



# PWR1次冷却系模擬環境下における ジルカロイ合金へのクラッド付着挙動 に及ぼす水化学の影響

平成21年11月25日(水)

(財)電力中央研究所  
材料科学研究所  
河村浩孝

## 講演内容

- ◆ **国外PWR被覆管クラッド付着に関わる課題**
  - 燃料棒軸方向熱出力異常分布 (AOA)とクラッドの構造
  - AOAおよびクラッド付着想定因子と不明点
  
- ◆ **国内PWRでの課題**
  - 線源強度低減
  - 水化学RMでの位置づけ
  
- ◆ **電中研での取り組み(クラッド付着因子の検討)**
  - ★ ラボ試験(非照射下試験)
    - 試験マトリックス & サブクール沸騰模擬試験ループ
    - 表面沸騰率の試算
  
  - ★ 結果および考察
    - クラッド付着挙動に及ぼす水化学因子の影響
    - クラッド付着挙動に及ぼす熱水力因子の影響
  
  - ★ まとめ

# 国外PWR被覆管クラッド付着に係わる課題

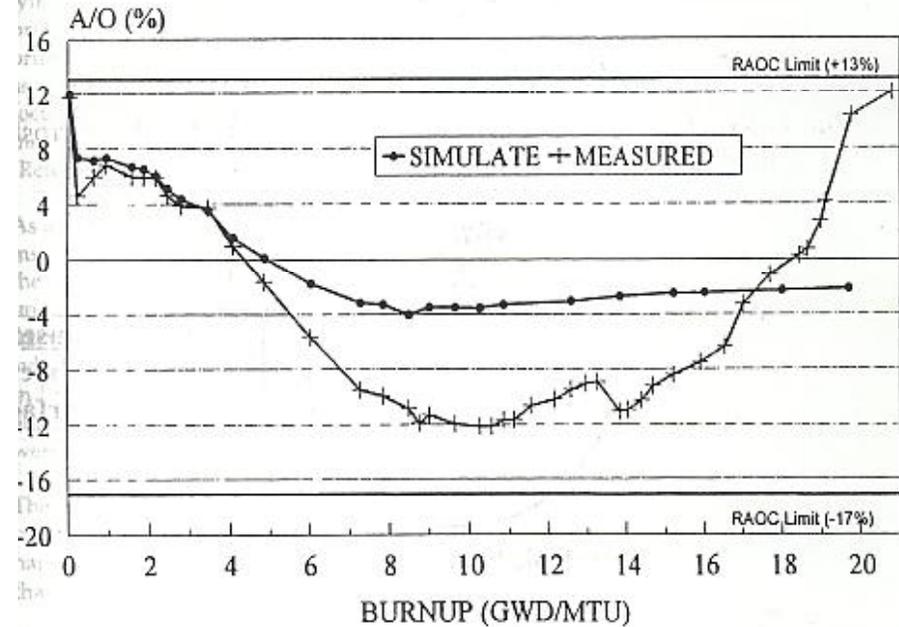


◆AOAの主要因  
サブクール沸騰に伴う燃料被覆管群上部への腐食生成物の過剰な付着と想定



## AOA (Axial Offset Anomaly):

サブクール沸騰下において、燃料被覆管上部に付着したクラッド中に硼素化合物が蓄積することにより、中性子束が減少し燃料棒軸方向に熱出力異常が起きる現象



### AO値の変化の一例

$$AO\text{値}(\%) = (P_t - P_b) / (P_t + P_b) \times 100$$

$P_t$ : 炉心上半分の出力の積分値  
 $P_b$ : 炉心下半分の出力の積分値

定格出力時:

炉心上部では出力変動に伴い硼素化合物( $\text{LiBO}_2$ 等)が析出するためAO値が減少

サイクル中期~停止時:

$\text{LiBO}_2$ の溶解によりAO値が増加

出展: B. Armstrong, J. Bosma, P. Frattini, K. Epperson, P. Kennamore, T. Moser, K. Sheppard and A. Strasser, "PWR Axial Offset Anomaly (AOA) Guidelines", EPRI report TR-110070 (1999).

## 国外プラントでのAOA発生状況

690TTプラントであるWats Bar-1、Brain woodおよびByronでも軽微なAOAが発生

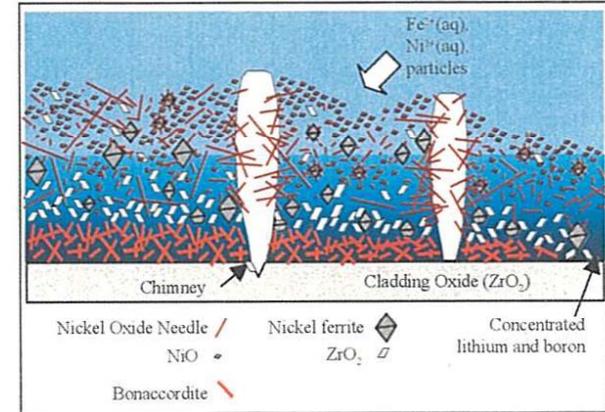
### AOAプラントの一例

注) 1996年 SGRを実施

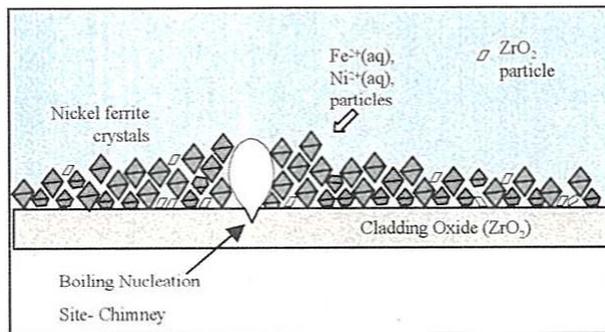
国	プラント名	AOA発生サイクル	SG伝熱管材料	ループ数	HDCI値
米国	Callaway	4-6, 8-10	600MA	4	152(最大207)
	Catawba-1	8	600MA? (現690TT) <sup>注)</sup>	4	?
	Comanche Peak-1	5, 6	600MA	4	?
	Comanche Peak-2	3	600TT	4	?
	Millstone-3	4, 5	600TT	4	?
	Palo Verde-2	9	600HTMA	2	?
	Seabrook	5, 6	600TT	4	?
	TMI	10	600MA	2	?
	Vogtle-1	4, 6	600TT	4	?
	Vogtle-2	4, 5	600TT	4	?
仏国	Wolf Creek	8-10	600TT	4	?
	Belleville-2	5	600TT	4	?
韓国	Chinon-2	12	600MA	3	?
	Kori-3	9, 16	600		>150
	Younggwang-2	9	600		>150
	Ulchin-1	9, 10, 13	600		>150
	Ulchin-2	9, 10, 11	600		>150

# AOA発生プラントにおけるクラッドの構造

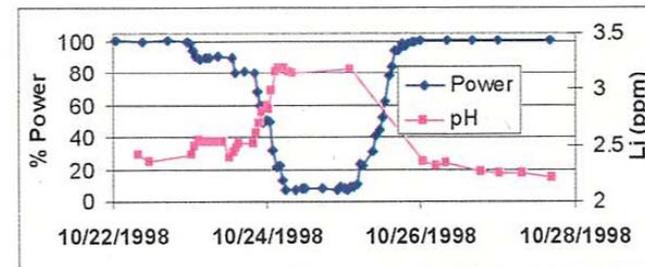
- ・クラッド層内には、針状、粒状、ひげ状の酸化物が混在  
→ チムニー(小孔)が形成
- ・サブクール沸騰(SNB)に伴い、チムニー内では蒸気がH<sub>2</sub>を追い出すため、還元性低下  
沸騰により被覆管の表面エネルギーは低下し、結晶は成長・粗大化  
→ クラッドは厚化  
多孔率は低下し、クラッド層の稠密度が増大
- ・ひげ状結晶体であるNiOが形成されると多孔率は増加し、多孔内では1次冷却水の滞留によりB等が濃縮  
→ クラッド層の多孔率はBハイアウトの必要条件
- ・多孔性の付着物層は沸騰環境下で化学的に安定



深刻なAOAが発生したCallaway発電所第9サイクルに形成されたクラッド層の構造  
AOAが深刻となった第9サイクル末期ではNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の一部がNiOとNi<sub>2</sub>FeBO<sub>5</sub>の混合相に変化。その多くは針状結晶で多孔性の酸化物。

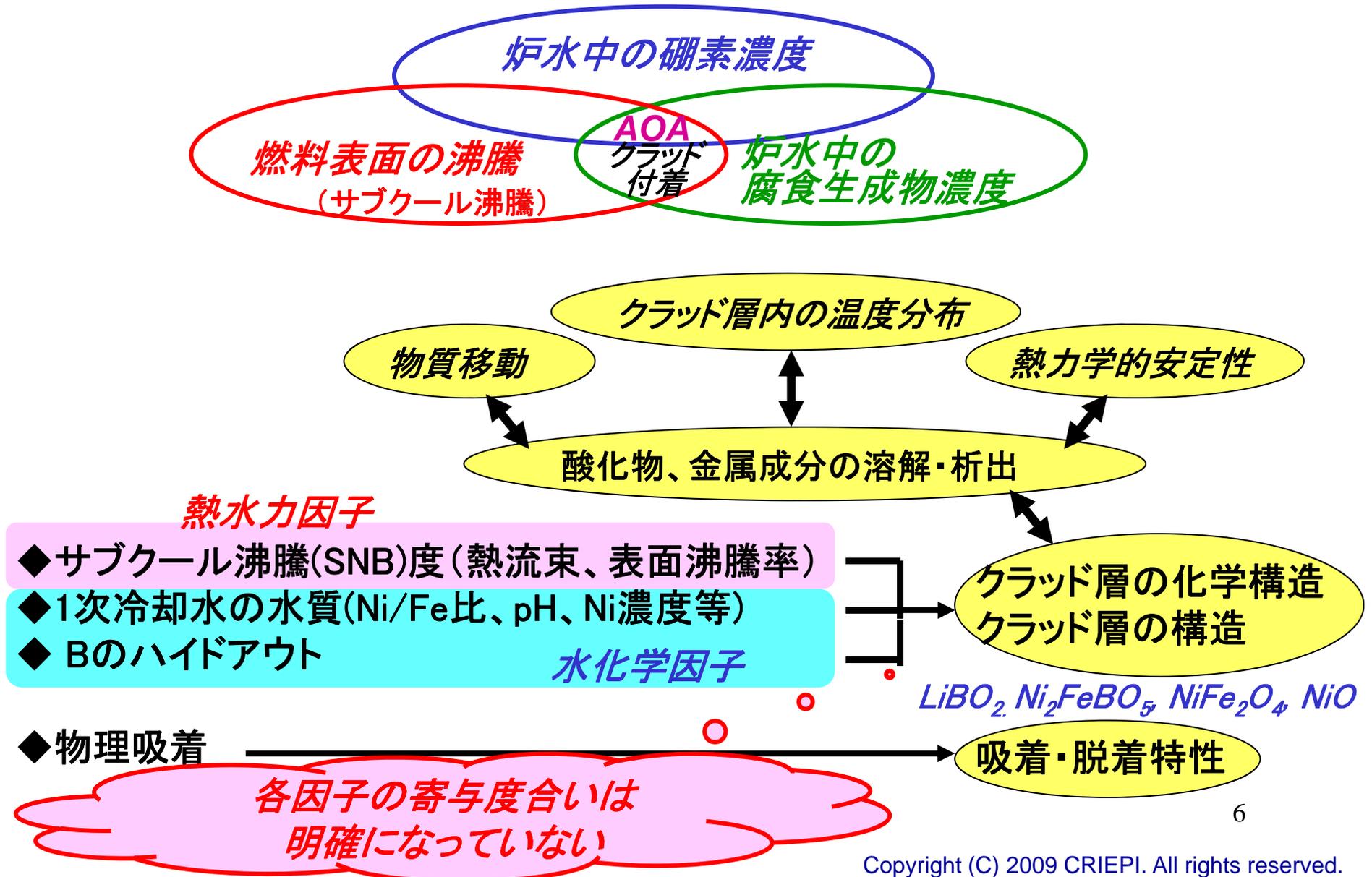


サブクール沸騰に伴う付着物の成長過程



Callaway発電所第10サイクル時のLiのリターン

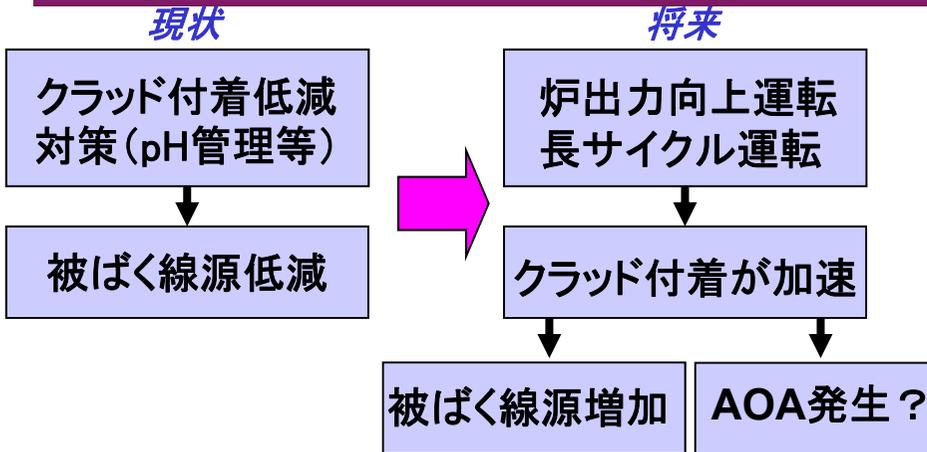
# AOAおよびクラッド付着想定因子と不明点



## 講演内容

- ◆ 国外PWR被覆管クラッド付着に関わる課題
  - 燃料棒軸方向熱出力異常分布 (AOA)とクラッドの構造
  - AOAおよびクラッド付着想定因子と不明点
- ◆ 国内PWRでの課題
  - 線源強度低減
  - 水化学RMでの位置づけ
- ◆ 電中研での取り組み(クラッド付着因子の検討)
  - ★ ラボ試験(非照射下試験)
    - 試験マトリックス & サブクール沸騰模擬試験ループ
    - 表面沸騰率の試算
  - ★ 結果および考察
    - クラッド付着挙動に及ぼす水化学因子の影響
    - クラッド付着挙動に及ぼす熱水力因子の影響
  - ★ まとめ

# 国内PWRでの課題



線源強度低減(被ばく低減対策)  
AOA防止対策

↓

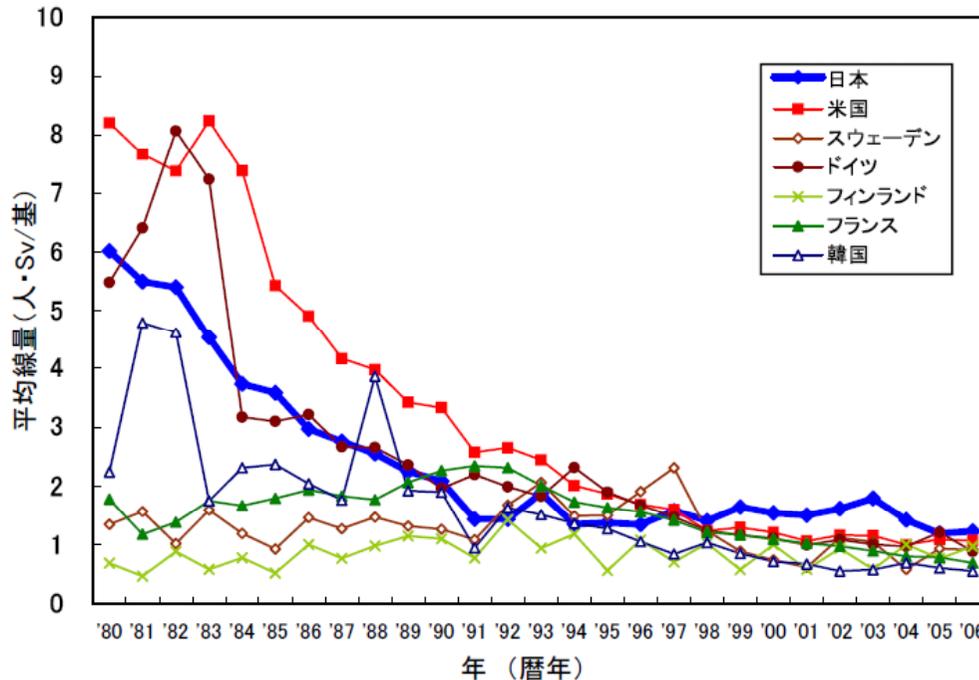
クラッドの付着量の制御

↓

水化学面からの対策

水化学RMでも位置づけ  
(AOAの防止に係わる戦略的シナリオ)

世界の原子力発電所1基あたりの平均線量の推移(1980~2006年)



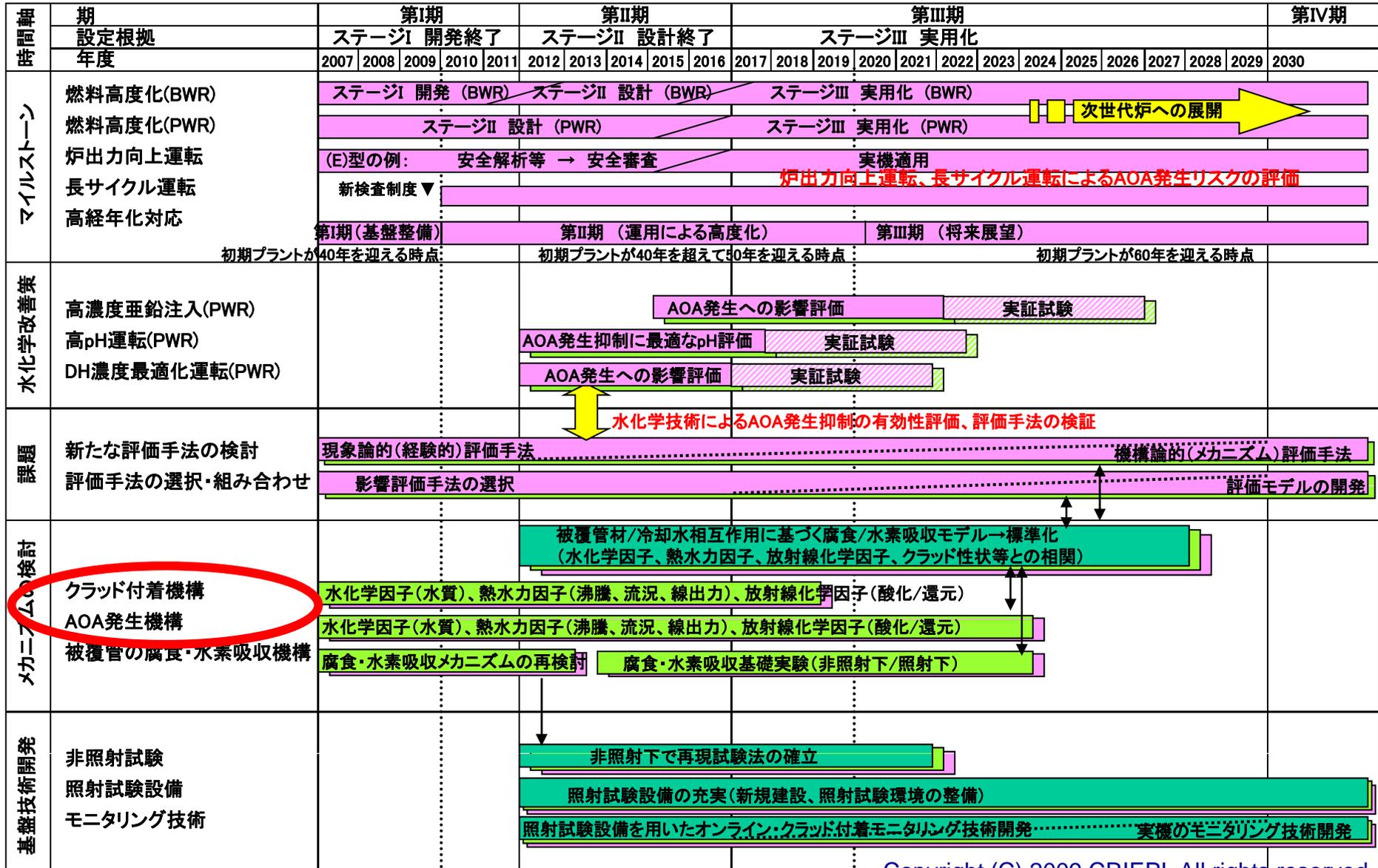
対AOA  
海外プラントの知見より  
SG伝熱管材料との相関も示唆

SG伝熱管  
600TT合金プラント

- ・敦賀2号機
- ・泊1、2号機

等

# 水化学RM2009での位置づけ —燃料性能維持(AOA対策)に係るロードマップ—



## 講演内容

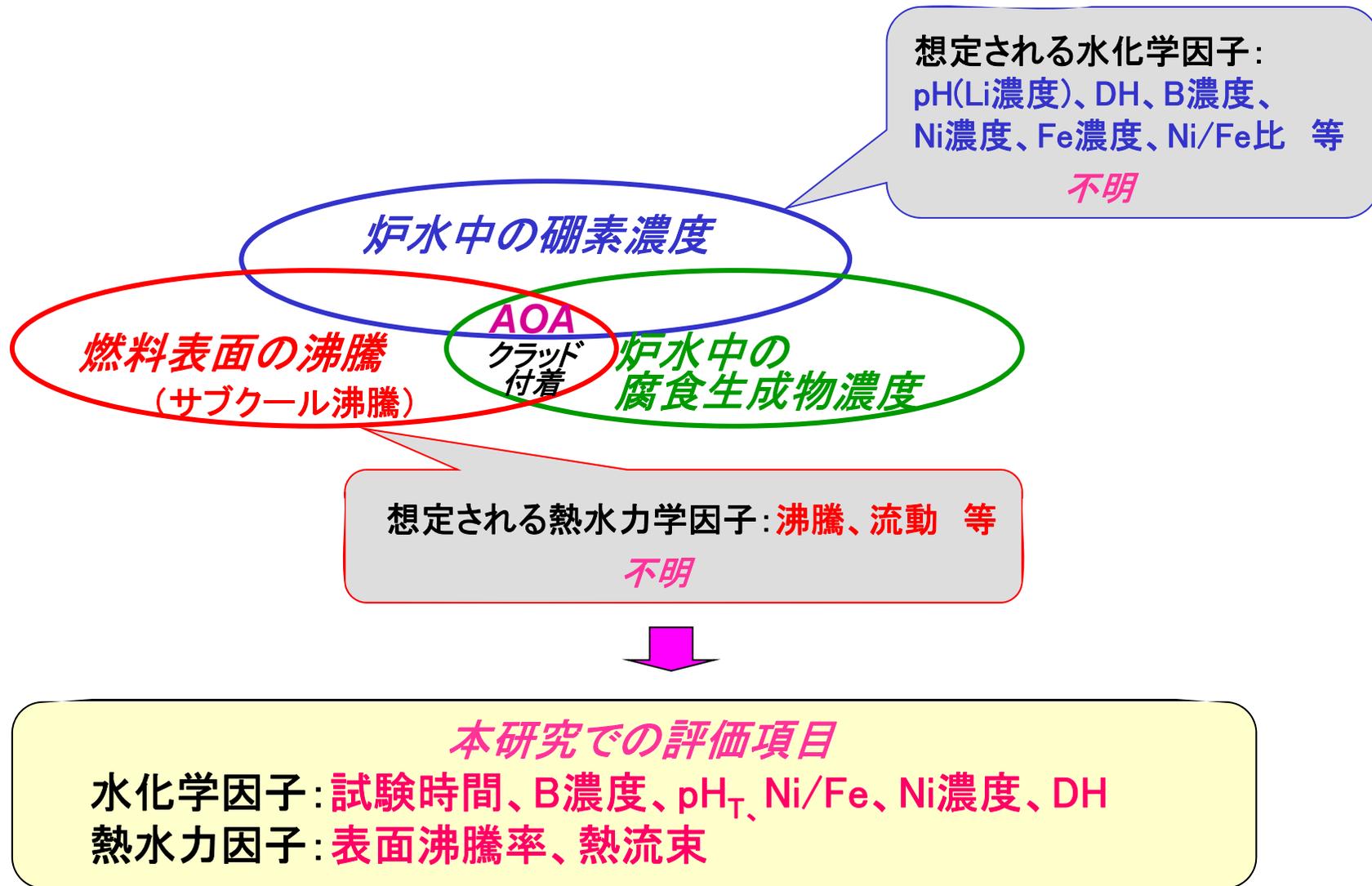
- ◆ 国外PWR被覆管クラッド付着に関わる課題
  - 燃料棒軸方向熱出力異常分布 (AOA)とクラッドの構造
  - AOAおよびクラッド付着想定因子と不明点
- ◆ 国内PWRでの課題
  - 線源強度低減
  - 水化学RMでの位置づけ
- ◆ 電中研での取り組み(クラッド付着因子の検討)
  - ★ ラボ試験(非照射下試験)
    - 試験マトリックス & サブクール沸騰模擬試験ループ
    - 表面沸騰率の試算
  - ★ 結果および考察
    - クラッド付着挙動に及ぼす水化学因子の影響
    - クラッド付着挙動に及ぼす熱水力因子の影響
  - ★ まとめ

## 電中研での取り組み

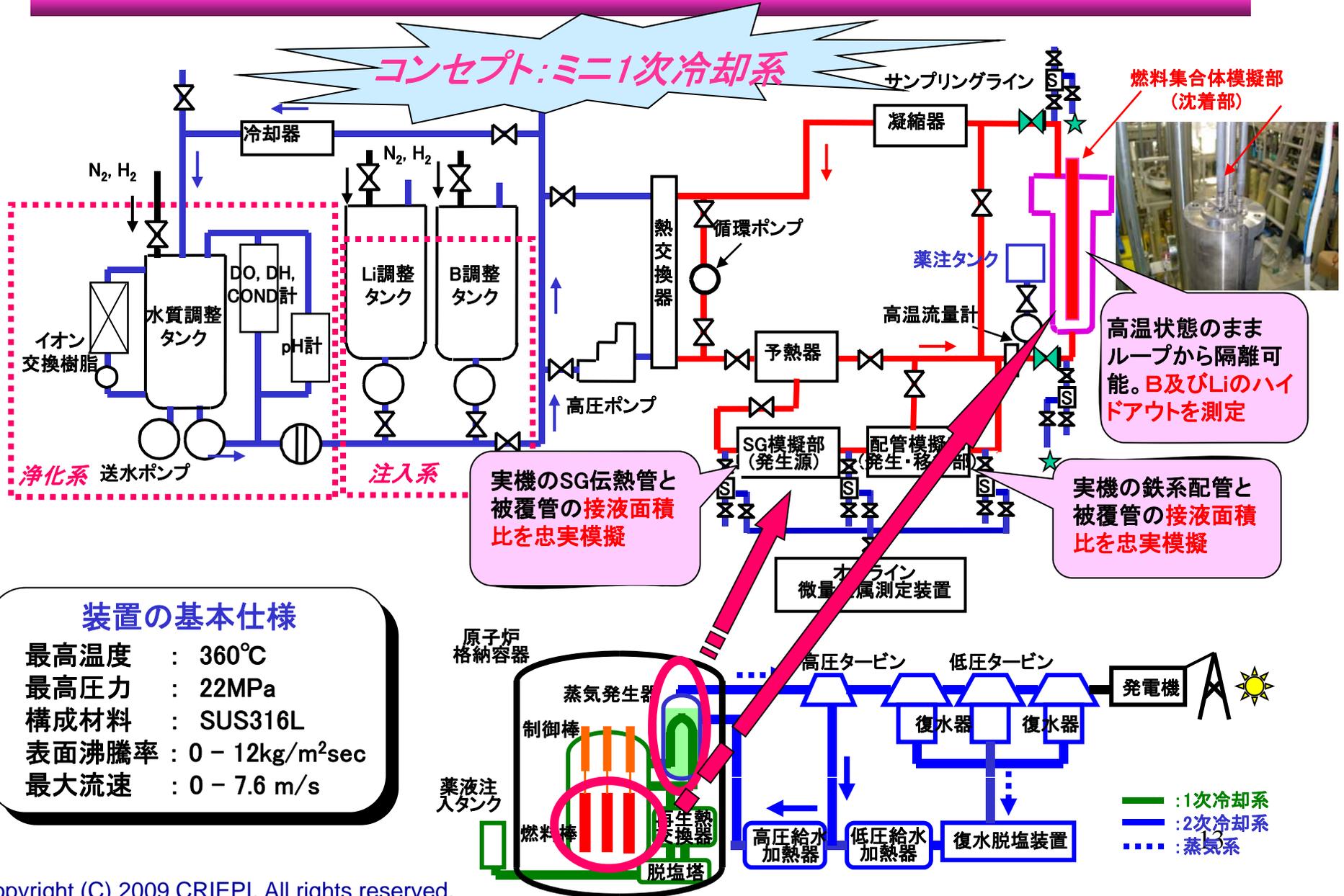
### 研究目的・内容

- ・PWR炉心部を模擬(非照射)した水質環境下で、実機と同様のNi基クラッドを被覆管表面に付着させる手法を検討する。
- ・クラッド付着ならびに被覆管材料の水素吸収特性に及ぼす沸騰、環境因子等の影響を明らかにし、環境面からのクラッド付着およびAOAの発生抑制の検討に資する。
  - ① 燃料被覆管のクラッド付着再現試験法の確立
  - ② クラッド付着因子の影響評価(水質、沸騰状況等)
  - ③ 被覆管への水素吸収特性に及ぼす環境因子の影響評価

# クラッド付着およびAOA影響因子の再検討



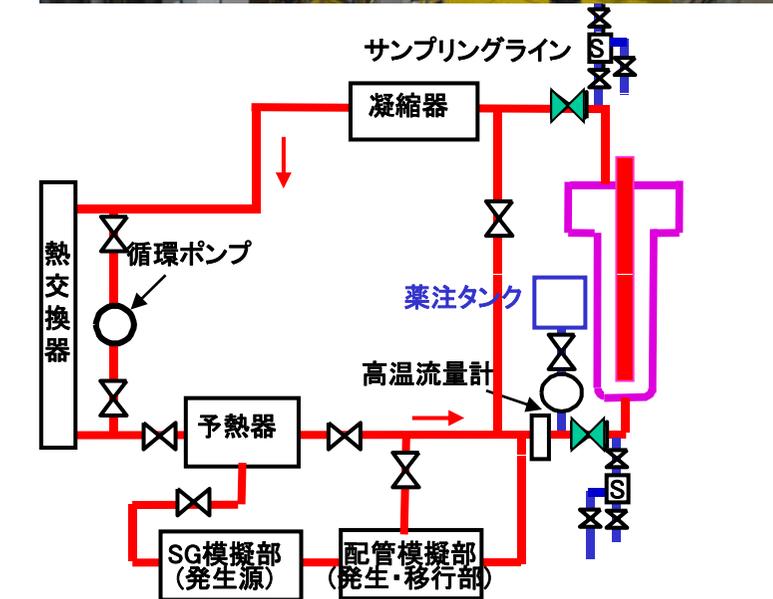
# 試験設備の概要(横須賀地区に設置)



## 装置の基本仕様

最高温度 : 360°C  
最高圧力 : 22MPa  
構成材料 : SUS316L  
表面沸騰率 : 0 - 12kg/m<sup>2</sup>sec  
最大流速 : 0 - 7.6 m/s

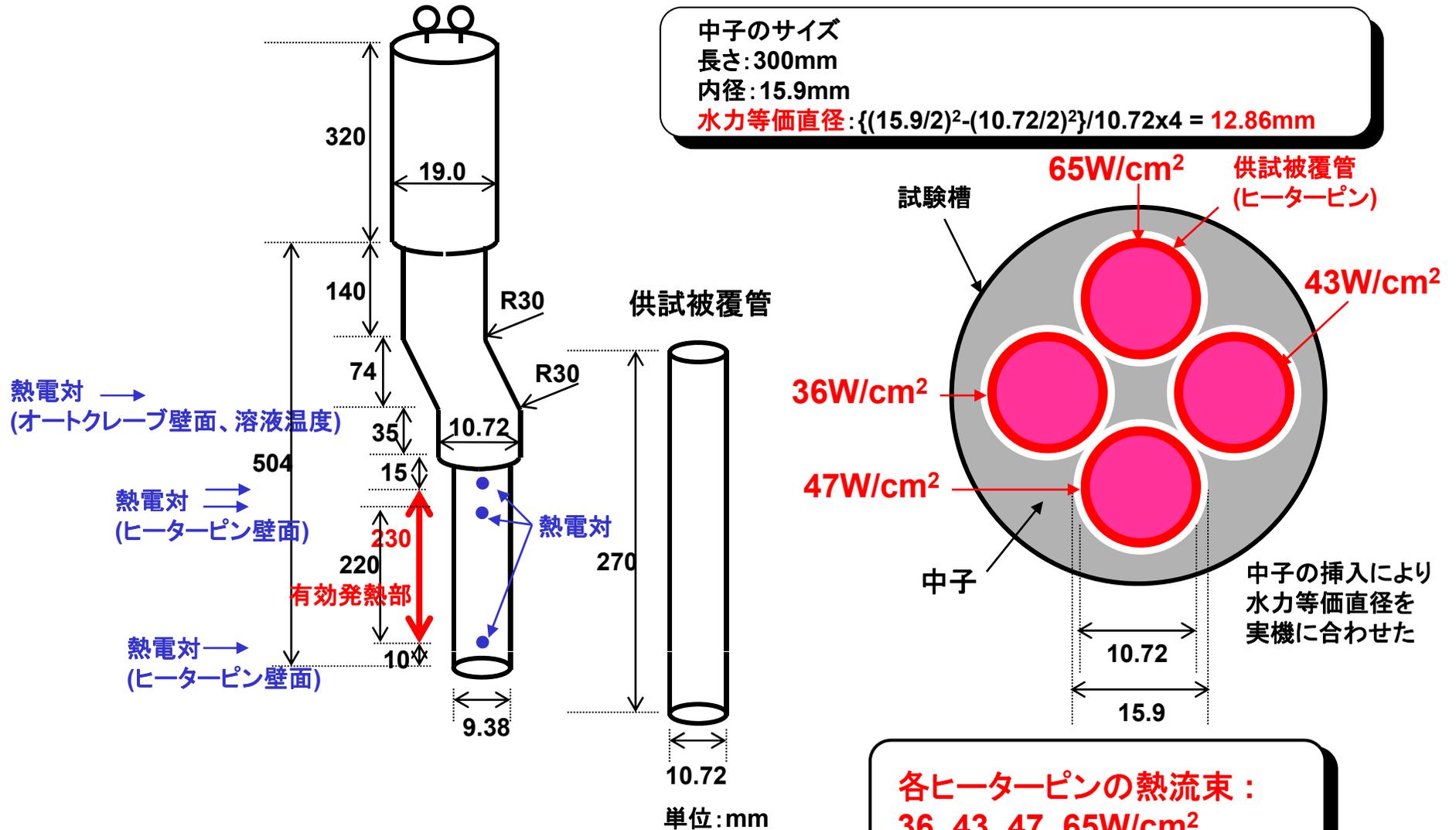
# クラッド付着試験設備の概要



燃料集合体を模擬した電気ヒーターピン群



# ジルカロイ試験体の概要



**各ヒーターピンの熱流束：  
36, 43, 47, 65W/cm<sup>2</sup>**

# 表面沸騰率の算出

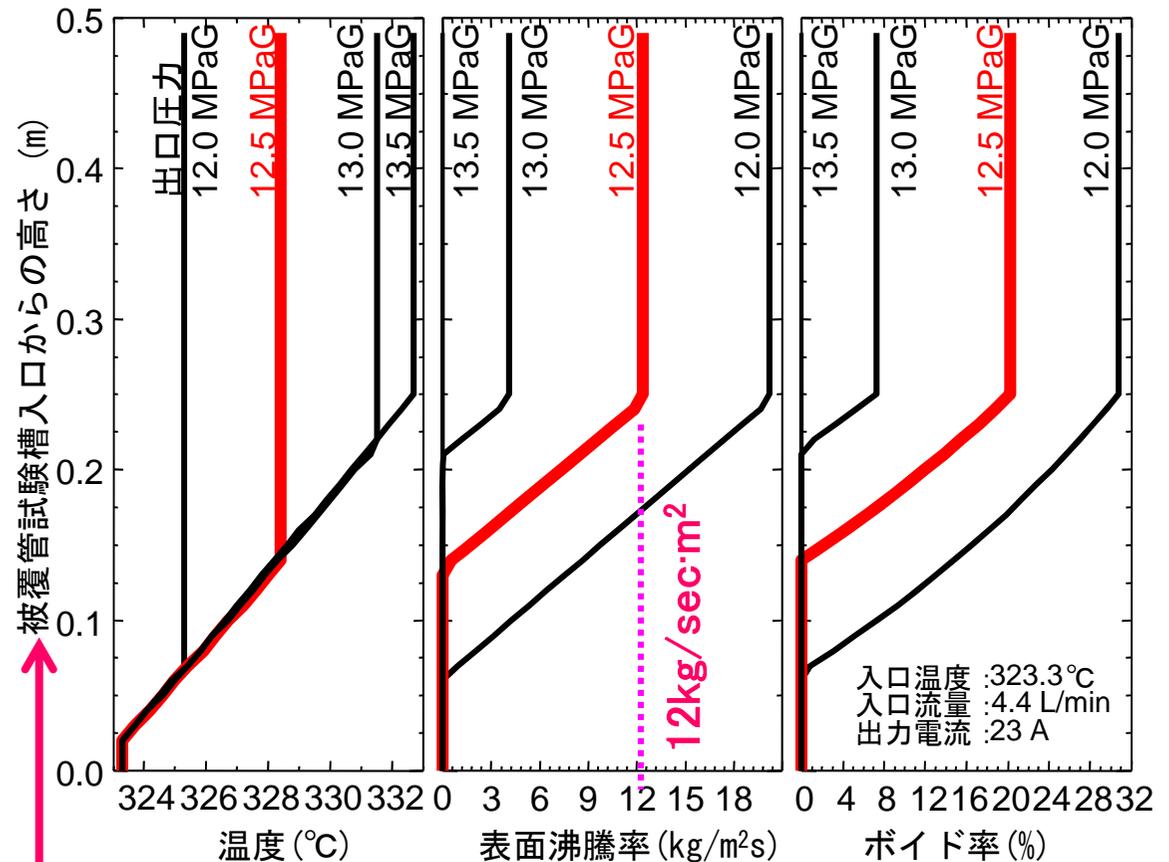
## 二相流解析による供試管表面の沸騰解析

14x14型炉心を想定

サブクール沸騰 (最大表面沸騰率 :  $12\text{kg}/\text{sec}\cdot\text{m}^2$ )

熱水力学パラメーターに関する  
試験条件とPWRプラントとの比較

熱水力学パラメーター	試験条件	PWR
バルク水温度 (°C)	325	325
圧力 (MPa)	12.5	15.5
流速 (m/s)	0 - 7.6	3 - 4
ピッチ長さ (mm)	-	14.1
水力等価直径 (mm)	12.9	12.9
濡れ縁長さ (mm)	33.7	33.7
流路断面積 (mm <sup>2</sup> )	108.3	108.6
表面沸騰率 (kg/sec·m <sup>2</sup> )	0 - 12	0.3 - 0.6
熱流束 (W/cm <sup>2</sup> )	0 - 65 (80)	60 - 144



燃料模擬ヒーターピンの軸方向に対応

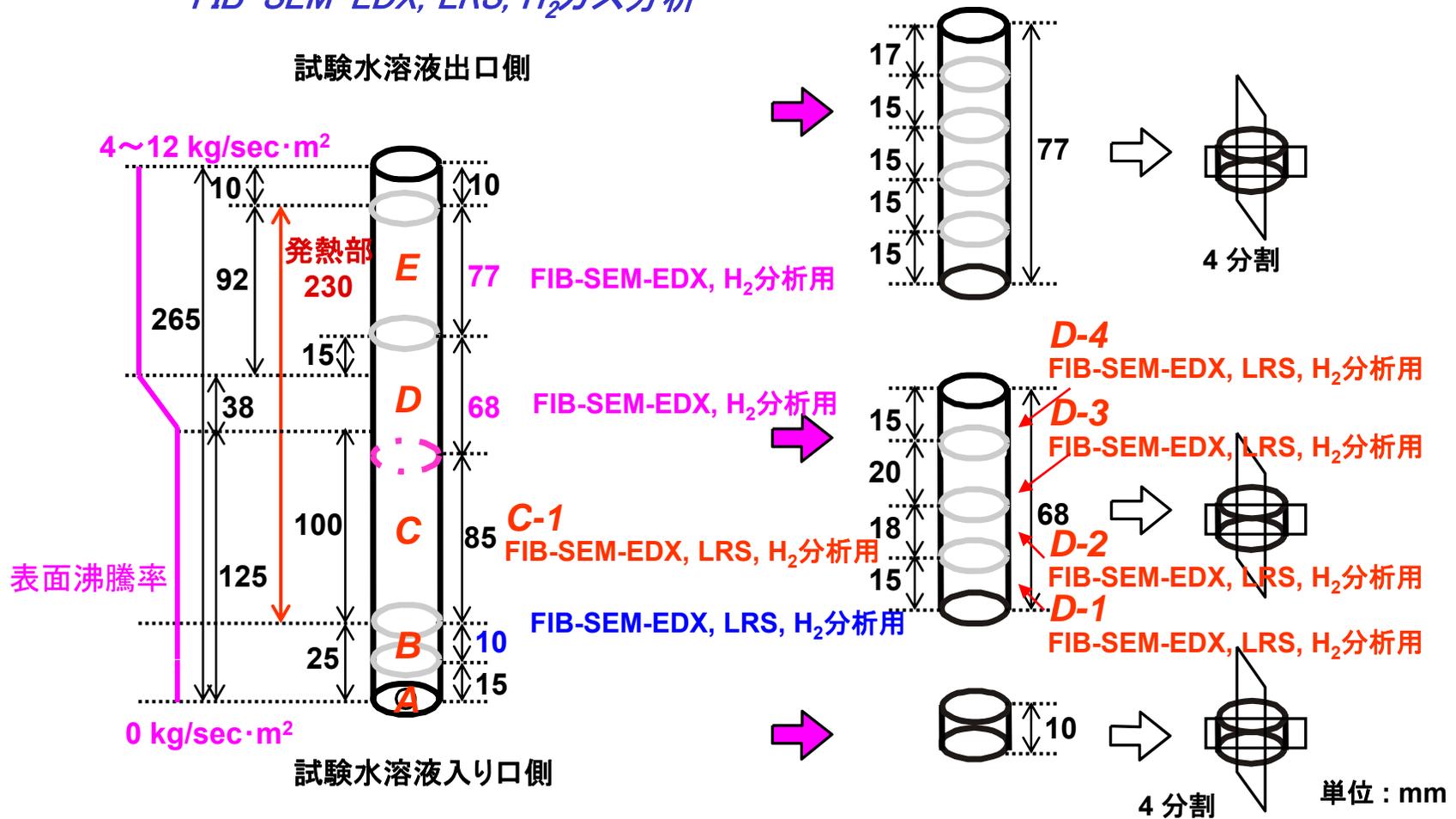
## 試験マトリックス

試験 No.	温度 (°C)	試験水溶液	pH <sub>T</sub>	時間 (hr)	熱流束 (W/cm <sup>2</sup> )	Ni/Fe比
Test 0	325	1200ppm as B + 2.2ppm as Li + 25cc-STP/kg H <sub>2</sub> O	7.22	400	0, 80	0.5<
Test 1	325	1200ppm as B + 2.2ppm as Li + 25cc-STP/kg H <sub>2</sub> O	7.22	2000	0, 80	
Test 2	325	1800ppm as B + 3.4ppm as Li + 25cc-STP/kg H <sub>2</sub> O	7.26	2000	0, 80	
Test 3	325	350ppm as B + 2.2ppm as Li + 25cc-STP/kg H <sub>2</sub> O	7.71	2000	0, 80	
Test 4	325	1200ppm as B + 2.2ppm as Li + 25cc-STP/kg H <sub>2</sub> O	7.22	1144	0, 36, 43, 47, 65	0.5>
Test 5	325	1800ppm as B + 3.4ppm as Li + 25cc-STP/kg H <sub>2</sub> O	7.26	2000	0, 36, 43, 47, 65	
Test 6	325	1800ppm as B + 3.4ppm as Li + 25cc-STP/kg H <sub>2</sub> O	7.26	1327	0, 36, 43, 47, 65	
Test 7	325	1200ppm as B + 2.2ppm as Li + 25cc-STP/kg H <sub>2</sub> O	7.22	2000	0, 36, 43, 47, 65	

# 各分析試験片切断方法

・機器分析:

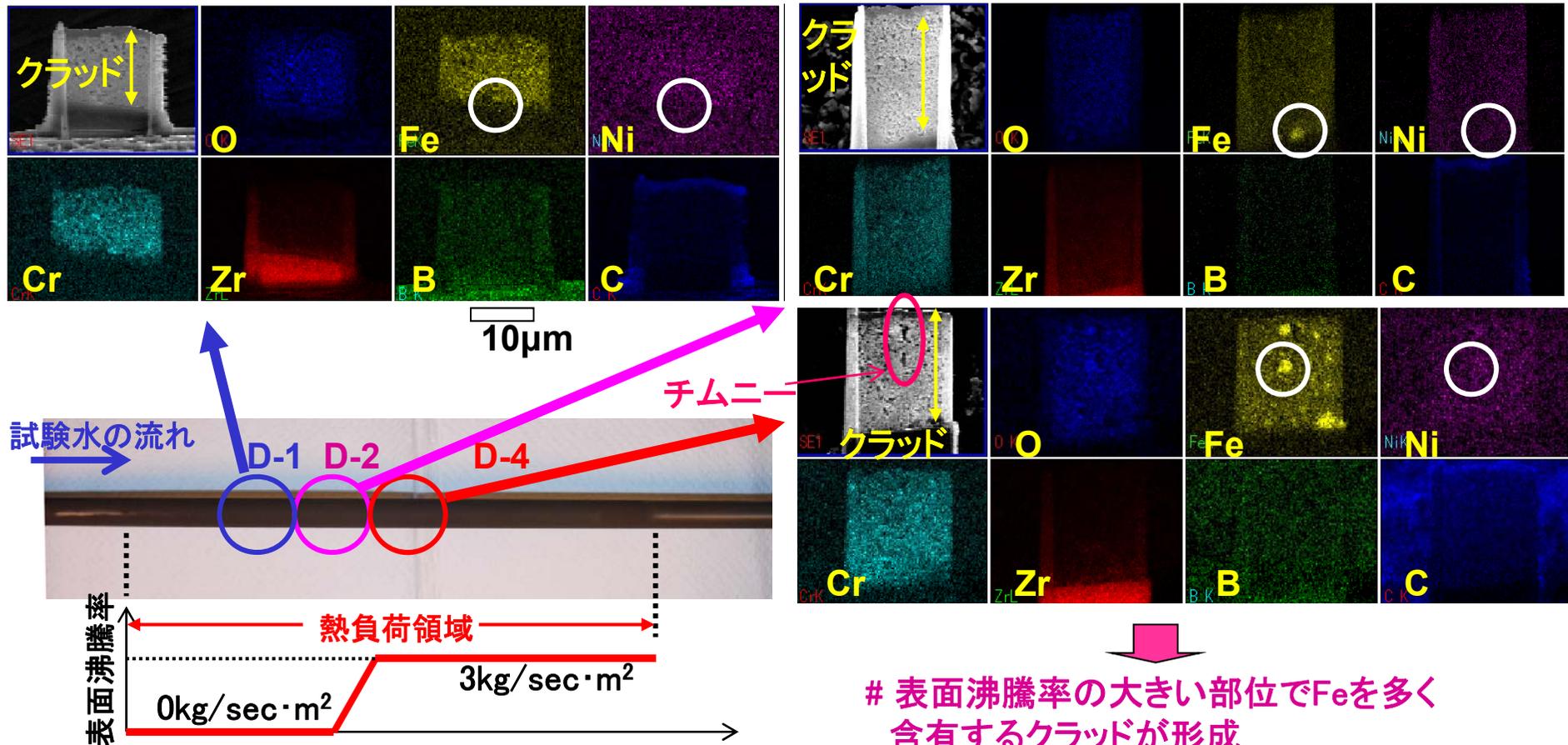
FIB-SEM-EDX, LRS, H<sub>2</sub>ガス分析



# 試験2クラッド分析結果 —80W/cm<sup>2</sup>の場合—

Ni/Fe<0.5の場合

皮膜断面の化学組成分析結果(SEM-EDX分析結果)  
高Ni/Fe比条件に比してクラッド層内のNi含有量は少ない。



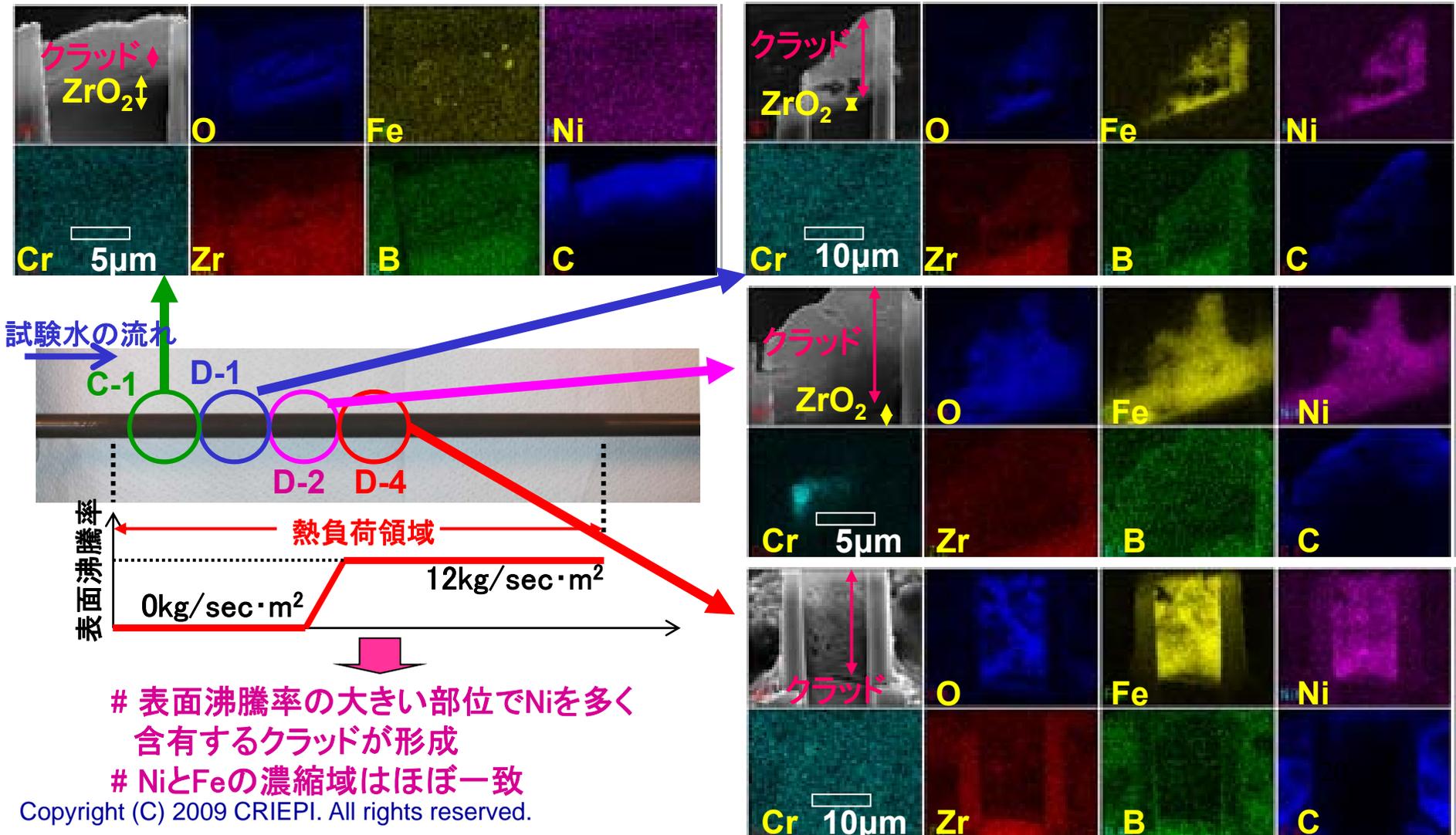
# 表面沸騰率の大きい部位でFeを多く含有するクラッドが形成  
# NiとFeの濃縮域はほぼ一致

# 試験6クラッド分析結果 —65W/cm<sup>2</sup>の場合—

皮膜断面の化学組成分析結果(SEM-EDX分析結果、HP2)

クラッドはFe-Ni酸化物であり、表面沸騰率の増加に伴いクラッドは厚くなる。

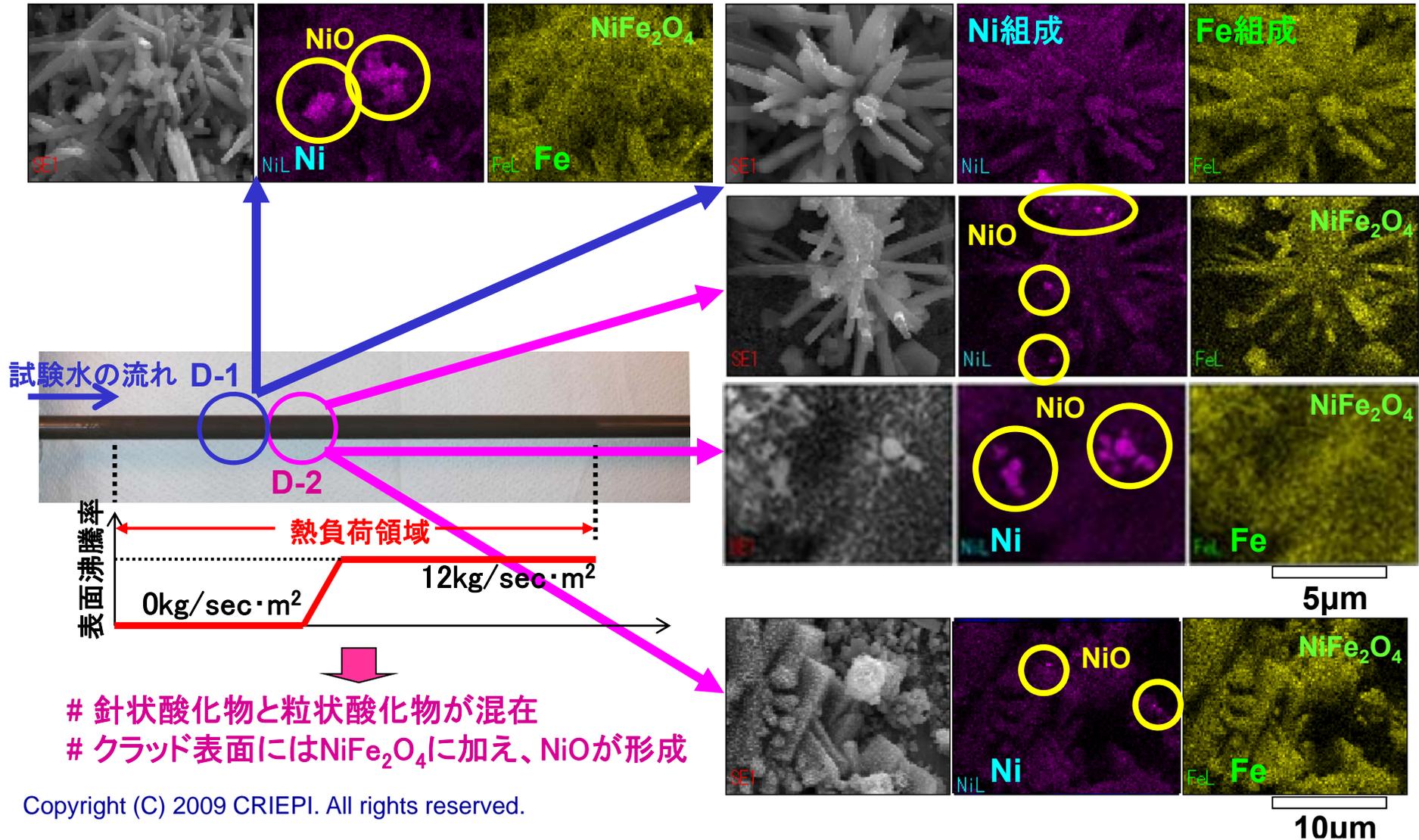
**Ni/Fe>0.5の場合  
平均Ni濃度35ppb**



# 試験6クラッド分析結果 —65W/cm<sup>2</sup>の場合—

皮膜表面の化学組成分析結果(SEM-EDX分析結果、HP2)

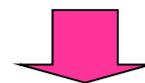
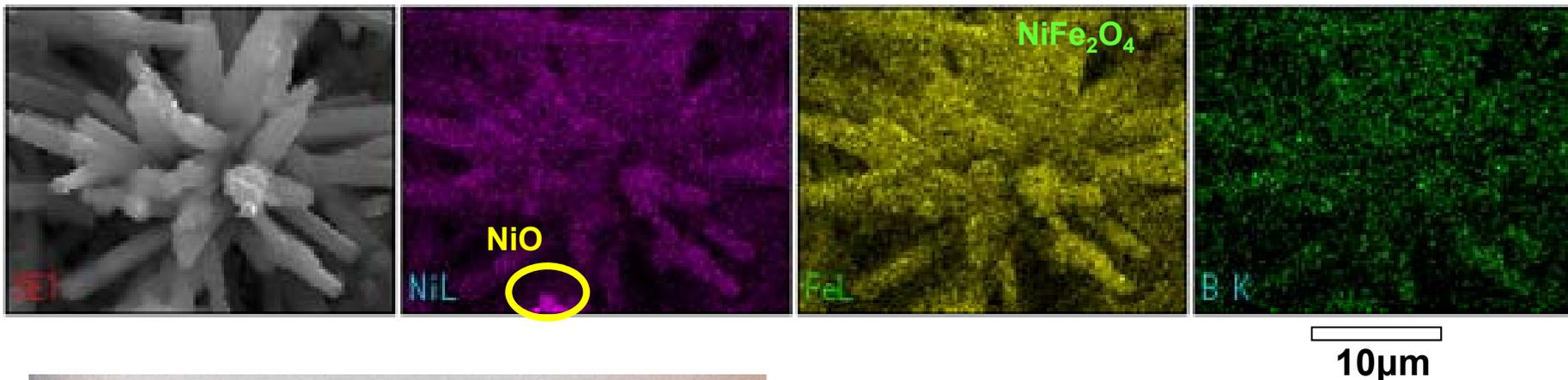
**Ni/Fe>0.5の場合  
平均Ni濃度35ppb**



# 試験6クラッド分析結果 —65W/cm<sup>2</sup>の場合—

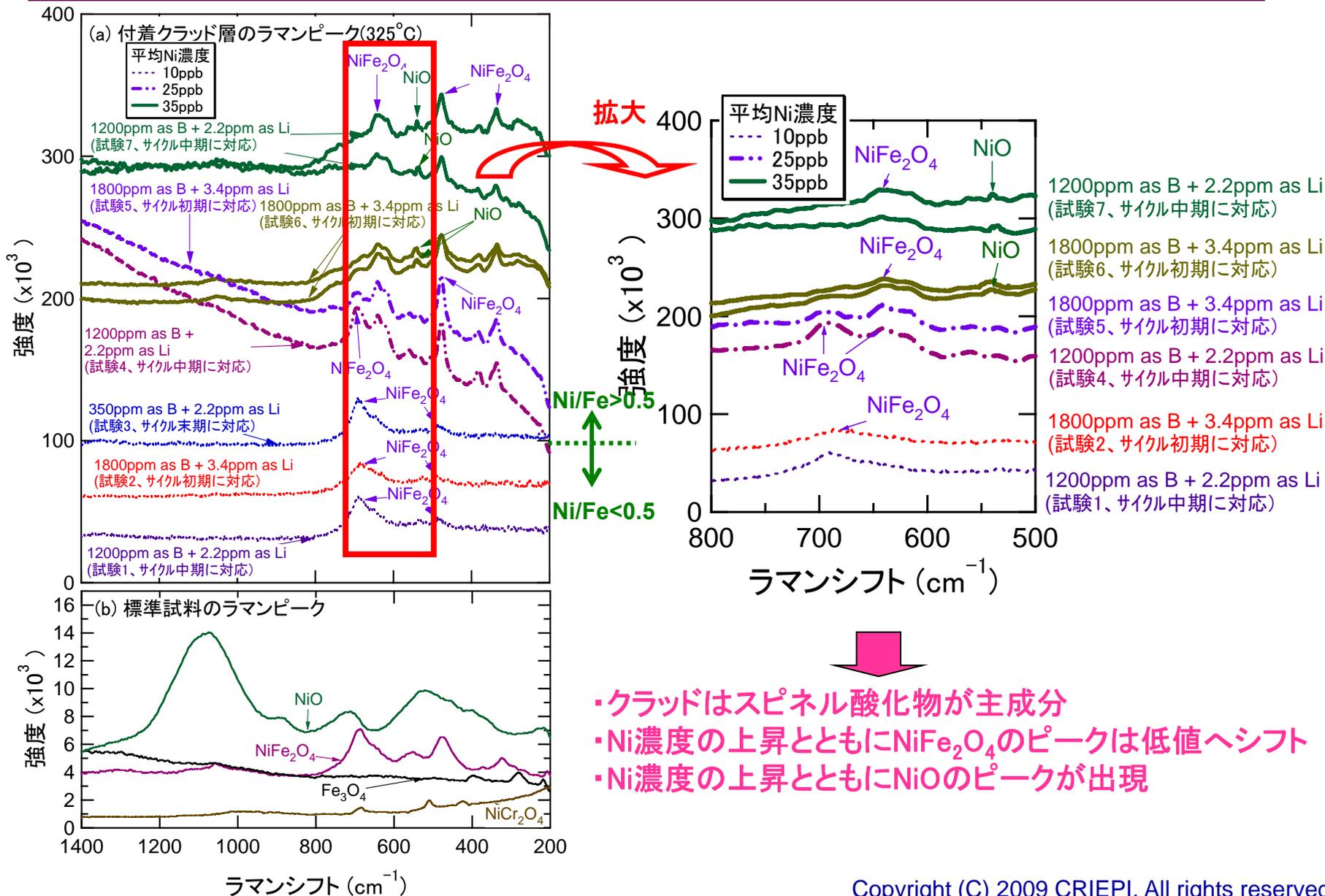
皮膜表面の化学組成分析結果(SEM-EDX分析結果、HP2)

**Ni/Fe>0.5の場合  
平均Ni濃度35ppb**



- # BもNiやFeと同様、針状に析出している様相
- # Ni酸化物とFe-Ni-B酸化物が混在

# クラッド層の化学形態分析結果 (LR分析結果)

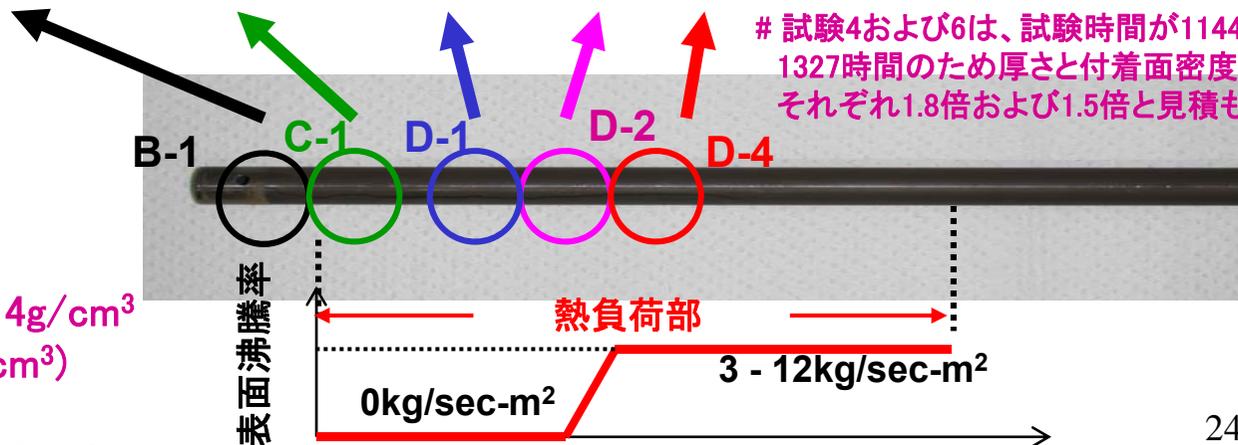


# クラッド層の厚さ、密度、付着面密度

## SEM-EDX分析結果

(赤枠は1800ppm as B条件、青枠は1200ppm as B条件) 65W/cm<sup>2</sup>の場合

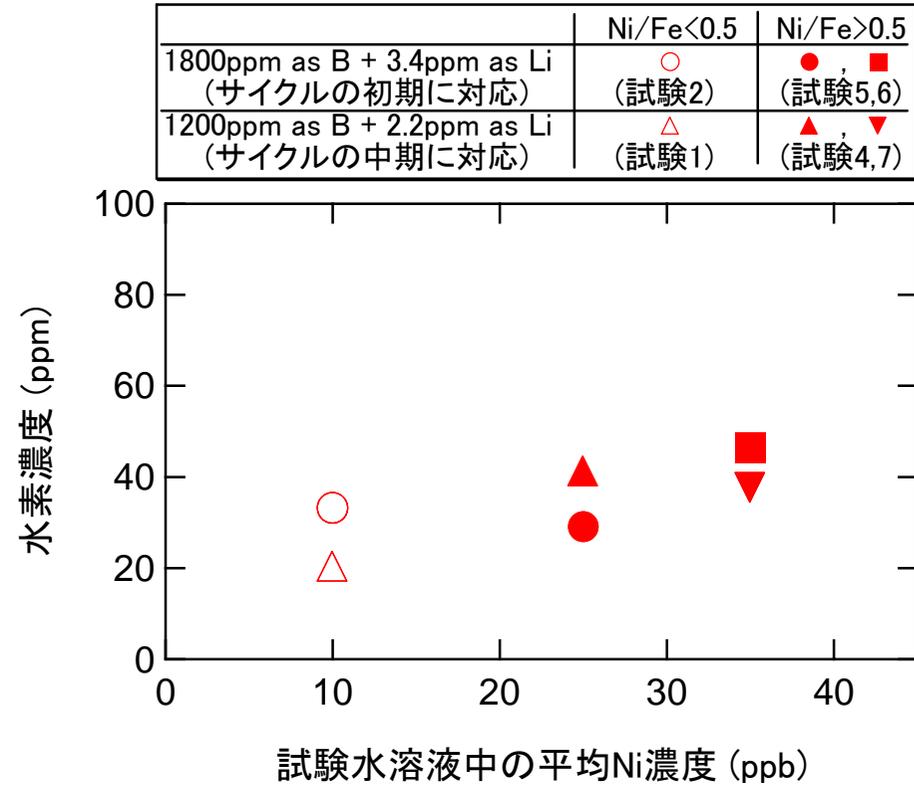
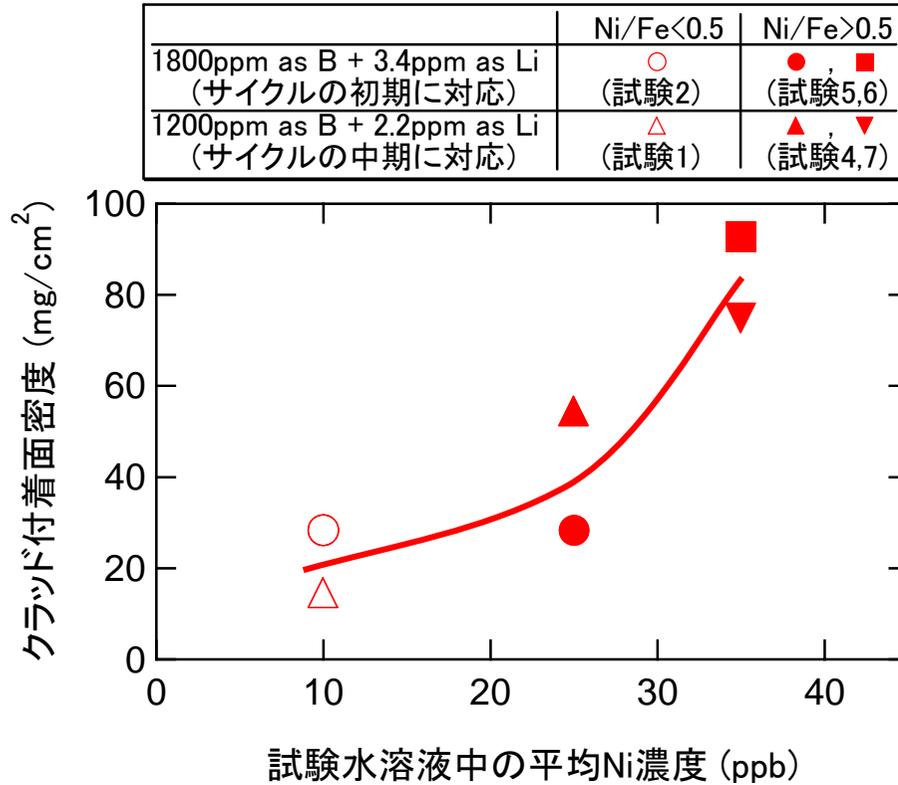
観察部位		B-1	C-1	D-1	D-2	D-4	クラッド 体積密度	クラッド 付着面密度
表面沸騰率(kg/sec·m <sup>2</sup> )		0	0	0	1	3, 12		
試験 7 (2014hr)	クラッド	1μm	3μm	3μm	4μm	11μm	3.9g/cm <sup>3</sup>	9.5mg/cm <sup>2</sup>
	ZrO <sub>2</sub>	0.5μm	2μm	2μm	>2μm	>2μm		
試験 6 (1327hr)	クラッド	1μm	1μm	3μm	5μm	16μm	3.3g/cm <sup>3</sup>	14.7mg/cm <sup>2</sup> # (9.7mg/cm <sup>2</sup> )
	ZrO <sub>2</sub>	>2μm	>2μm	>2μm	>2μm	>2μm		
試験 4 (1144hr)	クラッド	1μm	2μm	3μm	7μm	9μm	3.3g/cm <sup>3</sup>	10.8mg/cm <sup>2</sup> # (6.2mg/cm <sup>2</sup> )
	ZrO <sub>2</sub>	5μm	5μm	>5μm	>5μm	>5μm		
試験 5 (2000hr)	クラッド	<0.1μm	1μm	2μm	4μm	5μm	4.0g/cm <sup>3</sup>	4.4mg/cm <sup>2</sup>
	ZrO <sub>2</sub>	>2μm	>2μm	>2μm	>2μm	>2μm		



# 試験4および6は、試験時間が1144時間および1327時間のため厚さと付着面密度は、それぞれ1.8倍および1.5倍と見積られる。

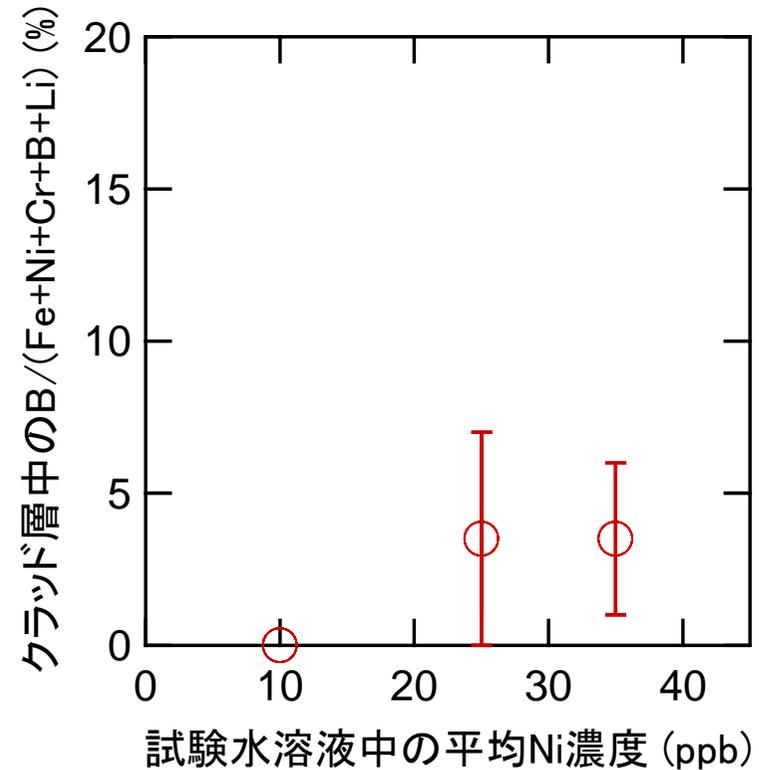
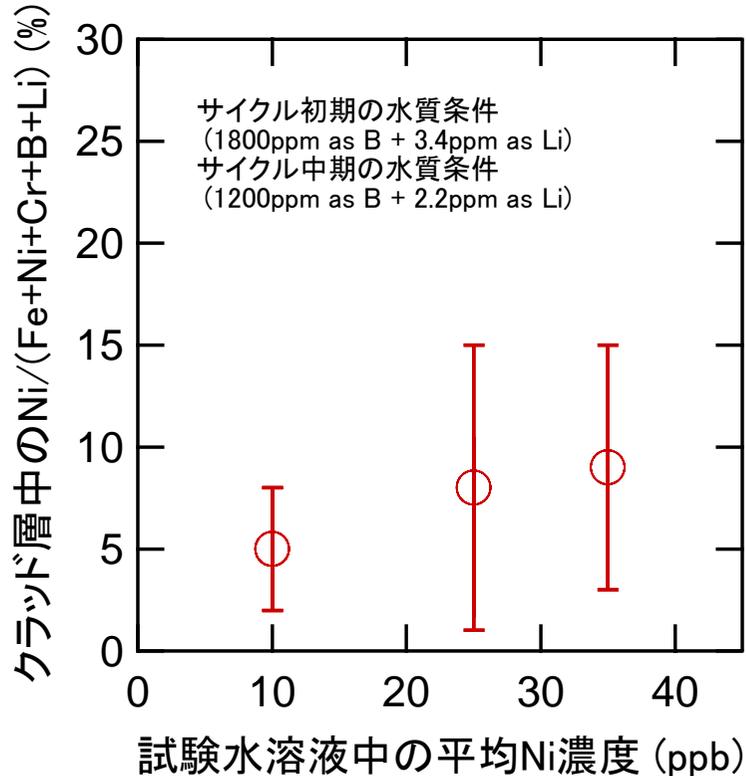
- # クラッド層の密度は 3 - 4g/cm<sup>3</sup>
- # 密度は国内PWR (=2g/cm<sup>3</sup>) よりも高
- # 密度は試験水溶液に依存しない

# クラッドの付着面密度およびZr-4中水素取込み量と水溶液中のNi濃度との関係



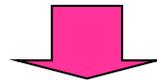
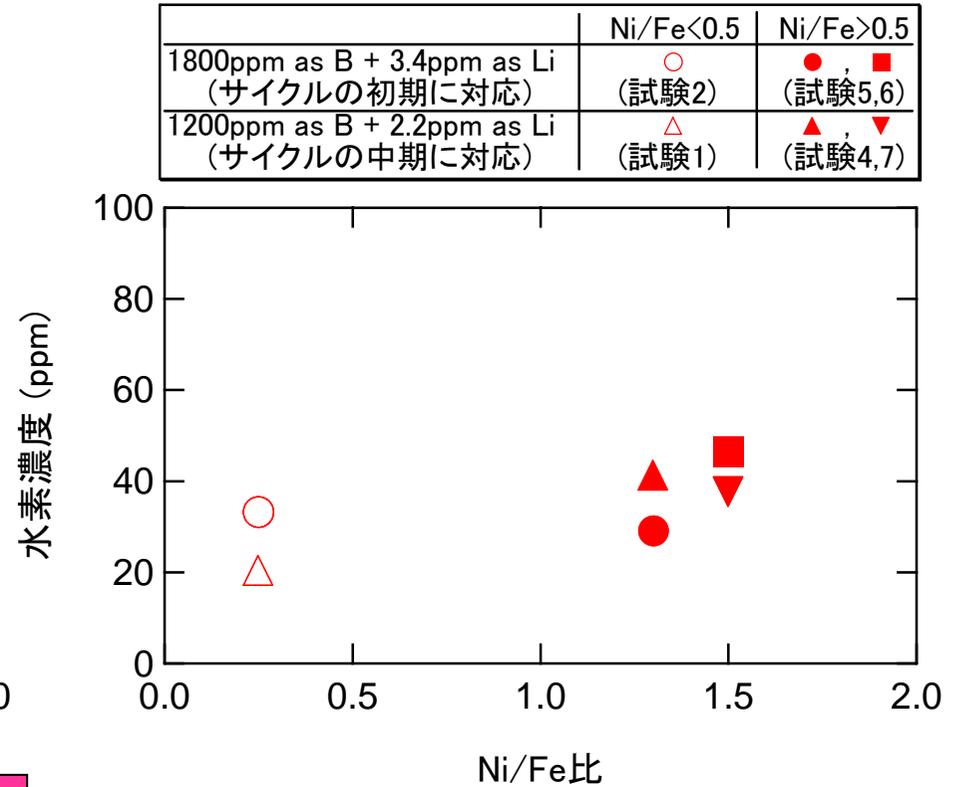
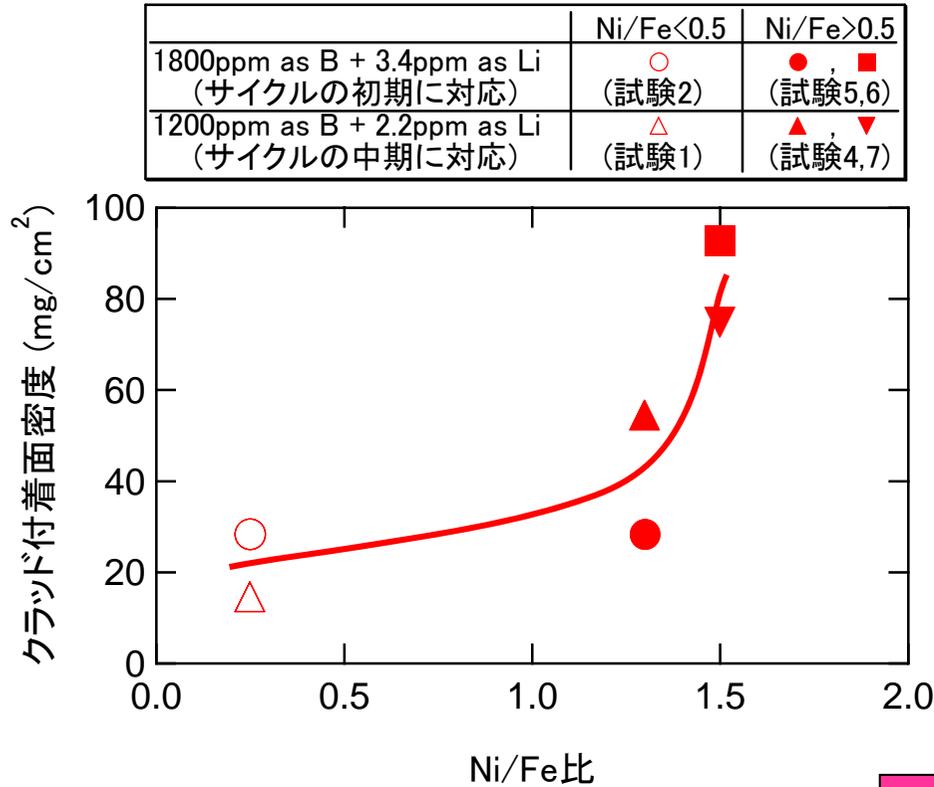
- ・クラッドの付着面密度は、水溶液中の平均Ni濃度の増加とともに増加する傾向にある。
- ・Zr-4中への水素取込み量は、平均Ni濃度の増加とともに増加する傾向にあるが、有意な差でなく、試験範囲内ではZr-4の耐食性は維持される。

## クラッド層中のNiおよびB量とNi濃度との関係



- ・クラッド層中のNi量は、水溶液中の平均Ni濃度の増加とともに増加する。
- ・クラッド層中のB量は、水溶液中の平均Ni濃度の増加とともに増加する。

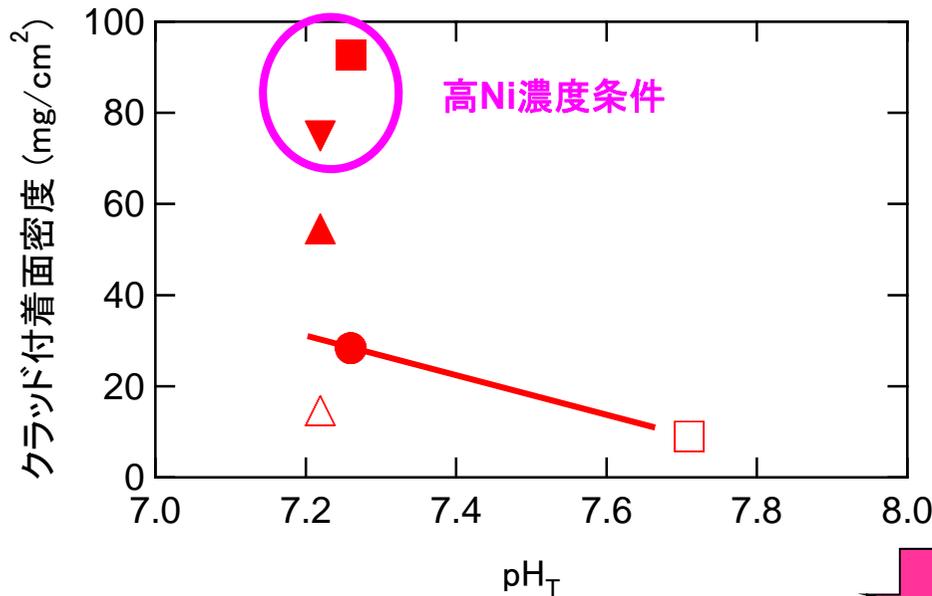
# クラッドの付着面密度およびZr-4中水素取込み量と水溶液中のNi/Fe比との関係



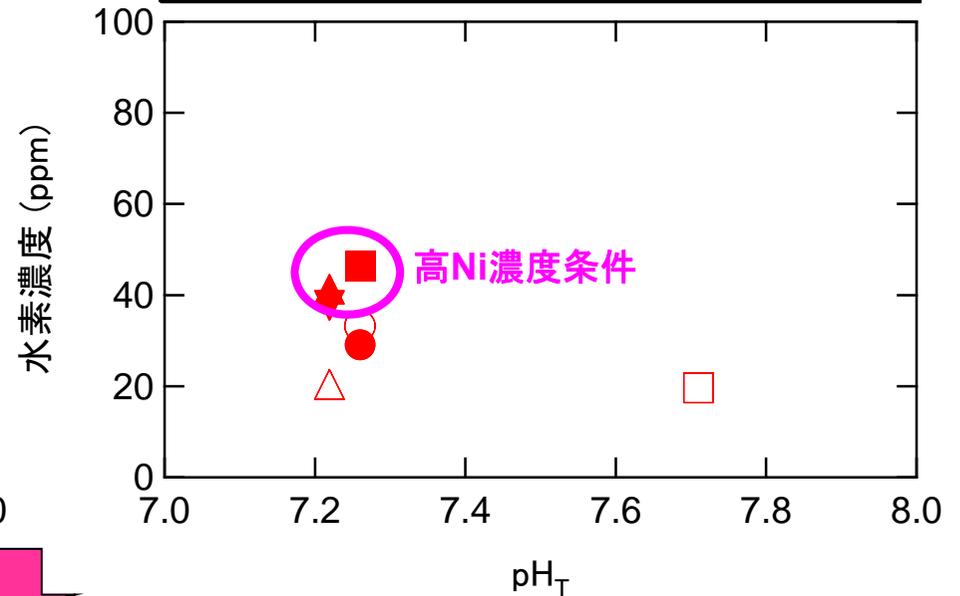
- ・クラッドの付着面密度は、水溶液中のNi/Fe比の増加とともに増加する傾向にある。
- ・Zr-4中への水素取込み量は、Ni/Fe比の増加とともに増加する傾向にあるが、有意な差でなく、試験範囲内ではZr-4の耐食性は維持される。

# クラッドの付着面密度およびZr-4中水素取込み量と $pH_T$ との関係

	Ni/Fe<0.5	Ni/Fe>0.5
1800ppm as B + 3.4ppm as Li (サイクルの初期に対応)	○ (試験2)	●, ■ (試験5,6)
1200ppm as B + 2.2ppm as Li (サイクルの中期に対応)	△ (試験1)	▲, ▼ (試験4,7)
350ppm as B + 2.2ppm as Li (サイクルの後期に対応)	□ (試験3)	

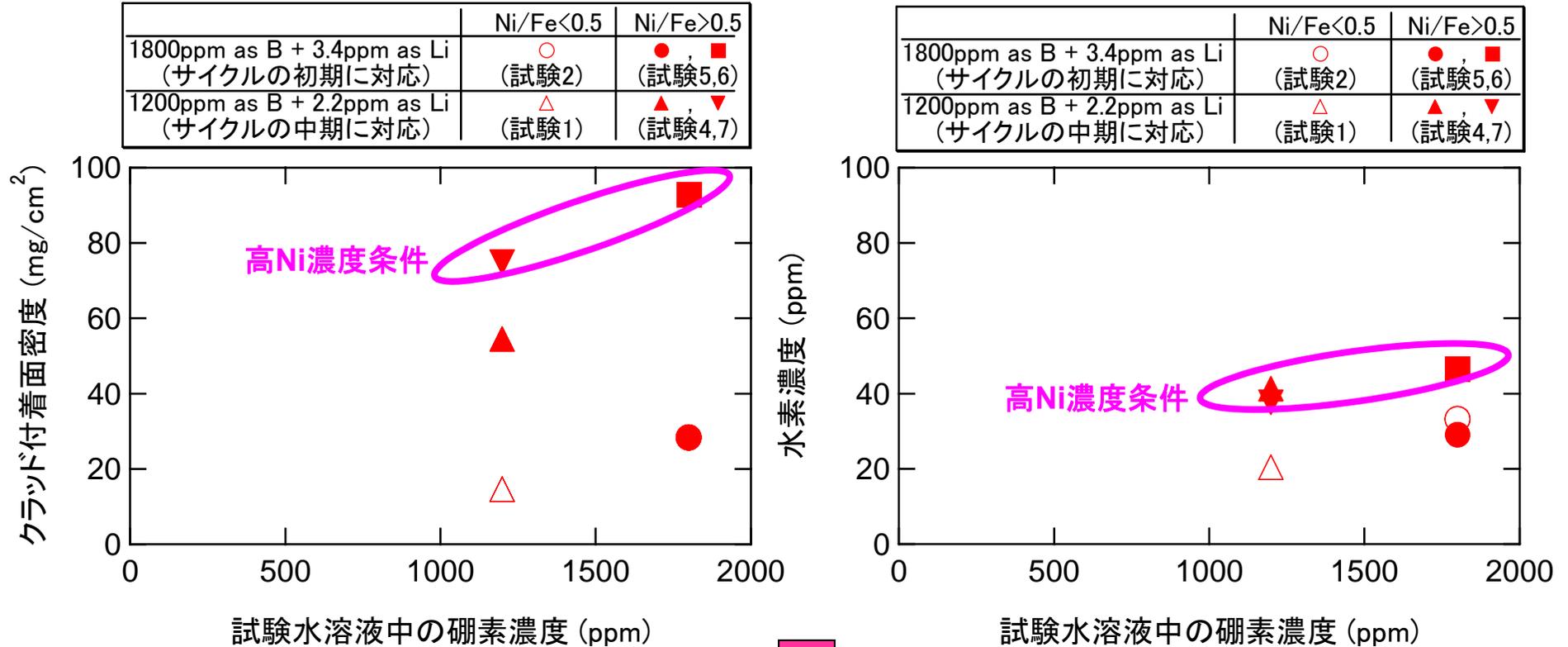


	Ni/Fe<0.5	Ni/Fe>0.5
1800ppm as B + 3.4ppm as Li (サイクルの初期に対応)	○ (試験2)	●, ■ (試験5,6)
1200ppm as B + 2.2ppm as Li (サイクルの中期に対応)	△ (試験1)	▲, ▼ (試験4,7)
350ppm as B + 2.2ppm as Li (サイクルの後期に対応)	□ (試験3)	



- ・クラッドの付着面密度は、 $pH_T$ の増加とともに減少する傾向にあるが、試験水溶液中のNi濃度の影響の方が大きい。
- ・Zr-4中への水素取込み量は、 $pH_T$ の増加とともに減少する傾向にあるが、有意な差でなく、試験範囲内ではZr-4の耐食性は維持される。

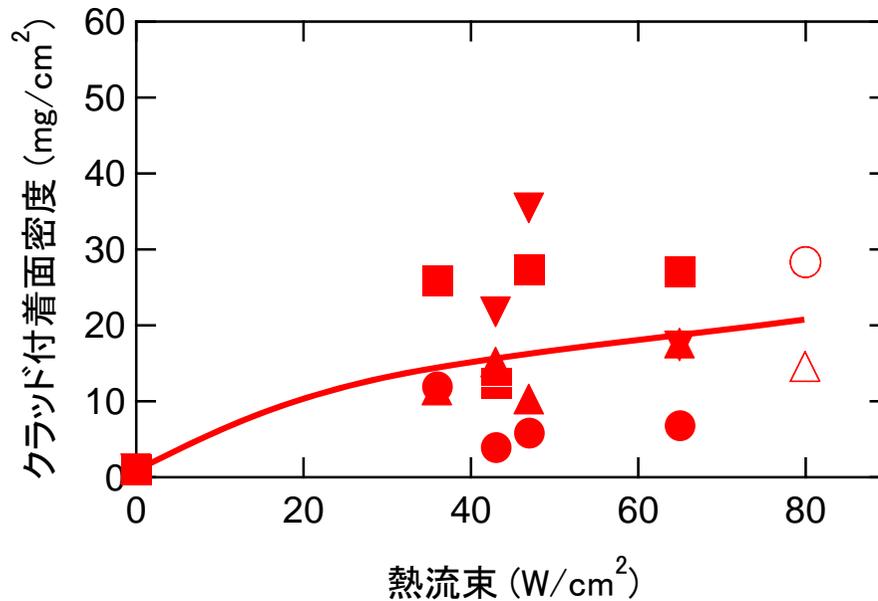
# クラッドの付着面密度およびZr-4中水素取込み量とB濃度との関係



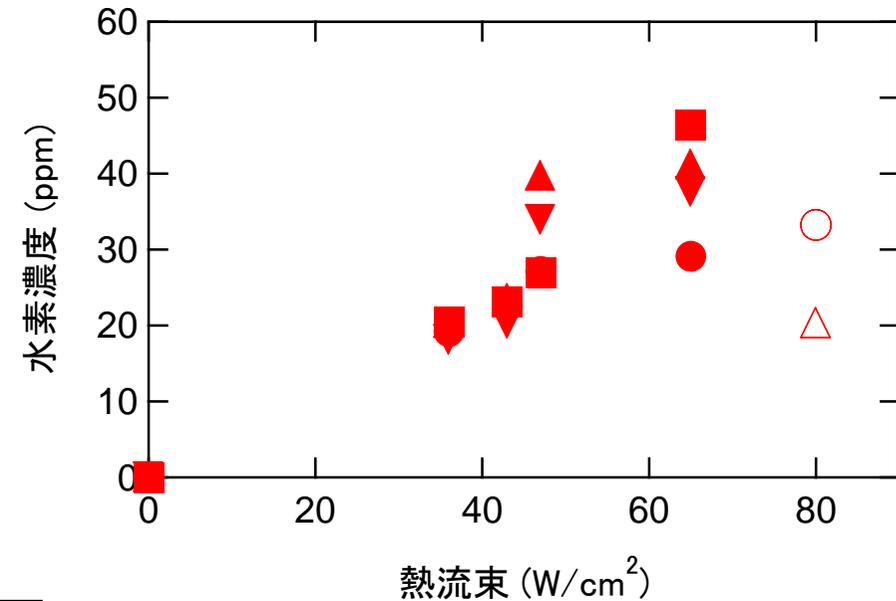
- ・クラッドの付着面密度は、B濃度の増加とともに増加する傾向？にあるが、試験水溶液中の平均Ni濃度の影響の方が大きい。
- ・Zr-4中への水素取込み量は、B濃度の増加とともに増加する傾向にあるが、有意な差でなく、試験範囲内ではZr-4の耐食性は維持される。

# クラッドの付着面密度およびZr-4中水素取込み量と熱流束との関係

	Ni/Fe<0.5	Ni/Fe>0.5
1800ppm as B + 3.4ppm as Li (サイクルの初期に対応)	○ (試験2)	●, ■ (試験5,6)
1200ppm as B + 2.2ppm as Li (サイクルの中期に対応)	△ (試験1)	▲, ▼ (試験4,7)



	Ni/Fe<0.5	Ni/Fe>0.5
1800ppm as B + 3.4ppm as Li (サイクルの初期に対応)	○ (試験2)	●, ■ (試験5,6)
1200ppm as B + 2.2ppm as Li (サイクルの中期に対応)	△ (試験1)	▲, ▼ (試験4,7)

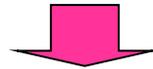
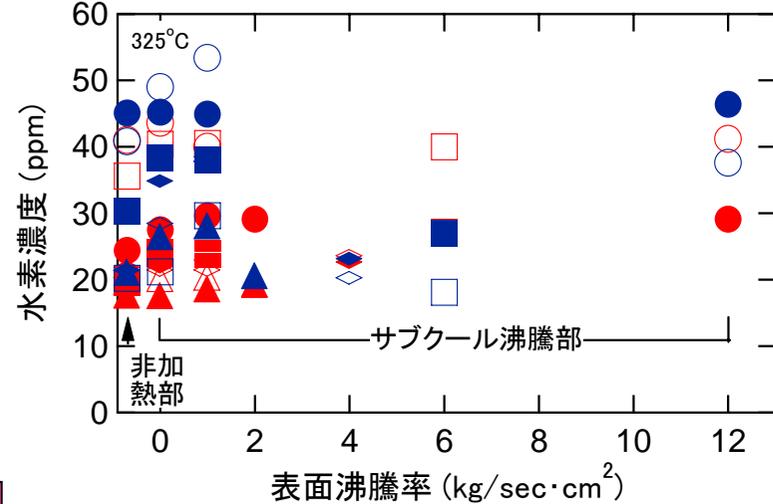
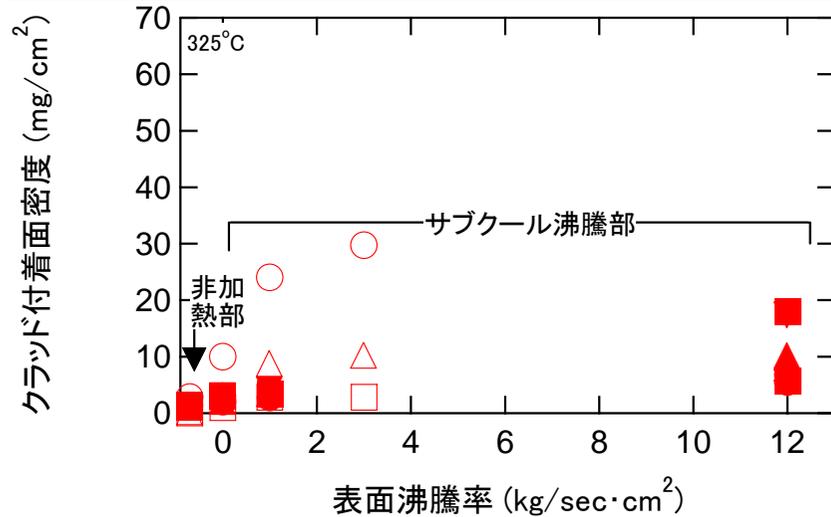


- ・クラッドの付着面密度は、熱流束の増加とともに増加する傾向にある。
- ・Zr-4中への水素取込み量は、熱流束の増加とともに増加する傾向にあるが、試験範囲内ではZr-4の耐食性は維持される。

# クラッド付着面密度およびZr-4中水素取込み量と表面沸騰率との関係

## Ni/Fe>0.5の場合

	1800ppm as B+3.4ppm as Li+25ml/kgH <sub>2</sub> O (試験5, 6、サイクルの初期に対応)	1200ppm as B+2.2ppm as Li+25ml/kgH <sub>2</sub> O (試験4,7、サイクルの中期に対応)	1800ppm as B+3.4ppm as Li+25ml/kgH <sub>2</sub> O (試験5, 6、サイクルの初期に対応)	1200ppm as B+2.2ppm as Li+25ml/kgH <sub>2</sub> O (試験4,7、サイクルの中期に対応)
36W/cm <sup>2</sup>	●, ■	▲, ▼	▲, ▲	△, △
43W/cm <sup>2</sup>	●, ■	▲, ▼	◆, ◆	◇, ◇
47W/cm <sup>2</sup>	●, ■	▲, ▼	■, ■	□, □
65W/cm <sup>2</sup>	●, ■	▲, ▼	●, ●	○, ○



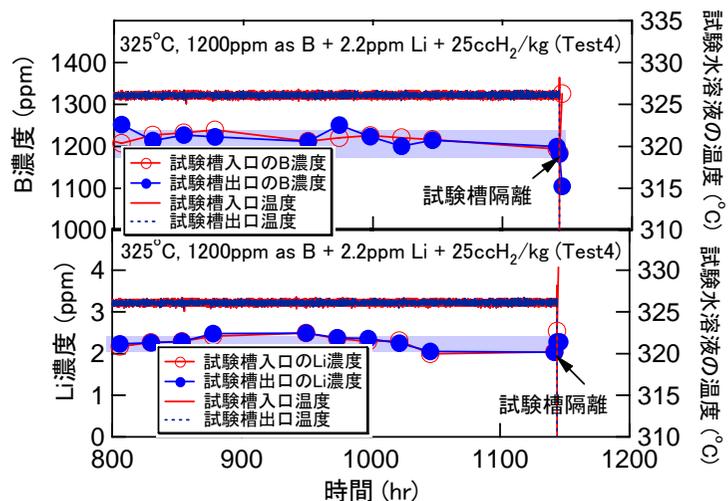
- ・クラッドの付着面密度は、サブクール沸騰域の方が大きい。
- ・Zr-4中への水素取込み量は、サブクール沸騰との相関性は小さく、試験範囲内ではZr-4の耐食性は維持される。

# 試験4~7結果 —ハイドアウトリターン挙動—

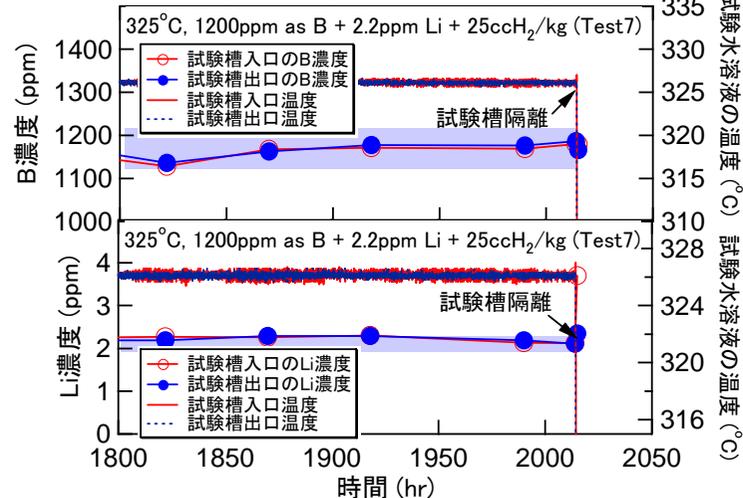
## Bのハイドアウトリターン結果(ICP-AES分析結果)

試験槽の隔離および降温操作による、BとLi濃度の変化はほとんど見られなかった。

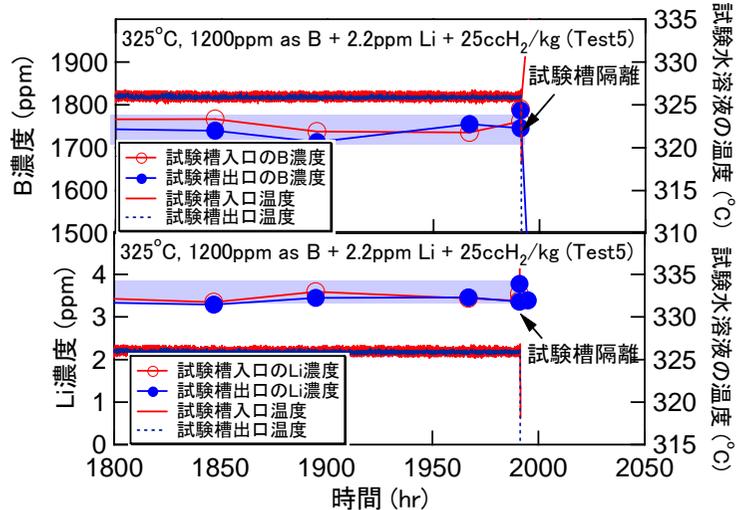
試験4 (Ni/Fe>0.5, 1200ppm as B + 2.2ppm as Li)



試験7 (Ni/Fe>0.5, 1200ppm as B + 2.2ppm as Li)



試験5 (Ni/Fe>0.5, 1800ppm as B + 3.4ppm as Li)



## 想定されるクラッド付着影響因子の寄与

試験 No.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	備考
試験時間	○	○	--	○	○	--	--	--	--	--	有効時間 >1000時間
B濃度	--	○	○	○	--	--	--	--	--	--	B濃度とともに 付着量増?
pH <sub>T</sub>	--	○	○	○	--	--	--	--	--	--	pH <sub>T</sub> とともに 付着量増?
Ni/Fe	--	○	○	--	○	○	--	--	○	○	Ni/Feとともに 付着量増
Ni濃度	--	○	○	--	○	○	○	○	○	○	Ni濃度とともに 付着量増
DH	--	--	○	○	○	○	--	--	○	○	不明
表面沸騰率	--	○	○	○	○	○	○	○	○	○	沸騰率とともに 付着量増
熱流束	--	△	△	△	○	○	○	○	○	○	熱流束とともに 付着量増

# まとめ

## (1) クラッド付着挙動

国内PWRの通常運転サイクルの初期及び中期の運転条件に近い325°Cの1次冷却系模擬水溶液中(それぞれBを1800及び1200ppm、Liを3.4及び2.2ppm、溶存水素を25ml/kgH<sub>2</sub>O含む)で、かつ炉心部の沸騰を模擬した非照射環境下で、クラッド付着試験を行った。その結果、クラッドは被覆管のサブクール沸騰表面で付着し易く、**付着量は水溶液中の平均Ni濃度、Ni/Fe比及び熱流束の増加、pH<sub>T</sub>の低下とともに増加した。**

## (2) クラッドの化学形態

被覆管に付着したクラッドは、水溶液中のNi濃度が35ppbのとき、粒状のNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とNiOとで構成される酸化物であり、通常運転サイクルの初期状態を模擬した環境下では針状のNi-Fe-B酸化物も観察された。**クラッド層内のNiとBの含有量は水溶液中の平均Ni濃度の増加とともに増加した。**

## (3) 被覆管の耐食性

ジルカロイ-4被覆管中に取込まれる水素量は微量で耐食性低下を示唆するレベルではなかった。

以上、PWR炉心部を模擬(非照射)した水質環境下で、実機と同様のNi基クラッドを被覆管表面に付着させる手法を確立するとともに、クラッド付着に及ぼす沸騰、環境因子等の影響を明らかにした。

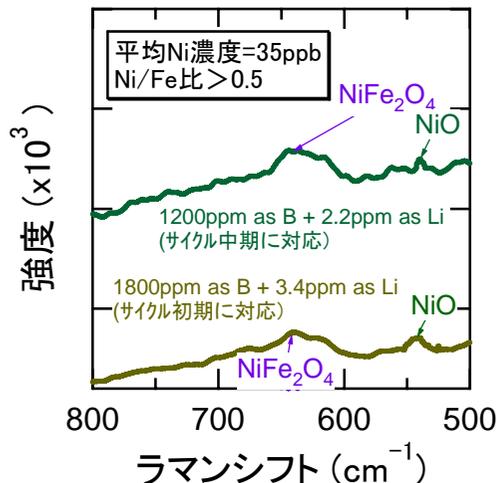


図1. 付着クラッドの化学形態

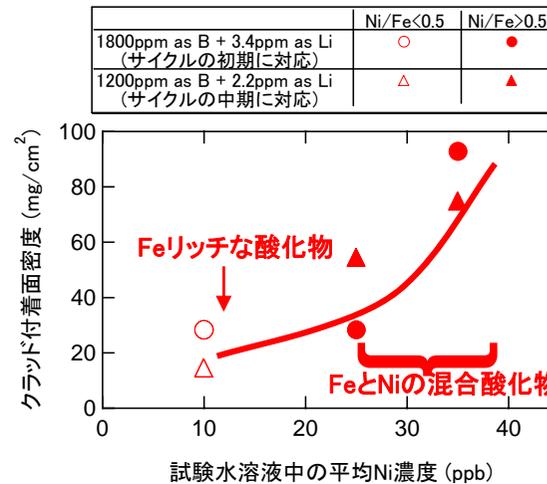


図2. クラッド層の付着面密度とNi濃度との関係

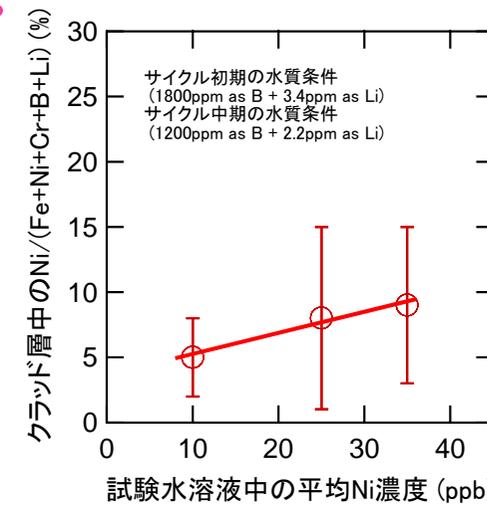


図3. クラッド層内のNi含有量とNi濃度との関係

**ご清聴ありがとうございました。**