

# 「常陽」MK-I炉心燃料(PPJX13)の照射後試験

透過型電子顕微鏡観察

1986年1月

技術資料コード	
開示区分	レポートNo.
	PNC TN9410 86-136
この資料は 図書室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です	
動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター技術管理室	

動力炉・核燃料開発事業団  
大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

# 「常陽」MK-I炉心燃料(PPJX13)の照射後試験

## 透過型電子顕微鏡観察

実施責任者 柚原 俊一

報告者 伊藤 正彦, 小野瀬庄二, 谷 賢

### 要 旨

「常陽」MK-I炉心で、375°Cから513°Cの温度で、最高 $6.4 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ )まで照射された燃料被覆管及びラップ管（両者とも公称10%冷間加工のSUS316ステンレス鋼）の照射による微細組織の変化をエネルギー分散型X線分析装置を付属した200KV透過走査型電子顕微鏡を用いて調べた。この結果、次のことが明らかとなった。

- 1) K材, S材, R材とも464°Cで $6.4 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ )まで照射された試料にボイドスエリングの最大値が現われ、それぞれ0.31%, 0.51%及び1.1%であった。また、ラップ管の場合、419°Cで $6.1 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ )まで照射された試料に現われ、0.62%であった。
- 2) K材及びS材はR材に比べてボイドスエリングが小さい。これはK材及びS材のリン含有率(0.017~0.019%)がR材(0.002%P)に比べて多く、リンの添加が $\text{M}_6\text{C}$ の析出を抑えることによって、スエリングを助長するオーステナイト素地中のNi濃度低下をさまたげているためである。
- 3) 494°C以上で照射されたK材及びS材に針状の $\text{Fe}_2\text{P}$ の析出が認められた。この $\text{Fe}_2\text{P}$ 析出物は照射温度が高いほど多い。
- 4) 被覆管, ラップ管とも転位網に加えて転位ループが認められた。転位密度及び転位ループ密度とも照射温度が高いほど少ない。また転位ループの平均径は照射温度が高いほど大きい。
- 5) 400°C以上で照射された試料(被覆管及びラップ管)にNi及びSi濃度の高い $\text{M}_6\text{C}$ 析出物が認められた。この析出物は熱時効316ステンレス鋼では600°C以上の温度で析出する相で、照射促進相であることが明らかとなった。また、 $\text{M}_6\text{C}$ 析出物の近傍にFe-Crフェライト相が認められた。

## 目 次

1	はじめに .....	1
2	供試材及び照射条件 .....	2
3	試験要領 .....	3
3.1	試料調製 .....	3
3.2	TEMによる観察 .....	4
3.3	光学顕微鏡による観察 .....	4
5	試験結果 .....	5
5.1	ボイドの観察 .....	5
5.2	転位組織の観察 .....	5
5.3	析出物の観察 .....	6
5.4	フェライトの生成 .....	7
5.5	結晶粒界の移動 .....	8
5.6	Ni濃度の測定 .....	8
6	結果の検討 .....	9
7	まとめ .....	12
8	参考文献 .....	13

## 1. はじめに

高速炉用炉心材料の照射挙動に関する情報を得るために「常陽」MK-I炉心燃料集合体の照射後試験計画が立案され、この計画にそって試験が進められてきた。ここではその一環として燃料集合体のうち燃料被覆管（以下「被覆管」と略す。）及びラップ管の透過型電子顕微鏡（以下「TEM」という。）及び光学顕微鏡による組織観察を実施した。

これまで炉心燃料集合体 PPJX14, PPJX06, PPJX11, PPJX09, PPJDOM, PPJD2U, 及びPPJDOB の7集合体の組織観察を終了している<sup>1)~5)</sup>。この報告はその最終の試験として、MK-I炉心で、最高燃焼度を持つ炉心燃料集合体 PPJX13の被覆管及びラップ管について、組織観察を行った結果をとりまとめたものである。

## 2. 供試材及び照射条件

「常陽」MK-I 炉心燃料集合体の構成要素である被覆管及びラップ管は約10%の冷間加工を施された SUS 316 ステンレス鋼である。本試験に供した被覆管試料及びラップ管試料は炉心燃料集合体 PPJX13 より採取した。

炉心燃料集合体 PPJX13 には神戸製鋼製（以下「K材」という。）、住友金属製（以下「S材」という。）及びカーベーター社製（以下「R材」という。）の被覆管が使用されており、ラップ管では住友金属製のものが使用されている。

これら材料の化学成分を Table 1 及び Table 2 に示す。K材及びS材とR材との化学成分における大きな相違はリン(P)と硼素(B)である。

被覆管及びラップ管の照射前の履歴は次の通りである。

被覆管	K材：1010℃、2分間の溶体化処理後10%の冷間加工
	S材：980℃、4分間の溶体化処理後12%の冷間加工
	R材：1050℃、1分間の溶体化処理後13%の冷間加工
ラップ管	: 1080℃、3分間の溶体化処理後14%の冷間加工

炉心燃料集合体 PPJX13 は MK-I 炉心の臨界より 75MW 出力第 6 サイクルまで、第 0 列において使用された。この集合体の平均燃焼度は 40100 MWD/T で、ペレット最高燃焼度は 48200 MWD/T であった。また、最初中性子照射量は  $6.4 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E > 0.1 MeV) であった。

被覆管肉厚中心の最高温度は 532℃、ラップ管最高温度は 477℃（いずれも 75MW 出力第 6 サイクル末期）であった。

Fig. 1 に被覆管及びラップ管の照射条件（照射量及び照射温度）を示す。なお、この照射条件は「常陽」MK-I 照射条件計算コード JYHIST によって照射履歴を追って計算されたものである<sup>6)</sup>。

被覆管試料を採取した燃料ピンの燃料集合体内位置を Fig. 2 に、燃料ピンよりの TEM 試料の採取位置を Fig. 3 に、ラップ管からの試料採取位置を Fig. 4 に示す。また、燃料ピン及びラップ管より採取した試料の照射条件を Table. 3 に示す。

### 3. 試 験 要 領

#### 3.1 試料調製

##### 1) 被覆管試料

密度測定用試料を供試材とした。この試料は約25mm長であるため、これを約15mm長と約10mm長の試料に切断し、後者を光学顕微鏡観察用試料とした。前者はさらに半割りとし、これより TEM 試料を得た。

##### (1) 薄膜試料

試料の厚さは0.35mmであるため、化学研磨によって0.15~0.2mm厚さとした。化学研磨液の組成は次のとおりである。

HCl	50%
HNO <sub>3</sub>	10%
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5%
H <sub>2</sub> O	35%

化学研磨の終了した試料は機械的に3mm径に打ち抜いた。これをtwin-jet法にて薄膜試料とした。

twin-jet法の研磨液及び研磨条件を以下に示す。

電解研磨液	HClO <sub>4</sub>	5%
	CH <sub>3</sub> COOH	95%
研 磨 条 件	電 圧	70V
	電 流	0.13~0.15A
	液 温	15~17°C

##### (2) レプリカ試料

通常、レプリカ試料は二段レプリカ法によって採取される。二段レプリカ法は、先ず鏡面研磨された試料の表面を塩化第2鉄溶液で電解腐食する。その後、アセチルセルロースフィルムをこの腐食面に貼りつける。これを腐食面よりピンセット等で剥離させ、剥離させた面にカーボン蒸着を施す。さらに、これを酢酸メチル中に浸漬し、アセチルセルロースを溶解除去する。この操作によって酢酸メチル中にカーボン蒸着膜が浮き上がるが、これを銅メッシュに固定することによってレプリカ試料が得られる。しかしながら、この方法ではFe<sub>2</sub>P析出物の抽出は不可能なため、Fe<sub>2</sub>P析出物の抽出は次の方法によって行った。

①平滑にされた試料の表面を10% HCl-90% CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 溶液中で約1.3Vの電圧で電解腐食する。②腐食面にカーボンを蒸着する。③さらに①と同じ液で電解腐食し、カーボン膜

を電解液中に浮き上がらせる。このカーボン膜に $\text{Fe}_2\text{P}$ が抽出される。④カーボン膜を銅メッシュに固着させる。被覆管試料についてはレプリカ試料の採取は両方法を実施した。

### (3) 光学顕微鏡試料

切断された試料をエポキシ樹脂に埋込み、エメリー紙で粗研磨した後、アルミナペーストで鏡面仕上げを行った。これを10% $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 溶液中で電解腐食を行い、光学顕微鏡観察試料を得た。

## 2) ラップ管試料

ラップ管より20mm×10mm及び20mm×20mmの大きさに切り出し、前者をTEM観察用、後者を光学顕微鏡観察用とした。

### (1) 薄膜試料

ラップ管は約2mmの厚さをもつため、先ず、化学研磨によって、0.6~0.8mm厚さとし、続いて、エメリー紙を用いた機械研磨によって0.15~0.2mm厚さとした。これより薄膜試料への加工は被覆管試料と同一方法で行った。

### (2) レプリカ試料

通常の二段レプリカ法によってレプリカ試料を採取した。

### (3) 光学顕微鏡試料

被覆管試料と同じ方法で作製した。

## 3.2 TEMによる観察

エネルギー分散型X線分析装置(EDX)を取り付けた透過走査型電子顕微鏡H700Hによって、加速電圧200kVで観察を行った。

ボイドの観察は透過像によって行い、その観察倍率は30000~70000倍とした。

析出物については透過像によって分布状態を調べ、制限視野回折(SAD)によってその同定を行った。さらに析出物中の金属成分の定性及び定量分析をEDXによって行った。

転位については反射波 $g=\langle 111 \rangle$ 又は $\langle 200 \rangle$ の二波条件を満足する透過像(明視野像)で観察し、その解析は暗視野像より、Guttmanの交切解析法<sup>7)</sup>に基づいて行った。なお膜厚の測定はステレオ法によって行った。

## 3.3 光学顕微鏡による観察

ライヘルト光学顕微鏡によって、析出物の分布状態を調べることを目的として実施した。観察は100倍及び400倍で行った。



## 5. 試験結果

### 5.1 ボイドの観察

#### (1) 被覆管

ボイドの分布状態をFig.5に示す。照射温度の低い試料の場合、ボイドは均一に分布している。照射温度が高い場合は不均一分布となる。照射温度が494°Cの場合、K材及びS材のボイド密度は非常に低く、ボイドの存在しない結晶粒もある。これに対して、R材のボイド分布はほぼ均一である。513°Cで照射された場合、K材では析出物界面に付着したボイドのみが認められた。S材では、ボイド数が少なく、偏在が著るしい。R材の場合、結晶粒によって違いはあるものの、観察した結晶粒全てにボイドが認められた。ボイドの定量結果をTable.4に示す。また、ボイドの平均径及び密度と照射温度(EOL)との関係をFig.6及びFig.7に示す。ボイドの平均径は照射温度の高いほど大きく、密度は照射温度が高いほど低い。ボイドの平均径及び密度から求めたスエリングを照射量の関数としてFig.8に示す。404°C照射( $6.4 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup>)材ではK材、S材及びR材のスエリングに差は見られない(Table 4)。464°C ( $6.4 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup>)及び494°C ( $5.9 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup>)で照射された試料の場合、R材のスエリングはK材及びS材に比べて大きい(Table.4及びFig.8)。

#### (2) ラップ管

ボイドの分布状態をFig.9に示す。ボイドはほぼ均一に分布している。

このボイドの定量結果をTable.4に示す。また、ボイドの平均径及び密度と照射温度との関係をFig.6及びFig.7に示す。さらに、Fig.10にスエリングと照射量との関係を示す。最大スエリングは419°Cで $6.1 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> ( $E > 0.1$  MeV)まで照射された試料に見られ、0.62%( $\Delta V/V$ )であった。

照射量がほぼ同じ試料(被覆管及びラップ管)のスエリングの照射温度依存性をFig.11に示す。ラップ管と被覆管(K材及びS材)のスエリングに相違は認められない。また、照射温度が高いほどスエリングは小さい。

### 5.2 転位組織の観察

#### (1) 被覆管

照射材の転位組織の暗視野像をFig.12に示す。この暗視野像はK材のものであるが、S材、R材ともその分布状態はほぼ同じである。照射温度が低い場合、高密度のフランクループと転位網が認められるが、照射温度の高い試料ではフランクループはほとんどが認められなくなる。513°C照射試料では数10nmの微小な格子欠陥(転位ループと推定される)が観察された。

転位ループ及び転位網の定量結果を Table 4 に示す。また、フランクループの平均径及び密度の照射温度依存性を Fig.14及び Fig.15に示す。フランクループの平均径は照射温度が高いほど大きくなり、密度は照射温度が高いほど小さくなる。Fig.16は転位密度の照射温度依存性である。転位密度は照射温度の上昇とともに減少する。低温側では未照射材の転位密度に比べて照射材の転位密度は高く、高温側では逆に低くなる。未照射材の転位密度と同じ密度を示す照射材の照射温度は約500℃である。Fig.17に転位密度の照射量依存性を示す。照射量が  $(2 \sim 6.4) \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ) の範囲で、K材及びS材の転位密度は照射とともに減少の傾向を示すが、R材は逆に増加の傾向を示した。

## (2) ラップ管

照射材の転位組織を Fig.13に示す。高密度のフランクループが観察される。このフランクループの密度は  $(3.6 \sim 4.8) \times 10^{14} \text{ loops/cm}^3$ 、平均径は 41.5~47.7nmで、照射温度が高いほど密度が小さく、平均径は大きい。また、転位網の密度は  $(9.7 \sim 16) \times 10^{10} \text{ cm/cm}^3$  であった。なお、照射温度が 400℃以下では転位密度、転位ループ密度とも高く定量に至らなかった。

## 5.3 析出物の観察

### (1) 被覆管

未照射試料の光学顕微鏡組織及び透過電顕像を Fig.18に示す。K材、S材とも未固溶炭化物が認められる。この未固溶炭化物は主として結晶粒内に存在し、その形状は楕円あるいはそれに近い形である。電子線回析によればこの未固溶炭化物は  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  と同定された。また、EDXにより金属成分を定量分析した結果、Cr:64.3%、Fe:19.9%、Mo:12.8%、Ni:3.0%の組成を持つことがわかった。R材では未固溶炭化物は認められない。

照射材の光学顕微鏡組織を Fig.19に示す。K材、S材、R材とも、粒界への炭化物の析出が認められる。析出物の量はR材が多い。粒界炭化物の量は照射温度が高いほど多い。R材では変形双晶境界への析出が観察されるが、K材、S材では、光学顕微鏡組織からは明確でない。

照射後のK材の組織を Fig.20に示す。404℃照射試料の場合、結晶粒界にそって、最大のもので250nmほど細長く伸びた炭化物の析出が認められた。結晶粒内では10~30nm程度の微細析出が認められた。また、周囲に結晶方位の異なる部分を有する未固溶炭化物が認められた(結晶方位の違いは色調の違いとなって観察される)。この周囲の部分は照射中に析出した炭化物である。465℃で照射された試料の場合、結晶粒界の析出物は粒界にそって細長く伸びた形状を示す。結晶粒内の微小析出物は404℃照射試料に比べて少ない。周囲の照射中に析出した析出物を有する未固溶炭化物が観察され、かつボイドの付着した炭化物も認められた。494℃照射試料では析出物はさらに大きくなる。結晶粒内の微小析出物は観察されず、針状の析出物が観察されるようになる。この針状の析出物は513℃照射では大きく、長軸で約60nmである(短軸は数nm)。

低い温度で照射された微小析出物は3種類あり、2種類は電子線回析又はEDXによる金属

成分の分析の結果、 $r'$ 相と $\eta$ 相と同定された。第3番目の析出物はFe-Cr-Ni-Si（金属成分）から成るが、微小でかつ量も少なく同定に至らなかった。未固溶炭化物に付着した析出物はNi含有率が約30%の $\eta$ 相であることがEDXによって明らかとなった。494℃以上で照射された試料の結晶粒内の針状析出物はCr, Ni, Fe, P, Si, Moから成る $Fe_2P$ であることがEDXによって明らかにされた。

S材の析出状態は本質的にはK材と同じであるが、炭化物( $M_{23}C_6$ ,  $\eta$ )の量が多い。R材の析出物、特に $\eta$ 相はS材よりもさらに多い。K材、S材との顕著な違いは変形双晶帯への $\eta$ 相の析出であり(Fig.21)、 $Fe_2P$ 針状析出物がみられないことである。

## (2) ラップ管

光学顕微鏡組織をFig.22に示す。400℃以下で照射された試料では炭化物の析出は認められないが、400℃以上で照射された試料では結晶粒界への炭化物の析出が認められる。炭化物の析出量は照射温度の高いほど多い。照射材の透過像をFig.23に示す。被覆管と異なり未固溶炭化物は認められない。粒界炭化物は光学顕微鏡組織から明らかとなったように400℃以上で照射された試料に認められた。また、結晶粒内では微小析出物が認められた。この微小析出物は400℃以下で照射された試料においても認められ、電子回折及びEDX分析の結果、 $r'$ 相と $\eta$ 相であることが明らかとなった。

## 5.4 フェライトの生成

S材に現われたフェライト相の状態をFig.24に示す。このフェライト相は80nmほどの大きさを持ち、 $\eta$ 相に隣接している。K材及びR材の場合、406℃で照射された試料のみに認められたが、S材では500℃以下で照射された試料全てに見られた。S材に生成したフェライト相は404℃で約200nm、464℃で約800nm、494℃では40nmであった。フェライト、 $\eta$ 相のX線スペクトルをFig.24に示す。フェライトの組成は約90%Fe, 約7%Cr, 約3%Niの組成で、Cr, Niの少ない相であり、これに隣接して析出する $\eta$ 相中の金属成分はCr 35%, Ni 31%, Si 7%, Mo 14%, Fe 12%であり、フェライト相とは逆にCr, Niの濃縮された析出物である。Fig.25は変形双晶境界に現われた $\eta$ 相の間の双晶境界を通る領域のEDX分析の結果である。双晶境界部でのNiの減少が認められた。 $\eta$ 相はNiの濃縮された析出物であるので、この析出物が形成されるときNiが粒界拡散により供給され、そのため、 $\eta$ 相の析出した近傍の双晶境界においてNiの減少が生じたものである。Fig.26はフェライト相の生成する範囲を示したものである。K材及びR材の場合、照射量が約 $2.3 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> ( $E > 0.1$  MeV)では500℃以上で生成されるのに対して、照射量が約 $4.2 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> ( $E > 0.1$  MeV)ではフェライトの生成される温度が約450℃程度となり、照射量とともに低温側に移動する。これに対し、S材では513℃で $4.8 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> ( $E > 0.1$  MeV)まで照射された試料を除いてこれまでに観察した全ての試料にフェライトが生成された。このため、S材に対しては、フェライトの生成範囲は明確

でない。

## 5.5 結晶粒界の移動

500℃近辺で照射された試料では結晶粒界の移動が観察された。この透過像の例を Fig.27に示す。結晶粒界の移動したあとには、ポイドが列状に残される場合（S材に多い）とポイドの存在しない場合がある。照射温度の高い場合はポイドのない場合が多い。粒界の移動した部分では転位密度は低い。

結晶粒界の移動部の EDX による主要成分の分析結果を Fig.28 に示す。ポイドのある場合、ポイドも存在する部分で Ni 濃度が上昇し、ポイドのない場合は、結晶移動部で、Ni 濃度が減少し、移動の先端部で Ni 濃度の増加が起こることが明らかとなった。

500℃近辺で照射された試料ではサブグレイン組織が観察され（Fig.29）、再結晶が熱履歴材より低い温度で起こりうることが示唆された。このサブグレイン組織は S 材が最も現われやすい。

## 5.6 Ni 濃度の測定

スエリングの最も大きな R 材の素地中の Ni 濃度測定の結果、素地中の Ni 濃度は結晶粒内平均で 12.8~13.3% (wt) であった。これに対し、ポイドや析出物を含まない部分の素地中 Ni 濃度は 12.3~12.9% と減少の傾向が明らかとなった。未照射材の Ni 濃度は約 13.7%（化学分析）であり、素地中の平均 Ni 濃度との違いは、EDX の測定精度と結晶粒界への Ni 濃度の高い  $M_6C$  に関係しているものと推定される。

## 6. 結果の検討

ボイドの生成、成長は損傷速度、照射温度、シンク強度の関数として決まる。この中でシンク強度は転位、転位ループ、ボイド、結晶粒界、各種析出物の分布状態により決まる<sup>9)</sup>。一方、Wolfer<sup>10)</sup>はボイドの核生成にはガス原子がボイド中に存在するか、又はバイアスシンク（格子間原子に対してシンク作用を有するもの）が存在することが必要であることを示した。バイアスシンクとしては転位や転位ループを上げることができる。通常、転位は数%程度（2～5%）のバイアス因子として考えられているが、タングルした転位は実質的には中性シンクに近いことも示されている<sup>11)</sup>。

本結果では、低温側で、ボイド密度が高く、高温側でボイド密度が低く、特に513℃照射ではボイドはほとんど見られなくなる。バイアスシンクである転位ループの径及び密度はボイドと同様な温度依存性を示す。従って、転位ループとボイドは密接に関係しているものと考えられる。また、この転位ループを含めた全転位密度も照射温度の高いほど減少する。このことは、HVEMで電子線照射された鉄のボイドスエリングは転位密度の減少とともに減少する蔵元<sup>9)</sup>の結果と一致する。

BragerらはAISI 316ステンレス鋼のNi濃度とスエリングの関係について検討し、照射とともにマトリックス中のNi濃度は減少し、初期濃度（13.5%Ni）は定常スエリング期で9%に減少することを示した<sup>12)</sup>。国産材においてもPhenix、DFR及びRapsodieで照射した316ステンレス鋼のスエリングとマトリックス中のNi濃度の関係をFig.30に示すが、スエリングが8%ではマトリックス中のNi濃度は初期濃度13.5%が9%に減少することが確認されている<sup>13)</sup>。このマトリックス中Ni濃度の減少はNiの析出物、結晶粒界、ボイド表面への偏析によるものである。

Rapsodieにて $4.9 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup>まで約480℃で照射された316ステンレス鋼の場合、ボイドの認められない材料では結晶粒内炭化物の析出はないが、ボイドスエリングの大きな材料では炭化物（M<sub>6</sub>Cと推定される\*）が多量に析出していた<sup>14)</sup>。従って炭化物の析出によって素地中のNi濃度が低下し、スエリングが大きくなったものと考えられる。本結果においても、R材ではM<sub>6</sub>C炭化物の析出がK材及びS材に比べて多い。このM<sub>6</sub>C炭化物はNi濃度が約30%であり、未照射材のオーステナイトマトリックスのNi濃度（13.6%）に比べて2.3倍濃縮されている。このことは照射材のマトリックス中のNi濃度を減少させている可能性がある。実際にボイドスエリングの大きなR材のマトリックス中のNi濃度は初期の12.8～13.4%（EDX分析値）に対して12.3～12.9

\* 薄膜の状態ではM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>とM<sub>6</sub>Cを分離することは難しく、照射温度、Phenix、「常陽」照射材の観察結果からM<sub>6</sub>Cであると推定した。

%の値を示し、Ni濃度減少の傾向が認められている。従って  $M_6C$  析出物の増加に伴い、マトリックス中のNi濃度が減少し、このためスエリングが他の材料より大きくなったものと考えられる。

$M_6C$  炭化物の析出のしやすさは、リン含有量と関係しているものと考えられる。例えば Rapsodie 照射材で、炭化物の多量に析出した材料リン含有率は0.002~0.003%に対し、析出の見られない材料のリン含有率は0.02%と7~10倍高い。本試験に使用した材料の場合も、スエリングの低いK材及びS材ではリン含有率は0.017~0.02%とR材の0.002%に比べて高い。さらに、K材及びS材に比べてR材は  $M_6C$  炭化物が析出しやすい。このことはリンの添加が  $M_6C$  炭化物の析出を抑えている効果のあることを示している。従って、リンはNi濃度の高い  $M_6C$  炭化物の析出を抑えることによってスエリングを抑制するものと考えられる。

さらに494°C以上で照射された試料では、K材、S材とも針状の  $Fe_2P$  析出物が認められたが、R材では認められなかった。Mansur ら<sup>15)</sup>は  $Fe_2P$  の析出はボイドの生成を抑えることによってスエリングを抑制することを報告した。 $Fe_2P$  の認められたK材及びS材を  $1.2 \times 10^{23} \text{ n/cm}^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ )まで照射した場合、 $Fe_2P$  は認められず、これにかわって多量の  $M_6C$  が析出した<sup>13)</sup>。これに伴って、オーステナイト素地中のNi濃度は減少し、スエリングも2~4%と大きい。一方、これらの材料とはほぼ同じリンを含有する材料を  $8 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ )まで照射すると、 $Fe_2P$  と  $M_6C$  が混在し、かつボイドも比較的多く有する組織となる<sup>14)</sup>。このことは、リンが  $Fe_2P$  の形で固定されると  $M_6C$  を抑える効果が失われることを示している。従ってリンは  $Fe_2P$  として析出するまで、すなわち固溶状態では  $M_6C$  の析出を抑えるが、 $Fe_2P$  が析出すると  $M_6C$  析出の抑制作用がなくなり、この結果として、スエリングが助長されるものと考えられる。

Garner らはリンが空孔 (vacancy) の過飽和度を上げることによってボイドの生成を抑え、その結果としてスエリングが抑制されることを示した<sup>16)</sup>。本結果でも、464°C 照射の場合、K材及びS材とも  $Fe_2P$  の析出は認められないものの、R材に比べてスエリングが小さい。このこともPが固溶状態でスエリングを抑制することを暗示している。

スエリングは被覆管の寸法測定や密度測定からも求めることができる。Fig.31にボイドスエリング、寸法変化及び密度変化の関係を示す<sup>17)</sup>。三者とも比較的よく一致している。燃料ピンの外径の測定は照射クリープとスエリングの和として計測されることになるが、ボイドスエリングの1/3が被覆管寸法変化にほぼ一致していることからR材の燃料ピンの外径変化はスエリングに起因するものと考えられる。ラッパ管の場合、ボイドから求めたスエリングが密度測定から求めたスエリングよりも大きくなる傾向を示している (Fig.10)。冷間加工材の場合、熱時効によって材料の高密度化 (densification) が現われる<sup>18)</sup>。従って、照射初期に密度増加が起こり、照射が継続されるとボイドスエリングによって密度の減少に転ずる<sup>19)</sup>。この高密度化はTEMによる計測は不可能である。従ってボイドスエリングと密度変化における相違の原因は材料の高密度化に起因することも考えられ、また、密度測定より求めるスエリング量、TEMによるボイド計測か

ら求めるスエリング量の測定精度が0.2~0.3% $\Delta V/V$ と推定され、この測定精度に起因していることも考えられる。なお、フェライトの生成、結晶粒界の移動とスエリングの関係は明らかでない。

## 7. ま と め

高速実験炉「常陽」MK-I炉心で使用された炉心燃料集合体 PPJX13 (MK-I炉心で最高燃焼を持つ) について、被覆管及びラッパ管の透過型電子顕微鏡観察、光学顕微鏡観察を行った結果次のことが明らかになった。

- 1) K材, S材, R材とも  $464^{\circ}\text{C}$  で  $6.4 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ) まで照射された試料にボイドスエリングの最大値が現われ、それぞれ0.31%, 0.51%及び1.1%であった。また、ラッパ管の場合、 $419^{\circ}\text{C}$  で  $6.1 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ) まで照射された試料に現われ、0.62%であった。
- 2) K材及びS材はR材に比べてボイドスエリングが小さい。これはK材及びS材のリン含有率(0.07~0.02%)がR材(0.002%P)に比べて多く、リンの添加が $\text{M}_6\text{C}$ の析出を抑えることによって、スエリングを助長するオーステナイト素地中のNi濃度低下をさまたげているためである。
- 3)  $494^{\circ}\text{C}$  以上で照射されたK材及びS材に針状の $\text{Fe}_2\text{P}$ の析出が認められた。この $\text{Fe}_2\text{P}$ 析出物は照射温度が高いほど多い。

この $\text{Fe}_2\text{P}$ の析出によって、リンによる $\text{M}_6\text{C}$ 析出の抑制作用が失われることになり、結果としてスエリングを助長する。

この他、一連のMK-I炉心燃料被覆管の組織観察を通じて、次のことが明らかとなった。

- 1) 被覆管、ラッパ管とも転位網に加えて転位ループが認められた。転位密度及び転位ループ密度とも照射温度が高いほど少ない。また転位ループの平均径は照射温度が高いほど大きい。
- 2)  $400^{\circ}\text{C}$  以上で照射された試料(被覆管及びラッパ管)にNi及びSi濃度の高い $\text{M}_6\text{C}$ 析出物が認められた。この析出物は熱時効316ステンレス鋼では $600^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で析出する相で、照射促進相であることが明らかとなった。また、 $\text{M}_6\text{C}$ 析出物の近傍にFe-Crフェライト相が認められた。



## 8. 参 考 文 献

- (1) 伊藤, 小野瀬, 関, 佐藤, 谷, 田地, 一海 : SN941 81- 96 (1981)
- (2) 伊藤, 小野瀬, 関, 谷, 田地, 一海 : SN941 81-176 (1981)
- (3) 伊藤, 小野瀬, 佐藤, 関, 谷, 田地, 一海 : SN941 82- 24 (1982)
- (4) 伊藤, 佐藤, 小野瀬, 一海, 田地, 谷 : SN941 82-171 (1982)
- (5) 伊藤, 小野瀬, 柚原, 小野 : I 941 85- 02 (1985)
- (6) 小林他, : N941 81- 37 (1981)
- (7) 例えば, P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan : Electron Microscopy of Thin Metals (1965)
- (8) 実川 (JAERI) : 私信 (1985)
- (9) 蔵元 : 日本金属学会誌 : Vol.23 No 1 (1984)10
- (10) W.G. Wolfer : Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals; Gatlinburg, Tenn. (1975) 812
- (11) G.W. Wolfer and A. Boltax : European Conf. Irr. Embritt. Creep Fuel Clad, Core Comp., London; The Britttish Nucler Energy Society, (1972) 283
- (12) H.R. Brager and F.A. Garner : ASTM STP 725 (1981) 470
- (13) 伊藤, 小野瀬, : 日本金属学会誌 Vol.49 No.6 (1985)389
- (14) 小松他 : ZN941 79-174 (1979)
- (15) L.K. Mansur, M.R. Hayns and E.H. Lee : Phase Stability during Irradiation Ed. by J.R. Holland et al. Metall. Soc. AIME, (1980) 359
- (16) F.A. Garner and H.R. Brager : J. Nucl. Mater. Vol. 133&134 (1985) 511
- (17) 井滝他, 日本原子力学会誌 Vol.27 (1985)51
- (18) J.L. Straalsund and M.H. Paxton : Nucl. Tech. Vol. 13 (1972) 99
- (19) W.J.S. Yang and F.A. Garner : ASTM-STP782 (1982) 186

Table 1 Chemical Composition and Thermomechanical Treatment of Fuel Cladding

Item	(wt%)																	Solution Treatment		Cold work (%)	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	B	N	Al	As	Cu	Nb+Ta	V	Fe	Temp.(°C)	Time(min)		
"Joyo" Spec.	0.04 ~0.08	<0.75	1.50 ~2.00	<0.03	<0.03	11.00 ~14.00	16.00 ~18.00	2.00 ~3.00	<0.10	<0.001	<0.035	-	-	-	-	-	Bal.	-	-	8-15	
K003	Product (1)	0.05	0.54	1.52	0.017	0.009	12.96	16.48	2.36	0.04	<0.0010	0.0183	0.0220	0.0040	0.0270	<0.0010	0.0240	Bal.	1010	2	10
	Product (2)	0.05	0.55	1.54	0.018	0.009	13.04	16.52	2.34	0.04	<0.0010	0.0178	0.0210	0.0040	0.0280	<0.0010	0.0190	Bal.			
S014	Product (1)	0.07	0.51	1.78	0.019	0.008	13.14	16.50	2.50	0.01	0.0002	0.0304	0.0020	<0.0010	0.2300	<0.0010	0.0010	Bal.	980	4	12
	Product (2)	0.07	0.50	1.77	0.018	0.009	13.10	16.50	2.50	0.01	0.0002	0.0280	0.0020	<0.0010	0.2300	<0.0010	0.0010	Bal.			
R001	Product (1)	0.05	0.55	1.65	0.002	0.010	13.73	17.41	2.48	0.01	0.0005	0.0050	<0.0050	<0.0050	<0.0100	<0.0200	0.0100	Bal.	1050	1	13
	Product (2)	0.05	0.55	1.71	0.002	0.016	13.65	17.05	2.44	0.01	0.0006	0.0050	<0.0050	<0.0050	<0.0100	<0.0200	0.0100	Bal.			

Table 2 Chemical Composition and Thermomechanical Treatment of Wrapper Tube

Item	Chemical Composition (wt%)																	Solution Treatment		Cold work (%)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	B	N	Al	As	Cu	Nb+Ta	V	Temp.(°C)	Time(min)		
"Joyo" Spec.	≤0.08	≤0.75	≤2.00	≤0.03	≤0.03	11.00 ~14.00	16.00 ~18.00	2.00 ~3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8-15
S005	Ladle	0.05	0.58	1.67	0.024	0.006	13.60	16.50	2.20	-	-	-	-	-	-	-	-	1080	3	14
	Check	0.05	0.58	1.63	0.026	0.006	13.50	16.40	2.18	0.32	0.0006	0.0356	0.0080	0.0040	0.270	0.0120	0.0180			

Table 3 Irradiation Condition of TEM Specimens

Specimen Number		Lot Number	Irradiation Condition	
			Temperature* (°C)	Neutron Fluence (n/cm <sup>2</sup> :E>0.1MeV)
Cladding	533644	K003	404	$4.9 \times 10^{22}$
	533683		464	$6.4 \times 10^{22}$
	5336B1		494	$5.9 \times 10^{22}$
	5336D1		513	$4.8 \times 10^{22}$
	535644	S014	404	$4.9 \times 10^{22}$
	535683		464	$6.4 \times 10^{22}$
	5356B1		494	$5.9 \times 10^{22}$
	5356C1		513	$4.8 \times 10^{22}$
	534671	R001	404	$4.9 \times 10^{22}$
	5346B5		464	$6.4 \times 10^{22}$
	5346E1		494	$5.9 \times 10^{22}$
	5346F3		513	$4.8 \times 10^{22}$
Wrapper Tube	53WH3A5	S005	429	$5.5 \times 10^{22}$
	53WH3A7		450	$3.3 \times 10^{22}$
	53WH3C5		419	$6.1 \times 10^{22}$
	53WH5A5		388	$5.9 \times 10^{22}$
	53WH5A7		375	$4.2 \times 10^{22}$

\* EOL

Table 4 Microstructural Measurement for Irradiated Fuel Cladding and Wrapper Tube

Specimen Number		Temperature (°C)	Fluence (n/cm <sup>2</sup> , E>0.1MeV)	Swelling	Voids		Frank Loop		Total Dislocation density (cm <sup>-2</sup> )	
				ΔV/V (%)	dia. (nm)	density (cm <sup>-3</sup> )	loop dia. (nm)	loop density (cm <sup>-3</sup> )		
Cladding	533644	404	4.9×10 <sup>22</sup>	0.14	13	9.6×10 <sup>14</sup>	N.M.*	N.M.*	N.M.*	
	533683	464	6.4×10 <sup>22</sup>	0.31	23	4.2×10 <sup>14</sup>	53	1.2×10 <sup>15</sup>	5.9×10 <sup>10</sup>	
	5336B1	494	5.9×10 <sup>22</sup>	~0	-	V.L.**	53	5.6×10 <sup>14</sup>	4.6×10 <sup>10</sup>	
	5336D1	513	4.8×10 <sup>22</sup>	~0	-	V.L.**	44	3.3×10 <sup>14</sup>	4.4×10 <sup>10</sup>	
	535644	404	4.9×10 <sup>22</sup>	0.10	12	7.9×10 <sup>14</sup>	N.M.*	N.M.*	N.M.*	
	535683	464	6.4×10 <sup>22</sup>	0.51	22	6.9×10 <sup>14</sup>	52	1.3×10 <sup>15</sup>	7.1×10 <sup>10</sup>	
	5356B1	494	5.9×10 <sup>22</sup>	~0	-	V.L.**	62	6.2×10 <sup>14</sup>	5.7×10 <sup>10</sup>	
	5356C1	513	4.8×10 <sup>22</sup>	~0	-	V.L.**	52	2.1×10 <sup>14</sup>	4.5×10 <sup>10</sup>	
	534671	404	4.9×10 <sup>22</sup>	0.14	14	6.7×10 <sup>14</sup>	N.M.*	N.M.*	N.M.*	
	5346B5	464	6.4×10 <sup>22</sup>	1.1	26	1.1×10 <sup>15</sup>	55	5.7×10 <sup>14</sup>	4.6×10 <sup>10</sup>	
	5346E1	494	5.9×10 <sup>22</sup>	0.81	31	4.8×10 <sup>14</sup>	58	4.2×10 <sup>14</sup>	3.2×10 <sup>10</sup>	
	5346F3	513	4.8×10 <sup>22</sup>	~0	34	1.6×10 <sup>13</sup>	62	6.0×10 <sup>13</sup>	2.6×10 <sup>10</sup>	
	Wrapper	53WH3A5	429	5.5×10 <sup>22</sup>	0.35	24	4.0×10 <sup>14</sup>	42	4.8×10 <sup>15</sup>	1.6×10 <sup>11</sup>
		53WH3A7	450	3.3×10 <sup>22</sup>	0.22	21	2.4×10 <sup>14</sup>	48	3.6×10 <sup>15</sup>	1.2×10 <sup>11</sup>
53WH3C5		419	6.1×10 <sup>22</sup>	0.62	20	1.1×10 <sup>15</sup>	44	4.4×10 <sup>15</sup>	9.7×10 <sup>10</sup>	
53WH5A5		388	5.9×10 <sup>22</sup>	0.26	13	1.6×10 <sup>15</sup>	N.M.*	N.M.*	N.M.*	
53WH5A7		375	4.2×10 <sup>22</sup>	0.07	10	1.1×10 <sup>15</sup>	N.M.*	N.M.*	N.M.*	

\* Not Measured, \*\* very Low

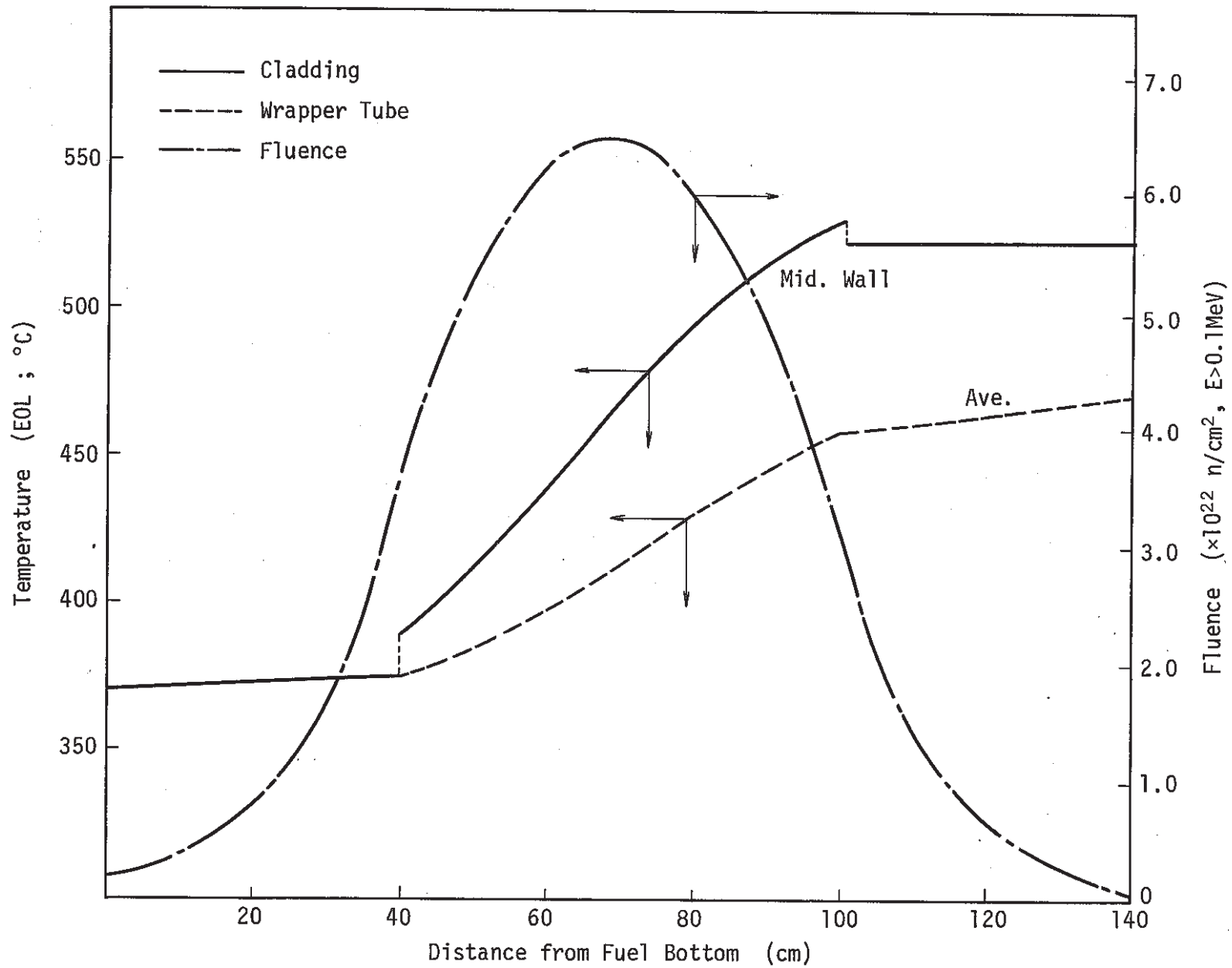


Fig. 1 Irradiation Condition of Fuel Cladding and Wrapper Tube

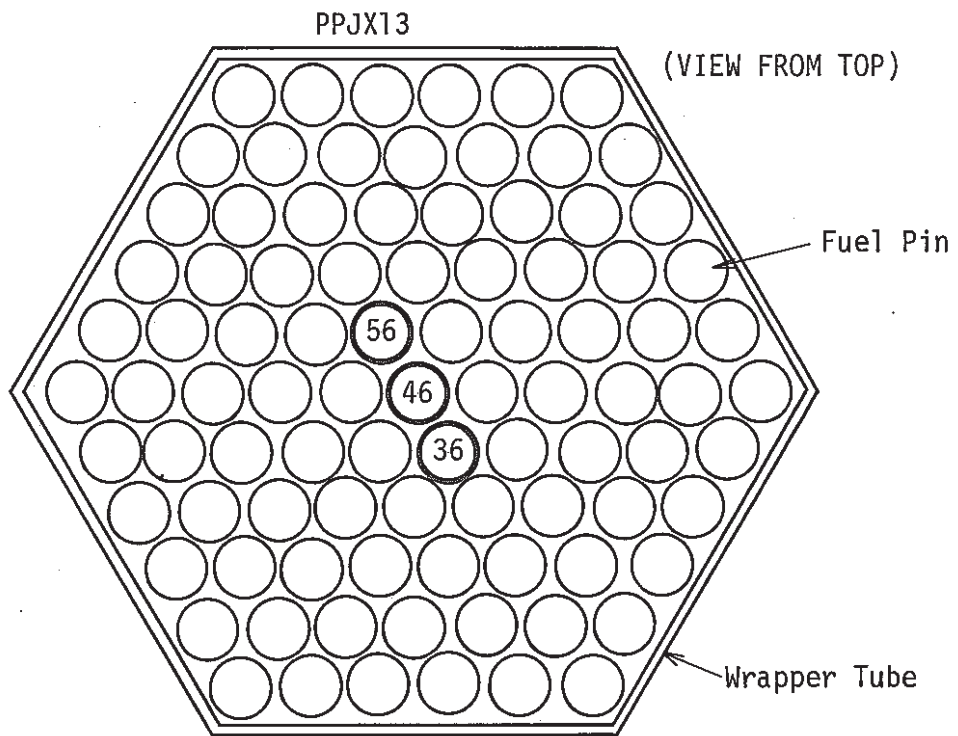
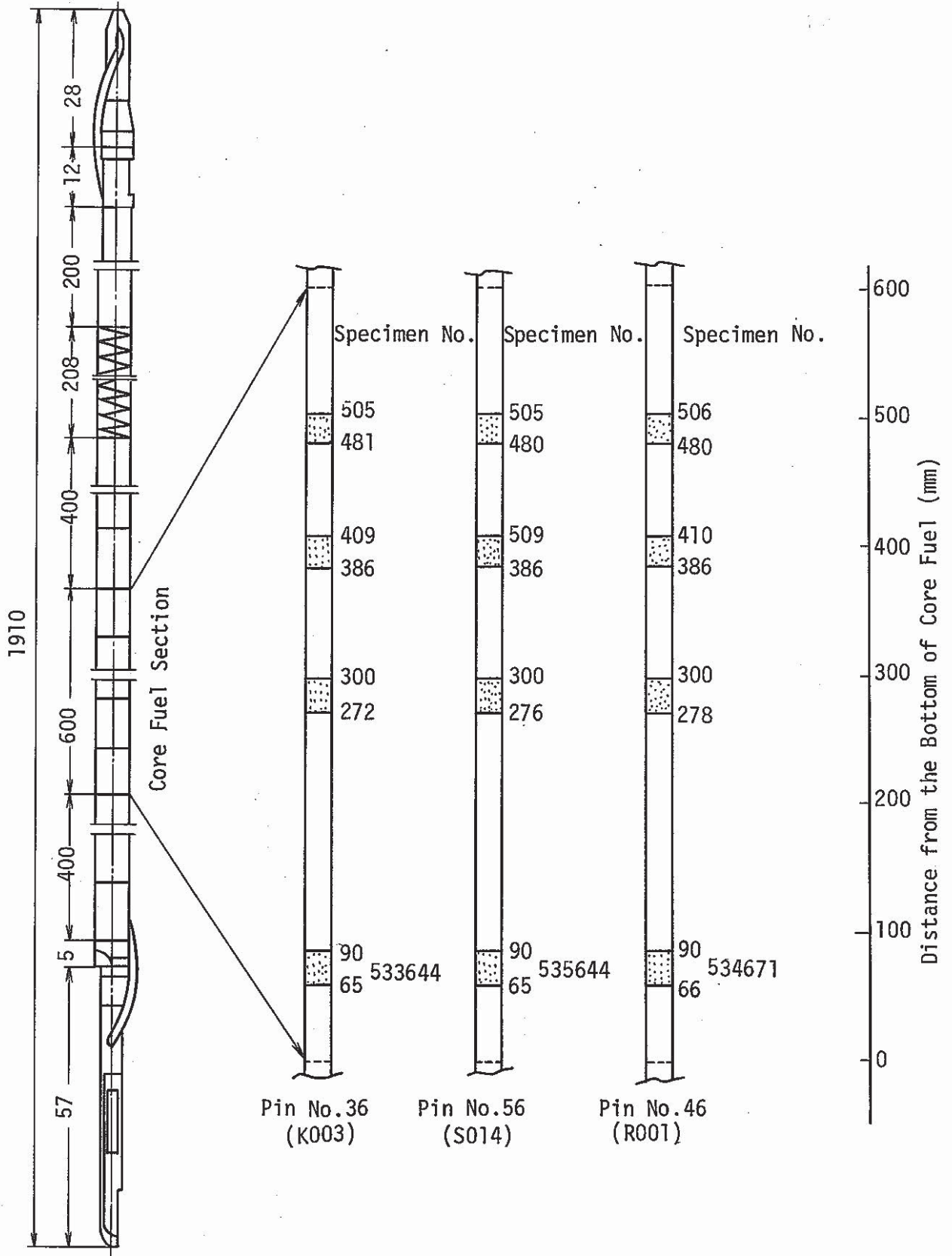


Fig. 2 Location of The Fuel Pin (Pin No.36, No.56 & No.46) in The Core Fuel Subassembly



Drawing of Core Fuel Pin

Fig. 3 Schematic Diagram of Cladding Tube Specimen Position for Transmission Electron Microscopy

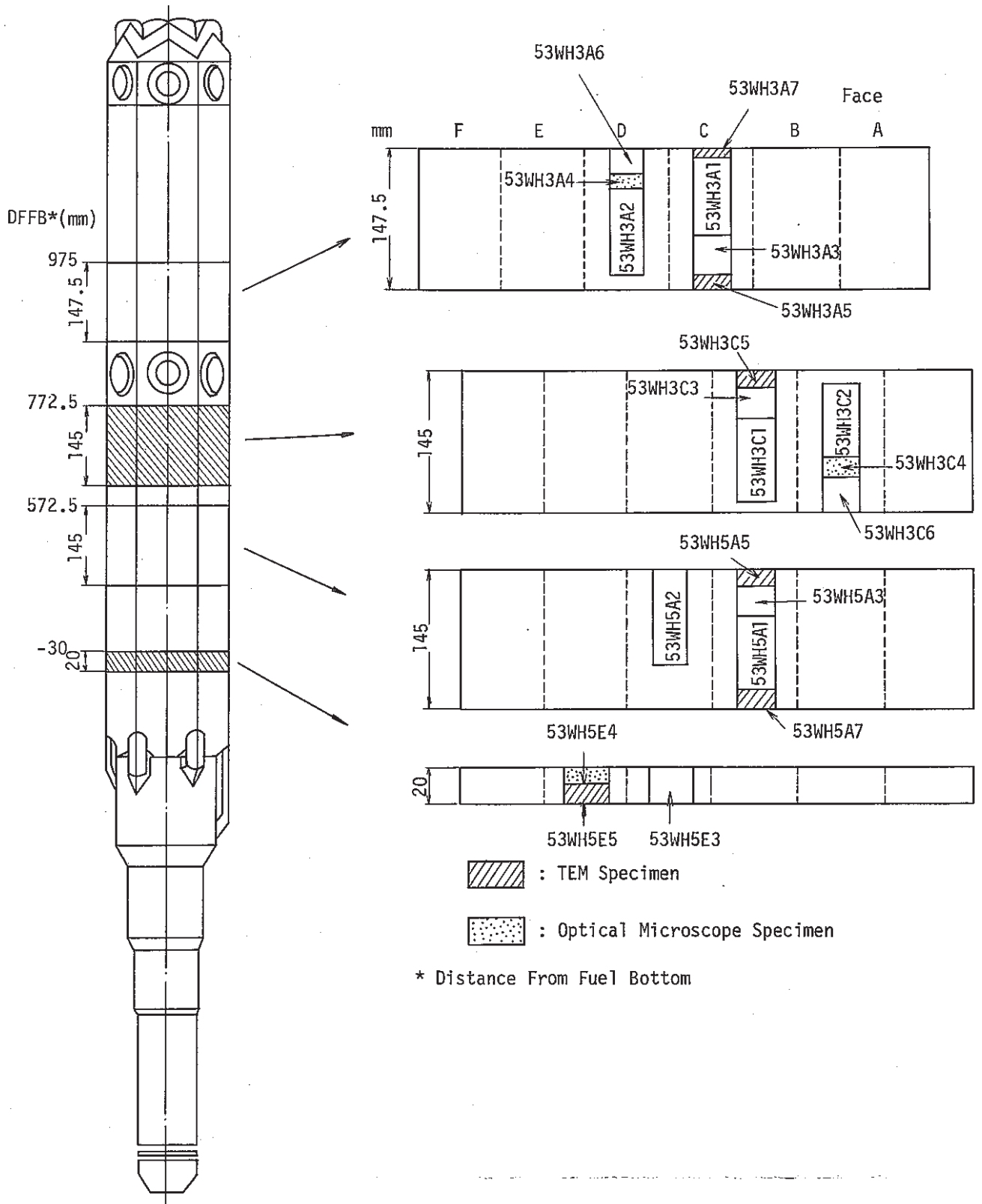


Fig. 4 Schematic Diagram of Wrapper Tube Specimen Position for Transmission Electron Microscopy



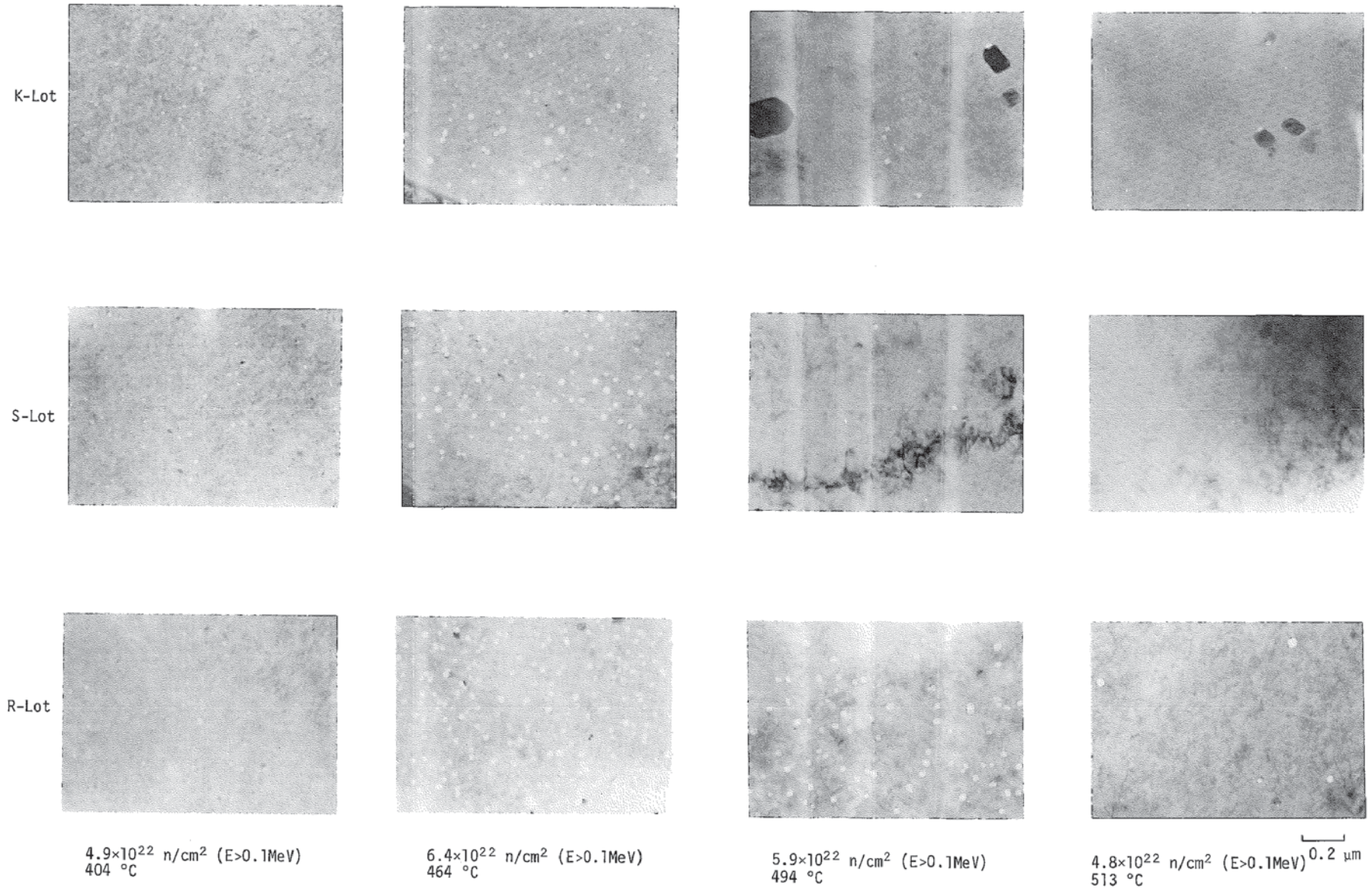


Fig. 5 Void Distribution of Irradiated Cladding

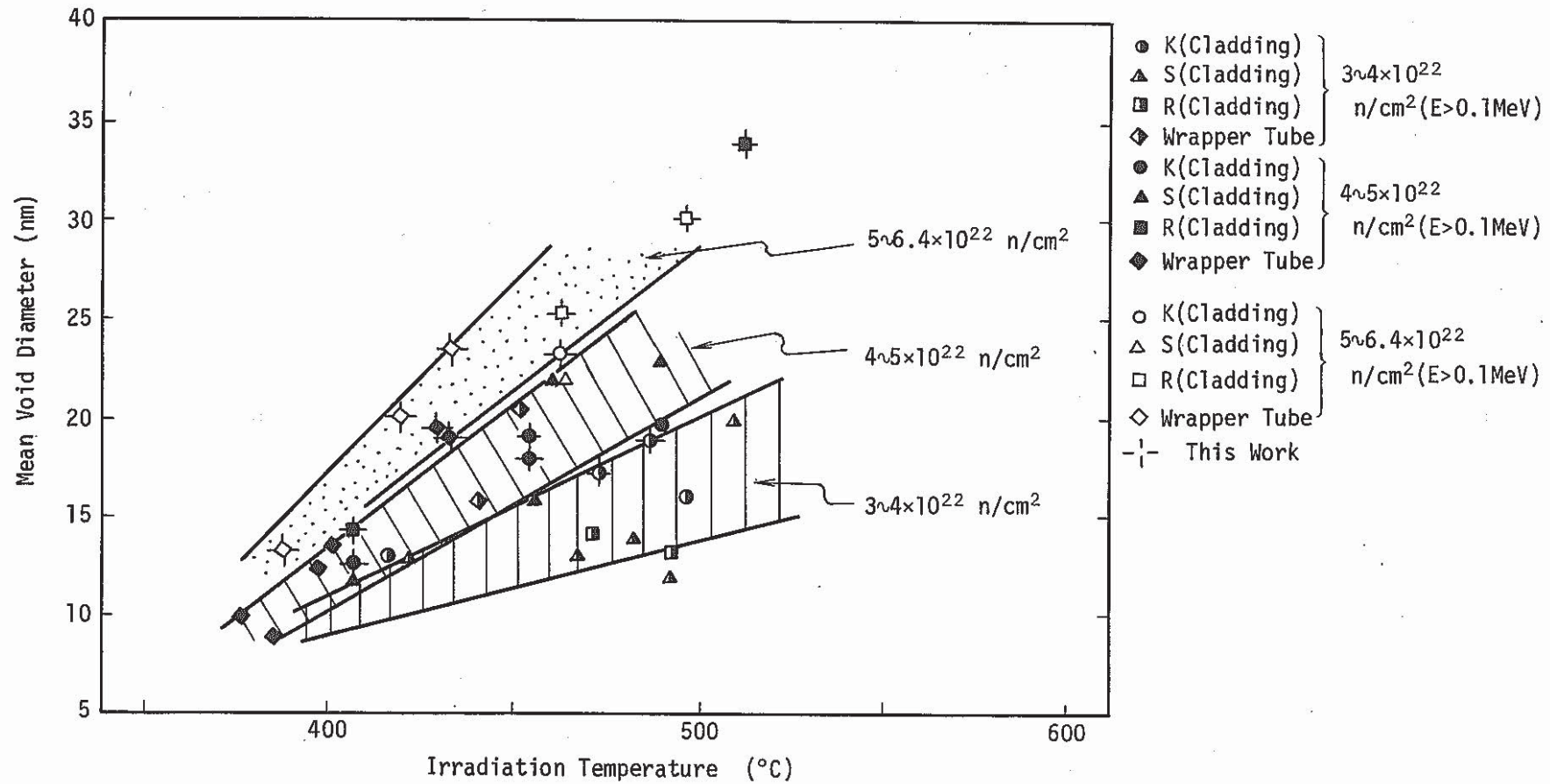


Fig. 6 Void Diameter as a Function of Irradiation Temperature

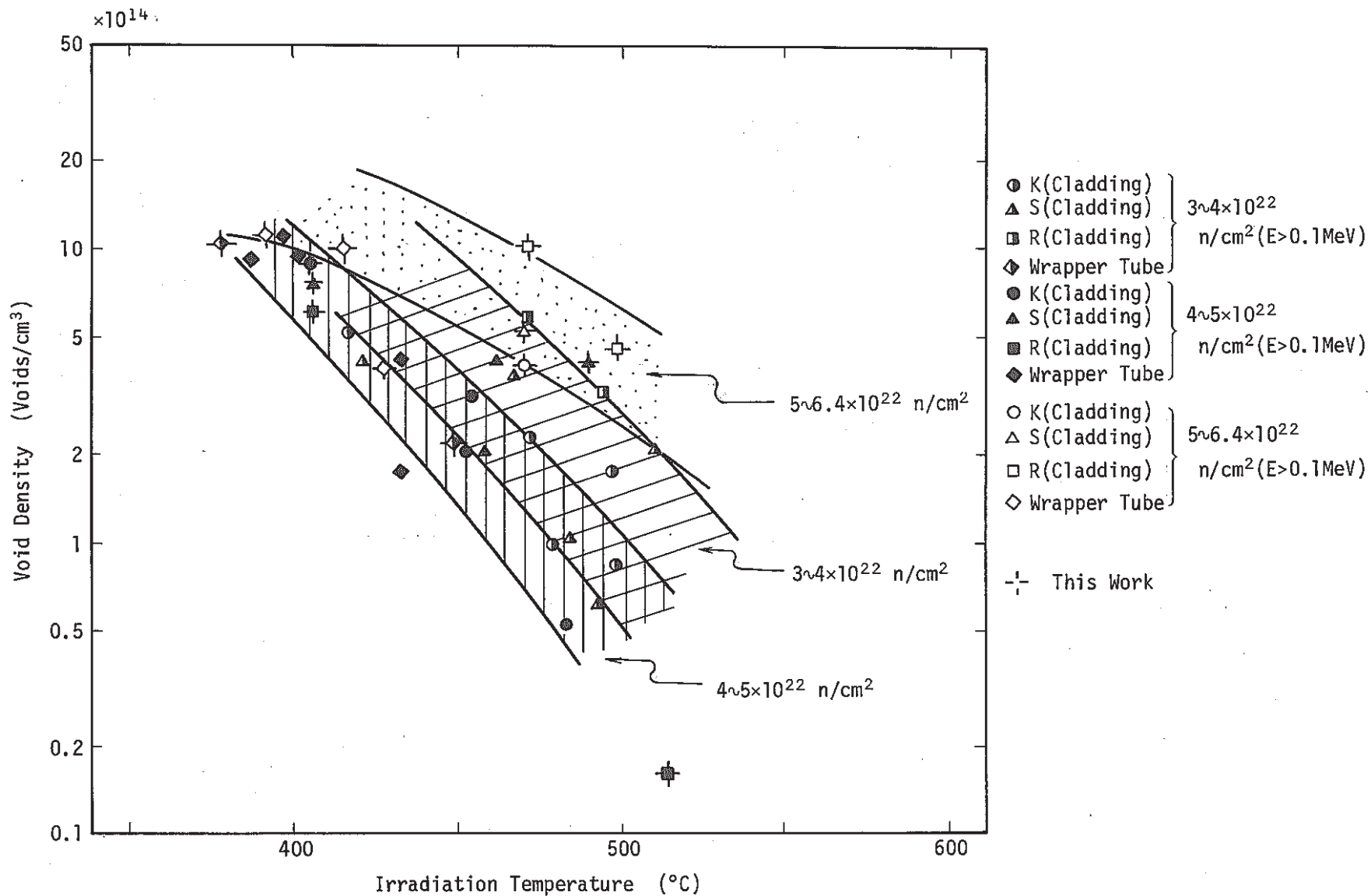


Fig. 7 Void Density as a Function of Irradiation Temperature

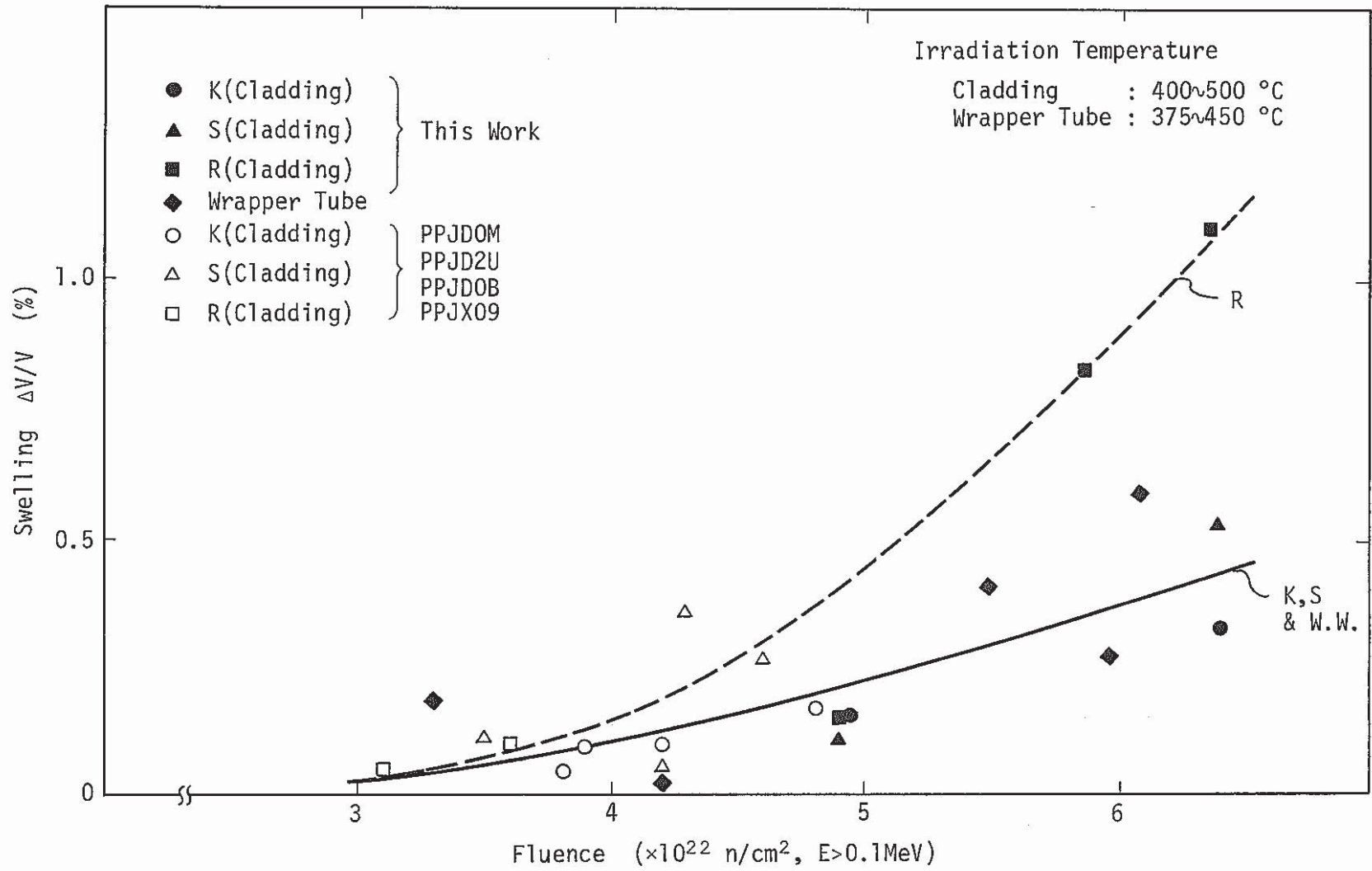
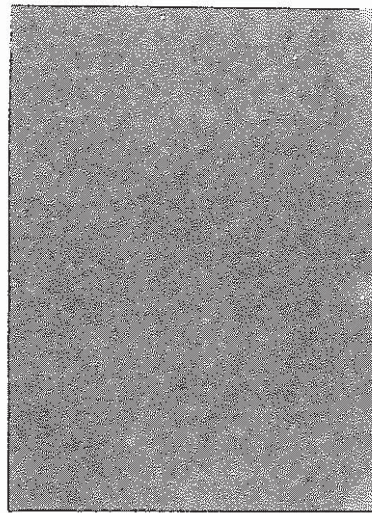
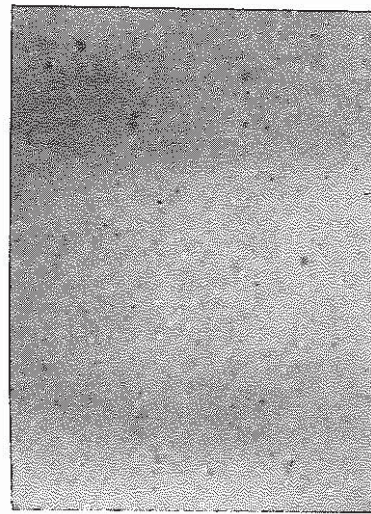


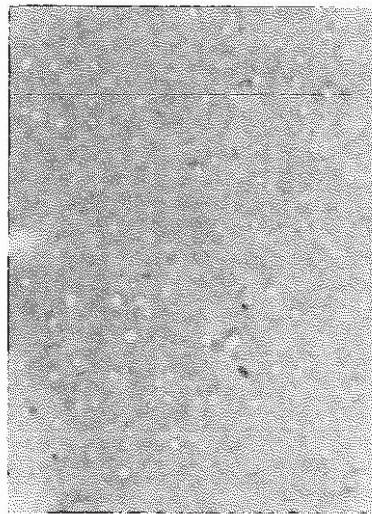
Fig. 8 Fluence Dependence of Swelling for Cladding



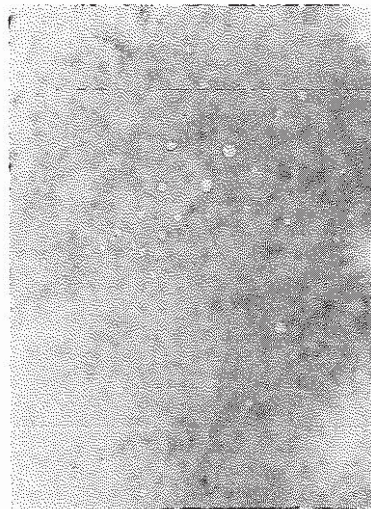
$4.2 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
375 °C



$5.9 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
388 °C



$6.1 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
419 °C



$5.5 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
429 °C  
0.2 μm

Fig. 9 Void Distribution of Irradiated Wrapper Tube

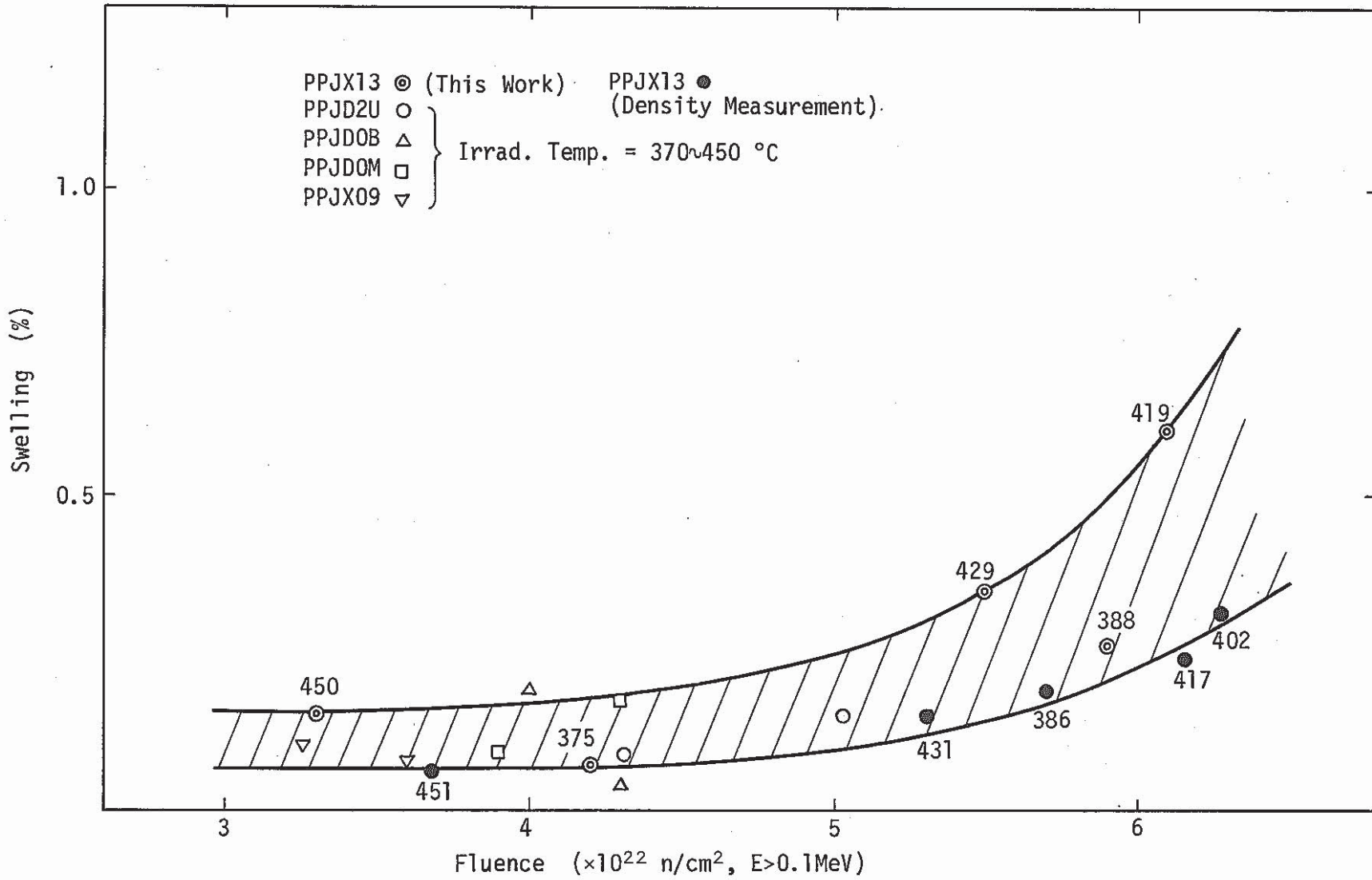


Fig. 10 Fluence Dependence of Swelling for Wrapper Tube

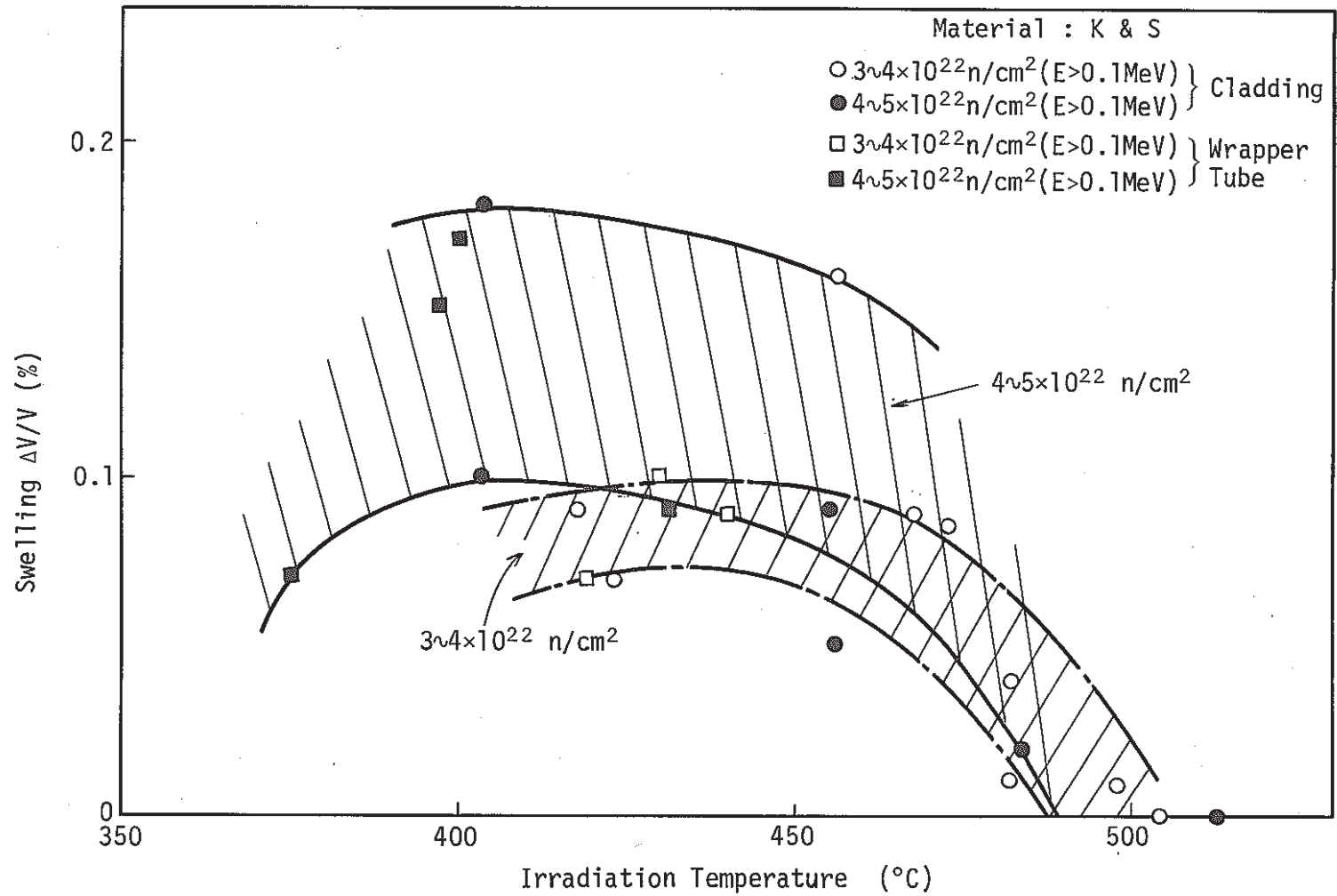
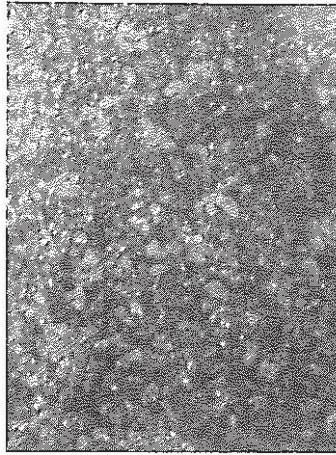
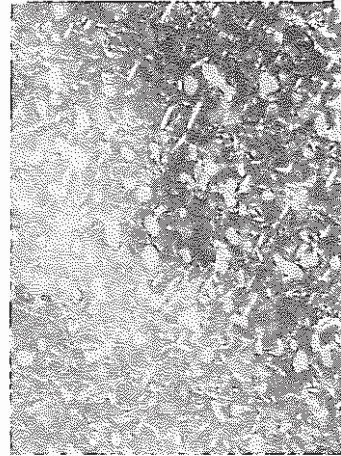


Fig. 11 Irradiation Temperature Dependence of Swelling



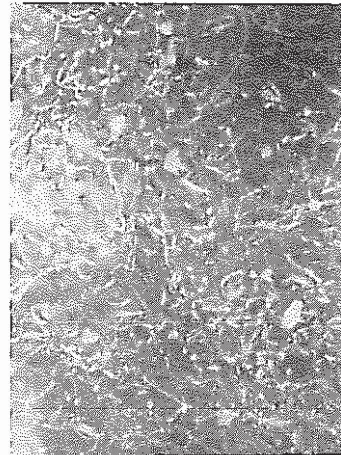
$4.9 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
404 °C



$4.8 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
464 °C



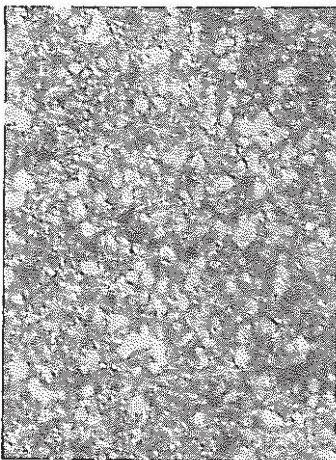
$5.9 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
494 °C



$6.4 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
513 °C

0.2 μm

Fig. 12 Dislocation Structure of Irradiated Fuel Cladding (K-Lot material)



$4.2 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
375 °C



$5.5 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
450 °C

0.2 μm

Fig. 13 Dislocation Structure of Irradiated Wrapper Tube



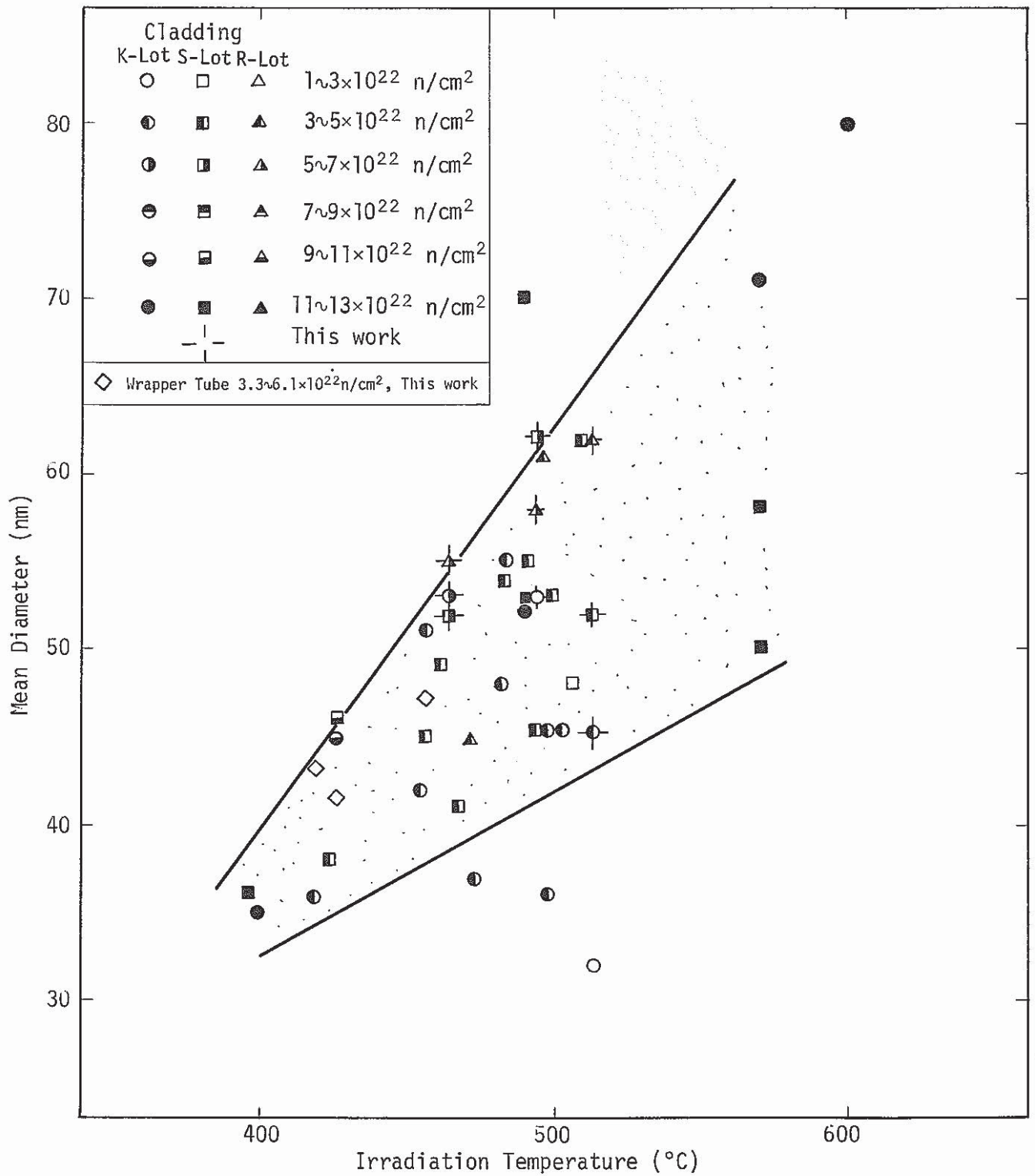


Fig. 14 Mean Diameter of Frank Loop as a Function of Irradiation Temperature

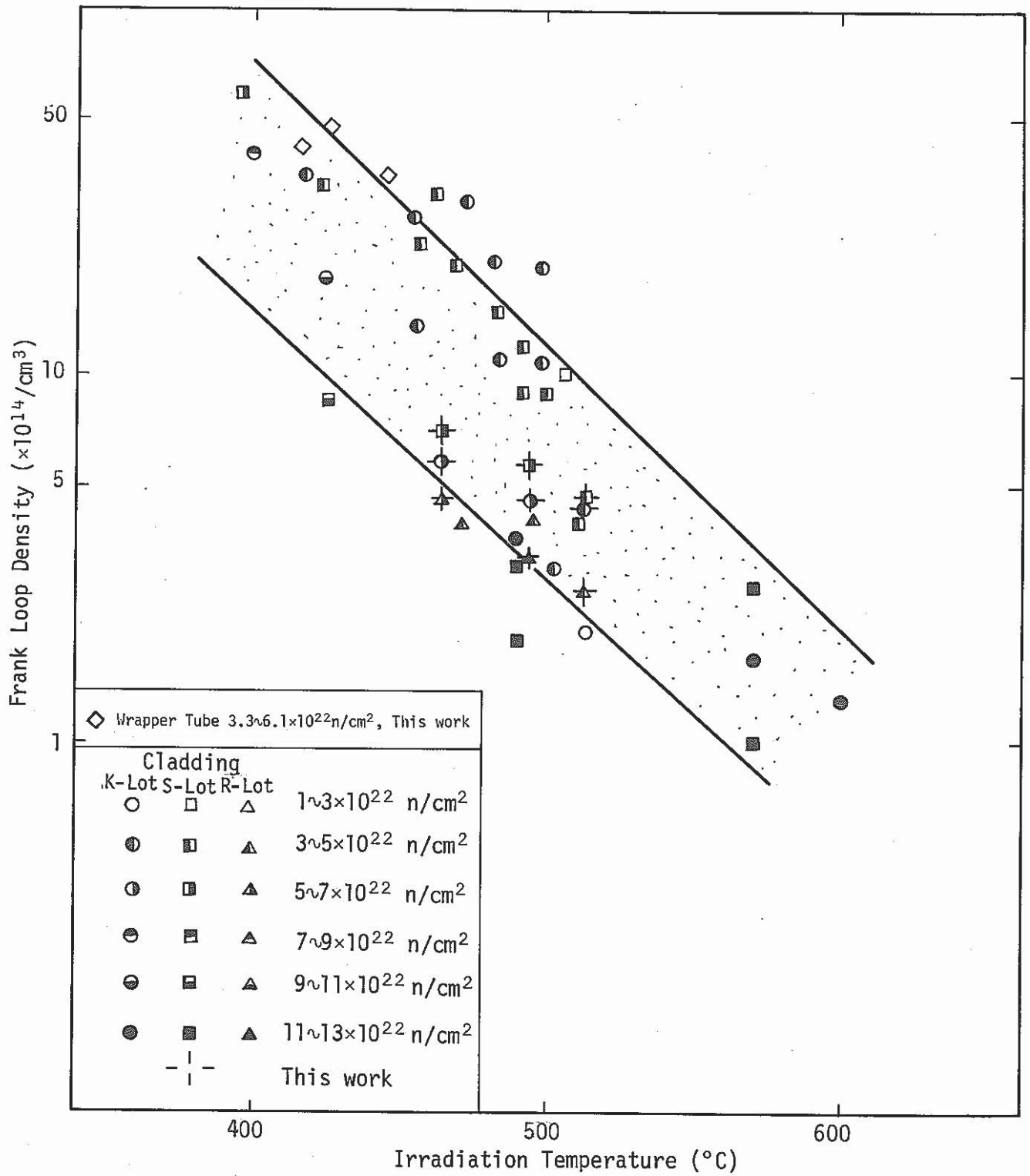


Fig. 15 Frank Loop Density as a Function of Irradiation Temperature

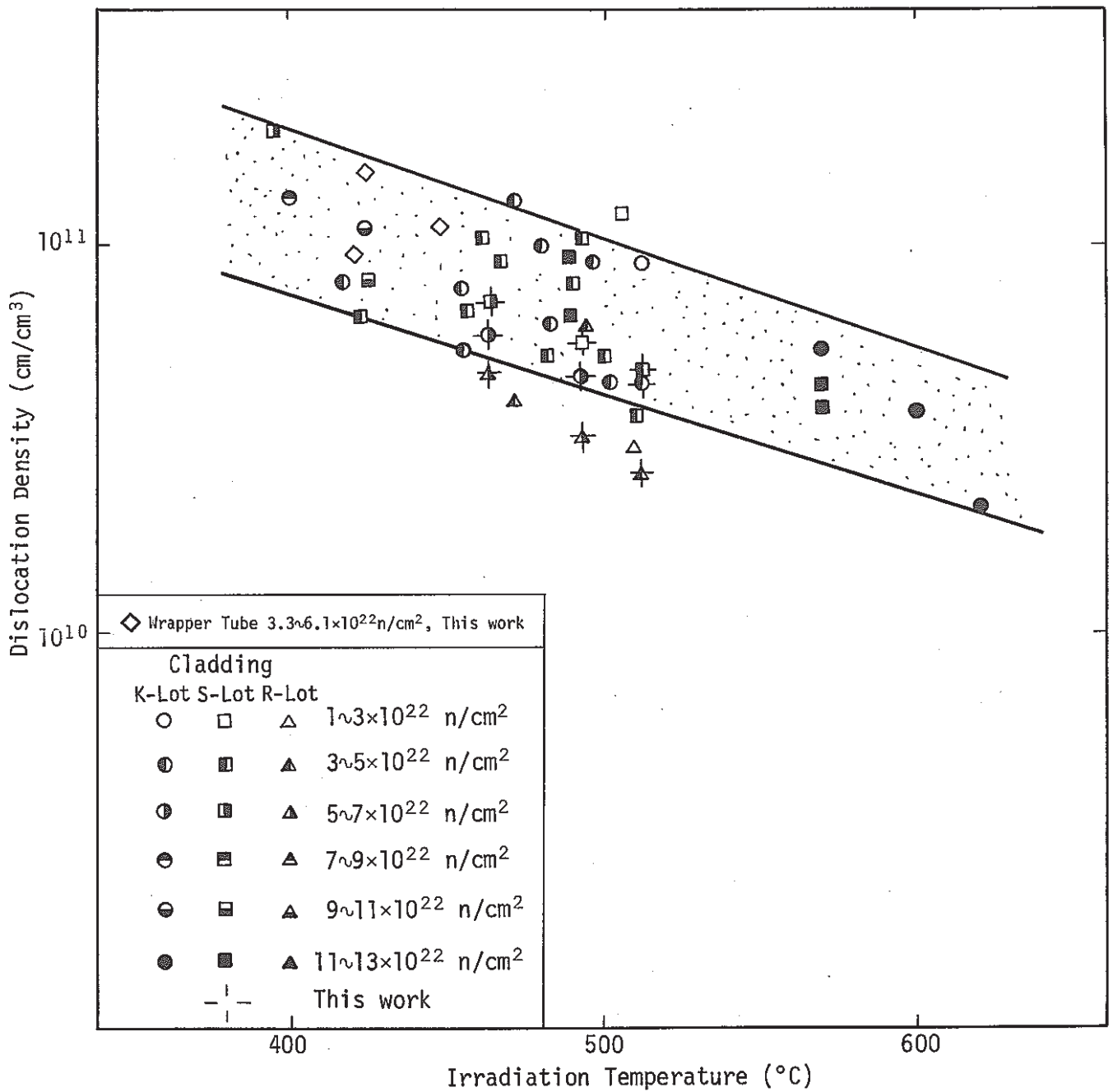


Fig. 16 Dislocation Density as a Function of Irradiation Temperature

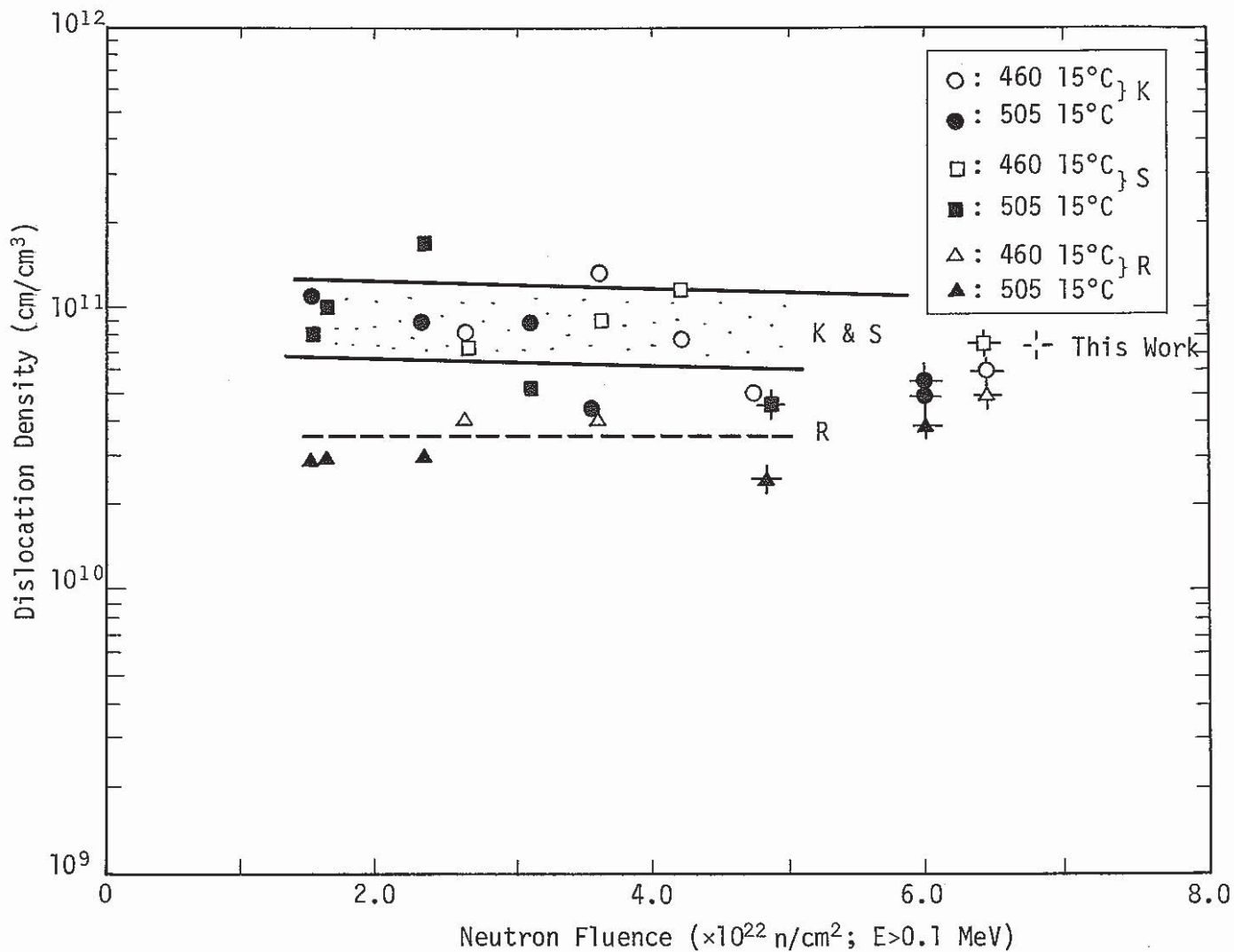


Fig. 17 Neutron Fluence Dependence of Dislocation Density

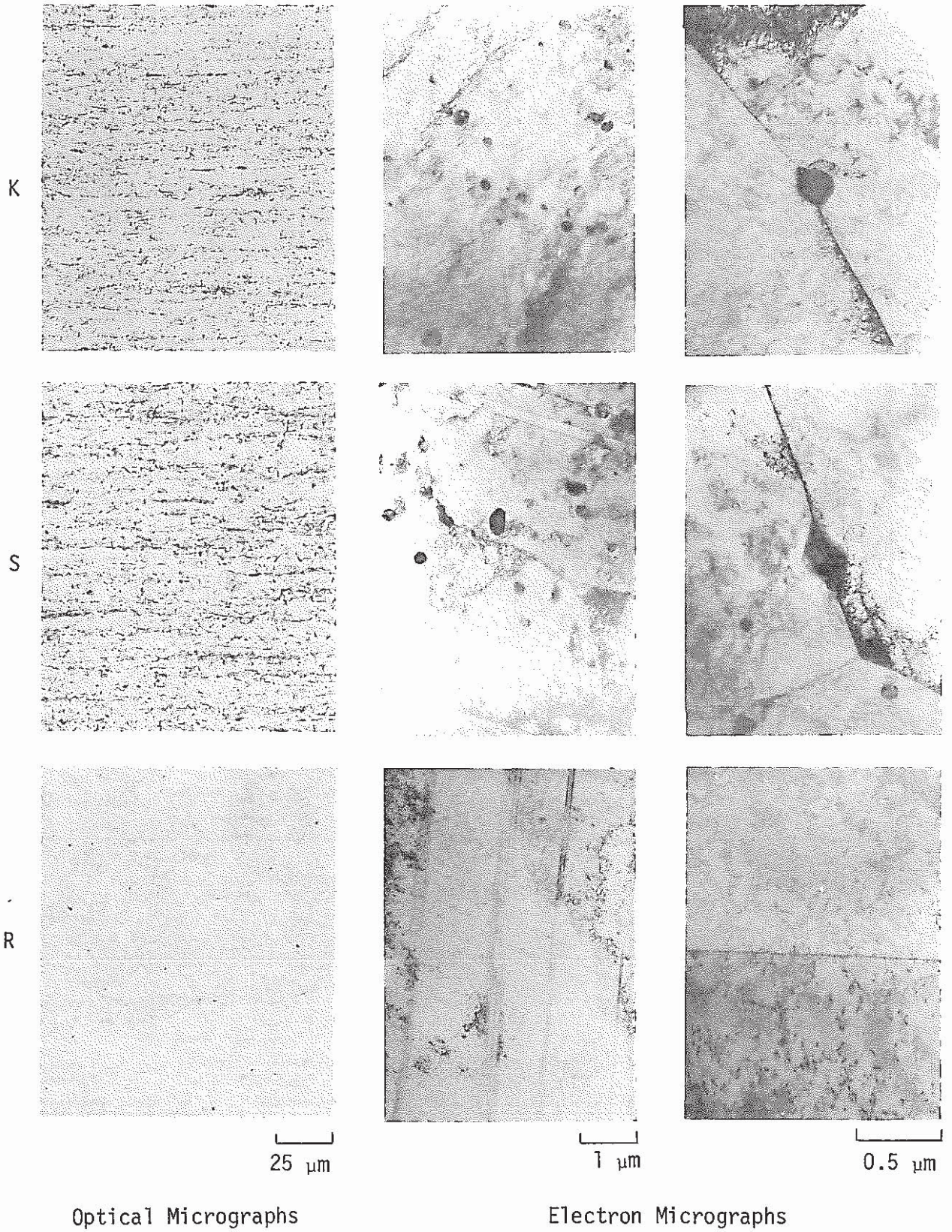


Fig. 18 Micrographs of Unirradiated Fuel Cladding

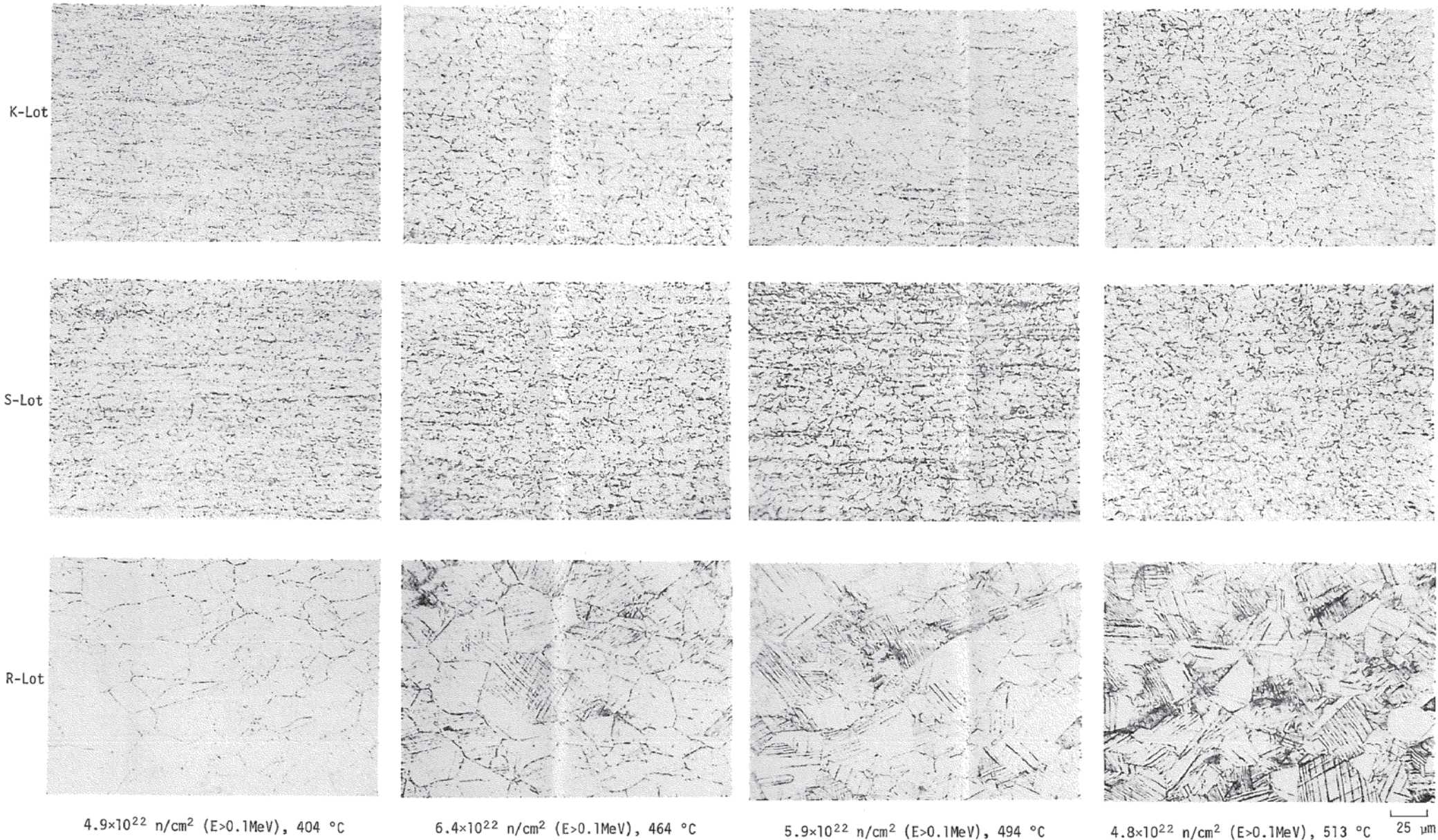
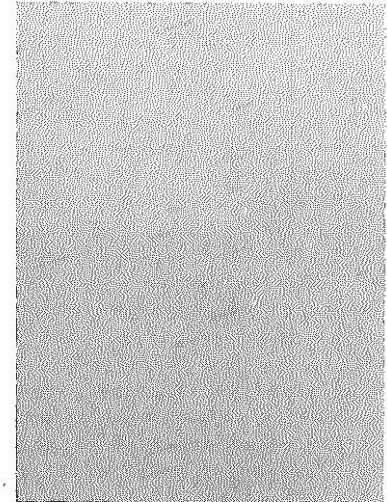
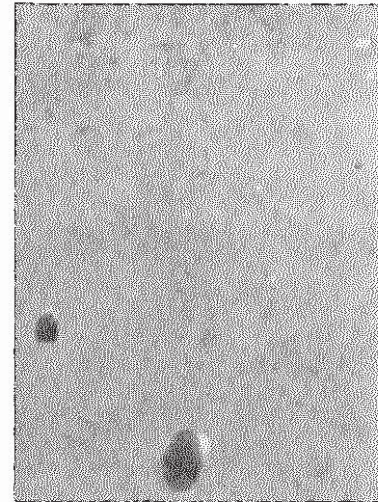
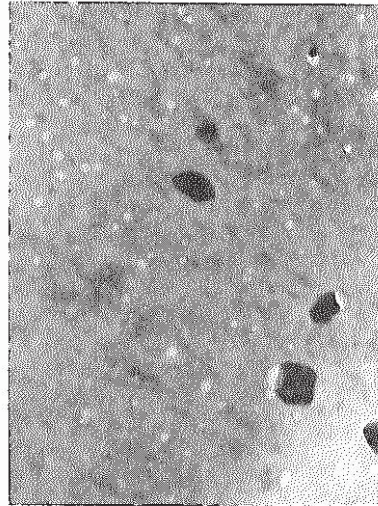
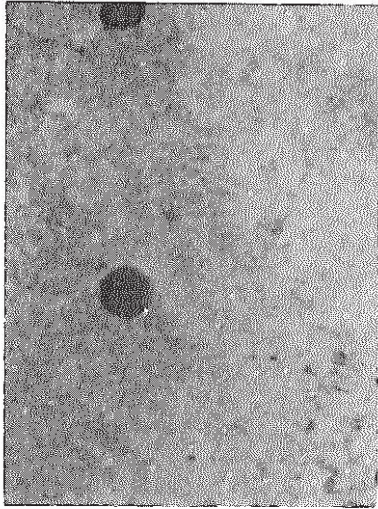
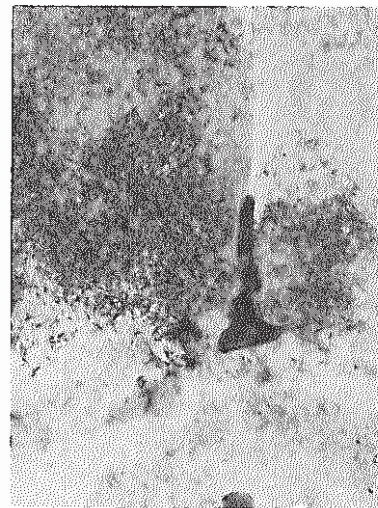


Fig. 19 Optical Micrographs of Irradiated Fuel Cladding

Intra-granular



Grain Boundary



$4.9 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
404 °C

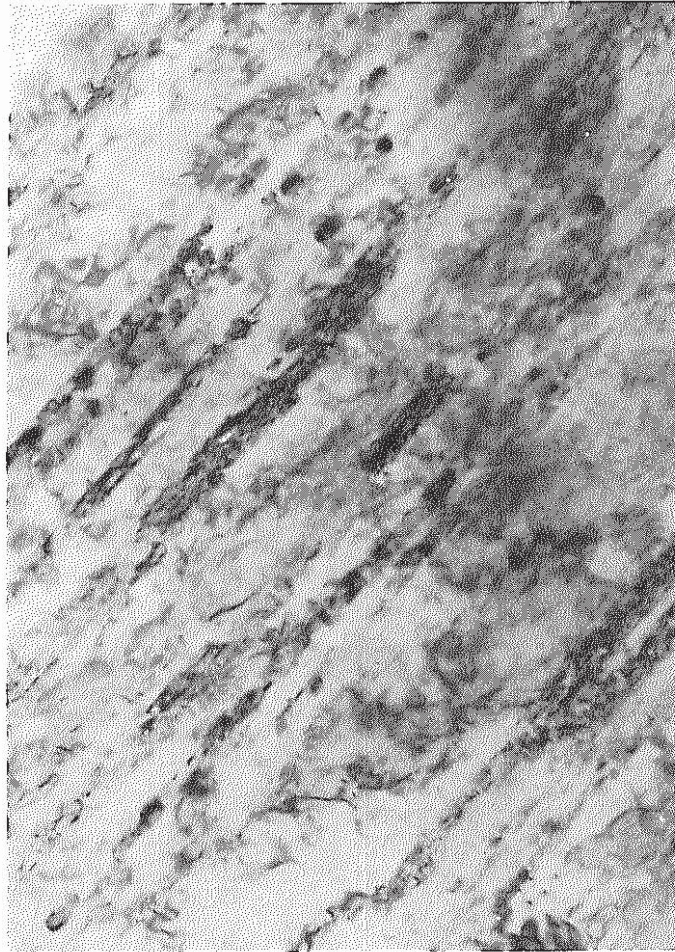
$6.4 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
464 °C

$5.9 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
494 °C

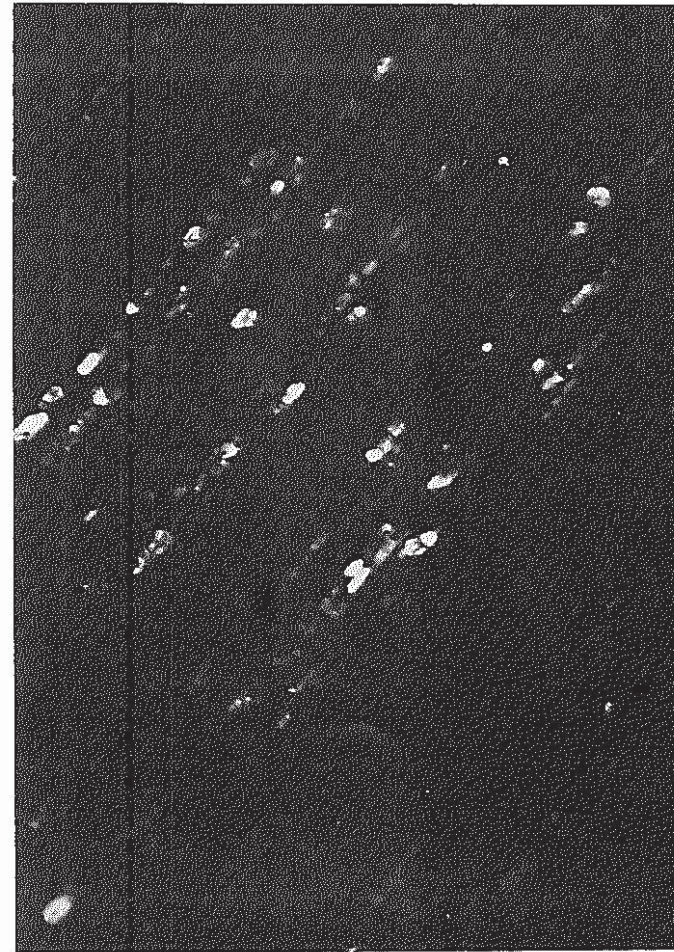
$4.8 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
513 °C

0.2 μm

Fig. 20 Precipitates in Irradiated Fuel Cladding



(a) Bright Field Image

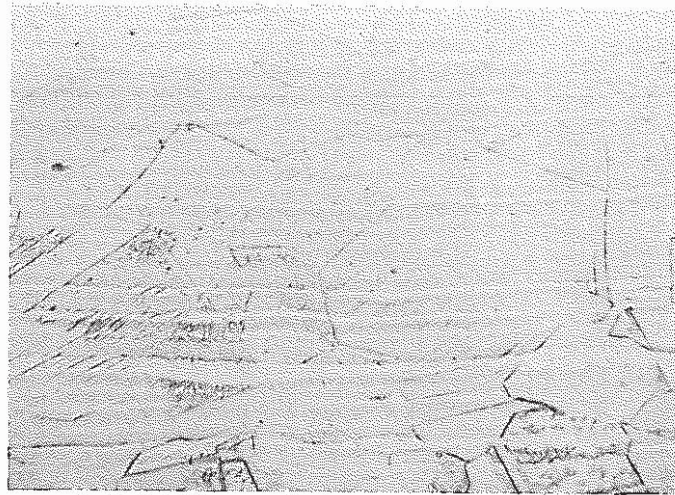


b) Dark Field Image

0.5  $\mu\text{m}$

Fig. 21  $\text{M}_6\text{C}$  Precipitates in R-Lot Fuel Cladding Irradiated to a Neutron Fluence of  $4.8 \times 10^{22}$   $\text{n}/\text{cm}^2$  at a Temperature of  $513^\circ\text{C}$

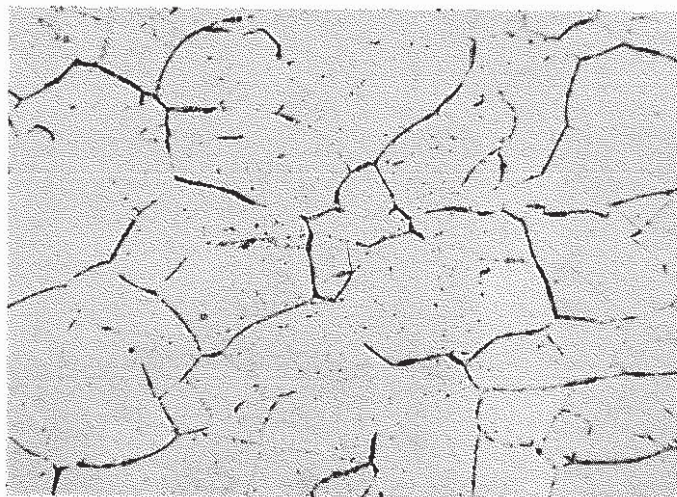




$5.0 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV), 380 °C



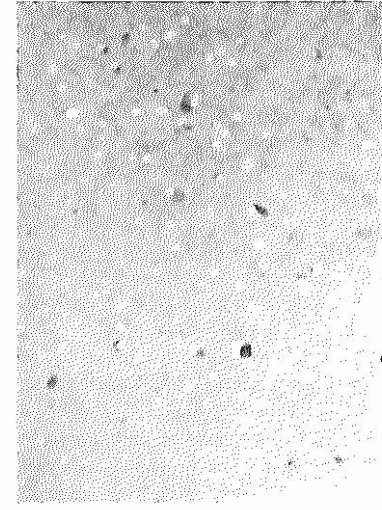
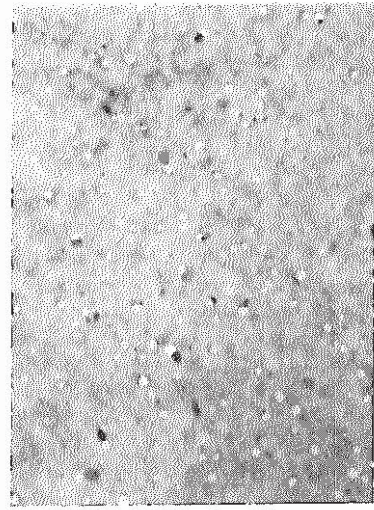
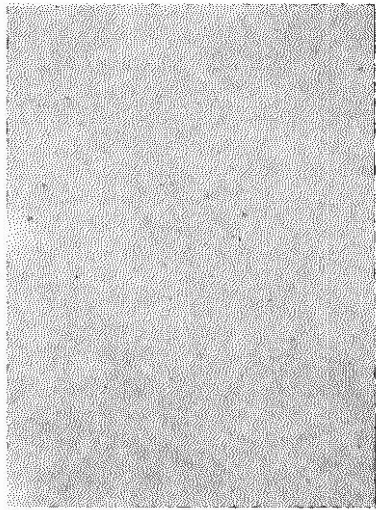
$6.3 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV), 410 °C



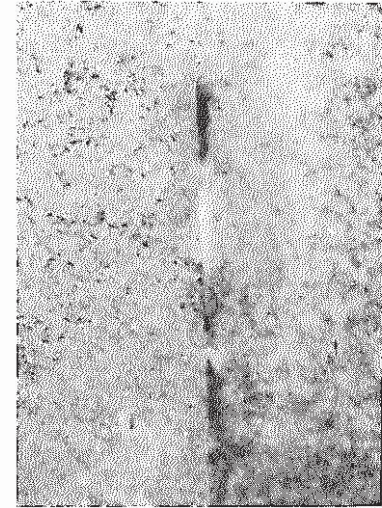
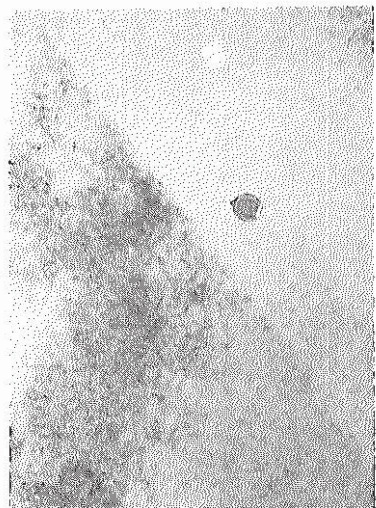
$3.9 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV), 450 °C  $\frac{\text{—}}{25 \mu\text{m}}$

Fig. 22 Optical Micrographs of Irradiated Wrapper Tube

Intra-granular



Grain Boundary



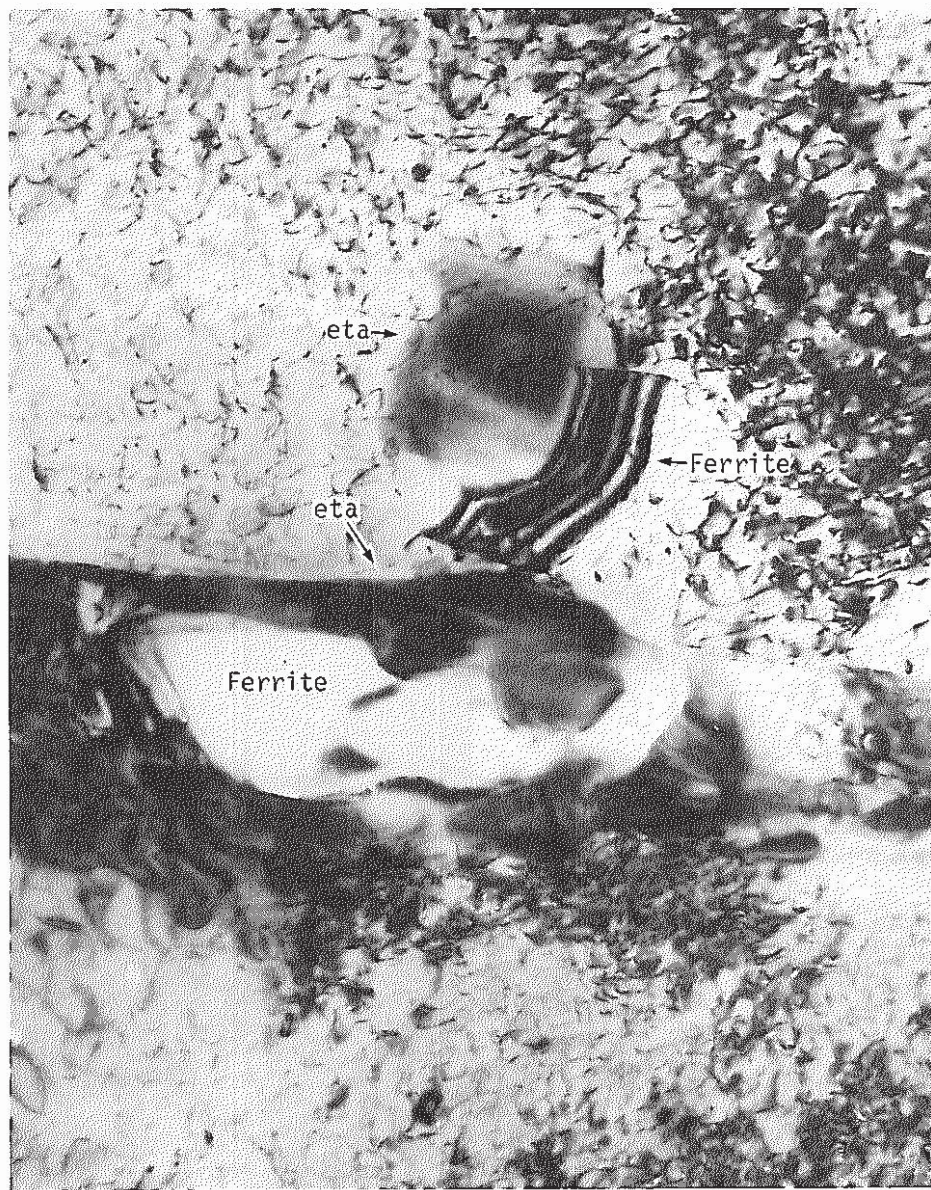
$4.2 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
375 °C

$6.1 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
419 °C

$3.3 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
450 °C

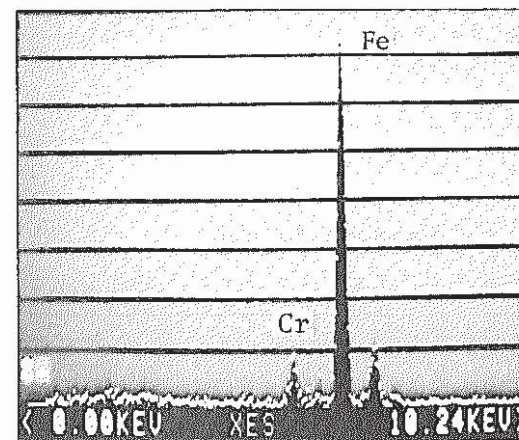
0.2 μm

Fig. 23 Precipitates in Irradiated Wrapper Tube

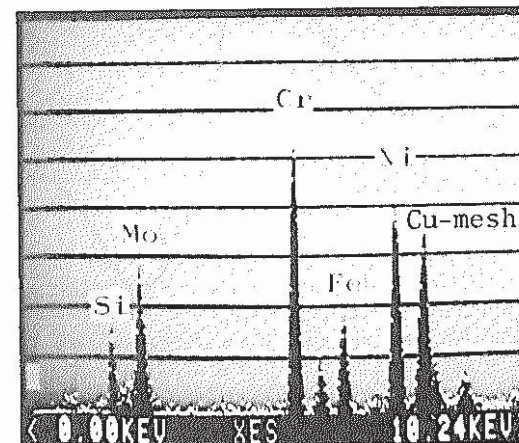


Electron Micrograph

0.2  $\mu\text{m}$



Ferrite



Eta

X-ray Spectrum

Fig. 24 Ferritic Formation in Irradiated Fuel Cladding



$4.9 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (E>0.1MeV)  
404 °C

Electron Micrograph

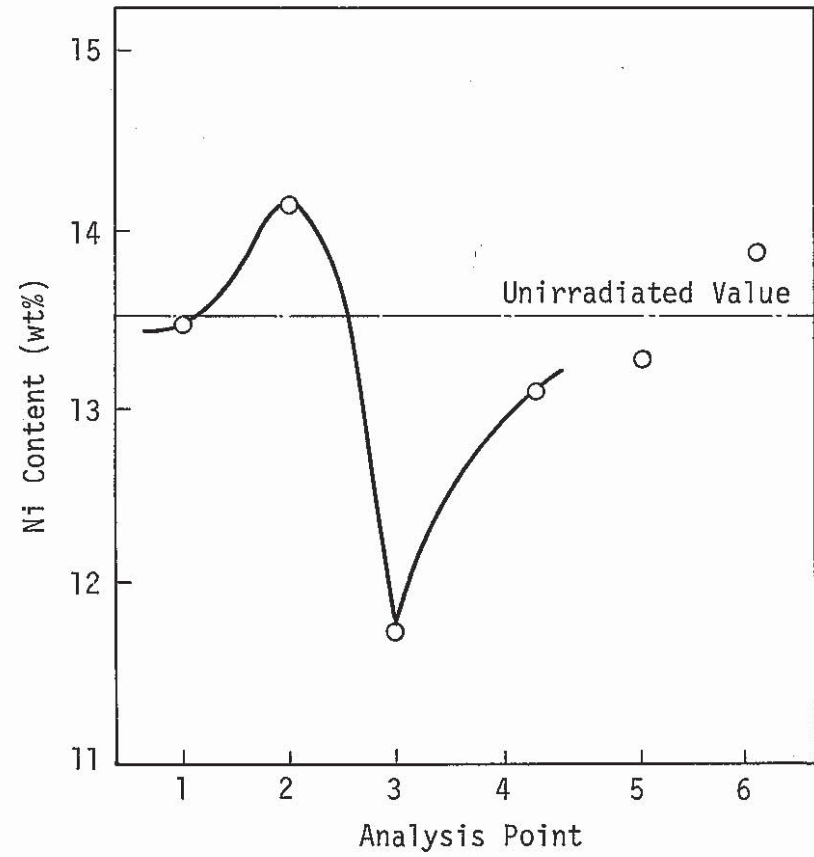
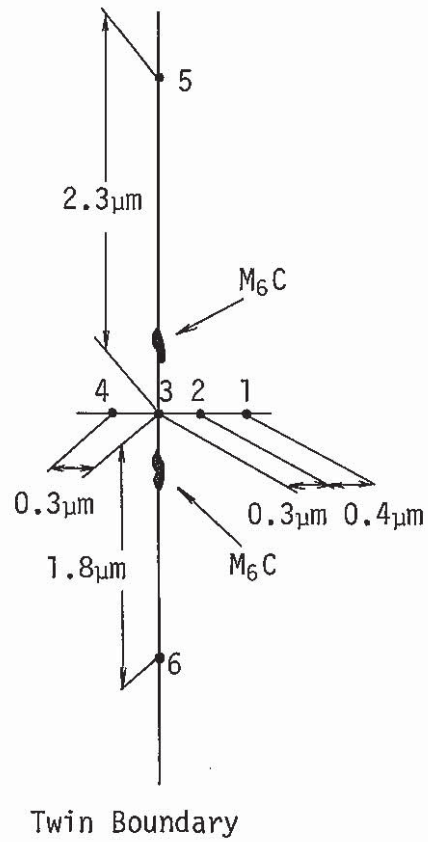


Fig. 25 Ni Content on Twin Boundary

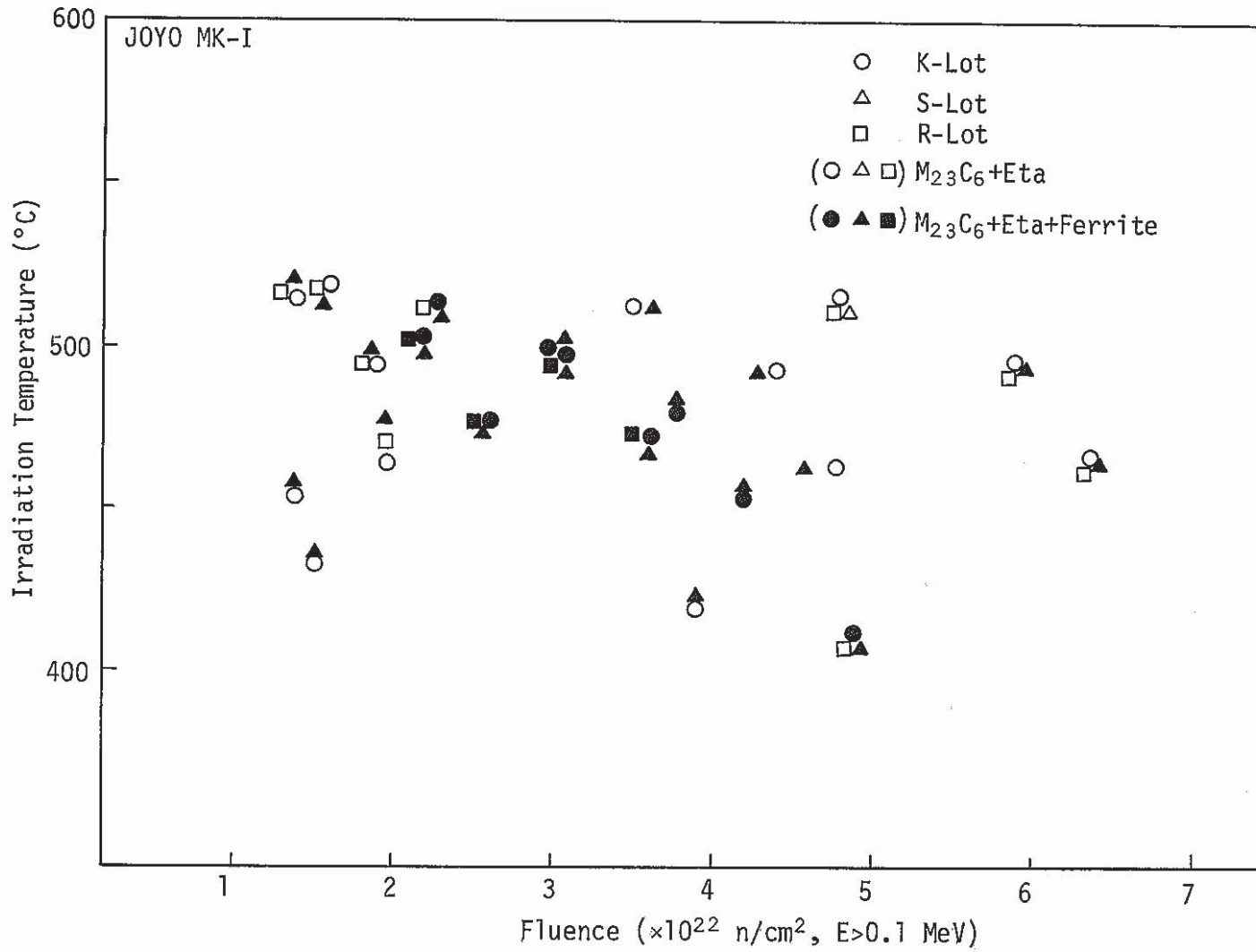
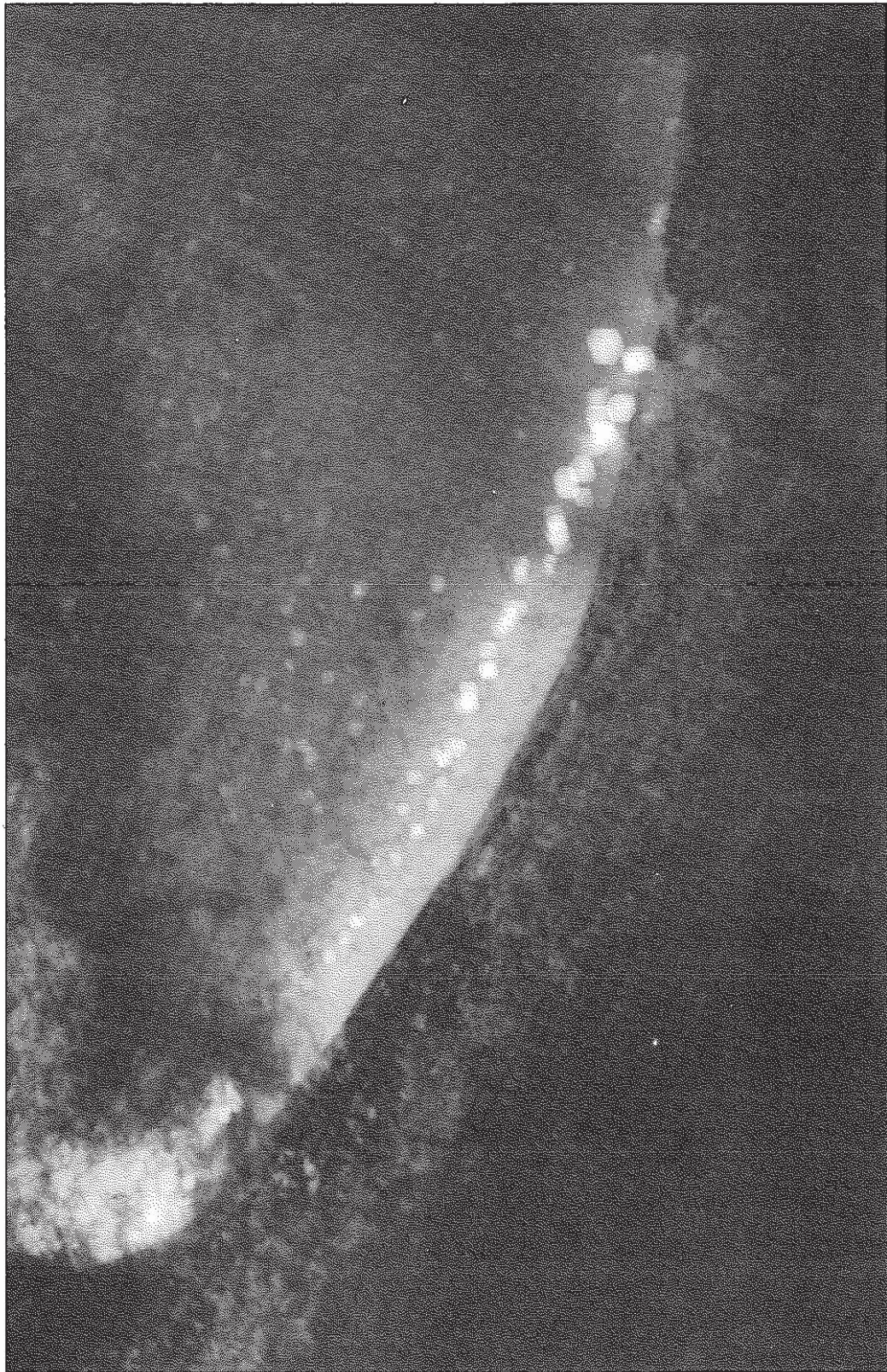
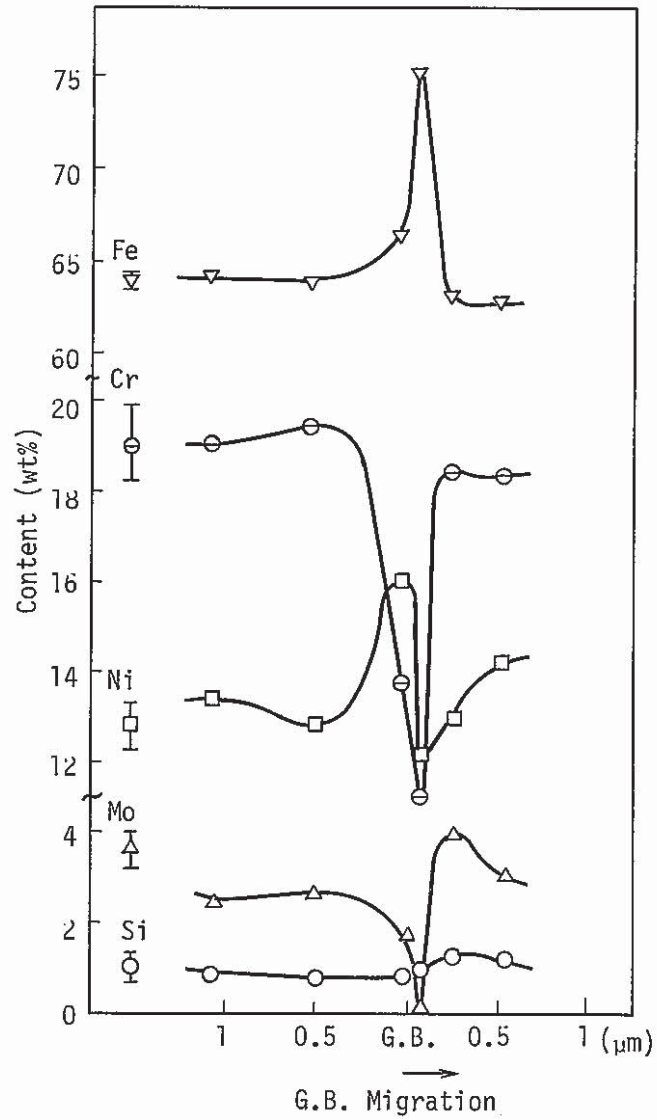


Fig. 26 Ferrite Formation in Irradiated Fuel Cladding as a Function of Fast Neutron Fluence

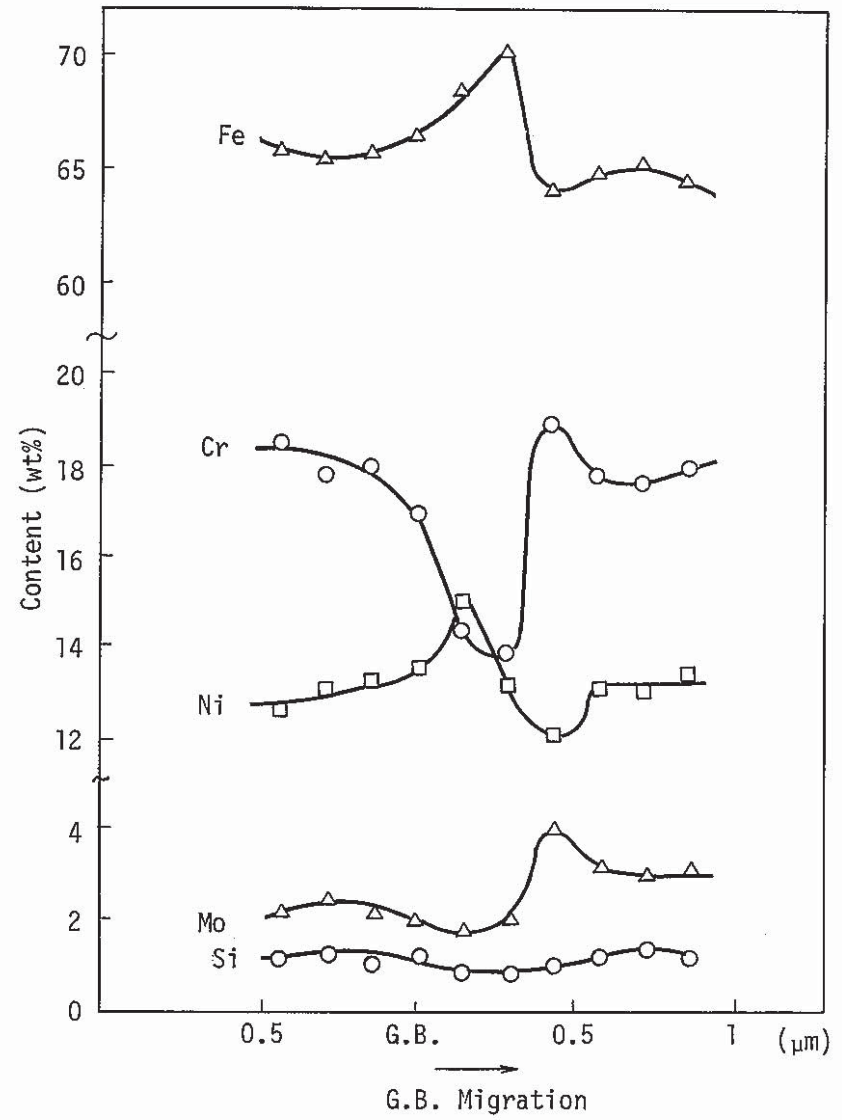


0.1  $\mu\text{m}$

Fig. 27 The Grain Boundary Migration in S Lot Material  
Irradiated to a Neutron Fluence of  $6.4 \times 10^{22}$   
 $\text{n}/\text{cm}^2$  ( $E > 0.1 \text{MeV}$ ) at a Temperature of  $464 \text{ }^\circ\text{C}$



a) Grain Boundary Migration without Void



b) Grain Boundary Migration with Void

Fig. 28 The Solute Distribution in the Vicinity of the Migrated Grain Boundary



1 μm

Fig. 29 Subgrain Structure of Fuel Cladding Irradiated to a Neutron Fluence of  $5.9 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> ( $E > 0.1$  MeV) at a Temperature of 494 °C



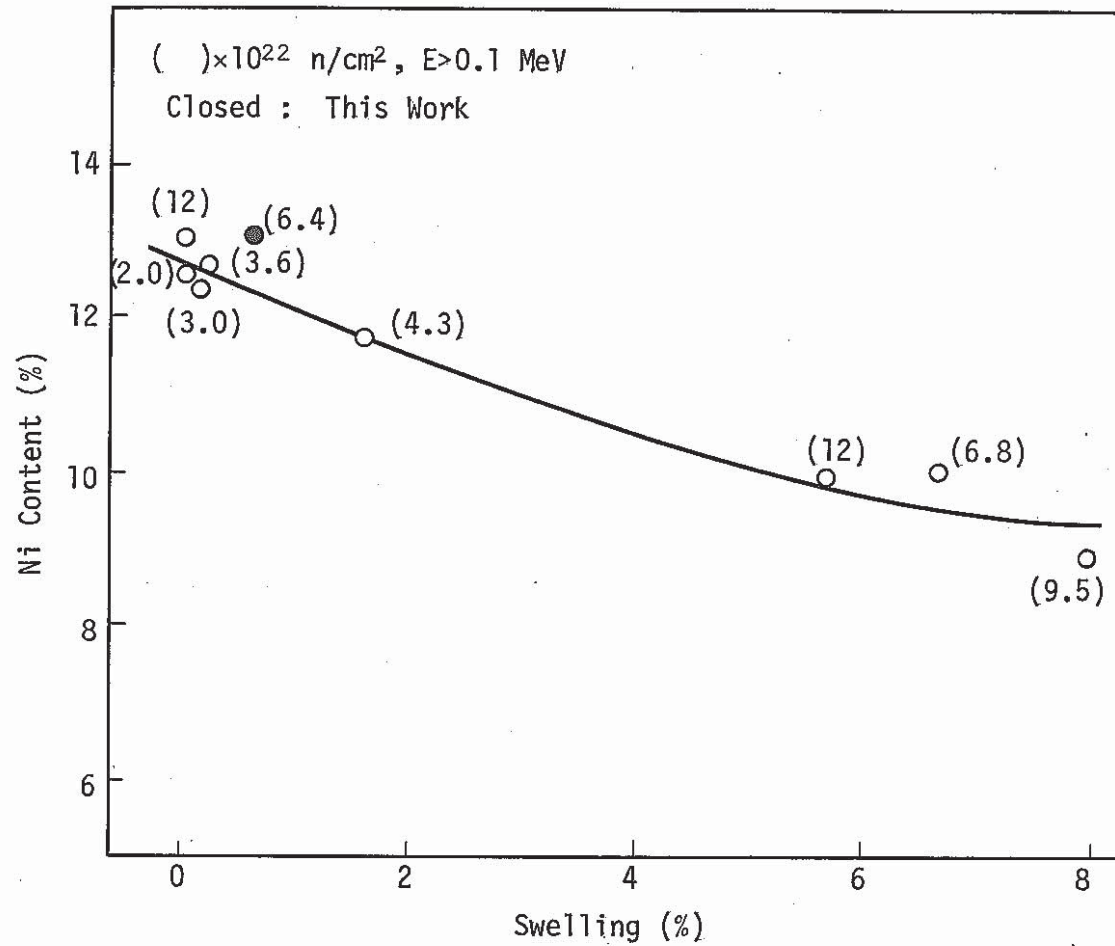


Fig. 30 Relation between Ni Content in Matrix and Swelling

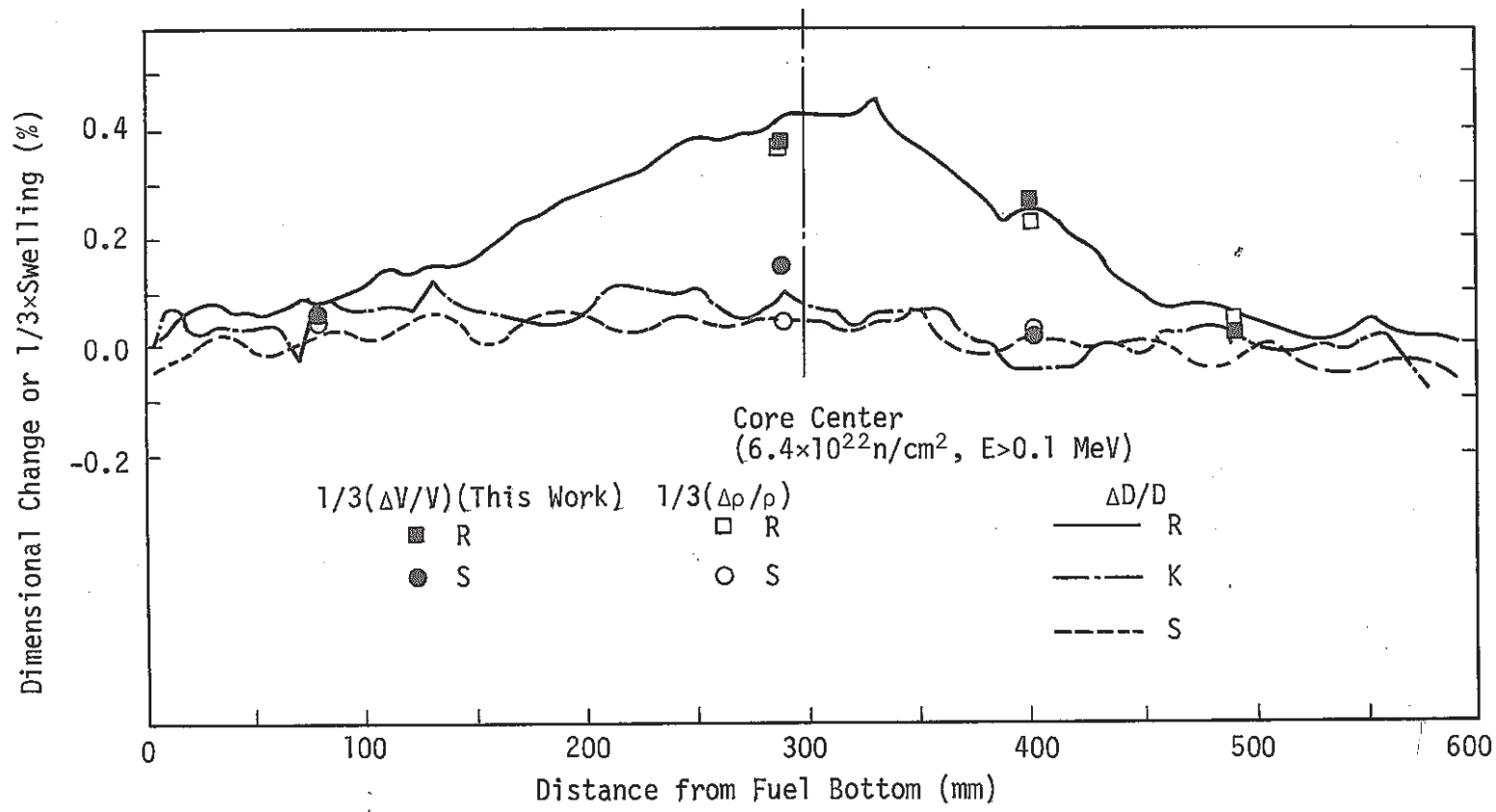


Fig. 31 Axial Profile of Pin Diameter Change, and Swelling Measured by Immersion Density and by Transmission Electron Microscope