

評価の詳細

研究開発課題名（研究機関名）：

原子力システム高効率化に向けた高耐食性スーパーODS鋼の開発

(国立大学法人京都大学)

研究開発の実施者

機関名：国立大学法人京都大学	代表者氏名：木村晃彦
機関名：独立行政法人日本原子力研究開発機構	代表者氏名：井上賢紀
機関名：株式会社コベルコ科研	代表者氏名：奥田隆成
機関名：独立行政法人物質・材料研究機構	代表者氏名：阿部富士雄
機関名：国立大学法人北海道大学	代表者氏名：大貫惣明
機関名：国立大学法人名古屋大学	代表者氏名：藤澤敏治

研究期間及び予算額：平成17年度～平成21年度（5年計画）1,425,946千円

研究開発予算

平成17年度	75,287千円
平成18年度	647,133千円
平成19年度	289,813千円
平成20年度	204,269千円
平成21年度	212,444千円

項目	内容
1. 目的・目標	鉛ビスマス冷却高速炉（LBE-FR）や超臨界圧水冷却高速炉（SCW-FR）などの次世代原子力システムには、耐食性に優れた高燃焼度対応型の燃料被覆管材料を開発することが不可欠である。そのため、ナノ・メゾ組織制御を可能にする成分設計と製造プロセス法の技術革新により、高温強度特性と耐照射性能に加え、これらの冷却材に対する耐食性をも兼ね備えた革新的な燃料被覆管材料「スーパーODS鋼」を開発し、高温強度特性、SCWやLBE中での耐食性および燃料との共存性、耐照射性ならびに製管性を調査し、次世代原子力システムへの適用性を評価する。
2. 研究成果  ・ 成果 ・ 副次的な成果 ・ 論文、特許等	<p>【研究開発項目（1）スーパーODS鋼の成分設計・製造プロセス改良】 [得られた成果]</p> <p>本研究開発項目の目的は、スーパーODS鋼の耐食性や耐照射性を損なわずに、高温強度の目標値（SFR用の燃料被覆管（JAEA-12Cr-ODS鋼）のクリープ強度ノミナル値（相当応力換算値：700℃、1万時間クリープ強度、100MPa）を達成することである。棒材と管材の長手方向の強度は、この目標値を凌駕している。課題とされていた管材の周方向強度に関しても、目標とするJAEA-12Cr-ODS鋼被覆管ノミナル値（相当応力換算値）に比べるとやや高い値を示しており、耐食性や耐照射性を損なわずに高温高強度の目標値を達成することに成功した。さらに、水素雰囲気におけるメカニカルアロイング（MA）処理は、Arの取り込みを完全に防ぐことができ、かつ、還元性雰囲気のため、粉末粒子界面での酸化を抑制することができる。高温での引張変形の伸びが水素環境下でのMAにより、Ar中でのMAに比べ、約2倍に増大することを確認しており、さらにクリープ強度が増大すると期待される。</p> <p>一方、高Cr（13wt.%以上）のフェライト鋼においては、熱時効に伴うFe/Cr相分離が材料の脆化を招くと懸念されることから、1万時間までの時効の影響を調べた結果、スーパーODS鋼は同じCr量の通常のフェライト鋼（SUS430）と比較すると、熱時効脆化の感受性が小さく、熱時効脆化の進行の程度も小さいことが判明した。棒材に比べ、再結晶材は熱時効脆化が生じやすい傾向にあるが、被覆管の熱時効材（450℃、2126時間）の周方向の引張伸びは、450℃において一様伸びで2%以上、破断伸びで5%以上であることを確認した。この値は、一様伸び1%以上および破断伸び3%以上とする目標値を上回っている。</p>

**【研究開発項目（２）超臨界圧水(SCW)中における耐食性評価】**

[得られた成果]

本研究開発項目の目的は、高温高強度に優れたスーパーODS 鋼の超臨界圧水中での耐食性を確認することである。ここでは目標として、600℃、10年間における浸食深さを100 μmに設定した。棒材に対して実験的に導出された腐食予測式を用いて、600℃で10年間使用した場合の表面腐食深さを見積もったところ、約10 μmと目標値の1/10となった。また、管材の600℃、10年間での腐食浸食深さは40 μmを超えないと評価された。なお、管材の外表面にくらべ、内表面は腐食が激しかったことから、内表面に外表面と同様の表面処理を施すことにより、管材の耐食性は棒材並みに改善されると期待される。

超臨界圧水炉における冷却水の流速は本研究で用いた腐食評価装置の流速を上回るものであり、実機ではエロージョンが懸念されるが、緻密な表面酸化物と母材との間の密着性に大きな問題があるとは考えにくい。

応力腐食割れ(SCC)感受性を評価したところ、400℃においてSCCは全く観察されなかったが、510℃においては、材料の表面近傍に限られるが、亀裂の発生することがわかった。しかし、この亀裂は、スーパーODS鋼、SUS316L鋼、9Crマルテンサイト鋼、16Crフェライト鋼(SUS430)の全ての材料において表面層にのみ発生しており、全伸びへの影響はほとんど見られない。さらに、亀裂の発生にひずみ速度依存性が認められず、しかもAr中での試験においても観察されたことから、応力腐食割れではなく、表面硬化層の影響によるもので、原理的には除去可能であると考えられる。

**【研究開発項目（３）鉛ビスマス(LBE)中における腐食試験及び腐食機構の解明】**

[得られた成果]

本研究開発項目の目的は、高温高強度に優れたスーパーODS 鋼の鉛ビスマス中での耐食性を確認することである。ここでは目標として、700℃、2年間における浸食深さを200 μmに設定した。棒材に対し、650℃、10,000時間および700℃、3000時間の停留LBE中浸漬試験(LBE中溶存酸素濃度が $10^{-6}$  wt%)を実施した結果、3.5wt%程度Alが添加されたODS鋼では、いずれの試験条件についてもLBE腐食はほとんど認められなかった。管材においてもAl添加鋼に関しては良好な耐食性が確認されたが、棒材に比べると、腐食速度が2ないし3倍高い。しかし絶対値としては十分に小さい。管材の外表面にくらべ、内表面は腐食が抑えられており、外表面に内表面と同様の表面処理を施すことにより、管材の耐食性はさらに改善されると推測される。

Al酸化物が鉛中での溶解腐食防止に極めて有効であり、LBE中での耐食性の改善にはAl添加は必須であることを確認した。また、重金属からなるLBEの場合、Al酸化物のエロージョンが懸念されるが、流速の遅いことが有利となる。本業務では、流動中での腐食試験も行っており、流動試験の結果は停留試験に比べ、腐食が2ないし3倍程度促進される結果となっているが、これがエロージョンによるものなのか、酸素濃度制御の困難さによるものかについては、不明である。以上の事を考慮しても、700℃における20年後の酸化皮膜厚さは数十 μm程度と非常に薄いと予想される。

なお、超臨界圧水中では、500℃、5000時間の腐食試験後においても被覆管の外表面は光沢を放っており、極めて耐食性が良かったが、内表面は外表面と比較すると腐食がやや進行していた。LBEでは、内表面の方が耐食性に優れており、逆の傾向を示している。このことは、スーパーODS鋼をSCW中で使用する場合とLBE中で使用する場合とでは、被覆管の内外表面の予備仕上げ方法が異なることを示唆している。製造プロセスに関する重要な知見である。

**【研究開発項目（４）燃料との共存性評価】**

[得られた成果]

本研究開発項目の目的は、スーパーODS 鋼と模擬核分裂生成物(模擬FP: CsOHとCsIの混合物(CsOH/CsI=1.7(モル比)))およびU-Zr燃料との共存性を確認することである。模擬FP反応試験(700℃、100hr)では、反応層の厚さがスーパーODS鋼は210 μm以下、PNC316は260 μmである。Cr、Al添加量の異なるスーパーODS鋼及びPNC316鋼と模擬FP

との反応層厚さを比較した結果、スーパーODS 鋼の Cr 量の増加により模擬 FP との反応性は抑制され、逆に Al 量の増加により、若干ではあるが模擬 FP との反応性が促進される傾向にあることが分かった。Zr, Hf 添加により模擬 FP との反応性が 2 倍ないし 3 倍に促進される傾向にある。

スーパーODS 鋼の U-Zr 金属燃料との共晶反応は、800°C 以下ではほとんど進行しない。この高温反応性に及ぼす活性金属元素 (Zr, Hf) 添加、および母相再結晶化の影響に着目すると、活性金属元素 (Zr, Hf) の添加により、反応開始温度は低下するが、低下量は 50°C 程度であり、この場合でも、800°C 以下ではほとんど反応は進行しないことが確認されている。また、U-Zr 合金との反応性に及ぼす再結晶化の影響は認められず、管材においても棒材と同様の効果が期待できる。Al 添加による共晶反応の抑制機構としては、Al 添加による Fe 中の U の活量の増大および Fe の活量の低下による U、Fe 原子の相互拡散の抑制を提案した。

U-Fe 共晶点 (725°C) 以上では、U-Zr 合金と ODS 鋼との反応は避けられないとした予想を覆す現象 (800°C 以下で反応なし) であり、高燃焼度金属燃料使用の可能性を示唆する重要な結果であると考えている。

**【研究開発項目 (5) スーパーODS 鋼候補材料のイオン・中性子・電子線照射下挙動評価】**  
[得られた成果]

本研究開発項目では、高温高強度および耐食性に優れたスーパーODS 鋼の耐照射性能を確認することである。管材に対して最高照射温度 650°C で公称 (損傷量に大きな深度傾斜がない領域における照射量) 60dpa のイオン照射実験を行った結果、結晶粒の粗大化や析出物の発生などの不安定挙動は認められず、かつ、(Y, Al) 複合酸化物分散粒子が安定であることが示された。この場合の損傷量の深さ分布からすると最大損傷量は約 180dpa に到達しており、その領域においても酸化物粒子の安定性が確認されている。また、JMTR や BR2 炉および JOYO (17dpa) を用いた中性子照射影響調査結果は、ODS 鋼の耐照射性が優れていることを示している。

ODS 鋼の高性能を発現させている酸化物粒子の照射下での安定性は高燃焼度原子力システムへの適用を考える場合、最も重要となる。イオン照射は短時間で大きな損傷をもたらすことができ、本業務では、650°C において飛程領域内、60dpa から 180dpa の範囲で、スーパーODS 鋼の酸化物粒子が安定であることを確認した。高照射量までの中性子照射の影響を確認する必要がある。

**【研究開発項目 (6) 実用化に向けたスーパーODS 鋼の加工プロセス技術開発】**  
[得られた成果]

スーパーODS 鋼候補材を製造し、製管作業を行った結果、被覆管形状の製管に全て成功し、高温高強度、耐食性および耐照射性能に優れた被覆管の製造が可能となった。

スーパーODS 鋼の実用化に当たっては、被覆管 (再結晶材) の諸特性に及ぼす結晶粒度や集合組織の影響を把握しておく必要がある。強度特性においては、評価する特性や試験温度によりそれらの影響が異なるため、得られた結果を適切に製造プロセスへに反映させることが肝要である。腐食の観点からは、組織も重要であるが、表面の最終仕上げの影響を調査しておく必要がある。

**【研究開発項目 (7) 革新的原子力システムへの適用性評価 (全体総括)】**  
[得られた成果]

開発した燃料被覆管材料「スーパーODS 鋼」の次世代原子力システムへの適用性評価を行い、各原子力システムに対応する「スーパーODS 鋼」の成分設計の基本的な考え方を以下にまとめる。

スーパーODS 鋼の耐食性の向上には、高 Cr 化および Al 添加が有効であり、最適な Cr および Al の濃度の決定は、高温強度、耐食性、熱時効脆化挙動および耐照射性能等の個別の材料特性のみならず、使用される原子炉環境 (原子炉の型) などの総合的な観点からなされた。SCW-FR では、Cr 量を 19wt.% に増やせば、Al 添加は不要であるが、製管性

と熱時効脆化を考慮すると、Cr 添加量を抑え、Al を添加した 14wt%Cr-4wt%Al が最適な成分である。LBE 中での耐食性の向上には Al は不可欠であり、LBE-FR 用としても、14wt%Cr-4wt%Al が最適な成分である。Al 添加による高温強度の低下の抑制には Zr（あるいは Hf）添加が有効である。Zr 添加鋼の管材の円周方向のクリープ強度は、JAEA 12Cr-ODS 鋼とほぼ同等である。

以上により、暫定目標を達成する革新的燃料被覆管材料として、14wt%Cr-4wt%Al-Ti-Zr(C)-ODS 鋼を提案するに至った。超臨界圧水中やナトリウム中では、Al 無添加の 14wt%Cr-ODS 鋼も有望な候補材料であり、Al 無添加材は本業務で製造した材料の中で最高のクリープ強度を示しているが、製管性に問題が残されており、現状では候補材とはならない。

以上、本業務では、次世代原子炉（高速炉など）の腐食性の高い冷却材を適用する LBE-FR および SCW-FR 用の燃料被覆管材料として、スーパーODS 鋼：Fe-(14-15)Cr-4Al-2W-0.1Ti-0.3Zr-(C)-0.35Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を提案する。

#### 【事業全体】を通して

LBE 冷却および SCW 冷却高速炉用の燃料被覆管に対する要件、すなわち、高温強度、耐食性および耐照射性の主要な材料性能の目標値を全て満たす被覆管材料として「スーパーODS 鋼」の開発に成功した。素材から被覆管を製造するための技術開発を行い、被覆管の性能が設定した目標値内に収まることを確認した。Na 冷却高速炉への適用も十分に可能であり、「スーパーODS 鋼」の適用範囲は広いと評価できる。

被覆管の材料特性で未確認の評価項目としては、水素雰囲気内でのメカニカルアロイングを施した材料から製造した被覆管材の長時間クリープ特性評価、被覆管材の高照射量までの中性子照射影響評価があげられる。

目標であった高温高強度、耐食性および耐照射性の全てを兼ね備え、さらに熱時効脆化が軽減され、かつ、U-Zr合金との反応性が抑制されている「スーパーODS鋼」を開発した本事業の成果は、所期の想定を上回る成果であり、高速炉燃料被覆管としての実用化への道筋が見えてきたと言える。

#### 【副次的な成果】

本研究では、対象とする原子力システムとして、腐食性の高いLBE-FRやSCW-FRを挙げている。これは、Na冷却のSFRにおいては、Na冷却材の腐食性が低く、クリープ強度の高いCr量が9%のマルテンサイト型ODS鋼が既に候補材となっており、日本原子力研究機構が実施中のFaCT事業においてその開発研究が行われているためである。

本研究開発で得られた成果は、スーパーODS鋼がNa冷却炉に対しても適用可能な事を明示しており、重要な副次的な成果と言える。

また、核燃料サイクルを考慮した場合、硝酸に対する耐食性が重要となり、耐食性の低い9Cr-ODS鋼においては、解決が困難となるが、スーパーODS鋼の硝酸に対する耐食性は、ステンレス鋼を凌駕するものであり、この点では9Cr-ODS鋼を凌いでいると言える。すなわち、既に研究開発が先行し、照射データなどの蓄積が進められている9Cr-ODS鋼は、Na冷却炉燃料被覆管として、現状では依然として有力候補材料ではあるが、スーパーODS鋼は、そのバックアップ材としての期待が急速に高まってきたと言える。

#### 【論文、特許等】

○論文発表：邦文（1報）、英文（21報）

1) A. Kimura, et al, "Super ODS Steels R&D for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems 1) Introduction and alloy design", Proceedings of ICAPP' 09, 2009. 5. 10-14, vol19220, 9220-1~9220-8

2) S. Ohnuki, et al, "Super ODS Steels R&D for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems 2) Effect of Minor Alloying Elements", Proceedings of ICAPP' 09, 2009. 5. 10-14 vol19306, 9306-1~9306-5

3) T. Okuda, et al, "Super ODS Steels R&D for Fuel Cladding of Next Generation

	<p>Nuclear Systems 3) Development of high-performance attrition type ball mill, Proceedings of ICAPP' 09, 2009. 5. 10-14 , vol9229, 9229-1~9229-4</p> <p>4) T. Furukawa, et al, "Super ODS Steels R&amp;D for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems 4) Mechanical Properties at Elevated Temperatures", Proceedings of ICAPP' 09, 2009. 5. 10-14 , vol9221, 9221-1~9221-7</p> <p>5) R. Kasada, et al, "Super ODS Steels R&amp;D for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems 5) Mechanical properties and microstructure" Proceedings of ICAPP' 09, 2009. 5. 10-14 , vol9072, 9072-1~9072-4</p> <p>6) A. Kimura, et al, "Super ODS Steels R&amp;D for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems 6) Corrosion Behavior in SCPW", Proceedings of ICAPP' 09, 2009. 5. 10-14, vol9223, 9223-1~9223-6</p> <p>7) H. Sano, et al, "Super ODS Steels R&amp;D for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems 7) Corrosion Behavior and Mechanism in LBE", Proceedings of ICAPP' 09, 2009. 5. 10-14 vol9308, 9308-1~9308-5</p> <p>8) H. Kishimoto, et al, "Super ODS Steels R&amp;D for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems 8) Ion Irradiation Effects at Elevated Temperatures", Proceedings of ICAPP' 09, 2009. 5. 10-14 vol9219, 9219-1~9219-8</p> <p>9) S. Ohnuki, et al, "Super ODS Steels R&amp;D for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems 9) Damage Structure Evolution under Electron-Irradiation", Proceedings of ICAPP' 09, 2009. 5. 10-14 vol9307, 9307-1~9307-5</p> <p>10) S. Ukai, et al, "Super ODS Steels R&amp;D for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems 10) Cladding tube manufacturing and summary", Proceedings of ICAPP' 09, 2009. 5. 10-14 vol9072, 9232-1~9232-7</p> <p>○特許：スーパー-ODS 鋼 エネルギー理工学研究所 木村晃彦他、6 名 H20. 9. 12 整理番号 2158 国 有</p> <p>○表彰・受賞：ポスター賞 3 件（第 14 回核融合炉材料国際会議）</p> <p>○口頭発表：国内発表件数（40 件）、国外発表件数（55 件）</p> <p>○招待講演：1) Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (OECD NEA NSC in co-operation with the IAEA)、2) 2nd International Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS-2) OECD-Nuclear Energy Agency, 3) TMS2009 Symposium on Helium Effects on Nuclear materials, 4) Accelerator Simulation and Theoretical Modeling of Radiation Effects (SMoRE) CRP No: 1488 (IAEA ) 等</p>
<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・研究開発の進捗</li> <li>・研究開発の成果</li> <li>・ブレイクスルー</li> </ul>	<p><b>【研究開発の進捗】</b></p> <p>ナノ・メゾ組織制御を可能にする成分設計と製造プロセス法の技術革新をベースにして、次世代の原子力システムへの適用を目指した革新的な被覆管材料の開発を進めた。技術革新には不確定性を伴うが、大きな計画変更をすることなく目標に到達したと判断する。</p> <p><b>【研究開発の成果】</b></p> <p>時間の制約等から、耐食性・両立性に関してメカニズムへの踏み込みがやや浅い部分も見受けられるが、全般的に、革新的原子力システムを開発する上で必要となる有用な成果が得られていると判断する。</p> <p><b>【ブレイクスルー】</b></p> <p>スーパー-ODS鋼の開発において、耐食性、耐照射特性を備え、かつ、現状の JAEA-12Cr-ODS鋼の高温強度と同等以上の性能をもつ、ブレイクスルーに近い特性を有する材料の開発を実現しているが、腐食、SCC等の環境適合性に対するメカニズムの深化にさらなるブレイクスルーを期待したい。</p>

4. その他	提案されたスーパーODS鋼について、更なる長期信頼性評価を行っておくことが今後の開発に向けての基盤情報の整備につながることを考えると考えられる。Al添加により高温強度特性低下をさらに抑制出来る合金設計につながることを期待されるが、延性低下の改善も併せて検討してもらいたい。
--------	--