

# 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。このように、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と考えられる。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。

これに対し本提案では、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こととした。このような形状は現行被覆管の腐食現象に類するものであり、燃料設計や炉設計に与える影響は小さい。そして、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、国内で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ものの候補となりえる。（ただし、シリカは Hf 板型制御棒の運用中に被覆材の照射う勇氣応力腐食割れ現象を引き起こす一因としてみなされている。）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を考えて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。本手法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、燃料被覆管外周に硬質の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が形成される。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。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。このように、原子炉環境程度の条件での合成が期待され、被覆管への機械的作用による割れが生じず、また割れが生じても自己修復性も期待できる材料を探索する。本研究では、上記を鑑みて候補材料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。

(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 29 年度成果の概略をまとめる。

#### 3. 1. 皮膜の選定について

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。

炉内、特に炉内に存在し、低中性子吸収断面積を有し、低放射化である元素として、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。昨年度までの検討から皮膜材料として、また被覆管と皮膜の中間層として有望視している  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  および  $\text{SiO}_2$  粉末を対象として、その安定性を調査した。高温高压条件に曝露し皮膜の性状の安定性評価試験を実施した。図 1 には  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の試験結果を示す。高温高压水環境における相変態反応を確認した。

オートクレーブを用い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{SiO}_2$  粉末を、360℃、18.3 MPa の高温高压水環境に 28 時間曝露試験した。前二者については当該条件で不安定化し、形態と結晶構造、化学組成に変化が生じることが分かった。一方で、 $\text{SiO}_2$  粉末については当該条件では安定であることが分かった。

溶射法を用いて Zry-2 基板の上に厚さ 100  $\mu\text{m}$  の酸化物皮膜を施工することに成功し、皮膜の材料特性評価、また腐食試験 (360℃、19.2 MPa、蒸留水) と腐食後の特性評価を実施した。いずれの皮膜にはクラックが形成されたが、これは皮膜施工時の表面粗さと冷却時の熱応力によるもの

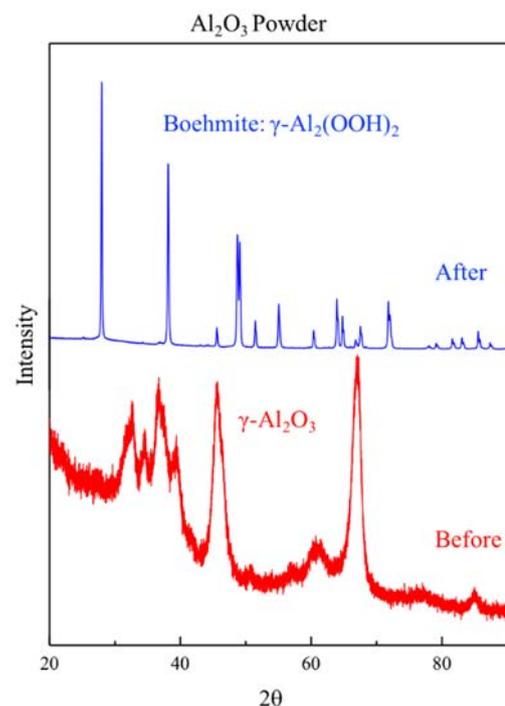
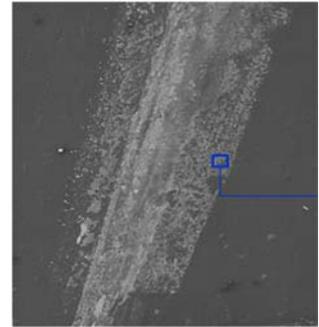


図 1 腐食試験による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末試料の構造変化 (XRD)

と考えられ、貫通亀裂は見られなかった。また皮膜内部にはポアが形成されていた。これらが原因として、 $ZrO_2$ と $Cr_2O_3$ 材では腐食試験時に皮膜が基板界面で剥離した。その他の材料では腐食試験による重量増加または減少が観察され、酸化反応や水和反応による重量増加と、皮膜構成材料の溶出や脱離による重量減少のバランスであることが分かった。

C- $Al_2O_3$  材は $\gamma-Al_2O_3$  で構成されるが、腐食試験時には水和反応によって $Al(OH)_3$ が形成されることを確認した。S-ZAC 材では腐食により構成材料である $SiO_2$  が溶出または脱離し、皮膜の硬度が減じるとともに、基板との密着強度が低下することが確認された。

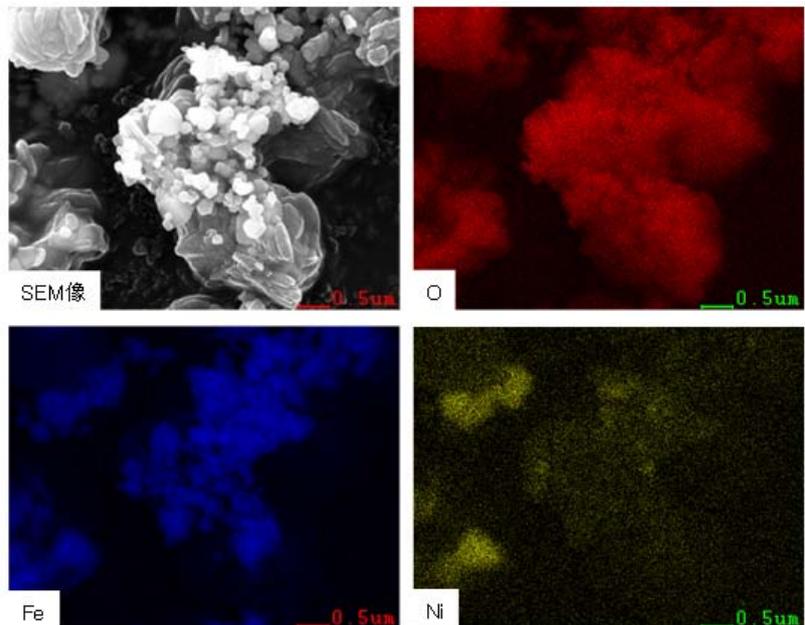


### 3. 2. 皮膜に関する調査

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。図 2 に採取したクラッドおよび SEM/EDS 元素マッピング位置を示す。目視で赤褐色の物質が付着していた箇所の SEM/EDS 元素マッピング、SEM 観察および定量分析を実施した。



採取したクラッドからは O、Fe、Ni および Al が検出された。Fe、Ni、Al のいずれかが濃化している場所では、O が濃化しており、採取した試料はこれらの酸化物あるいは水酸化物と推定される。また、Ni は Fe が濃化している場所でのみ、濃化している

図 2. 採取したクラッド外観および SEM/EDS 元素マッピング

ことが分かった。なお、Al 化合物は日本核燃料開発 (株) のプールにおいて保管中に付着した物であり、本来のクラッド成分ではないことを確認している。クラッドでは、まれに、Ni 濃度が Fe に比べて小さい箇所もあるが、Fe/Ni 濃度比=2.3~3.0 の範囲で Ni が濃化していることが確認された。またラマン分光により、赤褐色部分では $Fe_2O_3$ と $\beta-Al(OH)_3$ が主な成分と同定された。なお、同定されなかったラマンピークは、 $Al_2O_3$ の測定値や $NiFe_2O_4$ の報告値と一致せず、水酸化物など調査対象を広げている。

## 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。