

IN 841-81-30

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。
2001.6. - 6
[技術情報室]

FCCI（燃料一被覆管化学的相互作用）炉外評価試験

Experimental evaluation of FCCI (Fuel-Cladding Chemical Interaction)

1981年3月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

この資料は　社内向けスケッチ用

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

TN841-81-30

1981年3月

FCCI (燃料一被覆管化学的相互作用) 炉外評価試験

Experimental evaluation of FCCI (Fuel-Cladding Chemical Interaction)



実施責任者 本田 裕 *
報告者 八登 唯夫 * 小無 健司 *
大津 実 * 鰐山 正彦 *
金子 洋光 *

要旨

高速炉燃料ピンの寿命評価において重要な因子である FCCI の機構を把握するために炉外腐食試験を行い、並行して FCCI 低減化のための試験を行った。炉外腐食試験では FCCI に最も関わりの深い FP として Cs と Te を取り上げ Cs-Te による被覆管の腐食においては Te が重要な役割を果す事を見出した。内面腐食低減化試験では酸素ゲッターを用いて燃料ピン内の酸素ポテンシャルをコントロールする方法を採用して、幾つかの酸素ゲッター材の候補について特性評価実験を行った。



N841-81-30
March, 1981

Experimental evaluation of FCCI (Fuel-Cladding Chemical Interaction)

Yutaka HONDA*, Tadao YATO*,
Kenji KONASHI*, Minoru OTSU*,
Masahiko TATEYAMA* and Hiromitsu KANEKO*

Abstract

Out-of-pile attack experiment have been performed for understanding the mechanism of FCCI. Some experiments related to FCCI control have been carried out. Tellurium plays an important role in cesium, tellurium-induced cladding attack. It is believed that FCCI are controlled by using oxygen getter. The candidate getter materials have been characterized by out-of-pile experiments.

* Plutonium Fuel Division, Research and Development Section Tokai Works,
Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp.

目 次

I まえがき	1
II 炉外腐食試験	2
II - 1. Cs-Te mixture による予備実験	2
II - 2. Te 単体による腐食	3
II - 3. Cs-Te mixture による腐食	7
III 内面腐食低減化試験	12
III - 1. はじめに	12
III - 2. 酸素ゲッター材料	12
III - 3. 特性評価実験	13
1. 酸化実験	13
2. 腐食実験	14
3. 酸素ゲッターと FP の反応	14
IV あとがき	15
参考文献	16

I. まえがき

高速炉燃料ピンの寿命評価において FCCI (燃料-被覆管化学的相互作用) は極めて重要な因子である。FCCIに関する試験には大きく分けて次の4つの面が存在する。

- ① 炉内腐食量の評価
- ② 炉外試験による腐食反応の特性評価
- ③ 腐食機構の解明及びモデル化
- ④ 腐食低減法の確立

本報告は腐食機構の解明のために現在までに実施して来た炉外腐食試験とそれと並行して進めている内面腐食低減のための炉外試験の結果をまとめたものである。炉外腐食試験では FCCI に最も関係が深いと考えられる FP として Cs と Te を取り上げ、Cs-Te による腐食を種々のパラメータのもとに評価した。内面腐食低減化についてはその基本的概念を最初にまず述べ、さらに低減効果をあらかじめ予測するために行った諸試験について報告する。

II. 炉外腐食試験

II-1 Cs-Te mixture による予備実験

(目的)

予備実験として実験装置、実験技術の確立及び腐食様相の概略を把握することを目的とした実験を行った。

(実験)

実験は、図1に示すようなキャップセルを用いて、等温加熱を行い腐食現象を調べた。

まず、腐食剤の選定については、次のように考えた。腐食剤の候補としては、Cs-Mo-O 化合物、I、CsOH、Cs₂O、Cs-Te mixture が考えられる¹⁾。

この内、Cs-Mo-O 化合物の粒界腐食は、炉外実験等で否定的である²⁾。

次に、Iは炉内では、一般にCsと安定な化合物CsIを作り腐食が起らないと考えられておりまた何らかの理由でIが分離したとしても、Iによる腐食は、粒界腐食や全面腐食とはならず、被覆管成分の燃料表面への移動といった現象となる。このことよりIは、今回の等温キャップセル実験からは除外した。次にCs₂O及びCsOHは酸素ボテンシャル、水素分圧の点から炉内で存在する確率は、熱力学的に低いと考えられる³⁾。これらの腐食剤に対してCs-Te mixture は、F.P.yield の観点からTeの発生量が少いことに問題点は残されているが、これらの腐食剤の中では炉内に存在する可能性が最も高いと思われる。このような理由で、この実験にCs-Te mixture を腐食剤として用いることを決めた。

キャップセル製作に際して、Adamsonの実験⁴⁾を参考にした。Adamsonは、Cs-Te mixture を用いてさまざまな条件下で広汎な実験を行っている。我々は、Adamsonが既に行った実験も含めて新たに実験を行った。実験のパラメータは酸素ボテンシャル、温度、時間の3つとした。この内、温度は650°Cと725°Cの2点で行った。650°Cは、FBR燃料の被覆管内面温度を想定しており、もう一点は、それよりもさらにseverな温度として725°Cを採用した。これは又、Adamsonの実験結果との比較の面からも都合のよい温度である。次に時間は100時間加熱を主な実験とし、補足的に25時間加熱の実験を行った。酸素ボテンシャルの制御は、metal/metal oxideのバッファを用いて行った。実験に使用したバッファとその酸素ボテンシャルを表1に示す。

キャップセル配置は、図1に見られるようにタイプ[A]、タイプ[B]の2種類を製作した。これは、バッファーと腐食剤の相互作用の影響を評価する為である。キャップセル製作は、全て酸素濃度1ppm以下、水分濃度3ppm以下に維持することができる不活性ガスふん囲気のグローブボックス内で行なった。これによって、腐食に対する余分な要因を除外するようにした。実験手順は次のようにした。①腐食剤(Cs, Teは天然組成比のものを元素状で用いた)、バッ

ファ、及びステンレス鋼試料をキャップセルに入れ溶接により密閉した。(②)均熱恒温加熱炉で加熱を行った。(③)試料は加熱後、腐食量の測定、腐食相の観察を光学顕微鏡(ニコン製)走査電子顕微鏡(日立-明石製)電子線プローブマイクロアナライザー(Kevex製)で観察した。

〔結 果〕

タイプ[A]のキャップセルを用いた実験結果は、タイプ[B]を用いたものに対して腐食量のバラツキが大きく、再現性の点から腐食実験には不適当であることがわかった。このバラツキの理由は、おそらくバッファとCs-Te mixtureが直接接している為、両者の間に反応が起り、腐食剤に変化が生じたことによるものであろう。これに対して、タイプ[B]の方は、バッファとCs-Te mixtureを離してあるので、両者の間の反応の可能性は気相を界しての反応に限られ、腐食におよぼす影響は小さいと考えられる。このことより、我々はタイプ[B]のキャップセル配置で以後の実験を行った。

加熱後の金相試験で試料に見られる腐食は、ほとんどが剥離を伴う激しい粒界腐食であった。全面腐食は、725°Cの実験においてステンレス鋼サンプルの底部でテルルの液相と接したと考えられる部分で、一部起こっている場所があった程度である。腐食相の例として、650°C、100hrにおける粒界腐食の金相写真を3種のバッファに対してそれぞれ図2,3,4に示す。3種のバッファのいずれの場合もサンプル内面の方が、外面より腐食が激しかった。これは、図5に示すようにサンプルの内面は加熱中腐食剤の液相と接した部分であり、外面は気相と接した部分であることによる。

腐食深さは、液相による腐食と気相による腐食を分けてまとめた。これを表2に示す。同一サンプル中でも場所の違いによって腐食深さにバラツキが見られた。表2では各サンプルの腐食量の最大値をとってある。このバラツキの為に腐食深さに対する各パラメータ依存性は、この実験によって示すことはできなかった。こういったキャップセル実験で各パラメータの依存性を調べる為には、同じ条件で多数のサンプルを実験し、その結果を統計的に処理し値を決めなければならない。EPMAによる元素分析からは、腐食の起っている粒界では、ステンレス成分が無くなり、テルルが存在していることがわかった。テルルと同様セシウムの存在も予想されたが、ここでは見られなかった。これはおそらく研磨中に水を使用したので流れ出してしまったと考えられる。今後の問題点としては、腐食剤の条件を各サンプルでととのえる為に、Cs, Teを元素状態で用いるのではなく予め十分反応させた後に腐食剤として用いる必要がある。

II - 2 Te 単体による腐食

〔目的〕

Cs-Te mixtureによる予備実験の結果から、この腐食は複雑であり腐食量のバラツキも大きくなることがわかった。従って、Cs-Te mixtureによる腐食を調べる基礎としてCs单

体、Te 単体による腐食について、それぞれ理解しておく必要がある。この中で、Cs 単体による腐食は既に酸素ポテンシャルをパラメータとした Hofmann の実験⁵⁾が存在している。それに対して、Te によるステンレス鋼の腐食にフリとの報告は、Lobb⁶⁾、Hofmann⁵⁾、Batey⁷⁾ 等があるが、このうち Te のみについて詳しく実験を行っているものは、Lobb⁶⁾ の実験だけである。しかしこの報告も気体 Te とステンレス鋼の反応だけであり、液体 Te についての詳しいデータは現在まで出て来ていない。この実験では、液体 Te によるステンレス鋼の腐食を温度、時間をパラメータとして調べた。

[実験]

実験 1. 温度をパラメータとした実験

実験は、図 6 に示すようなキャップセルを用いて等温加熱を行い腐食現象を調べた。

実験の手順は、予備実験とほぼ同じ次のような手順で行った。

- ① ステンレスキャップセルをアセトン、アルコールで超音波洗浄を行う。
- ② 高純度アルゴンガスふん囲気のグローブボックス内で Te を入れ両端栓を TIG 溶接し封入した。
- ③ キャップセルを赤外線急速加熱炉を用いて 30 分間各温度で加熱する。
- ④ 加熱後、図 6 に点線で示される位置つまりステンレスキャップセルが加熱中に Te 液相と接している場所を軸方向に垂直に切断し、金相試験等を行った。

実験条件及び腐食結果を表 3 に示す。

ここで用いた Te 量は、照射により燃料ピン中に生成される核分裂生成物としての Te 量よりもはるかに多量である。温度は Te の融点 450 °C 付近を下限として最高 900 °C まで広い温度範囲を調べた。

加熱時間が 30 分と短いので赤外線加熱炉を用いて急速加熱を行った。加熱条件を図 7 に示す肉厚減少の測定はまず図 8 のように 8 ヶ所の被覆管肉厚を測定し、その平均値を求めた。次に初期の被覆管肉厚を 450 μm と仮定しその差を肉厚減少とした。

実験 2. 時間をパラメータとした実験

実験 1 と同じキャップセルを使用した。ただし、腐食領域の変化を観察する為に、Te 量は、実験 1 よりも少量とした。表 4 に実験条件及び腐食結果を示す。

この実験では、短時間加熱 (5, 10, 30 min, 1, 7 hr) は、赤外線加熱炉を用い長時間加熱 (24, 42, 100, 200 hr) は抵抗加熱炉を用いた。腐食面積の変化を観察する為に、加熱後の試料は軸方向に平行な面で切断した。試料観察は光学顕微鏡、SEM を用いて行った。又 EPMA を用いて腐食領域の元素分析も行った。

補足実験

図 6 のようなキャップセルでは、加熱後の冷却過程でステンレス鋼表面から冷却されてくる。これが腐食層の金相に影響を与えているかどうかを調べる為に図 9 のようなキャップセルを用

いて実験を行った。ステンレス鋼のキャップセルの中央に同じ種類のステンレス片を入れ、両者が接しないように間に Te 粉末を入れた。これによりステンレスキャップセルとステンレス片の冷却条件に差をつけた。加熱は赤外線加熱炉で 725 °C, 30 分行った。

[結果]

実験 1 の結果

結果は、表 3 に示すように全ての温度で全面腐食が見られた。それぞれの光学顕微鏡写真を図 10～18 に示す。このうち 425 °C では、Te は固体であり腐食は起こらないであろうと予想されたが、金相試験の結果では、ステンレス鋼表面に 450, 475 °C と同様の反応相が見られた為、腐食が起っているとした。テルルによって腐食されたステンレス鋼表面は、Cs-Te mixture の場合とは違い非常になめらかである。550 °C 以上のサンプルの液相 Te 中に、デンドライトの析出が見られる。腐食量は温度が高くなるにつれて大きくなっている。表 3 に見られるように 725 °C 以上の温度では同一のサンプル内の測定個所によって肉厚減少量のバラツキが大きくなっている。

実験 2 の結果

表 4 に見られるように全てのサンプルで約 50 μm 全面腐食が発生した。その他 1 hr, 7 hr 加熱したものには、全面腐食の先にさらに 1 結晶粒程度の深さ (20～30 μm) の浅い粒界腐食が見られた。24 hr 以上の時間加熱した試料には、上記の粒界腐食と少し様相の違った、ステンレスへの Te の侵入が見られる。

腐食領域は、30 分の加熱で底から 1 mm 程度であったものが、時間がたつにつれて広がり 24 時間たつと 6 mm まで達した。この様子を図 19 に示す。100 時間のものは腐食生成物が剥れ落ちてしまっているが、腐食領域は 24 hr のものと同程度である。

EPMA による元素分析の結果を図 20～22 に示す。図 20 は 30 分加熱を行ったものであるが、腐食反応相がステンレス鋼に近い内側の Cr, Te を主成分とした相 (以下 Cr-rich 相) と、外側の Fe, Ni, Te を主成分とした相 (以下 Fe, Ni-rich 相) に分かれていることがわかった。図には Ni を省略しているが Ni は Fe とよく似た分布をしている。図 21 は 24 時間加熱後の試料であるが、傾向は 30 分と同じである。つまり内側に Cr-rich 相があり外側に Fe, Ni-rich 相がある。図 11 との相異はステンレス表面の Cr-rich 相と接している場所に Fe 濃度が高い場合があることである。図 22 は 200 時間後を示す。ここでは最外相であった Fe, Ni-rich 相は剥げおちてしまっている。この図では、Cr-rich 相が外側になり 24 時間に見られた、Fe 濃度の高い領域が広がっておりこの場所は金相上、ステンレス鋼へのテルルの侵入と見られた場所と対応している。

補足実験の結果

図 23 に示すように、ステンレス鋼表面の反応相は、冷却条件によらない。すなわちステンレスキャップセル内面及びステンレス片いずれの表面にも内側に Cr-rich 相、外側に Fe,

Ni-rich 相が生成する。従って、Cr-rich 相は冷却過程で生じたのではなく加熱中に固相として存在していたと考えられる。

[考 察]

1. 腐食機構

以下に示すような実験 1 の結果から考えて、Te とステンレス鋼の反応初期に起る腐食は、液体 Te 中へのステンレス成分の溶解現象であると考えられる。

- ① 金相写真（図 10～18）で境界面がなめらかに、一様に腐食していること。
- ② 金相写真（図 10～18）に示すように、ステンレス成分の溶け込んだ Te 相が デンドライトを形成しており、この Te 相は加熱中は液相であったと考えられる。
- ③ 腐食速度が大きく、短時間で飽和値に達する。
- ④ 腐食量の Arrhenius プロット（図 24）より求めた活性化エネルギーが 7.1 kcal/mol と小さい。

2. 腐食の進行

図 20～22 に示すような Cr-rich 相が冷却過程によって析出したものではなく、加熱中に固相として存在していた事が、補足実験により示されている。次にこの相の生成過程を考えると、前項に述べたように初めに Te 液相中のステンレス成分の濃度が小さい間、生成した化合物は Te 液相中に溶解する為化合物相は成長しない。しかし Te 液相中の濃度が、飽和値に近づくにつれて溶解速度は急激に小さくなり化合物相の成長が始まる。この成長は化合物相中の拡散過程が律速となる。腐食の深さ方向の進行は、このような段階で進むと考えられる。次に腐食領域の拡大について述べる。

腐食領域の広がりは、新しくできた上述の化合物相の表面を Te 液相がぬれ性によって登っていくことによると推定される。この様子を図 25 に示す。

まず① Te 液相と接しているステンレス鋼表面に固相化合物相が生成し深さ方向の進行が遅くなる。②化合物相の表面をぬれ性により Te 液相が登ってゆく、③新たに Te 液相が接した面で腐食が起り化合物相が生成する。このくり返しによって図 19 に示すように、腐食領域の拡大が起ると考えられる。

[まとめ]

1. Te による腐食は、溶出現象と考えられ、その腐食速度は大きい。
2. 腐食は、ステンレス成分の溶出→固体反応物相の形成→腐食領域の拡大→Te の penetration の段階で進行する、

II - 3 Cs - Te mixture による腐食

[目的]

Cs - Te による腐食は現在までに多くの研究者の間で調べられて来ているが^(4, 8, 9) その機構についての統一的な見解は今だに得られていない。本試験では Te による腐食に続いて、 Cs - Te による腐食をキャップセル試験で調べ、特に Cs / Te 比、酸素の影響について評価した。また、補足的に Cs 単体による腐食も調べた。

[実験方法]

大きく分けて 2 種類の実験を行った。第 1 の実験では反応系の最も単純な場合として、図 26 のキャップセル 1 を用いて Cs - Te だけによる SUS 316 被覆管の腐食を調べた。

第 2 の実験では Cs - Te 腐食に対する酸素の影響を明らかにするためにキャップセル 2 の配置で酸素の供給源となる種々のバッファーを反応系に加えた。用いたバッファーの酸素ポテンシャルを燃料の酸素ポテンシャルと比べて表 5 に示す。燃料調整、キャップセル作成は全て高純度 Ar 雰囲気グローブボックス内で行い Cs の酸素、水分による汚染を防いだ。加熱は 725°C の温度で 10 分から 100 時間行った。加熱後の試料は腐食剤と接した被覆管内面の縦断面、及び横断面を金相試験、X 線マイクロアナライザーにより調べた。

[結果]

(i) 酸素供給源が存在しない場合

キャップセル 1 を用いて行った酸素供給源が存在しない場合の腐食結果を表 6 にまとめて示す。725°C 1 hr の加熱で Cs : Te 比を変化させた試験 (A - 12 シリーズ) からは腐食の様相が Cs : Te 比に著しく存在する結果が得られた。Cs : Te 比が 1 : 8 および 1 : 4 においては図 27 に示すようにキャップセル位置により不均一な腐食が見られた。キャップセル下部の様相は Te による腐食の場合と非常に良く似ており、Cs - Te 中に樹枝状晶の発達と被覆管の均一な全面腐食が見られたのに対し、上部の Cs - Te 液面であったと考えられる箇所では Cs - Te 相の様子は下部と異なり、腐食も著しく進行していた。腐食の様相は全面腐食による肉厚減少と浅い粒界腐食の複合的な腐食であった。この 2 ケ所の Cs - Te 相を X 線マイクロアナライザーにより元素分析を行った所、下部に比べ上部の方が Te に対する Cs のピークは高かった。Cs : Te 比が 1 : 2 より大きい場合には外観上 Cs - Te 相に分布は見られなかった。腐食の様相は Cs : Te 比が 1 : 2 および 1 : 1 では Cs - Te と接する内面全体に全面腐食による肉厚減少と浅い粒界腐食の複合的な腐食が見られた (図 28)。Cs がさらに増加して Cs : Te 比が 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1 では腐食が生じなかった。腐食が生じる Cs : Te 比のしきい値をさらに確認するために Cs : Te = 1.8 : 1 の場合について調べた所この場合は腐食が生じた。従って Cs - Te による腐食が生じる Cs - Te 比のしきい値は 2 と考えられる。腐食が不均一であった Cs : Te = 1 : 4 の場合について、725°C 3 hr の加熱を行った結果を図 29 に示す。1 時間の加熱ではキャップセル下部は均一な全面腐食で

あったのに対し、3時間の加熱ではCs-Teと接する内面全体が全面腐食と粒界腐食の複合的な腐食であり、キャップセル位置による差異はなくなっていた。Cs:Te = 1 : 2について腐食の経時変化を調べた結果を図30に示す（A-13-1～3）。加熱時間が10分、20時間、100時間の3ケースにおいて、全面腐食による肉厚減少の深さはほぼ同じであるのに対し、粒界腐食深さは時間と共に増加していた。次に長時間加熱の場合のCs:Te比の効果を調べるために100時間の加熱でCs:Te比を変えた試験を行った結果（A-13-3～7），この場合もCs:Te比が2:1以上で腐食は観察されなかった（図31）。

以上の試験を通じて、Cs-Teによる腐食は酸素の供給源が存在しない条件下でも生じる事が明らかになった。そこで次にCs-Te腐食が酸素が存在しなくとも生じるかどうか確かめるために、酸素ゲッターを加えた試験を行った。酸素ゲッターとしてAl, Ti, Nbの3種類の金属をCs-Te中に浸し、Cs:Te比が1:2と1:1の2つの場合について腐食試験を行った。その結果は表7に示す通り、いずれの場合も腐食が観察された。

但し、Alについては融点（660°C）が加熱温度より低くCs-Te中に混在する事により加熱後の試料からは識別できなかった。また、Ti, Nbは一部がCs-Te中に溶け込む事によりやせ細っていた。Tiを用いた場合の腐食結果例を図32に示す。

(ii) 酸素供給源が存在する場合

Cs-Teを腐食剤として用いた実験結果を表8にCs単体による腐食結果を表9に示す。Cs-Te腐食の場合の酸素供給源となるバッファーとしては、Nb/NbO, NbO₂/Nb₂O₅, Fe/FeOを用いた。一方Cs単体の場合にはCr/Cr₂O₃, VO/V₂O₃, NbO₂/Nb₂O₅, Fe/FeO, Ni/NiOを用いた。

Cs-Teによる腐食ではまずNbO₂/Nb₂O₅を用いて725°C 1hの加熱でCs:Te比の効果を調べた所（A-14），酸素供給源が存在しない場合と同様にCs:Te比が2以上で腐食は観察されなかった。さらにCs:Te比が2以上では100時間の加熱でも腐食は生じなかった（A-11）。最後に酸素供給源としてNb/NbOとFe/FeOを用いて、Cs:Te = 1:2と2:1の2ケースで1時間の加熱を行った所（A-15）この場合も、Cs:Te=2:1では腐食は生じなかった。Cs:Te = 1:2では図33に示す様にNb/NbOとFe/FeOで腐食の様相に全く変わりはなく，さらにNbO₂/Nb₂O₅の場合とも同じであった。

この様に酸素供給源が存在してもCs-Teによる腐食の様相は酸素供給源の種類に全く無関係でありさらに、酸素供給源が存在しない場合ともほぼ同じ結果であった。酸素供給源として用いたバッファーペレットの加熱による変化を外観および重量測定により調べた所Cs:Te比が1:2と1:1のキャップセルではいずれの場合も外観、重量ともに変化はなかった。これに対し、Cs:Te比が2:1以上の場合は重量増加、膨張が観察された。この程度は2:1から大きくなる程顕著であった。

Cs単体による腐食では、酸素供給源の違いによる変化が顕著に認められた。すなわち、

酸素ポテンシャルが低い $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{VO}/\text{V}_2\text{O}_3$, $\text{NbO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ では腐食が生じなかつたのに対し、酸素ポテンシャルの高い Fe/FeO , Ni/NiO の場合には腐食が生じた。腐食の様相は Fe/FeO と Ni/NiO の場合で異なり、図 34 に示す通り、 Fe/FeO では全面腐食であったのに対し、 Ni/NiO では全面腐食の先にさらに粒界腐食が進行していた。但し、この場合の全面腐食は $\text{Cs}-\text{Te}$ 腐食の場合の肉厚減少とは様子が異なり腐食層の残ったものであった。又、加熱後のキャップセル下部には Cs が見られず、腐食はキャップセル全面で観察された。

[考 察]

以上の腐食試験結果から $\text{Cs}-\text{Te}$ mixture による腐食においては $\text{Cs}:\text{Te}$ 比が最も重要な因子である事が見いだせる。すなわち、 $\text{Cs}-\text{Te}$ による腐食は $\text{Cs}:\text{Te}$ 比が 2:1 より小さい場合にのみ起り、その場合の腐食の様相は $\text{Cs}:\text{Te}$ 比の値により変化する。 Te のみによる腐食が均一な全面腐食であったのに対し、 Cs が加わると粒界腐食の傾向が現われてくる。この様に $\text{Cs}-\text{Te}$ による腐食作用が $\text{Cs}:\text{Te}$ 比と共に変化するのは、 $\text{Cs}-\text{Te}$ mixture の Te 活量の変化に關係していると考えられるが、現在迄の所 $\text{Cs}-\text{Te}$ mixture に関する相関係、熱力学諸物性などがほとんど知られていないため解析は不可能である。 $\text{Cs}-\text{Te}$ 腐食においては $\text{Cs}:\text{Te}$ 比のほかに酸素ポテンシャルが重要であることが、従来多くの研究者の間で指摘されている。例えば Adamson 等⁽⁴⁾ は SUS 316 の $\text{Cs}-\text{Te}$ による腐食は酸素ポテンシャルが SUS 316 の酸化レベル以上でのみ生じるという事を見いだし、腐食反応は基本的には酸化反応であるとしている。本試験では $\text{Cs}:\text{Te}$ 比の効果に関しては、Adamson 等とほぼ同様の結果を得ているが、酸素の役割に関しては全く異なる結果を得ている。すなわち、本試験では酸素供給源が存在しない条件下でも腐食が生じている。ここで Cs はその取扱い時において酸素を吸収している可能性があるので、その様な場合でも酸素の影響を除くために行ったのが、酸素ゲッターを加えた試験である。 Al , Ti , Nb のいずれも SUS 316 に比べて低い酸素ポテンシャルを有する金属である。

従って酸素ゲッターを加えた場合にも腐食が生じた事から判断して、 $\text{Cs}-\text{Te}$ による腐食は酸化反応ではない可能性が強いと考えられる。酸素ゲッターとして用いた Ti と Nb そしておそらく Al も一部は $\text{Cs}-\text{Te}$ と反応しており実際の反応は複雑と考えられるが、ゲッターは金属の状態で残っている部分もあるので、酸素ポテンシャルは金属のそれに近いと考えても差しつかえないであろう。

酸素供給源を用いた試験で $\text{Cs}:\text{Te}$ 比の効果を調べた所、酸素供給源が存在しない場合とほぼ同様の結果が得られ、また、バッファーの違いによる効果も認められなかった。従って反応系内の酸素ポテンシャルがバッファーによりコントロールされていたとすれば、 $\text{Cs}-\text{Te}$ 腐食に対し、酸素ポテンシャルは効果を持たないと考えられる。

別の Cs 単体による 100 時間の腐食試験結果が酸素ポテンシャル依存性を持っている事から、

酸素ポテンシャルは、本試験で用いたバッファーの配置でもコントロールされていたとも考えられる。しかしながら、Cs-Teによる腐食においては反応の初期から反応が1時間でも進んでしまう程速いので酸素ポテンシャルのコントロールが期待通りに行われていたかどうかは不明である。すなわち、A-13-1の結果に見られる様にCs-Teによる腐食は非常に急速であり、酸素供給源からの気相を介しての酸素の供給速度が腐食速度に追いついていなかった可能性もある。この場合には状況は酸素供給源が無い場合と同じである。従って酸素ポテンシャルの効果に関しては実験方法を含めた今後の検討が必要と思われる。

酸素供給源を用いた実験で補足的に得られた情報としてCs:Te比の変化によるバッファーペレットの変化がある。Cs:Te比が2:1より小さい場合には変化が見られず、2:1以上ではバッファーペレットの重量増加、膨張が見られた。そしてCs:Te比が大きくなる程この変化は顕著であった。この事からCs:Te比が2:1以上では、Cs-Te mixtureからCsが選択的に蒸発してバッファーペレットに吸収されていたのではないかと考える。

次に図II-5の結果からCs-Teによる腐食反応の進行過程を考えてみると、まず全面腐食により一定深さまで被覆管肉厚が減少した後、粒界腐食が進行してゆくと考えられる。最初の全面腐食の深さはおそらく腐食剤として用いたCs-Teの量、すなわち、被覆管成分が溶出できるCs-Teの量と関係している。

最後にCs単体による腐食について見ると腐食挙動はTe単体の場合ともCs-Te mixtureの場合とも次の様な点で異なる。まず、Te単体あるいはCs-Te mixtureの場合は反応が非常に急激であったのに対し、Cs単体の場合は比較的穏やかな反応を示す。第2に、Cs単体による腐食は酸素ポテンシャル依存性をもち表II-5に示す通り、NbO₂/Nb₂O₅の酸素ポテンシャル以下では腐食は生じない。このレベルは(U_{0.7}Pu_{0.3})O₂混合酸化物燃料のO/M比としてはほぼ2.00に対応する。従って、Cs単体による腐食はO/M<2では生じず、O/M>2でのみ生じると考えられる。この結果はGötzmannらの結果と一致している。Fe/FeO、Ni/NiOの場合には試料のほぼ全面に腐食が観察され、また加熱後のキャップセル下部にCsが残っていた事より判断して、加熱初期には液相のCsにより腐食が生じるが、同時にCsはバッファーに吸収され、バッファーとの反応生成物と平衡なCs蒸気により腐食が生じたと考えられる。以上から判断してCs単体とCs-Te mixtureの腐食は基本的に異なりCs-Teによる腐食は酸化反応ではない可能性が強いのに対し、Cs単体による腐食は明らかに酸化性の腐食であると考えられる。

[まとめ]

1. Cs-TeによるSUS316被覆管の腐食は、酸素ゲッターを入れた条件でも生じており、酸化反応ではない可能性が強い。
2. Cs-Te腐食においては、Cs/Te比が最も重要な因子であり、Cs/Te≥2では腐食は起こらず、Cs/Te<2でのみ起こる。この場合、腐食の様相はCs/Te比と共に変化する。

3. Cs-Te 腐食において酸素供給源の効果は、現われなかつたが、反応が速いため酸素ポテンシャルのコントロールが追いついていなかつた可能性もあり今後検討を要する。
4. Cs-Te による腐食反応の進行は、まず全面腐食により一定深さまで被覆管肉厚が減少した後、粒界腐食が進行してゆくと考えられる。
5. Cs 単体による腐食は酸素ポテンシャル依存性をもち、燃料のO/M比が2以下に相当する条件下では腐食は起こらず、2以上に相当する条件下で腐食は生じる。Cs単体による腐食は、酸化性の穏やかな腐食である。

III. 内面腐食低減化試験

III-1 はじめに

内面腐食を低減する方法としては被覆管内面にバリアを設ける事により FP を物理的に遮へいする方法が考えられる。しかしながら、照射サイクル中も破損しないような保護膜の被覆管内面へのコーティングは極めて困難であり、又、検査も難しい。従ってバリアを設ける方法はあまり現実的な方法とは言えない。実現性の高い方法としては内面腐食の主たる因子であると考えられている酸素ポテンシャルをコントロールする方法があげられる。その方法の1つとしては燃料に O/M 比の低い燃料を用いる事が考えられる。実際にその有効性は幾つかの照射試験結果において報告されている。^(10, 11)

低 O/M 比燃料を用いる方法はその有効性にもかかわらず、問題点が無いわけではない。すなわち、少量の低 O/M 燃料を試験的に製造するのは可能としても実用規模の燃料製造は飛躍的に難かしくなる事が予想される。従って低 O/M 燃料の大量生産技術の開発と共に、それに変わるべき方法の開発も望まれる。酸素ポテンシャルコントロールの第2の方法として酸素ゲッター材を用いる方法があげられる。これは燃料ピン内に平衡酸素分圧の十分低い金属を置き、燃料から金属へ酸素を奪う事により、燃料の O/M 比を低下させるものである。この金属の材料、量、位置を適当に調整することにより、燃料の O/M 比をコントロールできる。本試験では内面腐食低減法として酸素ゲッターを用いる方法を取り上げ、ピン内への配置方法の検討、材料の選択と共に、幾つかの候補材料について有効性を評価するための実験を行った。酸素ゲッターのピン内への配置としてはプレナム、ペレット間、燃料一被覆管ギャップ、燃料内への分散等幾つかの位置が考えられるが、酸素のゲッターへの移動速度、ピン製作の容易性から被覆管内面へのコーティングによる配置が最も適当と考えられる。酸素ゲッターの被覆管内面へのコーティング技術の開発については、⁽¹²⁾ 真空蒸着法と⁽¹³⁾ 線爆溶射法の2つの方法の検討を行っており、今までの所真空蒸着法により良好な Ti コーティング膜の製作に成功している。以下に Ti のほか幾つかの酸素ゲッター材の特性を示し、さらにそれらの材料について行った幾つかの有効性評価試験について述べる。

III-2 酸素ゲッター材料

酸素ゲッター材料となる金属は次の様な観点から選んだ。

- (i) 燃料の O/M 比を低下させうる低い酸素ポテンシャルを有している。
- (ii) ゲッター、ゲッター酸化物、および燃料との化合物の融点が高い。
- (iii) 酸化速度が大きい。
- (iv) 酸化による体積増加が大きくない。
- (v) 中性子吸収断面積が小さい。

(vii) 被覆管内面へのコーティングが可能であり、被覆管に悪影響を及ぼさない。

以上の点を考慮して、酸素ゲッター材の候補として Ti, Nb, V, Cr の 4 種を選んだ。これら金属の酸素ポテンシャルを混合酸化物燃料および SUS 316 と比較して図 35 に示す。表 10 には融点、酸化による体積変化、中性子吸収断面積を示す。酸化速度については燃料ピン内の様な酸素分圧の極端に低い条件下でのデータが存在しない。さらにゲッター酸化物は Cs と反応する事が予想されるが反応生成物の挙動については不明な点が多い。従ってこれらの不明な点を解明するために幾つかの評価実験を行った。

III-3 特性評価実験

1. 酸化実験

低酸素分圧下の酸化特性を調べるために次の 2 種類の実験を行った。

実験 1：閉じた系内でバッファーを用いる事により酸素ポテンシャルのコントロールを行い、酸化速度を体積増加から評価する。

実験 2：H₂ / H₂O あるいは CO / CO₂ 混合ガス気流を用いて酸素ポテンシャルのコントロールを行い、酸化速度を熱天秤による熱重量測定により評価する。実験 1 では SUS 316 キャップセル中にゲッターをコーティングした被覆管をバッファーと共に封入して 650 °C と 725 °C の 2 つの温度で 100 h の加熱を行った。バッファーは Cr / Cr₂O₃ / C (Cr₃C₂ / Cr₂O₃) と Fe / FeO の 2 種類を用いた。これらのバッファーの酸素ポテンシャルは、図 35 に示す。図 36 にはキャップセル配置を示す。Ti と Cr の 2 種類のゲッターについて行った実験結果を図 37, 38 に示す。Ti の場合膜厚は加熱前では 8.5 μm であったのに対し、Cr₃C₂ / Cr₂O₃ による酸化で 650 °C で 15 μm, 725 °C で 25 μm 以上と増加が見られた。Fe / FeO による酸化では、同様に 650 °C で 14 μm, 725 °C では 60 μm にも増加していた。Ti が TiO₂ まで完全に密に酸化した場合の体積増加が約 1.8 倍であるので、膜厚増加から判断していくずれのバッファーの場合もかなりの程度進行していると考えられる。従って、Ti は燃料ピン内で予想される低酸素ポテンシャルの条件下でも十分な酸化速度を有すると期待できる。これに対し Cr の場合はいずれの加熱においてもほとんど膜厚増加を示しておらず、酸化速度は Ti に比べ小さいと考えられる。従って以後の実験では Cr を酸素ゲッターの候補から除外した。次に実験 2 では酸化速度のより定量的な把握を目的として熱天秤を用い測定を行った。そしてゲッター材料として新たに HEDL 等で推奨している Nb と V を実験に加えた。図 39 に装置のフローを示す。熱天秤には試料のセット後に所定の温度まで約 30 秒以内に昇温が可能な急速加熱炉（理学電機 KK 製）を用いた。実験 2 は今までの所試料に Ti, Nb, V の箔を用いて実験を行って来たが、データの再現性が悪く中断している。その原因としては、まず第 1 に天秤室内のガス置換が十分でなかった事が考えられる。さらに、試料周辺の均熱範囲があまり大きないので、混合ガスの予備加熱も必要かも知れない。

2. 腐食実験

酸素ゲッターをコーティングした被覆管を腐食環境下に置き、ゲッターコーティングを施していない被覆管の場合と比較する事によりゲッターの腐食低減効果の確認を行った。キャップセル配置はバッファーと腐食剤を混ぜた場合（キャップセル1）と混ぜない場合（キャップセル2）の2種類で実験を行った。バッファーは酸化実験の場合と同様に、 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ と Fe/FeO の2種類を用いた。腐食剤としては Cs, Te の混合物 ($\text{Cs:Te} = 1:1$) を用いて加熱は 650°C と 725°C で 100 h 行った。キャップセル1を用いて Ti コーティング被覆管を $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ バッファーのもとで加熱した結果を図40に非コーティング被覆管の場合と共に示す。Ti コーティングが施されていない被覆管では粒界腐食が生じたのに対し、Ti コーティング被覆管では腐食が見られなかった。ここで、キャップセル1では Cs, Te がバッファーと反応する事により Ti コーティング被覆管内面に Cs と Te が十分に存在していない可能性がある。従って次にキャップセル2を用いてコーティング面が十分な量の Cs, Te に曝された条件での実験を行った。その結果、今後はコーティング皮膜はかなり激しい粒界腐食が観察された（図41）。この結果は Ti 皮膜が多量の Cs, Te と反応して剥離してしまう事により保護作用を失い、非コーティング被覆管の場合と同様の腐食反応が生じたためと予想される。従って、以上の様な腐食実験からは Ti コーティング膜が存在する場合の保護皮膜としての役割しか見いだせなかった。

3. 酸素ゲッターと FP の反応

酸素ゲッターを燃料ピン内に配置しておいた場合に予測される事は、まず燃料から酸素を奪う事によりゲッターの酸化が起こる。次にあるいは同時にゲッター酸化物が FP、特に Cs と反応する。この様にゲッターは酸素のゲッターとしての役割だけでなく、Csのゲッターとしても働く事が期待される。しかしもし、Csとの反応により生成した生成物が腐食作用をもつ場合には逆効果を生じる可能性もある。従って、以上の点を評価するためにまず Cs とゲッター酸化物の反応を調べた。ゲッター酸化物としては TiO_2 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , V_2O_5 を取り上げ、図42のキャップセル配置で 725°C 100 h の加熱を行った。加熱後、上部の石英容器試料を取り出し、 $\text{CuK}\alpha$ X線による回折測定を行い、加熱前の試料と比べた。図43から46に加熱前後の試料の X 線回折パターンを示す。 TiO_2 , Nb_2O_5 , V_2O_5 は Cs 反応する事により新しい相の生成が見られる。一方、 Cr_2O_3 は回折パターンから見る限り Cs との反応が認められなかった。 TiO_2 , Nb_2O_5 , V_2O_5 いずれの場合も生成した新しい相が酸化物の還元により生じた低次酸化物、あるいは金属でない事は、それらの回折パターンと比較する事により確めた。従って反応生成物は Cs を含む Cs-M-O 三元系化合物 ($M = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{V}$) である事が予測できる。この様な化合物については X 線回折データはほとんど皆無であり、本実験で生成した化合物の組成、構造などは現在の所不明である。さらに、これらの化合物の SUS 316 被覆管に対する腐食性については今後の検討項目である。

IV. あとがき

炉外腐食実験においては腐食剤としての FP として Cs と Te を取り上げ、Te 単体、Cs-Te mixture と SUS 316 との腐食挙動を調べ、その中で幾つかの重要な知見を得た。特に Cs-Te による腐食は酸素供給源が存在しなくとも生じ、又、腐食は $Cs/Te < 2$ でのみ生じるといった結果は従来報告されていなかったものである。Cs-Te による腐食実験における今後の課題としては、Cs/Te 比の異なる Cs-Te mixture の加熱中の状態、例えば液相か固相を知る事や酸素ポテンシャルを厳密にコントロールした実験を行う事などがあげられる。

内面腐食低減化では、酸素ゲッターを用いる方法を採用しているが、これは低 O/M 比燃料で実際に効果があったという結果に基づいている。酸素の役割に関して炉外腐食実験結果と矛盾している様に見えるが、燃料ピン内では酸素ポテンシャルの低下が被覆管内面の Cs/Te 比の増加につながり、間接的に腐食が抑制されるのではないかと考えられる。酸素ゲッター材の候補としては Ti, Nb, V, Cr が挙げられ、幾つかの特性評価実験を行ったがその有効性を判断するまでに到達しない。最終的にゲッターの有効性は照射試験結果と合わせて評価しなければならない。

参考文献

- 1) 核燃料挙動研究専門委員会「酸化物燃料の照射挙動」日本原子力学会誌 19 (1977) 303
- 2) FBR燃材専門委FCCIワーキンググループ「燃料 - 被覆管化学的相互作用」SN241-78-01 (1978)
- 3) 本田 裕 他 PNCT842-80-01
- 4) M.G. Adamson, et al. IAEA-IWGFR/16 (1977) 170
- 5) P. Hofmann, KFK-1831 (1974)
- 6) R.C. Lobb, et al. J. Nucl. Mat. 62 (1976) 50
- 7) W. Batey, et al. J. British Nucl. Eng. Soc. 13 (1974) 49
- 8) P.S. Maiya, et al. Met. Trans. 6A (1975) 409
- 9) J.E. Antill, et al. J. Nucl. Mat. 71 (1977) 134
- 10) J.W. Weber, et al. Trans. ANS 14 (1971) 175
- 11) L.A. Lawrence, et al. ibid. 28 (1978) 210.
- 12) 日本真空技術委託試験, SJ29977-09 (1977), SJ29978-04 (1978),
SJ29979-08 (1979), SJ29980-11 (1980)
- 13) 日本ダングステン委託試験, SJ898-78-01 (1978), SJ29979-06 (1979)

表1 バッファーの酸素ポテンシャル

Buffer	$-\Delta\bar{G}_{O_2}$ (kcal/mol)	
	725 °C	650 °C
Cr ₃ C ₂ /Cr ₂ O ₃	127	130
NbO ₂ /Nb ₂ O ₅	115	118
Fe/FeO	94	97

表2 SUS 316 試料の腐食深さ
(Cs:Te = 1:1)

Buffer	after 100 hr		
	650°C		725°C Gas. zone
	Liq. zone	Gas. zone	
Cr ₃ C ₂ /Cr ₂ O ₃	130 μm	50 μm	70 μm
NbO ₂ /Nb ₂ O ₅	160 μm	50 μm	80 μm
Fe/FeO	100 μm	30 μm	110 μm

Buffer	after 25 hr		
	650°C		725°C Gas. zone
	Liq. zone	Gas. zone	
NbO ₂ /Nb ₂ O ₅	60 μm	40 μm	60 μm

表3 Te 単体による腐食の温度変化

サンプル番号	Te量(mg)	温度(°C)	加熱時間(分)	結果(肉厚減少 μm)
A-10-1	670	900	30	全面腐食 (304 ± 21)
A-11-19	670	800	30	全面腐食 (163 ± 8.4)
A-10-2	670	725	30	全面腐食 (130 ± 19.2)
A-10-3	670	650	30	全面腐食 (91 ± 4.5)
A-10-4	670	550	30	全面腐食 (63 ± 5.1)
A-10-5	670	500	30	全面腐食 (54 ± 5.5)
A-10-6	670	475	30	全面腐食 (37 ± 1.4)
A-10-7	670	450	30	全面腐食 (37 ± 3.0)
A-10-8	670	425	30	全面腐食 (33 ± 7.9)

表4 Te 単体による腐食の時間変化

サンプル第号	Te量(mg)	温度(°C)	加熱時間	結果
A-5-9	69	725	5 min	全面腐食
A-5-10	70	725	10 min	全面腐食
A-5-14	69	725	30 min	全面腐食
A-5-12	66	725	1 hr	全面腐食 (+結晶粒1個程度の残いIGE)
A-5-11	67	725	7 hr	全面腐食 (+ ")
A-5-16	74	725	24 hr	全面腐食 (+ Te のステンレスへの侵入)
A-5-3	70	725	42 hr	全面腐食 (")
A-5-4	74	725	100 hr	全面腐食 (")
A-5-15	75	725	200 hr	全面腐食 (")

表5 バッファー、燃料の酸素ボテンシャル

Buffer	-ΔG _{O₂} (Kcal/wol) at 725 °C	O/M in (U _{0.7} Pu _{0.3})O ₂	-ΔG _{O₂} (Kcal/wol) at 725 °C
Nb/NbO	158	1.94	160
Cr/Cr ₂ O ₃	139	1.96	155
NbO/NbO ₂	136	1.98	148
SUS 316	134	1.99	142
VO/U ₂ O ₃	131	1.999	123
NbO ₂ /Nb ₂ O ₅	115	2.00	86
Fe/FeO	95	2.001	68
Ni/NiO	70	2.01	59

表 6. 酸素供給源が存在しない場合
の Cs - Te による SUS 316 被覆管の腐食

Expt No	Cs : Te ratio	Cs : Te amounts (mg)	Time (h)	Results
A - 12 - 1	1 : 8	100 : 770	1	50 μm MA, locally 170 μm MA + IGA
A - 12 - 2	1 : 4	100 : 385	1	60 μm MA, locally 200 μm MA + IGA
A - 12 - 3	1 : 2	100 : 192	1	30 μm MA + IGA
A - 12 - 4	1 : 1	100 : 96	1	40 μm MA + IGA
A - 12 - 5	2 : 1	100 : 48	1	No attack
A - 12 - 6	3 : 1	100 : 32	1	No attack
A - 12 - 7	4 : 1	100 : 24	1	No attack
A - 12 - 8	1.8 : 1	270 : 144	1	30 μm MA + IGA
A - 12 - 11	1 : 4	100 : 385	3	130 μm MA + IGA, locally 250 μm MA + IGA
A - 13 - 1	1 : 2	100 : 192	10 min	80 μm MA + IGA
A - 13 - 2	1 : 2	100 : 192	120	130 μm MA + IGA
A - 13 - 3	1 : 2	100 : 192	100	220 μm MA + IGA
A - 13 - 4	1 : 1	190 : 192	100	120 μm MA + IGA
A - 13 - 5	2 : 1	190 : 96	100	No attack
A - 13 - 6	2.5 : 1	500 : 192	100	No attack
A - 13 - 7	3.5 : 1	340 : 96	100	No attack

MA = Matrix Attack

IGA = Intergranular Attack

表 7. 酸素ゲッターが存在する場合の
Cs - Te による SUS 316 被覆管の腐食

Expt No	O ₂ getter	Cs : Te : Getter ratio	Cs : Te amounts (mg)	Time (h)	Results
A - 12 - 9	Al	1 : 2 : 0.8	300 : 576	1	130 μm MA + IGA
A - 12 - 10	Al	1 : 1 : 0.8	300 : 288	1	75 μm MA + IGA
A - 12 - 13	Ti	1 : 2 : 0.4	300 : 576	1	80 μm MA + IGA
A - 12 - 14	Ti	1 : 1 : 0.4	300 : 288	1	20 μm IGA
A - 12 - 15	Nb	1 : 2 : 0.25	300 : 576	1	60 μm MA + IGA
A - 12 - 16	Nb	1 : 1 : 0.25	300 : 288	1	40 μm MA + IGA

表 8. 酸素供給源が存在する場合の
Cs - Te による SUS 316 被覆管の腐食

Expt No.	O ₂ source	Cs : Te ratio	Cs : Te amounts (mg)	Time (h)	Results
A - 14 - 1	NbO ₂ / Nb ₂ O ₅	1 : 2	100 : 192	1	100 μm MA + IGA
A - 14 - 2	NbO ₂ / Nb ₂ O ₅	1 : 1	100 : 96	1	100 μm MA + IGA
A - 14 - 5	NbO ₂ / Nb ₂ O ₅	1 : 1	200 : 192	1	100 μm MA + IGA
A - 14 - 3	NbO ₂ / Nb ₂ O ₅	2 : 1	100 : 48	1	No attack
A - 14 - 4	NbO ₂ / Nb ₂ O ₅	4 : 1	100 : 24	1	No attack
A - 11 - 11	NbO ₂ / Nb ₂ O ₅	2 : 1	134 : 67	100	No attack
A - 11 - 10	NbO ₂ / Nb ₂ O ₅	4 : 1	268 : 67	100	No attack
A - 11 - 9	NbO ₂ / Nb ₂ O ₅	6 : 1	402 : 67	100	No attack
A - 15 - 1	Nb / NbO	1 : 2	100 : 192	1	100 μm MA + IGA
A - 15 - 5	Nb / NbO	1 : 2	100 : 192	1	100 μm MA + IGA
A - 15 - 2	Fe / FeO	1 : 2	100 : 192	1	100 μm MA + IGA
A - 15 - 3	Nb / NbO	2 : 1	100 : 48	1	No attack
A - 15 - 4	Fe / FeO	2 : 1	100 : 48	1	No attack

表 9. 酸素供給源が存在する場合の
Cs 単体による SUS 316 被覆管の腐食

Expt No.	O ₂ source	Time (h)	Results
A - 8 - 1	Cr / Cr ₂ O ₃	100	No attack
A - 8 - 2	VO / V ₂ O ₃	100	No attack
A - 8 - 3	NbO ₂ / Nb ₂ O ₅	100	No attack
A - 8 - 4	Fe / FeO	100	10 μm MA
A - 8 - 5	Ni / NiO	100	45 μm MA + IGA

表 10. 酸素ゲッター材の諸特性

	融 点 (°C)	体 積 增 加 Voxide / Vmetal	高速中性子吸収 断面積(バーン)
Ti	1667		5×10^{-3}
TiO	1760	1.22	
Ti ₂ O ₃	1820	1.47	
Ti ₃ O ₅	2177		
TiO ₂	1870	1.77	
Nb	2468		8×10^{-2}
NbO	1935	1.38	
NbO ₂	2080	1.95	
Nb ₂ O ₅	1490	2.74	
V	1915		$< 1 \times 10^{-2}$
VO	[1700]	1.36	
V ₂ O ₃	> 2000		
Cr	1900		6×10^{-3}
Cr ₂ O ₃	2400	2.02	

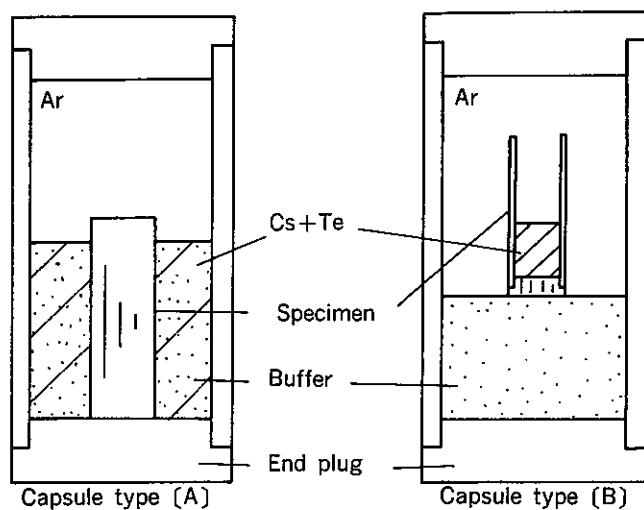


図 1. 腐食試験キャップセル

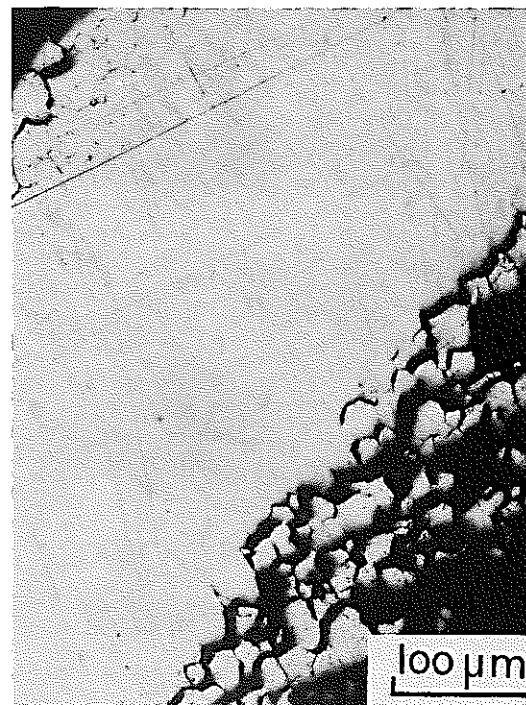
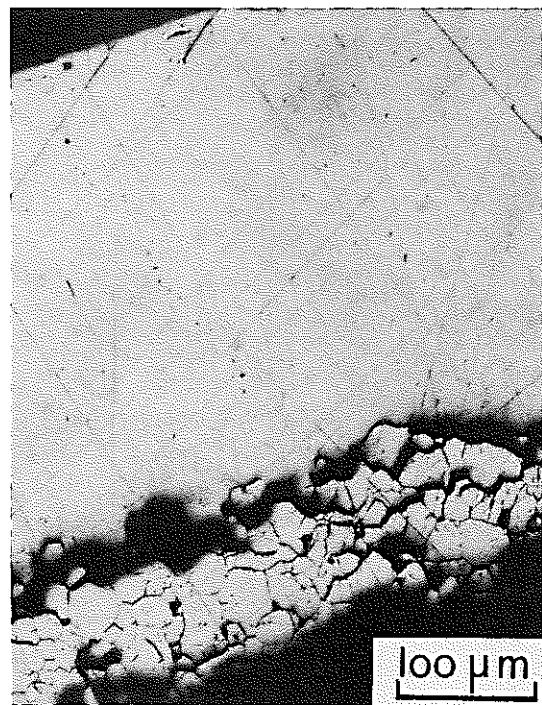
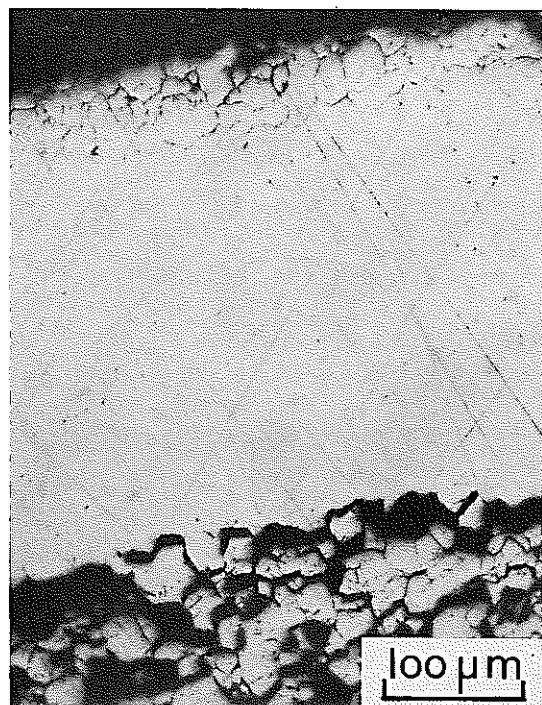
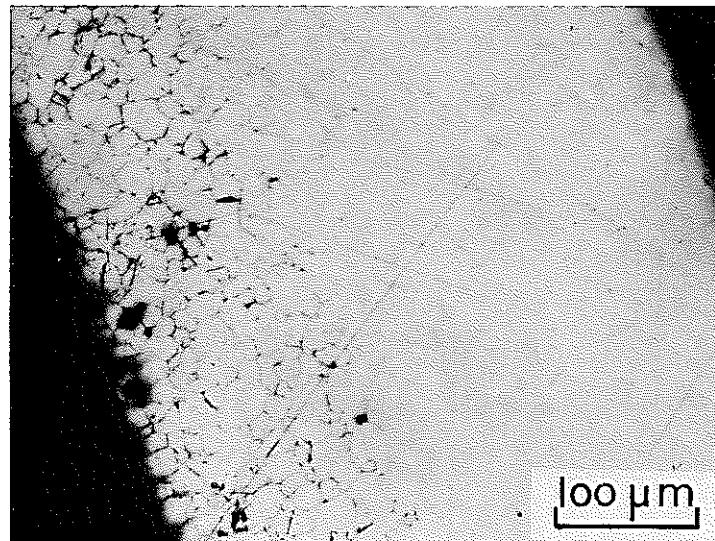
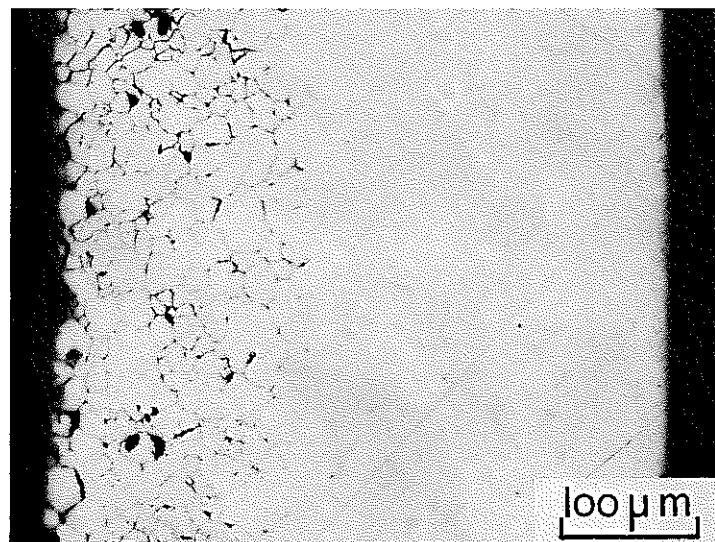


図2. $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, 650°C 100h

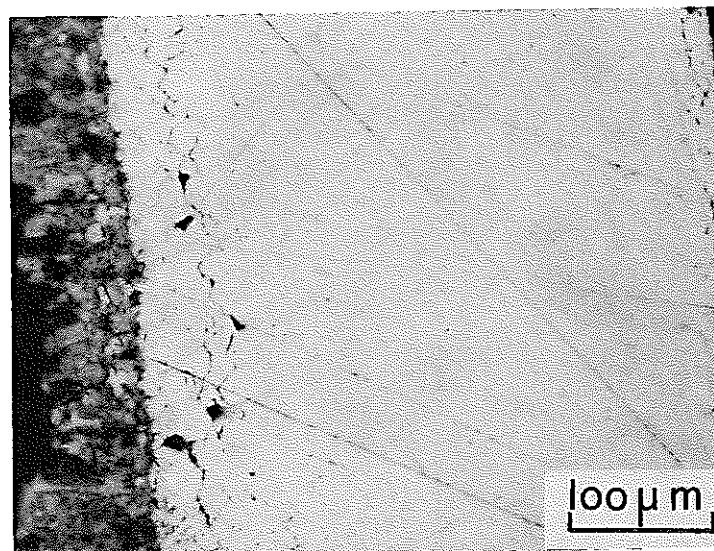


Inner surface
↑

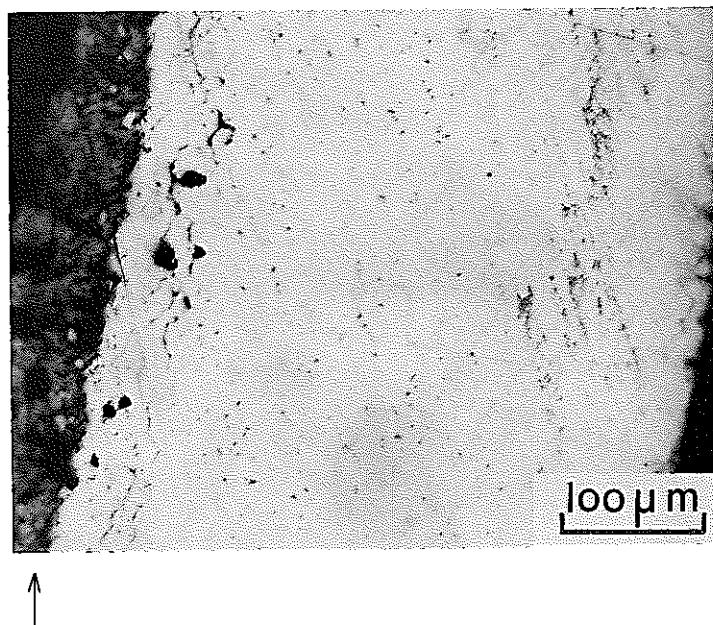


Inner surface
↑

図 3. $\text{NbO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, 650°C 100h



Inner surface



Inner surface

図 4 Fe/FeO, 650°C 100h

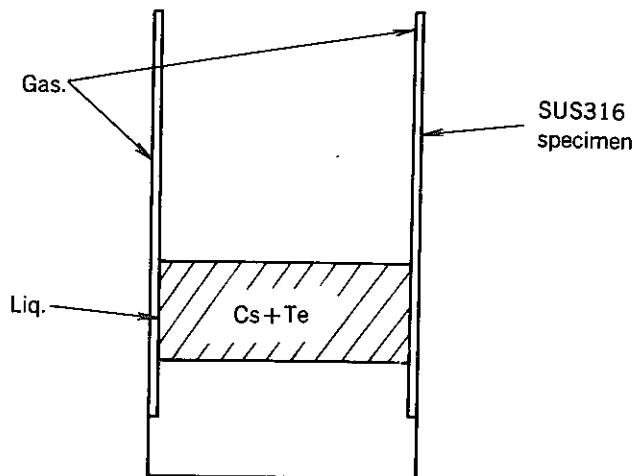


図5. 液相および気相のCs-Teとの反応位置

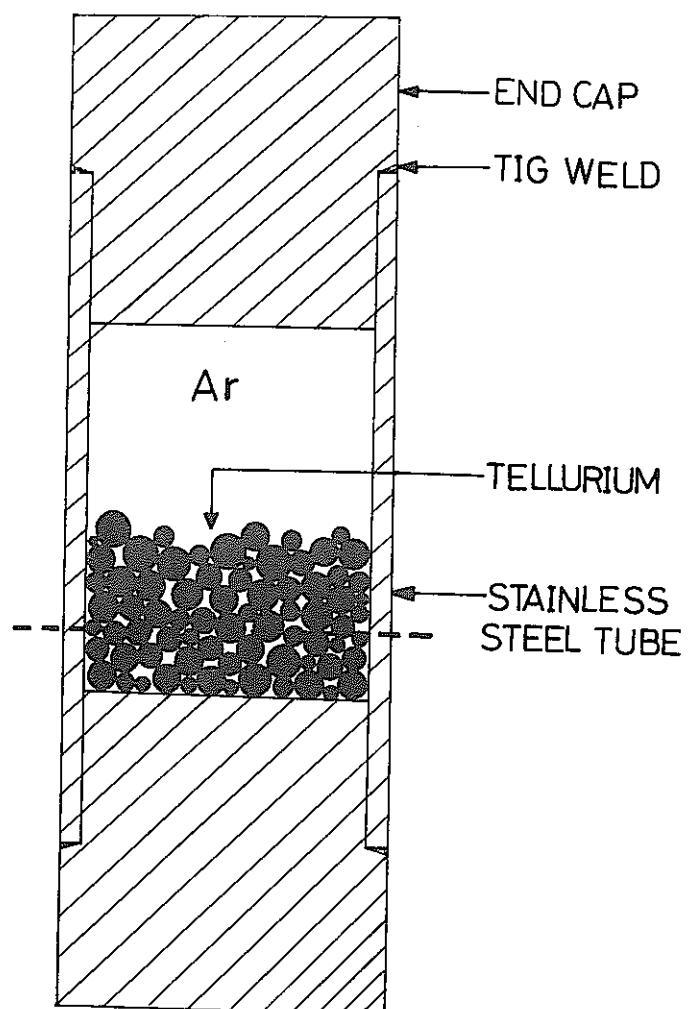


図6. 腐食試験キャップセル

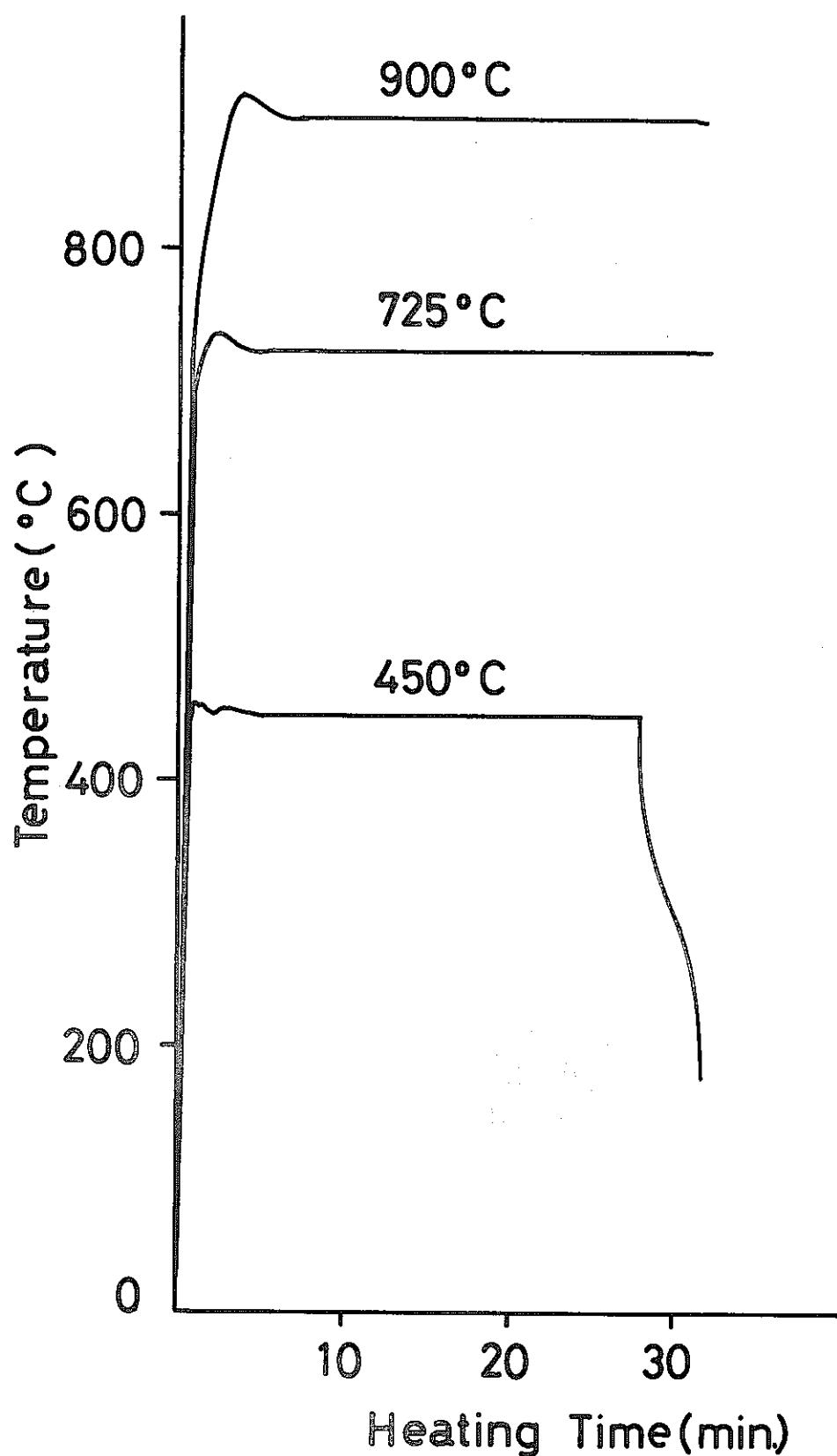


図7. 赤外線加熱炉による加熱条件

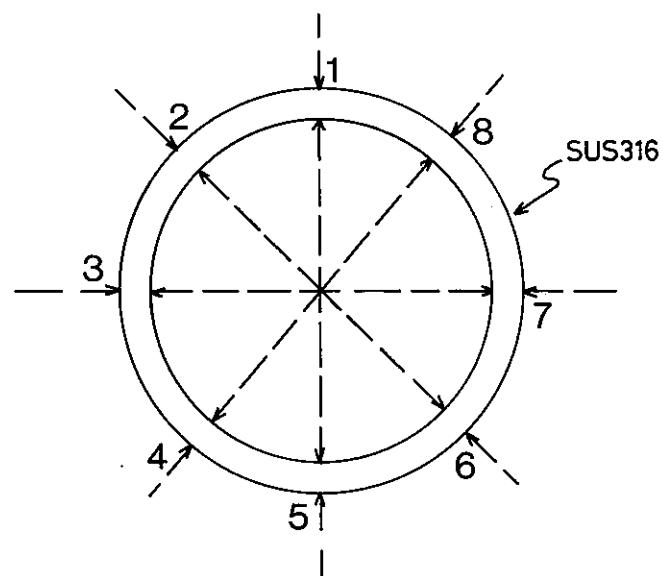


図8. 被覆管肉厚測定位置

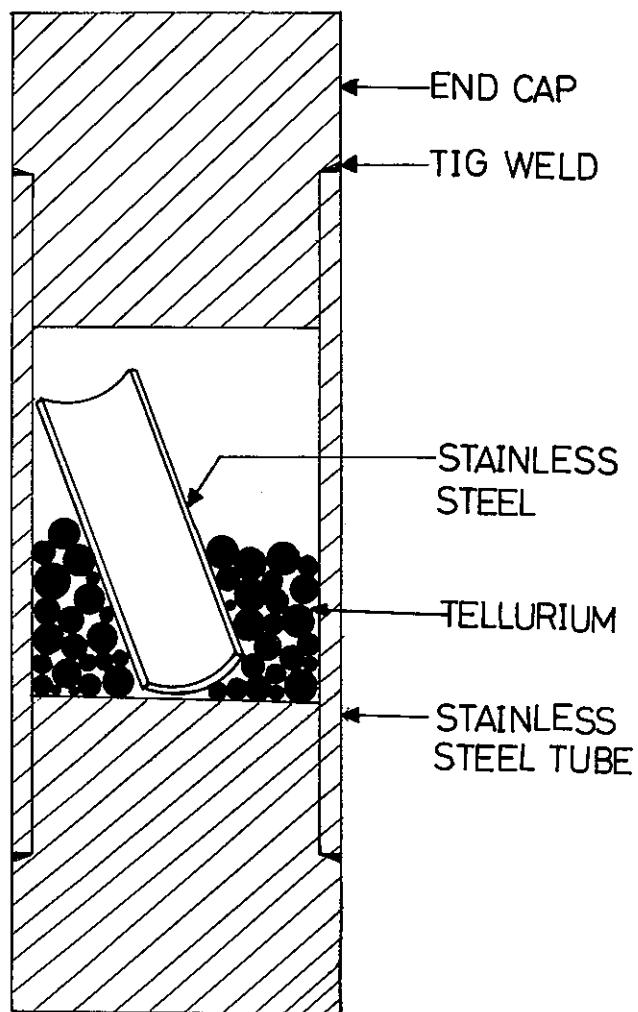


図9. 腐食試験キャップセル

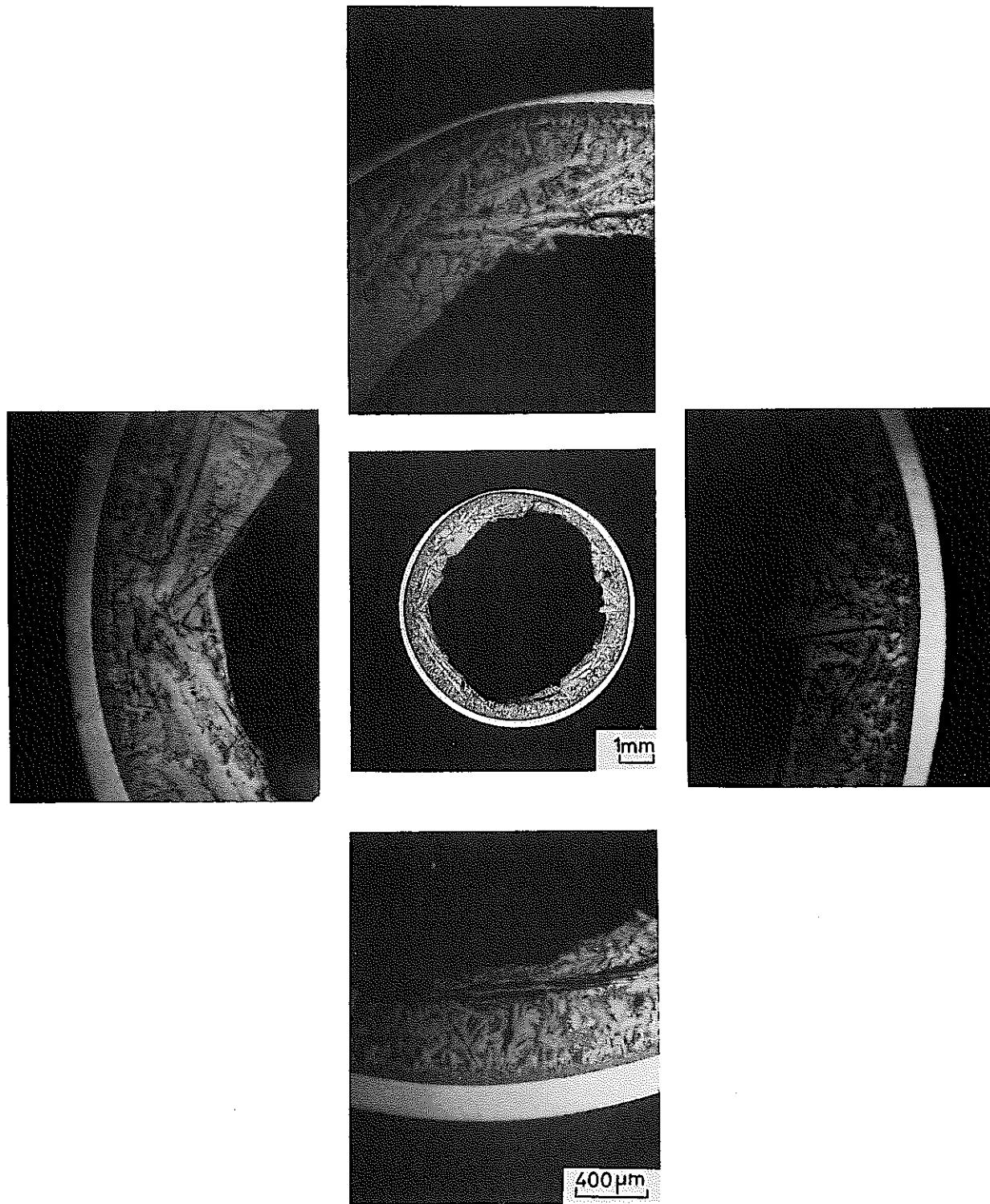


図10. Te 単体, 900 °C 30 min



図11. Te 単体, 800 °C 30 min

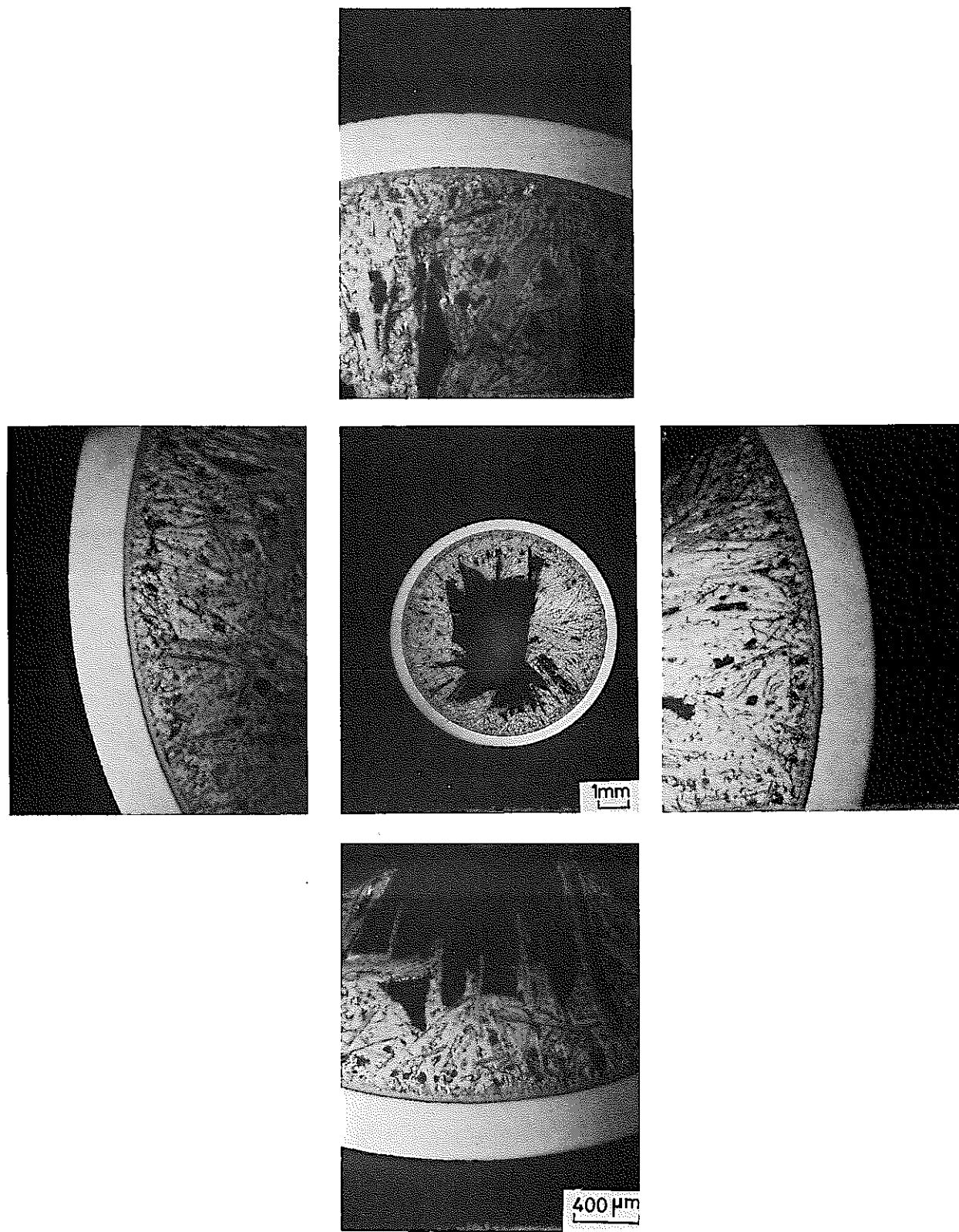


図12 Te 単体, 725 °C 30 min



図13. Te単体, 650 °C 30 min

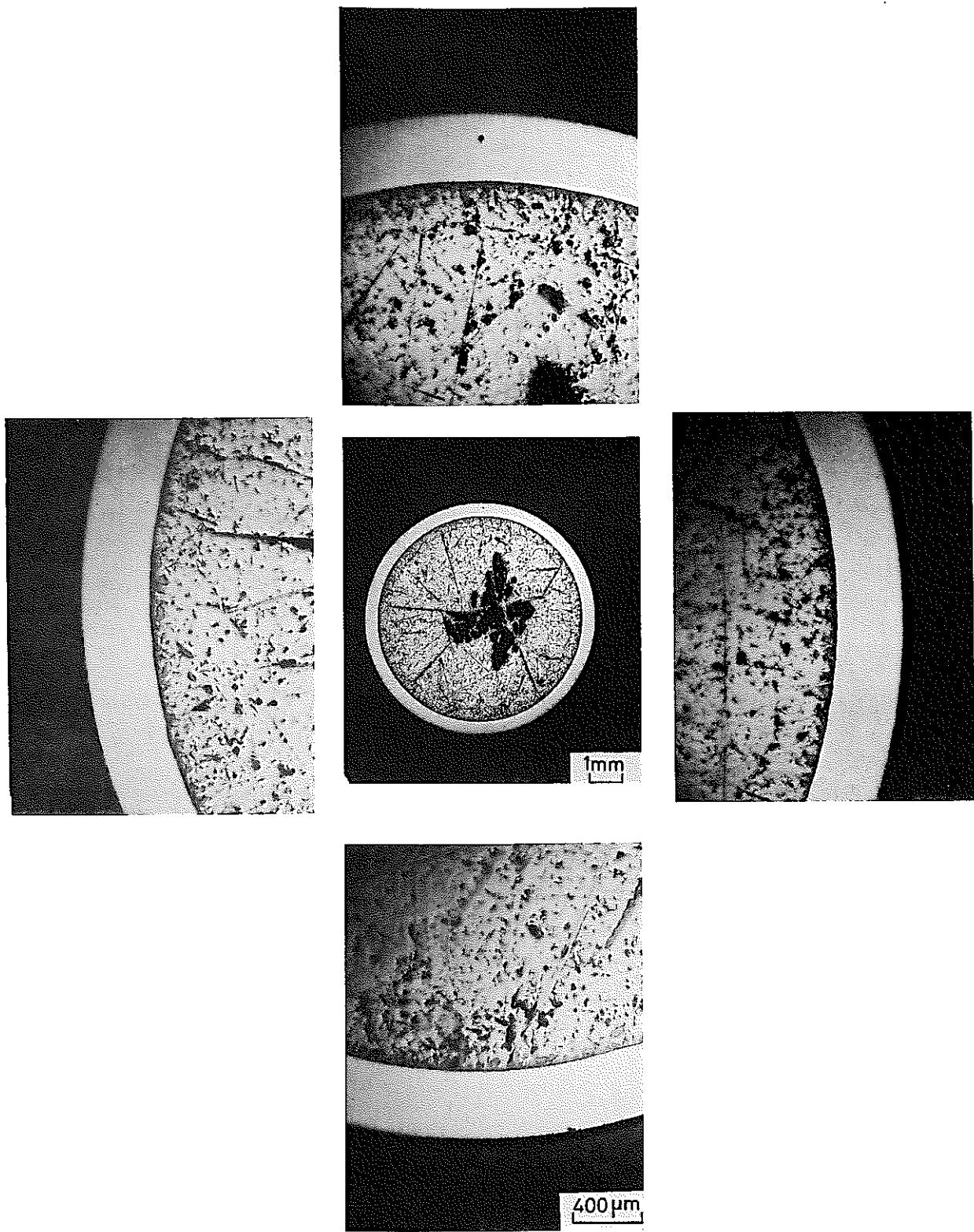


図14 Te 単体, 550 °C 30 min

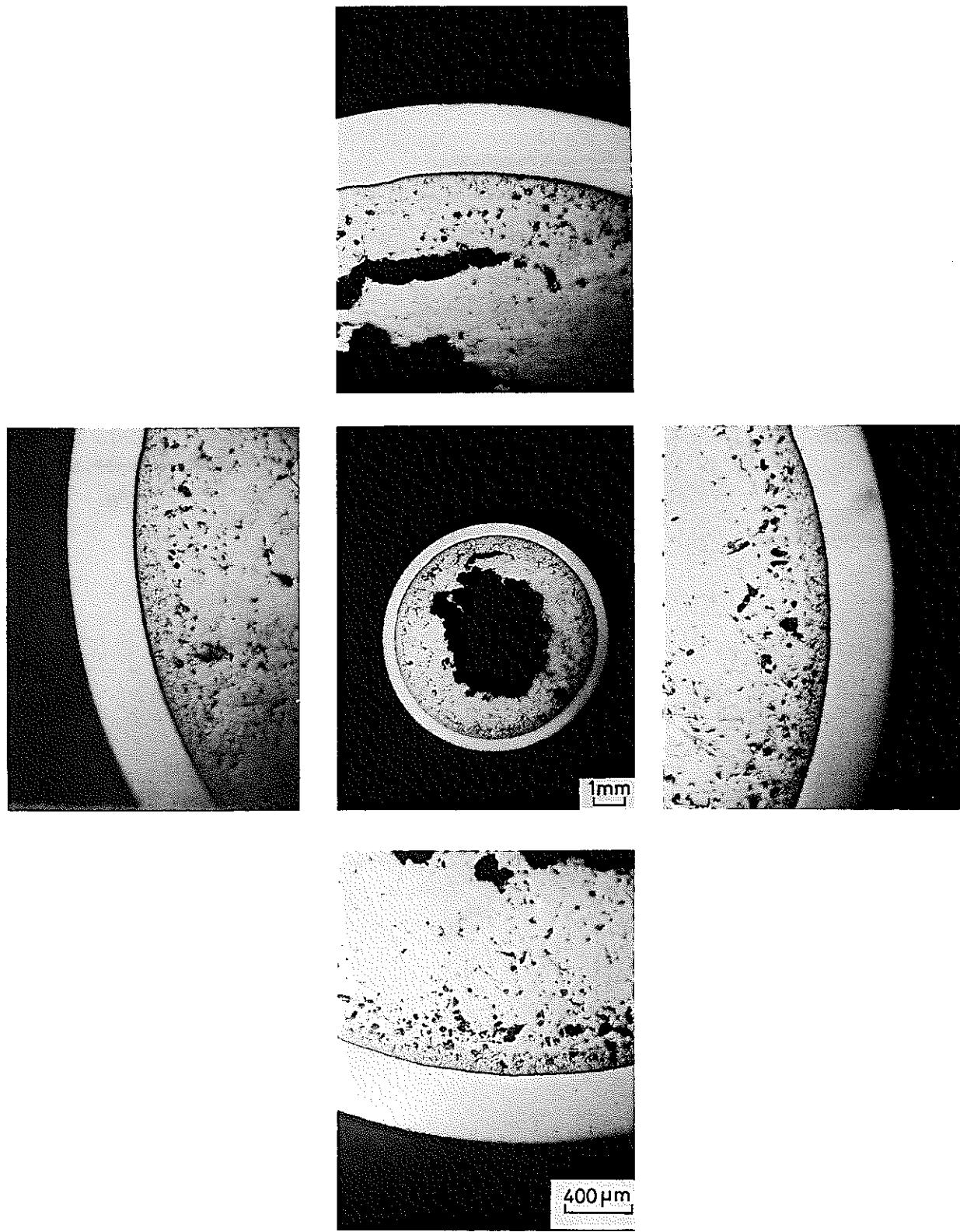


図 15. Te 単体, 500 °C 30 min

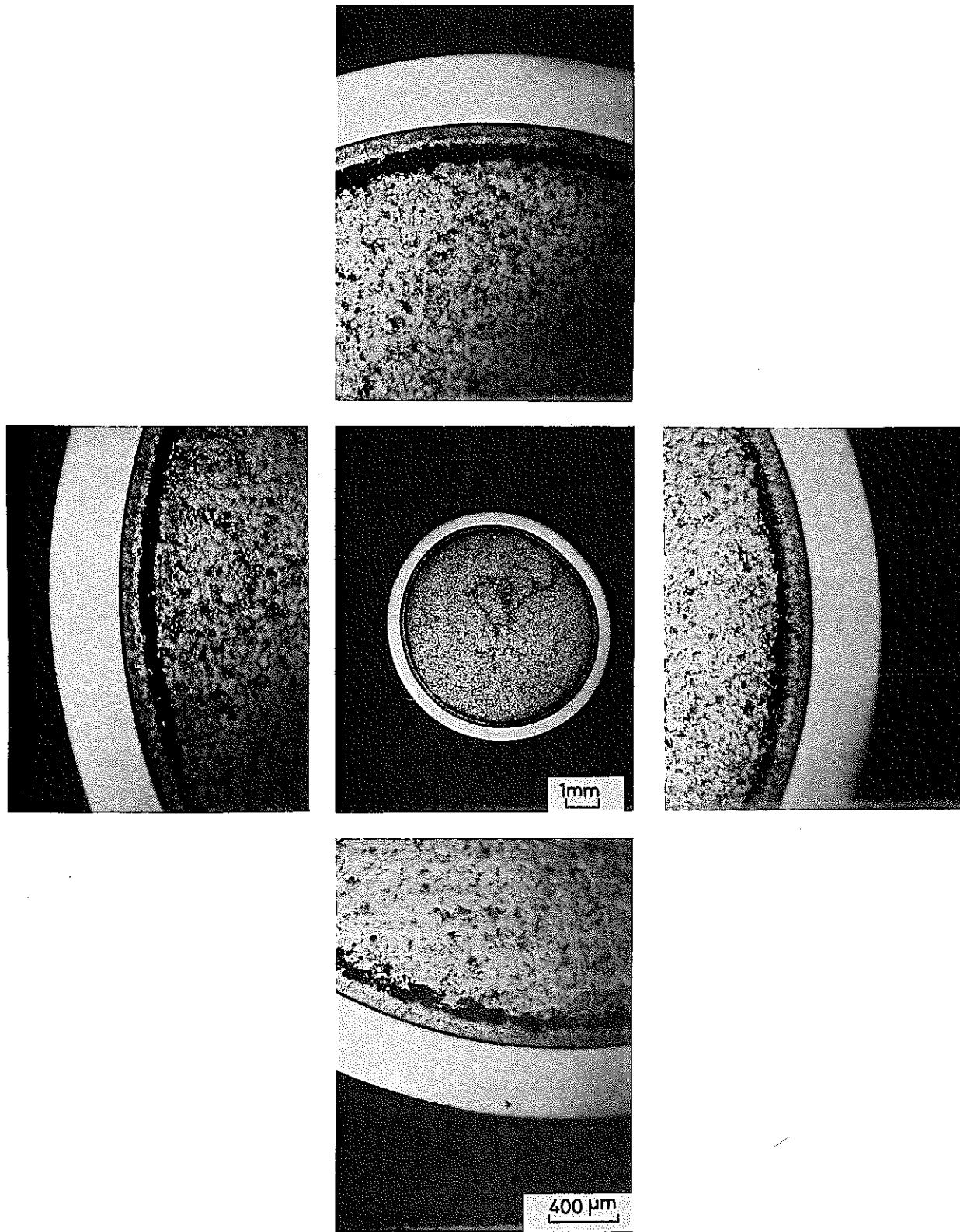


図16. Te 単体, 475 °C 30 min

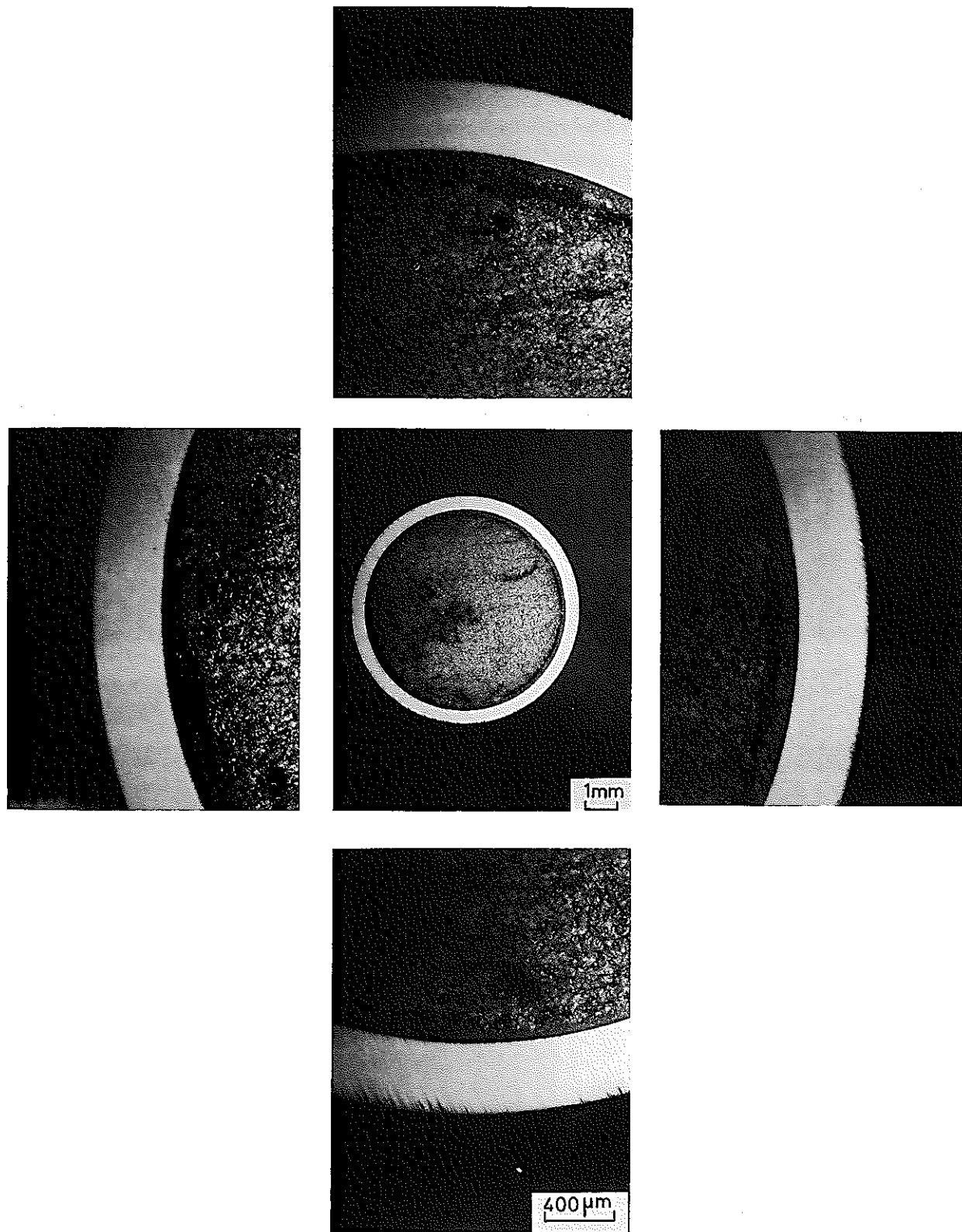


図17. Te 単体, 450 °C 30 min

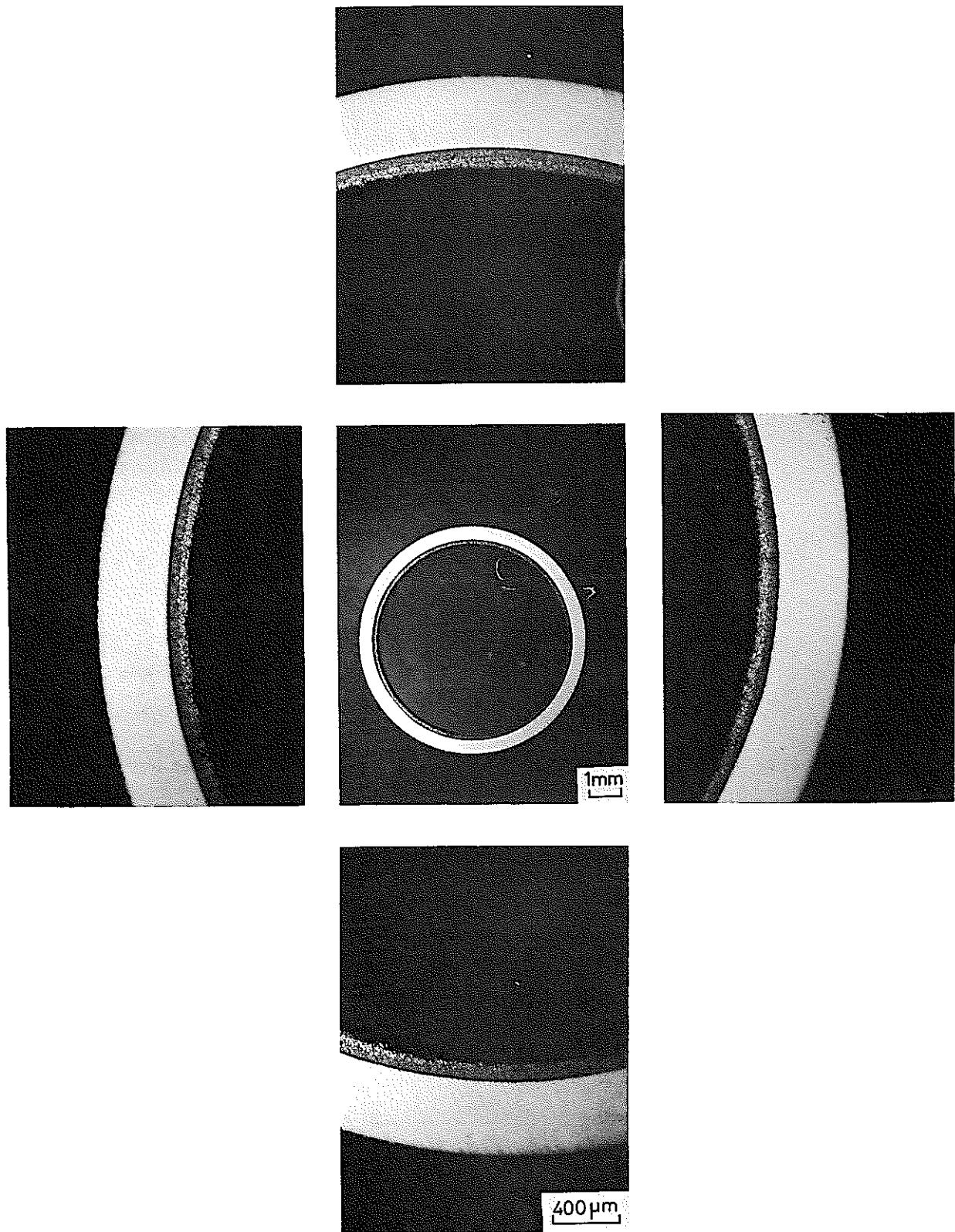


図18. Te 単体, 425 °C 30 min

- 37 -

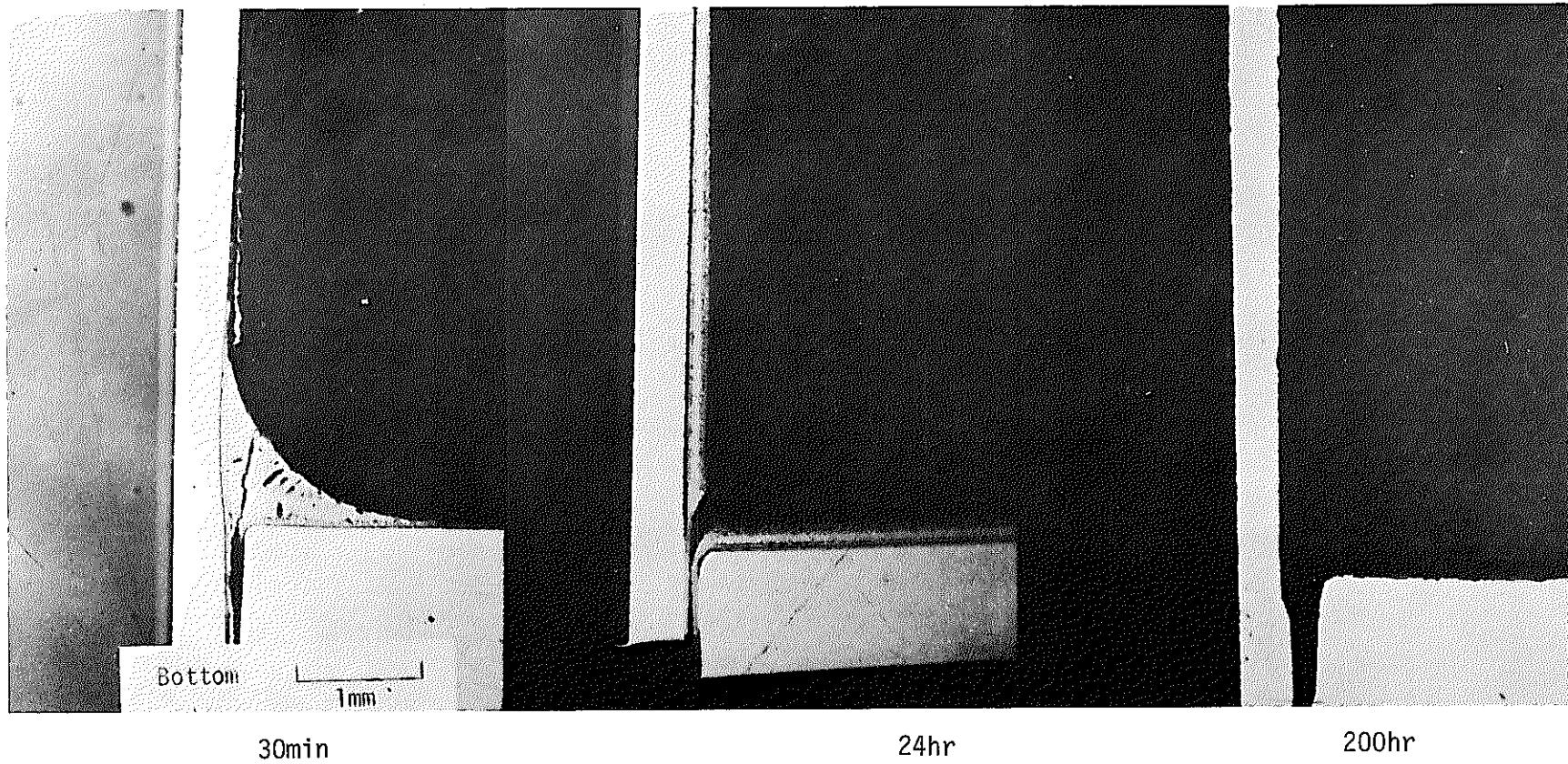
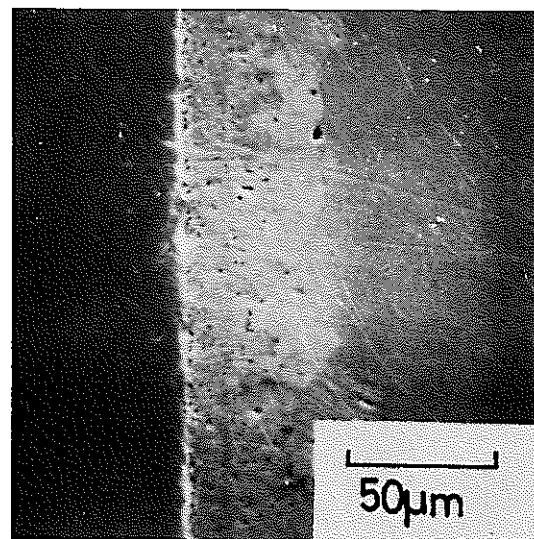
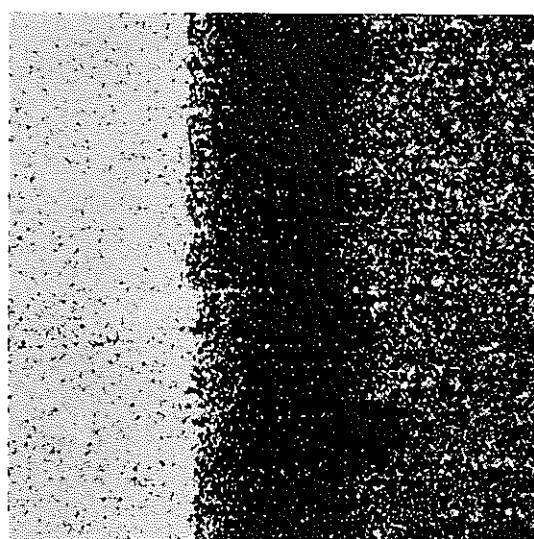


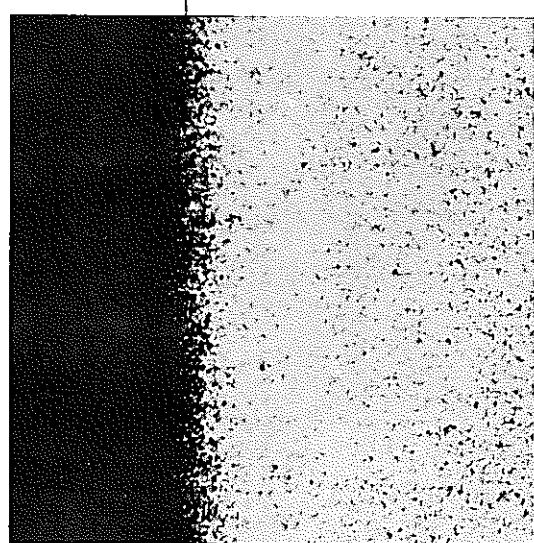
図 19 Corrosion Process at 725°C



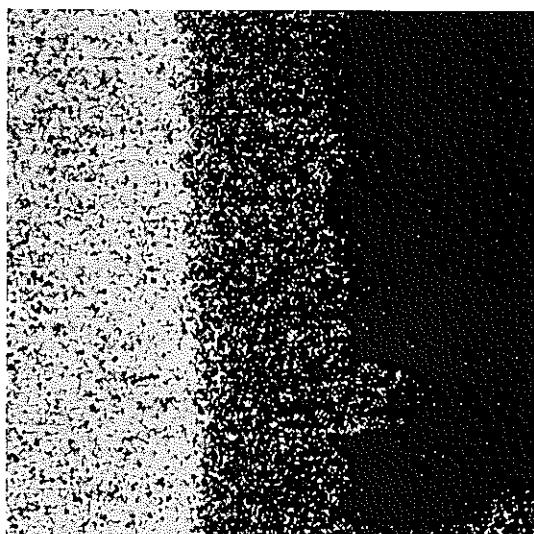
SUS316 Corrosion Product



Fe



Te



Cr

図 20 EPMA 30min. 725°C

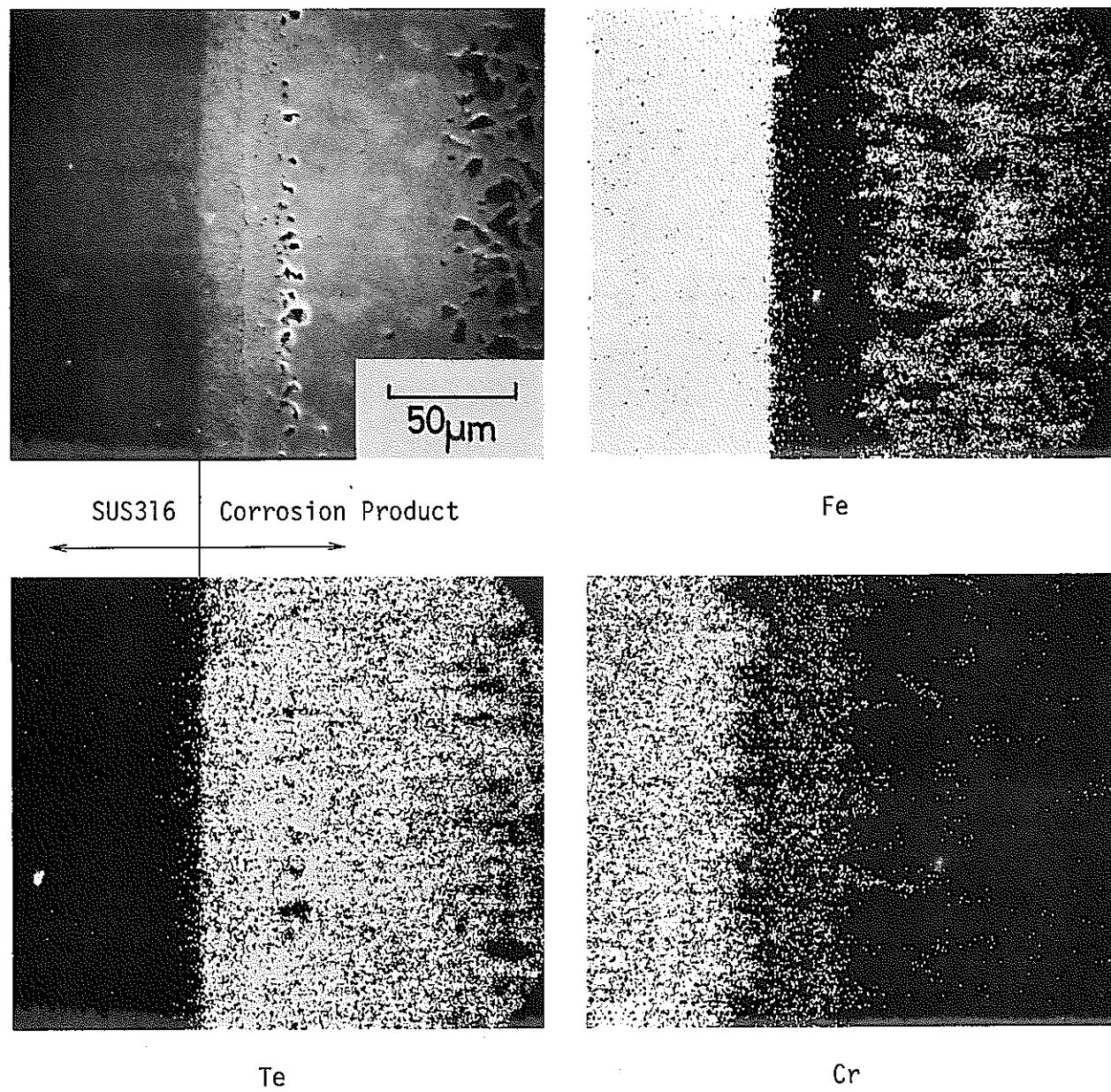


図 21. EPMA 24hr 725°C

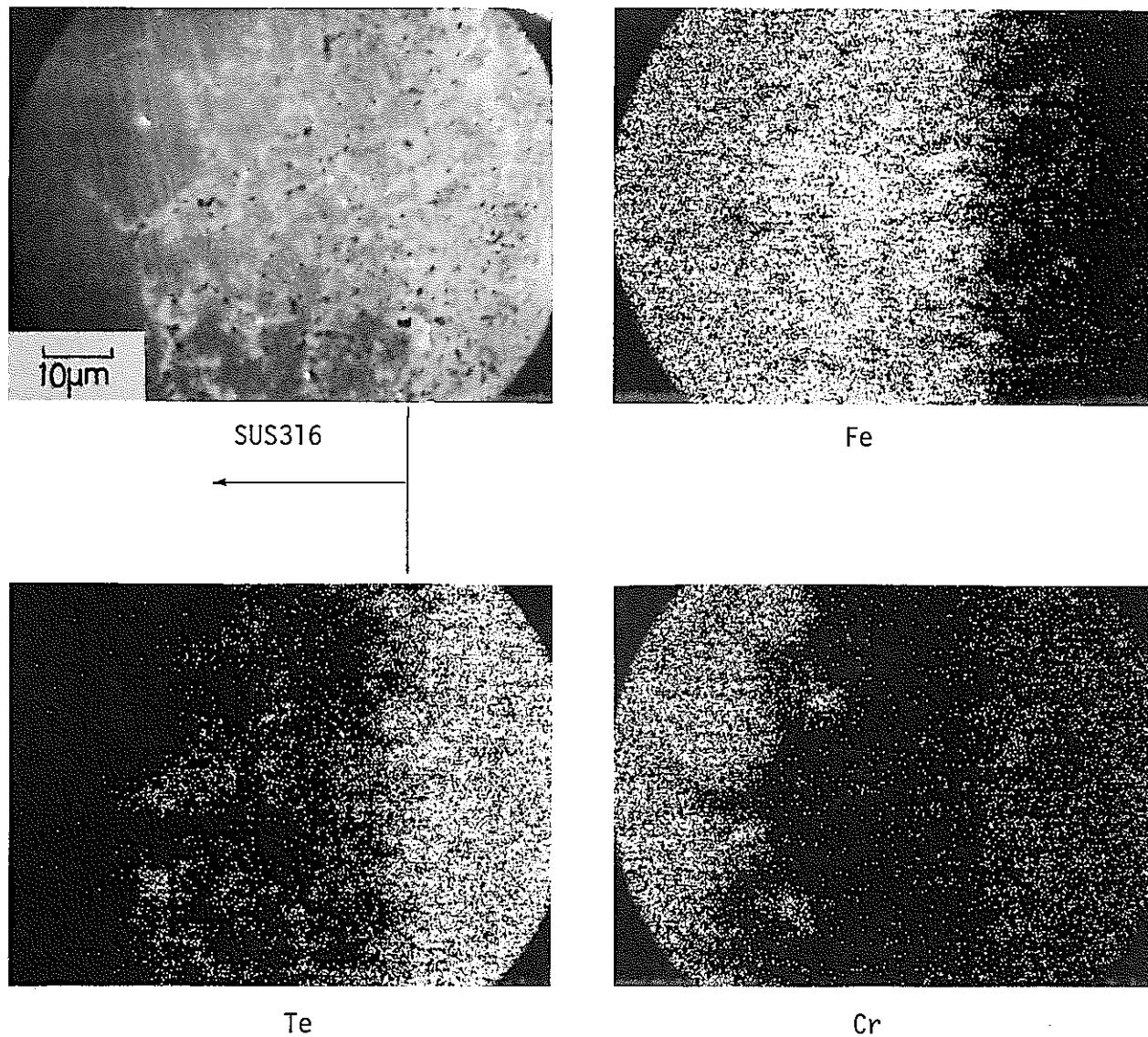
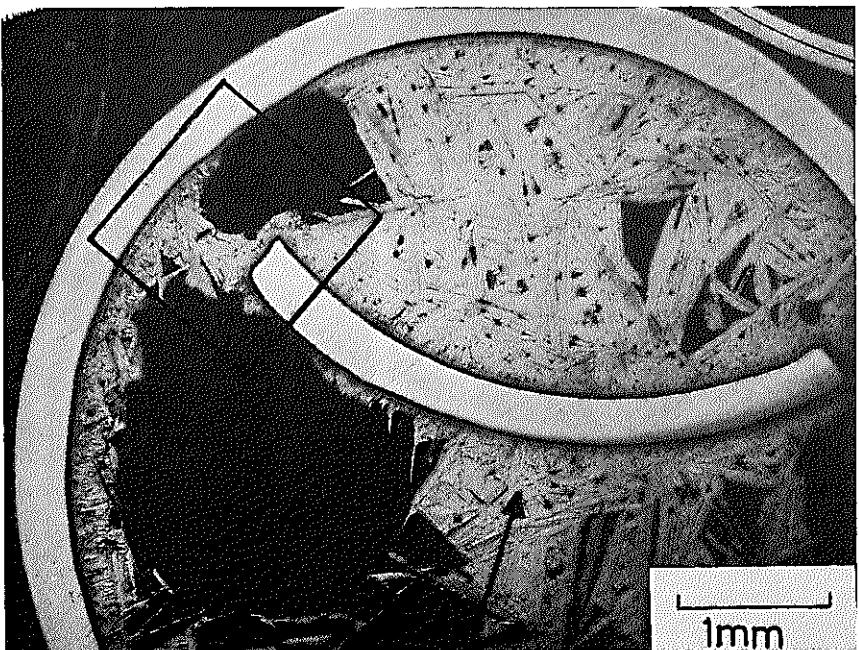
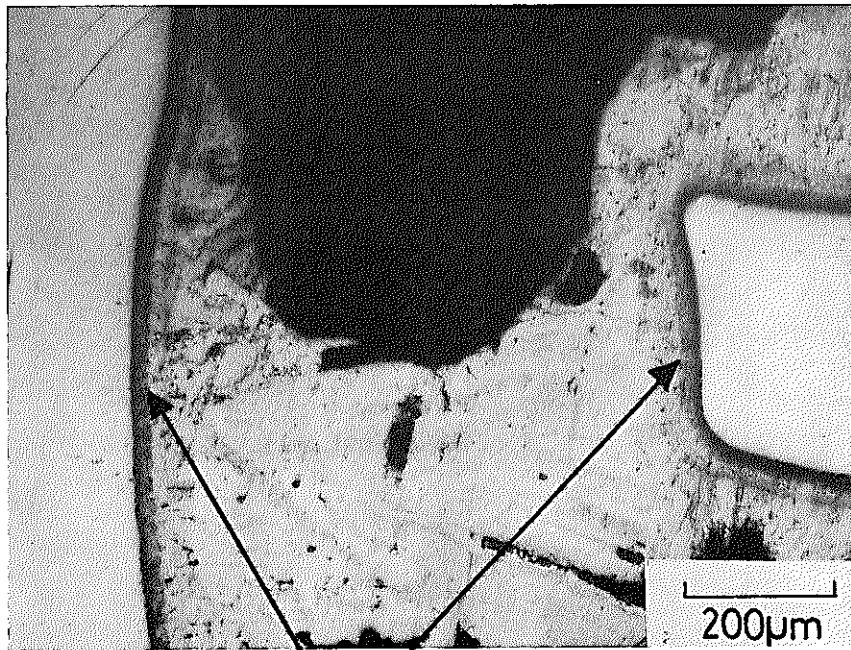


図 22. EPMA 200hr 725°C



Liquid Corrosion Product



Solid Corrosion Product

図 23.

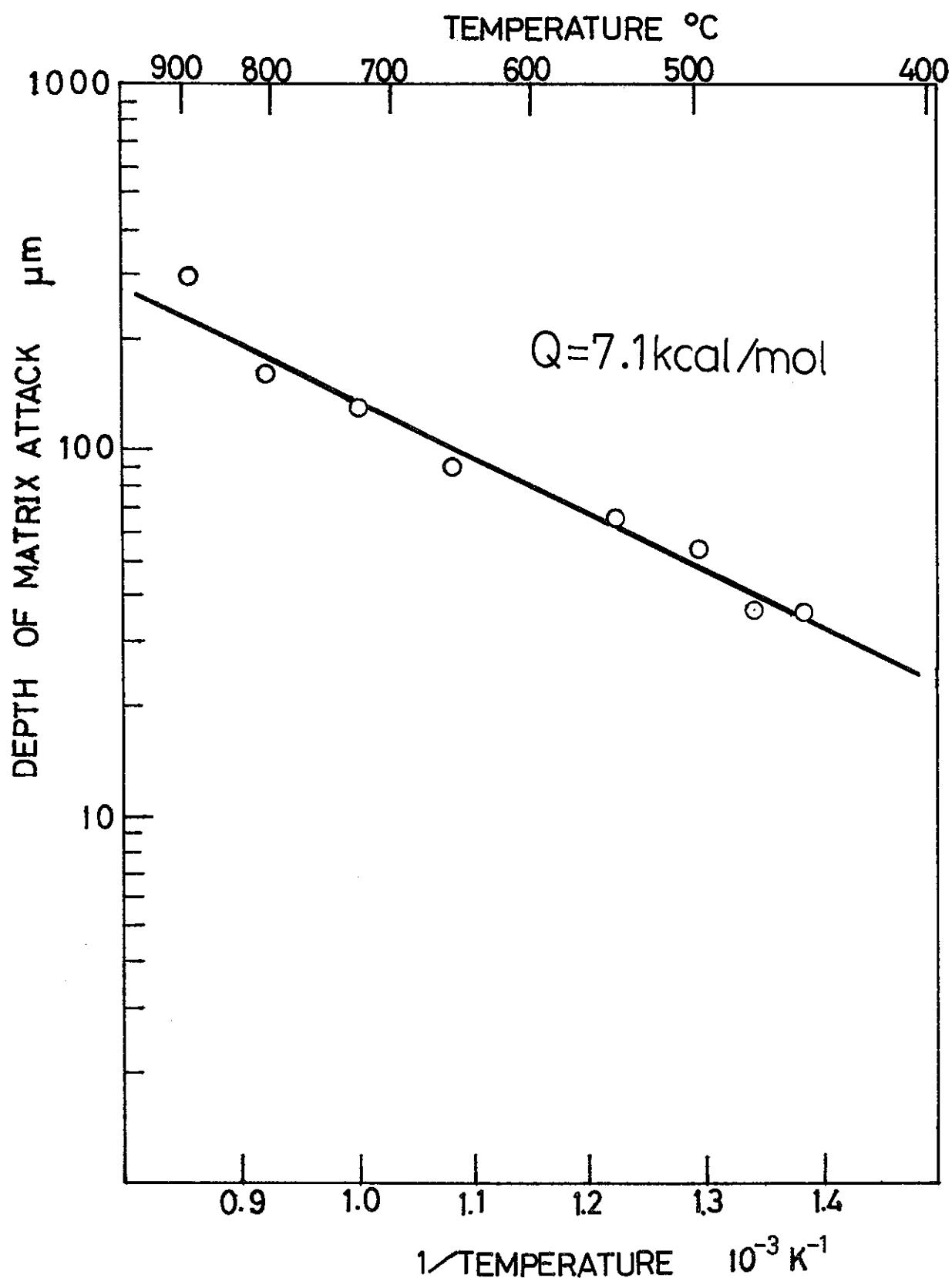


図24 腐食深さのアレニウスプロット

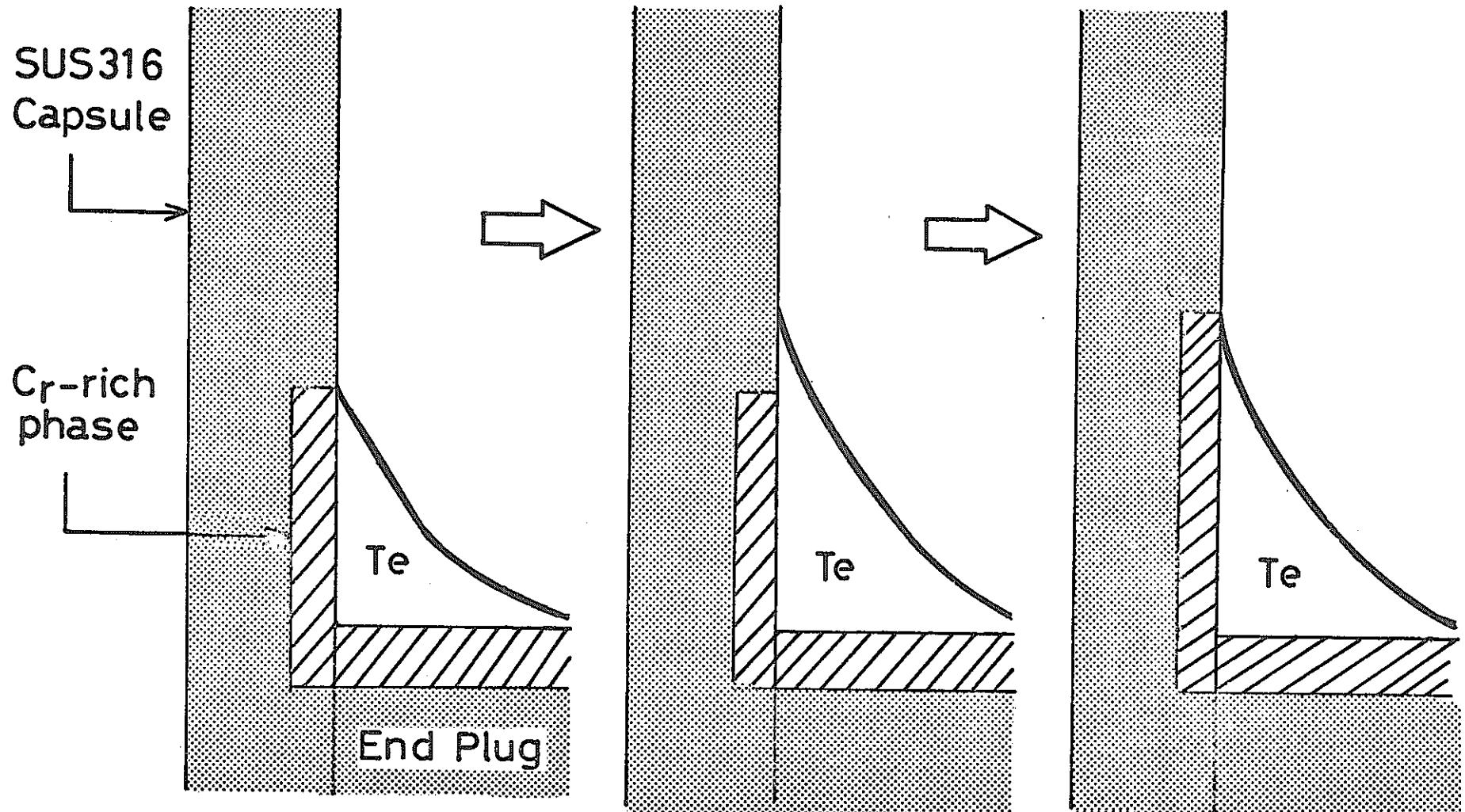


図 2.5. Teによる腐食領域の時間変化

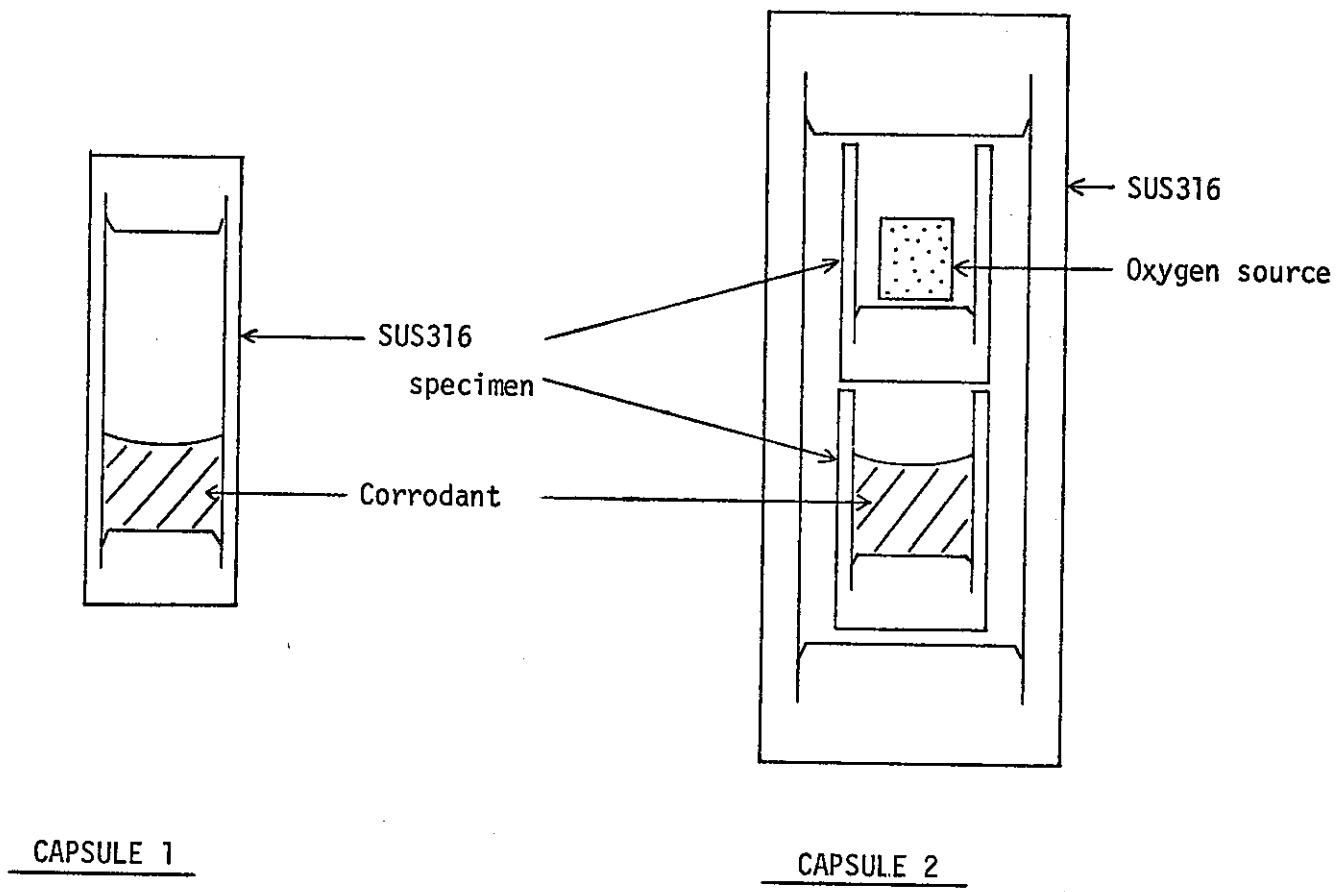


図 26. Cs-Te mixtureによる腐食実験キャップセル

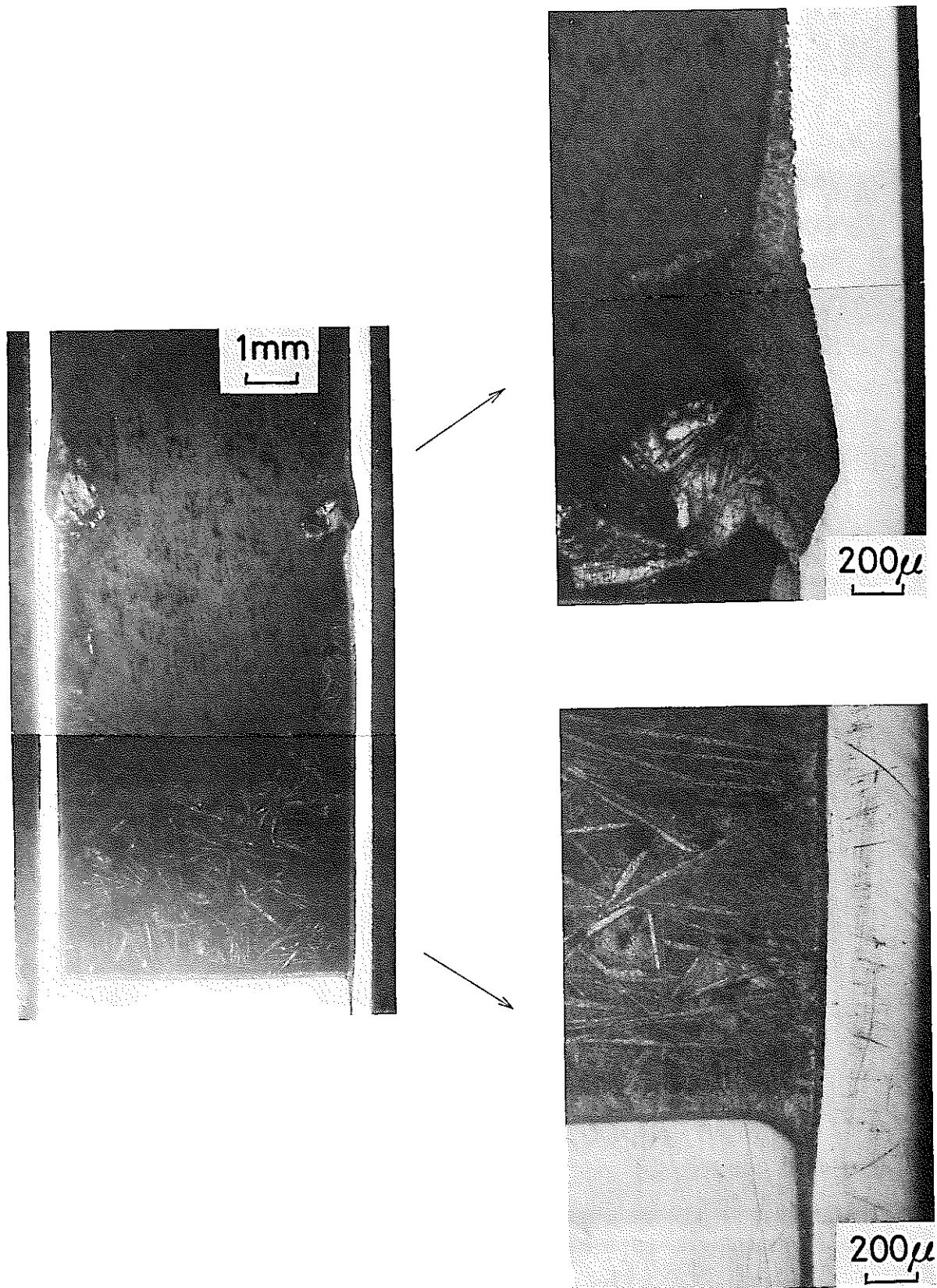


図27. Cs : Te = 1 : 8, 725°C 1h, 酸素供給源なし

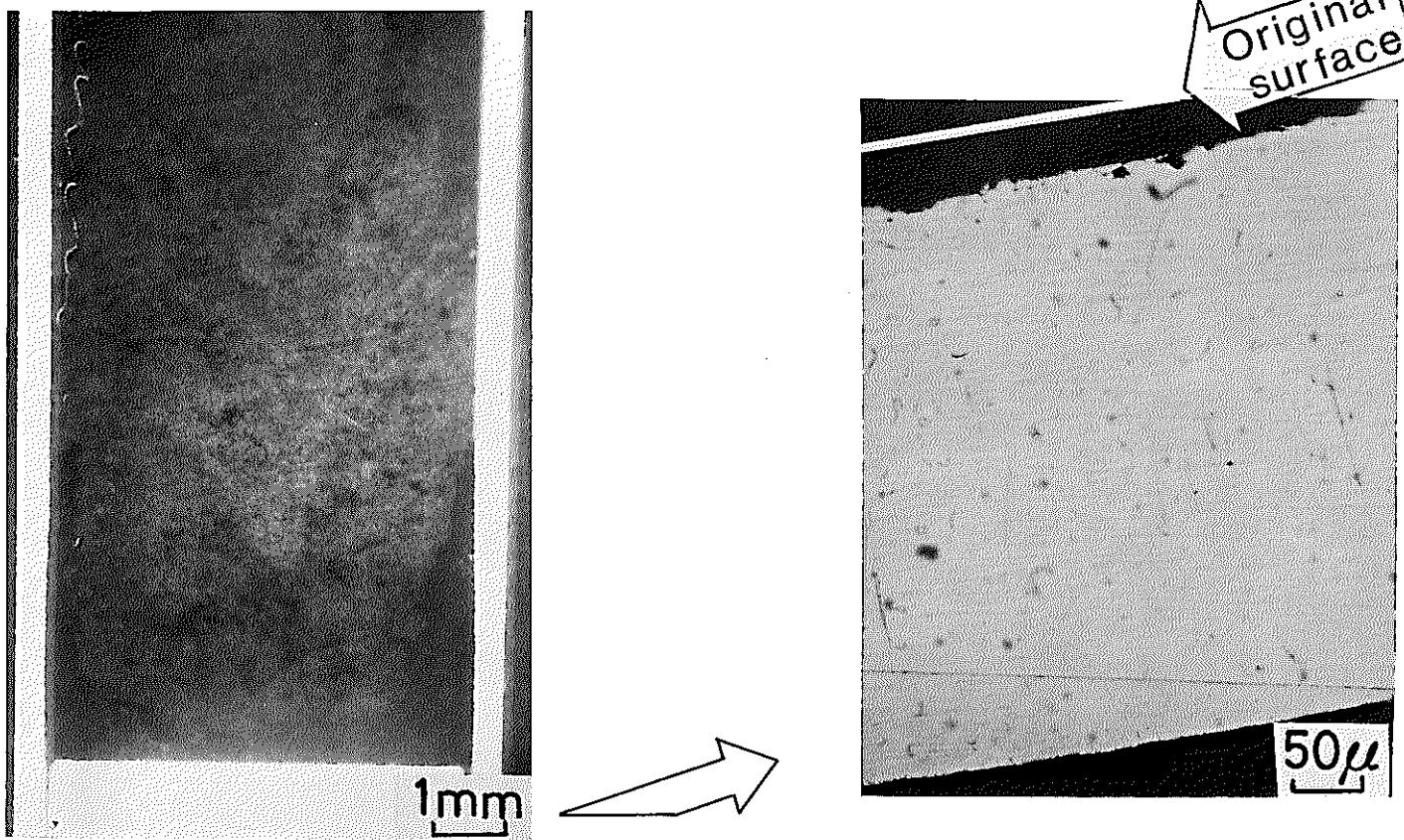


図 28. Cs : Te = 1 : 1, 725°C 1h, 酸素供給源なし

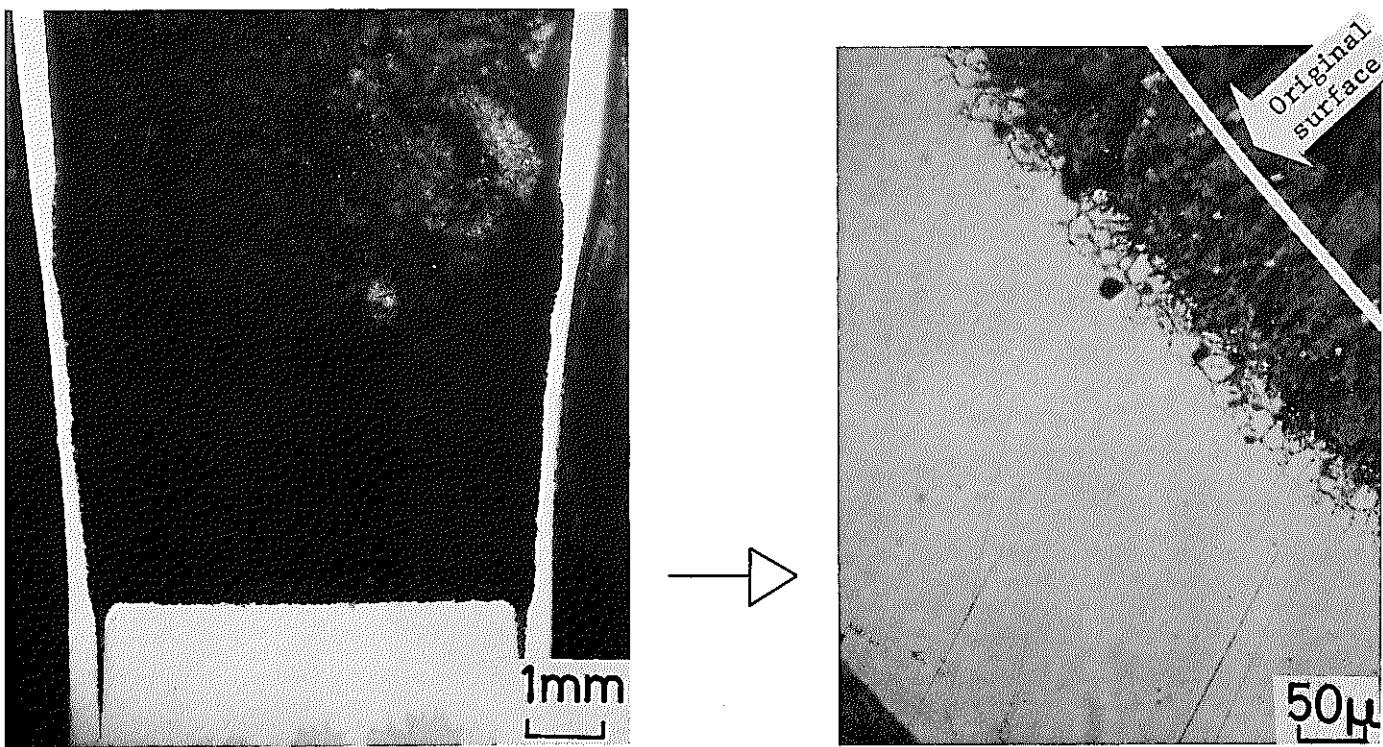


図 29. Cs : Te = 1 : 4, 725°C 3h, 酸素供給源なし

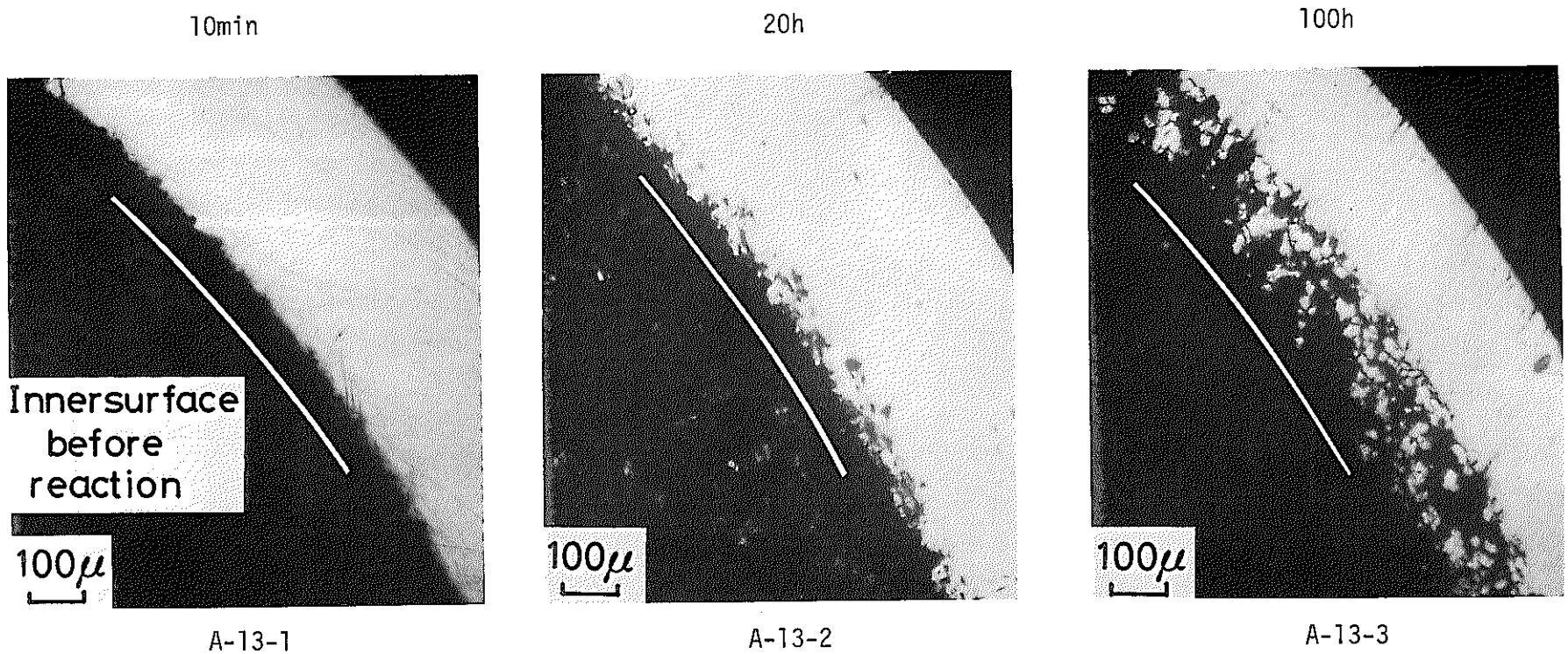


図 30. Cs : Te = 1 : 2, 725°C, 酸素供給源なし

-49-

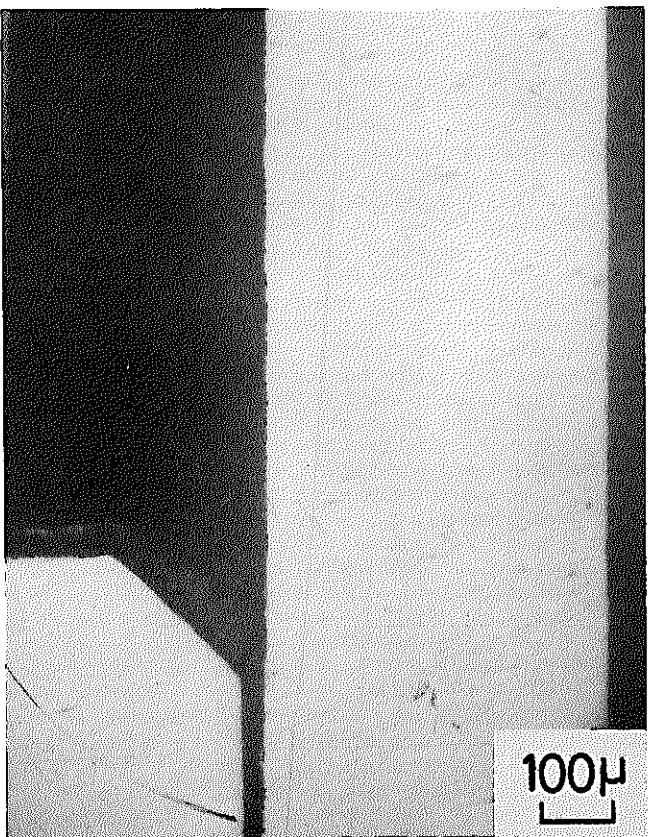


図31. Cs : Te = 2 : 1, 725°C 100h

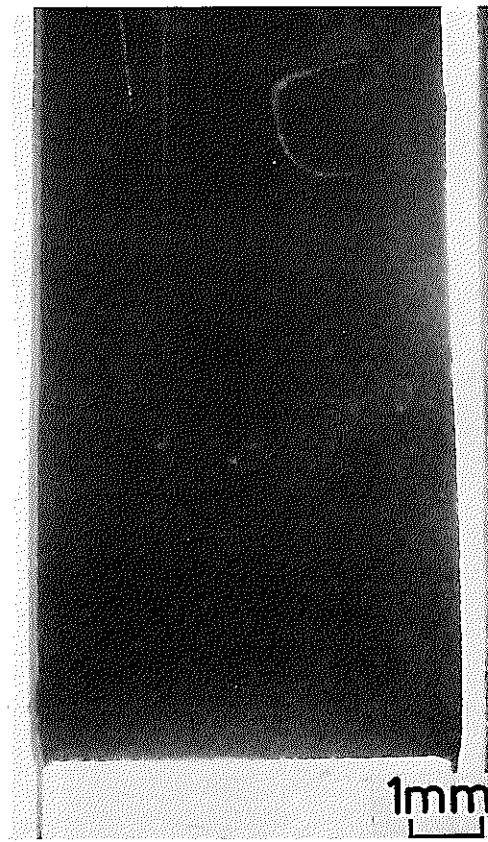
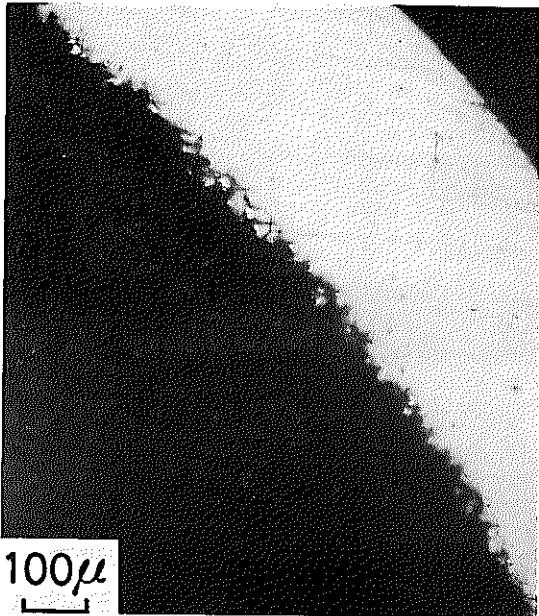
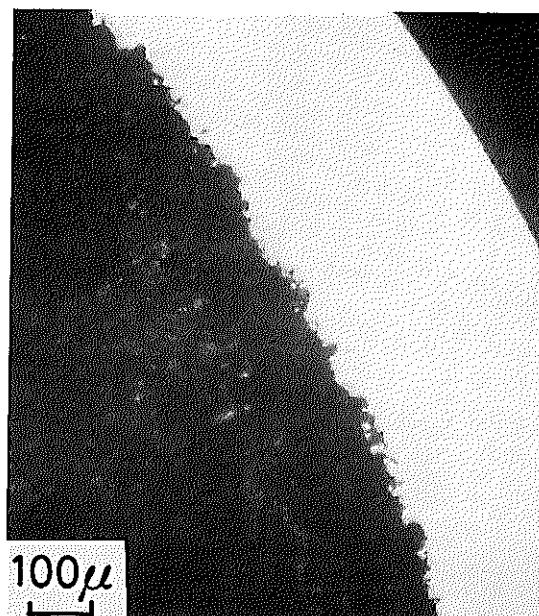


図32. Cs : Te = 1 : 2, Ti, 725°C 1h

Nb/NbO



NbO₂/Nb₂O₅



Fe/FeO

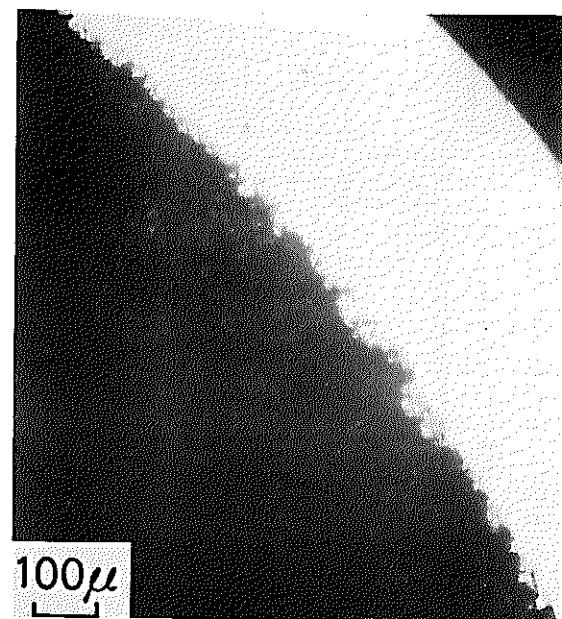


図 33. Cs : Te = 1 : 2, 725°C 1h



Fe/FeO

25 μ



Ni/NiO

図34 Cs 単体, 725°C 100h

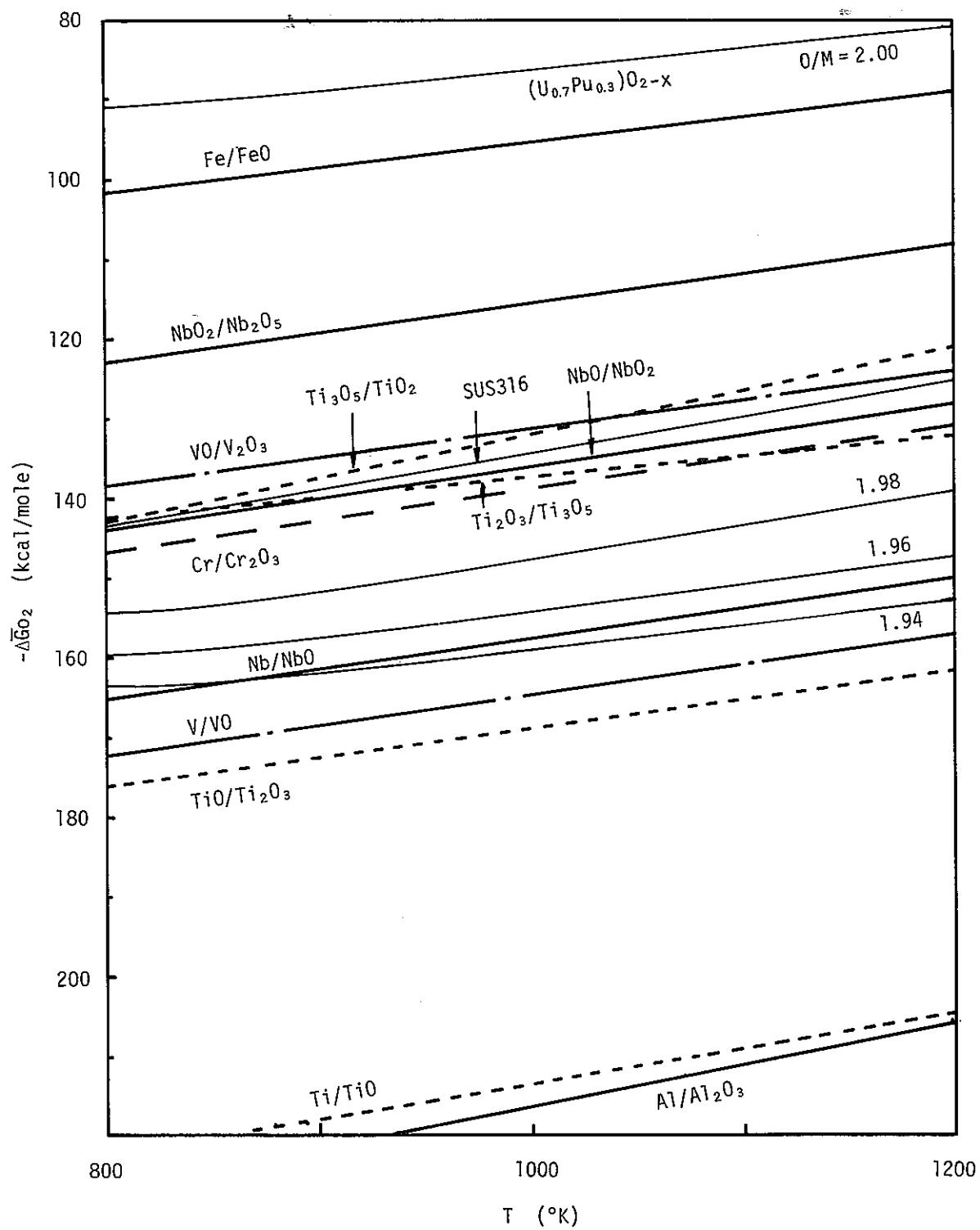


図 3.5. 酸素ゲッター, バッファー, 燃料, 被覆管の酸素ポテンシャル

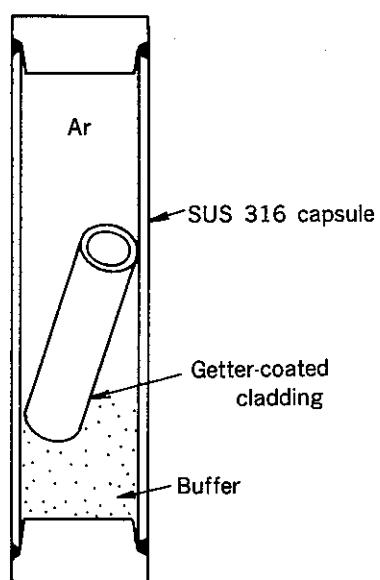
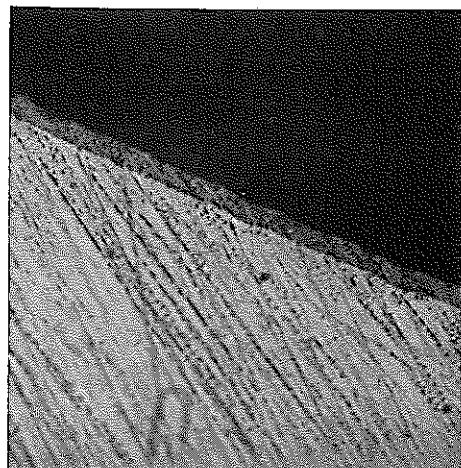
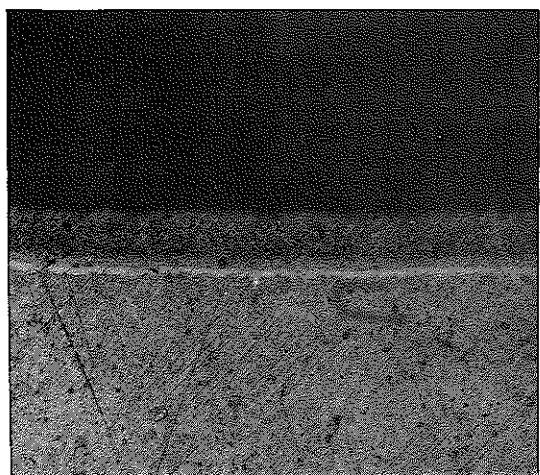


図 36. ゲッタ一酸化実験キャップセル配置

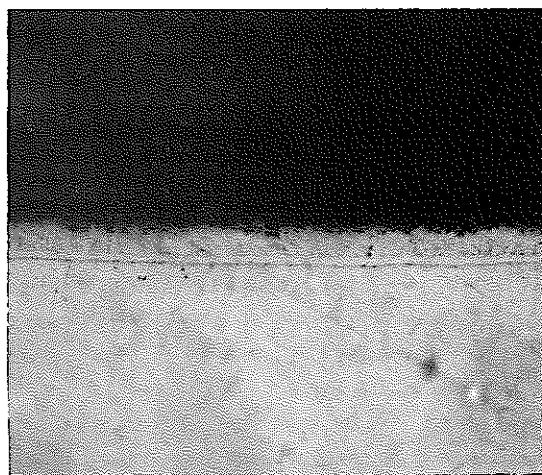


(a) Tiコーティング

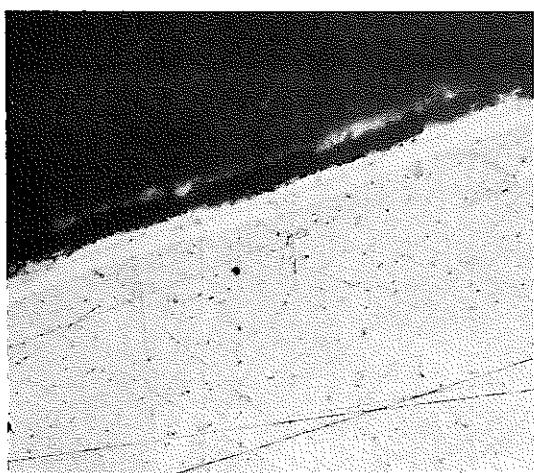
被覆管未加熱



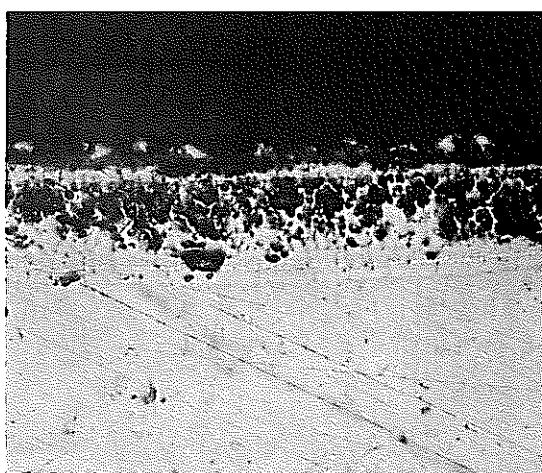
(b) Cr₃C₂/Cr₂O₃, 650°C



(c) Cr₃C₂/Cr₂O₃, 725°C



(d) Fe/FeO, 650°C

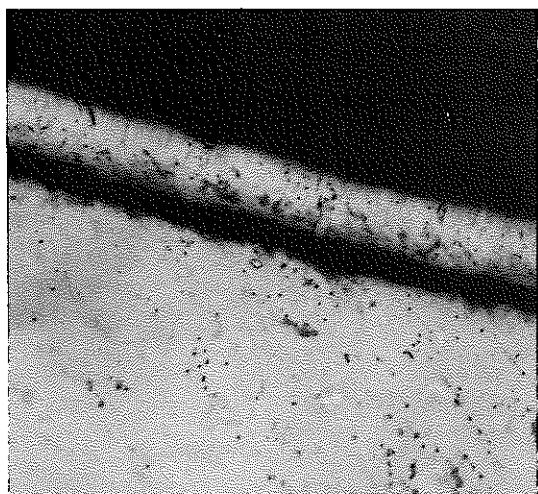


(e) Fe/FeO, 725°C

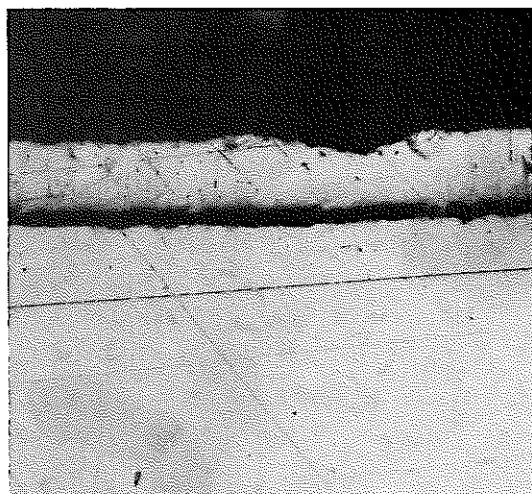
図37. Tiコーティング被覆管のバッファーによる酸化



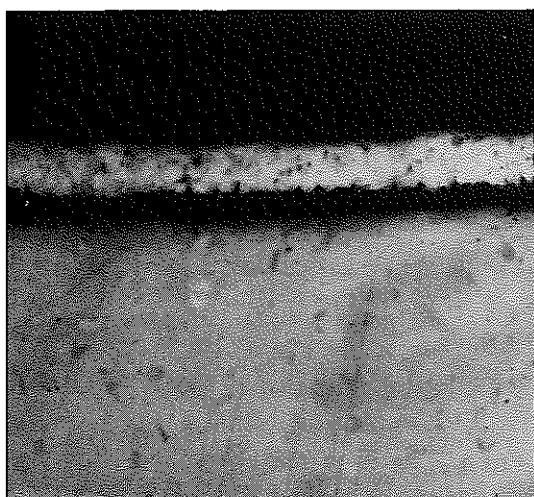
25μm



(b) $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, 650°C



(d) Fe/FeO, 650°C



(c) $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, 725°C



(e) Fe/FeO, 725°C

図 38. Cr コーティング被覆管のバッファーによる酸化

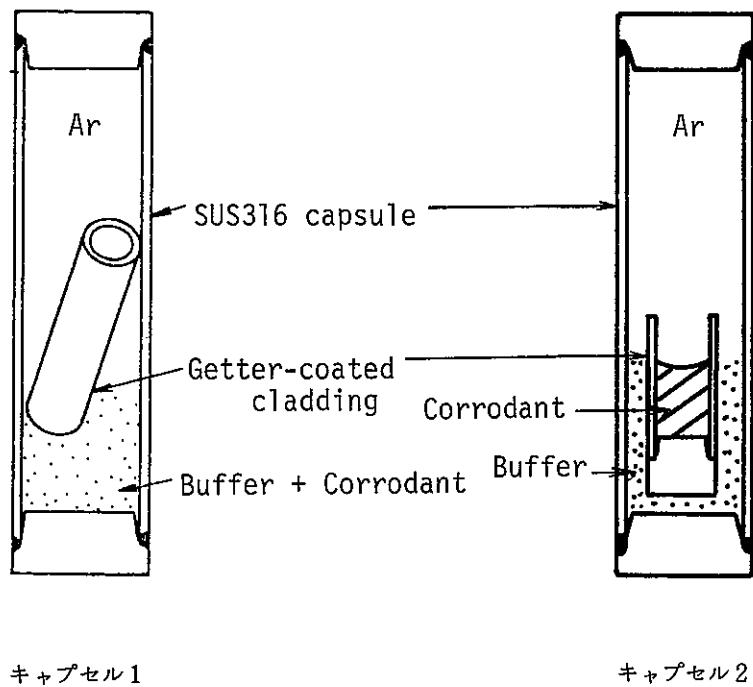
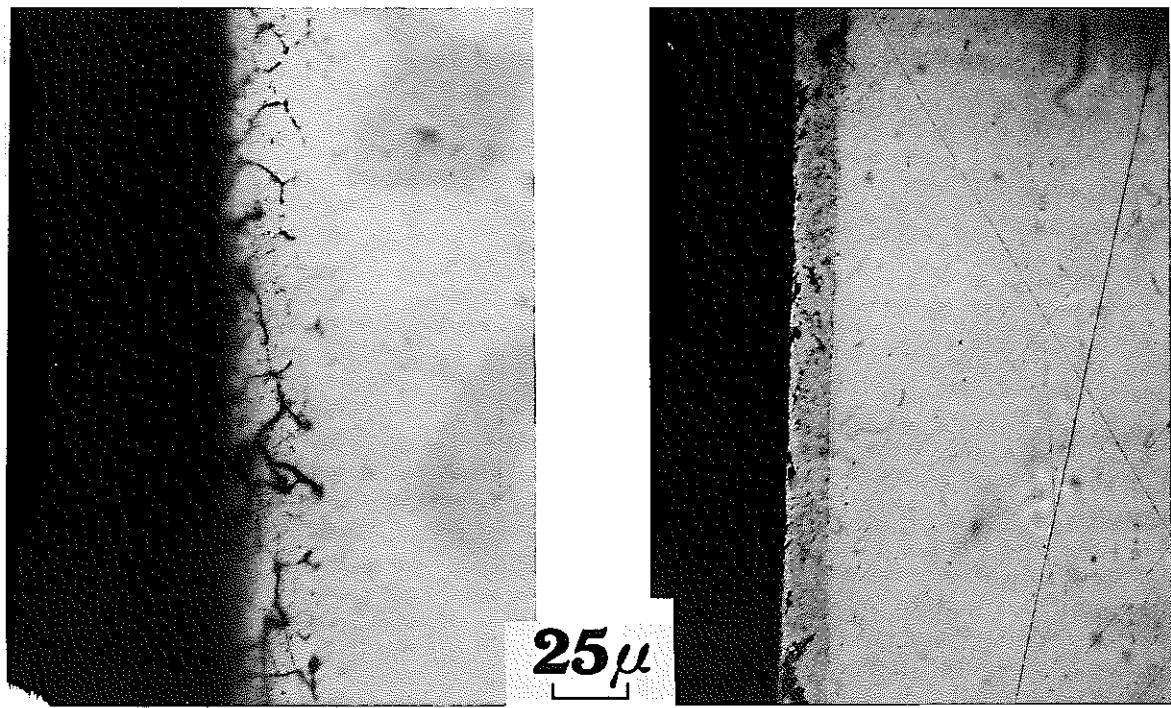


図39. ゲッターコーティング被覆管腐食実験キャプセル配置



(a) 非コーティング被覆管

(b) Ti コーティング被覆管

図 4 0. Cs + Te (1 : 1) による腐食

$\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ バッファー, 650°C 100 h, キャプセル 1

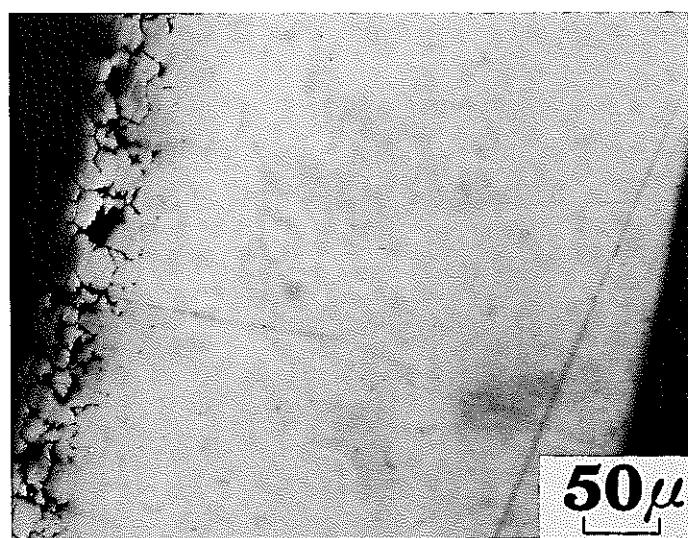


図 4 1. Cs + Te (1 : 1) による Ti コーティング被覆管の腐食

$\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ バッファー, 725°C 100 h, キャプセル 2

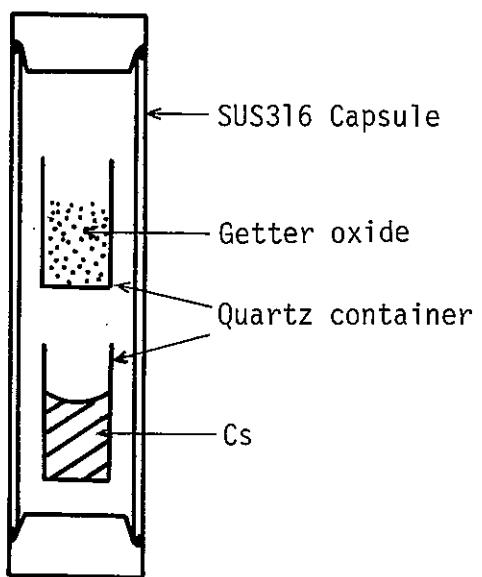
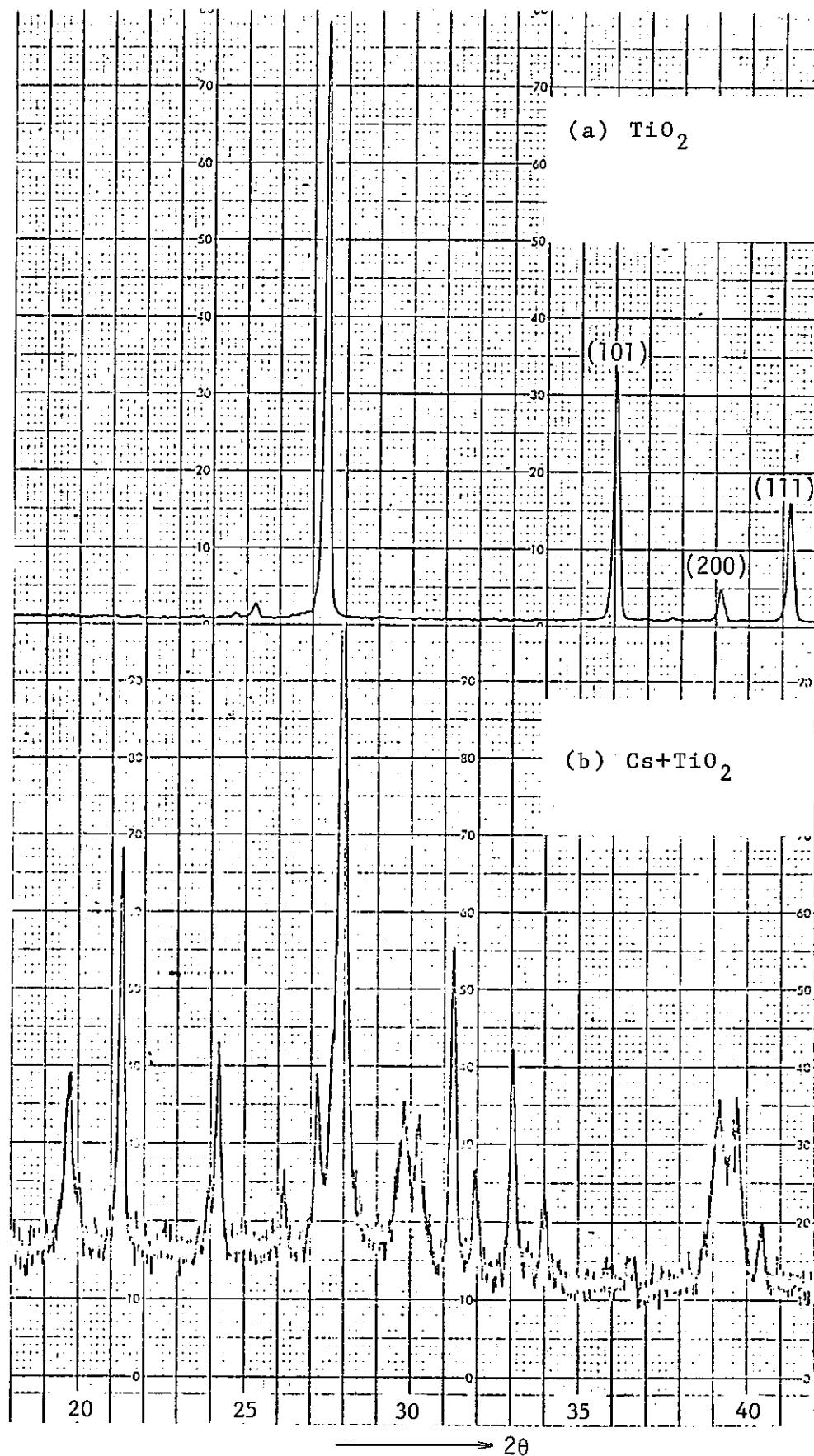
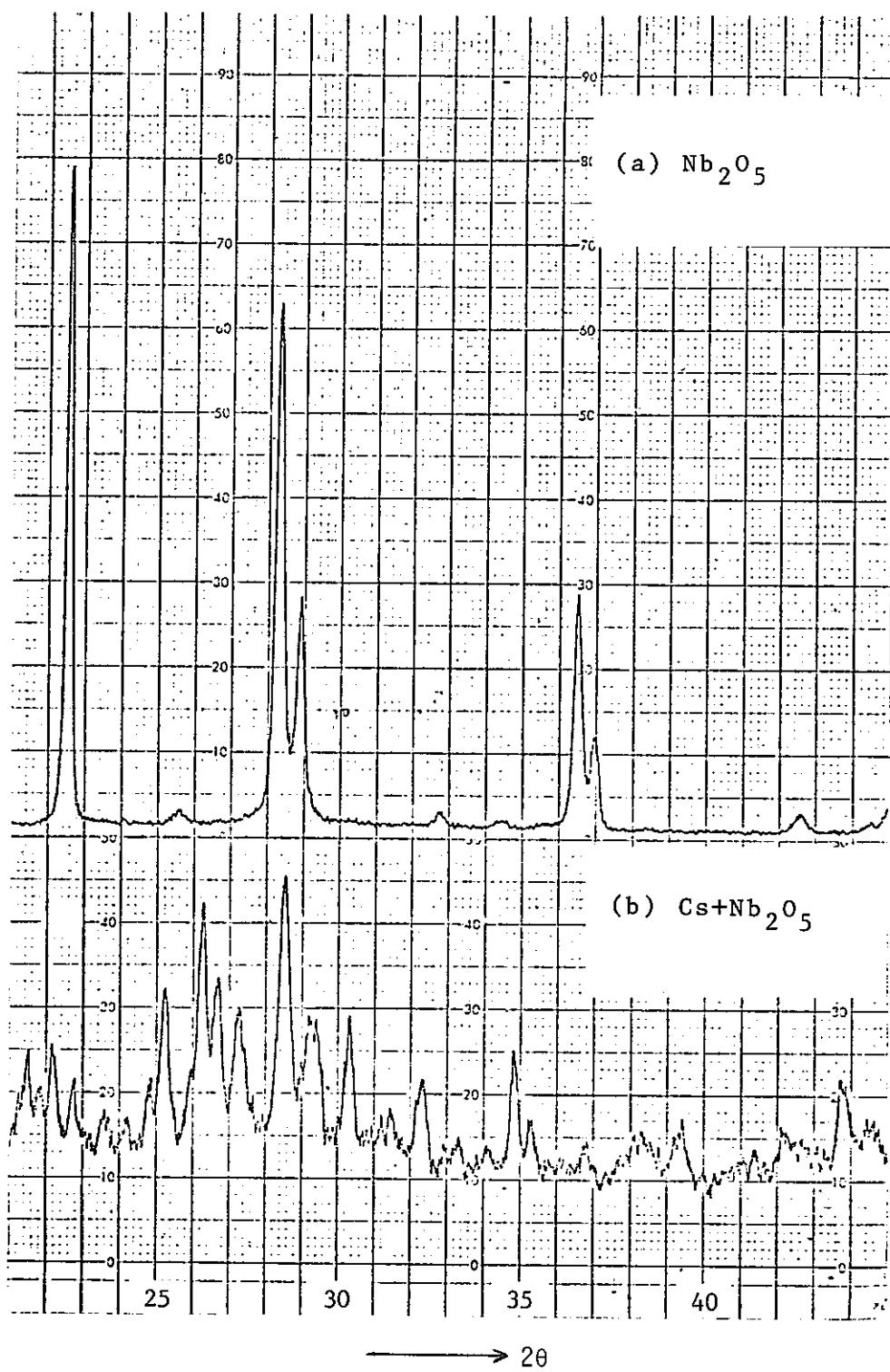


図 4 2. ゲッターアクセサリと Cs の反応キャップセル

図 43. TiO_2 と Cs の反応

図 4.4. Nb_2O_5 と Cs の反応

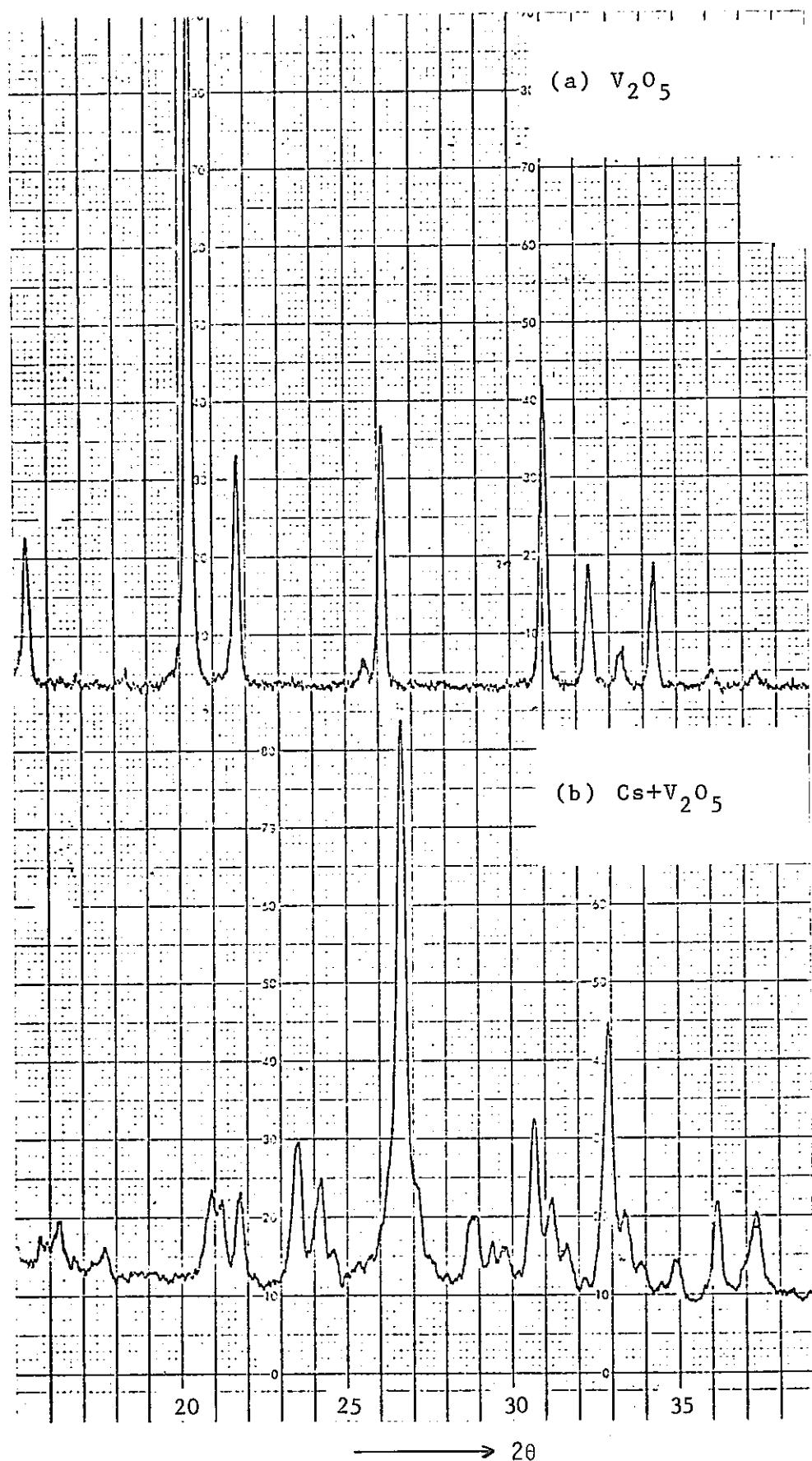
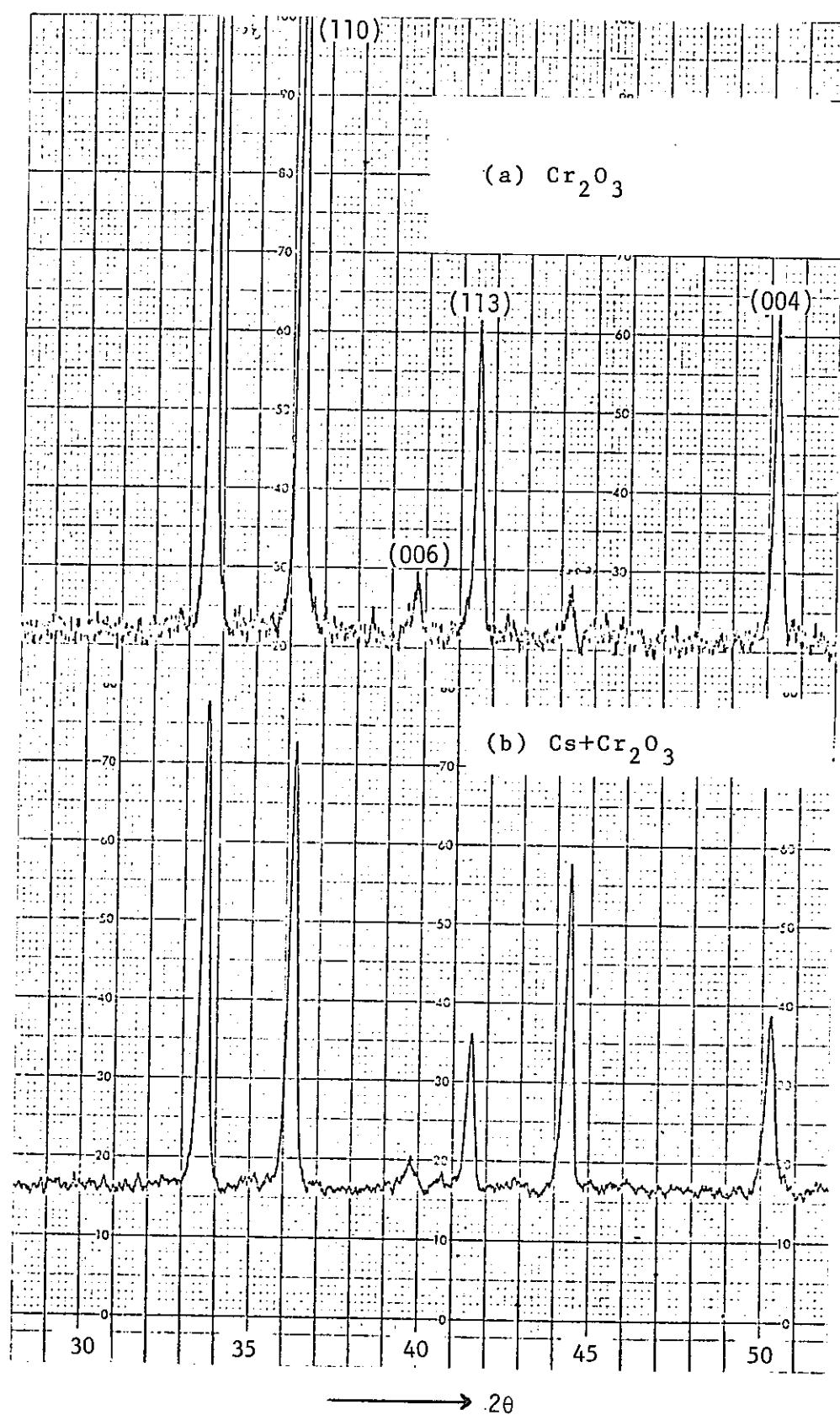


図 45. V_2O_5 と Cs の反応

図 4 6. Cr_2O_3 と Cs の反応