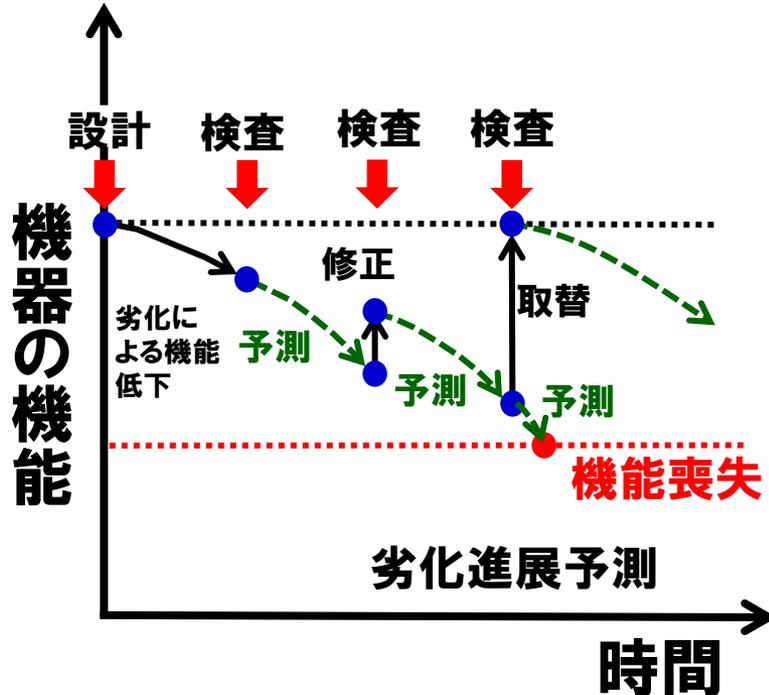


燃料被覆管材料の 酸化プロセスのモデル化

京大エネ理工研
京大エネ科(院)
琉球大教育
秋田高専
原子力機構

森下和功
山本泰功
岩切宏友
金田保則
渡辺淑之

安全 = 設計 + 検査 + 予測 + 対応

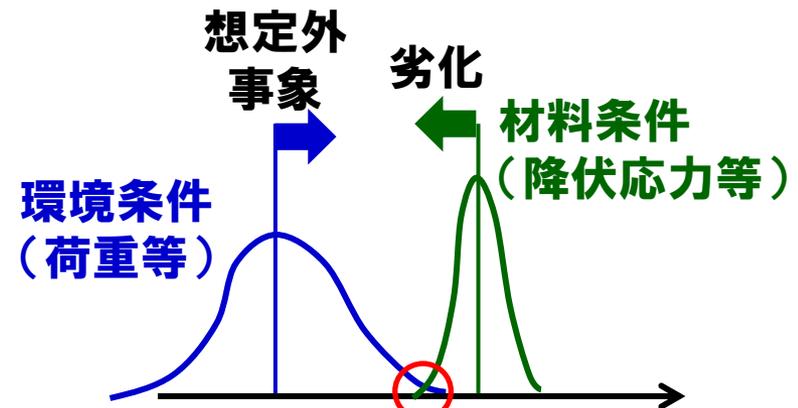


- 原子炉内での使用期間が長くなるほど、材料が劣化し(経年劣化)、機器の機能が低下する。
- 保全を行い、機能喪失が起こらない状態を維持する必要がある。

原子炉の安全

- 安全設計
- 検査(状態監視)
- 劣化進展予測, 機能喪失予測
- 検査結果や予測に基づいて, 判断・対応

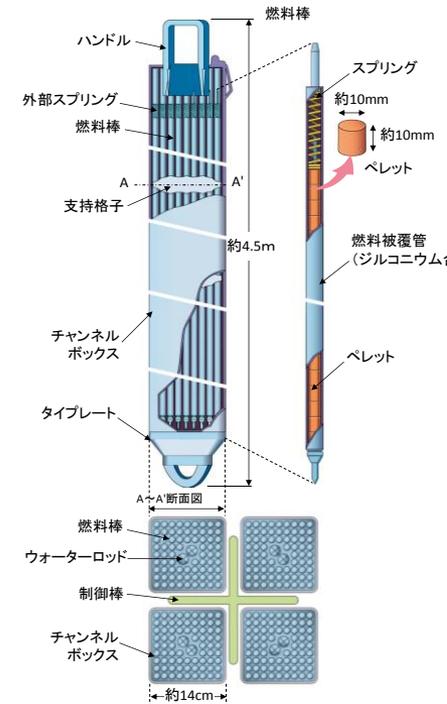
と世論や政治



重なり部分 → 安全係数

劣化予測

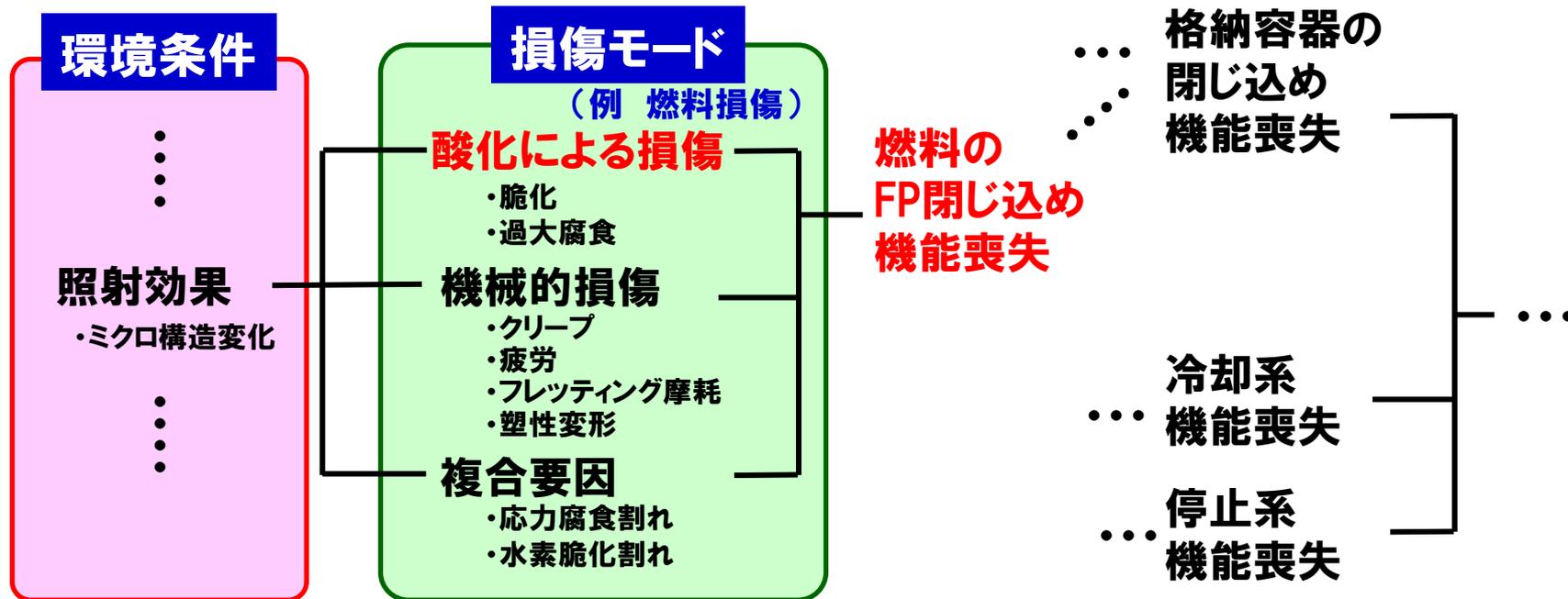
	圧力容器鋼	燃料被覆管材料
検査	<ul style="list-style-type: none"> 実物の超音波探傷 サーベイランス試験片の破壊靱性試験 定検時検査 	<ul style="list-style-type: none"> 数日～1日に一度の炉水放射能(ヨウ素)濃度測定 運転中検査
予測	<ul style="list-style-type: none"> 多くのデータと物理根拠に基づく脆化予測式 	<ul style="list-style-type: none"> 二次破損進展への予測は実施しない。
対応	<ul style="list-style-type: none"> 検査と予測に基づき判断 	<ul style="list-style-type: none"> 検査に基づき判断 (BWR出力抑制法, 炉停止) 原因を究明, 報告(NUCIA)



燃料の保全

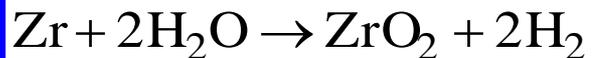
- 燃料リーク検出精度は高く、FPがリークすればすぐに検出。燃料被覆管にピンホールがあくことなどがリークの原因。
- 保安規定で決められた炉水濃度よりもかなり低いリークレベルで、燃料交換等の対応が取られている。対応に幅をもたせるには、予測を充実させる必要がある。
- 限られたリソース(コスト, 時間, 人員)をより重要度の高い保全活動に割り当てる必要がある

材料劣化予測・機能喪失予測



機能喪失予測, 材料劣化予測

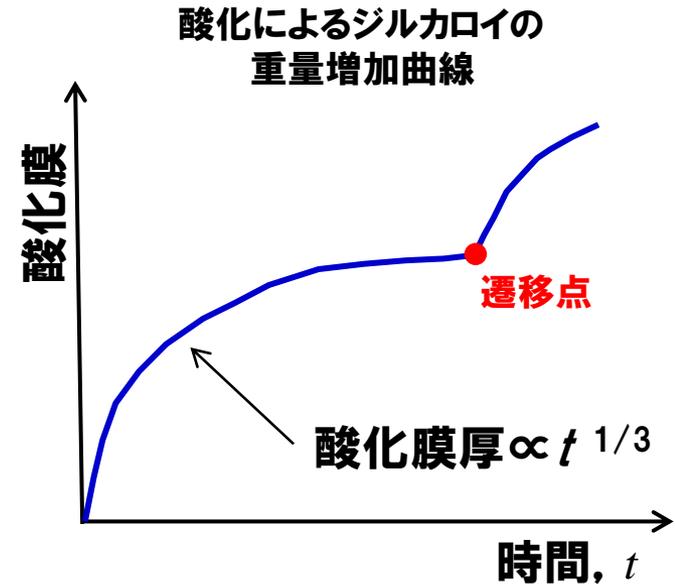
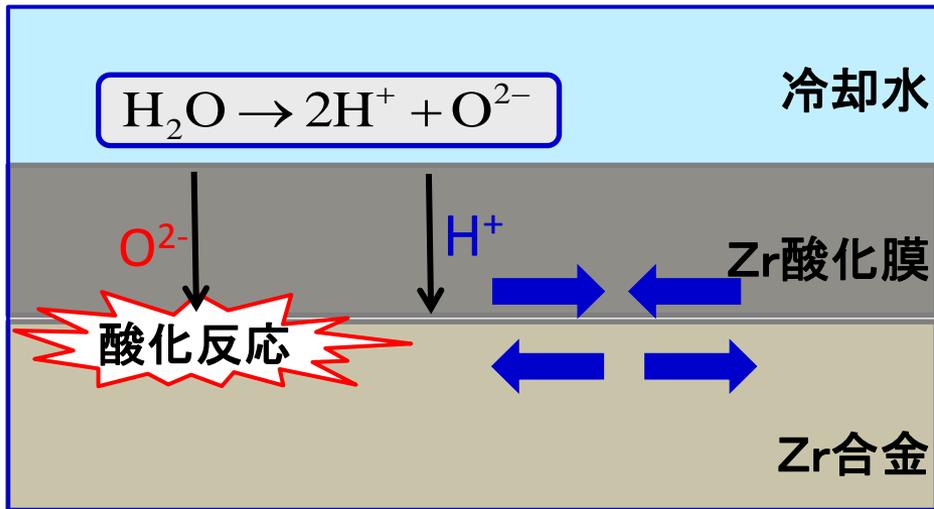
ジルコニウムの水側酸化



- 酸化脆化
- 水素脆化
- 水素爆発
- 酸化による発熱

- 通常使用条件等経験データが利用できる場合と, 異常時挙動データ等統計量の少ない場合
- **外挿**が必要な条件での予測
- **余裕**の評価/ストレステスト
- メカニズム立脚のモデル化 → **Zr酸化速度**
- 加速試験データ → **マイクロ組織のdpa/s依存性(Fe,W)**
- マルチスケールモデリングの視点(微視化してメカニズム究明, 粗視化して予測)

軽水炉燃料被覆管の酸化



- Zr表面に酸化膜が形成される。
- Zrの酸化反応は金属と酸化膜の界面付近で起こるため、酸化反応が進行するためには、**Zr酸化膜中を酸素が拡散**する必要がある。
- 拡散過程は原子レベルのプロセスであるので、原子レベルの解析が必要。
- 拡散律速過程では、膜厚 $\propto t^{1/2}$ であるが、実測では1/3乗に比例。
- 金属-酸化膜の平衡体積差に起因して、酸化膜中では圧縮応力が働いている。

被覆管酸化メカニズムを理解するために、第一原理計算によってZr酸化膜中の酸素拡散過程を理論的に評価した。

計算条件

電子状態計算コード:SIESTA

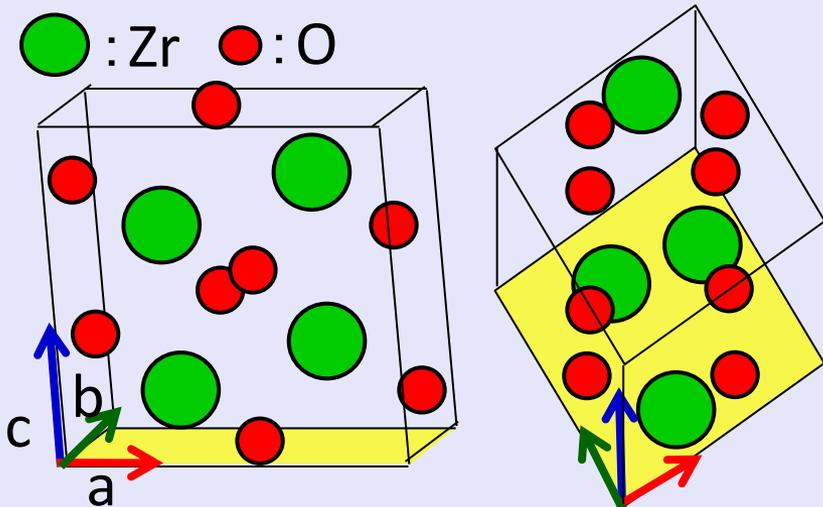
基底関数:LCAO基底、DZP(split valence 基底関数系 + 分極関数系)
(Zr: 5s, 5p, 4d, 4f O: 2s, 2p,3d,3f)

計算手法:DFT

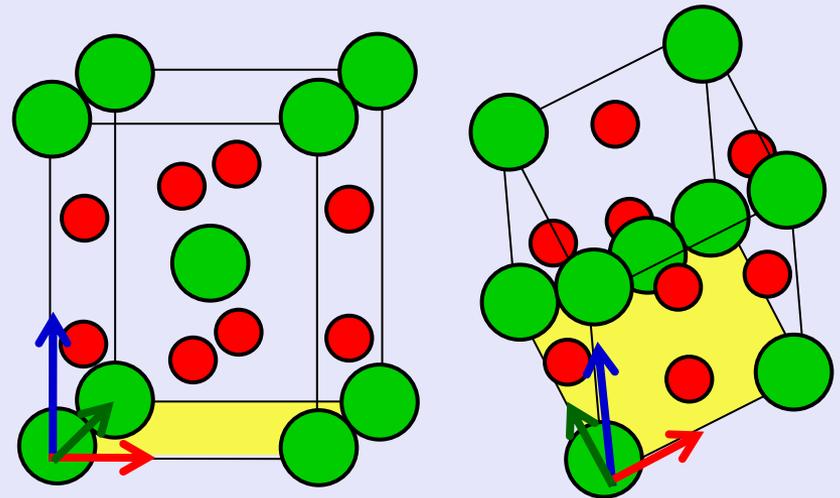
交換相関汎関数:GGA-PBE

緩和計算:FIRE(Fast Inertial Relaxation Engine)

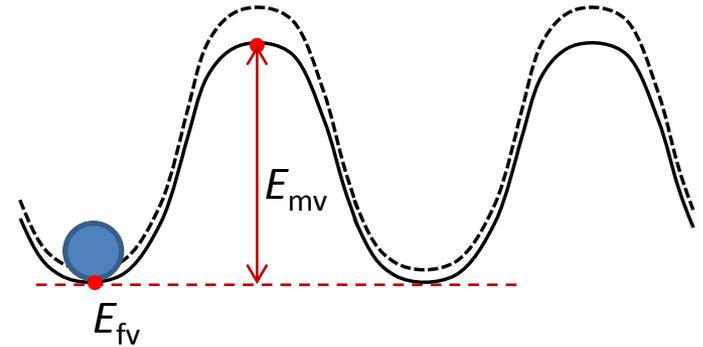
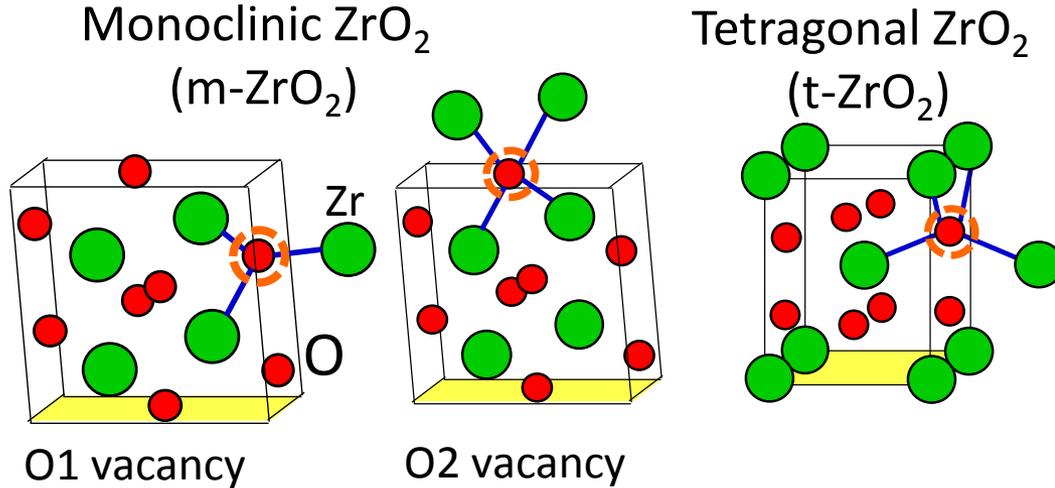
ZrO₂ 単斜晶 P21/c space group: 14
格子定数 : a=5.1507 (Å) b=5.2028
c=5.3156 β=99.196(degree)
ユニットセル: 原子12個 (Zr:4, O:8)



ZrO₂ 正方晶 P42/nmc space group: 137
格子定数: a=b=3.6382 (Å) c=5.2810
ユニットセル: 原子6個 (Zr:2, O:4)



拡散係数の応力依存性の評価



拡散係数(空孔拡散)

$$D = \frac{1}{6} z v \lambda^2 \exp\left(-\frac{E_{fv}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$$

空孔の存在確率 跳躍に必要なエネルギーを得る確率

応力が拡散係数に与える影響

*温度300°Cで計算

$$\frac{D}{D_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{fv} + \Delta E_m}{kT}\right)$$

D : 応力環境下での拡散係数

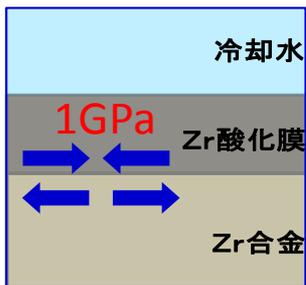
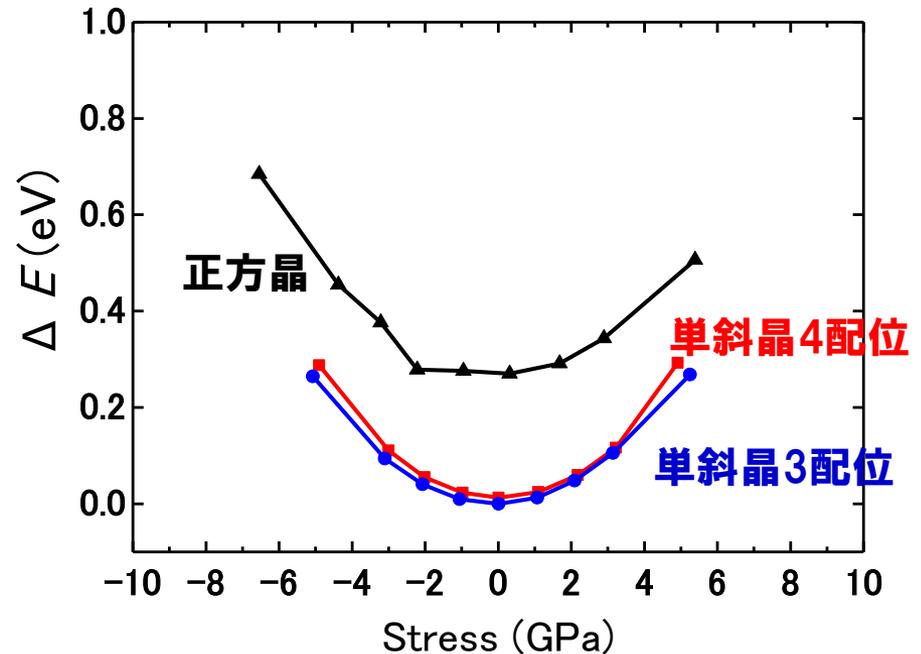
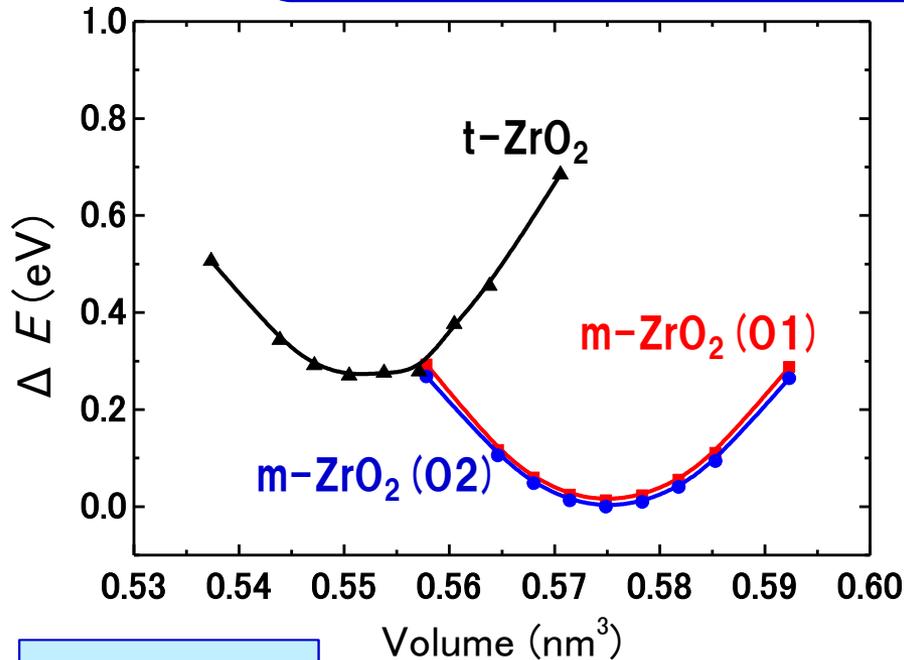
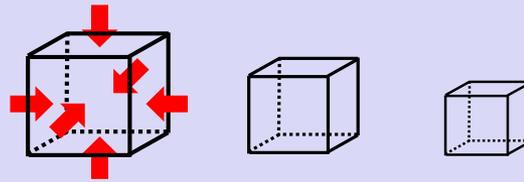
D_0 : 応力がかかっていない状態での拡散係数

ΔE : 応力がかかったことによるエネルギー上昇

酸素空孔を含んだ系を作成し、系のトータルエネルギーと応力の関係から拡散係数の応力依存性を評価した。

エネルギーの応力依存性(静水圧)

体積を等方的に変化させ、
系のエネルギーと応力を算出



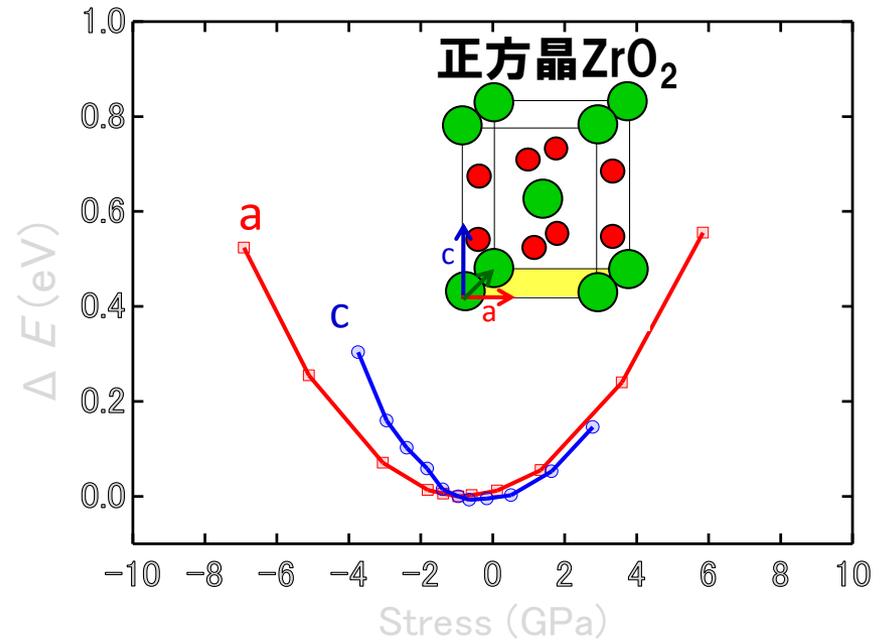
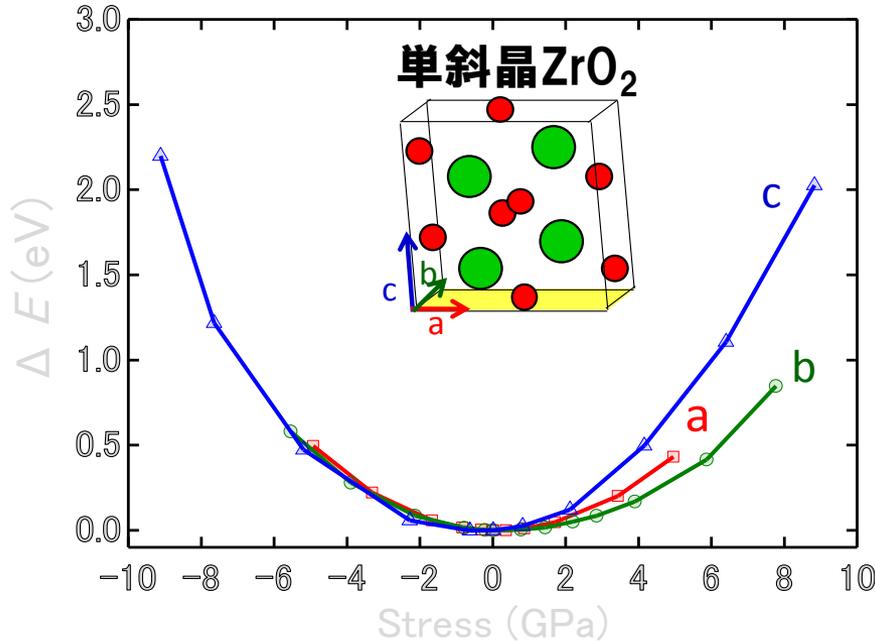
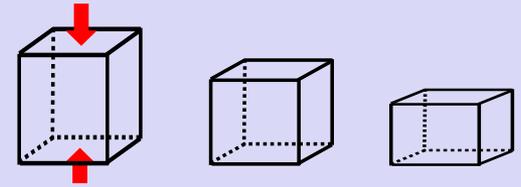
1GPaの圧縮応力環境下(静水圧)におけるエネルギー上昇

	単斜晶3配位	単斜晶4配位	正方晶
ΔE_{fv}	0.010eV	0.012eV	0.015eV

・ 圧縮応力・引張応力ともに、全エネルギーは上昇する。

エネルギーの応力依存性(軸方向)

結晶のそれぞれの軸方向に体積を変化させ、エネルギーと応力を算出。



1GPaの圧縮応力環境下(軸方向)におけるエネルギー上昇

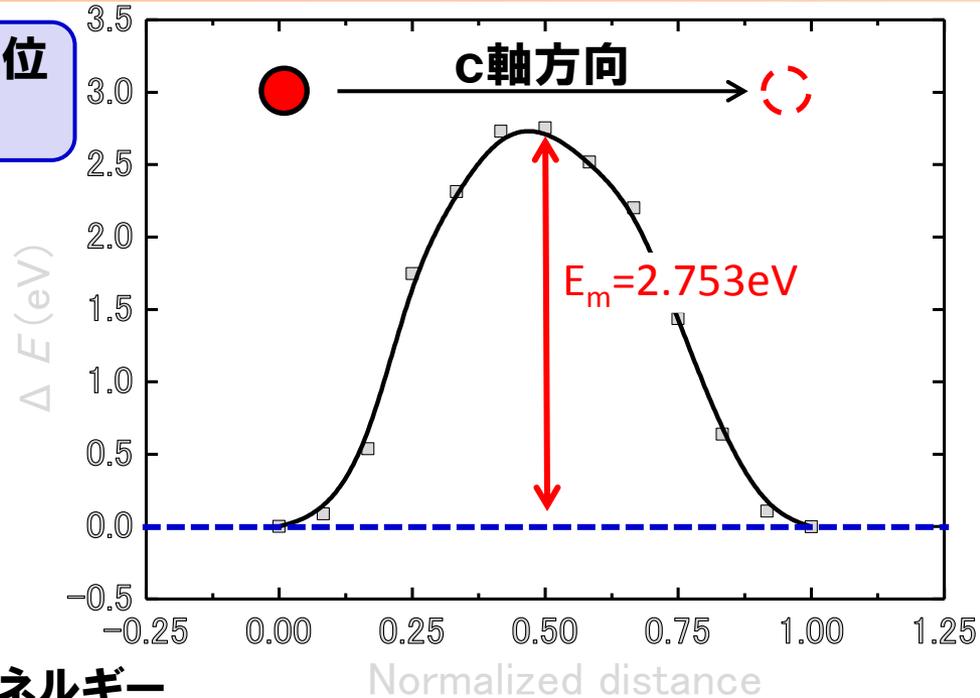
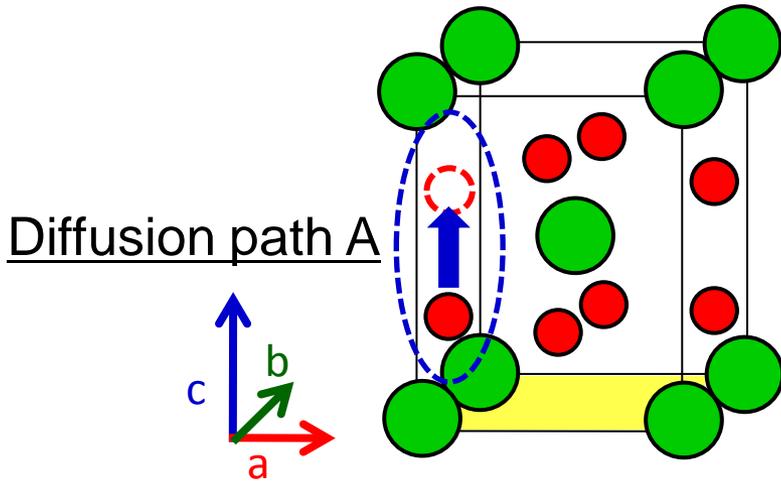
単斜晶 3配位	a軸方向	b軸方向	c軸方向
ΔE_{fv}	0.012eV	0.011eV	0.032eV

正方晶	a軸方向	c軸方向
ΔE_{fv}	0.011eV	0.006eV

単斜晶 4配位	a軸方向	b軸方向	c軸方向
ΔE_{fv}	0.016eV	0.010eV	0.022eV

酸素空孔の移動エネルギーの応力依存性

周囲の原子の座標を固定し、酸素原子が空孔位置へ移動する際のエネルギー変化を算出した。



1GPaの圧縮応力を作用させたときの移動エネルギー変化と拡散係数への影響

	静水圧	a軸方向	b軸方向	c軸方向
ΔE_m	0.034eV	0.070eV	0.008eV	0.030eV
D/D_0	0.371	0.194	0.681	0.482

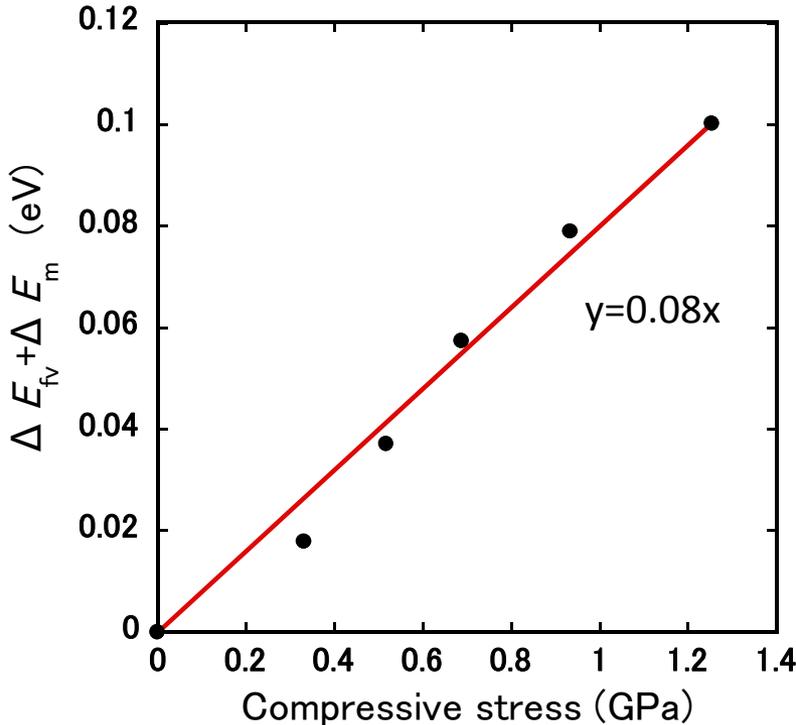
*温度300°Cで計算

$$\frac{D}{D_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{fv} + \Delta E_m}{kT}\right)$$

- 酸素空孔の移動エネルギーは応力の方向依存性は大きい。
- 応力依存性が最も顕著な方位では、拡散係数をおよそ1/5にするほどの影響があった。

酸化膜成長速度に及ぼす影響

正方晶ZrO₂のa軸方向圧縮応力が作用した際のエネルギー上昇

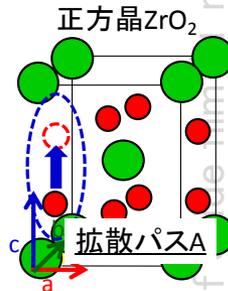
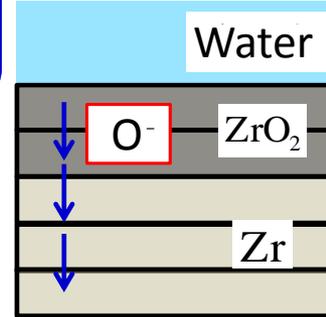


<仮定>

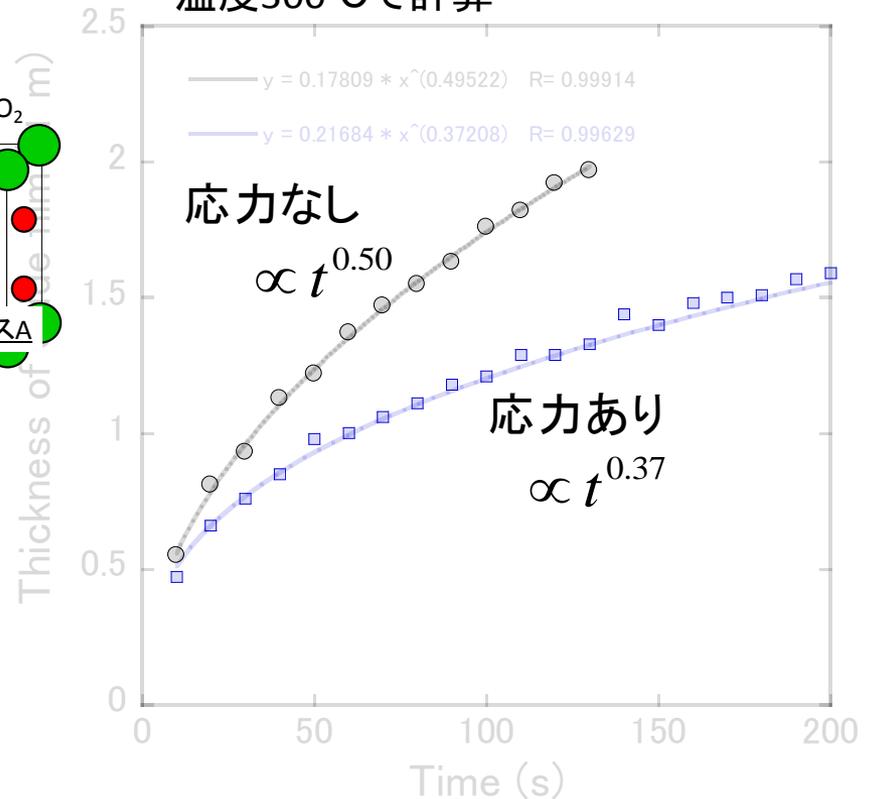
- 応力は酸化膜厚さに比例。
- 酸化膜厚さが2 μmのとき, 1 GPa

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{fv} + \Delta E_m}{kT}\right)$$

$$\frac{dC_o}{dt} = D_o \frac{d^2C}{dx^2}$$

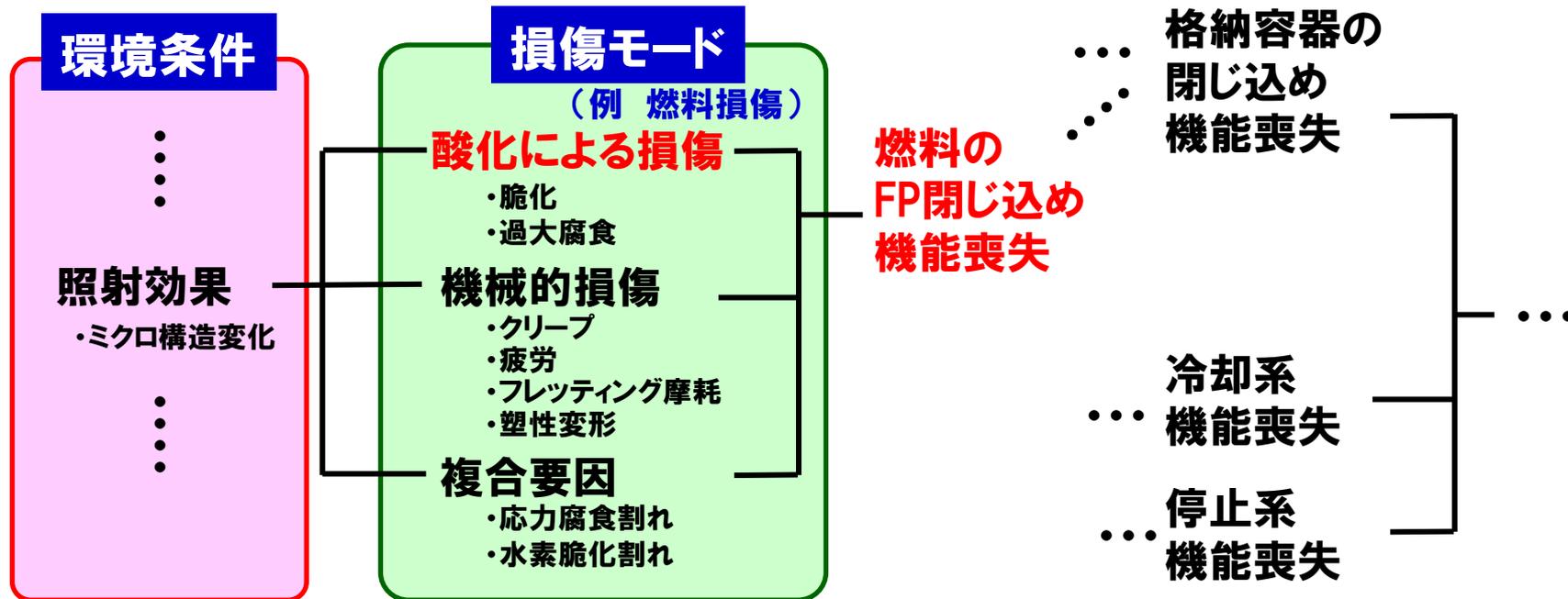


*温度300°Cで計算

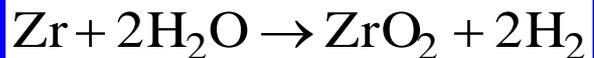


応力によるエネルギー上昇を考慮することで、酸化膜の成長と共に拡散係数が低下し酸化膜の成長速度が1/3乗則に近づく。

材料劣化予測・機能喪失予測



ジルコニウムの水側酸化



- 酸化脆化
- 水素脆化
- 水素爆発
- 酸化による発熱

機能喪失予測, 材料劣化予測

- 通常使用条件等経験データが利用できる場合と, 異常時挙動データ等統計量の少ない場合
- **外挿**が必要な条件での予測
- **余裕**の評価/ストレステスト
- メカニズム立脚のモデル化 → **Zr酸化速度**
- 加速試験データ → **マイクロ組織のdpa/s依存性(Fe,W)**
- マルチスケールモデリングの視点(微視化してメカニズム究明, 粗視化して予測)

加速照射試験(1)

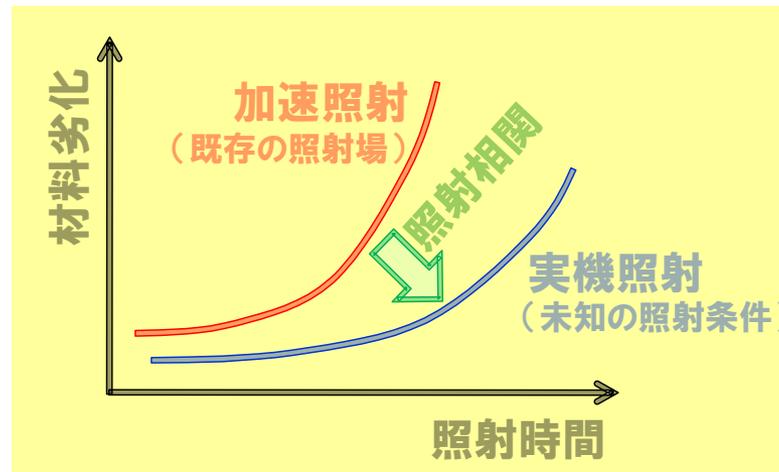
長時間必要な「材料信頼性実証試験」の不都合を克服するために、実際より厳しい照射条件で試験する。

1. 加速照射を適切に実施するには、

- 加速照射条件と実機条件において、材料の損傷様式、損傷部位、および、損傷メカニズムに違いがないこと

(確認するすべがない場合も…)

- 照射条件と損傷(劣化, 寿命)の定量的関係が明らかであり、実機照射での材料挙動の適切な予測が可能であることが必要である。



2. 加速照射評価の一般論は存在しない。

加速照射試験(2)

長時間必要な「材料信頼性実証試験」の不都合を克服するために、実際より厳しい照射条件で試験する。

3. 照射劣化の加速係数 f

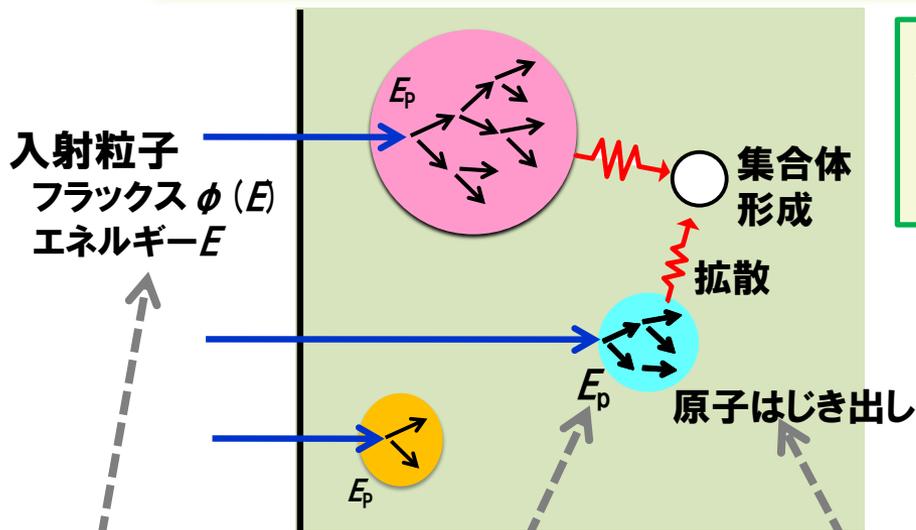
・(定義)加速照射によってどの程度劣化を加速させたか？

$$f = \frac{\text{(加速試験での劣化速度)}}{\text{(実機試験での劣化速度)}}$$

・照射劣化の加速係数はどのようにとったらよいか？

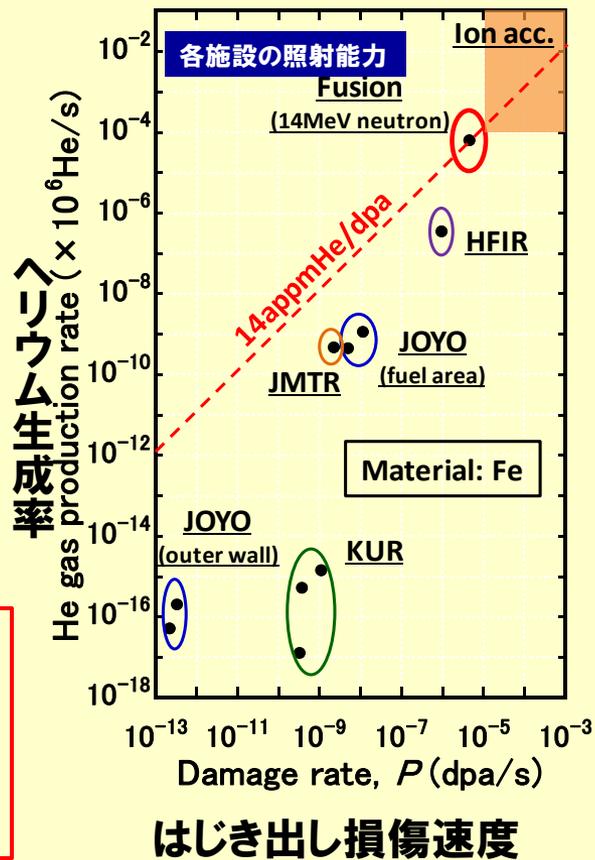
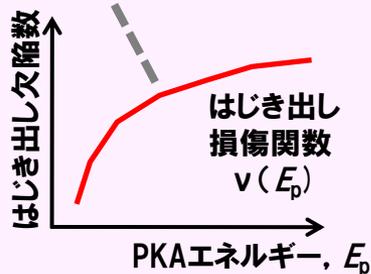
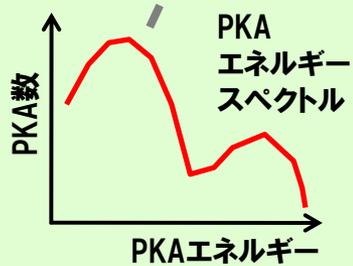
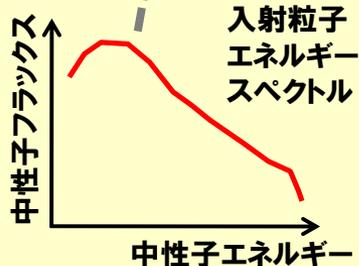
$$f = \frac{\text{(加速試験での損傷速度, } P \text{ (dpa/s))}}{\text{(実機試験での損傷速度, } P \text{ (dpa/s))}} \quad ?$$

照射場を定量化したパラメータがdpa/sである。



はじき出し損傷速度 = 照射場指標

$$\text{dpa/s} = \int_0^\infty \int_{E_d}^{E_{p,\max}} \phi(E) \frac{d\sigma(E, E_p)}{dE_p} v(E_p) dE_p dE$$



dpa/sは、材料に対する“損傷”速度という
よりは、各照射施設のはじき出し能力を示す
「照射場指標」である。

加速照射試験(3)

長時間必要な「材料信頼性実証試験」の不都合を克服するために、実際より厳しい照射条件で試験する。

欠陥反応速度式

$$\frac{dC_V}{dt} = P_V - D\nabla^2 C_V - RC_V C_I - \sum K C_S C_V$$

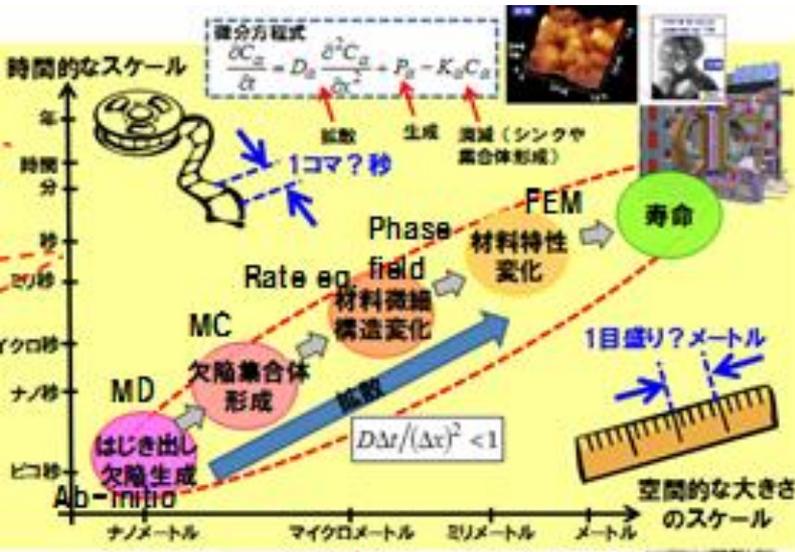
生成率
拡散移行率
再結合率
(消滅率)
欠陥反応率
(集合体形成率)

↓ ps

dpa/s

↓ μs, ms

材料「劣化」を左右する
ミクロ組織変化

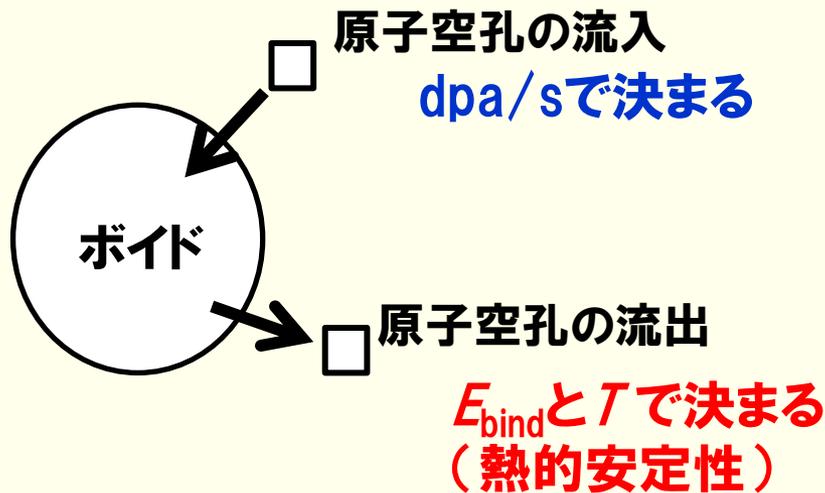


dpa/sは、材料に対する損傷速度というよりは、各照射施設のはじき出し能力を示す「照射場指標」である。明らかに「劣化速度」ではない。
(劣化＝材料機能の喪失)

・劣化速度と損傷速度 (dpa/s) の関係は？

材料中の照射組織(例:ボイド)を加速してつくるには？

dpa/sベースで加速係数を考える。



◆欠陥の流入と流出の差で核生成・成長が決まる。

◆1個のボイドの流出入フラックスに注目して、dpa/sが10倍のとき、流入・流出フラックスがともに10倍になるなら、ボイド形成の加速係数は10になる(10倍速くボイドができる)。

(結論から言うと...)

- 流入と流出のバランスがくずれず。
- 熱的安定性
 - ・dpa/sとは無関係
 - ・温度, サイズ, 組成などに依存

欠陥集合体(ボイド)核生成のマルチスケールモデリング

照射関連構築は、材料のミクロマクロ問題そのものである。

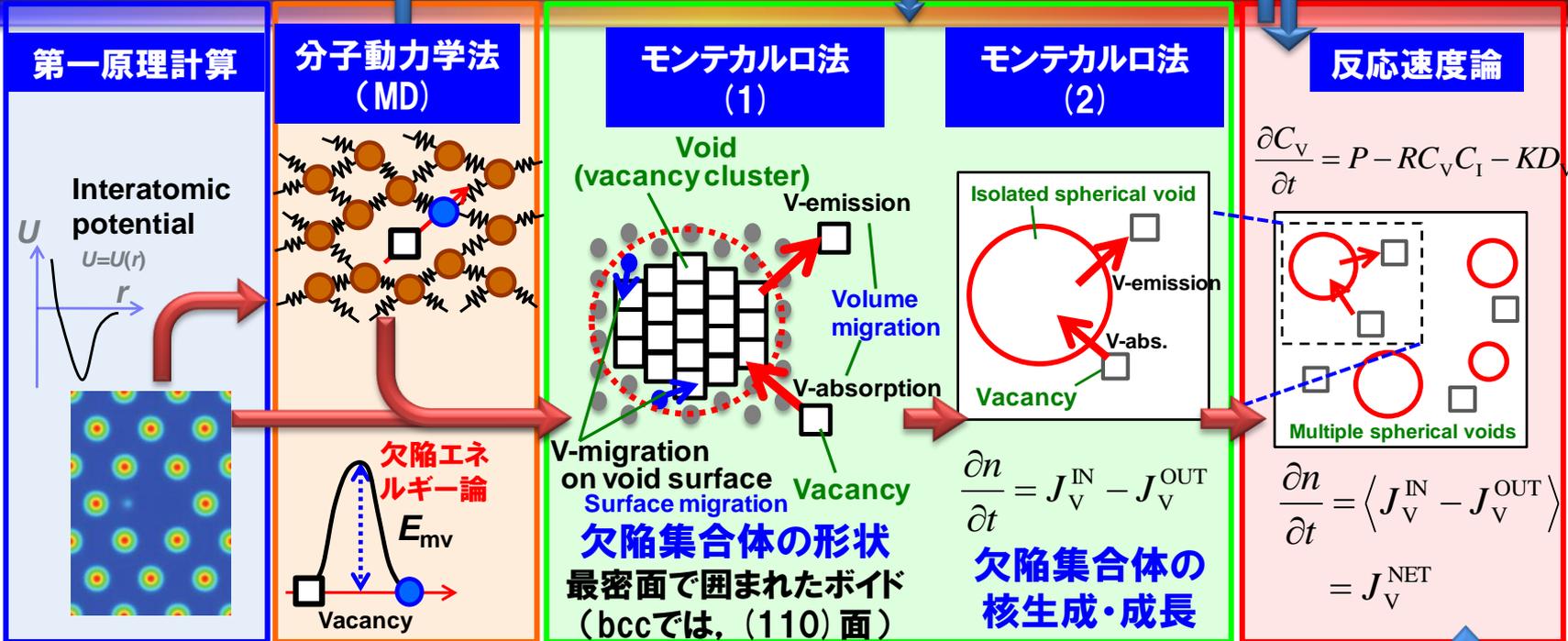
時間

微視化

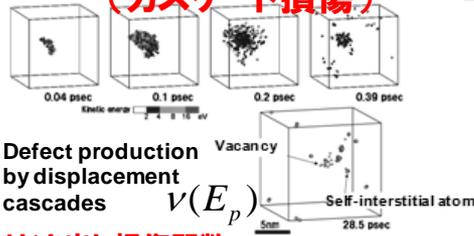
粗視化

空間

$$P(dpa/s) = \int_0^\infty \int_{E_d}^{E_p, \max} \phi(E) \cdot \frac{d\sigma(E, E_p)}{dE_p} \cdot v(E_p) dE_p dE$$

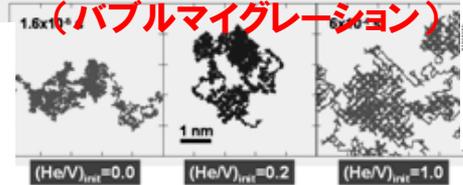


欠陥生成 (カスケード損傷)



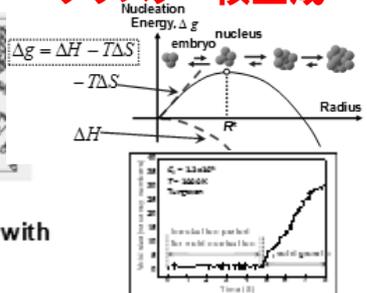
はじき出し損傷関数

欠陥集合体移動 (バブルマイグレーション)

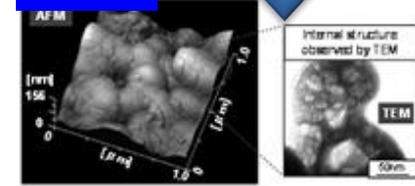


A void is composed of lattice planes with the lowest surface energy.

クラスター核生成



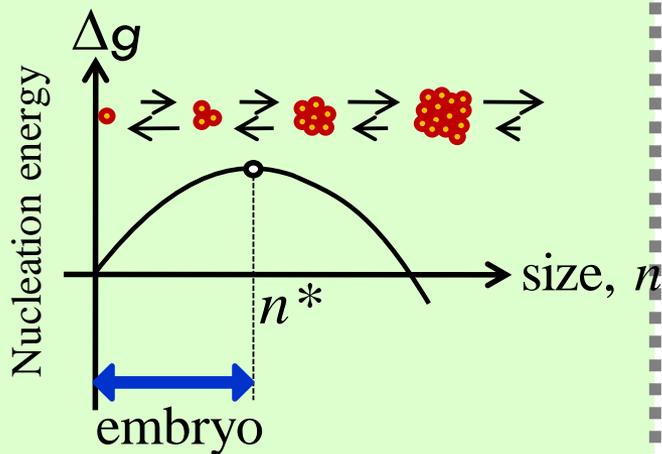
実験



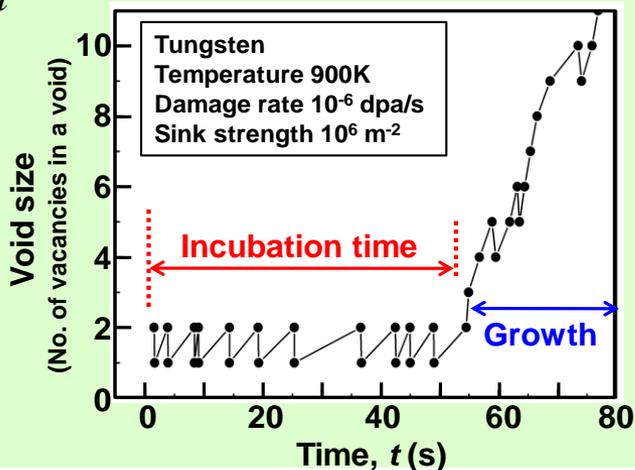
直接比較

ボイド形成のKMCシミュレーション

MD(欠陥エネルギー)+KMC(ボイド形成の
 キネティクス)+反応速度論(dpa/sとの関係)



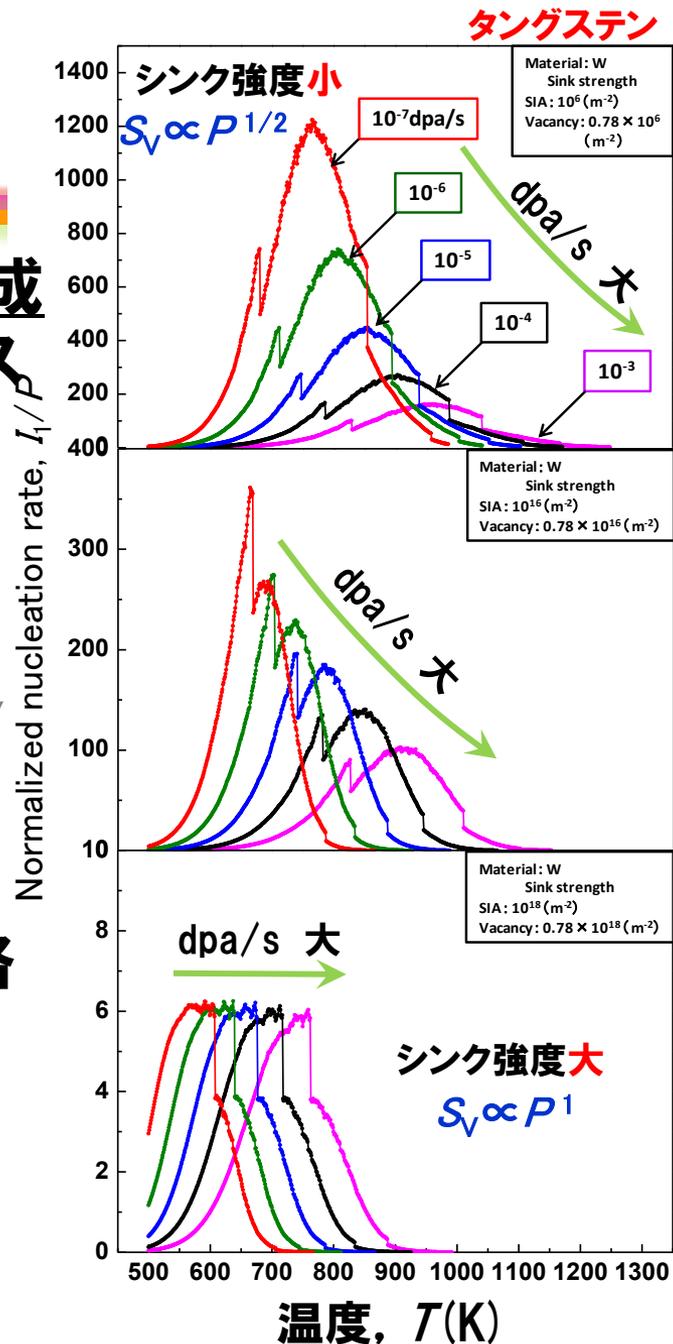
$$\frac{dn}{dt} = J_V^{IN} - J_V^{OUT} - J_{SIA}^{IN} + J_{SIA}^{OUT}$$



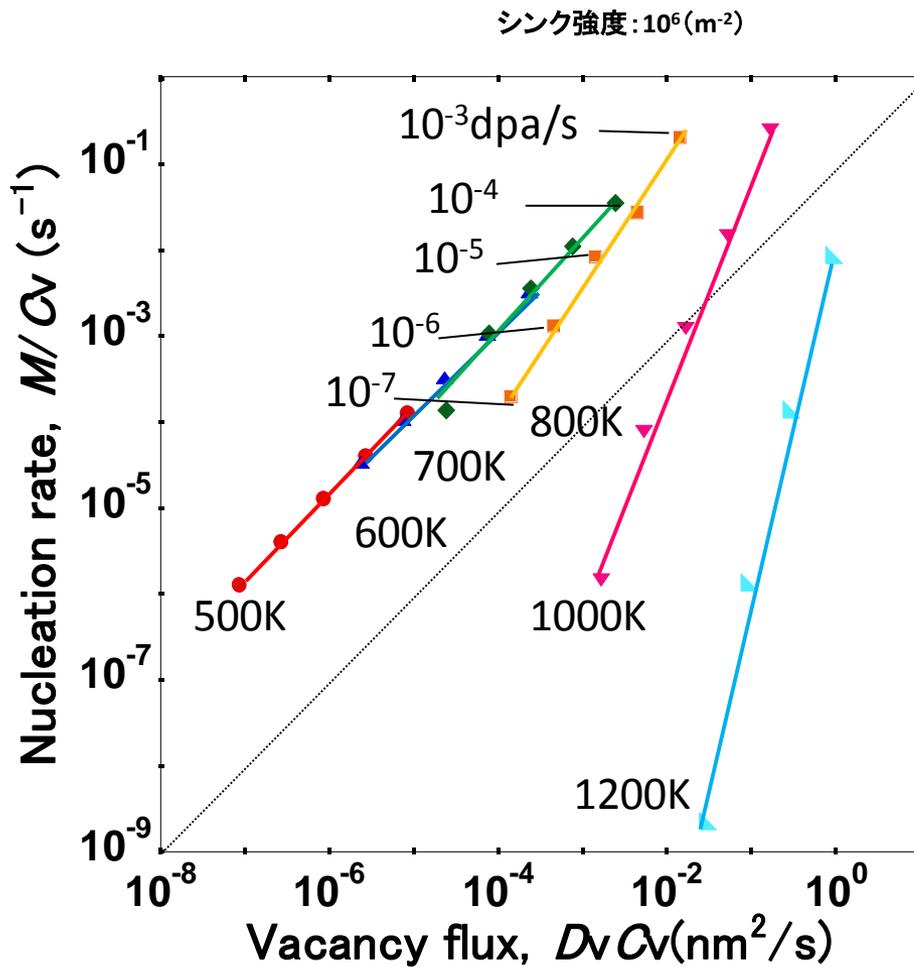
W中のボイド核生成

- 流出入バランス
- 温度依存性
- dpa/s依存性

空孔1個あたりの
 のdpa/sで規格
 化したボイド核
 生成率(dpa/s
 依存性がなけ
 れば、すべての
 曲線は重なる)



従来の定常核生成理論との比較



従来理論

Mansur, 1987

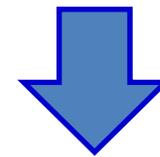
$$M \propto D_v C_v^2 = \underline{D_v C_v} \cdot \underline{C_v}$$

核発生率

空孔フラックス

空孔濃度

従来の定常核生成のモデルが成り立つなら、傾きは1になる。



高温ほど、Mansurの定常核生成理論を越えるモデルが必要

転位ループ核生成

反応速度論解析

転位ループ核生成

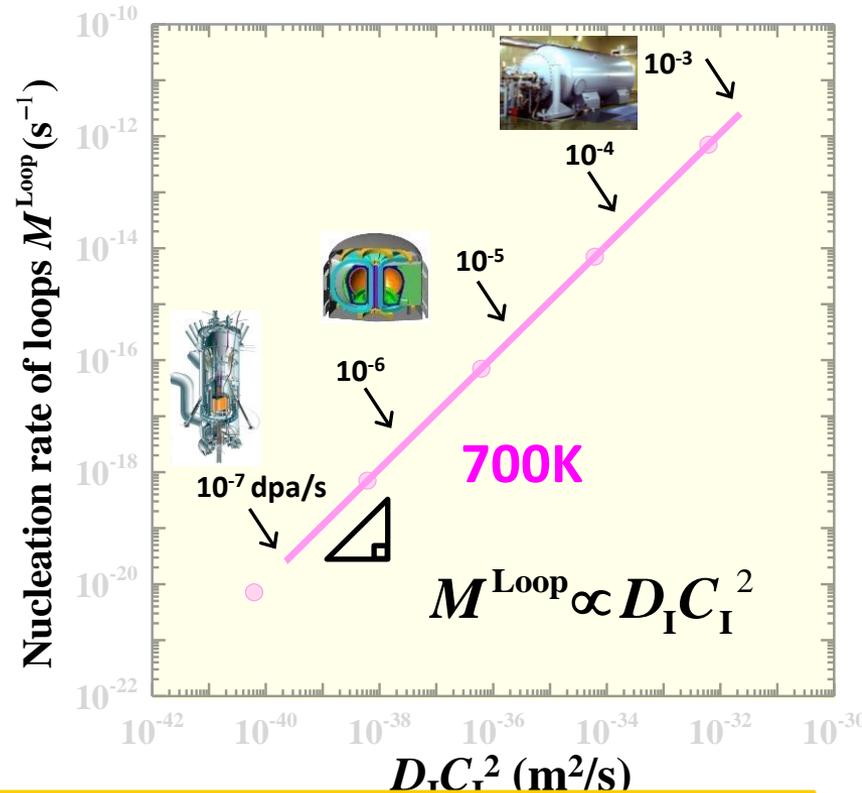
di-interstitial model

$$M^{\text{Loop}} \propto D_I C_I \cdot C_I$$

核生成率

SIAフラックス

SIA濃度

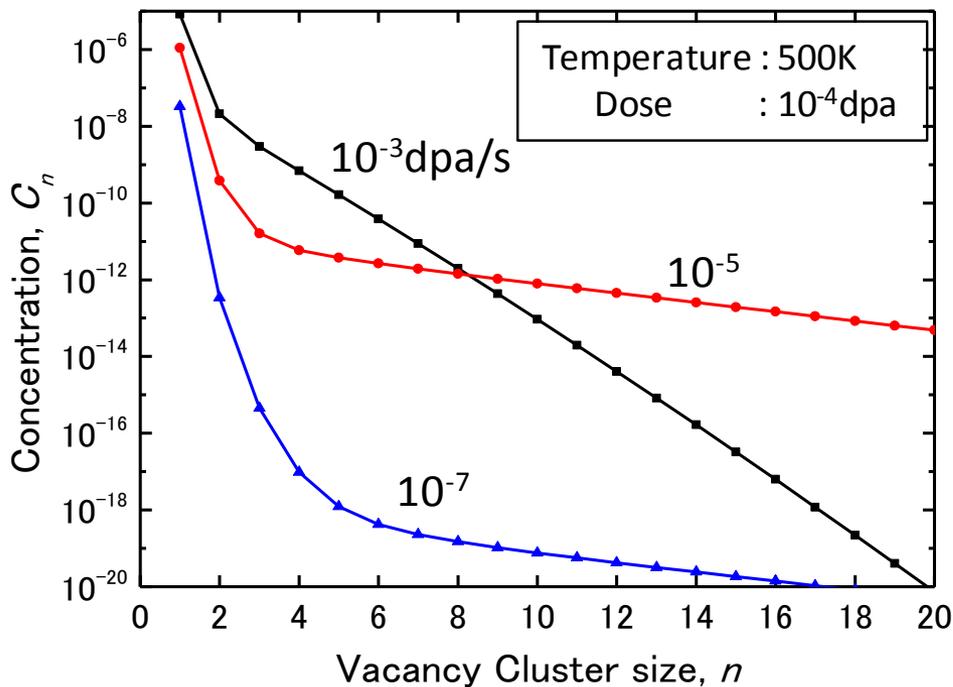


●幅広い温度で、理論が成り立つ。

転位ループは、ボイドと比較して熱的安定性が高く、SIAの解離の効果を見捨てることができるため。

Fe中の欠陥集合体形成の反応速度論計算

欠陥集合体蓄積のdpa/s依存性



- Fe, $T=500\text{K}$, $Pt=10^{-4}$ dpa
- 反応速度論で、空孔集合体およびSIAループの蓄積をシミュレート.
- 欠陥エネルギー論はMD(FSポテンシャル)によって取得されたものを使う.
- サイズ分布の損傷速度依存性 (左図)
 - 損傷速度が速い照射では、過飽和度が高く核生成しやすい。また、他の損傷速度の場合と比べ、同じdpaでも照射時間が短くなるので、欠陥の拡散が進んでなく、サイズの小さい集合体の割合が大きくなる。
 - 損傷速度が遅い条件では、欠陥の流入フラックスが低いいため、集合体の熱的解離が優勢となりサイズの大きい集合体があまり形成されない。

まとめ

(1) 酸化プロセスのモデル化

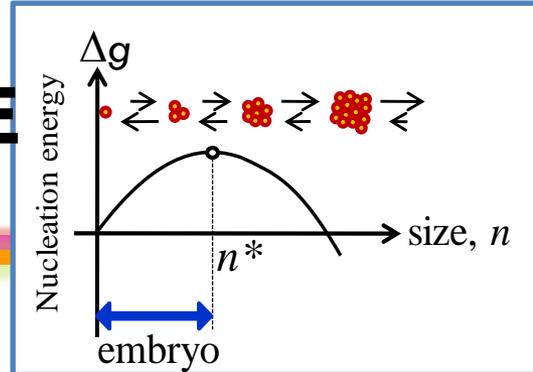
- 第一原理計算によってジルコニウム酸化膜中の酸素の拡散係数に与える応力の影響を評価した。圧縮応力・引張応力共に系のエネルギーを上昇させ、拡散係数を低下させる。今回評価した拡散経路では、応力によって拡散係数が1/5程度まで減少した。
- このような応力による拡散係数の低下を考慮することで、酸化膜の成長速度が1/3乗則に近づくことが示唆された。

(2) 損傷速度依存性

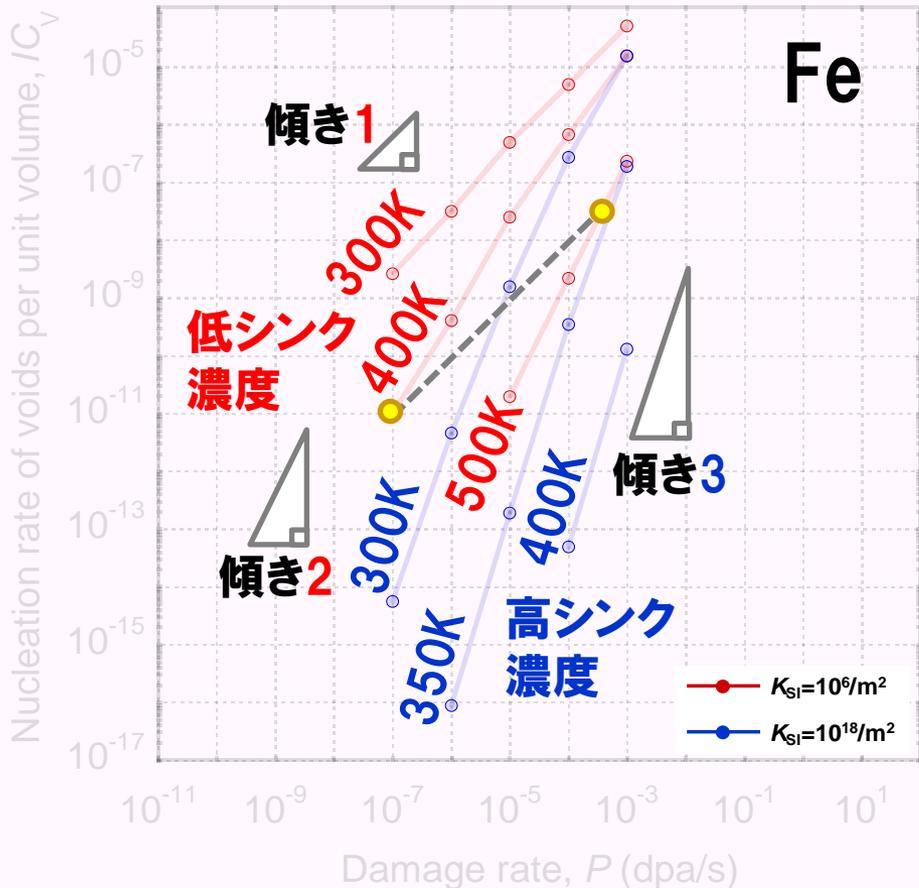
- 欠陥集合体 (ボイド, SIAループ) の形成プロセスは, 点欠陥の流入と流出のプロセスがある. 両方のプロセスを同じ程度に加速しないと, 現象全体を加速したことにならない. dpa/sを増加させるなら, Tも増加させるべきである(特に高温において).
- 種々の加速試験において, その現象に含まれるそれぞれのプロセスの加速の程度をはっきりさせる必要がある. SCCでは, 温度, 照射速度, 腐食速度, 引張速度等の加速の程度を同程度にさせるべき.

Fe中のボイド核生成率のdpa/s依存性

照射場指標依存性



単位体積あたりのボイド核生成率



照射場指標 dpa/s

- Mansurの定常核生成モデルを使うなら、核生成率は、
低シンクで傾き1、高シンクで2
- MC計算を行うと、それ以上に傾きは大きくなる。過飽和度 S_v や温度の違いに起因して、**臨界核サイズが変わるため**である。
- dpa/sで加速係数 f を表現するのであれば(傾き1), 例えば,
 $P=10^{-7}$ dpa/s, $T=400$ K
の加速照射条件は,
 $P=5 \times 10^{-4}$ dpa/s, $T=500$ K
とすべき。このとき $f=5000$ 。