



JAEA-Review

2024-007

DOI:10.11484/jaea-review-2024-007

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4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)

-FY2022 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

June 2024

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 研究開発推進部 科学技術情報課  
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto: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 Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan  
E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto:ird-support@jaea.go.jp)

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4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

(2024年3月11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4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、令和2年度に採択された研究課題のうち、「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年度から令和4年度分の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、燃料被覆管、制御棒シース等に由来する元素を主成分とする“金属デブリ”に着目し、事故の進展と経年化によるデブリの特性の変化及び材料の変化に由来する金属デブリの機械的特性と形状について、基礎的な知見を取得するものである。今年度が最終年度であり、三ヶ年で得られた知見は次の通りである。

金属デブリには、Zr-Fe-B-C 系の状態図に即した6つの相が析出する。燃料ペレットから金属デブリ側への酸素拡散による酸化は限定的だと予想される。事故直後を模擬した高温酸化状態では、表面に  $Zr_3Fe$  を主成分とする外層皮膜が形成される。この物質は良い耐食性を持つので、外層皮膜は金属的な性質を維持している。母相の化学組成に応じた内層酸化皮膜も形成される。内層皮膜の成長は体積膨張を伴うが、 $ZrB_2$  等は硬質で酸化しないので、これを起点に表面隆起や割れが生じる。軽水炉運転温度程度の水蒸気腐食環境で、金属デブリを構成する各相は耐食性を持つ。金属デブリへの水素吸収は限定的である。被覆管材が主成分の金属デブリは金属的だが、原子炉圧力容器や制御材の構成物質を多く含むなら硬くて脆くなる。金属デブリの表面には、硬さの小さな外層皮膜が存在する可能性があるが、内部の機械的特性は主要構成物質の性質による。

---

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

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

— FY2022 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 March 11, 2024)

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 FY2022.

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 from FY2020 to FY2022.

The present study focuses on "metallic debris", which is mainly composed of elements derived from fuel cladding and control rod sheaths. This is the final year of the three years project. The findings on their material properties are as follows.

Six phases are precipitated in the metallic debris according to the state diagram of the Zr-Fe-B-C system. Under high-temperature oxidation conditions, an outer film composed mainly of  $Zr_3Fe$  is formed on the surface. An inner layer oxide film is also formed according to the chemical composition of the matrix phase of the debris. The growth of the inner film is accompanied by volumetric expansion, but since  $ZrB_2$  grains are hard and do not oxidize, surface ridges and cracks occur. The phases constituting the metallic debris is corrosion resistant at about 300 °C. Hydrogen absorption into the metallic debris is limited. Their hardness and toughness are heterogeneous, but are categorized into two groups.

**Keywords:** Metallic Debris, Oxidation, Corrosion, Hybridization, Toughness, Hardness

---

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
5. 令和 3 年度 採択課題 .....	10
6. 令和 4 年度 採択課題 .....	12
付録 成果報告書 .....	15

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
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
6. Accepted Proposal in FY2022.....	12
Appendix Result Report .....	15

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	山崎 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	渡邊 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 (~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 号機ペダ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	渡邊 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	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とティアップ型人材育成	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 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 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

## 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
$\alpha$ / $\beta$ / $\gamma$ 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	渡邊 豊	東北大学
$\beta$ 、 $\gamma$ 、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

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 啓太郎	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	浅間 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

6. 令和4年度 採択課題

令和4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4年3月1日～令和4年5月6日（課題解決型）

令和4年4月7日～令和4年6月16日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：8 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）

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4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
革新的アルファダスト撮像装置と高線量率場モニタの実用化とその応用	黒澤 俊介	東北大学
3次元線量拡散予測法の確立と $\gamma$ 線透過率差を利用した構造体内調査法の開発	谷森 達	京都大学
$\alpha$ 汚染可視化ハンドフットクロスモニタの要素技術開発	樋口 幹雄	北海道大学
高放射線耐性の低照度用太陽電池を利用した放射線場マッピング観測システム開発	奥野 泰希	京都大学
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシブ無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学

課題名	研究代表者	所属機関
無線 UWB とカメラ画像分析を組合せたリアルタイム 3D 位置測位・組込システムの開発・評価	松下 光次郎	岐阜大学

## 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
耐放射線プロセッサを用いた組み込みシステムの開発	渡邊 実	岡山大学
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塚原 剛彦	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和 2 年度から令和 4 年度分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 (~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 4 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 R04I016)

成果報告書

令和 5 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年度から令和4年度分の研究成果を取りまとめたものである。

目次

概略	vii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 実施体制	2-2
2.3 令和4年度の成果の目標及び業務の実施方法	2-3
3. 実施内容及び成果	3-1
3.1 模擬デブリの作製（令和2年度～令和3年度）	3-1
3.2 特性の経年変化に関する調査（令和2年度～令和4年度）	3-2
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】 （令和2年度～令和4年度）	3-2
3.2.2 水素環境下における特性変化（令和2年度～令和4年度）	3-27
3.3 環境劣化割れに関する調査（令和3年度～令和4年度）	3-31
3.3.1 酸化劣化割れの評価【再委託先：長岡技術科学大学】 （令和3年度～令和4年度）	3-31
3.3.2 水素化劣化割れの評価（令和3年度～令和4年度）	3-43
3.4 研究推進	3-47
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

准教授  
特任助教

村上 健太（令和4年8月から）  
楊 会龍（令和4年7月まで）

再委託先

国立大学法人長岡技術科学大学

教授

鈴木 達也

表一覧

表 3.1-1	作製したモデル合金に確認された相	.....	3-1
表 3.2.1-1	代表的な試料の作製条件	.....	3-3
表 3.2.2-1	水素チャージ試験の条件	.....	3-27
表 3.3.1-1	酸化試験と計装押込み試験の関係	.....	3-32
表 3.3.1-2	300℃、O <sub>2</sub> +7% H <sub>2</sub> O 雰囲気で 168 時間酸化させた試料の破壊 靱性値評価結果	.....	3-40
表 3.3.1-3	900℃で短時間酸化させた試料の破壊靱性値評価結果	.....	3-40

図一覧

図 2. 1-1	全体計画	....	2-1
図 2. 2-1	実施体制	....	2-2
図 3. 2. 1-1	酸化試験装置の構成	....	3-2
図 3. 2. 1-2	300 °Cで 168 時間の酸化試験に供した SS-75Zr の表面	....	3-5
図 3. 2. 1-3	300 °Cで 168 時間の酸化試験に供した SS-75Zr の断面	....	3-5
図 3. 2. 1-4	300 °Cで 168 時間の酸化試験に供した SS-50Zr の表面	....	3-6
図 3. 2. 1-5	300 °Cで 168 時間の酸化試験に供した SS-50Zr の断面	....	3-6
図 3. 2. 1-6	300 °Cで 168 時間の酸化試験に供した SS-71. 25Zr-B <sub>4</sub> C の表面	....	3-7
図 3. 2. 1-7	900 °Cで 2 時間の酸化試験に供した SS-75Zr の表面	....	3-9
図 3. 2. 1-8	900 °Cで 2 時間の酸化試験に供した SS-75Zr の断面	....	3-10
図 3. 2. 1-9	900 °Cで 2 時間の酸化試験に供した SS-75Zr の XRD	....	3-11
図 3. 2. 1-10	900 °Cで 2 時間の酸化試験に供した SS-50Zr の表面	....	3-12
図 3. 2. 1-11	900 °Cで 2 時間の酸化試験に供した SS-50Zr の断面	....	3-13
図 3. 2. 1-12	900 °Cで 2 時間の酸化試験に供した SS-50Zr の XRD	....	3-14
図 3. 2. 1-13	900 °Cで 2 時間の酸化試験に供した SS-71. 25Zr-5B <sub>4</sub> C の表面	....	3-16
図 3. 2. 1-14	900 °Cで 2 時間の酸化試験に供した SS-71. 25Zr-5B <sub>4</sub> C の断面	....	3-17
図 3. 2. 1-15	900 °Cで 2 時間の酸化試験に供した SS-71. 25Zr-5B <sub>4</sub> C の XRD	....	3-18
図 3. 2. 1-16	900 °Cで 1 時間の酸化試験に供した水素チャージ済み SS-75Zr の表面	....	3-20
図 3. 2. 1-17	900 °Cで 1 時間の酸化試験に供した水素チャージ済み SS-75Zr の断面	....	3-21
図 3. 2. 1-18	900 °Cで 1 時間の酸化試験に供した水素チャージ済み SS-75Zr の XRD	....	3-22
図 3. 2. 1-19	900 °Cで 1 時間の酸化試験に供した水素チャージ済み SS-50Zr の表面	....	3-23
図 3. 2. 1-20	900 °Cで 1 時間の酸化試験に供した水素チャージ済み SS-50Zr の断面	....	3-24
図 3. 2. 1-21	900 °Cで 1 時間の酸化試験に供した水素チャージ済み SS-50Zr の XRD	....	3-25
図 3. 2. 1-22	様々な水素分圧における Zr-H 状態図と等圧線	....	3-25
図 3. 2. 2-1	水素チャージした SS-47. 5Zr-5B <sub>4</sub> C+CeO <sub>2</sub> の外観	....	3-28
図 3. 2. 2-2	水素チャージした SS-47. 5Zr-5B <sub>4</sub> C+CeO <sub>2</sub> の表面	....	3-29
図 3. 2. 2-3	水素チャージした SS-47. 5Zr-5B <sub>4</sub> C+CeO <sub>2</sub> の表面元素分析	....	3-30
図 3. 3. 1-1	300 °C、O <sub>2</sub> +7% H <sub>2</sub> O 雰囲気 で 168 時間の酸化試験に供した試料の 押込み試験	....	3-33
図 3. 3. 1-2	900 °C、Ar+20% H <sub>2</sub> O 雰囲気 で 2 時間の酸化試験に供した試料の 押込み試験	....	3-34
図 3. 3. 1-3	900 °C、O <sub>2</sub> +20% H <sub>2</sub> O 雰囲気 で 1 時間の酸化試験に供した試料の 押込み試験	....	3-35

図 3.3.1-4	300 °C、O <sub>2</sub> +7% H <sub>2</sub> O 雰囲気 で 168 時間の酸化試験に供した試料の 代表的な圧痕	....	3-37
図 3.3.1-5	900 °C、Ar+20% H <sub>2</sub> O 雰囲気 で 2 時間の酸化試験に供した試料の 代表的な圧痕	....	3-38
図 3.3.1-6	各測定点におけるヤング率と破壊靱性値の分布	....	3-41
図 3.3.2-1	水素チャージした SS-47.5Zr-5B <sub>4</sub> C+CeO <sub>2</sub> の計装押込み硬さ	....	3-44
図 3.3.2-2	水素チャージした SS-47.5Zr-5B <sub>4</sub> C+CeO <sub>2</sub> のビッカース硬さ	....	3-45
図 3.3.2-3	亀裂を含む圧痕の例	....	3-45
図 3.3.2-4	水素チャージした SS-47.5Zr-5B <sub>4</sub> C+CeO <sub>2</sub> の破壊靱性値	....	3-46
図 3.4-1	共同利用の実績がある装置	....	3-48

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)
hcp	: Hexagonal Close-Packed (六方最密充填構造)
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)
IF 法	: Indentation Fracture 法
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-2	: Three Mile Island Nuclear Power Plant Unit 2 (スリーマイル島原子力発電所 2 号機)
XRD	: X-Ray Diffraction (X 線回折)

## 概略

この研究は、東京電力ホールディングス福島第一原子力発電所（以下、「1F」という。）における事故の特徴を踏まえ、燃料被覆管、制御棒シース、原子炉压力容器等に由来する元素を主成分とする燃料デブリ、いわゆる“金属デブリ”に着目し、事故の進展と経年化によるデブリの特性の変化及び材料の変化に由来する金属デブリの機械的特性と形状について、基礎的な知見を取得するものである。金属デブリは、前述の物質が共晶溶融することによって形成し、複雑な金属組織を持つと考えられる。金属デブリは、高温で水蒸気及び水素が豊富な環境に曝され、その後、低温の水または水蒸気環境に極めて長い期間曝される。金属デブリの機械的特性等の変化や、割れに対する感受性について知ることは、廃炉を効率的に進める上で重要である。

そこで、組成を変えた複数のモデル合金を作製して金属デブリと燃料ペレット模擬物との反応性を確認すると共に、水素注入試験と水蒸気酸化試験を実施し、その後の材質と機械的特性の変化を押込み試験等によって評価することにした。国立大学法人東京大学（以下、「東京大学」という。）は、研究を統括し、模擬金属デブリの作製と水素注入試験を担当した。国立大学法人長岡技術科学大学（以下、「長岡技術科学大学」という。）は、水蒸気酸化試験を担当した。

まず、基本となる金属デブリの4種類のモデル合金を作製した。炉内の物量と共晶反応の起こりやすさを念頭に、ステンレス鋼（SS）とジルコニウム（Zr）の割合を1:3または1:1に設定した。また、これらの組成比を基本として5質量パーセント（以下、「wt%」という。）の炭化ホウ素（ $B_4C$ ）を加えた合金を加えた。すなわち、SS-75Zr、SS-50Zr、SS-71.25Zr-5 $B_4C$ 、SS-47.5Zr-5 $B_4C$ をモデル合金として作製した。このモデル合金には、Zr、 $Zr_3(Fe, Cr, Ni)$ 、 $Zr_2(Fe, Ni)$ 、 $Zr(Fe, Cr)_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $ZrC$ を主成分とする6種類の相が見られた。また、燃料ペレットの模擬物質である酸化セリア（ $CeO_2$ ）及びコンクリート骨材の模擬物質である石英ガラス（ $SiO_2$ ）をモデル合金と共に溶融したが、完全には混合されず、酸素の金属デブリ側への移動と、Zrの酸化物側への侵入が生じた。

次に、金属デブリの水蒸気酸化試験を実施した。蒸気供給機及び電気炉を整備し、飽和水蒸気を不活性ガスまたは酸素と共に流しながら、900℃または300℃で酸化試験を実施した。事故直後を模した900℃で2時間の酸化試験では、金属デブリの外層に厚さ10μmオーダーの $Zr_3Fe$ を主成分とする皮膜が形成することが分かった。外層皮膜の最表面は酸化しているが、酸素は内側まで十分浸透してはいなかった。また、内層には、外層皮膜と同程度の厚みを持つ酸化皮膜が形成された。酸化物の組成は元々の組織を反映しており、多様であった。事故の収束後の状態を模した300℃での酸化試験では、金属デブリの内表面に、薄い内層酸化物皮膜が形成するのみであった。168時間の腐食試験後の皮膜厚さは、1つの相を除いて1μm未満であり、燃料被覆管の酸化特性とよく似た傾向を示した。

さらに、金属デブリに対する水素注入試験を実施した。水素注入は試料を300～500℃で水素環境に曝露することで実施した。当初の予想とは異なり、水素注入環境にわずかな酸素があると、最表面の酸化皮膜が水素注入の障壁となり、ほとんど水素化しないことが分かった。水素注入ができた試料には、割裂や粉末化が見られたものもある。また、透過電子顕微鏡等によって水素化物の形成を確認した。

酸化や水素化は、金属デブリの機械的特性に大きな影響を与えないことが確認された。押込み試験を行うと、酸化させた試料における皮膜の剥離や割れの発生、水素化した試料における圧痕サイズと同程度以上の割れの形成が見られた。しかし、元々のモデル合金が脆性材料であ

るため、有意な違いが現れたとは言えなかった。ただし、高温酸化試験した試料では、表面をやや疎な金属間化合物が覆うため、破壊靱性値を高め評価する傾向が見られた。

令和3年度までの成果報告書：

JAEA-Review 2021-058：令和2年度報告書

URL：<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-058>

JAEA-Review 2022-036：令和3年度報告書

URL：<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-036>

## 1. はじめに

1Fの廃止措置において、燃料デブリの取り出しは重要なマイルストーンとなっている。燃料デブリを安全かつ効率的に進めるには、燃料デブリの位置や量に加えて、材料学的な特性を把握することが重要である。

この研究は、1F事故の特徴を踏まえ、燃料被覆管、制御棒シース、原子炉压力容器等に由来する元素を主成分とする燃料デブリ（以下、「金属デブリ」という。）に着目し、事故の進展と経年化によるデブリの特性の変化及び材料の変化に由来する金属デブリの機械的特性と形状について、基礎的な知見を取得するものである。

この研究は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（Japan Atomic Energy Agency：以下、「JAEA」という。）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、東京大学と長岡技術科学大学において、令和2年度から令和4年度にかけて実施された。過年度の研究成果は、既にJAEAの報告書“JAEA-Review”として公開されている[1][2]。成果の一部は、2名の大学院生の修士論文の一部を構成しており[3][4]、もう1名の大学院生が本研究の成果を踏まえて修士論文を執筆する予定である[5]。

1F事故の進展は、スリーマイル島原子力発電所2号機（Three Mile Island Nuclear Power Plant Unit 2：以下、「TMI-2」という。）事故とは大きく異なっており、1Fの1～3号機の間でも相応の違いがある[6]。

TMI-2事故の知見に基づく“典型的”な燃料熔融事故は、炉心部で形状の崩れた燃料要素が蒸気の流路を緻密に閉塞する。蒸気による崩壊熱の除去が大きく阻害されることにより、燃料デブリは炉心部で熔融プールを形成し、次々と燃料要素を巻き込みながら拡大する。そして、高温の熔融酸化物デブリが原子炉压力容器下部へと溶落する。TMI-2事故後に採取された試料は国際プロジェクトを通じて各国で分析されており[7]、われわれの燃料デブリに関する知識の根幹を成しているが、このデブリは上述の過程を経て形成されたものであることに留意する必要がある。

1Fの2、3号機では、炉心部における蒸气流路の閉塞はTMI-2事故ほどではなく、崩落した燃料要素は一定程度蒸気によって冷却されたと推測されている。燃料要素のかなりの部分は、熔融することなく粒子状で原子炉压力容器下部へ崩落したり、固液混合状態の塊状で崩落したと考えられる。下部プレナムに冷却材が残っている間は、崩落した炉心は粒子状または塊状の状態を維持できる。しかし、下部プレナムの冷却材が蒸発してしまうと、崩落した炉心が原子炉压力容器材を巻き込みながら熔融をはじめ、やがて貫通部を形成してドライウェル側へと流出するに至る。

沸騰水型軽水炉（Boiling Water Reactor：以下、「BWR」という。）における、炉内構造物の材料及び配置にも留意が必要である。BWRの燃料集合体は、外周をジルカロイ-4製のチャンネルボックスで覆う構造をしている。4対の燃料集合体の隙間に、4体の板を十字型に束ねた形状の制御板が挿入される。制御材としては主に $B_4C$ が使用されている。制御材はステンレス鋼（SS）304L製のさや管に収められた上で、SS316L製のシース材によって支持される。このように、BWR炉心では材料の空間的な元素分布がやや偏っており、事故時にはZr-Fe系の共晶反応や、Fe-B系の共晶反応により、制御板要素が先行熔融する可能性について研究されている[8][9]。これは高速炉開発における安全研究の課題としてもよく知られている[10]。

Zr : Fe の組成比が 3 : 1 の近傍において、Zr-Fe 系の共晶温度は 926 °C まで下がるので[11]、燃料被覆管材、制御棒シース及び原子炉圧力バウンダリ構成物質を主成分とし、ペレット由来の元素をそれほど含まない溶融物が形成された可能性は高い。Fe : B の組成比が 2 : 1 の近傍において Fe-B 系の共晶温度は 1200 °C 程度であり、UO<sub>2</sub> の共晶点よりも十分低いことから、制御材を含む溶融物の形成も考慮する必要がある[12]。原子炉圧力容器下部における溶融金属と燃料ペレットの反応や、ドライウェル下部における溶融金属とコンクリートの反応も考慮に入れる必要がある。後者は、溶融燃料-コンクリート相互作用 (Molten Core Concrete Interaction : 以下、「MCCI」という。) の一種である。

金属デブリの特徴を踏まえると、廃止措置の過程において、“典型的”な事故シナリオで形成される酸化物デブリとは幾らか異なる配慮が求められる可能性がある。

1 つ目は、金属デブリの“経年劣化”である。原子炉格納容器 (Primary Containment Vessel : 以下、「PCV」という。) の雰囲気は窒素ガスを充填することで不活性化されているものの、冷却水や水蒸気による酸化自体は生じ得る。また、燃料デブリ取り出しのために PCV へ施工を行うことによる空気混入シナリオを考慮する必要がある。ジルコニウム合金 (以下、「Zr 合金」という。) と SS は耐食性を有する材料であるので、これらの混合物にも相応の耐食性が期待されるとは言え、水蒸気酸化の影響がデブリの安定性に与える影響が十分小さいことを確認することは重要である。金属デブリの反応性が、PCV 内の他の物質 (例えば、燃料ペレットの構成要素や、PCV 滞留水中の溶存物質) に与える影響も気になるところである。

2 つ目は、金属デブリの“水素化”である。Zr 合金は水素吸蔵材料としても知られている。トップフランジからの漏洩や部分的な PCV ベントの成功があったとは言え、1F 事故において PCV の気密性は一定程度維持されており、PCV 内部の物質は長い時間にわたって高圧かつ水素濃度の高い状態に曝された。燃料被覆管の構成物質は、事故の進展に伴って昇温と冷却を繰り返しており、水素の吸収と脱離が何度か繰り返されたかもしれない。水素が最終的な金属デブリにどの程度吸収されたかを予測することは困難であるが、水素吸収の有無による酸化特性や機械的特性の違いを整理しておくことは、知識基盤の拡充にとって重要である。

3 つ目は、環境助長割れの発生を含む破壊特性の違いである。取り出しに当たって、切削加工等によって金属デブリを小片化する必要が生じるなら、加工パラメータの選定に当たっては、物質の弾性変形の大きさ、硬さ、割れやすさ等の情報が必要になる。

均質で緻密な材料であれば、弾性変形の大きさと割れやすさは、それぞれヤング率と破壊靱性値という物性値で指標することができる。共晶組織を有する金属デブリでは、物体を構成する各相の物性だけで加工パラメータを決めることはできず、複合組織としての効果が発現する。また、凝固、酸化及び水素化によって、ある程度緻密さが失われている可能性があり、連続体であることを前提とした物性値の測定には限界がある。これらの課題を解決するためには、網羅的に多数回の測定を行って、複雑な組織を有する材料の特徴の全体像を掴むような試験[13]が特に有効になる。化学組成からすると、金属デブリは幾つかの金属間化合物から構成されると予想される。一般に金属間化合物は硬質であり、破壊靱性の評価はあまり行われていないが、酸化物と比べると粘り強い可能性もある。酸化や水素化の影響も考慮した上で、基礎的な機械的特性の影響を掴んでおくことは重要である。

酸化や水素化は体積膨張と脆化を伴うので、環境影響を受けた金属デブリが粉末化したり、亀裂を生じて細片化したりする可能性も考慮に入れる必要がある。経年化に伴って金属デブリの寸法が小型化することは、取り出しを考えると悪いこととも言えないが、安全に長期間保管することを考えると、留意すべき因子の1つである。Zr合金とSSは、いずれも応力腐食割れ感受性を持つ材料である。合金化された物質ではその限りではないが、亀裂の進展に伴って新表面の形成と酸化が繰り返されることは、PCV環境中に継続的に金属イオンを供給することになるので、一定の留意が必要である。

これらの背景を踏まえ、本研究は、金属デブリ、金属デブリと燃料ペレット構成物の模擬材の反応物及び金属デブリとコンクリート構造物の構成要素の模擬材の反応物が、酸化や水素化によってどのように変化するかを明らかにすることに着目した。具体的には、次の3つの問いに答えることが重要であると考えた。

- ・ 金属デブリとして、どのような金属組織が形成されたか
- ・ 金属組織は酸化と水素化によって変化するか
- ・ 金属組織の各要素及びマクロな機械的特性は酸化と水素化によって変化するか。具体的には、みかけのヤング率、破壊靱性、硬さなどの測定値はどのように分布するか。

率直に言って、本研究は、不確かさの大きな事故推定を前提に、長期的な戦略を立てるための基盤的知見を提供するものであり、業務完了後直ぐに何かの意思決定に役立つ訳ではない。そこで、研究の実施に当たっては、共同利用施設において実験設備を整備することにより、廃炉に関係する様々な研究に、将来的に流用できる研究ノウハウを構築することを目指した。多くの学生が協力しながら研究に関与できる体制を作って、ノウハウの共有に努めた。また、従事する学生を、可能な限り国際会議等に派遣して、原子力関係者とのネットワークを構築し、やりがいを持たせるようにした。

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。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-B<sub>4</sub>C の 2 種類の試料を作製し、相構造、微細組織と機械的特性の評価を行う。令和 3 年度は、SS/Zr 組成比を調整した SS-Zr、SS-Zr-B<sub>4</sub>C 金属系模擬デブリならびに 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> といった複雑な金属-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共に、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。

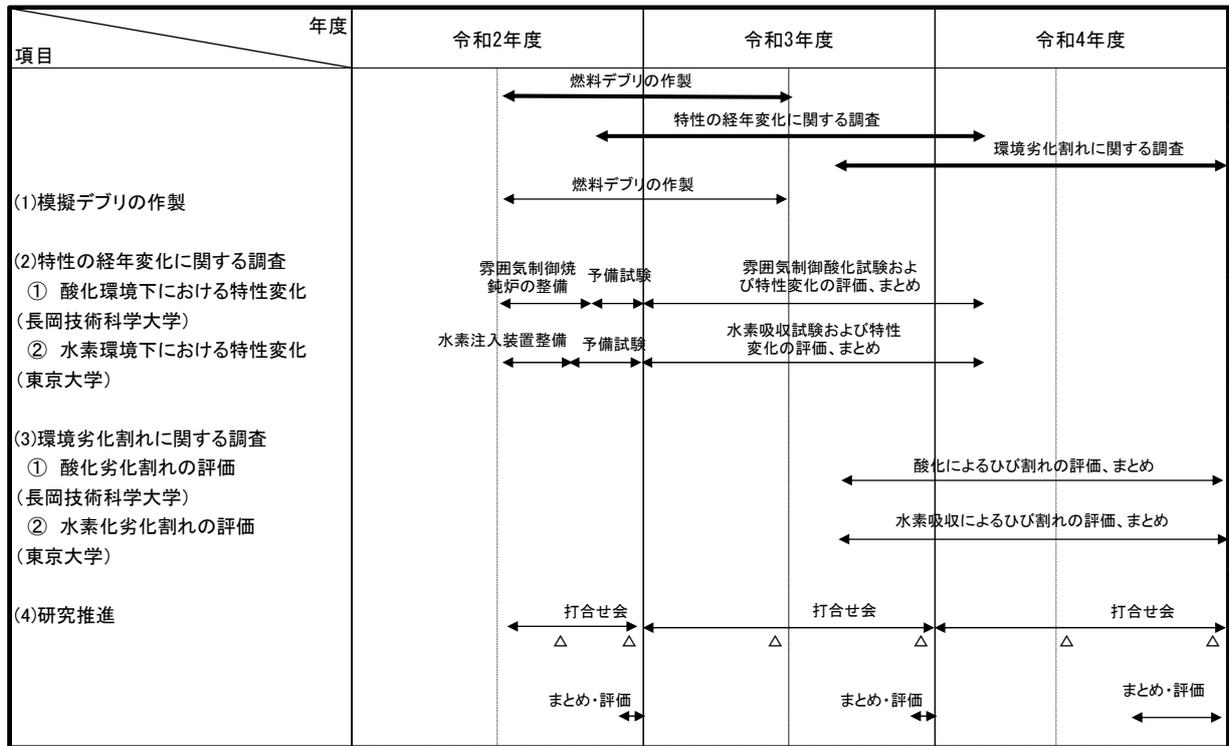


図 2.1-1 全体計画

2.2 実施体制

実施体制を図 2.2-1 に示す。令和 4 年 7 月までは、東京大学の楊が研究代表者を務めたが、8 月以降は東京大学の村上に交代し、村上が研究課題の全体を取りまとめた。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した。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、令和 4 年 7 月までは楊が担当し、8 月以降は村上が引き継いだ。酸化環境下における特性変化の調査は再委託業務となり、長岡技術科学大学の鈴木教授が、東京大学の村上と連携しながら実施した。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、鈴木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実施した。具体的には、東京大学において模擬デブリ作製と水素吸収試験の実施及びデブリ無垢材と水素吸収した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した。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、総括した。

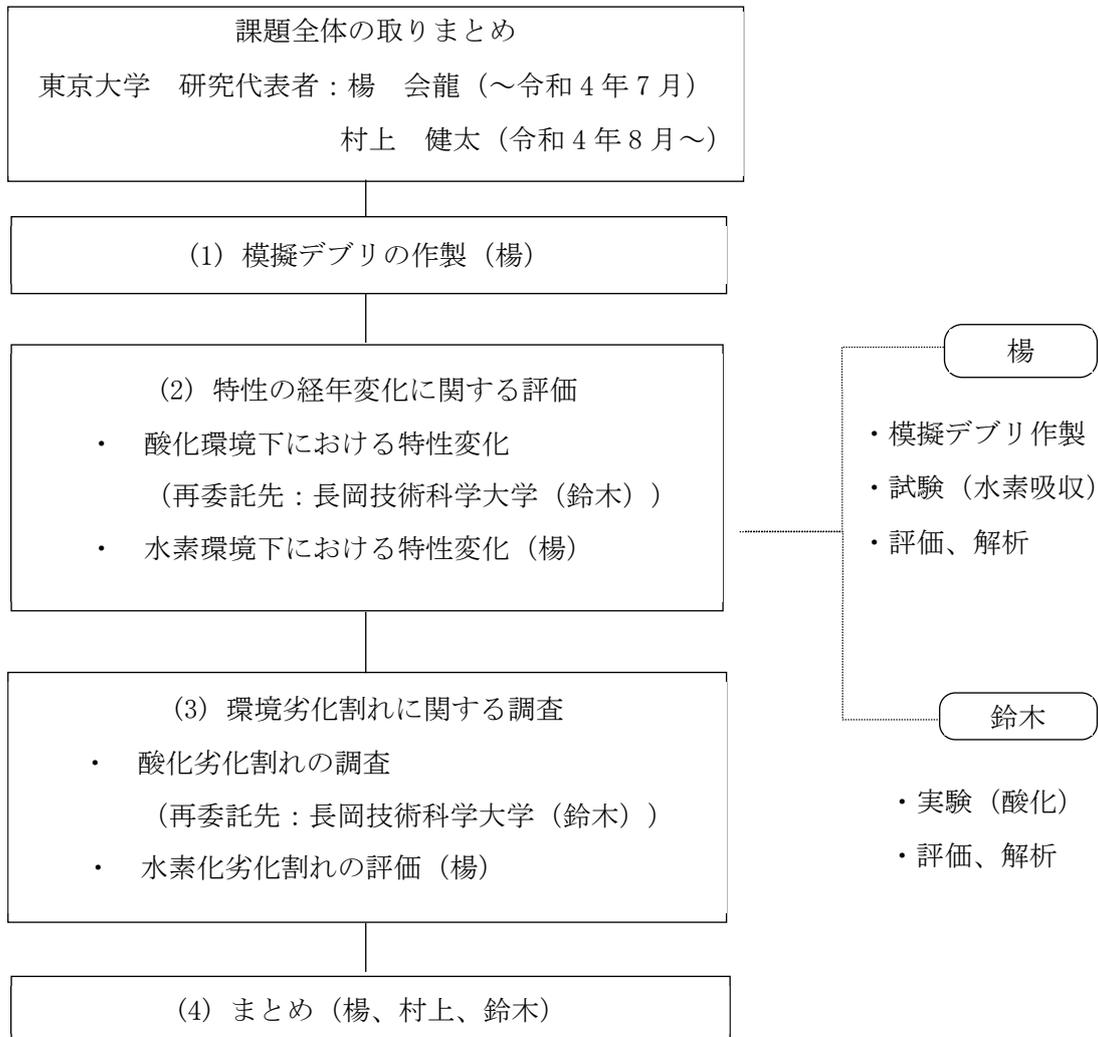


図 2.2-1 実施体制

## 2.3 令和4年度の成果の目標及び業務の実施方法

### (1) 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）

令和3年度までに作製した模擬デブリと1Fデブリの情報を比較し、酸化による特性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を評価する。

#### ② 水素環境下における特性変化

令和3年度までに作製した模擬デブリと1Fデブリの情報を比較し、水素化による特性変化に関するデータを増やし、デブリの組成、構造に対する水素化の影響を評価する。

### (2) 環境劣化割れに関する調査

#### ① 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の安定性や加工性を確認するために、ビッカース硬さ試験やナノインデンテーション試験によって機械的特性を評価する。応力を加えた後の試験片を、走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：以下、「SEM」という。）や集束レーザー顕微鏡で表面観察し、クラックの形成状況を確認する。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、酸化による環境加速割れを評価する。

#### ② 水素化劣化割れの評価

水素吸収した模擬デブリに対して、ビッカース硬さ及び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SEM、レーザー顕微鏡、透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope：以下、「TEM」という。）等を用いることで、デブリにおけるクラック形成を水素吸収量に対して詳しく評価する。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。

### (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」という。）等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せ会等を開催する。

3. 実施内容及び成果

3.1 模擬デブリの作製（令和2年度～令和3年度）

【令和3年度までの概要】

初年度は SS、Zr 及び B<sub>4</sub>C で構成される 4 種類の基本となる金属デブリのモデル合金を作製し、その基本的な特性を測定した。作製したモデル合金は、SS に対して添加した物質の wt%に基づいて、SS-75Zr、SS-50Zr、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C と呼称する。いずれのモデル合金も複数の相からなる複雑な金属組織を示した。表 3.1-1 にその結果の概要を示す。B<sub>4</sub>C を添加しなかったモデル合金は、Fe-Zr 系状態図から予想される共晶組織とほぼ一致する金属組織を示した。Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni) や Zr(Fe, Cr)<sub>2</sub> は Zr 合金中に第二相析出物として観察される金属間化合物である[14][15]。B<sub>4</sub>C は分解して、Zr と金属間化合物を形成し、Fe とは反応しないことが確認されたが、これも熱力学的な考察と一致する[16]。

これらのモデル合金に、CeO<sub>2</sub> や SiO<sub>2</sub> を混合してアーク溶解することにより、金属デブリと燃料ペレットやコンクリートとの反応を模擬して、複雑な物質を形成することを試みた。SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C に CeO<sub>2</sub> を内包させてアーク溶解した試験では、CeO<sub>2</sub> はモデル合金とは完全に融合せず、酸素の再分配によって界面に ZrO<sub>2</sub> が形成されたものの、ほぼ元の状態を保つことが見いだされた。CeO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> を混合した物質を、同じモデル合金と反応させる試験では、CeO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> が反応して複合相を作るものの、金属デブリ部分とは区別できる状態で維持された。金属デブリ側の界面には ZrO<sub>2</sub> が、酸化物側の界面には Zr-Si 系の化合物がそれぞれ形成した。

\* まとめ

金属デブリの金属組織は、おおむね Fe-Zr-B 系状態図から予想される共晶組織と同じである。金属デブリと酸化物粒子の反応性は比較的小さく、酸化物粒子から金属デブリ側への酸素移動が予想されるが、これは燃料物質の安定性にとっては安全側に寄与する反応である。また、金属デブリとコンクリート骨材の反応では、骨材側への Zr の侵入が予期される。

表 3.1-1 作製したモデル合金に確認された相

形成が予想された相	SS-75Zr	SS-50Zr	ZZ-71.25Zr-5B <sub>4</sub> C	ZZ-47.25Zr-5B <sub>4</sub> C
Zr	○	○		○
Zr <sub>3</sub> (Fe, Ni)	○		○	
Zr <sub>2</sub> (Fe, Ni)	○	○	○	○
Zr(Fe, Cr) <sub>2</sub>		○	○	○
ZrB <sub>2</sub>			○	○
ZrC			○	○
(Fe <sub>2</sub> B)				

### 3.2 特性の経年変化に関する調査（令和2年度～令和4年度）

#### 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】（令和2年度～令和4年度）

##### 【令和3年度までの概要】

複雑な金属組織を有するデブリモデル合金を水蒸気下で腐食試験に供し、表面酸化物を形成して、その組成や結晶構造を分析した。雰囲気は Ar、N<sub>2</sub> または O<sub>2</sub> をキャリアとして 5～20% の水蒸気を含むガスを 200 mL/min で流すことによって制御し、300 °C で 168 時間の加熱を行うことを基本条件として、酸化試験を実施した。エネルギー分散型 X 線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：以下、「EDS」という。）によるマッピングからは、ホウ化物を形成している領域ではほとんど酸素が検出されないが、他の領域では前面に酸素が検出されることを確認した。また、X 線回折（X-Ray Diffraction：以下、「XRD」という。）では複数の酸化物相と重なる回折ピークが見られたことから、慎重に評価を進めることにした。

図 3.2.1-1 に試験装置の構成を示す。キャリアガスの流量をマスフローコントローラで制御し、加温したマントルヒータ中でガスをバブリングすることで当該温度における飽和水蒸気圧に相当する蒸気を管状電気炉へと導入する。管状炉から導出された蒸気を含むガスは凝集器で再度バブリングされて蒸気と水溶性の化学物質を除去してから排出する。

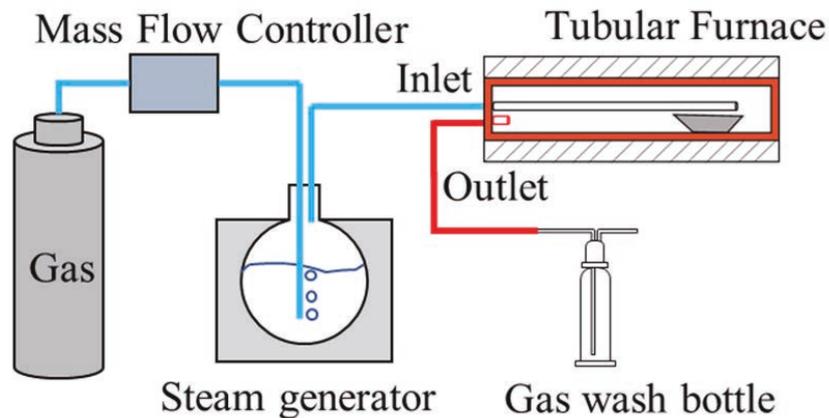


図 3.2.1-1 酸化試験装置の構成

【令和4年度実施内容及び成果】

令和3年度までに作製した模擬デブリと1Fデブリの組成等の情報を比較し、酸化による特性変化に関する試験・評価を行った。1Fデブリについては、参考文献[6]に示されている情報を用いた。

(1) 代表的な酸化試料の作製

過年度の成果から、300℃で試料表面に形成する酸化皮膜は薄く、その成長も緩やかであることが見込まれた。その性状を詳細に評価することには金属デブリの廃止措置期間中の緩やかな変化を予測する上で一定の価値がある。一方、1F事故の進展を考慮すると、金属デブリは融点から冷却されるまでの期間、腐食環境に曝されるので、表面には一定程度の酸化皮膜が形成することになる。その特性も、事故収束後に成長する酸化皮膜と並んで、金属デブリの取扱いを検討する上では重要である。

そこで、令和4年度は、低温と高温で酸化試験を実施して、代表的な金属デブリの酸化物を作製し、それに対して、デブリの組成・構造に対する酸化の影響を重点的に評価することとした。過年度に実施した大気中における模擬デブリの熱重量示差熱分析(Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis:以下、「TG-DTA」という。)[1]の結果も参考にしながら、酸化試験条件を表3.2.1-1のように設定した。高温試験は900℃で実施し、酸化皮膜の性質に違いを持たせることを目的に、O<sub>2</sub>とArをキャリアガスに選定した。低温試験は300℃で実施したが、酸化皮膜をなるべく成長させたいという期待から、キャリアガスにO<sub>2</sub>を使用した。一部の高温試験では、水素チャージ済みの試料も酸化させた。

表 3.2.1-1 代表的な試料の作製条件

試料	電気炉温度 (℃)	蒸気生成器 温度(℃)	雰囲気	流量 (L/min)	時間 (h)
SS-75Zr SS-50Zr SS-71.25Zr-5B <sub>4</sub> C	300	40	O <sub>2</sub> +7% H <sub>2</sub> O	0.1	168
SS-75Zr SS-50Zr SS-71.25Zr-5B <sub>4</sub> C	900	60	Ar+20% H <sub>2</sub> O	1.0	2
SS-75Zr SS-50Zr SS-71.25Zr-5B <sub>4</sub> C ZZ-75Zr (水素) SS-50Zr (水素)	900	60	O <sub>2</sub> +20% H <sub>2</sub> O	1.0	1

## (2) 低温酸化物の分析

300 °Cで酸化させた試料の表面には、ほとんど外層皮膜が発達しなかった。内層には  $ZrO_2$  を主成分とする薄い酸化皮膜が形成した。この傾向はほとんどの金属間化合物で同じであったが、幾つかの例外は認められる。Zr 濃度が低い試料にはNi を多く含む  $Zr_2(Ni, Fe)$  化合物が形成するが、この表面には外層皮膜が発達する。ZrB<sub>2</sub> 等のホウ化物はほとんど酸化していない。

図 3.2.1-2 は、300 °Cで酸化させた SS-75Zr の表面を走査電子顕微鏡及び EDS で測定した結果である。SEM 像上に①～④と記した地点は、それぞれ、 $Zr(Fe, Cr)_2$ 、 $Zr_2(Fe, Cr)$ 、 $Zr_3(Fe, Ni)$ 、Zr を母相としている。酸素の EDS マッピングの結果は、母相の化学形態に強く依存してはいない。また、表面に著しい凹凸も見られていない。この試料を集束イオンビーム加工装置 (Focused Ion Beam Fabricator : 以下、「FIB」という。) で切断して、断面を二次イオン像で観察し、内層皮膜の厚さを測定した。代表的な結果を図 3.2.1-3 に示す。皮膜厚さは結晶粒によって異なっており、数十  $\mu m$  の観察領域の中で 0.1～0.5  $\mu m$  程度のばらつきがある。

図 3.2.1-4 は、300 °Cで酸化させた SS-50Zr の表面を SEM/EDS で測定した結果である。SEM 像上に①～③と記した地点は、それぞれ、 $Zr(Fe, Cr)_2$ 、 $Zr_2(Fe, Ni)$ 、 $Zr_2(Ni, Fe)$  を母相としている。酸素の EDS マッピングの結果は、 $Zr_2(Ni, Fe)$  上にのみ酸素濃度が高いことを示唆している。この領域は、SEM 像において表面が盛り上がっている位置と一致する。このことから、Ni 濃度の高い  $Zr_2(Ni, Fe)$  相は腐食しやすいことが分かる。この試料を FIB で切断して、断面を二次イオン像で観察し、内層皮膜の厚さを測定した。代表的な結果を図 3.2.1-5 に示す。皮膜厚さは結晶粒によって異なっていた。ほとんどの領域で、酸化皮膜の厚さは 0.1～0.5  $\mu m$  程度のばらつきに留まっているが、 $Zr_2(Ni, Fe)$  の領域だけは 1  $\mu m$  を超える酸化皮膜が認められた。この場所に外層皮膜は認められず、内層皮膜の体積が膨張したことで盛り上がったことを確認できた。

図 3.2.1-6 は、300 °Cで酸化させた SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C の表面を SEM/EDS で測定した結果である。SEM 像上に①～⑤と記した地点は、それぞれ、ZrB<sub>2</sub>、ZrC、 $Zr(Fe, Cr)_2$ 、 $Zr_2(Fe, Cr)$ 、 $Zr_3(Fe, Ni)$  を母相としている。⑥は Al が優位に濃化しており、試料作製時にるつぼから混入した成分が濃化したのではないかと推察される。酸素の EDS マッピングの結果は、③～⑥で代表されるほとんどの領域において表面が酸化物で覆われているものの、ZrB<sub>2</sub> は酸化していないことが分かる。ZrC 上にも有意な酸素が見られているものの、その一部は炭素の特性 X 線の広がりがある酸素の関心領域 (Range of Interest : 以下、「ROI」という。) と重畳した効果だと考えられる。

これらの試料すべてに対して、汎用 XRD を利用した  $\theta/2\theta$  測定を実施したが、酸化皮膜が薄いため、酸化試験後の有意な違いは見い出せなかった。

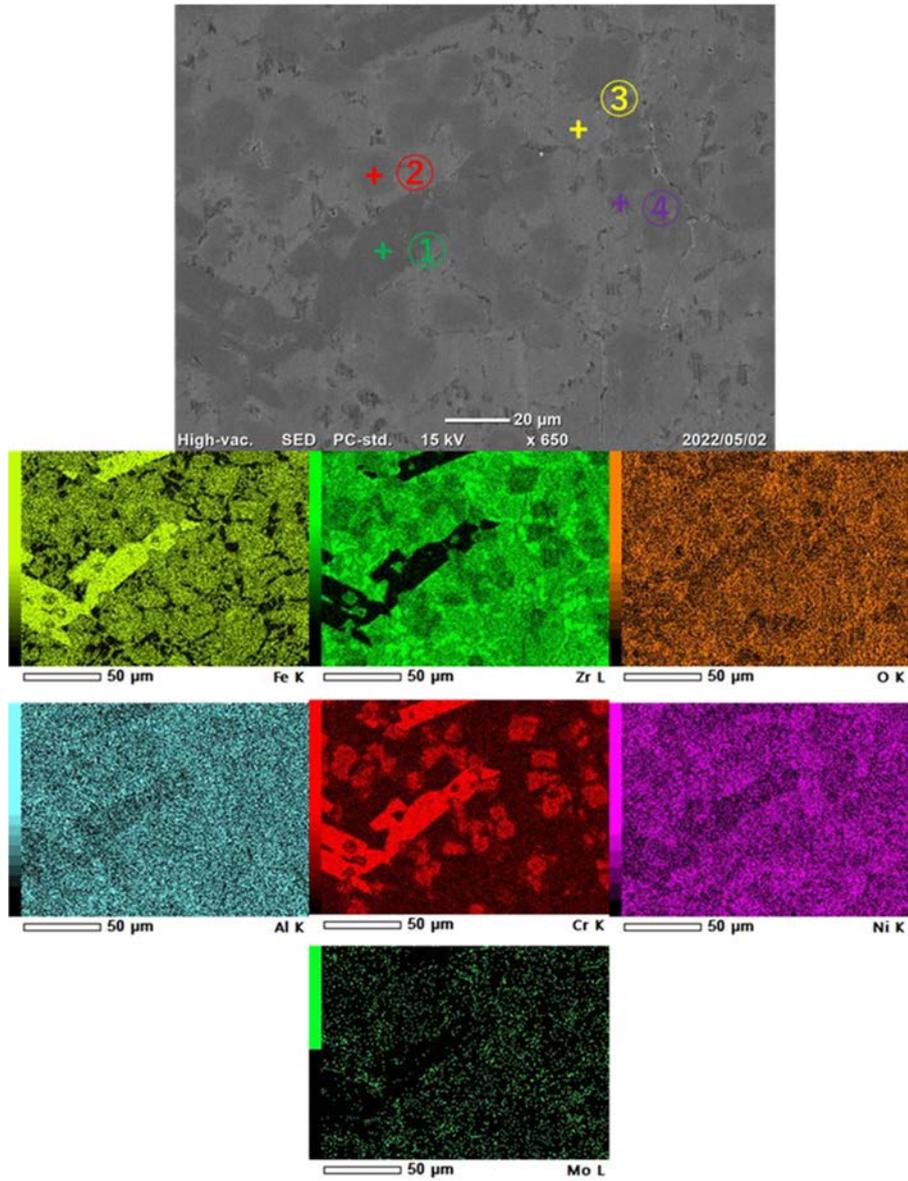


図 3. 2. 1-2 300 °Cで 168 時間の酸化試験に供した SS-75Zr の表面

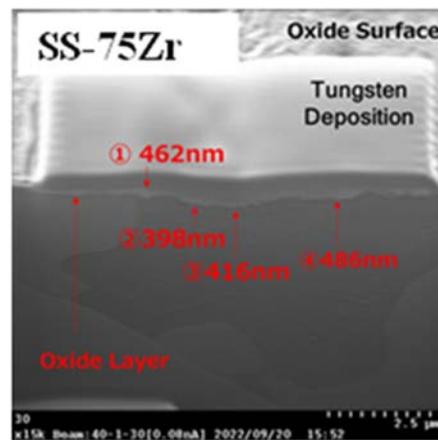


図 3. 2. 1-3 300 °Cで 168 時間の酸化試験に供した SS-75Zr の断面

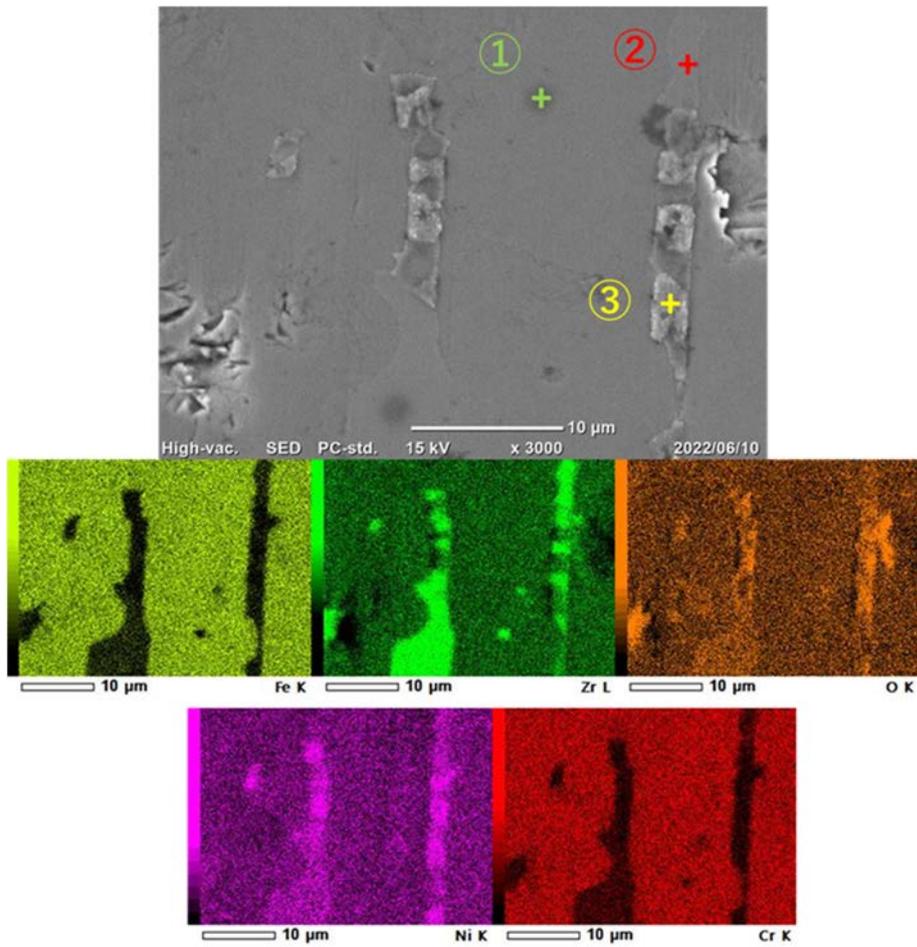


図 3. 2. 1-4 300 °Cで 168 時間の酸化試験に供した SS-50Zr の表面

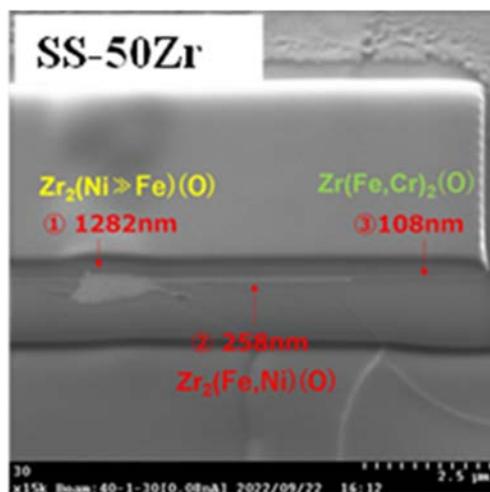


図 3. 2. 1-5 300 °Cで 168 時間の酸化試験に供した SS-50Zr の断面

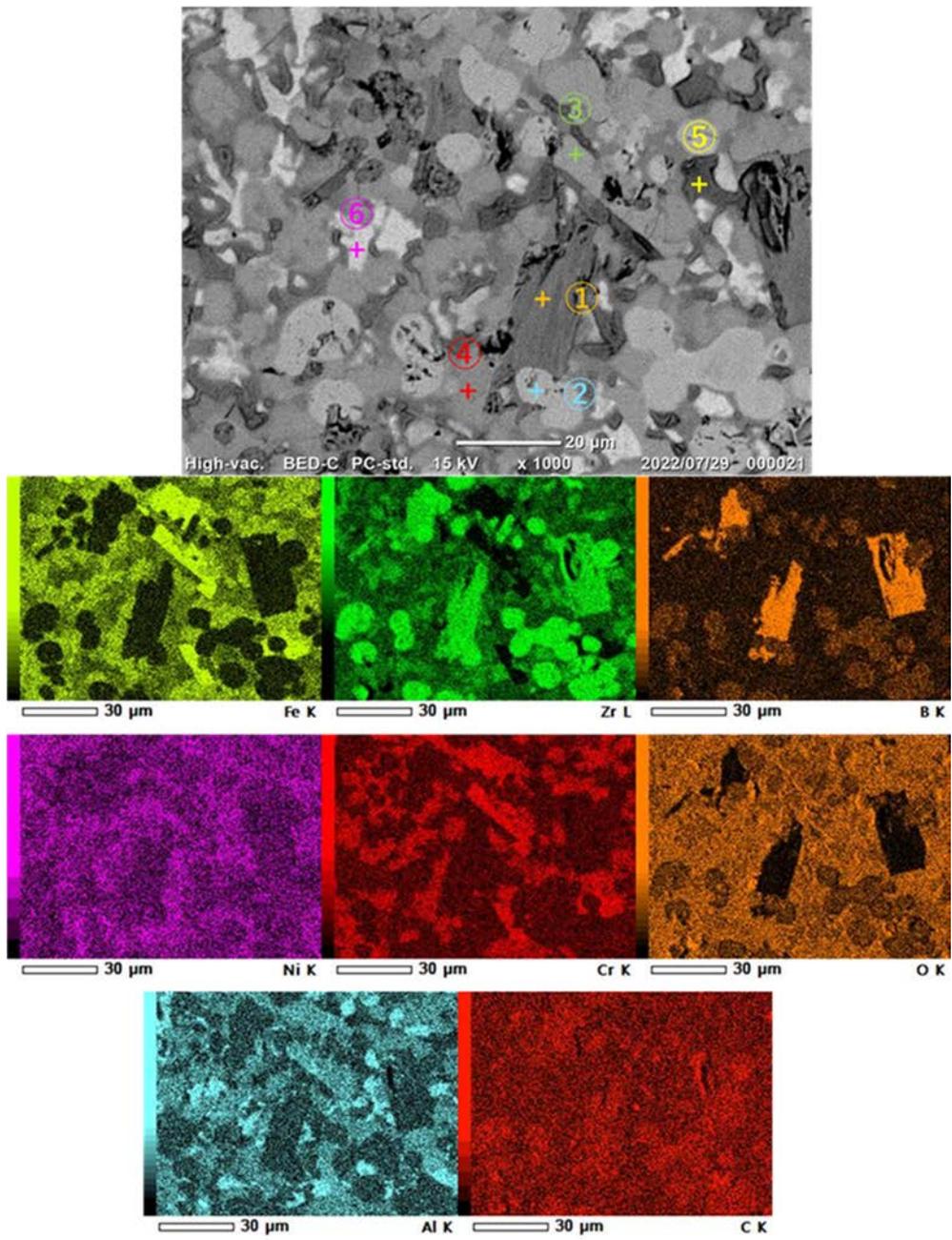


図 3.2.1-6 300 °Cで 168 時間の酸化試験に供した SS-71.25Zr-B<sub>4</sub>C の表面

### (3) 高温酸化物の分析

高温酸化させた試料は、非金属成分の有無によって異なる性状の皮膜を形成した。金属元素のみから構成される試料 (SS-75Zr, SS-50Zr) では、母相の表面から  $Zr_3Fe$  を主成分とする金属粒子が柱状に成長し、その表面が酸化されて酸化物を形成する。同時に、内層には母相の組成を反映した酸化物が形成する。外層と内層の界面には  $ZrO_2$  を主成分とする薄い皮膜が形成され、内層皮膜と金属の界面には Ni が濃化する。一方、ホウ化物や炭化物を含む金属組織では、金属を主成分とする外層皮膜の成長は生じず、内層のみが母相の組成を反映した酸化物となる。膨張率の違いが生じることから、内層皮膜中には亀裂が発生する。

キャリアガスを Ar から  $O_2$  に変更すると、外層皮膜の酸化が進んで不均質性が増すものの、皮膜形成の全体的な傾向に違いはない。SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C 試料では、膨張が進んだことにより、試料が数個の細片に砕けてしまった。

まず、SS-75Zr について、900 °C の Ar+20%  $H_2O$  雰囲気での酸化させ、複雑な層構造を有する表面皮膜を丁寧に分析した結果を説明する。

図 3.2.1-7 は、900 °C の Ar+20%  $H_2O$  雰囲気での 2 時間酸化させた SS-75Zr の表面を SEM/EDS で測定した結果である。表面は広い範囲にわたって 2  $\mu m$  程度の粒子状に見える外層皮膜で覆われているが、図の中央部のように、皮膜が裂けたような状態が散在する。外層の粒子の化学成分は均一ではない。Cr 濃度の高い酸化物が斑状に分布しており、その他は Fe 濃度の高い酸化物である。裂け目の内側には Zr を主成分とする物質が見られる。

図 3.2.1-8 は、この試料の断面を分析した結果である。表面観察で見られた Fe または Cr 濃度が高い皮膜は最外層部であるが、これは 10  $\mu m$  ほど表面に突き出した柱状の粒子であった。断面観察した場所では、この外層皮膜には Fe と Zr が多く含まれている (図中に EDS の簡易定量的結果を示すが、数値自体の信頼性は低い)。柱状粒子の最表面でこそ酸素濃度が高いものの、粒子側面の酸素濃度は内層皮膜と比較すると低いように見える。外層皮膜と内層皮膜の間には Zr が豊富な薄い層がある。内層皮膜の厚さは外層皮膜と同程度で、組成は母相の組成の影響を受けている。つまり、Zr が豊富な領域と Fe 及び Cr が豊富な領域がある。金属部との界面には Ni が濃化しているが、これはステンレス鋼等の高温腐食でよく見られる現象である。

図 3.2.1-9 は、この試料の XRD 測定結果である。 $\theta/2\theta$  法で測定しているため、表面から一定の深さまでの情報を含んでいる。 $ZrO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$  の高強度のピークとおおむね一致する場所に回折ピークが現れている。 $ZrO_2$  及び Fe を主成分とするコランダム構造及びスピネル構造の酸化物が皮膜の主成分であることは間違いない。ただし、 $Fe_2O_3$  の回折ピークは  $Zr_3Fe$  を主成分とする無垢材とかなり重畳することから、区別することが難しく、外層皮膜の内側が十分に酸化していない可能性は念頭に置く必要がある。

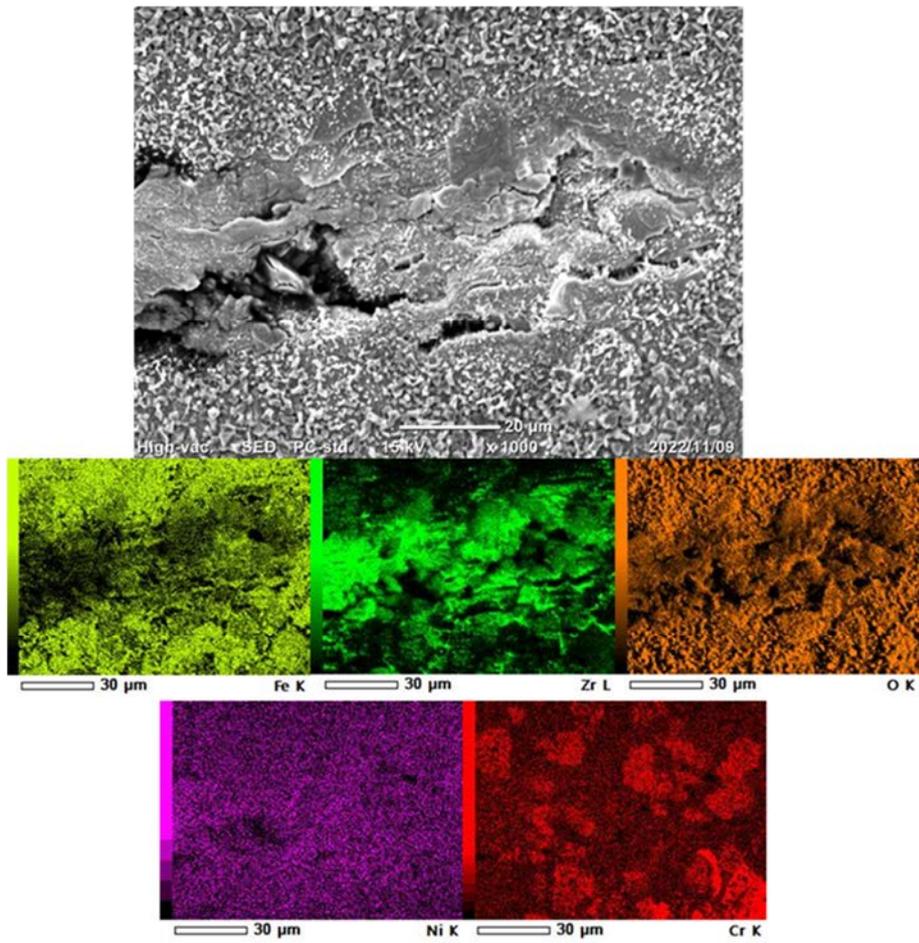


図 3. 2. 1-7 900 °Cで2時間の酸化試験に供した SS-75Zr の表面

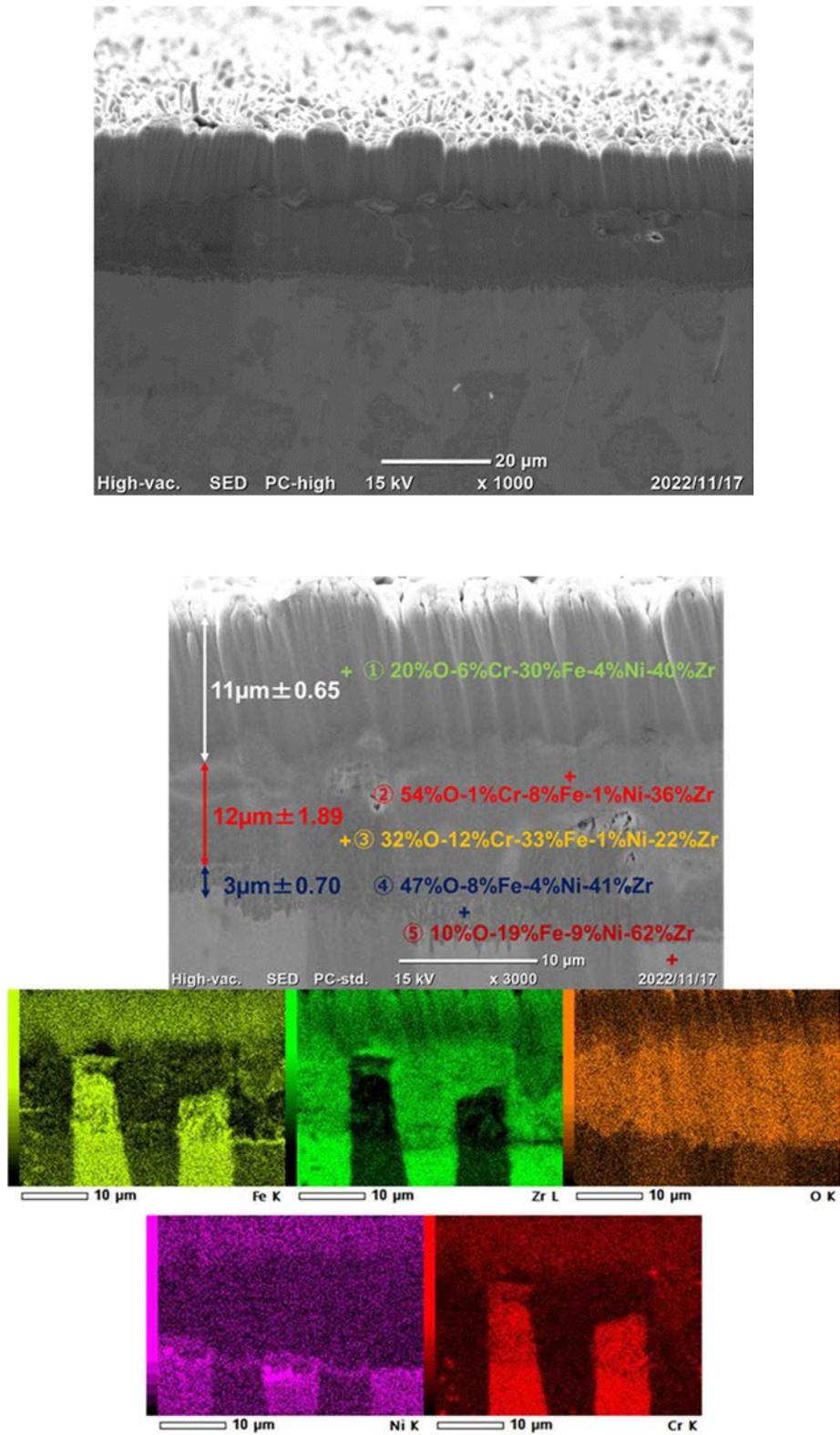


図 3. 2. 1-8 900 °Cで2時間の酸化試験に供した SS-75Zr の断面

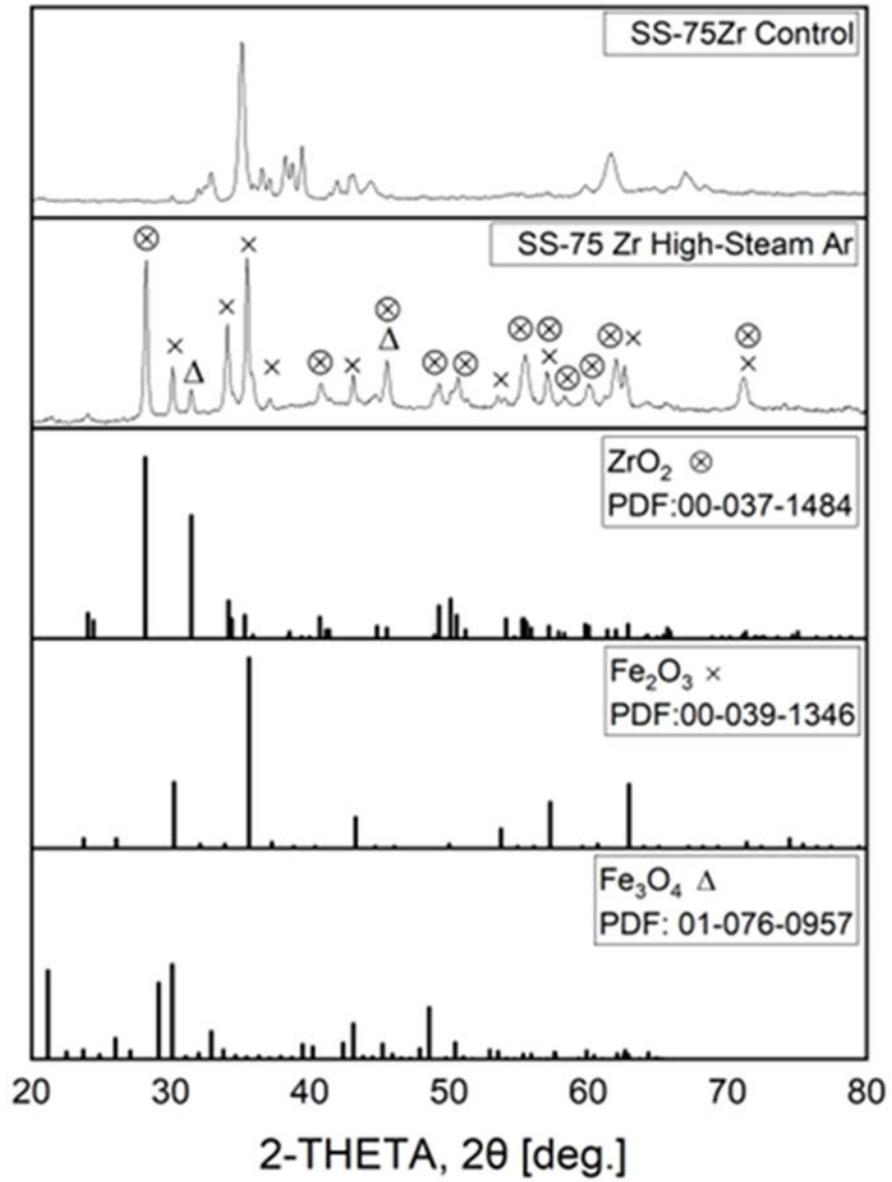


図 3.2.1-9 900 °Cで2時間の酸化試験に供した SS-75Zr の XRD

SS-50Zrについても同様の分析を行った。皮膜の傾向は前述のSS-75Zrよく似ていたが、母相の組成の違いを反映して、軽微な違いが認められた。

図 3.2.1-10 は、900 °Cの Ar+20% H<sub>2</sub>O 雰囲気中で 2 時間酸化させた SS-50Zr の表面を SEM/EDS で測定した結果である。外層皮膜の粒子のサイズは似通っているが、皮膜は表面をより緻密に覆っており、裂け目のような箇所は見当たらなかった。また、Cr と Zr が一緒に濃化している粒子と、Fe が豊富な粒子が見受けられた。また、酸素の信号がほとんど検出されない粒子も確認できており、皮膜が十分酸化していない可能性が補強された。

図 3.2.1-11 は、この試料の断面観察の結果である。母相に SS 由来の元素が多いことを反映し、外層皮膜がより厚く、内層皮膜は薄くなる傾向があるが、両者を合わせると 20 μm 程度となった。外層皮膜の表面と内層皮膜は酸素濃度が高く、外層皮膜の内側は Zr が豊富な金属相である。内層皮膜は母相の影響を受ける。

図 3.2.1-12 は、この試料の XRD 測定結果である。ZrO<sub>2</sub> に由来する回折ピークは SS-75Zr より低く、SS 由来のコランダム構造及びスピネル構造の酸化物由来のピークが高い。最も高い回折ピークが Zr<sub>3</sub>Fe または Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に相当する位置に来るという傾向は、SS-75Zr と変わらない。

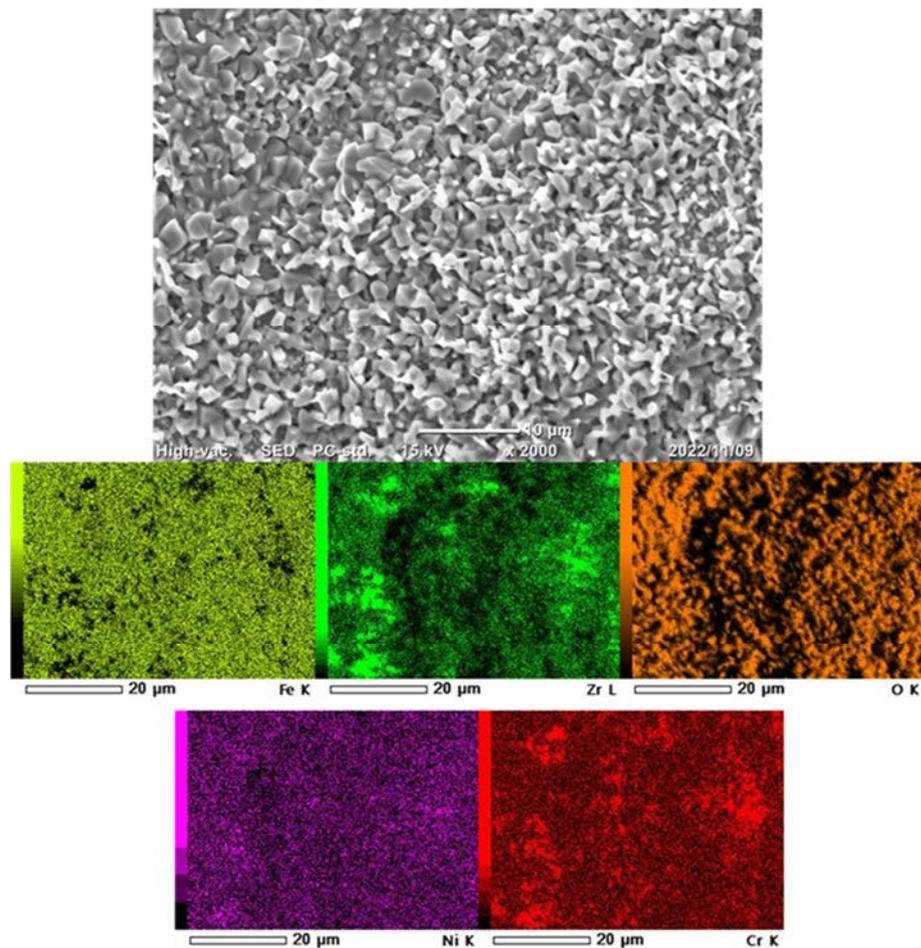


図 3.2.1-10 900 °Cで2時間の酸化試験に供した SS-50Zr の表面

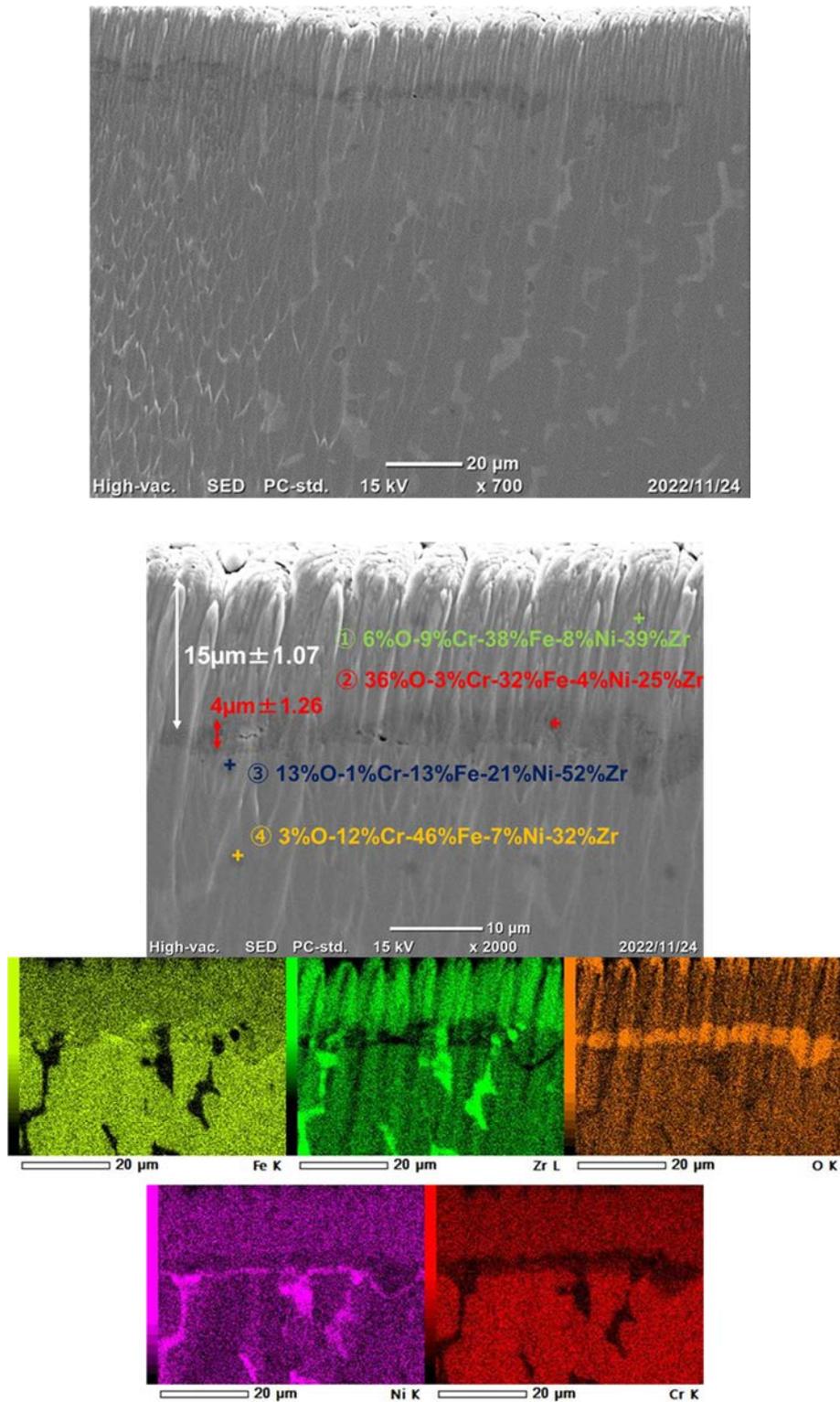


図 3.2.1-11 900 °Cで2時間の酸化試験に供した SS-50Zr の断面

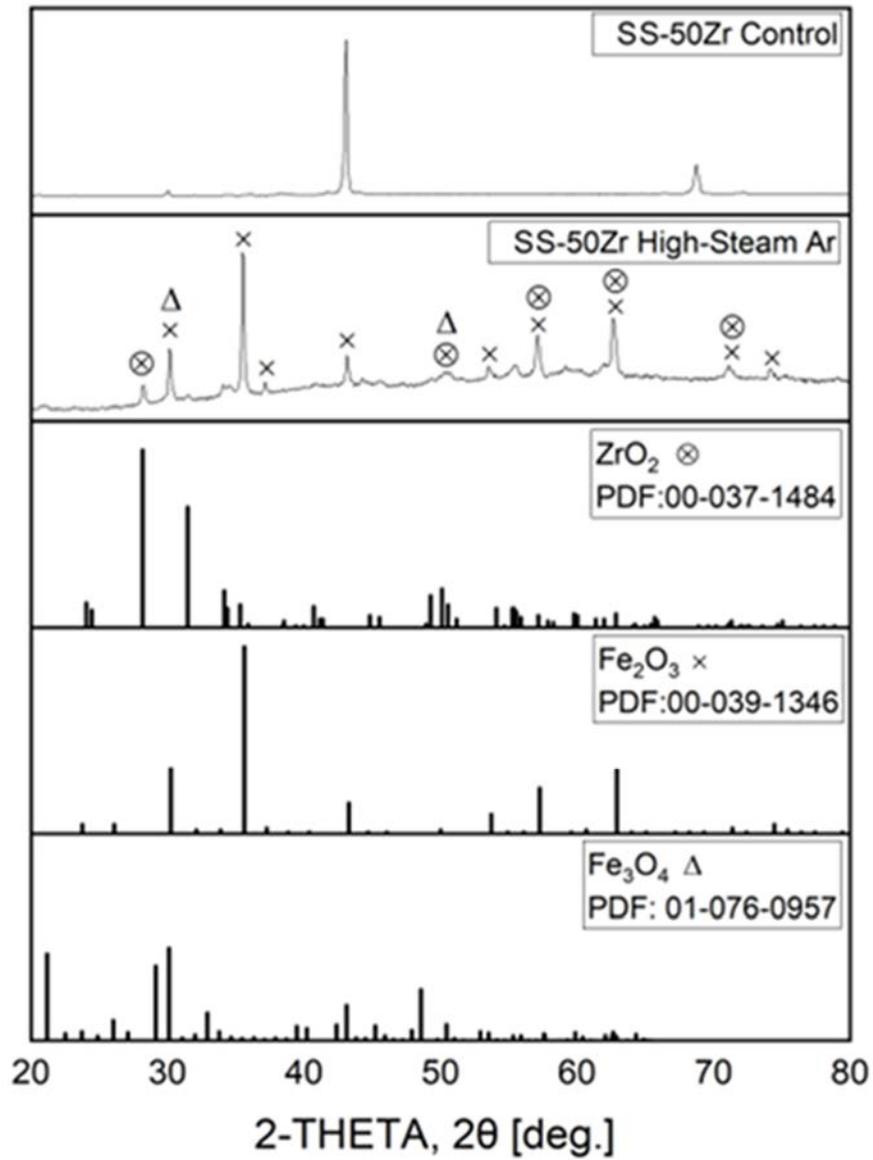


図 3.2.1-12 900 °Cで2時間の酸化試験に供した SS-50Zr の XRD

SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C の場合、外層皮膜が見られなくなり、内層皮膜のみが大きく成長するという特徴が見られた。内層皮膜の体積膨張の結果として、皮膜内部には表面と並行して複数の亀裂が見られた。

図 3.2.1-13 は、900 °C の Ar+20% H<sub>2</sub>O 雰囲気 で 2 時間酸化させた SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C の表面を SEM/EDS で測定した結果である。先の 2 つの試料とは異なり、表面は緻密な粒子状の物質で覆われてはいない。母相が ZrB<sub>2</sub> であったと思われる位置が隆起しているが、この位置はほとんど酸化していないようである。酸素のコンターは、ホウ化物以外のすべての領域で観察されているが、Fe が豊富な領域でやや高く、Zr が豊富な領域でやや低くなる傾向がある。

図 3.2.1-14 は、この試料の断面を分析した結果の 1 例である。酸化によって内層皮膜が形成しており、皮膜が膨張して表面と並行するような亀裂を多数生じている。皮膜の厚さにはばらつきがあるがおおむね 50 μm 程度であり、その組成は母相を反映しているようである。母相との界面に Ni の濃化は確認できない。

図 3.2.1-15 は、この試料の XRD 測定結果である。酸化試験による無垢材からの変化は認められるが、回折ピークはいずれもブロードになっており、特定の結晶構造に割り当てるのが難しい。ZrO<sub>2</sub> 及びコランダム構造の酸化物に該当すると思われるピークが多いのは事実である。

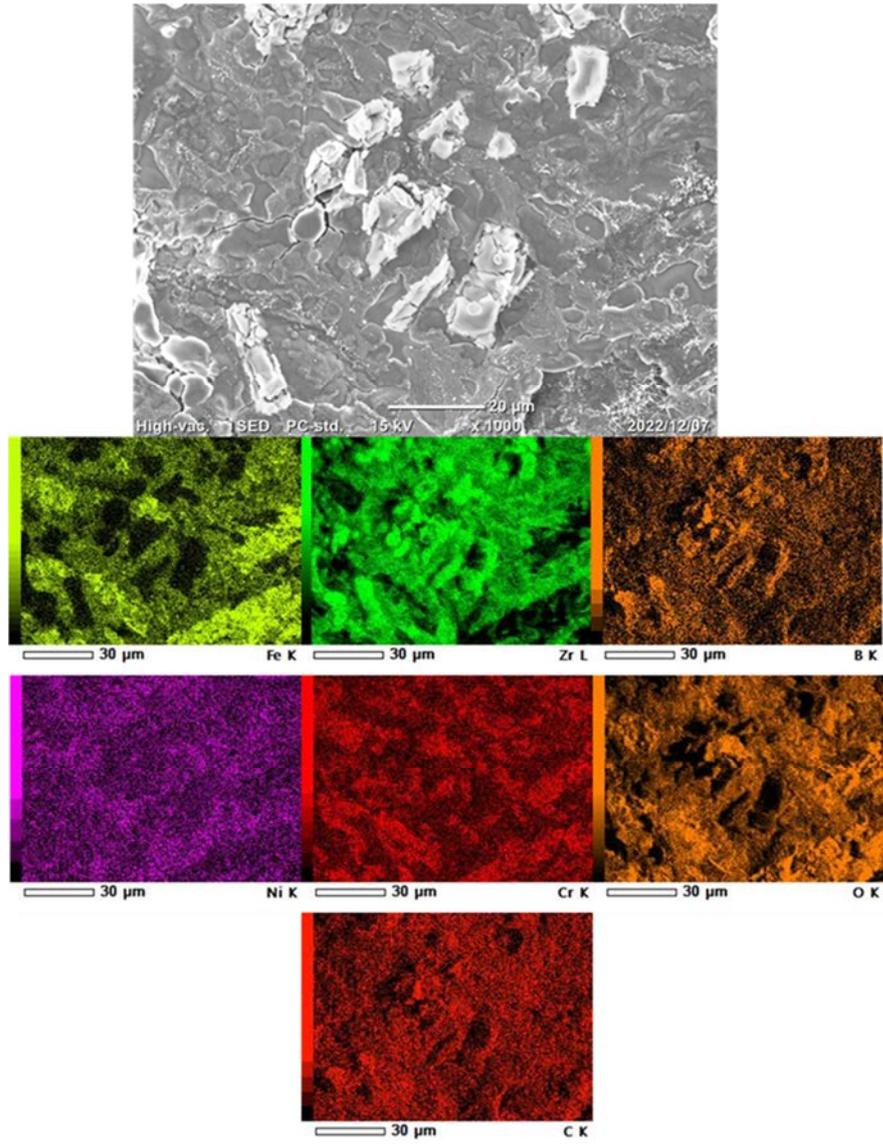


図 3.2.1-13 900 °Cで2時間の酸化試験に供した SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C の表面

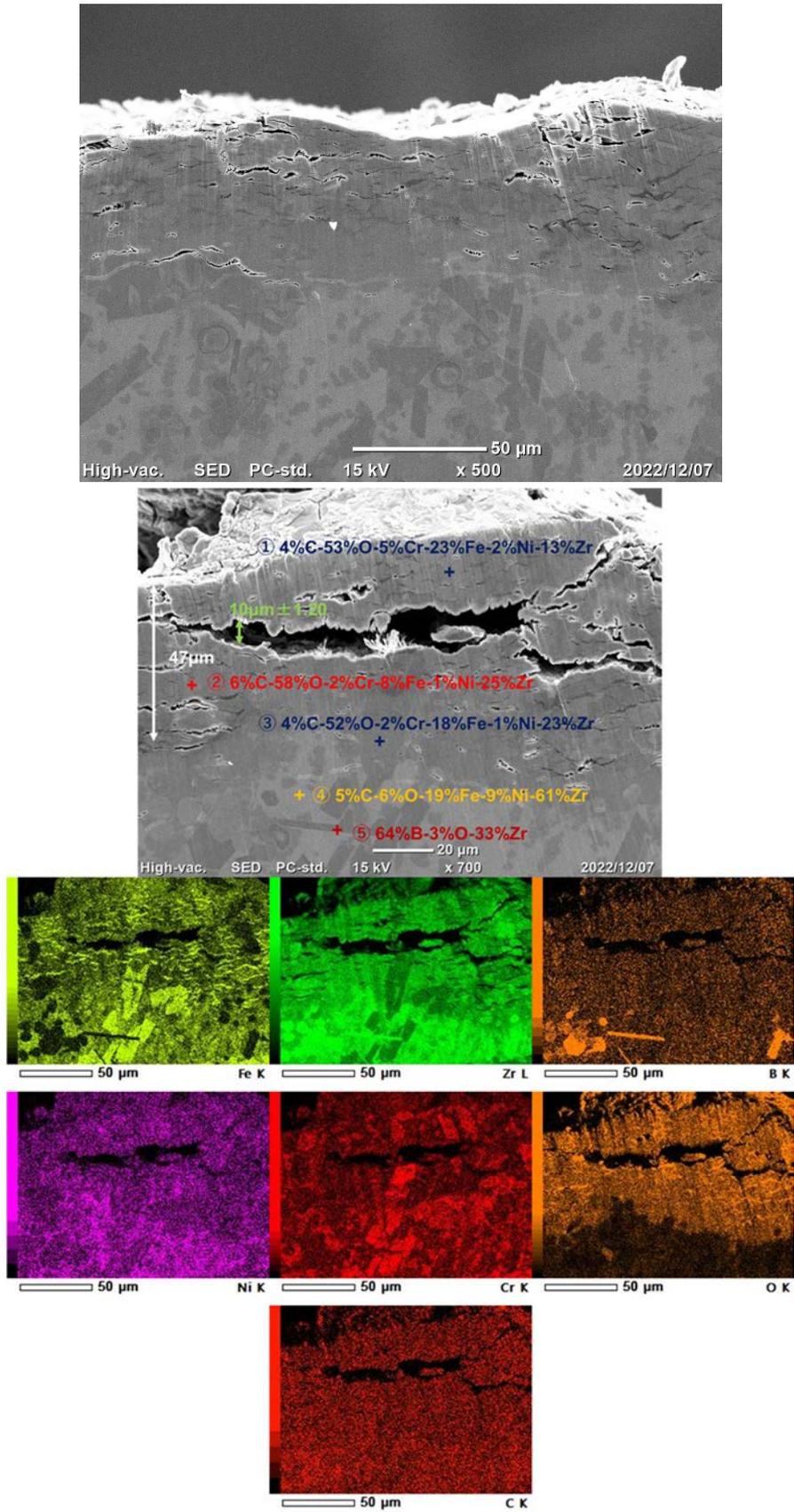


図 3. 2. 1-14 900 °Cで2時間の酸化試験に供した SS-71. 25Zr-5B<sub>4</sub>C の断面

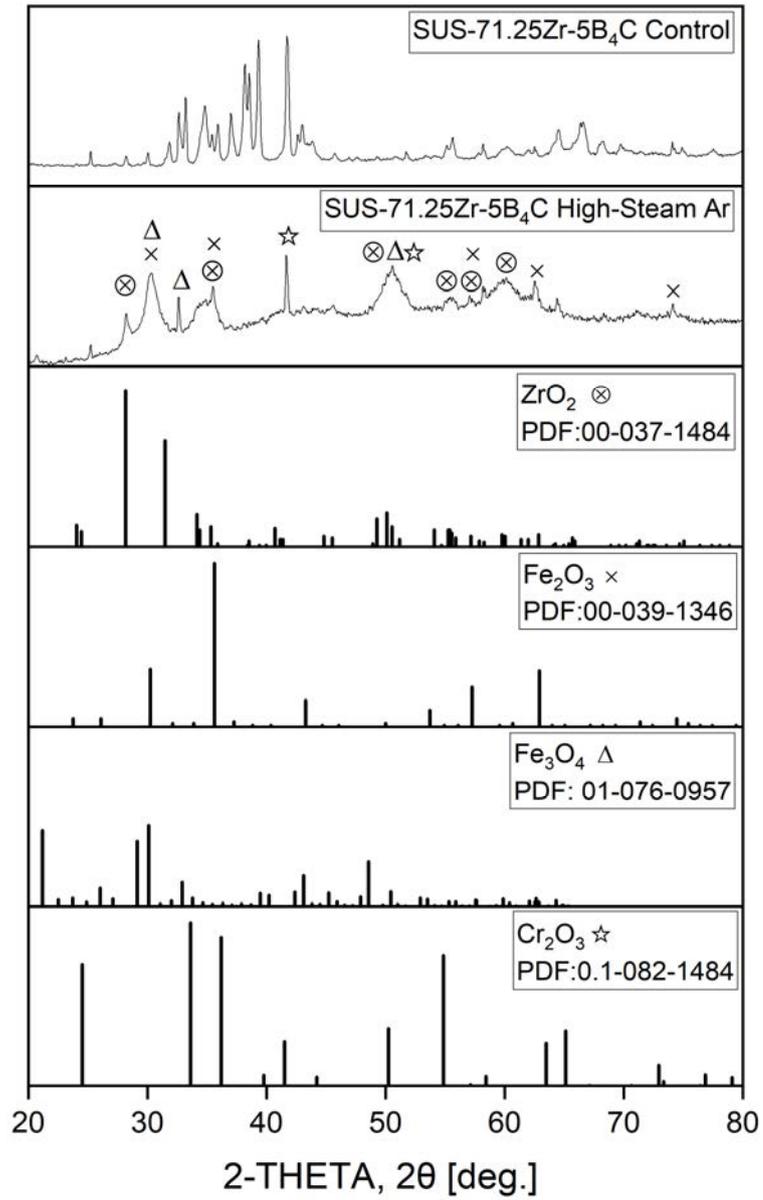


図 3. 2. 1-15 900 °Cで2時間の酸化試験に供した SS-71. 25Zr-5B<sub>4</sub>C の XRD[3]

#### (4) 水素チャージされた試料の酸化物の分析

東京大学において令和 3 年度に水素吸収させた 3 種類のモデル合金に対して、900 °C の  $O_2+20\% H_2O$  雰囲気中で 1 時間の酸化試験を実施した。事前に実施された水素チャージの条件は、いずれも 500 °C、0.1 MPa、120 分である。

金属のみから成る試料は、事前に水素吸収させても、金属を主成分とする外層皮膜の形成と、母相の酸化物を主成分とする内層皮膜の形成という、基本的な特性は変わらなかった。ただし、材料中に吸収されていた水素は加熱によって試料外へと拡散し、母相は再び金属化している可能性が高い。金属相中には様々な方向に亀裂が見られており、亀裂を介して酸素が侵入し、内層皮膜の内側にも酸化物が形成する。

ホウ化物を含む試料は、事前に水素吸収させても、表面観察から有意な外層皮膜は確認できず、基本的な特徴は変わっていないと考えられる。しかし、水素化したことで母相が脆くなり、酸化試験後に細片に分割されていたので、断面観察と XRD 測定はできなかった。

図 3.2.1-16 は、900 °C の  $O_2+20\% H_2O$  雰囲気中で 1 時間酸化させた SS-75Zr の表面を SEM/EDS で測定した結果である。ところどころに、粒子状の物体が確認でき、深い亀裂が多数見られるものの、それ以外の場所は平坦に見える。EDS から、表面はほぼ酸化物で覆われており、粒子状の物体が多い領域は Fe と Cr の濃度が高く、平坦な場所は Zr 濃度が高いことが確認できる。

図 3.2.1-17 は、この試料の断面を分析した結果の 1 例である。外層皮膜の厚さは約 30  $\mu m$  であり、Zr と Fe を主成分としている。この場所では、内層皮膜の領域は必ずしも明確ではないが、これは母相中に存在する亀裂に沿って酸化が進んでいるからである。この亀裂は水素化に伴う体積膨張によって導入され、酸化試験による加熱で水素が脱離した後は酸化のパスになったと推測される。

図 3.2.1-18 は、この試料の XRD 測定結果である。比較のために、無垢材及び水素チャージしていない酸化試験後の XRD 結果も併記する。興味深いことに、水素チャージ材の酸化試験後の XRD パターンは、酸化試験のみに供した試料のそれと、ほぼ同じである。ZrO<sub>2</sub> やコランダム型の酸化物だと思われるピークが現れている。

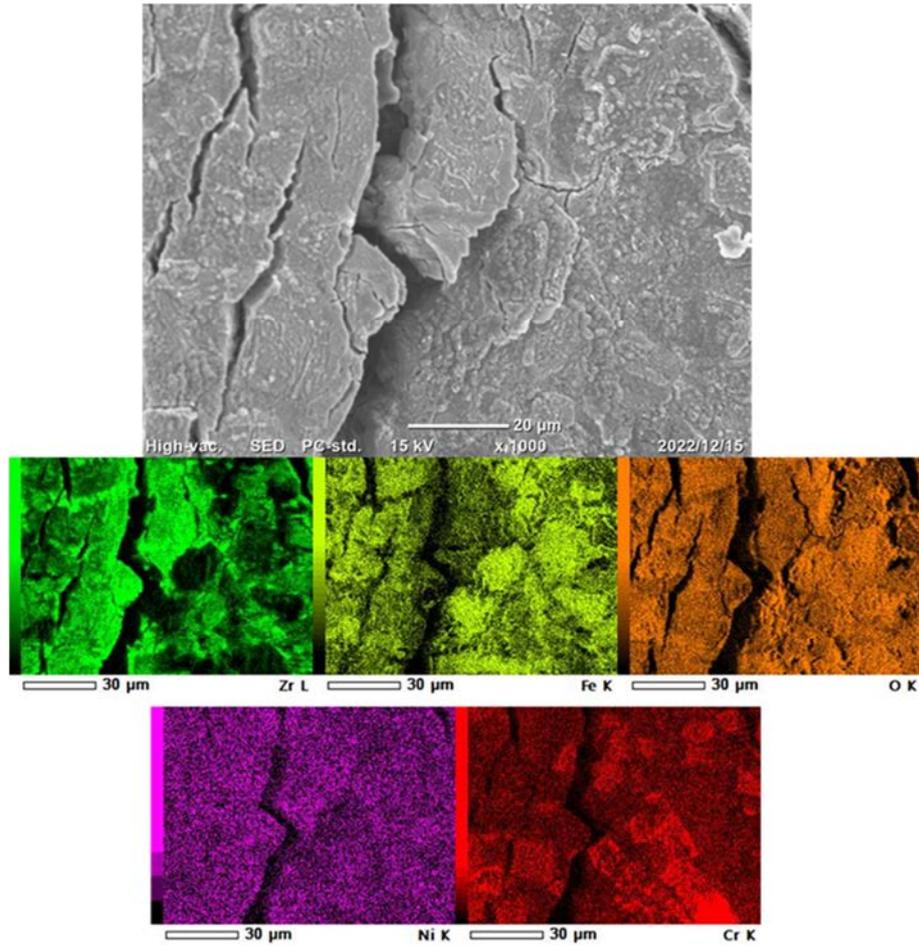


図 3. 2. 1-16 900 °Cで1時間の酸化試験に供した水素チャージ済み SS-75Zr の表面

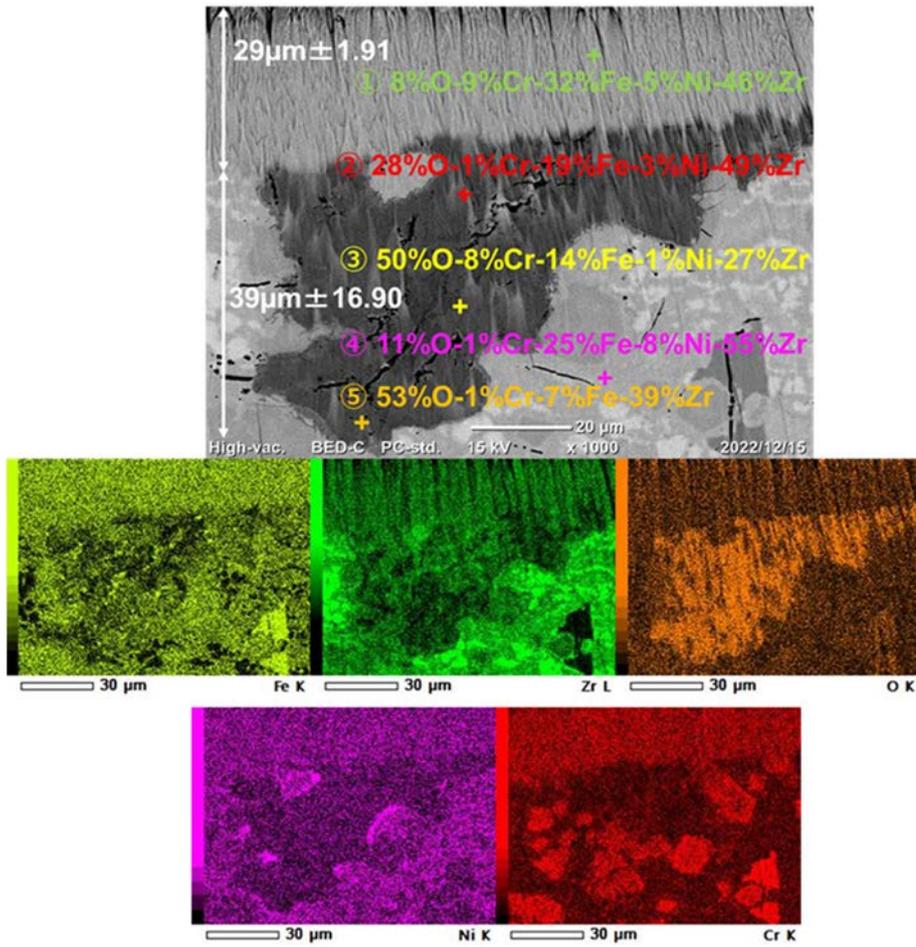


図 3.2.1-17 900 °Cで1時間の酸化試験に供した水素チャージ済みSS-75Zrの断面

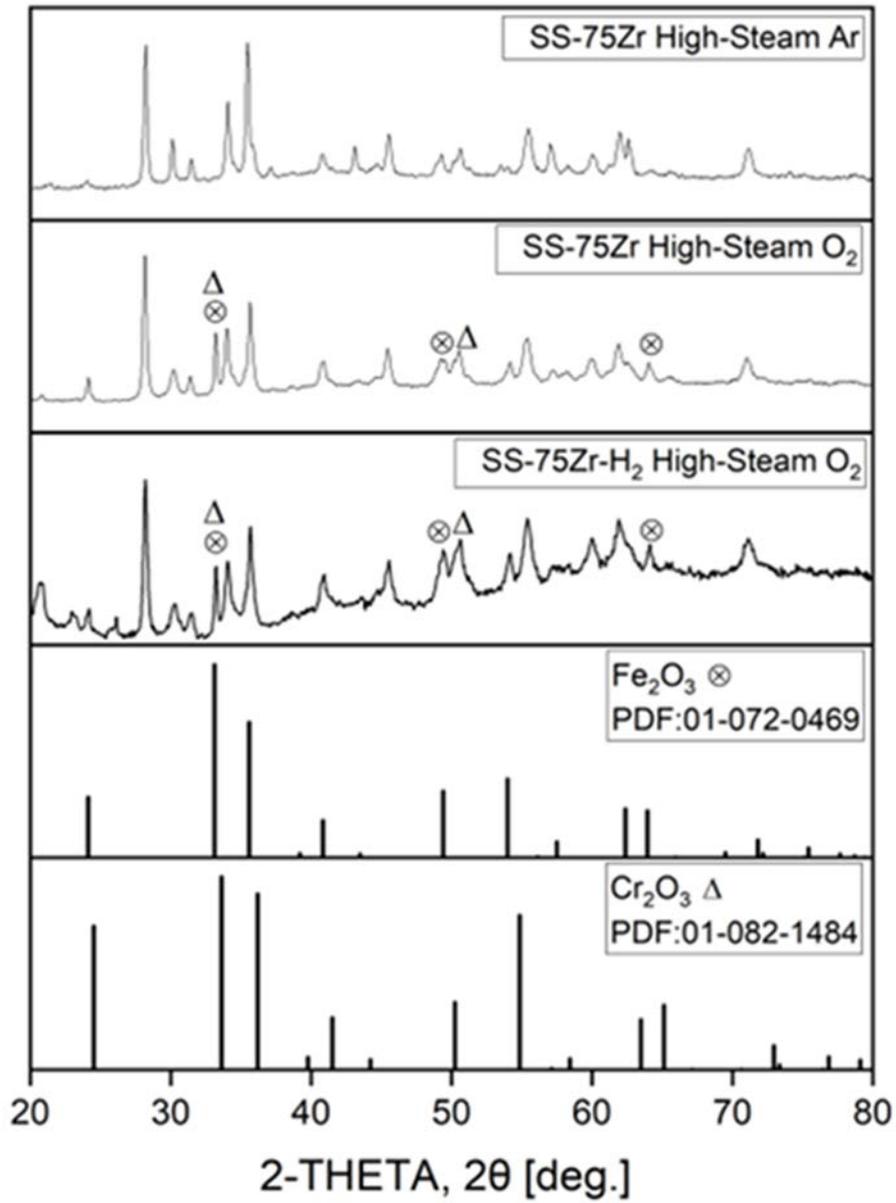


図 3.2.1-18 900 °Cで1時間の酸化試験に供した水素チャージ済み SS-75Zr の XRD

図 3.2.1-19 は、900 °Cの O<sub>2</sub>+20% H<sub>2</sub>O 雰囲気中で 1 時間酸化させた SS-50Zr の表面を SEM/EDS で測定した結果である。粒子状の物体が見られる領域は、Fe と Cr が豊富な酸化物の領域である。より平滑な領域には、Zr と Ni が濃化しており、酸素濃度は低い。水素チャージした SS-75Zr の時とは異なり、試料表面に多数の亀裂は観察されなかった。

図 3.2.1-20 は、この試料の断面を分析した結果の 1 例である。表面からは見えなかったが、この試料の内部にも多数の亀裂が形成しており、それに沿った酸化が確認された。外層の厚みは比較的小さく、粒子状の物体が観察された場所で、約 5 μm 程度である。残りは、亀裂を起点として内層に広がった酸化物である。酸化物全体としての厚みは 30 μm 程度なので、SS-75Zr のケースと同程度であると言える。亀裂の方向が異なるのは、SS-50Zr では水素吸収可能な結晶粒が少ないからだと考えられる。

図 3.2.1-21 は、この試料の XRD 測定結果である。比較のために、無垢材及び水素チャージしていない酸化試験後の XRD 結果も併記する。興味深いことに、水素チャージ材の酸化試験後の XRD パターンは、酸化試験のみに供した試料のそれと、ほぼ同じである。ZrO<sub>2</sub> やコランダム型の酸化物だと思われるピークが現れている。これは、酸化試験によって水素が離脱したためだと考えられる。図 3.2.1-22 によると、高温酸化試験の条件であれば、仮に水素分圧を過大に見積もったとしても δ-Zr 水素化物の分解が生じ得る。

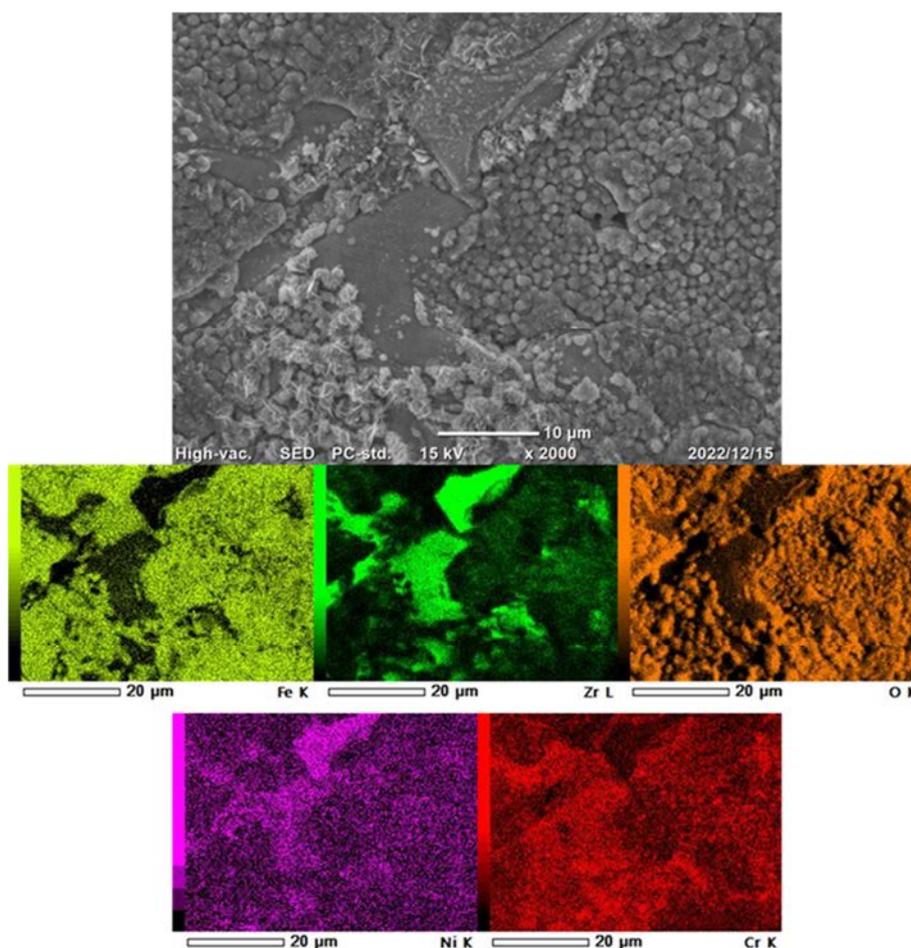


図 3.2.1-19 900 °Cで 1 時間の酸化試験に供した水素チャージ済み SS-50Zr の表面

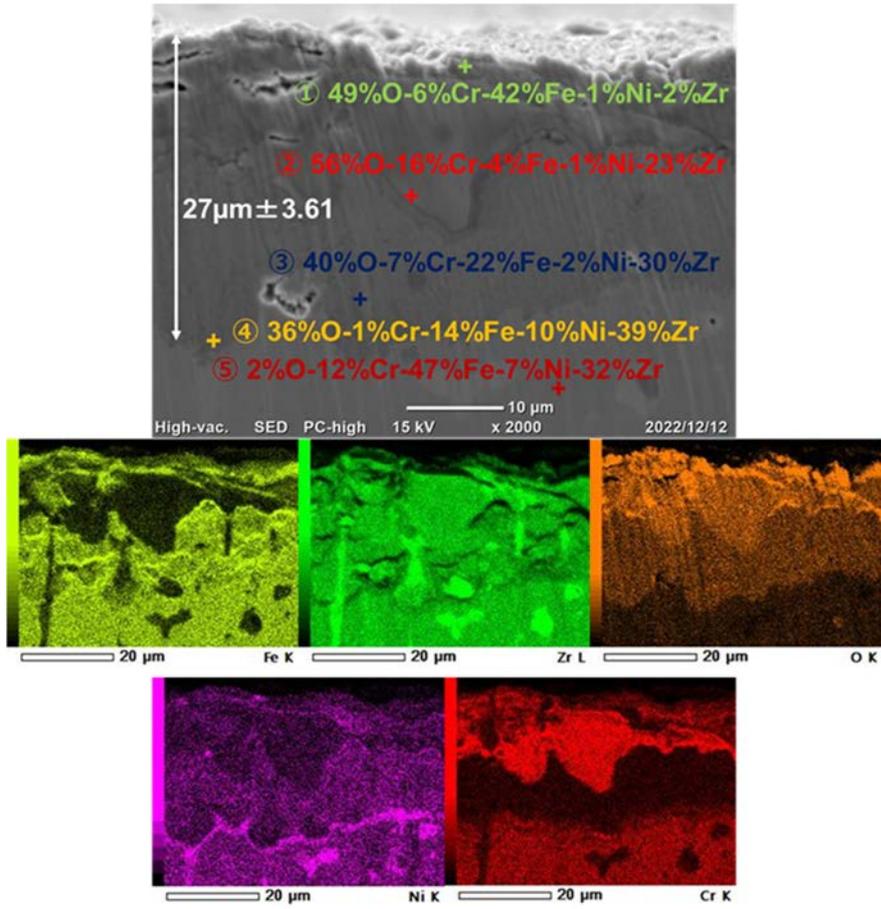


図 3.2.1-20 900 °Cで1時間の酸化試験に供した水素チャージ済み SS-50Zr の断面

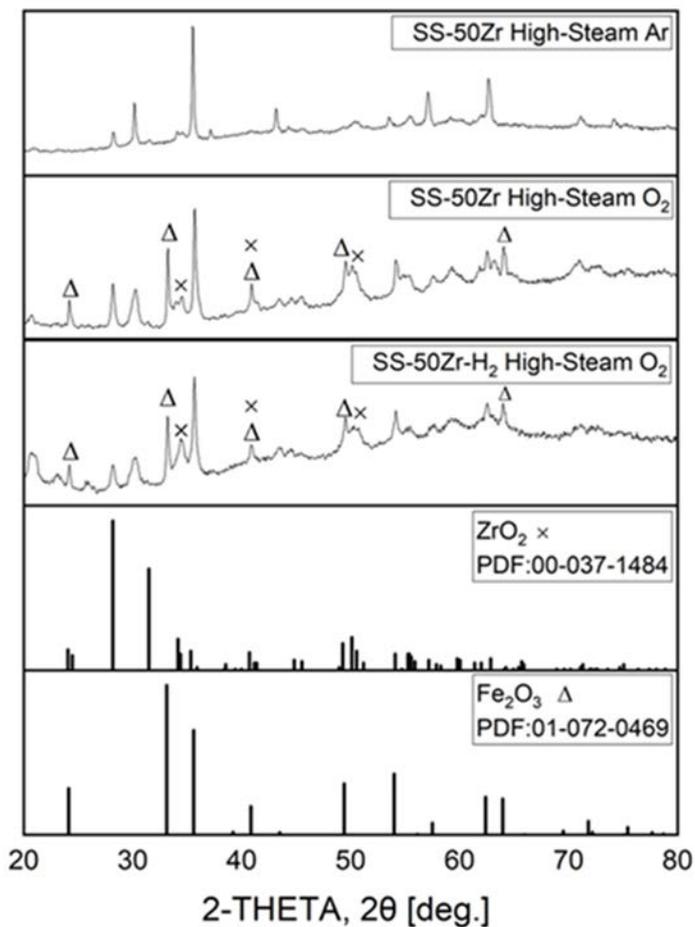


図 3.2.1-21 900 °Cで1時間の酸化試験に供した水素チャージ済み SS-50Zr の XRD

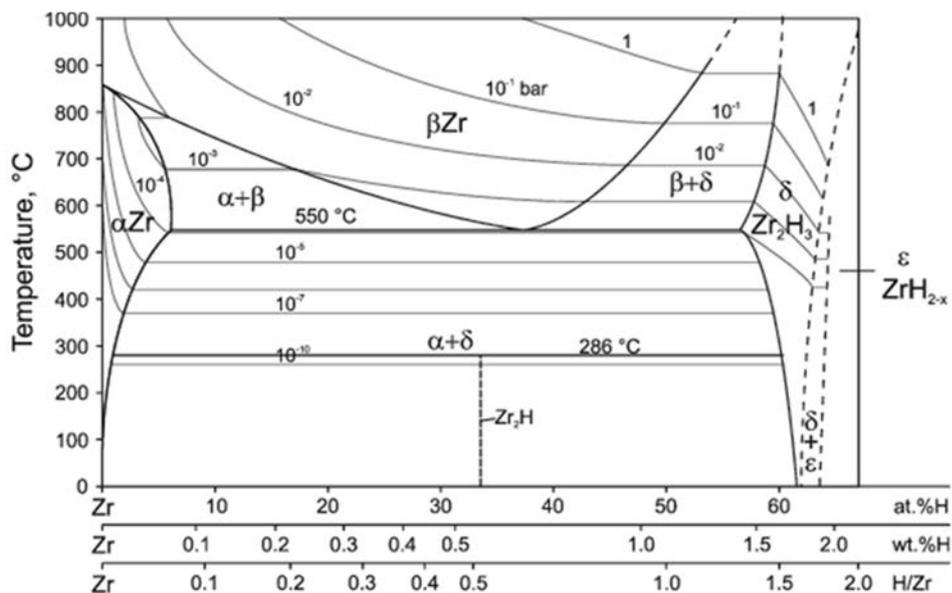


図 3.2.1-22 様々な水素分圧における Zr-H 状態図と等圧線

## \* まとめ

金属デブリが原子炉压力容器下部やドライウェル下部に堆積して凝固した後に予想される酸化反応について議論した結果、次の特徴が認められた。

- ① 融点近傍では、金属デブリからの蒸発反応が継続するので、表面には  $Zr_3Fe$  に近い組成を持つ外層皮膜が形成している可能性がある。この皮膜はさらに酸化されて、最外層には  $Fe_2O_3$  等の酸化物が形成する可能性がある。ただし、外層皮膜の有無は温度履歴や雰囲気が大きく左右される。
- ② 安定外層皮膜との界面には薄い  $ZrO_2$  皮膜が形成し、その内側には母相の組成の影響を受けた内層酸化皮膜が作られる。ただし、900 °Cまでの水蒸気雰囲気では  $ZrB_2$  の酸化は見られない。
- ③ 金属デブリが水素吸収した状態から融点近傍までの加熱を受けると、母相に存在する亀裂を介して、水素の脱離と酸化が進行し、複雑な形状の内層皮膜が形成される。
- ④ いったん安定化した金属デブリに外力等が与えられて割裂し、新しい表面が形成する場合、300 °C以下の水蒸気環境であれば、酸化の進展は緩やかであり、母相に堆積した内層酸化物がゆっくりと形成する程度である。その酸化速度はジルカロイ被覆管の酸化速度と同程度だと考えれば良く、金属デブリの長期的な安定性や内層部を含むマクロな機械的特性には影響を与えない。また、切削工具を使った金属デブリへの施工中に、新表面が直ぐに酸化して物性が変化し、加工パラメータが安定しなくなる、といった懸念も小さい。

3.2.2 水素環境下における特性変化（令和2年度～令和4年度）

【令和3年度までの概要】

水素注入実験装置の作製と改良を行い、金属デブリのモデル合金及び参照材として Zr 合金を使って、水素吸収試験と組織観察を実施した。水素注入雰囲気炉を整備して予備試験を実施したが、表面酸化の影響で試料中に十分な水素が吸収されないことが明らかになった。排気系を改造とガスフィルターの増設によって十分な脱気を実施することにより、水素吸収試験自体には成功した。予備試験を通じて、金属デブリが水素化するような環境条件は比較的限定されており、気相中に十分な水素があっても表面が先に酸化して薄い  $ZrO_2$  皮膜で覆われるような条件では、それほど水素化が進行しないことが明らかになった。十分に水素化した試料では、試料の割れや粉末化が生じた。金属デブリ中の Zr 相に対する水素化と、 $Zr(Fe, Cr)_2$  相における非晶質化が認められた。

【令和4年度実施内容及び成果】

令和3年度までに作製した模擬デブリと 1F デブリの組成等の情報を比較し、水素化による特性変化に関する試験・評価を行った。1F デブリについては、参考文献[6]に示されている情報を用いた。

令和4年度は、酸化物デブリを内包した金属デブリのモデルとして、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C+CeO<sub>2</sub> 試料を用いて、水素化試験を実施した。水素化の条件は過年度を参考に、表 3.2.2-1 に示す4条件に設定した。

図 3.2.2-1 に、水素チャージ後の試料の外観を示す。300 °Cでの水素チャージでは、試料の一部が粉末化した。これは水素脆化と体積膨張による応力印加の影響だと考えられる。500 °Cで水素チャージした試料では、2時間までの水素チャージによる試料の粉末化は認められなかった。

図 3.2.2-2 に、粉末化しなかった部位における光学顕微鏡像を示す。表面はほぼ平滑な状態を保っており、体積膨張に起因する隆起等も見い出せなかった。500 °Cで水素チャージした試料では、表面の一部がうっすらと変色している。

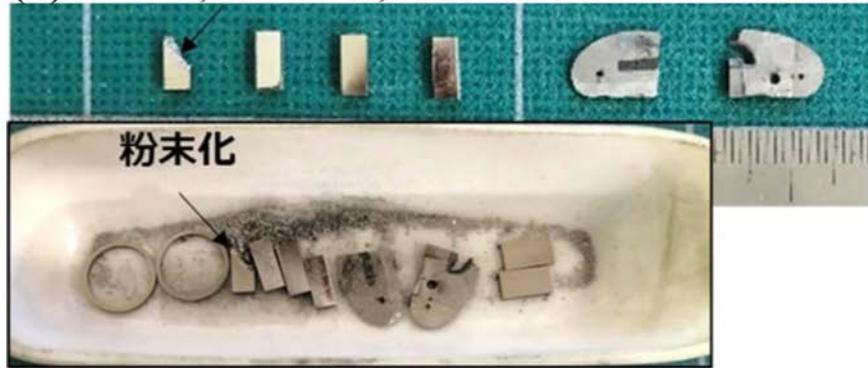
試料表面を SEM/EDS で分析した結果を図 3.2.2-3 に示す。小さな  $ZrO_2$  の粒子が認められた他は、目立った酸化は見当たらなかった。SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C では、元々  $Zr(Fe, Cr)_2$  の母相の間に  $Zr_2(Ni, Fe)$  が分布するような金属組織構造を持つが、水素チャージ後も金属元素の割合に大きな変化は見られなかった。

図 3.2.2-3 に、水素チャージ後の試料の組成・構造に対する水素化の影響を評価した SEM/EDS 測定の結果を示す。Zr を多く含む相には水素化物が析出していると考えられるが、体積膨張に伴う結晶粒界の不連続部などは見当たらず、外観上は水素チャージ前との大きな違いを認識できなかった。

表 3.2.2-1 水素チャージ試験の条件

温度 (°C)	圧力 (MPa)	時間 (min)
300	0.2	15
500	0.2	15
300	0.2	120
500	0.2	120

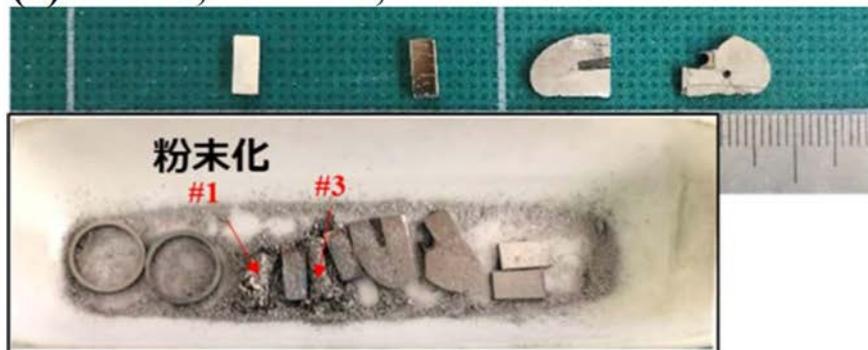
(a) 300°C, 0.2MPa, 15min



(b) 500°C, 0.2MPa, 15min



(c) 300°C, 0.2MPa, 2hrs



(d) 500°C, 0.2MPa, 2hrs



図 3. 2. 2-1 水素チャージした SS-47. 5Zr-5B<sub>4</sub>C+CeO<sub>2</sub> の外観

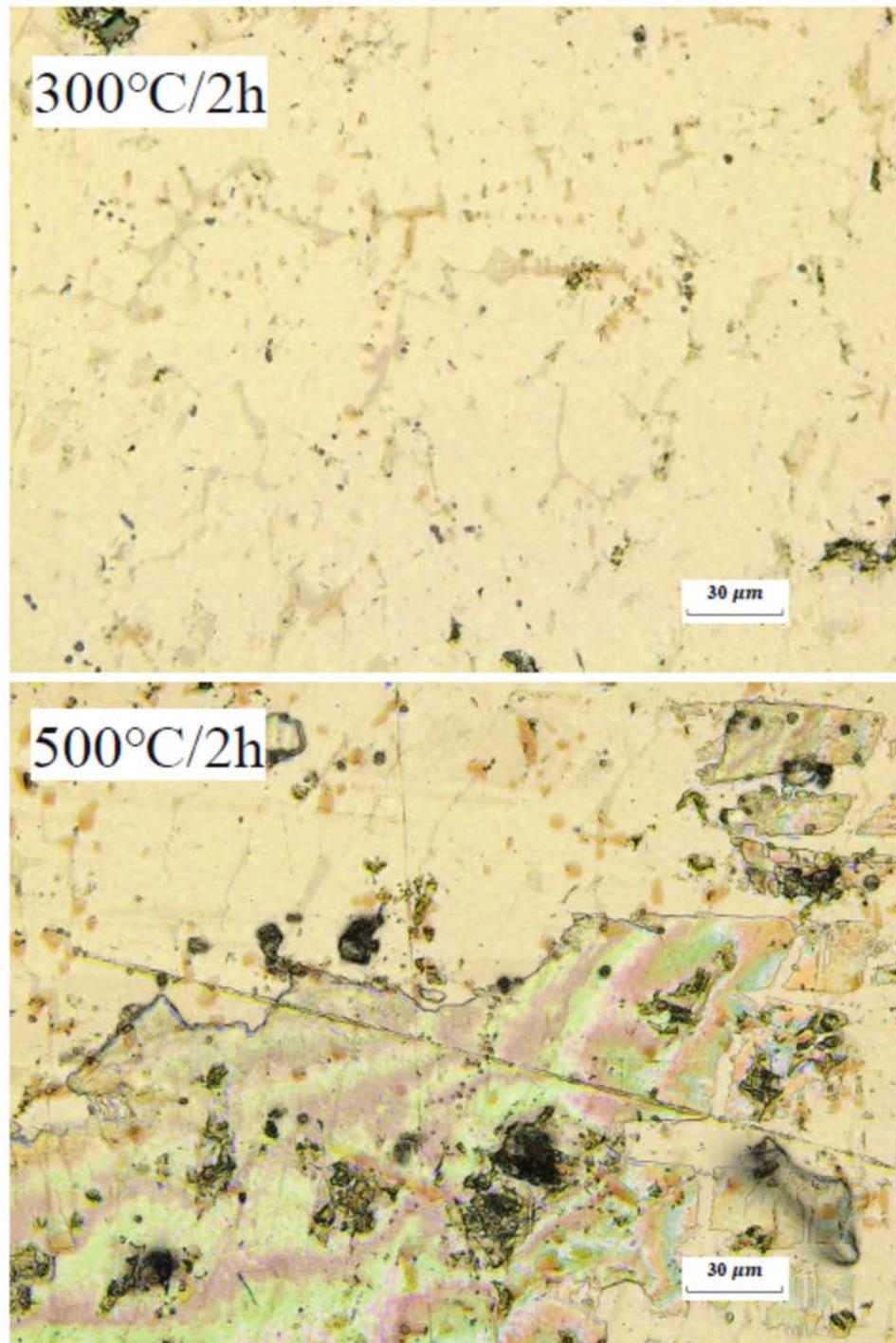


図 3. 2. 2-2 水素チャージした SS-47. 5Zr-5B<sub>4</sub>C+CeO<sub>2</sub> の表面

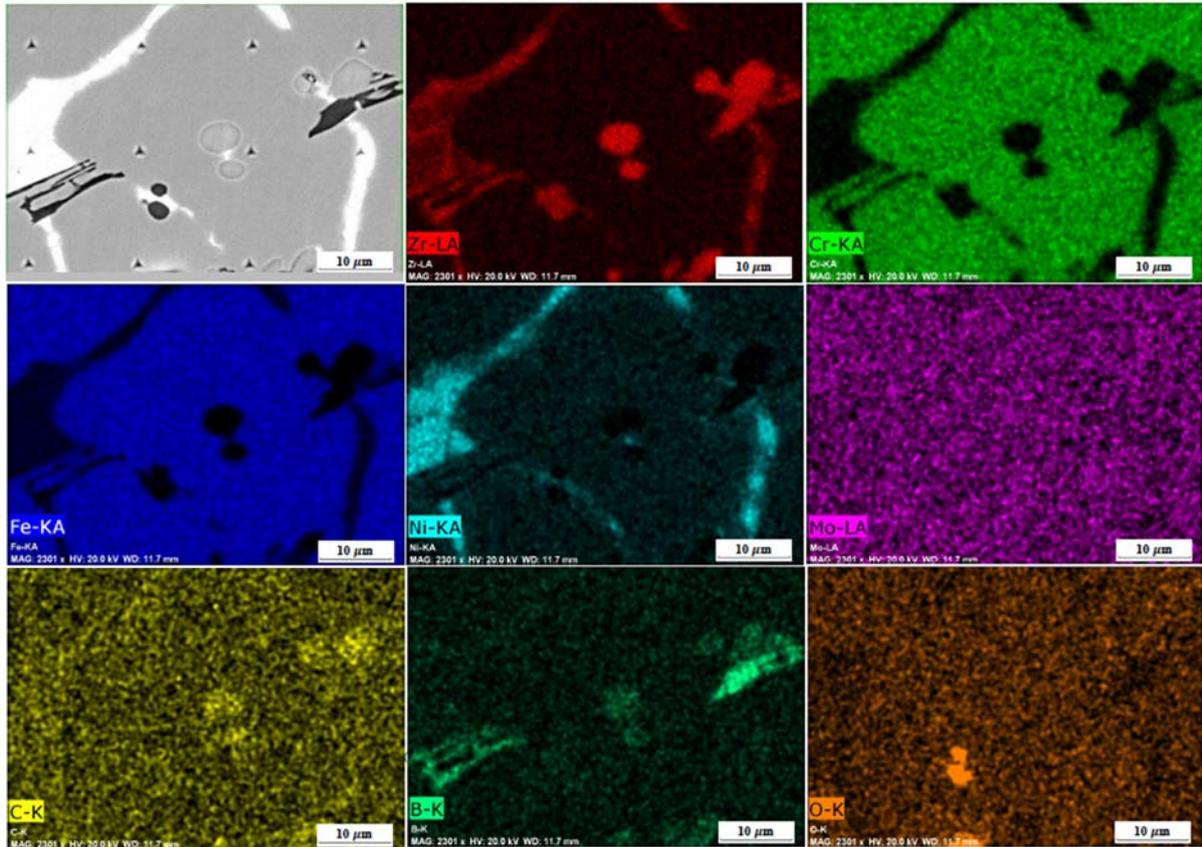


図 3. 2. 2-3 水素チャージした SS-47.  $5Zr-5B_4C+CeO_2$  の表面元素分析

＊ まとめ

研究を通じて、金属デブリの水素化の影響は、当初予想したよりも小さいことが明らかになった。具体的には次の通りである。

- ① 過酷事故時に PCV に充満した水素が金属デブリ中に取り込まれるようなシナリオは限定的である。具体的には、水素吸蔵が可能な温度帯まで金属デブリの冷却が進んだ段階で新表面が形成されるような事象がないと、大量の水素吸収は生じない。
- ② 大量の水素が吸収された試料では、割裂や粉末化など、大きな寸法の変化が発生することになる。これらは金属デブリの初期状態に影響を与えると共に、酸化の経路となる。
- ③ 水素は金属デブリの Zr が豊富な相に吸収される。これにより  $\delta$  相の析出や、金属間化合物の非晶質化が生じる。
- ④ 金属デブリと酸化物の混合物において、水素の効果は分離して考えることができる。

### 3.3 環境劣化割れに関する調査（令和3年度～令和4年度）

#### 3.3.1 酸化劣化割れの評価【再委託先：長岡技術科学大学】（令和3年度～令和4年度）

##### 【令和3年度までの概要】

供試材として、金属組織が最も複雑な SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C を選び、Ar-7%水蒸気下で 300 °C、168 時間の酸化試験に供した試料に対して、格子状に多点にわたって計装押し込み試験を実施した。押し込み硬さとヤング率の分布を測定すると共に、表面観察を行って亀裂の有無を確認した。押し込み深さを 200 nm とした試験でも、試料のヤング率には顕著な違いは見られず、酸化皮膜が十分薄いことが示唆された。また、光学顕微鏡では、押し込み試験後の圧痕周辺に亀裂を見出すことはできなかった。

##### 【令和4年度実施内容及び成果】

###### (1) 硬さ分布の測定

硬さの測定は、ビッカース硬さ試験とナノインデンテーション試験を行える計装押し込み硬さ試験機（島津製作所 211S）を使用し、ISO-14577-1 に準拠した方法で実施した。SEM 及び集束レーザー顕微鏡で表面観察を行ったが、集束レーザー顕微鏡は誤差が大きかったため、SEM のデータのみで評価を行った。

今回は、試料の表面状態が酸化試験ごとに異なっていることから、低温試験と高温試験で異なる押し込み深さを採用した。実験条件と試験条件をまとめて、表 3.3.1-1 に示す。

300 °C で試験した試料に対しては 0.2 μm、900 °C で試験した試料に対しては 2 μm である。小さな押し込み深さを採用した場合、サイズ効果[17]により、計装押し込み硬さの値は約 1.5 倍に大きくなることが知られている。低温試験した試料に対しても十分大きなサイズで試験することも検討したが、過年度までの成果で無垢材の各相における硬さ及びバルク硬さに関する知見が得られていることを踏まえ、令和4年度は酸化皮膜中の部位の硬さの違いに着目することにした。

900 °C で試験した試料の場合、外層皮膜と内層皮膜を合わせると 20 μm 以上の領域が加熱や酸化の影響を受けている。また、表面には粒子状の凹凸があるので、浅い押し込みでは表面の影響を強く受けることになる。これらのことを勘案し、押し込み深さを 2 μm に設定して試験を行うことにした。高温酸化試験では、表面から母相にかけて機械的特性も段階的に変化していくことになるが、押し込み試験における塑性変形の領域は、押し込み深さの 5～10 倍程度になると見積もられており、おおむね皮膜部分の平均的な特徴を表す指標になる。また、2 μm の押し込みによる圧痕の大きさは一辺が約 14 μm の正三角形になる。元々の金属組織では、1 つの結晶粒の大きさが数 μm 程度であるから、複数の結晶粒に相当する情報が取得されることになる。

図 3.3.1-1 に、300 °C、O<sub>2</sub>+7% H<sub>2</sub>O 雰囲気酸化させた SS-75Zr、SS-50Zr、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C のヤング率と計装押し込み硬さの分布を示している。

SS-75Zr では、酸化試験前後でヤング率及び硬さの分布がほとんど変化しなかった。これは、過年度にも見た通り、皮膜が薄いため、押し込み深さを可能な限り小さくしてもなお、母相の特性が反映されてしまうことによる。つまり、いったん冷却が進んだ金属デブリに

おける長期的な酸化は、バルクとしての機械的特性にほとんど影響を与えないことを示唆している。

測定点はおおむね 2 つのグループに分類される。母相が  $\alpha$ -Zr や  $Zr_3(Fe, Ni)$  である時、ヤング率の値は 8 GPa 程度の値を示す。Zr は最もヤング率が小さな金属の 1 つであり、その値は引張試験で 100 GPa 弱になる。したがって、計装押込み試験によるみかけのヤング率が低い測定点の集団は、単相の  $\alpha$ -Zr や  $Zr_3(Fe, Ni)$  と酸化物とを積み重ねた材料の特性をよく表していると言える。Zr 合金の硬さは添加元素に大きく依存するが[18]、ヤング率の小さなグループにおける硬さの分布は 3~9 GPa 程度であり、これはサイズ効果が無視できる程度の大荷重におけるビッカース硬さで、おおよそ 200~600 に相当する。したがって、各結晶粒は、金属デブリを構成する元素の固溶効果等により、相対的に“やわらかい”領域でも、通常の Zr より塑性変形しにくい特徴を持っている。

$Zr_2(Fe, Cr)$  や  $Zr(Fe, Cr)_2$  を母相とする測定点では、ヤング率と硬さはいずれも大きくなる。150 GPa 前後と評価されたみかけのヤング率は、これらの金属間化合物と酸化物を積み重ねた材料の特性をよく表している。この測定点はとても硬質であり、計装押込み硬さは 10 GPa を超える。

SS-50Zr では、低温酸化試験前後で、測定点の分布が高ヤング率側、かつ、やや硬さの大きな側へ移動した。もとより、この試料には  $\alpha$ -Zr 相は存在しておらず、 $Zr_3(Fe, Ni)$  も少ししか存在しない。したがって、無垢材の段階でヤング率と硬さは大きな傾向にある。

SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C においても、低温酸化試験によってわずかに分布はシフトしたが、違いは顕著ではない。この試料では、元々  $ZrB_2$  等の硬質相が存在するが、その機械的特性は酸化の影響を受けていない。

表 3.3.1-1 酸化試験と計装押込み試験の関係

酸化試験名	酸化試験温度 (°C)	酸化試験雰囲気	試験時間 (h)	押込み深さ (μm)	荷重レンジ (mN)
Low-Steam O <sub>2</sub>	300	O <sub>2</sub> +7% H <sub>2</sub> O	168	0.2	< 19.6
High-Steam Ar	900	Ar+20% H <sub>2</sub> O	2	2.0	< 196.1
High-Steam O <sub>2</sub>	900	O <sub>2</sub> +20% H <sub>2</sub> O	1	2.0	< 196.1

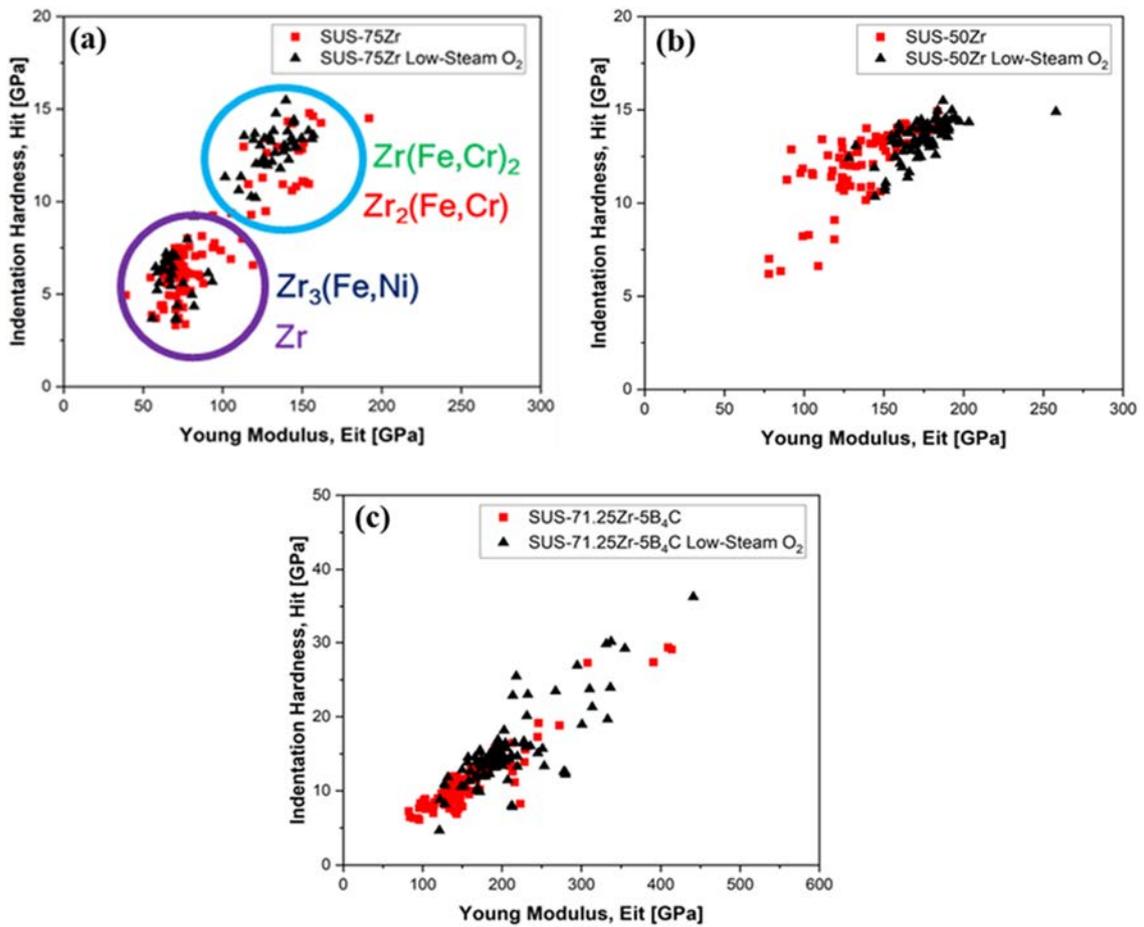


図 3.3.1-1 300 °C、 $O_2+7\% H_2O$  雰囲気中で 168 時間の酸化試験に供した試料の押し込み試験  
 (a) SS-75Zr, (b) SS-50Zr, (c) SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C

図 3.3.1-2 に、Ar+20% H<sub>2</sub>O 雰囲気において 900 °C で 2 時間酸化させた SS-75Zr、SS-50Zr、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C のヤング率と計装押し込み硬さの分布を示している。これらの押し込み深さは 2 μm である。比較のため、押し込み深さ 0.2 μm で測定した無垢材のデータも示している。縦軸に示す硬さの数値は、計測方法が異なることから、同等の材料であれば無垢材の方がおよそ 1.5 倍に大きくなるはずである。横軸に示すヤング率にサイズ依存性はない。

SS-75Zr では、酸化試験後のヤング率は無垢材より小さく、50~130 GPa の範囲に分布している。これは、無垢材における Zr<sub>3</sub>Fe 等の部位に相当する。高温酸化した SS-75Zr の表面には Zr<sub>3</sub>Fe を主成分とする外層皮膜が形成しているため、外層皮膜の特性が押し込み試験へ反映されたものと考えられる。この測定は押し込み深さが大きいので、複数の結晶粒の情報を同時に計測していることも、理由の 1 つである。

SS-75Zr では、外層皮膜の影響がより顕著である。測定結果は、硬さとヤング率共に、小さい側へ分布している。

SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C の場合、傾向が少し異なっている。この試料の無垢材には、ZrB<sub>2</sub> 等を主成分とする硬質な結晶粒が点在している。この粒は酸化試験後も変質していない様子だが、周辺の Zr-Fe 系の金属間化合物を主成分とする部位は内層酸化して内部に多くの亀裂を含む疎な状態になっているので、比較的小さな応力で大きく変形できる。結果的に、みかけのヤング率と硬さ共に、他の試料より小さな測定点が多く見られた。

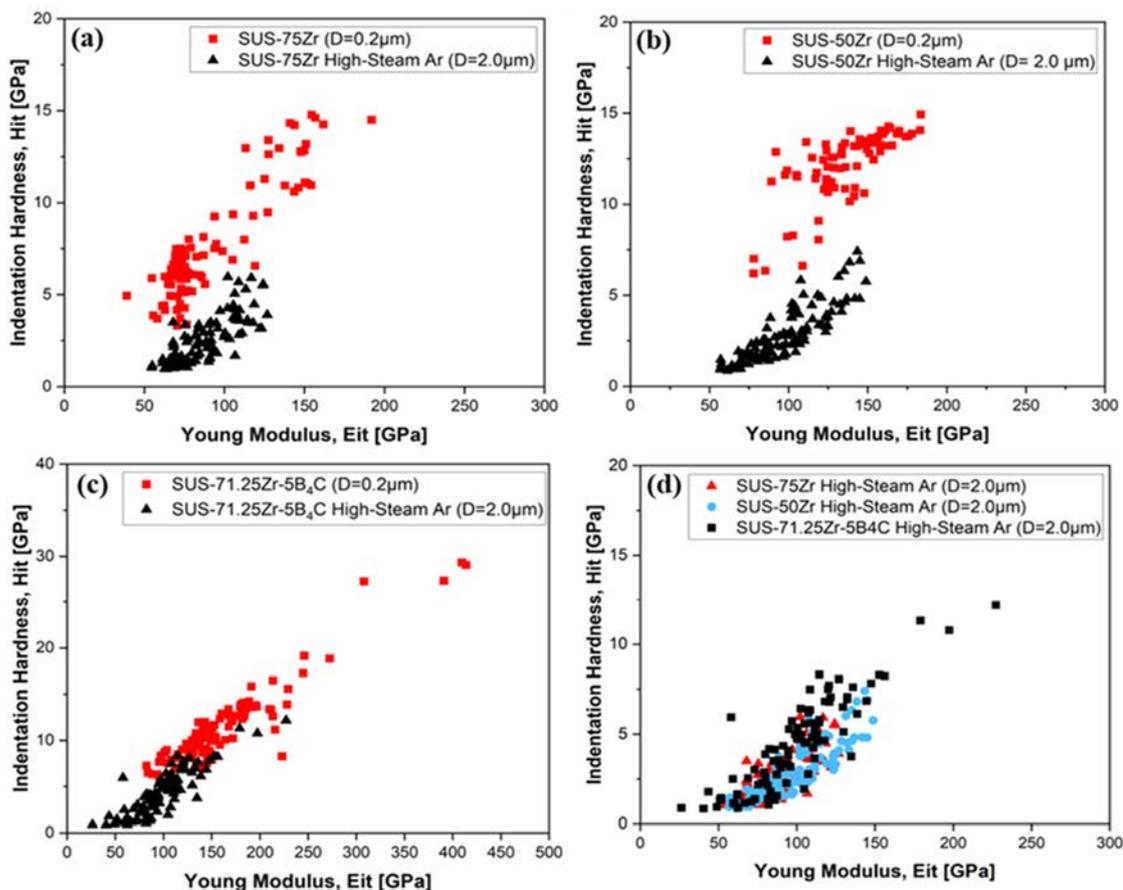


図 3.3.1-2 900 °C、Ar+20% H<sub>2</sub>O 雰囲気での 2 時間の酸化試験に供した試料の押し込み試験

図 3.3.1-3 に、 $O_2+20\% H_2O$  雰囲気において  $900\text{ }^\circ\text{C}$  で 1 時間酸化させた SS-75Zr、SS-50Zr のヤング率と計装押し込み硬さの分布を示している。無垢材からの酸化試験に加えて、水素チャージ材の酸化試験結果も示している。

SS-75Zr の水素チャージ材では、みかけのヤング率が  $4\sim 9\text{ GPa}$  に分布しており、他の試料とは傾向が異なる。この試料には水素化の結果として多くの亀裂（空隙）が母相にまで導入されており、空隙を押し潰すように圧子が進展することから、弾性変形に起因する応力が小さくなったものと推量できる。他の試料における大きなばらつきは、表面の凹凸による誤差を含んでいる部分が多いが、中央値はジルコニアのヤング率や硬さとよく相関している。

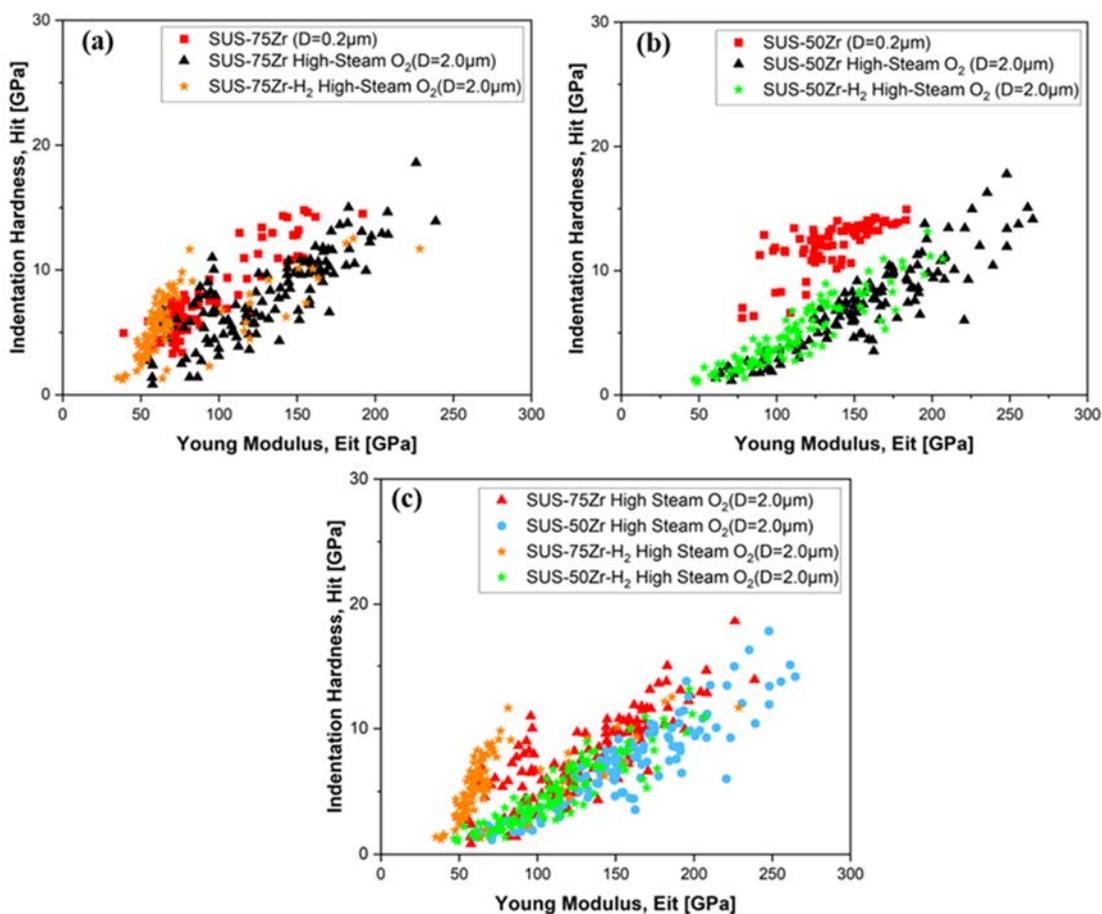


図 3.3.1-3  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $O_2+20\% H_2O$  雰囲気での 1 時間の酸化試験に供した試料の押し込み試験

## (2) 表面亀裂の観察

今回の押し込み試験は、ISO-14577-1 に準拠する方法で実施したものの、外層皮膜における凹凸や、母相の割れなどから、均質かつ連続な材料に対して実施した試験とは区別して扱う必要がある。誤差を生じている要因を確認すると共に、材料の割れ感受性に対する本質的な情報を得るため、試験後に表面を SEM で丁寧に観察した。

図 3.3.1-4 に、 $O_2+7\% H_2O$  雰囲気において  $300\text{ }^\circ\text{C}$  で 168 時間低温酸化させた試料における特徴的な圧痕を示す。

押し込み深さ自体は薄い内層皮膜を貫通しないように設定しているが、圧痕周辺における亀裂の伝搬は、母相の影響を幾らか受けるようである。圧痕の頂点から伝搬した亀裂の長さは酸化物における破壊靱性値の指標になることが知られている。今回の試験でも、そのような亀裂が多く見られた。この種の亀裂は、母相が硬い  $Zr(Fe, Cr)_2$  や  $Zr_3(Fe, Ni)$  の表面に現れることが多かった。ただし、母相の結晶粒界を超えて進展している亀裂もあるので、必ずしも特定の相だけを亀裂が伝播するというものではない。また、幾つかの測定点では圧痕の側面に酸化物の剥離が見られた。

図 3.3.1-5 に、 $Ar+20\% H_2O$  雰囲気において  $900\text{ }^\circ\text{C}$  で 2 時間低温酸化させた試料における特徴的な圧痕を示す。

押し込み深さは皮膜部分の  $1/10$  程度となるように設定しているため、圧痕周辺の変形や亀裂の伝播は、基本的に皮膜部分の機械的特性を反映したものである。圧子は粒子状の外層皮膜を押し潰しながら侵入するので、(b) のように正三角形状ではない圧痕も見られるが、おおむね三方に均等に変形する。赤い矢印で示すのは、皮膜に亀裂が認められている箇所である。(a) は緻密な外層皮膜に、(b) は内層皮膜に生じた亀裂である。また、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C では、皮膜に内包された硬質粒 ( $ZrB_2$  等) が十分変形できずに、界面に剥離を伴う亀裂が見られた。

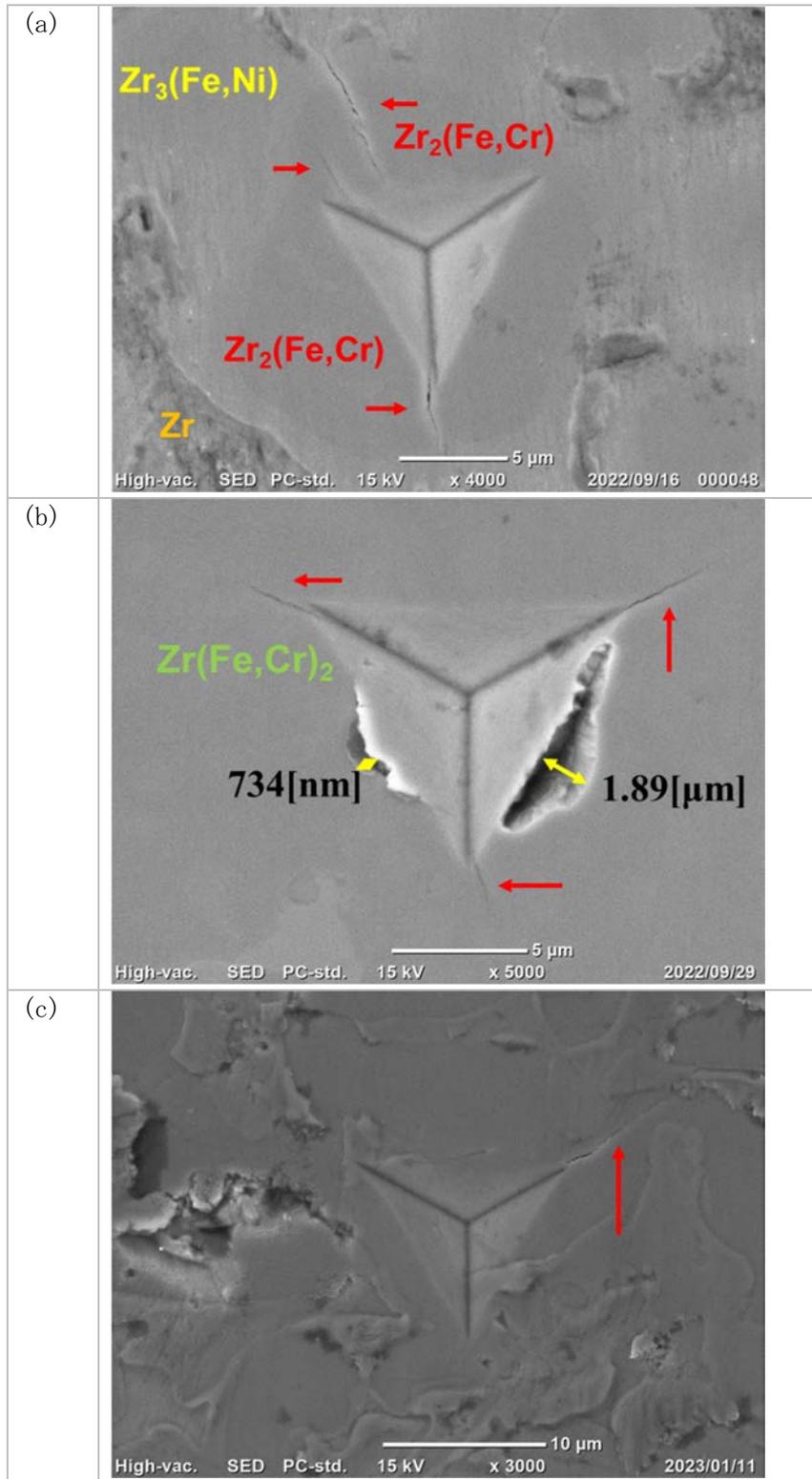


図 3.3.1-4 300 °C、O<sub>2</sub>+7% H<sub>2</sub>O 雰囲気 で 168 時間の酸化試験に供した試料の代表的な圧痕  
 (a)SS-75Zr、(b)SS-50Zr、(c)SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C

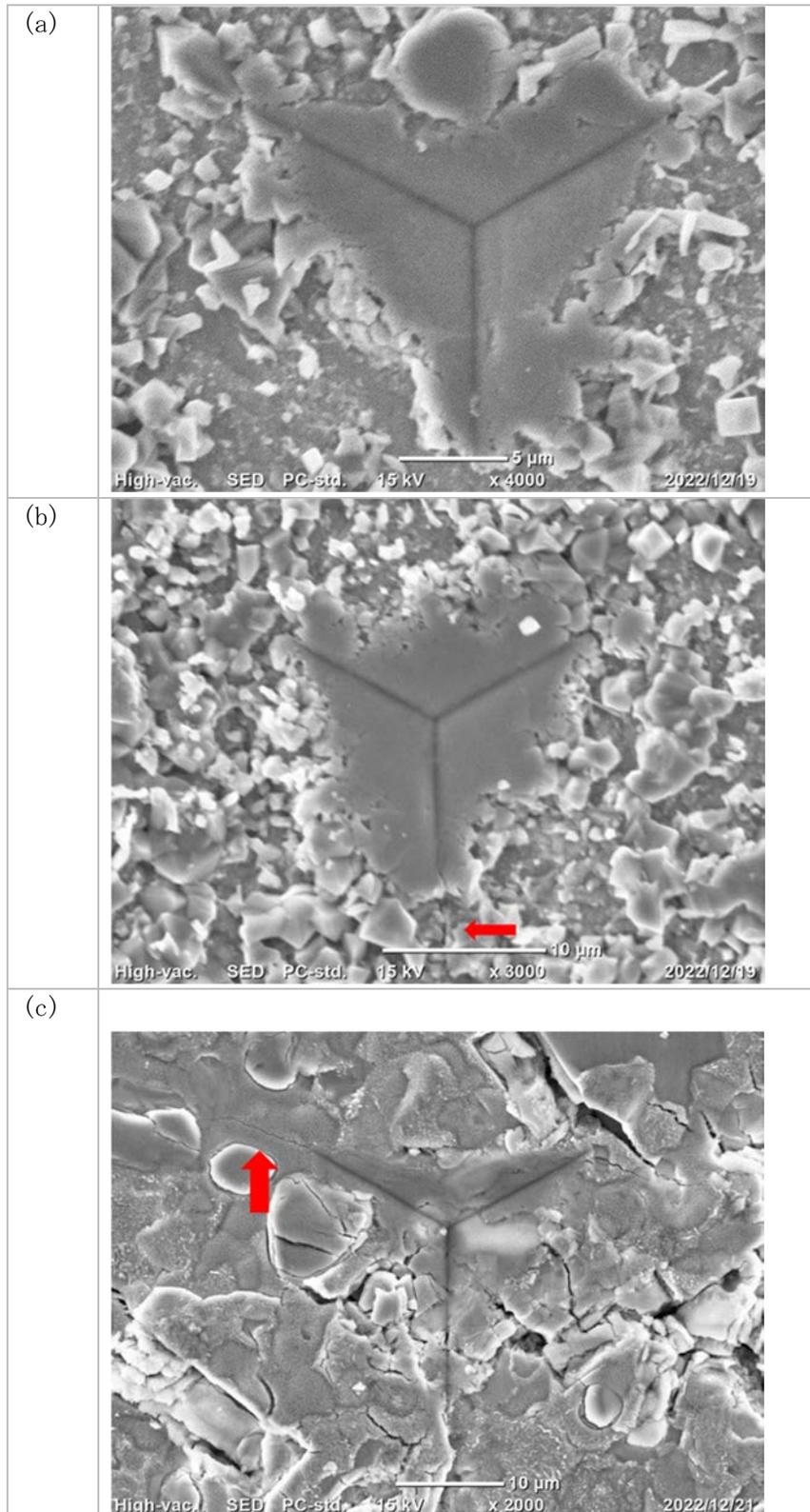


図 3.3.1-5 900 °C、Ar+20% H<sub>2</sub>O 雰囲気中で 2 時間の酸化試験に供した試料の代表的な圧痕

(a) SS-75Zr、(b) SS-50Zr、(c) SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C

## (3) 破壊靱性値の評価

押し込み試験後の試料表面を SEM で観察し、圧痕の形状及び圧痕頂点からの亀裂進展に基づいて、破壊靱性値を簡易評価した。これは、Indentation Fracture 法（圧子圧入法：以下、「IF 法」という。）と言われる方法であり、ファインセラミックスの破壊靱性値測定法として JIS R 1607 に規定されている。複合組織を有する薄膜材料に対してこの手法を適用した事例も報告されているので、酸化皮膜の壊れやすさを IF 法で測定し、環境助長割れの指標とすることには一定の意義がある。ただし、この手法はあくまで緻密な均質材料を対象に規定されており、たとえ規格に準拠した手順で実施したとしても“正しい”破壊靱性値を得られてはいないことに留意が必要である。

IF 法では、破壊靱性値を次式で定義する。

$$K_{IC} = \alpha \left( \frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{P}{C^2} \right)$$

ここで、

$K_{IC}$ ：破壊靱性値 [MPa $\sqrt{m}$ ]

$E$ ：ヤング率 [Pa]

$H$ ：計装押し込み硬さ [Pa]

$P$ ：試験荷重 [N]

$C$ ：圧痕中心から亀裂先端までの距離 [m]

$\alpha$ ：0.0319（ベルコビッチ圧子に対応した定数）

IF 法による測定において、圧痕先端に亀裂が見つからない場合、 $C$  を圧痕の中心から頂点までの距離と定義する。これは脆性材料において正当化できる処理だが、本研究の試料において、特に外層に  $Zr_3Fe$  を主成分とする外層皮膜が形成しているケースでは、破壊靱性値を過小評価する原因となり得る。

表 3.3.1-2 と表 3.3.1-3 に、酸化条件ごとにみかけの破壊靱性値をまとめている。また、図 3.3.1-6 に、測定点ごとのみかけの破壊靱性値とヤング率を示している。

総じて、低温酸化させた試料の破壊靱性値は低く、これは酸化物である内層皮膜に亀裂が生じているからである。今回の測定では、母相の硬さの情報が幾らか反映されていることからすると、実際の破壊靱性値はやや過大評価されている可能性がある。

一方、高温酸化させた試料では、金属を主成分とする外層皮膜が形成していることから、破壊靱性値が高めに評価されている。図 3.3.1-6(b) 及び(c) に示す通り、破壊靱性値が 10 MPa $\cdot m^{1/2}$  を超えると（計算上）評価された領域もある。これは圧痕先端に亀裂が見られなかった測定点である。IF 法はセラミックス等の脆性材料に適用する手法であり、破壊靱性の高い領域のデータは参考程度に考える必要がある。なお、ジルコニウム合金の破壊靱性は、その組成や加工法にもよるが、 $>50$  MPa $\cdot m^{1/2}$  である。

測定点のヤング率は試料によってばらついており、特に  $O_2+20\%$   $H_2O$  雰囲気酸化させた SS-75Zr で小さくなっているが、これは試料に存在する空隙等により、みかけのヤング率が小さく評価されたためだと考えられる。なお、ジルコニウム合金のヤング率は、集合組

織と測定方向に依存するが、～90 GPa である。したがって、評価はやや過小評価になっている可能性があり、実際にはより破壊靱性が高い値を取るかもしれない。

表 3.3.1-2 300 °C、O<sub>2</sub>+7% H<sub>2</sub>O 雰囲気 で 168 時間酸化させた試料の破壊靱性値評価結果

試料	母相の種類	みかけの破壊靱性値 (MPa・m <sup>1/2</sup> )
SS-75Zr	Zr(Fe, Cr) <sub>2</sub>	2.55±0.81
	Zr <sub>2</sub> (Fe, Cr)	1.84±0.44
	Zr <sub>3</sub> (Fe, Ni)	1.84±0.47
SS-50Zr	Zr(Fe, Cr) <sub>2</sub>	2.96±0.59
	Zr <sub>2</sub> (Fe, Ni)	3.16±0.99
SS-71.25Zr-5B <sub>4</sub> C	-	3.60±1.06

表 3.3.1-3 900 °C で短時間酸化させた試料の破壊靱性値評価結果

試料	みかけの破壊靱性値 (MPa・m <sup>1/2</sup> )	
	Ar+20% H <sub>2</sub> O、2 時間	O <sub>2</sub> +20% H <sub>2</sub> O、1 時間
SS-75Zr	7.76 ± 2.96	5.49 ± 1.59
SS-75Zr (水素チャージ)	-	4.84 ± 3.06
SS-50Zr	6.68 ± 3.00	7.10 ± 2.55
SS-50Zr (水素チャージ)	-	5.24 ± 2.64
SS-71.25Zr-5B <sub>4</sub> C	4.74 ± 2.93	-

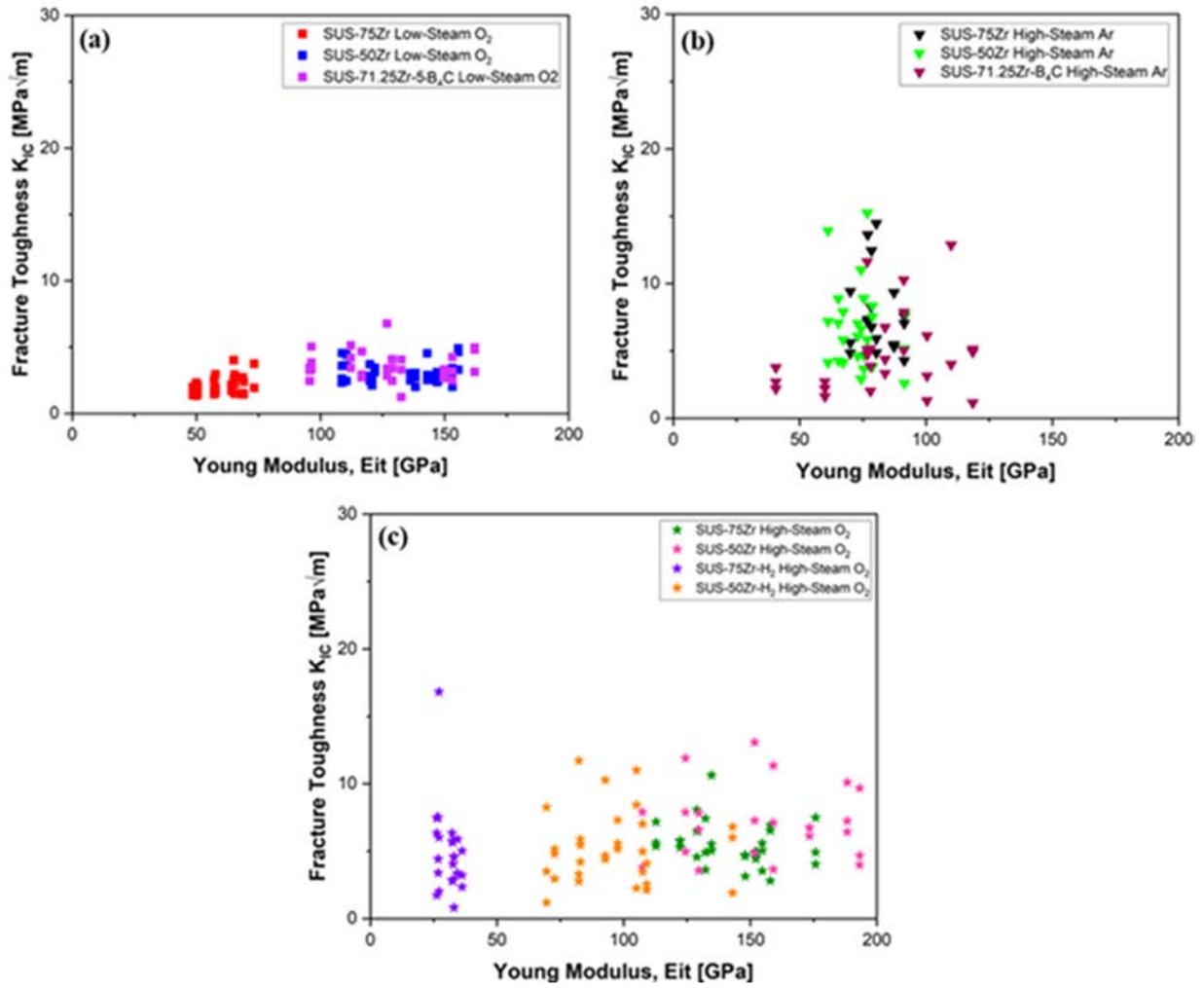


図 3.3.1-6 各測定点におけるヤング率と破壊靱性値の分布  
 (a) 300 °C の Ar + 7% H<sub>2</sub>O 雰囲気 で 168 時間酸化させた試料  
 (b) 900 °C の Ar + 20% H<sub>2</sub>O 雰囲気 で 2 時間酸化させた試料  
 (c) 900 °C の O<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub>O 雰囲気 で 1 時間酸化させた試料

## \* まとめ

酸化させた金属デブリのモデル合金に対して計装押込み試験を実施して、硬さ、みかけのヤング率、圧痕周辺の形状から、みかけの破壊靱性値を測定し、組成や酸化条件が金属デブリの割れ感受性や、加工性に与える影響を検討した。その結果は次の通りである。

- ① 融点近傍の高温状態が一定程度続くと、表面には  $Zr_3Fe$  を主成分とする外層皮膜が生じる。この皮膜は2時間程度の加熱で10  $\mu m$  程度まで成長しており、機械的特性に一定の影響を与え得る。外層皮膜の最表面は酸化するものの、その他の部位は比較的金属成分が多く、外層皮膜が緻密に発達することから、平均で5 MPa $\cdot m^{1/2}$ 程度のみかけの破壊靱性値を示しており、金属ガラスに似た機械的特性だと言える。
- ② 低温で酸化試験に供した試料には、薄い内層皮膜が形成するだけである。したがって、硬さやみかけのヤング率は母相の影響を強く受ける。Zr や  $Zr_3(Fe, Ni)$  を母相とする領域では被覆管材と同程度の数値であり、 $Zr_2(Fe, Cr)$  や  $Zr(Fe, Cr)_2$  を母相とする領域はより硬い。内層皮膜自体は脆く、亀裂や剥離が生じやすい。

したがって、金属デブリの取扱いに当たっては、外層に金属製の薄い皮膜が付いていることを念頭に入れた上で、硬くて脆い金属材料だという前提で対応すれば良い。

### 3.3.2 水素化劣化割れの評価（令和3年度～令和4年度）

#### 【令和3年度までの概要】

水素チャージした金属デブリのモデル合金に対して、ビッカース硬さ試験と計装押込み試験を実施した。計装押込み試験からは各相の機械的特性を、ビッカース硬さからはマクロな機械的特性を、それぞれ推定した。

水素チャージによって、マクロな硬さは、SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C でやや減少し、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C ではやや増加する傾向が見られた。前者では、圧痕の周辺に多数の亀裂が発生した。これらは、Zr 相や Zr<sub>3</sub>(Fe, Ni) 相を有する SS-71.25Zr-5B<sub>4</sub>C の方が水素化の影響を顕著に受けたことを示唆している。

ミクロな硬さも水素チャージによって変化した。Zr<sub>2</sub>(Fe, Cr) 相と Zr(Fe, Ni)<sub>2</sub> 相は水素吸蔵後に硬さの低下が見られた。これは組織の非晶質化と関係している可能性がある。

#### 【令和4年度実施内容及び成果】

令和4年度は、酸化物粒子の模擬物を含む材料を水素化させ、その機械的特性の変化を調査した。使用したのは CeO<sub>2</sub> を内包させた SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C であり、以後、SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C + CeO<sub>2</sub> と呼称する。水素化の条件は先の表 3.2.2-1 と同じ3条件である。試料は一部粉末化したが、きれいな表面が残っている場所を探して分析と計測に利用した。観察には、SEM、レーザー顕微鏡、TEM を用いたが、画質の関係から評価には SEM のデータを用いた。破壊靱性値は、3.3.1 項の IF 法の式 (p.3-39) を用いて評価した。

まず、ナノインデンテーション試験として計装押込み硬さ試験を行ってから測定点を弁別し、各相に対応付けた。結果を図 3.3.2-1 に示す。硬さの変化はおおむねエラーバーの範囲に留まっている。

ビッカース硬さも同様である。図 3.3.2-2 に示す通り、その変化の幅は小さく、水素注入によって機械的特性に大きな違いは見られなかったと結論付けられる。

図 3.3.2-3 は、典型的な試料表面の観察結果である。圧痕の各頂点からは圧痕と同程度の長さの亀裂が形成されることが多かった。SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C + CeO<sub>2</sub> の場合、Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni) と Zr(Fe, Cr)<sub>2</sub> が母相となっており、間に Zr と ZrB<sub>2</sub>、ZrC が分散し、酸化物粒子との界面に ZrO<sub>2</sub> と Zr-Si 相が形成する。亀裂は母相である Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni) と Zr(Fe, Cr)<sub>2</sub> を主に伝搬していくことになるが、これらの相は水素チャージ前から脆性であり、水素チャージによって局所的に軟化する部位はあるものの、全体的な性質は変わらない。したがって、図 3.3.2-4 に示す通り、水素チャージによる破壊靱性値の変化はほとんどなかった。複合組織におけるクラックの分布と各相の関係は、3.2.1 項の図 3.2.1-16、図 3.2.1-17、図 3.2.1-19、図 3.2.1-20 に示している。

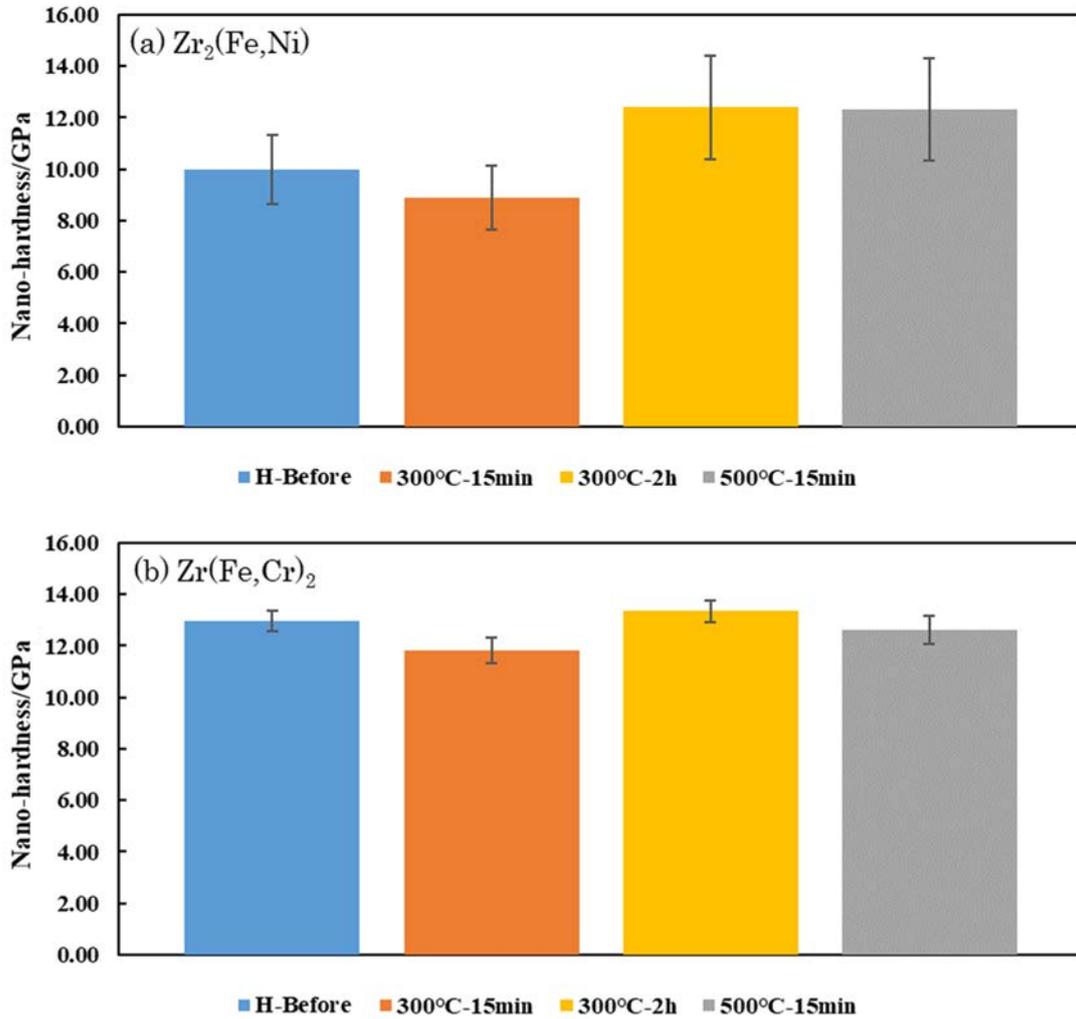


図 3. 3. 2-1 水素チャージした SS-47. 5Zr-5B<sub>4</sub>C+CeO<sub>2</sub> の計装押込み硬さ  
 (a)  $Zr_2(Fe,Ni)$ 相、(b)  $Zr(Fe,Cr)_2$ 相

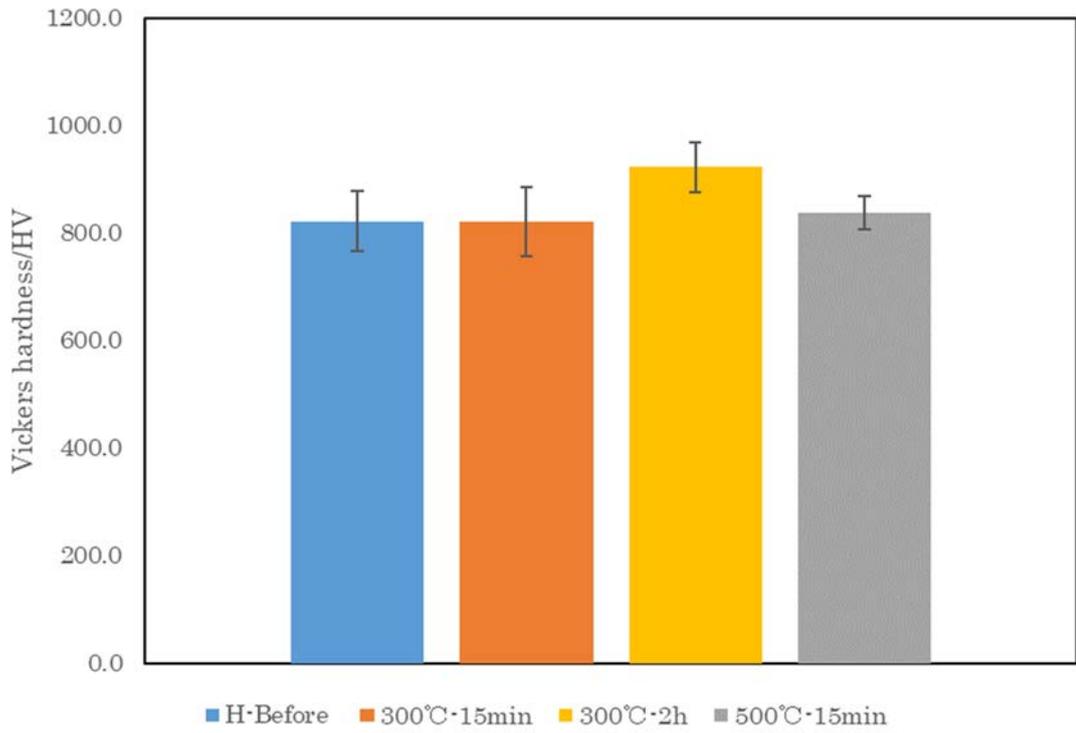


図 3. 3. 2-2 水素チャージした SS-47. 5Zr-5B<sub>4</sub>C+CeO<sub>2</sub> のビッカース硬さ

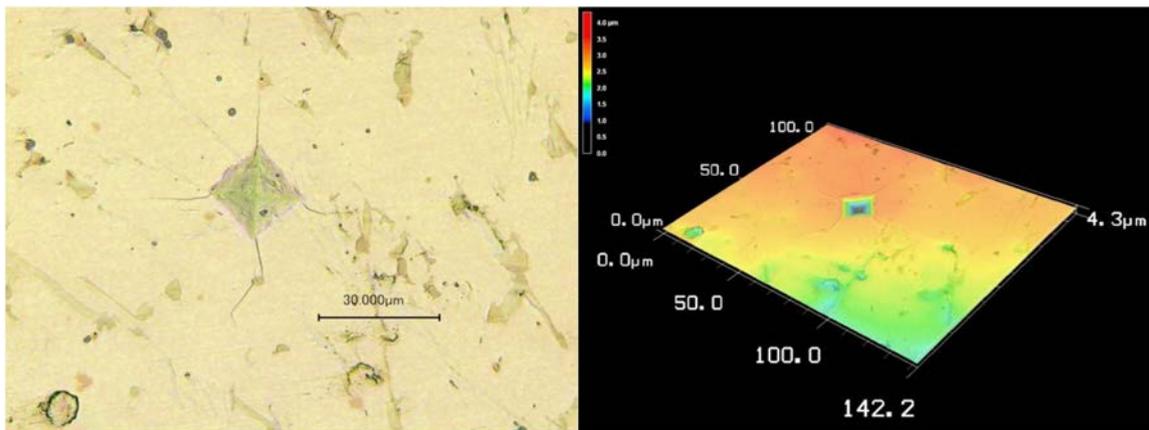


図 3. 3. 2-3 亀裂を含む圧痕の例  
(300 °Cで 15 分水素チャージした SS-47. 5Zr-5B<sub>4</sub>C+CeO<sub>2</sub>)

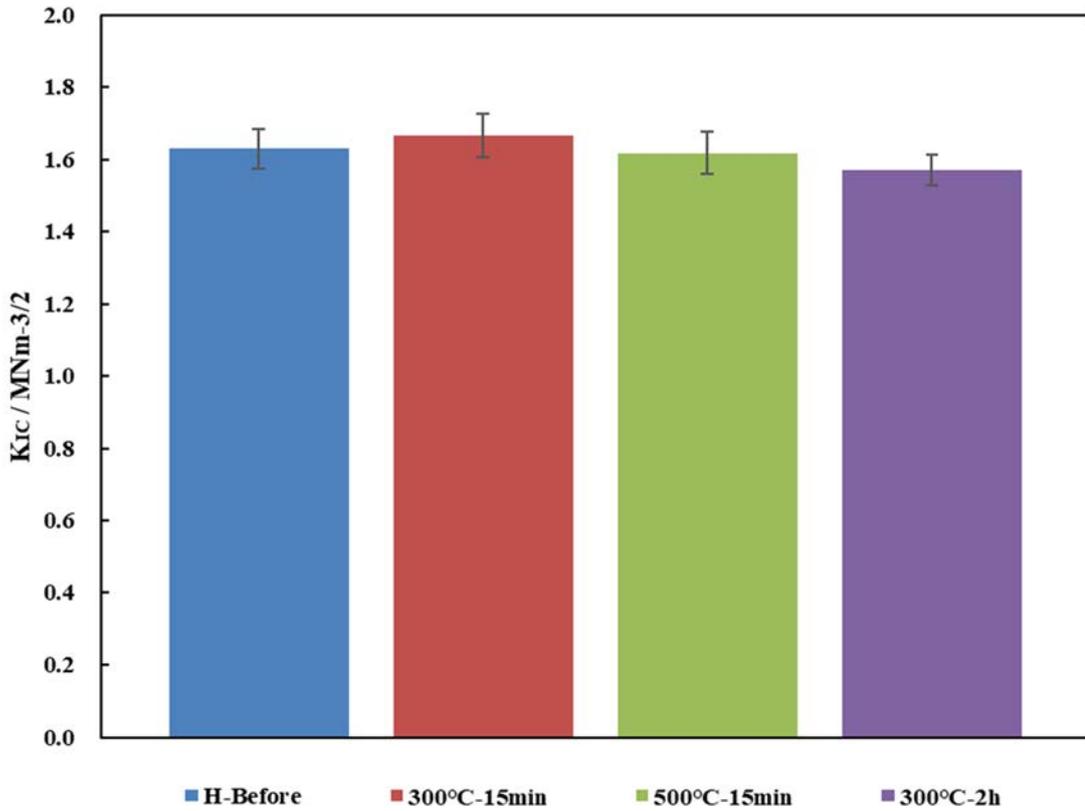


図 3.3.2-4 水素チャージした SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C+CeO<sub>2</sub> の破壊靱性値

\* まとめ

令和4年度は、酸化物粒子を金属デブリモデル合金で覆ってアーク溶解することで作製したモデル合金 (SS-47.5Zr-5B<sub>4</sub>C+CeO<sub>2</sub>) に3種類の水素チャージを行って、ビッカース硬さ試験と計装押込み試験によって機械的特性の変化と割れ感受性を評価した。今回の試料では、水素チャージによる有意な機械的特性に対する影響は見られなかった。水素を多く含む雰囲気、300~500℃などの水素吸収しやすい温度で金属デブリが曝されるとしても、表面に酸化物が形成している場合、水素吸収の程度は軽微である。仮に水素吸収が生じた場合、体積膨張による金属デブリの割裂や亀裂生成、粉末化が生じた可能性はある。つまり、水素雰囲気で一定期間保持されたという履歴は、Zrリッチな相が少ない金属デブリに対して本質的な影響を与えるものではないと思料される。

### 3.4 研究推進

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。また、研究実施計画を推進するための打合せ会（令和 4 年 4 月 26 日、7 月 6 日、8 月 12 日、9 月 21 日、9 月 30 日、10 月 17 日、12 月 22 日、令和 5 年 2 月 3 日、3 月 6 日）等を開催した。

#### (1) 研究業績など

##### ① 令和 4 年度の研究発表

本研究に直接関連して、次の研究発表を行った。

- 1) Ruheine Naidu Chandren, Huilong Yang, Xin Tan, Xinrun Chen, Tatsuya Suzuki, Kenta Murakami.  
Steam Oxidation Study for Long-Term Stability Evaluation of SUS-Zr-B<sub>4</sub>C Metal Debris  
日本保全学会第 18 回学術講演会、2022 年 7 月 13-14 日、京都大学、口頭+ポスター発表
- 2) Huilong Yang, Kenta Murakami, Jiaxing Ren, Ruheine Naidu Chandren, Sho Kano, Hiroaki Abe, Preparation, microstructure characterization and mechanical property evaluation of metallic solidified mixtures, The 6th International Forum on the Decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station（第 6 回福島第一廃炉国際フォーラム）、2022 年 8 月 28-29 日、いわき、ポスター発表
- 3) Ruheine Naidu Chandren, Huilong Yang, Xin Tan, Xinrun Chen, Tatsuya Suzuki, Kenta Murakami.  
Steam Oxidation Study for Long-Term Stability Evaluation of SUS-Zr-B<sub>4</sub>C Metal Debris  
日本原子力学会学生連絡会 2023 年秋の大会 学生ポスターセッション、2022 年 9 月 7-8 日、茨城大学、ポスター発表
- 4) Ruheine Naidu Chandren, Huilong Yang, Xin Tan, Xinrun Chen, Tatsuya Suzuki, Kenta Murakami.  
Surface Oxidation of Model Alloys of Fukushima Dai-ichi Metallic Debris Under Steam Environment,  
The Nuclear Materials Conference 2022, 2022 年 10 月 24-28 日、Belgium、ポスター発表

##### ② 受賞

本研究に関係して、次の受賞があった。

- 1) 奨励賞、Ruheine Naidu Chandren,  
日本原子力学会学生連絡会 2023 年秋の大会 学生ポスターセッション、2022 年 9 月 8 日  
<http://www.aesj.or.jp/student/award2022autumn.html>
- 2) 学生表彰（学長表彰）、Ruheine Naidu Chandren,  
長岡技術科学大学、2023 年 3 月 5 日  
<https://www.nagaokaut.ac.jp/kosen/students/07.files/R4hyoshou.pdf>

(2) 共同利用の推進

本研究に関連して取得した実験設備等については、研究代表者等が占有せず、可能な限り廃炉等に関係する研究に提供した。提供した設備を図 3.4-1 に示す。なお、提供された研究テーマには次があり、関連して 2 報の論文も出版されている[19][20]。

- ① 過酷事故におけるセシウムの化学吸着挙動に関する研究（学内での公募型研究課題。酸化試験）
- ② 過酷事故におけるセシウムのデブリへの再吸収挙動に関する研究（JAEA 内での研究課題。模擬デブリの作製）
- ③ 金属被覆ジルコニウム合金型事故耐性燃料の開発（原子力システム開発研究事業、水素吸収実験のための予備試験）
- ④ 可搬型加速器 X 線源・中性子源によるその場燃料デブリ元素分析及び地球統計学手法を用いた迅速な燃料デブリ性状分布の推定手法の開発（英知事業、模擬デブリの作製）

(a) 水素注入装置



(b) 高温炉



(c) 雰囲気制御酸化試験装置



図 3.4-1 共同利用の実績がある装置

(3) 学生参加を通じた人材育成への貢献

本研究の成果は、3名の学生の修士論文の一部となる予定である[3][4][5]。

また、本研究に協力して実験のメンター等を務めた学生から、博士号取得者が3名出しており、さらに数名が学位取得を目指している。

上記のうち、JAEA において博士研究員と、1F において廃炉関係業務を行う予定の者が、各1名いる。その他の博士号取得者は海外の原子力関係機関で勤務している。

#### 4. 結言

本研究は、BWR におけるドレナージ型の燃料損傷事故で生成すると予想されている金属デブリを対象として、次の問いに関する答えを得た。

① 金属デブリとして、どのような金属組織が形成するか？

金属デブリには、おおむね Zr、 $Zr_3(Fe, Ni, Cr)$ 、 $Zr_2(Fe, Ni)$ 、 $Zr(FeCr)_2$ 、 $ZrB_2$ 、ZrC を主成分とする 6 つの相が析出する。

金属デブリと燃料ペレットを主成分とする酸化物粒子の界面には  $ZrO_2$  が形成すると予想されるが、ペレット側からの酸素の拡散のみによる金属デブリの酸化は限定的である。

② 金属デブリは酸化と水素化によって劣化するか？

金属デブリが十分高い温度で静置されるなら、表面には  $Zr_3Fe$  を主成分とする外層皮膜が形成される。この物質は良い耐食性を持つので、外層皮膜は金属的な性質を維持している。母相の化学組成に応じた内層皮膜も形成され、外層と内層の間には薄い  $ZrO_2$  膜が作られる。内層皮膜の成長は体積膨張を伴うが、 $ZrB_2$  等は硬質かつ酸化しないので、ここを起点に表面隆起や割れが生じることがある。

軽水炉運転温度程度の水蒸気腐食環境であれば、金属デブリを構成する各相は十分な耐食性を持つので、酸化皮膜の成長は大きな問題にはならない。皮膜の厚さは最大でも数  $\mu m$  程度である。

水素を多く含む雰囲気、300～500  $^{\circ}C$  などの水素吸収しやすい温度で金属デブリが曝されるとしても、表面に酸化物が形成している場合、水素吸収の程度は軽微である。仮に水素吸収が生じた場合、体積膨張による金属デブリの割裂や亀裂生成、粉末化が生じた可能性はある。

③ 金属デブリの機械的特性は？

金属デブリの構成要素のうち、Zr、 $Zr_3(Fe, Ni, Cr)$  は金属的な性質を持つが、残りは硬くて脆い。言い換えると、被覆管材が主成分の金属デブリは金属的だが、原子炉压力容器や制御材の構成物質を多く含むなら硬くて脆くなる。高温酸化雰囲気でも、 $Zr_3Fe$  が蒸発することで表面にはやわらかい外層皮膜ができるが、内部の機械的特性は主要構成物質の性質による。

酸化や水素化自体の影響は軽微である。薄い内層皮膜は硬いが剥離しやすい。また、水素化は一部の相を軟化させるものの、金属デブリ自体が脆性であるので、脆化自体には工学的に大きな意味はない。

このように、本研究において、金属デブリの取扱いを安全かつ効率的に進めるために有用な知見を得ることができた。

参考文献

- [1] 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. <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-058>
- [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 JAEA-Review 2022-036, 2023, 115p. <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-036>
- [3] Ruheine Naidu Chandren, Steam Corrosion in Model Alloys of Boiling Water Reactor's Molten Core, 修士論文, 長岡技術科学大学, 2023年2月.
- [4] Ren Jiaying, Effect of Hydrogen Environment Exposure on the Mechanical Strength in Simulated Fuel Debris, 修士論文, 東京大学, 2023年2月.
- [5] Li Xueqi, 修士論文, 東京大学, 2023年8月.
- [6] 倉田正輝, デブリ生成過程と取扱い, 日本原子力学会2022年廃炉委員会公開シンポジウム, 2022年6月25日, オンライン,  
<https://www.aesj.net/permalink/%e8%b3%87%e6%96%99/> (2023年3月31日参照).
- [7] Idaho National Engineering Laboratory, TMI-2 Vessel Investigation Project Integration Report, NUREG/CR-6197, 1994.
- [8] Anton Pshenichnikov, Masaki Kurata, David Bottomley, Ikken Sato, Yuji Nagae, Saishun Yamazaki, New Research Programme of JAEA/CLADS to Reduce the Knowledge Gaps Revealed after an Accident at Fukushima-1; Introduction of Boiling Water Reactor Mock-up Assembly Degradation Test Programme, Journal of Nuclear Science and Technology, 57 (2020) pp.370-379.  
<https://doi.org/10.1080/00223131.2019.1691070>
- [9] Anton Pshenichnikov, Masaki Kurata, Yuji Nagae, A BWR Control Blade Degradation Observed in Situ during a CLADS-MADE-02 test under Fukushima Dai-Ichi Unit 3 Postulated Conditions, Journal of Nuclear Science and Technology, 58 (2021) pp.1025-1037.  
<https://doi.org/10.1080/00223131.2021.1906777>
- [10] F. Nagase, H. Uetsuka, T. Otomo, Chemical Interactions Between B<sub>4</sub>C and Stainless Steel at Hightemperatures, Journal of Nuclear Materials, 245 (1997) pp.52-59.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00747-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00747-7)
- [11] A.D. Pelton, L. Leibowitz, R.A. Blomquist, Thermodynamic Analysis of Phase Equilibria in the Iron-zirconium System, Journal of Nuclear Materials, 201 (1993) pp.218-224.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90176-Y](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90176-Y)
- [12] Takehiro Sumita, Toru Kitagaki, Masahide Takano, Atsushi Ikeda-Ohno, Solidification and Re-melting Mechanisms of SUS-B<sub>4</sub>C Eutectic Mixture, Journal of Nuclear Materials, 543 (2021) 152527.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152527>

- [13] Hui Long, Yang, Hiroaki Abe, Sho Kano, Yoshitaka Matsukawa, Yuhki Satoh, Effects of Molybdenum on Microstructural Evolution and Mechanical Properties in Zr-Nb Alloys as Nuclear Fuel Cladding Materials, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 52 (2015) pp.1265-1273.  
<https://doi.org/10.1080/00223131.2015.1040863>
- [14] X.Meng, et al., Second Phase Particles in Zircaloy-2, *Journal of Nuclear Materials*, 168 (1989) pp.125-136.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(89\)90573-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(89)90573-4)
- [15] T.Sawabe, et al., Analysis Method of Matrix and Second Phase Particles in Zircaloy-2 by Atom Probe Tomography, *Progress in Nuclear Energy*, 82 (2015) pp.159-164.  
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.07.012>
- [16] Masahide Takano, Tsuyoshi Nishi, Noriko Shirasu, Characterization of Solidified Melt Among Materials of UO<sub>2</sub> fuel and B<sub>4</sub>C Control Blade, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 51 (2014) pp.859-875.  
<https://doi.org/10.1080/00223131.2014.912567>
- [17] D.William, Nix, Huajian Gao, J.Mech, Indentation Size Effects in Crystalline Materials: A Law for Strain Gradient Plasticity, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46 (1998) pp.411-425.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(97\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(97)00086-0)
- [18] 澁谷 秀雄, 森永 正彦, 東島 隆浩, 松下 健一, 菊池 圭一, ジルコニウムのヤング率と硬さに及ぼす合金効果と合金設計のための特性指標図の作成, *日本原子力学会誌*, 40 (1998) pp. 501-508.  
<https://doi.org/10.3327/jaesj.40.501>
- [19] I.Wayan Ngarayana, Kenta Murakami, Thi-Mai-Dung Do, Effect of Surface Oxidation on the Cesium Chemisorption Behavior of SS 304, Inconel 600 and X-750, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 59 (2022) pp.993-1003.  
<https://doi.org/10.1080/00223131.2022.2029608>
- [20] I.Wayan Ngarayana, Kenta Murakami, Tatsuya Suzuki, Thi-Mai-Dung Do, Role of Solute Titanium and Oxidation in Cesium Chemisorption onto Stainless Steel, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 60 (2023) pp.669-677.  
<https://doi.org/10.1080/00223131.2022.2134225>
- [21] M.Grosse, M.Steinbrueck, E.Lehmann, P.Vontobel, Kinetics of Hydrogen Absorption and Release in Zirconium Alloys During Steam Oxidation, *Oxidation of Metals*, 70 (2008) pp.149-162.

This is a blank page.



