

第三世代耐照射性オーステナイト合金の研究開発

(受託者) 株式会社 神戸製鋼所

(研究代表者) 能浦 毅 資源・エンジニアリング事業部門 原子力・CWD 本部

(再委託先) 独立行政法人 日本原子力研究開発機構

(研究開発期間) 平成 20 年度～22 年度

1. 研究開発の背景とねらい

液体金属 Na 冷却高速炉の実証炉 JSFR の実用化研究の FaCT 事業では、燃料被覆管の候補材に耐照射性 (平均燃焼度 250GWD/MT) に優れるフェライト鋼の高温強度 (被覆管表面温度 700°C) を改善した 9Cr-ODS 鋼が選定されている。しかしながら、フェライト鋼は、相安定性上、ステンレスと呼ばれる自己保護膜の生成に十分な 16wt%以上の高 Cr 化が困難であり、湿式再処理を前提とした場合には要求される耐食性を確保することが困難である。

英国の原型炉 PFR において適用実績のある Nimonic Alloy PE16 は、耐照射性と耐食性の双方に優れた析出強化型 Ni 基耐熱合金であるが、照射時効に伴い延性が低下するという課題がある。

本研究は、超高純度溶製法 EHP (Extra-High-Purity) を適用して粒界に析出しやすい不純物を排除するとともに、Mo や C を排除して PE16 の課題を克服し、耐照射性と耐食性に優れた析出分散強化型 Ni 基スーパーアロイを開発することを目的とする。

2. 研究開発成果

2.1 新耐食合金設計

PE16 の実用化の障壁である照射時効に伴う延性低下の原因検討を行った結果、高温クリープ強度確保用の Mo と C の複合添加に伴い、700°C 付近の照射下で結晶粒界での P や S 等の不純物や核変換反応生成 He の偏析、界面エネルギー支配の規則化合物 Ni_3M と Mo 主体の M_6C の成長・粗大化が複合的に生じて粒界脆化を大きく促進する機構が判明した。

本合金設計では、EHP 溶製法による不純物の低減、脆化要因の Mo と C の排除、Al、Ti 添加だけの Ni_3M 析出強化法 (以後 γ' 系 Ni 基 EHP 合金と略称) の複合手段を選定した。併せて、安定な析出温度域と耐照射性の確保のためにステンレス鋼の重照射時効後の最終析出物のシリサイド G 相や、Si のスウェリング抑制効果に着目し、Si と化学的親和力の高い W を複合添加したシリサイド析出強化型の高 Cr-W-Si 系合金 (以後、WSi 系 Ni 基 EHP 合金と略称) を開発した。(表 1)。

熱処理条件については、高温強度を確保するために結晶粒径をサーベイし、 γ' 系 EHP 合金を 950°C×24 時間+750°C×24 時間、WSi 系 EHP 合金を 1225°C×1 時間+850°C×24 時間とした。

表 1 開発合金及び比較材の合金組成

材料名	Fe	Cr	Ni	Mo	W	Si	Al,Ti	B*	C*	O*	N*	P*	S*
WSi系EHP	Bal.	25.2	43.5	—	10.4	2.6	—	—	23	<5	<5	<5	<5
γ' 系EHP	Bal.	24.8	43	—	—	0.3	3	—	25	<5	<5	<5	<5
PE16	Bal.	16.3	43.5	3.3	—	0.5	3	50	600	—	—	—	—
PNC316	Bal.	16	14	2.5	—	0.7	0.2(Ti,Nb)	40	500	—	—	250	<300
9Cr-ODS	Bal.	9	0.01	—	2	0.05	0.2/Ti,0.27Y	—	1500	1900	120	<50	<30

表示:wt% (* はppm)、EHP合金の仕様; [C+O+N+P+S]<100ppm

2.2 被覆管製造技術の開発

開発合金は、公募事業で開発した磁気浮上型高周波誘導溶解炉(CCIM)と電子ビーム溶解炉(EB)の酸化、還元、揮発の複合精錬法を適用し、主要元素以外の金属、及びPやS等の不純物を含む主要な非金属を約100ppm以下に制御するEHP仕様の高純度材とした(図2)。それにより、Ni基耐熱合金特有の不純物の係わる溶製時の凝固割れや高温割れが抑制され、成形加工性能も大幅に改善された。従来の溶製法では困難な可鍛性の高W-Si系Ni基合金も、EHP化により、実用被覆管の多量製造に必要な熱間の押し出しや引抜き加工に十分な温度域が得られた(図5)。それを基に、小規模の製管試験を行い、実用化に必要な約4mの被覆管を試作し、現行のPNC316鋼と同等以上の実用被覆管としての製品性能を確認した。

溶接方法としてTIG、プラズマアーク及びレーザー溶接を比較した結果、レーザー溶接が最も適していることが分かった。レーザー溶接条件を調整することにより表面焼け、内部クラック、ブローホールの無い健全な端栓溶接を実現することができた。その端栓付き被覆管を用いて内圧クリープ等の評価試験を実施した。当該結果から、開発合金は、現行PNC316の実用被覆管の多量製造設備が有効に利用して実用被覆管に必要な高信頼性と経済性が確保出来、JSFRの要求条件を現行候補材ODSよりも達成し易い見通しが得られた。

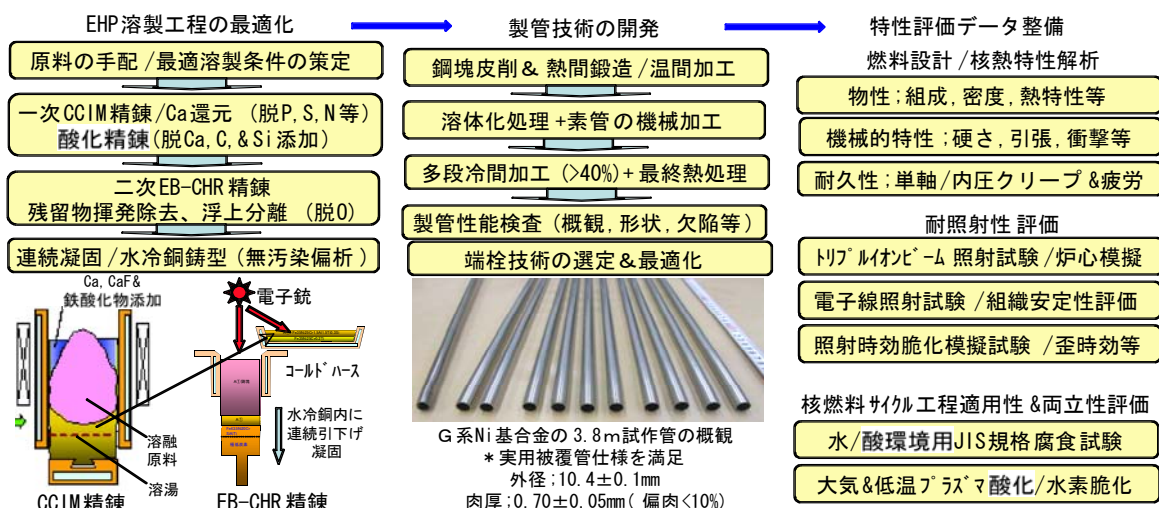


図2 被覆管製造技術開発と評価試験

2.3 環境適用性評価

(1) 炉心性能の評価

図3に示されるように開発合金の耐スウェリングは、PNC316やPNC1520に比べてはるかに良好であり、速中性子照射では、Ni核変換に伴うHe生成量が少ないのでHe脆性のリスクも小さい。開発材の耐照射性をイオン照射試験及び電子線照射試験により確認した。イオン照射試験では想定される定常使用温度である700℃において、想定される寿命に相当する250dpaまでのイオン照射を実施した結果、図4に示すようにWSi系EHP合金ではスウェリング量が0.01%程度と極めて良好な耐スウェリング性を示した。電子線照射試験では、700℃から800℃の温度範囲で、最大20dpa程度までの照射下その場観察を行った。その結果、800℃の照射下でWSi系EHP合金

のCr リッチなシリサイド相の縮小する様子が見られたが、750°C以下では析出物は安定であった。

時効処理後の引張試験、シャルピー衝撃試験等の結果、 γ' 系 EHP 合金で若干の軟化が生じ衝撃吸収エネルギーが増加したのに対し、WSi系 EHP 合金では衝撃吸収エネルギーの低下が見られた。また、クリープ破断試験の結果から予測される WSi系 EHP 合金の10万時間破断強度は、およそ80~90MPaとの結果が得られた(図5)。さらに、700°Cにおいて、実機で想定される2%温度変動による疲労クリープ疲労試験の結果、この温度域では温度変動に伴う応力変動量が小さいことから、疲労による損傷は小さく、ほとんどがクリープによる損傷となることがわかった。

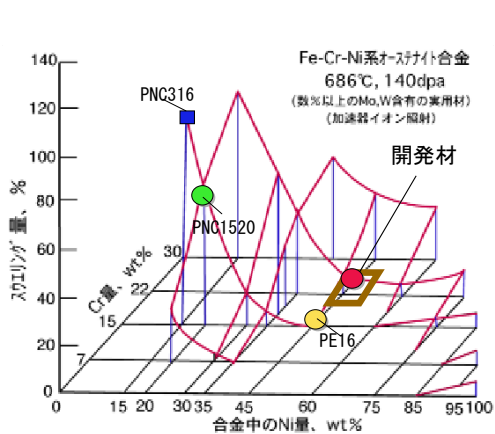


図3 開発合金の耐照射性(文献からの予想)

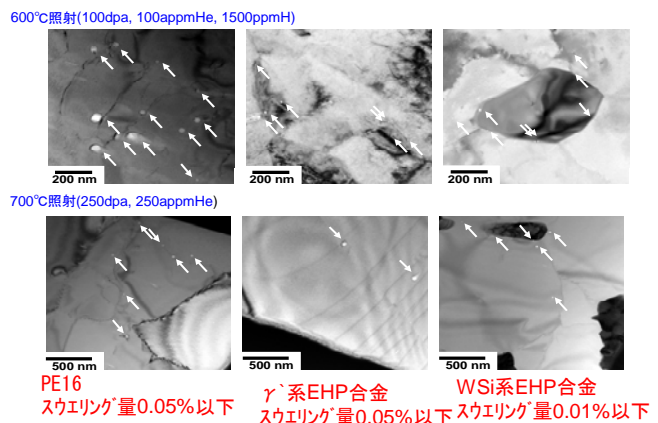


図4 イオン照射試験

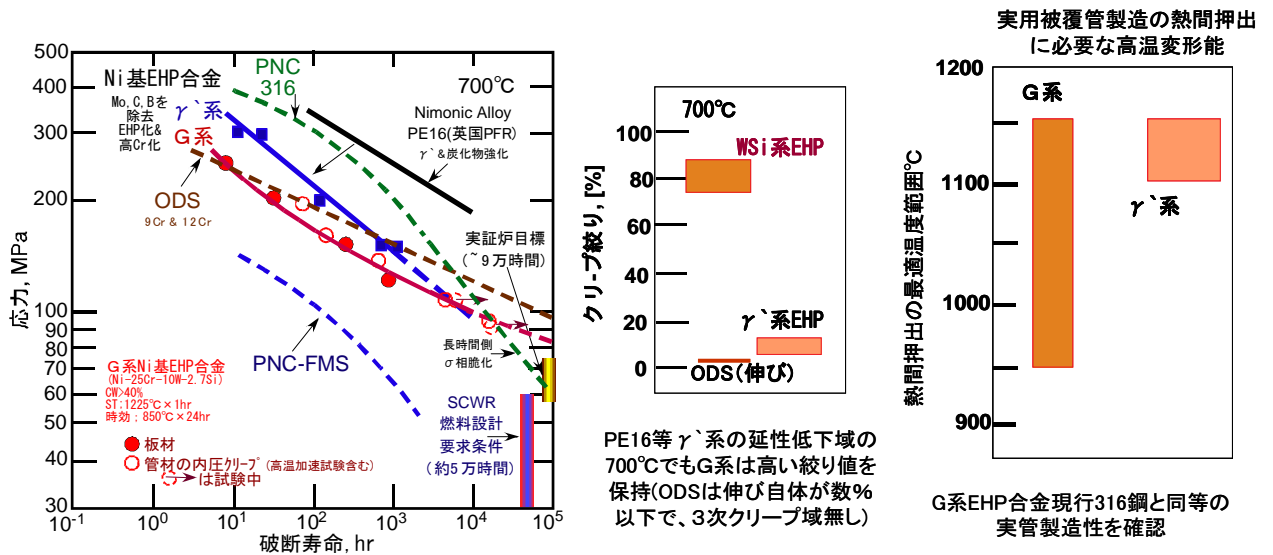


図5 高温のクリープ強度、延性及び成型加工性の評価結果

(2)核燃料サイクル工程への適用性

再処理溶解槽条件を模擬した環境中での腐食試験での被覆管材料の溶出量の評価を目的として、製作材及び熱時効材を用いたコリオ試験、ヒューイ試験、ストラウス試験を実施した。そ

の結果を表2に示すが、WSi系EHP合金の腐食速度は小さく、WSi系EHP合金が耐食性に極めて優れることが明らかになった。耐食性への熱時効の効果はほとんどなく、700℃と750℃で1000時間の熱時効後の試験において、WSi系EHP合金では違いが認められなかったが、 γ' 系EHP合金では時効後、若干耐食性が改善された。また、大気中高温酸化試験の結果においても、開発材の耐酸化性が良好であることが示された。

表2 核燃料サイクルへの適用性試験結果

	装荷前大気中保管	使用済燃料 水保管	湿式再処理の溶解工程
基礎評価試験	大気中酸化	浸漬腐食試験(Strauss条件)	Huey
試験条件	800℃大気中に141.5hr	沸騰硫酸+硫酸銅水溶液中に48hr×5バッチ実施	沸騰65%硝酸溶液中に48hr×5バッチ実施
WSi系EHP	4.5 g/m ²	0.03 g/m ² ・hr	1~2 g/m ² ・hr
γ' 系EHP	7.0 g/m ²	0.06 g/m ² ・hr	4~5 g/m ² ・hr
ODS	—	溶出	溶出

2.4 実用性解析評価

候補材の実機適用性の総合評価のため、実炉装荷燃料被覆管・燃料集合体への適用性ならびに核燃料サイクル上の実用燃料としての成立性の観点からの検討を行い、本研究開発で取得した材料データの範囲で、比較材としての既存材料に対する優位性、ならびに今後の継続的な材料開発上の検討課題を抽出・整理した。

3. 今後の展望

本研究により、JSFRを念頭にした耐熱性、耐照射性及び耐食性の要求仕様が満足できる見通しの高い燃料被覆管材料として、WSi系EHP合金を開発することが出来た。

今後の課題としては、以下があげられる。

①燃料集合体の製作実証と品質の評価

②環境適用性評価に関して、まだ実施していない性能データの取得

①については、WSi系EHP合金を用いて、商用規模の燃料棒の製管試験と信頼性評価が必要である。また、安定オーステナイト(γ)系EHP合金を用いて、ラップ管、ラッピングワイヤ等の構成部材の材料物性、機械的特性の評価を行い、燃料集合体モックアップを試作する必要がある

②については、具体的には、炉内でのNa及び燃料との両立性評価が必要である。Na側での腐食については、ヒーターピンを用いた小型バンドル試験によりNa中での健全性を評価ことが考えられる。また、TRUやFPの放射線照射場での腐食については、高崎研 γ 線照射セルを用いてヒーターピンを用いた小型バンドル試験により健全性を評価することが考えられる。

最終的には、実炉中性子照射による耐照射性の確認が必要である。

以上