解説

核燃料の耐食性と表面処理

緒方 恵造*

Corrosion Resistance and Surface Treatment of Nuclear Fuel Elements

Keizo OGATA*

Key Words: Nuclear Fuel, Corrosion, Zirconium Alloy, Surface Treatment

原子炉で使用されるジルコニウム合金は高温冷却水により腐食される。腐食挙動には水質や放射線が大きく影響し、材料面では合金成分の寄与が大きく表面処理の効果は比較的小さい。現状では腐食量は問題ではないが、一層の性能向上を目指して熱処理や合金成分調整等による耐食性改善研究が進められている。

1. まえがき

日本における原子力発電は総電力需要の約30%を占めるに至っており、重要なエネルギー源の一つとなっている。原子炉は中性子と核分裂性核種の核反応を利用するもので、中性子のエネルギーあるいは冷却材の違い等によって種々の炉型がある。世界的に商業用発電の主流となっているのは軽水炉と呼ばれ、核燃料から除熱する冷却材として軽水（重水 $^2\text{H}_2\text{O}$ と区別して通常の水を軽水と呼ぶ）を用いるものである。

軽水炉における核燃料は放射線照射下で300℃近傍の高温水中で使用され、3～4年（場合によってはそれ以上）の寿命中に破損の無いよう高い信頼性が要求される。国産燃料の高度の信頼性は、商用発電炉で使用された燃料の詳細な試験・検査（照射後試験）によって実証されており^{1),2)}、腐食の点でも問題の無いことが確認されている。

一方、原子力発電の経済性向上および資源の有効利用という点から、核燃料の使用期間を長期化して、取り出すエネルギー量を増加させる高燃焼度化（燃焼度：単位燃料重量あたりの積算熱出力）が進められつつあり³⁾、高温水による燃料棒外面の腐食が重要な検討項目の一つとして指摘されている^{3),4)}。現在の燃料使用条件下では、外面腐食は燃料の寿命制限因子とはなっていないが^{1),2)}、使用期間の長期化により腐食量の増加が予測され、その低減に向けての研究開発が進められている。

本報では軽水炉における燃料棒の外面腐食に関する現状と耐食性改善の動向について概説した。

2. 核燃料の概要

軽水炉には沸騰水型（BWR）と加圧水型（PWR）の2つの型がある。BWRでは約70kg/cm²に加圧された冷却水が炉心部で体沸騰し、発生した蒸気が直接タービンに送られる。PWRでは冷却水は体沸騰を抑制するために約157kg/cm²に加圧されており、二次冷却系の蒸気発生器で熱伝達する。冷却材の水質⁵⁾は、PWRではpH調整用のLiOHや核反応度制御用の H_3BO_3 が添加され、さらに溶存酸素低減のための水素添加が実施されている。BWRでは沸騰により添加物が濃縮されるため薬液、水素の注入は行わず、中性の水が用いられている。冷却材水質の例⁵⁾を表1および表2に示す。

軽水炉で使用される燃料は、 UO_2 粉末を成型焼結したペレットを直径約10mm、肉厚0.6～0.9mm（燃料設計によって異なる）の燃料被覆管に装てんしたもの（燃料棒）で、これを多数本束ねた燃料集合体として原子炉の炉心に装荷する。燃料集合体の構造の一例を図1に示す。

燃料集合体の構造部材は、強度・延性等の機械的性質および耐食性に優れたものである他、核分裂により発生した中性子を次の核分裂に有効に利用できるよう中性子吸収の小さなものでなければならない。中性子吸収の程度は各元素に固有のもので、材料はおのずと限られてくる。この観点から軽水炉ではジルコニウム（Zr）に微量の他元素を添加した合金ジルカロイが使われている。

ジルカロイはZrの耐食性を向上させることを主目的に開発されたもので⁶⁾、微量のSn、Fe、Cr、Niを加えたジルカロイ-2と、水素吸収を低減するためにこれからNiを除きFeを増したジルカロイ-4とがある。これらの化学成分を表3に示す。耐食性の点では両者同等とされているが、BWRでは燃料被覆管にジルカロイ-2、スパーサ（燃料棒間の間隔保持のための支持格子）

* 日本核燃料開発㈱（〒311-13 茨城県茨城郡大洗町成田町2163）

Nippon Nuclear Fuel Development Co., Ltd. (2163, Oaraimachi Narita-cho, Higashi-Ibaraki-gun, Ibaraki 311-13)

表 1 BWR冷却水水質の概略⁵⁾

項 目	水質基準	純 化 系 型 式		
		A	B	C
給 水	電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$, 25℃)	<0.1	0.06	0.06
	pH(25℃)	6.5~7.5	—	7.0
	溶存酸素(ppb)	20~200	36	39
	Fe(ppb)			14
	可 溶	0.05	0.01	0.01
炉 水	不 溶	0.80	0.86	0.41
	電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$, 25℃)	<1.0	0.13	0.28
	pH(25℃)	5.6~8.6	7.3	8.1
	溶存酸素(ppb)		280	230
	Fe(ppb)			160
	可 溶	0.02	0.01	
	不 溶	3.5	6.8	0.19

表 2 PWR冷却水水質の概略⁵⁾

項 目	標準値	限度値	測定値
ほ う 素(ppm)	0~4000	—	
リチウム(ppm)	0.2~2.2	2.2	
水 素(cc-STP/kg)	25~35	15~50	~30
pH(25℃)	4.2~10.5	—	6~7.5
電気伝導度($\mu\text{S}/\text{cm}$, 25℃)	1~40	—	
酸 素(ppm)	<0.005	<0.1	<0.005
塩 素(ppm)	<0.05	<0.15	<0.05
ふ っ 素(ppm)	<0.05	<0.15	<0.05
鉄 (ppm)	<0.05		<0.01
け い 素(ppm)	<0.5		~0.3

図 1 BWR燃料集合体の構造例

表 3 ジルカロイの合金組成

合金成分	Wt%	
	ジルカロイ-2	ジルカロイ-4
Sn	1.20~1.70	1.20~1.70
Fe	0.07~0.20	0.18~0.24
Cr	0.05~0.15	0.07~0.13
Ni	0.03~0.08	—
Fe+Cr+Ni	0.18~0.38	0.28~0.37

等にジルカロイ-4 が使用され、PWRではジルカロイ-4 が使用されている。

3. 燃料棒の外面腐食

3. 1 ジルカロイの腐食挙動

燃料棒の外面腐食は、冷却水と接する被覆管すなわちジルカロイの高温水による次の酸化反応である。

腐食に伴って被覆管表面には酸化皮膜が形成されるとともに発生した水素の一部は金属中に侵入する。ジルカロイ中で固溶限 (300℃で約70ppm) を超えた水素は $\text{ZrH}_{1.5}$ ⁷⁾ として析出し、その量が増加すると被覆管のぜい化が問題となる。このため、材料の腐食による減肉

図2 ジルカロイ-2および-4の260~400℃における腐食挙動⁹⁾

とともに付随する水素吸収も考慮しておく必要があるが、これまでのところ、これに起因する不具合は生じていない^{1), 2)}。

炉外試験(原子炉内の放射線照射環境下における炉内(照射)試験に対して実験室等での非照射下の試験を炉外試験として区別する)におけるジルカロイの腐食については、高温水または水蒸気中腐食試験によって調べられており^{8), 9)}、図2に示すように遷移点を境に腐食速度が変化する。遷移前では保護性の酸化皮膜が形成され、腐食量は時間の1/3乗に比例して増加する(3乗則)が、遷移後は時間に比例する(直線則)。遷移前では保護性の酸化膜を通した酸素イオンの内方拡散が腐食を律速していると考えられており、酸化膜の保護性喪失により遷移後腐食に移行する。260~400℃におけるジルカロイ-2と4に共通の腐食速度式として、腐食量を酸化による重量増加 $\Delta W(\text{mg}/\text{dm}^2)$ で示した次式がある⁹⁾。

$$\text{遷移前 } \Delta W^3 = 6.36 \times 10^{11} \exp(-13636/T) t$$

$$\text{遷移後 } \Delta W = 1.12 \times 10^8 \exp(-12529/T)(t - t_t) + \Delta W_t$$

$$\Delta W_t = 75.3 \exp(-553.6/T)$$

ここで、 t : 時間 (day), T : 温度 (K)であり、添字 t は遷移点を示す。なお、後述するノジュラー腐食については、炉外試験条件下ではこのような温度では発生せず、約500℃、100kg/cm²程度の高圧高温水蒸気中で24時間程度の短時間腐食試験で発生する¹⁰⁾。

原子炉内で使用された被覆管の腐食には2種類の形態がある⁹⁾。一つはPWRで主に観察される様な厚さに成長した均一腐食で、上述の400℃程度以下の炉外腐食試験と同様の腐食形態である。もう一つはノジュラー腐

図3 ノジュラー腐食の外観例

食と呼ばれ、BWRで使用されたジルカロイ-2と4いずれにも観察される。ノジュラー腐食は比較的薄い均一酸化膜で覆われた表面に灰白色の斑点状腐食として観察され、その断面はレンズ状をしている。ノジュラー腐食の例を図3に示す。ノジュラー腐食の発生原因は十分に解明されるには至っていないが、ジルカロイ中に析出物として、あるいは微量に固溶して存在する合金成分の分布状態が大きく影響しているものと考えられる^{11), 12)}。この他にも被覆管の製造履歴あるいは後述の水質等が影響因子として指摘されている。

PWRとBWRの腐食形態の違いは水質の影響と考えられる。PWRでは水素添加により冷却水中の酸素を抑えているが、BWRでは水の放射線分解により生成する酸素のため溶存酸素濃度は約200ppbと見積られている。PWRでも溶存酸素濃度が高い状態で運転された場合にはノジュラー腐食が発生した例¹³⁾があり、冷却水中の溶存酸素がノジュラー腐食発生に寄与しているものと考えられる。

図4 BWR中で生じたノジュラー腐食厚さと燃焼度の関係

図5 PWR中で生じた均一腐食厚さと燃焼度の関係

燃料棒の外面腐食厚さは一般に、使用期間と熱出力の積に相当する尺度である燃焼度との関係で整理されている。BWRにおけるノジュラー腐食の最大厚さと燃焼度の関係を図4^{1),14)}に、PWRにおける均一腐食のそれを図5^{2),15)}にそれぞれ示す。いずれにも大きなばらつきが見られ、上限に近い場合には高燃焼度化した場合に問題となるが、下限に近い場合には余裕がある。このようなばらつきの原因は十分には解明されておらず、冷却材水質および材料特性の両面から種々検討されている¹²⁾。また、PWRとBWRとで腐食厚さの増加傾向に違いが見られ、PWRでは直線的に増加しているのに対しBWRでは徐々に飽和する傾向がある。これは後述の照射加速効果および熱流束の影響の違いによるものと考えられる。

PWRとBWRについて炉内腐食速度と温度との関係を炉外試験のそれと比較して模式的に示した例¹⁵⁾を図6に示す。炉内照射下では腐食速度は炉外試験と比べて大きく、いわゆる照射加速効果⁶⁾が生じる。照射加速効果の原因には水の放射線分解と、中性子による材料および酸化膜の損傷が考えられており、水素添加によって酸素を抑えているPWRの方がBWRより小さい傾向にある。また、BWR中での腐食はあまり温度依存性がないが、これは温度より放射線分解の影響を強く受けるためと考えられる。この他、燃料棒では内部の燃料ペレットの発熱を外側で冷却除熱しており、被覆管は熱流束下で使用される。腐食が進行すると、酸化膜の低い熱伝導度のために酸化膜と金属の界面温度が上昇し、腐食速度が増加する可能性がある。この効果は図6に模式的に示されているが、均一腐食形態で、かつ腐食速度の温度依存性が強いPWRでより大きいと考えられる。

燃料棒の腐食厚さの軸方向分布の例¹⁵⁾を図7に示す。

図6 PWRおよびBWR中でのジルカロイ被覆管の腐食挙動¹⁵⁾

図7 PWRおよびBWR燃料棒の酸化膜厚さ軸方向分布の例¹⁵⁾

PWRの場合は下端（冷却材入口）から上方に温度が上昇するため、腐食厚さの分布は温度分布と対応している。スペーサ部では除熱が良くなるために腐食の低下が見られる。BWRでは冷却水は沸騰するため軸方向温度分布は小さく、照射加速効果により腐食厚さの分布は出力すなわち中性子束やγ線束の分布の影響を受けている。スペーサ部では腐食の増加が見られるが、これはスペーサのパネ材として使用されているインコネルとの接触による電気化学的效果と考えられる¹⁷⁾。

3. 2 被覆管の表面処理

ジルカロイ被覆管は、真空溶解したインゴットを鍛造、溶体化処理、熱間押出しにより素管に形成し、その後冷間圧延と焼鈍を繰り返して最終寸法に加工される。ジルカロイの腐食においては、表面傷あるいは粗い表面で局部的に腐食が増加したりノジュラー腐食が選択的に発生する傾向がある⁸⁾。このため、最終焼鈍後の被覆管外面は機械研磨により平滑に仕上げられ、さらにフッ化水素酸と硝酸の混合水溶液中で化学研磨、あるいは電化研磨で仕上げる場合もある。また、これらに加えて約400℃の水蒸気中で厚さ1μm以下の薄い酸化膜を形成する（オートクレープ処理）場合もある。この処理は、表面が正常な場合には光沢のある黒色酸化膜となるが、異物の付着や局所的な金属成分の異常がある場合には光沢のある黒色を呈さないことから、被覆管表面の検査手段としても用いられたが、最近では実施しない例が多い¹⁸⁾。また、酸化膜形成手段として陽極酸化も検討された例がある^{19),20)}。

これらの表面処理と耐食性との関連については炉外腐食試験および原子炉内での照射試験によって調べられている。高温高圧水蒸気中での炉外腐食試験の結果では、化学研磨はあまり腐食に影響しないが、機械研磨により生じる表面加工層がノジュラー腐食を抑制する効果が見られている^{21),22)}。表面処理の異なるジルカロイ-2を実験用原子炉で照射試験した結果¹⁹⁾を図8に示すが、表面処理の違いによる腐食量の差は小さい。また、機械研

図8 240°C水中照射下のジルカロイの腐食に及ぼす表面処理の影響¹⁹⁾

磨, 電解研磨, オートクレープ処理でそれぞれ仕上げた被覆管の原子炉内での腐食を比較した結果でも, 各表面処理の間で腐食量に系統だった差は見られず¹²⁾, これらの表面処理方法が耐食性に及ぼす影響は小さいものと考えられている。

ジルカロイ被覆管の外表面を他の材料で被覆する方法については, 前述の中性子吸収の点, Zrが脆い金属間化合物を生成し易い点, あるいは密着性等の点からほとんど行われていない。但し, 被覆管内面については, 腐食性核分裂生成物と応力との重畳作用による応力腐食割れ対策として, 純Zrを内張りしたZrライナおよび銅めっき (Cu-Zr金属間化合物形成を防ぐため中間に酸化膜層を設けている) した銅バリアが種々の試験に供されており²³⁾, Zrライナ被覆管は現在実用化されている。

3.3 被覆管の耐食性改善

被覆管材料は前述のとおり中性子吸収および強度・延性の点から今後もZr基合金が主流と考えられ, 熱処理, 合金組成の改良およびこれらの組み合わせによる耐食性改善研究が進められている。

Zrは862°Cを境にして低温で安定な α (稠密六方格子) から β (体心立方格子) へ変態する。ジルカロイの合金成分のうちSnは α -Zrにはほぼ固溶するが, Fe, Cr, Niは β -Zrには固溶するが α -Zrでは固溶限が非常に低いために大半が粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の金属間化合物として析出する。ジルカロイの耐食性は図9¹¹⁾に示すように熱処理条件によって変化し, 特に β 相温度から急冷 (β 焼入れ) すると耐食性が向上することが良く知られている。その効果は図10¹²⁾に示すように急冷時の冷却速度に依存する。 β 焼入れ時には, β 相温度で固溶した合金成分が冷却時に析出するが, 冷却速度が速い場合には析出物が微細に分散するとともに一部はマトリックス中に過飽和に固溶する。腐食機構への合金元素の寄与としては, 酸化膜中での析出物を通した電子輸送^{24), 25)} あるいは合金元素とZr

図9 ジルカロイ-2および-4の熱処理温度と腐食重量増加の関係¹¹⁾

図10 β 相で加熱後の冷却速度と水蒸気中腐食重量増加の関係¹²⁾

との原子価の違いによる ZrO_2 の定組成比からのずれ^{11), 12)}などが挙げられており, これら合金成分の析出状態や微量の固溶成分が大きく影響しているものと考えられる。

一方, 被覆管の製造効率という点では, 製造工程の上流側で β 焼入れを行うのが有利であるが, その後の加工・熱処理工程でその効果が損なわれないようにする必要がある。このため, β 焼入れを施す時期とその後の熱処理条件の最適化について種々検討されている。現在, 製造工程の中間製品である素管の外表面のみに焼入れする方法が実用化されており, レーザを利用した外表面焼入れ方法も提案されている。

合金成分の改良という点では, ジルカロイの組成をより最適な値にしようとするものや, Zr-Nb合金などが考えられている。ジルカロイの組成は種々の試験結果に基づいて安定した耐食性が得られる範囲として決定され⁶⁾, その後豊富な使用実績が得られているが, 各合金元素個々の効果の程度を勘案して組成を最適化しようとする試みが行われている²⁷⁾。Zr-Nb 2元合金は燃料被覆管 (Zr-1%Nb) としてソ連で, 重水炉の圧力管 (Zr-2.5%Nb) としてカナダでそれぞれ使用されているが, 焼入れと時

効処理が必要であり、溶接部で耐食性が低下し易い。これらの改善のためにZr-Nb合金にSn, Fe, Cr, Ni, Mo等を微量添加した合金が種々提案されている^{28), 29)}。核燃料材料は原子炉内の苛酷な条件下で高度の信頼性が要求されるため、その評価には照射による影響も含めて十分なデータの蓄積が必要である。これら合金についても多くの試験結果が報告されているが、今のところ実用化するには至っていない。

4. あとがき

軽水炉は今後も原子力発電の主流と考えられ、より一層の技術の高度化が進められている。核燃料材料の挙動には、水の放射線分解、材料の照射損傷といった原子炉内固有の現象が影響しており、その評価には炉外試験による基礎的な研究に加えて長期間にわたる照射試験が不可欠となっている。今後高燃焼度化を進める上で重要なテーマの一つである燃料棒外面腐食に関しても、その現象解明と耐食性改善に向けて、照射下での腐食環境および材料特性の両面から広範囲な研究開発が続けられている。これらの成果が原子力発電の信頼性と経済性の向上につながってゆくものと期待される。

(1988-8-12 受理)

文 献

- 1) 三島良績, 大久保忠恒, 青木利昌, 二見常夫, 北村信行, 藤林 徹, 小泉成実, 野俣輝満, 津久井一茂, 永井将之, 松島安義, 大内淳弘; 日本原子力学会誌, **29**, 90 (1987)
- 2) Y. Iriya, T. Takada, H. Kudo, Y. Kondo, A. Nagano, H. Takahashi, T. Kodama, J. Yamaki, Y. Mishima, T. Okubo, M. Oishi and T. Aoki; Proc. International Topical Mtg. on LWR Fuel Performance, Williamsburg, p.102 (American Nuclear Society, 1988)
- 3) 福田秀敏, 青木利昌; 原子力工業, **34** (6), 7 (1988)
- 4) D. Franklin, U. Wolff and D. O'Boyle; Proc. International Topical Mtg. on LWR Fuel Performance, Williamsburg, p.3 (American Nuclear Society, 1988)
- 5) Y. Mishima; Proc. IAEA Specialists' Mtg. on Influence of Water Chemistry on Fuel Element Cladding Behavior in Water Cooled Power Reactors, Reningrad, USSR (International Atomic Energy Agency, 1983)
- 6) S. Kass; Corrosion of Zirconium Alloys, ASTM STP 368, p.3 (American Society for Testing and Materials, 1964)
- 7) J. J. Kearns; *J. Nucl. Mater.*, **20**, 292 (1967)
- 8) B. Cox; Advances in Corrosion Science and Technology (Plenum Press, 1976)
- 9) E. Hillner; Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 633, p.211 (American Society for Testing and Materials, 1977)
- 10) A. W. Urquhart and D. A. Vermilyea; *J. Nucl. Mater.*, **62**, 111 (1976)
- 11) B. Cheng and R. B. Adamson; Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 939, p.387 (American Society for Testing and Materials, 1987)
- 12) F. Garzarolli, H. Stehle, E. Steinberg and H. Weidinger; Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 939, p.417 (American Society for Testing and Materials, 1987)
- 13) H. Stehle, W. Kaden and R. Manzel; *Nucl. Eng. Des.*, **33**, 155 (1975)
- 14) F. Garzarolli and H. Stehle; Proc. IAEA International Symposium on Improvements in Water Reactor Fuel Technology, IAEA-SM-288/24 (International Atomic Energy Agency, 1986)
- 15) F. Garzarolli, R. Manzel and F. Wunderlich; Proc. IAEA Specialists' Mtg. on High Burnup in Power Reactor Fuel, Mol (International Atomic Energy Agency, 1981)
- 16) B. Cox; *J. Nucl. Mater.*, **28**, 1 (1968)
- 17) R. Sumerling, A. Garlick, A. Stuttard, J. M. Hartog, F. W. Trowse and P. Sims; Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 687, p.107 (American Society for Testing and Materials, 1979)
- 18) K. S. Venkateswarlu and G. Venkateswaran; Proc. Technical Committee Mtg. on External Cladding Corrosion in Water Reactors, Cadarashe (International Atomic Energy Agency, 1985)
- 19) L. Lunde and K. Videm; Zirconium in the Nuclear Applications, ASTM STP 551, p.514 (American Society for Testing and Materials, 1974)
- 20) A. Conte, A. Borello and A. Cabrini; *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 293 (1976)
- 21) K. Ogata, T. Motomiya and Y. Wakashima; Nuclear Fuel Performance, p.381 (British Nuclear Energy Society, 1985)
- 22) R. Kuwae, K. Sato, J. Kawashima and E. Higashinakagawa; *J. Nucl. Mater.*, **23**, 661 (1986)
- 23) K. Inoue, K. Suzuki, H. Maki, T. Yasuda, N. Oi, Y. Hayashi, Y. Wakashima, K. Ogata, S. Junkrans, G. Vesterlund, G. Lysell and G. Rönnerberg; Proc. ANS Topical Mtg. on Light Water Reactor Fuel Performance, Orland, p.1-17 (American Nuclear Society, 1985)
- 24) A. W. Urquhart, D. A. Vermilyea and W. A. Rocco; *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 199 (1978)
- 25) R. Kuwae, K. Sato, E. Higashinakagawa, J. Kawashima and S. Nakamura; *J. Nucl. Mater.*, **119**, 229 (1983)
- 26) 稲垣正寿, 赤堀公彦, 神保龍太郎, 牧 英夫; 日本原子力学会誌, **27**, 743 (1985)
- 27) H. G. Wiedinger, F. Garzarolli, C. M. Eucken and E. F. Baroch; Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 939, p.364 (American Society for Testing and Materials, 1987)
- 28) C. Tyzack, P. Hurst, G. F. Slattery, F. W. Trowse, A. Garlick, R. Sumerling, A. Stuttard, K. Videm, L. Lunde, M. Warren, E. Tolksdorf, P. Tarkpea and J. Forsten; *J. Nucl. Mater.*, **66**, 163 (1977)
- 29) L. Castaldelli, C. Fizzotti and L. Lunde; Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 754, p.105 (American Society for Testing and Materials, 1982)