

## 研究課題名 高速炉被覆管材料と核分裂生成物核種の化学的腐食相互作用研究

研究代表者名  
福井大学附属国際原子力工学研究所・福元謙一

研究分担者名  
東北大学金属材料研究所・阿部弘亨

### 1. 緒言・目的

ウランの利用効率の向上および高レベル・長寿命放射性廃棄物量の減容の観点から、高速増殖炉の実用化が求められている。しかしながら、燃料ピンの高燃焼度化が進むと腐食性核分裂生成物(腐食性 FP) により、燃料被覆管が腐食する事が報告されている。この現象は燃料被覆管化学的相互作用(FCCI: Fuel-Clad Chemical Interaction)として知られており、FCCI を抑制・緩和する事が高燃焼度化を進める上で極めて重要であるとされている。これまでにオーステナイト系被覆管 (Fe-Cr-Ni 鋼)や、次世代燃料被覆管であるフェライト系被覆管(Fe-Cr 鋼)、ODS(酸化物分散強化型)鋼被覆管に対して、Cs-Te 腐食機構が研究されてきたが、腐食生成物質を特定し、被覆管材のどのような成分が Cs-Te 腐食の進行に最も起因するのかが断定されていない。そこで本研究は、被覆管材と反応させる FP 量、酸素ポテンシャル値、温度を制御した模擬燃料ピン環境下でオーステナイト系、フェライト系材料の Cs-Te 腐食炉外試験を行い、腐食生成物質を特定し、熱力学的考察を用いて、まずはその腐食メカニズムを考察する。

### 2. 実験方法

本実験で用いた合金試料は、PNC-316 鋼(オーステナイト系)、PNC-FMS 鋼(フェライト/マルテンサイト系)、9Cr-ODS 鋼(フェライト/マルテンサイト系)、Fe-Cr-0.14C 鋼、Fe-9Cr-0C 鋼、Fe-12Cr-5Al 鋼であり、表 1 に各試料の組成を示す。PNC-316 鋼、PNC-FMS 鋼は手持ち試料から、9Cr-ODS 鋼は北海道大学鶴飼教授に提供して頂いた。Fe-Cr-0.14C 鋼、Fe-9Cr-0C 鋼、Fe-12Cr-5Al 鋼は合金の素となる元素を秤量し、アーク溶解法で作製した。作製したアーク溶解合金は塊状であるため、これを低速カッターと放電ワイヤーカッターを用いて試験片形状(φ3.8mm×20mm の円柱、Fe-12Cr-5Al 鋼は幅 4mm×長さ 20mm×厚さ 1mm の板材)に加工した。加工後は機械研磨し超音波洗浄を行った。

腐食試験体の構成は試料、模擬 FP である Cs-Te(Cs:Te = 1mol:1mol)、アルミナ保護管、受け皿のカップの石英管である。アルミナ保護管とカップの石英管は腐食試験前に 800℃×1h のベークを行い、腐食試験体の作成は腐食に対する余分な要因を除外するため、Ar ガス雰囲気グローブバック内で行った。作製した腐食試験体はバック内にて、高燃焼度燃料内の酸素ポテンシャルを模擬するための Mo/MoO<sub>2</sub>ハッパ材が装荷されたコック付き石英管内に投入した。最後にコック付き石英管をグローブバックから取り出し、石英管内をロータリーポンプで 3 分間真空引きを行い、コックを閉め、減圧アルゴン雰囲気中で電気炉にセットした。試験温度は 650℃、試験時間は 100h である。腐食試験後は試料を樹脂に固定し、低速カッターで断面を出した。断面を耐水研磨紙、ダイヤモンドペーストで研磨し、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散形 X 線分光器(EDS)で断面観察、元素分析を行った。また集束イオンビーム加工装置(FIB)にて、腐食部から透過型電子顕微鏡(TEM)のサンプルを取り出し、TEM-EDS による元素分析、電子回折像の取得を行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 9Cr-ODS 鋼(Fe-Cr 鋼)の Cs-Te 腐食により生成した腐食生成物質の分析

本年度は ODS 鋼の腐食メカニズムに着目して試験を行った結果を放臆する。Cs-Te 腐食過程を明らかにするために、腐食生成物質の同定を行う必要がある。Cs-Te 腐食生成物質のサンプルとして、現在、次世代燃料被覆管候補材の有力候補である 9Cr-ODS 鋼(Fe-Cr 鋼)の腐食部を分析する事とした。腐食部の一部を FIB 法にて摘出し、TEM 試料を作製した。図 1 に腐食部の BF 像と EDS スペクトル図を示す。図 1 より、SEM-EDS の結果と同様に腐食部は Te と Cr の反応が強くなっているのが分かる。この腐食部の電子回折像を図 2 に示す。図 1 と図 2 より、腐食生成

物質は NiAs タイプの六方晶で、格子定数  $a_0=0.40\text{nm}$  の  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  であることが分かった。

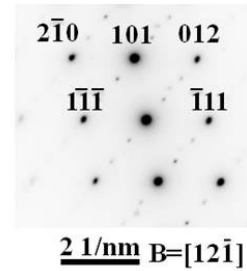
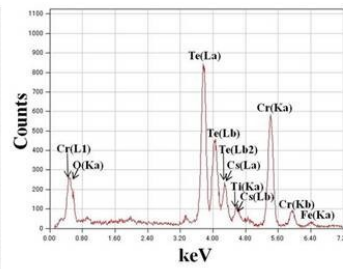
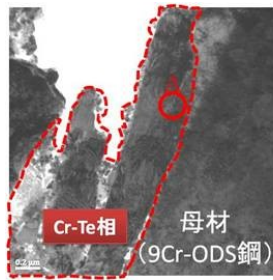


図1 腐食部の BF 像と A 点での EDS スペクトル図

図2 腐食部の電子回折像

### 3.2 9Cr-ODS 鋼(Fe-Cr 鋼)の Cs-Te 腐食メカニズム

この研究で得られた結果を用いて 9Cr-ODS 鋼(Fe-Cr 鋼)の Cs-Te 腐食メカニズムの説明を行う。図3に試験片初期状態の断面(左図)と腐食が進行した模式図(右図)を示す。試験片内部の微視組織には、粒界内に  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  に代表される粒界炭化物が存在する。また、Fe-Cr 鋼表面には安定酸化被膜である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が形成されている。まず、粒界の  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  が成長する事によって周囲の Cr、取分け表面近傍の Cr が欠乏する事によって酸化被膜に欠陥(いわゆる鋭敏化)が発生し、そこから Cs-Te 腐食が発生すると考えられる。

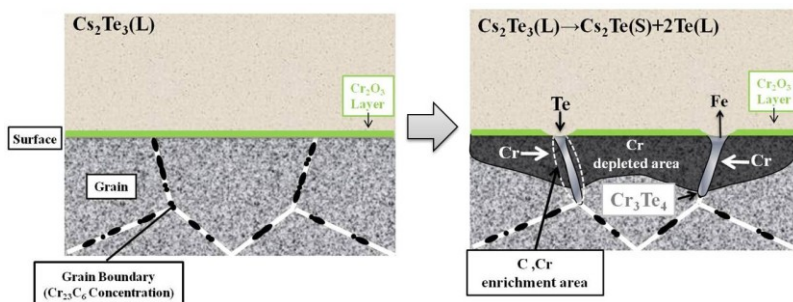


図3 試験片初期状態の断面(左図)と腐食進行の模式図(右図)

## 研究課題名 ナノ構造化による耐照射性材料の開発

研究代表者名  
九州工業大学大学院・工学研究院・石丸 学

研究分担者名  
東北大学・金属材料研究所・佐藤和久、今野豊彦

### 1. はじめに

原子力産業分野に利用される材料は過酷な照射環境下に曝され、格子欠陥の導入に伴いスエリングやアモルファス化が起こり、機械的特性が著しく劣化する。このため、優れた耐照射性を有する材料の開発が、現在も精力的に続けられている。ナノ結晶化は、耐照射性を改善する 1 つの手法として注目され、実際、純金属や複合酸化物において耐照射性の向上が確認されている。一方、優れた耐照射特性と低放射化特性から原子力分野への応用が期待されている炭化ケイ素(SiC)においては、ナノ結晶化を施してもバルク材と照射特性が殆ど変わらないことが報告されている。我々は、面欠陥を多量に導入することにより、室温において SiC の耐照射性が飛躍的に向上することを見いだした(Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 13429)。本研究では、本材料の低温での照射挙動を調べることを目的とする。

### 2. 研究経過

減圧化学気相堆積法により、Si(001)単結晶基板上に SiC 薄膜を成長させた。この試料にエネルギー2MeV の Si イオンを室温あるいは低温で照射した。本試料は、米国テネシー大学より提供頂いた。トライポッドポリッシャーによる機会研磨およびイオンミリングにより薄片化し、断面 TEM 試料を作製した。試料の観察には、大阪大学産業科学研究所の JEOL JEM-3000F および九州工業大学の JEM-4000FX TEM を用い、データはイメージングプレートに記録した。

### 3. 研究成果

イオン照射前のアズデゴ試料では、3C-SiC がコラム状に成長し、高密度の積層欠陥および双晶が含まれていることが確認された。図 1 は、(a)室温（照射量： $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ）および(b)低温（ $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ）で Si イオン照射を施した SiC/Si 試料の断面暗視野像である。結像には、SiC の 220 反射を用いているため、Si 部は黒くなっている。明るい領域は結晶性が保たれている領域に相当するが、照射後もコラム状の SiC が保たれ、面欠陥も存在する。一方、基板側の SiC では、全体的にコントラストが弱く、アモルファス化が生じていることが分かる。実際、電子回折図形においてもハローパターンが確認された。

室温および低温照射試料のアモルファス/結晶界面は、基板表面からそれぞれ0.4 $\mu\text{m}$ および0.3 $\mu\text{m}$ 付近に存在する。モンテカルロ法(SRIM2000)により見積もったダメージ分布を写真に重ねているが、横軸は 1 個当たりの原子が変位した回数(displacement of atom: dpa)で、ダメージ量に相当する。実験結果との比較により、室温では 3.5dpa、低温では 0.53dpa でアモルファス化が起こることが示唆される。バルク SiC に室温および低温で Si 照射を施した場合、それぞれ 0.5dpa および 0.2dpa でアモルファス化が生じることが報告されている。我々のナノ構造を導入した SiC では室温で 3 倍、低温で 2 倍程度、耐照射性が改善されていることが明らかとなった。

### 4. まとめ

面欠陥を多量に含む SiC のアモルファス化に及ぼす照射温度の影響を調べた。その結果、ナノ構造 SiC はバルク SiC に比べ、室温では 3 倍、低温では 2 倍程度耐照射性が向上することが明らかとなった。

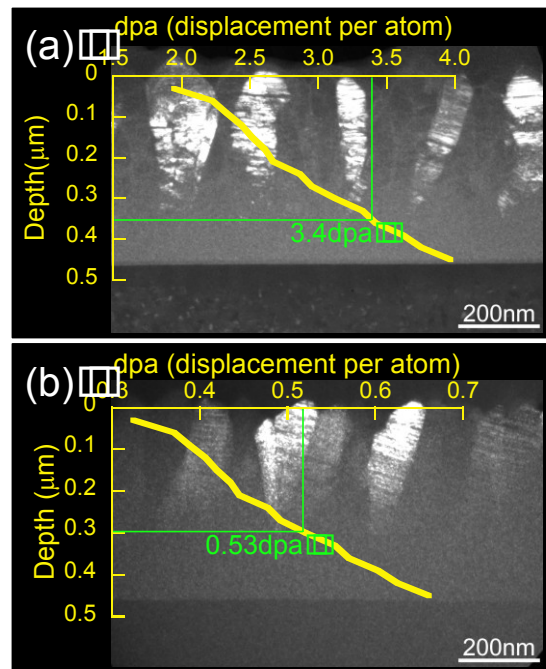


図 1. (a)室温および(b)低温イオン照射試料の断面暗視野像。グラフは、モンテカルロ法(SRIM2000)により得られたダメージ分布。計算に際しては、Si および C のはじき出しエネルギーを、それぞれ 35eV および 20eV とした。

## 研究課題名 低放射化高Crバナジウム合金の高温強度

研究代表者名  
核融合科学研究所・ヘリカル研究部・長坂琢也

研究分担者名  
総合研究大学院大学・物理科学研究科・付 海英  
核融合科学研究所・ヘリカル研究部・室賀健夫、菱沼良光  
東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨、佐藤裕樹、叶野 翔

### 1. はじめに

放射化バナジウム合金 (V-4Cr-4Ti 合金) は高温強度、耐照射性、リチウムとの共存性に優れることから核融合炉ブランケットの構造材料として期待されている。さらに、照射後の崩壊熱が小さいので中性子照射環境で固有の安全性を持つ材料でもある。バナジウム合金の高温強度をさらに改善する、あるいは耐食性を高めるためにはCr量を増やすのが有効である。それにより、高熱効率でコンパクトな発電ブランケットが実現できるばかりでなく、原子炉への応用も拓けてくる。本研究では、高Crバナジウム合金の試作を行い、その高温強度を明らかにする。特に、Cr、Yそして酸素等不純物が高温強度に影響を及ぼすメカニズムを明らかにして、それに立脚した高Crバナジウム合金の開発指針を得ることを目的とする。

### 2. 研究経過

これまでに、6~10 wt%までCrを増量する一方で、低温延性を損なう侵入型不純物酸素を微量Y添加で制御した合金の試作を行った。具体的には、V-(4, 6, 10)Cr-4Ti-0.15Y合金を試作した。その結果、6Cr合金では室温強度が上昇する一方で延性が4Cr合金と同程度あるため、衝撃特性が改善されるという良好な結果を得た。一方で、10Cr合金では加工性が低下し、試験片作製まで至らなかった。そこで当面は6Cr合金を中心に高温強度を評価する。今年度は6Cr合金と比較すべき4Cr合金の高温クリープ試験を行った。

### 3. 研究成果

図1は4Cr合金のクリープ曲線を示す。試験は700~800°C、100~200 MPaの条件で行った。最高800時間程度までの試験が終了しており、2000時間以上の試験も継続中である。

図2は負荷応力と800°Cにおけるクリープ破断時間の関係を示す。比較のため、米国製の4Cr合金のデータもプロットしている[1]。本研究で用いた4Cr合金と米国材を比較すると、高荷重側(150 MPa及び200 MPa)では破断時間が短く、低荷重側(100 MPa)では同様である。本研究の4Cr合金の酸素濃度は米国材の半分である。いずれも800°Cにおける降伏応力は200 MPa程度であるので、高荷重側のクリープ変形では転位のすべりの寄与が大きくなり、酸素の固溶硬化で米国材の破断時間が大きくなったと考えられる。一方、低荷重側では空孔拡散による転位の上昇運動が支配的となるために、酸素の影響が小さくなったと考えられる。核融合炉で想定される設計応力は100 MPa以下であり、不純物酸素制御による強度低下はこの領域では顕著ではないと期待できる。

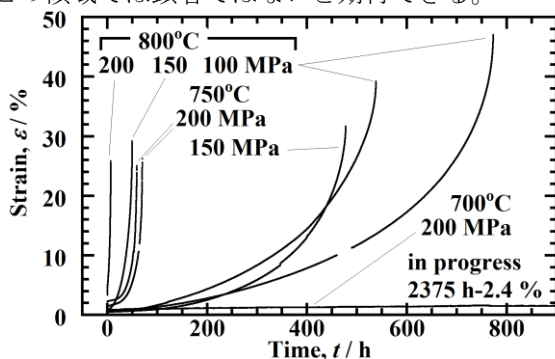


図1 4Cr合金のクリープ曲線

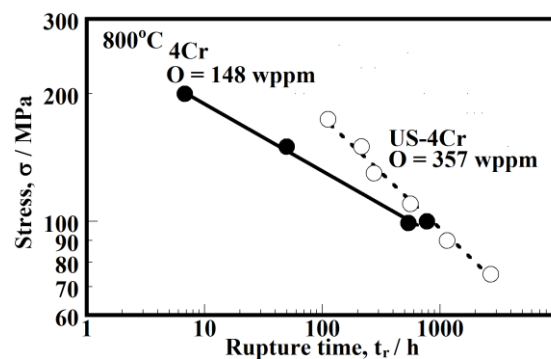


図2 応力と破断時間の関係[1]

### 4. まとめ

4Cr合金について比較的短時間で高荷重のクリープ試験を行った。高荷重側では不純物酸素制御の影響はクリープ強度の低下として現れるが、低荷重側では顕著ではないことが示唆された。次年度は6Cr合金のクリープ強度を評価し高Cr化の影響を明らかにする。

[1] Natesan et al., US-DOE/ER 3013/29 (2000).

## 研究課題名

核融合炉材料の高エネルギー粒子線照射下微細組織発達

## 研究代表者名

東北大学大学院・工学研究科・長谷川晃

## 研究分担者名

東北大学大学院・工学研究科・藪内聖皓、宇佐美博士、黄泰現、福田誠  
東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨

## 1. はじめに

金属材料中で融点が最も高く、粒子線照射によるスパッタリングへの耐性、水素吸蔵量が小さい等、優れた特性を有することから、核融合炉のプラズマ対向機器用材料としてタングステンが期待されている。核融合炉運転中、プラズマ対向材料は核融合反応により生じた高エネルギー中性子の照射を受けることによって、損傷組織の形成・発達に伴う材料特性の低下、いわゆる照射脆化が起ると予想されている。また、タングstenは、熱中性子捕獲反応、 $(n, \gamma)$  の断面積が比較的大きいため、固体核変換反応によってレニウム (Re) やオスミウム (Os)、ヘリウム (He) 等の核変換元素が生成し、脆化をさらに促進することが懸念される。したがって、核融合炉プラズマ対向材料としてのタングstenの、中性子照射環境における健全性評価のためには、中性子照射によるタングstenの変質（劣化）についての十分な理解が必要であり、中性子照射による損傷評価が不可欠である。しかし、現在のところ核融合反応によって生じる高エネルギー中性子を用いた材料の照射影響評価は、十分な強度の中性子源が存在しないため実施することができない。また、原子炉を利用した中性子照射についても、中性子束が核融合環境を模擬できる程十分に高くなく、また照射試料の放射化の観点等からも核融合炉環境で想定される照射量までの照射を行うことが極めて困難である。

上記の理由から、本研究ではイオン加速器を用いた重イオン照射によるタングstenの照射効果の調査を行うこととした。一方で、これまでのステンレス鋼などを対象に行われた照射研究で得られた知見からは、イオン照射では損傷速度が中性子よりもはるかに高いこと等により、損傷挙動が中性子照射の場合と異なることが示唆されている。したがって、重イオン照射によるタングstenの照射効果を調査するにあたって、重イオン照射と中性子照射でそれぞれ得られた結果を詳細に検討する必要がある。

本研究では、これまで共同利用による JMTR や常陽を利用した中性子照射試験で得られた最大 1.5 dpa までのタングstenの中性子照射データと、重イオン照射のデータを比較することによって、タングstenの照射による材料劣化挙動予測のための基礎的知見を得ることを目的とし、イオン加速器を用いたタングstenの自己イオン照射による微細組織発達挙動を調査した。

## 2. 研究経過

昨年度は、核融合炉のブランケット構造材料として現在最も有力視されている低放射化フェライト鋼の照射効果に着目し、中性子照射による核変換ヘリウム生成による低放射化フェライト鋼の微細組織発達挙動を調査した。今年度は、核融合炉内において、低放射化フェライト鋼よりも更に厳しい環境で使用されるタングstenに着目し、その照射効果を調査した。

## 3. 研究成果

(株) アライドマテリアル社製の粉末焼結及び熱間圧延により作製した純タングsten板材を供試材として使用した。圧延加工により材料中に導入されたひずみ除去のため、イオン照射前に 900 °C で 20 min の熱処理を施した。イオン照射実験は、(独) 日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所所有の 3 MV タンデム加速器を用いて実施した。照射には 18 MeV の W<sup>6+</sup>イオンを用い、照射温度 800 °C にて、損傷量 5.0 dpa まで照射を行った。表 1 に照射条件を示す。また、その際の損傷量及び注入イオンの深さ分布を図 1 に示す。照射試験後、照射材から収束イオンビーム加工装置 (FIB) を使って薄膜試料を切り出し、さらに電解研磨で FIB による表面損傷を除去した薄膜試験片を作製して透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細組織観察を行った。

表 1 重イオン照射条件

照射温度, °C	損傷量, dpa*	損傷速度, dpa/s
800	5.0	$3.0 \times 10^{-4}$

\*dpa: displacement per atom

図2に800℃において5.0 dpaまで照射した純タングステンのTEMによる微細組織観察結果を示す。図2(a)、(b)はウィークビーム( $g=110$ ,  $Sg > 4$ の条件)にて転位ループを観察したもので、それぞれ明視野像、暗視野像となっている。また、図2(c)、(d)はボイドを観察したもので、それぞれオーバーフォーカス像、アンダーフォーカス像となっている。これらの結果から、800℃において5dpaまで照射した場合、純タングステン中には転位ループとボイドが形成することが明らかになった。また、転位ループの数密度は $6.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 、平均直径は約3.6 nmであり、ボイドの数密度は $8.9 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 、平均直径は約1.6 nmであった。中性子照射した純タングステン中に形成したボイドやサイズの数密度と、本研究で得られた結果を比較すると、常陽において750℃で1.54 dpaまで中性子照射した純タングステン中では、ボイドが形成し、転位ループはほとんど観察されなかったという報告がある。また、その際のボイドのサイズと数密度は、それぞれ4.7 nmと $12.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ であった。本研究で得られた結果とは、転位ループの数密度と、ボイドのサイズが大きく異なっており、損傷量の違いに加え、損傷速度や照射粒子の違い等が影響しているものと考えられる。

#### 4. まとめ

純タングステンの照射効果を調査するため、重イオン照射した純タングステンの微細組織観察を行うと共に、中性子照射した場合の純タングステンの微細組織発達挙動との違いについて調査した。800℃において5.0 dpaまで重イオンを照射することによって、純タングステン中には転位ループとボイドが形成することを明らかにした。また、中性子照射及び重イオン照射後の微細組織を比較し、転位ループの数密度とボイドのサイズに明確な違いが生じることを明らかにした。今後、他の照射条件での重イオン照射を実施すると共に、照射材の微細組織観察を進め、重イオン照射によるタングステンの微細組織発達挙動をより詳細に調査する。加えて、中性子照射材との材料組織的相関についても調査を進め、機構論的考察を深める予定である。

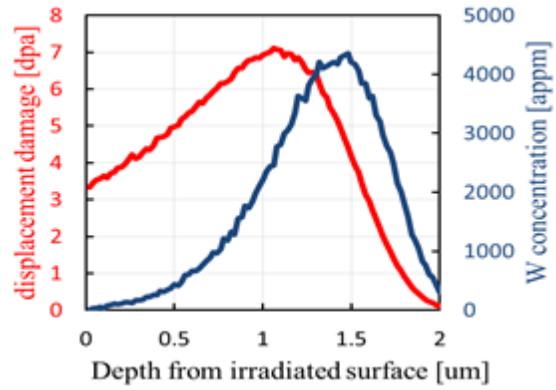


図1 18 MeV タングステニオン照射後の損傷量及び注入イオンの深さ分布

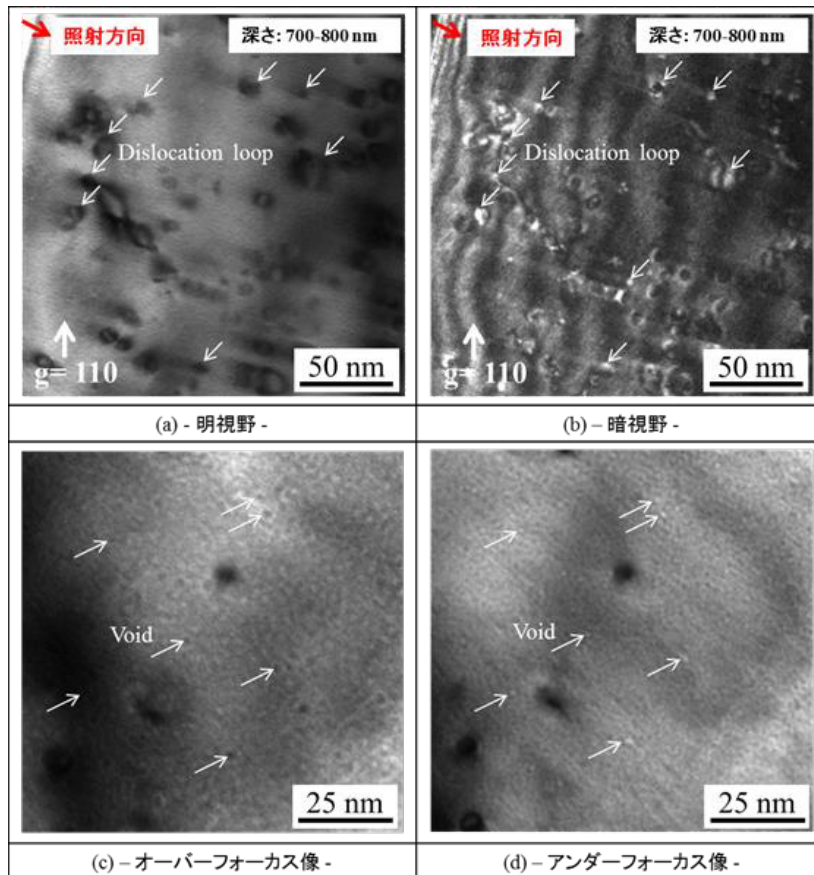


図2 800℃において5.0 dpaまで照射した純タングステンの微細組織