JAEA-Review 2022-036 DOI:10.11484/jaea-review-2022-036



# 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3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業-

Investigation of Environment Induced Property Change and Cracking Behavior in Fuel Debris (Contract Research) -FY2021 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

January 2023

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

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。(<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja</u>) 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(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) 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 (<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en</u>).

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, 2023

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3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

(2022年9月8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3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(1F)の廃炉等を始めと 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3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

i

#### JAEA-Review 2022-036

Investigation of Environment Induced Property Change and Cracking Behavior in Fuel Debris (Contract Research)

- FY2021 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 September 8, 2022)

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 FY2021.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (1F), 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 FY2021.

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
5.	令和3年度 採択課題10
付给	録 成果報告書

### Contents

1.	Outline c	of Nuclear	Energy	Science	& Tecł	nnology	and	Human	Resource	Development	Proje	ct
	• • • • • • • • • •	•••••			• • • • •		• • • •		••••		••••	. 1
2.	Accepted	Proposal	in FY20	18	• • • • •				••••••		••••	. 2
3.	Accepted	Proposal	in FY20	919	• • • • •				••••••		••••	. 5
4.	Accepted	Proposal	in FY20	20	• • • • •		• • • •				••••	. 8
5.	Accepted	Proposal	in FY20	21					••••••			10

Appendix Result Rep	port	3
---------------------	------	---

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。

- 1 -

### 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
ー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 (~R2.3.31) 大曲 新矢 (R2.4.1~)	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 (~R3.6.30) 塚原 剛彦 (R3.7.1~)	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 (~R3.3.31) 岡山大学 (R3.4.1~)

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 (~R2.3.31) 竹下 健二 (R2.4.1~)	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

JAEA-Review 2022-036

### 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 (~R4.7.31) 村上 健太 (~R4.8.1)	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
	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

### 5. 令和3年度 採択課題

令和3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3年3月16日~令和3年5月17日(課題解決型) 令和3年4月13日~令和3年7月1日(国際協力型日英共同研究) 令和3年7月12日~令和3年8月18日(国際協力型日露共同研究)

課題数:12課題

課題解決型廃炉研究プログラム	8 課題			
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題	(日英)、	2 課題	(日露)

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・日露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)会議及びステアリ ングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

### 令和3年度 採択課題一覧

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
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を 活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性 評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブ リの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明 と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性デー ターベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び 安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの 性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分 析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発 研究	人見 啓太朗	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニ タリング手法の開発	安原 亮	自然科学 研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハ イブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構 築・安全評価	中瀬 正彦	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
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性 エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4.1.31) 三輪 修一郎 (R4.2.1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレー タのナビゲーションおよび制御	淺間 一	東京大学

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
福島第一発電所2、3号機の事故進展シナリオに基づくFP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業 大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の 高度化	小原 徹	東京工業 大学

本報告書は、以下の課題の令和3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【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 (~R4.7.31) 村上 健太 (~R4.8.1)	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3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 R03I034)

## 成果報告書

# 令和4年3月 国立大学法人東京大学

JAEA-Review 2022-036

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3年度の研究成果を取りまとめたものです。

## 目次

概略
1. はじめに1
2. 業務計画
2.1 全体計画
2.2 実施体制
2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法5
3. 実施内容及び成果
3.1 模擬デブリの作製7
3.1.1 令和2年度実施内容及び成果(概要)7
3.1.2 令和3年度実施内容及び成果7
3.1.3 まとめ
3.2 特性の経年変化に関する調査46
3.2.1 令和2年度実施内容及び成果(概要)46
3.2.2 令和3年度実施内容及び成果46
3.2.3 まとめ
3.3 環境劣化割れに関する調査73
3.3.1 令和2年度実施内容及び成果(概要)
3.3.2 令和3年度実施内容及び成果
3.3.3 まとめ
3.4 研究推進
4. 結言
参考文献

### 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

(令和3年4月16日より)

東京大学大学院工学系研究科附属レジリエンス工学研究センター

准教授 村上 健太

### 表一覧

表 3.1.2-1	模擬デブリの原材料の重量	8
表 3.1.2-2	模擬デブリ化学組成分析の結果	10
表 3.1.2-3	ナノインデンテーション試験測定条件	10
表 3. 1. 2-4	SS-50Zr 模擬デブリの HV の結果	15
表 3.1.2-5	SS-47.5Zr-5B <sub>4</sub> C 模擬デブリの HV の結果	15
表 3.1.2-6	SS-50Zr 模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果	21
表 3.1.2-7	SS-47.5Zr-5B4C 模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果	23
表 3.1.2-8	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> 模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果	37
表 3.1.2-9	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果	44
表 3.2.2-1	168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-75Zr 合金の点分析	48
表 3.2.2-2	168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-50Zr 合金の点分析	52
表 3.2.2-3	168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-71.25Zr-5B4C 合金の点分析	56
表 3.2.2-4	168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-47.5Zr-5B4C 合金の点分析	56
表 3.2.2-5	Zry4 リング試料の水素吸収試験パラメータと水素濃度の測定結果	61
表 3.2.2-6	模擬デブリの水素吸収試験パラメータならびにリファレンス材の水素濃度測定結果.	62
表 3.3.2-1	水素吸収試験(500 ℃/15 min、0.2 MPa)前後 SS-71.25Zr-5B₄C と	
	SS-47.5Zr-5B4C 模擬デブリ試料の HV0.3 の結果	77
表 3.3.2-2	水素吸収した SS-71.25Zr-5B4C 模擬デブリのナノインデンテーション	
	試験測定の結果	83
表 3.3.2-3	水素吸収した SS-47. 5Zr-5B₄C 模擬デブリのナノインデンテーション	
	試験測定の結果	84

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	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	3
⊠ 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」実施体制	4
図 2.3-1	「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3年度計画	6
⊠ 3. 1. 2-1	SS-Zr-B <sub>4</sub> C 金属系模擬デブリ作製用の原材料	8
⊠ 3.1.2-2	作製した模擬デブリインゴットの外観写真	9
図 3.1.2-3	③SS-50Zr と④SS-47. 5Zr-5B4C 模擬デブリにおける Top と Bot. 試料の	
	外観写真	9
図 3.1.2-4	SS-50Zr 模擬デブリの Top 及び Bot. 試料の低倍率顕微鏡と高倍率顕微鏡写真	11
図 3.1.2-5	SS-47. 5Zr-5B <sub>4</sub> C 模擬デブリの Top 及び Bot. 試験片の低倍率顕微鏡と	
	高倍率顕微鏡写真	11
図 3.1.2-6	SS-50Zr 模擬デブリの試験片の元素マッピング結果	12
図 3.1.2-7	SS-50Zr 模擬デブリにおける試験片の点分析結果	13
図 3.1.2-8	SS-47.5Zr-5B4C 模擬デブリの試験片の元素マッピング結果	14
図 3.1.2-9	SS-47.5Zr-5B4C 模擬デブリの試験片の点分析結果	14
図 3.1.2-10	SS-50Zr 模擬デブリの Bot. 試料の HV 試験後の圧痕を示す顕微鏡写真	16
図 3.1.2-11	SS-50Zr 模擬デブリの Top 試験片の HV 試験後の圧痕を示す顕微鏡写真	17
図 3.1.2-12	SS-47.5Zr-5B <sub>4</sub> C 模擬デブリの Bot. 試料の HV 試験後の圧痕を示す顕微鏡写真.	18
図 3.1.2-13	SS-47.5Zr-5B <sub>4</sub> C 模擬デブリの Top 試料の HV 試験後の圧痕を示す顕微鏡写真.	19
図 3.1.2-14	SS-50Zr 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	20
図 3.1.2-15	SS-50Zr 模擬デブリにおけるインデンテーションした領域の元素	
	マッピング結果	21
図 3.1.2-16	SS-47. 5Zr-5B₄C 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	22
図 3.1.2-17	SS-47.5Zr-5B4C 模擬デブリにおけるインデンテーションした領域の	
	元素マッピング結果	23
図 3.1.2-18	SS-75Zr 模擬デブリの顕微鏡写真と各相の面積割合	24
図 3.1.2-19	SS-50Zr 模擬デブリの顕微鏡写真と各相の面積割合	24
図 3.1.2-20	金属-セラミック系模擬デブリ作製用の CeO2の顕微鏡写真	26
図 3.1.2-21	金属-セラミック系模擬デブリ作製用のSiO2の顕微鏡写真	27
⊠ 3. 1. 2-22	高温炉の外観写真	27
図 3.1.2-23	焼結した CeO2ペレットの外観写真	28
図 3.1.2-24	大気雰囲気 1150 ℃/1 h(a)、大気雰囲気 1150 ℃/15 h(b)及び	
	真空雰囲気 1400 ℃/1 h(c)焼結した CeO2ペレット試料の XRD パターン	29

図 3.1.2-25	大気雰囲気 1150 ℃/1 h(a)、大気雰囲気 1150 ℃/15 h(b)及び	
	真空雰囲気 1400 ℃/1 h(c)焼結した CeO2ペレットの顕微鏡写真	30
図 3.1.2-26	加熱溶解方法による金属-セラミック系模擬デブリ作製の概要図	31
図 3.1.2-27	アーク溶解方法による SS-Zr-B₄C-CeO₂模擬デブリ作製時の試料設置の	
	概要図(a)と作製用原材料(b)	31
⊠ 3.1.2-28	アーク溶解方法で作製した SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> 模擬デブリの外観写真 (a)と	
	切断後の断面写真(b)	32
図 3.1.2-29	アーク溶解方法で作製した SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 模擬デブリの外観写真(a)と	
	切断後の断面写真(b)	32
⊠ 3.1.2-30	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> 模擬デブリの顕微鏡写真	33
図 3.1.2-31	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> 模擬デブリの金属間化合物領域の元素マッピング結果	34
図 3.1.2-32	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> 模擬デブリの金属間化合物領域の点分析結果	35
図 3.1.2-33	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> 模擬デブリの CeO <sub>2</sub> 領域の元素マッピング結果	35
図 3.1.2-34	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> 模擬デブリの CeO <sub>2</sub> 領域の点分析結果	36
図 3.1.2-35	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> 模擬デブリの金属間化合物 - CeO <sub>2</sub> 界面の元素マッピング結果.	36
⊠ 3.1.2-36	SS-Zr-B4C-CeO2模擬デブリ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	37
図 3.1.2-37	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 模擬デブリの顕微鏡写真	38
図 3.1.2-38	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 模擬デブリの金属間化合物領域の元素マッピング結果	39
図 3.1.2-39	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 模擬デブリの金属間化合物領域の点分析結果	40
図 3.1.2-40	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 模擬デブリの CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 領域の元素マッピング結果	41
図 3.1.2-41	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 模擬デブリの CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 領域の点分析結果	42
図 3.1.2-42	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 模擬デブリの金属間化合物 - (CeO <sub>2</sub> ・SiO <sub>2</sub> )界面の	
	元素マッピング結果	43
図 3.1.2-43	SS-Zr-B <sub>4</sub> C-CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 模擬デブリ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	44
⊠ 3.2.2-1	168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-75Zr 合金の表面	49
⊠ 3.2.2-2	SS-75Zr 合金供試材の XRD パターン	50
図 3.2.2-3	168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-75Zr 合金の XRD パターン	51
⊠ 3.2.2-4	168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-50Zr 合金の表面	52
図 3.2.2-5	水蒸気腐食前後の SUS-50Zr 合金の XRD パターンの比較	53
図 3.2.2-6	SS-50Zr 合金供試材の XRD パターン	54
図 3.2.2-7	168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-50Zr 合金の XRD パターン	55
図 3.2.2-8	168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-71.25Zr-5B4C 合金の表面	57
図 3.2.2-9	168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-47.5Zr-5B4C 合金の表面	58
図 3.2.2-10	水素吸収試験においてガスフィルターの有無による Zry4 試料の外観写真	60
図 3.2.2-11	Zry4 被覆管の水素吸収試験における試料の熱履歴	61
⊠ 3. 2. 2-12	水素吸収した Zry4 管の OM 写真	63
図 3.2.2-13	水素吸収した Zry4 管(参照材)の OM 写真	63
⊠ 3.2.2-14	水素吸収した試料の外観写真	64
⊠ 3.2.2-15	(a)SS-71.25Zr-5B4C、(b)SS-47.5Zr-5B4C 模擬デブリ試料の TG-DTA 結果	65

⊠ 3.2.2-16	水素吸収試験(500 ℃/15 min、0.2 MPa)前後 SS-71.25Zr-5B₄C	
	模擬デブリ試料の XRD パターン	66
図 3.2.2-17	水素吸収した SS-71.25Zr-5B₄C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa) の	
	顕微鏡写真	66
図 3.2.2-18	水素吸収した SS-71.25Zr-5B₄C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の	
	元素マッピング結果	67
図 3.2.2-19	水素吸収した SS-71.25Zr-5B₄C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の	
	点分析結果	67
⊠ 3.2.2-20	水素吸収した SS-47.5Zr-5B₄C 模擬デブリ試料(500 ℃/15 min、0.2 MPa)の	
	顕微鏡写真	68
⊠ 3.2.2-21	水素吸収した SS-47.5Zr-5B₄C 模擬デブリ試料(500 ℃/15 min、0.2 MPa)の	
	元素マッピング結果	69
⊠ 3. 2. 2-22	水素吸収した SS-47.5Zr-5B₄C 模擬デブリ試料(500 ℃/15 min、0.2 MPa)の	
	点分析結果	69
⊠ 3. 2. 2-23	水素吸収した SS-71.25Zr-5B₄C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の	
	TEM 試料位置と FIB 作製の様子	70
⊠ 3. 2. 2-24	水素吸収試験後の Zr 相の TEM 観察結果	71
⊠ 3.2.2-25	水素吸収試験後の Zr (Fe, Cr)2相の TEM 観察結果	71
🗵 3. 3. 2-1	SS-71.25Zr-5B4C 合金試料の押し込み試験後の表面	74
🗵 3. 3. 2-2	SS-71.25Zr-5B4C 合金試料の計装押し込み硬さ	75
図 3.3.2-3	SS-71.25Zr-5B4C 合金試料の弾性率評価結果	76
🗵 3. 3. 2-4	水素吸収試験(500 ℃/15 min、0.2 MPa)前後 SS-71.25Zr-5B₄C と	
	SS-47.5Zr-5B4C 模擬デブリ試料の顕微鏡写真	78
図 3.3.2-5	水素吸収した SS-71.25Zr-5B4C 模擬デブリ試料 Zr 相の周辺の顕微鏡写真	78
🗵 3. 3. 2-6	SS-71.25Zr-5B4C 模擬デブリ試料の HV 試験後の圧痕を示す顕微鏡写真	79
図 3.3.2-7	水素吸収した SS-71.25Zr-5B₄C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の	
	HV 試験後の圧痕を示す顕微鏡写真	80
図 3.3.2-8	SS-47.5Zr-5B4C 模擬デブリ試料の HV 試験後の圧痕を示す顕微鏡写真	81
🗵 3. 3. 2-9	水素吸収した SS-47.5Zr-5B₄C 模擬デブリ試料(500 ℃/15 min、0.2 MPa)の	
	HV 試験後の圧痕を示す顕微鏡写真	82
図 3.3.2-10	水素吸収(500 ℃/15 min、0.2 MPa)SS-71.25Zr-5B4C(a)とSS-47.5Zr-5B4C	
	(b)模擬デブリ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	83

### 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
Bcc	:	Body-centered cubic(体心立方格子構造)
BSE	:	Backscattering Electron(後方散乱電子)
CLADS	:	Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)
CWSR	:	Cold Worked Stress Relieved(冷間加工応力除去)
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)
FIB	:	Focused Ion Beam (集束イオンビーム)
FP	:	Fission Product(核分裂生成物)
Нср	:	Hexagonal close-packed(六方最密充填構造)
HV	:	Vickers Hardness (ビッカース硬さ)
ICP-0ES	:	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)
RCIC	:	Reactor Core Isolation Cooling System(原子炉隔離冷却系)
ROI	:	Range of Interest (関心領域)
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)
XRD	:	X-Ray Diffraction (X線回折)

概略

燃料デブリの取り出し、移送及び保管等の処理は、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。1F燃料デブリ は最終的な廃棄処理への保管までには、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。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。1F燃料デブリは酸化物、ホウ化物など多くの脆性相を含んでおり、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、亀裂に沿った核分裂生成物(Fission Product:以下、「FP」と略す。)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、処理及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り、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。

令和2年度は、SS-Zr (25%:75%) とSS-Zr-B4C (23.75%:71.25%:5%) の2種類の金属系 模擬デブリを高周波加熱溶解方法により作製した (ステンレス鋼:Stainless Steel、以下、「SS」 と略す。)。これらの模擬デブリの相構成と微細構造を、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 については、ビッカース硬さ (Vickers Hardness:以下、「HV」と略す。) 試験とナノインデンテ ーション試験によって評価した。各構成相のナノ硬さ、弾性率等の機械特性の評価を適切に行っ た。

3年計画の2年目である令和3年度は、以下の成果が得られた。

(1) 模擬デブリの作製

はじめに、SS と Zr 組成を調整した金属系模擬デブリを作製し、令和 2 年度作製した模擬 デブリと比較することで、SS-Zr-B<sub>4</sub>C 模擬デブリの相構成、機械特性に対する SS/Zr 組成比の 影響を解明した。SS-75Zr 模擬デブリには、Zr<sub>3</sub>Fe と Zr<sub>2</sub>Fe 型金属化合物が主に形成されるが、 SS-50Zr 模擬デブリには Zr<sub>2</sub>Fe と ZrFe<sub>2</sub>型金属化合物が主に形成されることを確認した。また、 アーク溶解法により、金属-セラミック系の模擬デブリ(SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) を作製した。微細組織評価の結果、CeO<sub>2</sub> と金属系模擬デブリとの反応は確認できなかった。 CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>混合体と金属系模擬デブリとの反応は確認することができた。さらに、HV とナノイ ンデンテーション試験によって各模擬デブリの機械特性を評価した。 (2) 特性の経年変化に関する調査

酸化環境下における特性変化:複雑な金属デブリに対して、水蒸気酸化を行い、その酸化 挙動を評価するための一連のプロセスを確立した。金属デブリは不均質で複雑な金属組織を 有するが、母相によって酸化挙動が異なることを確認した。

水素環境下における特性変化:水素注入装置を利用し、ガスチャージ法により、注入温度 や注入時間を制御し、水素濃度の異なる模擬デブリ試料を作製した。微細組織観察を通し、 模擬デブリの相安定性に対する水素吸収の影響を評価した。その結果、Zr リッチの模擬デブ リに水素化による環境誘致割れ効果が確認された。

(3) 環境劣化割れに関する調査

酸化劣化割れの評価:酸化させた模擬デブリに対して、ナノインデンテーション法を用い、 効率的に割れ感受性を評価する方法を検討して試行した。ナノインデンテーション法によっ て酸化物領域を狙った変形を誘起できることを示した。

水素化劣化割れの評価:水素注入した金属系模擬デブリに対して、ビッカース硬度測定と ナノインデンテーション測定を行った。SEM 及びレーザー顕微鏡によりクラック形成の挙動 を評価した。さらに、ナノインデンテーション測定と SEM-EDS 分析を組み合わせることによ り、各構成相のナノ硬さ及び弾性率等の機械的特性を測定した。500 C/15 min、0.2 MPa の 水素化試験条件下において、Zr<sub>3</sub>(Fe, Ni)、Zr<sub>2</sub>(Fe, Cr)、ZrB<sub>2</sub>、ZrC 相は安定であることが確 認されたが、Zr(Fe, Cr)<sub>2</sub>相と Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相の硬さは低下する傾向を示した。

3年計画の最終年度となる令和4年度は、以下の事項を実施する見通しである。特性の経年変化に関する調査では、作製した模擬デブリに対して、酸化/水素化による微細組織変化に関するデータを増やし、デブリの組成、構造に対する酸化の影響、水素化の影響、及び水素化と酸化の重 畳影響を評価する。また、環境劣化割れに関する調査として、HV及びナノインデンテーション法 を用い、酸化や水素化させた模擬デブリ試料の機械特性や弾性率、クラック形成の挙動と特性変 化との関連性を明らかにする予定である。

前年度までの成果報告書:

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 JAEA-Review 2021-058, 2022, 75p., https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-058 1. はじめに

IF 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 IF 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<sub>2</sub>)、未溶融燃料ペレッ ト、金属構造材(SS/Zry-2)、金属化合物(Fe<sub>2</sub>(Zr, U)、ZrB<sub>2</sub>)、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<sub>4</sub>、CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)が混在した微細組織を呈していることが検討されてきた。

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、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 おいて水-Zr 反応により大量の水素が放出され、水素爆発に至った。したがって燃料デブリは水 素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 終的に取り出されてく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。 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水素が吸収され、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<sub>4</sub>C 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。

そこで本研究では、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-B4C 金属 系混合物、及び SS-Zr-B4C-CeO2 と SS-Zr-B4C-CeO2-SiO2 金属-セラミック系混合物を作製し、微細 組織及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水素吸収処理を行い、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、酸化や水素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。令和2年度は主に金属系模 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。3年計画の2年目である令和3年度は、SSとZr組成を調整した金属系模擬デブリと金属-セ ラミック系(SS-Zr-B4C-CeO2、SS-Zr-B4C-CeO2-SiO2)模擬デブリを作製し、微細組織の評価と機械 特性の測定を実施した。酸化・水素化させた模擬デブリに対して、主に微細組織変化の分析を行 い、模擬デブリの安定性に対する酸化環境、及び水素環境の影響を評価した。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と測定し、クラック形成の 挙動を評価した。



1 F燃料デブリの取り出し、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。

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

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。令和 2 年度は、雰囲気 制御焼鈍炉、水素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-B4Cの 2 種類試料を作製し、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 組成比を調整した SS-Zr、SS-Zr-B4C 金属 系模擬デブリ、ならびに SS-Zr-B4C-CeO2、SS-Zr-B4C-CeO2-SiO2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

2.2 実施体制

研究の実施体制は図 2.2-1 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東京大学が担当し、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が実施した。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 2.3 項目があり、鈴木達也教授が担当す る再委託業務である酸化による割れに関する調査、研究代表者が担当する水素吸収による割れ に関する調査を行う予定である。具体的には、東京大学は模擬デブリ作製と水素吸収試験の実施、 及び模擬デブリ無垢材と水素吸収した模擬デブリ試料の評価と解析を担当し、長岡技術科学大 学は酸化実験の実施、及び実験後試料の評価と解析を担当する。最後に、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 2.2-1 「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」実施体制

2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和3年度は以下の項目の業務を実施した。計画の概要を図2.3-1に示す。

(1) 模擬デブリの作製

はじめに、SS/Zr 組成比を調整した金属系模擬デブリを作製した。SS-Zr-B<sub>4</sub>C 模擬デブリの組織、機械特性に対する SS/Zr 組成比の影響を解明した。令和2年度に購入した高温炉に対し、高温、真空や雰囲気環境下での溶解が可能な装置への改造を施した。アーク溶解法により、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>2 種類の金属-セラミック系の模擬デブリを作製した。これらの模擬デブリの相構成と微細構造は、SEM-EDS 分析によって調べ、機械的特性は、HV とナノインデンテーション試験によって評価した。各構成相のナノ硬さ、弾性率等の機械特性の評価は適切に行った。作製した模擬デブリ試験片は(2)、(3)に使用した。

(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)

複雑な金属デブリに対して、水蒸気酸化を行い、その酸化挙動を評価するための一連の プロセスを確立した。金属デブリは不均質で複雑な金属組織を有するが、母相によって酸 化挙動が異なることを確認した。

② 水素環境下における特性変化

水素注入実験装置の改良を行い、実験機器の性能確認を完了した。改良した水素注入装置を利用し、ガスチャージ法により、注入温度や注入時間を制御し、水素濃度の異なる模擬デブリ試料を作製した。微細組織観察を通し、模擬デブリの組織安定性に対する水素吸収の影響を評価した。

- (3)環境劣化割れに関する調査
  - 酸化劣化割れの評価(再委託先:長岡技術科学大学)

酸化させた模擬デブリに対して、ナノインデンテーション法を用い、効率的に割れ感受 性を評価する方法を検討して試行した。ナノインデンテーション法によって酸化物領域を 狙った変形を誘起できることを示した。

② 水素化劣化割れの評価

水素注入した2種類の金属系模擬デブリに対して、ビッカース硬度測定とナノインデン テーション測定を行った。SEM 及びレーザー顕微鏡によりクラック形成の挙動を評価した。 Zr リッチの SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 試験片に水素吸収誘起割れ効果を確認した。さらに、ナノイ ンデンテーション測定と SEM-EDS 分析を組み合わせることにより、各構成相のナノ硬さ及 び弾性率等の機械的特性を測定した。

(4)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。

項目	実施日程	4	月	5	月	6	月	7	月	8	月	9	月	10	月	11 )	月	12	月	1	月	2 月	3	3 月
(1)模擬デブリの作製		•				模擬分	デブ!	の作	製と評	価					+									
<ul><li>(2)特性の経年変化に関する調査</li><li>①酸化環境下における特性変化</li></ul>		<									5	建田気	制御	<b>朘</b> 化試!	険及	び特性	変化	の評(	西、ま	දහ				<b>,</b>
(長岡技術科学大学) ② 水素環境下における特性変化		<									7	★素吸	収試	験及び	特性	変化の	評価	i、まと	:ø					
(東京大学)																								
<ul> <li>(3)環境劣化割れに関する調査</li> <li>① 酸化劣化割れの評価</li> </ul>																		•	変化に	よるで	ひ割	れの評価		►
<ul> <li>(支両技術科子入子)</li> <li>② 水素化劣化割れの評価</li> <li>(車支大学)</li> </ul>																		, ,	水素叨	別に	よるひ	び割れの	評価	i →
(4)研究推進		•					打合	せ会																
																								2

図 2.3-1 「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 3 年度計画

- 3. 実施内容及び成果
- 3.1 模擬デブリの作製
  - 3.1.1 令和2年度実施内容及び成果(概要)

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%)及びSS-Zr-B<sub>4</sub>C (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 HV 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。その結果、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリの硬度は SS-75Zr の硬度より大 きく、B<sub>4</sub>C 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弾性率を求めることが できた。ZrB<sub>2</sub> と ZrC のナノ硬さは、他の金属間化合物に比べてはるかに大きいため、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 試験片の硬さが SS-75Zr より高かった。

## 3.1.2 令和3年度実施内容及び成果

3.1.2.1 SS-Zr(-B<sub>4</sub>C)金属系模擬デブリ

(1)はじめに

1F 燃料デブリの化学組成は場所や事故シナリオに大きく依存するため、すべての燃料デブ リについて化学組成を特定することは困難である。令和2年度の成果報告書に記載されてい るように、1Fの1~3号機におけるZry/SSの比率は概ね1.1~1.2の範囲であり、B<sub>4</sub>C/ (Zry+SS+B<sub>4</sub>C)は1.4~1.5%の範囲である<sup>[1][2]</sup>。そこで、令和2年度に作製したSS:Zr= 25%:75%の模擬デブリを加え、令和3年度に、SS/Zr組成比の異なる(SS:Zr=50%) 模擬デブリを作製した。SS:Zr=50%:50%の化学組成のデブリは、SSが比較的多く含まれ るデブリの性能を把握するのに役立つと考えられる。これにより、SS:Zr=25%:75%及び SS:Zr=50%:50%の実験結果を比較することで、SS/Zr組成比が金属系模擬デブリの微細 組織、及び機械的特性に及ぼす影響について議論することができる。また、比較検討を行う ため、B<sub>4</sub>Cを添加した模擬デブリも作製し、令和2年度と同様、B<sub>4</sub>Cの濃度は5%にした。模 擬デブリに対する微細構造、相構成、及び機械特性のような基礎知識は、1F燃料デブリの特 性把握を向上させるものであり、シビアアクシデントの発生過程をより良く理解するために 利用することもできると考えられる。

(2) 実験方法

溶解用原材料は、純 Zr 板 (>99.2 % wt%)、SUS316L 棒 (16-18 Cr、10-14 Ni、2-3 Mo、 <2 Mn、Fe in Bal. wt%)、粉末 B<sub>4</sub>C (>98 % wt%)を使用した。SUS316L の直径は 20 mm で ある。図 3.1.2-1 に示すように、インゴットの均質性を高めるため、Zr 板と SUS316L 棒を細 かく切断した。また、SEM 写真から、B<sub>4</sub>C 粉末は粒径 20 µm 未満の多角形を呈していることが 分かる。模擬燃料デブリの化学組成と一致するように各原材料の重量を調整した。表 3.1.2-1 は調整した模擬デブリの原材料の重量を示す。また、比較のために SS: Zr=25 %: 75 %の インゴットの重量も示した。この報告書では、S: Zr=50 %: 50 %及び SS: Zr: B<sub>4</sub>C=47.5 %: 47.5 %: 5 %の試験片をそれぞれ SS-50Zr 及び SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C と呼ぶことにする。

JAEA-Review 2022-036



図 3.1.2-1 SS-Zr-B<sub>4</sub>C 金属系模擬デブリ作製用の原材料

表 3.1.2-1 模擬デブリの原材料の重量

単位:g(総重量:1 kg)(令和2年度に作製した模擬デブリの重量も示している。)

Specimens	SUS316L	Zr	$B_4C$
① SS-75Zr	250.06	750.05	-
② SS-71.25Zr-5B <sub>4</sub> C	237.49	712.53	49.45
③ SS-50Zr	500.05	499.95	-
④ SS-47.5Zr-5B <sub>4</sub> C	475.18	475.04	49. 52

模擬デブリの機械特性評価は本研究の重要課題の1つであるため、高周波加熱溶解法を選定した。1 kgのインゴットを作製し、そこから大きいサイズの試験片を作製することができた。令和2年度と同様、国立研究開発法人物質・材料研究機構で高周波誘導真空溶解設備を使用してインゴットを溶解した。約10<sup>-1</sup> Paの真空度でAl<sub>2</sub>0<sub>3</sub>るつぼを使用し、溶解を行った。図3.1.2-2 に示すように、作製したインゴットは長さが110 mm、上下の直径がそれぞれ40 mmと30 mmであった。以下の解析に使用した試験片は、図3.1.2-3 に示すように、Top 試料とBottom(以下、「Bot.」と略す。)試料の両方から採取したものである。いずれのインゴットのTop 試料も中央部にひけ巣の形成が確認された。ひけ巣は鋳造過程で溶融状態から凝固する時に、体積収縮のため発生する空洞として知られている。



図 3.1.2-2 作製した模擬デブリインゴットの外観写真 (令和 2 年度に作製した SS-75Zr 系模擬デブリの写真も示している。)



図 3.1.2-3 ③SS-50Zr と④SS-47.5Zr-5B4C 模擬デブリにおける Top と Bot. 試料の外観写真

インゴット作製後、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer:以下、「ICP-OES」と略す。) (Agilent 720-ES、Agilent 社製)、炭素・硫黄分析装置(CS844、LECO ジャパン合同会社製)、酸素窒素水素分析装置(ONH836、LECO ジャパン合同会社製)を用い、各模擬デブリの化学組成を測定した。Zr、Fe、Cr、Ni、Mo、Mn、B、は2回、Cの濃度は3回分析した。各元素の化学濃度結果を表 3.1.2-2 に示す。Fe や Zr などの金属元素の濃度は設計値に近いことは確かであるが、SS-47.5Zr-5 B<sub>4</sub>C 試料の B の濃度は設計値より低いことが分かった。これは、高温溶融時に B の蒸発が起こっているか、インゴット中の B の分布が均質でないことを示している。

表 3.1.2-2	模擬デブ	リ化学組成分析の結果	(wt%)
JC 01 11 11 11			(11 0/0)

Specimens	Zr	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	В	С
① SS-75Zr	74.1	17.3	4.19	2.99	0.47	0.33	-	0.0007
② SS-71.25Zr-5B <sub>4</sub> C	72.6	16.5	2.94	2.97	0.49	0.09	1.25	0.0275
③ SS-50Zr	48.4	35.8	8.22	6.13	1.00	0.25	_	0.0002
④ SS-47.5Zr-5B <sub>4</sub> C	48.3	35.5	8.55	5.99	0.98	0.50	0.45	0.0073

(令和2年度に作製した SS-75Zr 系模擬デブリの結果も示している。)

各試料の微細組織を SEM-EDS(株式会社日立ハイテク製、S-3400N 顕微鏡)で評価した。各 相の異なるコントラストを識別するために、後方散乱電子(Backscattering Electron:以 下、「BSE」と略す。)信号を用いて顕微鏡写真を撮影した。相の同定は、Bruker 製 XFlash Detector 5010を用いた EDS 分析に基づいて行った。機械的特性については、HV(株式会社 島津製作所製、HMV-G31S)を用いて、各インゴットの平均硬度を評価した。HV 試験に使用し た荷重は令和2年度で最適化した 980.7 mNであった<sup>[2]</sup>。HV 試験後、さらにレーザー共焦点 顕微鏡(Keyence 製、VK-X100)を用いて、ひし形圧痕の対角線の長さ、及び圧痕の表面形態 について観察した。

各構成相の機械的特性を評価するために、ナノインデンテーション試験(株式会社島津製 作所製、DUH-211S)を行った。本研究では、押し込み深さ設定負荷-除荷試験モードでナノ 硬さの測定を行った。使用したパラメータを表 3.1.2-3 に示す。押し込み試験の深さは 300 nm とし、隣り合った 2 つの圧痕の間の距離は 15 µm とした。ナノ硬さ試験用の試料はコロイ ダルシリカ溶液(0.05 µm)で 2 時間以上振動研磨して仕上げた。ナノ硬さ試験後、試験領 域を SEM-EDS で分析し、各圧痕の相を同定した。

表 3.1.2-3 ナノインデン	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	20~120
インデンテーション間の距離	15 µm

(3)結果と考察

図 3.1.2-4 に SS-50Zr インゴットの Bot.と Top 試料の顕微鏡写真を示す。この 2 つの試料には類似性が見られ、インゴットの均質性が良好であることを示している。顕微鏡写真から、微細組織は大部分が暗灰色で、少数が白灰色のコントラストで構成されていることが分かる。図 3.1.2-5 に示すように、SS-47.5Zr-5B4C インゴットの Bot.と Top 試料の類似性も確





図3.1.2-4 SS-50Zr模擬デブリのTop及び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3.1.2-5 SS-47.5Zr-5B4C模擬デブリのTop及び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。)

元素マッピング解析と点分析により、相の同定を行った。図 3.1.2-6 に SS-50Zr 試験片の EDS 分析による元素マッピング結果を示す。その結果、主に球状黒色、暗灰色、灰色の 3 つ の相を観察することができた。球状黒色は Zr に富み、他の元素に乏しい。暗灰色は Zr に乏 しいが、Cr と Fe に富み、白灰色は Zr と Ni に富み、Cr と Fe に乏しい。表 3.1.2-2 に示す 化学成分分析結果から、この試料は Mo 濃度が低いため、Mo の明らかな偏析は観察されなかった。これらのコントラストに対して点分析を行い、結果を図 3.1.2-7 に示す。黒色の球状粒子は、Zr の濃度が 97.1 %であり、他の元素はほとんど含まれていないことから、Zr 相と同定された。白灰色のコントラストは、この相の濃度は Fe:Ni:Zr=9.9 %:21.66 %:66.74 %であることから、Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相と同定した。同様に、暗灰色相は、Fe:Cr:Zr=11.98 %:46.24 %:32.80 %の原子比から、Zr(Fe, Cr)<sub>2</sub>であると同定された。Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相と Zr(Fe, Cr)<sub>2</sub> 相はジルカロイ燃料被覆管で第二相微粒子として Zr 結晶粒内に存在していることを広く報告されている<sup>[3][4]</sup>。これらのジルカロイ燃料被覆管に含まれる相はナノサイズであるため、その相の機械的特性は未解明であった。Mo の濃度が低いため、ここでは Mo の優先的な偏析という結論には至らなかった。



図3.1.2-6 SS-50Zr模擬デブリの試験片の元素マッピング結果



Point analysis results in SS-50Zr specimen(at%)

				S	
at%	Cr	Fe	Ni	Zr	Мо
101	0.25	1.80	0.22	97.10	0.20
102	0.57	9.91	21.66	66.74	0.40
103	11.98	46.24	5.23	32.80	0.87

図 3.1.2-7 SS-50Zr 模擬デブリにおける試験片の点分析結果

SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試料にも同様の相同定を行った。図 3.1.2-8 に SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試験片の 元素マッピング結果を示す。Zr、Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)、Zr(Fe, Cr)<sub>2</sub>相に加え、B と C の偏析が確認 された。さらに、図 3.1.2-9 に示すように点分析を行った結果、黒い棒状の相が ZrB<sub>2</sub>、灰色 の球状の相が ZrC であることが分かった。ZrB<sub>2</sub>相では Zr と B の原子比が 1:2 より大きくな っているが、これは軽元素である B 元素の定量分析の不確かさが大きいためと思われる。一 方、Zr と C の原子比は、理想的な原子比とほぼ一致している。その結果、SS-50Zr に B<sub>4</sub>C を 添加すると、ZrB<sub>2</sub>相と ZrC 相の新しい相が形成されることが分かった。



図3.1.2-8 SS-47.5Zr-5B4C模擬デブリの試験片の元素マッピング結果



Point analys	s results	s in SS-47	.5Zr-5B <sub>4</sub> 0	C specimen	(at%)
--------------	-----------	------------	------------------------	------------	-------

at%	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo	В	С
101	0.97	3.61	0.53	94.73	0.16	-	-
102	0.56	10.63	38.30	50.37	0.13	-	-
103	11.57	45.36	8.90	33.41	0.77	-	-
104	-	-	-	23.64	-	76.36	-
105	-	-	-	50.61	-	-	49.39

図 3.1.2-9 SS-47.5Zr-5B4C 模擬デブリの試験片の点分析結果

SS-50Zr とSS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試料の HV 結果を表 3.1.2-4 と表 3.1.2-5 にまとめた。SS-50Zr の Bot. 試料の HV 平均値は 737 で、Top 試料の 716 と同程度の硬さである。SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C の場合、Bot. と Top の平均 HV はそれぞれ 949 と 804 で、平均 HV は 876±91 である。SS-50Zr 試料の平均硬さ 726±48 に比べて、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C は大きな硬度上昇が確認され、B<sub>4</sub>C 添加 により硬度が大幅に増加することが分かった。なお、SS-50Zr と SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C の標準偏差 は、それぞれ、HV 48、HV 91 であり、両試料とも大きな標準偏差であったが、これは両試験 片の相構成が複雑であるためと思われる。図 3.1.2-10、図 3.1.2-11、図 3.1.2-12、図 3.1.2-13 は HV 試験による圧痕のレーザー共焦点顕微鏡写真であり、圧痕の先端には亀裂が観察さ れ、模擬デブリに含まれる金属間化合物相が非常に脆いことを示している。圧痕の 3 次元形 態から、SS-50Zr (図 3.1.2-10、図 3.1.2-11)の圧痕の深さはおよそ 2.5~3 µm であるが、 一方、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C の圧痕の深さは 1.5~2 µm (図 3.1.2-12、図 3.1.2-13)程度であっ た。圧痕の深さの減少は、B<sub>4</sub>C の添加により硬度が大きく増加したことを明確に示している。

	÷ •		19 44 7 47 7	11.021	-	
	1	2	3	4	5	Average
Bot.	714	740	749	722	758	737
Тор	731	629	740	673	806	716
Average			_			$726 \pm 48$

表 3.1.2-4 SS-50Zr 模擬デブリの HV の結果

表 3.1.2-5 SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリの HV の結果

	1	2	3	4	5	Average
Bot.	956	983	969	943	894	949
Тор	796	860	697	806	859	804
Average			_			$876 \pm 91$



図3.1.2-10 SS-50Zr模擬デブリのBot. 試料のHV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 0.1:714)



図3.1.2-11 SS-50Zr模擬デブリのTop試験片のHV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 0.1:806)



図3.1.2-12 SS-47.5Zr-5B4C模擬デブリのBot. 試料のHV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 0.1:943)

## JAEA-Review 2022-036



図3.1.2-13 SS-47.5Zr-5B4C模擬デブリのTop試料のHV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 0.1:860)

図 3.1.2-14 は、SS-50Zr 試料のナノ硬さ試験領域の顕微鏡写真である。拡大顕微鏡写真に 三角形の圧痕がはっきりと確認できる。確認圧痕の相同定は、図 3.1.2-15 に示すように、 元素マッピングによって行われた。また、ナノ硬さ試験結果と組み合わせることで、各構成 相の機械的特性を取得することができた。なお、二相界面に位置する圧痕は考慮されていな い。SS-50Zr 試料の各相の機械的特性を表 3.1.2-6 にまとめた。H<sub>it</sub> と E<sub>it</sub> はそれぞれ測定し たナノ硬さと弾性率の平均値を示し、 $\Delta$ H<sub>it</sub> と $\Delta$ E<sub>it</sub> はそれぞれナノ硬さと弾性率の測定データ の標準偏差を示す。H<sub>it</sub> から換算した HV と標準偏差( $\Delta$ HV)も示している。Zr 相は図 3.1.2-14 に示すように体積率が小さいため、Zr 相の機械特性は取得できなかった。Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni) 相 のナノ硬度は 10.3±2.3 GPa、弾性率は 149±24.7 GPa、換算 HV は 955.9±215.2 GPa と評 価された。Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub> 相のナノ硬度、弾性率、HV はそれぞれ 11.6±0.9 GPa、166.6±10.7 GPa、1069.3±85.5 GPa であった。Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni) 及び Zr<sub>2</sub>(Fe, Cr)金属間化合物は、いずれも 非常に高い硬さを示した。Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相は有効なデータポイントの数が限られているため、 誤差が大きくなっている。一方、SS-50Zr 試料の母相である Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相は、有効なデー タポイントが十分であり、信頼できる結果を得たと考えられる。



図3.1.2-14 SS-50Zr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。黄色い四角枠部分は、インデンテーションを示す 拡大顕微鏡写真である。)



図 3.1.2-15 SS-50Zr 模擬デブリにおけるインデンテーションした領域の 元素マッピング結果

	$\rm H_{it}$ GPa	$\Delta H_{\text{it}} \text{ GPa}$	$E_{\rm it}\ GPa$	$\Delta E_{\text{it}}$ GPa	HV	$\Delta HV$
Zr	-	_	-	-	-	_
Zr <sub>2</sub> (Fe, Ni)	10.3	2.3	149.0	24.7	955.9	215.2
$Zr(Fe, Cr)_2$	11.6	0.9	166.6	10.7	1,069.3	85.5

表 3.1.2-6 SS-50Zr 模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果

図 3.1.2-16 と図 3.1.2-17 は SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C のナノ硬さ試験領域の顕微鏡写真とその元 素マッピング結果である。得られた機械特性を表 3.1.2-7 にまとめた。図 3.1.2-16 に示す ように、Zr、ZrB<sub>2</sub>、ZrC の相のサイズは微細すぎるため、Zr、ZrB<sub>2</sub>、ZrC 相の機械特性は SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試料で取得することができなかった。Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相のナノ硬度は 9.7±2.7 GPa、 弾性率は 156±25.3 GPa、HV は 892.6±246.6 GPa と測定され、Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相のナノ硬さは 9.6±2.7 GPa、HV は 892±2.6 GPa であることが分かった。Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相のナノ硬度、弾性 率、HV はそれぞれ 12.4±0.8 GPa、154.2±11.4 GPa、1144.3±71.3 GPa であることが分か った。SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C の Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni) と Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相の機械特性は SS-50Zr 試料と一致し、 本研究で行われた評価方法の適用性が示された。



図3.1.2-16 SS-47.5Zr-5B4C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。白黄色い四角枠部分は、インデンテーションを示す 拡大顕微鏡写真である。)



図 3.1.2-17 SS-47.5Zr-5B4C 模擬デブリにおけるインデンテーションした領域の 元素マッピング結果

	$\rm H_{it}$ GPa	$\Delta H_{\text{it}} \text{ GPa}$	$E_{\rm it}\ GPa$	$\Delta E_{\text{it}} \text{ GPa}$	HV	ΔHV
Zr	_	_	_	-	-	-
Zr <sub>2</sub> (Fe, Ni)	9.7	2.7	156.0	25.3	892.6	246.6
$Zr(Fe, Cr)_2$	12.4	0.8	154.2	11.4	1, 144. 3	71.3
ZrC	-	-	_	_	_	_
ZrB <sub>2</sub>	_	_	_	_	_	_

表 3.1.2-7 SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果

令和2年度に作製したSS-75Zr、及び令和3年度に作製したSS-50Zr 模擬デブリに含まれ る構成相の形成機構について検討した。各試料に相分布がランダムであるとの仮定に基づき、 SEM 顕微鏡写真から各相の体積率を評価した。図3.1.2-18、図3.1.2-19に示すように、各 相の面積分率を推定した。SS-75Zr 試料は、Zr(Fe, Cr)<sub>2</sub>、Zr<sub>2</sub>(Fe, Cr)、Zr<sub>3</sub>(Fe, Ni)、Zr 相 の体積率はそれぞれ6.67 %、26.47 %、59.58 %、7.27 %と推定された。この結果から、SS-75Zr 模擬デブリは Zr<sub>3</sub>(Fe, Ni)相と Zr<sub>2</sub>(Fe, Cr)相が主な構成相であることが分かる。SS-50Zr 試験の結果、Zr、Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)、Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>和の体積率はそれぞれ0.85 %、10.18 %、 88.96 %となり、SS-50Zr はZr(Fe, Cr)<sub>2</sub>が主な構成相であることが分かった。

## JAEA-Review 2022-036



図 3.1.2-18 SS-75Zr 模擬デブリの顕微鏡写真と各相の面積割合



図 3.1.2-19 SS-50Zr 模擬デブリの顕微鏡写真と各相の面積割合

SS-75Zr 試料は Fe: Zr=27:73 (at%) であり、Fe-Zr 二元系状態図に基づき<sup>[5]</sup>、Zr<sub>3</sub>Fe 型 と Zr<sub>2</sub>Fe 型の中間金属間化合物を形成でき、実験結果とよく一致している。一方、SS-50Zr 試 料は Fe: Zr の原子比は 52:48 であり、ZrFe<sub>2</sub> 相と Zr<sub>2</sub>Fe 相を形成することが推測できる。 しかし、Fe-Zr 二元系状態に基づくレバールールより、SS-50Zr 試料に含まれる ZrFe<sub>2</sub> 相と Zr<sub>2</sub>Fe 相の体積率は実験結果と異なる傾向を示した。これは、ZrFe<sub>2</sub> 型化合物は融点直下より 形成可能な相であるのに対し、Zr<sub>2</sub>Fe 相は共析温度(962 ℃)以下より形成が起こる。また、 高周波誘導真空溶解では、冷却速度が速い、非平衡状態の微細組織が得られ、その結果、Fe-Zr 二元系状態と異なる微細組織特徴が確認されたと考えられる。温度がさらに下がると、 932 ℃で Zr 相が反応生成物となる共晶反応を起こり、体積率が小さい(0.85 %) Zr 相が形 成することが考えられる。SS-75Zr 及び SS-50Zr 模擬デブリでは、相構成はほぼ Fe-Zr 二元 系相図に従うことを示しているが、溶解後の急冷や Cr、Ni 等の添加元素の影響により、各 構成相の体積率が平衡状態図から外れていることも確認された。

(4) 令和 4 年度計画

令和4年度は、作製した金属系模擬デブリを供試材として、微細組織の安定性に対する高 温焼鈍/水素注入の影響を評価する実験に使用する予定である。また、長岡技術科学大学に 模擬燃料デブリ試料を配布し、模擬デブリの酸化挙動を評価する。

(5)まとめ

令和2年度に作製したSS-75Zr及びSS-71.25Zr-5B4C模擬デブリに加え、令和3年度ではSS/Zr組成を調整したSS-50Zr及びSS-47.5Zr-5B4Cの2種類の金属模擬デブリを作製した。これらのインゴットの微細組織評価と構成相の同定をSEM-EDS分析により行い、機械的特性をHV測定により評価した。その結果、SS-50ZrはZr、Zr2(Fe,Ni)、Zr(Fe,Cr)2相から構成され、B4Cの添加によりZrB2相とZrC相が新たに形成されることが解明された。硬さ試験では、両試料とも高硬度であり、B4Cの添加によりSS-50Zr試料と比較してSS-47.5Zr-5B4C試料の硬さが大きく増大することが示された。ナノインデンテーション測定とSEM-EDS分析を組み合わせることで、Zr2(Fe,Ni)相とZr(Fe,Cr)2相の機械的特性を得ることに成功した。しかし、Zr、ZrB2、ZrC相のサイズは微細すぎるため、機械的特性は取得できなかった。最後に、SS-Zr金属系模擬デブリの構成相の形成機構に及ぼすFe/Zr組成比の影響を状態図に基づいて考察した。SS-75Zr及びSS-50Zr模擬デブリでは、相構成はほぼFe-Zr二元系相図に従うことを示しているが、溶解後の急冷やCr、Ni等の添加元素の影響により、各相の体積率が平衡状態図から乖離していることも確認された。

3.1.2.2 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>(-SiO<sub>2</sub>)金属-セラミック系模擬デブリ

(1)はじめに

1F 燃料デブリの形成は、原子炉内の場所や事故シナリオによって非常に複雑であることが 知られている。前項目では、シビアアクシデント時のジルカロイ燃料被覆管、B<sub>4</sub>C 制御棒、 SS 制御棒被覆材の反応を理解するために、金属系模擬デブリを作製した。しかし、1F 燃料 デブリの大半は UO<sub>2</sub> 燃料関連酸化物である。また、1F 事故の1つの特徴として、炉心溶融が 発生し、特に1号機では MCCI 生成物が形成されることが挙げられる。そこで、本項目では、 1F の複雑な燃料デブリに対する理解を深めるために、複雑な金属-セラミック系模擬デブリ を作製することに取り組んだ。本項目では、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>及び SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>の2種 類の金属-セラミック系模擬デブリを作製した。

(2)実験方法

CeO<sub>2</sub>はUO<sub>2</sub>と同じ蛍石構造(CaF<sub>2</sub>型)の立方晶を持つ、格子定数はほぼ同じであるため(UO<sub>2</sub>: 0.5471 nm、CeO<sub>2</sub>: 0.5411 nm)、UO<sub>2</sub>の模擬材として広く用いられている。UO<sub>2</sub>とCeO<sub>2</sub>の化学的

性質には明らかな違いがあり、CeO<sub>2</sub>を用い、化学反応の一致性は様々な環境下で十分に表現 できないことが知られているが、一方で、UO<sub>2</sub>と CeO<sub>2</sub>の機械的特性は高い類似性を示してい る。UO<sub>2</sub>と CeO<sub>2</sub>の弾性率及び硬さは、室温~700 ℃の広い範囲において、互いに近い値と変 化傾向を示している<sup>[6]</sup>。本研究は、化学反応ではなく、燃料デブリの機械特性に着目してい るので、UO<sub>2</sub>の代替え材料として、CeO<sub>2</sub>を使用する方針である。さらに、MCCIの生成物を模 擬するために、セメントの代表材料として SiO<sub>2</sub>を使用することとした。

SS、Zr、B<sub>4</sub>C の原材料は、前項目と同じである。株式会社高純度化学研究所から購入した CeO<sub>2</sub>粉末(>99.99 wt%)と Materion 社から購入した SiO<sub>2</sub>粉末(99.5 wt%)を使用した。CeO<sub>2</sub> の SEM 写真を図 3.1.2-20 に示す。CeO<sub>2</sub>粉末は球状であり、その直径は 100~400 nm であっ た。SEM と透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope:以下、「TEM」と略す。) による SiO<sub>2</sub>粉末のサイズと形状の評価結果を図 3.1.2-21 に示す。SiO<sub>2</sub>粉末は多角形を示し、 サイズ分布は 100 nm~数 µm と均一ではないことが分かった。CeO<sub>2</sub> ペレットと CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ペ レットの焼結は、図 3.1.2-22 に示す高温炉を用いて行った。この高温炉は、図に示すよう に六角形の C-C 複合材料のヒーターで加熱されるものであり、2000 ℃まで昇温できる。令 和 3 年度は高温、真空や雰囲気環境下での溶解が可能な装置への改造を施した。CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ペ レットは、CeO<sub>2</sub>と SiO<sub>2</sub>の比が 1:1 であり、30 分間手混合し、粗い均質な分布になるように した。



図 3.1.2-20 金属-セラミック系模擬デブリ作製用の CeO<sub>2</sub>の顕微鏡写真
 (a) 低倍率顕微鏡、(b) 高倍率顕微鏡写真

## JAEA-Review 2022-036



図 3.1.2-21 金属-セラミック系模擬デブリ作製用のSiO<sub>2</sub>の顕微鏡写真
 (上)低倍率と高倍率のSEM写真、(下)低倍率と高倍率のTEM写真



図 3.1.2-22 高温炉の外観写真

SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリは加熱溶解方法とアーク溶解方法の 2 つの方法で、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 模擬デブリは直接にアーク溶解方法で作製した。作製したインゴットの微細組織を SEM-EDS 分析によって評価した。ナノインデンテーション測定と SEM-EDS 分析を併用するこ とで、各構成相の機械的特性を評価した。使用した装置は、前項目と同じである。

(3)結果と考察

図 3.1.2-23 は、異なる条件下で焼結した CeO2ペレットの写真である。真空や Ar 雰囲気 ではペレットが黒くなり、大気中では色が変化していないことが分かった。図3.1.2-24は、 大気雰囲気 1150 ℃/1 h、大気雰囲気 1150 ℃/15 h 及び真空雰囲気 1400 ℃/1 h で焼結し た CeO2ペレットの XRD パターンを示している。原材料の CeO2 粉末の XRD パターンと CeO2 粉 末の標準パターンも示している。ペレットの色に関係なく、すべての焼結したペレットで CeO2単相が確認された。高温では、酸素を放出し、蛍石構造を保ちながらアニオンが格子欠 陥した不定比化合物となることが報告されており、その組成は CeO<sub>(2-x)</sub>(0<x<0.28)であ って、この不定比化合物は黒色である[7]。大気中の焼結では酸素濃度を保つことができる が、真空やArなどの還元雰囲気では酸素が試料から逃げてしまい、酸素濃度が低下してし まうためだと考えられる。図 3.1.2-25 に CeO₂焼結体ペレットの SEM 写真を示す。1150 ℃ /1 h 焼結した試料は表面に空孔が多く見られるが、1150 ℃/15 h 焼結した試料では焼結時 間を延長することで密度を向上させることができた。1400 ℃/1 hの真空雰囲気焼結した 試料では、1150 ℃焼結試料に比べて表面空隙が大幅に減少している傾向が確認された。ま た、数十 µm の粗大結晶粒が観察され、良好な焼結材が得られていることが示されている。 そこで、1400 °C/1 h 真空焼結した試料を SS-Zr-B₄C-Ce0<sub>2</sub> 模擬燃料デブリの作製に使用し た。



図 3.1.2-23 焼結した CeO2ペレットの外観写真



図 3.1.2-24 大気雰囲気 1150 ℃/1 h(a)、大気雰囲気 1150 ℃/15 h(b)及び 真空雰囲気 1400 ℃/1 h(c)焼結した CeO<sub>2</sub>ペレット試料の XRD パターン



図 3.1.2-25 大気雰囲気 1150 ℃/1 h(a)、大気雰囲気 1150 ℃/15 h(b)及び 真空雰囲気 1400 ℃/1 h(c)焼結した CeO<sub>2</sub>ペレットの顕微鏡写真

SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>模擬燃料デブリを作製するために、2 つの方法を試みた。1 つは加熱溶解 方法であり、もう1つはアーク溶解方法である。図 3.1.2-26 に、加熱溶解方法で作製した 試料の概要図を示す。SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 金属系模擬デブリ試験片と CeO<sub>2</sub>ペレットを、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>る つぼに入れ、950 ℃から1700 ℃まで加熱した。この方法は、加熱により金属試験片を溶か し、溶けた金属片が CeO<sub>2</sub>ペレットを覆い、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>の混合物を生じさせるというも のである。その結果、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 金属試験片は加熱中に酸化が見られるものの、1500 ℃ まで溶融しないことが分かった。1700 ℃で加熱すると SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C の溶融が観察され、 SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C と CeO<sub>2</sub>の溶融凝固体が観察された。しかし、この溶融体は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつぼと強 く固着しており、除去することができなかった。したがって、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>混合物の調製 にはこの方法は用いなかった。この実験から、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 金属系模擬デブリの融点は、 Fe-Zr 二元系状態図から ZrFe<sub>2</sub>型金属間化合物の融点 (1673 ℃) に近いことが予想される<sup>[5]</sup>。

そこで、アーク溶解法による SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 混合物の作製を試みた。図 3.1.2-27 にア ーク溶解方法による SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリ作製時の試料設置の概要図を示す。CeO<sub>2</sub> ペ レットは、原材料の中心に配置されている。SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>Cの模擬デブリの組成と一致す るように、SUS316L と Zr の質量比は 1:1 である。アーク溶解は高純度 Ar 雰囲気下で行 い、インゴットの組成均質性を向上するため、溶解は 2 回繰り返した。図 3.1.2-28 に示 すように、3 つの SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 混合インゴットを作製した。切断後、CeO<sub>2</sub>ペレットはイ ンゴットの中心に留まり、その周囲を金属片が取り囲んでいる様子が見られる。



図 3.1.2-26 加熱溶解方法による金属-セラミック系模擬デブリ作製の概要図



Schematic of SUS-Zr-B4C-CeO2 specimen setting



Raw materials prepared for of SUS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>

図 3.1.2-27 アーク溶解方法による SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリ作製時の試料設置の 概要図(a) と作製用原材料(b)



図 3.1.2-28 アーク溶解方法で作製した SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリの 外観写真(a)と切断後の断面写真(b)

高温炉を用いて、1300 ℃/3 h 真空焼結で最初に CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ペレット(CeO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>=1:1) を作製した。SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>インゴットと同様の方法で、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>混合物を作製 した。図 3.1.2-29 に作製した SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>の混合インゴットを示す。切断後、CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ペレットはインゴットのほぼ中央に位置しているが、ペレットの大部分は消失し、金 属片と結合した殻が残っている様子が見られる。



図 3.1.2-29 アーク溶解方法で作製した SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 模擬デブリの 外観写真(a) と切断後の断面写真(b)

SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 混合試料と SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 模擬デブリに対して、微細組織評価を行った。図 3.1.2-30 は SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>インゴットの断面の顕微鏡写真である。金属間化合物 領域と CeO<sub>2</sub> の間に明らかな隙間があることが分かる。これは、SS-Zr-B<sub>4</sub>C と CeO<sub>2</sub> がアーク 溶解中に活発な反応を起こさない可能性を示している。金属化合物と CeO<sub>2</sub> の両方に明らか なクラックが見られたが、これは溶解後の急速な冷却速度に関係していると考えられる。 図 3.1.2-30(g)では、マイクロクラックが多く見られるものの、CeO<sub>2</sub> 領域では緻密な表面が 観察された。図 3.1.2-31 及び図 3.1.2-32 に、金属間化合物の微細組織を SEM-EDS により 分析し、元素マッピングと点分析の結果を示す。その結果、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>材の金属間化合 物領域は SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試料と同様に Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>、Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)、ZrB<sub>2</sub>、ZrC 相から構成さ れることが分かった。Zr の体積率が低いためか、ここでは Zr 相は検出されなかったと思わ れる。次に、CeO<sub>2</sub> 領域の元素マッピングと点分析の結果を図 3.1.2-33 と図 3.1.2-34 に示 す。Ce と 0 の分布はほぼ一様で、両元素とも明らかな偏析は観察されなかった。点分析に より、CeO<sub>2</sub> 領域は CeO<sub>2</sub> 単相で構成されていることが分かった。0/Ce の原子比はおよそ 1.6 であり、Ar 雰囲気下での溶融時に酸素が還元されたことが分かる。最後に、図 3.1.2-35 は SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 金属間化合物と CeO<sub>2</sub> 領域の界面の SEM-EDS 結果を示す。元素マッピングの 結果から、この 2 つの領域の間には元素の拡散は見られなかったことが確認された。



図 3.1.2-30 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリの顕微鏡写真 (a) 低倍率顕微鏡、(b~g) 各選択領域の高倍率顕微鏡写真



図 3.1.2-31 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリの金属間化合物領域の元素マッピング結果



Point analysis results in SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> specimen (at%)

at%	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo	в	С
101	13.61	47.42	3.67	34.28	1.02	-	-
102	0.52	13.32	32.18	53.80	0.18	-	-
103	-	-	-	46.84	-	-	53.16
104	-	-	-	23.10		76.90	-

図 3.1.2-32 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリの金属間化合物領域の点分析結果



図 3.1.2-33 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリの CeO<sub>2</sub> 領域の元素マッピング結果



Point analysis results in SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> specimen(at%)

at%	Ce	0
101	38.54	61.46
102	37.77	62.23
103	41.46	58.54

図 3.1.2-34 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリの CeO<sub>2</sub> 領域の点分析結果



図 3.1.2-35 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>模擬デブリの金属間化合物-CeO<sub>2</sub>界面の元素マッピング結果

さらに、この試験片を用いて各構成相の機械的特性の評価を行った。図 3.1.2-36 に金 属間化合物領域と CeO<sub>2</sub>領域におけるナノインデンテーション圧痕の顕微鏡写真を示す。金 属間化合物領域は 60 回、CeO<sub>2</sub>領域は 20 回の測定を行った。それぞれの領域の EDS 分析を 図 3.1.2-31 と図 3.1.2-33 に示す。SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリのナノインデンテーション 試験測定の結果は表 3.1.2-8 にまとめて示す。Zr(Fe, Cr)<sub>2</sub>のナノ硬度と弾性率はそれぞ れ 12.9±0.7 GPa と 181±9 GPa であった。Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相では、ナノ硬度と弾性率はそれ ぞれ 9.1±0.6 GPa と 137±14.8 GPa であった。これらの値は表 3.1.2-6、表 3.1.2-7 に示 す SS-50Zr と SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C で得られた値とほぼ一致していることが確認された。CeO<sub>2</sub>の ナノ硬度は 5.1±0.42 GPa、弾性率は 101±5.3 GPa であり、先行研究より低い値を示した<sup>[6][8]</sup>。



 図 3.1.2-36 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリ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 (a) 金属間化合物領域、(b) CeO<sub>2</sub> 領域

	$\rm H_{it}$ GPa	$\Delta H_{\text{it}}$ GPa	$E_{\text{it}}$ GPa	$\Delta E_{\text{it}}$ GPa
$Zr(Fe, Cr)_2$	12.9	0.7	181	9
$Zr_2(Fe, Ni)$	9.1	0.6	137	14.8
CeO <sub>2</sub>	5.1	0.42	101	5.3

表 3.1.2-8 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果

図 3.1.2-37 は SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>インゴットの断面の顕微鏡写真である。SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>とは異なり、金属間化合物領域と CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>領域の間に隙間が観察されず、良い接合

が示された。CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ペレットの体積はアーク溶解後に大きく減少し、金属間化合物とつ ながった薄い殻が残った。これは、CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>が溶解時に Zr/SUS と活発に反応したことを 示している。また、幅が 50~100 µm 程度の界面層が明瞭に観察された。拡大顕微鏡写真 が示すように、両領域とも多くのクラックが観察された。



図 3.1.2-37 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 模擬デブリの顕微鏡写真 (a)低倍率顕微鏡、(b~e)各選択領域の高倍率顕微鏡写真

金属間化合物領域の元素マッピングと点分析をそれぞれ図 3.1.2-38、図 3.1.2-39 に示す。 SS-Zr-B4C-CeO2、SS-47.5Zr-5B4C と同様に Zr (Fe, Cr)2、Zr2 (Fe, Ni)、ZrB2、ZrC 相が含まれ ていることが分かった。CeO2-SiO2 領域の相同定の結果は図 3.1.2-40、図 3.1.2-41 に示す。 アーク溶解後、CeO2-SiO2 領域では 5 種類の相が混在しており、複雑な相構成となっているこ とが分かる。灰色の球状粒子は Zr-Si 化合物と分析され、Zr/Si の原子比は 1/3 の近くにあ る。灰色のブロックも Zr-Si 化合物と分析されたが、Zr/Si 比は 1/2 程度である。黒いコン トラストは、Si の濃度が 95 %以上であるため、Si 相と同定された。マトリックスについて は、コントラストの異なる 2 つの相が区別でき、コントラストの高い部分は CeO2-SiO2 相、 低い部分は CeO2-ZrO2 相と同定される。これらの相の化学式については今後の課題として検 討する予定である。図 3.1.2-42 に界面の微細組織の変化を示す。元素マッピング結果から、 Zr、Cr、Ni は金属間化合物側から CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>側へ明らかに拡散していることが分かる。CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>側から金属間化合物側への Si、Ce の拡散は明らかに観測されていなかった。金属間化 合物に隣接する第1層は ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>側に隣接する第2層は Zr-Si 化合物という2層か ら成る界面が観察された。これは、SiO<sub>2</sub>は Zr が近くにある場合に、還元反応が起きている 可能性を示している。その結果、アーク溶解時に活発な反応が起こり、溶融後の CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ペ レットの体積が大きく減少したと推測される。



図 3.1.2-38 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 模擬デブリの金属間化合物領域の元素マッピング結果



Point analysis results in SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> specimen (at%)

at%	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo	В	С
101	13.16	48.41	4.11	33.43	0.89	-	-
102	0.71	11.21	35.91	52.09	0.09	-	-
103	-	-	-	48.35	-	-	51.65
104	-	-	-	21.39		78.61	-

図 3.1.2-39 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 模擬デブリの金属間化合物領域の点分析結果



図 3.1.2-40 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 模擬デブリの CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 領域の元素マッピング結果


Point analysis results in SS-Zr-E	4C-CeO2-SiO2	specimen	(at%)
-----------------------------------	--------------	----------	-------

at%	Si	Cr	Zr	Ce	C	0
101	71.09	2.15	23.71	0.15		2.90
102	63.09	-	36.91	-	-	-
103	95.40	-	4.50	-	-	-
104	13.18	-	-	23.82	-	63.00
105	-	-	20.47	17.63	-	61.90

図 3.1.2-41 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 模擬デブリの CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 領域の点分析結果



図 3.1.2-42 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>模擬デブリの金属間化合物-(CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)界面の 元素マッピング結果

図 3.1.2-43 は、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 模擬デブリの金属間化合物側と CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 側それぞ れのナノインデンテーション圧痕の顕微鏡写真を示している。それぞれの領域の EDS 分析 を図 3.1.2-39 と図 3.1.2-41 で確認することができる。金属間化合物領域では 80 回、CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 領域では 30 回の測定を行った。構成相の機械的特性を表 3.1.2-9 にまとめた。この 試料における Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相のナノ硬さと弾性率はそれぞれ 11.9±1.8 GPa と 170±29.7 GPa、Zr<sub>2</sub> (Fe, Ni)相のナノ硬さと弾性率は、それぞれ 10.8±1.4 GPa と 176±7.3 GPa であ る。これらの結果は、SS-50Zr、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> 試料の結果とよく一致す るものである。



図 3.1.2-43 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 模擬デブリ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 (a) 金属間化合物領域、(b) CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>領域

	$\rm H_{it}$ GPa	$\Delta H_{\text{it}}$	$E_{\mathrm{it}}$ GPa	$\Delta E_{\text{it}}$
$Zr(Fe, Cr)_2$	11.9	1.8	170	29.7
Zr <sub>2</sub> (Fe, Ni)	10.8	1.4	176	7.3
$CeO_2$ - $ZrO_2$	9.9	1.1	136	1.8
CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	11.3	1.5	150	21.6

表 3.1.2-9 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>模擬デブリのナノインデンテーション試験測定の結果

(4) 令和 4 年度計画

令和4年度は、作製したSS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-(SiO<sub>2</sub>)模擬燃料デブリに対して、焼鈍/水素化時の組織安定性等の実験を行う予定である。また、これらの金属-セラミック系模擬燃料デブリを長岡技術科学大学に提供し、模擬デブリの酸化挙動を評価する。

(5)まとめ

令和3年度は、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-Ce0<sub>2</sub>及びSS-Zr-B<sub>4</sub>C-Ce0<sub>2</sub>-Si0<sub>2</sub>の2種類の金属-セラミック系模 擬デブリをアーク溶解法で作製した。その結果、Ce0<sub>2</sub>またはCe0<sub>2</sub>-Si0<sub>2</sub>が中心に位置し、そ の周囲を金属間化合物が取り囲むインゴットを作製することに成功した。SEM-EDS分析によ り、微細組織評価と相の同定を行った。その結果、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-Ce0<sub>2</sub>及びSS-Zr-B<sub>4</sub>C-Ce0<sub>2</sub>-Si0<sub>2</sub> 試料において、金属間化合物領域はSS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>Cと同じ相構成、すなわち、Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)、 Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>及びZrC相が含まれることを確認した。SS-Zr-B<sub>4</sub>C-Ce0<sub>2</sub>では、Ce0<sub>2</sub>領域で Ce0<sub>2</sub>単相が確認され、Ce0<sub>2</sub>側と金属間化合物側の間に元素の相互拡散は確認されなかった。 SS-Zr-B<sub>4</sub>C-Ce0<sub>2</sub>-Si0<sub>2</sub>試料では、中央のCe0<sub>2</sub>-Si0<sub>2</sub>ペレットの体積が大きく減少し、金属間化 合物と密着した殻が残された。Ce0<sub>2</sub>-Si0<sub>2</sub>側では、Zr-Si化合物、Si、Ce0<sub>2</sub>-Si0<sub>2</sub>、Ce0<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>な どの構成相が確認された。金属間化合物側からCe0<sub>2</sub>-Si0<sub>2</sub>側へのZr、Cr、Niの拡散は観察さ れたが、Ce0<sub>2</sub>-Si0<sub>2</sub>側から金属間化合物側へのSi、Ceの拡散は観察されなかった。ナノイン デンテーション測定により、各相の機械的特性を評価した。Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相とZr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相 の機械的特性はSS-50Zr とSS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試料で得られた値と一致した。Ce0<sub>2</sub>、Ce0<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>、 Ce0<sub>2</sub>-Si0<sub>2</sub>相のナノ硬さ及び弾性率も取得した。

3.1.3 まとめ

令和3年度は、令和2年度に購入した高温炉に高温、真空や雰囲気環境下での溶解が可能な 機能を持たせた。また、模擬デブリとして、SS-Zr(50%:50%)とSS-Zr-B4C(47.5%:47.5%: 5%)の2種類の金属系模擬デブリを高周波加熱方法により、SS-Zr-B4C-Ce02とSS-Zr-B4C-Ce02-Si02の2種類の金属-セラミック系模擬デブリをアーク溶解方法により作製した。SEM-EDS等 を使用して、各模擬デブリの相構成と微細構造を評価した。さらに、機械的特性を HV とナノ インデンテーション試験によって測定した。デブリ構成相の硬さや弾性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と考えられる。作製した模擬デブリを、3.2.2と3.3.2 の研究内容に提供し、酸化環境下/水素環境下における特性変化と割れ挙動を評価した。

- 3.2 特性の経年変化に関する調査
- 3.2.1 令和2年度実施内容及び成果(概要)
- 3.2.1.1 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)

令和2年度は300~900 ℃大気中にて24時間の酸化試験を行い、XRD により酸化特性を評価した。また、大気中にて熱天秤により示差熱と重量変化の温度特性を調べた。これらを総合すると、酸化反応は400 ℃程度から顕著になるが、模擬デブリの化学組成による酸化挙動の違いは分かりにくくなると考えられた。

そこで令和3年度は、室温から400 ℃までの温度、窒素又はアルゴンガスの流量、0~20%の水蒸気分圧の範囲で予備実験を行って、実験データの集積に適した低温酸化環境を特定した。結果として、300 ℃、7%水蒸気+アルゴン雰囲気、168時間での酸化試験を基本条件とし、部分的に試料を入れ替えながら断続に12回以上の酸化試験を行うことで、酸化環境下における特性変化を誘起した。また、水蒸気酸化試験を行うための設備等を整備した。

また、高温における酸化挙動を確認する意図の試験として、300~1050 ℃の6温度条件、 大気または真空、1~72時間の加熱試験を実施した。

3.2.1.2 水素環境下における特性変化

令和2年度は、水素注入雰囲気炉の整備を行った。Zry4被覆管を実験材料として、機器の 性能を確認した。光学顕微鏡(Optical Microscope:以下、「OM」と略す。)とTEMを用いて、 水素注入した Zry4 試験片に水素化物の形成を確認した。また、SS-75Zr 及び SS-71.25Zr-5B4C の2種類の模擬デブリを使用して、水素注入の予備試験を行った。その結果、クラック の発生が確認された。

3.2.2 令和3年度実施内容及び成果

3.2.2.1 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)はじめに

金属デブリの主成分である SS 及び Zr 合金は、どちらも耐食性の高い材料であり、デブリ 自体も低温では大きく酸化しないと期待される。

一方、表面に形成される酸化物は保護膜として更なる酸化を抑制する効果が期待される。 SS の場合、300 ℃程度では外層のマグネタイトを主成分とする酸化物、界面のクロミア、そ して内層の Fe と Cr のスピネル酸化物が形成され、内層皮膜が保護膜の役割を果たす。Zr 合 金では内層に単斜晶ジルコニアが形成される。金属デブリの場合、Fe、Cr、Zr は、濃度は異 なるものの試料全体に分散しているため、母相によって酸化挙動が異なるのか、特定の元素 との酸化物形成が卓越するのかという点をまずは明らかにする必要がある。

(2) 実験方法

試料は、東京大学から提供された模擬デブリ4種類(SS-75Zr、SS-50Zr、SS-71.5Zr-5B<sub>4</sub>C、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C)及び水素注入済み模擬デブリ2種類(SS-75SS、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C)を使用した。

試料はインゴットから放電加工装置及び精密高速切断機を用いて板状に切り出した。試料 を320番のエメリー紙で研磨して平滑化したのち、片面のみを1000番までのエメリー紙と、 2 種類の研磨剤(3 µm のダイアモンド粒子、及び 0.05 µm のアルミナ粒子)を用いたバフ研 磨によって鏡面に仕上げた。研磨後の試料は超音波洗浄機で洗浄及び脱脂した。

低温酸化試験は、令和2年度に整備した蒸気供給装置を使い、既存の管状炉及び本事業で 新たに導入した管状炉を併用できるように整備して実施した。予備試験として制御したパラ メータは以下の通りである。

- · 管状炉加熱温度 :室温、150 ℃、200 ℃、300 ℃、400 ℃
- キャリーガス :なし、窒素、アルゴン
- キャリーガス流量:0 mL/min、50 mL/min、200 mL/min
- 水蒸気分圧 : 7 %、20 %、100 %

予備試験の結果、水蒸気分圧を高めに設定する条件では、水蒸気流路やレイアウト、管状 炉の温度を工夫したとしても試験体系内で蒸気の凝集を防ぐことができず、試験体温度や試 験体曝露環境を一意に維持しにくいことが明らかになった。またキャリーガスとしてはアル ゴンを利用した試験の方が安定していた。(なお、この程度の温度域で窒化の影響を考慮す る必要はないため、キャリーガスの選定は加熱炉の運用しやすさに基づいて判断した。)

そこで、基本となる条件を次の通りに設定し、部分的に試料を入れ替えながら酸化試験を 実施することにした。

- ・ 加熱温度 : 300 ℃
- ・ 雰囲気
  : Ar ガス+7 %水蒸気
- 流量 : 200 mL/min
- 連続試験時間 : 168 時間
- 試験回数 :12回以上

また、高温における酸化挙動を確認する意図の試験として、300~1050 ℃の6温度条件、 大気または真空、1~72時間の加熱試験を実施したが、750 ℃を超える条件では表面酸化皮 膜が大きく成長して変形し、もとの結晶相の情報が失われるのでその後のミクロ試験に適さ ないことが確認された。

採取した試料は、OM、SEM-EDS 分析、XRD 等の方法で分析した。OM 像は図 3.3.2-1 に示す。 EDS 分析は、長岡技術科学大学分析計測センターの SEM (株式会社日立ハイテク製、 TM3030Plus)を利用した。SEM の加速電圧は 15 kV を選択している。予備試験の結果から酸 化皮膜はかなり薄く、深さ方向の EDS の分解能を下回っていると考えられる。したがって、 マッピングや点分析の結果は、真の表面酸化物だけでなく、母相の影響も受け得る。EDS ス ペクトルの関心領域 (Range of Interest:以下、「ROI」と略す。)はZr に対してはLa線の 位置を、その他の元素に対しては Ka線の位置を、それぞれ指定し、アーティファクトを生 むような ROI のオーバーラップがないことを確認した。XRD には長岡技術科学大学のラジオ アイソトープセンターの装置 (株式会社リガク製、MiniFlex)を利用し、Cu の Ka線を利用 して  $\theta$ -2  $\theta$  法で測定した。 (3)結果と考察

表 3.2.2-1 及び図 3.2.2-1 は、酸化試験後の SS-75Zr 試料の EDS の結果をまとめたもので ある。試料表面の特徴は、化学組成に基づいて幾つかのグループに分類できる。一般的な傾 向として、Fe と Cr の割合が増え、Zr と Ni が表面に見られる可能性が減少する傾向が見受 けられる。特に Zr 濃度が低い細長い領域(図 3.2.2-1 における計測点 001 と 005)は他の領 域と比べて酸素濃度も低い傾向があり、酸化皮膜が薄いことが示唆される。計測点 002 と 004 は Cr または Ni の濃度が高く、Fe と Zr の割合はほぼ同じ場所であり、酸素の割合は計測点 002 の方がやや多い。計測点 006 はほぼ Zr 単相だった領域である。

表 3. 2. 2-1 168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-75Zr 合金の点分析

計測点	Н	0	A1	Cr	Fe	Ni	Zr
001	ND	14.34	1.58	20.03	36.17	0.74	27.14
002	ND	29.68	1.29	9.23	20.45	1.84	37.50
003	-	-	-	-	-	-	-
004	ND	38.72	1.34	0.52	15.11	4.67	39.64
005	ND	12.36	1.58	19.68	37.87	0.90	27.61
006	ND	53. 51	1.71	0.34	2.02	0.29	42.14

(単位:at% 計測点は図 3.2.2-1 に対応する。)



図 3.2.2-1 168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-75Zr 合金の表面

図 3.2.2-2 及び図 3.2.2-3 に水蒸気処理前後の XRD の結果を示している。ピークの強度比 に違いが出ているが、酸化反応による新たなピークの発現は認められない。興味深いのは高 角度側(60°付近と 70°付近)のピークが水蒸気曝露後に見えなくなっていることである。 一般的な単斜晶ジルコニアは 2 θ = 28°付近に強い回折ピークを持つが、この領域で回折ピ ークは認められない。Zr のみを主成分とする領域は母相表面の面積比で 10 %以下であるこ とからジルコニアの回折パターンが現れないこと自体は妥当である。一方、マグネタイトの 強い回折ピークは 34.9°付近に現れるが、これは Zr<sub>3</sub>Fe とほぼ重なっており分別が難しい。





**50** - 75 -



図 3.2.2-3 168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-75Zr 合金の XRD パターン

表 3.2.2-2 及び図 3.2.2-4 は、酸化試験後の SS-50Zr 試料の EDS の結果をまとめたもので ある。試料表面の特徴は化学組成に基づいて 2 つのグループに分類できる。試料の大半を占 めるのは、ZrよりもFe濃度が高い領域であり、Fe<sub>2</sub>Zrに近い構造を持つと推測される。相対 的にZr及びNi濃度が高い領域は、最後に凝固したと思われる形状を示しており、Zr<sub>3</sub>Feに 近い構造を持つと推測される。酸素濃度は後者においてより高い傾向を示している。

表 3. 2. 2-2 168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-50Zr 合金の点分析 (単位:at% 計測点は図 3. 2. 2-4 に対応する。)

計測点	Н	0	A1	Cr	Fe	Ni	Zr
001	ND	44.80	1.86	1.60	10. 41	7.61	33. 72
002	ND	22.08	3.46	9.09	35.16	5.46	24. 75
003	ND	44.11	1.86	1.76	10. 49	7.93	33.86
004	ND	21.04	3. 28	9.82	36.86	4.16	24.83



図 3.2.2-4 168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-50Zr 合金の表面

図 3.2.2-5 に XRD の比較を、図 3.2.2-6 及び図 3.2.2-7 に水蒸気処理前後における XRD の 分析結果をそれぞれ示している。これらの試料では、水蒸気処理に関わらず 2 $\theta$  =42°付近 にいずれも強い回折ピークを持っている。これは ZrFe<sub>2</sub> で最も強度比の高い(2-1-14)面に 相当する。水蒸気処理によって、2 $\theta$  =30°に小さな回折ピークが発現しているが、これは立 方晶ジルコニアに相当する。



図 3.2.2-5 水蒸気腐食前後の SS-50Zr 合金の XRD パターンの比較



図 3.2.2-6 SS-50Zr 合金供試材の XRD パターン



図 3.2.2-7 168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-50Zr 合金の XRD パターン

表 3.2.2-3 及び表 3.2.2-4 は B<sub>4</sub>C を含む 2 種類の試料の EDS の結果をまとめたものであ り、それに対応するマッピング結果が図 3.2.2-8 と図 3.2.2-9 である。Zr:SS が約 3:1の 試料では複雑な金属組織を示しているのに対し、Zr:SS が約 1:1の試料では、より均質に 近い組織になっている。共通的な特徴は、B 濃度の高い領域が酸化していないということで ある。

表 3. 2. 2-3 168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-71. 25Zr-5B4C 合金の点分析 (単位:at% 計測点は図 3. 2. 2-8 に対応する。)

計測点	Н	В	С	0	A1	Cr	Fe	Ni	Zr
001	ND	ND	8.05	25.86	7.47	6.49	28.48	1.62	22.02
002	ND	42.85	24.72	5.29	0.56	0.04	0.17	0.10	26.26
003	ND	ND	13.11	38.14	8.46	0.09	4.87	1.90	33. 43
004	ND	ND	10.25	23.07	6.91	7.62	29.05	1.46	21.64
005	ND	ND	11.30	39.95	4.46	3.04	14.02	1.73	25.20
006	ND	40.73	26.36	5.38	0. 53	0.05	0.25	0.09	26.60

表 3. 2. 2-4 168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-47. 5Zr-5B4C 合金の点分析 (単位:at% 計測点は図 3. 2. 2-9 に対応する。)

計測点	Н	В	С	0	A1	Cr	Fe	Ni	Zr
001	ND	ND	44.14	14.61	1.26	5.47	19.99	1.65	12.88
002	ND	ND	13.22	29.65	2.03	7.47	27.50	2.23	17.91
003	ND	ND	41.88	18.75	1.61	5.21	19.02	1.63	11.89
004	ND	ND	13.35	29.60	1.94	7.60	27.68	2.10	17.74
005	ND	ND	13.66	29.23	1.82	7.43	27.68	2.29	17.88



図 3.2.2-8 168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-71.25Zr-5B4C 合金の表面



図 3.2.2-9 168 時間 300 ℃で Ar-7 %水蒸気腐食させた SS-47.5Zr-5B4C 合金の表面

Zr 比の高い供試材において、B は Zr と共存しており、FeB<sub>2</sub> に近い化合物を形成している と予想される。Zr 単相に近い母相も見られており、この場所は比較的酸化が大きい。この試 料の組織は複雑なので、特徴量の把握と酸化傾向との相関付けを丁寧に進めている。

Zr 比の低い供試材では、B が Zr と共存している領域と、他の金属とは共存せずにおそら く B<sub>4</sub>C の状態を維持している領域が認められた。いずれの場合もこれらの場所は酸化しにく い。この試料では Ni と酸素濃度が高い線状の領域が多数観察されていることである。他の 試料では Ni の偏りはわずかであったことから興味深い。この酸化物は上に凸の形状をして おり、割れの起点を探す観点からも着目できる。 (4) 令和 4 年度計画

令和4年度は、取得し終わったばかりの水素曝露後に水蒸気処理した試料の表面分析結果 も含めて、全体を取りまとめる。必要に応じて追加実験を行い、データを拡充する。

最終的に、金属デブリがどのように水蒸気酸化するかの全体像を、幾つかのグループに分けて示すことを目標とする。

(5)まとめ

複雑な金属デブリに対して、キャリーガス(窒素及びアルゴン)、流量と水蒸気分圧、加熱 温度をさまざまに制御して水蒸気酸化を行い、Ar+7%水蒸気の条件において安定した試験が 可能であることを把握することで、その酸化挙動を評価するための一連のプロセスを確立し た。金属デブリは不均質で複雑な金属組織を有するが、結晶粒毎に特徴の異なる酸化被膜が 生成することを確認した。空気(酸素+窒素)中における高温酸化の場合、750℃を超える 条件では粗大な酸化被膜が表面に形成され、元の金属相の情報が失われており、ミクロ分析 に適さないことも確認した。

3.2.2.2 水素環境下における特性変化

(1)はじめに

1F燃料デブリでは、特に事故期間中に水素を含む環境になっていたことが推測される。また、1Fの事故期間はTMI事故より燃料の溶融過程の保持時間は長い。この時、水-Zr反応が激しくなり、高温で大量の水素が放出され、最終的に水素爆発に至った。そのため、1Fでのデブリ形成に及ぼす水素環境の影響を考慮する必要があるが、この点についてはまだ研究が進んでいない。令和3年度は、令和2年度に整備した水素吸収装置の改良を進めるとともに、ジルカロイと模擬デブリ試料の水素吸収試験、組織観察を行い、デブリの組織安定性に対する水素吸収の影響を明らかにすることを目的とした。

(2) 実験方法

ガスチャージ法を採用して、Zry4 燃料被覆管ならびに模擬デブリ試料への水素吸収試験を 行った。機器の性能確認と水素吸収のパラメータの最適化には、冷間加工応力除去(Cold Worked Stress Relieved:以下、「CWSR」と略す。)処理したジルカロイ管(Zr-1.3Sn-0.2Fe-0.1Cr、wt.%)を使用した。なお、管の外径、肉厚はそれぞれ9.5 mm、0.6 mm であり、試料 として管状試料からリング状(試験片高さ:1 mm)に加工した。

図 3.2.2-10 に示すように、令和2年度は、360 ℃、30 min の水素吸収処理後、Zry4 リン グの色が金属光沢から黒く変化していることが確認されており、水素吸収処理中に Zry4 表 面の酸化が進んでいることが示唆された。Zry4 試料の表面における緻密な酸化膜の形成によ り、水素吸収が抑制されていることが考えられる。令和3年度には、ガスボンベ(Ar+H₂ガ ス)中に存在する水分や酸素の成分を除去するため、ガスフィルターをガスラインに設置し た。混合ガス中の水分や酸素の量を減らし、水素吸収処理後試料の色は変化していなかった。 OM 観察により、Zry4 リング試料と純 Zr 板試料の両方で水素化物が形成していることが確認 された。その後、Zry4 リング試験片を用い、水素吸収試験パラメータの最適化を行った。図 3.2.2-11 に試験片の熱履歴を示す。実験パラメータを表 3.2.2-5 にまとめて示す。ここで は、チャンバー内の圧力を 0.05~0.2 MPa と可変にし、材料中への水素吸収量を制御した。 水素分析装置(Leco 社製、RH-404)を用い、試料への水素吸収量を測定した。なお、測定 前に、6N-He ガスを用いて装置内部の残留水素を除去し、その後、水素濃度既知の標準試料 を計測し、H 濃度の検出感度を確認した。これらの操作を以って、装置校正を完了した。試 料の測定では、水素吸収後の燃料被覆管からハーフリング状(厚さ:1 mm、外径:9.5 mm、 肉厚:0.6 mm)に試験片を加工し、2回の分析を行った。表 3.2.2-5 には、2回の水素濃度 分析結果、ならびにその平均値を示した。



図 3.2.2-10 水素吸収試験においてガスフィルターの有無による Zry4 試料の外観写真

(ガスフィルターを使用しない場合では、試料表面が黒色に変色しており、表面酸化が生じていることが分かる。ガスフィルターを使用した場合では、水素吸収試験後においても金属光沢が維持されており、表面酸化が抑制されていることが確認される。水素吸収した Zry4 被覆管と純 Zr 試料の OM 写真も示している。)



図 3.2.2-11 Zry4 被覆管の水素吸収試験における試料の熱履歴

Specimen	Pressure and	Hydro: concentrati	gen on (ppm)	Hydrogen concentration (ppma)	
No.	Holding time	Each specimen	Average	Average	
	0.05 MPa	41.8	40.0		
1	20 min	44.6	43.2	$3.9 \times 10^{3}$	
0	0.05 MPa	125.4	125 0	$11.5 \times 10^{3}$	
2	60 min	126.3	125.9	11. 0 / 10	
3	0.1 MPa	117.8	169.8	$15.5 \times 10^{3}$	
0	60 min	221.7	103.0	13. 3 × 10	
1	0.14 MPa	235.6	220 8	$20.0 \times 10^{3}$	
4	60 min	223.9	229.0	20. 9 × 10	
5	0.2 MPa	446.0	306 6	$36.1 \times 10^3$	
Ъ	60 min	347.2	390.0	50.1 \ 10	

表3.2.2-5 /rv4 リンク試料の水素吸収試験バフメータと水素濃	濃度	の測え	官結果
-------------------------------------	----	-----	-----

ppm: parts per million (by weight)

ppma: parts per million atomic

模擬デブリ試験片についても同様の方法で水素吸収実験を行った。300 ℃と500 ℃の温度で、試料中の水素濃度の異なる試料を作製した。水素吸収試験後吸収した水素濃度を確認するため、Zry4 リング試験片をリファレンス材として使用した。模擬デブリの水素吸収試験パラメータ、ならびに水素濃度測定結果を表 3.2.2-6 にまとめて示す。300 ℃で 0.1 MPa/30 min、0.2 MPa/2 h、と500 ℃で 0.2 MPa/15 min、0.2 MPa/2 hの4つの試験条件を使用した。リファレンス材の Zry4 リング試験片に吸収した水素濃度は 30.1~791.8 ppm (2.7×10<sup>3</sup>~72.1×10<sup>3</sup> ppma)の範囲である。水素吸収した Zry リング試料は機械研磨によって鏡面研磨し、10 % HF-30 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-30 % HNO<sub>3</sub>-30 % H<sub>2</sub>O のエッチング溶液を用いて水素化物の形成を OM 観察によって評価した。

H- charging	Pressure and	Hydro concent (pp	ogen ration m)	Hydrogen concentration (ppma)		
lemp. (℃)	Holding time	Each specimen	Average	Average		
	0.1 MPa	33.8	0.0 1	0.7.1.03		
300	30 min	26.3	30.1	2.7 ~ 10		
200	0.2 MPa	549.1		$E1 \times 10^3$		
	2 h	588.4	500.0	51. 8 ~ 10		
500	0.2 MPa	249.2	961 9	$22.9 \times 10^{3}$		
500	15 min	273.2	201.2	23.8 $\times$ 10°		
500	0.2 MPa	628.1	791 8	79.1 $\times$ 10 <sup>3</sup>		
500	2 h	955.5	131.0	12.1×10		

表 3.2.2-6 模擬デブリの水素吸収試験パラメータならびにリファレンス材の水素濃度測定結果

また、金属系模擬デブリのSS-71.25Zr-5B4CとSS-47.5Zr-5B4Cの2つの試料を用いて、構成相の安定性や微細組織の変化を評価した。熱重量示差熱(Thermogravimeter-Differential Thermal Analysis:以下、「TG-DTA」と略す。)測定を行った。試験温度の範囲は室温~1000 ℃、昇温速度は5 ℃/min であり、雰囲気は純Ar であった。XRD 解析を行って、水素吸収試験前後の相構成を分析した。微細組織の変化は、3.1.2 項と同様、SEM-EDS を用いて評価した。 TEM を用いた詳細な組織分析を行い、Zr 相及び金属間化合物相の中に水素化物の形成を確認した。TEM 観察用の薄板試料は集束イオンビーム(Focused Ion Beam:以下、「FIB」と略す。)により作製した。

(3)結果と考察

表 3.2.2-5 に示した水素吸収した Zry4 リング試料の 0M 写真を図 3.2.2-12 に示す。Zr 水 素化物が管の周方向に沿って優先的に析出している様子が確認され、既往研究と類似した微 細組織特徴を有していることが分かった<sup>[9][10]</sup>。CWSR ジルカロイでは、(0002)が管の径方向 と垂直に配列した集合組織を形成し、体心立方格子構造 (Body-centered cubic:以下、「Bcc」 と略す。)構造のδ-ZrH<sub>1.6</sub>の(111)結晶面が六方最密充填構造 (Hexagonal close-packed: 以下、「Hcp」と略す。)のα-Zr の(0002)結晶面と方位関係を満足し、なおかつ、水素化物 が[110]結晶方位に沿って成長することから、管の周方向に沿った水素化物特徴が確認され た。また、試料への水素吸収量の増加に伴って水素化物の大きさが増加する傾向が確認され た。なお、水素濃度が 170 ppm 以下では、水素化物は周方向に配列した微細組織特徴を呈し ていたのに対し、水素濃度が 397 ppm では、径方向に配向した水素化物も観察された。

図3.2.2-13は模擬デブリ試料を水素吸収試験に使用したZry4参照試料の0M写真である。 水素濃度は表3.2.2-6の通りである。生成した水素化物の大きさと密度は図3.2.2-12とほ ぼ一致しており、既往研究で水素吸収した Zry と類似した微細組織であることが分かった。 この結果から、本実験では適切な水素注入、ならびに、試料観察が実施されたことが分かる。



図 3.2.2-12 水素吸収した Zry4 管の OM 写真 (a)43 ppm、(b)126 ppm、(c)170 ppm、(d)230 ppm、(e)397 ppm



図 3.2.2-13 水素吸収した Zry4 管(参照材)の OM 写真 試験条件: (a) 300 ℃/30 min、0.1 MPa、(b) 300 ℃/2 h、0.2 MPa、 (c) 500 ℃/15 min、0.2 MPa、(d) 500 ℃/2 h、0.2 MPa

図 3.2.2-14 に、本研究で水素吸収した試料の外観写真を示す。図中では、水素吸収試験 のパラメータを示している。#1~#6の試験片はそれぞれ SS-75Zr、SS-50Zr、SS-71.25Zr-5B4C、 SS-47.5Zr-5B4C、SS-Zr-B4C-CeO<sub>2</sub>、SS-Zr-B4C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>模擬デブリから作製した試料を表して いる。特に、SS-75Zr と SS-71.25Zr-5B4C は 300 ℃での水素吸収で明らかな変化を示したこ とが注目される。SS-75Zr と SS-71.25Zr-5B4C は、300 ℃/0.2 MPa/2 hの水素吸収試験後、 写真に示すように粉末に変化している。500 ℃の水素吸収実験では、SS-75Zr 試験片の外観 はほぼ安定しているが、SS-71.25Zr-5B4C 試験片は 15 min と 2 hの両条件で 2 つに割れてい ることが確認された。他の燃料デブリ試料は、この水素吸収試験で形状を維持することがで きた。図 3.2.2-14 から、SS-75Zr と SS-71.25Zr-5B4C の模擬デブリは不安定であることが確 認された。



図 3.2.2-14 水素吸収した試料の外観写真 試験条件:(a)300 ℃/30 min、0.1 MPa、(b)300 ℃/2 h、0.2 MPa、 (c)500 ℃/15 min、0.2 MPa、(d)500 ℃/2 h、0.2 MPa #1:SS-75Zr、#2:SS-50Zr、#3:SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C、 #4:SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C、#5:SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>、#6:SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

図 3.2.2-15 に SS-71.25Zr-5B4C と SS-47.5Zr-5B4C 試料の TG-DTA 曲線を示す。両者とも同様の傾向を示している。これらの 2 つの試料は、基本的に 1000 ℃まで吸熱反応と重量増加の両方を経験している。TG 曲線は、SS-71.25Zr-5B4C では 500 ℃まで、SS-47.5Zr-5B4C では ~600 ℃まで酸化が目立たず、高温で酸化速度が大きく増加することを示している。この酸化は、Ar ガスに酸素や水分が混入していることが原因であると考えられる。また、SS-71.25Zr-5B4C では~530 ℃、SS-47.5Zr-5B4C では~700 ℃で小さな発熱反応ピークが見られ、相変態が起こった可能性が示唆された。図 3.2.2-16 に SS-71.25Zr-5B4C の水素の吸収ありとなしの場合の XRD パターンを示す。SS-71.25Zr-5B4C の XRD パターンは令和 2 年度の報告とほぼ同じで、Zr、Zr<sub>2</sub>Fe、Zr<sub>3</sub>Fe、Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>型金属間化合物と ZrB<sub>2</sub>、ZrC 相が確認された。水素を吸収後、Zr 相と ZrC 相のピークが消失しており、水素吸収試験に相不安定になった可能性があるが、水素吸収した試料では信号強度が低く、相構造の同定には他の方法による慎重な検討が必要である。



図 3.2.2-15 (a) SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C、(b) SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料の TG-DTA 結果



図 3.2.2-16 水素吸収試験 (500 ℃/15 min、0.2 MPa) 前後 SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料の XRD パターン

図 3.2.2-17 は SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬材デブリの水素吸収後の SEM 写真である。水素条件 は 500 °C/15 min、0.2 MPa である。試料表面には多くのクラックが観察され、この試料で は水素化促進割れが発生していることが示唆される。この現象は、この試験片を 2 つに分割 した結果(図 3.2.2-14)と一致する。図 3.2.2-18 及び図 3.2.2-19 に示すように、SEM-EDS により Zr、Zr<sub>3</sub>(Fe, Ni)、Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)、Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>及び ZrC から成る相が同定され、 構成相の特定を行った。各相の元素分布、化学組成は水素化処理なしの無垢材と一致した。 また、顕著な水素化物は観察されなかった。



図 3.2.2-17 水素吸収した SS-71.25Zr-5B₄C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の顕微鏡写真 (a)低倍率顕微鏡写真、(b)高倍率顕微鏡写真



図 3.2.2-18 水素吸収した SS-71.25Zr-5B4C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の元素マッピング結果



Point analysis results in H-charged SS-71.25Zr-5B4C specimen(at%)

at%	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo	B	С
101	0.14	1.00	0.12	98.66	0.08		
102	0.38	11.00	3.98	84.97	0.16	•	•
103	0.53	19.91	9.89	69.54	0.13	•	
104		-		24.61		75.39	•
105	10.05	30.48	2.03	56.40	1.05	-	
106	12.89	46.97	1.91	37.22	1.01		•
107		-		56.87			43.13

図 3.2.2-19 水素吸収した SS-71.25Zr-5B4C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の点分析結果

図 3.2.2-20 に SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリの水素吸収後の試験の SEM 写真を示す。水素条件は 500 °C/15 min、0.2 MPa である。明らかに、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試験片のクラック量は、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 試料ほど多くはないことが分かった。この結果は、図 3.2.2-14 に示した SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試料がすべての水素吸収後の実験において元の形状を維持している結果と一致している。図 3.2.2-21 に SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C の元素マッピング、図 3.2.2-22 に点分析結果を示す。相構成は、Zr、Zr(Fe, Cr)<sub>2</sub>、Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)、ZrB<sub>2</sub>、ZrC であり、3.1.2.1 で示した水素吸収しない無垢材試料と同じであることが確認された。水素吸収後の元素分布及び相形態には明らかな差異は認められなかった。また、粗大な水素化物は観察されなかった。



図 3.2.2-20 水素吸収した SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の顕微鏡写真 (a)低倍率顕微鏡写真、(b)高倍率顕微鏡写真



図 3.2.2-21 水素吸収した SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の元素マッピング結果



Point a	Point analysis results in H-charged SS-47.5Zr-5B <sub>4</sub> C specimen (at%)										
at%	Cr	Fe	Ni	Zr	Мо	В	С				
101	0.88	4.14	1.27	93.54	0.17		•				
102	0.48	9.96	31.66	57.73	0.16	•					
103	13.10	48.92	3.53	33.43	1.03	•	323				
104	•	•	-	26.38		73.62					
105	-	-	-	57.97		-	42.03				

図 3.2.2-22 水素吸収した SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の点分析結果

さらに、水素吸収による詳細な組織変化を TEM 観察により評価した。図 3.2.2-23 は SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C を 500 °C/15 min、0.2 MPa で水素吸収した試料の顕微鏡写真である。FIB に より、Zr 相と Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相からそれぞれ 2 枚の TEM 試料を作製した。Zr は高温で水素を吸 収することが知られているため Zr の試料を、Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>は SS-Zr 金属系燃料デブリに主に 存在するため Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>の試料を作製した。水素を吸収した Zr の試験片の TEM 写真を図 3.2.2-24 に示す。薄板状形態の組織が観察されているが、これは溶融後の急冷時にマルテン サイト変態したものと思われる<sup>[11]</sup>。また、矢印で示すように水素化物析出物の存在が確認さ れた。丸で囲んだ水素化物の電子線回折パターン(Electron Diffraction Pattern:以下、 「DIFF」と略す。)分析から、Zr 相で生成した水素化物は Bcc 結晶構造を持つ ZrH<sub>1.6</sub> である 可能性が示唆された。

図 3.2.2-25 に水素を吸収した Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相試料の TEM 写真を示す。Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相は亜 粒界組織を持たない大きい結晶粒であった。DIFF の結果、Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相は Hcp 結晶構造で あることが示された。また、DIFF にハローリングが観察され、水素化処理中に結晶からアモ ルファス相に変化したことが示唆された。金属間化合物の水素環境下での非晶質化は、これ までの研究でも報告されている<sup>[12]</sup>。本研究でも同様の現象が起こる可能性がある。ただし、 FIB 加工時に弱いアモルファス化効果を生じさせる可能性もあるので、Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相に起こ った非晶質化現象はさらに確認する必要がある。



図 3.2.2-23 水素吸収した SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の TEM 試料位置と FIB 作製の様子 (a) Zr 相と Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相の位置を示す顕微鏡写真、 (b) FIB で Zr 相 TEM 試料作製の様子、

(c) FIB で Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相 TEM 試料作製の様子



図 3.2.2-24 水素吸収試験後の Zr 相の TEM 観察結果 (a)明視野像、(b)明視野像の選択領域の DIFF



図 3.2.2-25 水素吸収試験後の Zr (Fe、Cr)<sub>2</sub>相の TEM 観察結果 (a)明視野像、(b) DIFF

SEM 観察により SS-71.25Zr-5B4C 試料では水素吸収試験後に多くのクラックが発生したが、 明らかな相変化は観察されなかった。TEM 観察では、Zr 相の水素化物生成と Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相 のアモルファス化の可能性が確認された。SS-47.5Zr-5B4C 試料では、水素化後に明らかなク ラックは観察されず、水素化による特性変化/クラック挙動は化学組成に依存することが示 された。SS-71.25Zr-5B4C 試験で水素吸収後に割れが発生した理由として考えられる点は、 以下の通りである。(1)この試験片は7%のZr 相を含んでおり、Zr 中に水素化物が生成しや すく、体積膨張とそれに伴う割れが発生しやすい、(2)この試料の相構成は複雑で6 相を含 み、水素吸収による変化はこれらの相で異なる可能性がある。例えば、金属 Zr 相、金属間化 合物、ホウ化物、炭化物は、水素暴露に対して異なる応答を示すと推定される。そのため、 成分毎に異なる反応を示すことで、クラックの発生につながる可能性がある。 (4) 令和 4 年度計画

令和4年度は、300 ℃で水素吸収したSS-71.25Zr-5B4C 模擬デブリ試料に対して、微細 組織の変化を調べ、発生した粉末化効果を明らかにする予定である。また、金属-セラミ ック系模擬デブリの相の安定性を調査し、還元雰囲気下での酸化物の相安定性を理解する ことを目標とする。

(5)まとめ

令和3年度は、本研究に使う水素吸収実験装置の改良を行い、実験機器の整備を完了した。また、ジルカロイと模擬デブリ試料の水素吸収試験、組織観察を通し、模擬デブリの 組織安定性に対する水素吸収の影響を評価した。水素化による模擬デブリの粉末化と加速 割れ効果が確認された。Zr リッチ模擬デブリは水素化による割れ挙動に敏感であり、Fe リ ッチや金属-セラミック系デブリは比較的に安定であると考えられる。金属系模擬デブリ に対して、SEM-EDS 分析で相構造や形態の顕著な変化は確認できなかったが、TEM 観察によ りZr 相の中に水素化物の形成と、水素吸収によるZr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相の非晶質化が確認された。 300 ℃で水素吸収した Zr リッチ試料の粉体化のメカニズムは不明であり、さらなる調査が 必要である。硬さ、弾性率等の特性変化については、3.3.2.2 で述べる。

3.2.3 まとめ

酸化環境下における模擬デブリの特性変化に関する評価は、令和3年度に複雑な金属デブ リに対して、キャリーガス(窒素及びアルゴン)、流量と水蒸気分圧、加熱温度をさまざまに 制御して水蒸気酸化を行い、Ar+7 %水蒸気の条件において安定した試験が可能であることを 把握すると、その酸化挙動を評価するための一連のプロセスを確立した。不均質な微細組織 を有する金属デブリの各結晶粒において酸化挙動が異なることを確認した。水素化と酸化の 重畳影響を評価するため、同様の条件を用いて水素吸収した模擬デブリ試料の水蒸気酸化試 験を実施した。令和4年度は、水素曝露後に水蒸気処理した試料の表面分析を行い、模擬デ ブリの組織に対する水素化と酸化の重畳影響の評価も含めて、全体を取りまとめる。金属デ ブリがどのように水蒸気酸化するかの全体像を、幾つかのグループに分けて示すことを目標 とする。水素環境下における模擬デブリの特性変化に関する評価は、令和3年度にガスチャ ージ法により、注入温度や注入時間を制御し、水素濃度の異なる試料を作製した。微細組織 の評価を通して、金属系模擬デブリの相安定性や特性変化の水素影響を評価した。令和4年 度は 300 ℃で水素吸収した金属デブリ試料の組織変化を調べ、水素化による特性変化に関 するデータを増やし、デブリの構造に対する水素化の影響を評価する。また、金属-セラミ ック系模擬デブリに対して、還元雰囲気である水素環境下における酸化物の相安定性を理解 することを目標とする。

3.3 環境劣化割れに関する調査

3.3.1 令和2年度実施内容及び成果(概要)

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」全体計画に示すよう に、環境劣化割れに関する調査は令和2年度に行っていなかったため、実施内容及び成果はこ こでは記載していない。

3.3.2 令和3年度実施内容及び成果

3.3.2.1 酸化劣化割れの評価(再委託先:長岡技術科学大学)

(1)はじめに

割れの発生には、表面の化学変化(酸化)に加えて、応力を加えることが必要である。酸 化物の種類や酸化速度の違いにより、局所的な体積膨張が起こることでひずみ場が生じ、応 力集中が生じて割れに至るといったシナリオが想定される。

今回は、ナノインデンテーション法を利用して、局所的な外力を様々な場所に加えて、それによる亀裂の発生と伝播が生じるか否かを分析することにした。硬さ試験後に発生したクラック長の計測により破壊靭性値を評価する手法などが規格化されているが、今回はまず亀裂発生の有無を効率的に検知することを目指すことにした。

(2)実験方法

供試材として、金属組織が最も複雑なSS-71.25Zr-5B4Cを選んだ。Ar-7%水蒸気下で300℃に加熱し、168時間の水蒸気曝露試験を実施した試料を使用した。

ナノインデンテーションは株式会社島津製作所製、DUH-211S を利用した。押し込み深さを 200 nm にセットし、負荷除荷試験を実施して、押し込み荷重 - 深さ曲線を取得した。試料は 20 μm 間隔で格子状に走査して、多数回の測定を実施したのち、各点を 0M で撮影した。

測定データを ISO-14577-1 に準拠して解析し、結晶粒を区別しながら計装押し込み硬さと 弾性率を評価した。ナノインデンテーション法では、弾性率は除荷曲線の傾きと試料のポア ソン比のみによって決めることができる。ただし、この時、除荷中の幾何学形状が相似形で あることを仮定している。もし変形領域に亀裂が発生するならば、より大きな弾性変形が生 じるので、見かけの弾性率が約1桁程度低下することが知られている。すなわち、一般的な 金属や酸化物の弾性率(50~200 GPa 程度)と比較して十分に小さな弾性率が認められた場 合、亀裂が発生している可能性が高い。

(3)結果と考察

ナノインデンテーション後の試料表面の OM 写真、計装押し込み硬さの分布、見かけの弾 性率の分布を図 3.3.2-1、図 3.3.2-2、図 3.3.2-3 にそれぞれ示す。

OM 写真レベルの解像度では、有意な亀裂を見出すことはできなかったが、腐食挙動による 表面のコントラストの大きな変化は観察できており、今後解析を深める必要性が示唆された。

硬さ分布は若干大きな方向にシフトした。酸化物の硬さは金属より高いことが多いので、 これは妥当な結果であり、酸化皮膜領域の変形が全体に占める割合が大きいことを示唆して いる。

一方で、弾性率には有意な変化が見られなかった。これは顕著な亀裂が生じていないこと を示唆している。

## JAEA-Review 2022-036



図 3.3.2-1 SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 合金試料の押し込み試験後の表面 (a)供試材、(b)水蒸気曝露後

JAEA-Review 2022-036



図 3.3.2-2 SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 合金試料の計装押し込み硬さ (a)供試材、(b)水蒸気曝露後

JAEA-Review 2022-036



図 3.3.2-3 SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 合金試料の弾性率評価結果 (a)供試材、(b)水蒸気曝露後

(4) 令和 4 年度計画

令和4年度は、押し込み条件の精緻化等を行って、様々な条件において本当に割れ感受性 が発現していないかを確認するとともに、データの拡充を実施する予定である。

(5)まとめ

効率的に割れ感受性を評価する方法を検討して試行した。ナノインデンテーション法によって酸化物領域を狙った変形を誘起できることを示した。

3.3.2.2 水素化劣化割れの評価

(1)はじめに

IF 燃料デブリは、金属間化合物、燃料酸化物、ホウ化物、MCCI 生成物などから構成されていると考えられている。これらの成分は非常に硬く、脆いものが多い。燃料デブリ取り出し時、冷温停止時、長期保管時に、これらの脆性相に応力集中が生じ、亀裂が発生する可能性がある。燃料デブリ中の割れ挙動に影響を及ぼす重要な因子として、水素環境が挙げられる。 3.2.2.2 で紹介したように、模擬デブリでは、水素による割れや粉化が観察されている。したがって、デブリ材料で発生する割れ挙動に及ぼす水素吸収の影響を把握する必要がある。 この項目では、水素吸収した模擬デブリに対して、HV 及びナノインデンテーション測定を 行い、割れ挙動を観察し、さらに構成相の機械特性を把握した。

(2) 実験方法

この項目で使用する試料は、500 ℃/15 min、0.2 MPa で水素注入した SS-71.25Zr-5B₄C と SS-47.5Zr-5B₄C である。これら 2 つの試料の微細組織は、3.2.2.2 で述べた SEM-EDS によっ て評価されていた。水素吸収による硬度変化の評価と応力集中の導入のため、HV は株式会社 島津製作所製、HMV-G31S 型試験機を用いて実施した。本項目における HV 試験の荷重は 2.942 N であったが、これはより顕著なクラック挙動を観察したいため、3.1.2.1 の荷重より大き な荷重を使用した。表面クラック進展の観察には、SEM 及びレーザーコンフォーカル顕微鏡、 TEM を用いた。水素吸収後の各構成相の機械的特性を把握するために、株式会社島津製作所 製、DUH-211S 試験機を用いてナノインデンテーション測定を行った。ナノインデンテーショ ン測定に用いたパラメータは、3.1.2.1 (表 3.1.2-3) と同じである。各試料に対して 120 回 のナノインデンテーション試験を行った。

(3)結果と考察

表 3. 3. 2-1 に示すように、SS-71. 25Zr-5B4C 試料の平均硬度 (HV 0. 3) は 769±143 であり、 令和 2 年度成果報告書に示した HV 0.1 (766) とほぼ一致している<sup>[2]</sup>。水素吸収後、この試 料の硬さは 669±76 であり、低下している傾向が確認された。この試料は標準偏差が大きい が、この試料が複雑な相構造であることに起因していると考えられる。水素吸収後の硬度低 下は、500 ℃での焼鈍または材料中の水素効果に起因すると考えられる。SS-47. 5Zr-5B4C で は、水素吸収なし試料で HV 0.3 は 778±53 であり、水素吸収した後硬度は 888±99 に上昇 した。この硬さは、令和 2 年度報告された HV 0.1 (876±91、表 3. 1. 2-5) に近い値であっ た。したがって、SS-47. 5Zr-5B4C 試料では、明らかな硬度変化は生じていないと推定される。

		SS-71 257r-5B.C		SS = 47 57r = 5B.C
	SS-71.25Zr-5B <sub>4</sub> C	55-71.2521-5D4C	SS-47.5Zr-5B <sub>4</sub> C	33-47.521-5040
		(H)		(H)
1	787	726	750	885
2	1005	668	773	934
3	709	618	829	899
4	632	554	707	745
5	714	757	830	766
6	-	638	_	782
7	-	569	-	1003
8	-	689	-	873
9	_	690	-	952
10	_	786	-	1038
Average	769	669	778	888
Standard	143	76	53	99
deviation				

表 3.3.2-1 水素吸収試験(500 ℃/15 min、0.2 MPa)前後 SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C と SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料の HV0.3 の結果
図 3.3.2-4 に、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C と SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C の水素吸収試験前後の顕微鏡写真を示 すが、両試験の微細組織とも明らかに変化していなかった。一方、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C では水 素吸収後にクラックの発生量が大きく増加しているが、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C ではクラックはあま り見られず、水素化割れの挙動は化学組成に依存することを示している。3.2.2.2 で明らか にしたように、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 試料では割れ効果が確認され、これはこの試料が Zr に富む (水素を吸着しやすい)ことと、相構成が複雑(相毎に水素化に対する応答が異なる)であ ることが原因であると思われる。図 3.3.2-5 は、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 試料に Zr 相が隣接する金 属間化合物に誘発するクラックの一例を示す。Zr 相が多量の水素を吸収し、その内部で水素 化物を生成して体積膨張を起こしたと推定される。隣接する金属間化合物は高い弾性率と脆 性を有しているため、Zr 相の体積膨張によって生じた応力集中を緩和するためにクラックが 発生しやすくなる。



図 3.3.2-4 水素吸収試験(500 ℃/15 min、0.2 MPa)前後 SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C と SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料の顕微鏡写真



図 3.3.2-5 水素吸収した SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料 Zr 相の周辺の顕微鏡写真 (Zr 相の周辺にクラックが形成している様子を示した。)

図 3.3.2-6 と図 3.3.2-7 は、SS-71.25Zr-5B4C 試料の無垢材と水素吸収した試料の典型的 なレーザー顕微鏡の写真を示す。無垢材の試料では、ひし形のくぼみの先端から4つのクラ ックが観察され、試験した金属間化合物が脆いことを示している。クラックの長さは方向に よって異なり、全長はおよそ43 µm と測定された。3D モルフォロジー写真から、圧痕の先端 で発生したクラックは材料の深部ではなく、表面で盛んに進展していることが分かる。この ことは、図 3.2.2-24 に示す TEM 観察結果と一致した。水素吸収した試料では、クラックの 発生が大きく促進されていることが分かる。圧痕の先端に沿ったクラックだけでなく、圧痕 から遠く離れた場所にもクラックが観察された。圧痕の4つの先端に沿って進展したクラッ クの長さはおよそ 146 µm であり、無垢材試料の 3 倍以上であった。このことから、SS-71.25Zr-5B4C では、水素吸収による加速割れの挙動が確認された。この現象は、図 3.2.2-14 に示した。この試験片が水素吸収後に2つに割れるという結果とも一致している。



図 3.3.2-6 SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料の HV 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) 3D モルフォロジー

## JAEA-Review 2022-036



図 3.3.2-7 水素吸収した SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料(500 ℃/15 min、0.2 MPa)の HV 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) 3D モルフォロジー

図 3.3.2-8 と図 3.3.2-9 は SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリの無垢材と水素吸収した試料の典型的なレーザー顕微鏡の写真を示す。両写真ともクラックの長さは限られており、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C では明らかな水素化による加速クラック挙動は発生していないことが分かる。 図 3.2.2-14 に示すように、すべての水素吸収試験において SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試験片が形状変化を示さなかった。

## JAEA-Review 2022-036



図 3.3.2-8 SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリ試料の HV 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) 3D モルフォロジー



図 3.3.2-9 水素吸収した SS-47.5Zr-5B₄C 模擬デブリ試料 (500 ℃/15 min、0.2 MPa)の HV 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) 3D モルフォロジー

図 3.3.2-10 に水素吸収試験後の SS-71.25Zr-5B4C 及び SS-47.5Zr-5B4C 両試料のナノイン デンテーション圧痕の顕微鏡写真を示す。各圧痕の相同定は図 3.2.2-18、図 3.2.2-19 及び 図 3.2.2-20、図 3.2.2-21 に示す SEM-EDS 分析結果に基づいて行った。表 3.3.2-2 に SS-71.25Zr-5B4C 試料の各構成相の硬さ及び弾性率の結果をまとめて示す。Zr3(Fe, Ni)相と Zr<sub>2</sub>(Fe, Cr)相のナノ硬さは、無垢材ではそれぞれ 8.14±0.92 GPa と 12.83±0.79 GPa、水 素吸収後のナノ硬さはそれぞれ 8.15±0.59 GPa と 12.45±1.5 GPa であり、水素吸収処理 は、Zr<sub>3</sub>(Fe, Ni)相とZr<sub>2</sub>(Fe, Cr)相の硬度に影響を与えないことが分かった。ZrB<sub>2</sub>相とZrC 相のナノ硬さは、無垢材でそれぞれ 24.96±2.94 GPa と 22.64±3.42 GPa、水素吸収後のナ ノ硬さはそれぞれ 23.7±1.42 GPaと 19.9±2.76 GPa であり、ZrB₂と ZrC 相の硬度に明らか な変化がないことを示している。一方で、無垢材の Zr (Fe, Cr)2相の硬さは 11.53±0.98 GPa であったのに対し、水素吸収後は 10.39±1.6 GPa であった。標準偏差の範囲内での変化で あるが、硬さの平均値は水素吸収後に低下する傾向にあることが分かった。この硬度の低下 は、水素環境下で発生した非晶質化に関連している可能性がある。我々は最近の研究で、 Zr (Fe, Cr)2相における照射誘致非晶質化によって硬度が低下することを発見した。このこ とから、Zr (Fe, Cr)2相の水素添加による非晶質化においても、同様の軟化現象が起ると推 測される。なお、水素吸収していない試料には Zr2(Fe, Ni)相が検出されないため、ここで は Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni) 相の硬度変化は評価していない。



図 3.3.2-10 水素吸収 (500 ℃/15 min、0.2 MPa) SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C(a)と SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C(b) 模擬デブリ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

	$H_{\rm it}$ GPa	$\Delta H_{\text{it}}$ GPa	$E_{\rm it}$ GPa	$\Delta E_{\text{it}}$ GPa	
Zr <sub>3</sub> (Fe, Ni)	8.15	0.59	112.8	24.4	
$Zr_2$ (Fe, Cr)	12.45	1.5	176	36.4	
$Zr(Fe, Cr)_2$	10.39	1.6	129.9	35.5	
$Zr_2$ (Fe, Ni)	7.48	0.97	99. 7	19.3	
ZrB <sub>2</sub>	23.7	1.42	335.4	48.1	
ZrC	19.9	2.76	227.3	44.5	

表 3. 3. 2-2 水素吸収した SS-71. 25Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリの ナノインデンテーション試験測定の結果

水素吸収した SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試料の構成相の硬度と弾性率を表 3.3.2-3 にまとめた。表 3.1.2-7 に示した無垢材の硬さに比べて、Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相と Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相では水素吸収後に 硬度が低下していることが確認された。SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 試料と同様に、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C の Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相に非晶質化が発生したものと推測される。Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相でも同様の非晶質化 が起こる可能性があるが、TEM により詳細な組織分析が必要である。水素吸収した SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試料の ZrC 相のナノ硬さは 22.97 GPa となり、無垢材の 22.64±3.42 GPa とほぼ同じで あり、水素吸収は ZrC 相の機械的特性に顕著な影響を与えないことが示された。Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub> 相の水素化による硬度低下は、図 3.2.2-14、図 3.3.2-4、図 3.3.2-9 で示したように、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 試料で水素加速割れが起こっていない理由だと考えられる。

	$\rm H_{it}$ GPa	$\Delta H_{\text{it}}$ GPa	$E_{\rm it}$ GPa	$\Delta E_{\text{it}}$ GPa		
$Zr(Fe, Cr)_2$	10.85	1.29	176	20.9		
$Zr_2$ (Fe, Ni)	8.03	0.79	127.3	6.5		
ZrC	22.97	-	256	-		

表 3.3.2-3 水素吸収した SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C 模擬デブリの ナノインデンテーション試験測定の結果

(4) 令和 4 年度計画

令和4年度は、水素吸収した金属-セラミック系模擬デブリに対して、HV 及びナノインデ ンテーション測定を用い、デブリに構成される各相の硬さを測定する。硬さ試験によってで きたクラックのサイズ、進展状況等の挙動は微細組織観察を通し、模擬デブリにおけるクラ ック形成に対する水素吸収の影響を詳しく評価する。複合組織におけるクラックの分布と、 各相の関係を明らかにすることで、水素化による燃料デブリの特性変化と環境加速割れを支 配するメカニズムを把握する。

(5)まとめ

この項目では、水素吸収した2種類の金属系模擬デブリに対して、HV 測定とナノインデン テーション測定を行った。SEM 及びレーザー顕微鏡によりクラック挙動を観察し、さらにナ ノインデンテーション測定と SEM-EDS 分析を組み合わせることにより、各構成相のナノ硬さ 及び弾性率等の機械的特性を取得した。水素吸収誘起割れの効果は Zr リッチの SS-71.25Zr-5B4C 試験片で観察されたが、SS-47.5Zr-5B4C 試験片では顕著な加速割れ効果は観察されず、 水素吸収誘起割れの効果が模擬デブリの化学組成に依存することが示唆されている。水素吸 収した金属系模擬デブリに構成される各相に対して、ナノ硬さや弾性率等の機械的特性を測 定した。Zr<sub>3</sub>(Fe, Ni)、Zr<sub>2</sub>(Fe, Cr)、ZrB<sub>2</sub>、ZrC 相は 500 C/15 min、0.2 MPa の水素化試験 条件下で安定であることが確認された。Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相と Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相は水素吸収後、硬さ がわずかに低下する傾向が確認された。水素環境下 Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相に非晶質化を行ったこと が確認され、水素吸収後の硬度低下に起因していることが考えられる。Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相の硬度 は各構成元素の濃度比に影響されるため、水素吸収試験後の硬度低下のメカニズムについて はさらなる検討が必要である。

## 3.3.3 まとめ

酸化による模擬デブリにおける劣化割れに関する評価については、効率的に割れ感受性を評価する方法を検討して試行した。ナノインデンテーション法によって酸化物領域を狙った変形を誘起できることが示された。令和4年度は、押し込み条件の精緻化等を行って、様々な条件において割れ感受性が発現していないかを確認するとともに、データの拡充を実施する予定である。水素化による模擬デブリにおける劣化割れに関する評価は、水素吸収した金属系模擬デブリに対して、HVによって水素誘致割れの有無を確認した。ナノインデンテーション法を用い、デブリに構成される各相の硬さを測定し、水素化による機械特性の変化を評価した。令和4年度は金属-セラミック系模擬デブリに対して、HV及びナノインデンテーション法を用い、模擬デブリにおけるクラック形成に対する水素吸収の影響を評価する。

3.4 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下記の通りの打合せ、報告や学会発表等を 実施した。

- (1) 令和3年5月10日 Web 会議
   「打合せ会」
   参加者:楊(代表者・東京大学)、村上(東京大学)
   目的:令和3年度研究計画の確認
- (2) 令和3年7月8日 Web 会議
   「J-P0フォロー」
   参加者:楊(代表者・東京大学)、鷲谷(J-P0・JAEA/CLADS)
   目的:研究進捗状況の確認
- (3) 令和3年8月3日 Web 会議
   「燃料デブリの劣化に関する情報交換会」
   参加者:楊(代表者・東京大学)、村上(東京大学)
   鷲谷(J-PO・JAEA/CLADS)、森平、矢野、荒井、池内、鈴木、菖蒲(JAEA)
   目的:燃料デブリに関する情報交換
- (4) 令和3年9月9日 Web 会議
   「原子力学会学生ポスター発表: Zr-SUS-B<sub>4</sub>C 溶融物の酸化の研究」
   参加者: Ruheine Naidu Chandren (長岡技術科学大学)
   目的:学会発表
- (5) 令和3年9月10日 Web 会議
   「原子力学会発表: Zr-SUS-B<sub>4</sub>C 系模擬デブリの微細組織と機械特性の評価」
   参加者:楊(代表者・東京大学)
   目的:学会発表
- (6) 令和3年9月22日 東京大学原子力専攻
   「打合せ会」
   参加者:楊(代表者・東京大学)、村上(東京大学)
   目的:金属-セラミック系模擬デブリ作製方法の選定
- (7) 令和3年11月8日 Web会議
   「英知事業\_第2回ワークショップ」
   参加者:楊(代表者・東京大学)、村上(東京大学)
   目的:情報収集

(8) 令和3年11月9日 Web 会議
 「打合せ会」
 参加者:楊(代表者・東京大学)、村上(東京大学)
 目的:研究計画のまとめ

- (9) 令和3年11月16日 Web 会議+東京大学原子力専攻
   「中間フォロー」
   参加者:楊(代表者・東京大学)、村上(東京大学)
   小山(P0)、鷲谷(J-P0・JAEA/CLADS)
   目的:研究進捗の報告
- (10) 令和3年12月7日 Web 会議
   「福島研究開発部門 成果報告会」
   参加者:楊(代表者・東京大学)
   目的:情報収集
- (11) 令和3年12月28日 Web 会議
   「打合せ会」
   参加者:楊(代表者・東京大学)、村上(東京大学)
   目的:令和4年度研究計画の確認
- (12) 令和4年3月10日 Web 会議
   「令和3年度成果報告会」
   参加者:楊(代表者・東京大学)、村上(東京大学)
   目的:成果発表と情報収集
- (13) 令和4年3月18日 Web 会議
  「原子力学会発表: Microstructural stability of Zr-SUS-B<sub>4</sub>C model debris upon annealing」
  参加者:楊(代表者・東京大学)
  目的:成果発表
- (14) 令和4年3月22日 長岡技術科学大学
   「打合せ会」
   参加者:楊(代表者・東京大学)、村上(東京大学)
   Ruheine Naidu Chandren (長岡技術科学大学)
   目的:模擬デブリ酸化試験の実施

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 叶野翔主幹研究員、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、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している。以下に、3カ年計画の2年目である令和3年度の業務の実績 を述べる。

(1) 模擬デブリの作製

はじめに、SS/Zr 組成比を調整した金属系模擬デブリを高周波加熱溶解法で作製した。令和 2 年度に作製した模擬デブリを比較することで、SS-Zr-B<sub>4</sub>C 模擬デブリの相構成、機械特性に 対する SS/Zr 組成比の影響を調査した。SEM-EDS 分析の結果、SS-75Zr 模擬デブリには、Zr<sub>3</sub>Fe と Zr<sub>2</sub>Fe 型金属化合物が主に形成されるが、SS-50Zr 模擬デブリには Zr<sub>2</sub>Fe と ZrFe<sub>2</sub>型金属化 合物が主に形成されることを確認した。5 %の B<sub>4</sub>C を添加すると、ZrB<sub>2</sub>と ZrC の構造相も新た に生成することが分かった。アーク溶解法により、金属-セラミック系の模擬デブリ (SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>、SS-Zr-B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)を作製した。微細組織評価の結果、CeO<sub>2</sub> と金属系模擬デブリ との反応を確認できず、CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>混合体と金属系模擬デブリとの反応が確認された。さらに、 HV とナノインデンテーション試験によって各模擬デブリの機械特性を評価した。SS-50Zr 模 擬デブリは SS-75Zr 模擬デブリに比べて、硬度が高いことが確認された。2 つの模擬デブリ に B<sub>4</sub>C を添加することにより、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、弾性率等の機械特性の評価を適切 に行った。

(2)特性の経年変化に関する調査

酸化環境下における特性変化

複雑な金属デブリに対して、水蒸気酸化を行い、その酸化挙動を評価するための一連のプロセスを確立した。金属デブリは不均質で複雑な金属組織を有するが、母相によって酸化挙動が異なることを確認した。

② 水素環境下における特性変化

水素注入実験装置の改良を行い、実験機器の性能確認を完了した。水素注入装置を利用し、 ガスチャージ法により、300 ℃と500 ℃の温度で、注入時間を制御し、水素濃度の異なる模 擬デブリ試料を作製した。Zr リッチ模擬デブリには水素化による粉末化と割れとの現象が観 察された。組織観察を通し、模擬デブリの相安定性に対する水素吸収の影響を評価した。そ の結果、金属系模擬デブリに対して、SEM-EDS 分析で相構造や形態の顕著な変化は確認できな かったが、TEM 観察により Zr 相の中に水素化物の形成と、水素吸収による Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub> 相の 非晶質化が確認された。 (3)環境劣化割れに関する調査

① 酸化劣化割れの評価

酸化させた模擬デブリに対して、ナノインデンテーション法を用い、効率的に割れ感受性 を評価する方法を検討して試行した。ナノインデンテーション法によって酸化物領域を狙っ た変形を誘起できることが示された。

② 水素化劣化割れの評価

水素注入した金属系模擬デブリに対して、HV 測定とナノインデンテーション測定を行った。 ナノインデンテーション試験と SEM-EDS 分析を組み合わせることで、各構成相のナノ硬さ、 弾性率等の機械特性を測定した。500 C/15 min、0.2 MPa の水素化試験条件下において、 Zr<sub>3</sub>(Fe, Ni)、Zr<sub>2</sub>(Fe, Cr)、ZrB<sub>2</sub>、ZrC 相は安定であることが確認されたが、Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相と Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni)相の硬さは低下する傾向が示された。水素環境下 Zr (Fe, Cr)<sub>2</sub>相に非晶質化を行 ったことが確認され、水素注入後の硬度低下に起因していることが考えられる。SEM 及びレー ザー顕微鏡によりクラック形成の挙動を評価した。その結果、Zr リッチの模擬デブリに水素 化による環境誘致割れ効果が確認された。Fe リッチ模擬デブリは比較的安定である。

以上の令和3年度の成果を踏まえて、3カ年計画の3年目となる令和4年度は以下の事項を実施する予定である。特性の経年変化に関する調査では、作製した模擬デブリに対して、酸化・水素化による微細組織変化に関するデータを増やし、デブリの組成、構造に対する酸化の影響、水素化の影響、及び水素化と酸化の重畳影響を評価する。金属デブリがどのように水蒸気酸化するかの全体像を、幾つかのグループに分けて示すことを目標とする。金属ーセラミック系模擬デブリに対して、還元雰囲気である水素環境下における酸化物の相安定性を明らかにする予定である。また、環境劣化割れに関する調査として、HV及びナノインデンテーション法を用い、酸化や水素化させた模擬デブリ試料の機械特性や弾性率を測定し、模擬デブリや各構成相の機械特性に対する環境因子の影響を解明することを目標とする。SEM、レーザー顕微鏡等を用い、模擬デブリにおけるクラック形成と進展の挙動を評価し、さらに、特性変化との関連性を解明する予定である。

## 参考文献

- Tanabe F. et al., Analysis of Core Melt Accident in Fukushima Daiichi-Unit 1 Nuclear Reactor, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 48, no. 8, 2011, pp. 1135-1139, DOI: 10.1080/18811248.2011.9711800.
- [2] 廃炉環境国際共同研究センター、東京大学、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-, JAEA-Review 2021-058, 2022, 75p, DOI: 10.11484/jaea-review-2021-058.
- [3] Meng X. et al., Second Phase Particles in Zircaloy-2, J. Nucl. Mater., vol. 168, 1989, pp. 125-136, DOI: 10.1016/0022-3115(89)90573-4.
- [4] Sawabe T. et al., Analysis Method of Matrix and Second Phase Particles in Zircaloy-2 by Atom Probe Tomography, Prog. Nucl. Energy, vol. 82, 2015, pp. 159-164, DOI: 10.1016/j.pnucene.2014.07.012.
- [5] Jiang M., et al. Thermodynamic Calculations of Fe-Zr and Fe-Zr-C Systems, J. Phase Equilib., vol. 22, 2001, pp. 406-417, DOI: 10.1361/105497101770332965.
- [6] Frazer D. et al., High Temperature Mechanical Properties of Fluorite Crystal Structured Materials (CeO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, and UO<sub>2</sub>) and Advanced Accident Tolerant Fuels (U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, UN, and UB<sub>2</sub>), J. Nucl. Mater., vol.554, 2021, p.153035, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.153035.
- [7] Bulfin B. et al., Analytical Model of CeO<sub>2</sub> Oxidation and Reduction, J. Phys. Chem. C, vol. 117, 2013, pp. 24129-24137, DOI: 10.1021/jp406578z.
- [8] Shorey A. et al., Nanoindentation Hardness of Particles Used in Magnetorheological Finishing (MRF), Appl. Opt., vol. 39, 2000, pp. 5194-5204, DOI: 10.1364/A0.39.005194.
- [9] Zhao Z. et al., A Comparative Study of Hydride-induced Embrittlement of Zircaloy-4 Fuel Cladding Tubes in the Longitudinal and Hoop Directions, J. Nucl. Sci. Technol., vol.54, no.4, 2017, pp.490-499, DOI: 10.1080/00223131.2017.1287603.
- [10] Li F. et al., The Effect of Hydride Morphology on the Failure Strain of Stressrelieved Zircaloy-4 Cladding with an Outer Surface Pre-crack under Biaxial Stress States, J. Nucl. Sci. Technol., vol.56, no.5, 2019, pp.432-439, DOI: 10.1080/00223131.2019.1592723.
- [11] Yang H. et al., Effects of Molybdenum on Microstructural Evolution and Mechanical Properties in Zr-Nb Alloys as Nuclear Fuel Cladding Materials, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 52, 2015, pp. 1265-1273, DOI: 10.1080/00223131.2015.1040863.
- [12] Li X. et al., Formation of Amorphous Phase of R<sub>3</sub>In and R<sub>2</sub>In Intermetallic Compounds by Hydrogenation, Mater. Sci. Eng.: A, vol.241, 1998, pp.294-298, DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00533-9.

This is a blank page.