連載
講座これからの原子力システムを担う
新原子力材料

次世代原子力システムのための材料開発の現状と課題

第3回 酸化物分散強化型(ODS)フェライト鋼

北海道大学 鵜飼 重治,

日本原子力研究開発機構 大塚 智史, 皆藤 威二

高温強度と耐照射性に優れた ODS フェライト鋼を Na 冷却高速増殖炉の燃料被覆管に適用すべく、日本原子力研究開発機構が中心になって一貫した実用化技術開発が進められている。また、鉛ビスマスや超臨界圧水冷却材に対する優れた耐食性を有する Al 添加高 CrODS 鋼も京都大学を中心に開発が進められている。これらは我が国の独自技術として国際的にも注目され、その期待度は大きい。

I. 緒言

耐照射性が格段に優れたフェライト鋼をベースに、その高温強度を大幅に向上させるため、酸化物粒子を微細に分散した酸化物分散強化型(Oxide Dispersion Strengthened)フェライト鋼(ODS 鋼と略記)の開発が進められている。酸化物粒子として用いられるイットリア(Y_2O_3)はメカニカルアロイングによる粉末の合金化過程でいったん分解した後、添加したチタンと高温焼結時に反応してナノスケールの複合酸化物($Y_2Ti_2O_7$)粒子として微細析出し高温強化に寄与する。しかしミリスケールのバルク強度は結晶粒界等の弱化因子の影響を受けやすく、単純な分散強化では予測できない。ODS 鋼は他の金属材料に比べこのような弱化因子に敏感な特徴があるため、加工熱処理によるメゾスケール(結晶粒径相当のミクロンサイズ)の組織制御が被覆管製造では特に重要である。

ODS 鋼は国際的な第4世代(Generation IV)原子炉の燃料被覆管候補材であり、また次世代核融合炉のブランケット構造材料としても期待されている。我が国ではそれほど認識されていないが、ODS 鋼の開発研究は国際的には極めて活発であり、昨年開催された核融合炉材料国際会議での発表件数は、フェライト鋼が47件であったのに対し、ODS 鋼は43件とほぼ同数であり、酸化物粒

子のナノ制御モデリングからバルク強度の評価、照射効果に至る基礎的研究成果が多数報告された。ODS 鋼の実用化に関しては、日本原子力研究開発機構(原子力機構と略記)を中心に高速増殖炉用燃料被覆管の製造・製管技術、検査技術、端栓との接合技術、照射影響評価、材料強度基準の整備など、一貫した実用化技術開発がなされており、国際的にも大変注目されている。

本稿では、原子力機構が進めている Na 冷却高速増殖炉用 9~12 CrODS 鋼被覆管の開発を中心に概説するとともに、鉛ビスマスや超臨界圧水冷却材に対する耐食性に優れた Al 添加高 CrODS 鋼の開発研究や核融合炉ブランケット構造材料としての適用研究についても紹介する。

II. 9~12 CrODS 鋼被覆管の開発

1. ODS 鋼被覆管の開発経緯と要求性能

(1) 開発経緯

安全性・経済性に優れた高速増殖炉サイクルを実現するためには、高燃焼度化によるサイクルコスト低減、高出口温度化による発電効率向上が不可欠である。発電効率の向上は、コスト削減のみならず、単位発電量あたりの放射性廃棄物量を低減するため、環境負荷低減の観点でも重要である。原子力機構では、これらを達成し得る燃料被覆管材料として ODS 鋼に注目し、1980年代から開発に着手した。1999年7月から2006年3月まで実施した実用化戦略調査研究(FS: Feasibility Study), 引き続いて2011年3月まで実施した高速増殖炉サイクル実用化研究開発(FaCT: Fast Reactor Cycle System Technology Development Project)フェーズ I の一連のプロジェクトにおいて、一貫して ODS 鋼を将来のナト

Materials for New Generation Nuclear Energy Systems—Current State and Future Agenda for Material Developments(3); ODS Ferritic Steels: Shigeharu UKAI, Satoshi OHTSUKA, Takeji KAITO.

(2012年 5月29日 受理)

■前回のタイトル

第2回 低放射化フェライト鋼

リウム冷却高速増殖炉燃料被覆管の第1候補材料と位置づけて開発を進めてきた¹⁾。

一般にフェライト系材料の場合、過度にCr濃度を増量すると、500℃未満の低温側での熱時効や中性子照射効果により2相分離(Crリッチな α プライム相の析出)が生じ、延性が低下することが懸念される。そこでODS鋼被覆管のCr濃度は9~12wt%に設定したうえで、耐照射性と加工性を重視したマルテンサイト系9CrODS鋼を第1候補とし、耐食性に優れたフェライト系12CrODS鋼をバックアップと位置づけて、それらの開発を行ってきた。第1表に9CrODS鋼被覆管と12CrODS鋼被覆管の基本組成を示す。

(2) 燃料被覆管の要求性能

第1図にFaCTで開発を進めているJSFR(Japan sodium cooled fast reactor)の燃料集合体および燃料要素を模式的に示す。外径10mm程度、肉厚0.5~1.0mm程度の被覆管にMOX燃料ペレットを充填した燃料要素255本が一つの集合体に収納され、この燃料集合体562体が炉心に装荷される。JSFRの場合、冷却材出口温度は550℃、取出平均燃焼度は約150GWd/tであり、これに対応する被覆管の最高温度は700℃、はじき出し損傷量は約250dpa(displacement per atom)に達する。開発するODS鋼被覆管にはこのような高温・高燃焼度に耐える高温強度と耐照射性のみならず、核分裂生成物(FP)による内面腐食、冷却材ナトリウムによる外面腐食といった複合環境に対する耐性も要求される。

2. 組織制御および高温クリープ強度特性

(1) 9CrODS鋼被覆管

ODS鋼被覆管の製造プロセスは、粉末冶金法による素管製造と冷間圧延による製管プロセスからなる(第2図)。上行程の素管製造は、金属・合金粉末とイットリア粉末をボールミルでメカニカルアロイング処理し、熱間押出で固化成形するプロセスで、従来の溶解法とは大きく異なる。ODS鋼被覆管を製造する上での最大の難点は、難加工材であるODS鋼を冷間圧延で薄肉長尺の被覆管にまで加工する製管プロセスにある。そこで、

第1表 9Crおよび12CrODS鋼被覆管の基本組成

	化学組成(wt%)						計算値(wt%)	
	C	Ni	Cr	W	Ti	Y	Y ₂ O ₃ ^{a)}	Ex.O ^{b)}
9Cr-ODS	0.13	<0.20	9	2.0	0.20	0.28	0.35	0.07
12Cr-ODS	0.03	<0.20	12	2.0	0.26	0.18	0.23	0.07

a) Yが全てY₂O₃の形態で存在すると仮定した場合の計算値

b) 全酸素量分析値から、Y₂O₃中の酸素量を差し引いた過剰酸素量

第1図 JSFR 燃料集合体および燃料要素の模式図

マルテンサイト系9CrODS鋼では、 α/γ 変態を積極的に利用し軟化したフェライト相状態で最終被覆管形状までの冷間圧延を行った後、圧延方向に伸長した結晶粒を最終焼ならし・焼戻し熱処理で等軸化するという新しい技術を開発し²⁾、この課題を克服した。製造した9CrODS鋼被覆管の欠陥検査においても、従来の超音波探傷検査技術を改良することで対応可能である。

9CrODS鋼被覆管の組織を第3図に示す。計算状態図に基づくマルテンサイト単相になるが、実際には残留 α フェライトと名付けたフェライト相との複相組織である。残留 α フェライトとは、高温熱処理時に、ナノスケールの酸化物粒子によるピンニング効果により、 α/γ 逆変態が進行せず、 α フェライトのまま残った相

第2図 ODS鋼被覆管の製造プロセス

第3図 9CrODS 鋼被覆管の金相組織(縦断面)と酸化物ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像

第4図 ODS 鋼被覆管の炉外高温内圧クリープ破断強度

である³⁾。残留 α フェライト相中では、転位密度が高く、酸化物粒子も微細かつ高密度に分散しており、有効な強化相として機能する。第4図に示す内圧クリープ破断強度から、焼戻しマルテンサイト単相に比べ、残留 α フェライトを含む複相組織とすることにより、破断時間が1～2桁伸びることが分かる。これはマルテンサイト相中のブロック境界などで生じる局所的な変形促進に対し、硬質の残留 α フェライト相が複合材料的に変形抵抗として働くことに因る⁴⁾。通常のフェライト系耐熱鋼の場合はフェライト相は軟質相で高温強度の低下要因となることを考えると、これはODS 鋼に特有の挙動で材料学的にも興味深い。

(2) 12CrODS 鋼被覆管

α/γ 相変態のないフェライト系12CrODS 鋼では、回復軟化を利用して製管した後、加工方向に伸びた結晶粒を再結晶組織として等軸・粗大化させる。しかし、 α/γ 変態の駆動力が数百 MJ/m³であるのに対し、再結晶の駆動力は数 MJ/m³と2桁低く再結晶の再現性が十分でないため、量産規模で均質な再結晶組織を保証するためには、いまだ製造上の課題が残されている。均質な再結晶組織を有する12CrODS 鋼被覆管のクリープ破断強度は、9CrODS 鋼被覆管と同等レベルである(第4図)。

第5図 ODS フェライト 鋼被覆管の炉内高温内圧クリープ破断強度

3. 照射試験

9CrODS 鋼被覆管と12CrODS 鋼被覆管から作製した内圧クリープ試験片を用いて、「常陽」で炉内高温クリープ破断試験を行った結果を第5図に示す⁵⁾。照射量は3 dpa と必ずしも高くないが、両被覆管ともに高温照射下でクリープ強度の低下が全くないことは注目すべき成果である。また、「常陽」での約30 dpa までの材料照射試験において、835℃の高温照射後においても両被覆管ともに優れた高温強度を維持することを確認している。

9Cr および12CrODS 鋼被覆管製燃料ピンからなる試験集合体をロシアの高速実験炉 BOR-60で照射し、ODS 鋼被覆管製燃料ピンとしては世界的に経験のないピーク燃焼度112 GWd/t までの範囲で破損等の不具合なく照射試験を完了している。一方で、ピーク燃焼度が98 GWd/t の試験集合体で9CrODS 鋼被覆管1本に破損が生じた。この原因は照射温度異常と被覆管組織の不均質性によることが判明しており、これに対応すべく均質性改善のための製造技術改良の見通しを現在までに得ている。

4. 今後の課題

ODS 鋼被覆管の実用化に向けた今後の課題としては、量産技術を開発し、粉末冶金特有の不均質性を排除して安定的に均質な被覆管を製造する技術を確認することである。またこれと共に、被覆管としての品質保証体系を整備する必要がある。加えて、燃料ピン照射試験による照射性能実証、再処理時の被覆管硝酸溶解特性評価も今後に残された重要な課題である。

Ⅲ. Al 添加高 CrODS フェライト鋼の開発

1. 超臨界圧水や鉛ビスマス冷却材に対する耐食性

冷却材に超臨界圧水や鉛ビスマスを用いた次世代高速炉を想定して、これらの冷却材に対して優れた耐食性を優する Al 添加高 CrODS フェライト鋼の開発が京都大学を中心に進められた。

Cr 量の増量は耐食性の向上に有効であるが、一方、Cr リッチ α' 相の出現に伴う熱時効脆化を促進させることが知られている。第6図は9CrODS, 16CrODS, 19CrODS について(それぞれ wt%), 510℃で25 MPa, 600 時間の超臨界圧水による腐食試験を行った結果である⁶⁾。溶存酸素量は 8 ppm であり、比較のために SUS 430 の結果も示されている。腐食は酸化反応であり、これによる重量増加を軽減するためには Cr 濃度を 19Cr 程度まで上げる必要があるが、16Cr にして Al を 3.5 wt% 添加すると 19Cr と同等にまで耐食性を改善できる。これは試料表面に薄いアルミナ (Al_2O_3) 酸化被膜が形成されることによる。アルミナ酸化被膜が形成されると、Cr 濃度が 14Cr~19Cr の範囲で耐食性に差異がないことが分かっている。この Cr 濃度範囲で熱時効脆化をどの程度抑制できるかの見極めが今後の重要な課題である。

融点が125℃と低い共晶組成の鉛ビスマス合金は、次世代高速炉の冷却材としてだけでなく、加速器駆動核変換システム(ADS)の液体重金属ターゲットとしての採用も検討されているが、鉛ビスマス合金中にはニッケル、鉄、クロムが溶けやすいという課題がある。しかし、4 Al 添加の 14CrODS 鋼は650℃で酸素濃度が 10^{-6} mass% O_2 の鉛ビスマス合金中に1万時間浸漬してもほとんど腐食しないことが確認されている。これは表面に形成されるアルミナ酸化被膜によるものである。従来から表面を酸化被膜でコーティングする技術開発が行われてきた

第6図 超臨界圧条件(510℃, 25 MPa, 600 h)における高 CrODS 鋼の酸化による単位表面積当たりの重量増加と Al 濃度の関係

が、Al を合金化することでアルミナ酸化被膜の自己生成・修復機能を発現できるというメリットが示された。

なお、フランス原子力庁(CEA)では、再処理時の硝酸溶解特性や耐食性を重視して、Cr 濃度を14~18 wt %まで増加したフェライト系 ODS 鋼被覆管の開発を行っている。しかし、現状の開発レベルは素材開発段階にあり、今後の進展が期待される。

2. 高温強度特性の改善

耐食性の向上に有効な Al の添加は、逆に高温強度を低下させることが知られている。II 章で述べた 9CrODS 鋼や 12CrODS 鋼では、微細な $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 複合酸化粒子を高密度に分散させているが、Al 添加鋼では粗大な YAlO_3 複合酸化物となり数密度が低下するため、分散間隔の広がりによる分散強化の低下が顕著となる。そこで、4 Al 添加 15CrODS 鋼に微量の Zr, あるいは Hf を添加することにより Al 無添加と同等のクリープ強度を達成することに成功している⁷⁾。これは粗大な YAlO_3 複合酸化物にかわって微細な Y-Zr 複合酸化物, あるいは Y-Hf 複合酸化物が生成したことによることが高分解能電顕による解析から明らかになっている。

Ⅳ. 核融合炉ブランケット構造材料としての適用

1. 開発状況

核融合炉ブランケット構造材料には、放射能レベルを低減するため、モリブデン(Mo)やニオブ(Nb)をそれぞれ低放射化元素であるタンゲステン(W)やタンタル(Ta)で置き換えた低放射化フェライト鋼が開発されている。しかしその使用温度は550℃以下に制限されており、適用温度域を高温側へ拡大して熱効率の向上を図るため、各国において低放射化 ODS フェライト鋼の開発も積極的に進められている。

代表的な低放射化 ODS フェライト鋼とその主要成分を第2表に示す。前述の高速増殖炉の燃料被覆管として開発されている 9CrODS 鋼は、低放射化フェライト鋼でもある。J1 鋼と欧州の ODS-Eurofer 97は、それぞれ低放射化フェライト鋼である F82H と Eurofer 97をベ-

第2表 各国で開発されている代表的な核融合炉用低放射化 ODS 鋼(wt %)

9CrODS 鋼	Fe-9Cr-0.13C-2W-0.2Ti-0.35Y ₂ O ₃	日本
J1 鋼	Fe-8Cr-0.16C-2W-0.2Ti-0.18V-0.10Ta-0.37Y ₂ O ₃	日本
ODS-Eurofer 97	Fe-9Cr-0.08C-1W-0.3Mn-0.2V-0.1Ta-0.5Y ₂ O ₃	欧州
12 YWT	Fe-12Cr-0.05C-2.5W-0.6Mn-0.4Ti-0.25Y ₂ O ₃	米国

第7図 代表的な低放射化 ODS 鋼の引張強さ

スにイットリウム(Y_2O_3)を添加して酸化物分散強化を図ったものである。8～9 mass% Cr を含有する9CrODS 鋼、J1 鋼、ODS-Eurofer 97は焼戻しマルテンサイト組織であり、 α/γ 逆変態を利用して等軸組織にすることができる。一方、12 mass%Cr を含む12 YWT は、フェライト単相組織であるため再結晶処理による組織制御が図られるが、十分ではなく加工方向に伸長した結晶粒形態を有している。これら低放射化 ODS 鋼はブランケットを構成するパネルや冷却用パイプに加工する必要がある。

2. 基本特性

第2表に示した各鋼種の引張強さを第7図に示す。比較として、F82Hの引張強さも示されている。Ti を含まない ODS-Eurofer 97では低放射化フェライト鋼(F82H)からの強度増加が小さい。9CrODS 鋼と J1 鋼は同等の強度レベルにあり、これら焼戻しマルテンサイト組織では強度異方性は小さく、十分な延性も確保されている。一方、フェライト単相である12 YWT の引張強さは優れているが、これは引張軸が加工方向に平行な場合であり、それと直角方向では強度・延性が低下するという課題がある。ODS フェライト鋼を大型のブランケット構造材料として用いる場合には、薄肉被覆管では要求されない衝撃特性や破壊靱性といった特性も重要となる。

V. まとめ

福島第一原子力発電所の甚大な事故の影響で、我が国の今後の高速増殖炉の開発計画は不透明な状況にあるが、国際的には ODS 鋼への期待度はますます高まって

いる。2012年秋には欧州で ODS 鋼の核分裂炉/核融合炉への適用に絞ったワークショップも予定されている。原子力機構の ODS 鋼被覆管開発は量産技術開発へステップアップする段階にあり、Al 添加高 CrODS 鋼を含めて我が国の独自技術として、今後の進展が大いに期待される。

—参考資料—

- 1) 日本原子力研究開発機構, 日本原子力発電, JAEA-Evaluation-2011-003, (2011年6月).
- 2) 奥田隆成, 安部勝洋, 鶴飼重治, 水田俊二, 萩茂樹, 廣畑憲明, 日本国第3171185号, 「酸化物分散強化型鋼の製造方法」.
- 3) M. Yamamoto, S. Ukai, *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **417**, 237-240(2011).
- 4) S. Ukai, S. Ohtsuka, *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A*, **510-511**, 115-120(2009).
- 5) T. Kaito, S. Ohtsuka, *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **386-388**, 294-298(2009).
- 6) A. Kimura, H.S. Cho, *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**, 323-328(2007).
- 7) T. Furukawa, S. Ohtsuka, *et al.*, *Proc. ICAPP*, Tokyo, Japan, May 10-14, 2009, Paper 9221.

著者紹介

鶴飼重治(うかい・しげはる)
北海道大学
(専門分野/関心分野)原子力材料,
高温材料, 材料強度学

大塚智史(おおつか・さとし)
日本原子力研究開発機構
(専門分野/関心分野)原子力材料,
高速炉炉心材料開発

皆藤威二(かいとう・たけじ)
日本原子力研究開発機構
(専門分野/関心分野)原子力材料,
高速炉炉心材料開発