

フレッシュグリーン表面改質被覆管の耐食性 および耐水素吸収性

背 景

軽水炉プラント稼働率向上と燃料費低減、使用済燃料の発生量抑制によるサイクルコスト低減を目的に、燃料の高燃焼度化が段階的に実施されている。更なる高燃焼度化には、炉水に長期間曝される被覆管への水素吸収を抑制することが必要とされている。この水素吸収の抑制対策として、被覆管の組成調整や微細組織制御手法が適用されている。

当所ではチタンの表面で酸化と炭化を同時に進行させる表面改質技術フレッシュグリーン(FG)を発明した。形成されるカーボンドープ酸化チタン皮膜は緻密で密着性が高く、耐食性が大幅に改善されることを明らかにした。チタンと同じ4A族であるジルコニウムに対してもFG処理を行なうことによって、ジルカロイ2被覆管の耐食性および耐水素吸収性が向上すると期待されるが、実験による確認はなされていない。

目 的

FG処理をしたBWR用ジルカロイ2被覆管の耐食性と耐水素吸収性を模擬BWR水環境中の試験で把握する。また、FG処理技術の現行被覆管製造工程への適用性を検討する。

主な成果

(1) 形成されるFG皮膜構造の同定

X線回折およびX線光電子分光分析により、FG表面改質によりジルコニウム表面に形成される皮膜は単斜晶酸化ジルコニウムの酸素の一部を炭素で置換した結晶構造であり(図1)、チタンと同様なFG処理が可能であることを確認した。

(2) FG処理条件の最適化(耐食性および耐水素吸収性)

最終熱処理が580℃、2hの市販のジルカロイ2円筒管(外径14mm、内径13mm、長さ40mm)に対して、温度3条件(500℃、580℃、660℃)、時間2条件(1h、4h)の組み合わせでFG処理した。3種類のオートクレーブ試験^{注1}を実施した結果、500℃、1hおよび580℃、1hのFG処理皮膜はジルカロイ2の腐食量および水素吸収量を半分以下に抑制する効果を有する(図2)。未処理のジルカロイ中に水素化合物が観察されたが、500℃、1hの低温処理では水素化合物が殆ど観察されず、耐水素吸収特性が良好である(図3)。FG皮膜が緻密で密着性が高いことが耐食性を向上させ、腐食起因の水素量を低減したと推察される。

660℃のFG処理では、未処理材よりも腐食が進行し、水素吸収量も大きくなる場合がある。FE-TEM観察により高温処理では基材中の金属間化合物が粗大化し、母材耐食性が劣化したことが要因と考えられる。

(3) FG 処理の被覆管製造工程への適用性

水素吸収を最も抑制できる FG 処理(500 ℃, 1h)は BWR 用ジルカロイ 2 被覆管の最終焼鈍(580 ℃, 2h)より低温短時間であるため、機械的性質や基材の組織変化の懸念がない。FG 処理は微正圧下で運転でき、現状の真空熱処理装置をそのまま用いることで、製造工程を大幅に変更することなく導入可能との見通しを得た(図 4)。

今後の展開

炉水に近い環境で炉外長期オートクレーブ試験により耐食性および水素吸収性を確認する。さらに炉内照射試験により、照射が及ぼす影響を把握する。

注 1: BWR 用被覆管試験として一般的な一様腐食試験(400 ℃, 11MPa 水蒸気中 336h)、ノジュラー腐食試験(500 ℃, 11MPa 水蒸気中 24h)、および超臨界腐食試験(450 ℃, 24MPa, 超臨界水中 24h)を実施した。

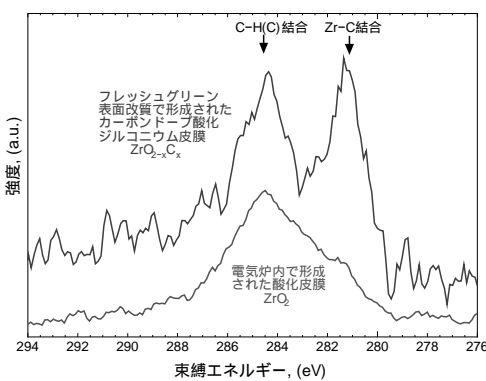


図 1 C 1s の X 線光電子分光分析結果

遊離炭素ではなく Zr-C 結合として ZrO₂ の酸素の一部を炭素で置換した構造である。

ジルカロイ 2 管材処理条件

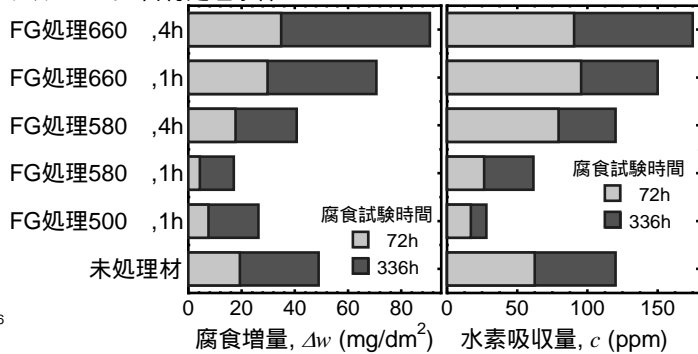
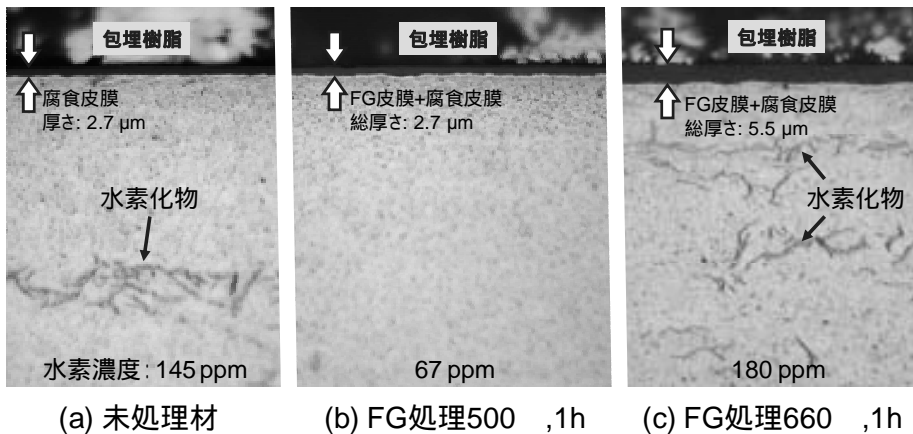


図 2 一様腐食試験による腐食増量と水素吸収量

500 ℃, 1h の FG 処理では腐食量が 1/2 に、水素吸収量が 1/5 に低減した。他の腐食試験でも同様な結果を得た。



(a) 未処理材

(b) FG 処理 500 ℃, 1h

(c) FG 処理 660 ℃, 1h

図 3 水素化物の断面金相観察結果

未処理と高温 FG 処理で水素化物が観測された。500 ℃, 1h 処理では水素吸収量が固溶限界以下で、水素化物は殆ど観測されなかった。

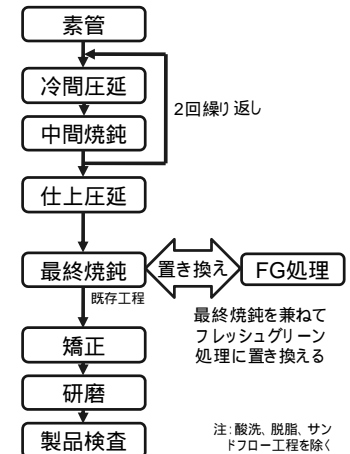


図 4 BWR 用被覆管製造工程

最終焼鈍装置をそのまま FG 処理に置き換えることが可能と考えられる。

研究報告 L08014	キーワード：被覆管，表面改質，フレッシュグリーン，ジルカロイ 2，遅れ水素割れ
担当者	古谷 正裕（原子力技術研究所 原子炉システム安全領域）
連絡先	(財)電力中央研究所 原子力技術研究所 Tel. 03-3480-2111(代) E-mail : ntrl_rr-ml@criepi.denken.or.jp