

(論文)

## 超臨界圧軽水炉用燃料被覆管材料

## Fuel Cladding Materials for Supercritical-water Cooled Power Reactors

原田 誠\*  
Makoto Harada久保田修\*\*  
Osamu Kubota穴田博之\*\*\*  
Hiroyuki Anada

Supercritical-water Cooled Power Reactor (SCPR), which have a higher thermal efficiency and a simpler plant concept, are much less expensive to construct and operate than conventional light water reactors. SCPR technology and production has been widely studied in many countries. In the current design of SCPR, the coolant pressure and temperature is 25MPa and 560 to 781K, respectively. The structural integrity of reactor cladding is evaluated one of the key issues for the practical application of SCPR. In this study, potential SCPR cladding materials were selected from commercially available materials and screened through mechanical tests and SCW (Supercritical-water) corrosion tests.

まえがき = 熱効率の向上や、システムの小型化・プラントの簡素化の可能性を有する超臨界圧軽水炉 (SCPR: Supercritical-water Cooled Power Reactor) の検討が国内外で進められている<sup>1)~8)</sup>。これまでの SCPR の設計 (表 1) による冷却水条件は、圧力 = 25MPa、温度 = 553 ~ 781K (280 ~ 508 ) であり、超臨界水環境における燃料被覆管の健全性の確保が大きな技術的課題の一つであると考えられている。

本研究では、超臨界火力発電や現行軽水炉などで使用実績のある既存材料から候補材を選定し、超臨界水環境下で使用される被覆管に必要と考えられる一連の評価試験を行い、材料のスクリーニングを行った (本研究は、東京電力㈱からの受託研究として住友金属工業㈱、神鋼特殊鋼管㈱が実施した研究の成果<sup>9)~11)</sup> である)。

## 1. 試験方法

## 1.1 供試材

水は臨界点 (温度: 647K (374 ), 圧力: 22.1MPa) より高温かつ高圧の状態では超臨界状態となり、物質との反応性が非常に高くなる。また、超臨界水は温度、圧力をわずかに変えることによりその物理化学的性質が大幅に変化するため、超臨界水環境は材料にとって非常に厳しい環境といえる。

このため上記使用環境を考慮し、超臨界圧火力発電ボイラとして使用実績のある高Crフェライト系ステンレス鋼 (Mod.9Cr-1Mo鋼, 12Cr-1Mo鋼 (ただし、一般規格品)) を比較材とし、軽水炉用配管および SG・伝熱管材料であるオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316 鋼, SUS310鋼), 高Ni鋼 (Alloy690, Alloy718), および航空機用配管・化学工業用材料である Ti 合金 (Ti-3Al-2.5V,

表 1 従来の発電施設と超臨界水炉との炉設計データの比較

Table 1 Parameters of supercritical pressure reactors and conventional power reactors

Parameters	SCLWR <sup>3)</sup>	SCFR <sup>4)</sup>	SCLWR <sup>5)</sup>	SCLWR-H <sup>6)</sup>	SCPS power plant	ABWR
Reactor power ( MW )	1 013	1 067	1 150	1 570	1 000	1 356
Thermal efficiency ( % )	40.7	41.5	41.8	44.0	41.8	34.5
System pressure ( MPa )	25	25	25	25	24.1	7.3
Neutron spectrum	Thermal	Fast	Thermal	Thermal	-	Thermal
Fuel/Cladding material	UO <sub>2</sub> /SS	MOX/SS	UO <sub>2</sub> /SS	UO <sub>2</sub> /Ni alloy	-	UO <sub>2</sub> /Zr <sub>2</sub>
Uranium enrichment ( % )	5.43	15.0/16.5	6.0	5.30	-	3.2
Average B.U ( GWd/t )	45	55	45	45	-	33.3
Inlet/outlet coolant temperature ( )	324/397	310/431	310/434	280/508	289/538	278/287
Coolant flow rate ( kg/s )	2 314	1 756	1 857	1 816	821	2 122
Coolant flow rate per reactor power	2.28	1.65	1.61	1.16	0.82	1.56

\*神鋼特殊鋼管㈱ 技術部 \*\*東京電力㈱ 原子力技術部 \*\*\*住友金属工業㈱ 特殊管技術部

表2 調査対象合金の用途，特徴  
Table 2 Application and properties of selected materials

Alloys		Application	Properties	
			Advantage	Disadvantage
Ferritic stainless steel	• Mod.9Cr-1Mo • 12Cr-1Mo	Boiler piping	High strength at high temperature, Insensitivity for SCC	Low ductility, Low fracture toughness
Austenitic stainless steel	• SUS316 • SUS310	LWR cladding corrosion resistant piping, Boiler piping	High strength at high temperature, Good corrosion resistance, High creep strength	Sensitive for SCC
High Ni alloy	• Alloy690 • Alloy718	SG for PWR, Condenser tube, LWR spacer, FBR material	High strength	
Titanium alloy	• Ti-3Al-2.5V • Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr	Pressure piping for aircraft, Aircraft	High strength low weight, Good corrosion resistance, High workability	Low workability

表3 供試材の化学成分表  
Table 3 Chemical composition of test materials

Material	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Fe	Others
Mod.9Cr-1Mo	0.10	0.35	0.45	0.11	8.8	0.96	0.23	<0.001	Bal.	Nb:0.69 Al: <0.001 N:0.52
12Cr-1Mo	0.19	0.25	0.50	0.57	11.39	1.03	0.32	<0.001	Bal.	
SUS316	0.041	0.04	1.46	12.4	16.98	2.54	0.01	0.001	Bal.	
SUS310	0.068	0.30	1.51	20.42	25.14	0.01	0.007	<0.001	Bal.	
Alloy690	0.019	0.29	0.27	60.03	30.1	0.01	0.01		Bal.	
Alloy718	0.038	0.19	0.20	52.9	19.08	3.01	0.01	0.91	Bal.	Nb:5.05 Al:0.49
Ti-3Al-2.5V	0.008						2.49	Bal.	0.18	Al:2.92
Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr	0.012				3.41		14.34	Bal.	0.13	Al:2.89 Sn:2.59 N:0.01

Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr) の計 8 種類の既存材料を候補合金として選定した。表 2 に選定した 8 種類の合金の主な用途および特徴を示す。

真空溶解炉を用いて 17 ~ 30kg の小型鋳塊を溶製し，熱間・冷間加工後，各合金に最適と考えられる熱処理を加え，板材を試作した。各試験材の化学成分表を表 3 に示す。燃料被覆管への適用性を評価するため下記評価試験を実施した。

#### 1.2 機械的試験

試験試料が以下に示す参照規格を満足するかどうかを確認するため，室温引張試験を行った。さらに，超臨界圧環境における強度特性を評価するため 773K (500 ) および 873K (600 ) の高温引張試験を行った。また，シャルピ衝撃試験により脆性破壊に対する感受性を評価した。

#### 1.3 腐食試験

燃料被覆管は薄肉構造物であり腐食減肉による強度低下が懸念されるため，839K (566 ) の水蒸気中および超臨界水中において長期腐食を実施し，腐食増量測定および外観観察を実施した。なお，SCPR の冷却水の化学環境については未確定のため，溶存酸素レベルの影響についても評価を行った。腐食後試料については，SEM/EPMA および XRD を用いて酸化被膜の断面観察・面分析および酸化物相の同定を行い，酸化被膜構造について調査した。

#### 1.4 SCC 試験

オーステナイト系ステンレス鋼は初期の軽水炉用被覆

管として用いられた経緯があり，応力腐食割れを発生させたことがある。また，超臨界水中での応力腐食割れに関する試験データはほとんど見当たらないことから，839K (566 ) においてダブル U ベンド試験片を用いた SCC 試験を実施した。

## 2. 試験結果および考察

### 2.1 機械的特性

現行の軽水炉の運転条件 (冷却水温度：約 573K (300 ) ) において，ジルカロイ-2 被覆管の引張強さは約 30kgf/mm<sup>2</sup> (約 300MPa) 弱，耐力は約 15kgf/mm<sup>2</sup> (約 150MPa) 程度である。また，延性は約 35% の伸びがあり，これらの値を SCPR 用燃料被覆管に要求される目標値として，引張特性調査結果を評価した。

高温引張試験結果を，図 1 ~ 図 3 に示す。

773K (500 ) では，今回選択した材料全てにおいて，上記引張強さと耐力の目標値を上回っていた。

873K (600 ) では，Mod.9Cr-1Mo 鋼，12Cr-1Mo 鋼，Alloy718 の 3 種が比較的余裕をもって目標値を上回った。SUS310 鋼，Alloy690，Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr はほぼ目標値に近い値を示し，SUS316 鋼 (耐力) と Ti-3Al-2.5V については目標値を下回った。特に Ti-3Al-2.5V は，773 ~ 873K (500 ~ 600 ) で強度の低下が大きく，839K (566 ) での使用は厳しいと考えられる。

フェライト系高 Cr 鋼は，ジルカロイ-2 と比較し伸びは同等かそれ以下であった。オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316 鋼および SUS310 鋼) は，ジルカロイ-2 より

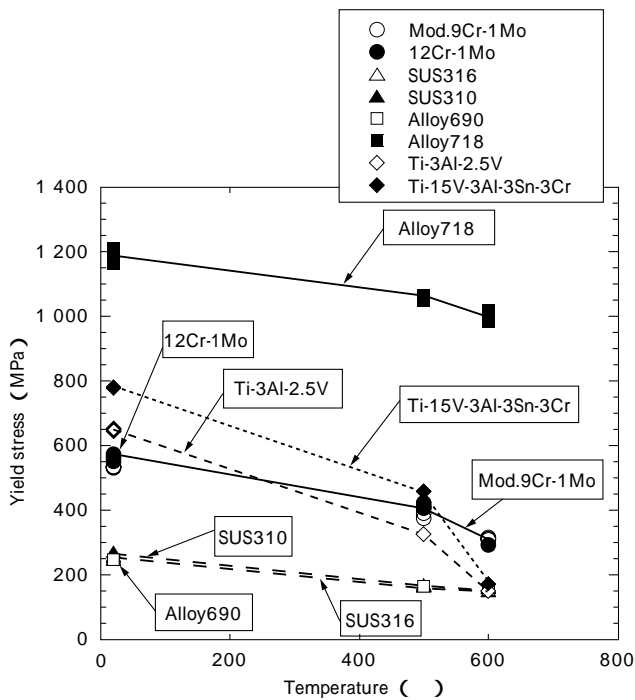


図1 各試験材の耐力の試験温度による変化  
Fig. 1 Yield stress of test specimens

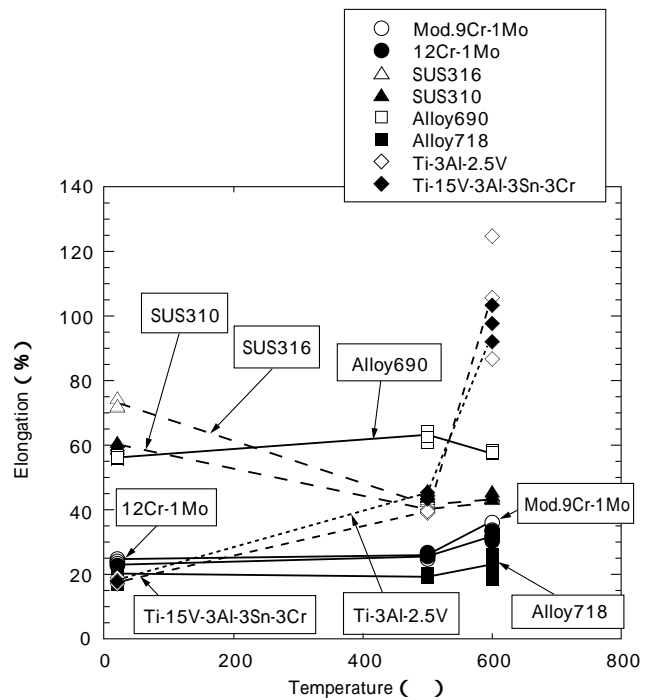


図3 各試験材の破断伸びの試験温度による変化  
Fig. 3 Elongation of test specimens

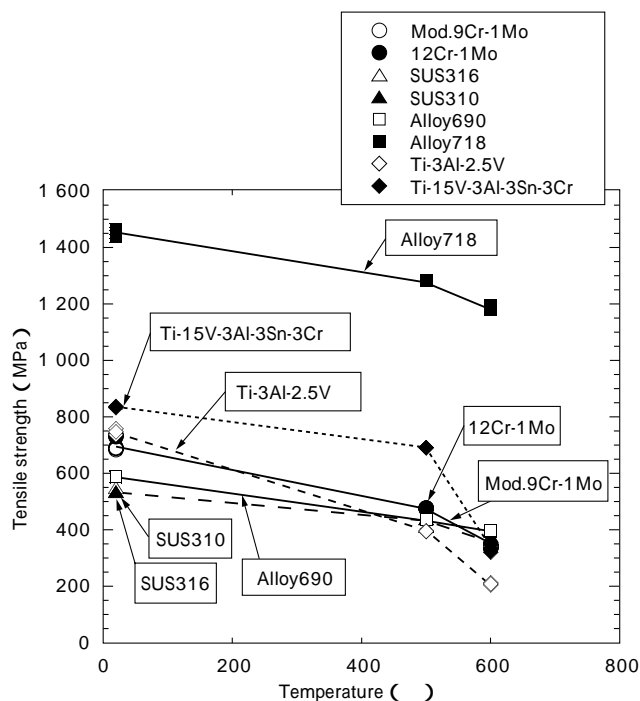


図2 各試験材の引張強度の試験温度による変化  
Fig. 2 Tensile strength of test specimens

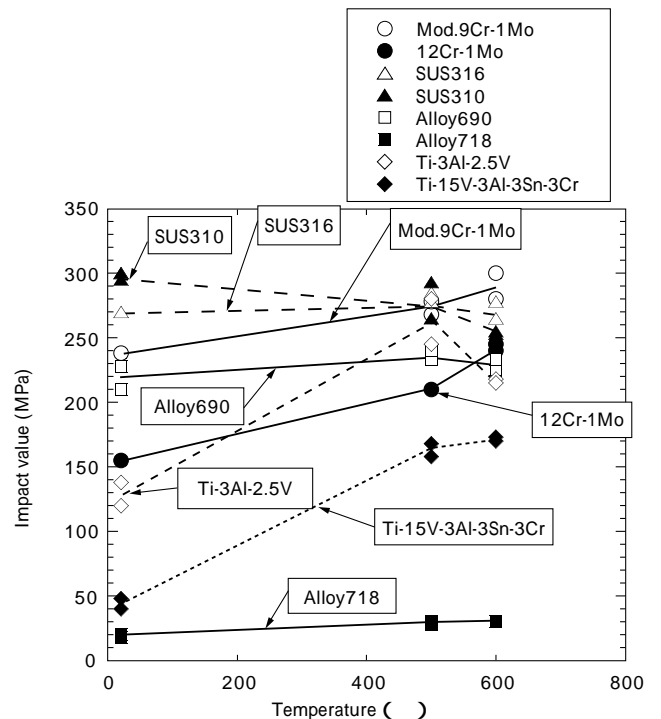


図4 各試験材の衝撃値の試験温度による変化  
Fig. 4 Impact value of test specimens

伸びが大きく延性に優れる。Ni 基合金では Alloy690 はジルカロイ-2 より十分大きな伸びを示すのに対し、Alloy718 の伸びはかなり低い。チタン合金では、試験温度が上がると著しく伸びが大きくなる。燃料部材は中性子などの照射を受け照射欠陥が導入されることで、強度が上がり延性が低下する。従って、照射前はできるだけ延性が高いほうが有利である。

シャルピ衝撃試験結果を図4に示す。試料中最も高強度であった Alloy718 が最小の吸収エネルギーを示し、延性破面率も10%と低い値を示したが、これ以外の試料は延性的であることが分かった。

## 2.2 腐食特性

超臨界圧軽水炉の被覆管形状を、外径8mm、肉厚0.46mmとした場合、現行の軽水炉の設計を参考に、被覆管の耐用年数を5年、肉厚の約10%の腐食による減肉を許容される目標値(腐れ代)とした場合、許容腐食速度は約0.01mm/year以下となる。

腐食試験結果を腐食増量の変化でまとめたものを図5および図6に、腐食速度で整理したものを図7にそれぞれ示す。

鉄基合金において、耐食性はCrおよびNi含有量と良い相関がある。今回の試験結果もその傾向を示してお

図5 566 ・脱気・超臨界圧水中における腐食増量の比較  
 Fig. 5 Corrosion properties of test specimens in deaerated SCW at 839K

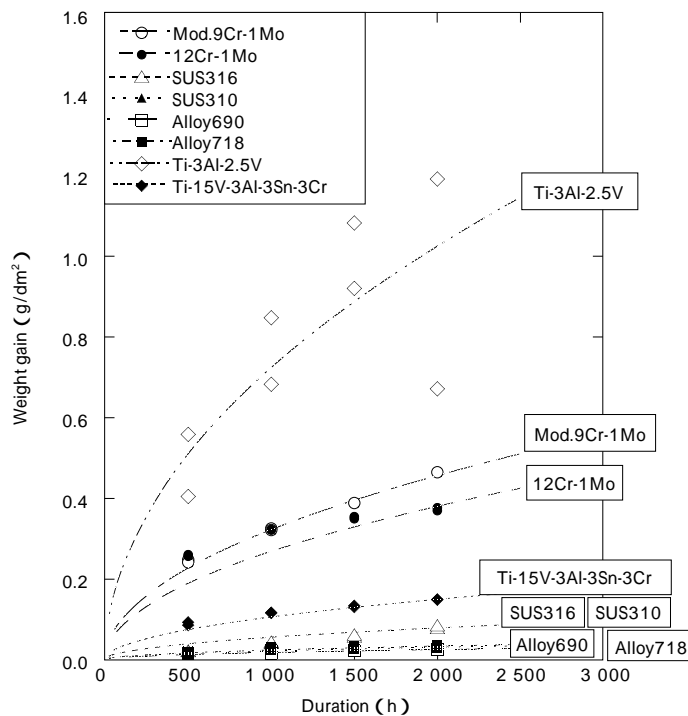


図6 566 ・脱気・水蒸気中における腐食増量の比較  
 Fig. 6 Corrosion properties of test specimens in deaerated SHS at 839K

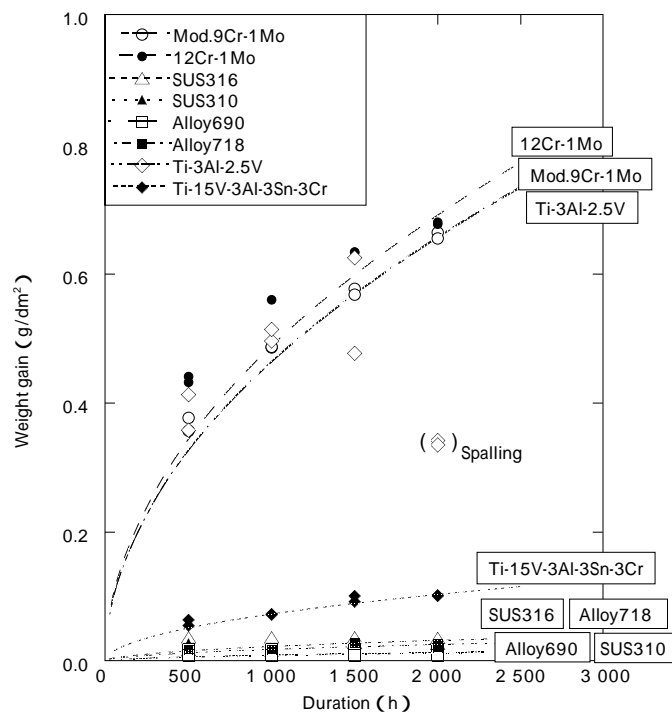
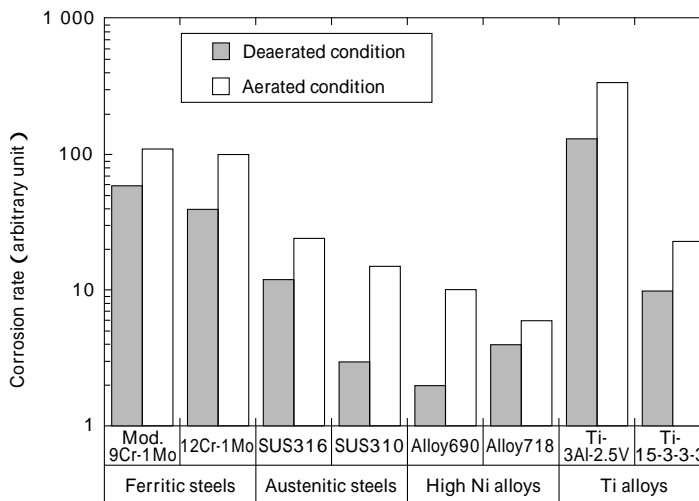


図7 各試験材の腐食速度比較<sup>10)</sup>  
 Fig. 7 Comparison of corrosion rate of test specimens in supercritical water at 839K<sup>10)</sup>



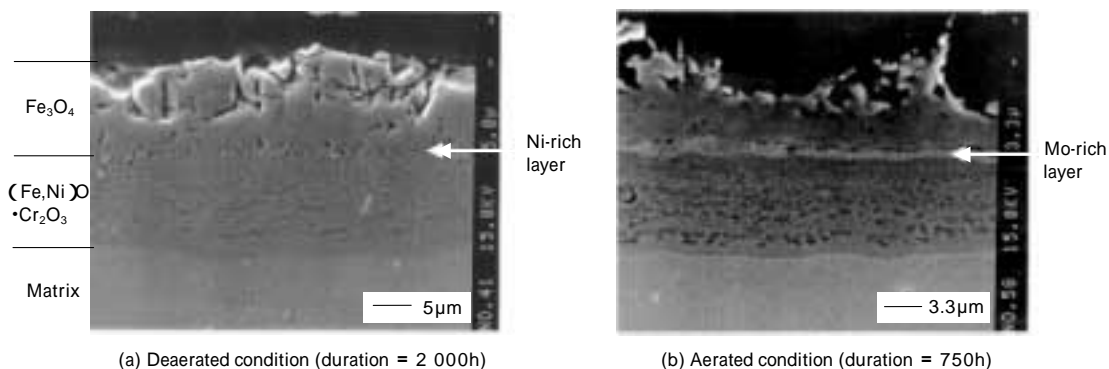


図8 超臨界水環境下で SUS316 鋼に形成した酸化被膜の SEM 像 (試験温度: 839K)  
 Fig. 8 SEM micrograph of oxide layer on SUS316 specimens after SCW corrosion test

り、耐食性は高いほうから高 Ni 鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、高 Cr フェライト系ステンレス鋼の順であった。Ti 合金はオーステナイト系ステンレス鋼と高 Cr フェライト系ステンレス鋼の間であった。

超臨界圧軽水炉の腐食環境として「839K (566 )・25MPa・低溶存酸素レベル」を仮定すると、Mod.9Cr-1Mo 鋼、12Cr-1Mo 鋼および Ti-3Al-2.5V の 3 種類の合金が上記目標値をクリアできない。

一方、非脱気条件では耐食性の最も優れていた SUS310 鋼、および Ni 基合金 (Alloy690 および Alloy718) も腐食速度が脱気条件と比べて 2 ~ 5 倍程度増加する (図 7 参照) ため、上記目標値をクリアできるのは Ni 基合金のみとなった。

超臨界水環境で形成された酸化被膜と水蒸気環境で形成された酸化被膜を比較すると、前者の環境がより酸化されやすい環境であることが良く分かる。オーステナイト系ステンレス鋼を例にとると、水蒸気中での腐食量はごく僅かであるが、超臨界水中では腐食がかなり進み、酸化被膜が成長する。酸化被膜の断面を SEM/EPMA で観察し、成分の面分析を行うと、超臨界水環境での酸化被膜中には、Ni または Mo の濃化層が存在することが判明した (図 8 参照)。耐食性の優れた高 Ni 鋼でも超臨界水中ではスピネル型の酸化物が形成されており、超臨界水中は水蒸気環境と比較してより厳しい酸化環境であることが確認できた。

### 2.3 SCC 特性

腐食試験条件と同等の条件で、ダブル U ベンド試験片を用いて SCC 感受性評価試験を行った結果、いずれの試料にも割れの発生は認められなかった。調査した 8 種類の合金について、超臨界水環境での SCC 感受性はかなり低いと考えられる。ただし、839K (566 ) の高温試験であるため、一部の試料では応力緩和が生じていたと考えられ、応力負荷方法の改善を行った試験の実施について検討する必要がある。

むすび = 8 種類の候補合金について、室温 ~ 600 の引張試験、シャルピ衝撃試験、566 の超臨界水中 (SCW) および加熱水蒸気中 (SHS) での腐食試験、応力腐食割れ (SCC) 試験を実施し、SCPR 用燃料被覆管への適用性について評価した。

評価結果を表 4 に示す。機械的特性および耐食性に関しては、オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316 鋼、SUS310 鋼) と高 Ni 鋼 (Alloy690, Alloy718) が有望であるが、SUS316 については高温強度の向上が、Alloy718 は靱性の改善が必要である。また、オーステナイト系ステンレス鋼に関しては、長期腐食材の XRD の結果、Cr 炭化物 (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) が試験中に析出している可能性が示唆されており、使用中に SCC 感受性が上がる可能性も考えられる。高 Cr フェライト系ステンレス鋼は耐食性の点から、Ti 合金は水素吸収の点から不適と考えられる。

表 4 今回検討結果からの候補材の絞り込み<sup>10)</sup>  
 Table 4 Screening of cladding materials<sup>10)</sup>

Materials	Mechanical property <sup>*)</sup>		Corrosion resistance <sup>**)</sup>		Conclusion
	773K	873K	839K		
Mod.9Cr-1Mo			×	×	
12Cr-1Mo			×	×	
SUS316		×			; Need to increase the strength
SUS310					
Alloy690					
Alloy718					; Low fracture toughness
Ti-3Al-2.5V		×	×	×	; High hydrogen pickup
Ti-15V-3Al-3Sn-3C				×	; High hydrogen pickup

( ; More promising, ; Promising, ; Need to improve, ×; Not promising)

\*) Compare with yield stress / U.T.S. of Zry-2 at 573K

\*\*) Compare with corrosion thickness based on the corrosion test

今回はできるだけ既存の一般的な材質を選び、標準的な条件で加工して評価したので、成分系の調整や加工・熱処理条件の最適化などによってさらに必要特性を改善できる余地は残されている。

製管性、長期の腐食性(全面腐食とSCC感受性)、クリープ特性などが未照射下でさらに検討が必要な項目と考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) J. F. Marchaterre et al. : Atomic Energy Commission Research and Development Report, ANL-6202(1960) Argonne National Laboratory.
- 2) V. A. Silin et al. : Proc. of International Conference on Design and Safety of Advanced Nuclear Power Plants, 1, 4.(1992)
- 3) K. Dobashi et al. : Ann. Nucl. Energy. 24(1997) p.1281.
- 4) T. Jevremovic et al. : Nucl. Technol. 114(1996) p.273.

- 5) S. Tanaka et al. : Proc. of 5th Int. Conf. on Nucl. Eng. (ICONE-5) 2346, Nice, 1997.
- 6) Y. Oka et al. : Proc. of SCR-2000, paper No.101, Tokyo(2000)
- 7) S. J. Bushby et al. : Proc. of SCR-2000, paper No.103, Tokyo (2000)
- 8) G. Heusener et al. : Proc. of SCR-2000, paper No.102, Tokyo (2000)
- 9) 服部年逸ほか：日本原子力学会 2000 年春の年会，O34.
- 10) T. Hattori et al. : Proc. of SCR-2000, paper No.401, Tokyo (2000)
- 11) 服部年逸ほか：日本学術振興会原子炉材料第 122 委員会ポスターセッション(2000年)