



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高燃焼度化に向けた燃料被覆管材料の開発
Author(s)	鵜飼, 重治; 井上, 賢紀; 木村, 晃彦
Citation	まてりあ, 47(9), 450-454 https://doi.org/10.2320/materia.47.450
Issue Date	2008-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76417
Type	journal article
File Information	Materia 47(9) 450.pdf



(2) 高燃焼度化に向けた 燃料被覆管材料の開発

鵜飼重治* 井上賢紀** 木村晃彦***

1. ナトリウム冷却高速炉用燃料被覆管の開発

我が国における国家基幹技術の一つとして、ナトリウム冷却高速炉の実用化研究開発は日本原子力研究開発機構(原子力機構)が中心となって進められている。炉心燃料に関しては、高燃焼度化の実現が最重要課題であり、燃料被覆管には7.5万時間の炉内使用に相当する炉心平均燃焼度 150 GWd/t、中性子照射量にして 250 dpa に耐える優れた照射耐性が要求される。また、700℃の使用温度で核分裂生成ガスの蓄積による寿命末期の周応力(120 MPa)に耐える機械的強度が同時に要求される。そのため、耐照射性に優れたフェライト鋼中に Y_2O_3 粒子を微細分散させてその高温強度を飛躍的に向上させた ODS フェライト鋼被覆管の実用化技術開発が原子力機構で進められている。

(1) 被覆管製造技術開發

ODS フェライト鋼被覆管の製造プロセスを図 1 に示す⁽¹⁾。従来の溶解法とは異なり、合金粉末(または単体粉末)と Y_2O_3 粉末をアトライターボールミルを用いてメカニカルアロイング(MA)処理する。その後1150℃での熱間押し出しによる固化成形および機械加工の工程を経て作製した素管から、2 ロール型ピルガー圧延機による冷間圧延(圧延率約50%)と中間熱処理を繰返して所定の寸法の被覆管を製造する。原子力機構では、極めて難加工性である ODS フェライト鋼の繰返し冷間圧延を可能にするため、マルテンサイト系 9Cr-ODS 鋼を開発している⁽²⁾。その基本成分は Fe-9Cr-0.13C-2W-0.2Ti-0.35Y₂O₃(mass%)である。これにより、オーステナイト域からの冷却速度を100℃/h 以下に制限し、拡散型変態による炉冷却軟化処理を利用して冷間圧延で硬化した組織

を軟化させることができる。また、圧延加工した後、焼きならし・焼戻しによる $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態を利用して、圧延方向に伸長した結晶粒の等軸化を可能にしている。図 2 に示すように、圧延途中の炉冷熱処理により軟化が再現よく繰返されて

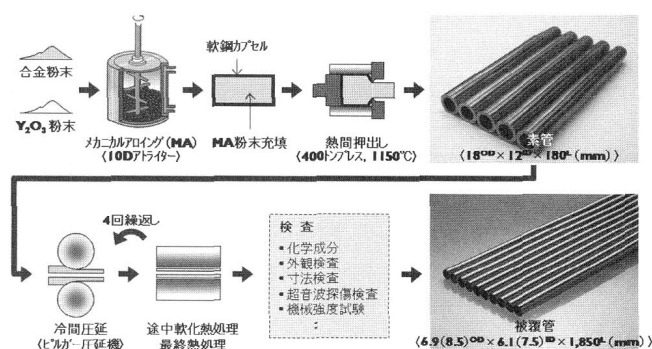


図1 高速増殖炉用 9Cr-ODS 鋼燃料被覆管の製造プロセス⁽¹⁾.

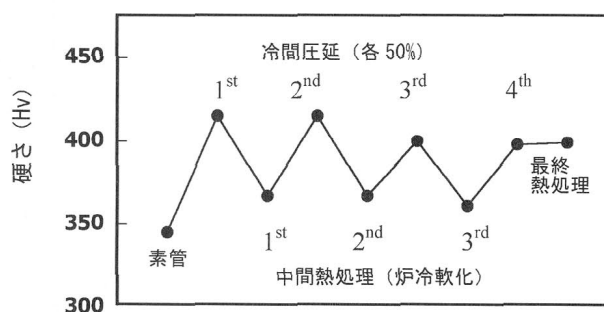


図2 9Cr-ODS 鋼のピルガー圧延機による4回の冷間圧延と途中の炉冷軟化熱処理(100℃/h), および最終熱処理(焼きならし・焼戻し)に伴う硬さ変化⁽³⁾.

* 北海道大学教授；大学院工学研究科

日本原子力研究開発機構サブリーダー

*** 京都大学教授；エネルギー理工学研究所(〒611-0011 宇治市五ヶ庄)

(2) Fuel Cladding Materials R & D for High Burn-up Operation; Shigeharu Ukai*, Masaki Inoue** and Akihiko Kimura***(*Hokkaido University, Sapporo. **Japan Atomic Energy Agency, Higashi-Ibaraki-gun, Ibaraki. ***Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Uji)

Keywords: 9Cr-ODSS, 16Cr-ODSS, fuel claddings, nano-particles, corrosion

2008年5月2日受理

いることが分かる⁽³⁾。

現在は、実用製造技術として、MA 粉末を熱間静水圧プレス(HIP)と熱間押出しの組み合わせによる大型の素管製造を進めている。また、この大型素管から従来よりも高い圧延率(約60%)での冷間圧延と炉冷軟化熱処理を繰返す被覆管製造プロセスの開発を進めている。

(2) 組織制御

製造した 9Cr-ODS 鋼被覆管に形成されている酸化物粒子の透過電顕写真を図 3 に示す⁽⁴⁾。これは MA 処理により投入された強加工エネルギーで添加した Y_2O_3 が一旦分解し、その後の 1150℃熱間押出し段階で Y と O が Ti を取込み再結合し $Y_2O_3-2TiO_2$ として数ナノサイズで超微細に析出分散したと考えられている。

図 4 に製造被覆管のマクロ組織写真を示す。9Cr-ODS 鋼は焼戻しマルテンサイト母相に白い筋状組織を含有する複相組織である。酸化物粒子を含まない場合にはマルテンサイト単相になるのに対して、9Cr-ODS 鋼で認められるこの特有の筋状組織は、熱間押出し段階で α/γ 異相界面が酸化物粒子によりピン止めされ、 α 相から γ 相への逆変態が生じず α 相のまま残留した組織であることから、「残留 α 相」と呼ん

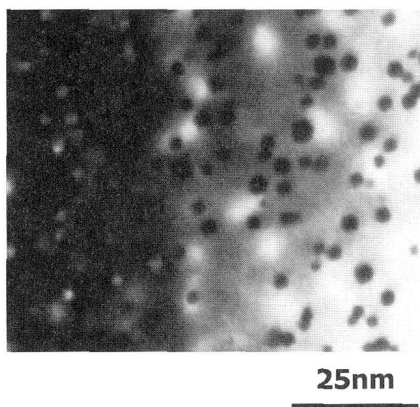


図 3 9Cr-ODS 鋼被覆管の透過電顕写真：酸化物粒子が示されている⁽⁴⁾。

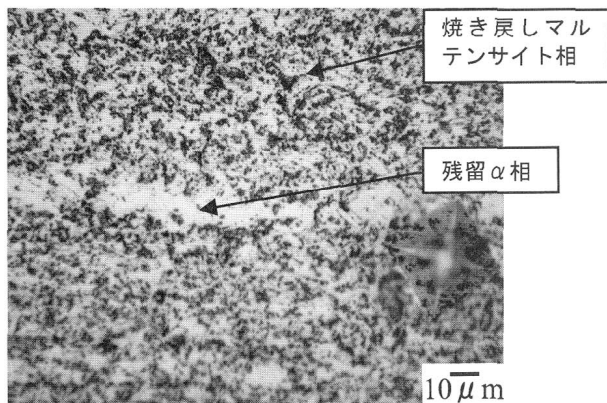


図 4 9Cr-ODS 鋼被覆管の複相組織⁽²⁾。

でいる⁽²⁾。焼戻しマルテンサイト相は使用中に 2.5 μm 粒径のフェライト相へ分解するが、この残留 α 相は 500 nm 粒径の熱的に極めて安定ないわゆる超微細粒で構成されていることが最近明らかになっている⁽⁵⁾。

(3) 高温強度特性

残留 α 相を 30 vol%程度含む 9Cr-ODS 鋼被覆管の 650℃、700℃、750℃におけるクリープ破断データをそれらの Larson-Miller 関係式による回帰線とともに図 5 に示す⁽³⁾。図中には、使用時間範囲と核分裂生成ガスの蓄積により使用中に経験する周方向応力範囲をハッチングで示している。9Cr-ODS 鋼被覆管の内圧クリープ強度は溶解材であるマルテンサイト鋼被覆管(HT9)と比べて遥かに高く、周応力-破断時間の傾きが小さいため、使用される低応力範囲では「もんじゅ」用燃料被覆管である PNC316 よりも破断時間が長いことが分かる。この 700℃、750℃でのクリープ破断強度は、フェライト系耐熱鋼管としては世界最高レベルである⁽⁶⁾。

9Cr-ODS 鋼被覆管のこのような優れた高温強度は超微細粒組織である残留 α 相により維持されていることが明らかになっている⁽⁷⁾。残留 α 相は酸化物分散強化とともに微細結晶粒強化により硬化したいわゆるハード粒である。これに対し、使用に伴いフェライト相へ分解する焼き戻しマルテンサイト相はソフト粒と見なすことができる。事実、700℃で 1 万時間相当の焼き戻し後の降伏応力(室温)は、マルテンサイト相は 920 MPa であるが、残留 α 相は 1,340 MPa と極めて高い⁽⁵⁾。ソフト粒である焼き戻しマルテンサイト相内での変形・破壊の進展に対し、ハード粒である残留 α 相が抵抗として働くことがクリープ強度向上の原因と考えられ、ナノ酸化物粒子を含む 9Cr-ODS 鋼被覆管はまさに複合材料的な振る舞いを示す⁽⁸⁾。

(4) 照射効果

9Cr-ODS 鋼は母相がマルテンサイト鋼であることに加

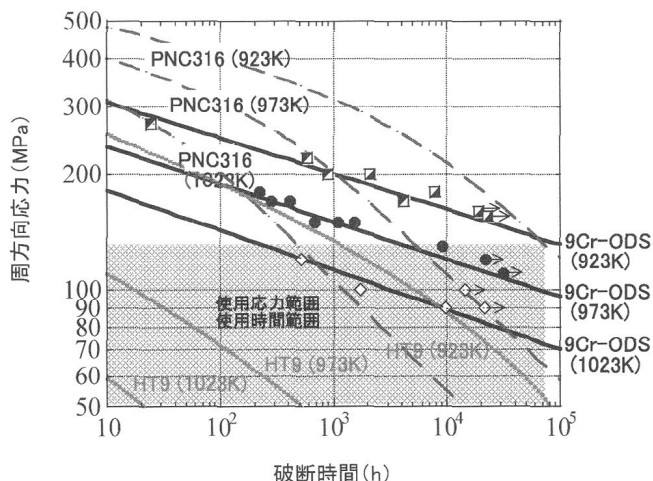


図 5 9Cr-ODS 鋼被覆管の内圧クリープ破断強度 (650℃、700℃、750℃)⁽³⁾。

え、酸化物分散粒子と母相の界面が照射欠陥の有効なシンクとして働き照射欠陥濃度をさらに低く抑えることができるため、耐照射性に優れることが期待される。高速実験炉「常陽」で15 dpaまで照射された9Cr-ODS鋼被覆管は破断伸びの低下は無く、優れた引張強度を維持していることを確認している⁽⁹⁾。また、9Cr-ODS鋼被覆管と端栓との接合技術を開発し⁽¹⁰⁾、燃料ピンとしての性能確認試験をロシアの高速実験炉BOR-60で実施中であり⁽¹¹⁾、現在までに照射温度～700℃で燃焼度約100 GWd/t、中性子照射量にして50 dpaまでの照射を達成している。(鶴飼重治, 井上賢紀)

2. 高耐食性「スーパー ODS 鋼」の開発

ナトリウム(Na)冷却高速炉用に開発された9Cr-ODS鋼は、9Cr マルテンサイト鋼とY₂O₃の混合粉末をMAさせた鋼で、前節で述べたように、強度特性および照射下材料特性において優れた性質を示しており、原子炉内での実証試験が実施されている。

我が国で開発が進められている次世代高速炉はNa冷却システムであるが、その他にも鉛ビスマス(Pb-Bi)冷却システムや超臨界圧水(SCPW)冷却システムの開発研究が進められている。Na冷却システム用として開発された9Cr-ODS鋼は、Pb-BiやSCPW中での耐食性に問題があり、それらのシステム用の燃料被覆管としての適用は極めて困難である。そこで、高温強度や耐照射性に優れ、且つ、Pb-BiおよびSCPW中での耐食性にも優れた「スーパー ODS 鋼」の開発研究が京都大学を中心として進められている^{(12)–(14)}。

(1) 耐食性の飛躍的な向上

(a) 超臨界圧水⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾

鉄鋼中のクロム(Cr)量を増量すると水環境下における耐食性が向上することは良く知られている。一方、Cr量の増大はCrリッチ相の出現を伴う熱時効脆化を促進させる。そこで、少ないCr量で効果的な耐食性の向上を達成するため、Cr量を14 mass%から22 mass%に変化させて、超臨界圧水中での耐食性に及ぼすアルミ(Al)添加(4.5%)の影響を調査した。用いた材料の主な成分を表1に示す。

図6は、これらの材料に対して行ったSCPW(783 K, 25 MPa)中での腐食試験結果である。SCPW中の溶存酸素量は8 ppmである。比較のために、従来材に対しても試験を実施した。9Cr マルテンサイト鋼(9Cr-RAFS)の腐食増量は、200時間の腐食試験で約17.4 g/m²と大きい。SUS316Lの場合は2400時間後でも6 g/m²と顕著に小さい。ODS鋼の場合は、Cr量が14 mass%以上で耐食性に改善が認められ、Cr量の増大は腐食増量を減少させる。特に、14 mass% Cr材と19 mass% Cr材ではその傾向は顕著であるが、16 mass% Cr材の耐食性は19 mass% Cr材に比べ大差はない。Alの添加の効果は19 mass% Cr材では顕著ではないが、16 mass% Cr材においてはその影響は大きく、Alの添加によって16Cr-ODS鋼の耐食性は顕著に改善されている。すなわ

表1 高Cr-ODS鋼の主な成分。

材 料	主な成分
K1	19Cr-ODS 19Cr+0.37Y ₂ O ₃
K2	14Cr-Al-ODS 14Cr+4.5Al+0.38Y ₂ O ₃
K3	16Cr-Al-ODS 16Cr+4.5Al+0.37Y ₂ O ₃
K4	19Cr-Al-ODS 19Cr+4.5Al+0.37Y ₂ O ₃
K5	22Cr-Al-ODS 22Cr+4.5Al+0.37Y ₂ O ₃

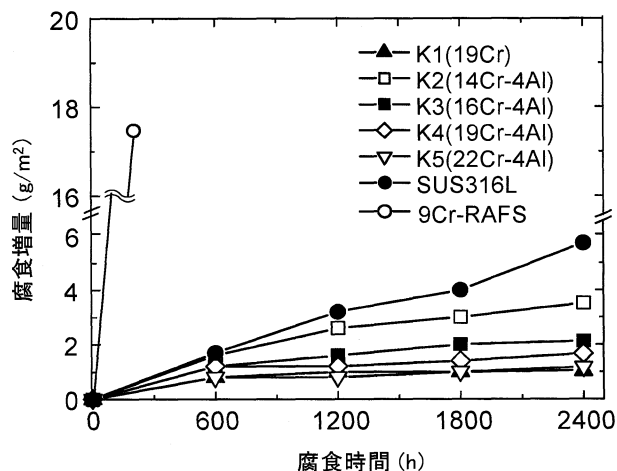


図6 高Cr-ODS鋼および従来材料の超臨界圧水(510℃, 25 MPa)中での腐食増量。

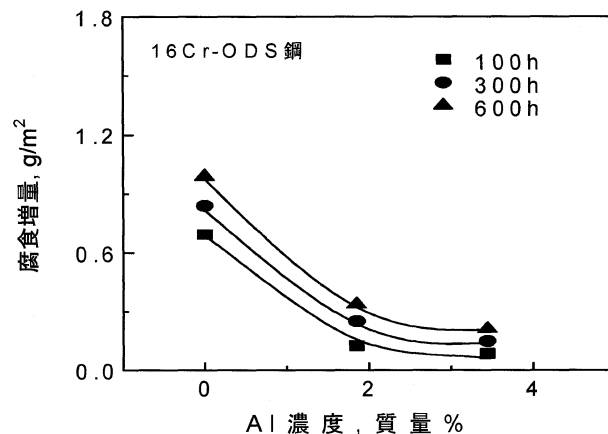


図7 16Cr-ODS鋼の超臨界圧水(510℃, 25 MPa)中での腐食増量に及ぼすAl添加量の影響。

ち、Al添加鋼ではCr量が14 mass%から19 mass%の間ではSCPWでの耐食性にほとんど変化が見られないが、図7に示すように、16Cr-ODS鋼ではAl添加量の増大により耐食性が顕著に向上することが明らかとなっている。腐食試験後の試料断面の化学組成分析を行った結果、優れた耐食性を示したAl添加ODS鋼では試料表面に極めて薄いアルミナ(Al₂O₃)酸化被膜が形成されていることが判明している。

(b) 鉛ビスマス共晶(LBE)⁽¹⁷⁾

共晶組成の鉛ビスマス(LBE)は、融点が125℃と低く、長寿命放射性核種の短寿命核種への核変換の実現にむけた核破砕用液体重金属ターゲットとして採用されており、さらに高速炉冷却材への適用が検討されている。最大の難点は、LBE 中にはニッケル、鉄およびクロムが溶けやすいことで、冷却材と接する構造材料にステンレス鋼やフェライト鋼を利用することが懸念されることである。一方、酸化物はLBE 中での耐食性に優れており、従来の研究では、ニッケル基合金や鉄鋼材料の表面を酸化物で被覆する技術開発が行われてきた。しかしながら、酸化物被覆の強度や密着性に問題があり、その解決策としてAlの合金化による表面でのアルミナ被膜の形成を試みた。この方法によれば、一度形成されたアルミナ被膜がたとえ破壊されても、母材に含まれるAlから再度アルミナ酸化被膜が形成されるため、その場で補修されることが期待できる。

図8は、650℃のLBE中において 3.6×10^7 s(1万時間)の浸漬後の各材料の外観を示している。なお、LBE中の酸素濃度は 10^{-6} mass% O_2 である。写真から明らかなように、Alを添加したODS鋼はCr濃度に依存せず、浸漬前の形状をほとんど変えずに保ったままであるが、Al無添加のODS鋼はCr濃度が19 mass%であっても腐食がかなり進んでおり、浸漬前の形状のほとんどを失っている。Al添加材における耐食性は、やはり、試料表面に形成された極薄いアルミナ被膜によるものであり、アルミナ被膜が鉄の溶出を抑制している。

(2) Al添加による強度の低下とその改善

Alの添加はSCPWおよびLBE中における耐食性の向上に大きく寄与したが、その強度を低下させる。図9はAl添加材(K4材)および無添加材(K1材)の最大引張応力の試験温度依存性を示している。比較のために、マルテンサイト鋼(JLF-1)のデータも示している。Al添加ODS鋼の最大引張応力は、マルテンサイト鋼に比べれば、はるかに大きな値ではあるが、Al無添加ODS鋼に比べ、顕著に低下している。透過電子顕微鏡観察によれば、Al無添加材において形成されている酸化物粒子は、主に、 $Y_2Ti_2O_7$ であり、その平均サイズは3 nm以下であるが、Al添加材において形成されている酸化物粒子は、主に、 Al_2O_3 であり、その平均サイズは、6 nmと大きく、数密度は小さい。分散強化鋼の強度は、酸化物粒子間距離および転位との相互作用に基づく酸化物粒子の強度因子(α)に依存するため、Al添加ODS鋼の顕著な強度低下は、酸化物粒子の種類の変化と酸化物粒子の粗大化に伴う数密度の減少に起因していると考えられる。

そこで、酸化物粒子の種類およびサイズを変える目的で、第3元素添加を行い、その強度特性に及ぼす影響を調査した。第3元素としては、Y以外に酸素と結合しやすい元素を数種類選択し、同様の製造プロセスにてODS鋼を製造し、その引張特性、衝撃特性、クリープ特性、耐食性および耐照射性を評価した結果、クリープ強度特性に顕著な向上が

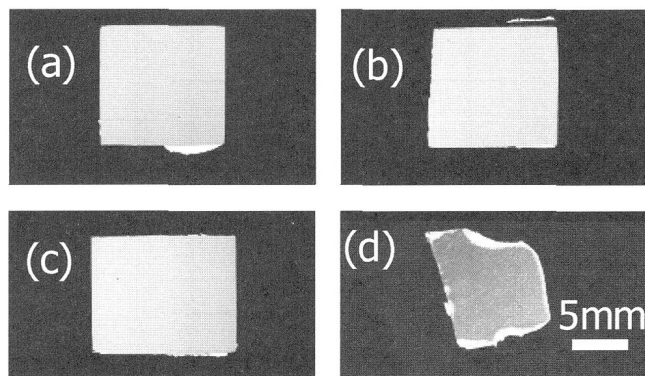


図8 650℃のLBE中 10^4 h浸漬後の各ODS鋼の外観 (a) 13.5Cr-4.5Al, (b) 15.5Cr-4.5Al, (c) 19.4Cr-4.5Al, (d) 18.9Cr.

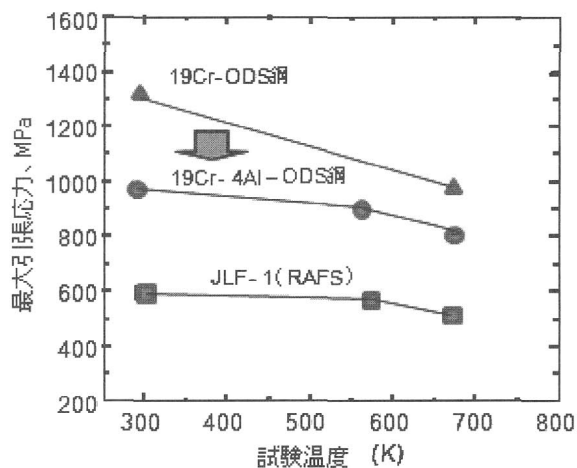
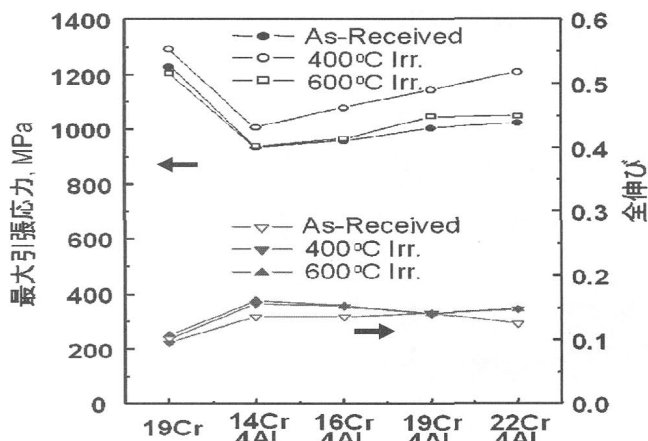


図9 Al添加材(K4材)および無添加材(K1材)の最大引張応力の試験温度依存性。

見られた。すなわち、Al添加ODS鋼の唯一の短所であった高温強度特性を第3元素添加により改善することに成功した。酸化物の分散状況やサイズ分布およびその種類(化学組成、構造)の変化に起因している⁽¹⁸⁾。

(3) 特異な照射後引張挙動(耐照射性能)

中性子照射した酸化物分散強化鋼において非常に珍しい挙動が見出されている⁽¹⁹⁾。通常、金属材料に中性子照射すると、強度が上昇し伸びが減少する、いわゆる、照射硬化・脆化が発現する。しかし、酸化物分散強化鋼では、図10に示すように、照射により強度が上昇するが、伸びの低下が認められず、我々はこの現象を伸びの低下を伴わない照射硬化(Irradiation hardening accompanied by no-loss-of-elongation: IH-NLE)と名付けた。照射硬化による伸びの低下は、運動転位が照射損傷組織を吸収し、後続の転位の運動を容易にすることによる不均一変形の促進に起因している。酸化物分散強化鋼の場合、運動転位が照射損傷組織を吸収しても、高密度の分散粒子が転位の運動に抵抗をもたらし、転位を堆積させ、そのバックストレスが転位源の活動を抑制し、別の転位



源を活動させるため、不均一変形が起こりにくく、伸びの低下が生じないと考えることができる。

文献

- Kimura: J. Nucl. Mater., **329-333** (2004), 342-347.
- (10) S. Seki, K. Hirako, S. Kono, Y. Kihara, T. Kaito and S. Ukai: J. Nucl. Mater., **329-333** (2004), 1534-1538.
- (11) S. Ukai, T. Kaito, M. Seki, A. A. Mayorshin and O. V. Shishalov: J. Nucl. Sci. Technol., **42** (2005), 109-122.
- (12) A. Kimura, S. Ukai and M. Fujiwara: Proc. Int. Cong. Advances in Nuclear Power Plants, (ICAPP-2004) ISBN: 0-89448-680-2, CD-ROM file, (2004), 2070-2076.
- (13) A. Kimura, H. S. Cho, N. Toda, R. Kasada, K. Yutani, H. Kishimoto, N. Iwata, S. Ukai and M. Fujiwara: J. Nucl. Sci. & Technol. **44** (2007), 323-328.
- (14) N. Y. Iwata, A. Kimura, M. Fujiwara and N. Kawashima: J. Nucl. Mater., **367-370** (2007), 191-195.
- (15) H. S. Cho, A. Kimura, S. Ukai and M. Fujiwara: J. Nucl. Mater., **329-333** (2004), 387-391.
- (16) H. S. Cho and A. Kimura: J. Nucl. Mater., **367-370** (2007), 1180-1184.
- (17) S. Takaya, T. Furukawa, K. Aoto, G. Muller, A. Weisenburger, A. Heinsel, M. Inoue, T. Okuda, F. Abe, S. Ohnuki, T. Fujisawa and A. Kimura: J. Nucl. Mater., in press.
- (18) 木村晃彦等：特許出願中
- (19) H. S. Cho, R. Kasada and A. Kimura: J. Nucl. Mater., **367-370** (2007), 239-243.
- (20) H. Kishimoto, K. Yutani, R. Kasada, O. Hashitomi and A. Kimura: J. Nucl. Mater., **367-370** (2007), 179-184.
- (21) K. Yutani, H. Kishimoto, R. Kasada and A. Kimura: J. Nucl. Mater., **367-370** (2007), 423-427.
- (22) R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H. S. Cho, H. Kishimoto and A. Kimura: J. Nucl. Mater., **367-370** (2007), 222-228.
- (23) J. S. Lee, C. H. Jang, I. S. Kim and A. Kimura: J. Nucl. Mater., **367-370** (2007), 229-233.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1990年 2月 工学博士(九州大学)

2006年 5月 北海道大学大学院工学研究科教授

現在に至る

専門分野：高温材料強度学，エネルギー材料工学，原子炉材料工学

近況 Fe基，Ni基酸化物分散合金の開発と組織制御，照射効果の研究