

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 6 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560876

研究課題名（和文）長寿命放射性廃棄物処理のためのアルミニウム粉末合金被覆の開発

研究課題名（英文）Development of aluminum-powder-alloy coating for treatment of long-lived radioactive wastes

研究代表者

倉田 有司（KURATA YUJI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究員

研究者番号：30354773

研究成果の概要（和文）：

長寿命放射性廃棄物の処理を目的とした加速器駆動核変換システムの開発を進めるため、技術課題の一つである液体鉛ビスマスに対する耐食材料の開発として、アルミニウム粉末合金被覆法の開発を行った。Al, Ti, Fe 粉末とレーザービーム加熱を使用して、鋼材表面に Al 合金被覆を施す最適条件を探索した。最適条件で作製した Al 合金被覆層は、550℃の液体鉛ビスマス中で、長時間にわたって優れた耐食性を示した。

研究成果の概要（英文）：

An Al-powder-alloy coating method has been developed as one of technical key issues for accelerator-driven systems using liquid lead-bismuth for the purpose of transmuting long-lived radioactive wastes. The optimum condition was found in the Al-alloy coating method using Al, Ti and Fe powders and the laser beam heating. The Al-alloy coating layers produced under the optimum condition exhibited good corrosion resistance at 550℃ for a long time in liquid lead-bismuth.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：原子力材料、コーティング、鉛ビスマス腐食、放射性廃棄物処理、アルミニウム合金被覆

1. 研究開始当初の背景

(1) 高レベル放射性廃棄物処分の負担軽減

原子力エネルギーの持続的な利用を進める上で、高レベル放射性廃棄物(HLW)に含まれる長寿命放射性廃棄物の処理が重要な課題である。特に、マイナーアクチノイド(MA)に分類される Np, Am, Cm の同位体は、アル

ファーン線を放出し、長寿命あるいは高発熱であり、HLW の中でも取扱いが難しい核種である。このような MA を核変換することによって、HLW の潜在的有害度を下げ、処分場における保管期間を 1/100 程度短くすることが可能である。また、MA の核変換は、高発熱の Am 及び Cm の同位体をなくすことにな

るため、処分を行う上で熱的な制限がゆるやかになり、最終処分場の面積を 1/100 程度にまで削減できる可能性がある。MA の核変換を行う方法として、いくつかの概念が提案されているが、加速器鼓動核変換システム(ADS)は有力な方法の一つである。

(2)ADS とその技術課題

図 1 に ADS の概念図を示す。ADS は、超電導陽子加速器、核破碎ターゲット及び未臨界炉心を組み合わせたシステムであり、高い MA の変換効率、システムとしての安全性、核燃料サイクルに導入する上でのコンパクトさに特徴がある。この特徴を満たす設計を行う上で、鉛ビスマスは ADS の核破碎ターゲット及び炉心冷却材として有力な候補材である。ADS の開発を行うためにはいくつかの技術課題があるが、その一つは液体鉛ビスマスに対する優れた耐食材料の開発である。

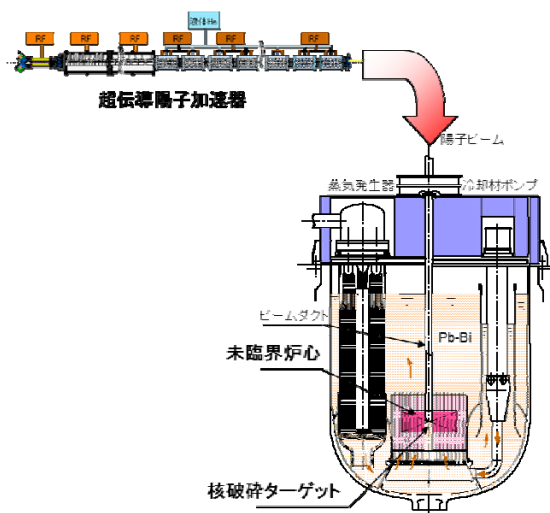


図1 ADSの概念図

2. 研究の目的

(1) 鉛ビスマスは鋼材に対する腐食性が強く、500°C以上では、酸素濃度制御に加えて、新たな耐食材料の開発が必要である。優れた機械的特性を持った鋼材 (SUS316 やフェライト/マルテンサイト鋼) に Al 合金被覆を施すことにより、その材料に耐食性を付与することが可能となる。本研究の目的の一つは、Al, Ti, Fe 粉末を用い、レーザービーム加熱を適用することにより、鋼材表面に Al 合金被覆を施す最適条件を探索することである。

(2) Al 合金被覆を施した鋼材 (SUS316 やフェライト/マルテンサイト鋼) について、液体鉛ビスマス中で腐食試験を実施し、Al 合金被覆の効果を検証する。鉛ビスマス中で耐食性を発現する Al 濃度の範囲を明らかにするとともに、被覆プロセスで形成した欠陥の腐食に対する影響を調べる。また、鉛ビスマス中

で Al 合金被覆による耐食性が発現するメカニズムを検討する。

3. 研究の方法

(1) Al 合金被覆法

図 2 に本研究で用いた Al 粉末合金被覆法の模式図を示す。鉛ビスマス中における耐食性改良のためには、被覆層中の Al 濃度を正確に制御することが必要である。図 2 に示した方法では、Al, Ti, Fe 粉末の割合を変えたシート材を用いることにより、被覆層の Al 濃度を制御することができる。Al, Ti, Fe 粉末を用いることで、Al-Ti-Fe 3 元系における共晶反応を利用して、比較的低い温度で、Al 合金被覆を施すことを可能にしている。加熱には YAG レーザービームを用いた。基材としては、主としてオーステナイト系の SUS316 を使用し、フェライト/マルテンサイト鋼としては、T91 (Mod. 9Cr-1Mo) 及び SUS410 を用いた。

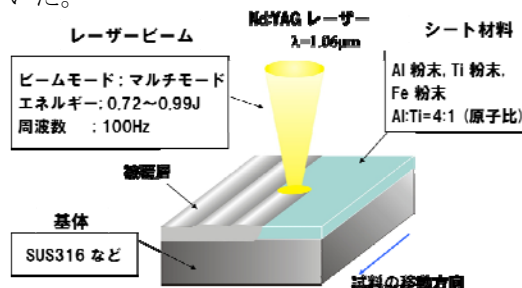


図2 Al粉末合金被覆法の概念図

(2) 鉛ビスマス中腐食試験

腐食試験は、550°Cの液体鉛ビスマス中で、静的条件下で実施した。鉛ビスマス中腐食試験においては、鉛ビスマス中の酸素濃度が、試験結果に大きな影響を与える。そのため、本試験では、Ar-H₂-H₂O, Ar-H₂, Ar-air ガスを用いて、鉛ビスマス中の酸素濃度を制御した。鉛ビスマス中酸素濃度の測定には、Pt/air を参照極としたイットリア安定化ジルコニア酸素センサーを使用した。

4. 研究成果

(1) 被覆プロセスで形成される欠陥

Al 粉末合金被覆においては、これまで純鉄や低合金鋼において使用してきた被覆条件を参考にして、被覆条件の最適化を図った。図 3 に基材を SUS316 にしたときの Al 合金被覆層に形成された欠陥を示す。図 3(a) では表面欠陥とポアが認められ、図 3(b) ではクラックが観察される。表面欠陥及びポアはレーザービームの走査速度が速い (60mm/min) 条件で、クラックは形成した被覆層の Al 濃度が高い条件で観察された。

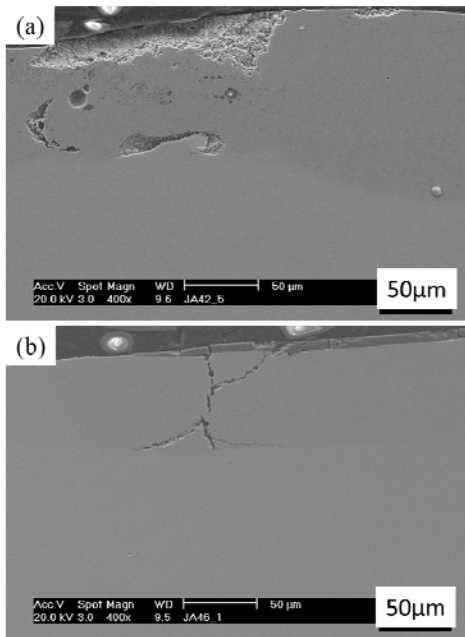


図3 Al合金被覆層に形成した欠陥

(2) SUS316 に対する被覆条件の最適化

表面欠陥及びポアの形成をなくすためには、加熱及び元素の拡散を十分に行うため、レーザービーム走査速度を 20mm/min に下げることが有効であった。クラック抑制に関しては、クラック形成と Al 濃度について詳しい検討が必要であった。図 4 に被覆層中の Al 濃度とシート材の Al 濃度の関係を示す。この図に示されているように、被覆層中の Al 濃度が 12 wt.%以上になると被覆層にクラックが形成している。従って、SUS316 に対しては、レーザービーム走査速度を 20mm/min とし、クラック抑制の観点から、被覆層の Al 濃度は 12 wt.%以下となるような被覆を施すことが必要である。

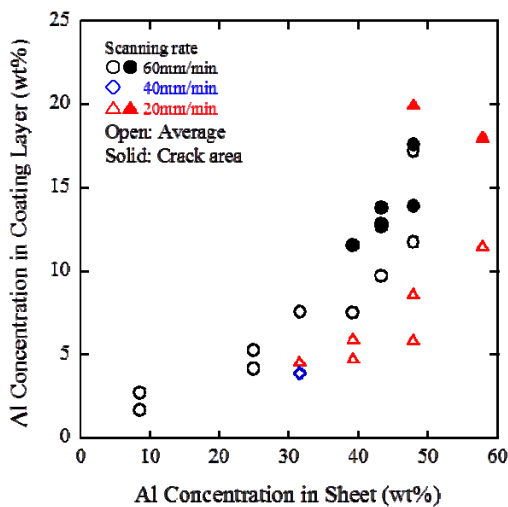


図4 シート材のAl濃度と形成したAl合金被覆層のAl濃度の関係

(3) 腐食特性に及ぼす Al 濃度の影響

一般に、Al 添加鋼の耐食性発現には、ある濃度以上の Al が必要であるといわれている。図 5 に Al 合金被覆した SUS316 の鉛ビスマス中 1000h 腐食試験後の断面を示す。腐食試験は 550°C で、高酸素濃度 (約 10^{-5} wt.%) 条件で実施された。図 5(a) の被覆層の Al 濃度は 2.8 wt.% であり、ノジュール状の厚い酸化物が形成している。この酸化物は被覆なしの SUS316 等でしばしば観察される保護性の低い酸化物である。このようなノジュール状の複合酸化物の形成は、被覆層が十分な耐食性を保持していないことを示している。これに対して、図 5(b) の被覆層の Al 濃度は 4.2 wt.% であり、このような厚い酸化物は形成していない。この結果は、他の研究者らによっても指摘された鉛ビスマス中での耐食性発現のためには、4 wt.%以上の Al が必要であるという知見と一致している。

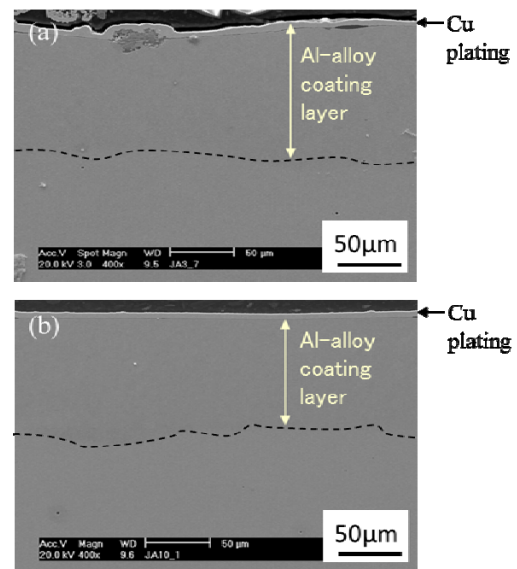


図5 腐食特性に及ぼすAl合金被覆層中の Al濃度の影響(a)2.8 wt.%, (b)4.2wt.%

(4) Al 合金被覆した SUS316 の長時間腐食

Al 合金被覆した SUS316 の長時間腐食試験は、550°C、高酸素濃度 (約 10^{-5} wt.%) 条件で 3000h 実施された。図 6(a) に腐食試験後の Al 合金被覆なしの SUS316 の断面 SEM 像を、図 6(b) に Al 濃度 4.6 wt.% で Al 合金被覆した SUS316 の腐食試験後の断面 SEM 像を示す。図 6(b) の Al 合金被覆はレーザービーム走査速度 20mm/min の最適条件で施された。被覆なしの SUS316 では、図 6(a) に示されているように、鉛ビスマスの侵入、Ni 溶出によるフェライト化、粒界腐食、脱粒といった激しい腐食が観察される。これに対して、最適条件で SUS316 に施された Al 合金被覆層は、図 6(b) に示されているように、鉛ビスマスによるこのような激しい腐食が起こるのを防い

でいる。なお、レーザービーム走査速度が60mm/min のとき被覆層に形成された表面欠陥には、鉛ビスマスの侵入が認められた。

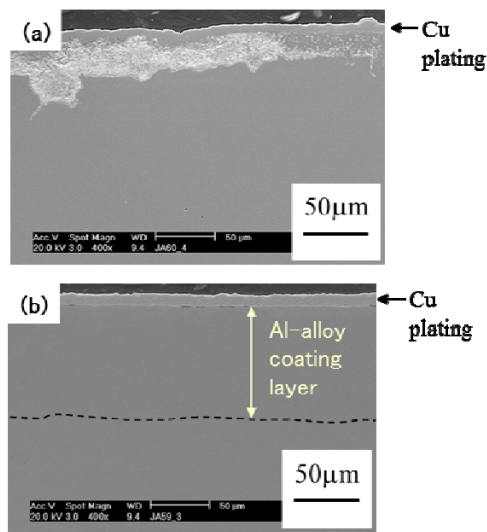


図6 550°Cで3000h腐食した試験片断面のSEM像 (a)Al合金被覆なしのSUS316, (b) Al濃度: 4.6 wt.%

(5) 耐食性発現のメカニズム

Al 合金被覆による耐食性発現のメカニズムについては、液体鉛ビスマス中で形成した Al を多く含む酸化膜が腐食に対する防護壁となっていることがわかった。図7に550°Cで3000h腐食後のAl合金被覆層を高倍率で測定した結果を示す。被覆層表面には、Alを主体とした薄い酸化膜が形成し、この酸化膜が鉛、ビスマス、酸素、鉄、クロム、ニッケル等の拡散障壁となり、高い防護性を保持している。

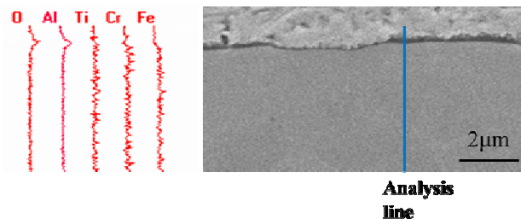


図7 鉛ビスマス中腐食試験後のAl合金被したSUS316の線分析

(6) フェライト/マルテンサイト鋼へのAl合金被覆

フェライト/マルテンサイト鋼は、高速中性子照射下で、ボイドスエリングに対する抵抗性が高く熱的特性が優れていることから、炉心材料として注目されている。9%CrのT91及び12%CrのSUS410に対して、Al合金被覆を適用した。フェライト/マルテンサイト鋼はオーステナイト系ステンレス鋼と比べて、被覆プロセスでのクラック感受性等に異な

る点もあるが、T91及びSUS410に対して、SUS316に近い条件で、Al合金被覆を行うことができた。図8にAl合金被覆を施したT91の550°C鉛ビスマス中腐食試験後の断面顕微鏡写真を示す。T91へのAl合金被覆は鉛ビスマスの侵入を防いでいる。

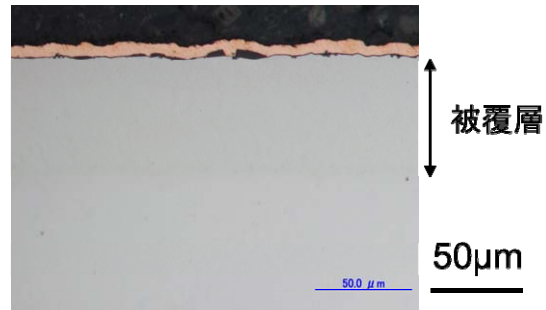


図8 鉛ビスマス中腐食試験後のAl合金被覆したフェライト/マルテンサイト鋼の顕微鏡写真

(7) 低酸素条件での腐食試験

液体鉛ビスマスによる腐食では、酸素濃度が低く、安定で緻密な酸化膜が形成しにくい条件では、腐食が激しくなることが知られている。ADSのような原子力プラントでは、酸素濃度の変動が起こることが想定されるため、低酸素条件においても耐食性を保持できる耐食材料の開発が求められている。そのためAl合金被覆したSUS316について、550°C、低酸素濃度(約 4×10^{-8} wt.%)条件で、鉛ビスマス中腐食試験を実施した。図9にAl合金被覆したSUS316の腐食試験後の断面顕微鏡写真を示す。図9に示されているように、Al合金被覆層は、 10^{-8} wt.%付近の低酸素条件であっても、鉛ビスマスの侵入、Ni溶出といった鉛ビスマスによる激しい腐食が起こるのを防いでいる。

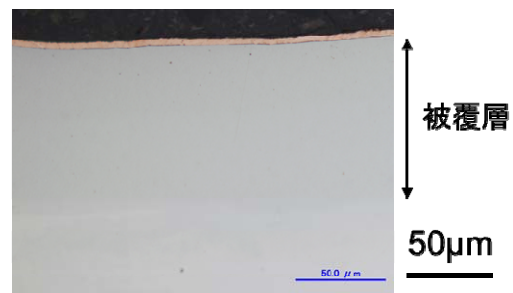


図9 低酸素濃度の鉛ビスマス中で腐食試験したAl合金被覆SUS316の顕微鏡写真

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Kurata Yuji, Yokota Hitoshi, Suzuki Tetsuya, Development of Al-Alloy Coating for Advanced Nuclear Systems Using Lead Alloys, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 査読有, Vol.134, June 2012, 062902, DOI: 10.1115/1.4005989
- ② Kurata Yuji, Yokota Hitoshi, Suzuki Tetsuya, Development of Aluminum-Alloy Coating on Type 316SS for Nuclear Systems Using Liquid Lead-Bismuth, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 424, 2012, pp.237-246, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.03.018
- ③ Kurata Yuji, Corrosion Experiments and Materials Developed for the Japanese HLM Systems, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 415, 2011, pp.254-259, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.04.039
- ④ Kurata Yuji, Sato Hidetomo, Yokota Hitoshi, Suzuki Tetsuya, Applicability of Al-Powder-Alloy Coating to Corrosion Barriers of 316SS in Liquid Lead-Bismuth Eutectic, Materials Transactions, 査読有, 52, 2011, pp.1033-1040, DOI: 10.2320/matertrans.M2010337

[学会発表] (計 8 件)

- ① Kurata Yuji, Yokota Hitoshi, Suzuki Tetsuya, Development of Aluminum Alloy Coating for Advanced Nuclear Systems Using Lead Alloys, ASME 2011 Small Modular Reactors Symposium (SMR 2011), 2011 年 9 月 28 日-9 月 30 日, Hyatt Regency on Capitol Hill (ワシントン DC, 米国)
- ② 横田仁志, 鈴木徹也, 倉田有司, Al 合金被覆した SUS316 の液体鉛ビスマス中腐食挙動、日本鉄鋼協会秋季講演大会、2011 年 9 月 20 日-9 月 22 日、大阪大学
- ③ 横田仁志, 佐藤英友, 鈴木徹也, 前川克廣, 倉田有司, SUS316 の Al 粉末合金被覆におけるクラック形成に及ぼす被覆条件の影響、日本金属学会、2010 年 9 月 25 日-9 月 27 日、北海道大学
- ④ 倉田有司, 佐藤英友, 横田仁志, 鈴木徹也, Al 合金被覆による SUS316 の鉛ビスマス中腐食特性の改良、日本原子力学会、2010 年 9 月 15 日-9 月 17 日、北海道大学
- ⑤ Kurata Yuji, Sato Hidetomo, Yokota Hitoshi, Suzuki Tetsuya, Development of Aluminum Powder Alloy Coating for

Innovative Nuclear Systems with Lead-bismuth, OECD/NEA International Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS-2), 2010 年 8 月 30 日-9 月 3 日, Daejeon, Republic of Korea (大田、韓国)

- ⑥ 倉田有司, 佐藤英友, 横田仁志, 鈴木徹也, 鉛ビスマス中の腐食特性に及ぼす被覆層中 Al 濃度の影響、日本金属学会、2010 年 3 月 28 日-30 日、筑波大学
- ⑦ Kurata Yuji, Corrosion Experiments and Materials for the Japanese HLM Systems, International DEMETRA Workshop on Development and Assessment of Structural Materials and Heavy Liquid Metal Technologies for Transmutation Systems, 2010 年 3 月 2 日-4 日, Park Inn Hotel (ベルリン、ドイツ)
- ⑧ 倉田有司, 佐藤英友, 横田仁志, 鈴木徹也, Al 合金被覆した SUS316 の鉛ビスマス中腐食試験、日本金属学会、2009 年 9 月 15 日-17 日、京都大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

倉田 有司 (KURATA YUJI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究員

研究者番号：30354773

(2) 研究分担者

鈴木 徹也 (SUZUKI TETSUYA)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：70261740

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

横田 仁志 (YOKOTA HITOSHI)

茨城大学・工学部・講師

研究者番号：70252260

佐藤 英友 (SATO HIDETOMO)

茨城大学・工学部・大学院生

松永 祐貴 (MATSUNAGA YUUKI)

茨城大学・工学部・大学院生