高速炉用金属燃料における被覆管内面侵食構造の解明

稲垣 健太^{1,*}, 中村 勤也¹, 尾形 孝成¹, 上羽 智之²

Investigation on Fuel-Cladding Chemical Interaction in Metal Fuel for FBR

Kenta INAGAKI^{1,*}, Kinya NAKAMURA¹, Takanari OGATA¹ and Tomoyuki UWABA²

¹Nuclear Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-11-1 Iwadokita, Komae-shi, Tokyo 201-851, Japan

²Japan Atomic Energy Agency, 4002, Narita-cho, Oarai-machi, Higashi-ibaraki-gun, Ibaraki 311-1393, Japan

(Received May 17, 2012; accepted in revised form January 8, 2013; published online April 10, 2013)

During steady-state irradiation of metallic fuel in fast reactors, rare-earth fission products can react with stainless steel cladding at the fuel-cladding interface. The authors conducted isothermal annealing tests with some diffusion couples to investigate the structure of the wastage layer formed at the interface. Candidate cladding alloys, ferritic-martensitic steel (PNC-FMS) and oxide-dispersion-strengthened (ODS) steel were assembled with rare-earth alloys, RE5 : La-Ce-Pr-Nd-Sm, which simulate the fission yield of rare-earth fission products. The diffusion couples were isothermally annealed in the temperature range of 500–650°C for up to 170 h. In both RE5/ODS-steel and RE5/PNC-FMS couples, the wastage layer of the two-phase region of the (Fe, Cr)₁₇RE₂ matrix phase with the precipitation of the (Fe, RE, Cr) phase was formed. The structure was similar to that formed in RE5/Fe-12Cr and RE5/HT9 couples, which implies that the reaction between REs and steel is not significantly influenced by the minor alloying elements within the candidate cladding materials. It was also clarified that the increase in the wastage layer thickness was diffusion-controlled. The temperature dependence of the reaction rate constants were formulated, which can be the basis for the quantification of the wastage layer growth.

KEYWORDS: FBR, metal fuel, FCCI, cladding, lanthanide elements

I. 諸 言

U-Pu-Zr 合金を用いる金属燃料は高速増殖炉燃料の実用化候補の1つであり、金属燃料ピンの被覆管にはステンレス系鋼材が用いられる。照射時において燃料内の核分裂生成物(FP : Fission product)は、径方向の温度勾配などが駆動力となり燃料外周部で凝集する。このとき燃料と被覆管の接触界面において、被覆管構成元素と燃料内元素との間で相互拡散(燃料-被覆管化学的相互作用 : FCCI)が起これ、被覆管の内面に脆い侵食層が形成される(Fig. 1)^{1,2)}。侵食層の成長が進むと被覆管が減肉して機械的強度が低下するため、定格運転時のFCCI反応による被覆管内面侵食量を適切に評価することは重要である。

FCCI反応による侵食量については、海外の照射データ^{3~5)}に基づいて安全側に評価することは可能である。しかし、実用炉においては被覆管内面最高温度600°C以上かつ最高燃焼度15 at.%以上など、これまでの海外照射実績

を超える条件での使用が想定される。これまでに被覆管内面の侵食層の構造や侵食量の温度依存性などを詳細に調べた例がないため、実用炉の使用条件までの外挿評価は困難である。これらの実用条件下におけるFCCI反応に関するデータを取得するために、電力中央研究所と日本原子力研究開発機構の共同による金属燃料ピンの照射試験⁶⁾が計画されている。他方、被覆管と反応する元素の種類は多く、

Fig. 1 Mechanism of FCCI

¹ 財電力中央研究所

² 財日本原子力研究開発機構

* Corresponding author, E-mail: inagaki@criepi.denken.or.jp

被覆管内面に形成される侵食層は非常に複雑である。将来行われる照射後試験を効率的に行うためには、あらかじめ炉外試験を行って侵食層の構造を解明するとともに、照射時間、被覆管温度、被覆管組成などが侵食量に及ぼす影響を明らかにすることが重要である。

被覆管の内面と反応する元素は、金属燃料の成分元素(U, Pu, Zr)のほかに、希土類 FP(La, Ce, Pr, Nd, Sm など)、白金族 FP(Ru, Rh, Pd など)に代表される。これまでに U-Pu-Zr 合金と Fe 系合金の相互拡散試験により、燃料成分と Fe 系合金の反応によって形成される層の構造や液相形成条件^{7,8)}が明らかとなった。他方、希土類元素の被覆管への侵食速度は燃料の成分元素や白金族元素と比べて大きい^{9,10)}ことから、希土類元素と被覆管の反応の詳細を明らかにする必要がある。Tortorici ら¹¹⁾は Ce と Fe または Fe-Cr 合金の拡散対を用いた相互拡散試験を実施し、425°Cにおける反応の詳細を明らかにした。筆者らは、希土類 FP を模擬した合金(La-Ce-Pr-Nd-Sm)または Ce と Fe-12 wt.%Cr の相互拡散試験¹²⁾を 500~650°C の温度範囲で行い、単純化した系で形成される侵食層の構造および侵食量の時間依存性と温度依存性を明らかにしたが、実際の被覆管材と希土類合金の反応試験はこれまでに実施されていない。

本研究では、国内の実用化被覆管候補材と核分裂収率に基づいた希土類合金の相互拡散試験を実施し、原子炉内に近い条件下の反応で形成される侵食層の構造を明らかにして照射後試験の解析に用いる参照データを拡充するとともに、侵食層の成長の時間依存性と温度依存性を明らかにする。また、単純化した Fe 系合金(Fe-12Cr)の反応¹²⁾と比較することで、被覆管候補材に含まれる微量元素が侵食層の構造に与える影響を明らかにする。さらに、米国で照射実績のある被覆管候補材 HT9 を用いた相互拡散試験も同様に実施し、国内の被覆管候補材の試験結果と比較することで、米国の既存の照射後試験データが国内の被覆管候補材の評価に適用可能であるかを検討する。

なお、本研究は、日本原子力研究開発機構と共同して実施された。

II. 実験方法

1. 試料

本試験に使用する希土類合金 RE5 の組成を **Table 1** に示す。希土類元素の中で FP に比較的多く含まれる

La, Ce, Pr, Nd, Sm の 5 つを代表元素とし、その組成は ORIGIN-2 コード¹³⁾で計算された核分裂収率に基づいて決定した。希土類合金の作製においては、各純金属を溶解して $\phi 5 \times 80$ mm のロッドに成形した後、均質化のために 900°C で 70 時間保持した。均質化アニール後の希土類合金に含まれる金属不純物量はいずれも Fe < 100 ppm, Ca < 200 ppm, Mg < 100 ppm であった。被覆管材として、国内の実用化候補である 2 種類の合金(PNC-FMS¹⁴⁾、酸化物分散強化型(ODS)鋼¹⁵⁾および HT9¹⁶⁾を用いた。フェライト-マルテンサイト系である PNC-FMS はオーステナイト系ステンレス鋼に比べて照射下の耐スエリング性に優れている。ODS 鋼はフェライト鋼にイットリア(Y_2O_3)をナノスケールで微細分散して高温強度を改善した被覆管候補材の 1 つである。また、HT9 は米国で照射実績のあるフェライト鋼材である。本試験で用いた被覆管材の組成を **Table 2** に示す。

2. 拡散対の組立

$\phi 5$ mm のロッドに成型された希土類と被覆管材の合金をそれぞれ 3 mm の厚さに切断し、接合面となる面を #300, #600, #1,200, #1,500 のエメリ紙で順に研磨した後 3 μ m のダイヤモンドペーストで鏡面研磨した。これをエタノール内で超音波洗浄して脱脂を行い接合面を清浄にした。被覆管試料と希土類合金試料のそれぞれ研磨した面を合わせたものをステンレス製ホルダ内に封入した(**Fig. 2**)。このとき、アニール後に初期界面の位置を特定するために、3 mm ϕ の穴を空けた 10 μ m 厚の Ta 泊を試料間に挟んだ。また、ホルダと試料の反応を防ぐために 20 μ m 厚の Ta 箔でホルダ内面を内張した。中押し棒に約 22 kN の荷重をかけて拡散対を圧着させた状態でホルダを締め付けて密封した。これらの組立作業は大気中で実施した。

3. 拡散対のアニール

実用炉において、650°C 以上では燃料合金(U-Pu-Zr)と被覆管が共晶反応により液相を形成する⁸⁾ことから、被覆

Table 1 The composition of the rare-earth alloy which simulates the fission yield ratio [wt.%]

	La	Ce	Pr	Nd	Sm
RE5	13.0	24.0	12.0	39.0	12.0

Table 2 The composition of the alloying elements included in the cladding materials [wt.%]

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Ti	Nb	V	Y ₂ O ₃	Fe
HT9 ¹⁶⁾ (nominal)	0.2	0.2	0.2	—	—	0.6	12.0	1.0	0.5	—	—	0.3	—	Bal.
PNC-FMS (analytical)	0.10	0.02	0.5	0.002	0.003	0.01	11.12	0.45	2.06	—	0.05	0.19	—	Bal.
ODS-steel ¹⁵⁾ (nominal)	0.13	0.05	0.044	0.002	0.002	0.022	9.01	—	1.95	0.21	—	—	0.36	Bal.
Fe-12Cr	—	—	—	—	—	—	12.0	—	—	—	—	—	—	Bal.

Fig. 2 Configuration of the diffusion couple

Table 3 Conditions for the annealing of diffusion couples

Diffusion couple	Temperature [°C]	Time [Hour]
RE5/ODS-steel	650	12
		50
		170
	580	50
		170
		170
RE5/PNC-FMS	650	12
		50
		170
	619	12
		50
		170
RE5/HT9	580	50
		170
		170

管最高温度は650℃以下に設定される。このことから、希土類元素と被覆管の反応が支配的となる500～650℃を本試験の温度範囲とした。また、反応層が十分に成長し組織観察が可能となるよう、アニール時間を12～170時間とした。それぞれの拡散対の温度と保持時間を **Table 3** に示す。Fig. 2 に示したように拡散対は希土類合金と被覆管材から構成されるが、本報告では希土類合金(合金A)と被覆管材(合金B)で構成される拡散対をA/Bと表記する。試験では、あらかじめ加熱しておいたマッフル炉に拡散対を入れて一定時間保持した。アニール中は中押し棒の中心に空けた穴にK熱電対を挿入して試料近傍の温度を測定した。本試験の温度範囲における熱電対の測定誤差は±2.5℃であった。アニール後に拡散対を炉から取り出し水中に入れて急冷した。

4. 組織観察

急冷した拡散対を、ダイヤモンドカッターを用いて接合面と垂直に切断した後、エポキシ樹脂に埋め込み、断面を#1,500のエメリ紙で研磨した後3μmのダイヤモンドペー

(a) Whole reaction layer

(b) Cladding wastage

Fig. 3 Back-scattered electron image of the reaction layer formed in the couple of RE5/ODS-steel couple annealed at 650℃ for 50 hours

ストで鏡面仕上げした。接合面に形成した反応層中の各相の組成分析を電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)で行った。分析においては、一次電子線の加速電圧を20kV、電流値を 3.0×10^{-8} Aとした。それぞれの元素分析で用いた特性X線は、Fe: K α , Cr: K α , W: L α , Ni: K α , La: L α , Ce: L α , Pr: L β , Nd: L β , Sm: L β である。測定した各元素の特性X線強度から、ZAF法を用いて各相の組成を算出した。また、EPMAで得られた反射電子像を解析することによって、形成された侵食層の厚さを測定した。

III. 結 果

1. RE5/ODS 鋼拡散対

アニール温度650℃のRE5/ODS鋼拡散対で形成された反応層の反射電子像を **Fig. 3** に示す。本報告では、Fig. 3(a)に示すように、希土類元素が被覆管材側に拡散したことにより形成された層を侵食層(Cladding wastage)、相

互拡散により形成された層全体を反応層 (Reaction layer) と記述する。侵食層は、母相 (Fig. 3 (b) 中央領域の暗色相) と、直径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒状の析出相 (Fig. 3 (b) 中央領域の明色相) の 2 相で構成された。析出相は初期界面付近 (Fig. 3 (b) の領域 B) で多く、未反応の ODS 鋼側に向かって減少し、未反応の ODS 鋼との境界付近 (Fig. 3 (b) の領域 A) ではほとんどみられなかった。この未反応の ODS 鋼との境界付近の単相領域では (Fe+Cr) と (La+Ce+Pr+Nd+Sm) の原子数比がほぼ 17 : 2 であった。Fe と希土類元素の 2 元素で形成される化学量論組成の化合物 (Table 4) との比較から、この相は (Fe, Cr)₁₇RE₂ であると推定された。ここで、RE は希土類元素または希土類合金を示す。明色の析出相は粒径が EPMA の空間分解能より小さいために、組成が決定されなかった。代わりに、析出相と母相を含む領域の平均組成を $5\text{ }\mu\text{m}$ 径のビームを用いて測定した。測定は界面と直行する直線に沿って数点実施した (Fig. 4)。その結果、RE5 側から ODS 鋼側に向けて、ODS 鋼の主要元素である Fe の濃度がゆるやかな増加傾向にある一方で希土類元素濃度は減少する様子が観察された。また、Cr 濃度に有意な増減はみられなかった。これらのことから、侵食層内の明色析出相は (Fe, Cr)₁₇RE₂ よりも RE 濃度が高い化合物 (Fe, RE, Cr) であると推定された。

RE5 側の反応層には、Fig. 3 (a) に示すように Fe を含

Table 4 Compounds and eutectic temperature in the binary system of Fe and rare-earth elements

Compounds		Eutectic temperature [°C]
Fe-La	No compounds	780
Fe-Ce	Fe ₂ Ce, Fe ₁₇ Ce ₂	592
Fe-Pr	Fe ₂ Pr, Fe ₁₇ Pr ₂	620
Fe-Nd	Fe ₁₇ Nd ₂ , Fe ₁₇ Nd ₅	640
Fe-Sm	Fe ₂ Sm, Fe ₃ Sm, Fe ₁₇ Sm ₂	680

Fig. 4 Element fraction in cladding wastage formed in RE5/ODS-steel couple

む析出相が形成された。組成分析の結果、Fe と (La+Ce+Pr+Nd+Sm) の原子数比が約 2 : 1 であった。Table 4 との比較から、これらの相は Fe₂RE 相であると推定された。RE5 側の領域には Fe₂RE 相以外に明度の異なる複数の析出相がみられるが、これらは希土類元素のみから構成され、被覆管との反応には関与していない。

侵食層を含む領域の主な元素の特性 X 線の分布像を Fig. 5 に示す。ODS 鋼には Fe 以外に Cr と W が比較的多く含まれるが、Fe 以外の被覆管材構成元素の RE5 側への有意な拡散はみられなかった。他方、希土類合金に含まれる 5 種類の元素はすべて ODS 鋼側に拡散したが、元素の種類によって拡散の程度に違いがみられた。

個々の希土類元素の挙動の違いをさらに詳しく調査するために、形成された侵食層の未反応の ODS 鋼との境界に近い (Fe, Cr)₁₇RE₂ の単相領域 (領域 A) と、RE5 との境界に近い (Fe, Cr)₁₇RE₂ + (Fe, RE, Cr) 相の 2 相領域 (領域 B) にそれぞれ含まれる希土類元素の質量分率を Table 5 に示した。2 相領域ではビーム径を $5\text{ }\mu\text{m}$ として析出相と母相を含む領域の平均の値を計測した。Table 5 に示す数値は、当該領域に含まれる希土類元素のみの相対的な質量分率であり、括弧内の数値は希土類以外の元素も含めた全体に対する質量分率であり、絶対量に相当する。RE5/ODS 鋼拡散対の領域 A における希土類元素の質量分率を RE5 合金の初期組成と比較すると、Ce の相対的な質量分率が初期組成より大きく、Nd と Sm は初期組成と同程度、Pr と La は初期組成より低い結果となった。このことから、ODS 鋼中への拡散は Ce が最も早く、次いで Sm と Nd が拡散し、La と Pr の拡散は比較的遅いことがわかった。また、2 相領域と単相領域にそれぞれ含まれる希土類元素の絶対量を比較すると、単相領域において Nd, La, Pr, Sm が減少していたことから、2 相領域中の (Fe, RE, Cr) 相には Ce 以外の元素が多く含まれていると推定された。

RE5/ODS 鋼を 580°C でアニールした試験では、650°C の

Fig. 5 Back-scattered electron image (COMP) and X-ray maps for the distribution of elements in the cladding wastage

Table 5 Weight ratio of rare-earth elements contained in the cladding wastage [wt.%]

	領域	phase	La	Ce	Pr	Nd	Sm
RE5/ODS-steel (650°C, 12 hours)	Area A	(Fe, Cr) ₁₇ RE ₂	1.4(0.3)	40.2(8.9)	4.4(1.0)	41.0(9.0)	13.0(2.9)
	Area B	(Fe, Cr) ₁₇ RE ₂ + (Fe, RE, Cr)	3.4(1.0)	25.7(7.4)	5.0(1.5)	51.2(14.8)	14.7(4.3)
RE5/PNC-FMS (650°C, 12 hours)	Area A	(Fe, Cr) ₁₇ RE ₂	2.5(0.7)	35.1(9.4)	5.6(1.5)	32.6(8.7)	24.2(6.5)
	Area B	(Fe, Cr) ₁₇ RE ₂ + (Fe, RE, Cr)	4.0(1.3)	30.3(10.0)	6.6(2.2)	34.5(11.4)	24.6(8.1)
RE5/HT9 (580°C, 162 hours)	Area A	(Fe, Cr) ₁₇ RE ₂	2.1(0.6)	41.0(10.9)	6.1(1.6)	32.1(8.5)	18.7(5.0)
	Area B	(Fe, Cr) ₁₇ RE ₂ + (Fe, Cr) ₃ RE + (Fe, RE, Cr)	1.3(0.6)	42.5(19.3)	5.6(2.6)	30.6(13.9)	20.0(9.1)
	Precipitate	(Fe, Cr) ₃ RE	0.3(0.1)	66.2(28.8)	3.0(1.3)	17.7(7.7)	12.8(5.6)
RE5 (Initial composition)			13	24	12	39	12

* The area in the cladding wastage which is near the unreacted cladding material is called are A. The area near the initial interface is called area B.

** The values without case arc are the ratio of each element to the sum of rare-earth elements while the parenthesized values are the ratio of each element to the sum of all elements.

Fig. 6 Back-scattered electron image of the reaction layer formed in the couple of RE5/ODS-steel couple annealed at 500°C for 170 hours

反応層と同様の反応層が形成された。

500°Cの試験では ODS 鋼側に島状の析出相が観察された(**Fig. 6**)。点分析の結果より、650°Cで形成された侵食層と同様に (Fe, Cr)₁₇RE₂ + (Fe, RE, Cr) の 2 相構造であることが確認された。この反応では、保持時間が十分でなかったために、侵食層が一様な厚みをもった層となるまで成長しきれなかった可能性が考えられる。また、この温度では、Fe の RE5 側への有意な拡散は観察されなかった。

2. RE5/PNC-FMS 拡散対

650°Cで12時間保持した RE5/PNC-FMS 拡散対に形成された反応層の様子を **Fig. 7** に示す。接合面に RE5/ODS 鋼の場合と同様の反応層が形成された(**Fig. 7(a)**)。PNC-FMS 側に生じた侵食層 (**Fig. 7(b)**) は未反応の PNC-FMS との境界付近で (Fe, Cr)₁₇RE₂ の単相であり、初期界面に近づくにつれて (Fe, Cr)₁₇RE₂ の母相中に明色の析出相 (Fe, RE, Cr) が形成された。侵食層には RE5/ODS 鋼の反応と同様に、Ce, Nd, Sm が多く含まれていることが確認された(**Table 5**)。

Table 6 The composition of phases formed on RE5 side in RE5/PNC-FMS diffusion couple annealed at 650°C [wt.%]

	Fe	La	Ce	Pr	Nd	Sm
Fe ₂ RE	40.9	9.4	29.8	1.8	11.0	7.1
Island precipitate	10.3	7.4	30.3	9.0	32.9	8.5

他方、RE5/PNC-FMS の反応では RE5/ODS 鋼の場合とは異なり、初期界面に近い領域の一部に Fe₂RE 相(**Fig. 7(c)**、中央の灰色部)が形成され、それに隣接するようにポイド (**Fig. 7(c)** 中央の黒色部)が形成された。さらに初期界面から RE5 側に約 350 μm の位置まで Fe₂RE とは異なる Fe 含有相が島状に分布していることが観察された (**Fig. 7(d)**)。これらのポイドおよび島状析出相は境界近傍のすべての領域で離散的に形成された。Fe₂RE 相と島状析出物に含まれる元素の質量比 (**Table 6**) をそれぞれ分析したところ、ODS 鋼の場合と同様に Fe₂RE 相の RE には Ce が選択的に多く含まれていることが確認された。また、島状の析出相は以下に述べるように液相であったものと考えられる。

Fe と希土類元素単体の 2 元系では 600~800°C 程度で共晶反応による液相が形成される。RE5-Fe 系の共晶温度は約 642°C である (各二元系の共晶温度 (**Table 4**) を Fe₂RE に含まれる希土類元素の質量比で平均化した値であると仮定して算出) と推定されることから、650°C のアニールでは液相が形成される。また、Fe-Ce 系の二元系状態図において、650°C で Fe₂Ce と平衡状態となる液相の Fe 濃度は 10 wt.% 前後であり、本試験で得られた島状析出物の Fe 濃度 (**Table 6**) と一致する。以上のことから、RE5 側に析出した島状の相は液相であったと考えられる。同条件でアニールした RE5/ODS 鋼拡散対では、液相は形成されなかった。どちらの拡散対でも被覆管材に含まれる Fe 以外の構成元素の有意な凝集はみられなかったことから、液相

Fig. 7 Back-scattered electron image of the reaction layer formed in the couple of RE5/PNC-FMS couple annealed at 650°C for 12 hours

形成の有無が被覆管材の組成に起因するとは考え難く、試験温度の誤差などが原因として考えられる。

初期界面の近傍に形成されたボイドは、島状析出相、あるいは別の脆い層が形成され、研磨の際に脱落してできたものであると考えられる。PNC-FMS側に形成された侵食層の厚さは近傍における液相やボイドの有無に関わらず一様であり、侵食層の構造に有意な違いがみられなかったことから、等温系において希土類側で形成されたボイドや液相が被覆管側の侵食に及ぼす影響は小さいことが確認された。

619°Cのアニール試験では650°Cと同様に $(\text{Fe, Cr})_{17}\text{RE}_2 + (\text{Fe, RE, Cr})$ 相の2相領域が侵食層として形成された。RE5側には Fe_2RE とボイドが形成されたが、液相を形成したと思われる析出相はみられなかった。

580°Cでは650°C、619°Cと同様の侵食層が形成された。RE5側には Fe_2RE が島状に析出し、ボイドと液相は形成されなかった。

500°Cの試験では相互拡散による反応層は形成されなかった。

3. RE5/HT9 拡散対

580°Cで170時間保持したRE5/HT9拡散対に形成された反応層の様子をFig. 8に示す。侵食層のうち、未反応のHT9の近傍に形成された単相領域は $(\text{Fe, Cr})_{17}\text{RE}_2$ 相であり、初期界面近傍には (Fe, RE, Cr) 相の析出(Fig. 8(b))がみられた。さらに、侵食層の中央よりRE5側には直径数ミクロン程度の (Fe, RE, Cr) 相と異なる析出相がみられた。この析出相における $(\text{Fe} + \text{Cr})$ と $(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm})$ の原子数比は3:1であり、Fe-Smの二元系状態図に3:1の化合物が存在することから、この相は $(\text{Fe, Cr})_3\text{RE}$ であると考えられる。他方、580°CでアニールしたRE5/ODS鋼とRE5/PNC-FMS拡散対では $(\text{Fe, Cr})_3\text{RE}$ 相はみられなかったことから、被覆管材に含まれるFe以外の元素が影響したものであると考えられる。侵食層中において、これまでと同様にCe, Sm, Ndの濃度が比較的高く、LaとPr濃度が低い傾向がみられた(Table 5)。

RE5側には Fe_2RE が形成され、初期界面の近傍には一部に Fe_2RE 相に隣接する形でボイドが観察された。RE5側の粒界にNiの凝集層が観察されたが、それ以外の微量元素の有意な析出などはみられなかった。

Fig. 8 Back-scattered electron image of the reaction layer formed in the couple of RE5/HT9 couple annealed at 580 °C for 170 hours

IV. 考 察

1. 侵食層組織の比較

筆者らはこれまでに被覆管を模擬した鋼材 Fe-12Cr と希土類合金 RE5 の拡散対 (RE5/Fe-12Cr) および模擬材 Fe-12Cr と Ce からなる拡散対 (Ce/Fe-12Cr) の相互拡散反応試験¹²⁾を実施している。これらの結果を本報の結果と合わせて、それぞれの拡散対で形成された相を **Table 7** に表記し、鋼材の種類による反応の違いを評価した。

ODS 鋼, PNC-FMS, HT9 それぞれの拡散対の侵食層では, $(\text{Fe, Cr})_{17}\text{RE}_2$ の母相と, 周囲より希土類元素濃度の高い (Fe, RE, Cr) 相または $(\text{Fe, Cr})_3\text{RE}$ 相が共通して形成された。この侵食層の構造は被覆管の模擬材を用いた拡散対 RE5/Fe-12Cr で形成された層 (**Fig. 9**) と同様であることから, 被覆管材に含まれる微量元素が FCCI の侵食層構造に有意な影響を与えないことが確認された。また, 米国の被覆管候補材である HT9 でも同様の組織の侵食層が形成されたことは, 今後国内で実施される金属燃料の照射後試験において, 既存の海外の照射試験データを参照データとして用いることが有用であることを示唆する。他方,

Table 7 Summary of the phases formed in each diffusion couple

Diffusion couple	Phases formed in RE5 side	Phases formed in the cladding wastage
RE5/ODS-steel (650°C)	Fe_2RE	$(\text{Fe, Cr})_{17}\text{RE}_2$, (Fe, RE, Cr)
RE5/PNC-FMS (650°C)	Fe_2RE , Liquid, void	$(\text{Fe, Cr})_{17}\text{RE}_2$, (Fe, RE, Cr)
RE5/HT9 (580°C)	Fe_2RE , void	$(\text{Fe, Cr})_{17}\text{RE}_2$, $(\text{Fe, Cr})_3\text{RE}$, (Fe, RE, Cr)
RE5/Fe-12Cr ¹²⁾ (650°C)	Fe_2RE	$(\text{Fe, Cr})_{17}\text{RE}_2$, $(\text{Fe, Cr})_3\text{RE}$
Ce/Fe-12Cr ¹²⁾ (580°C)	Fe_2Ce	$(\text{Fe, Cr})_2\text{Ce}$, $(\text{Fe, Cr})_3\text{Ce}$

Fig. 9 Back-scattered electron image of the reaction layer formed in the couple of RE5/Fe-Cr couple annealed at 650°C for 20 hours

Ce/Fe-12Cr 拡散対の侵食層では他の拡散対と異なり $(\text{Fe, Cr})_2\text{Ce} + (\text{Fe, Cr})_3\text{Ce}$ の 2 相領域が形成されたことから, 炉外試験において FCCI を適切に模擬した評価を行うには Ce 単体を用いた試験では不十分であり, 希土類合金 RE5 を用いた試験が有用であることがわかった。

一方, 希土類合金側の反応層では Fe_2RE 相が共通して析出した。PNC-FMS と HT9 ではボイドや液相の形成がみられたが, これらの相は Fe 基合金のマトリクス成分である Fe が希土類合金側に拡散して形成された相であり, これらの相の形成が被覆管材の減肉を加速するものではなかった。このことから, 等温系の相互拡散においては, RE5 側における反応層の構造の違いが燃料全体および被覆管の健全性には有意に影響しないと考えられる。

2. 侵食層の成長速度評価

被覆管材側に形成された侵食層の厚さとアニール時間の平方根との関係を **Fig. 10** に示す。侵食層の厚さ δ はアニール時間 t の平方根に対してほぼ直線的に変化し, 次式で表された。

Fig. 10 The relation between the thickness of the cladding wastage and square root of time

Fig. 11 The relation between the reaction rate constant and the inverse of the absolute temperature

$$\delta = \sqrt{K} \sqrt{t} \quad (1)$$

(1)式の反応速度定数 K は、拡散係数と同じ次元で、温度の関数である。これは侵食層の形成が拡散律速であることを示す。

反応速度定数 K は、以下のアレニウス式で表されることが多い。

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、 K_0 は頻度因子、 Q は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。Fig. 10に表した侵食層厚さと時間の関係から、それぞれの反応における反応速度定数を評価した。次に、反応速度定数と温度の関係を Fig. 11に示す。縦軸は反応速度定数の対数であり、横軸は温度の逆数である。直線の勾配が(2)式中の $-Q/R$ に相当する。RE5/ODS 鋼と RE5/Fe-Cr 拡散対で実施した 500 °C の試験での結果については、形成された反応層の厚さが小さいためにグラフから除外した。

RE5/PNC-FMS の反応における反応速度定数の温度依存性を(2)式に基づいて次のとおり定式化した。

$$K = 4.35 \times 10^5 \times \exp\left(-\frac{38,800}{T}\right) \quad (3)$$

Fig. 11 中の直線は RE5/PNC-FMS の反応に対応する。RE5/PNC-FMS 拡散対の侵食層の成長について、アレニウス式で表されることが確認され、FCCI の評価モデルの基礎式として適用可能であることが確認された。また、RE5/ODS 鋼の反応について、650 °C と 580 °C のデータからおおまかに見積もった直線は RE5/PNC-FMS と同様の勾配であり、活性化エネルギーが同程度であることが確認された。他方、ODS 鋼が PNC-FMS に比べて反応速度定数が小さく、被覆管の内面侵食への耐性が高いことが示唆された。

V. 結 言

ODS 鋼、PNC-FMS および HT9 と 5 元希土類合金 RE5 で構成される拡散対を一定温度(500, 580, 619, 650 °C)で 12~170 時間保持した後急冷し、境界付近に形成された反応層を EPMA で分析した結果、次のことが明らかとなった。

- ① RE5/ODS 鋼および RE5/PNC-FMS 拡散対の反応(650 °C)では ODS 鋼側に希土類元素が拡散し、 $(\text{Fe, Cr})_{17}\text{RE}_2 + (\text{Fe, RE, Cr})$ 相の 2 相領域の侵食層が形成された。RE5 側には Fe 元素が拡散し、それ以外の被覆管構成元素の有意な拡散は観察されなかった。Fe の拡散により RE5/ODS 鋼拡散対では島状の Fe_2RE が析出し、RE5/PNC-FMS 拡散対では Fe_2RE 相、液相、ポイドが形成されたが、これらの相が形成されたことによる侵食層の厚さや構造に対しての有意な影響はみられなかった。これらのデータは今後予定している国内の金属燃料照射試験の照射後解析に参照データとして用いられる。
- ② ①で述べた反応層の構造は RE5/Fe-12Cr で形成されたものと同様であったことから、被覆管材の合金元素(Cr, Ni, Mo, W など)が FCCI 反応に有意に影響しないことが確認された。
- ③ RE5/HT9 でも同様の反応層が形成されたことから、HT9 を被覆管とした米国の照射試験データが今後の国内の照射試験の PIE において参照データとして適用可能であるという見通しを得た。
- ④ 希土類元素の中で Ce, Sm, Nd が Fe との反応性が高く、La と Pr の反応性は比較的低いことが確認された。
- ⑤ 個々の拡散対で形成された侵食層の厚さを測定し、侵食層の厚さがアニール時間の平方根に比例して成長することを確認した。また、反応速度定数の対数 $\ln(K)$ は温度の逆数と比例関係にあることを確認した。

— 参考文献 —

- 1) R. G. Pahl, C. E. Lahm, S. L. Hayes, "Performance of HT9

- clad metallic fuel elements at high temperature,” *J. Nucl. Mater.*, **204**, 141 (1993).
- 2) Y. I. Chang, L. C. Walters, J. J. Laidler, D. R. Pedersen, D. C. Wade., *Integral Fast Reactor Program. Annual Progress Report, FY1993*, ANL-IFR-244 (1993).
 - 3) W. F. Murphy, W. N. Beck, F. L. Brown, B. J. Koprowski, L. A. Neimark, *Postirradiation Examination of U-Pu-Zr Fuel Elements Irradiated in EBR-II to 4.5 Atomic Percent Burnup*, ANL-7602 (1969).
 - 4) R. G. Pahl, D. L. Poarter, C. E. Lahm, G. L. Hofman, “Experimental studies of U-Pu-Zr fast reactor fuel pins in the experimental breeder Reactor-II”, *Metallurgical Trans A.*, **21A**, 1863 (1990).
 - 5) R. G. Pahl, R. S. Wisner, M. C. Billone, G. L. Forman, *Proc. Int. Fast Reactor Safety Meeting*, Snowbird, Utah, Aug. 12–16, 1990, **4**, 129 (1990).
 - 6) T. Ogata, K. Nakamura, T. Yokoo, T. Mizuno, T. Ishii, R. Kitamura, W. Itagaki, T. Soga, *Irradiation Test of Metal Fuel Pin in JOYO—Test Plan and Test Fuel Pin Design—*, CRIEPI Report, L08006, (2009), [in Japanese].
 - 7) K. Nakamura, T. Ogata, M. Kurata, T. Yokoo, M. A. Mignanelli, *Evaluation of Liquefaction Temperature of Metallic Fuel for Fast Reactor—Study on Liquefaction Criteria Using U-Pu/Fe Diffusion Couple—*, CRIEPI Report, L99081, (2000), [in Japanese].
 - 8) T. Ogata, K. Nakamura, M. Kurata, T. Yokoo, M. A. Mignanelli, “Reactions between U-Pu-Zr alloys and Fe at 923K,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **37**[3], 244–252 (2000).
 - 9) H. Tsai, L. A. Neimark, “Irradiation performance of fuel-length metallic IFR fuels,” *Proc. Int. Conf. on Design and Safety of Advanced Nuclear Power Plants*, Kyoto, Japan, Oct. 25–29, 1992, **28**[2–1] (1992).
 - 10) D. D. Jr. Keiser, “Development of fuel cladding chemical interaction zones in irradiated U-Zr and U-Pu-Zr fuel elements with stainless steel cladding,” Nova Science Publishers, Inc., 163–194 (2009).
 - 11) P. C. Tortorici, M. A. Dayananda, “Interdiffusion of cerium in Fe-based alloys with Ni or Cr,” *J. Nucl. Mater.*, **204** 165 (1993).
 - 12) K. Inagaki, T. Ogata, Investigation on Fuel-Cladding Chemical Interaction in Metal Fuel for FBR —Reaction of Rare Earth Elements with Fe-Cr Alloy—, CRIEPI Report, L09010 (2010), [in Japanese].
 - 13) T. Ogata T. Yokoo, “Development and validation of ALFUS: An irradiation behavior analysis code for metallic fast reactor fuels,” *Nucl. Technol.*, **128**, 113–123 (1999).
 - 14) S. Nomura, S. Shikakura, S. Ukai, I. Seshimo, M. Harada, M. Katsuragawa, *Proc. Int. Conf. Fast Reactors and Related Fuel Cycles I*, 7.4–1–7.4.10 (1991).
 - 15) T. Kaito, T. Narita, S. Ukai, Y. Matsuda, “High temperature oxidation behavior of ODS steels,” *J. Nucl. Mater.*, **329–333 part B**, 1388–1392 (2004).
 - 16) D. D. Jr. Keiser, M. C. Petri, “Interdiffusion behavior in U-Pu-Zr fuel versus stainless steel couples,” *J. Nucl. Mater.*, **240**, 51–61 (1996).
-