~13) × 10 ⁴ MWd / T	燃焼度とともに直線的に増加
燃 料 密 度	スミアー密度 76~97%	
被覆管内面温度	500~662 ℃	$5.51 \times 10^3 \exp(-12720/RT) \cdot BU (\mu m)$ T: °K, BU: at%
<p>〔備考〕</p> <p>高速中性子で照射された燃料棒の68コの金相写真片を用いて腐食量の決定を行なった。被覆管内面温度と腐食量の間で上記の様なはっきりした相関関係を持った。粒界腐食におよぼす上記以外の因子として被覆管直径があり0.25~0.29インチに増加すると内面腐食量は1桁増加した。</p> <p>図2-aに10 at%(10⁵ MWd / T)の燃焼度における内面腐食量の計算値を示す。ただし、内面腐食量の温度依存性は14 KW / ft以上の線出力に対してである。</p>		
<p>Correlation of cladding chemical attack in mixed oxide fuel rods, ANS Trans. <u>17</u> 193 (1973)</p>		

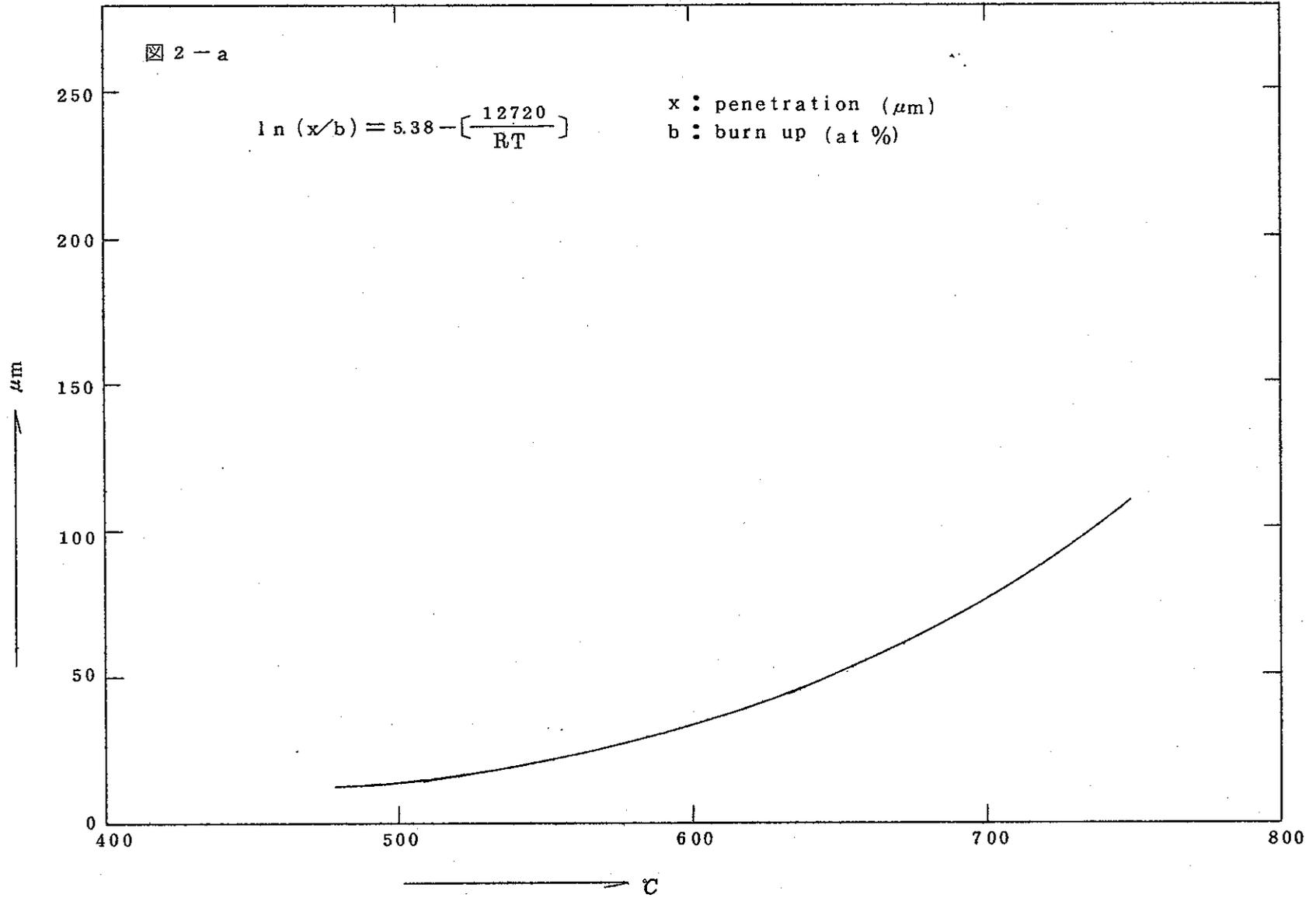


表 1 - b

報 告 者	J.W.Weber and E.D.Jensen	
燃料，被覆管 照射パラメーター		内面腐食量との相関
燃 料 Pu/(Pu+U) %	不 明	
被 覆 管 材 料	304	
燃 料 形 態	不 明	
O/M	1.94, 1.96, 2.00 の 三 種	明確な依存性を示した。
線 出 力	不 明	
燃 焼 度	6,800~133,000 MWd/T	なし
燃 料 密 度	不 明	
被覆管内面温度	470~620℃	520℃に内面腐食量の急変する数居温度がある。
<p>〔備考〕</p> <p>内面腐食のO/M依存性を確認した唯一の論文である。これによると700℃, O/M=2.00, 1.96, 1.94でそれぞれ100μm, 30μm, 12μmの内面腐食が観察された。 図2-bに内面腐食量の測定値を示す。</p>		
<p>Effect of O/M on irradiated mixed oxide stainless steel cladding compatibility, ANS Trans. <u>14</u> 17(1971)</p>		

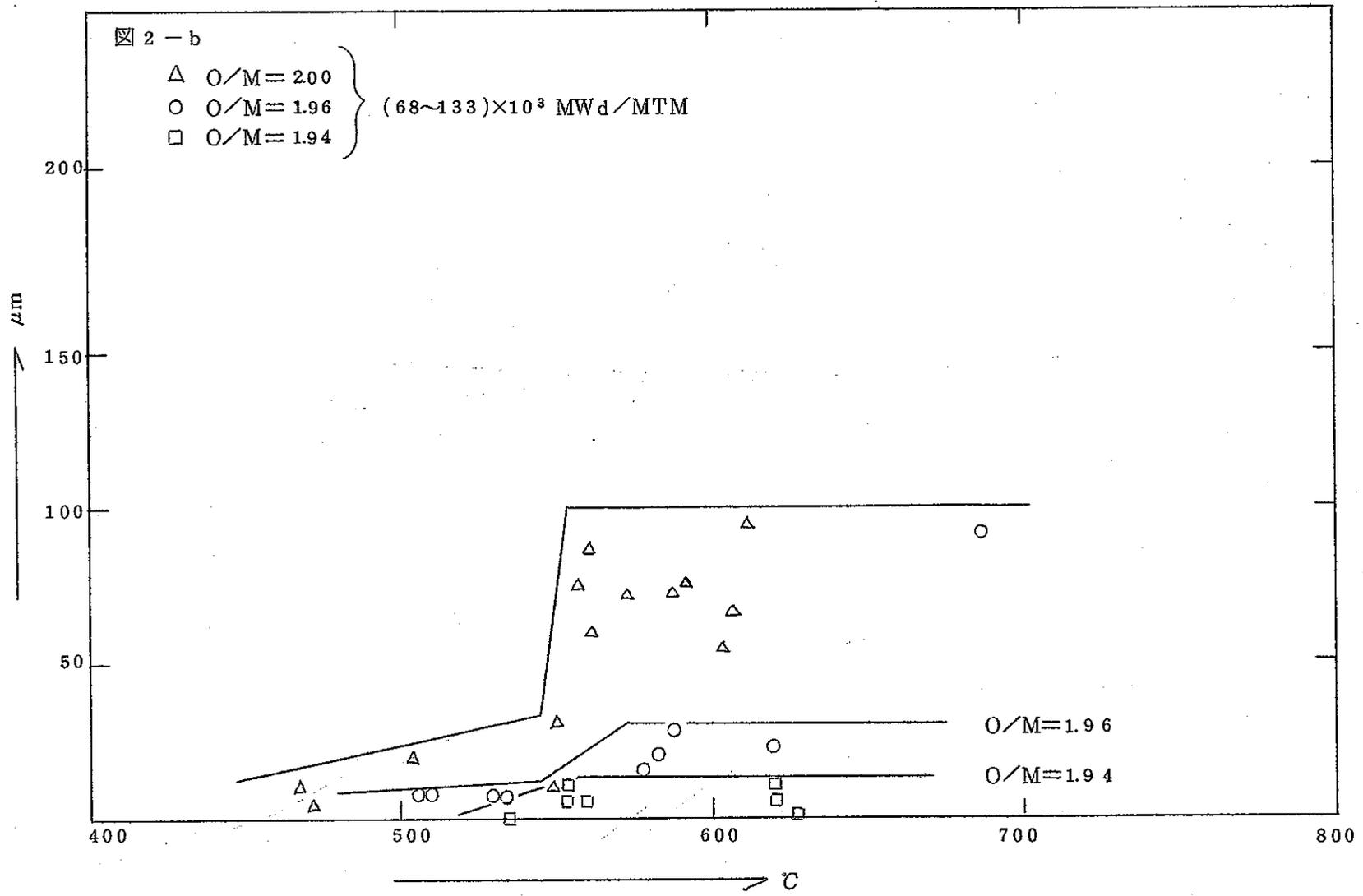


表 1 - c

報 告 者	W. Bately and K. Q. Bagley	
燃料, 被覆管 照射パラメーター		内面腐食量との相関
燃 料 Pu/(Pu+U)%	15~25%	な し
被 覆 管 材 料	316, PE16, FV548	な し (大部分の照射試験は 316 を使用している)
燃 料 形 態	機械混合, 共沈 振動充填, ペレット	機械混合 > 共沈, 振動充填 > ペレットの傾向がある
O/M	1.97~2.03	認められない
線 出 力	7.6~22.2 KW/ft	なし (大部分の照射実験は 10 KW/ft 以下の出力でありかつ 15 及び 22 KW/ft の高出力では大きな内面腐食が認められた)
燃 焼 度	$(0.8 \sim 8.1) \times 10^4$ MWd/T	顕著ではない
燃 料 密 度	不 明	
被覆管内面温度	450~800℃	明確な相関は認められなかった
<p>〔備考〕</p> <p>約100本の燃料棒について照射後解析を行なったが、その1/3で内面腐食が起った。かつ内部表面の腐食はまばらであった。</p> <p>被覆管内面温度が増加するにつれて、広い範囲で内面腐食が認められる様になるが、内面腐食の深さと温度の間では明確な相関は認められない。しかし、内面腐食の度合はPerry等による結果(表1-d)とよく一致した。</p> <p>図2-cに内面腐食量の測定結果を示す。</p>		
<p>Fuel/clad reaction in irradiated oxide fuel pins J. British Nucl. Eng. Soc., 13 49(1974)</p>		

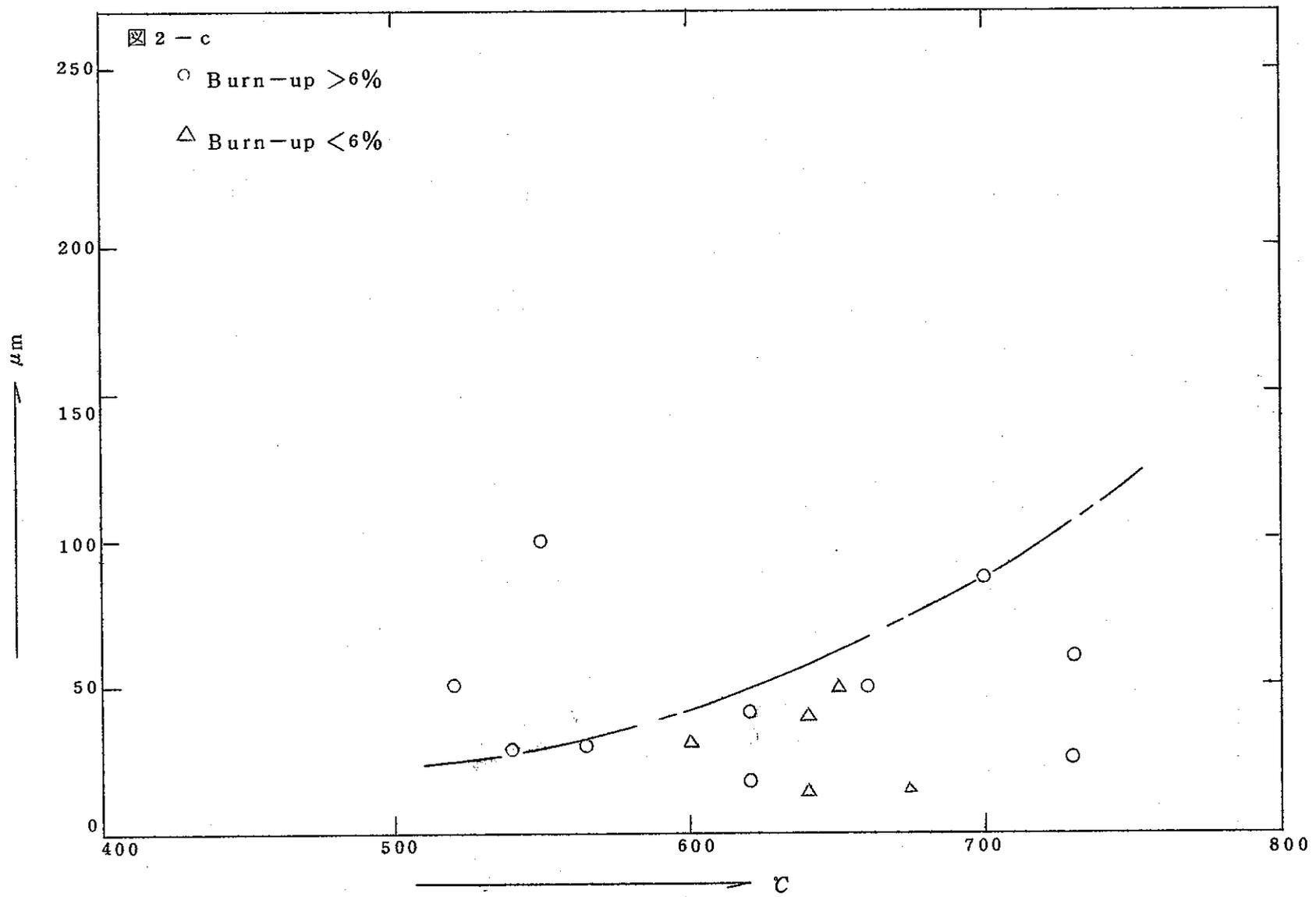


表 1 - d

報 告 者	K.J. Perry, G.E. Melde, W.H. McCarthy and R.N. Duncan	
燃料, 被覆管 照射パラメーター		内面腐食量との相関
燃料 Pu/(Pu+U)%	不 明	
被覆管材料	3 4 7. 3 1 6	な し
燃料形態	機械混合, 共沈	な し
O/M	1.96~2.00	差は認められない
線出力	5~27KW/ft	6~11KW/ft 内面腐食 小 > 11KW/ft " 大
燃 焼 度	35,000~149,000MWd/T	不 明
燃料密度	82~97%	な し
被覆管内面温度	515~815℃	$2.35 \times 10^{-2} - 5.3 \times 10^{-5}T + 2.69 \times 10^{-8} T^2$ (inch) T: °F (注参照)
〔備考〕		
<ul style="list-style-type: none"> ○ 高速及び熱中性子の両者中で照射された 120 本の燃料棒の照射後解析の結果, 約 20 本の燃料棒で内面腐食が認められた。 ○ 2つの隣接したペレットの一方が大きなギャップを持ち, 他方は小さなギャップを持つ様な高い応力の作用している領域で大きな粒界腐食 (125 μm) が観測された。 ○ 通常の燃料棒直径 (0.25 inch) に比較して, 0.29 inch の燃料棒では内面腐食が増加した。 ○ 図 2 - d に内面腐食量の測定結果を示す。 <p>⊕ 図 2 - d にプロットされた点は大部分 11KW/ft 以上の線出力での内面腐食量である。</p>		
Fast reactor fuel element technology, (1971) P-411		

表 1 - e

報 告 者	W.H.McCarthy, J.E.Bennett, G.R.Hull and K.J.Perry	
燃料, 被覆管 照射パラメーター		内面腐食量との相関
燃料 Pu/(Pu+U) %	25 %	
被覆管材料	316, 304L	なし
燃料形態	ペレット及び穴あき ペレット	なし
O/M	1.98~2.00	なし
線出力	14.96~17KW/ft	なし
燃 焼 度	(4.84~5.20)×10 ⁴ MWd/T	なし
燃料密度	84.3~94.9%	
被覆管内面温度	527~610℃	非常に大きな温度依存性を示した
〔備考〕		
<p>本照射実験では非常に大きな内面腐食が高温側のブランケットペレットと接する部分で観測された。又その温度依存性も大であった。この部分は被覆管内面温度が最も高いため内面腐食が発生しやすいのは当然であるが、その他の効果として、O/Mの高い可能性のあるブランケットペレットからの酸素の拡散による燃料のO/Mの増加および燃料とブランケットペレットのエスリングの差によって、被覆管に加わる応力の違いによる応力腐食の2つが考えられる。</p> <p>図2-cに内面腐食の測定結果を示す。</p>		
GEAP-13735(1971), Nucl.Tec., <u>16</u> , 171(1972), ibid., <u>16</u> , 64(1972)		

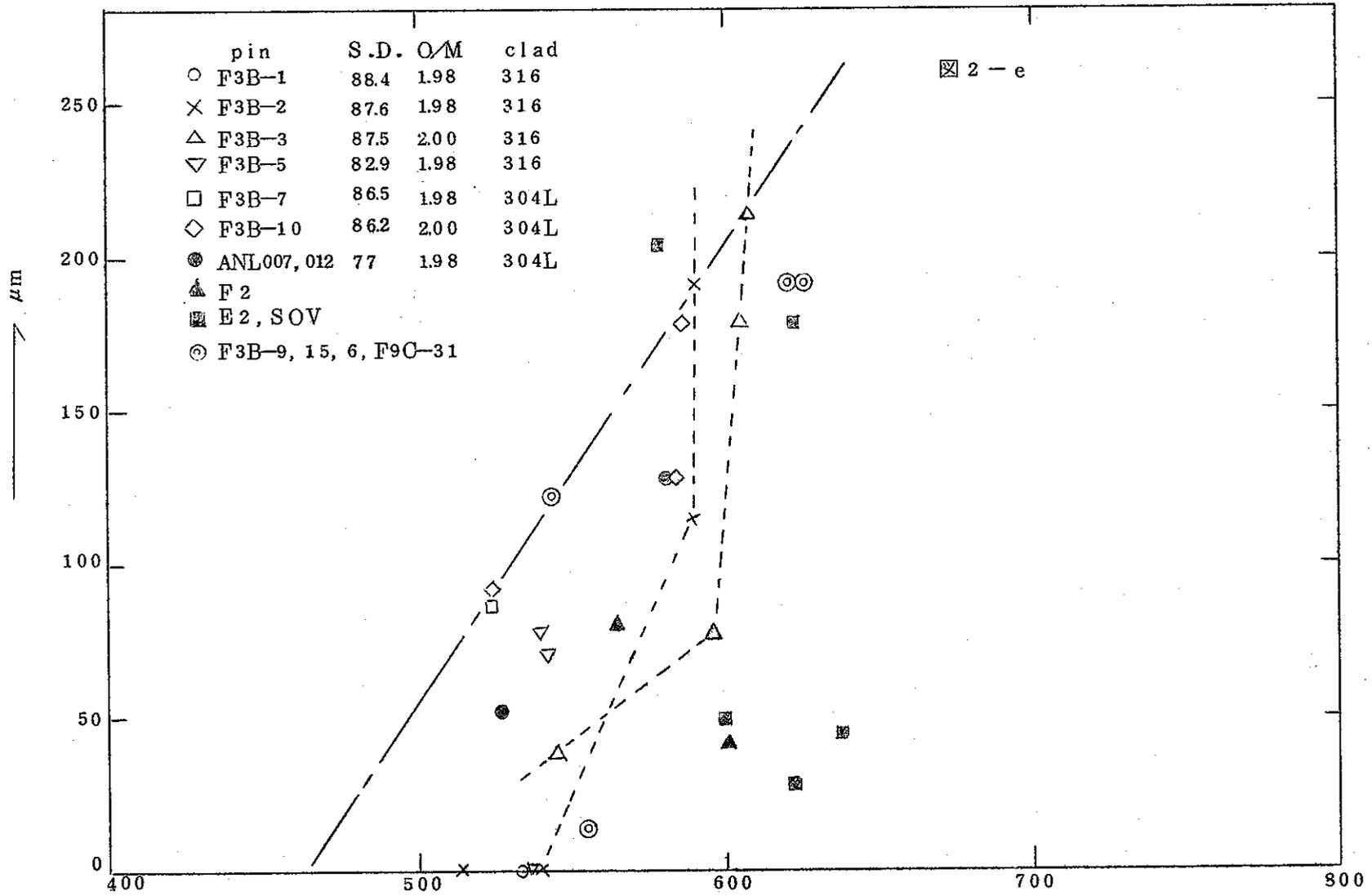


表 1 - f

報 告 者	R. B. Fitts, E. L. Long, Jr., and J. M. Leitnaker	
燃料, 被覆管 照射パラメーター		内面腐食量との相関
燃 料 Pu/(Pu+U) %	12~25%	
被 覆 管 材 料	Hastelloy X, 316, 304	Hastelloy Xは他の材料と比較して 50~100℃高温で使用可能
燃 料 形 態	振動充填, ペレット, 穴あきペレット	不 明
O/M	1.96~2.00	な し
線 出 力	7~49.9 KW/ft	不 明
燃 焼 度	0.4~6.3×10 ⁴ MWd/T	不 明
燃 料 密 度	スミアー密度 76~85%	不 明
被覆管内面温度	460~1000℃	明確な温度依存性は認められない。
<p>〔備考〕</p> <p>ORNLで照射された10本の燃料棒について照射後解析の結果をまとめた報告。 又, Biancheriaによる被覆管内面腐食量に温度依存性の式 (Fitts等への私信 で詳細は不明)</p> $\Delta t = 10^{-4} \cdot BU \cdot (0.0426 + 5.6 \times 10^{-4} (T - 950))$ <p>BU: MWd/MT. T: °F, Δt = mils</p> <p>より BU = 100,000 MWd/T における腐食量を図 2 - f に示す。</p> <p>⊕ F. L. Brown et al, ANS-trans <u>12</u> 107 (1969) にも SOV シリーズの 実験データが2つ記載されているので, それも一緒にプロットした。</p>		
Fast reactor fuel element technology, (1971) P-431		

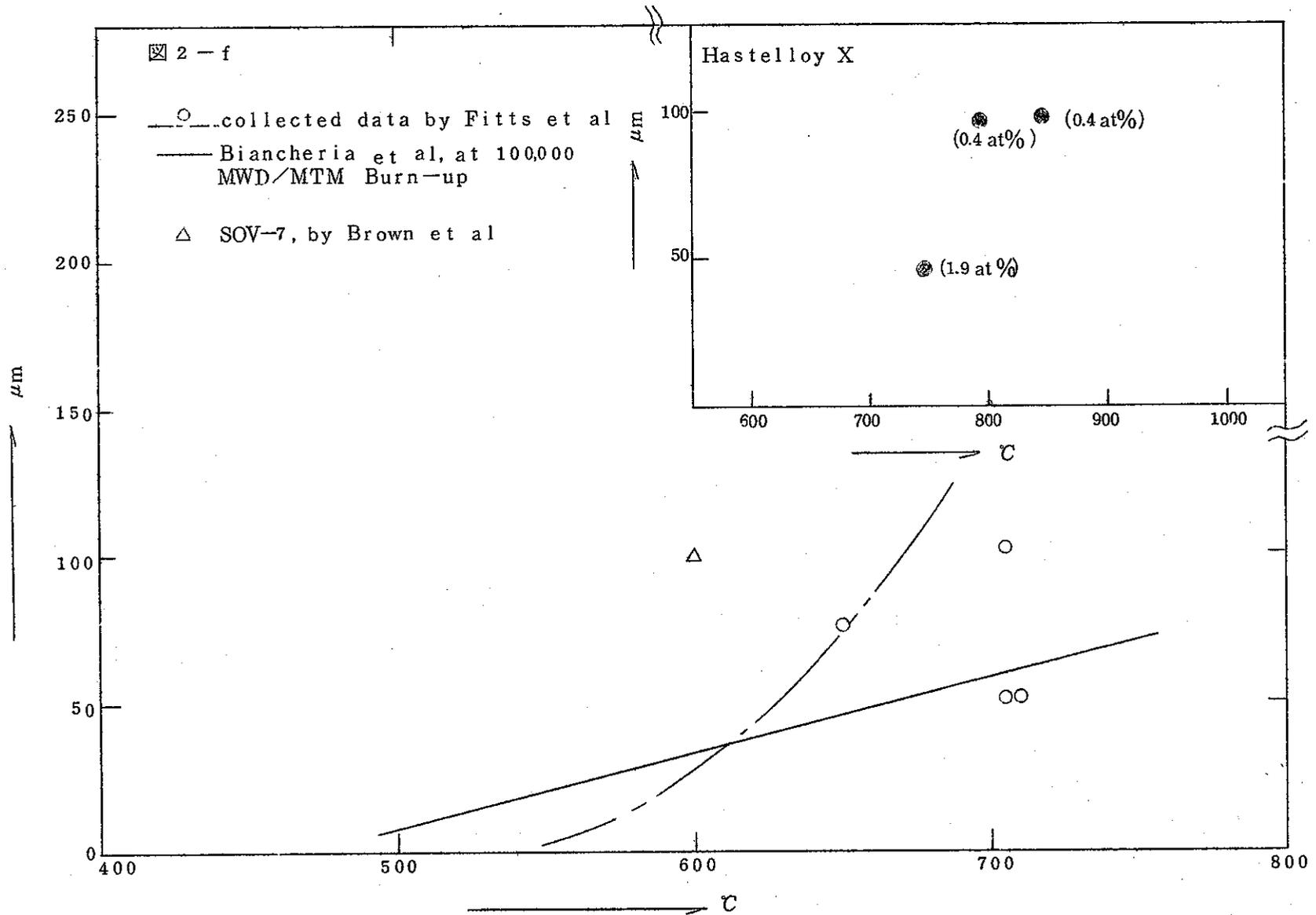


表 1 - g

報 告 者	J . D . B . Lambert, L . A . Neimark, W . F . Murphy and C . E . D . Dickerman	
燃料, 被覆管 照射パラメーター		内面腐食との相関
燃 料 Pu/(Pu+U)%	不 明	
被 覆 管 材 料	304L, 316L, 304H	特に記載されていない 実験データより判断できない
燃 料 形 態	共沈及び機械混合, ペレット及び振動充 填	振動充填燃料で, 大きな内面腐食が認められた。
O/M	1.98~2.00	判断の材料とはならない
線 出 力	11.5~21KW/ft	備考を参照せよ
燃 焼 度	(2.75~9.7)MWd/T 2.75~9.7%	依存性は認められない
燃 料 密 度	(79.0~91.6) T.D	不 明
被覆管内面温度	500~624℃	非常に大きな温度依存性を示した
〔備考〕		
<p>SOVシリーズの照射実験で大きな内面腐食が観測された。</p> <p>このシリーズの実験は他の照射実験と比較すると, 中心熔融実験であるため, 線出力 21KW/ftと高く, かつ振動充填法を用いているためこの様に大きな内面腐食が起っ たと推定される。</p> <p>又Johnson等は装荷時の燃料のO/Mが高かったことに基因すると考えている。⁽¹³⁾</p> <p>図2-gに内面腐食量の測定結果を示す。</p>		
Fast reactor fuel element technology (1971) P-517		

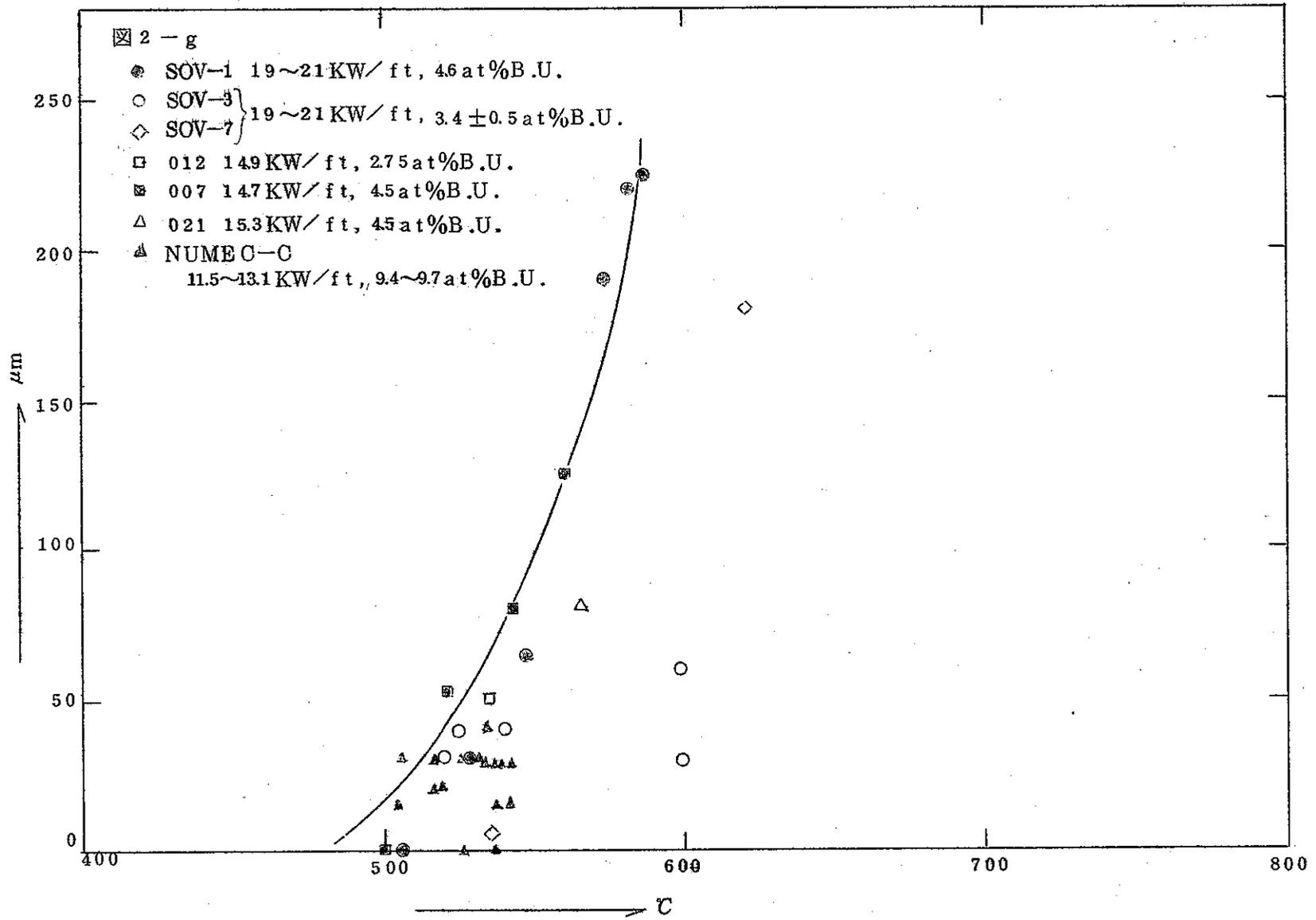


表 1 - h

報 告 者	J.W.Weber, L.A.Pember, R.D.Legett, D.C.Bulligton, E.D.Jensen and D.E.Cristensen	
燃料, 被覆管 照射パラメーター		内面腐食量との相関
燃 料 Pu/(Pu+U) %	25%	
被覆管材料	304	
燃 料 形 態	ペレット及び穴あき ペレット	記載ナシ
O/M	1.93~2.00	記載ナシ
線 出 力	不 明	
燃 焼 度	29,000~87,000 (MWd/MTM)	比例関係
燃 料 密 度	ペレット 93 T.D. 穴あきペレット 95 T.D.	記載ナシ
被覆管内面温度	487~716℃	T: °F, B.U: MWd/MTM $7.175 \times 10^{-11} (T-700) \cdot (B.U) (mi l)$
〔備考〕		
<ul style="list-style-type: none"> ○ O/Mを1.93~2.00に変化させているにもかかわらず、その依存性が認められないのは不思議である。 ○ 図2-hに実験データを100,000MWd/MTの燃焼度に外挿した値を示す。 		
BNWL-1349-2 (1970) P-3.22		

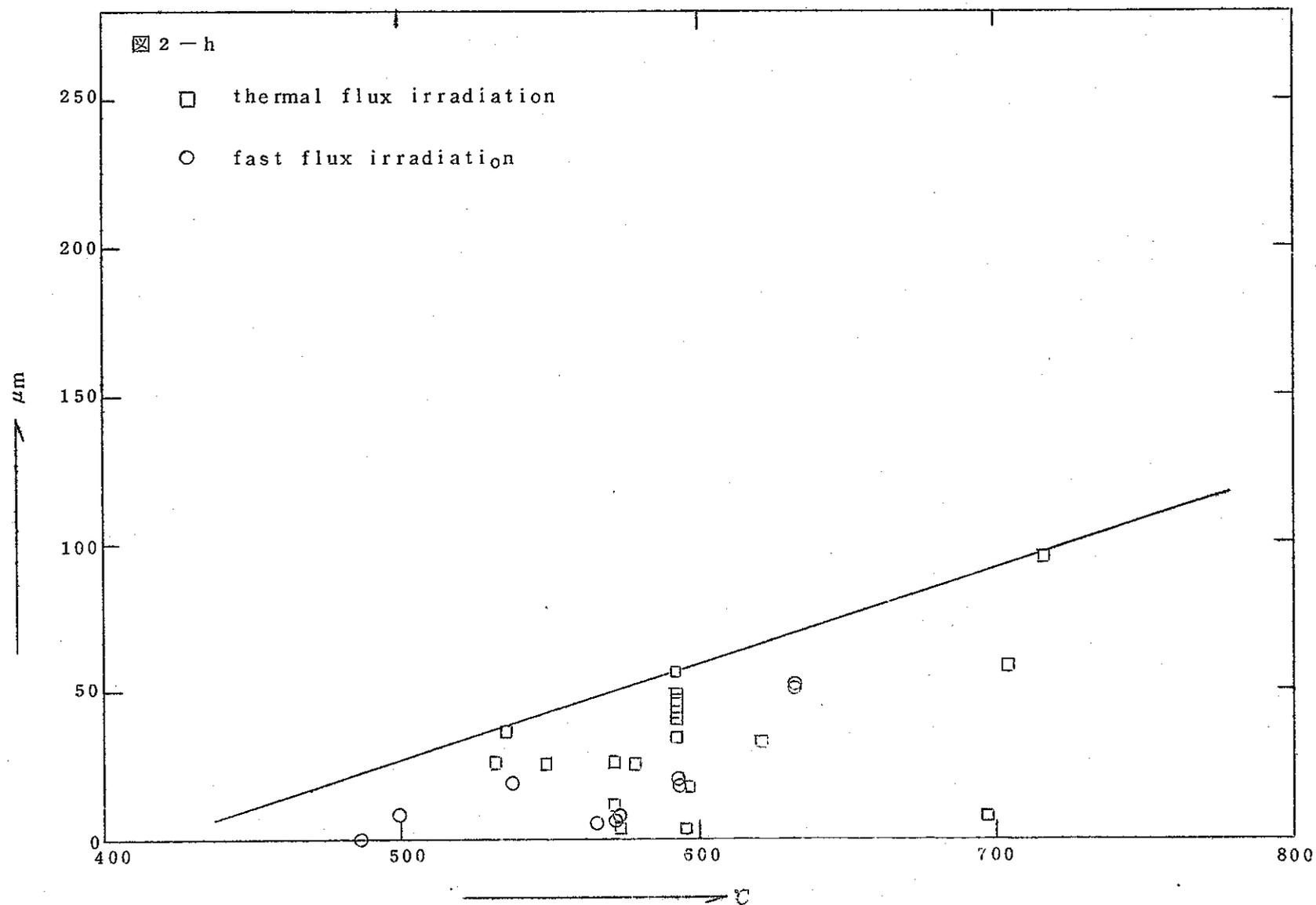


表 1-j

報 告 者	K.J.Perry and W.E.Bailey	
燃料, 被覆管 照射パラメーター		内面腐食量との相関
燃 料 Pu/(Pu+U)%	U ₂₃₅ /U = 40% 25%	
被 覆 管 材 料	347	
燃 料 形 態	ペレット及び粉末	ナシ
O/M	1.999~2.000	
線 出 力	19~22.5KW/ft (average)	
燃 焼 度	148,000MWd/Te	
燃 料 密 度	ペレット 85.2~86.8 粉 末 84.1	
被覆管内面温度	660~760℃	温度の増加とともに増加
<p>〔備考〕</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 粉末及びペレットの差違を比較するために, 両燃料を同一カプセルに入れ照射を行なった。 ○ 中心溶融実験であるため, 高出力(19~22.5KW/ft), 高燃焼度照射実験であるにもかかわらず, Lambert等の実験結果と比較すると, 非常に小さな内面腐食量である。被覆管としてNbを混入して炭素の析出を抑制したSUS347を使用しているためと考えられる。 ○ 図2-iに内面腐食量の測定結果を示す。 		
GEAP-10385(1971)		

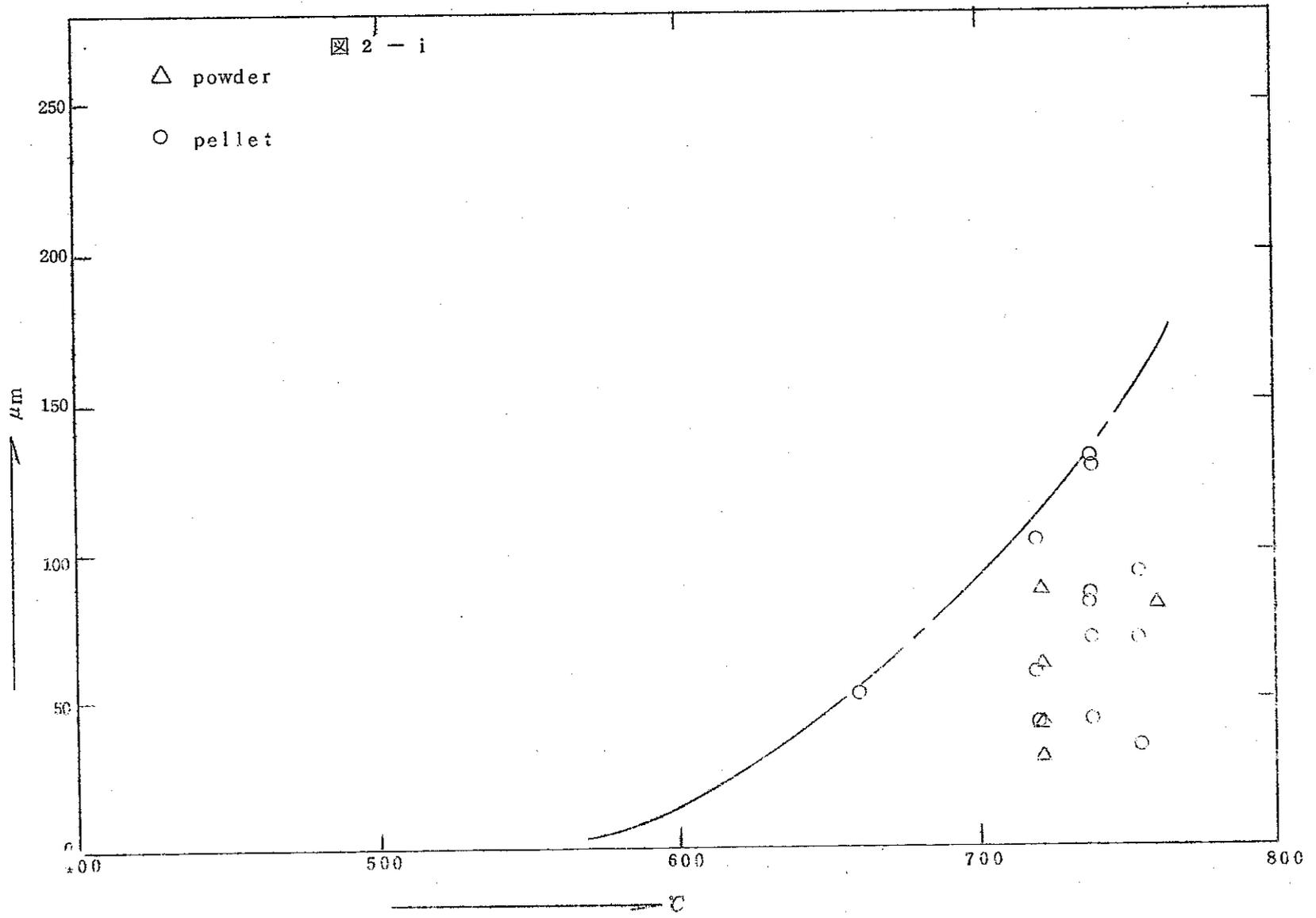


表 1 - j

報 告 者	J.E.Hanson	
燃料, 被覆管 照射パラメーター		内面腐食との相関
燃 料 Pu/(Pu+U)%	不 明	
被 覆 管 材 料	3 1 6 3 4 7	3 4 7 は 3 1 6 に 比 較 し て 内 面 腐 食 が 小 さ い
燃 料 形 態	不 明	
O/M	1.96 2.00	O/M=2.00, 316を使用したpinの腐食量が 大である
線 出 力	不 明	
燃 焼 度	不 明	
燃 料 密 度	不 明	
被覆管内面温度	454~648	
〔備考〕		
<p>被覆管材料とO/Mに関する以外の照射データに関しては不明であるために、詳細な検討は不可能である。</p> <p>図2-jに著者らによって紹介されている内面腐食量の測定値を示す。</p>		
<p>Irradiation test results of FFTF fuel April 27, 1972 A001 72-03(22)</p>		

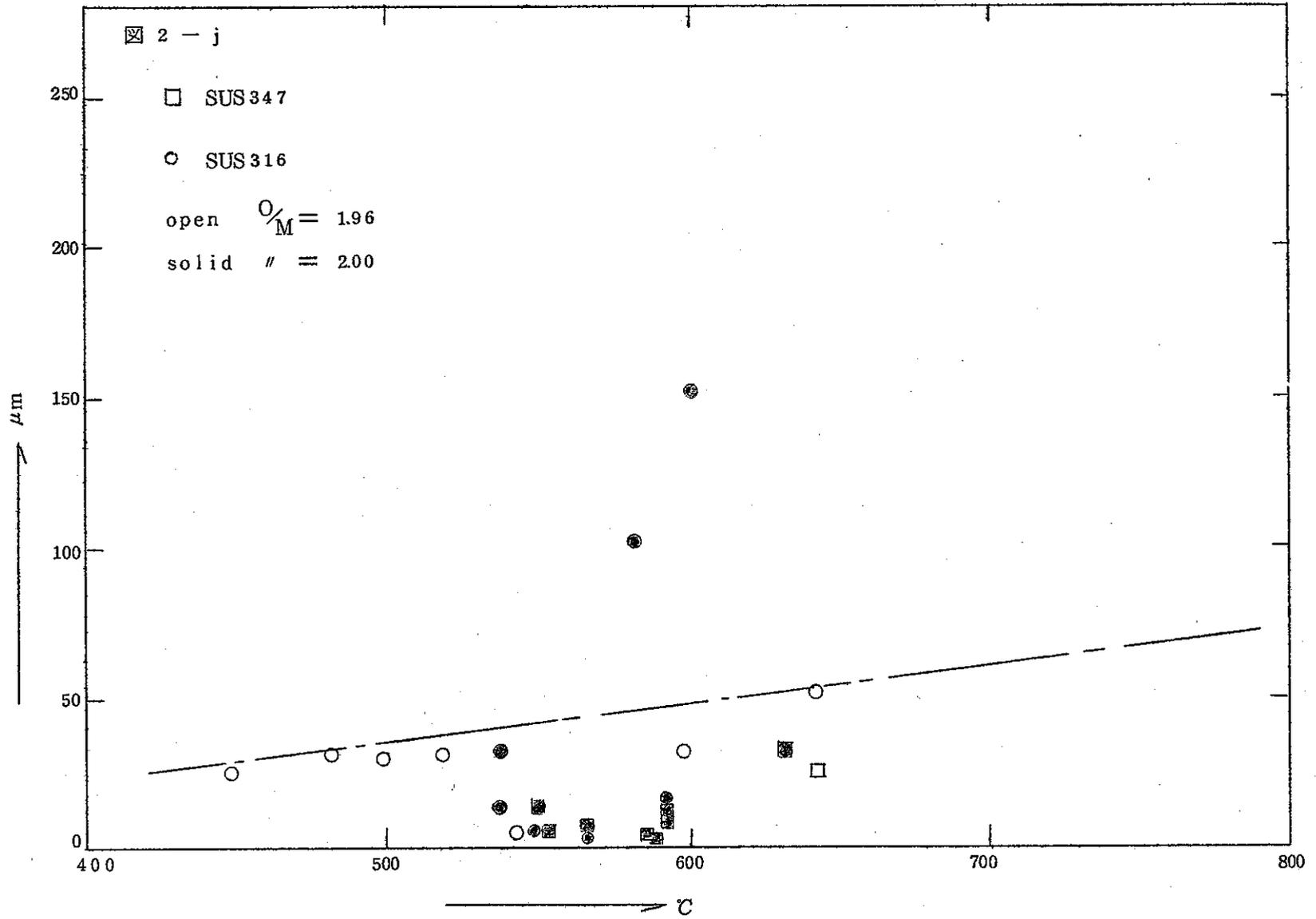


表 1 - k

報 告 者	O. Götzmann and P. Hofmann	
燃料, 被覆管 照射パラメーター		内面腐食との相関
燃 料 Pu/(Pu+U) %	U-235/U=92.7 20.1	
被覆管材料	1.4988 (注参照)	
燃 料 形 態	不 明	
O/M	1.993~1.997	
線 出 力	11.6~15.4 kW/ft	
燃 焼 度	6.3 at%	
燃 料 密 度	89.2	
被覆管内面温度	490~690℃	温度と共に内面腐食量が増加した
〔備考〕		
<p>上記に示したのはDFR-304に関する照射データで他に関しては不明。</p> <p>この結果は現在まで報告されている被覆管内面腐食量の測定結果と良く一致している。</p> <p>⊕ この stainless steel の組成は Cr : 17%, Ni : 13%, Mo : 13%, Nb : 1.0 % V : 0.7% , O : 0.7%, N : 1%, C : 0.08%</p>		
KFK - 1803 , KFK - 1864		

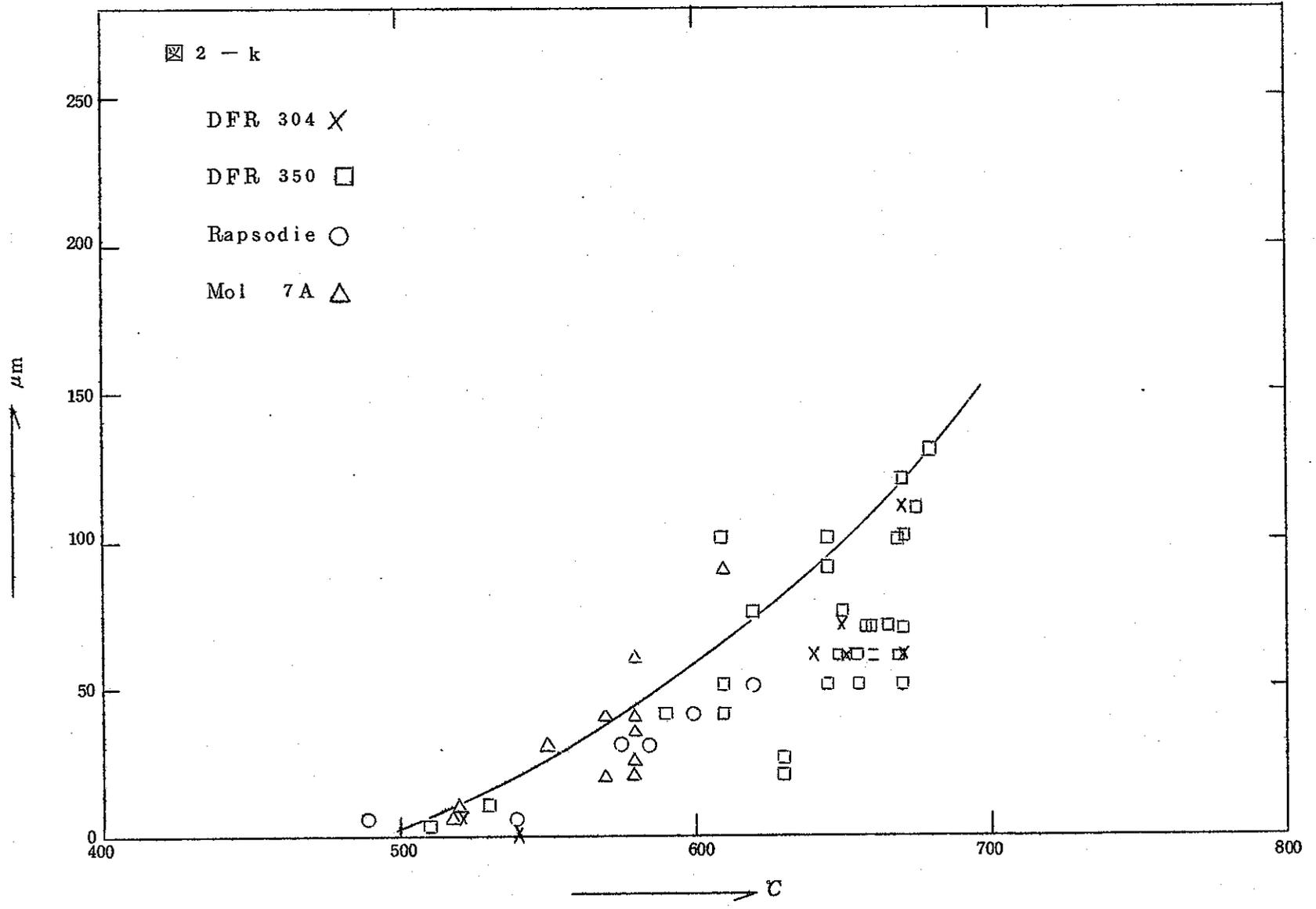


表 1 - 1

報 告 者		
燃料、被覆管 照射パラメーター	内面腐食との相関	
燃 料 Pu/(Pu+U)%	18.01 (332/2) 17.85 (332/3)	
被 覆 管 材 料	SUS 316	
燃 料 形 態	ペレット	
O/M	1.98 (332/2) 2.006 (332/3)	
線 出 力	14.3 kw/ft (332/2) 14.0 kw/ft (332/3)	
燃 焼 度	12000及び 38000MWd/T	2つのB.Uであるため何とも言えない
燃 料 密 度	95.8 (332/2) 93.3~93.6 (332/3)	
被覆管内面温度	630~640℃	
〔備考〕		
<ul style="list-style-type: none"> ○ 測定結果を2-1に示す。 ○ PNCで計画したDFR-332/2, 3の照射後解析の結果である。 ○ 12000MWd/Tにおいては粒界腐食が観測されていない。 これは燃料のO/Mが高いため、照射初期において、内部に発生した温度勾配により、酸素が燃料中心より燃料-被覆管ギャップに移動し、その過剰酸素が粒内腐食のみを発生させたと思われる。 ○ 12000及び38000MWd/Tの燃焼度における内面腐食量の最大値を100000MWd/Tに外挿すると約200μmとなる。 		

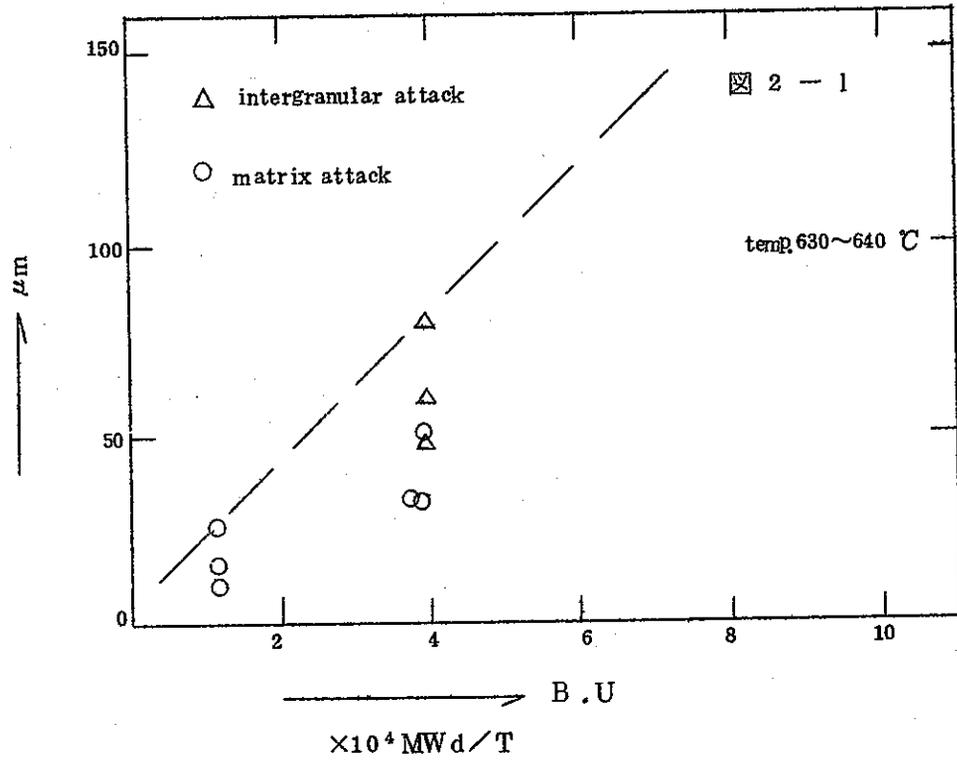
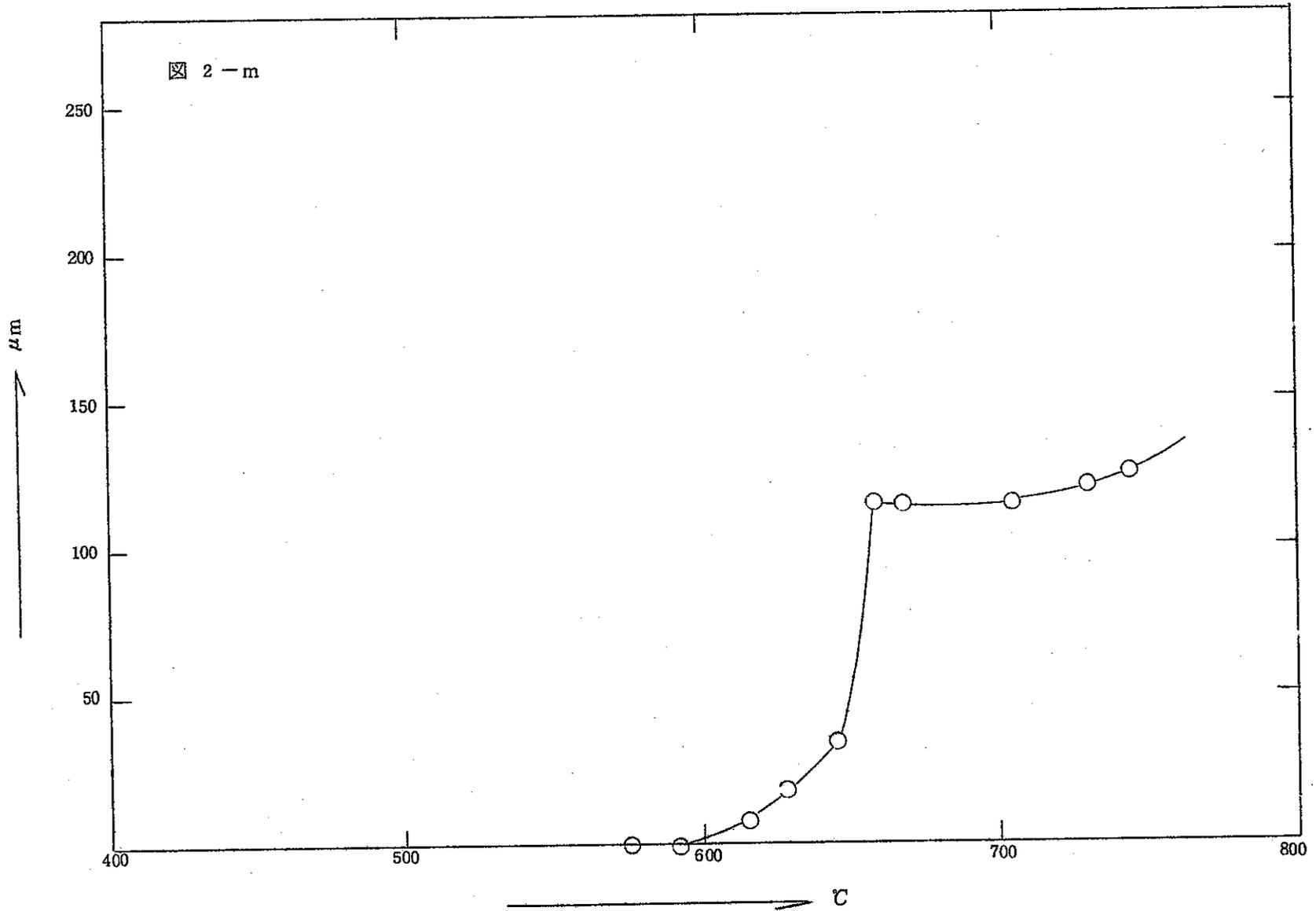
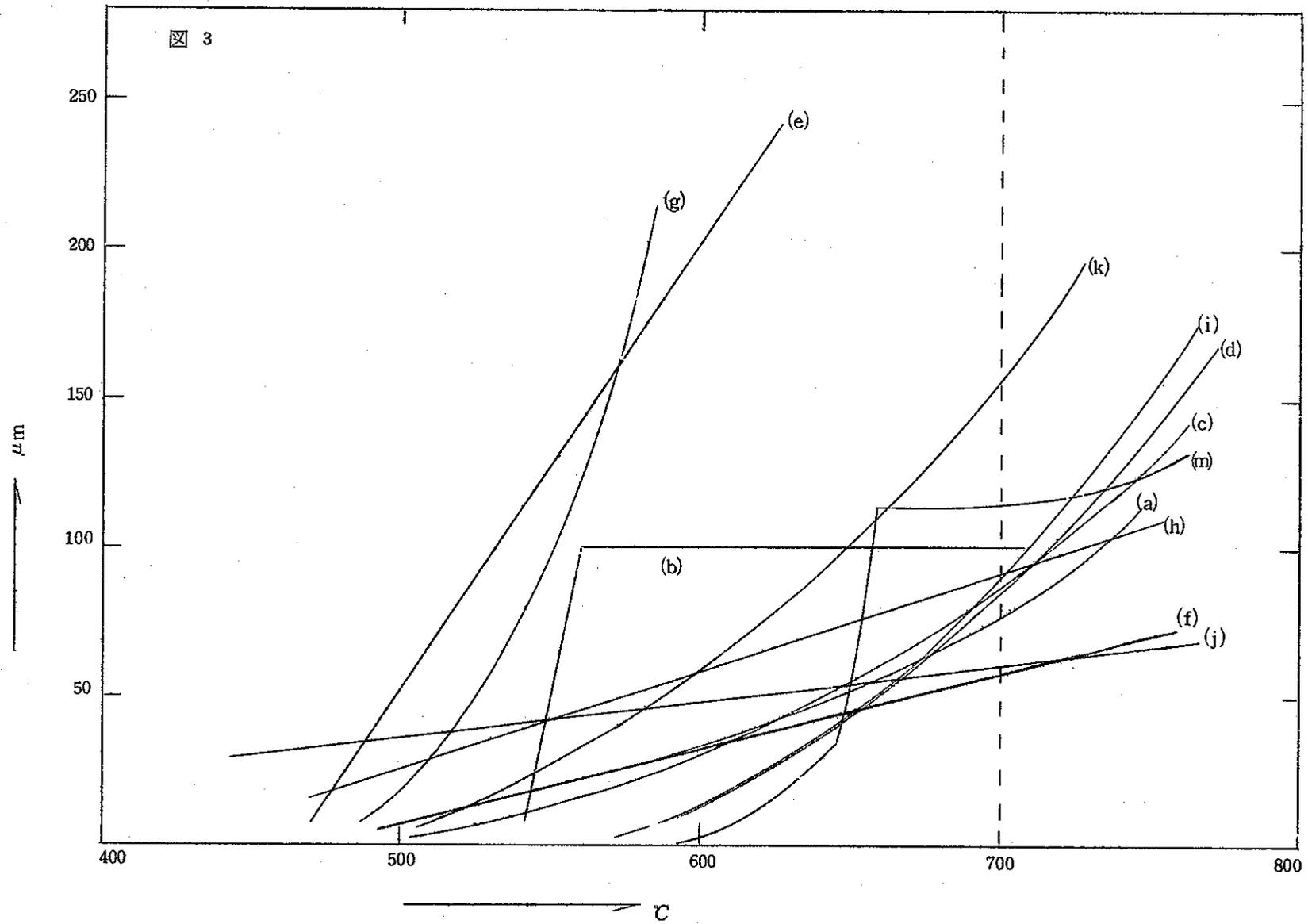


表 1 - m

報 告 者	M.Conte, F.De Keroulas, H.Mikailoff and M.Dieumegard	
燃料, 被覆管 照射パラメーター		内面腐食量との相関
燃 料 Pu/(Pu+U) %	20 % U-235/U:10%	
被 覆 管 材 料	316	
燃 料 形 態		
O/M	1.97	
線 出 力	15.8 KW/ft	
燃 焼 度	126,000 MWd/T	
燃 料 密 度	79.8	
被覆管内面温度	550~750℃	
<p>〔 備 考 〕</p> <p>660℃まで急激な内面腐食量の増加が認められるが、それ以上の温度ではほとんど一定の内面腐食が起っている。この type の内面腐食の曲線は、報告者の研究室における他の実験でも得られている。</p>		
AEC-TR 7489, Fuel and fuel element for fast reactor P-197		





5. 被覆材，O/M，燃焼度，その他のパラメータによる被覆管内面腐食量の変化

4章で整理した実験データを被覆材，O/M，その他のパラメータの内面腐食におよぼす影響に関して検討した。

5-1 被覆材

両立性照射試験に供された被覆材としては，現在まで SUS 316, 304, 347, ハステロイ X, PE16, FV548 などがある。表 2 にそれらの材料成分を示す⁽¹²⁾。

表 2 高速炉用被覆材の材料成分

材 料	C	Mr	Si	Cr	Ni	その他
304	<0.08	<2.0	<1.0	18~20	8~11	
304L	<0.03	<2.0		18~20	8~11	
316	<0.1	<2.0	<1.0	16~18	10~14	Mo 2.0~3.0
316L	<0.03	<2.0		16~18	10~14	Mo 1.75~2.50
347	<0.08	<2.0	<1.0	17~19	9~12	Mb >10×(%C)
ハステロイ	/	/	/	12~15	58~60	Fe 5, W 5, Mo 17~30

本報告で整理された被覆管内面腐食を被覆管材料の面から検討した結果，以下の結論が得られた。

- (1) ハステロイ X が最もすぐれている (表 1-f)
- (2) 316 と 304 では差がない
- (3) 347 は炭素が Cr₂₃C₆ として析出するのを防止するために Nb を微量 (C 量の 1.0 倍) 混入させているために 316 等と比較するとすぐれていると考えられる。又 Hansen の報告 (表 1-j 参照) で，347 は 316 より両立性の面から優れている事及び他の実験で，347 は 316 より悪いと云う報告がなされていないことより，347 は 304, 316 と比較すると，より小さな内面腐食が期待される。

5-2 燃料組成 Pu / (Pu + U)

Pu と U の核分裂生成物を比較すると，Pu は酸素との結合力が強い Zr, アルカリ土類金属，希土類金属の生成量が少ないため，燃料中の Pu 量が増加すると，燃料の酸素ポテンシャルの増加が U²³⁵ のみが分裂する場合に比較して大きい。そのため燃焼度が高くな

ると、Pu 濃度の大きい燃料は、小さい燃料と比べて、より大きな内面腐食が観測されると思われるが、⁽¹³⁾本報告で引用した照射後解析の結果ではその様な事実は報告されていない。この理由としては、実験誤差が大きいため Pu 濃度による差は検知できなかったと考えられる。

5-3 燃料形態

現在使用されている燃料は主として U、Pu の混合法からみると、機械混合法及び共沈法があり、燃料の形状からみると、ペレット、穴あきペレット及び振動充填法の三種がある。過去の照射後解析報告を比較検討した結果、共沈燃料と機械混合の燃料では、その差はほとんど認められない。又燃料の形状に関しては振動充填燃料は他の形状の燃料と比較すると、いくぶん内面腐食量の増大する傾向を持っている。その原因としては充填の際被覆管内面に傷がつきよく、その部分が選択的に腐食を受けることに基因すると考えられる。

5-4 O/M

被覆管の肉厚減少は現在のところ —— 後の章で述べるが —— 主として核分裂により過剰となった U 及び Pu と結合していた酸素が被覆管を酸化するために起ると考えられている。^{(13),(14)} それ故装荷時の燃料の O/M は被覆管内面腐食を評価する上で最も重要な要因であるために、O/M を変化させた燃料を用いての照射実験が数多く行なわれている。現在までのところ明確な O/M 依存性を証明しれ照射実験結果は Weber et al ⁽²⁾ による結果のみで、いくぶんその傾向が認められるのが、Hanson ⁽¹⁰⁾ により紹介されている結果である。他の照射実験において、燃料の O/M を 1.96 ~ 2.00 程度の範囲で変化させているにもかかわらずその依存性を確証しえなかったのは、先に序論で述べた様に被覆管の内面腐食の現象は非常にばらつきがあること、及び燃料の O/M 以外の照射パラメーター（たとえば被覆管材料）も同時に変化させているなどに基因すると考えられる。

以上の事から現段階では O/M を減少させることによって被覆管内面腐食量の減少が起ることは事実であるが、それが Weber et al ⁽²⁾ によって報告されている程度の大きな減少を示すか否か、今後の照射実験の結果を待たねばならないであろう。

5-5 線出力

線出力の増加は単位時間あたりの燃料中の F.P. の生成量の増加を意味するため内面腐食量の増加の一つの要因と考えられる。

過去の実験データを線出力に関して整理すると

(b), (f), (h), (j), (k)の照射実験ではその線出力は不明

(a) : 14 kw/ft 以上での内面腐食でそれ以下に関しては不明

(c) : 大部分の照射実験は 10 kw/ft 以下で内面腐食が認められ, かつ 15 及び 22 kw/ft の高出力で大きな内面腐食が認められた。

(d) : fig 2-d に示された点はほとんど 11 kw/ft 以上の出力での内面腐食量で, それ以下では非常に小さな腐食である。

(e) : 14.96~17.00 kw/ft の高出力である。

(g) : sov series は 19~21 kw/ft (B.U 3.4~4.6 at%)

Numec-C series 11.5~13.1 kw/ft (B.U 9.4~9.7 at%)

他は 14.7~15.3 kw/ft (B.U 2.75~4.5 at %)

を比較すると Numec-C series は燃焼度が他の 2 倍以上であることも考慮すると内面腐食量は線出力の増加とともに増加の傾向がある様に思われる。

(i) : 19~22.5 kw/ft の高出力実験である。

低出力から高出力の領域にわたって被覆管内面腐食の観察を行なった実験は(a), (c), (d), (g)でこれらの結果を検討すると内面腐食量は線出力の増加とともに増加の傾向を持っている。

5-6 密度

密度の異った燃料では, その熱伝導度の差より燃料内の温度分布を変化させ, 生成した核分裂生成物の燃料内の分布に影響をおよぼす。又, その気孔率の差から, 蒸発性分裂生成物 (Cs, I, Te, Mo-oxide 等) の被覆管と燃料の gap への移動速度を変化させる等の理由から被覆管内面腐食にも少なからず影響を与えると考えられる。しかしながら, 現在まで報告されている限りでは, 被覆管内面腐食におよぼす密度の影響は確かめられていない。

5-7 燃 燃 度

燃焼度の増加は燃料内および燃料-被覆管ギャップへの分裂生成物の蓄積, および分裂生成物と被覆管の接触時間の増加を意味するため当然被覆管内面腐食量の増加が起ると考えられる。しかし, その増加の過程が直線的か, 指数関数的か又は飽和する傾向があるのかは明らかではない。又理論的にも燃料-分裂生成物間の複雑な酸化還元反応, 大きな動径方向の温度勾配, 分裂生成物の移動その他数多くの要因が関与するため, 予測が不可能である。そのため, Mc Carthy⁽¹⁾ (表 1-a 参照) 及び Weber⁽⁸⁾ (表 1-h 参照) 等は

内面腐食量は直線的に増加すると仮定して評価を行っている。又AGFにおけるDFR-332/2, 3での測定結果においても(表1-1参照), 測定点が少なくかつ燃焼度が小さいため, 明確な結論を出すわけにはいかないが, ほぼ直線的に腐食量が増加する傾向を持っている。

5-8 被覆管内面温度

現在まで実施された両立性のための照射後試験の結果, 被覆管内面腐食はその内面温度の増加とともに, 直線的又は指数関数的に増加すると報告されている。その結果をまとめたものを図-3に示す。(l)は燃焼度100,000 MWd/Tまで外挿した値を用いた。その結果曲線(g), (e), (l)は他の実験データと大きく食い違っている。(g), (e), (l)以外の実験データは最大を(k), 最小を(f)又は(i)で表わされる一つの領域を形ち作っている。(g), (e)が他の実験データと大きく異った原因としては以下の様な理由が考えられる。McCarthy et alの実験データでは(表1-e, 図2-e参照)F3B-3のピンの内面腐食量が温度とともに非常に大きく変化している。このピンの最大の腐食(608℃で212 μ m)は高温側のブランケットペレットの極く近くで認められたもので, それと破線で連らなる測定点は同一のピンの異った温度の部分での内面腐食である。この測定結果より, 内面腐食はブランケットペレットの極く近くで大きな内面腐食が起りその部分を少しはずれると, 他の報告者の結果と比較すると, 極端に腐食量の減少が起っている。これはブランケット燃料のO/Mが2.00よりかなり高かったことに基因すると考えられる。その様な場合, ブランケットペレットから燃料への酸素の拡散が起り, 燃料のO/Mの増加がブランケットペレット近傍で起り, その部分の内面腐食の増加が起る。又, Hanson⁽¹⁰⁾により指摘されているごとく, 被覆管の炭素量が400~1200ppmと高いことにもその一因があると思われる。又Lambert et alの報告値(表1-g, 図2-g参照)で, SOV-series実験結果での大きな内面腐食は線出力がきわめて大であること, 振動充填燃料を使用していること, およびHanson⁽¹⁰⁾によって指摘されている様にO/Mが高いことに起因すると考えられる。(l)に関しては表1-1の備考に書いたごとく, 燃料のO/Mが高かったのではないかと想像される。

以上の議論より, 最大(k), 最小(f)又は(j)で示される領域が被覆管内面腐食量の最大値のとりうる領域と考えられる。

5-9 加工度の内面腐食に与える影響

高速炉の様に被覆管温度が高い場合冷間加工によるステンレス鋼中の内部歪は速やか

に除去されてしまうため、加工度の内面腐食におよぼす影響はまったく無視しうるか、又はあっても非常に小さいと考えられる。この様な理由で現在までの照射実験において、内面腐食におよぼす加工度の影響に関しては報告されていない。

5-10 その他の依存性

表(1-a), (1-d)で指摘されている様に、燃料ピンの半径の増加とともに内面腐食量が増加の傾向を持った。これは被覆管-燃料のギャップに蓄積される分裂生成物の量が、燃料半径の増加とともに増加することに起因すると考えられる。

6. 被覆管内面腐食量の評価

—— 特に Monju の照射条件において ——

被覆管内面腐食量に影響をおよぼす最も重要な要因は先の章で議論したごとく、燃料のO/M、燃焼度、線出力および被覆管内面温度である。しかしその腐食は先に述べたごとく、内面腐食は照射されたピンの約 $\frac{1}{3}$ で不均一に発生し、かつ、現在まで報告された照射後解析の結果では、内面腐食量は被覆管内面温度及びO/Mと明確な相関関係が認められているが、燃焼度及び線出力との間にはいまだ定量的な関係は確立されていない。それ故、任意の被覆管内面温度、O/M、燃焼度および線出力における内面腐食量を予言するのは現段階では不可能で、本報告ではMonjuの設計条件の下で発生する可能性のある最大腐食量の評価にとどめる。

Monjuの設計条件は

被覆管材料	→	SUS 316
被覆管内面温度	→	最高 700℃
燃 焼 度	→	100,000MWd/T
O/M	→	1.96~2.00
線 出 力	→	{ 定格 11.94 kw/ft 過出力 13.9 kw/ft

であるから、700℃における腐食量の最大値は50~160 μ mと予想される。また700℃で90 μ m程度の腐食量を示す実験結果が最も多く報告されていることから、安全度をパラメーターとして、内面腐食量を(i)160 μ m以上、(ii)90~160 μ m、(iii)50~90 μ m、(iv)50 μ m以下の4つの領域に分割した。表3に内面腐食量の見積り値とそれによる安全度及びコメントを示す。

表3 Monju設計条件における内面腐食量評価値

内面腐食 見積り量	安全度	コメ ン ト
160 μ m以上	大	この領域の腐食はほとんど発生しない
90~160 μ m	中	700℃(Monjuの最高温度)の部分でまれに発生
50~90 μ m	小	700℃(Monjuの最高温度)の近傍でしばしば発生
50 μ m以下	危 険	600℃付近でもしばしば発生

7. 被覆管の腐食機構

酸化物燃料の性質を決定する最も重要な因子の一つは、温度、酸素濃度 (O/M) 及び Pu 濃度 ($Pu/(Pu+U)$) の関数としてあらわされた酸素ポテンシアル ($\Delta\bar{G}_{O_2} = RT \ln P_{O_2}$, ここで R : 気体定数, T : 絶対温度 $^{\circ}K$, \ln : 自然対数, P_{O_2} : 酸素分圧 atm, $\Delta\bar{G}_{O_2}$: 酸素ポテンシアル) である。図 4 に $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2 \pm x}$ 系の酸素ポテンシアルを示す。⁽¹⁴⁾ $O/M=2.00$ の点において大きな酸素ポテンシアルの変化が起り、その化学反応性に大きな差があらわれる。たとえばステンレススチールと平衡にある酸素分圧は $1000^{\circ}K$ で約 -130 kcal で、同一温度の $O/M=1.998$ の燃料のそれと同程度であるため、 $O/M=1.998$ 以上になるとステンレススチールの酸化が起り、以下では起らない。

又照射中の燃料は動径方向に非常に大きな温度勾配があるため熱拡散が起り (酸素の移動媒体として燃料中の不純物である H_2O 又は CO_2 が利用される) 酸素の濃度勾配——高温側 低 O/M , 低温側 高 O/M ——が形成される。⁽¹⁵⁾ そのため $O/M=1.96$ の燃料を使用したとしても燃料表面では $O/M=2.00$ となり、被覆管の腐食が起る。しかしその腐食量は装荷時の O/M が小さくなると小さくなる。次いで燃焼度の増加とともに、 U, Pu が分裂して種々の分裂生成物 (F.P.) が生ずる。表 4 に生成する F.P. 及びその割合を示す。⁽¹³⁾ これらの F.P. の平均の原子価は 3.1 で、 U, Pu の 4 価より小であるため、燃焼度の増加につれて、酸素ポテンシアルの増加が起る。Johnson 等により計算された酸素ポテンシアルの燃焼度依存性を図 5 に示す。⁽¹³⁾

F.P. の中で Br, I, Cs, Te, Rb, Mo - oxide 等は蒸気圧が大であるために、燃料内より被覆管と燃料のギャップへ移動する。これらの元素のあるものは酸化物 (MoO_3, Cs_2O), あるものは単体 (Cs, Sb, Te, I, Br), 又あるものはハロゲン化物 ($CsI, CsBr, RbI, RbBr$) として燃料被覆管のギャップに凝縮し、被覆管と複雑な化学反応を起す。これが内面腐食である。

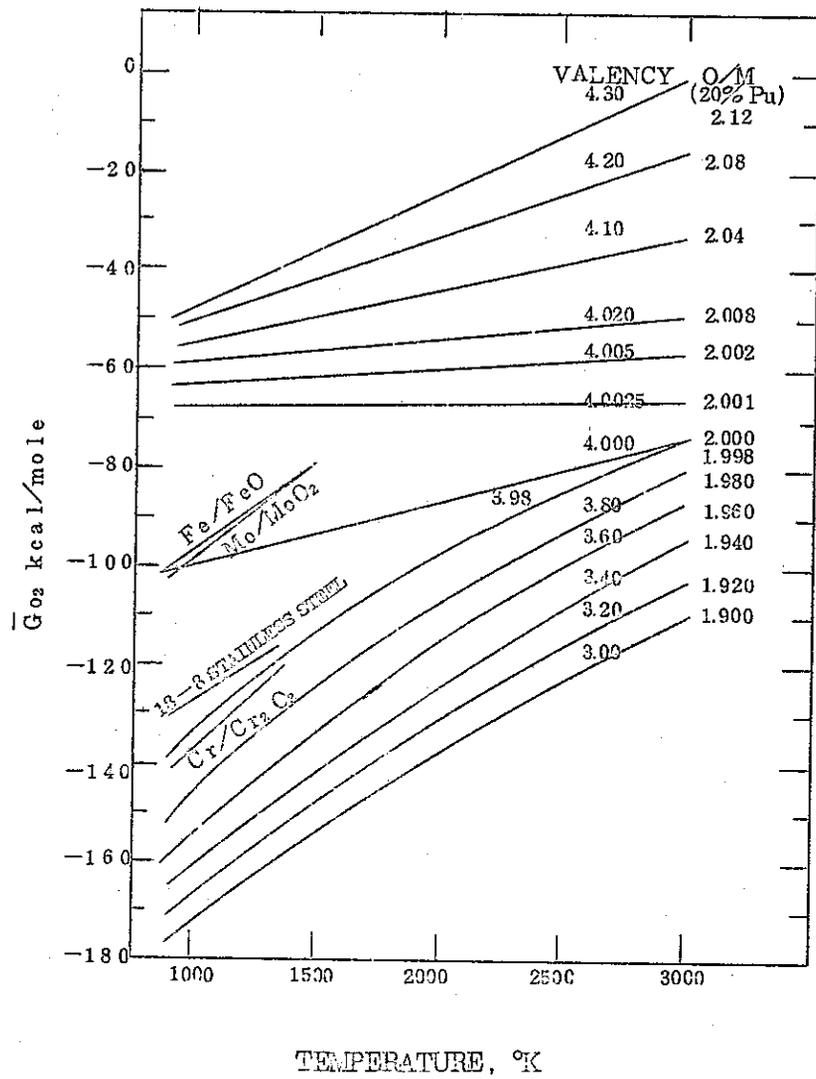


図4 $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2 \pm x}$ 系の酸素ポテンシャル (14)

(In Pile 365 days, Out of Pile 180 days)

Element	U ²³⁵	Pu ²³⁹
	Fission yicld, %	Fission yicld, %
Se	0.6	0.4
Br	0.4	0.3
Kr	3.7	1.9
Rb	3.9	1.8
Sr	9.1	3.7
Y	5.7	1.8
Zr	30.8	19.1
Nb	0.0	0.
Mo	27.0	22.9
Tc	5.8	6.0
Ru	11.8	23.1
Rh	3.3	7.
Rd	1.5	14.8
Ag	0.03	2
Cd	0.2	1
In	0.02	0.1
Sn	0.1	0.3
Sb	0.1	0.2
Te	1.0	1.0
I	2.0	1.5
Xe	20.6	23.7
Cs	19.4	21.0
Ba	6.6	5.0
La	6.1	5.3
Ce	12.7	11.9
Pr	6.0	5.3
Nd	18.7	15.0
Pm	2.4	2.1
Sm	1.1	3.2
Eu	0.2	0.8
Gd	0.8	0.4

表 4 U²³⁵, Pu²³⁹ の分裂生成物 (13)

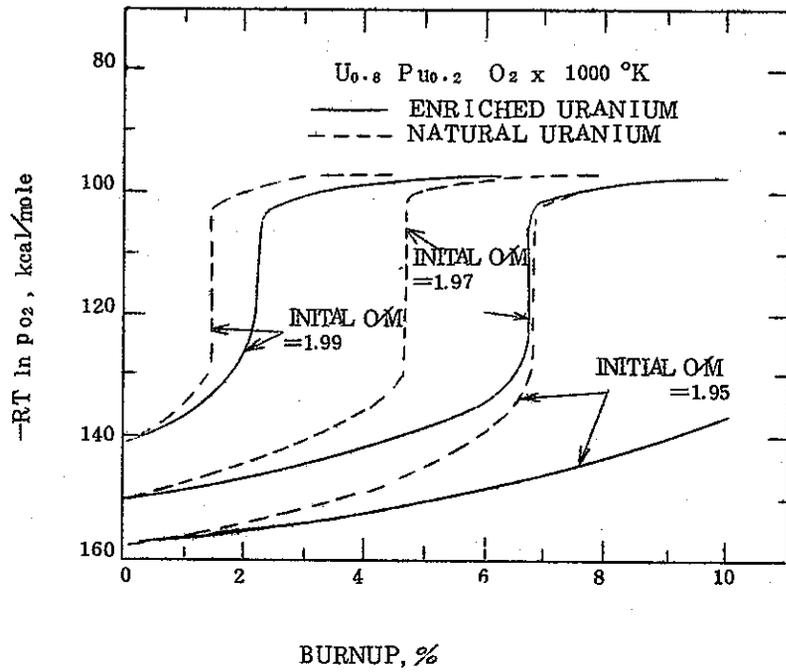
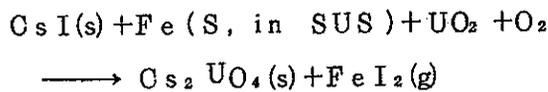


図5 燃焼度による酸素ポテンシャルの変化⁽¹³⁾

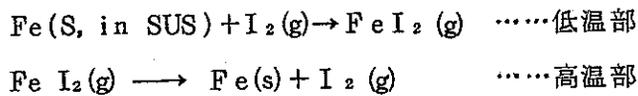
X線マイクロアナライザー分析の結果、被覆管の粒界腐食を受けた領域では主として、Cs, Mo, O, I, Teが見つかり⁽¹⁶⁾ (図6参照) ステンレス鋼成分の損失が認められている。⁽⁶⁾ (図7参照) これらの事実を基に、いくつかの被覆管腐食のモデルが提唱されている。

(i) 気相輸送

Fitts等によって⁽⁶⁾



のような化学反応を考えると、 $O/M=2.002$ の酸素ポテンシャルを考えると、 $P_{\text{FeI}_2} = 3 \times 10^{-6}$ atmとなり、ステンレス鋼の成分の輸送が起る。しかし、Van Arbelde Boer機構すなわち



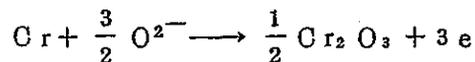
のような機構は、 I_2 の分圧がCsIの生成によりいちじるしく低くなっているため不可であろう。

(ii) 液相輸送

液相として何を考えるかによって、現在考えられている機構は次の様なものがある。

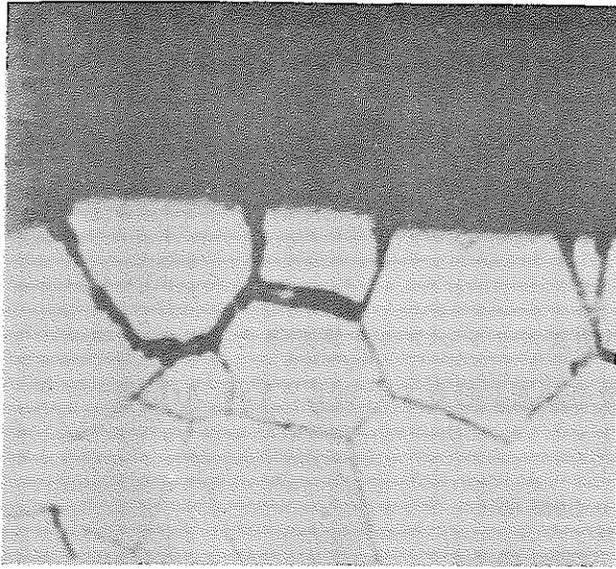
- (a) 液体 Cs⁽¹⁷⁾
- (b) $\text{Cs}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ 系融体^{(13), (14)}

Csは酸素の溶解度が大きく、融点が28.5℃と低いし、又 $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - 5\%$ MoO_3 融体もその融点が45.8℃と低いため、両者とも燃料-被覆管のギャップに存在しうる。これらの融体中の O^{2-} イオンはステンレス鋼の成分、たとえばCrと

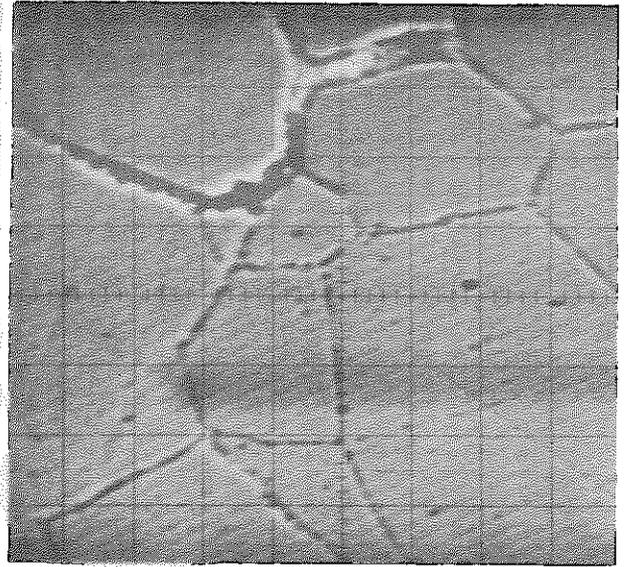


の反応を起し、生成物は高温部へ拡散する。

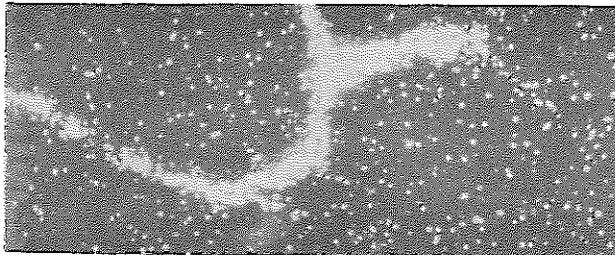
その他ステンレス鋼中のCが粒界に Cr_{23}C_6 として析出するために、ステンレス内に局部電池を作成し、電気化学的に腐食が進行すると云う考え方もなされている。⁽¹⁸⁾



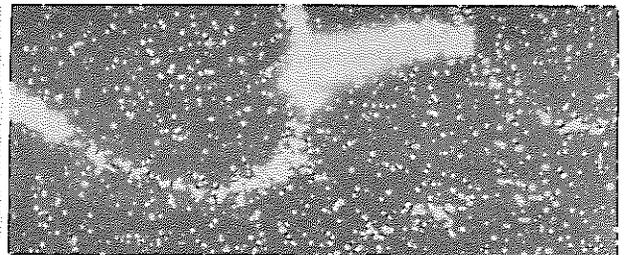
PHOTOMICROGRAPH



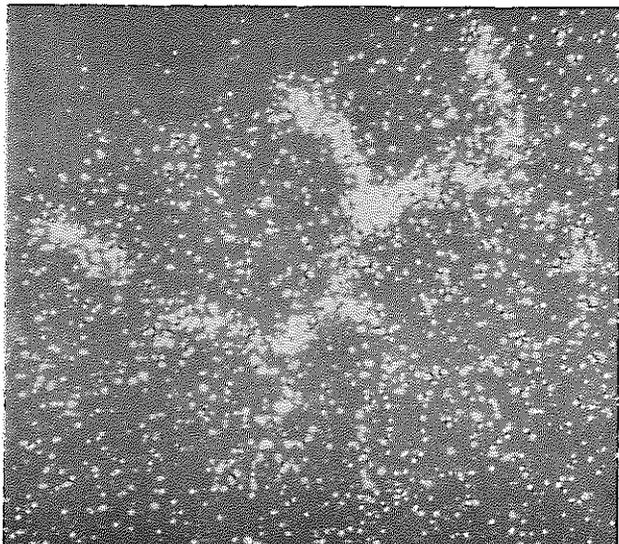
NEGATIVE SPECIMEN CURRENT IMAGE



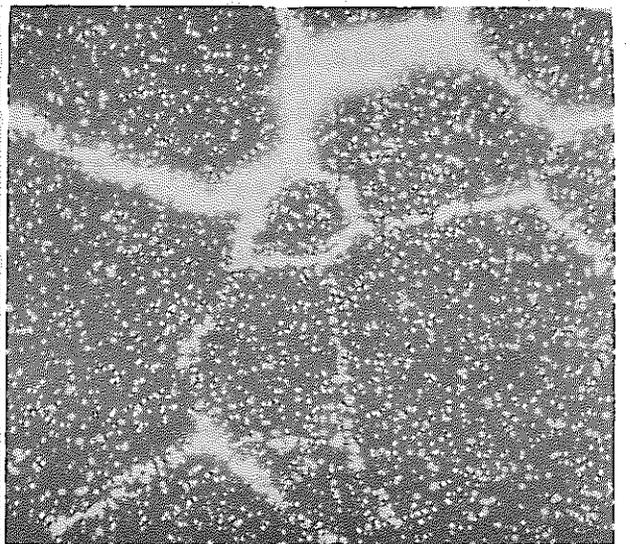
Te X-RAY IMAGE



Cs X-RAY IMAGE



O X-RAY IMAGE



Mo X-RAY IMAGE

500X

図6 粒界腐食をうけた領域でのEMX像⁽¹⁶⁾

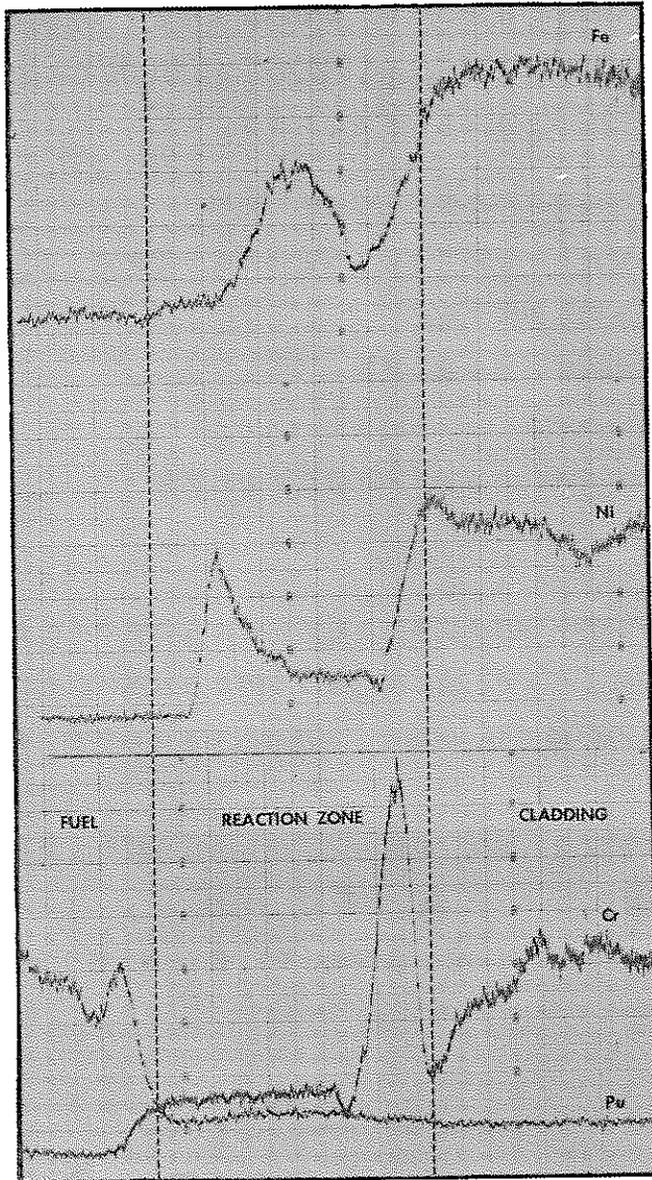


図7 ステンレス鋼成分の反応領域での移動⁽⁶⁾

8. 今後の課題

高速炉の寿命は粒界腐食によって大きく影響されると考えられているにもかかわらず、以上の報告で明らかな様に、Monju 仕様の燃料による内面腐食量を明確に決定することは現段階では非常に困難である。このことからMonju燃料による内面腐食量の正確な評価を行なうためには以下の実験を行なう必要があると考えられる。

(1) 炉外評価……核分裂生成物と被覆管の化学反応の究明

- (a) 腐食——特に粒界腐食——を発生させている化学成分の決定
- (b) 粒界腐食を起す条件を明らかにする。
- (c) 粒界腐食による機械的強度の減少量の評価
- (d) 腐食を減少させるための対策

—— 過剰酸素の吸収剤の選択・評価及び炉外実験

(2) 照射実験

- (a) 内面腐食に影響をおよぼす要因は数多くあるが、それらの中で現在まで明確な依存性を示すのは被覆管内面温度のみで、他に関しては不明な点が多い。そこでMonju 仕様の燃料は照射試験をO/M, 線出力, 燃焼度, 被覆管内面温度の関数としてできる限り多数実施する。
- (b) 照射されたピンの金相試験の実施, 動径方向, 軸方向の分裂生成物(特にCs, Mo, I, Te)の分布の検討。
- (c) 燃料中の過剰酸素を取り除くために, 吸収剤(Ti, Zr, Nb等)を共存させたピンの照射試験を行う。

9. 引 用 文 献

- (1) W.H.McCarthy and C.N.Craig ANS Trans. 17 193(1973)
- (2) J.E.Weber and E.D.Jensen ibid 14 17(1971)
- (3) W.Bately and K.Q.Bagley J.British Nucl.Eng.Sec.,
13 49(1974)
- (4) K.J.Perry, G.F.Melde, W.H.McCarthy and R.N.Duncan, Fast reactor
fuel element technology, (1971) P-411
- (5) W.H.McCarthy, J.W.Bennett, G.R.Hull and K.J.Perry, GEAP-13735
(1971)
P.J.Ring, K.D.Challenger and H.J.Busboom, Nucl.Tec., 16 64(1972)
W.H.McCarthy, K.J.Perry and G.R.Hull and J.W.Bennet, Nucl.Tec.,
16 171(1972)
- (6) R.B.Fitts, E.L.Long Jr., and J.M.Leitnaker, Fast reactor
fuel element technology, (1972) P-431
- (7) J.D.B.Lambert, L.A.Neimark, W.F.Murphy and C.E.D.Dickerman, Fast
reactor fuel element technology, (1971) P-517
- (8) J.W.Weber, L.A.Pewber, R.D.Legett, D.C.Bullington, E.D.Jensen and
D.E.Cristensen, BNWL-1349-2(1970) P-3.22
- (9) K.J.Perry and W.E.Bailey, GEAP 10385(1971)
- (10) J.E.Hanson, Irradiation test results of FFTF fuel, April 27,
1972 AOO 1 72-03(22)
- (11) O.Götzmann and P.Hofmann, KFK-1803, 1864
12 SN 843-73-03
- (13) C.E.Johnson, I.Johnson, P.E.Blackburn and C.E.Crouthamel, Reactor
Tec., 15 303(1972~1973)
- (14) C.E.Johnson, I.Johnson and C.E.Crouthamel, Fast reactor fuel
element technology, (1971) P-393
- (15) E.A.Aitken, J Nucl. Mat. 30 62(1969), GEAP-12254
16 GEAP-10028-38
- (17) R.W.Ohse and M.Schlechter EUR-4893e
- (18) 半田 宗男 学振 122 委员会资料