

課題目標・目的及び研究成果

1. 当初の目的・目標	ヘリウムガス冷却炉の1次系機器の材料腐食防止を目的に、冷却材中の化学的不純物の高温放射下におけるラジカル反応、イオン反応等の複雑な化学平衡状態を解明し、その炉内化学平衡のアルゴリズムを創出するとともに、これを利用し、炉内の化学状態に呼応して冷却材中に化学的不純物をパルス状に注入することによって熱交換器伝熱管等の原子炉材料を長寿命化するためのアクティブ制御法に関する技術開発を行うことを目的とする。
2. 研究成果	【炉内化学平衡状態の解明】 <u>成果① 炉内化学平衡を支配するラジカル反応の解明</u> 1次冷却材ヘリウム中には、炉心に使用される黒鉛からの放出、高温二重管に使用される断熱材からの放出等により化学的不純物が存在する。この化学的不純物組成は、従来、熱平衡による検討のみがなされてきた。しかし、HTTRで得られた実測値は、反応速度を過剰に与える等の考慮をしない場合、熱平衡からのズレが生じていた。そこで、放射線分解による影響が無視できないと考え、炉内におけるラジカル反応等の高温放射線分解を考慮した不純物評価を着想した。従来、高温域では熱分解が支配的であると考えられていたが、炉内γ線分布、G値のデータベース（不足しているデータは第一原理をもとに平衡状態を検討）等を用いて、温度別に支配的となる炉内の化学平衡を解析し、HTTRで得られた実測値を用いて検証した。その結果、支配的となる化学平衡式を数種類摘出することに成功するとともに、高温域ではラジカル反応($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}\cdot$)が大きく寄与することを突き止めた。すなわち、成果②に示す高温機器の構造健全性維持に極めて重要な一酸化炭素の挙動が、高温照射環境下における二酸化炭素の放射線分解に支配されることを世界で初めて明らかにした。 <u>成果② 高温材料の長寿命化に効果のある化学種の解明（材料強度劣化評価手法の解明）</u> 冷却材ヘリウム中には系外からの混入及び原子炉内の放射線分解により、微量の水素、一酸化炭素、水、二酸化炭素、メタン、窒素、酸素等の化学的不純物が含まれ、これら不純物は冷却材バウンダリ機器の構成材料として使用される耐熱材料の腐食に関与して構造劣化を引き起こし、機器材料の寿命に大きな影響を与える。具体的には、中間熱交換器伝熱管等に使用される高温材料のクリープ破断時間は、化学的不純物

	組成によって決まる酸素分圧及び炭素活量（クロム相安定図上の配置）に大きく依存し、不適切な化学組成の場合には高温材料が脱炭を起こし、クリープ破断時間が短縮されることが過去の研究で分かっている。一方、各化学種が酸素分圧及び炭素活量に与える影響は未知であり、長寿命化に寄与する適切な化学組成は明らかにされていなかった。そこで、成果①で摘出した化学平衡式をもとに、酸素分圧及び炭素活量に影響を与える化学種を解析コードにより評価した。その結果、一酸化炭素濃度を上昇させることにより、脱炭を起こしうるクロム相安定図上の領域から安定領域に導けることを見出した（特許申請）。 <u>成果③ 化学的不純物濃度の最適制御幅の創出</u> 冷却材ヘリウム 中の化学的不純物濃度は、従来、炉心に使用される黒鉛構造物の酸化を抑制する観点から定められ、したがって、各化学種の上限值を抑制する方法がとられてきた。しかし、上限値抑制方式では、伝熱管表面における炭素析出反応（$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}$, $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$）による熱物性劣化及び成果②で示した脱炭による構造劣化を抑制することができなかった。そこで、熱電併産型将来高温ガス炉GTHTTR300Cの環境をリファレンスとし、HTTRによる実測値をもとに、黒鉛酸化、炭素析出抑制、脱炭抑制を同時に可能とする化学的不純物濃度の最適制御幅を解析により導いた。加えて、制御の容易性、経済性等を検討し、HTTR で既に行っている制限より緩やかなものとし現実的に制御可能な濃度とした。その結果、上限値に加えて下限値を抑制することにより、これらの劣化を同時に抑制することが可能な最適制御幅を創出した。提案した組成は成果④に示すアルゴリズムを満たす。提案組成の工学値自体は異なる炉型に共通ではないが、結論に至る考え方は炉型によらず用いることができ、この考え方を今後世界標準にしていきたい。 【アルゴリズムの創出】 <u>成果④ アルゴリズムの創出</u> 化学的不純物の制御システムに必要なアルゴリズムを、成果①～成果③をもとに考案した。具体的には、炭素活量及び酸素分圧をクロム相安定図上の安定領域（成果⑨に示す実験により一部の検証を実施した領域）に制御可能な不純物組成を評価した。その結果、制御すべき領域は、各境界線をもとに、$-22.73 < \log p_{\text{O}_2}$ 及び $-14.32 - \frac{1}{2} \log p_{\text{O}_2} < \log a_{\text{C}}$ < -2.89 により表すことができることを明らかにした。
--	---

	<u>成果⑤ 炉内化学平衡との応答特性の解明</u> 以上に提案した制御法が実際の制御を行う上で妥当であること、すなわち注入頻度及び注入量が制御を行う上で妥当であることを確認するため、化学的不純物注入後の応答特性を解析により評価した。具体的には、化学的不純物の発生量及び冷却材ヘリウム中にパルス状に注入した場合の炉内の化学平衡等を検討し、それに呼応可能な注入法を提案するとともに、注入箇所及び制御系の応答特性を評価した。解析の結果得られた1回に注入すべき注入量（6.7 Nm³）、注入間隔（120h）が化学的不純物制御に現実的な値であることを明らかにした。 <u>成果⑥ 純化設備を対象にした簡易制御方式の提案</u> 冷却材ヘリウム中の化学的不純物を純化する機器、すなわち酸化銅反応ベッド（水素及び一酸化炭素を酸化させることにより除去）、モレキュラーシーブベッド（水及び二酸化炭素を吸着除去）及びコールドチャコールベッド（メタン、窒素、酸素を吸着除去）の除去効率を低減させることにより、冷却材ヘリウム中に不純物を滞留させる手法を検討した。これを用いた簡易制御方式を検討し、試験計画を立案した。本事業の枠外でHTTRを用いた試験（原子炉未臨界の状態）を実施し、酸化銅反応ベッドの温度低下による水素及び一酸化炭素の除去効率変化を確認した。今後さらにデータを蓄積し、本手法の適応性を検討していきたい。これにより、冷却材ヘリウム中に注入する化学種を軽減させることが可能となる。 【パルス状不純物アクティブ制御法の創出】 <u>成果⑦ 制御範囲を逸脱した場合の回復法の導出</u> 化学組成が所定の値を満たさず、炭素活量及び酸素分圧が脱炭領域に位置する場合には適切に不純物濃度を制御し、安定領域に導く必要がある。そこで、個々の化学種の増減が炭素活量及び酸素分圧に与える影響を評価した。脱炭領域を回避するための効果的な化学種が一酸化炭素であること（成果②）より、安定領域に導くために要する一酸化炭素濃度を解析により評価した。その結果、10ppmの一酸化炭素の注入により、如何なる化学組成においても安定領域に導けることを明らかにした。 【制御領域の検証試験】 <u>成果⑧ 空気侵入を防ぐ効果的な腐食試験装置の発明</u> 冷却材相当の希薄ヘリウム中の構造材料の酸化においては、ヘリウムに含まれる微量不純物の濃度が酸化挙動に強く影響を及ぼす。実験
--	--

	においては、高温部環境槽内での場所毎の成分の枯渇、分圧差に起因する外部（大気）からの他成分の侵入を防ぐことがデータの信頼性を得るために必要となる。腐食試験装置においては、成分の枯渇に対してはガスと反応しない素材（石英）を用いて高温部を構成することで対応可能である。外部との遮へいは、環境槽の金属部の接合部をメタルガasketによる結合することで防止できる。しかし、熱膨張差のある石英部と金属部の接合技術が課題であった。そこで、侵入の駆動力となっているのは分圧差であることから、環境槽と外部との分圧差を限りなく小さくするために接合部は二重Oリング構造とし、環境槽から排出されるガスを二つのOリングの間隙部を通過させてから外部へ排気する構造とした。すなわち、環境槽内部と環境槽排気ガスとの分圧差はほとんど無視できる構造（環境槽内部ガス/Oリング/環境槽排気ガス/Oリング/外気）という構造を考案した。これにより、外部からの他成分の侵入を防ぐことが可能となった（特許申請）。本装置は、ヘリウムや水素等の分子量が小さく、通常Oリングのみでの密閉が困難なガスの試験装置への応用が期待できる。 <u>成果⑨ 耐熱合金（ハステロイXR）の腐食における酸素分圧及び炭素活量が同一の場合の化学組成への非依存性の発見</u> 従来研究により、高温の冷却材ヘリウム環境における耐熱合金のクリープ強度は環境の酸素分圧および炭素活量に強く依存することが知られている。このことは同環境におけるクリープは腐食による特定元素の枯渇や炭素富化・欠乏の挙動に影響していると換言でき、腐食挙動の掌握によりクリープ劣化を含めた材料の健全性評価につながることを示している。実機で想定される不純物組成ならびに温度を考慮し、過去研究におけるクリープ寿命評価結果を整理すると、長寿命域である「酸化・浸炭領域」と短寿命域である「酸化・脱炭領域」とに大別することができる。この領域毎に不純物種および組成を変化させて腐食試験を行った後の表面を酸素分圧ならびに炭素活量で整理して示す。浸炭か脱炭かの領域により表面形態が異なるのみであり、領域内での酸素分圧ならびに炭素活量依存性は少ない。脱炭領域では粒界と思われる部位に優先して酸化物が形成されているのに対して、浸炭領域では同部位にくぼみが見られる。高倍率で詳細に表面を観察すると、メタンを含む条件では同等の酸素分圧・炭素活量の環境では比較的それら傾向が緩やかに観察される。このことは、メタンより一酸化炭素の方が酸化特性に影響を及ぼすと言い換えることができ、一酸化炭素の重要性が明らかとなった。本試験により示された表面形態とクリープ劣化寿命の傾向の一致
--	---

	は、実機においても表面観察により、使用履歴やクリープ余寿命との関係が分かることを示唆する。特に環境が遷移もしくは逸脱した場合には、表面観察のみにより、すなわち、対象部位を取り出すことのない供用期間中検査により、高温部構成部材の余寿命診断に供する技術開発につながることを期待できる。今後、クリープ劣化機構がクリープに伴う変形と上述の酸化挙動との相互作用が支配的であり、表面からき裂となって劣化が進行することから、形成物直下での元素枯渇挙動や再結晶挙動を観察し、元素や空孔の拡散解析による相互作用効果の定量評価を行い、余寿命評価手法を確立させたい。 【事業全体】 炉内の高温放射線場におけるラジカル反応を検討し、二酸化炭素の分解が一酸化炭素生成に寄与していることを明らかにするとともに、化学組成の制限値及び制御アルゴリズムを提案した。従来、炉心黒鉛の酸化抑制の観点から定められてきた化学的不純物濃度の上限値抑制方式を、下限値を設定することにより炭素析出による熱物性劣化及び脱炭による構造健全性劣化を抑制する化学的不純物濃度の制限値及びそこに至る考え方を提案した。また、高温材料の構造劣化を抑制するクロム相安定図上の安定領域への導き方を解明し、鍵となる不純物組成（一酸化炭素）を突き止め、高温材料の長寿命化法を考案した。また、提案する組成を逸脱した場合には、一酸化炭素濃度を高く保つことが重要であることを見出し、10ppm の一酸化炭素注入により効果的に安定領域に導けることを明らかにした。また、並行して腐食試験を行い、設計で提案する化学組成の妥当性を検証した。
--	--