

BWR燃料と水化学の係わり

(燃料部材の腐食挙動等に関するトピックス)

(株)グローバル・ニュークリア・フュエル・ジャパン

燃料技術部 伊藤邦雄

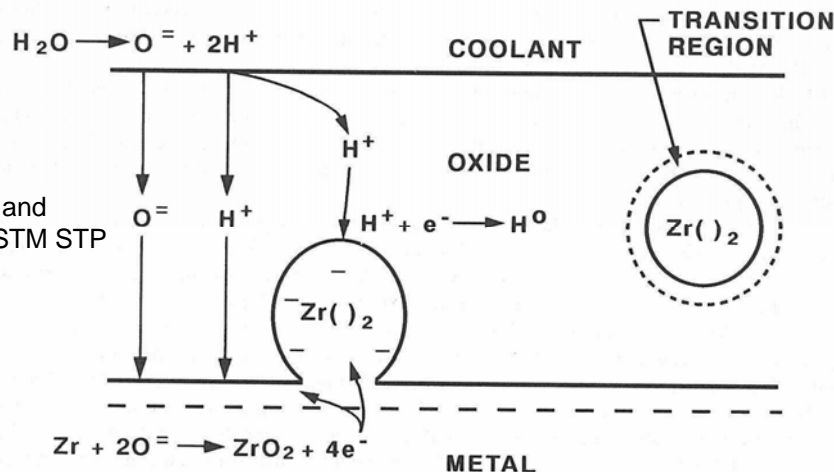
内 容

1. BWR燃料の腐食・水素吸収挙動

2. 水化学と関連するBWR燃料腐食挙動等のトピックス

1. BWR燃料の腐食・水素吸収挙動 はじめに

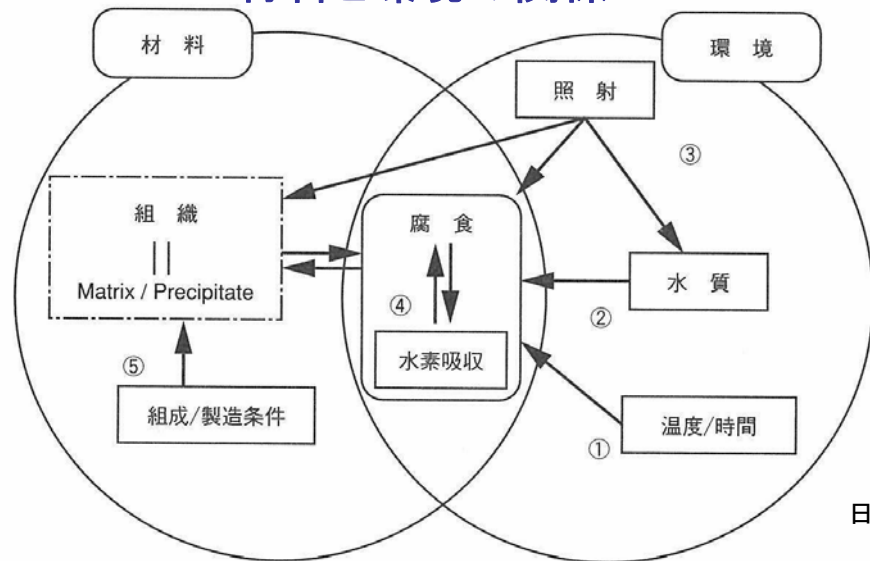
水素発生・母材への水素吸収



D.G.Franklin and P.M.Lang, ASTM STP 1132 (1991).

- ・腐食は、酸素の内方拡散により皮膜が成長して進行
- ・腐食に伴い、水素が発生し、一部は材料中に吸収されて水素化物を形成し、材料脆化の一因となる。
- ・このモデルでは、ジルカロイ中の析出物はプロトンの還元場所、Hは酸化皮膜中、一部は金属へ吸収される。

材料と環境の関係



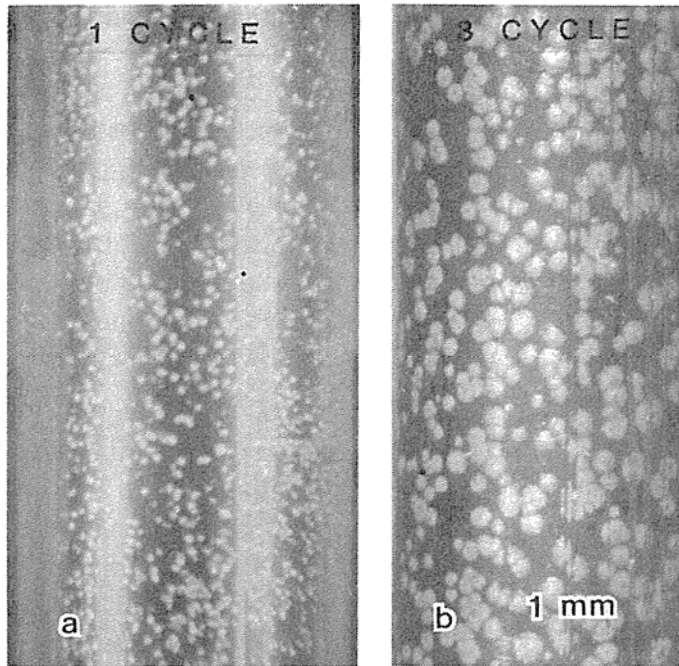
- ・燃料被覆管の腐食・水素吸収には環境・材料に係る様々な因子が影響

日本機会学会編:ジルコニウム合金ハンドブック

1. BWR燃料の腐食・水素吸収挙動

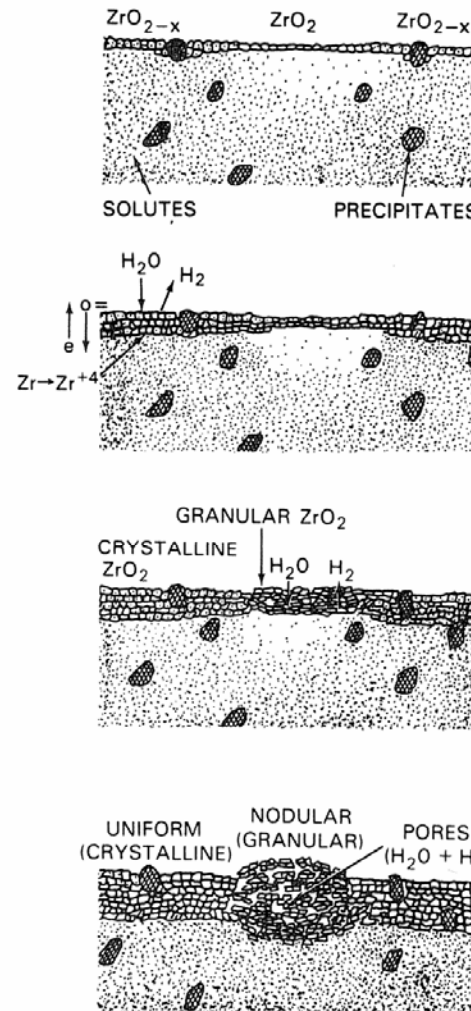
メカニズムの一例

(1) ノジュール腐食

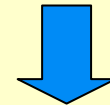


ZIRCALOY-2, DIFFERENT RODS

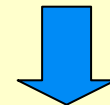
Bo.Cheng, et al., 'Mechanistic Studies of Zircaloy Nodular Corrosion', Zirconium in the Nuclear Industry, Seventh International Symposium, ASTM STP 939, 1985.



・合金元素濃度の部位による偏在



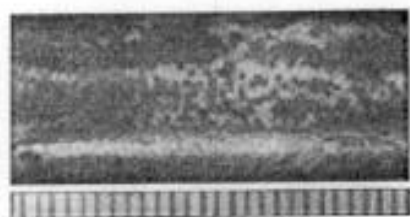
・ ZrO_2 (化学量論に近い) 部位での酸化膜破壊



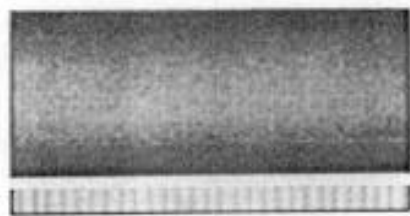
・酸化膜破壊と生成が繰り返され、保護性の低い塊状酸化膜となる

FIG. 18—Schematic showing the steps leading to the nucleation of nodular oxide on Zircaloy.

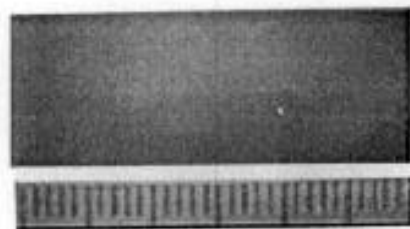
(2-1) 耐食性改善(ノジュラーフリー化)



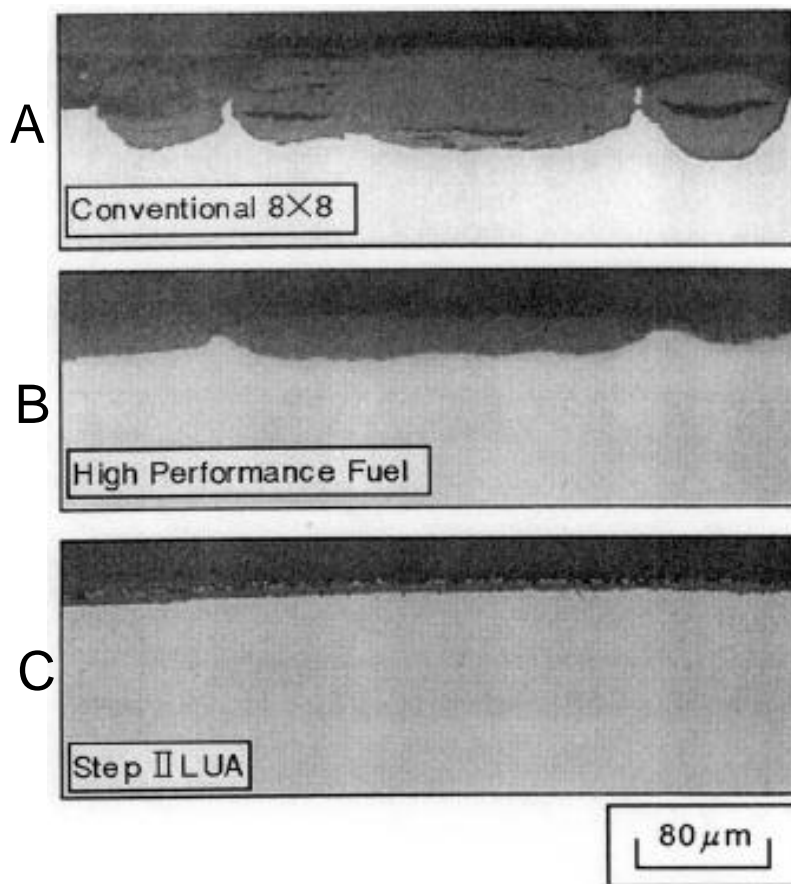
Conventional 8×8



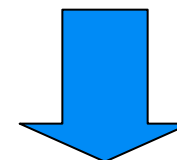
High Performance Fuel



Step II LUA



ノジュラー腐食

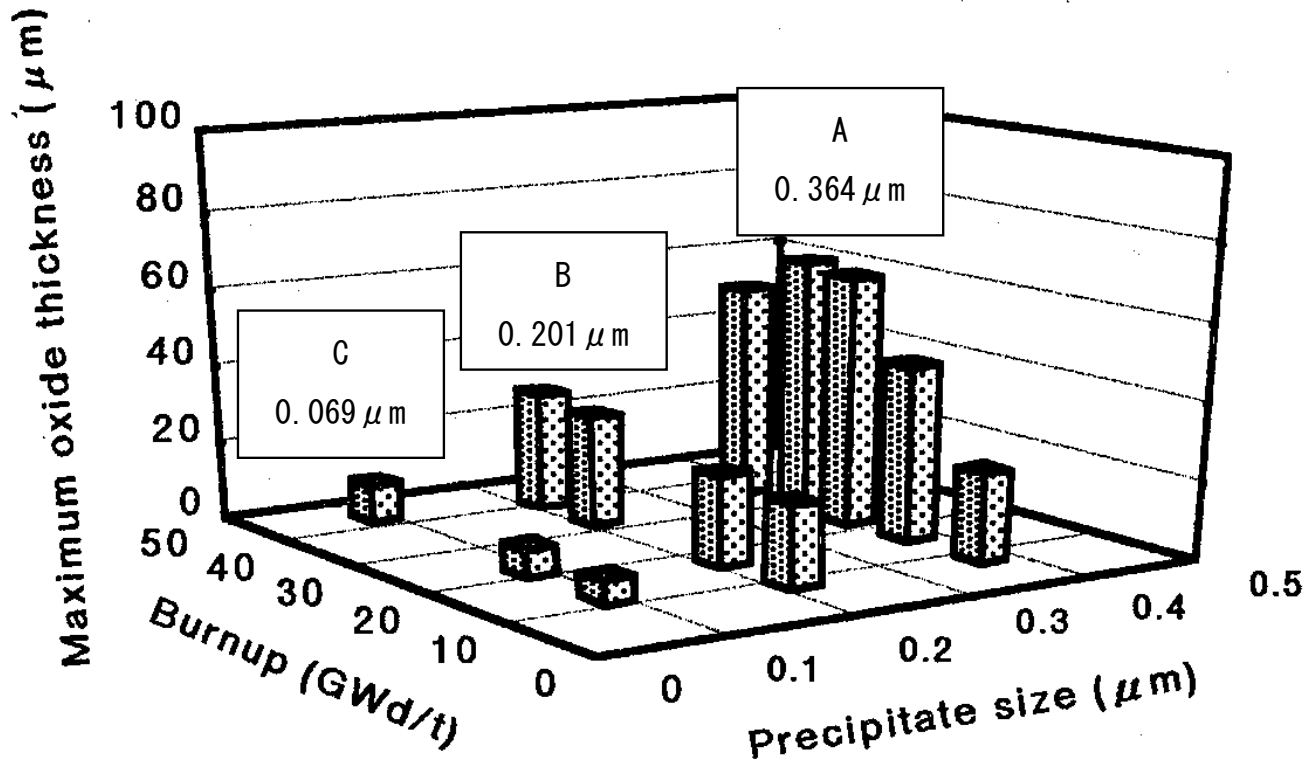


一様腐食

1980年代後半～現在

Y.Hayashi, et al., 'Irradiation Characteristics of BWR STEP II Lead Use Assemblies',
Proceedings of the 1997 International Topical meeting on LWR Fuel Performance, Portland,
Oregon, March 2-6, 1997.

(2-2) 耐食性改善 (析出物サイズ調整)

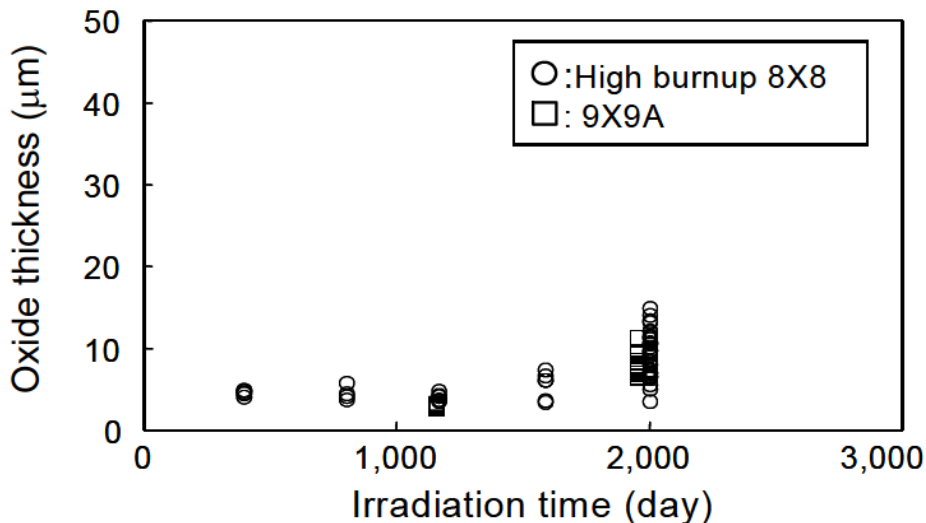


(a) All precipitates

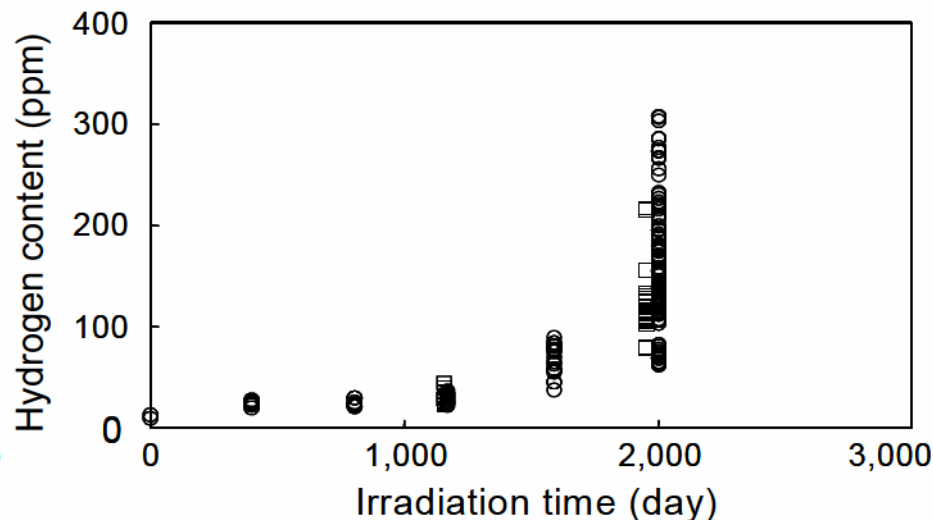
S.Shimada, et al., 'BWR Zircaloy cladding corrosion behavior – effect of microstructure', Journal of Nuclear materials 248 (1997)275–280.

(3) 被覆管酸化膜厚さ・水素吸収量の時間依存性

時間に対する酸化膜厚さプロット



時間に対する水素濃度プロット



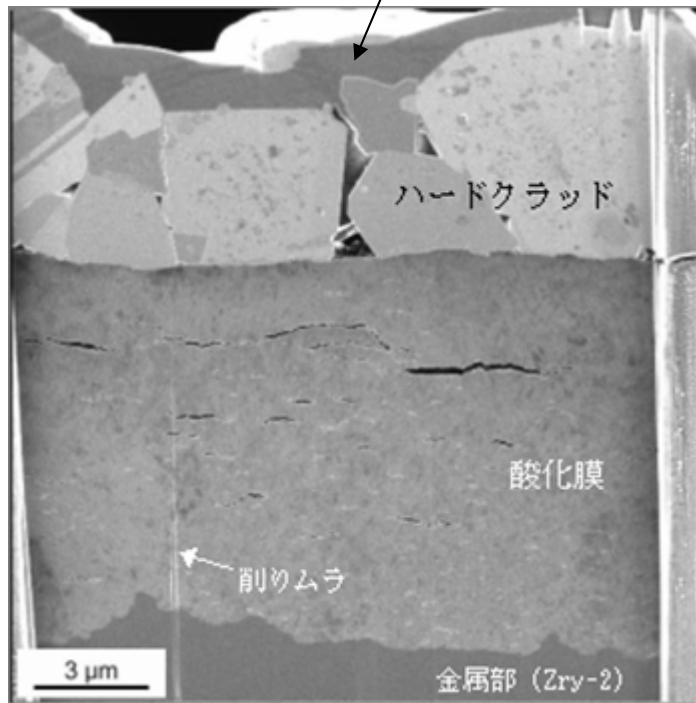
約1500日をすぎたあたりから、一様腐食および水素吸収量の増加がみられる。
炉内滞在期間の長期化→燃料被覆管腐食・水素吸収量高

K.Ogata, et al., 'Progress in the Research Program to Elucidate Axial Cracking Fuel Failure at High Burnup', Proceedings of the 2007 International LWR Fuel Meeting, San Francisco, California, September 30–October 3, 2007 Paper 1024.

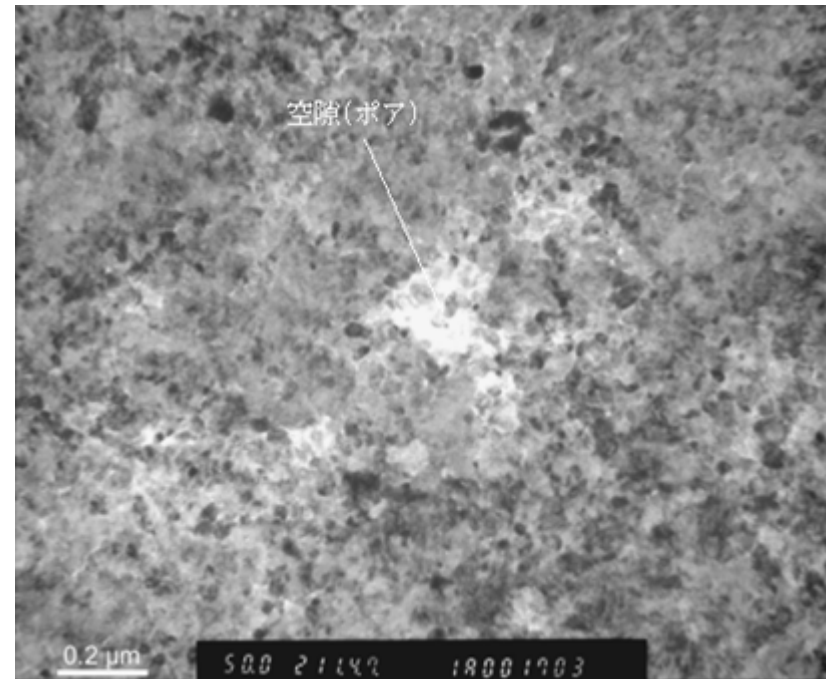
2. 水化学と関連するBWR燃料腐食挙動等のトピックス

(1)燃料付着クラッドと酸化皮膜の詳細観察データ(商用BWR5サイクル照射)

試料調整時の保護膜(タングステン)



厚さ数 μm のハードクラッド層、
ニッケルフェライト+フェマタイト第二相
粒子



酸化膜にはマクロ観察では円周方向クラック、
ミクロ観察ではポアがみられる

緒方恵造ら、「高燃焼度燃料安全裕度確認試験(2)高燃焼度BWR燃料被覆管外表面酸化膜の微細組織観察、日本原子力学会「2006年秋の大会」(2006年9月27日~29日、北海道大学)

(2)腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

①水中溶存酸素濃度の影響

ハルデン炉BWRループでの挙動

Alloy	WC O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	ex-reactor M A T
		~250ppb	~750ppb	~1300ppb	
Zry-2	A (IPHT)	○	○	○	○
	B (TSHT)	○	×20, (3)	×10, 20%	○
	C (Rod Ref.)	○	× 5, 70%	×10, 90%	×, 2-5%
	D (No HT)	×12, 40%	×29, 20%	×13, 90%	×, 80-100%
New Alloy	E (Hi Fe)	○	○	○	○
	F (HiFe/Ni)	○	○	○	○
	G (Nb/Zry-2)	○	○	○	○
	H (Sn-Nb-Mo)	○	×12, 50%	○	○
	I (Nb-Bi)	○	○	○	○

・Zry-2については、溶存酸素濃度の増加とともに、ノジュラー腐食発生割合が増加。

・溶存酸素濃度のノジュラー腐食への影響の程度(ノジュラー感受性)については、材料ごとに異なる。

○ : Uniform Oxide (1 - 2 μm)

× : Nodular Oxide (Max. Thickness (μm)), (Coverage Ratio(%), or Number of Nodules)

△ : Thick Uniform Oxide (Max. Thickness (μm))

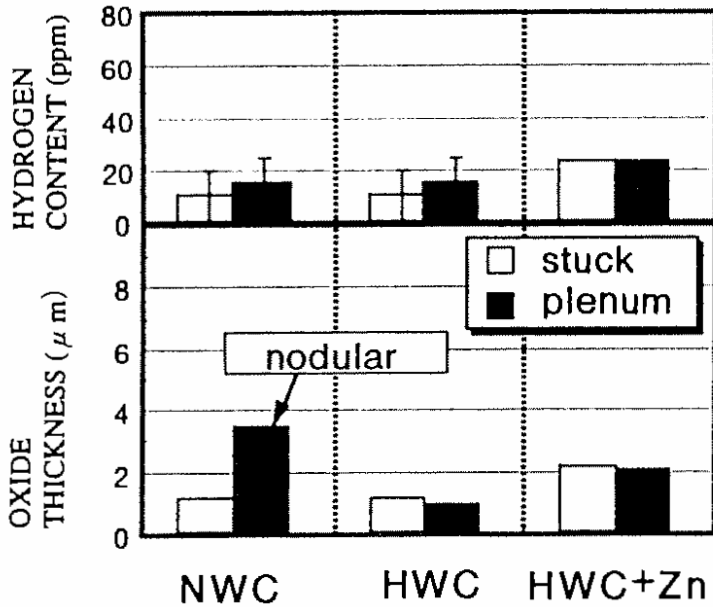
MAT : More Aggressive Two-step (410°Cx4h+520°Cx16h)

K.Ito, et al., Proc. of the 1994 International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, (1994)273

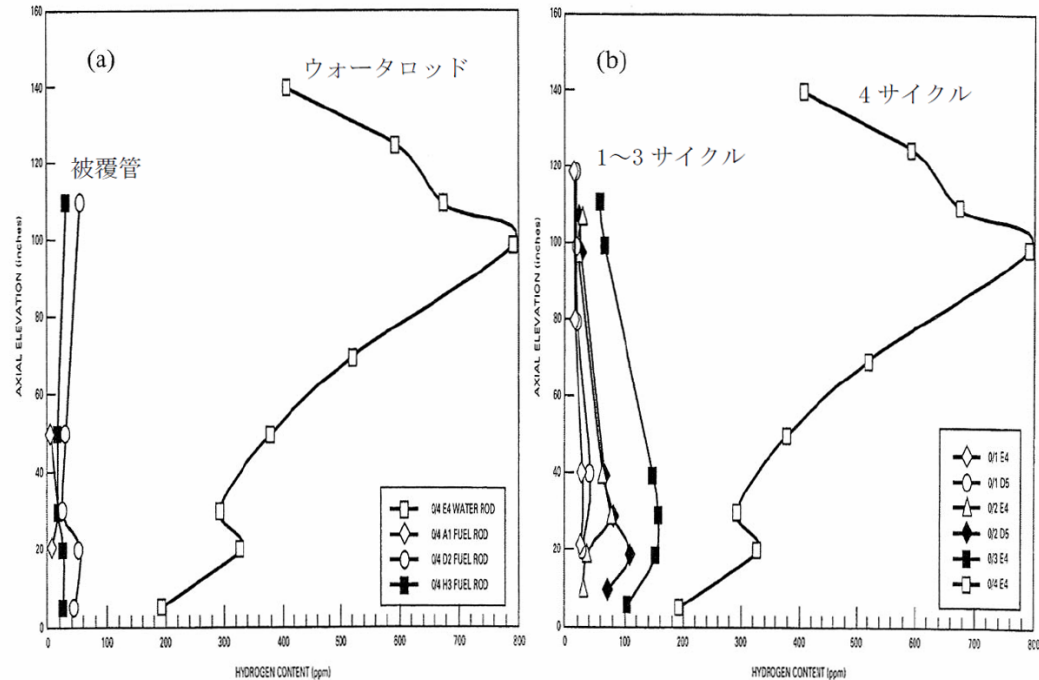
(2)腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

②水素注入水質での挙動

ハルデン炉BWRループでの挙動



米国Dresden-2炉



(a) 燃料被覆管等の水素濃度軸方向分布
(水素注入、4 サイクル後)

(b) ウォータロッドの水素濃度軸方向分布
(水素注入、1-4 サイクル後)

B.Cheng, et al., Proc. of the International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, (2000).

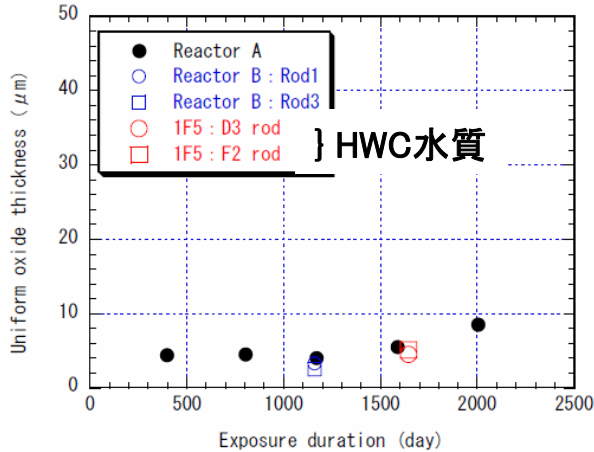
M.Aomi, et al., Proc. of water chemistry of nuclear reactor systems 7, (1996).

- ・試験炉ではノジュラー腐食を抑制。水素吸収の増加は特にみられない。
- ・実機では、熱流束のないウォーターロッドで、4サイクル後に水素吸収の増加がみられた。

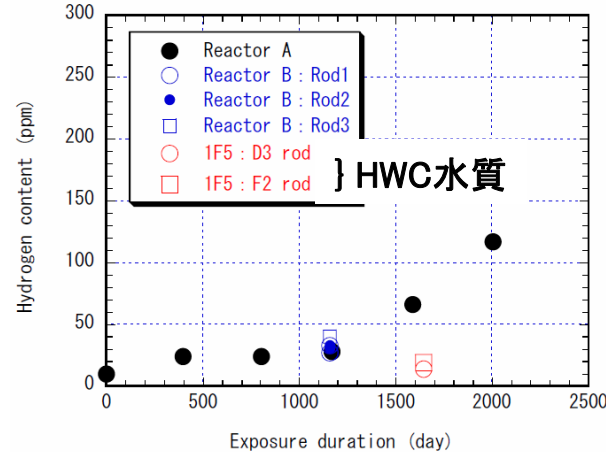
(2)腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

②水素注入水質での挙動(続き) 国内BWR燃料の照射後試験

腐食挙動

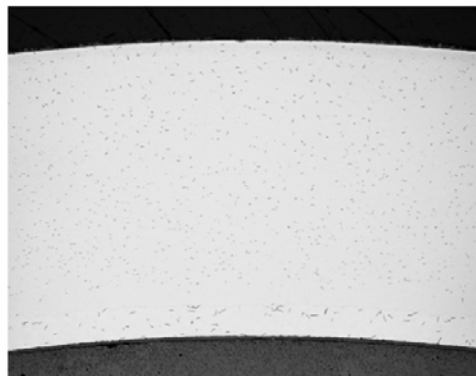


水素吸収挙動

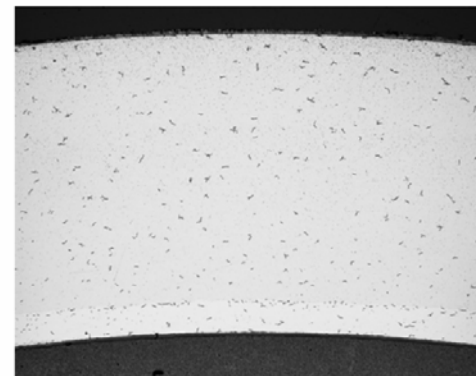


高燃焼度8x8(STEP II)
D3燃料棒:51.5 GWd/t
F2燃料棒:41.0 GWd/t

金相観察結果



(a) D3 rod



(b) F2 rod

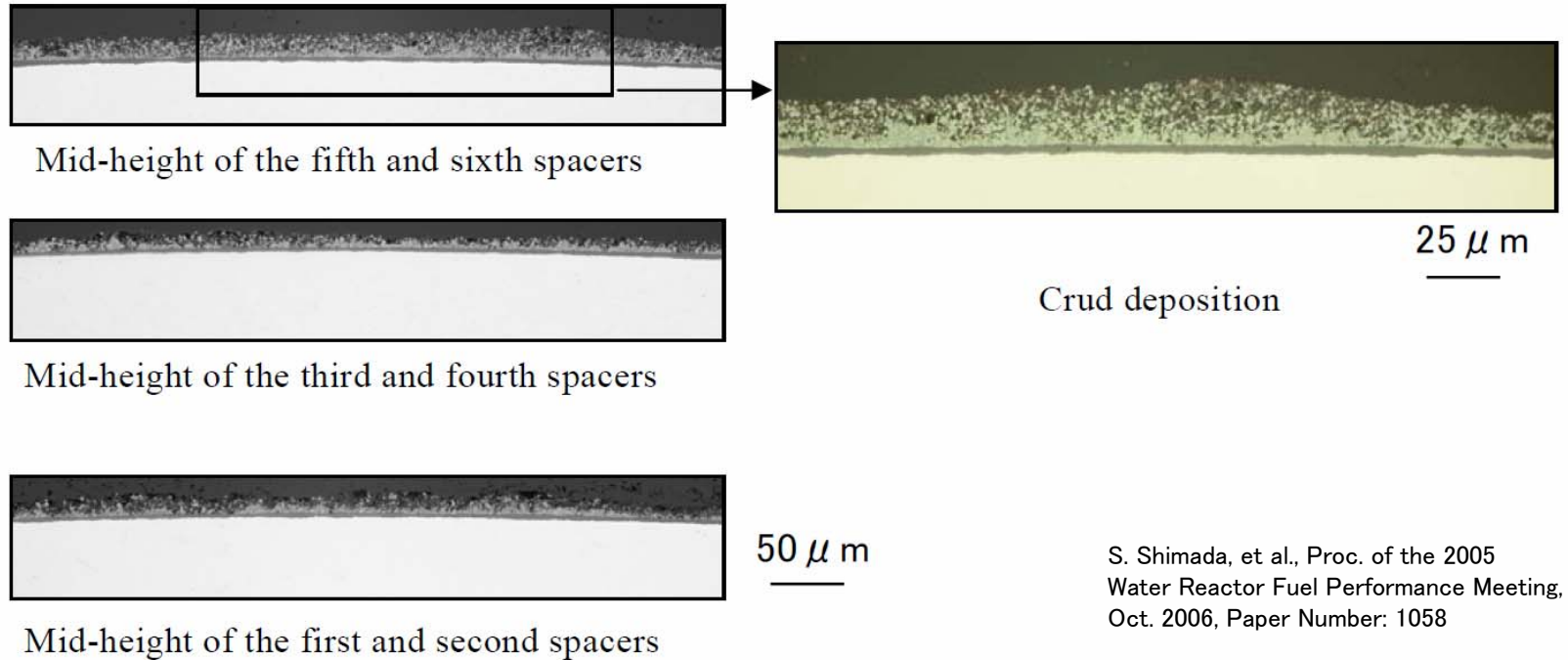
200 μm

S. Shimada, et al., Proc. of the 2005
Water Reactor Fuel Performance Meeting,
Oct. 2006, Paper Number: 1058

・HWC水質下で、顕著に低い水素濃度がみられた。

(2)腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

②水素注入水質での挙動(続き) 国内BWR燃料の照射後試験



S. Shimada, et al., Proc. of the 2005
Water Reactor Fuel Performance Meeting,
Oct. 2006, Paper Number: 1058

水素吸収量低のメカニズムは不明

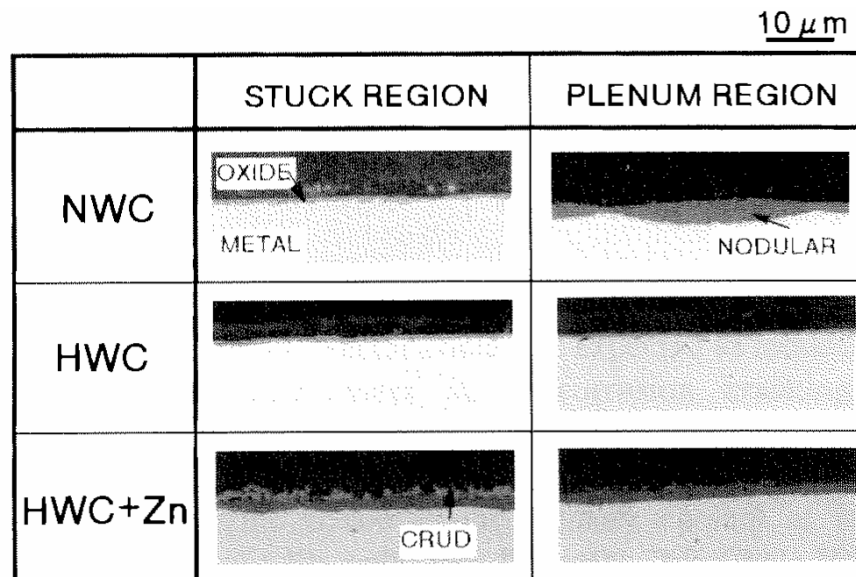
- ・水化学とクラッド組成及び析出形状の関係？
- ・クラッド堆積時の被覆管酸化膜表面での水質？

(2) 腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

③ 亜鉛注入水質での挙動(試験炉)

ハルデン炉BWRループでの挙動

	NWC	HWC	HWC+Zn
ADDITIONAL SPECIES	—	—	Zn: 25 ppb
DO (inlet of the loop)	~1000 ppb	~0 ppb	
DH (inlet of the loop)	~40 ppb	~400 ppb	
pH	6.5 - 7.5		
CONDUCTIVITY	0.2 - 0.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$		
TEMP.	280 - 292 $^{\circ}\text{C}$		
PRESSURE	70 - 74 $\times 10^5$ Pa		
VELOCITY	~2 m/s		
VOID FRACTION	40 - 50 %		
FLUX ($E_{>1\text{MeV}}$)	4 - 5.5 $\times 10^{13}$ n/cm ² /s		
TEST PERIOD	~120 days		



M.Aomi, et al., Proc. of water chemistry of nuclear reactor systems 7, (1996).

(2)腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

③亜鉛注入水質での挙動(続き)(商用炉)

被覆管皮膜厚さデータ(実績)

商用炉(スイスLeibstadt) Zn注入条件下でのクラッド

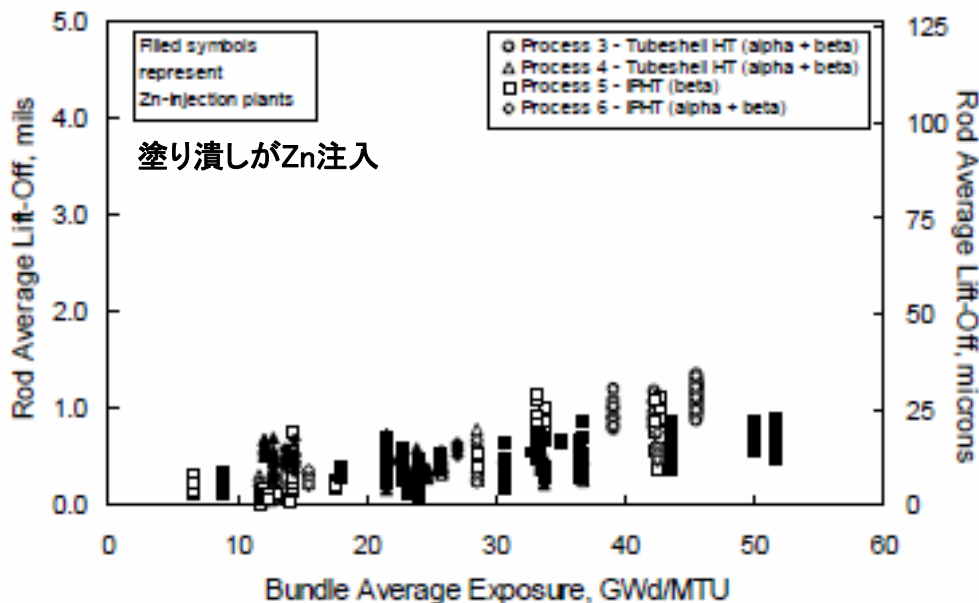


Figure 8. GE Cladding Corrosion Performance

G.A.Potts, 'RECENT GE BWR FUEL EXPERIENCE',
Proceedings of an International Topical Meeting on LWR
Fuel Performance, April 10-13, 2000.

・Zn注入による酸化皮膜厚さへの影響はみられない

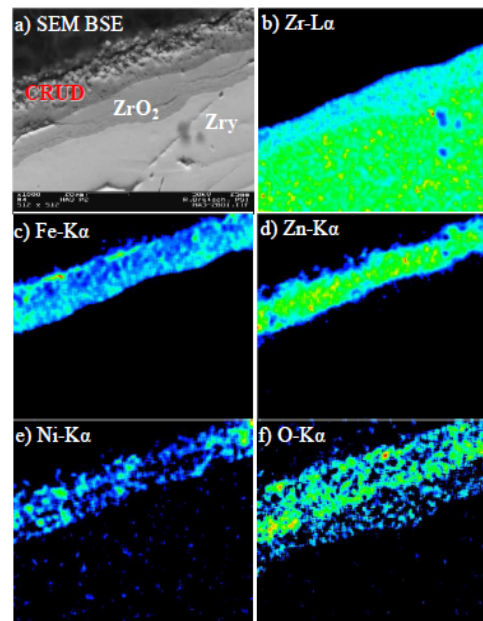


Fig. 3. SEM analysis of lower elevation sample HA3: (a) Zry, ZrO₂ and Crud layer in Back Scattered Electron (BSE) mode, (b) qualitative Zr-La signal intensity distribution, (c) distribution of Fe-Kα intensity, (d, e and f) distribution of Zn-Kα, Ni-Kα and O-Kα intensity, respectively.

・放射光によるμXRD等によりNiFe₂O₄, ZnFe₂O₄がみられた。

A.V. Orlov, et al., Proc. of the 2009 Water Reactor Fuel
Performance Meeting, (2009).

(2)腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

④NMCA水質での挙動(炉外試験、試験炉)

炉外腐食試験

Pt+Rh付着処理をしたZry-2試料 ($5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt + $0.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Rh) と処理なし試料で腐食挙動を比較。



- ・ $410^\circ\text{C} \times 4\text{h} + 520^\circ\text{C} \times 16\text{h}$ 水蒸気中試験で、いずれの試料もノジュラーなし。
- ・ $316^\circ\text{C} \times 90$ 日 水中(DH:170ppb)試験で、重量増加は、 $18\text{-}20 \text{ mg}/\text{dm}^2$ の範囲(腐食遷移前)。
- ・ $400^\circ\text{C} \times 90$ 日 水蒸気中試験で、処理の有無による大きな差異はなし。重量増加は約 $65\text{mg}/\text{dm}^2$ (腐食遷移後)。

ハルデン炉BWRループでの挙動

Pd付着処理燃料棒と処理なし試料棒で腐食・水素吸収を比較
(300-400ppb水素注入水質、77日間)



- ・外観、酸化膜厚さ(約 $0.5 \mu\text{m}$)、及び水素濃度(7-27ppm)のいずれも、Pd処理あり、及びなし試料の間で大きな差はなし。

H.A.Levin, et al., 1998 JAIF international conference on water chemistry in Nuclear Power Plants, (1996).

(2)腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

④NMCA水質での挙動(続き)(商用炉) Table 1 Chemistry changes and fuel surveillances at Duane Arnold, Peach Bottom-2 and Dresden-2

DA炉

Figure 2 Surface spallation after three cycles of post-NMCA operation at Duane Arnold at EOC17

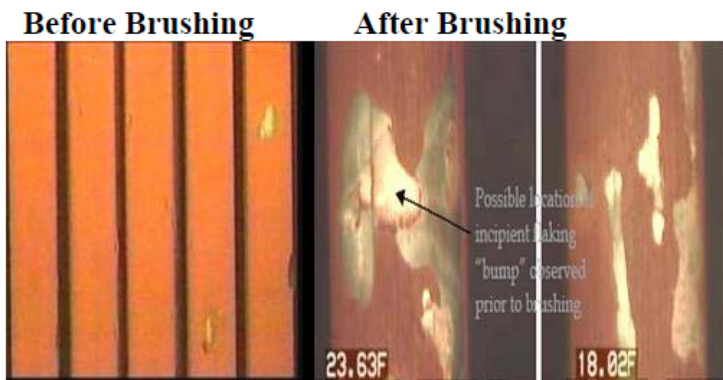
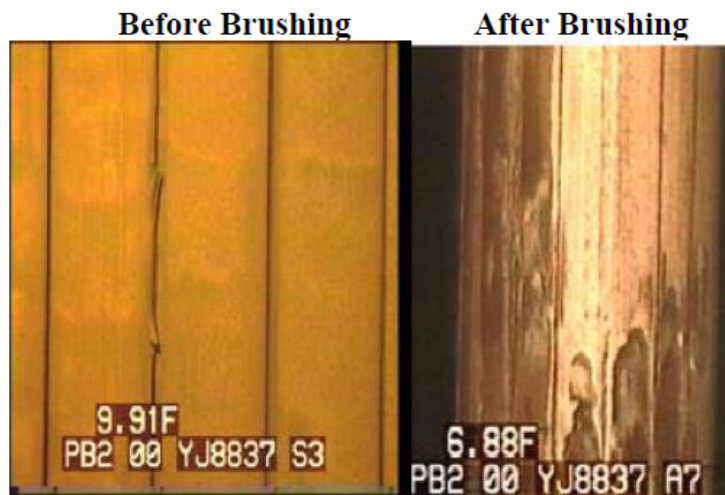


Figure 6 Oxide spallation of PB-2 3 cycle rods after one post-NMCA cycle at EOC13



Plant/Activities		96	97	98	99	00	01	02	03
→ Duane Arnold		EOC14		EOC15	EOC16		EOC17		
	HWC	Start 7/87							
	Zn injection	Start 12/94							
	NMCA		☼		☼				
	Fuel Surveillance		▲	▲	▲		▲		
	Hot cell PIE		▶-----					▶-----	
→ Peach Bottom-2				EOC12		EOC13		EOC14	
	HWC	Start 5/97							
	Zn injection	Start 6/91							
	NMCA			☼					
	Fuel Surveillance			▲		▲		▲	
	Dresden-2				EOC16		EOC17		EOC18
	HWC	Start 4/83							
	Zn injection	Start 12/96							
	NMCA				☼				☼
	Fuel Surveillance						▲		

・比較的厚い粘着性クラッドの付着、酸化皮膜の剥がれ(比較的軽微)。

・ホットセルPIEでは、酸化皮膜は従来データと変わらない。ただし、厚いクラッド下では局部腐食が発生。一方、水素吸収量に異常はみられない。

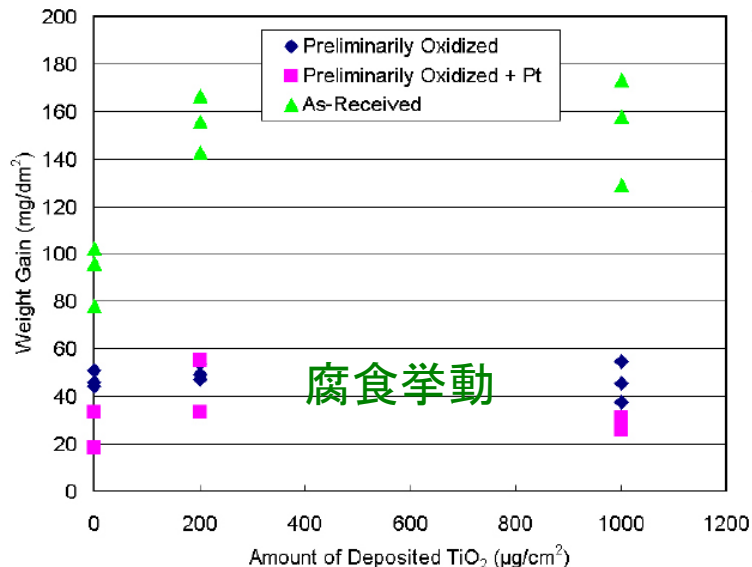
・EPRIはPIE結果から貴金属付着量の推奨上限値を提示。

B.Cheng, et al., Proc. of the 2004 International Meeting on LWR Fuel Performance, Paper1069

(2)腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

Table 3 Irradiation condition of the INCA corrosion test

⑤チタニア注入水質での挙動(試験炉R2)



Y.Ishii, et al., 'The Effect of TiO₂ on Corrosion Behavior of Zircaloy-2 Fuel Cladding', Proceedings of the 2005 Water Reactor Fuel Performance Meeting, Paper Number 1100.

Temperature (K)	561
Pressure (MPa)	9
Water Flow Rate (l/h)	50
Inlet Conductivity (μS/cm)	<0.1
Inlet Impurities (ppb)	
S	< 5
Cl	< 5
Fast Neutron Flux (n/m ² /s)	2.5×10 ¹⁸
Thermal Neutron Flux (n/m ² /s)	2.5×10 ¹⁸

Figure 5 Weight gain of Zircaloy-2 as a function of the amount of deposited TiO₂

- ・受入れ管の腐食・水素吸収がチタニア付着により増加。
- ・新燃料へ皮膜付与した後に適用することを推奨。
- ・福島第二原子力発電所1号機でチタニア注入適用(電気新聞2010年7月28日付記事より)

水素吸収挙動

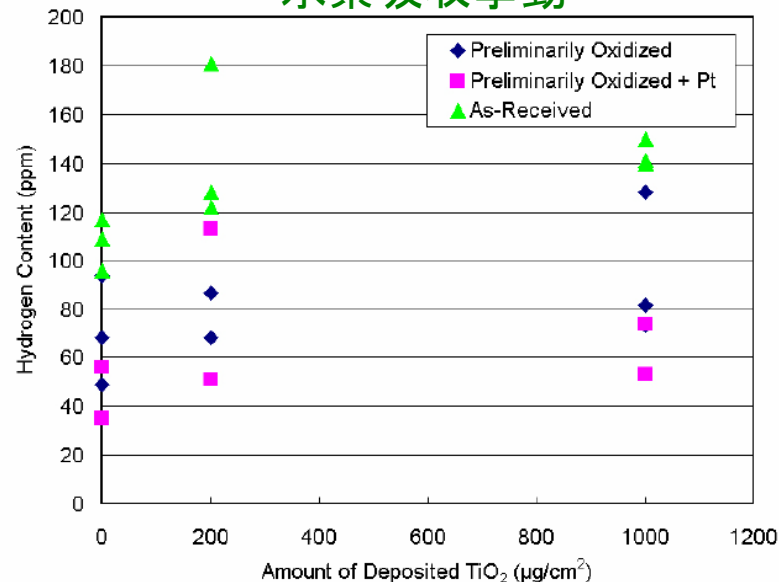


Figure 8 Hydrogen content of Zircaloy-2 as a function of the amount of deposited TiO₂

(2) 腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

⑥ 異常腐食による燃料漏えい

米国軽水炉で燃料破損数

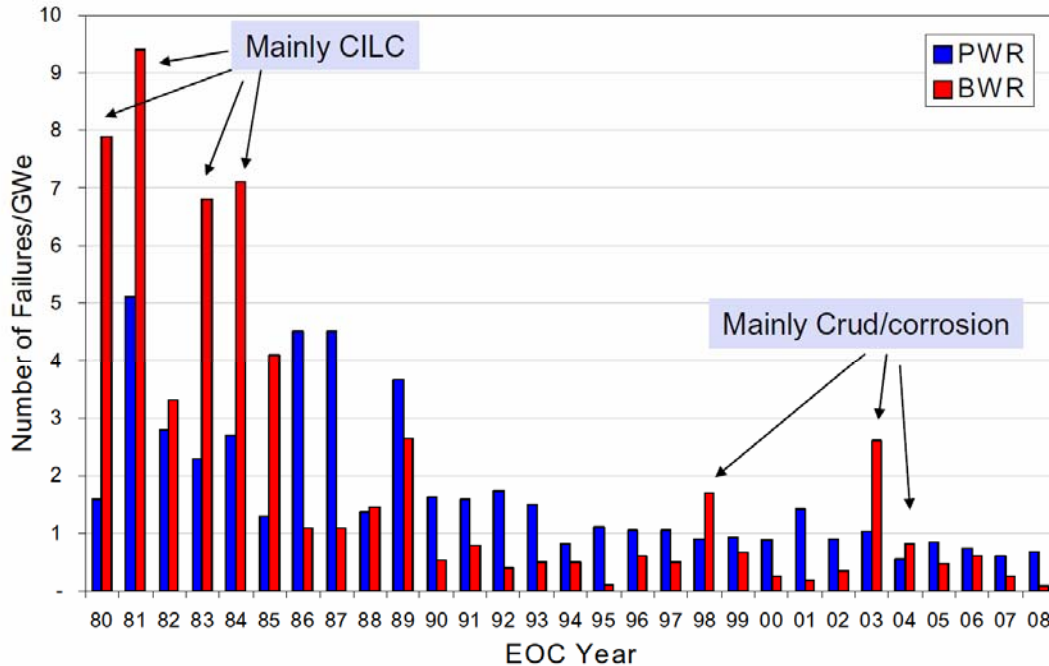
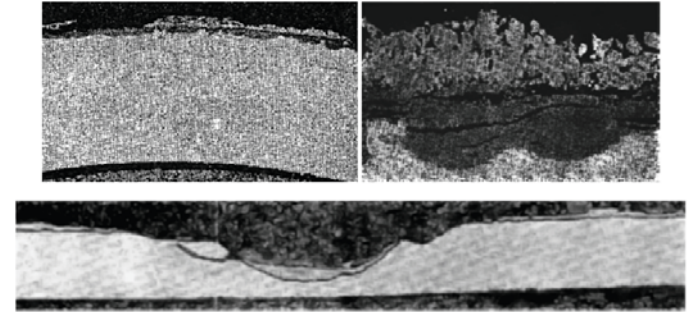


Fig. 1. Number of Failed Fuel Assemblies in All US LWR.

B.Cheng, et al., Proc. of Top Fuel 2009, Paper2149

国内BWRではCILC破損はなし

CILCについて



・Cuを含むFe酸化物が、燃料表面に緻密・多量に付着



・熱伝達を阻害



・被覆管温度上昇



・腐食加速

Marlowe, et al., 'Nuclear Fuel Cladding Localized Corrosion', Proceedings of International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Orland, FL, USA, April 21-24, 1985.

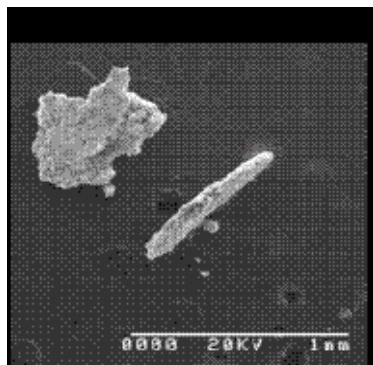
(2)腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

⑥異常腐食による燃料漏えい(続き)、2002-2003年 River Bend



・クラッドが多量に付着した燃料棒が破損。温度上昇による腐食の増加に起因すると考えられる。

採取したCRUD FLAKE



・クラッド組成
71-84wt%Fe、7-14wt%Zn、2-8wt%Cu、
2-6wt%Si、
hematite, zinc ferrite, zinc silicate,
copper oxide (CuO), and zincite (ZnO).

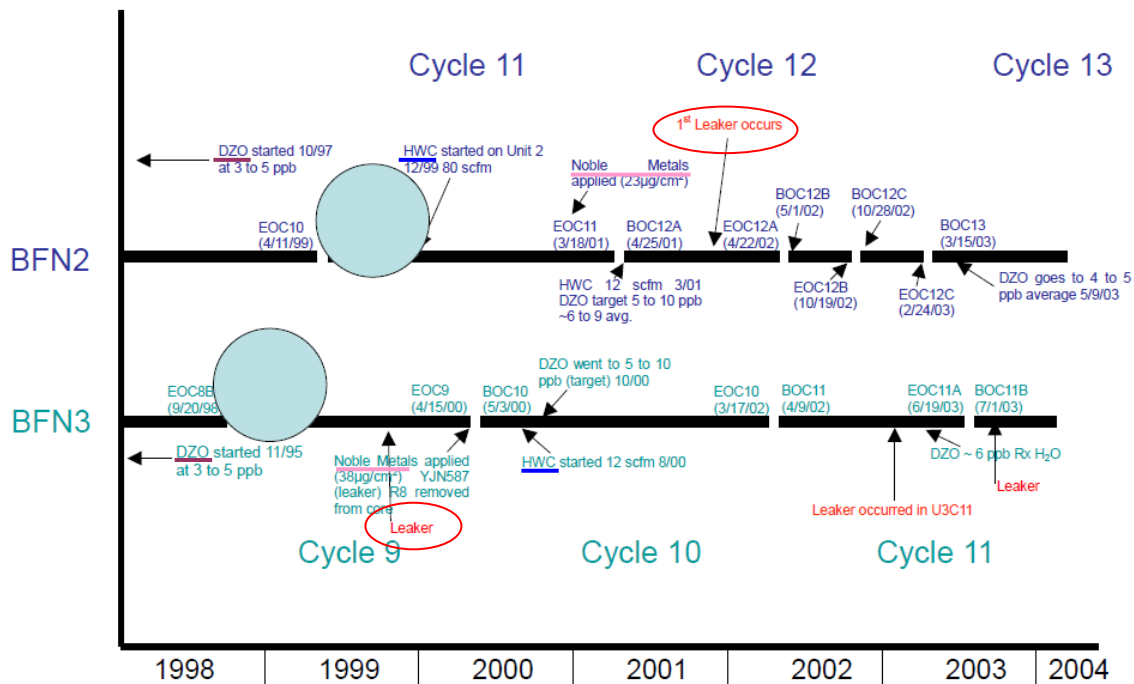
B.Cheng, et al., Proc. of Top Fuel 2009, Paper2149

(2)腐食・水素吸収挙動と水質関連データ

⑥異常腐食による燃料漏えい(続き)、2002-2004 Browns Ferry

Browns Ferry 2号炉及び3号炉への水化学の適用

Event Timeline



Browns Ferry 2号炉漏えい 燃料棒の外観



Browns Ferry-2 Cycle 12 "corrosion" Failed Rod before after Brushing

TA.Keys, et al., Proc. of the 2004 International Meeting on LWR Fuel Performance, Paper1036.

B.Cheng, et al., Proc. of Top Fuel 2009, Paper2149

- ・クラッドの付着はそれほど大きくないが、酸化膜剥離がみられる。
- ・一次破損孔(推定)は、水素化が大きい領域であった。
- ・BF-3での漏えい燃料については、NMCA適用前に、既に腐食の加速がみられていた。
- ・破損原因はこれまでの知見からは未解明、更なる調査を実施中。

(3)燃料調査知見の水化学への反映 (EPRI推奨)

B.Cheng, et al., Proc. of Top Fuel 2009, Paper2149

Zn注入に関する知見

Summary of fuel surveillances, key findings and limits recommended to protecting fuel under Zn injection

Fuel Surveillances	Key Findings	Limits to Protect Fuel
Crud scraping, liftoff evaluation from >10 BWRs, some after NMCA Hot cell PIE of fuel rods and crud deposits/flakes from >5 plants	General observation of tenacious crud of zinc ferrite and some zinc silicate Surface spallation with tenacious crud >~30-50 μm May damage fuel in presence of high FW Fe and Cu	FW ≤04 ppb cycle avg. and ≤0.5 ppb quarterly avg.; lower limit if FW Cu>0.1 ppb FW Fe<2-3 ppb; with <1 ppb as target

- ・粘着性クラッド付着
- ・酸化皮膜の剥がれ
- ・給水FeとCu濃度高→燃料への負荷高

NMCA+HWCに関する知見

Summary of fuel surveillances, key findings and limits recommended to protecting fuel under NMCA + HWC

Fuel Surveillances	Key Findings	Limits to Protect Fuel
Poolside and hot cell PIE for 3 cycles at Duane Arnold 2 poolside/crud evaluations at Peach Bottom-2 Hot cell PIE of high BU rods from Limerick Poolside data from many other plants	High NM loading on fuel may increase cladding corrosion No effect on Zr hydriding May cause crud re-distribution May form thick, tenacious crud with spallation if FW Zn>0.4 ppb	(Pt+Rh)≤30 μg/cm ² loading per active fuel surface per fuel life Limiting FW Zn and Fe as below NMCA/fuel vendor recommendation

- ・NM付着量の上限を推奨
- ・水素吸収への影響はみられない
- ・Zn注入との組合せ時に注意

まとめ

- BWR燃料の高燃焼度化に伴う炉内滞在期間の長期化により、燃料被覆管の腐食・水素吸収量は増加する傾向がみられる。
- 水化学が燃料被覆管の腐食・水素吸収に与える影響については、炉外腐食試験や試験炉照射による予備的な評価、及び照射後試験を含む実機燃料によるサーベイランス試験により、知見が蓄積されつつある。
実績を監視しながら適用を図ることが肝要である。
- ただし、メカニズムの観点からはほとんど未解明な分野であり、継続的な知見の収集、調査・検討が必要である。