

発電用原子炉施設に係る 特定機器の設計の型式証明申請

バスケット用ほう素添加アルミニウム合金 (1B-A3J04-O)の概要

2023年10月6日
トランスニュークリア(株)
(株)神戸製鋼所



TN TOKYO

目次

1. はじめに
2. 化学成分
3. 製造方法
4. 強化機構
5. Mg固溶強化の維持
6. Mn化合物による粒子分散強化の維持
7. ほう素化合物の熱的安定性
8. クリープ試験
9. 各種許容応力の設定
10. まとめ

1. はじめに

- 本資料では、バスケット用ほう素添加アルミニウム合金(1B-A3J04-0)(以下、「本材料」という。)の概要について説明する。なお、本材料の詳細説明は、補足説明資料16-7(Doc No. 22-180-I-107 Rev.0)に拠るものとする。
- 本材料を使用した金属キャスクは、令和3年7月6日に公布された型式証明(M-DPC21001)に係る審査書(原規規発第2107066号)にて、「使用済燃料貯蔵施設の位置、構造及び設備の基準に関する規則」の第15条に適合すること、及び本材料が、設計貯蔵期間60年間ににおいて必要な機械的強度を有していること等をご確認いただいた。
- 本申請では、許容引張応力(S値)の設定に使用するクリープ試験データを拡充し、その結果を当該許容応力に反映した。^{※1}
- なお、本申請における技術的な変更点は、上記の許容引張応力(S値)のみとなっている。

※1) 型式証明(M-DPC21001)においては、最長で約2,000hまでのクリープ試験データを用いて説明した。当該の型式証明では、保守側の評価として純アルミニウムの文献値を用いて許容引張応力(S値)を設定していた。一方、本申請では、本材料に関する10,000hを超えるクリープ試験データを用いて当該許容応力を設定した。

2. 化学成分

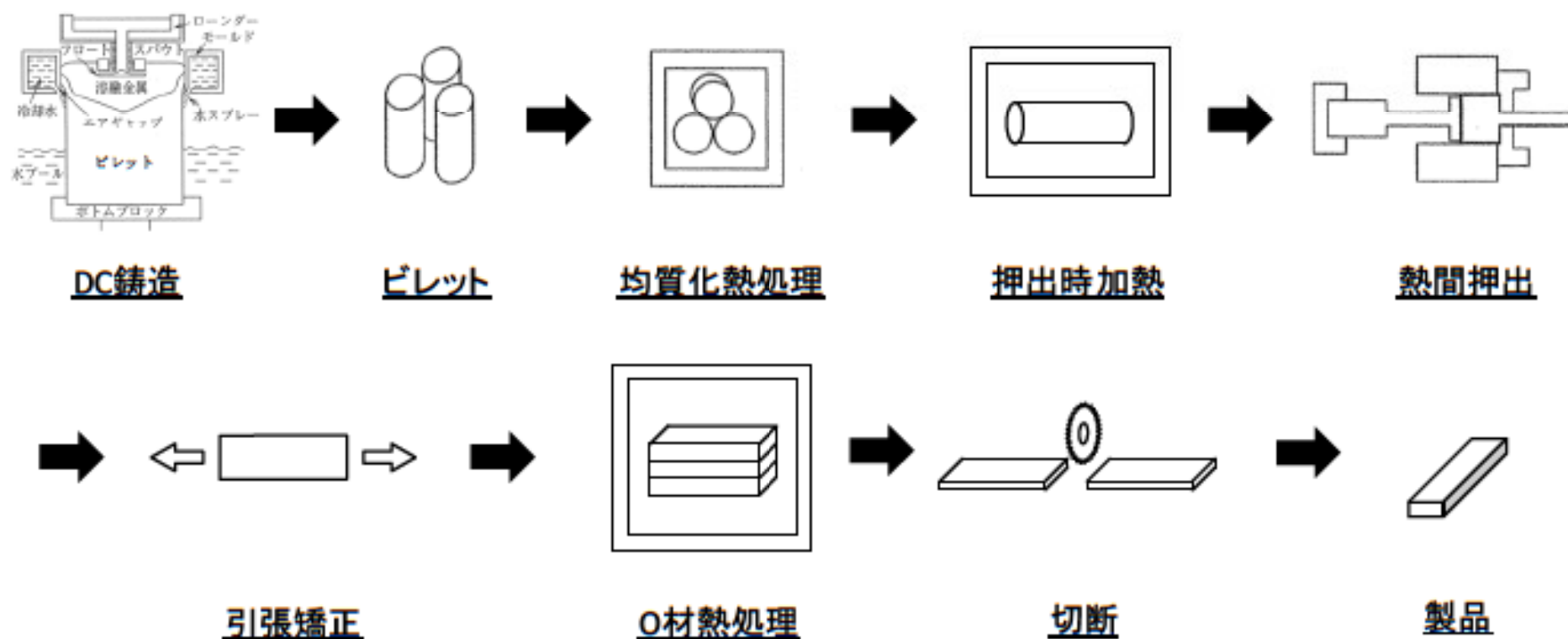
- 化学成分(参照:補足説明資料16-7 P.2-1、P.別紙1-2~1-3)
 - 本材料は、A3004アルミニウム合金をベースに化学成分を設定した。
 - 中性子吸収性能を持たせるため、ほう素を0.8%~1.3mass%添加した。
 - 本材料は、Mgの固溶強化及びMn系化合物の粒子分散強化を主たる強化メカニズムとする。
 - Mn添加量は、粒子分散強化の効果を増加させるためA3004よりも若干高めに設定した。
 - Mg添加量は、設計貯蔵期間中(最長60年間)の温度低下に伴う固溶限の低下によりMgの固溶強化が減少する可能性があることを踏まえ、設計貯蔵期間中に強度低下が生じないように設定した。

記号	化学成分(mass%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	B	その他		Al
								個々	合計	
1B-A3J04-O	0.25 以下	0.25 以下	0.05 以下	1.2 以上 1.6 以下	1.0 以上 1.4 以下	0.05 以下	0.8 以上 1.3 以下	0.05 以下	0.15 以下	残部
JIS A3004 (参考)	0.30 以下	0.7 以下	0.25 以下	1.0 以上 1.5 以下	0.8 以上 1.3 以下	0.25 以下	—	0.05 以下	0.15 以下	残部

3. 製造方法

- 製造方法(参照:補足説明資料16-7 P.5-1、P.別紙1-3、P.別紙6-4)
 - 化学成分は、溶解工程で調整する。
 - ビレットは、溶製法により製造し均質化熱処理を行う。
 - 製品は、熱間押出することにより得られる。
 - 押出材の質別は、O※1(オー)とする。

※1)一般に、最も軟らかい状態を得るために焼なましたものを言う。



4. 強化機構

- 金属材料の強化機構と本材料の特徴(参照:補足説明資料16-7 P.別紙1-2~1-3)
 - 本材料はMgの固溶強化及びMn系化合物の粒子分散強化を主たる強化メカニズムとする(下表の赤線部を参照)。

強化機構	1B-A3J04-Oの特徴
A. 転位強化(加工硬化)	O材処理により加工硬化は除去されるため、設計貯蔵期間における転位強化(加工硬化)の変化は考慮する必要が無い。
B. 析出強化	析出強化に寄与するCu、Zn等を添加しないため、設計貯蔵期間中に析出強化は生じない。
C. 粒子分散強化	<p>主な強化機構の1つとして、Mn系化合物の析出物(Al_6Mn等)により、強度を高めている。</p> <p>最長60年の設計貯蔵期間を包絡する熱履歴を付与しても強度低下が殆ど生じないことが確認されている。</p> <p>なお、許容応力の設定には最長60年の設計貯蔵期間を包絡する熱履歴を付与した供試材を用いている。</p>
D. 固溶強化	<p>主な強化機構の1つとして、Mgの固溶強化により強度を高めている。</p> <p>設計貯蔵期間末期(60年後)においても、固溶強化の効果が低減しないMg添加量を評価している。許容応力は、このMg添加量となるように調整した機械試験用供試材を用いて設定しているため、60年後においても固溶強化の低下は問題とならない。</p>
E. 結晶粒微細化強化	特定兼用キャスクの設計貯蔵期間中に想定される温度履歴では、有意な結晶粒成長は生じない。

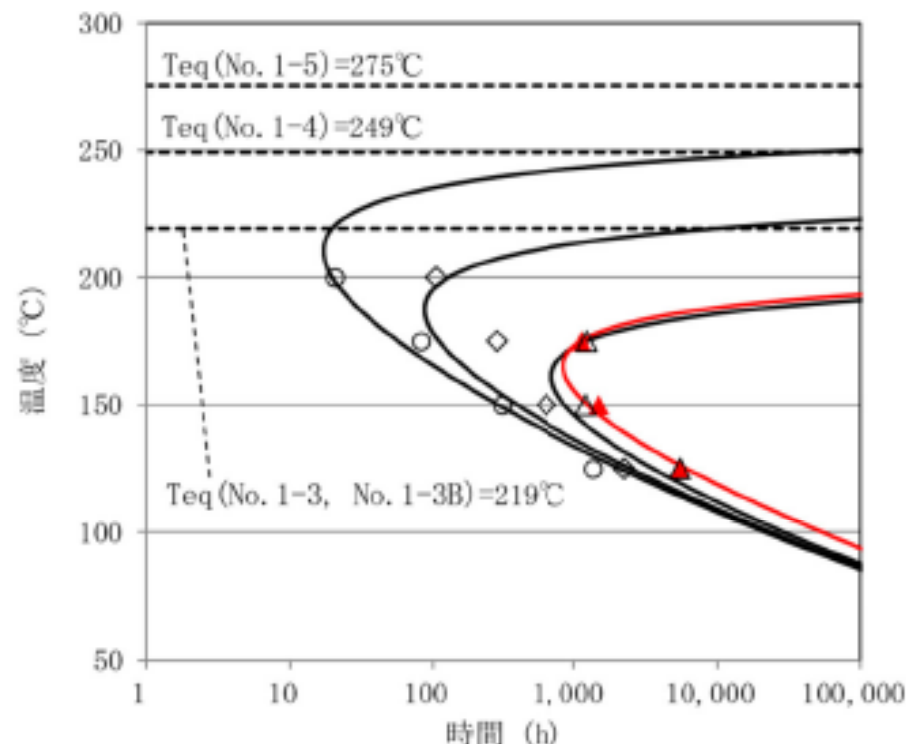


5. Mg固溶強化の維持(1/4)

□ Mg添加量の制限により固溶強化の維持を担保※1

(参照:補足説明資料16-7 別紙3)

- 本材料の化学成分範囲を超え過剰にMgを添加した供試材を用いて、最長約10,000hまでの時効処理試験により、Mg系化合物(Al_3Mg_2)の析出に伴う比抵抗の変化を測定した。
- この結果を用いて右に示すTime-Temperature-Precipitation (TTP)線図を作成した。
- この解析結果は、以下の2点を示している。
 - ①No.1-3BとNo.1-3のTTP曲線がほぼ一致していることから、ほう素(B)添加がMg系化合物の析出速度に及ぼす影響は認められないと判断される。
 - ②No.1-3、No.1-4及びNo.1-5のTTP曲線より、Mg添加量が増加するほど析出開始時間が短時間側にずれていることから、Mg添加量が増加するほど析出速度が速くなると判断される。
- このTTP線図の見方及び解釈については、次ページで説明する。

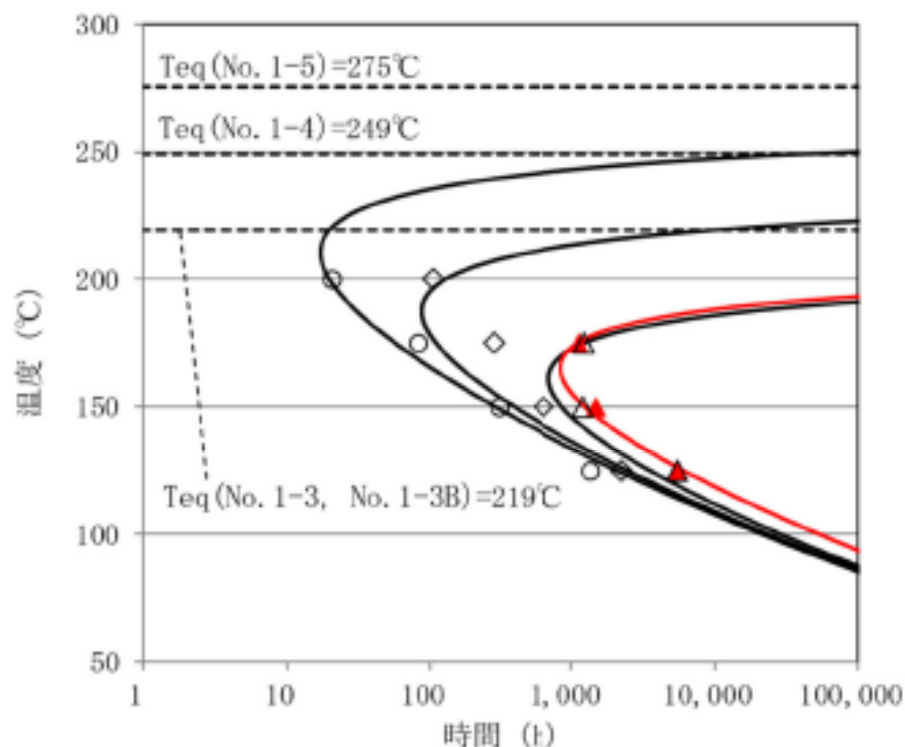


▲	No. 1-3B	(Mg : 2.99mass%, B : 0.98mass%)
△	No. 1-3	(Mg : 2.97mass%, B : 無添加)
◇	No. 1-4	(Mg : 4.00mass%, B : 無添加)
○	No. 1-5	(Mg : 5.09mass%, B : 無添加)

※1)本項目については以下に示す査読付き論文を根拠としている。

篠崎崇、下条純、新谷智彦、松本克史、“Al-Mn-Mg-B合金におけるβ相の析出挙動に及ぼすB添加の影響”、
軽金属、第72巻、第12号、(2022)、691-701。

5. Mg固溶強化の維持(2/4) (TTP線図の見方について)

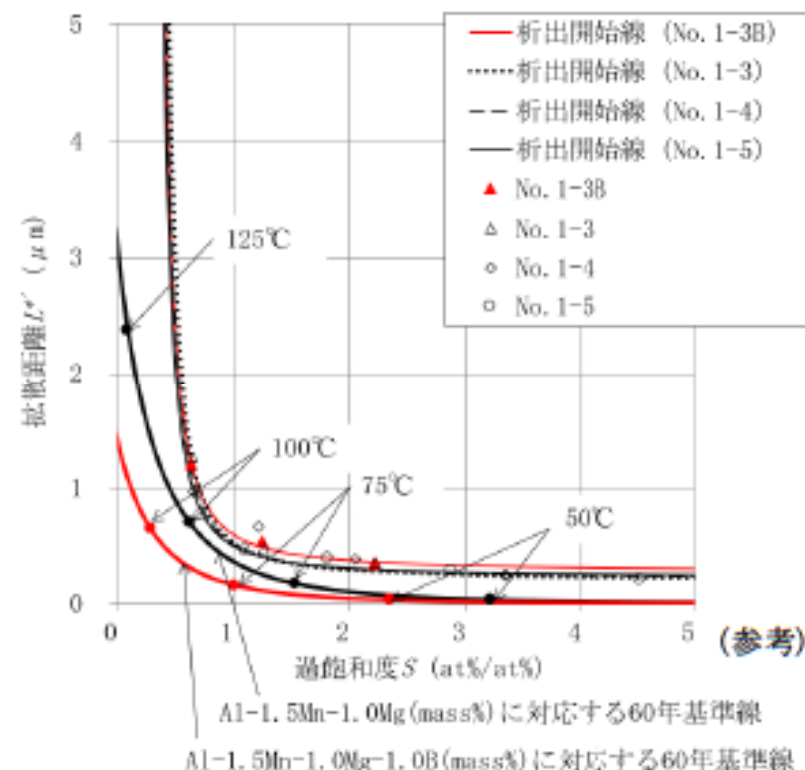


▲	No. 1-3B	(Mg : 2.99mass%, B : 0.98mass%)
△	No. 1-3	(Mg : 2.97mass%, B : 無添加)
◇	No. 1-4	(Mg : 4.00mass%, B : 無添加)
○	No. 1-5	(Mg : 5.09mass%, B : 無添加)

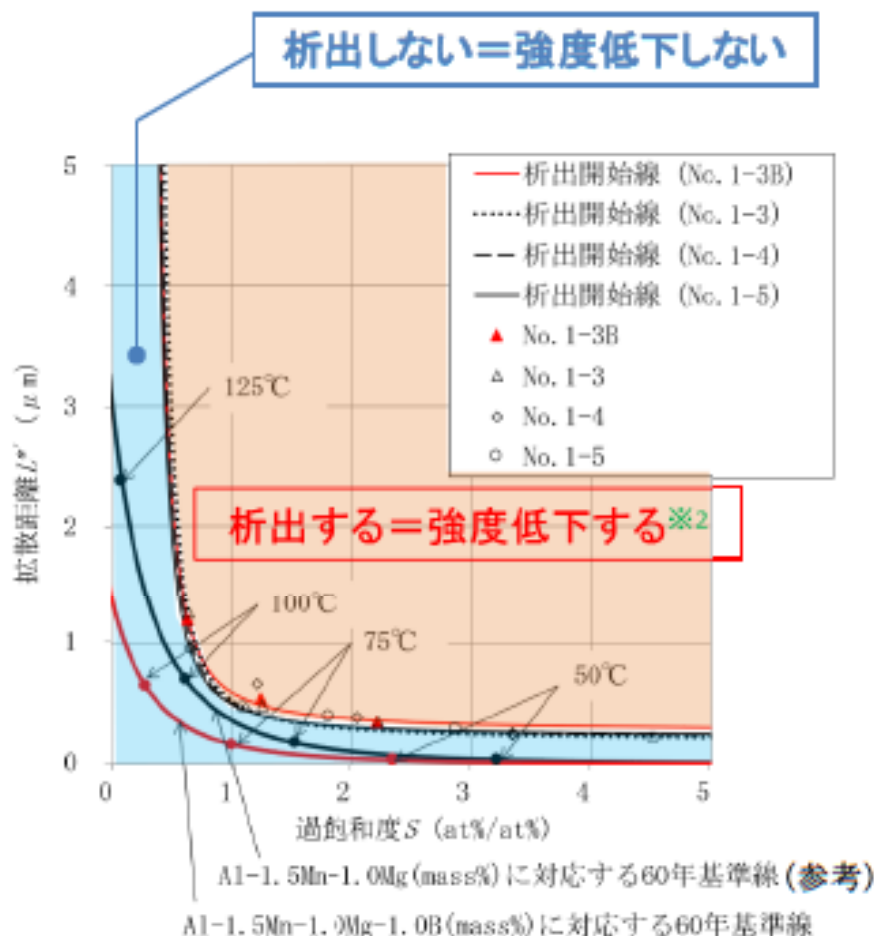
- これらの曲線は、TTP曲線(C曲線、或いは析出開始線)と呼ばれ、この曲線の左側では、Mg化合物が析出せず、右側ではMg化合物が析出することを示している。
- この図に示すそれぞれの析出開始線において、左に凸の温度では、析出が最も早く起こる。この温度を、ノーズ温度という。
- ノーズ温度の上側では、温度上昇によりMg原子の拡散は早くなる一方、固溶限の増加により析出の駆動力となる過飽和度は低下する。後者の影響が勝った結果、析出速度は低下し、析出するためにより長時間を要する。
- ノーズ温度の下側では、温度低下により固溶限が減少し過飽和度は増加する一方、Mg原子の拡散は遅くなる。後者の影響が勝った結果、析出速度は低下し、析出するためにより長時間を要する。
- したがってノーズ温度では、拡散と過飽和度がバランスし、最も析出しやすい条件になっていると理解される。
- Mg固溶強化の維持の観点では、Mg化合物が最も析出しやすい温度条件に対して評価すると、最大限に安全側の評価となる。

5. Mg固溶強化の維持 (3/4)

- 本材料のMg添加量は1.0~1.4mass%に設定されているが、前頁に示したTTP線図は、約3~5mass%のMg添加量に関するデータしか示されていない。このためTTP線図だけでは、本材料の60年後のMg固溶強化について定量的に説明できない。
- そこで、TTP線図を基に、過飽和度 S (横軸)、拡散距離 L^* (縦軸)を指標としたSupersaturation-diffusion Length-Precipitation (SLP) 線図を作成した。
- SLP線図では、No.1-3、No.1-4、No.1-5及びNo.1-3Bの析出開始線がほぼ一致する傾向が見られる。これは、析出開始条件が過飽和度と拡散距離により一意的に定まることを意味している。
- このSLP線図の見方及び解釈については、次ページで説明する。



5. Mg固溶強化の維持(4/4) (SLP線図の見方について)



※2) SLP線図における60年基準線を用いた析出評価は一定温度を前提としているため、徐々に温度低下する実機条件に対して安全側の評価となる。このため仮に原点と反対側の領域でも、実機では析出しない(強度低下しない)状況は十分に生じうる。

- SLP線図は、TTP線図を過飽和度と拡散距離を用いて再整理したダイアグラムである¹⁾。左図にSLP線図の見方を追記した。
- すなわち、「析出開始線の原点側の領域ではMg化合物が析出しない(強度低下しない)、原点と反対側の領域ではMg化合物が析出する(強度低下する)と判断する※2。」
- したがって、実機条件が析出開始条件の原点側にあることを確認できれば良い。
- 図中に示すAl-1.5Mn-1.0Mg-1.0B(mass%)に対する60年基準線(赤色の太実線)は、SLP線図における実機条件を示している。
- 60年基準線は、温度履歴として最大限安全側の評価となるよう、一定温度条件が60年間継続することを前提としている。また、各温度における過飽和度と拡散距離の計算結果を数珠繋ぎにして構成されている(温度の表示は25°C刻みとしたが、この間の温度条件についても計算している)。
- 左図において、この60年基準線は、析出開始線の原点側に位置していることが分かる。
- したがって、Mg添加量1.0mass%では、いかなる熱履歴においても、60年後に固溶Mg量の低下による強度低下は生じないと判断される。
- なお、9章にて後述するように、許容応力の設定に使用した材料はMg添加量を約1.0 mass%に調整しているため、当該許容応力は、60年後においても維持できる固溶強化に基づいて設定されている。

1) 篠崎崇、下条純、新谷智彦、松本克史、「Al-Mn-Mg-B合金におけるβ相の析出挙動に及ぼすB添加の影響」、軽金属、第72巻、第12号、(2022)、691-701。

6. Mn化合物による粒子分散強化の維持(1/2)

- 60年間の熱履歴を模擬する加速試験条件を設定(参照:補足説明資料16-7 P.別紙2-2、P.別紙11-2～別紙11-3、P.別紙12-2～別紙12-4)
 - Al_6Mn 等のMn化合物は、熱曝露により数密度が低下すると、粒子分散強化の効果が低下する。このような現象は、アルミニウム母相におけるMn原子の拡散律速によって生じると考えられる。
 - Mn原子の拡散距離を用いて、60年間の熱履歴を包絡する加速試験条件を $300^{\circ}C \times 1,000$ 時間と設定した。この場合の拡散距離は、TK-26型キャスクのバスケットの最高使用温度 $225^{\circ}C$ が60年間継続するとした場合の値を包絡している(下表参照)。

	実機条件	加速試験条件
熱処理条件	$225^{\circ}C \times 60$ 年 (525,960h)	$300^{\circ}C \times 1,000$ h
拡散距離(μm)	3.10×10^{-2}	4.44×10^{-2}

- 拡散距離Lは以下に示す式で計算した。

$$L = \sqrt{2Dt}, \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

ここで、D: 拡散係数(cm^2/s)、t: 時間(s)、 D_0 : 振動数因子 $380(cm^2/s)$ ※1、
Q: 活性化エネルギー $221(kJ/mol)$ ※1、R: 気体定数 $8.314(J/(K \cdot mol))$ 、T: 温度(K)である。

※1) 平野賢一、“アルミニウム中の拡散”、軽金属、29巻、p249、(1979)

6. Mn化合物による粒子分散強化の維持(2/2)

- 加速試験の前後で透過型電子顕微鏡による組織観察を実施し、分散粒子のサイズ・分布状態が変化しないことを確認している。
- したがって、60年後においてもMn化合物の粒子分散強化は維持される。
- なお、許容応力の設定には保守側の条件として加速試験材を用いている。このため当該許容応力は、60年後においても維持できる粒子分散強化に基づいた設定となっている。

初期材	加速試験材 (300°C × 1,000時間)

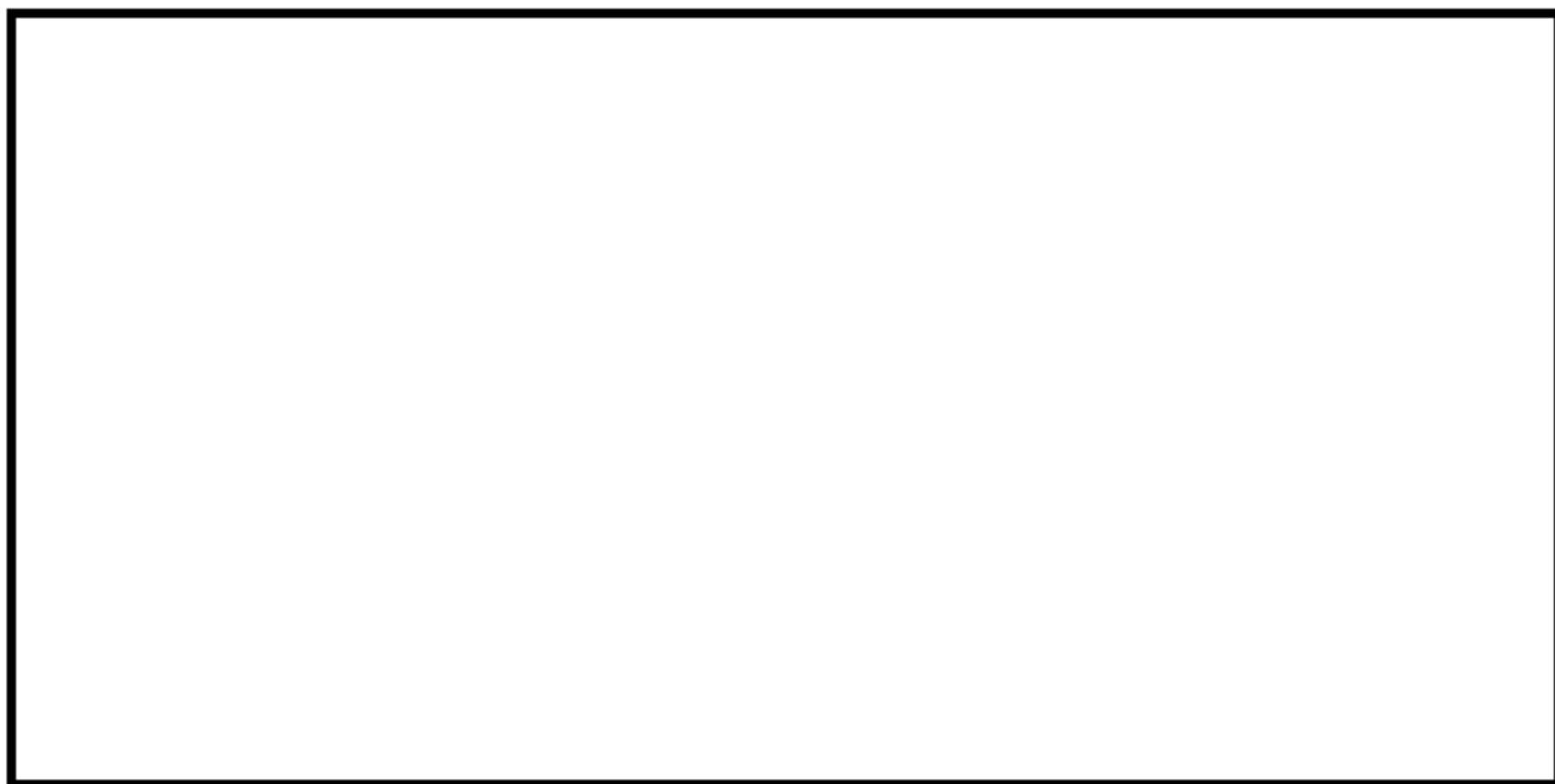
7. ほう素化合物の熱的安定性(1/3)

- ほう素(B)化合物の安定性確認①(参照:補足説明資料16-7 P.別紙11-4~別紙11-7)
 - 本材料に対し電子線マイクロアナライザ(EPMA)による組織観察を実施した。
 - 前述の加速試験の前後において、B化合物に組織変化は認められない。



7. ほう素化合物の熱的安定性(2/3)

- ほう素(B)化合物の安定性確認②(参照:補足説明資料16-7 P.別紙11-4～別紙11-7)
 - B化合物に対しX線回折分析(XRD)による化合物同定分析を実施した。
 - 先述の加速試験(300°C × 1,000時間)の前後において、B化合物の相変化は認められない。



7. ほう素化合物の熱的安定性(3/3)

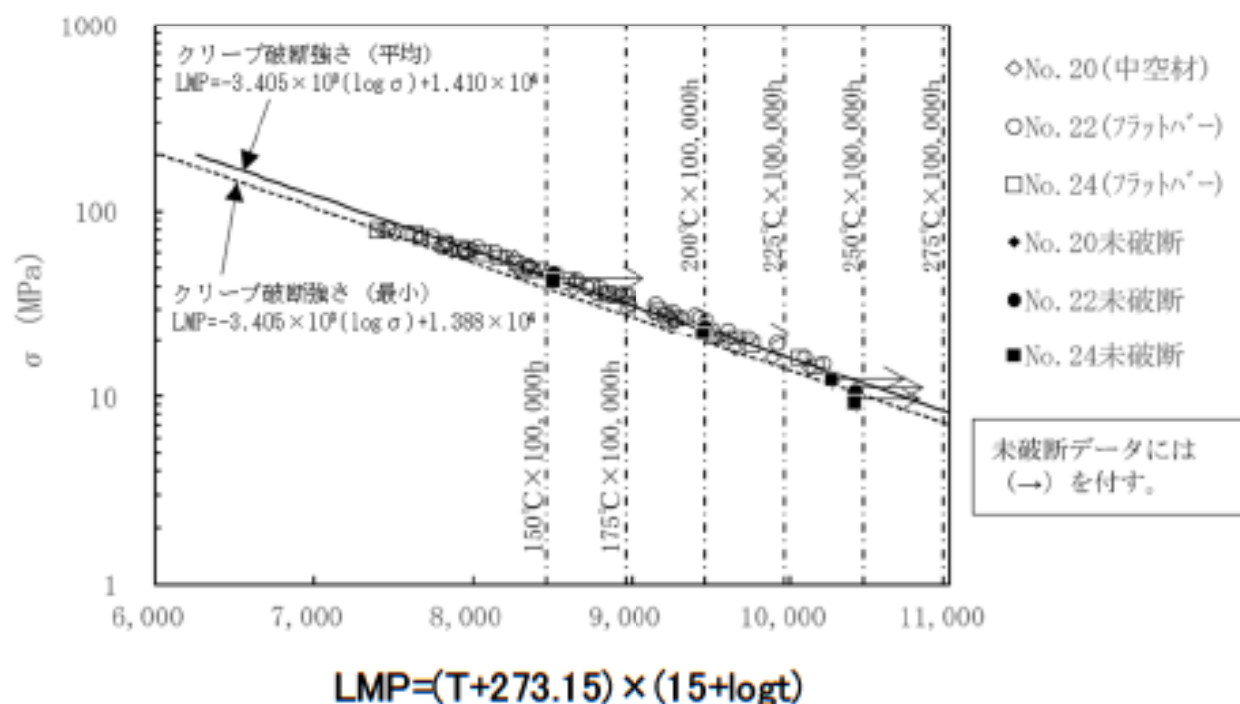
- 実機温度範囲から4水準を設定し10,000h保持した時効処理試験の前後においても、B化合物の相変化は認められない。
- したがって、B化合物は、加速試験条件及び実機温度条件では変化しないと判断される。
- 以上より、当該化合物は、熱的に極めて安定しており、金属キャスクの使用条件で変化しないと判断される。



8. クリープ試験(1/2)

- クリープ破断特性(参照:補足説明資料16-7 12章)
 - 許容引張応力(S値)を設定するため、10,000時間を超えるクリープ試験データを取得し、クリープ破断特性を評価した。※1
 - 未破断データについては、保守側に当該試験時間を破断時間として解析に使用した。
 - 3標本を使用した。バラツキが小さく信頼性の高い結果が得られた。

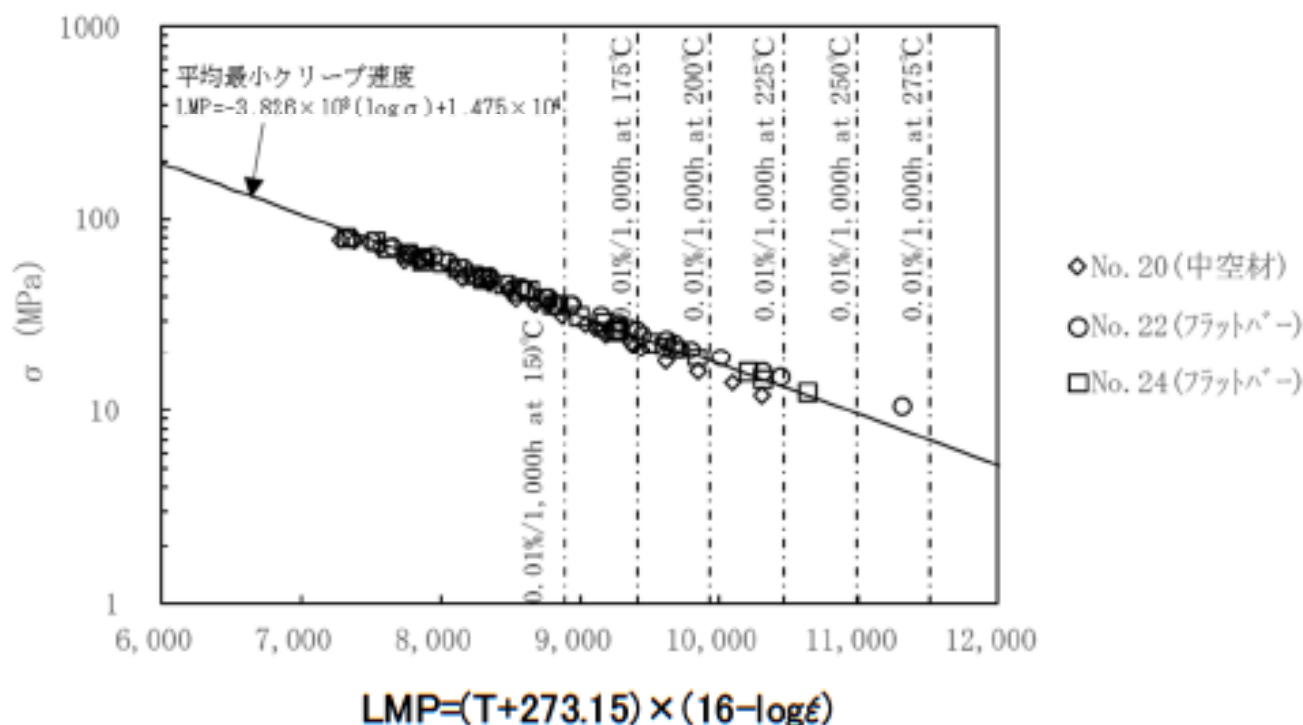
※1) サイト外貯蔵の型式証明(M-DPC21001)においては、最長で約2,000hまでのクリープ試験データを用いて説明した。当該の型式証明では、保守側の評価として純アルミニウムの文献値を用いて許容引張応力(S値)を設定していたが、本申請では本材料のクリープ試験データを用いた。



8. クリープ試験(2/2)

- 最小クリープ速度特性(参照:補足説明資料16-7 12章)
 - 許容引張応力(S値)を設定するため、10,000時間を超えるクリープ試験データを取得し、最小クリープ速度特性を評価した。※2
 - 3標本を使用した。パラツキが小さく信頼性の高い結果が得られた。

※2)最小クリープ速度についても、本材料のクリープ試験データを用いてS値を設定した。



9. 各種許容応力の設定(1/6)

- 各種許容応力の設定に使用した材料について
 - 各種許容応力の設定には、加速試験を経た機械試験用供試材を使用した。
 - 固溶強化及び粒子分散強化に寄与するMg及びMnは、下限値狙いとした。
 - 特にMgについては、狙い値1.0mass%とすることで、60年後においても固溶強化が維持できる添加量となっている。
 - 加速試験を経た材料とすることで、Mn系化合物の粒子分散強化は60年後を模擬できる。
 - 以上より、各種許容応力は60年後の材料状態を踏まえて設定されている。

記号	化学成分 (mass%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	B	その他		Al
								個々	合計	
1B-A3J04-O	0.25 以下	0.25 以下	0.05 以下	1.2 以上 1.6 以下	1.0 以上 1.4 以下	0.05 以下	0.8 以上 1.3 以下	0.05 以下	0.15 以下	残部

9. 各種許容応力の設定(2/6)

- 設計降伏点(参照:補足説明資料16-7 15章)
 - 日本機械学会 発電用原子力設備規格 材料規格に準拠して設定した。

温度(°C)	-40 ~40	75	100	125	150	175	200	225	250	275※1
常温の規格値 (MPa): S_{y0}	66	—	—	—	—	—	—	—	—	—
温度による 低下係数: R_y										
設計降伏点 (MPa): S_y ※2	66	66	66	65	63	60	56	51	45	39

※1) 275°Cの値は最高温度での評価値であり規格値ではない。

※2) 各温度での値はそれより低温の値を超えないように調整した。

S_{y0} : 降伏点の常温の規格値

(T: 温度、°C)

9. 各種許容応力の設定(3/6)

- 設計引張強さ(参照:補足説明資料16-7 16章)
 - 日本機械学会 発電用原子力設備規格 材料規格に準拠して設定した。

温度(°C)	-40 ~40	75	100	125	150	175	200	225	250	275※
常温の規格値 (MPa): S_T	155	—	—	—	—	—	—	—	—	—
温度による 低下係数: R_T										
設計引張強さ (MPa): S_u	155	149	144	135	123	109	94	81	70	61

※) 275°Cの値は最高温度での評価値であり規格値ではない。

S_T : 引張強さの常温の規格値

(T: 温度、°C)

9. 各種許容応力の設定(4/6)

- 設計応力強さ(参照:補足説明資料16-7 17章)
 - 日本機械学会 発電用原子力設備規格 材料規格に準拠して設定した。

温度(°C)	-40 ~40	75	100	125	150	175	200	225	250	275*
$1/3 \times S_T$	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
$1.1 \times 1/3 \times S_T R_T$	56	54	52	49	45	40	34	29	25	22
$2/3 \times S_{y0}$	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
$2/3 \times S_{y0} R_Y$	44	44	44	43	42	40	37	34	30	26
設計応力強さ (MPa): S_m	44	44	44	43	42	40	34	29	25	22

※) 275°Cの値は最高温度での評価値であり規格値ではない。

S_T : 引張強さの常温の規格値

(T: 温度、°C)

S_{y0} : 降伏点の常温の規格値

(T: 温度、°C)



9. 各種許容応力の設定(5/6)

- 許容引張応力(参照:補足説明資料16-7 18章)
 - 日本機械学会 発電用原子力設備規格 材料規格に準拠して設定した。

温度(°C)	-40 ~40	75	100	125	150	175	200	225	250	275※1
$1/3.5 \times S_T$	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
$1.1/3.5 \times S_T R_T$	48	46	45	42	38	34	29	25	22	19
$2/3 \times S_{v0}$	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
$2/3 \times S_{v0} \times R_y$	44	44	44	43	42	40	37	34	30	26
$S_{Ravg}^{※2}$	-	-	-	(63)	45	32	23	16	11	(8.3)
$10^{1/n}$	-	-	-	(0.764)	0.752	0.738	0.726	0.714	0.701	0.690
F_{avg}	-	-	-	(0.67)	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
$F_{avg} \times S_{Ravg}$	-	-	-	(42)	30	21	15	10	(7.3)	(5.5)
$S_{Rmin}^{※2}$	-	-	-	(57)	40	28	20	14	10	(7.2)
$0.8 \times S_{Rmin}$	-	-	-	(45)	32	23	16	11	(8.2)	(5.8)
$1.0 S_c^{※2}$	-	-	-	(46)	34	24	18	13	9.6	(7.0)
許容引張応力 (MPa): S	44	44	44	42	30	21	15	10	7.3	5.5

※1)275°Cの値は最高温度での評価値であり規格値ではない。

※2)各温度での値はそれより低温の値を超えないように調整した。

(本表の注記は次ページに続く)



9. 各種許容応力の設定(6/6)

(前ページ注記の続き)

※1) 275°Cの値は最高温度での評価値であり規格値ではない。

※2) 括弧内の数値は、クリープ試験を実施した温度又は応力以下における外挿値である。

S_T : 引張強さの常温の規格値

(T: 温度、°C)

S_{yo} : 降伏点の常温の規格値

(T: 温度、°C)

S_{Ravg} : 100,000時間での破断を生じる平均応力

S_{Rmin} : 100,000時間での破断を生じる最小応力

S_C : 0.01%/1,000時間のクリープ速度を生じる応力の平均値

F_{avg} : S_{Ravg} に適用する係数。ただし、0.67を越えない値とする。

$$F_{avg} = 10^{(1/n)}$$

n : クリープ破断時間の対数と応力の対数との曲線の100,000時間における傾きで下式により表される負の値

$$n = \Delta \log(\text{クリープ破断時間}) / \Delta \log(\text{応力})$$

10. まとめ

- ① 化学成分
 - ・A3004アルミニウム合金をベースに化学成分を設定した。
 - ・中性子吸収能を持たせるため、ほう素を約1mass%添加した。
- ② 製造方法
 - ・DC castingにより造塊したピレットを均質化熱処理を経て熱間押出により成型する。
 - ・さらに引張矯正を行い、O材熱処理を施し加工硬化を除去する。
- ③ 強化機構
 - ・Mgの固溶強化及びMn系化合物の粒子分散強化を採用した。
- ④ Mg固溶強化の維持
 - ・60年後においても固溶強化を維持できるMg添加量を特定し、化学成分の設定に使用した。
- ⑤ Mn化合物による粒子分散強化の維持
 - ・Mnの拡散距離を使用して60年間の熱履歴を包絡する加速試験条件を設定した。
 - ・加速試験の前後で分散粒子のサイズ・分布状態が変化しないことを確認した。
- ⑥ ほう素化合物の熱的安定性
 - ・本材料に含有されるほう素化合物は、熱的に極めて安定しており、実機条件で変化しないことを確認した。
- ⑦ クリープ試験
 - ・10,000時間を超えるクリープ試験データを取得し、許容引張応力(S値)の設定に使用した。
- ⑧ 各種許容応力の設定
 - ・60年後の組織状態を模擬した加速試験後の機械試験用供試材を使用した。
 - ・日本機械学会 発電用原子力設備規格 材料規格に準拠し、各種許容応力を設定した。