JAEA-Review
2021-058
DOI:10.11484/jaea-review-2021-058

燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査（委託研究）

ー令和２年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業ー

Investigation of Environment Induced Property Change and Cracking Behavior in Fuel Debris
(Contract Research)
-FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project-

福島研究開発部門　福島研究開発拠点　廃炉環境国際共同研究センター
東京大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
The University of Tokyo

February 2022
Japan Atomic Energy Agency
日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。
本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の
条件で利用してください。（https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（https://www.jaea.go.jp）
より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構　JAEA イノベーションハブ　研究成果利活用課
〒 319-1195　茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
(https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under
the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section,
JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2022

JAEA-Review 2021-058

燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査

（委託研究）

－令和 2 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－

日本原子力研究開発機構　福島研究開発部門　福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター

東京大学

（2021 年 11 月 4 日受理）

日本原子力研究開発機構（JAEA）廃炉環境国際共同研究センター（CLADS）では、令和 2 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業（以下、「本事業」という）を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、「1F」という）の廃炉等をはじめとした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和 2 年度に採択された「燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査」の令和 2 年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、燃料デブリの環境劣化に依存したひび割れを研究対象とし、酸化や水素吸収による劣化モデルを構築し、材料学視点から燃料デブリにおける環境劣化因子の変化に伴う構成物の特性変化を評価、さらに、環境加速割れに関する系統的な調査を通し、特性変化と割れとの相関を明らかにすることを目的とする。

本研究は、1F 燃料デブリの取出し、長期の保管・処理、経年劣化などのプロジェクトに貢献することを目指すものである。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東京大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

JAEA-Review 2021-058

Investigation of Environment Induced Property Change and Cracking Behavior in Fuel Debris

(Contract Research)

－ FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project －

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

The University of Tokyo

(Received November 4, 2021)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2020.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2020, this report summarizes the research results of the “Investigation of environment induced property change and cracking behavior in fuel debris” conducted in FY2020.

The present study aims to investigate the environment induced property change and cracking behavior in fuel debris from the viewpoints of materials science. The research objective is cracking behavior in fuel debris which is presumed to be influenced by environment during long-term fuel debris processing period. The degradation models will be established to simulate the oxidation and hydrogenation processes possibly occurred at fuel debris. The evolution of phase constitution and the corresponding property change in the simulated fuel debris under various environmental conditions will be systematically investigated. In addition, the cracking behavior will be investigated to confirm the occurrence of environment accelerated cracking, as well as the correlation with property change will be revealed.

The present study aims to contribute the projects such as the retrieval, long-term storage and processing, and aging behaviors of 1F fuel debris.

Keywords: Fuel Debris, Property Change, Cracking, Environment Degradation, Oxidation, Hydrogenation, Fuel Debris Retrieval

This work was performed by The University of Tokyo under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要 1
2. 平成 30 年度 採択課題 2
3. 令和元年度 採択課題 5
4. 令和 2 年度 採択課題 8
付録　成果報告書 11

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project 1
2. Accepted Proposal in FY2018 2
3. Accepted Proposal in FY2019 5
4. Accepted Proposal in FY2020 8
Appendix Result Report 11

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン（平成 26 年 6 月文部科学省）」等を踏まえ、平成 27 年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」（以下、「本事業」という。）を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構（以下、「JAEA」という。）では、平成 27 年に廃炉国際共同研究センター（以下、「CLADS」という。現：廃炉環境国際共同研究センター）を組織し、「東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉（以下、「1F 廃炉」という。）に係る研究開発を進めている。

また、平成 29 年 4 月に CLADS の中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後は CLADS を中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム（令和元年度より新設）に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山﨑 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邉 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム　7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム　4 課題
国際協力型廃炉研究プログラム　4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (令和元年度まで) 大曲 新矢	産業技術総合研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペデスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邉 大輔	日立 GE ニュークリア・エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 （令和 2 年度まで） 岡山大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	淺間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティックスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 （平成 30 年度まで） 竹下 健二	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和 2 年度 採択課題

令和 2 年度は、2 つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和 2 年 3 月 17 日～令和 2 年 5 月 14 日（課題解決型）
令和 2 年 5 月 13 日～令和 2 年 7 月 15 日（国際協力型）

課題数：10 課題
課題解決型廃炉研究プログラム　8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）
国際協力型廃炉研究プログラム　2 課題（日英共同研究）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。
その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

令和 2 年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム
【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
α／β／γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邉 豊	東北大学
β、γ、X 線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

本報告書は、以下の課題の令和 2 年度の研究成果を取りまとめたものである。

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍	東京大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録

成果報告書

This is a blank page.

令和２年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査

（契約番号　R02I137）

成果報告書

令和３年３月

国立大学法人東京大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人東京大学が実施した「燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査」の令和２年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略 vii

1. はじめに 1-1

2. 業務計画 2.1-1
2.1 全体計画 2.1-1
2.1.1 全体業務計画 2.1-1
2.1.2 実施体制図 2.1-2
2.2 令和 2 年度の成果の目標および業務の実施方法 2.2-1
2.2.1 令和 2 年度に実施した業務 2.2-1

3. 令和 2 年度の実施内容および成果 3.1-1
3.1 模擬デブリの作製 3.1-1
3.2 特性の経年変化に関する調査 3.2-1
3.2.1 酸化環境下における特性変化（再委託先：長岡技術科学大学） 3.2-1
3.2.2 水素環境下における特性変化 3.2-9
3.3 研究推進 3.3-1

4. 結言 4-1

参考文献 5-1

執筆者リスト

事業代表者	国立大学法人東京大学	特任助教	楊　会龍
再委託先	国立大学法人長岡技術科学大学	准教授	村上 健太

表一覧

表 3.1-1　事故時における炉心材料の反応に関する研究の文献調査..... 3.1-8
表 3.1-2　模擬デブリの原材料の重量；単位：g（総重量：1 kg）..... 3.1-9
表 3.1-3　模擬デブリ化学組成分析の結果（wt.%）..... 3.1-9
表 3.1-4　SS-75Zr 模擬デブリのビッカース硬さの結果..... 3.1-9
表 3.1-5　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリのビッカース硬さの結果..... 3.1-9
表 3.1-6　ナノインデンテーション試験測定条件..... 3.1-9
表 3.1-7　SS-75Zr 模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果..... 3.1-10
表 3.1-8　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果..... 3.1-10
表 3.2-1　令和 2 年度に行った H_2 注入実験の条件..... 3.2-11

図一覧

図 1-1　本研究の概要、実施内容と目的、ならびに本研究が貢献できる 1F 関連プロジェクト 1-2
図 2.1-1　「燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査」全体計画..... 2.1-1
図 2.1-2　「燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査」実施体制..... 2.1-2
図 2.2-1　「燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査」令和 2 年度計画 2.2-2
図 3.1-1　SS-75Zr インゴット用の原材料..... 3.1-11
図 3.1-2　SS-71.25Zr-5B_4C インゴット用の原材料 3.1-11
図 3.1-3　5 kg 高周波誘導真空溶解設備(a)とチャンバー内のるつぼの様子(b) 3.1-12
図 3.1-4　作製した模擬デブリインゴットの外観 3.1-12
図 3.1-5　SS-75Zr および SS-71.25Zr-5B_4C の模擬デブリにおける Top および Bot.試験片の位置 3.1-12
図 3.1-6　①SS-75Zr と②SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリにおける Top と Bot.試料の外観 3.1-13
図 3.1-7　組成分析用試料 3.1-13
図 3.1-8　SS-75Zr(a)と SS-71.25Zr-5B_4C(b)模擬デブリの XRD パターン 3.1-14
図 3.1-9　SS-75Zr インゴットの Top 試料の電子顕微鏡写真..... 3.1-15
図 3.1-10　SS-75Zr 模擬デブリの Top および Bot.試料の低倍率顕微鏡と高倍率顕微鏡写真 3.1-16
図 3.1-11　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの Top および Bot.試験片の低倍率顕微鏡と高倍率顕微鏡写真 3.1-16
図 3.1-12　SS-75Zr 模擬デブリの Bot.試験片の元素マッピング結果 3.1-17
図 3.1-13　SS-75Zr 模擬デブリにおける Bot.試験片の点分析結果 3.1-18
図 3.1-14　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの Top-specimen の元素マッピング結果 3.1-19
図 3.1-15　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの top 試験片の点分析結果 3.1-20
図 3.1-16　異なる荷重でビッカース硬度試験を行った際の圧痕のレーザー顕微鏡写真.. 3.1-21
図 3.1-17　SS-75Zr 模擬デブリの Bot.試料のビッカース硬度試験後の圧痕を示す顕微鏡写真 3.1-22
図 3.1-18　SS-75Zr 模擬デブリの Top 試験片のビッカース硬さ試験後の圧痕を示す顕微鏡写真 3.1-23
図 3.1-19　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの Bot.試料のビッカース硬度試験後の圧痕を示す顕微鏡写真 3.1-24
図 3.1-20　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの Top-Specimen のビッカース硬さ試験後の圧痕を示す顕微鏡写真 3.1-25
図 3.1-21　SS-75Zr 試験片のナノインデンテーション試験後の圧痕を示す顕微鏡写真 .. 3.1-26
図 3.1-22　図 3.1-21 の白い四角枠部分の SS-75Zr 模擬デブリにおける元素マッピング結果 3.1-27
図 3.1-23　SS-71.25Zr-5B_4C 試験片のナノインデンテーション試験後の圧痕を示す顕微鏡写真 3.1-28
図 3.1-24　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリにおける図 3.1-23 の白い四角枠部分の元素マッピング結果 3.1-29

図 3.2-1　TG-DTA 測定の結果 3.2-6
図 3.2-2　900 ℃で酸化させた金属デブリの XRD パターン 3.2-6
図 3.2-3　600 ℃で酸化させた金属デブリの XRD パターン 3.2-7
図 3.2-4　300 ℃で酸化させた金属デブリの XRD パターン 3.2-7
図 3.2-5　開発中の実験装置のイメージ 3.2-8
図 3.2-6　H_2 注入雰囲気炉の概略図 3.2-12
図 3.2-7　整備した H_2 注入雰囲気炉の外観 3.2-12
図 3.2-8　H_2 注入処理した後の試料酸化の様子 3.2-13
図 3.2-9　図 3.2-3 の条件で H_2 注入処理した試料の XRD パターンと OM 像 3.2-13
図 3.2-10　H_2 注入の熱履歴と試験後試料の様子、H_2 注入した試料の OM 像 3.2-14
図 3.2-11　H_2 注入した試料の TEM 像：明視野像、暗視野像、回折パターン 3.2-14
図 3.2-12　H_2 注入した模擬デブリ試料の外観写真 3.2-15

略語一覧

1F　：東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所
BF　：Bright Field Micrograph（明視野像）
BSE　：Backscattering Electron（後方散乱電子）
BWR　：Boiling Water Reactor（沸騰水型原子炉）
CLADS　：Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science（廃炉環境国際共同研究センター）
DF　：Dark Field Micrograph（暗視野像）
DIFF　：Electron Diffraction Pattern（電子線回折パターン）
EDS　：Energy Dispersive X-ray Spectroscopy（エネルギー分散型 X 線分光法）
EPMA　：Electron Probe Micro Analyzer（電子プローブマイクロアナライザー）
FP　：Fission Product（核分裂生成物）
HV　：Vickers Hardness（ビッカース硬さ）
ICP-OES　：Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer（誘導結合プラズマ発光分光分析）
JAEA　：Japan Atomic Energy Agency（国立研究開発法人日本原子力研究開発機構）
MCCI　：Molten Core Concrete Interaction（溶融燃料とコンクリート相互作用）
OM　：Optical Microscope（光学顕微鏡）
PWR　：Pressurized Water Reactor（加圧水型原子炉）
RCIC　：Reactor Core Isolation Cooling System（原子炉隔離冷却系）
R.P.　：Rotary Pump（油回転真空ポンプ）
RPV　：Reactor Pressure Vessel（原子炉圧力容器）
SE　：Secondary Electron（二次電子）
SEM　：Scanning Electron Microscope（走査型電子顕微鏡）
SS　：Stainless Steel（ステンレス鋼）
TEM　：Transmission Electron Microscope（透過型電子顕微鏡）
TG-DTA　：Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis（熱重量示差熱分析）
TMI　：Three Mile Island Nuclear Power Plant（スリーマイル島原子力発電所）
T.M.P.　：Turbo Molecular Pump（ターボ分子ポンプ）
XRD　：X-Ray Diffraction（X 線回折）

概略

燃料デブリの取り出し、移送および保管等の処理は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、「1F」と略す。）廃止措置において重要課題の 1 つである。これまでに、遠隔ロボットやミュオン測定による炉内状況の把握等の国家プロジェクトを通し、1〜3 号機のデブリ位置や体積の見積りと構成物の推定などの基礎的データ取得が進められてきた。燃料デブリは、燃料酸化物、未溶融燃料ペレット、金属構造材、金属化合物、溶融燃料とコンクリート相互作用によって形成されたケイ酸塩化合物が混在した微細組織を有することが報告されている。また、燃料デブリは核分裂生成物（Fission Product：以下、「FP」と略す。）を含んでおり、放射能が高く、塊状、砂利状、粉末状など様々な形状で存在している。事故時の状況と場所の違いにより、形態や組成が大幅に変化している特徴があり、1F 燃料デブリの処理は非常に困難な課題である。このようなチャレンジングな課題を解決するためには十分な準備が必要であり、燃料デブリの性状とその性状の経年変化を可能な限り理解、把握する必要性がある。

1F 燃料デブリは事故発生から 10 年以上が経過し、最終的な廃棄処理への保管までには、さらに数十年の歳月が必要であり、この当該期間において、燃料デブリでの特性変化が想定され、そして廃炉の工程や手段に影響を及ぼす可能性があると予測される。事故時において、形成された燃料デブリは高温にさらされ、水素吸収や水蒸気酸化等の影響を受けていたと考えられる。特に 1F ではスリーマイル島原子力発電所（Three Mile Island Nuclear Power Plant：以下、「TMI」と略す。）事故に比べ燃料の溶融過程の保持時間は長く、燃料デブリは高温酸化・腐食、多量の水素を含む環境にさらされたといえる。現在、原子炉は冷温停止中であるが、燃料デブリは崩壊熱によって熱時効および水腐食環境下にあり、取り出し時には、掘削等による加重負荷がかかり、最終的に取り出される燃料デブリは複雑な環境劣化因子が加味された状態にあると予測される。したがって、1F 燃料デブリは高温、酸化、水素吸収、応力等の劣化因子による特性の変化が生じると想定される。例えば、デブリの金属構造材の Zr 被覆管はジルコニア、鉄鋼材料は酸化鉄を形成していると考えられ、制御棒の B_4C は鉄鋼材料や Zr 被覆管材料との相互作用によりホウ化物や炭化物を形成する可能性もあると予想される。また、デブリの酸化物は水素雰囲気下において還元反応が生じる可能性もあると考えられる。さらに、取り出し、移送、保管の過程において、デブリは自重や切削加工時に応力を受けると予想される。これらの水素化物、酸化物、ホウ化物および炭化物は脆性相であり、応力集中の環境下において、環境劣化割れが予測されるが、このような対象の実験研究を行う研究がほとんどされていない。デブリの環境劣化割れを理解することにより、デブリを取り出す方法の選定、切断性能や切断時に発生する粉体形状、亀裂に沿った FP ガスの放出、放射線の漏洩に関する重要な知見を得られると考えられる。

そこで本研究は、1F 燃料デブリの取り出し、長期の保管、処理および経年劣化などのプロジェクトに貢献することを目指すものである。安全に 1F の廃炉を完了するために、燃料デブリの環境劣化に依存したひび割れを研究対象とする。本研究では、酸化や水素吸収による劣化モデルを構築し、材料科学の視点から燃料デブリにおける環境劣化因子の変化に伴う構成物の特性変化を評価し、環境加速割れに関する系統的な調査を通し、特性変化と割れの相関を明らかにすることを目的とする。これらの研究成果は、燃料デブリの状態をより精確に把握し、デブリを安全かつ速やかに取り出し、安定状態で保管するために有用な知見を与えると考えている。具体的には、金属系混合物および金属-セラミック系混合物を模擬デブリとして作製し、微細

組織および機械特性を評価する予定である。また、大気、水蒸気等の酸化環境下および H_2+Ar 混合ガス雰囲気の水素環境下において、作製した模擬デブリを高温保持し、デブリの相構成、微細組織と機械特性を評価し、特性変化を明らかにする。さらに、硬さ試験により酸化や水素吸収した模擬デブリのクラック挙動を評価する。劣化した試料と無垢材を比較し、環境劣化加速割れの有無を確認して、特性変化との関連性を解明する。

3 年計画の 1 年目である令和 2 年度は、以下の成果が得られた。

(1) 模擬デブリの作製と評価

令和 2 年度は、模擬デブリとして、SS-Zr（25 %：75 %）と SS-Zr-B_4C（23.75 %：71.25 %：5 %）の 2 種類の金属系デブリを高周波加熱溶解方法により作製した（ここで、SS はステンレス鋼。）。これらの模擬デブリの相構成と微細構造は、X 線回折（X-Ray Diffraction：以下、「XRD」と略す。）と走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法（Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：以下、「SEM-EDS」と略す。）によって調べ、機械的特性は、ビッカース硬さとナノインデンテーション試験によって評価した。その結果、SS-Zr（25 %：75 %）試料は Zr、Zr_3(Fe, Ni)、Zr_2(Fe, Cr, Mo)、および Zr(Fe, Cr, Mo)$_2$ の 4 つの相を含むのに対し、5 %の B_4C を添加すると、上記 4 つの相以外に、ZrB_2 と ZrC の構造相も新たに生成することが明らかになった。SS-Zr（25 %：75 %）および S SS-Zr-B_4C（23.75 %：71.25 %：5 %）模擬デブリのビッカース硬さはそれぞれ 490 および 766 であり、B_4C 添加により、硬さが大幅に増加することも確認された。ナノインデンテーション試験と SEM-EDS を結合して、各構成相のナノ硬さ、ヤング率等の機械特性の評価は適切に行われた。SS-Zr-B_4C（23.75 %：71.25 %：5 %）試料の硬さが高いのは、ZrB_2 と ZrC の硬質相の存在によるものである。

(2) 特性の経年変化に関する調査

① 酸化環境下における特性変化

1F 事故において形成される可能性のあるデブリ、特に金属デブリについて知識基盤の整備を行い、酸化現象と廃炉との関係を整理した。試験環境を整備した。国立大学法人東京大学（以下、「東京大学」と略す。）から提供された模擬デブリの試作品を用いて、初期酸化試験（大気中で 300 ℃、600 ℃、900 ℃の 3 段階の温度）を実施した。

② 水素環境下における特性変化

令和 2 年度は主に水素注入雰囲気炉を整備した。また、実験機器の確認、予備試験として、ジルカロイ-4 の被覆管に対し、加熱や冷却速度、温度、注入圧力等のパラメータを変化させた実験を行った。(1)で作製した試料への水素注入実験を実施し、クラックの発生が確認された。

3 年計画の 2 年目となる令和 3 年度は以下の事項を実施する見通しである。模擬デブリ作製については、はじめに SS と Zr 組成を調整したものを作製する予定である。購入した電気炉を整備し、CeO_2 や SiO_2 を添加した金属-セラミック系の模擬デブリを高温溶融法により作製する。特性の経年変化に関する調査では、令和 2 年度に整備した酸化雰囲気炉や水素注入装置を利用し、作製した模擬デブリの酸化環境下および水素環境下における経年変化として、主に微細組織変化に関する調査を実施する。また、環境劣化割れに関する調査として、酸化や水素化させた試料の機械特性や弾性率、クラック発生の様子と特性変化との関連性を明らかにする予定である。

1. はじめに

1F の廃止措置を進める上で、燃料デブリを安全に取り出し、適切に保管・管理することは事故後 1F 廃止措置に向けた中長期ロードマップの中でも最重要課題の 1 つであり、燃料デブリの特性把握はその根幹を成す工学的課題である。これまでに、遠隔ロボットやミュオン測定による炉内状況の把握等の国家プロジェクトを通し、1～3 号機のデブリ位置や体積の見積り、構成物の推定などの基礎的データ取得が進められている。燃料デブリは酸化物（$(U, Zr)O_2$）、未溶融燃料ペレット、金属構造材（SS/Zry-2）、金属化合物（$Fe_2(Zr, U)$、ZrB_2）、溶融燃料とコンクリート相互作用（Molten Core Concrete Interaction：以下、「MCCI」と略す。）によって形成されたケイ酸塩化合物（$(U, Zr)SiO_4$、$CaAl_2Si_2O_8$）が混在した微細組織を呈していることを検討されてきた。

1F 燃料デブリは事故発生から 10 年以上が経過し、最終的な廃棄処理への保管までには、さらに数十年の歳月が必要であり、この期間中に燃料デブリの特性変化が想定され、廃炉に影響を及ぼす可能性があると予測される。事故時において、形成された燃料デブリは高温にさらされ、水素吸収や水蒸気酸化等の影響を受けていたと考えられる。特に、1F では、TMI 事故より燃料の溶融過程の保持時間は長く、2 号機では原子炉隔離冷却系（Reactor Core Isolation Cooling System：以下、「RCIC」と略す。）による炉心注水が地震発生から 70 時間以上にわたって行われた。高温において H_2O-Zr 反応により大量の H_2 が放出され、H_2 爆発に至った。したがって燃料デブリは H_2 を多く含む環境にさらされたと考えられる。現在、原子炉は冷温停止中であるが、崩壊熱によって熱時効と水腐食環境下にあり、取り出し時には、掘削時の加重負荷がかかると考えられ、最終的に取り出す燃料デブリは複雑な環境劣化因子が加味された状態にあると予測される。このように 1F 燃料デブリは高温、水素吸収、酸化、応力等の劣化因子による特性の変化が生じると想定される。例えば、Zr 燃料被覆管については H_2 が吸収され、水素化物が形成されると考えられる。また、デブリの金属構造材の Zr 被覆管はジルコニア、鉄鋼材料は酸化鉄を形成すると考えられる。さらに、制御棒の B_4C は鉄鋼材料や Zr 被覆管材料との相互作用でホウ化物や炭化物を形成する可能性もあると予想される。また、取り出し・移送・保管時期では、デブリは自重や切削加工時に応力を受けると予想される。これらの水素化物、酸化物、ホウ化物と炭化物は脆性相であり、応力集中の環境下において、環境劣化割れが生じると予測されるが、このような対象の実験研究を行う研究がほとんどされていない。デブリの環境劣化割れを理解することにより、切断性能や切断時に発生する粉体形状、亀裂に沿った FP ガスの放出、放射線の漏洩を考えるための重要な知見が得られると考えられる。

そこで本研究は、燃料デブリの環境劣化に依存したひび割れを研究対象とし、酸化や水素吸収による劣化モデルを構築し、材料科学の視点から燃料デブリにおける環境劣化因子の変化に伴う構成物の特性変化を評価し、環境加速割れに関する系統的な調査を通し、特性変化とひび割れの相関を明らかにすることを目的とする。はじめに、模擬デブリとして SS-Zr と SS-Zr-B_4C 金属系混合物、および SS-Zr-B_4C-CeO_2 と SS-Zr-B_4C-CeO_2-SiO_2 金属-セラミック系混合物を真空誘導溶解や高温溶融法により作製し、微細組織および機械特性を評価する。また、これまでに燃料デブリがさらされた環境を模擬し、各々の模擬デブリに対し、雰囲気制御下での酸化や H_2 吸収処理を行い、デブリの相安定性、変化の度合い、微細組織、機械特性への影響度を系統的に調査する。さらに、応力劣化因子を加えるために、酸化や H_2 吸収した

模擬デブリに硬さ試験を行い、クラック挙動や破壊機構を評価する。ここで、劣化した試料と無垢材を比較し、環境劣化加速割れの有無を確認して、特性変化とひび割れの関連性を解明する。本研究の概要、実施内容と目的、ならびに本研究が貢献できる 1F 関連プロジェクトを図 1-1 に示す。本研究は 3 年間の研究期間を設定する。1 年目である令和 2 年度は先行研究の調査と模擬デブリの作製を行い、作製した模擬デブリ試料の相構成、微細組織、機械特性の評価を実施した。さらに、酸化、H_2 吸収が特性変化に及ぼす影響に関する研究の初期準備として、必要な設備の整備、性能確認と予備試験を実施した。

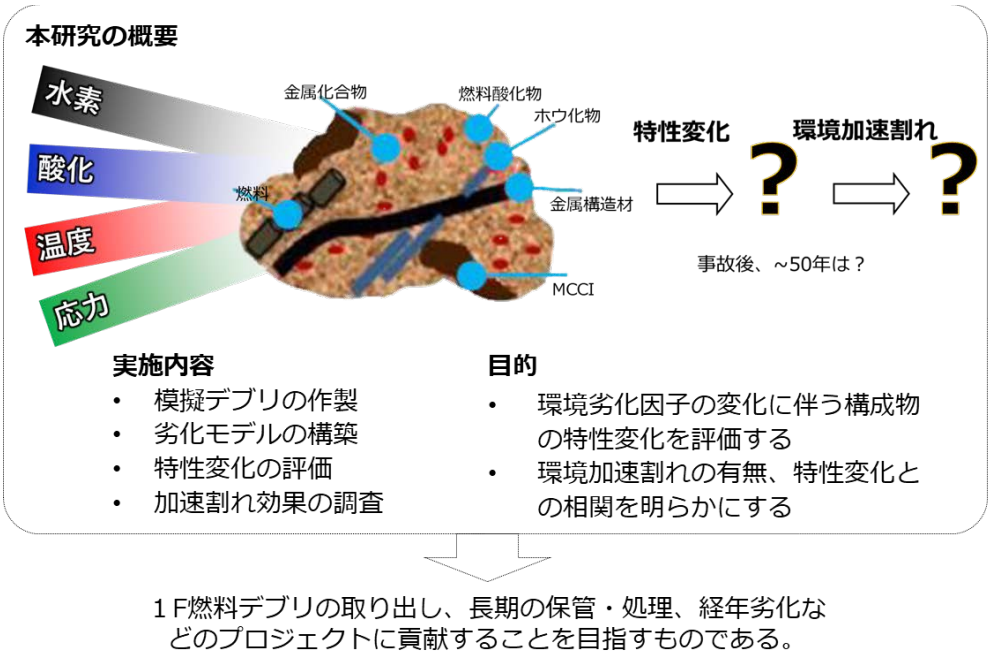


図 1-1　本研究の概要、実施内容と目的、ならびに本研究が貢献できる 1F 関連プロジェクト

2. 業務計画

2.1 全体計画

2.1.1 全体業務計画

研究計画を図 2.1-1 に示す。本研究は 3 年間で実施される予定である。初年度（令和 2 年度）は、雰囲気制御焼鈍炉、H_2 注入装置設備等の各研究項目に必要な機器・装置の準備が主な作業となる。また、金属系の模擬燃料デブリとして、SS-Zr、SS-Zr-B_4C の 2 種類を作製し、相構造、微細組織と機械的特性の評価を行った。令和 3 年度は、SS-Zr-B_4C-CeO_2、SS-Zr-B_4C-SiO_2、SS-Zr-B_4C-CeO_2-SiO_2 などの複雑な金属-セラミック系模擬燃料デブリを作製し、これらの模擬燃料デブリを用いて、酸化環境下と水素環境下での特性変化をそれぞれ調べる。令和 4 年度は、燃料デブリの特性変化に関する研究を継続するとともに、模擬燃料デブリにおけるクラック挙動の調査を主な課題とする。環境劣化の前後で割れの挙動を比較することで、環境加速割れの発生を明らかにする。最後に、本プロジェクトで得られた研究成果について議論し、総括する。

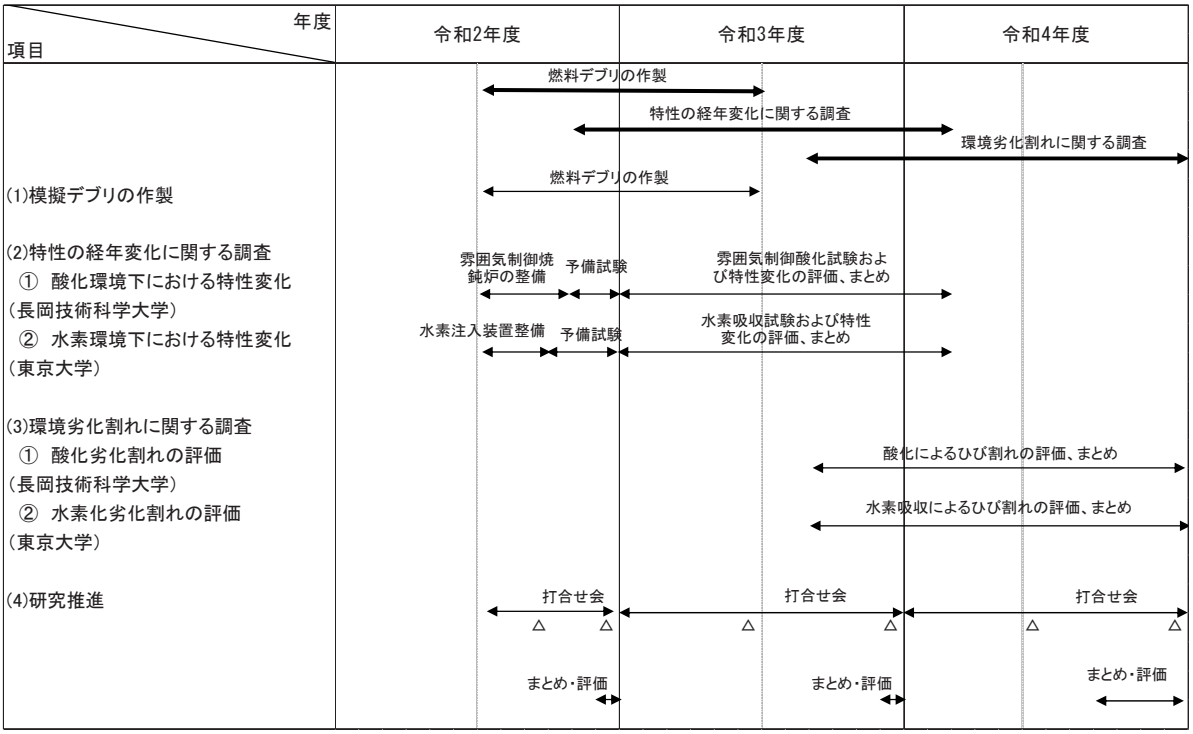


図 2.1-1 「燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査」全体計画

2.1.2　実施体制図

研究の実施体制は図 2.1-2 に示すように、本研究の代表者は東京大学の楊であり、研究課題の全体を取りまとめる。令和 2、3 年度では、楊が模擬燃料デブリの作製を担当し、研究項目(2)、(3)の調査のために試料を提供する。特性の経年変化に関する調査については、「酸化環境下における特性変化」と「水素環境下における特性変化」の 2 つの研究項目に分かれている。水素環境下における特性変化の研究は楊が担当する予定であり、酸化環境下における特性変化の調査については再委託業務となり、国立大学法人長岡技術科学大学 村上准教授に担当してもらう予定である。また、令和 4 年度の研究タスクとして、環境劣化割れに関する調査も同様に 2 つの項目があり、村上准教授が担当する再委託業務である酸化による割れに関する調査、事業代表者が担当する H_2 吸収による割れに関する調査を行う予定である。具体的には、楊（東京大学）は模擬デブリ作製と H_2 吸収試験の実施、およびデブリ無垢材と H_2 吸収したデブリ試料の評価と解析を担当し、村上准教授は酸化実験の実施、および実験後試料の評価と解析を担当する。最後に、楊と村上ともに、研究期間全体を通して得られた結果を取りまとめ、総括する。

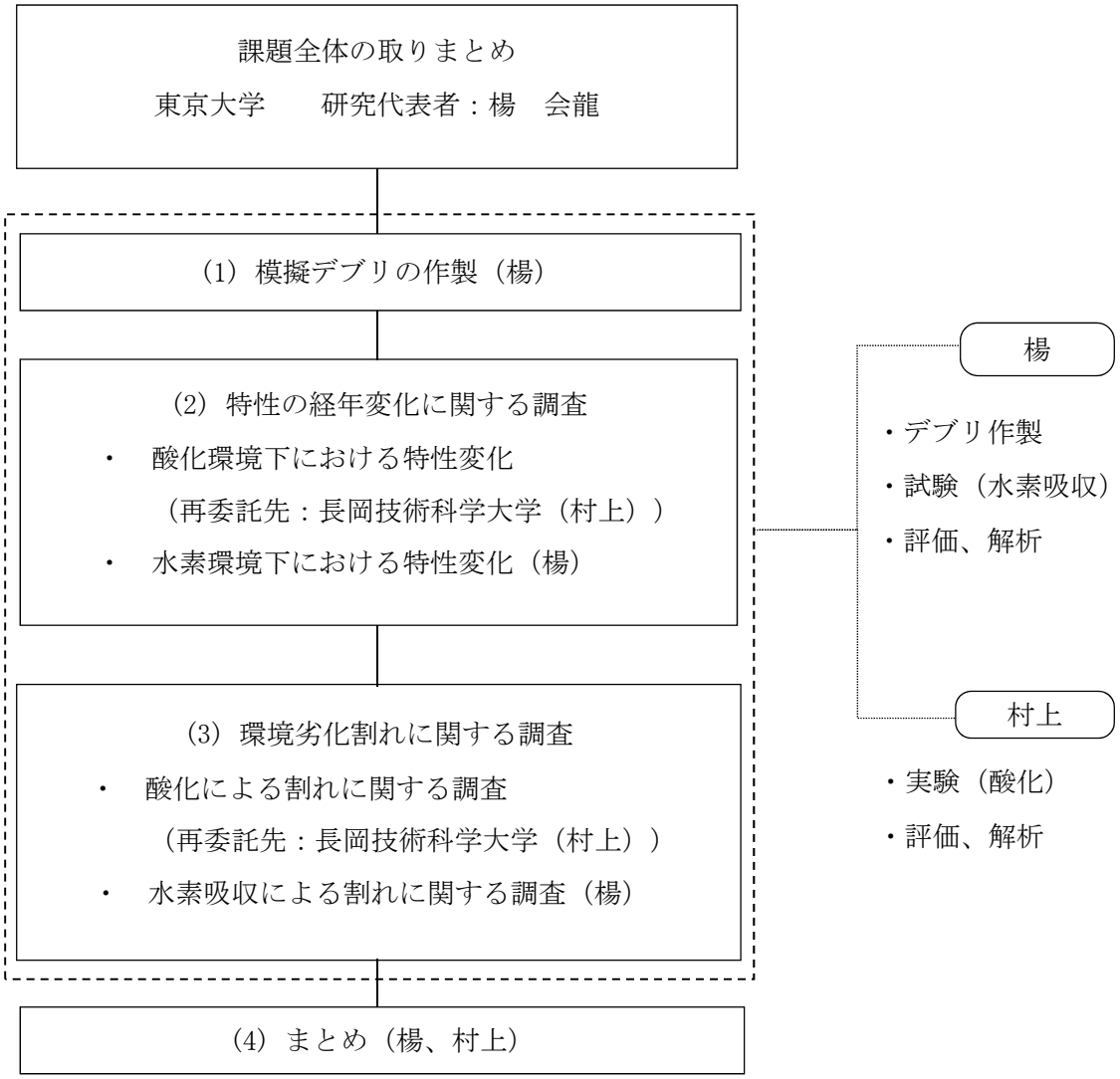


図 2.1-2　「燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査」実施体制

2.2　令和 2 年度の成果の目標および業務の実施方法

2.2.1　令和 2 年度に実施した業務

令和 2 年度は以下の項目の業務を実施した。

計画の概要を図 2.2-1 に示す。

(1) 模擬デブリの作製

はじめに、文献や他の廃炉プロジェクトに基づいて、模擬デブリの組成の調整方法と溶融方法を決定した。令和 2 年度は、2 種類の金属系デブリとして SS-Zr（25 %：75 %）および SS-Zr-B_4C（23.75 %：71.25 %：5 %）を高周波加熱溶解法によって作製した。さらに、XRD と SEM-EDS を用いて、相構成と微細構造の特性評価を行った。機械的特性については、試験片全体の硬さを評価するためにビッカース硬さ試験を行い、各相の硬さを評価するためにナノインデンテーション試験を行った。また、特性の経年変化に関する調査のために試験片を長岡技術科学大学に提供した。

(2) 特性の経年変化に関する調査

① 酸化環境下における特性変化（再委託先：長岡技術科学大学）

1F 事故において形成される可能性のあるデブリ、特に金属デブリについて知識基盤の整備を行い、酸化現象と廃炉との関係を整理した。試験環境を整備し,機器性能を確認した。東京大学から提供された模擬デブリの試作品を用いて、初期酸化試験(大気中で 300 ℃、600 ℃、900 ℃の 3 段階の温度）を実施した。

② 水素環境下における特性変化

1F 燃料デブリに対して H_2 吸収シナリオを整理し、H_2 吸収試験のパラメータ（H_2 吸収量、温度等）を設定した。令和 2 年度は、主に H_2 吸収装置を整備し、燃料被覆管材料であるジルカロイ-4 を用いて機器の性能を確認した。(1)で作製した試験片を用いて、H_2 吸収の予備試験を行った。

(3) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター（Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science：以下、「CLADS」と略す。）等との連携を密にして、研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打合せ会等を開催した。

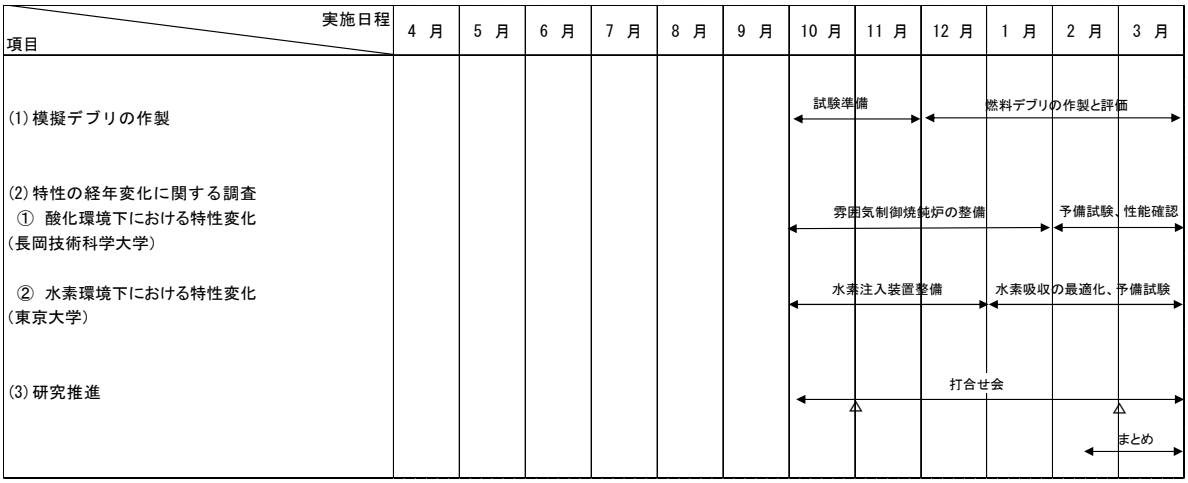


図 2.2-1 「燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査」令和 2 年度計画

3. 令和2年度の実施内容および成果

3.1 模擬デブリの作製

(1) 先行研究の調査

原子炉圧力容器（Reactor Pressure Vessel：以下、「RPV」と略す。）内の炉心材料は、沸騰水型原子炉（Boiling Water Reactor：以下、「BWR」と略す。）の場合、主に燃料棒（UO_2）、燃料被覆管（Zry：ジルカロイ）、制御棒（B_4C）、制御棒被覆管（ステンレス鋼）で構成されている。はじめに、これらの炉心材料の事故時における反応についての文献調査を行った。その結果、主に燃料ペレット-燃料被覆管（UO_2-Zry）と制御棒-制御棒被覆管（B_4C-SS）の反応が研究されていることが分かった（表3.1-1）。また、表3.1-1では、主に金属系成分であるSS、Zr（Zircaloy）、B_4Cの反応について調査がなされている[1][2][3][4][5][6][7]。制御棒の被覆管材料としては、粉末または板状のSUS304やSUS316L鋼が一般的に使用され、燃料集合体の燃料被覆管やスペーサグリッドの模擬材料としてZrやZryが使用され、制御棒材料としては粉末またはペレット状のB_4Cが使用されている。試験方法については、多くの先行研究が炉加熱法を用いており、アーク溶解法を用いて模擬デブリインゴットを作製している研究もあった。加熱・溶解後の試料は、主にXRD、SEM-EDS、電子プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer：以下、「EPMA」と略す。）、熱重量示差熱分析（Thermogravimeter-Differential Thermal Analyzer：以下、「TG-DTA」と略す。）などを用いて微細構造を分析しており、腐食挙動については T.Simuta[1]も調査しており、機械的挙動については M.Takano[5]のみがビッカース硬さで評価している。アーク溶解法で作製した試料は、電気炉で加熱した試料に比べてサイズが大きいため、ビッカース硬さ試験がより実施しやすい。このように、1F燃料デブリの機械的特性に関するデータは、不足しており、今後の検討が必要であると考えられる。

TMI-2号機は加圧水型原子炉（Pressurized Water Reactor：以下、「PWR」と略す。）であり、炉心材料はUO_2、Zry、SS、Ag-In-Cd合金とインコネルによって構成されている。これに対し、1Fの1～3号機はBWRであって、その炉心材料は主にUO_2、Zry、SSとB_4Cである[8]。また、参考文献[8]による1F事故後の各ユニットにおける燃料デブリの想定値は、1F-1号機、2号機、3号機には核燃料のUO_2が大部分を占めており、1～3号機のZry/Fe比は概ね1.1～1.2 %であり、また、B_4C/(Zry+Fe+B_4C)比は1.4～1.5 %程度である。これらの情報を基に、本研究では、以下の組成比で金属模擬燃料デブリを作製することにした。

- SS-Zr ＝ 25 %：75 %
- SS-Zr-B_4C ＝ 23.75 %：71.25 %：5 %
- SS-Zr ＝ 50 %：50 %
- SS-Zr-B_4C ＝ 47.5 %：47.5 %：5 %

Zr/Fe ＝ 1とZr/Fe ＝ 3としているが、これは運転時と事故後の炉心材料のZr/Fe範囲内にある。特に、1F燃料デブリの化学組成は非常に複雑で、存在している場所や事故シナリオに大きく依存することを考慮すると、広範囲のZr/Fe比は、1F燃料デブリの形成に関するより詳細なデータを提供するのに役立つと考えられる。SS-Zr（25 %：75 %）およびSS-Zr-B_4C（23.75 %：71.25 %：5 %）は令和2年度に作製した。SS-Zr（50 %：50 %）およびSS-Zr-B_4C（47.5 %：47.5 %：5 %）は令和3年度初頭に作製する予定である。

(2) 金属系模擬デブリの作製

模擬燃料デブリを作製するための原材料として、株式会社ニラコから購入したジルコニウム板（10 mm×150 mm×150 mm）、SUS316L ロッド（φ20 mm）、B_4C 粉末を選定した。ジルコニウム板と SUS316L 棒は、細かく切断し、模擬燃料デブリの化学組成と一致するように重量を調整した。表 3.1-2 は調整した模擬デブリの原材料の重量を示す。SS-Zr（25 %：75 %）と SS-Zr-B_4C（23.75 %：71.25 %：5 %）に必要な原材料をそれぞれ図 3.1-1 と図 3.1-2 に示す。B_4C 粉末の SEM 像に示されているように、B_4C 粉末は多角形の形状を示しており、粒子径はおおよそ 2～20 μm である。ここでは、SS-Zr（25 %：75 %）および SS-Zr-B_4C（23.75 %：71.25 %：5 %）の試験片をそれぞれ SS-75Zr および SS-71.25Zr-5B_4C と呼ぶことにする。

模擬燃料デブリの作製には、構成物の大半が導電性金属であることから、高周波加熱溶解法を選択した。また、本研究の目的は、微細構造に加え、燃料デブリの機械的特性を評価することであり、水素化や酸化などの試験も行うため、大量の試料を使用することになる。高周波加熱溶解法では、大きなサイズのインゴットを作製することができ、様々な試験に必要な大量の試料を準備することができた。図 3.1-3 に示すように、国立研究開発法人物質・材料研究機構（以下、「物質・材料研究機構」と略す。）で 5 kg の高周波誘導真空溶解設備を用いて模擬燃料デブリの溶解を行った。この真空溶解装置の周波数は 9.9 kHz であり、最大出力は 30 kW である。溶解は、～10^{-1} Pa の真空度で排気されたチャンバー内で行った。溶解には Al_2O_3 るつぼを使用した。また、B_4C 粉末については、溶融時の粉末の流動を避けるために、Zr 箔で封入した。

作製した模擬燃料デブリは図 3.1-4 に示すように、円柱状で、上下の直径はそれぞれ 40 mm、30 mm、高さは 110 mm である。SS-75Zr および SS-71.25Zr-5B_4C 模擬燃料デブリの Top および Bot.の試験片の位置を図 3.1-5 に示す。模擬燃料デブリは非常に硬く、特に SS-71.25Zr-5B_4C 試験片は非常に硬い。一般的なカッターでは切断することが困難なため、放電ワイヤー切断法により Top および Bot.試験片の切断を行った。Top と Bot.の試験片は、それぞれ Top と Bot.の線から 5 mm 程度離れたところで切断し、Top と Bot.の試験片の厚さは 10 mm である。図 3.1-6 に作製した Top および Bot.試験片の外観を示す。Top 試験片と比較して Bot.試験片は表面が緻密であるが、SS-75Zr 試験片にはいくつかのクラックが存在する。いずれの試験片のインゴット Top の中央部にも、鋳造過程で形成されるひけ巣（shrinkage cavity： 溶融状態から凝固するとき、体積収縮のため発生する空洞）が確認された。また、インゴットは体積が大きく、Top と Bot.の外観はわずかに異なるため、インゴットの均質性を確認するために Top と Bot.の両方で微細構造を評価した。

作製した模擬デブリの化学組成を分析した。図 3.1-7 に示すように、SS-75Zr と SS-71.25Zr-5B_4C のインゴット、および SUS316L と Zr の原料金属を用いて、小型の立方体状の試験片（～3×3×3 mm^3）を作製した。誘導結合プラズマ発光分光分析（Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer：以下、「ICP-OES」と略す。）（Agilent 720-ES、Agilent Technologies, Inc.製）を用いて、Fe、Zr、Cr、Ni、B、Mo、Mn の濃度を分析し、炭素・硫黄分析装置（CS844、LECO ジャパン合同会社製）と酸素窒素水素分析装置（ONH836、LECO ジャパン合同会社製）を用いて、C と O の濃度を分析し、その結果を表 3.1-3 に示す。Fe、Zr、Cr、Ni、B、Mo、Mn の元素濃度は 2 回の測定で得られ、C と O の元素濃度は 3 回の測定の平均値で示した。SS-75Zr の Zr 濃度は 74.1 であり、設計通りの化学組成が得られて

いることが分かる。SS-71.25Zr-5B_4C の Zr 濃度は 72.6 で、設計濃度よりやや高く、B は 1.25 で設計濃度より低かった。

(3) 模擬デブリの微細組織観察の評価

SS-75Zr および SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの相構成を明らかにするため、はじめに XRD 分析を行った。各インゴットについて、Top と Bot.の両方の試験片について XRD を実施し、θ-2θ 法による微細構造が均一であるかどうかを確認した。使用した X 線回折装置は Rigaku Ultima IV、株式会社リガク製である。2θ の範囲は 30～70°、ステップレートは 0.5°/分とした。XRD パターンを図 3.1-8 に示すが、いずれのインゴットも 4 つ、あるいは 6 つの異なる相を持つ複雑な相構成を示している。どちらのインゴットも、Top と Bot.の試料の間で、回折ピークの位置がほぼ重なっていることから、相構造がほぼ均一であることを確認した。また、Top と Bot.の試料の間で一部のピークの強度は変化していることから、各相の比率は試料によって異なり、各構成相の分布はある程度不均一であることが示唆された。データベースに基づいて、異なるマークで示しているように各試料の相を同定した。SS-75Zr 模擬デブリでは、試料には Zr、Zr(Cr、Fe)$_2$、Zr_2Fe と Zr_3Fe の 4 つの相が含まれている。SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリでは、これらの相に加えて、ZrB_2 相と ZrC 相も確認された。いずれのデブリにおいても、Zr_2Fe と Zr_3Fe の強度が他よりも高く、これらの相が支配的な構成相である可能性が示唆された。

また、SEM-EDS を用いて微細構造を評価した。SEM-EDS 用の試料は、まず、#320、#600、#800、#1,200、#1,500、#2,000 の順にサンドペーパーを用いて機械的に研磨した。続いて、3 μm、0.25 μm のアルミナ、40 nm のコロイダルシリカの研磨液を用いて丁寧に研磨した。最終ステップのコロイダルシリカのバフ研磨は 20 分以上を行い、滑らかな鏡面に仕上がった。SEM 観察には、日立 S-3400N 顕微鏡（W ガン搭載、15 kV）を用いた。図 3.1-9 は、それぞれの条件で撮影した顕微鏡写真である。二次電子（Secondary Electron：以下、「SE」と略す。）顕微鏡写真（図 3.1-9(a)）と比較して、後方散乱電子（Backscattering Electron：以下、「BSE」と略す。）顕微鏡写真（図 3.1-9(b)、図 3.1-9(c)）では、化学組成と結晶構造のコントラストが得られ、より識別性の高い微細構造が明らかになった。図 3.1-9(b)および(c)と比較すると、プローブ電流が高い 60 nA の条件は、より優れた可視化効果が得られることが分かる。しかし、さらに高いプローブ電流（70 nA 以上）を流すと、高コントラストの領域が明るすぎて識別できなくなった。そこで、本報告書では、最適化された条件、すなわちプローブ電流 60 nA での BSE 画像を用いて、顕微鏡写真を撮影した。

この最適化された条件を用いて、Top および Bot.試験片のそれぞれについて顕微鏡写真を撮影し、微細構造の均一性を確認した。図 3.1-10 に SS-75Zr 模擬デブリの結果を示す。どちらの試料でも 4 つの異なるコントラストが見られ、大きさや体積分率は異なるものの、同じ相を構成していることが分かった。図 3.1-11 に示すように、SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリは SS-75Zr より多くのコントラストが見られた、2 つの試料で異なる相構成を示唆された。SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリにおいても Top と Bot.の両試料では、異なるコントラストの種類と特徴が類似していた。これらより、SEM 観察からは、SS-75Zr と SS-71.25Zr-5B_4C の相構成は概ね同一であることが分かった。しかし、図 3.1-8 に示した XRD 結果では、両試料での Top および Bot.部におけるピーク強度比やピーク存否には、有意な違いが確認され、鋳込み過程での冷却速度等の違いに起因していると理解される。これらより、本研究で作製したイ

ンゴットは試料の長手方向に不均一な微細組織特徴を有していることが分かった。なお、1F 燃料デブリも複雑な熱履歴を被っており、材料としては不均一な微細組織を呈していると考えられる。さらに、本研究では模擬デブリ中の各相での機械特性と割れの発生を評価することで、割れの発生可能性に関するデータベースの構築を研究課題に設定していることから、これらの試験片で確認された組成や相分布の不均一性については、本研究の遂行に特段の影響はないと判断した。

まず、EDS 分析に基づいて材料中の Zr、Cr、Fe、Ni、Mo の分布を評価し、相の同定を行った。EDS 分析は、Bruker 製 XFlash Detector 5010 を用い、特性 X 線の信号強度を確保するためにプローブ電流を 90 nA に設定して行った。SEM-EDS の作動距離は 10 mm とした。SS-75Zr 模擬デブリの結果を図 3.1-12 に示す。ここでは、スキャンした領域を示す低倍率と高倍率の顕微鏡写真と、Zr、Cr、Fe、Ni、Mo の元素マッピングを示している。Zr、Cr、Fe、Ni の分布の変化は、SEM 写真で示唆されているように、4 つの異なる相があることを区別するのに役立つ。Mo の分布は、表 3.1-5 に示すように、この試料の Mo 濃度が 0.47 %とかなり低いため、十分に明確ではない。

このようなばらつきに基づいて、各相の化学組成を定量化するために、点分析による詳細な測定を行い、その結果を図 3.1-13 に示す。濃度は原子百分率（at.%）で示している。各相について、少なくとも 2 つの測定を行った。コントラストが暗い#101 と#102 については、Fe と Cr が多く含まれているが、33 %の Zr を含んでいる。XRD 分析と合わせて、この相は $ZrFe_2$ タイプの金属化合物と同定された。また、この相の Cr/Fe 比は 0.44 程度であった。$Zr(Ce, Fe)_2$化合物は、ジルカロイ燃料被覆材のα-Zr 相の中に析出して第二相粒子として頻繁に報告されている。Mo は他の相と比較的に高い濃度を示している。そのため、この相は $Zr(Fe, Cr, Mo)_2$と同定された。灰色のコントラストの#103 と#104 の点では、#101 と#102 と比べて、Zr の濃度が高く、Cr と Fe の濃度が低いことが分かった。Cr/Fe 比は約 0.46 で、$Zr(Fe, Cr, Mo)_2$とほぼ同じである。また、Mo の濃度は、$Zr(Fe, Cr, Mo)_2$相とほぼ同じである。XRD の結果と合わせて、この相は Zr_2Fe 構造の $Zr_2(Fe, Cr, Mo)$相と同定された。#105 と#106 の場合は、薄いグレーのコントラストから検出されている。これらの相は、Zr の濃度がさらに高く、Cr と Mo はほとんど含まれていないが、Ni の濃度はこれらの相の中で最大である。XRD の結果、支配的な相は Zr_3Fe と Zr_2Fe タイプの化合物であることから、Zr_3Fe 構造の $Zr_3(Fe, Ni)$相であると考えられる。また、#107 と#108 の点は、樹枝状のコントラストの位置である。定量的な化学組成から、この相は明らかに Zr であり、少量の Fe を含んでいることが分かる。また、樹枝状コントラストが隣接する相に比べて低いように見えるが、これはこの相が比較的柔らかく、研削や研磨の際に研磨しやすいためであると考えられる。SS-75Zr 模擬デブリからは、主に Zr と Fe の濃度に応じて 4 つの相が確認された。Cr は $Zr(Fe, Cr, Mo)_2$相と $Zr_2(Fe, Cr, Mo)$相に富み、Ni は主に $Zr_3(Fe, Ni)$相に富むことが分かった。少量元素である Mo は Cr と同様に、主に $Zr(Fe, Cr, Mo)_2$相と $Zr_2(Fe, Cr, Mo)$相に存在する。

SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリについても同様の EDS 分析を行い、その結果を図 3.1-14 および図 3.1-15 にまとめた。図 3.1-14 および図 3.1-15 に示すように、5 %の B_4C を添加した SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリは、6 つの相から成るより複雑な構造を示していることが XRD 測定から明らかになった。図 3.1-14 の SEM 写真では、少なくとも 5 つの異なるコントラストが

明確に判別できる。ブロック状の弱いコントラストは、主に B と Zr に富んでいることが分かる。#305 と#310 の点分析によると、B/Zr 比は約 3.5 で、XRD の結果から示唆される ZrB_2 相とほぼ一致していることが分かった。B（原子番号 5）は軽元素であるため、今回の EDS 法による定量情報にはある程度のばらつきが残っているが、これは ZrB_2 の化学式における B/Zr 比の理論値 2 の偏差に起因するものと考えられる。また、#306 と#307 で示されるように、粒子状あるいは円形のコントラストが見られる。点分析の結果、これらは ZrC 相であり、粒子状または円形の形状で現れていると結論付けられる。また、ZrB_2 相、ZrC 相に加えて、$Zr(Fe, Cr, Mo)_2$、$Zr_2(Fe, Cr, Mo)$、$Zr_3(Fe, Ni)$などの相も確認されている。これらの相の形状は、Zr-75Zr 模擬デブリのものと類似している。SS-71.25Zr-$5B_4C$ 模擬デブリの $Zr(Fe, Cr, Mo)_2$ の Cr/Fe 比は約 0.25 であり、Zr-75Zr 模擬デブリの約 0.44 よりも低い。また、SS-71.25Zr-$5B_4C$ 試験片の $Zr_2(Fe, Cr, Mo)$相には、SS-75Zr 試験片と比較してわずかに高い Fe 濃度が観察された。XRD 測定で Zr の存在が確認されたが、EDS では Zr 相は観察されなかった。これは、SS-71.25Zr-$5B_4C$ 試験片の Zr の体積分率が Zr-75Zr 試験片に比べて低いからだと考えられる。実際、図 3.1-23 に示すように、Zr 相はより高倍率で確認された。

(4) 模擬デブリの機械特性の評価

作製した模擬デブリの機械的特性を、ビッカース硬さとナノインデンテーション試験を用いて評価した。ビッカース硬さは各模擬デブリのバルク硬さの評価に、ナノインデンテーション試験は各構成相の機械的特性の評価に適用した。ビッカース硬さ試験は、株式会社島津製作所製マイクロビッカース硬度計 HMV-G31S を用いて行った。はじめに、デブリ試料が硬く脆いことを想定して、試験荷重の最適化を行った。使用した試験荷重は、4.903 N、2.942 N、980.7 mN、490.3 mN であり、それぞれ HV 0.5、HV 0.3、HV 0.1、HV 0.05 とした。図 3.1-16 は、これらの異なる荷重を用いて行った圧痕のレーザー顕微鏡写真である。HV 0.5 と HV 0.3 の場合、圧痕の周囲に明らかなクラックや剥離が発生していることがはっきりと分かる。さらに、荷重が大きいほど、割れや剥離の発生が顕著になる傾向がある。割れや剥がれの内、特に剥がれは実際の硬さの値に影響を与えるため、圧痕の長さを測定することが困難な場合もある。したがって、このようなクラックやピーリングの発生は避けるべきである。HV 0.1 および HV 0.05 の場合、圧痕の近傍に明らかな剥離は発生していない。一方、試験荷重が小さいほど、くぼみのサイズは小さくなる。図 3.1-16(d)に示すように、試験荷重 190.3 mN の圧痕は小さく、ひし形の圧痕の対角線の長さを測定することは困難であり、その結果、実験誤差が大きくなる。そこで、本研究では最適な試験荷重を 980.7 mN とした。各試験片のビッカース硬さ試験には、HV 0.1 を適用し、試験時間は各試験とも 15 秒とした。各試験片について 5 回の測定を行い、その平均値を各試験片の硬さの値とした。

ビッカース硬さ試験のあと、圧痕の 2D および 3D の表面形態を観察するために、株式会社キーエンス製 VK-X100 レーザー顕微鏡を使用した。図 3.1-17～図 3.1-20 は、SS-75Zr 試料の Bot.specimen と Top-specimen、および SS-71.25Zr-$5B_4C$ 試料の Bot.specimen と Top-specimen について、レーザー顕微鏡写真、2 次元表面形態顕微鏡写真、および 3 次元形態顕微鏡写真を示したものである。また、対応する硬さも示している。SEM 写真と同様に、レーザー顕微鏡写真からも微細構造の特徴が分かった。圧痕は 1 つの相だけではなく、複数の相をカバーしていることが分かる。ほとんどのくぼみでは、ひし形の先端に沿ってクラックがはっきりと観察され、これらの試料が脆いことを示している。また、SS-71.25Zr-$5B_4C$ 模擬デブリの試料と比較すると、SS-75Zr 模擬デブリの試料の圧痕の大きさが大きいことが分か

る。例えば、図 3.1-17 に示すように、SS-75Zr 模擬デブリの Bot.試験片では、圧痕の長さは約 20 μm、深さは約 2.2 μm である。一方、図 3.1-19 に示すように、SS-71.25Zr-5B_4C 模擬破片の Bot.試料の圧痕の長さは約 15 μm、深さは約 1.7 μm であった。このことから、SS-75Zr は SS-71.25Zr-5B_4C よりも柔らかいということが分かる。

SS-75Zr および SS-71.25Zr-5B_4C について、各試料のビッカース硬さを表 3.1-4 および表 3.1-5 に示す。表より Top や Bot.、SS-75Zr や S-71.25Zr-5B_4C に関わらず、1 つの試料の中で硬度の値が大きく変化していることが分かる。これは、SEM 観察で明らかになったように、両試験片の微細構造が複雑で均一ではないことから、妥当な結果であると考えられる。両試料の微細構造は複雑で一様ではなく、構成相の硬さが互いに大きく変化している可能性も示している。SS-75Zr の Bot.試験片の平均硬さは 504、Top 試験片の平均硬さは 476 であり、SS-75Zr デブリ全体の平均硬さは 490 である。一方、SS-71.25Zr-5B_4C の Bot.試験片の平均硬さは 826、Top 試験片の値は 705 であり、SS-71.25Zr-5B_4C 全体の平均硬さは 766 であった。5 %の B_4C を添加することで、硬さが大きく向上していることが分かる。また、2 つのデブリのいずれにおいても、Top 試験片の硬さが Bot.試験片の硬さよりも小さいことが分かった。この結果の理由はまだ不明であり、構成する相の体積分率の違いに関連している可能性がある。

(5) ナノインデンテーション試験測定

両模擬デブリにある各相の機械的特性を評価するため、ナノインデンテーション試験を実施した。株式会社島津製作所製の超微小硬度計試験機 DUH-211S を使用した。使用したパラメータを表 3.1-6 に示す。本研究で使用したモードは、押し込み深さ設定負荷-除荷試験であり、各押し込み試験の深さは 300 nm とし、各試験片について、120 回の測定を行った。また、隣り合った 2 つの圧痕の間の距離は 15 μm とした。ナノインデンテーション試験は表面品質に敏感であるため、はじめに荷重-深さ曲線をチェックして各試験の適格性を確認した。その後、硬さ試験を行った領域を電子線ビームでスキャンし、SEM 写真を作成することで各圧痕の位置を識別することが可能となる。図 3.1-21 は、SS-75Zr 試験片の顕微鏡写真であり、120 個の圧痕を白矢印で示している。図 3.1-22 に示した SEM 像と EDS マッピング結果に基づいて、相同定を行うことができた。同定された相は SEM 写真に示されている。デンドライト状の Zr 相については、サイズが小さいため、拡大した顕微鏡写真で示されている。相の同定は図 3.1-13 と同様であるため、点分析の結果は示していない。このような相の圧痕に基づいて、各硬さ試験部位の相を識別することができ、各相の硬さを評価することができた。なお、相の境界に近い圧痕は除去しており、今回の評価には使用していない。

SS-75Zr 模擬デブリの各相で求めたナノ硬さ、ヤング率、換算 HV といった機械的特性を表 3.1-7 に示す。Zr 相のナノ硬さ (H_{it}) は 3.95±0.27 GPa、ヤング率 (E_{it}) は 65.7±3.9 GPa、換算 HV は 365.3±25.2 となった。Zr_3(Fe, Ni)相の H_{it}、ヤング率、HV はそれぞれ 6.07±0.54 GPa、77.6±8.6 GPa、561.3±49.9 である。Zr_2(Fe, Cr, Mo)および Zr(Fe, Cr, Mo)$_2$ の金属化合物は、Zr および Zr_3(Fe, Ni)相よりもはるかに大きな硬度を示している。Zr_2(Fe, Cr, Mo)相の H_{it}、E_{it}、HV はそれぞれ 12.48±1.06 GPa、161.3±23.2 GPa、1153.2±97.9 である。Zr(Fe, Cr, Mo)$_2$ 相の H_{it}、E_{it}、HV はそれぞれ 11.22±1.21 GPa、144.3±18.4 GPa、1037.1±111.5 であった。これらの相の中で、Zr 相が最も低い硬度を示しており、これは SEM 写真に示されているように、Zr 相の領域が他の相よりも常に低くなっているためである。また、

SEM 写真では、Zr_2(Fe, Cr, Mo)相と Zr(Fe, Cr, Mo)$_2$相にクラックが頻繁に観察される。また、これらのクラックは通常、Zr の柔らかい層に留まっている。

また、SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリ試料についても同様の評価を行った。図 3.1-23 に 120 個の圧痕の顕微鏡写真を、図 3.1-24 に、図 3.1-23 に示した白い四角形の部分の SEM 像と EDS マッピング結果を示した。図 3.1-15 に示した EDS マッピングとポイント分析に基づいて、図 3.1-23 に示したように、硬さ試験を行った部分の相同定を行った。前述の通り、図 3.1-23 の黄色の四角で示したように、Zr 相は高倍率で検出された。SS-75Zr 試験片と同様に、Zr は樹枝状の形状を示していた。これは、機械研磨の際に Zr を主体とした母相組織部分が優先的に研磨されたことによって生じた表面段差のコントラストであり、これは、おそらく、その周辺に存在する Zr 系金属間化合物に比べ Zr を主体とした組織の摩耗特性が低いことを示唆する微細組織特徴と理解される。

SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの各相で達成された機械的特性を表 3.1-8 に示す。この試料では Zr 相の体積率が低く、サイズも小さかったため、Zr のデータはうまく取得できなかった。Zr_3(Fe、Ni)相の H_{it}、ヤング率、HV はそれぞれ 8.14±0.92 GPa、100.3±14.1 GPa、751.8±85.1 であった。この相は、SS-75Zr の同相よりも高い硬度とヤング率を示したが、これはこれらの試料では Fe と Ni の濃度が異なるためと考えられる。Zr_2(Fe, Cr, Mo)相の H_{it}、E_{it}、HV はそれぞれ 12.83±0.79 GPa、172.1±19.0 GPa、1,185.2±73.9 であった。Zr(Fe、Cr、Mo)$_2$相の H_{it}、E_{it}、HV はそれぞれ 11.53±0.98 GPa、134.6±8.2 GPa、1,065.5±90.3 であった。これらの相は、SS-75Zr 試験片と同様の硬さとヤング率を示した。また、金属化合物に加えて、ホウ化物や炭化物も非常に高い硬度とヤング率を示した。ZrB_2 相の H_{it}、E_{it}、HV はそれぞれ 24.96±2.94 GPa、309.7±52.8 GPa、2,306.3±271.8 であり、ZrC 相の H_{it}、E_{it}、HV はそれぞれ 22.64±3.42 GPa、263.7±39.1 GPa、2,091.7±316.3 であった。ZrB_2 と ZrC の H_{it} は、Zr_2(Fe, Cr, Mo)相と Zr(Fe, Cr, Mo)$_2$相の約 2 倍、Zr_3(Fe, Ni)相の約 3～4 倍、Zr 相の約 8 倍である。したがって、SS-71.25Zr-5B_4C 試験片のビッカース硬さが SS-75Zr と比べて高いのは、ZrB_2 と ZrC の高硬度物の存在が原因である。また、本研究では ZrB_2 および ZrC 相に適切なデータポイントが限られているため、得た値に大きな標準偏差があることにも留意すべきである。より多くのデータを追加することで、より信頼性の高い値を得ることができ、標準偏差を小さくすることができる。

(6) 次年度計画

令和 3 年度は、はじめに他の 2 種類の金属系模擬デブリ、すなわち SS-Zr（50 %：50 %）と SS-Zr-B_4C（47.5 %：47.5 %：5 %）を作製し、特性評価を行う。模擬デブリの相構造と機械的特性に対する Zr/Fe 比の影響について議論する。金属系模擬デブリに続いて、SUS-Zr-B_4C-CeO_2、SUS-Zr-B_4C-CeO_2-SiO_2 系の金属-セラミック複雑デブリを作製する。これらの金属セラミック溶融固化体を高温溶融法で作製し、微細構造の評価と機械的特性の評価を行う。また、作製した模擬デブリは特性の経年変化に関する調査と環境劣化割れに関する調査のために試験片を配布する。

(7) まとめ

令和 2 年度は、模擬燃料デブリとして、SS-Zr（25 %：75 %）と SS-Zr-B_4C（23.75 %：71.25 %：5 %）の 2 種類の金属系デブリを高周波加熱溶解法により作製した。相構成と微細構造は、

XRD と SEM-EDS によって評価した。また、機械的特性はビッカース硬度とナノインデンテーション試験で測定した。その結果、SS-75Zr インゴットは Zr、Zr_3(Fe, Ni)、Zr_2(Fe, Cr, Mo)、Zr(Fe, Cr, Mo)$_2$ の 4 つの相を含んでいたが、5 %の B_4C を添加すると、SS-71.25Zr-$5B_4C$ インゴットには ZrB_2 と ZrC の 2 つの相が追加されることが明らかになった。また、SS-75Zr および SS-71.25Zr-$5B_4C$ 模擬デブリの平均ビッカース硬さはそれぞれ 490 および 766 であった。ナノインデンテーション試験と SEM-EDS 分析の組み合わせに基づいて、各構成相のナノ硬さとヤング率を求めることができた。SS-71.25Zr-$5B_4C$ 模擬デブリの硬さが大きい結果となったのは ZrB_2 と ZrC の硬い相が存在するためであると考えられる。

表 3.1-1　事故時における炉心材料の反応に関する研究の文献調査

試料	組成	原材料の状態	作製方法	評価	参考文献
SS-B_4C	SUS304-(1-5) % B_4C SUS316L-(1-5) % B_4C	Powder	Furnace	XRD, SEM/EDS, TG-DTA	[2]
SS-B_4C	SUS304;B_4C (B:3.7 %)	Powder	Furnace heating at 1,723 K	OM ; Immersion corrosion	[1]
SS-B_4C	SUS304 B_4C	B_4C pellet SUS crucible	Furnace (1,073-1,623 K)	EPMA, SEM/EDS	[3]
Zry4-B_4C	Zry-4 B_4C	B_4C pellet Zry-4 crucible	Furnace (1,173-1,953 K)	EPMA, SEM/EDS	[4]
Zr-UO_2 B_4C-SS B_4C-SS-Zr B_4C-SS-Zr-ZrO_2 B_4C-SS-Zr-$(U_{0.5}Zr_{0.5})O_2$ B_4C-SS-FeO-Zr-$(U_{0.75}Zr_{0.25})O_2$	-	Powder	Arc-melting	XRD, SEM-EDS, Vickers Hardness	[5]
B_4C-SS-Zry B_4C-Zry SS-Zry	Zry-4 plate SS304 plate B_4C powder	-	Furnace heating (air/Ar)	SEM. EPMA, TG-DTA	[6]
Zry4-(ZrO_2)-SS-B_4C	SUS304-4.5 % B_4C -Zry-4	Powder	Furnace heating at 1,573 K (Ar)	SEM-EDS	[7]

表 3.1-2　模擬デブリの原材料の重量；単位：g（総重量：1 kg）

Specimen	SUS316L	Zr	B_4C
①: SS-75Zr	250.06	750.05	-
②: SS-71.25Zr-5B_4C	237.49	712.53	49.45

表 3.1-3　模擬デブリ化学組成分析の結果（wt.%）

Specimens	Fe	Zr	Cr	Ni	B	Mo	Mn	C	O
SS-75Zr	17.8	74.1	4.19	2.99	-	0.47	0.33	0.02	0.42
SS-71.25Zr-5B_4C	16.5	72.6	2.94	2.97	1.25	0.49	0.09	0.37	1.51

表 3.1-4　SS-75Zr 模擬デブリのビッカース硬さの結果

	1	2	3	4	5	Average
Bot.	417	433	467	576	629	504
Top	565	453	395	414	553	476
Average	490					

表 3.1-5　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリのビッカース硬さの結果

	1	2	3	4	5	Average
Bot.	796	673	681	956	1,025	826
Top	629	838	629	740	689	705
Average	766					

表 3.1-6　ナノインデンテーション試験測定条件

圧子	三角錐圧子
試験モード	押し込み深さ設定負荷-除荷試験
押し込み深さ	300 nm
試験力レンジ	0.2-196.13 mN
負荷速度	2.66 mN/sec
試験回数	120
インデンテーション間の距離	15 μm

表 3.1-7　SS-75Zr 模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果

	H_{it} GPa	ΔH_{it}	E_{it} GPa	ΔE_{it}	Hv	ΔHv
Zr	3.95	0.27	65.7	3.9	365.3	25.2
$Zr_3(Fe,Ni)$	6.07	0.54	77.6	8.6	561.3	49.9
$Zr_2(Fe,Cr,Mo)$	12.48	1.06	161.3	23.2	1,153.2	97.9
$Zr(Fe,Cr,Mo)_2$	11.22	1.21	144.3	18.4	1,037.1	111.5

表 3.1-8　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果

	H_{it} GPa	ΔH_{it}	E_{it} GPa	ΔE_{it}	Hv	ΔHv
Zr	－	－	－	－	－	－
$Zr_3(Fe,Ni)$	8.14	0.92	100.3	14.1	751.8	85.1
$Zr_2(Fe,Cr,Mo)$	12.83	0.79	172.1	19.0	1,185.2	73.9
$Zr(Fe,Cr,Mo)_2$	11.53	0.98	134.6	8.2	1,065.5	90.3
ZrB_2	24.96	2.94	309.7	52.8	2,306.3	271.8
ZrC	22.64	3.42	263.7	39.1	2,091.7	316.3

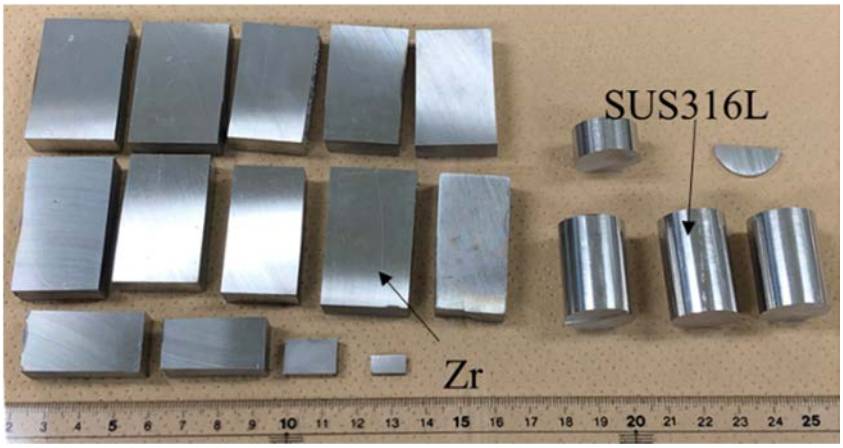


図 3.1-1　SS-75Zr インゴット用の原材料

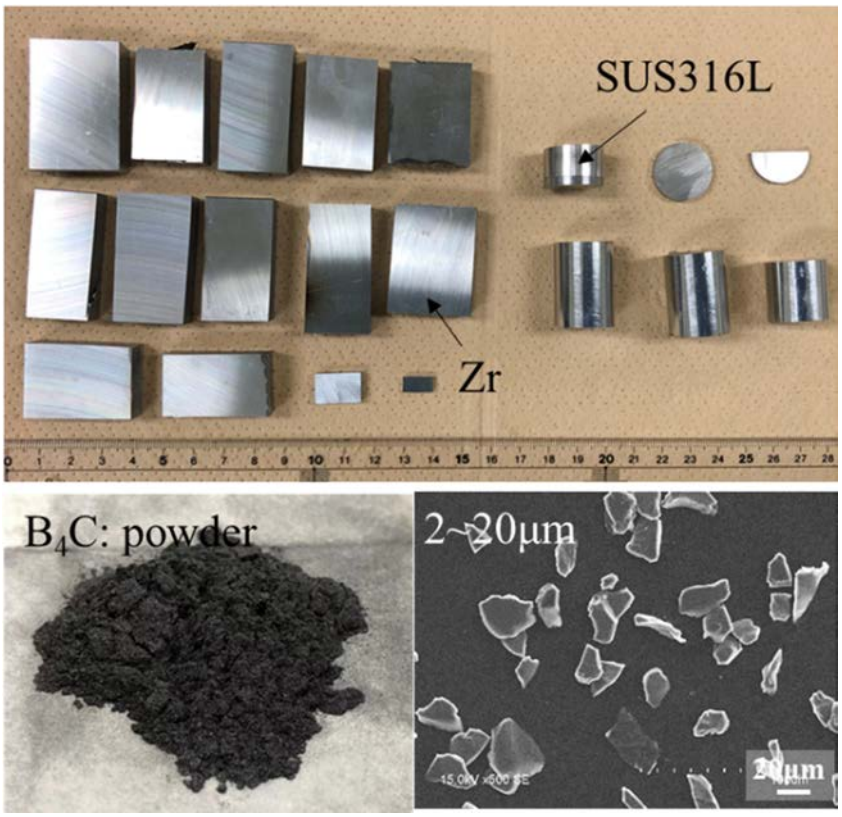


図 3.1-2　SS-71.25Zr-5B_4C インゴット用の原材料

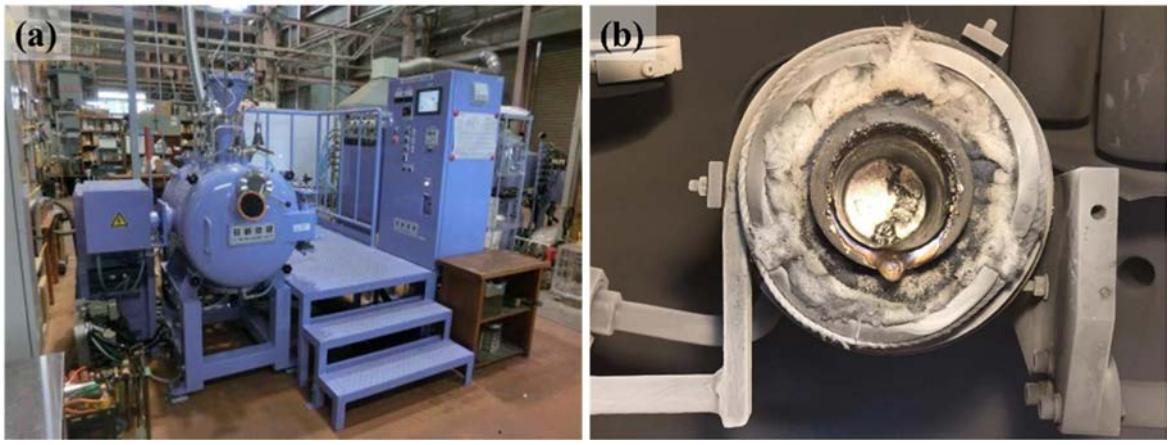


図 3.1-3　5 kg 高周波誘導真空溶解設備(a)とチャンバー内のるつぼの様子(b)

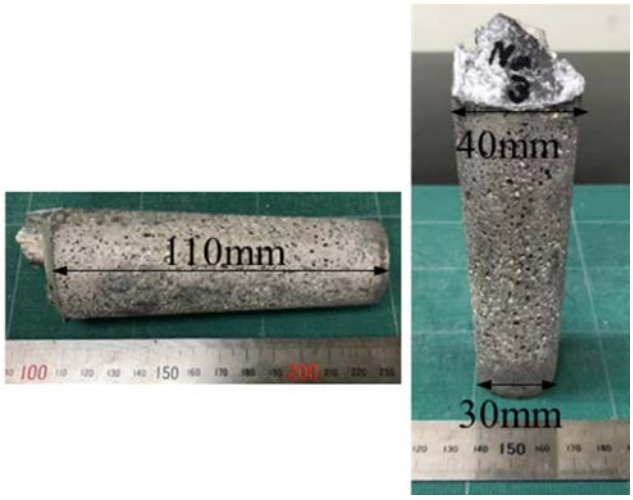


図 3.1-4　作製した模擬デブリインゴットの外観

図 3.1-5　SS-75Zr および SS-71.25Zr-5B_4C の模擬デブリにおける Top および Bot. 試験片の位置

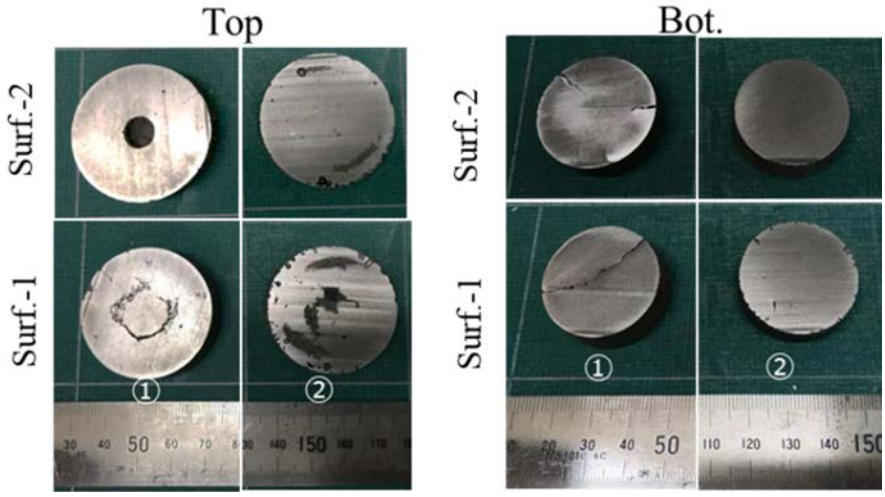


図 3.1-6　①SS-75Zr と②SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリにおける Top と Bot.試料の外観

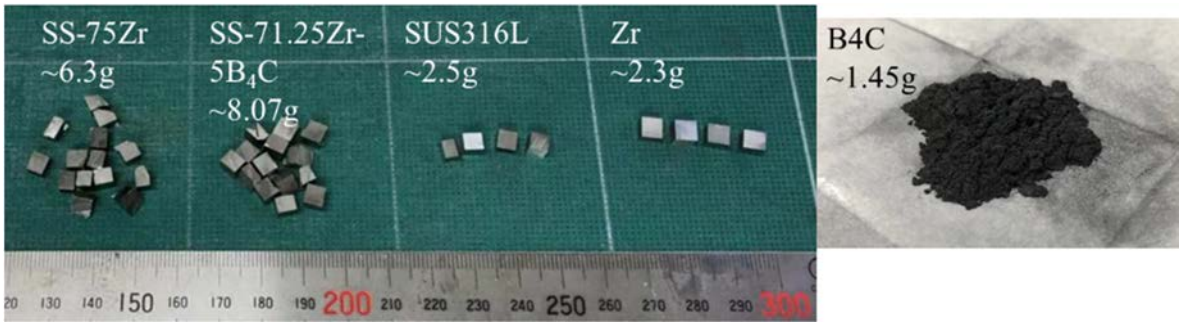


図 3.1-7　組成分析用試料

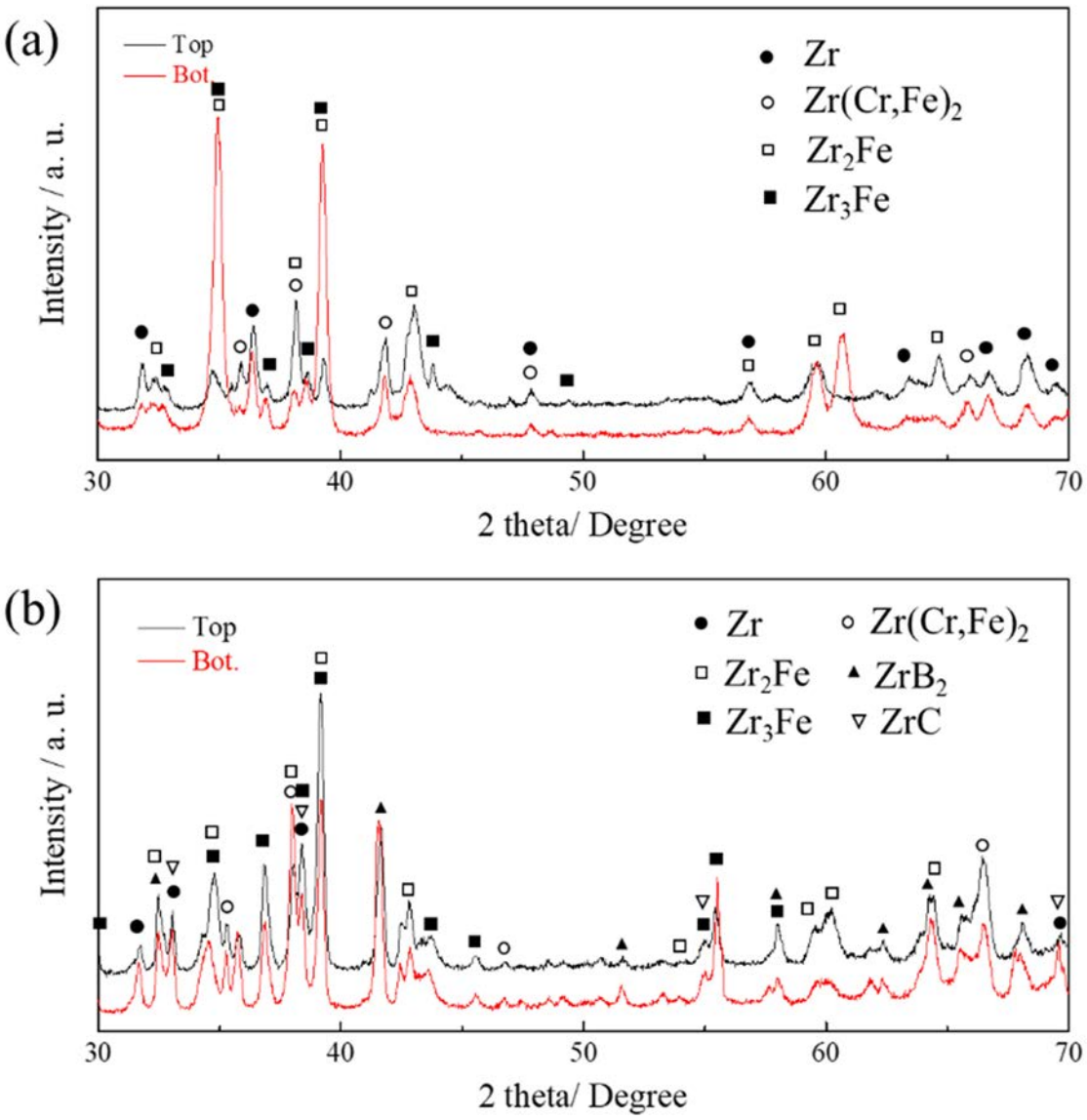


図 3.1-8　SS-75Zr(a)と SS-71.25Zr-5B_4C(b)模擬デブリの XRD パターン
(Top と Bot.の両方の試料を示す。)

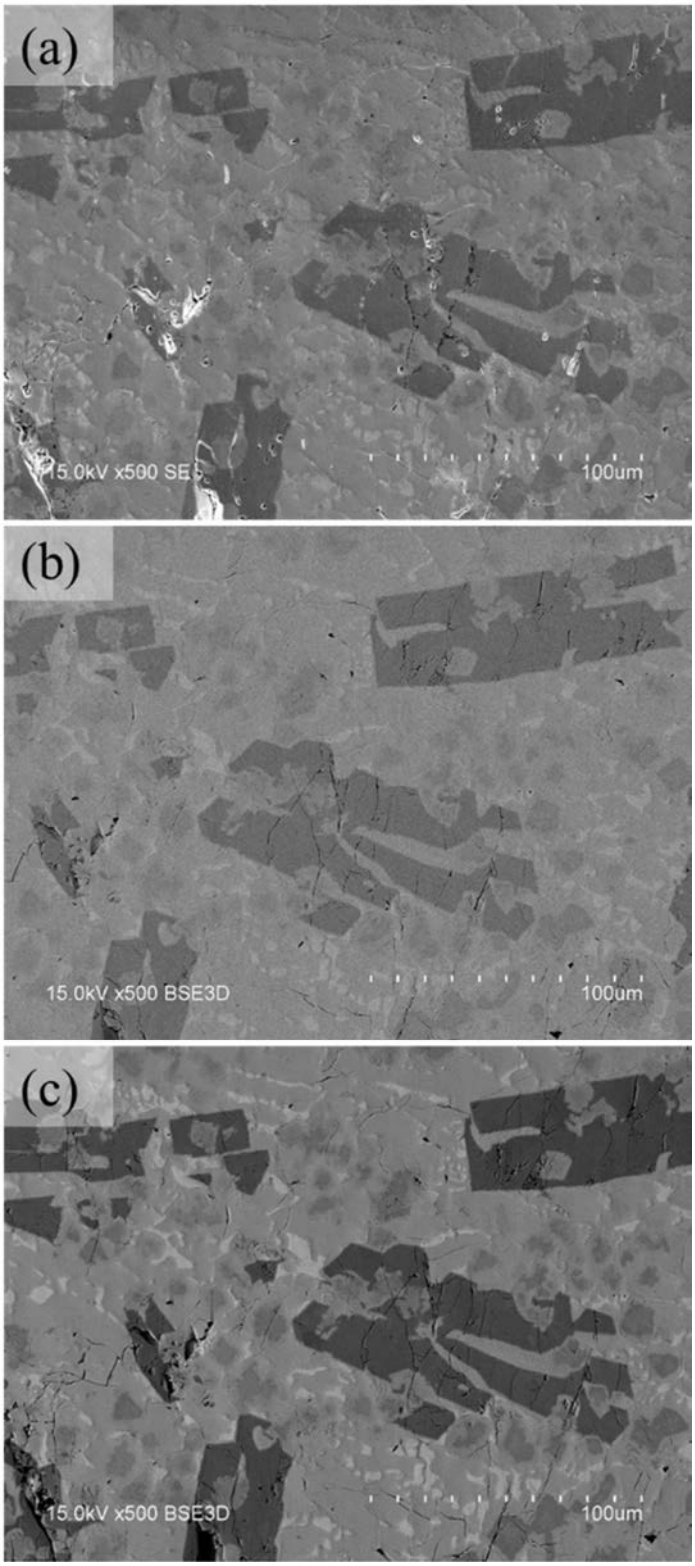


図 3.1-9　SS-75Zr インゴットの Top 試料の電子顕微鏡写真
(a)二次電子（SE）顕微鏡写真、
(b)プローブ電流 30 nA で撮影した後方散乱電子（BSE）顕微鏡写真、
(c)プローブ電流 60 nA で撮影した BSE 顕微鏡写真
（SS-75Zr インゴットの Top 試料の同一部位を示している。）

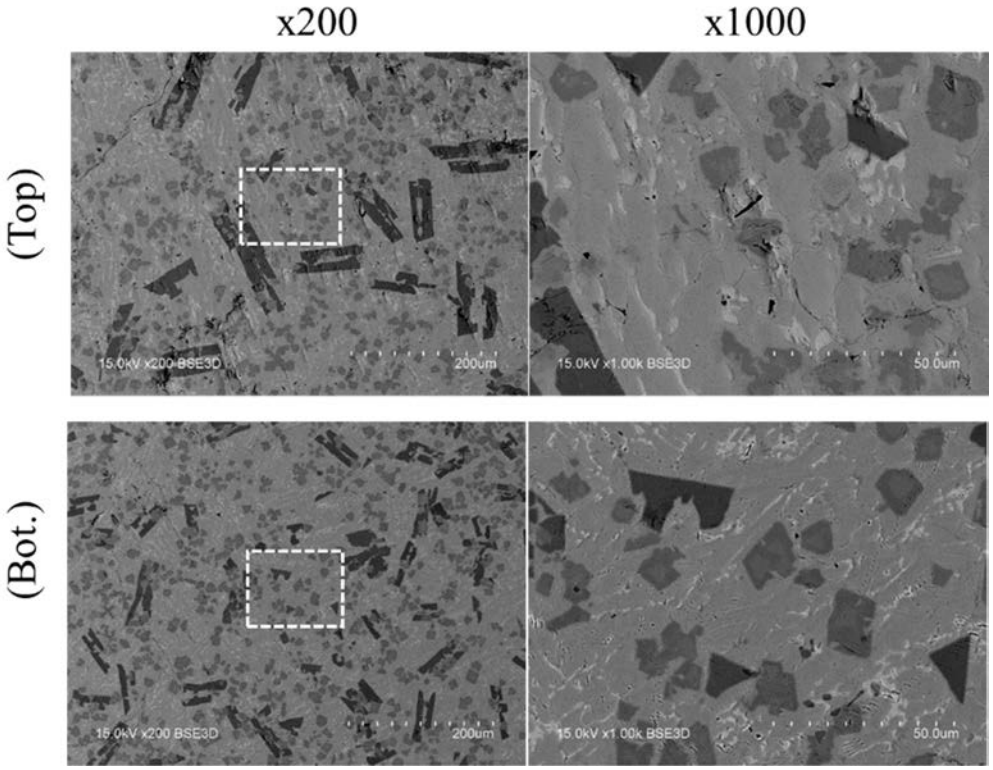


図 3.1-10　SS-75Zr 模擬デブリの Top および Bot. 試料の低倍率顕微鏡と高倍率顕微鏡写真
（低倍率顕微鏡写真の白い四角枠部分を高倍率顕微鏡写真で拡大して表示している。）

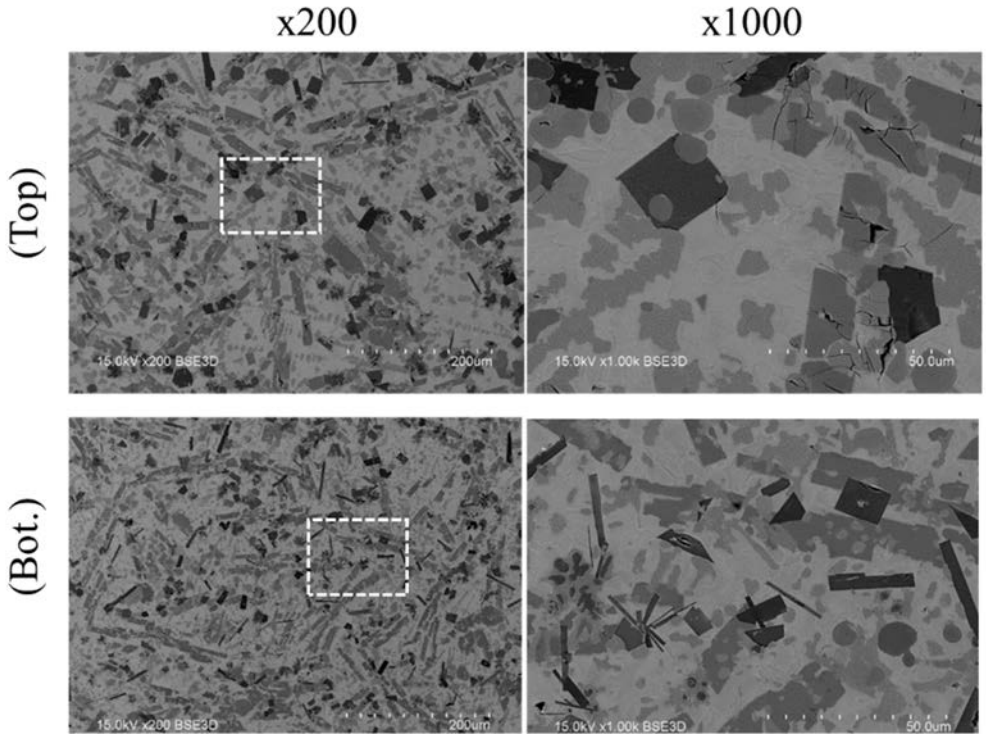


図 3.1-11　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの Top および Bot. 試験片の低倍率顕微鏡と高倍率顕微鏡写真
（低倍率顕微鏡写真の白い四角枠部分を高倍率顕微鏡写真で拡大して表示している。）

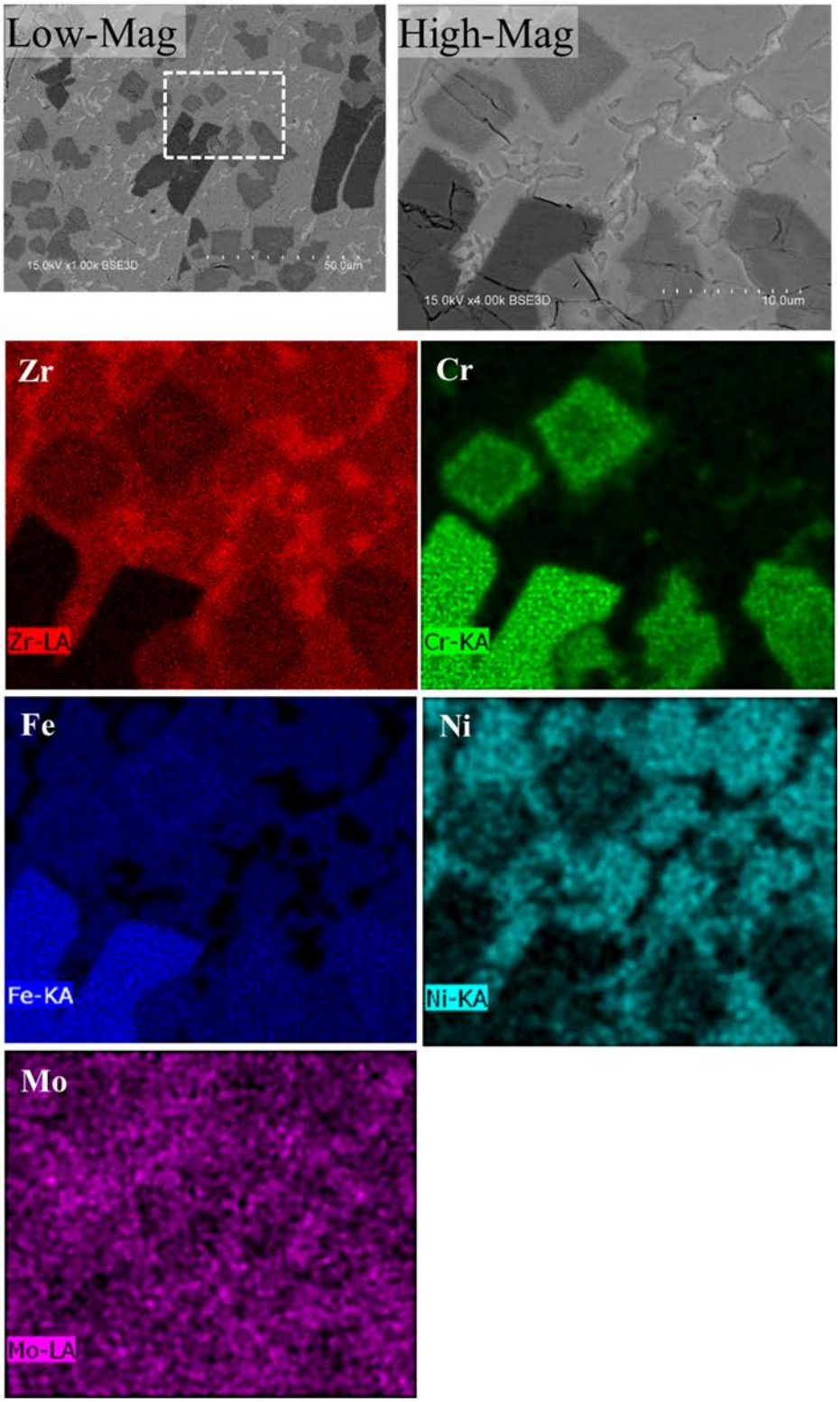
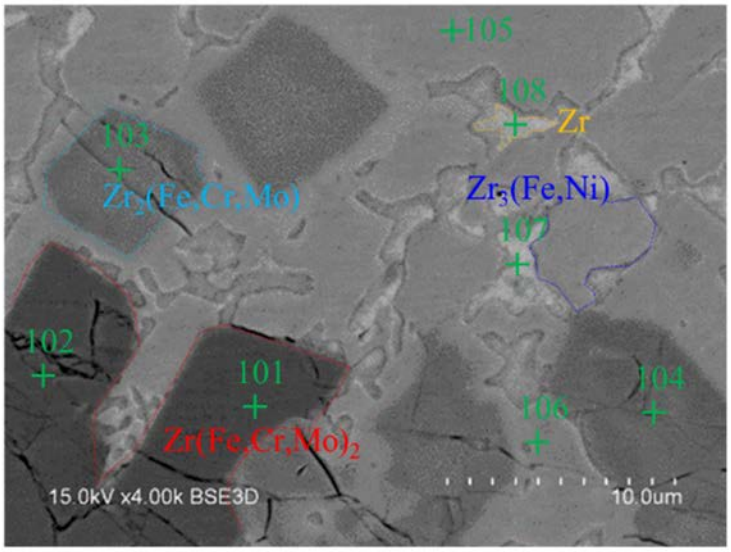


図 3.1-12　SS-75Zr 模擬デブリの Bot. 試験片の元素マッピング結果
（低倍率顕微鏡写真の白い四角枠部分を高倍率顕微鏡写真で拡大して表示している。）



Point analysis results in SS-75Zr Bot. specimen (at.%)

	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo
101	19.21	42.88	0.92	35.81	1.17
102	19.16	44.90	1.02	33.91	1.01
103	11.93	26.20	2.73	58.03	1.11
104	11.86	25.99	2.67	58.32	1.16
105	0.91	24.41	7.06	67.50	0.12
106	0.99	24.59	7.69	66.60	0.13
107	0.79	2.59	0.29	95.74	0.59
108	0.93	2.24	0.24	96.13	0.46

図 3.1-13　SS-75Zr 模擬デブリにおける Bot.試験片の点分析結果

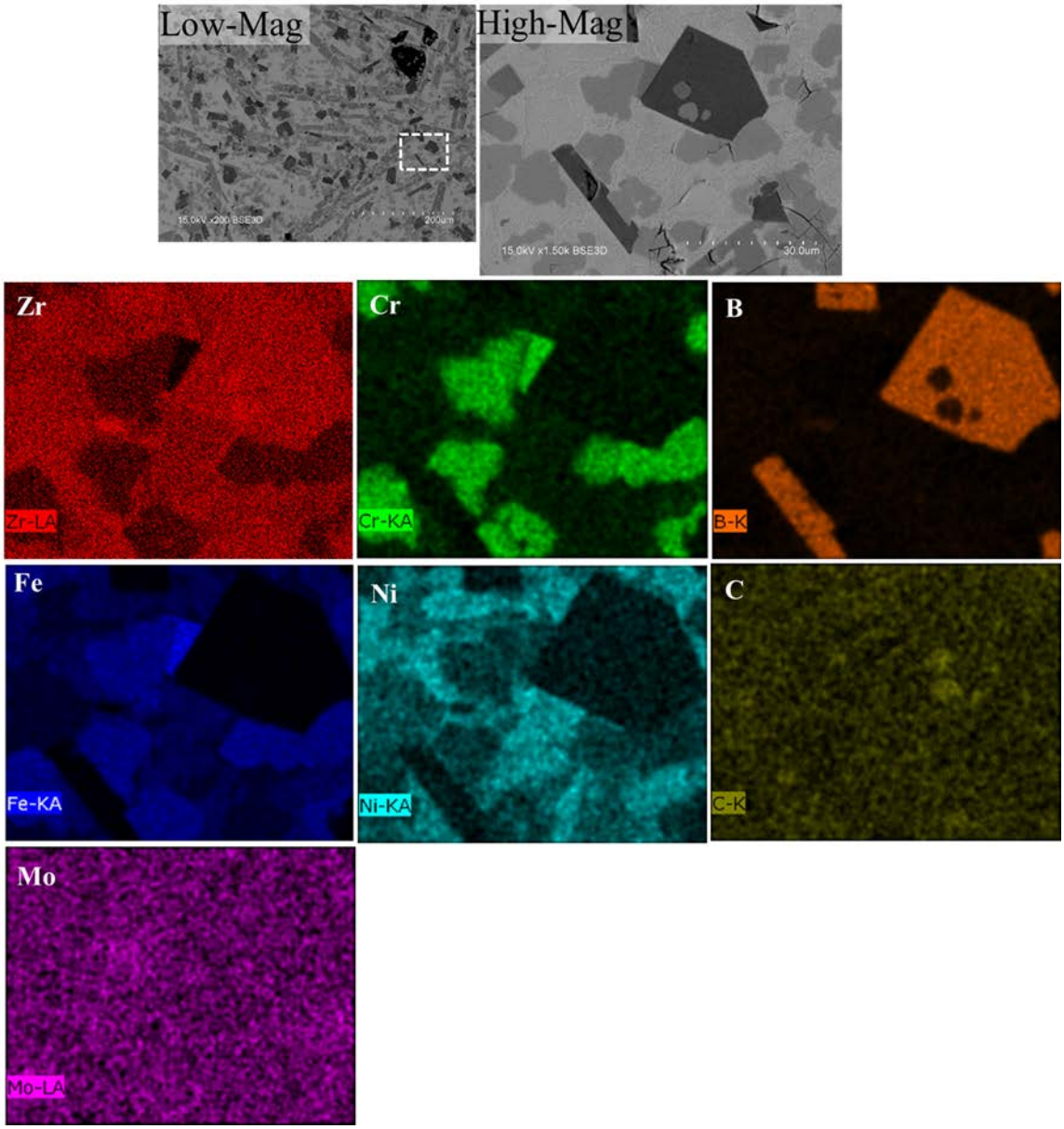
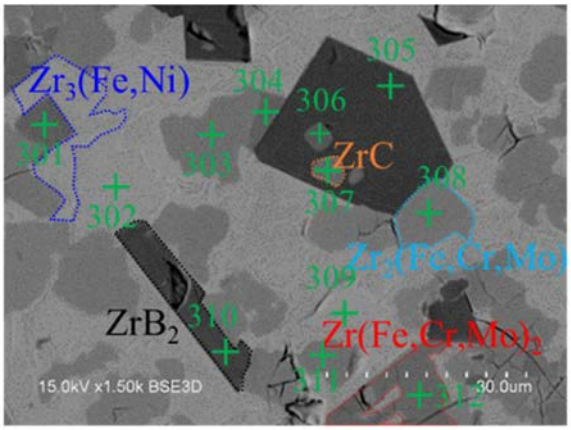


図 3.1-14　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの Top-specimen の元素マッピング結果
（低倍率顕微鏡写真の白い四角枠部分を高倍率顕微鏡写真で拡大して示している。）



Point analysis results in SS-71.25Zr-5B_4C Top specimen (at.%)

	B	C	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo
301	-	-	10.95	50.05	2.00	36.21	0.79
302	-	-	0.27	12.21	4.54	82.98	0
303	-	-	10.39	31.95	2.01	54.69	0.96
304	-	-	10.77	50.10	2.28	36.01	0.84
305	77.37	-	-	-	-	22.63	-
306	-	54.22	-	-	-	45.78	-
307	-	53.16	-	-	-	46.84	-
308	-	-	10.38	31.49	2.04	55.08	1.01
309	-	-	0.35	12.19	4.36	83.04	0.06
310	77.36	-	-	-	-	22.64	
311	-	-	10.52	31.58	2.13	54.79	0.99
312	-	-	12.67	48.53	2.21	35.70	0.90

図 3.1-15　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの top 試験片の点分析結果

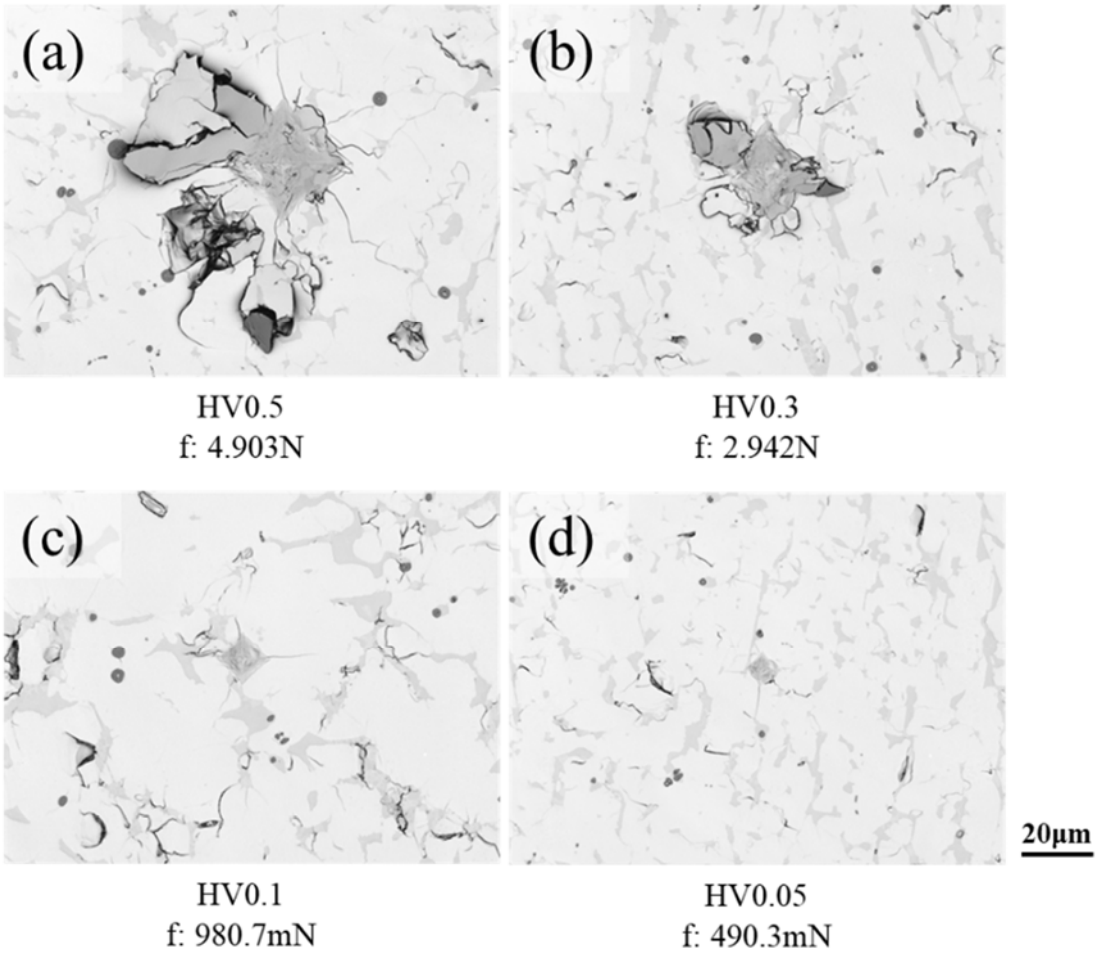


図 3.1-16　異なる荷重でビッカース硬度試験を行った際の圧痕のレーザー顕微鏡写真

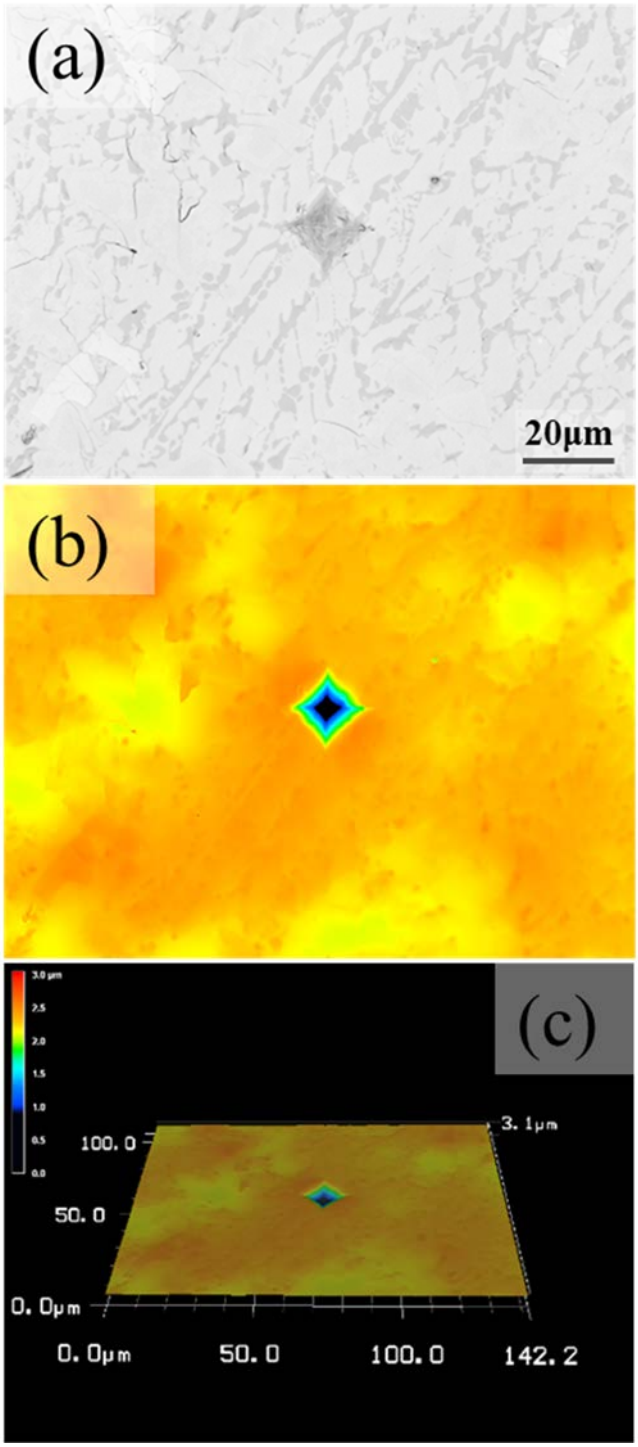


図 3.1-17　SS-75Zr 模擬デブリの Bot.試料のビッカース硬度試験後の圧痕を示す顕微鏡写真
(a)レーザー顕微鏡写真、(b)高さ方向の顕微鏡写真、(c)3D モルフォロジー
(HV 0.1：433)

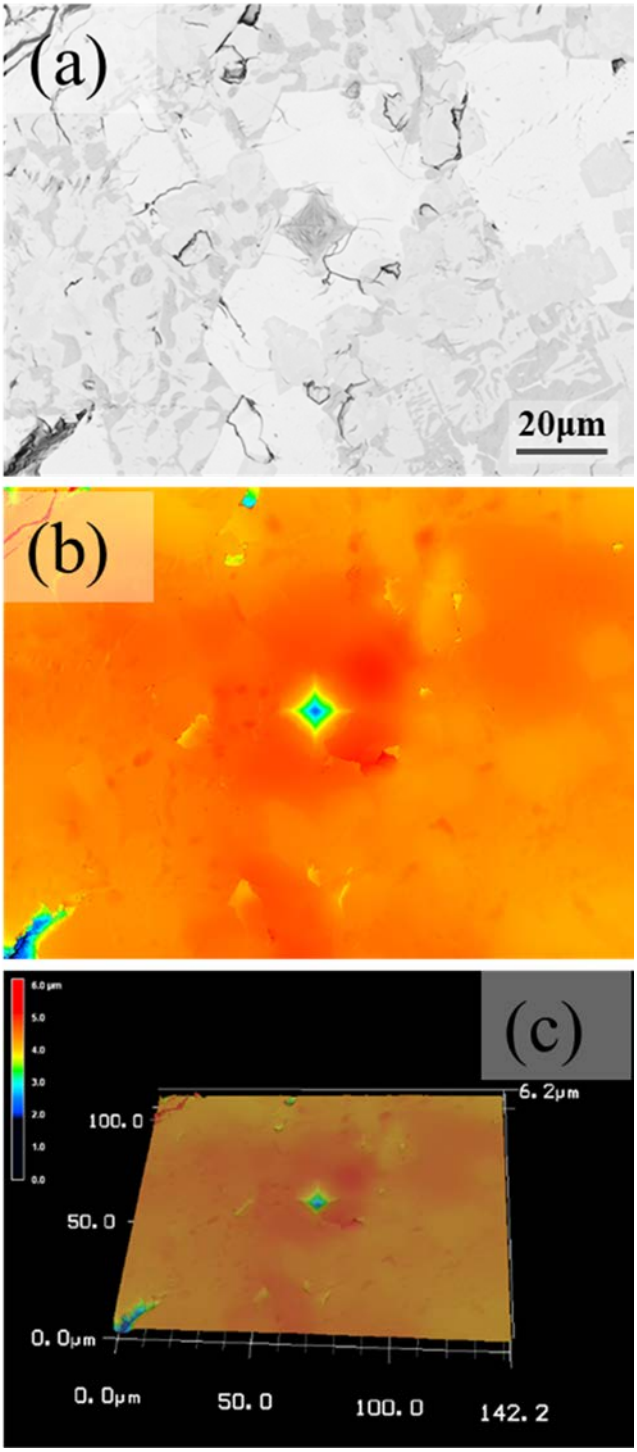


図 3.1-18　SS-75Zr 模擬デブリの Top 試験片のビッカース硬さ試験後の圧痕を示す顕微鏡写真
(a) レーザー顕微鏡写真、(b) 高さ顕微鏡写真、(c) 3D モフォロジー
(HV 0.1:553)

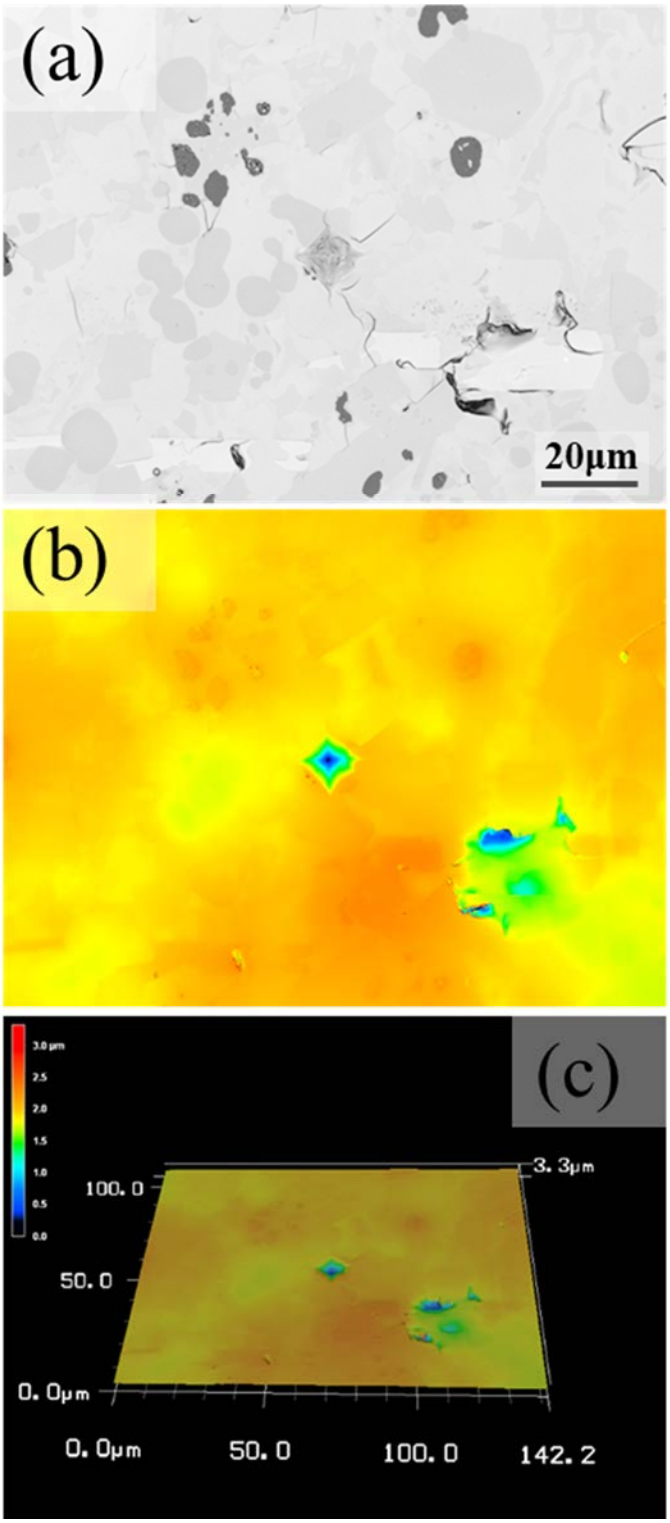


図 3.1-19　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの Bot.試料のビッカース硬度試験後の圧痕を示す顕微鏡写真
(a) レーザー顕微鏡写真、(b) 高さ顕微鏡写真、(c) 3D モルフォロジー
(HV 0.1:796)

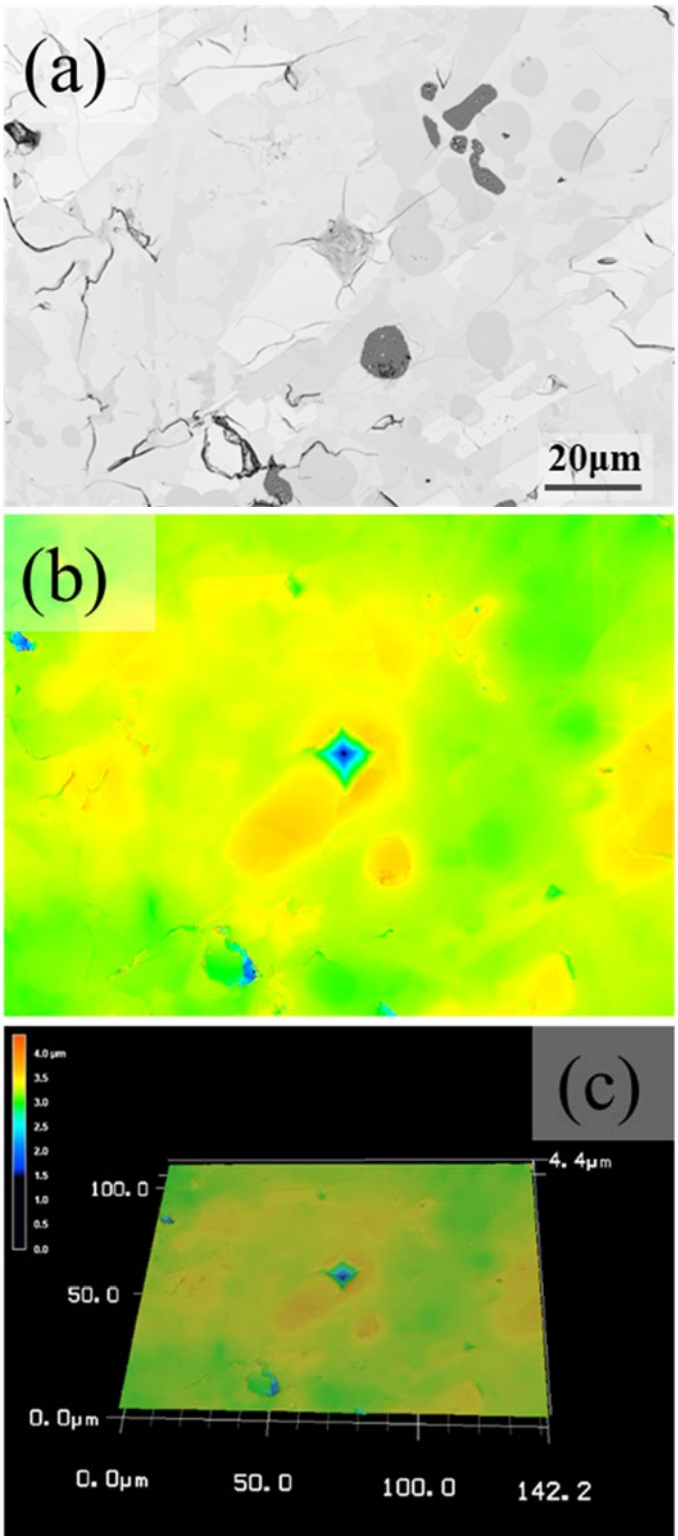


図 3.1-20　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリの Top-Specimen のビッカース硬さ試験後の圧痕を示す顕微鏡写真
(a) レーザー顕微鏡写真、(b) 高さ顕微鏡写真、(c) 3D モフォロジー (HV 0.1:689)

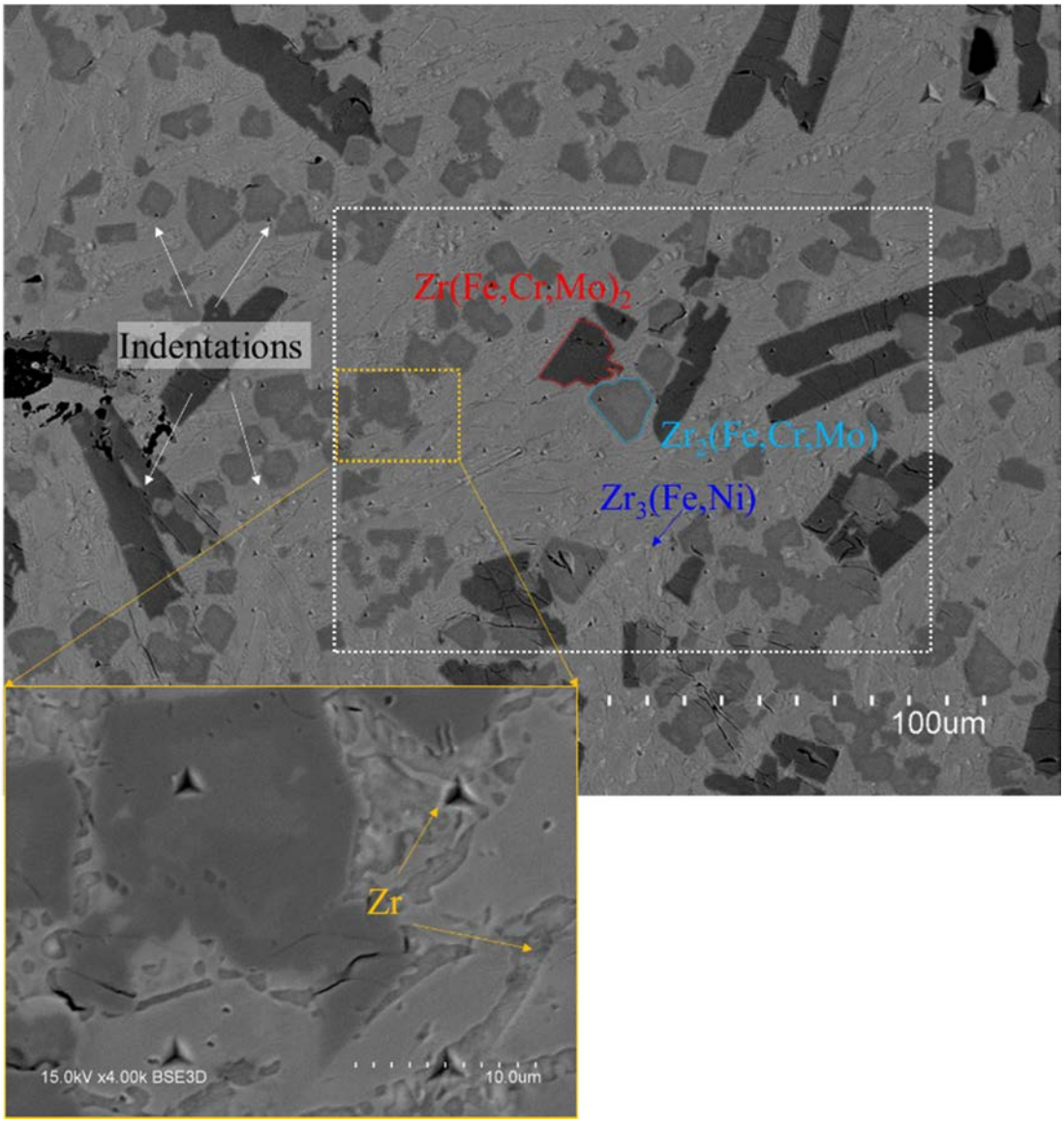


図 3.1-21　SS-75Zr 試験片のナノインデンテーション試験後の圧痕を示す顕微鏡写真（矢印は圧痕を示している。白い四角枠部分は EDS 分析を行い、各相の化学組成を確認している。黄色い四角枠部分は、Zr 相の存在を示す拡大顕微鏡写真である。）

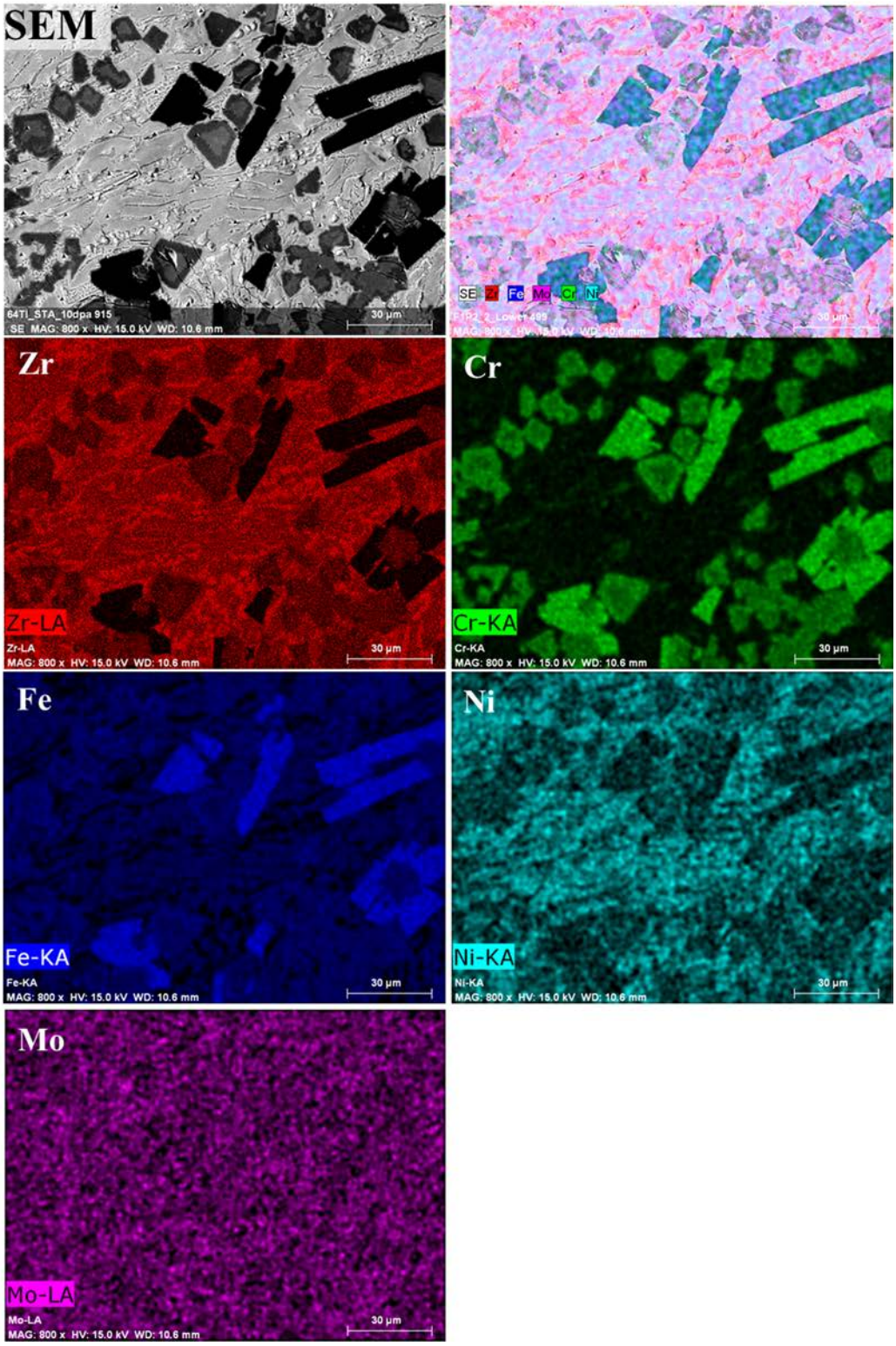


図 3.1-22　図 3.1-21 の白い四角枠部分の SS-75Zr 模擬デブリにおける元素マッピング結果

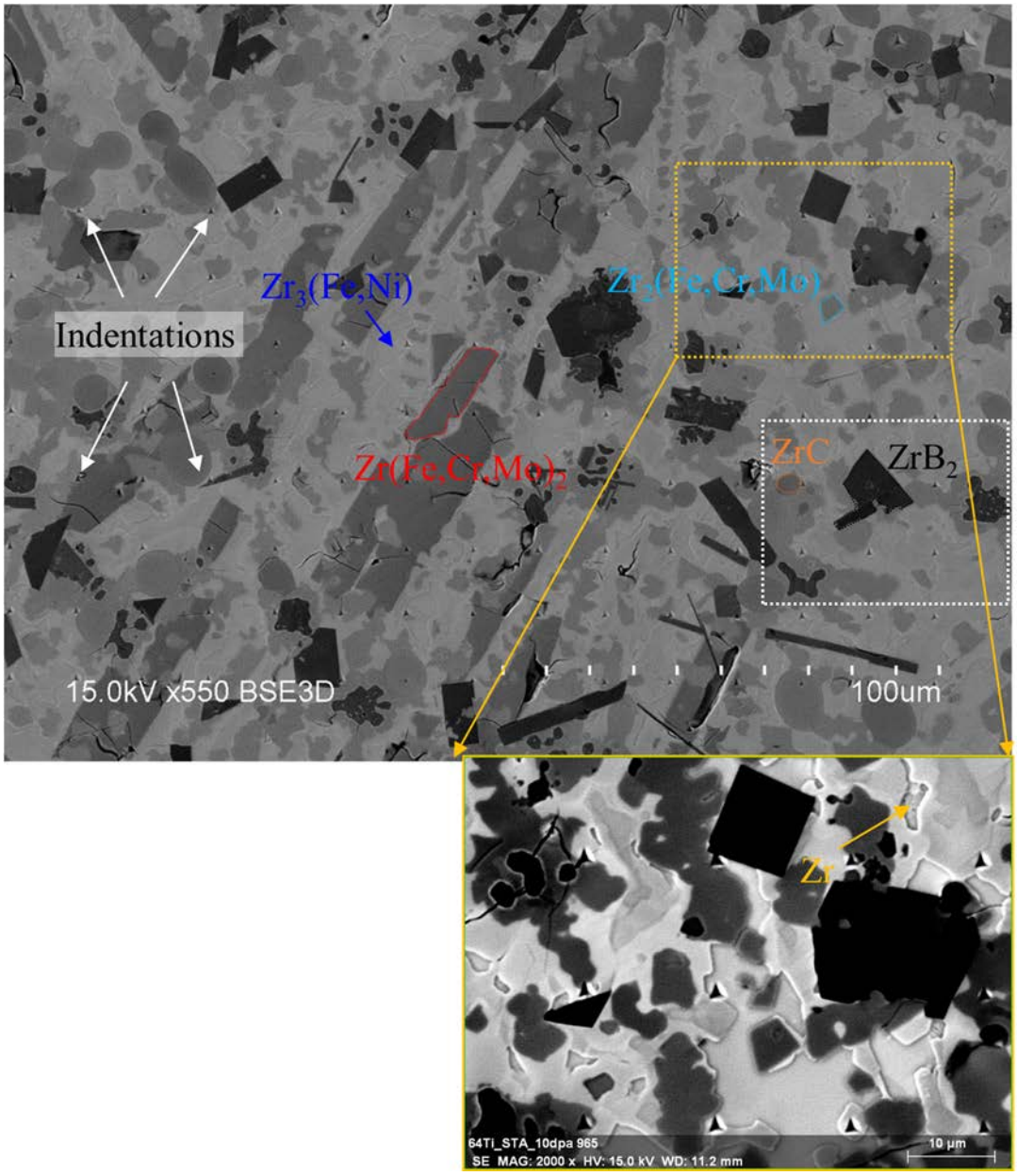


図 3.1-23　SS-71.25Zr-5B_4C 試験片のナノインデンテーション試験後の圧痕を示す顕微鏡写真
（矢印は圧痕を示している。白い四角枠部分は EDS 分析を行い、各相の化学組成を
示している。黄色い四角枠部分は、Zr 相の存在を示す拡大顕微鏡写真である。）

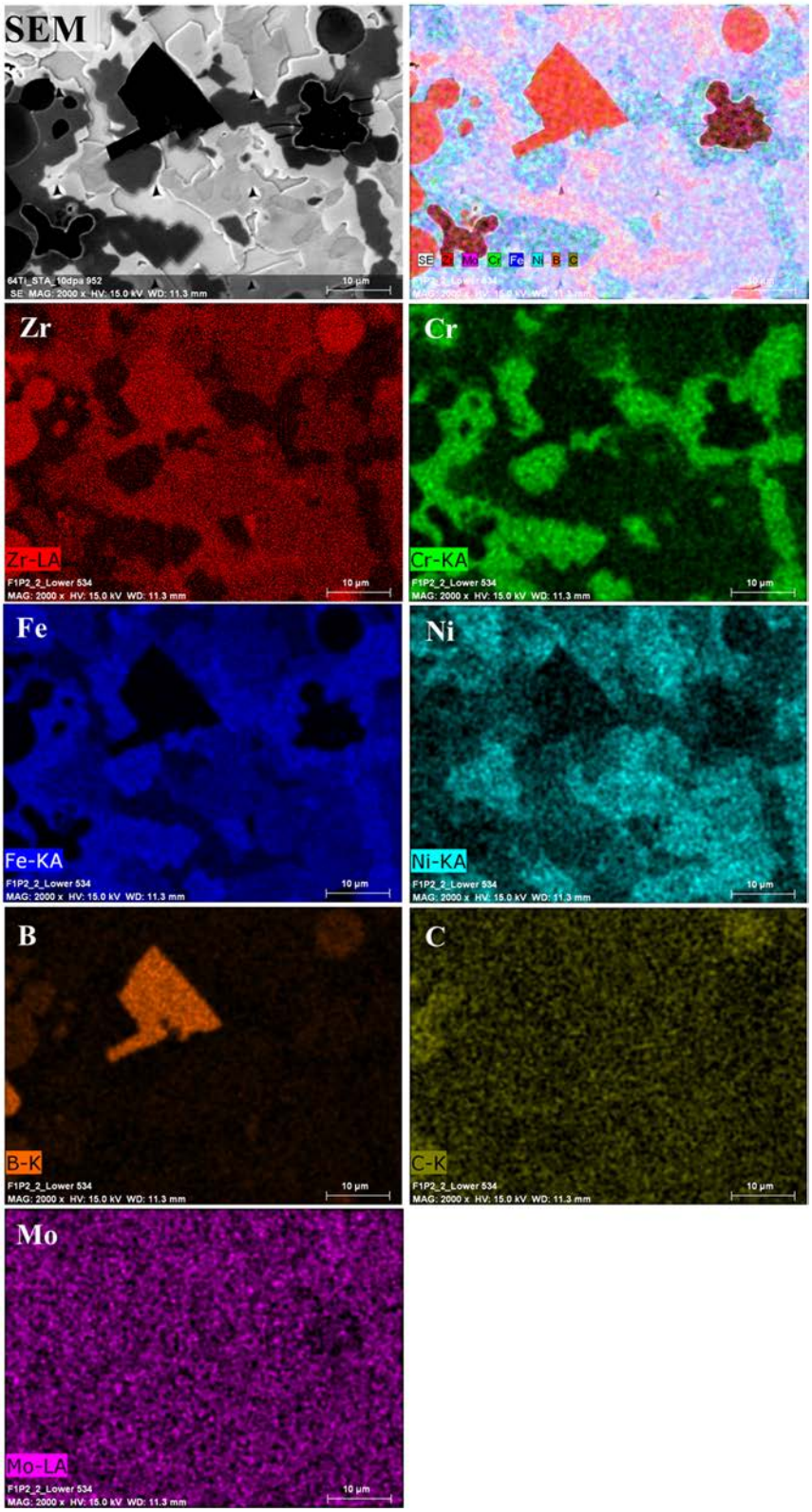


図 3.1-24　SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリにおける図 3.1-23 の白い四角枠部分の元素マッピング結果

3.2　特性の経年変化に関する調査

3.2.1　酸化環境下における特性変化（再委託先：長岡技術科学大学）

(1) 本項目の目的

本項目は、1F 事故において形成された燃料デブリの内、酸化しておらず、経年化によって酸化が徐々に進行したり、雰囲気（つまり O_2 ポテンシャル）の変化によって急峻に酸化したりする現象の可能性を検討するとともに、酸化による燃料デブリの形状変化（特に、亀裂の形成）を評価することを目的としている。

上記の目的を達成するために、次の知識基盤の整備が有用である。

（ア） 1F 事故において形成される可能性のある金属デブリの特性を把握すること

本項目を含む研究計画を立案するに当たっては、TMI-2 号機における事故の知見を主に参照した[9]。ここから得られた知見を次のように整理した。

・炉心部の物質は、溶融プール、クラスト、ルースデブリ、破損した燃料に大別できる。また下部ヘッドに堆積した物質は、ルースデブリとハードデブリに大別できる。
・溶融プールの主成分は、U と Zr の混合酸化物であり、比較的粒径が大きく、さらなる酸化は想定されにくい。金属デブリが存在できる環境は U・Zr の混合酸化物に対しても還元的だと考えられる。逆に、金属デブリが次第に酸化するような雰囲気では 6 価 U の形成と溶出が懸念されるが、現在のところアクチニドの有意な溶出を示唆する情報は得られていない。
・ハードデブリは、溶融プールから流出して下部ヘッドで凝固した物質であり、モデル化においては（一次近似的に）溶融プールと同等に扱って良い。
・クラストとは溶融燃料が早めに冷却されることによって形成された物質であり、SS と Zr 合金の混合相を含んでいる。クラストには酸化物に覆われた金属粒子のように見える物質が多数含まれている。安定な酸化皮膜の形成によって、さらなる酸化は抑制されていると想定されるが、経年化に伴う皮膜剥離や加工によって金属相が露出すれば、酸化や金属イオンの溶出等の状況が生じることは想定される。金属相の露出自体に安全上の懸念は認められないが、トラブルの遠因となる可能性には留意する必要がある。
・ルースデブリとは、燃料片や溶融燃料が急冷されて粒子化したものであり、酸化ウランまたは U および Zr の酸化物である。考慮すべき酸化反応は溶融プールおよびクラストと同等だと考えて良い。

これらの知見を基にすると、本項目で特に留意すべき現象としては、金属デブリの外周部を取り囲むように形成された酸化皮膜の安定性や、これらが風化して細粒化する可能性に着目したものであると（研究開始当初は）考えていた。加えて、ウランの還元反応とのリンケージを考慮しておくことが好ましい。

一方、1F の格納容器内部の観察[10]や、BWR を模擬した体系における炉心溶融実験[11]により、比較的大量の金属デブリが格納容器内に存在している可能性を考慮に入れることが必要となってきた。

格納容器内（特に 2 号機）の探索や、模擬試験によって得られた知見は次の通りである。

・格納容器内のデブリには、把持可能な小石状のデブリや（化学変化を経ていないと思われる）構造物の破片に加えて、把持できない硬い岩状の堆積物が存在している。

・制御棒ブレード模擬物が、B_4C とオーステナイト系 SS の共晶反応によって先行して溶融し、冷却流路を閉塞することで燃料の溶融へ至るというシナリオの蓋然性が高い。
・下部ヘッドに堆積した溶融金属デブリは、制御棒のハウジングと共晶反応を起こして圧力バウンダリを破損し、格納容器へと流出するというシナリオの蓋然性が高い。

これらの知見より、2 号機の格納容器内部に見られる小石状や岩状の燃料デブリは、表面が酸化した金属デブリであり、その組成は格納容器へ放出されたタイミングによって、SS/Zr 合金/B_4C 比に大きなばらつきがあることが想定されるようになった。また、酸化ウラン/金属比の検討は（少なくとも格納容器を対象とする場合に）相対的に重要度が低い課題であると認識された。

したがって、金属デブリのモデル合金を作製するに当たっては、共晶反応による先行溶融が問題となる $FeZr_3$ および Fe_2B の形成をベースとして、幅広い組成の考慮が必要となる。酸化挙動の考慮も、上記の物質をスタート材として検討することが好ましいと考えられる。こうした検討は、3.1 節におけるインプットとなる。

（イ） 金属デブリが完全に酸化すると、どのような物質になるかを把握すること

金属デブリの構成元素の酸化挙動に関しては、それぞれ次のような知見がある。

・Zr 合金は、通常運転時には 1 μm 程度の内層皮膜を形成し、これが耐食性の発現に寄与している。Zr 酸化物には単斜晶と正方晶のものがあり、温度、O_2 ポテンシャル、添加元素によって異なる安定構造を持つ。事故による温度上昇は被覆管の著しい酸化に寄与するが、形成される酸化物は 2 種類のいずれかである。
・オーステナイト系 SS には、通常時には外層皮膜と内層皮膜の両方が形成する。粗大な外層皮膜は主に溶出した Fe の再付着によって形成されるものであり、マグネタイトを主成分とする。緻密な内層皮膜はスピネル構造を持つ、厚さ 100 nm 程度の $(Fe, Cr)_3O_4$ であり、これが耐食性を主に担っている。より高温では複数の内層皮膜が O_2 ポテンシャルに応じて発現する。高温になるほど酸化クロムの割合が増える傾向がある他、外層に少量の添加元素である Mn を多く含む皮膜が形成されることがある。ただし、これらの挙動は温度と O_2 ポテンシャルによって大きく変化する。

金属デブリの表面に形成する酸化皮膜（保護皮膜）は、上記の Zr 酸化物または Fe 系の酸化物のいずれかであると想定されるが、その性状は O_2 ポテンシャルによって大きく変わる可能性がある。加えて、酸化挙動の進展も、どちらの元素（Fe 系、または Zr）が溶出しやすいか等によって変化する可能性がある。そこで、第 1 段階の試験として、熱天秤によって酸化反応の温度依存性をラフに把握する。また、大気中で複数温度の酸化試験を行って、形成された酸化物を XRD 等で分析する。

（ウ）金属デブリの酸化を促進し得るイベントを推定して、雰囲気変化を含む金属デブリの環境を模擬できる試験装置を整備すること

過酷事故時の冷却材バウンダリおよび格納容器の環境を模擬した試験は、主に Cs や I などの FP の化学吸着（酸化を伴う Cs-Fe 系化合物の形成など）のモデル化に使用されている。本項目における試験装置の設計に当たっても、これらの知見が参考になる。

一方で、事故の収束に至る過程において燃料デブリのさらされる環境は、概ね次のように分類できる。

・金属デブリは、制御棒における Fe と B の共晶反応による溶融、または Fe 系と Zr 系の構造材の共晶反応による溶融によって、事故の比較的早い段階で形成される。
・RPV 内で凝固して格納容器へと落下した小石状のデブリの表面は、炉心の雰囲気（つまり飽和水蒸気）によって酸化される。
・溶融した状態で格納容器へと落下して凝固した岩状のデブリの表面は、格納容器の雰囲気（つまり N_2 と水蒸気の混合気体を主成分とし、コンクリートやケーブルから発生したガスも混在している雰囲気）によって酸化される。
・RPV と格納容器にはともに H_2 が存在するが、容器の体積を考えると H_2 の影響は軽微だと考えられる。

今後の廃炉に当たっては、次の点を考慮する必要がある。

・生成メカニズムを踏まえると、金属デブリからの発熱は、酸化ウランを多く含むデブリからの発熱と比較して、かなり小さい可能性がある。金属デブリの温度は、冷却の成否だけでなく、主たる発熱源である U リッチなデブリとの距離によって大きく異なる可能性がある。したがって、金属デブリの酸化挙動の位置依存性は考慮に値する。
・格納容器からの金属デブリの取り出しは、開口個所を覆うように作業用の室を設けるため、原則として N_2 雰囲気が維持される。ただし、作業空間を負圧管理することにより、多少の大気の混入は想定される。
・放射線水分解によって、事故後に生成される H_2 の影響は多少考慮する必要がある。

(2) 実施内容

（ア） 金属デブリの作製

東京大学において実施された。

（イ） 金属デブリの酸化物の形成

熱天秤を使った測定は、SS-75Zr 試料を対象として実施した。溶解した試料を板状試料へ加工した際に発生した粒片を乳鉢で粉砕して細粒化し、直径が 0.1 mm 程度の小片を 27 mg 採取した。これを供試材としてアルミナカップに入れ、同量の α-Al_2O_3 を参照材として熱重量示差熱（Thermogravimeter-Differential Thermal Analyzer：以下、「TG-DTA」と略す。）測定を行った。試験温度の範囲は室温から 900 ℃、昇温速度は毎分 5 ℃であり、雰囲気は大気であった。

結果を図 3.2-1 に示す。200 ℃付近までは重量にほとんど変化がないが、280 ℃付近に微小なピークが見られ、その後質量が徐々に増加している。発熱は 350 ℃付近から大きくなり 430 ℃～850 ℃程度の領域でおおよそ一定である。粉砕が不十分で粉末サイズが粗かったことと、昇温速度が速かったことにより、明瞭なピーク分離はできなかったが、空気中の酸化反応であっても、概ね 3 段階を考慮する必要があることが分かった。

・室温～200 ℃程度で生じる緩やかな酸化反応
・300 ℃前後で生じるやや緩やかな酸化反応
・400 ℃以上で生じる急峻な酸化反応

金属デブリの凝固直後の酸化反応によって形成される物質と、長期的な経年化によって形成される物質は違う可能性があることに留意して実験することの重要性が認識された。

これらの知見も踏まえ、小型の電気炉を使用して大気中で 3 段階の温度（300 ℃、600 ℃、900 ℃）において、24 時間の酸化試験を実施した。試料は SS-75Zr と、SS-71.25Zr-5B_4C を使用した。溶解した試料から 1 ㎜ 厚程度の板状試料を切り出して酸化試験に供する予定であったが、試料が硬くて脆かったため、必ずしも平滑な試料を作製できなかった。また試験後には試料の膨れや変形が見られた。特に 900 ℃で酸化させた試料では、表面が完全に風化し、部分的に粉体となった。

XRD は、Rigaku の Mini-flex を用いた θ-2θ 法で、10～100° の範囲で（一部の試料については 30～100° の範囲で）測定した。管球は銅の K-α 線を利用するものである。

図 3.2-2 は 900 ℃で酸化された試料の回折パターンを示したものである。興味深いことに B_4C の添加の有無に関わらず、形成された物質の回折パターンは強度比も含めてよく似通っており、同じ物質が大半を占めていると思われた。回折ピークの位置については慎重に検討している最中であるが、おおよそ正方晶および斜方晶の ZrO_2 の位置と一致していた。ホウ酸の沸点が約 300 ℃であることから、添加したホウ化物は酸化反応に伴って揮発し、揮発性の低い物質のみが酸化物として残留している可能性があるが、これについてはよく検討する必要がある。

図 3.2-3 は 600 ℃で酸化された試料の回折パターンを示したものである。低温で酸化させた試料は、試料の凹凸が大きく、測定前処理の改善が必要であることは明らかである。ただし、B_4C の添加の有無によって回折ピークの発現位置が変わらないことは、900 ℃のケースと似通っている。600～900 ℃の回折パターンの違いも顕著ではない。

図 3.2-4 は 300 ℃で酸化された試料の回折パターンを示したものである。この回折パターンは、600 ℃以上で酸化されたものとは大きく異なっている。また B_4C の有無による違いも明瞭に見られる。

これらの試験から得られるインプリケーションは、次の通りである。

- 金属デブリが冷却されて凝固する過程で表面には酸化皮膜が形成すると思われる。表面に存在する B は酸化の過程で揮発性の高い物質となり、デブリから気中へと放出される可能性が高い。
- 高温で酸化した物質は風化して剥離しやすいので、金属デブリ表面の酸化物は、必ずしも高温時の挙動だけには影響されない可能性がある。
- 300 ℃付近での酸化挙動は材料組成等によって大きく異なる可能性がある。今回は初期 B_4C の有無のみを考慮したが、他の現象（例えば、ホウ化物の揮発性に影響を与える雰囲気の変化）なども大きな影響を与える可能性がある。
- O_2 だけでなく、B や添加元素の分配（または、酸化反応に伴う表面からの深さ分布の変化）に着目すると、有用な知見が得られる可能性がある。

これに加えて、今回の試験から、金属デブリの機械加工が極めて困難である可能性も改めて認識された。

（ウ） 金属デブリの酸化装置の設計

検討結果に基づいて、ベースとなる環境条件は、優先順位も含めて、次のようになる。

・N_2と水蒸気の混合気体
・飽和蒸気
・N_2と水蒸気とH_2の混合雰囲気

飽和蒸気による流動は重力と凝集挙動に律速されるので、流動の制御は反応炉の形状によって行う必要がある。既製品の管状炉を使って飽和蒸気のみの曝露実験を行うことは困難であると想定されたので、不活性なキャリーガスを利用して蒸気を管状炉へ運ぶ設計とした。N_2をキャリーガスとして使用する場合、高温ではジルコニウム窒化物の形成が競合する可能性がある。そこで、キャリーガスとしては、雰囲気制御と兼用できるN_2と、不活性なArの両方を使用することにした。

酸化試験に必要な加熱温度は、金属デブリが凝固する温度から原子炉運転温度よりかなり低い温度までを網羅する必要があることも認識された。本研究の目的には、同一雰囲気で複数の温度で実験できるような多領域型の管状炉が適当であると考えられた。

酸化試験装置の概要を図3.2-5に示す。令和2年度は蒸気供給部分のみを製作し、既存の雰囲気制御炉に接続してその性能を確認した。

(3) 令和3年度計画

令和3年度は、上半期に雰囲気制御炉を完成させ、下半期から系統的な酸化試験を実施する。現時点では、200 ℃程度で系統的に加熱時間を変化させ、酸化皮膜の成長速度を測定する実験と、2段階程度の温度履歴を与えて異なる性状の皮膜を形成させる試験を検討している。

また、酸化させた試料に対しては、随時、押し込み試験を実施して、破壊靭性値を特定する。

(4) まとめ

酸化試験を実施するために必要な情報の収集を行い、試験環境を整備した。

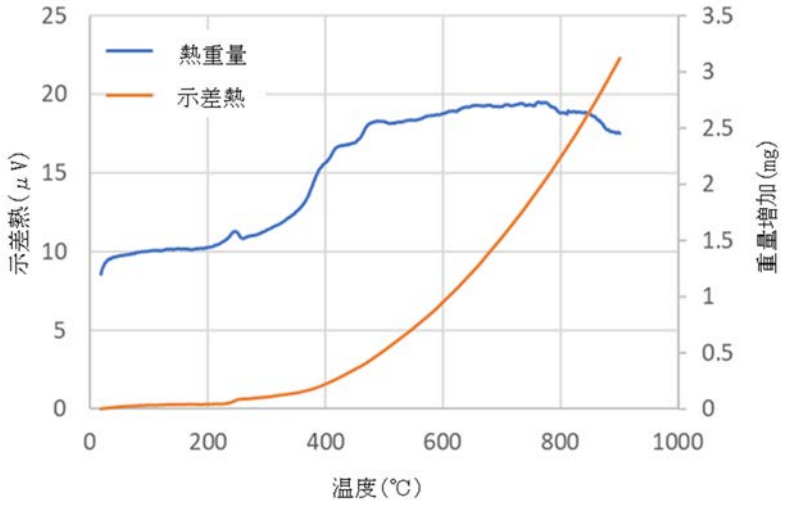


図3.2-1　TG-DTA測定の結果

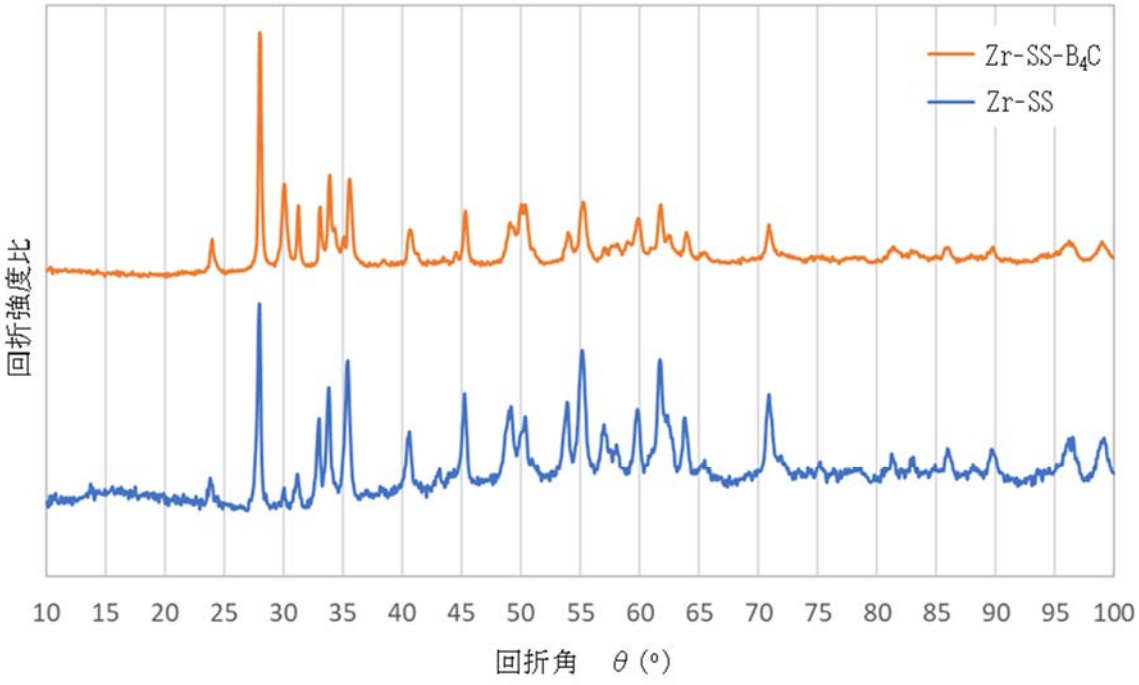


図 3.2-2　900 ℃で酸化させた金属デブリの XRD パターン

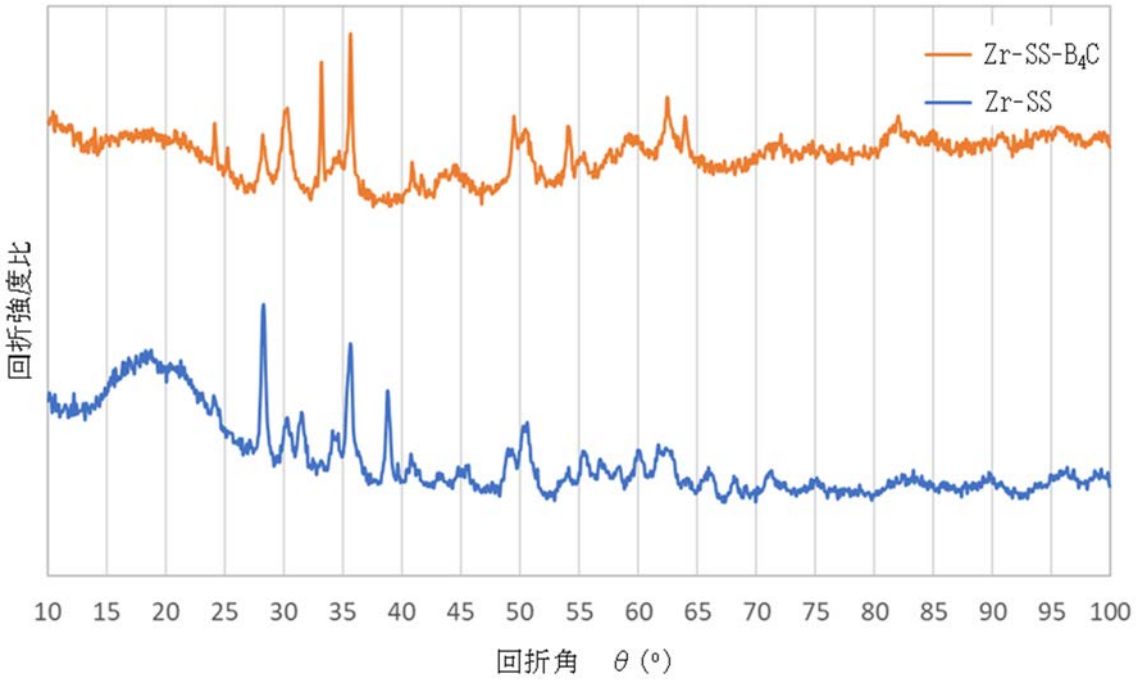


図 3.2-3　600 ℃で酸化させた金属デブリの XRD パターン

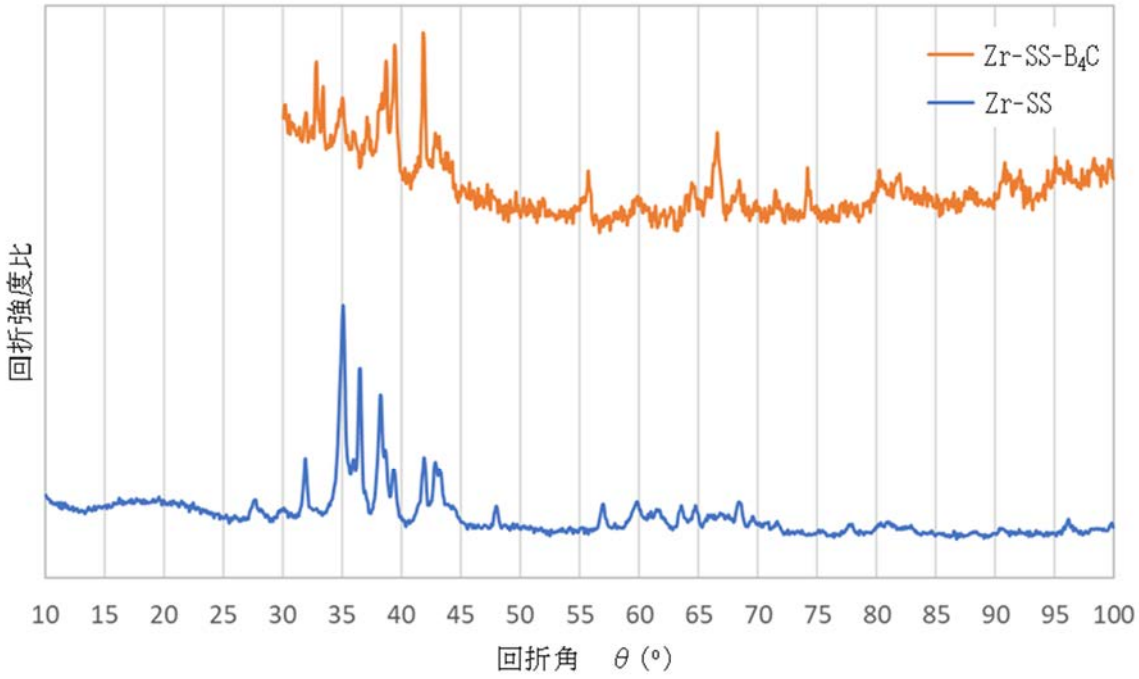


図 3.2-4　300 ℃で酸化させた金属デブリの XRD パターン

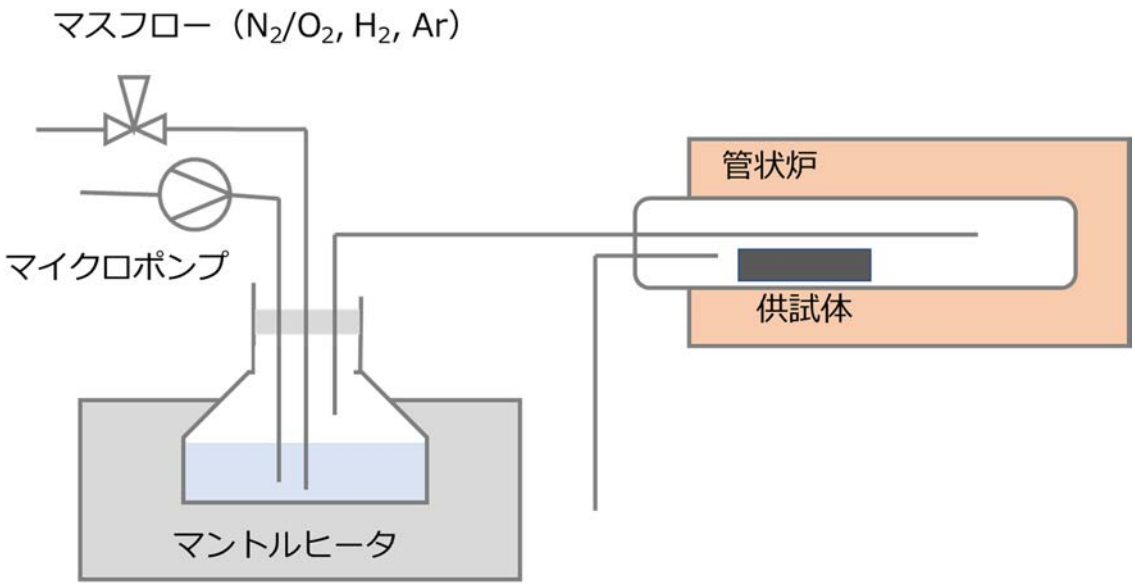


図 3.2-5　開発中の実験装置のイメージ

3.2.2　水素環境下における特性変化

(1) 本項目の目的

1F の燃料デブリは事故時および冷温停止処理中において過酷な H_2 環境下にさらされていると考えられる。燃料溶融時に燃料被覆管のジルカロイは H_2O との腐食反応により、大量の H_2 を発生し、炉心材料中へ H_2 が吸収されたと予想される。冷温停止中における H_2O の放射線分解によって生じる H_2 が材料中へ吸収される影響も考えられる。そのため、H_2 環境下における 1F 燃料デブリの相安定性や特性変化を評価する必要がある。本研究では、模擬燃料デブリを用いた評価を行う予定である。令和 2 年度は、H_2 吸収試験のパラメータ（H_2 吸収量、温度）を検討した。また、本研究用の H_2 注入雰囲気炉を整備し、動作確認を行った。作製した模擬デブリを H_2 吸収させ、予備試験を行った。

(2) H_2 注入雰囲気炉の動作確認と H_2 吸収実験

本研究で用いる H_2 注入雰囲気炉の概略図を図 3.2-6 に示す。主に管式加熱炉、ガス供給システム、真空システムで構成されている。管式加熱炉では温度勾配が避けられず、吸収 H_2 量が加熱温度に大きく影響されるため、加熱中の温度プロファイルを正確にモニターするために、石英ガラス管内に 4 つの熱電対が設置されている。真空はロータリーポンプで排気し、H_2 は $Ar+H_2$（H：3.5 %）の混合ガスで供給する。$Ar+H_2$（H：3.5 %）混合ガスの流量はマスフローメーターで制御されている。図 3.2-7 に H_2 注入雰囲気炉の外観を示す。

令和 2 年度は、2 つの方法で H_2 吸収実験を試みた。行った H_2 注入実験の条件は表 3.2-1 に示す。機器確認用の試験片としては、ジルカロイ-4 燃料被覆管、厚さ 1 mm のリングを使用した。東京大学グループでは、これまでに Zr 系被覆管の水素化効果について多くの経験を蓄積しており、これらのパラメータは、過去のプロジェクトや研究[12][13][14]に基づいて選択した。#1～5 の実験は、加熱中に $Ar+H_2$ ガスをフローして行い、#6～9 の実験は、加熱中に $Ar+H_2$ ガスを特定の圧力に維持して行った。その詳細な手順は以下の通りである。

1) アルミナボートに試料を入れ、アルミナボートを石英ガラス管の中心（熱電対 2 と 3 の中間）まで挿入する。
2) ガス交換を 2 回行い、真空度が安定するまで管内を排気する。
3) 加熱を開始する（試料が加熱されすぎないように、加熱プロセスは慎重に制御される）。
4) H_2 チャージ温度の準備ができたら、ガスバルブを開き、適切な流量で制御する。本研究では、0.3 mL/min と 1 L/min を使用した。
5) #1～5 の試験では、石英ガラス管の先端のバルブを開き、保持期間中に $Ar+H_2$ ガスをフローし、保持期間が終了したらバルブを閉じる。
6) #6～9 の試験では、石英ガラス管の先端のバルブを閉じ、$Ar+H_2$ ガスをチューブ内に流して 0、0.1、0.2 MPa になるようにし、圧力計で制御する。試験片の温度が室温まで下がるまでこの圧力を維持する。
7) 形成された水素化物の分布が均一になるようにするために、冷却速度は～1 ℃/min にする。
8) ガスバルブとマスフローメーターバルブを閉じ、チャンバー内を大気圧にリークし、試料を取り出す。

図 3.2-8 は、水素吸収の前後での試料の色の変化を示している。この試験片に用いた実験条件を熱履歴の図にも示す。ジルカロイリングの表面が金属光沢のある色から黒色に変化しているのが分かるが、これは表面に酸化物が形成されたことを示している。活性金属元素である Zr は、300 ℃程度の温度で容易に酸素と反応する。光学顕微鏡（OM）を用いて、試料中の水素化物の形態を調べた。OM 用試料は、体積比で 10 %の HF、30 %の H_2SO_4、30 %の HNO_3、30 %の H_2O を含む溶液を用いて化学的にエッチングされた。図 3.2-9 は、H_2 をチャージした試料の XRD パターンと OM 顕微鏡写真である。XRD パターンでは、Zr 相のみが観察された。また、OM からも明らかな水素化物は観察されなかった。表面に形成された酸化物は緻密であり、水素吸収プロセスが大きく阻害されたと考えられる。

H_2 注入実験中のジルカロイ試料の表面酸化については、2 つの原因が考えられる。1 つは石英ガラス管の真空度が十分でないこと、もう 1 つは Ar+H_2 ガスの中に混入している水分や空気が酸素源となっていることである。1 つ目の解決策は、ターボ分子ポンプ（T.M.P.）を追加して真空度を高めることである。#4～9 のテストは、ロータリーポンプと T.M.P.システムをベースにして行われた。酸化挙動が緩和されることが確認された。2 つ目の原因については、混合ガス内の余分な水分や空気の混合物を除去するために、ガスフィルターシステムを導入する予定である。この改善は現在進行中で、令和 3 年の 5 月に完了する予定である。

図 3.2-10 は、#7 試験に用いた実験条件と試験片の OM 顕微鏡写真である。この試験では、0.1 MPa の圧力下で 400 ℃の温度で H_2 を吸収した。写真から明らかなように、図 3.2-8 に比べて表面の酸化が緩和されている。また、OM 顕微鏡写真から、針状の水素化物が被覆管の全断面にわたって均一に形成されていることが確認できる。形成された水素化物はジルカロイ管の円周方向に沿っても析出する様子が確認された。

さらに、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope：以下、「TEM」と略す。）を用いて、水素化物の生成を確認した。H_2 注入した試料から φ3 mm のディスクを作って、ツインジェットで電化学研磨を行い、薄膜試料を作製した。TEM 観察の結果を図 3.2-11 に示す。明視野（Bright Field Micrograph：以下、「BF」と略す。）顕微鏡写真からは針状の水素化物が明瞭に観察された。また、制限視野電子回折法を用いて、暗視野（Dark Field Micrograph：以下、「DF」と略す。）顕微鏡写真と電子線回折パターン（Electron Diffraction Pattern：以下、「DIFF」と略す。）に示すように、水素化物を再度確認した。

SS-75Zr および SS-71.25Zr-5B_4C 模擬デブリ試験片に対して、#7 試験と同じ実験パラメータを用いて、H_2 注入の予備実験を行った。図 3.2-12 に水素化実験前後の試験片の外観を示す。SS-75Zr 試験片は、水素化処理によって大きな変化を示し、多くのクラックが確認されたことから、水素化処理によってクラックの挙動が促進される可能性があることが分かる。しかし、この現象のメカニズムについては、詳細な組織分析に基づいて議論する必要がある。一方、SS-71.25Zr-5B_4C 試験片では、同じ水素化処理を行った後に明らかなクラック挙動は確認されなかった。これはその微細構造に関連していると考えられる。

(3) 令和 3 年度の計画

令和 3 年度は、ガスフィルターシステムを導入して、起こり得る酸化挙動を緩和し、H_2 注入装置の性能を向上させる。作製したすべての模擬デブリに H_2 注入し、注入温度は通常運転条件の 300 ℃、ならびに、事故時想定の高温（≧500 ℃、実験機器と管理の安全条件によって調整する。）とし、～2000 appm（Zr 相当）までの H_2 注入を実施する。また、保持期間を制御することで、H_2 含有量を変化させた試験片も作製する予定である。模擬デブリの特性変化に及ぼす水素吸収の影響を明らかにするため、H_2 注入した試料と無垢材について詳細な微細構造の特性評価と機械的特性の評価を行う。

(4) まとめ

令和 2 年度は、H_2 注入雰囲気炉の整備を行い、ジルカロイ-4 被覆管を実験材料として、機器の性能を確認した。試料の酸化を避け、水素化を促進するための改善策を実施した。H_2 注入したジルカロイ-4 試験片では水素化物の生成が確認された。また、模擬デブリの予備試験では、クラックの発生が確認された。また、この割れの挙動は、SS-75Zr および SS-71.25Zr-5B_4C 試験片は異なる割れ挙動を示したことから、割れ挙動は微細構造に関連していると考えられる。

表 3.2-1　令和 2 年度に行った H_2 注入実験の条件

	Temp.(℃)	Holding time	Flow rate	Pressure	Remarks
#1	360	30 min	0.3 L/min	-	Slow cooling rate
#2	360	30 min	1 L/min	-	Slow cooling rate
#3	360	30 min	0.3 L/min	-	Ar-gas from beginning
#4	360	30 min	0.3 L/min	-	T.M.P.
#5	360	10 min	0.3 L/min	-	T.M.P.
#6	400	1 h	-	0.2 MPa	T.M.P. ($<10^{-2}$ Pa)
#7	400	1 h	-	0.1 MPa	T.M.P. ($<10^{-2}$ Pa)
#8	400	1 h	-	0 MPa	T.M.P. ($<10^{-2}$ Pa)
#9	400	10 min	-	0.1 MPa	T.M.P. ($<10^{-2}$ Pa)

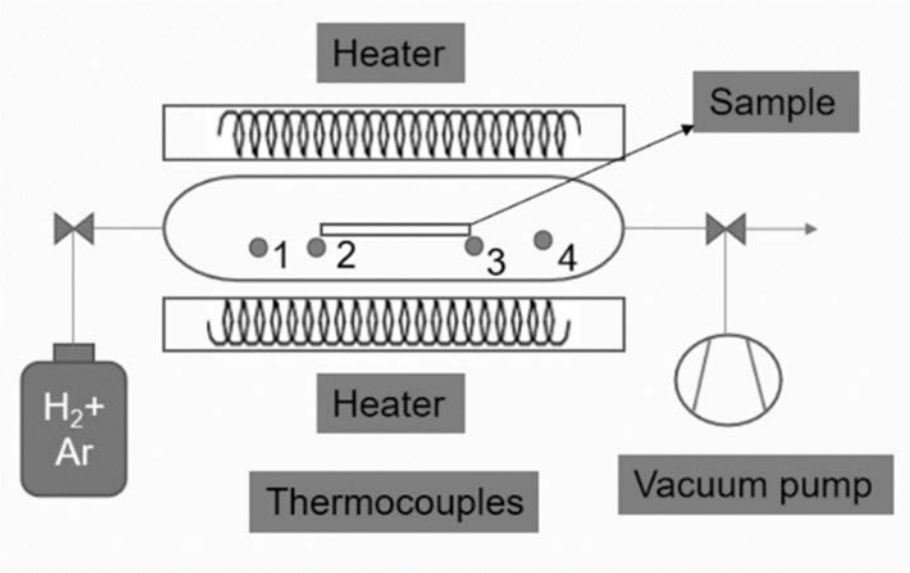


図 3.2-6　H_2 注入雰囲気炉の概略図

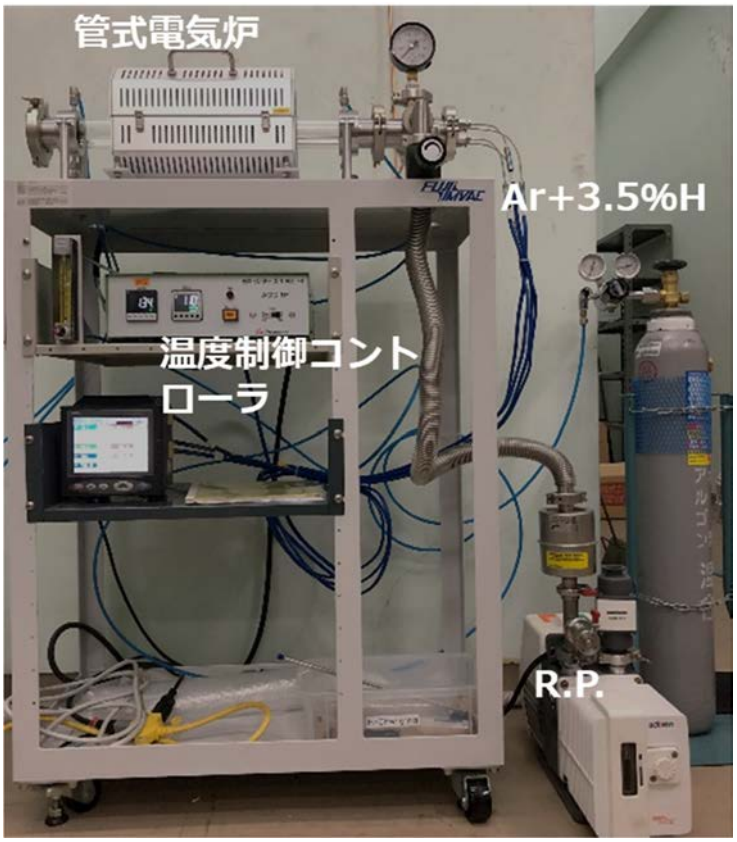


図 3.2-7　整備した H_2 注入雰囲気炉の外観

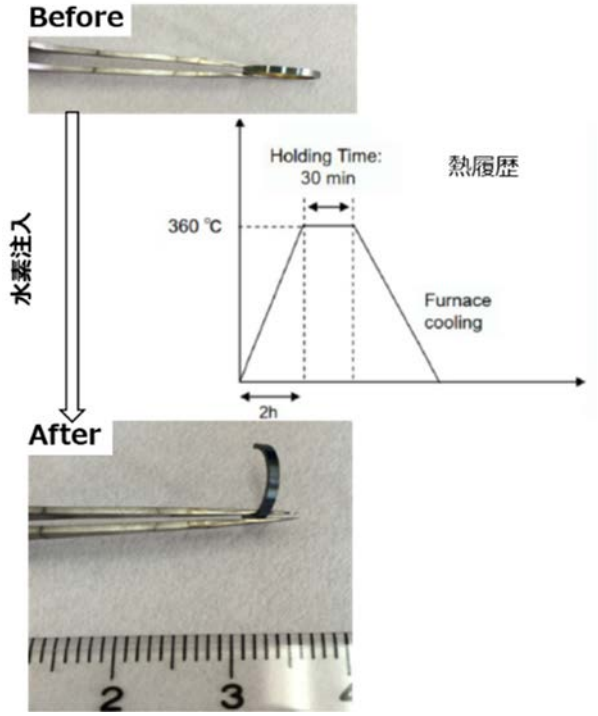


図 3.2-8　H_2 注入処理した後の試料酸化の様子
（実験条件：360 ℃、30 min 放置時間、0.3 L/min、冷却速度：1 ℃/min；R.P.）

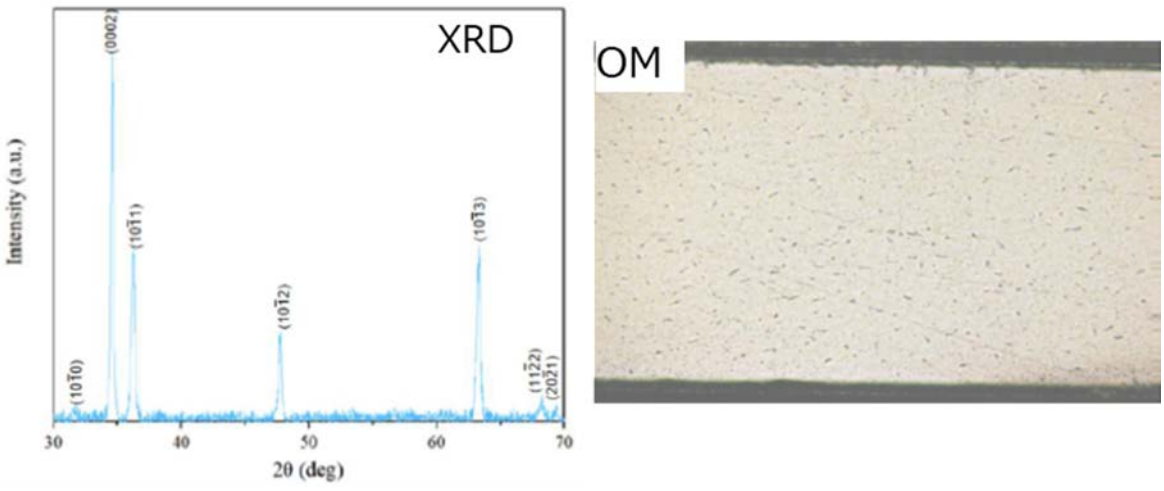


図 3.2-9　図 3.2-3 の条件で H_2 注入処理した試料の XRD パターンと OM 像

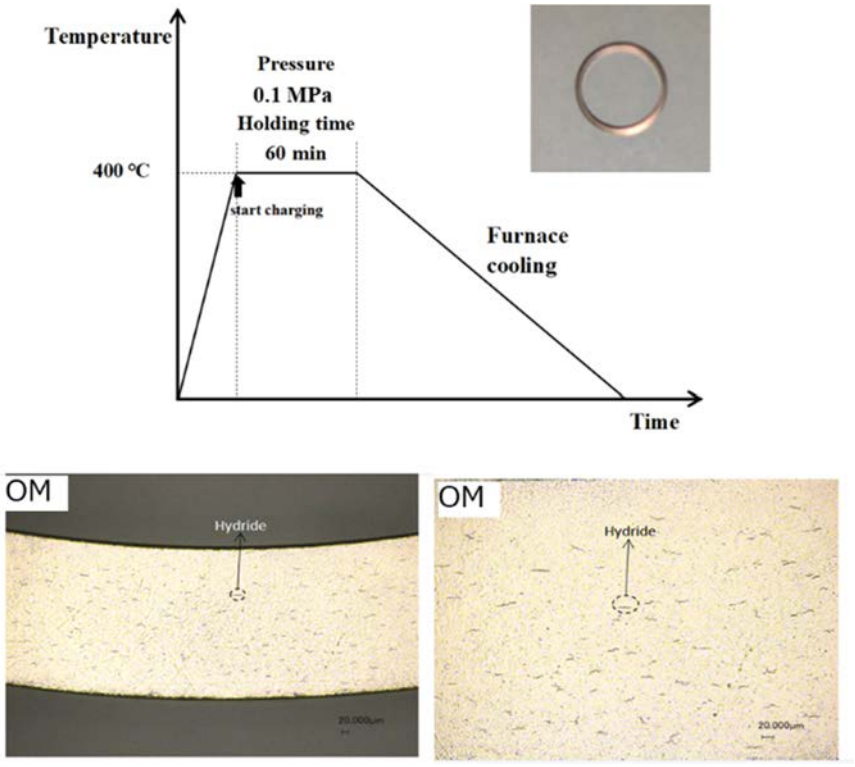


図 3.2-10　H_2 注入の熱履歴と試験後試料の様子、H_2 注入した試料の OM 像

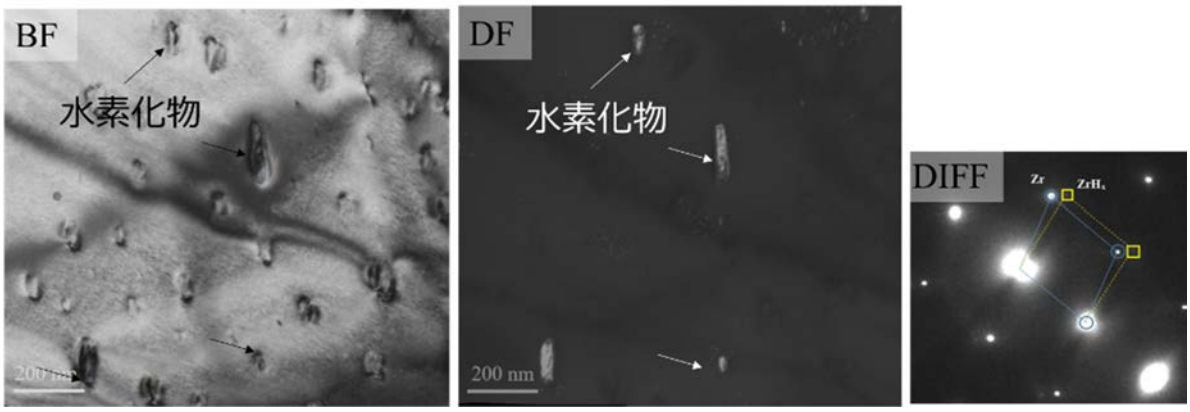


図 3.2-11　H_2 注入した試料の TEM 像：明視野像、暗視野像、回折パターン

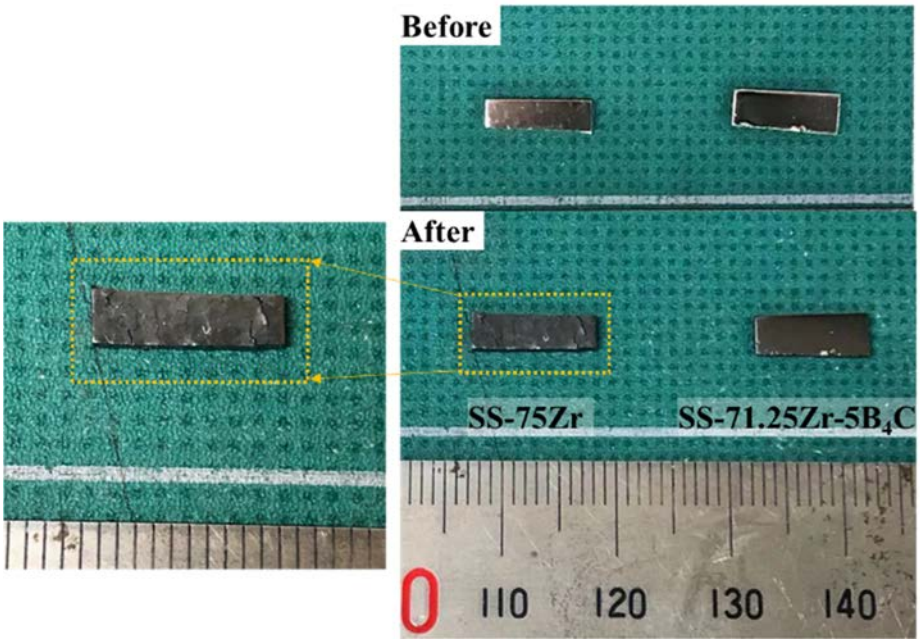


図 3.2-12　H_2 注入した模擬デブリ試料の外観写真
（図 3.2-10 に示す熱履歴と同じ実験条件）

3.3　研究推進

本研究を推進するに当たり研究代表者の下で各研究項目間ならびにCLADS等との連携を密にして、研究を進めた。研究実施計画を推進するため打合せを実施した。

(1) 令和2年8月6日　Zoom会議
「キックオフミーティング」
参加者：楊（代表者・東京大学)、村上（長岡技術科学大学)
目的：令和2年度の試験計画の確認

(2) 令和2年8月7日　物質・材料研究機構　材料創製・加工ステーション
「打合せ」
参加者：楊（代表者・東京大学)、檜原（物質・材料研究機構)
目的：模擬燃料デブリ作製方法の選定

(3) 令和2年11月5日　Webex会議
「福島リサーチカンファレンス　令和2年度英知事業ワークショップ」
参加者：楊（代表者・東京大学)、村上（長岡技術科学大学)
目的：情報収集

(4) 令和2年12月3日　Zoom会議
「打合せ」
参加者：楊（代表者・東京大学)、村上（長岡技術科学大学)、斉藤（東京大学)
目的：燃料デブリ経年変化についての情報交換

(5) 令和2年12月8日　東京大学原子力専攻（東海村)
「打合せ」
参加者：楊（代表者・東京大学)、村上（長岡技術科学大学)
目的：模擬燃料デブリ組成比率の設定

(6) 令和2年12月21日　Zoom会議
「第1回燃料デブリ関係英知事業の情報交換会」
参加者：楊（代表者・東京大学)
目的：燃料デブリについて情報収集・交換

上記に加え、メールや電話等での打合せを随時実施し、研究を推進した。また、本課題の研究協力者である東京大学 叶野翔助教、阿部弘亨教授との間で、研究の進捗や実施上の状況について意見交換を随時行った。

4. 結言

本研究では、1F 燃料デブリの取り出し、長期の保管、処理および経年劣化などのプロジェクトに貢献することを目指しており、燃料デブリの状態をより正確に把握するために、材料科学の視点から燃料デブリにおける温度、酸化、水素応力等の環境劣化因子の変化に伴う構成物の特性変化を評価し、さらに、環境加速割れの有無と、特性変化と割れの相関を明らかにすることを目指している。令和 2 年度は、模擬燃料デブリとして、SS-Zr（25 %：75 %）と SS-Zr-B_4C（23.75 %：71.25 %：5 %）の 2 種類の金属系デブリを作製した。模擬デブリの機械的特性を評価するために、大きなサイズのインゴットを製造することが可能である高周波加熱溶解法を選定した。XRD 分析と SEM-EDS 分析の結果、SS-75Zr インゴットは Zr、Zr_3(Fe, Ni)、Zr_2(Fe, Cr, Mo)、Zr(Fe, Cr, Mo)$_2$の 4 相を含み，SS-71.25Zr-5B_4C インゴットは Zr、Zr_3(Fe, Ni)、Zr_2(Fe, Cr, Mo)、Zr(Fe, Cr, Mo)$_2$、ZrB_2、ZrC の 6 相を含んでいた。それぞれのインゴットの機械的特性を評価するためにビッカース硬さを測定した結果、SS-71.25Zr-5B_4C の硬度（HV：490）は SS-75Zr インゴットの硬度（HV：766）よりもはるかに大きく、B_4C の添加により SS-Zr 系の硬度が大幅に増加することが示された。また、SEM-EDS とナノインデンテーション試験を併用することで、構成相のナノ硬さとヤング率を求めることができた。硬さやヤング率といった材料の基本的な特性を評価することは、1F のデブリの特性を正確に把握するために有用であり、デブリの切断方法を選択するためにも必要である。特性の経年変化に関する調査については、令和 2 年度は 1F 事故において形成される可能性のあるデブリ、特に金属デブリについて知識基盤の整備を行い、酸化現象と廃炉との関係を整理した。試験環境を整備し、作製した模擬デブリを用いて、予備酸化試験を実施した。H_2 注入雰囲気炉の整備を行った。ジルカロイ-4 被覆管を実験材料として使用し、機器の性能を確認した。H2 注入した試料に水素化物の生成が確認された。また、作製した模擬デブリに対し、H_2 注入の予備実験を行い、その結果、SS-75Zr や SS-71.25Zr-5B_4C の試験片とは異なるが、クラックの発生が確認された。

金属系模擬デブリの SS-Zr（50 %：50 %）および SS-Zr-B_4C（47.5 %：47.5 %：5 %）は、令和 3 年度はじめに準備し、特性評価を行う予定である。令和 2 年度の結果と合わせて、模擬デブリの相形成や機械的特性に及ぼす Zr/Fe 比の影響について議論する。令和 2 年度に購入した高温炉を整備し、SUS-Zr-B_4C-CeO_2 と SUS-Zr-B_4C-CeO_2-SiO_2 金属-セラミック系模擬デブリを高温溶融法により作製する。令和 2 年度と同様に、XRD、SEM-EDS、ビッカース硬さ、ナノインデンテーション試験を用いて、相構成、微細構造、硬さの評価を行う予定である。作製した模擬デブリは、特性の経年変化に関する調査や環境劣化割れに関する調査にも提供する。特性の経年変化に関する調査では、令和 2 年度までに整備した雰囲気制御電気炉と H_2 注入雰囲気炉を用い、これら模擬デブリの試験片を酸化および H_2 環境下で劣化させる。また、酸化および水素化環境下における相変化を評価するために、微細構造の評価を系統的に行う酸化物や水素化物の形成については、形態、サイズ、酸化物や水素化物の優先核形成サイトなどの観点から詳細に評価する。環境劣化割れに関する調査では、酸化した試料と H_2 吸収した試料の両方で硬化測定することによってクラックを導入する予定である。構成相の硬さとヤング率を評価し、さらに、ひび割れ挙動はクラックのサイズ、形態、優先核形成サイトなどから評価する。

参考文献

[1] Simuta Takehiro, Kobayashi Yoshinao, Investigation of Corrosion-erosion Behavior of Stainless Steel Considering SS-B_4C Melt, J. Nucl. Mater., vol. 515, 2019, pp. 71-79.

[2] Sumita Takehiro, Kitagaki Toru, Takano Masahide, Ikeda-Ohno Atsuhi, Solidification and Re-melting Mechanisms of SUS-B_4C Eutectic Mixture, J. Nucl. Mater., vol. 543, 2021, 152527.

[3] Nagase Fumihisa, Uetsuka Hiroshi, Otomo Takeshi, Chemical Interactions between B_4C and Stainless Steel at Hightemperatures, J. Nucl. Mater., vol. 245, Issue 1, 1997, pp. 52-59.

[4] Nagase Fumihisa, Uetsuka Hiroshi, Otomo Takashi, B_4C/Zircaloy Reaction at Temperatures from 1,173 to 1,953 K, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 34, Issue 4, 1997, pp. 367-374.

[5] Takano Masahide, Nishi Tsuyoshi, Shirasu Noriko, Characterization of Solidified Melt among Materials of UO_2 Fuel and B_4C Control Blade, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 51, Issue 7-8, 2014, pp. 859-875.

[6] Sasaki Ryosuke, Ueda Shigeru, Kim Sun-Joong, Gao Xu, Kitamura Shin-ya, Reaction Behavior between B_4C, 304 Grade of Stainless Steel and Zircaloy at 1473 K, J. Nucl. Mater., vol. 477, 2016, pp. 205-214.

[7] Zheng Lichun, Hosoi Kazuya, Ueda Shigeru, Gao Xu, Kitamura Shin-ya, Kobayashi Yoshinao, Sudo Ayako, Chemical Interactions between Pre-oxidized Zircaloy-4 and 304 Stainless Steel-B_4C melt at 1300℃, J. Nucl. Mater., vol. 508, 2018, pp. 361-370.

[8] Tanabe Fumiya, Analysis of Core Melt Accident in Fukushima Daiichi-Unit 1 Nuclear Reactor, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 48, Issue 8, 2011, pp. 1135-1139.

[9] ボトムリー P.D.W., スリーマイル島原子力発電所 2 号機（TMI-2）から採取したデブリの試験と評価, NDF フォーラム 発表資料, 2017 年 7 月.

[10] 東京電力ホールディングス株式会社, 福島第一原子力発電所 2 号機 原子炉格納容器内部調査 実施結果, 廃炉・汚染水対策チーム会合 第 63 回事務局会議資料, 2019 年 2 月.

[11] 永江勇二, 燃料デブリはどのようにして形成されたか？, 令和 2 年度福島研究開発部門成果報告会, 2020 年 12 月.

[12] 国立大学法人東北大学, 先進燃料被覆管材料の水素化および照射効果の解明に関する研究成果報告書, 平成 21 年度文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ, 2010 in CD-ROM.

[13] Li Feng, Mihara Takeshi, Udagawa Yutaka, Amaya Masaki, The Effect of Hydride Morphology on the Failure Strain of Stress-relieved Zircaloy-4 Cladding with an Outer Surface Pre-crack under Biaxial Stress States, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 56, Issue 5, 2019, pp. 432-439.

[14] Li Feng, Mihara Takeshi, Udagawa Yutaka, Amaya Masaki, Fracture-mechanics-based Evaluation of Failure Limit on Pre-cracked and Hydrided Zircaloy-4 Cladding Tube under Biaxial Stress States, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 57, Issue 6, 2020, pp. 633-645.

This is a blank page.