

# 新しい事故耐性燃料 「自己修復性保護皮膜つきジルコニウム合金」の開発

(受託者) 国立大学法人東京大学

(研究代表者) 阿部弘亨 大学院工学系研究科

(再委託先) 日本核燃料開発株式会社

(研究期間) 平成 27 年度～29 年度

## 1. 研究の背景とねらい

福島第一原子力発電所事故では、燃料の破損、熔融が進み甚大な被害に至った。事故の過程で Zr の急激な酸化が進み、その酸化熱により被覆管温度上昇が加速されたと考えられている。これを受けて世界的に被覆管の事故耐性の向上が大きな課題となり、改良 SUS、SiC 複合材料、Mo 合金等、国際的な場において検討が進んでいる[1. 1]。しかし実用化には数十年オーダーの期間が必要とされており、当面は Zr 系被覆管材料を継続利用し、その中で材料や水化学の高度化と合わせ、事故に対する安全裕度向上技術を確立することが求められる。

一方、我々は、平成 15-18 年度原子力システム研究開発事業（代表 東京海洋大学 賞雅）において、材料表面を、主に炉内に存在する物質で構成された酸化皮膜を施工することによって、Zr 燃料被覆管の限界熱流束の向上や、炉内構造物の応力腐食割れの抑制などの様々な利点が出現することを確認した[1. 2]。これを、放射線誘起表面活性効果（RISA 効果）と呼んでいる。

世界的に導入が進んでいる白金や酸化チタン注入とは異なり、RISA 効果を有する皮膜による被覆管改善は、実機導入可能性が期待されるものの、現状では実用には至っていない。しかし被覆管表面の改善により安全性向上が達成できるのであれば、許認可に要する時間が節約され、実機導入し易く非常に有益である。また他の機器等への影響を考えると、表面積の総計が非常に大きな燃料被覆管の表面皮膜は、中性子吸収断面積と長寿命核種形成断面積が小さく、かつ炉内に存在する物質で構成されることが望ましい。燃料製造時の施工だけでなく、炉内滞在中にも水化学の調整などにより皮膜が形成されるのであれば、皮膜で発生した微小な割れの自己修復が期待され、被覆管の破損に至るような割れに成長しないという機能が期待される。

燃料の事故耐性向上には高温水蒸気に対する耐酸化性の向上が不可欠である。そのため SiC 複合材に代表されるような高温での化学的安定性に優れる材料の研究が盛んである。しかし、現行材料とは全く異なる物質で構成される故に、通常運転時、異常過渡時の機械的挙動や他の炉内構造物等との共存性などの確認に時間を要する上に、燃料棒設計にも大幅な変更が必要で、長期的な取り組みとならざるを得ない。

これに対し本提案は、現行燃料被覆管の表面に図 1. 1 に示すような皮膜を設けることにより事故耐性の向上を図るものであり、燃料設計や炉設計に与える影響は小さい。このような、現行材の表面改質に相当する研究開発は前述の RISA 効果以外には、これまでのところ行われていない。また RISA の研究では SUS の割れ発生の抑制が確認されていること[1. 3]から、Zr 合金においても同様に割れの発生抑制機能を期待することができる。

本事業の独自性と革新性は皮膜の選定の考え方とその運用法にある。皮膜候補物質としては、前述のように中性子経済に影響が小さく、使用済燃料の取扱いが容易となるような元素で構成され、炉内環境において比較的潤沢に物質が供給され自己修復性が期待されるような物質が望ましい。この点を考慮に入れると Zr や Fe の酸化物等が候補となる。耐熱性や化学的安定性などの面

で優れるアルミナやシリカも炉内物質ではないが候補となりえる。また、皮膜が含水鉱物であれば、軟質であることから通常時には割れの形成を抑制し、事故時にはジルカロイの急激な酸化が始まる 1200℃超程度までにおいて鉱物中水分の放出による温度上昇の抑制と酸化膜形成による保護皮膜機能を期待できる。鉄酸化物（マグネタイト）は沸騰水型原子炉では運転中に被覆管表面に付着するハードクラッドとして知られており、炉水やソフトクラッドからの物質供給により徐々に膜厚成長する。主に鉄酸化物と考えられる炉内浮遊物が徐々に堆積して硬質化する過程は良く分かっていない。しかし物質供給が比較的潤沢であるということ考えると皮膜表面に形成された微細な割れ等の自己修復を期待できる。尚、一般にクラッドは放射性物質を含むことから炉水管理上は減少させる方向に注力されている。そこで上記以外にも同様の性能を期待できる保護皮膜について本事業にて調査を進めることとしている。水化学の調整（pH や水素濃度、化学物質添加等）によって自己修復機能を促進する条件を見つけ出すことができる可能性もあり、合わせて検討する。

#### 【研究の目的】

そこで本研究では、現行 Zr 系被覆管に対し、炉内に存在する物質を主成分とした皮膜を施工し、図 1.1（左側）に示すような皮膜性能を確認し、同図右側に示した実用化に必要な機能を有する皮膜の施工技術、管理技術として確立することを目標とすることとした。これにより、通常時には影響を及ぼさず、かつ事故時には被覆管の安全裕度を稼ぐための手法を、皮膜の表面改質と皮膜形成反応の化学的条件探索により達成することができる。通常、新燃料の導入には数年から 10 年程度の長期間を必要であるが、本手法では既存材料にも適用可能な技術であり、炉内に存在する物質を用いれば既に実績があると見なすことも可能であることから比較的早期に実機導入可能な技術として期待される。

## 2. 研究計画

上記の目的の下、いくつかの技術開発項目を設定した。まず、皮膜施工技術に関する基礎的調査として、皮膜施工法、燃料被覆管表面に形成されるクラッドの性状と化学分析、原子炉内に存在する元素で構成される化合物について調査する。候補材料を合成ないし入手し、高温水蒸気雰囲気等に曝すことで材料の組織変化や組成変質などを分析し、材料選定を行う。皮膜の組成を決定し、皮膜を施工した Zr 合金基板を試作する。これに通常時および事故時を模擬した腐食試験として 300℃～550℃程度の水中／水蒸気中腐食試験ならびに 1000～1500℃程度における水蒸気中高温酸化試験を行う。試料は皮膜の化学分析とともに、断面観察から酸化の進行の状況や Zr 基板中の水素化物の形成などを評価する。総じて、皮膜の、腐食抑制機能、水素化抑制機能、自己修復機能、事故耐性機能を確認する。

具体的な研究計画は以下のようなものである

(1)皮膜技術に関する基礎的調査として、まず皮膜施工法を調査する。現時点では、簡便で比較的緻密性に優れた溶射法を候補としている。次に、特に沸騰水型原子炉では炉内において燃料被覆管表面にクラッド（水垢）が形成されることから、公開情報を元にその成分を調査するとともに、NFD にて保管する使用済燃料からクラッドを採取して化学分析する。そして、炉内に存在する元素をまとめ、この範囲で合成可能な化合物とその合成法を調査する。これらから皮膜材料の候補を選定する。燃料被覆管の皮膜であることから熱中性子吸収断面積は重要な検討項目の一つ

であるが、先に挙げた元素の範囲では問題ないことは確認済である。尚、実機では、燃料被覆管に外周に硬質のクラッド（ハードクラッド）が形成され、またさらにその外側には軟質のクラッド（ソフトクラッド）が形成される。これは初めに付着した軟質のクラッドが温度と照射の影響を受けて脱水反応と低温焼結反応が生じ硬質化すると想像される。この予測が正しければ自己修復性の状況証拠にもなることから、この点も本提案の中で明らかにする予定である。

(2)皮膜材料の合成法の検討として、初年度には(1)で選定した候補材料を合成ないし入手する。この材料を単体で高温水蒸気雰囲気暴露し、化学分析し、化学的に安定であることを確認する。単純な酸化物などの材料系では皮膜が硬すぎて割れが生じた場合に被覆管金属部にそのまま割れが進展する可能性がある。これは反応度投入事故（RIA）の研究で表面酸化膜の影響が指摘されていることに関連する。本事業では皮膜材質の探索範囲を広げ、多成分化を図り、物質の混合や化合を行うなどする。特に酸化鉄は炉内で次々と付着が続くことになるので、この変化を考慮に入れた物質系を対象とすることとしている。尚、合成可能な物質の中で現時点において注目しているのは含水鋳物である。一般に含水鋳物は、地球物理学などの分野で知られているように、含有水分量の増加に伴い融点が下がる。これは、炉内環境において合成温度が低いことを意味しているし、やや軟質の皮膜を作製することも可能である。また物質の混合によって照射誘起非晶質化などの照射下特有の現象も生じやすい。そのため原子炉環境程度の条件での合成が期待されるし、PCMI等の事象による被覆管の変形による割れの形成を生じず、割れが生じても自己修復性も期待できる。さらに事故時など高温においては、鋳物中に含まれる水分の放出により温度上昇を抑制し、最終的に酸化物化して保護膜機能を期待でき、燃料破損に至るまでの裕度を稼ぐことができる。本研究では、上記を鑑みて含水鋳物に関する文献調査を実施し、さらに合成条件の探索を行う。この検討では無機化学の専門家および原子炉水化学の専門家の助言を得ることとしている。

(3)環境暴露試験として、被覆管試料に対し皮膜を施工する。この試料に対し、通常運転および事故を模擬した条件における腐食試験を行う。通常運転をカバーする腐食試験として 300℃～550℃における水中／水蒸気中腐食試験、また事故条件として 1000～1500℃における水蒸気中高温酸化試験を行う。これにより原子炉内での皮膜の安定性を評価する。炉内で皮膜の化学組成が変化することを考慮に入れ、炉水を模擬した環境への暴露試験を行う。具体的には鉄コロイドないし酸化鉄コロイドを含有した高温水中にて暴露試験を行う。暴露試験後の試料は、皮膜については上記の化学分析を行う。さらに、皮膜による被覆管の腐食の抑制効果や、被覆管内の水素吸収の抑制効果等については顕微鏡学的に確認する。

### 3. 研究の成果

以下に平成 27 年度成果の概略をまとめる。

#### 3. 1. 皮膜の選定について

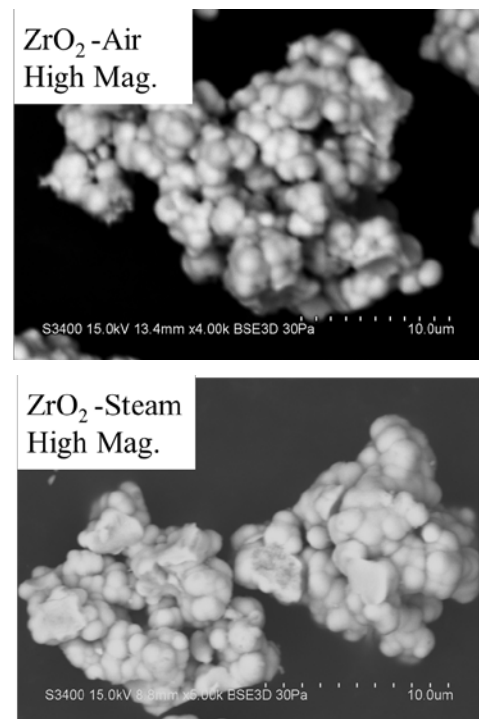


図1 環境暴露した ZrO<sub>2</sub> 粉末の SEM 写真 (上) 大気 (下) 水蒸気

皮膜技術に関する基礎的調査として、物質の選定と皮膜施工法の調査を実施した。

まず炉内、特に炉水中に存在する物質を中心として選択することとした。低中性子吸収断面積および低放射化の観点から、鉄、クロム、ジルコニウムを選択した。また炉内には存在しないが酸化物としての皮膜施工の実績があるアルミニウム、チタン、ケイ素も対象とした。検討に当たっては原子燃料被覆管である Zr 合金との反応の観点でも調査し、さらに自己修復性を考慮するにあたって酸化物あるいは水酸化物の形態を有する材料を選択した。これらの物質単体について図 1 に示すように安定性評価試験を実施した。

さらに、上記の要求仕様に対して適する皮膜施工法を調査した。大気プラズマ溶射、減圧プラズマ溶射、アーク溶射、高速フレイム溶射、溶線式フレイム溶射、粉末フレイム溶射、化学緻密化コーティング、化学気相蒸着、物理蒸着（スパッタ蒸着等）などの手法について調査し、被覆材料に適した手法を複数選択した。

### 3. 2. 皮膜に関する調査

燃料被覆管表面に付着しているクラッドの成分および性状について公開情報の調査を行い、また、ホットラボにおいて使用済燃料被覆管からクラッドを採取し、その化学分析を実施した。

使用済燃料被覆管を切断後、樹脂埋め研磨し、外表面側斜め研磨面の SEM 観察および EDS 分析を実施した。また、SEM 観察した領域においてラマン分光分析した。図 2 に示すように、外表面側斜め研磨試料の SEM 観察、EDS 分析により被覆管、酸化膜、クラッドの層を観察し、元素マッピング像を取得した。検出された主な元素は酸素、ジルコニウム、鉄、クロム、ニッケルであり、その分布からクラッドは鉄、ニッケルに少量のクロムが含まれた酸化物と推定される。さらに半定量分析を行いクラッドの主成分は  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \sim \text{NiFe}_2\text{O}_3$  となった。またラマン分光分析からクラッドの化学組成が  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  に近いことを明らかにした。

### 4. 今後の展望

今後は、材料と皮膜施工の技術的選定を進め、自己修復性に資する基礎科学的知見を蓄積するとともに、使用済燃料被覆管に付着しているクラッドの分析データを拡充する予定である。

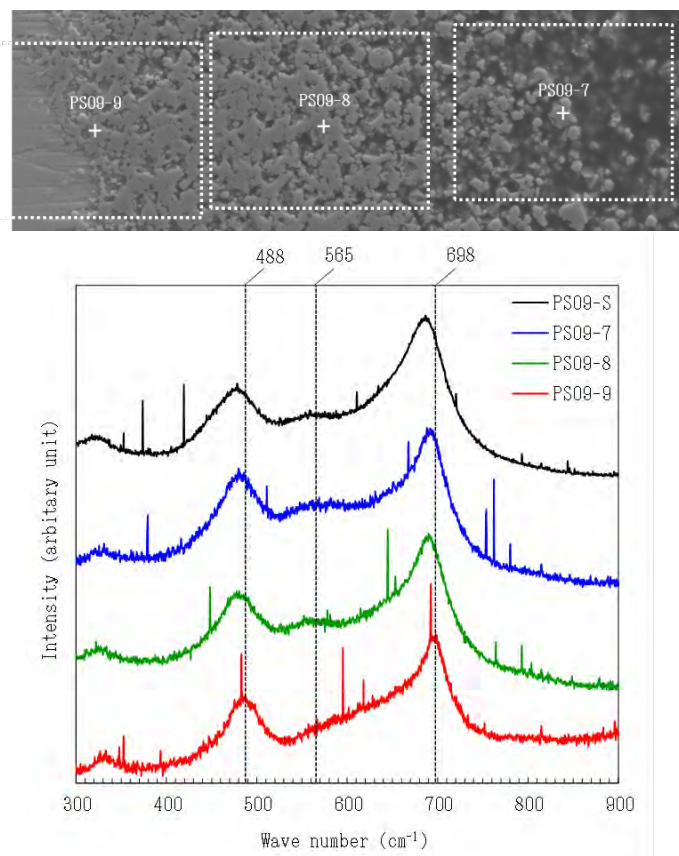


図 2 使用済燃料被覆管から外表面側斜め切断法により作製した試料表面の SEM 像とラマン分光分析結果